

完全固体・液体 v3

(法政大生命科学) 片岡 洋右, 山田祐理

Thermodynamics of 3-Phase Equilibrium in Argon
Based on a Perfect Solid and a Perfect Liquid (v3)(Hosei University) Yosuke KATAOKA and Yuri YAMADA

1 初めに

アルゴンにおける三相の間の相転移を議論できる固体と液体を単純化したモデルを与える。これを完全固体・液体と呼ぶ[1.2]。分子間にレナード・ジョーンズ (LJ) 関数を仮定する。

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

ポテンシャルの深さである ϵ をエネルギーの単位とし、直径に相当する σ を長さの単位とする。

2 基本的考え方

低温でLJ固体はFCC格子作る。一定密度で温度を上げ、ポテンシャルエネルギーの平均値 U_e は調和振動子を仮定すると温度に比例する温度効果項を持つ。圧力 p も調和振動子を仮定すると同様に低温での値に、温度効果項を加えて有限の温度における値を表すことができる。

3 状態方程式の構成

LJ系について分子動力学シミュレーション(MD)を行い、体積 V ごとに、ポテンシャルエネルギーの平均値 U_e と圧力 p の温度変化をプロットすると、図 1,2 のようにほぼ直線が得られる。

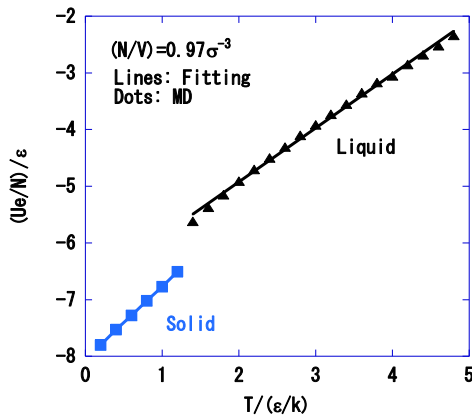


図 1

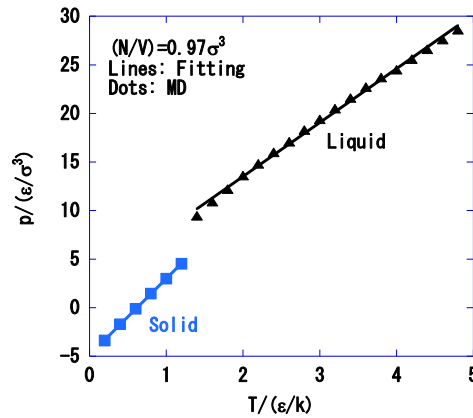


図 2

MD の U_e と p を T の 1 次式で表した。 $\frac{U_e}{N\epsilon} = a(U_e) \frac{kT}{\epsilon} + \frac{U_e(0K)}{N\epsilon}$ $\frac{p}{\epsilon/\sigma^3} = a(p) \frac{kT}{\epsilon} + \frac{p(0K)}{\epsilon/\sigma^3}$

この係数と定数項を図 3-6 に示した。定数項は数密度の 2 項の多項式で表した。

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

$$\frac{U_{e,f}(v, 0K)}{N\epsilon} = 1.0692052 \times \left(1.5 \frac{\sigma^{18}}{v^6} - 8.2 \frac{\sigma^3}{v} \right) \quad (\text{Liquid})$$

