

平成 31 年 4 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K13550

研究課題名(和文)空間分割表式に基づく濃厚イオン系の輸送係数の解析

研究課題名(英文)Spatial-Decomposition Analysis of Transport Coefficients

研究代表者

松林 伸幸(Matubayasi, Nobuyuki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20281107

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)：電池などの実用に供される濃厚イオン系を対象として、Green-Kubo式の厳密な時間相関関数理論にイオン対のような直感にアピールする空間的概念を取り込むことで、時間的描像と空間的描像を統合した輸送係数の解析法を確立した。電気伝導度に対する表式をイオン液体系に適用することでnmスケールに及ぶイオン対相関が伝導度に影響を与えることを示すとともに、粘度、緩和弾性率、異種分子の挿入に伴う液体中分子の回転相関時間の応答、溶媒和自由エネルギーといった様々な輸送係数、分光測定量、熱力学量に対する空間分割表式を定式化し、物理量と対象系ごとに異なる空間相関の範囲を系統的に解析する数値手法を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電解液は電池開発の基本要素の1つであり、その物性を規定する輸送係数が電気伝導度である。時間相関関数によって表現される輸送係数の解析に、直感にアピールするイオン対のような空間的描像を取り入れることを本研究の目的とした。時間的描像と空間的描像を統合した空間分割表式を開発し、次世代電解液として期待されるイオン液体の伝導度に対してイオン間相関の影響が及ぶ空間範囲を解析した。また、粘度、緩和弾性率、溶媒和自由エネルギーといった様々な物理量に対する空間分割表式も定式化し、これまでに空間情報に基づく議論が難しかった輸送係数、分光測定量、熱力学量を距離相関の立場から系統的に解析する手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Spatial decomposition was performed for the electrical conductivity. The time correlation function of electric current conditioned by the ion-ion distance was defined, and the conductivity was expressed as a space-time integral of a spatially-decomposed time correlation function. The analysis scheme was applied to ionic liquids, and it was found that the ion-ion correlation over nm scale affects the conductivity. The spatial-decomposition formula was further developed for the viscosity, the relaxation modulus, the response of the orientational correlation time of a solvent molecule upon addition of a solute molecule, and the solvation free energy. The contributions to these properties from the solvent molecules at a variety of distances from the solute were addressed quantitatively, and a systematic approach was established to elucidate the effects of spatial correlations among the solute and solvent molecules on transport, spectroscopic, and thermodynamics properties.

研究分野：物理化学

キーワード：輸送係数 時間相関関数 空間分割 電気伝導度 Green-Kubo式 分子シミュレーション 粘度 緩和弾性率

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電池などの実用に供される電解液の多くは濃厚イオン系であり、その機能は、電気伝導度・粘性係数・熱伝導度のような輸送係数によって規定される。統計力学の教科書にある通り、輸送係数は Green-Kubo 式で表され、関係する時間相関関数を通して系のダイナミクスを反映する(時間的な描像)。これに対して、物理化学では、イオン対生成定数のような平衡定数を用いて中高濃度イオン系の電気伝導度を記述することが常道である。イオン対はイオンの近接によって定義されるため、直感にアピールする空間的な描像に基づく議論が展開される。従来、中高濃度条件での塩挙動の記述には、2 量体、3 量体、・・・の生成定数や輸送係数をパラメータとする手法が用いられてきた。無限希釈条件からの摂動展開と見なすことができる。これに対して、分子動力学(MD)シミュレーションの発達により、中高濃度条件の塩溶液を「あるがまま」に取り扱うことが可能になっている。そこで、濃厚イオン系を対象として、Green-Kubo の厳密一般論に依拠しつつ、イオン対のような直感にアピールする概念を取り込むことで、時間的描像と空間的描像を統合した輸送係数の解析法を確立することが望まれていた。

輸送係数は、一般に Green-Kubo 式で記述される。例えば、電気伝導度であれば、Green-Kubo 式は electric current の時間相関関数の全時間積分であるが、しかし、そこにはイオン会合の概念(空間的描像)は入っていない。逆に、Ostwald の希釈律では、イオン対形成の効果は平衡定数で表されるが、本来は、生成・消滅を繰り返すイオン対の寿命の概念(時間的描像)は入っていない。Green-Kubo 式は、数十年前に確立された統計力学の教科書的知識であり、Ostwald の希釈律は 100 年以上前に確立された物理化学の標準的知識であるにも関わらず、これらの 2 つの間にはギャップがある。Green-Kubo 式に備わった時間的描像と Ostwald 律に織り込まれた空間的描像を統合した新しい輸送係数の解析法を確立することは、「物理」と「化学」における電気伝導度の捉え方の違いを止揚し、厳密性と分かりやすさを両立させた新しい考え方をもたらすものと期待されていた。

