

論文内容要旨 (和文)

氏 名 森田 秀利



論文題目 新しい逆モンテカルロ法による分子性液体の構造モデリング

【緒言】 これまで様々なコンピューターシミュレーションによって分子性液体構造解析が行われてきた。その手法として分子動力学法(MD法)、第一原理分子動力学法(FPMD法)などが挙げられる。MD法はポテンシャル関数によって出力データが決まるが、信頼性の高いポテンシャル関数を得ることは困難である。対してFPMD法は厳密な電子状態の議論はできるが、中、長距離の正確な構造は捉えられない。近年ではX線回折、中性子回折などの実験値から原子や分子の構造を解析する逆モンテカルロ法(RMC法)が、の計算の速さから広く用いられるようになった。RMC法はMcGreevyとPusztaiにより提案[1]され、これまで液体、アモルファス、ガラス、乱れた構造の結晶の構造解析に広く用いられてきた。しかし、分子のように、ある種の規則性を有する系の場合、結合相手や配位数などの拘束条件を用いなければならず、中、大規模分子になると拘束条件が増加して適応が困難になるという欠点が指摘されてきた。そこで、分子内構造を分子力学法(MM法)のポテンシャルを用いて拘束し、RMC法に組み込むことで分子構造の拘束を可能にするプログラムを開発した。さらに開発プログラムの妥当性を検討するために分子性液体を解析することを目的とする。

【方法】 プログラム開発には既存のRMCAプログラムをベースに開発を行った。MM部分で分子内エネルギーを計算し、メトロポリス法によって分子内構造を拘束する方法を開発した。MM部分の分子内エネルギーの算出には、計算速度が速いTINKERプログラム[2]を採用した。この新規に開発した分子力学法-逆モンテカルロ・プログラム(RMC-MM)の妥当性を検証するために四塩化炭素(CCl_4)、 AlCl_3 -1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride (AlCl_3 -EMIC)系常温型溶融塩、Octamethylcyclotetrasiloxane ($[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_4$) 3種類の液体に対する構造モデリングを行った。 CCl_4 と $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_4$ のX線回折実験データはSPring-8で測定し、 CCl_4 の中性子回折実験データはイギリスラザフォードアップルトン研究所ISISのGEM分光器を用いて測定した。 AlCl_3 -EMIC溶融塩の回折データは高橋ら[3]の中性子散乱データを用いた。

【結果および考察】 開発したRMC-MM法プログラムにより従来のRMCAやRMC++では極めて困難であった分子内構造の拘束に成功し、分子性液体の構造モデリングにおいて威力を発揮した。RMCAプログラムの計算の速さはMMを組み合わせた後も計算速度は損なわれなかった。RMCAプログラムは原子間結合、配位数、角度など様々な拘束条件が入力可能である。しかし、ある程度の小さい分子にはこれらの拘束条件で十分であるが、大規模な分子に関しては拘束できない。例えばメタノール CH_3OH のメチル基のHと水酸基のHはRMCAプログラムでは同じ原子として計算され拘束条件も分離することはできないがRMC-MMプログラムでは分子内のパラメータを入力することができるので違う原子として認識できる。一方、RMC++は分子構造解析に適応しているので分子内構造を拘束することが可能である。しかし、RMC++は原子対分だけ拘束条件を入力する必要があるため、分子が大きくなると原子対も増加、結果として拘束条件が多くなり大規模な分子では適応困難になる。対して、本研究で開発したRMC-MMは*ab initio*計算のような理論計算や分光データから得られた分子内ポテンシャルを用いるため、理論的に分子内を拘束することが可能である。したがって得られた分子構造も理論的に議論でき、かつ、得られた分子構造は信頼性の高い構造となる。

(10pt 2,000字程度 2頁以内)



