



数値解析手法による乾式除染性能評価に関する研究

- 第3報 -
(共同研究)

Study on Efficiency of Dry Decontamination Technique by Numerical Method
-The 3rd Part - (Joint Research)

百武 徹 武藤 明德 笹倉 万里子 箕輪 弘嗣
鈴木 和彦 横山 薫 高橋 信雄 秦 はるひ
杉杖 典岳

Toru HYAKUTAKE, Akinori MUTO, Mariko SASAKURA, Hirotsugu MINOWA
Kazuhiko SUZUKI, Kaoru YOKOYAMA, Nobuo TAKAHASHI
Haruhi HATA and Noritake SUGITSUE

人形峠環境技術センター
環境保全技術開発部

Environmental Research and Development Department
Ningyo-toge Environmental Engineering Center

January 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

数値解析手法による乾式除染性能評価に関する研究-第3報-
(共同研究)

日本原子力研究開発機構 人形峠環境技術センター
環境保全技術開発部

百武 徹*², 武藤 明德*³, 笹倉 万里子*¹, 箕輪 弘嗣*¹, 鈴木 和彦*¹
横山 薫*¹, 高橋 信雄, 秦 はるひ, 杉杖 典岳

(2011 年 10 月 20 日 受 理)

核燃料施設の廃止措置では、放射性廃棄物の発生量を極力少なくすることや、解体作業時の被ばく線量を低減することを目的として、一般的に、解体前系統除染や解体後の除染が行われている。人形峠環境技術センターでは、主に、ウラン化合物により金属表面が汚染した機器を対象とした系統除染として「七フッ化ヨウ素(以下、 IF_7 という。)を用いた乾式除染」を適用している。「 IF_7 を用いた乾式除染」は、金属表面に付着したウラン化合物と IF_7 の化学反応により除染を行う技術であるが、このような、除染ガスを用いた乾式除染技術に関しては、除染の進展メカニズムや除染レベル等の除染性能に関する基礎研究は、必ずしも十分に行われておらず、これらの研究を実施し、乾式除染技術として一般化することが求められている。また、除染の進展メカニズムの解析を行うためには、先ず、金属面と六フッ化ウラン(以下、 UF_6 という。)の反応メカニズムを知る必要がある。このため、本研究では、人形峠環境技術センターで実施している、 IF_7 ガスを用いた乾式除染データを活用し、最終的には乾式除染の基礎的メカニズムのモデル化を行うことを目的とし、これらの研究の基礎的知見として、数値解析手法により UF_6 の付着現象に関する解析を実施した。

本研究は日本原子力研究開発機構と岡山大学大学院との共同研究に基づいて実施したものである。

人形峠環境技術センター：〒708-0698 岡山県苫田郡鏡野町上齋原 1550

※1 技術開発協力員

*1 岡山大学

*2 横浜国立大学

*3 大阪府立大学

**Study on Efficiency of Dry Decontamination Technique by Numerical Method
-The 3rd Part - (Joint Research)**

Toru HYAKUTAKE^{*2}, Akinori MUTO^{*3}, Mariko SASAKURA^{*1}, Hirotsugu MINOWA^{*1},
Kazuhiko SUZUKI^{*1}, Kaoru YOKOYAMA^{※1}, Nobuo TAKAHASHI, Haruhi HATA and
Noritake SUGITSUE

Environmental Research and Development Department
Ningyo-toge Environmental Engineering Center,
Japan Atomic Energy Agency
Kagamino-cho, Tomata-gun, Okayama-ken

(Received October 20 , 2011)

Predismantling system decontamination has been generally carried out with the aim of reducing the amount of radioactive waste generated and minimizing exposure to radiation released from nuclear fuel facilities. At the Ningyo-Toge Environmental Engineering Center, metal surfaces that are contaminated by uranium are dry decontaminated by using iodine heptafluoride (IF₇) as a system decontaminator. In this dry decontamination technique, a chemical reaction occurs between the uranium compound deposition to the metal surface and IF₇. Only a few studies have been carried out on the decontamination efficiency, mechanism, level, etc. of dry decontamination techniques that use a decontamination gas. Therefore, the generalization of dry decontamination techniques is required. And, clarifying a depositing mechanism of Uranium Hexafluoride becomes assumption to clarify the decontamination mechanism. In the present study, the efficiency of a dry decontamination technique was assessed by a numerical method using decontamination data obtained at the Ningyo-Toge Environmental Engineering Center. A concrete analytical content is a depositing of Uranium Hexafluoride.

Keywords: Dry Decontamination, Radioactive Waste, Numerical Simulation

This work has been performed in JAEA as a joint research with Okayama University.

※1 Collaborating Engineer

* 1 Okayama University

* 2 Yokohama National University

* 3 Osaka Prefecture University

目次

1. 緒言	1
1.1 背景	1
1.2 目的	1
2. ウラン化合物壁面付着現象の分子動力学解析	3
2.1 分子間ポテンシャルの計算	3
2.1.1 解析方法	3
2.1.2 解析結果	3
2.2 ウラン化合物付着現象の解析	6
2.2.1 固体壁面モデル	6
2.2.2 解析方法	6
2.2.3 解析結果および考察	8
2.3 2章のまとめ	10
3. 分子シミュレーション可視化システム	11
3.1 システム概要	11
3.1.1 システム構成	11
3.1.2 PC 側システム要件	11
3.1.3 携帯機器システム要件	11
3.2 基本機能	12
3.2.1 入力情報	12
3.2.2 機能	12
3.3 携帯機器を用いた操作	16
3.3.1 概要	16
3.3.2 携帯機器と PC の連携	16
3.3.3 携帯機器で行える機能	16
3.3.4 加速度センサを使用した操作	17
3.3.5 本研究で提案する回転操作	17
3.3.6 断面の指定	18
3.4 実行例	18
3.5 システム仕様	19
3.6 3章のまとめ	19
4. 結言	20
参考文献	21
付録 分子動力学法 (MD 法) について	49
A.1 基礎方程式	49
A.2 分子間ポテンシャル	50
A.3 数値積分と無次元化	51
A.4 固体壁の平衡状態	53

Contents

1. Introduction	1
1.1 Backgrounds	1
1.2 Purpose of research	1
2. Molecular dynamics study of uranium compound wall adhesion phenomenon	3
2.1 Analysis of intermolecular potential	3
2.1.1 Analysis method	3
2.1.2 Analysis result	3
2.2 Analysis of uranium compound adhesion phenomenon	6
2.2.1 Solid wall model	6
2.2.2 Analytical method	6
2.2.3 Analysis result and consideration	8
2.3 Summary of Chapter 2	10
3. Molecular simulation visualization system	11
3.1 System summary	11
3.1.1 System configuration	11
3.1.2 System requirements for PC	11
3.1.3 System requirements for mobile device	11
3.2 Basic function	12
3.2.1 Input information	12
3.2.2 Function	12
3.3 Operation using mobile device	16
3.3.1 Outline	16
3.3.2 Cooperation between mobile device and PC	16
3.3.3 Possible function using mobile device	16
3.3.4 Operation using acceleration sensor	17
3.3.5 Rotating operation	17
3.3.6 Setting of cross-section surface	18
3.4 Example of execution	18
3.5 System specification	19
3.6 Summary of Chapter 3	19
4. Conclusion	20
References	21
Appendix Molecular dynamics method	49
A.1 Basic Equation	49
A.2 Intermolecular potential	50
A.3 Numerical integral and dimensionless representation	51
A.4 Equilibrium state on solid wall	53

表リスト

Table2.1-1 各分子間のコア直径とポテンシャル井戸の深さの平均値 22
 Table2.1-2 拡散係数 22
 Table2.2-1 各分子の Lennard-Jones パラメータ 22
 Table2.2-2 $E_a = 0.1$ [eV]における $p_{ad}(\bar{u})$, および $f(\bar{u})$ 23
 Table A-1 無次元化における基準値 50

図リスト

Fig.2.1-1 六フッ化ウラン (UF_6) の分子構造 24
 Fig.2.1-2 位相を 20 通り変化させた場合の UF_6 分子の位置関係 (2 分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$) . . 25
 Fig.2.1-3 UF_6 分子間ポテンシャルの比較 (Case A-1~Case A-20) 26
 Fig.2.1-4 五フッ化ヨウ素 (IF_5) の分子構造 27
 Fig.2.1-5 位相を 20 通り変化させた場合の IF_5 分子の位置関係 (2 分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$) . . 28
 Fig.2.1-6 IF_5 分子間ポテンシャルの比較 (Case B-1~Case B-20) 29
 Fig.2.1-7 セフッ化ヨウ素 (IF_7) の分子構造 30
 Fig.2.1-8 位相を 20 通り変化させた場合の IF_7 分子の位置関係 (2 分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$) . . 31
 Fig.2.1-9 IF_7 分子間ポテンシャルの比較 (Case C-1~Case C-20) 32
 Fig.2.1-10 コア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ε の定義 33
 Fig.2.1-11 各分子のコア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ε の関係 33
 Fig.2.2-1 固体壁面モデル 34
 Fig.2.2-2 入射速度分布 34
 Fig.2.2-3 入射エネルギー分布 35
 Fig.2.2-4 無次元化速度(0.01 から 0.13 まで 0.01 刻み) 35
 Fig.2.2-5 反応経路とその際の中間生成物 36
 Fig.2.2-6 エネルギー変化 ($\bar{u} = 0.03$ における一例) 36
 Fig.2.2-7 各無次元速度に対する活性化エネルギーと吸着率の関係 37
 Fig.2.2-8 活性化エネルギーと吸着率の関係 37
 Fig.3.1-1 システム構成 38
 Fig.3.2-1 入力データ 39
 Fig.3.2-2 アニメーション機能操作パネル 40
 Fig.3.2-3 三次元オブジェクト操作選択パネル 40
 Fig.3.2-4 分子シミュレーション可視化システムの座標系 41
 Fig.3.2-5 断面と展開 42
 Fig.3.2-6 シミュレーションデータ固有のデータ表示(1) 43
 Fig.3.2-7 シミュレーションデータ固有のデータ表示(2) 44
 Fig.3.3-1 加速度センサの軸の割り当て 45
 Fig.3.3-2 一般的な携帯端末アプリケーションにおける傾ける動作 45
 Fig.3.3-3 本システムにおける携帯端末の基準位置 46

Fig.3.4-1 携帯端末による断面指定 46

Fig.3.4-2 断面の初期位置 47

Fig.3.4-3 携帯端末による回転操作 48

Fig.3.4-4 断面図 48

1. 緒言

1.1 背景

核燃料施設の廃止措置では、放射性廃棄物の発生量を極力少なくすることや、解体作業時の被曝線量を低減することを目的として、一般的に、系統での除染や解体後の除染が行われている。日本原子力研究機構（JAEA）人形峠環境技術センターでは、主に、ウラン化合物により金属表面が汚染した機器を対象とし、系統除染として「七フッ化ヨウ素(IF_7)を用いた乾式除染」、解体後除染として「希硫酸による湿式除染」を適用している。このうち、「希硫酸による湿式除染」は、金属表面を溶解することで汚染を行う技術であり、除染原理や除染レベル等の除染性能に関する評価は広く行われており、一般的な技術として体系化されている。一方、「七フッ化ヨウ素を用いた乾式除染」は、金属表面に付着したウラン化合物と IF_7 の化学反応により除染を行う技術であるが、このような、除染ガスを用いた乾式除染技術に関しては、除染の進展メカニズムや除染レベル等の除染性能に関する研究が不十分であり、これらの研究を実施し、乾式除染技術として一般化することが求められている。

1.2 目的

IF_7 ガスを用いた乾式除染技術では、人形峠環境技術センターで実施している IF_7 ガスを用いた乾式除染データに基づき、数値解析手法によって、除染を阻害する要因を調査し、乾式除染性能の評価を行うことを目的とする。本年度は、分子軌道法解析プログラム Gaussian03 を用いて、除染解析に必要とされる UF_6 、 IF_5 、 IF_7 に対する分子間ポテンシャルの算出を行い、その後、除染の進展状況を評価するため濃縮機器内で流動解析を行う際に必要となる拡散係数を求めた。また、除染のメカニズムを解明するためには、それ以前の汚染のメカニズムを詳細に調査する必要がある。したがって、本年度は、 UF_6 が複雑な中間フッ化物を経て UF_4 へと化学変化を行うという仮定のもと、 UF_4 表面に対して UF_6 が入射した際の化学吸着現象の解析を分子動力学法（MD 法）で行い、実験による UF_4 の吸着量を基準として、 UF_6 が壁面で化学反応を行うための活性化エネルギーを推定した。

また、本研究では分子シミュレーション可視化システムの開発を行った。本システムは、分子動力学法のシミュレーション結果を可視化するものである。具体的には、分子間の相互作用の様子を可視化することを目的としている。

MicroAVS などの、これまでよく使われている既存の可視化システムでは、主に以下の機能を提供している。

- ビジュアライゼーション機能
分子を 3 次元で表示する機能。
- 3D グラフィックス機能
3 次元表示した分子を移動、回転、拡大/縮小したり、見かけを変更したりする機能。
- アニメーション機能
時系列データを入力とし、時間軸にそってそれを表示する機能。

今回開発した分子シミュレーション可視化システムは、パーソナルコンピュータと携帯機器から構成され、上記の機能に加えて、本研究での重要な視点である以下の機能を提供する。

- ある分子が別の分子に吸着される様子を、よりわかりやすくするための機能
具体的には、それぞれの分子のエネルギーデータ、ポテンシャルデータの表示、指定された分子の軌跡の表示、吸着された分子の色分け表示の各機能。
- 3次元表示された分子をより直感的に理解できるように、携帯機器を利用したインタラクション機能。

2.ウラン化合物壁面付着現象の分子動力学解析

2.1 分子間ポテンシャルの計算

2.1.1 解析方法

分子動力学法で、金属表面にウラン化合物が付着する系、さらには除染する系における物理モデルの構築を行うためには、用いる分子 (UF_6 , IF_5 , IF_7) に対して分子間ポテンシャルを特定する必要がある。本研究では、分子軌道法解析プログラム Gaussian03 を用いて分子間ポテンシャルを求めた。Gaussian03 について以下に述べる。

世の中の全ての物質は無数の原子核と電子から成っており、物質の多様な性質は、それを構成する原子核と電子の状態によって決まり、逆にその状態、特に電子の状態を正しく知ることができれば、その物質の性質を知ることができる。電子のような極微の粒子は量子力学の法則に従って運動しているので、対象となる電子系のシュレディンガー方程式を解いて波動関数を求めることができればその状態を知ることができる。Gaussian シリーズは主として分子から成る系を対象とし、その波動関数を近似的に求めて物質の様々な性質を計算できる汎用量子化学計算プログラムである。その歴史、機能の豊富さ、使い勝手の良さなどからこの分野のプログラムの中では、化学に関係した様々な領域の研究者に最も広く利用されているスタンダードなソフトである。計算できる物性は全エネルギーのほか分子の安定構造、基準振動数、熱力学関数、結合・反応エネルギー、原子電荷、双極子モーメント、分極率、赤外吸収強度、核磁気共鳴 (NMR) 化学シフト、静電ポテンシャル等々、非常に多岐にわたり、しかも安定な化学種だけでなく、実験的には観測が難しい反応の中間体や遷移状態までも対象とすることができる。物質を扱う全ての分野の研究に役立つソフトウェアである。

本研究では、Gaussian03 を用いて、 UF_6 , IF_5 , IF_7 に対する分子間ポテンシャルの算出を行った。Gaussian03 では、分子間ポテンシャルを求める際、Super molecule 法を採用している。Super molecule 法とは2つの分子が同時に系に存在する場合と1つの分子が孤立して系に存在する場合のエネルギー差から分子間ポテンシャルを求める手法である。ここで、分子間相互作用エネルギーを求める際、互いに相互作用した相手の基底関数によるエネルギー安定化効果を見積もり、この分をBasis Set Superposition Error (BSSE)として取り除く必要がある。Gaussian03 では、Counterpoise キーワードにより、それらの計算が全て行われるようにまとめられている。

2.1.2 解析結果

2.1.2.1 六フッ化ウラン (UF_6)

まず、Gaussian03 を用いて UF_6 分子の構造最適化を行った。分子軌道計算には、分子基底関数として核近傍の電子を有効内殻ポテンシャル (ECP) で表現した LANL2DZ⁽¹⁾⁻⁽³⁾、電子相関近似のレベルには MP2 を採用した。構造最適化された UF_6 分子を Fig.2.1-1 に示す。中心の球がウラン原子 (U)、外周の球がフッ素原子 (F) を示している。図より、 UF_6 分子は正八面体構造をしていることが分かる。この分子構造を用いて、次に、 UF_6 - UF_6 間の分子間ポテンシャルを求めた。2分子間距離 r は、4.0[Å]~8.0[Å]の範囲で0.2[Å]間隔に変化させた。ここで、 UF_6 間分子は、Fig.2.1-1より明らかのように異方性を有している。つまり、分子間ポテンシャルは、二つの分子間の位相差によって異なってくる。したがって、本研究では、乱数を用いてランダムに20通りの位相の計

算を行った (Case A-1~Case A-20)。例として, Fig.2.1-2 に 2 分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$ における異なる 20 通りの位置関係を示す。また, Fig.2.1-3 に 20 通りに位相を変化させた場合 (Case A-1~Case A-20) の 2 分子間距離 $r = 4.0[\text{\AA}] \sim 8.0[\text{\AA}]$ の範囲における UF_6 - UF_6 間の分子間ポテンシャルの比較を示す。

2.1.2.2 五フッ化ヨウ素 (IF_5)

次に, Gaussian03を用いて IF_5 分子の構造最適化を行った。分子軌道計算には, 分子基底関数として3-21G, 電子相関近似のレベルにはMP2を採用した。構造最適化された IF_5 分子をFig.2.1-4に示す。中心の球がヨウ素原子 (I), 外周の球がフッ素原子 (F) を示している。図より, IF_5 分子はピラミッド型をしていることが分かる。この分子構造を用いて, 次に, IF_5 - IF_5 間の分子間ポテンシャルを求めた。2分子間距離 r は, $4.0[\text{\AA}] \sim 8.0[\text{\AA}]$ の範囲で $0.2[\text{\AA}]$ 間隔に変化させた。ここで, IF_5 分子は, Fig.2.1-4より明らかなように異方性を有している。つまり, 分子間ポテンシャルは, 二つの分子間の位相差によって異なってくる。したがって, 本研究では, 乱数を用いてランダムに20通りの位相の計算を行った (Case B-1~Case B-20)。例として, Fig.2.1-5に2分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$ における異なる20通りの位置関係を示す。また, Fig.2.1-6に20通りに位相を変化させた場合 (Case B-1~Case B-20) の2分子間距離 $r = 4.0[\text{\AA}] \sim 8.0[\text{\AA}]$ の範囲における IF_5 - IF_5 間の分子間ポテンシャルの比較を示す。

2.1.2.3 セフ化ヨウ素 (IF_7)

