

# 荷電粒子系モデルに関する 分子動力学シミュレーション

老沼 宏益  
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

分子シミュレーションにおいて、ポテンシャル関数の設定は必要不可欠である。分子動力学ソフト WinMASPHYC2.0pro を用いて研究を行う。本研究においては荷電粒子系に関する分子動力学法を行うが、その中でポテンシャル関数の最適化と分子モデルの作成をして、臨界点付近のシミュレーションから荷電粒子系の分析を行った。

## 1. 緒論

分子シミュレーションは一般的な実験手法では、立ち入ることの出来ないような物質の臨界点付近の動的な振る舞いを直接観察でき分子レベルにおける解析が行える方法である。本実験では荷電粒子系（主に塩化カリウム）モデルを用いて臨界点付近のシミュレーションを行い分子の挙動を観察する。また分子シミュレーションにおいて非常に重要なポテンシャル関数についても考慮し、分子モデルの最適化を図る。

## 2. 理論

### (1) 分子動力学法<sup>2)</sup> (Molecular Dynamics)

分子動力学法とは、古典力学の運動方程式（Newtonの運動方程式）に従う多数の粒子群のモデルを数値積分で解析し、粒子一つ一つを追跡する方法である。

古典力学では現時刻での粒子の座標、速度、力がわかれば、その後の運動は運動方程式から予測できる。液体を構成している粒子は周りの粒子から時々刻々相互作用をうけて運動している。MD法のシミュレーションでは、粒子間の相互作用は簡単な関数で与えられ、そのような粒子群を観測することで実際の系での運動を推測できる。

### (2) 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。KCl に非常によく合うポテンシャルモデルとしては Tosi-Fumi ポテンシャルがあり 2 分子間の距離を  $r$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、電荷を  $q_1, q_2$  とするとポテンシャル関数  $u(r)$  は次式で表される。

$$u(r) = \left\{ A * \exp(-B * r) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} \right\} + \frac{(-q_1 q_2)}{4\pi \epsilon_0 r}$$

(Tosi-Fumi ポテンシャル)

ここで、A,B,C,D はポテンシャルパラメータである。(このポテンシャルパラメータは K-K, Cl-Cl, K-Cl 間の相互作用を表す)

## 3. 計算方法と条件

計算方法として、本実験でイオンモデル計算と分子モデル計算の 2 種類の計算を行う。

### (1) イオンモデル ( $K^+-Cl^-$ ) でのシミュレーション

先ほどの Tosi-Fumi ポテンシャルを用いて KCl の臨界温度付近のシミュレーションを行い、その挙動を観察する。分子数  $N=256$  (256 + 256 粒子系), NTV アンサンブル, 温度 2000K から十分高温まで, 時間刻み  $dt/fs = 0.1$ , ステップ数 50000 ~ 500000, 3 元周期境界条件を適用し温度制御は速度スケールリング法を用いた

### (2) 分子モデル(KCl-KCl)でのシミュレーション

分子モデルに関しては WinMASHYC にポテンシャルライブラリが用意されておらず Tosi-Fumi ポテンシャルも使用することが出来ないため新たにポテンシャルを作成する必要がある。そこで半経験的分子軌道法プログラムである "MOPAC" を用いて KCl 分子を作成し、臨界点付近のシミュレーションを多数行い経験的に KCl 分子のポテンシャル関数を求めていく。分子数  $N=256$ , NTV アンサンブル, 温度 2000K から十分高温まで, 時間刻み  $dt/fs = 3$ , ステップ数 10000, 3 次元周期境界条件を適用し温度制御は速度スケールリング法を用いた

