

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

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Universität Dortmund



vorgelegt von

Thorsten Köddermann,

geb. 15.09.1976

Dortmund, 01. Februar 2008

Diese Arbeit wurde von mir in der Zeit von Mai 2003 bis April 2004 in der Abteilung für Physikalische Chemie 2a der Fakultät Chemie der TU Dortmund sowie von Mai 2004 bis Februar 2008 in der Abteilung für Theoretische und Physikalische Chemie des Instituts für Chemie der Universität Rostock unter Anleitung von Prof. Dr. R. Ludwig angefertigt.

1. Gutachter

Prof. Dr. R. Ludwig
(Universität Rostock)

2. Gutachter

Prof. Dr. A. Geiger
(TU Dortmund)

Danksagung

Mein Dank gilt vor allen Dingen Herrn Prof. Ralf Ludwig für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung während der gesamten Promotionszeit. Diese Betreuung unterstützte meine persönliche Entwicklung in großem Maße.

Herrn Andreas Appelhagen und Herrn Dr. Dietmar Paschek möchte ich besonders für die wissenschaftlichen Diskussionen und die zahlreichen Auswertungsprogramme danken. Weiterhin danke ich Herrn Appelhagen für die unermüdliche Unterstützung beim Aufbau des Computerclusters in Rostock.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Ludwig möchte ich für die angenehme Arbeitatmosphäre, ihre Geduld und ihren Humor danken. Dazu gehören in alphabetischer Reihenfolge: Enrico Barsch, Koichi Fumino, Jörg Holzmann, Christoph Kubis, Julian Riemenschneider, Frank Schulte, Kai Wittler und Alexander Wulf. Speziell Frank Schulte hat es mir durch seine Mitarbeit am Aufbau des Computerclusters ermöglicht, mich besonders am Schluß der Promotion auf meine wissenschaftliche Tätigkeit zu konzentrieren. Des Weiteren gilt mein Dank Alexander Wulf und Kai Wittler für das Korrekturlesen dieser Arbeit und Jörg Holzmann für die wissenschaftliche Unterstützung.

Bei Kira Ludwig möchte ich mich für die hervorragende Beköstigung bedanken. Die vielen Abende im Hause Ludwig haben mit Sicherheit die wissenschaftliche Tätigkeit positiv beeinflußt.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 298 bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

*Unser Wille, ohne Wissen und Liebe, richtet den
meisten Schaden an.*

© Niemand von Keiner (*1950), Pseudonym

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AMBER	-	Assisted Model Building with Energy Refinement
BSSE	-	Basissatzsuperpositionsfehler
B3LYP	-	Elektronen-Dichtefunktional nach Becke, Lee, Young und Parr
C_nMIM^+	-	1-Alkyl-3-methyl-imidazolium-Kation (n = Anzahl der C-Atome in der Alkylkette)
DFT	-	Dichte-Funktional-Theorie
$EtSO_4^-$	-	Ethylsulfat-Anion
HF	-	Hartree-Fock-Rechnung
IL / ILs	-	Ionische Flüssigkeit / -keiten
MD	-	Molekulardynamik
MP2	-	Störungsrechnung zweiter Ordnung nach Møller-Plesset
NTf_2^-	-	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion
$N(CN)_2^-$	-	Dicyanamid-Anion
OPLS	-	Optimized Potential for Liquid Simulations
<i>PME</i>	-	Particle Mesh Ewald Methode
RTILs	-	Room Temperature Ionic Liquids
<i>SHAKE</i>	-	Algorithmus zur Fixierung von Atomabständen
SCN^-	-	Thiocyanat-Anion
TIP4P-Ew	-	Wassermodell

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Λ	-	elektrische Leitfähigkeit
ϵ	-	Lennard-Jones-Potentialtiefe
σ	-	Lennard-Jones-Abstand
τ	-	Umorientierungszeit
τ_L	-	Ionenpaarlebensdauer
η	-	Viskosität
ψ	-	Diederwinkel
a	-	hydrodynamischer Radius
A	-	Fläche
E	-	potentielle Energie
c	-	Konzentration
D/D_s	-	Diffusionskoeffizient / Selbstdiffusionskoeffizient
\mathbf{f}	-	Kraft
F	-	Faradaykonstante
G_s	-	van-Hove-Korrelationsfunktion
h	-	Operator der Ionenpaarpopulation
$\Delta_{ver}H_m^0(T)$	-	Standard-Verdampfungsenthalpie
J	-	Impulsfluß
k_B	-	Boltzmannkonstante
k	-	Kraftkonstante
msd	-	mittleres Verschiebungsquadrat
m	-	Masse
n	-	Multiplizität
p	-	Impuls
P	-	Drucktensorkomponente
q	-	Partiellladung
\mathbf{r}	-	Ortsvektor
R	-	universelle Gaskonstante
t	-	Zeit
T	-	Temperatur
\mathbf{v}	-	Geschwindigkeit
V	-	Volumen
z	-	Ladungszahl

Inhaltsverzeichnis

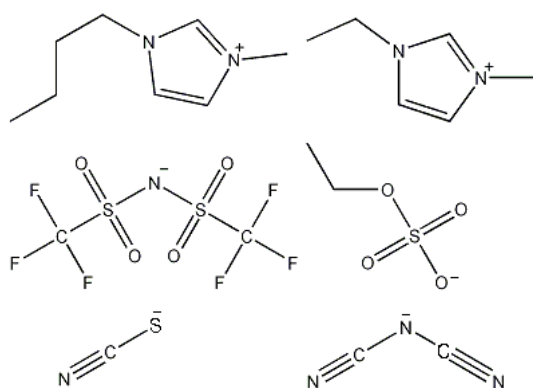
1	Einleitung	1
1.1	Ionische Flüssigkeiten	1
1.2	Ziel der Arbeit	3
2	Physikalische Eigenschaften	4
2.1	Dynamische Eigenschaften	4
2.1.1	Diffusion	5
2.1.2	Elektrische Leitfähigkeit	6
2.1.3	Umorientierungszeit	7
2.1.4	Viskosität	8
2.2	Struktur-Dynamik-Beziehung	10
2.3	Verdampfungsenthalpie	12
2.4	Lebensdauer von Ionenpaaren in flüssiger Phase	13
2.5	Polarität	14
3	Methodik	17
3.1	Molekulardynamik-Simulation	17
3.1.1	Zur Technik der Molekulardynamik-Simulation	17
3.1.2	Das Kraftfeld	21
3.2	Quantenmechanik	29
3.3	FTIR-Spektroskopie	32
3.4	Numerische Spektrenentfaltung	33
4	Experimenteller Teil	35
4.1	Molekulardynamik-Simulation	35
4.2	Quantenmechanik	40
4.3	FTIR-Spektroskopie	40
4.4	Probenpräparation	41
5	Ergebnisse und Diskussion	42
5.1	Molekulardynamik-Simulation: Strukturanalyse reiner ILs	42
5.1.1	Dichte	42
5.1.2	Strukturaufklärung der flüssigen IL-Phase	44

5.1.3	Konformation des NTf_2^- Anions	54
5.2	Molekulardynamik-Simulation dynamischer Eigenschaften	56
5.2.1	Diffusion	56
5.2.2	Elektrische Leitfähigkeit	61
5.2.3	Umorientierungszeit	66
5.2.4	Viskosität	71
5.3	Verdampfungsenthalpie erhalten durch Molekulardynamik-Simulation	74
5.4	Ionenpaarbildung in reinen ILs sowie IL/Chloroform-Mischungen	83
5.4.1	FTIR-spektroskopische Untersuchung der reinen IL-Phase	84
5.4.2	FTIR-spektroskopische Untersuchung von IL/ CDCl_3 -Mischungen	94
5.4.3	Molekulardynamik-Simulation von $[\text{C}_{2/4}\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischungen	98
5.5	Struktur-Dynamik-Beziehung	111
5.6	Molekulardynamische Untersuchung der Ionenpaarlebensdauer	118
5.7	Struktur und Dynamik von IL/Wasser-Mischungen	121
5.7.1	FTIR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Wasser in Ionischen Flüssigkeiten	121
5.7.2	FTIR-spektroskopische Untersuchung der Polarität Ionischer Flüssigkeiten	132
5.7.3	Molekulardynamische Untersuchungen von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{Wasser}$ -Mischungen	138
6	Zusammenfassung	148
	Literatur	151
A	Anhang	165

1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) bestehen aus organischen Kationen und voluminösen anorganischen Anionen. Wegen der Asymmetrie des Kations und der großen Ladungsdelokalisierung auf beiden Ionen zeichnen sich ILs vor allen Dingen durch einen sehr niedrigen Schmelzpunkt (unter 100 °C) aus. Spezielle, so genannte RTILs (room temperature ionic liquids) sind sogar bei oder knapp über Raumtemperatur flüssig und stellen demzufolge sehr interessante und viel versprechende Materialien dar [1, 2, 3]. Ein sehr niedriger Dampfdruck, ein großer Flüssigkeitsbereich, ein großes elektrochemisches Fenster, eine hohe Energiedichte, die Fähigkeit, eine große Zahl an Materialien zu lösen und die Möglichkeit, gezielt ILs mit bestimmter selektiver Reaktivität zu synthetisieren sind herausragende Eigenschaften



Ionen der in dieser Arbeit untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

Ionischer Flüssigkeiten, welche vielseitige Anwendungen in Industrie und Forschung versprechen. Durch Kombination unterschiedlicher Kationen und Anionen (die in dieser Arbeit untersucht sind links gezeigt) können ILs verschiedenster Eigenschaften erhalten werden. Die Anzahl möglicher ILs ist so immens groß, daß ihre vollständige Charakterisierung unmöglich erscheint. Allerdings könnte ein prinzipielles Verständnis der physikalischen und chemischen Eigen-

schaften Ionischer Flüssigkeiten die Möglichkeit eröffnen, geeignete Kation/Anion-Kombinationen zur Synthese von ILs bestimmter physikochemischer Eigenschaften vorauszusagen. Es besteht also ein großer Bedarf, das bisherige Verständnis der grundlegenden Wechselwirkungen, auf denen die gewöhnlichen und ungewöhnlichen Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten basieren, zu vergrößern. So ist ein genaues Strukturverständnis

sowie die Kenntnis der dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen IL-Phase für die Entwicklung spezifischer ILs entscheidend.

Als eine sehr wichtige Eigenschaft ist hier die Lebensdauer von bereits in der reinen IL befindlichen Ionenpaaren zu nennen, da diese makroskopische IL-Eigenschaften wie Viskosität, elektrische Leitfähigkeit, Verdampfungsenthalpie und Mischbarkeit bestimmt.

Während der Gebrauch Ionischer Flüssigkeiten in elektrochemischen Prozessen ein Verständnis ihres Diffusions- und Ladungstransportverhaltens voraussetzt, spielt bei Trennvorgängen und katalytischen Prozessen das Grenzflächen- und Mischungsverhalten Ionischer Flüssigkeiten eine Rolle.

Gerade die vielfältigen Solvatationseigenschaften Ionischer Flüssigkeiten sind für deren Anwendung in Industrie und Forschung von entscheidender Bedeutung. Für die Durchführung chemischer Reaktionen sind die dynamischen Eigenschaften wie Diffusion und Viskosität der Mischungen Ionischer Flüssigkeiten mit Lösungsmitteln, Reaktionsprodukten, -produkten und -nebenprodukten ebenso entscheidend, wie die Schmelz- und Verdampfungsenthalpien dieser Mischungen.

ILs können in einem breiten Bereich großtechnisch eingesetzt werden. Sie können in synthetischen, katalytischen, elektrochemischen und in Trennprozessen Anwendung finden. Das von der BASF entwickelte BASIL-Verfahren [4] stellt ein konkretes Beispiel für eine großtechnische Anwendung Ionischer Flüssigkeiten dar. Dieses Verfahren benutzt eine IL, um Salzsäure aus einem Produktgemisch zu entfernen. Die Säure wurde bisher mit Triethylamin abgefangen, wobei sich ein festes Salz mit einem hohen Schmelzpunkt bildete. Das Salz mußte umständlich abfiltriert werden. Wird dagegen eine Imidazol-Verbindung hinzugegeben, entsteht eine Ionische Flüssigkeit, die bei 75 °C schmilzt. Wegen ihrer hohen Dichte setzt sich die IL unten im Reaktor ab, während das darin unlösliche Produkt als zweite flüssige Phase darüber steht und einfach abgetrennt werden kann.

1.2 Ziel der Arbeit

Mit dieser Arbeit soll dem großen Bedarf an grundlegendem Verständnis der physikalischen Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten mittels Molekulardynamik-Simulationen (MD) und FTIR-Spektroskopie begegnet werden. Zu diesem Zweck wird für die IL 1-Alkyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluormethylsulfon)imid ($[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$) (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 der Arbeit wird es mit großem Erfolg zur Untersuchung von strukturellen, dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser IL-Familie angewendet. Dabei werden nicht nur die reinen ILs, sondern auch IL/Wasser- und IL/Chloroform-Mischungen analysiert.

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit besteht 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 Analyse wird eine Kombination aus FTIR-Spektroskopie, Spektrenzerlegung 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 Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten führen.

2 **Physikalische Eigenschaften**

Die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften einer Substanz stellt die Basis für das Verständnis dieser Substanz dar. Letztlich bestimmen die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in der kondensierten Phase die makroskopischen Eigenschaften wie z.B. Dichte, Viskosität, Verdampfungsenthalpie oder Polarität. Deshalb wird im Folgenden erklärt, wie aus der MD-Simulation einer Flüssigkeit wichtige makroskopische Eigenschaften berechnet werden können. Die zur Berechnung dieser Eigenschaften verwendeten Auswertungsprogramme sind in Tabelle A.7 aufgelistet.

2.1 **Dynamische Eigenschaften**

Zu den dynamischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten gehören neben der rotatorischen Diffusion, welche die Umorientierung eines Teilchens innerhalb der kondensierten Phase beschreibt, hauptsächlich die so genannten Transporteigenschaften. Unter den Transporteigenschaften eines Gases oder einer Flüssigkeit versteht man Prozesse, bei denen eine physikalische Größe von einem Ort zum anderen transportiert wird. So beschreibt z.B. die Diffusion den Materietransport entlang eines Konzentrationsgradienten, die elektrische Leitfähigkeit den Ladungstransport entlang eines elektrischen Feldes und die Viskosität den Impulstransport entlang eines Geschwindigkeitsgradienten.

Da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stark vom An- und Abtransport der Edukte bzw. Produkte abhängt, ist deren Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb eines bestimmten Lösungsmittels und die Viskosität des Lösungsmittels von großer Bedeutung. Gerade für den großtechnischen Maßstab werden daher Lösungsmittel gesucht, welche eine geringe Viskosität besitzen und eine schnelle Diffusion der Reaktionskomponenten ermöglichen.

Auch in Bezug auf die Parametrisierung von MD-Potentialen sind die dynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit neben den ebenso verwendeten strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Insbesondere die trans-

latorische und die rotatorische Diffusion sind optimale Eigenschaft um MD-Potentiale zu parametrisieren, da sie Einteilcheneigenschaften darstellen und deshalb einfach und relativ präzise berechnet werden können.

2.1.1 Diffusion

Mit dem Begriff Diffusion wird der translatorische Stofftransport innerhalb von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen bezeichnet. Die Diffusion von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ entlang der x-Koordinate wird durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

Die Änderung der Teilchenzahldichte c mit der Zeit ist hier proportional zur zweiten Ableitung von c nach dem Ort x . Der Diffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Diffusion.

Wenn reine Flüssigkeiten betrachtet werden, in denen kein Konzentrationsgradient existiert, kann das 2. Fick'sche Gesetz nicht verwendet werden. Vielmehr muß in diesem Fall der Selbstdiffusionskoeffizient D_s ermittelt werden. D_s ist der Grenzwert des Diffusionskoeffizienten für unendlich kleine Konzentrationsgradienten. Zur Bestimmung von D_s kann das 2. Fick'sche Gesetz in die Einstein-Beziehung:

$$D_s = \frac{1}{6} \lim_{\delta t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \delta t} msd(\delta t) \quad (2)$$

mit:

$$msd(\delta t) = \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t + \delta t))^2 \rangle_{t,i} \quad (3)$$

umgeformt werden [5]. Der Ausdruck msd (engl. Bezeichnung: mean square displacement) wird als „mittleres Verschiebungsquadrat“ bezeichnet und beschreibt, wie stark

sich die Moleküle einer Flüssigkeit von einem definierten Ausgangsort mit der Zeit entfernen. $\mathbf{r}_i(t)$ ist der Ortsvektor des Massenschwerpunktes des Moleküls i zur Zeit t . Die gewinkelten Klammern bedeuten hier eine Ensemble-Mittelung.

Die Funktion des msd besitzt drei verschiedene Abschnitte. Im Anfangsbereich bei t nahe 0 ist die Bewegung der Moleküle fast ballistisch, sodaß gilt: $msd \propto t^2$. Im Endbereich bei sehr großen Zeiten t , nachdem die Moleküle sehr oft miteinander kollidiert sind, ist $msd \propto t$ und steigt damit linear mit der Zeit an. Im Zwischenbereich hängt die Kurvenform von dem behandelten System und seinem thermodynamischen Zustand ab. D_s wird berechnet, indem die Steigung des msd in seinem linearen Bereich bestimmt und in Gleichung 2 eingesetzt wird.

Es gibt verschiedene Meßmethoden zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten. Für diese Arbeit sind nur die an $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mittels der Pulsed-Gradient-Spin-Echo-Methode durchgeführten NMR-Messungen [6, 7, 8] relevant, da diese bis dato die einzigen experimentellen Befunde darstellen. Ein großer Vorteil des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ist, daß auf Grund seiner atomaren Zusammensetzung die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion sehr leicht getrennt voneinander gemessen werden können. Da das Anion kein Proton besitzt, kann das ^1H -Signal zur Bestimmung von D_s des Kations benutzt werden. Das im Kation fehlende Fluor (^{19}F) kann wiederum zur Messung von D_s des Anions verwendet werden. So ist zu erklären, daß bis jetzt hauptsächlich Diffusionskoeffizienten von Fluor enthaltenden ILs gemessen worden sind.

2.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

Informationen über die kollektive Dynamik einer Flüssigkeit können durch die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit Λ erhalten werden. Eine einfache Abschätzung dieser dynamischen Größe kann mittels der Nernst-Einstein-Gleichung erfolgen:

$$\Lambda = \frac{z^2 F^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad (4)$$

z ist hier die Ladungszahl der Ionen, F die Faraday- und R die universelle Gaskonstante. Die elektrische Leitfähigkeit Λ ist hier umgekehrt proportional zur Temperatur T und proportional zur Summe der Diffusionskoeffizienten des Kations D_+ bzw. Anions D_- . Bei dieser Abschätzung wird angenommen, daß alle Ionen unabhängig voneinander diffundieren. Vor allem in einer Ionischen Flüssigkeit ist diese Annahme wohl kaum gerechtfertigt.

Realistischere Werte für die elektrische Leitfähigkeit erhält man gemäß folgender Gleichung [9, 10]:

$$\Lambda = \frac{e^2}{3Vk_B T} \int_0^\infty \left\langle \sum_i z_i \mathbf{v}_i(t) \sum_j z_j \mathbf{v}_j(0) \right\rangle dt \quad (5)$$

Dabei ist V das Volumen der Simulationsbox, k_B die Boltzmannkonstante und \mathbf{v} die Molekülgeschwindigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit ist also umgekehrt proportional zur Temperatur T und proportional zu dem Term $\left\langle \sum_i Z_i \mathbf{v}_i(t) \sum_j Z_j \mathbf{v}_j(0) \right\rangle$, welcher angibt, wie schnell sich die ladungsgewichteten Geschwindigkeiten der Ionen mit der Zeit ändern. Diese Gleichung beinhaltet Kreuz-Korrelationen zwischen Kationen und Anionen. Daher sollten die berechneten Leitfähigkeiten von dem idealen Nernst-Einstein-Verhalten abweichen und mit experimentellen Impedanzmessungen vergleichbar sein.

Mittels Impedanzmessung bestimmte elektrische Leitfähigkeiten verschiedener auf dem Imidazoliumkation basierender ILs wurden bereits veröffentlicht [6, 7, 8].

2.1.3 Umorientierungszeit

Neben der translatorischen Diffusion stellt die Umorientierung, die Rotation der einzelnen Moleküle innerhalb einer Flüssigkeit, eine wichtige dynamische Eigenschaft dar. Die Umorientierung von Kationen und Anionen in ILs beeinflusst z.B. die Kinetik chemischer Reaktionen. Nachdem chemische oder elektronische Änderungen an den reagierenden Molekülen stattgefunden haben, hängt die Geschwindigkeit der weiteren Reaktion auch von der Rotation der Lösungsmittelmoleküle in der unmittelbaren Umgebung der Re-

aktanden ab.

Aus einer MD-Simulation läßt sich die Umorientierungszeit τ mittels folgender Korrelationsfunktion [11] berechnen:

$$\tau = \int_0^{\infty} \langle C_2(0)C_2(t) \rangle dt \quad (6)$$

mit:

$$C_2(t) = \frac{\langle P_2[\theta(0)] P_2[\theta(t)] \rangle}{\langle P_2[\theta(0)]^2 \rangle} \quad (7)$$

Dabei ist $P_2[\theta]$ das zweite Legendre-Polynom des Winkels zwischen einer ausgezeichneten Richtung der Simulationsbox und einem definierten Vektor innerhalb des sich umorientierenden Moleküls. Meistens liegt dieser Vektor auf einer Molekülbindung. Die Umorientierungszeit ist demnach ein Maß für die Geschwindigkeit, in der sich die Richtung des definierten Vektors mit der Zeit ändert.

Die experimentellen Werte der Umorientierungszeit des Kations von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ wurden aus NMR-Messungen der T_1 -Relaxationszeiten des an der C(2)-Position deuterierten Imidazoliumrings erhalten [12].

2.1.4 Viskosität

Die Viskosität oder auch Scherviskosität ist ein Maß für die Zähigkeit einer Flüssigkeit. Je größer die Viskosität ist, desto weniger fließfähig ist die Flüssigkeit. Man spricht auch von innerer Reibung, da mit steigender Viskosität die intermolekularen Wechselwirkungen ansteigen.

Wirkt auf eine Flüssigkeitsoberfläche eine Scherkraft in x-Richtung parallel zu dieser Oberfläche, dann stellt sich entlang der z-Richtung senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche innerhalb der Flüssigkeit ein Geschwindigkeitsgradient $\frac{dv_x}{dz}$ in x-Richtung ein. In dieser Situation verhält sich der Fluß des Impulses in z-Richtung $J(x)$ proportional zum

Geschwindigkeitsgradienten in z-Richtung:

$$J(x) = \frac{dp_x}{A dt} = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (8)$$

Dabei ist p_x der Impuls in x-Richtung und A die Fläche, auf die der Fluß bezogen ist. Der Proportionalitätskoeffizient η wird als Scherviskosität bezeichnet.

Die Scherviskosität einer Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht steht in Beziehung zur Fluktuation der Drucktensorkomponenten $P_{\alpha\beta}$. Sie kann durch die Green-Kubo-Gleichung [13, 14] beschrieben werden:

$$\eta = \frac{V}{10k_B T} \int_0^\infty \sum_{\alpha\beta} \langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \rangle dt \quad (9)$$

mit

$$P_{\alpha\beta} = \frac{(\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta})}{2} - \frac{\delta_{\alpha\beta} (\sum_\gamma \sigma_{\gamma\gamma})}{3} \quad (10)$$

und

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_{i\alpha} \mathbf{v}_{i\beta} + \sum_i \sum_{j>i} (\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\alpha}) F_{ij\beta} \right) \quad (11)$$

Dabei ist V das Volumen der Simulationsbox, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die gewinkelten Klammern bedeuten hier eine Ensemble-Mittelung. Außerdem ist $\alpha\beta = xx, yy, zz, xy, xz, yx, yz, zx, \text{ oder } zy$. Die Indizes i bzw. j beziehen sich auf die Moleküle i bzw. j . F_{ij} ist die Kraft zwischen den Massenzentren von Molekül i und j , m_i die Masse, \mathbf{v}_i die Geschwindigkeit und \mathbf{r}_i der Ortsvektor der Moleküle.

In der Abwesenheit eines äußeren Feldes ist das System isotrop, so daß die Diagonalelemente (die xx -, yy -, und zz -Komponenten des Drucktensors) gleich sein sollten. Außerdem sind theoretisch die Nicht-Diagonalelemente gleich. Da dies aber praktisch nicht der Fall ist, werden zur Verbesserung der Statistik alle Komponenten des Drucktensors zur Berechnung der Viskosität verwendet.

Zur experimentellen Bestimmung der Scherviskosität wurde von Tokuda et al. [6, 7, 8] ein Kegel-Platten-Viskosimeter und von Jacquemin et al. [15] ein Reometer verwendet. Beide Methoden besitzen dasselbe Messprinzip. Die Flüssigkeit wird zwischen zwei Oberflächen einer Scherkraft ausgesetzt und aus der Wirkung der Kraft auf die Flüssigkeit die Viskosität bestimmt.

2.2 Struktur-Dynamik-Beziehung

Mittels einfacher Ausdrücke lassen sich Aussagen über die Beziehung zwischen der Struktur einer Flüssigkeit und der Dynamik ihrer Strukturelemente treffen. So stellt die Stokes-Einstein-Gleichung eine Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten D , der Viskosität η und dem hydrodynamischen Radius a her:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta} \quad (12)$$

In diesem Modell wird das sich durch die Flüssigkeit bewegende Teilchen als eine Kugel mit dem Radius a angenommen. Gemäß Gleichung 12 diffundiert ein Molekül oder ein Molekülcluster um so schneller, je größer die Temperatur und je kleiner die Viskosität der Flüssigkeit bzw. die Größe des sich durch diese bewegenden Teilchens ist.

Die Beschreibung der Rotation gelöster Teilchen innerhalb einer Flüssigkeit basiert auf der hydrodynamischen Theorie, welche die molekulare Bewegung einer starren Kugel in einem durch die makroskopische Viskosität charakterisierten, umgebenden Medium behandelt. Die Ursache für die Hinderung der Umorientierung eines Moleküls wird hier als eine Reibung, ausgelöst durch die Viskosität des umgebenden Kontinuums, angesehen. Träte keine Reibung auf, könnte die Kugel unendlich schnell rotieren. Die Annahme eines homogenen Mediums ist jedoch eine starke Vereinfachung und nur näherungsweise zur Beschreibung von gelösten Makromolekülen zulässig, da deren Durchmesser im Vergleich zu dem der Lösungsmittelmoleküle sehr groß ist. Sind die Lösungsmittelmole-

küle von vergleichbarer Größe mit den gelösten Teilchen, oder betrachtet man eine reine Flüssigkeit, kann das Medium nicht mehr als homogen angesehen werden. Vielmehr muß hier der diskrete Charakter des umgebenden Mediums berücksichtigt werden, welcher zu einer Verringerung des Kontaktes zwischen Medium und Oberfläche des rotierenden Teilchens und somit zu einer scheinbaren Reduktion der Viskosität des Mediums führt.

Die in diesem Zusammenhang hergeleiteten mathematischen Ausdrücke hängen von diesen hydrodynamischen Randbedingungen auf der Oberfläche des sich bewegenden Moleküls ab. Gierer und Wirtz erweiterten deshalb die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung für die Umorientierungszeit τ durch einen Mikroreibungsfaktor f und erhielten folgende Gleichung [12, 16]:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{3k_B T} f \quad (13)$$

mit:

$$f = \left[6 \frac{r_m}{r} + \left(1 + \frac{r_m}{r} \right)^{-3} \right]^{-1} \quad (14)$$

Dabei ist a der effektive hydrodynamische Radius der in der flüssigen Phase rotierenden Kugel, η die Viskosität, r_m der Radius eines isolierten Lösungsmittelmoleküls und r der Radius des isolierten gelösten Teilchens.

Die beiden extremen hydrodynamischen Randbedingungen werden als „stick“ für besonders starke und als „slip“ für besonders schwache Wechselwirkungen bezeichnet. Die folgenden Erläuterungen gelten nur für den Fall, daß als Molekülform eine Kugel angenommen wird. Ist der Radius des gelösten Teilchens wesentlich größer als der Radius der umgebenden Moleküle ($r_m/r \ll 1$), so gelten stick-Bedingungen. Die erste Hydratationsschale haftet fest an der Oberfläche des gelösten Teilchens und der Mikroreibungsfaktor f ist fast gleich Eins. Für reine Flüssigkeiten mit $r_m/r = 1$ ergibt sich für f ein Wert von 0,16 und es liegt der slip-Grenzfall vor. Sind die betrachteten Moleküle klein im Vergleich zu den Molekülen der Umgebung ($r_m/r \gg 1$), so können sie sich

fast ungehindert in den großen Zwischenräumen der Lösungsmittelmoleküle bewegen. Der Reibungswiderstand ist gering und es gelten „subslip“-Bedingungen mit $f = 0$.

2.3 Verdampfungsenthalpie

Die molare Standard-Verdampfungsenthalpie $\Delta_{ver}H_m^0(T)$ ist die Energie, die erforderlich ist, um ein Mol einer Substanz isotherm und isobar bei Standarddruck vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Die Verdampfungsenthalpie ist von dem chemischen Stoff und der Temperatur abhängig. Aus einer MD-Simulation läßt sich $\Delta_{ver}H_m^0(T)$ wie folgt berechnen:

$$\Delta_{ver}H_m^0(T) = \Delta_{ver}U_m^0(T) + RT \quad (15)$$

Dabei ist $\Delta_{ver}U_m^0(T)$ die Differenz zwischen der molaren, inneren Energie der Gasphase und der molaren, inneren Energie der flüssigen Phase bei der Temperatur T und Standarddruck. R ist die universelle Gaskonstante. Da die kinetische Energie von Gasphase und flüssiger Phase gleich ist, kann $U_m^0(T)$ der potentiellen Energie einer Phase gleichgesetzt werden. Zur Berechnung von $\Delta_{ver}U_m^0(T)$ wird $U_m^0(T)$ der simulierten, flüssigen Phase durch die Anzahl der Ionenpaare geteilt und davon $U_m^0(T)$ eines einzelnen Ionenpaars im Vakuum bei der Temperatur T subtrahiert. Das Ionenpaar wird dabei ohne periodische Randbedingungen und mit eingeschalteter Hinderung der Rotationsbewegung simuliert. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß die Energie der während der Vakuumsimulation ausgeschalteten translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade ($3RT$) zur kinetischen Energie hinzugerechnet werden muß. Die Kenntnis der Struktur der IL in der Gasphase ist dabei natürlich von entscheidender Bedeutung. Ergebnisse aus massenspektrometrischen Messungen [17] zeigen deutlich die Existenz einzelner Ionenpaare in der Gasphase. Deshalb wurde zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie in dieser Arbeit eine solche Gasphasenstruktur angenommen.

Innerhalb der letzten Jahre sind einige Verdampfungsenthalpien vor allen Dingen

von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ erhalten durch Messung der Oberflächenspannung [18], mittels der Knudsen-Zelle [18], durch hoch präzise mikrokolorimetrische Messungen [19] und durch massenspektroskopische Messungen (TPD) [17] veröffentlicht worden.

2.4 Lebensdauer von Ionenpaaren in flüssiger Phase

Die Stabilität und damit die Lebensdauer der Wasserstoffbrücken bestimmen die strukturellen und dynamischen Eigenschaften wasserstoffbrückenassoziierter Flüssigkeiten. Obwohl die intermolekularen Wechselwirkungen Ionischer Flüssigkeiten sehr stark durch Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt sind, spielen Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion eine unerwartet große Rolle. Denn die Bildung und die Lebensdauer von Ionenpaaren wird zu einem großen Teil durch Wasserstoffbrücken vermittelt.

Wegen der unterschiedlichen Wechselwirkungsarten der Ionen untereinander ist die genaue Definition des Begriffs „Ionenpaar“ wichtig. In dieser Arbeit soll unter dem Begriff Ionenpaar ein Molekülpaar, welches aus einem Anion und einem Kation besteht und welches gleichzeitig durch Wasserstoffbrücken assoziiert ist, verstanden werden.

Zur Berechnung der Lebensdauer von Ionenpaaren einer IL müssen zuerst die Atome, welche potentiell an einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind, definiert werden. Im Fall des in dieser Arbeit simulierten $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ sind das die Ringprotonen des Kations und die Sauerstoffe des Anions. Zu einem bestimmten Zeitpunkt t gibt $\mathbf{r}(t)$ die Position jedes potentiell an einer Wasserstoffbrücke beteiligten Atoms an. Ein Abstandskriterium für die Wasserstoffbrücke erlaubt die Ermittlung aller Wasserstoffbrücken des Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt t . Sind zwei entgegengesetzt geladene Ionen durch mindestens eine Wasserstoffbrücke verbunden, gelten sie als Ionenpaar. Mit dieser Information kann ein Operator der Ionenpaarpopulation $h[\mathbf{r}(t)] = h(t)$ definiert werden [20]. Der Operator $h(t)$ wird für alle möglichen Ionenkombinationen berechnet und hat einen Wert von eins, wenn zwei Ionen durch mindestens eine Wasserstoffbrücke verbunden sind. Ist das nicht der Fall ist $h(t) = 0$. Wird die Wasserstoffbrücke eines Ionenpaars aufgebrochen und bildet sich eine neue Wasserstoffbrücke, an der zwar andere Atome

beteiligt sind, welche aber immer noch zu denselben Ionen gehören, wird nicht von einem neuen Ionenpaar gesprochen; $h(t)$ bleibt für diese Ionenkombination also gleich eins. Mittels $h(t)$ kann eine Korrelationsfunktion wie folgt berechnet werden:

$$C(t) = \left\langle \sum_{i=1}^{N_P} h_i(0)h_i(t) \right\rangle \quad (16)$$

Dabei ist N_P die Anzahl möglicher Atomkombinationen. Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein bei $t = 0$ existentes Ionenpaar zum Zeitpunkt t immer noch intakt ist. Im Gleichgewicht für sehr große t ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ionenpaar, welches bei $t = 0$ gebunden war, immer noch verbunden ist, sehr klein. Daher fällt $C(t)$ für sehr große t auf Null ab. Für ILs werden durch Anpassung einer Biexponentialfunktion an $C(t)$ zwei Ionenpaarlebensdauern erhalten. Auf die Interpretation dieser beiden Lebensdauern wird später näher eingegangen.

Experimentell ist die Ionenpaarlebensdauer einer IL noch nicht bestimmt worden. Da Ionenpaare in der reinen IL mittels NMR-Spektroskopie nicht detektierbar sind, sie sich also zu schnell bilden und wieder zerstört werden, kann aber indirekt auf eine Lebensdauer unterhalb einer Mikrosekunde geschlossen werden.