最後に, Gaussian03を用いて IF_7 分子の構造最適化を行った。分子軌道計算には, 分子基底関数として3-21G, 電子相関近似のレベルにはMP2を採用した。構造最適化された IF_7 分子をFig.2.1-7に示す。中心の球がヨウ素原子 (I), 外周の球がフッ素原子 (F) を示している。図より, IF_7 分子は五方両錐形をしていることが分かる。この分子構造を用いて, 次に, IF_7 - IF_7 間の分子間ポテンシャルを求めた。2分子間距離 r は, $4.0[\text{\AA}] \sim 8.0[\text{\AA}]$ の範囲で $0.2[\text{\AA}]$ 間隔に変化させた。ここで, IF_7 間分子は, Fig.2.1-7より明らかなように異方性を有している。つまり, 分子間ポテンシャルは, 二つの分子間の位相差によって異なってくる。したがって, 本研究では, 乱数を用いてランダムに20通りの位相の計算を行った (Case C-1~Case C-20)。例として, Fig.2.1-8に2分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$ における異なる20通りの位置関係を示す。また, Fig.2.1-9に20通りに位相を変化させた場合 (Case C-1~Case C-20) の2分子間距離 $r = 4.0[\text{\AA}] \sim 8.0[\text{\AA}]$ の範囲における IF_7 - IF_7 間の分子間ポテンシャルの比較を示す。

2.1.2.4 拡散係数の算出

壁面への付着現象, および除染現象に対して, 分子動力学法 (MD法) を用いて解析を行う際, 本研究では, 分子間ポテンシャルモデルとしてLennard-Jonesポテンシャルを適用した。Lennard-Jonesポテンシャルには, Fig.2.1-10にあるようなパラメータ (コア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ϵ) が必要となる (図は例としてXe分子間のLennard-Jonesポテンシャルを示している)。Fig.2.1-11に前述した各分子のそれぞれのCaseに対するコア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ϵ の関係を示す。図より, コア直径 σ が大きくなるにつれてポテンシャル井戸の深さ ϵ が小さくなる傾向がみられる。また, UF_6 , IF_7 に比べて, IF_5 のポテンシャル井戸の深さ ϵ は大きくなっており, 値にばらつきがみられる。これは, UF_6 , IF_7 に対して, IF_5 の分子構造の偏りが大きく, 異方性がより強く表れている

ことを意味している。また、各分子の20個のコア直径 σ とポテンシャル井戸 ε より、平均値を算出した。Table2.1-1に値を載せている。

最後に、Table2.1-1に示す各分子のコア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ε の平均値をもとに、UF₆の拡散係数、およびIF₇のUF₆とIF₅の混合気体への拡散係数を求めた。これは、濃縮機器内の流動解析を行う際に必要となる物性値である。

拡散係数の算出には、以下のChapman-Enskogの理論式を用いる。

$$D_{12} = 0.001858 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}}{p \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad [\text{m}^2/\text{s}], \quad (2.1.1)$$

$$\text{where } \begin{cases} \sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \\ \Omega_D = f\left(\frac{kT}{\varepsilon_{12}}\right), \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \end{cases} \quad (2.1.2)$$

$$(2.1.3)$$

ここで、 T は絶対温度[K]、 k はボルツマン定数[J/K]、 p は混合気体の圧力[Pa]、 M_1, M_2 はそれぞれ、分子1, 2の分子量[kg/mol]、 σ_1, σ_2 はそれぞれ、分子1, 2のコア直径[Å]、 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ はそれぞれ、分子1, 2のポテンシャル井戸の深さ[J]を表している。

また、 Ω_D に関しては、以下の式を用いた。

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*}, \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{12}} \quad (2.1.4)$$

ここで、 $A = 1.06036, B = 0.15610, C = 0.19300, D = 0.47635, E = 1.03587, F = 1.52996, G = 1.76474, H = 3.89411$ である。

式(2.1.1)～式(2.1.4)より、UF₆の拡散係数 (Case 1)、および、IF₇のUF₆とIF₅の混合気体への拡散係数 (Case 2) を算出した。結果をTable2.1-2に示す。Case 1の場合、分子1, 2はともにUF₆、Case 2の場合、分子1はUF₆とIF₅の混合気体、分子2はIF₇を示す。 $T = 298[\text{K}], k = 1.38 \times 10^{-23}[\text{J/K}]$ である。圧力 p には濃縮機器運転時の圧力を設定した。

2.2 ウラン化合物付着現象の解析

2.2.1 固体壁面モデル

気体分子と固体表面との干渉を分子動力学法で解析するためには、分子構造をもった固体壁面を構築する必要がある。昨年度の研究⁽⁴⁾の結果、鉄表面に対して、 UF_6 は Fig.2.2-1 に示すように一層のみ物理吸着する。実験結果では、鉄表面の付着物は UF_4 であることが知られていることから、付着した UF_6 は、中間フッ化物を経て、化学変化により UF_4 になると考えられている。このことから鉄表面の付着物を UF_4 とすると、その後、 UF_4 の層には UF_6 は物理吸着しないという結果を得ている。実際には、 UF_4 が蓄積しているため、 UF_6 分子は壁面において物理吸着だけでなく、壁面と衝突した際に化学反応が起こり、それに伴って化学吸着が起こっているものと推測される。したがって、本年度は、Fe 表面に UF_4 分子が吸着しているモデルを考え、化学反応が起こる条件の調査を行った。

鉄に関しては、実際の鉄の結晶構造に従い、体心立方格子 (Body-Centered Cubic, BCC) 状に鉄原子を並べた。ここで、鉄の格子定数 a は $2.87[\text{\AA}]$ である。なお、固体表面においては、様々なミラー指数の面が考えられるが、ここでは鉄原子が密に分布している (111) 面のみを取り上げた。このとき、最近接分子間距離 a_0 は $2.49[\text{\AA}]$ となる。本研究では、まず、清浄な Fe 固体壁面に対して、滑らかな面を考え、表面内の X 方向に 10 原子、 Y 方向に 10 原子並べ、 10×10 の結晶分子配列を Z 方向に 4 分子層を配置した。この結晶分子配列を持つ面をそれぞれ壁面モデルの一区画とし、通常分子動力学法において用いられるように周期境界条件を面に沿う方向に課すことによって無限に広がった鉄壁面を作成した。その後、 UF_4 分子を吸着させ、これを固体壁面モデルとした。ここで UF_4 は計算領域内で最大 23 個吸着した。なお、本解析では、壁面に吸着している UF_4 分子をひとつの球体として考えた (United atom model)。分子動力学法 (MD 法) についての詳細は、Appendix にまとめている。

2.2.2 解析方法

2.2.2.1 分子間ポテンシャル

分子間ポテンシャルについては、2.1 節で求めた Case A-1～A-20 の計 20 通りのコア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ε を用いて、 UF_6 分子を入射させるたびに、乱数を用いて、ランダムに σ と ε を決定させ、Lennard-Jones ポテンシャルの式(A6)に組み込んで計算を行った。その他の Fe-Fe、 UF_4 - UF_4 に関する σ , ε を Table 2.2-1 に示す。ここで、 UF_4 - UF_4 はデータがないため、同じ固体として物性値を有する UF_5 - UF_5 における σ , ε で代用した。Fe - UF_6 , Fe - UF_4 , UF_6 - UF_4 は式(A7), (A8)の Lorentz-Berthelot 則を用いて値を定めた。

2.2.2.2 入射速度

本研究の解析では、固体壁面に沿う方向に周期境界条件を課しており、これにより無限遠に広がる壁面を想定している。具体的には X 方向に $22.09 [\text{\AA}]$, Y 方向に $22.09 [\text{\AA}]$, Z 方向に $24.30 [\text{\AA}]$ をとった。 UF_6 分子に関しては、昨年度^[1]と同様に United atom model を採用しており、 $24.30 [\text{\AA}]$ の高さから Maxwell-Boltzmann 分布にしたがって入射させた。以下は、Maxwell-Boltzmann 分布の

式である。

$$f(\mathbf{u}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathbf{u}^2 \exp\left(-\frac{m\mathbf{u}^2}{2kT}\right) \quad (2.2.1)$$

ここで、 m は UF₆ 分子の質量で 5.85×10^{-25} [kg]、 k は Boltzmann 定数、 T は温度で 300[K] である。UF₆ 分子の入射速度分布を Fig.2.2-2 に示す。また、この時の入射エネルギー分布を Fig.2.2-3 に示す。

本解析では、入射速度の影響を調べるために、無次元速度 \bar{u} を 0.01 から 0.13 まで 0.01 刻みで各 2000 個ずつ入射させた。入射角度に関しては、平衡状態の速度分布を考え、乱数を用いて、ランダムに $-z$ 方向の速度成分のみを入射させた。Fig.2.2-4 に各無次元速度の割合 f をヒストグラムにして示す。なお、本解析における代表速度は、Appendix Table A-1 に示してある。

2.2.2.3 吸着率の算出方法

前述したように、これまでの解析結果⁽⁴⁾から、UF₆ 分子の物理吸着のみを考えた計算では UF₆ 分子は 1 層目のみ吸着し、蓄積はしなかった。このことから UF₆ 分子は、壁面において、化学反応を伴う吸着が起きているものと予測される。ここで、UF₆ が壁面に衝突し、付着する際、UF₄ への化学変化とそれに伴うフッ素の放出又は固体壁面内への拡散が考えられる。その際の化学変化の反応経路は、Fig.2.2-5 のように推測されている。

この反応経路の解析を Gaussian などで行うのは困難を伴う。そこで、本研究では、ある活性化エネルギーの値 E_a を超えると、化学反応が起こり、UF₄ 壁面に吸着するものとし、活性化エネルギーと吸着率との関係を求めた。これにより、実際測定された吸着量に基づき、化学反応に必要な活性化エネルギーを推定することにした。

分子動力学法により活性化エネルギー E_a を求める方法として、以下のような簡単なモデルを仮定した。

UF₆ の入射エネルギーとして、並進エネルギー E_t 、回転エネルギー E_r と、分子自身のもっているポテンシャルエネルギー E_p の 3 つを考える。この 3 つのエネルギーの合計を全エネルギー E として、この全エネルギーは衝突の前後で保存されると仮定した。ここで、本研究では、UF₆ を Unite atom model として取り扱っているため、回転エネルギーは一定となる。つまり、衝突による並進エネルギーの減少分 ΔE_t がポテンシャルエネルギーの増加分 ΔE_p となる。このポテンシャルエネルギーの増加分 ΔE_p が、ある活性化エネルギー E_a の値を超えると化学反応が起こり、吸着が起こるものとした。つまり、前述の Maxwell-Boltzmann 分布にしたがって入射させた UF₆ 分子の並進エネルギーの変化 ΔE_t を調べることで、ポテンシャルエネルギーの変化 ΔE_p が分かり、 $\Delta E_p > E_a$ となる確率を求めることによって、結果として、活性化エネルギーと吸着率との関係を得ることが出来る。

2.2.3 解析結果および考察

2.2.3.1 衝突時のエネルギー変化

各無次元入射速度 ($\bar{u}=0.01\sim 0.13$) に対して、それぞれ 2000 個の UF_6 分子を UF_4 表面に入射させたが、前回と同様、物理吸着はまったく起こらなかった。実験では、 UF_6 は UF_4 へと化学変化し、蓄積していることを考えると、衝突の際に、化学反応が起こっていることが推測される。

次に、 UF_6 分子の壁面への衝突過程を調べた。Fig.2.2-6 は、入射速度が無次元化速度 $\bar{u}=0.03$ における UF_6 分子のエネルギー変化の一例である。横軸にタイムステップ、縦軸に各エネルギー変化をとっている。壁面表面に吸着している複数の UF_4 分子は振動しているため、この入射してきた UF_6 分子は、壁面に達するまでに、エネルギーを変化させながら、 UF_4 表面へと近づいてくる。その後、 $t=8$ [ps] 付近で、並進エネルギー E_t は急激に減少し、逆に、ポテンシャルエネルギー E_p は急激に増加した。その後、 E_p が最も高くなったところで UF_6 は UF_4 層と衝突したと考えられる。本解析では、このポテンシャルエネルギーの最大値 $\Delta E_{p, \max}$ が、活性化エネルギー E_a を超えると化学反応により吸着し、逆に、 $\Delta E_{p, \max}$ が E_a に達していなければ反射すると考えた。衝突後、ポテンシャルエネルギーは急激に減少し、 UF_6 分子は UF_4 層より離れていく。本解析では、入射角度を Boltzmann 分布にしたがって変更させ、この衝突過程を 2000 回繰り返した。なお、急激にエネルギーが減少した後、エネルギーが一定となっているのは、反射した分子が UF_4 層とのカットオフ半径を超えたためであり、反射後にカットオフ半径以上離れた UF_6 分子のエネルギー変化については本解析では考慮していない。

2.2.3.2 活性化エネルギーと吸着率の関係

各無次元入射速度 ($\bar{u}=0.01\sim 0.13$) に対して、2000 個のポテンシャルエネルギー変化の最大値 $\Delta E_{p, \max}$ を求めた。本解析では、 $\Delta E_{p, \max}$ が、活性化エネルギー E_a よりも大きければ、 UF_6 は壁面に化学反応により吸着し、 E_a よりも小さければ、吸着せず、反射すると考えた。これにより、任意の活性化エネルギー E_a に対する吸着率 p_{ad} を算出することができる。Fig.2.2-7 に例として、無次元速度 $\bar{u}=0.03, 0.06, 0.09$ における活性化エネルギーと吸着率の関係を示している。例えば、 UF_6 が壁面で Fig.2.2-5 のような化学反応を起こす際の活性化エネルギー E_a が 0.1 [eV] であると仮定すると、無次元入射速度 $\bar{u}=0.03$ で入射した分子は、壁面との衝突の際、ポテンシャルエネルギーの増加が少なく、活性化エネルギー $E_a=0.1$ [eV] を超えるものは全くないため、吸着は起こらない。一方、無次元入射速度 $\bar{u}=0.06$ で入射した分子は、衝突の際、一部が活性化エネルギー $E_a=0.1$ [eV] を超えるため、結果として吸着率は $p_{ad}=0.12$ となった。また、 $\bar{u}=0.09$ で入射した分子は、大きな入射エネルギーをもっているため、衝突の際、ポテンシャルエネルギーの増加が大きく、ほとんどすべてが化学吸着するとうい結果になった。ただし、実際には、Fig.2.2-4 から分かるように、 $\bar{u}=0.09$ で入射する分子の割合は非常に低いため、Maxwell-Boltzmann 分布にしたがった流速分布全体からみると、このような衝突の確率は非常に低い。

2.2.3.3 実験値との比較

最後に、実験値との比較を行った。まず、任意の活性化エネルギーに対する各無次元速度の吸着率 $p_{ad}(\bar{u})$ と、Fig.2.2-4 の Maxwell-Boltzmann 分布の各無次元速度の割合 $f(\bar{u})$ を用いて、式(2.2.2)より全流速に対する吸着率を求めた。

$$P_{ad, total} = \sum_{\bar{u}=0.01}^{0.13} P_{ad}(\bar{u})f(\bar{u}) \quad (2.2.2)$$

例として、Table2.2-2 に、活性化エネルギー $E_a=0.1$ [eV]における各無次元速度の吸着率 $p_{ad}(\bar{u})$ と Maxwell-Boltzmann 分布の各無次元速度の割合 $f(\bar{u})$ を載せている、表より、速度が速いほど、吸着率が高くなっていることが分かる。また、式(3.2)より、活性化エネルギー $E_a=0.1$ [eV]の場合、全流速に対する吸着率 $p_{ad, total} = 0.00580$ となった。表より明らかなように、本解析で想定した吸着は、割合の少ない無次元速度 \bar{u} が 0.06 以上の速度の速い分子によって起こると考えられる。

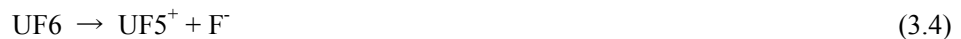
同様に、 $E_a=0.02\sim 0.38$ [eV]の範囲で、0.02 [eV]刻みに全流速に対する吸着率 $p_{ad, total}$ を求めた。その結果を Fig.2.2-8 に示す。縦軸の吸着率は指数表示になっており、活性化エネルギーが大きくなると、指数的に吸着率が減少していることが分かる。また、図中には、解析結果に基づき、近似曲線を加えている。

次に、実験より得られた実際の吸着量から吸着率を求めた。実験による吸着量は、11 年間で 3.36×10^{-2} [g/cm²]である。ここで、壁面に入射する分子のフラックスは

$$Z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.2.3)$$

で表される。 $p=400$ [Pa], $m=5.85 \times 10^{-25}$ [kg], $k=1.38 \times 10^{-23}$ [J/K], $T=300$ [K] とすると、11 年間で母材へと衝突する UF₆ 分子の全分子数は 1.13×10^{33} 個となる。また、実験による吸着量より、11 年間で吸着した分子数は 5.75×10^{23} となる。結果として、吸着率は 5.11×10^{-10} となる。Fig.2.2-8 の近似式にこの吸着率を当てはめると、活性化エネルギー $E_a = 0.474$ [eV]となった。実際には、Fig.2.2-5 のような複雑な反応路が起きると考えられる。本解析では、その際の化学反応に必要な活性化エネルギーを特定することができたといえる。

ここで、参考のために、Gaussian03 を用いて、次のような UF₆ からフッ素原子 1 つが解離する際の解離エネルギーを求めた。



解析の結果、解離エネルギー $E_{dis} = 4.54$ [eV]となった。このエネルギーは、上記の活性化エネルギー E_a や、Fig.2.2-3 の UF₆ 分子の入射エネルギー分布と比較すると、非常に大きな値となる。つまり、UF₆ 分子は、壁面との衝突から単独で解離するとは考えにくく、このことは、フッ素の壁面への拡散が別の化学反応をもとに起きていることを示唆している。具体的には、UF₆ 分子は、活性化エネルギー $E_a=0.474$ [eV]を超えると、Fig.2.2-5 のような壁面にある UF₄ との反応が起き、化学反応により吸着し、中間フッ化物を経て、ゆるやかに UF₄ といった安定な固体へと変化して、フッ素もそれに応じて壁面へ拡散していくと考えられる。

2.3 2章のまとめ

本報告では、除染の際のガス流動解析に必要なウラン化合物付着壁面状態を明らかにするために、第一段階として、分子軌道法解析プログラム Gaussian03 を用いたウラン化合物、五フッ化ヨウ素、および七フッ化ヨウ素に対する分子間ポテンシャルの算出、および、分子動力学法を用いた壁面付着解析を行った。

まず、Gaussian03 を用い、 UF_6 - UF_6 間、 IF_5 - IF_5 間、 IF_7 - IF_7 間のそれぞれ位相を変えた 20 通りの分子間ポテンシャルを計算し、Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータである、コア直径、およびポテンシャル井戸の深さを求めた。さらに、その平均値より UF_6 の拡散係数、および IF_7 の UF_6 と IF_5 の混合気体への拡散係数を求めた。これは、濃縮機器内の流動解析を行う際に必要となる物性値として用いることができるであろう。

