

温度勾配を伴う系での MD 計算と輸送係数の推算業務

成果報告書

2003 年 2 月

1. 背景

本案件は、「温度勾配を伴う系での MD 計算と輸送係数の推算」というテーマに基づき、非平衡条件下における Soret 係数の計算を行う。

Soret 効果とは以下のようなものである[1-8]。

温度勾配のある系に

異なった質量を持つ分子が存在する場合、重い分子が低温領域に偏る。

分子の質量が同じ場合、大きい分子が低温領域に偏る。

非線形熱力学の描像(Onsagar's Linear response theory)によると

(物質流 J) ← (濃度勾配) + (温度勾配)

である。非平衡・定常状態では、物質流 J が 0 となり、温度勾配と均衡する形で濃度勾配が発生するのである。本報告書では、Linear response の source term に

+(重力による沈降・浮力)

が加わった場合に、Soret 効果にどのような影響があらわれるかを分子動力学計算に基づいて考察する。

2. 温度勾配の作成

分子動力学法にもとづき Soret 効果の計算機実験を行うために、計算領域の内部に温度勾配を設定し、濃度勾配を引き起こすことが必要である。その手段として D.Reith and F.Müller-Plathe, J.Chem.Phys. vol.112, No.5, p2436(2000)[1]に倣う。非平衡状態の分子動力学計算であることに注意する。手順は次のようになる。

シミュレーションセルを薄板状領域に分割(順に 1-N の番号を振る)

熱流を人為的に保つため、次の操作を実行する。

番号 1 の領域を cool slab 番号 $N=N/2$ の領域を hot slab とする。

適当な時間ステップ N_{ex} ごとに、粒子種 1、2 のそれぞれについて

cool slab から一番高温の粒子を選ぶ。

Hot slab から一番低温の粒子を選ぶ。

このようにして選び出された、同一粒子種の高温・低温二粒子の運動量を交換することを繰り返す(図 2.1)。すると、cool slab は温度が低下し、hot slab は温度が上昇していく。こうすると、その間の slab には、温度勾配が発生する。全系の運動エネルギーと運動量とは、

この操作によって保たれることに注意する。極めて多数の時間ステップを必要とするシミュレーションになるので、全系の運動エネルギーを保存するという目的で、カノニカル分子力学による Hoover 熱浴法を適用した（付録参照）。

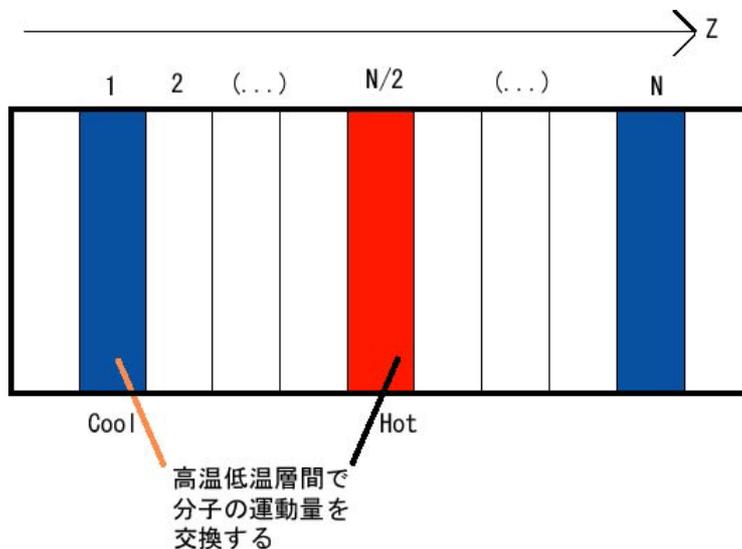


図 2.1

計算を行う際の諸条件について簡単に述べる。

必要なパラメーターは以下のとおりである。

- 粒子数
- 二成分系の原子質量
- レナードジョーンズ相互作用パラメータ。二成分系のポテンシャルは Lorentz-Berthelot mixing rule に従い

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, i, j = 1, 2)$$

という式で表す。 i, j は粒子種に対するインデックスである。

- 密度 ρ
- セルの形は直方体 ($L \times L \times 3L$) であり、 ρ を決めると L が定まる。以下の計算で、 L は 8 ~ 10 (Lennard-Jones 単位) になる。
- セルの全体温度 T (Thermostat によって一定に保つ)
- 高温・低温層間の粒子交換の周期 N_{exc} (温度勾配を決定する)
- Slab 分割数 20 に設定
- 分子力学のアルゴリズム: Hoover 熱浴法を併用した速度 Verlet 法

出力データ(適切なタイムステップ毎に出力、統計処理)

- 各層の局所温度、原子 1 および 2 の粒子数。

このときの原子 1 のモル比を x_1 として、Soret 係数は

$$S_T = -4 \left(\frac{\partial x_1}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^{-1} \quad \text{D.Reith and F.Müller-Plathe[1],eq(2.8)}$$

から評価できる。

今回の計算で使用した単位系は、“Lennard-Jones” 単位系である。(*を右肩につけて示した。) “Lennard-Jones” 単位系では、各物理量は Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ ϵ_{11} 、 σ_{11} 、原子質量 m_1 でスケールされている。“Lennard-Jones” 単位系と S I 単位系は、以下の関係がある。

Mass-Density(質量密度) $\rho^* = \frac{M}{V} \frac{\sigma_{11}^3}{m_1}$ (本報告書では密度を左の式で定義する。)

