

レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル分子について (アルゴンの場合)

- レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル
分子間力のポテンシャル $\phi(r)$ を、

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (\text{J})$$

としたものをレナードジョーンズ (6-12) ポテンシャルという (r は分子間距離)。

図 1 に示すように、このポテンシャルは $r = \sigma$ でゼロとなり、 $r_0 = 2^{1/6}\sigma = 1.122462\sigma$ で最小値 $-\epsilon$ となる。

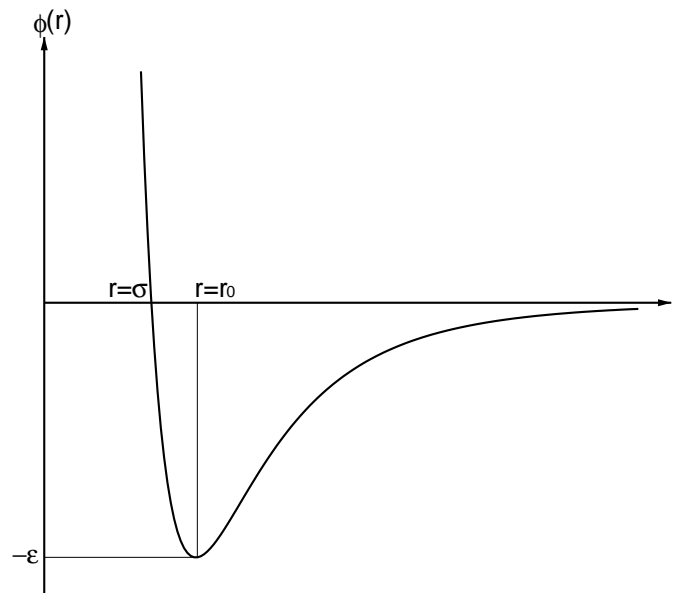


図 1 レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル曲線

分子間力 $F(r)$ は、 $\phi(r)$ を微分して

$$F(r) = -\frac{\partial\phi}{\partial r} = \frac{24\epsilon}{r} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (\text{N})$$

となる。

ポテンシャルの定数 ϵ, σ は文献 [1] 等に記載があり、アルゴンの場合 $\epsilon/k = 124\text{K}, \sigma = 3.418 \times 10^{-10}\text{m}$ である。 k はボルツマン定数である。

アルゴンのポテンシャルと分子間力の分子間距離に対する関係を図 2,3 に示す。

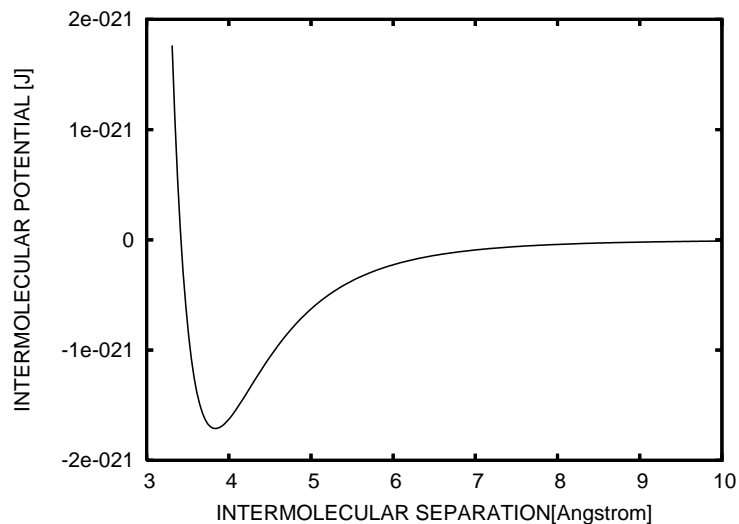


図2 レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル (アルゴン)

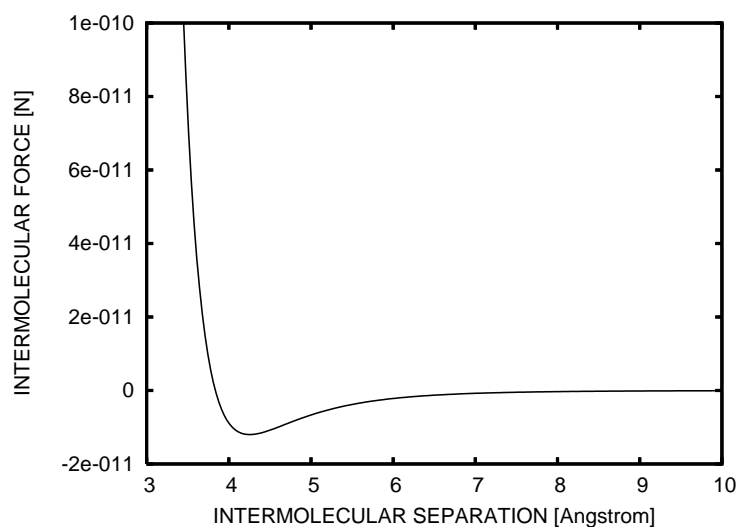


図3 レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル分子間力 (アルゴン)