鉄壁面に第一層吸着した UF_6 分子は、複雑な化学反応を経て UF_4 へと変化していくことが、実験により推定されている。そこで、本研究では次に、異なる入射速度に対して、2000 個のポテンシャルエネルギー変化の最大値を求め、任意の活性化エネルギーに対する吸着率を算出した。また、実験による UF_4 の吸着量より、 UF_6 が壁面で化学反応する際に必要な活性化エネルギーを特定した。

3. 分子シミュレーション可視化システム

3.1 システム概要

3.1.1 システム構成

本研究で開発した分子シミュレーション可視化システムは、PC 一台と一台以上の携帯機器から構成される。Fig.3.1-1 に構成図を示す。

PC では開発した分子シミュレーション可視化システムが稼働する。それに対し、一台以上の携帯機器がアクセスすることができ、PC からデータを受けとって携帯機器の画面にそのデータを表示することができる。また、複数の携帯機器のうちの一を用いて PC で稼働している分子シミュレーション可視化システムを操作することができる。操作は同時には一台の携帯機器でしか行えないが、時間をずらせば接続している複数台の携帯機器のどれからでも操作は可能である。

3.1.2 PC 側システム要件

PC 上では分子シミュレーション可視化システムの本体が動作する。このプログラムは Java 言語で実装されている。また、以下のライブラリを使用する。

- OpenGL : 3D グラフィックスを表示する為のライブラリ
- JOGL (Java bindings for OpenGL) : OpenGL を Java で使用可能にするためのライブラリ
- Bonjour SDK : 携帯機器と通信するためのライブラリ

Bonjour とは、アップル社が開発したゼロ・コンフィギュレーション技術の実装である。Bonjour SDK が Windows または Mac OS X でしか動作が保証されないため、使用可能な PC は Windows または Mac OS X を OS とするものである。開発したシステムは、Java 1.6, JOGL 1.1.1 で動作を確認済みである。

3.1.3 携帯機器システム要件

本システムの設計上、使用する携帯機器には以下の機能が必要となる。

- Bonjour による通信機能
- 三次元加速度センサ
- 出力装置としての画面、さらにそれがマルチタッチスクリーンであること
- 自作プログラムを走らせることが可能なこと
- OpenGL に対応したプログラムが作成できること

これらの機能を備えた携帯機器として、本システムではアップル社の携帯端末を用いる。

3.2 基本機能

本節では PC 側で提供される基本システムについて述べる。本節で述べる機能は、携帯機器を用いず、PC 単体で動作するものである。

3.2.1 入力情報

入力データは Fig.3.2-1 のような 3 種類のテキスト形式の時系列データである。分子の座標や大きさなどの基本的な情報は MicroAVS で使われる MGF 形式で書かれている。今回使用しているデータでは、分子一つが一つの球で表示され、分子の種類の違いは球の半径と色で区別される。この形式は Step とその番号が書かれた行から次に Step と書かれるまでが一つの時間におけるデータで、時間毎の分子のデータはその間に記述される。“Sphere”, “TEST”, “color”, “401”はデータのヘッダー部分で、それぞれこの時間におけるデータが球のデータとなり、TEST というオブジェクト名で、色がカラーで与えられ、分子の個数が 401 個存在するという意味を表している。分子データは各行に一つずつ記述され、各データは X, Y, Z の各座標値と半径値、色を表す RGB の各値からなる。

2 つ目のデータには分子の持つエネルギーの情報が書かれている。MGF 形式と同じように Step と番号の行からその次の Step までの行の間に各時間のデータが書かれている。時間毎のデータには、最初の形式と対応する分子の番号とその分子の持つ X, Y, Z それぞれの方向の速度データ、そしてエネルギー値が書かれている。

最後のデータには分子のポテンシャルに関するデータが書かれている。他の 2 つの形式と同様に Step から次の Step までが時間毎のデータである。その中には、MGF 形式のデータと対応した分子の番号とその分子が影響している別の分子の番号、それとポテンシャル値が書かれている。その時間におけるデータがない場合も省略されずに Step と番号が書かれる。

このシステムでは MGF 形式で与えられたデータを三次元オブジェクトとして表示、その他の 2 つのデータを三次元オブジェクトに反映させ可視化する。また、アニメーションによって時系列を表現し、その他分子シミュレーションの可視化に有効な機能を作成する。

3.2.2 機能

3.2.2.1 機能一覧

以下に PC 側が提供する機能一覧を示す。

- アニメーション
 - 任意のステップにおけるデータの連続表示=アニメーション
 - アニメーションの一時停止および再生機能
- 三次元オブジェクトに対する操作
 - 回転
 - 平行移動
 - 拡大・縮小
 - 断面図の表示

- シミュレーションデータ固有の表示
 - エネルギーデータの表示
 - ポテンシャルデータの表示
 - 指定された分子の軌跡の表示
 - 吸着された分子の色分け表示
 - 解析領域の擬似的拡大（解析結果を複数並べて表示）

3.2.2.2 アニメーション

マウスカーソルを画面上の方に動かすことでFig.3.2-2のようにアニメーション機能に関するパネルが表示される。スライダーを動かすことで任意のステップにおけるデータを表示することができる。また、一時停止ボタンをクリックすることでアニメーションを停止し、もう一度ボタンをクリックすることで再開できる。

なお、本分子シミュレーション可視化システムでは、他の機能操作のためのパネルも含め、機能操作するパネルを常時表示しないようにしている。常時表示していると三次元オブジェクトの表示領域がその分狭くなってしまうため、また、携帯端末から操作する場合にはPC側に操作パネルを表示する必要がないため常時表示していない。

3.2.2.3 三次元オブジェクトに対する操作

マウスカーソルを画面下の方に動かすことでFig.3.2-3のように三次元オブジェクト操作に関するパネルが表示される。回転と平行移動、拡大・縮小についてはどれか一つだけが選択できるようになっており、選択されているものはボタンがピンク色で表示される。

“リセット”ボタンを押すことで回転と平行移動、拡大縮小で行った変更をリセットすることができる。リセットされると最初に表示されていた位置と角度、拡大率に戻すことができる。

回転

回転が選択されている状態でマウスをドラッグ操作することで三次元オブジェクトの回転操作が行える。マウスを左右にドラッグすることでY軸中心の回転が、上下にドラッグすることでX軸中心の回転が行える。斜めにドラッグするとX軸とY軸同時に回転操作が行える。座標系については、Fig.3.2-4のようになっている。また、キーボードのControlキーを押しながらドラッグ操作を行うことで、ボタンの選択に関係なく常に回転操作が行える。

本システムではZ軸方向扱わない仕様になっている。しかし、X軸とY軸の2つの軸中心の回転だけで三次元オブジェクトを全方向から見るため三次元オブジェクトの操作としては必要な機能を満たしている。

平行移動

平行移動が選択されている状態でマウスをドラッグすることで三次元オブジェクトの平行移動操作が行える。マウスをドラッグした方向にドラッグ量に応じて三次元オブジェクトが平行移動する。また、キーボードのShiftキーを押しながらドラッグ操作を行うことで、ボタンの選択に関係なく常に平行移動操作が行える。

例えば、マウスを右方向にドラッグすれば三次元オブジェクトはX軸正の方向に平行移動する。マウスを下方向にドラッグすればY軸負の方向に平行移動する。

拡大・縮小

拡大・縮小が選択されている状態でマウスを上下にドラッグすることで三次元オブジェクトの拡大・縮小操作が行える。マウスを上方向にドラッグすると拡大操作、下方向にドラッグすると縮小操作となる。また、マウスのホイールでボタンの選択に関係なく拡大・縮小操作が行える。

拡大・縮小操作では、左右の方向のドラッグは扱わない。左右の方向にドラッグ操作を行ってもその分は無視され、上下方向の成分のみで拡大・縮小が行われる。

断面図の表示

断面図の表示には2つのモードを用意した。一つは指定した面で三次元オブジェクトを二つに分け、片側だけを表示する普通の断面図モード、もう一つは指定した面から開いた本のページのように断面図を2つ並べるモードで、ここでは展開と呼んでいる。この2つのモードの切り替えは“展開/断面”と書かれたボタンをクリックする。選択されている方が赤字で表示される。

断面の指定はマウスの右ドラッグで行う。右ドラッグの始点と終点を結んだ直線をそのまま画面手前あるいは奥の方向に平行移動してできる平面が断面となる。断面を指定し終わると自動的にモードに合わせて断面図が表示される。断面図の表示中も回転や平行移動といった操作が行える。断面図表示を終了するにはボタン以外の場所でマウスをクリックする。

Fig.3.2-5 に断面図表示の例を示した。Fig.3.2-5 (a)が断面図表示の実行前、Fig.3.2-5 (b)は展開操作をした図、Fig.3.2-5 (c)は断面を切った直後の図で、Fig.3.2-5 (d)は(c)の後に見やすいように回転させた図である。

3.2.2.4 シミュレーションデータ固有の表示

アニメーションや三次元オブジェクトの操作以外の、分子シミュレーション用の表示機能を選択するボタンは左側のパネルに配置した。このパネルもマウスを画面左にマウスを移動させると表示される。パネル内のボタンをクリックするとそのボタンに対応する機能が有効となり、このパネル内のボタンの機能は全てを同時にオンにすることができるが、“エネルギーオプション”あるいは“ポテンシャルオプション”はそれぞれ“エネルギー表示”が“ポテンシャル表示”と同時にしかオンにできない。“エネルギー表示”あるいは“ポテンシャル表示”がオフのときにオンにすると対応する表示が同時にオンになるようにしている。

Fig.3.2-6, Fig.3.2-7 にこの機能を利用した一覧を示した。Fig.3.2-6 (a)が機能を有効にする前の左側のパネルを出した状態である。それ以外の状態については順次説明する。

エネルギーデータの表示

“エネルギー表示”のボタンを押すと各分子のエネルギー値に応じて色分けして表示される。エネルギー値が高いほど赤く、低いほど青く表示される。また、“エネルギーオプション”をオンにすると分子の形状が円錐に変わり、速度方向を知ることができる。

Fig.3.2-6 (b)にエネルギーデータを表示した図を示した。また Fig.3.2-6 (c)は Fig.3.2-6 (b)にオプションを追加した表示である。

ポテンシャルデータの表示

“ポテンシャル表示”のボタンを押すと各分子のポテンシャルの値に応じて色分けして表示される。エネルギーデータの表示と同様に、ポテンシャル値が高いほど赤く低いほど青く表示される。“ポテンシャルオプション”をオンにした場合は相互に影響している分子同士が直線で結ばれ関連

が分かりやすくなるようにしている。

Fig.3.2-6 (d)にポテンシャルデータを表示した図を示した。また Fig.3.2-7(e)は Fig.3.2-6 (d)にオプションを追加した表示である。分子同士を結ぶ直線の表示を分かりやすくするため、拡大して表示している。

分子の軌跡の表示

分子の軌跡を表示することで分子がどのように動いたかを観察しやすくする。“トレース”ボタンを押すことで、分子の軌跡が表示される。軌跡表示はシアンで表示されている分子にのみ有効で、現在の時刻の 10 フレーム前までのデータが古いものほど透明で表示されるようになっている。

Fig.3.2-7(f)に分子の軌跡表示を有効にした図を示した。運動している分子と吸着されてあまり動かない分子の運動の様子の違いが分かりやすくなっている。

吸着された分子の色分け表示

今回使用しているシミュレーションデータはピンク色で表示されている分子が白で表示されている分子に吸着される様子を解析したもので、これを可視化することは有効である。分子が吸着されたかどうかの判定は、ピンク色の分子が一定時間経っても一定値以上動かなかつたら白色の分子に吸着されたとみなす。吸着された分子はピンク色から緑色に変えて表示する。

Fig.3.2-7 (g)に吸着された分子の色分け表示を有効にした場合の図を示した。Fig.3.2-7(f)と比べると確かに運動が小さくなった分子が色分けされていることが分かる。

解析領域の擬似的拡大

“タイル状に並べる”ボタンをクリックすることでこの機能が有効になる。今回使用しているデータも含め、分子動力学法においては周期的境界条件でシミュレーションを行う。周期的境界条件を簡単に説明すると、右端と左端が上端と下端が繋がっているような条件である。これを見やすく表示するため、元のデータの周囲 8 方向に同じものタイル状に並べたように描画する。

Fig.3.2-7(h)にタイル状に並べた場合の図を示した。表示を分かりやすくするため、図はポテンシャルの情報も合わせて表示している。

3.3 携帯機器を用いた操作

3.3.1 概要

本研究で開発する分子シミュレーション可視化システムでは、携帯機器を用いた操作として以下のことが可能である。

- シミュレーションのデータを取得して携帯機器のスクリーンに表示
- 分子シミュレーション可視化システムの三次元オブジェクトを携帯機器から操作

アプリケーションの開発にはアップル社が提供している統合開発環境の Xcode と携帯端末向けの iOS SDK を利用する。開発言語は Objective-C であり、三次元オブジェクトの描画に OpenGL のサブセットである OpenGL ES を利用する。OpenGL ES は iOS SDK 標準で利用でき、PC との通信に利用する Bonjour も標準で利用できる。

3.3.2 携帯機器と PC の連携

PC と携帯機器は、PC 側で分子シミュレーション可視化システムの本体が動作している間ならばいつでも通信可能である。通信は Bonjour を利用して行う。PC 側から携帯機器側にデータが送られるのは

- 携帯機器側のプログラムの起動時
- 携帯機器側のプログラム実行中に指定した時

である。PC 側からはその時 PC 側で表示されている 1 ステップ分のデータが送られる。

携帯機器側では、取得したデータを携帯機器のスクリーンに表示し、そのデータを携帯機器で操作する。携帯機器による操作の結果は、携帯機器のスクリーン上にだけ反映される場合と、その操作を PC 側の表示にも反映できる場合との 2 通りに切り替えることができる。PC 側の表示に操作を反映できる携帯機器を同時には 1 台以下と制限することで、複数台の携帯機器の使用を可能にする。また、携帯機器の加速度センサを利用することで、表示された分子等の三次元オブジェクトへの操作を直感的に行えるようにする。

3.3.3 携帯機器で行える機能

携帯機器を用いて行える機能の一覧を以下に示す。

- 任意のステップにおけるデータ表示
- 三次元オブジェクトに対する操作
 - 回転
 - 平行移動
 - 拡大・縮小
 - 断面図の表示
- 三次元オブジェクトに対する操作の PC 上オブジェクトへの反映

3.3.4 加速度センサを使用した操作

加速度センサでは一定間隔毎に Fig.3.3-1 で示した 3 軸方向の加速度の値を取得することができ、これらの値から携帯端末の動きや傾きを検知できる。本研究では加速度センサを用いることで、以下の操作を直感的に行えるようにする。

- (1) 三次元オブジェクトの平行移動
- (2) 三次元オブジェクトの拡大縮小
- (3) 三次元オブジェクトの回転
- (4) 断面の指定

(1) の平行移動の操作は加速度センサが動きを検知した方向に移動させることで実装し、(2) の拡大縮小操作は (1) の操作のうち画面手前または奥の方向を拡大または縮小操作として実装する。(3) の回転操作は加速度センサで傾きを検知することで携帯端末の回転角度と三次元オブジェクトの回転角度を一致させて実装する。(4) の断面の指定は三次元オブジェクトと同様に断面を操作して実装する。(1)、(2) の操作については、現在まだ実装していない。本報告書では、(3) の回転操作と(4)の断面の指定について説明する。

3.3.5 本研究で提案する回転操作

理想的な操作方法は、携帯端末を自由に回すことで携帯端末上の三次元オブジェクトを手を持って回しているかのように操作できることである。このような操作に必要な条件として、本研究では以下の 3 つを挙げ、これら全てを備える操作を実装する。

条件1 携帯端末を傾ける方向と携帯端末上の三次元オブジェクトの回転方向の一致

条件2 携帯端末の回転軸と携帯端末上の三次元オブジェクトの回転軸の一致

条件3 携帯端末の傾きの角度と携帯端末上の三次元オブジェクトの回転角度の一致

一般的な携帯端末用のアプリケーションにおいては、携帯端末を傾ける動作は Fig.3.3-2 のように地面に対して垂直にして持った状態から左右に傾けるものが多い。この動作を用いて三次元オブジェクトを Y 軸中心に回転させようとした場合、回転させる方向は画面の表示と一致するので条件 1 を満たす。しかし、携帯端末自身の回転軸は Z 軸中心の回転となり条件 2 を満たさないため直感的でない。このように Fig.3.3-2 の状態を基準とすると、条件 2 を満たさない上に 携帯端末の Y 軸中心の回転を検知しないため、他の状態を基準としなければならない。

そこで、本研究では Fig.3.3-3 のように重力の方向が Z 軸方向になるように地面に対して水平に持つ状態を基準とすることを提案する。この状態を基準とすることで、左右に傾ける動作を用いて三次元オブジェクトを Y 軸中心に左右に回転する操作をした場合、回転方向と回転軸が一致し条件 1、条件 2 を共に満たす。なお、Z 軸中心の回転については加速度センサで取得できない回転操作となるが、X 軸と Y 軸の 2 つの軸を中心とする回転だけで三次元オブジェクトをすべての角度から見るができるため、携帯端末上の三次元オブジェクトを手を持って回しているかのように操作するという目的を達成することが可能である。

以上の方法で条件 1、条件 2、条件 3 を満たす加速度センサを用いた直感的な回転操作は実装できるが、実際に携帯端末で回転操作を行うと、画面が下向きや後ろ向きになってユーザから見にくくなる場合がある。そのため、本研究のアプリケーションでは回転操作は画面上に GUI で描かれたボタンを押しながら操作し、回転操作が終了したときにボタンを離す仕様になっている。これにより操作後はユーザの見やすい角度から画面を見ることが可能となる。また、Z 軸を中心とした回転も、画面を縦向きから横向きのように変えることで携帯端末上では見ることができる。

3.3.6 断面の指定

三次元オブジェクトと同様の操作で断面を指定する。三次元オブジェクトを操作するか断面を操作するかは携帯端末のディスプレイ上に表示されたボタンで切り替える。断面を操作するモードのときに画面をタッチすると断面図が表示され、もう一度タッチすることで断面図表示を終了するようになっている。断面指定の様子を Fig.3.4-1 に示した。

断面の初期位置は Fig.3.4-2 のように断面を長さ 2l の正方形とすると、各頂点の座標が (-1,1,0), (1,1,0), (1,-1,0), (-1,-1,0) になるように設定している。このように設定することで、X 軸 Y 軸中心の回転と平行移動であらゆる面が指定できる。仮に、例えば (-1,0,-1), (1,0,-1), (1,0,1), (-1,0,1) のように設定してしまうと、Y 軸を中心とした回転をしても、断面は回転前と同じ平面となってしまう、X 軸中心の回転しか扱えなくなってしまう。

3.4 実行例

PC と携帯端末を連携させたシステムの実行例を Fig.3.4-3 と Fig.3.4-4 に示した。表示しているデータは、ウラン分子が鉄分子に吸着される様子をシミュレーションしたものの 1 ステップ分のデータである。ウラン分子をピンク色の球で、鉄分子を白色の球で表示している。

Fig.3.4-3 は、PC と携帯端末の三次元オブジェクトを連動させ、X 軸と Y 軸それぞれを中心に回転操作を行ったときの様子を示している。初期状態からそれぞれの回転を行ったときの携帯端末と PC 両方の表示の変化を示した。Fig.3.4-4 には、PC に全体図、携帯端末にその断面図を表示した例を示す。