Number-Density(数密度) $n^* = \frac{N}{V} \sigma_{11}^3$

Temperature $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{11}}$

Pressure $P^* = \frac{P}{\epsilon_{11}} \sigma_{11}^3$

Mass $m^* = \frac{m}{m_1}$

Time $t^* = \frac{t}{\sigma_{11}} \left(\frac{\epsilon_{11}}{m_1} \right)^{1/2}$

Length $r^* = \frac{r}{\sigma_{11}}$

Velocity $v^* = v \left(\frac{m_1}{\epsilon_{11}} \right)^{1/2}$

Energy $U^* = \frac{U}{\epsilon_{11}}$

3.温度勾配の生成と物質移動の計算

ここでは第二節で述べた温度勾配生成のアルゴリズムにもとづく計算機実験の結果をしめす。この段階では、さしあたって重力効果は入れない。

事例1 重力効果なし

Kr-Ar系(Kr,Arは750原子、Krを原子1、Arを原子2とする。)

$\rho^*=0.8671$ 、 $m_1/m_2=2.098$ 、 $T^*=0.692$ 、 $\sigma_1/\sigma_2=1.067$ 、 $\epsilon_1/\epsilon_2=1.394$

時間刻み $\Delta t^* = 4.66 \cdot 10^{-3}$ として 100,000 ステップ後の結果(100 ステップ毎に速度交換、統計量サンプリングを実行)を示す。

図 3.1.A 温度勾配(縦軸は温度、横軸は Layer) 図 3.1.B 粒子数

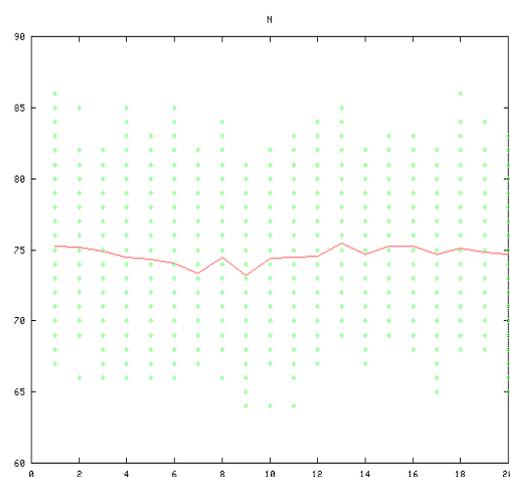
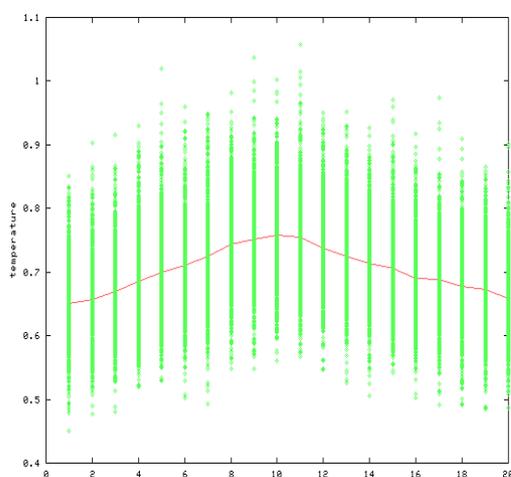
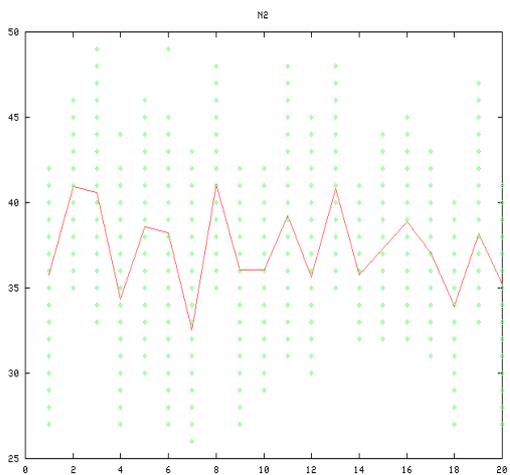
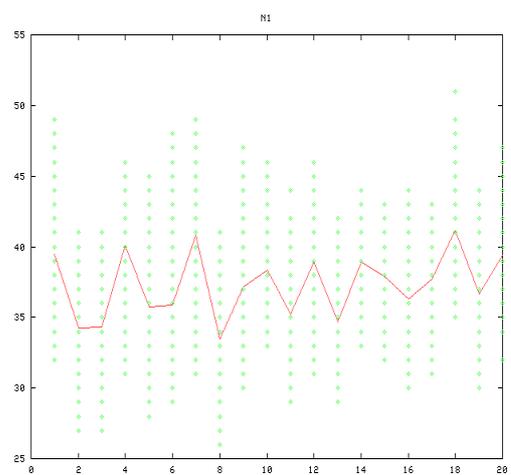


図 3.1.C. Kr 粒子数

図 3.1.D. Ar 粒子数



計算を 4-500,000 ステップ継続しても、モル比の勾配は明確にならなかった。設定温度は、粒子 1,2 をそれぞれ Kr,Ar と見立てたとき、SI 単位に換算して 116K。高温層と低温層の温度差は $\Delta T^* \sim 0.1$ 、SI 単位で 10K 程度である。高温層、低温層の距離は 3.84nm である。

事例2 重力効果なし

Kr-Ar系(Kr,Arは750原子,Krを原子1,Arを原子2とする。) $\rho^*=0.8671$ 、 $m_1/m_2=2.098$ 、

$T^*=1.0$ (SI単位で168K)、 $\sigma_1/\sigma_2=1.067$ 、 $\varepsilon_1/\varepsilon_2=1.394$ 、 $\Delta t^*=4.66 \cdot 10^{-3}$ 。

