

NaCl 水溶液における相転移の分子動力学シミュレーション

Phase Transition of NaCl Aqueous Solution by Molecular Dynamics Simulation

小山 美香¹⁾, 片岡 洋右²⁾

Mika Koyama, Yosuke Kataoka

- 1) 法政大学工学部物質化学科
- 2) 法政大学生命科学部環境応用化学科

The boiling point of the sodium chloride aqueous solution is examined by molecular dynamics simulation. The boiling point is observed by the internal energy and volume under NTP ensemble simulation at 1 atm. The numbers of molecules in the basic cell are as follows: 200 SPCE water and 20 NaCl. The effect of this salt is found to be too large on the boiling point.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation, Boiling Point, NaCl aqueous solution

1. はじめに

本来、物質の物性を調べるには実験装置を使い実験値を求める必要があるが、そのためには大掛かりな装置が必要になってしまう。

しかし近年ではパソコンの処理能力向上に伴い、分子シミュレーションを利用することで一般的な実験手法では困難な条件下においても分子レベルで観察できる。

本実験では分子動力学法¹⁾を用いて塩化ナトリウム水溶液の物性について調べた。

2. 理論

2.1 分子動力学法(Molecular Dynamics)

物質の構造や物性を評価・予測するために、分子シミュレーションを利用することは、近年特に盛んになっている。

それに伴い、シミュレーションの手法についても、その対象や目的から様々な方法が開発されており、なかでも分子動力学(MD)法、モンテカルロ(MC)法、分子力学(MM)法などは広く用いられている。

分子力学法が主に一分子の最も安定な構造を探索することを目的としているのに対し、モンテカルロ

法や分子動力学法は多数の原子・分子から成る集合を、シミュレーションの主な対象としている。

特に分子動力学法(Molecular Dynamics)は物質を構成する原子や分子を古典力学の運動方程式に従って運動する質点あるいは剛体と見なして、その運動を時々刻々と迫っていくため、時間に依存した性質や振る舞いを調べることが可能である点が、大きな特長である。

2.2 アンサンブル

分子動力学法では温度制御や圧力制御を行うことにより実現させる事のできる様々な統計的集合をアンサンブルという。分子動力学法において最も簡単に実現される熱力学的アンサンブルはミクロカノニカルアンサンブルである。これは、与えられた原子・分子系が決まった粒子数を持ち、各原子の受ける相互作用が粒子間の相互作用に限られるためである。すなわちシミュレーション対象となる原子・分子系は閉じた系になっている。

今回の実験では NTP(定温定圧法)を用いる。アンサンブルの NTP は粒子数が一定で温度と圧力は指定した値の近くで揺らぐ。定温法(NTV)、定圧法(NPH) を組み合わせたものである。

2.3 水と食塩の2成分系状態図

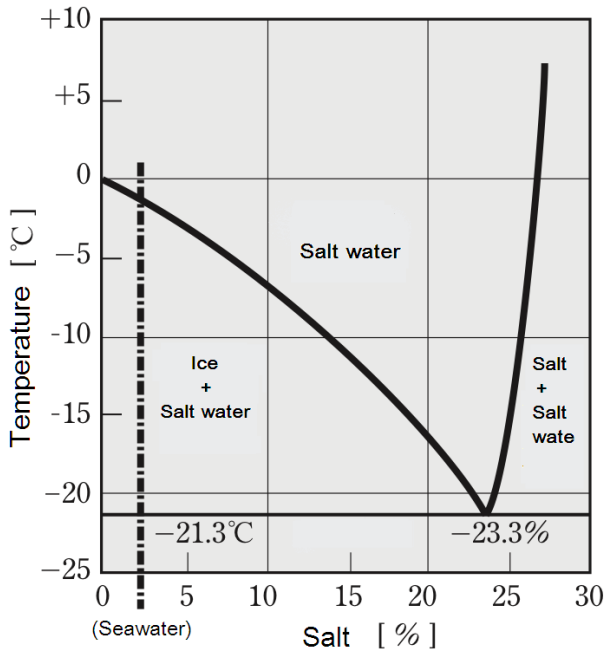


Fig.1 Phase diagram of two component system: water and NaCl salt.²⁾

2.4 ポテンシャル関数

本研究で使うポテンシャル関数はクーロン相互作用以外の部分は以下のとおりである。

CFF ライブラリ³⁾

対象原子 ; Li, Na, K, Rb, Cs, F, Cl, Br, I(水溶液)

関数形 :

$$E = \frac{C1}{r^9} + \frac{C2}{r^6} + \dots (1)$$

SPCE ライブラリ³⁾

対象原子 ; 水分子(剛体)

