

TSUBAME 共同利用 平成28年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 第一原理有効フラグメントポテンシャル-分子動力学法 (EFP-MD) によるイオン液体の溶液構造調査
英文: A theoretical study on solution structure of ionic liquids using Effective Fragment Potential – Molecular dynamics simulation (EFP-MD)

森 寛敏

Hirotoshi MORI

お茶の水女子大学基幹研究院自然科学系
Faculty of Core Research, Ochanomizu University

邦文抄録 イオン液体は、「100℃以下に融点を有し、少なくともカチオン・アニオンのいずれかが有機物である塩」と定義される。不揮発性、高安定性、高耐熱性などの特性を持ち、イオン液体は工業・電気化学・生化学など種々の分野で注目を集めている。さらに、イオン液体はその構成イオンを変えることにより、無限に異なるイオン液体を作り出すことができるという「デザイン可能性」を持つ。デザイナー液体としても期待を寄せられるイオン液体について、これまで実験的な溶液物性の調査が精力的に推進されてきた。一方、その理論的調査は未だ発展途上な状態にあり、実験に先立つ溶液物性の理論的設計のレベルには至っていない。本研究ではイオン液体の熱力学的物性を、申請者らが研究開発を推進している有効フラグメントポテンシャル-分子動力学法 (EFP-MD) を基盤に、第一原理的なイオン液体物性の理論設計スキームの開発に取り組んだ。

英文抄録 Ionic liquids are highly stable, heat-resistant, and non-volatile solvents that are important in industrial fields. Conventionally, classical MD has been used to understand the solution structure of ionic liquids. However, even some classical force fields have been reported for specific ionic liquids with great efforts, we cannot apply them for designing novel ionic liquids in a direct manner. In the backgrounds, *ab initio* MD, which does not need any pre-optimized force field parameters, has gradually caught attention with the growth of high-performance computers. However, its computational cost is extremely higher than the classical one. Thus, a method having both high chemical accuracy and low computational cost is strongly required. In this study, we investigated the possibility of effective fragment potential MD theory for describing thermodynamic properties of ionic liquids.

Keywords: イオン液体、有効フラグメントポテンシャル、分子動力学

背景と目的

イオン液体に関する理論研究は、古典分子動力学計算、第一原理分子動力学計算を用いて行われてきた。しかしながら、古典分子動力学に必要な分子間相互作用パラメータは、実験結果および第一原理計算を再現するように設定されるため、未知イオン液体に対する汎用能力はない。さらに、パラメトライズには熟練した技を必要とし、即座に設定することは難しい。また、第一原理分子動力学計算の場合、分子間相互作用の記述に用いる経験的パラメータは必要としないが、各ステップにおいて量子化学計算により電子状態を評価するため、スパコンを用いたとしても計算時間が莫大であり、現実的ではない。したがって、これら従来法は経験的パラメトライズが必要で予測可能性がない、計算負荷が高すぎる、

などの問題を持ち、イオン液体物性の理論的設計指針にはなり得なかった。

本研究の目的は、計算精度と効率を兼備した有効フラグメントポテンシャル法 (EFP) を分子動力学計算 (MD) と組み合わせることで、従来不可能であった第一原理的なイオン液体の溶液物性予測法を確立することである。EFP とは、分子の電子状態を多極子展開と局在化軌道を用いて表現することで、高速計算を実現した手法である。ポテンシャルを決める際に、経験的パラメトライズは一切必要とせず、簡単な量子化学計算により第一原理的に決定することができる。

概要

EFP 法は量子化学計算プログラムパッケージ

GAMESS に実装されている。本研究では GAMESS を基盤として、イオン液体に関する EFP-MD の実施を行なった。

本研究では、三種類のイオン液体系について調査した。イオン液体を構成する有機カチオンの多くは、分子の対称性を低下させるために比較的長いアルキル鎖が非対称に導入されている。しかし、今回の目的は、EFP2 法によるイオン液体の物性評価であるため、EFP2 力場で計算することのできる最も簡単なジメチルイミダゾリウムカチオン ($[\text{mmim}]^+$) を用いた。 $[\text{mmim}]^+$ を用いたイオン液体に関する先行研究のうち、Hardacre らによって実験的に $[\text{mmim}]^+$ と塩化物アニオンで構成されるイオン液体の動径分布関数が得られていること、また、アニオン種の系統的な変化によるイオン液体の物性について調査できる、という二つの理由から、アニオンには塩化物アニオン (Cl^-)、臭化物アニオン (Br^-)、ヨウ化物アニオン (I^-) の三種類を採用した。以上より、具体的なイオン液体系として、 $[\text{mmim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{mmim}]\text{Br}$ 、 $[\text{mmim}]\text{I}$ の三種類を取り扱った。