2.5 Polarität

Die meisten im Labor- oder Industriemaßstab durchgeführten chemischen Reaktionen finden in Lösung statt. Bekanntermaßen ist für die Durchführung einer chemischen Reaktion in flüssiger Phase die Wahl des geeigneten Lösungsmittels entscheidend, da von ihm die Effizienz der Reaktion abhängt. Im Allgemeinen werden Lösungsmittelleffekte auf chemische Reaktionen mit der Polarität des Lösungsmittels korreliert. Allerdings ist die Aussagekraft des Begriffs Polarität nicht besonders groß; er muß daher differenzierter betrachtet werden.

Ein wichtiger Aspekt der Polarität wird durch makroskopische, elektrostatische Modelle für die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem

Stoff (solute-solvent Wechselwirkung) beschrieben, welche das Lösungsmittel als unstrukturiertes, homogenes Kontinuum idealisieren. Diese Modelle liefern Parameter für die makroskopische Lösungsmittelpolarität wie die dielektrische Konstante, das Dipolmoment oder den Brechungsindex.

Andererseits finden solute-solvent Wechselwirkungen auf der molekularen, mikroskopischen Ebene statt. Einzelne Lösungsmittelmoleküle wechselwirken hier individuell mit den gelösten Ionen oder Molekülen und bilden so starke oder schwache Solvatationshüllen. In diesem Zusammenhang wurde von C. Reichardt [21] eine von der IUPAC 1994 anerkannte Definition der Polarität veröffentlicht. Demnach ist die Polarität die „gesamte Lösungsfähigkeit von (i) Edukten und Produkten, was chemische Gleichgewichte beeinflusst; (ii) Reaktanden und aktivierten Komplexen (Übergangszustände), entscheidend für Reaktionsgeschwindigkeiten; und (iii) Ionen und Moleküle in ihren Grund- und ersten angeregten Zuständen, was Absorption von Licht verschiedener Wellenlänge bestimmt. Diese gesamte Lösungsfähigkeit hängt von allen, spezifischen und unspezifischen, intermolekularen solute-solvent Wechselwirkungen ab, ausgenommen solche Wechselwirkungen, die zu chemischen Veränderungen der Ionen oder Moleküle des gelösten Stoffs führen.“

Die konventionellen Methoden zur Messung der dielektrischen Konstante als ein makroskopisches Maß der Polarität schlagen allerdings bei ionischen Flüssigkeiten fehl, da der normalerweise verwendete Plattenkondensator wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit einer IL kurzgeschlossen wird. Wakai et al. [22] veröffentlichten aber erstmals dielektrische Konstanten fünf verschiedener ILs, welche durch Extrapolation der komplexen dielektrischen Funktion mithilfe der dielektrischen Spektroskopie im Megahertz-/Gigahertz-Bereich erhalten wurden. Allerdings sind die ILs von Wakai et al. in dieser Arbeit nicht berücksichtigt worden, da vier von ihnen sich bei Wasserkontakt hydrolysieren und HF bilden.

Weiterhin wurden Sonden für die Polarität eingeführt, welche auf solvatochromen Effekten von Fluoreszenz-Farbstoffen [1, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30], Verteilungs-

gleichgewichtigen gelöster Teilchen in Wasser/IL-Doppelschichten [31], der Gaschromatographie mit ILs als stationärer Phase [32] oder Lösungsmittelleffekten in chemischen Reaktionen [33] beruhen um so eine mikroskopische Sicht auf die Polarität von ILs zu erhalten. Die berichteten Polaritäten differieren allerdings deutlich voneinander. Auf diese Tatsache wird in Abschnitt 5.7 näher eingegangen. Von Tao et al. [34] wurden Aceton, *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) als Polaritätssonden verwendet. Die Rotverschiebung der CO-Streckschwingung der drei Substanzen gelöst in unterschiedlichen ILs dient als Maß für die Polarität. Die Autoren fanden sowohl eine geringe Kation- als auch Anionabhängigkeit der Polarität.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird das immer in ILs enthaltene Wasser als Polaritätssonde verwendet. Es soll gezeigt werden, daß die Frequenzverschiebung der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingungen des Wassers ein Maß ist, welches besser mit der dielektrischen Konstante korreliert, als solvatochrome Effekte von Fluoreszenz-Farbstoffen.

3 Methodik

3.1 Molekulardynamik-Simulation

Die Molekulardynamik-Simulation hat sich mittlerweile zu einem mächtigen Werkzeug zur Untersuchung molekularer Flüssigkeiten entwickelt. Der Erfolg, mit dem einfache effektive Paarpotentiale die Struktur und Dynamik solcher komplexer Flüssigkeiten wie z.B. Wasser zu beschreiben vermögen, hat die MD-Simulation für eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Fragestellungen interessant werden lassen. So kann die Simulation ionischer Flüssigkeiten einen großen Teil zur Untersuchung und Systematisierung der physikalischen Eigenschaften dieser besonderen Systeme beitragen.

Allerdings darf dabei nicht aus den Augen verloren werden, daß mithilfe der MD-Simulation die physikalische Beschreibung einer Flüssigkeit nur innerhalb der klassischen Mechanik geschieht und diese deshalb nur modellhaft dargestellt wird. Die Modellbildung findet dabei unter drastischen Näherungen der Potentialfunktion statt. Eine kritische Evaluation des verwendeten Kraftfeldes sollte daher am Anfang jeder Arbeit in diesem Bereich stehen. Darüber hinaus gibt es keinen klaren Zusammenhang zwischen der Potentialfunktion eines Systems und seinen beobachtbaren Eigenschaften. Lediglich das Computerexperiment kann Gewissheit verschaffen und zeigen, daß die eingangs gemachten Annahmen vernünftig waren. Deswegen ist also zu betonen, daß die Stärke der MD-Simulation vorrangig nicht in der quantitativ exakten Beschreibung der Realität bis ins kleinste Detail hinein liegt. Ihre Stärke besteht vielmehr darin, physikalische Trends aufzuzeigen und die strukturelle Vorstellung interessanter Systeme zu fördern.

3.1.1 Zur Technik der Molekulardynamik-Simulation

Die Grundannahme der klassischen MD-Simulation ist die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Molekülbewegungen können demnach unter Vernachlässigung der expliziten Behandlung der Elektronenbewegungen durch Potentiale beschrieben werden, welche ausschließlich Funktionen der Kernkoordinaten sind.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, MD-Simulationen durchzuführen. Im Folgenden wird ausschließlich auf die in dieser Arbeit verwendete Methode eingegangen, wie sie in den MD-Programmen MOSCITO [35] und GROMACS [36] Verwendung findet. Gemäß dieser Methode wird ein Molekül aus abstrakt definierten Kraftzentren aufgebaut. Diese Zentren sind Träger der nicht bindenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen wie Pauli-Repulsion, elektrostatische und disperse Wechselwirkungen. Sie befinden sich überwiegend, aber nicht zwingend, an den Kernorten und werden durch bindende Wechselwirkungen darstellende Funktionen zu Molekülen verbunden. Die potentielle Energie E eines simulierten Gesamtsystems setzt sich aus der inter- und intramolekularen Energie E_{inter} bzw. E_{intra} (Gleichung 17) zusammen.

Die elektrostatische Wechselwirkung wird durch Punktladungen q_i beschrieben (Gleichung 18 bzw. 19). Repulsive und Dispersionswechselwirkungen werden in Form von Lennard-Jones-Potentialen mit den Potentialparametern σ und ϵ dargestellt (Gleichung 18 bzw. 20). Die Lennard-Jones-Parameter werden ausschließlich für die Wechselwirkung identischer Kraftzentren bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Kraftzentren werden mittels der OPLS-Kombinationsregeln $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{\frac{1}{2}}$ bzw. $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}$ berechnet.

An dieser Stelle muß betont werden, daß die einzelnen Kraftzentren nur paarweise additiv miteinander wechselwirken, Dreizentrenwechselwirkungen also ausgeschlossen sind. Dreizentrenwechselwirkungen finden ihre Berücksichtigung nur indirekt durch bei der Parametrisierung der Wechselwirkungspotentiale erhaltene, effektive Paarpotentiale.

$$E = E_{inter} + E_{intra} \quad (17)$$

$$E_{inter} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (18)$$

Es ist üblich, Coulomb- und Lennard-Jones-Wechselwirkungen individuell zu modi-

fizieren. So werden die Wechselwirkungen direkt gebundener (1-2-Wechselwirkungen) bzw. über einen Bindungswinkel verbundener (1-3-Wechselwirkungen) Atomzentren ausgeschaltet, da es sonst zu unphysikalischen repulsiven Kräften zwischen gebundenen Atomen kommen würde. Außerdem werden die Wechselwirkungen von über einen Torsionspfad verbundenen Zentren (1-4-Wechselwirkungen) durch Faktoren (f_c bzw. f_l für Coulomb- bzw. Lennard-Jones-Wechselwirkungen (Gleichung 19 und 20)) modifiziert.

MD-Simulationen flüssiger Systeme verwenden in der Regel periodische Randbedingungen. Die zentrale Simulationsbox ist in allen Raumrichtungen von unendlich vielen virtuellen Duplikaten umgeben. In diesem Zusammenhang ist die Behandlung der Coulomb-Wechselwirkungen in Simulationen von ILs nicht unproblematisch. Denn im Gegensatz zu den kurzreichweitigen Lennard-Jones-Wechselwirkungen skalieren die langweitrreichenden Coulomb-Wechselwirkungen nur mit $\frac{1}{r}$, klingen also nur sehr langsam ab. Um Wechselwirkungen zwischen einem Atom und seinem Gegenstück in einer virtuellen Box auszuschließen, ist die Konvergenz der Coulomb-Wechselwirkung entscheidend. In dieser Arbeit wurde die von Darden et al. entwickelte *Particle Mesh Ewald* Methode (PME) [37] verwendet, um die korrekte Konvergenz zu gewährleisten.

Während die Kraftzentren eines Moleküls intermolekular ausschließlich über Coulomb- und Lennard-Jones-Potentiale miteinander wechselwirken, müssen die intramolekularen Wechselwirkungen durch Funktionen, welche die kovalenten Bindungen repräsentieren, berücksichtigt werden. Zu diesen Erweiterungen gehören harmonische Bindungspotentiale mit der Kraftkonstanten k_b und der Gleichgewichtsbindungslänge r^0 (Gleichung 21), harmonische Bindungswinkelsterme mit der Kraftkonstanten k_a und dem Gleichgewichtswinkel ϕ^0 (Gleichung 22), sowie Diederwinkelpotentialsterme mit der Kraftkonstanten k_{di} , der Multiplizität n und dem Gleichgewichtsdiederwinkel ψ^0 (Gleichung 23). Genauer gesagt stellt das Diederwinkelpotential eine Summe aus den nicht bindenden 1-4- und höheren Wechselwirkungen der beteiligten Kraftzentren und dem, durch eine Fourier-Entwicklung dargestellten, Diederwinkelpotential aus Gleichung 23 dar. Die

Parametrisierung der Potentialfunktionen wird im Abschnitt 3.1.2 beschrieben.

$$E_{intra} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} f_c \quad (19)$$

$$+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=2}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] f_l \quad (20)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{Bindungen}} k_b (r - r^0)^2 \quad (21)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{Winkel}} k_a (\phi - \phi^0)^2 \quad (22)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\text{Dieder}} k_{di} (1 + \cos(n\psi - \psi^0)) \quad (23)$$

Die Aufzeichnung der Atomkoordinaten als Funktion der Zeit wird als Trajektorie bezeichnet. Die Trajektorie eines Systems wird durch numerische Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen aller Atome des Systems erhalten:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \quad (24)$$

$$\mathbf{f}_i = \frac{\partial E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (25)$$

Die auf das Atom i wirkende Kraft ist mit \mathbf{f}_i , die Potentialfunktion mit E und die Zeit mit t bezeichnet. Die Tatsache, daß ein System aus mehr als zwei Teilchen nicht analytisch lösbar ist, zwingt zu einer numerischen Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichungen. Dazu hat sich der einfache Verlet-Algorithmus als stabil und damit geeignet erwiesen. In den beiden hier verwendeten MD-Programmen ist er in seiner *leap-frog* Form [38] implementiert.

Zur Temperatur- und Druckkontrolle wird das zu simulierende System an ein Druck- und Temperatur-Reservoir angekoppelt. In dieser Arbeit wurde hierzu die von Berendsen et al. [39] entwickelte Methode der schwachen Kopplung verwendet. Die Temperaturkontrolle geschieht durch direkte Skalierung der Geschwindigkeiten mittels eines Faktors. Die Einstellung des Drucks geschieht durch Veränderung der intermolekularen Abstände und damit des Volumens der Simulationsbox.

Der Zeitschritt der MD-Simulation Δt und damit ihre Schnelligkeit wird durch die Bewegung mit der höchsten im System vorkommenden Frequenz ν_{max} begrenzt.

$$\Delta t \ll \frac{1}{\nu_{max}} \quad (26)$$

Durch Einfrieren von in der Regel weniger interessanten hochfrequenten internen Streckschwingungen werden längere Zeitschritte ermöglicht. Allerdings muß dabei gewährleistet sein, daß die Moleküldynamik durch das Einfrieren nicht merklich beeinflusst wird. Diese Bedingung ist in der Regel gegeben. Die in dieser Arbeit benutzten MD-Programme verwenden zum Einfrieren von Streckschwingungen den von Ryckaert et al. [40] eingeführten *SHAKE*-Algorithmus.

3.1.2 Das Kraftfeld

Als Kraftfeld wird die Summe aller Potentialfunktionen, welche die Inter- und Intramolekularen Wechselwirkungen eines Moleküls beschreiben, bezeichnet. Diese Potentialfunktionen (Gleichung 17 bis 23) enthalten Variablen, welche entweder an experimentelle oder quantenmechanische Daten angepaßt werden müssen. Bei einer solchen Parametrisierung sind vier verschiedene Arten von Datensätzen zu berücksichtigen:

1. Die molekulare Geometrie
2. Das Coulomb-Potential
3. Das Lennard-Jones-Potential
4. Bindungs-, Winkel- und Diederwinkelpotentiale

Die ersten beiden sowie der vierte Datensatz können direkt mittels quantenmechanischer Rechnungen berechnet werden. Die Parameter des dritten Datensatzes sind nicht direkt zugänglich, sondern werden üblicherweise an strukturelle und dynamische, experimentelle Daten angepaßt. Ein Übersichtsartikel, welcher die Simulation von auf dem Imidazolium-Kation basierenden ILs behandelt, ist von P. A. Hunt [41] veröffentlicht worden.

Als Wasserkraftfeld wurde das TIP4P-Ew Modell [42] verwendet, da es die flüssige Wasserphase gut beschreibt und zur Zeit in der Literatur sehr gebräuchlich ist. Das Chloroform-Kraftfeld stammt von Cieplak et al. [43]. Es besitzt den Vorteil, nur aus vier Atomen aufgebaut zu sein und spart somit Rechenzeit. Die Vereinfachung des Chloroforms sollte keine Auswirkungen auf die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von IL/Chloroform-Mischungen besitzen, da das Chloroform nur sehr gering mit den IL-Ionen wechselwirkt. Da in der Literatur bislang nur unzureichend parametrisierte IL-Kraftfelder veröffentlicht worden sind, wurde in dieser Arbeit [44] ein Kraftfeld für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ neu parametrisiert. Im Folgenden wird diese Parametrisierung beschrieben.

Molekulare Geometrie: Die Geometrie (Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel) eines Moleküls wird gewöhnlich mittels einfacher quantenmechanischer Rechnungen bestimmt. Im Fall einer Ionischen Flüssigkeit werden Kation und Anion getrennt voneinander geometrieoptimiert. Die Geometrieoptimierung eines Ionenpaars ist nicht sinnvoll, da sich durch die gegenseitige Polarisierung die Geometrien beider Ionen verzerren und so den Geometrien eines Ionenpaars in der Gasphase und nicht einem Ionenpaar

in kondensierter Phase entsprechen würden. Für das in dieser Arbeit parametrisierte Kraftfeld wurden für Kation und Anion die auf dem HF/6-31G* Level optimierten Geometrien von Lopes et al. [45, 46] übernommen. Die Werte für Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel sind in den Tabellen A.2 bis A.4 aufgeführt.

Coulomb-Potential: Zur Bestimmung des Coulomb-Potentials eines einzelnen Moleküls wird für dessen optimierte Geometrie die Elektronendichte und daraus das elektrostatische Oberflächen-Potential berechnet. Dieses geschieht normalerweise auf einem wesentlich höheren quantenmechanischen Niveau. Mittels einer Fitprozedur werden Partialladungen, welche sich auf jedem Atom befinden, an das elektrostatische Oberflächen-Potential angepaßt. In dieser Arbeit wurde die von Lopes et al. [45, 46] auf dem MP2/cc-pVTZ(-f) Level berechnete Elektronendichte, das mittels der CHelpG Methode [47] bestimmte Oberflächen-Potential und die daran angefitzten Atom-Partialladungen übernommen. Die Ladungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Für die hier beschriebene Kraftfeldparametrisierung ist davon Abstand genommen worden, die an einzelne Ionen angepaßten Partialladungen zu variieren. Trotz der Tatsache, daß sich durch Ladungstransfer die Gesamtladung der einzelnen Ionen ändern kann, soll in diesem Kraftfeld die Ladung der Ionen ganzzahlig bleiben und die durch Ladungstransfer erzeugten Effekte durch Variierung der Lennard-Jones-Potentiale berücksichtigt werden. Dies ist gerechtfertigt, da im Gegensatz zu diesen die molekulare Ladungsverteilung wegen ihres quantenmechanischen Ursprungs eine physikalisch gesicherte Größe darstellt.

Lennard-Jones-Potential: Die Lennard-Jones-Parameter des NTf_2^- Anions sind von Lopes et al. [46] ohne eine kritische Beurteilung dem OPLS-Kraftfeld entnommen worden. Das OPLS-Kraftfeld ist für organische Moleküle parametrisiert worden und die Übertragbarkeit seiner Lennard-Jones-Parameter auf ILs daher fraglich.

Die Autoren erklären, daß aufgrund mangelnder experimenteller Daten eine Kraftfeld-Validierung nur mittels der Dichte und der Kristallstruktur des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ möglich gewesen sei und daß aus dem gleichen Grund die Parametrisierung des Kraftfeldes für

das NTf_2^- Anion ausschließlich an quantenmechanische Rechnungen erfolgte. Des Weiteren führen die Autoren aus, daß sie großen Wert auf die Kompatibilität ihres Kraftfeldes zum OPLS/AMBER-Kraftfeld legten. Da zum Feintuning der Kraftfeldparameter sehr große Veränderungen nötig seien, würde folglich die Kompatibilität verloren gehen.

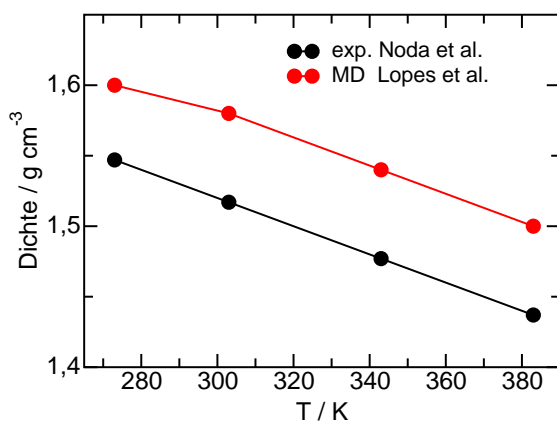


Abbildung 3.1: Experimentelle Dichte von Noda et al. [6] und mittels des Lopes-Kraftfeldes simulierte Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

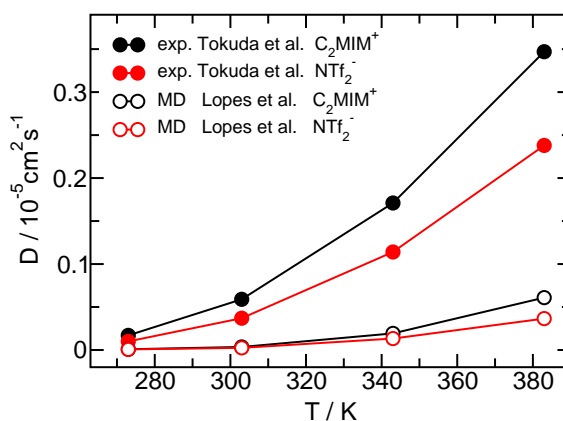


Abbildung 3.2: Experimentelle Selbstdiffusionskoeffizienten von Tokuda et al. [8] und mittels des Lopes-Kraftfeldes simulierte Selbstdiffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

In Abbildung 3.1 ist die mittels des Lopes-Kraftfeldes simulierte Dichte der experimentellen Dichte von Noda et al. [6] temperaturabhängig gegenübergestellt. Die MD-Dichten weichen um 3 % von den experimentellen Daten ab. Die Autoren verweisen auf die generelle Natur ihres Kraftfeldes und sind mit einer Abweichung von 3 % zufrieden.

Im Jahre 2005 veröffentlichte Tokuda et al. [8] unter anderem Selbstdiffusionskoeffizienten des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ aus NMR-Messungen. In Abbildung 3.2 sind experimentelle und simulierte Selbstdiffusionskoeffizienten des Kations und des Anions einander gegenüber gestellt. Im Fall des Selbstdiffusionskoeffizienten weichen die simulierte Daten bei 383 K sogar um 570 % von den experimentellen Werten ab.

Da dynamische Eigenschaften wie Selbstdiffusion und Umorientierungszeit entscheidende physikalische Größen darstellen, wurden in dieser Arbeit auf Kosten der Kompatibilität mit anderen Kraftfeldern die Lennard-Jones-Parameter an die Dichte, den

Selbstdiffusionskoeffizienten beider Ionen und an Umorientierungszeiten sowohl des IL-Kations, als auch von in der IL gelösten Wassermolekülen angepasst. Diese Parametrisierung erfolgte an einer Lösung von 1 Gew.% H₂O in [C₂MIM][NTf₂] bei 303 K. Die Art der Kraftfeldparametrisierung ist ungewöhnlich und erscheint sehr kompliziert. Allerdings beinhaltet diese Art der Parametrisierung große Vorteile, wie bei der Beschreibung der Vorgehensweise im Folgenden deutlich werden wird.

Um eine grobe Verbesserung der Selbstdiffusion von Kation und Anion zu erreichen, wurden die Potentialtiefen ϵ aller Atome des Anions um 70 % gesenkt. Das NTf₂⁻ Anion stellt ein relativ großes Ion dar. Prinzipiell gibt es viele verschiedene Möglichkeiten, dessen Lennard-Jones-Parameter zu verändern, um die Selbstdiffusion von Kation und Anion korrekt wiederzugeben. Es ist z.B. nicht klar, ob die Parameter von Kohlenstoff und Fluor, oder die Parameter von Schwefel und Sauerstoff verändert werden müssen, um die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion realistisch zu beschreiben. Daher wurden in dieser Arbeit Wassermoleküle als Sonde für die Wechselwirkung des NTf₂⁻ Anions mit dem Kation bzw. gelösten Stoffen verwendet. Aus ebenfalls in dieser Arbeit beschriebenen FTIR-Messungen (Abschnitt 5.7.1) ist bekannt, daß einzelne in [C₂MIM][NTf₂] gelöste Wassermoleküle fast ausschließlich mit dem IL-Anion wechselwirken. Mittels der Wassermoleküle kann also das Potential um die Anion-Sauerstoffe abgetastet werden. Dazu wurde die aus NMR-Relaxationszeitmessungen bestimmte Umorientierungszeit der Deuteriumkerne einer Lösung von 1 Gew.% D₂O in [C₂MIM][NTf₂] bei 303 K verwendet. Ein weiterer Vorteil diese Vorgehensweise ist, daß das so parametrisierte Kraftfeld auch die Wechselwirkungen mit gelösten Stoffen beschreiben kann. Aufgrund der aus NMR-Messungen erhaltenen zusätzlichen Information wurden die σ -Werte der Schwefel- und Sauerstoffmoleküle um 15 % bzw. 17 % vergrößert. Diese Parameterveränderung verbesserte noch zusätzlich die Selbstdiffusion. Allerdings führte die Änderung der Lennard-Jones-Parameter von Schwefel und Sauerstoff zu vergrößerten Abständen zwischen den Protonen des Imidazoliumrings und den Sauerstoffen des Anions. Um diese Abstände an quantenmechanisch (B3LYP/6-31+G*) berechnete Abstände anzupassen und gleichzeitig die ebenfalls aus NMR-Messungen der

verwendeten IL/D₂O-Lösung stammende Umorientierungszeit des Kations zu beschreiben, wurde die Potentialtiefe ε des C_r und des H_A jeweils um 40 % verkleinert und der Abstand σ um 50 % vergrößert bzw. wurde ε des C_w und H_B jeweils um 15 % und σ um 30 % verkleinert (die Atombezeichnungen können Abbildung 3.3 entnommen werden). Ein Vergleich der berechneten und angepaßten Abstände ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

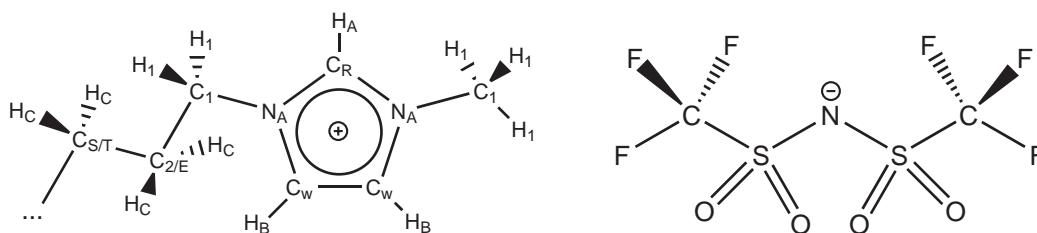


Abbildung 3.3: Struktur und Nomenklatur des 1-Alkyl-3-methylimidazolium Kations und des NTf₂⁻ Anions.

Wasserstoffbrücke	r (QM) / Å	r (MD) / Å
H _A -O	2,1	2,0
H _B -O	2,5	2,4
H _A -N	2,0	2,0

Tabelle 3.1: Länge der Wasserstoffbrücken von auf dem B3LYP/6-31+G* Level quantenmechanisch berechneten Strukturen und von in dieser Arbeit mit MD simulierten Strukturen. Die Nomenklatur der Atome ist in Abbildung 3.3 zu finden.

Durch die Stärkung der Wechselwirkung zwischen dem H_A-Proton und den Anion-Sauerstoffen und die Schwächung der Wechselwirkung zwischen den H_B-Protonen und den Anion-Sauerstoffen soll zudem die Tatsache berücksichtigt werden, daß das H_A

azider ist und eine stärkere Bindung zu einem Anion eingeht. Zuletzt wurde durch eine Verkleinerung der σ -Werte von Kohlenstoff und Fluor des Anions um jeweils 10 % die Dichte des Systems an experimentelle Werte angepasst. Alle Lennard-Jones-Parameter sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

In den Abbildungen 3.4 und 3.5 sind die mit dem neu parametrisierten Kraftfeld simulierten Dichten und Selbstdiffusionskoeffizienten den experimentellen Werten gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, betragen die Abweichungen der simulierten von den experimentellen Werten bei der Parametrisierungstemperatur von 303 K nur 0,2 % bei der Dichte und 1,7 % im Fall des Selbstdiffusionskoeffizienten. Bei steigender Temperatur weichen die Werte etwas voneinander ab. Die Abweichung beträgt allerdings bei 383 K nur 1 % bei der Dichte und 8 % im Fall des Selbstdiffusionskoeffizienten.

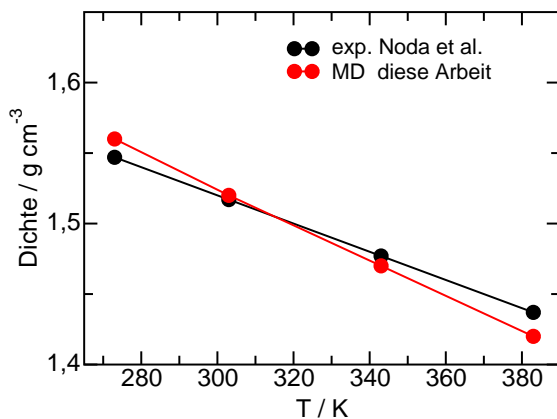


Abbildung 3.4: Experimentelle Dichte von Noda et al. [6] und mittels des in dieser Arbeit parametrisierten Kraftfelds simulierte Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

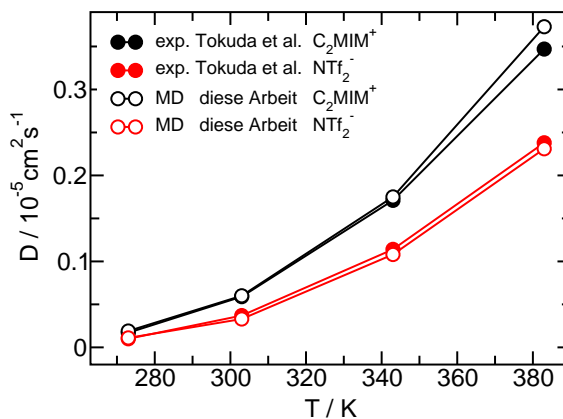


Abbildung 3.5: Experimentelle Selbstdiffusionskoeffizienten von Tokuda et al. [8] und mittels des in dieser Arbeit parametrisierten Kraftfelds simulierte Selbstdiffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

Die beiden Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen eine substantielle Verbesserung des Lopes-Kraftfeldes. Allerdings muß betont werden, daß sich die hier vorgenommene Parametrisierung ausschließlich auf das $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 303 K bezieht. Wie sich dieses Kraftfeld bei Temperaturerhöhung und einer Verlängerung der Alkylkette des Kations verhält, wird im Folgenden in dieser Arbeit diskutiert.

Bindungs-, Winkel- und Diederwinkelpotentiale: Bis auf die Diederwinkelpotentiale des Anions wurden alle Parameter der bindenden Wechselwirkungen von Lopes et al. [45, 46] übernommen (Tabellen A.2 bis A.4). Die 1-2 und 1-3-Wechselwirkungen von Kation und Anion, sowie die 1-4-Wechselwirkungen des Anions wurden ausgeschaltet. Die 1-4-Wechselwirkungen des Kations wurden mit den Faktoren $f_c = 0.5$ und $f_l = 0.5$ gewichtet.

Offensichtlich sind in dieser Arbeit die Lennard-Jones-Parameter stark verändert worden. Während diese Veränderungen im Falle des Kations keine großen Auswirkungen auf die bindenden Wechselwirkungen des Moleküls haben, ist es notwendig geworden, den Diederwinkel um die N-S-Bindung des Anions neu zu berechnen. Deshalb wurde ein quantenmechanischer Torsionsscan auf dem MP2/6-311+G** Level um eine N-S-Bindung des NTf_2^- Anions durchgeführt. Dabei durchläuft der zu untersuchende S-N-S-C Diederwinkel in Zehnerschritten einen Winkelbereich von 0 - 360° während der andere S-N-S-C Diederwinkel konstant bei 94,4 ° gehalten wird und alle restlichen Bindungen und Winkel frei relaxieren können. Das erhaltene Torsionspotential S-N-S-C ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Das S-N-S-O Torsionspotential wurde in dem neuen Kraftfeld nicht berücksichtigt. Sein Einfluß auf das Torsionspotential ist in dem S-N-S-C Potential enthalten. Theoretisch muß ein MD-Torsionspotential an das quantenmechanische Torsionspotential mittels Gleichung 23 angefitet werden. Dies ist aber nicht direkt möglich. Eine Komplikation entsteht durch die Existenz der nicht bindenden intramolekularen 1-5-Wechselwirkungen. Gerade im Fall des NTf_2^- Anions bestimmen diese Wechselwirkungen zu einem Großteil das Torsionspotential. Da die durch nicht bindende Wechselwirkungen bewirkten sterischen Hinderungen schon zu dem Torsionspotential beitragen, müssen die mit Gleichung 23 zu bestimmenden Diederfunktionen nicht das gesamte Torsionspotential beschreiben. Vielmehr müssen die Diederfunktionen die Differenz zwischen dem quantenmechanischen, vollen Torsionspotential und dem molekulardynamischen Potential, welches ausschließlich durch nicht bindende Wechselwirkungen bestimmt wird, beschreiben.

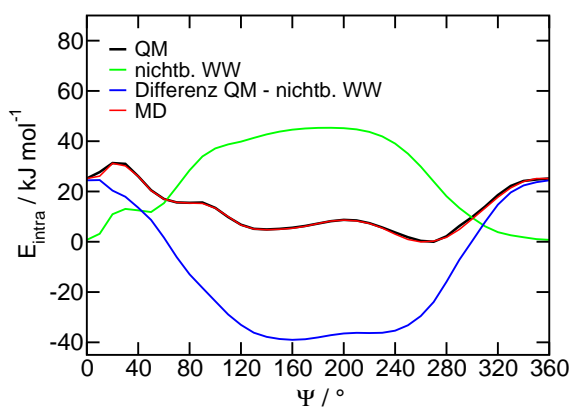


Abbildung 3.6: Quantenmechanisch berechnetes (MP2/6-311+G**) Torsionspotential, Torsionspotential der nicht bindenden Wechselwirkungen, Differenz zwischen beiden Potentialen sowie vollständiges MD-Torsionspotential des S-N-S-C Diederwinkels.

In Abbildung 3.6 ist sowohl das MD-Torsionspotential der nicht bindenden Wechselwirkungen als auch die Differenz zwischen diesem und dem QM-Torsionspotential dargestellt. Um das MD-Torsionspotential der nicht bindenden Wechselwirkungen zu erhalten wird analog zum QM-Torsionsscan ein Torsionsscan mit dem MD-Kraftfeld, welches keinen Diederwinkel über der S-N-Bindung besitzt, durchgeführt. Dabei wird wieder der eine Diederwinkel gescannt, der andere bei $94,4^\circ$ konstant gehalten und der Rest des Moleküls kann

frei relaxieren. Das so erhaltene Potential ist ebenfalls in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Torsionsscan wurde mit dem Programm „zminit“ des MOSCITO-Pakets [35] durchgeführt. Die Differenz zwischen QM- und MD-Potential wurde mittels des MOSCITO-Programms „ts2fit“ gemäß Gleichung 23 angepasst. Die erhaltenen Koeffizienten sind in Tabelle A.4 aufgeführt. Da das anzupassende Torsionspotential sehr unsymmetrisch ist, konnte eine große Zahl an Funktionen nicht verhindert werden. Wird ein MD-Torsionsscan nun mit dem S-N-S-C Diederwinkelpotential durchgeführt, stimmen QM- und MD-Torsionspotential sehr gut überein (Abbildung 3.6). Die Diederwinkelpotentiale der Winkel F-C-S-O und F-C-S-N werden nur wenig durch die Variierung der Lennard-Jones-Parameter verändert, weswegen sie nicht neu bestimmt wurden.

3.2 Quantenmechanik

Die Quantenmechanik gewährt eine detailliertere Sicht auf die kleinsten chemischen Bausteine. Diese Bausteine werden nicht mehr als aus Atomen zusammengesetzte Moleküle gesehen. Vielmehr wird die darunter liegende Ebene der Atomkerne und Elek-

tronen betrachtet. In den gängigen Computerprogrammen wird standardmäßig die Schrödinger-Gleichung für quantenmechanische Berechnungen benutzt. Zu ihrer numerisch-iterativen Lösung werden nur Naturkonstanten benötigt, weshalb sie als *ab initio* Technik bezeichnet wird.

