

## 分子動力学シミュレーションによる水の蒸発

### Vaporization of water by molecular dynamics simulation

柳澤翔太 片岡洋右

Shota Yanagisawa, Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

Liquid-vapor interface of water is simulated by molecular dynamics. Vapor pressure is obtained by NEV and NTV ensemble simulations. Typical number of molecule in the unit cell is 1300. Average density of the unit cell is close to the observed critical density. Surface tension divided by thickness of the interface is also estimated to calculate the temperature where surface vanishes. The calculated results are compared with macroscopic experimental ones.

**Keywords:** Surface tension, Vapor pressure, Critical temperature, Molecular dynamics

#### 1. 緒言

物質の性質を調べるには実験装置などを用いて実験値を求めるが、そのためには、大掛かりな装置が必要になり、厳しい条件下での実験を余儀なくされることがある。しかし、近年ではパソコンの処理能力に伴い、分子シミュレーションを利用することで一般的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。そこで、コンピュータを用い、あらゆる温度や圧力を再現できる分子シミュレーションで模擬的実験を行う。今回水の蒸気圧及び表面張力を作成し、水の臨界温度について調べた。

#### 2. 理論

##### 2.1 分子動力学法

物質の構図や物性を評価・予測するために、分子シミュレーションを利用することは近年盛んになっている。それに伴い、シミュレーションの手法についても、その対象や目的から様々な方法が開発されており、なかでも分子動力学 (MD) 法、モンテカルロ (MC) 法、分子力学 (MM) 法などは広く用いられている。

その中でも、分子動力学法 (Molecular Dynamics) 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剛体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出来る。その結果、求まる粒子の軌道を統計処理することにより物性値や構造情報を与えるシミュレーション技法である。

##### 2.2 アンサンブル

分子動力学法では、温度制御や圧力制御を行うことにより実現させることのできる様々な統計的集合をアンサンブルという。分子動力学法においても最も簡単に実現される熱力学アンサンブルはマイクロカノニカルアンサンブルである。これは、与えられた原子・分子系が決まった粒子数を持ち、各原子の受ける相互作用が粒子間の相互作用に限られるためである。すなわち、シミュレーション対象となる原子・分子系は閉じた系になっている。

##### 2.2 NEV

アンサンブルの NEV は粒子数、エネルギー、体積一定であり、分子運動を古典力学で解く方法であ

る。これはマイクロカノニカルアンサンブルを与える。

### 2.3 NTV

アンサンブルの NTV は粒子数，体積が一定で，温度は指定した値の近くで揺らぐ。温度を指定した値になるように運動エネルギーを調整している。これはカノニカルアンサンブルである。

### 2.4 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あり，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。

水分子間に SPCE ポテンシャル関数を使用した。下記に式を示す。

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

### 2.5 表面張力及び蒸気圧

表面張力  $\gamma$  は界面が  $z$  軸に垂直な場合は次の式で表せる。

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \Omega_1, \mathbf{r}_2, \Omega_2) \\ &\times \left[ \frac{1}{2} \left\{ x_{12} \frac{\partial}{\partial x_{12}} + y_{12} \frac{\partial}{\partial y_{12}} \right\} - z_{12} \frac{\partial}{\partial z_{12}} \right] u(\mathbf{r}_1, \Omega_1, \mathbf{r}_2, \Omega_2) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ -\frac{1}{2} \{ P_x(z) + P_y(z) \} + P_z(z) \right] \\ &\approx \left[ P_z - \frac{1}{2} (P_x + P_y) \right] \times l \end{aligned} \quad (2)$$

ここで  $l$  は界面の厚みである。この式  $P - (P_x + P_y)/2$  は圧力テンソルの異方性を表す。この異方性のため，セルの圧力  $P$  と蒸気圧  $P_v$  は次の関係を持つ。

$$P_v = P + P_z - \frac{1}{2} (P_x + P_y) \quad (3)$$

本実験は，上記の方法で表面張力\*界面の厚み，蒸気圧を求めた。

### 2.6 水の相図

Fig.1 は水の相図である。相図における液相—気層境界線は，液体の水の蒸気圧が温度で変わる様子を示している。

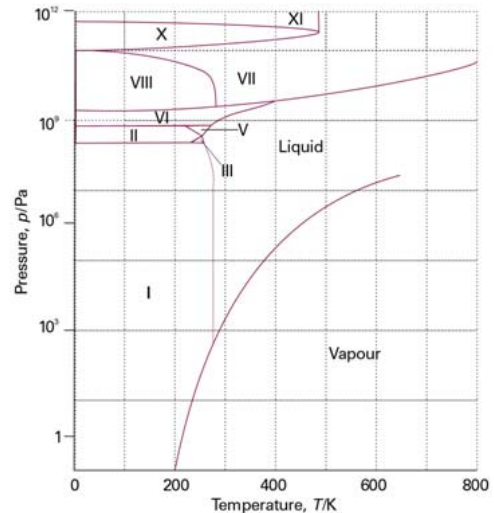


Fig.1 Phase diagram of water. [1]