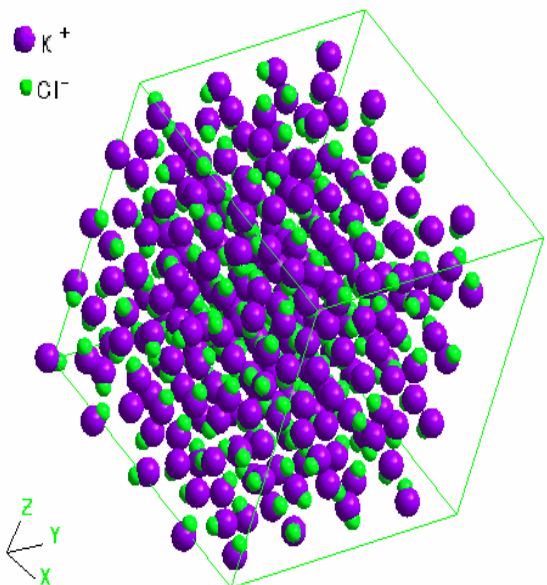


図 1. 分子モデル(KCl-KCl)の初期配置

#### 4. 解析

(1) 臨界温度( $T_c$ ), 臨界圧力( $P_c$ ),臨界モル体積( $V_{mc}$ )°

PITZER の値 ( $T_c=3470\text{K}$ ,  $P_c=1.8 \times 10^7$ ,  $V_{mc}=6.25 \times 10^{-4}$ )より、イオンモデル(図 2)、分子モデル(図 3)でその付近でのシミュレーション、また高温下、低温下でのシミュレーションも行っていく。

(2)KCl 分子に最適なポテンシャル関数°

KCl 分子のポテンシャル関数を求めるために PITZER の値を参考に経験的にポテンシャル関数を探していく。まず WinMOPAC を用いて KCl 分子を作成しそれを WinMASPHYC で用いる。またポテンシャル関数は Toshi-Fumi ポテンシャルを参考にしおおよその見当をつけて作成し、PITZER の臨界温度、臨界体積、臨界圧力に近づけていく。

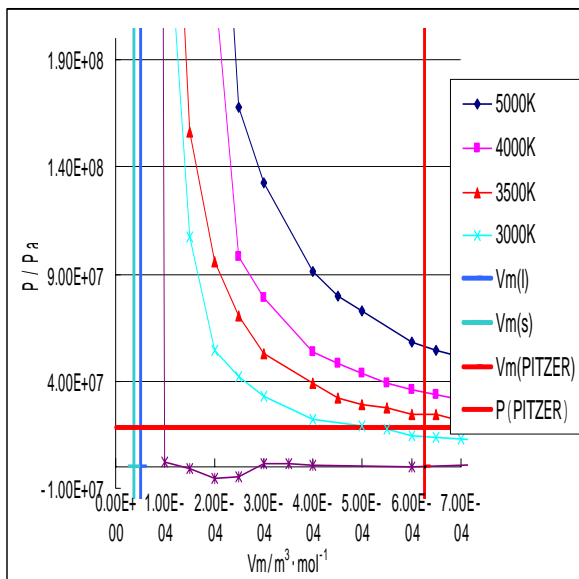


図 2.イオンモデル  $V_m$ - $P$

#### 5. 結言

この結果より、PITZER の値とほぼ近い臨界温度、臨界圧力、臨界体積を得ることができ、分子シミュレーションの信頼性だけでなく、作成したモデルの信頼性もうかがい知ることが出来た。分子シミュレーションにおいてポテンシャル関数を設定することは困難とされてきたが、現在多数あるポテンシャル関数を有効に利用することで比較的簡単に新しいモデルでのポテンシャル関数を設定でき、モデルを作成できることが分かった。