Allerdings darf der Begriff *ab initio* nicht irreführen. Die Quantenmechanik liefert keine exakten Ergebnisse. Exakt im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berechenbar sind nur Systeme bis zur Größe des positiv geladenen Wasserstoffmoleküliions H_2^+ , während alle größeren Systeme selbst-konsistent (self-consistent field) gelöst werden müssen. Die verschiedenen existierenden Methoden zur Lösung der Schrödinger-Gleichung können somit die realen Ergebnisse nur bis zu einem gewissen Grad annähern. Darüber hinaus spielt für die praktische Durchführung der Rechnungen der Rechenaufwand und damit die benötigte Rechenzeit (oft auch als Rechenkosten bezeichnet) einer Methode eine entscheidende Rolle. So ist zu verstehen, daß mehr oder weniger vereinfachende Annahmen getroffen werden, um die Rechenkosten zu minimieren. Die relativ preiswerte Hartree-Fock-Methode (HF) vernachlässigt z.B. die Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Korrelationen, während die Post-Hartree-Fock-Methoden wie z.B. die Störungsrechnung (MP, perturbation theory) nach Møller-Plesset [48] und die Konfigurations-Wechselwirkungsmethode (CI, configuration interaction) diese Korrelationen berücksichtigen und damit wesentlich teurer sind. Diese hohen Rechenkosten lassen die Berechnung nur relativ kleiner Systeme zu.

Ein alternativer Ansatz zur Lösung der Schrödinger-Gleichung ist die aus der Festkörperphysik stammende Dichte-Funktional-Theorie (DFT, density functional theory). Ihr Vorteil ist die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Korrelation bei gleichzeitigen relativ geringen Rechenkosten. Sie stellt allerdings streng genommen keine *ab initio* Methode dar und ist nicht für jedes System einsetzbar. Der DFT liegt die Idee zugrunde, daß die elektronische Gesamtenergie eines Systems ausschließlich von der gesamten Elektronendichte abhängt. Deshalb wird hier, im Gegensatz zur HF-Methode, nicht ein einzelnes Elektron im Feld der Atomkerne und aller anderen Elektronen, sondern

die Elektronendichte als Ganzes betrachtet und alle unbekanntes Korrelationsanteile in das Austausch-Korrelations-Funktional verschoben. Die näherungsweise Berechnung des Austausch-Korrelations-Funktional, bei der auch Anpassungen an experimentelle Daten stattfinden, kann durch verschiedene Ansätze realisiert werden und bestimmt die Genauigkeit einer DFT-Rechnung. Näheres zur DFT kann der Literatur entnommen werden [49].

Angesichts der großen Anzahl quantenmechanischer Methoden unterschiedlicher Genauigkeit ist es ratsam, die Eigenschaften des zu berechnenden Systems zu diskutieren und bei der Auswahl der geeigneten quantenmechanischen Methode zu berücksichtigen. Es ist nicht sinnvoll, pauschal jedes System mit der teuersten Methode zu rechnen. Obwohl die HF-Methode Molekülbindungsängen geringfügig unterschätzt, ist sie gut zur Strukturoptimierung von einzelnen Molekülen mit nur geringen dispersen Wechselwirkungen geeignet. Die auf dem HF-Level berechneten Schwingungsfrequenzen werden um ca. 10% überschätzt. Da diese Abweichungen aber in den meisten Fällen systematisch sind, kann ein einfacher, empirischer Skalierungsfaktor die erhaltenen Ergebnisse an experimentelle Daten anpassen.

Die Untersuchung intermolekularer Wechselwirkung macht die Berücksichtigung disperser Wechselwirkungen notwendig, weswegen Elektronenkorrelationen in die Berechnungen einbezogen werden müssen. Eine wichtige intermolekulare Wechselwirkung stellt die Wasserstoffbrückenbindung (H-Brücke) dar. Die DFT hat sich dabei als ideal für die Berechnung von wasserstoffbrückengebundenen Molekülclustern herausgestellt [50, 51]. Mit zunehmender Bedeutung disperser Wechselwirkungen (z.B. unter Beteiligung von Halogenatomen) ist es schließlich notwendig, Post-HF-Methoden zu verwenden.

Was den zu verwendenden Basissatz anbelangt, sollte dieser auf das zu berechnende System abgestimmt sein. Generell gilt: Je größer der Basissatz, desto genauer, aber auch teurer wird die Rechnung.

3.3 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie beruht auf dem Prinzip der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Werden Moleküle infraroter Strahlung ausgesetzt, absorbieren sie diese bei Frequenzen, die den Resonanzfrequenzen ihrer charakteristischen Molekülschwingungen entsprechen [52]. So können Informationen über die Molekülstruktur und die Stärke der kovalenten Molekülbindungen erhalten werden.

Weiterhin ist es möglich, indirekt die Stärke von Wasserstoffbrücken zu bestimmen. Durch die bei der Bildung von Wasserstoffbrücken auftretende Ladungsverschiebung wird die OH-Bindung des Protonendonators geschwächt und damit die Frequenz der OH-Streckschwingung rotverschoben [53]. Somit ist die IR-Rotverschiebung ein Maß für die Stärke einer Wasserstoffbrücke. Allerdings stellen Wasserstoffbrücken im Vergleich zu kovalenten Bindungen wesentlich dynamischere Systeme dar. Ständig werden Brücken gebrochen und wieder neu gebildet. Diese Tatsache führt zu einer starken Verbreiterung der Streckschwingungsbande, welche die Bestimmung der Frequenzlage einer solchen Bande erschwert. Durch eine Entfaltung des Spektrums ist eine Bandenanalyse aber trotzdem durchführbar.

Was die Intensität einer IR-Bande betrifft, ist es nicht möglich von ihr direkt auf die Konzentration einer Spezies zu schließen. Wegen der Erhöhung des Übergangsdipolmomentes des Protonendonators der Wasserstoffbrücke hängt nämlich die Intensität der entsprechenden IR-Bande von der Art der Wasserstoffbrücke ab, ist also ohne weiteres nicht zugänglich.

Wechselwirkungen und molekulare Zustände von Wasser in unterschiedlichen Lösungsmitteln oder an polymeren Festkörperoberflächen adsorbiert wurden bereits umfassend FTIR-spektroskopisch untersucht [54, 55, 56, 57, 58, 59]. Besonders die Schwingungsmoden von H₂O im OH-Streckschwingungsbereich (3000-3800 cm⁻¹) haben sich als empfindliche Sonden für die chemische Umgebung und die molekularen Wechselwirkungen erwiesen [53, 60]. Mithilfe dieser Moden konnte die Stärke der Bindung zwischen Wassermolekülen im flüssigen, festen und gasförmigen Zustand verstanden werden.

3.4 Numerische Spektrenentfaltung

Die große Bandenbreite der intramolekularen Streckschwingung einer Wasserstoffbrücke lassen eine direkte Identifizierung der Einzelbanden eines IR-Spektrums nicht zu. Vielmehr muß das Spektrum zuerst in symmetrische Einzelbanden entfaltet werden. Dies kann mit dem Programm SpcLM [61] durchgeführt werden.

Die Form einer Einzelbande entspricht der eines Voigt-Profiles. Ein Voigt-Profil ergibt sich aus der Faltung einer Lorentzkurve mit einer auf die Fläche Eins normierten Gaussfunktion. Ursache für dieses gefaltete Bandenprofil sind sowohl intrinsische Einflüsse wie Doppler-Effekt und Stoßverbreiterung, welche ein Gaussprofil bewirken, als auch experimentelle Effekte innerhalb der Meßapparatur, welche eine Lorentzform besitzen. Einen analytischen Ausdruck für das Voigt-Profil gibt es nicht, wohl aber für Lorentz-Kurve:

$$y_l = \frac{y_0}{1 + \left(\frac{x-x_0}{h_l}\right)^2} \quad (27)$$

und Gauss-Kurve:

$$y_g = y_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{x - x_0}{h_g} \right)^2 \right] \quad (28)$$

Die Koordinaten des Kurvenmaximums werden durch x_0 bzw. y_0 gekennzeichnet, während h_l bzw. h_g die zugehörigen Halbwertsbreiten darstellen. Jedes Voigt-Profil besitzt folglich vier Parameter: Intensität und Frequenz im Maximum, Gauss- sowie Lorentzbreite. Zur Spektrenentfaltung werden mit dem Algorithmus nach Levenberg und Marquard [62] die Ableitungen des Voigt-Profiles nach seinen Parametern numerisch berechnet. Näheres zur Computerimplementierung dieses Verfahrens findet sich in [63, 64].

Des Weiteren ist es mit dem Programm SpcMLM [61] möglich, mehrere Spektren, z.B. das Ergebnis einer Temperaturmeßreihe, simultan zu entfalten. Dabei sind alle Pa-

parameter variabel gehalten bis auf die Frequenzlage jeder Einzelbande, welche zwar ebenfalls variabel, aber in jedem Teilspektrum identisch ist. Auf diese Weise steht ein wirksames Instrument zur Interpretation von strukturellen Veränderungen des IR-Spektrums einer temperatur- oder konzentrationsabhängigen Messreihe zur Verfügung.

4 Experimenteller Teil

4.1 Molekulardynamik-Simulation

Die MD-Simulationen wurden mit den beiden Programm-Paketen MOSCITO [35] und GROMACS [36] durchgeführt. Beide benutzen das im Abschnitt 3.1.2 beschriebene Kraftfeld. Die Kombination dieser Programm-Pakete ist zum einen wegen der Schnelligkeit des GROMACS-Algorithmus und zum zweiten wegen der Möglichkeit, Auswertungsprogramme beider MD-Pakete zu nutzen, von Vorteil. So wurden die Eingabedateien mit MOSCITO erstellt, die Simulationen mit GROMACS durchgeführt und die erhaltenen Trajektorien mit Auswertungsprogrammen beider MD-Pakete ausgewertet.

Temperatur sowie Druck wurde mit dem Berendsen-Thermostat bzw. -Barostat geregelt. Außer den MD-Simulationen zur Berechnung der Viskosität, welche unter N,V,T-Bedingungen durchgeführt wurden, fanden alle Simulationen unter N,P,T-Bedingungen statt. Der für die N,P,T-Simulationen eingeregelt Druck betrug 0.1 MPa. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle temperaturabhängigen Simulationen bei gleichen Temperaturen (273K, 298K, 303K, 343K und 383K) durchgeführt.

Simulation	Anzahl IL-Ionenpaare	Anzahl Lösungsmittelmoleküle
[C ₁ MIM][NTf ₂] - [C ₈ MIM][NTf ₂]	173	keine
1 Gew% [C ₂ MIM][NTf ₂] in CHCl ₃	16	5246
50 Gew% [C ₂ MIM][NTf ₂] in CHCl ₃	173	567
55 Gew% [C ₂ MIM][NTf ₂] in CHCl ₃	173	454
67 Gew% [C ₂ MIM][NTf ₂] in CHCl ₃	173	283
80 Gew% [C ₂ MIM][NTf ₂] in CHCl ₃	173	141
90 Gew% [C ₂ MIM][NTf ₂] in CHCl ₃	173	70
1 Gew% H ₂ O in [C ₂ MIM][NTf ₂]	173	37
Mischung [C ₂ MIM][NTf ₂]/H ₂ O	246	1000

Tabelle 4.1: Molekülanzahl in den jeweiligen Simulationsboxen.

Es wurden Simulationen der reinen ILs $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, Mischungen von 1,0 Gew%, 50 Gew%, 55 Gew.%, 67 Gew.%, 80 Gew.% und 90 Gew% $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in CHCl_3 , sowie einer Mischung von 1 Gew% Wasser in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ durchgeführt. Weiterhin wurde der Mischungsprozeß von Wasser in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ über 20 ns simuliert. In Tabelle 4.1 sind die Molekül-Anzahlen in den jeweiligen Simulation aufgelistet.

Während der Produktionsläufe wurden die Molekülkoordinaten alle 100 Schritte, also jede 0,2 ps abgespeichert. Die Parameter sämtlicher durchgeführter MD-Simulationen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die aufgeführten Werte gelten für alle durchgeführten Equilibrierungs- und Produktionsläufe. Die Simulationsschrittweite wurde auf 2 fs gesetzt, da alle C-H Bindungen konstant gehalten wurden. Die nicht bindenden Wechselwirkungen wurden wegen der starken Coulomb-Wechselwirkungen bis zu einem Cutoff-Radius von 12 Å berücksichtigt. Ein größerer Cutoff-Radius bewirkt keine Veränderung des Simulationsergebnisses.

Simulationsschrittweite Δt	2 fs
Erneuerung der Nachbarschaftsliste	6
Cutoff-Radius der Nachbarschaftsliste	12 Å
PME-Gitterweite	1,2 Å
Ordnung der PME-Interpolation	4
Ewald-Konvergenz-Parameter α	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cutoff-Radius	12 Å
Temperatur-Kopplung K_T	0,5 ps
Druck-Kopplung K_P	2,0 ps

Tabelle 4.2: Simulations-Parameter aller durchgeführten MD-Simulationen.

Im Folgenden wird die Durchführung der Simulationsläufe zur Bestimmung der einzelnen IL-Eigenschaften näher beschrieben.

Diffusion:

Die Simulationsbox wurde 1,5 ns lang bei der entsprechenden Temperatur im isobaren-isothermen Ensemble (NPT) equilibriert. Der anschließende Produktionslauf betrug 8,5 ns. Das *msd* wurde nach der Equilibrierung über 3 ns mittels Gleichung 2 berechnet. Danach wurde der Start der Auswertung um 0,5 ns verschoben und das *msd* über weitere 3 ns berechnet. So wurden 12 Kurven erhalten, mit denen die Fehlerrechnung durchgeführt wurde.

Umorientierung:

Die Simulationsbox wurde 1,5 ns lang bei der entsprechenden Temperatur im isobaren-isothermen Ensemble (NPT) equilibriert. Der anschließende Produktionslauf betrug 8,5 ns. Die Umorientierungszeit wurde nach der Equilibrierung über 2 ns mittels Gleichung 6 berechnet. Danach wurde der Start der Auswertung um 0,5 ns verschoben und die Umorientierungszeit über weitere 2 ns berechnet. So wurden 14 Kurven erhalten, mit denen die Fehlerrechnung durchgeführt wurde.

Elektrische Leitfähigkeit:

Die Simulationsbox wurde 1,5 ns lang bei der entsprechenden Temperatur im isobaren-isothermen Ensemble (NPT) equilibriert. Der anschließende Produktionslauf betrug 1 ns. Zur Verbesserung der Statistik wurden die Atomkoordinaten zusammen mit ihren Geschwindigkeiten jede zweite fs gespeichert. Da zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit die Molekülgeschwindigkeiten gebraucht werden, müssen diese im „trr“ Trajektorien-Format abgespeichert werden. Die Korrelationsfunktion wurde nach der Equilibrierung über 1 ns mittels Gleichung 5 berechnet.

Viskosität:

Nach einer Equilibrierung von 10 ns im isobaren-isothermen Ensemble (NPT) bei 1 bar und der entsprechenden Temperatur wurde die Simulationsbox weitere 10 ns lang im kanonischen Ensemble (NVT) simuliert. Dies ist notwendig, da die Green-Kubo-

Gleichung nur für das NVT-Ensemble definiert ist. Zur Verbesserung der Statistik wurden die Drucktensorkomponenten während des Produktionslaufs jede zweite fs abgespeichert. Als konstantes Volumen für die NVT Simulationen wurde der Mittelwert der Volumina der vorhergegangenen NPT-Simulationen eingesetzt. Die Autokorrelationsfunktion der Drucktensorkomponenten wurde vom Start der NVT-Simulation an über 5 ns mittels Gleichung 9 berechnet. Danach wurde der Start der Auswertung um 0,5 ns verschoben und die Korrelationsfunktion über weitere 5 ns berechnet. So wurden zehn Autokorrelationsfunktionen erhalten, mit denen die Fehlerrechnung durchgeführt wurde.

Verdampfungsenthalpie:

Die Berechnung der Verdampfungsenthalpie kann direkt bei der gewünschten Temperatur (standardmäßig 298 K) durchgeführt werden und muß nicht, wie bei experimentellen Messungen notwendig, bei sehr hohen Temperaturen gemessen und bis zur gewünschten Temperatur extrapoliert werden. Dazu wurde die flüssige Phase bestehend aus 173 Ionenpaaren für 1,5 ns im NPT-Ensemble bei der gewünschten Temperatur equilibriert. Der anschließende Produktionslauf betrug 8,5 ns. Der Produktionslauf wurde in 0,5 ns Schritte unterteilt und die einzelnen Energien jedes Schrittes gemittelt. Zur Bestimmung der Energie der Gasphase wurde bei der jeweiligen Temperatur ein Ionenpaar im Vakuum, also ohne periodische Randbedingungen und mit ausgeschalteten translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden simuliert. Dieses Ionenpaar (Abbildung 5.40) wurde 0,5 ns lang equilibriert. Die Länge des sich daran anschließenden Produktionslaufs betrug 9,5 ns. Auch hier wurde der Produktionslauf in Schritte von 0,5 ns Länge unterteilt und die Energien jedes Schrittes gemittelt.

Der Fehler der Energiedifferenz zwischen Vakuum und flüssiger Phase ergibt sich durch Addition der Fehler beider Phasen.

IL/CHCl₃-Mischungen:

Um die Simulationsbox einer IL/CHCl₃-Mischung aufzubauen, wurde zuerst eine größere Anzahl an CHCl₃-Molekülen als benötigt in einer separaten Box erzeugt. Darauf

wurde eine andere Box gleicher Abmessung mit der genauen Anzahl geordnet verteilter IL-Moleküle gefüllt. Die mit IL-Molekülen gefüllte Box wurde mittels des MOSCITO-Programms „mergestruc“ in die CHCl_3 -Box kopiert. Dabei werden automatisch alle CHCl_3 -Moleküle, die mit IL-Molekülen zusammenfallen, gelöscht. Zuletzt wurde die benötigte Anzahl an CHCl_3 -Molekülen eingestellt, indem die überzähligen Moleküle aus dem Strukturfile per Hand gelöscht wurden. Die Equilibrierung sowie der Produktionslauf dauerten jeweils 5 ns.

IL/ H_2O -Mischung:

Um die Simulationsbox der IL/Wasser-Mischung aufzubauen, wurde zuerst die genaue Anzahl an IL-Molekülen in einer Box getrennt von den Wassermolekülen erzeugt. Anschließend wurde eine Box gleicher Abmessung mit einer größeren Anzahl geordnet verteilter Wassermoleküle, als zur Konzentrationseinstellung benötigt, gefüllt. Die mit Wassermolekülen gefüllte Box wurde mittels des MOSCITO-Programms „mergestruc“ in die IL-Box kopiert. Dabei werden automatisch alle Wassermoleküle, die mit IL-Molekülen zusammenfallen, gelöscht. Zuletzt wurde die benötigte Anzahl an Wassermolekülen eingestellt, indem die überzähligen Moleküle aus dem Strukturfile per Hand gelöscht wurden. Die Equilibrierung dauerte 5 ns, der Produktionslauf 8,5 ns.

Zur Simulation des Mischungsprozesses wurden jeweils eine IL-Box und eine Wasserbox mit der jeweilig gewünschten Molekül-Anzahl getrennt voneinander equilibriert. Die Länge beider Boxen in x- und y-Richtung sollte am Ende der Equilibrierung ungefähr übereinstimmen. Mit dem MOSCITO-Programm „struccombine“ wurden die beiden Boxen in z-Richtung zusammen gehängt, so daß eine rechteckige Simulationsbox mit einer scharfen Phasengrenzlinie entstand. Darauf wurde der Verlauf der Mischung von IL und Wasser über 20 ns verfolgt und mit dem MOSCITO-Programm „d-profile“ das Dichteprofil der Simulationsbox in z-Richtung berechnet.

4.2 Quantenmechanik

Die Berechnungen wurden mit dem Programm-Paket Gaussian 98 [65] durchgeführt. Zur Berechnung der über H-Brücken gebundenen Molekülcluster wurde das B3LYP-Funktional [50, 51] benutzt, welches schon häufig zur Untersuchung von Wasser- und Alkoholclustern verwendet worden ist. Alle Cluster wurden mit dem 6-31+G*-Basissatz berechnet. Der 6-31+G*-Basissatz ist ein polarisierbarer „standard double zeta“ Basissatz (6-31G*) mit diffusen s und p Funktionen (+) auf jedem schweren Atom.

Alle optimierten Strukturen repräsentieren lokale Minima der Energiehyperfläche, wie durch die Abwesenheit negativer Schwingungsfrequenzen bewiesen wird. Die absoluten Bindungsenergien und Dissoziationsenergien wurden mittels der vollen Counterpoise-Prozedur [66] um den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) korrigiert, obwohl bekanntermaßen Basissätze mit Diffusfunktionen merklich den BSSE reduzieren. Losada und Leutwyler [67] bemerken, daß die Verlässlichkeit von CP-korrigierten Bindungsenergien nicht besser als die unkorrigierten Energien sind.

Harmonische Schwingungsfrequenzen für alle Strukturen wurden auf dem gleichen Theorieniveau berechnet und mit dem Faktor 0,96 skaliert.

4.3 FTIR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-Vector-22-FTIR-Spektrometer aufgenommen. Temperaturabhängige Messungen wurden mit einer Temperatur-Messzelle der Firma L.O.T.-Oriel durchgeführt. Die Schichtdicke der Probe zwischen den CaF₂-Fenstern lag im Bereich von 0,025 mm bis 1,0 mm. Für jedes Spektrum wurden 100 Scans aufgenommen (Auflösung: 1 cm⁻¹). Die Temperatur regelte ein externer Haake C25P Thermostat. Konstante Spülung des Probenraumes mit trockener Luft verbesserte das Signal-Rausch-Verhältnis. Alle Spektren wurden durch Subtraktion des entsprechenden Lösungsmittels korrigiert und mittels eines selbst geschriebenen Programmpakets [61] grundlinienkorrigiert und zurechtgeschnitten.

4.4 Probenpräparation

Die reinen ILs 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [C₂MIM][NTf₂], 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [C₄MIM][NTf₂], 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumethylsulfat [C₂MIM][EtSO₄] und 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumthiocyanat [C₂MIM][SCN], sowie Verdünnungsreihen aller ILs mit CDCl₃ wurden präpariert. Des Weiteren wurden Mischungen von 0,4 und 1,0 Gew% H₂O und D₂O (Sigma Aldrich, mit einer Reinheit von 100 atom% D) in [C₂MIM][NTf₂], [C₄MIM][NTf₂], [C₂MIM][EtSO₄], und zusätzlich in 1-Methyl-3-methyl-imidazoliumthiocyanat [C₁MIM][SCN] und 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumdicyanamid [C₂MIM][N(CN)₂] angesetzt.

[C₂MIM][NTf₂] und [C₄MIM][NTf₂] wurden in der Gruppe von P. Wasserscheid an der Universität Erlangen synthetisiert. Die halogenfreie Präparationsmethode für [C₂MIM][NTf₂] wurde im Detail in [68] beschrieben. [C₄MIM][NTf₂] wurde durch Metathese-Reaktion von [C₄MIM][Cl] mit wässrigem LiNTf₂ dargestellt. [C₂MIM][EtSO₄], [C₁MIM][SCN], [C₂MIM][SCN] und [C₂MIM][N(CN)₂] bezogen von Solvent Innovation, wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Reinheit wurde mit 98 % angegeben. Der Wassergehalt aller ILs wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt und lag unter 200 ppm.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Molekulardynamik-Simulation: Strukturanalyse reiner ILs

5.1.1 Dichte

Die Dichte eines simulierten Systems wird durch die Geometrie der im System befindlichen Moleküle, den intermolekularen Abstand und die Molekülkonformation bestimmt. Diese strukturellen Eigenschaften definieren bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck das Volumen der Simulationsbox und zusammen mit der Masse des Systems dessen Dichte.

Das in dieser Arbeit entwickelte MD-Kraftfeld wurde an der Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 303 K parametrisiert. Ein Gütetest dieses Kraftfeldes ist seine Fähigkeit, bei unterschiedlichen Temperaturen die Systemdichte beschreiben zu können. Wie in den temperaturabhängigen Dichten der Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1 zu erkennen ist, zeigen die simulierten Dichten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ über einen Temperaturbereich von 273 K - 383 K eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Tokuda et al. [6, 7, 8].

Darüber hinaus kann das nur für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ parametrisierte Kraftfeld erstaunlich gut den Temperaturverlauf der gesamten $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Familie wiedergeben. Für alle ILs sinken die simulierten Dichten stärker mit steigender Temperatur, als die experimentellen Daten. Trotzdem beträgt die größte Abweichung der simulierten von den experimentellen Daten im Fall des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 383 K nur 1.5 %.

C_n	$\rho / \frac{g}{cm^3}$ 273 K		$\rho / \frac{g}{cm^3}$ 303K		$\rho / \frac{g}{cm^3}$ 343 K		$\rho / \frac{g}{cm^3}$ 383 K	
	MD	NMR	MD	NMR	MD	NMR	MD	NMR
1	1,61	1,581	1,57	1,549	1,52	1,506	1,47	1,464
2	1,56	1,547	1,52	1,517	1,47	1,477	1,42	1,437
4	1,48	1,463	1,44	1,435	1,39	1,398	1,34	1,36
6	1,41	1,392	1,38	1,361	1,33	1,32	1,28	1,279
8	1,36	1,347	1,33	1,317	1,28	1,277	1,24	1,237

Tabelle 5.1: Simulierte und von Tokuda et al. [8, 7, 6] gemessene Dichten ρ von $[C_nMIM][NTf_2]$ ($n=1,2,4,6,8$).

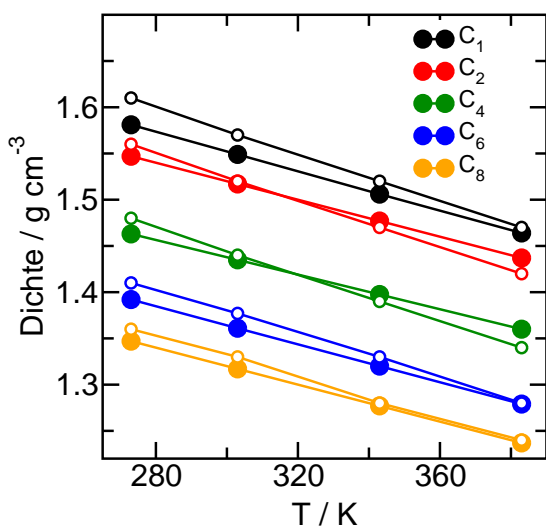


Abbildung 5.1: Experimentelle [8, 7, 6] und in dieser Arbeit simulierte Dichten von $[C_nMIM][NTf_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) als Funktion der Temperatur. Die ausgefüllten Symbole stellen die experimentellen, die un- ausgefüllten die simulierten Daten dar.

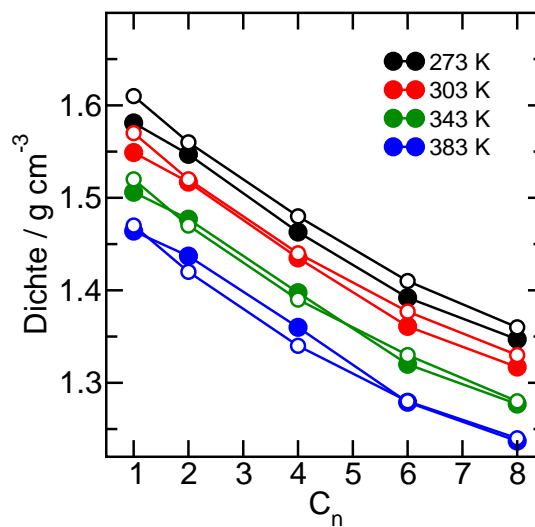


Abbildung 5.2: Experimentelle [6, 7, 8] und in dieser Arbeit simulierte Dichten von $[C_nMIM][NTf_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) als Funktion der Kettenlänge bei verschiedenen Temperaturen. Die ausgefüllten Symbole stellen die experimentellen, die un- ausgefüllten die simulierten Daten dar.

Die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge C_n ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Hier fällt die konstant zu hohe Dichte bei 273 K auf, während sich bei höheren Temperaturen die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten verbessert. Obwohl die

Systemdichte keine sehr spezifische Größe darstellt, zeigt die Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten temperatur- und kettenlängenabhängigen Dichten die Verlässlichkeit des neuen MD-Kraftfeldes.

Aus der Dichte eines Systems können keine Aussagen über dessen dynamische Eigenschaften abgeleitet werden, denn diese besitzt nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf Eigenschaften wie Diffusion oder Viskosität. Deswegen muß ein MD-Kraftfeld, welches die Systemdichte gut beschreibt, zusätzlich auf seine Fähigkeit überprüft werden, dynamische Eigenschaften wiedergeben zu können. Dies wird in Abschnitt 5.2 überprüft.

5.1.2 Stukturaufklärung der flüssigen IL-Phase

Molekulardynamik-Simulationen sind ausgesprochen gut geeignet, einen Einblick in die Struktur der kondensierten Phase Ionischer Flüssigkeiten zu erhalten. Dazu werden in dieser Arbeit nicht nur die gewöhnlich verwendeten Paarkorrelationsfunktionen, sondern auch die Berechnung der Clustergröße wasserstoffbrückengebundener Moleküle verwendet. Während mittels Paarkorrelationsfunktionen Aussagen über die Bindungsverhältnisse in der unmittelbaren Umgebung der Moleküle getroffen werden können, ergibt die Berechnung der Clustergröße ein Bild der dreidimensionalen Vernetzung aller in der Simulationsbox befindlichen Moleküle.

Abbildung 5.3 zeigt die temperaturabhängigen Paarkorrelationsfunktionen zwischen den drei Ringprotonen des Kations und den Anion-Sauerstoffen des reinen $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Das größte Maximum von $g_{\text{C}(2)\text{H}-\text{O}}(r)$ bei 0,2 nm ist der dominanten Wasserstoffbrücke zwischen dem C(2)H und einem Sauerstoff des Anions geschuldet (die Nomenklatur der Ringprotonen kann Abbildung 5.28 entnommen werden). Die beiden nächsten Maxima können zum einen dem zweiten Sauerstoff des selben Schwefels (bei ca. 0,43 nm) und zum anderen den beiden Sauerstoffatomen des zweiten Schwefels des gleichen Anions (bei 0,6 nm) zugeordnet werden.

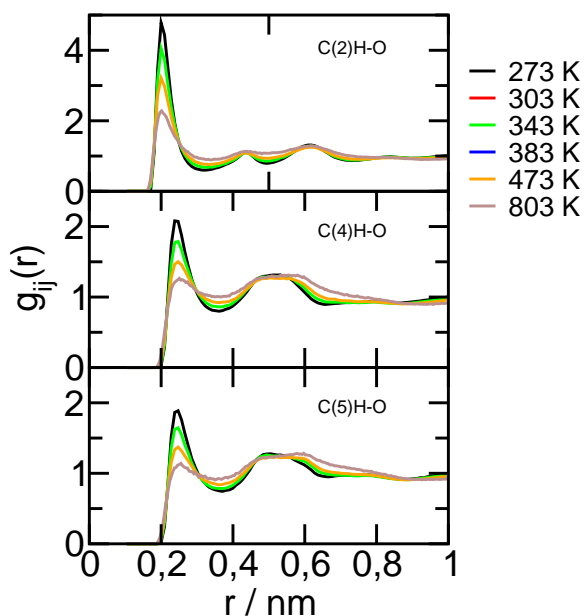


Abbildung 5.3: Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$ der Ringprotonen des Kations und allen vier Anion-Sauerstoffen von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

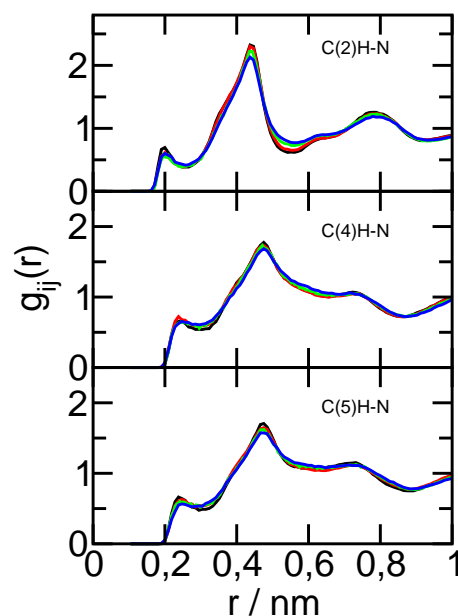


Abbildung 5.4: Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$ der Ringprotonen des Kations und dem Anion-Stickstoff von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

Mit steigender Temperatur ist keine prinzipielle Änderung des $g_{\text{C}(2)\text{H}-\text{O}}(r)$ zu beobachten. Es tritt lediglich eine starke Verbreiterung der Maxima auf, was auf eine Schwächung der Wasserstoffbrücken über C(2)H mit steigender Temperatur hindeutet.

Die Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{C}(4)\text{H}-\text{O}}(r)$ und $g_{\text{C}(5)\text{H}-\text{O}}(r)$ in Abbildung 5.3 ähneln einander sehr. Im Vergleich zum C(2)H ist bei ihnen die Wasserstoffbrücke zum Anion ca. 0,08 nm länger. Außerdem läßt die geringere Höhe des ersten Maximums auf eine geringere Anzahl dieser Wasserstoffbrücken relativ zu denen über C(2)H schließen. Die schwache Wechselwirkung zwischen C(4,5)H und dem Anion spiegelt sich auch in der Breite des zweiten Maximums bei ca. 0,5 nm wieder. Es ist im Vergleich zum $g_{\text{C}(2)\text{H}-\text{O}}(r)$ viel breiter, so daß nicht zwischen den einzelnen Sauerstoffen unterschieden werden kann. Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß sich das Anion bei einer Bindung an ein C(4)H oder C(5)H nicht nur weiter entfernt vom Kation befindet, sondern sich zudem stärker bewegt als im Fall einer Bindung an das C(2)H.

In der flüssigen IL-Phase sind auch Wasserstoffbrücken zwischen den Ringprotonen des Kations und dem Stickstoff des Anions möglich (Abbildung 5.4). Allerdings ist die Anzahl dieser Bindungen, deren Länge für C(2)H 0,2 nm und für C(4,5)H 0,24 nm beträgt, im Vergleich zu den Bindungen zum Anion-Sauerstoff sehr gering. Deshalb liegt das größte Maximum (0,44 nm für C(2)H und 0,47 nm für C(4,5)H) bei dem H-N-Abstand von Ringprotonen, welche an den Anion-Sauerstoff gebunden sind. Des Weiteren ist bei ca. 0,75 nm ein Maximum zu erkennen, welches den Stickstoffen der zweiten Solvatationshülle des Kations zugeordnet werden kann. Die stärkere Strukturierung der Paarkorrelationsfunktionen zwischen den Ringprotonen und dem Anion-Stickstoff deutet auf eine wesentlich verlangsamte Bewegung des Stickstoffs hin. Während die Anion-Sauerstoffe auch durch die Konformationsänderung des Anions schnell ihre Positionen ändern, bleibt der Stickstoff, welcher sich im Zentrum des Anions befindet, unbeweglicher.

