

分子動力学法による Ar の等温線とファンデルワールス理論

Isotherm of Argon by Molecular Dynamics Simulation and Van der Waals Theory

伊藤 千鶴子, 片岡 洋右
Chizuko Itou and Yosuke Kataoka

法政大学工学部物質化学科

We investigated pressure and internal energy when the density of Argon was changed by molecular dynamics simulation. We used application program “Materials Explorer 4.0” for present simulation. The molecular interaction potential energy is Lennard-Jones function. The isothermal of the result was compared with theoretical formula and examined the effectiveness of theoretical formula.

Keyword : Molecular Dynamics Simulation, Isothermal of Argon

1. 緒言

物質の性質を示すさまざまな法則や式は、その物質の物性を知る上で簡便で有用な手法である。しかし、実際に行った実験値と比べると必ずしも一致していないのが現状である。

物質が持つ物性などを分子の動きを数値計算することにより解析する手法が近年よく利用されている。本研究では、分子動力学法を用いて、アルゴン分子凝縮系を温度一定の条件で密度を連続的に変えながらシミュレーションを行い、その結果から圧力と内部エネルギーの等温線を作成し、理論式と比較、検討することを目的とした。シミュレーションには Lennard-Jones 関数を適用した。理論式には統計熱力学の概念を導入し、実在気体の性質を示すことでもっともよく知られているファンデルワールス状態方程式および、内部エネルギーの式を導き比較に用いた。その導出過程も記す。

2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics : MD 法)

MD 法とは、物質を構成する原子や分子について運

動方程式を数値的に解き、各時刻の位置と運動量を決定するというものである。¹⁾

2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数は、分子動力学計算を行うにあたって必要となる原子間の相互作用の相対的な位置の関数として与えるものである。

Ar, Ne など電気的中性で球状の分子同士に働く相互作用の対間ポテンシャルは、対間の距離を r とすると、

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

という関数で与えられる。ここで ϵ はエネルギーの次元を持つ定数、 σ は長さの次元を持つ定数であり、これを Lennard-Jones(LJ) ポテンシャルという。アルゴン原子間において $\epsilon = 1.725 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\sigma = 3.410 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。

2.3 ファンデルワールス (VdW) 状態方程式

実在気体では圧力の増加とともに完全気体の法則からはずれ、圧力と体積の積は一定温度のもとでも一定ではなくなる。特徴として、分子はある大きさをもち、体積にしめる気体分子の大きさが無視できない。そして分子が互いに接近すると分子相互間に引力が作用する。これらを考慮したファンデルワー

原稿受付 2009年3月4日

発行 2009年3月31日

法政大学情報メディア教育研究センター

ルス (VdW) 式と内部エネルギーの式を導出する。
 分子間相互作用のある実在気体を扱うには相互作用のある系のカノニカル分配関数 Q を決定する必要がある。粒子数 N , 温度 T , 体積 V の分子集団に対するカノニカル分配関数 $Q(N, V, T)$ は次の式で与えられる。ここで粒子の質量が m , ボルツマン定数が k , プランク定数が h である。

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad (2)$$

Z_N は配置積分で、VdW 近似では次のようになる。
 3)

$$Z_N = (V - Nb)^N e^{\beta a \sigma N} \quad (3)$$

実在気体の圧力 p と分配関数の関係は以下のようである。

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} \quad (4)$$

(2)-(4) 式より VdW 式を得る。

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (5)$$

このとき内部エネルギー U は次の式で表わされる。

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q(N, V, T)}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (6)$$

(2), (3) 式を (6) 式に代入し、次の式を得る。

$$U = \frac{3}{2} NkT - \frac{aN^2}{V} \quad (7)$$

2.4 ファンデルワールス係数 a, b

統計熱力学よりファンデルワールス係数 a, b を算出し、実験データと比較する。剛体球の系を参照系に選ぶと a, b は次の式で書かれる。

$$a = -2\pi \int_{\sigma_{HS}}^{\infty} u(r)r^2 dr$$

$$b = \frac{2\pi\sigma_{HS}^3}{3}$$

$u(r)$ は分子間の相互作用エネルギーを示す関数で、ここに Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル関数の式(1)を代入すると a は次のようになる。

$$a = \frac{16\pi \epsilon \sigma^3}{9}$$

アルゴン原子間における Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ ϵ, σ を用いた計算値と、アトキンス⁴⁾参照の実験値を次の Table.1 で比較した。

Table.1 Calculated value and experiment value of Van der Waals coefficient a and b .

