

分子動力学法による塩化ナトリウムの水溶過程

The Dissolving Process of Sodium Chloride in Water
by Molecular Dynamics Simulation徳永 慧一郎¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Keiichiro Tokunaga, 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 solving process of NaCl into liquid water is simulated by molecular dynamics. The numbers of molecules in the unit cell are SPCE water 250 and NaCl 4. The mean square displacement and the rotational correlation function are analyzed to obtain the relaxation time. The pair correlation function and the running coordination number are also calculated in the intermediate state in the solving process.

Keywords : Solving Process of NaCl, Molecular Dynamics, SPCE Water

1. 緒言

生体において、また化学・化学工業において合成や分解を行うのはほとんど溶液状態である¹⁾。したがって溶液の研究は化学において必須であり²⁾、数多くの手法が用いられてきた。その一つが計算機シミュレーションであり溶液の微視的動態構造、結合状態などの観測に威力を発揮する。本実験では分子動力学³⁾ソフト MATERIALS EXPLORER 5.0⁴⁾を用いて塩化ナトリウムの水溶過程を観測する。

2. 理論

2.1 分子動力学法 (MD)

分子動力学法とは、対象となる全ての原子や分子について運動方程式を数値的に解き、各時刻におけるその位置と運動量を決定し、その運動を時々刻々と追っていくシミュレーション手法である。

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。

本実験で使うポテンシャル関数はクーロン相互作用⁵⁾以外の部分は以下のとおりである。

関数形 :

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

SPCE ライブラリ⁷⁾

対象原子 ; 水分子(剛体)

関数形

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

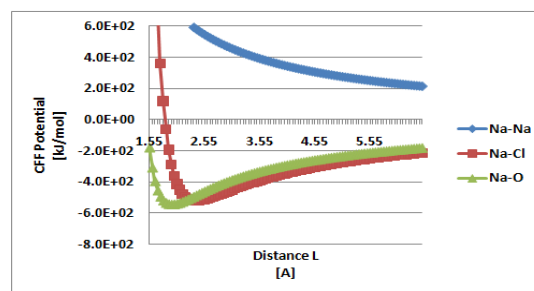


Fig.1 CFF Potential-Na

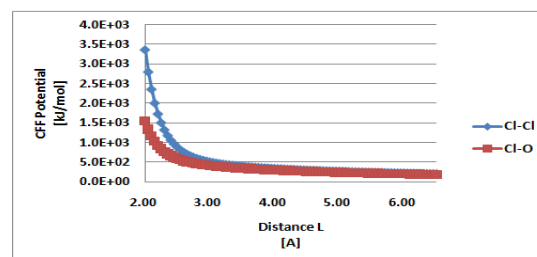


Fig.2 CFF Potential-Cl

CFF ライブラリ⁶⁾

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

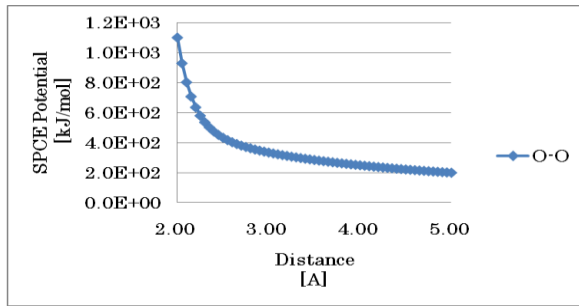


Fig.3 SPCE Potential

2.3 積算配位数

積算配位数とは、ある原子種 i に着目したときに距離 r までの距離の間に原子種 j がいくつ存在するかという個数を表す。二体相関関数 g_{ij} を用いて定義される。

$$Z_{ij}(r) = \sum_n \frac{N_j}{V} g_{ij}(n \cdot \Delta r) \cdots (3)$$

2.4 平均二乗変位, 自己拡散係数

平均二乗変位 L_{msd} は、原子がある一定時間 T の間に平均してどれだけ変位したかを表す。

$$L_{MSD} = \frac{1}{NM} \sum_i^N \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \cdots (4)$$

自己拡散係数 D とは、密度勾配の比例係数を指す。自己拡散係数は平均二乗変位と関連付けられており、次のように求めることができる。

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD} \cdots (5)$$

2.5 回転相関関数

回転相関関数は、時間 0 に分子軸ベクトル $u_i(0)$ の分子が時間 t に分子軸ベクトル $u_i(t)$ になった場合、Legendre 多項式を使用して以下のように定義される。

$$C_R^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left\langle 3 \{u_i(t) \cdot u_i(0)\}^2 - 1 \right\rangle \cdots (6)$$

