

平成 21年 5月 18日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18540407

研究課題名（和文）イオン液体の統計力学

研究課題名（英文）Statistical Physics of ionic liquids

研究代表者

吉森 明 (YOSHIMORI AKIRA)

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号 90260588

研究成果の概要：イオン液体における融点の問題を密度汎関数法を使って研究した。ただし、ここでいう密度汎関数理論は古典液体の理論で、電子状態理論とは違う。まず、点電荷を持った剛体球系の融点を計算し、現実のイオン液体の低融点を説明した。次に、より複雑な系の融点を計算する理論を開発し、極小が2つあるポテンシャルの系で、広い範囲の相図を計算した。また、ガラス転移における配置エントロピーと比熱の関係を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1100000	0	1100000
2007 年度	1000000	300000	1300000
2008 年度	1000000	300000	1300000
年度			
年度			
総計	3100000	600000	3700000

研究分野：化学物理

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：固液相転移、密度汎関数理論、液体論、熱力学的摂動論、MSA

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは、分子同士がクーロン相互作用しているのにも関わらず、熔融塩などに比べ融点が低く、常温で液体状態を保つことが出来る物質群をいう。天然には存在せず、最近合成された。蒸気圧がゼロで、様々な物質を溶解させ、かつイオン伝導度も大きいことなどの、通常の液体にはない様々な性質があるために、化学反応の媒体や材料として注目を浴びている。さらに、正負の電荷を持った構成分子の組み合わせを変えることで、さまざまなイオン液体をデザインできるので、材料としても期待されている。

また、この研究が開始されるまで、化学物理の多くの対象は、天然の物質で、合成されたもの研究はほとんどなかった。イオン液体は、これまでにないまったく新しい物質であり、低融点やダイナミクスなど、統計力学の根本的な問題と結びつけて研究されるのは、この研究が始めてであった。

さらに、原理的な問題として、融点に対する分子の大きさの効果の問題がある。イオン液体の低融点の原因の1つとして分子の大きさが考えられるが、大きさの効果はそれまで明らかになっていなかった。

## 2. 研究目的

イオン液体における物理的な問題を密度汎関数法を使って研究する。ただし、ここでいう密度汎関数理論は古典液体の理論で、電子状態理論とは違う。

期間中に以下の点を明らかにすることを目的とした。

(1) イオン液体の低融点の原因をさぐるために、単純なモデル分子をつくり、分子の大きさが融点に及ぼす影響を明らかにする。

(2) 遅い緩和がイオン液体のどの性質から来るのか明らかにする。特に溶かした溶質分子の電荷分布に対するイオン液体の応答 (溶媒和ダイナミクス) に注目する。溶媒和ダイナミクスは、溶質と溶媒の相互作用が急に変わるために、溶媒分子がエネルギー的に不安定な状態になるが、やがて時間が経てば緩和する現象をいう。時間分解蛍光スペクトルで測定することが出来るので、この10年ほど、水やアセトニトリルなどの極性溶媒で盛んに研究された。イオン液体でも実験がされ、これまで研究された極性溶媒より3桁ほど遅い緩和が測られている。

## 3. 研究の方法

### (1) 密汎関数理論

この理論は、相転移の研究に比較的簡単な計算で優れた結果を出す。特に剛体球の固液相転移の計算に定量的な成功をおさめた。系のサイズに制限のある計算機シミュレーションなどの方法に比べ、原理的に無限系を扱える利点がある。

具体的には、粒子の密度場の汎関数として、自由エネルギーを定義する。この自由

エネルギー汎関数は、非平衡の密度場も含んでいるが、平衡の密度場で最小になるよう、変分原理を持っている。したがって、変分理論の一種と考えられる。実際の計算には、汎関数微分を厳密に取るよりも、密度場に試行関数を使い、変分パラメータを最小にする事により、近似的な平衡の密度場を得る。

また、自由エネルギーの汎関数も厳密には求められないので、近似法が色々工夫されている。この研究で使ったのは、理想気体の分は厳密に取り、それ以外の部分は、液体の様な密度場からのずれで展開して3次以上を無視するRY近似と、展開を使わない有効密度場法を使った。

### (2) 熱力学的摂動論

密度汎関数法は剛体球系では、比較的少ない計算で、良い結果を与えるが、引力がある系では精度を上げようとすると、計算が複雑になる場合が多い。そこで、引力を摂動的に扱う方法がある。その場合、無摂動系として剛体球を選び、斥力の剛体球系からのずれは、WCA法で処理する。液相、固相の両方とも、引力の自由エネルギーに対する寄与は摂動的に剛体球の動径分布関数により計算する。固相、液相の自由エネルギーを計算し、共通接線により、共存相を決める。

