

二酸化炭素の気液相平衡

Vapor-liquid phase equilibrium of carbon dioxide

松下 貴豊 片岡 洋右
Takato Matsushita, Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

The vapor-liquid phase equilibrium of carbon dioxide is studied by molecular dynamics simulation. The number of molecule in the unit cell 1100 and NTV ensemble is used. The assumed potential function is Dreiding. The vapor pressure is obtained and compared with the macroscopic data. The surface tension is estimated to see the temperature where the interface vanishes.

Keywords: Surface Tension, Vapor Pressure Curve, Carbon Dioxide, Molecular Dynamics Simulation

1. 緒言

二酸化炭素は身近な物質である。そこで二酸化炭素の性質を調べるために、今回分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD 法) シミュレーションを用いて、二酸化炭素の気液相平衡について調べた。

2. 理論

2.1 分子動力学

分子動力学(MD 法)は、気体や液体を構成する分子集団の一つの系と考えた上で、この系内の分子運動を数値的に解いて、各時刻における原子・分子の軌道を追跡していく手法である。

分子動力学法は分子の多数集まった系の統計的な平均値を議論するものである。

熱力学的な性質を求めるのが基本である。

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

を記述したもので、関数形とそれに含まれるパラメーター値を与えることで、決定する。

二酸化炭素に見合うポテンシャル関数として、今回、Dreiding を使用する。

$$E = D_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1)$$

$D_0 = 9.5700000e-002$ kcal/mol

$R_0 = 3.4046000e+000$ Å

R = 原子間距離 (Å)

ϵ_0 = 真空の誘電率

q_1, q_2 : C の電荷 0.4578 [e] O の電荷 -0.2289 [e]

e : 素電荷

2.3 Wagner 式

蒸気圧曲線の巨視的実験値を求める際に、Wagner 式[1]を用いた。

原稿受付 2012 年 3 月 5 日

発行 2012 年 7 月 26 日

Copyright © 2012 Hosei University

$$\ln\left(\frac{P}{P_c}\right) = \frac{(Ax + Bx^{1.5} + Cx^3 + Dx^6)}{(1-x)} \quad (2)$$

A : -6.95626

B : 1.19695

C : -3.12614

D : 2.99448

X : $X = 1 - T/T_c$ ($T_c = 304.1$ K)

2.4 アンサンブル

実験事実とシミュレーション結果を比較検討する場合には、シミュレーションでも、通常の実験条件に合わせて圧力や温度といった熱力学的な量をコントロールする必要がある。そのためには、何らかの方法で外力(圧力)や熱の移動の効果を取り入れなければならない。

主なアンサンブルには、NEV, NPH, NTV, NTP アンサンブルの4種類がある。

今回アンサンブルには、NTVを用いた。

NTV(定温法): 粒子数, 体積が一定。

温度は指定した値の近傍で揺らぐ。温度を指定した値になるように運動エネルギーを調節している。

2.5 CO₂の文献値

沸点 T_b : 194.7 K

臨界温度 T_c : 304.1 K

臨界圧力 P_c : 72.85 atm

臨界密度 d_c : 0.468 g/cm³

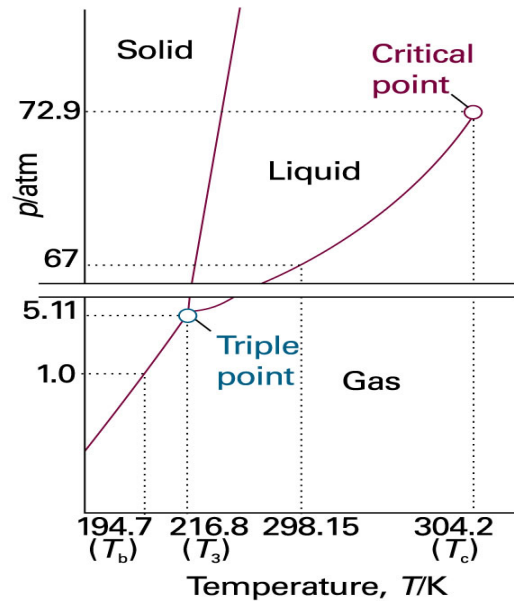


Fig.1 The experimental phase diagram for carbon dioxide[2]

