

## NaCl, KCl, CsCl の安定性の比較

### Comparison of Stabilities on Solid NaCl, KCl and CsCl

平川皓一<sup>1)</sup> 片岡洋右<sup>2)</sup>

Koichi Hirakawa, Yosuke Kataoka

<sup>1)</sup>法政大学工学部物質学科

<sup>2)</sup>法政大学生命科学部環境応用化学科

Comparison of stabilities was performed in solid NaCl, KCl and CsCl by molecular dynamics simulations. Each crystal of compound was assumed to have two types of crystal structure i.e. NaCl-type and CsCl-type at the lowest temperatures. NaCl-type structure was more stable than Cs-type structure when the interatomic potential was assumed as the molecular dynamics package “Materials Explorer”. Revised potential function was proposed to explain the phase transition in solid CsCl.

**Keywords** : NaCl, KCl, CsCl, Molecular Dynamics, Potential Function, Crystal Structure

#### 1. はじめに

分子にはそれぞれ固有の構造がある。これを他の構造に置き換えたとき、どのような変化を示すのか、またどの構造が安定であるか、について分子動力学法を使用しシミュレーションを行った

今回扱う構造は、NaCl型とCsCl型である。Fig.1～Fig.3にそれぞれの構造とイオンのポテンシャルエネルギーを示す。

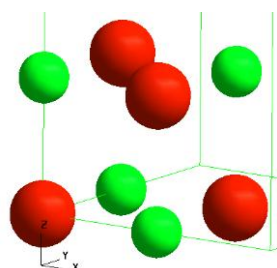


Fig.1 The NaCl structure

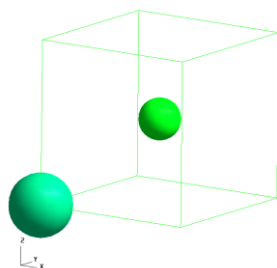


Fig.2 The CsCl structure

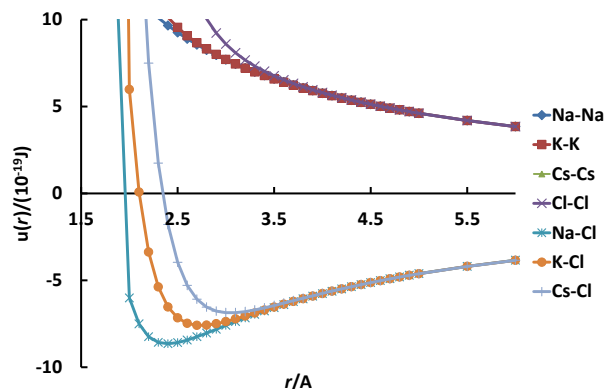


Fig.3 The variation of the potential energy<sup>1)</sup>

#### 2. 理論及び実験方法

##### 2.1 分子動力学法

分子動力学法とは、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みなして、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。温度、圧力、時間などに依存した構造、熱力学的性質、相転移の様子、拡散・粘性の挙動が得られる。<sup>2)</sup>

## 2.2 結晶構造の決定

陽イオンの半径を  $r_+$ 、陰イオンの半径を  $r_-$  として、陽イオンと陰イオンがたがいに接触する時の半径比を求めてみる。(Fig. 4) 簡単のために 2 次元の平面における比を計算すると  $r_+/r_- = 0.155$  が求められる。

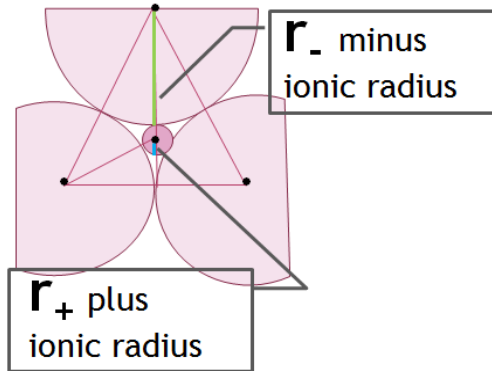


Fig.4 Definition of the radius ratio

半径比が 0.155 より大きいほど 3 個の陰イオンはたがいに離れ、陰イオンどうしの反発が小さくなる。したがって、安定な結晶を作るためには、 $r_+/r_-$  は 0.155 より大きくなければならない。また、たがいに接する半径比を極限半径比という (Fig.5)。<sup>3)</sup>