3.5 システム仕様

今回開発したシステムの仕様をまとめる。

PC 側システム

稼働条件	Java, OpenGL, JOGL, Bonjour SDK が動作可能であること
入力	MGF 形式でかかれた時系列の分子座標データ 分子エネルギー情報データ(分子エネルギー表示の場合のみ) 分子ポテンシャル情報データ(分子ポテンシャル表示の場合のみ)
機能	アニメーション機能 三次元オブジェクトに対する操作機能 回転, 平行移動, 拡大・縮小, 断面図の表示 シミュレーションデータ固有の表示 エネルギーデータの表示, ポテンシャルデータの表示, 指定された分子の軌跡の表示, 吸着された分子の色分け表示, 解析領域の擬似的拡大

携帯機器側システム

稼働条件	iOS デバイスであること
機能	PC 側システムと通信して得た 1 ステップのデータを携帯機器のスクリーンに表示 携帯機器のスクリーンに表示した分子を表す三次元オブジェクトに対して, 加速度センサを用いて以下の操作が可能 回転, 平行移動(未実装), 拡大・縮小(未実装), 断面図の表示 PC 側に表示された分子を表す三次元オブジェクトに対して, 加速度センサを用いて以下の操作が可能 回転, 平行移動(未実装), 拡大・縮小(未実装), 断面図の表示

3.6 3章のまとめ

本研究では, 携帯機器を用いた分子シミュレーション可視化システムを開発した。この可視化システムを用いることで, シミュレーション結果の解析がこれまでより快適にまた効率よく行えるようになることが期待できる。

しかし, 本研究で開発した分子シミュレーション可視化システムにはまだ以下のような課題がある。今後これらを解決していきたいと考えている。

- システムの動作速度の問題。若干表示等が遅いので, 速度向上のための調整が必要であると思われる。
- 本共同研究に特化した機能の充実。一般的な可視化機能だけでなく, 本共同研究のためのデータ表示などの工夫を行い, より使いやすいシステムとする必要があると思われる。

4. 結言

IF₇ ガスを用いた乾式除染について分子軌道法や分子動力学法などによる乾式除染性能評価に関する研究を行った。機器に付着したウラン化合物の除染メカニズムを解明するためには、機器にウラン化合物が付着していくメカニズムを解明する必要があると考え、①、②、③に示すような評価方法を実施した。

①分子軌道法 (Gaussian) による分子間ポテンシャルの計算

UF₆-Fe 間、UF₆-UF₄ 間での分子間ポテンシャルの計算を実施

⇒算出した分子間ポテンシャルを、付着シミュレーションを行う分子動力学法の計算で使用。

②分子動力学法による表面への付着シミュレーション

UF₆ の Fe 面、UF₄ 面への付着シミュレーションを実施

⇒Fe 表面で、UF₆ は図 1 に示したように一層のみ物理吸着を行い、UF₄ の層には UF₆ は物理吸着しないという結果を得ている。UF₆ 分子は壁面において物理吸着だけでなく、壁面と衝突した際に化学反応が起こり、それに伴って化学吸着が起きているものと推測される。

③分子動力学法による化学反応に必要な活性化エネルギーの推定

UF₆ の表面への衝突によるポテンシャルエネルギー変化のシミュレーションを実施

⇒機器へのウラン付着量の実測データを用いて算出した UF₆ の吸着率 (5.11×10^{-10}) を活性化エネルギーと吸着率の関係式に当てはめると、活性化エネルギーは、 $E_a = 0.474$ [eV] と計算された。実データに合わせて化学反応に必要な活性化エネルギーを推定するモデルは作れたが、中間生成物を含む化学変化から活性化エネルギーを評価するモデルは未解明である。

付着メカニズムを解明するためには、化学反応についての評価を行わなければならないことがわかった。化学反応に関係する化合物としては、工学試験などから化合物と反応経路を推定した。しかし、化学反応に関係するウラン化合物の状態には固体 (UF₄、U₄F₁₇、U₂F₉) が含まれる。そのため、付着メカニズムの解明には、固体と気体 (UF₆) の反応についての計算モデルの構築が必要である。ただし、ウランのような重い原子が関与する固体 (UF₄ 等) と気体 (UF₆) の反応の計算モデルの構築に関しては知見がなく、今後、研究手法の検討が課題である。

参考文献

- (1) Hay, P. J. and Wadt, W. R., “*Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculation. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg”, J. Chem. Phys., 82 (1985) pp. 270-283.
- (2) Wadt, W. R. and Hay, P. J., “*Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi”, J. Chem. Phys., 82 (1985) pp. 284-298.
- (3) Hay, P. J. and Wadt, W. R., “*Ab initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for H to Au Including the Outermost Core Orbitals”, J. Chem. Phys., 82 (1985) pp. 299-310.
- (4) 百武徹, 武藤明德, 笹倉万里子, 箕輪弘嗣, 鈴木和彦, 横山薫, 高橋信雄, 秦はるひ, 杉杖典岳, “数値解析手法による乾式除染性能評価に関する研究”, JAEA-Research, 2010-032 (2010).
- (5) 芝原正彦, 功刀資彰, 香月正司, “ナノスケールの構造物が界面エネルギー伝達へ与える影響 (分子動力学析)”, 日本機械学会論文集, 70-693, B (2004), pp. 1273-1275.
- (6) 大野雄二郎, 岡本毅, “固体壁面へのウラン化合物の付着シミュレーション実験”, 2008年度核物理管理学会日本支部年次大会論文集 (in CD-ROM)
- (7) 上田顕, コンピュータシミュレーション, (1990) 朝倉書店.

Table2.1-1 各分子間のコア直径とポテンシャル井戸の深さの平均値

	σ [Å]	ε [eV]
UF ₆ -UF ₆	6.29	0.0098
IF ₅ -IF ₅	5.10	0.0802
IF ₇ -IF ₇	5.85	0.0116

Table2.1-2 拡散係数

	D_{12} [m ² /s]	Ω_D	σ_{12} [Å]	ε_{12}/k [K]	M_1	M_2
Case 1	3.46E-05	0.99	6.29	113.72	352	352
Case 2	3.76E-05	1.23	5.77	209.27	286.95	259.9

Table2.2-1 各分子の Lennard-Jones パラメータ

Atom pairs	σ [Å]	ε [eV]
Fe- Fe ⁽⁵⁾	2.209	0.24969
UF ₄ - UF ₄ ⁽⁶⁾	4.92	0.091136

Table2.2-2 $E_a=0.1$ [eV]における $p_{ad}(\bar{u})$, および $f(\bar{u})$

\bar{u}	p_{ad}	f
0.01	0.000	2.40E-03
0.02	0.000	6.18E-03
0.03	0.000	6.69E-03
0.04	0.000	4.28E-03
0.05	0.000	1.79E-03
0.06	0.124	5.16E-04
0.07	0.474	1.05E-04
0.08	0.784	1.53E-05
0.09	0.973	1.61E-06
0.10	1.000	1.23E-07
0.11	1.000	6.91E-09
0.12	1.000	2.85E-10
0.13	1.000	8.62E-12

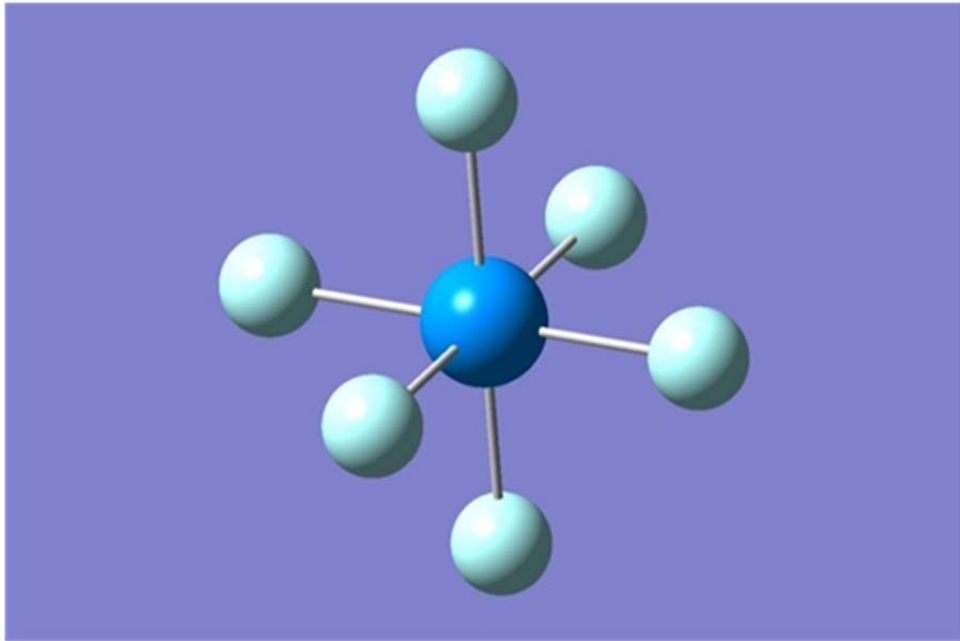


Fig.2.1-1 六フッ化ウラン (UF_6) の分子構造

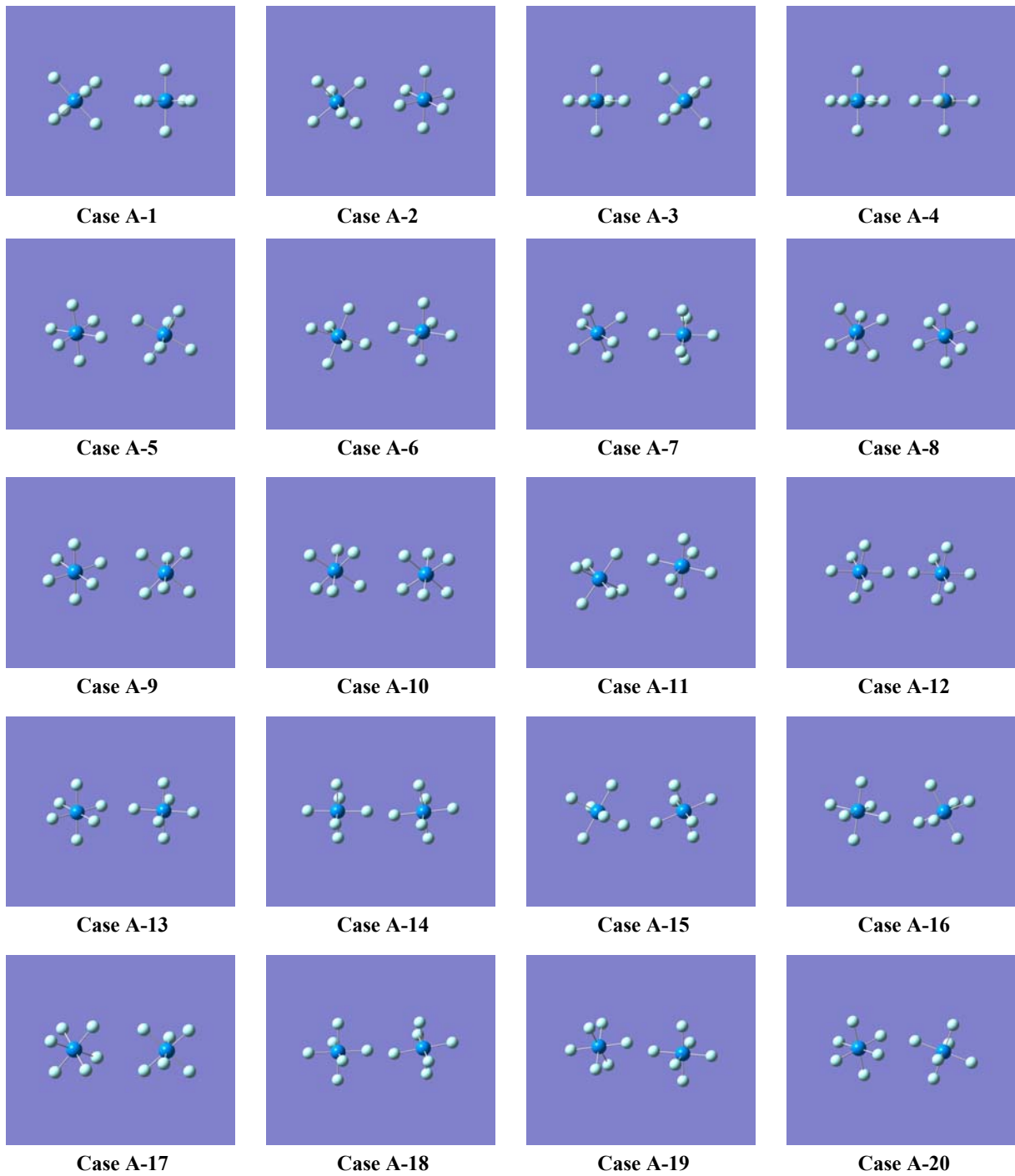


Fig.2.1-2 位相を 20 通り変化させた場合の UF_6 分子の位置関係 (2 分子間距離 $r = 6.0[\text{\AA}]$)

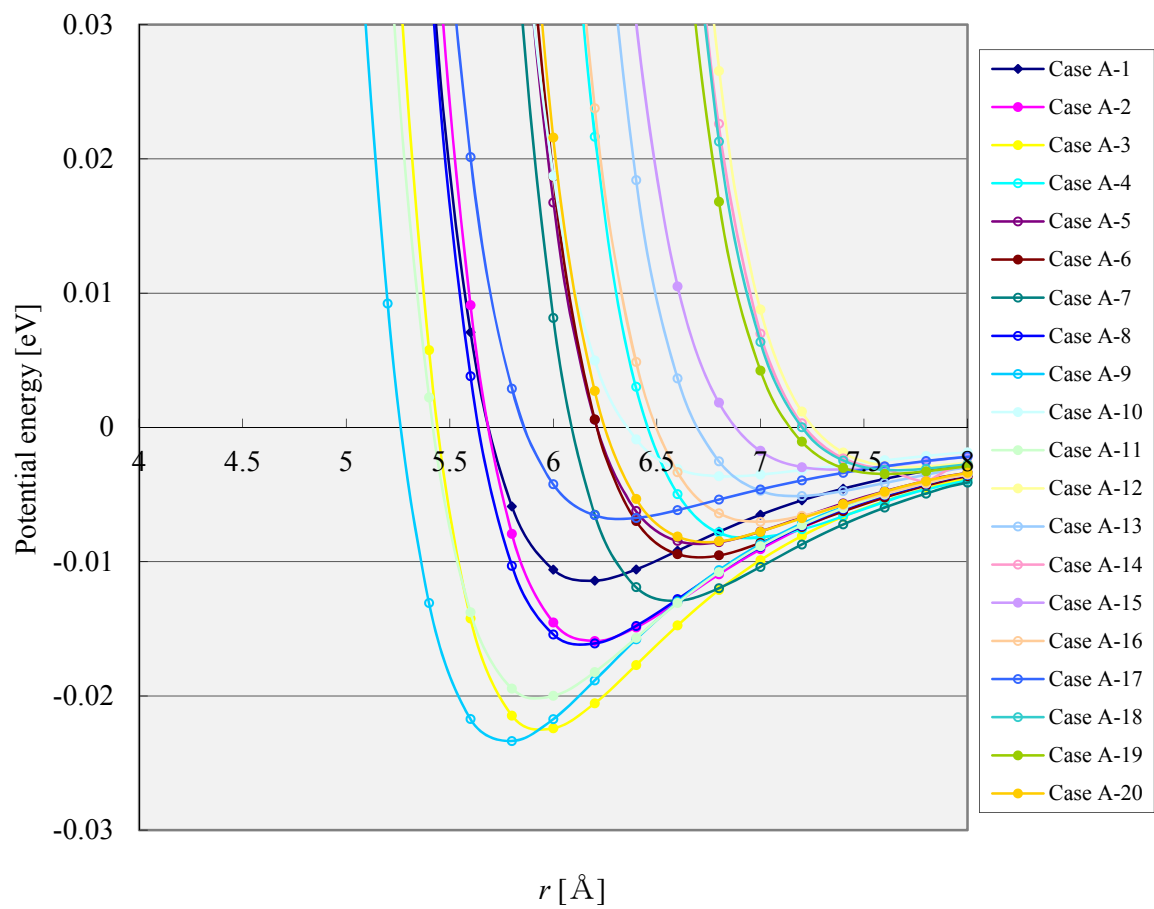


Fig.2.1-3 UF₆分子間ポテンシャルの比較 (Case A-1~Case A-20)

