

トリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)と水の混合系での プロトン輸送の第一原理計算

森 一樹*

Ab initio Calculation of Proton Transfer in Compound Systems, Trifluoromethanesulfonic Acid($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) and H_2O

Kazuki Mori*

最新の Advance/PHASE Ver.3.1 を用いて Nafion®の先端骨格となるトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH)と水との電離過程およびプロトンホッピング (グロータス機構) が行われるのかを第一原理計算および第一原理分子動力学計算から解析を行った。特に Advance/PHASE Ver.3.1 だけの新機能である Becke-Fuzzy 法による原子の電荷計算を用いて、結合距離の変化と合わせて解析した。

Key word: 第一原理、第一原理 MD、プロトン輸送

1. はじめに

近年、固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cells, PEFCs) は代替エネルギー源として期待されているデバイスの 1 つである [1-4]。PEFCs の固体高分子電解質膜には、ペルフルオロアルキルイオンモノマーから作られている Nafion®[5]がしばしば用いられている。この電解質膜では、プロトン (H^+) はスルホン酸基の S-O 基を利用して移動したり、またはオキソニウムイオン (H_3O^+) が水分子 (H_2O) にプロトンを渡し、さらに隣の水分子へとプロトンを移動させていく現象 (Grotthus 機構) で移動している。しかしプロトン伝導性の高さと安定性がある一方 Nafion®のような電解質膜では、プロトンキャリアが水分子であるということから 100°C以上では水分子が蒸発してしまうために使用できないという欠点もある。そのことから 100°C以上でも使うことができる新しいプロトン伝導材料の開発が求められている[6]。中でも無加湿・中高温条件において使用可能な材料の開発が進められている。現在では、Brønsted 塩基と Brønsted 酸を中和させて造られるプロトン性イオン液体が無

加湿中温形燃料電池の電解質として注目を集めている [7-17]。しかし、水分子がこれらのイオン液体に影響を与えていると実験的 [18-27]にも理論的 [28-40]にも多くの論文で報告されている。その中で、イオン液体に水分子が混じると融点が低くなるという報告がある [18-20]。融点が低くなる原因の 1 つに、プロトン性イオン液体では、水分子とイオン液体との間でプロトン交換が起こるため、0°Cでも凍ることなく -30~-40 度くらいまで融点が下がる [41]。筆者自身もプロトン伝導性イオン液体と水分子でのプロトン交換メカニズムを理論的に解明している [41]。これらの報告から燃料電池、電解質膜、電解質の分野では水分子が至るところで何らかの影響を与えていることが分かる。そのため水分子の挙動を解析する必要性がさらにでている。これらのことから最近では、第一原理分子動力学 (*ab initio* molecular dynamics, *ab initio* MD) を用いて水が与える影響を解析するようになっている。これらの中には水分子間でのプロトン移動を計算している報告や Nafion®が先端骨格となる酸のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH)と水分子のプロトン移動を解析している論文もある [42-46]。これらの計算では多くの水分子を用いておらず、局所的なブ

*アドバンスソフト株式会社 技術第 2 部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

ロトン移動しか解析を行っていない。本研究では、平面波基底を用いてより多くの水分子のモデルを計算しプロトン移動の解析を行っている。また Advance/PHASE Ver. 3.1 から新たに組み込まれることとなった原子 1 つあたりの電荷の計算機能を用いて、新たな切り口からプロトン移動の解析を行った。原子 1 つあたりの電荷の計算機能に関しては、“第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 3.1 の新機能紹介”で説明している。

2. 計算方法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 3.1 を用いて第一原理計算および第一原理 MD 計算を行った。TfOH

(図 1) と水の初期構造は分子動力学計算ソフトウェア Gromacs4.5[47-50] と Gromacs 用の GUI[51]を用いて構造緩和させた。その構造に周りに 10 Å の真空領域を含んだモデルで計算を行った(図 2)。分子の数は、TfOH が 1 分子、水分子が 27 分子である。全ての原子にはウルトラソフト擬ポテンシャルを使用した。基底関数は平面波を用い、そのカットオフエネルギーは、波動関数を 12.5 Hartree、電子密度を 112.5 Hartree とした。ブリュアンゾーン内の k 点のサンプリングは Γ 点のみである。第一原理 MD 計算は下記の手順で行った。プロトンホッピングが起こるまでは 353K、NVT アンサンブル、時間刻みを 1fs で計算を行った。プロトンホッピングが起こり始める構造を新たな初期構造として、温度を変えてシミュレーションを行った。計算温度は、263K、303K、353K で行った。その時の時間刻みはプロトン移動を考慮して細かくし 0.2fs とした。第一原理 MD 計算結果から 100 ステップ毎に電荷を計算した。電荷の計算には Advance/PHASE Ver.3.1 で使用可能な Becke-Fuzzy 法を用いて各原子の電荷を求めた。さらに原子間距離はステップ毎に計算した。

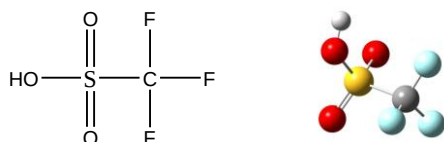


図 1 トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) の構造

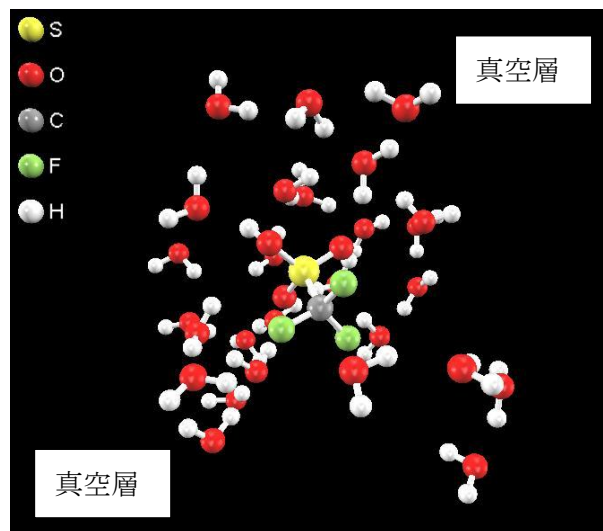


図 2 第一原理 MD 計算に用いた初期構造で分子動力学計算により構造緩和させた TfOH と水分子の構造

3. マシンスペックおよび計算時間

使用したマシンの CPU は Intel 製の Xeon® X5660 周波数 2.80GHz で、この CPU を 4CPU (24 コア) 使用した。上記のマシンで各温度において、1ps のシミュレーションにそれぞれ 2 週間かかった。

