

分子動力学法による塩化カリウムと塩化ナトリウムの気液臨界点と拡散係数

今井 隆明

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

本研究では分子動力学法により塩化カリウムと塩化ナトリウムが高温高压条件下ではどのような状態になっているか調べる。その結果から臨界定数や自己拡散係数などの物性値を求める。計算によって得られた物性値と文献値を比較することによってこの分子シミュレーションの有効性や問題点を検証する。

1. 結論

分子シミュレーションはコンピューターなどを使って模擬的に実験を行うことである。これにより一般的な実験手法では立ち入ることのできないような温度や圧力といった条件でも容易に再現し、動的な振る舞いを観察でき分子レベルにおける解析を可能とする。本研究では融点、沸点が高くイオン結合している塩化カリウムと塩化ナトリウムを用いて高温高压条件下での分子の挙動を観察し物性値を求める。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (Molecular Dynamics (MD)) とは、多数の原子または分子の配置した系を考え、配置したすべての粒子が古典力学に従うとして、運動方程式を解き、それらの各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を得る手法である。

分子動力学法によるシミュレーションを行うためには「初期条件」と「ポテンシャル関数」が必要となる。この2つの情報をもとに、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 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「パラメータの値」を与えることで決定される。これは運動方程式を解く上では、原子間に働く力の算出に必要となる。

原子間のポテンシャル関数には剛体分子モデルを適用した。剛体分子モデルは、分子の運動を取り扱うにあたって、その内部自由度(結合長の伸縮、結合角の振動など)をすべてなくし、分子全体を1つの剛体として扱うものである。この場合、分子を構成する各々の原子運動は独立ではなく、分子全体として並進と回転の自由度しか持たない。

分子間のポテンシャル関数には次のBorn-Mayer-Huggins型の2体力ポテンシャルを適用した。

$$E = \sum_{ij} \left(A_{ij} \exp(-B_{ij}r) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \right)$$

この式の ij は原子種を区別する。 r は原子間距離である。 A_{ij} は Pauling 因子と斥力の大きさで決まるパラメータ、 B_{ij} はイオンの大きさとソフトネスで決まるパラメータ、 C_{ij} は双極子 - 双極子相互作用のパラメータ、 D_{ij} は双極子 - 四重極子相互作用のパラメータである。

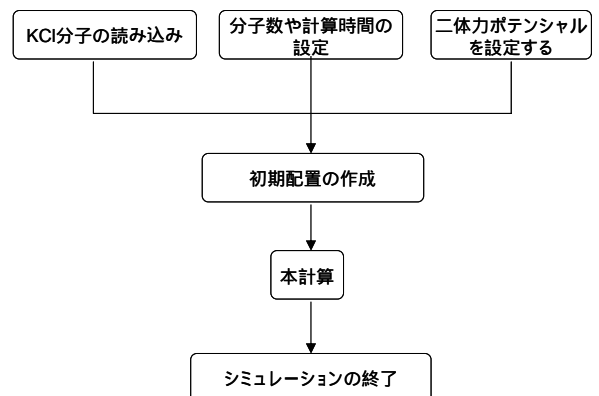
3. 計算方法と条件

計算条件は温度と体積を指定して圧力の変化を許す NTV 法を適用する。以下にその条件とシミュレーションの流れ、初期配置を記す。

計算条件

- ・ 分子数 $N=100$
- ・ アンサンブル NTV
- ・ ステップ数 100000
- ・ 時間刻み幅 0.1 fs
- ・ 温度制御 速度スケールリング法
- ・ 境界条件 3次元周期境界条件

シミュレーションの流れ



計算条件

- ・ 分子数 $N=100$
- ・ アンサンブル NTV
- ・ ステップ数 100000
- ・ 時間刻み幅 0.1 fs
- ・ 温度制御 速度スケールリング法
- ・ 境界条件 3次元周期境界条件

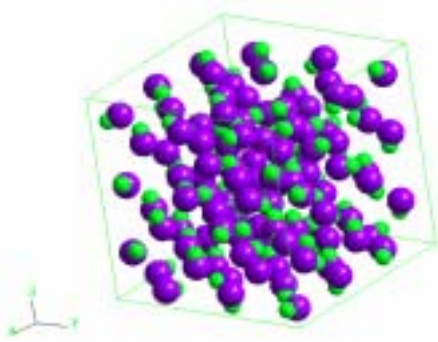


図 1 . KCl 分子の初期配置

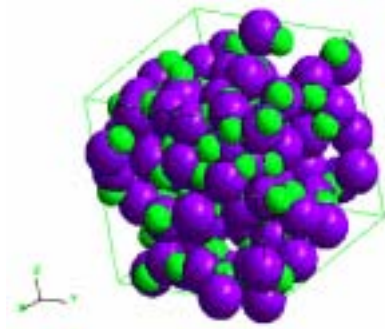


図 4. KCl 1000K 50MPa での分子配置

4. 解析

4.1 KCl 分子のシミュレーション結果

KCl が液体として存在するに十分に低い温度からシミュレーションを行った。図 2 は KCl、1000K の圧力等温線である。図 3 は KCl、1000K 1MPa での分子配置を示している。初期配置と比較すると分子のない空間が多くできている。図 4 は KCl、1000K 50MPa での原子配置を示しています。初期配置や低圧 1MPa と比べると分子同士が近くに位置し、密な状態をとっている。図 5 は KCl 1000K 1MPa での平均二乗変位である。このグラフから 2 点間の傾きによりアインシュタインの式を用いて自己拡散係数の値が求められる。

