

## 臨界点付近における Ar と水の圧縮率因子の比較

# The Comparison of Compressibility Factor of Fluid Argon and Water Near the Critical Point

田中 佳太 片岡 洋右  
Keita Tanaka and Yosuke Kataoka

法政大学工学部物質化学科

The pressures of fluid argon and water were calculated by molecular dynamics simulation. We used application program “Materials Explorer 5.0” for present simulation. The molecular interaction potential energy is Lennard-Jones function for argon. The SPCE model is assumed for fluid water. Their compressibility factor  $Z$  is plotted against the reduced pressure at three temperatures  $T_r = 1.05, 1.00$  and  $0.95$ . The effect of the hydrogen bond is observed.

**Keywords** : Molecular Dynamics Simulation, Compressibility Factor, Fluid Ar, Fluid Water

### 1. 緒言

分子間には水素結合などの様々な相互作用が見られる。本実験では、圧縮率因子という観点から様々な分子間の相互作用を見るため、単原子であるアルゴンと水素結合を持つ水を臨界点付近において分子動力学シミュレーションを行い圧縮率因子を求めた。そして比較するためにファンデルワールスの式からも圧縮率因子を求めて比較した。

なお今回は同じ換算体積、同じ換算温度の実在気体が同じ換算圧力を及ぼすという対応状態の原理から換算変数を導入して比較した。

臨界点における圧縮率因子  $Z_c$  は、すべての気体に対して

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 0.375 \quad (1)$$

になると予測されているがこの表から見ても分かるように大体近い値になっている事が分かる。この中でも水は他の物質に比べて  $Z_c$  が低い事がよく分かる。

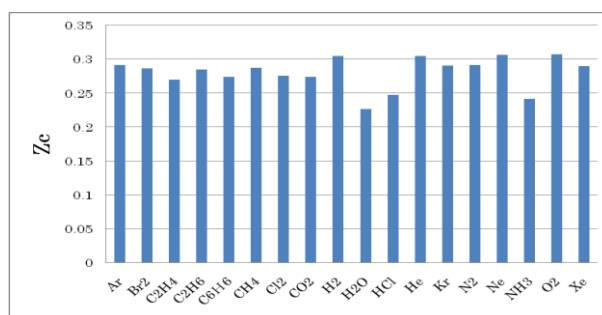


Fig.1 Critical compressibility factor  $Z_c$ .

### 2. 理論

#### 2.1 分子間の相互作用

実在気体が完全気体の法則に従わないのは、分子が相互作用するからである。分子間の反発力によって膨張しようとするし、引力があれば収縮しようとする。この分子間の相互作用は短距離と中距離で重

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

要である。短距離では反発力が強く働き、中距離では引力が強く働く。長距離では引力も反発力も働かない。

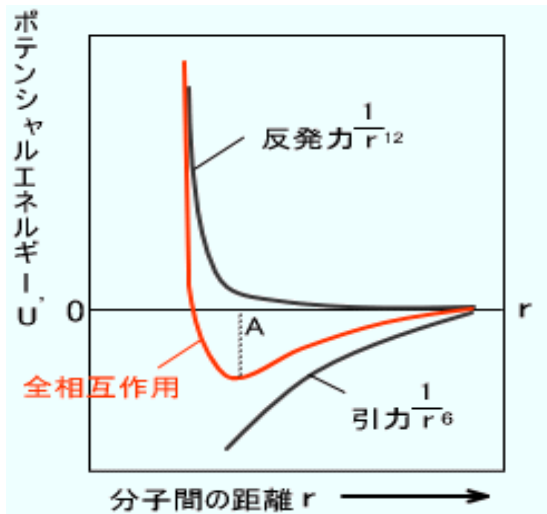


Fig.2 Change of potential energy as a function of intermolecular distance.

