

全原子モデルを用いたイオン液体の シエアシニングの解明

Elucidation of Shear-thinning in Ionic Liquids Using All-atom Models

高度情報科学技術研究機構
山田 達矢、手島 正吾

液体に与えるせん断速度を増加させた場合に、片栗粉の水溶液では粘度が増し、マヨネーズでは粘度が減り、そして、水では粘度が変わらない、などの異なる振る舞い起こすことが知られていて、それぞれ、シエアシニング流体、シエアシニング流体、そして、ニュートン流体と呼ばれている。この様な、変形や流動に関する学問はレオロジーと呼ばれて注目されており、振る舞いの違いがどの様な物理的メカニズムに起因するのか、研究が行われている。本研究では、凝集し易いカーボンナノチューブ (CNT) を分散させることができるイオン液体について、その流動性を非平衡全原子分子動力学シミュレーションによって計算し、シエアシニングの振る舞いを起こす原因を調査した。その結果、Eyringモデルに従って、イオン分子がせん断流内で1つの準安定状態から別の準安定状態に移動するときに遭遇する見かけのエネルギー障壁の低下が生じることが判明し、これがシエアシニングの原因であることを突き止めた。流体の粘性の振る舞いを分子レベルで説明できることの一例を以下で紹介する。

1. イントロダクション

イオン液体は低い蒸気圧、高い熱安定性、イオン伝導性を示す [1-3]。また、イオン液体に 1wt%程度のカーボンナノチューブ (CNT) を混和すると、CNTがよく分散したバッキーゲル [4, 5] が得られ、従来の潤滑剤では使用できない過酷な条件下での役割が期待されている [5, 6]。イオン液体は、せん断速度の上昇に伴って粘度が低下するというシエアシニング現象を示し [7, 8]、このことは潤滑剤としての機能に大きく関与する。

イオン液体のシエアシニング現象に関して、平衡分子動力学 (EMD) および非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションを用いた先行研究 [9-13] が行われている。ここでは主に、せん断速度の増大に伴ってイオンの配置がどのように変化するかについて注意が向けられてきた。せん断流れのない状況

では、陰陽両イオンの配置は、静電相互作用による秩序構造を持つ。簡潔に言えば、陰(陽)イオンの近傍には陽(陰)イオンが分布しやすく、その結果、各イオンは逆の電荷をもつイオンに囲まれている [11]。Yamaguchiは、シエアシニングが始まるせん断速度付近において、イオン配置の秩序構造もまた変化し始めることを報告した [10]。同様の結果が、逆非平衡分子動力学 (RNEMD) シミュレーション及び分極力場を用いたBernardinoらの研究によっても報告されている [13]。また、Van-Oanhらは、イオンの回転緩和時間 τ_{rot} とシエアシニングの開始せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ が、 $\dot{\gamma}_c = 1/10 \tau_{rot}$ の関係にあると報告している [12]。

以上で紹介した通り、イオン液体のシエアシニングとイオン配置の変化の関係性は示されているが、イオン液体がシエアシニングを

示す仕組みの物理化学的側面は未だ不明のまま残されている。そこで本研究では、イオン分子間のエネルギーの観点からイオン液体のシェアシンングを定量的に説明することを試み、そのために、Eyringモデルに注目した。

マクロな粒子系や、ポリマーが示すシェアシンングについては、Eyringモデルに基づいた説明がなされている [14]。図1 (b) に

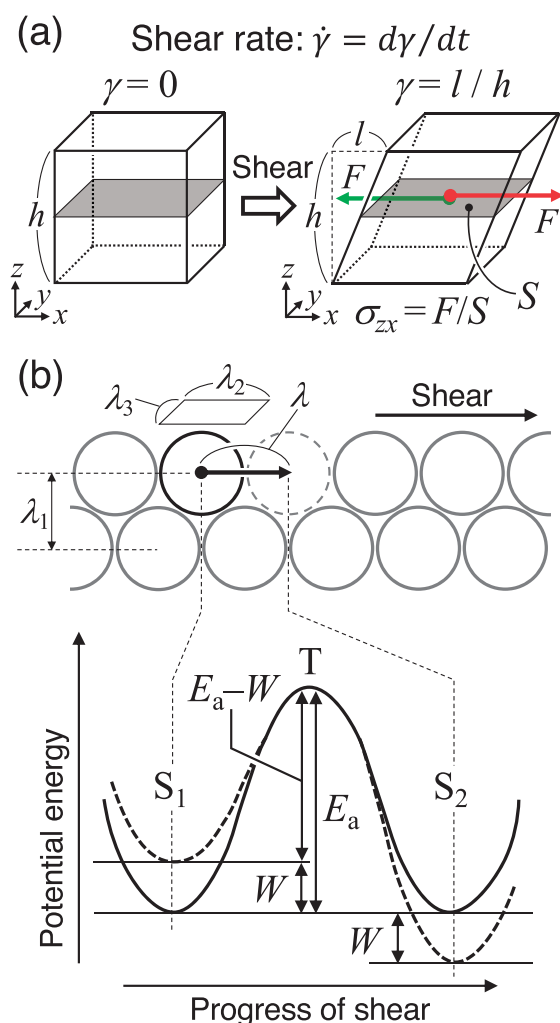


図1 (a) 単純なせん断流れ下におけるせん断速度 $\dot{\gamma}$ 、及び、せん断応力 σ_{zx} の定義。

(b) Eyringモデルにおけるせん断流れの模式図。せん断流れは、エネルギー的に準安定な状態（黒実線の円、状態 S_1 に対応）から隣接する準安定状態（灰色破線の円、状態 S_2 に対応）への分子の移動という、微視的な分子位置の遷移の集まりによって表現される。

