

分子動力学法による気液平衡密度

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke

(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)

34

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

2019-07-18

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022795>

分子動力学法による気液平衡密度

Densities in Liquid-Vapor Equilibrium by
Molecular Dynamics Simulation片岡 洋右^{1) 2)}

Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学情報メディア教育研究センター²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学学科

The equilibrium densities of liquid and gas of argon were calculated by molecular dynamics simulation. The method was based on Maxwell construction. The calculated phase diagram was compared with the results by Lennard-Jones equation of state satisfactory.

Keywords : Phase diagram, Lennard-Jones, Molecular dynamics, Maxwell construction, Argon

1. はじめに

熱力学では、気液相平衡は Gibbs エネルギーをもとに議論される [1-3]。それに対し、ここでは近似的に容易に気液相平衡密度を分子動力学シミュレーションから求める方法を提案する。

アルゴンに対するレナード-ジョーンズ相互作用を仮定し、得られた結果をアルゴンについての実験値と比較する。

2. 理論

臨界温度以下では圧力等温線は図1に示すように極大極小点を持つ。図1には Van Der Waals 式 (Van Der Waals EOS) [4] の場合を示した。

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

ここで a と b は Van Der Waals 係数であり、 p 、 V 、 T はそれぞれ圧力、体積、温度である。また N と k は粒子数と Boltzmann 定数である。

Van Der Waals 式では臨界定数は次の式で与えられる。

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{28b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27kb} \quad (2)$$

またこの臨界定数で換算すると、状態式は次の換算形となる。

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (3)$$

Maxwell 構成法によれば図1に示すように水平線を引いて、この線と圧力等温線で囲まれる領域の面積が線の上下で等しくなればこの時の水平線の圧力が蒸気圧である。この線と圧力等温線との交点がこの温度での各相の体積を与える。

よく知られた方法であるが、熱力学的な証明を以下に簡潔に示す。Gibbs エネルギー G の微分を考える。

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

$P = p(V)$ の逆関数 $V = V(p)$ を図2のようにプロットする。具体的には $P = p(V)$ のグラフを45度の線で折り返すと得られる。

Maxwell 構成法に従い図1で水平線がひかれていれば、図2に示すように Van Der Waals ループにおける下記の積分が0であるから液相の G と気相の G は等しい。

