

分子動力学法を用いた CO<sub>2</sub> の液体への溶解現象の解析○小寺 厚<sup>1</sup>, 平井 秀一郎<sup>1</sup>, 植村 豪<sup>1</sup>, 津島 将司<sup>1</sup>, 河村 雄行<sup>2</sup><sup>1</sup>東京工業大学大学院 理工学研究科 機械制御システム専攻  
(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-5)<sup>2</sup>岡山大学大学院 環境学研究科 資源循環学専攻  
(〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1)

## 【諸言】

溶解現象は、工学の広い分野で見られる基礎的かつ重要な現象である。溶解度は温度、圧力、そして溶質と溶媒の種類により一義的に決定される。溶質と溶媒の種類は、極性分子、無極性分子に分類され、それらが相互にどの程度の溶解が生じるかについては一般的な知見はあるものの、分子論的な基礎的研究は十分ではない<sup>(1)</sup>。

本研究では無極性分子の一つである CO<sub>2</sub> を溶質とする溶解現象を対象とした。近年では二酸化炭素排出量削減のための CO<sub>2</sub> 地中隔離 (CCS: Carbon capture and sequestration) や、CO<sub>2</sub> 利用技術の一つである、石油増進回収(EOR: Enhanced Oil Recovery)が注目されており、いずれも水や油に対する CO<sub>2</sub> 溶解メカニズムの解明が重要な課題となっている。そこで本研究では、基本的な溶媒である水を対象とした分子動力学シミュレーションを行った。CO<sub>2</sub> は水に対して疎水性水和をすることが知られており、分子動力学法を用いて CO<sub>2</sub> 分子の水和構造を再現し、分子構造や分子配置と溶解度の関係について考察した。

## 【方法】

本研究で用いた分子動力学法のポテンシャル<sup>(2)</sup>では分子内、分子間の区別を行わず、構成する全原子に関する原子間相互作用のみを考慮した。CO<sub>2</sub> 分子に関しては、次式に示す任意の2個の原子間に働く2体間ポテンシャルを使用した。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

$$+ D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (r_{ij} - r_{3ij})^2]$$

一方、水分子においては、上記の2体間ポテンシャルの他に、結合の方向性を定めるために H-O-H 間に働く3体ポテンシャルを追加した。

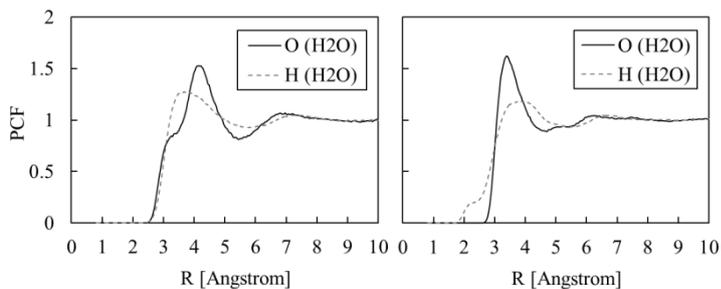
$$U_{ijk}(\theta_{ijk}, r_{ji}, r_{jk}) = f_k [1 - \cos\{2(\theta_{ijk} - \theta_0)\}] \sqrt{k_i k_k} \quad , \quad k_i = \frac{1}{\exp[g_r (r_{ij} - r_m)] + 1} \quad (2)$$

各原子間相互作用を表すパラメータは実験結果を再現するよう定めている。

静電相互作用の計算は Ewald 法を、分子の運動は速度 Verlet 法をそれぞれ用いた。計算は、粒子数  $N$ 、圧力  $P$ 、温度  $T$  を一定とした NPT アンサンブルで計算しており、圧力は  $P = 0.1$  MPa、温度は  $T = 300$  K とした。粒子数においては、溶媒である水分子を 8000 分子に対して、溶質である CO<sub>2</sub> 分子を 1 分子として計算を行った。圧力の制御は基本セルの形状のスケージングにて行い、温度の制御は粒子速度のスケージングで行った。計算の時間刻みは 0.4 fs とし、平衡状態を確認した後、400 ps の計算・解析を行った。

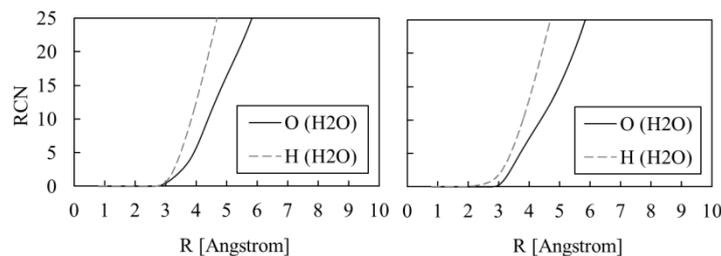
## 【結果・考察】

動径分布関数と積算配位数をそれぞれ図 1, 図 2 に示す。図 1 (a) の C 原子(CO<sub>2</sub>)の周りの動径分布関数において、O 原子(H<sub>2</sub>O)の分布が 4.13 Å 付近で最大値、5.37 Å 付近で極小値を取っている。このことから C 原子から 5.37 Å 付近までが第一水和圏と考えることができる。一方図 1 (b) の O 原子(CO<sub>2</sub>)の周りの動径分布関数から、H 原子(H<sub>2</sub>O)が O 原子(H<sub>2</sub>O)に比べて近い位置に分布していることが分かる。これは、電荷によるクーロン相互作用に起因すると考えられ、O 原子(CO<sub>2</sub>)の周



