

完全固体の熱力学計算法

Thermodynamics on Perfect Solid

by Equation of State

片岡洋右 山田祐理

Yosuke Kataoka and Yuri Yamada

法政大学生命科学部環境応用化学科

Equation of state on perfect solid is used to obtain thermodynamics properties. Sublimation pressure, isothermal compressibility and expansion coefficient are studied by the equations of state. The results are compared with molecular dynamics simulations.

Keywords: Equation of State on Perfect Solid, Sublimation Pressure, Expansion, isothermal compressibility, expansion coefficient, Molecular Dynamics

1. はじめに

固体を理想化した完全固体の状態方程式に基づく熱力学量の計算方法を具体的に示す。式は複雑ではないが、相平衡点を決めるときなどでは非線形の方方程式をなるためここではエクセルのグラフを用いる簡単な方法を示した。

情報メディア教育研究センターの研究報告ではエクセルファイルの例などが添付される。

2. 完全固体

完全固体とは固体を次のように大幅に単純化した理想固体モデルである。状態方程式を簡単な式で書くことができる特徴がある。次のレナード・ジョーンズ関数[1]で分子間の相互作用が書けると仮定する。

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

この関数では距離 r が次の r_0 において最小値 $-\varepsilon_0$ を持つ。

$$u(r_0) = -\varepsilon \quad (2)$$

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma \quad (3)$$

固体で最も重要なエネルギーは最近接分子間の相互作用エネルギーであるから、この値を N 個の球形分子からなる FCC 結晶について求めると次のようになる。ペアポテンシャルの最小値で書いているので 0 K の温度での値である。

$$\frac{E_p(V, 0\text{K})}{\varepsilon N} = 12 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^4 - \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^2 \right], \quad v \equiv \frac{V}{N}. \quad (4)$$

ここで1分子あたりの体積 v を導入した。また結晶は体積を変えるとき、一様に膨張・収縮すると仮定している。[2]

内部エネルギー U は運動エネルギー E_k の平均値を加えて次のように得られる。ここで k はボルツマン定数である。

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} NkT, \quad (5)$$

$$U(V, T) = \frac{3}{2} NkT + E_p(V, 0\text{K}). \quad (6)$$

完全固体の圧力 p は、次の熱力学的状態方程式[1]を満たすように定める。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (7)$$

圧力の状態方程式 (EOS) は次のように第1項の分子間相互作用を含まない完全気体項と温度に依存しない相互作用項からなる。

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{\partial E_p(V, 0 \text{ K})}{\partial V} \right)_T. \quad (8)$$

以上の式 (6) (8) で定義される状態方程式を **primitive model** と呼ぶ。この式では固体におけるポテンシャルエネルギー E_p の平均値の温度依存性を一切無視しているため、ごく低温でのみ有効である。

そこで次のように圧力のビリアル項[3]の温度変化を取り入れる。

$$\begin{aligned} pV &= NkT + \langle \text{Virial} \rangle, \\ \langle \text{Virial} \rangle &= \langle \text{Virial} \rangle_{T=0\text{K}} + \langle \text{Virial} \rangle_{T>0} \\ \langle \text{Virial} \rangle &= \frac{1}{3} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \right\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

ここで \mathbf{r} は分子 i の位置ベクトルであり、 \mathbf{f}_i は i 分子が受ける力である。また $\langle \rangle$ は熱平均を意味する。

平衡位置からの微小振動を調和振動で近似し、このような運動は密度が $\sigma^3/v \approx 1$ において実現することから次の式を得る。[2]

$$p = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{\partial E_p(V, 0 \text{ K})}{\partial V} \right)_T + \frac{6\sigma^3 NkT}{V^2}. \quad (10)$$

さらにポテンシャルエネルギーの平均値について次のような改良を行ったものが拡張版 EOS (Equation of State) である。つまり、固体の密度が 0 に近づくと気体に漸近するように、気体のエネルギー $E_\infty(v)$ と固体のエネルギー $E_s(v)$ にそれぞれ重み関数 $w_\infty(v), w_s(v)$ をかけて加える。

$$w_\infty(v) = 1 - \frac{\sigma^3}{v}, \quad w_s(v) = \frac{\sigma^3}{v}. \quad (11)$$

$$E_\infty(v) = -\frac{4\varepsilon\sigma^3 N}{v}, \quad E_s(v) = E_p(V, 0 \text{ K}). \quad (12)$$

$$\frac{E_p(V, 0\text{K})}{\varepsilon N} = 12 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^4 - \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^2 \right], \quad v \equiv \frac{V}{N}. \quad (13)$$

$$E_{p,\text{ext}}(V, 0 \text{ K}) = w_\infty(V/N)E_\infty(V/N) + w_s(V/N)E_s(V/N).$$

