

## 二酸化炭素の物性

### Properties of Carbon Dioxide

齋藤 匠<sup>1)</sup> 片岡 洋右<sup>2)</sup>

Takumi Saito, Yosuke Kataoka

<sup>1)</sup>法政大学工学部物質化学科

<sup>2)</sup>法政大学生命科学部環境応用化学科

Phase transitions in carbon dioxide are studied by molecular dynamics simulations. The low temperature crystal structure was obtained by NTV ensemble simulation at  $T = 10$  K in 4-molecule system with FCC lattice. The 108-molecule system was used to obtain the melting and the boiling points by NTP molecular dynamics simulations. The change of phase was confirmed by the radial distribution function and the mean square displacement. The critical point was also estimated by NTV ensemble simulations. Phase diagram was drawn in  $T$ - $p$  phase space, which was not so good under low pressures.

**Keyword** : Molecular Dynamics, Carbon Dioxide, Critical Point, Phase Diagram

#### 1. 緒言

本来、物質の性質を調べるためには実験装置を用いて実験値を求めるのが筋であるが、そのためには大掛かりな装置が必要である。しかし、現在はコンピュータの目覚ましい進歩によってコンピュータシミュレーションでもある程度は物性を調べることができる様になった。ここでは、分子動力学法<sup>1)</sup> (Molecular Dynamics : MD 法) シミュレーションを用いて CO<sub>2</sub> の物性について調べた。

#### 2. 理論

##### 2.1 分子動力学法

気体や液体では絶えず分子は互いの力を受けながら動き回っている。分子動力学法は、この分子の運動を数値的に解いて、各時刻における軌跡を追跡していく手法である。

なお分子動力学シミュレーションを行う際には初期状態・ポテンシャル関数が必要で、これらを定めて運動方程式を解くことで、軌跡・運動量・分子の振る舞いを視覚的に算出することができる。

##### 2.2 定温法

体積、粒子数を一定にして、温度は設定値付近に

なるように運動エネルギーを調節している。

##### 2.3 定温定圧法

粒子数が一定で温度と圧力は設定値付近をとる。温度の制御は最も簡単な速度を制御する方法を用いる。

##### 2.4 二体相関関数

基本セル内の全ての原子ペアについて、ある原子間距離  $r$  が現れる確率をランダムな場合の確率で割って規格化したものである。値が 1 より大きければその  $r$  の値を持つ場合がランダムな分布より多い。一方、1 より小さければランダムな分布より少ない。といったものである。調べたい原子間または分子間を任意で選択し、ピークが現れれば原子または分子同士は結合している。ほとんど現れずにばらつきがあるならば、結合はしていない。と解釈してよいだろう。

##### 2.5 平均二乗変位

平均二乗変位  $L_{MSD}$  は、原子がある一定時間  $T$  の間に平均してどれだけ変位したかを表した。

長さ  $T$  の時系列データをいくつか用意し、それらについての平均化と原子数による平均化を行う。 $M$  は時系列データの数、 $t_k$  は  $k$  番目の時系列データの開始時間を表す。

$$\begin{aligned} L_{MSD} &= \langle |r(T) - r(0)|^2 \rangle \\ &= \frac{1}{NM} \sum_i^N \sum_k^M |r_i(t_k + T) - r_i(t_k)|^2 \end{aligned} \quad (1)$$

このときの自己拡散係数  $D$  はアインシュタインの式から、

$$D = \frac{1}{6T} L_{MSD} \quad (2)$$

### 3. 計算方法と計算条件

初めに  $\text{CO}_2$  を 4 分子での安定した結晶を作り、ポテンシャルエネルギーが最小値を取る密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を見つけた。Fig.1 に  $\text{CO}_2$  結晶の安定配置を示す。

安定構造の条件は 4 つの分子の最終分子配置がすべて異なる向き、方向になったものである。

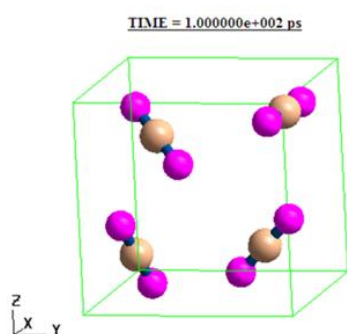


Fig.1 Stable structure of solid  $\text{CO}_2$ .

