

ファンデルワールス係数の決定

Van der Waals Coefficients Determined by Molecular Dynamics

小関 大由¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Hiroyuki Ozeki, 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

Van der Waals coefficients a and b were determined by molecular dynamics simulations. Molar internal energy is a linear function of the inverse of molar volume with the coefficient a . The coefficient b was obtained by the van der Waals equation on pressure. The examined molecular systems were helium, neon, nitrogen and argon. The liquid-gas coexistence points were calculated by Gibbs energy in the case of argon.

Keywords : Van der Waals Coefficients, Molecular Dynamics, Coexistence Points

1. 緒言

本実験では分子動力学¹⁾を用いて気体状態のヘリウム、窒素、ネオン、アルゴンのファンデルワールスの係数 a, b ²⁾ を測定する。様々な密度でのこれらの物性値を求め、その値からファンデルワールスの係数を求める。

2. 理論

2.1 分子動力学法 (Molecular Dynamics)

気体や液体では分子は分子間の力を受けながら熱運動をして動き回っている。分子動力学シミュレーションは分子系をコンピューターで作成し、古典力学の運動方程式を数値的に解くことによって、有限個の原子・分子の運動の軌跡を得る。

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 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するもので、「関数形」とそれに含まれる「パ

ラメーターの値」を与えることで決定される。

3. シミュレーションの設定と方法

使用ソフト : Materials Explorer V4³⁾

分子数 : 100 個

熱力学アンサンブル : NTV

ポテンシャル関数 : ヘリウム、ネオンは Rare Gas, 窒素について分子間は Dreiding, 分子内は剛体、アルゴンは Argon

カットオフ距離 : セル辺の半分の距離

総ステップ数 100,000 steps

時間刻み幅 : 1 fs

温度 : ヘリウム 10 K, 窒素 298K, ネオン 90K, アルゴン 298K

これらの温度は臨界温度の 2 倍程度を選んである。
密度 : ヘリウム 0.01~0.1g/cm³ まで 0.1 刻み、窒素 0.05~0.5g/cm³ まで 0.05 刻み、ネオン 0.1~1g/cm³ まで 0.1 刻み、アルゴン 0.05~0.5 g/cm³ まで 0.05 刻み
これらの密度範囲は臨界密度を含むように選んである。

4. 結果 (解析)

次のようにモル内部エネルギーの体積依存性の

式を変形する。この式で温度を T 、気体定数を R 、モル体積を V_m 、モル内部エネルギーを U_m と書いた。

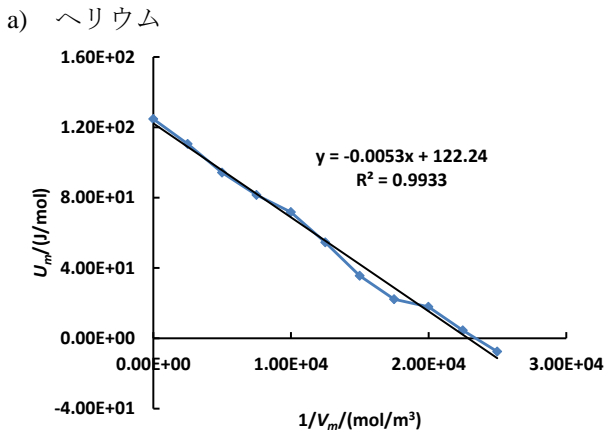
$$U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} \tag{1}$$

より

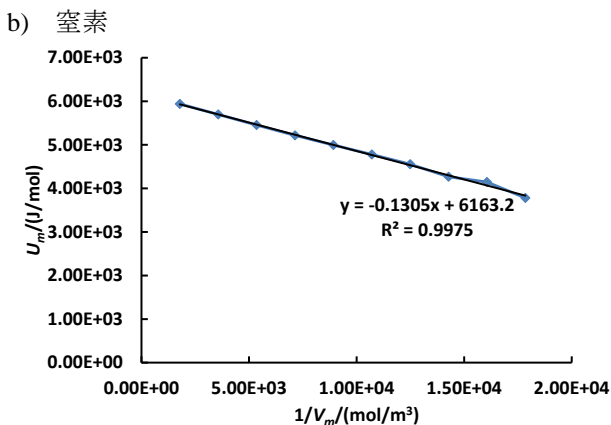
$$a = \frac{\left(\frac{3}{2}RT - U_m\right)}{\frac{1}{V_m}} \tag{2}$$

