

レナードジョーンズ系の気液相平衡

Vapor-liquid phase equilibrium of the Lennard Jones system

西野 和磨 片岡 洋右

Kazuma Nishino, Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

Vapor-liquid phase equilibrium is studied by molecular dynamics simulations on Argon with Lennard-Jones potential. The boiling and critical point are examined by molecular system with liquid-vapor interface. The obtained values of vapor pressure are not so good compared with the macroscopic experimental ones. When the simulation results are reduced with Lennard-Jones parameters, better comparison was obtained on Ne, Ar, Kr and Xe.

Keyword: Vapor-Liquid Phase Equilibrium, Molecular Dynamics, Argon, Lennard-Jones Potential

1. 緒言

分子動力学法を用いてレナード・ジョーンズポテンシャルに従う分子系の蒸気圧の温度変化を調べる。液相と気相の相境界が蒸気圧曲線であり、三重点から始まり臨界点で終わる。気・液界面を作り NEV アンサンブルでシミュレーションを行い、平衡状態を作る。平衡状態から蒸気圧を決める。さらにそれぞれの分子系の蒸気圧を比較して考察する。

2. 理論

2.1 レナード・ジョーンズポテンシャル

レナード・ジョーンズ・ポテンシャル (Lennard-Jones potential) とは、2つの原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを表す経験的なモデルの一つである。ポテンシャル曲線を表す式が簡単で扱いやすいので、分子動力学計算など様々な分野において使われる。レナード・ジョーンズ・ポテンシャル $u(r)$ の一般形は、次の式であらわされる。

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

2.2 分子動力学法 (Molecular Dynamics)

分子力学法は、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い運動する剛体と見なして数値的に解き、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できる。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。

2.3 NEV アンサンブル (定エネルギー法)

NEV アンサンブルの N , E , V 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。温度や圧力の制御を行わない場合には、各原子の受ける力は原子間相互作用に限られるため、粒子系の全エネルギーおよび体積が一定に保たれたミクロカノニカルアンサンブルが実現される。

$$\frac{d}{dt} \left(m_i \frac{dr_i}{dt} \right) = - \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} \quad (2)$$

2.4 ポテンシャル関数

原稿受付 2012年3月5日

発行 2012年7月26日

Copyright © 2012 Hosei University

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。

3. シミュレーション条件および方法

Table 1 にシミュレーション条件をまとめた。NEV アンサンブルを使用した理由は、この方法が運動エネルギーの制御など人工的な操作を含まない最も安全な方法だからである。

Table 1 Simulation conditions.

Software	Materials Explorer
Ensemble	NEV
The total number of steps	1,000,000
Time step size	1[fs]
The number of molecules	2605
Potential function	Argon

*初期温度：ポテンシャルエネルギー変化が激しいため、臨界温度より高温で行った。アルゴンの巨視的実験値の沸点が 87.3 K、臨界温度が 150.72 K であるため、初期温度は 80~550 K でシミュレーションを行った。

*液相部分の初期密度：初期状態としては最も安定な固相 1.785 g/cm³ を使用した。

4. 結果および考察

*本研究におけるシミュレーション値・実験値
シミュレーション値とは Materials Explorer で計算して得られた圧力の値から求めた蒸気圧の値の値、実験値とは、Antoine の式にまとめられた巨視的蒸気圧の値である。

まず、Fig.1 のように液相部分の上に気相部分を張り合わせて気・液界面の計算のための初期配置を作った。

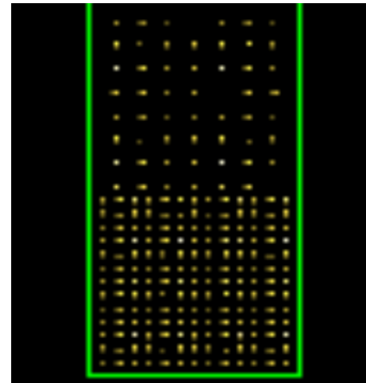


Fig.1 The initial configuration for vapor-liquid phase equilibrium of argon.