RMC-MM法によって CCl_4 分子の解析を行った。フィッティングした結果 CCl_4 分子で炭素の周りの塩素の配位数は4、Cl-C-Clの角度は109度付近にピークが分布していた。分子内の各結合距離は $R(\text{C-Cl}) = 1.75 \text{ \AA}$ 、 $R(\text{Cl-Cl}) = 2.90 \text{ \AA}$ である。これら $R(\text{C-Cl})$ と $R(\text{Cl-Cl})$ の比 $R(\text{Cl-Cl})/R(\text{C-Cl})$ は1.63となり正四面体のときの1.6333と良く一致している。このことから CCl_4 分子内の構造はRMC-MMによって拘束できたことが分かった。また、解析から得られた3次元構造より三沢[4]やJóvári[5]らの提唱している分子間配向とは異なり、corner-edge、edge-edgeの順で配向する確立が高かった。

AlCl_3 -EMIC系溶融塩は50mol% AlCl_3 -50mol%EMIC（中性浴）と67.7mol% AlCl_3 -33.3mol%EMIC（酸性浴）2種類の浴組成について解析を行った。浴中に存在するイオン種は中性浴で AlCl_4^- 、 EMI^+ 、酸性浴中では Al_2Cl_7^- 、 EMI^+ である。RMC-MM結果と実験値は良く一致し、得られた構造から、両浴中の EMI^+ はエチル基がイミダゾリウム環に垂直な配置する構造をとることが分かった。 EMI^+ に対してそれぞれのアニオンの位置を解析したところ環の両側に配置することが分かったが、 AlCl_4^- は Al_2Cl_7^- よりも広域に分布していることが分かった。このことから、 Al_2Cl_7^- よりも AlCl_4^- が移動する範囲が広いことが明らかとなった。

環状シロキサンを解析した結果、実験値と計算値は良い一致を示した。X線回折に特徴的な $Q \sim 0.85 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に存在している鋭いピークをRMC-MMによって再現し、環構造も拘束できた。この鋭いピークはシロキサンのリング間の相関で、リングを構成するSi、O間の相関であることが明らかとなった。分子間配向の解析を行ったところ、リング面の法線ベクトル同士の角度分布に関しては相関見られなかったが、二面角の角度分布には明瞭な傾向が見られた。このことから、リング間はねじれがない構造を保っていることが分かった。

これまでのRMCプログラムでは原子座標や配位数を幾何学的に束縛することしかできなかった。RMC-MMは分子内のエネルギー計算を理論的に行いながら分子内構造を理想的に拘束し、それによって分子性液体やイオン液体などの「規則性を持つ不規則系」の構造モデリングの信頼性を飛躍的に向上させることができた。RMC-MMは将来的に構造モデリングだけでなく振動数解析などの分子運動に関する解析も可能にする学術的なアドバンテージを持つ構造モデリング手法である。

【参考文献】

- [1] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988).
- [2] <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
- [3] S. Takahashi, K. Suzuya, S. Kohara, N. Koura, L. A. Curtiss, and M.-L. Saboungi, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **209**, 209 (1999).
- [4] M. Misawa, *J. Chem. Phys.* **91**, 5648 (1989).
- [5] P. Jóvári, G. Mészáros, L. Pusztai, and E. Sváb, *J. Chem. Phys.* **114**, 8082 (2001).

論文内容要旨 (英文)

氏 名 _____ 森田 秀利



論文題目 新しい逆モンテカルロ法による分子性液体の構造モデリング

1. Introduction

The computer simulation is one of the important methods for providing detailed information on the structure and dynamics of materials; thus, many methods, for example molecular dynamics (MD) and First Principle Molecular Dynamics (FPMD) simulations, have been proposed and widely used. These methods, however, strongly depend on a potential function and generally it is not easy to determine the accurate potential functions. Moreover, it is also difficult to model the medium- and long-range structure by using these methods.

