

### 熱力学と分子動力学シミュレーションによる 粒子系の相転移

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke

---

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

48

(発行年 / Year)

2018-03-24

(学位授与番号 / Degree Number)

32675甲第429号

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2018-03-24

(学位名 / Degree Name)

博士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014767>

申請日 2017年11月30日

## 学位論文

熱力学と分子動力学シミュレーションによる  
粒子系の相転移

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻  
片岡洋右

指導教授 緒方啓典 教授

# 要旨

固体の融解や液体からの蒸発など、相転移現象は身近なものではあるが、その理論的取り扱いが容易ではない。これらの現象では極めて多数の粒子が関与するからである。ここにおいて、熱力学の扱いは体積  $V$ ・圧力  $p$ ・温度  $T$  といった少数の変数をもとに行われるために現象の整理には好都合である。しかし、どの条件で相転移が起こるかを突き止めると、温度と圧力の指定された純物質では、ギブスエネルギー  $G$ を知る必要があることが明らかになった。

つまり、相 1 と相 2 が相平衡にある条件は次のように表される。ここで  $N$  は粒子数である。

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ G_1 / N_1 &= G_2 / N_2 \end{aligned} \tag{1}$$

しかし、 $G$  の式は相互作用の無い系はともかく、一般的には限られた模型的な取り扱いで知られるのみである。

分子間相互作用を具体的に扱って、粒子系の相転移を調べる方法のひとつに、分子動力学シミュレーションがある。そこでは分子間相互作用の関数が与えられたとき多分子系の古典力学の運動方程式を数値的に解いて、系の平衡状態を得た後、圧力や内部エネルギー  $U$  を求める。これらを元に、熱力学の関係式に基づいて、エントロピー  $S$  やギブスエネルギーを計算する。

本論文では 1 章で導入を述べ、2 章で van der Waals 式を仮定して、気相・液相・固相間の相転移の境界線を定める方法を述べる。こうしていわゆる相図（状態図）が得られる。蒸気圧曲線・融解温度線・昇華圧曲線として知られる実験結果と比較検討を行う。

3 章では、レナード・ジョーンズ相互作用系についてより現実的な相図を得るために、分子動力学シミュレーションにより、 $p(V, T)$  と  $U(V, T)$  を簡単な式で表すことで、 $G(V, T)$  を得る方法を述べる。 $G$  が得られた後は式(1)を数値的に解いて相図を得る。相互作用の効果を取り入れているため、van der Waals 式による相図よりは格段に現実的なものであることが示される。

4 章では、ギブスエネルギーを経由することなく、与えられた状態  $(V, T)$  あるいは  $(p, T)$  でどの相が最安定と見なすことができるかを分子動力学シミュレーションにより調べる。多数の状態点でのシミュレーションを繰り返すことにより、相境界も定めることができる。残念ながらこの方法は、コンピュータ資源を多く消費する。伝統的な方法としては多数の状態点での計算結果を状態方程式にまとめてそれにもとづいて、相平衡を議論するものがある。4 章では、セルの構成などに工夫を凝らして、比較的少ない計算量で相境界を定める具体的な例を示す。

2章から4章まで具体的な分子系は球形からなる分子系に近似できるものとしている。このため実験値との比較においては、アルゴン系が多く利用される。しかし、van der Waals 式のような抽象的なモデルでは、水や酸素あるいはプロパンのような炭化水素系更にはアルカリ金属のリチウムとの比較も行った。また多数の分子系をレナードジョーンズ関数で表わせると考えると3章で得た状態式が非常に多くの分子系の臨界点・沸点などを議論できる。

# 目次

第1章	はじめに	5
第2章	van der Waals 式による 3 相平衡	8
第3章	熱力学と分子動力学によるアルゴンの 3 相平衡	23
第4章	定圧分子動力学法によるレナード・ジョーンズ系の相図	36
	謝辞	48

# 第1章 はじめに

この論文では古典力学的な粒子系の相転移を熱力学と分子動力学法で調べる。粒子系の相転移の代表例は固体を加熱すると液体さらに気体へと変わる現象である。

固体の融解や液体からの蒸発など、相転移現象は身近なものではあるが、その理論的取り扱いが容易ではない。これらの現象では極めて多数の粒子が関与するからである。ここにおいて、熱力学の扱いは体積  $V$ ・圧力  $p$ ・温度  $T$  といった少数の変数をもとに行われるために現象の整理には好都合である。しかし、どの条件で相転移が起こるかを突き止めると、温度と圧力の指定された純物質では、ギブスエネルギー  $G$  を知る必要があることが明らかになった。

つまり、相1と相2が相平衡にある条件は次のように表される。ここで  $N$  は粒子数である。[1]

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ G_1 / N_1 &= G_2 / N_2 \end{aligned} \tag{1-1}$$

しかし、 $G$  の式は相互作用の無い系はともかく、一般的には限られた模型的な取り扱いで知られるのみである。

分子間相互作用を具体的に扱って、粒子系の相転移を調べる方法のひとつに、分子動力学シミュレーションがある。現時点では分子間相互作用の関数が与えられたとき多分子系の古典力学の運動方程式を数値的に解いて、系の平衡状態を得た後、圧力や内部エネルギー  $U$  を求める。これらを元に、熱力学の関係式に基づいて、エントロピー  $S$  やギブスエネルギーを計算する。

本論文では2章で、van der Waals 式[1]を仮定して、気相・液相・固相間の相転移の境界線を定める方法を述べる。こうしていわゆる相図(状態図)が得られる。蒸気圧曲線・融解温度線・昇華圧曲線として知られる実験結果と比較検討を行う。[2, 3]

3章では、レナード・ジョーンズ相互作用系についてより現実的な相図を得るために、分子動力学シミュレーションにより、 $p(V, T)$  と  $U(V, T)$  を簡単な式で表すことで、 $G(V, T)$  を得る方法を述べる。 $G$  が得られた後は式(1-1)を数値的に解いて相図を得る。相互作用の効果を取り入れているため、van der Waals 式による相図よりは格段に現実的なものであることが示される。[4-12]

4章では、ギブスエネルギーを経由することなく、与えられた状態  $(V, T)$  あるいは  $(p, T)$  でどの相が最安定と見なすことができるかを分子動力学シミュレーション[13]により調べる。多数の状態点でのシミュレーションを繰り返すことにより、相境界も定めることができる。残念ながらこの方法は、コンピュータ資源を多く消費する。伝統的な方法としては多数の状態点での計算結果を状態方程式にまとめてそれにもとづいて、相平衡を議論するものがある。[14,15] 4章では、セルの構成などに工夫を凝らして、比較的少ない計算量で相

境界を定める具体的な例を示す。[16, 17]

2章から4章まで具体的な分子系は球形からなる分子系に近似できるものとしている。このため実験値との比較においては、アルゴン系が多く利用される。しかし、van der Waals式のような抽象的なモデルでは、水や酸素あるいはプロパンのような炭化水素系更にはアルカリ金属のリチウムとの比較も行った[3]。また多数の分子系をレナードジョーンズ関数で表わせると考えると3章で得た状態式が非常に多くの分子系の臨界点・沸点などを議論できる[19]。

分子動力学を使った最新の研究に定密度の条件下での融解エントロピーがある。レナードジョーンズ系では密度によらず、融解エントロピーは1分子あたり約0.5kとなることを見いだした[20]。(kはボルツマン定数)

本研究における分子動力学シミュレーションは SCIGRESS-ME[21]を使用して行った。そのほかに、分子動力学法のプログラムを見える形で公表している[22, 23]。EXCELのワークシート[22]および *Mathematica* のノートブック[23]はこれらの文献の電子付録として公表している。

Journal of Computer Chemistry, Japan  
Vol. 14 (2015) No. 1 p. 18-21  
記事言語: Japanese  
前の記事

DOI http://doi.org/10.2477/jccj.2015-0001  
技術論文

### EXCELによる分子動力学

片岡 洋右<sup>1)</sup>, 山田 祐理<sup>2)3)</sup>

1) 法政大学生命科学部環境応用化学科, 184-8584 東京都小金井市梶野町3-7-2 2) 東京電機大学理工学部, 350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂  
3) 法政大学情報メディア教育研究センター, 184-8584 東京都小金井市梶野町3-7-2

J-STAGE公開日 20150330 早期公開日 20150327

キーワード: 分子動力学プログラム, レナードジョーンズ関数, 熱力学量, 二体相関関数, 平均二乗変位

全文HTML (FREE HTML) 本文PDF [1075K] (FREE PDF)

Browse "Advance Publication" version.

訂正日: 20150407  
訂正箇所: 記事内容が変更されました

訂正日: 20150407  
訂正箇所: 本文(PDF)が変更されました  
訂正内容: Added a category of Manuscript.

抄録 引用文献(9) 電子付録(2)

## References

- [1] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [2] Yosuke Kataoka, "Thermodynamics of three-phase equilibrium by van der Waals

equation of state”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, (12-Sep-2017, accepted) to be published on March, 2018.

[3] Yosuke Kataoka, ”The three-phase equilibrium in water, oxygen, propane and lithium by van der Waals equation of state”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, (submitted).

[4] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 115-123 (2014).

[5] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 257-262 (2014).

[6] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **12**, 101-108 (2013).

[7] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **10**, 98-104 (2011).

[8] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 81-88 (2012).

[9] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 165-173 (2012).

[10] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 174-183 (2012).

[11] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **12**, 181-189 (2013).

[12] Y. Kataoka and Y. Yamada, ”Thermodynamics and Molecular Dynamic Simulations of Three-phase Equilibrium in Argon (v8)”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 130-138 (2014).

[13] Y. Kataoka and Y. Yamada, ”A Universal Equation of State for Hydrocarbon”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10-17 (2015).

[14] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).

[15] J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **78**, 591-618 (1993).

[16] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1-34 (1994).

[17] Y. Kataoka and Y. Yamada, ”Phase Diagram of a Lennard-Jones System by Molecular Dynamics Simulations”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 115-123 (2014).

[18] Y. Kataoka and Y. Yamada, ”Phase Diagram for a Lennard-Jones System Obtained through Constant Pressure Molecular Dynamics Simulations”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 257-262 (2014).

[19] Y. Kataoka and Y. Yamada, ”A Universal Equation of State for Hydrocarbons”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10-12 (2015).

[20] Yosuke Kataoka, ”Calculation of the Melting Entropy of Argon at Constant Volume using Molecular Dynamics”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, (17-Jul-2017,accepted) to be published on March, 2018.

[21] SCIGRESS-ME,

<http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/sgme/summary/>

[22] 片岡洋右、山田有理、”EXCELによる分子動力学”、*J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 18-21 (2015).

[23] 山田有理、片岡洋右、”Mathematicaによる分子動力学”、*J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 172-176 (2015).

## 第2章 van der Waals 式による3相平衡<sup>[0]</sup>

### 2.1 歴史

相転移は熱力学で解くべき最も重要な問題の一つである[1]。最近ではこの現象は分子動力学シミュレーションを使用して調べられている[2-4]。その結果は多数の係数を含む状態式の形にまとめられる[5, 6]。われわれはより簡単な式を提案してきた[7-13]。

van der Waals 式を使うと気体と液体のあいだの相転移を統一的に説明できる[1]。相境界を定める方法に Maxwell の構成法がある。しかし、固相を含めた統一的な議論はまれであり、計算が実行されるのはひとつには化学工学の分野での実用的な状態式による個々の場合についての特定の状況についてである。もうひとつは、レナードジョーンズ系のようなモデル系についての状態式を用いたものである[5, 6]。

### 2.2 固体-気体の van der Waals 式の導入

オリジナルの van der Waals 式は液体-気体についての式である。ここで液体とは、気体と比べ密度の非常に高い凝縮状態の一つである。そこでもう一つの密度の非常に高い凝縮状態である固体を想定して、固体-気体の van der Waals 式を導入する。

液体-気体の van der Waals 式を次のように書く。

$$p = \frac{kT}{\frac{V}{N} - b} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2, \quad V > Nb \quad (2-1)$$

ここで、記号は通常のものであり、圧力  $p$  温度  $T$  体積  $V$  粒子数  $N$  van der Waals 係数  $a, b$  である。係数  $a$  は[エネルギー]\*[体積]の次元を持つため、新たに次の式によりエネルギー定数  $\varepsilon$  を導入する。

$$a = \varepsilon b \quad (2-2)$$

この書き方で式(2-1)を無次元量に関する式の形に変形すると次式を得る。

$$\frac{p}{\varepsilon} = \frac{kT}{\varepsilon} \frac{1}{\frac{V}{Nb} - 1} - \left( \frac{Nb}{V} \right)^2, \quad (\text{液体}) \quad (2-3)$$

固体-気体の van der Waals 式は具体的な例で示すと次のようになる。

$$\frac{p}{\varepsilon} = \frac{b}{Nb} \frac{kT}{\frac{V}{Nb} - 0.9} - 1.5 \left( \frac{Nb}{V} \right)^2, \quad (\text{固体}) \quad (2-4)$$

この式は次のような考えで書かれている。固相においては1粒子あたりの体積は液相の0.9倍程度である。また固相における引力的相互作用エネルギーの大きさは液相の場合の1.5倍程度である。

$$\begin{aligned} a_s &= \varepsilon_s b = 1.5\varepsilon b \\ b_s &= 0.9b \end{aligned} \quad (2-5)$$

### 2.3 内部エネルギーの式

圧力と内部エネルギー  $U$  は次の熱力学的状態方程式を満たさなければならない[1]。

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (2-6)$$

式(2-1)の場合は、この式を積分して次の式を得る。 $U_0$  は積分定数である。

$$\frac{U}{N} = -a \frac{N}{V} + \frac{U_0(T)}{N} \quad (2-7)$$

液体と固体の式からは次の  $U$  の式を得る。ただし、積分定数の部分には任意性がある。

$$\frac{U(\text{Liquid})}{N\varepsilon} = \frac{3}{2}kT - \frac{NB}{V} + 1.6kT - 1.5\varepsilon \quad (2-8)$$

$$\frac{U(\text{Solid})}{N\varepsilon} = \frac{3}{2}kT - 1.5 \frac{NB}{V} + 1.5kT - 1.5\varepsilon + u_0(\text{adjustable}) \quad (2-9)$$