4. プロトン移動の解析

4.1.2 種類のプロトン移動

プロトン移動、プロトンホッピングするシミュレーションは構造の依存が大きく関係する。つまり水素ネットワークがうまく繋がっていないければ、プロトンホッピングは起こらない。その現象は本シミュレーションでもみられた。本シミュレーションを以下に説明する。まず構造緩和させた初期構造を 353K、時間刻み 1fs で 550fs のシミュレーションを行ったとき、図 3 に示すようなエネルギー変化がみられた。初めの 150fs までは、TfOH と隣接する水分子の間でプロトン移動が行われていた(図 4)。徐々に水分子同士のネットワークが繋がりだし 150fs 以降からオキソニウムイオン (H₃O⁺) のプロトンが隣の水分子へ移動するようになる。新しく生成されたオキソニウムイオン (H₃O⁺) はさらに隣の水分子へとプロトン移動していった(図 5)。図 3 に示す 150fs 以降のエネルギー変化をみると山がで谷ができの繰り返しをしている。エネルギー変化で谷のところ

はキソニウムイオン(H_3O^+)ができている瞬間で、エネルギー変化で山の部分はプロトン移動にかかった活性化障壁であることが分かる。この条件での活性化障壁は $0.02\text{eV} \sim 0.05\text{eV}$ ($0.46\text{ kcal/mol} \sim 1.15\text{ kcal/mol}$) であった。そのことからプロトン移動にはそれほど大きなエネルギー障壁ではないことが分かる。

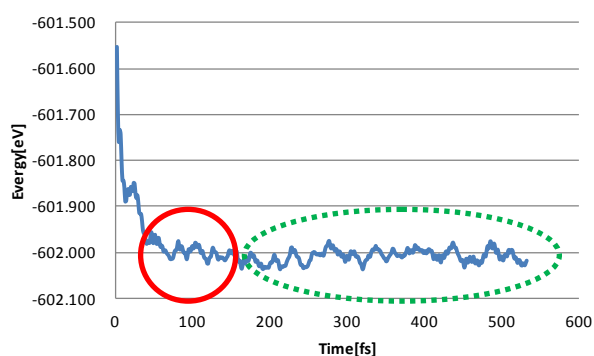


図 3 353K、刻み幅 1fs での TfOH と水のエネルギー変化

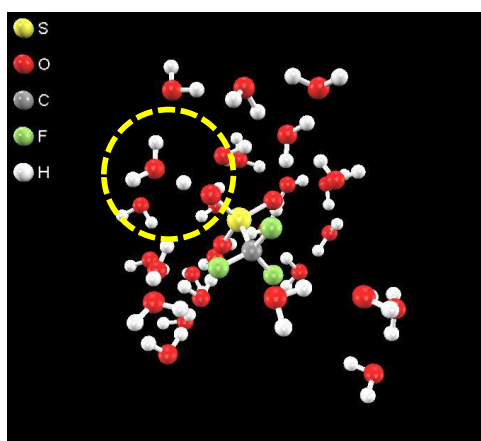


図 4 TfOH と水分子間のプロトン移動 (図 3 の赤丸の個所でみられる動き)

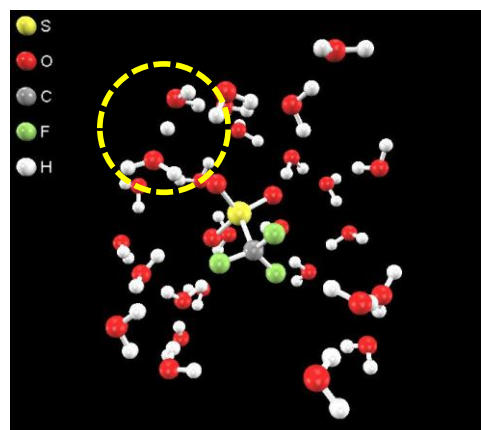
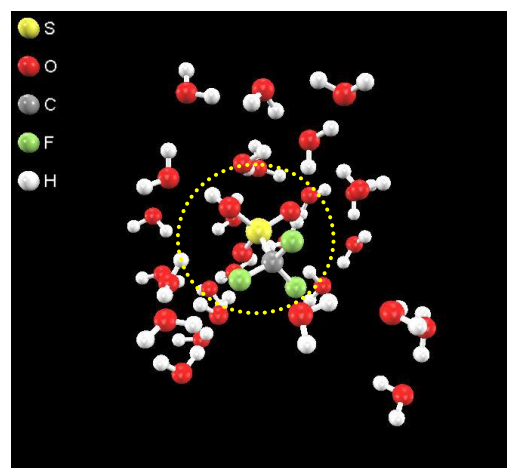
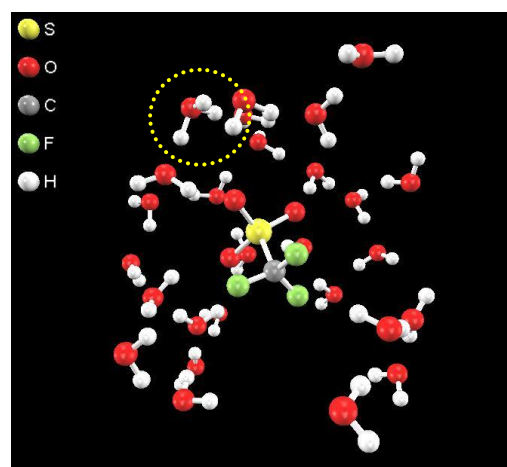


図 5 オキソニウムイオンと水分子間のプロトン移動 (図 3 の点線緑丸の個所でみられる 1 つ目の動き)

TfOH からプロトンが移動する原因に、TfOH に水素がいるよりも、オキソニウムイオン(H_3O^+)として存在の方がより安定な個所が存在することが考えられる。第一原理 MD 計算で求められたオキソニウムイオン(H_3O^+)構造と初期構造となる酸にプロトンがついた状態 TfOH の構造を構造最適化してエネルギー差を求めた。TfOH の状態の方がオキソニウムイオン(H_3O^+)の状態よりも 0.05eV (1.15 kcal/mol) 不安定であった。TfOH の CF_3 基は電子求引基であるため、OH 結合の電子が少なくなり、プロトンを放出しやすくなっている。そのことから、TfOH がプロトンを放出し H_3O^+ を形成する方が安定であると考えられる。実際 TfOH は超強酸であることから、TfOH は水中では TfO^- と H^+ になっている。



