

分子動力学シミュレーションによる 相変化・界面に関する研究



慶應義塾大学理工学部
泰岡顕治

<http://www.yasuoka.mech.keio.ac.jp/>



概要

- 分子動力学シミュレーションとは
 - 分子動力学専用計算機
MDGRAPE-2, MDGRAPE-3
- 相変化：
 - 液相からの気泡核生成のシミュレーション
- 界面：
 - 固液界面に形成されるエタノールクラスターのシミュレーション

i 原子に掛かる力の計算

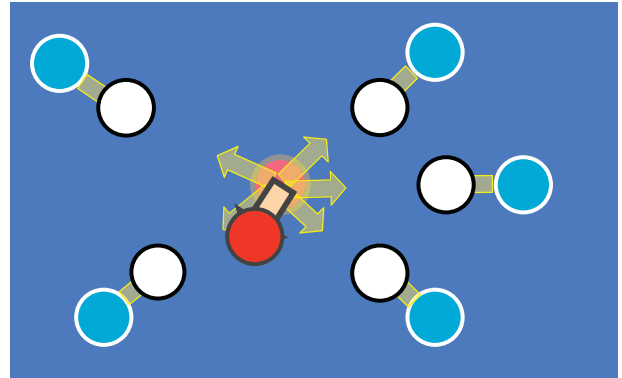
$$F_i = \sum_j f_{ij} \quad f_{ij} = -\nabla_{r_i} \varphi(r_{ij})$$

運動方程式の構築

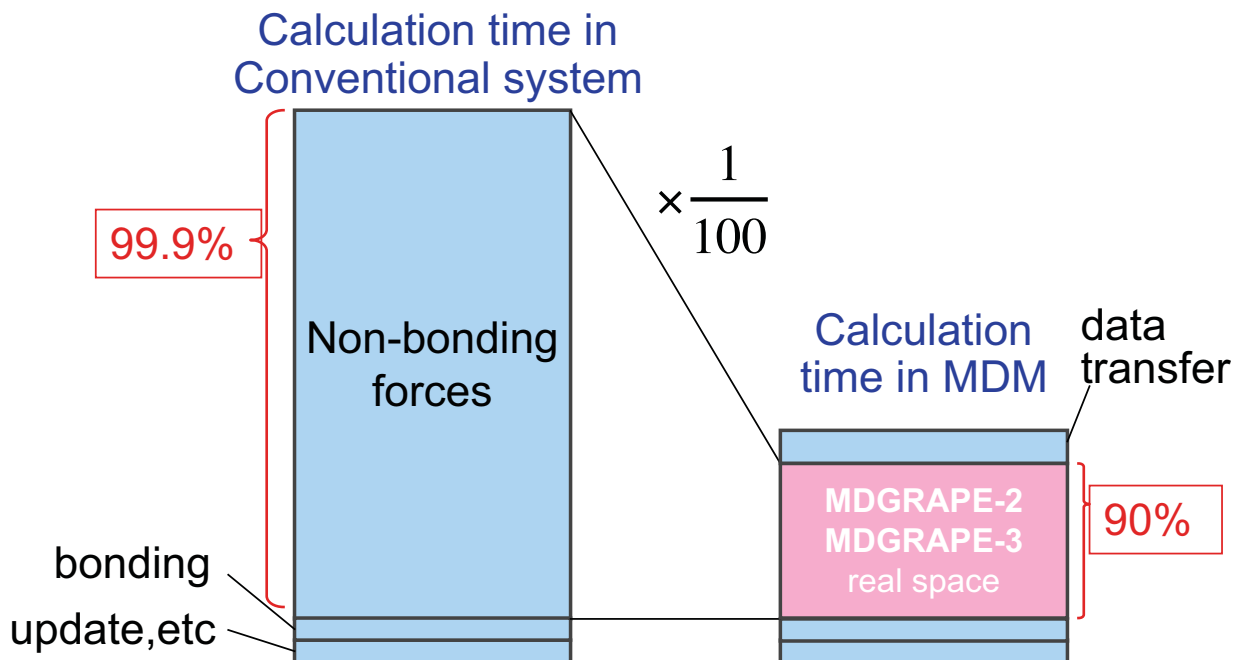
$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i$$

運動方程式の数値積分

初期条件 $\mathbf{r}_i(t_0), \mathbf{v}_i(t_0) \rightarrow \mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t)$



