法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-10-06

分子動力学法を用いた酸化アルミニウムの融 解

小林, 祐貴 / KATAOKA, Yosuke / KOBAYASHI, Yuki / 片岡, 洋右

(出版者 / Publisher)
法政大学情報メディア教育研究センター
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
(巻 / Volume)
23
(開始ページ / Start Page)
97
(終了ページ / End Page)
101
(発行年 / Year)
2010-06-01
(URL)
https://doi.org/10.15002/00006912

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 Al_2O_3 is studied by molecular dynamics simulation. The tried potential functions are Oxide and CMAS94. CMAS94 function is better to examine the melting of Al_2O_3 . 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 ター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

原稿受付 2010 年 3 月 5 日 発行 2010 年 6 月 1 日 Copyright © 2010 Hosei University の酸化物に適応できる。

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

$$E = A_{ij} \cdot \exp(-B_{ij}r) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} + \frac{q_1q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

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

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

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 = NTV,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

 Al_2O_3 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 Al_2O_3 の基底状態を観察した。

Fig.2 より密度が $4g/cm^3$ 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 Al_2O_3 の密度を $4g/cm^3$ 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.



Fig4. 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も、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。

Copyright © 2010 Hosei University



Fig.6 Potential energy PE, enthalpy H, internal energy U vs. temperature T plot.



• 7800K

Fig.7 Trajectory at melting point under 0.1MPa.

Table 1 Compar	ison of calculated	value and	experiment
	value.		

	Experiment value	Calculated value (0xide)	Calculated value (CMAS94)
Tm [K]	2327	7800	2200
$\Delta{\rm Hm}[{\rm KJ/mol}]$	111.164	64.09	11.45
$\Delta \text{Sm}[\text{J/mol}]$	47.77	8.22	5.21

Table 1 よりポテンシャル関数 Oxide で計算した計算 値と実験値とを比較したところ融点の誤差は、

$$\frac{7800-2327}{2327} \times 100 = 235.50[\%]$$
(1)

と大きく異なった一方、CMAS94 で計算した計算値 と実験値との融点誤差は、

$$\frac{2200 - 2327}{2327} \times 100 = -5.46[\%]$$
 (2)

と比較的正確な値を得ることができた。一方で、実 験値との融解エンタルピー誤差は-89.70[%]、融解エ ントロピー誤差は-89.10[%]と CMAS94 の計算値の 中にも精彩を欠く結果が表れた。次にポテンシャル

Copyright © 2010 Hosei University

関数 CMAS94 による MD 値のエンタルピー、エント ロピー及びギブスエネルギーを計算し、実験値と比 較することで今回行ったシミュレーションの正確性 を調べた。



Fig.8 Correlation between calculated value and experimental value of enthalpy H vs. temperature T.



Fig.9 Correlation between calculated value and experimental value of entropy S vs. temperature T.





Fig.8,と Fig.10 よりエンタルピー、ギブスエネルギ ーの計算値が実験値のおよそ半分くらいの値で推移

法政大学情報メディア教育研究センター研究報告 Vol.23

していおりまた、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 Vm(l)>Vm(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 高いため融点が上昇すると考えられる。

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。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} = \frac{14.081 \times 10^{3} [Jmol^{-1}]}{2258[K] \times 1.633 \times 10^{-7} [m^{3}mol^{-1}]}$$
(3)
= 4.019 × 10⁷ [PaK⁻¹] = 3.9662 × 10² [atmK⁻¹]
$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{3.9663 \times 10^{2} [atmK^{-1}]} = 0.00252[Katm^{-1}]$$
(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 *Tm*.

P[MPa]	Tm	Tm	
	(Calculated value)[K]	(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	





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

Copyright © 2010 Hosei University

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)