

アルゴンのジュールトムソン効果の逆転温度

Inversion Point in Joule Thomson Effect of Argon

薮 康太朗¹⁾ 片岡 洋右²⁾

Koutaro Shitomi, 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 inversion point of argon was examined by molecular dynamic simulation. Enthalpy was calculated as a function of density at the constant temperature. Its minimum corresponds to the zero point of Joule-Thomson coefficient, which is the inversion point. It was compared with the theoretical value on van der Waals equation of state.

Keywords : Van der Waals Equation of State, Molecular Dynamics, Joule-Thomson coefficient

1. はじめに

ジュールトムソン係数を解析することは、気体の液化に関する技術的な諸問題に対して重要な位置を占めている。¹⁾ 普通はこれらの課題を調べる上で大掛かりな実験装置を用いるが、今回は分子動力学シミュレーション²⁾を用いて値を解析する。またそれらシミュレーションとファンデルワールズ式で求めた値を比較することで分子動力学シミュレーションの精度についても検証していく。

2. 理論

2.1 分子動力学シミュレーション

分子動力学法は物質を構成する原子や分子を古典力学の運動方程式に従って運動する質点あるいは剛体と見なして、その運動を時々刻々と追っていくため、時間に依存した性質や振る舞いを調べることが

出来る。

以下、実際のデータを例として載せることにする。

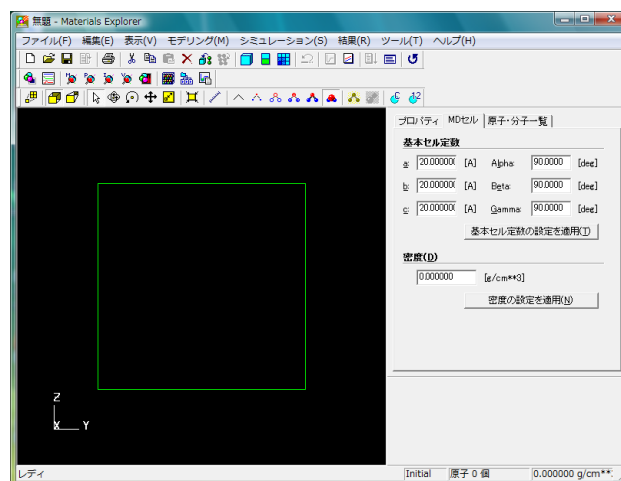


Fig.1 Materials Explorer V4 pro³⁾ is started.

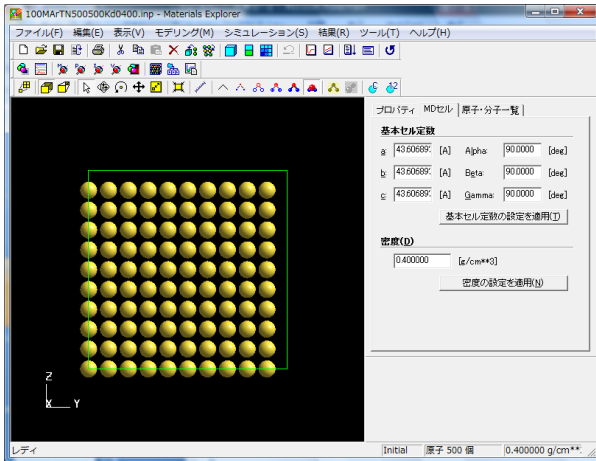


Fig.2 Initial molecular configuration at 0.4g/cm^3

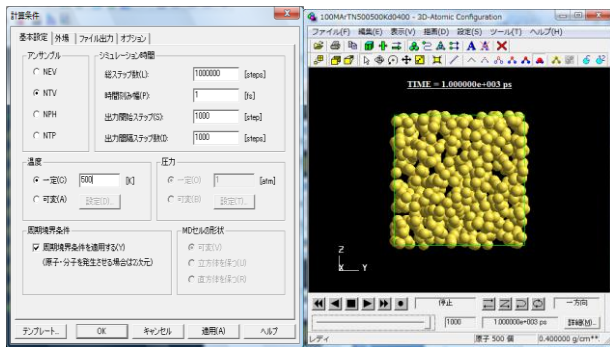


Fig.3 Final molecular configuration and calculation conditions.

