モンテカルロシミュレーションによる臭化リチウム水溶液の
熱力学的性質の推算*村上 和彦^{*1}, 石川 真也^{*2}, 太田 正廣^{*1}Thermodynamic Properties of Lithium-bromide Aqueous
by Monte Carlo SimulationKazuhiko MURAKAMI^{*3}, Shinya ISHIKAWA and Masahiro OTA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University,
1-1 Minami-Osawa, Hachioji-shi, Tokyo, 192-0397 Japan

Computer simulation is available for behaviors of some molecules, because today's computer performance is advancing and its cost is lowering. Monte Carlo method is one of the molecular simulations for thermodynamic properties of some substances. In this study, Monte Carlo simulation has tried on Lithium-bromide aqueous solution for the thermodynamic properties. This paper reports the results of the calculations by using new potentials between water molecule and ions. NPT ensembles are tried on internal energies, densities, enthalpies, specific heats, isothermal compressibility coefficients and thermal expansion coefficients for the thermodynamic properties of the aqueous solution.

Key Words: Thermophysical Property, Absorption Refrigeration, Working Fluid, Monte Carlo Simulation, Water Molecules, Lithium-bromide Solution

1. 緒 論

昨今のコンピュータ性能の急速な向上と低価格化により従来非常に時間と費用を要してきたコンピュータシミュレーションが容易になってきた。ミクロな挙動を計算する分子シミュレーションはこのコンピュータの利用により熱力学的性質などのマクロ量を推算するのに十分なレベルになっている。これまで、物質の熱力学的性質は実験的な方法による測定が一般的であり、膨大な測定時間と労力およびコストが必要であった。しかしながら、コンピュータシミュレーションで物質の高精度な熱力学的性質が算出可能となるならば迅速かつローコストに情報の構築が可能であり、また、実験では困難な高温領域や高圧力下での推算も容易に行うことができる。

水に関する分子シミュレーションはこれまで多くの研究がされており信頼性の高いポテンシャルの報告がされている。しかしながら、水との混合物、とりわけ電解水溶液の熱力学的性質を詳細に推算した報告はま

だ少ないのが現状である。これは、水とイオンとの相互ポテンシャルの決定が難しく、高精度な熱力学的性質の推算が容易ではないためと考えられる。

本研究においては電解水溶液として臭化リチウム水溶液を対象とした研究を行った。臭化リチウム水溶液は吸湿性が高い物質であるために吸収ヒートポンプなどの作動流体として広く用いられている。また、その吸湿性の高さは理想混合溶液とはかけ離れている物質であるとも言える。

本報告では、モンテカルロシミュレーション法を用いて臭化リチウム水溶液の熱力学的性質を推算し、十分な精度を有する結果が得られたので報告する。

2. 臭化リチウム水溶液のポテンシャル

モンテカルロシミュレーションは分子動力学法と並んで分子レベルでの挙動をもとに熱力学的性質を推算するのによく用いられる計算手法である。この計算において重要となるのが相互ポテンシャルの決定である。

電解水溶液内に存在する分子同士の相互作用には、①水分子と水分子の相互作用、②イオンとイオンの相互作用、③水分子とイオンの相互作用が存在する。①～③にはいずれも電気的相互作用が働いている。そのため従来の研究により提案されてきた電解水溶液のポ

* 原稿受付 2001 年 11 月 16 日。

^{*1} 正員、東京都立大学大学院工学研究科(☎ 192-0397 八王子市南大沢 1-1)。^{*2} オリパス光学工業(株)医療事業製造管理部(☎ 192-8507 八王子市石川町 2951)。

E-mail: kazumura@ecom.metro-u.ac.jp

テンシャルモデルのほとんどは、クーロンエネルギーを与える項と、斥力項の和で構成される式で表される。斥力項には、各研究者独自のアイデアを盛り込みポテンシャルモデルに特色を与えている。本研究ではこれら既存の研究により考案されたモデルを参考にして、臭化リチウム水溶液系の独自のポテンシャル関数を設定し、使用するポテンシャルモデルパラメータを決定した。

