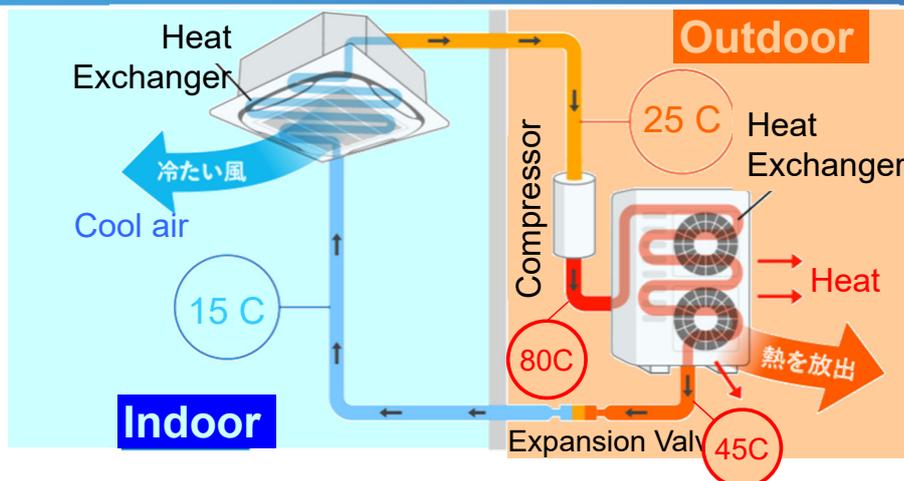


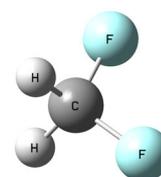
分子シミュレーションで貢献する地球 温暖化係数が極めて低い冷媒（熱エネ ルギー輸送媒体）の開発

- 近藤 智恵子 長崎大学
- 今井 友暁 長崎大学
- 川原 豪真 長崎大学
- 奥村 哲也 長崎大学

冷媒とは... 熱エネルギーを輸送する有機物質



【冷媒 Refrigerant】
熱を輸送するガス



エアコンに使われている
R32の分子構造
蒸気⇄液に変化させて
潜熱でエネルギーを輸送

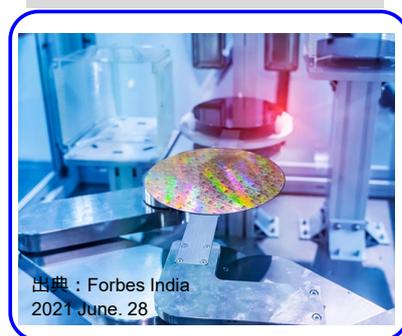
生体試料用など -70C



漁獲物用など -60C



半導体製造など -80C



冷媒選択が難しい理由



GWP : 地球温暖化係数(Global Warming Potential) 大気中に放出された単位質量当たりの当該物質が地球温暖化に与える影響を、CO₂が1として相対的に表した係数
(積分年数 : 20年、100年、500年の値が公開されているが、通常GWP₁₀₀を用いる)

単位質量当たり放射強制力 (赤外光吸収率) と、
分解され減衰してゆく大気中濃度の積算

$$GWP = \frac{\int_0^{TH} RF d\tau}{\int_0^{TH} RF_{CO_2} d\tau}$$

RF: Radiative forcing due to a pulse release of 1 kg trace compound
TH: Chosen time horizon (100yr)

GWP of HFCs	
HFC134a	1300
HFC410A	2088
HFC404A	3922
HFC23	14600
HFC32	675

CO₂濃度上昇のため IPCC 6ARでは値が修正された。

懸案事項

オゾン層破壊係数 (塩素を使用しない)

消費電力 (COPを下げない)

ユニット体積 (体積能力を下げない)

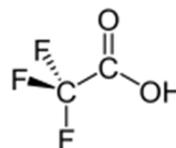
燃焼性 (微燃は許容される)

急性毒性 (心筋の炎症など)

PFAS (TFAを生成しない)

PFAS/Regulation (EC) No 1907/2006

CF₃基を持つ分子は、一部分解してTFAとなり、水に非常に溶けやすく、発がん性がある。TFAは自然界に存在する物質であり、冷媒がどの程度の影響を与えるかを正しく見積もることは難しい。



TFA (trifluoro acetic acid) :
C₂HF₃O₂ or CF₃COOH

3

適用できる温度範囲は物質ごとに異なる



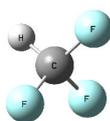
(超低温) 冷凍機器
(-100) - 80 ~ -40°C

空調機器
-5 ~ 35°C

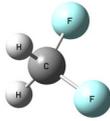
自動車A/C
-5 ~ 45°C

小規模発電用ORC
100 ~ 200°C

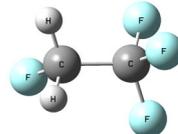
現在使用中の
HFCs



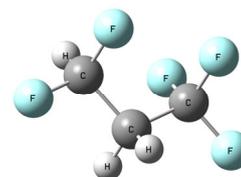
HFC23
GWP=14600 *
Lifetime 228yr



HFC32
GWP=771 *
Lifetime 5.2yr

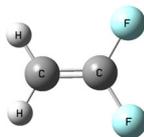


HFC134a
GWP=1300 *
Lifetime 13.4yr

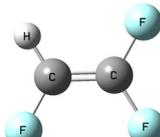


HFC245fa
GWP=858 *
Lifetime 7.7yr

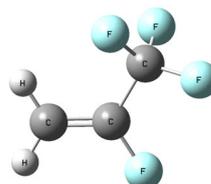
新冷媒候補
HFOs



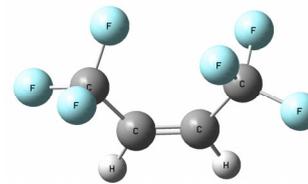
HFO1132a
GWP = 0.252 *
Lifetime 4.7days



HFO1123
GWP = 0.005 *
Lifetime 0.4days



HFO1234yf
GWP = 0.501 *
Lifetime 12days



HFO1336mzz(Z)
GWP = 2.08 *
Lifetime 27days

Lifetime is very short
C=C reacts with OH⁻
in atmosphere.

