

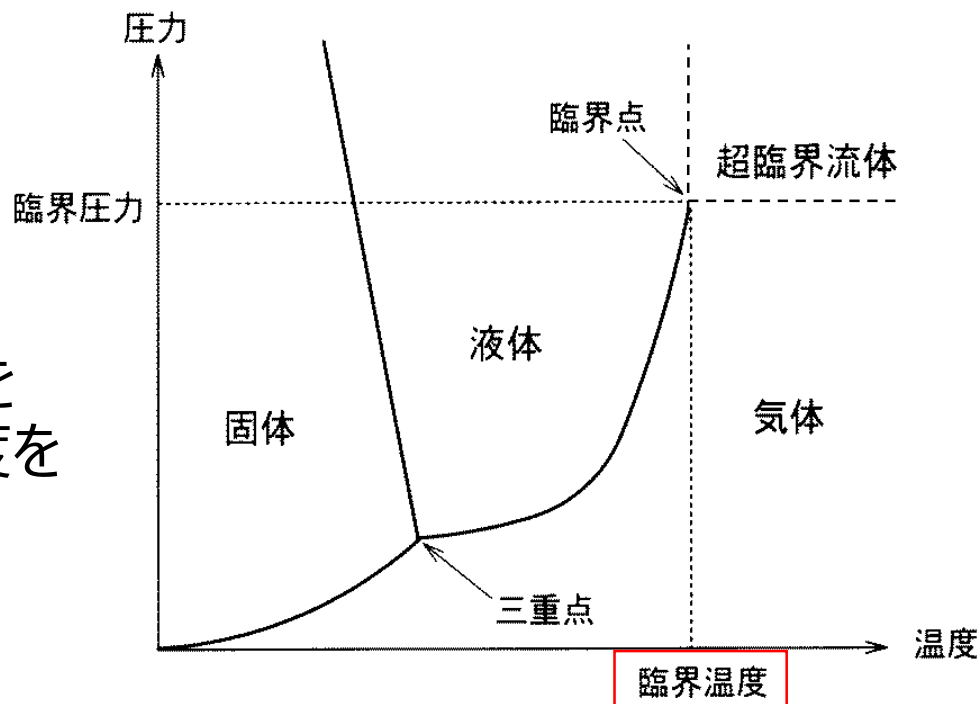
分子動力学シミュレーションによる巨大分子の沸点と臨界温度の計算

臨界温度 ……圧縮によって気体の液化が可能な上限の温度

- 化学工学における対応状態の原理に必要な物性値
- 分子量の大きな分子は高温高圧下で熱分解してしまうため、実験で求められない



分子動力学シミュレーションを用いて巨大分子の臨界温度を計算



分子動力学シミュレーションによる巨大分子の沸点と臨界温度の計算

Joback法

- グループ寄与法を用いた臨界定数の推算法

グループ寄与法

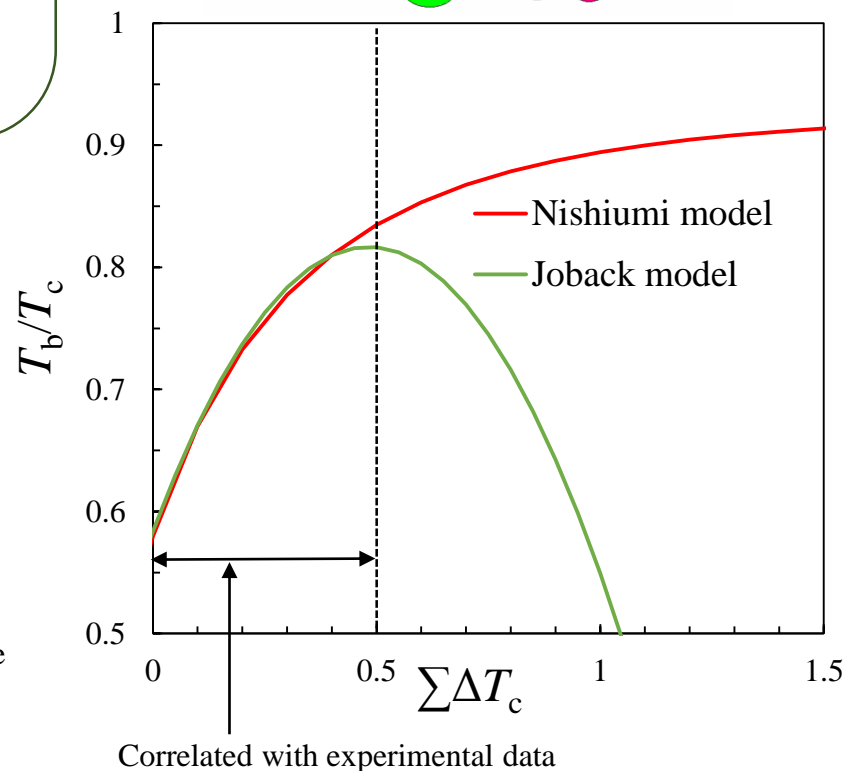
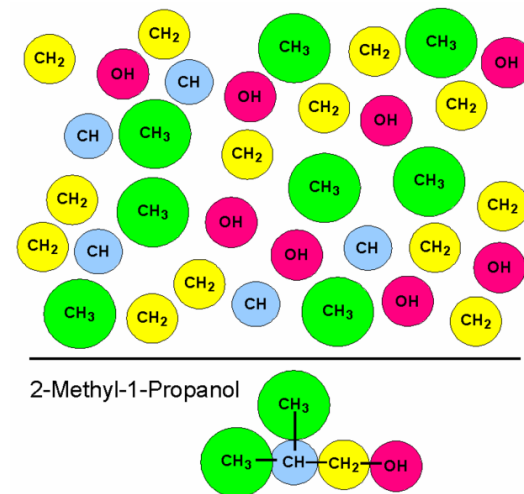
- 分子の官能基ごとのパラメータの合計によって推算値を計算する [1]