まず、EFP2 力場を作成するにあたり、気相条件でのジメチルイミダゾリウムカチオン ($[\text{mmim}]^+$) 1 分子について、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで安定構造を求めるための構造最適化計算、および、アニオンとの相互作用箇所を調査するための静電ポテンシャルの解析を行った。今回用いたアニオンはすべて単原子イオンであるため、これらの計算は行わなかった。計算プログラムは、GAMESS および Gaussian09 を用いた。

次に、三種類のハロゲン単原子および単原子アニオンの分極率を計算し、実験結果との比較を行った。計算レベルには、MP2/SPK-aug-cc-pVTZ を用い、²⁷ 外部電場の強さを数値的に変化させた finite field 法により分極率を数値的に求めた。さらに、 I^- に関しては、重ハロゲン元素に由来する相対論効果の寄与を調査するために、model core potential (MCP) を基底関数に用いて、MP2/MCP-aug-cc-pVTZ でも同様に分極率を計算した。計算プログラムは、GAMESS を用いた。

EFP 力場は次の手順で作成した。

MP2/aug-cc-pVDZ レベル構造最適化されたイミダゾリウムカチオンおよび、三種類のアニオンについて、RHF/aug-cc-pVDZ ($[\text{mmim}]^+$, Cl^- , Br^-)、または、相対論効果の寄与も加味した RHF/(DK3-)SPK-(aug-)cc-pVDZ (I^-) レベルで一点エネルギー計算を行い、EFP2 力場を作成した。 $[\text{mmim}]^+$, Cl^- , Br^- はそれぞれ一種類の EFP2 力場を作成し、 I^- は、基底関数依存性の確認のために、四種類の力場 (RHF/SPK-cc-pVDZ : 力場 D, RHF/DK3-SPK-cc-pVDZ : 力場 rD, RHF/SPK-aug-cc-pVDZ : 力場 AD, RHF/DK3-SPK-aug-cc-pVDZ : 力場 rAD) を作成した。計算は GAMESS を用いて行った。

EFP 力場の精度確認

三種類のイオン液体 $[\text{mmim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{mmim}]\text{Br}$ 、 $[\text{mmim}]\text{I}$ について、それぞれカチオンアニオン 1 分子ずつから成る二量体モデル $[\text{mmim}]^+ \dots \text{X}^-$ を作成し、EFP2 力場の精度を確認した。

各系について、カチオンの五員環構造の重心に原点をとり、式 (1) に従って、アニオンの xyz 座標について 三つの連続した回転操作を行った。初期構造を図 1 に示す。

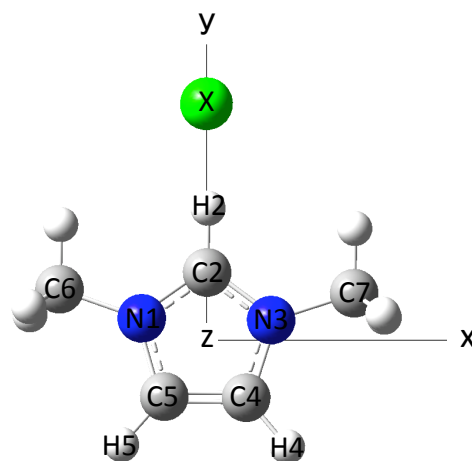


図 1 $[\text{mmim}]^+$ の構造

二量体モデルについて量子化学計算、古典力場、EFP2 力場を用いて相互作用エネルギーを計算した。まず、量子化学計算により、エネルギー分割解析 (LMO-EDA) を行い、相互作用エネルギー

を静電、交換反発、分極、分散の各相互作用成分に分割した。この際、基底関数重なり合わせ誤差 (BSSE) も Counter-Poise 法を用いて補正した。プログラムには Gaussian09 および GAMESS を用いて, MP2/aug-cc-pVDZ or (DK3-)SPK-(aug-)cc-pVDZ レベルの計算を行った。次に、プログラムに MOE2014 を使用して、イミダゾリウムカチオンおよびハロゲン単原子アニオンに関してパラメーターを持つ古典力場 MMFF94x を用いて一点エネルギー計算を行った。また、作成した EFP2 力場を用いて、各イオン液体系の相互作用エネルギーを算出し、各相互作用成分に分割して結果を示した。プログラムには GAMESS を使用した。

