

分子動力学法による気体ネオンの急冷

Rapid Cooling of Ne Gas by Molecular Dynamics Simulation

北野 貴大¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Takahiro Kitano, Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学工学部物質化学科
²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

The cluster structures of Ne gas are obtained by molecular dynamics simulation. The initial configuration is that of Ne gas and the temperature is changed to very low abruptly. The energy of cluster depends on the density slightly. The phase transition temperature from cluster to gas phase changes as a linear function of the logarithm of molar volume.

Keywords : Ne Cluster, Molecular Dynamics Simulation, Transition Temperature

1. 緒言

ネオンで分子動力学法を用いて分子間力をマイクロに研究する事を目的として分子動力学シミュレーションを用いて研究を行う。本実験ではネオンをマイクロな領域で定性的にデータを採取する。今回は様々な密度でネオン気体を急冷し、通常のネオンの密度の1000分の1から100倍までの範囲を設定して急冷を行い、温度の変化によりできるクラスター構造を、分子数11個で分子間相互作用に基づき研究する。

2. 理論

2.1 分子動力学法

気体や液体での分子は分子間の力を受けながら熱運動して動き回っている。分子動力学法の特徴は、時間に依存した現象(ダイナミクス)を取り扱う事、有機物から無機物まで幅広い材料に対して固相や液相など様々な状態をシミュレーションできる事である。

2.2 アンサンブル NTV(定温法)

粒子数、体積が一定である。温度を指定した値で揺らぐ。温度を指定した値になるように運動エネルギーの値を調節している。

2.3 周期境界条件

基本セルと同じものを無限におき、分子が境界を

超え自由に入出力できるようにする事を周期境界条件という。

3. シミュレーションの設定と方法

使用ソフト Materials Explorer V5
ポテンシャル関数 : Rare Gas
分子数 11
Step 数: 400 万 steps
時間刻み: 2 fs
(密度 0.00001 g/cm³, 0.0001 g/cm³ は 0.1 fs)
アンサンブル NTV(定温法)
温度 = 1~300 K 刻み
温度制御法 = Nose の方法
カットオフ距離 = セル辺の半分の距離
周期境界条件 = 適用する

4. 結果(解析)

各密度でクラスターが崩壊する転移温度 (Ttr) を示し Table 1 にまとめた。

クラスターが崩壊する直前の最終配置 (8 K) と崩壊後 (9 K) の最終配置を Fig.1 に示す。(密度 0.000901 g/cm³) この崩壊後の温度を転移温度 (Ttr) とした。

Fig.2 に示したように崩壊する温度 (Ttr) は各密度により異なる。クラスターが崩壊したという事は、Ne が気体となったことを意味する。

Table 1 The density and the transition temperature.

density/(g/cm ³)	Transition temperature/K
0.00001	× (Gas)
0.0001	× (Gas)
0.000901	8
0.01	15.4
0.02	16.4
0.03	18.4
0.04	18.3
0.05	18.9

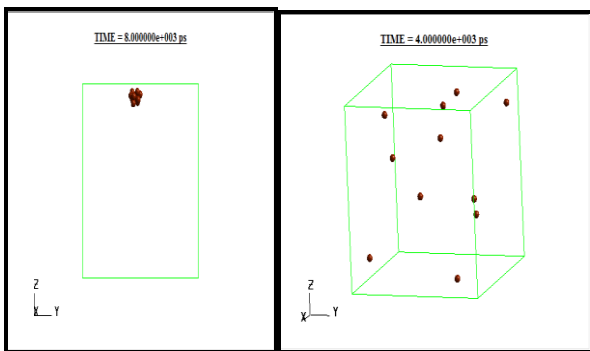


Fig.1 The final configuration at 8 K (left) and that at 9 K (right) at density = 0.000901 g/cm³.

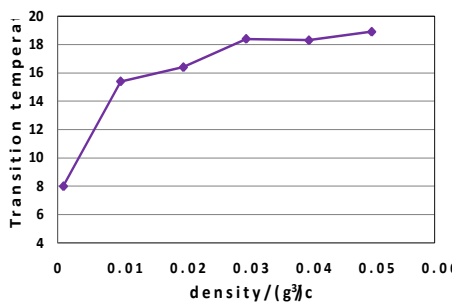


Fig.2. Transition temperature T_{tr} as a function of density ρ .

