

密度汎関数法を用いた凝縮系の電荷分布と

その溶媒和構造依存性の説明

石井良樹

大阪大学大学院基礎工学研究科

1. 緒言

イオン液体系の構造と物性を記述するための相互作用モデルとして、Lopes の点電荷モデル[1] が一般的だが、その分子動力学 (MD) 計算で得られる流動性は実在系よりもはるかに小さい。そこで多極子モーメントを頭に取り扱う分極力場の開発が近年進められているが、その構築は複雑で、かつ計算コストも 1-2 桁程度大きくなる。そのため、非分極力場のイオン間相互作用を経験的に弱める電荷スケールリング法がよく用いられている。石塚らは近年、密度汎関数 (DFT) 法に基づく第一原理計算と Blöchl 電荷解析法[2]を組み合わせることで、イオンの部分電荷を自己無撞着に決定する MD-DFT 自己無撞着スキームを考案した[3]。そのアプローチでは、周期境界条件を課した凝縮系の一部分を取り出したクラスター系の第一原理 DFT 計算を行うことで、凝縮系の電荷分布を擬似的に評価される。この DFT 電荷を取り入れた非分極力場で得られた物性は実験値と良い一致を示しており、イオンの分極効果と電荷移動の影響を平均的に考慮できていると期待される。

そこで本課題では、Blöchl 電荷解析法を用いて種々のイオン液体中における電荷分布を評価し、非分極力場の電荷に用いる有用性を輸送係数の確度を通して検証した。その凝縮系における分子の電荷分布は、周期境界条件を課した凝縮系のスナップショットをそのまま用いて、すなわち構造最適化を経ずに直接評価した。したがって得られた電荷分布には、分子間の電荷移動 (Charge Transfer) や分子内分極 (Intramolecular Polarization) に関する多体効果が含まれていることが期待される。そこで本研究では、周期境界条件を課した凝縮系の電荷分布を、同様の計算条件で周期境界条件を外した孤立分子系と比較し、分子の部分電荷と分極状態の影響をそれぞれ考察した。これらの分極状態の考察と輸送係数の検証を、様々なイオン液体系で検証することで、電荷を凝縮系で最適化する影響と輸送係数の再現性への寄与について考察した。

2. 計算手法

本研究ではまずイオン液体の MD 計算を実行して、平衡状態の原子配置を作成した。その組成は、カチオンをアルキル鎖の長さの異なる 3 種のイミダゾリウムイオン (1-alkyl-3-methylimidazolium ; [C₁mim]⁺, [C₂mim]⁺, [C₄mim]⁺) またはピロリジニウムイオン (N-methyl-N-propylpyrrolidinium; [C₃₁pyrr]⁺)、アンモニウムイオン (N-butyl-N,N,N-trimethylammonium [N₄₁₁₁]⁺) とし、アニオンを球状の 3 種の分子 (chloride; Cl⁻, tetrafluoroborate; BF₄⁻, hexafluorophosphate; PF₆⁻) から非球状の 2 種の分子 (bis(fluorosulfonyl)amide; FSA⁻, bis(trifluorosulfonyl)amide; TFSA⁻) までを対象とした。イオン対の数は 40 とし、NVTアンサンブルの MD 計算を Gromacs 2016 を用いて実行した。分子力場の初期値には OPLS-AA 力場[1,4]

$$\Phi = \Phi^{\text{intra}} + \Phi^{\text{inter}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
\Phi^{\text{intra}} = & \sum_i \sum_{a,b}^{\text{bonds}} \frac{k_{i,ab}^b}{2} \{r_{iaib} - r_{i,ab}^0\}^2 + \sum_i \sum_{a,b,c}^{\text{angles}} \frac{k_{i,abc}^a}{2} \{\theta_{i,abc} - \theta_{i,abc}^0\}^2 \\
& + \sum_i \sum_{a,b,c,d}^{\text{dihedrals}} \sum_m^4 \frac{V_{i,abcd}}{2} \{1 - (-1)^m \cos(m\phi_{i,abcd})\} \\
& + \sum_i \sum_{a,b}^{\text{nonbonds}} \alpha \left\{ \frac{Q_{ia}Q_{ib}}{r_{iaib}} + \frac{C_{12}^{iaib}}{r_{iaib}} - \frac{C_6^{iaib}}{r_{iaib}} \right\}, \tag{2}
\end{aligned}$$

