

有効フラグメントポテンシャル-分子動力学計算による 溶液物性の第一原理的予測可能性

¹お茶大院人間文化創成科学, ²JST ACT-I, ³お茶大基幹研究院, ⁴JST さきがけ
○黒木菜保子^{1,2}, 森寛敏^{3,4}

Applicability of *ab initio* effective fragment potential- molecular dynamics simulation for predicting liquids property

○Nahoko Kuroki^{1,2}, Hirotohi Mori^{3,4}

¹ Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,
Ochanomizu University, Japan

² Advanced Information and Communication Technology for Innovation
Japan Science and Technology, Japan

³ Faculty of Core Research, Ochanomizu University, Japan

⁴ Precursory Research for Embryonic Science and Technology programs
Japan Science and Technology, Japan

【Abstract】 Effective fragment potential version 2 - molecular dynamics (EFP2-MD) simulations, where the EFP2 is a polarizable force field based on *ab initio* electronic structure calculations were applied to predict static and dynamic liquid properties of compressed liquid NH₃. In the EFP2 theory, intermolecular interaction components, *i.e.* electrostatic, exchange repulsion, polarization, dispersion, and charge transfer interactions are evaluated using *ab initio* formulae defined by multi-pole expansion and localized molecular orbitals. In other words, no force fields training is required, which is mandatory for applying classical MD simulation to reproduce liquids properties. Analyzing temperature dependency of radial distribution function, auto-correlation functions of velocity and reorientation, and self-diffusion constant, it was clarified that the *ab initio* EFP2 force field has capability to describe compressed liquids' properties at least in a semi-quantitative accuracy with enough low computational cost. EFP2-MD is promising for predicting physicochemical properties of novel functional compressed liquids including super critical fluid phase.

【序】 分子間相互作用に関する知見は、物質のマクロな性質の説明や、機能開発に不可欠である。例えば、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超臨界流体は、その特徴的な物性により分離抽出溶媒や反応場として利用されている。機能性液体材料の動的特性を評価する一つの指針に、自己拡散係数がある。[1] 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ライズすることが必須であるため、高圧・高温条件下で新奇液体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、長時間シミュレーションが必須な動的性質を探索するには計算コストがかかってしまう。これまでに我々は、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) 計算によるイオン液体の溶液構造予測および水・メタノール混合溶媒の過剰熱力学物性予測が可能であることを示してきた。[2,3] 本研究では、高圧条件下での液体アンモニアに対して、EFP2-MD 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。

【計算方法】 有効フラグメントポテンシャル (EFP2) とは、量子化学計算を用いて第一原理的に決定することができる可分極力場である。[4,5] 各分子の電子状態は、分子固定近似の下、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。

本研究では、aug-cc-pVTZ 基底関数でアンモニアの EFP2 力場を作成し、EFP2-MD を行なった。500 分子から構成される基本セルに、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 = 500 bar, T = 203, 243, 323, 373, 423, 473, 700 K) 適用下で 800 ps に亘る平衡化を行った。次いで 1 ns のサンプリングを行ない、解析対象とした。

【結果・考察】 まず、150 ps の統計平均により得られた動径分布関数とその時のスナップショットおよび第一水和圏の配位数を図 1 に示した。図 1 より、低温では第二水和圏までのピークがはっきりと観測され、水素結合相互作用を持つ液体構造を示すことが分かる。一方、温度上昇に従って第一ピークはなだらかになり、配位数が減少する様子が見られた。これは、温度上昇により、アンモニアの臨界定数 (臨界温度 405 K, 臨界圧力 113 bar) を超え、超臨界流体となったことから自然に説明される。

次に、1 ns のシミュレーションから、平均二乗変位に基づくアインシュタインの関係式を用いて拡散係数を求めた。先行研究 [6] と結果を比較し、図 2 に示した。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$$

図 2 より EFP2-MD により定性的に高圧条件下でのアンモニアの拡散係数を予測可能であることが示された。[7] EFP2 力場の作成に必要なのは小分子の波動関数のみであり、パラメトライズを必要としない。EFP2-MD は、イオン液体・混合溶媒物性の第一原理的予測に利用できることが分かっていたが、本研究により、測定に大規模な実験を必要とする高圧条件下の溶媒の物性予測にも適用可能であることが分かった。

【参考文献】

[1] E. Hendriks, *et al.*, *Eng. Chem. Res.* **49**, 11131 (2010)., [2] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Lett.* **45**, 1009 (2016)., [3] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **694**, 82 (2018)., [4] P.N. Day, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 1968 (1996)., [5] M.S. Gordon, *et al.*, *Chem. Rev.* **112**, 632 (2012)., [6] E.A. Orabi, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2035 (2013)., [7] N. Kuroki, and H. Mori., submitted.

【謝辞】 本研究は JST ACT-I (JPMJPR16UB), さきがけ (JPMJPR16NC) および科研費 (挑戦的萌芽研究 16K13928, 特別研究員奨励費 18J11490) の支援により実施された。また、計算の一部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。

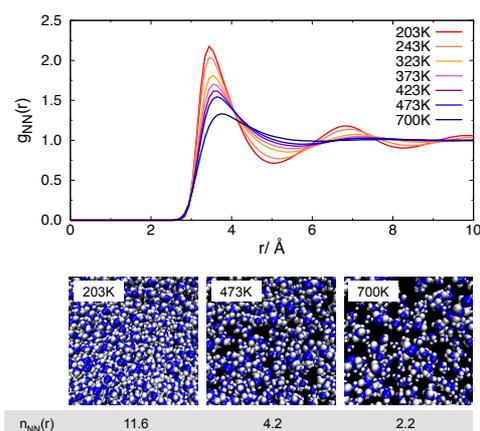


Fig. 1 Temperature dependency of the N-N radial distribution functions and coordination numbers of the first solvation shell in the 2.0-5.0 Å region. The snapshots below depict the structural difference at 203, 473 and 700 K.

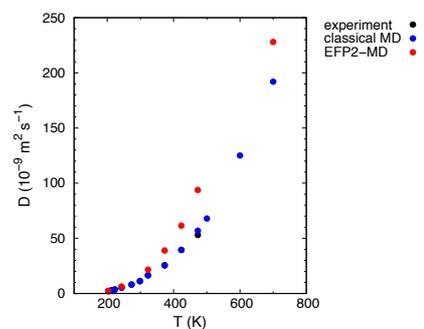


Fig. 2 Dependency of self-diffusion constant of NH₃ on the temperature.