低温でのモルポテンシャルエネルギー (PEm) は密度 (density) によらず転移温度の密度依存性がきつい。

Fig.3 に示したように転移温度は気体の体積の対数の1次関数で書けることがわかる。

Figs.4 と 5 のように密度が変化しても U_m 値、 PE_m 値はそれぞれ近い値をとる。各密度で値が急上昇している箇所がクラスター崩壊し気体となったという事がわかる。気体となってからの各密度の PE_m 値は 0 に近い値をとり続ける事がわかる。Fig.6 に、各密

度の U_m 値を、 PE_m 値の中間値 U_a を Fig.7 さらに中間点の温度を Fig.8 に示す。Fig.9 に中間値を求めた例を示した。クラスターが崩壊する直前の温度と、クラスターが崩壊した箇所である。

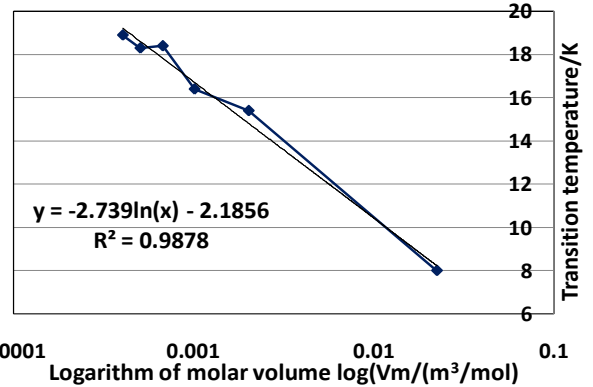


Fig.3. Transition temperature T_{tr} as a function of logarithm of molar volume V_m .

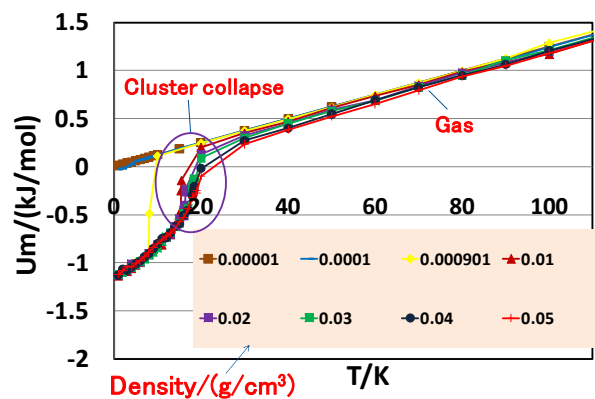


Fig.4. The molar internal energy U_m vs. temperature T .

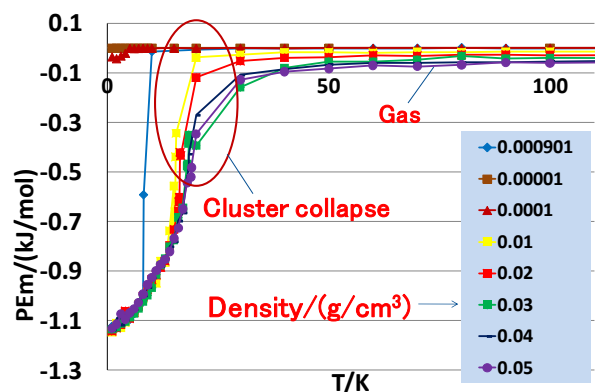


Fig.5. Molar average potential energy PE_m vs. temperature T .

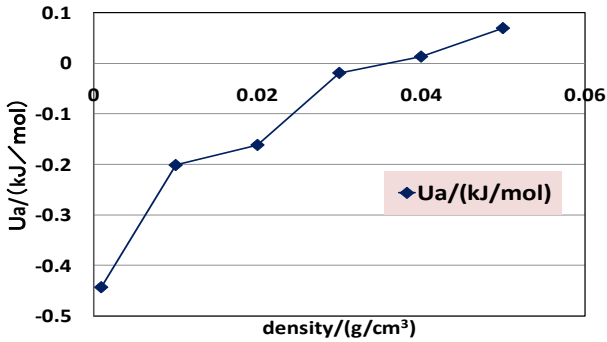


Fig.6. Molar internal energy U_a at the intermediate transition temperature.

