

# メタノールの分子動力学

秋野 洋佑

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻

片岡 洋右

法政大学工学部物質化学科

多原子分子では、その分子内においてわずかな結合長の伸縮や結合角の増減が起こる。しかし、分子動力学法シミュレーションでこれらの分子内の自由度をよく再現することは難しく、分子を剛体として扱ってこれらを無視する場合もある。本研究では、液体メタノールの分子動力学シミュレーションを行い、シミュレーションにおける、分子内自由度による影響を調べる。

## 1. 緒言

多原子分子では、1分子全体での並進運動や回転運動などは別に、分子内の各原子どうしの結合において、わずかな結合長の伸縮や結合角の増減がある。これを分子内自由度と呼ぶ。本研究では、この分子内自由度を全部あるいは一部拘束したモデルと、一切拘束しないモデルを考え、分子動力学法（以下 MD 法）によるシミュレーションを行う。

MD 法とは、多数の原子または分子を配置した系を考え、配置したすべての粒子が古典力学に従うとして、運動方程式を解いて、それらの各時刻における位置と運動量を決定し、これにより構造に関する量や熱力学量などを得る手法である。MD 法の主な特長は、以下のようなものである。

- ・ 時間依存現象（ダイナミクス）を扱うことができる
- ・ 計算対象が多数の粒子であることから、マクロな情報を得ることができる
- ・ 有機物から無機物、金属まで幅広い材料に対し、固相、液相など様々な状態をシミュレートできる

MD 法によるシミュレーションを行うためには、入力情報として「初期状態」と「ポテンシャル関数」が必要になる。この2つの入力情報をもとに、数値積分により運動方程式を繰り返し解き、系の時間発展を追跡すると、個々の粒子の座標、運動量などの時系列データを得られる。これらのデータは直接に系の原子構造や熱力学的性質と結びついている。

今回のシミュレーションには、アプリケーションソフト「WinMASPHYC」を用いた。

## 2. 液体メタノールのシミュレーション

### 2.1 分子モデル

メタノールの分子モデルには、全ての原子を考える all atom model (図1) と、炭素原子に結合する水素原子の効果を炭素原子に取り込んだ united atom model (図2) を用意した。今回の計算では、主に united atom model を用いた。この理由は、炭素-水素結合から系への寄与が小さいためと、振動周期の短い炭素-水素結合の運動を扱う必要がなくなり、運動方程式を解く際の時間刻み幅を大きく取れるという利点のためである。

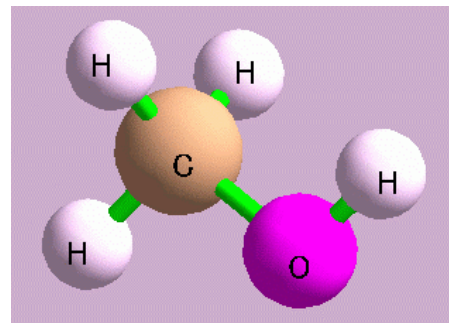


図1. メタノール all atom model

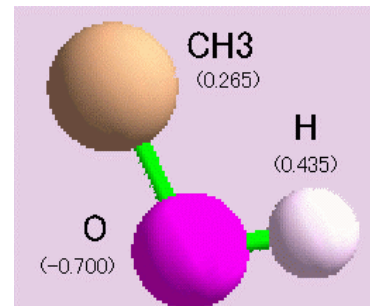


図2. メタノール united atom model  
( )内の数値は素電荷(単位  $e=1.6 \times 10^{-19}C$ )

### 2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するものである。

本計算で使用するポテンシャル関数を示す。

<分子内結合相互作用>

結合伸縮ポテンシャル

$$E_{bond} = 1/2 \times k(r - r_0)^2$$

結合角ポテンシャル

$$E_{angle} = 1/2 \times k(\cos S - \cos S_0)^2$$

ねじれ角ポテンシャル (all atom model のみ)

$$E_{torsion} = 1/2 \times V\{1 - \cos[n(\phi - \phi_0)]\}$$

$k$ ,  $V$  は力の定数、 $r$  は結合原子間距離、 $S$  は結合角、 $\phi$  はねじれ角である。添え字 0 は平衡状態の値である。

表 1 - 1 結合伸縮ポテンシャルパラメータ

bond	k(kcal/mol)	r <sub>0</sub> (Å)
C-H[all atom]	700	1.09
C-O	700	1.42
O-H	700	0.98

