

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17809

研究課題名(和文) 新規理論手法によるマイクロ相分離イオン液体の溶媒和効果の定量的解析

研究課題名(英文) Quantitative analysis of the solvation effects of microphase-separated ionic liquids with novel theoretical methods

研究代表者

中農 浩史(Nakano, Hiroshi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20711790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体中における色素分子の吸収スペクトルや電子移動自由エネルギーを効率良くかつ定量的に求めることの出来る、QM/MM-分子動力学法をベースとした新規手法の開発に成功した。極性領域・非極性領域にナノスケールで分離するイオン液体の溶媒構造を数値化して分類する手法を導入し、新規手法と組み合わせて解析することで、マイクロ相分離イオン液体が示す特異な溶媒効果の由来を原子レベルで詳細に理解することが可能になった。

研究成果の概要(英文)：Quantitative and efficient QM/MM-MD-based methods have been developed to calculate absorption spectrum of dye molecules and electron-transfer free energies in ionic liquids. An approach was introduced to map small spacial regions to polar or non-polar regions and then combined with the developed methods, which enables us to understand in detail the origin of the unique solvation effects of the microphase-separated ionic liquids at the atomic level.

研究分野：理論化学

キーワード：イオン液体 溶媒効果 スペクトル QM/MM

1. 研究開始当初の背景

長鎖アルキル基イミダゾリウムカチオンと適当なアニオンから構成される室温イオン液体は、アルキル基が集まった非極性領域と、イミダゾリウム環とアニオンが集まった極性領域にミクロ相分離することが知られている。化学反応の有効な溶媒の候補として期待されることから、ミクロ相分離イオン液体の極性や溶媒効果について、程度を知るだけでなく溶媒構造と原子間相互作用に基づいた理解が求められている。

一般に、溶媒に色素分子を溶解し、溶媒和による吸収エネルギーの変化(ソルバトクロミズム)を測定することで、溶媒の極性や溶媒効果が見積もられている。ミクロ相分離イオン液体でも測定されているが、まず色素分子がどの領域に存在するかが明らかでない。また各領域において相互作用がどれだけ異なるかも不明である。

不均一な溶媒構造を記述でき、かつその溶媒効果を取り入れた上でソルバトクロミズムや化学反応の自由エネルギー変化を定量的に評価する理論的手法として、高精度電子状態計算法を用いたQM/MM-MD法が挙げられる。しかし意味のある結果を得るためには溶媒構造を大量にサンプリングすることが必要のため、イオンの運動が遅いイオン液体では適用が困難であった。

2. 研究の目的

自由エネルギーに対する変分原理、エネルギーに対する摂動法を適用することで、極めて効率よく溶液内色素分子の吸収スペクトルを計算出来るQM/MM-MDベースの方法を開発する。

ソルバトクロミズムの測定には、色素分子の電荷移動励起に対応する吸収スペクトルが利用される。凝縮相内で起こる電荷移動励起、或いは電子移動反応を定量的に記述するための手法を開発する。その際、色素分子内の電荷分布が光吸収前後で大きく変わることに伴う溶媒の電子分極応答(非平衡溶媒和効果)を記述可能にする。

開発した方法を用いてイオン液体中での色素分子の吸収スペクトルや電子移動自由エネルギー曲線を計算し、同時に得られる溶媒和構造との相関を調べる。よく用いられる溶媒でも同様に計算し、イオン液体の特異性について新たな知見を得る。

3. 研究の方法

非平衡溶媒和を取り入れた、効率の良いQM/MM吸収スペクトル計算法の開発:

従来のQM/MM-MD法では、溶媒構造毎に基底電子状態計算と励起エネルギー計算を行う。扱う溶媒構造は数万以上になるのでそのままでは実現出来ない。そこで次の(a)、(b)のアイデアを導入する。(a)平均場QM/polarizable MM法(H. Nakano, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, **136**,

134107(2012))を利用し、溶液内における代表的な基底電子状態と励起電子状態を決定し参照状態とする。(b)溶媒構造の変化に伴う基底電子状態、励起電子状態における系のエネルギー変化は、それぞれの参照状態からのズレとして、最大二次までの摂動法で評価する。摂動項は分極可能力場を用いた古典MD計算のみから評価出来る。

これらにより、各溶媒構造において電子状態計算をすることなく、基底・励起電子状態の系のエネルギー、そして励起エネルギーを簡単に評価出来るようになる。摂動項には、電子励起によって色素分子の電荷分布が変化したことに対する溶媒の電子的応答が含まれている。必要な電子状態計算の回数が極めて少なく済むため、ソルバトクロミズムの評価において重要な高精度電子状態理論(MRMPやMCQDPT法)の使用も可能である。

