

分子動力学法によるアルゴンと水の自由膨張

Molecular Dynamics Simulations of Free Expansion of Argon and Water

柿沼 仁美¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Hitomi Kakinuma, Yosuke Kataoka,

¹⁾ 法政大学工学部物質科学科

²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

The free expansion of gaseous argon and water were examined by molecular dynamics simulations. The potential functions adopted in this study were Lennard-Jones for Argon and SPCE water for water. The unit cell model for water was SPCE. The number of molecules in the unit cell was set at 108, 256, 500, 864, 1372, 2048, 2916 and 4000 to investigate whether the number of molecules affected thermodynamic properties in the free expansion. The difference values of temperature depended weakly on the number of molecules in the unit cell. We further compared the difference values of temperature obtained from simulation with the ones calculated using the Van der Waals theory.

Keywords : Molecular Dynamics, Free Expansion, Argon, Water, Van der Waals theory.

1. 緒言

本来、物質の性質を調べるには装置などを用いて実験値を求めるのが筋であるが、厳しい条件下での実験を余儀なくされることがある。そこでコンピュータを用い、いかなる温度や圧力などの条件を容易に再現でき、分子レベルでの解析を可能にする分子シミュレーションで模擬的に実験を行う。

本実験では、分子動力学法¹⁾を用いて、アルゴンと水について断熱自由膨張²⁾を行い、温度、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの変化を比較する。

2. 理論

2.1 分子動力学法(Molecular Dynamics)

分子動力学法は、物性を構成する原子や分子を、古典力学の運動方程式に従い運動する剛体と見なし、数値的に解き、各時刻における位置と運動量を決定する方法である。また、分子動力学法の特徴として個々の分子の運動に関する情報を得ることが出来

る。その結果、求まる粒子の軌道を統計処理することにより物性値や構造情報を与えるシミュレーション技法である。

2.2 定エネルギー法

アンサンブルの定エネルギー法は粒子数、エネルギー、体積一定であり、分子運動を古典力学で解くだけである。断熱自由膨張を行うため、熱供給がなく、圧力、温度を制御せず、分子の受ける力が分子間相互作用に限られる方法を用いた。

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あり、関数形とそれに含まれるパラメータの値を与えることで決定される。

本実験ではアルゴン分子間には、よく合うポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャル関数、以下式(1) を使用した。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、ア

ルゴン原子間において $\varepsilon = 259.7 \text{ J/mol}$, $\sigma = 3.848 \text{ \AA}$ である。

$$E = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

また、水分子間に SPCE ポテンシャル関数以下(2)式を使用した。

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

2.4 自由膨張

自由膨張とは、逆らう力がない膨張のことである。外圧 $p_{ex} = 0$ のときに起こる。 $dw = -p_{ex}dV$ より、膨張の各段階で $dw = 0$ なので、全体として、仕事 $w = 0$ である。すなわち、系が自由に膨張するときは何も仕事はされない。この種の膨張は、膨張先が真空であれば実現する。

2.4.1 完全気体の自由膨張

完全気体は分子間相互作用を無視できるため、ポテンシャルエネルギーがない。

内部エネルギー U は体積によらないので、 U は一定である。 $U = \frac{3}{2}nRT$ なので、膨張しても温度 T は変化しない。

外部から熱 Q をもらわなければ温度も変化しない。外圧が 0 なので仕事としてのエネルギー変化 W もない。

2.4.2 実在気体の自由膨張

実在気体は分子間相互作用があるので、ポテンシャルエネルギーのことを考える必要がある。分子間に相互作用があるから希薄になればポテンシャルエネルギー E_p は上がる。

内部エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である。外界からエネルギーの供給が無ければ、膨張しても内部エネルギー U は変化しない。故に運動エネルギー E_k は低下し温度 T は低下すると期待される。

$$U = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle, \langle E_k \rangle = \frac{3}{2}nRT \quad (3)$$