3 実験方法

3.1 シミュレーションの条件

使用ソフト: MATERIALS EXPLORER 5.0
 アンサンブル: NTV (粒子数, 温度, 体積一定)
 粒子数: NaCl...4 分子, SPCE...250- α
 (α ...NaCl 単位格子の 2.5Å 以内に存在する数)
 総ステップ数: 1,000,000
 出力ステップ数: 10,000
 時間刻み幅: 0.1 fs 温度: 298K
 周期境界条件を適用 MD セル: 一定
 ポテンシャル: SPCE, CFF
 カットオフ距離: 10 Å

3.2 基本セルの作成

周期境界条件を適用し、水分子 250 個、NaCl 分子 4 個をランダムに配置、密度を 0.9 g/cm^3 とする初期セルを作る。NaCl をセル中央に単位格子状に再配置しその周囲 2.5 Å 以内に存在する水分子を消去する。この操作で基本セルを作成し各計算の初期配置として用いる。この基本セルを 10 個作成する。

4. 結果・考察

4.1 NaCl の水和

NaCl の水和の過程及びその完了を Na 周りの O 原子、Cl 周りの H 原子の第一積算配位数より判定する。そのために各初期配置の 0~100 ps の計算から 10 ps ごとに積算配位数をとり、そこから各 10 ps 刻み幅の平均積算配位数とその推移を求めた。

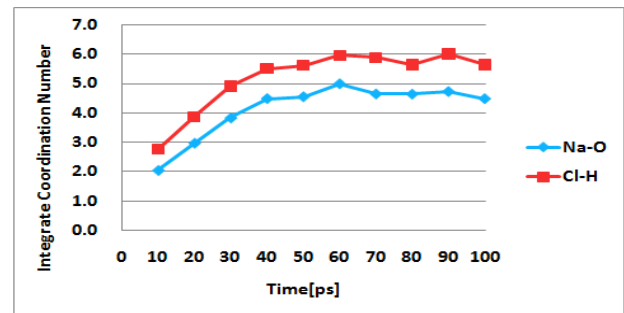


Fig.4 Transition of ICN in 100 ps

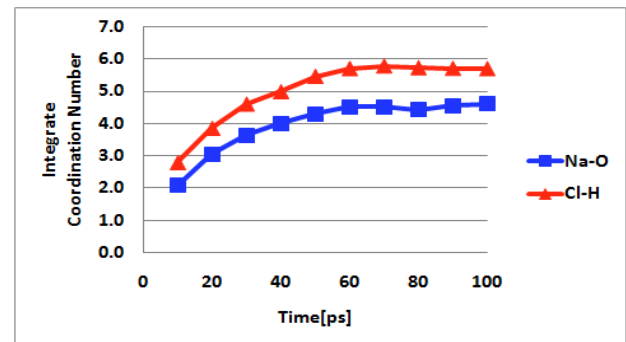


Fig.5 Average ICN

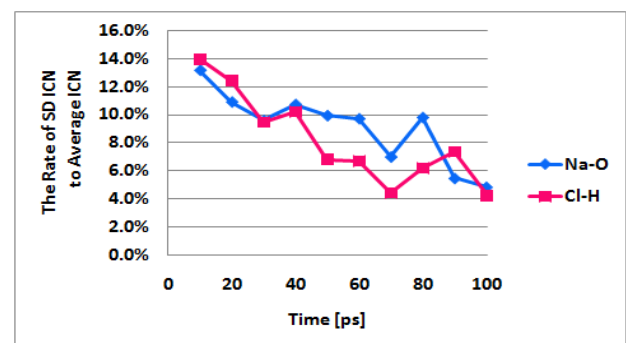


Fig.6 Rate of SD ICN to AV ICN

図に示すように NaCl の水和は 60 ps で平衡値に達し、その値は Na が 4.6, Cl が 5.7 となった。標準偏差は 60 ps 以後 5% の範囲に収まった。よってこの条件下では水和の完了にかかる時間は 60 ps である。

4.2 NaCl の拡散

NaCl の粒子単独での運動状態から、平衡状態に達する過程を調べる。拡散係数は適切な時間領域であれば一定の値をとることが予測される。ここで粒子の運動を拡散係数で評価する。各 100 ps の計算の拡散係数を比較、また各計算で 10 ps 刻みに拡散係数をとり 10 ps 間の拡散係数の時間推移、100ps 間計算との比較、および各 10ps 時間刻みにおける拡散係数の平均とその特徴を調べる。

