

アルゴンのポテンシャルエネルギーと圧力の温度・密度依存性

Temperature and density dependence of potential energy and the pressure of Argon

村田 真洋¹⁾ 片岡 洋右²⁾

Masahiro Murata, 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

Average of potential energy (PE) and the pressure (p) of solid and liquid Argon are calculated by molecular dynamics simulations. The results are summarized by the simple functions of temperature T and number density ($1/v = N/V$):

$$p = \frac{7NkT}{V} + b_{p,solid}(v), \quad PE = \frac{3}{2}NkT + b_{PE,solid}(v)$$
$$p = \frac{5NkT}{V} + b_{p,liquid}(v), \quad PE = \frac{4}{5}NkT + b_{PE,liquid}(v)$$

These functions are understood by the harmonic oscillator in the solid phase.

Keywords : Argon, Density dependence of pressure, Temperature dependence of potential energy, Molecular dynamics

1. 緒言

多数の分子が動き回っている系を分子レベルで調べる方法として分子動力学法がある。近年のコンピュータの進歩は目覚ましく、様々なシミュレーションが可能となっている。

本研究では基本的な物質として知られているアルゴンの温度・密度を変化させることにより圧力 (p) とポテンシャルエネルギーの平均値 (PE) を計算する。そこから温度・密度への依存性、状態変化について知ることを目的とする。

2. 理論

2.1 分子動力学法

数多くの分子を自然に運動させ動的構造をとらせる。分子動力学法はその構造について古典力学的に運動方程式を解くことにより明らかにする手法である。

2.2 アンサンブル

定温法 (NTV) : 粒子数と体積が一定であり、温度が指定した値の付近になるように運動エネルギーを調節している。

2.3 二体相関関数

二体相関関数はある原子種 i から距離 r だけ離れた場所における原子種 j の単位面積あたりの平均原子数を、平均密度を単位として表す。

$$g_{ij}(r) = \begin{cases} \frac{V}{N_i \cdot N_j} \sum_k^{N_i} \frac{n_{kj}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r} \\ \frac{V}{N_i(N_i - 1)} \sum_k^{N_i - 1} \frac{n_{kj}(r - \Delta r/2, r + \Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r} \end{cases} \quad (1)$$

2.4 平均二乗変位

原子や分子の運動性や自己拡散係数を調べるのに用いられる。平均二乗変位は原子がある一定時間の間に平均してどれだけ変位したかを表す。

$$L_{MSD} = \left\langle |r(T) - r(0)|^2 \right\rangle \\ = \frac{1}{NM} \sum_i^N \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \quad (2)$$

2.5 自己拡散係数

粒子の流れの程度は密度勾配に比例することが知られている。自己拡散係数 D はこの比例係数のことである。

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD} \quad (3)$$

3. 計算条件・実験方法

3.1 共通の計算条件

使用ソフト： Material Explorer 4.0 pro
分子数： 256 個
ポテンシャル関数： Inorganic L-J Argon
カットオフ距離： 100 Å

アンサンブル： NTV

総ステップ数： 100000 (10000, 1000)

時間刻み幅： 1 fs

開始ステップ： 100 (10,1)

間隔ステップ： 100 (10,1)

以下に固体アルゴンの初期配置を示した。

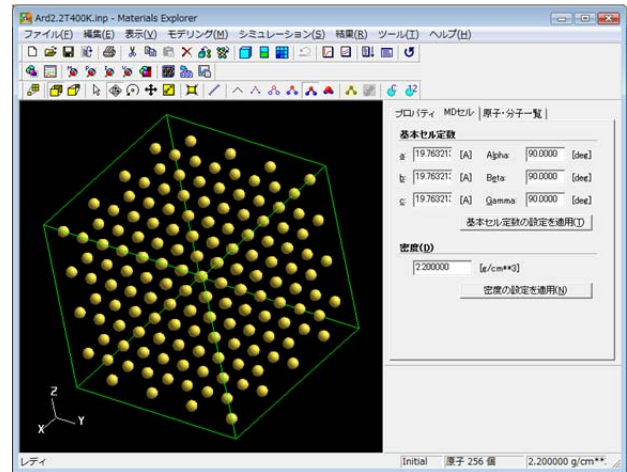


Fig.1 The initial configuration of solid argon

固体アルゴンの安定構造は面心立方格子であるため、基本単位系から FCC を選択し Fig.1 のような初期配置を得た。

3.2 アルゴンの密度による変化

固体アルゴンを基準として、各温度 50 ~ 400 K について圧力とポテンシャルエネルギーの密度変化を調べた。密度を約 0.1 刻みで 2.32 ~ 0.54 g/cm³ まで調べ、各温度について密度依存性のグラフを結果にした。(Fig.2, Fig.3)