表 1 - 2 結合角ポテンシャルパラメータ

angle	k(kcal/mol)	S <sub>0</sub> (deg)
-C-[all atom]	100	109.471
-O-	100	104.51

表 1 - 3 ねじれ角ポテンシャルパラメータ  
(all atom model のみ)

torsion	V(kcal/mol)	n	φ <sub>0</sub> (deg)
-C-O-	2	3	180

< 分子間非結合相互作用 >

OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations)

$$E_{non-bonding} = (A/r^{12}) - (B/r^6)$$

A, B のパラメータ値は以下のとおり。

表 2 OPLS ポテンシャルパラメータ

OPLS	A(kcal Å <sup>12</sup> /mol)	B(kcal Å <sup>6</sup> /mol)
C-C	3.248E+06	1.168E+03
C-H	1.968E+05	2.388E+02
C-O	1.083E+06	7.609E+02
O-O	3.614E+05	4.957E+02
O-H	6.564E+04	1.556E+02
H-H	1.192E+04	4.883E+01
CH3-CH3[united]	8.801E+06	2.482E+03
CH3-H[united]	3.239E+05	3.481E+02
CH3-O[united]	1.783E+06	1.109E+03

### 2.3 数値積分法

運動方程式の時間発展は数値積分によって求められる。Gear の予測子・修正子法は、過去何ステップかの情報をもとに次のステップにおける値の予測値を求め、その予測値を用いて微分方程式に応じた修正量を計算し、そのステップの値を定める手法である。

時刻 t<sub>0</sub>+ t での座標 r の予測値 r<sub>p</sub>として、その時刻の周りでの Taylor 展開を利用する。

$$r_p(t_0 + \Delta t) = r(t_0) + dr/dt|_{t=t_0} \Delta t + d^2 r/dt^2|_{t=t_0} (\Delta t)^2 / 2 + \dots$$

得られた予測値 r<sub>p</sub>を用いて、方程式に従って修正量を求め、最終的な修正値である時刻 t<sub>0</sub>+ t での座標値 r<sub>c</sub>を求める。

$$r_c^{(n)}(t_0 + \Delta t) = r_p^{(n)}(t_0 + \Delta t) + C_n (f(r_p(t_0 + \Delta t)) - r_p(t_0 + \Delta t))$$

C<sub>n</sub>は定数。得られた r<sub>c</sub>が時刻 t<sub>0</sub>+ t における r の値とその高次微分となる。

本計算では、過去 5 ステップの値を用いて積分値を求める (5 次の Gear 法)。

### 2.4 その他の計算条件

本計算では以下のような条件を用いた。

- 分子数 N=216
- アンサンブル NVT (粒子数、体積、温度一定)
- 密度 r/gcm<sup>-3</sup>=0.791, 0.75, 0.7, 0.65
- 温度 T/K=200, 250, 293, 320
- 時間刻み dt/fs=0.15
- ステップ数 200000 (T/K=200)  
100000 (T/K=250, 293, 320)
- カットオフ (相互作用打ち切り) 半径 r<sub>c</sub> = 10
- 温度制御 能勢の方法
- 3次元周期境界条件
- 電荷は図 2 の ( ) 内の数値のとおり

### 2.5 分子内自由度設定

分子内自由度については、以下の 3 通りを考えた。

- rigid : 分子内自由度を全て凍結した剛体
- bond const. : 結合長のみを拘束
- POTENTIAL : 全てポテンシャル関数で取り扱う

## 3. 結果・解析 (液体メタノール)

各設定密度において、上記 3 通りの分子内自由度でシミュレーションを行い、それぞれ温度に対する内部エネルギー U をプロットした (図 3 - 1, 2)。この内部エネルギー U は、運動エネルギー E<sub>k</sub> の平均値とポテンシャルエネルギー の平均値の和である。

