

1P120

有効フラグメントポテンシャル法を用いた分子動力学計算による 超臨界 CO₂ のゆらぎの検討

(お茶大院人間文化創成科学¹, お茶大基幹研究院²) ○黒木菜保子¹, 森寛敏²

A theoretical study on fluctuation of supercritical CO₂ by molecular dynamics simulation using effective fragment potential

(Ochanomizu Univ.) ○Nahoko Kuroki, Hirotohi Mori

概要 超臨界流体とは、気体と液体が共存できる限界の臨界温度・圧力を超えた状態にあり、通常の気体・液体とは異なる性質を示す流体である。特に、CO₂ は比較的穏やかな条件で臨界点に達するため、近年、有機溶媒に変わる環境調和型溶媒として注目を集めている。超臨界 CO₂ は気体・液体の性質を併せ持ち、特徴的な密度ゆらぎを示すため、その構造を知るには大規模シミュレーションが必要である。[1] しかし、従来行われてきた第一原理分子動力学計算 (AI-MD) では、系を十分大きく取することは難しく、議論の余地を残している。本研究では、有効フラグメントポテンシャル法と分子動力学計算を組み合わせた手法 (EFP2-MD) により、定量的に超臨界 CO₂ の分子間相互作用について検討した。

理論 EFP2 法とは、量子化学計算に基づいて開発された可分極力場の一種である。[2] EFP2 法では、分子間相互作用の成分をその物理的起源に基づき、静電・分極・交換反発・分散・電荷移動相互作用の項に分割して表現する。各分子の電子状態は、多極子展開点と局在化軌道間の相互作用として表現される。これにより量子化学計算と同程度の精度を保ちつつ、分子間相互作用をより早く計算することができる。これまでに我々は EFP2-MD 法が特殊な分子間相互作用をもつイオン液体系について適用可能であることを示してきた。[3] 今回は、古典力場の作成が困難である超臨界 CO₂ の分子間相互作用について、第一原理的な力場 EFP2 を用いて調査した。

$$E^{EFP2} = E^{Coul} + E^{pol} + E^{exrep} + E^{disp} + E^{ct}$$

静電相互作用

$$V_k^{Coul}(x) = q_k T(r_{kx}) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^k T_{\alpha}(r_{kx}) + \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \beta} \Theta_{\alpha\beta}^k T_{\alpha\beta}(r_{kx}) - \frac{1}{15} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^k T_{\alpha\beta\gamma}(r_{kx})$$

q: 点電荷, μ : 双極子
 Θ : 四極子, Ω : 八極子
 $T, T_{\alpha}, T_{\alpha\beta}, T_{\alpha\beta\gamma}$: 電場
 r_{kx} : 電子 x と多極子点 k の間の距離

分極相互作用

$$V_k^{pol}(x) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\mu_{\alpha}^{ind,k} + \mu_{\alpha}^{ind,k}) T_{\alpha}(r_{kx})$$

μ_{ind}^k : 分極点 k における誘起双極子
 $\mu_{ind}^{k,k}$: 分極点 k における結合誘起双極子

交換反発相互作用

$$E^{exrep} = \sum_{k,l} \left[-4 \sqrt{\frac{-2 \ln |S_{kl}|}{\pi}} \frac{S_{kl}^2}{R_{kl}^2} - 2S_{kl} \left(\sum_{i \in A} F_{ki}^A S_{il} + \sum_{j \in B} F_{lj}^B S_{jk} - 2T_{kl} \right) + 2S_{kl}^2 \left(-\sum_{j \in B} \frac{Z_L}{R_{Lj}} - \sum_{i \in A} \frac{Z_L}{R_{Li}} + 2 \sum_{j \in B} \frac{1}{R_{Lj}} + 2 \sum_{i \in A} \frac{1}{R_{Li}} - \frac{1}{R_{kl}} \right) \right]$$

i, j, k, l: LMO, I, J: 核, S: 重なり積分, T: 運動エネルギー, F: 分子内フォック行列

分散相互作用

$$E^{disp} = \frac{4}{3} \sum_{k,l} \frac{C_{6,kl}}{R_{kl}^6}$$

k, l: フラグメント A, B における LMO 分散点

電荷移動相互作用

$$E_{A(B)}^{ct} = 2 \sum_i \sum_n^{occA} \sum_m^{virtB} \frac{V_{in}^B - \sum_m^{allA} S_{nm} V_{im}^B}{\left(1 - \sum_m^{allA} S_{nm}^2\right) (F_{ii}^A - T_{nn})} \left[V_{in}^B - \sum_m^{allA} S_{nm} V_{im}^B + \sum_j^{occB} S_{ij} \left(T_{nj} - \sum_m^{allA} S_{nm} T_{mj} \right) \right]$$