- 衝突時の分子運動軌跡

レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル分子間力により相互作用する (衝突する) 一方の分子に対する他方の分子の相対運動の軌跡を、相対速度 g を変化させてプロットした結果を図4に示す。

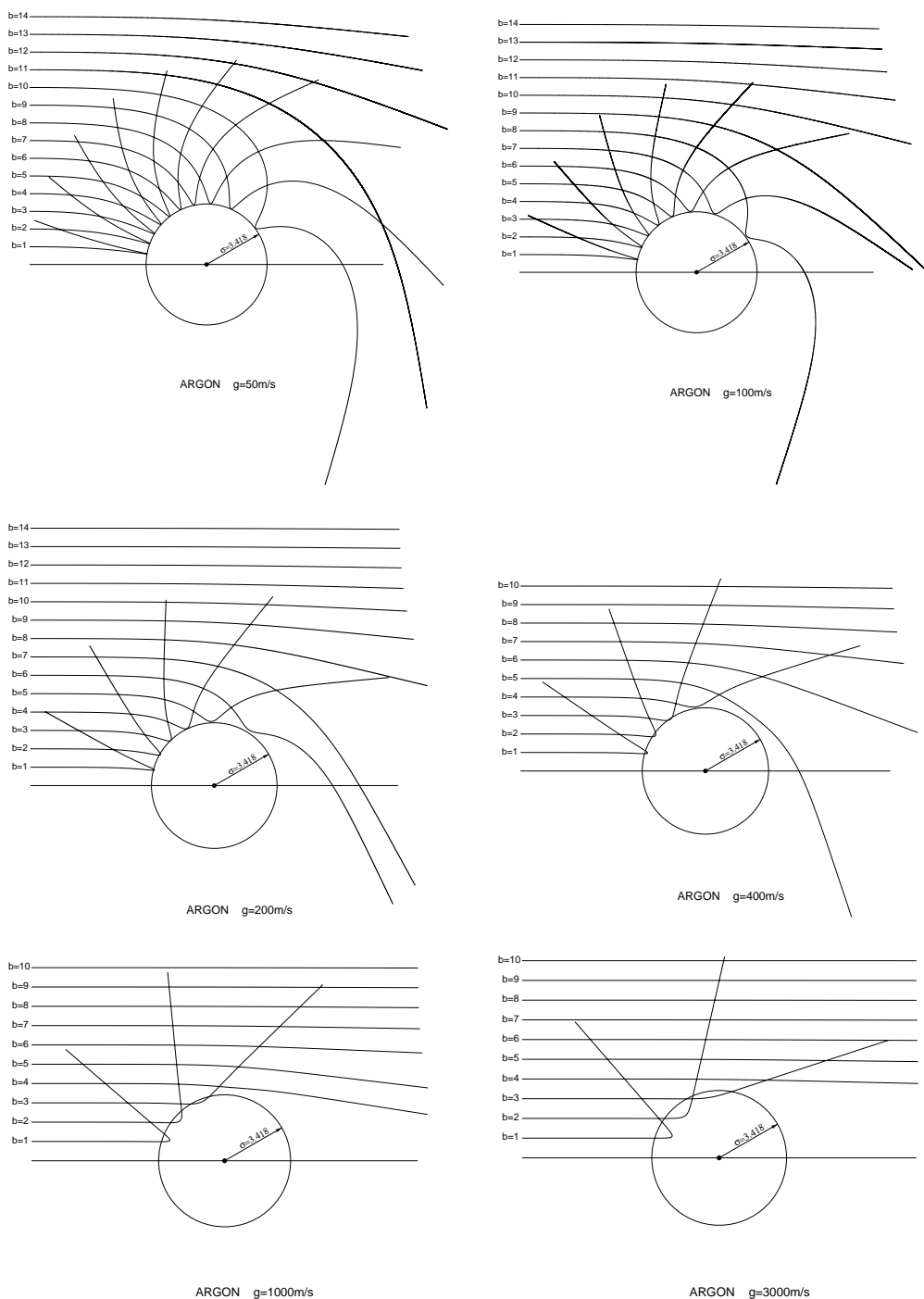


図4 分子間力ポテンシャルがレナードジョーンズ (6-12) ポテンシャルである分子の標的分子に対する衝突分子の軌跡 (g は相対速度、 b は衝突径数 (単位 Angstrom))

● 衝突時の偏向角

分子間力ポテンシャルがレナードジョーンズ (6-12) ポテンシャルである分子の散乱後の偏向角 χ は積分

$$\chi = \chi(b, g) = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2}{\mu g^2} \phi(r) - \frac{b^2}{r^2}}} \frac{b}{r^2} dr$$

$$= \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{8\epsilon}{\mu g^2} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} - \frac{b^2}{r^2}}} \frac{b}{r^2} dr$$

により求められる。ここで、 b は衝突径数、 g は分子の相対速度、 μ は換算質量である。

積分の下限 r_m は被積分関数の根号内の関数をゼロと置いた方程式

$$1 - \frac{8\epsilon}{\mu g^2} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} - \frac{b^2}{r^2} = 0$$