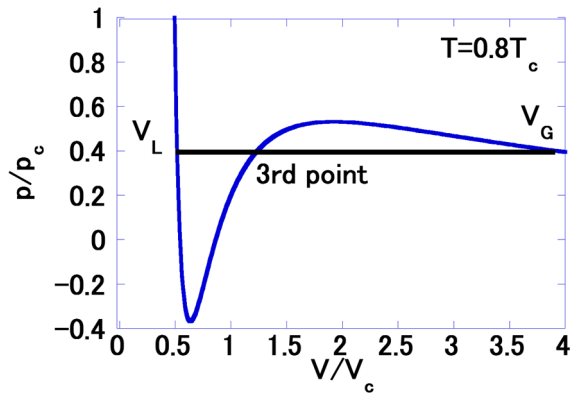


図1 Maxwell 構成法
Figure 1 Maxwell construction

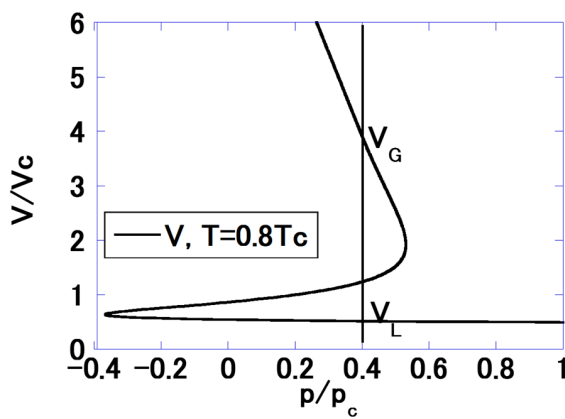


図2 図1の逆関数 $V = V(p)$
Figure 2 Inverse function $V = V(p)$ in Figure 1

$$\Delta G = \int_{V_L}^{V_G} v dp = 0 \quad (5)$$

図1にもどるとこの図から、第3の交点が重要な意味を持つことが読みとれる。つまり、第3の交点の圧力が蒸気圧である。またこの点の体積は臨界体積に近い。そこで臨界体積を、式(2)を参考にして凝縮相の密度から推定すれば、近似的な第3の交点における温度体積を指定したNTV分子動力学法[5]により、蒸気圧の近似値が得られる。

さらに得られた圧力を指定したNTP分子動力学シミュレーション[5]から、液相または気相の体積が得られる。なぜなら第3の交点は2相領域にあるのでこの体積にある構造は不安定であり、安定な相の構造へ緩和するからである。

第3の交点の密度は図3に示すように、温度の低下に伴い低密度へ変化する。そのため、第3の交点の近似値としていくつかの低密度の値でも計算する必要がある。

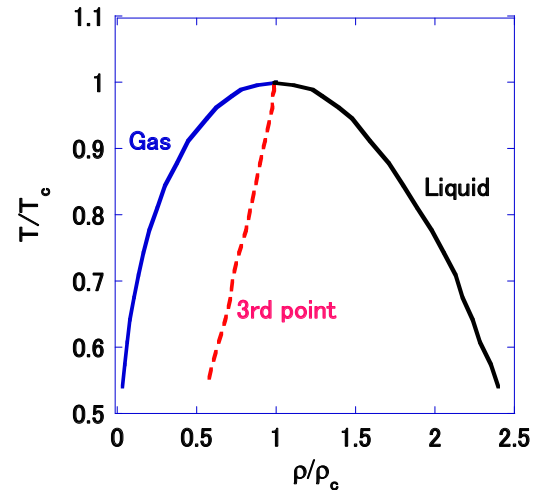


図3 Van Der Waals 式における液相および気相の密度と第3の交点の密度の温度依存性

Figure 3 Phase boundary in Van Der Waals EOS

表1 アルゴンの Lennard - Jones パラメータ
Table 1 Lennard - Jones parameters for argon[6]

ϵ/J	σ/m
1.7258E-21	3.4282E-10

表2 分子動力学シミュレーションの条件
Table 2 Conditions in molecular dynamics simulation

quantities	notation	value
number of in basic cell	N	864
total number of MD steps		1.00E+06
time increment	dt/s	1.00E-15
ensemble		NpT/NVT
initial configuration		FCC
boundary condition		periodic
cut off distance		half of cell length
software		SCIGRESS-ME[6]

3. 分子動力学法

固体アルゴンの密度は 1.5 g/cm^3 程度であるので近似的臨界密度として 0.5 g/cm^3 としてNTV分子動力学シミュレーション (NTV-MD) を行った。使用したアルゴンのLennard-Jonesパラメータは表1のようにした[6]。ポテンシャル関数 $u(r)$ は次の式(6)に示した。

