

フッ化水素の相転移

Phase Transition Simulation of Hydrogen Fluoride

尾崎 達広¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Tatsuhiko Ozaki, 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

Molecular dynamics simulations were performed to investigate phase transitions in the hydrogen fluoride. The melting temperature, boiling temperature and critical point are studied. The results are compared with the macroscopic experimental results and nitrogen system. The orientation correlation function is calculated to see the hydrogen bonded nature.

Keywords : Molecular Dynamics, Hydrogen Fluoride, Orientation Correlation Function

1. 緒言

通常、物質の性質を調べるためには実験装置を用いるべきであるが、装置は大掛かりなものになってしまうため使用することは難しい。そのためコンピュータを用い、あらゆる温度や圧力などの条件を容易に再現でき、分子レベルでの解析を可能にする分子シミュレーションで模擬的に実験を行う。

今回の実験ではフッ化水素の相転移について調べた。フッ化水素は工業的に多用される化合物で半導体製造や化学的溶媒に利用されている。またフッ素の性質により極めて強い透過性、腐食性を持ち毒性の強い危険な物質でもある。その物性に興味を持った。

2. 理論

2.1 分子動力学法

NTP(定温定圧法)とは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条件で行う実験法である。これは粒子数、体積が一定で温度は指定した値の近傍で揺らぐ NTV(定温法)と、粒子数が一定で圧力は指定した値の近傍で揺らぐ NPH(定圧法)を組み合わせたものである。¹⁾

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する。

2.3 回転相関関数

回転相関関数は分子軸の方向がどの程度の緩和時間をもって緩和するかを見るために計算される。

2.4 フッ化水素の文献値

融点 : 189.15 K 沸点 : 292.69 K

3. 実験方法・計算条件

使用ソフト : Materials Explorer v5(分子動力学法による)²⁾

アンサンブル : NTP

総ステップ数 : 1,000,000 [steps]

時間刻み幅 : 0.1[fs]

圧力 : 1 [atm]

温度 : 10 K~(10 K 刻み)

(融点、沸点付近では 1 K 刻み)

分子数 : 256 個(4*4*4*4)

密度 : 1.19[g/cm³], 1.50 [g/cm³]

ポテンシャル関数：剛体（分子内）

Dreiding (分子間)

電荷 H 0.287e, F -0.287e (MOPAC) e は素電荷
基本セルの形状は立方体を保つ。

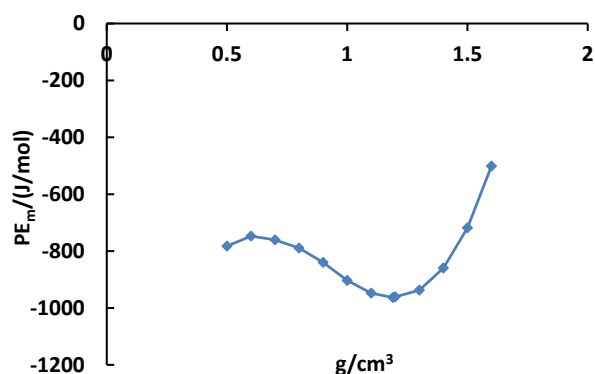
この条件で実験を行い、電荷の値を変えたもの、文献値、他の物質と比較する。

重水素フッ化物の結晶構造は水素結合で鎖状の構造が知られている。³⁾ ここでは簡単のために面心立方格子点に HF 分子を置き、4 分子系で $T=10\text{K}$ において構造の最適化を行った。

なお密度に関しては 4 分子系で NTV アンサンブルを用いた計算をし、計算の結果として最も安定な構造になった値を使用し、その時の最終配置を 256 分子に積み重ねた。