3.3 アルゴンの温度による変化

固体アルゴンを基準として、各密度 1.2 ~ 2.2 g/cm³ について圧力とポテンシャルエネルギーの温度変化を調べた。温度は 50 ~ 400 K まで 50 K 刻みで調べ、結果をグラフにした。また得られた結果を固体と液体に分け、それぞれ圧力とポテンシャルエネルギーに対して対応する完全気体の値で割った。

4. 結果

4.1 アルゴンの密度依存性

固体アルゴンを出発点として、各温度の密度変化を調べた。平均二乗変位、二対相関関数を用いて状態変化を調べ、固体の限界点を判断した。Fig.2, 3に結果を示した。また例として Fig.4, 5に温度 400Kにおける固体の限界点と予測した密度の平均二乗変位のグラフを示した。

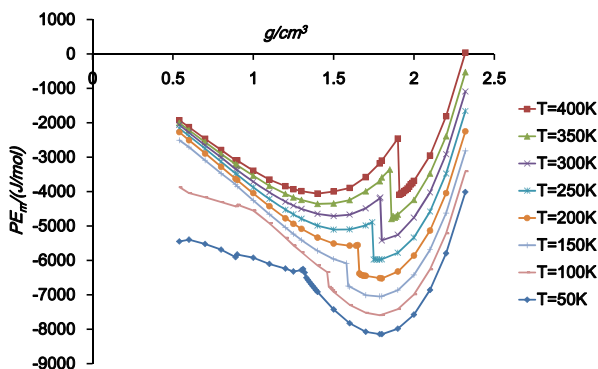


Fig.2 Variations of PE_m with density profile for argon. ($T = 50 - 400\text{K}$)

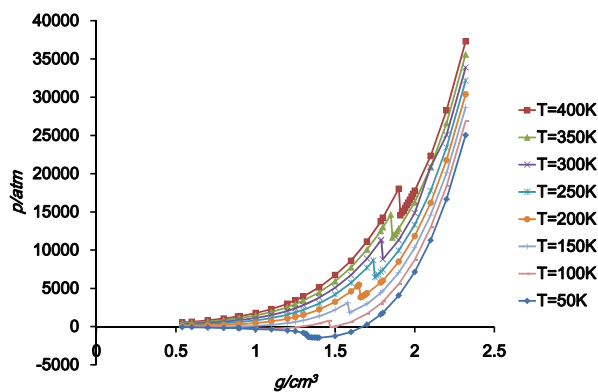


Fig.3 Variations of pressure with density profile for argon. ($T = 50 - 400\text{K}$)

Fig.2,3 ではどちらもグラフが大きく変化する密度が見つかった。ポテンシャルエネルギー、圧力ともに

同じ密度でグラフの形状が大きく変わっていることが見て取れる。

相変化を確認するために平均 2 乗変位を求めた。結果を Fig.4 と Fig.5 に示した。

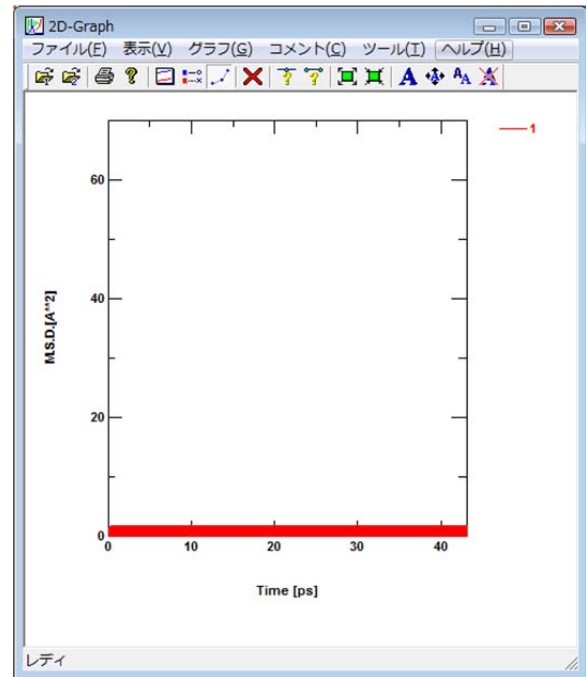


Fig.4 The plot of mean square displacement for solid argon. ($d = 1.91\text{g/cm}^3$, $T = 400\text{K}$)