2,000,000ステップ後の結果(100ステップ毎に速度交換、統計量のサンプリングを実行)

図 3.2.A 温度分布

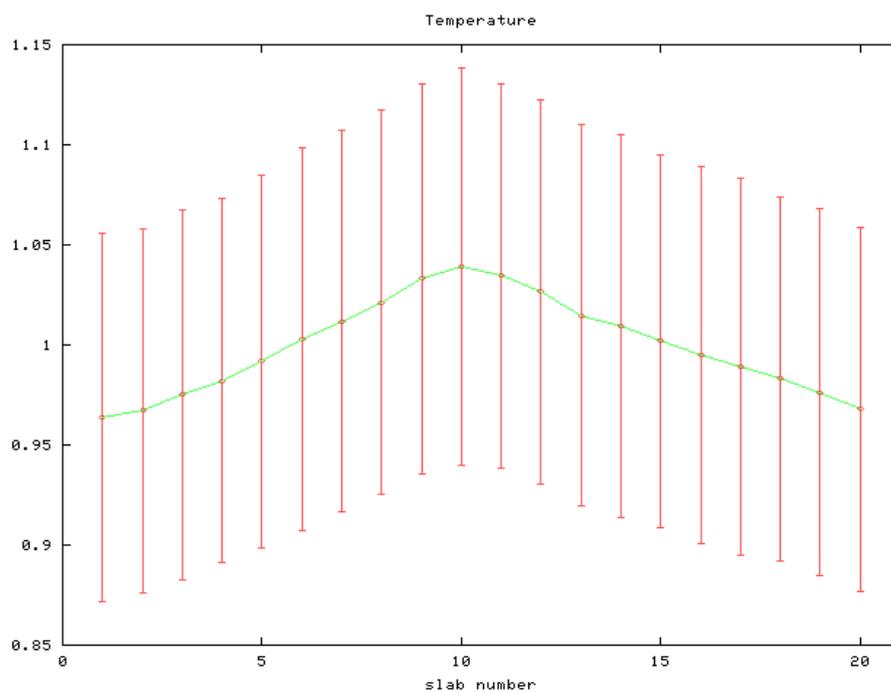
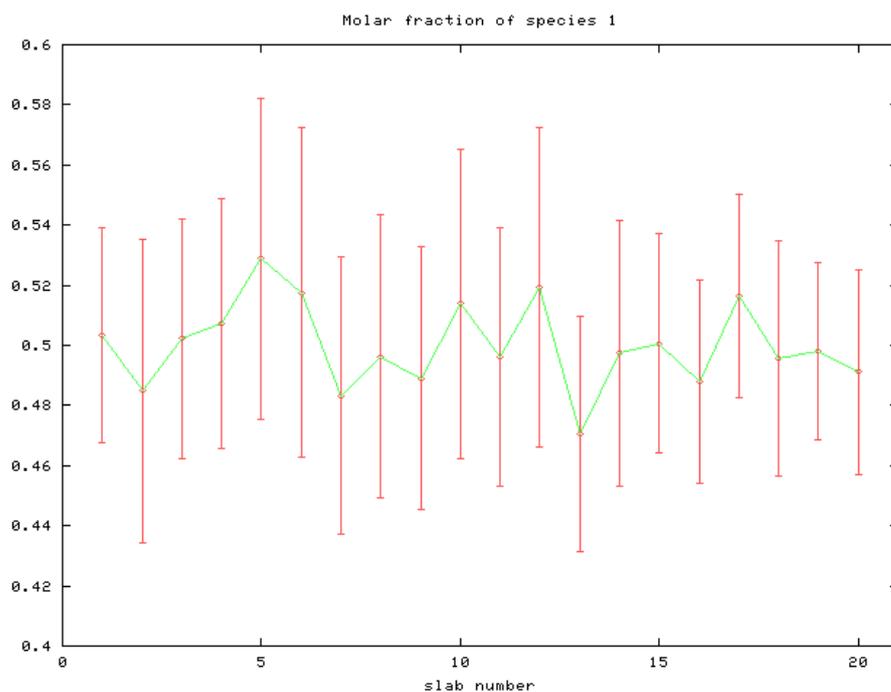


図 3.2.B 原子 1(Kr)のモル比



事例 3 重力効果なし

二成分系(各 750 原子) $\rho^*=0.4$ $m_1/m_2=2$ $T^*=2.0$ $\sigma_1/\sigma_2=1.0$ $\epsilon_1/\epsilon_2=1.0$

$\Delta t^* = 2.0 \cdot 10^{-3}$ 、200 ステップ毎に速度交換、統計量のサンプリングを実行

図 3.3.A 温度勾配(1,000,000 ステップ時点の平均) 図 3.3.B 粒子数(1,000,000 ステップ)

