

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12611

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13928

研究課題名(和文) イオン液体物性の予測を可能にする第一原理有効フラグメントポテンシャル法の開発

研究課題名(英文) Development of ab initio effective fragment potential for predicting thermodynamic properties of ionic liquids

研究代表者

森 寛敏 (Mori, Hirotoshi)

お茶の水女子大学・基幹研究院・准教授

研究者番号：90501825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体は、材料科学・環境科学など種々の分野で電池電解液・CO₂吸収液として応用が期待されている。だが、イオン液体の物性を、その合成に先立ち予測するには、第一原理分子動力学計算が不可欠であり、その計算コスト故、従来、イオン液体の溶液物性を実験に先立ち予測することは困難であった。本研究では、この背景下、第一原理のレベルでありながら、古典分子動力学シミュレーションに準ずる計算コストで、イオン液体の溶液物性を予測可能な、第一原理有効フラグメントポテンシャル分子シミュレーション法の確立に挑戦した。研究の結果、当該手法を用いると、イオン液体及び、より一般的に混合溶液の物性が予測可能なことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids are functional liquids that can be apply to materials science and green chemistry. Even the importance in the field of engineering sciences were well known, however, it has been difficult to predict thermodynamic properties of ionic liquids due to extremely high computational costs of first-principle molecular dynamics simulations. With this background, in this research, focusing on ab initio effective fragment potential (EFP) method, we tried to develop a computational scheme to predict ionic liquid properties with high accuracy and low computational costs. As a result of the research, it was found that the physical properties of the ionic liquid and, more generally, the mixed solution can be predicted using EFP based simulations.

研究分野：理論化学

キーワード：有効フラグメントポテンシャル 第一原理分子動力学計算 イオン液体 混合溶液 溶液物性 過剰熱力学量

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は高イオン伝導率・難揮発性の液体であり、その物性を化学修飾により制御できる特徴をもつ。そのため、電池材料や新奇的な化学反応場として、イオン液体の期待度は高い。イオン液体の能力を引き出し、生活を豊かにする新技術を開発するには、その物性を司る溶液構造の知見が欠かせない。本研究の目的は、イオン液体の熱力学的性質を高精度かつ高効率に予測する理論的手法の開発とその応用である。

多数の実験から、「イオン液体には、疎水性部位と親水性部位が集合したドメインがあること」が解明されてきた。だが、イオン液体中の分子間相互作用に関する理論研究は少なく、イオン液体の溶液構造とマクロ物性の関係は不明な点も多い。現代液体論が、イオン液体を扱うに相応しい精度と効率のバランスを欠くためである。例えば、イオン液体の溶液構造は主に古典分子動力学(MD)で論じられ、電荷移動相互作用は無視されてきた。一方、電子状態を露に考慮する第一原理 MD では、計算負荷的に、イオン液体の遅い運動を追跡できない。イオン液体の理論設計には、精度と効率を兼ね備えた新手法の確立が必要なのである。

我々は従来、重元素系の量子化学計算を精密かつ効率的に行う手法として、価電子のみを露に扱い、化学的性質の本質には関わらない内殻電子を有効ポテンシャル化する「相対論的モデル内殻ポテンシャル」の開発と応用(Mori *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **521**, 150 (2012)., *Comp. Theor. Chem.*, **986**, 30 (2012)., *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 317 (2009))を行ってきた。本研究ではイオン液体の分子間相互作用を簡素に表現する有効ポテンシャルを開発し、その工学応用に挑んだ。

2. 研究の目的

電池材料や新奇的な化学反応場として期待されるイオン液体の設計には、屢屢、時間と経費のかかる実験を強いられる。本研究の目的は、Day らの有効フラグメントポテンシャル法(EFP)を、イオン液体を扱えるように拡張および高速化し、イオン液体の熱力学を非経験的に予測できる理論化学の技術を確立することである。

