

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 Solution by Molecular Dynamics Simulation

大塚 亮¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Ryo Otsuka, 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 the sodium chloride aqueous solution was examined by molecular dynamics simulation. An application program “Materials Explorer 5.0” was used to obtain average potential energy, pressure and pressure tensor. The temperature dependence of the anisotropy of the pressure tensor was observed and the surface tension was discussed to calculate the boiling point.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation, Phase Transition、 NaCl Aqueous Solution

1. 緒言

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 NaCl 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)

分子動力学法は、物性を構成する原子や分子を、古典力学の運動方程式に従い運動すると見なして数値的に解き、各時刻における位置と運動量を決定する方法である。また、分子動力学法の特徴として個々の分子の運動に関する情報を得ることができるので実験結果より深い知見を知ることができる。

2.2 定温法(NVT)

粒子数と体積が一定で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。

2.3 定温定圧法(NPT)

粒子数が一定で温度と圧力は指定した値の近傍で揺らぐ。定温法(NVT)、定圧法(NPH)を組み合わせたものである。温度の制御は最も簡便な速度を制御する方法を用いた。

3. シミュレーション条件と方法

3.1 H₂O 300 個のシミュレーション

使用ソフト : Materials Explorer 5.0²⁾

分子数 : SPCEwater 300 個

熱力学アンサンブル : NPT

総ステップ数 : 1,000,000 steps

時間刻み : 0.2 fs

ポテンシャル関数 : SPCE

MD セルの形状：立方体を保つ

温度を 273 K から 600 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、沸点を考察する。

H₂O に関しては下記の方法と合わせて沸点を比較する。

3.2 H₂O 1000 個、NaCl 10 個、空のセルを貼り合わせるシミュレーション

使用ソフト：Materials Explorer 5.0

分子数：SPCEwater 1000 個

分子数：NaCl 10 個

熱力学アンサンブル：NTV

総ステップ数：100,000 steps

時間刻み：0.2 fs

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、その結果から、表面張力のグラフをもとに沸点を考察する。

3.3 H₂O 350K 密度を変えてのシミュレーション

使用ソフト：Materials Explorer 5.0

分子数：SPCEwater 1000 個

熱力学アンサンブル：NTV

総ステップ数：100,000 steps

時間刻み：0.2 fs

ポテンシャル関数：SPCE

密度 1.0 g/cm³ から 0.000001 g/cm³ まで下げていき、ファンデルワールスの式から、マクスウェルの構成法を基に沸点を考察する。このシミュレーションは、水のシミュレーションの妥当性を調べるために行った。

4. 結果および考察

4.1 H₂O 300 個のシミュレーション

H₂O のモルポテンシャルエネルギー変化、モル体積変化を図 1、図 2 に示す。

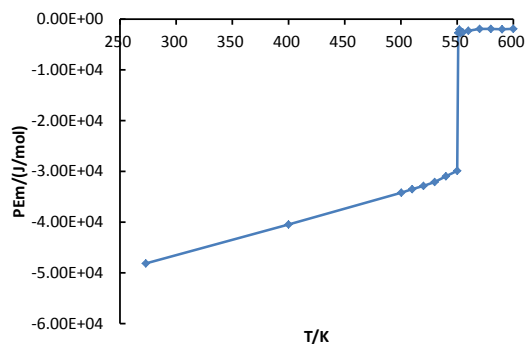


Fig.1 Molar potential energy of H₂O vs. temperature.

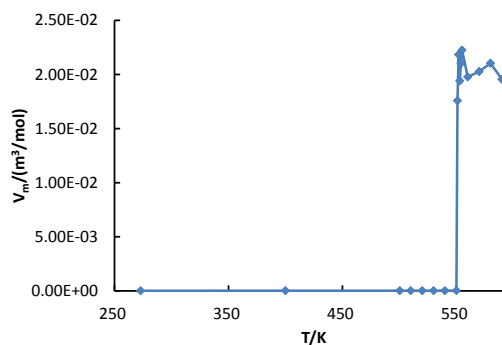
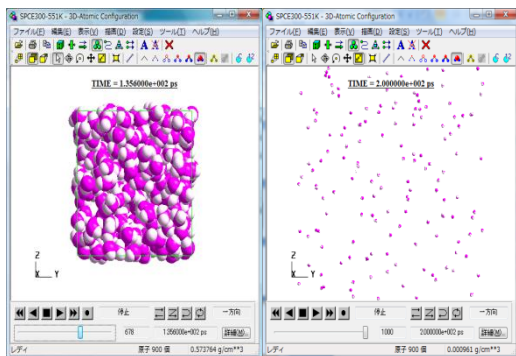


Fig.2 Molar volume of H₂O vs. temperature.