$$U = \langle E_k \rangle + \langle \Phi \rangle$$

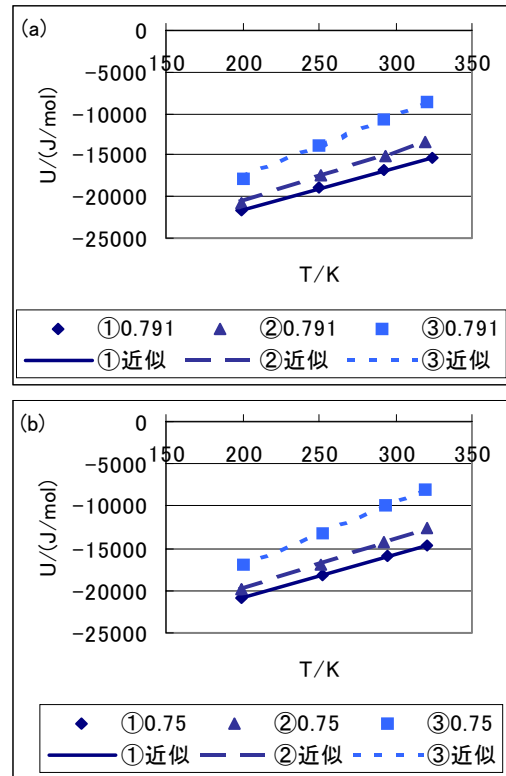


図 3 - 1 温度に対する内部エネルギー  
密度 (gcm<sup>-3</sup>): (a)0.791、(b)0.75

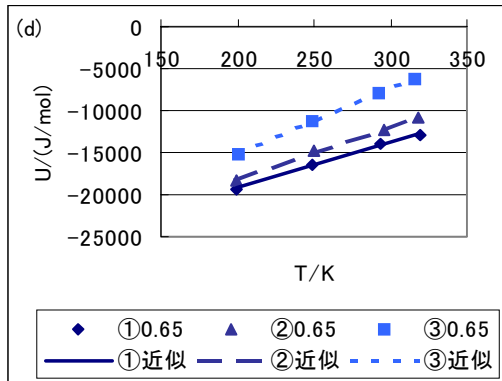
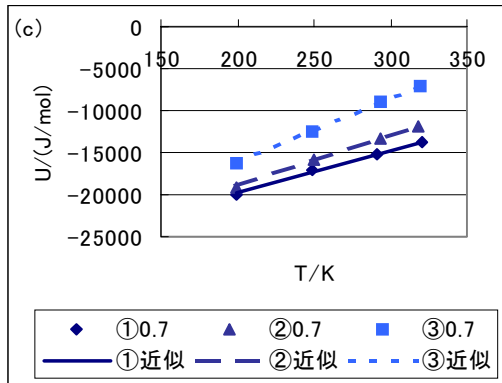


図3 - 2 温度に対する内部エネルギー密度 (gcm<sup>-3</sup>): (c)0.7、(d)0.65

図3の各データに、最小二乗法を用いて近似直線を引き、その傾きから定容熱容量  $C_V$  を求めた(表3)。これは以下の式に基づく。

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

表3 定容熱容量

Cv/(J/mol·K)	$\rho$ /(g/cm <sup>3</sup> )			
	0.791	0.75	0.7	0.65
①剛体	50.6	51.0	51.3	54.0
②bond const.	59.6	59.8	60.6	62.8
③POTENTIAL	75.9	75.8	76.6	78.1
実験値	68.0			

各密度とも、分子内自由度を持たせるほど  $U$  が大きくなり、また  $C_V$  も大きくなっているが、全てポテンシャル関数で扱った場合、 $C_V$  が実験値と比較してやや大きい。これは、 $U$  や  $C_V$  に対し、過剰な寄与があると考えることができる。

ここで、各密度の  $U$  において、温度に対する圧力をプロットしたものを図4に示す。

実験値では、メタノールは 293K で 1atm (  $10^5$ Pa ) となる。図4の結果はいずれも大きくずれているが、このうち常温付近で 1atm に最も近い、密度 0.7gcm<sup>-3</sup> の結果を、以降の解析で使用することにする。