- ・液相：基本単位系 FCC 7*7*7, 分子数 = 1372
- ・気相：体積を固相の 9 倍に設定し、分子数は固相の 1/10 程度→分子数を 137 で行う。セルは立方体を c 軸方向に 9 個積み重ねる。

シミュレーションで温度を変化させ、得られた圧力 P から次の式で蒸気圧を計算した。系に異方性があるため生じる系の圧力に対する表面張力の影響を考慮して次の式を使用した。

$$P(\text{基本セルの圧力}) = P(\text{蒸気圧}) - \{ P_z - (P_x + P_y) / 2 \} \quad (3)$$

(表面張力/界面の厚み) と蒸気圧のグラフを以下に示した。この量は次の式から計算した。

$$(\text{表面張力/界面の厚み}) = P_z - (P_x + P_y) / 2 \quad (4)$$

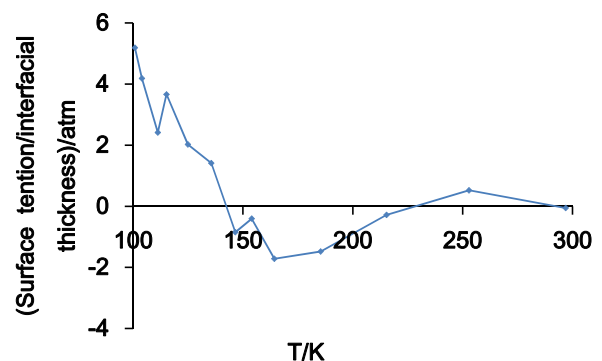


Fig.2 Surface tension is divided by interfacial thickness as a function of temperature for argon model.

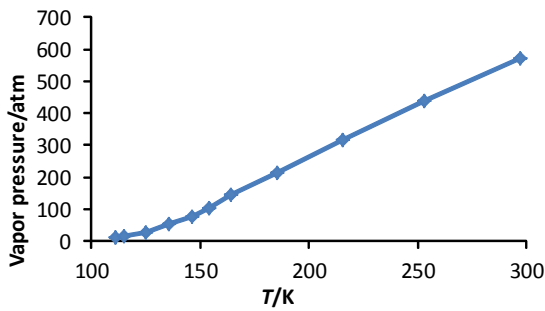


Fig.3 The plot of vapor pressure vs. temperature for argon model.

Fig.2 より、臨界温度は 146 K と巨視的実験値より低く出る傾向にあった。

Fig.3 よりシミュレーションでは沸点が 102 K であったが、巨視的実験値は 87.3 K である。

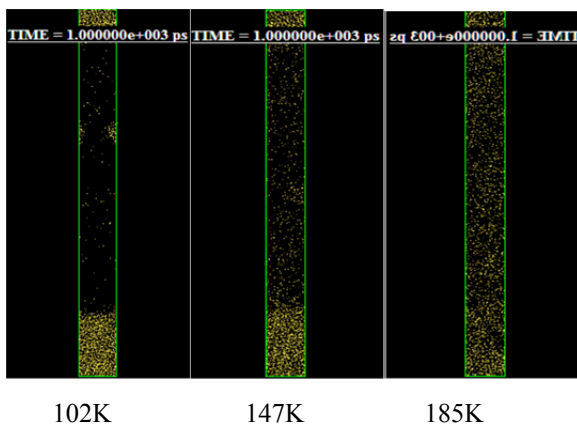


Fig.4 The final configuration for argon.

Fig.4 を見るとわかるように、臨界温度を越えた温度では界面がなく、すべて気体になっていることが見てとれる。

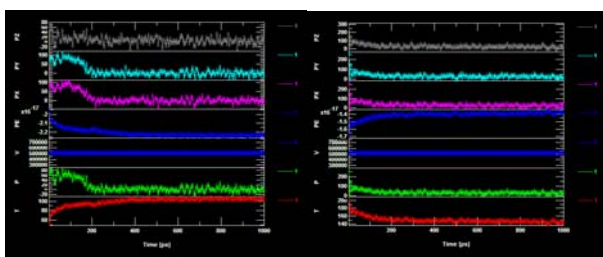


Fig.5 The monitoring windows at boiling point ($T = 102\text{K}$) and critical temperature ($T = 147\text{K}$).