V_B : フラグメント B の
 静電ポテンシャル
 i, j, m, n: カノニカル軌道

計算方法 本研究ではまず、気相中における CO₂ 一分子について MP2/6-31G(d) レベルで構造最適化を実施し、得られた最適化構造を用いて RHF/6-31G(d) レベルで EFP2 力場を作成した。次に、周期境界条件の適用下、50 ps の EFP2-MD を実施した。EFP2 力場が構造固定であることを鑑み、時間刻みは 5 fs とした。また、岡崎らの先行研究 [4] および NIST Chemistry WebBook [5] を参考に、温度 310K、圧力 61~101 気圧時の密度を設定した。超臨界流体のミクロな構造は気体・液体状態間で揺らいでいる、すなわち、流体を構成する分子密度に差があることが知られている。この不均一さを定量化するために、シミュレーションの結果得られた構造に関して、密度揺らぎを検討した。[6]

結果と考察 310 K、86 気圧で報告された密度を再現するように NVT アンサンブルを発生させ、MD シミュレーションを行った結果得られたスナップショット構造を下図に示した。N = 1000 分子の場合（左）では、単位セル中に密度揺らぎが観測された。一方、N = 256 分子の場合（右）には、単位セル中にクラスターが一つしか形成されず、クラスター形成に必要な分子数に達していないと考えられる。以上から、超臨界 CO₂ の構造を知るためには、大規模シミュレーションが必須であると結論でき、EFP2-MD を用いた高速シミュレーションの必要性が示唆された。当日は、超臨界 CO₂ の構造に与える圧力の影響について、より詳細に議論する。

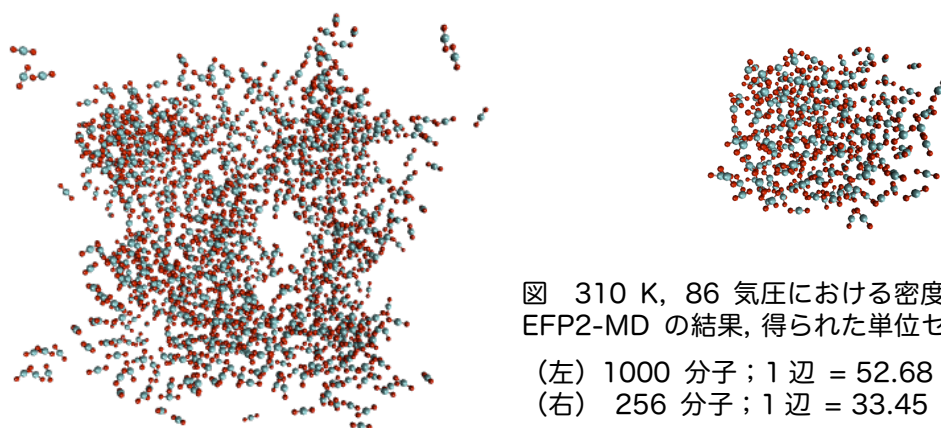


図 310 K、86 気圧における密度を再現した EFP2-MD の結果、得られた単位セル中の構造

(左) 1000 分子；1 辺 = 52.68 Å
(右) 256 分子；1 辺 = 33.45 Å

参考文献 [1] M. Saharaya, S. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9694 (2004)., [2] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11269 (2011)., [3] N. Kuroki, H. Mori, *Chem. Lett.*, 2016, in press (<http://doi.org/10.1246/cl.160366>)., [4] 岡崎進, 岡田 勲, 石井 亮, *物性研究* **62(2)**, 365 (1994)., [5] NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), [6] 西川 恵子, *CHEMISTRY & CHEMICAL INDUSTRY* **Vol.62(8)**, 895 (2009).

謝辞 本研究は科研費（挑戦的萌芽研究 16K13928）の支援により実施された。また、計算には分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせて頂いた。