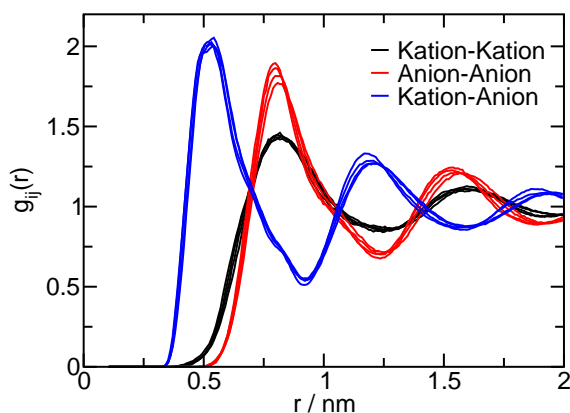


Abbildung 5.5: Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion-Paarkorrelationsfunktionen der Massenschwerpunkte des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Spektren bei verschiedenen Temperaturen (273 - 383 K) sind in der gleichen Farbe übereinandergelegt.

Aus Abbildung 5.5 geht hervor, daß ein hohes Maß an Ladungsordnung eine Haupteigenschaft der flüssigen IL-Phase darstellt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen auch andere Autoren [69, 70]. Die Abfolge der Maxima sowohl der Kation-Kation-, als auch der Anion-Anion-Paarkorrelationsfunktion befinden sich in Phase, während die Maxima des $g(r)$ von Kation und Anion sich zu diesen gegenphasig verhalten. Außerdem fallen die breiteren Maxima der Kation-Kation-Paarkorrelationsfunktion auf.

Der Grund dafür ist die größere Flexibilität des Kations verglichen mit der des Anions. Dieselbe Paarkorrelation wurde auch von Padua et al. bei Simulationen mit dem Kraftfeld von Lopes et al. gefunden [70]. Strukturell stimmt also das in dieser Arbeit entwickelte Kraftfeld mit dem von Lopes et al. überein.

Während $g_{C(2)H-O}(r)$ keine signifikante Kettenlängenabhängigkeit aufweist (Abbildung 5.6), ist im Fall von $g_{C(4,5)H-O}(r)$ des $[C_8MIM][NTf_2]$ eine Verlängerung der Wasserstoffbrücke von 0,24 nm auf 0,27 nm, sowie eine erhöhte Strukturierung im Bereich der Sauerstoffe des benachbarten Schwefels zu erkennen. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, daß ab einer Kettenlänge von acht die Kette so stark in unpolaren Domänen eingebunden ist, daß sich die C(4,5)H des Rings ein wenig von den Anion-Sauerstoffen weg drehen. Dies deutet auf eine mit steigender Kettenlänge stärker werdende Beeinflussung des polaren Netzwerkes durch wachsende unpolare Domänen hin.

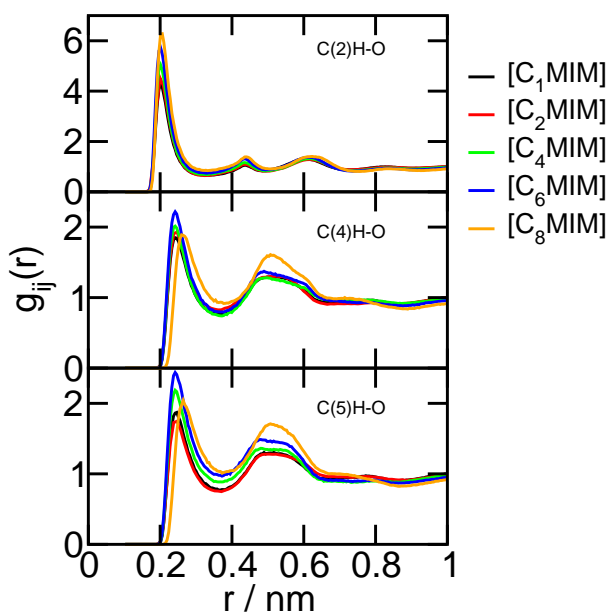


Abbildung 5.6: Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$ der Ringprotonen des Kations von $[C_nMIM][NTf_2]$ $n=1,2,4,6,8$ und allen vier Anion-Sauerstoffen als Funktion der Kettenlänge bei 303 K.

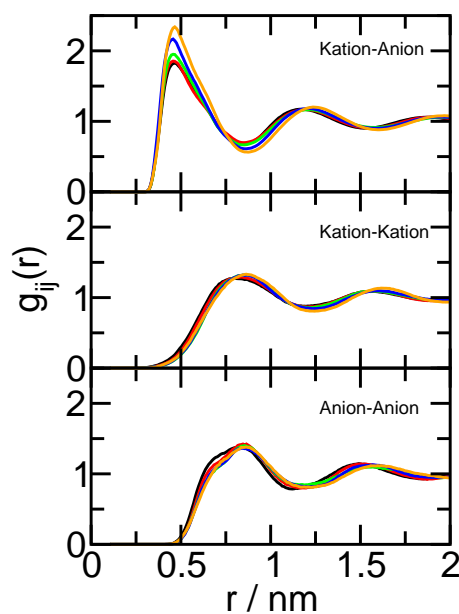


Abbildung 5.7: Kation-Kation, Anion-Anion und Kation-Anion Paarkorrelationsfunktionen der Massenschwerpunkte des Kationrings und des Anions von $[C_nMIM][NTf_2]$ $n=1,2,4,6,8$ als Funktion der Kettenlänge bei 303 K.

Die Kation-Anion-, Kation-Kation- und Anion-Anion-Paarkorrelationen zwischen dem Masseschwerpunkt des Kation-Rings und dem des Anions zeigen keine signifikante Kettenlängenabhängigkeit (Abbildung 5.7). Anhand der Paarkorrelationsfunktionen kann also nur ansatzweise auf eine geringe Strukturveränderung des polaren Bereichs von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit steigender Kettenlänge geschlossen werden.

Die Veränderung der unpolaren Domänen mit steigender Kettenlänge ist eindeutiger. Schon auf den ersten Blick ist in Abbildung 5.8 die mit größer werdender Kettenlänge ansteigende Bildung unpolarer Domänen (blau) zu erkennen. Solche räumlichen Heterogenitäten wurden auch von Padua et al. [70] und Wang et al. [71] gefunden.

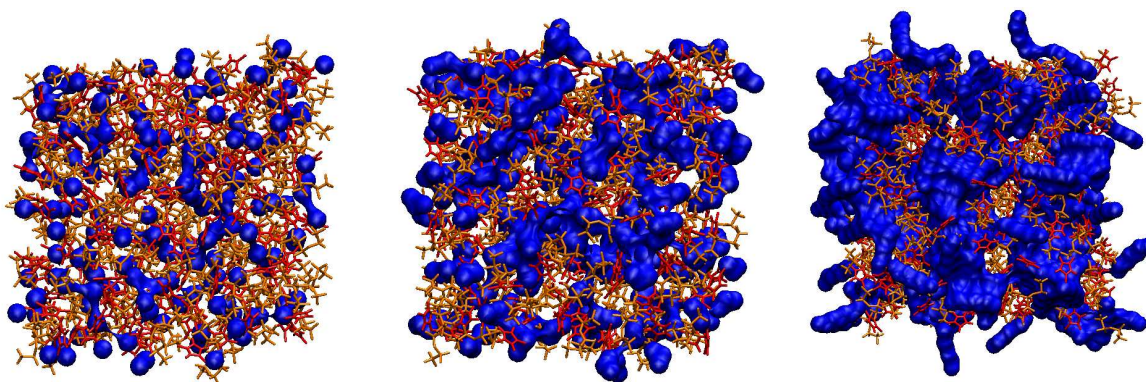


Abbildung 5.8: Simulationsboxen von $[C_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (links), $[C_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (Mitte) und $[C_8\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (rechts) bei 303 K. Die unpolare Alkylketten sind blau, die polare Kationringe rot und die polare Anionen orange dargestellt.

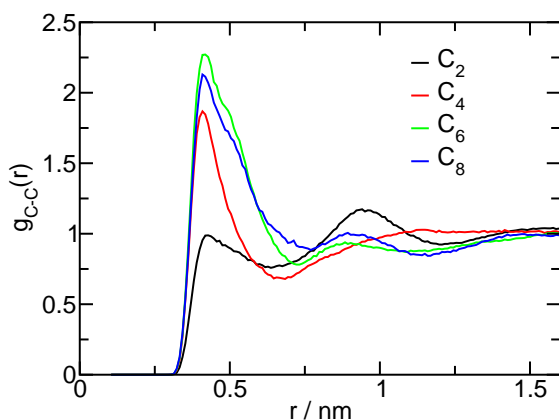


Abbildung 5.9: Paarkorrelationsfunktionen $g_{C-C}(r)$ des endständigen Kohlenstoffatoms der Alkylkette von $[C_n \text{MIM}][\text{NTf}_2]$ $n=1,2,4,6,8$ als Funktion der Kettenlänge bei 303 K.

Das Anwachsen der unpolaren Domänen wird durch die in Abbildung 5.9 dargestellten Paarkorrelationen des endständigen Kohlenstoffs der Kationkette ebenfalls deutlich. Wie schon von Padua et al. [70] gefunden, steigt das erste Maximum bei ca. 0,48 nm mit steigender Kettenlänge an, was auf eine zunehmende Aggregatbildung der Ketten schließen lässt. Wie schon erwähnt gibt die Größe der wasserstoffbrückengebundenen Molekülcluster einen weiteren wichtigen Einblick in die Struktur der

polaren Domänen innerhalb der flüssigen IL-Phase. Das zur Berechnung der Clustergröße benutzte Fortran-Programm (Tabelle A.7) wurde von A. Appelhagen geschrieben.

Das Programm benötigt zur Charakterisierung einer Wasserstoffbrücke drei Parameter. Erstens den Abstand zwischen dem Proton H und dem Akzeptoratom Y, zweitens den Abstand zwischen Donoratom X und dem Akzeptoratom Y und drittens den Winkel zwischen H, X und Y. Da es sich bei den Bestandteilen einer IL um geladene Teilchen handelt, können nicht die normalen Kriterien einer Wasserstoffbrücke (wie für Wasser oder Alkohole) eingesetzt werden. So wurde hier der X-Y Abstand auf 0,5 nm und der H-X-Y-Winkel auf 180° gesetzt, damit diese beiden Kriterien keine Rolle spielen, sondern nur der H-Y-Abstand eine Wasserstoffbrücke definiert. Dieser wurde für alle Ringprotonen mit 0,32 nm in das erste Minimum der Paarkorrelationsfunktion $g_{C(2)H-O}(r)$ gelegt (Abbildung 5.3). Ausgewertet wird mit diesem Programm der Anteil von Clustern einer bestimmten Größe an der Gesamtclusterzahl, die Anzahl nächster Nachbarn eines Ions, sowie der Anteil an Ionen, die an Clustern einer bestimmten Größe beteiligt sind. Bei diesen Berechnungen wird allerdings nicht zwischen Kation und Anion unterschieden, sondern alle Ionen werden gleich behandelt. Die Ergebnisse werden jeweils über 5 ns gemittelt.

In dem größtmöglichen Cluster befinden sich sämtliche 346 IL-Ionen der Box (Abbildung 5.10). Er kann demzufolge als eine die gesamte Simulationsbox umfassende Netzstruktur angesehen werden. Bei 273 K sind über die gesamte Simulationsdauer gemittelt 60 % der Cluster 346mer während der Rest der Cluster in ca. 20 % Monomere und 20 % 345mer aufgespalten ist. Mit steigender Temperatur sinkt der Anteil der größten Cluster stark ab, während der Anteil der Monomere stark, der der Dimer schwächer und der der Trimere und Tetramere nur gering ansteigt. Man darf sich natürlich unter den Monomeren nicht einzelne Ionen vorstellen, die sich durch die flüssige Phase bewegen. Vielmehr steigt mit steigender Temperatur die Beweglichkeit der Ionen, was zu einer Senkung der Systemdichte und somit zu einer Vergrößerung der Molekülabstände führt. Deshalb fallen mit steigender Temperatur immer mehr Ionen aus dem konstanten Wasserstoffbrückenkriterium heraus.

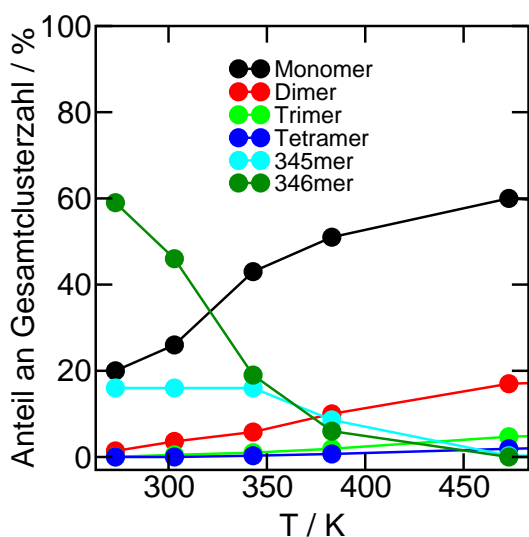


Abbildung 5.10: Gemittelte Population von Ionen-Clustern einer bestimmten Größe relativ zur Gesamtclusterzahl in % als Funktion der Temperatur für [C₂MIM][NTf₂]. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen C(2)H bzw. C(4,5)H und dem Anionsauerstoff betrug 0,32 nm.

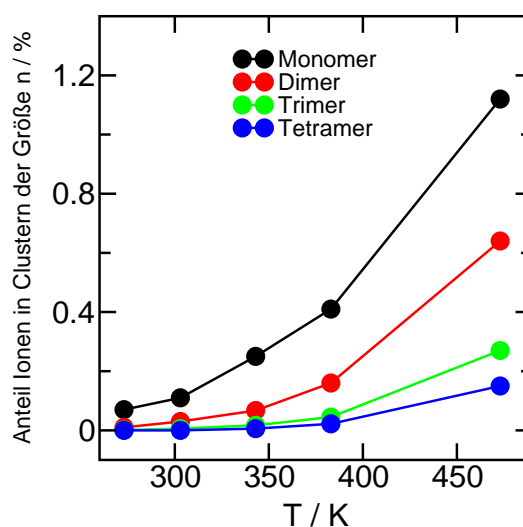


Abbildung 5.11: Gemittelter Anteil an Ionen in Clustern einer bestimmten Größe in % als Funktion der Temperatur für [C₂MIM][NTf₂]. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen C(2)H bzw. C(4,5)H und dem Anionsauerstoff betrug 0,32 nm.

Die Monomere und Dimere in Abbildung 5.10 sind demzufolge Ionen, die sich kurzfristig von dem 346mer ablösen. Außerdem liegen in dem System insgesamt nur sehr wenige Cluster vor, weshalb der Monomeranteil viel zu dominant erscheint.

In Abbildung 5.11 ist der Anteil an Ionen in Clustern einer bestimmten Größe relativ zur Gesamtzahl der Ionen gezeigt. In dieser Auftragung wird die in Abbildung 5.10 verzerrt dargestellte Bedeutung der kleinen Ionencluster in der flüssigen IL-Phase deutlich. Denn mit steigender Temperatur steigt der Ionenanteil in Monomeren nur bis auf ca. 1,18 % an. Der maximale Ionenanteil in Dimeren, Trimeren und Tetrameren ist noch kleiner. Eine bevorzugte Bildung von Dimeren und Tetrameren, welche Ionenpaaren entsprechen, kann nicht beobachtet werden. Trotzdem deutet der Anstieg des Dimeranteils mit steigender Temperatur auf eine Ionenpaarbildung hin, wie sie ebenfalls durch FTIR-Spektroskopie gefunden wird (Abschnitt 5.4.1).

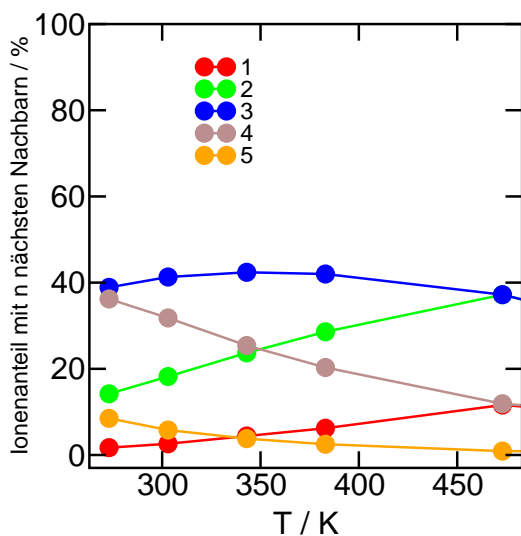


Abbildung 5.12: Gemittelter Anteil an Ionen mit n wasserstoffbrückengebundenen Nachbarn relativ zur Gesamtanzahl in % als Funktion der Temperatur für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen $\text{C}(2)\text{H}$ bzw. $\text{C}(4,5)\text{H}$ und dem Anion-Sauerstoff beträgt 0,32 nm.

Erwartungsgemäß dominieren bei 273 K in der reinen IL die Strukturen, in denen ein Ion drei, oder vier nächste Nachbarn besitzt (Abbildung 5.12). Ob die Kationen bevorzugt dreifach koordiniert, während die Anionen vierfach koordiniert sind, läßt sich leider mit diesem Programm nicht auflösen. In Abbildung 5.13 sind Bilder eines vierfach bzw. fünffach koordinierten Anions zu sehen. Es ist gut zu erkennen, daß ein Sauerstoff des Anions zwei Wasserstoffbrücken zu Kationprotonen eingehen kann. Mit steigender Temperatur zerfallen die Spezies mit fünf und vier Nachbarn zugunsten der ein-, zwei- und dreifach koordinier-

ten Ionen. Mit steigender Temperatur sinkt also die Konzentration an Wasserstoffbrücken in der IL, was einen Anstieg ionenpaarähnlicher Strukturen zufolge hat. Als ionenpaarähnliche Strukturen werden hier z.B. Kationen bezeichnet, welche nur zwei statt drei Wasserstoffbrücken eingehen.

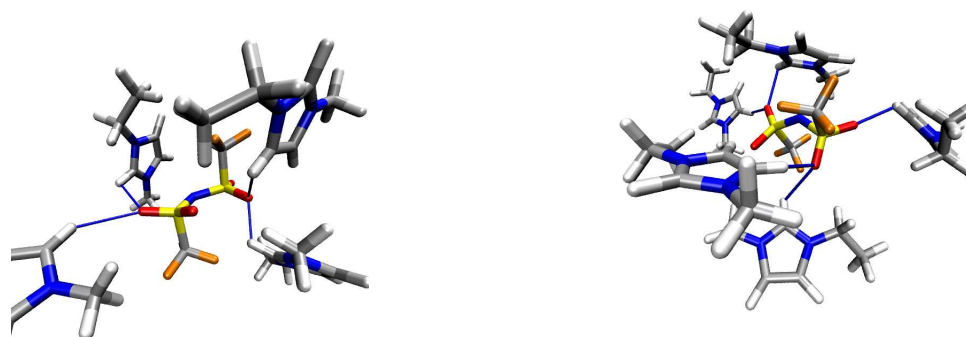


Abbildung 5.13: Links: NTf_2^- Anion mit vier nächsten Nachbarn. Rechts: NTf_2^- Anion mit fünf nächsten Nachbarn. Beide Strukturen stammen aus einer Simulation von reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 303 K.

Die in Abbildung 5.12 dargestellten Zahlen nächster Nachbarn und die dazu gehörenden Strukturen (Abbildung 5.13) beziehen sich allerdings nur auf wasserstoffbrückengebundene Nachbarn. Die Integration der Kation-Anion-Paarkorrelationsfunktion bis zum ersten Minimum bei 0,9 nm (Abbildung 5.5) ergibt eine Koordinationszahl von sieben. Kation und Anion sind jeweils von sieben Gegenionen umgeben. Diese Zahl liegt zwischen der Koordinationszahl sechs im kubisch-primitiven Gitter des NaCl und acht im kubisch-flächenzentrierten Gitter des CsCl.

Wie aus Abbildung 5.14 hervorgeht, sinkt der Anteil der Netzstruktur mit steigender Kettenlänge des Kations ab, während der Monomeranteil ansteigt. Daraus läßt sich der Schluss ziehen, daß die Struktur der polaren Domänen wegen der wachsenden unpolaren Domänen ein wenig aufgebrochen wird.

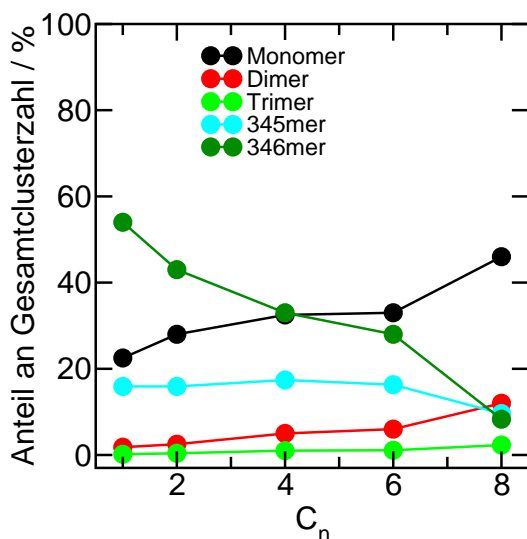


Abbildung 5.14: Gemittelte Population von Ionen-Clustern einer bestimmten Größe relativ zur Gesamtclusterzahl in % als Funktion der Kettlänge bei 303 K. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen C(2)H bzw. C(4,5)H und dem Anion-Sauerstoff betrug 0,32 nm.

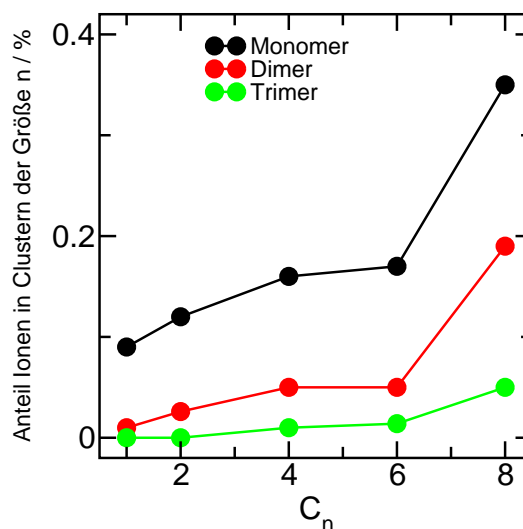


Abbildung 5.15: Gemittelter Anteil an Ionen in Clustern einer bestimmten Größe in % als Funktion der Kettlänge bei 303 K. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen C(2)H bzw. C(4,5)H und dem Anion-Sauerstoff betrug 0,32 nm.

Hier wird die bei der Diskussion der Paarkorrelationsfunktion $g_{C(4,5)H-O}(r)$ in Abbildung 5.6 aufgestellte Vermutung bestätigt, daß die Verschiebung des ersten Maximum zu einem größeren Abstand auf eine Auflösung des polaren Netzwerkes hindeutet. Trotzdem bleibt das polare Netzwerk auch bei einer Kationkettenlänge von acht intakt. Dies geht sehr gut aus Abbildung 5.15 hervor. An dem Anstieg der Monomere und Dimere sind höchstens 0,2 % der in der Simulationsbox befindlichen Moleküle beteiligt. Wie schon durch die Paarkorrelationsfunktionen gefunden, ändert sich die Struktur des polaren Netzwerkes sowohl mit steigender Temperatur, als auch mit steigender Kettlänge also nicht wesentlich.

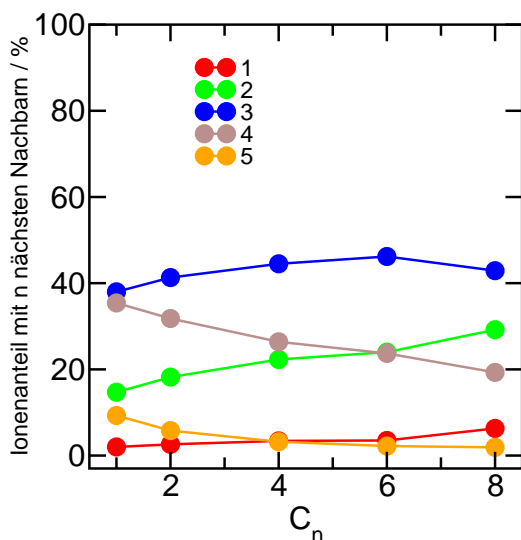


Abbildung 5.16: Gemittelter Anteil an Ionen mit n wasserstoffbrückengebundenen Nachbarn relativ zur Gesamtionenzahl in % als Funktion der Alkylkettenlänge von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen $\text{C}(2)\text{H}$ bzw. $\text{C}(4,5)\text{H}$ und dem Anion-Sauerstoff beträgt $0,32$ nm.

Allerdings kann mit steigender Kettenlänge eine Abnahme von Ionen mit vier bzw. fünf nächsten Nachbarn, sowie ein Anstieg von Ionen mit einem, zwei oder drei nächsten Nachbarn beobachtet werden (Abbildung 5.16). Daraus kann geschlossen werden, daß mit steigender Kettenlänge den einzelnen Ionen immer weniger Nachbarn zur Verfügung stehen.

Das gesamte IL-Netzwerk bleibt also intakt, während die Wasserstoffbrückenkonzentration abnimmt. Die Abnahme der Wasserstoffbrücken bedeutet gleichzeitig eine Zunahme des Anteils der

ionenpaarähnlichen Strukturen und ist somit ein indirekter Hinweis auf eine mit wachsender Kettenlänge ansteigende Ionenpaarkonzentration.

5.1.3 Konformation des NTf_2^- Anions

Fujii et al. [72] veröffentlichten Raman-Spektren von reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, sowie quantenmechanisch berechnete Raman-Frequenzen der ω - SO_2 -Schwingung der beiden möglichen cis- bzw. trans-Konformere des NTf_2^- Anions. Die Autoren berichten von einem Konformerengleichgewicht, welches bei 294 K auf der trans-Seite liegt und sich mit steigender Temperatur zur cis-Seite hin verschiebt. Die Autoren führen weiter aus, daß das trans-Konformer mit $2,3 - 2,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ stabiler ist und so eine Umwandlung der Konformere ineinander leicht möglich ist. Zu dem Schluß, daß in der flüssigen IL-Phase das Anion bevorzugt die trans-Konformation einnimmt kommen auch Deetlefs et al. [69].

Diese Beobachtung kann durch MD-Simulation bestätigt werden. In Abbildung 5.17

ist die Diederwinkelverteilung des Anions von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ temperaturabhängig gezeigt. Auch hier ist mit steigender Temperatur deutlich ein Abfall der Anzahl an Molekülen mit trans-Konformation (-180 bzw. 180°) und ein Anstieg der cis-Konformation (ca. -40° und 40°) zu beobachten. In der Simulation stellt das trans-Konformer das stabilere und mit ca. 87 % das bei weitem häufigere Konformer dar. Da keine Informationen über die Intensität der $\omega\text{-SO}_2$ Schwingung zu erhalten sind, lässt sich leider kein Vergleich der Konformerkonzentrationen zwischen Simulation und Raman-Messungen durchführen.

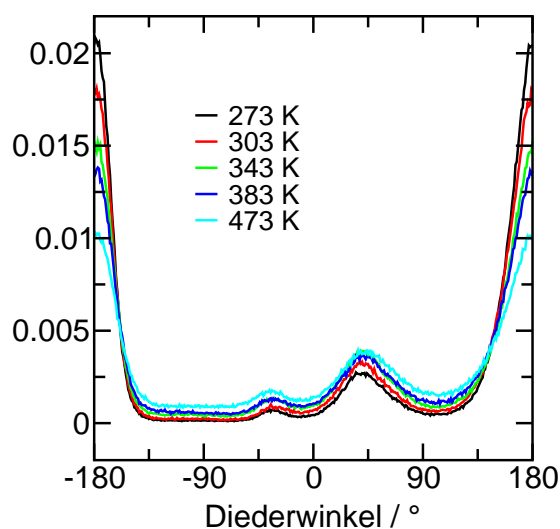


Abbildung 5.17: Auf eins normierte Diederwinkelverteilung des Anions von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur. Ein Diederwinkel von -180° bzw. 180° entspricht der trans-, die Winkel -40° und 40° entsprechen der cis-Konformation des Anions.

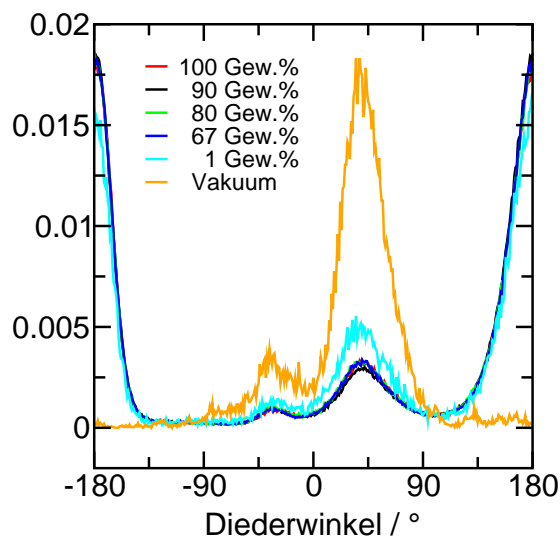


Abbildung 5.18: Auf eins normierte Diederwinkelverteilung des Anions von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Konzentration in Chloroform bei 303 K. Ein Diederwinkel von -180° bzw. 180° entspricht der trans-, die Winkel -40° und 40° entsprechen der cis-Konformation des Anions.

Abbildung 5.18 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Diederwinkelverteilung des NTf_2^- Anions bei Verdünnung mit Chloroform. Bis 67 Gew. % ist keine Änderung der Winkelverteilung zu beobachten. Bei 1 Gew. % hingegen ist ein Anstieg der cis-Konformere zu erkennen. Da die Anzahl an potentiellen kationischen Bindungspartnern

mit sinkender IL-Konzentration ebenfalls sinkt, wird die Kation-Anion-Wechselwirkung erhöht, indem sich das Anion in die cis-Konformation dreht und so mit allen vier partial negativ geladenen Sauerstoffen zum Kation zeigen kann. Im Vakuum, wenn es nur noch ein benachbartes Kation gibt, liegt schließlich nur die cis-Konformation vor.

Eine Kettenlängenabhängigkeit der Diederwinkelverteilung sowie deren Veränderung beim Lösen mit Wasser konnte nicht beobachtet werden.

5.2 Molekulardynamik-Simulation dynamischer Eigenschaften

5.2.1 Diffusion

Die in dieser Arbeit [44] vorgenommene Kraftfeldparametrisierung wurde unter anderem mit den Selbstdiffusionskoeffizienten des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 303K durchgeführt. Ein Test der Qualität des neuen Kraftfeldes ist, wie gut es das Diffusionsverhalten der gesamten IL-Familie $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) temperatur- und kettenlängenabhängig beschreiben kann.

In Abbildung 5.19 ist der Diffusionskoeffizient kettenlängenabhängig bei 303 K aufgetragen und mit experimentellen Werten aus NMR-Messungen von Tokuda et al. [6, 7, 8] verglichen. Die expliziten Werte sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 dargestellt. Der leichte Anstieg des Diffusionskoeffizienten beim Übergang vom $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zum $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ sowie dessen kontinuierliche Abnahme mit steigender Kettenlänge wird gut durch die Simulation beschrieben. Allerdings sinken die simulierten Daten stärker mit wachsender Kettenlänge ab. Während die Daten für eine Kettenlänge von 1-4 gut übereinstimmen, beträgt die Abweichung bei einer Kettenlänge von 8 schon 66 %. Eine Verbesserung des Kraftfeldes kann durch die Senkung der Diederwinkelpotentiale der Kationkette erreicht werden. Dadurch wird die Kette flexibler und das Kation kann somit schneller diffundieren. Da aber ein Absenken der Diederpotentiale um 50 % notwendig ist, um einen merklichen Effekt zu erzielen und Lopes et al. [73] zu dem Schluß kommen, daß die Konformation der Alkylkette mit der durch Raman-Messungen bestimmten Konformation übereinstimmt, wurde in dieser Arbeit von einer solchen Mo-

difizierung Abstand genommen.

C_n	273 K		303 K		343 K		383 K	
	MD	NMR	MD	NMR	MD	NMR	MD	NMR
1	0,023	0,0165	0,063	0,059	0,187	0,176	0,407	0,365
2	0,019	0,017	0,06	0,059	0,175	0,171	0,373	0,347
4	0,0074	0,00755	0,03	0,0337	0,0995	0,117	0,224	0,262
6	0,0033	0,00393	0,0133	0,0211	0,049	0,0861	0,1412	0,214
8	0,0022	0,00265	0,005	0,0148	0,0273	0,0669	0,073	0,184

Tabelle 5.2: Simulierte und mittels NMR gemessene (Tokuda et al. [8, 7, 6]) Selbstdiffusionskoeffizienten D des $[C_nMIM]^+$ Kations in $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

C_n	273 K		303 K		343 K		383 K	
	MD	NMR	MD	NMR	MD	NMR	MD	NMR
1	0,0122	0,0082	0,0324	0,0318	0,1044	0,102	0,2304	0,221
2	0,011	0,01	0,033	0,037	0,108	0,114	0,231	0,238
4	0,00025	0,00582	0,022	0,0269	0,082	0,0983	0,19	0,229
6	0,0029	0,0035	0,0115	0,0193	0,0466	0,0812	0,1341	0,207
8	0,0023	0,00255	0,0049	0,0148	0,0285	0,0669	0,077	0,182

Tabelle 5.3: Simulierte und mittels NMR gemessene (Tokuda et al. [8, 7, 6]) Selbstdiffusionskoeffizienten D des NTf_2^- Anions in $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

In Abbildung 5.19 ist ebenfalls zu sehen, daß das Zusammenlaufen der Diffusionskoeffizienten von Kation und Anion mit steigender Kettenlänge perfekt wiedergegeben

wird. Die kohäsive Energie steigt an, was zu einer Abnahme der Diffusion von Kation und Anion führt. Die mit wachsender Kettenlänge stärkere Abnahme des Kation-Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu dem des Anions läßt sich mit der steigenden Molmasse des Kations und der immer stärker werdenden Einbindung der Kationkette in die sich bildenden unpolaren Domänen erklären.