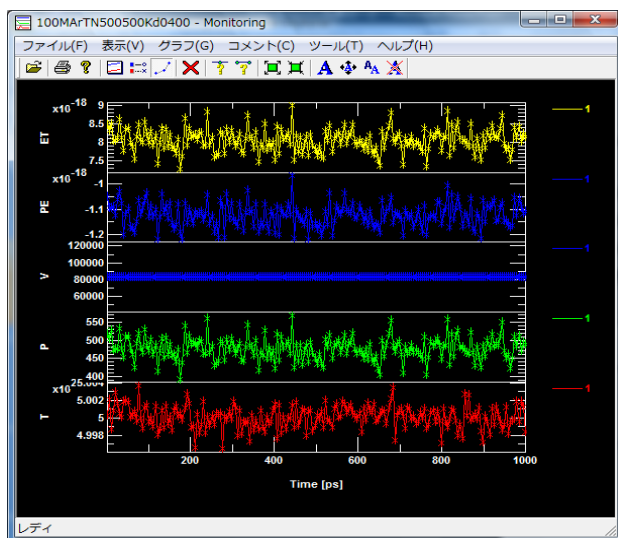


Fig.4 Monitoring charts.

Fig.1 は Materials Explorer V4 起動画面、Fig.2～4 は分子数 500 個、密度 0.4g/cm^3 、温度 700K のときの初期分子配置、計算条件、最終分子配置、モニター図をそれぞれ表す。

Fig.4 のモニター図は上の項目から順に、エンタルピー、ポテンシャルエネルギー、体積、圧力、温度の揺らぎを示している。

2.2 アンサンブル

NTV(定温法)：粒子数、体積が一定。温度は指定した値の近傍で揺らぐ。温度を指定した値になるように運動エネルギーを調節している。

2.3 ジュールトムソン効果

多孔質壁を通して(断熱条件下)、ある一定の圧力から別の圧力へと膨張させると温度が変化することで、低压側では温度が低くなることが観測される。その温度差は一定に保っていた圧力差に比例した。この一連の冷却効果のことをジュールトムソン効果という。¹⁾

2.4 ジュールトムソン係数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (1)$$

上記の量をジュールトムソン係数という。¹⁾ この式よりジュールトムソン係数は温度と圧力に依存することが分かる。

※この膨張はエンタルピー過程であり、値が変動してしまうのでシミュレーションは等温条件下で行う。

2.5 等温ジュールトムソン係数

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (2)$$

$$\mu_T = -C_p \mu \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H = -1 \quad (4)$$

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (5)$$

等温ジュールトムソン係数は同じ温度で、異なる体積で分子動力学シミュレーションを行い、エンタルピー変化と圧力変化の比から計算できる。

2.6 分子動力学シミュレーションを用いた逆転温度の決め方

ジュールトムソンの逆転温度とはジュールトムソン係数が0になる温度でこれはジュールトムソン効果の符号を変える重要な状態である。

等温ジュールトムソン係数で逆転温度を決めることができる。エンタルピーの等温線を圧力の関数として描き、極小になる点として決めることができる。

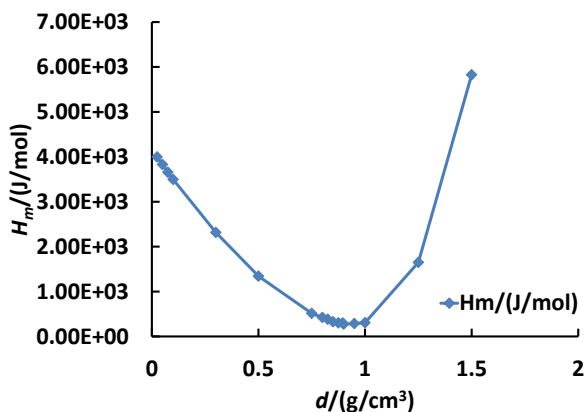


Fig.5 $N = 500$, $T = 200$ K, 100,000 steps, molar enthalpy versus density.

シミュレーションでエンタルピーと密度の関係から Fig. 5 のような極小点が描ける。これが逆転温度である。

2.7 ファンデルワールス式 (巨視的な理論式)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (6)$$

$$U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} \quad (7)$$

※ただし、この式は巨視的な近似式に過ぎない。

2.8 ファンデルワールス式を用いた逆転温度の決め方

$$H = U + pV \quad (8)$$

表1のファンデルワールス係数 a, b を採用した。モル体積 V_m は文献に載っている気体の臨界定数をもとにする。

b は気体の臨界定数 V_c の $1/3$ を採用する。体積 V_m は臨界体積付近から臨界体積の $1/3$ くらいまでのオーダーで考える。

Table 1 Values and units of a and b .