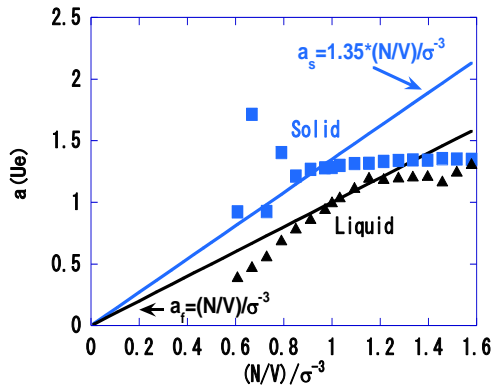


図 3

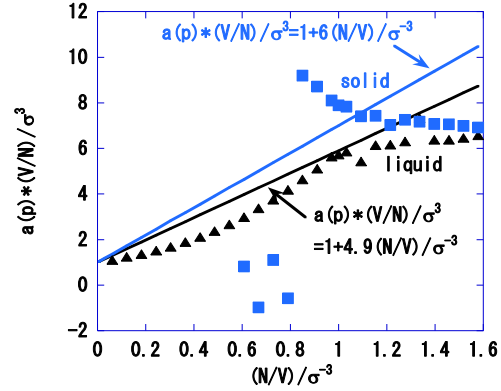


図 4

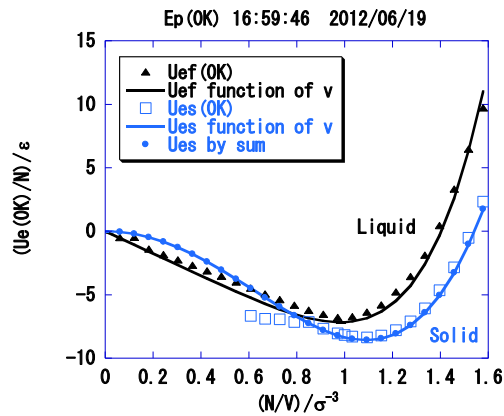


図 5

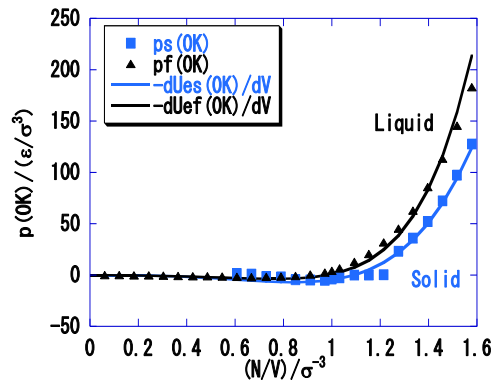


図 6

4 完全固体・液体の状態方程式

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

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \frac{d}{dV} U_e(V, 0K) + f(V)NkT + \left(\frac{dg(V)}{dV} \right) NkT \ln(kT)$$

熱力学的状態方程式を満たすためには、圧力の式の最後の補正項を加えておく必要がある。

5 アルゴンの 3 相平衡

ほかの熱力学関数は標準の手順で定義できる。与えられた温度に対しギブズエネルギーの相平衡の条件式を数値的に解けば、相平衡を求めることができる。図 7,8 に相境界の圧力—温度曲線と温度—数密度曲線を示す。今回得られた結果は巨視的実験値や MC, MD の結果に良く対応する。

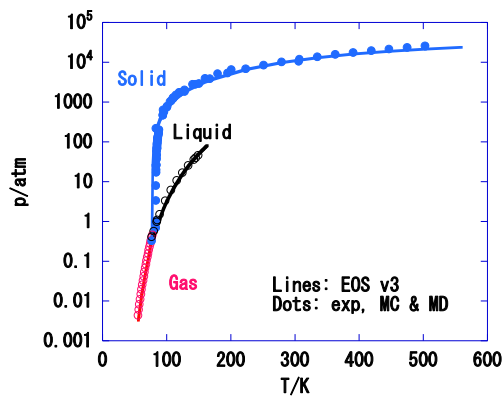


図 7

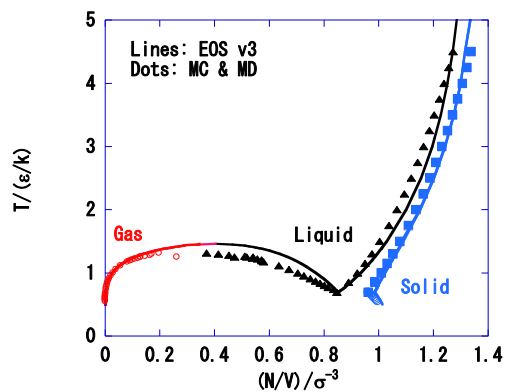


図 8

文献 [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, J. Comput. Chem. Jpn., 10, 98-104 (2011).

[2] Y. Kataoka and Y. Yamada, J. Comput. Chem. Jpn.. in press.