2.1 ポテンシャルモデル PRH モデル⁽¹⁾では、全ての相互作用ポテンシャルがクーロンポテンシャルと LJ ポテンシャルの和で表されるため、電解水溶液内における物質 a と、物質 b の間の相互作用は、その物質の種類に限らず、次の一般式(1)で表すことが出来る、

$$\phi(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{s_a} \sum_{\beta=1}^{s_b} \frac{q_a^\alpha q_b^\beta}{|\vec{r}_{ab}^{\alpha\beta}|} + 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{\vec{r}_{ab}^{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{\vec{r}_{ab}^{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

s_a : 物質 a の電荷サイト数,
 q_a^α : 物質 a 内のサイト a の電荷
 $\epsilon_{ab}, \sigma_{ab}$: 物質の種類組み合わせ固有の LJ パラメータ (本研究では最大 6 種の組み合わせ)
 $\vec{r}_a^\alpha$: 物質 a 内のサイト a の位置ベクトル
 $\vec{r}_a^\gamma$: 物質 a 内の LJ ポテンシャル原点サイト
 ここで式(1)を計算するためには、二つの物質の幾何形状を決定し (s_a, s_b が決まる), 各サイトの座標が決定すると (すなわち $\vec{r}_{ab}^\alpha, \vec{r}_{ab}^\gamma$ が決定する), 残るパラメータは各サイトの電荷 (q_a^α, q_b^β), そして LJ パラメータ ($\epsilon_{ab}, \sigma_{ab}$) である。電荷は各物質の種類に依存し, LJ パラメータは物質 a と物質 b の物質種類の組み合わせに依存する。

以下にそれぞれの相互作用における分子間ポテンシャルの計算方法を述べる。なお、水分子-水分子の分子間ポテンシャルの計算は、SPCE モデルを使用した。
 <イオン-イオン>

臭化リチウム水溶液中に存在するイオンは共に単原子イオンである。よって二つのイオン間に働く相互作用は、一対のクーロンポテンシャルと一対の LJ ポテンシャルの和で表せる。よって Ion i と Ion j の相互作用ポテンシャルは次式で表すことが出来る。

$$\phi_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

ここで $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ は Ion i と Ion j の組み合わせによる LJ パラメータである。次に長さ L のシミュレーションセル内に入った N_{ion} 個のイオン間に働くポテンシャルを求める。周期境界条件及びエwald法を適応すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ion-ion}} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{\text{ion}}} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} + \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{\text{ion}}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{\text{ion}}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha|\vec{r}_{ij}|/L)}{|\vec{r}_{ij}|/L} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}L} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} (q_i)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2L} \sum_{\vec{n} \neq 0} \frac{e^{-\pi^2|\vec{n}|^2/L^2}}{\pi|\vec{n}|^2} \left\{ \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} q_i \cos(2\pi\vec{n} \cdot \vec{r}_i/L) \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} q_i \sin(2\pi\vec{n} \cdot \vec{r}_i/L) \right)^2 \right\} \right] \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{\text{ion}}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (3)$$

<水分子-イオン>

Fig.1 Interaction between Ion i and Water j

イオンと水分子の間に働く相互作用は、3 対のクーロンポテンシャルと 1 対の LJ ポテンシャルによる合計 4 対の相互作用から成り立つ。よって図 1 に示した Ion i と Water j の間の相互作用ポテンシャルは次式で表すことが出来る。

$$\phi_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{q_i q_j^\alpha}{r_{ij}^\alpha} + 4\epsilon_{iw} \left[\left(\frac{\sigma_{iw}}{r_{ij}^{10}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{iw}}{r_{ij}^{10}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

ここで $\epsilon_{iw}, \sigma_{iw}$ は Ion i と Water j の組み合わせによる LJ パラメータであり, r_{ij}^{10} はイオンと酸素原子の距離である。