温度による水のモルポテンシャルエネルギー変化、モル体積変化のグラフのどちらを見ても 550 K の付近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。

相転移したと考えられる温度 551 K での最終分子配置を図 3、図 4 に示す。



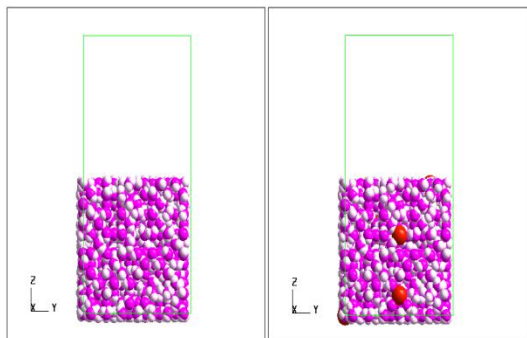
Left: Fig.3 Molecular configuration at 1.356e+002 ps

Right: Fig.4 Final molecular configuration

これらの図より、 H_2O の 551K は沸点であると考えられる。

4.2 H_2O 1000 個、 NaCl 10 個、空のセルを張り合わせるシミュレーション

H_2O 1000 個、 NaCl 10 個、空のセルを張り合わせた状態の初期配置を図 5、図 6 に示す。



Left: Fig.5 Initial configuration of H_2O , $N = 1000$.

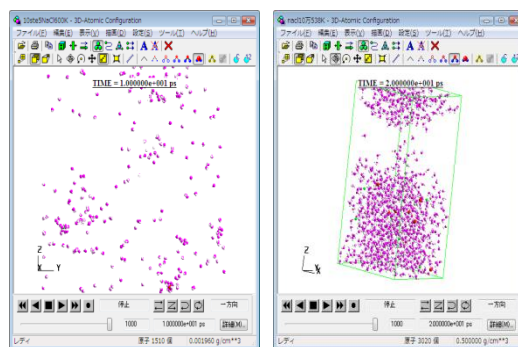
Right: [Fig.6 Initial configuration of \$\text{H}_2\text{O}\$ \(\$N = 1000\$ \) and \$\text{NaCl}\$ \(\$N = 10\$ \) mixture.](#)

今回のシミュレーションにおいて、研究開始時には、図 7 のような最終分子配置が得られていた、しかしこの状態は通常蒸発するはずのない NaCl も蒸発しているということが

わかる。そのため空のセルを張り合わせることで図 8 のような最終分子配置が得られた。一見この図 8 も NaCl も蒸発してしまったように見えるが、密度の低い所(蒸気相)に NaCl は存在していないという理解のもと研究を進めた。

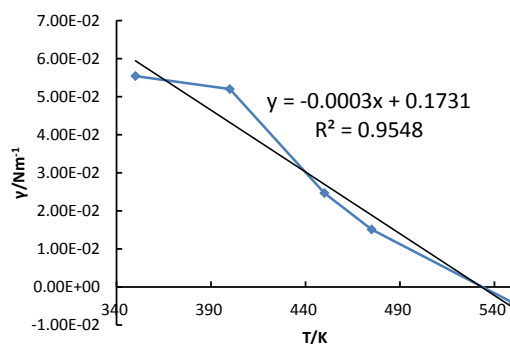
図 9、図 10 にシミュレーションから得られた表面張力のグラフを示す。これは圧力テンソルの異方性 $(p_z - (p_x + p_y))/2$ に液相の厚みを掛けて得られた。得られた水の表面張力の大きさの程度は、これまでのシミュレーションや巨視的実験値を大きさの程度はあっている。

4)



Left: [Fig.7 An example of \$\text{H}_2\text{O}\$ and \$\text{NaCl}\$ mixture when they have evaporated.](#)

Right: Fig.8 NaCl molecules are found only in the dense region.



[Fig.9 Surface tension of \$\text{H}_2\text{O}\$ vs. temperature.](#)

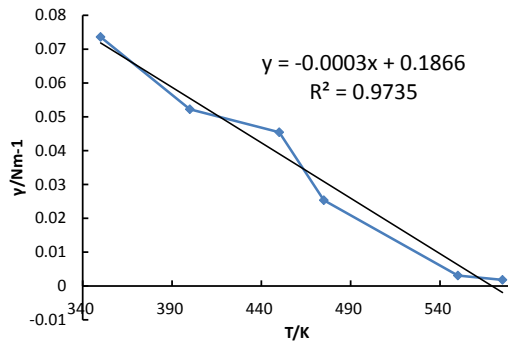


Fig.10 Surface tension of NaCl aqueous solution vs. temperature.