示すように、Eyringモデルでは液体の流動を、各分子がエネルギー的に準安定な状態 S_1 から、他の分子との相互作用から生じる高さ E_a のポテンシャルエネルギー障壁 T を越えて、別の準安定状態 S_2 に移行する遷移の集まりとして表現する。そして、液体に外部からせん断応力が与えられている場合、この分子の遷移には、熱運動だけでなく、系のせん断応力に由来する機械的仕事 W もまた関与する。

一般的に、体積 V の流体がせん断応力 σ の下でひずみ量 γ だけせん断変形を受けるとき、この流体に与えられる機械的仕事は $W = \sigma V \gamma$ で表される。これを一つの分子に当てはめることを考える。図1 (b) に示すように、液体中の分子層間の間隔を λ_1 、流速方向の分子の長さを λ_2 、せん断流の渦度方向の分子の長さを λ_3 、そして、隣接する2状態の間隔を λ で表す。すると、1つの分子の占有体積は $V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ となり、分子が状態 S_1 から障壁 T まで移動するために必要なせん断ひずみ量は $\gamma = d / \lambda_1$ （ここで $d = \lambda / 2$ を用いた）となり、結果として、 $S_1 \rightarrow T$ までの遷移の間に一つの分子に与えられる機械的仕事は $W = \sigma \lambda_2 \lambda_3 d$ で表される [14]。分子が S_1 の位置から見た障壁 T の見かけの大きさ $E_{a,app}$ は、 W によって押し下げられ、 $E_{a,app} = E_a - W$ となる。この結果、より大きなせん断速度 $\dot{\gamma}$ では、より大きな内部応力 σ によって分子に与えられる機械的仕事 W が増大し、 $E_{a,app}$ がより減少し、分子の遷移が大幅に促進され、最終的に液体の粘度が減少する。以上のことをEyringモデルにおいて詳しく考察すると、せん断速度の増大に伴うせん断粘度の低下が次式のように導かれる [14]。

$$\eta = \frac{2k_B T}{\dot{\gamma} \lambda_2 \lambda_3 \lambda} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\gamma} \eta_0 \lambda_2 \lambda_3 \lambda}{2k_B T} \right) \quad (式1)$$

ここで、 k_B 、 T 、及び、 η_0 は、それぞれ、ボルツマン定数、絶対温度、及び、低せん断速度の極限におけるせん断粘度である。

イオン液体のシェアシニングの仕組みがEyringモデルに基づくものであるならば、イオン液体の粘度曲線 ($\dot{\gamma} - \eta$ の関係) は、式1でフィッティングできるはずである。さらに、そのフィッティングから、エネルギー障壁 T の大きさ、及び、イオン分子の基礎的な拡散係数に関する量を求めることができ

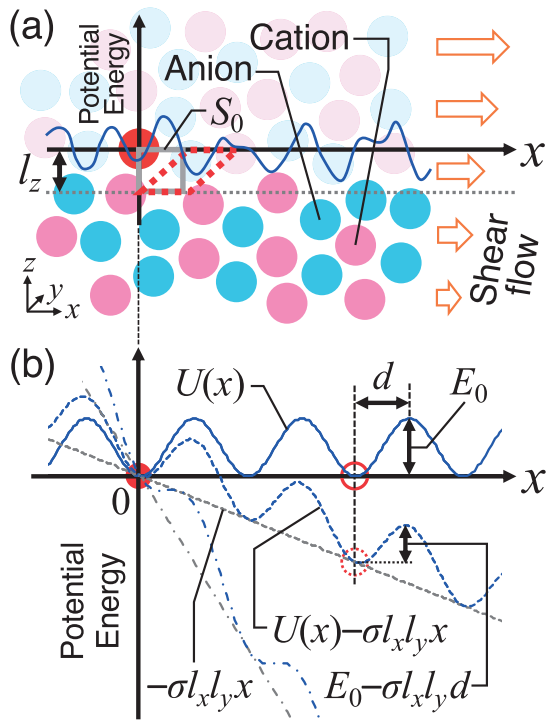


図2 イオン液体に適用した1次元Eyringモデルを表す模式図。(a) あるイオン(赤丸)がせん断領域(x 軸と灰色点線の間)を挟んで反対側にある他のイオンに対して相対的に移動するときには、イオン間の相互作用によって形成されるポテンシャルエネルギー障壁(青実線)を乗り越えながら移動する必要がある。(b) 実際のところ、移動するイオンによって感じられるポテンシャルエネルギー障壁 $U(x)$ (青実線)は、機械的仕事 $W = \sigma l_x l_y x = \sigma S_0 d$ (灰色破線)によって変化させられる(青点線)。その結果、位置エネルギーの最小値(赤点線の円)から測定されるエネルギー障壁の見かけの高さは W の増大に伴って減少する。 σ が十分に大きい場合、エネルギー障壁は消滅する(青一点鎖線)。

る。これらに相当する量は、せん断流れのない平衡状態におけるイオン分子の平均拡散係数 D_{ave} のArrheniusプロット ($1/T$ vs $\ln D_{ave}$) から計算することができる。そこで本研究では、まず、イオン液体の非平衡せん断シミュレーションを行い、 $\dot{\gamma} - \eta$ の関係式への当てはめを行い、シェアシニングに参与する障壁の大きさ E_0 及び、イオン分子の基礎的な拡散係数 D_0 を求めた。次に、せん断流れのない平衡状態のシミュレーションを行い、イオン分子の平均拡散係数 D_{ave} のArrheniusプロットから、流動活性化エネルギー E_a 、及び、イオン分子の基礎的な拡散係数 $D_{ave,0}$ を計算した。最終的に、 E_0 及び D_0 と E_a 及び $D_{ave,0}$ をそれぞれ比較して、イオン液体のシェアシニングの仕組みがEyringモデルに基づいて説明できることを示す。