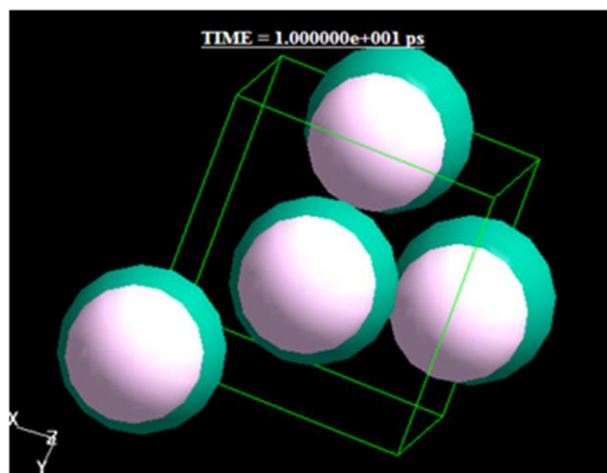
4. 結果

上記の条件にて行った実験結果を図 1 に示す。

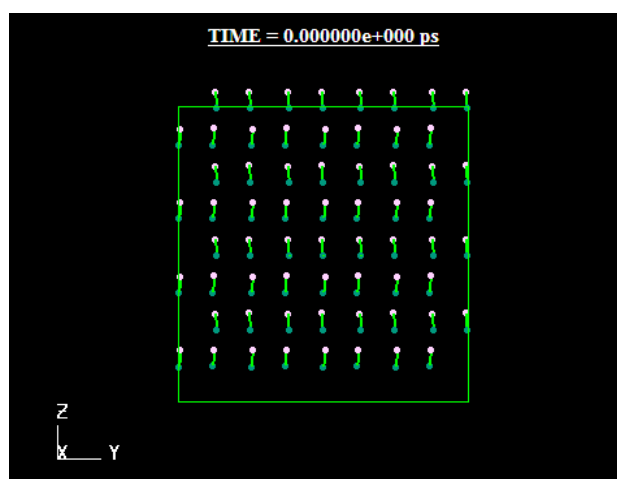


[Fig.1 Molar potential energy vs. density in 4-molecule system of hydrogen fluoride at \$T = 10\text{ K}\$.](#)

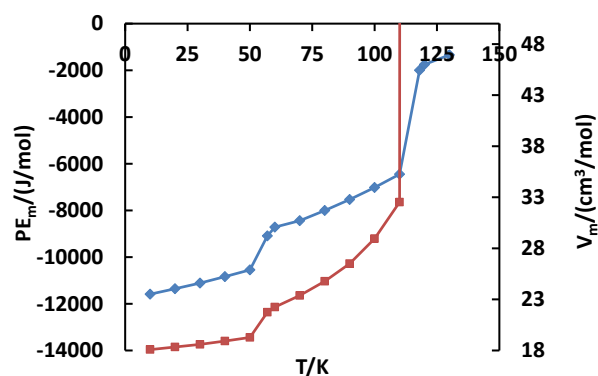
図 1 より 1.19 g/cm^3 にてエネルギーが最小を示しているため、この時の最終配置 (図 2) を積み重ねて図 3 のような分子配置を用意して計算を行う。



[Fig.2 The final molecular configuration of 4-molecule system at the density \$1.19\text{ g/cm}^3\$ and \$T = 10\text{ K}\$.](#)



[Fig.3 The final molecular configuration of 256-molecule system at the density \$1.19\text{ g/cm}^3\$ and \$T = 10\text{ K}\$.](#)



[Fig.4 Molar potential energy \$PE_m\$ and volume \$V_m\$ vs. temperature at 1 atm.](#)

図 4 より 57 K, 118 K で相転移していることが分かる。57 K では融解、118 K では蒸発がそれぞれ起きている。これは文献値と比較するとそれぞれ

100 K 以上の差が生じている。この結果を踏まえ、電荷の値を変えて再度実験を行った。

変更した電荷の値(Gaussian09 による) :
 H 0.516705e, F -0.516705e
 上記計算条件を以下 model 2 と呼ぶ。

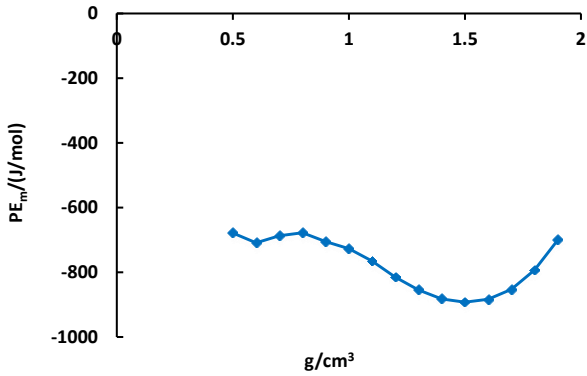


Fig.5 Molar potential energy vs. density in 4-molecule system of hydrogen fluoride at $T = 10$ K by model 2.