使用ソフト： Materials Explorer 4.0, 5.0

分子数： 4 個

アンサンブル： NTV

総ステップ数： 100,000 steps

時間刻み幅： 1 fs

圧力： 1 atm

密度：  $0.1 \sim 1.562 \text{ g}/\text{cm}^3$

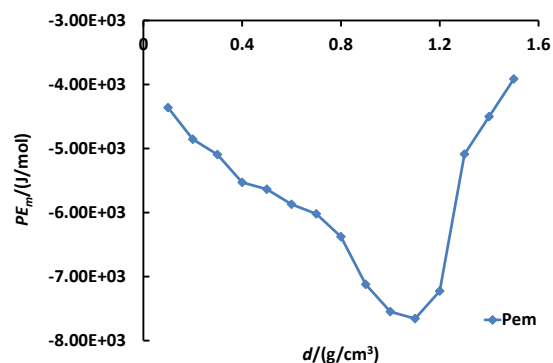


Fig.2 Molar potential energy of  $\text{CO}_2$  vs. density at  $T=10 \text{ K}$ .

Fig.2 より得られた結果よりもっとも PE が低くなったのは  $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$  のときである。

ここから二酸化炭素の沸点と融点を求めるための分子動力学法の実験を始める。条件は以下のように設定した。

Fig. 3 は二酸化炭素 108 個の様子である。

使用ソフト： Materials Explorer 4.0, 5.0

分子数： 108 個

アンサンブル： NTP

総ステップ数： 1,000,000 steps

時間刻み幅： 1 fs

圧力： 1 atm

密度：  $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$

温度：  $50 \sim 300 \text{ K}$

カットオフ距離：  $96.43 \text{ \AA}$

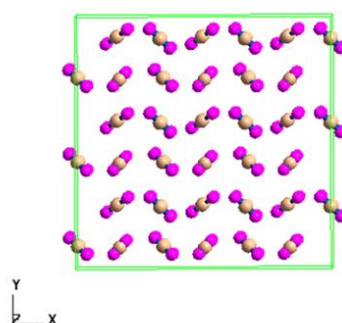


Fig.3 Stable structure of solid  $\text{CO}_2$  in 108-molecule system.

## 4. 解析

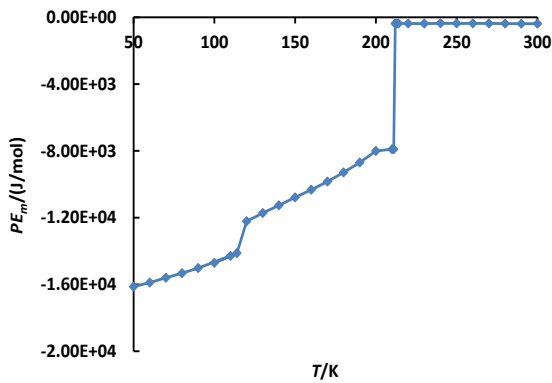


Fig. 4 Molar potential energy vs. temperature at  $p = 1$  atm.

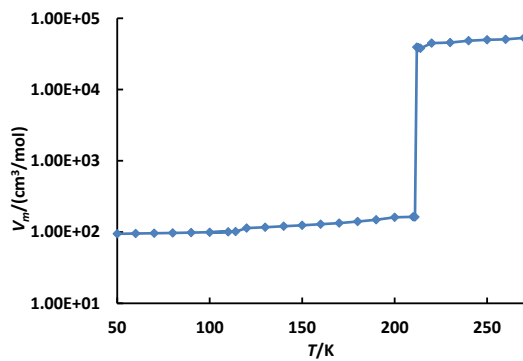


Fig. 5 Molar volume vs. temperature at  $p = 1$  atm.