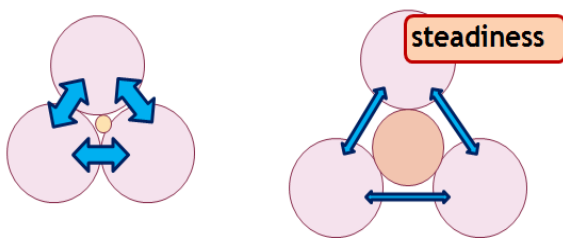


Fig.5 Stability depends on radius ratio

Table.1 Limit radius ratio of structure

Structure	Coordination number	Limit radius ratio
Triangle	3	0.155~0.225
Tetrahedron	4	0.225~0.414
Square	4	0.414~0.732
Rock-salt	6	0.414~0.732
Body-centered cubic lattice	8	0.732~1
Close-packed	12	1

3 次元の構造について、極限半径比を求めてみると Table.1 となる。NaCl における半径比は 0.52 であって配位数 8 の極限半径比 0.732 よりも小さく体心立方構造は不適當である。実際半径比が 0.414~0.732 の間にある場合は配位数 6 の 8 面体の構造 (場合によっては正方形) をとることが多い。CsCl においては半径比が 0.93 であり、配位数 8 の体心立方構

造が予想される。しかしイオンの大きさのみがすべての因子ではないが、半径比は構造を推測するに当たり有効である。

## 2.3 シミュレーション方法

計算方法として、NaCl, KCl, CsCl の結晶形をそれぞれ NaCl 型、CsCl 型に変え (Fig.6)、ポテンシャルエネルギーが最も小さくなる密度を初期配置に選び、温度を上げていき、圧力変化、体積変化、ポテンシャルエネルギーの変化、エンタルピーの変化を見ることで安定性を調べる。

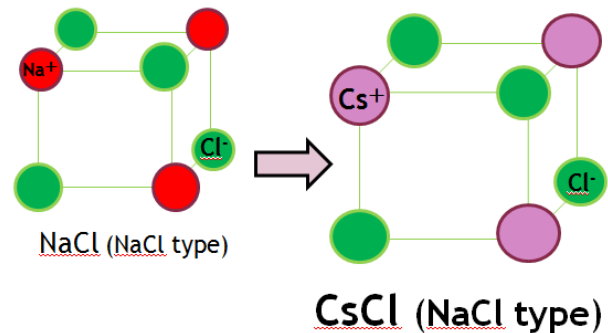


Fig.6 Assumed structure of CsCl

## 3. シミュレーション条件と結果

### 3.1 NaCl の計算結果

MD セル : NaCl

使用ソフト : Materials Explorer V4 pro<sup>1)</sup>

原子数 : 128 個 (CsCl 型), 512 個 (NaCl 型)