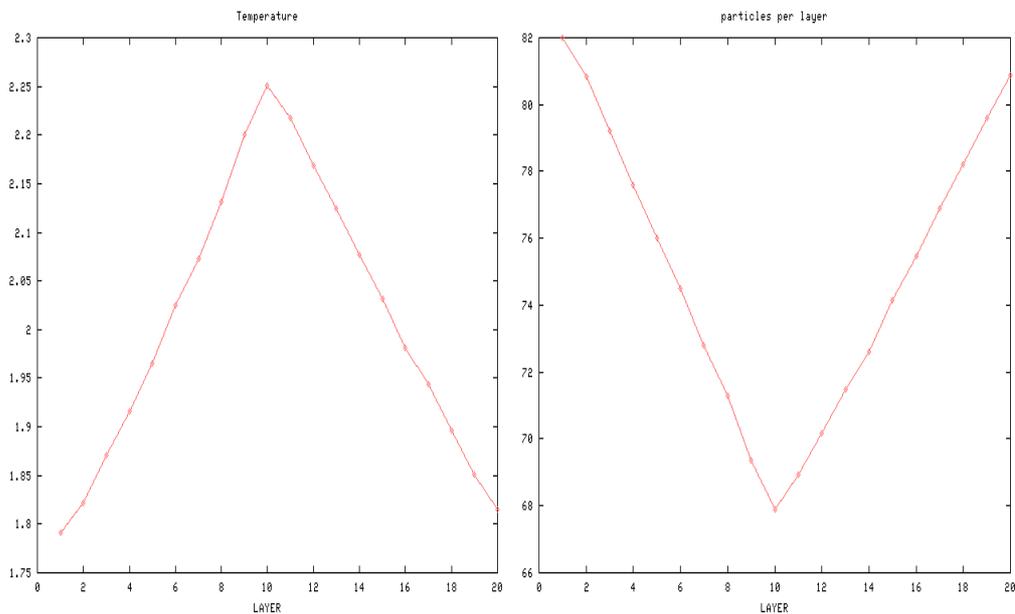
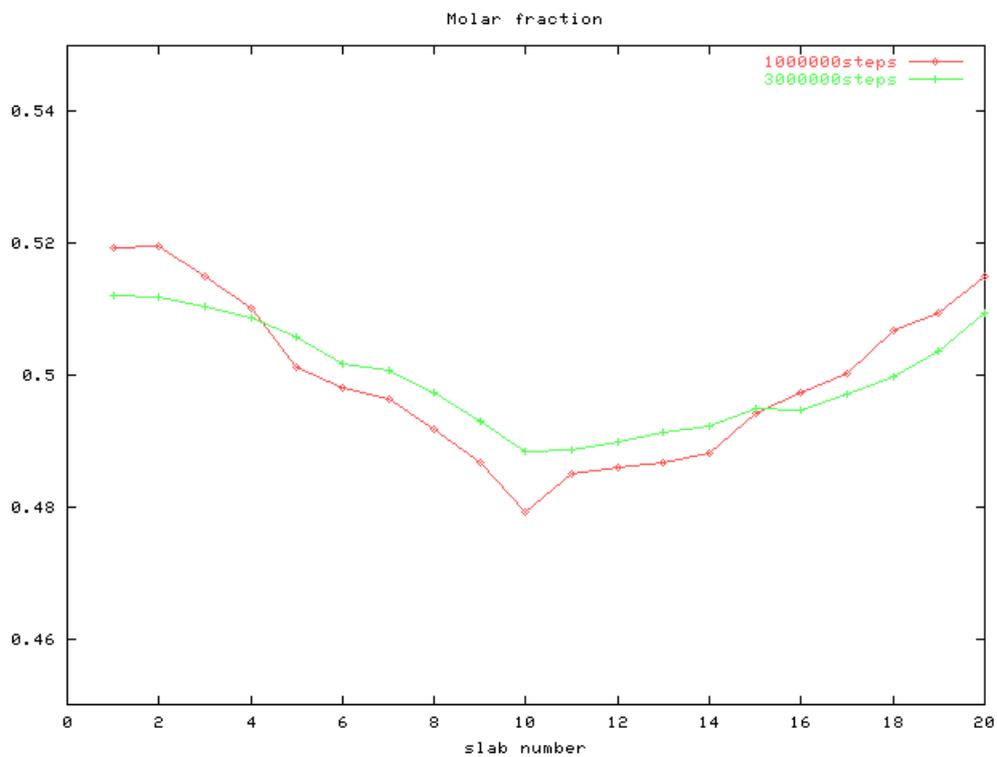
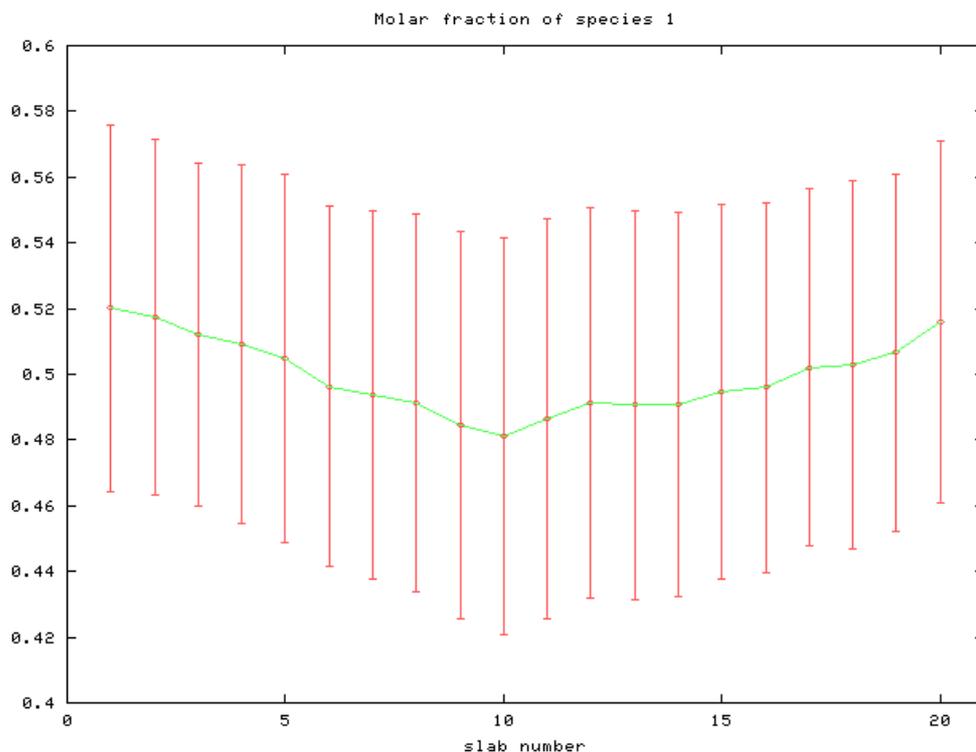


