

## 有効フラグメントポテンシャル-分子動力学計算による 混合溶液物性の検討

<sup>1</sup>お茶大院・人間文化創成科学, <sup>2</sup>JST ACT-I, <sup>3</sup>お茶大・基幹研究院, <sup>4</sup>JST さきがけ  
○黒木 菜保子<sup>1,2</sup>, 森 寛敏<sup>3,4</sup>

### A theoretical study of liquid mixture properties by means of effective fragment potential-molecular dynamics (EFP2-MD)

○Nahoko Kuroki<sup>1,2</sup>, Hirotohi Mori<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,  
Ochanomizu University, Japan*

<sup>2</sup> *Advanced Information and Communication Technology for Innovation,  
Japan Science and Technology, Japan*

<sup>3</sup> *Faculty of Core Research Natural Science Division, Ochanomizu University, Japan*

<sup>4</sup> *Precursory Research for Embryonic Science and Technology programs,  
Japan Science and Technology, Japan*

**【Abstract】** In this study, excess molar volume of the water-methanol binary mixture was evaluated by effective fragment potential version 2 - molecular dynamics (EFP2-MD) simulations, where the EFP2 potential is a polarizable force field based on *ab initio* electronic structure calculations. Comparing a set of EFP2 intermolecular potential functions defined with (aug-)cc-pVXZ (X=D,T) basis sets, it was found that large basis sets are necessary to generate sufficiently accurate EFP2 potentials for predicting mixed solvent properties. It was also shown that EFP2-MD simulations could predict the excess molar volume of water-methanol binary mixtures. Since the computational cost of EFP2-MD simulations are far less than *ab initio* MD (AIMD) simulations, the results presented herein demonstrate that EFP2-MD is a very promising theoretical method for predicting physicochemical properties of novel mixed solvents.

**【序】** 混合溶媒の物理化学的性質は、モル分率に対し非線形に変化する。[1] 混合溶媒の物性、すなわち分子間相互作用の制御指針を得ることは、新奇機能性液体の開発を進めるために重要である。しかし、古典分子動力学 (MD) 計算に用いられる古典力場は、温度・濃度などを限定した特定の系に対してその物理化学的性質を再現するように予めパラメトライズすることが必須であるため、任意のモル分率で混合した混合液体の物性を記述するのに必ずしも最適であるとは限らない。一方、Car-Parrinello MD や FMO-MD などの第一原理 MD は、混合溶媒の性質を広く探索するには計算コストがかかってしまう。本研究では、水-メタノール二成分混合系に対して、第一原理計算に基づく可分極力場：有効フラグメントポテンシャル-分子動力学 (EFP2-MD) 計算を適用し、その汎用可能性 (MD 計算の精度と効率の両立可能性) を評価した。

**【理論】** 有効フラグメントポテンシャル (EFP2) とは、任意分子に関して分子固定近似の下、量子化学計算に基づき第一原理的に決定することができる可分極力場である。[2,3] 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、分子間相互作用を古典 MD に準ずる速度で高速に計算することができる。EFP2 は古典力場のような力場の

パラメトライズを必要としないため、イオン液体や混合溶媒など特異な相互作用を持つ系、すなわち実験結果を得ることが困難な系に対しても適用可能である。これまでに我々は EFP2-MD が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。[4] 本研究では、水-メタノール二成分混合系の物性評価を行う。

**【計算方法】** 本研究では、(aug-)cc-pVXZ (X = D, T) 基底関数で水・メタノールの EFP2/(aug-)cc-pVXZ を作成した。4 種類の EFP2 を用いて、純溶媒及びモル分率を 0.1 刻みで変化させた混合溶媒の EFP2-MD を以下の手順で行なった。まず、計 500 分子から構成される基本セルを準備し、三次元周期境界条件を適用した。相互作用カットオフを 10 Å, タイムステップを 1 fs に設定し、NPT アンサンブル (P = 1 atm, T = 300 K) 適用下で 150 ps に亘る平衡化を行った。次いで 100 ps のサンプリングを行ない、解析対象とした。構造は 100 ステップに一回保存した。

**【結果・考察】** まず、4 種類の基底関数で定義した EFP2 を用いて 100 ps の NPT-MD 計算をした結果得られた純溶媒の密度を **Table 1** に示す。

**Table 1.** The densities of pure water and methanol predicted by EFP2-MD simulations (in g cm<sup>-3</sup>).

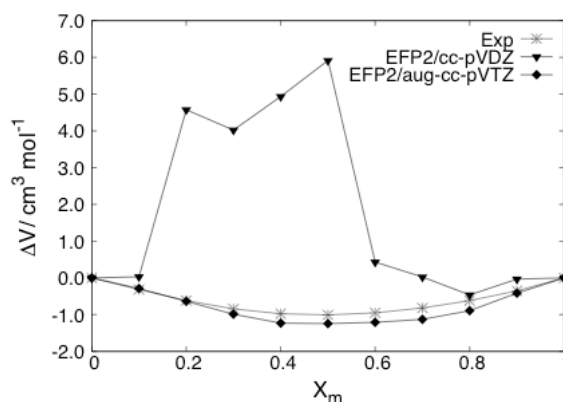
	basis set	water	methanol
EFP2-MD	cc-pVDZ	1.723 ± 0.011	0.832 ± 0.011
	cc-pVTZ	1.315 ± 0.009	0.701 ± 0.011
	aug-cc-pVDZ	0.839 ± 0.012	0.592 ± 0.015
	aug-cc-pVTZ	0.879 ± 0.013	0.635 ± 0.013
experiment [5,6]		0.9971	0.7869

**Table 1** より、EFP2/cc-pVDZ を用いた結果は、実験値に対し密度を過大評価する傾向があることが分かる。これは、小さい基底関数を使用して EFP2 を定義した結果、交換反発相互作用の記述能力が減少したこと由来すると考えられる。交換反発相互作用の記述能力と分子固定近似を用いた影響を考慮すると、EFP2 を定義する際には、十分に大きい基底関数を使うことが重要であることが明らかになった。

次に、EFP2/cc-pVDZ および EFP2/aug-cc-pVTZ を用いて計算した水-メタノール二成分混合系の過剰体積・実験結果 [7] を **Figure 1** に示した。EFP2/cc-pVDZ-MD の結果は、定性的にも実験結果を再現しなかった。一方、十分大きな基底関数により定義した EFP2/aug-cc-pVTZ-MD では、水-メタノールの過剰体積を高精度に計算可能であった。当日は、古典 MD との比較も含め、より詳細に報告する。[8]

### 【参考文献】

- [1] M.V. Rathnam. *J. Chem. Eng. Data.* **33**, 509 (1988).
- [2] P.N. Day, et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 1968 (1996).
- [3] M.S. Gordon, et al., *Chem. Rev.* **112**, 632 (2012).
- [4] N. Kuroki, and H. Mori., *Chem. Lett.* **45**, 1009 (2016).
- [5] J. Soetens, P.A. and Bopp., *J. Phys. Chem. B.* **119**, 8593 (2015).
- [6] M.L. McGlashan, and A.G. Williamson. *J. Chem. Eng. Data.* **21**, 196 (1976).
- [7] T.A. Pascal, and W.A. Goddard, III. *J. Phys. Chem. B.* **116**, 13905 (2012).
- [8] N. Kuroki, and H. Mori., *Chem. Phys. Lett.* submitted.



**Figure 1.** Excess molar volume ( $\Delta V$ ) of a water-methanol mixture at ambient conditions.