

分子動力学法による融解エントロピー
 (法政大(生命))○片岡 洋右
 Melting entropy by molecular dynamics
 (Hosei Univ.) Yosuke Kataoka

【緒言】

常圧でのアルゴンの融解のエントロピー ($S_{tr} = 1.72 R$) には構造変化以外に融解に伴う体積変化を含む。ここでは一定体積における融解を分子動力学法で調べ、他の温度におけるエントロピー S は定容熱容量 C_v を温度 T で割った C_v/T を温度積分により求める。この方法で得られた S の値の妥当性を検証するために、別途熱力学的積分法により固体と過冷却液体のヘルムホルツ自由エネルギー ΔF を計算する。また固体における分子の動きとエントロピーの関係も探る。

【方法】

分子動力学シミュレーションにより FCC 構造から液体へ相転移する温度 T_{tr} とポテンシャルエネルギーの平均値 E_p を温度 T を変えながら調べる。そのデータを最小二乗法で温度の関数として表し、定容熱容量 C_v を温度の関数として定める。使用したアルゴンのモデルは次のレナードジョーンズ関数である。 $u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

このパラメータの値は次のように選んだ。 $\epsilon/k = 125 \text{ K}$, $\sigma = 3.428 \text{ \AA}$

分子動力学法の条件は以下のようにした。 $N = 864$ 、密度 $= 1.6 \text{ g/cm}^3$ 、周期境界条件、初期配置 FCC またはランダムな配置 $dt = 1 \text{ fs}$ 、総ステップ数 100 万、プログラム SCIGRESS- ME (Fujitsu)。計算量はポテンシャルエネルギーの平均値 E_p 、 ρ 、平均 2 乗変位 (MSD)、2 体相関関数 $g(r)$ である。

【結果】

ポテンシャルエネルギーの平均値 E_p の温度変化を図 1 に示した。一定体積での相転移、転移温度 $T_{tr} = 172.4 \text{ K}$ が図 2 のように得られた。

相転移温度においては $T_{tr}\Delta S = \Delta E_p$ 、ほかの温度については次の積分から S を求めた [2]

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_v}{T} dT$$

こうして得られた S を図 3 に示す。

【熱力学的積分法】

相互作用が 0 の系からのヘルムホルツ自由エネルギーの値を、FCC 相とランダム相について熱力学的積分法により [1] $T = 100 \text{ K}$ で計算した。

$$U(\lambda) = U_i + \lambda(U_H - U_i)$$

$$Q(N, V, T, \lambda) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\lambda)]$$

$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{N, V, T} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Q(N, V, T, \lambda) = \frac{1}{\beta Q(N, V, T, \lambda)} \frac{\partial Q(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda}$$

$$= \frac{\int d\mathbf{r}^N (\partial U(\lambda) / \partial \lambda) \exp[-\beta U(\lambda)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\lambda)]} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$$

比較を表 1 に示した。図 3 における ΔS とほぼ一致する。

【平均 2 乗変位 MSD に基づく解析】

FCC 相では $r = \text{MSD}^{1/2}$ を半径とする球内で分子は動く。1 体近似ではこの時のエントロピーは $S / Nk \propto \log(r^3)$ と近似できる。この S と図 3 の S はおおむね一致する (図 4)

【融解エントロピーの密度・結晶構造依存性】

融解エントロピーは密度には殆ど依存しない結果 (図 5) を得た。HCP, FCC, BCC の構造の間で融解エントロピーの値は弱く構造に依存する。

【融解エントロピーの粒子数依存性】

FCC における 1 粒子あたりの融解エントロピーの粒子数 (N) 依存性を図 6 に示した。 N 無限大の極限值はほぼ $0.5k$ となった。

参考文献

[1] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation, Academic Press, San Diego (1996)