アンサンブル : NTP

総ステップ数 : 1,000,000 steps

時間刻み幅 : 1 fs

圧力 : 1 atm

温度 : 100 K から融解に十分な高温まで

シミュレーション結果を Fig.7 から Fig.11 に示す。

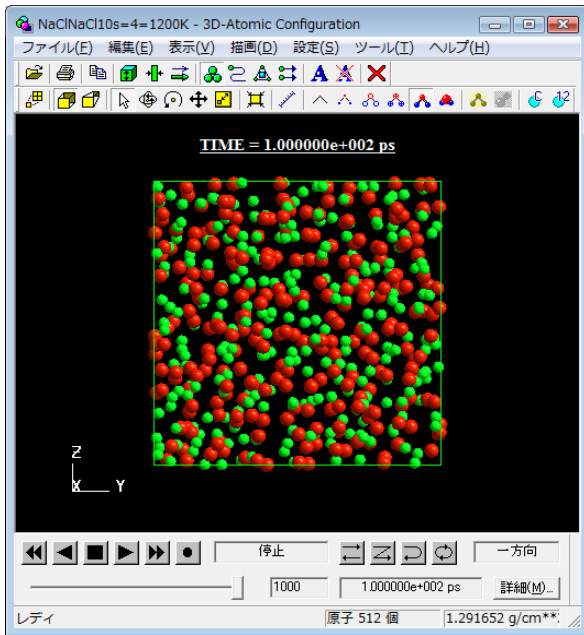


Fig.7 Final molecular configuration of NaCl

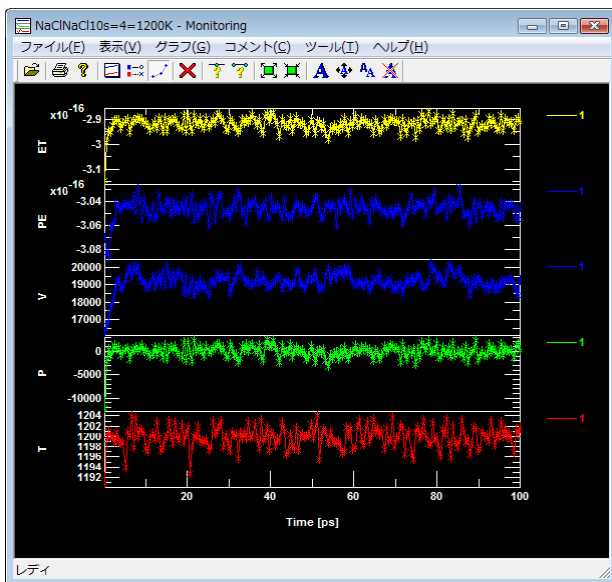


Fig.8 Thermodynamic properties of NaCl

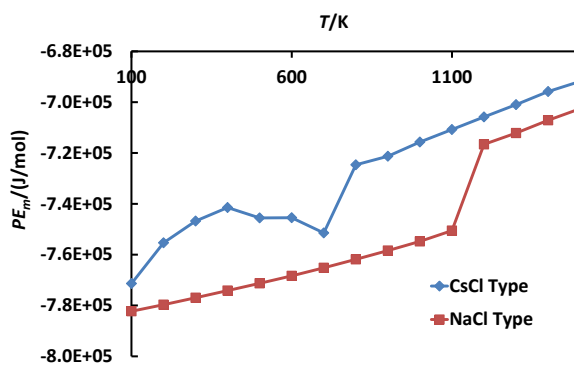


Fig.9 Molar potential energy of NaCl vs. temperature

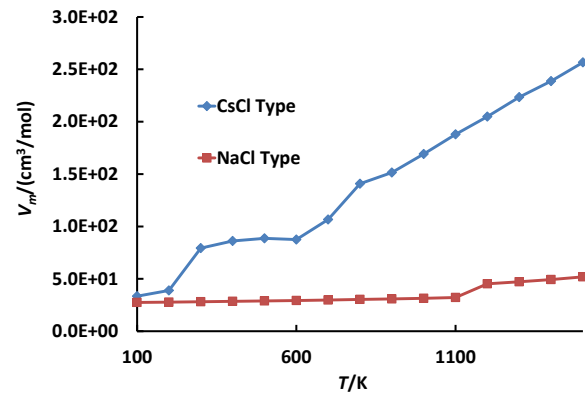
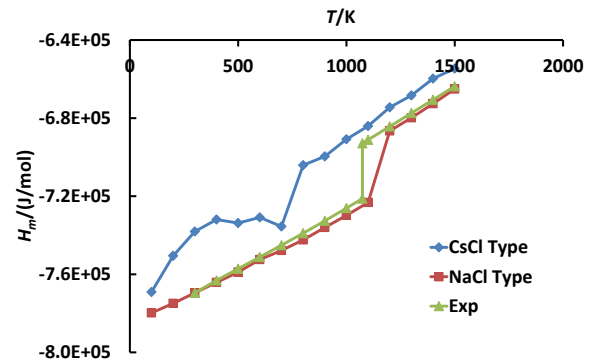


Fig.10 Molar volume of NaCl vs. temperature

Fig.11 Molar enthalpy of NaCl vs. temperature compared with the experimental value<sup>4)</sup>

### 3.2 KCl の計算結果

MD セル : KCl

使用ソフト : Materials Explorer V4pro

原子数 : 128 個 (CsCl 型), 512 個 (NaCl 型)

