

分子動力学法を用いた水のマイクロクラスターの相転移計算

蟹江 了允

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

水分子 8 個・30 個での水のマイクロクラスターの相転移についてシミュレーションした。分子動力学(MD)法を用いて計算し、熱力学量を調べた。計算方法としてキャリアガスとしてアルゴン原子を入れた相転移計算・水分子だけのクラスター計算の 2 種類についてシミュレーションした結果から水のマイクロクラスター核生成自由エネルギーを得た。

1. 緒論

物質や現象を理解するために最も大切な鍵は分子であるが、それ 1 個のみ単独に存在する分子はほとんどなく通常は集団として存在しており、互いに分子間力を及ぼし合っている。この分子間力をミクロに研究する事により、連続体全体としての性質を明確にする。分子の微小集団をマイクロクラスター¹⁾と言い 2~数 100 個集まった物を指す。そこで、本実験では我々の身近な物質である水のマイクロクラスターが温度変化に伴いどのような熱力学量変化を取るのか分子動力学 (MD) 法を用いてシミュレーションすることにより、水のマイクロクラスターの核生成エネルギーを見積もることが目的である。また、キャリアガスとしてアルゴン原子を用いた²⁾。

2. 理論

2.1 分子動力学法³⁾

分子動力学法 (Molecular Dynamics) とは、多数の原子または分子を配置した系を考え、配置した全ての粒子が古典力学に従うとして、運動方程式を解き、それらの格時刻における位置と運動量を決定することによって、構造に関する量や熱力学量などを得る手法である。分子動力学法の特長としては、以下のようなものがある。

- ・ 時間依存現象 (ダイナミクス) を扱うことができる。
- ・ 計算対象が多数の粒子であることから、マクロな情報を得ることができる。
- ・ 有機物から無機物、金属まで幅広い材料に対し、固相、液相など様々な状態をシミュレートできる。

分子動力学法によるシミュレーションを行うためには入力情報として「初期状態」と「ポテンシャル関数」が必要となる。この 2 つ情報をもとに、数値積分により運動方程式を繰り返し解き、系の時間発展を追跡すると、個々の粒子座標、運動量などの時系列データを得られる。これらのデータは直接に系の原子構造や熱力学的性質に結びついている。

2.2 分子モデル

水分子の分子モデルとして、「剛体分子モデル」とした。剛体分子モデルとは、分子の運動を取り扱うにあたって、その内部自由度を全てなくし、分子全体を一つの剛体として扱う。この場合、分子の構成する格原子の運動は独立でなく、分子全体として並進と回転の自由度しか持た

ない。この分子モデルを用いることにより計算コストが抑えられる。

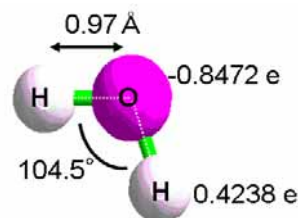


図 1. 水分子の剛体分子モデル (e:素電荷)

2.3 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するもので、「関数形」とそれに含まれる「パラメータ値」を与えることで決定する。H₂O-Ar 間、Ar-Ar 間、H₂O-H₂O 間に対して OPLS'(Optimized Potentials Liquid Simulations)、レナード・ジョーンズポテンシャル、SPC/E(Simple Point Charge/Extended) を用いた。本実験では Ar-Ar 間、Ar-H₂O 間の引力項をゼロとして扱った。それは Ar をキャリアガスとしてのみ用いるためである。また、(1)式の最後の項はクーロン相互作用項である。OPLS' 及び SPC/E は次の式を用いた。

$$E_{\text{non-bonding}} = A/r^{12} - B/r^6 - e^2/4\pi\epsilon_0 (Z_i Z_j)/|r_i - r_j| \quad (1)$$