	$a/(\text{Jm}^3)$	$b/(\text{m}^3)$
計算値	3.820×10^{-49}	8.305×10^{-29}
実験値	3.801×10^{-49}	5.345×10^{-29}

計算値は実験値にはほぼ近い値を得た。
 Lennard-Jones ポテンシャルの有効性が伺える。

3. 予備実験

アルゴンの定性を知るために、圧力を固定し固体の状態から温度を上げていき、変化を観察する。

3.1 MD 法

使用ソフト：Materials Explorer4.0²⁾

分子数：256

熱力学アンサンブル：NTP

総ステップ数：100 万 steps

時間刻み幅：1 fs

温度：1~200 K (10 K 刻み、融点・沸点付近は細かく)

圧力：1 atm

ポテンシャル関数：Lennard-Jones

境界条件：三次元周期境界条件

3.2 結果と解析

横軸に密度、縦軸に温度をとり、実験結果を Fig.1 に示した。

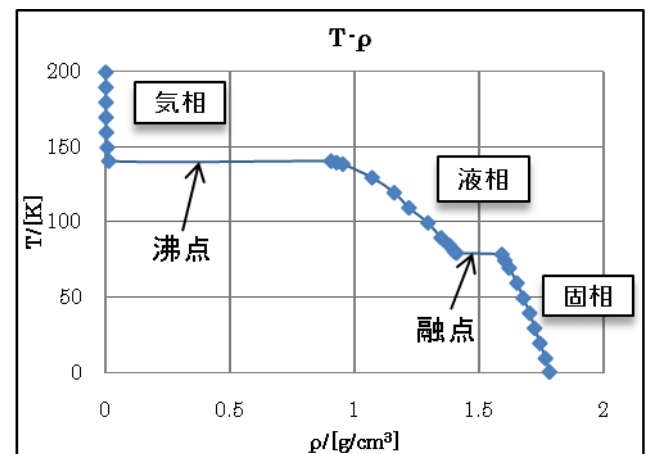


Fig.1 Temperature T vs. Density ρ , $p=1$ atm.

140 K 付近と 80 K 付近で大きな密度変化が見られる。蒸発は融解に比べ密度変化が大きく、温度も高いことから 140 K 付近で蒸発し、80 K 付近で融解していることがわかる。

シミュレーションより得られた融点と沸点の値を、実験値と比較する。

Table.2 Melting point and Boiling point by Calculation value and Experiment value.

	融点	沸点
MD 値	80 K	141 K
実験値	84 K	87 K

実験値と比べると、融点ではさほど差はみられないが、沸点では MD 値のほうが高くなった。レナードジョーンズ関数の影響により沸点が高くなっているのだと考えられる。

4. 本実験

3 節の予備実験の結果より、密度 1.4 g/cm^3 以上では固体が共存していることが分かった。VdW 式は固体には適応しないことから、密度は $0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の間に制限し実験を行う。密度変化による圧力と内部エネルギーを理論値と比較する。

4.1 温度

MD 法における温度には文献より得られた臨界温度 178 K 、理論での臨界温度は、ファンデルワールスの係数に関係した次の (8) 式を用いて算出した 152.9 K を使用。

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (8)$$

さらに MD 法、理論式とも $2 T_c$ 、 $T_c/2$ の温度も使用した。

4.2 MD 法

使用ソフト：Materials Explorer4.0

分子数：500

熱力学アンサンブル：NTV

時間刻み幅：1 fs

温度：89 K, 178 K, 356 K

密度：各温度に対して $0.001, 0.01$ 、 $0.1 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ (0.1 刻み、89 K のみ $1.2 \sim 1.4$ を 0.01 刻み)

総ステップ数：密度 $0.001, 0.01 \text{ g/cm}^3$ に対しては 1000 万 steps、 $0.1 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ に対しては 100 万 steps

ポテンシャル関数：Lennard-Jones

境界条件：三次元周期境界条件

4.3 結果

4.3.1 シミュレーション後の原子配置

シミュレーション後の密度 0.1 g/cm^3 のときの 89 K と 178 K の原子配置を Fig.2 に示す。

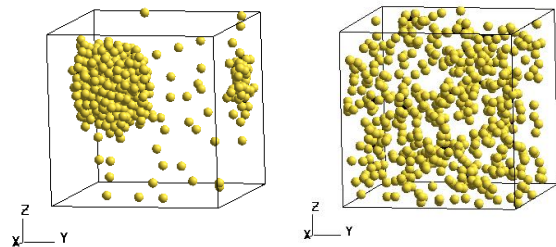


Fig.2 Molecular Configurations, Left:89 K, Right:178 K.

