法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-11-09

分子動力学法によるアルゴンと水の自由膨張

柿沼, 仁美 / KATAOKA, Yosuke / KAKINUMA, Hitomi / 片岡, 洋右

(出版者 / Publisher)
法政大学情報メディア教育研究センター
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
(巻 / Volume)
24
(開始ページ / Start Page)
64
(終了ページ / End Page)
68
(発行年 / Year)
2011-06-01
(URL)
https://doi.org/10.15002/00007302

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 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出来

原稿受付 2011 年 3 月 4 日 発行 2011 年 6 月 1 日 Copyright © 2011 Hosei University 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 ϵ = 259.7 J/mol , σ = 3.848 Åである。

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

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$
(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*, 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。



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_2O	
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
 一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/cm³ 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18ps 水分子の場合は約5ps 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⁾

Ν	<i>∆T</i> /K	ΔE_k /J mol ⁻¹	$\Delta E_p/\mathrm{J} \mathrm{mol}^{-1}$
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⁾

Ν	$\Delta T/K$	$\Delta E_k/J \text{ mol}^{-1}$	$\Delta E_p/J \text{ mol}^{-1}$
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 一変化量、運動エネルギー変化量をとり、実験結果 を Fig.5,6 に示した。





energy E_p due to an increase in the number of Argon. atoms.





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

Copyright © 2011 Hosei University

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

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

$$dU = TdS - pdV \tag{4}$$

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、
$$\left(rac{\partial U}{\partial V}
ight)_{T}$$
を他の偏微分

係数で表す。

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = \frac{a}{V_{m}^{2}} = \frac{an^{2}}{V^{2}}$$
(7)

この式を積分して、

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

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告 Vol.24

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。

$$U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} \tag{9}$$

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。

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

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: *ΔT* = - 67.14 K 水: *ΔT* = - 224.9 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 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。

Copyright © 2011 Hosei University

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