TfOH 0.00eV (0.00kcal/mol)



H_3O^+ -0.05eV (-1.15 kcal/mol)

図 6 TfOH とオキソニウムイオンのエネルギー差の比較 (上: TfOH の状態、下: H_3O^+ の状態)

4.2. 温度変化におけるプロトン移動

3.1 で行ったシミュレーションのうちプロトン移動が行われる 150fs の時の構造を初期構造にして、温度を 263K、303K、353K と変え、時間刻みは 0.2fs として第一原理 MD 計算を行った。各温度におけるエネルギー変化を図 7～図 9 に示す。まずエネルギー変化の様子をみると 263K と 303K が同じような傾向を示していることが分かる。353K だけエネルギー変化の様子が違い、シミュレーションの動画をみるとその他の温度よりもプロトン移動が多く起こっていることが分かった。しかし、エネルギー変化からプロトン移動の有無や状態変化を考察するのは難しい。そこで、シミュレーションの結果から、原子間距離および各原子の電荷の変化から解析を行った。

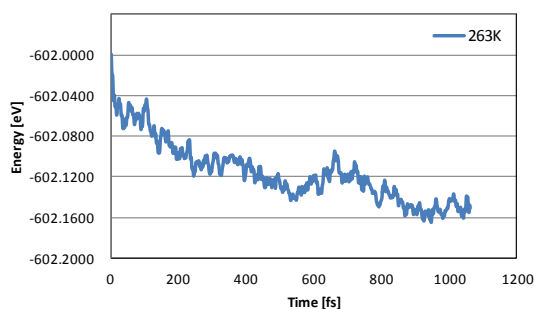


図 7 TfOH と水の系の 263K でのシミュレーション

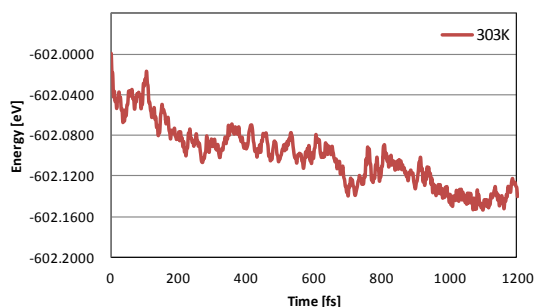


図 8 TfOH と水の系の 303K でのシミュレーション

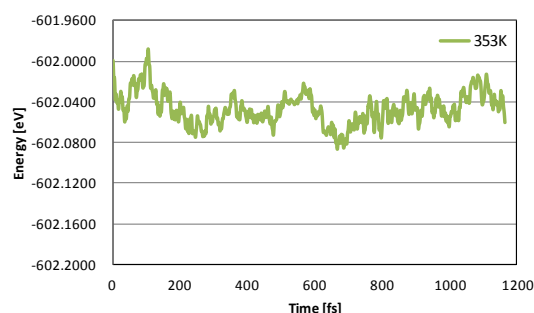


図 9 TfOH と水の系の 353K でのシミュレーション

4.2.1. 電荷および原子間距離の調査

電荷の計算には、2012 年 12 月にアップデートされる Advence/PHASE Ver.3.1 の電荷計算機能の Becke-Fuzzy 法を使用して計算を行った。原子間距離の計算には独自のプログラム作って求めた。

(1) 263K でのシミュレーション

263K での第一原理計算結果を図 10～図 15 に示す。まず図 11 では緑の線は 100fs で 1.0 Å に収束し、赤の線は 2.5 Å まで伸びている。つまり TfOH についている水素原子はすぐに外れ、2 番の O 原子を含む隣の H₂O に移動してオキソニウムイオン H₃O⁺ になっていることを示している。図 11 の青の線はその時の 9 番 H の電荷の様子を示している。TfOH から外れる瞬間は 0.4 と大きな値でより酸性度が高く、TfOH の O-H 結合が切れるときには 0.28 と小さくなっている。

図 12 では 58 番酸素の H₂O から 67 番酸素の H₂O へ 59 番水素が移動する様子を示している。赤線は初め 58 番酸素の H₂O についている 59 番水素が 100fs 以降から徐々に外れていく様子を示している。緑の線は 67 番 O 酸素の H₂O へと 59 番の水素原子が移動し、67 番酸素の H₂O は H₃O⁺ になっていく様子を示している。図 12 の青の線は 59 番水素の電荷の変化を示している。59 番水素の電荷は 58 番酸素からなる H₃O⁺ から外れて隣の 67 番酸素の H₂O に移る際には 0.35 の値を示している。その後お互いの水分子が近くなると 0.35 に近い値が出ているが、結合距離の関係からはみるとプロトン移動は起こっていない。しかし頻繁に 59 番水素の電荷が変化している原因は、69 番水素が関与している。69 番水素が隣の H₂O とプロトンの移動のやり取りをしているために、H₂O の状態、H₃O⁺ の状態と 67 番酸素の H₂O が変化している。そのため 58 番酸素原子の H₂O へ影響を与えているために、頻繁に 59 番水素の電荷が変化している。

図 13 では、赤の線と緑の線が交差しているか箇所が数か所みられる。67 番の O 原子の H₃O⁺ は、46 番の O 原子を含む H₂O に移動しているが、300fs、500fs、600fs、700fs から 900fs にかけて