を用いて、得られた計算結果から内部エネルギー U_m と $1/V_m$ の関係をグラフに表した。グラフの傾きからファンデルワールス係数 a の値が求められる。

図 1～図 4 に各気体のグラフを示す。

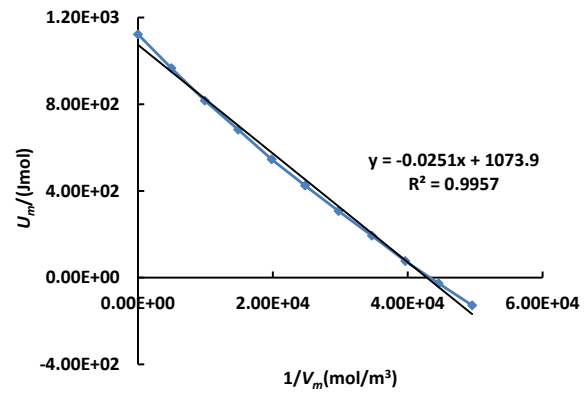


[Fig.1 Molar internal energy of helium vs. inverse of molar volume.](#)



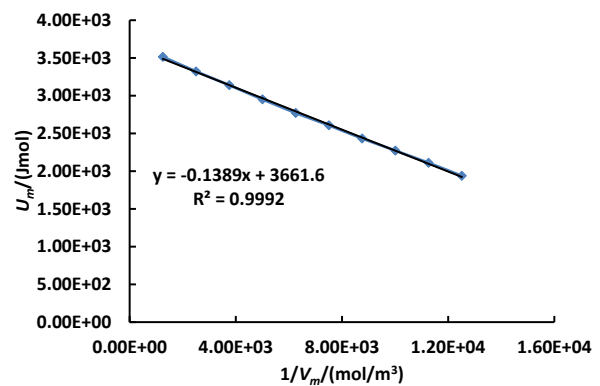
[Fig.2 Molar internal energy of nitrogen vs. inverse of molar volume.](#)

c) ネオン



[Fig.3 Molar internal energy of neon vs. inverse of molar volume.](#)

d) アルゴン



[Fig.4 Molar internal energy of argon vs. inverse of molar volume.](#)

図 1～図 4 において内部エネルギーが体積の逆数の 1 次関数になっていることが確かめられた。図 1～図 4 のグラフの傾きから求められたファンデルワールス係数 a の値と巨視的実験値とを比較した (表 1) とところ、ヘリウムについては 1.53 倍大きな値が得られた。また、窒素、アルゴン、ネオンについては巨視的実験値との差は 1 割以下であった。

Table 1 Coefficient a compared with the macroscopic experimental results.²⁾

	シミュレーション結果	巨視的実験値
He	0.0053 Jm ³ /mol ²	0.003457 Jm ³ /mol ²
N ₂	0.1312 Jm ³ /mol ²	0.1408 Jm ³ /mol ²
Ne	0.0251 Jm ³ /mol ²	0.02135 Jm ³ /mol ²
Ar	0.1389 Jm ³ /mol ²	0.1363 Jm ³ /mol ²

次に、各計算で得られた値圧力 p と先に求めた係数 a から圧力に関するファンデルワールス状態方程式による次の式を使って係数 b を計算した。

$$b = V_m - \frac{RT}{p + \frac{a}{V_m^2}} \quad (3)$$

各気体について係数 b と密度 d との関係をグラフにまとめ、近似直線を得た。

a) ヘリウム

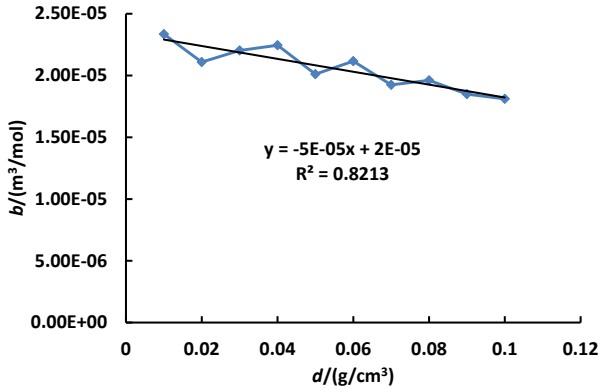


Fig. 5 Coefficient b vs. density in the case of helium.

