



Title	イオン液体の輸送物性解析に向けた分子力場の開発
Author(s)	石井, 良樹
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2019, 9, p. 13-16
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77145
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

イオン液体の輸送物性解析に向けた分子力場の開発

石井 良樹

大阪大学 大学院基礎工学研究科 化学工学領域

1. はじめに

イオン液体の構造と物性を記述するための分子力場として、Lopes の OPLS 力場が一般的だが、その分子動力学 (MD) 計算ではイオン間の結合エネルギーを過大評価する。そこで多体効果を考慮する分極力場の開発が進められているが、この力場では計算コストが 1-2 桁程度大きくなる。一方で近年、密度汎関数 (DFT) 法に基づく第一原理計算と電荷解析法を組み合わせることで、凝縮系のイオンの電荷を自己無撞着に決定する方法論が考案された[1]。

そこで本研究では、その手法と Force Fitting 法を組み合わせることで、凝縮系の電荷分布と van der Waals (vdW) パラメータを同時に最適化する方法論を考案した。特に、凝縮系の第一原理 DFT 計算を参照系とし、その結果を再現するように Force Fitting 法を用いて最適化することで、新しいイオン液体系の分子力場の開発を試みた。

2. モデル開発に用いる第一原理計算の取扱い

イオン対は 40 とし、NVT アンサンブルの MD 計算を Gromacs 2016.5 を用いて実行した。イオン液体はイミダゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、アンモニウムイオンなどをカチオンとする系を対象とした。

MD 計算での平衡化した配置を用いて DFT 法に基づく第一原理計算を行い、イオン i の原子サイト a の電荷分布 Q_{ia} を評価した。交換相関汎関数は PBE-GGA、基底関数は Gaussian Plane Wave とし、カットオフエネルギーは 500 Ry とした。分散力は DFT-D3 法を用いて評価した。この DFT 計算は、1 ノードでの計算コストが比較的低い CP2K (ver 4.1) を用いて実行した。得られた凝縮系の電子密度から電荷分布への変換手法には Blöchl 法[2]を採用した。それらの手法を用いて、周期境界条件をかけた液体系の第一

原理計算と、周期境界条件のない孤立分子系の第一原理計算をそれぞれ実行することで、溶媒和した分子の電荷分布 Q_{ia} と分子間力 F_i^{DFT} を評価した。本研究の分子力場は、電荷分布に Blöchl 電荷を適用し [1]、vdW 相互作用は目的関数

$$\chi_F^2 = \frac{1}{N_s} \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_i} \frac{|\mathbf{F}_i^{\text{DFT}} - \mathbf{F}_i^{\text{LJ}}|^2}{|\mathbf{F}_i^{\text{DFT}}|^2} \quad (1)$$

が最小化するように最適化した。

そのモデルを用いて再度 MD 計算を行い、電気伝導率と輸送係数を、

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B V T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{\text{species}} \sum_i q_i \{ \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \} \right|^2 \right\rangle \quad (2)$$

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \left| \int_0^t P_{\alpha\beta}(t') dt' \right|^2 \right\rangle \quad (3)$$

を用いてそれぞれ評価した。

3. 最適化した分子力場とその輸送係数解析

3.1 DEM シミュレーションと粒子数

図 1 に、[C₂Clim] Cl 系の第一原理計算で得られた力と非分極分子力場の力の相関関係を示す。Force Fitting 法で最適化した非分極分子力場を従来の Lopes 力場[3]と比較すると、最適化した力場は第一原理計算を再現するように改善されていることが分かる。したがって、本研究の非分極分子力場の最適化プロセスは機能していることが期待される。

次に、Force Fitting 法を用いた非分極分子力場の最適化を繰り返して、電荷分布と輸送係数の収束性を検証した。この計算は、MD 計算を数 ns 実行して 50 個のスナップショットを作成し、その 50 個のスナップショットを用いて周期境界条件下での DFT 計算を実行した。また、その系を構成する各分子を、周期境界条件を外した孤立分子系の DFT 計算も並行して実行した。それらの 2 種の DFT 計算を、輸送係数評価の前に各最適化ステップで実施しており、

