

ガスからの核生成過程の大規模MD計算 Large scale MD simulations of nucleation from vapor

田中 今日子^{1*}, ユルグ ディアマン², レイモンド アンジェリル², 田中 秀和¹
Kyoko Tanaka^{1*}, Juerg Diemand², Raymond Angelil², Hidekazu Tanaka¹

¹ 北海道大学低温科学研究所, ² チューリッヒ大学

¹Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, ²University of Zurich

核形成過程は、宇宙のダストの起源を考える上で重要な役割を果たすが、分子レベルでの理解は未だ限られている。古典的核形成理論は、均質核形成の巨視的記述を与え、広く用いられている。しかし、理論から得られる核生成率は実験やモンテカルロ (MC) および分子動力学 (MD) シミュレーションからの得られる核生成率と何桁も一致しないことが示されている [1-6]。古典的核生成理論では、表面張力は単にバルクと同じであると仮定している一方、実験や分子シミュレーションで考えられている凝縮の臨界核はナノスケールであり、核生成理論において臨界核の表面エネルギーの評価は本質的な問題である。我々のグループではレナードジョーンズ分子や水分子に対し気相からの核生成の分子動力学計算を行うことで、精度の高い核生成理論モデルの構築を目指している。近年、我々は古典的核生成率を第2ピリアル係数を用いて補正した半現象的核生成 (SP) モデル [1] が、MD 計算結果と良く一致することを示した [4,6]。これまで数十万分子以下の計算行ってきたが、小規模である故実験値と比べ核生成率が10桁以上高い高過飽和状態しか扱えなかった。計算パラメータ範囲を越えた SP モデルの妥当性はまだ分かっていない。また Tanaka et al. (2011) では、分子の付着確率が1ではなく、過飽和比 S に依存すること、またそれが S と共に減少することを示したが、調べられた S の範囲はまだ狭い。

低過飽和状態での低い核形成率 J [1/time/volume] を再現するためには大きな粒子数が必要である。また時間ステップは非常に大きくなりワークステーション上では難しい。本研究では低過飽和の核生成を調べるため、我々はスーパーコンピュータを用いた大規模並列計算機による分子動力学計算を開始した。これにより従来より4桁以上多い10億から80億分子までの計算が可能となった。これにより核生成率において従来よりも4桁小さい現象を調べられ実験と理論のギャップを大幅に狭くすることができる。本研究では大規模並列計算用の分子動力学シミュレーションコードである LAMMPS (: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator by CNU General Public license from the Sandia national Laboratory) を用いた。本プロジェクトはヨーロッパの PRACE award (Partnership for Advanced Computing in Europe) により、2012年11月から1年間、3千600万コア時間の計算資源を獲得しており、HERMIT や SuperMUC のスーパーコンピュータ等を用いて計算を実行した。

本講演ではレナードジョーンズ分子に対する大規模計算の初期結果を紹介する。10-80億体分子を用いた過飽和状態のガスから凝縮核が作られる様子を様々な温度 ($T=0.3-1.0 e/k$, e : binding energy, k : Boltzmann constant) で再現し、核生成率やクラスターへの分子の付着率などについて求めた。図は得られた核生成率を示す。またクラスターのサイズ分布からクラスター生成のための自由エネルギーを算出し、これまで広く使われている核形成理論モデルである古典的核形成理論 (MCNT) と半現象論的 (SP) モデルと比較した。低温領域では、MCNT は MD 計算結果より5桁程度まで核形成率を大きく見積もっており、高温領域では核形成率は9桁程度まで小さい見積りになっている。一方、SP モデルは核形成率において数桁以内で MD 計算結果と一致する。しかし、過飽和比が小さくなると SP モデルからずれる傾向にあることが明らかになった。この原因は過飽和比が小さくなると臨界核が大きくなるため、第2ピリアル係数による近似が悪くなるためと考えられる。付着率に関しては0.05から0.2の値が得られた。過飽和比が小さくなると付着率が下がり、従来と同様の傾向が得られた。本結果は臨界核が大きい場合には SP モデルに代わる新しいモデルが必要であることを示す。

1. A. Dillmann and G. E. A. Meier, J. Chem. Phys. 94, 3872 (1991).
2. D. W. Oxtoby, J. Phys: Condens. Matter, 4, 7627 (1992).
3. K. Yasuoka and M. Matsumoto, J. Chem. Phys. 109, 8451 (1998).
4. K. K. Tanaka, H. Tanaka, K. Kawamura, and K. Nakazawa, J. Chem. Phys. 122, 184514 (2005).
5. J. Merikanto, E. Zapadinsky, A. Lauri, I. Napari, and H. Vehkamäki, J. Chem. Phys. 12, 104303 (2007).
6. K. K. Tanaka, H. Tanaka, K. Kawamura, and T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 134, 204313, (2011).

キーワード: 核生成, 結晶化, 分子動力学シミュレーション, 10億分子, LAMMPS

Keywords: nucleation, crystallization, MD simulation, billion molecules, LAMMPS

PPS25-10

会場:102B

時間:5月22日 16:45-17:00

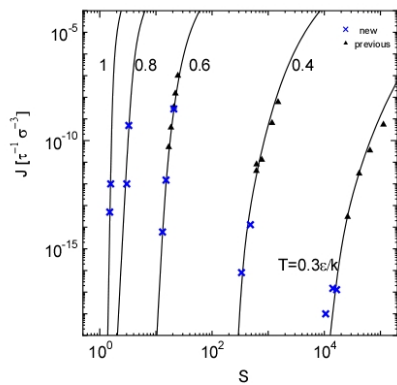


図 10 液体分子のMD計算から得られた核生成率を示す。横軸は過飽和比。