なお、式1は、 $\eta = f(\dot{\gamma})$ の両対数プロットにおいて、高いせん断速度領域でほぼ同じ傾きでせん断粘度が連続的に無限に減少するようなシェアシニングを予測する。実験的には、 $\dot{\gamma}$ が大きくなるとともに粘度の低下は生じなくなり、最終的にプラトーまたは極小となる。この現象を考慮するため、本研究では式1を用いた曲線当てはめの代わりに、1次元上のEyringモデルをBrownian dynamics法を用いて数値的に解くことによって、 $\dot{\gamma} - \eta$ の関係(シェアシニング曲線)を算出し、また、フィッティングに用いた(図2)。

イオン液体の構造は一般に、イオンの配置の秩序性、及び、イオンに結合した無極性基の凝集の結果生じるナノスケールの不均一性により複雑である[15]。逆に言えば、小さな非極性基のみを含むイオンで構成されるイオン液体の構造はかなり均一であり[10]、そのようなイオン液体を用いればEyringモデルに基づく解析が簡素化される。したがって本研究では、小さな非極性基を含む陽イオンと小さな球状の陰イオンのみで構成される emi-BF_4 (図3) を、研究とシミュレーション

ンの対象として選択した。

2. 分子シミュレーションの詳細

2.1 分子モデル作成と力場の割り当て

本研究では、陽イオンとしてemi ($C_6H_{11}N_2$)、陰イオンとして BF_4 より成るイオン液体を扱う (図3)。全原子分子動力学シミュレーションの準備として、Avogadro [16] で分子構造を作成した。分子内力場である結合長、結合角、結合二面角、及び、improper角ポテンシャルの定数としてGAFF力場 [17, 18]、及び、文献値 [19, 20] を用い、ファンデルワールス (vdW) 及び静電相互作用のカットオフ半径として0.8nmを使用した。また、クーロンポテンシャルの計算にはEwald法を用いた。原子の電荷は次の順序で決定した。先ず、emiに関してb3lyp/6-31g (d,p)、 BF_4 に関してb3lyp/6-31+g (d,p) の計算レベルでGaussian 09 [21] を用いて静電ポテンシャル (ESP) 電荷を計算し、続いてRESP電荷、即ち、emi及び BF_4 の各*i*番目の原子の部分電荷、それぞれ、 $q_{emi,i}^{RESP}$ 及び $q_{BF_4,i}^{RESP}$ を、AmberTools内のantechamberプログラムを用いてESP電荷より計算した [17, 18]。

イオン液体では、原子の電荷としてRESP電荷を直接用いるよりも、それらを幾らか減少させた値を用いた方がより実験結果を正確に反映するという研究報告が多数ある。

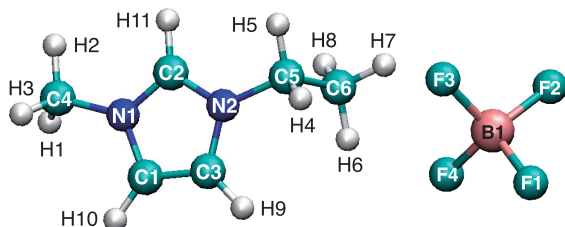


図3 本研究で計算の対象としたイオン液体分子の構造。

(左) 1-ethyl-3-methylimidazolium陽イオン。(右) tetrafluoroborate陰イオン。

Sprengerらは、RESP電荷を係数 $c=0.8$ でスケールした電荷 $q_i = c q_i^{RESP}$ を用いることで、イオン液体の密度、熱容量、モル蒸発熱、及び、ゼロせん断粘度の実験測定値がGAFF力場でよく再現されると報告している [22]。本研究でも事前に c を1.0から0.6まで $\delta c=0.05$ 刻みで変化させ、emi及び BF_4 の平均拡散係数を計算した。その結果、Sprengerらと同様に、 $c=0.7\sim 0.8$ において実験的な拡散係数 [23] が良く再現されることがわかった。それゆえ、シェアニングの仕組みに対する静電相互作用の役割を定量的に評価する場合を除き、以下で行うシミュレーションでは専ら、 $c=0.8$ の電荷スケールリングを使用した。

イオン液体の熱平衡化されたシミュレーション系の準備は以下の手順で行なった。まず、packmol [24] を用いて、周期境界条件を備えた大きなシミュレーションボックス内に陽イオンと陰イオンを2048個ずつ配置した。続いて、エネルギー最小化を実施した後、絶対温度 $T=600$ K、圧力 $P=1000$ atm、時間刻み $\delta t=1$ fsで0.1nsのNPTシミュレーション (粒子数 N 、圧力 P 、温度 T の全てが一定の条件) を行なって系を圧縮した。次に、 $T=600$ K、 $P=1$ atmに保ちながら10nsの平衡化NPTシミュレーションを行なった。さらに、 $P=1$ atmの条件のもと、100nsのシミュレーションを行い、系の温度を600Kから250Kまで徐々に冷却し、250~350Kの温度範囲で10K刻みごとに分子構造を抽出した。これら各温度の構造のそれぞれについて、抽出した温度 T 及び $P=1$ atmの条件下で、 $\delta t=0.5$ fsを用いて平衡化NPTシミュレーションを10ns行ない、ボックスの平均サイズを各温度でのシミュレーション結果の最後の5nsを用いて算出した。T=300Kの場合、ボックスサイズは $8.25 \times 8.25 \times 8.25$ nm³となり、密度は1.2g/cm³となった。この値は、298Kでの実験値1.279g/cm³ [23] よりも約6%小さいが、本研究の目的のためには十分に実験

