

1P104

量子化学計算と有効フラグメントポテンシャル法による イオン液体中の分子間相互作用の研究 (お茶大院人間文化創成科学) ○黒木菜保子, 森寛敏

A theoretical study on intermolecular interactions in ionic liquids by means of
quantum chemical calculations and effective fragment potential (EFP)

(Ochanomizu Univ.) Nahoko Kuroki, Hirotohi Mori

概要 不揮発性, 高安定性, 高耐熱性などの特性をもつイオン液体は, 工業的に重要な溶媒である. これらイオン液体のマクロな性質は, 液体中の分子の運動を司る分子間相互作用により決まる. 従って, その溶液構造の分子レベルでの理解が求められ, 理論的には, 主に古典分子動力学計算による研究が行われてきた [1]. イオン液体では電荷移動相互作用など量子的な相互作用が重要であると考えられるが, 従来の研究ではイオン液体の相互作用成分を詳細に検討した例は未だ少ない. 本研究では, 量子化学計算と有効フラグメントポテンシャル法を用いてイオン液体の分子間相互作用について調査するとともに, 分極相互作用を記述可能な有効フラグメントポテンシャル (EFP2) 力場 [2] の適用可能性を探ったので報告する.

計算方法 本研究では, 環境負荷が少ないアミノ酸から構成されたイオン液体をターゲットとして推進した. 具体的には, エチルメチルイミダゾリウムカチオン (emim^+) と, 最小のアミノ酸であるグリシンアニオン (gly^-) から成るイオン液体に注目し, 一対の分子ペアについて相互作用の計算を行った. 各イオンの構造について, 図 1 に示す. 図 1 の静電ポテンシャル図に示すように, emim^+ と gly^- は, emim^+ のイミダゾリウム環の正電荷をもつ H 原子と, gly^- の負電荷をもつカルボニル基で相互作用する. そこで, 系 (emim^+)(gly^-) の相対的な位置関係を系統的に発生させた 216 個の初期構造を準備し, それらについて MP2/aug-cc-pVDZ レベルの量子化学計算で, 基底関数重なり合わせ誤差 (BSSE) を考慮しつつ構造最適化を行った. 続いて, 構造最適化の結果得られた 30 個の異性体構造について, CCSD(T), MP2/aug-cc-pVXZ//MP2/aug-cc-pVDZ (X=D,T,Q) レベルの LMO-EDA 計算 (Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis [3]) を

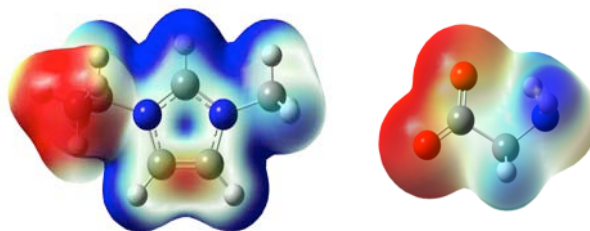


図 1 : emim^+ と, gly^- の静電ポテンシャル図

実施し、 gly^- と emim^+ の相互作用エネルギーを、静電相互作用 (ES)・交換反発相互作用 (EX)・分極相互作用 (POL)・分散相互作用 (DISP) に分割した。一方、 emim^+ と gly^- のそれぞれについて、MP2/aug-cc-pVDZ レベルの量子化学計算で構造最適化を行い、それらの構造を用いて EFP2 力場を作成した。最後に、量子化学計算の結果得られた分子対の最適化構造について、作成した EFP2 力場を用いて emim^+ と gly^- の分子間相互作用を計算し、イオン液体系での EFP 力場の分子間相互作用記述能力を調査した。

結果と考察 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ レベルのエネルギー分割解析結果と EFP2 の結果を表 1 に示す。各エネルギー成分とも *ab initio* VS EFP2 で概ね一致し、トータルの相互作用エネルギーも EFP2 レベルで良く再現された。相互作用成分の内、最大の成分は静電相互作用であったが、本系では予想どおり分極相互作用の影響も大きく、その大きさは静電相互作用の 20% 以上を占めることが分かった。分散相互作用については、全相互作用に対する割合は小さいものの EFP2 の結果が *ab initio* の結果に比して過大評価をしており、現在その要因を調査中である。当日は、他異性体構造の結果も含め、EFP2 力場によるイオン液体系の相互作用記述能力を詳細に議論する。

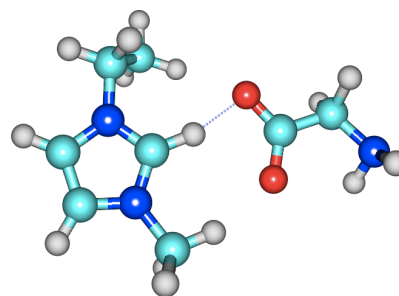


図 2 : $(\text{emim}^+)(\text{gly})$ の安定構造

表 1 系 $(\text{emim}^+)(\text{gly})$ の安定構造についてのエネルギー分割解析 (単位 kcal mol^{-1})

エネルギー成分	<i>ab initio</i>	EFP2
静電相互作用 (ES)	-109.0	-110.8
交換反発相互作用 (EX)	36.7	40.6
分極相互作用 (POL)	-25.1	-22.9
分散相互作用 (DISP: MP2)	-1.5	-9.1
(DISP: CCSD(T))	-2.6	
計	-98.9, -99.9	-102.1

参考文献

- [1] L. S. B. Marta, A. P. C. Joao, R. B. G. Jose, *Current Phys. Chem.* **4**, 151 (2014).
- [2] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11269 (2011).
- [3] P. Su, H. Li, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009).

謝辞

本研究の推進にあたり、分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせていただきました。ここに感謝致します。