Accelerate force calculation



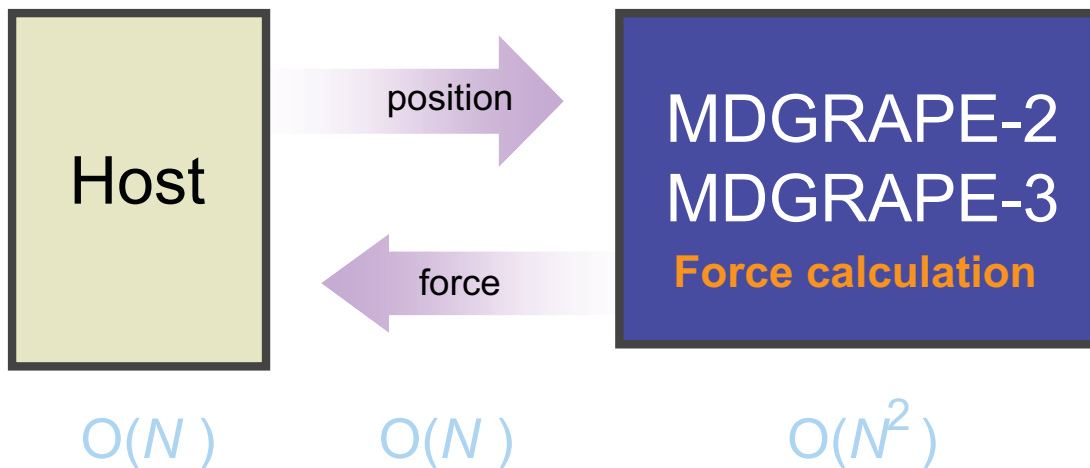
Architecture of Special Purpose Computer for MD Simulation

General-purpose

Bonding force, time integration, etc..

Special-purpose

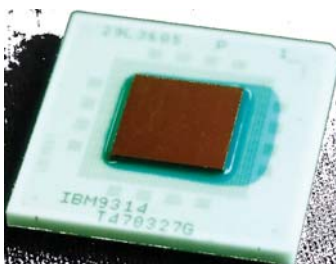
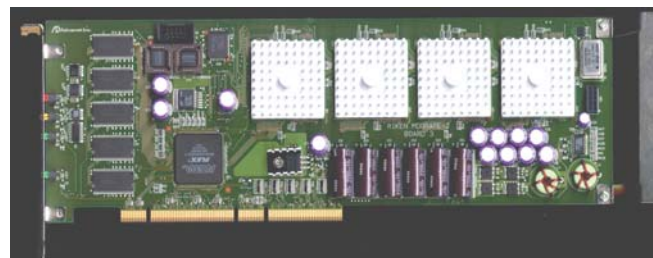
Coulomb and van der Waals forces



Department of Mechanical Engineering

MDGRAPE-2 Board and Chip

- ◆ 4 MDGRAPE-2 chips
- ◆ PCI card
- ◆ 20 Mbyte SDRAM
- ◆ Broadcast write extension



9 million transistors
0.25 μ m, 2.5 V from IBM corp.
15 Watt at 100 MHz clock frequency
15 GFlops equivalent

Department of Mechanical Engineering

MDGRAPE-3 Board and Chip

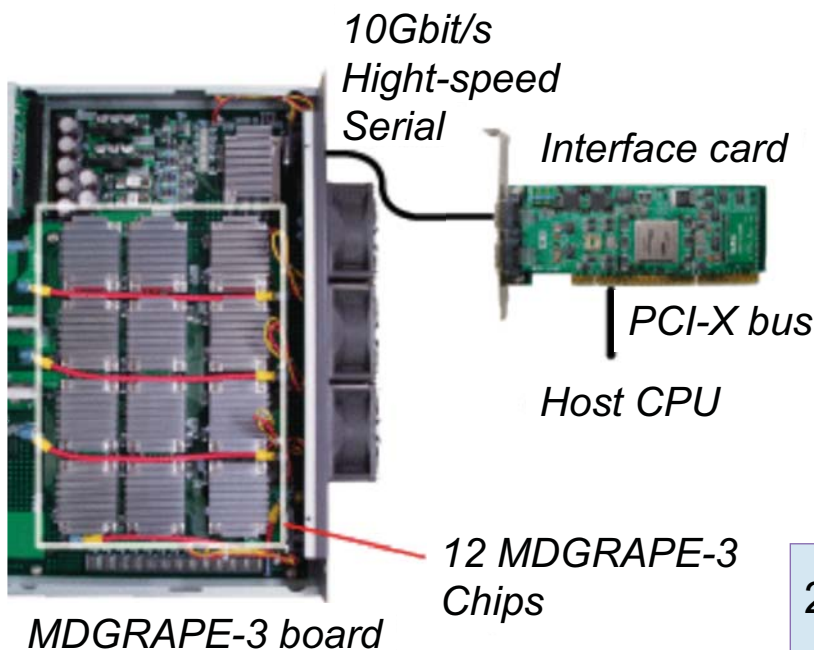
- ◆ 2 MDGRAPE-3 chips
- ◆ PCI-X 64bit/100MHz card
- ◆ 40W



