

2005 レナード・ジョーンズ流体におけるポテンシャルエネルギーの揺らぎとファン・デル・ワールス型状態方程式

○片岡洋右 (法政大生命科学), 山田祐理 (法政大生命科)

1. はじめに

レナード・ジョーンズ(LJ)系の PVT 関係は定性的には Van der Waals EOS(VdW) で説明できる。しかし、内部エネルギーの温度体積依存性は定性的にも不十分である。VdW では定容熱容量が一定である。そこで分子動力学シミュレーションで LJ 系の PVT 関係と UVT 関係を求め、VdW EOS を拡張した。

2. シミュレーション手法

基本セルに含まれる分子数は 1000 個である。立方体のセルで周期境界条件を課した。プログラムは Materials Explorer v4 と v5 である。初期配置は単純立方格子である。どの温度・密度においても同一の初期配置を使用した。時間刻みは Hernandez 法では 10 fs、ギア法では 1 fs である。計算したステップ数は 100 万ステップである。NTV アンサンブルで圧力と内部エネルギーを求めた。

3. 理論

この節では、統計力学的な VdW EOS の導かれ方を振り返る。温度 T , 体積 V , 質量が m の N 個の球形分子からなる系を考える。カノニカル分配関数 $Q(N, V, T)$ は次の式で与えられる。[McQuarrie]

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad (1)$$

$$Z_N = \int_V e^{-U(r_1, \dots, r_N)/kT} dr_1 \dots dr_N \quad (2)$$

ここで k はボルツマン定数である。 $U(r_1, \dots, r_N)$ は全系のポテンシャルエネルギーである。 Z_N は配置積分と呼ばれる。完全気体の値は次のようになる。

$$Z_N = V^N \quad (3)$$

カノニカルアンサンブルでは、熱力学量と分配関数は次の関係を持つ。

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \quad (4)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (5)$$

これに対し、VdW EOS は実在気体を説明するために、分子間相互作用を近似的に取り入れる。統計力学的には、剛体球系を参照系とする摂動法を用いる。N 粒子系の全ポテンシャルエネルギーを 2 つの部分に分ける。

$$U_N = U_N^{(0)} + U_N^{(1)} \quad (7)$$

ここで $U_N^{(0)}$ は、参照系のポテンシャルエネルギーであり、 $U_N^{(1)}$ は摂動項である。ポテンシャルの配置についての積分はつぎのようになる。 $\beta = 1/kT$ である。

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta(U_N^{(0)} + U_N^{(1)})} dr_1 \dots dr_N$$

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} dr_1 \dots dr_N \frac{\int \dots \int e^{-\beta(U_N^{(0)} + U_N^{(1)})} dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} dr_1 \dots dr_N} \quad (8)$$

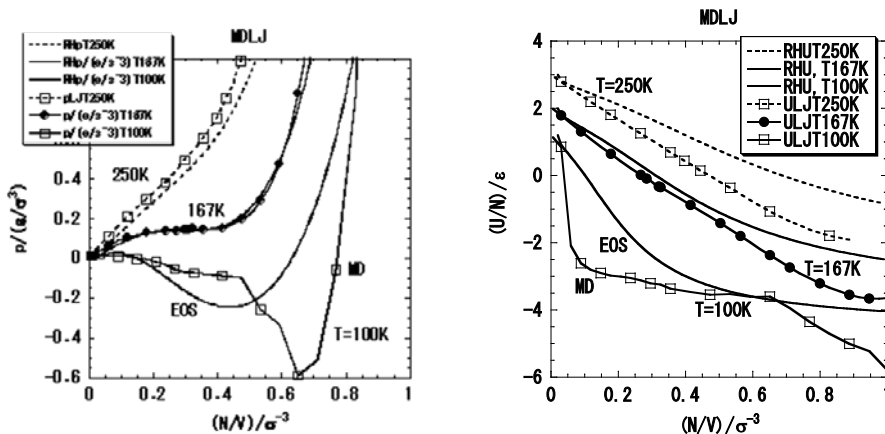
$$Z_N = Z_N^{(0)} \left\langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \right\rangle_0 \quad (9)$$

ここで参照系として剛体球系を選ぶことにする。

我々は今回、相互作用項をモノマーから 13 量体までのクラスターをもとに近似的にあらわした。今回は剛体球の部分に Ree-Hoover 型の状態方程式を適用した。

4. 計算結果

三つの温度における p と U を密度にたいしてプロットして、状態方程式と MD シミュレーションの結果を比較した。定性的に一致している。167K は臨界温度である。



VdW EOS の場合は U は右の図では平行な直線となる。

参考文献 D. A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper Collins (1976).

Ree & Hoover, J. Chem. Phys. 40, 939 (1964)