* IPCC_AR6

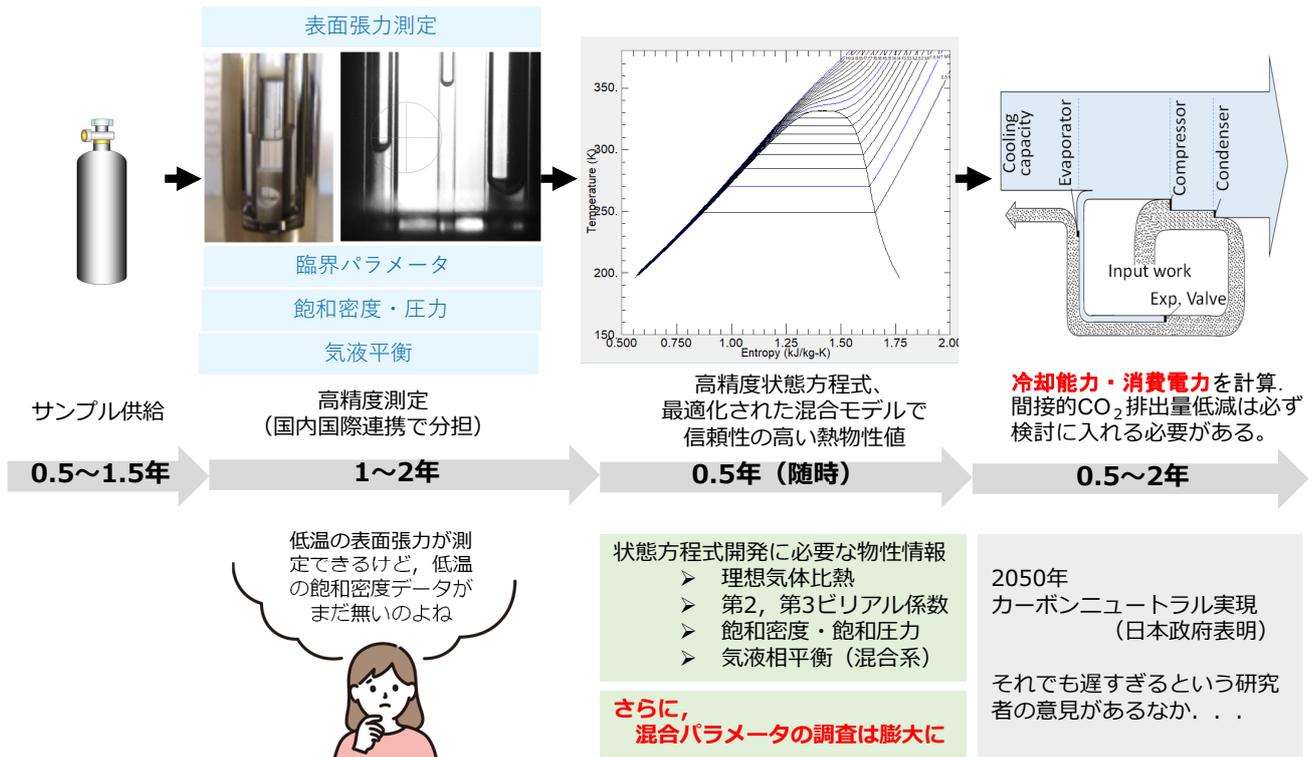
超低温域熱物性 ?

安定な物質との混合 ?

↑ ↑ ↑ ↑ ↑
PFAS規制により欧州
では使用できない。

4

ひとつの物質の調査に必要な時間は・・・2～5年？



臨界付近の測定値を参照した分子シミュレーションにより、暫定的でもいいので低温域の物性を迅速に得たい。網羅が難しい混合系の調査も加速したい。

分子シミュレーション とひと口で言っても...



量子化学計算 (Quantum Mechanics Simulation)

- 手法：シュレディンガー方程式を解く分子軌道法 (*ab initio*)
 コーンシャム方程式を解く密度汎関数法 (DFT)
- ・構造最適化
 - ・スキヤニング
 - ・エネルギー計算
 - ・振動計算

地球温暖化係数

理想気体比熱

分子力場構築

分子動力学計算 (Molecular Dynamics Simulation)

- 手法：(古典力学に沿って) 時間発展的に計算を行う
- ・液・蒸気単相 (非理想気体分)
 - ・気液平衡系 (2成分, 3成分)
 - ・液滴などの挙動
 - ・高分子やたんぱく質の構造

非理想気体分比熱

飽和圧力・密度

気液平衡データ

その他,
モンテカルロ法 (Monte Carlo Simulation) など
QM-MM法

QM (1) : 地球温暖化係数

$$GWP = \frac{\int_0^{TH} RF d\tau}{\int_0^{TH} RF_{CO_2} d\tau}$$

RF: Radiative forcing due to a pulse release of 1 kg trace compound

量子力学計算 (QM) を行って推定が可能。ヘテロクラスターでなくても, そこそこ実験値と一致するようだ。

TH: Chosen time horizon (100yr)

大気圏あるいは成層圏での分解速度が必要。現在はチャンパー試験が主流？簡易推算式が提案されているが, QMでより正確な推算も可能となるかもしれない。

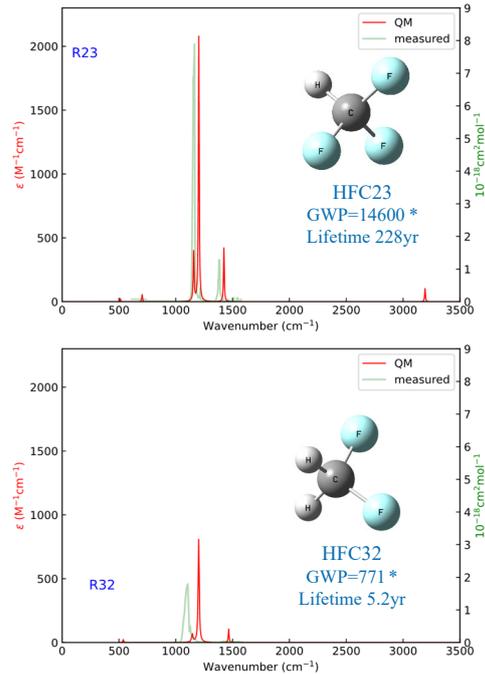
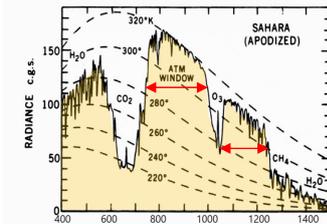


図 R23,R32モノマーの振動計算結果 CCSD/DGDZVPレベル

QM (1) : 地球温暖化係数



Nimbus4 で観測されたサハラ上空の地球放射強度*。
Hanel et al., *Appl. Opt.*, 10, 1376 (1971)
地球→宇宙方向の放射。これに対し太陽から地球に届く放射を太陽放射という。

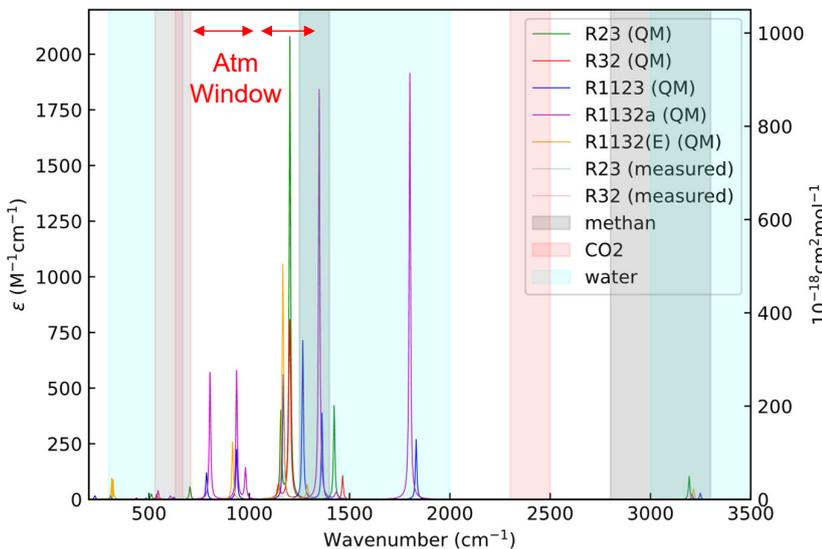


図 CCSD/DGDZVPレベルの振動計算結果

『Atm Window*』と冷媒の赤外吸収スペクトルが一致。

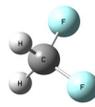
* 水蒸気やCO₂に邪魔されない地球放射強度域
これがGWPが高い要因の一つ

候補物質
[R1123, R1132a, R1132(E)]
ではR1132aのGWPが高そうだ。

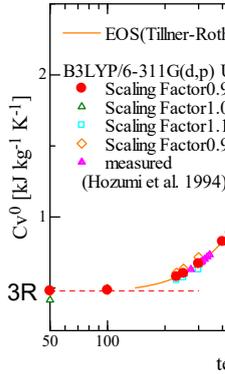
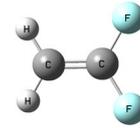
やはり, 成層圏での分解速度が分からなければ予測は難しい...