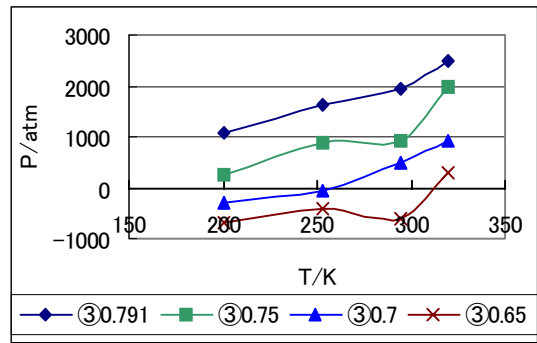


図4 温度に対する圧力  
全てポテンシャル関数で扱った場合

#### 4. 1分子気体のシミュレーション

##### 4.1 1分子のシミュレーションの理由

分子内の結合を「バネ」として考えると、現実の分子の結合は非常に硬いバネで、この伸縮や角度変化といった運動は非常に小さい。しかし今回のシミュレーションでは、このバネがやわらかく、運動が大きく現れている可能性がある。そのため、1分子気体のシミュレーションを行うことで分子内自由度の  $U$  への寄与を求め、これを上記の  $U$  から差し引くと分子間相互作用の項のみに行うことができるため、得られた値を  $U$  と比較・検討することを考えた。

まず気体メタノール1分子のMDシミュレーションで内部エネルギー  $U_{gas}$  を求める。ここで、並進、回転の運動エネルギー  $E_t$ 、 $E_r$  を差し引いて、分子内自由度からの  $U_{gas}$  への寄与を求める。

$$U'_{gas} = U_{gas} - E_t - E_r$$

$E_t$ 、 $E_r$  はそれぞれ  $3/2 \times NkT$  ( $k$  はボルツマン定数= $1.381 \times 10^{-23}$ JK<sup>-1</sup>) である。これを  $U$  から差し引けば、分子間相互作用の項のみに行うことができる。これで熱容量を計算する。

$$U' = U - U'_{gas}$$

$$C'_V = (\partial U' / \partial T)_V$$

##### 4.2 計算条件

1分子の計算では以下のような条件を用いた。

- ポテンシャル関数、数値積分法は液体のシミュレーションと同様
- 分子数  $N=1$
- アンサンブル NTV (粒子数、体積、温度一定)
- 密度  $\rho$ /gcm<sup>-3</sup>= $7.0 \times 10^{-7}$
- 温度  $T$ /K=200,250,293,320
- 時間刻み  $dt$ /fs=0.15
- ステップ数 10000000
- カットオフ (相互作用打ち切り) 半径  $r_{cutoff}$  =10
- 温度制御 能勢の方法
- 3次元周期境界条件
- 電荷は図2の( )内の数値のとおり

##### 4.3 Gaussianでの計算

参考のため、非経験的分子軌道法計算アプリケーションソフト「Gaussian98」(量子論に基づく)を用いて1

分子気体の定容熱容量を計算し、MD法の結果との比較を行った。

### 5. 1分子気体の計算を踏まえた解析

まず1分子気体のシミュレーションについて、液体の時と同様に温度に対する内部エネルギーをプロットした(図5)。ただし、MASPHYCで1分子気体の計算をする場合、並進運動があらわれないため、 $U_{gas}$ には並進運動の項( $3/2 \times NkT$ )を加えてプロットしている。また、並進・回転の寄与を差し引いた $U'_{gas}$ も求めた。

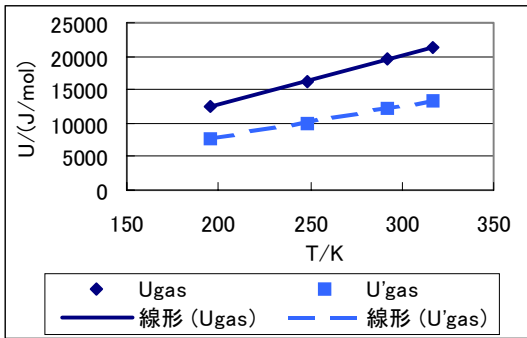


図5 温度に対する内部エネルギー (1分子気体)

密度  $0.7\text{gcm}^{-3}$  の  $U$  から、求めた  $U'_{gas}$  を差し引いて、 $U'$  を求めた(図6)。ここでは、rigidの結果もあわせて描いた。

