

## 業績紹介：分子シミュレーションと和周波発生分光計測による有機カーボネート液体界面の解明

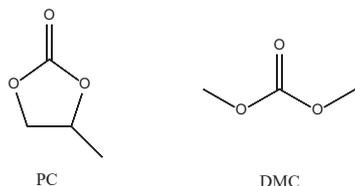
森田 明弘 (東北大理・A01 計画研究代表者)

論文題目："Surface Structure of Organic Carbonate Liquids Investigated by Molecular Dynamics Simulation and Sum Frequency Generation Spectroscopy"

著者：L. Wang, Q. Peng, S. Ye, and A. Morita\*

雑誌巻号：J. Phys. Chem. C, **120**, 15185-15197 (2016).

プロピレンカーボネート(PC)やジメチルカーボネート(DMC)に代表される有機カーボネートは、広く電池系で使用されている有機溶媒である。



これらの有機溶媒は、水と比べて電位窓が広く、しかも極性も比較的大きくてイオンを溶解するなど多くの特長をもち、リチウムイオン電池等で広く実用化されている。しかし電極界面における溶液構造は分子レベルで未開拓であり、その解明を目指して和周波発生(SFG)分光と分子シミュレーションによる有機カーボネート界面の研究をスタートした。和周波実験の計測は、これまで電池系界面で多くの実績をもつ北海道大の叶深准教授グループが行ったもので、実験と理論の共同研究である。

SFG 計算のため、我々が提案した Charge Response Kernel に基づいて PC や DMC の分子モデルを開発し、その評価を兼ねて純溶媒の気液界面の SFG スペクトルを計算した。図 1 にあるように、実測の C=O 伸縮領域のスペクトルをよく表すことが確認できる。

さらに非線形感受率の虚部  $\text{Im}[\chi^{(2)}(\text{ssp})]$  を計算したところ、どちらの液体も C=O 伸縮バンドは bipolar な特徴を示すが、PC と DMC ではその符号が反対になることを見出した。この定性的な違いは、両者の界面構造に顕著な違いがあることを示唆している。分子シミュレーションによる解析の結果、PC では表面近くの分子配向において、振動的な秩序構造が比較的深くまで残るのに対して、DMC では表面第一層でもほとんどランダムで、そのような構造は見られない。その違

いの起源は、PC 分子は反平行の二量体構造をとりやすいが、DMC 分子にはそのような傾向がないためであることが分かった。さらに SFG スペクトルで  $\text{Im}[\chi^{(2)}(\text{ssp})]$  の符号が反対になることも、その構造に基づいて理解され、bipolar となるメカニズムが両者で異なるためであることが明らかとなった (図 2)。

本研究グループでは、これまでに SFG 分光の計算手法を開発し、主に水溶液系を中心に応用を進めてきた。そこで開発された SFG 理論も分子モデル手法も一般性をもち、系の種類によらない汎用的な発展へのポテンシャルが高い。そのため今後、有機分子などの界面系への展開が見込まれる。本論文は非水系電池への応用に向けた初めての成果で、電極界面を含めた固液界面の解析など多くの応用へと広げていく予定である。

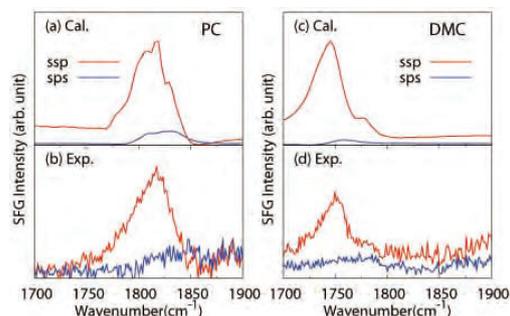


図 1. 計算 (上) および実験 (下) による PC (左) および DMC (右) 液体表面の SFG スペクトル。赤線は ssp、青線は sps 偏光で、C=O 伸縮領域を示す。

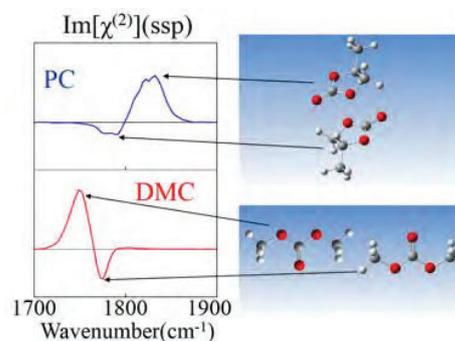


図 2. (左) PC および DMC 表面における  $\text{Im}[\chi^{(2)}(\text{ssp})]$  スペクトルの計算値。右パネルはその bipolar バンドのメカニズムの違いを示す。