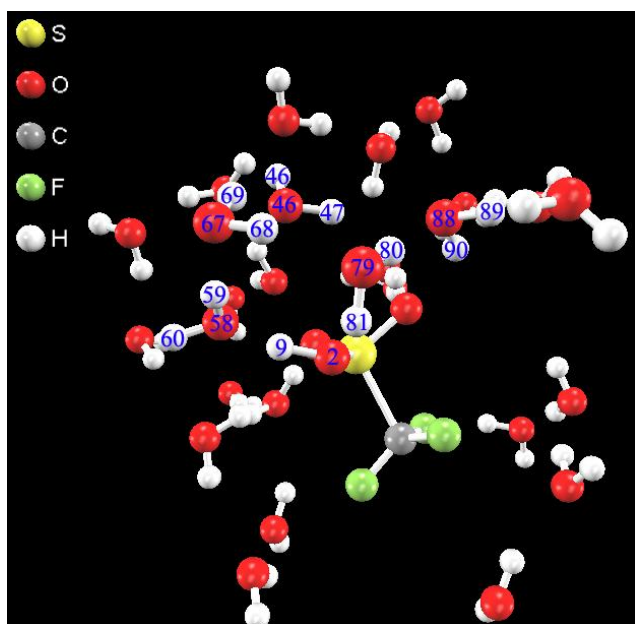


図 10 263K の初期構造と原子の番号

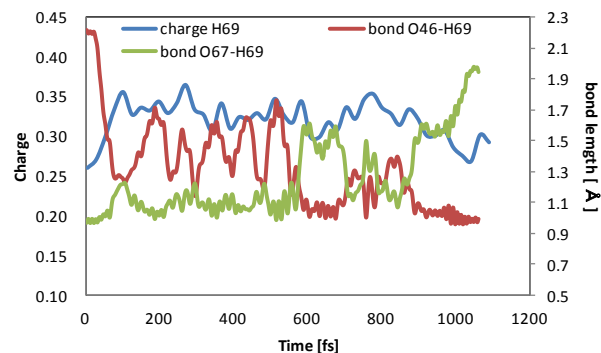


図 13 69 番水素の電荷と結合距離@263K

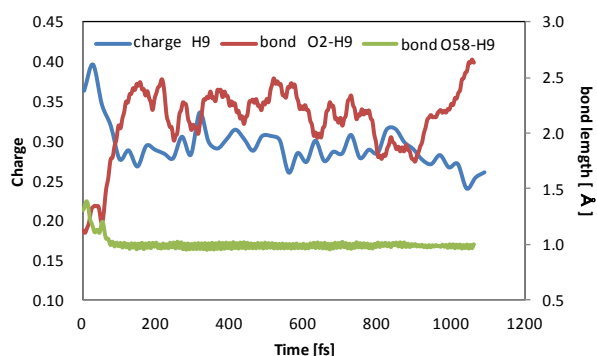


図 11 9 番水素の電荷と結合距離@263K

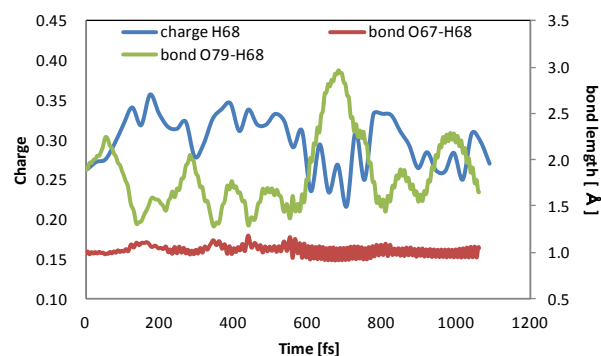


図 14 68 番水素の電荷と結合距離@263K

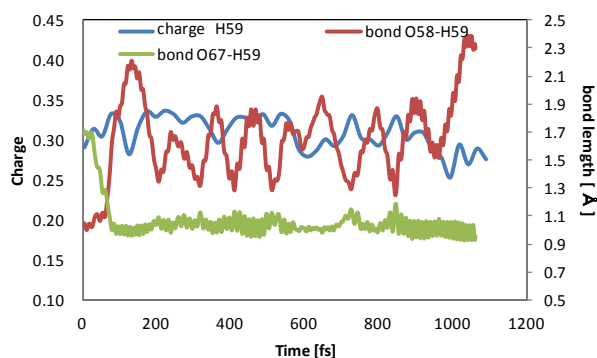


図 12 59 番水素の電荷と結合距離@263K

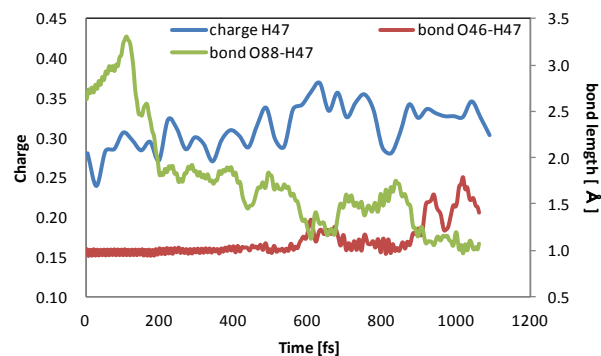


図 15 47 番水素の電荷と結合距離@263K

交差しており、お互いの水分子の真ん中に 69 番水素が位置していることが分かる。900fs まではお互いの水分子の間を 69 番水素が行ったり来たりを繰り返しているが、それ以降は 46 番の O 原

子を含む H_2O に移動している。青の線が示す 69 番の水素原子の電荷変化では、900fs まで 0.35 以上の値である。これまでの図 11、図 12 でもプロトン移動する際にはプロトン移動するプロトンの電荷は 0.35 より大きな値を示している。

図 14 では 67 番酸素の H_2O と 79 番酸素の H_2O 間でプロトン移動が起こっているかどうかを確認することができる。緑の線と赤の線は交差していないことから、プロトン移動は行っていないことが分かる。

図 15 に 46 番酸素の H_2O が H_3O^+ になってからの様子を示している。600fs を過ぎたあたりで緑の線と赤の線が交差しており、88 番の酸素原子を含む H_2O に 47 番水素が 88 番酸素に移動している。青色の線が示す 47 番水素原子の電荷の様子は 0.35 を超えている。88 番酸素の H_2O が H_3O^+ になり、その H_3O^+ プロトンが移動しない原因は隣が真空層であるため水素ネットワークが途切れているためである。

(2) 303K でのシミュレーション

303K でのシミュレーションの結果を 263K の時と同様の方法で解析を行う。

図 17 は TfOH の O-H の水素原子は隣接する 58 番酸素の H_2O に 9 番水素が移動している様子を示している。263K 同様にすぐに TfOH からプロトンが外れている。青の線が示す 9 番水素の電荷をみると、0.4 からプロトンが移動すると徐々に下がり始め、プロトンが H_2O に移動してからは 0.27 付近の値になっている。

図 18 に 9 番の水素原子がプロトンとして移動した先の 58 番酸素の H_2O の様子を示している。初めから 58 番酸素と結合していた 59 番酸素は 100fs 後にはプロトンとして隣接する H_2O に移動する。青の線はプロトン移動してしまう 59 番水素の電荷の様子を示しており、プロトン移動が起こる際には 0.35 を示し、その後 58 番酸素原子と 67 番酸素原子が近くなると 59 番水素原子の電荷量が 0.35 付近にまで増えている。プロトン移動が起こらないが 9 番水素原子の電荷量が 0.35 になっている理由は、67 番酸素の H_2O が H_2O の状