3. 計算方法と計算条件

初めにCO₂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 (PE) が最小値を取る密度 (g/cm³) を見つけた。

使用ソフト : Materials Explorer 4.0pro ・ 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

温度 : 30 K

密度 : 0.1~1.6 g/cm³

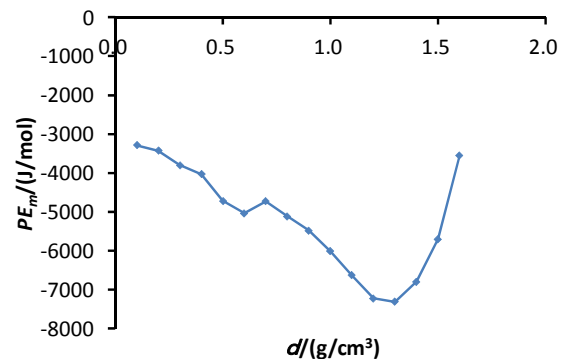


Fig.2 The plot of molar potential energy vs. density for carbon dioxide at 30K.

Fig.2 の得られた結果より、最も PE が低くなった

のは 1.3 g/cm^3 のときである。

Fig.3 に 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。

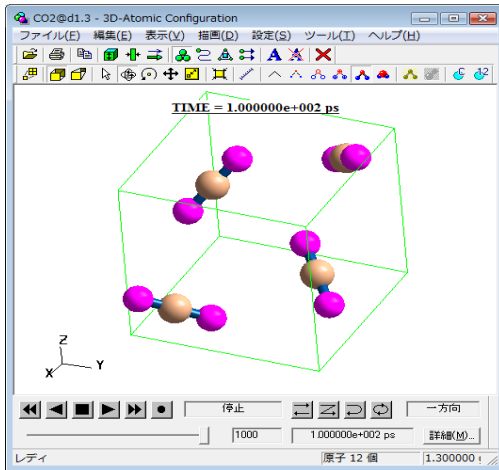


Fig.3 The stable configuration of carbon dioxide crystal

ここから二酸化炭素の表面張力と蒸気圧を求めるためのシミュレーションを次の 2 つの条件下で行った。

方法としては、液相部分の上に気相部分を張り合わせて気・液界面を作る。

その後、NTV アンサンブルのシミュレーションを行い平衡状態を作る。

平衡状態から表面張力、蒸気圧を決める。条件は以下の Table1 のように設定した。

Table1 Simulation conditions.

| condition | ① | ③ |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| software | Materials Explorer 5.0 | |
| density | 0.218709 g/cm^3 | 0.22 g/cm^3 |
| number of molecule | 436 | 1100 |
| ensemble | NTV | |
| the total number of steps | 2000000 | |
| time step | 1fs | |
| potential function | Dreiding | |
| temperature | 194.7~304.1K | |

これらの条件下でシミュレーションを行い、 CO_2 の表面張力、蒸気圧曲線を求めた。

蒸気圧 P_v の計算方法を以下に述べる。シミュレーションで得られるセルの圧力 P は、界面が z 軸に垂直な方向にあるので、表面張力の影響を受けるため、次の式が成り立つ。

