

分子動力学法による $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体・ n -ヘキサン混合系の構造とダイナミクスの解析

(産総研・ナノシステム¹, 産総研・ユビキタス²) ○都築誠二¹, 篠田渉¹, 三上益弘¹, 松本一²

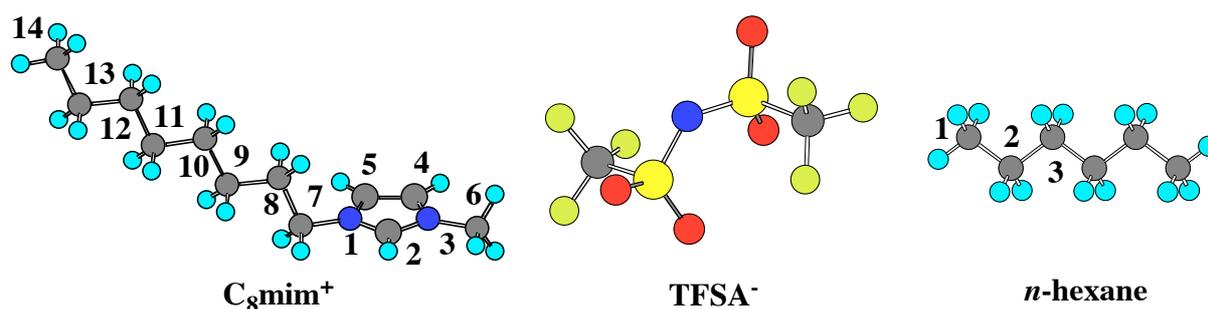
【序】 イオン液体は低い蒸気圧、難燃性、電気伝導性などの特徴から、反応溶媒、電解質などへの応用が期待されている。イオンの自己拡散係数はイオン液体の粘度やイオン伝導度とも密接に関連しており、イオン液体を電解質などに利用する際には重要な物性である。イオン液体中のイオンの自己拡散係数については NMR による測定や分子動力学法による計算が報告されているが、イオン液体中の溶質の拡散の詳細についてはよく分かっていない。イオン液体は粘度の高い液体だが、イオン液体中で溶質は比較的速く運動している可能性も示唆されている。そこで、 $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体・ n -ヘキサン混合系の分子動力学シミュレーションを行い、イオン液体の液体構造とイオン液体中のイオンとアルカンの運動の解析を行ったのでその結果を報告する。

【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、403 K の条件下で 200 個のイオンおよび n -ヘキサンからなる混合系の 20 ns のシミュレーションを行い、動径分布関数、自己拡散係数の計算を行った。

【結果】 図1に C_8mim^+ , $TFSA^-$ の構造を示す。図2には計算された $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体中のカチオンのアルキル鎖の炭素原子間の動径分布関数を示す。 $C_{14}-C_{14}$ の動径分布関数は 4 Å 付近にピークを持っており、イオン液体中ではアルカン鎖が会合し、疎水性のドメインを形成していることを示している。図3に $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体にモル分率 18 % の n -ヘキサンを加えた場合の n -ヘキサンの C_3 とカチオンのアルキル鎖の炭素原子間の動径分布関数を示す。 C_3-C_{14} の動径分布関数は 5 Å 付近にピークを持ち、 n -ヘキサンがカチオンのアルキル鎖と近接していることを示している。カチオンのアルキル鎖が形成する疎水性ドメイン中に n -ヘキサンは存在すると思われる。

$[C_8mim][TFSA]$ イオン液体に混合する n -ヘキサンの割合を変えた場合のイオン液体中のカチオン、アニオン、 n -ヘキサンの自己拡散係数の変化を図4に示す。 n -ヘキサンの自己拡散係数はカチオン、アニオンよりもはるかに大きく、イオン液体中の n -ヘキサンはイオンよりも速く運動していることが分かる。また、 n -ヘキサンの割合が大きくなると n -ヘキサンの自己拡散係数は急激に大き

図1



くなる。 n -ヘキサンが増加すると、カチオン、アニオンの自己拡散係数も増加した。 n -ヘキサンのモル分率が 26 % の場合のカチオン、アニオンの自己拡散係数は、 n -ヘキサンを含まない場合よりも約 60 % 大きかった。図 5 には $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体中のカチオンのアルキル鎖の炭素原子の平均二乗変位を示し、イミダゾリウム環を構成する炭素原子や C_8mim^+ カチオンの平均二乗変位と比較した。イミダゾリウム環を構成する炭素原子 (C_2) の平均二乗変位はカチオンの平均二乗変位とほぼ一致している。一方、アルキル鎖の末端付近の炭素原子 (C_{14} , C_{13}) の運動はカチオン全体の運動よりもかなり速い。これはイオン液体中ではイオン全体の並進運動と比べると、疎水性ドメイン中のアルキル鎖の炭素原子の運動はかなり速いことを示している。これらの結果は n -ヘキサンが小さいことだけでなく、疎水性ドメインを構成するアルキル鎖の運動が高速なことも n -ヘキサン拡散が速いことの原因になっていることを示唆する。

【文献】

[1] <http://staff.aist.go.jp/w.shinoda/MPDyn/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*, **2009**, *113*, 10641.