これらの  $U$  の式で第1項は運動エネルギー、第2項は式(2-7)の体積に依存する相互作用項、第3項と第4項はポテンシャルエネルギーの平均値に相当する項である。式(2-9)の最後の調節変数  $u_0 > 0$  は、3重点を実現するために導入した。 $u_0$  の値の例を下に示す。これはアルゴンの場合である。

$$u_0 = 0.6\varepsilon \quad (2-10)$$

### 2.4 エントロピー

ギブスエネルギー  $G$  を知るにはエントロピー  $S$  の式が必要である。圧力  $p$  と内部エネルギー  $U$  が  $(V, T)$  の関数として得られたので、適切な過程を使用し熱力学第一法則を使ってエントロピー変化の式を知ることができる[1]。

等温可逆膨張の仕事  $w$  は van der Waals の式から次のように得られる。

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -NkT \ln \left( \frac{V_f - Nb}{V_i - Nb} \right) - a \left( \frac{N}{V_f} - \frac{N}{V_i} \right) \quad (2-11)$$

熱力学第一法則からこの過程における熱の出入り  $q_{rev}$  は次の式から得られる[1]。

$$\Delta U = q_{rev} + w \quad (2-12)$$

内部エネルギーの変化は式(2-7)から分かる。

$$\Delta \frac{U}{N} = -\varepsilon b \left( \frac{N}{V_f} - \frac{N}{V_i} \right) \quad (2-13)$$

こうして、等温可逆膨張過程によるエントロピー変化  $\Delta S$  は次のように書かれる。

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T} = Nk \ln \left( \frac{V_f - Nb}{V_i - Nb} \right) \quad (2-14)$$

一定体積での加熱過程によるエントロピー変化を加えて、一般の状態変化におけるエントロピー変化の式が次のように得られる。ここでは定積熱容量が一定の場合の式を書いた。

$$\Delta S(T_i, V_i \rightarrow T_f, V_f, N) = Nk \ln \left( \frac{V_f - Nb}{V_i - Nb} \right) + \left( \frac{dU_0}{dT} \right)_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) \quad (2-15)$$

ここでエントロピーの原点を次のように選ぶと以下の計算が簡単になる。

$$S(T_i = \varepsilon/k, V_i = 2Nb, N) \equiv 0 \quad (2-16)$$

そこでエントロピー変化として次の式を得る。

$$\Delta S(T_i, V_i \rightarrow T_f, V_f, N) = Nk \ln \left( \frac{V_f - Nb}{Nb} \right) + 3.1kN \ln \left( \frac{kT_f}{\varepsilon} \right) \quad (\text{liquid}) \quad (2-17)$$

$$\Delta S(T_i, V_i \rightarrow T_f, V_f, N) = Nk \ln \left( \frac{V_f - Nb}{Nb} \right) + 3kN \ln \left( \frac{kT_f}{\varepsilon} \right) \quad (\text{solid}) \quad (2-18)$$

## 2.5 (T, V)空間における熱力学量

温度  $T = 0.14 \varepsilon/k$  における圧力  $p$  の密度依存性を図 2-1 に示した。図 2-1 の右側の図は低密度領域が良く分かるように対数目盛りとしたものである。比較のために完全気体(理想気体)の圧力  $p_{id}$  も示した。固体の圧力が液体と比べ高密度で低いことが分かる。これは高密度における引力の効果のためである。

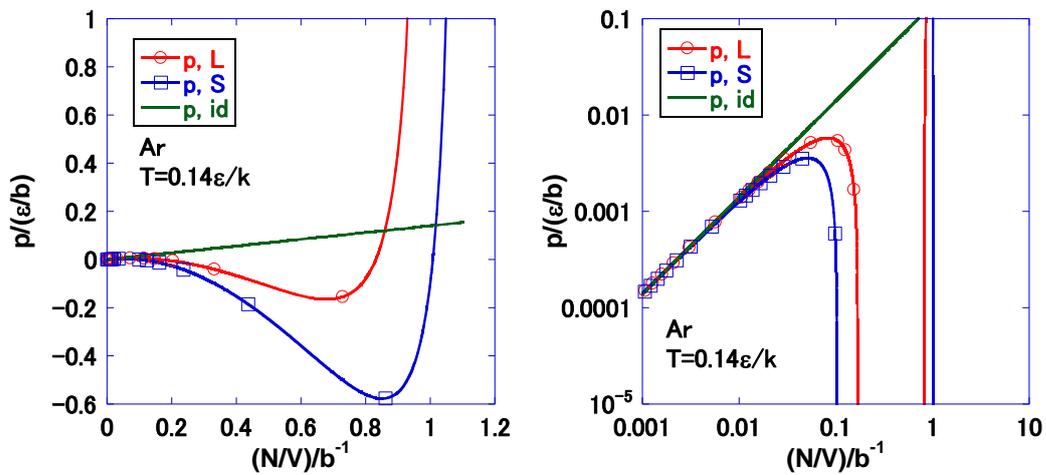


Fig. 2-1. Pressure  $p$ , as a function of the number density  $N/V$ , at  $T = 0.14\varepsilon/k$ . The liquid ( $p, L$ ), and solid ( $p, S$ ) branches are compared with that for an ideal gas ( $p, id$ ).

同様に温度  $T = 0.14 \epsilon/k$  における内部エネルギー  $U$  の密度依存性を図 2-2 に示した。図のような密度に比例して  $U$  が高密度になるに従い低下するのが van der Waals 式の特徴である。式(2-5)のように固体における  $a$  の値が液体の場合の値と比べて適切に大きいため、図 2-2 のように高密度において、固体の  $U$  は液体の  $U$  より低い値となる。

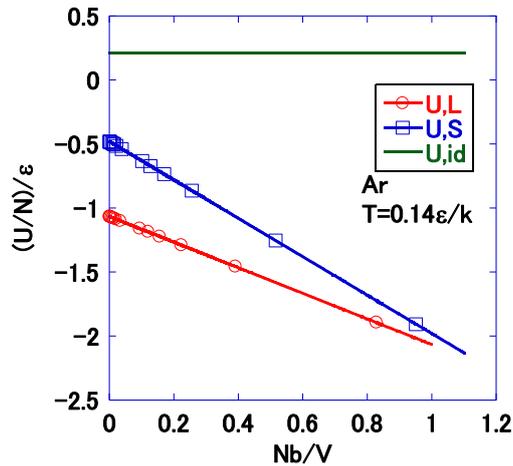


Fig. 2-2. Internal energy per particle  $U/N$ , as a function of the number density  $N/V$ , at  $T = 0.14\epsilon/k$ . The liquid (U, L), and solid (U, S) branches are compared with that for an ideal gas (U, id).

エントロピーを温度  $T = 0.14 \epsilon/k$  において密度の関数として描いたのが図 2-3 である。

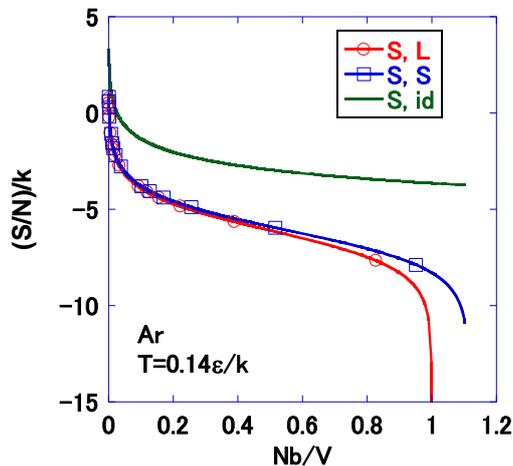


Fig. 2-3. Entropy per particle  $S/N$ , as a function of the number density  $N/V$ , at  $T = 0.14\epsilon/k$ . The liquid (S, L), and solid (S, S) branches are compared with that for an ideal gas (S, id).

液体・固体ともに密度の限界に近づくとエントロピーは低下する。この状況ではゆるされる分子配置が少なくなるためである。一方密度が十分低い状態ではエントロピーは大きな値をとる。そこでは許される分子配置の数が大きくなるためである。

同じ温度でギブスエネルギー  $G$  を密度の関数としてプロットしたのが図 2-4 である。高密度では液体・固体ともに密度の限界に近づくとき  $G$  は急激に増大する。これは圧力の増大による。一方低密度領域では密度の低下とともに  $G$  は低下する。これはエントロピー項のためである。圧力とギブスエネルギーがともにいわゆる van der Waals ループを持つ。ここに相転移の可能性がある。また液体と固体の  $p$  と  $G$  が同じ程度の対応する密度において同じ程度の値をとる。これも相転移を予想させる。

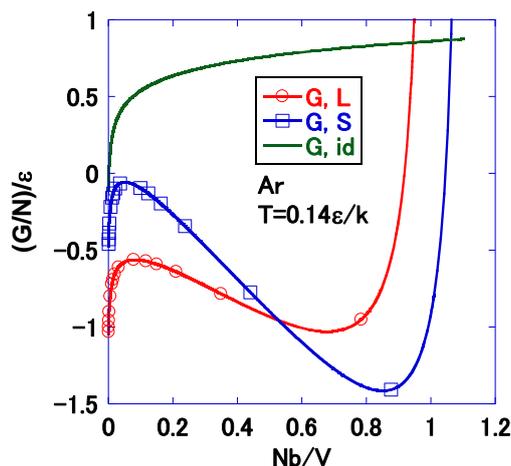


Fig. 2-4. Gibbs energy per particle  $G/N$ , as a function of the number density  $N/V$ , at  $T = 0.14 \epsilon/k$ . The liquid ( $G, L$ ), and solid ( $G, S$ ) branches are compared with that for an ideal gas ( $G, id$ ).

## 2.6 相平衡点

相 1, 2 が  $(p, T)$  空間の温度  $T$  において相平衡となるための条件は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} p_1(V_1, T) &= p_2(V_2, T), \\ \frac{G_1(V_1, T)}{N_1} &= \frac{G_2(V_2, T)}{N_2} \end{aligned} \quad (2-19)$$

この式を数値的に解くためには体積を助変数として  $G$ - $p$  曲線を固体と液体について描いてその交点を求めればよい。図 2-5 に固体と液体の相平衡の場合を示した。

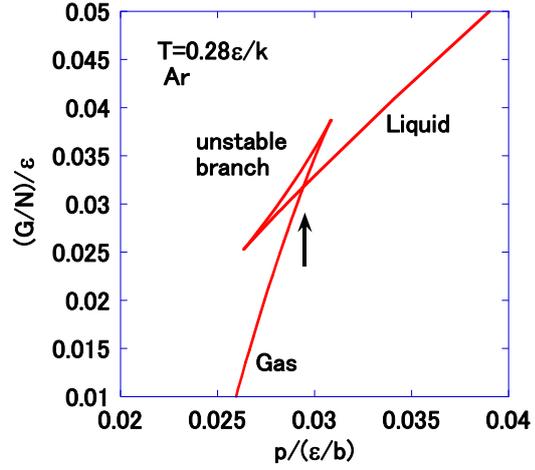
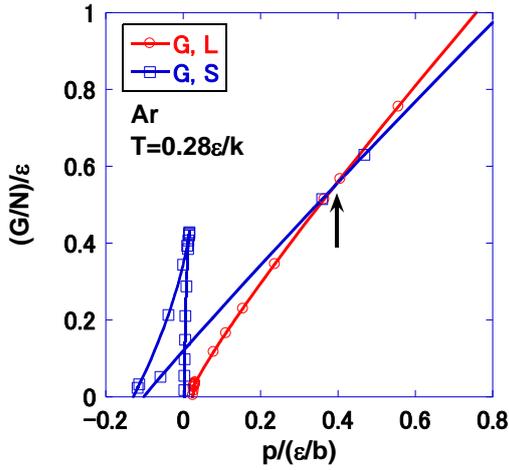


Fig. 2-5. Gibbs energy per particle  $G/N$  as a function of the pressure  $p$  at temperature  $T = 0.28 \epsilon/k$  in the solid-liquid transition region. The liquid ( $G, L$ ), and solid ( $G, S$ ) branches cross at the point indicated by an arrow.

Fig. 2-6. Gibbs energy per particle  $G/N$ , as a function of the pressure  $p$ , at  $T = 0.28 \epsilon/k$  in the liquid-gas transition region. The liquid branch crosses with the gas branch at the point indicated by the arrow.

図 2-6 には気体と液体が平衡となる例を示した。この図には不安定領域の分岐が現れている。この領域では次の不等式が成立する。

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0 \quad (2-20)$$

次の図 2-7 には 3 重点の例を示した。

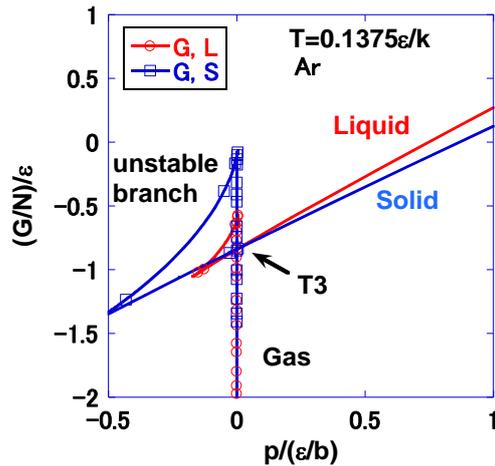


Fig. 2-7. Gibbs energy per particle  $G/N$ , as a function of the pressure  $p$ , at  $T = 0.1375 \epsilon/k$  in the triple point region. The solid branch crosses with the gas and the liquid branches at the point indicated by the arrow, T3.

図 2-7 の  $T_3(p_3 = 0.00066 \epsilon/b, G/N = -0.84 \epsilon)$  と示した場所で、固体と液体と気体の分岐が 1 点で交差する。この温度では  $p_3$  より高压では固体が最も安定であり、より低压では気体が最も安定である。

表 2-1 において臨界点と 3 重点を実験値と比較した。van der Waals 式では臨界点は次の式で与えられる[1]。

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{\epsilon}{k}, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{\epsilon}{b}, \quad V_c = 3b \quad (2-21)$$

Table 2-1 Calculated critical and triple point parameters compared with the experimental data for argon [24].