$$P_v = P + P_z - (P_x + P_y) / 2 \tag{3}$$

$$\frac{\gamma}{l} \approx P_z - (P_x + P_y) / 2$$

ここで P_x, P_y, P_z は圧力テンソルの平均値であり、分子動力学法のモニター変数にある。 γ は表面張力また l は界面の厚さである。

計算時の初期配置は、先ほど求めた二酸化炭素の安定な結晶構造のセルの上に気体セルを貼り合わせ作成した。Fig.4 に示す。

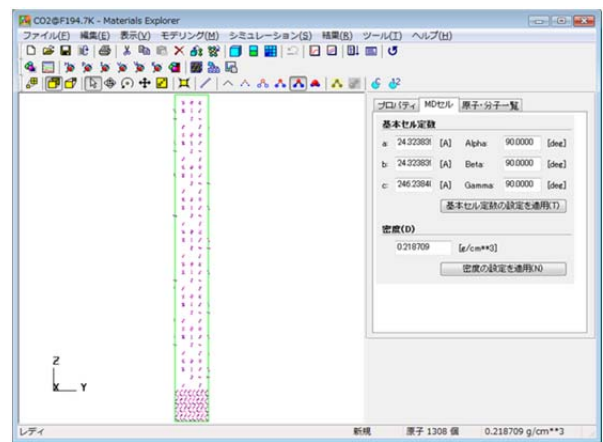


Fig.4 The initial configuration of the cell

4.結果

温度を上昇させ、温度に対する（表面張力/界面の厚さ）の変化について以下の Fig.5 のような結果が得られた。

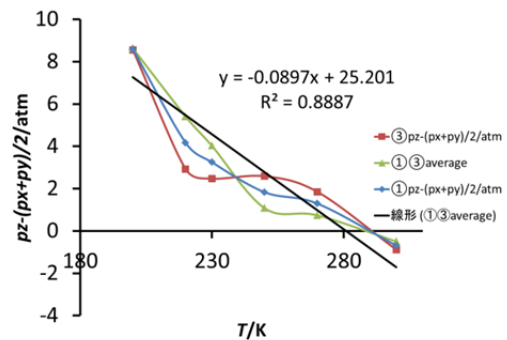


Fig.5 Surface tension is divided by interfacial thickness as a function of temperature for Dreiding carbon dioxide model.

線形近似曲線より，表面張力が 0 になるところの温度は，280.9 K であった。

温度を上昇させ，温度に対する蒸気圧の変化について以下の Fig.6 のような結果が得られた。

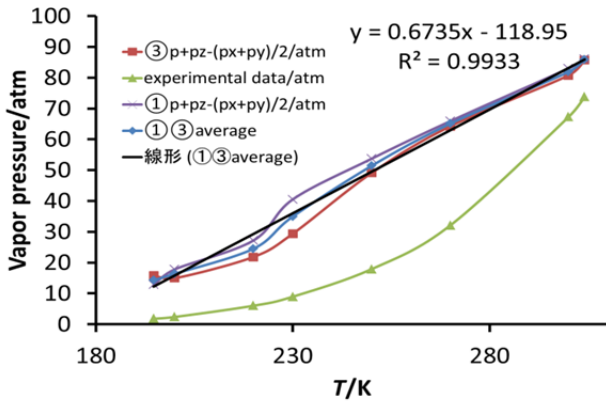


Fig.6 The vapor pressure of carbon dioxide as obtained from experiment, and the computer simulations of this work for the Dreiding model.

Fig.6 の線形近曲線に先ほどの $T = 280.9$ K をあてはめ，その時の圧力を求めたところ， $P = 70.2$ atm となった。

Table.2 Thermodynamic quantities of carbon dioxide as obtained from experiment at critical point and the computer simulations.

| | experimental results | | MD |
|--------------|----------------------|------------|-------|
| T_c/K | 304.1 | T/K | 280.9 |
| P_c/atm | 72.85 | P/atm | 70.2 |
| $d_c/g/cm^3$ | 0.468 | $d/g/cm^3$ | 0.22 |