図 5 より 1.50 g/cm^3 にてエネルギーが最小を示しているのので、この時の最終配置(図 6)を積み重ねて図 7 のような分子配置を用意して計算を行う。

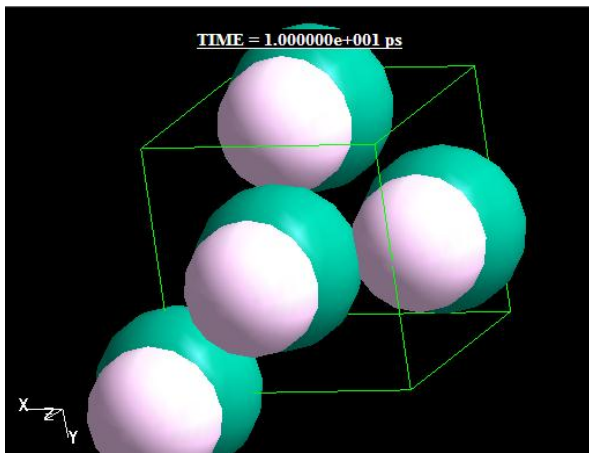


Fig.6 The final molecular configuration of 4-molecule system at the density 1.19 g/cm^3 and $T = 10$ K by model 2.

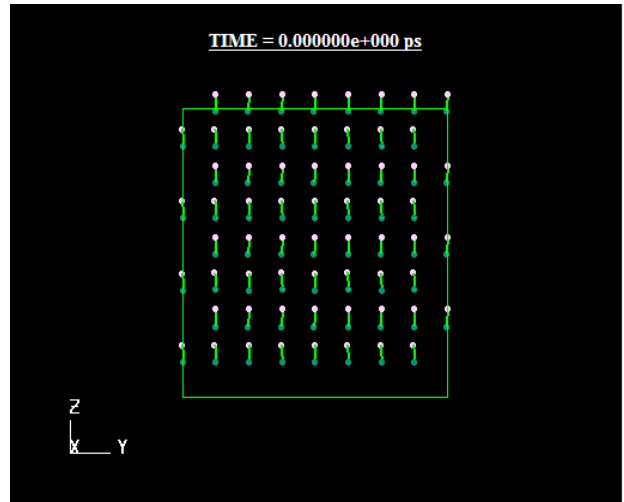


Fig.7 The final molecular configuration of 256-molecule system at the density 1.50 g/cm^3 and $T = 10$ K by model 2.

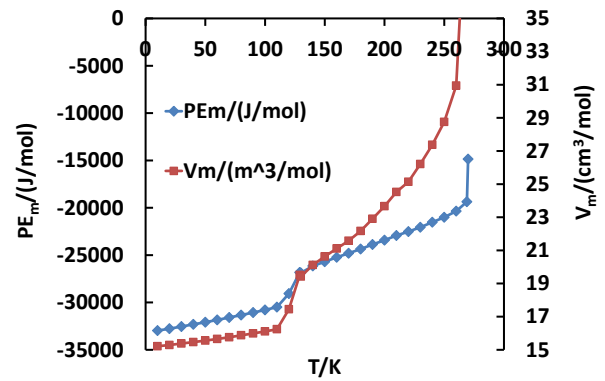


Fig. 8 Molar potential energy PE_m and volume V_m vs. temperature at 1 atm by model 2

図 8 より 120 K, 269 K で相転移していることが分かる。120 K では融解、269 K では蒸発がそれぞれ起きている。これは文献値と比較すると融点、沸点とも 20 K ほどの差であり、電荷変更前より望ましい値になったと言える。

Table 1 Q-dependence of melting point T_m and boiling point T_b .

q_1^2	q_2^2	q_2^2 / q_1^2	T_{m2} / T_{m1}	T_{b2} / T_{b1}
0.082369	0.266984	3.241317	2.279661	2.263158

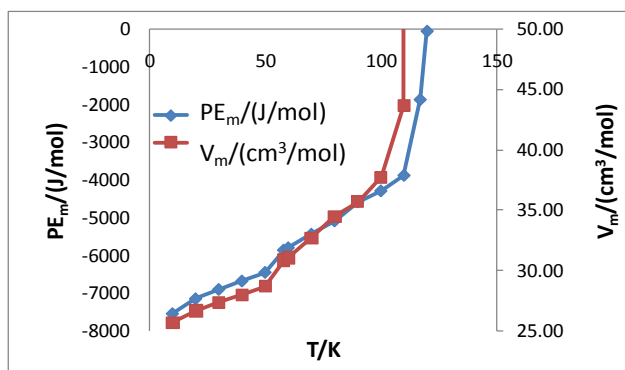
表 1 で電荷 q の比較と電荷変更前後の融点・沸点の比較をおこなった。ここで $q_1 =$ 最初の電荷, $q_2 =$ 変更した電荷, $T_{m1} =$ 最初の融点, $T_{m2} =$ 電荷変更後の融点, $T_{b1} =$ 最初の沸点, $T_{b2} =$ 電荷変更後の沸

