

DFT 計算および MD シミュレーションによる イオン液体中の金属イオン溶媒和

梅林 泰宏¹・藤森 崇夫・藤井 健太・神崎 亮・石黒 慎一

概要

持続的社会的実現を目指す化学は、環境負荷の小さなグリーン溶媒として常温で液体の有機電解質—イオン液体—が注目され、様々な利用が提案されている。イオン液体の物性を分子レベルで理解できれば、その利用もさらに拡大されるであろう。本稿は、イオン液体とその金属イオン溶媒和について、実験と分子軌道計算や分子動力学計算の理論を組み合わせ、分子レベルで可視化して理解する試みについて紹介したい。

1. はじめに

現代物質文明を支える化学が、一方で、環境や生態に負荷を与えてきたことも事実だろう。人類の持続的発展やユビキタス社会の実現を考え、環境に調和し自然と共生しながら高い機能を維持する化合物群を創成する化学技術の開発が進められている。化学反応の多くは、液相、つまり、溶液を反応場とする。溶媒は、反応物や生成物に比べ圧倒的に使用量が多く、最も消費される化学薬品は溶媒であろう。溶媒には、目的反応に不活性な液体が選ばれる。多くは非水溶媒と呼ばれるが、揮発性有機物(Volatile Organic Compound ; VOC)であり、吸引すれば健康被害をもたらす。したがって、環境への拡散が懸念され、その排出が厳しく規制されている。そこで、非水溶媒の代替として、環境負荷の小さな溶媒“グリーン溶媒”が探索されている。

近年、水やアルコール、二酸化炭素などの超臨界状態を溶媒として利用する試みがある。しかし、超臨界状態には高温・高圧を必要とし、エネルギーコストの面から使いやすい溶媒とはいえない。また、誘電率が低下するためイオンを溶解させる能力が低下するなど制限も少なくない。最近、常温で液体である有機電解質—イオン液体—が注目されている。イオン液体は、有機物とイオンの両方を溶かすことができ、非水溶媒の代替としてだけでなく、次世代高密度エネルギーデバイス材料としても期待されている。一方で、イオン液体を液体や溶媒としての物理・化学を基礎的な立場から理解しようという試みも始まっている。イオン液体を分子レベルで明らかにし、巨視的な物性を微視的な観点で理解できれば、その利用はさらに拡大するだろう。

著者らは、実験と分子軌道計算や分子動力学計算とを組み合わせ、イオン液体を可視化しながら理解しようと試みている。本稿では、情報基盤センター高性能並列計算機を利用した分子軌道計算や分子動力学計算に焦点をあて、イオン液体の構造とダイナミクス、金属イオン溶媒和について可視化された分子論的描像を紹介したい。

2. イオン液体の分子構造

代表的なイオン液体陽イオン 1-メチル 3-エチルイミダゾリウム(EMI⁺)を図に示す。1992 年に Wilkes によってテトラフルオロほう酸塩が報告され、これが現在のイオン液体研究の契機となっている。3 原子の炭素と2原子の窒素による5員環イミダゾール骨格を持ち、窒素にメチル基とエチル基という異なるアルキル基が結合した非対称な構造である。イオン液体が、常温付近に融点を持つ理由として、非対称構造による格子エネルギーの低下が提案されている。固体から液体への相転移を考える場合、格子エネルギーよりも融解エンタルピーや融解エントロピーで考える方が適している。そこで、著者らは、イオン液体の融

¹ 九州大学 大学院理学研究院 化学部門 yumescc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

² 神崎亮, センター広報, Vol. 5, No. 2, (2005), 65-68.

解エントロピーに着目し、融解に伴うエントロピー増大の一因としてイオン液体の配座異性を考え、分子軌道計算を行った。従来、EMI⁺イオンの構造は、エチル基がイミダゾリウム平面とほぼ垂直(上図)と考えられていた。著者らの計算によれば、エチル基がイミダゾリウム平面上にある構造(下図)も、わずか 2~3 kJ mol⁻¹ 高いエネルギーを持つにすぎない。これは、両者が平衡混合物として存在することを示唆している。実際、Raman スペクトルから、両者が液体で平衡として存在することが示された。異性体平衡が存在することを 2 つの化学種の混合とする簡単な熱力学計算から異性化によるエントロピーの寄与を見積もることができる。異性化平衡は、EMI⁺イオン液体の融解エントロピー値の約 40%を説明することができる。

分子軌道計算では、電子の運動方程式を解き、電子のエネルギーや確率密度に関する情報を与える分子軌道を得る。分子軌道が得られれば、分子のさまざまなプロパティを計算でき、とても魅力的である。しかし、イオン液体は分子量が大きく(電子数が多い)、配座異性体のエネルギー差が小さいため(高精度の理論と大きな基底関数が必要)、イオン液体の計算には高性能並列計算機が不可欠である。詳細については、既報²を参照いただきたい。