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

分子動力学シミュレーションの条件を表2に示した。

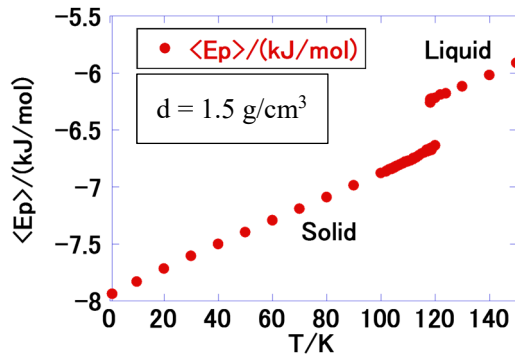


図4 密度 1.5 g/cm^3 におけるポテンシャルエネルギーの
 平均値 $\langle Ep \rangle$ の温度変化

Figure 4 Average potential energy vs temperature plot,
 $d = 1.5 \text{ g/cm}^3$

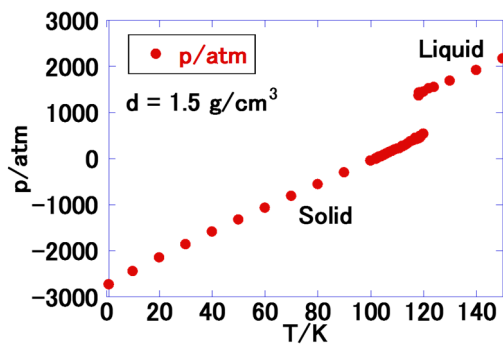


図5 密度 1.5 g/cm^3 における圧力 p の温度変化

Figure 5 Pressure vs temperature plot,
 $d = 1.5 \text{ g/cm}^3$

図4にポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle Ep \rangle$ の温度変化を示した。一定密度のもとでの融解が見られる。

また、この時の圧力の温度変化を図5に示した。

4. NTV-MD

近似的な第3の交点の密度を $d_0 = 0.5 \text{ g/cm}^3$ としたときのNTV-MDの結果を示す。図6には圧力の温度変化を示した。この値が蒸気圧の近似値である。蒸気圧が負の領域は現在の方法適用できない範囲である。この時のポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle Ep \rangle$ の温度変化を図7に示した。 $\langle Ep \rangle$ の温度変化が急に変わるあたりは臨界温度に対応すると見られる。図8には $T = 130 \text{ K}$ における分子配置の例を示した。