$$\Phi^{\text{inter}} = \sum_{i>j} \sum_{a,b} \left\{ \frac{Q_{ia}Q_{jb}}{r_{iajb}} + \frac{C_{12}^{iajb}}{r_{iajb}} - \frac{C_6^{iajb}}{r_{iajb}} \right\}, \tag{3}$$

を採用し、分子力場のパラメータには Lopes が決定した値を適用した。ここで結合性と非結合性の相互作用パラメータはそれぞれ $\{k_{i,ab}^b, r_{i,ab}^0, k_{i,ab}^a, \theta_{i,ab}^0, V_{i,abcd}\}$ および $\{Q_{ia}, C_{12}^{iajb}, C_6^{iajb}\}$ となる。このうち、非共有結合性の電荷分布 $\{Q_{ia}\}$ を凝縮系で決定するため、密度汎関数法 (DFT) に基づく第一原理計算を適用した。この第一原理計算は、MD 計算で得られた平衡配置を用いて実行し、電子密度からイオン 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 法をそれぞれ適用し、第一原理計算は 1 ノード当たりの計算コストの低い CP2K 4.1-branch の QUICKSTEP モジュールを用いて実行した[5]。電子密度から電荷分布への変換手法には Blöchl 法[2]

$$\begin{aligned}
F(Q_{ia}, \lambda) = & \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} w(\mathbf{G}) \left| n(\mathbf{G}) - \sum_i \sum_a Q_{ia} g_{ia}(\mathbf{G}) \right|^2 \\
& - \lambda \left[n(\mathbf{G} = 0)V - \sum_i \sum_a Q_{ia} g_{ia}(\mathbf{G} = 0)V \right], \tag{4}
\end{aligned}$$

を採用し、Gaussian 分布を仮定した電荷分布と電子密度の差が最小化するように、Lagrange 未定乗数法を用いて電荷分布 $\{Q_{ia}\}$ を決定した。ここでイオン i の原子サイト a の Gaussian 関数

$$g_{ia}(\mathbf{G}) = \int g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{5}$$

$$g_{ia}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^3 \frac{1}{\{\sqrt{\pi}r_{c,l}\}^3} \exp \left[- \left\{ \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ia}}{r_{c,l}} \right\}^2 \right], \tag{6}$$

は 3 つの関数系を重ねて最適化し、その広がり $r_{c,l}$ はそれぞれ 0.265, 0.397, 0.595 Å とした。さらに本研究では、Blöchl 法を用いて周期境界条件を課した凝縮系の電荷分布 Q_{ia} と、周期境界条件のない孤立分子系の原子の電荷分布 Q_{ia}^0 をそれぞれ評価し、溶媒和による電荷分布変化を算出した。その変化分を表す尺度として、本研究では ΔQ_i^{CT} と ΔQ_i^{IP} を導入し、それぞれ

$$\Delta Q_i^{\text{CT}} \equiv \left\langle \left| \sum_a Q_{ia} - \sum_a Q_{ia}^0 \right| \right\rangle, \tag{7}$$

$$\Delta Q_i^{\text{IP}} \equiv \left\langle \frac{1}{N_a} \sum_a^{N_a} \left| \frac{Q_{ia}}{\sum_a Q_{ia}} - \frac{Q_{ia}^0}{\sum_a Q_{ia}^0} \right| \right\rangle, \tag{8}$$

と定義した。すなわち、 ΔQ_i^{CT} は孤立分子系から凝縮系になるときの分子全体が持つ電荷の差分

を表し、 ΔQ_i^{IP} は凝縮系での分子内での電荷の偏りの差分を表す。したがって ΔQ_i^{CT} と ΔQ_i^{IP} は分子間の電荷移動の効果と分子内の分極の効果それぞれ定量的に指標化したものを表す。