## 3. シミュレーションの条件と方法

### 3.1 H<sub>2</sub>O 1900 個シミュレーションの条件(実験①)

- 使用ソフト：Materials Explorer 5.0
- 分子数：液相 1000 個 気相 100\*9
- アンサンブル：NEV
- 総ステップ数：1,000,000 steps
- 時間刻み幅：0.2 fs
- ポテンシャル関数：SPCEwater
- 密度：0.176 g/cm<sup>3</sup>

液相に水分子 1000 個のセルを作成しその上に 900 個の水分子を張り合わせた。平均温度が 273 から 647 K になるよう，初期温度を 50 K から 1300 K に設定し計算を行う。

その結果をもとに蒸気圧曲線と(表面張力/界面の厚み)のグラフを作成し考察する。

### 3.2 H<sub>2</sub>O 1300 個シミュレーションの条件(実験②)

- 使用ソフト：Materials Explorer 5.0
- 分子数：液相 1000 個 気相 100\*3
- アンサンブル：NTV
- 総ステップ数：1,000,000 steps
- 時間刻み幅：0.2 fs
- ポテンシャル関数：SPCEwater
- 密度：0.325 g/cm<sup>3</sup>

水の臨界密度が 0.33 g/cm<sup>3</sup> であるので，液相に水分子 1000 個のセルを作成しその上に 300 個の水分子を張り合わせ，初期密度が臨界密度に近いモデルを作成した。また，アンサンブルを NEV から NTV に

変更し、設定した温度の平衡構造に収束しやすくした。

温度を 273 K から 647 K まで上げていき、その結果から、蒸気圧曲線と(表面張力/界面の厚み)のグラフを作成し考察する。

4. 結果および考察

上の条件をもとに作成した初期配置を Fig.2 に示す。

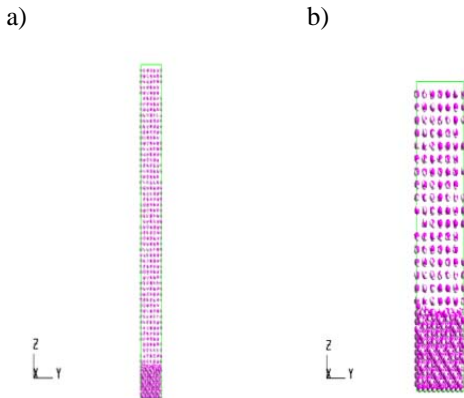


Fig. 2 Initial configuration of water.

- a) 1900 molecules (exp-1).
- b) 1300 molecules (exp-2).

Fig. 3 にシミュレーションから得られたモルポテンシャルエネルギーの温度変化を示す。

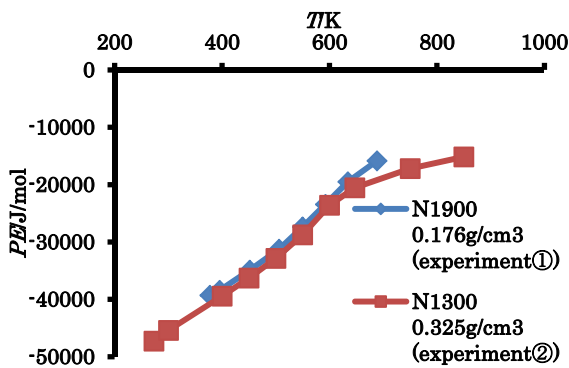


Fig. 3 The plot of molar potential energy vs. temperature for water.

このグラフから、温度上昇に伴いセル内の水分子が蒸発していることが分かる。また、実験②での 700K 以降のモルポテンシャルがなだらかになっていることから、液相部分がほぼ蒸発したことが考えられる。

Fig.4 にシミュレーションから得られた蒸気圧曲線グラフを示す。

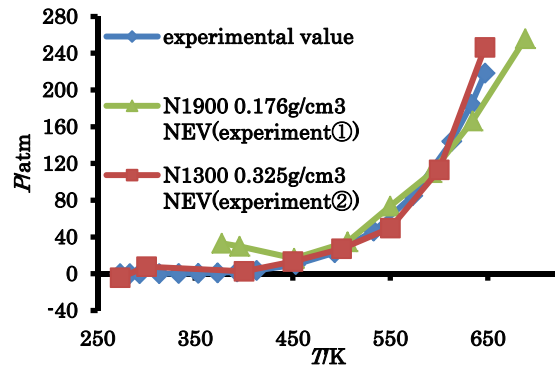


Fig. 4 The plot of vapor pressure vs. temperature for water.