固体のグラフ Fig.4 では水平な直線のグラフが現れた。他の温度においても同様の形状のグラフであった。

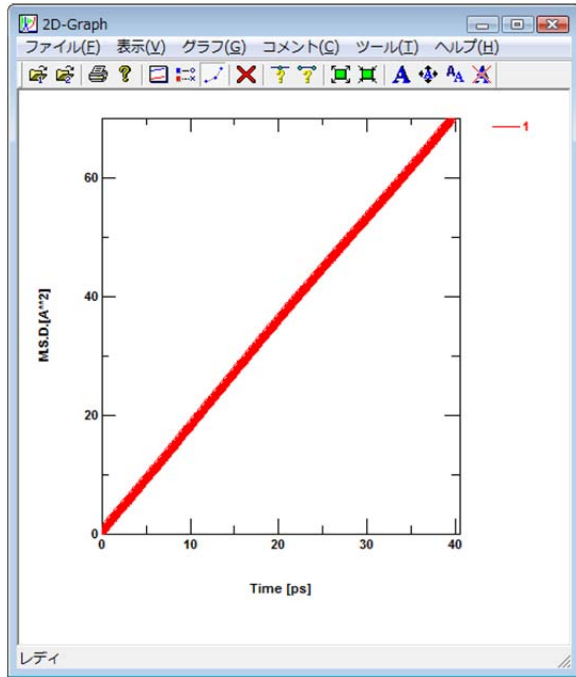


Fig.5 The plot of mean square displacement for liquid argon. ($d = 1.90 \text{ g/cm}^3$, $T = 4.00 \text{ K}$)

液体のグラフ Fig.5 は一次関数のグラフと見て取れる。この結果も他の温度で同じ形状のグラフが現れた。

またそれぞれの自己拡散係数は固体 $7.68 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}^2$, 液体 $2.92 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}^2$ であり、それぞれで値は 10^5 倍異なった。他の温度においても $10^2 \sim 10^5$ 倍の差が確認できた。

4.2 アルゴンのポテンシャルエネルギーと圧力の温度依存性

各密度に対するポテンシャルエネルギーと圧力の温度依存性のグラフから温度の1次関数として近似して切片 b を求めた。以下に例として密度 $d = 1.7 \text{ g/cm}^3$ のグラフを示した(Fig.6, 7)。 b の値と低温の圧力、ポテンシャルエネルギーの値を比較した(Fig.8, 9)。

$$\begin{aligned}
 p &= a_p T + b_p \\
 PE &= a_{PE} T + b_{PE}
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

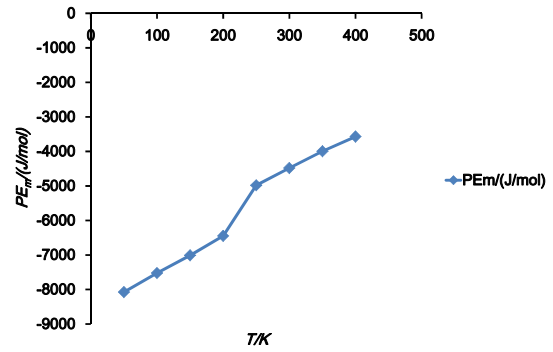


Fig.6 The plot of molar potential energy vs. temperature for argon. ($d = 1.7 \text{ g/cm}^3$)

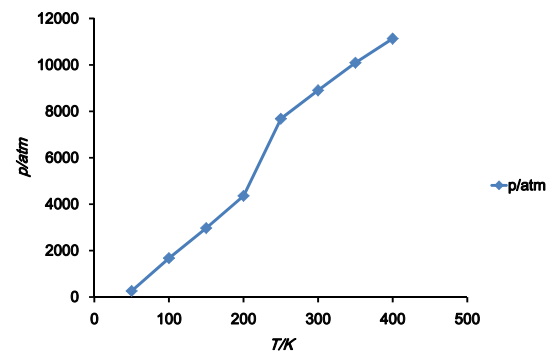


Fig.7 The plot of pressure vs. temperature for argon. ($d = 1.7 \text{ g/cm}^3$)