正の大きなポテンシャルエネルギー（非常に小さな距離のところ）は、分子間の相互作用がその距離では強く反発的である事を示す。中間の距離ではポテンシャルエネルギーが負であるが、引力が主な力である。大きな距離では分子間の相互作用がない。

## 2.2 圧縮率因子

完全気体では理想気体と違って分子間の相互作用の影響が圧力に現れる。そのため圧縮率因子  $Z$  を縦軸、換算圧力  $Pr$  を横軸にとってプロットしてみれば不完全性の目安になる。なお理想気体では  $Z = 1$  である。

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{PV}{NkT} \quad (2)$$

## 2.3 分子動力学法 (MD 法)

対象とする全ての原子・分子を古典力学に従う質点または剛体と見なして、数値的に時間積分をすることで運動方程式を解き、その時刻における各原子・分子の位置と運動量を決定する方法である。

## 2.4 ポテンシャル関数

分子動力学法は、互いに相互作用を及ぼしあう粒子の運動を追跡していくため、ポテンシャル関数の妥当性がシミュレーションの結果を左右する最も重要なファクターである。

ポテンシャル関数とは、関数形に含まれるパラメータの組によって分子動力学計算を行うために必要な原子間の相互作用を与えるものである。今回の研究では分子内には剛体分子モデルを適用した。

分子間のポテンシャルには

Ar-Ar には Argon(Lennard-Jones LJ)

$$E = D_o \left\{ \left( \frac{R_o}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_o}{r} \right)^6 \right\} \quad (3)$$

$r$ : 原子間距離 [Å]

$D_o$ : 2.4830000e-001[kcal/mol]

$R_o$ : 3.8480000e+000[Å]

水分子間には SPCE(LJ とクーロンの相互作用)

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_o r} \quad (4)$$

$r$ : 原子間距離 [Å]

$A$ : 6.2893800e+005[kcal Å<sup>12</sup>/mol]

$B$ : 6.2503700e+002[kcal Å<sup>6</sup>/mol]

H の電荷 : 0.4238e[C]

O の電荷 : -0.8476e[C]

## 2.5 ファンデルワールス (VdW) の式

分子間の反発相互作用を取り入れるには、分子がその中へ侵入できない小さな球のように振る舞うと考えればよい。分子の体積がゼロでないことから容積  $V$  の中を運動するかわりに少し小さな容積  $V-nb$  に制限されているとする。 $nb$  は大体分子自身が占める全体積である。

また圧力は壁との衝突の頻度と 1 回の衝突の力の両方で決まる。衝突の頻度もその力も引力があると減少する。引力は試料内の分子の密度  $N/V$  にだいたい比例する強さで働く。したがって圧力はこの濃度の二乗に比例して減少する。圧力の減少量を反発力と引力の効果を総合すれば下記の式となる。

$$p = \frac{RT}{V-nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (5)$$

## 2.6 対応状態の原理

科学で対象物の性質を比較するときに行う重要な一般手法は、同種の関連する基本性質を選び、相対的な尺度を作ることである。

臨界定数は特徴的な性質であるということが分かっているので、これを目盛りの単位にすれば尺度が出来ると予想される。そこで実際の変数値を対応する臨界定数で割って、

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (6)$$

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad (7)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (8)$$

として、換算変数を導入する。

同じ換算体積、同じ換算温度の実在気体が同じ換算圧力を及ぼすという結果を対応状態の原理という。

### 3. 計算条件とシミュレーション方法

Ar

分子数  $N$  256 個

総ステップ数 100000 steps

時間刻み幅 1 fs

アンサンブル  $Tr = 1, 1.2$  には  $NTV$

$Tr = 0.8$  には  $NTP$

臨界圧力  $Pc = 48.0$  atm

臨界温度  $Tc = 150.7$  K

臨界体積  $Vc = 75.3$  cm<sup>3</sup>/mol

今回使用したモデルの Ar のクラスターについてポテンシャルエネルギーを求めて比較した。

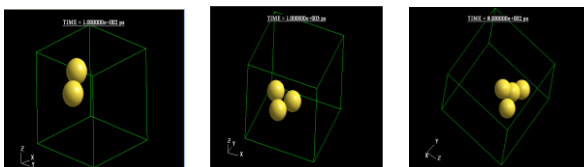


Fig.3 Configuration in Ar cluster.