0.13 μ m, 2.5 V from Hitachi.
 16 W at 250 MHz clock frequency
 165 GFlops equivalent

Department of Mechanical Engineering

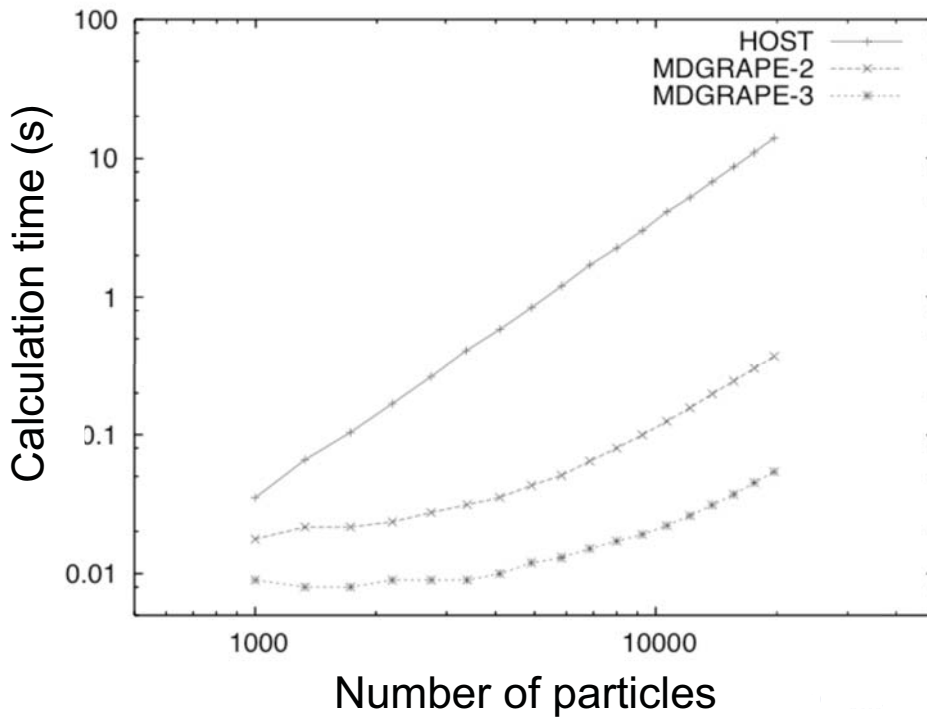
MDGRAPE-3: large system



24 MDGRAPE-3 chip
 4TFlops(peak)

Department of Mechanical Engineering

Lennard-Jones Potential



N=19683
 MD2/HOST
 =38
 MD3/HOST
 =260
 MD3/MD2
 =7

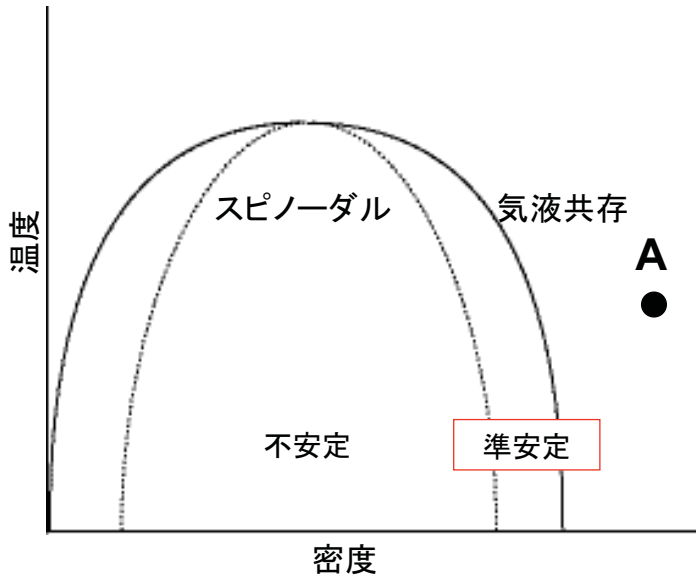
hanical Engineering

概要

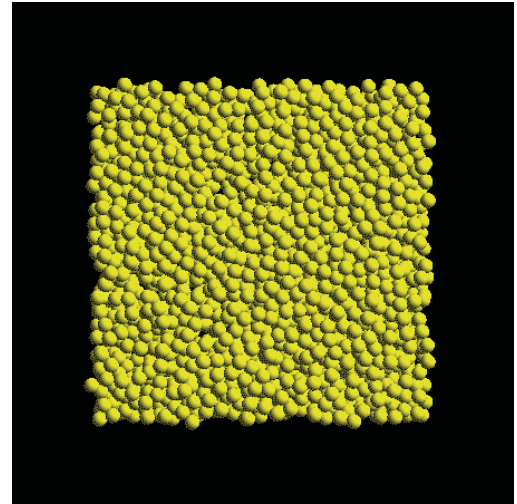
- 分子動力学シミュレーションとは
 - 分子動力学専用計算機MDGRAPE-2, MDGRAPE-3
- 相変化：
 - 液相からの気泡核生成のシミュレーション
- 界面：