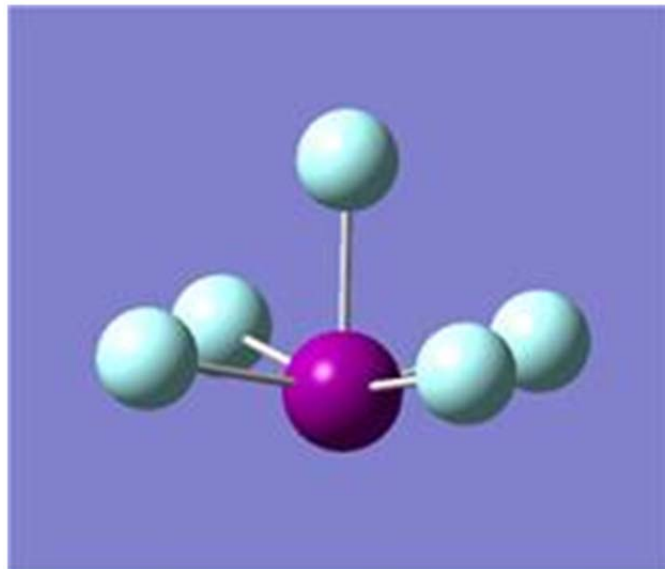


Fig.2.1-4 五フッ化ヨウ素 (IF_5) の分子構造

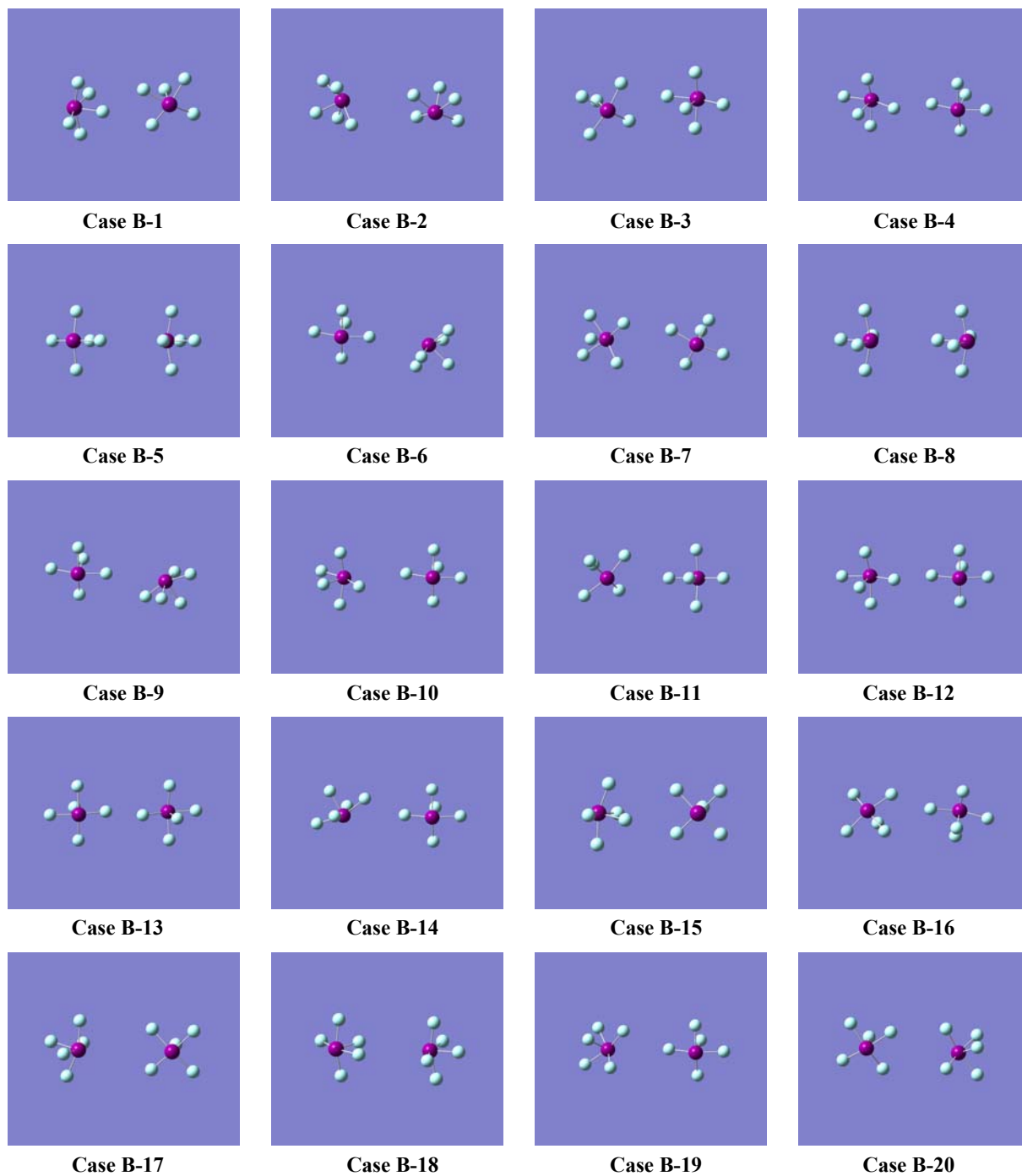


Fig.2.1-5 位相を 20 通り変化させた場合の IF₅ 分子の位置関係 (2 分子間距離 $r = 6.0[\text{Å}]$)

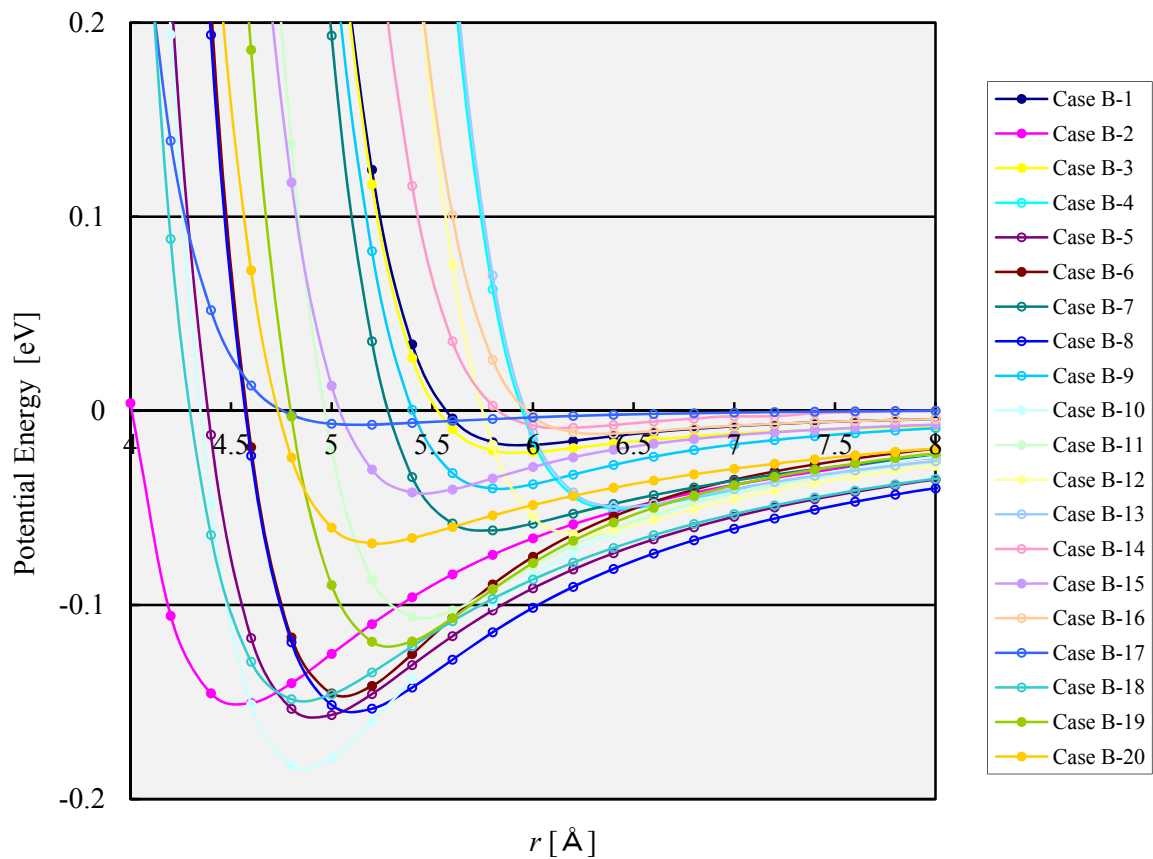


Fig.2.1-6 IF₅分子間ポテンシャルの比較 (Case B-1~Case B-20)

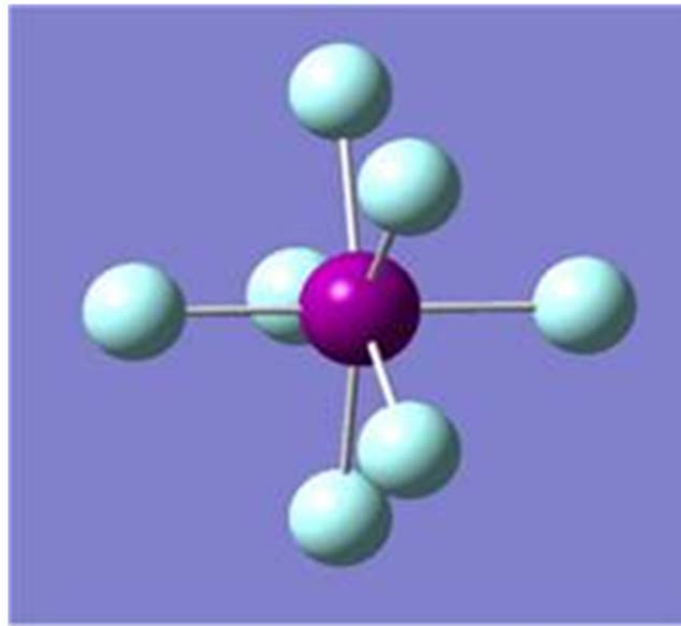


Fig.2.1-7 セフツ化ヨウ素 (IF₇) の分子構造

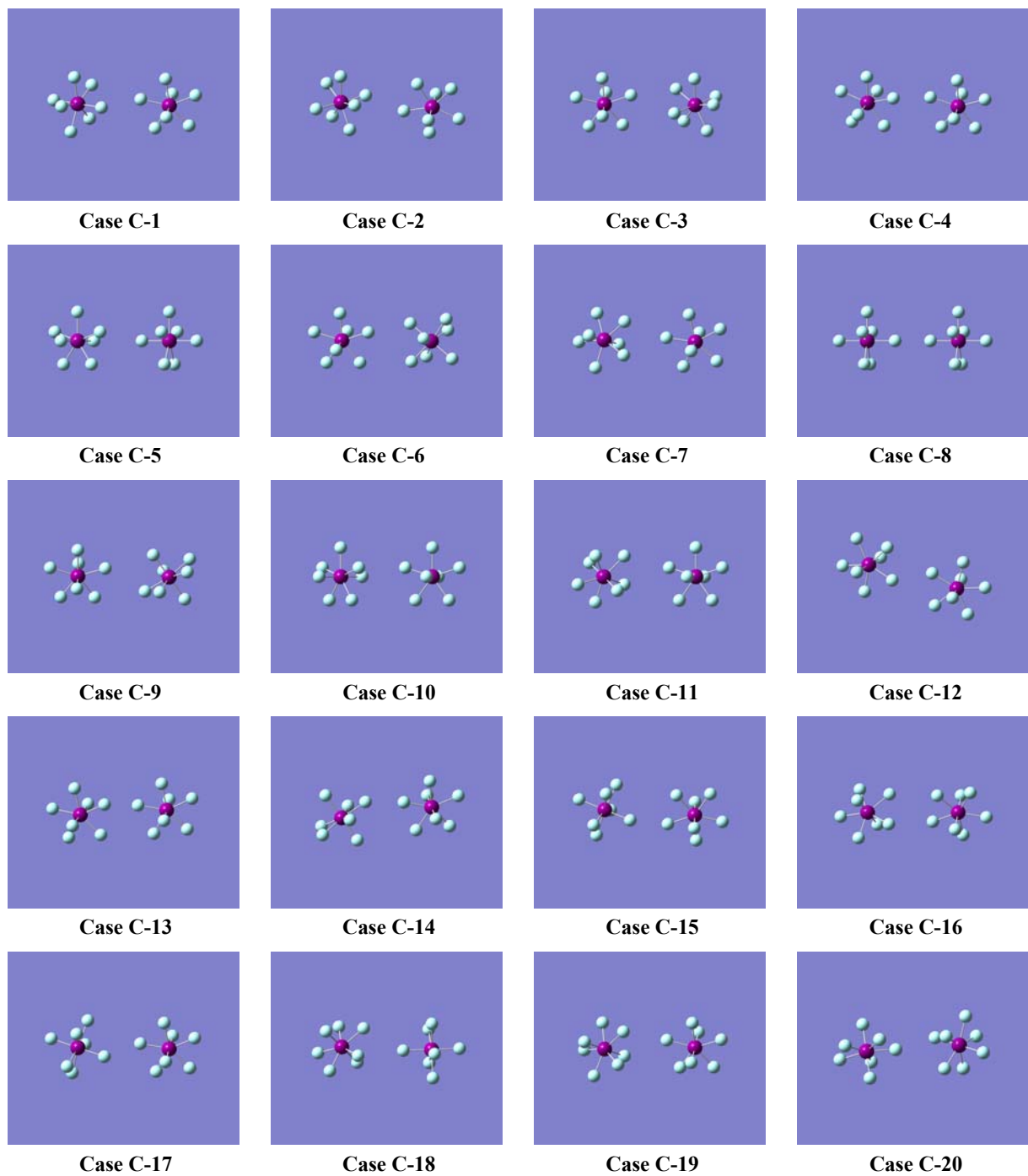


Fig.2.1-8 位相を 20 通り変化させた場合の IF₇ 分子の位置関係 (2 分子間距離 $r = 6.0[\text{Å}]$)

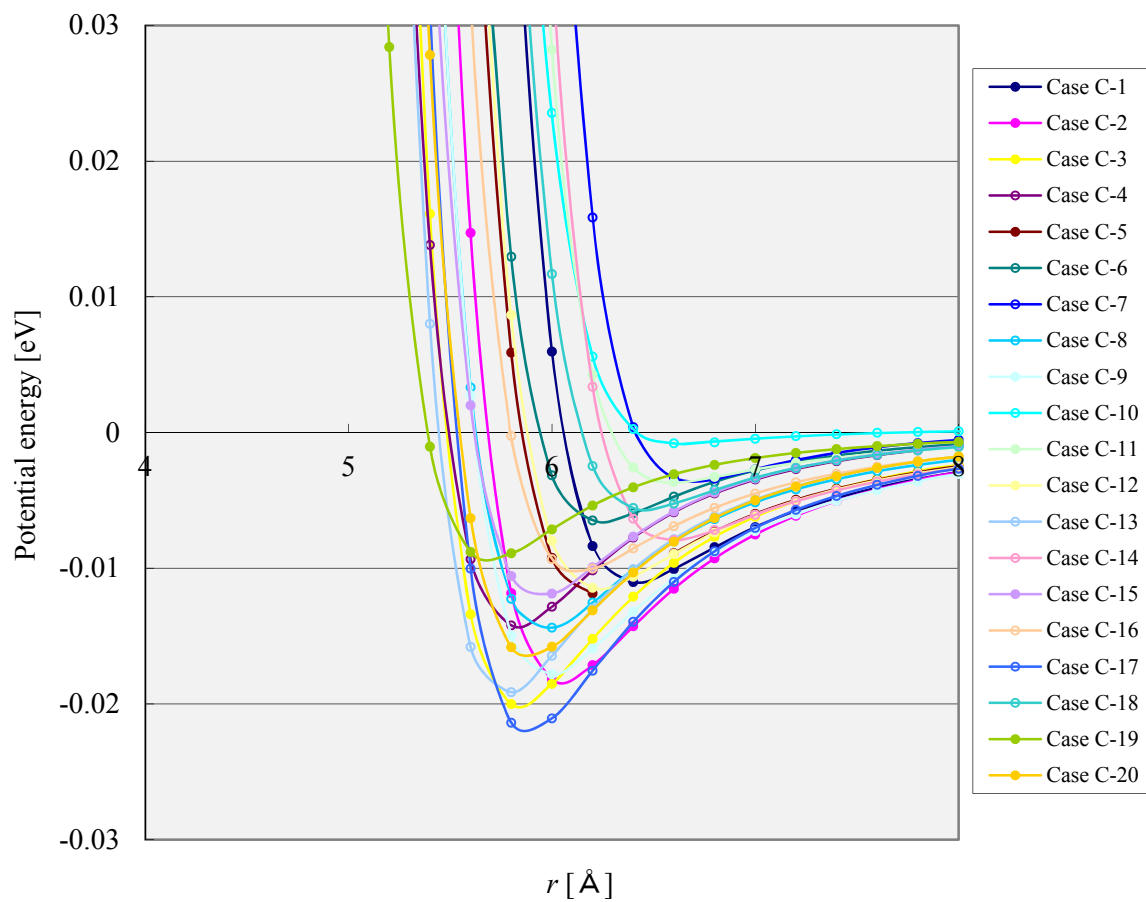


Fig.2.1-9 IF₇分子間ポテンシャルの比較 (Case C-1~Case C-20)