	$p_c/(\epsilon/b)$	$p_3/(\epsilon/b)$	$T_c/(\epsilon/k)$	$T_3/(\epsilon/k)$	$V_c/b$	$V_{3L}/b$	$p_3/p_c$	$T_3/T_c$	$V_{3L}/V_c$
vdW	0.037	0.00066	0.296	0.140	3.000	0.836	0.018	0.47	0.28
	$p_c/\text{atm}$	$p_3/\text{atm}$	$T_c/\text{K}$	$T_3/\text{K}$	$V_c/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_{3L}/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$p_3/p_c$	$T_3/T_c$	$V_{3L}/V_c$
Ar	48.0	0.681	151	87.8	75.3	28.2	0.014	0.582	0.375

計算で得られた臨界点の温度で規格化した 3 重点の温度  $T_3/T_c$  と臨界点の圧力  $p_c$  で規格化した 3 重点の圧力  $p_3/p_c$  は、実験値と同じ程度の大きさである。ここで 3 の添え字で 3 重点を示した。

## 2-6 相図

アルゴンについてのポテンシャルパラメータ  $\epsilon$  と  $b$  を臨界点での実験値を使って次のように決めた。

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{\epsilon}{k} = 150.72 \text{ K}, \quad (2-22)$$

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{\epsilon}{b} = 4.86 \text{ MPa}$$

ポテンシャルパラメータの値を表 2-2 に示した。

Table 2-2 vdW EOS coefficients  $a$ ,  $b$  and  $\epsilon$  ( $= a/b$ ) for argon adjusted with respect to  $T_c$  and  $p_c$ .

$a/\text{Jm}^3$	$b/\text{m}^3$	$\epsilon/\text{J}$	$(\epsilon/k)/\text{K}$
3.76E-49	5.35E-29	7.02E-21	5.09E+02

このパラメータを使用して図 2-8 のアルゴンの相図を得た。

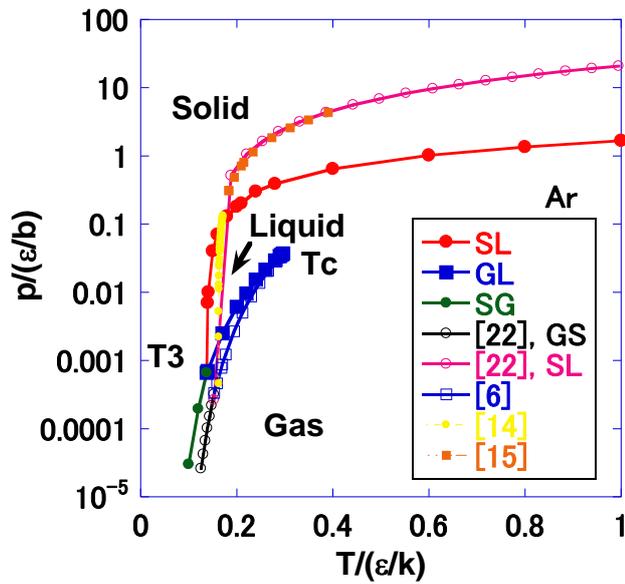


Fig. 2-8. Phase diagram in the  $(p, T)$  space. The calculated result is compared with the experimental data [14, 15], the EOS [6] and the free energy calculation [22].

計算で得られた相図はアルゴンについての実験結果[15, 16]、レナードジョーンズ系についてのコンピュータシミュレーションの結果[17-21]およびレナードジョーンズ系についての銃タエネルギー計算の結果[22-23]と良く対応している。この結果は計算で得られた相図は少なくとも定性的には現実系を再現することを示している。

図 2-9 に  $(T, N/V)$  空間での相図を示した。この図ではレナードジョーンズ系についての結果も比較のため示している。

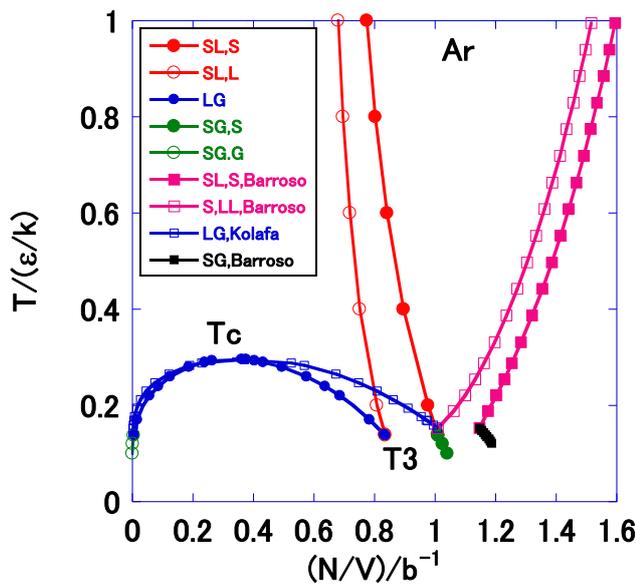


Fig. 2-9. Phase diagram in the  $(T, N/V)$  space. The calculated result is compared with the EOS [6] and the free energy calculation [22].

図から相境界線の傾きが van der Waals 式による計算結果とレナードジョーンズ系とで異なることが分かる。この原因は van der Waals 式では許される密度に限界があり、密度が限界値に近づくと、圧力が急激に上昇するためである[25]。

$$\frac{N}{V} < \frac{1}{b} (\text{liquid}), \quad \frac{N}{V} < \frac{1}{0.9b} (\text{solid}) \quad (2-23)$$

相境界における熱力学量の跳びなどについてもレナードジョーンズ系と比較した[25]。

### 2-7 $(p, T)$ 空間における熱力学量

図 2-10 に臨界圧力  $p_c = 0.037 \epsilon/b$  近傍の圧力における体積の温度依存性を示した。

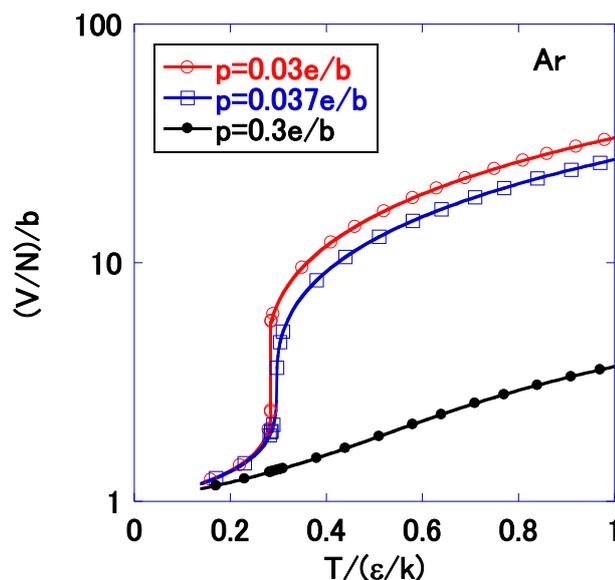


Fig. 2-10. Volume per particle  $V/N$ , as a function of the temperature at several pressures. The pressure  $p = 0.037 \epsilon/b$  is the critical pressure.

圧力  $p = 0.03 \epsilon/b$  においては液体と気体間の相転移が見える。この図を得るには式(2-24)のような式を EXCEL のゴールシークを用いて数値的に解いた。計算に使用した EXCEL ファイルの例は別の箇所で公開予定である[25]。

$$p(V, T, N) = 0.03 \epsilon/b \quad (2-24)$$

圧力  $p = \epsilon/b$  における液体と固体の間の相転移に伴う体積の変化の様子を図 2-11 に示した。このためには次の式も数値的に解いた。

$$p_s(V, N, T) = \epsilon/b \quad (2-25)$$

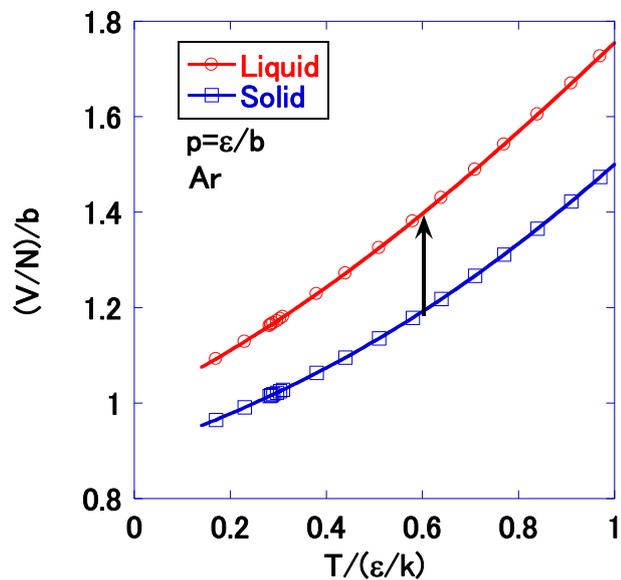


Fig. 2-11. Volume per particle  $V/N$ , as a function of the temperature at high pressure  $p = \epsilon/b$ . The solid-liquid transition is indicated by the arrow

### 2-11 水、酸素、プロパン、リチウムにおける相転移[a1]

今回の理論的取り扱いの有効性を確かめるために、アルゴン以外の系に同様に適用し実験値を相図で比較した[a1]。

水においては低圧の氷は液体より密度が低い。高圧のもとで高密度の固体が安定である[a2]。この系の相転移を van der Waals 式を仮定して調べ、図 2-12 の相図を得た。水の相図の特徴を良く再現できている[a1]。

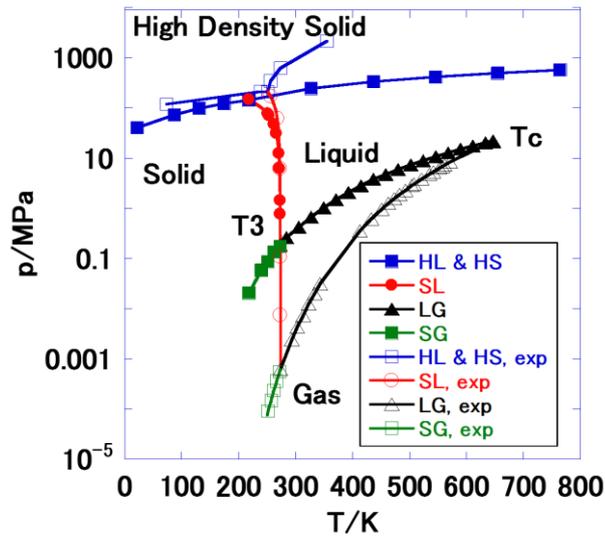


Fig. 2-12. Phase diagram of water in the  $(p, T)$  space. The calculated result is compared with the experimental data [a3-a6].

同様にして計算で得られた酸素の相図を図 2-13 に示す。

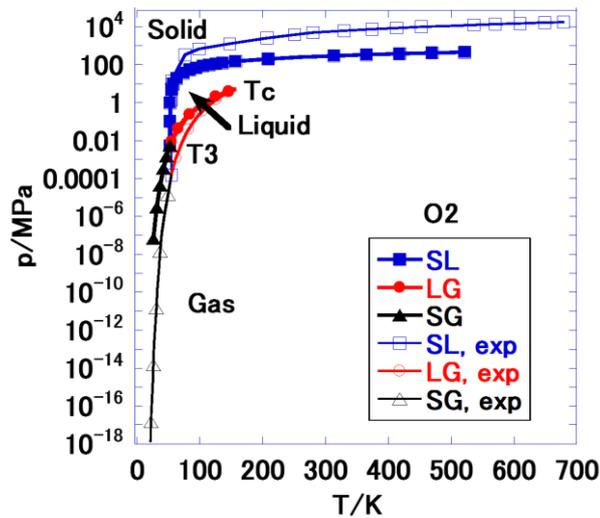


Fig. 2-13. Phase diagram of oxygen in the  $(p, T)$  space. The calculated result is compared with the experimental data [a4, a6 - a9].

プロパンは有機化合物の中で  $T_3/T_C$  の値が小さい化合物である。この系の相図を van der Waals 式を仮定して計算し、図 2-14 を得た。  $T_3$  の値については概ね再現しているが  $p_3$  の値はこれまで調べた系より低い値が得られたが、非常に低い実験値を再現できなかった。

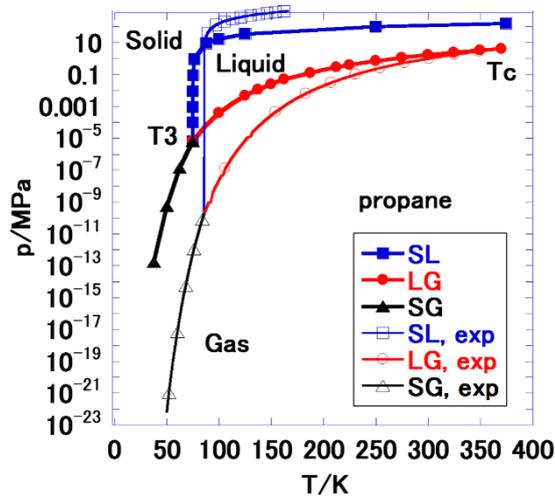


Fig. 2-14. Phase diagram of propane in the  $(p, T)$  space. The calculated result is compared with the experimental data [a4, a6, a10, a11].

