法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-15

分子動力学法による塩化カリウムと塩化ナト リウムの気液臨界点と拡散係数

IMAI, Takaaki / 片岡, 洋右 / 今井, 隆明 / KATAOKA, Yousuke

(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) Bulletin of Research Center for Computing and Multimedia Studies, Hosei University / 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告

(巻 / Volume) 19 (開始ページ / Start Page) 51 (終了ページ / End Page) 54 (発行年 / Year) 2006-03-23 (URL) https://doi.org/10.15002/00025061 今井 隆明 法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

片岡 洋右 法政大学工学部物質化学科

本研究では分子動力学法により塩化カリウムと塩化ナトリウムが高温高圧条件ではどのような状態 になっているか調べる。その結果から臨界定数や自己拡散係数などの物性値を求める。計算によって得 られた物性値と文献値を比較することによってこの分子シミュレーションの有効性や問題点を検証す る。

1. 緒論

分子シミュレーションはコンピューターなどを使って 模擬的に実験を行うことである。これにより一般的な実 験手法では立ち入ることのできないようないかなる温度 や圧力といった条件でも容易に再現し、動的な振る舞い を観察でき分子レベルにおける解析を可能とする。本研 究では融点、沸点が高くイオン結合している塩化カリウ ムと塩化ナトリウムを用いて高温高圧条件下での分子の 挙動を観察し物性値を求める。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法(Molecular Dynamics (MD))とは、多数 の原子または分子の配置した系を考え、配置したすべて の粒子が古典力学に従うとして、運動方程式を解き、そ れらの各時刻における位置と運動量を決定することによ って、構造に関する量や熱力学量を得る手法である。

分子動力学法によるシミュレーションを行うためには 「初期条件」と「ポテンシャル関数」が必要となる。この2 つの情報をもとに、数値積分により運動方程式を繰り返 し解き、系の時間発展を追跡すると、個々の粒子座標、 運動量などの時系列データを得られる。これらのデータ は直接に系の原子構造や熱力学的性質に結びついている。

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記述 するもので、「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。これは運動方程式を解く 上では、原子間に働く力の算出に必要となる。

原子間のポテンシャル関数には剛体分子モデルを適用 した。剛体分子モデルは、分子の運動を取り扱うにあた って、その内部自由度(結合長の伸縮、結合角の振動など) をすべてなくし、分子全体を1つの剛体として扱うもの である。この場合、分子を構成する各々の原子運動は独 立ではなく、分子全体として並進と回転の自由度しか持 たない。

分子間のポテンシャル関数には次の Born-Mayer-Huggins型の2体力ポテンシャルを適用した。

$$E = \sum_{ij} (A_{ij} \exp(-B_{ij}r) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8})$$

この式の ij は原子種を区別する。r は原子間距離である。 Aij は Pauling 因子と斥力の大きさで決まるパラメータ、 Bij はイオンの大きさとソフトネスで決まるパラメータ、 Cij は双極子 - 双極子相互作用のパラメータ、Dij は双極子 - 四重極子相互作用のパラメータである。

3. 計算方法と条件

計算条件は温度と体積を指定して圧力の変化を許す NTV 法を適用する。以下にその条件とシミュレーションの 流れ、初期配置を記す。

計算条件

- 分子数 N=100
- アンサンブル NTV
- ステップ数 100000
- 時間刻み幅 0.1fs
- 温度制御 速度スケーリング法
- 境界条件 3次元周期境界条件

シミュレーションの流れ





図1.KCI分子の初期配置

4.解析

4.1 KCl分子のシミュレーション結果

KCI が液体として存在するに十分に低い温度からシミ ュレーションを行った。図2はKCI、1000Kの圧力等温 線である。図3はKCI、1000K1MPaでの分子配置を示し ている。初期配置と比較すると分子のない空間が多くで きている。図4はKCI、1000K50MPaでの原子配置を示し ています。初期配置や低圧1MPaと比べると分子同士が 近くに位置し、密な状態をとっている。図5はKCI 1000K 1MPaでの平均二乗変位である。このグラフから2点間の 傾きによりアインシュタインの式を用いて自己拡散係数 の値が求められる。