の実の正値最小解である。従って、この積分は下限 r_m で特異性を持ち広義積分になる。

特に r_m が重解となる場合は、積分は発散する。この積分の発散は orbiting に対応する。

図5に相対速度 g をパラメータとした偏向角 χ と衝突径数 b の関係を示す。図中丸印は軌道計算により求めた偏向角 (図4の軌道計算打ち切り位置における衝突分子の運動方向) である。

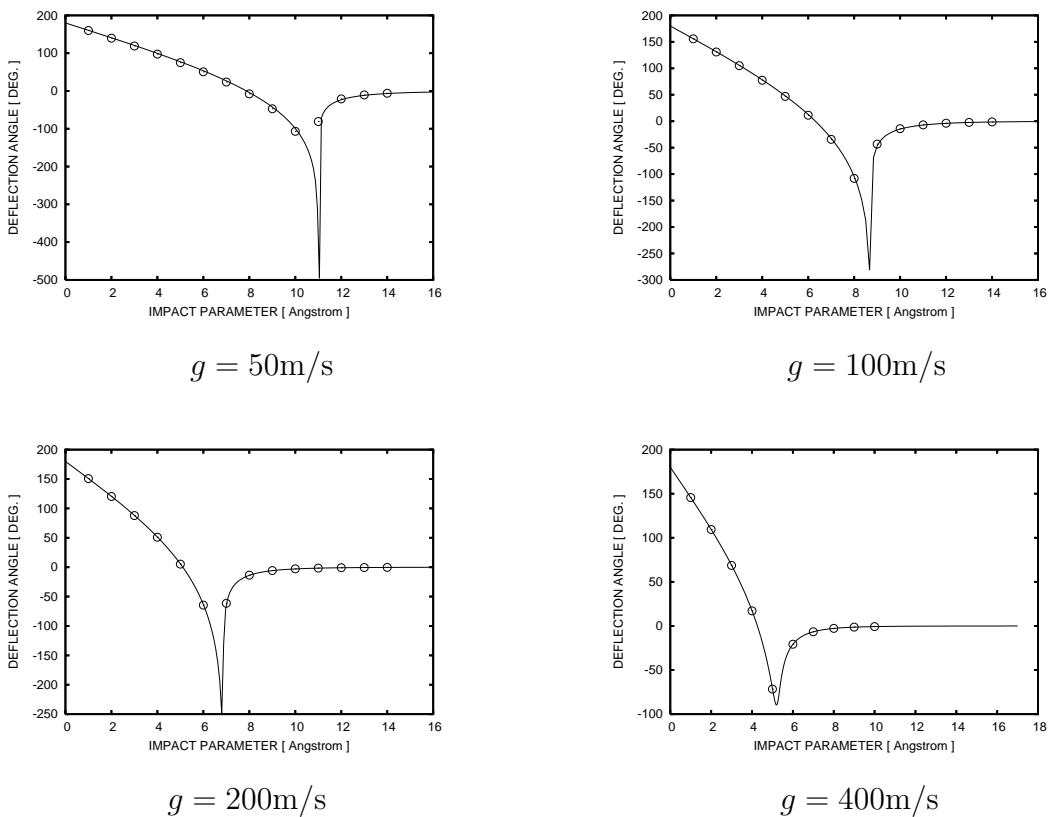


図5-1 偏向角と衝突径数の関係 (g は相対速度 ; 丸印は軌道計算による値)

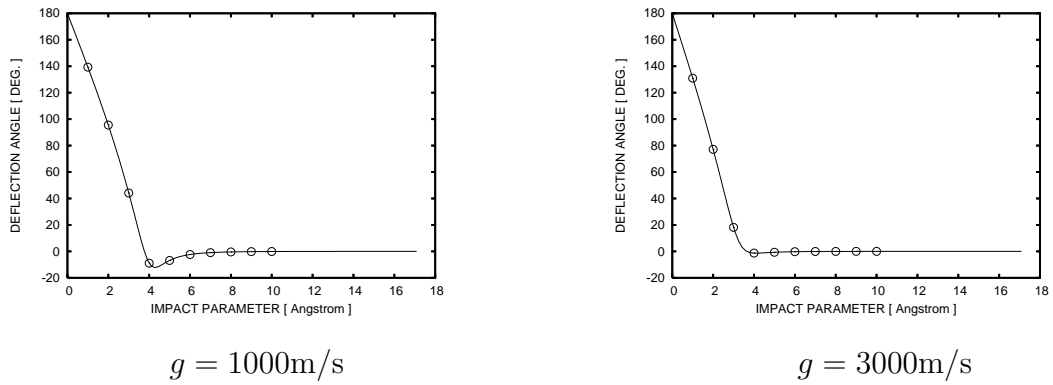


図 5-2 偏向角と衝突径数の関係 (g は相対速度 ; 丸印は軌道計算による値)

● 参考文献

[1]Hirschfelder J.O.,Curtiss,C.F. and Bird,R.B. : Molecular theory of Gases and Liquids
: John wiley & sons(1964),p.1110.