リチウムは  $T_3/T_c$  の値が低い物質である。van der Waals 式で調べた相図を 2-15 に示した。 $T_3$  の値は再現できたが  $p_3$  の非常に低い実験値は再現できなかった。また高压下の固相の融解曲線は今回の理論の適用範囲外である。にもかかわらず、相図の全体像について計算値は実験値を良く説明している。

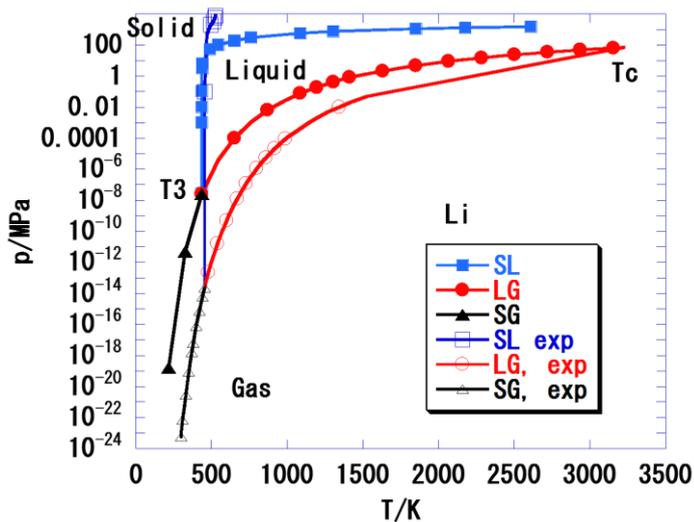


Fig. 2-15. Phase diagram of lithium in the  $(p, T)$  space. The calculated result is compared with the experimental data [a4, a6, a12 -a14].

最後に、 $p_3$  の値が実験値ほど小さな値を示さない理由を述べる。 $p_3$  は 3 重点における

蒸気圧である。van der Waals 式における蒸気圧は、オリジナルの van der Waals 式だけで決まるため、次の universal な関数で決まっている。

$$\frac{P_{\text{vapor}}}{\frac{\varepsilon}{b}} = \text{vapor} \left( \frac{T}{\frac{\varepsilon}{k}} \right) \quad (2-25)$$

この関数と多数の分子系における  $p3/pc$  についての実験値を  $T3/Tc$  にたいしてプロットすると図 2-16 のようになる。

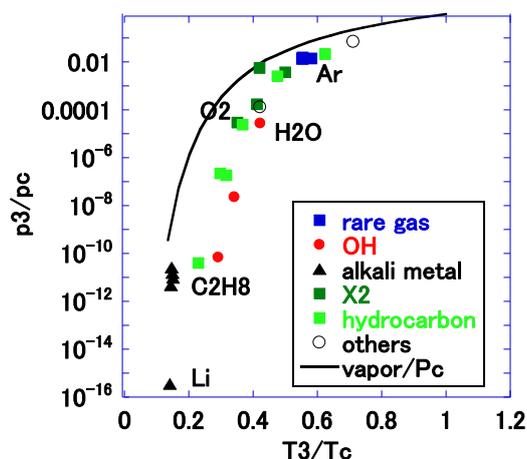


Fig. 2-16 The experimental normalized triple point pressure by the critical pressure  $p3/pc$  is plotted against the normalized triple point temperature by the critical temperature  $T3/Tc$  [a6]. The solid curve is the vapor pressure function of van der Waals EOS (See Eq. (2-25)).

#### References of Chapter 2

- [0] Y. Kataoka, “Thermodynamics of three-phase equilibrium by van der Waals equation of state”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, (2017/7/19 ,Accepted) to be published on March, 2018.
- [1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [3] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 13, 115-123 (2014).
- [4] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 13, 257-262 (2014).
- [5] J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 78, 591-618 (1993).
- [6] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, 100, 1-34 (1994).
- [7] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 12, 101-108 (2013).
- [8] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 10, 98-104 (2011).

- [9] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 11, 81-88 (2012).
- [10] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 11, 165-173 (2012).
- [11] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 11, 174-183 (2012).
- [12] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 12, 181-189 (2013).
- [13] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 13, 130-138 (2014).
- [14] K. Clusius and K. Weigand, *Z. Phys. Chem.*, B46, 1-36 (1940).
- [15] R. K. Crawford and W. B. Daniels, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 367-369 (1968).
- [16] J.-P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.*, 184, 151-161 (1969).
- [17] D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, 98, 4149-4162 (1993).
- [18] R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, 85, 43-59 (1995).
- [19] H. Okumura and F. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, 113, 9162-9168 (2000).
- [20] H. Okumura and F. Yonezawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 70, 1990-1994 (2001).
- [21] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.*, 117, 5092-5093 (2002).
- [22] M. A. Barroso and A. L. Ferreira, *J. Chem. Phys.*, 116, 7145-7150 (2002).
- [23] A. Ahmed and R. J. Sadus, *J. Chem. Phys.*, 131, 174504-174511 (2009).
- [24] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed., D. R. Lide, CRC press, Boca Raton (1995).
- [a1] Y. Kataoka, "Determining the three-phase equilibrium diagrams for water, oxygen, propane and lithium using van der Waals equations of state", *J. Comput. Chem. Jpn-International Edition.*, (2016/9/13, submitted) .
- [a2] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [a3] N. H. Fletcher, "The Chemical Physics of Ice", Cambridge University Press, (1970)
- [a4] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [a5] IAPWS R14-08(2011): <http://www.iapws.org/relguide/MeltSub.html>  
 "Revised Release on the Pressure along the Melting and Sublimation Curves of Ordinary Water Substance"
- [a6] D. R. Lide (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, CRC Press. Boca Raton, Florida, (2003)
- [a7] J. H. C. Lisman and W. H. Keesom, *Physica* 2, 901 (1935)
- [a8] D. A. Young, "Phase diagram of elements", Univ. California Press, Berkeley (1991)
- [a9] J. E. Ahern and T. W. Lawson, <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/687852.pdf> O2
- [a10] L. E. Reeves, G. J. Scott, and S. E. Babb, Jr., *J. Chem. Phys.*, 40, 3662 (1964) C2H8
- [a11] K. D. Timmerhaus. Ed. "Advances in Cryogenic Engineering", vol. 23 Plenum Press (1964) C2H8
- [a12] I. G. Dillon, P.A. Nelson, B.S. Swanson, *J. Chem. Phys.* 44, 4229, (1966).
- [a13] P. W. Bridgman, *Amer. Acad. Proc.* 56, 61 (1921).

[a14] C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. I. McMahon, M. Hanfland, S. Evans, M. Guthrie, S. V. Sinogeikin, H-K. Mao, *Nature Physics* 7, 211 (2011)

# 第3章 熱力学と分子動力学による アルゴンの3相平衡<sup>[0]</sup>

## 3.1 序

アルゴンの3相平衡を調べるためにレナードジョーンズモデル(LJ) [1]を仮定する。相の中では液相の性質が最も議論するに際して難しい。熱力学においては圧力  $p$  の密度依存性は一定温度にたいして定められる[1]。モンテカルロ法と分子動力学法が凝縮相における圧力を求めるのに使用される[2]。分子動力学法 (MD) で調べられた LJ 系の圧力は低温において広い密度範囲において van der Waals 式のような挙動を示す[3,4]。一方高密度液体での圧力  $p(V,T)$  は適切な係数  $a(p)$  を使用すれば温度の1次関数で近似できる[5]

$$p(V,T) = \frac{NkT}{V} + p(V,0\text{ K}) + a(p)NkT \quad (3-1)$$

ここで  $V$  は体積、 $T$  は温度、 $N$  は系における球形分子の個数、 $k$  は Boltzmann 定数である。式(1)の第1項は運動エネルギーの平均値である。他の項は分子間相互作用の影響である。内部エネルギー  $U(V,T)$  も近似的には温度の1次関数である[5]。

$$U(V,T) = \frac{3}{2}NkT + U(V,0\text{ K}) + a(U)NkT \quad (3-2)$$

固体においても同様の特徴を持つ[5]。

我々は先に LJ 系の理想系について完全液体と完全固体のモデルを提唱した[5-10]。単純化された状態式(EOS)を使用して、固体・液体・気体の間の相転移をギブスエネルギーの計算から調べた[5-10]。

ここでは、分子動力学のデータを解析して圧力の温度に対する線形性を議論する。

また EOS の関数形を以前我々が決めたもの[10]と同じとし、係数を最適化した。その結果、熱力学的性質についての計算値は実験値やシミュレーション結果とより良く合う。

LJ 系の EOS は多数調べられている[3, 4, 11-18]。それらはモンテカルロ法や分子動力学法で平衡状態[2]を調べたものである。ここにおける計算結果はシミュレーション結果[3, 4, 11-18]と実験結果[19-23]と比較する。

## 3.2 MD シミュレーションの解析

LJ 系[1]の内部エネルギーと圧力の密度・温度依存性を得るために MD シミュレーションを行った。LJ ポテンシャルは分子間距離  $r$  の関数であり、次式で与えられる。

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3-3)$$

ここで  $\varepsilon$  はポテンシャルの谷の深さを表わす。また  $\sigma$  は  $u(\sigma)=0$  となる距離である。今後

$\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれエネルギーと長さの単位として使用される。以前の我々の論文では Cuadros et al. [24] の LJ パラメータを使用してきた。アルゴンに適用すると臨界温度  $T_c$  と臨界体積  $V_c$  は実験値と同様の値となる。ここでは LJ パラメータは臨界温度と臨界体積を再現するように選んだ。下の式ではアルゴンについての巨視的実験結果[1]を最も右に書き、中間部分にはシミュレーションの結果[15]を示した。パラメータの値は表 3-1 に示した。

$$T_c = 1.37207 \epsilon/k = 150.72 \text{ K} \tag{3-4}$$

$$V_c / N = (1/0.316)\sigma^3 = 1.250 \times 10^{-28} \text{ m}^3$$

Table 3-1 Lennard-Jones parameters for argon.

$(\epsilon/k) / \text{K}$	$\epsilon / 10^{-21} \text{ J}$	$\sigma / 10^{-10} \text{ m}$	$(\epsilon/\sigma^3) / \text{MPa}$	$(\epsilon/\sigma^3) / \text{atm}$
114.12	1.5756	3.405	39.9	394

パラメータの値は式(3-4)に示すように MD シミュレーションの臨界温度  $T_c$  と臨界体積[15] についての結果が巨視的実験結果と合うように決められた。

今回の論文では  $N = 256$  の系について  $NVT$  アンサンブルのシミュレーションを数点の密度において、カットオフ距離を十分長く (アルゴンについて  $10 \cdot 8 \text{ m}$ ) とってポテンシャルエネルギーと圧力の計算を行った。図 3-1 と図 3-2 に計算の例を示した。

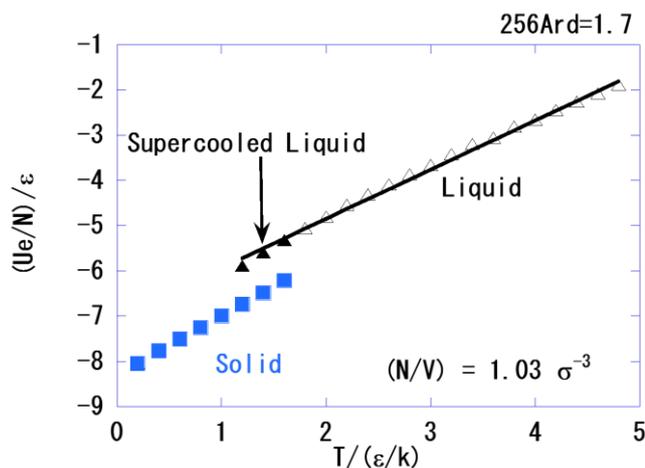


Fig. 3-1. Average potential energy vs. temperature obtained by MD simulations at  $N/V = 1.03 \sigma^{-3}$ . The line of fit is given for the liquid phase.

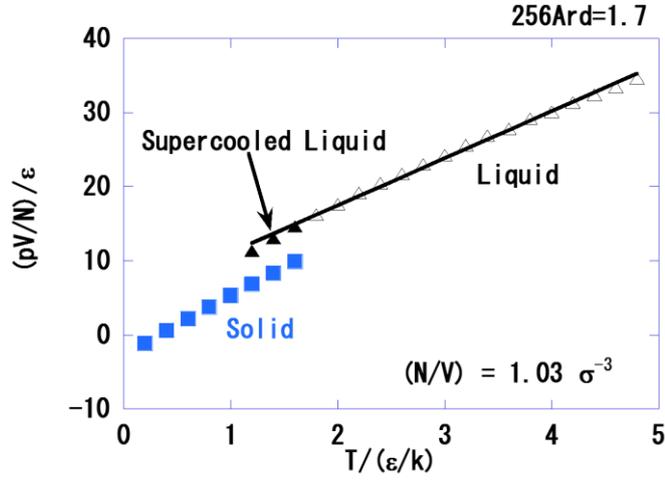


Fig. 3-2. Pressure multiplied by volume vs. temperature obtained by MD simulation at  $N/V = 1.03 \sigma^{-3}$ . The line of fit is given for the liquid phase.