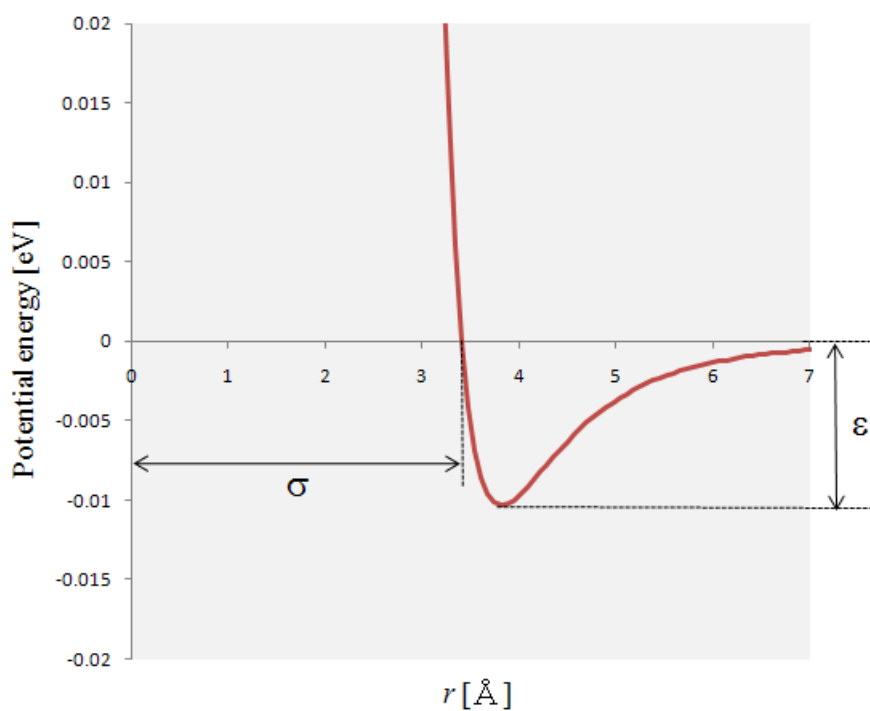


Fig.2.1-10 コア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ε の定義

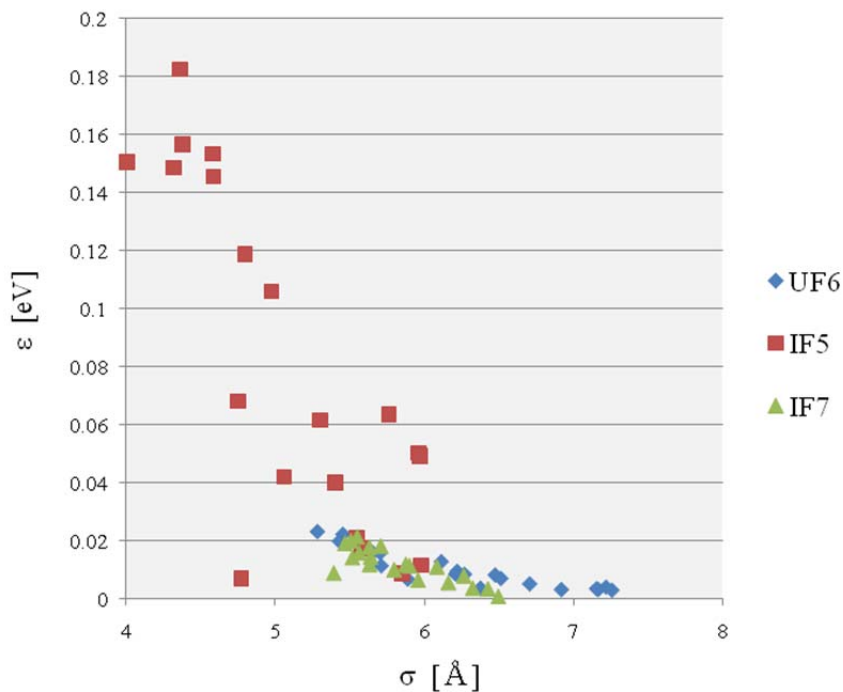


Fig.2.1-11 各分子のコア直径 σ とポテンシャル井戸の深さ ε の関係

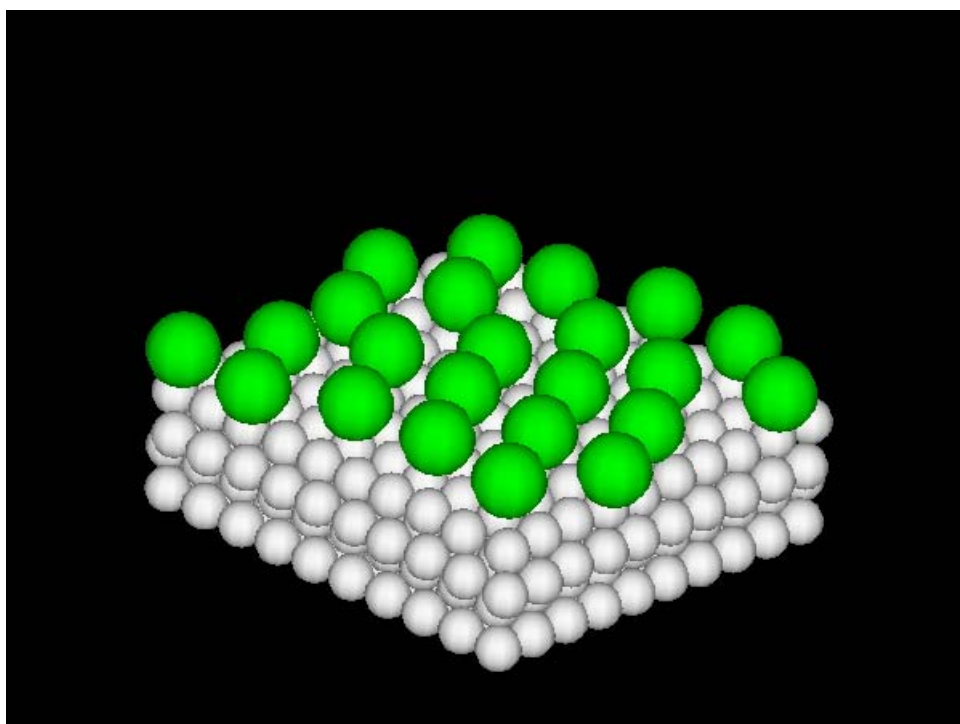


Fig.2.2-1 固体壁面モデル

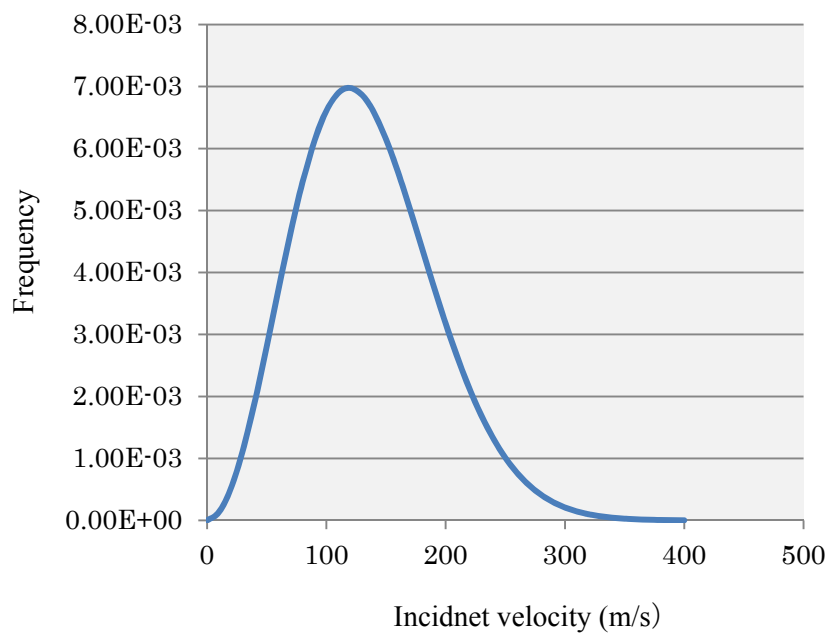


Fig.2.2-2 入射速度分布

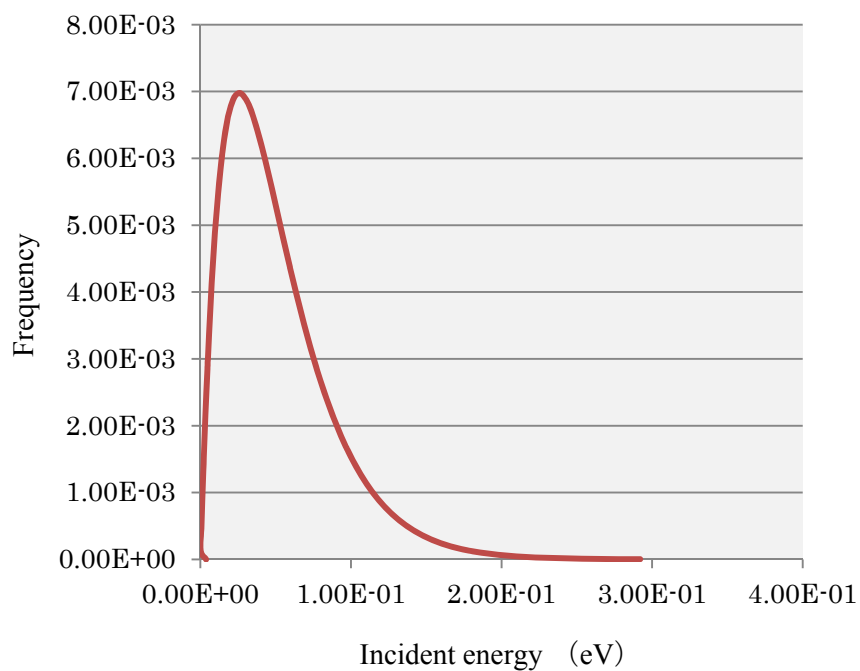


Fig.2.2-3 入射エネルギー分布

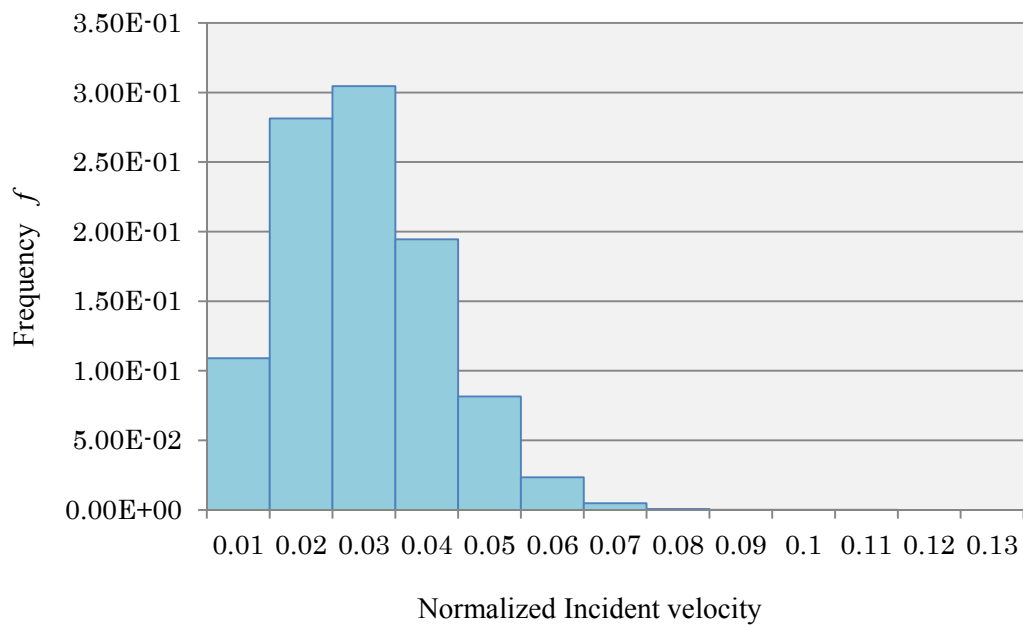


Fig.2.2-4 無次元化速度(0.01から0.13まで0.01刻み)

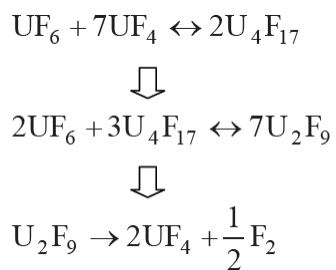


Fig.2.2-5 反応経路とその際の中間生成物

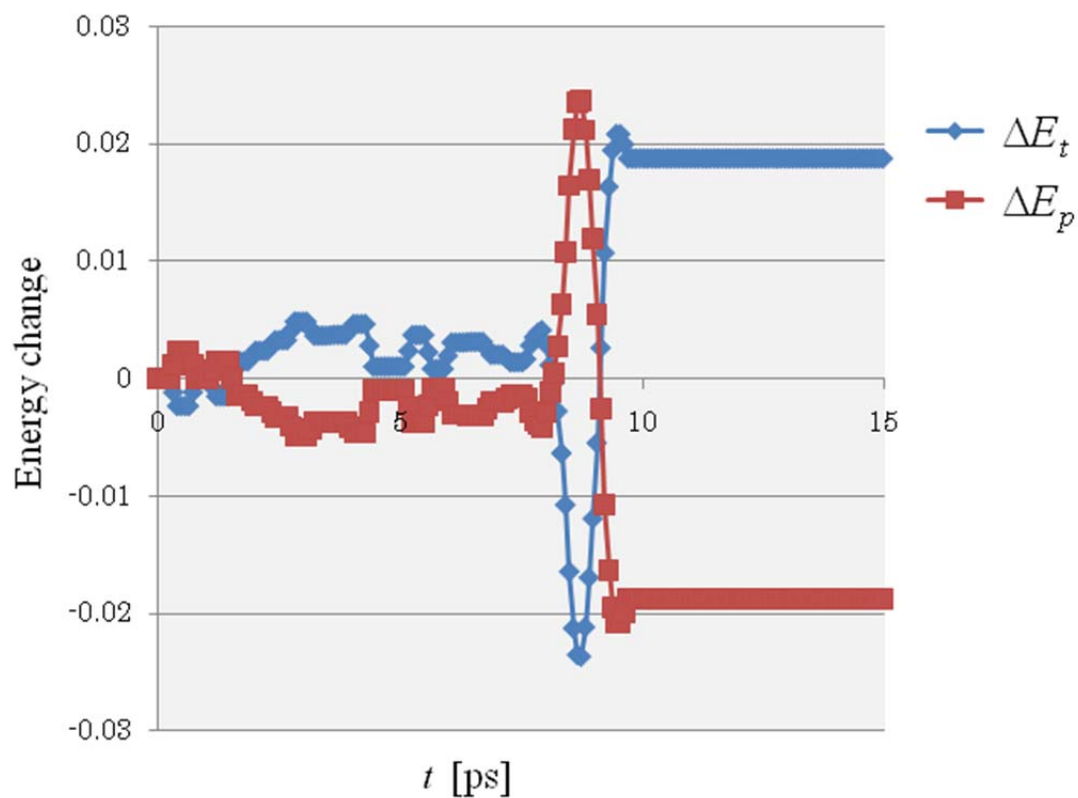


Fig.2.2-6 エネルギー変化 ($\bar{u}=0.03$ における一例)

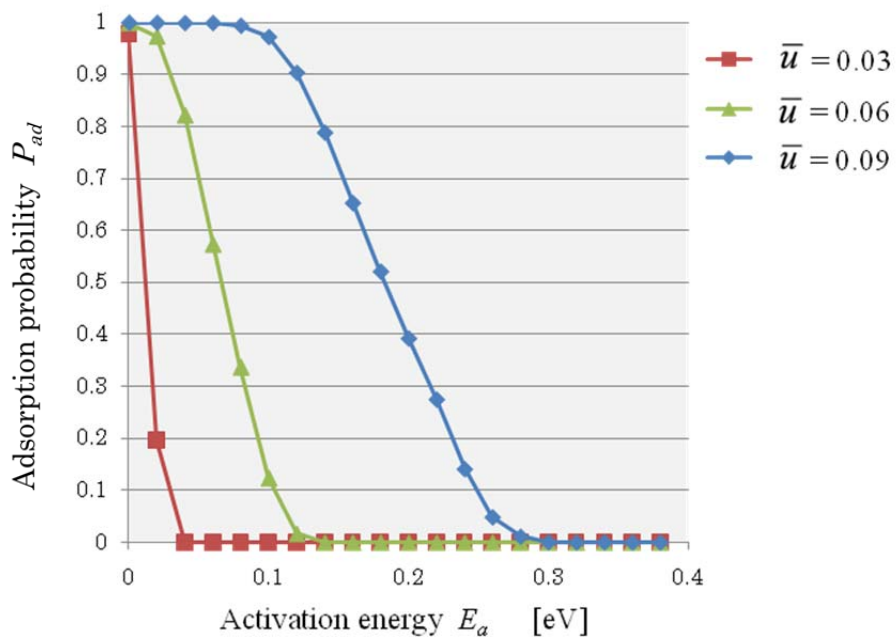


Fig.2.2-7 各無次元速度に対する活性化エネルギーと吸着率の関係

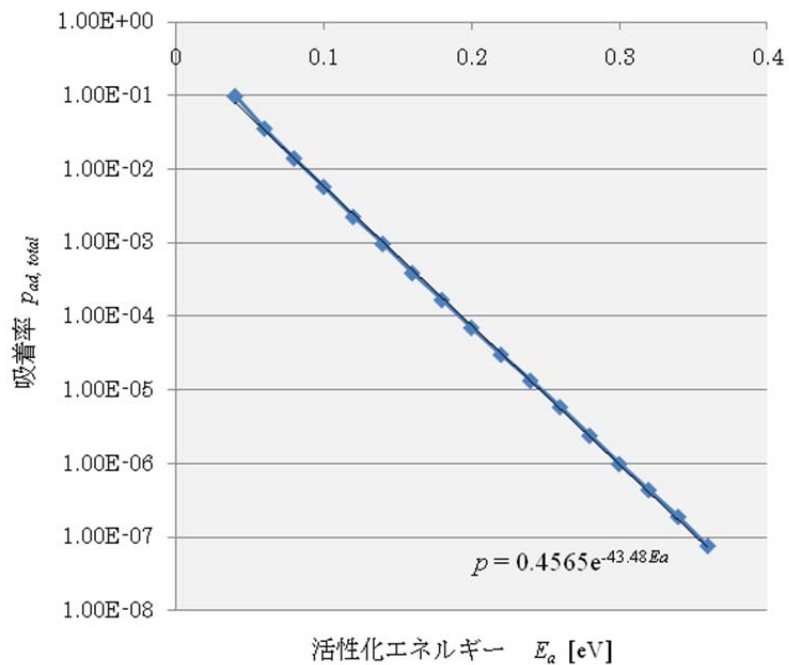


Fig.2.2-8 活性化エネルギーと吸着率の関係

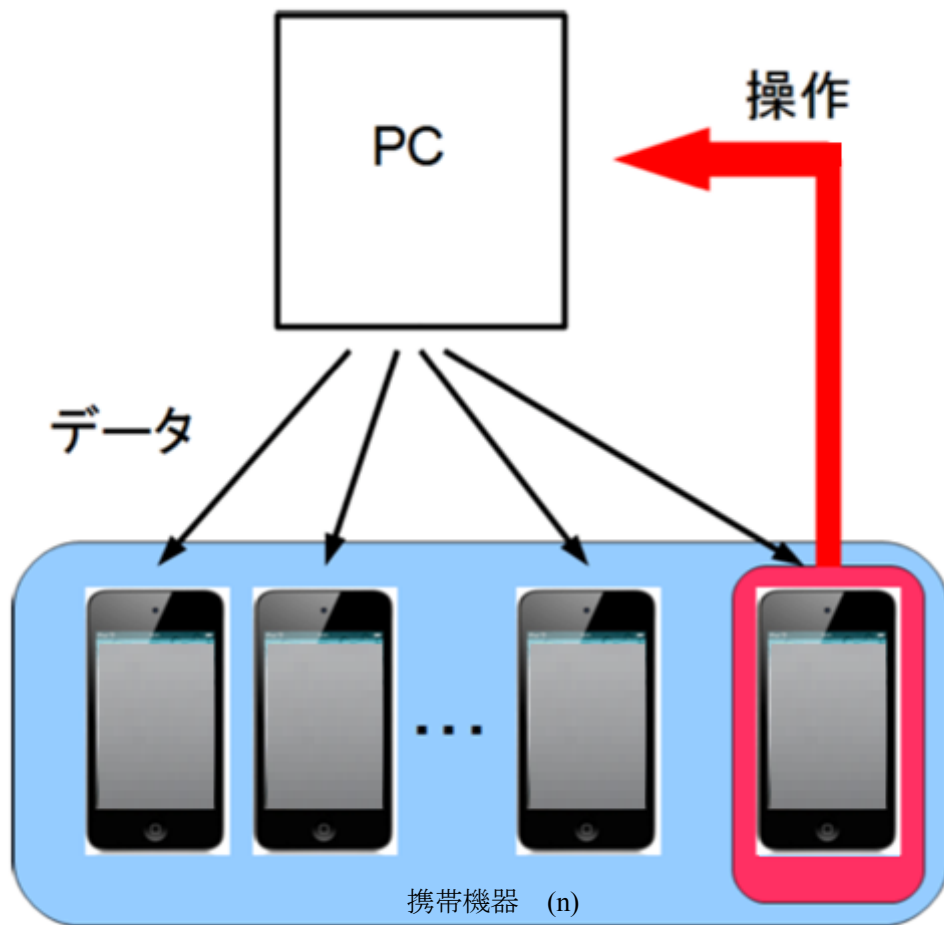


Fig.3.1-1 システム構成

MGF形式のデータ

```

step1
sphere
TEST
color
401
0.2931190583975 0.2931190583975 0.2931190583975 0.5858689081032 1.000000000000 1.000000000000 1.000000000000
1.4655952919873 0.2931190583975 0.2931190583975 0.5858689081032 1.000000000000 1.000000000000 1.000000000000
2.6380715255772 0.2931190583975 0.2931190583975 0.5858689081032 1.000000000000 1.000000000000 1.000000000000
      ⋮
11.4573144624486 11.4297668834143 2.4812049434365 0.5658669081032 1.000000000000 1.000000000000 1.000000000000
6.2597210651224 3.7873085392825 10.9995832364550 0.9150488876336 1.000000000000 0.000000000000 1.000000000000
Step2
      ⋮

```

エネルギーのデータ

```

step1
401 -0.0245508957351 0.0064255022645 -0.0250058126993 0.2234117965285
step2
401 -0.0220777705436 0.0057782317254 -0.0224888616196 0.1806882541256
      ⋮

```

ポテンシャルのデータ

```

      ⋮
step13
step14
step15
341 401 -0.0010315091504
step16
331 401 -0.0022817474602
332 401 -0.0008024477124
340 401 -0.0021154616877
341 401 -0.0027909806091
      ⋮