結果を再現している。系のサイズを各温度での平衡状態の値に固定した後、さらに各温度において10nsの最終平衡化のためのNVTシミュレーション（粒子数 N 、体積 V 、温度 T の全てが一定の条件）を実施した。こうして得られたイオン液体系の構造を、せん断粘度及び拡散係数を計算するための本番シミュレーションの初期状態として採用した。なお、以上の平衡化過程では、emi-BF₄中のアルキル鎖長が短いため、イオン液体でよく観察されるような不均一なナノ構造 [25] は現れなかった。

2.2 拡散係数とせん断粘度

流動活性化エネルギーの算出に用いるemi-BF₄の平均拡散係数 D_{ave} は、250~350Kの各温度で実施した20nsのEMDシミュレーションによって生成されたNVEアンサンブル（粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E の全てが一定条件）より計算した。

せん断粘度は、SLLODアルゴリズム [26] 及びLees-Edwards境界条件 [27] を適用したNEMD法による定常せん断流れのシミュレーションによって計算した。計算の実施と準備にはLAMMPS [28] 及びmoltemplate [29] を用いた。シミュレーションは、 $T=300\text{K}$ の条件において、時間刻み $\delta t=0.5\text{fs}$ を用い、様々なせん断速度 ($10^8 \leq \dot{\gamma} \leq 10^{13}\text{s}^{-1}$) で実施した。シミュレーションの長さは1.5 ps ($\dot{\gamma}=10^{13}\text{s}^{-1}$) から10ns ($\dot{\gamma}=10^8\text{s}^{-1}$) の範囲で行った。初期状態由来の影響を回避するため、シミュレーションの後半50-75%の部分で応力テンソルの zx 成分の平均値 σ_{zx} を計算し、 $\eta = \sigma_{zx} / \dot{\gamma}$ の関係式を用いて最終的なせん断粘度 η を求めた。

3. 結果と考察

3.1 せん断粘度と拡散係数の比較

図4に、定常せん断流れ下のemi-BF₄のシミュレーション結果より計算した粘度曲線

($\dot{\gamma}-\eta$ の関係)を示す。 $\dot{\gamma} \leq 10^9\text{s}^{-1}$ の範囲では、 $\eta = 26\text{mPa}\cdot\text{s}$ で粘度が一定となる領域が現れ、ニュートン粘性を示した。この粘度は、実験によるゼロせん断粘度 $17.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ [23] よりも49%大きい程度であり、実験結果を十分に再現できたと言える。 $10^9 < \dot{\gamma} \leq 3.2 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$ の領域では、emi-BF₄はシェアシンニングを示し、 η は最小約 $0.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ まで減少した。 $\dot{\gamma} = 1.0 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$ では粘度の増大が観察されたが、これはレオロジー的なものではなく、非常に高いせん断速度におけるシミュレーション系の温度制御に由来した数値的なものであることが判明したため、以降の解析ではこのデータ点を除外した。

シミュレーションで求められた $\dot{\gamma}-\eta$ の関係に対して、式1を用いたフィッティング（実際には1次元のEyringモデルを用いた数値計算によるフィッティング）を行い、その結果として $D_0 = 2.04 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ 、及び、 $E_0 = 18.7\text{kJ/mol}$ という値が得られた（図4）。フィッティングの精度は十分によく、それゆ

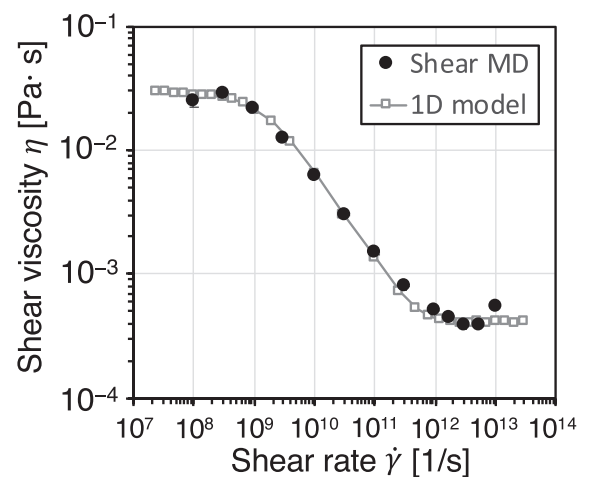


図4 イオン液体emi-BF₄のせん断粘度のせん断速度依存性。●は、非平衡分子動力学シミュレーションの計算結果を表す。□は、●に対して1次元Eyringモデルを使用したフィッティング結果を表す。フィッティングにより、 $E_0=18.7\text{kJ/mol}$ 、及び、 $D_0=2.04 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ が得られた。 $\dot{\gamma}$ は、1次元Eyringモデル内で0.33倍にスケールされた。

え、イオン液体のシェアシンニングがEyringモデルに基づいて生じていることが支持された。しかしながら、シェアシンニングに關与するエネルギー障壁と、流体の粘度を記述するEyringモデル中の流動活性化エネルギーが同じものであるかどうかを判断するためには、 E_0 及び D_0 の値を、平衡状態のArrheniusプロットから求められる E_a 及び $D_{ave,0}$ の値と比較する必要がある。