A, B はパラメータ値

また、レナード・ジョーンズポテンシャルは次式を用いた。

$$E = D_0 \{ (R_0/r)^{12} - 2(R_0/r)^6 \} \quad (2)$$

D₀, R₀ はパラメータ値

2.4 数値積分法

運動方程式の時間発展は数値積分によって求められる Gear の予測子・修正子法は、過去何ステップかの情報をもとに次のステップにおける値の予測値を求め、その予測値を用いて微分方程式に応じた修正量を計算し、そのステップにおける手法である。時刻 t₀+t で座標 r の予測値 r_p として、その時刻の周りでの Taylor 展開を利用する。

$$r_p(t_0 + \Delta t) = r(t_0) + \left. \frac{dr}{dt} \right|_{t_0} \Delta t + \left. \frac{d^2r}{dt^2} \right|_{t_0} \frac{(\Delta t)^2}{2} + \dots \quad (3)$$

得られた予測値 r_p を用いて、方程式に従って修正量を求め、最終的な修正値である時刻 $t_0 + t$ での座標値 r_c を求める。

$$r_c^{(n)}(t_0 + \Delta t) = r_p^{(n)}(t + \Delta t) + C_n (f(t + \Delta t)) - r_p(t + \Delta t) \quad (4)$$

C_n は定数。得られた r_c が時刻 $t_0 + t$ における r の値とその高次微分となる。

3. シミュレーション方法と条件

計算方法として、本実験では相転移計算とクラスター計算の2種類の計算を行い、2つの結果の差より水のマイクロクラスタの核生成自由エネルギーを求める^[4]。

3.1 相転移計算

相転移計算の条件は以下のとおりである。

分子数： Ar×50, H₂O×8 Ar×100, H₂O×30

アンサンブル: NTV (粒子・温度・体積一定)

密度: 0.000592 g/cm³

時間刻み: 0.1 fs

ステップ数: 100 万 ~ 数 1000 万

カットオフ: セルの半分

温度制御: 能勢法

3次元周期境界条件適用

水分子の素電荷は図1に示した。

相転移計算方法として、マイクロクラスタ形成までの計算時間短縮のためにあらかじめ H₂O をセルの中央付近に固めて置き、その周りに Ar を配置し、そこから温度を徐々に下げていきマイクロクラスタをさらに固めた。それを相転移計算の初期配置 (図2) とした。また、そこから、マイクロクラスタが壊れるまで徐々に温度を加熱した。ここで、Ar はキャリアガスとして働いている。また、水分子だけの内部エネルギーを得るために Ar だけの計算を行い、それによって得られた内部エネルギーを相転移計算で得られた内部エネルギーから引くことにより、水分子のみの相転移計算での内部エネルギーとした。

3.2 クラスタ計算

クラスタ計算の条件は以下のとおりである。

分子数: H₂O×8 H₂O×30

アンサンブル: NTV

密度: 0.025842 g/cm³

時間刻み: 0.1 fs

ステップ数: 100 万 ~ 数 100 万

カットオフ: マイクロクラスタの半径

温度制御: 能勢法

3次元周期境界条件不適用

水分子の素電荷は図1に示した。

クラスタ計算方法として、H₂O のみを用いて相転移計算と同様にマイクロクラスタ形成までの計算時間短縮のためにセルの中央付近に固めて置き、そこから温度を徐々に下げいきマイクロクラスタをさらに固めた。本実験は高温まで、マイクロクラスタを壊さず計算したい。そこで、相転移計算よりも密度を上げ、分子相互作用の及ぶ範囲をマイクロクラスタの半径程度にする