溶媒構造の不均一性指標の導入:

ミクロ相分離とその溶媒効果について議論するためには、溶媒構造の不均一性を原子スケールで表現する指標が必要である。先行研究(Y. Wang, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18601 (2006))を参考にして、MD計算で得られたイオン液体の各溶媒構造に対し、空間を小さな領域に分割してある秩序パラメータを導入する。秩序パラメータの大小から、極性領域、非極性領域、それらの境界領域を判定する。色素分子周りの秩序パラメータの値と吸収エネルギーの相関をみることで、不均一溶媒構造と溶媒効果の関係を調べる。

溶液内電子移動自由エネルギーを評価するQM/MM法の開発:

イオン液体中で起こる電子移動反応に対する自由エネルギー曲線(マーカーカス曲線)をQM/MM-MDベースの方法で定量的に求めることが出来れば、電子移動を伴う種々の化学反応に対するイオン液体の溶媒効果について微視的なレベルでの知見が得られる。まず上記で述べたのと同じ理由で、従来のQM/MM-MD法だと収束した自由エネルギー曲線を得ることが非常に困難である。また電子移動前後の透熱電子状態計算が必要となるが、通常用いられる電子状態計算法では求められない。そこで、電子状態計算法としてConstrained DFT(CDFT)法(Q. Wu, T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A*, **72**, 024502 (2005))を用いて透熱電子状態を求め、溶媒構造のサンプリングと各透熱状態のエネルギー評価には述べたアイデアを適用し、電子移動自由エネルギー曲線の評価を可能にした。の場合と同じく、電子移動において重要な寄与をする非平衡溶媒和効果を考慮している。

4. 研究成果

各種溶媒に対する吸収スペクトル計算
開発した方法を用い、まず水や有機溶媒中の色素分子(*N,N*-dimethyl-4-nitroaniline)

の吸収スペクトルを計算した。表 1 に気相中での値からの変化 (レッドシフト) を示す。

表 1. 各種溶媒における *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline 最大吸収エネルギーのレッドシフト. 単位は eV.

	C ₆ H ₁₂	CH ₃ CN	H ₂ O
calc	0.38	0.69	0.95
expt	0.40	0.73	0.96

また図 1 には溶媒の熱揺らぎによるスペクトルの不均一広がりを示す。

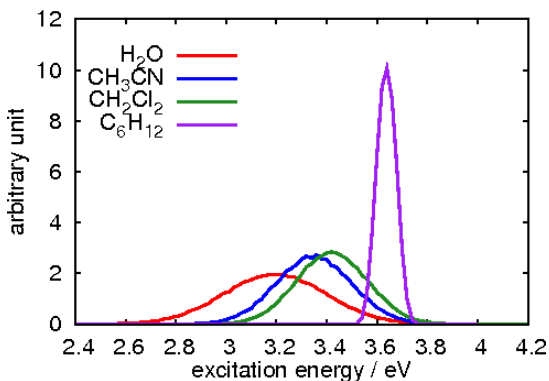


図 1. 各種溶媒における *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline 吸収スペクトルの不均一広がり.

QM 領域の電子状態計算レベルには高精度の MRMP2/CASSCF(12e, 10o)/6-311+G(2d, 2p) を用いた。また 1 ns のトラジェクトリからスペクトルの不均一広がりを評価した。

表 1 の結果から、計算値は実験値と良く対応しており、溶媒効果によるソルバトクロミックシフトを解析するにあたり十分な定量性があることが確かめられた。また図 1 から溶媒の違いによる不均一広がりの違いを見ることができ、溶媒和の大きさに加え揺らぎの幅についても知ることが出来た。

なお、従来の QM/MM-MD 計算でよくやられているように電子状態計算に半経験的手法を用いると、定性的にも不十分なソルバトクロミックシフトが得られてしまう。本研究のように、高精度で信頼性の高い電子状態計算法を用い、かつ 1 ns オーダーの十分に長いトラジェクトリを用いた場合のみ実験と対応した結果が得られる。これは開発した方法を用いてこそ為し得たことである。

色素分子の光吸収に伴う、周囲のシクロヘキサン分子の電子分極の度合いを調べたものが図 2 である。本手法では溶媒は分極可能場でモデル化されているため、電子励起により色素分子がより大きな双極子モーメントを持つのに応答して電子分極し、励起状態をより安定化させ、レッドシフトをより大きくする。この非平衡溶媒和効果が約 0.2 eV レッドシフトに寄与することが明らかになった。この知見も従来のアプローチでは得ることが困難である。