Fig. 4 から 110 K-120 K の間と 210 K-220 K の間に大きな変化が見られた。Fig. 5 から 210 K-220 K の間の変化から液体から気体に変化していると考えられる。また 110 K-120 K の間では変化がないが、固体から液体への変化ではあまり差がみられないからだと考える。

110 K-120 K と 210 K-220 K を融点と沸点だと考えたので、詳しく調べてその付近を二体相関関数及び平均二乗変位から確認する。

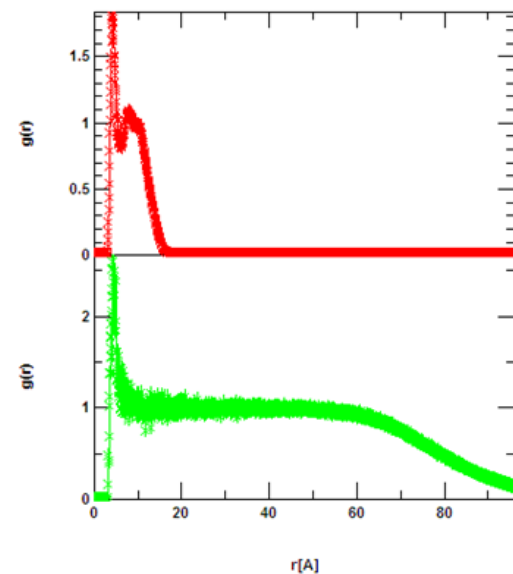
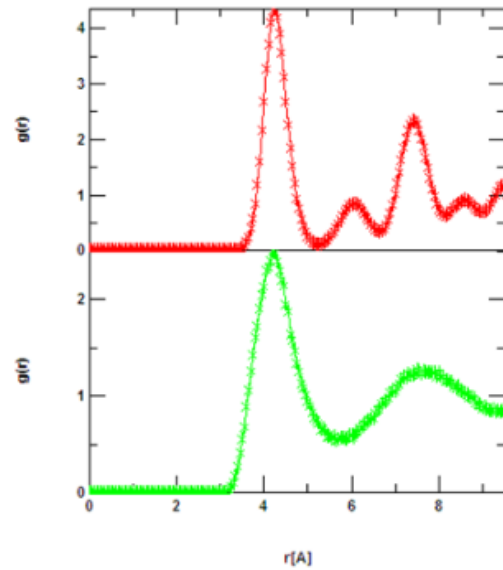


Fig. 6 Pair correlation function at  $T = 118$  K (upper) and at  $T = 212$  K (lower) near the phase transition point.

まずは二体相関関数 (Fig.6) から上の図は (上) 118 K (下) 119 K の時のもので、下の図が (上) 212 K (下) 213 K の時のものである。どちらも上下のグラフの変化がみられた。

次の平均二乗変位ではグラフの形や数値の変化から固体、液体、気体の状態であることを判断することができる。Fig. 7 はアルゴンの例である。固体では値が収束していき、 $1.0 \times 10^{-2} \text{Å}^2 \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{Å}^2$  程度、液体では直線で値は  $10 \sim 100 \text{Å}^2$  くらい、気体では二次関数のような変化をしていて、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6 \text{Å}^2$  をとる。

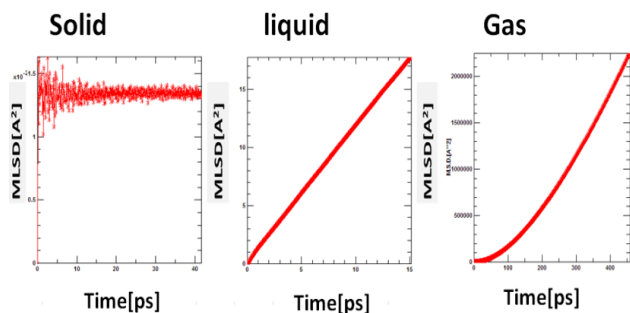


Fig. 7 Mean square displacement of argon in solid, liquid and gas phase.

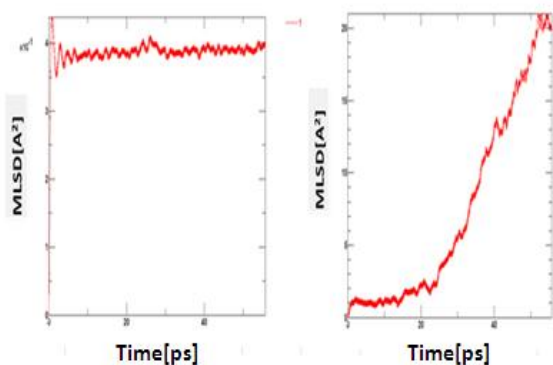


Fig. 8 Mean square displacement of CO<sub>2</sub> near melting point.