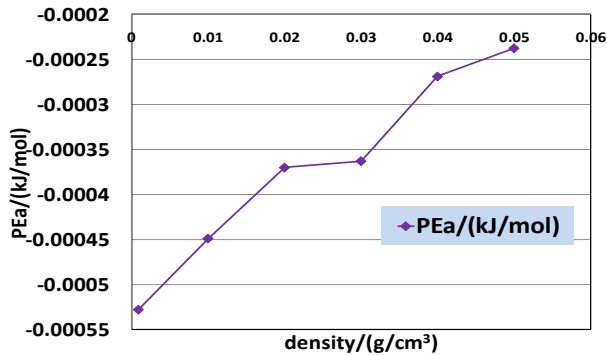


Fig.7. Molar potential energy PE_a at the intermediate transition temperature vs. density.

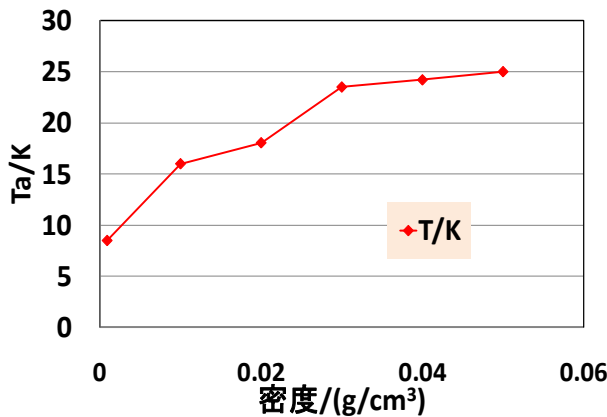


Fig.8. The intermediate transition temperature vs. density.

各密度の U_m の中間値、 PE_m の中間値、 PE_m の中間値の温度 T_a/K のグラフから、密度が大きくなるごとに値が上昇している事がわかる。Fig.10 に示すようにクラスターが崩壊せず常に気体であった密度 0.0001 g/cm^3 の場合のポテンシャルエネルギーの中間値をグラフから転移温度を外挿で求めてみると温度は約 $1.7K$ である。

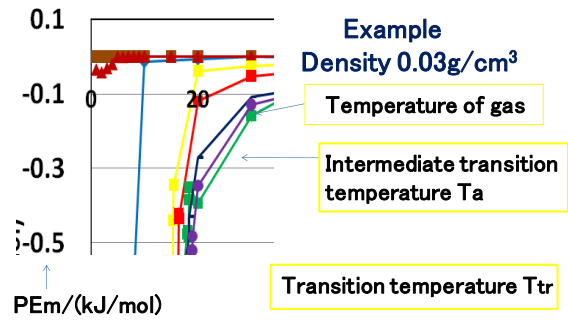


Fig.9. An example of the intermediate transition temperature.

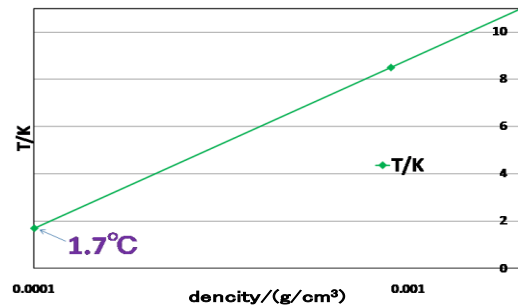


Fig.10. The estimation of transition temperature at density = 0.0001 g/cm^3 .

次に、クラスター崩壊時のエントロピー変化について求める。

内部エネルギーの変化量 = ΔU

転移温度 = T_{tr}

エントロピー変化量 = ΔS $\Delta U = T_{tr} \Delta S$

エントロピー変化量が密度によって決まっているため転移温度が密度に依存する事を検証する。またポテンシャルエネルギーの転移に伴う中間点の値と気体のときの値の差とする、下記の式が成立しているかを見る。

$$\Delta PE = T_{tr} \Delta S = T_{tr} R \ln \left(\frac{V_{gas}}{V_{cluster}} \right)$$

$PE_m(kJ/mol)$ の平均値の変化は各密度で気体に変化する時の中間値を使用する。

Fig.11 より ΔU と $T_{tr} \Delta S$ は互いに近い値をとる事がわかる。この結果から、クラスター崩壊における ΔU はエントロピーの増加で、 $T_{tr} \Delta S$ により打ち消されているという事がわかった。

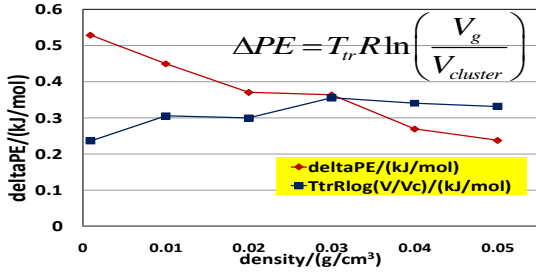


Fig.11. The change of molar average potential energy as a function of density.