イオン液体では、中性溶媒に比べ電荷移動・静電相互作用が強い。つまり、電荷移動相互作用の精密見積もりに加え、長距離まで働く静電相互作用の計算高速化も必須となる。本研究では、中性分子系で開発されてきたEFP理論のイオン系拡張適用性を調査した。EFP計算中の静電相互作用計算をMPI/Open-MPハイブリッド並列化により高速化し、第一原理の精度と速度を併せもつEFP-MD計算の実現を目指した。

3. 研究の方法

(平成 28 年度)イオン液体の有効フラグメントポテンシャル(EFP)力場の開発と精度評価

平成 28 年度は、Day らの第一原理 EFP 力場をイオン液体に対して開発した上で、その精度のチェックおよび計算高速化に取り組んだ。具体的なイオン液体として、[dmim]⁺[X]⁻ (dmim = 1,3-ジメチルイミダゾリウム, X = Cl, Br, I)に注目した。これらのイオン液体では、EXAFS によるカチオン-アニオン間の距離情報、融点、常温常圧時の密度などの基礎物性の実験報告が豊富に存在するからである。またこれらのイオン液体群は、多数報告されているイオン液体系の中でも分子構成原子数が最小の系であり、アニオン種を系統的に変えた物性変化も容易に比較検討できるというメリットもある。

平成 28 年度の前半は、イオン液体群 [dmim]⁺[X]⁻ を基軸に、イオン液体中の分子間相互作用の EFP 力場による再現性をチェックした。まず、第一原理分子軌道計算により、[dmim]⁺ および [X]⁻ の電子状態評価を行った。続いて、得られた分子構造と波動関数から、局在化軌道と多極子展開の手法を用いて各分子の EFP 力場を決定した。EFP 法では、物理的起源に基づき、分子間相互作用を静電・交換反発・分極・電荷移動・分散相互作用の項に分割した上で、それぞれを第一原理的に有効ポテンシャル化した。従って、EFP 力場の精度チェックには、全エネルギーの精度チェックに加え、分子間相互作用の各成分について精度チェックが可能となる。そこで、[dmim]⁺[X]⁻, [dmim]⁺[dmim]⁺, および [X]⁻[X]⁻ それぞれの系について、分子構造を固定して網羅的にコンホメーションを発生させ、各コンホメーションで EFP 力場と、第一原理 LMO-EDA(Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis)法 [3] に基づく、相互作用ポテンシャルの成分比較を行った。同様に、数分子から構成されるイオン液体のモデルクラスターについても、EFP 法とフラグメント分子軌道法(FMO)に基づくフラグメントペア間相互作用解析(FMO-PIEDA; Pair Interaction Energy Decomposition Analysis)の結果を比較し、EFP 力場の精度をチェックした。

平成 28 年度の後半は、前半に作成した EFP 力場を用いた分子動力学計算(EFP-MD)により、イオン液体群 [dmim]⁺[X]⁻ (X = Cl, Br, I)の動径分布関数解析を実施した。EFP-MD によりシミュレートされた動径分布関数を EXAFS 実測結果と比較することにより、作成した EFP 力場の精度を検証した。

(平成 29 年度)一般的な混合液体系における EFP-MD 法の拡張展開

平成 29 年度は、前年度の成果を受け、当初予定されていなかった混合液体に関する EFP-MD 法の適用可能性について探った。具体的な系としては、水・メタノール混合系に着目し、それらの混合による過剰熱力学物性の評価可能性を検討した。

4. 研究成果

イオン液体の有効フラグメントポテンシャル (EFP) 力場の開発と精度評価

図 1 に本研究で開発したイオン液体に関する EFP によりシミュレートされた [dimethyl imidazolium] chloride イオン液体について、各イオンの動径分布関数を、EFP-MD、参照としての *ab initio* MD (CPMD)、及び中性子回折実験を相互に比較して示した。図 1 に見られるように、今回実施した EFP-MD シミュレーションでは、第一原理 MD 及び実験結果をよく再現することができている。EFP-MD シミュレーションに要する計算時間は、第一原理 MD の少なくとも 200 倍以上低いこともわかった。上述の通り、各分子 (イオン) フラグメントの構造と波動関数の情報さえあれば、熟練の技術を要せず、誰でも容易に EFP ポテンシャルを作成できることは特筆すべきである。これらの結果より、EFP-MD を用いれば、未知のイオン液体系について、高速かつ高精度な第一原理分子シミュレーションを手軽に行えることがわかった。本成果は、Chem. Lett. 誌にオープンアクセス論文として採択された。