水分子には、通常の分子間相互作用に加えて、水素結合があるため、シミュレーションが上手くいきにくい。分子数 1900 個のシミュレーションでは、低い温度において実験値[2]との差が出てしまった。そこで、水の臨界密度に近い密度になるよう分子数を調整し、シミュレーションした結果低い温度下でも実験値に近い値が得られた。

最終分子配置から、界面が多数に存在していることが分かった。Fig.5 に実験②の 400K, 600K, 850k の最終分子配置を示す。

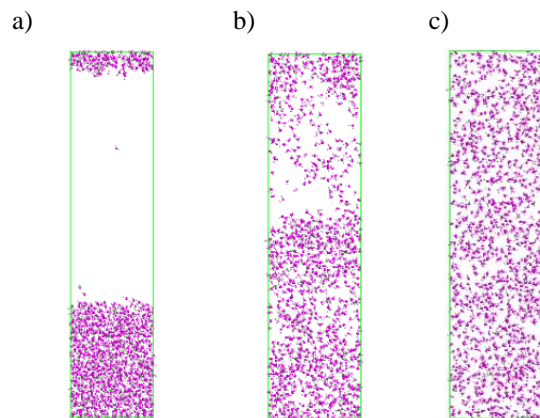


Fig. 5 Final configuration of water.

- a) T = 400 K, b) T = 600K, c) T = 850K

次に Table1 に界面の個数の概数を示す。

Table 1 Number of interface in the configuration

N1900 NEV (exp-1)		N1300 NTV (exp-2)	
T/K	the number of the interface	T/K	the number of the interface
377	2	273	2
395	2	300	2
451	2	400	2
506	2	450	2
550	4~6	500	2~4
592	4~6	550	4~5
634	6~9	600	6~8

Table 1 を考慮し, Fig.6-7 に(表面張力/界面の厚み)の温度変化を示す。ここで最大, 最小とは, 臨界温度の最大, 最小のことである。

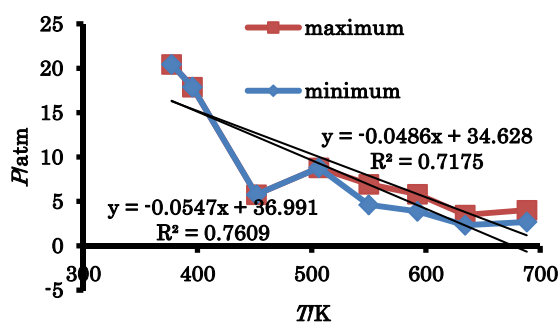


Fig.6 The plot of (Surface tension)/(thickness of interface) vs. temperature for 1900 molecules of water (exp-1).

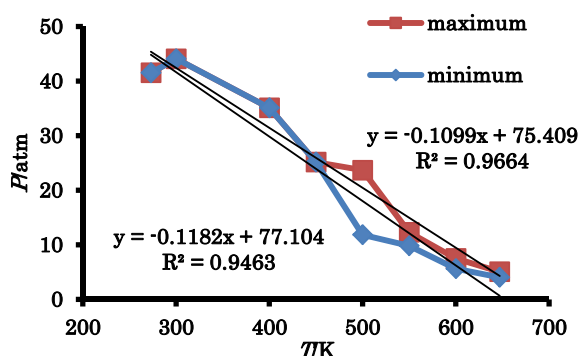


Fig.7 The plot of (Surface tension)/(thickness of interface) vs. temperature for 1300 molecules of water (exp-2).

これらの図より近似曲線が縦軸 0 と交わる温度が水の臨界温度の近似値だと考えられる。今回のシミュレーションから得られた臨界温度を Table 2 に示す。

Table 2 Critical temperature of water.

	$T_c$ (minimum)	$T_c$ (maximum)
N1900 NEV (exp①)	676.25K	712.51K
N1300 NTV (exp②)	632.31K	686.16K

水の臨界温度の実験値は 647.15 K である。分子数 1900 個の場合, 実験値より少し高くなったが, 分子数 1300 個では, 実験値に近いデータが得られた。

資料として計算の input ファイルの例[3], 最終分子配置ファイル[4], グラフと表のためのエクセルファイル[5]を添付する。

## 5. 結言

水分子には, 通常の分子間相互作用と水素結合があるため, 研究当初は実験値と大きく違う結果であった。ステップ数, 分子数, 密度, アンサンブルを考慮した結果, 実験値に近い結果が得られた。

## 6. 参考文献

- [1] P.W.ATKINS 訳 千原秀昭, 中村亘男, ”アトキンス物理化学(上)第6版, ”東京化学同人, 2001年
- [2]<http://ebw.eng-book.com/pdfs/5f6337f3da2d00dbcad5fad242d76245.pdf>
- [3] [H2O 1300 0.325 1000000step 273K.inp](#)
- [4] [H2O N1300 0.325 273K.bdI](#)
- [5][H2O 1300 0.325 1000000step.xlsx](#)  
[H2O 1900 1000000step.xlsx](#)