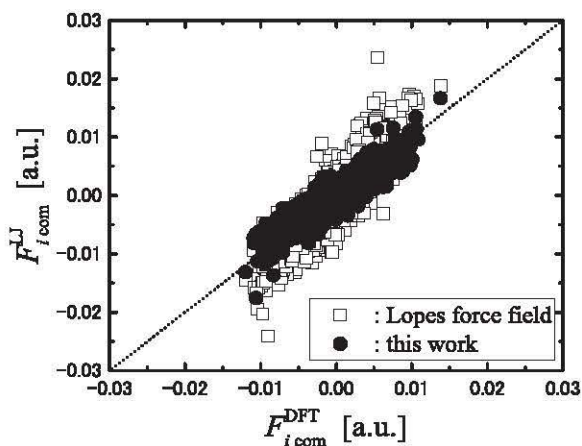


図 1 : $[C_2C_1im]Cl$ 系で得られた DFT 計算と分子力場で得られた力の相関関係。Lopes 力場と Force Fitting 法によって最適化した非分極分子力場。

その計算コストは OCTOPUS 汎用 CPU ノードで 48 時間/node 程度となった。 $[C_nC_1im]Cl$ 系で各最適化ステップの部分電荷と輸送係数を調べた結果を図 2 に示す。まず電荷分布のみを更新すると、およそ 3 ステップで収束し、輸送係数も収束する傾向を示すことが分かった。これは先行研究の結果と一致する [1]。続けて Force Fitting 法を用いた vdW パラメータ

の最適化を適用したところ、部分電荷も輸送係数も一定値に再度収束する傾向を示すことが分かった。したがって、本研究で提案している Force Fitting 法が一意的な物性値を導くものであることが期待される。また Force Fitting 法を用いて最適化された部分電荷は、電荷分布のみの更新で得られた値よりも小さい値を示した。粘性率もそれに応じて減少し、一方で電気伝導率も増加したことから、Force Fitting 法を用いた非分極分子力場の最適化プロセスは、液体系の流動性を増加させることが分かった。これは、本研究の最適化プロセスが、凝縮系の分極状態を反映して、実効的に働くイオンの斥力が柔らかくなることと解釈される。

ここで、凝縮系で得られた分極状態の再現性を検証するため、液体系で得られた電荷分布と孤立分子系で得られた電荷分布を様々なイオン液体系で比較した。その尺度として、電荷移動を表す尺度と電荷分布の再配向を反映した分子分極を表す尺度として、次に示す二つの変数 ΔQ_{CT}^2 、 $\Delta \bar{Q}_P^2$ をそれぞれ評価した。

