

酢酸ナトリウム 3 水和物における第一原理分子動力学計算

The First Principle Molecular Dynamics Calculation in Sodium Acetate Trihydrate

八木 勇太¹⁾
指導教員 黒木 雄一郎¹⁾

1) サレジオ工業高等専門学校 専攻科 電子セラミック研究室

エネルギー問題の解決策として未利用熱の削減・回収・再利用を行う技術の開発が進められている。蓄熱技術はそれらの技術の 1 つである。低温域の蓄熱材料として水和物に注目し、酢酸ナトリウム 3 水和物を対象に計算コード「Quantum Espresso」を用いた分子動力学計算により、エンタルピー及び動径分布関数の解析を行った。その結果、酢酸ナトリウム 3 水和物の融点である 330 K 付近で内部エンタルピーが増加していることを確認した。一方で、動径分布関数からは融解の挙動は見られなかった。

キーワード：分子動力学計算，水和物，水素結合，蓄熱

1. 緒言

エネルギー問題の解決策として未利用熱の削減・回収・再利用を行う技術の開発が進められている。図 1 に未利用熱活用技術の例を示す。未利用熱活用技術には断熱・蓄熱・ヒートポンプ・熱電変換などがあり[1]、我々はこれらの中で蓄熱材料に注目している。図 2 に室温～100℃付近の低温域での蓄熱技術の使用例を示す。低温域では屋内の保温や内燃機関の暖機時間短縮など数多くの利用が考えられる。蓄熱は利用する対象に応じて求められる蓄熱温度とエネルギー量が異なるため、用途に合わせた特性を持つ蓄熱材料の開発が求められる。蓄熱特性の原理を明らかにすることによって、目的の特性を有する蓄熱材料設計及び開発が可能となる。水和物は低温域付近に融点を持ち、金属イオンを中心とした酸素多面体が内包されて

いるものが多く、水素結合によって多面体に歪みが生じている。本研究では、この多面体歪みに着目し、酢酸ナトリウム 3 水和物($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を対象に分子動力学計算を用いてエンタルピー及び動径分布関数の解析を行った。

2. 手法

2. 1. 分子動力学計算

酢酸ナトリウム 3 水和物を対象として、計算コード「Quantum Espresso」を用いた Car-Parrinello 法による等温等圧の第一原理分子動力学計算を行った。入力する結晶構造は文献[2]を基にし、電子間相互作用の近似は GGA-PBE 法を採用した。

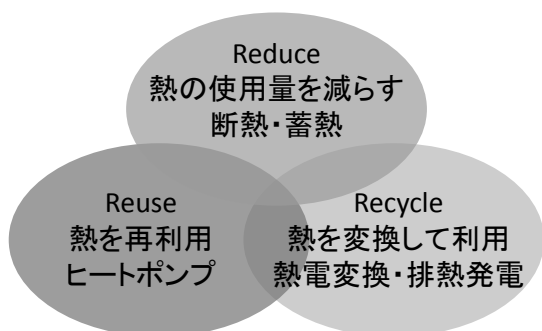


図 1 未利用熱活用技術の例

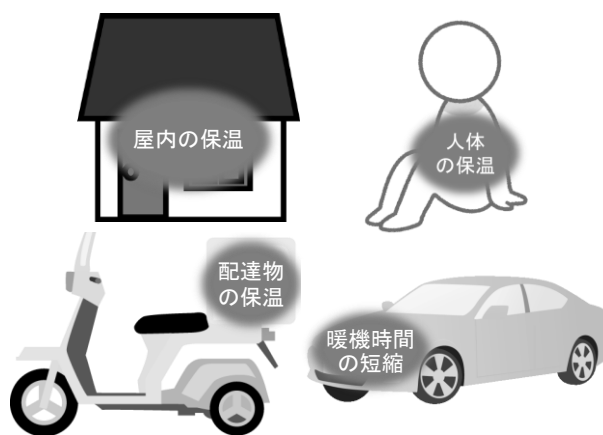


図 2 低温域での蓄熱材量の使用例

また、ファンデルワールス補正も行った。波動関数のカットオフを 12.5 Hartree、電荷密度のカットオフを 60 Hartree、圧力は大気圧である 1 bar とした。酢酸ナトリウム 3 水和物の融点は 58.7 °C (331.7 K)と報告されている[3]。そこで、設定する温度は融点付近である 300~400 K の間で 10 K 刻みで変化させた。まず原子及びセルの緩和、温度を安定させるための予備計算を行った後に本計算を行った。また、本計算のステップ数は 20000 ステップ(実時間で約 0.5ps)とした。