5. NTP-MD

前節で得られた圧力を指定してはNTP-MDを

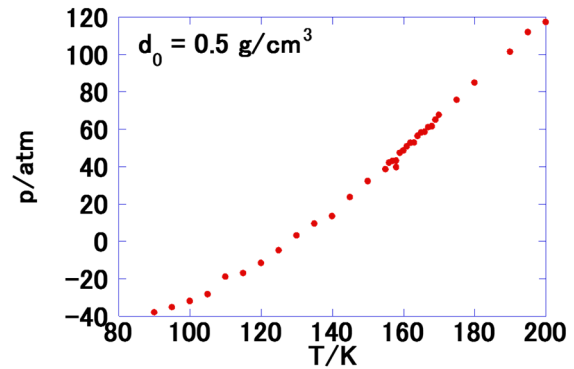


図6 蒸気圧の温度変化, $d_0 = 0.5 \text{ g/cm}^3$

Figure 6 Vapor pressure vs. temperature, $d_0 = 0.5 \text{ g/cm}^3$

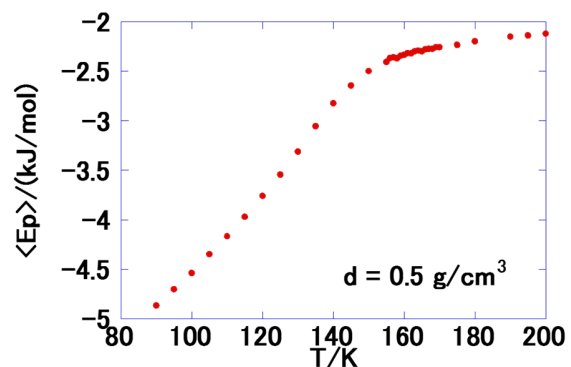


図7 $\langle Ep \rangle$ の温度変化, $d_0 = 0.5 \text{ g/cm}^3$

Figure 7 $\langle Ep \rangle$ vs. temperature, $d_0 = 0.5 \text{ g/cm}^3$

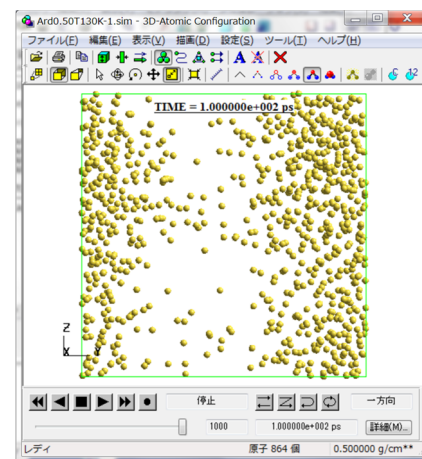


図8 $T = 130 \text{ K}$, $d_0 = 0.50 \text{ g/cm}^3$ での原子配置の例

Figure 8 An example of atomic configuration
 at $T = 130 \text{ K}$, $d_0 = 0.50 \text{ g/cm}^3$

行った時の密度 d と Ep の時間経過の $T = 160 \text{ K}$ での例を図9に示した。

図9の例では、密度の低い気体的構造と密度の高

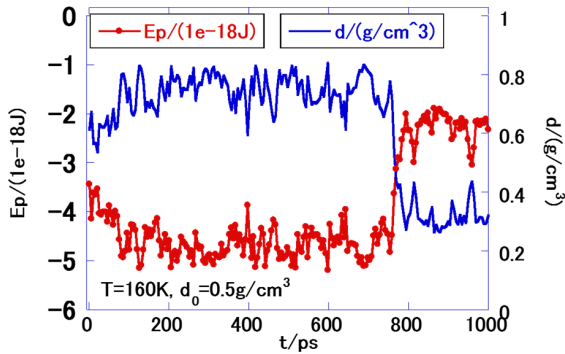


図9 E_p と d の時間経過の例、 $T = 160$ K

Figure 9 Examples of time-dependences of E_p and d .
 $T = 160$ K, $d_0 = 0.50$ g/cm³

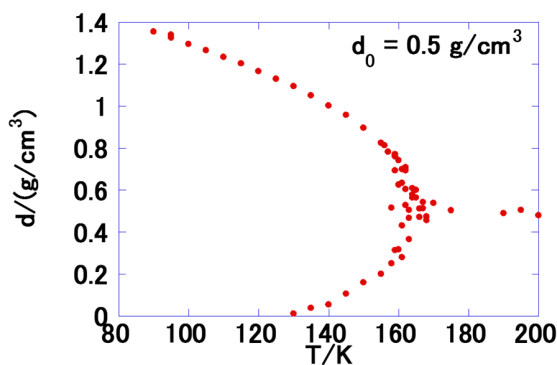


図10 密度の温度変化, $d_0 = 0.50$ g/cm³

Figure 10 Density d vs. temperature, $d_0 = 0.50$ g/cm³

い液体的構造の両方が時間経過とともに現れている。 E_p の時間経過はこの密度の変化と対応した様子を表している。

図10にNTP-MDで得られた密度の温度変化を示した。中程度以下の温度では、液相と気相の密度が得られた。臨界点近傍では密度の計算値がばらついている。また臨界温度を超えると1相領域となるため与えられた温度一つに対し、密度は一つだけとなる。

6. 状態式との比較

第3の交点の密度 d_0 の値をより低い 0.4, 0.3, 0.2 g/cm³ を仮定して同様の計算を行い、Kolafa-Nezbeda の状態式 [2] による蒸気圧と比較したのが図11である。今回の計算値は簡単な方法にも関わらず概ね状態式の結果と対応している。なおアルゴンの実験値は次のように知られている [7]。臨界温度が実験値と必ずしも合っていないのは、表1に示したパラメータは臨界点から決めたものではないためであ