EFP2-MD

作成した EFP2 力場を用いて分子動力学計算を行った。計算機には、16 CPU Core (2.60 GHz, Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2670) を有する並列計算機を用いた。一つの EFP2 力場が一つのフラグメントを定義するため、今回はカチオン、アニオンをそれぞれ 1 フラグメントと定義した。

まず、packmol を用いて、実験で報告されている密度 (参考: emim⁺Cl⁻: 1.12 g cm⁻³ (298 K), emim⁺Br⁻: 1.39 g cm⁻³ (298 K)) に対応させるように、18.3 × 18.3 × 18.3 Å³ のシミュレーションセル内に、カチオン、アニオンをそれぞれ 32 フラグメントずつランダムに発生させた。その際、分子間距離が 2 Å 以上になるように設定した。発生させた構造をもとに、MOE2014 を用いて剛体回転子モデルの条件でエネルギー最小化計算を行った。

次に、GAMESS を用いて EFP2 力場を使用し、系の構造最適化を行った。得られた構造 (図 5) を初期構造として、三次元周期境界条件、Ewald 法の適用下で EFP2-MD 計算を実施した。全てのシミュレーションにおいて、NVT アンサンブルを適用し、Nosé-Hoover 熱浴により温度を制御した。

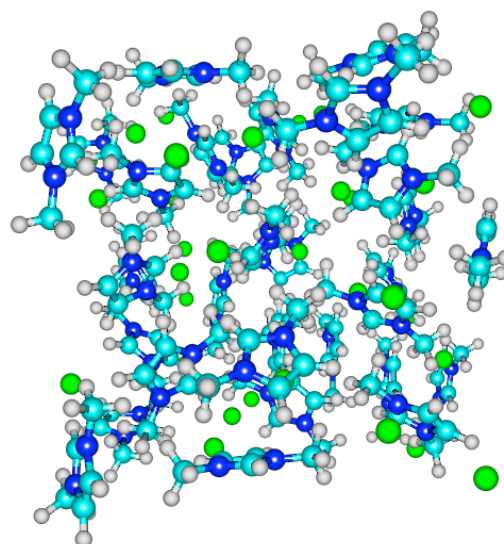


図 2 EFP2-MD 計算の初期構造

EFP2-MD 計算の計算スキームを以下に記す。

まず、T = 298 K, 1 fs/step で 8,000 ステップ (8 ps) の平衡化を行ったのちに、実験条件に対応させた温度 T = 425 K に昇温し、5 fs/step で 200,000 ステップ (1 ns) の熱平衡化を行った。その際、熱平衡条件では、運動学的温度の時間平均と集団平均が等しくなるというエルゴード仮定の下で、以下の式を用いて判断した。N は粒子数である。

$$\sqrt{\frac{\langle T(t)^2 \rangle_t - \langle T(t) \rangle_t^2}{\langle T(t) \rangle_t^2}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

熱平衡化に至ったことを確認したのちに、50,000 ステップ (250 ps) の EFP2-MD 計算を行い、これを解析対象とした。EFP2 力場では剛体回転子モデルを採用しているため、観測したい振動モードは分子の並進運動のみである。そのため、解析対象となる本計算においてもタイムステップを 5 fs とした。本研究の目的は、イオン液体系への EFP2-MD 法の適用可能性を探ることであるため、今回は、エネルギー分割解析結果、大きな相互作用成分となり得ないことが分かった分極相互作用項の計算は取り入れなかった。

結果および考察

・ 静電ポテンシャル・分極率

ジメチルイミダゾリウムカチオン ($[\text{mmim}]^+$) 一分子について、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化を行い、静電ポテンシャルの記述を行った結果を図 3 に示す。

図 3 は、青色の部分がより正に帯電し、赤色の部分がより負に帯電していることを示す。図 3 から、C2 に結合した H2 がより正に帯電し、メチル基の H および C4, C5 に結合した H4, H5 の上部がより負に帯電していることが明らかになった。さらに詳細に見てみると、H2 の周辺は広く正に帯電しているのに対し、H4, H5 は、カチオンの五員環上は負に帯電しているが、y 軸方向はわずかに正に帯電していることが分かる。したがって、C2-H2 と結合するアニオンは、結合角方向依存性を持たないのに対し、C4-H4 および C5-H5 と結合するアニオンは、結合軸方向のみと相互作用することが考えられる。