ポテンシャルエネルギーの平均値  $U_e$  と圧力はそれぞれの相について温度の 1 次関数で表わした。

$$\frac{U_e}{N\varepsilon} = a(U_e) \frac{kT}{\varepsilon} + \frac{U_e(0 \text{ K})}{N\varepsilon} \quad (3-5)$$

$$\frac{p}{\varepsilon / \sigma^3} = a(p) \frac{kT}{\varepsilon} + \frac{p(0 \text{ K})}{\varepsilon / \sigma^3} \quad (3-6)$$

係数  $a(U_e)$  と  $a(p)$  は参考文献 10 の図 3 と図 4 に示されている。これらは次のように関数  $h(v)$  と  $y(v)$  で表わされる。

$$\begin{aligned} a(U_e) &= 1.4h(v), \\ a(p, \text{solid}) \frac{v}{\sigma^3} &= 1 + 6h(v), \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$a(p, \text{liquid}) \frac{v}{\sigma^3} = 1 + 6y(v)$$

$$h(v) = \frac{\sigma^3}{v} - \frac{1}{10} \left( \frac{\sigma^3}{v} \right)^5 + \frac{1}{60} \left( \frac{\sigma^3}{v} \right)^7, \quad (3-8)$$

$$y(v) = \frac{4}{5} \frac{\sigma^3}{v} + \frac{1}{10} \left( \frac{\sigma^3}{v} \right)^6 - \frac{1}{20} \left( \frac{\sigma^3}{v} \right)^8.$$

ここで  $v$  は粒子あたりの体積である。

$$v = \frac{V}{N} \quad (3-9)$$

項  $U_e(0 \text{ K})$  は参考文献[9]の図 4 に示されている。他の関数は後ほど示される。

### 3.3 状態式

使用する状態式を以下に示す。

$$U(V, T) = \frac{3}{2} NkT + U_e(V, 0 \text{ K}) + g(v)NkT, \quad (3-10)$$

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \frac{dU_e(V, 0 \text{ K})}{dV} + f(v)NkT + \left( \frac{dg(v)}{dv} \right) NkT \ln(kT), \quad (3-$$

11)

$$\frac{U_{e,s}(V, 0 \text{ K})}{N\epsilon} = 6 \left( 1 + \frac{1}{128} \right) \frac{\sigma^{12}}{v^4} - 12 \left( 1 + \frac{1}{5} \right) \frac{\sigma^6}{v^2}, \text{ (Solid)} \quad (3-12)$$

$$\frac{U_{e,l}(V, 0 \text{ K})}{N\epsilon} = \left( 1.5 \frac{\sigma^{18}}{v^6} - 9 \frac{\sigma^3}{v} \right), \text{ (Liquid)} \quad (3-13)$$

$$g_s(v) = 1.4h(v), f_s(v) = 1.09751467 * 6 \frac{h(v)}{v}, \text{ (Solid)} \quad (3-14)$$

$$g_f(v) = 1.4h(v), f_f(v) = 1.17704962 * 6 \frac{y(v)}{v}. \text{ (Liquid)} \quad (3-15)$$

ここでは関数  $f_f(v)$  は式(3-15)のように調節パラメータを含んでいる。これは MD の臨界点を再現するように選んだ[15]。もうひとつの調節パラメータは固相に対する関数  $f_s(v)$  の中に含まれている。これは式(3-14)のように MC の 3 重点[17]を再現するように選んだ。式(3-15)の最後の項は熱力学的状態方程式を満たすために導入された。これらの式が完全固体の式と完全液体の式である。

エントロピー変化は等温可逆膨張と等積過熱過程により以下の状態変化について、熱力学第 1 法則を使って求めた[1]。

$$(V_i, T_i) \rightarrow (V_f, T_f) \quad (3-16)$$

エントロピー変化の式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta S &= (g(V_f) - g(V_i))Nk + Nk \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) + (F(V_f) - F(V_i))Nk + (g(V_f) - g(V_i))Nk \ln(kT_i) \\ &+ \left( \frac{3}{2} Nk + g(V)Nk \right) \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) \\ F(v) &= \int f(v)dv \end{aligned} \quad (3-$$

17)

ここで初期状態として次の状態を選んだ。

$$T_i = \frac{\epsilon}{k}, V_i = Nv_{\max} \quad (3-18)$$

$$S_0 \equiv S_i = g(Nv_{\max})Nk + Nk \ln(Nv_{\max}) + F(Nv_{\max})Nk + \left(\frac{3}{2}Nk + g(Nv_{\max})Nk\right) \ln\left(\frac{\varepsilon}{k}\right) \quad (3-19)$$

19)

ここで体積  $v_{\max}$  は体積の単位  $\sigma^3$  と比べ十分大きい。温度は  $\varepsilon/k$  を単位として表わす。関数  $F(V)$  と  $g(V)$  は初期状態では 0 と仮定する(式 (3-7), (3-8), (3-14), (3-15)参照)。このようにしてエントロピー変化は次のようになる。

$$\Delta S(Nv, T) = \frac{3}{2}Nk \ln\left(\frac{kT}{\varepsilon}\right) + Nk \ln\left(\frac{v}{\sigma^3}\right) + F(v)Nk + g(v)Nk \ln\left(\frac{kT}{\varepsilon}\right) + g(v)Nk, \quad (3-20)$$

$$F(v) = \int f(v)dv$$

以後においては  $S_0$  からの変化を  $S$  と表記する。

### 3-4 $T$ - $p$ 空間における相平衡

気液臨界点は次の式を数値的にといて求めた[1]。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (3-21)$$

表 3-2 にアルゴンについて得られた臨界点、実験結果、シミュレーション結果をまとめた。

Table 3-2. EOS, experimental [1], and MD [3, 4, 15] critical constants of argon.

	$T_c/(\varepsilon/k)$	$p_c/(\varepsilon/\sigma^3)$	$V_c/\sigma^3$
EOS v5 (Ref. 10)	1.470	0.247	2.53
EOS v8	1.321	0.219	2.57
EOS (Ref. 3)	1.313	0.13	3.22
EOS (Ref. 4)	1.340	0.141	3.22
MD (Ref. 15)	1.321	0.129	3.16
exp (Ref. 1)	1.321	0.122	3.16

臨界温度は式(3-15)の調節パラメータで MD シミュレーション[15]と合わせた。今回の状態式(v8)で計算された臨界体積は実験値[1]とシミュレーション結果[2, 3, 15]と良くあっている。臨界圧力については実験結果[1]と比べて高い。全体的に臨界定数については良好な結果である。

相 1, 2 間の  $T$ - $p$  空間における相平衡の条件は次の式で書ける。

$$\begin{aligned} p_1(V_1, T) &= p_2(V_2, T), \\ \frac{G_1(V_1, T)}{N_1} &= \frac{G_2(V_2, T)}{N_2}. \end{aligned} \quad (3-22)$$

ここでは状態式が体積と温度の関数であるので、この式は体積を助変数として、 $G$  を  $p$  に対して描いたときの相 1 の曲線と相 2 の曲線の交点として解くことができる[5, 6]。3 重点の

ときの例を図 3-3 に示した。

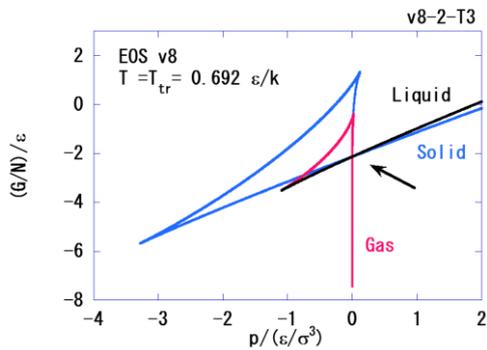


Fig. 3-3. Gibbs energy per molecule,  $G/N$ , vs. pressure at  $T_{tr} = 0.692 \epsilon/k$ . The arrow indicates the triple point.

密度が低下すると圧力は下がり液体は気体へ相転移する。同様に密度の低下に伴い固体は気体へ相転移する。固体分岐の低密度部分である気体は液体分岐の低密度部分である気体よりギブスエネルギーがわずかに高い。関数  $f_s(v)$  のなかの調節パラメータは MC の 3 重点の結果[17]を再現するように選んである。表 3-3 において 3 重点における熱力学量の計算値を実験値とシミュレーション結果と比較した。計算結果は合理的なものと判断できる。

Table 3-3. EOS, experimental [1, 25], MC [13, 17], and MD [18] triple points. The mass density of the liquid  $\rho_L$  and the change of enthalpy in the solid-liquid transition  $\Delta SLH$  are also given.

	$T_{tr}/(\epsilon/k)$	$p_{tr}/(\epsilon/\sigma^3)$	$\rho_L/\sigma^{-3}$	$\rho_S/\sigma^{-3}$
EOS v5 (Ref. 10)	0.749	2.12E-03	0.845	0.989
EOS v8	0.692	1.53E-03	0.843	0.988
MC (Ref. 13)	0.687	1.10E-02	0.850	0.960
MC (Ref. 17)	0.692	1.21E-03	0.847	0.962
MD (Ref. 18)	0.661	1.80E-03	0.864	0.978
exp (Refs. 1, 25)	0.734	1.73E-03	0.844	1.010

相転移の圧力を温度の関数として図 3-4 に示し、シミュレーション結果と比較した[3, 4, 11-18]。

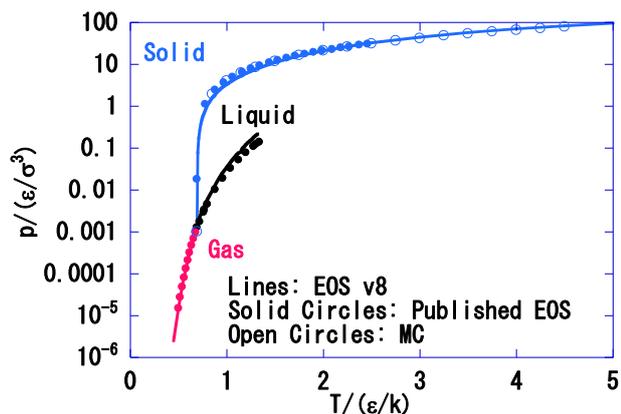


Fig. 3-4. Phase transition pressure vs. temperature for the LJ system. Comparison of EOS and simulation results [4, 11-18].

圧力は変域が非常に大きいので対数目盛りで表示した。LJ系の相転移圧力は温度の関数として再現されている。3重点近傍の相転移圧力をアルゴンの実験値[19-24]と図 3-5 において比較した。

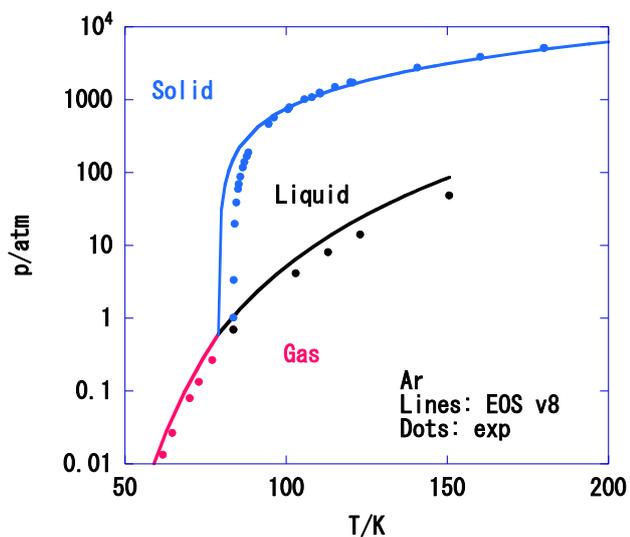


Fig. 3-5. Phase transition pressure vs. temperature for argon near the triple point [19-23].

3重点温度が6%実験値より低いので計算結果は実験値とずれている。推定された臨界圧力は約60%実験値より高い。LJパラメータはLJモデルの結果[15]と合うように決められた。しかし実験的に決められた臨界点はLJモデルとは精密には合わない。

図 3-6 に相転移温度—数密度関係を示した。シミュレーションの結果[3, 4, 11-18]との比較を行っている。固体と液体との境界線はよい一致を示している。気液相境界での若干の不一致は臨界体積の一致が不十分なためである。

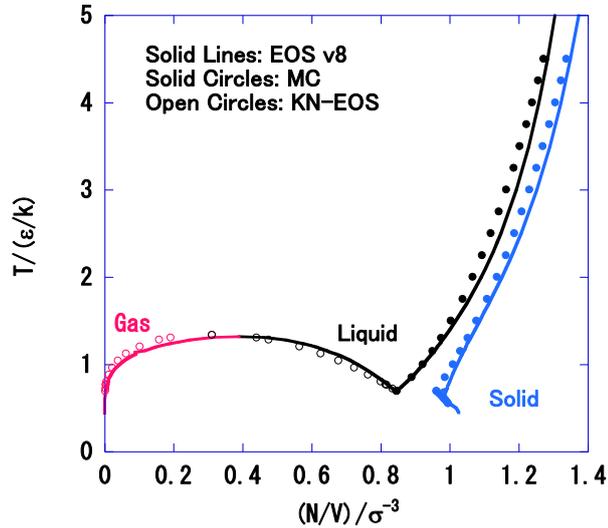


Fig. 3-6. Phase transition temperature vs. number density for the LJ system. Comparison of EOS and simulation results [4, 11-18].

相境界における熱力学量と MC シミュレーションの結果[17]との比較は参照論文[0]の付録で示されている、

配置エントロピー  $S_c$  は完全液体と完全固体では次の式で表わされる。

$$S_c(V, T) = Nk \ln \left( \frac{V}{N\sigma^3} \right) + F(v)Nk + g(v)Nk \ln \left( \frac{kT}{\varepsilon} \right) + g(v)Nk + Nk \quad (3-23)$$

固液相平衡線上の  $S$  の特徴は温度の関数と見ると凡そ一定であるといえる。この特徴は良く再現されている。

固液相平衡線上のポテンシャルエネルギーの平均値  $U_e$  は次のように書ける。

$$\begin{aligned} U_{e,s}(V, T) &= U_{e,s}(V, 0 \text{ K}) + g_s(v)NkT, \text{ (solid)} \\ U_{e,f}(V, T) &= U_{e,f}(V, 0 \text{ K}) + g_f(v)NkT. \text{ (liquid)} \end{aligned} \quad (3-24)$$

これについてもシミュレーションの結果[4, 17, 18]と比較した。気相・液相・固相ともシミュレーション結果と対応している。

### 3.5 一定圧力における熱力学量

この節では低圧下で EOS の結果とシミュレーションの結果を比較する。圧力  $p = 1 \text{ atm} = 2.54 \times 10^{-3} \text{ } \varepsilon/\sigma^3$  におけるギブスエネルギー  $G$  を図 3-7 において温度の関数として描いた。

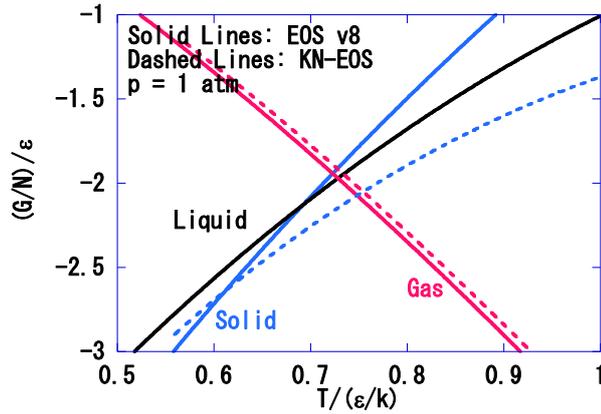


Fig. 3-7. Gibbs energy per molecule  $G/N$  vs. temperature at  $p = 1$  atm. Comparison of EOS and simulation results [4]. The melting point is  $0.692 \epsilon/k$ , and the boiling point is  $0.728 \epsilon/k$ .

