

1P032

モード結合理論によるイオン液体の集団的ダイナミクスの研究

(名大院工) ○山口 毅、香田 忍

【はじめに】 イオン液体は、分子性カチオンとアニオンからなる、常温付近で液体の熔融塩であり、既存の有機溶媒に代わる新たな溶媒として注目を集めている。特に、高いイオン伝導性を持つことから、電気二重層キャパシタやリチウムイオン二次電池などの、電気化学デバイスの電解液としての使用が検討されており、そこでは、電気伝導度や粘度係数などの輸送物性が、機能に重要な役割を果たす。

イオン液体の輸送物性の分子動力学法を用いた研究は、これまで数多く行われている。しかし、多くのイオン液体は、通常の液体とは異なり、常温付近においても、数 100ps から数 ns の時間スケールの緩和過程を有しているため、輸送係数を計算するために用いる時間相関関数を、長時間にわたり計算する必要があり、計算時間の増大が不可避となる。特に、実用上重要な、電気伝導度や粘度係数などの集団的性質においては、相関関数の統計量が少なくなるため、前述の問題はより深刻となる。

我々はこれまで、鄭らによって開発された、相互作用点モデルで記述された分子性液体のダイナミクスに対するモード結合理論を用いて、水や水溶液の緩和過程と輸送物性の理論的研究を行ってきた。また、単純液体のモード液体理論を用いた、無機熔融塩の輸送物性の研究も行っている。本研究の目的は、分子性液体のモード結合理論をイオン液体に適用し、イオン液体の集団的緩和過程と輸送物性の起源を明らかにすることである。

【計算】 本研究で計算に用いたイオン液体は、dimethylimidazolium chloride (以下[mmin]Cl と表記する)であり、温度は 400K、密度は常圧の実験値を用いた。C-H 基およびメチル基は、united atom として扱った。相互作用パラメータは、Hanke らが分子動力学(MD)シミュレーションで用いたもの[1]と同一とした。平衡構造は、分子性液体の統計力学理論である RISM/KH 理論で計算した。サイトーサイト動的構造因子は、モード結合理論で計算される記憶関数の下に、一般化ランジュバン方程式を積分することで求めた。各種輸送係数、緩和関数は、動的構造因子、記憶関数の長波長極限から計算した。高周波領域での緩和関数に対する慣性の効果を検討するために、通常の[mmim]Cl の他に、Cl⁻イオンの質量を 4 倍にした系でも計算を行った。

【結果】 計算されたカチオン、アニオンの自己拡散係数は、それぞれ $7.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $7.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。Hanke らによる MD シミュレーションでは、それぞれ、 $11 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ という値が得られており[1]、理論とシミュレーションの一致は良好である。また、カチオンの一次の再配向相関時間に関しては、対称軸方向について 169ps、二つのメチル基を結ぶ方向について 35ps という計算値が得られた。対応する MD シミュレーションの値はそれぞれ 145ps、88ps であり[1]、定性的には近い値であった。

Fig.1 に THz 領域の誘電スペクトルを示す。ここで示した複素誘電スペクトル $\epsilon(\nu)$ は、系の電氣的複素感受率 $\chi(\nu)$ から、直流電気伝導度 σ_0 の寄与を、電気伝導度が周波数に依存しないと仮定して差し引いたもので、次式で定義される。

$$\chi(\nu) = \epsilon(\nu) + \frac{\sigma_0}{2\pi\nu i}$$

Fig.1 の誘電スペクトルにおいては、数 THz に共鳴的な誘電吸収が存在することが特徴的である。同様の構造は、Yamamoto らによる実験でも観測されており[2]、実験

と理論は定性的には対応している。また、Cl⁻の質量を増加させると、共鳴周波数は低周波数側にシフトし、相対的な線幅が増大することから、THz領域の共鳴的誘電吸収は、イオンの振動的な運動と関係していると考えられる。一方、THz以下の周波数領域では、誘電スペクトルはほとんどCl⁻の質量には依存せず、イオンの運動が拡散的になっていることが示された。