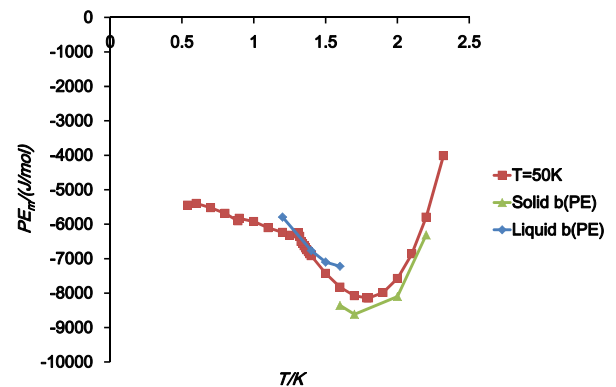


Fig.8 Values of the PE_m as obtained from equation (4.1), and from the computer simulations of this work ($T = 50 \text{ K}$). The intercept term b_{PE} well fits to the plot of PE_m at 50K.

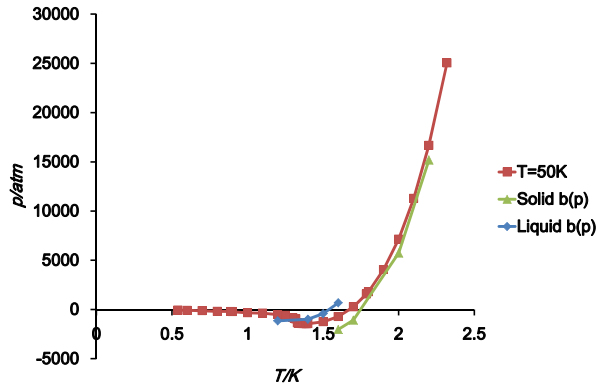


Fig.9 Values of the p as obtained from equation (4.1), and from the computer simulations of this work ($T = 50\text{K}$). The intercept term b_p well fits to the plot of pressure at 50K.

Fig.8, 9 から低温での圧力, ポテンシャルエネルギーの値は対応する定数項 b とおよそ重なっていることが確認できた。また得られたポテンシャルエネルギーと圧力に関して対応する完全気体の値で割った結果, 次の式が確認できた。

$$\begin{cases} a_{PE} \approx \frac{3}{2} Nk \\ a_p \approx \frac{7Nk}{V} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$\begin{cases} a_{PE} \approx \frac{4}{5} Nk \\ a_p \approx \frac{5Nk}{V} \end{cases} \quad (4.3)$$

式(4.2)では固体, (4.3)では液体の結果である。固体の式(4.2)では調和振動子と理解できる。

5. 考察

Fig.2, 3 とともにグラフの形状が変化しているところで固体から液体へと状態変化していると考えられる。

また平均二乗変位のグラフの形状, 自己拡散係数の値が大きく異なることから固体の限界点であると判断できた。

温度が上昇すると液体へと状態変化していくが, 密度を高くすることにより固体で存在できる温度が上昇すると考えられる。

6. 結言

固体アルゴンは密度が高いほど温度上昇による状態変化が起きにくいと言える。また式 (4.2), (4.3) が得られ, 固体の結果である式 (4.2) に関しては調和振動子的であると言える。

式 (4.2), (4.3)より, 固相・液相ともに低温における構造で決まるポテンシャルエネルギーと圧力とそれに加えるべき温度効果の項でこれら基本的熱力学量が書けることが分かった。これはこうした構造の単純な状態方程式がアルゴン系に適用できることを意味する。

資料としてエクセルファイル[3], input ファイルの例[4], 平均二乗変位[5]の例を添付する。

7. 参考文献

- [1]片岡洋右, "分子動力学法とモンテカルロ法", 講談社サイエンティフィック, 1994 年
- [2]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
- [3] [07d2096 固体の限界点.xlsx](#), [07d2096 温度に対する圧力変化 1-9.xlsx](#)
- [4] [Ard2.2T400K.inp](#)
- [5] [Ard1.91T400K0000.msdl](#), [Ard1.9T400K0000.msdl](#)