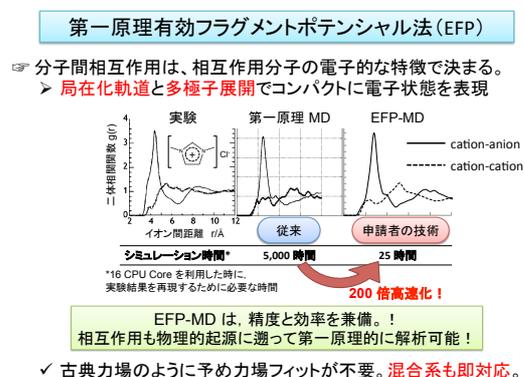


図 1 EFP-MD と中性子回折実験による [dimethyl imidazolium] chloride の動径分布関数

一般的な混合液体系における EFP-MD 法の拡張展開

イオン液体は有機カチオン・アニオン二成分混合系である。イオン液体について EFP-MD が実験精度を持つことは、当初想定した以上の成果であったが、イオン液体の場合には、各イオン間に働く分子間相互作用は、ほぼ静電相互作用で支配されており、その記述はその意味合いでシンプルであるものと考えられ

る。そこで、当初の研究計画にはなかったが、より挑戦的なターゲット系として、中性分子の混合系として、水・メタノール系を選び、それらの混合による過剰熱力学物性の算出可能性について検討した。

図 2 に水・メタノール混合系の過剰体積の守る分率依存性について示した。比較のため、各種古典力場によるデータも付記した。EFP-MD と実験データ・古典 MD 計算の結果を比較すると、古典 MD ではモル分率依存性を定性的に再現できないのに対し、EFP-MD では首尾よく実験データを再現した。これは古典力場は、特定の系に対してパラメライズされており、混合物一般に対して必ずしも最適化されていないのに対し、各分子の波動関数をベースに作成し分極や電荷移動相互作用まで精密に取り扱うことができる EFP-MD ではモル分率に依存した系中の分子間相互作用成分の変化をよく記述できるためであると考えられる。本成果は、Chem. Phys. Lett. 誌の注目論文 (featured article) としてオープンアクセス公開された。今後、より一般的な混合系について EFP-MD の適用可能性をさらに探りたいと考えている。これら二年間の成果をまとめたテキストブックを現在執筆中であり、H30 年内に出版を予定している。

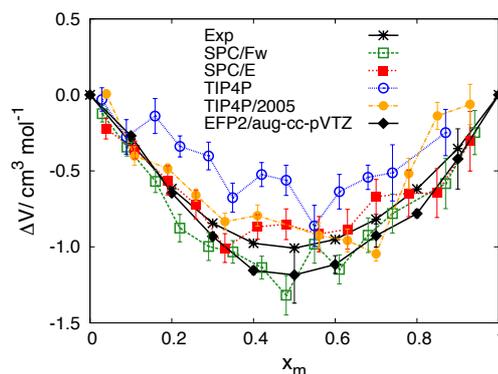


図 2 EFP-MD と古典 MD による水・メタノール混合系の過剰体積予測結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Kuroki N., [Mori H.*](#),
selected as a Frontiers Article
Applicability of Effective Fragment Potential version 2 - Molecular Dynamics (EFP2-MD) Simulations for Predicting Excess Properties of Mixed Solvents,
Chem. Phys. Lett., **694**, 82-85 (2018).
2. Kuroki N., [Mori H.*](#),
Effective Fragment Potential version 2 - Molecular Dynamics (EFP2-MD)

Simulation for Investigating Solution Structures of Ionic Liquids, Chem. Lett., 45, 1009-1011 (2016).