(a) Around C atom (CO<sub>2</sub>) (b) Around O atom (CO<sub>2</sub>)

Fig.1 Pair correlation functions (PCF)



(a) Around C atom (CO<sub>2</sub>) (b) Around O atom (CO<sub>2</sub>)

Fig.2 Running coordination numbers (RCN)

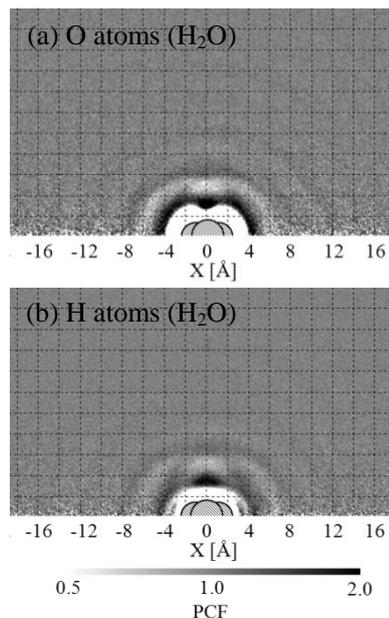


Fig.3 Distribution of O atoms (H<sub>2</sub>O) and H atoms (H<sub>2</sub>O) around CO<sub>2</sub> molecule

りには H<sub>2</sub>O 分子は、H 原子の方がより近い配置を取っている。また、第一水和圏の領域とした C 原子から 5.37 Å における積算配位数はおよそ 20 の値を示していることが図 2 (a) より読み取れる。この値は CO<sub>2</sub> クラスレートの積算配位数の値とほぼ同値<sup>(3)</sup>であり、水溶液中でもクラスレートと同様の水和構造が形成されている可能性が示唆されている。

次に CO<sub>2</sub> 分子からの H<sub>2</sub>O 分子の相対分布を、動径分布関数と同様に平均数密度の比より調べた。図 3 (a) および (b) では C 原子を原点、CO<sub>2</sub> 分子の長軸を X 軸に一致させた際の O 原子(H<sub>2</sub>O)と H 原子(H<sub>2</sub>O)の分布を示している。図 3 (a), (b) どちらにおいても、原子が密に存在する領域が層状に形成されており、CO<sub>2</sub> 分子を H<sub>2</sub>O 分子が取り囲む様子が明瞭に読み取れる。特に第一水和圏においては原子が非常に密な状態であることが分かる。また、第一水和圏よりも密度は低いが、第二水和圏の外側にも H<sub>2</sub>O 分子が密な領域が何層も分布しており、CO<sub>2</sub> 分子からある程度遠い領域においても、水和の影響を受けていると考えられる。

第一水和圏の形状に注目すると、図 3 (a) の O 原子(H<sub>2</sub>O)はピーナツ形状に分布、図 3 (b) の H 原子(H<sub>2</sub>O)は楕円形状に分布している。O 原子(H<sub>2</sub>O)と比べて、H 原子(H<sub>2</sub>O)の方が CO<sub>2</sub> の近傍まで分布し、特に O 原子(CO<sub>2</sub>)に近い位置に分布が広がっていることから、水和形状がクーロン相互作用に影響されていることが考えられる。また、第一水和圏では、H 原子(H<sub>2</sub>O)よりも O 原子(H<sub>2</sub>O)の方が密に分布する領域が明瞭であり、CO<sub>2</sub> 分子に対する H<sub>2</sub>O 分子の相対位置が O 原子(H<sub>2</sub>O)により決定され、H 原子(H<sub>2</sub>O)は O 原子(H<sub>2</sub>O)よりも比較的自由に動けることが考えられる。

また、第一水和圏の H<sub>2</sub>O 分子は水和圏内に留まるのではなく、時間経過とともに周囲に拡散していく様子が計算により観察された。このことから、図 3 においては第一水和圏と第二水和圏が鮮明に分かれてはいるが、水和圏間では絶えず H<sub>2</sub>O 分子の交換が生じていると考えられる。

以上の結果から、CO<sub>2</sub> の水への溶解には、水和現象が大きく影響していることが予想される。溶解度を分子論的に考えると、CO<sub>2</sub> 溶解時は CO<sub>2</sub> 分子の周囲を H<sub>2</sub>O 分子が取り囲んで水和構造を形成するため、CO<sub>2</sub> 分子同士は互いに近づきにくい状態になる。このため、各 CO<sub>2</sub> が形成する水和圏同士の反発により、CO<sub>2</sub> 分子同士が接近できる距離が制限される結果、H<sub>2</sub>O 分子と CO<sub>2</sub> 分子の存在割合が溶解度として規定される可能性が考えられる。

#### 参考文献

- (1) 上平 恒, 「水の分子工学」, 講談社, 1998.
- (2) 河村 雄行, 低温科学 **64** (2006) p.3.
- (3) K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, J. Phys. Chem. B **105**, 4200 (2001)