

## 分子動力学計算を用いた水 - 二酸化炭素超臨界混合流体中 におけるイオン間の会合

(上智大理工) 宮井康多、由井和子、内田 寛、板谷清司、幸田清一郎

【序】 水の臨界点近傍では塩の溶解度が大きく低下することが知られている。しかし、超臨界混合流体の構造については未知な部分が多い。我々は昨年、分子動力学(MD)計算を用いて水 - 二酸化炭素 -  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  超臨界混合流体の構造の検討を行い、水 - 二酸化炭素は斥力型構造をとり、 $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  は水側に存在し、また流体中の二酸化炭素濃度、 $\text{NaCl}$  濃度が増加すると水 - 二酸化炭素が分離する傾向にあることを報告した<sup>1)</sup>。このことは二酸化炭素、 $\text{NaCl}$  の添加によって一相領域が高温高压側にシフトする実験結果<sup>2)</sup>に対応していると考えられる。

塩の生成について重要となるのは  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  の会合である。水 - 二酸化炭素混合流体では無極性分子である二酸化炭素が存在しているため、混合流体中における  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  の会合について明らかにする必要がある。本研究では二酸化炭素濃度と  $\text{NaCl}$  濃度を変えて MD 計算を行い、 $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  間の会合状況にみられる変化について検討した。

【計算方法】  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$  -  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  混合流体の構造を、温度 673 K、全密度 0.001 - 0.04 mol cm<sup>-3</sup>、 $\text{CO}_2$  モル分率 ( $x_{\text{CO}_2}$ ) 0 - 0.2、 $\text{NaCl}$  モル分率 ( $x_{\text{NaCl}}$ ) 0 - 0.1 の範囲で MD 計算を行った。ポテンシャルにはクーロンポテンシャルと Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルを用いた。 $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  間は SPC/E モデル、 $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$  間は MSM3 モデル<sup>3)</sup>、 $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  間は Smith and Dang モデル<sup>4)</sup>を用いた。異種原子間の L-J パラメーターは Lorentz-Berthelot 則で算出した。MD 計算は *NVT* アンサンブルで行い、温度制御は Berendsen 法、クーロン力の補正は Ewald 法、運動方程式は Leapfrog 法を用い、カットオフは  $L/2$  とした ( $L$ : 格子サイズ)。計算時間は 1 step = 0.5 fs とし、平衡化時間 100 ps を経て、サンプリングは 500 ps 間行った。

【結果と考察】  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  の構造については、イオン同士が接触する Contact-Ion Pair (CIP)、互いの第一配位圏が重なる Solvent-Shared Ion Pair (SSHIP)、イオンが完全に分離した Solvent-Separated Ion Pair (SSIP) の構造が考えられる。CIP の存在確率が高いほど  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  の会合しやすいことを示し、塩の生成に大きく寄与すると考えられる。ここでは 4 以内を CIP とし、4 - 6 を SSHIP とした。以下、 $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CO}_2$  を 254 個とし、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  各 1 個ずつの系で、異なる初期配置から MD 計算を行い、3 回の平均を取った場合について述べる。

$x_{\text{CO}_2}$  が 0 における  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  動径分布関数の密度依存性を Fig.1 に示す。密度が増加するとともに、3 付近の第一ピークが減少し、5 付近に第二ピークがみられるようになった。密度増加と共に CIP が減少していることがわかった。

密度 0.02 mol cm<sup>-3</sup> における  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  動径分布

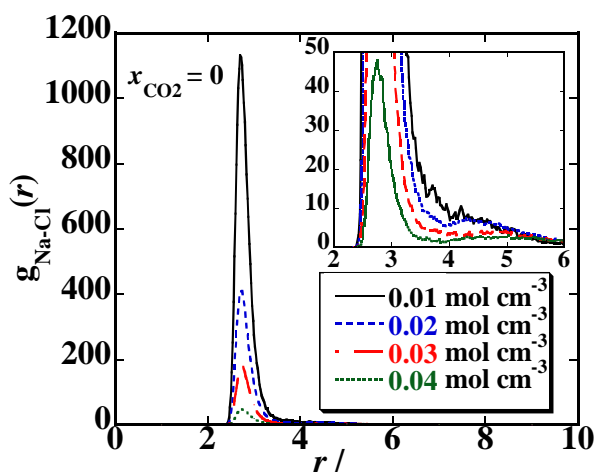


Fig.1  $\text{Na}^+$  -  $\text{Cl}^-$  動径分布関数の密度依存性

関数の  $x_{\text{CO}_2}$  依存性を Fig.2 に示す。 $x_{\text{CO}_2}$  が増加するに従い、第一ピークが増加していった。これは  $x_{\text{CO}_2}$  が増加するに伴い平均の  $\text{H}_2\text{O}$  数密度が減少するため、 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  の CIP が増加したと考えられる。

CIP 存在確率の全密度に対する  $x_{\text{CO}_2}$  効果を Fig.3 に示す。 $x_{\text{CO}_2}$  が増加するに伴い CIP 存在確率が増加する Fig.2 の結果は、必ずしも全ての密度において明確にみられなかった。 $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  は斥力型構造をとるため、Fig.4 の  $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) - \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  動径分布関数から判断できるように、 $x_{\text{CO}_2}$  が増加すると水の局所密度は増大する。 $x_{\text{CO}_2}$  の増加にしたがって、 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  の CIP 存在確率は増加するが、同時に水の局所密度が増加するため CIP 存在確率が減少し、両者の効果が相殺して CIP の存在確率に大きな変化がみられない場合があると考えられる。