Fig.2 に全周波数領域での誘電損失スペクトル $\epsilon''(\nu)$ を示す。幅広く非対称な緩和が10GHz近傍に見て取れる。イオン液体の誘電緩和はWeingärtnerらやBuchnerらによって実験的研究が数多く行われており、幅広く非対称な緩和が数GHz領域に観測されている。本研究の計算対象である[mmim]Clのカチオンの分子サイズが通常のイオン液体より小さいことと、温度が400Kと高いことを考慮すれば、計算された緩和周波数が実験的に観測されたものより高いことは説明することができ、本計算で得られた緩和は、誘電緩和実験で観測されているものと基本的には同一であると考えられることができる。また、低周波極限での誘電率 $\epsilon(\nu \rightarrow 0)$ は約10であり、典型的なイオン液体の値と同程度であった。

次に、誘電損失スペクトルを、両イオンの並進運動の寄与と、mmimカチオンの回転運動の寄与に分割した結果をFig. 2に示す。ここで、カチオンの並進運動には、カチオンを構成する7サイトの位置の算術平均の運動を採用した。並進運動として重心運動を採用した計算も行ったが、結果はほぼ同一であった。Fig.2より、[mmim]Clの誘電緩和は、イオンの並進運動に起因するものが支配的であり、カチオンの回転による寄与は、存在するもののその緩和強度は小さいことがわかる。一方、従来のイオン液体の誘電緩和実験の解析では、数GHz領域の緩和は、カチオンの回転運動に帰属されている。この違いの一つの原因として、mmimカチオンの対称性が高いために双極子モーメントが小さいことは考えられるが、本計算結果は、これまでに実験的に測定されてきた、大きく非対称なイオンを持つイオン液体の誘電緩和においても、イオンの並進運動の寄与が小さからず存在していることを示唆している。

当日の発表では、イオンの並進運動による誘電緩和の起源について、自己拡散係数や粘性係数の周波数依存性とも関連させて議論する予定である。

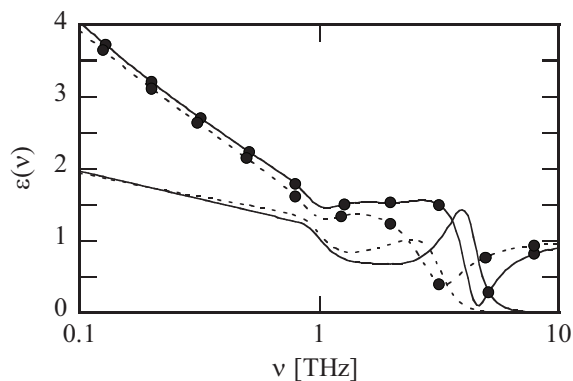


Fig.1 THz領域の誘電スペクトル
丸印は実部、無印は虚部であり、実線は通常の[mmim]Cl、破線はCl⁻の質量が4倍のものである。

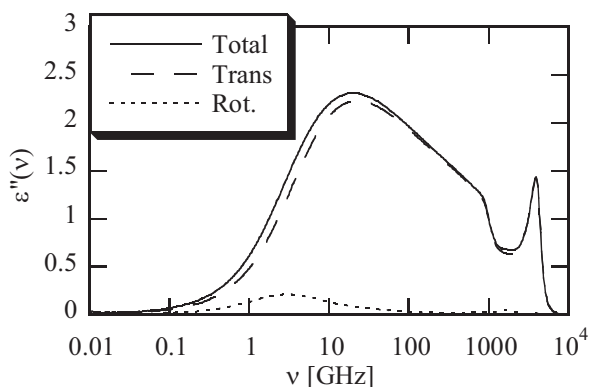


Fig.2 [mmim]Clの誘電損失スペクトル $\epsilon''(\nu)$ (実線)、および、 $\epsilon''(\nu)$ に対するイオンの並進運動(破線)と回転運動(点線)の寄与

[1] C. G. Hanke, S. L. Price, and R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **99**, 801 (2001).

[2] K. Yamamoto, M. Tani, and M. Hangyo, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4854 (2007).