

分子動力学シミュレーションによるLennard-Jonesモデルを用いた水素及び硫化水素の水への溶解度

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke / 岩渕, 忠敏 / IWABUCHI, Tadatoshi

(出版者 / Publisher)

法政大学計算センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of Computer Center, Hosei University / 法政大学計算センター研究報告

(巻 / Volume)

9

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

1996-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00024708>

分子動力学シミュレーションによる Lennard-Jones モデルを用いた 水素及び硫化水素の水への溶解度

岩淵 忠敏

法政大学大学院工学研究科機械工学専攻

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

分子動力学 (MD) シミュレーションにより気体の溶解度を計算するには化学ポテンシャルを求めなければならない。化学ポテンシャルの計算において Kirkwood のカップリングパラメータ法を使用して溶解度を求めた。MD は溶質 1 分子、溶媒 107 分子で合計 108 分子の系で、温度 $T = 1.5\epsilon_{BB}$ 、密度 $\rho = 0.1 \sim 0.6\sigma_{BB}^{-3}$ で計算した。ここで ϵ_{BB} と σ_{BB} は溶媒の Lennard-Jones (LJ) パラメータである。LJ モデルを用いた計算結果が、どこまで地球化学の実験結果を再現するか木島らの $440, 450^\circ\text{C}$ における実験データと比較した。超臨界温度のような高温領域では水に対して LJ モデルを用いても、実験データとよく対応した溶解度を求められることが分かった。

1. はじめに

気体の溶解度を推定する必要性は、化学及び化学工業分野において極めて多いにも関わらず、十分な実測値もなく測定は主に 25°C 付近におけるものである。種々の圧力、温度、密度における気体の溶解度の認識は地球化学において極めて重要であり、その中でも特に気体の溶解度を求めるのに必要とされる温度は 500°C 以下の超臨界温度及び未臨界温度領域である。これらの温度領域における気体の溶解度実験値は、地球化学で一部報告されているにすぎない [1]。そんな視点からコンピュータシミュレーションを用いて気体の溶解度が推測できれば、地球化学だけでなく工業的な化学プロセスにも大きな役割を果たすはずである。

コンピュータシミュレーションによる気体の溶解度の計算の基礎は化学ポテンシャルの計算であり、シミュレーションからの化学ポテンシャルの直接的計算は、繊細でなおかつ困難なため近年かなり興味を持たれてきている。分子動力学 (MD) シミュレーションから化学ポテンシャルを計算するために、ここでは Kirkwood のカップリングパラメータ法を使用した。

また、この研究では $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 系にそれぞれ Lennard-Jones (LJ) モデルを用いた。LJ モデルは一般に単純流体に用いられ、溶媒となる H_2O 系には使用しない。それは水分子が特異性を持つためである。しかし水が特異なのは室温程度と温度がそれほど高くないときである。今回の研究で我々が議論したいのは超臨界温度のような高温であるので、高温では水の特異性はほとんどないと考え LJ モデルでも系をマクロに再現できるという仮説を提案した。

以上をふまえて、本研究ではそれぞれの系の化学ポテンシャル及び溶解度を計算し、 $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系では 450°C 、 $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 系では 440°C での木島らの実験データ [1][2] との比較を報告する。

2. 計算方法

2.1 化学ポテンシャル・溶解度の計算

気体の流体への溶解度を求めるのに最適なモデル溶液は無限に希薄な溶液であり、無限希薄溶液において溶質の残留化学ポテンシャル μ_A と気体の溶解度を表すヘンリー定数 K_A は次のような関係がある [3][4]。

$$\mu_A/kT = \ln(K_A/\rho kT) \quad (1)$$

ここで T は温度、 ρ は密度、 k はボルツマン定数である。また、溶液中の溶質の化学ポテンシャル μ_{AS} は Kirkwood 式では二項からなる次のような式で書かれる [4][5]。

$$\mu_{AS} = kT \ln(\rho \Lambda^3 q^{-1}) + \int_0^1 \langle \psi_A \rangle_\xi d\xi \quad (2)$$