この時、圧力は次の式で与えられる。ビリアル項の温度依存性の項にも固体の重み関数がすでに掛けられている。

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{\partial E_{p,\text{ext}}(V, 0 \text{ K})}{\partial V} \right)_T + \frac{6\sigma^3 NkT}{V^2}, \quad (14)$$

以上の EOS から熱力学の通常計算[1, 4]により、体積と温度が変化したときのエントロピー変化を計算できる。それに基づいて、拡張 EOS におけるエントロピーは次のように書くことができる。[2]

$$S_{\text{ext}} = Nk \ln \left(\frac{V}{\sigma^3 N} \right) - 6 \frac{\sigma^3 N^2 k}{V} + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T}{\varepsilon/k} \right). \quad (15)$$

3. 固相と気相の相平衡

上の状態方程式は固相部分と気相部分を持つので、これらの間の圧力と化学ポテンシャル G/N が釣り合った相平衡を与える。いま熱力学量はすべて (V, T) の関数で与えられているので、温度 T を選んだ後、次の式を満たす解が相平衡点を与える。

$$p(V_s, T) = p(V_g, T), \quad G(V_s, T)/N = G(V_g, T)/N. \quad (16)$$

この計算をエクセルのワークシートを用いて行った例のファイルを添付した。[5] 得られた表で横軸に p を縦軸に G/N を選んで散布図を描くと、交点の存在が確かめられる。(Fig. 1 参照) 交点を精度よく求めるためには、交点付近の計算の刻みを細かく選ぶ必要がある。(Fig. 2 参照) [5]

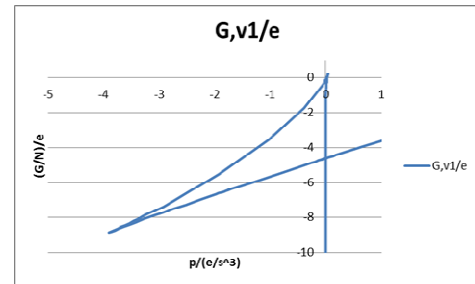


Fig.1 G/N vs. p plot

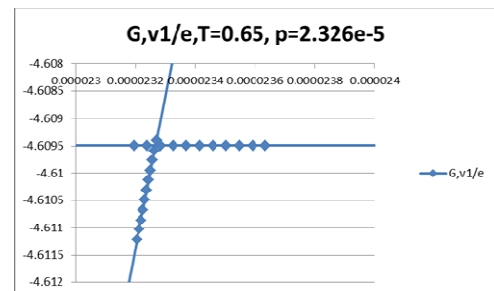


Fig. 2 G/N vs. p plot (details)

4. 膨張率などの熱力学量

膨張率は次の式で定義される量である。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

状態方程式が与えられているから、ファンデルワールスの式するとき [4] と同様に膨張率は次の量から計算できる。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\frac{Nk}{V} + \frac{6\sigma^3 Nk}{V^2}}{\frac{NkT}{V^2} + \left(\frac{\partial^2 E_p(V, 0 K)}{\partial V^2} \right)_T + \frac{2 * 6\sigma^3 NkT}{V^3}} \quad (18)$$

等温圧縮率も次の量から計算できる。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{-\frac{NkT}{V^2} - \left(\frac{\partial^2 E_p(V, 0 K)}{\partial V^2} \right)_T - \frac{2 * 6\sigma^3 NkT}{V^3}} \quad (19)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (20)$$

こうした式に基づいて、温度が与えられた時、圧力などの通常の熱力学量を体積の巻子として計算するワークシートの例を添付ファイル v1.xlsm で示した。[7] このワークシートの結果の例を Fig. 3 に示した。この図では臨界温度を探している。 $T = 1.6 \epsilon/k$ は臨界温度近くであることが分かる。エクセルのワークシートに数式を入力するとき注意すべき点をあげる。エクセルでは $=x^2$ という数式は $=(-x)^2$ と評価される。数学の $-x^2$ を計算したかったら、 $=(-1)*x^2$ のように書く。

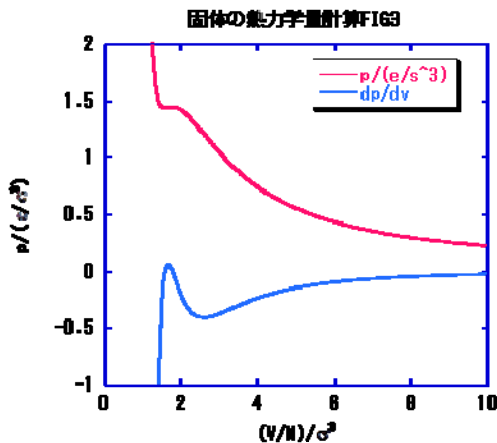


Fig. 3 p vs. V/N plot.