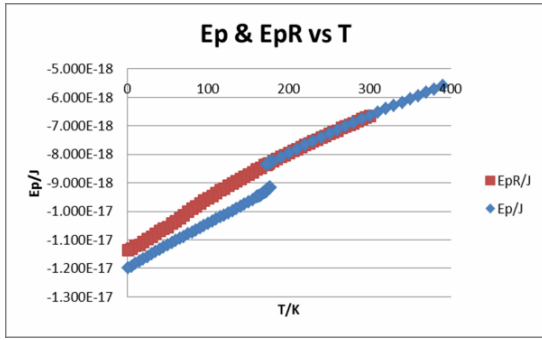


図 1 ポテンシャルエネルギーの平均値の温度変化

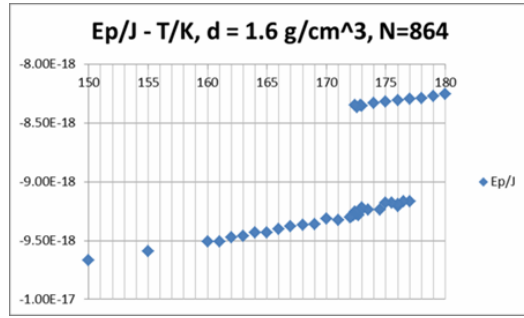


図 2 相転移近傍での Ep の温度変化

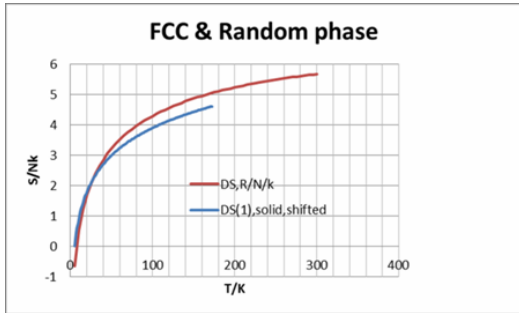


図 3 エントロピー-S の温度変化

method	T/K	S,random/N/k	S,FCC/N/k	$\Delta S/N/k$
Cv/Tの温度積分と転移エントロピー	100	4.50	4.10	0.40
熱力学的積分法	100	-4.65	-4.19	0.46
転移エントロピー	172.4	5.26	4.82	0.44

表 1 ΔS の比較

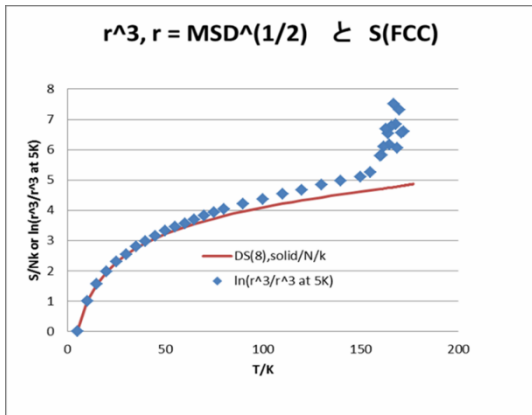


図 4 MSD から求めた分子の動ける体積と S

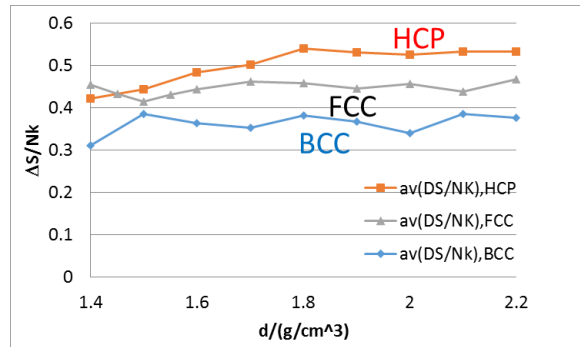


図 5 融解エントロピーの密度・結晶構造依存性

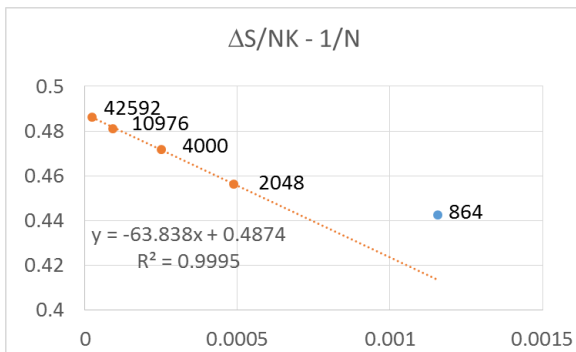


図 6 融解エントロピーの粒子数 (N) 依存性