SSHIP 存在確率の全密度への  $x_{\text{CO}_2}$  依存性を Fig.5 に示す。SSHIP 存在確率は純水において密度増加に伴い 13% 付近で一定になっているが、 $\text{CO}_2$  が存在すると、13% より大きくなっている。これは、 $\text{CO}_2$  によって区切られた  $\text{H}_2\text{O}$  構造中に  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  が存在するため、 $x_{\text{CO}_2}$  の増加に伴い SSIP よりも SSHIP をとりやすくなるためだと考えられる。

以上のことより、 $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  超臨界混合流体中での、 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  構造に対する  $\text{CO}_2$  の依存効果が明らかになった。

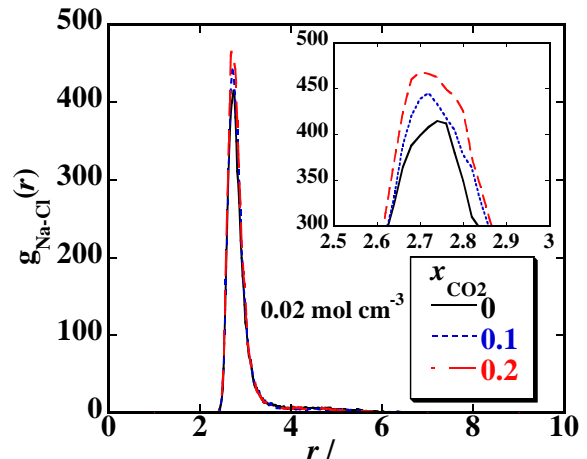


Fig.2  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  動径分布関数の  $x_{\text{CO}_2}$  依存性

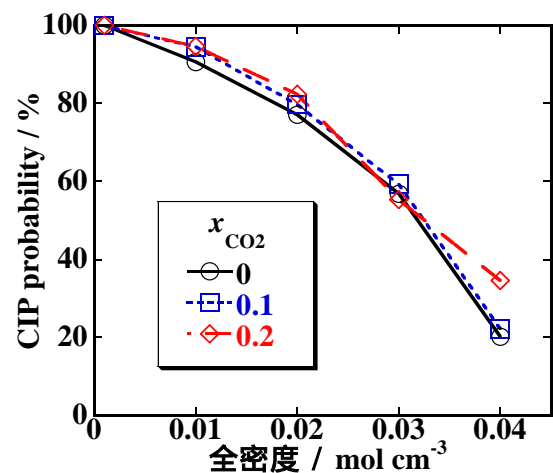


Fig.3 CIP の存在確率

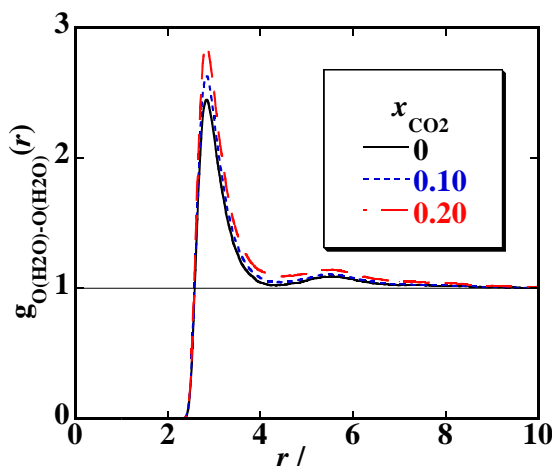


Fig.4  $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) - \text{O}(\text{H}_2\text{O})$  動径分布関数

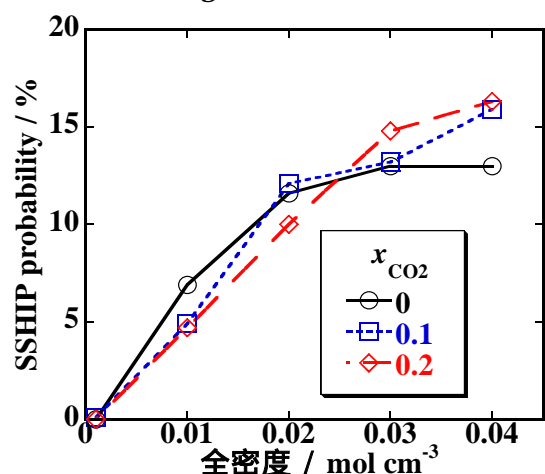


Fig.5 SSHIP の存在確率

<sup>1)</sup>宮井康多 他, 分子構造総合討論会 2005, 1P194.

<sup>2)</sup>M.Gehrig, H. Lentz, and E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 847 (1991).

<sup>3)</sup>J. Brodholt and B. Wood, *American Mineralogist*, **75**, 558 (1993).

<sup>4)</sup>D. E. Smith and L. X. Dang, *J. Chem. Phys.*, **100**, 3757 (1994).