QM (2) : 理想気体比熱 c_v^0

HFC32
GWP=771*
Lifetime 5.2yr



HFO1132a
GWP = 0.252*
Lifetime 4.7days



R32では, Scaling Factor 1.0
R1132aでは,
はおおよそ10%

Akasaka et al., *I. J. Refrig.* (2020)

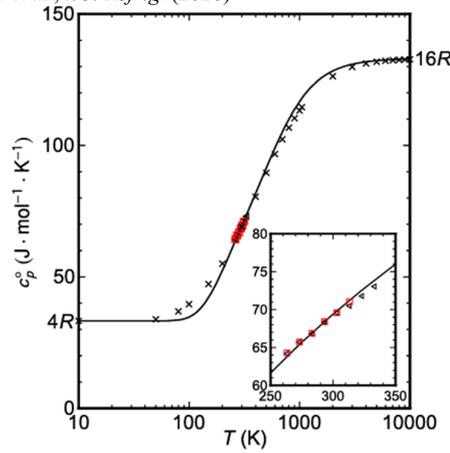


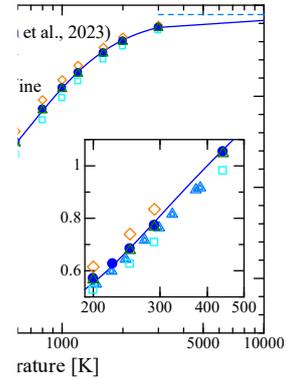
Fig. 2. Ideal-gas isobaric heat capacity (c_p) of R1132a calculated from Eq. (4):
(□) Kano et al. (2016); (◁) Kano et al. (2020); (×) Gaussian 09 D.01 B3LYP/6-31G(d,p) (Frisch et al., 2013); (—) Eq. (4).

R32

15Rに漸近しなかった。分子が非調和振動領域では、非調和性による計算誤差が生じたと考えられる。

R1132a

二重結合を有するHFO系物質は（ほぼ“ねじり”が無い）、高温域でも比較的非調和振動による影響が出にくいと考えられるが、理由は明確ではない



変範囲での推算精度

QM (2) : カ場構築（分子の設計図 結合長など）

$$U_{\text{bonded}} = \sum \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + \sum \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_0))$$

$$U_{\text{non-bonded}} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

平衡結合長
とバネ定数

構造最適化
↓
スキャンニング

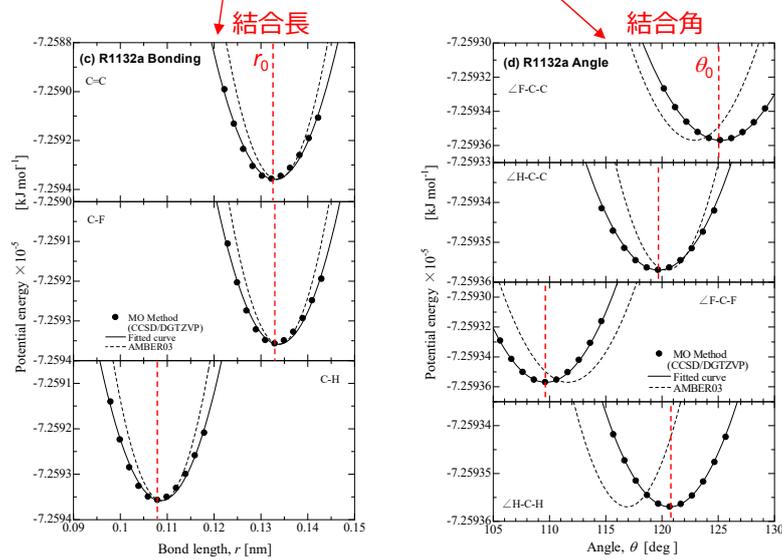
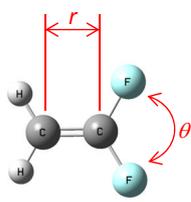


図 CCSD/DGTZVPレベルの結合エネルギー計算結果

QM (2) : 力場構築 (分子の設計図 点電荷)

$$U_{\text{bonded}} = \sum \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + \sum \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_0))$$

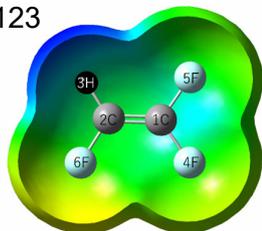
$$U_{\text{non-bonded}} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

クーロン力

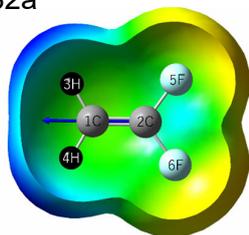
点電荷の割当て

エネルギー計算
(ESPデータ取得)
↓
RESP電荷の取得
(ChelpG電荷)

R1123



R1132a



1C	0.4358e
2C	-0.2155e
3H	0.2358e
4F	-0.1495e
5F	-0.1872e
6F	-0.1193e
μ	1.68

F: 電子吸引基 (Negative)
H: 電子供与基 (Positive)

双極子モーメント
測定値 (Kano, 2020)
1.33 Debye

1C	-0.9421e
2C	0.6942e
3H	0.3389e
4H	0.3389e
5F	-0.2150e
6F	-0.2150e
μ	1.6515

液相での、誘起双極子を考慮に入れると、理想気体状態の永久双極子より20~30%程高い方が良いとされている。
しかし、その程度を見積もることは難しい。

11

QM (2) : 力場構築 (分子の設計図 LJパラメータ)

$$U_{\text{bonded}} = \sum \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + \sum \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum k_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_0))$$

$$U_{\text{non-bonded}} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{vdW 項}$$