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.584 + 0.965 \sum \Delta T_c - (\sum \Delta T_c)^2$$

Nishiumiによる修正式 [2]

$$\frac{T_b}{T_c} = -\frac{1}{(1.3 + \sum \Delta T_c)^4} + 0.93$$

分子動力学シミュレーションにより
正しいか比較

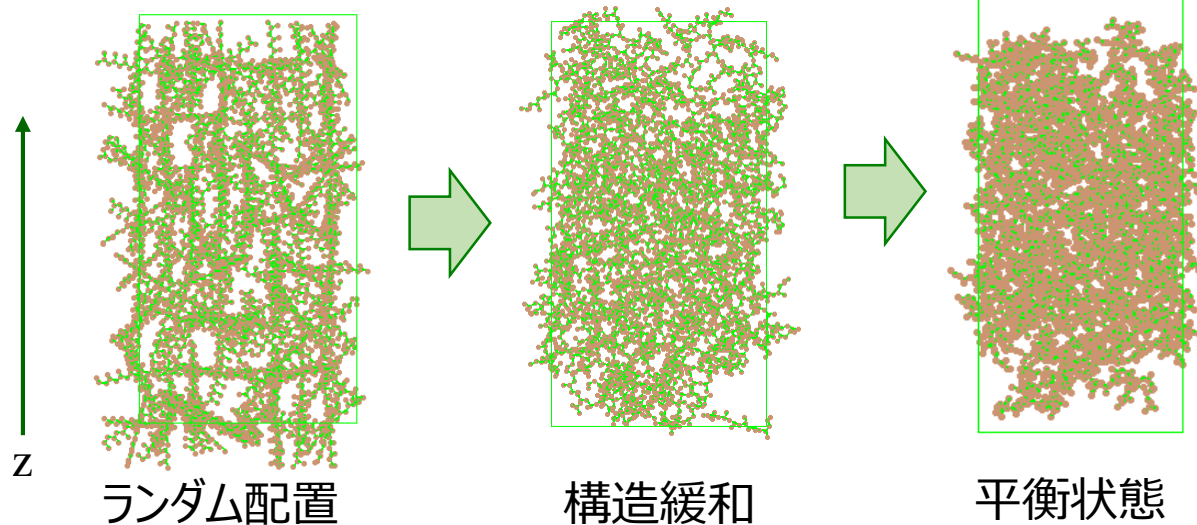


[1] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, The Properties of Gases and Liquids, The McGraw-Hill Companies, 2.3-2.4, (2001)