アンサンブル : NTP

総ステップ数 : 1,000,000 steps

時間刻み幅 : 1 fs

圧力 : 1 atm

温度 : 100 K から融解に十分な高温度まで

シミュレーション結果を Fig. 12 から Fig. 14 に示す。

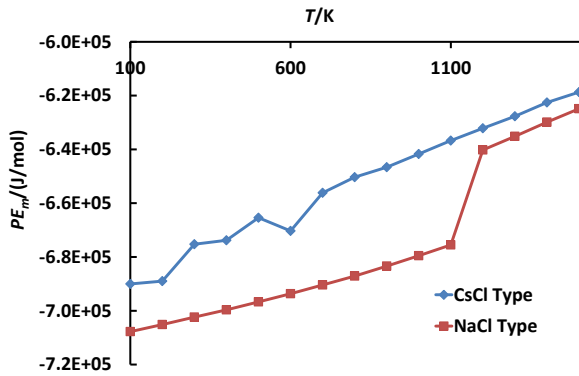


Fig.12 Molar potential energy of KCl vs. temperature

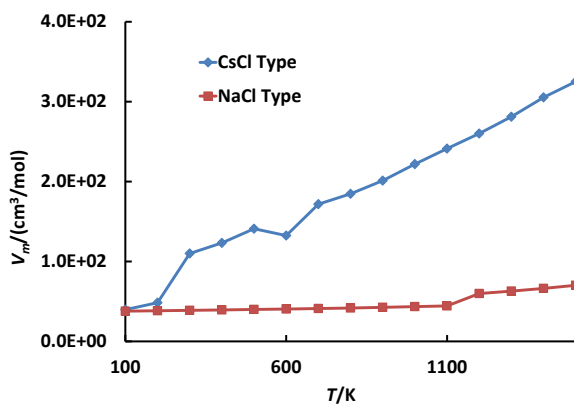


Fig.13 Molar volume of KCl vs. temperature

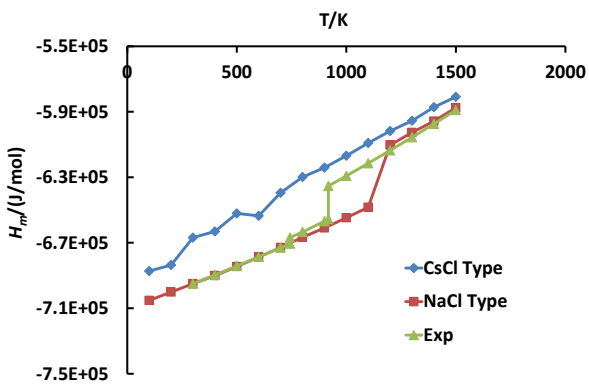


Fig.14 Molar enthalpy of KCl vs. temperature compared with the experimental value

### 3.3 CsCl の計算結果

MDセル： CsCl

使用ソフト： Materials Explorer V4 pro

原子数： 128 個 (CsCl 型), 512 個 (NaCl 型)

