



Title	自己組織化イオン結晶におけるナノ相分離様態と分子 輸送特性の分子動力学研究
Author(s)	石井, 良樹
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2022, 12, p. 37- 40
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89345
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

自己組織化イオン結晶におけるナノ相分離様態と

分子輸送特性の分子動力学研究

石井 良樹

兵庫県立大学 大学院情報科学研究科

1. はじめに

イオン液晶分子は、イオン液体に類似した親水基にさらに大きな疎水性官能基が置換された分子種であり、疎水基の分子構造によっては、ジャイロイドやカラムナーなどの自己組織化構造を形成することが知られている(1)。このような液晶材料は、親水基が集合して親水性のナノチャネルを形成でき、このナノチャネルは水やイオンを選択的に輸送することが、東京大学・加藤隆史教授らの実験から明らかにされてきた(1-3)。そのためこのような自己組織化液晶は、水処理膜設計への応用が大きな注目を集めているが、ナノチャネルや水、イオンの挙動を説明する分子レベルの動態に関する知見がまだ欠落しており、その要因としてイオン性化合物における分子モデリングの複雑さと、超分子集合体における計算コストの高さが挙げられる。

そこで著者らは近年、大阪大学サイバーメディアセンターのスーパーコンピュータ「OCTOPUS」を活用することで、イオン液体系で確立した凝縮系のDFT計算による自己無撞着モデリング(4-6)をイオン液晶系へと適用した。この方法論では、凝縮系で生じる電子密度移動・誘電分極などの多体効果を考慮しながら、高精度な分子力場を構築できる。これにより、機能的イオン液晶の全原子モデルの開発と、大規模分子動力学(MD)シミュレーションによるジャイロイド・カラムナー型自己組織化様態の再現に成功した。またそのMD計算から、自己組織化イオン液晶のナノチャネルが輸送する水分子のふるまいを考察しつつ、高温相におけるナノ構造化様態の解析を進めてきた(7-8)。本稿では、OCTOPUSを用いて得られたこの自己組織化イオン液晶に関する計算機研究の成果について報告する。

2. 計算条件

本研究で対象とした自己組織化イオン液晶の分子モデルを図1に示す。このような分子種は、実験での検討は数多く実施されてきたものの(1-3)、イオン液体に比べるとより複雑な疎水基を有しており、その疎水基から親水基までを全原子レベルで扱う分子モデルの報告例ないことから、本研究ではこれまで課題代表者がイオン液体系の先行研究で確立してきた凝縮系での分子モデリング法である自己無撞着モデリング(4)を応用することで、イオン液晶の分子モデリングから行った。

自己無撞着モデリングは、MD計算とDFT計算を繰り返して電荷分布を決定することで、凝縮系の多体効果を平均的に取り込むモデリング手法である。

本研究では、このDFT計算を周期境界条件下で32イオンペア(4608原子)の規模で実施した。電子状態計算には、DZVP基底によるGaussian plane wave法を適用し、カットオフエネルギーは400 Ryとした。各原子の電荷は、Blöchl法を用いて評価した。本研究のDFT計算は、CP2K 6.1-branchを用いて実行した。

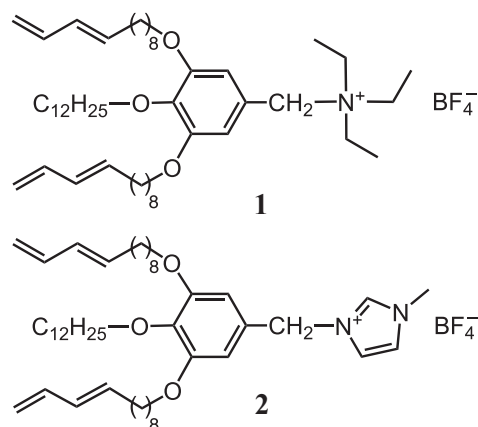


図1: イオン液晶化合物1,2。室温でジャイロイド構造やカラムナー構造を形成する(2,3)。

MD 計算パートで基準とする分子力場は、OPLS や GAFF を基にして van der Waals パラメータは固定とし、自己無撞着モデリングを経て原子電荷のパラメータを決定した。