次に長さ L のシミュレーションセル内に入った N_{ion} 個のイオンと, N_{water} 個の水分子に働くポテンシャルを求める。周期境界条件及びエwald法を適応すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ion-water}} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{water}}} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{q_i q_j^\alpha}{|\vec{r}_{ij}^\alpha + \vec{n}L|} + \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{water}}} 4\sigma_{iw} \left[\left(\frac{\sigma_{iw}}{r_{ij}^{10}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{iw}}{r_{ij}^{10}} \right)^6 \right] \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{water}}} \sum_{\alpha=1}^3 q_i q_j^\alpha \frac{\text{erfc}(\alpha|\vec{r}_{ij}^\alpha|/L)}{|\vec{r}_{ij}^\alpha|/L} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2L} \sum_{\vec{n} \neq 0} \frac{e^{-\pi^2|\vec{n}|^2/L^2}}{\pi|\vec{n}|^2} \left\{ \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} q_i \cos(2\pi\vec{n} \cdot \vec{r}_i/L) \right) \times \left(\sum_{j=1}^{N_{\text{water}}} \sum_{\alpha=1}^3 q_j^\alpha \cos(2\pi\vec{n} \cdot \vec{r}_j^\alpha/L) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} q_i \sin(2\pi\vec{n} \cdot \vec{r}_i/L) \right) \times \left(\sum_{j=1}^{N_{\text{water}}} \sum_{\alpha=1}^3 q_j^\alpha \sin(2\pi\vec{n} \cdot \vec{r}_j^\alpha/L) \right) \right\} \right] \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i=1}^{N_{\text{eq}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{eq}}} 4\sigma_{\text{rw}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{rw}}}{r_{ij}^{\text{rw}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{rw}}}{r_{ij}^{\text{rw}}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

臭化リチウム水溶液の構成物質は水 (Water), リチウムイオン (Li^+), ブロマイドイオン (Br^-) の3種である。よって臭化リチウム水溶液内における物質間の相互作用には次の6種が存在する。

- ① Water — Water
- ② Li^+ — Li^+
- ③ Br^- — Br^-
- ④ Li^+ — Br^-
- ⑤ Water — Li^+
- ⑥ Water — Br^-

これらの組み合わせに対して, PRH モデルの構成パラメータである, 電荷および LJ パラメータを決定した。

電荷は物質の種類が決まると一義的に決定する。水分子モデル SPC/E⁽²⁾の各サイトの電荷は表1に示した値とした。また Li^+ および Br^- は, それぞれ一価の陽イオン, 陰イオンである。以上から PRH モデルにおける各物質の電荷量を表1に示す値とした。

Table 1 Charges for Each Molecule

Molecule	Water (SPC/E)		Ions	
	Atom : O	Atom : H	Li^+	Br^-
Charge	-0.856	0.428	1.0	-1.0

次に①～⑥の組み合わせにおける LJ パラメータ決定方法を述べる。PRH モデルを使用した既存の研究例として Heinzinger⁽³⁾は次のように①～⑥の LJ パラメータを決定している。

①の水分子同士の組み合わせの LJ パラメータには, 使用する水ポテンシャル (ST2) の LJ パラメータを使用した。②, ③の同種イオンの組み合わせの LJ パラメータには, 溶解塩や酸化物の計算に実績があり, もっとも信頼されているイオンのポテンシャルモデルである, Huggins-Mayer ポテンシャルの斥力項式に一致するように LJ パラメータを設定した。④の異種イオン間の LJ パラメータは, Kong' s Combination Rules を利用して②, ③により決定した LJ パラメータより算出した。そして⑤, ⑥の水とイオン間の LJ パラメータも同様に①と②, ③で得られた LJ パラメータより Kong' s Combination Rules を利用して算出した。

