

# 分子研研究会

## イオン液体の構造と物性予測のデータ 解析技術

日時： 9 / 28 (水) 13:30 ~ 9 / 29 (木) 12:05

場所： 岡崎コンファレンスセンター中会議室 + Online

講演者

9 / 28

森 寛敏 (中央大)

黒木菜保子 (中央大)

畠山 勲 (早稲田大)

9 / 29

遠藤太佳嗣 (同志社大)

小野 寛太 (大阪大)



実行委員

阿部 洋 (防衛大) ab@nda.ac.jp

解良 聡 (分子研) kera@ims.ac.jp

参加を希望される方は以下まで e-mail にてお問い合わせください。

ホームページ：

[https://www.ims.ac.jp/research/seminar/2022/08/30\\_5619.html](https://www.ims.ac.jp/research/seminar/2022/08/30_5619.html)

# プログラム

【9月28日（水）】

◆座長：阿部 洋（防衛大）

13:30-13:45 『はじめに』 阿部 洋（防衛大）

13:45-14:45 『イオン液体の更なる機能開拓に必要な理論化学的手法の拡張』  
森 寛敏（中央大）

14:45-15:00 休憩

◆座長：都築 誠二（横浜国立大）

15:00-16:00 『情報化学によるガス分離吸収性イオン液体の迅速探索と実験検証』  
黒木 菜保子（中央大）

16:00-17:00 『実験データ駆動型の情報科学に基づく有機イオン伝導体の物性予測』  
畠山 歆（早稲田大）

17:00-17:30 全体討議

【9月29日（木）】

◆座長：北田 敦（東京大）

09:00-10:00 『イオン液体の低融点を理解する』【ZOOM】  
遠藤 太佳嗣（同志社大）

10:00-10:15 休憩

◆座長：阿部 洋（防衛大）

10:15-11:15 『情報科学を用いた物性評価の自動化』  
小野 寛太（大阪大）

11:15-12:00 全体討議

12:00-12:05 閉会の挨拶 解良 聡（分子研）

# イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術

防衛大学校機能材料工学科

阿部 洋

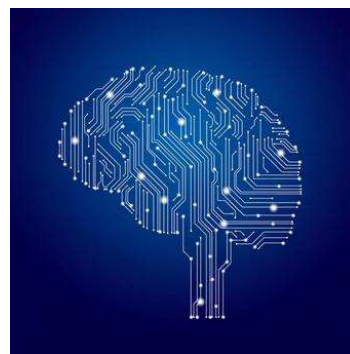
規模データに基づく機械学習を用いた材料設計（マテリアルズインフォマティクス）は世界の新しい科学の潮流である。実験科学、理論科学、計算科学、データ科学にまたがる最前線の学融合である。

イオン液体はカチオンとアニオンからなる単純な分子系であるが、コンフォメーション自由度、ダイポール-ダイポール相互作用、静電相互作用、水素結合ネットワークなどが織りなす複雑性液体である。また、イオン液体は多様な機能性を有するために各分野で応用されている。カチオンとアニオンの組み合わせが非常に多いので、応用が進めば進むほど材料の最適化に多くの時間を費やすてしまうことが問題となっている。イオン液体の実用化のための大きな課題をクリアーするためにも、応用研究分野の先生からイオン液体の物性予測の必要性が叫ばれている。一方、安定なイオン液体が合成されて30年経ち、イオン液体の構造と物性のデータの蓄積が進んでいる。これらの現状と将来の発展を踏まえて、『イオン液体の構造と物性予測』について視野を広げ、議論を深めるキックオフ研究会と位置づけたい。これらを含めた研究会は壮大な分子科学への挑戦であり、今後の分子科学の発展に非常に有益であると考えている。

準結晶の安定相の多くは3元系である。その膨大な組み合わせから準結晶を見つけることは大変な作業である。統計数理研究所と物質・材料研究機構が約140,000個の機械学習の予測モデルを開発して、状態図上の準結晶相の予測に成功した [1]。訓練済みモデルライブラリも公開され、材料設計が進んでいる。また、イオン液体の分野でも機械学習が多く報告されている [2-4]。