5 圧力の値が与えられた場合

先の状態方程式は (V, T) の関数になっている。圧力が与えられた時の体積を求める方法の一つは、エクセルのゴールシークを利用する方法である。使用するエクセルファイルの例としてゴールシーク法 .xlsm [8] を添付する。この方法の例を Fig.4~Fig.6 に示した。まずエクセルのオプションから数式を選択し、変化の最大値などを指定する。

(Fig.4) つぎに圧力の計算式が入っている AF 列のセルを指定する。そのうえでデータメニューから Fig. 5 のようにゴールシークを選ぶ。ゴールシークの中では目標の圧力の値と変数のセル (このワークシートでは F 列のセル) を指定する。



Fig.4 Excel option



Fig.5 Goal seek

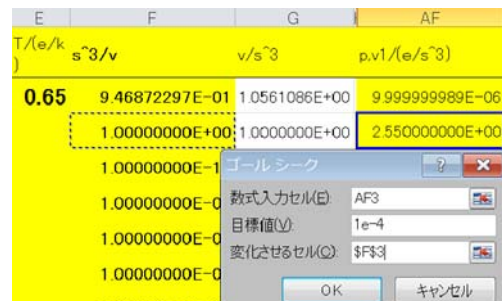


Fig. Goal seek (details)

そのほかゴールシークを使用するときは変数の初期値を適切に選ばなければならない点である。圧力の値を与えて体積を求める問題では、現在の状態方程式では低温において解が 2 つ存在する

からである。

もう一つは添付ファイル $p(V,T)=p_0$.xslm [9] のような、非線形方程式を数値的に解くプログラムを利用するものである。2 分法で解く例が示されている。このファイルの使用方法も別ファイルで示される。 $p(V,T)=p_0$.pdf [10] Excel VBA によるプログラムについては文献 [11], [12] を参考にした。ここでは、 $p = 0.001 \epsilon/\sigma^3$ と $p = 0.01 \epsilon/\sigma^3$ のときの結果を示す。Fig. 7 には体積 V/N を示した。

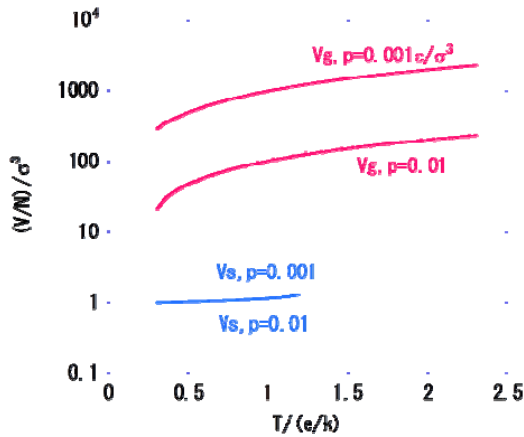


Fig. 7 V/N vs. T plot at $p = 0.001 \epsilon/\sigma^3$.

エントロピー S/N とギブズエネルギー G/N をそれぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示した。Fig.9 からそれぞれの圧力のもとでの固相と気相が熱平衡となる温度を読み取ることができる。その温度は圧力が高い方が高温であることも分かる。なお、固相のギブズエネルギー G が温度とともに増加するのは、ここで選ばれているエントロピー S の原点では、固相のエントロピー S が Fig.7 のように負の値をとるためである。

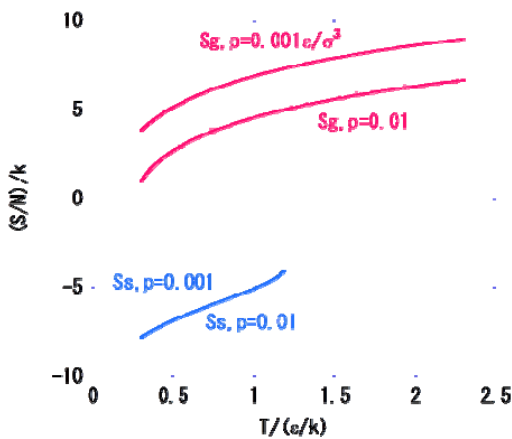


Fig. 8 S/N vs. T plot.