Λ は溶質の deBroglie 波長であり、 q は分子分配関数である。第一項は理想気体の標準化学ポテンシャルを表している。第二項の溶質の残留化学ポテンシャルを簡単のために以下では溶質の化学ポテンシャルと呼ぶことにする。つまり、

$$\mu_A = \int_0^1 \langle \psi_A \rangle_\xi d\xi \quad (3)$$

と書き直せる [6]。ここで $\langle \rangle_\xi$ は一個の溶質 A 分子がカップリングパラメータ ξ によって他の $(N-1)$ 個の溶媒 B 分子に含まれる系でのアンサンブル平均である。 ψ_A は溶質 - 溶媒間相互作用エネルギーで次式のように書かれる。

$$\psi_A = \sum_{j=1}^{N-1} \phi_{Aj} \quad (4)$$

TABLE 1 LJ流体の臨界点[7]

| T_c (ϵ_{BB}/k) | ρ_c (σ_{BB}^{-3}) | P_c ($\epsilon_{BB}/\sigma_{BB}^3$) |
|-----------------------------|---------------------------------|---|
| 1.3396 | 0.3108 | 0.1405 |

$$\phi_{Aj} = 4\epsilon_{Aj} \left\{ \left(\frac{\sigma_{Aj}}{r_{Aj}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Aj}}{r_{Aj}} \right)^6 \right\} \quad (5)$$

ϕ_{Aj} はLJ溶質-溶媒間ペアポテンシャルであり、 ϵ はエネルギー、 σ は長さの単位である。 r_{Aj} は溶質-溶媒分子間距離である。溶質A分子にとって実際のエネルギー $\xi\psi_A$ であり、カップリングパラメータ ξ により溶質-溶媒間相互作用エネルギーが0~100%に変化する(図1)。つまり(3)式のようにカップリングパラメータ ξ を0.0→1.0に変化させ、積分することにより化学ポテンシャルが求められる。

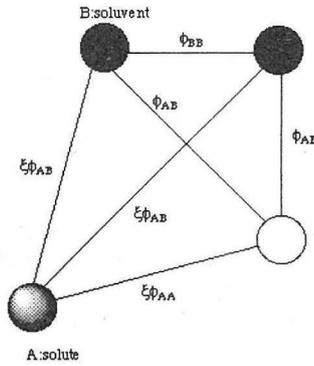


Fig. 1. モデル溶液、一般の濃度におけるAB混合物にカップリングパラメータ ξ を含む溶質分子1個を考える[6]。

2.2 LJパラメータの決定

この研究では H_2-H_2O 及び H_2S-H_2O 系にそれぞれ無限に希薄な二種類からなるLJモデル溶液を用いているので、それぞれの物質のLJパラメータを決定しなければならない。それぞれの物質の臨界体積及び臨界温度をLJ流体の臨界体積及び臨界温度(表1)に合うように換算し、LJパラメータを決定した。換算に使用した H_2 、 H_2S 及び H_2O の臨界温度、臨界体積、臨界圧力を表2に示す[8]。また溶質をA分子、溶媒をB分子としてその溶液を $\epsilon_{AB}/\epsilon_{BB} = C$ ($\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB}}$ 。ここで ϵ_{AA} は溶質のエネルギーパラメータ、 ϵ_{BB} は溶媒のエネルギーパラメータ)、 $(\sigma_{AB}/\sigma_{BB})^3 = D$ ($\sigma_{AB} = \frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2}$ 。ここで σ_{AA} は溶質のサイズパラメータ、 σ_{BB} は溶媒のサイズパラメータ)というエネルギー比パラメータとサイズ比パラメータで定義する[3]。それぞれの値を表3に示す。

2.3 MDシミュレーション

周期境界条件の立方体の箱の中に108分子(溶媒107分子+溶質1分子)を入れ、それぞれの溶質分子におけ

TABLE 2 H_2, H_2S, H_2O の臨界点[8]

| mole. | T_c (K) | V_c (cm^3/mol) | P_c (bar) |
|--------|-----------|----------------------|-------------|
| H_2 | 33.2 | 65.1 | 13.0 |
| H_2S | 373.2 | 98.6 | 89.4 |
| H_2O | 647.3 | 57.1 | 221.2 |

