

LAMMPS を用いた気相からの凝縮核生成過程の 大規模分子動力学計算

田中 今日子¹、田中 秀和¹、Jurg Diemand²、Raymond Angelil²、河野 明男³

1. 雪氷新領域部門理論惑星科学分野
2. チューリッヒ大学
3. 独立行政法人海洋開発機構

はじめに

核形成過程は、気象学(雲の形成)、物性論(ナノ粒子形成)、および宇宙物理学(晩期型星のダスト生成)等、多くの分野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室内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]。その原因として、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以下(数十分子から成るクラスター)であり、ナノ粒子のバルクからの表面張力のずれが原因であると考えられる。すなわち核生成理論において微小クラスター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。古典的核生成理論の補正はこれまでさまざまな試みがなされてきたが、最も成功しているモデルとして Dillmann and Meier (1991) が提唱した半現象論的核生成モデル (SP モデル) がある[1]。SP モデルはいくつかの室内実験から得られる核生成率を良く再現することが示されている。しかし、系がどのような性質を満たすときに SP モデルが正確な予測を与えるのかは明らかではない。

我々はレナードジョーンズ分子を用いた気相–液相間の核生成過程を再現する MD 計算を行い、得られた核生成率が SP モデルと良く一致することを示した[4]。また、得られたクラスター分布を用いて、クラスターを形成するためのギブス自由エネルギーと表面エネルギーの評価を行い、SP モデルと比較することにより、分子レベルで SP モデルの有効性を示した。さらに近年は、気相–固相間の核生成の MD 計算を行い、低温領域においても SP モデルの有効性を示すことに成功した[6]。また気相–固相間の核生成においては、凝縮核はまず不安定相である液相として現れ、それが成長する際に結晶化し固化することを示した(図 1 参照)。これまでの MD 計算は高い高過飽和状態に限られており、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。

MD 計算ではこれまで計算機上の制限から核生成率が高い高過飽和状態しか扱えな



図1 我々の計算[6]に基づき、分子からの核生成によるクラスター生成と成長を映像化したムービーのスナップショット。

かった。本研究ではより低過飽和状態での核生成過程を調べるため、LAMMPS*1を用いたスーパーコンピュータでの大規模並列計算による分子動力学計算を行う。これにより最大10億分子までの計算が可能となる。核生成率では従来のものより4桁小さい現象を調べることができ、室内実験と数値実験のギャップを大幅に狭くすることができる。

計算手法と目的

MD計算において低過飽和状態での低い核形成率 J [1/times/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。本研究ではスーパーコンピュータを用いて大粒子数(10億体分子)の核形成のMDのシミュレーションを実行する。このために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を用いる。LAMMPSのオープンソースは広く使用されており、多くのスーパーコンピュータシステムにもインストールされている。スーパーコンピュータはSuperMUC(ドイツ)、PRACE(Partnarship for Acvanced Computing in Europe)、JAMSTEC大型計算機システム等を計画している。LAMMPSでは、空間内の粒子の相互作用を解くことにより、原子/分子の運動を計算する。またLAMMPSの大きな特徴として並列性能が挙げられる。本研究ではOpenMPとMPIを用いたハイブリッド並列化により100から32768 CPUコアを用いて、1計算あたり10万から600万コア時間のシミュレーションを行う。SuperMUCを用いた10億体分子の結果はすでに出始めている(図2参照)。またPRACEについては2012年11月から1年間、3,500万コア時間の計算資源を獲得している。

*1 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator by CNU General Public license from the Sandia national Laboratory. 詳細は <http://lammps.sandia.gov> を参照。