本研究ではさらに凝縮系で最適化した電荷分布を非分極力場に組み込み、その非分極力場を用いた MD 計算によって自己拡散係数 D_i と電気伝導率 σ 、粘性率 η をそれぞれ次の表式を用いて評価した。

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{1}{6k_BVT} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left| \sum_i Q_i \{ \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \} \right|^2 \right\rangle, \quad (10)$$

$$\eta = \frac{V}{2k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left| \int_0^t P_{\alpha\beta}(t') dt' \right|^2 \right\rangle, \quad (11)$$

各種物理量の詳細な説明は参考文献[6]を参照していただきたい。

3. 結果と考察

各イオン液体系の Blöchl 解析で得られた部分電荷の収束性を図.1 に示す。Blöchl 解析で得られた分子電荷は、イオン液体の分子の完全電荷 ± 1 から異なるところに収束しており、最初の解析は電荷分布を過小評価し、その解析を反復することで一定値に収束する傾向が得られた。これは石塚らのクラスター解析による先行研究と一致する。また図.2 に Blöchl 解析で得られた部分電荷のセルサイズ依存性を示す。今回の MD シミュレーションでは、主に 1000 原子程度の規模を採用したが、その第一原理計算から得られた電荷分布は 2000 原子程度の規模の結果とほぼ同一の結果を示した。したがって、本研究で用いた周期境界条件下における電荷分布解析と力場更新プロセスは、計算で対象とする系の大きさによらずに適用でき、得られる物理量も一意の値に収束することが期待されることが分かった。

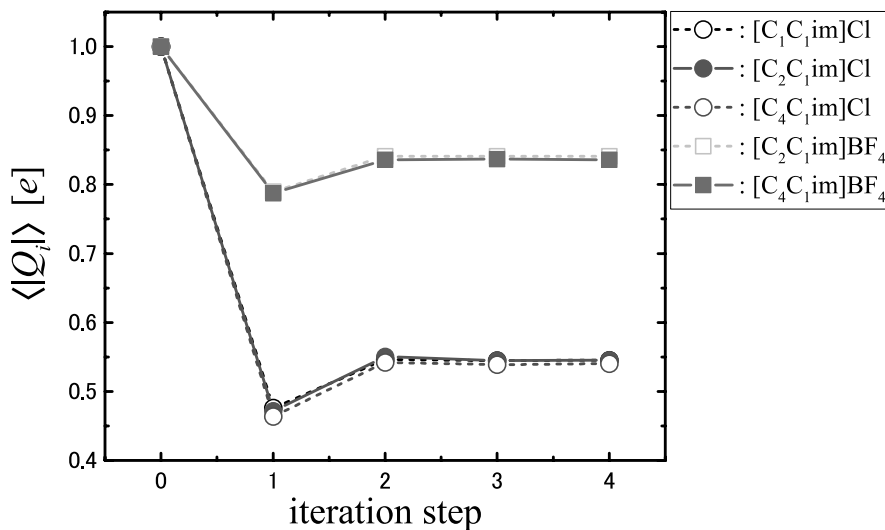


図.1 [C₁C₁im]Cl, [C₂C₁im]Cl, [C₄C₁im]Cl, [C₂C₁im]BF₄, [C₄C₁im]BF₄ で得られた Blöchl 解析による分子電荷の収束性。