3. シミュレーションの条件と方法

3.1 シミュレーションの条件

Table 1. Simulation condition

	Ar	H ₂ O
Software	Materials Explorer 4.0 pro	
Ensemble	NEV	
Length of Run /steps	100,000	
Time Step /fs	1.0	0.2
Number of Molecules (Number of atoms / unit)	108-4000 (108-4000)	108-4000 (324-12000)
Potential Function	Argon (LJ potential)	SPCEwater
Initial Temperature /K	298	1300
Initial Dencity /g cm ⁻³	0.5	0.18

*初期温度

Ar : ポテンシャルエネルギー、運動エネルギー変化が激しいため臨界温度 150.72 K に比べ高温(約 2 倍)で行う

H₂O : アルゴンと同様に臨界温度 647.4 K に比べ高温(約 2 倍)にする

*初期密度

Ar : 気体を自由膨張させるため気体の範囲で一番高い臨界密度を使用した

H₂O : 臨界密度は 0.33 g/cm^3 であるが、それでは分子間距離が小さいので、結果の安全性を考慮した

4. 結果および考察

4.1 シミュレーションにより得られた分子配置

アルゴン、水の初期配置と最終分子配置を Fig.1, 2 に示す。

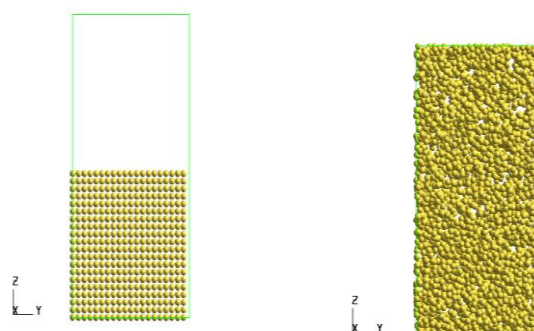


Fig.1 Molecular Configurations (Argon)

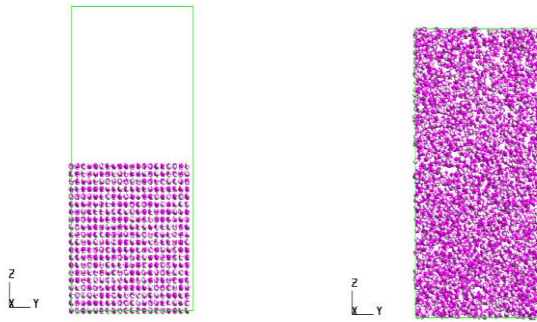


Fig.2 Molecular Configurations (Water)

図1と図2にアルゴンと水の分子配置を示した。左が初期時刻、右側が最終時刻における分子配置である。アルゴン、水共に、最終的に真空部に分子が拡散したことがわかる。

4.2 シミュレーションにより得られた経時変化

次に、アルゴン、水を自由膨張させたときの温度、ポテンシャルエネルギー、運動エネルギーの経時変化を Fig.3,4 に示す。

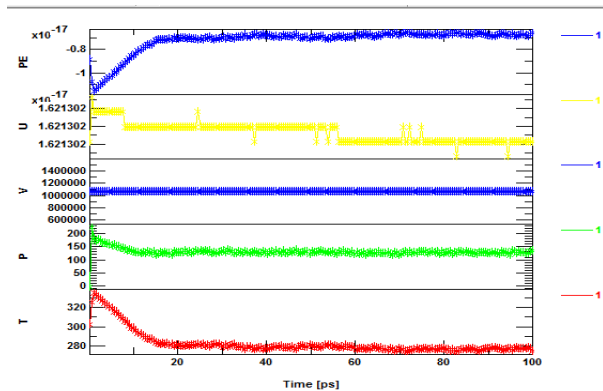


Fig.3 Time course of thermodynamic properties on 4000 atoms of Argon.

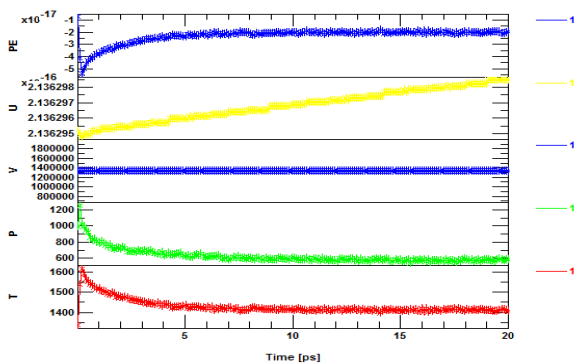


Fig.4 Time course of thermodynamic properties on 4000 molecules of water.

アルゴン分子の場合、分子の拡散に約 18 ps 水分子の場合は約 5 ps がかかることがわかる。

4.3 シミュレーションにより得られた変化量

Table 2. Difference values in thermodynamic properties due to an increase in the number of Argon atoms.³⁾

N	$\Delta T/K$	$\Delta E_k/J \text{ mol}^{-1}$	$\Delta E_p/J \text{ mol}^{-1}$
108	-59.6	-602	602
256	-60.0	-674	674
500	-60.5	-653	653
864	-59.7	-667	667
1372	-54.3	-644	644
2048	-59.1	-677	677
2916	-59.0	-647	647
4000	-61.2	-667	667

Table 3. Difference values in thermodynamic properties due to an increase in the number of water molecules.⁴⁾

N	$\Delta T/K$	$\Delta E_k/J \text{ mol}^{-1}$	$\Delta E_p/J \text{ mol}^{-1}$
324	-264.6	-1600	1600
768	-254.5	-1540	1540
1500	-206.4	-1479	1479
2592	-210.3	-1472	1472
4116	-212.6	-1516	1516
6144	-211.6	-1517	1517
8748	-212.0	-1437	1437
12000	-217.4	-1807	1807

N ; the number of molecules, T ; temperature, E_k ; kinetic energy, E_p ; potential energy

次に、横軸に原子数、縦軸にポテンシャルエネルギー変化量、運動エネルギー変化量を取り、実験結果を Fig.5,6 に示した。

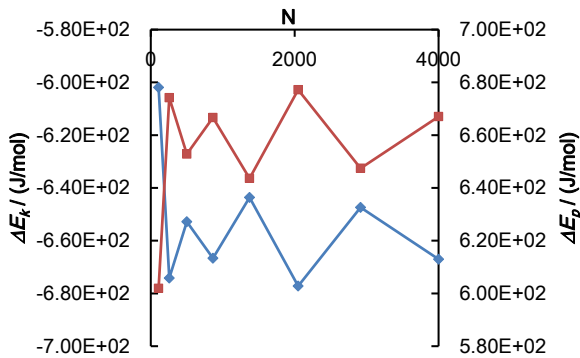


Fig.5 Difference values of kinetic energy E_k and potential energy E_p , due to an increase in the number of Argon atoms.

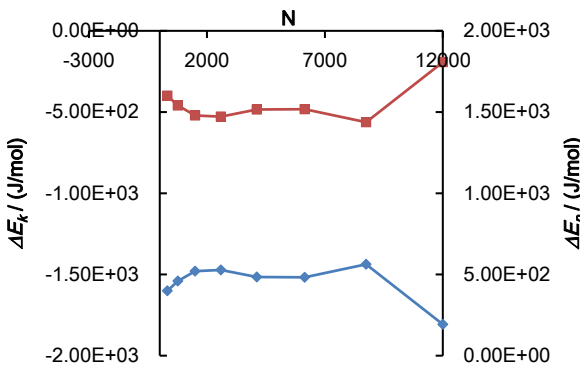


Fig.6 Difference values of kinetic energy E_k and potential energy E_p , due to an increase in the number of water molecules.

