

第一原理有効フラグメントポテンシャル分子動力学法による 超臨界流体の物性シミュレーション

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

Ab initio effective fragment potential-molecular dynamics simulation of supercritical fluids

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

¹ Faculty of Core Research, Ochanomizu University, Japan

² Precursory Research for Embryonic Science and Technology programs
Japan Science and Technology, Japan

³ Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,
Ochanomizu University, Japan

⁴ Advanced Information and Communication Technology for Innovation
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 the static and dynamic liquid properties of compressed liquid. By analyzing the temperature dependency of the radial distribution function, the auto-correlation functions of velocity ($C_v(t)$) and the self-diffusion constant, we clarified that the *ab initio* EFP2 force field can effectively describe the properties of compressed liquids. These descriptions can be performed with at least semi-quantitative accuracy and at a sufficiently low computational cost. In the EFP2-MD protocol, no force field training is required. This training is mandatory when simulating liquid properties with classical MD techniques (especially in extreme conditions with high pressures and temperatures). EFP2-MD is a promising technique for predicting the physicochemical properties of novel functional compressed liquids, including super critical fluid phase properties.

【序】

超臨界流体は、「気体状の溶媒」である。超臨界流体の特異物性は、抽出分離・洗浄などの化学工学から合成化学・創薬にまで亘る広範な分野において応用されており、その物性解明は重要である。超臨界流体の物性をシミュレートするには、超臨界流体に特有な密度揺らぎのモデリングが必須であり、大規模分子系のモデリングが必須となる。そのため、第一原理のレベルで超臨界流体の分子シミュレーションを実施することは、計算コストの観点から困難であった。本講演では、近年我々が応用開発を進めてきた第一原理分子シミュレーション法：有効フラグメントポテンシャル分子動力学法 (EFP2-MD) が、超臨界流体にも半定量的レベルで適用可能であることを紹介する。

【計算方法】

有効フラグメントポテンシャル (EFP2) 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 基底関数で希ガス (Ar・Kr) の EFP2 力場を作成した。作成した EFP2 力場の精度確認は CCSD(T)/aug-cc-pVT(Q)Z レベルの LMO-EDA 解析 (BSSE 補正あり) により、希ガス二量体の相互作用ポテンシャルを CCSD(T) と EFP2 レベル比較検討することにより行った。続いて、制度が確認された EFP2 力場を用いて EFP2-MD を行なった。EFP2-MD では、8000 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= 10-90 bar, T= 125-200 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い、解析対象とした。

【結果・考察】

EFP2 で求めた二量体の相互作用ポテンシャルは、Ar・Kr、いずれの場合においても結合領域から乖離領域に亘る広範囲で、0.2 kcal mol⁻¹ 以内の定量的な一致が見られた。この様子は、相互作用エネルギーを、静電・交換反発・分極・分散相互作用の各項に分割した場合でも成立していた。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。近距離から遠距離に亘り EFP2 力場が示す高い精度は、EFP2-MD が超臨界流体のシミュレーションに適していることを示す。EFP2-MD によりどれほどの精度で超臨界物性をシミュレーションできるのか、大規模 EFP2-MD の結果の詳細についてはポスターにて発表する。

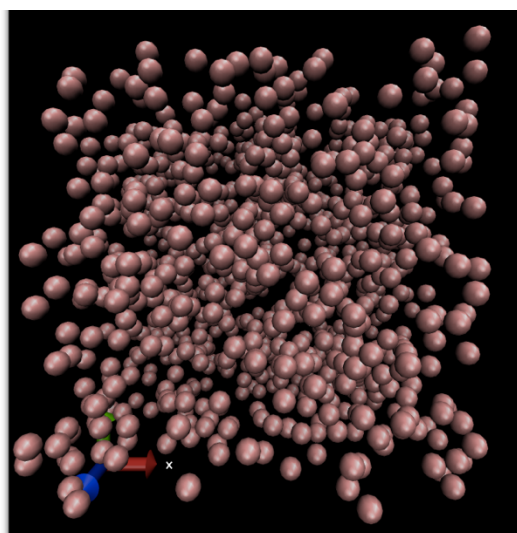


Figure 1 A snapshot from EFP2-MD simulation for scAr.

【参考文献】

- [1] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Lett.* **45**, 1009 (2016).,
- [2] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **694**, 82 (2018).,
- [3] P.N. Day, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 1968 (1996)., M.S. Gordon, *et al.*, *Chem. Rev.* **112**, 632 (2012).,
- [4] N. Kuroki, and H. Mori., submitted.

【謝辞】 本研究は JST さきがけ (JPMJPR16NC)・ACT-I (JPMJPR16UB), 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、計算の一部には東工大 TSUBAME の計算資源を使わせて頂いた。