そこで、280~320Kの範囲の各温度で実施されたEMDシミュレーションの結果からイオンの拡散係数 D_{ave} を求め、Arrheniusプロットを作成し、 $D_{ave} = D_{ave,0} \exp(-E_a/k_B T)$ の式 (Arrheniusの式) を用いてフィッ

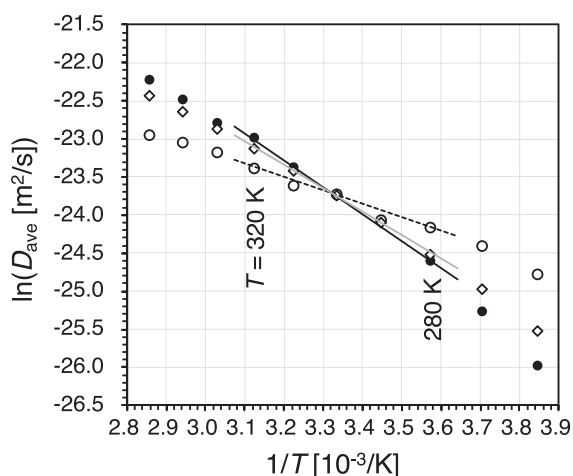


図5 絶対温度 $T=280\sim 320\text{K}$ の範囲における拡散係数 D_{ave} の $1/T$ 依存性。流動活性化エネルギー E_a と基本的な拡散係数 $D_{ave,0}$ を、 $D_{ave} = D_{ave,0} \exp(-E_a/k_B T)$ を用いて計算した。一定圧力(1atm)で予め平衡化された体積を有する系における平衡MDの結果(●)について、 $D_{ave,0} = 6.39 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ および $E_a = 29.4 \text{ kJ/mol}$ を得た。また、300Kかつ1atmで予備平衡化されたものと同じ体積に固定した系を用いた平衡MD計算の結果では、 $D_{ave,0} = D_{ave,0,cstr.} = 1.75 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、及び、 $E_a = E_{a,cstr.} = 14.6 \text{ kJ/mol}$ が得られた(○)。実験的な拡散係数(◇)は、参考文献[23]に与えられたパラメータを使用して求められ、 $D_{ave,0} = 1.46 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、及び、 $E_a = 25.7 \text{ kJ/mol}$ という値が得られた。

ティングを行なった。その結果、 $D_{ave,0} = 6.39 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、及び、 $E_a = 29.4 \text{ kJ/mol}$ という値が得られた(図5の●)。

結果として、 $E_0 = 18.7 \text{ kJ/mol}$ と $E_a = 29.4 \text{ kJ/mol}$ の間には、無視できない不一致が存在することがわかった。最終的に著者らは、この不一致の原因が自由体積理論[30、31]で説明できることを明らかにした。本研究では、せん断粘度計算のためのシミュレーションは全て同一の体積で実行されたが、拡散係数計算のためのシミュレーションにおいてはボックスの体積が予め各温度での平衡状態の体積に設定された。自由体積理論によると、せん断粘度は、流体の総体積に対する分子が移動するために利用できる自由空間の体積の割合に依存する。つまり、液体の熱膨張がシミュレーションに考慮されている場合では、温度に依存せず同一の体積で行うシミュレーションに比べて、拡散係数の温度依存性がより大きく観察され、その結果として流動活性化エネルギーの大きさ E_a がより大きく評価されてしまうと考えられる。

このことを確認するため、イオン液体系の体積を温度に依存せず一定の体積(300Kかつ1atmで平衡化されたシミュレーションボックスのサイズである $8.25 \times 8.25 \times 8.25 \text{ nm}^3$)に固定した上でEMDシミュレーションを各温度で再度実施し、こうして得られた拡散係数のArrheniusプロットを用いて、熱膨張の影響を含まない流動活性化エネルギー $E_{a,cstr.}$ を計算した(図5の○)。その結果、 $E_{a,cstr.} = 14.6 \text{ kJ/mol}$ という値が得られ、 $E_0 = 18.7 \text{ kJ/mol}$ にかなり近づいた。さらに、 $D_{ave,0,cstr.} = 1.75 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ という値が得られ、この値は、 $D_0 = 2.04 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ とほとんど同じである。

以上のことから、 E_0 及び D_0 が、熱膨張の影響を取り除いた E_a 及び $D_{ave,0}$ (即ち、 $E_{a,cstr.}$ 及び $D_{ave,0,cstr.}$)と十分一致していることがわかった。それ故、自由体積理論を考慮した上

で、シェアニングに関与するエネルギー障壁と、流体の粘度を記述するEyringモデル中の流動活性化エネルギーが同じものであることが支持された。最終的に、温度による体積膨張の影響が $E_a - E_{a,\text{cstr.}} = 14.8 \text{ kJ/mol}$ の違いを生み出していると結論された。

3.2 エネルギー障壁の分解

引き続き、シェアニングを示す粘度曲線から求めたエネルギー障壁の大きさ E_0 と、熱膨張の影響のない拡散係数から求めた流動活性化エネルギーの大きさ $E_{a,\text{cstr.}}$ に対して、それらのエネルギーがどのような相互作用によって形成されているのかを調査するため、 E_0 及び $E_{a,\text{cstr.}}$ を各相互作用成分に分割することを試みた。ここでは、 E_0 と $E_{a,\text{cstr.}}$ の関係を明確にするため、電荷スケール定数 c が異なるシミュレーションにおいても、同一体積 ($8.25 \times 8.25 \times 8.25 \text{ nm}^3$) の条件のもとで計算を実行した。