 - 固液界面に形成されるエタノールクラスターのシミュレーション

気泡核生成現象の熱力学的状態

系が安定な状態Aにあるとき、液相として存在。



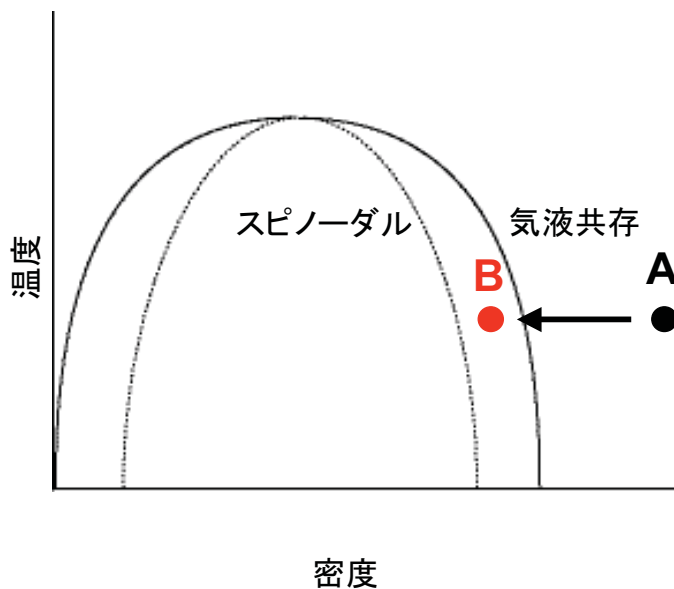
A Liquid (No bubble)



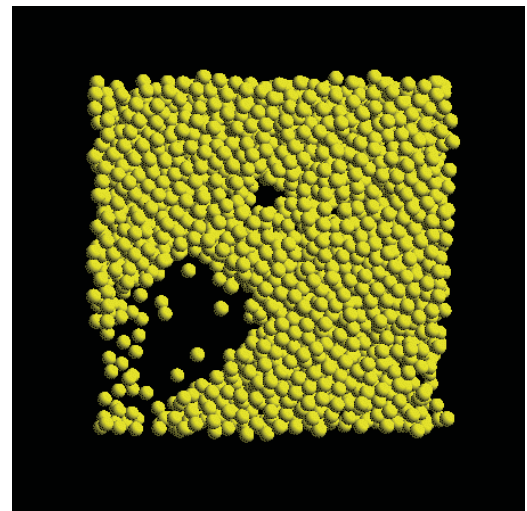
Department of Mechanical Engineering

気泡核生成現象の熱力学的状態

系が準安定状態Bに遷移すると、気泡核が生成される。



B Bubble nucleus



Department of Mechanical Engineering

- Kinjo and Matsumoto, Fluid Phase Equilibria, 1998
- Wu and Pan, Microscale Thermophysical engineering, 2003
- Brian R. et al, Physical Review B, 2007

古典気泡核生成理論と比較し、気泡核生成速度が大きく異なる

3桁~7桁

古典核生成理論と比較した際に生じる大きな相違について検討が必要.