2. 研究の目的

Green-Kubo の厳密な時間相関関数理論に、イオン対のような直感にアピールする空間的 concept を取り込むことで、時間的描像と空間的描像を統合した輸送係数の解析法を確立することを目的とする。電気伝導度および粘度、さらには、粘弾性を記述する緩和弾性率、NMR 分光法で得られる回転相関時間や熱力学量である溶媒和自由エネルギーを対象として、測定対象物理量を空間積分の形で表す空間分割表式を開発し、空間分割表式の各項を MD シミュレーションによって計算することで、イオン液体や水溶液系などにおける分子間相関が輸送係数、分光測定量、熱力学量に及ぼす空間範囲を同定する。

3. 研究の方法

電気伝導度の Green-Kubo 式は厳密な一般式であり、イオンの 1 体運動を表す項(自己相関項)と 2 体運動に起因する項(交差相関項)の和となっている。そこで、2 体の相対運動をイオン間距離で条件付け、条件付きの 2 体運動項の全空間積分によって交差相関項を表す。あるイオン種 I の電気伝導度 σ_I は、 k_B をボルツマン定数、 T を温度、 ρ_I , z_I , D_I を、それぞれ、イオン種 I の密度、電荷、拡散係数とすると

$$\sigma_I = \frac{\rho_I z_I^2}{k_B T} D_I + \sum_L \frac{z_I z_L \rho_I}{k_B T} \int d\mathbf{r} \rho_L g_{IL}(\mathbf{r}) D_{IL}(\mathbf{r})$$

と書ける。 $g_{IL}(r)$ がイオン種 I - L 間の対分布関数(動径分布関数)、 r がイオン間距離、 $D_{IL}(r)$ が距離 r にあるイオン対の相対運動を特徴付ける量である。 $D_{IL}(r)$ は、時間 0 でのイオン間距離 r で条件づけた 2 粒子間の速度 - 速度時間相関関数を全時間積分することで得られ、その次元は自己拡散係数と同じである。上式は厳密であり、Green-Kubo 式と等価である。第 2 項は、各距離にあるイオン対の寄与の積分として表されており、時間の座標上で定式化された Green-Kubo の厳密論に化学者になじみ深く直感にアピールする距離概念を導入したことになる。第 1 項が Nernst-Einstein 式となっており、第 2 項は希釈かつイオン対寿命が長いという条件の下で Ostwald 律に帰着する。つまり、Ostwald の希釈律の拡張になっている。同様の積分式を、粘度、溶質の導入に伴う水など溶媒分子の回転相関時間の応答、過剰部分モルエネルギー、溶媒和自由エネルギーについても定式化することができる。第 2 項の積分をあるカットオフ距離以内に制限し積分値のカットオフ距離依存性を見ることで、イオンの 2 体運動が電気伝導度に影響を与える空間範囲を決定する。

4. 研究成果

上式に基づいて、古典的な 1 m NaCl 水溶液や [C₄min][TFSA](1- n -butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) イオン液体を解析した。その結果、NaCl 水溶液系では交差相関項の寄与が異種イオン対の第 1 配位圏に局在していることが分かった。古典的な接触イオン対概念の妥当性を支持する結果である。これに対して、[C₄min][TFSA] では交差相関項の寄与が長距離に及び、この原因は、イオン液体の charge ordering 構造にある。同種イオン対と異種イオン対の動径分布関数は反位相で nm オーダーまで減衰せずに振動し、それが交差相関項の長距離性に反映されることを明らかにした。

空間分割表式では、電気伝導度に対するイオン対の寄与は、様々な距離ごとのイオン対ダイナミクスを特徴付ける関数の全空間積分によって表される。この関数はイオン対距離が大きくなるに従って漸近的に減衰するが、系の大きさを N としたとき、遠距離での極限值が $O(1/N)$ となることを示した。 $O(1/N)$ である場合、一点での値と考えれば十分な大きさの系では無視できるが、空間積分を行う際には無視できない。遠距離におけるイオン対の個数が $O(N)$ であるためである。そこで、遠距離極限値の寄与を非局所成分と呼び、遠距離極限値に減衰するまでの寄与を局所成分と呼んで、電気伝導度を Nernst-Einstein 項、イオン対寄与の局所成分、イオン対寄与の非局所成分に分割した。非局所成分は、希薄イオン系であれば無視可能な大きさであることが多いが、濃厚系では Nernst-Einstein 項や局所成分と同程度の大きさになることを見出した。さらに、個別のイオンの伝導度に対する reference frame の取り方の影響を解析した。reference frame とは、イオンの動きを定義するための静止座標である。何を静止したものと設定するかによって、個別イオンの伝導度や輸率の値は変化する。空間分割解析は reference frame の設定に関わらず行うことができるが、実際の実験との比較では reference frame の同定は不可欠である。カチオン 1 種類とアニオン 1 種類からなる系では、reference frame の取り方のみによって輸率が決定されることを明らかにするとともに、一般に、reference frame への依存性は非局所成分のみが担い、Nernst-Einstein 項および局所成分は reference frame の設定によらないことを証明した。