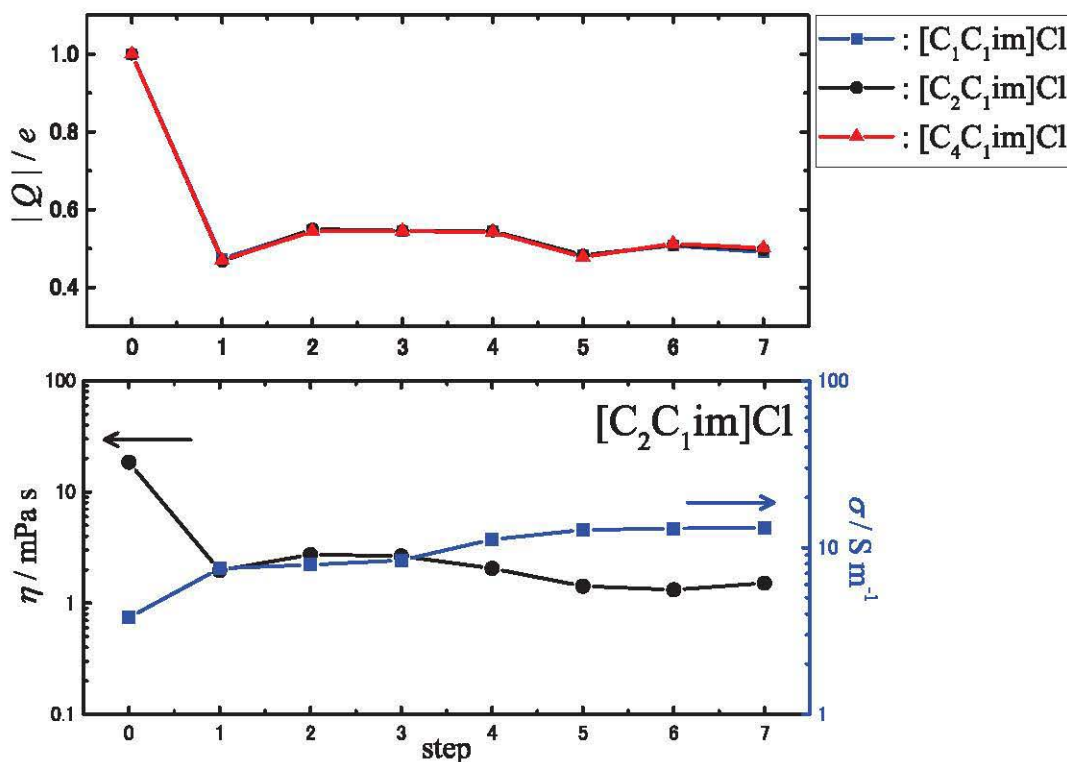


図 2 : $[C_nC_1im]Cl$ 系で得られた部分電荷の収束性（上図）と輸送係数の収束性（下図）。横軸は DFT 計算を繰り返したステップ数を表し、各ステップで非分極分子力場が更新されている。3 ステップまでは電荷分布だけを更新しており、それ以降では電荷分布と vdW パラメータの両方を更新している。

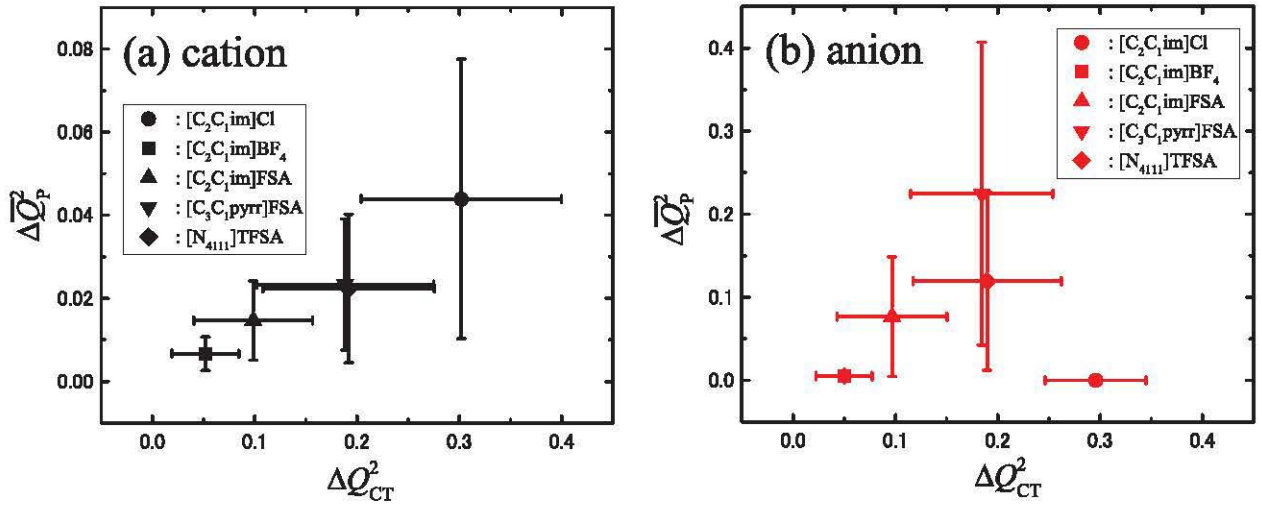


図 3：様々なイオン液体系の(a)カチオンと(c)アニオンで得られた電荷移動変数 ΔQ_{CT}^2 および分子分極変数 ΔQ_P^2 の相関関係。イオン液体は $[C_2C_1im]Cl$ 、 $[C_2C_1im]BF_4$ 、 $[C_2C_1im]FSA$ 、 $[C_3C_1pyrr]FSA$ 、 $[N_{4111}]TFSA$ とし、図中のエラーバーはそれぞれの変数の標準偏差を用いて描画した。

$$\Delta Q_{CT}^2 = \left\langle \left| \sum_a Q_{ia}^{liquid} - \sum_a Q_{ia}^{gas} \right|^2 \right\rangle \quad (4)$$

$$\Delta Q_P^2 = \left\langle \frac{1}{N_a} \sum_a \left| \frac{Q_{ia}^{liquid}}{\sum_a Q_{ia}^{liquid}} - \frac{Q_{ia}^{gas}}{\sum_a Q_{ia}^{gas}} \right|^2 \right\rangle \quad (5)$$

これら2つの変数の相関関係を各イオン液体系で調べた結果を図3に示す。上記の表式で考慮する分子分極は、分子を構成する原子サイトの数が少ないほど粗くなるため、 $[C_2C_1im]Cl$ 系のように単原子分子となるClの分子分極を適切に表現するのは難しい。しかし、そのほかのイオン系においては、電荷移動