系の全ポテンシャルエネルギーの総和 E_{tot} は、3つの寄与の合計として次式で表すことができる。

$$E_{\text{tot}} = E_B + E_{\text{ES}} + E_{\text{vdW}} \quad (\text{式 2})$$

ここで、 E_B は原子間の共有結合、結合角、結合二面角、及び、improper角のポテンシャルエネルギーの総和を表す。 $E_{\text{ES}} = \sum_{i < j} q_i q_j / (4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_{ij})$ は、静電相互作用によるエネルギーの総和を表し、 ϵ_r 及び ϵ_0 は、それぞれ、比誘電率及び真空の誘電率を表す。 E_{vdW} は全ファンデルワールス相互作用の総和を表す。電荷スケール定数 c を考慮すると、静電相互作用の寄与は $E_{\text{ES}} = c^2 E_{\text{ES}}^{\text{RESP}}$ と書くことができる。ここで $E_{\text{ES}}^{\text{RESP}}$ は、原子の電荷にRESP電荷を直接割り振った場合における系の静電相互作用によるエネルギーの総和である。それゆえ、系の全体構造が電荷に鋭敏でない場合、 E_{ES} 、 E_0 、及び、 $E_{a,\text{cstr.}}$ は、 c^2 の一次関数で表されると予想できる。

図6に、 $c=0.0 \sim 0.8$ の範囲で計算した拡散係数 D_{ave} のArrheniusプロットを示した。各 c 値で計算した270~330Kの温度範囲のデータ点にフィッティングを行なって、各 c 値における $E_{a,\text{cstr.}}$ の値を計算した。

また、図7に、各 c 値において実施した定常せん断シミュレーションによる粘度曲線の結果を示した。これらの粘度曲線に1次元のEyringモデルによる数値計算フィッティングを施し、各 c 値における E_0 の値を計算した。

最終的に、図8において、 $E_{a,\text{cstr.}}$ 及び E_0 を c^2 の関数としてプロットした。 $E_{a,\text{cstr.}}$ 及び E_0 の値は、ともに c^2 に対して線形に増加することがわかる。 $c=0$ では、 $E_{\text{ES}}=0$ となるため、エネルギー障壁は内部ポテンシャル相互作用とvdW相互作用のみが寄与する。それらが c^2 と独立な変数であると想定すると、 $E_{a,\text{cstr.}}^B + E_{a,\text{cstr.}}^{\text{vdW}} = 5.1 \text{ kJ/mol}$ 、及び、 $E_0^B + E_0^{\text{vdW}} = 8.7 \text{ kJ/mol}$ という値が得られる(図8)。両者の差 3.6 kJ/mol は、 c^2 に依存せず一定であることから、この差は静電相互作用

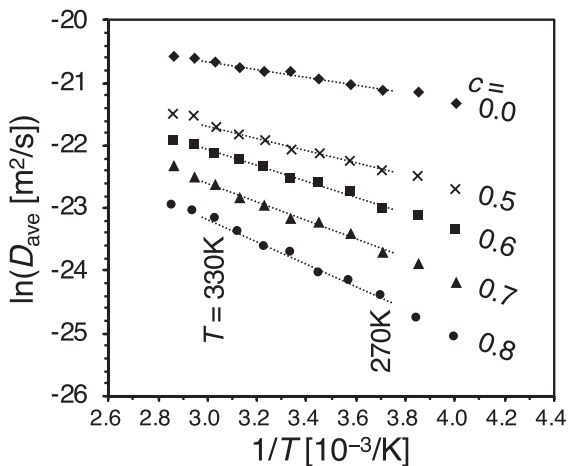


図6 各電荷スケール定数 c を用いた場合における、emi-BF₄の平均拡散係数 D_{ave} の $1/T$ 依存性。 $c=0.75 \sim 0.8$ での計算上の拡散係数は、実験値 [23] とほぼ定量的に一致した。

用に起因するものではないと考えられる。

$c=0$ における E_0 と $E_{a,\text{cstr.}}$ の大きさの違いの由来をより明快にするため、図9において、平衡状態のシミュレーション及び定常せん断流れのシミュレーションの間で、emiイオンに含まれるイミダゾリウムリングのスナップショットを比較した。イミダゾリウムリングの配向は、平衡状態ではランダムであるが、高せん断速度では流れ方向に配向する傾向が見られる。配向の変化はせん断流れが存在する場合のみに生じるため、先に述べた3.6kJ/molの差に関係していると考えられる。高せん断速度による配向変化は主に、emiイオンが球状ではない平べったい形状を有していることに由来していると考えられる。また、emiイオンの配向の変化により、エネルギー障壁もまた変化するという考えは、先行研究の結果 [10, 32] においても主張されている。

$E_{a,\text{cstr.}}$ 及び E_0 に対する静電相互作用の寄与($E_{a,\text{cstr.}}^{\text{ES}}$ 及び E_0^{ES})は、それぞれ、 c^2 に比例し