自己無撞着モデリングで得られたイオン液晶の分子力場を用いて、大規模系の MD 計算を実行した。特に本課題では、450 イオンペア (64,800 原子) 系の規模で MD 計算を行った。この 450 イオンペアの MD 計算は、双連続構造の観測を試みるものであり、カラムナー構造の解析には、周期境界の都合から、より大きい 1152 イオンペアの規模で MD 計算を行った。ここで MD 計算による双連続構造の実現に向けて、500 K の高温から 300 K まで 250 ns かけて冷却することで、自発的なナノチャネル構造の形成の可否について検証した。この冷却プロセスに対する依存性を精査するため、さらに高温の 700 K からの冷却や、より長時間となる 500 ns かけての冷却プロセスの追証も行った。さらに、図 1 に示すイオン液晶分子の他に、イミダゾリウムやピリジニウムをカチオンとする自己組織化イオン液晶を用いた双連続構造の MD シミュレーションも実施した。一方で、カラムナー構造のシミュレーションには、初期構造として作成した 1 本のサブナノチャネルをスーパーセルとして周期境界条件のもとで複製し、その構造を 50 ns かけて 300 K で平衡化し、その後 50 ns かけて物性をサンプリングした。上記の双連続構造とカラムナ

ー構造のシミュレーションは、初期構造によらない結論を導くために、初期構造が異なる 5 状態を用いてシミュレーションを展開した。本研究の MD 計算は Gromacs 2016.5 を用いて実行した。

3. 結果と考察

図 2 に、DFT 計算と MD 計算の反復による自己無撞着モデリングで得られた、室温イオン液体と自己組織化イオン液晶における分子電荷の収束性を示す。

初期状態では、カチオンとアニオンは ± 1 の完全電化をもつものの、DFT 計算と Blöchl 電荷解析法で得られた分子電荷は、1 回目のモデリングで非常に小さい電荷を示した。その分子電荷は、2 回反復するとやや増加して絶対値が 1 に近づき、3 回目以降の反復処理で良い収束性を示した。これは反復プロセスによって、イオン同士の間における電子密度のやりとりが平衡化したものと解釈される(4-8)。図 2(a)は、4 種のイオン液体における分子電荷を示しており、FSA⁻を共通アニオンとする組成でも、[C₂C₁im]⁺と[C₃C₁pyrr]⁺で異なる電荷が得られたことから、組成ごとの電子密度の違いを反映できているものと期待される。またこの傾向は、図 2(b)の自己組織化イオン液晶系でも同様で、BF₄⁻を共通アニオンとする組成でも、異なる分子電荷への収束性が確認できた。

次にこれらの電荷分布の傾向から、凝縮相における多体効果の影響を定量的に調べるため、凝縮系と

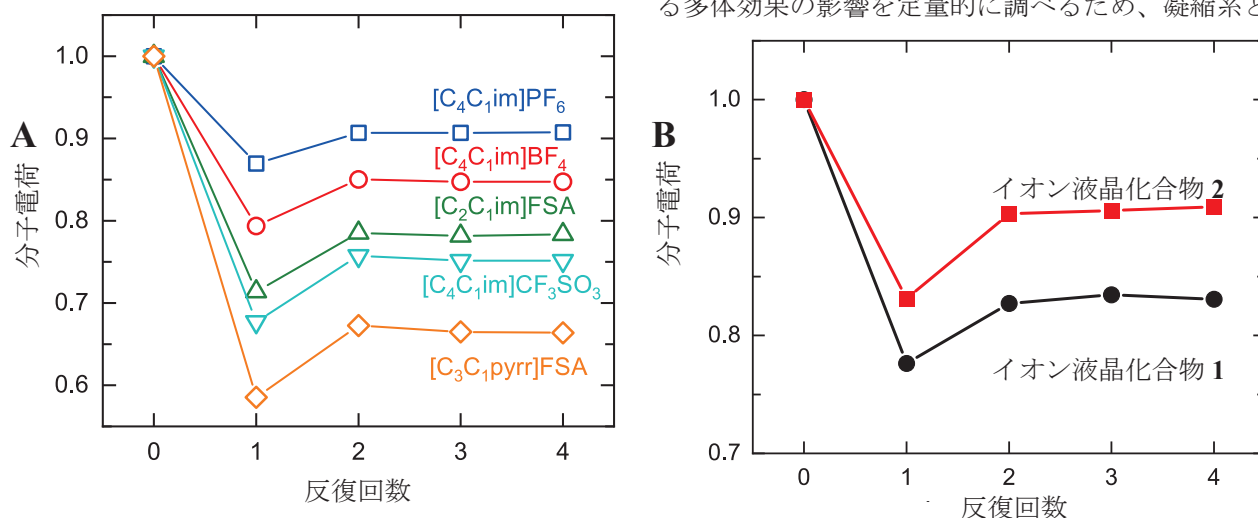


図 2: (A)室温イオン液体と(B)自己組織化イオン液晶の自己無撞着モデリングで得られた分子電荷の収束性の反復回数依存性。1 回目の DFT 計算で完全電荷よりも大きく減少した分子電荷を示すが、2 回目以降の DFT 計算でどちらの系でも収束性を示す。