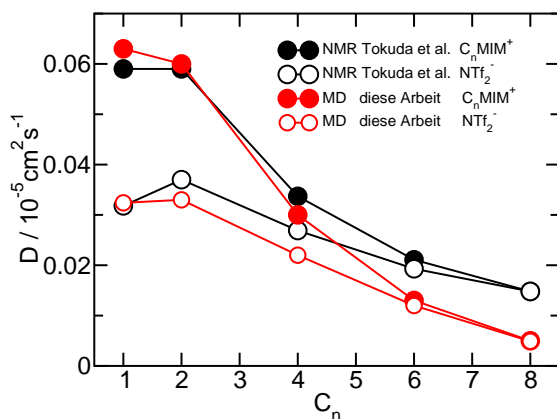


Abbildung 5.19: Simulierte und experimentelle [8, 7, 6] Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Familie $[C_nMIM][NTf_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) als Funktion der Kettenlänge n bei 303 K.

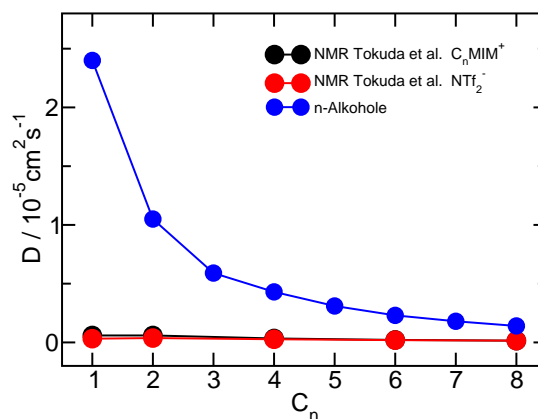


Abbildung 5.20: Vergleich der experimentellen Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Familie $[C_nMIM][NTf_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) mit den experimentellen Werten von n-Alkoholen [74, 75, 76] bei 303K.

Vergleicht man die kettenlängenabhängigen Diffusionskoeffizienten der beiden IL-Ionen mit denen von n-Alkoholen (Abbildung 5.20), fällt bei kleinen Kettenlängen der um ein Vielfaches höhere Diffusionskoeffizient der Alkohole auf. In diesem Bereich bestimmen die polaren Molekülteile beider Substanzen deren Diffusion. Sowohl die größere Molmasse, als auch die Ladung der IL-Moleküle fällt hier stark ins Gewicht, was zu einer drastischen Senkung des Diffusionskoeffizienten der IL relativ zu denen der Alkohole führt. Zu größeren Kettenlängen hin nähern sich sowohl die Steigungen der beiden Kurven, als auch die Absolutwerte der Diffusions-Koeffizienten einander an. Mit

wachsender Kettenlänge bilden sich in beiden Substanzen verstärkt unpolare Domänen, während die polaren Domänen nahezu unverändert bleiben. Im Bereich großer Kettenlängen bestimmen schließlich die unpolaren Domänen die Diffusion. Die durch die Kationkette gebildeten unpolaren Domänen üben also einen entscheidenden Einfluss auf die translatorische Dynamik einer Ionischen Flüssigkeit aus.

Abbildung 5.21 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 1, 2, 4, 6, 8$. Wie zu erwarten steigen alle experimentellen und simulierten Daten mit steigender Temperatur an. Auch hier wird der Verlauf der experimentellen Daten bis zu einer Kettenlänge von vier sehr gut wiedergegeben. Für eine Kettenlänge von acht und einer Temperatur von 383 K liegt die Abweichung allerdings bei 58 %. Wie schon erwähnt führt eine erhöhte Flexibilität der Kationkette zu einer verbesserten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Gerade bei hohen Temperaturen reicht diese Verbesserung allerdings nicht aus, um die experimentellen Werte zu beschreiben. Die Ursache für die zu beobachtenden Abweichungen bei hohen Temperaturen können die im MD-Kraftfeld nicht berücksichtigten quantenmechanischen Effekte sein. So verändert z.B. die Verlängerung der Kationkette die Polarisierbarkeit der Ringprotonen, was zu veränderten Kation-Anion-Wechselwirkungen führt. Ein solcher Effekt kann mit einem MD-Kraftfeld nicht berücksichtigt werden.

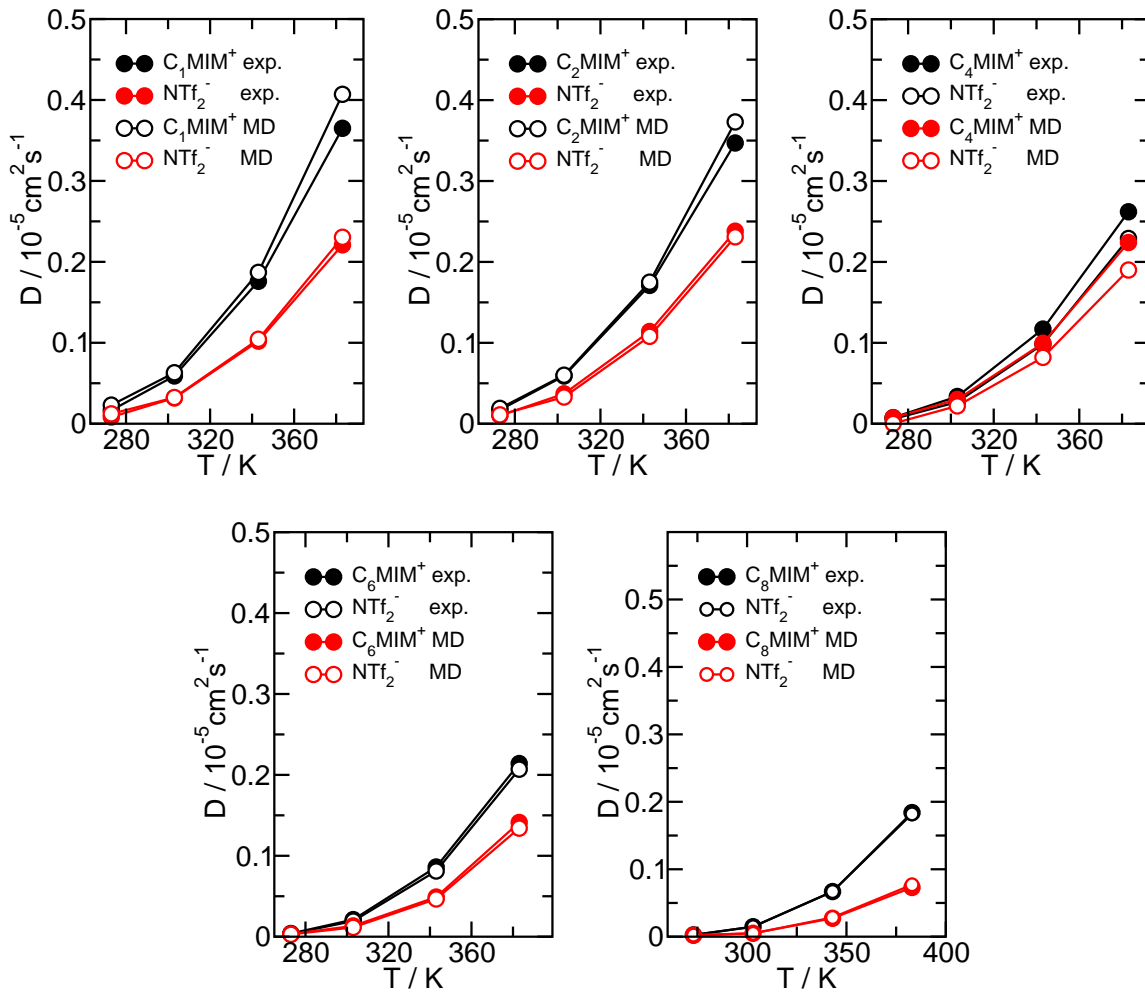


Abbildung 5.21: Simulierte und experimentelle [8, 7, 6] Selbstdiffusionskoeffizienten der IL-Familie $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) als Funktion der Temperatur und der Kettenlänge.

Der Anstieg der Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion mit steigender Temperatur wird in Abbildung 5.22 anhand des zeitlichen Verlaufs der Position des Masseschwerpunktes eines IL-Kations über eine Zeitspanne von 3 ns bei den Temperaturen 273 K, 303 K und 383 K verdeutlicht. Während sich das Kation bei 273 K fast nur auf der Stelle bewegt, ist bei 383 K eine Bewegung des Kations durch die gesamte Box zu beobachten. Bei 383 K führt das beobachtete Kation eine Art „Sprungdiffusion“ aus. Auf dieses Phänomen wird in Abschnitt 5.5 näher eingegangen.

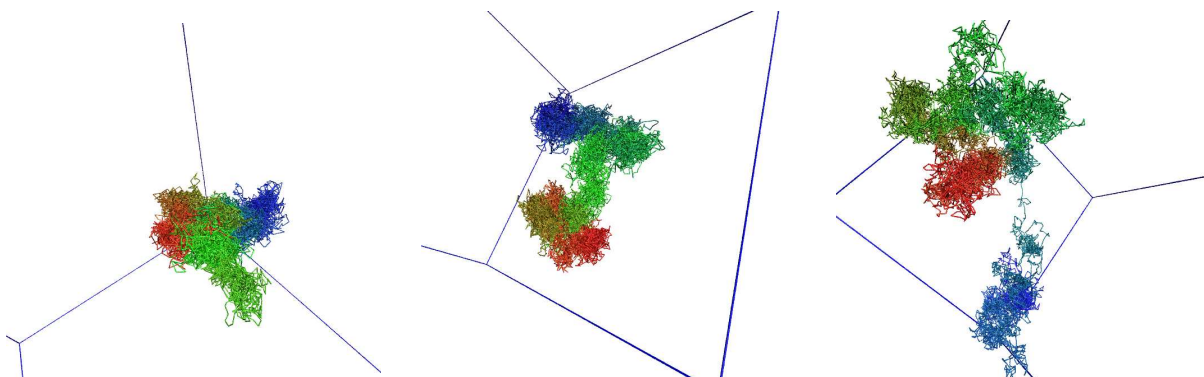


Abbildung 5.22: Zeitlicher Verlauf der Position des Masseschwerpunktes eines Kations des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ über 3 ns (dargestellt in Schritten von 0,1 ps). Die Temperaturen betragen 273 K (links), 303 K (Mitte) und 383 K (rechts). Der Verlauf der Molekülbewegung ist farblich gekennzeichnet (von blau über grün zu rot). Die blauen Geraden stellen die Boxgrenzen dar.

5.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die hohe elektrische Leitfähigkeit sowie das große elektrochemische Fenster der $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Familie machen diese ILs zu viel versprechenden Elektrolyten. Sowohl in elektrochemischen Reaktionen als auch in der Batterie- und Solarzellforschung finden sie vielfältige Anwendungen. Des Weiteren kann die Bestimmung elektrischer Leitfähigkeiten verschiedener ILs und IL-Mischungen ein größeres Verständnis der kollektiven Dynamik der flüssigen IL-Phase liefern.

In den letzten Jahren wurde große Aufmerksamkeit auf die experimentelle Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit reiner ILs gelegt [7, 8, 23, 77]. Dabei wurden unter anderem von Tokuda et al. [6, 7, 8] zwei Wege beschritten. Zum einen wurden aus NMR Messungen erhaltene Diffusionskoeffizienten zur Berechnung der Leitfähigkeit mittels der Nernst-Einstein-Gleichung (Gleichung 4) verwendet. Zum anderen wurde mittels Impedanzmessung die Leitfähigkeit direkt gemessen.

Außerdem wurden bereits elektrische Leitfähigkeiten mittels MD-Simulation berechnet [78, 79]. Bei den untersuchten ILs handelte es sich um $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NO}_3]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$.

Da die simulierten Diffusionskoeffizienten und damit ebenfalls die mittels der Nernst-Einstein-Gleichung berechnete Leitfähigkeit von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ die experimentellen Werte sehr gut wiedergeben, ist es von großem Interesse, ob die Ergebnisse der Ionenkorrelationen zulassenden Leitfähigkeitsberechnungen (Gleichung 5) ebenfalls die experimentellen Daten der Impedanzmessung wiedergeben können.

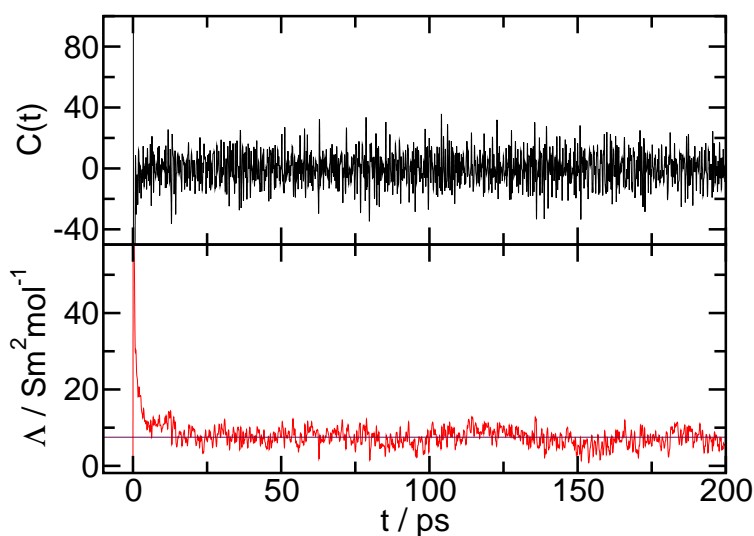


Abbildung 5.23: Oben: Korrelationsfunktion einer Simulation von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 343 K. Unten: In die elektrische Leitfähigkeit umgerechnetes Integral der Korrelationsfunktion.

In Abbildung 5.23 ist sowohl die aus der MD-Simulation berechnete Korrelationsfunktion, als auch deren Integral, umgerechnet in die elektrische Leitfähigkeit, gezeigt. Die horizontale schwarze Linie in der unteren Abbildung gibt den abgelesenen Wert der Leitfähigkeit an. Trotz des starken Rauschens der Korrelationsfunktion ist deren Integration möglich. Das Integral rauscht zwar ebenfalls stark, fällt aber auf einen konstanten, leicht bestimmbareren Wert ab.

Der Vergleich der temperaturabhängigen experimentellen mit den simulierten elektrischen Leitfähigkeiten ist in Tabelle 5.4 und Abbildung 5.24 gezeigt. Deutlich ist der

größere Abfall der Impedanzleitfähigkeitswerte relativ zu den mittels Nernst-Einstein-Gleichung berechneten experimentellen Leitfähigkeiten zu erkennen. Das gleiche Ergebnis liefern die in dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen. Sowohl die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Nernst-Einstein, als auch die mittels der Korrelationsfunktion berechneten Leitfähigkeiten stimmen in bemerkenswerter Weise mit den experimentellen Werten überein.

T / K	exp. (Imp)	exp. (Diff)	MD (Imp)	MD (Diff)
273	0,86	1,12	1,0	1,2
303	2,70	3,62	2,8	3,4
343	6,88	9,52	7,5	9,2
383	12,51	17,72	12,0	17,7

Tabelle 5.4: Experimentelle elektrische Leitfähigkeiten Λ in Sm^2/mol des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ von Tokuda et al. [7, 8] sowie aus MD-Simulationen dieser Arbeit als Funktion der Temperatur.

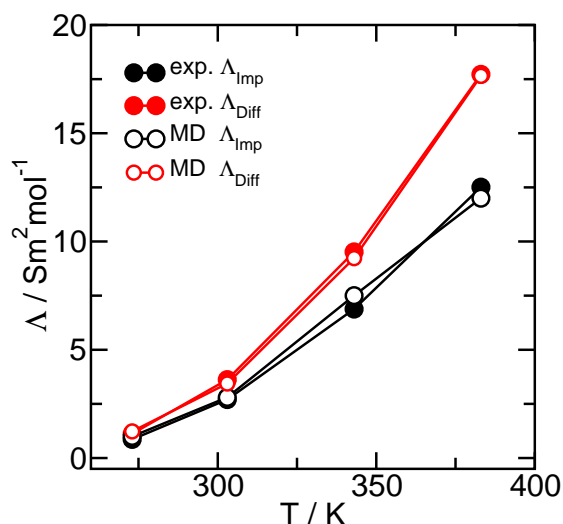


Abbildung 5.24: Vergleich zwischen experimentellen, elektrischen Leitfähigkeiten aus NMR- und Impedanz-Messungen von Tokuda et al. [7, 8] mit simulierten Werten des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

Der Vergleich der experimentellen mit den simulierten Daten in Abhängigkeit der Kation-Kettenlänge (Tabelle 5.5 und Abbildung 5.25) zeigt einen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit aller Kurven mit steigender Kettenlänge. Die Differenz zwischen den beiden experimentellen Kurven steigt von C_2 nach C_4 leicht an und wird zu größeren Kettenlängen wieder kleiner. Auch hier können die simulierten den Trend der experimentellen Werte wiedergeben. Bei großen Kettenlängen weichen die Absolutwerte beider simulierter Leitfähigkeiten allerdings von den experimentellen Werten ab; sie

liegen deutlich darunter. Die Abweichung der Werte nach Nernst-Einstein ist zu erwarten, da sie aus den simulierten Diffusionskoeffizienten gewonnen werden und diese ebenfalls mit steigender Kettenlänge von den experimentellen Diffusionskoeffizienten nach unten abweichen. Aber auch die Abweichung der mittels Korrelationsfunktion berechneten Werte relativ zu den experimentellen Impedanzmessungen ist verständlich. Denn wenn die IL-Ionen langsamer durch die flüssige Phase diffundieren, ist ihre Geschwindigkeit im Vergleich zum Experiment zu gering und damit sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit.

C_n	exp. (Imp)	exp. (Diff)	MD (Imp)	MD (Diff)
1	2,50	3,35	2,7	3,5
2	2,70	3,62	2,8	3,4
4	1,33	2,21	1,4	1,9
6	0,85	1,55	0,6	0,9
8	0,57	1,07	0,15	0,4

Tabelle 5.5: Experimentelle elektrische Leitfähigkeiten Λ in Sm^2/mol des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ von Tokuda et al. [7, 8] sowie aus MD-Simulationen dieser Arbeit als Funktion der Kationkettenlänge bei 303 K.

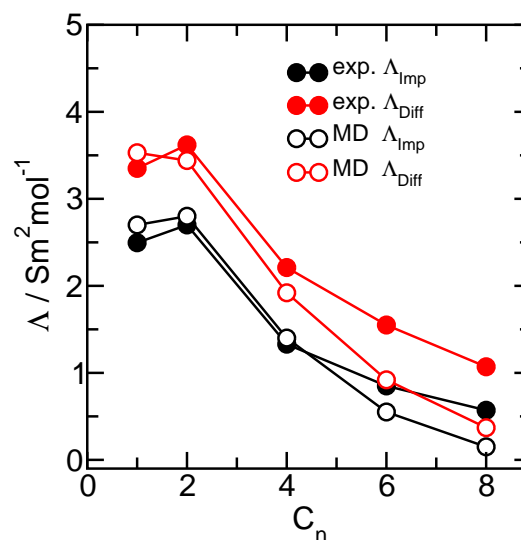


Abbildung 5.25: Vergleich zwischen experimentellen elektrischen Leitfähigkeiten aus NMR- und Impedanz-Messungen von Tokuda et al. [7, 8] mit simulierten Werten des $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Kettenlänge bei 303 K.

In Abbildung 5.26 ist das Verhältnis $\Lambda_{Imp}/\Lambda_{Diff}$ zwischen der durch Impedanzmessungen bzw. simulierte Korrelationsfunktion erhaltenen elektrischen Leitfähigkeit und der mittels Nernst-Einstein-Gleichung bestimmten elektrischen Leitfähigkeit gezeigt.

Beide Kurven fallen mit steigender Temperatur ab, was auf eine ansteigende Korrelation der IL-Ionen schließen läßt.

Aus den temperatur- bzw. kettenlängenabhängigen Strukturuntersuchungen der reinen IL (Abschnitt 5.1.2) geht hervor, daß mit steigender Temperatur bzw. Kettenlänge die Konzentration an Molekülmonomeren und -trimeren ansteigt (Abbildung 5.11). Von diesem statischen Standpunkt aus betrachtet müßte die Erhöhung der Konzentration geladener Teilchen zu einem größeren temperaturabhängigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führen, als tatsächlich zu beobachten ist. Stattdessen sind die mittels Korrelationsfunktion berechneten Leitfähigkeiten wesentlich kleiner. Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man das Problem vom dynamischen Standpunkt aus betrachtet. Mit steigender Temperatur brechen die Wasserstoffbrücken der Ringprotonen verstärkt auf und es wird damit immer mehr Kationen und Anionen ermöglicht, zusammen in die gleiche Richtung zu diffundieren. Diese Bildung von Ionenpaaren führt zu einer Absenkung der Konzentration geladener Teilchen in der flüssigen Phase und damit zu einer Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit relativ zu der mittels der Nernst-Einstein-Gleichung bestimmten. Wenn dies der Fall ist, bedeutet der Abfall von $\Lambda_{Imp}/\Lambda_{Diff}$ mit steigender Temperatur gleichzeitig eine ansteigende Ionenpaarkonzentration. Dieses Ergebnis bestätigt somit die temperaturabhängigen FTIR-Messungen, aus denen ebenfalls ein Anstieg der Ionenpaarkonzentration mit steigender Temperatur hervorgeht.

Möglicherweise sind in MD-Simulationen mangels Berücksichtigung quantenmechanischer Effekte bei der Wasserstoffbrückenbildung eher die Coulomb-Wechselwirkungen und nicht die Wasserstoffbrücken für die Bildung und die Diffusion von Ionenpaaren verantwortlich. Daher kann bei der Analyse des Wasserstoffbrückennetzwerks keine signifikant ansteigende Ionenpaarkonzentration beobachtet werden. Inwieweit die Wasserstoffbrücken im realen System zur Ionenpaarbildung beitragen, kann mittels klassischer MD-Simulation nicht geklärt werden.

Die Kettenlängenabhängigkeit des Verhältnisses $\Lambda_{Imp}/\Lambda_{Diff}$ ist in Abbildung 5.27

dargestellt. Mit steigender Kettenlänge steigt die Kation-Anion-Korrelation und damit steigt ebenfalls die Ionenpaarkonzentration. Die größer werdenden unpolaren Domänen nehmen den Ionen in zunehmendem Maße die Möglichkeit, ihre nächsten Nachbarn zu wechseln und damit diffundieren verstärkt Kation und Anion gemeinsam in die gleiche Richtung. Folglich sinkt wiederum die Konzentration geladener Teilchen und Λ_{Imp} sinkt relativ zu Λ_{Diff} ab.

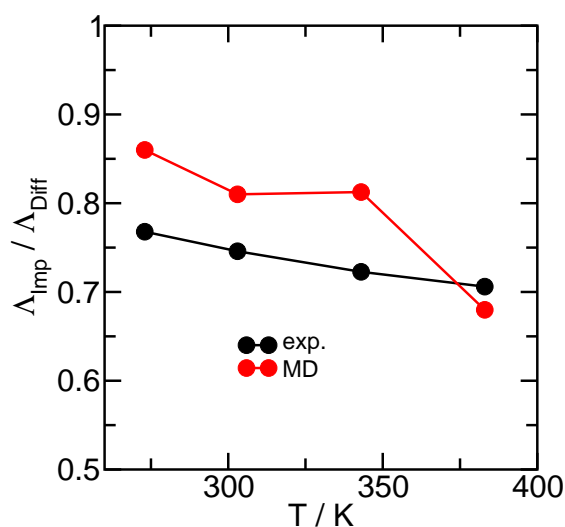


Abbildung 5.26: Experimentelles und simuliertes Verhältnis zwischen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt aus Impedanzmessungen Λ_{Imp} und aus Diffusionskoeffizienten Λ_{Diff} für $[C_2MIM][NTf_2]$ als Funktion der Temperatur.

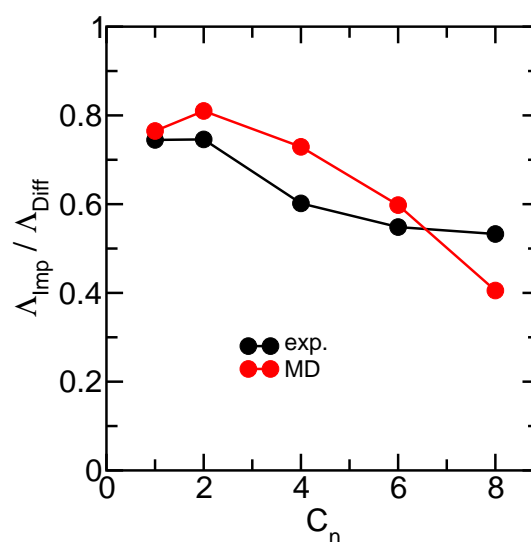
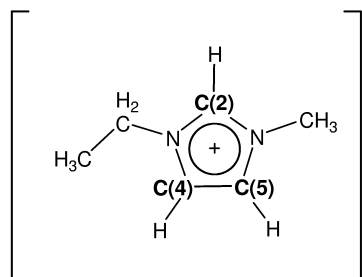


Abbildung 5.27: Experimentelles und simuliertes Verhältnis zwischen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt aus Impedanzmessungen Λ_{Imp} und aus Diffusionskoeffizienten Λ_{Diff} für $[C_nMIM][NTf_2]$ als Funktion der Kettenlänge bei 303 K.

5.2.3 Umorientierungszeit

Die aus MD-Simulationen berechenbare Umorientierungszeit von Molekülen kann direkt mit NMR-Relaxationsraten in Verbindung gebracht werden. In dieser Arbeit [44] wurde der Fokus auf den Vektor entlang der C(2)-H Bindung des Imidazolium-Kations gelegt (Abbildung 5.28). Mittels der Deuteron-Relaxationsrate $\frac{1}{T_{CD}}$ wird die Wechselwirkung

zwischen der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradiententensors eq_{zz} in C(2)-D Richtung und dem Kernquadrupolmoment eQ des Deuteriums gemessen [80]. Es ist bekannt, daß eq_{zz} fast entlang der C(2)-D Bindung zeigt, so daß man eine ähnliche Information aus Experiment und Simulation erhält. Da die Umorientierungszeiten aus MD-Simulation und NMR-Messungen die gleiche Dynamik beschreiben, können sie also, wie in Abbildung 5.29 geschehen, miteinander verglichen werden. Die expliziten Werte können Tabelle 5.6 entnommen werden.



$\tau(\text{NMR}) / \text{ps}$	$\tau(\text{MD}) / \text{ps}$
	185 (273 K)
46,6 (300 K)	57 (303 K)
30,7 (310 K)	
23,1 (320 K)	
18,7 (329 K)	
12,8 (339 K)	
12,4 (346 K)	18 (343 K)
	8 (383 K)

Abbildung 5.28: Nomenklatur der Ringkohlenstoffe.

Tabelle 5.6: Experimentelle Umorientierungszeiten τ des C_2MIM^+ Kations von Wulf et al. [12] sowie aus MD-Simulationen dieser Arbeit als Funktion der Temperatur.

Es kann eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment beobachtet werden. Die aus dem Experiment gewonnenen Zeiten τ sind ein wenig kleiner als die simulierten Werte. Allerdings wurden wie in Abschnitt 3.1.2 diskutiert die NMR-Umorientierungszeit des Kations in einer Mischung von 1 Gew.% D_2O in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bestimmt [12]. Wenn, wie in Abschnitt 5.7.3 beschrieben, 1 Gew.% Wasser gelöst in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ simuliert wird, stimmen experimentelle und simulierte Werte perfekt

überein. Die Temperaturabhängigkeit der Umorientierung der reinen IL wird ebenfalls sehr gut beschrieben. Die aus der logarithmischen Auftragung von τ über $\frac{1}{T}$ (Abbildung 5.29 rechts) erhaltene experimentelle Aktivierungsenergie von ca. $27,9 \frac{kJ}{mol}$ stimmt sehr gut mit der simulierten Aktivierungsenergie von $27,6 \frac{kJ}{mol}$ überein. Es kann also gezeigt werden, daß nicht nur die translatorische, sondern auch die rotatorische Dynamik von $[C_2MIM][NTf_2]$ mit dem in dieser Arbeit parametrisierten Kraftfeld exzellent beschrieben werden kann.

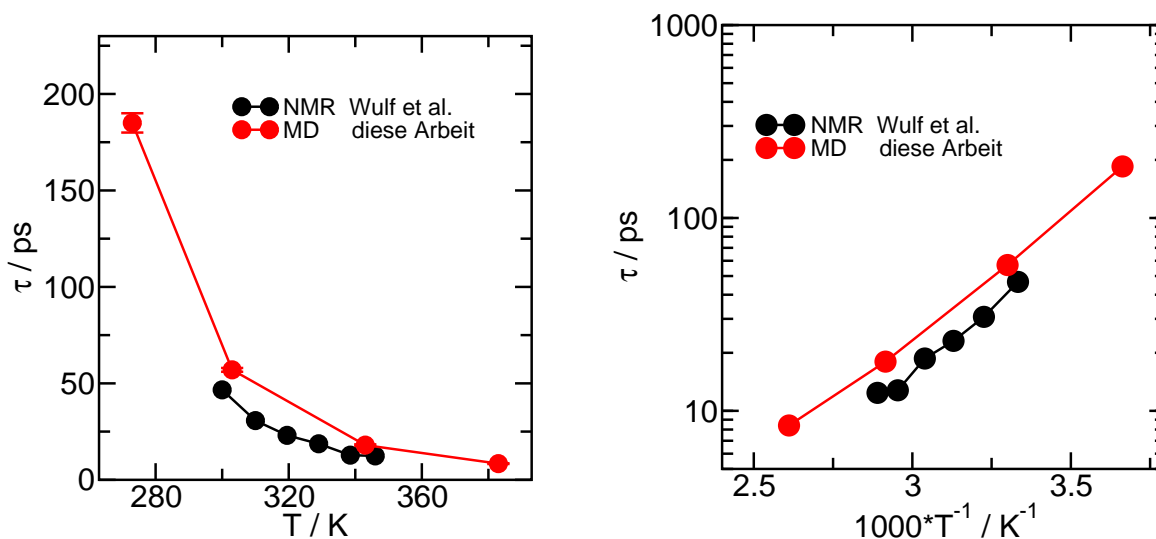


Abbildung 5.29: Links: Simulierte und aus NMR-Messungen bestimmte Umorientierungszeiten τ des C(2)H-Vektors des Kations in $[C_2MIM][NTf_2]$ als Funktion der Temperatur. Rechts: Logarithmische Auftragung von τ über $1000/T$. Arrhenius Verhalten der Umorientierungszeit kann beobachtet werden.

Wegen der stärkeren Wechselwirkung des C(2)H mit dem Anion sollte dessen Umorientierungszeit größer als die des C(4)H und C(5)H sein. Diese Überlegung findet in Abbildung 5.30 ihre Bestätigung. Vor allen Dingen bei 273 K ist eine Aufspaltung der Umorientierungszeit der drei Ringprotonen zu erkennen. Dabei ist die Dynamik des der Ethyl-Kette benachbarten C(4)H deutlich schneller als die des der Methyl-Kette benachbarten C(5)H. Aus sterischen Gründen ist also die Bindung über C(4)H benach-

teilt. Mit steigender Temperatur allerdings wird der Dynamikunterschied zwischen den Ringprotonen aufgehoben; alle Protonen orientieren sich gleichermaßen um.

Das NTf_2^- Anion besitzt zwei Rotationsachsen. Die Rotation um die Längsachse kann durch den S-O-Vektor, die Rotation um die Querachse durch den S-N-Vektor charakterisiert werden. Die Umorientierungszeiten der beiden Anion-Vektoren unterscheiden sich bei 273 K stark und nähern sich mit steigender Temperatur einander an (Abbildung 5.31). Dabei ist die Umorientierung des S-N-Vektors über den gesamten Temperaturbereich langsamer, als die der C(2)H und S-O-Vektoren, während die Umorientierungszeit des S-O-Vektors bei 473 K mit der des C(2)H identisch ist. Die größere Dynamik des S-O-Vektors kann durch die leicht mögliche Konformationsänderung des Anions erklärt werden. Mit steigender Temperatur sinkt die Dichte des Systems, die Beweglichkeit des Anions steigt und die Umorientierung der einzelnen betrachteten Vektoren nähern sich einander an.

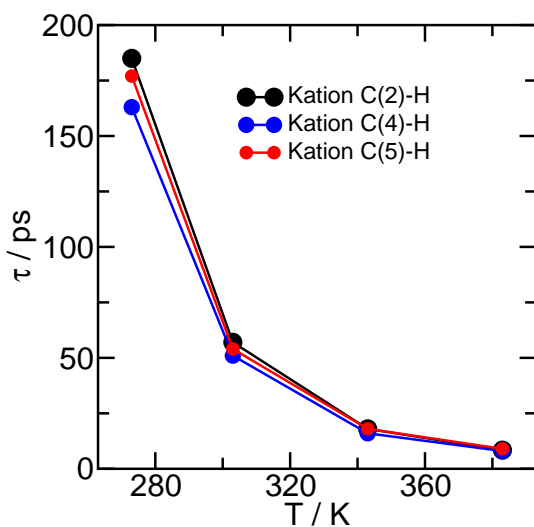


Abbildung 5.30: Simulierte Umorientierungszeiten τ der C(2)H-, C(4)H- und C(5)H-Vektoren des Kations in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

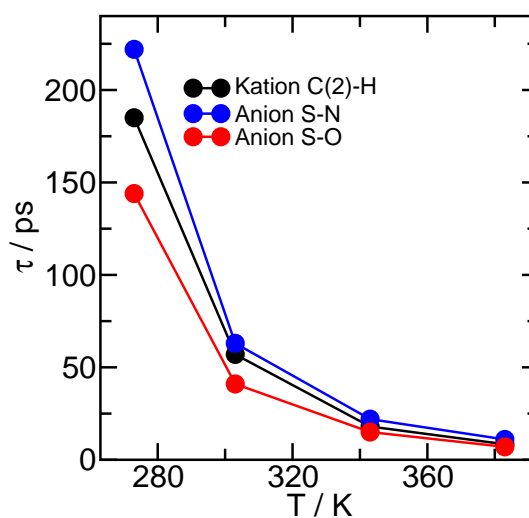


Abbildung 5.31: Simulierte Umorientierungszeiten τ des C(2)H-Vektors des Kations, sowie der S-N- und S-O-Vektoren des Anions in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Temperatur.

Mit steigender Kettenlänge ist ein starker Anstieg der Umorientierungszeit des C(2)H zu beobachten (Abbildung 5.32). Bei höheren Temperaturen schwächt sich dieser Trend

ab. Durch die mit steigender Kettenlänge fortschreitende Bildung unpolarer Domänen, in die die Ketten der IL-Kationen hineinragen, wird die Rotationsdynamik der Kationringe stark herabgesetzt. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine erhöhte Beweglichkeit der Kationketten und so sinkt für jede Kettenlänge die Umorientierungszeit des C(2)H.

Die C(4)H- und C(5)H-Vektoren zeigen mit steigender Kettenlänge einen fast identischen Verlauf wie der C(2)H-Vektor (Abbildung 5.33). Bei einer Kettenlänge von acht tritt allerdings derselbe Effekt wie bei einer Absenkung der Temperatur auf: Die Umorientierungszeiten der drei Ringprotonen spalten sich auf. Das C(4)H kann sich nicht so stark bewegen, da es der langen, in die unpolaren Domänen eingebundenen Kationkette benachbart und deshalb wesentlich stärker fixiert ist.