Lennard-Jonesパラメータ ϵ σ の調整

ヘテロダイマーでエネルギー計算

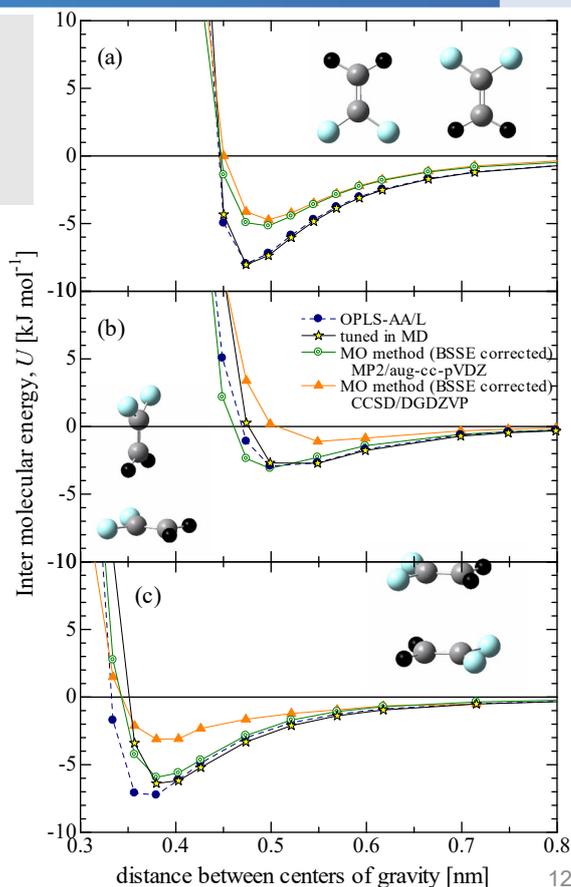
修正が必要な原子と方向性を特定し、後はMDで微調整

【General FF】

- AMBER (proteins*)
- CHARMM (gas-liquid, proteins)
- CROMOS (gas-liquid, proteins)
- OPLS (gas-liquid)
- COMPASS (gas-liquid)
- SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P (water)

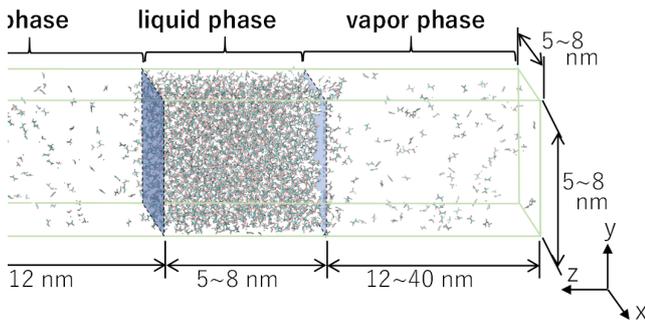
【Database】

- LigParGen
LigParGen
OPLS/CM1A Parameter Generator for Organic Ligands
- TraPPE



12

MD (1) : 気液平衡モデル



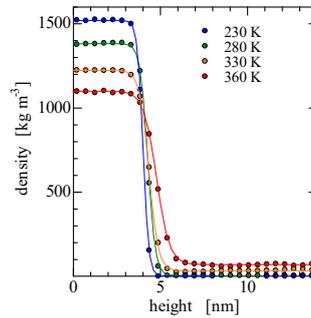
- ✓ Zero-gravitational condition
- ✓ "Periodic boundary" is applied to each surface

【Cal. conditions】

Software	Gromacs2016 Double-precision
Number of molecules	2000~6000
LJ and Coulomb cut off / switch	1.5 nm / 1.4 nm
Temp. coupling	Nose-Hoover
Coulomb cal. method	Particle Mesh Ewald
Control method	NVT 4~6 ns
Time integration	Leapfrog
Time step	0.25 ~ 0.5 fs
Sampling time	1 ~ 2 ns

【To get "Sat. Densities"】

Density distribution averaged over 1-4ns.



Fitting correlation:

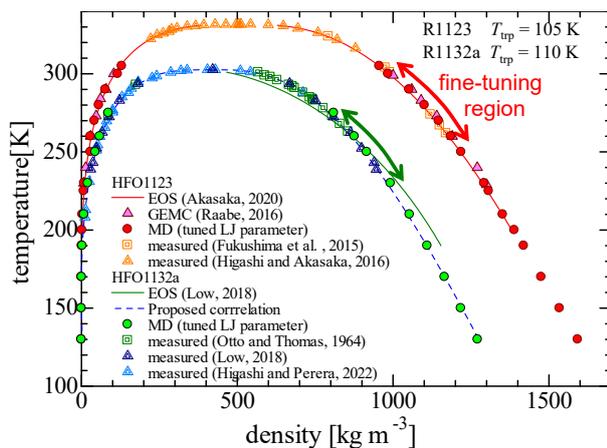
$$\rho(z) = \frac{\rho' + \rho''}{2} - \frac{\rho' - \rho''}{2} \tanh\left\{\frac{(z - z_0)}{D}\right\}$$

2D : Interfacial thickness
Defined as 7 - 93% of the sat. Density difference.

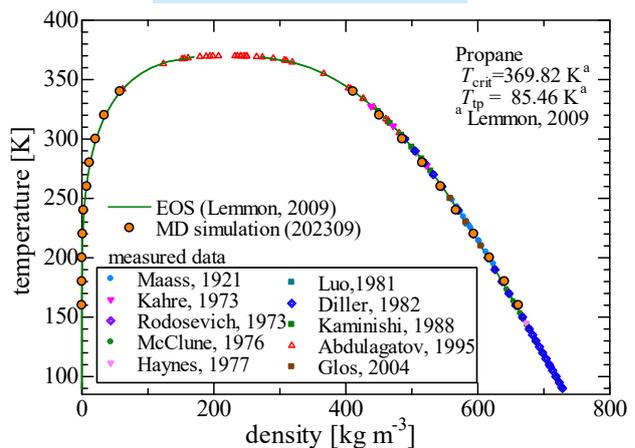
13

MD (1) : 気液共存曲線

R1123, R1132a



Propane



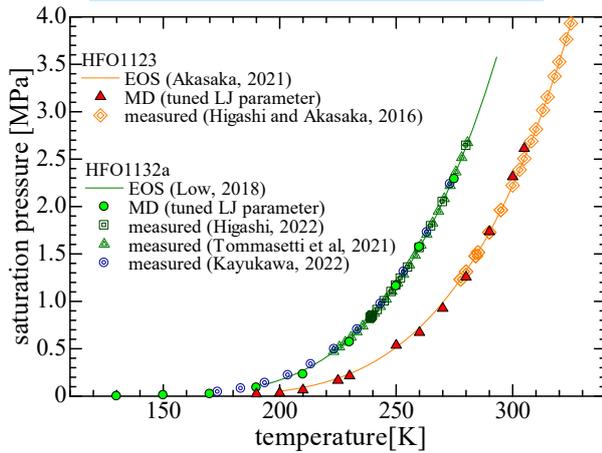
LJパラメータの最終調整.

OPLS-AA/Lから出発し他の物質で提案されている文献値を参照 (例えばRaabeら). 最終的に気液共存曲線が測定値を一致するように決定. (飽和液密度の偏差 <2%)

新冷媒の測定値は, Propaneよりも随分と少ない. 特に超低温域 (~150 K) は実用範囲であるにもかかわらず密度の測定値が無い. 状態方程式開発が難しい理由の一つ.