本研究でも以上の方法に習い, ①の組み合わせには, 水ポテンシャルモデルである SPC/E の LJ パラメータを使用した。

$$\textcircled{1} \quad \epsilon(\text{SPC/E}-\text{SPC/E}) = 1.080 \times 10^{-21} \quad [\text{J}]$$

$$\sigma(\text{SPC/E}-\text{SPC/E}) = 3.166 \quad [\text{\AA}]$$

②, ③の組みあわせには Heinzinger により決定された次の値を使用した。

$$\textcircled{2} \quad \epsilon(\text{Li}^+-\text{Li}^+) = 0.2474 \times 10^{-21} \quad [\text{J}]$$

$$\sigma(\text{Li}^+-\text{Li}^+) = 2.37 \quad [\text{\AA}]$$

$$\textcircled{3} \quad \epsilon(\text{Br}^--\text{Br}^-) = 0.4484 \times 10^{-21} \quad [\text{J}]$$

$$\sigma(\text{Br}^--\text{Br}^-) = 5.04 \quad [\text{\AA}]$$

また④も同様に②, ③の LJ パラメータから Kong' s Combination Rules を適応し次の値とした。

$$\textcircled{4} \quad \epsilon(\text{Li}^+-\text{Br}^-) = 0.1388 \times 10^{-21} \quad [\text{J}]$$

$$\sigma(\text{Li}^+-\text{Br}^-) = 4.00 \quad [\text{\AA}]$$

ここで残る⑤, ⑥の水分子とイオンの間の LJ パラメータに関して, 本研究では Heinzinger らの方法 (Kong' s Combination Rules から計算) を利用しなかった。なぜなら Kong' s Combination Rule は, 質点分子モデルにはしばしば適応されるが, 水のような多原子分子モデルに対する適応は信頼性に欠けると考えたからである。また水とイオンの LJ パラメータは, イオンの水和距離や水和のエンタルピー変化など実験的に得られた情報との対比から算出することが出来る。よって本研究では Kong' s Combination Rules から算出するよりも実験値との対比から⑤, ⑥の LJ パラメータを決定する事により, 高精度な臭化リチウム水溶液の熱力学的性質を算出できると考えた。

比較対象とする実験値は Shen-Shu Sung⁽⁴⁾らが水分子とイオンの相互作用における LJ パラメータを決定した方法に習い, 以下の I, II の実験値, そして本研究独自で新たに加えた III の実験値を利用した。以下にその説明を行う。

Table 2 Experimental Enthalpies of Hydration

n	Enthalpies [kJ]	
	Li^+	Br^-
0→1	-2.36×10^{-22}	-8.76×10^{-23}
0→2	-4.16×10^{-22}	-1.73×10^{-22}
0→3	-5.60×10^{-22}	-2.53×10^{-22}
0→4	-6.74×10^{-22}	-3.29×10^{-22}

Table 3 Ion-Oxygen Distances in Hydration

Ref. No.	d(Li O) [Å]	d(Br O) [Å]	conc. [wt%]
(5)	2.25	3.29	18
(4)		3.40	20
(3)	2.10	3.40	33
(4)		3.79	38
(5)	2.14	3.29	39

I イオンに水分子が水和したときのエンタルピー変化 Dzidic⁽⁵⁾らの研究により、温度 298[K]における空間にイオンと水分子を封入した気相域を作り、内部を漂うイオンと水分子のクラスターの持つエネルギーを調べる事により、イオンと水分子が離れた状態から、 n 個の水分子が水和したときのエンタルピーが求められている。表 2 に Li^+ 及び Br^- のエンタルピー変化を示す。

II イオンと水分子の水和距離 電解水溶液に対する、X 線回析法によりイオンと水分子（酸素原子）との動径分布関数を調べる事が出来る。さらにその第一ピーク位置から、イオンと水（酸素原子）の水和距離（イオンから酸素原子までの距離）が得られる。表 3 に臭化リチウム水溶液の各濃度における Li^+ 及び Br^- の X 線回析法により測定された水和距離を示す。