Der Effekt, den die in die unpolaren Domänen eingebundenen Kationketten ausüben, bewirkt eine starke Herabsetzung der Rotationsdynamik des Kationrings. Infolgedessen ist seine Umorientierungszeit deutlich größer als die der beiden Vektoren des Anions (Abbildung 5.34).

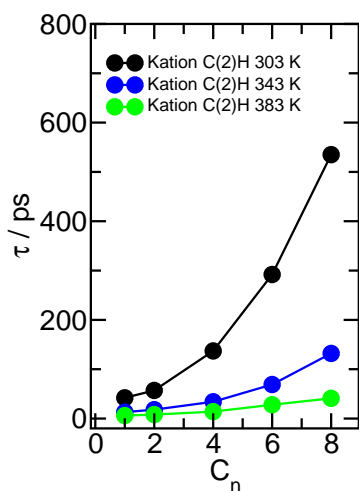


Abbildung 5.32: Simulierte Umorientierungszeiten τ des C(2)H-Vektors des Kations in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Kettenlänge bei drei verschiedenen Temperaturen.

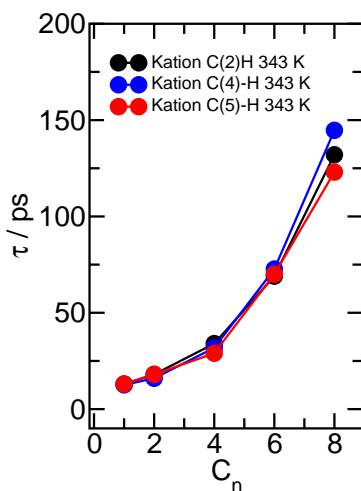


Abbildung 5.33: Simulierte Umorientierungszeiten τ der C(2)H-, C(4)H- und C(5)H-Vektoren des Kations in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Kettenlänge bei 343 K.

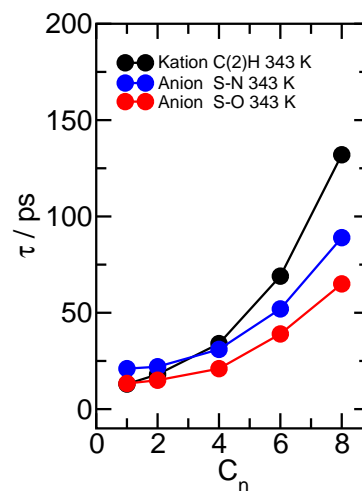


Abbildung 5.34: Simulierte Umorientierungszeiten τ des C(2)H-Vektors des Kations, sowie der S-N- und S-O-Vektoren des Anions in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Kettenlänge bei 343 K.

5.2.4 Viskosität

Wie aus verschiedenen Veröffentlichungen [13, 81] hervorgeht, ist die Berechnung der Scherviskosität mittels Gleichgewichts-Molekulardynamik mit steigender Viskosität der simulierten Flüssigkeit zunehmend erschwert. Trotzdem konnte in dieser Arbeit [44] die Viskosität von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $n = 1, 2, 4$ bemerkenswert gut bestimmt werden.

In Abbildung 5.35 sind die berechneten Autokorrelationsfunktionen aller Drucktensorkomponenten für $[C_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei vier verschiedenen Temperaturen dargestellt. Schon auf den ersten Blick fällt das starke, mit steigender Temperatur geringfügig abnehmende Rauschen auf. Trotzdem ist es möglich, diese Funktionen zu integrieren. In Abbildung 5.36 ist das in die Viskosität umgerechnete Integral der Autokorrelationsfunktion in Abhängigkeit von der Simulationsdauer dargestellt. Die Umrechnung erfolgt gemäß der Green-Kubo-Gleichung (Gleichung 9) mit $C(t) = \langle P_{\alpha\beta}(t)P_{\alpha\beta}(0) \rangle$.

Die horizontalen schwarzen Linien geben den experimentellen Wert der Viskosität gemessen von Jacquemin et al. [15] bei der entsprechenden Temperatur, die vertikale Linie den Ablesezeitpunkt der simulierten Viskosität an.

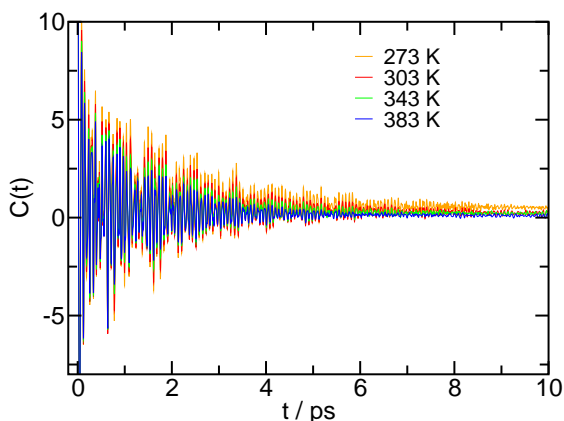


Abbildung 5.35: Autokorrelationsfunktion aller Drucktensorkomponenten, berechnet mit Gleichung 9 mit ansteigender Temperatur.

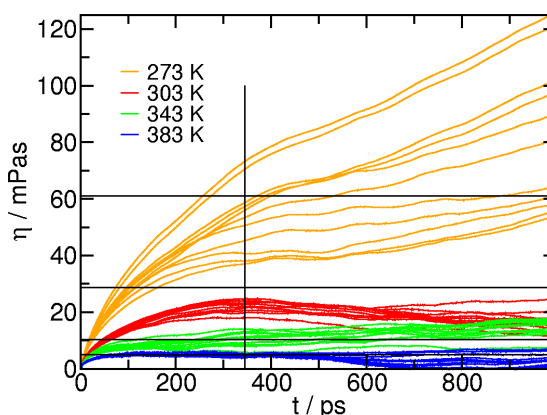


Abbildung 5.36: Integral der Autokorrelationsfunktion umgerechnet in die Viskosität als Funktion der Simulationszeit mit ansteigender Temperatur.

Offensichtlich sind die simulierten Ergebnisse oberhalb von 303 K gut auswertbar. Bei 273 K ist keine Konvergenz der Autokorrelationsfunktion auf den Wert Null zu beobachten. Die Viskosität ist hier schon zu hoch, um mit der Gleichgewichts-MD berechnet werden zu können.

η (Crosthwaite et al.)	η (Tokuda et al.)	η (Jacquemin et al.)	η (MD)
52 (283 K)	61 (283 K)		
36 (293 K)	39 (293 K)	40,1 (293,4 K)	
26 (303 K)	27 (303 K)	28,7 (303,5 K)	22 (303 K)
19 (313 K)	19 (313 K)	21,1 (313,0 K)	
15 (323 K)	15 (323 K)	16,2 (322,6 K)	
12 (333 K)	12 (333 K)	12,7 (332,1 K)	
9 (343 K)	9 (343 K)	10,3 (341,4 K)	9 (343 K)
		8,5 (350,8 K)	
		7,2 (360,2 K)	
		6,2 (369,2 K)	
		5,0 (378,9 K)	
		4,1 (388,2 K)	5 (383 K)

Tabelle 5.7: Experimentelle Viskositäten von [C₂MIM][NTf₂] von Crosthwaite et al. [82], Tokuda et al. [6, 7, 8] und Jacquemin et al. [15] sowie Viskositäten aus MD-Simulationen dieser Arbeit in mPas.

Die so erhaltenen Viskositäten werden in Tabelle 5.7 und Abbildung 5.37 mit experimentell gemessenen Viskositäten verglichen. Bis herunter zu 303 K kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Werten gefunden werden. Die ebenfalls in Abbildung 5.37 gezeigte Arrhenius-Auftragung ergibt eine Aktivierungsenergie von $21,7 \frac{kJ}{mol}$, welche nur leicht von dem experimentellen Wert $23,2 \frac{kJ}{mol}$ abweicht.

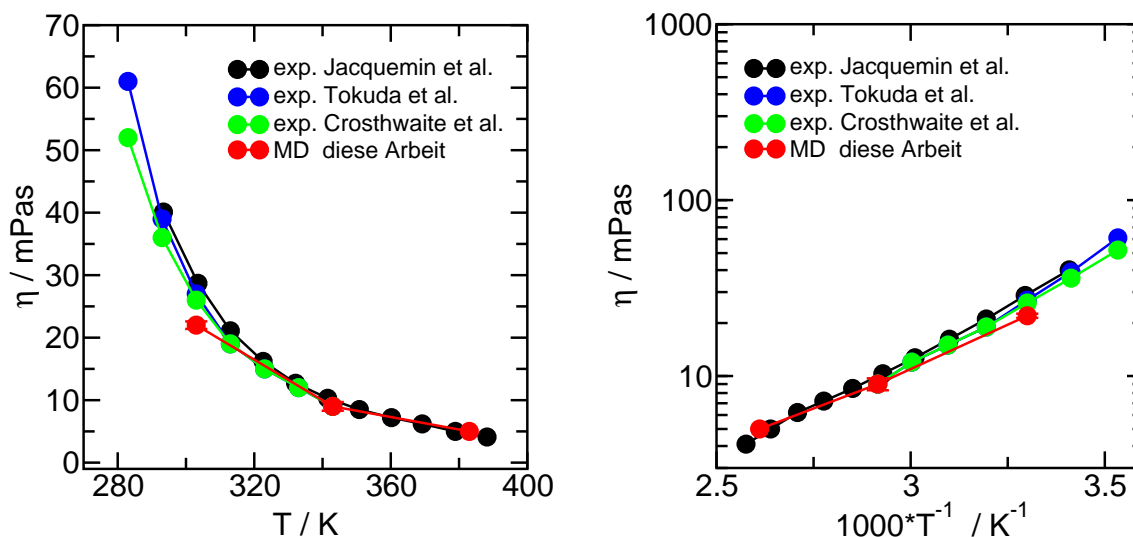


Abbildung 5.37: Links: Simulierte und gemessene Viskositäten von $[C_2MIM][NTf_2]$ als Funktion der Temperatur. Rechts: Logarithmische Auftragung von η über $1000/T$. Arrhenius-Verhalten der Viskosität kann beobachtet werden.

In Abbildung 5.38 sind die simulierten und experimentellen Viskositäten kettenlängenabhängig aufgetragen. Leider liegen für 383 K keine experimentellen Werte vor, weshalb der Vergleich nur bei zwei Temperaturen durchführbar ist. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung bei hoher Temperatur und geringer Kettenlänge. Je kleiner die Temperatur bzw. größer die Kettenlänge wird, desto schlechter wird die Übereinstimmung. Ob diese Abweichungen der schlechter werdenden Auswertbarkeit der Drucktensorkomponenten, oder eventuellen Schwächen des Kraftfeldes geschuldet sind, kann nicht eindeutig entschieden werden. Allerdings deuten die bei geringen Temperaturen sehr guten Übereinstimmungen der Diffusionskoeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Kationumorientierungszeit auf mangelnde Auswertbarkeit als Ursache für die ansteigenden Abweichungen hin.

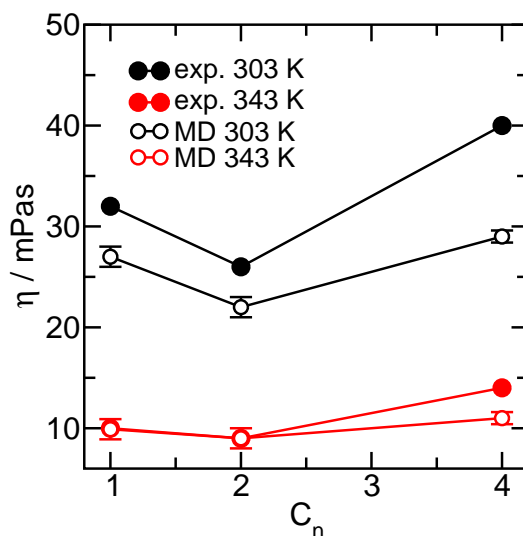


Abbildung 5.38: Simulierte und gemessene [82] Viskositäten $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n=1,2,4,6,8$) als Funktion der Kettenlänge.

5.3 Verdampfungsenthalpie erhalten durch Molekulardynamik-Simulation

Entgegen dem gewöhnlich vorherrschenden Bild, ILs besäßen keinen meßbaren Dampfdruck, wurde erstmals von Earle et al. [83] die Destillation von ILs unter vermindertem Druck gezeigt. Diese Erkenntnis eröffnet neue Möglichkeiten für Gasphasenprozesse, an denen ILs beteiligt sind. Dazu gehört die Aufreinigung von ILs, die Hochtemperaturkristallisierung sowie neue Syntheserouten. Vor allen Dingen für die Anwendung dieser Prozesse in der chemischen Industrie ist die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie von entscheidender Bedeutung. Außerdem ist sie wichtig zur Validierung von MD-Kraftfeldern.

Für die $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Familie sind kürzlich experimentelle Verdampfungsenthalpien, erhalten durch Messungen der Oberflächenspannung [18], mittels der Knudsen-Zelle [18], durch hochpräzise Mikrokalorimetrische Messungen [19] und durch Massenspektroskopische Messungen [17], veröffentlicht worden. Diskutiert werden diese Ergebnisse in einem Highlight der Angewandten Chemie [84]. Die experimentellen Werte aller aufgeführten Veröffentlichungen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst und in Abbildung 5.39

einander gegenübergestellt. Zusätzlich sind in der gleichen Abbildung Verdampfungsenthalpien aus zwei MD-Simulationen verschiedener Autoren, sowie aus MD-Simulationen mit dem in dieser Arbeit parametrisierten Kraftfeld gezeigt. Santos et al. [19] benutzen das von Lopes et al. entwickelte Kraftfeld. Kelkar et al. [85, 86] kombinierten das Kraftfeld für das NTf_2^- Anion von Lopes et al. mit einem leicht veränderten Kation.

C_n	TPD	Knudsen	Oberfl. Spannung	Mikr. Kalorimetrie	MD Santos et al.	MD Kelkar et al.	MD diese Arbeit
1							132,1
2	134	135,3	136,1	136	159	146	130,6
3				147	172		
4	134	136,2	134,6	155	174	151	135,1
5				162	179		
6	139	139,8	141,6	173	184	157	143,8
7				180	186		
8	149	150	149	192	201	162	153,6

Tabelle 5.8: Experimentelle Verdampfungsenthalpien von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n=1-8$) von Armstrong et al. [17] (TPD), Zaitsau et al. [18] (Knudsen), Zaitsau et al. [18] (Oberflächenspannung) und Santos et al. [19] (Mikrokalorimetrie) sowie Verdampfungsenthalpien aus MD-Simulationen von Santos et al. [19], Kelkar et al. [85] und in dieser Arbeit durchgeführt für 298 K in kJ/mol.

Beim Vergleich der experimentellen Werte untereinander ist zu erkennen, daß die Verdampfungsenthalpie mit steigender Kettenlänge ansteigt. Außerdem weichen die aus mikrokalorimetrischen Messungen erhaltenen Werte von Santos et al. (hell grün) deutlich von den übrigen Werten ab. Während alle anderen experimentellen Werte von ca. 135 kJ/mol für $n=2$ bis ca. 150 kJ/mol für $n=8$ ansteigen, zeigen die experimentellen Werte von Santos et al. einen Anstieg von 136 - 192 kJ/mol. Eine Erklärung für diese Abweichung zu finden, ist nicht Teil dieser Arbeit. Allerdings versuchen die Autoren, ihre experimentellen Ergebnisse mittels MD-Simulationen (dunkelgrün) zu untermauern.

Wie schon in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, überschätzt das Kraftfeld von Lopes et al. die intermolekularen Wechselwirkungen sehr stark, was unter anderem zu überschätzten Verdampfungsenthalpien führt. In diesem Fall ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten also eher ein Hinweis auf vertrauensunwürdige experimentelle Daten. Das Kraftfeld von Kelkar et al. kann den Anstieg der Verdampfungsenthalpie mit steigender Kettenlänge gut beschreiben. Quantitativ stellt dieses Kraftfeld ebenfalls eine Verbesserung dar. Allerdings wird die Verdampfungsenthalpie immer noch um 7 - 8 % überschätzt.

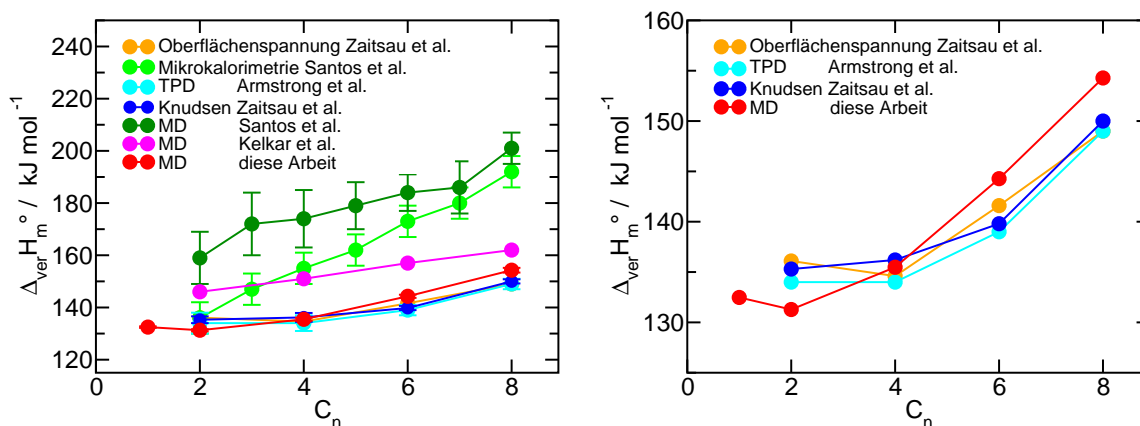


Abbildung 5.39: Molare Standard-Verdampfungsenthalpien von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ aufgetragen gegen die Kationkettenlänge C_n bei 298 K. Links: Gesamtdarstellung aller Werte. Rechts: Vergleich der experimentellen mit den in dieser Arbeit simulierten Werten in vergrößertem Ausschnitt.

Dagegen stimmen die in dieser Arbeit [44, 87] simulierten Verdampfungsenthalpien (rot) mit einer Abweichung von 2 - 3 % sehr gut mit den experimentellen Daten von Armstrong et al. [17] und Zaitsau et al. [18] überein (Abbildung 5.39 rechts). Diese Übereinstimmung ist deshalb bemerkenswert, da die Verdampfungsenthalpie nicht in die Kraftfeld-Parametrisierung einbezogen worden ist. Die geringen simulierten Verdampfungsenthalpien sind die Folge der Anpassung der intermolekularen Wechselwirkungen des in dieser Arbeit entwickelten Kraftfeldes an experimentelle dynamische Größen (Selbstdiffusion und Kation-Umorientierungszeit). Die simulierten, dynamischen und

thermodynamischen Größen ergeben also ein stimmiges Bild der IL-Eigenschaften. Auf die geringe Abnahme der Verdampfungsenthalpie von $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ nach $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ wird später noch näher eingegangen.

Um die Verdampfungsenthalpie berechnen zu können, muß die Struktur der IL-Cluster in der Gasphase bekannt sein. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, wird in dieser Arbeit ein einzelnes Ionenpaar im Vakuum simuliert. Dieses ohne periodische Randbedingungen simulierte Ionenpaar nimmt während der Simulation zwei verschiedene Konfigurationen ein. Abbildung 5.40 zeigt diese am Beispiel des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. In der bei weitem häufigsten Konfiguration nimmt das Anion die cis-Konformation ein, während das Kation mit allen drei Ringprotonen mit dessen Sauerstoffen wechselwirkt. Seltener ist die cis-Konformation des Anions und eine alleinige Wechselwirkung zwischen dem C(2)H des Kations und dem Anion zu beobachten. Die erste Konfiguration ist deshalb so stabil, da hier die am stärksten positiv bzw. negativ geladenen Atome aufeinander zeigen und so eine maximale Coulombwechselwirkung möglich ist.



Abbildung 5.40: Die Konfigurationen des im Vakuum ohne periodische Randbedingungen und ausgeschalteten translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden simulierten Ionenpaars des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

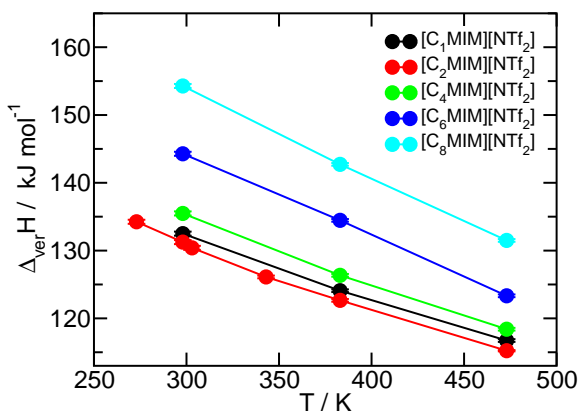


Abbildung 5.41: Temperaturabhängigkeit der molaren Verdampfungsenthalpien von $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n = 1, 2, 4, 6, 8$).

Die in Abbildung 5.41 gezeigten temperaturabhängigen Verdampfungsenthalpien von $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ sinken alle mit steigender Temperatur linear und fast parallel zueinander ab. Auffällig ist in dieser Abbildung, daß die Verdampfungsenthalpie des $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ über den gesamten Temperaturbereich über der des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ liegt. Eine MD-Simulation bietet die außergewöhnliche Möglichkeit, die einzelnen Beiträge zur Verdampfungsenthalpie, wie Lennard-

Jones-, Coulomb- und intramolekulare Wechselwirkungen getrennt voneinander zu betrachten.

So lassen sich aufschlussreiche Erkenntnisse über die energetischen Eigenschaften von ILs erhalten. Z.B. läßt sich die Frage klären, in welchem Maße die thermodynamischen Eigenschaften durch Coulomb- oder Van der Waals-Wechselwirkungen bestimmt werden und welche der beiden Energien für den Anstieg der Verdampfungsenthalpie mit steigender Kettenlänge verantwortlich sind. In Abbildung 5.42 werden die molaren Energiedifferenzen $\Delta_{\text{ver}} E_m$ zwischen Vakuum und kondensierter Phase von Lennard-Jones-, Coulomb-, intramolekularer (Summe aus Bindungs-, Winkel- und Diederwinkel-Energie, sowie intramolekularen Lennard-Jones- und Coulombenergien) und kinetischer Energie miteinander verglichen. Da die kinetische Energie sowohl des Ionenpaars im Vakuum, als auch der kondensierten Phase ausschließlich von der Temperatur abhängt und diese in beiden Fällen gleich ist, beträgt die Energiedifferenz der kinetischen Energie Null. Die Differenz der inneren Energie ist gleich der Summe aus Lennard-Jones-, Coulomb- und intramolekularer Energiedifferenz. Mit steigender Kettenlänge sinkt die Verdampfungsenthalpie von $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zu $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ leicht ab und steigt dann konstant an. Dieses Verhalten wird durch den Verlauf der dazugehörigen Coulomb- und Lennard-

Jones-Energien gut wiedergegeben. Die Coulomb-Energie bleibt konstant, wird also nicht von der wachsenden Kettenlänge beeinflusst.

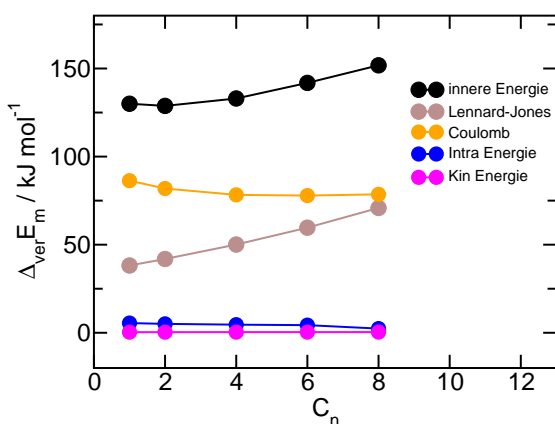


Abbildung 5.42: Kettenlängenabhängigkeit von innerer, Lennard-Jones-, Coulomb-, intramolekularer und kinetischer Energiedifferenz zwischen Vakuum und flüssiger Phase bei 298 K.

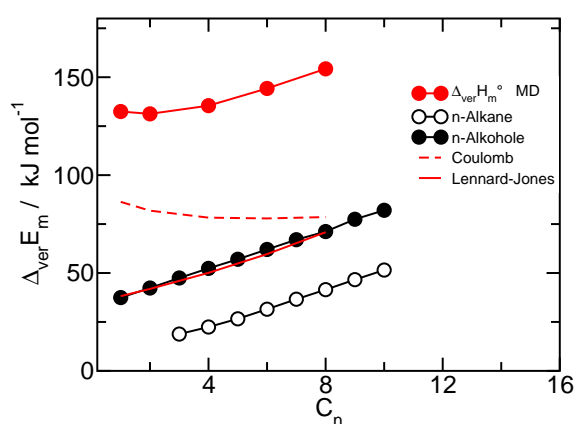


Abbildung 5.43: Vergleich der simulierten molaren Verdampfungsenthalpien von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n = 1,2,4,6,8$) mit den experimentellen Verdampfungsenthalpien der entsprechenden n-Alkane und n-Alkohole [88] bei 298 K. Zusätzlich sind die Differenzen der Lennard-Jones- und Coulombenergien zwischen Gas- und flüssiger Phase eingezeichnet.

Die Abnahme der Verdampfungsenthalpie von $[C_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ nach $[C_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ wird durch eine erhöhte Coulomb-Energie des $[C_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ verursacht. Dieser Effekt ist der Symmetrie des $C_1\text{MIM}^+$ Kations geschuldet. Die beiden Methylgruppen des Kations unterstützen die Coulomb-Energie. Ein ähnlicher Effekt wurde von Holbrey et al. [89] für die Schmelzpunkte von $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ gefunden. Der Schmelzpunkt sinkt beim Übergang von $[C_1\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zu $[C_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ um ca. 20 K. Der Anteil der Coulomb-Energie an der Verdampfungsenthalpie ist kleiner als für ein ausschließlich aus Ionen bestehendes System zu erwarten ist.

Während die Coulomb-Energie mit steigender Kettenlänge also konstant bleibt, steigt die Lennard-Jones-Energie stark an. Die intramolekularen Wechselwirkungen hingegen sind unabhängig von der Kettenlänge. Der Anstieg der Verdampfungsenthalpie

wird also ausschließlich durch die Lennard-Jones-Wechselwirkungen bestimmt. Sie zeigen dieselbe Steigung wie die Verdampfungsenthalpie.

Beim Vergleich der kettenlängenabhängigen Verdampfungsenthalpien der simulierten ILs mit den experimentellen Werten für n-Alkane und n-Alkohole (Abbildung 5.43) fällt auf, daß die Lennard-Jones-Wechselwirkungen der ILs mit steigender Kettenlänge den gleichen Anstieg wie die Verdampfungsenthalpien der n-Alkane und n-Alkohole aufweisen. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Verdampfungsenthalpie der $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Familie nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt wird. Aus der Literatur [90] ist ein Beitrag zur Verdampfungsenthalpie von $4,95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für jede CH_2 Gruppe sowohl für n-Alkane als auch für n-Alkohole bekannt. In dieser Arbeit wird mittels MD-Simulation für ILs ein Wert von $4,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ pro zusätzlicher CH_2 -Gruppe erhalten. Matulis et al. [91] zeigten, daß die Differenz der Verdampfungsenthalpien von n-Alkoholen und ihren analogen Alkanen bei 298 K mit $25,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ genau dem Energiebeitrag der Wasserstoffbrücken der Alkohole entspricht. In diesem Sinn kann man die simulierten Lennard-Jones-Energien als Summe aus Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken-Energie interpretieren. Die verbleibende Differenz zur Verdampfungsenthalpie ist dann die reine Coulomb-Energie.

Schaut man sich die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Energiedifferenzen an (Abbildung 5.44), dann nehmen alle Energien wie zu erwarten mit steigender Temperatur fast linear ab. Dabei trägt die Lennard-Jones-Energie mit 60 %, die Coulomb-Energie nur mit 40 % zum Absinken der Verdampfungsenthalpie bei. Das bedeutet, daß die unpolaren Domänen stärker als die polaren durch Temperaturerhöhung beeinflusst werden. Diese Beobachtung stimmt exakt mit den Ergebnissen der Struktur- und Dynamikuntersuchungen überein, denn mit steigender Temperatur konnte keine signifikante Veränderung z.B. der Paarkorrelationsfunktionen zwischen Ringprotonen und Anionsauerstoffen beobachtet werden.

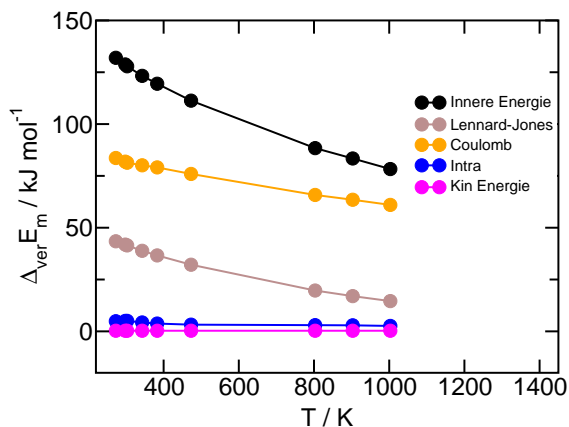


Abbildung 5.44: Temperaturabhängigkeit von innerer, Lennard-Jones-, Coulomb-, intramolekularer und kinetischer Energiedifferenz zwischen Vakuum und flüssiger Phase für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

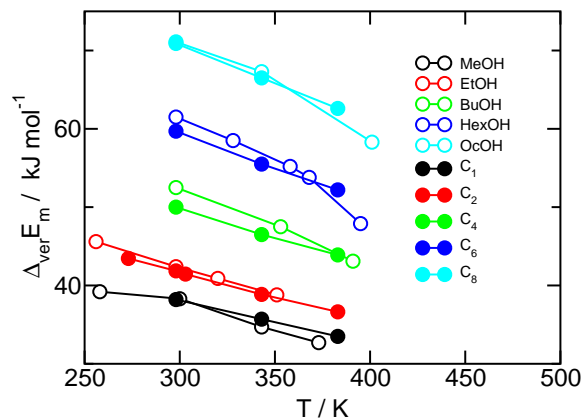


Abbildung 5.45: Vergleich der temperaturabhängigen Differenzen der Lennard-Jones-Energie von $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($n = 1, 2, 4, 6, 8$) mit den experimentellen Verdampfungsenthalpien der analogen n-Alkohole [88].

Ein Vergleich der temperaturabhängigen Lennard-Jones-Energien der ILs verschiedener Kettenlänge mit den temperaturabhängigen experimentellen Verdampfungsenthalpien der analogen n-Alkohole (Abbildung 5.45) zeigt für alle Spezies fast exakt dieselbe negative Steigung beider Energien. Dies zeigt noch einmal die Bedeutung der Van-der-Waals-Wechselwirkung für die Verdampfungsenthalpie Ionischer Flüssigkeiten.

Interessant ist auch die Frage, welche der beiden Phasen für die Veränderung der Energiedifferenz zwischen flüssiger Phase und Vakuum verantwortlich ist. In Abbildung 5.46 und 5.47 sind die absoluten Energien der Ionenpaare im Vakuum und in der flüssigen Phase kettenlängen- und temperaturabhängig aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß sich im Fall der Coulomb- und Lennard-Jones-Energien die Absolutwerte der flüssigen Phase ändern, während die des Vakuums nahezu konstant bleiben. Diese Beobachtung ist plausibel, da die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion sich im Vakuum mit steigender Kettenlänge im Gegensatz zur kondensierten Phase nicht stark ändern können. Es besteht hauptsächlich eine Wechselwirkung zwischen dem polaren Ring des Kations und den polaren Bereichen des Anions. Die Verlängerung der Kette am Kation

spielt erst eine Rolle, wenn Wechselwirkungen zwischen den Kationketten möglich sind, wie es nur in der flüssigen Phase der Fall ist.

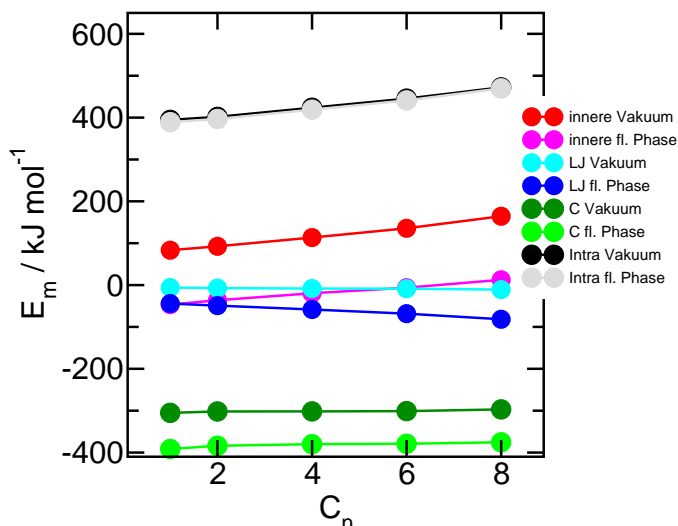


Abbildung 5.46: Kettenlängenabhängigkeit von innerer, Lennard-Jones-, Coulomb-, intramolekularer und kinetischer Energie eines einzelnen Ionenpaars im Vakuum und der flüssigen Phase bei 298 K.

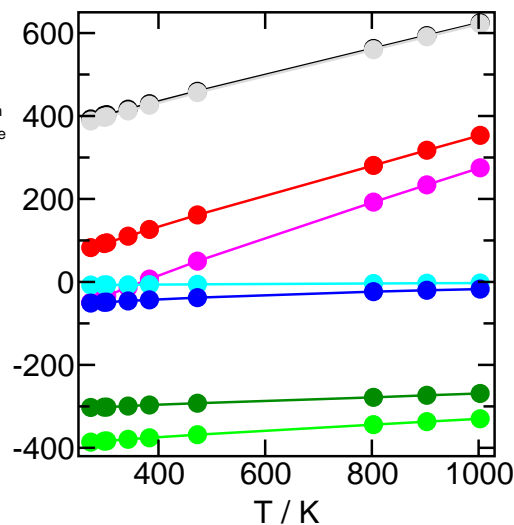


Abbildung 5.47: Temperaturabhängigkeit von innerer, Lennard-Jones-, Coulomb-, intramolekularer und kinetischer Energie eines einzelnen Ionenpaars im Vakuum und in flüssiger Phase für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

Da die Simulation im NPT-Ensemble durchgeführt wurde, läßt sich bei Annahme idealen Verhaltens der Gasphase die Wärmekapazität bei konstantem Druck mit $C_p = \Delta H / \Delta T$ berechnen. Für die Gasphase von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ergibt sich so ein Wert von $0,37 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$. Für die flüssige Phase ist $C_p = 0,443 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$. Für $\Delta C_p(298\text{K})$ erhält man so einen Wert von $-0,073 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$. Die Werte der übrigen ILs sind zusammen mit experimentellen Werten der flüssigen Phase in Tabelle 5.9 aufgeführt. Während die simulierten Werte der flüssigen Phase für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ die experimentellen unterschätzen, werden sie für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ überschätzt. Die Abweichungen von den experimentellen Werten sind wahrscheinlich der Annahme idealen Verhaltens der Gasphase geschuldet. Natürlich wechselwirken die sich in der Gasphase befindenden Ionenpaare noch relativ stark miteinander. Trotzdem geben die MD-Simulationen eine gute Abschätzung der Wärmekapazität.