b) 窒素

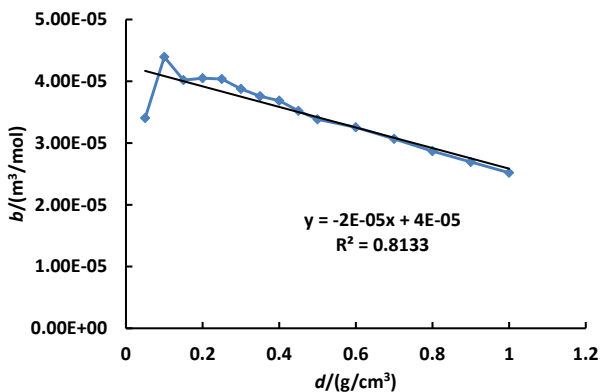


Fig. 6 Coefficient b vs. density in the case of nitrogen.

c) ネオン

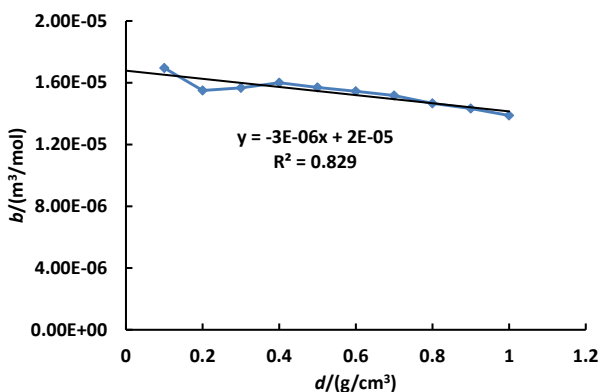


Fig. 7 Coefficient b vs. density in the case of neon.

d) アルゴン

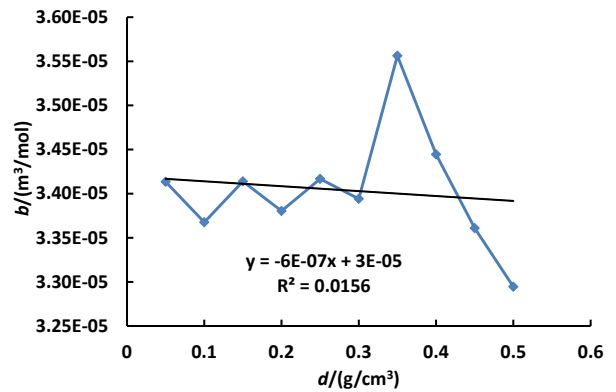


Fig.8 Coefficient b vs. density in the case of argon.

図 5～図 8 における b の値は密度にわずかに依存する結果となったが変化の大きさは小さいので b はほぼ定数とみなすことができる。

得られた式に臨界密度の値を代入し、臨界密度におけるファンデルワールス係数 b を得た。

これらの値と巨視的実験値とを比較した (表 2) ところヘリウムについては 0.7 倍程度の値が得られた。また、窒素とネオンについては巨視的実験値との差は 1 割以下であった。

Table 2 Coefficient b compared with the macroscopic experimental results.²⁾

	シミュレーション結果	巨視的実験値
He	1.65348×10^{-2} L/mol	0.2370×10^{-2} L/mol
N ₂	3.69×10^{-2} L/mol	3.913×10^{-2} L/mol
Ne	1.86377×10^{-2} L/mol	1.709×10^{-2} L/mol
Ar	3.40×10^{-2} L/mol	3.219×10^{-2} L/mol

5. 気液共存点 (解析)

