

液化ジメチルエーテル + エタノール系の溶液構造に対する 分子動力学シミュレーション

日大生産工 (院) ○宮崎 智希 日大理工 岡田 真紀
日大生産工 保科 貴亮 マレーシア工大 辻 智也

1. 緒言

ジメチルエーテル (DME) とエタノール (EtOH) はともに同じ示性式 C_2H_6O で表される化合物であるが、互いに異なる物性を示す。DME は常温常圧下で気体である。298.2 K において蒸気圧は約 0.6 MPa¹⁾ であり、LPG 同様液化しやすい。室温における液化 DME の静誘電率は 5.02²⁾ であり低極性である。一方、EtOH は室温で液体であり、室温における EtOH の静誘電率は 24.3³⁾ で DME よりも高極性である。液化DME と EtOH は互いによく溶け合うため、均一液相領域において DME と EtOH を混合することにより揮発性と極性を高度に制御できる分離精製溶媒としての利用を提案してきた。当研究グループでは、均一液相領域における DME + EtOH 系の密度^{4,5)} および誘電率⁵⁾ を測定し、これらの組成依存性より溶液構造の考察を検討してきたが、分光的手法等による微視的な視点から考察した報告例はほぼ皆無である。本発表では液化 DME + EtOH 系に対する分子動力学 (MD) シミュレーションにより、DME + EtOH 系の密度、静誘電率、動径分布関数、および拡散係数を求め、系の静的物性ならびに動的物性に関して、微視的視点から溶液構造を考察した。

2. 実験

分子動力学シミュレーションの計算負荷を考慮し、DME と EtOH の力場パラメータにメチル基 ($-CH_3$) およびメチレン基 ($-CH_2-$) を 1 つのユニットとみなした TraPPE-UA⁶⁾ を用いた。初期座標の作成、MD 計算および解析は MD ソフトウェアである GROMACS[®] の Ver. 2022 を用いた。温度 303.2 K、圧力 1 MPa とし、周期境界条件を適用した立方体内部に 1000 分子を配置し、NPT-ensemble で計算した。時間ステップは 1 fs とし、座標とエネルギーを 100 ステップごとに記録した。最

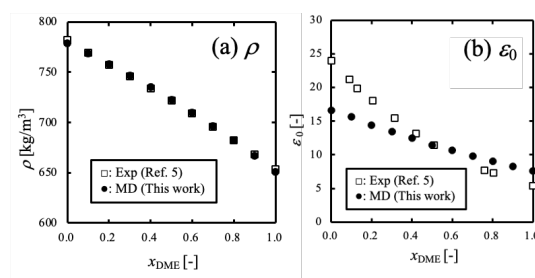


Fig. 1. DME Composition dependence of the calculated (a) density ρ and (b) dielectric constant ϵ_0 for DME + ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa via MD simulation.

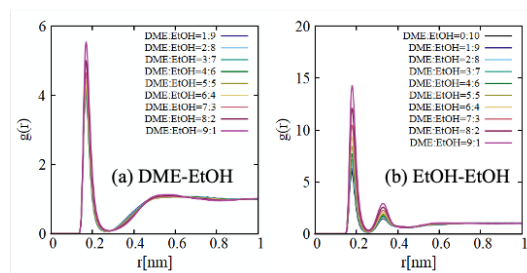


Fig. 2. DME Composition dependence of the calculated atomic radial distribution functions between (a) DME and ethanol (b) ethanol and ethanol for DME + Ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa via MD simulation.

初の 1 ns を平衡化に用い、その後 300 ns までのデータを用いて解析した。

3. 結果および考察

303.2 K、1 MPa における DME + EtOH 混合系の密度および静誘電率の実験値と計算値を Fig. 1 に示した。密度の計算値は DME 組成の増加に伴い減少し、実測値と定量的に良く一致した。よって、この混合系における MD 計算は静的物性値である密度を良好に再現していることが分かった。一方、誘電率の計算値は実験値と定量的に一致はしなかったが、DME

Solution Structure of Liquefied Dimethyl Ether + Ethanol Mixture
via Molecular Dynamic Simulation