	C_P (Vakuum)	C_P (fl. Phase)	ΔC_P	C_P (exp.) fl. Phase
[C ₁ MIM][NTf ₂]	0,353	0,451	-0,098	
[C ₂ MIM][NTf ₂]	0,370	0,443	-0,073	0,524 [92] 0,509 [93] 0,506 [94]
[C ₄ MIM][NTf ₂]	0,472	0,578	-0,106	0,536 [92] 0,567 [95]
[C ₆ MIM][NTf ₂]	0,536	0,665	-0,129	
[C ₈ MIM][NTf ₂]	0,608	0,747	-0,139	

Tabelle 5.9: Simulierte Wärmekapazitäten C_P des Ionenpaares im Vakuum und in der flüssigen Phase, sowie deren Differenz ΔC_P des [C_nMIM][NTf₂] (n=1,2,4,6,8) in $\frac{kJ}{molK}$. Zum Vergleich sind ebenfalls experimentelle Werte angegeben.

5.4 Ionenpaarbildung in reinen ILs sowie IL/Chloroform-Mischungen

Die Ionenpaarbildung beeinflusst in großem Maße die Löslichkeit chemischer Stoffe in Ionischen Flüssigkeiten. Des Weiteren ist dieses Phänomen von fundamentaler Wichtigkeit für die Kinetik von in ILs ablaufenden chemischen Reaktionen und für chemische Anwendungen wie die Ionenpaar-Chromatographie [96] oder ionenselektive Elektroden [97]. Über Hinweise auf Ionenpaarbildung in auf dem Imidazolium-Kation basierenden ILs, ist schon berichtet worden [98, 23, 99]. Eine Serie experimenteller und theoretischer Untersuchungen zeigt die Existenz starker Wasserstoffbrücken zwischen dem C(2)H Proton des Imidazolium Kations und dem IL-Anion [100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108]. Insbesondere die Lebensdauer der Ionenpaare ist von großem Interesse.

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie durch temperatur- und konzentrationsabhängige FTIR-spektroskopische Untersuchungen sowohl von reinen ILs als auch von IL/CDCl₃ Mischungen Informationen über Struktur, Stabilität und Dynamik der flüssigen IL-Phase erhalten werden können. Es wurden die vier ILs [C₂MIM][NTf₂], [C₄MIM][NTf₂], [C₂MIM][EtSO₄] und [C₂MIM][SCN] untersucht. Wegen ihrer verschieden großen Polaritäten und Viskositäten sind signifikante Unterschiede in der Ionenpaarbildung der einzelnen ILs zu erwarten.

5.4.1 FTIR-spektroskopische Untersuchung der reinen IL-Phase

Zur Untersuchung der reinen flüssigen Phase verschiedener ILs wurde in dieser Arbeit [109] der CH-Streckschwingungsbereich herangezogen. Dieser ist für alle ILs in den Abbildungen 5.48 und 5.49 temperaturabhängig gezeigt. Alle Spektren konnten simultan über den gesamten Temperaturbereich von 273K - 333K angepasst werden (Abbildungen 5.50 und 5.51).

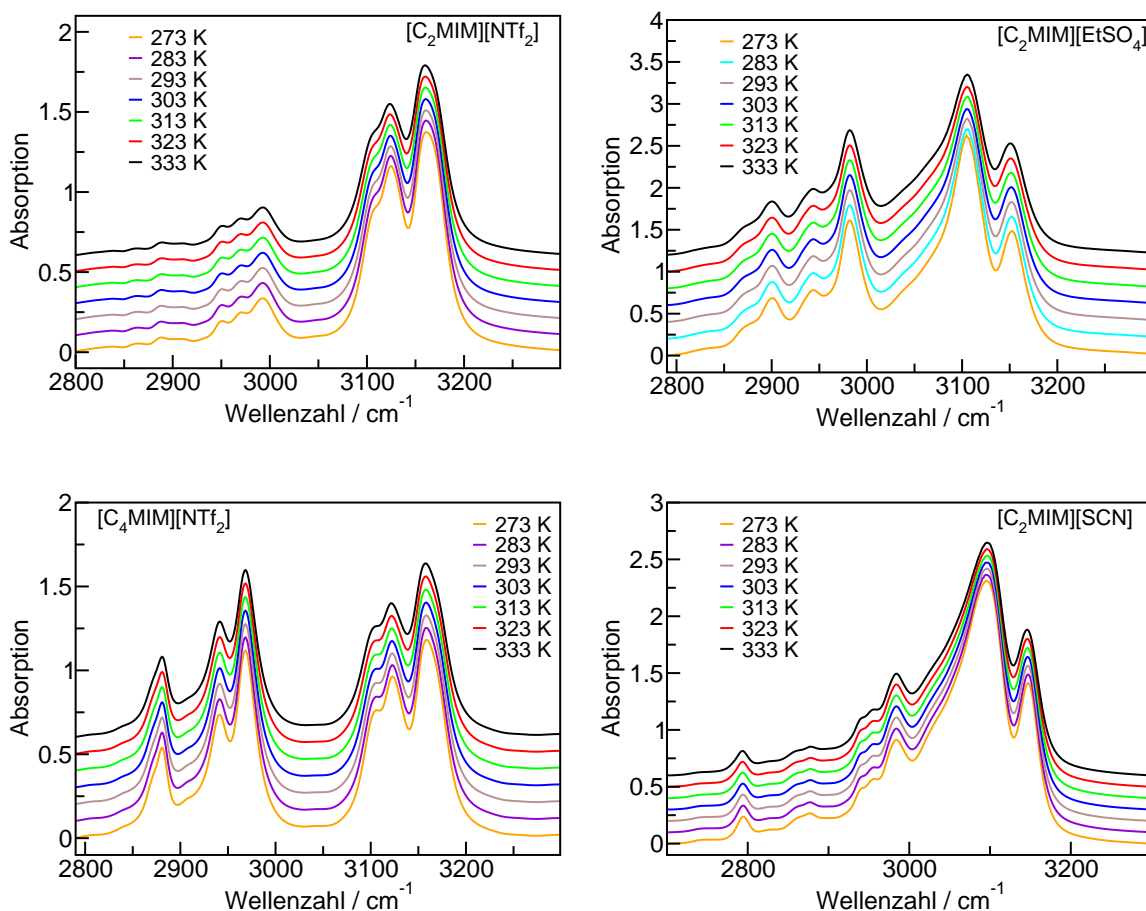


Abbildung 5.48: CH-Streckschwingungsbereich von reinem [C₂MIM][NTf₂] (oben) und von reinem [C₄MIM][NTf₂] (unten) als Funktion der Temperatur.

Abbildung 5.49: CH-Streckschwingungsbereich von reinem [C₂MIM][EtSO₄] (oben) und reinem [C₂MIM][SCN] (unten) als Funktion der Temperatur.

Jedes Spektrum wurde in eine jeweils konstante Anzahl an Voigt-Banden zerlegt. In allen Spektren können die Banden unterhalb 3000 cm^{-1} den aliphatischen CH-Streckschwingungen der Methyl- und Ethylgruppe des Imidazolium-Kations bzw. des EtSO_4^- Anions zugeordnet werden. Die weniger intensiven CH-Banden sind der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der CH_2 -Gruppe der Ethylkette, die intensiveren Banden der CH_3 -Gruppe der Methyl- und Ethylkette geschuldet.

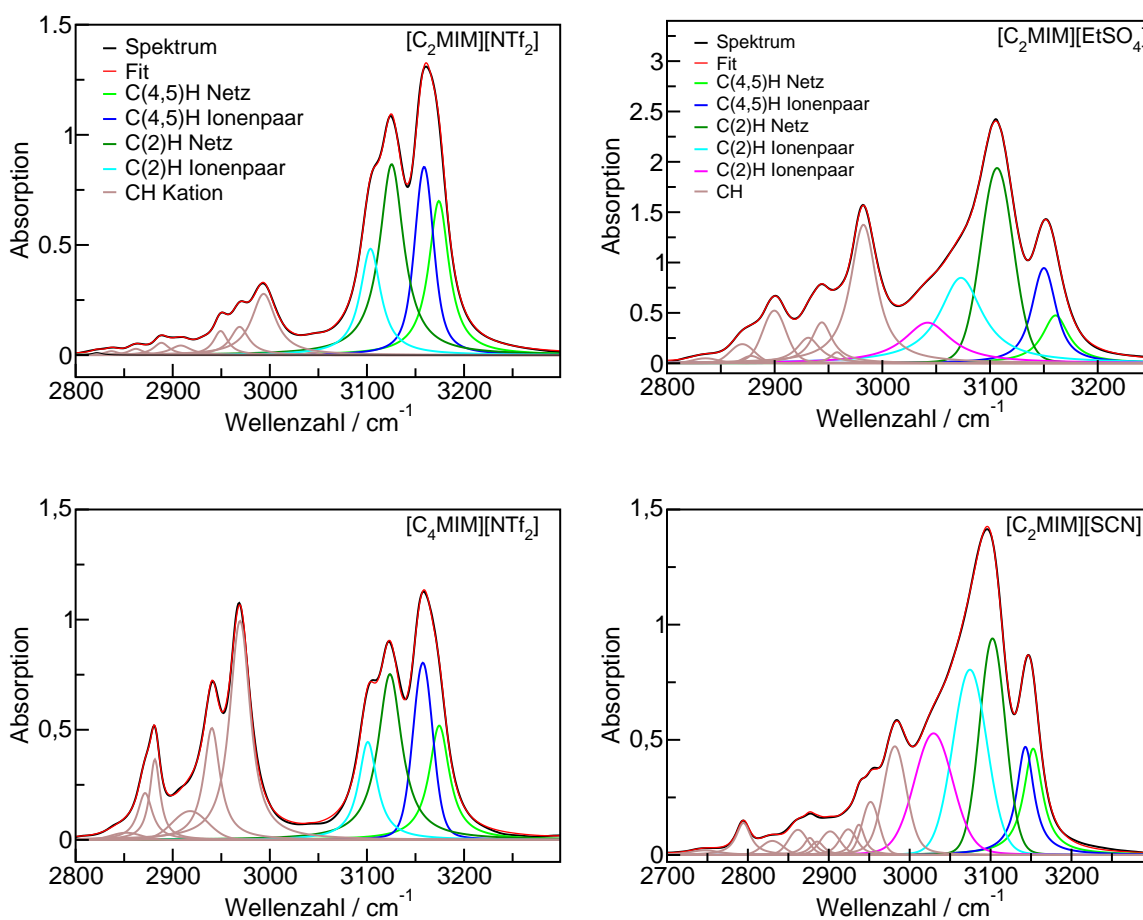


Abbildung 5.50: Entfalteter CH-Streckschwingungsbereich der Spektren des [C₂MIM][NTf₂] (oben) und [C₄MIM][NTf₂] (unten) bei 303 K. Die entfalteten Spektren der restlichen Temperaturen sind in den Abbildungen A.2 und A.3 zu finden.

Abbildung 5.51: Entfalteter CH-Streckschwingungsbereich der Spektren des [C₂MIM][EtSO₄] (oben) und [C₂MIM][SCN] (unten) bei 303 K. Die entfalteten Spektren der restlichen Temperaturen sind in den Abbildungen A.4 und A.5 zu finden.

Im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ist über diese Zuordnung schon berichtet worden [110, 111]. Bestätigt wurde sie zudem durch H/D-Isotopenaustausch an den Kationketten [112]. Die Tatsache, daß aliphatische CH-Streckschwingungen eine geringere Intensität als aromatische besitzen, wird auch durch DFT-Rechnungen bestätigt [113].

Die Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} können den CH-Streckschwingungen des C(2)H, C(4)H und C(5)H am Imidazoliumring zugeordnet werden. Diese Spektralregion zeigt die charakteristischen Banden der Wasserstoffbrücken zwischen den Kationringprotonen und den Anionsauerstoffen [112, 114]. Die Streckschwingungsbanden der Ringprotonen des Kations, welche nicht oder nur schwach in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, liegen laut DFT-Rechnungen bei höheren Wellenzahlen und besitzen eine geringere Intensität, weswegen sie wahrscheinlich unterhalb der Detektionsgrenze des FTIR-Spektrometers liegen.

Der Spektralbereich der Ringprotonen sowohl von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als auch von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (Abbildung 5.50) kann mit vier Voigt-Banden beschrieben werden. Für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ liegen diese Banden bei 3104 cm^{-1} , 3125 cm^{-1} , 3158 cm^{-1} und 3173 cm^{-1} . Die Banden des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ liegen fast exakt bei denselben Wellenzahlen. Das Bandenpaar bei niedrigeren Wellenzahlen kann der Streckschwingung des C(2)H, das Paar bei höheren Wellenzahlen den Schwingungen von C(4)H und C(5)H zugeordnet werden. Sowohl aus ab initio Rechnungen, als auch aus Molekulardynamik Simulationen ist bekannt, daß sich die Anionen einer IL bevorzugt um das C(2)H aufhalten [115, 116, 78, 117]. Dieses besitzt eine positivere Ladung als das C(4)H und C(5)H. Daraus resultiert eine kleinere Kraftkonstante der C(2)H-Bindung und demzufolge sind die C(2)H-Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Diese Beobachtung stimmt auch mit den chemischen Verschiebungen der Ringprotonen aus NMR-Messungen überein [99]. Hier ist das C(2)H stärker tieffeldverschoben als C(4)H und C(5)H.

Es bleibt zu klären, warum sowohl die C(2)H- als auch die C(4,5)H-Bande in je ein Bandenpaar aufgespalten ist. Am Beispiel des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ soll diese Frage geklärt werden. Die Zuordnung der Banden kann mittels DFT Rechnungen getroffen werden. In

dieser Arbeit wurden eine Reihe von Ionenpaaren, über C(2)H oder C(4,5)H gebunden (ip), sowie größere Strukturen, welche aus zwei Ionenpaaren bestehen (ip-dim), strukturoptimiert und mit den optimierten Strukturen Frequenzrechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Bindungsenergien und Frequenzen für ausgewählte ip-dim-Strukturen sind in der Tabelle 5.10 aufgeführt und deren Bilder in Abbildung 5.52 dargestellt. Die dargestellten ip-dim Strukturen zeigen jeweils ein Kation, welches mit allen Ringprotonen Bindungen zu Anionen eingeht (Netzstruktur), und jeweils ein Kation, welches entweder nur über C(2)H, oder nur über C(4,5)H gebunden ist (Ionenpaare).



Abbildung 5.52: Strukturen von Ionenpaardimeren des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ erhalten durch DFT-Rechnungen. Links: Ionenpaardimer (ip-dim_a) in welchem das eine Kation mit allen Ringprotonen Bindungen zu Anionen eingeht und das andere Kation nur über C(2)H gebunden ist. Rechts: Ionenpaardimer (ip-dim_b) in welchem das eine Kation mit allen Ringprotonen Bindungen zu Anionen eingeht und das andere Kation nur über C(4,5)H gebunden ist.

Wegen des antikooperativen Ladungstransfers innerhalb des Imidazoliumrings sind die Wasserstoffbrücken des Kations in der Netzstruktur schwächer und liegen damit bei höheren Wellenzahlen, als solche in Ionenpaaren. Die stärkeren Bindungsenergien der Ionenpaare führen hingegen zu kleineren Kraftkonstanten der C-H-Streckschwingungen und daher zu stärker rotverschobenen IR-Banden. So ist zu verstehen, daß in beiden IR-Bandenpaaren die rotverschobene Bande (in Abbildung 5.50 cyan bzw. blau) den Ionenpaaren und die andere Bande (in Abbildung 5.50 hell- bzw. dunkelgrün) der Netzstruktur zugeordnet werden kann.

	$\nu_{\text{C}(2)\text{H}}$ IP	$\nu_{\text{C}(2)\text{H}}$ Netz	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{C}(4,5)\text{H}}$ IP	$\nu_{\text{C}(4,5)\text{H}}$ Netz	$\Delta\nu$
exp	3104	3125	21	3158	3173	15
ip-dim _a	3097	3115	18	3154	3169	16
ip-dim _b	3016	3037	21	3175	3184	19
ip-dim _c	3091	3121	30	3175	3189	13
ip-dim _d	3116	3155	39	3148	3181	33

Tabelle 5.10: Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen für Ionenpaar-Dimere des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Die Berechnungen wurden auf dem B3LYP/6-31+G* Niveau durchgeführt. Die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ geben die Differenz zwischen Ionenpaar- (IP) und Netzstruktur (Netz) wieder. Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

Die hier dargestellte Interpretation der Messdaten zeigt, daß die reine IL in qualitativer Übereinstimmung mit den in Abschnitt 5.1.2 diskutierten Ergebnissen aus MD-Simulationen größtenteils in einem riesigen wasserstoffbrückengebundenen Cluster organisiert ist. Im Experiment existiert allerdings in reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich zur Simulation ein signifikant größerer Anteil an Ionenpaaren. Aus den integrierten Intensitäten der einzelnen Banden kann geschlossen werden, daß bei Annahme gleicher molarer Extinktionskoeffizienten der einzelnen Spezies ca. 30 % aller Ionen im reinen $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 273 K Ionenpaare bilden. Berücksichtigt man die durch DFT-Rechnungen bestätigten höheren Intensitäten der Ionenpaarbanden, erhält man einen realistischeren Ionenpaaranteil von ca. 20 %. Wie schon in Abschnitt 5.1.2 diskutiert, ist dieser Unterschied möglicherweise quantenmechanischen Effekten geschuldet. Außerdem ist zu beachten, daß in reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ die über C(2)H gebundenen Ionenpaare nicht gegenüber den über C(4,5)H gebundenen Ionenpaaren bevorzugt sind.

Die für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ dargestellte Dateninterpretation ist vollständig auf das $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ übertragbar. Auch hier gibt es zwei verschiedene Ionenpaare und eine Netzstruktur. Trotz der insgesamt geringeren Bandenintensität im Spektrum des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ liegt der Anteil an Ionen, eingebunden in Ionenpaare, bei 273 K wie

beim $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei ca. 20 %. Daraus kann geschlossen werden, daß die Verlängerung der Alkylkette von einer Ethyl- zu einer Butylkette keine signifikanten Änderungen der Ionenpaarkonzentration bewirkt. Auch hier stimmen die experimentellen Beobachtungen qualitativ mit den simulierten Ergebnissen aus Abbildung 5.15 überein. Bei einer Kettenverlängerung von zwei nach vier ändert sich der Dimeranteil kaum.

Beim Vergleich der Spektren des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit denen des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ fällt die viel größere Bandenintensität im Bereich des C(2)H der letztgenannten Spektren auf (Abbildungen 5.50 und 5.51). Außerdem sind zur Entfaltung des Bereichs der Ringprotonen von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ fünf Banden notwendig (Abbildung 5.51). Die Banden des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ liegen bei 3042 cm^{-1} , 3073 cm^{-1} , 3107 cm^{-1} , 3150 cm^{-1} und 3161 cm^{-1} , die des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ bei 3030 cm^{-1} , 3075 cm^{-1} , 3102 cm^{-1} , 3143 cm^{-1} und 3153 cm^{-1} . Der Vergleich der Frequenzlagen aller IR-Banden von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ zeigt in der angegebenen Reihenfolge eine deutlich ansteigende Rotverschiebung. Diese Rotverschiebung weist auf die stärker werdenden Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion durch Wasserstoffbrücken der Ringprotonen hin. Diese Beobachtung stimmt auch mit dem in Abschnitt 5.7.2 diskutierten Polaritätsanstieg beginnend von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ über $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ bis zum $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ überein.

Das am wenigsten rotverschobene Bandenpaar (hell grüne und blaue Bande in Abbildung 5.51) kann wie im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ dem Ionenpaar und der Netzstruktur der C(4,5)H zugeordnet werden. Die dunkelgrüne Bande des aus drei Beiträgen zusammengesetzten C(2)H-Bereichs ist der Netzstruktur geschuldet. Die verbliebenen zwei Banden (cyan und violett) gehören zu zwei unterschiedlich stark gebundenen Ionenpaaren. DFT-Rechnungen verschiedener über C(2)H gebundener Ionenpaare des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ ergeben Frequenzlagen von 3216 cm^{-1} , 3168 cm^{-1} und 3156 cm^{-1} . Wie im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ existiert unter den Bedingungen der quantenmechanischen Rechnung (Vakuum bei 0 K) eine große Bandbreite von C(2)H-Ionenpaaren.

Trotzdem dominiert in kondensierter Phase im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ nur eine Spezies, während beim $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ offensichtlich zwei Spezies stabil sind. Mittels DFT-Rechnungen ist es allerdings schwer möglich, die genaue Struktur dieser beiden Spezies zu identifizieren.

Im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ ist eine Wasserstoffbrücke mit Beteiligung des Schwefel oder des Stickstoffs möglich. Daher läßt sich leicht die Existenz zweier verschiedener Ionenpaare verstehen. Die stärker rotverschobene Bande kann einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff und dem C(2)H zugeordnet werden, während die andere Bande einer schwächeren Wechselwirkung mit dem Schwefels geschuldet ist.

Addiert man die integrierten Intensitäten beider C(2)H Ionenpaare, erhält man für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ einen intensitätsgewichteten Ionenpaaranteil von ca. 45 % und für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ beträgt dieser Anteil ca. 50 %. Auch dieses Ergebnis spiegelt die ansteigende Stärke der Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion in der Reihenfolge $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ wieder.

Die für jede IL durchgeführte simultane Spektrenentfaltung erlaubt die Untersuchung der integrierten Bandenintensitäten als Funktion der Temperatur. Für alle untersuchten ILs gilt, daß die Intensität der CH-Banden der Methyl- und Ethylketten temperaturunabhängig sind. Im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ hingegen zeigen die Bandenintensitäten der Streckschwingungen der Ringprotonen eine signifikante Temperaturabhängigkeit (Abbildung 5.53). Die Banden-Intensitäten von C(2)H und C(4,5)H der Netzstruktur (hell- und dunkelgrün) sinken, während die Intensitäten der Ionenpaare mit steigender Temperatur ansteigen.

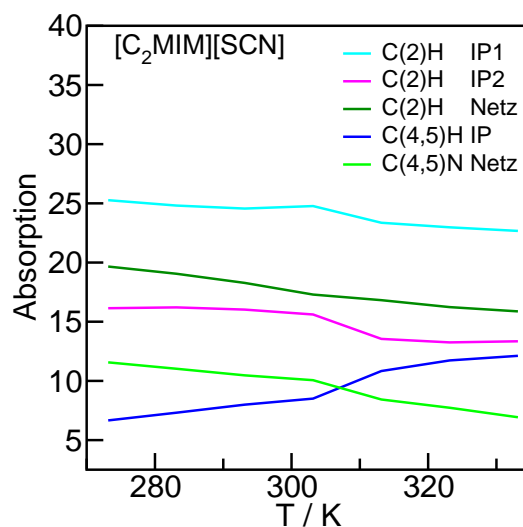
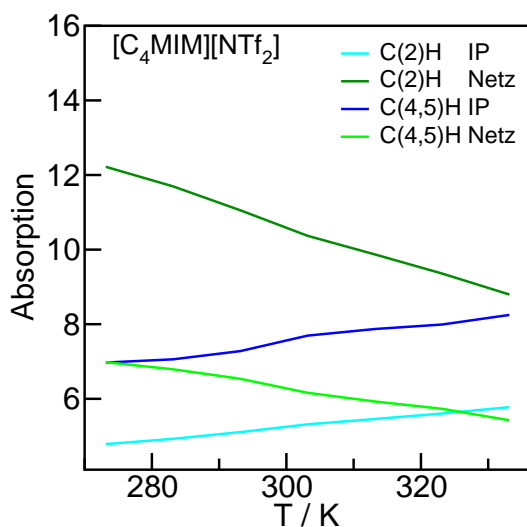
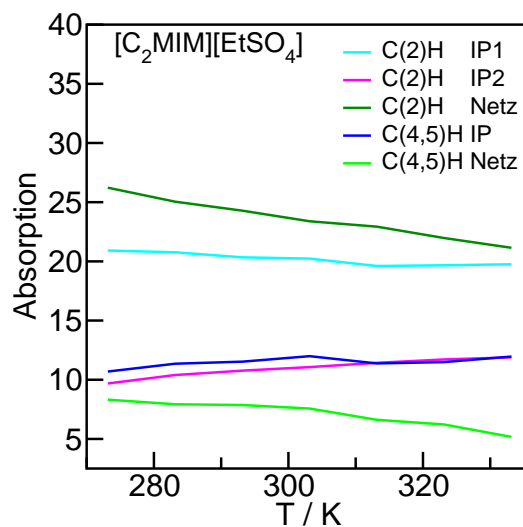
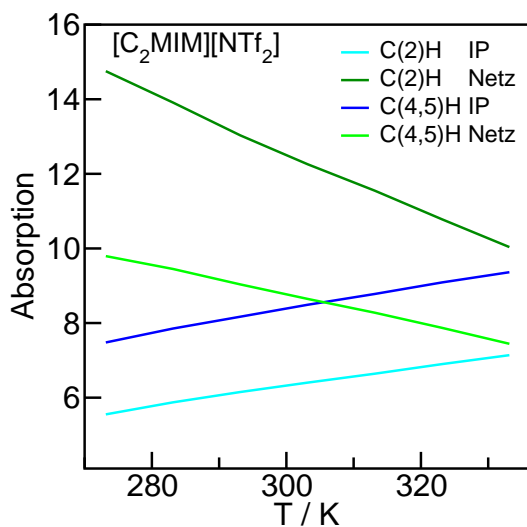


Abbildung 5.53: Temperaturabhängige Intensitäten der CH-Streckschwingungsbanden des [C₂MIM][NTf₂] (oben) und des [C₄MIM][NTf₂] (unten).

Abbildung 5.54: Temperaturabhängige Intensitäten der CH-Streckschwingungsbanden des [C₂MIM][EtSO₄] (oben) und des [C₂MIM][SCN] (unten).

Offensichtlich ist mit steigender Temperatur die Ionenpaarbildung auf Kosten der Netzstruktur bevorzugt. Ein geringer Anstieg des Monomer- und Dimeranteils mit steigender Temperatur konnte ebenfalls mittels MD-Simulation beobachtet werden (Abbildung 5.11). Im IR-Spektrum können die C-H Streckschwingungen der Ringprotonen

der Kationmonomere wegen ihrer nur geringen Bandenintensität nicht detektiert werden. Es kann also mittels FTIR-Spektroskopie keine Aussage über das Vorhandensein von Kationmonomeren getroffen werden. Der mit steigender Temperatur zunehmende Anteil an Ionenpaaren hingegen wird in Experiment und Simulation beobachtet.

Die temperaturabhängigen Intensitäten des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ hingegen zeigen keine signifikanten Trends (Abbildung 5.54). Das bedeutet, daß sich die Struktur der kondensierten Phase von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ mit steigender Temperatur nur geringfügig ändert. Ein Grund hierfür können die stärkeren Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion sein. Die maximale Ionenpaaranzahl ist bei ihnen schon bei niedrigeren Temperaturen erreicht und deshalb ändern sich beide Ionenpaarkonzentrationen kaum.

Am Beispiel des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ soll im Folgenden das angesprochene Temperaturverhalten auf der Grundlage von mittels DFT berechneten Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen sowohl von ip-Strukturen (Abbildung 5.55), als auch von ip-dim-Strukturen (Abbildung 5.52) erklärt werden.

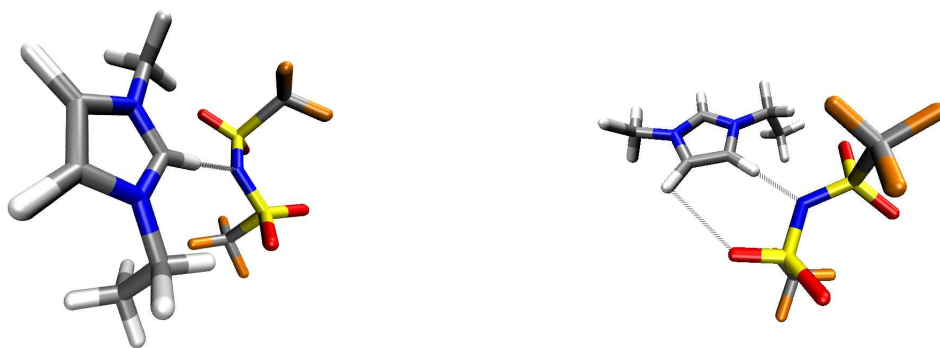


Abbildung 5.55: Strukturen von Ionenpaaren des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ erhalten durch DFT-Rechnungen. Links: Ionenpaar (ip_c) in welchem das Kation mit $\text{C}(2)\text{H}$ eine Wasserstoffbrücke zum Anion eingeht. Rechts: Ionenpaar (ip_a) in welchem das Kation mit $\text{C}(4,5)\text{H}$ Wasserstoffbrücken zum Anion eingeht.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.11 aufgeführt. Aus enthalpischen Gründen sind die Netzstrukturen nur wenig gegenüber Ionenpaaren begünstigt. Beim Übergang von ip- zu ip-dim-Strukturen werden nur schwache kooperative Effekte gefunden.

Entropisch ist die Bildung von Ionenpaaren begünstigt. Jeder höhere Koordinationsgrad führt zu einem dreidimensionalen Charakter des IL-Clusters und damit zu einer Hinderung von Torsionsbewegungen. Von den energetisch niedrigen Torsionsbewegungen wird angenommen, daß sie in signifikanter Weise zum entropischen Effekt beitragen [118]. Aus diesen Überlegungen folgt, daß Ionenpaare als Funktion der Temperatur gut mit den Netzstrukturen konkurrieren können. Eine andere wichtige Beobachtung ist, daß die beiden Ionenpaare (über C(2)H und über C(4,5)H gebunden), obwohl enthalpisch unterschiedlich, in gleichem Maß entropisch begünstigt sind und somit die Konzentration beider Ionenpaare mit steigender Temperatur fast gleich ansteigen.

Spezies	Gesamtenergie	D_e	D_e^{CPC}	ZPE	ΔZPE	D_0
ip _a	-2171,94545535	-67,21	-65,61	139,58	0,519	-65,09
ip _b	-2171,94625368	-67,71	-66,38	139,78	0,720	-65,66
ip _c	-2171,95630949	-74,02	-72,19	139,93	0,872	-71,32
ip _d	-2171,95514516	-73,29	-71,51	139,13	1,08	-70,43
ip-dim _a	-4343,93326813	-161,07	-155,85	280,24	2,13	-153,72
ip-dim _b	-4343,93027685	-159,19	-155,23	280,29	2,18	-153,05
ip-dim _c	-4343,93679598	-163,28	-157,77	280,39	2,27	-155,50
ip-dim _d	-4343,93598791	-162,77	-157,60	280,34	2,22	-155,38
C ₂ MIM ⁺	-344,554865443			106,38		
NTf ₂ ⁻	-1827,28343136			32,68		

Tabelle 5.11: Gesamtenergien, unkorrigierte und counterpoise-korrigierte Bindungsenergien D_e und D_e^{CPC} , Nullpunktschwingungsenergien ZPE und absolute Nullpunktschwingungsdifferenzen ΔZPE und absolute Dissoziationsenergien D_0 für [C₂MIM][NTf₂] Ionenpaare (ip) und Ionenpaardimere (ip-dim). Die Berechnungen wurden auf dem B3LYP/6-31+G* Niveau durchgeführt. Die Strukturen a-d stellen mögliche Clusterstrukturen dar. Die Gesamtenergien sind in Hartree, alle anderen Werte in kcal / mol angegeben.

5.4.2 FTIR-spektroskopische Untersuchung von IL/ CDCl_3 -Mischungen

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse Ionischer Flüssigkeiten in Mischungen mit unpolaren Lösungsmitteln wurden in dieser Arbeit [109] FTIR-Spektren von Mischungen der vier in Abschnitt 5.4.1 untersuchten ILs in CDCl_3 gemessen. In den Abbildungen 5.56 und 5.57 ist der CH-Streckschwingungsbereich von 100 Gew.% bis zu ca. 46 Gew.% ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$), 40 Gew.% ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$), 25 Gew.% ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$) und 35 Gew.% ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$) von IL in CDCl_3 gezeigt. Da bei sinkender IL-Konzentration auch die Bandenintensität stark absinkt, ist je nach Bandenintensität bei tiefen Konzentrationen ein Wechsel zu einer größeren Zellschichtdicke notwendig. Um die Vergleichbarkeit der Bandenintensitäten bei verschiedenen Konzentrationen zu gewährleisten, werden nur die Konzentrationen welche mit der Messzelle der Schichtdicke 0,025 mm messbar sind, ausgewertet. Im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zeigt das System unterhalb von ca. 46 Gew.%, für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ unterhalb ca. 28 Gew.% und für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ unterhalb ca. 35 Gew.% eine Mischungslücke mit Chloroform (experimentelle Daten aus interner Kommunikation). Daher konnten bei diesen ILs keine kleineren Konzentrationen gemessen werden. Alle Mischungen wurden temperaturabhängig vermessen, dargestellt sind die Ergebnisse für 303 K.