```

Fig.3.2-1 入力データ

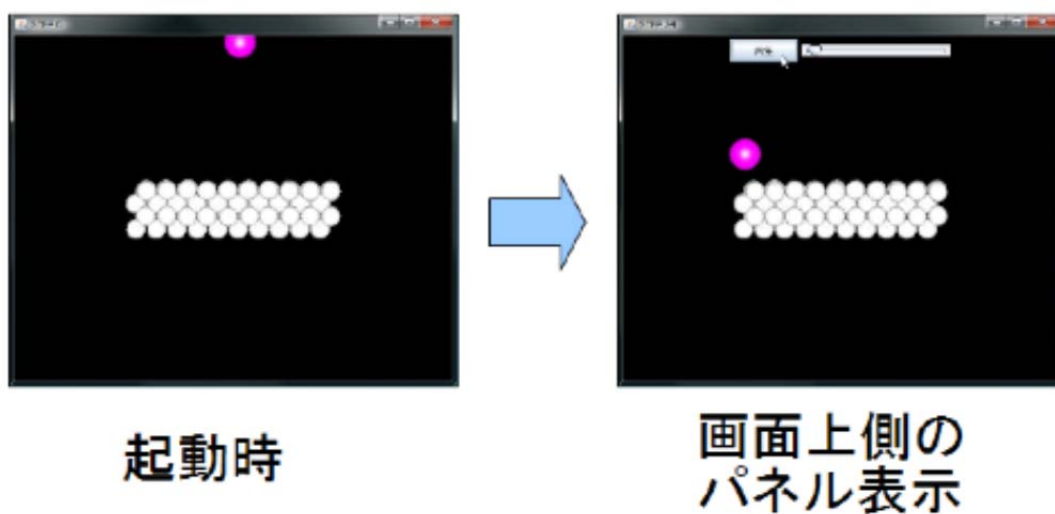


Fig.3.2-2 アニメーション機能操作パネル

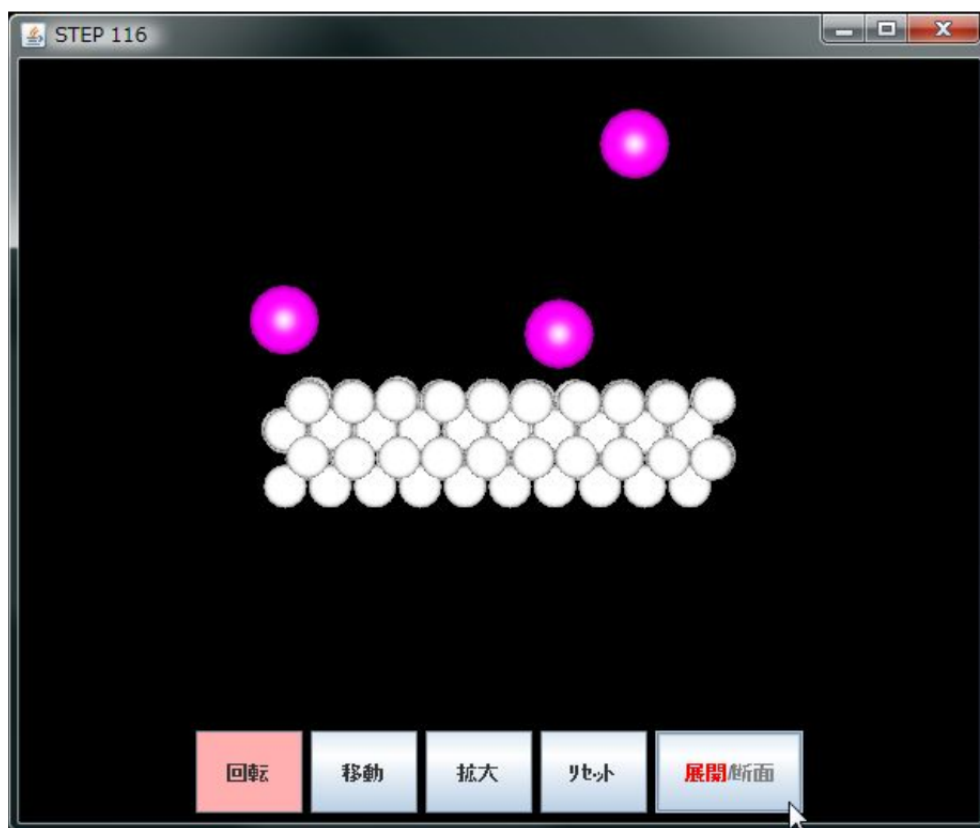


Fig.3.2-3 三次元オブジェクト操作選択パネル

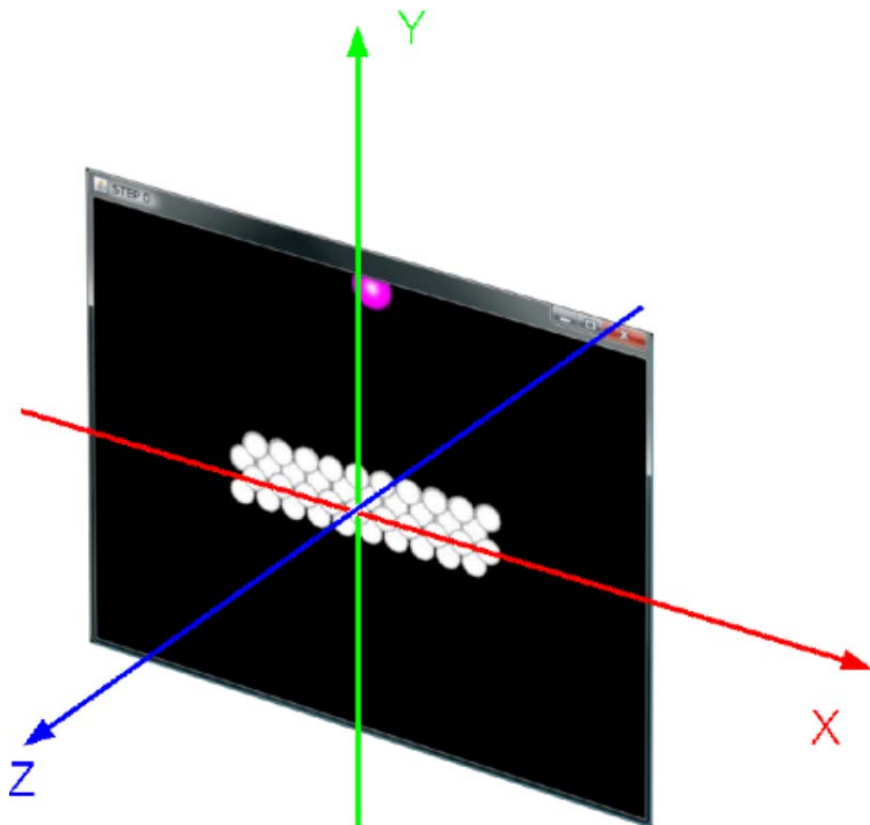


Fig.3.2-4 分子シミュレーション可視化システムの座標系

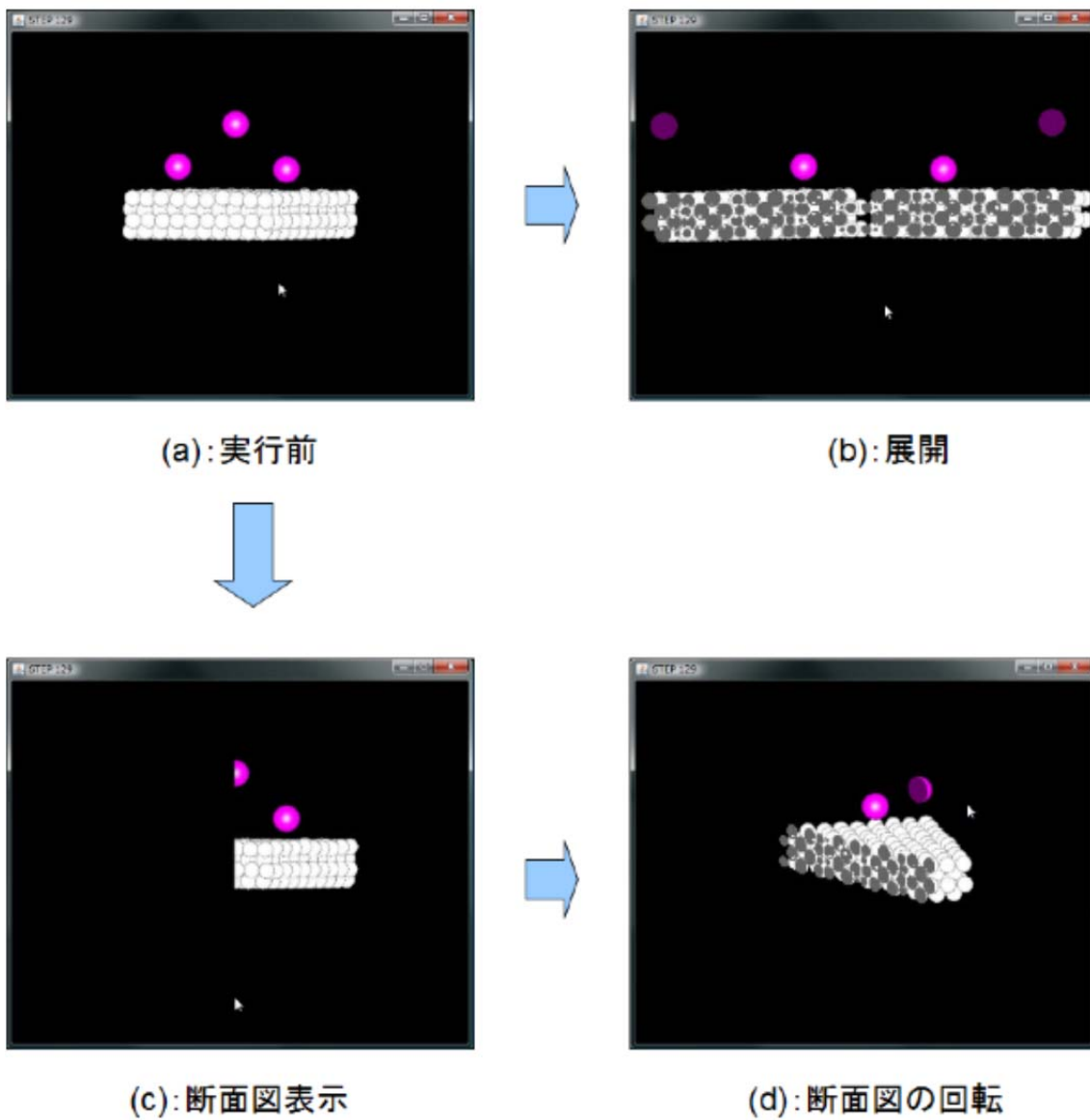
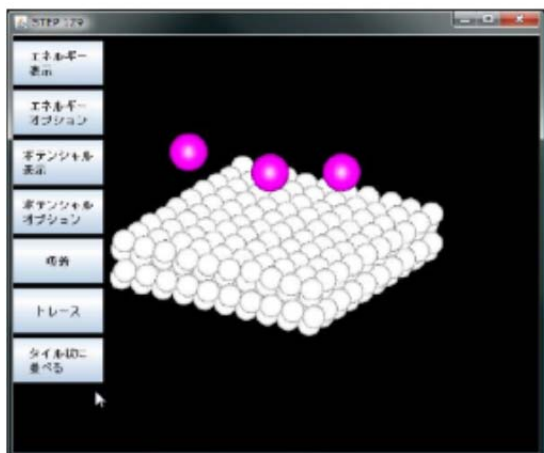
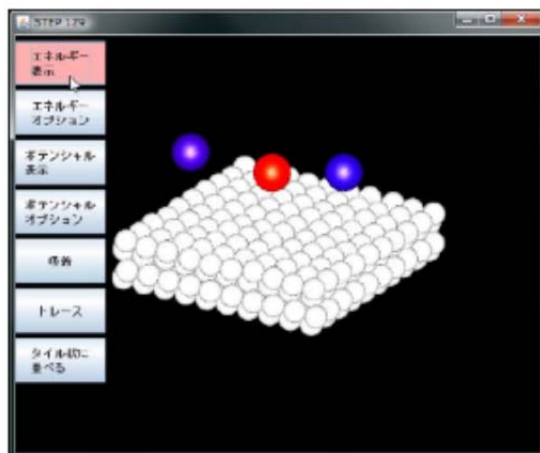


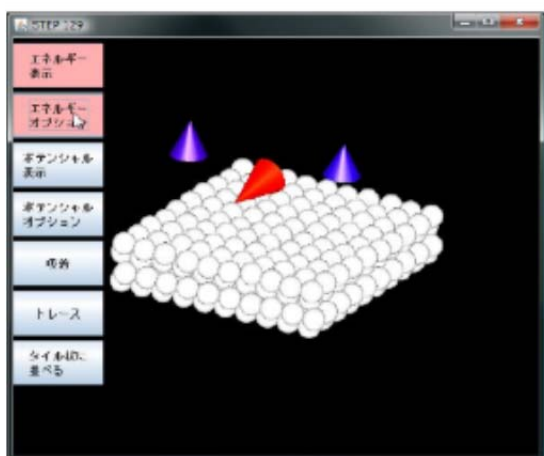
Fig.3.2-5 断面と展開



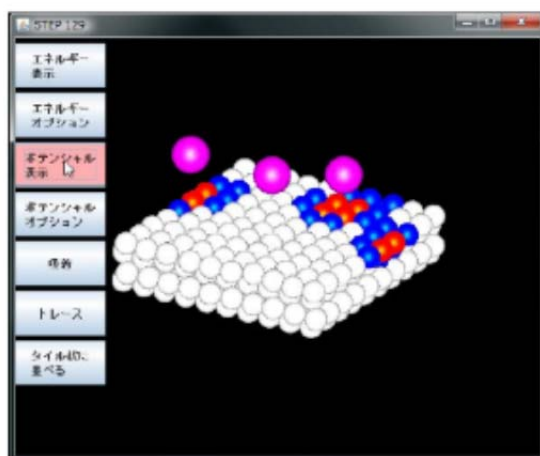
(a): パネル表示



(b): エネルギー表示

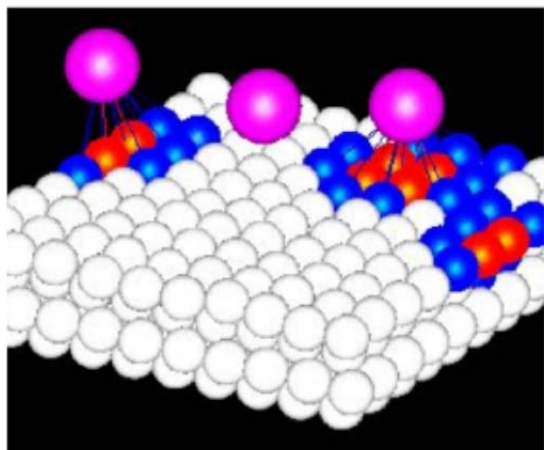


(c): オプション付きエネルギー表示

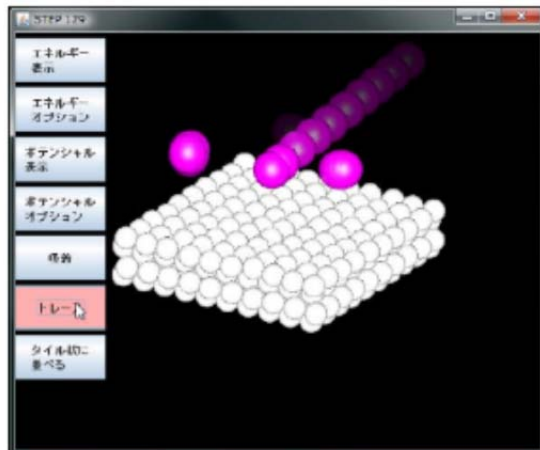


(d): ポテンシャル表示

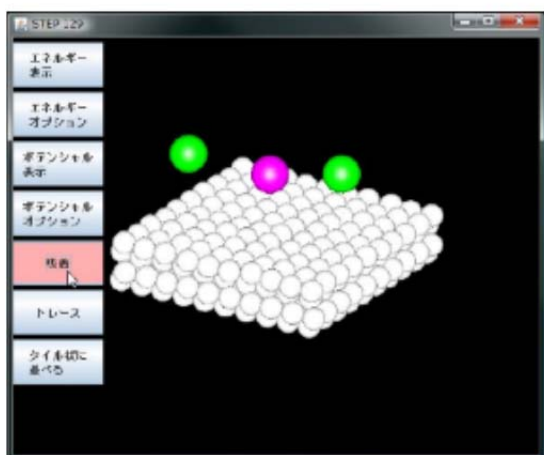
Fig.3.2-6 シミュレーションデータ固有のデータ表示(1)



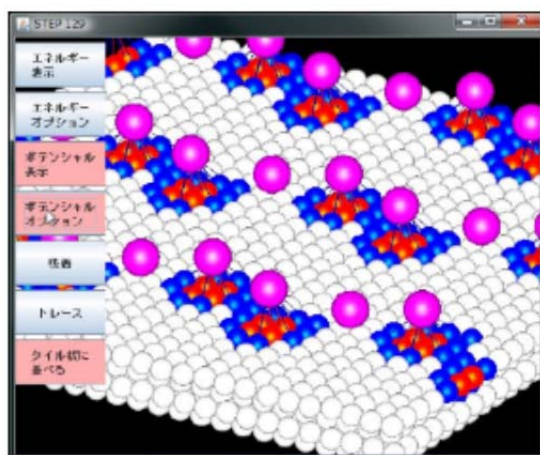
(e): オプション付き
ポテンシャル表示



(f): 軌跡表示



(g): 吸着表示



(h): タイル状に並べる

Fig.3.2-7 シミュレーションデータ固有のデータ表示(2)