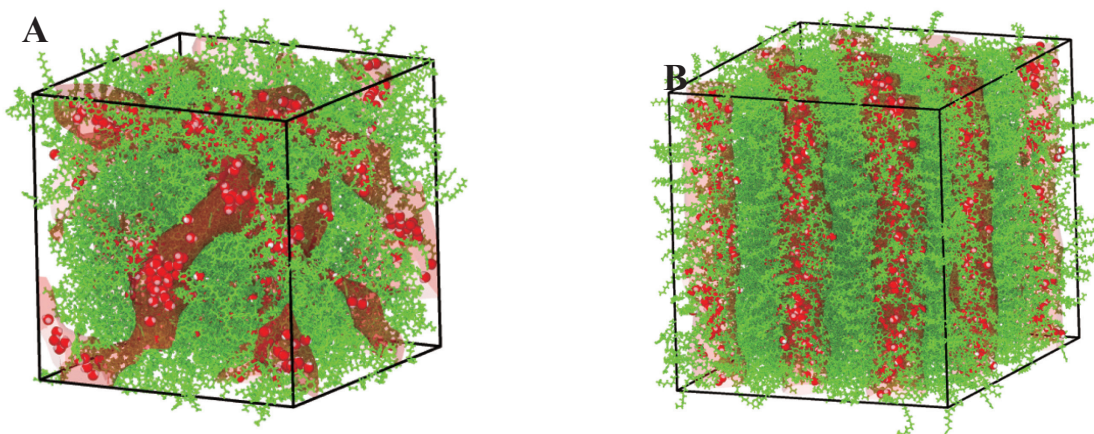


図3: 自己無撞着モデリングによる非分極力場を用いた大規模 MD シミュレーションで得られた自己組織化イオン液晶の(A)双連続構造と(B)カラムナー構造のスナップショット。イオン性の官能基が凝集して形成するナノチャネルを連続空間として、疎水基は棒と球のモデルでそれぞれ描画している。

孤立分子系の電荷分布から、分子間電荷移動と分子内分極の影響をそれぞれ調べた。紙面の都合から詳細は割愛するが（詳細は文献(7)を参考）、DFT 計算で得られた組成ごとの原子電荷分布は、アニオンやカチオンの分子間電荷移動の影響が大きくなるにつれて、分子内分極の影響の増加を考慮できている、各組成における電子状態を原子電荷分布として、定量的に考慮できていることが期待される。これらの傾向もイオン液体とイオン液晶分子の両方で共通して確認することができた。ここでイオン液晶分子については、DFT 計算で得られた双極子モーメントと原子電荷分布を平均化した非分極力場で得られた双極子モーメントを比較したところ、非常に良く一致することがわかった(8)。この一致度の傾向は、無機

熔融塩の分極力場と同程度であることから(9)、自己組織化イオン液晶の非分極力場による MD 計算は、実験値をよく再現することが期待される。

そこで本研究では、さらにその非分極力場を用いて自己組織化イオン液晶の大規模 MD 計算を展開した。図3にその MD 計算で得られたナノ相分離構造のスナップショットを示す。図3A,Bが示すように、自己組織化イオン液晶が形成する双連続構造とカラムナー構造がそれぞれ再現でき、疎水基の自己集合に隠れてはいるが、イオン性官能基の自己集合による3次元および1次元のナノチャネル構造の形成が確認できた。この自己組織化イオン液晶の MD 計算に水分子を含めて十分に緩和させると、水分子はイオン性ナノチャネルのなかに自発的に止まり、水分子の濃度が増加すると、水分子同士の水素結合ネットワークを形成し、水分子の拡散係数が増加する傾向にあることがわかった。ここで自己組織化イオン液晶に対する水分子の溶媒和自由エネルギーを解析した結果を図4に示す。水分子の溶媒和自由エネルギーは、水分子の割合が増えるにつれて負の方向に増加しており、純水中の安定性へと漸近することがわかる。ここでこの溶媒和自由エネルギーを、イオン液晶からの寄与と他の水分子からの寄与に分割したところ、他の水分子が対象とする水分子を“囲う”ことによって水分子が安定化していることが明らかになった。したがって自己組織化イオン液晶中のナ

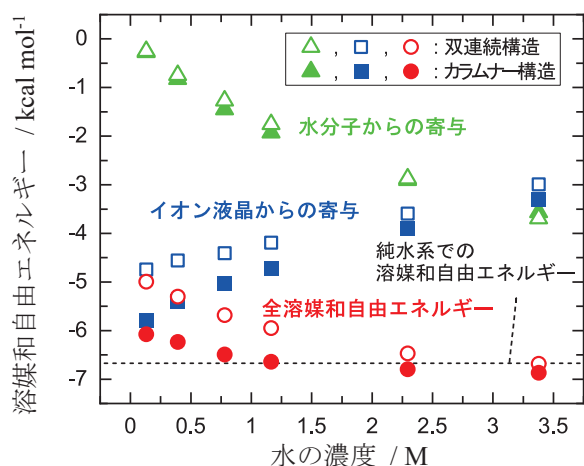


図4: 非分極力場による MD シミュレーションで得られた自己組織化イオン液晶に対する水分子の溶媒和自由エネルギー。イオン液晶からの寄与と水分子からの寄与、またその和の全溶媒和自由エネルギーを示している。