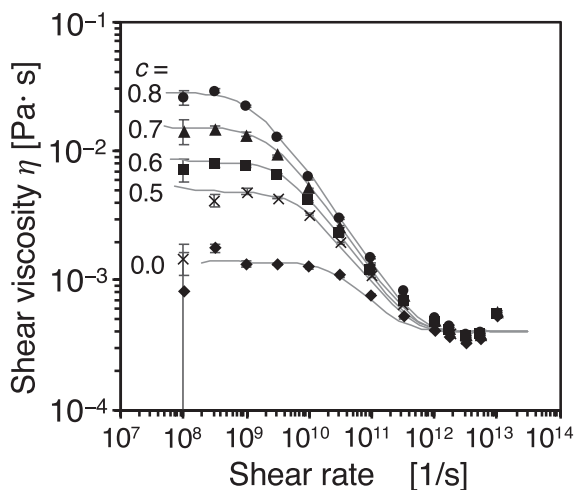


図7 各電荷スケール係数 c を用いた場合における、emi-BF₄のせん断粘度のせん断速度依存性。黒実線は、1次元Eyringモデルを用いたフィッティングの結果を表す。シミュレーション結果(標準誤差棒付きのマーカー)に対して、どの c 値においても $D_0=2.04 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ を使用した上で、 E_0 を変化させてフィッティングを行った。

ている。 $c=0.8$ の場合においては、 $E_{a,\text{cstr.}}^{\text{ES}} \sim 9.5 \text{kJ/mol}$ および $E_0^{\text{ES}} \sim 10.3 \text{kJ/mol}$ という値が得られた。これは、 $E_{a,\text{cstr.}}$ 及び E_0 の、それぞれ、65%および55%に相当する。静電相互作用の寄与の大きさが $E_{a,\text{cstr.}}$ と E_0 の間でほとんど一致したことは、両者の間に密接な関係があることを反映している。即ち、シェアニングに参与するエネルギー障壁と拡散係数の流動活性化エネルギーの成り立ちがほとんど同一であることを示している。そしてそのことは、イオン液体emi-BF₄のシェアニングの仕組みが、Eyringモデルに基づいて説明できることの証拠でもある。

4. まとめ

本研究では、イオン液体emi-BF₄が示すシェアニングの仕組みを調査するために、平衡および非平衡分子動力学シミュレーションを実行した。先行研究においては、せん断速度の上昇に伴うイオン分子の配置の変化という、系の構造変化に焦点を当てた研究がな

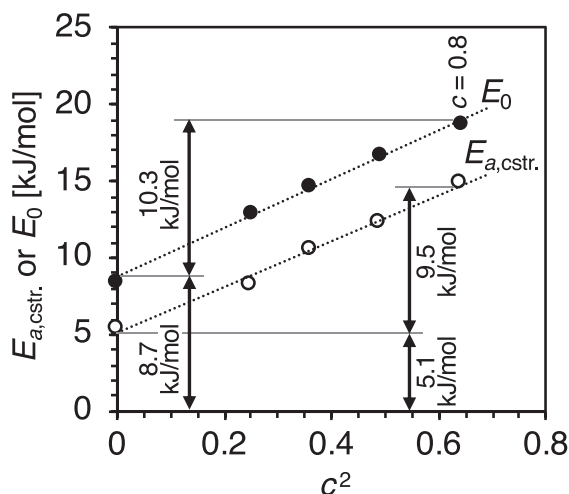


図8 NEMDシミュレーションで計算されたせん断粘度曲線から求められたシェアニングに参与するエネルギー障壁の大きさ E_0 (●)、及び、EMDシミュレーションで計算された拡散係数から求められた流動活性化エネルギーの大きさ $E_{a,\text{cstr.}}$ (○) の、電荷スケール係数 c の2乗に対する依存性。

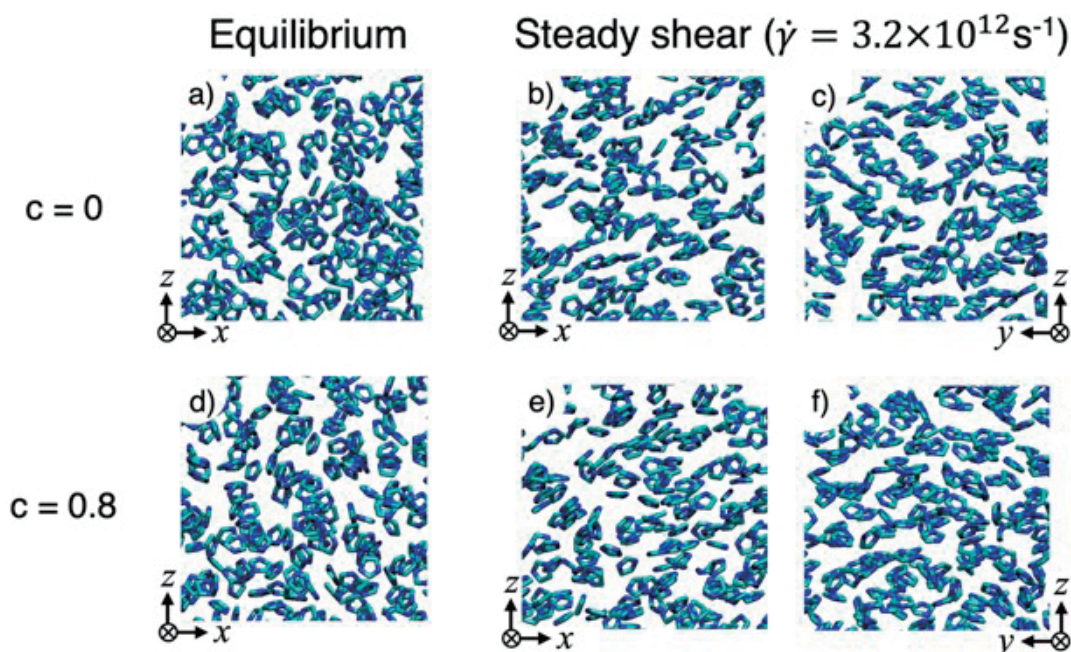


図9 平衡状態でのemi陽イオンのイミダゾリウム環のスナップショット (aおよびd)、及び、定常せん断流下でのイミダゾリウム環の配向 (b、c、e、及びf)。a、b、cは、電荷が完全に取除かれた状態 ($c=0$) での結果を表す。d、e、およびfは、RSEP電荷が $c=0.8$ でスケールされた状態での結果を表す。