ことにした。また、3次元周期境界条件を課さないことにより隣のセルからの影響を考えないようにした。今回、密度表示は H₂O 分子に対する密度を載せた。

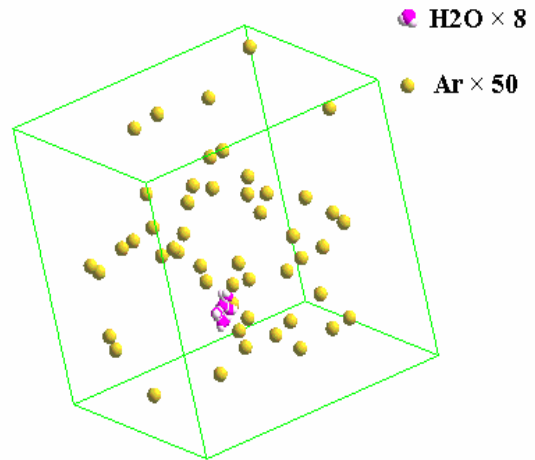
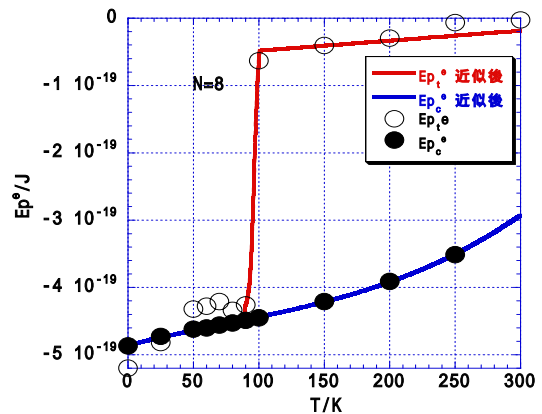


図2. 相転移計算の初期配置例

4. 解析

4.1 ポテンシャルエネルギー

計算により内部エネルギー U を求めることができる。この U から理想気体項の $3Nk_B T$ を引いたものが、純粋な相互作用項のポテンシャルエネルギー E_p° である。相転移計算では、キャリアガスとして入れた Ar の内部エネルギー U をあらかじめ計算結果より引いておく。



3. H₂O 8 個に対する E_p° の温度変化

図3には、相転移計算での E_p° の実データと、それをフィッティングして得られた近似曲線、クラスタ計算での E_{pc}° の実データと、それをフィッティングして得られた近似曲線を一緒に載せた。本実験で用いた近似関数として双曲線正接 (ハイパボリックタンジェント) 関数を用いた。尚、低温部分で数値が重なっているため、見づらくなっている。

