

分子動力学法を用いた酸化アルミニウムの融解

Melting of Al₂O₃ by Molecular Dynamics Simulation小林 祐貴¹⁾ 片岡洋右²⁾

Yuki Kobayashi, 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

Melting of Al₂O₃ is studied by molecular dynamics simulation. The tried potential functions are Oxide and CMAS94. CMAS94 function is better to examine the melting of Al₂O₃. The obtained melting point depends slightly on pressure.

Keywords : Melting of Al₂O₃, Molecular Dynamics, Potential Function

1. はじめに

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のが普通であるが、そのためには大掛かりな装置が必要になってしまいました、装置を用いて調べることが非常に困難な物質も存在する。最近では、パソコンの処理能力の向上に伴いシミュレーションを利用することで、物質の物性を解析することが可能になっている。本研究では、分子動力学法¹⁾を用いて代表的な酸化物である酸化アルミニウムの融解²⁾を中心とする物性の観察を行う。

2. 理論

2.1 分子動力学法 (MD)

古典力学では、現時刻における粒子の座標、速度、力が分かればその後の運動は運動方程式から予測することが可能である。分子動力学法とは、物質を構成する原子また分子を古典力学に従う質点または剛体とみなすことで、分子の運動の軌跡を求める方法である。

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表したもので、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される。本研究では、Al₂O₃に合う関数として Oxide と CMAS94 の2種類の関数³⁾を用いてシミュレーションを行った。最初に Oxide について説明する。

このポテンシャル関数は下記の多岐にわたる元素

の酸化物に適応できる。

(H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Ga, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Cs, Ba)

関数形

$$E=A_{ij} \cdot \exp(-B_{ij}r) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} + \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0r}$$

A、B、C、D はポテンシャルパラメーターである。

次に CMAS94 について説明する。この関数は酸化物の中でも Ca, Mg, Al, Si 系の結晶に適応できる。

関数形

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

A、B、C、D はポテンシャルパラメーターである。

3. シミュレーションの方法と設定

使用ソフト:Materials Explorer

Modeling:

酸化物、a_Al2O3、3*3*1

分子数 = 270

MD Condition:

アンサンブル = NVT,NTP

総ステップ数 = 10 万[steps]

時間刻み(dt) = 1[fs](一部 0.5[fs]、0.1[fs])

融点付近の温度幅(dT)=100[K]

圧力(P) = 0.1[MPa]

密度(D)= 4.0[g/cm³]

電荷 Oxide Al = 2e[C], O = -3e[C]
 CMAS94 Al = 1.4175e[C], O = -0.9540e[C]

Fig.1 に 0.1MPa,298K における Al₂O₃ の初期分子配置を表示する。

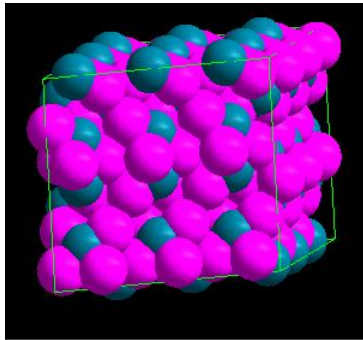


Fig.1 Initial configuration of Al₂O₃.

4. 結果

Al₂O₃ の融解を観察するに当たって最初に密度の選定を行うために Al₂O₃ の基底状態を観察した。

Fig.2 より密度が 4g/cm³ 付近でポテンシャルエネルギーが最小になり最も安定することから、今回の実験における Al₂O₃ の密度を 4g/cm³ としてシミュレーションを行った。

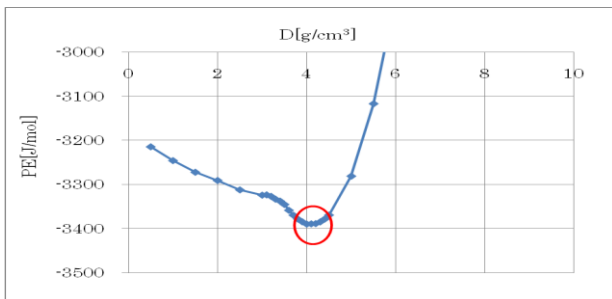


Fig.2 Average of potential energy PE vs. density D plot.