人工知能研究センター（産総研）の機械学習研究チームは化合物の原子配置（入力）と物性値（出力）に関する大規模データベースを用いて学習させることを試みた [5]。

マテリアルズインフォマティクスは各分野で個別に発展しているが、イオン液体分野は出遅れていると痛感している。カチオンとアニオンの組み合わせが多いイオン液体は新しい能性を引き出すことができるが、それが逆に社会実装の足かせとなっているのが現状である。イオン液体研究会のメンバーがチームを作って協力すれば必ず世界に誇れる成果が得られると信じている。



- 1) C. Liu, E. Fujita, Y. Katsura, Y. Inada, A. Ishikawa, R. Tamura, K. Kimura, R. Yoshida, *Adv. Mater.* **33** (2021) 2102507.
- 2) S. Koutsoukos, F. Philippi, F. Malaret, T. Welton, *Chem. Sci.* **12** (2021) 6820–6843.
- 3) R. Datta, R. Ramprasad, S. Venkatram, *J. Chem. Phys.* **156** (2022) 214505.
- 4) P. Dhakal, J. K. Shah, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2022, *in press*.
- 5) M. Tsubaki, T. Mizoguchi, *Phys. Rev. Lett.* **125** (2020) 206401.

# イオン液体の更なる機能開拓に必要な理論化学的手法の拡張

中央大学

森 寛敏

イオン液体 (IL) は分子イオン、つまりカチオンとアニオンの組み合わせによりその物性をチューニングできる「デザイナー液体」である。そのため、IL およびその混合液は、ガス分離吸収液・電池電解液をはじめとした様々な機能材料開発に応用されている。IL および関連液体のマクロな化学機能を最大限引き出すには、最適な分子イオンの組み合わせを、分子論に遡りつつ探索する必要がある。しかし、IL の構成要素となり得るイオン種は多様であり、従来、当該分野で活用されてきた、精緻な実験と「よくパラメトライズされた」古典分子シミュレーションの合わせ技が、必ずしも拡張適用できるわけではない。すなわち、今後加速的に発展していくことが考えられる実験に対して、分子シミュレーションも、第一原理に基づくレベルへの格上げが求められている。

本講演では、今後の IL 研究に向けたフラグメント分子理論に基づく第一原理分子シミュレーション法とその拡張について紹介する。[1-4] フラグメント分子理論は、理論化学分野において「巨大分子系」、すなわち概ね生体分子系の分子軌道計算法として導入されてきたもので、その心は「巨大系といえども相互作用した小分子の集合体である」という点に集約される。この考え方は、当然生体系のみに当てはまるものではなく、IL を含めあらゆる溶液化学系においても普遍的に成り立ち、シミュレーション時間の短縮化のみならず、(実験的には直接観測が難しい) 系中の分子間相互作用に対する、より詳細なデータを与えてくれるものとなる。未来の IL 設計に関連して、理論化学が目指すべき方向性を、実験・理論双方の観点から深く議論させて頂きたい。

- 1) Kuroki N., Mori H., *Chem. Lett.* **45**, 1009-1011 (2016).
- 2) Kuroki N., Mori H., *Chem. Phys. Lett.* **694**, 82-85 (2018).
- 3) Kuroki N., Mori H., *J. Phys. Chem. B* **123**, 194-200 (2019).
- 4) Mochizuki *et al.*, *Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method*, 53-67, Springer (2021).

# 情報化学によるガス分離吸収性イオン液体の迅速探索と実験検証

中央大学

黒木 菜保子

イオン液体を  $\text{CO}_2$  吸収剤として利用するには、理論上  $10^{18}$  通り存在するカチオン・アニオンの組合せから、 $\text{CO}_2$  を効率よく吸収可能なものを探索せねばならない。本研究の目的は、所望の物性を持つイオン液体を、マテリアルズ・インフォマティクス (図 1) を用いて迅速に提案することである。