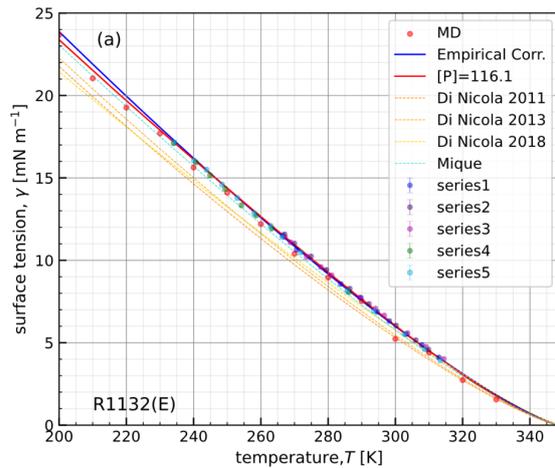
14

飽和圧力 (R1123,R1132a)



R1132aは130 Kまで測定値が存在する (Kayukawa, Tommasettiら)

表面張力: R1132(E)



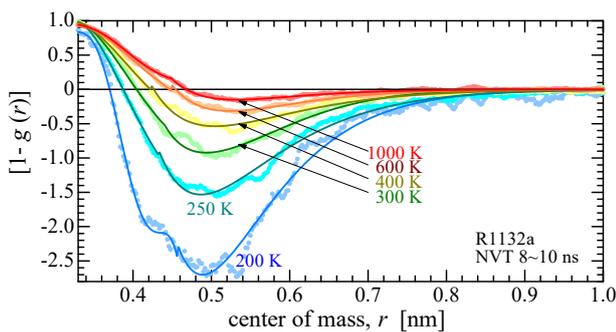
ただし, cutoff以遠補正無し. Irving-Kirkwood 補正を入れると約10%高い値に.

$$\gamma = \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle}{2} \right] \frac{L_z}{2} + \langle \gamma_{tail} \rangle$$

気液共存曲線が一致すると. . . 飽和圧力, 表面張力も良く一致する. 今のところ. 偶然かもしれないが.

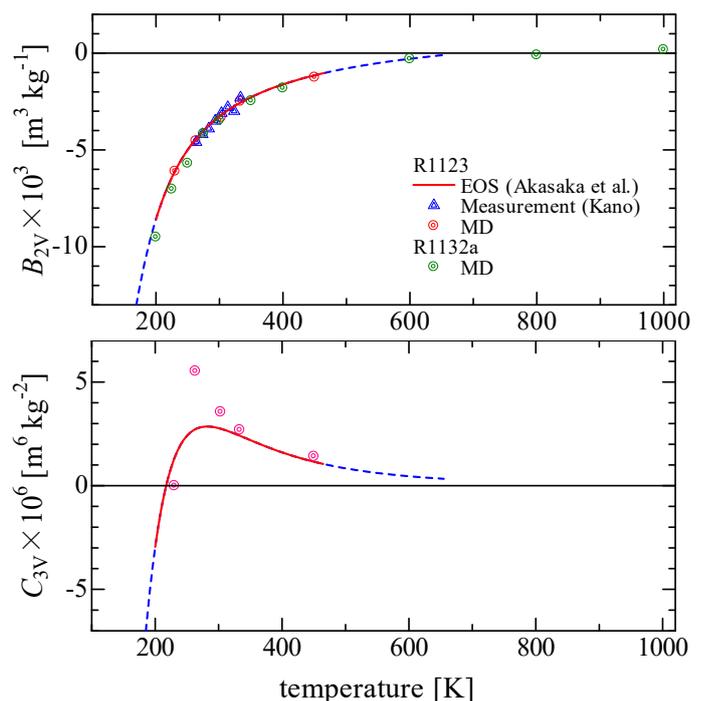
MD (3) : ビリアル係数

(圧力の) 第2 第3ビリアル係数



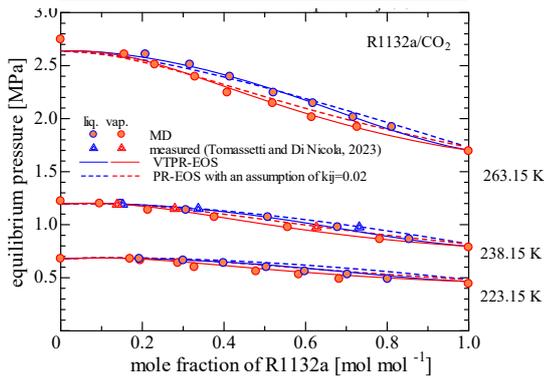
稀薄蒸気のPvT計算を行い動径分布関数 g(r)からB2vを算出

$$B_{2V} = \frac{\partial Z}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 2\pi N_A \int_{r_1}^{\infty} [1 - g(r)] r^2 dr$$

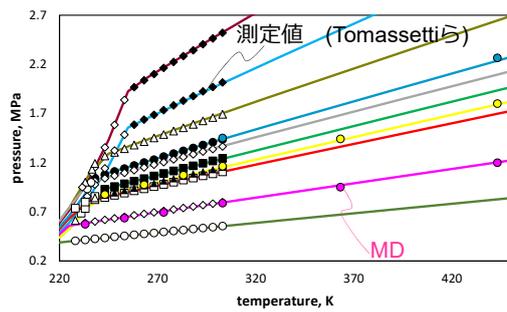


気液共存曲線, 飽和圧力が一致すると, 第2ビリアル係数も一致する. . . 今のところ. ところが, 第3ビリアル係数はまだ上手くっていない (測定値からの算出も難しい?)

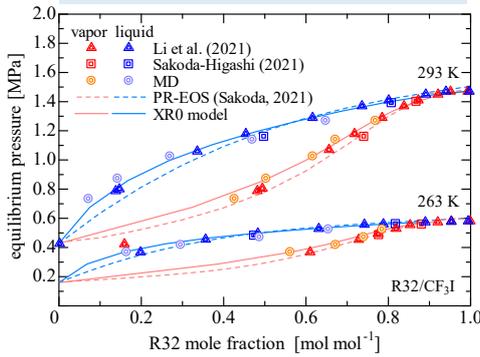
【VLE pressure of R1132a/CO₂】



【PvT properties of R1132a/CO₂】



【VLE pressure of R32/CF₃I】

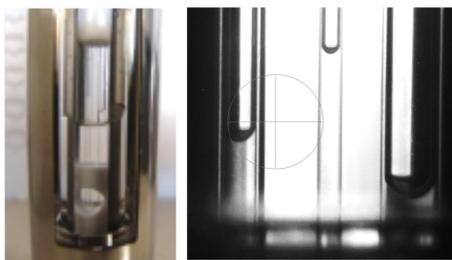


単一物質で微調整した力場を用いると、混合系でも良く一致する。

今のところ、偶然かもしれないが...

MD (5) : 測定の (スーパー) アシスト

表面張力測定

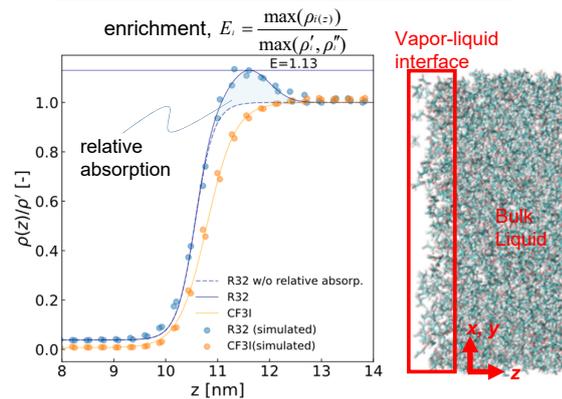


示差毛管上昇法 (Okada, Higashiら)
0.15 mNm⁻¹の精度で-45℃まで測定可能
(今週には-80℃まで達成?)