先行研究例は、気泡核生成速度に大きな影響を及ぼす密度、温度条件について、十分に検討されているとは言えない.

理論と比較するためには、詳細かつ広域なデータが必要.

Department of Mechanical Engineering

目的

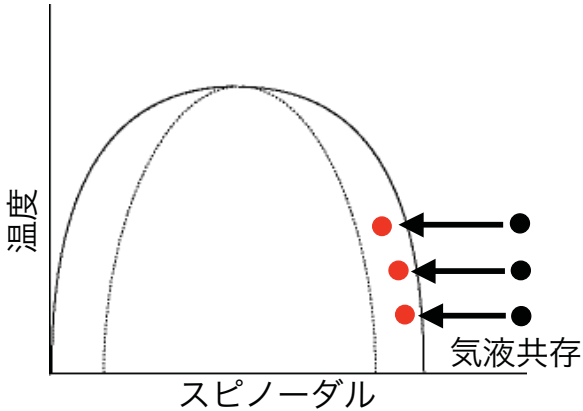
気泡核生成現象について基礎的な知見を得るため、Lennard-Jones流体を用いて均一気泡核生成現象についての分子動力学シミュレーションを行う.

- 気泡核生成速度について、温度、密度条件を変化させ定量的に評価.
- 新しい気泡核生成理論の基礎となるスケーリング則を見出し、検討を行う.

計算条件

$N=10976$ NVT アンサンブル

- ・体積を準安定状態まで瞬時に拡大
- ・統計平均を取るため、20通りの異なる初期平衡状態を用いた



初期密度 = 0.82

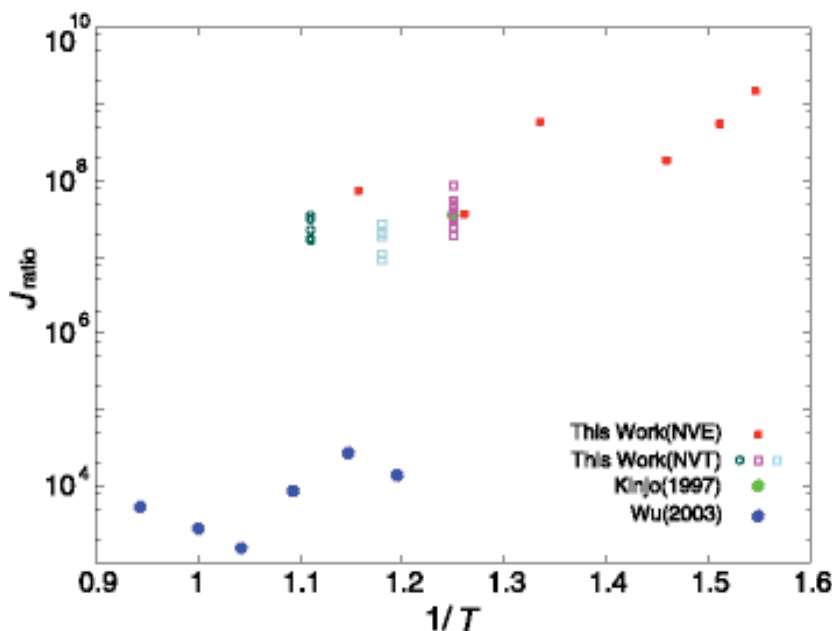
温度	拡大後密度の条件数
0.80	0.680 ~ 0.700で11通り
0.85	0.660 ~ 0.680で6通り
0.90	0.630 ~ 0.655で5通り