	$a/(\text{Pa m}^6/\text{mol}^2)$	$b/(\text{m}^3/\text{mol})$
Ar	1.38E-01	2.51E-05

以上 2.7 のファンデルワールス式と上記に示した条件より理論値を計算より算出する。

3. 計算条件と実験方法

3.1 計算条件

原子の状態：ランダム

シミュレーションをする物質：アルゴン

個数：500 個

アンサンブル：NTV

総ステップ数 (L)：100,000, 1,000,000 [steps]

時間刻み幅 (P)：1 [fs]

出力開始ステップ (S) : 100, 1,000 [step]

出力間隔ステップ数 (I) : 100, 1,000 [steps]

温度 : 100~600 K

密度 : 0.025~2.0 [g/cm³]

※カットオフ距離は基本セル定数の半分にして計算する。

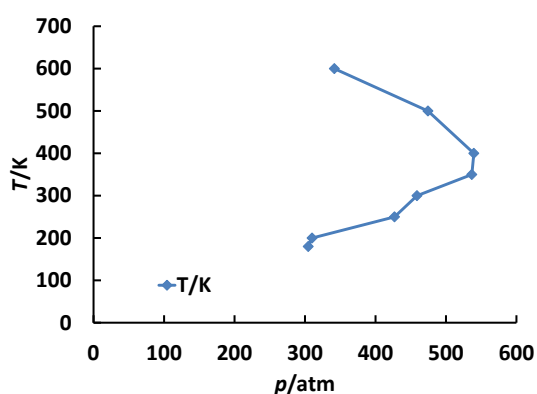
3.2 実験方法

等温ジュールトムソン係数は同じ温度、異なる体積で分子動力学シミュレーションを行い計算できる。アルゴンに対してこれを行い、エンタルピーの関数を圧力の関数として描き極小点を逆転温度とし、その集合から逆転温度のグラフを算出する。それをファンデルワールス式で理論的に求めた値と比較検討する。

4. 結果

4.1 分子動力学シミュレーションで求めたアルゴンの逆転温度

シミュレーションにおけるステップ数に関して10万ステップより100万ステップの方が再現性が良い。



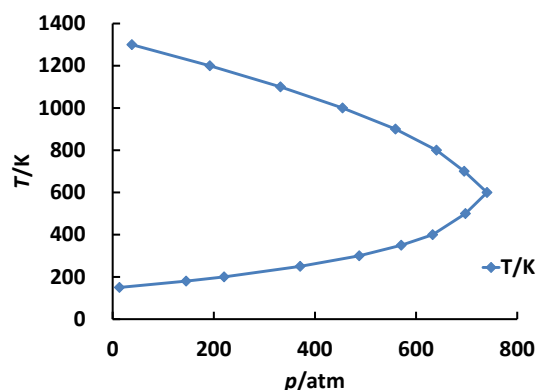
[Fig.6 Inversion point of Joule-Thomson coefficient in argon by simulation. \$T\$ - \$p\$.](#)

Fig.6 は各温度におけるシミュレーションを行い、極小点を逆転温度としてその集合を温度と圧力に関

してグラフにしたものである。

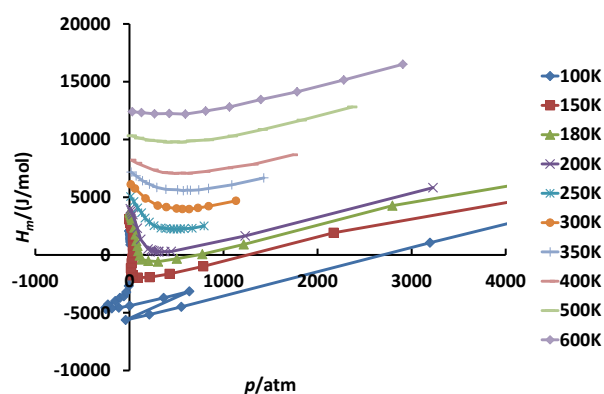
350 K から 400 K の間で圧力が最大となり上部逆転温度と下部逆転温度が入れ替わることがわかる。