#### 参考文献

[1] “WinMASHYC Pro ユーザーズガイド”,富士通,2000

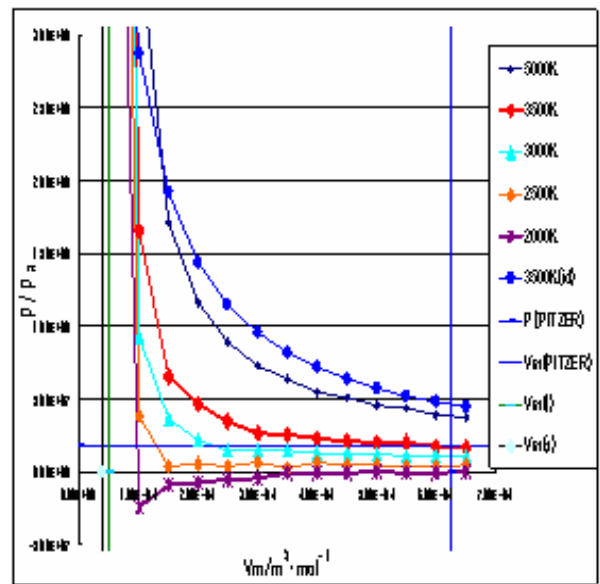


図 3.分子モデル  $V_m$ - $P$

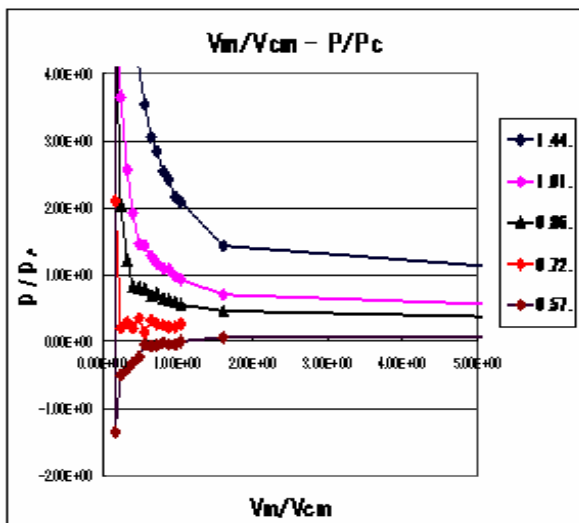


図 4 イオンモデルにおける  $V_m/V_{cm}$ - $P/P_c$

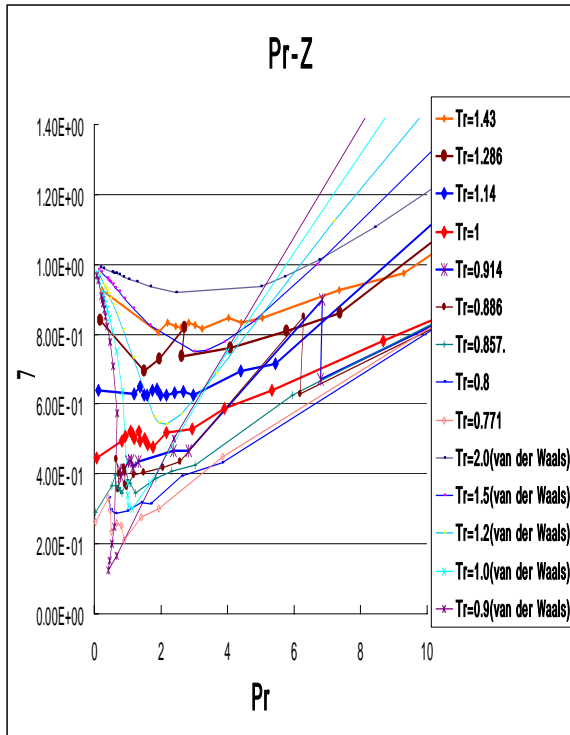


図5 イオンモデルにおける Pr-Z

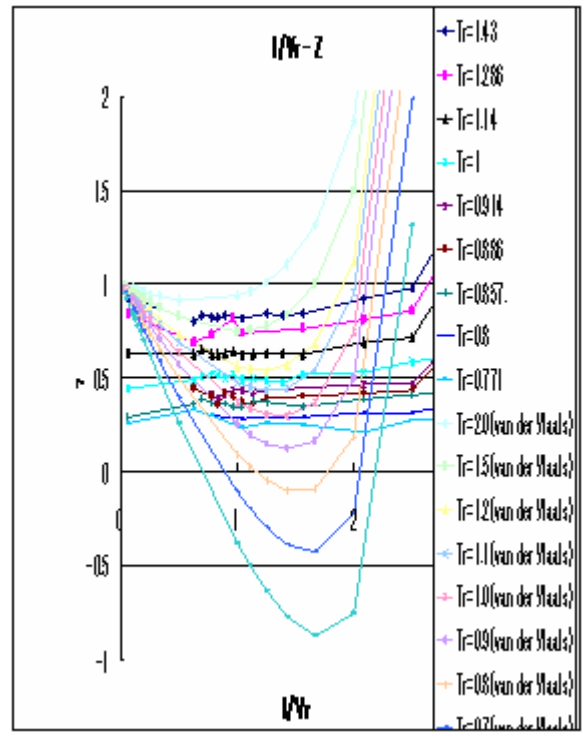


図6 イオンモデルにおける 1/Pr-Z

キーワード.

分子動力学法、塩化カリウム、荷電粒子系、

-----

**Summary.**

A Molecular Dynamics Simulation of Electrically Charged particle system

Hiromitu Oinuma

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

We have estimated the Electrically Charged model by using Molecular Dynamics... We used application program "FUJITSU WinMASHYC 2.0pro for Windows" for present simulation.

**Keywords.**

Molecular Dynamics, MASHYC, simulation, Potassium Chloride