関数形

$$E_{non-bonding} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \dots (2)$$

各原子上に仮定した電荷の大きさをプロトンの電荷を単位として Table 1 に示した。

Table1 Charge in units of proton charge e.

species	q/e
O	-0.8476
H	0.4238
Na	1
Cl	-1

SPCE モデルでは O-O 間に次のパラメータのポテンシャル関数を使用した。H-H および H-O のペアに対する A と B の値は 0 である。

$$A(O-O) = 6.2893800e+05 \text{ (kcal} \cdot \text{Å}^{12}/\text{mol)}$$

$$B(O-O) = 6.2503700e+02 \text{ (kcal} \cdot \text{Å}^6/\text{mol)}$$

また CFF ポテンシャルにおけるパラメータの値は下記のようにになっている。

$$C1(\text{Na-Na}) = 1.5565320e+002 \text{ (1.e-19 J} \cdot \text{Å}^9)$$

$$C2(\text{Na-Na}) = -8.3930800e+000 \text{ (1.e-19 J} \cdot \text{Å}^6)$$

$$C1(\text{Cl-Cl}) = 2.4808310e+004 \text{ (1.e-19 J} \cdot \text{Å}^9)$$

$$C2(\text{Cl-Cl}) = -2.6162360e+002 \text{ (1.e-19 J} \cdot \text{Å}^6)$$

$$C1(\text{Na-Cl}) = 3.2015140e+003 \text{ (1.e-19 J} \cdot \text{Å}^9)$$

$$C2(\text{Na-Cl}) = -4.6859660e+001 \text{ (1.e-19 J} \cdot \text{Å}^6)$$

Fig.2 に Na-Cl 間の CFF ポテンシャルを示す。

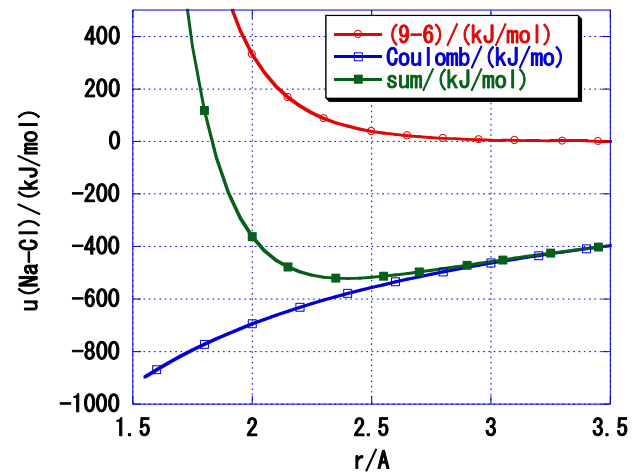


Fig.2 CFF potential energy for Na-Cl pair.

3. シミュレーション方法と条件

使用ソフト : Materials Explorer 5.0³⁾

分子数 : SPCE water 200 個

NaCl 20 個

熱力学アンサンブル : NTP

総ステップ数 : 1,000,000 steps

時間刻み : 0.1fs

密度 : 0.7g/cm³

ポテンシャル関数 : SPCE,CFF

温度を 273 K から 700 K まで上げていき、沸点と考えられる付近では細かく調べ、相転移による内部エネルギーと体積の変化を観察する。

Fig.3 に塩化ナトリウム水溶液の初期配置を示す。

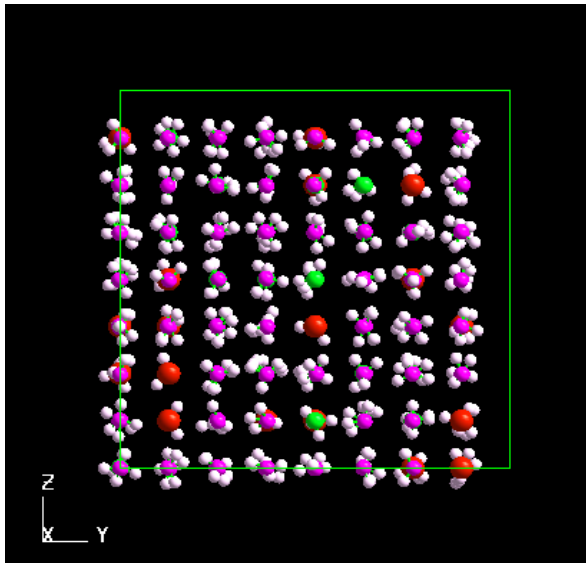


Fig.3 Initial configuration in NaCl aqueous solution.

4. 結果および考察

水、塩化ナトリウム水溶液のモル内部エネルギー変化、モル体積変化を Fig.4,5,6,に示す。

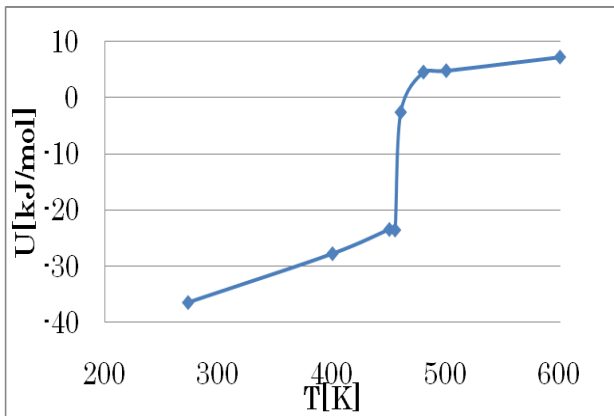


Fig.4 Molar internal energy of water U as a function of temperature.

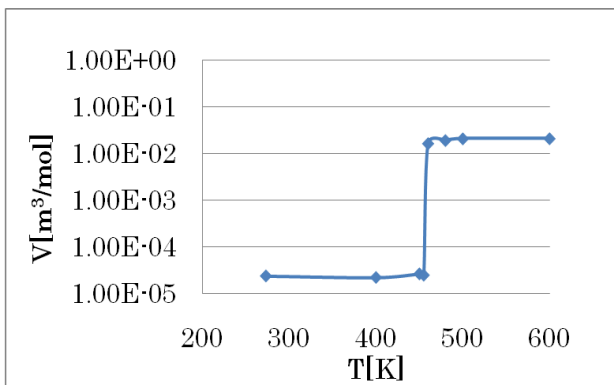


Fig.5 Molar volume of water V as a function of temperature.

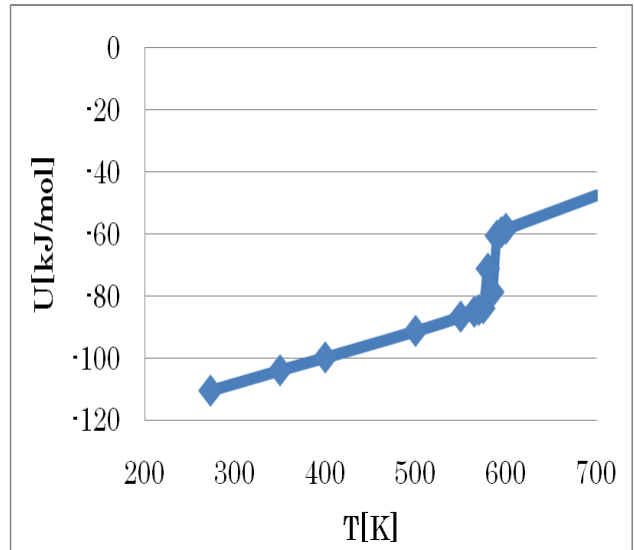


Fig.6 Molar internal energy of NaCl aqueous solution as a function of temperature.

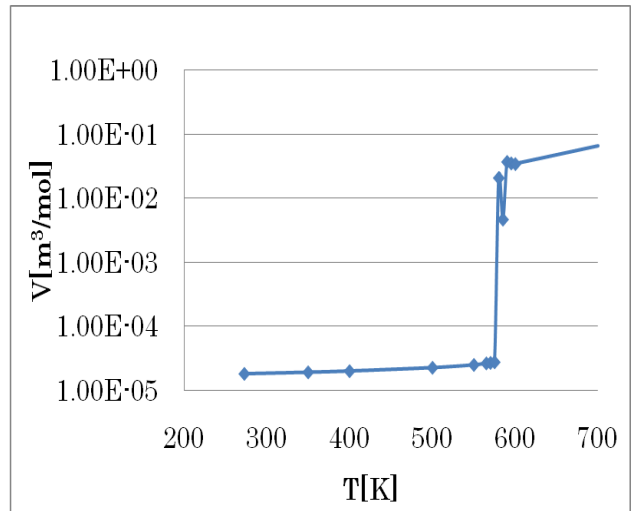


Fig.7 Molar volume of NaCl aqueous solution as a function of temperature.

温度による水のモル内部エネルギー変化、モル体積変化のグラフのどちらを見ても 450K から 500K の間で急激な変化がみられる。同様に塩化ナトリウム水溶液のグラフからどちらも 550K から 600K の間で急激な変化がみられる。

急激な変化のなかで液体が気体に変化したと考えられるためこの温度の中に沸点があると考えられる。

その為この温度の間で 5K ずつ温度を増やし沸点を探した。

水と塩化ナトリウム水溶液の沸点付近の分子の軌跡を Fig.8 と Fig.9 に示す。

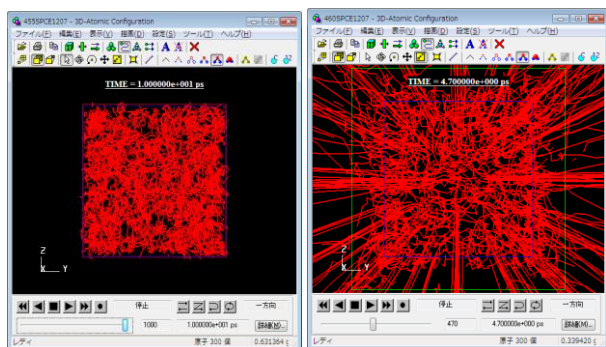


Fig.8 Trajectories at 455 K of water (left) and 460K (right).

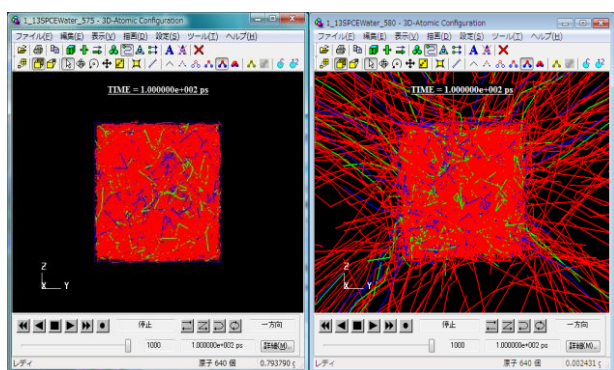


Fig.9 Trajectories at 575K of NaCl aqueous solution (left) and 580K (right).

Fig.8 の 455 K と Fig.9 の 575 K の軌跡を見るとセル内で動いているのに対して、Fig.8 の 460K と Fig.9 の 580 K の軌跡では分子が激しく動き回っている様子が分かる。これは液体から気体に変化したといえる。

このことより Table 2 の結果が得られた。

Table2 Boiling point of water and NaCl aqueous solution.

	Boiling point
water	455K
NaCl aqueous solution	580K

水に塩化ナトリウムを入れたことで沸点が高くなったことが分かったが実際に沸点上昇しているか確認するため、巨視的実験値とシミュレーション値で比較する。

巨視的実験値³⁾

1 kg の水に塩化ナトリウムを 1mol 溶解させると沸点は 1.04K 上昇する。

シミュレーション値

200 個の水に 20 個の塩化ナトリウムを溶解させると沸点は 120K 上昇する。

このシミュレーション値から沸点上昇定数を求めると 21(K/mol/kg)になる。巨視的実験値の沸点上昇定数は 0.52(K/mol/kg)である⁴⁾ので、過大に変化したことが分かる。

これらより沸点上昇はしたと考えられる。

5. 結言

水と塩化ナトリウム水溶液の沸点を比較すると、塩化ナトリウム水溶液の方が沸点が高いことから沸点上昇が起っていると考えられる。巨視的実験値とシミュレーション値を比較しても沸点上昇が起っているため、相転移が確認できた。

しかし巨視的実験値とシミュレーション値を比較してみると巨視的実験値に比べシミュレーション値が沸点が非常に高いことが分かる。今回水 200 個、塩化ナトリウム 20 個で実験を行ったが、今後液体から気体への蒸発における体積膨張をシミュレーションをする際には、溶媒の量を増やし、溶質を減らし薄い濃度で行った方が有効な値が得られると考えられる。

また、溶液が壊れやすいため、カットオフ距離を長く MD セルの仮想質量係数を 1 に設定する必要もある。

初期には水 100 個、塩化ナトリウム 20 個で実験を行ったが溶液が壊れて妥当なシミュレーション結果を得られなかった。塩化ナトリウムを 10 個減らしても同様であった。

塩化ナトリウム水溶液では塩化ナトリウムの濃度を妥当な値に設定するとともに溶媒の水分子の個数も 100 個より多くする必要があることが分かった。

参考文献

- [1] 片岡洋右,三井崇志,竹内宗孝, "分子動力学法による物理化学実験", 三井出版、2000 年
- [2] 石田清仁, "身近な状態図(相図)", NACHI-BUSINESS news, 6A1, 2005 年
- [3] "MATERIALS EXPLORER 4.0 ユーザーズガイド", 富士通
- [4] P.W.ATKINS 訳 千原秀昭,中村亘男, "アトキンス物理化学(上)第 6 版、東京化学同人、2001 年