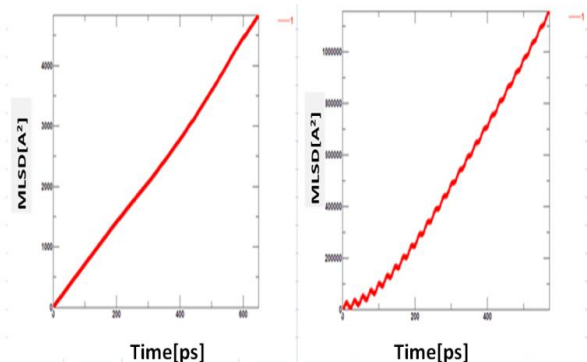


Fig. 9 Mean square displacement of CO<sub>2</sub> at T = 118 K (left) and at T = 119 K (right) near boiling point.

Fig. 8 の 118 K (右)と 119 K (左)では先ほど説明したアルゴンのような変化がみられるので 119 K が沸点だといえることができる。

同様に Fig. 9 の 212 K と 213 K でも変化がみられるので 213 K が沸点であるといえる。

二体相関関数と平均二乗変位の結果、1 atm の二酸化炭素の融点が 119 K で、沸点が 213 K であることがわかった。

相図との比較をするために他の圧力での計算もおこなってみた。計算条件は 1 atm のときのままで圧力のみを 0.01 atm、30 atm、60 atm に変えておこなう。

圧力の設定理由

0.01 atm...1/100 という値のわかりやすさから

30 atm, 60 atm...二酸化炭素の臨界圧力が 73 atm で二つ値がとりたかったから 10 の倍数で 2 つの関係もわかりやすかったから。

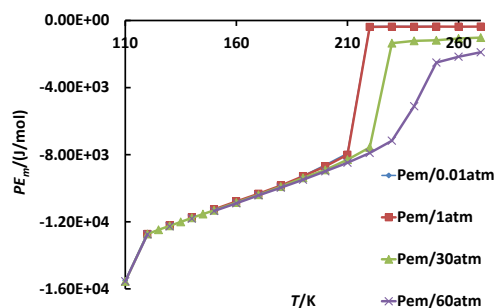


Fig. 10 Molar potential energy vs. temperature under  $p = 0.01$  atm, 1 atm, 30 atm and 60 atm.

Fig.10 のグラフでは 3 本しか線が見えていないが、0.01 atm の青い線は 1 atm の赤い線の下にあるため見えない。

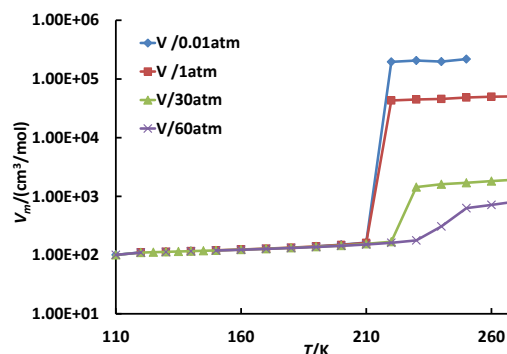


Fig. 11 Molar volume vs. temperature under  $p = 0.01$  atm, 1 atm, 30 atm and 60 atm.

Fig.11 に示すように圧力が高くなると、体積の変化も小さくなっていったのが分かる。また圧力のせいで 60 atm の時の変化がゆっくりとなっていてはっきりとした変化したポイントがわからないが、気化しやすかったものとしにくかったものがあつたと考えて、真ん中の値を沸点と考える。

1 atm のときと同様にして調べていった結果が以下ようになった。

Table 1 Melting and boiling points.