89 K では図のように時間が経つにつれ、分子の集合が見られた。これは密度が $0.1 \sim 1 \text{ g/cm}^3$ の間でみられ、密度が増えるにつれ徐々に箱の中の隙間がなくなり、自由に動き回る分子は少なくなっていく。ここでは気液共存状態にあると考えられる。また、 178 K 、 356 K では分子は常に分散していた。

4.3.2 等温線による VdW 式との比較

次にシミュレーション結果より得た各密度における圧力 p の変化の等温線を、理論式 (5) より算出した VdW 式の値とともに Fig. 3 に示す。



Fig.3 Pressure p vs. Density ρ

図より、高密度付近でシミュレーション値との差が激しいことがわかる。圧力は臨界温度以上の温度では密度約 0.8 g/cm^3 を超えると MD 値が理論値より低くなる。これは高密度になると分子同士が接近しているものが多く、分子間引力が大きく働いたためと考えられる。圧力は引力があると減少するため、理論値より低くなるのだと思われる。

次に圧力の範囲を狭めた図を Fig. 4 に示す。

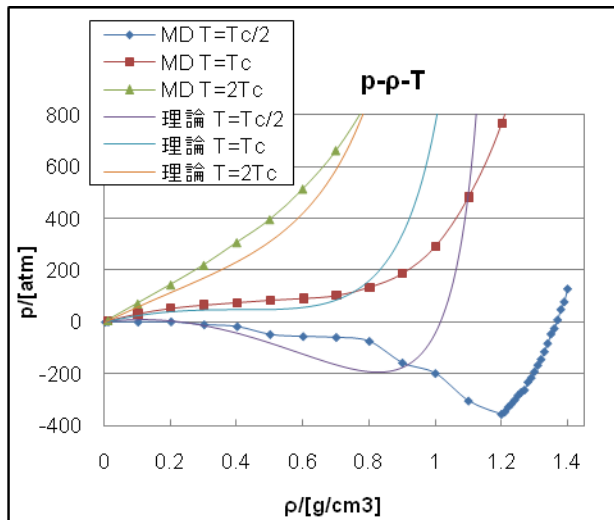


Fig.4 Pressure p vs. Density ρ .

図より、低温でのシミュレーション値との差が目立つ。この理由として、低温では分子が凝縮して液化し平均分子間距離が近くなる。そのためさらに引力が大きくなり、理論値との差が著しいのだと考えられる。VdW 式は分子間引力を示す項に対して温度は関係ない式で表わされているため、シミュレーション値とずれているのだと思われる。密度 1.2 g/cm^3 以降で斥力が優勢になっていることも確認できた。

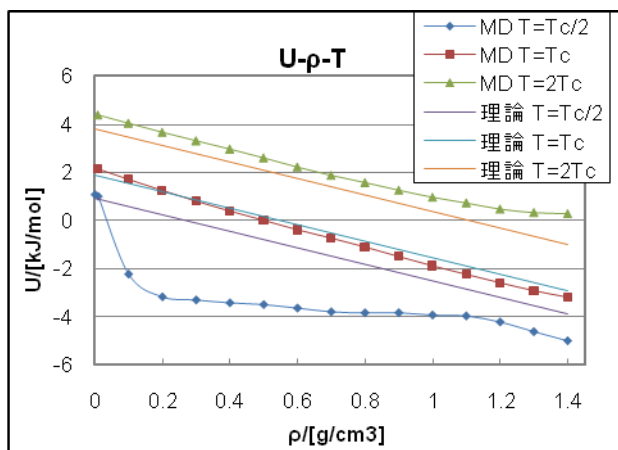


Fig.5 Internal Energy U vs. Density ρ .

4.3.3 内部エネルギー式との比較

次に内部エネルギー U の変化の等温線を、理論式 (7) より算出した値 とともに Fig.5 に示す。

Figure 5 より内部エネルギーは臨界温度以上の温度では差はなかったが、低温では大きく差がみられた。圧力変化同様、液化し引力が大きくなったためだと考えられる。

また、ごく小さい密度では圧力変化、内部エネルギー変化の両方のグラフで温度に関係なく MD 値と理論値は非常に近い値となった。これは分子同士が衝突する回数が減少し、相互作用がなくなるため完全気体としてふるまうようになるからだと考えられる。

5. 結言

シミュレーション結果と理論値の比較から、VdW 式は臨界温度以上で低密度であるとき、VdW 近似により得た内部エネルギーの式は臨界温度以上であるとき、理論式の再現性が高いことから、この条件では信頼性があることがわかった。

6. 参考文献

- [1] 片岡洋右, 三井崇志, 竹内宗孝, “分子動力学法による物理化学実験”, 三共出版, 2000 年 12 月
- [2] “MATERIALS EXPLORER 4.0 ユーザーズガイド”, 富士通
- [3] Donald A. McQuarrie, “STATISTICAL MECHANICS”, Harper Collins, 1976.
- [4] P.W.ATKINS, “アトキンス 物理化学(上) 第6版”, 東京化学同人, 2001 年 1 月