アンサンブル： NTP

総ステップ数： 1,000,000 steps

時間刻み幅： 1 fs

圧力： 1 atm

温度： 100 K から融解に十分な高温度まで

シミュレーション結果を Fig.15 から Fig.17 に示す。

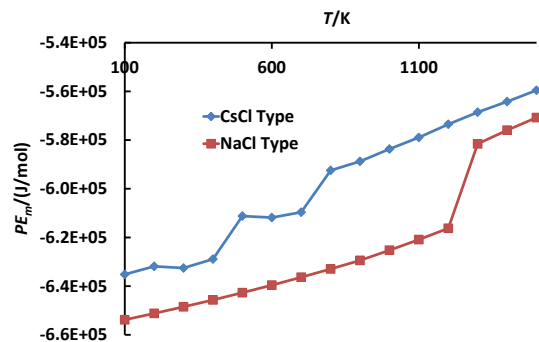


Fig.15 Molar potential energy of CsCl vs. temperature

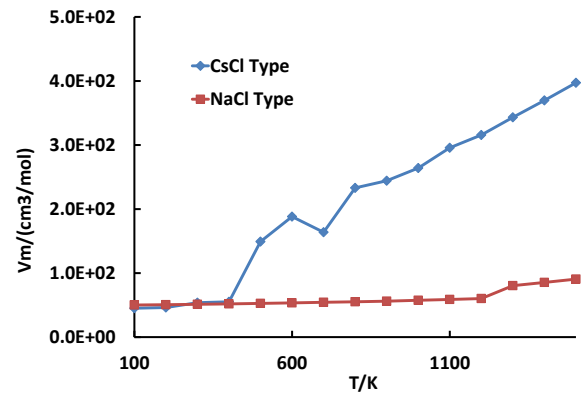


Fig.16 Molar volume of CsCl vs. temperature

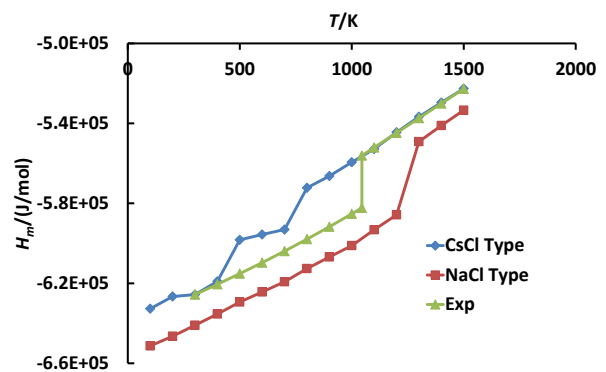
Fig.17 Molar enthalpy of CsCl vs. temperature compared with the experimental value<sup>4)</sup>

Fig.18, 19, 20 の文献値は、300K の値が実験値と重なるようにエンタルピーの原点を変更したものである。

#### 4. 計算結果についての考察

Table.2 Melting point

	Structural type	MD /K	Exp /K
NaCl	NaCl	1150	1074
	CsCl	250	
KCl	NaCl	1150	1045
	CsCl	250	
CsCl	NaCl	1250	918
	CsCl	450	

Table.2 はそれぞれ融解した前後の温度の平均である。計算結果より、CsCl 型に比べ NaCl 型の方が高い温度になるまで融解しない。これは NaCl 型の方が安定した構造であるといえる。NaCl 型をとる NaCl と KCl についてはモルエンタルピーの温度変化が巨視的実験値を良く対応していることが分かる。(図 11 と図 14)

CsCl 型の CsCl は、既知の融点よりも計算結果の方が低い値を示した。これはポテンシャルパラメータが適切でないためと考えられる。また CsCl 型の KCl は、固有の原子配置ではないため、かなり低い温度で結合が離れ融解した。逆に NaCl 型では、CsCl、NaCl ともに高い融点を示した。

巨視的実験からは CsCl については低温で CsCl 構造を取り、温度を上げると途中で NaCl 型構造を経由して液体に変わることが知られている。したがって、使用したポテンシャルは CsCl については適切ではないことが分かった。そこで次節でポテンシャルを改良する。

#### 5. CsCl におけるポテンシャルの改良

CsCl 型構造においては、Cs-Cl の距離に対して Cs-Cs および Cl-Cl の距離は次の比をとる。

$$\frac{r(\text{Cs-Cs})}{r(\text{Cs-Cl})} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.15 \quad (1)$$

一方 NaCl 型を仮定した CsCl では次のようになる。

$$\frac{r(\text{Cs-Cs})}{r(\text{Cs-Cl})} = \sqrt{2} = 1.41 \quad (2)$$

この値から分かるように上のシミュレーションで使用した Cs-Cs と Cl-Cl の反発のポテンシャルエネル

ギーが大きすぎると判断できる。使用したポテンシャル関数は次の形を持つ。

$$u(r) = \frac{A}{r^9} + \frac{B}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad B < 0 \quad (3)$$

そこで次のようにポテンシャルパラメータを改良した。

$$A(\text{Cs-Cs})^{\text{new}} = \frac{2}{10} A(\text{Cs-Cs})^{\text{old}}$$

$$A(\text{Cl-Cl})^{\text{new}} = \frac{2}{10} A(\text{Cl-Cl})^{\text{old}} \quad (4)$$

$$A(\text{Cs-Cl})^{\text{new}} = A(\text{Cs-Cl})^{\text{old}}$$

図 20 に新旧のポテンシャルエネルギーを Cs-Cs 間について比較した。非常に小さな距離で差が出るのが分かる。

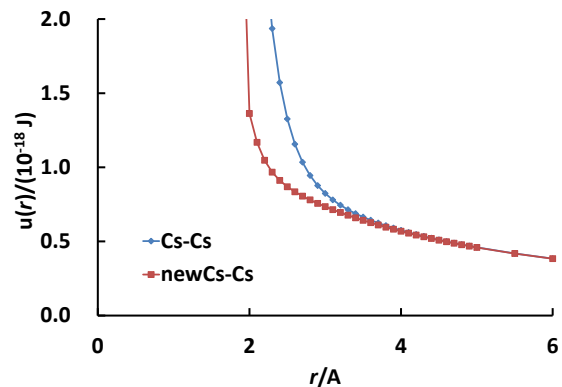


Fig. 18 New vs. old Cs-Cs potential energy

#### 6. 改良ポテンシャルのシミュレーション結果

改良されたポテンシャルについて次のシミュレーションを行った。

原子数：1024 個 (CsCl 型), 1000 個 (NaCl 型)  
他の条件は上で述べたものと共通である。モルエンタルピーの温度変化を図 19 に示した、

