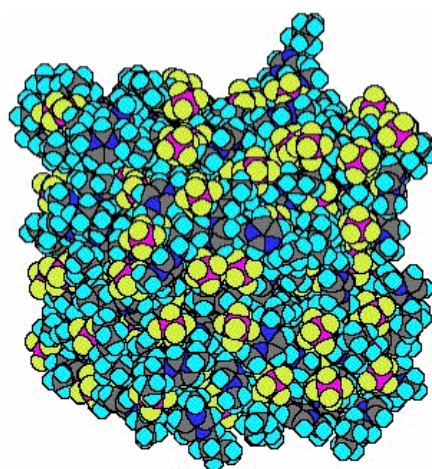


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-5. イオン液体
小項目	3-5-8. イオン液体の構造 (分子動力学)

#### 概要 (200字以内)

分子動力学計算はイオン液体の構造やイオンの運動を分子レベルで解明する方法として期待されており、最近ではイオン液体のマイクロ構造 (ドメイン構造)、界面構造、イオンの運動に係わる諸物性の研究に利用されるようになりつつある。古典分子動力学計算に必要な力場の拡張、精密化、第一原理分子動力学計算の高速化などの課題を解決することで、分子動力学計算がイオン液体の研究の有力な手法となることが期待されている。



分子動力学法で計算したイオン液体の構造

#### 現状と最前線

種々の実験手法によるイオン液体の研究が行われているが、分子動力学計算はイオン液体の構造やイオンの運動を分子レベルで解明する方法として期待されている。特にイオン液体のマイクロ構造 (ドメイン構造) や、気液界面、電極界面での液体構造の解明など、実験的な手法だけでは詳細な解析が容易でない分野の研究への利用が期待されている。また、量子化学計算はイオン間相互作用の解析、古典分子動力学計算用の力場の開発に必要な電荷分布の解析、側鎖の内部回転ポテンシャルの計算に利用されている。

Lynden-Bell らは 1,3-ジメチルイミダゾリウムからなるイオン液体の古典分子動力学計算を行い、動径分布関数やイオンの自己拡散係数などを 2001 年に報告している。イオン液体の古典分子動力学計算やイオン間相互作用の量子化学計算がその後数多く報告されているが、最近急速に論文数が増えている。

イミダゾリウムをカチオンとするイオン液体の分子動力学計算から、アニオンは 2 位の水素の近傍に存在する確率の高いことが報告されている。また、動径分布関数からはイミダゾリウム環とアニオンが交代で並んだ周期構造の存在することが指摘されている。分子動力学計算から得られた動径分布関数は中性子線回折の結果と良く一致している。Padua らは大規模な分子動力学計算を行い、極性の高いイミダゾリウム環とアニオンからなる 3 次元ネットワークとイミダゾリウムのアルキル側鎖からなる非極性のドメインが存在することを 2006

年に報告している。ドメイン構造の存在は実験からも示唆されているが、ドメイン構造がイオン液体の諸物性に与える影響はまだ十分に解明されていない。分子動力学計算によるさらに詳細な研究が期待されている。さらに、最近ではイオン液体の気液界面、イオン液体と水相との液液界面の研究にも分子動力学計算が利用されている。気液界面のシミュレーションからは界面構造、表面張力の議論も行われている。

分子動力学計算からは液体のミクロ構造だけでなく、イオンの運動に関する情報も得られる。自己拡散係数の計算なども報告されており、イオン伝導度の予測などへの利用も期待される。また、融解などの相転移の研究への利用や、大環状分子を使った界面での金属イオンの抽出に関するシミュレーションも報告されている。

古典分子動力学計算では力場を使って粒子間に働く力を計算し、粒子の運動をシミュレートする。初期のシミュレーションで使われた力場は、特定のイオン液体しか扱えないという問題があった。Lopes らは OPLS 力場を拡張し、シミュレーションで扱えるイオン種を増やすことを試みている。また、誘電分極の効果を考慮した精密な力場の開発も試みられている。力場の拡張、精密化が進むことで、種々のイオン液体のシミュレーションが可能となり、さらにイオン液体による溶媒和の研究なども可能になることが期待されている。

第一原理分子動力学計算では、粒子間に働く力を量子化学計算で評価するので、非常に大きな計算機資源を必要とする。一方、第一原理分子動力学計算には力場を必要としない、化学反応のような結合の組み替えを伴う現象を扱うことができるという利点がある。最近ではイオン液体の第一原理分子動力学計算も試みられている。

量子化学計算によるイオン間相互作用の解析も報告されている。イオン対の相互作用エネルギーは  $-80 \text{ kcal/mol}$  程度と報告されており、通常の水素結合などよりもはるかに強い相互作用である。イオン間の引力の大部分は静電力であり、誘電分極も引力に寄与している。イオンの種類によりイオン間相互作用の強さや方向依存性が異なり、これらの違いがイオン液体の物性に影響を与えていることが指摘されている。

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

液体構造の解明、界面構造の解明、自己拡散係数などの液体物性の予測、イオン液体の古典分子動力学計算のための力場の整備、誘電分極の効果を考慮した精密な力場の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

材料開発のための機能予測の実現、イオン液体の相転移のシミュレーション、第一原理分子動力学計算の高速化による複雑なイオン液体のシミュレーションの実現

#### キーワード

分子動力学シミュレーション、液体構造、ナノ構造、分子間相互作用、液体物性