密度
N: 粒子数 V: 体積 T: 温度

Department of Mechanical Engineering

シミュレーション結果と理論の比較

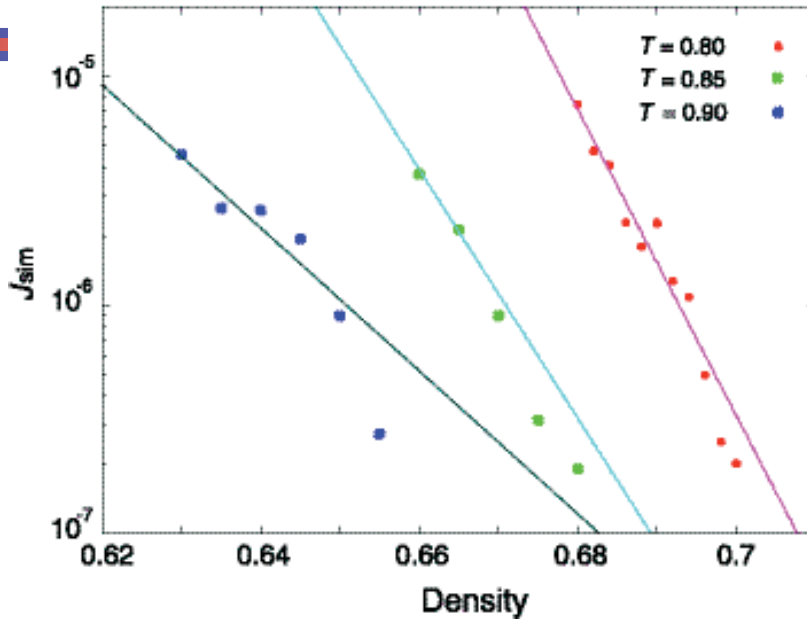
■ $J_{ratio} = J_{sim} / J_{clas}$



Department of Mechanical Engineering



気泡核生成速度の温度，密度依存性



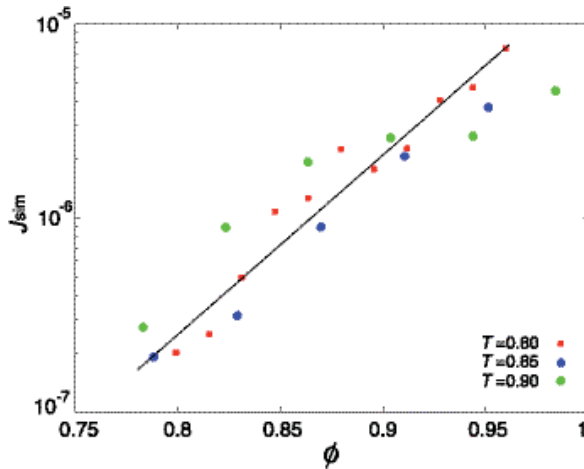
気泡核生成速度は温度，密度条件が複合的に影響していると考えられる。

J_{sim} : 気泡核生成速度

新しい指標の導入



気泡核生成速度と ϕ の関係



$$\phi = \frac{\rho - \rho_b}{\rho_s - \rho_b}$$

シミュレーション結果

$J_{sim} \propto f(\phi)$

ϕ に対する強い相関関係

気泡核生成現象について基礎的な知見を得るため、Lennard-Jones流体を用いた均一気泡核生成現象についての分子動力学シミュレーションを行った。

マクロな物理量の変化から求めた気泡核生成速度が、ミクロな気泡核生成現象に対応していることを示した。

オーダーパラメータ ϕ を導入することにより、気泡核生成現象を、一つのパラメータで簡潔に表現できることを示した。そして理論計算結果とシミュレーション結果を比較し、 ϕ で気泡核生成理論を表現することの有効性を示した。

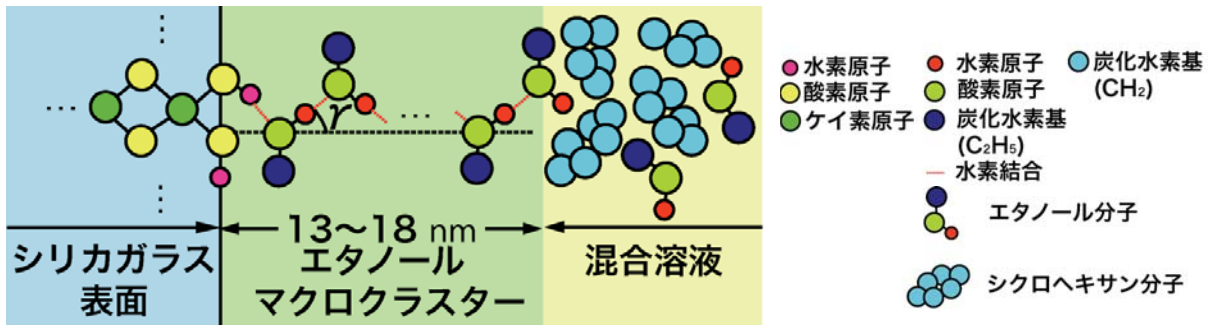
Department of Mechanical Engineering

- **分子動力学シミュレーションとは**
 - 分子動力学専用計算機MDGRAPE-2, MDGRAPE-3
- **相変化：**
 - 液相からの気泡核生成のシミュレーション
- **界面：**
 - 固液界面に形成されるエタノールクラスターのシミュレーション

