

分子動力学法によるアルゴン液体と固体のエントロピー

○片岡洋右

法大、生命科学環境応用化学科(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

アルゴンの融解のエントロピー($S_{tr} = 1.72 R$)には構造変化以外に融解に伴う体積変化を含む。ここでは一定体積における融解を分子動力学法で調べ、他の温度におけるエントロピー S は定容熱容量 C_v を温度 T で割った C_v/T を温度積分により求める。この方法で得られた S の値の妥当性を検証するために、別途熱力学的積分法により固体と過冷却液体のヘルムホルツ自由エネルギー ΔF を計算する。また固体における分子の動きとエントロピーの関係も探る。

【方法】

分子動力学シミュレーションにより FCC 構造から液体へ相転移する温度 T_{tr} とポテンシャルエネルギーの平均値 E_p を温度 T を変えながら調べる。そのデータを最小二乗法で温度の関数として表し、定容熱容量 C_v を温度の関数として定める。

使用したアルゴンのモデルは次のレナードジョーンズ関数である。

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

$\epsilon/k/(K)$	σ/A
125	3.428178

このパラメータの値は次のように選んだ。

分子動力学法の条件は以下のようにした。

$N = 864$ 、密度 1.6 g/cm^3 、周期境界条件、初期配置 FCC または ランダムな配置

$dt = 1 \text{ fs}$ 、総ステップ数 100 万、プログラム SCIGRESS - ME (Fujitsu) [1]

計算量はポテンシャルエネルギーの平均値、 p 、平均 2 乗変位 MSD、2 体相関関数 $g(r)$

【結果】

ポテンシャルエネルギーの平均値 E_p の温度変化を図1に示した。一定体積での相転移、転移温度 $T_{tr} = 172.4 \text{ K}$ が図2のように得られた。

相転移温度においては $T_{tr}\Delta S = \Delta E_p$ 、ほかの温度については次の積分から S を求めた[2]。

$$\Delta S = \int_i^f \frac{C_v}{T} dT$$

こうして得られた S を図3に示す。

【熱力学的積分法】

相互作用が0の系からのヘルムホルツ自由エネルギーの値を、FCC相とランダム相について熱力学的積分法により[3] $T = 100 \text{ K}$ で計算した。比較を表1に示した。図3における ΔS とほぼ一致する。

【平均 2 乗変位 MSD に基づく解析】

FCC相では $r = \text{MSD}^{1/2}$ を半径とする球内で分子は動く。1体近似ではこの時のエントロピーは $S/Nk \propto \log(r^3)$ と近似できる。この S と図3の S はおおむね一致する(図4)。

参考文献

[1] SCIGRESS-ME, Fujitsu

<http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/scigress/>

[2] アトキンス、物理化学、千原秀昭、中村亘男訳 東京化学同人 (2009)

[3] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation, Academic Press, San Diego (1996)

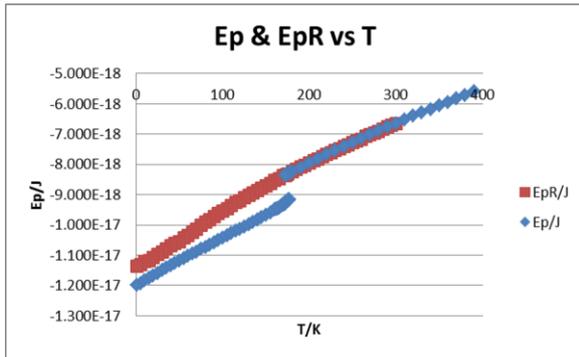


図1 ポテンシャルエネルギーの平均値の温度変化

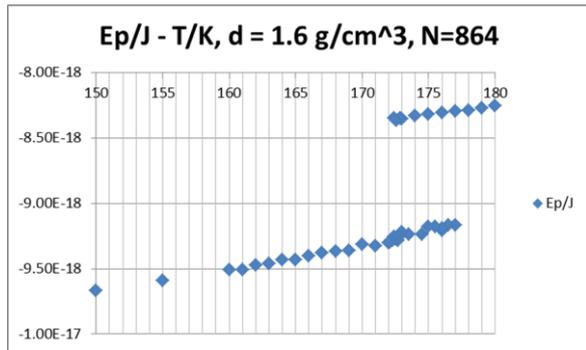


図2 相転移近傍での E_p の温度変化

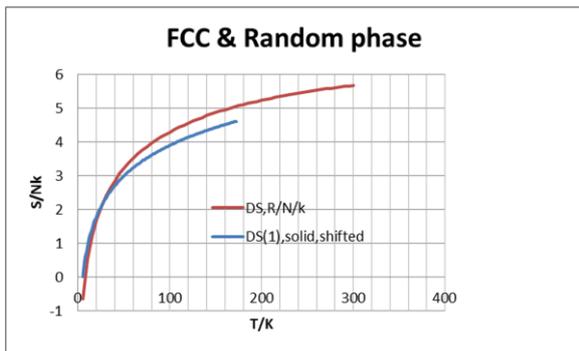


図3 エントロピー S の温度変化

method	T/K	S,random/N/k	S,FCC/N/k	$\Delta S/N/k$
Cv/Tの温度積分と転移エントロピー	100	4.50	4.10	0.40
熱力学的積分法	100	-4.65	-4.19	0.46
転移エントロピー	172.4	5.26	4.82	0.44

表1 ΔS の比較

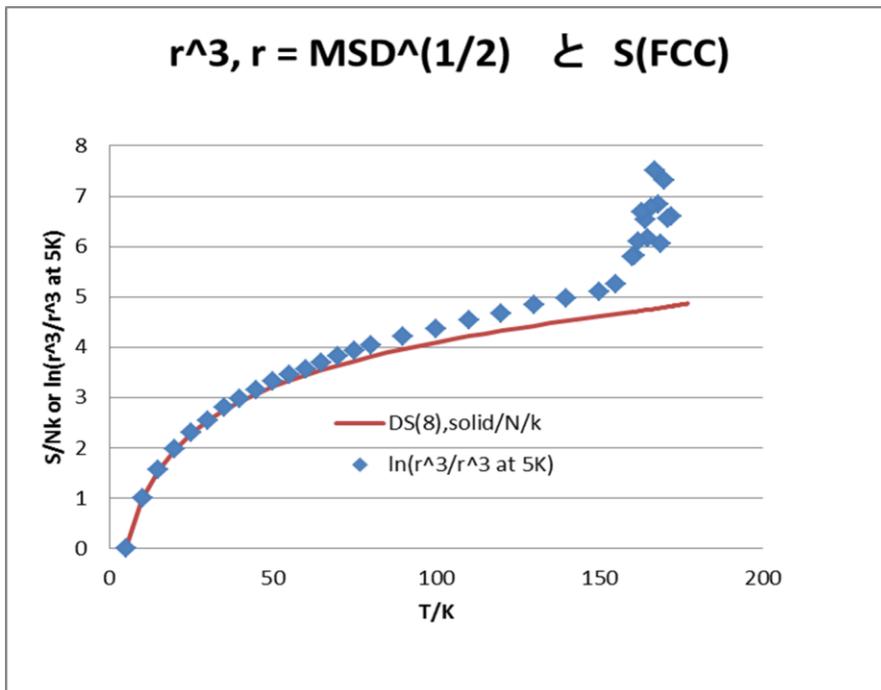


図4 平均2乗変位から求めた分子の動ける体積と S の比較