## 4. 研究成果

(1) まず、簡単なモデル系 (点電荷 + 剛体球) で、融点を計算した。汎関数は、PY近似を使い、直接相関関数はMSAで計算した。等圧下のもとでイオンを半径を変化させ、融点に対する依存性を明らかにした。現実のイオン液体と融点の高い単分子溶融塩の半径比で充分融点の低下が説明できる事がわかった。

(2) 次により複雑な系の融点を計算するために密度汎関数法と熱力学的摂動論を組み合わせた理論を開発した。イオン液体に応用する前に、粒子間の相互作用ポテンシャルに2つの極小がある系の融点を計算した。この系の3次元系の有限温度での相図を明らかにする事に成功した。また、計算機シミュレーションで結晶が見られなかったパラメータで、その原因を明らかに出来た。共存相が他のパラメータに比べ極端に広がるために、核形成の頻度が少なくなり、シミュレーションで結晶が得られないことが分った。

(2) イオン液体はガラス転移を起こす事が知られている。そこで、当初の計画にはなかったが、イオン液体のガラス転移を研究した。ただし、成果としては、ガラス転移の一般論にとどまった。配置エントロピーと比熱の関係を明らかにする理論を開発し、2準位系とアインシュタイン振動子系に応用した。従来行われて来た比熱の実験データから配置エントロピーを計算する方法が、厳密でないことを明らかにし、2準位系で15

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

1. T. Nakamura and A. Yoshimori:  
“Derivation of the nonlinear fluctuating hydrodynamic equation from the underdamped Langevin equation”,  
J. Phys. A: Math. Theor., 42, 065001 (2009).  
査読あり
2. T. Odagaki and A. Yoshimori:  
“Free Energy Landscape Theory of Glass Transition and Entropy”,

J. Non-Crys. Solids, 355, 681–685 (2009).

査読あり

3. A. Yoshimori:  
“New conditions for validity of the centroid molecular dynamics and ring polymer molecular dynamics”,  
J. Chem. Phys., 128, 234105 (2008).  
査読あり
4. 吉森明, 稲吉裕子, 秋山良:  
“Yamaguchi theory and Van der Waals picture”,  
物性研究, 91, 713 (2009).  
査読無し
5. A. Yoshimori A molecular theory of large-solute diffusion Condensed Matter Physics, 10, 563, 2007
6. T. Yoshidome, A. Yoshimori and T. Odagaki Free energy landscape and cooperatively rearranging region in a hard sphere glass Phys. Rev. E, 76, 021506, 2007 (7 pages)
7. Free energy landscape and CRR of glass-forming substance, Takashi Yoshidome, Akira Yoshimori and Takashi Odagaki Flow Dynamics: The second international conference on flow dynamics, edited by M. Tokuyama and S. Maruyama, AIP Conference Proceedings 832, 188-191 (2006).
8. Construction of the free energy landscape by the density functional approach, Takashi Yoshidome, Akira Yoshimori and Takashi Odagaki Journal of the Physical Society of Japan, Vol.75, No.5, 054005, 2006 (4 pages).

9. Nonlinear effects on solvation dynamics in simple mixtures, Shuhei Murata and Akira Yoshimori The Journal of Chemical Physics, Vol. 125, 244501 (2006) (8 pages).
10. Free energy landscape approach to glass transition, T. Odagaki, T. Yoshidome, A. Koyama, and A. Yoshimori Journal of Non-Crystalline Solids. 352, 4843-4846 (2006).

[学会発表](計 22 件)

1. 第 114 回日本物理学会九州支部例会、大きな粒子の拡散と溶媒の分布関数 ( 九大理 ) 稲吉裕子, 吉森明, 秋山良、2008 年 12 月 6 日 (土曜日)、福岡工業大学
2. 第 114 回日本物理学会九州支部例会、DNA の電子移動についての理論的研究 ( 九大院理 ) 姫野 貴紀, 吉森明、2008 年 12 月 6 日 (土曜日)、福岡工業大学
3. 第 114 回日本物理学会九州支部例会、密度汎関数法による固液相転移の研究 ( 九大院理 ) 平井安由美 A, 吉森明, 小田垣孝、2008 年 12 月 6 日 (土曜日)、福岡工業大学
4. T. Odagaki and A. Yoshimori Unifying concepts in glass physics IV "Free energy landscape and configurational entropy" (招待) Nov. 25(Tue) - 28(Fri), 2008, Kyoto University
5. 2nd Mini-Symposium on Liquids Yamaguchi theory and Van der Waals picture, Akira Yoshimori.(招待)
6. 2nd Mini-Symposium on Liquids: Study of solid-liquid transition us-