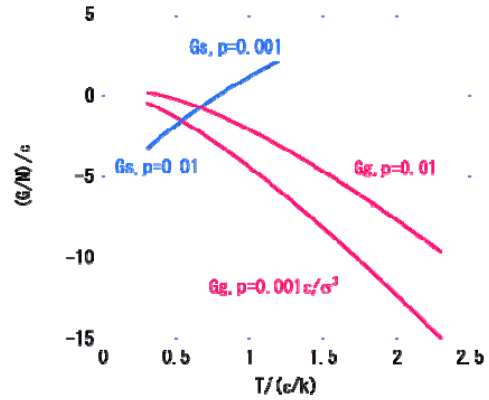


Fig. 9 G/N vs. T plot.

6 分子動力学計算との比較

状態方程式の結果と分子動力学シミュレーションの結果を次に比較する。分子動力学シミュレーションにおけるはアルゴン分子数 864, ステップ数は 100 万, アンサンブルは NTP, カットオフ距離は基本セルの辺の長さである。Materials Explorer v4 を使用した。初めに、 $p = 0.001 \epsilon/\sigma^3$ において固相の膨張率を示す。(Fig. 10 参照) 圧縮率の計算は分子動力学法では加圧による体積変化が小さいため必ずしも容易ではない。この計算例では加圧前の圧力が $p = 0.001 \epsilon/\sigma^3$, 加圧後の圧力は $p = 0.128 \epsilon/\sigma^3$ である。この例では、分子動力学法による結果が状態方程式による曲線の付近に分布しており、両者はお互いにほぼ一致していると見られる。

この Fig. 10 から EOS による膨張率は若干分子動力学法による値と比べて若干小さいものの、全体として大きさの程度と温度変化の傾向は良く対応していることが分かる。

次に Fig. 11 には等温圧縮率を示した。

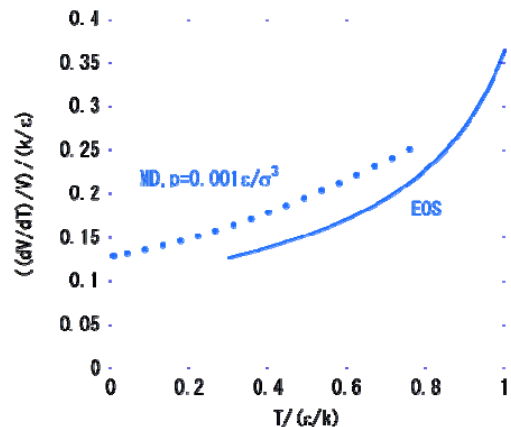


Fig. 10 Expansion coefficient vs. T .

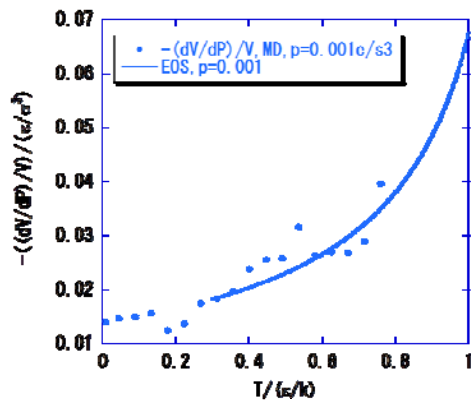


Fig. 11 Isothermal compressibility vs. T .

本研究は情報メディア教育研究センターの研究プロジェクトとして行われた。

参考文献

- [1] P. Atkins and J. de Paula, 千原秀明、中村亘男 訳, “物理化学”, 東京化学同人, 2009
- [2] Yosuke Kataoka and Yuri Yamada, J. Comput. Chem. Jpn., Vol. 10, No. 3, pp. 98–104 (2011)
- [3] 岡崎進, “コンピュータシミュレーションの基礎”, 化学同人, 2000
- [4] 片岡洋右、山田祐理, “物理化学演習”, 三共出版, 2011
- [5] [相平衡点.xlsx](#)
- [6] [交点の求めかた.pdf](#)
- [7] [v1.xlsm](#)
- [8] [ゴールシーク法.xlsm](#)
- [9] [p\(V,T\)=p0.xlsm](#)
- [10] [p\(V,T\)=p0.pdf](#)
- [11] 佐藤寿邦、佐藤洋子, “Excel VBA による化学プログラミング”, 培風館, 2002
- [12] 寺坂宏一, “Excel/VBA 入門”, コロナ社, 2009

