

K204

分子動力学シミュレーションを用いた高温高压アルコール水溶液の不均一性の解析

(東北大院工) ○(学)小野 巧・(学)小林 俊介・
(正)保科 貴亮・(正)大田 昌樹・(正)佐藤 善之・(正)猪股 宏*

【緒言】常温常圧下のメタノール水溶液は一相であるが、局所的には親水・疎水性のバランスに起因して不均一な構造をとることが知られている^[1]。凝集性と拡散性が拮抗している高温高压条件においては、溶液の不均一性がより顕著になるものと予想される。実際に 350°C 高压下の密度より、過剰モル体積 V^E を算出すると、メタノールモル組成 X_M の増加に伴い V^E は負から正に変化する挙動を示した。そこで分子動力学(MD)シミュレーションを用いてこの体積挙動を解析、考察した。その結果、 $X_M \sim 0.2$ 付近までは水分子を主体とした水素結合構造にメタノールが入り込むことで構造化が促進され、 $X_M > 0.2$ では構造化が維持できなくなり、メタノールの疎水性による水-メタノール間の相対的斥力が支配的になる可能性を指摘した^[2]。すなわち、この構造の変化に伴いミクロ的には組成と密度に関する不均一化が生じているものと考えられる。本研究では、この不均一性を定量的に評価するため、MDシミュレーションを用いて、溶液中の局所的な数密度の分布解析を行った。

【計算方法】メタノールの分子モデルには、Honma らの 3 サイトの OPLS-mTR モデル^[3]を、水分子には SPC-mTR モデル^[4]を用いた。いずれも分子の内部自由度を考慮した Flexible モデルである。計算は 350°C、密度は 20-35MPa での実験値^[5]を採用し、500 分子の NVT-ensemble で行った。計算時間ステップは分子間では 1 fs、分子内では 0.2 fs とし、最初の 100 ps を平衡化に用い、その後の 500 ps のデータを用いて解析を行った。

【解析と考察】図 1 に 350°C、20 MPa、 $X_M = 0.09$ におけるスナップショットを示す。(a)は全分子、(b)はメタノール分子のみを示した。これより、同種分子どうしの集合が確認できる。そこで不均一性の定量化を目的とし、計算セルを 1 辺 10 Å の立方体で分割し、各セルの数密度を算出した。メタノール水溶液の数密度分布を求めるために、分割したセル内の分子数を水、メタノール分子それぞれについてカウントした。N個の分子を含む分割セルの数を水分子、メタノール分子について表したものを図 2、3 にそれぞれ示す。水分子は X_M の増加に、またメタノール分子は X_M の減少に伴いピーク位置が分割セル内の分子数が小さくなる方向にシフトした。また水分子は水-rich 領域においてブロードなピークが見られたがこれは液体状態であり、メタノール-rich 領域においてメタノール分子同様なピークは見られなかったのは本条件下でメタノールが超臨界状態のためである。

ここで、グラフ y 軸切片 $f(n_w^0)$ 、 $f(n_M^0)$ は分子を含まない分割セルの個数を表すが、 $f(n_w^0)$ は X_M の減少に伴い増加した。特に $X_M \geq 0.73$ では $f(n_w^0)$ が同一 X_M 内で最

も大きな値を示した。一方で(n_M^0)は X_M が増加しても大きな変化は見られなかった。これより、メタノール-rich 領域では水分子が存在しない領域のほうが水の存在する領域よりも多いことを示している。一方、水-rich 領域ではメタノール分子が存在している領域のほうが、メタノール分子が存在していない領域よりも多く、分子種により同種分子間の凝集挙動が異なることが示唆された。現在この不均一性をより定量的に評価するために、配向性も考慮した分布を検討している。

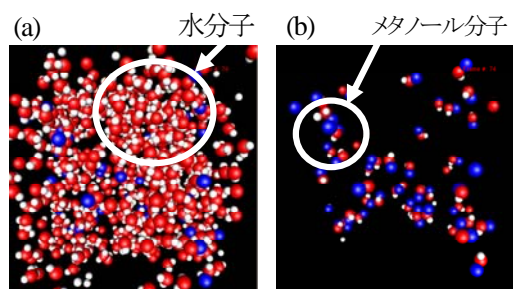


図1 メタノール水溶液のスナップショット

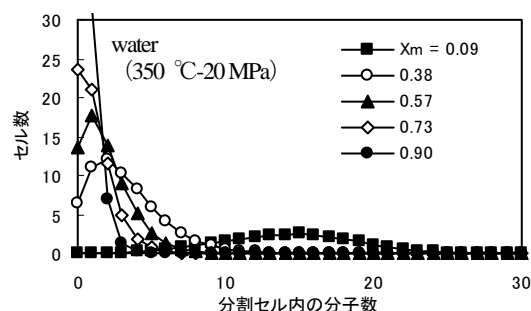


図2 メタノール水溶液内の水分子の空間分布

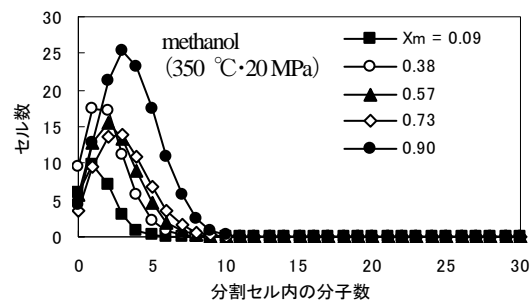


図3 メタノール水溶液内のメタノール分子の空間分布

【文献】[1] J.H.Guo et al., *phys. Chem. Lett.*, **91** (2003) 157401. [2] 小野ら, 化学工学会第 74 年回(2009). [3] T. Honma et al., *Fluid Phase Equilibria*, **194-197** (2002) 271. [4] T. Honma et al., *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 3960. [5] 小林ら, 化学工学会第 40 回秋季大会(2008).

* Tel:022-795-7283 Fax:022-795-7282
e-mail:inomata@scf.che.tohoku.ac.jp