図 3.3.C 原子 1 のモル比(計算ステップ数に関する依存性)



計算を 4-500,000 ステップ行った時点で、Soret 効果特有の勾配が現れる。

図 3.3.D 原子 1 のモル比(2,000,000 ステップの統計平均)



以上のまとめ 事例 1-3 から推測されること。

事例 1-2 で温度勾配は明瞭に現れたが、モル比の勾配は不明瞭。温度高、密度低の計算例(事例 3)において Soret 効果(モル比の勾配)が強くあらわれている。

事例 1-2 は、系がエネルギーの local-minimum(Soret 効果はそこでは実現されない)に落ち込んでいる。これらの事例は温度が低く、また、高密度のため、粒子が動きにくく、ポテンシャルの local-minimum から抜け出せないでいる状況である。一方、事例 3 では、粒子間の相互作用は弱く、また、温度が高いため、速やかに Soret 効果を実現するような定常状態におちついた、と解釈することができる。

シミュレーションに使った粒子数は 1500 個であり、この種の計算としては、粒子数は少ないほうである。しかし、計算ステップ数を 100 万以上とり、数百ステップごとにサンプリングを実行すれば、温度勾配によって濃度勾配が引き起こされるようすを十分に再現できる。ただし、統計をとると物理量の揺らぎがかなり大きく現れる。

4. 重力のモデル化

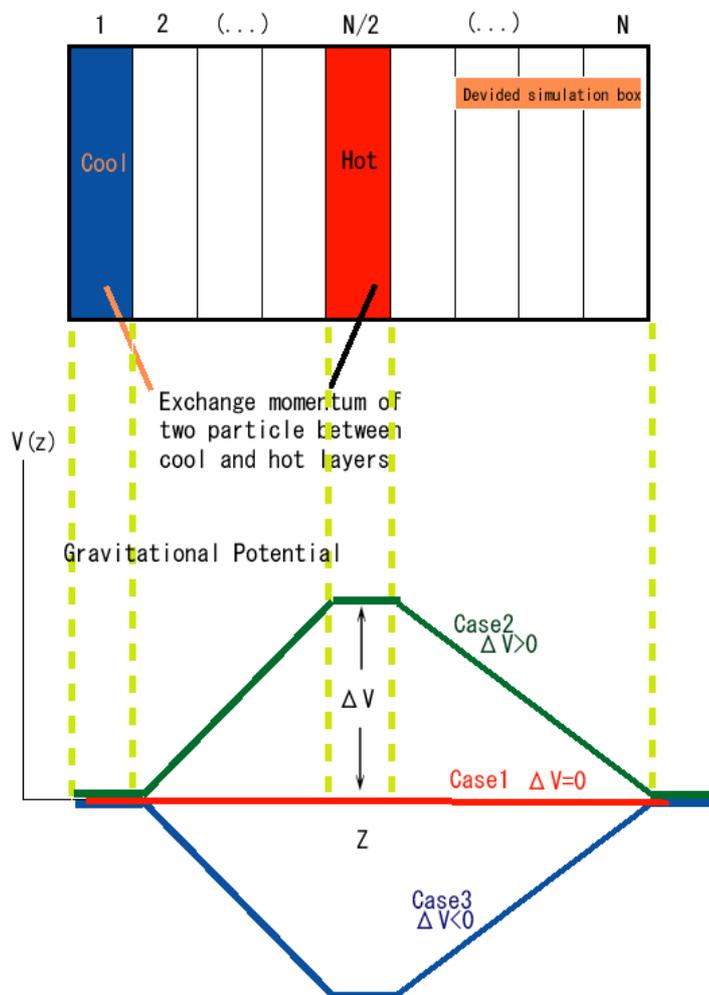


図 4.1 重力のモデル化

計算領域の中に、上の図 4.1 のような重力ポテンシャルを設定する。山と谷を配置して、周期的境界条件と折り合いを付ける。また、山の頂上、谷底ではポテンシャルは平坦、他の領域では、直線的に増加(減少)するというモデルを用いるものとする。温度勾配による Soret 効果がないときは、ポテンシャルの低い slab に重い粒子が偏る筈である。この仮定のもとに重力と温度勾配の競合の影響を検証する計算を行った。

以下の計算では、二成分系(各 750 原子) $\rho^*=0.4$ $m_1/m_2=2$ $T^*=2.0$ $\sigma_1/\sigma_2=1.0$ $\epsilon_1/\epsilon_2=1.0$ 、時間刻み $\Delta t^* = 2.0 \cdot 10^{-3}$ として 200 ステップ毎に速度交換、統計量のサンプリングを実行している。粒子 1、2 の差は、質量のみである。