イオン液体系における輸送係数の解析に付随して、新規な力場構成法を案出した。MD シミュレーションの定量性は力場によって決まるが、従前、イオン液体の力場は水溶液系で多く利用されているものを流用することで構成されてきた。ここでは、動径分布関数などの静的構造は定量的に計算されるが、拡散係数や電気伝導度などの輸送係数は実験値より桁違いに小さいという問題があった。本研究では、MD と密度汎関数理論 (DFT) の連成によってイオン液体の原子有効電荷を決定する MD/DFT 自己無撞着法を提案し、現実的なイオン液体への展開を図った。MD/DFT 法では、流体における配置の多様性が原子部分電荷に与える影響を平均的に取り入れる。既存の力場を用いて古典 MD を実行し、そのトラジェクトリーの 100 個程度のスナップショットに対して DFT 計算を実行して原子部分電荷の平均を算出し、さらに、その部分電荷を用いて古典 MD を実行するというプロセスを自己無撞着になるまで繰り返す。これによって、例えば、イオン液体系の有効電荷を実験からの情報を援用せずに理論計算で決定することができる。計算時間は通常の古典 MD の数倍に増加するのみであり、液体の瞬間構造に応答した電荷の再配置を取り入れることは今のところできないものの、古典 MD と遜色のない長時間平均を取ることが可能である。多くの場合に、イオン液体のカチオンおよびアニオンの有効電荷が顕著に減少することが見出され、イオン間相互作用が実効的に弱くなるために実験値に近い輸送係数が得られる。また、大規模系の DFT 計算手法であるオーダー N 法との連成によって、MD 単位セルの丸ごとに対して DFT 計算を行い、中距離相関 (nm のレベル、1000 原子単位の液体構造) が電荷移動と分極に及ぼす効果を取り入れることができるようになっている。溶質の電子状態に対する溶媒効果を取り入れる QM/MM 法などとは相補的に、凝集に伴う溶媒そのものの電子状態変化を取り入れることができるという点でユニークなものである。

粘度の空間分割表式は、粒子対距離で条件付けた応力 - 応力時間相関関数を定義することで構成可能である。単純液体である Lennard-Jones 系の解析に進んだが、そこで、MD 単位セルの半分以上の距離で粒子対の相関が 0 に減衰するのではなく、むしろ増大するという特異な挙動を見出した。これは、MD 系が周期的であり、また、単位セルが立方体であることが理由である。応力 - 応力相関を、さらに、粒子対ベクトルの方位に応じて分割すると、単位セルの辺に平行な場合は負、対角線方向にある場合は正であることが分かった。粒子対距離が MD 単位セルの半以下であれば、全方位がサンプルされるために正負の相関はキャンセルし、粒子対距離が離れると応力 - 応力相関は減衰していく。しかし、粒子対距離が MD 単位セルの半分を越え、単位セルの辺に平行となるより対角線方向に平行となる場合の方が多くなるため正の相関だけが残る。MD 単位セルの半分の距離を超えると応力 - 応力相関が正に増大するという特異な挙動に至る。この結果は、MD で通常用いられる立方体セルが対角方向で遠距離粒子対の個数が大きいことに由来するものであり、MD セルを球形状により近いものに設定すると、遠距離からの特異な寄与は現れにくくなるということが示唆される。

粘弾性を記述する緩和弾性率の空間分割表式も開発し、樹脂と金属の界面に適用した。この場合、界面は flat な平面として空間分割は界面に垂直な方向に行った。樹脂と金属の接着強度が高いときには、界面から 10 nm のオーダーで樹脂の運動が抑制されより粘性的に振る舞うことを見出した。外部からの応力に対して樹脂と金属の接着界面が流れにくくなっていることを示す結果であり、樹脂の素性を変えて接着強度を上げるための指針策定の一助となる。界面の弾性への影響は比較的小さく、また、緩和弾性率に対して界面の影響がおおよそ空間範囲は樹脂の慣性半径や Kuhn 長よりも大きい。樹脂の協同的な運動によって界面からの影響が長距離性を持つことを示している。