されてきた。一方、本研究では、温度や電荷を変化させることによって、直接的に捉えることの難しい障壁エネルギーや活性化エネルギーに焦点を当てて調査し、イオン液体のシアニングの仕組みを明らかにすることができた。

本研究の結果は、イオン液体のレオロジー特性の研究においては、イオン間の静電相互作用に注目することが重要であることを示している。ただし、イオン分子に結合させる官能基によって、イオン液体の種類は非常に多く存在するため、今後、様々なイオン液体について検証する余地が残されている。

本研究における以上の結果は、英文学術誌において報告された [33]。

謝辞

本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度JPJ004596の支援を受けて実施した。本研究成果は、筑波大学計算科学研究センターの学際共同利用プログラム (cygnus)

を利用して得られたものである。筑波大学藤田淳一教授、ポノー・パトリック・アラン氏、及び、牛山浩氏に多大なる支援を頂いたこと、ここに感謝申し上げる次第である。

参考文献

- [1] K. Matsumoto et al., Syntheses, structures and properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium salts of fluorocomplex anions, *Dalt. Trans.* (2004) 144–149.
- [2] H. Tokuda et al., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6103–6110.
- [3] H. Tokuda et al., Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys.*

- Chem. B. 108 (2004) 16593–16600.
- [4] T. Fukushima et al., Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, *Science* (80-.). 300 (2003) 2072–2074.
- [5] R. Pamies et al., Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube-imidazolium tosylate ionic liquid dispersions, *Journal of Rheology* 61 (2017) 279–289.
- [6] M.-D. Bermúdez et al., Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules* 14 (2009) 2888–2908.
- [7] G. Zarca et al., Non-Newtonian shear-thinning viscosity of carbon monoxide-selective ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride doped with CuCl, *Separation and Purification Technology* 155 (2015) 96–100.
- [8] T. Yamaguchi et al., Shear Relaxation of Water–Ionic Liquid Mixtures, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 85 (2012) 701–705.
- [9] T. Yamaguchi, Coupling between the mesoscopic dynamics and shear stress of a room-temperature ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 17809–17817.
- [10] T. Yamaguchi, Shear Thinning and Nonlinear Structural Deformation of Ionic Liquids with Long Alkyl Chains Studied by Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys. Chem. B.* 123 (2019) 6260–6265.
- [11] R. Futamura et al., Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores, *Nat. Mater.* 16 (2017) 1225–1232.
- [12] N.-T. Van-Oanh et al., Viscosity of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 930–936.
- [13] K. Bernardino & M. C. C. Ribeiro, Relating the structure and dynamics of ionic liquids under shear by means of reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 13984–13995.
- [14] H. Spikes & Z. Jie, History, origins and prediction of elastohydrodynamic friction, *Tribol. Lett.* 56 (2014) 1–25.
- [15] Y.-L. Wang et al., Microstructural and dynamical heterogeneities in ionic liquids, *Chem. Rev.* 120 (2020) 5798–5877.
- [16] M.D. Hanwell et al., Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminform.* 4 (2012).
- [17] J. Wang et al., Development and testing of a general Amber force field, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1157–1174.
- [18] J. Wang et al., Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations, *J. Mol. Graph. Model.* 25 (2006) 247–260.
- [19] J. De Andrade et al., Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations - Force-field proposal and validation, *J.*

- Phys. Chem. B. 106 (2002) 13344–13351.
- [20] Z. Liu et al., A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 12978–12989.
- [21] M.J. Frisch et al., *Gaussian 09*, (2009).
- [22] K.G. Sprenger et al., The general AMBER force field (GAFF) can accurately predict thermodynamic and transport properties of many ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 119 (2015) 5882–5895.
- [23] A. Noda et al., Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 4603–4610.
- [24] L. Martínez et al., Software News and Updates - Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 2157–2164.
- [25] R. Hayes et al., Structure and nanostructure in ionic liquids, *Chemical reviews* 115 (2015) 6357–6426.
- [26] B.D. Todd & P.J. Daivis, *Nonequilibrium molecular dynamics: Theory, algorithms and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2017.
- [27] A.W. Lees & S.F. Edwards, The computer study of transport processes under extreme conditions, *J. Phys. C Solid State Phys.* 5 (1972) 1921–1928.
- [28] S.J. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 (1995) 1–42.
- [29] A.I. Jewett et al., Moltemplate: A Tool for Coarse-Grained Modeling of Complex Biological Matter and Soft Condensed Matter Physics, *J. Mol. Biol.* 433 (2021) 166841.
- [30] L. Atmani et al., From cellulose to kerogen: Molecular simulation of a geological process, *Chem. Sci.* 8 (2017) 8325–8335.
- [31] T. Shende et al., An empirical equation for shear viscosity of shear thickening fluids, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 115220.
- [32] T. Yamaguchi, Stress-structure coupling and nonlinear rheology of Lennard-Jones liquid, *J. Chem. Phys.* 148 (2018).
- [33] T. Yamada, P. A. Bonnaud., S. Tejima, J. Fujita, Modelling shear thinning of Imidazolium-based ionic liquids., *Chemical Physics Letters* 816 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140387>