Tomoki Miyazaki, Masaki Okada, Taka-aki Hoshina, and Tomoya Tsuji

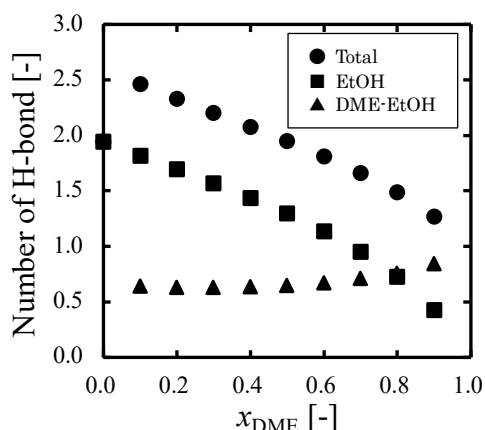


Fig. 3. DME Composition dependence of the calculated number of hydrogen bond of DME + ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa.

組成の増加に伴い単調に減少する傾向は一致しており、定性的に再現できていると考えられる。

303.2 K, 1 MPa における液化 DME + EtOH 混合系の分子間の動径分布関数 (RDF) を算出し、RDF より水素結合数の算出を行った。Fig. 2(a) に DME の O 原子と EtOH の OH 基の H 原子間、Fig. 2(b) に EtOH の OH 基の O 原子と H 原子間の動径分布関数を示す。動径分布関数で得られたピークより、混合溶液中では全組成で DME の O 原子と EtOH の H 原子、EtOH の O 原子と EtOH の H 原子が水素結合していることが示唆された。また EtOH 間に関しては全組成で第 2 ピークも確認されたため、全組成でクラスターを形成していることが示唆された。この結果を用いて DME - EtOH 間の平均水素結合数、EtOH 間の平均水素結合数、系全体の平均水素結合数を求め Fig. 3 に示した。DME - EtOH 間は DME 組成の増加に伴いわずかに増加するが、系全体と EtOH 間において DME 組成の増加に伴い減少した。この系では DME - EtOH 間よりも EtOH - EtOH 間の水素結合構造の変化が溶液構造に強い影響を及ぼすことが示唆された。

303.2 K, 1 MPa における液化 DME + EtOH 混合系の DME, EtOH それぞれの自己拡散係数を Fig. 4 に示した。それぞれの自己拡散係数の値は DME 組成の増加に伴い単調に大きくなった。DME が増えることで EtOH 間の水素結合構造が阻害されるため、溶液構造が変化し、分子の運動性が向上したことを示唆していると考えられる。

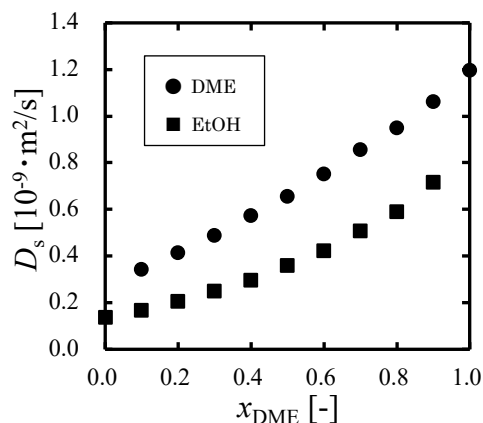


Fig. 4. DME Composition dependence of the calculated self-diffusion coefficient D_s for DME + Ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa via MD simulation.

4. 結言

本研究では 303.2 K, 1 MPa における DME + EtOH 混合系の MD シミュレーションを行い、微視的視点からの溶液構造について検討した。密度は定量的に実験値とよく一致し、静誘電率も定性的に実験値と一致した。DME + EtOH 混合系の溶液構造において、DME の組成増加に伴い DME が EtOH の水素結合構造の形成を阻害することによって、DME, EtOH それぞれの分子の運動性が増加することが示唆された。

参考文献

- 1) J. Wu *et al.*, *J. Chem. Eng. Data.*, **49**, 32-34, (2004).
- 2) F. Buckley and A. A. Mariot, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **53**, 229-244 (1954).
- 3) W. Dannhauser and L. W. Bahe, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058-3066 (1964).
- 4) T. Hoshina *et al.*, *Rev. High Pressure Sci. Tech.*, **23**, 319-324 (2013).
- 5) T. Hoshina *et al.*, *J. Solution. Chem.*, in press.
- 6) J. M. Stubbs *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17597-17605 (2004).