Department of Mechanical Engineering

エタノール/シクロヘキサン混合溶液とシリカガラスの界面に形成されるエタノール吸着膜内部のナノ構造解析

M. Mizukami, M. Moteki, and K. Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12889 (2002).



- エタノール吸着膜の厚さ (13 ~ 18 nm)
- エタノール分子の平均配向角(40 ± 4°)

Department of Mechanical Engineering

- 大規模分子動力学(MD)シミュレーションを用い、固液界面近傍に形成されるマクロクラスター構造を理論的に解明

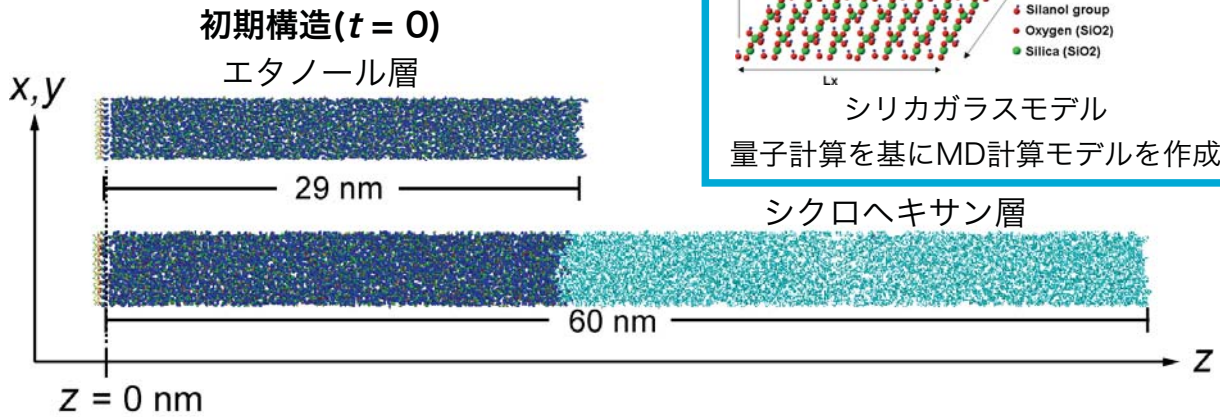
Department of Mechanical Engineering

エタノールマクロクラスター構造の解明

■ シミュレーション条件

3次元周期境界条件(温度 298.15 K)

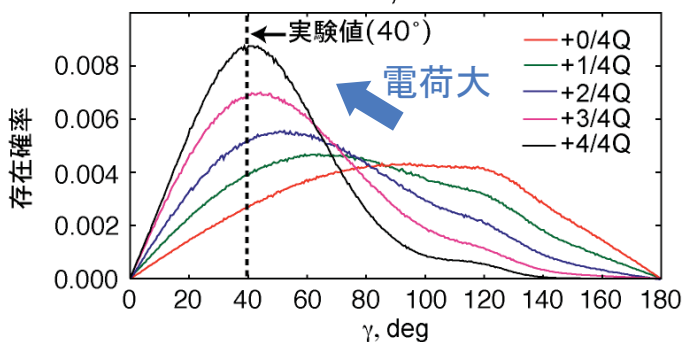
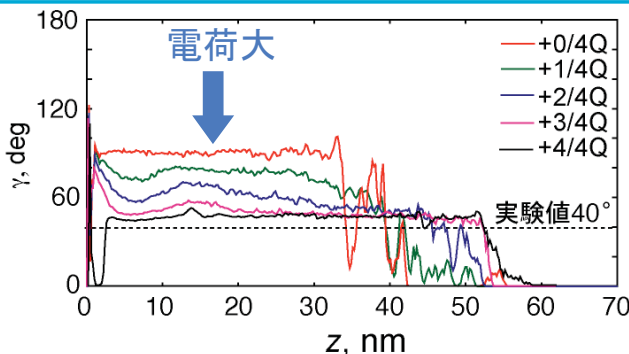
- (i) エタノール単成分系 ($N = 20096$)
- (ii) エタノール/シクロヘキサン混合系 ($N = 37436$)