III 臭化リチウム水溶液の温度、濃度に対する密度 Murakami⁽⁶⁾らの研究により、臭化リチウム水溶液の温度 283~423[K]、濃度 0~60[wt%]に対する密度が測定され、(温度、濃度、密度)の相関式(6)が作成された。この式は実測値を $\pm 0.5\%$ で再現する。

$$\rho(x, T) = A_0(x) + A_1(x) \cdot T + A_2(x) \cdot T^2 + A_3(x) \cdot T^3 \quad (6)$$

$$A_i(x) = a_i + b_i \cdot x + c_i \cdot x^2 + d_i \cdot x^3$$

この式を利用して密度計算値をもっとも良く再現するように⑤、⑥の水とイオンの間の LJ パラメータを決定した。決定した値は以下の通りである。

$$\textcircled{5} \quad \varepsilon(\text{SPC/E}-\text{Li}^+) = 0.4 \times 10^{-21} \text{ [J]}$$

$$\sigma(\text{SPC/E}-\text{Li}^+) = 2.64 \text{ [\AA]}$$

$$\textcircled{6} \quad \varepsilon(\text{SPC/E}-\text{Br}^-) = 3.6 \times 10^{-21} \text{ [J]}$$

$$\sigma(\text{SPC/E}-\text{Br}^-) = 3.50 \text{ [\AA]}$$

2.2 決定した LJ パラメータの検討 前節により決定した各ポテンシャルパラメータの信頼性を検討するために、2.1 節で説明したイオンの水和におけるエンタルピー変化の実験値を再現する計算を試み、その精度を考察する。

計算方法は NVT アンサンブル計算であり、Dzidic⁽⁵⁾らの研究と同様に、298[K]において各イオンの周辺に水分子 1~6 個を配置し、合計計算ステップ 10000 ステップでの後半の 3000 ステップで平均を算出した。表 4 には水和によるエンタルピー変化の Dzidic⁽⁵⁾らの実験値、本研究による計算値を示す。表 4 より明らかなように、各イオンの水和におけるエンタルピー変化は Dzidic⁽⁵⁾らの実験値と非常に良く一致した。この結果から決定した LJ ポテンシャルパラメータは十分な信頼性を有していると考えられる。

Table 4 Calculated and experimented enthalpies in hydration ($\times 10^{-22}$ kJ)

H_2O	n	0 $\rightarrow$ 1	0 $\rightarrow$ 2	0 $\rightarrow$ 3	0 $\rightarrow$ 4	0 $\rightarrow$ 5	0 $\rightarrow$ 6
Li^+	Ex. ⁽⁵⁾	-2.36	-4.16	-5.60	-6.74	-7.70	-8.54
	Cal.	-2.12	-4.06	-5.74	-7.04	-7.86	-8.62
Br^-	Ex. ⁽⁵⁾	-0.88	-1.73	-2.53	-3.29	-	-
	Cal.	-0.87	-1.70	-2.53	-3.29	-3.98	-4.84

Fig. 2 Snapshot of water molecules and ions

3. NPT アンサンブル計算

3.1 計算過程 本研究による NPT アンサンブル計算過程での分子配置状態を図 2 に示す。各イオンには水分子が水和しており、 Li^+ には O 原子が配向し、 Br^- には H 原子が配向している。これは水分子内の電荷サイトと各イオンの間に、クーロン力による強い引力が生じたためである。このことから図 2 に示した現象はイオン結合であると考えられる。本研究における計算過程では、このような電解水溶液における水和構造を表すことが出来た。

次に熱力学的性質の計算過程での推移について述べる。マルコフ連鎖過程で揺らぎを生じる密度と、揺らぎより算出する定圧比熱について解説する。図 3 には濃度 0.00~70.01[wt%]の臭化リチウム水溶液に対して温度 633.15[K]、圧力 18.68[MPa]の条件で初期密度 1000[kg/m³] (0.00[wt%]は 1200[kg/m³]) になるように初期配置し、計算を開始したときの、計算ステップに対する密度変化を示している (図中 4 千~10 万ステップには破断線を設け、左右の縮尺を変えた)。図より明らかなように、40.40[wt%]以上の高濃度領域では初期密度より増加し、20.86[wt%]以下では密度減少する。そして約 3000 ステップ程度まで密度を変化させた後は、50 万ステップに至るまで平均値を変えずに揺らいでいる。このようにメトロポリスの方法に基づき計算を行うと、初期密度値には関係なく温度、圧力、濃度に対応した密度値に推移していくことがわかる。