さらに、溶質の導入に伴う水など溶媒分子の回転相関時間の応答に関する空間分割表式を開発した。これは、分光法で測定可能な物理量であり、溶質周りにある溶媒の構造形成と破壊を特徴付けるものとして多くの実験研究の対象となってきた。溶媒分子の回転相関関数を溶質からの距離で条件付け、溶質の影響の及ぶ空間範囲を決定することができる定式化を行なった。NMR で観測される回転相関時間の場合、

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\tau(\mathbf{r}) - \tau_{\text{bulk}})$$

によって、溶質の導入に伴う溶媒分子の回転相関時間の変化が決定される。ただし、溶質は原点に固定し、 $\rho(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における溶媒の密度、 $\tau(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} にある溶媒分子の回転相関時間、 τ_{bulk} は溶質から離れたバルク領域にある溶媒分子の回転相関時間を意味する。位置 \mathbf{r} で規定された局所的な回転相関時間のバルクでの値からの差を取ると、全位置にある溶媒分子についての和によって溶質導入の影響が記述されることを表している。溶質から遠く離れた距離における $\tau(\mathbf{r})$ は、純溶媒中の回転相関時間と比較すると、カノニカル集団では $O(1/N)$ だけずれるが、定温定圧アンサンブルでのずれは $o(1/N)$ となることを証明し、上の積分式にカットオフを入れた値は、MD 計算がカノニカル集団でなされた場合でも、実験値や厳密計算値との比較は定温定圧アンサンブルにおける値と比較する必要があることを示した。空間分割表式を典型的な疎水性溶質およびイオン溶質の水溶液系に対して適用し、カットオフを用いた際の積分値のカットオフ距離依存性を調べることで、第 2 水和圏までの影響が NMR などの観測値に効くことを明らかにした。

さらに、溶解度を決定する物理量は溶媒和自由エネルギーであるが、これを空間分割する表式をエネルギー表示溶液理論に依拠して定式化した。エネルギー表示溶液理論は、溶質 - 溶媒間の 2 体相互作用エネルギーの分布関数から溶媒和自由エネルギーを汎関数として構成する理論である。これまでに、超臨界流体、イオン液体、ポリマー、タンパク質、脂質膜、ミセルなど広範な系へ応用されてきた。本研究では、溶質に対する溶媒の 2 体相互作用エネルギーおよび相対位置の同時分布を元にする定式化を行い、混合溶媒系におけるものと類似した形式の自由エネルギー表式を得た。様々な疎水基や親水基を持つ小分子の水溶液を検討対象とし、排除体積領域における溶媒和自由エネルギー密度の原子種への依存性は小さく、溶質 - 溶媒間距離に対して溶媒再配向自由エネルギーが溶質 - 溶媒直接相互作用より早く減衰することを示した。溶質 - 溶媒相互作用が強いほど、溶媒和自由エネルギーは非局在的である。溶媒再配向の寄与は、第 1 水和圏では溶質 - 溶媒直接相互作用を半分以上打ち消すほどの大きさであるが、非極性官能基の周りでは第 2 水和圏以遠では実質的に寄与しない。多種のイオンの過剰部分モルエネルギーについても空間分割表式に基いて局在性の解析を行い、水との相互作用が強いイオンほど過剰部分モルエネルギーの非局在性が高いことを示した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 49 件)