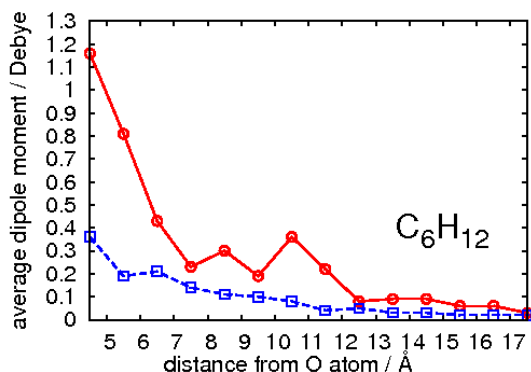


図 2. 色素分子の酸素原子からの距離に対する、シクロヘキサン分子が持つ双極子モーメントの平均値のプロット. 青破線が色素分子が電子基底状態、赤実線が色素分子が電子励起状態にあるときの値.

イオン液体中の色素分子の吸収スペクトル計算:

開発した手法を、ブチルメチルイミダゾリウムカチオンと Cl⁻, BF₄⁻, NTf₂⁻ アニオンからなるイオン液体に適用しアニオン依存性を調べた。ブチル基の場合マイクロ相分離は見られない。電子状態計算レベルは と同様に MRMP2/CASSCF(12e, 10o)/6-311+G(2d, 2p) で、イオン液体は分極可能場によってモデル化し、50 ns 以上のトラジェクトリから吸収スペクトルを計算している。イオン液体の溶媒構造のサンプリングに時間がかかるため現在も計算を続けているが、アニオンが BF₄⁻ の場合に得られた結果は実験値と良く対応しており、本手法は通常の液体だけでなくイオン液体にも有効であることが確認出来た。また色素分子 - イオン液体間静電相互作用の解析から、アニオンの違いがソルバトクロミックシフトにどのように影響するかについて知見が得られつつある。残りの計算を行いながら論文投稿の準備を進めている。

マイクロ相分離イオン液体における不均一溶媒構造と溶媒和効果の相関:

1-methyl-3-octylimidazolium(OMIM) カチオンと塩化物イオンからなるイオン液体中に色素分子 *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline を溶かした系に、開発した方法を適用し吸収スペクトルを計算した。10 ns のトラジェクトリを異なる初期条件を用いて 10 本以上用意し、それぞれに対して吸収スペクトルと溶媒構造を評価した。

得られた溶媒構造を確認すると確かにマイクロ相分離することが確認出来た。相分離構造は 10 ns の間大きくは変化しないこと、また溶媒構造は初期構造に依存することがわかった。図 3 (左) に、あるトラジェクトリから得たスナップショットを示す。プラスに帯電したイミダゾリウム環と塩化物イオンを赤色で示し、オクチル基を緑色で示した。

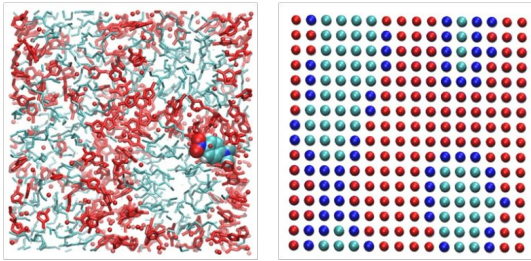


図3. (左) [OMIM][Cl] イオン液体の溶媒構造の一つ. 赤は極性部位 (イミダゾリウム環と塩化物イオン) を示し、緑は非極性部位 (オクチル基) を示す. (右) 秩序パラメタを用いて左図の空間の各点を領域に分類した結果. 赤が極性領域、緑が非極性領域、青が境界領域であることを示す.

図から確かに極性領域と非極性領域への分離が見取れる。まず空間の各点がどの領域に属するかを議論出来るようにするため、空間を小さなブロックに分割し、それぞれのブロックについて次の秩序パラメタ $h(i)$ を評価する：

$$h(i) = \sum_{\text{cation}}^N \exp\left(-\frac{r_{i,\text{imida}}^2}{\sigma^2}\right) + \sum_{\text{anion}}^N \exp\left(-\frac{r_{i,\text{anion}}^2}{\sigma^2}\right) - \sum_{\text{cation}}^N \exp\left(-\frac{r_{i,\text{alkyl}}^2}{\sigma^2}\right)$$

