

キセノンの相転移シミュレーション

Phase Transition Simulations on Xenon

中田 智則¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Tomonori Nakada, 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

Phase transitions are studied by molecular dynamics simulations on xenon. The melting temperature, boiling temperature and critical point are examined between liquid and vapor phase. The obtained values are not so good corresponded with the macroscopic experimental ones. The 12-6 Lennard-Jones potential function seems to give too high boiling points, which is used commonly in rare gas system.

Keywords : Phase Transition, Molecular Dynamics, Xenon

1. はじめに

キセノンは、融点と沸点の間が狭い常温では気体の分子である。また、キセノンは惑星探査機のイオンエンジンや車のヘッドライト等様々な物に使われている。

そこで今回、分子動力学法シミュレーションを用いてキセノンの相転移について調べる。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (MD) は、気体や液体を構成する分子集団を一つの系と考えた上で、この系内の分子運動を数値的に解いて、各時刻における原子・分子の軌跡を追跡していく手法である。¹⁾

2.2 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したもので、関数形とそれに含まれるパラメータ値を与えることで決定する。

キセノンに見合うポテンシャル関数として、今回、Molecule(ME3Organic)²⁾を使用する。

$$E = D_0 \left[\left(\frac{R_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$D_0 = 0.12086356$ kcal/mol

$R_0 = 3.65$ Å

r : 原子間距離 (Å)

2.3 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。

NTP(定温定圧法): 粒子数が一定。温度と圧力は指定した値の近傍で揺らぐ。

2.4 キセノンの文献値

融点: 161.3 K³⁾

沸点: 166.1 K

臨界温度: 289.6 K

臨界圧力: 57.6 atm

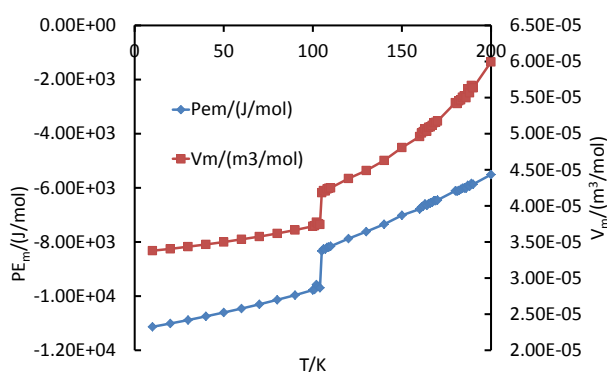
3. 実験方法・計算条件

- ・使用ソフト: Materials Explorer 4.0
- ・原子数: 256 個

- ・アンサンブル：NTP(定温定圧法)
 - ・総ステップ数：100,000 steps
 - ・時間刻み幅：1 fs
 - ・圧力：1 atm
 - ・温度：10~200 K (10K 刻み、100K~110K、160 K ~170 K は 1 K 刻み)
 - ・密度：3.8 g/cm³
 - ・ポテンシャル関数：Molecule (ME3Organic)
 - ・カットオフ距離：14 Å
 - ・セルの形状：立方体に保つ
- この条件を基に数値を変えて他のシミュレーションを行う。

4. 結果

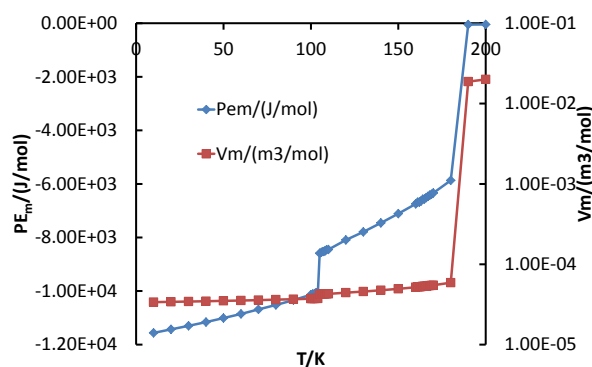
温度を上昇させたときの温度に対するポテンシャルエネルギー・体積変化は Fig. 1 の通りである。



[Fig.1 Volume and potential energy vs. temperature plots by 100,000\[steps\] simulations](#)

Fig.1 よりポテンシャルエネルギーと体積が不連続的に変化した 105 K で相転移し融解したことがわかる。この転移に伴う相対的变化の大きさは約 20% 程度である。しかし、蒸発は見られなかった。蒸発では体積はけた違いに大きくなると期待されるがそのような変化は見られなかった。次に、総ステップ数を 1,000,000 [steps] に変えて計算する。

