

○片岡洋右(法大生命)<sup>1</sup> 山田祐理(東電大理工)<sup>2</sup><sup>1</sup>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)<sup>2</sup>東京電機大学理工学部(〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂)

## 【緒言】

レナードジョーンズ系の状態方程式を炭化水素系に適用する[1]。分子に含まれる電子の個数  $n$  を変数として実験データを解析して相互作用パラメータを  $n$  の関数として定めた。 $n$  を与えれば炭化水素系の凡その物性が分かる。

## 【モデル】

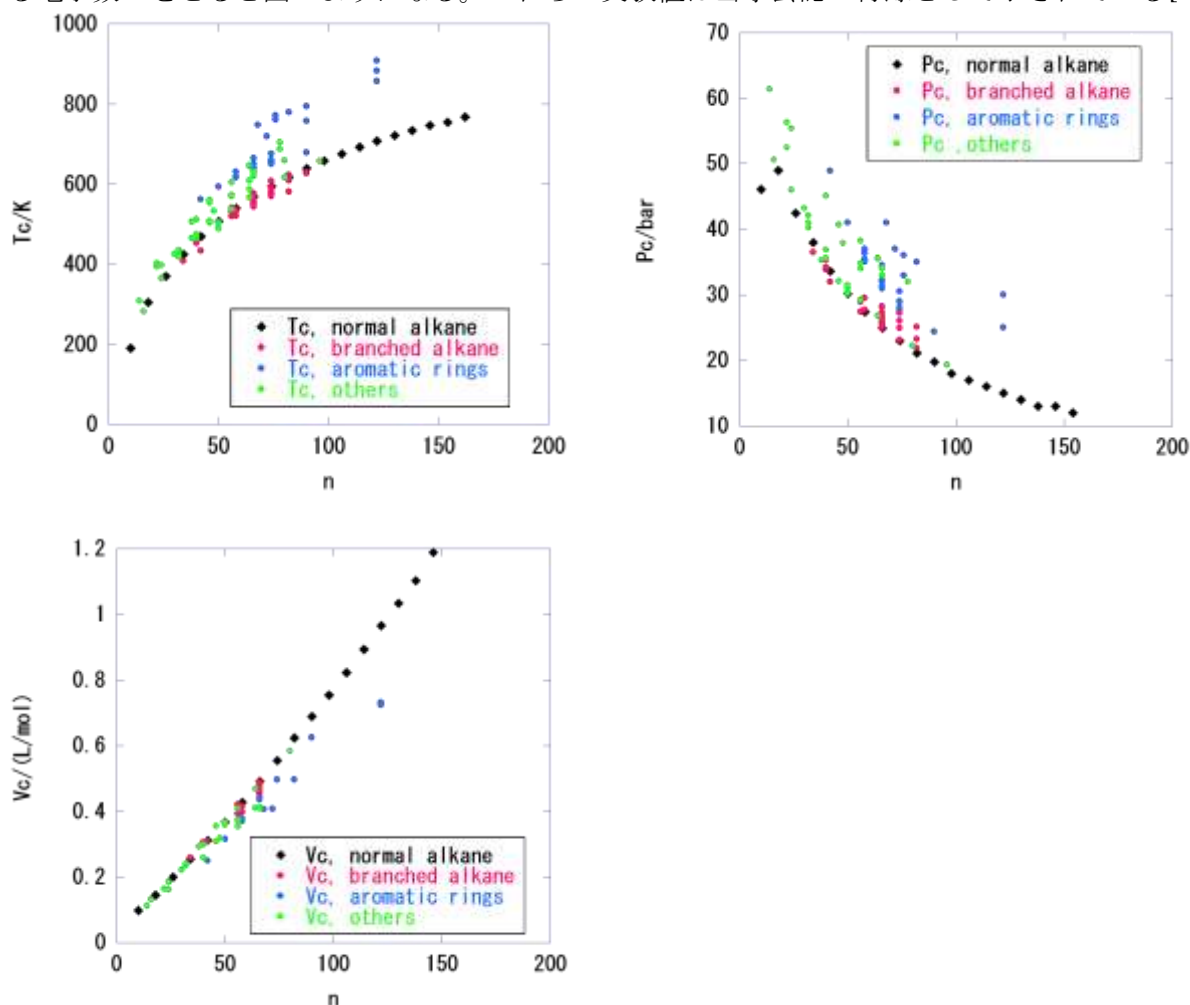
12-6 レナードジョーンズ相互作用する球形分子を仮定している。炭化水素は球形ではないが、液体・気体においてはランダムな配向をとるため、球形に近似できると考える。相互作用の関数形は、分子間距離  $r$  を変数として次の形である。

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

ここで  $\epsilon$  はポテンシャルの深さを示すパラメータであり、 $\sigma$  は分子直径を表すパラメータである。これらの値を指定すれば具体的な分子を特定できる。

## 【臨界定数】

炭化水素の臨界定数(臨界温度  $T_c$ , 臨界圧力  $p_c$ , 臨界体積  $V_c$ )を縦軸にとり、横軸には分子に含まれる電子数  $n$  をとると図のようになる。これらの実験値は当学会誌の付録として示されている[2]。