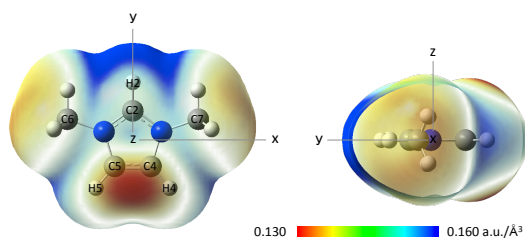


図 3 $[\text{mmim}]^+$ の静電ポテンシャル図

次に、GAMESS プログラムを用いて、ハロゲン単原子およびアニオンの分極率を計算した結果および対応する実験値を表 1 にまとめた。

表 1 分極率および表面電荷密度

基底関数	分極率		vdW 半径 (Å)	表面積 (Å ²)	表面電荷密度 (eV/Å ²)	表面電荷比
	計算結果 $\times 10^{-20}$ (C ² m ² J ⁻¹)	実験値 $\times 10^{-20}$ (C ² m ² J ⁻¹)				
Cl SPK-aug-cc-pVTZ	2.42	2.43	1.81	41.1	-0.0243	1.4
Cl ⁻ SPK-aug-cc-pVTZ	5.31	-				
Br SPK-aug-cc-pVTZ	3.41	3.39	1.95	47.8	-0.0209	1.2
Br ⁻ SPK-aug-cc-pVTZ	7.04	-				
I	SPK-aug-cc-pVTZ	5.39	2.15	58.1	-0.0172	1.0
	MCP-aug-cc-pVTZ	5.29				
	SPK-aug-cc-pVTZ	10.47				
I ⁻	MCP-aug-cc-pVTZ	10.78	-	-	-	-

まず、ハロゲン単原子の分極率が実験値を再現し

ており、計算精度の確認ができた。ハロゲン単原子アニオンについても同様なレベルで計算を行ったところ、どの原子においても、原子の場合と比べてアニオンの分極率が 2 倍になった。さらに、アニオンの原子番号が大きくなると分極率が大きくなり、特に第 5 周期に属し、d 電子を持つ I は、Br と比べて 1.5 倍大きな分極率を持つことが分かった。また、重ハロゲン元素に由来する相対論効果について、model core potential (MCP) を用いて比較検討した。結果は、I には相対論効果が働くものの、I が p-ブロック元素であるが故、その大きさは十分に小さく、無視できる程度であった。

EFP2-MD より得られた動径分布関数

三次元周期境界条件の下、実験結果に対応させた温度 $T = 425$ K における NVT アンサンブルを用いて 250 ps の EFP2-MD 計算を行った結果、得られた動径分布関数 (RDF) と、実験結果および第一原理分子動力学計算 (CPMD) の結果を図 8, 9 に示した。

まず、図 4, 5 に示した EFP2-MD 計算で得られた RDF より、各イオン種の重心間の距離が十分大きい時 ($R = 17$ Å) において、二体相関関数 $g(R)$ が 1 に収束していることから、シミュレーションに用いたセルの大きさが、バルクのイオン液体の性質を記述するのに十分であることが確認された。また、先行研究で報告された RDF と第二溶媒和圏までを比較するにあたり、EFP2-MD 計算により得られた RDF が、第三溶媒和圏までを記述できている必要があるが、上述の議論からこちらの条件も満たされていることが確認できた。