N	PE(N)	PE(N)/PE(2)
2	-1.42E-21	1
3	-3.77E-21	2.65E+00
4	-8.50E-21	5.97E+00

PE(N)/PE(2)の値は最近接分子のペアの数が影響していると考えられる。2個なら1ペア、3個なら3ペア、4個なら6ペアのように。これは分子に等方性があるためだと思われる。

水

分子数  $N$  256 個

総ステップ数 500000 steps

時間刻み幅 0.2 fs

アンサンブル  $NTV$

カットオフ距離はセル長の半分の値をとった。

臨界圧力  $Pc = 218.3$  atm 臨界温度  $Tc = 647.4$  K

臨界体積  $Vc = 55.3$  cm<sup>3</sup>/mol

今回使用したモデルの水のクラスターについてポテンシャルエネルギーを求めて比較した。

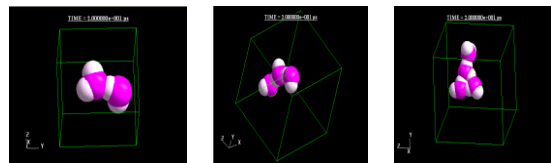


Fig.4 Configuration in water cluster.

N	PE(N)	PE(N)/PE(2)
2	-5.71E-20	1.00E+00
3	-1.24E-19	2.16E+00
4	-2.26E-19	3.95E+00

今回は周期境界条件を共に適用し換算温度  $Tr = 0.8, 1, 1.2$  の三点を互いに求めた。尚、ファンデルワールスのループが起きている部分に関してはマクスウェルの構成法を適用して対応している。これは気相と液相の間の相転移点を決める方法である。

### 4. 結果

$Tr = 0.8, 1, 1.2$  の水、Ar、VdW の P-Z 図を Fig.5,6,7 に示す。

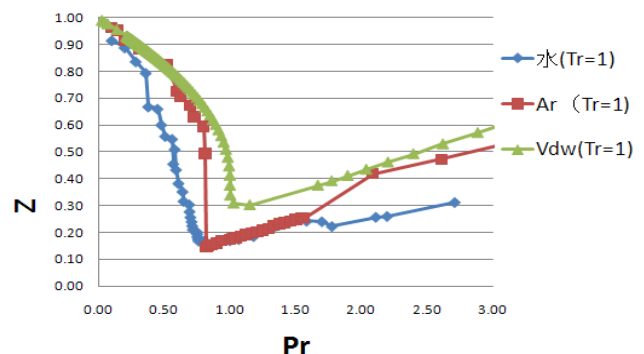


Fig.5 P - Z ( $Tr = 1$ ).

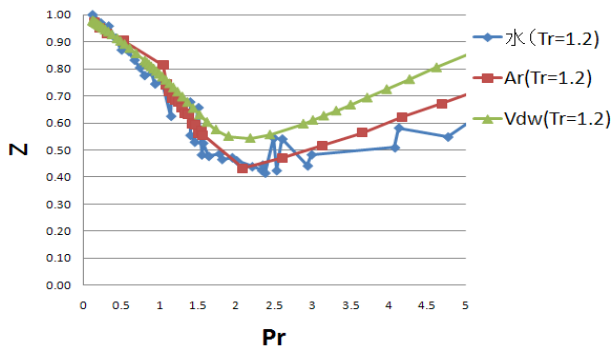


Fig.6 P - Z (Tr = 1.2).

