

イオン液体中におけるイオン間ダイナミクスに関する理論的研究

(分子科学研究所) ○石田 干城

【序】

イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成され、イオンのペアを変えて違う種類のイオン液体を合成することが容易なため、様々な用途に応じたイオン液体の“設計”が可能であり、これまでに多種にわたる手法により研究が行われてきている。これらイオン液体の多様な特性を理解するという観点から、イオン間の相互作用を理解することはイオン液体の特性のコントロールという大きなステップとなることは明らかであろう。加えて、イオン液体中での陽イオンと陰イオンの相互作用は明らかに多体効果による分極の効果が顕著であることが期待され、その解析が望まれる。

我々は分子レベルでの理論的解釈を行うために分極効果を取り入れた形でのモデルを用い、イオン液体中でのイオン間相互作用ダイナミクスにおける分極効果の影響とその特異性について分子動力学シミュレーションにより研究を進めてきた。具体的にはイオン液体中における陽・陰イオン間の相互相関を分子動力学シミュレーションにより求めてイオン間での運動量移動とその際のイオン間ダイナミクスを追跡した。さらに分極効果を取り入れた場合とそうでない場合との比較を通じて、イオン間相互作用における分極効果についての研究を行い、多体効果についての重要性についての考察を行った。以下、本研究について述べる。

【イオン間ダイナミクスにおける分極効果に関する理論的研究】

イオン間相互作用の特性はイオン間距離の関数である相互作用ポテンシャルの形状が近距離において陽・陰イオンのサイズにより変わる効果と、イオン間の静電相互作用とのバランスの上で決まるものと考えられてきている。特にイオン液体中でのダイナミクスに関してはこれらを反映した異なるイオン種間の相互作用や分子内自由度の効果が顕著に表れることが期待される。実験結果からはこのような効果について直接分子レベルでの解釈を試みるには困難な場合もあり、このような場合には、コンピュータ・シミュレーションによる研究が有効である。また特に、イオン液体中における陽イオンと陰イオンの相互作用は明らかに分極の効果が顕著であることが期待されるため、分極効果を取り入れた形でのモデルを用いてイオン液体中でのイオン間相互作用ダイナミクスにおける分極効果の影響とその特異性について分子動力学シミュレーションにより研究を行った。具体的には対象とするイオン液体の系として、[BMIm][PF₆]₂の系を選び、分子動力学シミュレーションを実行した。シミュレーション結果より、イオン液体中における陽イオンと陰イオンの速度に関する自己相関関数 (VACF) や相互相関関数を求めてイオン間での運動量移動とその際のイオン間ダイナミクス

を追跡した。さらに分極効果を取り入れた場合とそうでない場合との比較を通じてイオン間相互作用における分極効果についての研究を行い、多体効果がイオン液体中にもたらす重要性についての考察を行った。

【結果と考察】

分子動力学シミュレーションによる計算結果より、陽または陰イオン同士の同種イオン間での運動量移動の系全体に占める割合は陽・陰異種イオン間でのそれと比べてきわめて小さく、イオン液体中でのイオン間相互作用は同種イオン間によるものよりも、主に異種イオン間でのものによるということがシミュレーションからも示された。これらの結果は、イオン液体中におけるクーロン力の大きな寄与という観点とも矛盾していない。さらに、陽・陰イオン間の相互作用は短時間領域 (~ 1 ps) では並進運動の寄与が大きいことが相互相関関数の解析から明らかになった。また、計算結果から分極効果をいれた場合にはこれらの寄与がさらに大きくなることもわかった。同種イオン間の相互作用に関して、分極効果をいれた場合には短時間領域での運動量の相関が大きくなることが明らかになった (Fig.1 はアニオンからみた相関を示す)。これらの結果に対応して、いわゆる「かご効果」が分極効果により減少する傾向が示唆され、各イオン種のダイナミクスは分極効果に大きく依存していることも初めて明らかになった。

【参考文献】

- (1) “Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions”, T. Ishida. *J. Non-Cryst. Solids.* in press.

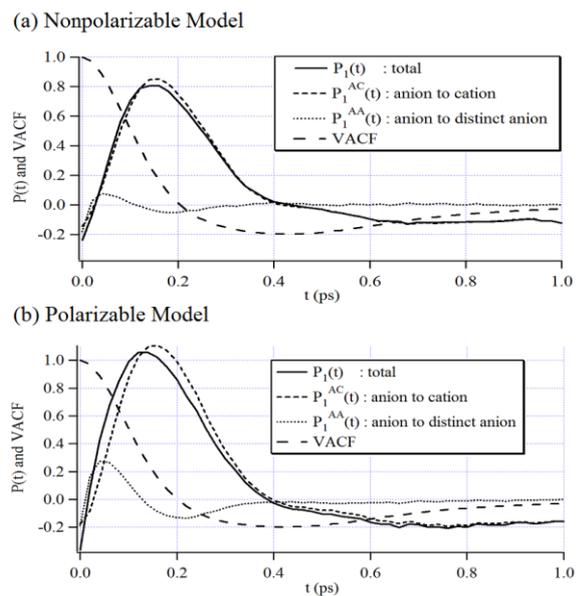


Fig.1: $P(t)$ は運動量相関関数を示す