

学位論文 博士（工学）

分子動力学シミュレーションを用いた
ナノスケールにおける
低分子系の融解現象の解明

2012年3月

慶應義塾大学大学院理工学研究科

金子敏宏

論文要旨

近年のナノテクノロジーの進歩に伴ない、ナノスケールでの分子のふるまいは重要な研究テーマのひとつである。現在までに分子論的な立場での2体問題はほぼ解決されている。アルゴンのような希ガス同士の相互作用としてLennard-Jones粒子が提案され、水の2量体の性質も実験や理論で既に数多くの研究がなされている。一方で、分子が多数集ったときの振舞いには不明なことが多く、実験的・理論的に様々な研究がされているところである。

古典分子動力学法はNewtonの運動方程式を解くことで、各分子の時間発展を追う手法であり、分子が多数集った系を研究するために有効な手法である。現在までに高温・高圧・ナノスケールなど実験することの難しい極端な条件下での物理現象の予測に役立ってきた。しかし、計算機能力の限界のため十分な時間発展を追跡することができず、結果が初期条件に依存してしまう問題点があった。これに対して、90年代後半に拡張アンサンブル法と総称される改良された古典分子動力学法が開発され、初期条件依存性の問題が軽減された。そして、拡張アンサンブル法では相空間の広範囲を探索できるため、様々な物理量の温度依存性を1つのシミュレーションから推定できる長所がある。また、固液相転移現象などのヒステリシスを伴う系について、各相の自由エネルギーを計算することなく2相の平衡条件を決定できる点も長所である。

以上をふまえて、古典分子動力学法および拡張アンサンブル法を用いて、ナノスケールで分子が凝集した系を研究した。具体的には、「バルクLennard-Jones粒子系」、「Lennard-Jonesクラスター」、「水クラスター」、「スリット型細孔に閉じ込められたLennard-Jones粒子」、「スリット型細孔に閉じ込められた水分子」の5つの系を計算対象とした。そして、比熱、エンタルピー、圧力などの温度依存性を計算し、各物理量の異常から相転移温度を決定した。その結果、「バルクLennard-Jones粒子系」と「Lennard-Jonesクラスター」では、先行研究で予測された相転移温度を新しい手法で定量的に再現した。また、「水クラスター」では相転移の種類がクラスターサイズに依存することを初めて発見した。さらに、「スリット型細孔に閉じ込められたLennard-Jones粒子」と「スリット型細孔に閉じ込められた水分子」では固液相転移温度を初めて定量的に測定し、スリット型細孔の幅が固液相転移温度に大きな影響を与えることを明らかにした。

Thesis Abstract

Behavior of molecules within nanoscale conditions has become a prominent research topic with the advancements in Nanotechnology. Two-body problems for molecules have been pretty much solved. For example, the interaction between noble gases such as argon and water dimers has been successfully investigated through experimental and theoretical studies. The physical behavior of many-body systems, however, has yet to be fully understood.

Molecular dynamics (MD) simulation is a method that traces each molecule by solving Newton's equation of motion, and it is a useful tool to study condensed matter composed of many molecules. MD has also been used to predict physical behavior under extreme conditions such as high temperature, high pressure, and nanoscales. A major problem of MD is that the results sometimes depend on the initial conditions, where the global equilibrium cannot be achieved because of computational restraints. To alleviate this problem, a generalized-ensemble has been proposed in the late 1990s, where one can sample a wider range of potential energy spaces without the system getting trapped in a local minimum. One is able to estimate the statistical mechanical average of a physical property at any temperature; moreover, one can decide two-phase equilibrium conditions without performing extensive calculations of the free energy of each phase.

Classical MD and the generalized-ensemble are applied to this study on condensed matter composed of many molecules in the nanoscale system. Five nanoscale systems are studied: (1) Bulk Lennard-Jones particle system, (2) Lennard-Jones cluster, (3) Water cluster, (4) Lennard-Jones particles in slit-pores, and (5) Water in slit-pores. The temperature dependence of the heat capacity, enthalpy, and pressure is computed and the transition temperature is determined from irregularities of these physical properties. The transition temperature in system (1) and (2) agrees with those of previous researchers. For (3), it is found that the type of phase transition depends on the cluster size. Finally, for systems (4) and (5), the temperature of liquid-solid phase equilibrium has been quantitatively determined for the first time and the effect of the slit size is clarified.