

分子動力学法によるイオン液体中のイオンの自己拡散係数の解析： イオンの構造や相互作用が拡散に与える影響

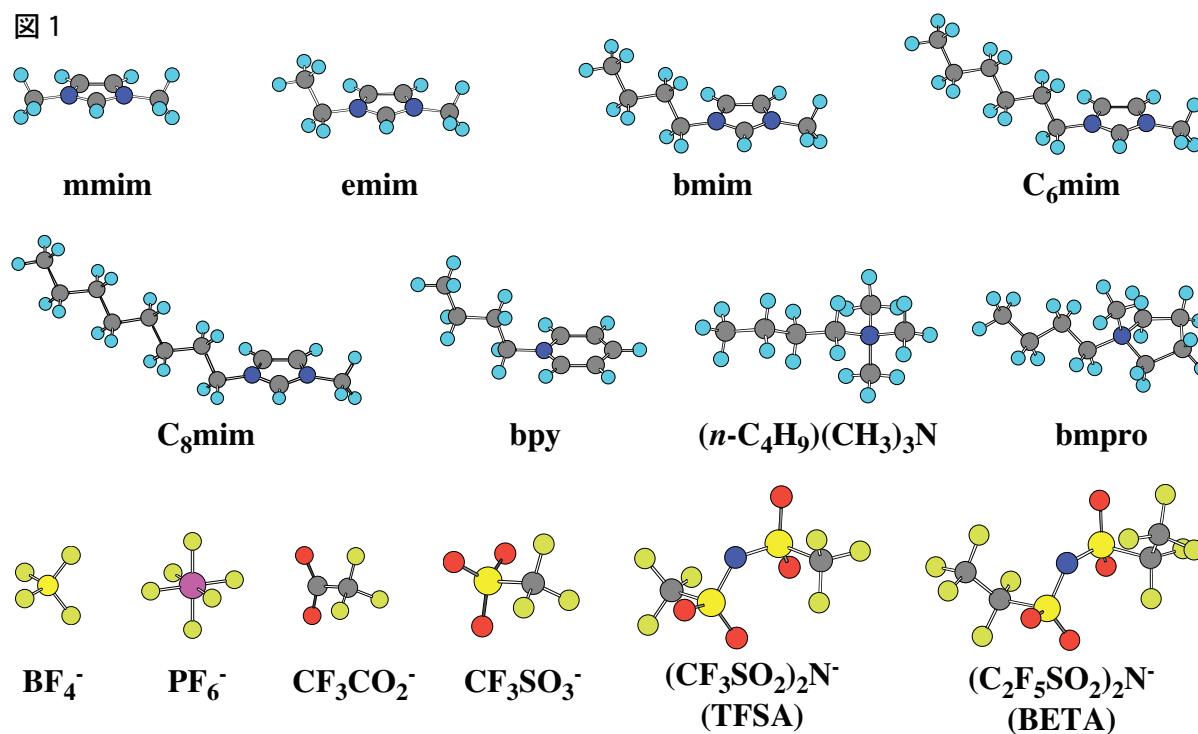
(産総研・計算科学) ○都築誠二、篠田渉、三上益弘

【序】 イオン液体は低い蒸気圧、難燃性、電気伝導性などの特徴から、反応溶媒、電解質などへの応用が期待されている。イオン液体の特徴の一つは、その液体物性がイオンの種類により大きく変化することである。イオンの自己拡散係数はイオン液体の粘度やイオン伝導度とも密接に関連しており、イオン液体を電解質などに利用する際には重要な物性であるが、イオンの構造と自己拡散係数の関係は明確ではなかった。そこで、分子動力学シミュレーションを行ってイオンの自己拡散係数を計算し、イオンの構造とイオンの拡散の関係を解析した。分子動力学計算の結果と *ab initio* 分子軌道法で計算されたイオン間相互作用から、イオンの拡散に影響を与える要因について検討したので、その結果について報告する。

【方法】 分子動力学計算には MPDYN プログラム[1]を使った。分子動力学計算では一部のパラメータを修正した Lopes らのイオン液体用の OPLS 力場を使った[2,3]。1 気圧、353 K の条件下で 125 イオン対の 2 ns の平衡化後の 12 ns のシミュレーションから自己拡散係数を計算し、実験値と比較した[3]。

【結果】 図 1 に示すカチオン、アニオンを組み合わせた 13 種のイオン液体について計算された自己拡散係数を実験値と比較した。図 2 に TFSA をアニオンとし、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長を変えた場合の自己拡散係数の変化を示す。自己拡散係数の計算値は実験値と比べると約 1 桁小さく計算された。しかし、カチオンの拡散はアニオンよりも速いこと、mmim, emim の自己

図 1



拡散係数はほぼ等しく、さらに bmim, C₆mim, C₈mim とアルキル鎖長を長くすると拡散が遅くなること、鎖長が長くなるとアニオンの拡散も遅くなることなど、イオンの変化による自己拡散係数の変化の傾向を定性的にはほぼ再現した。また、bmim、bpy、(n-C₄H₉)(CH₃)₃N、bmpro をカチオンとするイオン液体の比較を行ったところ、実験から報告されている芳香族カチオンの方がアルキルアンモニウムカチオンよりも拡散が速いという傾向を良く再現した。さらにカチオンを bmim としアニオンを BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃CO₂⁻、CF₃SO₃⁻、TFSA、BETA と変えた場合についても検討を行った。TFSA アニオンの方が CF₃SO₃⁻ よりも拡散が速いことなど実験から報告されている自己拡散係数の変化の傾向をほぼ再現した。これらの結果から分子動力学計算はイオンの自己拡散係数のイオン依存性を定性的には再現できると考えられる。そこで、アルキル鎖のコンフォメーションの自由度がイオンの拡散に与える影響を検討するために、力場のねじれパラメータを変更し、bmim のブチル基の C-N 結合および2つの C-C 結合の回転障壁を 100 kcal/mol に変えて、分子動力学シミュレーションを行い、内部回転の拘束がイオンの拡散に与える影響を検討した。このように、内部回転を拘束するとアニオン、カチオンの自己拡散係数の大きさは約 1/3 に変化した。

イオンの構造、イオン間相互作用と自己拡散係数の関係について検討した結果、少なくとも以下の4つの要因が自己拡散係数の大きさに影響を与えていると考えられる。(1) アルキル鎖長の影響は、イオンが大きくなると拡散が遅くなることを示している。(2) 芳香族カチオンの拡散がアルキルアンモニウムよりも速いことは、イオンの形が拡散に影響していることを示唆する。芳香族カチオンの板状の構造が拡散には有利と思われる。(3) 内部回転の拘束により拡散が遅くなることは、コンフォメーションの自由度が大きい方がイオンの拡散が速くなることを示している。(4) ab initio 計算からは CF₃SO₃⁻ のイミダゾリウムカチオンとの相互作用は TFSA アニオンの場合よりも強いことが報告されており、

CF₃SO₃⁻ からなるイオン液体の方が大きな TFSA アニオンからなるイオン液体よりもイオンの拡散が遅いことは、アニオンとカチオンの相互作用が強いとイオンの拡散が遅くなることを示している。

【文献】

[1] <http://staff.aist.go.jp/w.shinoda/index.html>

[2] Lopes, J. N. A. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2038.

[3] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, in press.