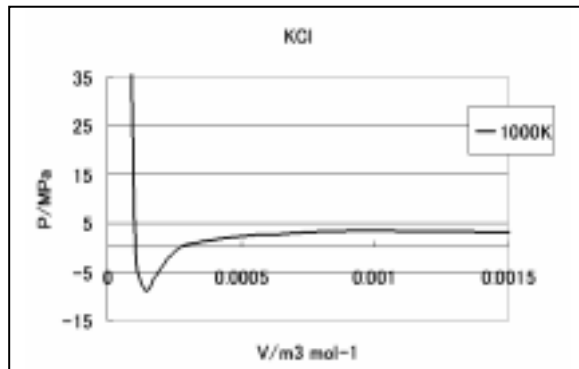


図 2. KCl 1000K の圧力等温線

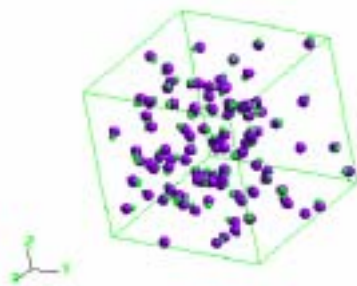


図 3. KCl 1000K 1MPa での分子配置

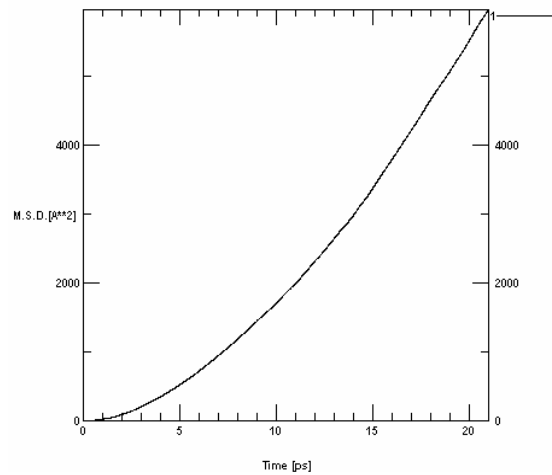


図 5. KCl 1000K 1MPa での平均二乗変位

低温から高温までのシミュレーション結果をひとつのグラフにすると圧力等温線は図 6、自己拡散係数は図 7 のような結果になった。図 6 の 500K や 1000K を見ると圧力がマイナスになっているところがある。これは分子間に働く引力効果によるものである。引力を弱くした極限では斥力だけとなり、気体と液体の区別はなくなる。このことからその領域を臨界点とみなすことができる。2000K の 19MPa 付近にそのような領域を観察できることからこの点を臨界点と推定できる。

図 7 の自己拡散係数の圧力依存性を見ても 2000K 辺りから傾きが緩やかになっている。このことから臨界点を観察できる。

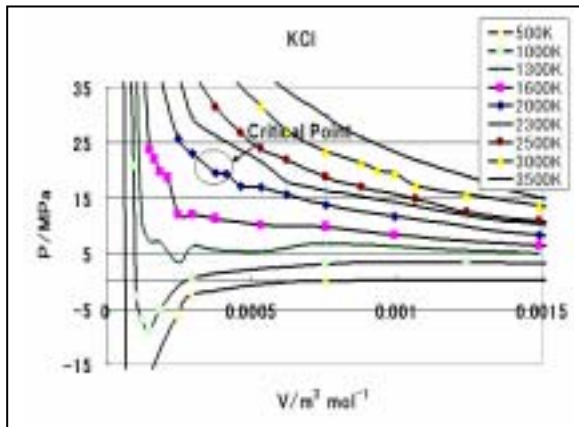


図 6. KCl の圧力等温線

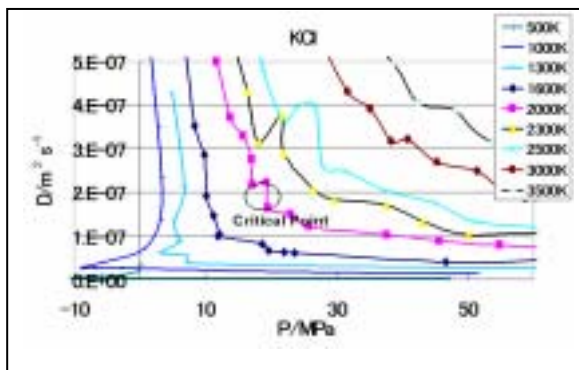


図 7. KCl の自己拡散係数の圧力依存性

4.2 NaCl 分子のシミュレーション結果

NaCl が液体として存在するに十分に低い温度 500K からシミュレーションを行った。その結果、図 8 のような結果になった。KCl と同様に 500K、1000K、1500K ではマイナスになっているところがある。臨界点は図から 2300K、26MPa 付近にあると推定できる。