臨界温度のモニター図と沸点の時のモニター図を見比べると、沸点の時はすべての値の変化が激しいが、臨界温度になると変化があまりなく安定しているのがわかる。

この結果を踏まえ、Antoine 式[3]を使いアルゴンの巨視的実験で求められた蒸気圧の温度変化のグラフを作成した。

$$\text{Log}_{10}(p / \text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + (T / ^\circ\text{C})} \quad (4)$$

$$A = 6.6151 \quad B = 304.227 \quad C = 267.320$$

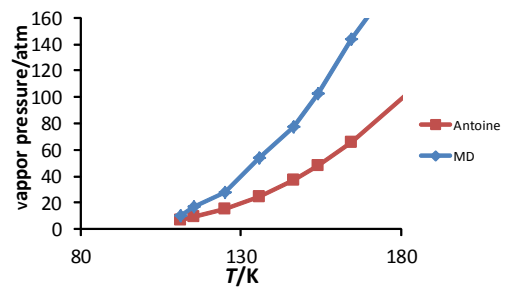


Fig.6 The vapor pressure of argon as obtained from Antoine equation, and MD simulations of this work.

シミュレーションで得られた圧力の値から計算した蒸気圧の値は巨視的実験値（アントワンの式から得られた蒸気圧）と比べて、温度が上がるにつれて蒸気圧が高く出る傾向にあった。これは、Materials Explorer のポテンシャル関数に用いられたパラメーターの値がアルゴンに必ずしも十分にはあっていないからである。

そこで、レナード・ジョーンズパラメーターの値を用いてシミュレーションで得られた圧力のデータ

を換算し、次の式で換算蒸気圧と換算温度を求めた。

$$\frac{p}{\frac{\varepsilon}{\sigma^3}}, \quad \frac{T}{\frac{\varepsilon}{k}} \quad (5)$$

シミュレーションで使用された値：

$$\varepsilon/k = 125 \text{ K}, \sigma = 3.42 \times 10^{-10} \text{ m}$$

巨視的実験値から決定された値：

$$\varepsilon/k = 111.84 \text{ K}, \sigma = 3.62 \times 10^{-10} \text{ m}$$

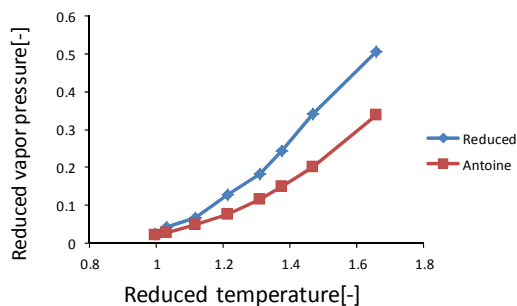


Fig.7 The values of vapor pressure presented in Fig.5 were converted into dimensionless values using a couple of different Lennard-Jones parameters.

Fig.7 より換算した圧力から求めた蒸気圧はアントワン式から得られた蒸気圧とは完全には一致しないものの、シミュレーションにより得られた圧力から計算した蒸気圧よりは近い蒸気圧曲線が得られた。

今回の実験で得たシミュレーション結果での沸点、臨界温度は巨視的実験値と誤差が出てしまった。これは分子数やステップ数が不十分であったと考えられる。

今後の課題は、分子数を増やす、気体部分の分子数を変える、ステップ数を増やす、密度を臨界密度に設定するなどによりシミュレーションを行い、今回の結果と比較することである。

また温度を指定したとき平衡構造に早く収束する NTV アンサンブルでも計算を行って比較検討する必要がある。

次に Ar 以外のヘリウム(He),ネオン(Ne),クリプトン(Kr),キセノン(Xe)について調べる。

それぞれの分子系の蒸気圧と温度を換算して、蒸気

圧曲線を比較して分子系の性質を知る。

Table 2 Lennard Jones parameters for reduction and the values of constant for Antoine equation. [3]

	σ/m	$(\varepsilon/k)/\text{K}$	A	B	C
He	2.55E-10	10.22	5.32075	14.6515	274.95
Kr	3.66E-10	178.9	6.6307	416.38	264.45
Ne	2.82E-10	32.8	6.08444	78.38	270.55
Xe	4.05E-10	231	6.64289	566.282	258.66

Table 3 The vapor pressure was calculated using Antoine equation and then converted into dimensionless value using a couple of different Lennard-Jones parameters.