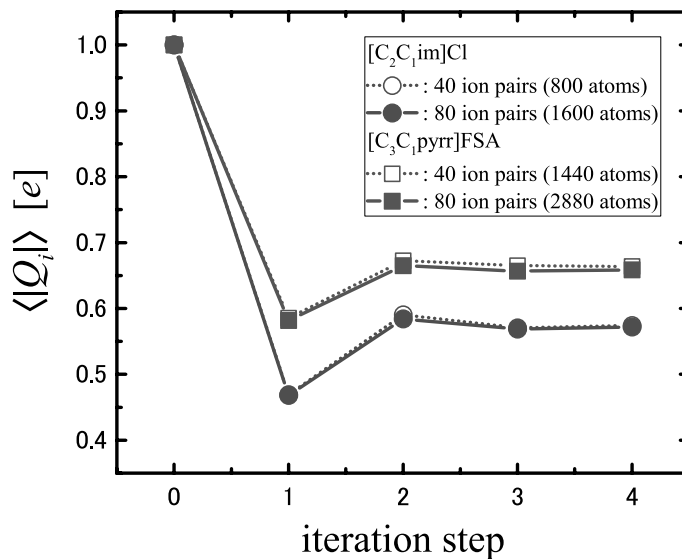


図.2 [C₂C₁im]Cl, [C₃C₁pyrr]FSA で得られた Blöchl 解析による分子電荷のセルサイズ依存性。

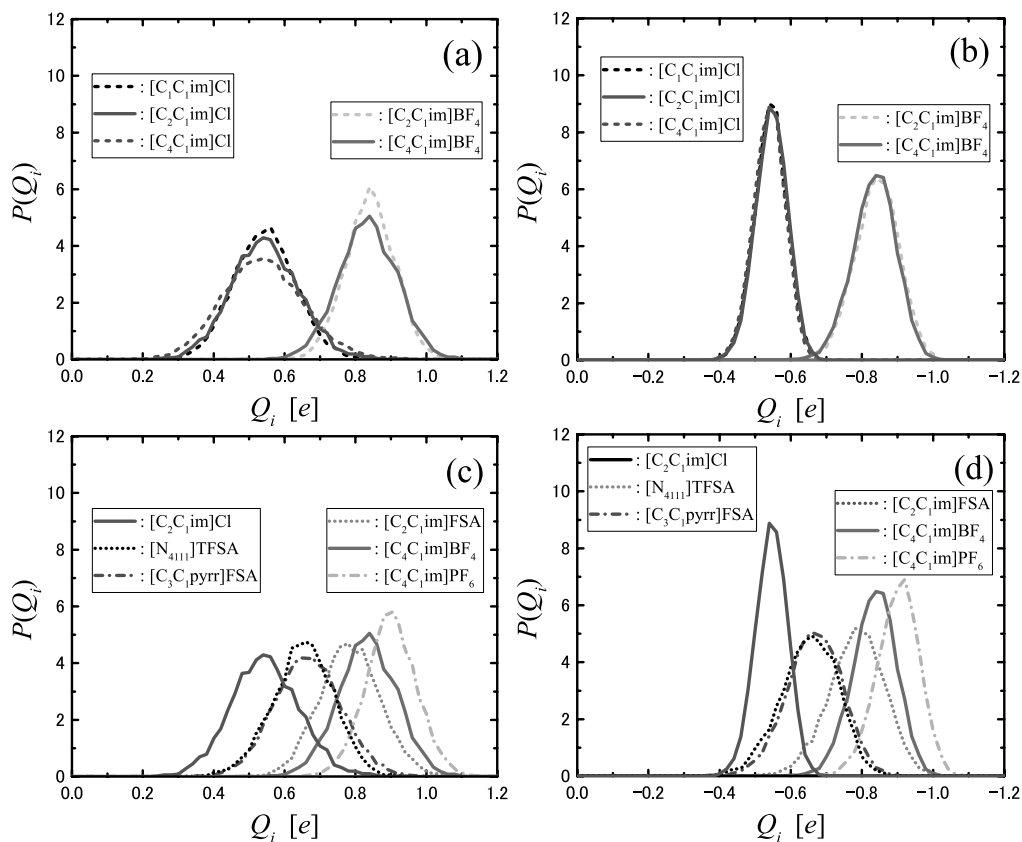


図.3 (a,b) [C₁C₁im]Cl, [C₂C₁im]Cl, [C₄C₁im]Cl, [C₂C₁im]BF₄, [C₄C₁im]BF₄ と (c,d) [C₂C₁im]Cl, [C₂C₁im]FSA, [C₃C₁pyrr]FSA, [C₄C₁im]BF₄, [C₄C₁im]PF₆, [N₄₁₁₁]TFSA で得られた Blöchl 解析による分子電荷のヒストグラム。(a)と(c)のプロットはカチオン, (b)と(d)はアニオンにそれぞれ対応する。