これらの図より近似曲線が縦軸 0 と交わる温度、 H_2O 533 K、 NaCl 水溶液 569 K がそれぞれの沸点であると考えられる。これはサンプル全体が蒸発すると界面はなくなり、表面張力は 0 となるからである。

4.3 H_2O 350 K 密度を変えてのシミュレーション

シミュレーションで得られたデータを基にファンデルワールスの係数 a, b を求めた。

Table 1 Van der Waals coefficients a and b .

	$a/(\text{J m}^3 \text{ mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$
H_2O	6.22E-01	3.79E-05

求めたファンデルワールスの係数 a, b を基に $T = 350 \text{ K}$ における G_m と P を V_m の関数として求め、横軸を P 、縦軸を G_m のグラフを書く。このグラフの交点がファンデルワールス式による気液平衡点である。グラフを図 12 に示す。

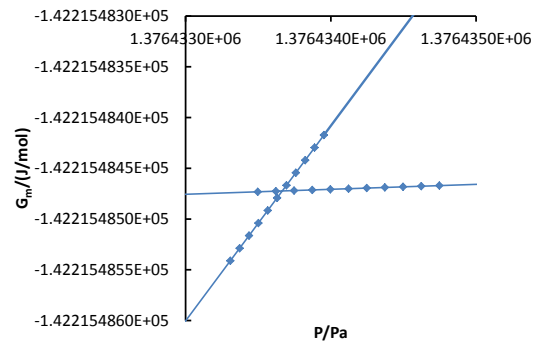


Fig.12 Molar Gibbs energy of H_2O vs. pressure around the liquid-vapor equilibrium state.

気液平衡点のグラフより、気液平衡点は (p, G_m)
 $= (1.3764337\text{E}+06 \text{ Pa}, -1.422154847\text{E}+05 \text{ (J / mol)})$

ということが分かった。

これより、ファンデルワールス式の信頼性ということについて、ある水平線を引き、その線の上と下になるループが等面積になるようにする。この手続きをマクスウェルの構成法という。図 13 に示す。

このある水平線が求めた、気液平衡点の $1.3764337\text{E}+06\text{Pa}$ である。

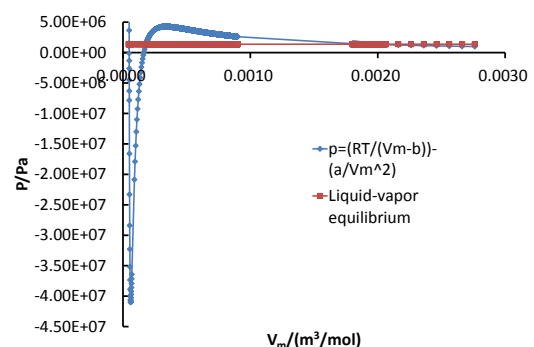


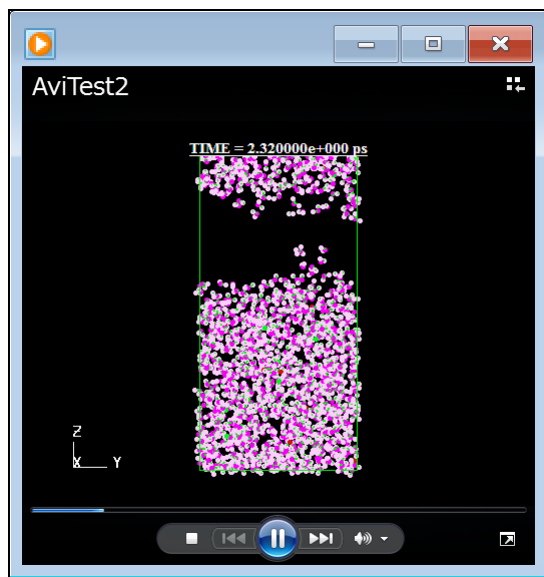
Fig.13 Maxwell construction .³⁾

通常 H_2O は、 $1.01325\text{E}+05 \text{ Pa}$ 、 373.15 K が沸点となっている。しかし今回のシミュレ法政大学情報メディア教育研究センター研究

ーションでは、350 K でシミュレーションを行い、 $1.37643\text{E}+06$ Pa が沸点という結果が得られた。これは圧力が分子動力学シミュレーションでは非常に難しいものであるということを表しており、実際に合わせるのは難しいと思われる。

しかし、マクスウェルの構成法を用いた図では、体積の低い方は液体、高い方は気体となっており今回のシミュレーションは、理論的には間違っていないことがわかる。

最後に NaCl 水溶液の MD シミュレーションの出力例を図 14 に示す。



[Fig.14](#) Animation of NaCl aqueous solution.

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] Materials Explorer、富士通。
- [3] P.W.ATKINS 著 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年
- [4] M. Matsumoto and Y. Kataoka, “Study on liquid-vapor interface of water. I. Simulational results of thermodynamic properties and orientational structure”, J. Chem. Phys., 88, 3233 (1994).