エタノールと水を等モル混合したジメチルエーテルとの 3成分系の誘電物性に対する分子動力学解析

日大生産工(院) 〇宮崎 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) は常温常圧下で 気体である。298.2 K における蒸気圧は約 0.6 MPa¹⁾ であり、LPG と同様に液化しやすい。 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, エタノールは室温 で液体であり、室温におけるエタノールの静誘 電率は 24.3³⁾で DME よりも高極性である が, 液化 DME とエタノールは互いによく溶 け合う。水の静誘電率は 298.2 K において 78.5⁴⁾であり, DME は水に対して 7 mass% 程度の溶解度 5) であるが, エタノール水溶液 はほぼ全組成において DME とよく混ざり合 い,DME + エタノール 2 成分系よりもさらに 極性の制御範囲を広げることができる。当研究 グループでは、液化 DME + エタノール + 水 混合系の誘電物性 のや密度 7)を報告してい るが, MD シミュレーションを用いて微視的 視点から誘電物性を考察した報告例はない。本 発表ではエタノールと水を等モル混合した液 化 DME + エタノール + 水系に対する分子 動力学 (MD) シミュレーションにより, DME + エタノール + 水系の静誘電率, 双極子自己 相関関数,および Kirkwood g-factor を計算し, 微視的視点からDME + エタノール + 水系の 誘電物性について考察を行った。

2. 実験

分子動力学シミュレーションは計算負荷を 考慮し、DME とエタノールの力場パラメー タに CH_n 基を一つのユニットとみなす TraPPE-UA⁸⁾を用いた。水分子の力場パラメ ータは TIP-4p/2005⁹⁾を用いた。初期座標の 作成、MD 計算および解析には、分子動力学 ソフトウェア GROMACS[®] の Ver. 2022 を用 いた。温度・圧力条件は 303.2 K, 1 MPa とし、 周期境界条件を適用した立方体内部に合計



Fig. 1. DME Composition dependence of the calculated dielectric constant ε_0 for DME + ethanol + water mixture at 303.2 K and 1.0 MPa via MD simulation.

2000 分子を配置し、NPT-アンサンブルで計 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 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。

結果および考察

303.2 K, 1 MPa における DME + エタノー ル + 水 (EtOH: 水 = 1:1 [mol:mol]) 混合系 の静誘電率の計算値を実験値[®]と比較したもの をFig. 1 に示した。DME 組成が大きくなるに つれて,定量的に一致しており, MD シミュレ ーションにおいても実験値と同様に DME 組 成の増加に伴い単調に減少する傾向を再現で きた。

MD Simulation on the Dielectric Behavior in a Ternary System for Dimethyl Ether with an Equimolar Mixture of Ethanol and Water Tomoki Miyazaki, Masaki Okada, Taka-aki Hoshina, and Tomoya Tsuji



Fig. 2. DME Composition dependence of the calculated dipole autocorrelation function C(t) for DME + Ethanol + water mixture at 303.2 K and 1.0 MPa via MD simulation.

303.2 K, 1 MPa における液化 DME + EtOH + 水 (EtOH: 水 = 1:1 [mol:mol]) 混合系の双 極子自己相関関数を各組成において算出した。 Fig. 2(a) に 系全体の双極子自己相関関数, Fig. 2(b) にエタノール1分子の自己相関関数, Fig. 2(c) に DME 1分子の双極子自己相関関数, Fig. 2(d) に水1分子の双極子自己相関関数を 示す。それぞれの自己相関関数において, DME 組成の増加とともに 0 への収束が速くなる傾 向を示した。これは DME 組成の増加に伴い, 水やエタノールが形成している水素結合を DME が阻害することにより、各分子の運動性 が向上することに起因していると考えられる。 一方で,系全体,水,およびエタノールでは, DME 低組成においては大きな差がなかった。 DME 組成が小さい系では DME による水素 結合の阻害の影響が小さいことが考えられる。

303.2 K, 1 MPa における液化 DME + エタ ノール + 水混合系に対する系全体, DME, エ タノール, 水それぞれの Kirkwood g-factor g_k の値を Fig. 3 に示した。実験値と計算値を比 較すると, DME 高組成においては DME 組成 の増加に伴い g_k は減少する傾向を示し, DME 高組成では g_k の組成依存性を再現できた。ま た, エタノール, 水に関しては DME の組成 が増加するにつれて g_k は減少するが, DME は組成の増加に伴い g_k は増加した。エタノー ルと水に関しては DME 組成の増加に伴い水 素結合が阻害されることで g_k が減少すると 考えられる。DME に関しては DME 分子が増 加することによって, DME分子間の双極子相 互作用の影響が強くなるためだと考えられる。



Fig. 3. DME Composition dependence of the calculated Kirkwood g-factor g_k of DME + ethanol mixture at 303.2 K and 1.0 MPa.

4. 結言

本研究では 303.2 K, 1 MPa における EtOH と水を等モル混合した DME + EtOH + 水混 合系の MD シミュレーションを行い, 微視 的視点から溶液の誘電物性について検討した。 静誘電率, g-factor は DME 組成の増加に伴っ て実験値を定性的にも定量的にも再現するこ とができた。DME 組成が大きい系では, 溶液 中の DME 分子間の双極子相互作用が大きく な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. Buckly 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) M. Uematsu *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1291-1306 (1980).

5) H. Holldorff *et al.*, *Fluid Ph. Equilibria.*, **44**, 195-209 (1988).

6) 保科ら, 化学工学会第 51 回年会, Y202 (2020).

7) 宮崎ら, 化学工学会第 55 回秋季大会, R207 (2024).

8) J. M. Stubbs *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17597-17605 (2004).

9) J. L. F. Abascal *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **123**, 234505 (2005).