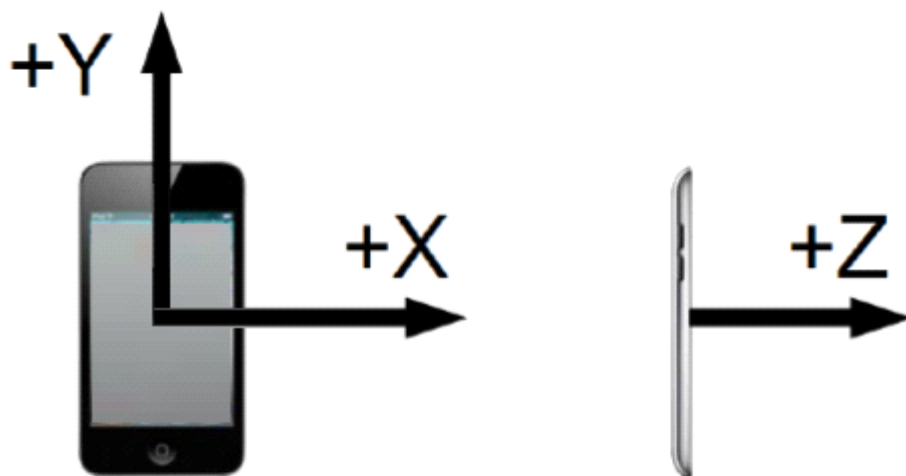


Fig.3.3-1 加速度センサの軸の割り当て

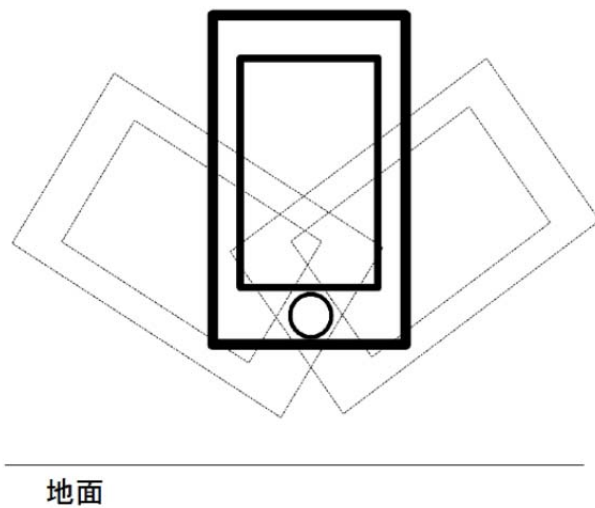


Fig.3.3-2 一般的な 携帯端末 アプリケーションにおける傾ける動作

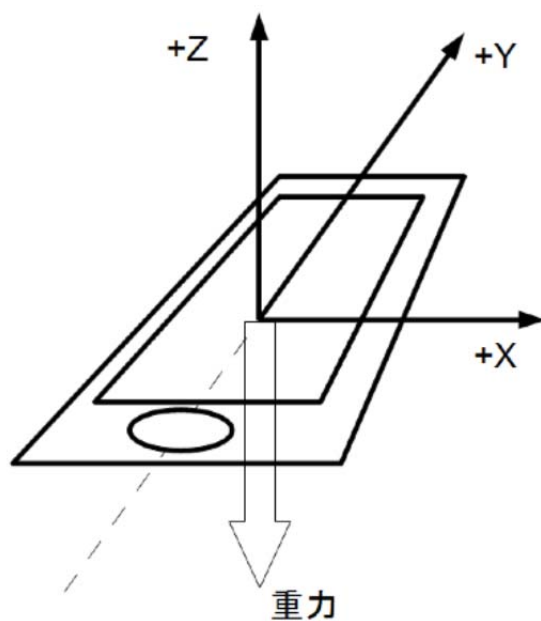


Fig.3.3-3 本システムにおける携帯端末の基準位置

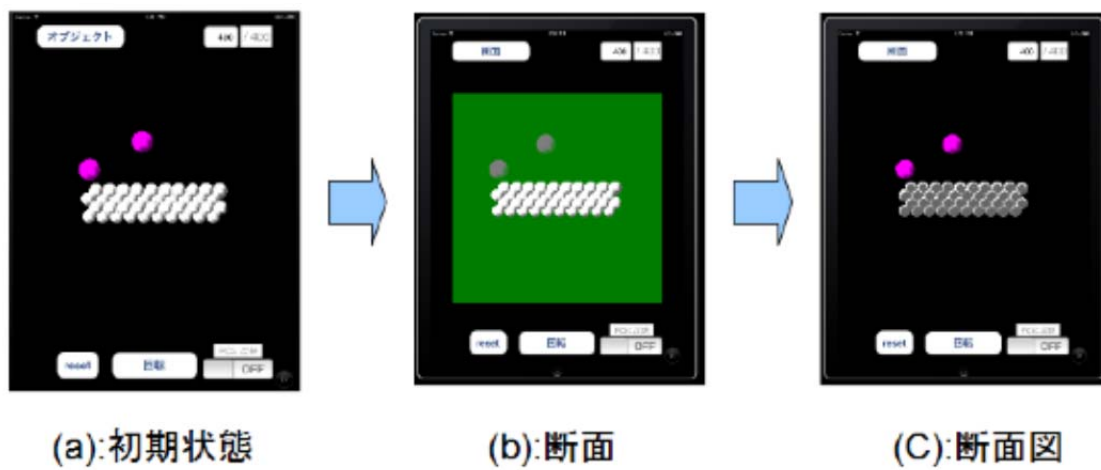


Fig.3.4-1 携帯端末による断面指定

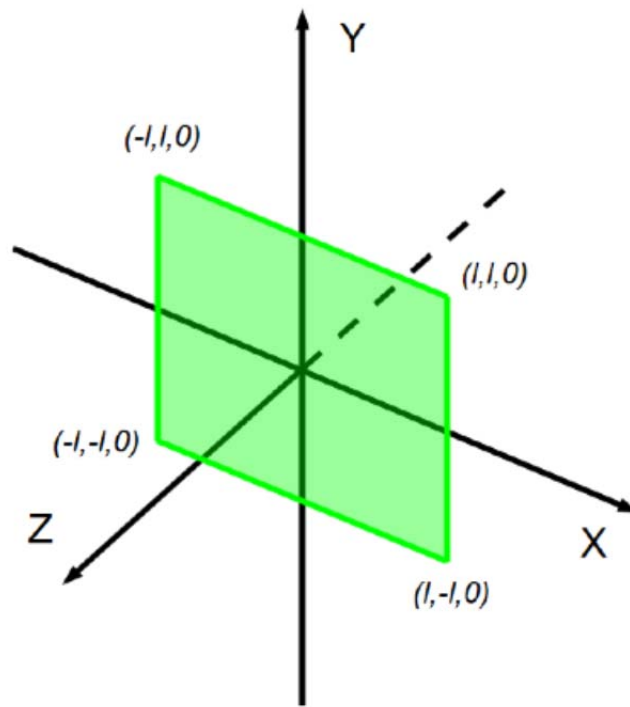


Fig.3.4-2 断面の初期位置

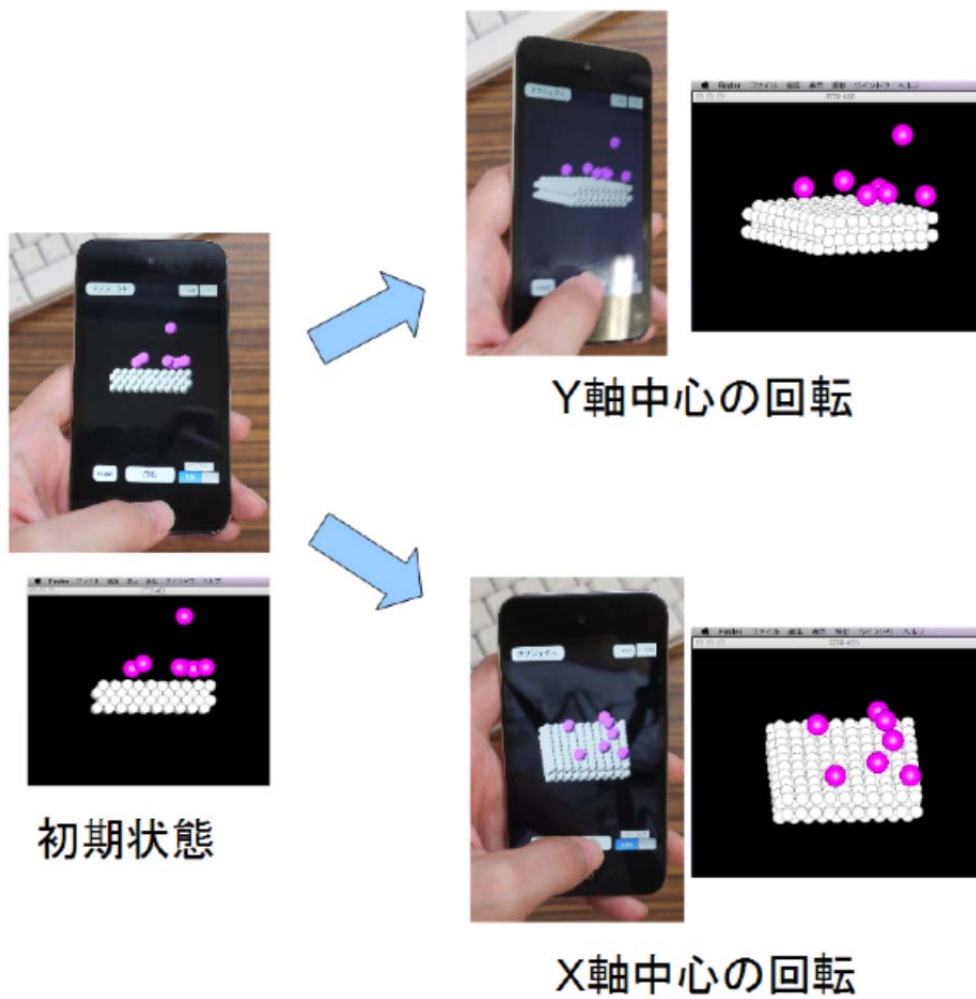


Fig.3.4-3 携帯端末 による回転操作

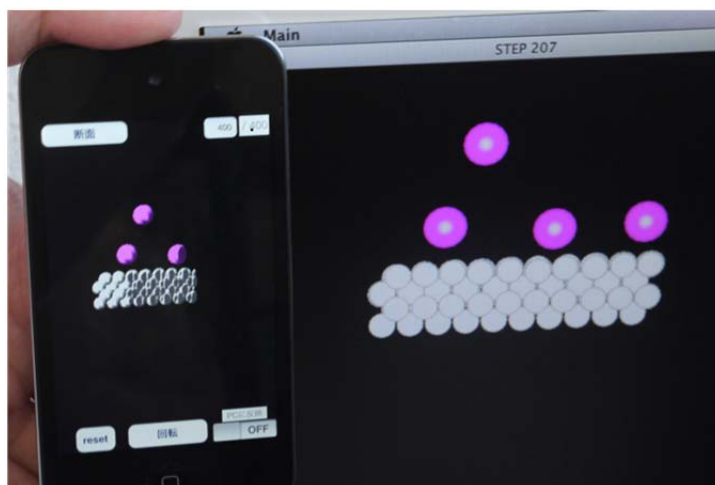


Fig.3.4-4 断面図

付録 分子動力学法 (MD 法) について

分子動力学法 (Molecular Dynamics method; MD 法) とは, 系を構成する原子や分子の運動に対して, その分子に働く力を分子間ポテンシャルの形で与えて, Newton の運動方程式を解くことにより, 時間的に追跡する方法である。原始的で極めて単純であるが, 実在の気体では系の粒子数が非常に多く, また分子干渉の時間スケールが極めて小さいことから, 広範囲の空間に渡る全粒子の運動の追跡には, 現在の高性能計算機をもってしても多大なる困難さを伴う。しかしながら, 現実の分子数を対象としなくても現象が記述できる場合があり, 限界をわきまえて取り扱いを行えば, これまで得られなかった現象の解析が行え, 非常に有効であることから, 本研究ではこの MD 法をウラン化合物の壁面吸着現象の解析に採用した。

A.1 基礎方程式

分子動力学法 (MD 法) では, 全ての粒子が古典的な Newton 力学に基づいて運転していると仮定していることから, N 個の同一粒子からなる系の分子 i の運動方程式は

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m} \quad (\text{A1})$$

となる。ここで, m は分子の質量, \mathbf{r}_i は分子 i の位置ベクトル, \mathbf{F}_i は分子 i 働く力のベクトル, t は時間である。分子 i に働く力 \mathbf{F}_i は

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1(j \neq i)}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (\text{A2})$$

で与えられる。 \mathbf{F}_{ij} は分子 i が分子 j から受ける力であり, したがって分子間力, あるいは分子間ポテンシャル ϕ が必要となる。分子 i と分子 j との距離 r を $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ とすると \mathbf{F}_{ij} は以下のように表される。

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_i \phi(r) \quad (\text{A3})$$

$$\nabla_i = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_i} \quad (\text{A4})$$

ただし $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ である。また \mathbf{F}_{ij} の x 成分 F_{ij_x} は以下のようになる。

$$F_{ij_x} = -\frac{d\phi(r)}{dr} \frac{x_i - x_j}{r} \quad (\text{A5})$$

y, z 成分についても同様の式が成り立つ。

A.2 分子間ポテンシャル

簡単な場合のポテンシャルとして、二分子間の距離 r の関数で与えられる二体間ポテンシャルのみを考える。二個の分子間に働く相互作用には、次の形の Lennard-Jones ポテンシャルがよく用いられる。

$$\phi_{ij}(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (\text{A6})$$

ここで、 ϕ_{ij} は i, j 二分子間のポテンシャル、 r は i, j 分子間距離、 ε はポテンシャル井戸の深さ、 σ は最大直径である。

式に含まれる定数としては Table A-1 で与えられる値を用いる。

ここで、 m は原子の質量、 k は Boltzmann 定数である。異種分子同士のような混合系 α, β に対しては、経験的に用いられている次式の Lorentz-Berthelot 則を Lennard-Jones ポテンシャルに使用する。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) \quad (\text{A7})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta}} \quad (\text{A8})$$

気体分子同士に対する式 (A6) の定数は、第二ビリアル係数を用いて決定されたものであるが、気体分子間のポテンシャルを表す一つのモデルである。本研究では、気体分子が固体表面に吸着された状態にある場合に対しても上記の定数が当てはまるものとして使用する。

鉄固体鏡面に衝突し、散乱される気体分子の挙動を調べるには、気体-固体分子間ポテンシャルを設定する必要がある。固体結晶分子と気体分子間のポテンシャルにおいても式 (A6) の Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。

Table A-1 無次元化における基準値

Length	σ_{Fe}	2.209[Å]
Mass	$m_{Fe}N_A$	55.847[g]
Temperature	ε_{Fe}/k	2897.169[K]
Time	τ	0.809×10^{-15} [s]
Velocity	v	4.55×10^3 [m/s]

A.3 数値積分と無次元化

分子動力学法では式(A1)を数値積分することにより、分子 i の各時刻での位置 \mathbf{r}_i を計算する。数値積分のアルゴリズムには、差分解法の一つであり、よく用いられるベルレ (Verlet) の方法⁽⁷⁾ を使用する。以下にその方法を示す。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \quad (\text{A9})$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (\text{A10})$$

ここで、 Δt は微小時間ステップ、 \mathbf{v}_i は分子 i の速度ベクトルである。 $t + \Delta t$ での座標を用いて、 t での速度を計算するので、座標と速度とは Δt だけ時間のずれを伴う。初期状態 ($t = 0$) での $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{v}_i(0)$ を与えると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{v}_i(0)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(0)}{m} \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (\text{A11})$$

が求まり、式(A9)、式(A10)によりとびとびの離散時刻 $n\Delta t$ ($n=1, 2, 3, \dots$) における分子の位置と速度の値が得られる。ここで、式(A9)をそのまま計算すると桁落ち誤差が発生するため、式(A9)を以下の3式に分けて計算を実行する。

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \quad (\text{A12})$$

$$\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \Delta \mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \quad (\text{A13})$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) \quad (\text{A14})$$

以上の操作により桁落ち誤差を小さくすることができる。

次に、解析結果の一般化および方程式の単純化のために運動方程式(A6)の無次元化を行う。分子間に働く力として、式(3.6)のような Lennard-Jones ポテンシャルを考えると、式(A13)から \mathbf{F}_{ij} の x 成分 F_{ij_x} は

$$F_{ij_x} = \frac{48\epsilon}{r} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \frac{x_i - x_j}{r} \quad (\text{A15})$$

となる。いま長さの基準として σ 、時間の基準に τ をとり、無次元距離 $x_i' = x_i / \sigma$, $r_i' = r / \sigma$, 無

次元時間 $t' = t / \tau$ を用いると、運動方程式(A1)の x 成分は次式のようになる。

$$\frac{m\sigma^2}{48\varepsilon\tau^2} \frac{d^2 x'_i}{dt'^2} = \sum_{j=1}^{N-1} \left\{ \left(\frac{1}{r'} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r'} \right)^6 \right\} \frac{x'_i - x'_j}{r'} \quad (\text{A16})$$

ここで

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{48\varepsilon}} \quad (\text{A17})$$

ととれば、無次元化された運動方程式は

$$\frac{d^2 x'_i}{dt'^2} = \sum_{j=1}^{N-1} \left\{ \left(\frac{1}{r'} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r'} \right)^6 \right\} \frac{x'_i - x'_j}{r'} \quad (\text{A18})$$

となる。本数値積分では、各変数を鉄の質量 m_{Fe} 、および Fe-Fe 間の Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ σ_{Fe} 、 ε_{Fe} を用いて無次元化を行う。Table2.2-1 に無次元化する際の基準値を示す。ここで、 k は Boltzmann 定数 $k = 1.380658 \times 10^{-19} [\text{J/K}]$ 、 N_A はアボガドロ定数 $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} [1/\text{mol}]$ である。したがって、時間 τ 、速度 v の無次元化に対しては次式を用いる。

$$\tau = \sqrt{\frac{m_{Fe}\sigma_{Fe}^2}{48\varepsilon_{Fe}}} \quad (\text{A19})$$

$$v = \sqrt{\frac{48\varepsilon_{Fe}}{m_{Fe}}} \quad (\text{A20})$$

なお、バルレの方法を用いて(A18)式を数値積分する際、本研究では無次元時間ステップ $\Delta t' (\Delta t / \tau)$ を $1/60 (0.809 \times 10^{-15} [\text{sec}])$ として計算を行っている。

本研究では、固体結晶分子の多数の相互作用において、力の計算時間を短縮化するために粒子登録法⁽⁷⁾を使用している。短距離力での力の切断距離(カットオフ半径) r_c を設けても、全ての粒子対について距離 r を計算し、 r_c との大小を比較しなければならず、粒子数の二乗に比例した膨大な計算時間が必要になる。したがって、粒子登録法では、あらかじめ、ある粒子 i に対してカットオフ半径 r_c よりも大きい半径 R_c を設定し、この R_c 以内の粒子のみをリストアップしてから相互作用を考慮する。本研究で用いた短距離力のカットオフ半径は固体結晶分子間および、固体-気体分子間で $r_c = 3\sigma_{Fe}$ 、気体分子同士では $4\sigma_{Fe}$ としている。また、粒子登録法で用いられる R_c に関しては、本研究では固体結晶分子が自由に大きな距離を動くことができないことを考慮して、 $R_c = 3.2\sigma_{Fe}$ に設定している。

A.4 固体壁の平衡状態

固体壁面の温度を設定温度 T_s の平衡状態に保つために、壁面分子の外側に Boltzmann 分布に従う Phantom 分子を配置し、Phonon の伝播速度での熱の授受を行い、かつ一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現する Langevin 法による温度制御などがあるが、本研究では、気体分子の壁面での散乱に及ぼすこれらの影響は小さいと考え、分子動力学法で広く用いられているスケーリングによる温度制御法⁽⁷⁾を使用する。すなわち、壁面を構成している固体結晶分子の平均エネルギー $\langle E_k \rangle$ と瞬間温度 T_t との関係は

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2N} m_{pt} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (\text{A21})$$

$$T_t = \frac{2}{3k} \langle E_k \rangle \quad (\text{A22})$$

で与えられる。ここで N は固体分子の数、 v は固体分子の速度、 k は Boltzmann 定数である。これにより、各ステップにおける固体壁の瞬間温度が T_t 算出できる。この瞬間温度 T_t と設定温度 T_s に保つ。本研究では壁温 $T_w=300[\text{K}]$ の固体壁面を考えているため、 $T_s=300[\text{K}]$ と設定している。

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

