

有効フラグメントポテンシャル法による分子シミュレーション： イミダゾリウム系イオン液体の物性評価

○黒木 菜保子¹, 森 寛敏²

¹お茶大院人間文化創成科学, ²お茶大基幹研究院

g1670603@edu.cc.ocha.ac.jp

概要 有効フラグメントポテンシャル (EFP2) 法とは, 量子化学計算に基づいて開発された可分極力場の一種である。EFP2 法では, ポテンシャル化する分子を剛体回転子モデルとして取り扱い, 多極子展開と局在化軌道を用いて, すべての相互作用成分 (静電, 交換反発, 分極, 分散, 電荷移動相互作用) を第一原理的に計算する。したがって, EFP2 法を用いることにより, 量子化学計算と同程度の精度を保ったまま高速に分子間相互作用を計算することが可能である [1]。我々はこれまでに, EFP2 法が中性化学種のみならずイオン種間に働く相互作用も高精度に記述できることを報告してきた [2]。今回は, EFP2-MD によるイオン液体の溶液構造調査の具体例について報告する。

計算 図 1 のイオン液体系 $[\text{mmim}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を対象として, 以下の (1), (2) を行った。

- (1) 静電ポテンシャルの記述 構造最適化した $[\text{mmim}]^+$ について, MP2/aug-cc-pVDZ レベルで静電ポテンシャルを記述し, アニオンとの相互作用箇所を調査した。
- (2) EFP2-MD 計算 作成した EFP2 力場を用いて分子動力学計算を行い, 動径分布関数および角度分布関数の解析から, イオン液体の溶液構造について調査した。

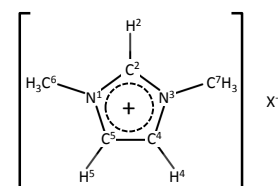


図 1 $[\text{mmim}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

結果と考察 図 2 (上) に示した $[\text{mmim}]^+$ の静電ポテンシャルより, $\text{C}^2\text{-H}^2$ には強い正電荷が広く分布しているのに対し, $\text{C}^{4,5}\text{-H}^{4,5}$ 周辺の比較的弱い正電荷の分布の仕方は, y, z 軸方向で異なることが明らかとなった。この結果は, $[\text{mmim}]\text{X}$ 中において, $[\text{mmim}]^+$ と X^- の相互作用の仕方には, 異方性があることを示す。図 2 (下) には, EFP2-MD 計算の結果得られた $[\text{mmim}]\text{Cl}$ の角度分布関数を示した。 $\angle\text{C}^2\text{-H}^2\cdots\text{X}^-$ と $\angle\text{C}^{4,5}\text{-H}^{4,5}\cdots\text{X}^-$ を比較すると, 前者の方が相互作用する Cl^- の頻度が高かった。これは, 静電ポテンシャルの結果とよく符合する。さらに, $\text{C}^2\text{-H}^2$ と相互作用する Cl^- は, 90° 付近にも存在することから, $[\text{mmim}]\text{Cl}$ 中では水素結合のみならず, π 相互作用も生じていると考えられる。当日は, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ についての結果も合わせて報告する。

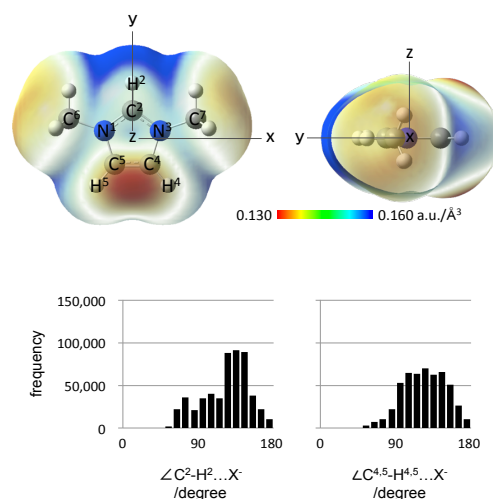


図 2 (上) 静電ポテンシャル図
(下) $[\text{mmim}]\text{Cl}$ の角度分布関数

参考文献 [1] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11269., [2] 黒木 菜保子, 森 寛敏, イオン液体中の分子間相互作用の記述精度: 古典力場, 量子化学計算, 有効フラグメントポテンシャル法の比較, 日本化学会春期年会 2015, 3PA-153, 船堀, 2015 年 3 月