下記は全て査読ありである

- Spatial-Decomposition Analysis of Electrical Conductivity, N. Matubayasi, *Chem. Rec.*, **19**, 723-734 (2019). DOI: 10.1002/tcr.201800116
- Spatially-Decomposed Free Energy of Solvation Based on the Endpoint Density-Functional Method, Y. Ishii, N. Yamamoto, N. Matubayasi, B. W. Zhang, D. Cui, and R. M. Levy, *J. Chem. Theory Comput.*, **15**, in press (2019). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01309
- Structure and Dynamics of the Hydration Shell: Spatially Decomposed Time Correlation Approach, E. Pluhařová, P. Jungwirth, and N. Matubayasi, and O. Marsalek, *J. Chem. Theory Comput.*, **15**, 803-812 (2019). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00111
- The Excess Chemical Potential of Water at the Interface with a Protein from End Point Simulations, B. W. Zhang, D. Cui, N. Matubayasi, and R. M. Levy, *J. Phys. Chem. B* **122**, 4700-4707 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02666
- Spatial-decomposition analysis of viscosity with application to Lennard-Jones fluid, K.-M. Tu, K. Kim, and N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **148**, 094501 (10 pages) (2018). DOI: 10.1063/1.5018483
- The Role of Interfacial Water in Protein-Ligand Binding: Insights from the Indirect Solvent Mediated Potential of Mean Force, D. Cui, B. W. Zhang, N. Matubayasi, and R. M. Levy, *J. Chem. Theory Comput.*, **14**, 512-526 (2018). DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01076
- Energetic Analysis of Adsorption and Absorption of Small Molecule to Nanodroplet of Water, M. Sayou, R. Ishizuka, and N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5995-6001 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01554
- Relationship between Solvation Thermodynamics from IST and DFT Perspectives, R. M. Levy, D. Cui, B. W. Zhang, and N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **121**, 3825-3841 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12889
- Effective Charges of Ionic Liquid Determined Self-Consistently through Combination of Molecular Dynamics Simulation and Density-Functional Theory, R. Ishizuka and N. Matubayasi, *J. Comput. Chem.*, **38**, 2559-2569 (2017). DOI: 10.1002/jcc.24880
- Spatial-Decomposition Analysis of Energetics of Ionic Hydration, G. Mogami, M. Suzuki, and N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **120**, 1813-1821 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09481
- Energetics of nonpolar and polar compounds in cationic, anionic, and nonionic micelles studied by all-atom molecular dynamics simulation combined with a theory of solutions, A. Date, R. Ishizuka, and N. Matubayasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 13223-13231 (2016). DOI: 10.1039/c6cp01834c

Self-Consistent Determination of Atomic Charges of Ionic Liquid through a Combination of Molecular Dynamics Simulation and Density Functional Theory, R. Ishizuka and N. Matubayasi, *J. Chem. Theory Comput.*, **12**, 804-811 (2016). DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00885

〔学会発表〕(計 274 件)

N. Yasoshima, N. Matubayasi, M. Gemmei-Ide, and T. Ishiyama, Molecular dynamics study of water structure in contact with PMEA, International Symposium on Water on Materials Surface 2018, Tokyo, September 2019

N. Matubayasi, Polymer as Energy-Saving Medium for Water Absorption: All-Atom Analysis toward Rational Design, International Association for the Properties of Water and Steam, 2017 Annual Meeting, Kyoto, August 2017

N. Matubayasi, Energy-correlation analysis of solvation effect through combination of MD simulation and solution theory, The 4th International Conference on Molecular Simulation, Crete, September 2016

G. Mogami, N. Matubayasi, and M. Suzuki, Spatial-Decomposition Analysis of Hydration Energy of Phosphate Ions, Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, Tsukuba, November 2016

N. Matubayasi, Spatial-Decomposition Analysis of Electrical Conductivity in Concentrated Ionic Systems, 34th International Conference on Solution Chemistry, Prague, August, 2015

〔図書〕(計 8 件)

Spatial Distribution of Ionic Hydration Energy and Hyper-Mobile Water, G. Mogami, M. Suzuki, and N. Matubayasi, The Role of Water in ATP Hydrolysis Energy Transduction by Protein Machinery, Chapter 3, page 33-52, edited by M. Suzuki, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2018) ISBN: 978-981-10-8458-4

ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発 第1章3節 MDシミュレーションと空間分割表式による電気伝導度の全原子解析、松林 伸幸、page 35-43, 境 哲男監修, 株式会社エヌ・ティー・エス (2018). ISBN 978-4-86043-523-3

Development of a Massively Parallel QM/MM Approach Combined with a Theory of Solutions, H. Takahashi and N. Matubayasi, Quantum Modeling of Complex Molecular Systems (Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics 21), page 153-196, edited by J.-L. Rivail, M. Ruiz-Lopez, and X. Assfeld, Springer (2015). ISBN 978-3-319-21626-3

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：輸送係数の解析プログラムおよび輸送係数の解析方法

発明者：森 穂高、泉 龍介、松林 伸幸

権利者：同上

種類：特許

番号：特許出願 2018-031932

出願年：2018 年

国内外の別： 国内

名称：樹脂金属接合体及び圧力センサ

発明者：森 穂高、山川 裕之、今井 博和、吉田 典史、泉 龍介、石川 素美、松林 伸幸

権利者：同上

種類：特許

番号：特許出願 2016-220674

出願年：2016 年

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/matubayasi/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：石塚 良介

ローマ字氏名：Ryosuke Ishizuka

所属研究機関名：大阪大学

部局名：大学院基礎工学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁)：30462196