次の三つの事例を比較の目的で示す。以下、ポテンシャルとは重力ポテンシャルを意味する。 $\Delta V = V(\text{Hot slab}) - V(\text{Cool Slab})$ という量で、Hot-Cool slab 間のポテンシャルの差をあらわす。下の計算結果において、温度勾配に重力の効果は現れていない。すなわち、モル分率の勾配の変化が、Soret 係数の変化である、と解釈できる。

case1: ポテンシャル勾配なし (下図 4.2/4.3 赤の線)

case2: ポテンシャル Hot slab > Cool slab

$$m1 \Delta V = 1/20 k_B^* T^* \quad (T^* \text{ 全系平均温度、計算上は } m1=1) \quad (\text{下図緑の線})$$

case3: ポテンシャル Hot slab < Cool slab (下図青の線)

$$m1 \Delta V = -1/20 k_B^* T^*$$

これらの計算で、重力ポテンシャルの高低差は、温度勾配の高低差の 1/4 程度である(下図 4.2/4.3 参照)。上で、ボルツマン定数 k_B^* は Lennard-Jones 単位系での値であり、温度(単位 K^*)とエネルギー(単位 ϵ_{11})に対し、 $1k_B^* K^* = 1\epsilon_{11}$ となるように選んでいる。

重力と温度勾配の競合の結果として、Case1)-3)のモル分率の勾配の変化が現れる。シミュレーション結果のグラフは統計平均に基づくもので、揺らぎがかなり大きいものの、有意な差が現れる。勾配の変動は、次のメカニズムによるものである。

case2: 重力ポテンシャルが、重い粒子(粒子 1: $m1 > m2$)を中央の slab に偏らせる。

この偏りは Soret 効果の影響とは逆。

→ **case1** (重力無) との比較において、勾配が減少する。

case3: 重力ポテンシャルが重い粒子(粒子 1: $m1 > m2$)を両端の slab に偏らせる。

この偏りは Soret 効果によるものと同一の向き。

→ **case1** (重力無) との比較において、勾配が増加する。

このときの原子 1 のモル比を x_1 として、Soret 係数は

$$S_T = -4 \left(\frac{\partial x_1}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^{-1} \quad \text{D.Reith and F.Müller-Plathe[1]}$$

から評価できる。

下図のグラフに基づく評価は

case1 $S_T = \sim 0.368 [1/K^*]$ (Lennard-Jones 単位系)

case2 $S_T = \sim 0.258 [1/K^*]$

case3 $S_T = \sim 0.460 [1/K^*]$

である。

図 4.2 重力ポテンシャル存在時の温度勾配

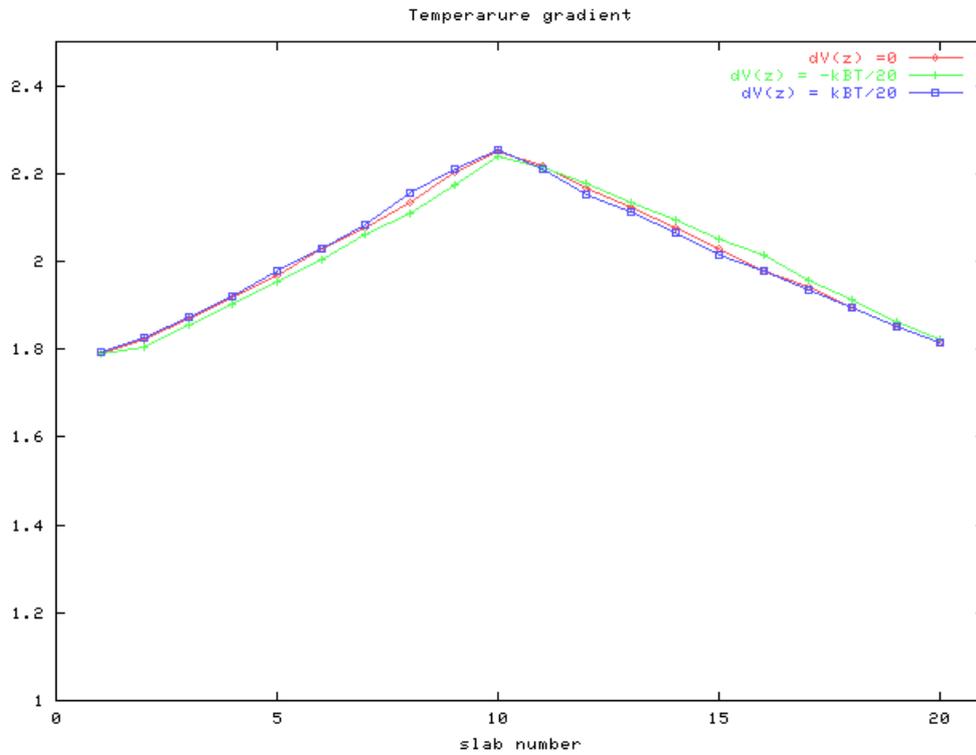
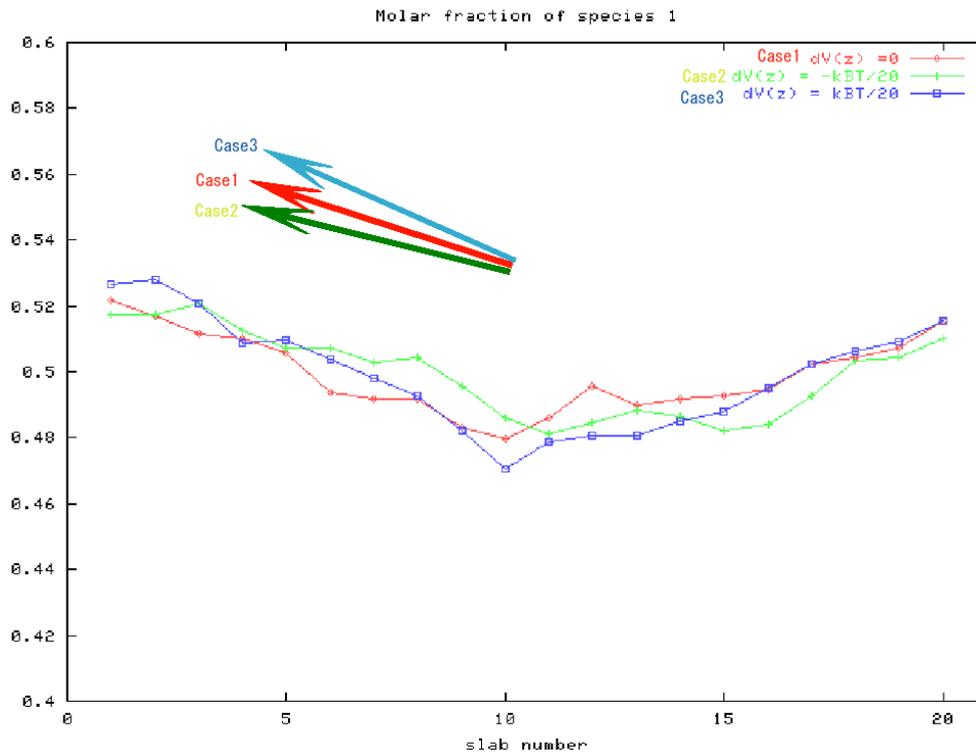


