

窒素の相転移シミュレーション

Phase Transition Simulation of Nitrogen

齊木 麻弥¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Maya Saiki, 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 phase transition of nitrogen was researched by using a molecular dynamics method. The experiments on a lot of conditions were performed, and a steady molecular grouping was able to be obtained. Therefore, the structures of the melt, vaporization and 3-type molecular crystals were seen.

Keywords : Phase Transition , Molecular Dynamics, Nitrogen

1. はじめに

窒素は大気中の 78.1% という大部分を占めていて、私たちの身近な物質である。液体窒素は冷媒として食品の急速凍結、貯蔵と私たちの生活を便利にもしてくれている。今回は分子動力学法シミュレーションを用いて窒素の相転移について調べた。常圧および高圧下での固体の中の相転移と固体から液体および気体への相転移である。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法¹⁾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追っていくため、時間に依存した性質や振る舞いを調べることが出来る。

2.2 アンサンブル

NTV(定温法) : 粒子数、体積が一定。温度は指定した値の近傍で揺らぐ。温度を指定した値になるように運動エネルギーを調節している。

NPH(定圧法) : 粒子数が一定。圧力は指定した値の近傍で揺らぐ。圧力が指定した値になるように箱

の大きさを調整し、分子の位置が相似的に変わるようにしている

NTP(定温定圧法) : 粒子数が一定。温度と圧力は指定した値の近傍で揺らぐ。温度の制御は運動エネルギーの値が期待された温度のものと比較して、大小に応じて、運動方程式を解くときに自動的に調整される。圧力は体積を仮想的に力学変数のように扱ってやはり自動的に期待される圧力近傍の値をとるように調整される。

2.3 仮想質量

分子動力学の NPH(定圧法)と NTP(定温定圧法)において、望みの圧力を得るために、基本セルの体積を運動方程式に従って自動的に調節できるように工夫する。このときのセルの質量を仮想質量という。蒸発のように体積が3ケタも変化する必要がある場合、この値を小さく選ぶことがある。

2.4 窒素の文献値²⁾

融点 : 63.1 K

沸点 : 77.2 K

結晶は常圧の下では六方最密構造。35.6 K 以下では立方最密構造になる。さらに高圧下で第3の構造をとる。

2.5 固体窒素の相図

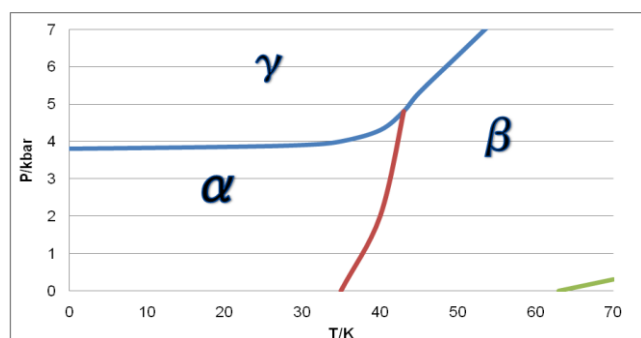


Fig.1 Phase diagram of nitrogen³⁾

3. 実験方法・計算条件

使用ソフト：Materials Explorer v5

アンサンブル：NTP

総ステップ数：100,000 [steps]

時間刻み幅：1 [fs]

圧力：1 [atm]

時間：1～150 K (10 K ずつ上昇)

分子数：256 個(4×4×4 の積み重ね)

密度：0.97 [g/cm³]

ポテンシャル関数：剛体(分子内)

Dreiding(分子間)

カットオフ距離：14 Å

基本セルの形状は立方体を保つ。

※この条件を基に条件を変えて計 5 種類のシミュレーションを行う。

4. 結果

温度を上昇させた体積・ポテンシャルエネルギーの変化は Fig. 2 の通りである。

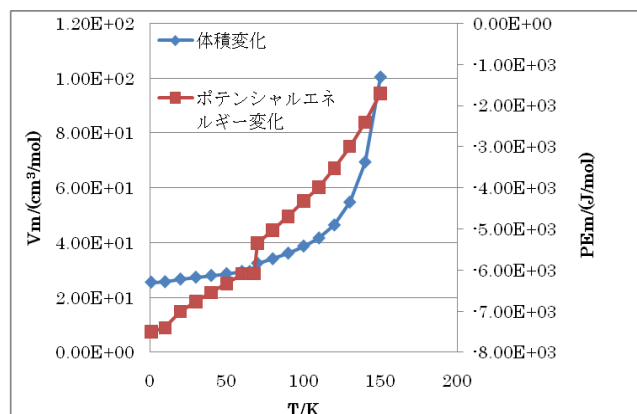


Fig. 2 Volume and potential energy as functions of temperature.