Fig.3 Density transition in NPT run

Fig.4 Cp transition in NPT run

次に図4には定圧比熱 C_p の計算ステップに於ける変化を示す。0.00[wt%]以外の各計算では20万ステップで、一度サンプリングデータを初期化して再度サンプリングを開始している。このように揺らぎから算出される熱力学的性質も各濃度に対応した収束値を得た。

3.2 臭化リチウム水溶液の熱力学的性質の推算 計算温度範囲 273.15～633.15[K] に対して、10.15～70.01[wt%]の7本の等濃度線に対して、各濃度9～10点、合計69点の計算を実行した。計算条件を表5に示す。また、水に関しても同温度において計10点の計算をした。

NPT アンサンブルにおける加圧量は、臭化リチウム水溶液の各濃度に応じた飽和蒸気圧力を加えるべきであるが、臭化リチウム水溶液の飽和蒸気圧力実験値は500[K]以下の値しか測定されていない。また圧力が対象とした各熱力学的性質に与える影響は少ないと考え、全ての濃度に対して、計算温度における水の実験値による飽和蒸気圧力を入力した。水の分子数は128であり、計算対象の臭化リチウム水溶液の重量濃度に応じて表6に示す数のイオンを加えた。計算ステップは合計60万ステップであり、後半の40万ステップで平均

Table 5 Calculation Condition of NPT Ensemble Run

Concentration [wt%]		10.15, 20.86, 29.29, 40.40, 49.47, 60.10, 70.01 [wt%]
Water Potential Models		SPC/E
Inter Molecular Potential Model		PRH Model
Number of Water Molecules		128
Initial Configuration	Water	Body-Centered Cubic Lattice
	Ion	Random Configuration
Initial Density		1000[kg/m ³]
Calculation Step	Total	600000
	Averaging	400000
Trial	NVT Trial	All molecules are tried in one step
	NPT Trial	Volume change is tried in every 5th steps
Acceptance Ratio	NVT	40%
	NPT	50%
Ewald Parameters	a	5
	Kvector	256
LJ Parameters	rcoff	Box Length: L×0.4
Calculation Machine		IMB RS6000 43P-133

Table 6 Numbers of Ions and water

conc. [wt%]	10.15	20.86	29.29	40.40	49.47	60.10	70.01
Li ⁺	3	7	11	18	26	40	62
Br ⁻	3	7	11	18	26	40	62
H ₂ O	128	128	128	128	128	128	128

を算出した。

以上の計算条件における計算時間は、高濃度ほど分子数が多いために長時間の計算が必要であった。同一濃度での温度の違いに対しては計算時間に影響は無かった。使用する計算機はマルチタスクであるため、各計算条件により多少の計算速度にばらつきが見られた。よって概算の値であるが、臭化リチウム水溶液の計算において最も分子数の少ない10.15[wt%]では約120[h]であり、1ステップに0.72[s]の時間を要した。最も分子数の多い70.01[wt%]では約220[h]であり、1ステップに1.32[s]の時間を要した。

Fig.5 Internal energy diagram by NPT calculation

Fig.6 Density diagram by NPT calculation

Fig.7 Relative deviation of calculated densities from experimental correlation (6)

以上の計算による結果を以下で述べる。なお 0.0[wt%]と示した値は水の熱力学的性質を算出したときの値である。

＜内部エネルギー＞ 図5に各濃度に於ける内部エネルギー計算値を示す。等濃度では内部エネルギーはほぼ温度に比例して増加する傾向を示した。また、高濃度になるほど内部エネルギーは低くなり、温度の上昇に伴う内部エネルギーの上昇割合は高濃度ほど小さい傾向を示した。