図 4.3 重力ポテンシャル存在時の密度勾配



以上の結果から、重力ポテンシャルと温度勾配の競合によって、Soret 係数に変化が生じることが推測できる。

5.補遺(注意点)

今回の計算の目的は、線形応答の範囲で Soret 係数を求めるためのものである。計算領域は、実験装置にくらべてきわめて小さな領域しかとっていない。それゆえ、計算領域のモル比および温度の勾配が、即、実験装置内に実現されるものであると解釈してはならない。もし、計算領域と同一の温度勾配が実験装置に実現される、とすると、実験装置両端の温度差は、きわめて巨大な有り得ない値になってしまう。しかしながら、上に示したシミュレーションにおいて、温度勾配は、濃度勾配の間に線形応答が成立する範囲内にある。線形応答の係数として評価される Soret 係数(モル比勾配/温度勾配)は、計算領域の幅に対する依存性をもたず、実測値と対照可能な量になるのである。

なお、線形応答係数である Soret 係数の評価について、参考文献[1]では、今回の報告で行ったものよりも精密な評価を行っている。すなわち、今回の報告では、Soret 係数は一回の run に対して評価を行っているのだが、参考文献では、温度勾配を変えた複数回の計算を行い、温度の高低差 $\Delta T \rightarrow 0$ の極限を外挿でもとめた上で Soret 係数を計算している。

また、参考文献[1-8]では、Soret 係数の質量費比(m_1/m_2)、原子半径比(σ_1/σ_2)、ポテンシャル強度比(ϵ_1/ϵ_2)依存性(経験式への当て嵌め)を議論している。この種の議論を実行するためには、さらにシミュレーションの事例を積み重ねる必要がある。

参考文献[1、8]で Density として用いられている量は数密度(粒子数/体積)であるが、今回の報告書で、密度は(質量/体積)として定義していることを注意しておこう。

参考文献

- [1]D.Reith and F.Müller-Plathe, J.Chem.Phys.,**112**,2436(2000)
- [2]F.Müller-Plathe, J.Chem.Phys. **106**,6082(1997)
- [3]F.Müller-Plathe, Phys.Rev.E, **59**,4894(1999)
- [4]F.Müller-Plathe and D.Reith, Compt.and.Theor.pol.Sci,**9**,203(1999)
- [5]G.V.Palinoni and Gicotti, Phys.Rev.A.**35**,5156(1987)
- [6]D.MacGowan and D.J.Evans, Phys.Rev.A. **34**,2133(1986)
- [7]A.Perronace,C.Leppla,F.Leroy,B.Roussau and S.Wiegand,
J,Chem.Phys. **116**,3718(2002)
- [8]B.Hafskjold,T.Ikeshoji,S.K.Ratkje,Mol.Phys.**80**,1389(1993)

[補遺]単位の換算

レナードジョーンズ(LJ)単位系と SI 単位系の換算は次のようになる。

$$\begin{aligned}1J &= 6.022 \times 10^{23} J / mol \\ &= 6.022 \times 10^{20} KJ / mol\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1m(amu) &= 1.66 \times 10^{-27} kg \\ 1\sigma_{Ar} &= 0.3405(nano-meter) \\ &= 3.405 \times 10^{-10} meter\end{aligned}$$

$$1\varepsilon_{Ar} = 1KJ / mol$$

$$\begin{aligned}1J &= 6.022 \times 10^{20} KJ / mol \\ &= 6.022 \times 10^{20} \varepsilon_{Ar}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1m_{Ar} &= 39.95m(amu) \\ &= 39.95 \times 1.66 \times 10^{-27} kg\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1meter / sec^2 &= 1J / (kg \cdot meter) \\ &= 6.02 \times 10^{20} \varepsilon_{Ar} \\ &\quad \times 39.95 \times 1.66 \times 10^{-27} / m_{Ar} \\ &\quad \times 3.405 \times 10^{-10} / \sigma_{Ar} \\ &\approx 1.36 \times 10^{-14} \varepsilon_{Ar} / (m_{Ar} \sigma_{Ar})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1k_B T(Kelvin) &= 1.38 \times 10^{-23} J \\ &= 1.38 \times 10^{-23} \times 6.022 \times 10^{20} \varepsilon_{Ar} \\ &= 8.31 \times 10^{-3} \varepsilon_{Ar}\end{aligned}$$