点である。

次に他の物質との比較として窒素の相転移シミュレーションを行った。計算条件は電荷をもたない事を除き、フッ化水素と同様である。

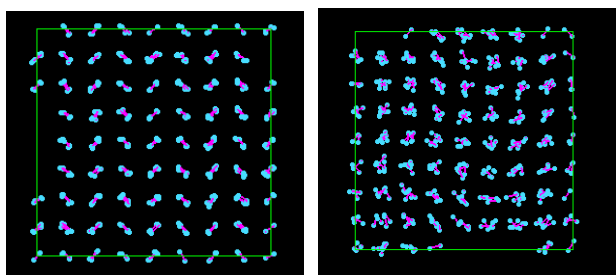
なお窒素の文献値は以下の通りである。

融点：63.1 K 沸点：77.2 K



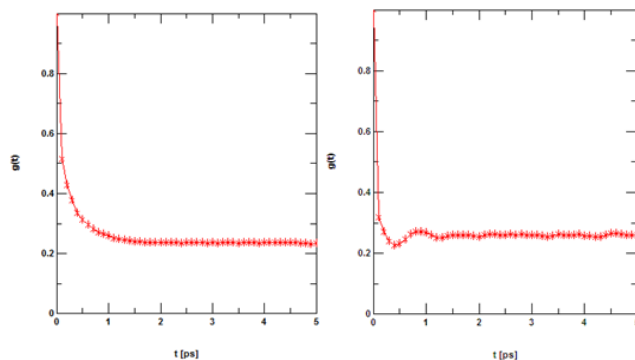
[Fig.9 Molar potential energy \$PE_m\$ and volume \$V_m\$ vs. temperature at 1 atm by nitrogen.](#)

図9より 58 K, 117 K で相転移していることが分かる。58 K では融解、117 K では蒸発がそれぞれ起きている。文献値との比較では融点は非常に近い値になっているのに対し、沸点は 40 K の差があることが分かる。また 10 K ~ 20 K 間で配向秩序相から配向無秩序相への相転移が見られた (図 10 参照)。これはフッ化水素では見られなかったものである。



[Fig.10 Final molecular configurations in solid nitrogen \(left: orientation ordered phase \$T = 10\$ K, right: orientation disordered phase \$T = 20\$ K\).](#)

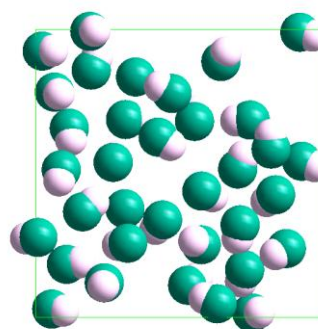
以下では回転相関関数の比較を行う



[Fig.11 Orientation correlation function \(left: hydrogen fluoride liquid \$T = 200\$ K, right: nitrogen \$T = 20\$ K\).](#)

図 11 においてフッ化水素は液体状態のものを使用、窒素は固体状態(配向無秩序相)のものを使用した。

図 11 より窒素は 20 K の配向秩序相(固体状態)で 0.1ps 付近で緩和しているのに対し、200 K の液体状態のフッ化水素は 1 ps 付近で配向緩和しており、緩和時間が長いことが分かる。フッ化水素においては液体状態でも水素結合が 1 ps 程度は持続していることを示している。



[Fig.12 Molecular configuration of liquid hydrogen fluoride at \$T = 200\$ K.](#)

図 12 に液体フッ化水素の分子配置の例を示した。奥行き方向についてはセルサイズの 15% だけを示している。水素結合による HF 分子の方向にある程度の規則性が見てとれる。

5. 結言

電荷の値を変えることで相転移の様子に違いが確認できた。最初の実験で使用した電荷(H 0.287e F -0.287e)では文献値と大きな差があったが、次に使用した電荷(H 0.516705e F -0.516705e)では文

献値に近い値になった。また窒素との比較では相転移における配向無秩序相の有無と緩和時間に差が出た。これらはクーロン相互作用による影響だと考えられる。表 1 より最初に使用した電荷の値の二乗と変更した電荷の二乗を比較すると 3.24 倍ほどになっているのに対し、融点と沸点を電荷変更前後で比較すると、それぞれ 2.26 倍と 2.28 倍になっている。この結果から電荷の値に正比例しているわけではないが融点、沸点とも同じくらい影響を受けていると分かる。単純な比例関係にならないのは体積やエントロピーなどの他の要素が影響している結果だと言える。

6. 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 v5 富士通
- [3] Johnson, M. W.; Sándor, E.; Arzi, E. (1975). "The Crystal Structure of Deuterium Fluoride".