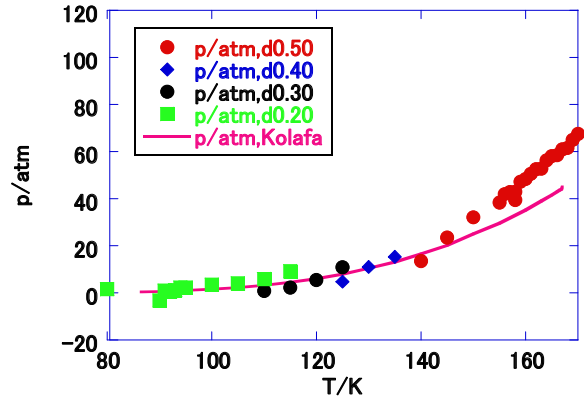


図11 蒸気圧についての状態式 [2] との比較

Figure 11 Comparison with Kolafa-Nezbeda EOS [2] on vapor pressure

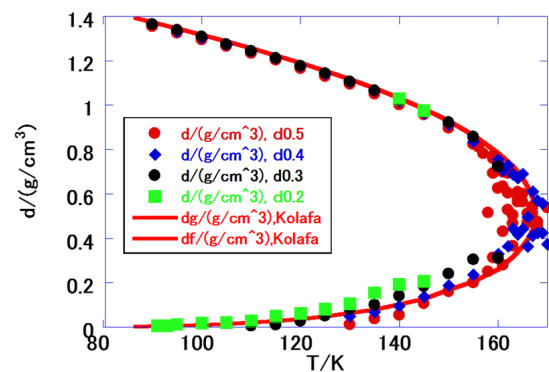


図12 相平衡の密度の状態式 [2] の結果との比較

Figure 12 Comparison with Kolafa-Nezbeda EOS [2] on equilibrium density

る。それにも関わらず計算結果は概ね実験値とも対応している。

$$T_c = 151 \text{ K}, p_c = 48 \text{ atm}, d_c = 0.536 \text{ g/cm}^3 \quad (7)$$

図12において密度の温度変化を状態式の結果と比較した。大局に見ると良く合っている。

気相の密度は非常に小さいので縦軸を対数で表示したのが図13である。この図でも今回の計算値と状態式の値は大きくずれることは無い。

7. まとめ

Maxwell 構成法の考え方をを使い、第3の交点の密度の近似値を出発点にした新しい相平衡の求め方を示した。アルゴンのような Lennard-Jones 系に適用できることが示された。1000 分子程度の分子動力学シミュレーションで得られる圧力等温線は多くの場合 Van Der Waals 式と定性的に同じなので、多くの分子系に適用できると期待される。

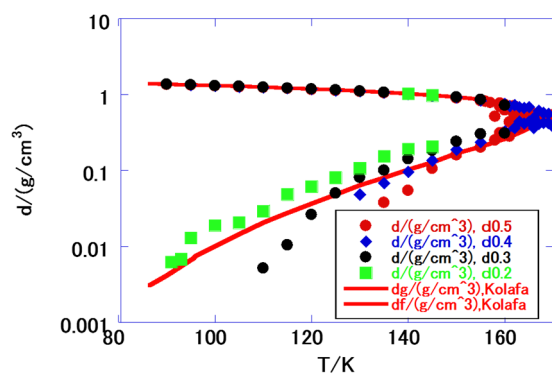


図 13 対数表示による相平衡密度の状態式 [2] の結果との比較

Figure 13 Comparison with Kolafa-Nezbeda EOS [2] on equilibrium density in log scale

参考文献

- [1] 片岡洋右, “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, 博士論文, 2018. (最終閲覧日: 2018年3月24日)
<http://hdl.handle.net/10114/14082>
- [2] J. Kolafa and I. Nezbeda, Fluid Phase Equilib, Vol.100, pp.1-34, 1994.
- [3] S. Pieprzyk, A. C. Brańka, Sz. Maćkowiak, and D. M. Heyes, J. Chem. Phys., Vol.148, 114505, 2018.
- [4] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, 1998.
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids”, Clarendon Press, 1992.
- [6] SCIGRESS-ME,
<http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/sgme/summary/>
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed., D. R. Lide, CRC press, Boca Raton, 1995.