次に、得られたファンデルワールス係数の有効性を確かめる目的で、アルゴンについて 90K と 120K での気液共存点を求めた。

圧力 P とモルギブズエネルギー G_m のグラフの交点が気液共存点となるので図 9、図 10 に $T = 90$ K と $T = 120$ K のグラフを示す。

a) $T = 90 \text{ K}$

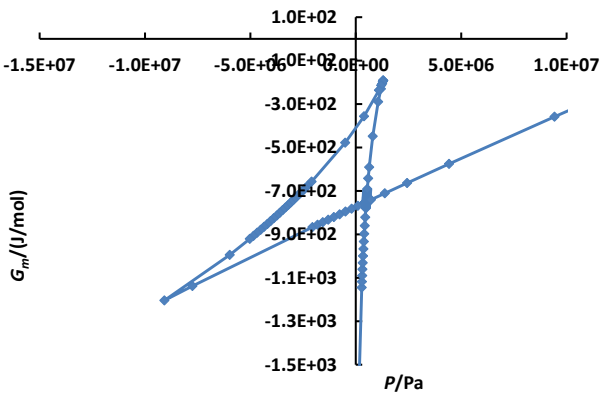


Fig. 9 Coexistence points in argon at $T = 90 \text{ K}$.

b) $T = 120 \text{ K}$

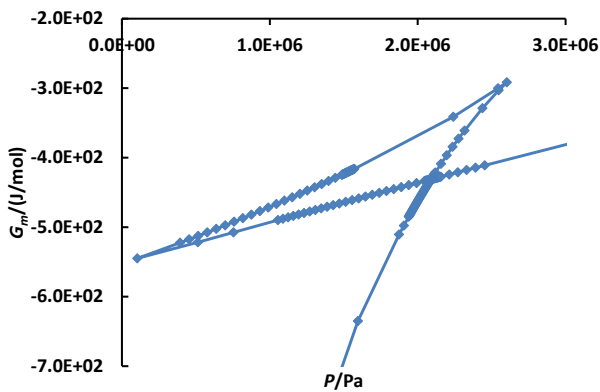


Fig. 10 Coexistence points in argon at $T = 120 \text{ K}$.

グラフから得られたグラフの交点の圧力、液体でのモルギブズエネルギー、気体状態でのモルギブズエネルギーを以下に示す。

- a) 圧力
 - 4.98 MPa
 - 2.09 MPa
- b) 気体状態でのモル体積
 - $4.51 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$, $T=90\text{K}$
 - $5.56 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$, $T=120\text{K}$
- c) 液体状態でのモル体積
 - $1.33 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{mol}$, $T=120\text{K}$
 - $3.38 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{mol}$, $T=90\text{K}$

得られたモル体積 V_m の値を温度の関数として図 11 に示す。

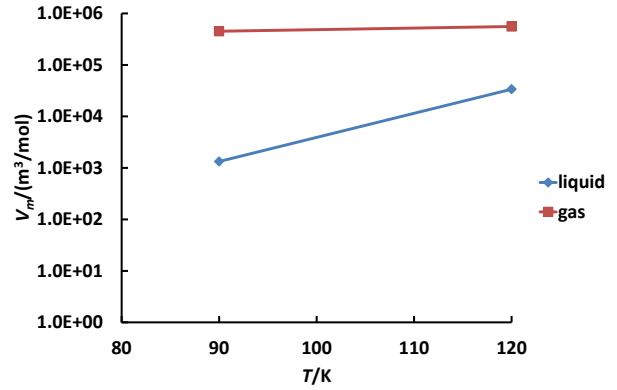


Fig.11 Molar volume at coexistence points in argon.

図 11 の赤線が気体の共存点でのモル体積、青線が液体の共存点でのモル体積である。

グラフからわかるように、液体でのモル体積の変化量よりも気体での変化量のほうがかなり大きいということが分かった。

図 12～図 15 に 90 K と 120 K における熱力学量のグラフを示す。圧力 p とモルギブズエネルギー G_m の値をモル体積 V_m の関数として図 12～図 15 にグラフとして示した。これらは図から分かるように気液共存領域で振動的振る舞いをしている。本来気液共存点は次の方程式の解である。

$$\begin{aligned} p(V_{mL}) &= p(V_{mG}) \\ G_m(V_{mL}) &= G_m(V_{mG}) \end{aligned} \tag{4}$$

