

2006 NTP アンサンブル分子動力学法によるレナードジョーンズ系の3相平衡

○片岡洋右, 山田 祐理

法政大学生命科学部環境応用化学科(184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【はじめに】 アルゴンのような単純液体のモデルであるレナードジョーンズ系の3相平衡図を通常のNTPサンサンプルの分子動力学シミュレーションから求める。通常は立方体のセルを使用するが、ここでは直方体セルとする。初期配置の中に、固相の構造と流動相の構造を用意しておく。流動相の密度は臨界密度に近い値である。

【相互作用】 式(1)のLennard-Jones(LJ)関数を仮定した。LJパラメータ ϵ, σ を単位として使用する。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Table 1 アルゴンのLJパラメータ

$(dk)/K$	$\epsilon/10^{-21}J$	$\sigma/10^{-10}m$	$(d\sigma^3)/MPa$	$(d\sigma^3)/atm$
111.84	1.54	3.623	32.5	320

【MDシミュレーション】 1000分子系について、図1のような初期配置でNTP-MDを行い、圧力一定の条件でポテンシャルエネルギーの平均値 Ue と体積 V の温度依存性を求めた。これらの値が急激に変化する温度を相転移温度とする。

【結果】 体積の緩和の例を図2に示した。低温では液体へ、高温では気体へ収束した。図3に1気圧での体積とポテンシャルエネルギーの平均値 Ue の温度変化の例を示した。融点 Tm と沸点 Tb が分かる。図4に3重点付近の相図を示した。状態方程式の結果とよく合っている。昇華蒸気圧については、NTP-MDから求めた。

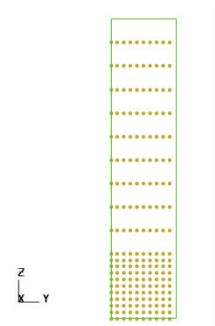


図1 下部に固相、上部に流動相のある初期分子配置

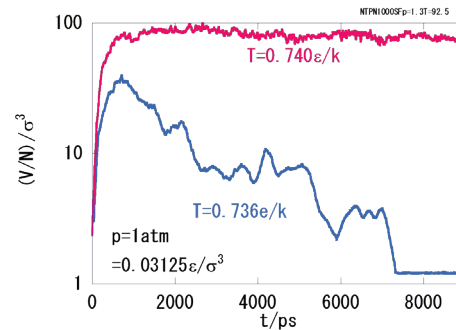


図2 沸点の上下の温度での体積の緩和過程

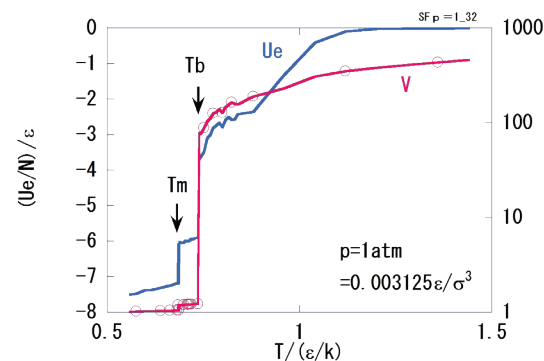


図3 ポテンシャルエネルギーの平均値 Ue と体積の温度変化

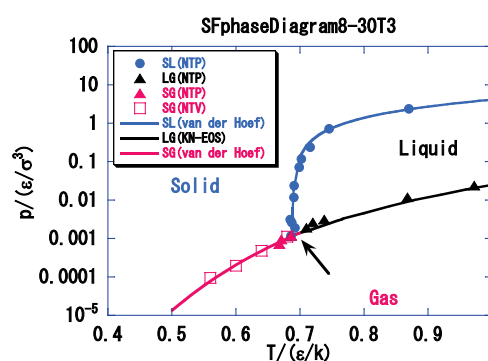


図4 3重点近傍の相図

【文献】 [1] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.* 113, 8142 (2000).

[2] M. A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.* 117, 5092 (2002).