る比パラメータC、Dの値を用いて、超臨界温度 $T = 1.5\epsilon_{BB}/k$ 、密度 $\rho = 0.1 \sim 0.6\sigma_{BB}^{-3}$ で計算した。分子間相互作用のカットオフ距離は箱の一辺の半分である。 $timestep = 20fsec$ で温度制御(5000step)+平衡化(5000step)を繰り返した後の120,000stepで溶質-溶媒間相互作用エネルギーのアンサンブル平均を計算する。カップリングパラメータ $\xi = [0, 1]$ の間での24ポイントで ξ を変化させながら計算した。108分子系を用いた理由は計算時間の短縮化であるが、この場合の誤差の検討を以下に行った。108分子系の他に $C=1.0, D=1.0$ 、温度 $T = 1.5\epsilon_{BB}$ 、密度 $\rho = 0.6\sigma_{BB}^{-3}$ での256分子系でも計算した。これらのMDから求められた化学ポテンシャルについて108分子系、256分子系での計算値とShingらのモンテカルロ法による計算値[3]とを比較している(表4)。表に示すようにShingらの計算値と比べ108分子系ときは7%程誤差があるが256分子系では誤差無く一致した。サンプル数が多い分256分子系は高い精度で求められるが計算時間の短縮化のために、ここではあえて108分子系を使用した。

3. 計算結果

各密度での ξ に対する溶質溶媒間相互作用エネルギー $\langle\psi_A\rangle_\xi$ の変化を図2、図3に示した。図2は H_2-H_2O 系、図3は H_2S-H_2O 系でのものである。それぞれの図において(3)式の積分が行われるが、どちらの図も $\xi = 0.0$ 近傍で急激に上昇する(正確には $\xi = 0$ で $\langle\psi_A\rangle_\xi = \infty$)。そのため ξ に対する積分は非常に困難で不正確である。そこで ξ に対する $\langle\psi_A\rangle_\xi$ の代わりに新しいパラメータ y を次式によって定義する。

$$y = \xi^{1/n} \quad (6)$$

(3)式は次式に書き直され、

$$\mu_A = \int_0^1 ny^{n-1} \langle\psi_A\rangle_\xi dy = \int_0^1 X(y) dy \quad (7)$$

ここで n は任意に選択されるが我々は $n=4$ とした。すると被積分関数 $X(y)$ は比較的簡単な関数に変換される。その結果を図4に示す。図4の曲線を最小二乗法で近似し積分することによって化学ポテンシャル μ_A が求められる。その化学ポテンシャルの計算結果を図5にプロットした。この図で H_2-H_2O 系と H_2S-H_2O 系を比較すると H_2-H_2O 系の方が化学ポテンシャルが大きいのが分かる。さらにこれらの系での H_2 と H_2S の化学ポテンシャルは H_2O-H_2O 系での H_2O の化学ポテンシャルより大きいことが分かる。また、 H_2-H_2O 系では低密度になるほど化学ポテンシャルが小さくなるが、 H_2S-H_2O 系では $\rho = 0.3\sigma_{BB}^{-3}$ 近傍で極小値をとる。

さらに求められた μ_A を(1)式に代入することによってヘンリー定数 K_A を得ることができる。図6と図7で

それぞれの系でのMDの結果と木島らの実験値とのヘンリー定数の比較をした。横軸には密度をとり密度依存性を示した。これらの図をみるとどちらの系とも密度の大きいところでは60%程の誤差はあるが、密度の小さいところではほぼ一致している。以上より計算値は実験値とよく対応していると言える。

また溶解度をより一般的に表すため、図8と図9においてそれぞれの系でのモル分率を示し実験値と比較した。無限に希薄な溶液のとき溶質のモル分率 x_A はヘンリー定数 K_A と以下のような関係がある [9]。