$$1KJ / mol / k_B = 119.6K$$

$$1S_T = 1/T = 1k_B / \varepsilon_{Ar}$$

今回の計算を SI 単位に換算してみよう。

原子 1 を Kr と見なす。このとき

$$1\varepsilon_{Kr} = 1.39 \text{ KJ/mol}$$

$$1\varepsilon_{Kr} / k_B = 166.2 \text{ K}$$

だから

Soret 係数は $1/166.2$ 倍すれば、 $1/\text{Kelvin}$ 単位になる。今回の報告書では、ほぼ $10^{-3} / K$ のオーダーである。LJ 単位における $T^*=1.0$ は $\sim 166.2\text{K}$ に相当する。(よって設定温度 $T^*=2.0$ であれば、SI 単位で $\sim 333\text{K}$ である。)

今報告書の計算で使った重力ポテンシャルの大きさを SI 単位で評価する。高温低温層の距離を Δh とおく。また、重力加速度を g とする。今回の報告で高温低温層の温度差は(レナードジョーンズ単位系での温度を $\Delta T^*[\text{単位}\varepsilon_{Kr}]$ 、としたとき)

$$\Delta T^*[\varepsilon_{Kr}] \sim 0.4$$

であった。SI 単位系では $\Delta T \sim 66.5\text{K}$ 程度である。

原子 1 が高温相から低温層まで移動したときのポテンシャル差 $1m_{Kr}g\Delta h$ を以って、重力ポテンシャル g の強さの指標としたのだった。重力ポテンシャル差を ΔV_g^* (LJ 単位) とするとき、

$$1m_{Kr}g\Delta h = \Delta V_g^* \varepsilon_{Kr} \quad (\text{SI 単位})$$

である。

SI 単位系との換算は

$$g\Delta h = \varepsilon_{Kr} \Delta V_g^* / m_{Kr} \quad (\text{meter}^2/\text{sec}^2)$$

すなわち

$$g\Delta h = 3.46 \times 10^4 \Delta V_g^* \quad (\text{meter}^2/\text{sec}^2)$$

となる。今回の報告書で重力ポテンシャル ΔV_g^* は設定温度 $T^*[\varepsilon_{Kr}]$ でスケールしており、

$\Delta V_g^* = 1/20T^* = 0.1$ とパラメーターとして選んだから

$$\Delta V_g^* = 0.1[\varepsilon_{Kr}] \text{ のとき}$$

$$g\Delta h = 3.46 \times 10^3 \quad (\text{meter}^2/\text{sec}^2)$$

である。

機械的に数値をあてはめ Δh をシミュレーションボックスの中の高温・低温層の幅とすると $\Delta h \sim 5\sigma_{Kr} \sim 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ である。温度勾配は $\frac{\Delta T}{\Delta h} \sim 1.3 \times 10^{10} \text{ K/m}$ 、また $g \sim 7.8 \times 10^{11} \text{ m/s}$ という非現実的な数値になってしまう。こうなる理由は、実験装置にくらべて計算領域のサイズがきわめて小さいので、Soret 効果を計算領域に再現しようとする、温度・ポテンシャルの勾配が非現実的に大きい値となって課されることになるためである。

ただし、Soret 係数は $\frac{\Delta x}{\Delta h} \frac{\Delta T}{\Delta h}$ として見積もられるため、 Δh 依存性が消え、シミュレーション結果と実験データと対照可能になる。

今回のシミュレーションの結果は、高温・低温層間の重力ポテンシャル差について、

$$\text{上式} \quad g\Delta h = 3.46 \times 10^4 \Delta V_g^* = 3.46 \times 10^4 \times \frac{1}{20} T^*$$

が成り立てば現実に発生する結果である、と解釈できる。そうすると、 Δh はシミュレーションボックスの幅ではなく、むしろ現実の実験装置内の高温・低温層間の距離と考えるべき量である。 $g=10\text{m/s}^2$ とすると、 $\Delta h=346\text{m}$ 程度になる。すなわち、今回の報告書で取り扱った系は、1Gのもとで、 $\Delta h=346\text{m}$ の幅に $\Delta T \sim 66.5\text{K}$ 程度の温度差、すなわち 1m あたり $\Delta T \sim 0.19\text{K}$ の温度差がある、温度 330K($T^*=2.0$)の Kr 系である。

時間(MD タイムステップ)を S I に換算する。レナードジョーンズ単位系の時間の単位を t_{Kr} とすると、

$$\epsilon_{Kr} = m_{Kr} \left(\frac{\sigma_{Kr}}{t_{Kr}} \right)^2$$

だから

$$t_{Kr} = \sigma_{Kr} \sqrt{\frac{m_{Kr}}{\epsilon_{Kr}}} \text{ (sec)} \sim 2.0 \times 10^{-12} \text{ sec}$$

レナードジョーンズ単位で $\Delta t^* = 2.0 \cdot 10^{-3} t_{Kr}$ のとき SI 単位で $\Delta t = 4.0 \cdot 10^{-15} \text{ sec}$ (=4femtosecond)である。今回の計算では、100 万ステップ(nanosecond)程度で定常になったが、定常に達したのは、きわめて小さい計算領域の内部だけである。よって、はるかに巨大な実験装置の内部で、定常に到達するまでどのくらい時間を要するかを目安にはならないと考えられる。