Department of Mechanical Engineering

エタノール/シクロヘキサン：配向角

シリカガラスに+0Q, +1/4Q, +2/4Q, +3/4Q, +4/4Qを
与えたシミュレーション

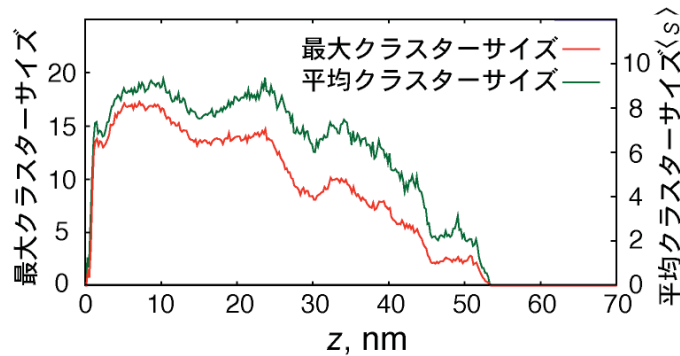


- 電荷が増大するほど実験値 $40 \pm 4^\circ$ に接近.
- 電荷が増大するほど実験値 $40 \pm 4^\circ$ を中心に分布.

電荷の偏りが大きいほど
実験の傾向に近くなる.

Department of Mechanical Engineering

エタノール/シクロヘキサン： クラスターサイズ



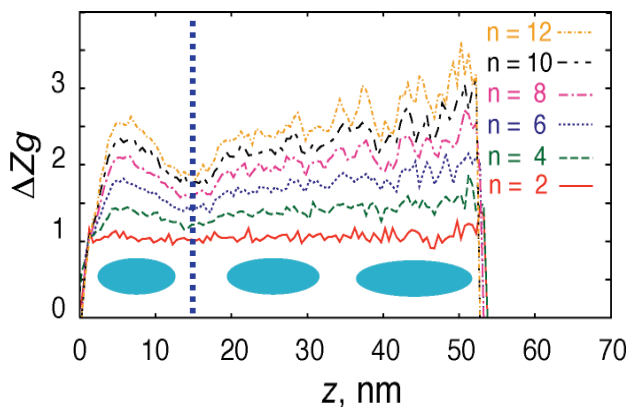
$$\langle s \rangle = \sum_{i=1}^{N_v} s_i / N_v$$

N_v : 各小体積 v に存在するクラスター数
 s_i : クラスターを構成するエタノール分子数

- エタノールマクロクラスターは最大17個のエタノール分子から構成.
- エタノールマクロクラスターは平均9個のエタノール分子から構成.
- シリカガラスから離れるにつれてクラスター構成分子数は減少.

Department of Mechanical Engineering

エタノール/シクロヘキサン： クラスター構造



$$X_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{s-1} \sum_{j=i+1}^s (x_i - x_j)^2}{s} C_2}$$

$$\Delta Z_g = Z_g / \frac{(X_g + Y_g)}{2}$$

s : クラスター構成数
 x_i : i 番目分子重心の x 座標
 x_j : j 番目分子重心の x 座標

- 界面から15 nmを境に傾向が変化 → エタノール吸着膜(15nm).
- 吸着膜内・外で界面と垂直方向に長いクラスターを形成.

**エタノール吸着膜の厚さは約15 nm(実験値と一致)
 全ての領域で異方性をもつクラスターを形成.**

Department of Mechanical Engineering

結論

- エタノールマクロクラスターとは平均9個のエタノール分子から成るシリカガラス表面と垂直方向に長いクラスターの集合体.

Department of Mechanical Engineering

まとめ

- 分子動力学シミュレーションとは
 - 分子動力学専用計算機MDGRAPE-2, MDGRAPE-3
- 相変化：
 - 液相からの気泡核生成のシミュレーション
- 界面：
 - 固液界面に形成されるエタノールクラスターのシミュレーション
- 謝辞： 戎崎俊一主任研究員
松本充弘(京大), 金城友之(豊田中研),
栗原和枝(東北大), 佐久間博(東北大),
成見哲(理研->慶大), 関根希仁(慶大),
倉橋健之(慶大), 安藤嘉倫(分子研)

Department of Mechanical Engineering