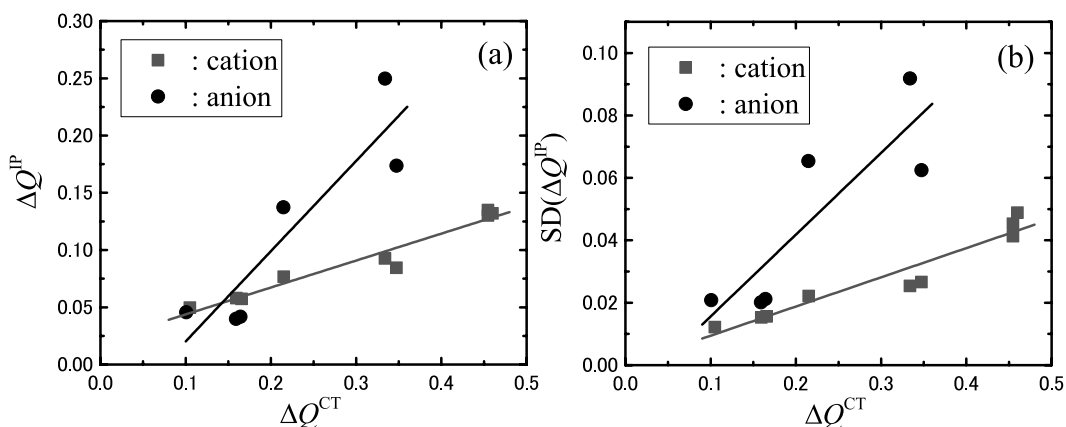


図.4 [C₁C_{1im}]Cl, [C₂C_{1im}]Cl, [C₂C_{1im}]BF₄, [C₂C_{1im}]FSA, [C₃C_{1pyrr}]FSA, [C₄C_{1im}]Cl, [C₄C_{1im}]BF₄, [C₄C_{1im}]PF₆, [N₄₁₁₁]TFSA で得られた Blöchl 解析による電荷分布の (8) 式で定義される (a) ΔQ_i^{IP} と ΔQ_i^{CT} , および, (b) ΔQ_i^{IP} の標準偏差と ΔQ_i^{CT} の相関関係。

ここで、Blöchl 解析で得られたイオンの電荷分布で考慮される電荷移動の影響を調べるために、凝縮系で得られた分子電荷の組成依存性を調べた。図.3 に各イオン液体系で得られた分子電荷のヒストグラムを示す。カチオンまたはアニオンの分子電荷は、基本的に対となるイオンの親水基に強く依存し、そのイオン種が変わるとそのヒストグラムは大きく変化した。平均化した分子電荷も、Cl 系の 0.5 から PF₆ 系の 0.95 まで非常に大きく変動することが分かった。その一方で、疎水基の依存性は比較的小さく、アルキル鎖が伸びても分子電荷はほとんど変わらないが、ヒストグラムはよりブロードになることが分かった。この挙動はアニオンにも共通であり、アニオンの原子数が増加するほど、分子内の電荷分布の自由度が増えて分子電荷の分布もより広範におよぶことが分かった。

本研究ではさらに、分子内の電荷分布から凝縮系における分極状態の影響を調べるために、(7)-(8)式で与えられる ΔQ_i^{IP} と ΔQ_i^{CT} をそれぞれ評価した。これらの指標は、孤立系から凝縮系にイオンが溶媒和したときにイオンがどれだけ電荷移動および分子内分極を引き起こすか、をそれぞれ表す尺度となる。例えば、分子内の電荷分布が再配向せずに電荷移動を伴った場合は ΔQ_i^{IP} が 0 となり、一方で電荷移動せずに分子内分極が生じた場合は ΔQ_i^{CT} が 0 となる。それらの指標を、各イオン液体系で評価し、それらの相関関係を調べた結果を図.4 に示す。イオン液体中のイオンは、対となるイオン種に応じて電荷移動が引き起こされて ΔQ_i^{CT} が増加するが、その値が増加するほど、分子内分極の強さを表す ΔQ_i^{IP} とその揺らぎが増加することが分かった。これは電荷移動の影響が強くなるにつれて分子分極が誘起されることを意味しており、非常にリーズナブルな挙動と理解できる。さらにその影響はカチオンよりもアニオンの方が大きいことから、本研究で採用した Blöchl 解析では、凝縮系の分子分極の効果を効率よく取り入れられていることが分かった。