$$x_A = p_A / K_A \quad (8)$$

ここで p_A は溶質分子が気相で持つ分圧である。さらに気体の溶解度は通常、分圧が 1atm(1bar) のときの溶液におけるモル分率で表されるので、

$$x_A = 1(\text{bar}) / K_A \quad (9)$$

と表される。図8、図9の両方とも低密度の方がよく溶けることが分かる。さらにそれぞれの系について比較すると水素の方が水に溶けにくいことが分かる。

これらを考慮して溶解度は比パラメータ C, D への依存性で整理できる。ここで表5は温度 $T = 1.5\epsilon_{BB}$ 、密度 $\rho = 0.6\sigma_{BB}^{-3}$ 、分子数108個における様々な C, D での化学ポテンシャルの比較を示した [3]。溶質の残留化学ポテンシャルは溶媒 (C=1, D=1) のそれと比較され、溶質の化学ポテンシャルが純溶媒のときと比べ下がるのは表5に示す通り、エネルギー比パラメータ C が $C > 1.0$ のときか、またはサイズ比パラメータ D が $D > 1.0$ のときである。逆に $C < 1.0$ または $D < 1.0$ のときは純溶媒のときと比べ溶質の化学ポテンシャルが上がる (表5、図5)。今回の研究ではどちらの系も $C < 1.0, D > 1.0$ のモデルであったが、 $H_2 - H_2O$ 系ではサイズ比パラメータ D がほぼ1であったので、エネルギー比パラメータ C に大きく依存し、溶質の化学ポテンシャルは純溶媒のときと比較して大きく上昇したと考えられる。一方 $H_2S - H_2O$ 系では D がおよそ1.5に近く、Cも $H_2 - H_2O$ 系ほど小さくないので水素を溶かしたときほど H_2S の化学ポテンシャルが上昇しなかったのではないかと考える。すなわち、溶質の化学ポテンシャルはサイズ比パラメータ D よりエネルギー比パラメータ C に対する依存性が大きいことが分かる。また化学ポテンシャルの C, D への依存性は高密度の方が顕著に現れることが分かった。

4. おわりに

以上、本MDシミュレーションでの溶解度の計算値及び考察を報告した。本研究の結果は木島らの実験データとよく対応していた。108分子と分子数は少なかったが、超臨界温度のような高温領域での実際の $H_2 - H_2O$ 及び $H_2S - H_2O$ 系はLJモデルでもマクロに再現できることが分かった。このシミュレーション結果は高温領域で疎水性気体を水に溶かし溶解度を求める実験に有効であることを示すものである。

REFERENCES

- [1] N.Kishima and H.Sakai, "Fugacity - concentration relationship of dilute hydrogen in water at elevated temperature and pressure." Earth and Planetary Science Letters, 67, p79-86, 1984.
- [2] N.Kishima, "A thermodynamic study on the pyrite-pyrrhotite-magnetite-water at 300 - 500°C with relevance to the fugacity /concentration quotient of aqueous H_2S ." Geochemica et Cosmochemica Acta Vol.53, p2143-2155, 1989.
- [3] K.S.Shing, K.E.Gubbins and K.Lucas, "Henry constants in non-ideal fluid mixtures Computer simulation and theory." Mol.Phys., vol.65, no.5, p1235-1252, 1988.
- [4] W.C.Swope and H.C.Andersen, "A Molecular Dynamics method for calculating the Solubility of Gases in Liquids and Hydrophobic Hydration of Inert-Gas Atoms in Aqueous Solution." J.Phys.Chem., 88, p6548-6556, 1984.
- [5] A.Ben-Naim, "Water and Aqueous solutions." Plenum, 1974.
- [6] K.S.Shing and S.T.Chung, "Computer Simulation methods for the Calculation of solubility in supercritical extraction systems." J.Phys.Chem., 91, p1674-1681, 1987.
- [7] J.Kolafa and I.Nezbeda, "The Lennard-Jones fluid: An accurate analytic and theoretically-based equation of state." Fluid Phase Equilibria, 100, p1-34, 1994.
- [8] R.C.Reid, J.M.Prausnitz and B.E.Poling, "The properties of Gases and Liquids," 4th edition. McGraw-Hill, 1987.
- [9] P.W.Atkins 著, 千原秀昭・稲葉章 訳, "アトキンス物理化学要論", 東京化学同人, 1994.

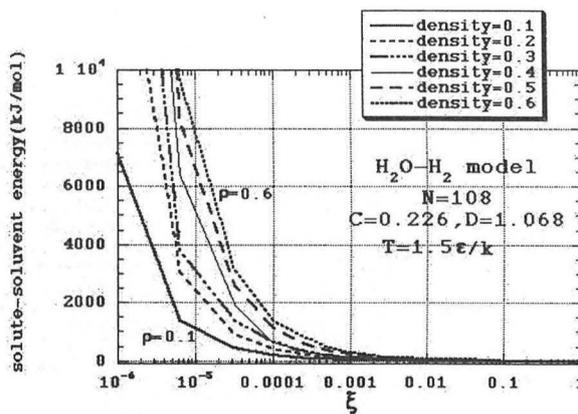


Fig. 2. $H_2 - H_2O$ 系での各密度における ξ に対する溶質溶媒間相互作用エネルギー $\langle \psi_A \rangle_\xi$ の変化