ノチャネルでは、水分子が水和剣を形成することで安定化し、また拡散性も向上する傾向であることが本研究のシミュレーション研究から明らかになった。

4. おわりに

本研究によって、自己組織化イオン液晶の分子モデルの整備に成功し、そのモデルを用いることで複雑なナノ相分離構造を示すイオン液晶分子の大規模 MD シミュレーションを展開することができた。これにより、イオン液晶中のナノチャネルがもつ分子輸送特性の解明が進められており、今後はさらに複雑な機能性ナノ材料のモデリングを進めるとともに、包括的な水やイオンのダイナミクスの学理構築を目指す。

2020 年度 OCTOPUS 公募利用では、自己組織化イオン液晶のモデリングのあとの大規模 MD 計算を実行した。本研究に関して、以下の学会から招待講演をうけ、また[4]の学会では溶液化学研究会の 2021 年度 奨励賞を受賞した。また自己組織化イオン液晶の分子シミュレーションに関する研究成果として論文 (7)を發表し、その続報の論文を(8)として進めている。

また本研究成果と関連するナノ相分離構造の解析を応用した機能性光学ガラスの中距離秩序のシミュレーション研究を論文(10)として、溶液中における小分子の拡散メカニズムの計算機研究の成果を論文 (11)として発表した。

- [1] 石井良樹、松林伸幸、渡辺豪、加藤隆史、鷺津仁志、「ナノチャネルを形成する自己組織化イオン液晶の全原子分子シミュレーション」、第 69 回高分子討論会、2020 年 9 月 16-18 日。
- [2] 石井良樹、「ナノ構造材料の分子シミュレーションによる構造・物性解析」、第 10 回フォトニクスのための材料研究会、2021 年 1 月 29 日。
- [3] 石井良樹、「輸送に関する分子動力学解析と界面への応用」、第 10 回分子シミュレーションのトライボロジーへの応用研究会、2021 年 3 月 9 日。
- [4] 石井良樹、「溶液物性のモデリングと不均一分子集合系への展開 (受賞講演)」、第 43 回溶液化学シンポジウム、オンライン、2021 年 10 月 28-30 日。

- [5] 石井良樹、「機能性ナノ分子の材料探索に向けたスパコンによる分子モデリングと大規模 MD シミュレーションの事例紹介」、新化学技術推進協会(JACI) 先端化学・材料技術部会新素材分科会 講演会、オンライン、2021 年 11 月 2 日。
- [6] 石井良樹、「自己組織化イオン液晶の計算科学的解析に向けたスパコンによる分子モデリングと大規模 MD シミュレーション」、第 31 回日本 MRS 年次大会、オンライン、2021 年 12 月 13-15 日。
- [7] 石井良樹、「不均一分子集合系のモデリングと分子輸送機能の解明」、電気化学会第 89 回大会、オンライン、2022 年 3 月 15-17 日。

参考文献

- (1) T. Kato et al., *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17001 (2017).
- (2) M. Henmi, K. Nakatsuji, T. Ichikawa, H. Tomioka, T. Sakamoto, M. Yoshio, T. Kato, *Adv. Mater.* **24**, 2238 (2012).
- (3) T. Sakamoto, T. Ogawa, H. Nada, K. Nakatsuji, M. Mitani, B. Soberats, K. Kawata, M. Yoshio, H. Tomioka, T. Sasaki, M. Kimura, M. Henmi, T. Kato, *Adv. Sci.* **5**, 1700405 (2018).
- (4) Y. Ishii, N. Matubayasi, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 651 (2020).
- (5) L. Hakim, Y. Ishii, K. Matsumoto, R. Hagiwara, K. Ohara, Y. Umebayashi, N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **124**, 7291 (2020).
- (6) L. Hakim, Y. Ishii, N. Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **125**, 3374 (2021).
- (7) Y. Ishii, N. Matubayasi, G. Watanabe, T. Kato, H. Washizu, *Sci. Adv.* **7**, eabf0669 (2021).
- (8) Y. Ishii, N. Matubayasi, H. Washizu, *submitted* (2022).
- (9) Y. Ishii, S. Kasai, M. Salanne, and N. Ohtori, *Mol. Phys.* **113**, 2442 (2015).
- (10) K. Shinozaki, Y. Ishii, S. Sukenaga, K. Ohara, *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 4281 (2022).
- (11) Y. Ishii, T. Murakami, N. Ohtori, *J. Mol. Liq.* **346**, 118235 (2022).