右辺第1と2項目は i 番目のブロックの近くにどれだけイミダゾリウム環とアニオンが存在するかによって由来し、第三項はオクチル基がどれだけ存在するかによって由来する。 $h(i)$ の値が大きければ極性領域、小さければ非極性領域、中間の値であれば境界領域と判定する。結果は図3(右)のようにミクロ相分離した溶媒構造を大体良く表すことが出来た。この $h(i)$ の時間変化を追い、10 ns の間でミクロ相分離の様子の変化は小さいこと、またそれゆえ溶媒構造はトラジェクトリの初期構造に大きく依存することがわかった。

次に色素分子がどの領域に存在するかを表すために、色素分子を中心に据えた秩序パラメタ h' を導入した：

$$h' = \sum_{\text{cation}}^N \exp\left(-\frac{r_{\text{slt},\text{imida}}^2}{\sigma^2}\right) + \sum_{\text{anion}}^N \exp\left(-\frac{r_{\text{slt},\text{anion}}^2}{\sigma^2}\right) - \sum_{\text{cation}}^N \exp\left(-\frac{r_{\text{slt},\text{alkyl}}^2}{\sigma^2}\right)$$

$h(i)$ との違いは空間のブロックが色素分子になっただけである。 h' の大小により色素分子が極性領域と非極性領域のどちらに存在するかを判定出来る。複数の 10 ns のトラジェクトリに対し h' を評価した結果から、色素分子 (*N,N*-dimethyl-4-nitroaniline) はどちらの領域にも存在し、またそれぞれの領域に滞在する時間は数 ns 程度と見積もられた。更に各溶媒構造において h' の値と吸収エネルギーを共に計算することで、色素分子周辺の溶媒構造と溶媒効果の相関を調べることが出来る。この解析から、極性領域側に存在する場合、非極性領域側に存在するよりレッドシフトが約 0.1 eV 程大きくなり、またスペクトルの不均一拡がりの幅はわずかに大きくなることわかった。カチオンのアルキル鎖がオクチル基の場合、非極性領域の幅は今回対象とした色素分子の大きさと大体同じぐらいなので、どちらの領域側に存在しても色素

分子とイオン液体間の静電相互作用はそこまで変わらず、違いはそれ程大きく現れなかった可能性がある。アルキル基をより伸長するとどうなるかを調べる必要がある。また秩序パラメタを用いた空間の領域分割法、溶質周りがどの領域であるかの判定方法に不十分な点が残っているため、更なる検討を進めなければならない。

溶液中の電子移動自由エネルギー曲線を計算する手法の開発とイオン液体への応用：

「研究の方法」で述べた方法を実装し、まずは新規手法の有効性を検証するため、DMSO 溶液内 formanilide-anthraquinone dyad (FAAQ) の分子内逆電子移動過程に適用し自由エネルギー曲線を評価した (図4)。電子計算レベルは B3LYP(CDFT)/6-31G(d) とし、DMSO は分極可能能力場でモデル化した。自由エネルギー計算に必要な溶媒構造は、合計 15 ns 以上のトラジェクトリから得た。

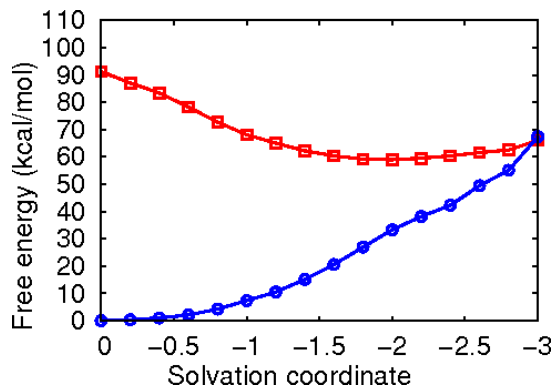


図4. DMSO 中 FAAQ dyad 逆電子移動についての自由エネルギー曲線. 横軸はある溶媒和座標. 赤線は電荷分離状態、青線は電荷再結合状態に対応する. 逆転領域において曲線が交差している.

自由エネルギー曲線から逆電子移動の反応自由エネルギー (ドライビングフォース) と再配列エネルギーを得ることが出来る (表2)。

表2. DMSO 中 FAAQ 逆電子移動過程についてのドライビングフォース G と再配列エネルギー. 単位は eV.

	calc	expt
G	2.56	2.24 ~ 2.68
	1.40	1.53 ~ 1.78

計算値は実験値と良く一致し、新規手法が有効であることが確かめられた。

本手法を [EMIM][AlCl₄] イオン液体を含む各種溶媒中でのヘミキノ型分子内電子移動自由エネルギー計算に適用した。電子状態計算レベルは B3LYP(CDFT)/6-31G(d) で、溶媒は分極可能能力場でモデル化し、自由エネルギーの評価には合計数 10 ns のトラジェクトリを用いた。図5に全ての溶媒についての結果を示す。溶媒構造の統計サンプリングが困難であるイオン液体についても十分に収束した結果が得られた。有機溶媒について溶媒の