TABLE 3 H_2, H_2S, H_2O のLJパラメータ

| mole. | ϵ/k (K) | σ (Å) | C | D |
|--------|------------------|--------------|-------|-------|
| H_2 | 24.78 | 3.227 | 0.226 | 1.068 |
| H_2S | 278.6 | 3.706 | 0.759 | 1.331 |
| H_2O | 483.2 | 3.089 | 1.00 | 1.00 |

TABLE 4 化学ポテンシャルの比較

| 分子系 | μ_A (ϵ_{BB}) |
|------------|-----------------------------|
| 108分子系 | -1.81 |
| 256分子系 | -1.68 |
| Shing(108) | -1.68 |
| Shing(256) | -1.68 |

TABLE 5 各C,Dについての化学ポテンシャルの比較 [3]

| C | D | μ_A (ϵ_{BB}) |
|-----|-----|-----------------------------|
| 1.0 | 0.5 | -1.37 |
| 1.0 | 1.0 | -1.68 |
| 1.0 | 2.0 | -1.84 |
| 1.0 | 2.7 | -1.28 |
| 0.5 | 1.0 | 2.05 |
| 1.0 | 1.0 | -1.68 |
| 1.5 | 1.0 | -5.86 |
| 2.0 | 1.0 | -10.3 |

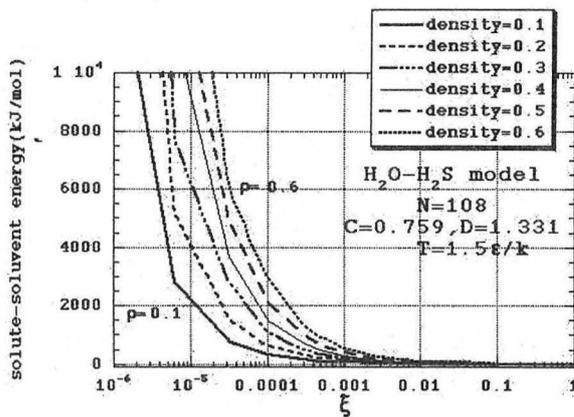
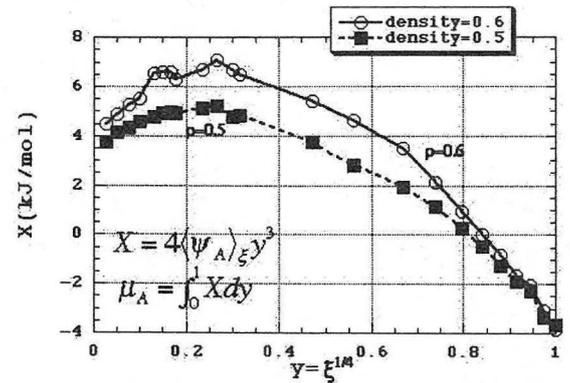
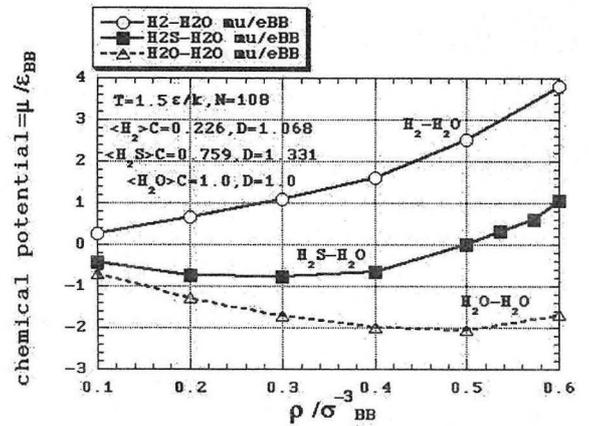
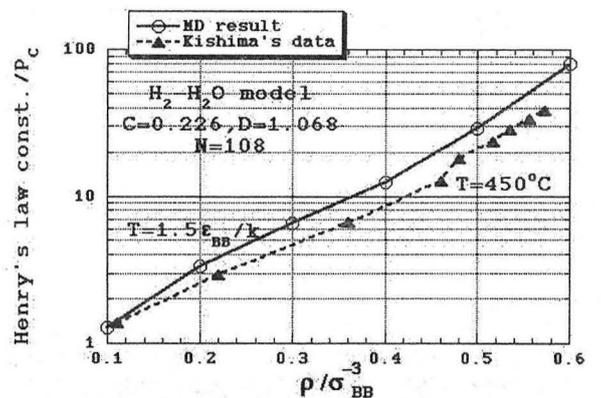
Fig. 3. $H_2S - H_2O$ 系での各密度における ξ に対する溶質溶媒間相互作用エネルギー $\langle\psi_A\rangle_\xi$ の変化Fig. 4. $H_2 - H_2O$ 系での y と X に変数変換した例