3. イオン液体の液体構造とダイナミクス

液体の分子は並進運動の自由度を持つため、その位置が絶えず変化する。しかし、時間的・空間的に平均すれば、液体構造と呼ばれる構造体を形成している。イオン液体は、電荷を持つイオンが隣接しているため、強いクーロン力に支配される液体構造を形成する。異性化がエントロピー的にイオン液体の融点低下に寄与することは、イオン液体の液体構造やダイナミクスに異性化が影響することを示唆している。そこで、イオン液体の分子動力学計算を行い、イオン液体を分子レベルで可視化した。分子動力学計算では、液体構造情報を与える 2 体相関関数 $g(r)$ を得ることができる。 $g(r)$ は、中性子散乱で実験的に決定できるが、詳細な情報を得るには、分子に含まれる水素を重水素に位置選択的に置換した数種類の試料を必要とし、イオン液体ではあまり現実的ではない。そこで、著者らは、同様の情報を与える液体 X 線散乱実験により動径分布関数 $D(r)$ を決定し、分子動力学計算と比較した。実際、分子動力学計算による $g(r)$ は、 $D(r)$ をよく説明する。 $g(r)$ や $D(r)$ は、イオン液体中のイオンや原子間距離を定量的に考察するには便利であるが、イオン液体をイメージとして捉えるのに適しているとはいえない。むしろイオン周囲に分布する対陰イオンの存在確率を計算し、3 次元的に描くのがよい(空間分布関数 SDF)。図 1 に示した EMI⁺イオン周囲の雲は、対陰イオンの存在確率である。EMI⁺イオンの異性体により、エチル基近傍の対陰イオンの存在確率が大きく異なることがはっきりとわかる。

SDF から、EMI⁺イオンのエチル基がねじれる際に、EMI⁺イオンに対する対陰イオンの相対的な配置が変化するというイオン液体のダイナミックな描像が得られる。つまり、異性化と対陰イオンとの相対配置が同期した運動である。したがって、EMI⁺イオンの並進運動にも異性化の影響が現れるだろうと考え、それぞれの異性体の自己拡散係数を計算したが、大きな違いはなかった。これは何を意味するのだろうか？対陰イオンの相対的配置が異なることは、EMI⁺イオンの異性体が、それぞれ異なるポテンシャルを感じていることを意味する。したがって、並進運動では異なるポテンシャルによる活性化障壁を乗り越えて移動しなければならず、これは自己拡散係数に反映されるはずである。単に、異性体によるポテンシャルの差が小さいだけなのだろうか？これを解く鍵は、軌跡にあった。分子動力学計算では、各原子の運動方程式を解き、時々刻々と運動する分子の座標を得るため、並進運動の軌跡を

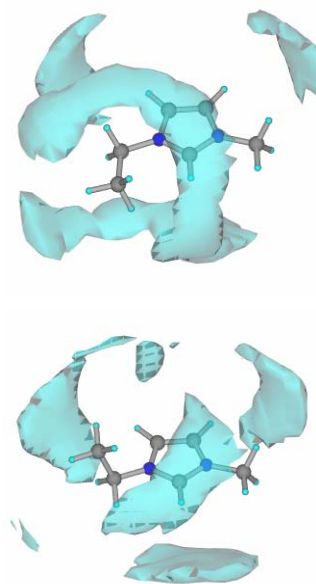


図 1:EMI⁺イオンとその周囲の陰イオンの存在分布 (上) 非平面構造 EMI⁺ (下) 平面構造 EMI⁺

得ることができる。EMI⁺イオンのそれぞれの異性体と対陰イオンの重心の軌跡を図2に示した。各イオンは擬格子を形成しており、擬格子近傍で並進運動する様子がわかる。自己拡散係数は実測値の1/3~1/5程度で、これが液体であることを示している。実際、擬格子点を交換する並進運動が1ナノ秒のシミュレーションで数回観測できる。EMI⁺イオンの並進運動は、擬格子点近傍のものが大多数であり、活性化障壁を越える必要のある擬格子点交換の並進運動が殆ど観測されない。このため自己拡散係数にその違いが反映されないのである。異性体による擬格子点交換の並進運動の違いを議論するには、統計力学的に考察するに十分なサンプリングを行う必要があり、これは非常に困難である。しかし、ここで得られたイオン液体のダイナミクスに関する描像は、分子性液体との本質的な相違を捉えているといえるだろう。

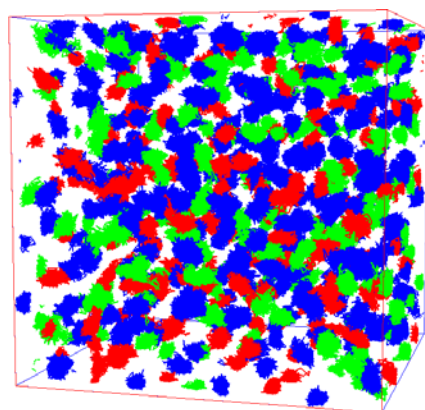


図2: イオン液体中のイオンの軌跡

分子動力学計算では、サイズ効果と呼ばれる誤差が知られている。これは、計算する分子数が少ないことに起因し、信頼できる結果を得るには、十分に大きな系で計算する必要がある。この点でもイオン液体の計算は計算機能力を必要とするが、イオン液体に特有の問題がある。イオン液体は、その動きが非常に遅いため、平衡化に長時間を要する。やはり、高性能並列計算機が必要である。著者らの経験では、IA32機での計算に比べ、VPPでは8PEで約2~3倍の計算速度であった。また、計算機は、単にcpuが速ければよいというものでもない。大きな系の長時間シミュレーションでは、各ステップでの記憶装置へのアクセスも無視できないようである。