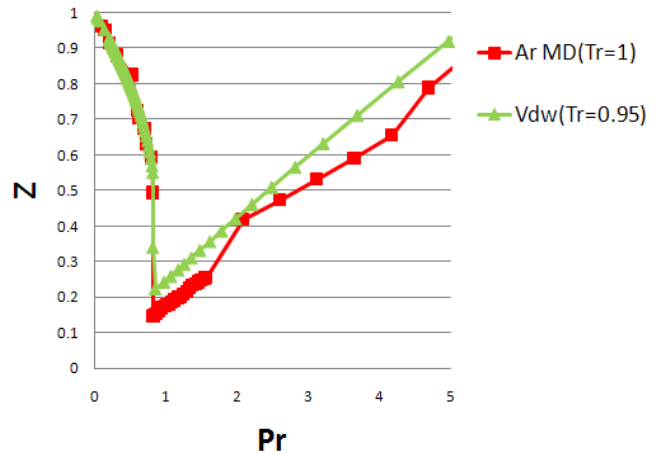


Fig.9 MD Ar (Tr = 1) VdW (Tr = 0.95) P - Z.

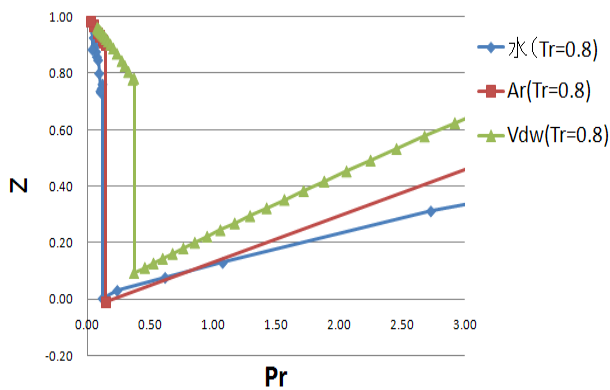


Fig.7 P - Z (Tr = 0.8).

6. 結言

今回の結果を受けて MD 法と換算変数を用いて圧縮率因子を比較したことは大変有意義であったと考えられる。そして Fig.8, 9 のような結果が得られたのは実際に存在する Ar と水の臨界温度と今回使用したモデルの Ar と水の臨界温度の値が違ったという事が考えられる。

そこで Fig.8, 9 から今回使用したモデルの Ar と水の臨界定数を求めてみた。

5. 解析

今回は換算変数を用いて比較したので Fig.2, 3, 4 においておおよそ同じようなグラフになっているのが分かる。Ar と水の Z を比較してみると、水の値のほうが比較的小さいのは、水分子間で水素結合の相互作用が圧縮率因子に影響を及ぼしているためと考えられる。

Figures 5, 6, 7 において Ar も水も VdW の Z の値と比べると値が小さいので  $Tr = 1$  においてそれぞれ Z の値が同じになるような VdW の P-Z 図を求めてみた。

求めたものを Fig.8,9 に示す。

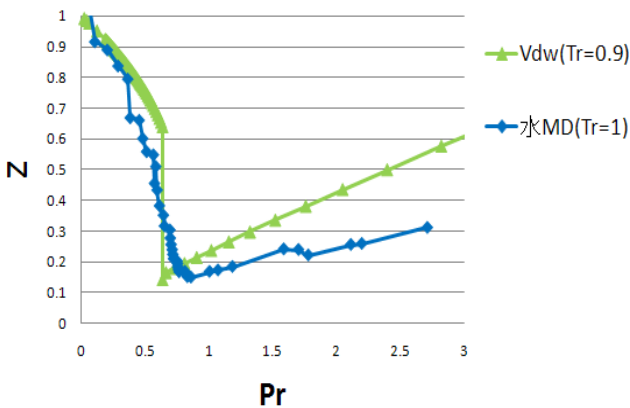


Fig.8 MD Water (Tr = 1) VdW (Tr = 0.9) P - Z.

Ar に対しては  $1/0.95 = 1.05$  を、水に対しては  $1/0.9 = 1.11$  を臨界温度にかけた。

Ar  $T_c \times 1.05 = 158.6K$

水  $T_c \times 1.11 = 719.3K$

この事から今回用いた実験値の臨界定数で計算を進めるのであればポテンシャル関数をより適したものを使用すればグラフはより一致すると考えられる

7. 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)
- 2) P. W. ATKINS, “物理化学上”, 東京化学同人