示差毛管上昇法による測定には飽和密度の値が必要

Parachor法による混合系表面張力の推算には飽和密度と組成の値が必要

分子シミュレーション



臨界点付近の高精度測定値を参照し、低温域の飽和密度を分子シミュレーションで計算。Parachor法で密度との相関を検証しつつ。

低温域のVLEを分子シミュレーションで計算。Parachor法で検証しつつ。

気液界面を分子レベルで観察し、混合系の予測モデルの妥当性を考察。

Parachor法 [Macleod, Transactions of the Faraday Society. 19, 38-41 (1923)]

バルクの液および蒸気のもル飽和密度, もル分率から表面張力を推算する方法

Single $[P]$: Parachor

$$\sigma = \{ [P] (\tilde{\rho}' - \tilde{\rho}'') \}^4$$

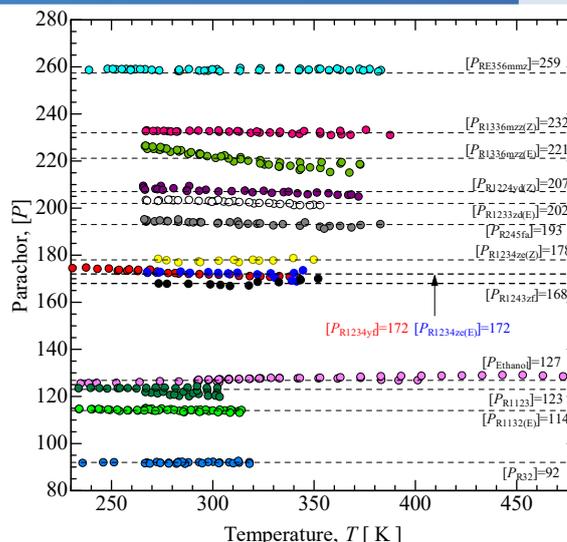
$\tilde{\rho}'$: 液のもル飽和密度 [mol cm⁻³]
 $\tilde{\rho}''$: 蒸気のもル飽和密度 [mol cm⁻³]

Mixture

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N [P_i] (\tilde{\rho}' x_i - \tilde{\rho}'' y_i) \right\}^4$$

x : 液のもル分率 [mol mol⁻¹]
 y : 蒸気のもル分率 [mol mol⁻¹]

※後に, Fowler(1937)によって統計的に検証された



- ✓ パラコール $[P]$ は, 多くの有機物質において換算温度約0.9以下で温度に依存せず, 一定の値をとる事が経験的に知られている

HISTORICAL NOTE

Einstein, 'parachor' and molecular volume: Some history and a suggestion

S. N. Balazubrahmanyam

Einstein's first paper

In 2002, the Royal Society commemorated the centenary of young Einstein's first scientific paper by publishing J. N. Murrell's analytical comments on 'an extraordinarily advanced paper for a recent graduate'. At the end of his comments, Murrell makes an interesting connection between certain additive constants calculated by Einstein and 'parachor equivalents' that were to be described some two decades after Einstein's paper.

$$P = P_0 - c_1 \rho \phi(T).$$

In this case, c is a characteristic constant of the molecule and $\phi(T)$ is a function of the distance [between] the molecules, taken as independent of the nature of the molecule.

Murrell comments: 'We can see immediately the limitations of this model because there are no angular variables, to allow for electrostatic contributions to the potential, for example'. However, there have been many subsequent models that do no better, employing, for example, a Lennard-Jones functional form for the potential.

closer to a popular potential used today if he had written for a pair of molecules:

$$P = P_0 - (\sum_{i,j=1}^N \rho_i \rho_j \phi_{ij}(r_{ij})).$$

which is a sum of atom-atom potentials. This model does introduce non-central terms [through the variability of ϕ] into the intermolecular potential.

Einstein defines an integral (K) of the potential taken over a surface layer and then comes to the formula:

$$\sum_{i,j} \rho_i \rho_j = V \int (\rho_i - \rho_j) \phi(r) dr.$$

Parachor法 は あらゆる 混合系に利用可能か?

Parachor法 [Macleod, Transactions of the Faraday Society. 19, 38-41 (1923)]

バルクの液および蒸気のもル飽和密度, もル分率から表面張力を推算する方法

Single $[P]$: Parachor

$$\sigma = \{ [P] (\tilde{\rho}' - \tilde{\rho}'') \}^4$$

$\tilde{\rho}'$: 液のもル飽和密度 [mol cm⁻³]
 $\tilde{\rho}''$: 蒸気のもル飽和密度 [mol cm⁻³]

Mixture

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^N [P_i] (\tilde{\rho}' x_i - \tilde{\rho}'' y_i) \right\}^4$$

x : 液のもル分率 [mol mol⁻¹]
 y : 蒸気のもル分率 [mol mol⁻¹]

※後に, Fowler(1937)によって統計的に検証された

- ✓ HFC, HFOなどのフロン類では測定値とパラコールの推算値は比較よく一致する

- ✓ 水と有機化合物の混合物では, 測定値とパラコールの推算値は大きく乖離し, 推奨されない。

[Log et al., Int. J Thermophys. 44, 110 (2023)]

International Journal of Thermophysics (2023) 44:110
<https://doi.org/10.1007/s10765-023-03216-z>



Assessment of a Parachor Model for the Surface Tension of Binary Mixtures

Alexandra Metallinou Log¹ · Vladimir Diky² · Marcia L. Huber²

Received: 25 April 2023 / Accepted: 12 May 2023 / Published online: 7 June 2023
 © The Author(s) 2023

Abstract

We compiled an experimental database for the surface tension of binary mixtures containing a wide variety of fluids, from the chemical classes (water, alcohols, amines, ketones, linear and branched alkanes, naphthenes, aromatics, refrigerants, and cryogenes). The resulting data set includes 65 pure fluids and 154 binary pairs with a total of 8205 points. We used this database to test the performance of a parachor model for the surface tension of binary mixtures. The model uses published correlations to determine the parachors of the pure fluids. The model has a single, constant binary interaction parameter for each pair that was found by fitting experimental mixture data. It can be also used in a predictive mode when the interaction parameters are set to zero. We present detailed comparisons on the performance of the model for both cases. In general, the parachor model in a predictive mode without fitted interaction parameters can predict the surface tension of binary mixtures of non-polar mixtures such as linear and branched alkanes, linear and branched alkanes with naphthenes, aromatics with aromatics, aromatics with naphthenes, and mixtures of linear alkanes of similar sizes with an average absolute percentage deviation of about 3 % or less. Polar mixtures of halocarbons with other halocarbons and also polar/nonpolar mixtures of alkanes with halocarbons could be modeled with an average absolute deviation of less than 0.35 mN m⁻¹ with the use of a binary interaction parameter. The parachor model even with a fitted binary interaction parameter performs poorly for mixtures of water and organic compounds and is not recommended.