これを Kolafa-Nezbeda (KN)-EOS と比較している。KN-EOS は LJ 系についての非常に多くのシミュレーション結果を解析して得られたものである。図 3-7 は相転移点近傍を拡大して表わしており、全体として我々の結果は KN-EOS と良く合っている。エントロピーの原点の選び方のため、固体と液体のエントロピーは負の値をとる。このため  $G$  のプロットは通常の曲線[1]と傾きが異なる。図 3-7 から融点  $T_m$  と沸点  $T_b$  は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 T_m &= 79.0 \text{ K} = 0.692 \frac{\epsilon}{k}, \\
 T_b &= 83.1 \text{ K} = 0.728 \frac{\epsilon}{k}, \\
 p &= 1 \text{ atm} = 2.54 \times 10^{-3} \epsilon / \sigma^3
 \end{aligned}
 \tag{3-25}$$

これらの結果は巨視的実験値[1]に近い値となっている。

以下の熱力学量を  $p = 1$  atm において巨視的実験値を比較した。それは体積、内部エネルギー、エンタルピー、ヘルムホルツエネルギー膨張係数、等温圧縮率と定圧熱容量である。定圧 MD シミュレーションを  $N = 864$  の系で  $p = 1.2$  atm において行った。比較の結果、今回の EOS は有用であると分かった。これらの図は参照論文[0]の付録に示されている。

### 3.6 熱力学的無撞着性の確認

熱力学的無撞着性を次の熱力学的関係式で確認した。

$$(C_p - C_v) \frac{1}{N} = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T N}
 \tag{3-26}$$

左辺と右辺をプロットして比較した図は参照論文[0]に示した。熱力学的無撞着性の上で問題は見られない。

### 3.7 数値計算

数値計算のためにいくつかのワークシートを表 3-4 のように用意した。図 3-4 のようなプロットを得るにはワークシートを使い  $v = V/N$  と  $T$  の関数として熱力学量を計算した。二つ目のワークシートでは方程式  $p(v, T_0) = p_0$  を与えられた  $T_0$  と  $p_0$  に対して  $v$  についてゴールシークにより解いた。これらのファイルは参照論文[0]の付録として公開されている。

Table 3-4. Worksheets used for the phase transition calculations.

File name	Purpose	Figure examples
EOSv8_(T=1.00).xlsx	$G/N$ vs. $p$ plot	Fig. 3-3
EOSv8_(p=1atm).xlsm	solve $p(V, T_0) = p_0$	Fig. 3-7

### 3.8 液体における振動的運動

この節では液相における分子運動を解析する。図 3-8 に  $T = \epsilon/k$ 、 $N/V = 0.91 \sigma^3$  における平均 2 乗変位を示した。この状態は液体に対応する。この図から併進運動が十分に励起されていることが分かる。この運動は拡散と分類できる。しかし短い時間においては図 3-9 に示した運動の軌跡ように振動運動が見える。図 3-10 は同じ状態の速度自己相関関数である。速度自己相関関数は次の式で定義される。

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle, \quad (3-27)$$

図 3-11 に示すように速度自己相関関数の振動数分布は  $30 \text{ cm}^{-1}$  付近に極大を持つ。速度自己相関関数の振動数分布は次の式で定義される。

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \int \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \cos(\omega t) dt \quad (3-28)$$

これらの図から、短い時間スケールでは振動が主な運動のモードであるが、長い時間スケールで見ると拡散運動が主な運動モードであることが分かる。

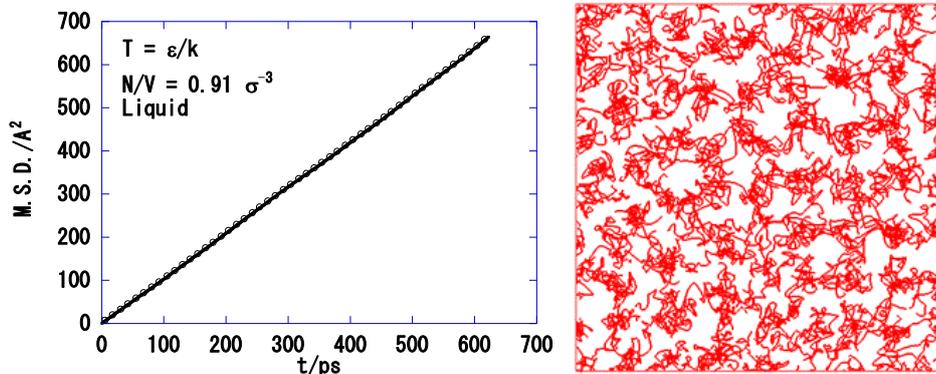


Fig. 3-8. Mean square displacement vs. time plot at  $T = \epsilon/k$  and  $N/V = 0.91 \sigma^{-3}$ .

Fig. 3-9 An example trajectory in the time range of 4 ps at  $T = \epsilon/k$  and  $N/V = 0.91 \sigma^{-3}$ .

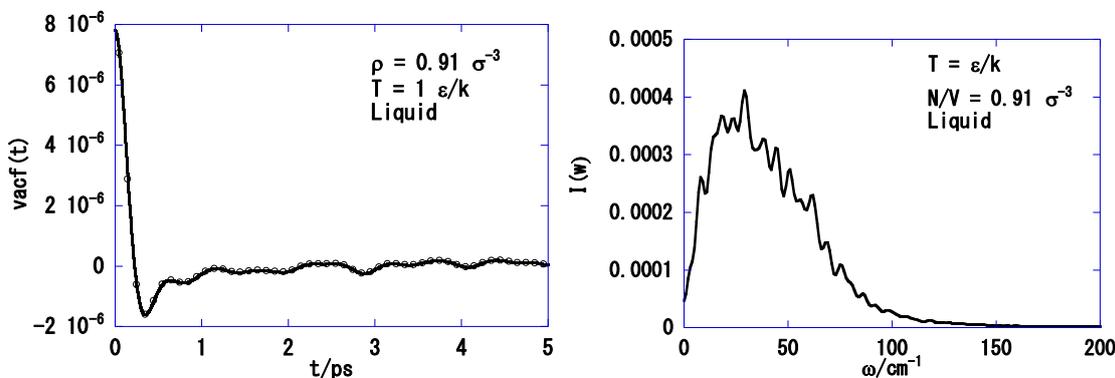


Fig. 3-10 Velocity auto correlation function vs. time at  $T = \epsilon/k$  and  $N/V = 0.91 \sigma^{-3}$ .

Fig. 3-11 Frequency spectrum of the velocity auto correlation function vs. frequency at  $T = \epsilon/k$  and  $N/V = 0.91 \sigma^{-3}$ .

短い時間スケールでの振動運動は衝突の効果も圧力にもたらす。この振動を調和振動で近似すると圧力は温度に比例する[6]。ここで右辺第1項は完全気体項であり、第2項は分子間相互作用項である。またこの式での  $z$  は最近接分子の個数である。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V} + \frac{zk}{2V} \quad (3-29)$$

### 3.9 3章のまとめ

LJ系における3相平衡は式(7)から式(15)に示した完全液体の式(v8)と完全固体の式(v8)でよく説明できる。アルゴンのポテンシャルエネルギーはレナードジョーンズのペアポテンシャルで書くことができる。このため、相互作用パラメータ  $\epsilon$  と  $\sigma$  は調節パラメータではない。今回のv8の状態式の中の係数が調節パラメータである。この係数の最適化を行えば、実験値との一致はさらによくなると期待できる。完全液体と完全固体の式は単純な解析的式である。これらの式が物理化学の教程で使用されることが期待される。

### 3.10 炭化水素系の汎用状態式[a0]

3章の状態式はLJポテンシャル系のものである。炭化水素分子に球分子を仮定するとLJ系の状態式を活用できる[a0]。炭化水素の臨界温度を分子に含まれる電子の数  $n$  に対してプロットした図を図a-1に示す。この図は炭化水素系の臨界温度と臨界圧力を解析して、炭化水素に適用すべきLJパラメータを定めることによって得られたものである[a0]。極めて多数の炭化水素系について大局的に分子が多数の電子を含むと臨界温度が上昇するさまを再現している。

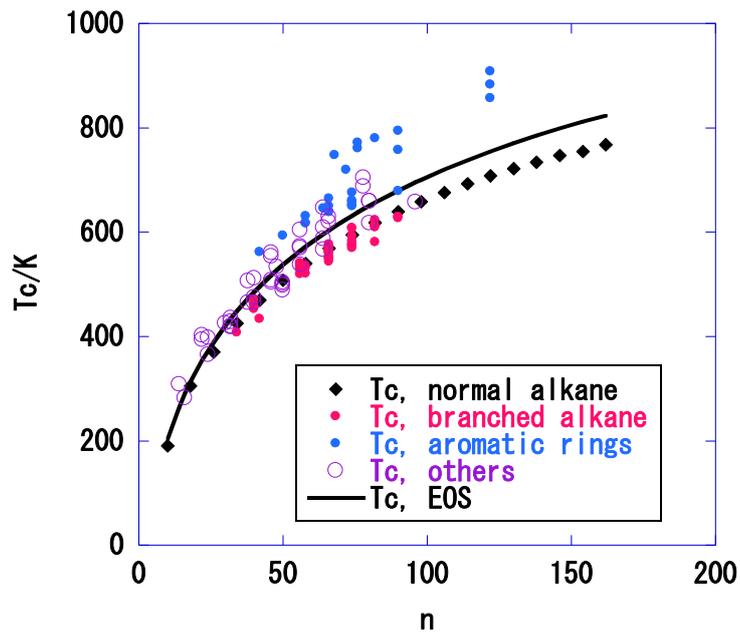


Fig. a-1 Calculated boiling temperature values vs. the number of electrons in various hydrocarbons, including a comparison with experimental data [a2, a3]

### References of Chapter 3

- [0] Yosuke Kataoka and Yuri Yamada, "Thermodynamics and molecular dynamic simulations of three-phase equilibrium in argon (v8)", *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 130-138 (2014).
- [1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [3] J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **78**, 591-618 (1993).
- [4] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1-34 (1994).
- [5] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **12**, 101-108 (2013).
- [6] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **10**, 98-104 (2011).
- [7] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 81-88 (2012).
- [8] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 165-173 (2012).
- [9] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 174-183 (2012).
- [10] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **12**, 181-189 (2013).
- [11] J.-P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.*, **184**, 151-161 (1969).
- [12] D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149-4162 (1993).
- [13] R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 43-59 (1995).
- [14] H. Okumura and F. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9162-9168 (2000).
- [15] H. Okumura and F. Yonezawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 1990-1994 (2001).
- [16] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5092-5093 (2002).
- [17] M. A. Barroso and A. L. Ferreira, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7145-7150 (2002).
- [18] A. Ahmed and R. J. Sadus, *J. Chem. Phys.*, **131**, 174504-174511 (2009).
- [19] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. D. R. Lide, CRC press, Boca Raton (1995).
- [20] K. Clusius and K. Weigand, *Z. Phys. Chem.*, **B46**, 1-36 (1940).
- [21] The Chemical Society of Japan, *Kagaku-binran Kisohen*, Kaitei-yonhan, Maruzen, Tokyo (1993).
- [22] R. K. Crawford and W. B. Daniels, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 367-369 (1968).
- [23] W. van Witzenburg and J. C. Stryland, *Can. J. Phys.*, **46**, 811-816 (1968).
- [24] F. Cuadros, I. Cachadiña and W. Ahamuda, *Molec. Engineering*, **6**, 319 (1996).
- [25] J. S. Rowlinson and F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth, London, (1982).
- [a0] Y. Kataoka and Y. Yamada, "A Universal Equation of State for Hydrocarbons", *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10-12 (2015).
- [a1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [a2] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton (1995).
- [a3] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 2014).

# 第4章 定圧分子動力学法による レナードジョーンズ系の相図<sup>[0]</sup>

## 4.1 序

我々は先の論文でレナードジョーンズ系(LJ)の相図を、通常の *NPT* (定圧定温) 分子動力学シミュレーション(MD)で調べた。そこでは通常のように周期的境界条件を仮定した。また融解や蒸発を調べるための工夫として低密度の相を表わすために直方体の基本セルを使用した。しかし低圧領域では相境界を精密に *NPT*MD で決定するのは困難であった。

この理由から、ここでは直方体の基本セルを使用し周期的境界条件を仮定して *NPHMD* [3-5]を使用して LJ 系の昇華と蒸発を調べる。2相共存状態を相境界[1]付近で調べる。得られた相図を状態式(EOS)による結果[6-11]と比較する。*NPHMD* も通常使用される MD 法の一つなので化学ポテンシャルを使用する工夫された方法[5]より非常に簡単である。

*NPHMD* 法の直感的理解法としては熱分析における加熱曲線に相当すると考えられる。*NPHMD* 法では一定の圧力のもとで凝縮相の初期温度を合理的な刻み範囲で上昇させて同様の曲線を得る。初期温度  $T_0$  を変えても得られた温度  $T$  がほぼ一定なら、得られた分子配置は2相共存状態と理解され、この状態 ( $T, p$ ) は相境界と帰属される。

初期分子配置は圧力の大きさに応じて選ぶ。昇華圧曲線の計算には蒸気相の部分が非常に長い基本セルを使用する。中間的な圧力では数密度は臨界状態における数密度より低く設定する。高圧下での融解曲線を得るには固液共存状態を初期状態とする。

この論文では球形分子間の LJ 関数  $u(r)$  を仮定する。関数形を下に示す。

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

ここで  $r$  は分子間距離であり、 $\epsilon$  はポテンシャルの谷の深さを表わし、 $\sigma$  は  $u(\sigma) = 0$  を満たす。定数  $\epsilon$  はエネルギーの単位、 $\sigma$  は長さの単位として使用する。アルゴンについての値は表 4-1 に与えた。

Table 4-1. Lennard-Jones parameters for argon [12].

