

2P115

イオン液体中のイオン間ダイナミクスと
空間的及び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 Spatial and Dynamical Heterogeneities in Ionic
Liquids

(Institute for Molecular Science) ○Tateki Ishida

【序】

イオン液体は陽・陰イオンの組み合わせによって物理的・化学的にも興味深い多様な特性をみせる液体である。イオン液体の多様な特性には構造因子などに見られる含む静的な挙動に関するものや、緩和過程や動的不均一性などの動的な挙動がある。前者については陽イオン中の炭素鎖の長さに依存して構造因子の 1 \AA^{-1} 以下の領域に特徴的なピーク (low-k 又は low-q peak などと呼ばれる) が現れることが実験研究により報告されてきている。一方で後者の動的挙動については、通常液体では過冷却状態において出現する動的不均一性がイオン液体では室温で現れ得ることがシミュレーションによる研究から示唆されている。

構造因子中の low-k (又は low-q) peak はイオン間の長距離の相関によるものと考えられている。液体の構造としては長い炭素鎖を持った陽イオンを含むイオン液体中ではイオン種の凝集と分離が空間的に均一にはなっていない状態にあることが示唆される。動的不均一性については sub-diffusive region (regime) と呼ばれる 1 ps 後の領域から拡散領域へと移る時間領域において出現する動的挙動と言われる。例としてこの時間領域における non-Gaussian parameter と呼ばれる量を計算すると、その緩和過程はイオン液体では通常液体に較べて長く、時にはナノ秒オーダー以上にも及ぶ。これは動的不均一性の一つの特徴である。イオン液体中の構造の不均一性と動的不均一性とは互いに相関していると考えられるが、詳しいことはあまりよくわかっていない。

我々はこれまでに全原子モデルを用いたシミュレーションによりイオン液体の研究を進めてきた。特にイオン液体の性質を如実に表わす動的挙動に注目し、イオン液体の特性のコントロールという大きな目標に向けて研究を進めてきている。その際に鍵となるのは、イオン間の相互作用、すなわちイオン間ダイナミクスが動的挙動にどのように影響しているかを調べることであろう。

以下ではこれらの課題に対して行ったことに関して述べる。

【イオン間ダイナミクスと空間的及び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、モノカチオンを含む $[\text{C}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ と、ジカチオンを含む $[\text{C}_6(\text{MIm})_2][\text{NTf}_2]_2$ の2種類の系を選んだ。対象となるジカチオンの炭素鎖の長さはモノカチオンの2倍であり、また陽イオンの価数も2倍で、対比が容易であるのが系として選んだ理由である。シミュレーション結果から、各々のイオン液体中における陽イオンと陰イオンに関する中間散乱関数や、non-Gaussian parameter の計算を行った。これらの解析から、動的不均一性と空間的不均一性との関係について考察を行った。室温において両方のイオン液体は動的不均一性を示したが、特にジカチオンを含むイオン液体の方が顕著な動的不均一性を示した。陽イオンと陰イオンの寄与は同様なものではなく、イオンの大きさやイオン価数といったイオン種の特徴により大きく異なることが分かった。また中間散乱関数の解析より、動的不均一性は空間的な構造不均一性と強く相関することが示唆された。

【参考文献】

- (1) “Dicationic versus Monocationic Ionic Liquids: Distinctive Ionic Dynamics and Dynamical Heterogeneity”, T. Ishida, H. Shirota, *J. Phys. Chem. B*, vol. 117(4), pp.1136-1150 (2013).
- (2) “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study”, T. Ishida, In *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*; Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, pp. 3-29 (2013).