Al₂O₃ の初期分子配置からシミュレーションを始め、298K から温度を徐々に上昇させていき、そのときの体積、エンタルピー、内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーの変化を 2 種類のポテンシャル関数を用いて観察した。

Fig.3 と Fig.4 よりポテンシャル関数 Oxide においては、7800 [K] 付近で急激な変化が表れたことから、この付近で融解が行われていると考えられる。

Fig.5, と Fig.6 よりポテンシャル関数 CMAS94 においては、2200 K 付近において付近で急激な変化が表れたことから、この付近で融解が行われていると考えられる。

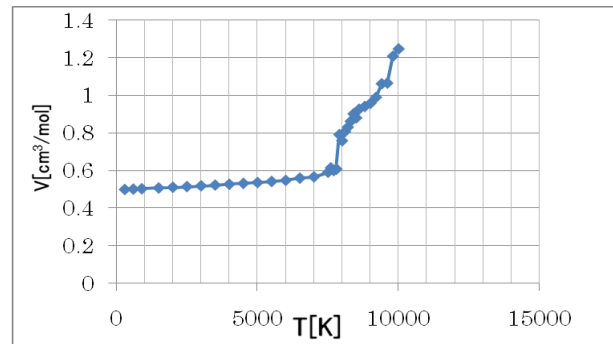


Fig.3 Volume V vs. temperature T plot.

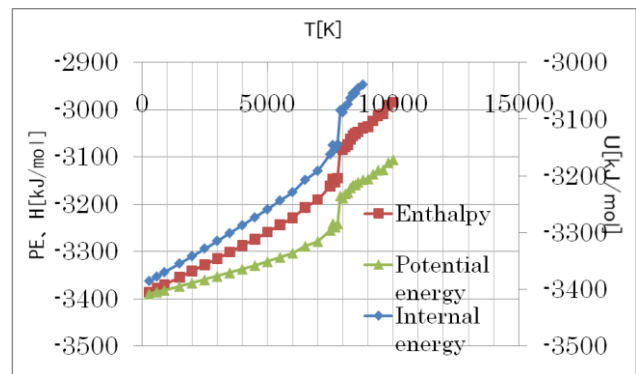


Fig.4. Potential energy PE, enthalpy H, internal energy U vs. temperature T plot.

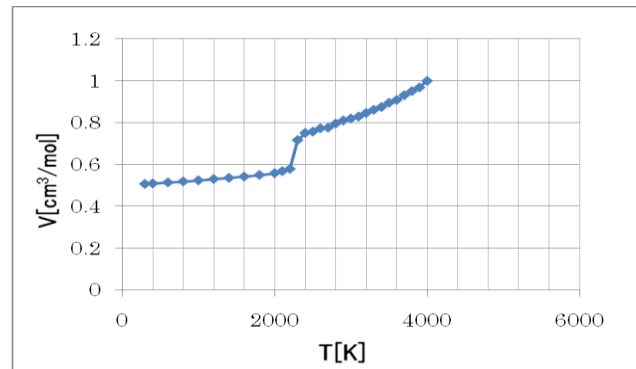


Fig.5 Volume V vs. temperature T plot.

また上記以外の判断材料として最終分子軌道の比較がある。Fig.7 はポテンシャル関数 Oxide によって計算したシミュレーションの最終分子軌道である。

7800 K においては原子が規則的に並んでおり固体的な運動をしているのに対して、7900 K においては原子が動き始めたことで不規則に並びまた、セルの形状が変化していることから、7800 K 付近において融解が行われたと考えられる。

各ポテンシャル関数の融点、融解エンタルピー、エントロピーと実験値とを Table 1 にまとめ比較した。

していき、Fig.9 よりエントロピーの計算値と実験値の誤差が小さいことから、CMAS94 によるシミュレーションが正確に行われたことが証明された。

温度上昇に伴い、エントロピーが上昇しギブスエネルギーが減少していることから Al₂O₃ の融解が自発変化である事が分かる。

次に Al₂O₃ の圧力変化における影響を観察するために融点付近の温度幅を 1 K として 0.1[MPa]から 10[MPa]に融点の変化を観察した。

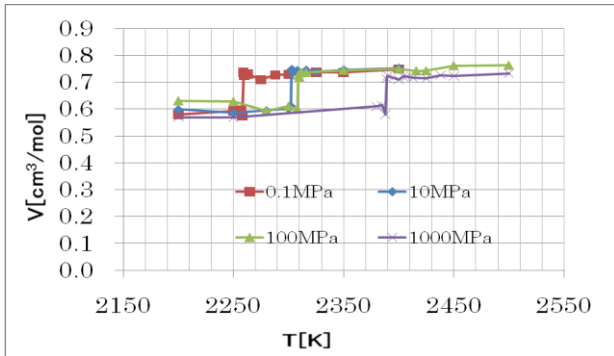


Fig.11 Volume *V* vs. temperature *T* under each pressure plot.