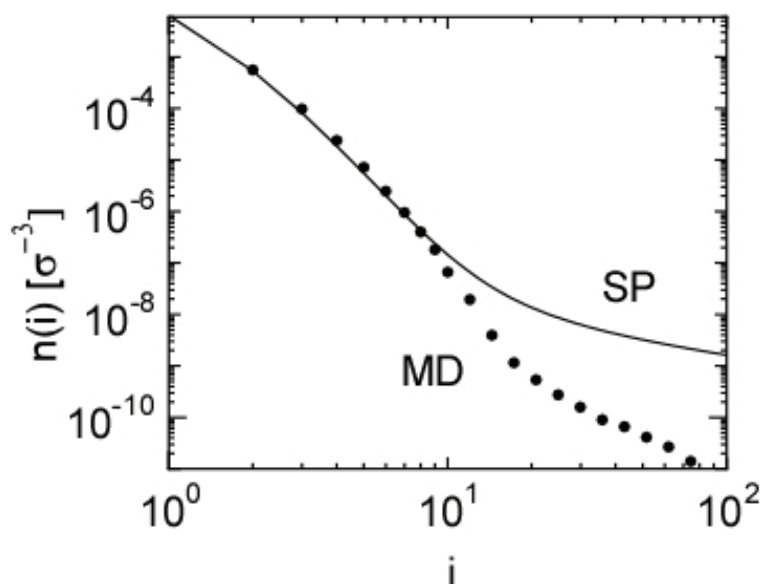


図2 10億体 LJ 分子(アルゴン)のクラスター分布例 (温度は 72K、過飽和比 $S=15.15$)。縦軸はクラスター数密度、横軸はクラスターに含まれる分子数 (MD 計算結果が黒丸。SP モデルが実線)。MD 計算では 8 桁にわたる分布が得られている。

本研究では MD シミュレーションにより過飽和状態のガスから凝縮核が作られる様子を再現し、核生成率やクラスター分布からクラスター生成のための自由エネルギーを評価する。本研究の目的は以下である。

SP モデルの適用できる範囲の明確化と新たなモデル構築

SP モデルは古典的核生成理論では考慮されてこなかった表面張力のサイズ依存性を導入し、その中に含まれるパラメータに第 2 ビリアル係数を用いて決定する。近年のモンテカルロ (MC) 計算による結果は、クラスター生成の自由エネルギーが大きな臨界核に対して SP モデルに反することを示唆している。本研究ではより大きな臨界核になる場合の計算を行い、クラスター分布から自由エネルギーを評価し SP モデルからのずれについて明らかにする。また SP モデルを超えた新たなモデルを構築する。

クラスター上の気体分子の付着確率の過飽和依存性

臨界核より大きいクラスターは安定であり、気相分子をさらに付着させることにより成長する。従来の研究では核生成率を決定するひとつの要素である付着確率は 1 に仮定されてきた。Tanaka et al. (2011) 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 S と共に減少する傾向を示した[6]。しかし調べられた S の範囲はまだごく狭い。本研究ではより S の広い範囲に対して付着確率の S 依存性を明らかにすることが可能である。

微小クラスターの結晶化のその場観測

クラスター内の結晶化はもうひとつの核形成過程である。Tanaka et al. (2011) は、三重点より低い温度でさえ、クラスターはまず液体の状態ですべて核生成した後、結晶化することを示している[6]。本研究では、少数の大きなクラスター ($N=10^6-8$) に関して、結晶化過程の詳細を観察することが可能である。

おわりに

本研究ではまず最も単純で標準的なレナードジョーンズポテンシャル (LJ 分子) について扱う。次に具体的な重要物質である H_2O 分子について計算を行うことを計画している。本講演ではこの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。

参考文献

1. A. Dillmann and G. E. A. Meier, J. Chem. Phys. 94, 3872 (1991).
2. K. Yasuoka and M. Matsumoto, J. Chem. Phys. 109, 8451 (1998).
3. K. Yasuoka and M. Matsumoto, J. Chem. Phys. 109, 8463 (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. 127, 104303 (2007).
6. K. K. Tanaka, H. Tanaka, K. Kawamura and T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 134, 204313 (2011).