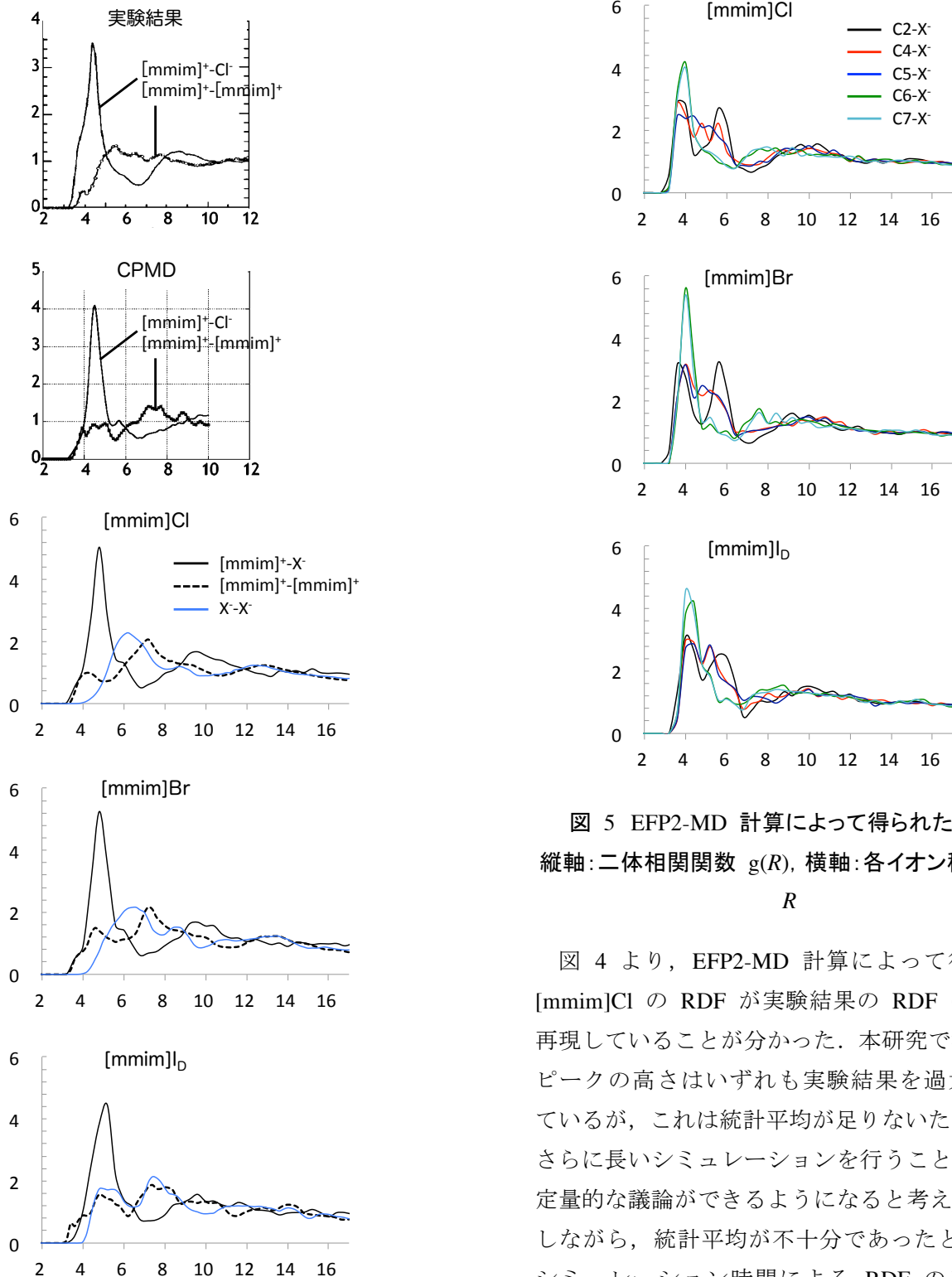


図 4 EFP2-MD 計算によって得られた RDF と実験結果²⁵, CPMD³⁹ の比較。縦軸: 二体相関関数 $g(R)$, 横軸: 各イオン種の重心間距離 R

図 5 EFP2-MD 計算によって得られた RDF
縦軸: 二体相関関数 $g(R)$, 横軸: 各イオン種間距離 R

図 4 より, EFP2-MD 計算によって得られた [mmim]Cl の RDF が実験結果の RDF の概形を再現していることが分かった. 本研究で得られたピークの高さはいずれも実験結果を過大評価しているが, これは統計平均が足りないためであり, さらに長いシミュレーションを行うことで, より定量的な議論ができるようになると思われる. しかしながら, 統計平均が不十分であったとしても, シミュレーション時間による RDF のピーク位置の変化はほとんどないことが知られている. 今回の EFP2-MD 計算においても, 統計平均の数に対して RDF ピーク位置は大きく変化することは無かった. 更に, EFP2-MD 計算と実験結果による RDF のピーク位置はほぼ一致していることから, 本研究で得られた RDF は定性的な議論をするには十分であることが言える. また, アニ