2. 2. 動径分布関数の算出

動径分布関数 $g(r)$ は注目する粒子を中心とする内径 r 、厚さ dr の球殻内に存在する粒子数 N と、その系の平均粒子密度 ρ の比で定義される。 r を変化させながらすべての粒子、全ての時間での平均を取ることで算出される。

$$g(r) = \frac{N}{4\pi r^2 \rho dr}$$

3. 結果・考察

図 3 に各温度における内部エンタルピーの平均値の変化を示す。融点である 330 K 付近で内部エンタルピーが増加していることを確認した。また、各温度の計算結果から動径分布関数を算出した。図 4 に Na-O 間の動径分布関数を示す。融解が起こっていれば結晶構造の乱れによって動径分布関数が平均化されることが予想される。また、結晶内の多面体歪みが緩和されることによって Na-O 間の結合距離が増加(ピークの位置が右側にシフト)することも予想される。しかし、それらのような傾向は見られなかった。本研究で使用した GGA-PBE 法では水分子の自己拡散係数が実験値より 1 桁程度小さいことが報告されており[4]、これが原因ではないかと考えている。

4. 結言

酢酸ナトリウム 3 水和物を対象に分子動力学計算を用いて、エンタルピー及び動径分布関数の解析を行った。その結果、融点である 330 K 付近で

内部エンタルピーが増加していることを確認した。一方で融解の挙動は見られなかった。

5. 今後の予定

さらに高い温度で計算を行うことによって融解の挙動が見られるのではないかと考えている。そこで、本来の融点より大幅に高い温度での計算を行い、得られた結果から融解過程における多面体歪みの評価を行う。

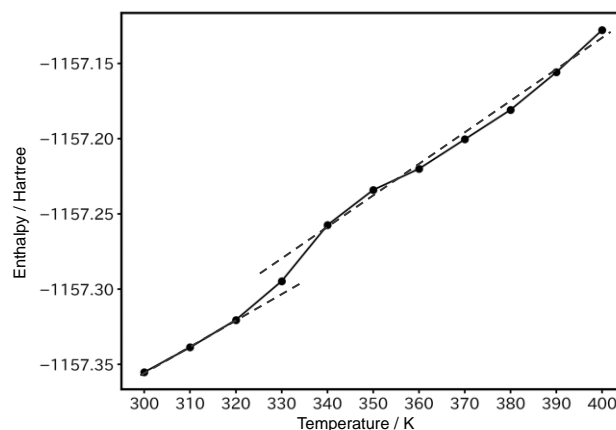


図 3 内部エンタルピー変化

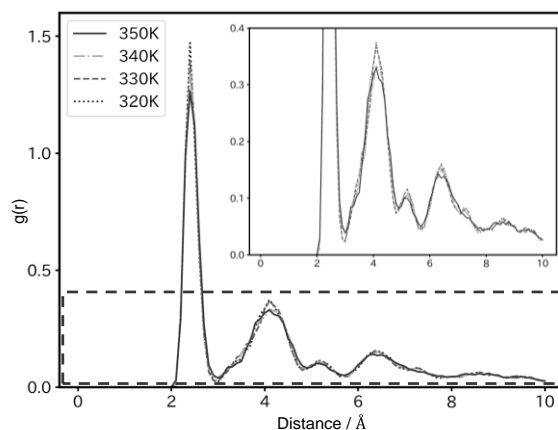


図 4 Na-O 間の動径分布関数

文献

- [1] 経済産業省, 平成 29 年産業技術関係予算概要 (2017).
- [2] V. A. Efremov, N. O. Endeladze, V. M. Agre, V. K. Trunov, *J. Struct. Chem.*, **7**, 498-501 (1986).
- [3] T. WADA, R. YAMAMOTO, *Blu. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3603-3606 (1982).
- [4] K. TERAKURA, T. IKEDA, M. BOERO, *Low Temperature Science*, **64**, 57-69 (2006).