の程度が大きくなるほど、分子分極の程度は大きくなる傾向が確認できた。電荷分布の再配向は、孤立分子系からの電荷移動の程度が大きくなるほど生じやすいため、この傾向は理想的な挙動と考えられる。そのため本手法で最適化した分子力場は、凝縮系で生じる電荷移動と分子分極を平均的に取り入れた非分極分子力場となっていると期待される。

最適化した非分極分子力場を用いて $[C_nC_1im]Cl$ 系の輸送係数を評価し、実験値と比較した結果を図4に示す。粘性率は実験値を過小評価するが、電気伝

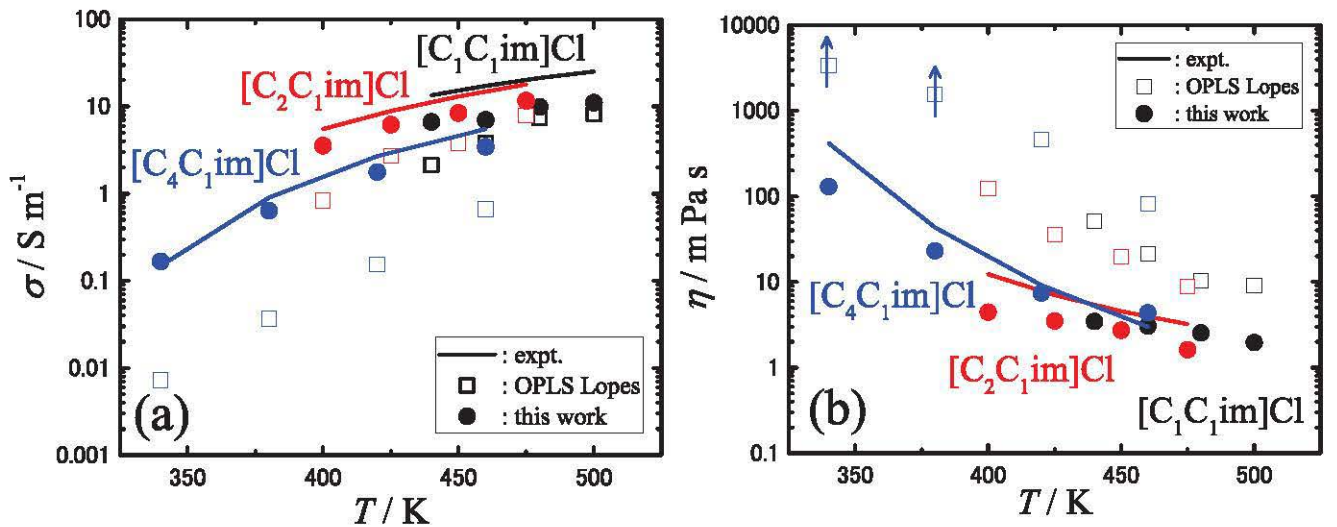


図 4： $[C_nC_1im]Cl$ 系イオン液体における(a)電気伝導率と(b)粘性率の計算値と実験値。従来の OPLS 力場と、本研究で最適化した最終ステップにおける非分極分子力場を用いて輸送係数を評価した。

