

【はじめに】 アルゴンのような単純液体の相図を簡単な状態方程式で理解するために、単純化したモデルを提案する[1-4]。タイトルの「完全」とは「理想化」の意味である。相平衡の条件はギブズエネルギー G で書かれるため状態方程式から G の式を求める。従来、LJ系の状態方程式はシミュレーションからヘルムホルツエネルギーを解析的関数で正確に記述しようとしてきた。そのため式は大変複雑になった。また気・液相については状態方程式が得られた[5]が、固相については気・液相との関係が明らかな形での式はまだないようである。

【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。

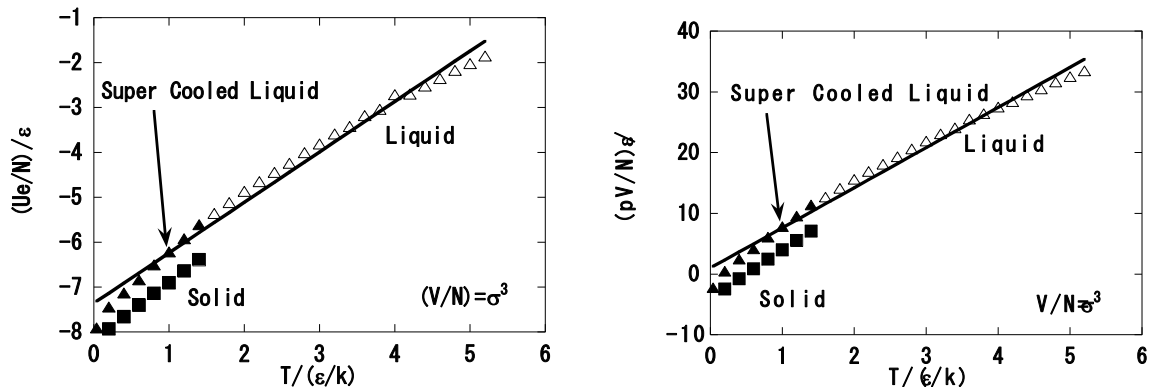
$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1), \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2)$$

Table 1 アルゴンの LJ パラメータ

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

【MD シミュレーション】 256 分子系について、体積一定の条件でポテンシャルエネルギーの平均値 U_e と圧力 p の温度依存性を求めた。過冷却液体も調べた。使用した LJ パラメータの値を Table 1 に示す。

【解析】 それぞれの体積ごとに、 U_e と p の温度依存性を 1 次関数で表した。 U_e と p の温度依存性のグラフの例を図 1、図 2 に示す。その係数は体積に依る。体積依存性は大局的に、簡単な多項式で表した。文献[4]のものを改良して使用した。 p と内部エネルギー U の解析的式から G を導く方法も文献[4]にならう。式は後述する。

図1 ポテンシャルエネルギーの平均値 U_e の温度変化 図2 pV の温度変化

【臨界点】 気液臨界点は式(2)のように、圧力を体積で偏微分した係数が 1 次と 2 次が同時に 0 となる点として数値的に定めた。結果を Table 2 に示す。臨界温度が 9% 高いが、単純化モデルであるので、これで良しとする。

Table 2 アルゴンの臨界定数

	T_c / K	p_c / atm	$V_c / (cm^3/mol)$
EOS v5	164	79	72
exp	151	48	75
MD	148	41	91

【状態方程式と3重点】状態方程式は次の形となる。

$$U(V, T) = \frac{3}{2} NkT + U_e(V, 0 \text{ K}) + g(v)NkT, \quad p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \frac{dU_e(V, 0 \text{ K})}{dV} + f(v)NkT + \left(\frac{dg(v)}{dv} \right) NkT \ln(kT),$$

$$\frac{U_{e,s}(V, 0 \text{ K})}{N\varepsilon} = 6 \left(1 + \frac{1}{128} \right) \frac{\sigma^{12}}{v^4} - 12 \left(1 + \frac{1}{5} \right) \frac{\sigma^6}{v^2}, \quad (\text{Solid}), \quad \frac{U_{e,l}(V, 0 \text{ K})}{N\varepsilon} = \left(1.5 \frac{\sigma^{18}}{v^6} - 9 \frac{\sigma^3}{v} \right), \quad (\text{Liquid}) \quad (3)$$

圧力の温度依存性の部分に調節パラメータを入れた。これは3重点がアルゴンの実験値を再現するように定めた。その結果得られた3重点を実験値・MC・MDの結果と比較し Table 3 で示す。計算値は概ね対応している。

Table 3 アルゴンの3重点

	T_3/K	p_3/atm	$\rho_L/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\Delta_{\text{SL}}H/(\text{J}/\text{g})$
EOS v5	84	0.68	1.179	26.4
exp	84	0.68	1.417	28.0
MC	77	0.32	1.396	26.0
MD	74	0.58	1.205	24.0

【相図】温度 T が与えられたとき、相 1, 2 のあいだの相平衡の条件 (式(4)) をアルゴンの場合についてグラフを使って数値的に解いた。圧力-温度図を図 3 に、温度-数密度図を図 4 に示す。実線が今回の状態方程式の結果であり、点は実験値、MC・MDの結果を示す。計算で得られた値は、大局的に実験値と MC・MDの結果を再現していることが分かる。

$$p_1(V_1, T) = p_2(V_2, T),$$

$$\frac{G_1(V_1, T)}{N_1} = \frac{G_2(V_2, T)}{N_2}. \quad (4)$$

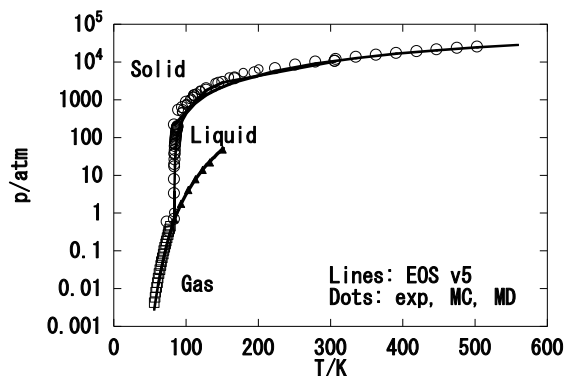


図 3 アルゴンの相図 (p - T 図)

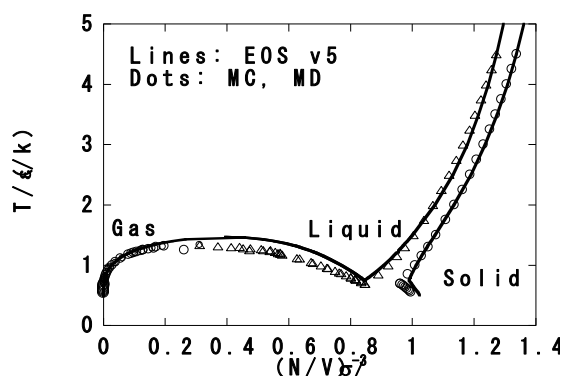


図 4 アルゴンの相図 (T - N/V 図)

【常圧下の熱力学量】圧力 1atm のもとでの熱力学量の温度変化を求め、アルゴンの実験値 (沸点と融点) と比較し概ね再現することを確認した。膨張率、等温圧縮率、定圧熱容量については、Kolafa-Nezbeda の式[5]および MD の結果と比較し対応する結果を得た。

【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.*, 11, 81-88 (2012).

[3] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.* 11, 165-173 (2012).

[4] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.* 11, 174-183 (2012).

[5] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, 100, 1-34 (1994).