Keywords Binary mixtures · Parachor · Surface tension

✉ Alexandra Metallinou Log
 alexandra.m.log@ntnu.no, Alexandra.Log@hotmail.com

¹ Department of Energy and Process Engineering, Faculty of Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim, Norway

² Applied Chemicals and Materials Division, National Institute of Standards and Technology, 325 Broadway, Boulder, CO 80305, USA

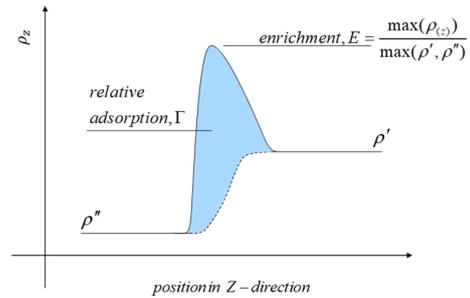
濃縮度, E

密度プロファイルの非単調性を定量化した指標

$$E_i = \frac{\max(\rho_i(z))}{\max(\rho'_i, \rho''_i)}$$

$$E_i = \alpha_0 + f_a(x'_i) f_b(VLE) \quad (\text{経験モデル})$$

[Stephan & Hasse, Int. Rev. Phys. Chem. 39, 319-349 (2020)]

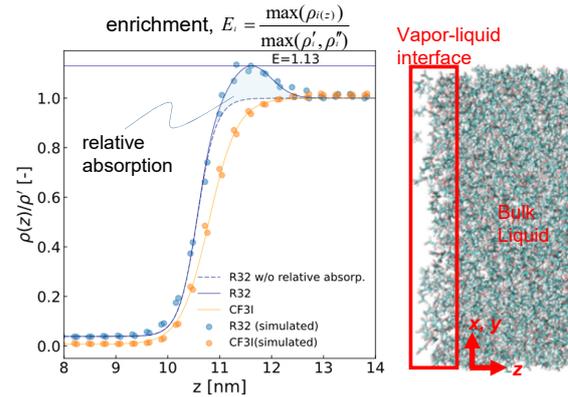


相対吸着量, Γ

界面における単位面積当たりの吸着分子数を定量化した指標

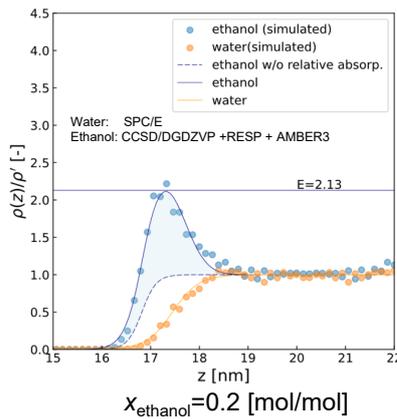
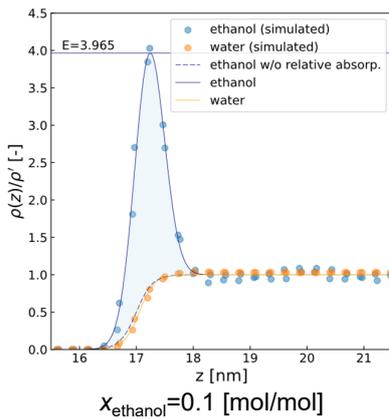
$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{(RT)} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right)_T \quad (\text{ギブスの吸着式})$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -(\rho'_2 - \rho''_2) \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{(\rho_1(z) - \rho'_1)}{(\rho'_1 - \rho''_1)} - \frac{(\rho_2(z) - \rho'_2)}{(\rho'_2 - \rho''_2)} \right] dz$$



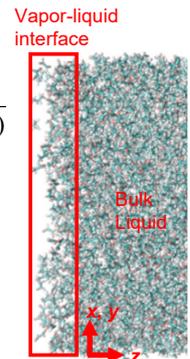
濃縮度 : 局所成分密度のprofile

Water/Ethanol

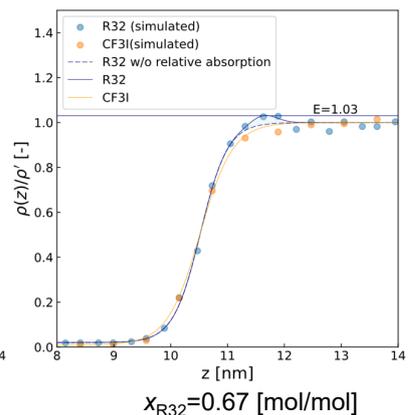
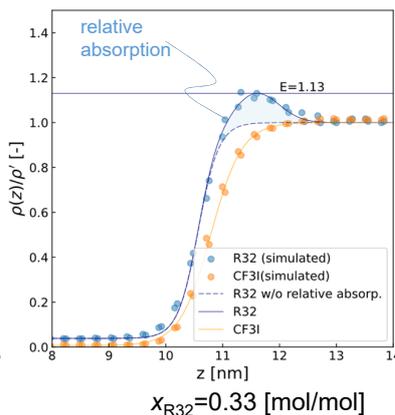
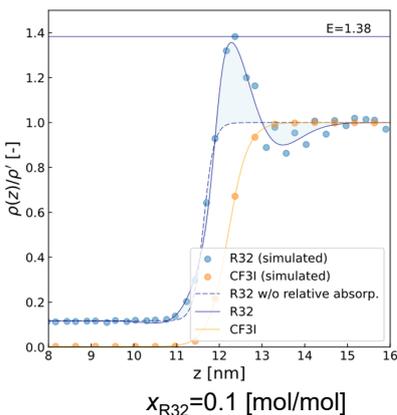


濃縮度

$$E_i = \frac{\max(\rho_i(z))}{\max(\rho'_i, \rho''_i)}$$



R32/CF₃I



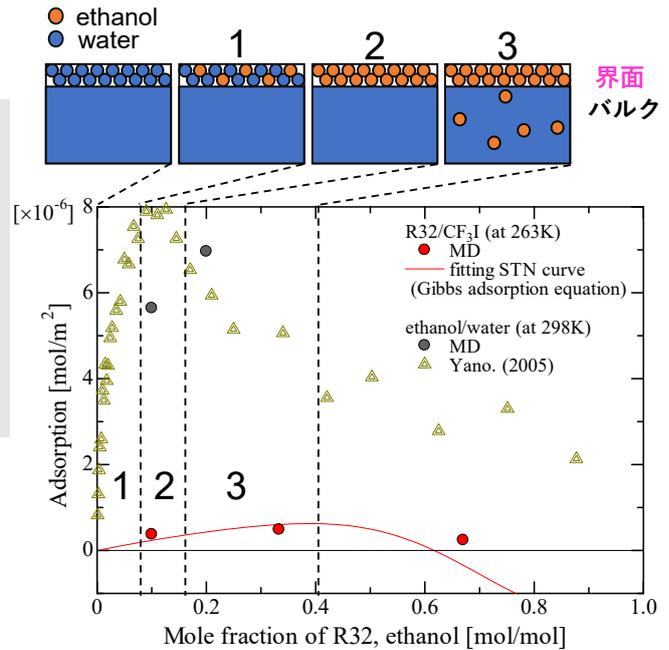
相対吸着量, Γ

界面における単位面積当たりの吸着分子数を定量化した指標

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{(RT)} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right)_T \quad (\text{ギブスの吸着式})$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -(\rho_2' - \rho_2'') \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{(\rho_{1(z)} - \rho_1')}{(\rho_1' - \rho_1'')} - \frac{(\rho_{2(z)} - \rho_2')}{(\rho_2' - \rho_2'')} \right] dz$$

- ✓ MDとギブスの吸着式の結果は、異なる。しかし、 $x_{R32} = 0.4$ [mol/mol]付近で吸着量が最大となる似た傾向を示した。
- ✓ R32/CF3Iの相対吸着量は、ethanol/waterの相対吸着量に比べて、1/8程しかないことが分かる。