オン種を変えることにより、ピーク位置が明らかに変わるため、三種類のイオン液体の物性が変化していることも、少なくとも定性的に結論できることが分かった。なお、Bühl らの先行研究により、CPMD 計算によっても実験結果を再現することが報告されているが (図 4)³⁹、表 2 に示すように、CPMD 計算は計算コストがかかるため、多くのシミュレーション資源を必要とするとも付記しておく。

表 2 取り扱った相互作用成分と計算時間比

	相互作用エネルギーの取り扱い*					イオン対の数	計算時間 [†]	計算時間比
	ES	EX	POL	DISP	CT			
	○	○	-	○	-	32	105 hour	1
EFP2-MD	○	○	-	○	○	32	(1460 hour)	14
CPMD	○	○	○	△	○	41	(27826 hour)	265

* は考慮していない相互作用成分を示す
[†] 16 CPU Coreで 250 ps のシミュレーションを行うのにかった (かかる想定される) 時間

さらに、相互作用成分について考察する。今回示した EFP2-MD 計算の結果は、分極相互作用および電荷移動相互作用の計算を取り込んでいない。それにもかかわらず RDF が実験結果を再現しているのは、イオン間相互作用の主たる成分が静電相互作用であるためであると考えられる (表 5)。また、電荷移動相互作用を取り込んだ結果とも比較したが、RDF の概形はほとんど変化しなかった。しかしながら、ピークの高さが実験結果よりも低く、幅も狭いことに関しては、統計平均の不足のみならず、分極相互作用の寄与も大きいのではないかと考える。したがって、電荷移動相互作用を考慮した長時間シミュレーション、さらには分極相互作用を取り込んだシミュレーションを今後行う必要がある。

次に、本研究で得られた [mmim]⁺X⁻ の RDF を比較すると、アニオンのイオン半径が大きくなるにつれ、第一ピークの幅が広がっていることがわかる。イオン半径が大きくなると、イオン表面における電荷は小さくなる。その比は Cl⁻:Br⁻:I⁻ = 1.4:1.2:1.0 である (表 4)。本研究で得られた結果は、イオン半径の増大により、カチオンアニオン間の静電相互作用が弱まることを反映していると考えられる。

また、図 4 において、X⁻X⁻ の RDF を比較す

ると、イオン半径の増大により、アニオン間距離が短くなっていることが読み取れる。これは、イオン半径の増大により、表面電荷が小さくなり、結果としてアニオンどうしの反発が小さくなるためであると考えられる。ここで、X⁻X⁻ の RDF の概形が、Cl⁻, Br⁻ と I⁻ の場合で明らかに異なることが分かる。これは、アニオンを変えることでイオン液体の物性が変わったことが示唆する結果であり、Umebayashi らにより報告された結果⁴⁰を再現した。

図 5 には、カチオンの C2, C4, C5, C6, C7 (図 3) とアニオンの間の RDF をまとめた。Umebayashi らの先行研究により、アニオンのイオン半径が大きくなるにつれて、第一ピークの現れる距離が大きくなることが報告されている。これは、イオン半径の増大により、カチオンアニオン間の静電相互作用が弱まることを反映していると考えられるが、EFP2-MD 計算で求めた RDF からも同様な傾向が見られた。

まとめ、今後の課題

本研究では、量子化学計算・古典分子動力学法との比較を通して、有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法のイオン液体への汎用可能性を調査した。

量子化学計算を用いたエネルギー分割解析 (LMO-EDA) により、イオン液体において分子間相互作用を制御する最も重要な成分は静電相互作用であることが結論された。量子化学計算の結果と古典力場、EFP2 力場による計算結果を比較したところ、古典力場で計算したエネルギーは定性的にも量子化学計算の結果を再現することはできなかった。一方、RHF/aug-cc-pVDZ or (DK3)-cc-pVDZ レベルで作成した EFP2 力場は、量子化学計算の結果を十分に再現することができた。

最後に、作成した EFP2 力場を用いて分子動力学計算を行ったところ、EFP2-MD 計算により得

られた RDF が実験結果を再現した。さらに、アニオン種の違いによる、イオン液体の構造の違いについても言及することができた。

以上の結果より、新奇なイオン液体系の性質を予測する際に、パラメーターを用いていない第一原理的な EFP2 力場が有用であることが明らかとなった。今後は、多極子展開点・展開項の削減による計算速度の加速、および、アルキル鎖長の長いカチオンに関する計算可能になるよう EFP2 法を拡張する予定である。