4.2 ファンデルワールス式で求めたアルゴンの逆転温度



[Fig.7 Inversion point of Joule-Thomson coefficient in argon by van der Waals EOS. Relation between pressure and temperature.](#)

Fig. 7 ではファンデルワールス式を用い、180 K から 1300 K までを計算した。このグラフでは 600 K で逆転温度曲線の圧力の最大値があることがわかる。



[Fig.8 Summary of relation between pressure and molar enthalpy at each temperature.](#)

Fig.8 は各温度におけるエンタルピーと圧力の関係をまとめたグラフである。グラフから最小点付近

では低圧になっていることが分かる。

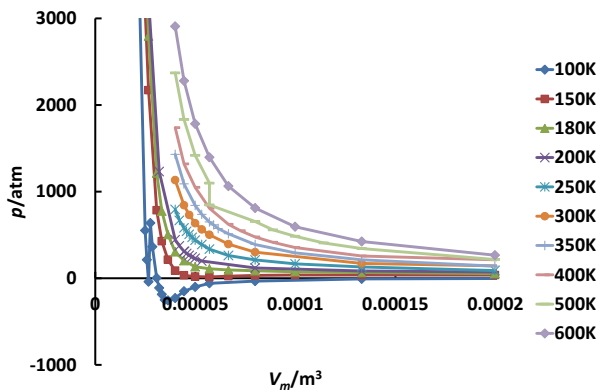


Fig.9 Summary of relation between pressure and molar volume at each temperature.

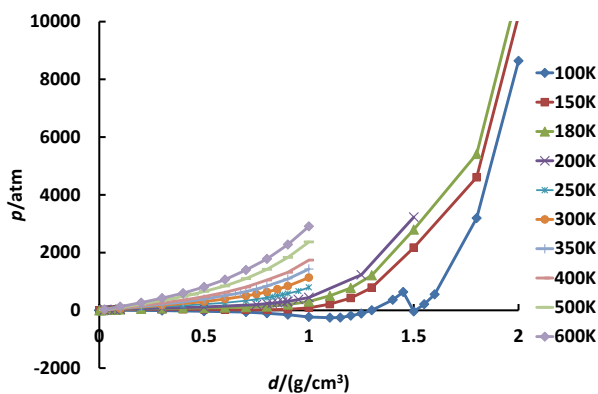


Fig.10 Summary of relation between pressure and density at each temperature.

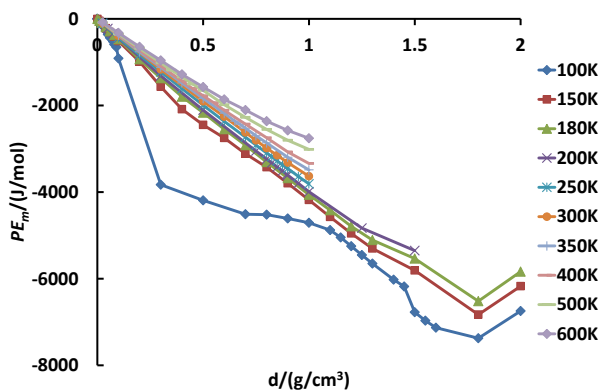


Fig. 11 Relation between molar potential energy and density at each temperature.

Fig.9～11 はそれぞれ各温度における圧力とモル

体積、圧力と密度、モルポテンシャルエネルギーと密度の関係をまとめたグラフである。グラフからそれぞれ 100～180K は値が負になったり、不安定な揺らぎがみられたりする部分がある。

5. 結言

今回の実験より、アルゴンのジュールトムソン係数の逆転温度曲線の圧力の最大値は 400 K 前後であることがわかった。また分子動力学シミュレーションに関しても、巨視的な理論値と差が数 100 K くらいとなっており、計算精度の高さも検証できた。双方の値が近ければ、近似的な状態方程式の値よりもポテンシャル関数を基にした分子動力学シミュレーションの方が信頼性は高いからである。

参考文献

- [1] P.W.ATKINS 著 千原秀昭・中村亘男 訳、アトキンス物理化学(上) 第6版、東京化学同人(2001)
- [2] 片岡洋祐・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)
- [3] Materials Explorer V4 pro、富士通