Fig.2 より 20K、70 K、130 K で相転移したことがわかる。20 K での相転移は配向秩序相から、無秩序相に、70 K では融解、130 K で蒸発したものである。文献値では 35.6K、63.1 K、77.2 K に近づけるために、次は総ステップ数を 1,000,00 [steps] に変えて実験する。

4.1 総ステップ数を 1,000,000[steps] に変える

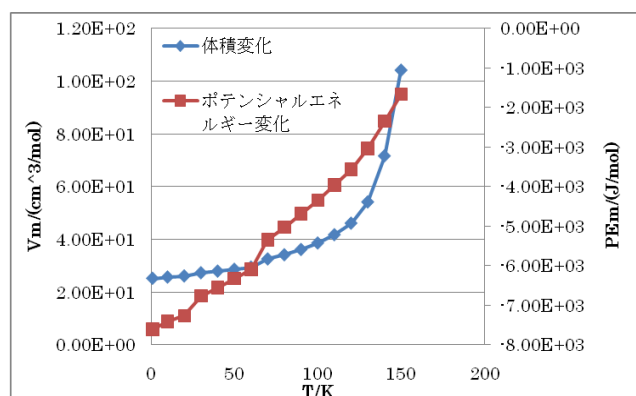


Fig. 3 Volume and potential energy as functions of temperature in 1,000,000[steps].

Fig.3 より、30 K、70 K、120 K で相転移したことがわかる。次に総ステップ数を 100,000 [steps] に戻し、アンサンブルを NTV に変えて実験する。

4.2 アンサンブルを NTV に変える

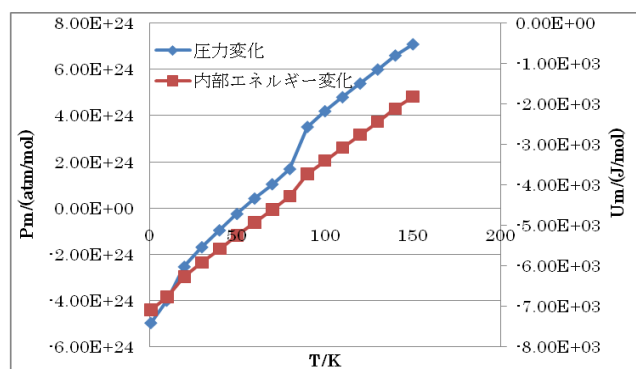


Fig. 4 Volume and potential energy as functions of temperature in NTV ensemble.

Fig.4 より、20K、90K で相転移したことがわかる。不安定な原子配置にはならないが、良い結果ではなかった。次に、仮想質量係数を変えて実験する。

4.3 仮想質量係数を 1/1000 に変える

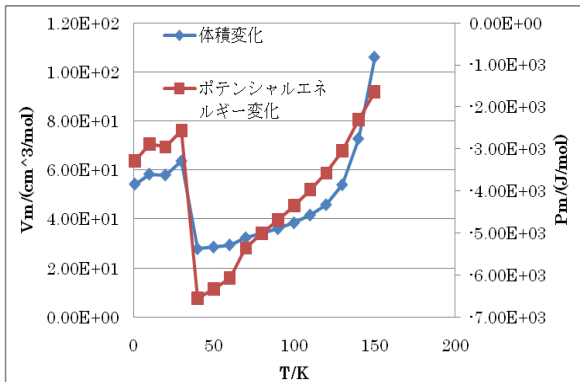


Fig.5 Volume and potential energy as functions of temperature, virtual mass coefficient is 1/1000.