態、 H_3O^+ の状態と変化することで、隣接する 58 番酸素原子の H_2O が影響を受けているためである。

図 19 には、46 番酸素の H_2O の様子を示している。緑の線と赤の線の交差箇所が一見して分かる。つまり 67 番酸素の H_2O と 46 番酸素の H_2O 間では頻繁にプロトン移動していることを示している。この 2 つの H_2O を移動するのは 69 番水素である。この 69 番水素の電荷の様子は青の線で示されている。100fs 以降 0.35 をほとんど保っている。さらに 263K のシミュレーションとの違いは 1000fs で 303K は頻繁にプロトン移動が起こっているのに対して、263K ではプロトン移動が起こっていないことである。その原因は、263K の場合温度が低いために水分子自身がほとんど移動していないのに対して、303K ではプロトン移動と水分子の移動が組み合わさって起こっている違いによるものである。

図 20 では、79 番酸素原子からなる H_2O に 68 番水素が移動していないかどうかをみることができる。390fs の時に 2 つの H_2O は最も接近しているがプロトン移動までには至っていない。79 番酸素の H_2O は隣が真空層のためこれ以上プロトンが移動できないのに対して、46 番酸素の H_2O は、88 番酸素の H_2O に隣接しているなどプロトンネットワークが存在するため 46 番酸素に進んだ方が次に進むことができる。プロトンが移動しない方向が存在する原因には、プロトンネットワークが続いているかどうかが大きく関与している。

図 21 に 88 番酸素原子の H_2O の様子を示している。650fs 付近で 46 番酸素原子の H_2O と 88 番酸素原子の H_2O との間でプロトン移動が起こっている。それ以降の互いの H_2O 間でプロトン移動が行われており、263K の時と比べると回数が多いことが分かる。また 67 番酸素原子の H_2O と 46 番酸素原子の H_2O と 88 番酸素原子の H_2O は図 18、図 19、図 21 を合わせてみると連鎖したプロトン移動が起こっていることも分かる。

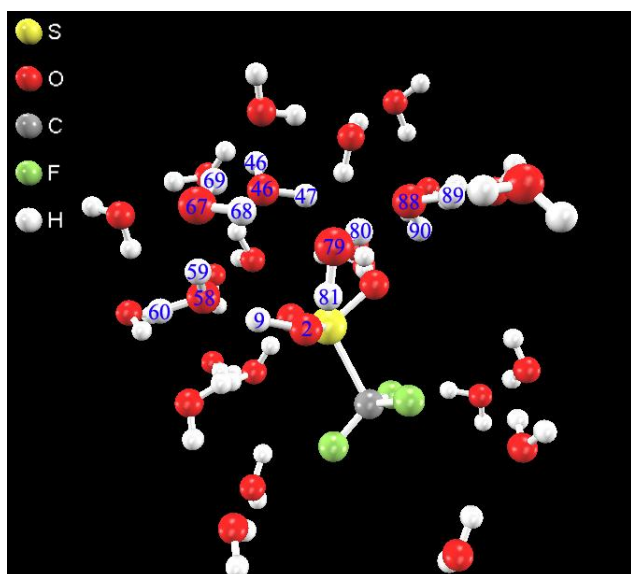


図 16 初期構造と原子の番号

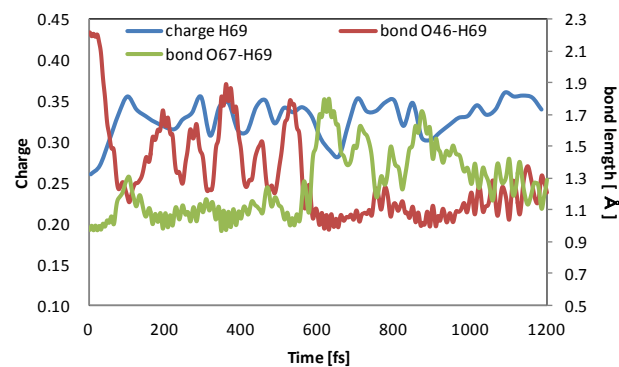


図 19 69 番水素の電荷と結合距離@303K

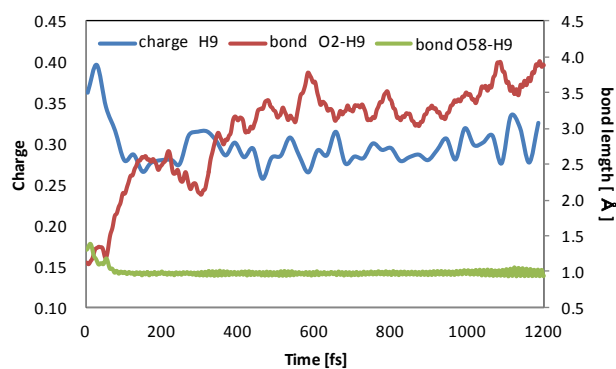


図 17 9 番水素の電荷と結合距離@303K

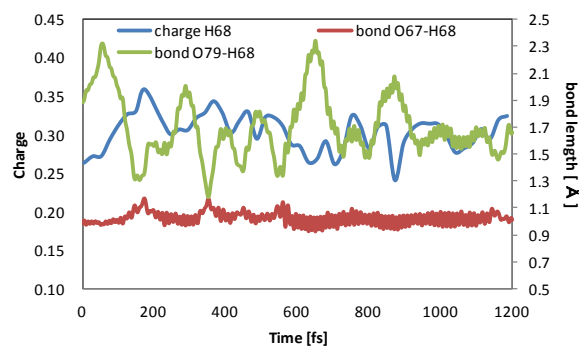


図 20 68 番水素の電荷と結合距離@303K

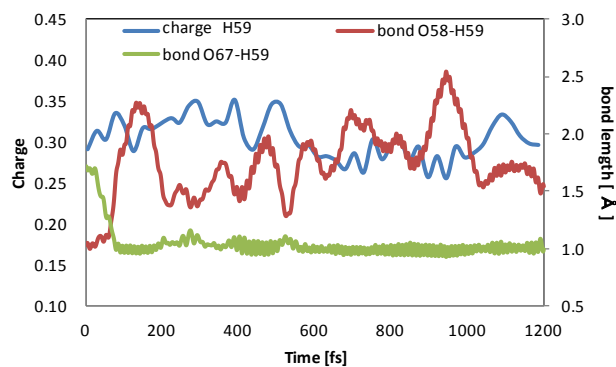


図 18 59 番水素の電荷と結合距離@303K

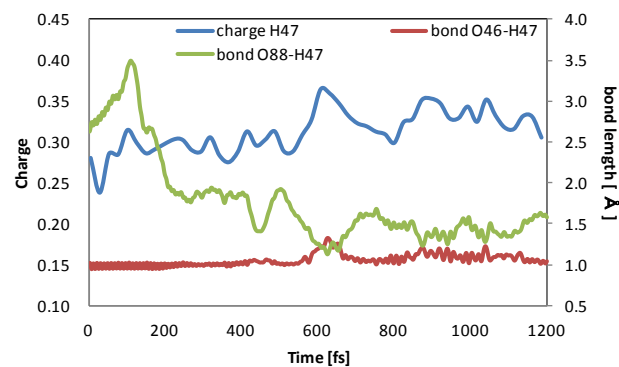


図 21 47 番水素の電荷と結合距離@303K

(3) 353K でのシミュレーション

353K でのシミュレーションの結果を 263K、303K の時と同様の方法で解析を行う。

図 23 は、263K、303K 同様に TfOH からプロトンが抜け、58 番酸素原子の H₂O に移動している様子を示している。しかし 263K、303K ではみられなかった現象が見えている。900fs から 100fs にかけて TfO⁻ から TfOH に戻ろうとする様子が見受けられる。これは温度が高くなったために起こり、ルシャトリエの法則に基づいている。

図 24 は 9 番水素が移動してくる 58 番酸素の H₂O の様子を示している。これまで同様に赤線と緑線の交差点でプロトン移動が起こっている。59 番水素原子は 58 番酸素原子の H₂O に結合していたが、67 番酸素原子からなる H₂O へと移動している。青線はプロトン移動する 59 番水素原子の電荷の変化を示しており、263K、303K 同様にプロトン移動するときは 0.35、プロトン移動していないときは 0.30 以下の値になっている。

図 25 は 67 番酸素原子の H₂O から 46 番酸素原子の H₂O へ 69 番水素が移動する様子を示している。ここでの様子は、263K、303K と違いがみられる。100fs で一度目の 46 番酸素原子からなる H₂O へプロトンが移動してすぐに 67 番酸素に戻り、その後 400fs で完全に 46 番酸素原子に移動している。353K では 400fs で起こっている現象が、263K および 303K では 600fs で起こっている大きな違いがみられる。高温の 353K の方がプロトンの移動速度が速いことが分かる。実際に Nafion® を用いたプロトン伝導度測定でも 353K (80°C) が最高値になっている [52]。実験値と同じように 353K の方がプロトン伝導し易い温度であることが第一原理 MD 計算の結果と一致している。そのことから温度依存性については、Advance/PHASE を用いた第一原理 MD 計算ではしっかりと表現されていることが分かる。

図 26 では、263K、303K 同様に 79 番酸素原子からなる H₂O に 68 番水素が移動していない。79 番酸素の H₂O は隣が真空層ためこれ以上プロトンが移動できないことから、79 番酸素の H₂O へはプロトンが移動してこない。

最後に図 27 では 46 番酸素原子の H₂O から 88 番酸素原子の H₂O へ 47 番水素原子が移動する様子を示している。ここでも 263K および 303K のシミュレーション結果とは違う箇所がある。まず 47 番水素が 46 番酸素から 88 番酸素に移るまでにかかった時間は、263K、303K では 600fs に対して、353K では 430fs と明らかに 263K および 303K よりも速い。つまり 353K の反応速度が速く、プロトン移動が起こりやすい状態であることを示している。青の線は 47 番水素原子の電荷変化を示している。430fs 以降はほとんど 0.35 を超えている。また 430fs 以降は赤と緑の線が多くの個所で交差しており、プロトン移動が起こっている。これまでの解析でプロトン移動しているプロトンの電荷は 0.35 を超えるくらいの値であることが分かった。このことから +1 の値でプロトン移動してないことが分かる。また H. Ushiyama 等の研究 [45] ではプロトンの電荷がおおよそ 0.4 で移動していると報告している。今回我々の報告では、0.35 という値であったことから、近い値になっているおり、さらに今回用いた計算モデルは、H. Ushiyama 等の研究 [45] よりも分子数がかかるに多い。最後に 88 番酸素原子の H₂O から先にプロトンが移動しない理由は隣が真空層であり、それ以上プロトンが移動できないようになっているためである。より多くの水分子もしくは真空層を設けず周期境界を利用すればさらにプロトン移動するシミュレーションを行うことができると考えられる。

(4) 263K, 303K, 353K のシミュレーションの違い

各温度とも同じ経路でプロトン移動していくが、ある地点までにプロトンが到着するまでにかかる時間が違う。実際に Nafion® を用いたプロトン伝導度測定 [52] と今回の計算結果は同じ傾向を示している。

4.2.2. 酸素原子の電荷変化

3.2.1 では水素原子の電荷と結合距離の変化の計算結果を基に解析したが、ここでは酸素原子の電荷変化を調査した。

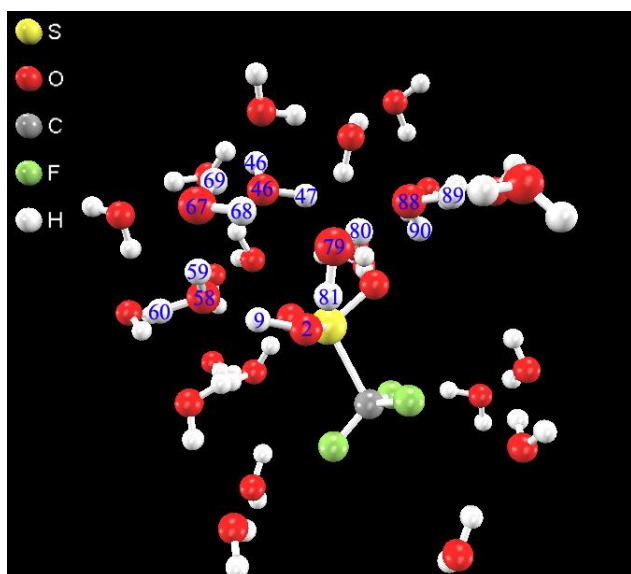


図 22 初期構造と原子の番号

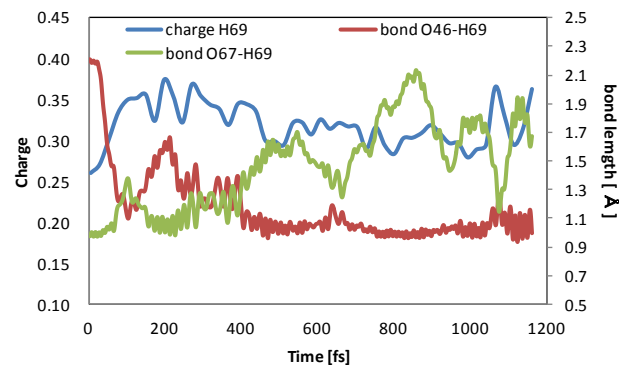


図 25 69 番水素の電荷と結合距離@353K

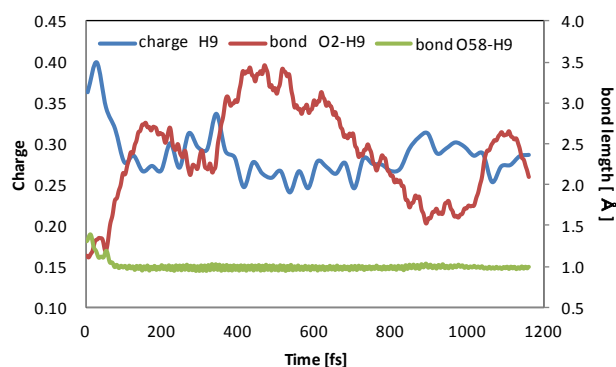


図 23 9 番水素の電荷と結合距離@353K

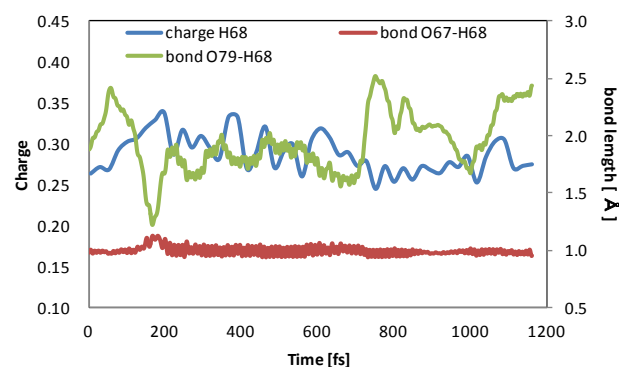


図 26 68 番水素の電荷と結合距離@353K

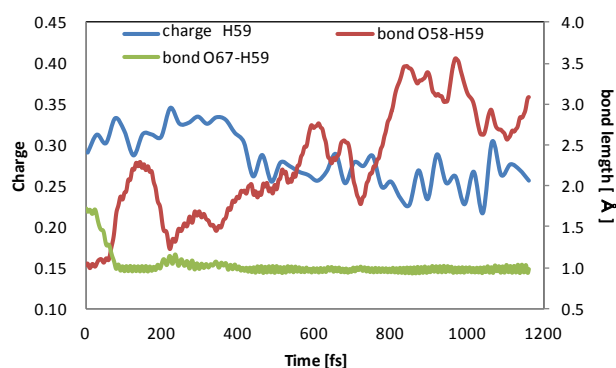


図 24 59 番水素の電荷と結合距離@353K

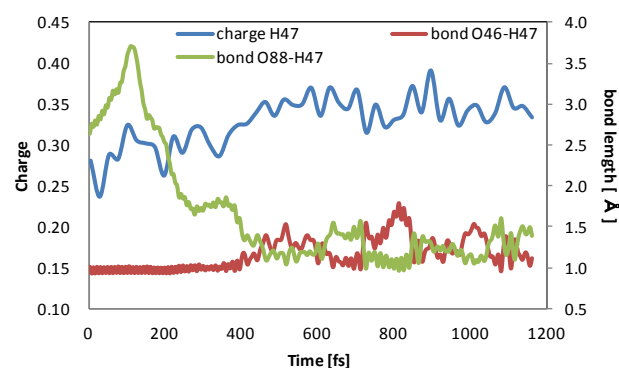


図 27 47 番水素の電荷と結合距離@353K

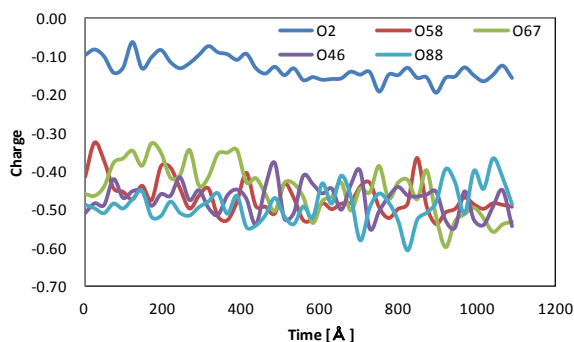


図 28 各酸素原子の電荷変化@263K

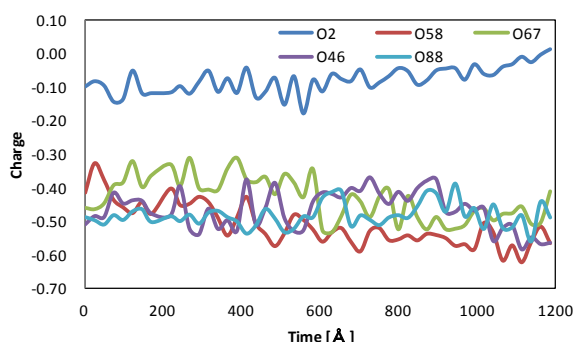


図 29 各酸素原子の電荷変化@303K

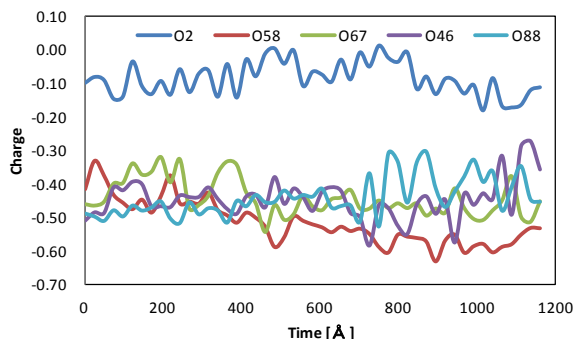


図 30 各酸素原子の電荷変化@353K

263K、303K、353K の各番号の酸素原子の電荷変化を図 28、図 29、図 30 に示す。400fs までは 67 番酸素の電荷の値が他よりも正電荷の値が大きいぐらいの情報しか読み取ることができない。酸素原子の電荷変化からでは、なかなかプロトン移動を明解に説明することができないことが分かる。そのためプロトン移動の様子や現象を解析するには 3.2.1 で行った水素原子の電荷変化および結合距離の方法が良いと考えられる。