He		Ne		Kr		Xe	
Reduced temperature	Reduced vapor pressure	Reduced temperature	Reduced vapor pressure	Reduced temperature	Reduced vapor pressure	Reduced temperature	Reduced vapor pressure
0.00E+00	9.92E-08	7.32E-01	1.83E-03	6.15E-01	8.78E-04	6.93E-01	1.56E-03
9.78E-02	3.50E-05	8.23E-01	5.08E-03	6.99E-01	2.97E-03	7.58E-01	3.60E-03
1.96E-01	6.32E-04	9.15E-01	1.13E-02	7.83E-01	7.59E-03	8.23E-01	7.20E-03
2.94E-01	3.55E-03	1.01E+00	2.15E-02	8.66E-01	1.60E-02	8.87E-01	1.29E-02
3.91E-01	1.12E-02	1.10E+00	3.65E-02	9.50E-01	2.94E-02	9.52E-01	2.13E-02
4.89E-01	2.52E-02	1.19E+00	5.68E-02	1.03E+00	4.88E-02	1.02E+00	3.27E-02
5.87E-01	4.65E-02	1.28E+00	8.26E-02	1.12E+00	7.47E-02	1.08E+00	4.76E-02
6.85E-01	7.47E-02	1.37E+00	1.14E-01	1.20E+00	1.07E-01	1.15E+00	6.64E-02

換算したヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノンとシミュレーション値を換算した蒸気圧曲線と比較する。

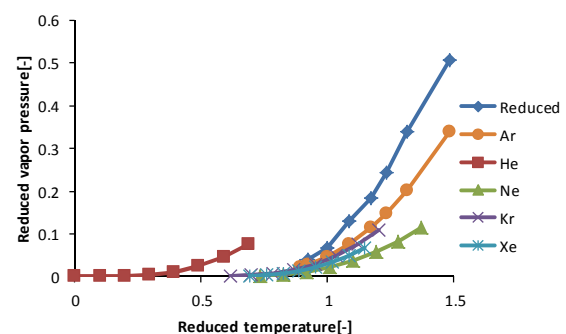


Fig.8 The plot of reduced vapor pressure. Reduced: the values of vapor pressure obtained from MD simulations were reduced by a couple of different Lennard-Jones parameters; Ar, He, Ne, Kr, Xe: the values of vapor pressure were calculated using Antoine equation and converted into dimensionless values by a couple of different Lennard-Jones parameters.

ヘリウムの蒸気圧曲線だけが他の曲線に比べて飛び離れていることが見てとれる。この結果はヘリウ

ムだけ他の物質と違うことがわかる。これは、ヘリウムはとても軽い分子なため量子液体で、温度を下げただけでは固体にならない物質であるからと考えられる。

次に Fig.9 においてレナード・ジョーンズパラメータを用いて換算した蒸気圧曲線の縦軸を対数で表す。

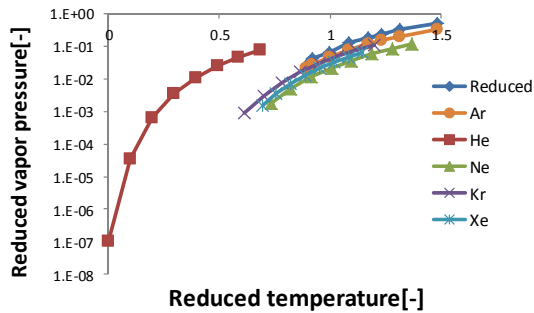


Fig.9 The logarithmic plot of reduced vapor pressure.

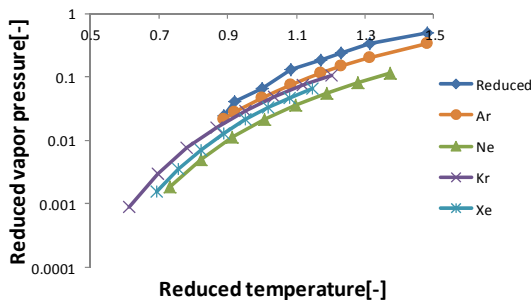


Fig.10 Magnified view of the logarithmic plot of reduced vapor pressure, except for He.

ヘリウムを除いたら、どの分子も大体同じところに蒸気圧曲線がきていることが見てとれる。

5. 結言

シミュレーションの沸点、臨界温度は巨視的実験値と誤差が出たが、対数表示すると大体同じ場所に曲線がある。この結果はシミュレーション自体成功していると考えられる。

資料として、分子動力学計算の input ファイル[4]、最終分子配置ファイル[5]、グラフに使用したエクセルファイル[6]を添付する。

6. 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, アトキン物理化学(上) 第6版, 東京化学同人, 2001 年
- [3] 日本化学会, 改正4版 化学便覧 基礎編II
- [4] [1372Es+GT100K.inp](#)
- [5] [137GAS.bdl](#)
- [6] [Arの気液平衡②](#)

