

分子動力学シミュレーションによる 2-Butoxyethanol 構造異性体の液体及び過冷却液体における構造とダイナミクス

(東工大応セラ研) ○山田洋平, 東條壮男, 川路均, 阿竹徹

緒言

2-Butoxyethanol には4種の構造異性体が存在する。直鎖状の *normal* 体 (*nBE*), 一つのメチル基の分岐をもつ *iso* 体 (*iBE*)と *sec* 体 (*sBE*)および一つの炭素に2つのメチル基分岐をもち球状に近い形の *tert* 体(*tBE*)である。比熱測定の結果, 各異性体のガラス転移温度 T_g は約 150 K 付近に見られ, *nBE*, *iBE*, *tBE* の順に高くなっていることが報告されている。¹ *nBE* および *tBE* については 200 K 付近に融点が観測されているが, *iBE* については結晶化しないために測定されていない。また, 比熱は室温付近では, ほぼ同じ値であるにもかかわらず, 温度低下とともに異性体間の差が増大し, T_g に近づくにつれてその差は顕著になっている。一方, 誘電緩和および熱容量スペクトロスコピーからはフラジリティーが, *tBE*, *iBE*, *nBE* の順で大きくなることが知られている。本研究では, これらの構造異性体について, 液体および過冷却状態のキネティクスや熱的挙動に与える分子構造の影響を分子動力学法によりミクロスコピックな視点から論じる。

シミュレーション

分子動力学シミュレーションは Accelrys 社製の Discover を用いて行った。三次元周期境界条件を適用し, 立方体の MD セルを用いることにより, 等方的で無限に広がる液体状態の初期構造を作成した。2-Butoxyethanol 各異性体は, 全原子モデルによって表現し, 各異性体ともに液体状態である 300 K 付近で密度の実験値を再現するように, 150 個の分子を MD セルに配置した。力場は, Accelrys 社製の有機分子汎用力場 COMPASS を採用した。300 K から 25 K の幅で段階的に温度を下げていき, 各温度において *NPT* 条件下で平衡化を行った後, *NVT* 条件下 (温度制御 Nosé-Hoover 法) でサンプリング計算を 300 K, 250 K, 200 K, 175 K, 150 K, 125 K, 100 K および 50 K の各温度で行った。

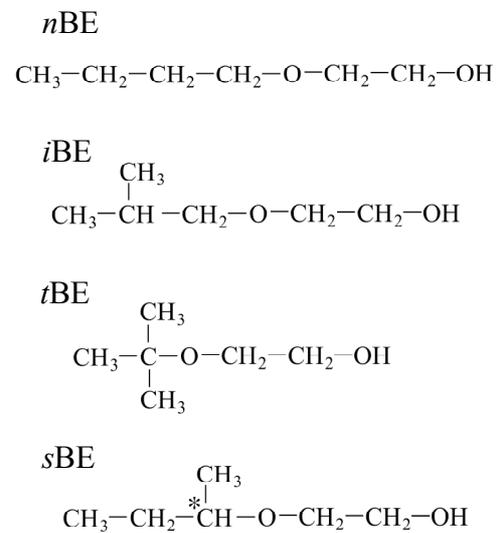


Fig. 1. Molecular structures of 2-butoxyethanol isomers.

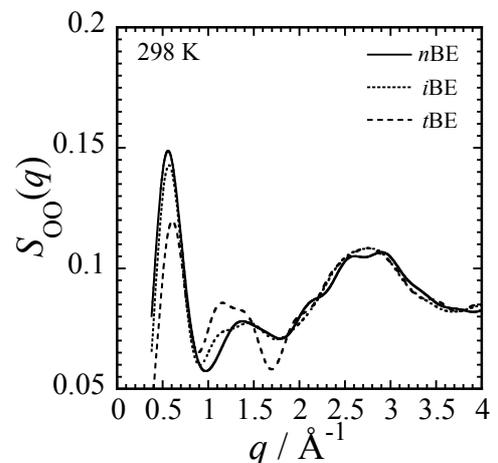


Fig. 2. Static structure factors for O-O pairs at 298 K.

結果

酸素原子の静的構造因子 $S_{00}(q)$ を Fig. 2 に示す. $q = 0.5 \sim 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ に "pre-peak"² に対応するピークが存在する. この結果からも明らかのように, このピークは水素結合構造と相関がある. 分子の運動性を検討するために van-Hove 関数の self part を採用した.