図 2. KCl 1000K の圧力等温線



図 3. KCl 1000K 1MPa での分子配置



図 4. KCl 1000K 50MPa での分子配置



図 5. KCl 1000K 1MPa での平均二乗変位

低温から高温までのシミュレーション結果をひとつの グラフにすると圧力等温線は図 6、自己拡散係数は図 7 のような結果になった。図 6 の 500K や 1000K を見てみ ると圧力がマイナスになっているところがある。これは 分子間に働く引力効果によるものである。引力を弱くし た極限では斥力だけとなり、気体と液体の区別はなくな る。このことからその領域を臨界点とみなすことができ る。2000K の 19MPa 付近にそのような領域を観察できる ことからこの点を臨界点と推定できる。

図 7 の自己拡散係数の圧力依存性を見てみても 2000K 辺りから傾きが緩やかになっている。このことからも臨 界点を観察できる。



図 6. KCl の圧力等温線



図 7. KClの自己拡散係数の圧力依存性

4.2 NaCl 分子のシミュレーション結果

NaCl が液体として存在するに十分に低い温度 500K か らシミュレーションを行った。その結果、図 8 のような 結果になった。KCl と同様に 500K、1000K、1500K では マイナスになっているところがある。臨界点は図から 2300K、26MPa 付近にあると推定できる。

図 9 の自己拡散係数の圧力依存性を見てみると 2300K 辺りから傾きが緩やかになっている。このことからも臨 界点を観察できる。



図 8. NaCl の圧力等温線



図 9. NaCl の自己拡散係数の圧力依存性

4. 結論

表1のKCIの.臨界定数の計算値と文献値との比率、計 算値/文献値をみると臨界温度Tcと臨界体積Vcでは半 分ぐらいの数字になっている。臨界圧力Pcはほぼ一緒の 値になっている。NaCIでも同じような数字になっている のがわかる。そして比率、KCI/NaCIをみると計算値と 文献値では3つの臨界定数ともにほぼおなじ数字になっ ていることがわかる。以上のことから本研究の方法では 臨界温度、臨界体積は実際の値よりも低くなるが臨界圧 力は有効な数字が求められることができる。また同じよ うな分子を使ってシミュレーションしたが分子による違 いを再現できることができた。

NGI			
	計算値	文献值	計算值/文献值
Tc/K	2000	3470	0.576
Vo/m ³ mol ⁻¹	4,14#10 ⁻⁴	6.25+10-4	0.662
Pc/MPa	19.4	18.0	1.078
NaCI			
	計算値	文献值	計算值/文献值
Ta/K	2300	3900	0.59
Vo/m ³ mol ⁻¹	2.98*10 ⁻⁴	4.90+10 ⁻⁴	0.608
Pc/MPa	26.3	25.8	1.019
比率 KCI/NaCI			
	計算値	文献值	
To	0.870	0.889	

表1. 臨界定数の計算値と文献値の比較

1.275

0.629

1.389

0.738

参考文献

Vc

Pc

[1]山本良一、"計算物理化学と計算化学"、海文堂、(1988) [2]Kenneth S. PITZER、"CHEMICAL PHYSICS LETTERS"、 Volume105, number 5,(1984)

[3] 老沼宏益、"荷電粒子系モデルに関する分子動力学シミュレーション"、法政大学工学部修士論文、(2003)

101

<u>キーワード.</u>

塩化カリウム、塩化ナトリウム、気液臨界点、拡散係数、分子動力学法

Summary.

Gas-liquid Critical Point and Diffusion Coefficient of Potassium Chloride and Sodium Chloride by Molecular Dynamics Simulation

Takaaki Imai

Materials Chemistry Major, Graduate School, Hosei University

Yousuke Kataoka Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

In this paper KCl and NaCl are researched at very high temperature and pressure by using molecular dynamics simulation (MD). We estimate properties of critical point and diffusion coefficient from MD simulation results. The MD simulation is effective to estimate properties with literature properties.

Keywords.

KCl, NaCl, Gas-liquid critical point, Diffusion coefficient, Molecular dynamics simulation