温度，圧力ともに，シミュレーション結果は，実験値より低い数値が得られた。

またこの時の温度を上昇させ，温度に対する二酸化炭素のモル内部エネルギーの変化は，Fig.7 に示した結果となった。

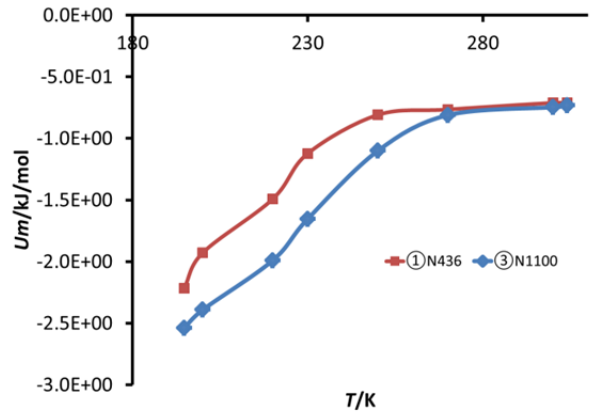


Fig.7 The plot of molar internal energy vs. temperature for carbon dioxide

今回 Fig.8-9 で示すように， $T = 270$ K 付近で界面が消え，完全な気体が得られることが分かった。

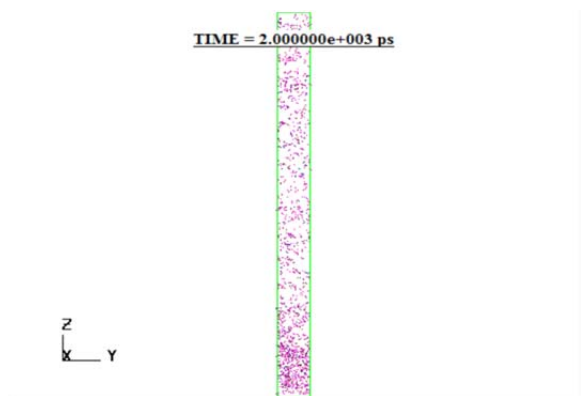


Fig.8 The final configuration of carbon dioxide ($T = 250$ K)

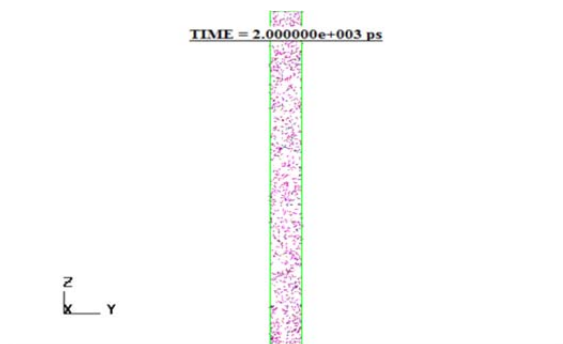


Fig.9 The final configuration of carbon dioxide ($T = 270$ K)

5. 考察

(表面張力/界面の厚さ) の温度変化の結果から，今回の二酸化炭素の温度は $T = 280.9$ K であったが，

実験値は $T_c = 304.1 \text{ K}$ であった。それは、今回の計算は密度を臨界密度に設定せず計算を行ったが、実際の実験値では臨界密度を用いていたためである。また今回、臨界密度より低い密度のところで計算を行ったため、実験値の臨界温度より低い温度になったと考えられる。

界面の有無は視覚的に確認することができ、シミュレーションは成功していると考えられる。

また、今回ポテンシャル関数に Dreiding を用いたが、実際の二酸化炭素とは誤差があるためにずれが生じたと考えられる。

蒸気圧曲線の結果から、圧力は $P = 70.2 \text{ atm}$ で臨界圧力 $P_c = 72.85 \text{ atm}$ より先ほどと同じ理由で小さい値となったが、二酸化炭素の蒸気圧が高く、温度が上昇に伴い上がるという特徴がみられ、妥当な値が求められたと考えられる。

資料として、計算に用いた input ファイル[3]、最終分子配置ファイル[4]、本文中のグラフと表のためのエクセルファイル[5]を添付する。

6. 結言

分子動力学シミュレーションを用いて、二酸化炭素の表面張力と蒸気圧曲線について今回求めたが、巨視的な実験値と近い値が得られほぼ適正な値が得られたと考えられる。より適正な値を求めるための改正点としては、ポテンシャル関数の設定、表面張力×界面の厚さが 0 となる温度を求める際の密度設定があげられる。

参考文献

- [1] 日本化学会, 改正 4 版 化学便覧 基礎編 II (1993)
- [2] P. W. ATKINS 訳 千原秀昭, 中村亘男, アトキン物理化学 (上) 第 6 版, 東京化学同人, 2001 年
- [3] [R555T194.7K2.inp](#)
- [4] [FCO2@1.3.bdl](#), [FT250K.bdl](#), [FT270K.bdl](#)
- [5] [研究①.xlsx](#), [研究②.xlsx](#), [蒸気圧曲線.xlsx](#)