極性の高さや曲線の曲率の大きさが大体相関し、プロトン性溶媒だとさらに大きくなることがわかる。この電子移動反応に対する[EMIM][AlCl₄]の溶媒効果は、極性有機溶媒であるアセトニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイトより少し大きく、プロトン性有機溶媒であるメタノールより少し小さいことが示唆される。

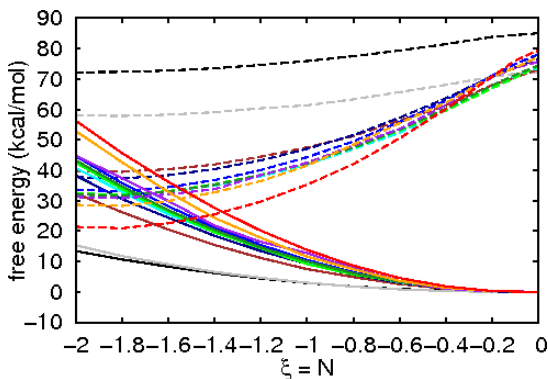


図 5. 各種溶媒中でのヘミキノン型分子内電子移動に対する自由エネルギー曲線。横軸はある溶媒と座標。実線は電荷再結合状態、破線は電荷分離状態に対する結果。(黒)気相、(灰)トリクロロメタン、(茶)テトラヒドロフラン、(濃青)ジクロロメタン、(シアン)ジメチルスルホキシド、(緑)プロピレンカーボネイト、(濃緑)エチレンカーボネイト、(青)アセトニトリル、(紫)イオン液体[EMIM][AlCl₄]、(橙)メタノール、(赤)水。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato, Introducing the mean field approximation to CDFT/MMpol method: Statistically converged equilibrium and nonequilibrium free energy calculation for electron transfer reactions in condensed phases, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, **146**, 2017, 15401-1 ~ 15401-16
DOI: 10.1063/1.4979895

Yusuke Matsumi, Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato, Constant-potential molecular dynamics simulations on an electrode-electrolyte system: Calculation of static quantities and comparison of two polarizable metal electrode models, *Chemical Physics Letters*, 査読有, **681**, 2017, 80~85,
DOI: 10.1016/j.cplett.2017.05.032

Ken Kajita, Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato, A theoretical study on the optical absorption of green fluorescent protein chromophore in solutions, *Molecular Simulation*, 査読有, **43**, 2017, 997~1003,
DOI: 10.1080/08927022.2017.1315769

Kenji Hirano, Hiroshi Nakano,

Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, Photo absorption of p-coumaric acid in aqueous solution: RISM-SCF-SEDD theory approach, *Journal of Computational Chemistry*, 査読有, **38**, 2017, 1567~1573,
DOI: 10.1002/jcc.24784

Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato, An Ab Initio QM/MM-based approach to efficiently evaluate vertical excitation energies in condensed phases including nonequilibrium solvation effect, *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, **120**, 2016, 1670~1678

〔学会発表〕(計 6 件)

Hiroshi Nakano, QM/MM free energy calculation for electron transfer reactions, *Free energy calculations: Three decades of adventure in chemistry and biophysics* (Telluride, Colorado), 招待講演, 国際学会, 2017

中農 浩史, 電極 電解液界面における電子移動の微視的理解: 新規第一原理計算手法の開発, 若手が描く分子理論の未来 (東北大学, 仙台), 招待講演, 2017

中農 浩史, 佐藤 啓文, イオン液体が示すソルバトクロミズムを定量的に調べるための理論計算手法の開発, 第 7 回イオン液体討論会 (金沢市文化ホール, 金沢), 2016

Hiroshi Nakano, Takuya Nagaoka, Hirofumi Sato, Ab Initio QM/MM calculations of the solvatochromic shifts of a chromophore in ionic liquids, 56th Sanibel Symposium (St Simons Island, Georgia), 国際学会, 2016

中農 浩史, 佐藤 啓文, 平均場 CDFT/MM 法の開発と電子移動反応への応用, 第 18 回理論化学討論会 (大阪大学, 豊中), 2015

長岡 卓弥, 中農 浩史, 佐藤 啓文, ミクロ相分離イオン液体が示すソルバトクロミズムの理論的評価, 第 6 回イオン液体討論会 (同志社大学, 京田辺), 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中農 浩史 (NAKANO, Hiroshi)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20711790