図 9 の自己拡散係数の圧力依存性を見てみると 2300K 辺りから傾きが緩やかになっている。このことから臨界点を観察できる。

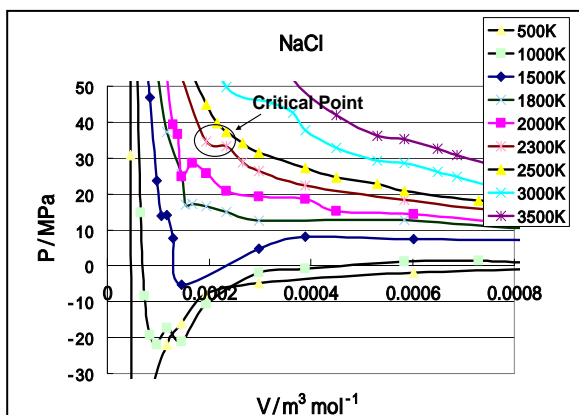


図 8. NaCl の圧力等温線

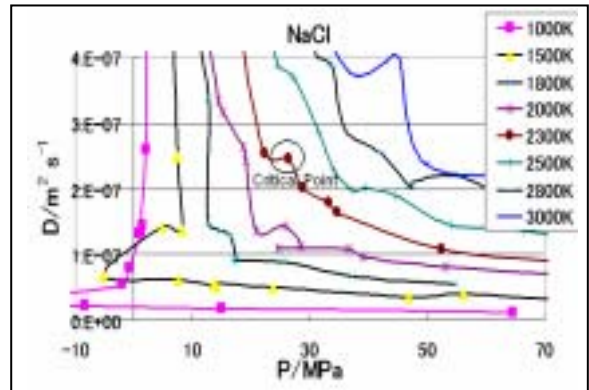


図 9. NaCl の自己拡散係数の圧力依存性

4. 結論

表 1 の KCl の臨界定数の計算値と文献値との比率、計算値 / 文献値をみると臨界温度 T_c と臨界体積 V_c では半分ぐらいの数字になっている。臨界圧力 P_c はほぼ一緒の値になっている。NaCl でも同じような数字になっているのがわかる。そして比率、KCl / NaCl をみると計算値と文献値では 3 つの臨界定数ともにほぼおなじ数字になっていることがわかる。以上のことから本研究の方法では臨界温度、臨界体積は実際の値よりも低くなるが臨界圧力は有効な数字が求められることができる。また同じような分子を使ってシミュレーションしたが分子による違いを再現することができた。

KCl			
	計算値	文献値	計算値/文献値
T_c/K	2000	3470	0.576
$V_c/m^3 mol^{-1}$	4.14×10^{-4}	6.25×10^{-4}	0.662
P_c/MPa	19.4	18.0	1.078
NaCl			
	計算値	文献値	計算値/文献値
T_c/K	2300	3900	0.59
$V_c/m^3 mol^{-1}$	2.98×10^{-4}	4.90×10^{-4}	0.608
P_c/MPa	26.3	25.8	1.019
比率 KCl/NaCl			
	計算値	文献値	
T_c	0.870	0.889	
V_c	1.389	1.275	
P_c	0.738	0.629	

表 1. 臨界定数の計算値と文献値の比較

参考文献

- [1]山本良一、"計算物理化学と計算化学"、海文堂、(1988)
- [2]Kenneth S. PITZER、"CHEMICAL PHYSICS LETTERS"、Volume105, number 5,(1984)
- [3]老沼宏益、"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"、法政大学工学部修士論文、(2003)

キーワード.

塩化カリウム、塩化ナトリウム、気液臨界点、拡散係数、分子動力学法

Summary.

Gas-liquid Critical Point and Diffusion Coefficient of Potassium Chloride and Sodium Chloride by Molecular Dynamics Simulation

Takaaki Imai

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

In this paper KCl and NaCl are researched at very high temperature and pressure by using molecular dynamics simulation (MD). We estimate properties of critical point and diffusion coefficient from MD simulation results. The MD simulation is effective to estimate properties with literature properties.

Keywords.

KCl, NaCl, Gas-liquid critical point, Diffusion coefficient, Molecular dynamics simulation