

## 論文要旨

学位論文題目 フラグメント化の手法に基づく分子シミュレーション法を用いた  
機能性液体の物性研究

氏 名 黒木 菜保子

化学プロセスは、物質の様々な状態変化を伴う過程である。流体輸送、分離抽出、ガス吸収などの単位操作ならびに単位反応の集合が化学プロセスであり、化学工学への貢献は大きい。したがって、化学プロセスの開発や設計にあたり、物質の状態や物理化学的性質についての知見を得ることは必須である。物質は、気体、液体、固体の三状態として存在し、圧力と温度を変えることで、物質の状態を変化させることができる。固体と異なり、気体と液体は外力に対し自由に変形し、流動することができるため、これらと超臨界流体を総称して流体と呼ぶ。流体は、その流動性ゆえに互いに混ざり合うことができ、適切な流体を選択すれば、固体を溶解することも可能である。したがって、流体の物性すなわち分子間相互作用に関する研究は、工業的および物理化学的に重要である。本論文の目的は、種々の流体物性を実験に先立って予測するための、精度と効率を兼ね備えた新たな分子シミュレーション法を確立することである。本論文では、Jensen らの有効フラグメントポテンシャル (Effective Fragment Potential ver. 2, EFP2) 理論を用いた EFP2-MD 法に着目した。

第 1 章では、研究背景を分子論の観点から述べ、従来用いられてきた流体の分子間相互作用を扱う理論的手法について概観した。

第 2 章では、本論文で用いた手法の理論についてまとめた。本論文は、第三の科学的手法である計算科学に基づくものであり、その歴史的背景および分子シミュレーション法、分子軌道法の基礎について解説した。また、EFP2 理論についてその詳細を記した。

第 3 章では、EFP2-MD 法によるイオン液体の溶液構造予測の可能性を調査した。イオン液体は常温で液体状態となる塩であり、化学反応溶媒、分離抽出溶媒、電池電解溶媒としての利用が期待されている。だが、どのようなイオン液体をデザインすれば良いか、その設計指針は自明ではない。これまでに実験的なイオン液体の物性調査が精力的に推進されてきた。一方、その理論的取り扱いはまだ発展途上な状況にあった。本章では、最も簡単なカチオン (1,3-ジメチルイミダゾリウムカチオン,  $[\text{C}_1\text{mim}]^+$ ) を構成要素とするイオン液体 3 種類 ( $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Br}$ ,  $[\text{C}_1\text{mim}]\text{I}$ ) を取り扱った。液体全体が強い静電相互作用に支配されたイオン液体について、EFP2-MD 法の適用可能性を示した。

第 4 章では、EFP2-MD 法による中性分子混合溶媒の過剰熱力学物性の予測可能性を調査した。前章において、イオン液体（すなわち、有機イオンの混合物）の物性予測に際し、EFP2-MD 法の利用が有力であることを示した。イオン液体物性に最も寄与する相互作用成分はイオン間に働く強い静電相互作用であり、EFP2-MD 法では多極子展開によりその精度を担保していることを述べた。だが、イオン液体の動力学を追跡するにあたり、分極相互作用項の評価は計算コストの観点から除外しており、短距離力の評価が可能であるかは未解明であった。本章では、EFP2-MD 法をより一般的な混合物へ拡張利用することを目指し、中性分子で構成される 2 元混合物（水-メタノール）の過剰量の評価に焦点を当てた。研究の結果、分子間相互作用を *ab initio* MO 法に基づく多極子展開と局在化軌道で評価する EFP2 法を用いることで、混合モル分率変化に対する非線形な分子間相互作用変化を精度良く記述することが出来ると結論した。

第 5 章では、高温高压条件下にある液体について、EFP2-MD 法による動的物性の記述可能性を調査した。超臨界流体は気体と液体の中間に当たる特徴を有するため、有機溶媒に代わる環境負荷の小さい新たな溶媒（クロマトグラフィーの移動相溶媒、分離抽出溶媒、化学反応溶媒）として注目されている。超臨界流体を温度と圧力により制御可能な特異な溶媒として利用するには、超臨界流体やその混合物の静的および動的（輸送）物性を分子レベルで明らかにする必要がある。特に自己拡散係数に代表される輸送物性に関する知見は、機能性溶媒を工業応用するにあたり欠かすことができない。そこで本章では、高压条件下の液体アンモニアを計算対象とし、その物性について検討した。本章で研究対象としたアンモニアは、臨界温度が 405.5 K、臨界圧力が 111.3 atm であり、比較的穏やかな条件で臨界状態に達する無機ガスである。EFP2-MD 計算の結果、高压条件下においても流体の静的物性 (RDF) および動的物性（自己相関関数、自己拡散係数）のいずれもよく評価できることが明らかとなった。

第 6 章では、各章の研究結果を総括し、今後の展望を記した。本論文では、種々の流体の静的および動的物性を第一原理的に予測するための、精度と効率を兼ね備えた新たな分子シミュレーション法を確立することを目的とし、EFP2-MD 法の拡張利用を行った。イオン液体、水-メタノール 2 元混合溶媒、超臨界状態を含む液体アンモニアの三つの系について EFP2-MD 計算を実施することで、流体物性を高精度かつ高速に予測可能であることが示された。EFP2 法は一分子の波動関数に基づき分子間相互作用を *ab initio* で評価する手法であり、経験的パラメータを必要としない。本研究の結果、新たな機能性溶媒の物理化学的性質を理論的に制御し、デザインできる可能性が拓かれた。