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad \text{Eq. 1}$$

即ち $G_s(\mathbf{r}, t)$ は分子 i が時刻 0 での位置 $\mathbf{r}_i(0)$ から時刻 t での位置 $\mathbf{r}_i(t)$ へと向かうベクトルが \mathbf{r} であるアンサンブル平均を表している. 分子の重心に対し 200 ps の時間スケールで求めたものを Fig. 3 に示す. ガラス状態である 125 K では, 分子が作るポテンシャル cage 内での振動的な運動が支配的であるため異性体間に大きな差は見られないが, 225 K 及び 300 K の液体状態では異性体間に明瞭な差が現れた. つまり, 分子構造の相違が cage 外に出る非調和的な運動に対して影響を及ぼすことを示唆している. 空間的な運動の不均一性 (動的不均一性) を non-Gaussian parameter により評価した.³

$$\alpha_2(t) = \frac{3\langle r^4(t) \rangle}{5\langle r^2(t) \rangle^2} - 1 \quad \text{Eq. 2}$$

これは, Eq. 1 を級数展開したとき 2 次の項に表れ, その名のおり van-Hove 関数におけるガウスの挙動からのズレを表現している. この時系列関数 α_2 の最大値 α_2^{\max} (a) 及び 1 分子あたりの平均水素結合数 n_{HB} (b) を温度に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す. α_2^{\max} の振舞い及び異性体間の大小関係は, 誘電緩和測定より得られた α 過程の緩和時間の分布を表すパラメーターとおおよそ矛盾しない結果となった. また, α_2^{\max} , n_{HB} ともに, 約 225 K 以下の温度領域において, 異性体間に明確な差異が見られる. これらの結果と実験で得られたマクロスコピックなデータを関連づけ, 2-Butoxyethanol 構造異性体における液体から過冷却液体にかけての構造及びダイナミクスの変化, またそれらの関係性について包括的に論じる.

¹ T. Atake, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1987 (2000).

² M. Descamps, *et al.*, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126**, 207 (1997); L. Comez, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 155702 (2005).

³ A. Rahaman, K. S. Singwi, A. Sjolander, *Phys. Rev.* **126**, 986 (1962).

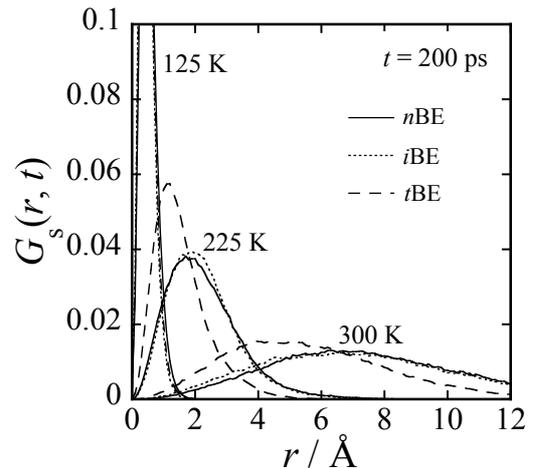


Fig. 3. Van Hove self-correlation function $G_s(\mathbf{r}, t)$ for molecular center of mass at $t = 200$ ps, shown for different temperatures.

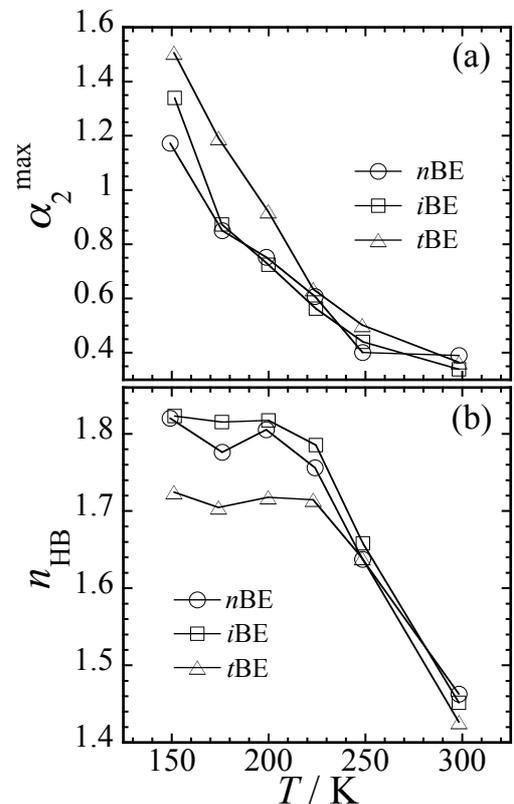


Fig. 4. Temperature dependence of (a) the maximum of the non-Gaussian parameter $\alpha_2(t)$ and (b) the mean number of hydrogen bonds per molecule.