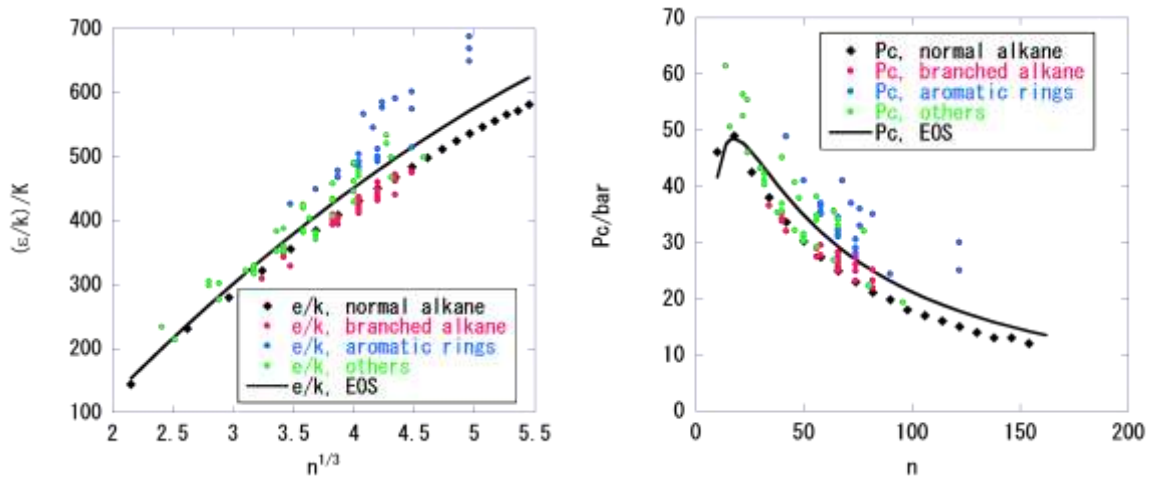
### 【LJ系の臨界定数】

LJ系の臨界定数は相互作用パラメータと次の関係がある[1]。

$$T_c = 1.321 \varepsilon/k \quad (2), \quad p_c = 0.219 \varepsilon/\sigma^3 \quad (3), \quad V_c = 2.57 \sigma^3 \quad (4)$$

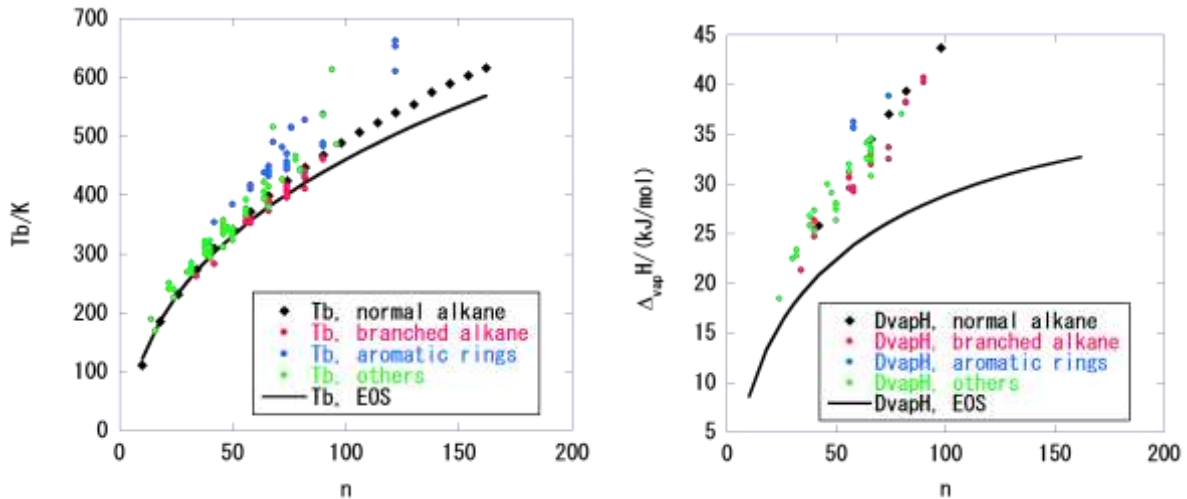
この(2)式を使って図のように  $T_c$  の実験値の最小二乗法近似から  $\varepsilon$  を  $n$  の関数として定めた。同じく式(3)から  $\sigma$  を  $n$  の関数として定めた。

$$\begin{aligned} (\varepsilon/k) / K &= -12.865n^{2/3} + 240.34n^{1/3} - 304.1; R^2 = 0.8018, \\ \sigma / \text{\AA} &= 0.2049n^{2/3} + 0.3919n^{1/3} + 2.8519; R^2 = 0.9427 \end{aligned}$$



### 【沸点】

得られた状態方程式から沸点と蒸発エンタルピーを求め、実験値と比較した。沸点は良い一致を示すが蒸発エンタルピーは  $n$  が大きな分子でずれが目立つ。



### 【相互作用パラメータの n 依存性】

相互作用パラメータ  $\varepsilon/k$  と  $\sigma$  はおよそ  $n^{1/3}$  に比例する。分子の体積は  $\sigma$  に比例すると考えられる。この体積の  $n$  依存性は直鎖炭化水素について Gaussian での計算からも確かめられた。 $\varepsilon/k$  についての簡単な説明が待たれる。反発項と引力項とが分子間距離が  $\sigma$  の時、打ち消しあうと考えられるので、反発項と引力項ともにおよそ  $n^{1/3}$  に比例すると予測される。そこで反発項と引力項のいずれか一方でも  $n$  依存性が分かれば理解が進むと期待される。

### 参考文献

- [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 130 (2014).  
 [2] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10 (2015)