最後に、Blöchl 解析で得られた分子電荷を平均化して非分極分子力場に組み込み、それを用いた MD シミュレーションから輸送物性を評価した結果について議論する。図.5 に、各イオン液体系で得られたカチオンとアニオンの自己拡散係数と、式 (10), (11) から得られた電気伝導率と粘性率の収束性をそれぞれ示す。自己拡散係数と電気伝導率、粘性率は、非分極力場を更新す

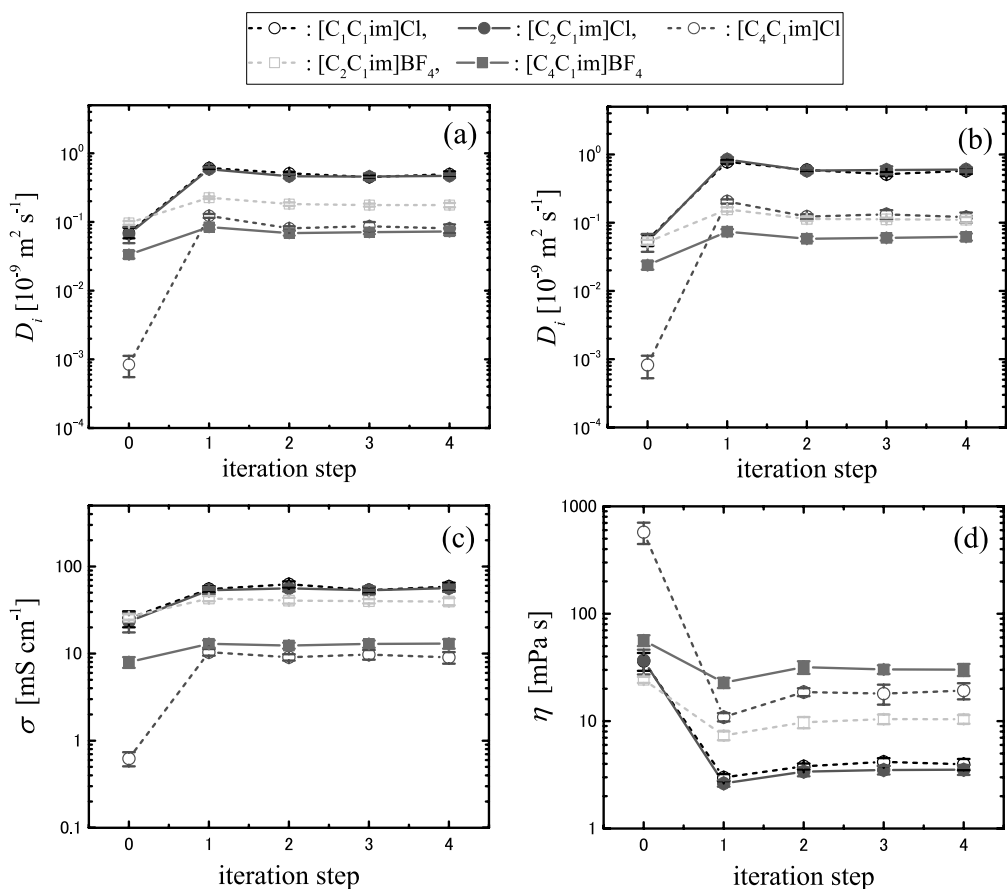


図.5 [C₁C₁im]Cl, [C₂C₁im]Cl, [C₄C₁im]Cl, [C₂C₁im]BF₄, [C₄C₁im]BF₄における Blöchl 解析で電荷分布を決定した非分極力場の MD シミュレーションで得られた (a)カチオンの自己拡散係数と (b)アニオンの自己拡散係数, (c)電気伝導率, (d)粘性率の収束性。

