

MD/DFT 自己無撞着計算法による

イオン液体の有効電荷解析

○石塚 良介^{1,2}, 松林 伸幸^{1,2}¹阪大基礎工, ²京大 ESICB

ryo.ishizuka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【はじめに】 汎用性と再現性を兼ね備えたイオン液体の分子力場開発は、計算化学によるイオン液体研究の中核をなしている。しかし、現在までに提案されている分子力場の多くは、カチオンとアニオンの電荷を真空中の量子化学計算から決めているため、溶媒効果によるイオン間の電荷移動やイオンの分極を反映した液相中の有効電荷を適切に取り扱うことができなかった。そこで、本研究では分子動力学 (MD) 法による液体構造のサンプリングと、密度汎関数法 (DFT) による有効電荷の計算を自己無撞着に行う MD/DFT 自己無撞着計算法を提案し[1]、カチオンとアニオンの有効電荷がイオン液体の構造と物性に及ぼす影響を解析した。

【方法】 MD/DFT 自己無撞着計算法を図 1 に示す。各手順の詳細は以下の通りである。

- (1) イオン液体の MD を 30 ns 実行する。MD トラジェクトリの各フレームを 300 ps ごとに出だし、合計 100 フレームを用意する。
- (2) 各フレームのシミュレーションセルの中心から 10 イオン対を取り出し、周期境界条件付きの $30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$ 単位セルで DFT 計算を行う。DFT 計算から得られた電子密度分布から、カチオンとアニオンの部分電荷を計算する。得られた部分電荷を 10 イオン対 \times 100 フレームで平均をとる。
- (3) 平均をとった部分電荷を用いて MD 計算を行う。部分電荷を更新した点を除き、条件は(1)と同じである。
- (4) 部分電荷の更新前と後での密度、蒸発熱、自己拡散係数の収束を確認する。もし、収束していなければ、更新後の MD トラジェクトリを用いて再度(2)を行い、収束するまで(2)と(3)を繰り返す。
- (5) 各物性値が収束したら、計算を終了し、解析を行う。

【結果】 部分電荷の更新回数を横軸にとり、圧力 1 bar、温度 350 K におけるイオン液体 [C₁mim][NTf₂] の有効電荷の変化を図 2 に示す。この結果から、本手法による 350 K での有効電荷は 0.84 e であった (e は電気素量)。さらに、有効電荷は 2 回以降の更新で十分に収束していることがわかる。当日は、これらの有効電荷が [C₁mim][NTf₂] の物性値にどのような影響を及ぼすのかを議論する。

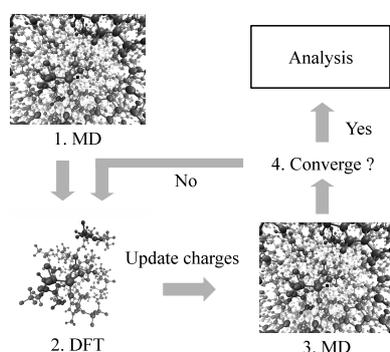


図 1 MD/DFT 自己無撞着計算法

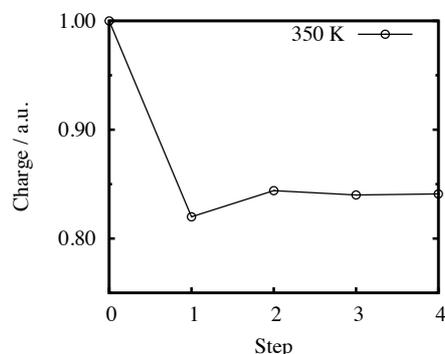


図 2 MD/DFT 自己無撞着計算法