また、先の計算と同様に、近似直線の傾きから定容熱容量を求めた(表4)。

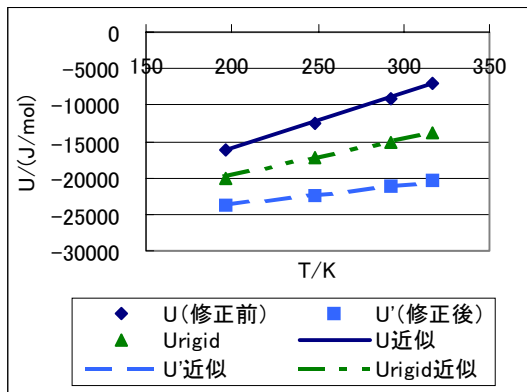


図6 修正後の内部エネルギー

表4 修正後の定容熱容量

	修正前 $C_v$	修正後 $C_v'$	剛体 $C_{vrigid}$	実験値
$C_v/(J/mol \cdot K)$	76.6	27.8(*)	51.3	68.0

(\*)については後述する。実験値と比較して、修正後の定容熱容量は、剛体のものより誤差が大きくなった。

ここで、1分子気体の計算の信用性を確かめるため、

WinMASPHYCとGaussian98との定容熱容量を、いくつかの分子で比較する(表5)。ここではMASPHYCによる値は、並進・回転の寄与を含んでいる。

表5 1分子気体の定容熱容量

$C_v/(J/mol \cdot K)$	MASPHYC	Gaussian	実験値
メタノール[United]	73.1	-	35.6
メタノール[All]	150.4	28.2	35.6
ホルムアルデヒド	97.8	26.2	27.0
ブタン[United]	80.2	-	90.5
ブタン[All]	345.9	76.8	90.5

MASPHYCでは原子数が多くなるほど実験値よりもかなり大きな値になっている。またGaussianでも、原子数が多くなると誤差が大きくなっている。これらの計算方法では、1分子気体の計算は困難であるといえる。

表4の(\*)について：液体の $C_v$ から、 $U'_{gas}$ の近似直線の傾き( $C_v'(gas)$ とする)を差し引けば、同等の計算になるはずであるが、今回の計算では値が異なった。 $C_v'(gas)$ は $48.1\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であったので、

$$\begin{aligned} C_v' / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} &= (C_v(\text{liq}) - C_v'(gas)) / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ &= 76.6 - 48.1 \\ &= 28.5 \end{aligned}$$

となる。値が異なるのは、近似方法が原因と思われる。

### 6. 結言

液体メタノールのMD法シミュレーションを、分子内自由度の設定を変えながら行った。分子内自由度を全てポテンシャル関数で取り扱った場合、定容熱容量が実験値より大きくなったため、過剰な寄与があると考えられることができる。

そこで、1分子気体メタノールのMD法シミュレーションの結果から、分子内自由度の内部エネルギーへの寄与を求め、それを液体の内部エネルギーから差し引いて分子間相互作用の項のみとし、改めて熱容量を計算して剛体モデルとの比較や検討を行う方法を考えた。

しかし、1分子気体のシミュレーションで熱容量の値は、MASPHYCによる計算(古典力学に基づく)、Gaussianによる計算(量子論で扱う)とも、あまりよい結果は得られなかった。これらの方法では、1分子気体のシミュレーションは困難であるといえる。

今回のシミュレーションでは、分子内自由度をポテンシャル関数で扱うより、剛体として取り扱った方がよい結果が得られた。

### 7. 参考文献

- [1] "Win MASPHYC Pro 1.0 ユーザーズガイド", 富士通, 2000
- [2] 片岡洋右, 表面技術, 51(2), 128-133, 2000
- [3] P.W. Atkins 著, 千原秀昭, 中村亘男訳, "物理化学 第4版", 東京化学同人, 1993
- [4] 日本化学会, "化学便覧 基礎編 改訂4版", 丸善, 1993

キーワード.

分子内自由度、分子動力学法、シミュレーション、MASPHYC

.....

**Summary.**

## **Molecular Dynamics of Methanol**

Yosuke Akino

Division of Engineering, Graduate School, Hosei University

Yosuke Kataoka

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Hosei University

In the polyatomic molecule, the changes of bond angle and bond length slightly occur in the intra-molecule. However, it is difficult to reproduce well the flexibility of intra-molecules by the molecular dynamics simulation. In this study, we carried out molecular dynamics simulation of liquid methanol, and examined the effect by intra-molecular flexibility in the simulation. We used application program "WinMASPHYC" for present simulation.

**Keywords.**

Intra-molecular flexibility, Molecular Dynamics, Simulation, MASPHYC