4. イオン液体の金属イオン溶媒和

イオン液体の利用には、金属イオンや金属錯体を用いるものが少なくない。金属イオンをルイス酸とする有機合成反応やナノ粒子の合成、リチウムイオン2次電池や燃料電池などの電気化学デバイス、あるいは、原子力利用における放射性同位体金属イオンの回収などなどである。このうち、リチウムイオン2次電池での利用では、高い安全性の点で電気自動車や一般家庭用夜間電力逐電など大型用途の高エネルギー密度化が期待されている。ノートPCや携帯電話で利用されている現行リチウムイオン2次電池の多くは、非水溶媒にリチウム塩を溶解させている。この溶液中のリチウムイオンの構造はよく調べられている。では、イオン液体ではどうだろうか？著者らは、水や非水溶液で提案されたリチウムイオンの溶媒和構造をもとに、イオン液体中のリチウムイオンの溶媒和構造モデルを考え、分子軌道計算を行った。ここでは、イオン液体の陰イオンとしてビストリフルオロメタンスルホニルイミド(Tf₂N⁻)を選んだ。最適化されたリチウムイオンの溶媒和構造を図に示す。2つのTf₂N⁻イオンが、それぞれ2個の酸素原子をリチウムイオンに配位させた構造であり、Tf₂N⁻の対称性が異なる3つのモデルが考えられる。分子軌道計算によれば、

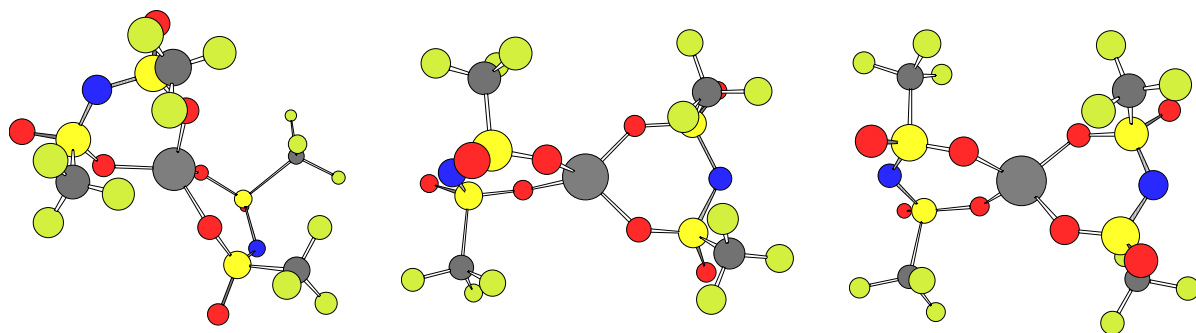


図3: イオン液体中のリチウムイオン溶媒和構造のモデル。左からTf₂N⁻イオンの対称性が、C₁-C₁、C₁-C₂およびC₂-C₂。

この3つのモデルはエネルギー差が殆どなく、平衡で存在することを示している。実際、Raman スペクトルから決定されたリチウムイオンの溶媒和数は 1.88 であり、このモデルの妥当性を示している。

イオン液体の中に、リチウムイオンを共存させて分子動力学計算を行えば、リチウムイオン溶媒和についてダイナミックな描像をえることができる。しかし、これにはリチウムイオンとイオン液体の相互作用を記述する正確な分子間ポテンシャルが不可欠である。このポテンシャルを分子軌道計算で見積もることができるが、やはり高性能並列計算機が不可欠だろう。

5. おわりに

化学の世界では、“分子設計”という言葉をよく耳にする。最近では、優れた分子軌道計算プログラムパッケージが利用可能で、それを使いやすくする GUI プリ・ポストプログラムも安価であり、使いやすく、好みのものを選ぶことができる。本学でも、MolStudio[®]や Gaussview[®]などいくつかのものが利用可能である。これらを利用し、モニターを見ながらマウスでクリックして文字通り“分子設計”が可能である。しかし、イオン液体のように、イオン間、分子間相互作用が物性をつかさどる凝縮物質は、そう簡単ではない。“分子間設計”が必要なのである。分子間相互作用をチューニングパラメータとして、分子の電子状態をリファイン、あるいは、イオンの動きをコントロールするといった、物性を機能にまで高めるには、電子状態を顕に取り扱いながらダイナミクスを考える必要があり、いかにも“重たい”計算である。計算機科学のさらなる発展に期待したい。

本稿で紹介した計算にあたって、情報基盤センター 渡部善隆助教授、富士通 竹内宗孝氏には大変お世話になりました。また、本稿で紹介した成果の一部は、佐賀大学 高椋利幸助教授、福岡大学 山口敏男教授との共同研究であり、実験に供したイオン液体の一部は、日本合成化学からご提供いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。