[学会発表] (計 13 件)

1. ○Mori H., (**invited**) Design of Functional Liquids based on *ab initio* Materials Informatics, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Siem Reap, Cambodia (Mar. 2018).
2. ○Kuroki N., Mori H., scheduled Theoretical evaluation of diffusion constants of supercritical/liquid ammonia by means of *ab initio* Effective Fragment Potential ver.2 - MD simulation, 255th ACS National Meeting, COMP312, New Orleans (Mar. 2018)
3. Kuroki N., ○Mori H., Applicability of effective fragment potential version 2 - molecular dynamics (EFP2-MD) simulations for predicting excess properties of mixed solvents, 255th ACS National Meeting, COMP271, New Orleans (Mar. 2018)
4. ○森 寛敏 (**招待講演**) 計算科学による CO₂ 物理吸収に最適なイオン液体の探索 第3回 日本ガス協会 低炭素技術研究会、2, 東京、2018年2月
3. ○森 寛敏 (**招待講演**) 電子状態の揺らぎを考慮した機能分子の設計 スーパーコンピューターワークショップ 2017、岡崎、2018年2月
4. ○寺島 千絵子、黒木 菜保子、森 寛敏 超臨界 CO₂ に溶解した p-nitroaniline のソルバトクロミズムに関する理論的研究：フラグメント化の手法を基とした分子理論によるアプローチ 第40回 ケモインフォマティクス討論会、05, 宇部、2017年10月
5. ○黒木 菜保子、森 寛敏 第一原理有効フラグメントポテンシャル-分子動力学計算によるハロベンゼンの水和構造に関する理論的研究 第40回 溶液化学シンポジウム、022, 姫路、2017年10月
6. ○黒木 菜保子、森 寛敏

有効フラグメントポテンシャル-分子動力学計算による混合溶液物性の検討 第11回 分子科学討論会、1P-090, 仙台、2017年9月

7. ○森 寛敏 (**依頼講演**) 有効フラグメントポテンシャル-分子動力学法によるイオン液体の手軽な第一原理分子シミュレーション 東京工業大学 先端原子力研究所コロキウム 東京、2017年1月
8. ○黒木 菜保子、鷹尾康一郎、森 寛敏 **学生優秀発表賞受賞** [C₂mim]BF₄ イオン液体中で生成する [Co(II)(OH₂)₄] 錯体周辺の溶媒和構造とソルバトクロミズムに関する理論的研究 分子シミュレーション討論会 2016, 224P, 大阪、2016年11月
9. ○寺島 千絵子、黒木 菜保子、森 寛敏 超臨界 CO₂ 中に溶解した p-ニトロアニリンのソルバトクロミズムに関する理論的研究 第6回 日本化学会 化学フェスタ、P9-008, 船堀、2016年10月
10. ○黒木 菜保子、森 寛敏 有効フラグメントポテンシャル法を用いた分子動力学計算による 超臨界 CO₂ のゆらぎの検討 第10回 分子科学討論会、1P-120, 神戸、2016年9月
11. ○黒木 菜保子、鷹尾康一郎、森 寛敏 イオン液体環境場に置かれた錯体 [Co(H₂O)₄]²⁺ の電子構造に関する理論的研究 錯体化学討論会 2016, 2PB-17, 福岡、2016年9月
12. ○Kuroki N., Takao K., Mori H., A theoretical and experimental study on structures and properties of novel transition metal complexes of which coordination numbers are controlled without steric hindrance, Theory & Applications of Computational Chemistry (TACC) 2016, M50, Seattle, USA, (Aug. 2016)
13. ○黒木 菜保子、森 寛敏 有効フラグメントポテンシャル法による分子シミュレーション：イミダゾリウム系イオン液体の物性評価 理論化学討論会 2016, 1P-17, 東京、2016年5月

[図書] (計 1 件)

1. Mori H.*, Kuroki N,
Chapter X: Ab initio modeling of ionic liquids by means of fragment based molecular theory, in "Recent advances of the fragment molecular orbital method Subtitle: Enhanced performance and applicability" Book edited by Prof. Yuji Mochizuki (2018) Springer. (in preparation)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/qmsforest/project/ilefp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 寛敏 (MORI, Hirotoshi)

お茶の水女子大学・基幹研究院自然科学系・
准教授

研究者番号：90501825

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし