

Molekuldynamik-Simulation und FTIR-Spektroskopie: Neue Einsichten in Struktur, Dynamik und Thermodynamik Ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind semi-organische Salze, die für gewöhnlich aus einem voluminösen, unsymmetrischen, organischen Kation und einem ebenfalls voluminösen, anorganischen Anion bestehen. Sie zeichnen sich durch sehr interessante strukturelle, dynamische und thermodynamische Eigenschaften aus. So besitzen sie z.B. einen niedrigen Schmelzpunkt, welcher sogar unter 100 °C liegen kann, einen breiten Flüssigkeitsbereich und einen sehr geringen Dampfdruck.

Mit dieser Arbeit soll dem großen Bedarf an grundlegendem Verständnis der physikochemischen Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten mittels Molekuldynamik-Simulationen (MD) und FTIR-Spektroskopie begegnet werden. Zu diesem Zweck wird für die IL 1-Alkyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[C_nMIM][NTf_2]$) (mit $n = 1, 2, 4, 6, 8$) ein neues MD-Kraftfeld entwickelt. Dieses stellt das erste mit experimentellen Daten parametrisierte Kraftfeld einer IL dar. Im Laufe dieser Arbeit wird es mit großem Erfolg zur Untersuchung von strukturellen, dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser IL-Familie angewendet. So wird gezeigt, dass simulierte Selbst-Diffusionskoeffizienten, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit, Kation-Umorientierungszeit und Dichte der reinen IL hervorragend mit experimentellen Daten übereinstimmen. Weiterhin wird in dieser Arbeit die Verdampfungsenthalpie analysiert, die Struktur der reinen IL sowie von IL/Chloroform- und IL/Wasser-Mischungen aufgeklärt, ein Erklärungsansatz für das Versagen des Stokes-Einstein- und Stokes-Einstein-Debye-Modells in der reinen IL gegeben und die temperatur- sowie die konzentrationsabhängige Lebensdauer von Ionenpaaren berechnet.

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der temperaturabhängigen Ionenpaarbildung in reinen ILs und in IL/Chloroform-Mischungen, sowie in der Untersuchung der Struktur und der intermolekularen Wechselwirkungen von in verschiedenen ILs gelöstem Wasser. Es wird gezeigt, dass das Wasser als Sondenmolekül für die Polarität Ionischer Flüssigkeiten anwendbar ist. Für die Spektrenauswertung wird eine Kombination aus FTIR-Spektroskopie, Spektrenentfaltung und mittels Dichtefunktional-Rechnung erhaltenen Schwingungsfrequenzen verwendet.

Nicht nur im Fall der IL/Wasser-Mischungen, sondern gerade auch bei der Untersuchung der Ionenpaarbildung wird gezeigt, wie sich experimentelle FTIR-Spektroskopie und computergestützte MD-Simulation ergänzen und zu einem bedeutsamen Verständniszuwachs der gewöhnlichen und ungewöhnlichen Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten führen.