On the other hand, the reverse Monte Carlo (RMC) simulation [1] is a powerful tool for structure modelling of disordered materials based on experimental data, and has been widely applied to analyze the structures of liquids, glasses, amorphous materials and disordered crystals. One of the fundamental problems in RMC is how to constrain the configuration of atoms in complicated molecules such as large molecular and ionic liquids. Therefore it is essential to constrain the atomic configuration in these liquids based on molecular theory. Accordingly we developed a new RMC code, reverse Monte Carlo modeling combined with molecular mechanics (RMC-MM), where the molecular structure can be constrained by the molecular mechanics (MM) technique and the intermolecular structure is modeled by the RMC method using diffraction data.

2. Method

The basic procedure for RMC-MM is the same as that for the standard RMC program, known as RMCA [1]. In order to constrain the molecular structure, the RMC-MM program developed with a combination of MM and Metropolis algorithms. The MM procedure was performed by employing the widely used TINKER code [2]. The X-ray diffraction experiment of liquid CCl_4 and Octamethylcyclotetrasiloxane ($[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_4$) was carried out at the SPring8. The measurement of the neutron total scattering for liquid CCl_4 was performed using the GEM time-of-flight diffractometer at the ISIS Facility. The neutron diffraction data of AlCl_3 -1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride (AlCl_3 -EMIC) melt [3] were used for the structure modelling.

3. Result and Discussion

RMC-MM has successfully been applied to analyze the molecular liquid structure. The intra-molecular MM force field plays an important role to constrain the molecular structure, without severely affecting the speed of RMC simulation in

(12pt シングルスペース 300語程度)



comparison with other related simulation programs (RMCA, RMC++).

The CCl_4 molecule has a C-Cl length of 1.75 Å, a Cl-Cl length of 2.90 Å, giving a ratio of Cl-Cl to C-Cl distances of 1.63, and a Cl-C-Cl bond angle of 109° , indicating that the tetrahedral structure of CCl_4 is sufficiently constrained in the RMC-MM simulation. The obtained molecular configuration shows that corner-edge and edge-edge orientational correlations are dominant in liquid CCl_4 , which is different from the previous results of Misawa [4] and Jóvári [5].

It is well known that the AlCl_4^- ion is the dominant anion in 50 mol% AlCl_3 -50 mol% EMIC melt, whereas the Al_2Cl_7^- ion is dominant in 67 mol% AlCl_3 -33 mol% EMIC melt. The atomic configuration of the EMI^+ cation was maintained as an imidazolium ring with a methyl group and an ethyl group, and the configuration of the ethyl group is perpendicular to the imidazolium ring. The orientational correlation of each anion against EMI^+ cation indicates that AlCl_4^- ion is distributed much widely around EMI^+ cation than the case of Al_2Cl_7^- ion.

A siloxane has a branched or unbranched backbone of alternating silicon and oxygen atoms -Si-O-Si-O- with side chains of two methyl groups attached to the silicon atoms. The atomic configuration of the silicon was maintained as ring with eight methyl groups. The dihedral angle distribution between siloxane rings has clear tendency, whereas that between normal vectors of rings is extremely flat.

4. Conclusion

The reverse Monte Carlo simulation combined with a molecular mechanics simulation, the RMC-MM code, has been developed and successfully applied to construct three-dimensional structure models for molecular liquid. In this algorithm, the intra-molecular MM force-field parameter plays an important role in constraining the molecular structure, so that RMC-MM can model the structure of disordered materials with large molecules. Therefore, the proposed method has a big advantage to analyze the detailed structure of disordered materials with ordering units (molecular and ions liquid systems).

5. Reference

- [1] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988)
- [2] <http://dasher.wustl.edu/tinker/>
- [3] S. Takahashi, K. Suzuya, S. Kohara, N. Koura, L. A. Curtiss, and M.-L. Saboungi, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **209**, 209 (1999)
- [4] M. Misawa, *J. Chem. Phys.* **91**, 5648 (1989)
- [5] P. Jóvári, G. Mészáros, L. Pusztai, and E. Sváb, *J. Chem. Phys.* **114**, 8082 (2001)