- ing a perturbation theory, A. Hirai, A. Yoshimori, T. Odagaki.(ポスター)
7. 2nd Mini-Symposium on Liquids: Diffusion of a large particle and radial distribution function, Y. Inayoshi, A. Yoshimori, R. Akiyama.(ポスター)
8. 日本物理学会 2008 年秋季大会 21aVA-12 907 ガラス転移における配置エントロピーと熱容量 吉森明, 小田垣孝, 大久保毅 A 九大理, 阪大理 A 領域 12
9. 日本物理学会 2008 年秋季大会、20aPS-112 1736 大きな粒子の拡散と動径分布関数 稲吉裕子, 秋山良, 吉森明 9 月 20 日 23 日、岩手大学
10. Akira Yoshimori, A theory of large-solute diffusion, The 5th Open Workshop for Chemistry of Biological Processes Created by Water and Biomolecules (Nara Prefectural New Public Hall, 2008 年 1 月 24 日 (木)・25 日 (金))
11. 浴本亨, 小田垣孝, 吉森明、自由エネルギーランドスケープ描像に基づく過冷却液体の遅い緩和、第 113 回日本物理学会九州支部例会、大分大学、12 月 1 日
12. T.Ekimoto, T.Odagaki and A.Yoshimori, Slow dynamics in the free energy landscape, Symposium on the 50th anniversary of the Alder transition - Recent Progress on Computational Statistical Physics -, ウェルシテイ金沢, 2007 年 11 月 29 日 ~ 30 日
13. A. Yoshimori, T. Odagaki, T. Yoshidome and T. Ekimoto, Free energy landscape and glass transition Fukuoka International

Workshop on Unifying Concepts of Glass Transition, Kyushu University, November 22-24 (Invited) 2007

14. T. Ekimoto, T. Odagaki and A. Yoshimori, Fast, Slow, and Johari-Goldstein processes in the free energy landscape, Fukuoka International Workshop on Unifying Concepts of Glass Transition, Kyushu University, November 22-24 2007
15. T. Ekimoto, A. Yoshimori, and T. Odagaki, Separation of dynamics in the free energy landscape, The 5th international workshop on complex systems, Sendai, Japan, September 26 - 28, 2007
16. 日本物理学会 第62回年次大会(北海道大学9月21日-24日) 吉森明 「大きな溶質の拡散における溶媒との相互作用の効果」(23日)
17. T. Ekimoto, A. Yoshimori, and T. Odagaki, Relaxation processes in the free energy landscape, 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics, Genova, Italy, July 9-13, 2007
18. 日本物理学会 2007年春季大会(鹿児島大学3月25日-28日) 浴本亨、吉森明、小田垣孝 “自由エネルギーランドスケープを用いたガラス形成物質の緩和過程”(20日)
19. 日本物理学会 2007年春季大会(鹿児島大学3月25日-28日) 吉留崇, 吉森明, 小田垣孝 “自由エネルギーランドスケープの鞍点の高さの分布”(20日)
20. 吉留崇, 吉森明, 小田垣孝, 剛体球系

における自由エネルギーランドスケープと協調再配置領域, 第12回日本物理学会九州支部例会(鹿児島大学, 12月9日)

21. 吉留崇, 吉森明, 小田垣孝 剛体球ガラスにおける協調再配置領域の密度依存性, 日本物理学会 2006年 秋季大会(千葉大学, 9月25日)
22. 吉留崇, 吉森明, 小田垣孝 Cooperatively and simultaneously rearranging region in the free energy landscape, 第13回理論化学シンポジウム(湘南国際村センター, 9月14日16日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉森 明 (YOSHIMORI AKIRA)  
九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号 90260588

### (2) 研究分担者(連携研究者)

小田垣 孝 (ODAGAGI TAKASHI)  
九州大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号 90214147

墨 智也 (SUMI TOMONARI)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 40345955

### (3) 研究協力者

吉留 崇 (YOSHIDOME TAKASHI)  
九州大学・大学院理学府・博士課程後期