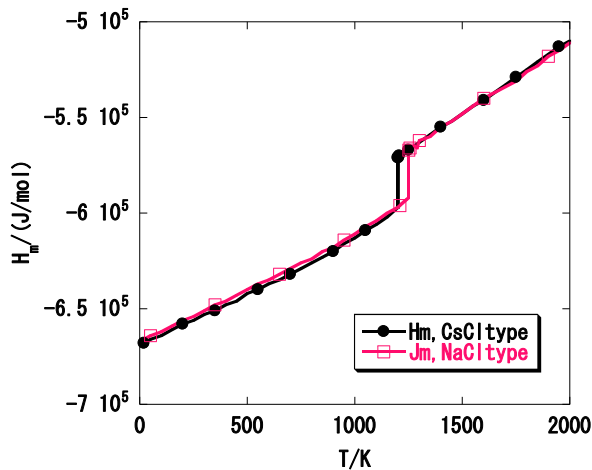


Fig. 19 Molar enthalpy of CsCl vs. temperature by the new potential function

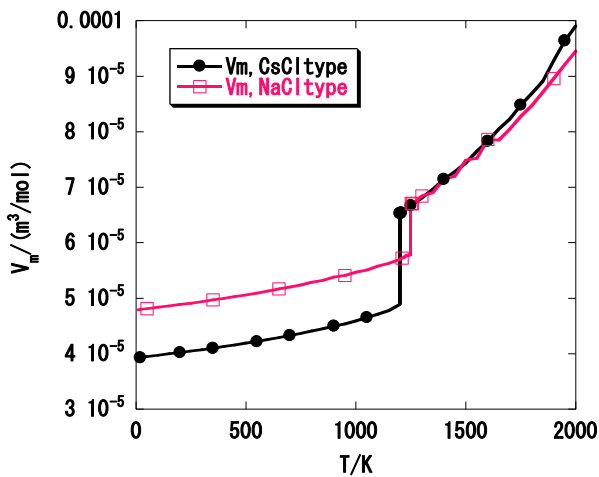


Fig. 20 Molar volume of CsCl vs. temperature by the new potential function

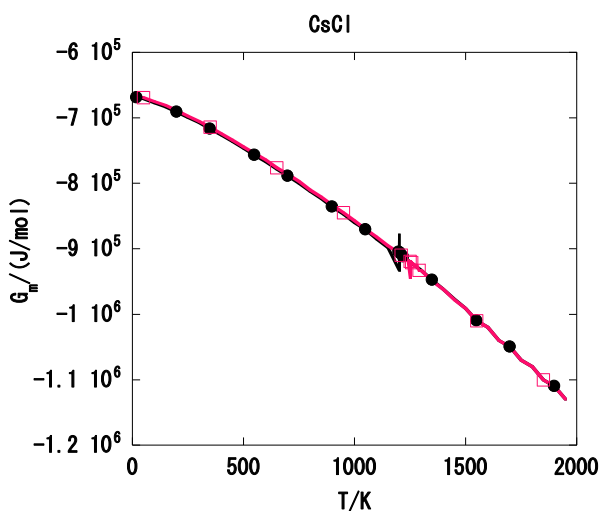


Fig. 21 Molar Gibbs energy of CsCl vs. temperature by the new potential function.

またモル体積の温度変化を図 20 に示した。低温では CsCl 型のエンタルピーが NaCl 型より低いことが分かる。また NaCl 型の方が融点は高い。そこで中間の温度で CsCl 型から NaCl 型へ相転移していると期待される。[旧ポテンシャル](#)と[新ポテンシャルの計算結果](#)のファイルを添付して記録にとどめる。

その相転移温度を推定するために図 21 でギブズエネルギーを求め比較した。確かに途中の温度でギブズエネルギーの曲線は交差している。この意味でポテンシャルの改良に成功したと言える。

### 参考文献

- [1] Materials Explorer V4 pro, 富士通.
- [2] 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
- [3] 喜多英明, 市川和彦, “大学の基礎化学”, 学術図書, 1985 年
- [4] O. Knacke et al, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, (1991)