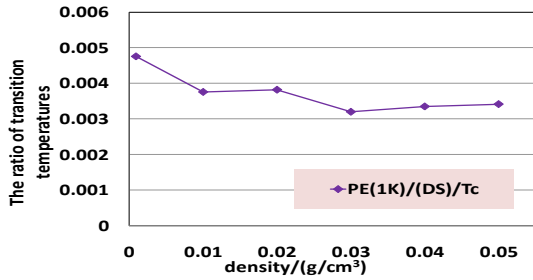


Fig.12. The ratio of transition temperatures.

Fig.12 のように T=1K におけるポテンシャルエネルギー値を(ΔS)で割ると転移温度を推定でき、この方法で実際の転移温度の 3.8 倍の値が出るのがわかる。このグラフから、クラスターのポテンシャルエネルギーは温度上昇に伴い、低温の値の約 3/4 の値になった時に気体へ転移していることがわかる。

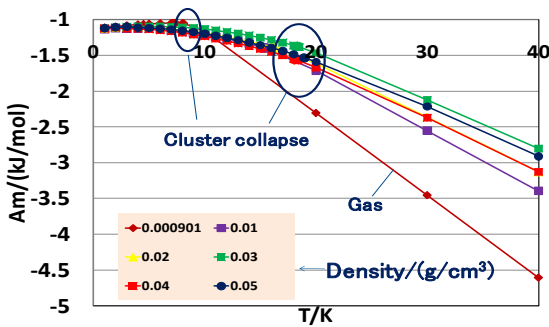


Fig.13. Molar Helmholtz energy A_m as a function of temperature. $A_m = U_m - TS_m$

Fig.13 にモルヘルムホルツ自由エネルギー A_m ¹⁾を示した。このグラフから、各密度でクラスターが出来ている時の温度ではヘルムホルツ自由エネルギーの値は少しずつ下降していたが、クラスターが崩壊して気体となってからの値は急降下していく。

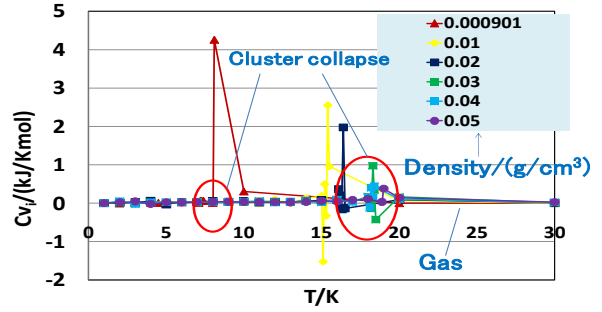


Fig.14. The heat capacity at constant volume C_v as a

function of temperature. $C_{Vi} = \Delta PE_i / \Delta T_i$

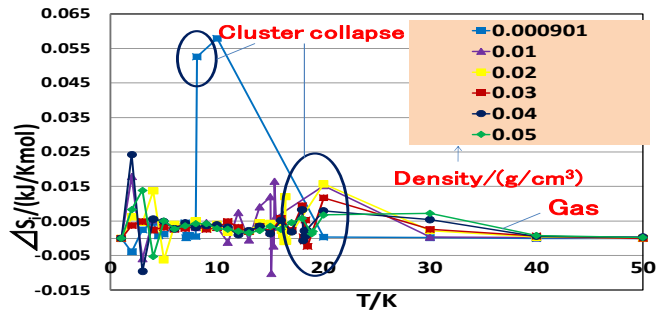


Fig.15. The change of entropy ΔS_i as a function of

temperature. $\Delta S_i = (C_{Vi} / T) * \Delta T_i$

Fig.14 と Fig.15 には A を求めるために計算した熱力学量を示した。熱容量 C_v のグラフでは、各密度でクラスターができていた時は値が 0 に近い値をとっているが、気体となる直前の温度付近では値が激しく変動した。気体となった後は値が 0 に近い値を取り続ける。 ΔS のグラフでは、クラスターができていた時は値の変動が激しいが気体となった時に値が少し上昇後値は下降し、0 に近い値を取り続ける。

5. 結言

クラスター構造は温度が低温になるほど現れ密度によらない構造になる。各密度ともクラスター崩壊温度は密度の対数に比例する

6. 参考文献

[1] P.W.ATKINS アトキンス物理化学(上) 第6版 東京化学同人 2001年