Fig.5 より 70 K、140 K で相転移したことがわかる。30 K までは仮想質量係数を小さくしたことで、不安定な分子配置になった。そのため、仮想質量係数はそのまま、カットオフ距離を大きくして実験する。

4.4 仮想質量係数を 1/1000、カットオフ距離を 140 Å に変える

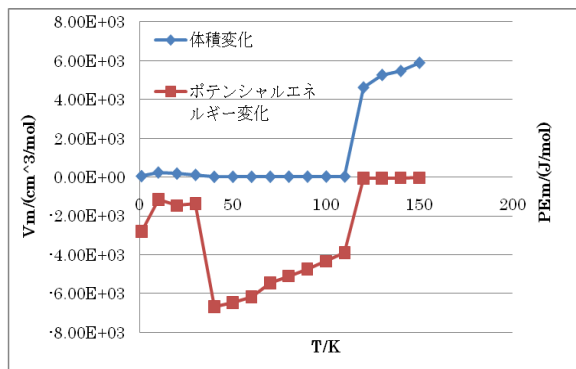


Fig.6 Volume and potential energy as functions of temperature (coefficient 1/1000 in virtual mass, 140 Å cutoff distance).

Fig.6 より、70 K、120 K で相転移したことがわかる。カットオフ距離を大きくしても 30 K までは不安定な分子配置になった。

4.5 セルの形状を可変に変える

Fig.8 より、30K、70K、130K 付近で相転移したことがわかる。Fig.8 より、20K の時は分子がその場で回転しているので、固体であることがわかる。70K の時は分子がセル内を動き回っているので、液体で

あることがわかる。よって、70K で融解したと言える。Fig.7 より、130K 付近から体積が急激に大きくなるので、蒸発したと言える。

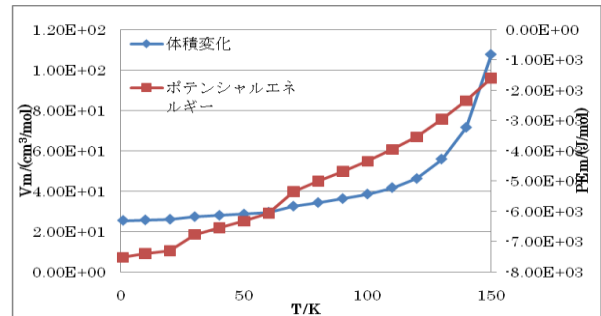


Fig.7 Volume and potential energy as functions of temperature, (The shape of the cell is free).

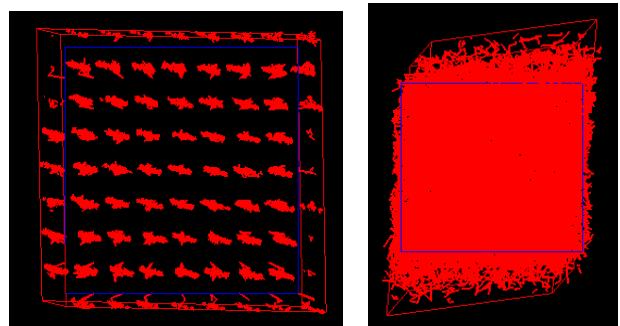


Fig.8 Trajectories of molecule (Left:20K , Right:70K).

次に分子結晶の構造について見る。

得られた分子結晶における分子配置の例を Fig.9-Fig.10 に示す。

Fig.9-Fig.11 より、1K は α 相、20K では β 相後に γ 相の安定な構造が出来た。 α 相は分子が 4 方向のみ向いていて、セルの角度は 90 度である。 β 相は分子がバラバラの方向を向き、セルの角度は 90 度でなく、歪んでいた。 γ 相は分子は全体的に同じ方向を向き、セルは平行六面体のようであった。

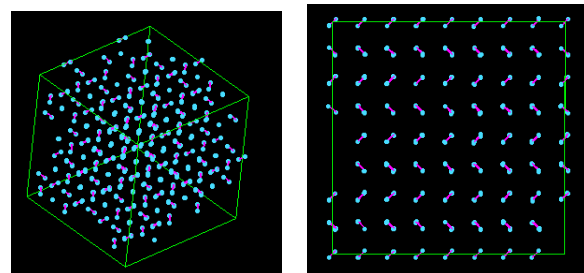


Fig.9 Molecular configurations, 1atm,10K (Left: The direction of molecule , Right: Angle of the direction cell of molecule).

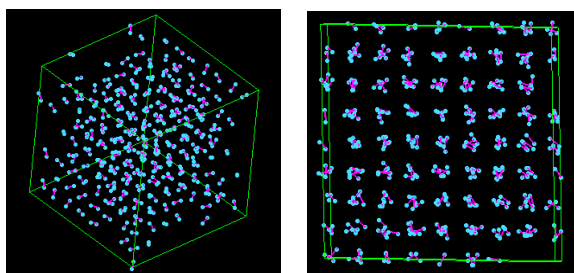


Fig.10 Molecular configurations, 1atm, 20K-1 (Left: The direction of molecule, Right: Angle of the direction cell of molecule).

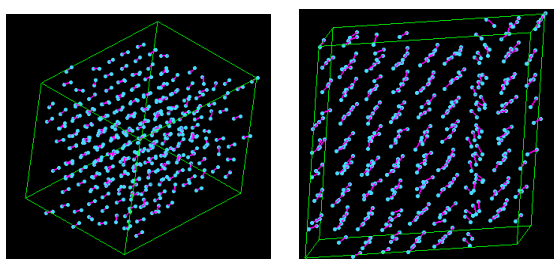


Fig.11 Molecular configurations, 1atm, 20K-2 (Left: The direction of molecule, Right: Angle of the direction cell of molecule).

α 相は立方最密構造(配向秩序相)、 β 相は立方最密構造(配向無秩序相)と言える。 β 相は六方最密構造(配向無秩序相)とも言える。

次に圧力を上げた。

4.6 圧力、密度を変える

Fig.12 と Fig.13 より、高圧相では、低温のときに分子は全体的に同じ方向を向いている γ 相が見られ、温度を上げると分子はバラバラの方向を向く β 相が見られた。

5. 結言

今回の実験より、70 K 付近で融解し巨視的実験値に近い値にすることが出来た。これは分子配置の様子からも見られる。

また、固体を調べるときは仮想質量係数 1 で実験することを勧める。仮想質量係数を小さくするのは液体から気体への変化を調べる時である。

今回の実験では、最初に $N=4$ の基本セル、NTV アンサンブル、 $T=1K$ で分子動力学シミュレーションを行うことで、密度に応じて 2 種類の結晶形の種を作ることができた。これらを $4 \times 4 \times 4$ の積み重ねを行い、基本セルの形状の制限を立方体に保つか、保たないか、また指定する圧力に応じて α 相、 γ 相の

安定な構造を得ることができた。 β 相は α 相の温度を上げて得た。

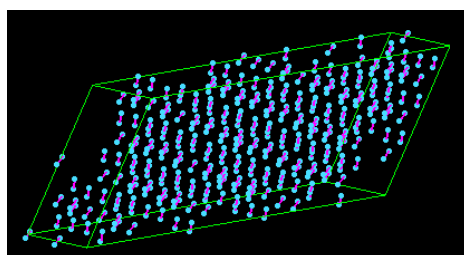
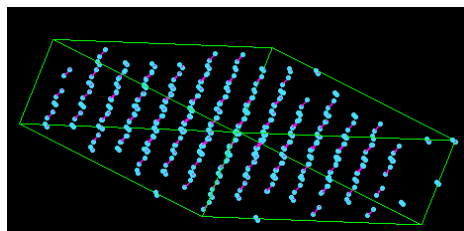


Fig.12 Molecular configurations, 1318atm, 1K (On: The direction of molecule, Under: Angle of the direction cell of molecule).

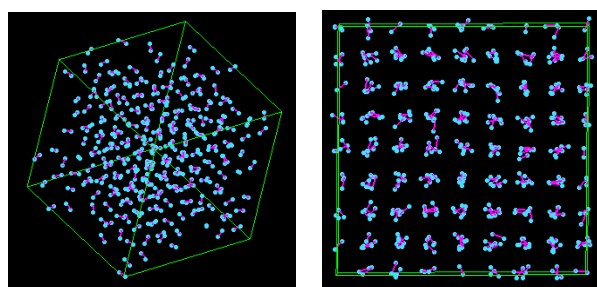


Fig.13 Molecular configurations, 1318atm, 40K (Left: The direction of molecule, Right: Angle of the direction cell of molecule).

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”, 三共出版, 2000 年
- [2] 長倉三郎他, “岩波 理化学辞典 第 5 版”, 岩波書店, 1998 年
- [3] 木原太郎, “原子・分子・遺伝子”, 東京化学同人, 1987 年