4.1 総ステップ数を 1,000,000[steps] に変える

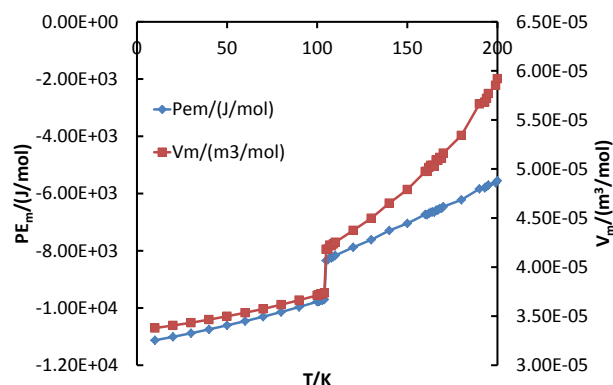


[Fig.2 Volume and potential energy vs. temperature by 1,000,000\[steps\] simulations](#)

Fig.2 より、105 K, 190 K で相転移しそれぞれ融解、蒸発したことがわかる。蒸発により体積は 2 桁増加している。

しかし、文献値とは大きな誤差が生じている。次に、圧力を 10 atm に変えて計算する。

4.2 圧力を 10atm に変える



[Fig.3 Volume and potential energy vs. temperature at 10 atm by 100,000\[steps\] simulations](#)

Fig.3 より 105 K で相転移し融解したことが分かる。しかし、1 atm の時と同様に蒸発は見られなかった。

4.3 総ステップ数を 1,000,000[steps] に変える

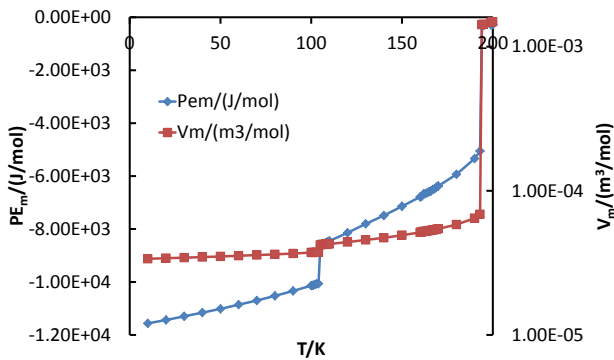


Fig.4 Volume and potential energy vs. temperature at 10 atm by 1,000,000[steps]

Fig.4 より 105 K、194 K で相転移しそれぞれ融解、蒸発したことがわかる。

4.4 圧力を 100 atm に変える

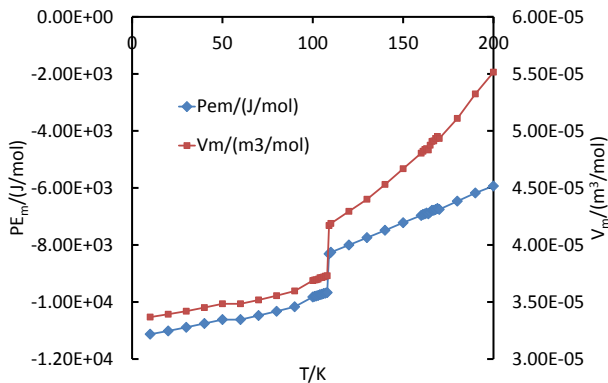


Fig.5 Volume and potential energy vs. temperature at 100 atm by 100,000[steps] simulations

Fig.5 より 109 K で相転移し融解したことが分かる。しかし、蒸発は見られなかった。

4.5 総ステップ数を 1,000,000[steps] に変える

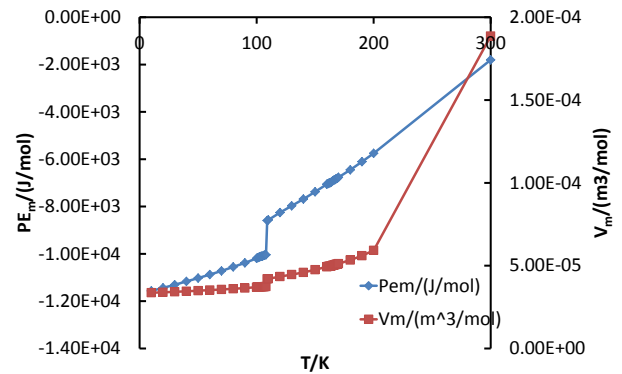


Fig.6 Volume and potential energy vs. temperature at 100 atm by 1,000,000[steps] simulations

Fig.6 より 109 K で相転移し融解したことが分かる。100 atm へ圧力を上げたことで、最終分子配置から希薄な状態への蒸発は見られなかったが、グラフの変化から 300 K では気体的と考えられる。

4.6 換算

今回使用したポテンシャル関数と、レナードジョーンズ型のアルゴンのポテンシャル関数と比べ、 ε と σ を求め単位換算を行う。

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

(レナードジョーンズのポテンシャル関数)

これにより、 $\varepsilon = 3.20 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、 $\sigma = 0.398 \text{ \AA}$ となる。求めた、 ε と σ を用いて換算する。 ε はエネルギーの次元を持つ定数であるから、エネルギーの単位として使用する。ポテンシャルエネルギーは 1 分子当たりの値を表示する。また温度は ε/k を単位として表す。ここで k はボルツマン定数である。また ρ は長さの次元を持つ定数であるから、体積は σ^3 を単位として表す。そこである圧力は ε/σ^3 を単位として表すのが自然である。

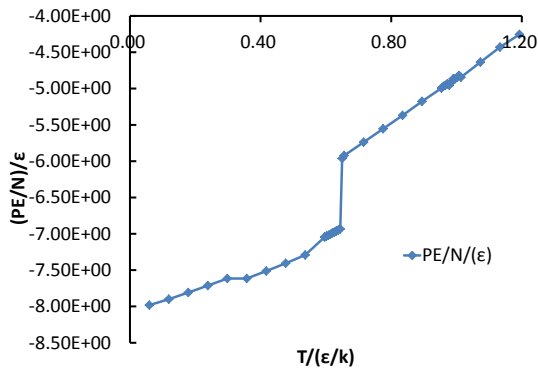


Fig.7 Reduced volume and potential energy vs. temperature by 100,000steps simulation on Xenon

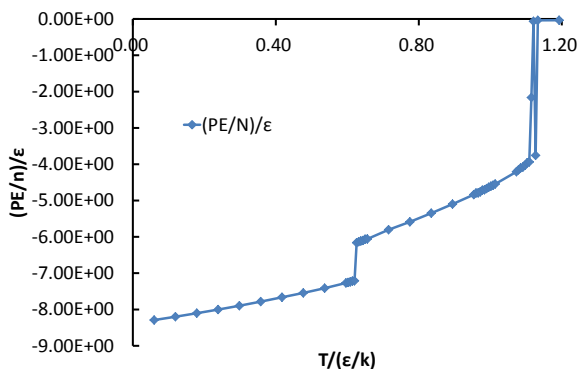


Fig.8 Reduced volume and potential energy vs. temperature by 1,000,000steps simulations on Xenon

Fig.7、Fig.8より換算前と換算後では相転移した温度は変わらなかった。

Table1 Comparison between MD and macroscopic experimental results³⁾

	T_f/K	T_b/K	T_c/K	P_c/atm	$a/(atm^2L^2/mol^2)$	$b/(L/mol)$	$\Delta H/(kJ/mol)$
Exp	161.3	166.1	289.6	57.6	4.25	0.05105	7.39
MD	105	190	212.2	42.8	2.98	0.050798	12.6

5. 結言

表1に示したように今回の実験では、融点 T_f 、臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c は文献値よりも小さい値となり、沸点 T_b と蒸発エンタルピー ΔH は文献値よりも高い値となった。これは、実験で使用したポテンシャル関数が関係していると考えられる。

その理由としては、実験で使用したポテンシャル関数と、一般的にアルゴンで 사용되는ポテンシャル関数を換算して比較した結果、12-6型のポテンシャルの共通の性質の為であると考えられる。アルゴ

ンの場合も分子動力学法で得られた沸点は高くなっている。

5.1 アルゴンとの比較

キセノンとの比較のため、レナードジョンスのポテンシャル関数を用いて、キセノンと同じ条件で蒸発の相転移を求める。

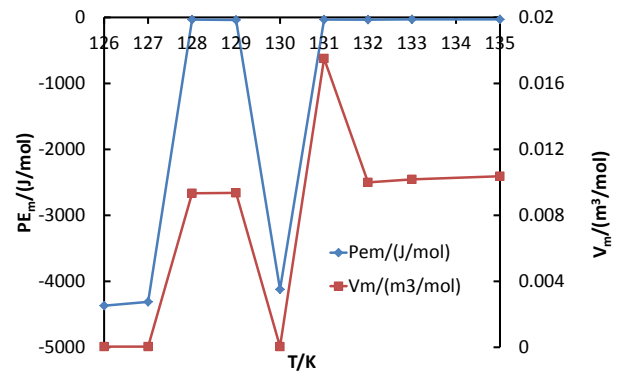


Fig.9 Volume and potential energy vs. temperature in argon

Fig.9より、アルゴンは131 Kで蒸発したことが分かる。しかし、アルゴンは87.29 Kが蒸発の文献値となっている。このことから、約1.5倍、文献値よりも実験値が高くなっていることが分かる。よって、NTPアンサンブル分子動力学シミュレーションでは沸点値が高くなることが考えられる。

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年
- [2] Materials Explorer, 富士通.
- [3] 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年