$(\epsilon/k) / \text{K}$	$\epsilon / 10^{-21} \text{ J}$	$\sigma / 10^{-10} \text{ m}$	$(\epsilon/\sigma^3) / \text{MPa}$	$(\epsilon/\sigma^3) / \text{atm}$
111.84	1.54	3.623	32.5	320

## 4.2 昇華

非常に低い圧力の下では固気共存状態が期待される。このため図 4-1 のような初期状態

を使用した。初期状態における中心部分は数密度  $N/V = \sigma^{-3}$  の FCC 構造である。ここで  $N$  は基本セルに含まれる分子数であり、セルの体積を  $V$  と書く。

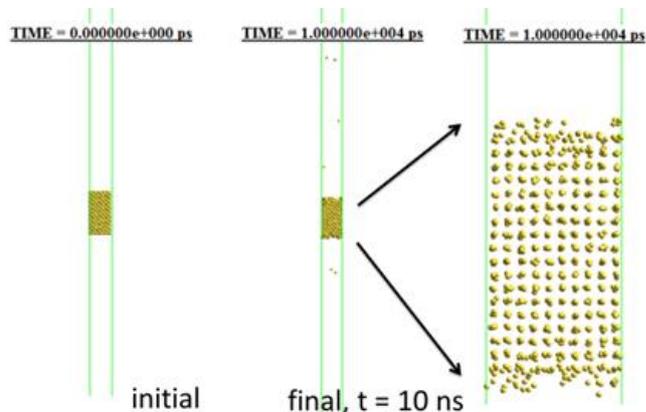


Fig. 4-1 The initial and an example of final configuration under a very low pressure.  $p = 4.7 \times 10^{-4} \varepsilon/\sigma^3$ , the initial temperature  $T_0 = 1.76 \varepsilon/k$ . The condensed part of the middle is enlarged to the right figure.

本論文における MD シミュレーションの条件を表 4-2 に示した。

Table 4-2. The simulation conditions.  $N$  is the number of molecules in the unit cell and  $a$  and  $c$  are the dimensions of the unit cell; a rectangular,  $a = b < c$ . The cut off, the time increment  $dt$  and the total MD length are shown for the argon case. Hernandez method [13] is used at high temperature vaporization.

#	target	c/a unit cell	cut off/Å	MD length/ps	initial configu- ration	number density (N/V) $/\sigma^{-3}$ , initial
1	sublimation pressure	100	5441	20000	solid/ vacuum	0.010
2	metling & vaporization	10	272	20000	solid/ vacuum	0.100
3	melting	2.09	500	1000	solid/ liquid	1.091
ensemble=	NPH	N=	1000	integration method	Gear and Hernandez	MD time step dt/fs=1

図 4-2 に圧力  $p = 4.7 \times 10^{-4} \varepsilon/\sigma^3$  のもとでの温度  $T$ 、ポテンシャルエネルギーの平均値  $E_p$  とエンタルピー  $H$  の時間経過の例を示した。図の中の矢印は遷移状態と固気共存状態を分ける。

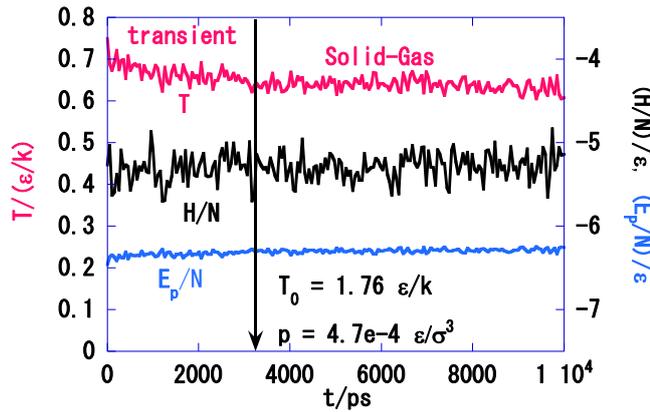


Fig. 4-2 Time-variation of temperature  $T$ , potential energy  $E_p$  and enthalpy  $H$  are shown under the pressure  $p = 4.7 \times 10^{-4} \epsilon / \sigma^3$ , the initial temperature  $T_0 = 1.76 \epsilon/k$ .

このようにして得られた温度を初期温度  $T_0$  の関数として図 4-3 に示した。固気および液気共存状態の温度は厳密には一定になっていないがその変動の大きさは固体状態における変化幅と比べて十分小さい。固相の状態では  $T_0$  の関数として系統的に変化している。この意味において、共存状態の平均の温度は計算できていると言える。この圧力では液体状態と固液共存状態は得られなかった。気体状態は非常に高い初期温度  $T_0 > 4.4 \epsilon/k$  で得られた。気体状態の分子配置では多くのクラスターが観測された。これは初期温度がモノマーへ分解するほど十分高温でなかったためと見られる。得られた気相の温度は液気共存状態と比べて低い。なぜなら蒸発のエンタルピーの値[1]は非常に大きいからである。平均から得た固気共存温度  $T_{SG}$  と液気共存温度  $T_{LG}$  は次の関係を満たす。

$$T_{SG} \geq T_{LG} \quad (3-2)$$

これらから次の結論を得る。相境界は  $T_{SG}$  で決まる。液気共存状態に表れた液体は過冷却状態と見られる。固相と気相のみが安定な相として存在する。

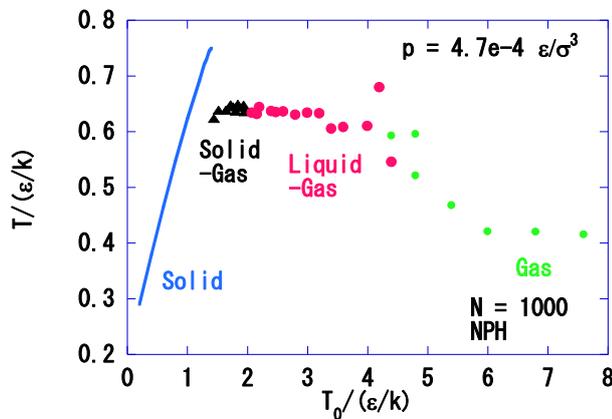


Fig.4-3 The temperatures  $T$  of each states vs the initial temperature  $T_0$  under the pressure  $p = 4.7 \times 10^{-4} \epsilon / \sigma^3$ .

### 4.3 融解と蒸発

中間的な圧力の下では融解と蒸発が予想される。そこで初期分子配置としては図 4-4 のようなものを採用した。最終構造の例も示した。初期温度  $T_0 = 3.2 \text{ } \epsilon/k$  で圧力は  $p = 0.00312 \text{ } \epsilon/\sigma^3$  である。この最終配置は気液共存状態と帰属できる。

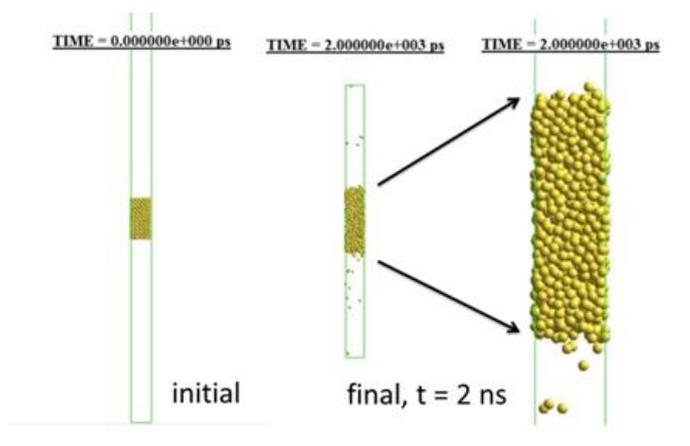


Fig. 4-4 The initial configuration and an example of the final configuration under the pressure  $p = 0.00312 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ . The central part of the middle figure is the enlarged to right one. The initial temperature is  $T_0 = 3.2 \text{ } \epsilon/k$ .

図 4-5 に初期温度と圧力が  $T_0 = 3.2 \text{ } \epsilon/k$ ,  $p = 0.00313 \text{ } \epsilon/\sigma^3$  のときの温度と体積の時間経過を示した。得られた体積の値はアルゴンの臨界体積[1]より大きい。

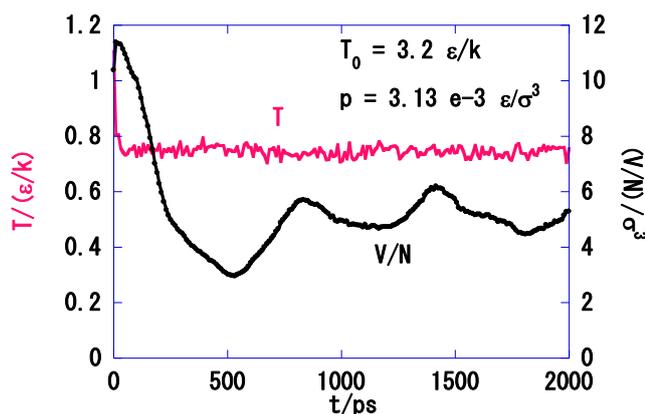


Fig. 4-5 The temperature and the volume - time plot,  $T_0 = 3.2 \text{ } \epsilon/k$ ,  $p = 0.00313 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ .

図 4-6 において固相・液相・気相の安定な 3 相が観測された。気相の温度が  $T_0$  の増加とともに減少するのは非常に大きな蒸発エンタルピー[1]のせいである。

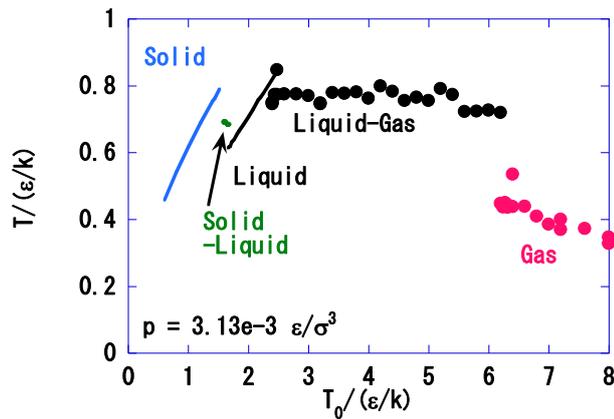


Fig. 4-6 The average temperature  $T$ – the initial temperature  $T_0$  plot,  $p = 0.00313 \epsilon/\sigma^3$ .

次の図 4-7 には気液臨界圧力の近傍における温度  $T$  の初期温度  $T_0$  による変化の様子を示した。図 4-7 には液体から気体への遷移状態も示したが気液共存状態との境は明瞭ではない。

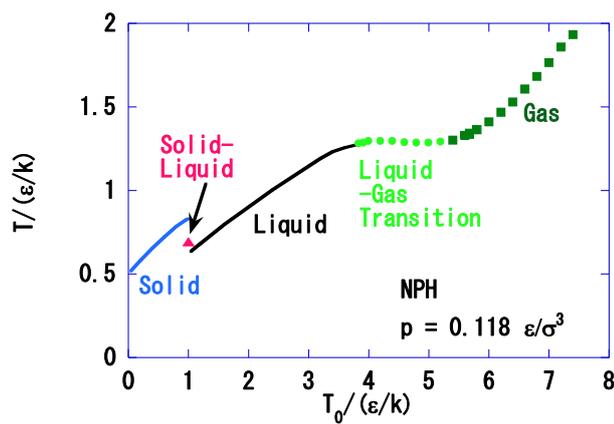


Fig. 4-7 The temperature  $T$ – the initial temperature  $T_0$  plot,  $p = 0.118 \epsilon/\sigma^3$ .

#### 4-4 高圧下の融解

高圧下での固液共存状態を得るために図 4-8 に示したように固体と液体を組み合わせた初期状態を使用した。

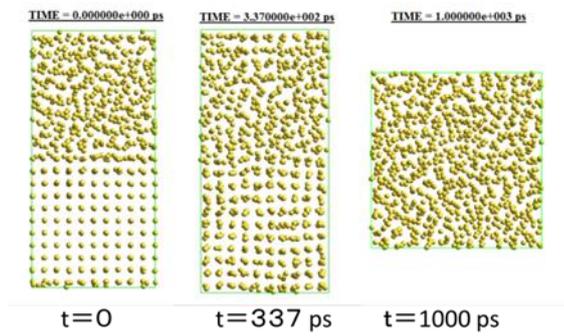


Fig. 4-8 The initial, intermediate and final configurations are shown.  $p = 7.11 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ .  $T_0 = 2.62 \text{ } \epsilon/k$ .

温度の時間発展の例を図 4-9 に示した。この図では固液共存状態が矢印で示した時刻まで持続した。

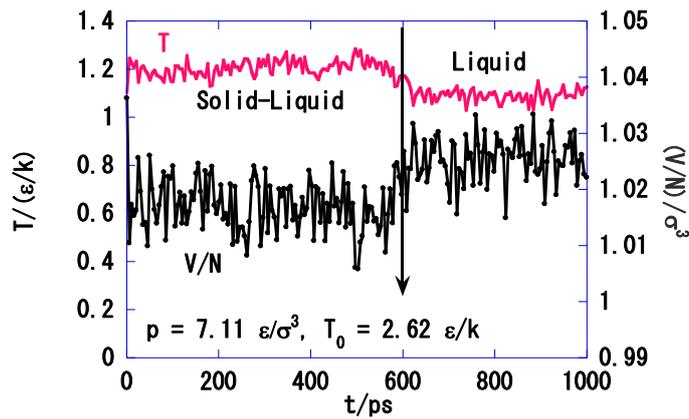


Fig. 4-9 The temperature  $T$ -time plot,  $p = 7.11 \text{ } \epsilon/\sigma^3$ . Time variation of volume  $V$  is also shown. The initial temperature  $T_0 = 2.62 \text{ } \epsilon/k$ .