標準偏差比 = 標準偏差 / 平均

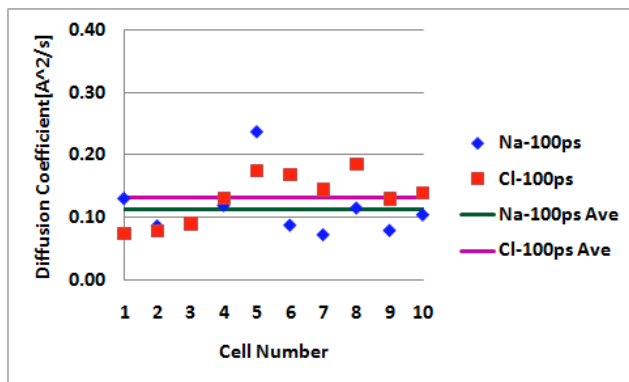


Fig.7 Each Cell's DC

Table 1 100ps-Span-DC's AVE,SD and Rate SD to AVE

	Na [$A^2 ps^{-1}$]	Cl [$A^2 ps^{-1}$]
Average	0.113	0.131
Standard Deviation	0.0473	0.0396
Rate of SD to AVE	41.9%	30.2%

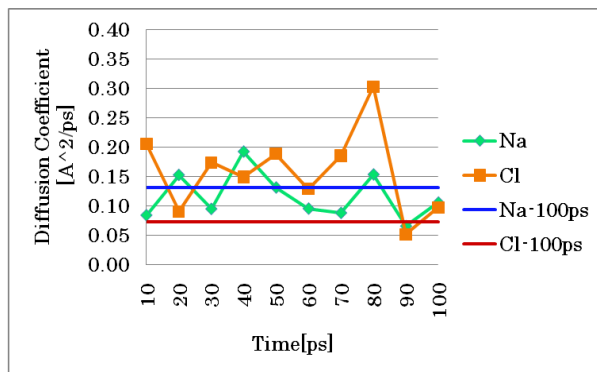


Fig.8 10ps-Span-DC's transition

Table 2 10ps-Span-DC's AVE,SD and Rate SD to AVE

	Na [$A^2 ps^{-1}$]	Cl [$A^2 ps^{-1}$]
Average	0.116	0.157
Standard Deviation	0.0396	0.0713
Rate of SD to AVE	34.1%	45.4%

各計算とも 10 ps 刻みの拡散係数が 100 ps の拡散係数の値に対して振動しているのが観測された。この振動領域は 100 ps 間の拡散係数のとりうる領域と同程度である。100 ps での拡散係数の変動は初期配置によるものである。これらより本実験の粒子拡散において、初期配置の影響が小さいことが分かる。

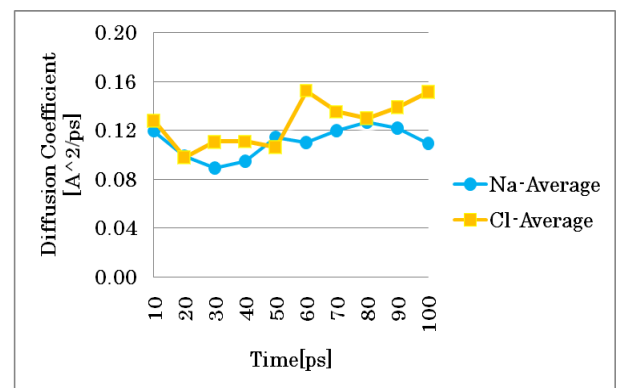


Fig.9 Average 10ps-Span-DC's transition

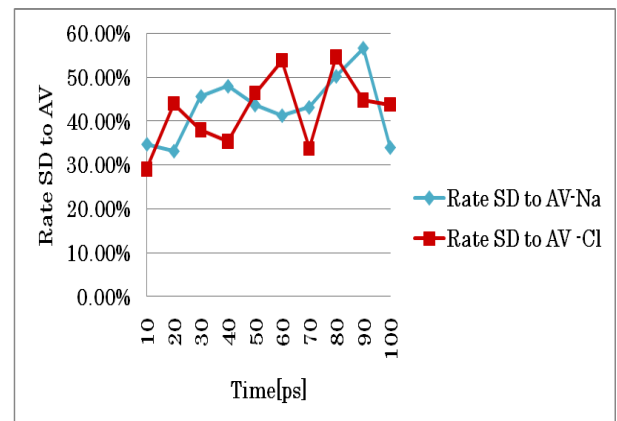


Fig.10 Rate of 10ps-Span-DC's SD to AVE

拡散係数の値は 0.1~0.2 の範囲をとるが標準偏差が大きく、時間刻みごとの特徴及び時間経過による値の緩和等が見られなかった。拡散係数による観測では 10 ps 間の変位が、100 ps 間の変位に与える影響の乱雑さがうかがえる。よって NaCl の溶解を拡散係数から完了の評価をする場合、10 ps、100 ps の時間刻みは時間領域として短いと言える。