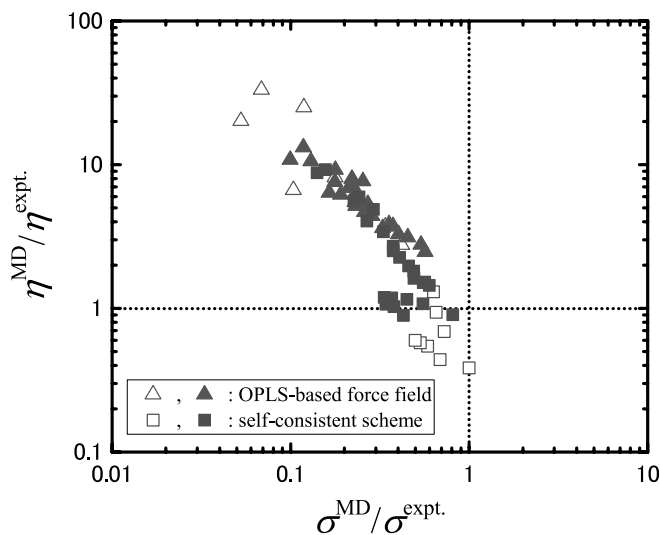


図.6 [C₁C₁im]Cl, [C₂C₁im]Cl, [C₂C₁im]BF₄, [C₂C₁im]FSA, [C₃C₁pyrr]FSA, [C₄C₁im]Cl, [C₄C₁im]BF₄, [C₄C₁im]PF₆, [N₄₁₁₁]TFSA で得られた電気伝導率と粘性率の確度の相関関係。

るにつれて一意の値によく収束した。分子電荷の収束性のように最初の電荷の決定によって輸送係数はやや過剰に変化し、2回以降の更新で良い収束性を示した。したがって、Blöchl 解析を用いた非分極力場の更新は、2回以上反復して行う必要があることが分かった。

ここで得られた輸送係数の確度を実験値と比較するため、MD シミュレーションで評価した物理量と実験値の比を各イオン液体系で算出した。図.6 は電気伝導率と粘性率の確度を各組成で調べた結果を示す。従来の完全電荷を用いた OPLS 力場では、イオン液体の粘性率を一桁程度過大評価し、また電気伝導率を一桁程度過小評価している様子がわかる。これはすなわち、OPLS 力場はイオン液体の流動性を過小評価することを意味している。その一方で、本研究で用いた Blöchl 解析で決定した電荷分布を非分極力場に応用すると、それらの粘性率と電気伝導率の確度は改善することが分かった。この改善の傾向も、粘性率と電気伝導率の確度が系統的に改善する方向にシフトしていることから、本研究の手法は MD シミュレーションを用いた輸送係数の予測における系統誤差を除く上で効果的に働くと結論した。

4. 謝辞

本研究の第一原理 DFT 計算と MD シミュレーションは、東京大学情報基盤センターの平成 29 年度後期若手枠で配分いただいたスーパーコンピュータ「Reedbush」を用いて実行させていただきました。様々な外部利用の各種手続きだけでなく、研究成果を学術論文として公表するまで本稿の寄稿を猶予いただいたことも含めて、この場を借りて御礼申し上げます。また日本学術振興会特別研究員奨励費 (Grant No. JP17J01006) の財政的支援に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] N. C. Lopes, J. Deschamps and A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2038 (2004).
- [2] P. E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **103**, 7422 (1995).
- [3] R. Ishizuka and N. Matubayasi, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 804 (2016); *J. Comput. Chem.* **38**, 2559 (2017).
- [4] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- [5] J. Vandevondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing and J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **167**, 103 (2005).
- [6] Y. Ishii, and N. Matubayasi, *submitted* (2019).