

対象とする系と仮定する相互作用

アルゴンのような球形分子からなる純物質系を対象とする。分子間相互作用はレナード・ジョーンズ(LJ)関数で書く。 r は分子間距離で変数である。定数 ε と σ を単位として利用する。

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

固体の状態方程式

絶対0度のポテンシャルエネルギー $E_p(v, 0K)$ を最近接分子間に限定したときの関数を 1.43 倍して長距離からの効果も取り入れた、系は一様に膨張収縮すると仮定して体積の関数として定めたものである。内部エネルギーは完全気体項と E_p の和とした。

対応する圧力の相互作用項は $-dE_p/dv$ とした。これは熱力学的状態方程式を満たす。完全気体項とビリアル項に調和振動を仮定して温度効果を導入した。[1][2][3]

液体の状態方程式

液体には剛体球部分にカーナハン・スターリングの式[3]を用いたファンデルワース式を使用した。基本的な式を次に示す。剛体球の直径は $\sigma_{(CS)} = 1.02\sigma$ とした。

$$\eta = \pi N \sigma (CS)^3 / 6V$$

$$p(CS) = (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3) NkT / \{ V(1 - \eta)^3 \} - a/v^2$$

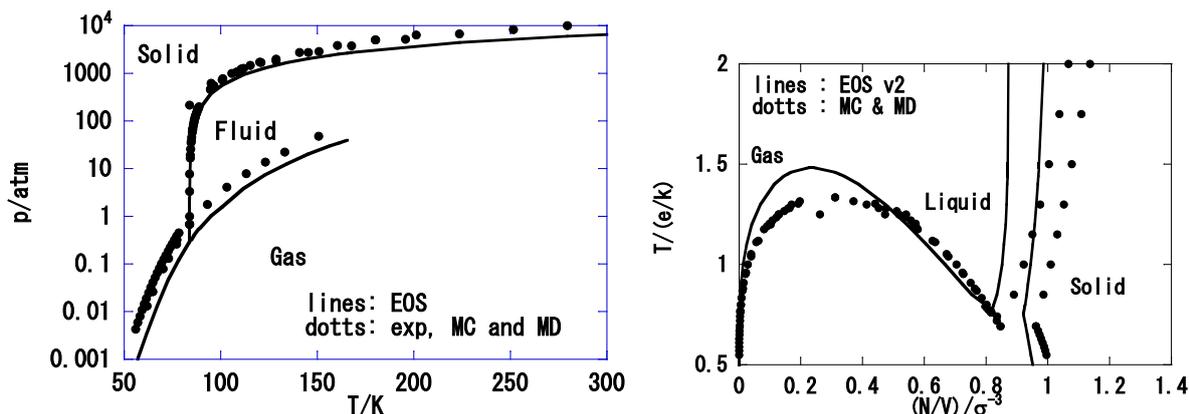
$$p = p(CS) - a/v^2$$

$$U = (3/2)NkT - a/v, \quad v = V/N$$

相平衡圧-温度及び相平衡温度-数密度図

圧力と内部エネルギーが温度と体積の関数として知られたので、エントロピー変化は通常の熱力学の方法で計算できる。エントロピーの基準点を選び、ギブズエネルギーを温度と体積の関数として固相と液相について求めた。

同じ温度について化学ポテンシャルを固相と液相について圧力の関数としてグラフで表し、交点から相平衡点を定めた。選ばれた調整パラメータは上に述べた E_p の係数と $\sigma_{(CS)}$ と van der Waals 係数 a である。 $a = 8.729\varepsilon\sigma^3$ Ar についての計算結果を図に示した。実験及びモンテカルロ(MC)・分子動力学(MD)の結果に対応する。

**参考文献**

[1] Y. KATAOKA and Y. YAMADA, "Equation of State for a Perfect Solid and Its Application to the Solid-Gas Equilibrium of Argon", J. Compt. Chem. Jpn, **10**, 98 (2011)

http://www.jstage.jst.go.jp/article/jccj/10/3/98/_pdf-char/ja/

[2] Y. KATAOKA and Y. YAMADA, "Thermodynamics of 3-Phase Equilibrium in Argon Based on a Perfect Solid and Liquid", J. Compt. Chem. Jpn, in press.

[3] 片岡洋右、山田祐理、法政大学情報メディア教育研究センター研究報告、投稿中

[4] N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys.,