相対吸着量とパラコールの予測精度

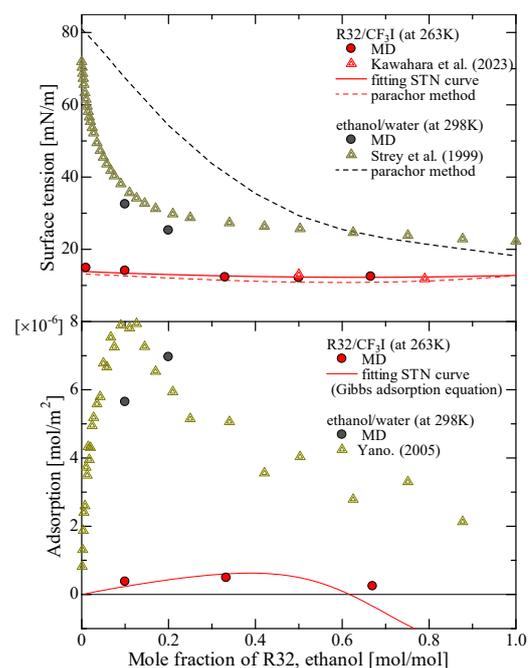
相対吸着量, Γ

界面における単位面積当たりの吸着分子数を定量化した指標

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{(RT)} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right)_T \quad (\text{ギブスの吸着式})$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -(\rho_2' - \rho_2'') \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{(\rho_{1(z)} - \rho_1')}{(\rho_1' - \rho_1'')} - \frac{(\rho_{2(z)} - \rho_2')}{(\rho_2' - \rho_2'')} \right] dz$$

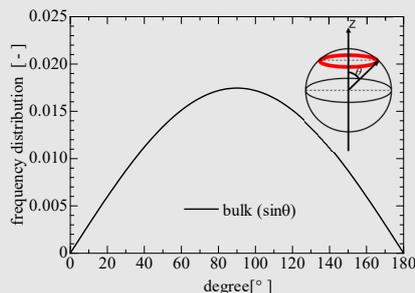
- ✓ R32/CF3Iの表面張力は、パラコールの予測値とよく一致している
- ✓ ethanol/waterの表面張力は、パラコール法の予測と大きく乖離している
- ✓ パラコール法は、界面での表面過剰量が多い混合物では表面張力の予測に失敗するが、ほとんどの冷媒の混合物で適切に予測ができています。



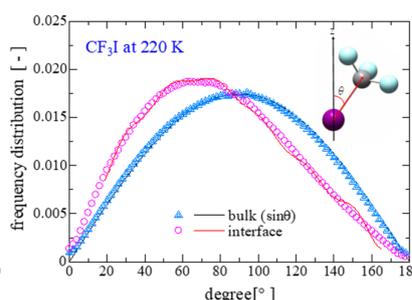
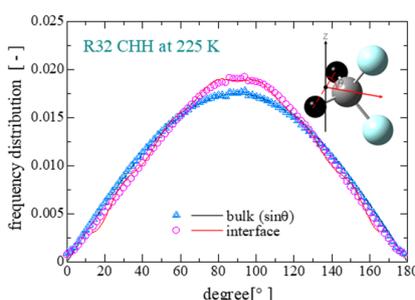
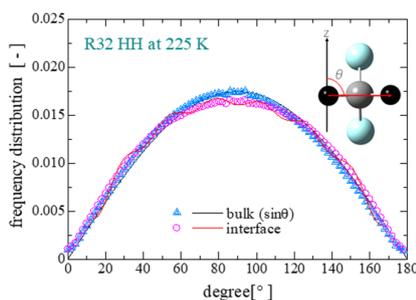
$$S = 2\pi r \sin \theta \times a$$

r : radius
 a : width of red area

- ✓ 定めたベクトルとz軸とがなす角 θ を算出し、分子配向の確立密度分布を算出



- ✓ 液バルクの分子配向はR32, CF3Iともに $\sin\theta$ 型の関数に従い、完全にランダムである。
- ✓ R32は界面とバルクでわずかな乖離が見られ、CF3Iは60度付近に明らかなピークが見られる。



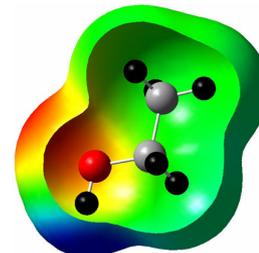
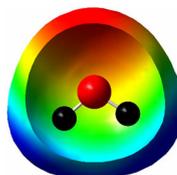
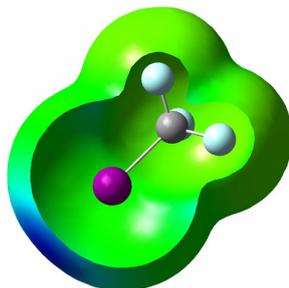
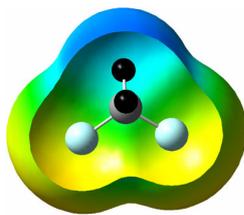
分子の極性と分子配向の関係

R32

CF3I

H2O

ethanol



-5.0e-2 5.0e-2

図 等電荷密度面 0.0004 eÅ⁻³ 上に表示した静電ポテンシャル

- ✓ 分子は、分子間力の強い部分（水素結合、大きな静電引力が作用する部分）を液体内部に残す配向状態をとる
- ✓ R32と水は、丸みを帯びた小さな分子軌道となっており、局所的な電荷の偏りを持たない。
→分子配向による界面自由エネルギーへの影響は小さく、配向傾向はわずか
- ✓ CF3Iとethanolは、局所的に電荷の偏った部分を有しておりその部分を液体内部に向けた配向状態をとった。

地球温暖化に影響が大きいとされる冷媒の開発のため、分子シミュレーションを導入した。計算精度が不十分なものもあるが、以下のことが可能となった。

量子化学計算

放射強制力の計算（地球温暖化係数の予測）
理想気体比熱の計算、
分子動力学計算に必要な分子力場の構築

分子動力学計算

気液飽和曲線（超低温域への外挿）
飽和圧力（超低温域への外挿）
ビリアル係数（超低温，超高温域への外挿）
混合系のVLE（低温域への外挿，より多くの組成・組合せ）
表面張力（測定に必要な 密度・組成の計算。
界面の濃縮度・相対吸着量・分子配向の計算）

分子シミュレーションは測定にとって代わるものではありません。精度が悪いというご批判はごもっともです。

とはいえ、物性物理，先端計算化学の分野も日々進歩しており，より正確で，計算コストを抑えた手法が考案されています。それら分野の努力・成果をエンジニアリング分野が享受して，温暖化緩和へ向け迅速に対応することが大切ではないでしょうか。

未だ分子シミュレーションには，満足な精度を得るため高精度な測定データが必要です。測定値を参照して検証が出来た場合，測定が難しい低温・高温域や，沢山の混合組合せについて計算が可能となります。そして一度に複数の物性を取得し，物性間の相関関係を確認することが出来ます。

冷凍空調分野でこの利点を生かすべきではないでしょうか。分子シミュレーションによるミクロスコピックな観察は，様々な物理的背景の理解を助け，さらに精度の良い物性計算へ発展させるために有用ではないでしょうか。

謝辞

貴重な測定データや状態方程式をご提供くださった，九州大学 東先生 迫田先生，産総研 狩野先生 粥川先生，九産大 赤坂先生 に心より御礼申し上げます。

分子動力学計算はJST 創発的研究支援事業（吉田パネル）JPMJFR2172の，量子化学計算は科研費基盤（C）22K03946の支援を受け実施しました。ここに記し謝意を表します。