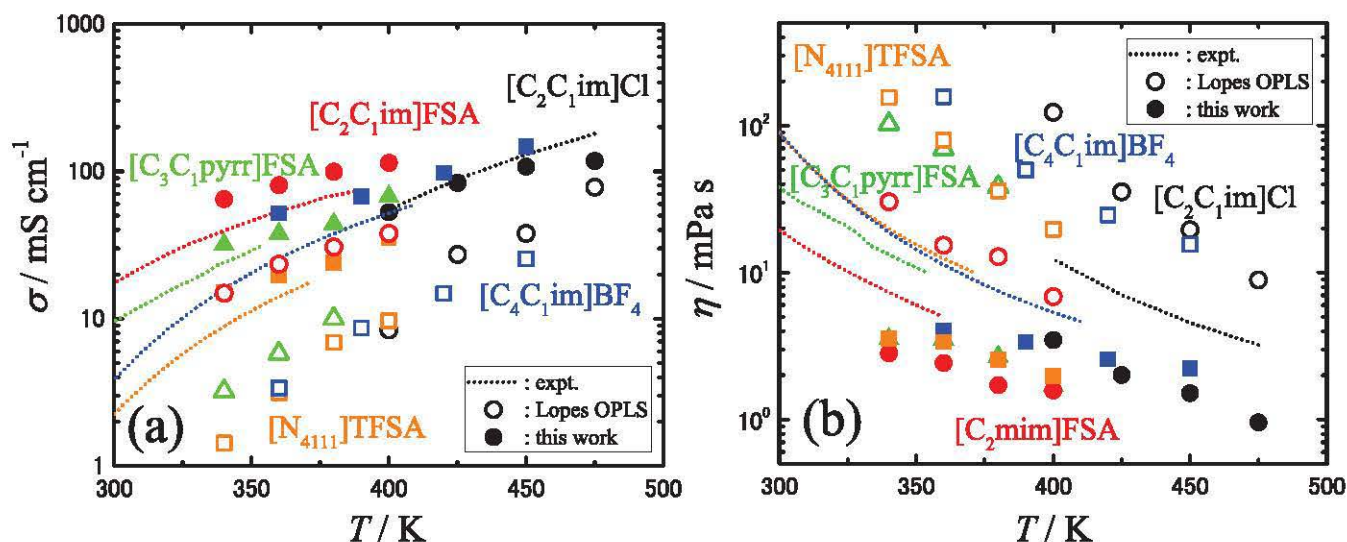


図 5: 様々なイオン液体における(a)電気伝導率と(b)粘性率の計算値と実験値。従来の OPLS 力場と、本研究で最適化した最終ステップにおける非分極分子力場を用いて輸送係数を評価した。

導率は実験値と非常に良い一致を示し、従来の Lopes 力場の結果を非常によく改良できていることがわかった。したがって本研究で得られた分子力場は輸送挙動の推算に有効であると考えられる。さらに、様々なイオン液体系で輸送係数の再現性を検証した結果を図 5 に示す。その結果、電荷分布のみを凝縮系で最適化した分子力場では、部分電荷の寄与が小さい BF₄ などでは改善の程度が小さいことが分かった。一方で、vdW パラメータも同時に最適化すると、組成によらずに同程度の確度を示した。その粘性率は実験値をやや過小評価するが、電気伝導率は非常に良い一致を示した。したがって本研究における分子力場の最適化プロセスは、輸送係数の推算において有力なモデルとなりうることが分かった。

2018 年度 OCTOPUS 公募利用では、この分子力場の最適化プロセスから輸送係数の解析までの全ての計算を実行した。本研究は以下の学会にて発表し、4)の学会ではポスター賞を受賞した。

- 1) Yoshiki ISHII, Ryosuke ISHIZUKA, Nobuyuki MATUBAYASI, Advanced Non-Polarizable Force Field for Ionic Liquids Based on First-Principles DFT Calculation: Development and the Applications to Transport Properties, 日本化学会第 99 回年会, 兵庫, 2019 年 3 月 16-19 日.
- 2) 石井良樹, 石塚良介, 松林伸幸, イオン液体の輸

送特性解析に最適化した分子動力学モデルの開発, 化学工学会第 84 回年会, 東京, 2019 年 3 月 13-15 日.

- 3) 石井良樹, 石塚良介, 松林伸幸, Blöchl 電荷解析と Force Fitting 法を用いたイオン液体の非分極力場の開発, 第 32 回分子シミュレーション討論会, つくば, 2018 年 11 月 28-30 日.
- 4) Yoshiki ISHII, Ryosuke ISHIZUKA, Nobuyuki MATUBAYASI, Transport properties of ionic liquids with advanced non-polarizable force fields based on first-principles calculations, Joint EMLG/JMLG Annual Meeting 2018, 名古屋, 2018 年 11 月 4-9 日.
- 5) 石井良樹, 石塚良介, 松林伸幸, 分子動力学法による長鎖イミダゾリウムイオン液体の小分子吸収能と輸送物性解析, 化学工学会第 50 回秋季大会, 鹿児島, 2018 年 9 月 18-20 日.
- 6) 石井良樹, イオン液体の輸送物性における構造不均一性の役割の分子論的解明, 学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点第 10 回シンポジウム, 東京, 2018 年 7 月 12-13 日.

参考文献

- [1] R. Ishizuka and N. Matubayasi, *J. Chem. Theory Comput.*, **12**, 804 (2016); *J. Comput. Chem.*, **38**, 2559 (2017).
- [2] P. E. Blöchl, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7422 (1995).
- [3] N. C. Lopes, J. Deschamps and A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2038 (2004).