4.3 緩和過程

各計算で内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーが 1 ps 未満で平衡値に達した。これを解析するために以下の値を各熱力学量に対して定義した。

初期値…最初の出力ステップ時の値

平衡値… 0.5~2.0 ps 間の平均値

緩和値…初期値と平衡値の平均

緩和時間…緩和値をとる時間

熱力学量の緩和時間は 0.010~0.024 ps の非常に小さい範囲に収まり、さらに標準偏差は圧力を除いて 5% 程度となった。したがって各熱力学量の緩和時間平均の値をその熱力学量の緩和時間と見なせる。

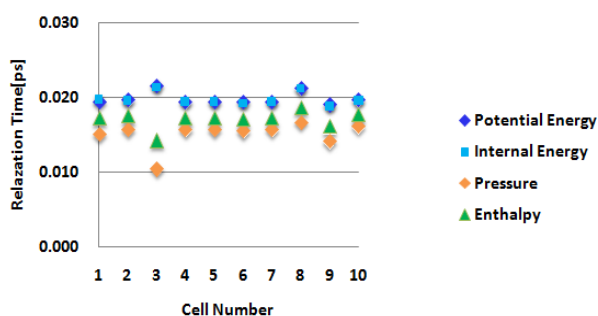


Fig.11 Relaxation time of Thermodynamics Quantities

Table 3 Thermodynamics Quantities
Rate of SD to AVE

	Relaxation Time[ps]	Standard Deviation	Rate of SD to A\
Potential Energy	0.0198	8.56E-04	4.32%
Internal Energy	0.0198	8.47E-04	4.29%
pressure	0.0150	1.75E-03	11.66%
enthalpy	0.0170	1.16E-03	6.86%

NaCl の水和や拡散と比較して極めて短い時間領域で完了した。よってこのエネルギーの緩和が分子の並進運動、配置によるものではなく内部運動から生じると考えられる。そこで回転相関関数を導入して分子の回転運動を観測する。

この回転相関関数の値についても熱力学量と同様に緩和時間を求める。

緩和時間…回転相関関数の値が 0.5 をとる時間

緩和時間が 0.02 ps と極めて短い時間で一致したのでポテンシャルエネルギー、内部エネルギーの緩和は、水分子の回転軸の振動により生じることが分かる。

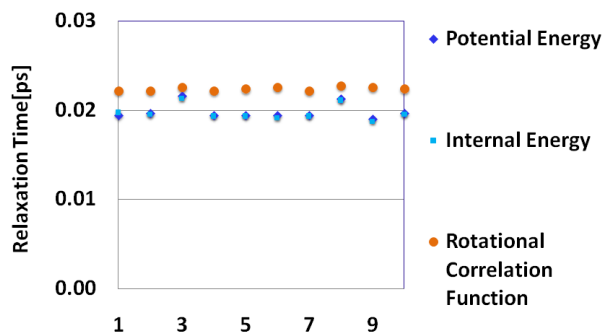


Fig.12 Relaxation time of PE, IE and RCF

Table 4 PE, IE and RCF Rate of SD to AVE

	Relaxation Time[ps]	Rate of SD to AVE
Potential Energy	0.0198	4.32%
Internal Energy	0.0198	4.29%
Rotational Correlation Funct	0.0224	0.98%

この実験より水溶過程において同時進行と見なされる溶媒粒子の拡散とエネルギーの緩和、そして水和の完了の時間領域が大きく異なることが確認できた。また、本実験で求めた水和数は回折法により決定された実験値¹⁾²⁾と比較的に近く、水和過程の完了を確認できたといえる。

NaCl 粒子の拡散においては時間領域に 100 ps という長さが判定するのに短いことに加えて NaCl の粒子数が少なかったことが拡散係数の標準偏差比の増大をもたらしたと考えられる。

5. 参考文献

- [1] 大瀧仁志、「溶液化学」、裳華房、1985
- [2] J. N. Murrell and E. A. Boucher, 中西浩一郎 岡崎進 訳「液体と溶液」、ワイリージャパン、1984
- [3] 片岡洋右、三井崇史、竹内宗孝、「分子動力学法による物理化学実験」、三共出版、2000
- [4] MATERIALS EXPLORER 5.0 ユーザーズガイド 富士通
- [5] P. W. Atkins, 千原秀昭・中村亘男 訳「アトキンス物理化学(上) 第6版」、東京化学同人、2001
- [6] Zhengwei et al., J. Phys. Chem., A101, 7243, (1997)
- [7] H. J. C. Berendsen et al., J. Phys. Chem., 91, 6269, (1987)