実在気体としてのアルゴンは、分子間相互作用があるので、ポテンシャルエネルギー E_p は上がった。Table 2, 3、Fig.5, 6 から、ポテンシャルエネルギーが増加した分だけ、運動エネルギーが低下しているのがわかる。

内部エネルギー U は運動エネルギー E_k とポテンシャルエネルギー E_p の和である。故に E_k は、 E_p が増加しているため低下した。 E_k が低下するため、温度 T も低下した。

完全気体としてのアルゴンは、分子間相互作用がないため、 U, E_p, E_k, T の変化はみられなかった。水分子での自由膨張は、アルゴン分子でのシミュレーションに比べ、ポテンシャルエネルギー変化は、大きいと考えられる。故に、運動エネルギー変化も大きくなった。水分子には、分子間力に加えて水素

結合が働くため、このような結果が得られたと考えられる。

実在気体を同じ体積の真空部分に断熱自由膨張させると、気体の密度は半分になる。熱は遮断されているので熱エネルギーの流入はない。真空への膨張のため系の内部エネルギーは変わらない。

4.4 ファンデルワールス状態方程式との比較

内部エネルギー U 、温度 T 、モル体積 V_m 、ファンデルワールス係数 a として、ファンデルワールス状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3)$$

の式から内部エネルギーの式を導出する。

内部エネルギー U の微小変化をエントロピー S と体積 V の微分で表した熱力学の基本式

$$dU = TdS - pdV \quad (4)$$

より、 U は S と V の関数である。しかし、 V と T の関数として表したほうが扱いやすい。まず、 U が温度一定の条件で体積が変わるとどのように変化

するか調べる。その目的で、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ を他の偏微分

係数で表す。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (5)$$

Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ を用いて

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (6)$$

式(3)から $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}$ となり、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} = \frac{an^2}{V^2} \quad (7)$$

この式を積分して、

$$\Delta U_m = \int_{\infty}^{V_m} \left(\frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T dV_m = -\frac{a}{V_m} \quad (8)$$

以上は相互作用である。運動エネルギーの項と合わせて内部エネルギー全体は、次のように導くことができる。

$$U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} \quad (9)$$

膨張前のモル体積を $V_m(1)$ と書くと、膨張後の体積 $V_m(2) = 2 \times V_m(1)$ と書ける。ポテンシャルエネルギー部分は、膨張により増加する。そのためポテンシャルエネルギー増加分だけ運動エネルギーの項は、内部エネルギーが変化しないように減少する。

式(9)から以下の式を導く。

$$\begin{aligned} \Delta \left(-\frac{a}{V_m} \right) &= -\frac{a}{V_m(2)} - \left(-\frac{a}{V_m(1)} \right) = \frac{a}{2V_m(1)} \\ \Delta \left(\frac{3}{2}RT \right) &= -\Delta \left(-\frac{a}{V_m} \right) = -\frac{a}{2V_m(1)} \\ \Delta T &= -\frac{2}{3R} \frac{a}{2V_m(1)} = -\frac{a}{3RV_m(1)} \quad (10) \end{aligned}$$

この導いた式(10)を用いて温度低下について計算を行うと、次の結果が得られた。

アルゴン : $\Delta T = -67.14 \text{ K}$

水 : $\Delta T = -224.9 \text{ K}$

アルゴンでのシミュレーション結果は、ファンデルワールス状態方程式での計算結果に比べ、8~19%の差があり、水では、3~17%の差があった。

今回の実験では、分子数が 4000 個の場合が最も理論値に比べ誤差が少なく正確な値が出た。だが、シミュレーション結果は計算結果とよく一致した、といえる。

5. 結言

水分子には、分子間相互作用に加えて、水素結合があるため、エネルギー変化はアルゴン分子に比べて大きくなった。

また、ファンデルワールス状態方程式が近似式であるため、分子数を増やして実験を続けても理論値に近づくことはないと考えられる。

今回の実験で得られた値は、ファンデルワールス状態方程式で解いた値に近く、コンピュータシミュレーションは信頼できることが証明された。

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"、三井出版、2000 年
 [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 年"