Fig.11 より温度上昇によって融点が僅かに上昇したがこれは圧力増加によってモルギブスエネルギーは上昇するが、Al₂O₃ の場合 $V_m(l) > V_m(s)$ であるため固体と比較して液体のモルギブスエネルギー上昇率が高いため融点が増加すると考えられる。

次にこの圧力効果の見積もりを下記のクラペイロンの式⁴⁾を用いて理論的に計算した。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} = \frac{14.081 \times 10^3 [\text{Jmol}^{-1}]}{2258 [\text{K}] \times 1.633 \times 10^{-7} [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]} \quad (3)$$

$$= 4.019 \times 10^7 [\text{PaK}^{-1}] = 3.9662 \times 10^2 [\text{atmK}^{-1}]$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{3.9663 \times 10^2 [\text{atmK}^{-1}]} = 0.00252 [\text{K atm}^{-1}] \quad (4)$$

上記の結果から、1[atm]の圧力変化に対して融点は、0.00252[K]増加すると考えられる。この結果を基に 1[atm]での理論値の融点を 2258[K]とし計算を行ない表と図にまとめ、MD による計算値と比較した。

Table 2 及び Fig.12 から巨視的に観察すると計算値、理論値ともに圧力増加に伴う融点に大きな変化が見られないことから、Al₂O₃ の融点は圧力の影響を受けにくい物質であることが分かった。

一方で圧力 1000[MPa]を境に計算値と理論値との間の誤差が大きくなっていったがこれは圧力を加えすぎたことでセルが潰れてしまい正確なシミュレ

ーションが行えなかったことが原因であると考えられる。

Table 2 Correlation between calculated value and theoretical value of melting point *T_m*.

<i>P</i> [MPa]	<i>T_m</i> (Calculated value)[K]	<i>T_m</i> (Theoretical value)[K]
0.1	2258	2258.00
10	2302	2258.25
100	2308	2260.49
1000	2388	2261.04
10000	3213	2484.98
100000	6300	4724.34

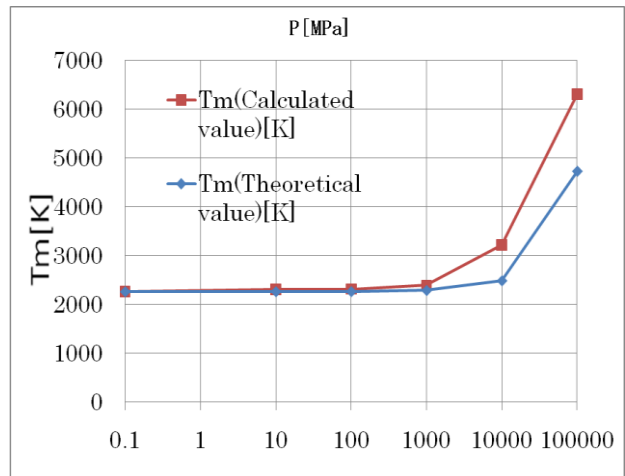


Fig.12 Correlation between calculated value and theoretical value of melting point *T_m* vs. pressure plot.

5. 結言

今回 2 種類のポテンシャル関数を用いてシミュレーションを行ったが、融点を観察するという観点から考えると、CMAS94 ポテンシャル関数が Al₂O₃ の観察を行うに当たって最適な関数であると言える。一方で 3273 K 付近において蒸発を観察することができなかったことから、より正確なシミュレーションを行うためには、ポテンシャル関数の更なる検討が必要であると考えられる。今後は今回の結果を基に、Al₂O₃ の更なる物性研究を行っていきたいと考えている。

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)
- [2] O. Knacke, O. Kubschewski, K. Hesselmann、Thermochemical Properties of Inorganic Substances, I, Springer (1997)
- [3] “MATERIALS EXPLORER 4.0 ユーザーズガイド

富士通

[4] P. W. ATKINS 著 千原秀昭, 中村亘男 訳, 「アト
キンス物理化学, 第 6 版. 東京化学同人 (2001)