まず、単分子イオンの化学的データベースを作成した。密度汎関数法 (BP-D/TZVP) を用いて、カチオン 6,933 種類・アニオン 58 種類の安定構造探索・電子状態解析を行った。得られた各単分子イオンの幾何構造・電荷分布の情報を、データベースとしてまとめた<sup>1,2)</sup>。次に、作成したデータベースから、 $\text{CO}_2$  吸収特性を直接予測するマテリアルズ・インフォマティクスを行った。具体的には、液体を構成する各イオンの幾何構造・電荷分布の偏りを特徴量とし、25 °C におけるイオン液体の  $\text{CO}_2$  吸収量を予測するための機械学習 (ガウス過程回帰) を実行した。正解情報には、第一原理統計熱力学理論 COSMO-RS により算出したヘンリー一定数を使用した。ランダムに選んだ 10,000 点の学習データに対して、5 分割交差検定を適用し、モデルを構築した。

図 2 に、異なる条件で作成した機械学習モデルの結果を示す。各イオンの幾何構造についての特徴量のみから作成したモデル①は、実際の吸収量とは大きく異なる予測値を示し、精度は上がらなかった。これは、同様なサイズのイオンであっても、電荷分布の違いにより、 $\text{CO}_2$  を吸収し得る空隙体積の大きさが異なるためだと考えられる。実際、イオンの幾何構造に加え、電荷分布も陽に考慮したモデル③では、予測精度の向上に成功した。インフォマティクスの詳細と検証実験結果<sup>3)</sup>については、当日報告する。

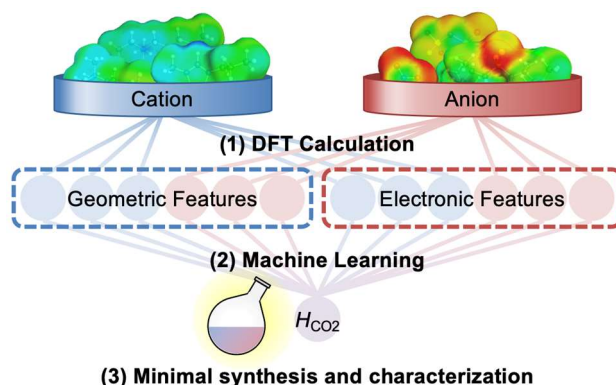


図 1 提案手法の概要

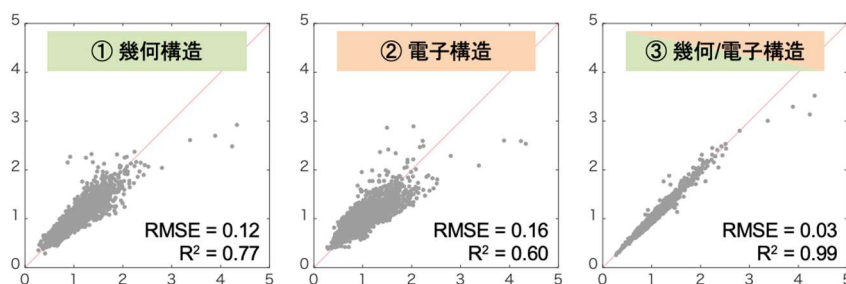


図 2 イオン液体の  $\text{CO}_2$  吸収量予測 (横軸：計算値、縦軸：予測値)

- 6) C. Masuda, N. Kuroki, *J. Comput. Chem. Jpn.* **18**, 217-220 (2019).
- 7) S. Maruyama, N. Kuroki, H. Mori, *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 8848-8854 (2020).
- 8) N. Kuroki, Y. Suzuki, D. Kodama, F. A. Chowdhury, H. Yamada, H. Mori, *ChemRxiv.* (2022). DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-t1m69.

# 実験データ駆動型の情報科学による 有機イオン伝導体の物性予測

早稲田大学 応用化学科

皇山 敏

イオン液体や高分子イオン伝導体のような有機化合物は複雑な相互作用や階層構造を示す場合が多く、シミュレーションのみでその物性を再現するのは容易でない。一方で新規分子の合成には多大な実験コストを要するため、その特徴を前もって予測したいという要望も根強い。

分子物性を予測する手段として最近注目を集めるのがデータ科学である。分子構造と物性の統計的な関係性を扱うケモインフォマティクス分野は長年研究されてきたが、2010年頃からの目覚ましい計算技術の発展(例えばディープラーニング)により、その手法を材料科学分野などへ拡張する動きが広がっている(マテリアルズ・インフォマティクス他)<sup>[1][2]</sup>。

本発表では、実験研究者の立場から高分子電解質やイオン液体の分子構造から伝導度を予測するデータ科学の手法について報告する。著者らは有機リチウムイオン伝導体を中心に約1万件の構造—実測伝導度を記録するデータベースを構築し、その性能を機械学習モデルで予測できることを明らかにした<sup>[3]</sup>。予測アルゴリズムの最適化により、多くの有機イオン伝導体において、平均対数予測誤差1未満でイオン伝導度を推定できることが分かった。

予測にあたり最も重要なプロセスは「どのように分子情報を(コンピュータが処理可能な)数値情報に変換するか」である(図1)。当日は深層学習や分子シミュレーションを含む各手法について、その特徴や課題を説明する。また、実験化学者がデータ科学を活用しようとするにあたって直面する問題点や解決策などについて、著者の研究室の現状も交えながら議論したい。



図1 分子情報を処理・予測するためのスキーム

## References

- [1] R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania, A. Mannodi-Kanakkithodi, C. Kim, *Npj Comput. Mater.* 2017, 3, 54.
- [2] データベースとツールを公開中 [https://github.com/KanHatakeyama/ion\\_predictor](https://github.com/KanHatakeyama/ion_predictor)
- [3] K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, M. Umeki, K. Oyaizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 3301; K. Hatakeyama-Sato, M. Umeki, H. Adachi, N. Kuwata, G. Hasegawa, K. Oyaizu, *Npj Comput. Mater.* 2022, 8.

# イオン液体の低融点を理解する

同志社大学 理工学部 機能分子・生命化学科

遠藤 太佳嗣

塩とは、イオンのみで構成された物質であり、イオン間に働く強いクーロン相互作用のため、通常、高い融点を持つ。一方、イオン液体と呼ばれる一部の塩は、室温付近で液体状態をとる。塩の中で、室温付近で液体状態をとるか否かが、イオン液体かそうでない塩かを分ける唯一の判断基準となる。そのため、塩であるにもかかわらず、イオン液体は何故異常に融点が高いのか、という問いは、イオン液体の科学において、最も根源的な問いであると考えられる。この問いに対して、これまで様々な寄与が指摘されているが、その中心は、相互作用の低下（例えば、大きなイオンサイズや電荷の非局在化によるクーロン相互作用の低下）によるものであった<sup>1</sup>。また、議論は定性的なものにとどまり、定量的な解答は未だ得られていなかった。

我々は、イオン液体の低融点の原因に対して、定量的な解答を与えるべく研究を進めた。物質の融点  $T_m$  は  $T_m = \Delta_{\text{fus}}H / \Delta_{\text{fus}}S$  で厳密に表現できる。 $\Delta_{\text{fus}}H$  は融解エンタルピーで、相互作用に関わる項である。一方、 $\Delta_{\text{fus}}S$  は融解エントロピーで、融解による状態数の変化を表している。我々はまず、どちらの寄与がより支配的かを調べるために、これまで報告されている文献値を集め、それを一般的な塩であるアルカリハライド塩と比較した。その結果を図1に示す。その名の通り、イオン液体の  $T_m$  は、アルカリハライド塩と比べ、1/3 程度になっている。一方、相互作用に関わる  $\Delta_{\text{fus}}H$  は、イオン液体ではそれほど小さくなっていないのに対して、 $\Delta_{\text{fus}}S$  は、アルカリハライド塩と比べ大きな変化を示している。この結果は、これまでの議論の流れとは異なり、相互作用的（エンタルピー的）な寄与ではなく、エントロピー的な寄与が、イオン液体の低融点に支配的な役割を示していることを意味している。

大きな  $\Delta_{\text{fus}}S$  の分子論的な起源を明らかにするために、典型的なイオン液体2種類と、NaCl に対して、分子動力学計算を行い、 $\Delta_{\text{fus}}S$  を運動的な寄与 ( $\Delta_{\text{kin}}S$ ) と構造的な寄与 ( $\Delta_{\text{str}}S$ ) に分割した。その結果、 $\Delta_{\text{kin}}S$  はむしろイオン液体の方が小さく、大きな  $\Delta_{\text{str}}S$  が、大きな  $\Delta_{\text{fus}}S$  に寄与していることが明らかになった。 $\Delta_{\text{str}}S$  の中でも、配置エントロピーの寄与が大きかった。即ち、電荷の非局在化や非対称なイオン構造によって、カチオンとアニオンが様々な位置関係をとることが、大きな  $\Delta_{\text{fus}}S$  に繋がり、結果として、イオン液体は低融点になっていることが示された<sup>2</sup>。

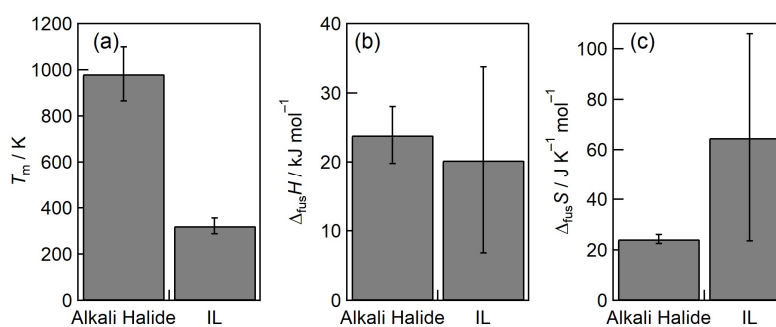


図 1. アルカリハライド塩とイオン液体の(a)  $T_m$ 、(b)  $\Delta_{\text{fus}}H$ 、(c)  $\Delta_{\text{fus}}S$  の比較

1. D. R. MacFarlane, M. Kar and J. M. Pringle, *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*, Wiley-VCH, 2017.
2. T. Endo, K. Sunada, H. Sumida and Y. Kimura, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 7560-7565.

# 情報科学を用いた物性評価の自動化

大阪大学・大学院工学研究科物理学系専攻

小野 寛太

先端計測および物性評価はイオン液体の構造解析をはじめとして、物性物理学から生命科学までの広範な自然科学分野で重要な役割を果たしており、科学研究において不可欠なものである。しかしながら将来の物性評価を考えると、ハイスループットでの材料合成やマテリアルズインフォマティクスと組み合わせ、より高速で高精度かつ自動で物性評価を行うことが求められている。このような物性評価の自動化は科学研究のより一層の進展に必要であると考えている。われわれは、情報科学を用いることにより計測やデータ解析を合理的・高精度で行う計測インフォマティクスに関する研究を進めている。

講演では計測インフォマティクスにより実現する物性評価の自動化について下記の研究内容を中心に紹介する。

- 1) 最適な計測実験の実験計画をどのようにして自動策定するか [1]
  - 2) 物性評価実験はどこで止めれば良いのか [2]
  - 3) 計測インフォマティクスにより計測を高速化する [3]
  - 4) 計測データ解析の自動化：結晶構造解析とスペクトロスコーピー [4,5,6]
  - 5) 計測データ解析における第一原理計算の活用と意思決定の支援 [7]
- 
- 9) T. Ueno, H. Hino, A. Hashimoto, Y. Takeichi, M. Sawada, K. Ono, *npj Computational Materials* **4** (2018) 4.
  - 10) T. Ueno, H. Ishibashi, H. Hino, K. Ono, *npj Computational Materials* **7** (2021) 139.
  - 11) K. Saito, M. Yano, H. Hino, T. Shoji, A. Asahara, H. Morita, C. Mitsumata, J. Kohlbrecher, K. Ono, *Sci. Rep.* **9** (2019) 1526.
  - 12) Y. Suzuki, H. Hino, M. Kotsugi, K. Ono, *npj Computational Materials* **5** (2019) 39.
  - 13) Y. Ozaki, Y. Suzuki, T. Hawaii, K. Saito, M. Onishi, K. Ono, *npj Computational Materials* **6** (2020) 75.
  - 14) Y. Suzuki, H. Hino, T. Hawaii, K. Saito, M. Kotsugi, K. Ono, *Sci. Rep.* **10** (2020) 21790.
  - 15) M. Matsumoto, T. Hawaii, K. Ono, *Phys. Rev. Applied* **13** (2020) 064028.