上で交点として得られたものはこの方程式の解であることを図 12～図 15 で確かめることができる。

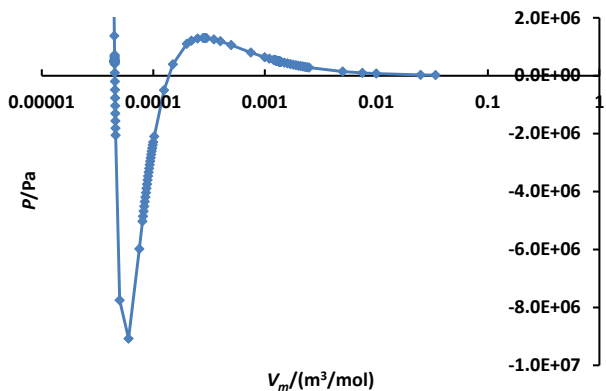


Fig.12 Molar volume vs. molar volume of argon at $T = 90 \text{ K}$.

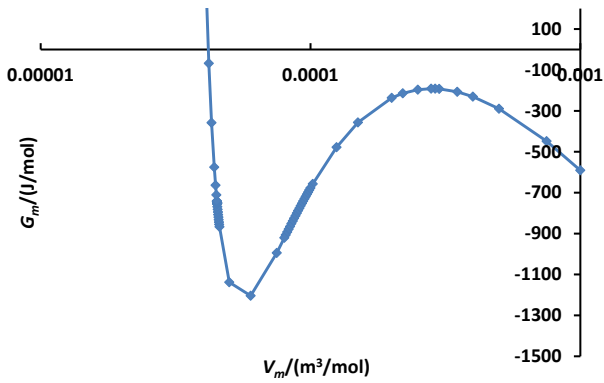


Fig. 13 Molar Gibbs energy vs. molar volume of argon
at $T = 90$ K.

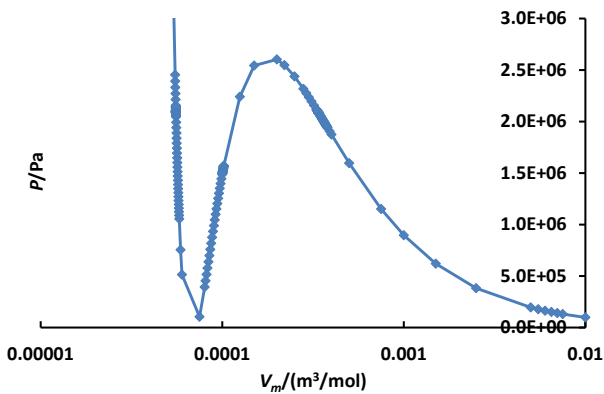


Fig. 14 Molar volume vs. molar volume of argon at $T =$
 120 K.

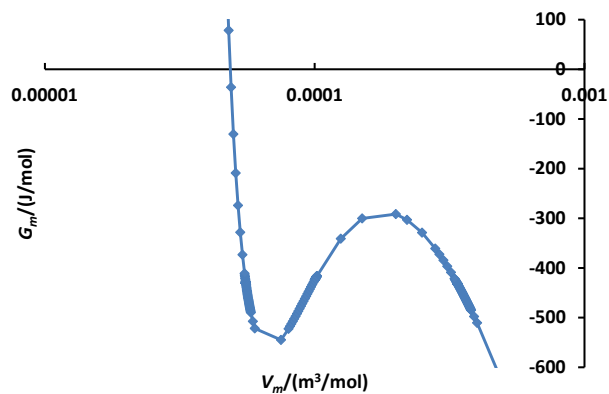


Fig. 15 Molar Gibbs energy vs. molar volume of argon
at $T = 120$ K.

6. 結言

分子動力学法によるシミュレーションでヘリウム、窒素、ネオン、アルゴンのファンデルワールス係数を求めた。シミュレーションで求めた値は巨視的実

験値をよく再現していた。

また得られた係数を使ってアルゴンの気液共存点を計算できることを示した。

参考文献

- [1] 分子動力学法による物理化学実験 片岡 洋右 三井 崇志 竹内 宗孝 三共出版 (2000).
- [2] P.W. ATKINS 訳 千原秀昭、中村亘男、アトキンス物理化学(上) 第6版、東京化学同人、(2001)