

イオン液体中のイオン間ダイナミクスと

動的不均一性に関する理論的研究

(分子科学研究所) 石田 干城

Molecular Dynamics Study of Dynamical Properties in Ionic Liquids

(Institute for Molecular Science) Tateki Ishida

【序】

陽・陰イオンの組み合わせからなるイオン液体はイオンのペアを変えることで様々な種類のものを合成することが可能である。したがって、様々な用途に応じたイオン液体を“設計”することを可能にするという目標に向けて、多種多様な研究が行われてきている。特に、イオン液体に関する理論的研究は実験研究の進展と共に近年、急速にその重要性を増してきている。

イオン液体の“設計”に向けての重要な点の一つと考えられるものとして、イオン液体の多様な特性を理解することが挙げられる。イオン液体の多様な特性には液体構造などを含む静的な挙動に関するもの、また緩和過程や動的不均一性などの動的な挙動がある。これらの内で特にイオン間の相互作用、つまりイオン間ダイナミクスに影響をうけると考えられる動的挙動はイオン液体の性質を如実に表わすものであり、通常の液体や従来の熔融塩とは明らかに異なる性質の解明への鍵となる。動的な挙動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り、その解析が望まれる。

我々はこれまでも分子レベルでの理論的解釈を行うためにシミュレーションによる研究を進めてきた。イオン液体中における陽・陰イオン間の相互相関の解析や、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の追跡から、イオン液体中でのいわゆる「かご効果」についての解析を行い、さらに分極効果により「かご効果」が減少する傾向があることを初めて明らかにした。

これらのイオン間ダイナミクスは比較的短時間の領域 (~ 1 ps) での相互相関関数を解析することで可能となるが、それに続く **sub-diffusive region (regime)** と呼ばれる領域から拡散領域へとわたる時間領域においてはさらに動的不均一性と呼ばれる動的挙動が出現し得ると言われ、この時間領域での緩和過程は時にはナノ秒オーダー以上にも及ぶ。多くの通常液体では過冷却状態において出現するとされるこのような動的挙動がイオン液体では室温において現れ得ることが近年のシミュレーションによる研究からも示唆されてきており、系統的な研究と解析が必要とされてきている。以下では、これらの課題に対して本研究で行ったこ

とに関して述べる。

【イオン間ダイナミクスと動的不均一性についての理論的研究】

分子動力学シミュレーションによる手法を用い、イオン間ダイナミクス、及び動的不均一性に関する解析を行った。具体的には対象とするイオン液体の系として、[BMIm][NTf₂]を含む数種類の系を選び、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から、イオン液体中における陽イオンと陰イオンの速度などに関する相関関数を求め、また角運動量相関関数、中間散乱関数や non-Gaussian parameter の計算を行った。これらの解析から、イオン間のダイナミクスに関してより分子描像を捕えた解析を可能とした。加えて、動的不均一性と空間的相関構造の関係についても研究を行った。

解析結果から、「かご効果」が顕著であるとされる短時間領域でのイオンの挙動はイオン間ダイナミクスを大きく反映するものであり、対称性なども含めたイオンの形状にも依存すること分かった。さらに、室温においてイオン液体は顕著な動的不均一性を示し、その緩和過程は数十ナノ秒のオーダーに及ぶことが示された。また、これらの遅い緩和過程は陽・陰イオンの拡散過程に大きく影響を及ぼすことが分かった。

【参考文献】

- (1) “Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions”, T. Ishida. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, pp.454-462 (2011).
- (2) “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study”, In *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*; Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; Accepted.