5. まとめ

Advance/PHASE Ver. 3.1 では、プロトンホッピングのシミュレーションおよび解析することができる。中でも Advance/PHASE Ver. 3.1 から搭載される機能である各電荷の計算を利用することで、プロトンホッピング現象、プロトンホッピングの温度依存性の様子などを詳しく解析することができる。温度を変えて計算することで、プロトン移動の差がみられたことから、イオン伝導度など見積もることが可能になってくる。トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) と水では、確実にグロータス機構は起こっており、303K よりも 353K の方がよりプロトンホッピングが頻繁に起こっている。このシミュレーション結果は実験結果とも一致する。プロトンホッピングの計算を行うには、水分子同士の水素ネットワークができていないと計算することができないため、期間刻みを大きくし、まずは初期構造を最適化して水素ネットワークを形成する構造を求める必要がある。

参考文献

- [1] K.A. Mauritz, R.B. Moore, Chem. Rev. 104 (2004) 4535.
- [2] K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr and M. Shuuster, Chem. Rev. 104 (2004) 4637.
- [3] J.A. Elliott and S.J. Paddison, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 2602.
- [4] N. Asano, M. Aoki, S. Suzuki, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 1762.
- [5] S.Church, "Del. firm installs fuel cell", The News Journal, January 6, p. B7, 2006.
- [6] R. Devanathan, Energy Environ. Sci. 1 (2008) 101.
- [7] W. Xu and C.A. Angell, Science 302 (2003) 422.
- [8] H. Matsuoka, H. Nakamoto, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Electrochim. Acta. 50 (2005) 4015.
- [9] A. Fernicola, S. Panero, B. Scrosati, M.

- Tamada, and H. Ohno, *ChemPhysChem* 8 (2007) 1103.
- [10] H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe, J. *Phys. Chem. C* 111 (2007) 1541.
- [11] H. Ye, J. Huang, J.J. Xu, N.K.A.C. Kodiweera, J.R.P. Jayakody and S.G. Greenbaum, *J. Power Sources* 178 (2008) 651.
- [12] G.L. Burrell, I.M. Burgar, F. Separovic and N.F. Dunlop, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1571.
- [13] C. Liao, N. Shao, K.S. Han, X.-G. Sun, D.-E. Jiang, E.W. Hagaman and S. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21503.
- [14] T. Enomoto, K. Matsumoto and R. Hagiwara, *Dalton Trans.* 40 (2011) 12491.
- [15] M. Yoshizawa-Fujita, Y. Kousa, K. Kidena, A. Ohira, Y. Takeoka and M. Rikukawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13427.
- [16] J. Xiang, R. Chen, F. Wu, L. Li, S. Chen and Q. Zou, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 7503.
- [17] V.D. Noto, M. Piga, G.A. Giffin, S. Lavina E.S. Smotkin, J.-Y. Sanchez and C. Iojoiu, *J. Phys. Chem. C*, 116(2012) 1370.
- [18] K.R. Seddon, A. Stark and M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275.
- [19] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker and R.D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156.
- [20] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5192.
- [21] L. Zhang, Z. Xu, Y. Wang and H. Li, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6411.
- [22] Q.-G. Zhang, N.-N. Wang, S.-L. Wang, and Z.-W. Yu, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 11127.
- [23] C. Ridings, V. Lockett and G. Andersson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21301.
- [24] U. Shroder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza and J. Dupont, *New J. Chem.* 24 (2000) 1009.
- [25] J.A. Widegren, A. Laesecke and J.W. Magee, *Chem. Commun.* (2005) 1610.
- [26] J.A. Widegren, E.M. Saurer, K.N. Marsh and J.W. Magee, *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 569.
- [27] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H.R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi and F. Sadeghian, *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 323.
- [28] C.G. Hanke, N.A. Atamas and R.M. Lynden-Bell, *Green Chem.* 4 (2002) 107.
- [29] C.G. Hanke and R.M. Lynden-Bell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10873.
- [30] Y. Wang, H. Li and S. Han, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24646.
- [31] W. Jiang, Y. Wang and G.A. Voth, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4812.
- [32] C. Shroder, T. Rudas, G. Neumayr, S. Benkner and O. Steinhauser, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 234503.
- [33] C. Spickermann, J. Thar, S.B.C. Lehmann, S. Zahn, J. Hunger, R. Buchner, P.A. Hunt, T. Welton and B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 104505.
- [34] J. Picalek, B. Minofar, J. Kolafa and P. Jungwirth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5765.
- [35] S.G. Raju and S. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 4799.
- [36] B.L. Bhargava and M.L. Klein, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 9499.
- [37] H.V. Spohr and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 234510.
- [38] T.M. Chang, L.X. Dang, R. Devanathan and M. Dupuis, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 12764.
- [39] S. Zahn, K. Wendler, L.D. Site and B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13

(2011) 15083.

シミュレーション動画

[40] J. Jeon, H. Kim, W.A. Goddard III, T.A. Pascal, G.I. Lee and J. K. Kang, J. Phys. Chem. Lett., 3 (2012) 556.

(1) 303K

[41] K. Mori, T. Kobayashi, K. Sakakibara, K. Ueda, Chemical Physics Letters 552 (2012) 58.



[42] K. Sagarik, M. Phonyiem, C. Lao-ngam, S. Chaiwongwattana, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008) 2098.

(2) 353K

[43] M. Phonyiem, S. Chaiwongwattana, C. Lao-ngam, K. Sagarik, Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 10923.



[44] T. Ishimoto, T. Ogura, M. Koyama, Theor. Chem. 975 (2011) 92.

[45] H. Ushiyama, K Takatsuka, Angew. Chem. Int. Ed., 46, (2007), 587.

[46] M Eikerling, S. J. Paddison, L. R. Pratt, T. A. Zawodzinaski Jr, Chem. Phys. Lett.,

[47] B. Hess and C. Kutzner and D. van der Spoel and E. Lindahl, J. Chem. Theory Comput. 4 (2008). 435.

[48] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark and H. J. C. Berendsen, J. Comp. Chem. 26 (2005) 1701.

[49] E. Lindahl and B. Hess and D. van der Spoel, J. Mol. Mod. 7 (2001) 306.

[50] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel and R. van Drunen, Comp. Phys. Comm. 91 (1995) 43.

[51] K. Mori, T. Kabashima, S. Minamoto, T. Tamaki, K. Ueda, J. Comput. Chem. Jpn., 11, (2012), 98

[52] Y. Tominaga, I. Hong, S. Asai, M. Sumita, Journal of Power Sources 171 (2007) 530