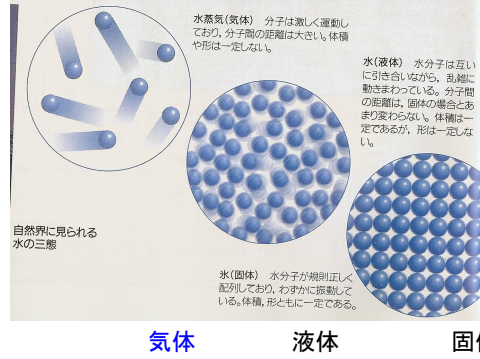


分子動力学 ---- ここでは「熱力学」を分子運動をもとに具体的に体得する。



熱運動しながら動きまわっている

→ 温度、圧力を測定する
シミュレーションする

膨張率・圧縮率・熱容量などが求まる

粒子(原子・分子)の運動方程式

+

各粒子に働く引力を考慮しなければならない

例) X成分のテーラー展開式:

$$X(t+dt) = x(t) + v(t)dt + (1/2)a(t)(dt)^2$$

x(t):座標, v(t):速度, a(t) = F(t)/M

この演習で計算する熱力学諸量

気体の熱膨張率 $\alpha = (1/V)(\Delta V/\Delta T)_p$

気体の等温圧縮率 $\kappa_T = (-1/V)(\Delta V/\Delta P)_T$

気体の熱容量 $C_p = (\Delta H/\Delta T)_p$
 $= (\Delta U + p\Delta V/\Delta T)_p$

分子動力学 --- ここでは「熱力学」を分子運動をもとに具体的に体得する。

気体

熱運動しながら動きまわっている

→ { 温度, 圧力を測定する
シミュレーションする

粒子(原子・分子)の運動方程式

+

各粒子に働く引力を考慮しなければならない

分子動力学シミュレーションの基本的な流れ

[準備]

1) 原子・分子を箱の中に置く

2) ポテンシャルを決める

3) 運動の解き方を指示

3. 3 基本セルと周期境界条件

3. 2 分子動力学法

3. 4 統計熱力学的アンサンブル

[計算]

コンピュータまかせ

[解析]

皆さん次第

→ 解析したいでは, 膨張率・圧縮率・熱容量などが求まる

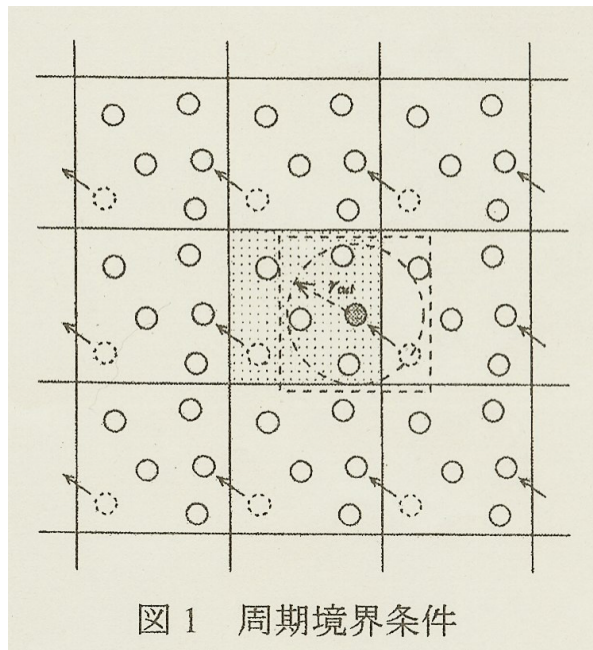


図1 周期境界条件

分子動力学 ---- ここでは「熱力学」を分子運動をもとに具体的に体得する。

気体

熱運動しながら動きまわっている

→ { 温度, 圧力を測定する
シミュレーションする

粒子(原子・分子)の運動方程式

+

各粒子に働く引力を考慮しなければならない

「気体アルゴンの、粒子数100と体積Vとエネルギー一定の分子動力学シミュレーション」
予想—アルゴン原子を動かしてもエネルギー変化なし→内部エネルギーUは一定

[準備]

1) 原子・分子を箱の中に置く

→ N=100, 298.15 K, (? MPa), 一辺の長さV= 30 Å

2) ポテンシャルを決める

→ Busing (デフォルト)

3) 運動の解き方を指示

→ NEVアンサンブル (デフォルト)

[計算]

コンピュータまかせ

[解析]

皆さん次第

ポテンシャルを決める—「Lennard-Jonesポテンシャル」

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

ポテンシャルエネルギー → 分子(同士)にはたらく力

ここで ε はエネルギーの次元を持った定数であり、 σ は長さの次元を持った定数である。 n と m は通常 $n = 12$ と $m = 6$ が用いられる。この関数は斥力項と引力項が含まれた連続関数として広く利用されている。

分子(同士)にはたらく力 → 分子の位置(座標)、動く速度

ポテンシャルエネルギーがわかれば、分子 i に働く力 F_i は次のように分子 i の座標 r_i でポテンシャルエネルギーを微分して得られる。

$$F_i = - \frac{d\varphi}{dr_i} \quad (3)$$

また解くべきNewtonの運動方程式は、分子の質量を m とすると次式で表される。

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \quad (4)$$

(4) の微分方程式は解けないので、Verlet法を用いて力⇒分子の位置を求める。

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{m} \quad (5)$$

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) \} \quad (6)$$

分子動力学法の種類---解き方の指示

1) 定エネルギー分子動力学法

---いわゆる「NEVアンサンブル」

粒子数, エネルギーおよび体積一定である。最も簡単な分子動力学法である。分子運動を古典力学で解くのみでいかなる調整も行わない。

2) 定温定圧分子動力学法

---いわゆる「NPTアンサンブル」

粒子数が一定である。温度, 圧力が指定した値になるように, セルの大きさを調節しており, 温度と圧力は指定した値の近傍で揺らいている。

その他は, テキスト参照のこと。

分子動力学 ---- ここでは「熱力学」を分子運動をもとに具体的に体得する。

気体

熱運動しながら動きまわっている

→ { 温度, 圧力を測定する
シミュレーションする

粒子(原子・分子)の運動方程式

+

各粒子に働く引力を考慮しなければならない

「気体アルゴンの, 粒子数100と体積Vとエネルギー一定の分子動力学シミュレーション」
予想—アルゴン原子を動かしてもエネルギー変化なし → 内部エネルギーUは一定

[準備]

1) 原子・分子を箱の中に置く

→ N=100, 298.15 K, (? MPa), 一辺の長さV= 30 Å

2) ポテンシャルを決める

→ Lennard-Jonesポテンシャル(L-J)

3) 運動の解き方を指示

→ NPTアンサンブル

[計算]

コンピュータまかせ

[解析]

皆さん次第