＜密度＞ 図6に各濃度に於ける密度計算値を示す。図中一点破線は実験値による水の飽和液密度⁷⁾を示している。密度算出値は濃度上昇に伴い密度増加し、温度上昇に伴って減少した。

これらの算出値に対して、実験による密度値から得られた式(6)の適応範囲である 283～423[K], 0～60[wt%]における実験値との比較を試みた。図7には実験値と計算値の相対偏差を示す。最大偏差は3.5%以内であり非常に良い一致が得られた。ただしいずれの温度でも、図に示すような凹形状となった。これはイオン間のLJポテンシャルの決定により、イオン間の結合力が本来よりも弱い値に設定されたため、濃度上昇に伴ってイオン間の相互作用が増して体積が本来よりも

Fig.8 Specific enthalpy diagram by NPT calculation

増加したと考えられる。一方、0.0[wt%]においては、図6に示すように、臨界点温度までの実験値との一致が得られており、図7の範囲でも3.5%以内の偏差にとどまっていることから、図6に示した、実験的測定が行われていない領域の計算値についても信頼性を有していると考えられる。

＜比エンタルピー＞ 図8に各濃度に於ける比エンタルピーの計算値を示す。なお、計算値はいずれも273.15[K]を基準としている。図より明らかなように、同じ温度であれば低濃度ほど比エンタルピーは大きく、高濃度ほど小さいという結果であった。

次に実験値との比較を試みる。図9には、Murakami⁸⁾らの実験より得られた比エンタルピーを実線で示し、本研究による計算値は散布図で示した。図より明らかなように、約50[wt%]に達するまでは実験値を非常に良く再現している。しかし濃度60[wt%]以上においては、実験値における比エンタルピーの上昇を計算値により再現する事は出来なかった。高濃度において実験値の比エンタルピーが上昇する理由は、溶液内のイオン間の相互作用が増えるためだと推測できる。比エンタルピーを上昇させるには分子間の結合を弱くすればよいが、密度においては、高濃度に於け

Fig.9 Comparison of specific enthalpy by Murakami⁽⁸⁾ and this work

Fig.10 Specific heat diagram evaluated from flickers

Fig.11 Specific heat diagram evaluated from calculated enthalpy

Fig.12 Comparison calculated specific heat with experiment

るイオン間の結合力を高める必要があるためにこのような傾向を再現できなかった。

<定圧比熱> 定圧比熱に関しては、計算による揺らぎからの算出と、前項での比エンタルピーの結果からの算出の2通り行った。

図 10 に揺らぎより算出した定圧比熱の計算値を示す。比熱は濃度の増加に対して減少した。また高濃度においては低温から高温に至るまでほとんど変化しなかった。これは液体構造の温度変化が少ないためと考えられる。

次に比エンタルピーより算出した比熱を図 11 に示す。曲線の形状は図 10 とほぼ同様である。0.0[wt%]の結果を含めすべての濃度においてエンタルピーより算出した値のほうが、揺らぎによる計算値より大きな値となった。0.0[wt%]の場合全ての温度領域で実験値に近づく結果となった。また、臭化リチウム水溶液の比熱の実験式は小川⁽⁹⁾が報告しているのでその適用範囲内で比較を行った。図 12 は各計算値の小川の式からの偏差を示す。全濃度範囲においてエンタルピーより算出した値の方が、実験値に近い値を示した。

このように揺らぎから算出した値は密度などの算出

Fig.13 Isothermal compressibility diagram

結果に比べ精度が悪い傾向が見られる。Jorgensen⁽¹⁰⁾は水の場合において揺らぎから算出する比熱や等温圧縮率、熱膨張係数の計算値の収束は悪いことを言及しているが本研究においても後述する等温圧縮率や熱膨張係数を含め同様の傾向が見られた。

<等温圧縮率> 図 13 には、揺らぎより算出した各濃度に於ける等温圧縮率の計算値を示す。高濃度ほど等温圧縮率は低い値となった。これは濃度上昇に伴い、イオン結合により、物質間の結合力が増したためであると考えられる。また温度上昇に対しては、いずれの