[2] H. Nishiumi, Fluid Phase Equilibria, 420 (2016) 1-6

分子動力学シミュレーションによる巨大分子の沸点と臨界温度の計算

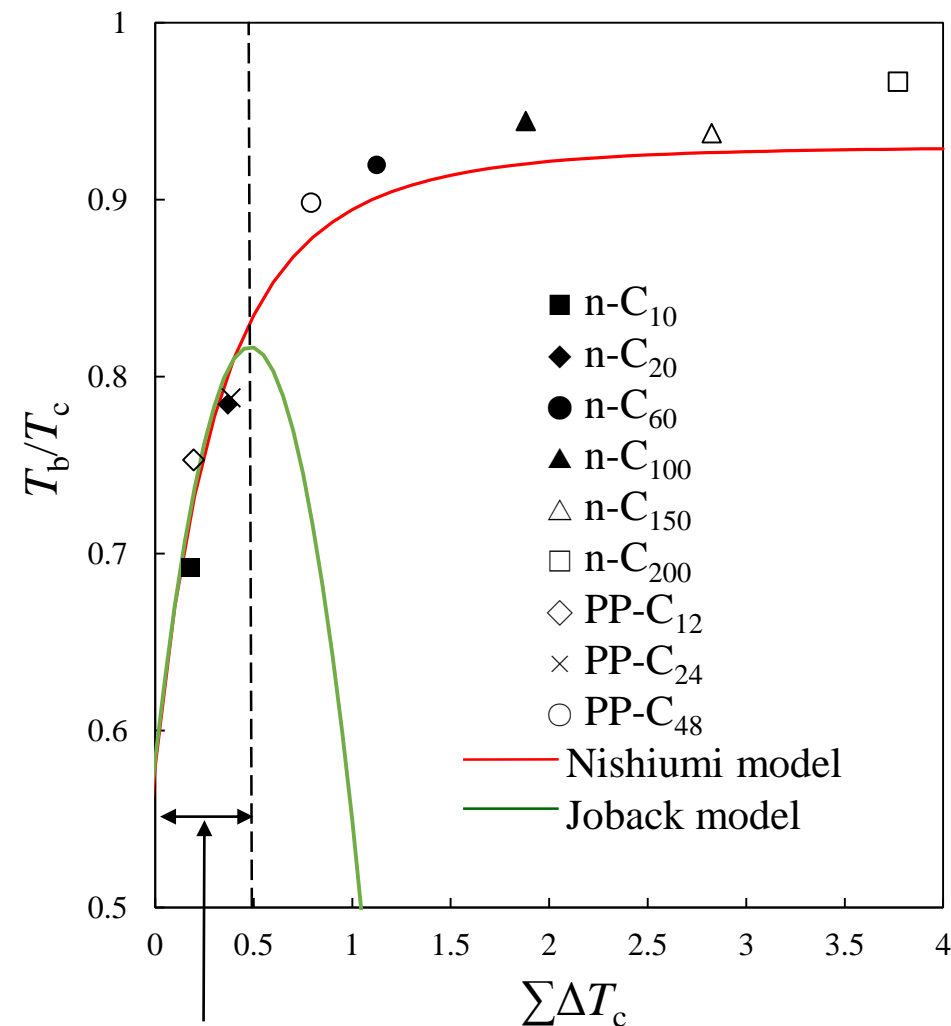
- ・ポテンシャルモデル: TraPPE
- ・アンサンブル: NVT
- ・セル: $48 \times 48 \times 240 \sim 550 \text{ \AA}$
- ・全ステップ数: 400万 \sim 600万step
- ・刻み時間: 1.5 fs
- ・出力間隔: 250step
- ・温度制御: Noseの方法
- ・周期境界条件
- ・カットオフ距離: $5\sigma = 20 \text{ \AA}$



平衡後のデータから圧力、気相、液相の密度を求め標準沸点と臨界温度を導出

Fig. Snapshots of calculation of vapor-liquid equilibria for PP-C₂₄.

分子動力学シミュレーションによる巨大分子の沸点と臨界温度の計算



Correlated with experimental data

Calculated results of T_b/T_c

結果との比較

n-C₁₀, n-C₂₀, PP-C₁₂, PP-C₂₄

➤ Nishiumi model, Joback model いずれとも近い値が得られた

n-C₆₀, n-C₁₀₀, n-C₂₀₀, PP-C₄₈

➤ Joback modelとは大きく異なる値
Nishiumi modelよりも少し高い値を示した



Nishiumi model

$$\frac{T_b}{T_c} = -\frac{1}{(1.3 + \sum \Delta T_c)^4} + 0.93$$

T_b/T_c の値が0.93に漸近する

さらに大きな値に漸近する式となる可能性がある