圧力  $p = 7.11 \text{ } \epsilon/\sigma^3$  での温度  $T$  と初期温度  $T_0$  の関係を図 4-10 に示した。固相、液相および固液共存状態だけが得られた。この状況は圧力が臨界圧力より高いと見られる[1]。

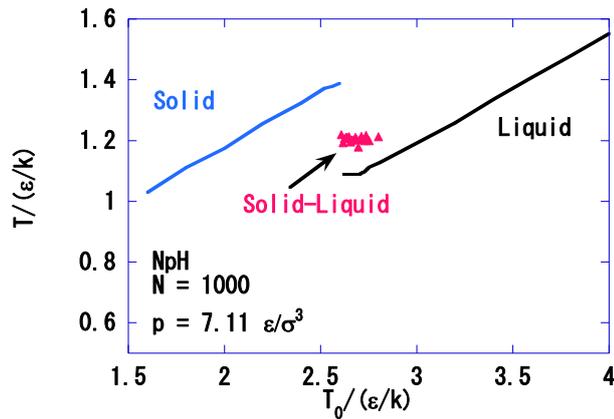


Fig. 4-10 The temperature  $T$ - initial temperature  $T_0$  plot,  $p=7.11 \epsilon/\sigma^3$ .

#### 4.5 相図と3重点

図 4-11 に 2 相共存状態の結果をまとめて相図を得た。それを図 4-11 に示す。結果を報告されている状態式[6-11]による相境界と比較した。比較の結果は満足できるものである。3 重点近傍は拡大図を図 4-12 に示した。

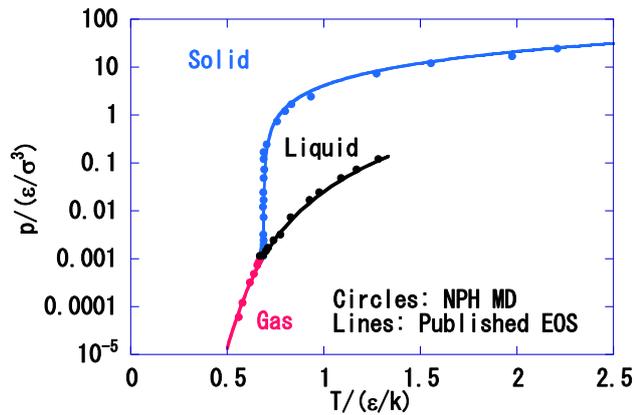


Fig. 4-11 Phase diagram of the Lennard-Jones system by *NPH* molecular dynamics simulations. The phase transition points by the published equations of state [6-11] are also shown.

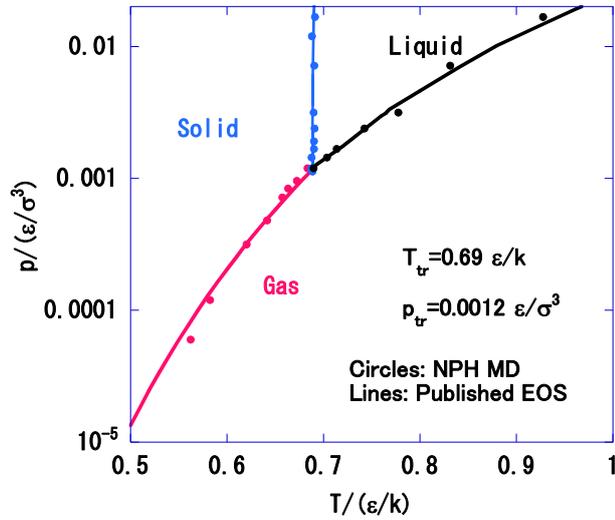


Fig. 4-12 Phase diagram around the triple point.

固液共存線は  $p$ - $T$  空間で非常に急な勾配を持つ。このため 3 重点の温度は表 4-3 のように相対的に精度良く決定される。これに反して 3 重点における圧力は決定が容易ではない。推定された 3 重点における圧力は表 4-3 に示した。得られた結果は以前の結果[2, 17]と比較している。今回の結果は自由エネルギー計算の結果[16-18]と矛盾しない。実験値[1]とも比較した。巨視的実験による臨界圧力は LJ 系の値と比べ 10%高い。

臨界温度  $T_c$  は MD から次のように推定されている[19]。

$$T_c(MD) = 1.3207 \varepsilon / k = 147.71 \text{ K} \quad (3-3)$$

$$T_c(\text{exp}) = 150.72 \text{ K}$$

この比較で臨界温度は表 4-1 の LJ パラメータを使用するとアルゴンについての実験値と十分近い値となることが分かる。LJ 系の  $T_c$  の計算値と同じ値をとるようにパラメータを選ぶと[19,20]、3 重点の温度については 6%の不一致となる。そこで 12-6 LJ ポテンシャルは必ずしもアルゴンの低温での性質を再現しないことが分かる。

Table 4-3. Comparison of calculated temperature ( $T_{tr}$ ), pressure ( $p_{tr}$ ), liquid density ( $\rho_L$ ) and solid density ( $\rho_S$ ) values at the triple point with published data.

	$T_{tr}/(\varepsilon/k)$	$p_{tr}/(\varepsilon/\sigma^3)$	$\rho_L/\sigma^{-3}$	$\rho_S/\sigma^{-3}$
NPH MD	0.683	0.0012	0.845	0.960
NTP MD [2]	0.686	0.001	0.845	0.960
NEV MD [2]	0.683	0.0006	0.847	0.961
Ladd & Woodcock [14]	0.67	-0.47	0.818	0.963
Hansen & Verlet [15]	0.68		0.850	
Agrawal & Kofke [16]	0.687	0.0011	0.850	0.960
Barroso & Ferreira [17]	0.692	0.0012	0.847	0.962
Ahmed & Sadus [18]	0.661	0.0018	0.864	0.978
exp [1]	0.749	0.0021	1.030	1.147

3重点近傍の性質を明らかにするために数枚の図を示す。図 4-13 に 3 重点における圧力での初期および最終分子配置の例を示す。

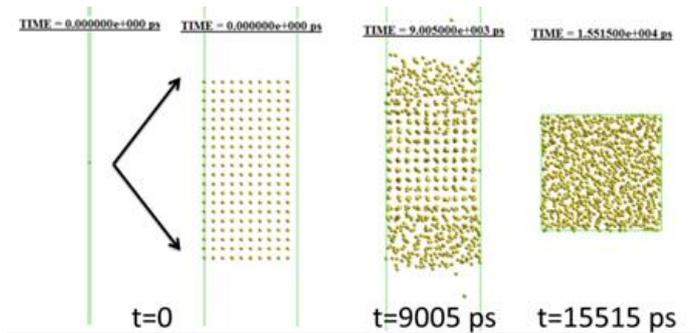


Fig. 4-13 The initial and the final configuration under the triple point pressure.  $T_0 = 1.78 \text{ } \epsilon/k$ .

図 4-14 には 3 重点の圧力の下での温度の時間変化の例を示す。これら図から固気共存状態と液体状態を確認できる。

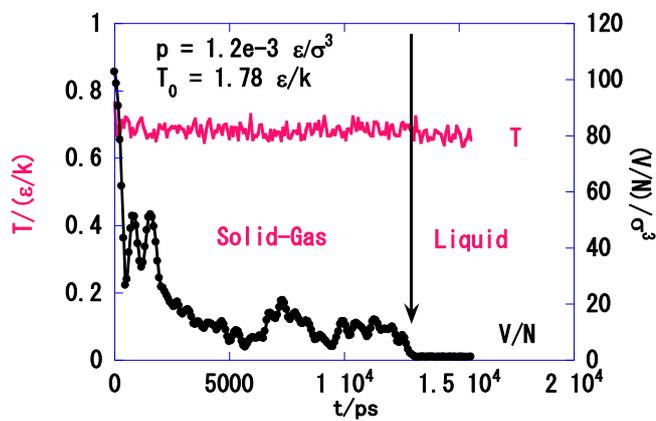


Fig. 4-14 The temperature  $T$  and the  $V$  vs.  $t$  plot.  $p = 1.2 \times 10^{-3} \text{ } \epsilon/\sigma^3$ ,  $T_0 = 1.78 \text{ } \epsilon/k$ .

図 4-15 には、初期温度  $T_0$  を変化させたときの  $T$  の変化を示した。

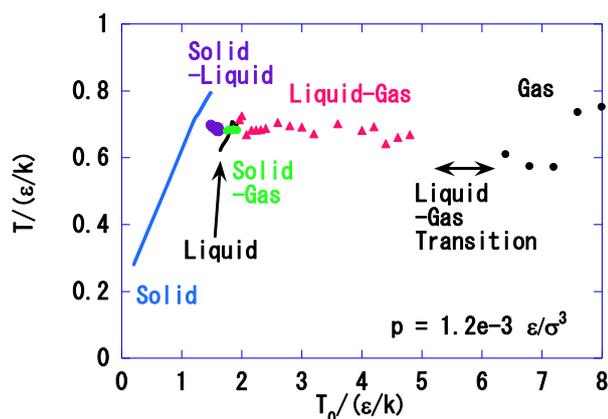


Fig. 4-15 The temperature  $T$  vs. the initial temperature  $T_0$  plot,  $p = 1.2 \times 10^{-3} \epsilon/\sigma^3$ .

図の中で液体—気体遷移状態と示された領域では液相と気相の共存を確認できなかった。これはセルの形が極端に細長くなったためである。

初期分子配置および分子配置の時間発展のアニメーションの例は参考文献[0]の付録に示されている。

#### 4.6 結論

*NPH MD* 法によって *LJ* 系の相図を得る単純な方法が示された。ここで鍵になる技術は圧力に応じて固体と液体あるいは固体と気体の組み合わせで直方体の基本セルを使用することである。3重点の推定のためには固相部分と細長い真空部分からなる基本セルを使用する。

#### 4.7 定積条件での融解エントロピー[a1]

最近の *MD* 法による相転移の研究結果として定積条件での融解エントロピーに簡単な規則が発見された[a1]のでこれを簡潔に述べる。

*LJ* 系では定積条件での融解エントロピーの値は密度によらずほぼ一定である。図 4-a1 にそれを示した。稠密な構造の *FCC* と *HCP* 固体では粒子あたりの定積条件での融解エントロピーの値はほぼ  $0.5 k$  である。ここで  $k$  はボルツマン定数である。

*KCl* のような塩や *Au* のような金属でも定積条件での融解エントロピーは密度によらずその値は約  $0.7 k$  である[a2,a3]。

こうした簡単な規則は融解の本質的理解の助けになると期待される。

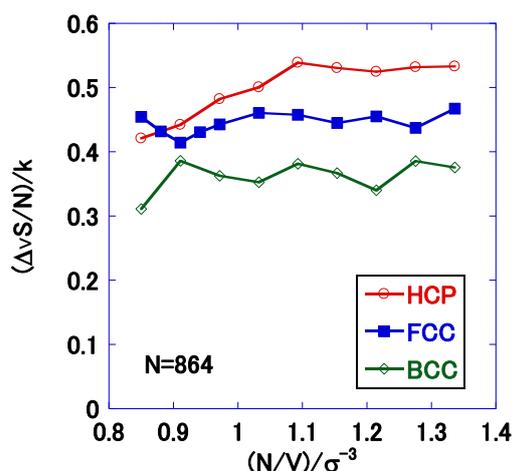


Fig. 4-a1 The melting entropy per particle  $\Delta_v S/N$  vs the number density  $N/V$  of the solid phase plot, for HCP, FCC and BCC structures.

#### References of Chapter 4

- [0] Yosuke Kataoka and Yuri Yamada, "Phase Diagram for a Lennard-Jones System Obtained through Constant-Pressure Molecular Dynamics Simulations" *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 257 (2014).
- [1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford (1998).
- [2] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 115 (2014).
- [3] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [5] R. J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Objective-Oriented*, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [6] J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **78**, 591 (1993).
- [7] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.* **100**, 1 (1994).
- [8] Y. Tang and B. C.-Y. Lu, *Fluid Phase Equilib.* **165**, 183 (1999).
- [9] W. Okrasinski, M.I. Parra and F. Cuadros, *Phys. Lett. A* **282**, 36 (2001).
- [10] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.* **113**, 8142 (2000).
- [11] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.* **117**, 5092 (2002).
- [12] F. Cuadros, I. Cachadina and W. Ahumada, *Mol. Eng.* **6**, 319 (1996).
- [13] E. Hernandez, *J. Chem. Phys.* **115**, 10282 (2001).
- [14] A. J. Ladd and L. V. Woodcock, *Mol. Phys.* **36**, 611 (1978).
- [15] J. -P. Hansen and L. Verlet, *Phys. Rev.* **184**, 151 (1969).
- [16] R. Agrawal and D. A. Kofke, *Mol. Phys.* **85**, 43 (1995).

- [17] M. A. Barroso and A. L. Ferreira, *J. Chem. Phys.* **116**, 7145 (2002).
- [18] A. Ahmed and R. J. Sadus, *J. Chem. Phys.* **131**, 174504 (2009).
- [19] H. Okumura and F. Yonezawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1990 (2001).
- [20] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 146 (2014).
- [a1] Yosuke Kataoka, "Calculation of the Melting Entropy of Argon at Constant Volume using Molecular Dynamics", *J. Comput. Chem. Jpn.*, (17-Jul-2017,accepted) to be published on March, 2018.
- [a2] 片岡洋右、"分子動力学シミュレーションによる種々の結晶の融解エントロピーの密度依存性", 第20回理論化学討論会, 京都大学, 2017年5月16日
- [a3] 片岡洋右、"分子動力学シミュレーションによるイオン性結晶と金属における融解エントロピーの密度依存性", 日本コンピュータ化学会2017年春季年会, 東京工業大学, 2017年6月8日

# 謝辞

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻緒方啓典教授に大学院博士課程でのご指導に感謝します。法政大学生命科学部環境応用化学科機能性物質化学研究室の大学院生・学生の皆様に研究室のゼミ等での討論に感謝します。