図3より相転移後のエネルギーがほぼゼロに近い値を示していることよりマイクロクラスタが壊れ気体状態になり拡散し、セル内に一様に存在していると考えられ

る。これ以降の計算値は、フィッティングした値を用いた。

4.2 定容熱容量及びエントロピー

E_p^e の結果を用いて定容熱容量 C_v^e を求め、さらにエントロピー S^e を求めた。式は

$$C_v^e = \delta E_p^e / \delta T \quad (5)$$

$$S_e = \int_{T_0}^T (C_v^e / T) dt + S_e(T_0) \quad (6)$$

を用いた。図 5 に得られた結果をプロットした。

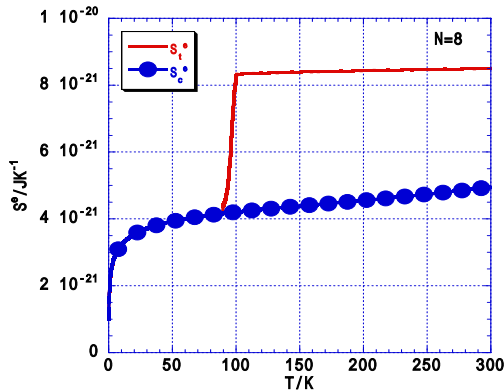


図 5. H₂O 8 個に対する S^e の温度変化

4.3 ヘルムホルツ自由エネルギー

E_p^e の結果よりヘルムホルツ自由エネルギー A^e を求めた。式は

$$A^e = E_p^e - S^e T \quad (7)$$

を用いた。

次に、マイクロクラスターの核生成自由エネルギー変化 ΔA を求める。式は

$$A^e = A_c^e - A_t^e \quad (8)$$

を用いた。

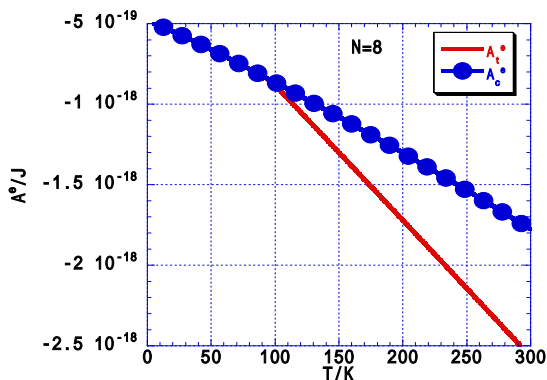


図 6. H₂O 8 個に対する A^e の温度変化

図 6 より、相転移が起こった温度付近では計算が難しく安定しないために、少し跳ねたようになってしまう。この一連

の解析方法を用いて粒子数 30 個について行い、図 7 に、(7) 式を用いて本実験で行った粒子数 8 個と 30 個の時のマイクロクラスターの核生成自由エネルギーを比較した。

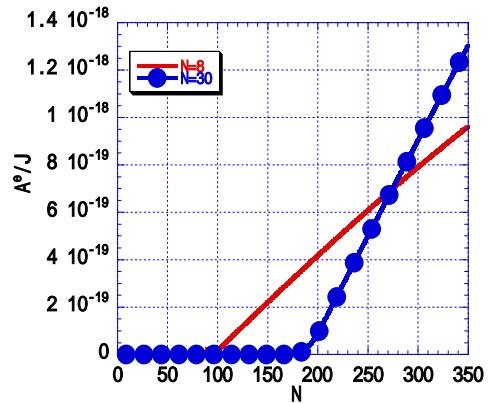


図 7. H₂O 8 個及び 30 個に対する ΔA^e の温度変化

この図より、粒子数 N が増加すると相転移温度が上昇し、傾きも増加することが分かる。また、粒子が増えることによって相転移温度付近での計算が荒くなること分かる。これをもとに、常温での核生成自由エネルギーを比較するために図 8 にプロットした。

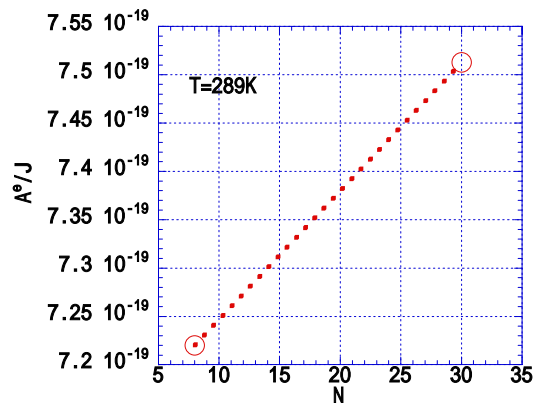


図 8. 粒子数に対する核生成自由エネルギー

5. 緒言

この結果より、低温状態で、安定だったマイクロクラスターが温度上昇のより内部エネルギーが高まったことで不安定になり、より安定で自由エネルギーの低い気体へと相転移したことが確認できた。また、低粒子数でのマイクロクラスターの核生成自由エネルギーを見積もることができた。今後の課題として、粒子依存性を見るためにはもっと粒子数を増やしたシミュレーションをする必要がある。

6. 参考文献

- [1] 梶本興亜、クラスターの化学、培風館(1992)
- [2] Y.Yamada and Y.Kataoka, Bull.Chem.Soc.Jpn. (2002)
- [3] “WinMASHYC Pro ユーザーズガイド”,富士通,2000
- [4] K.Yasuoka and M.Matamoto, J.Chem.Phys, 109, 8451 (1998)

キーワード

分子動力学法、MASPHYC、シミュレーション、マイクロクラスター

Summary

Phase Transition of Water Micro Cluster by Molecular Dynamics Simulations

Ryosuke Kanie

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We have estimated the free energy of water micro cluster by using Molecular Dynamics. The nucleation free energies of 8 and 30 particle clusters are obtained as the difference between the Helmholtz free energies of the cluster simulation and phase transition simulation. The former is simulation from low temperature to high temperature including argon as a carrier gas. The latter is simulation under high density to prevent the cluster decomposition. We used application program “WinMASHYC” for present simulation.

Keywords

Molecular Dynamics, MASHYC, simulation, Micro Cluster, phase transition