濃度でも増加した。これは体積増加に伴い分子間に空間が生じたためであると考えられる。633.15[K]付近では濃度毎の差が増加する理由は、低濃度であるほど臨界温度に近いために、体積増加が著しいためであると考えられる。

<熱膨張係数> 図 14 に揺らぎより算出した各濃度に於ける熱膨張係数の計算値を示す。

図に示されるように、低濃度では温度上昇に伴い上昇した。これは臨界温度に近づくにつれて、体積変化が著しく増加することを表している。また高濃度では横這いもしくは減少傾向が見られた。横這い状態での推移は、体積の温度に対する単調増加を表している。

4. 結 論

臭化リチウム水溶液に関して、温度範囲 273.15～633.15[K]でのモンテカルロ法を用いた NPT アンサンブル計算の結果、熱力学的性質は、既存の実験値に対して非常に良好な一致を得た。特に 50[wt%]程度までのイオン同士の相互作用が少ない濃度領域では、算出した熱力学的性質において良好な一致を得た。

精度良く計算出来た理由は、次の二つの理由が考えられる。一つ目は、水ポテンシャルモデル SPC/E の性能が優れている点である。特に臭化リチウム水溶液の低濃度における熱力学的性質は、水ポテンシャルの性能に依存しており、水ポテンシャルの性能が優れていることが、低濃度領域の熱力学的性質を実験値に一致させることを補償する。二つ目の理由は、水分子とイオン間の LJ パラメータの決定方法が適切であったと考えられる。2.1 節で述べたように、

I. イオンと水分子が水和したときのエンタルピー変化との対比により、分子間ポテンシャルが実験値に一致することが補償される。

II. 水和距離ではイオンの水和構造が実験値に一致することが補償される。

III. 液体密度では、広い温度、濃度において液密度が一致することが補償される。

I～IIIの中でも、広い温度、濃度範囲で精度良い計算を行うためには、本研究で独自に取り入れた決定方法 III が特に重要である。なぜなら、多くの計算による熱力学的性質が実験値を再現しない理由は、密度計算値が実験値に一致しないことが原因の一つだからである。高温領域では、密度計算値が実験値に一致しないと電解水溶液内の液体構造を再現できず、そのため適正な熱力学的性質算出が出来ない。よって密度計算値が実験値に一致することが、他の熱力学的性質を一致さ

Fig.14 Coefficient of thermal expansion diagram evaluated from calculated density

せる要因である。

一方 50[wt%]以上の高濃度領域ではエンタルピー実験値を良く再現出来なかった。これはイオン間のポテンシャルの計算が適切でなかったためと考えられる。本研究ではイオン間の LJ パラメータとして Heinzinger らの決定した値を利用したが、さらに精度良く計算するためにはこのパラメータの精度について検討する必要がある。

本研究で対象とした物質は吸湿性が高く高濃度域では結晶化も起こるなど非理想水溶液である。したがって、各熱力学的性質の推算値を実験値と一致させることは難しいと考えられるが、良好な結果が得られたので報告した。

文 献

- (1) G. Pálkás, W. O. Riede and K. Heinzinger, *Zeitschrift für Naturforschung* 32 (1977), 1137.
- (2) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987), 6269.
- (3) K. Heinzinger, *Physica*, 131B (1985), 196.
- (4) Shen-Shu Sung, Peter. C. Jordan, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986), 4045.
- (5) I. Dzidic and P. Kebarle, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970), 1466.
- (6) K. Murakami and M. Sakamoto, *Proc. of Int. Congress of Refrigeration, IIR/IIF, Sydney* (1999).
- (7) 日本機械学会, 蒸気表 (1999) .
- (8) K. Murakami, *Proc. of 19th Congress IIR/IIF, the Netherlands* (1995).
- (9) 小川清, 冷凍, 55, (1980), 630.
- (10) W. L. Jorgensen, *J. Chemical Physics Letters*, 92, 4, (1982) 405.