Fig. 5. 各密度に対する化学ポテンシャルの計算結果

Fig. 6. $H_2 - H_2O$ 系での各密度に対するヘンリー定数の計算結果と実験値[1]との比較

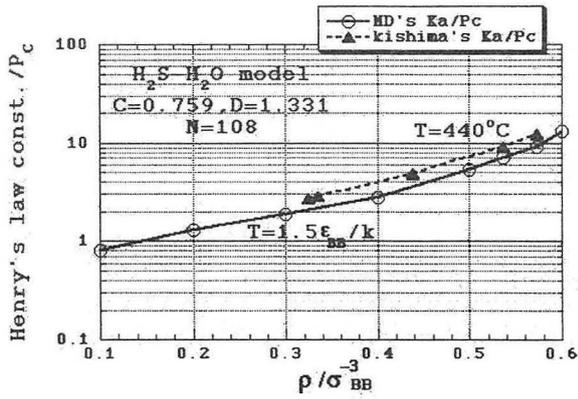


Fig. 7. $H_2S - H_2O$ 系での各密度に対するヘンリー定数の計算結果と実験値[2]との比較

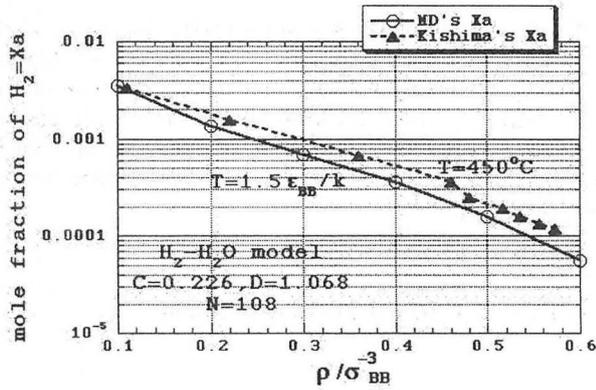


Fig. 8. $H_2 - H_2O$ 系での各密度に対するモル分率の計算結果と実験値[1]との比較

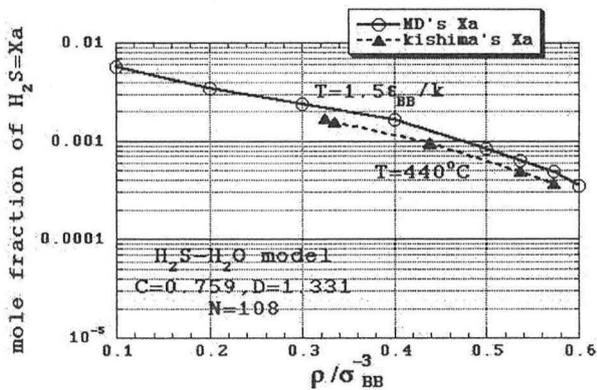


Fig. 9. $H_2S - H_2O$ 系での各密度に対するモル分率の計算結果と実験値[2]との比較

キーワード.

分子動力学シミュレーション, レナードジョーンズモデル, 化学ポテンシャル, ヘンリー定数

.....

Summary.

**The Solubility of Hydrogen and H_2S in water
using Lennard-Jones model with Molecular Dynamics Simulation**

Tadatoshi Iwabuchi

Mechanical Engineering Major, Engineering Division, Graduate Course, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Material Chemistry, College of Engineering, Hosei University

The basis for the present calculation of the solubility of gases by molecular dynamics (MD) simulation is the evaluation of the chemical potential. In this paper, we used Kirkwood's coupling parameter method and obtained the solubilities. These were investigated by MD simulations under the following conditions: At supercritical temperature of $T = 1.5\epsilon_{BB}$ and densities of $\rho = 0.1 \sim 0.6\sigma_{BB}^{-3}$, the system included single solute molecule and 107 solvent molecules, where ϵ_{BB} and σ_{BB} are Lennard-Jones (LJ) parameters of the solvent. The results on LJ model are compared with Kishima's experimental data at 440, 450°C in geochemistry, and the comparison was satisfactory in the high temperature region as supercritical temperatures.

Keywords.

Molecular dynamics simulation, Lennard-Jones model, chemical potential, Henry's law constant