$p/\text{atm}$	melting point /K	Boiling point/K
0.01	116	214
1	119	213
30	115	223
60	118	240

## 5. 臨界点

今回使用した Dreiding 相互作用における  $\text{CO}_2$  の気液臨界点を求めるために、分子数 1000 の NTV アンサンブルのシミュレーションを別途行った。

圧力の温度と体積への依存性を Fig. 12 に示す。

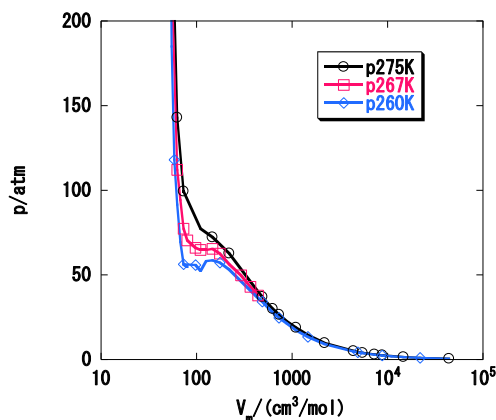


Fig. 12 Pressure vs. molar volume at  $T = 275 \text{ K}$ ,  $267 \text{ K}$  and  $260 \text{ K}$ .

Fig.12 から  $T = 267 \text{ K}$  が臨界点に十分近いことが分かる。また臨界点のデータを表 2 にまとめた。

Table 2 Critical point of  $\text{CO}_2$ .

	MD	exp <sup>(6)</sup>
$T_c/\text{K}$	267	304.2
$p_c/\text{atm}$	65	72.85
$V_c/(\text{cm}^3/\text{mol})$	98	94

この表の巨視的実験値との比較から、計算で得られた臨界温度は 12% 低いので、分子間相互作用はこの程度弱いとみられる。臨界圧力も 11% 低い。臨界体積は推定が難しいのでよく一致しているとみなせる。

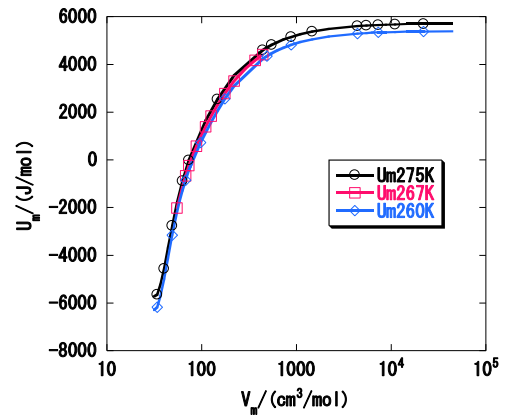


Fig.13 Molar Internal energy vs. molar volume at  $T = 275 \text{ K}$ ,  $267 \text{ K}$  and  $260 \text{ K}$ .

Fig.13 に示した内部エネルギーのモル体積依存性から、内部エネルギーについては臨界密度付近で特別な変化はないことが分かる。

## 6. 結言

融点は圧力を変えてもあまり変化しなかった。沸点は圧力の上昇とともに上がっていった。この実験の結果、圧力の値はずれているが、定性的には二酸化炭素の相図のように変化していることがわかった。

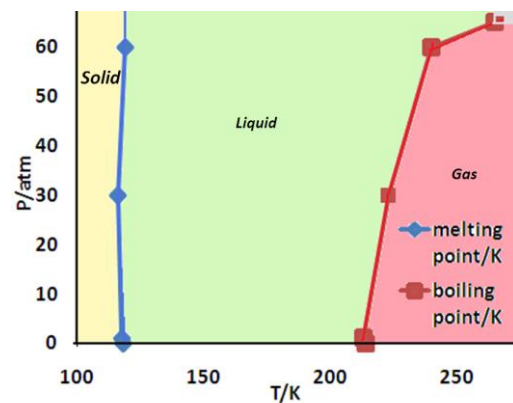


Fig. 14 Phase diagram

Fig.13 の相図は低い圧力の部分は実際に巨視的な実験から得られているものと大きくずれているため、このずれの原因を今後調べる必要がある。

## 7. 参考文献

- [1] 分子動力学法による物理化学実験 片岡 洋右 三井 崇志 竹内 宗孝 三共出版 (2000).  
 [6] アトキンス 物理化学(上) P.W.ATKINS 著 千原秀昭 中村宣男 2006.