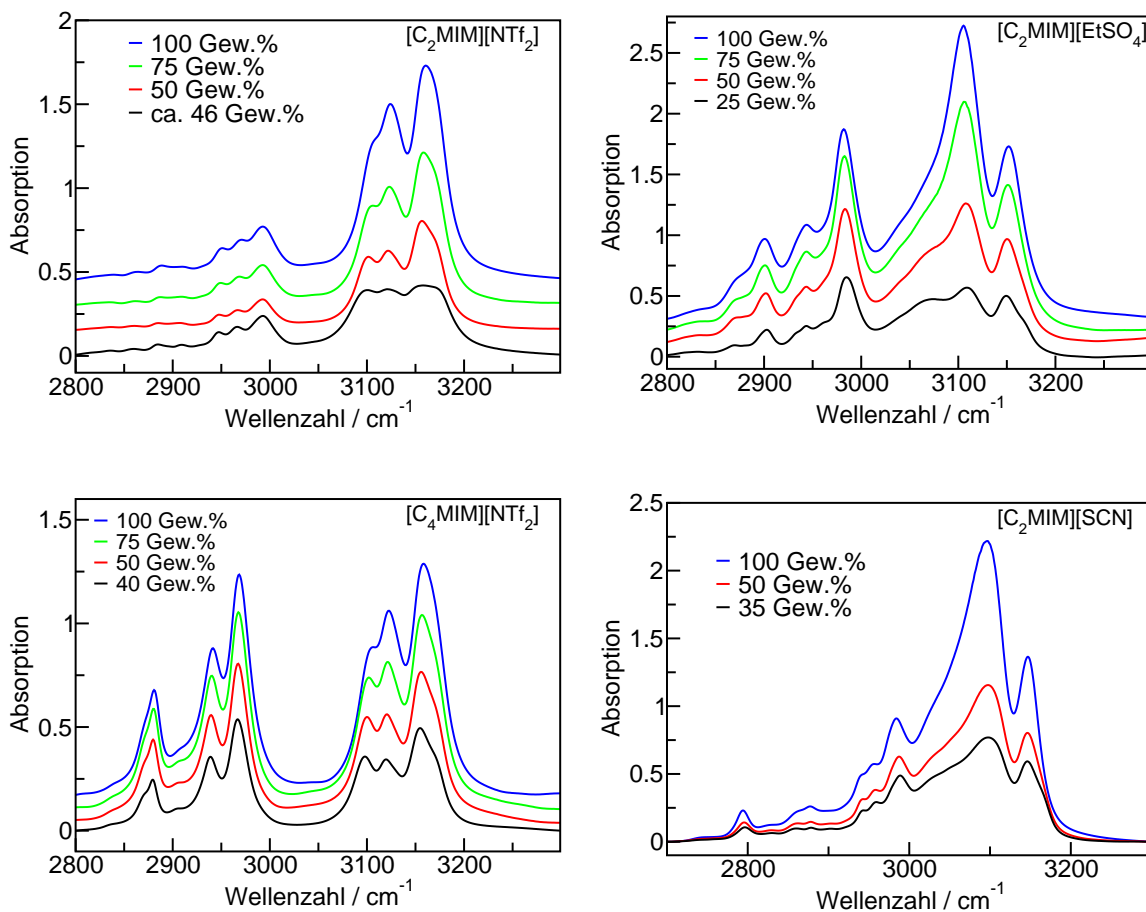


Abbildung 5.56: CH-Streckschwingungsbereich von reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (oben) und reinem $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (unten) sowie von Mischungen der beiden ILs mit CDCl_3 als Funktion der Konzentration bei 303 K. Die entfaltenen Spektren, sowie die Intensität der jeweiligen Banden als Funktion der Temperatur sowie der IL-Konzentration sind in den Abbildungen A.6 bis A.9 dargestellt.

Abbildung 5.57: CH-Streckschwingungsbereich von reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ (oben) und reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$ (unten) sowie von Mischungen der beiden ILs mit CDCl_3 als Funktion der Konzentration bei 303 K. Die entfaltenen Spektren, sowie die Intensität der jeweiligen Banden als Funktion der Temperatur sowie der IL-Konzentration sind in den Abbildungen A.10 bis A.12 dargestellt.

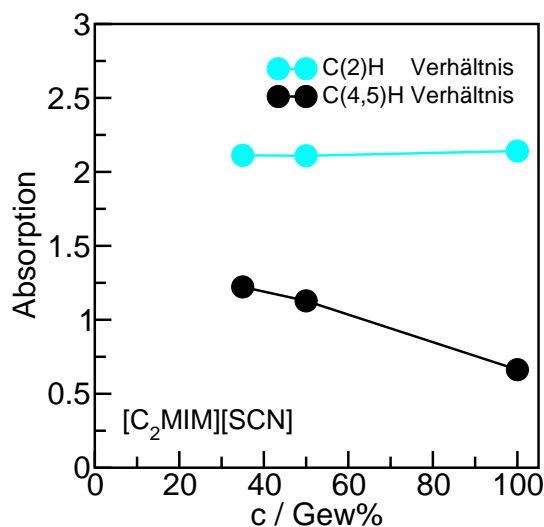
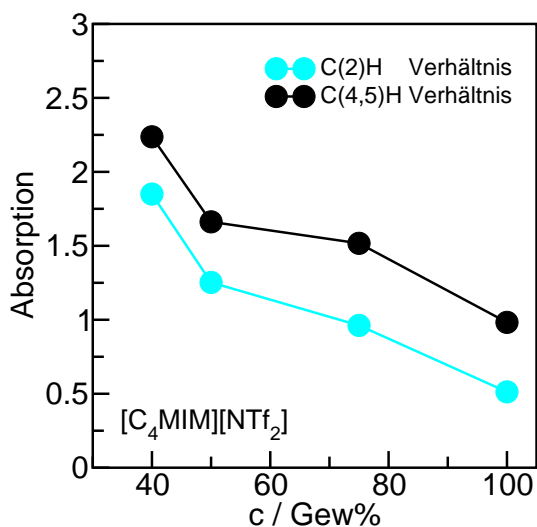
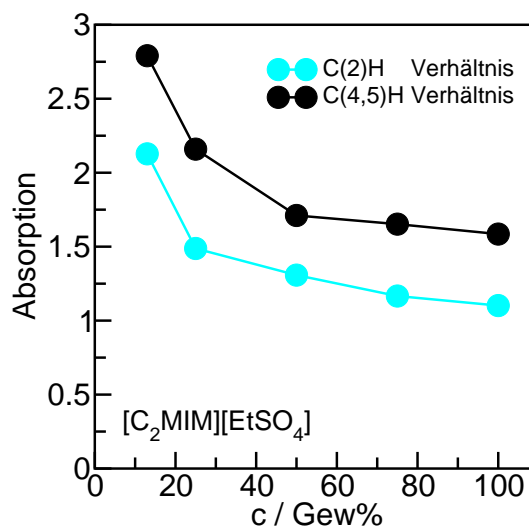
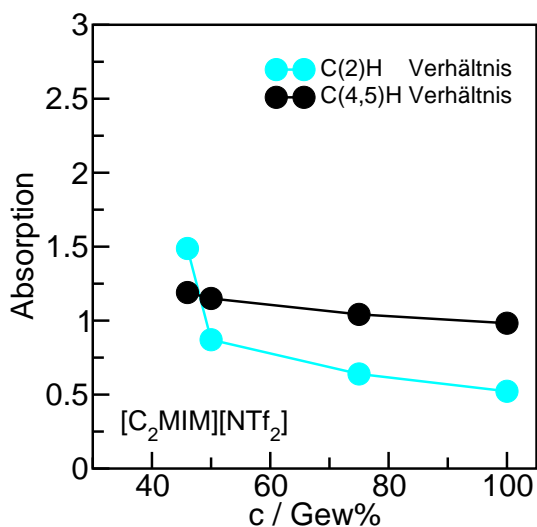


Abbildung 5.58: Verhältnisse $C(2)H_{IP}/C(2)H_{Netz}$ und $C(4,5)H_{IP}/C(4,5)H_{Netz}$ der integrierten Intensitäten von $[C_2MIM][NTf_2]$ (oben) und $[C_4MIM][NTf_2]$ (unten) als Funktion der IL-Konzentration in $CDCl_3$ bei 303 K.

Abbildung 5.59: Verhältnisse $(C(2)H_{IP1} + C(2)H_{IP2})/C(2)H_{Netz}$ und $C(4,5)H_{IP}/C(4,5)H_{Netz}$ der integrierten Intensitäten von $[C_2MIM][EtSO_4]$ (oben) und $[C_2MIM][SCN]$ (unten) als Funktion der IL-Konzentration in $CDCl_3$ bei 303 K.

Sowohl die temperatur-, als auch die konzentrationsabhängigen Spektren der einzelnen ILs konnten in dieselbe Anzahl an Voigt-Kurven entfaltet werden. Es ist weder eine zusätzliche Bande notwendig, noch muß eine Bande entfernt werden. Während die Bandenintensität der Methyl- und Ethylstrettschwingungen gemäß des Lambert-Beerschen

Gesetzes mit sinkender IL-Konzentration stetig abnehmen, ändern sich die Intensitäten der CH-Banden der Ringprotonen auf charakteristische Weise.

In Abbildung 5.58 und 5.59 sind die Intensitätsverhältnisse $C(2)H_{IP}/C(2)H_{Netz}$ und $C(4,5)H_{IP}/C(4,5)H_{Netz}$ als Funktion der IL-Konzentration aufgetragen. Für $[C_2MIM][NTf_2]$, $[C_4MIM][NTf_2]$ und $[C_2MIM][EtSO_4]$ steigen beide Ionenpaarkonzentrationen relativ zu denen der Netzstrukturen mit sinkender IL-Konzentration an. Gerade bei kleinen IL-Konzentrationen ist dieser Anstieg sehr deutlich. Die Bildung von Ionenpaaren ist also bei kleiner werdender IL-Konzentration stark begünstigt.

Vor allen Dingen im Unterschied zum $[C_4MIM][NTf_2]$ bleibt das $C(4,5)H_{IP}/C(4,5)H_{Netz}$ -Verhältnis im Fall des $[C_2MIM][NTf_2]$ unter 50 Gew. % annähernd konstant (Abbildung 5.58). Die Ursache dieses Phänomens aufzuklären ist mittels FTIR-Spektroskopie nicht möglich. Hier können MD-Simulationen eine strukturelle Erklärung liefern (Abschnitt 5.4.3).

Interessanterweise ist im Fall des $[C_2MIM][EtSO_4]$ zwar keine Temperaturabhängigkeit, aber dafür eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit beider Ionenpaarkonzentrationen (Abbildung 5.59) zu beobachten. Daraus läßt sich schließen, daß sich die Struktur der IL in der binären Mischung mit Chloroform signifikant ändert, während die Temperatur die Struktur der reinen IL kaum beeinflusst.

Das $[C_2MIM][SCN]$ stellt einen Sonderfall dar. Es ist keine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Konzentration beider Ionenpaarspezies und auch keine Konzentrationsabhängigkeit des $C(2)H_{IP}/C(2)H_{Netz}$ -Verhältnisses zu erkennen. Allerdings kann man einen Anstieg des $C(4,5)H_{IP}/C(4,5)H_{Netz}$ -Verhältnisses mit sinkender IL-Konzentration beobachten. Diese Tatsache kann, wie schon bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Bandenintensitäten erwähnt, mit den stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem $C(2)H$ und dem SCN^- Anion erklärt werden. Schon in der reinen IL ist die maximal mögliche $C(2)H$ -Ionenpaarkonzentration erreicht und deshalb kann sie mit steigender Verdünnung nicht weiter ansteigen. Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, daß das $C(2)H_{IP}/C(2)H_{Netz}$ -Verhältnis beim $[C_2MIM][SCN]$ wesentlich größer

als das $C(4,5)H_{IP}/C(4,5)H_{Netz}$ -Verhältnis ist.

Über die verstärkte Bildung von Ionenpaaren mit sinkender IL-Konzentration des $[C_2MIM][NTf_2]$ ist schon von Welton [98], Hefter [119] und Tubbs [99] berichtet worden. Tubbs fand in seinen gemessenen NMR-Spektren zwei Signale, welche er zwei verschiedenen Ionenpaarspezies zuordnet. Er schließt aus diesem Ergebnis auf eine im Vergleich zu den $C(4,5)H$ stärkere Wechselwirkung zwischen $C(2)H$ und dem NTf_2^- Anion. Die Existenz von starken Kation-Anion-Wechselwirkungen speziell des $C(2)H$ Protons ist ebenfalls durch die Inhibierung von Isomerisationsreaktionen [120], theoretische Rechnungen [107, 108], Neutronenstreuexperimente [104], solvatochrome Verschiebungen [103, 106], Verstärkung des Nuklear-Overhauser-Effektes [121], Messungen der T_1 -Relaxationszeit [122] und durch die Änderung der chemischen Verschiebung als Funktion der IL-Konzentration und des Anions [98, 23, 103, 105, 123] bestätigt worden.

5.4.3 Molekulardynamik-Simulation von $[C_{2/4}MIM][NTf_2]/CHCl_3$ -Mischungen

In diesem Abschnitt werden die dynamischen und strukturellen Veränderungen beim Verdünnen von $[C_2MIM][NTf_2]$ und $[C_4MIM][NTf_2]$ mit $CHCl_3$ untersucht. Es wird evaluiert, ob das in dieser Arbeit entwickelte Kraftfeld die experimentell gefundene Mischungslücke zwischen IL und $CHCl_3$ beschreiben kann, wie sich die physikochemischen Eigenschaften über den gesamten Mischungsbereich verhalten und was sich über die dynamischen und strukturellen Eigenschaften am Rand der Mischungslücke aussagen läßt.

Einen ersten qualitativen Eindruck der Struktur von IL/Chloroform-Mischungen gibt Abbildung 5.60. Hier sind sechs Simulationsboxen (jeweils 173 Ionenpaare mit entsprechender Zahl an Chloroform-Molekülen) der Verdünnungsreihe von $[C_2MIM][NTf_2]$ mit $CHCl_3$ gezeigt. In einer solchen Darstellung unterscheiden sich die Simulationsboxen von $[C_2MIM][NTf_2]$ und $[C_4MIM][NTf_2]$ nicht. In der reinen IL sind die rot dargestellten Kationen in das orange dargestellte Anionennetzwerk eingebettet. Mit sinkender

IL-Konzentration sind vor allen Dingen ab 67 Gew.% IL in Chloroform wachsende Chloroformdomänen zu erkennen. Im Fall der Mischung von 50 Gew.% IL in Chloroform befindet man sich am Rand der experimentellen Mischungslücke, welche sich bei ca. 46 Gew.% befindet (experimentelle Daten aus interner Kommunikation). Hier und auch schon bei 55 Gew.% tritt ein Problem auf. Und zwar reicht bei diesen Konzentrationen die Boxgröße nicht aus, um zu klären, ob eine Entmischung stattfindet. Deshalb wurde zusätzlich für 50 Gew.% eine Simulation mit 1000 Ionenpaaren durchgeführt, deren Simulationsbox in Abbildung 5.60 gezeigt ist.

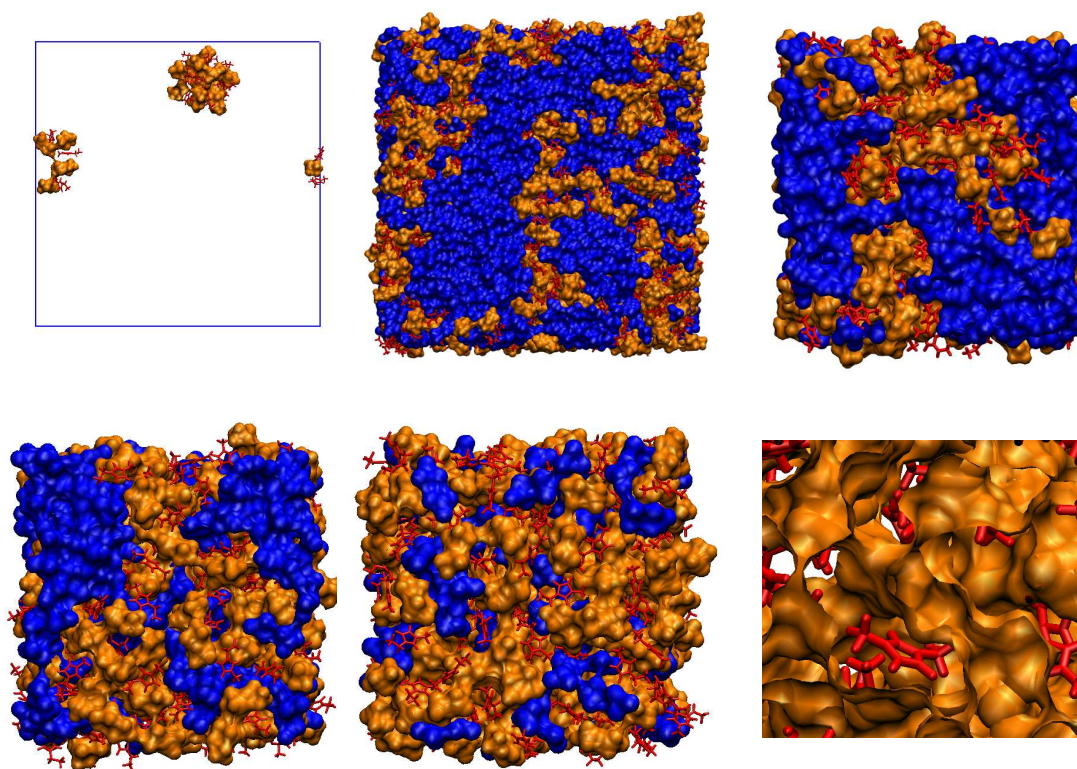


Abbildung 5.60: Simulationsboxen mit von links oben bis rechts unten ansteigender Konzentration (1 Gew.%, 50 Gew.% (große Box), 55 Gew.%, 67 Gew.%, 80 Gew.% und 100 Gew.%) von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (Kationring rot, Anion Orange) in CHCl_3 (blau). Die Systeme wurden jeweils 9,5 ns simuliert.

Der Vergleich der Clusterpopulationen innerhalb der beiden simulierten Boxen verschiedener Größe ergab keine signifikanten Unterschiede. Deshalb wird davon ausgegan-

gen, daß eine Vergrößerung des simulierten Systems keinen Effekt auf die strukturellen und dynamischen IL-Eigenschaften ausübt.

Obwohl in der großen Box die Chloroformdomänen Durchmesser von bis zu 8 nm erreichen, zeigt die Dichteverteilung innerhalb der großen Simulationsbox bei 50 Gew.% (Abbildung 5.61 rechts) ebenso wie bei 80 Gew.% (Abbildung 5.61 links) einen homogenen Dichteverlauf der IL-Ionen und des Chloroforms entlang der x-Koordinate der Box. Zum Vergleich ist die Dichteverteilung der kleinen Box bei 50 Gew.% gezeigt (Abbildung 5.61 Mitte). Hier sind eindeutig Inhomogenitäten zu erkennen. Es kann also davon ausgegangen werden, daß bei 50 Gew.% immer noch eine Mischung vorliegt. Wegen der aus der Boxgröße resultierenden enormen Simulationsdauer war es allerdings nicht möglich, für die große Box dynamische Eigenschaften zu berechnen. Die folgenden Ergebnisse für 50 Gew.% beziehen sich also auf die Simulation mit kleiner Boxgröße.

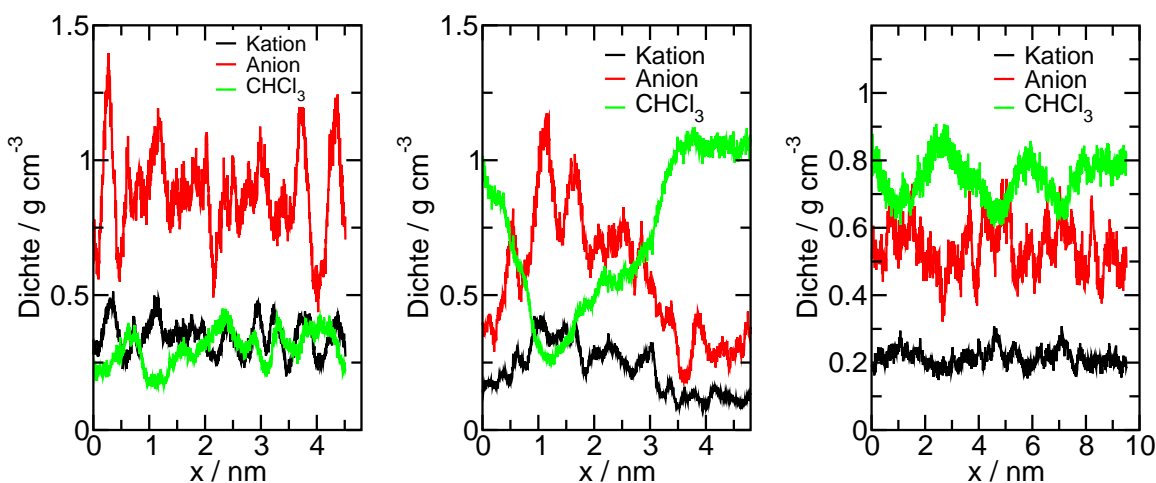


Abbildung 5.61: Dichteprofil entlang der x-Koordinate der Simulationsbox einer Simulation von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ gelöst in CHCl_3 . Links: 80 Gew.%, Mitte: 50 Gew.% (kleine Box), Rechts: 50 Gew.% (große Box).

Bei sehr geringen IL-Konzentrationen (unter 1 Gew.%) ist wegen der begrenzt simulierbaren Systemgröße keine Aussage über die Mischbarkeit von IL und Chloroform möglich. Wie ebenfalls aus Abbildung 5.64 hervorgeht, existieren bei 1 Gew.% nach

10 ns Simulationsdauer drei Cluster unterschiedlicher Größe (2, 3 und 11 Ionenpaare). Diese Beobachtung stimmt mit dem mittels FTIR-Spektroskopie gefundenen Ergebnis überein, daß bei 1 Gew.% IL gelöst in Chloroform immer noch Netzstrukturen existieren.

Wie aus den in den Abbildungen 5.62 und 5.63 gezeigten Paarkorrelationsfunktionen hervorgeht, verändert sich das polare Netzwerk bei sinkender IL-Konzentration, ähnlich wie bei steigender Temperatur, nicht signifikant. Da die Systemdichte (Abbildung 5.68) mit sinkender IL-Konzentration stark abnimmt, steigt lediglich die Höhe der Maxima der Paarkorrelationen mit sinkender IL-Konzentration an. Daraus läßt sich ein ähnlicher Schluß wie im Fall der kettenlängenabhängigen Paarkorrelationen ziehen. Mit sinkender IL-Konzentration wachsen die CHCl_3 -Domänen, die Struktur des polaren Netzwerkes bleibt aber größtenteils erhalten.

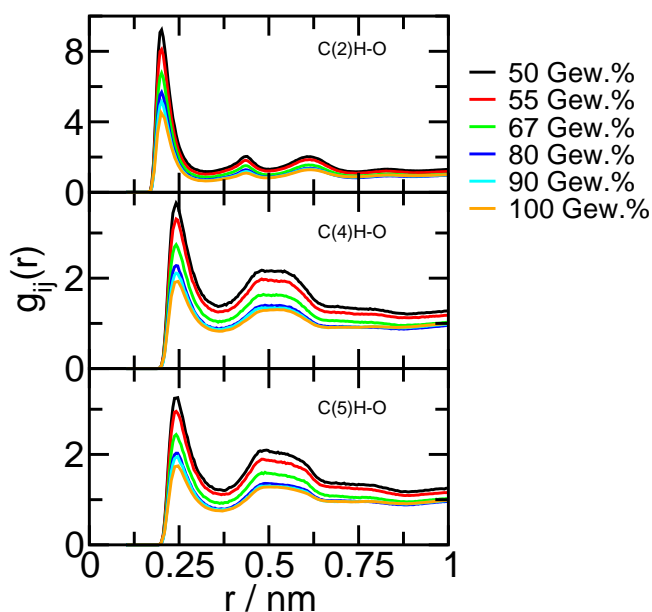


Abbildung 5.62: Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$ der Ringprotonen des Kations von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und allen vier Anion-Sauerstoffen als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

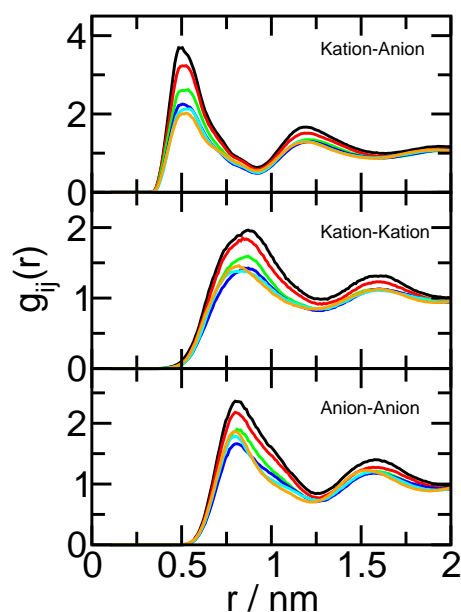


Abbildung 5.63: $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$: Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion- Paarkorrelationsfunktionen der Massenschwerpunkte als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

Dieses Ergebnis wird durch die Untersuchung der Clusterpopulationen bestätigt. Zwar steigt mit sinkender IL-Konzentration die Monomer- und Dimerkonzentration auf Kosten des alle Ionen umfassenden Netzwerkes (346mer) an (Abbildung 5.64). Dieser Anstieg macht aber nur ca. 0,1 % der Gesamtionenzahl aus (Abbildung 5.65). Nach dem Anstieg bleibt die Population aller beobachteten Cluster bis nahe an die experimentelle Mischungslücke (vertikale Linie) heran konstant. Durch Einbeziehen der Systemdichte (Abbildung 5.68) in die Diskussion wird deutlich, daß sich bei hoher IL-Konzentration die wenigen CHCl_3 -Moleküle in den Lücken der IL-Struktur der reinen Phase befinden. Die Chloroform-Moleküle lockern zwar die Struktur der reinen IL-Phase auf, was zu einem Anstieg der IL-Monomere und IL-Dimere führt.

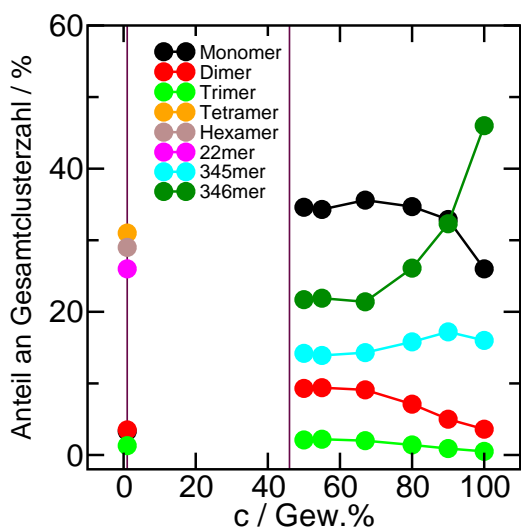


Abbildung 5.64: Gemittelte Population von Clustern einer bestimmten Größe des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ relativ zur Gesamtclusterzahl in % als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

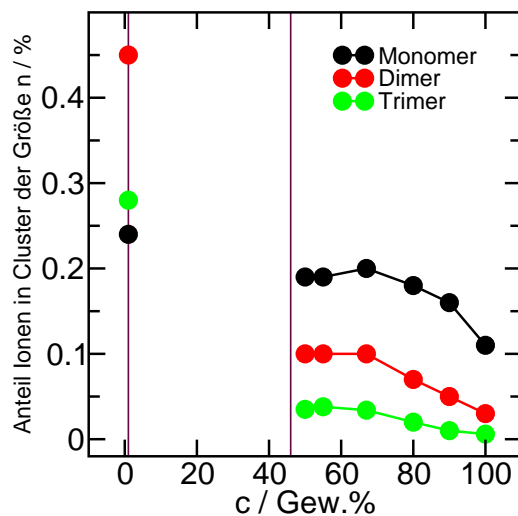


Abbildung 5.65: Gemittelter Anteil an Ionen in Clustern einer bestimmten Größe des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in % als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

Der in Abbildung 5.68 zu erkennende Dichteanstieg bei 90 Gew. % zeigt aber, daß es anfangs zu keiner signifikanten Volumenvergrößerung kommt. Denn die Systemdichte steigt an, obwohl reines Chloroform eine geringere Dichte als $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ besitzt.

Wenn unter ca. 80 Gew.% die Lücken im IL-Netzwerk gefüllt sind, beginnt die Bildung unpolarer Domänen, welche das polare Netzwerk „aufblähen“. Daher bleiben die Clusterpopulationen konstant, während die Dichte des Systems absinkt.

Ein Blick auf die konzentrationsabhängige Anzahl nächster Nachbarn in Abbildung 5.66 bestätigt die bisherigen Aussagen. Den Ionen stehen mit sinkender IL-Konzentration immer weniger nächste Nachbarn zur Verfügung, denn der Anteil von Ionen mit vier und fünf Nachbarn nimmt ab, während der Ionenanteil mit ein, zwei und drei Nachbarn ansteigt. Diese Beobachtungen stimmen gut mit der Annahme überein, daß sich mit sinkender IL-Konzentration das IL-Netzwerk zwar ausdehnt, aber intakt bleibt. Es ver-

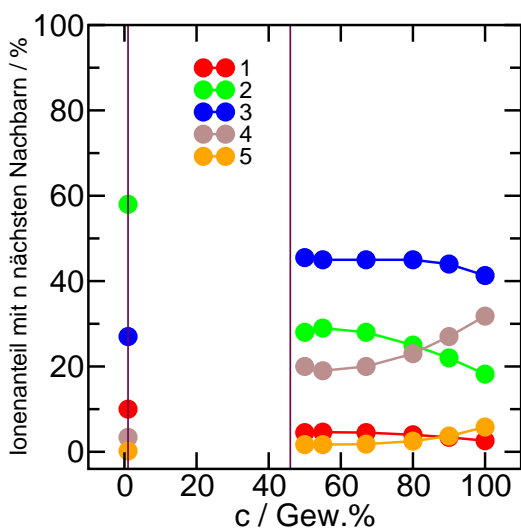


Abbildung 5.66: Gemittelter Anteil an Ionen mit n wasserstoffbrückengebundenen Nachbarn relativ zur Gesamtionenzahl in % als Funktion der IL-Konzentration von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Chloroform. Das Abstandskriterium für eine Bindung zwischen C(2)H bzw. C(4,5)H und dem Anion-Sauerstoff beträgt 0,32 nm.

ringert sich lediglich, wie bei der Temperatur- und Kettenlängenabhängigkeit schon diskutiert, die Wasserstoffbrückenkonzentration, was auf eine Zunahme ionenpaarähnlicher Strukturen schließen läßt. Bei einer IL-Konzentration von 1 Gew.% existiert natürlich kein 346mer und die Monomer-, Dimer- und Trimer-Populationen steigen sprunghaft an (Abbildung 5.65). Interessanterweise ist jetzt die Dimer- doppelt so groß wie die Monomerpopulation, was auf eine verstärkte Ionenpaarbildung hindeutet. Allerdings beträgt der Dimeranteil an der Gesamtzahl der

Moleküle nur 0,45 %, so daß dieser Effekt nur sehr gering ist.

Der Verlauf der Clusterpopulationen mit sinkender IL-Konzentration im Fall des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (Abbildung 5.67) ähnelt dem des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Allerdings liegt hier

die experimentelle Mischungslücke mit ca. 27 Gew.% tiefer. Deshalb unterscheiden sich die Populationen der beiden ILs ab 50 Gew.%. Während man sich beim $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 40 Gew.% schon innerhalb der Mischungslücke befindet, nehmen beim $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ die Dimer- und 346mer-Konzentrationen in Richtung der Mischungslücke zu und die Monomerkonzentration sinkt wieder ab. Dieses Verhalten kann als der Beginn einer Entmischung gedeutet werden.

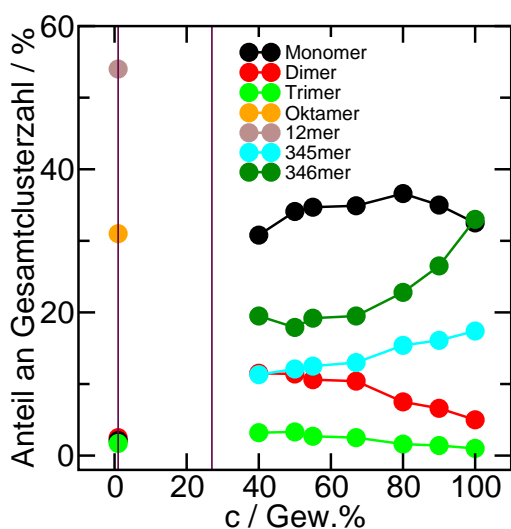


Abbildung 5.67: Gemittelte Population von Clustern einer bestimmten Größe des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ relativ zur Gesamtclusterzahl in % als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

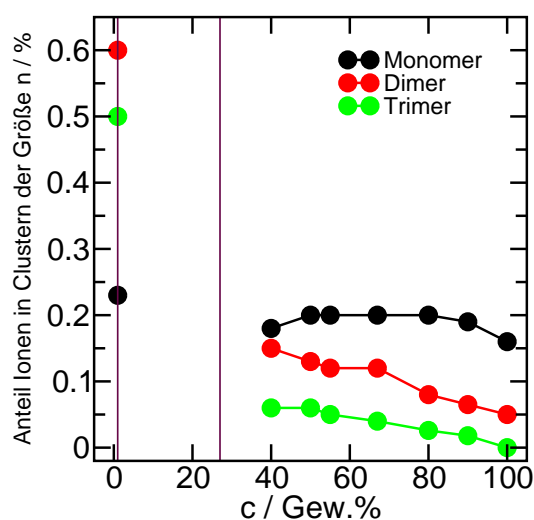


Abbildung 5.68: Gemittelter Anteil an Ionen in Clustern einer bestimmten Größe des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in % als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

Der Dichteverlauf der beiden ILs unterscheidet sich sehr (Abbildungen 5.69 und 5.70), da die Dichte des Chloroforms bzw. des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ unter der des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ liegt. Auch im Fall von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ werden zuerst die Lücken in der Struktur der reinen Phase ausgefüllt und erst danach bilden sich größere unpolare Domänen. Deshalb steigt mit sinkender IL-Konzentration die Systemdichte anfangs besonders stark an um danach sehr langsam auf den Dichtewert von reinem Chloroform ($1,469 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) zuzulaufen.

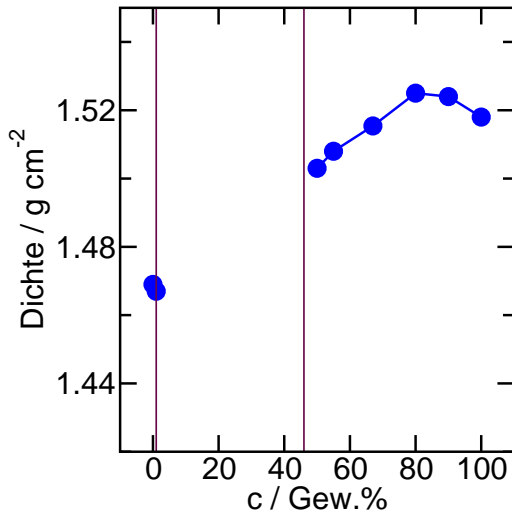


Abbildung 5.69: Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischungen in Abhängigkeit der IL-Konzentration bei 303 K.

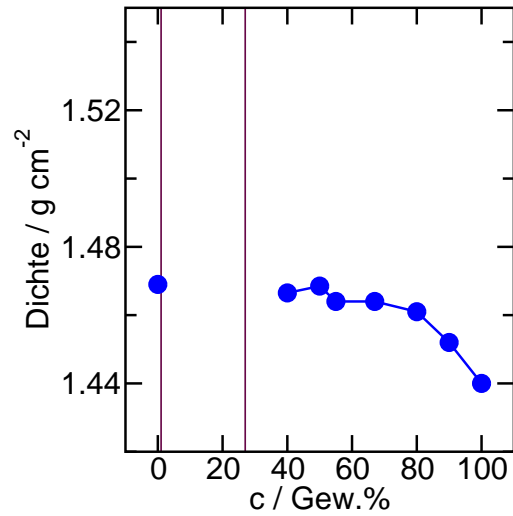


Abbildung 5.70: Dichte von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischungen in Abhängigkeit der IL-Konzentration bei 303 K.

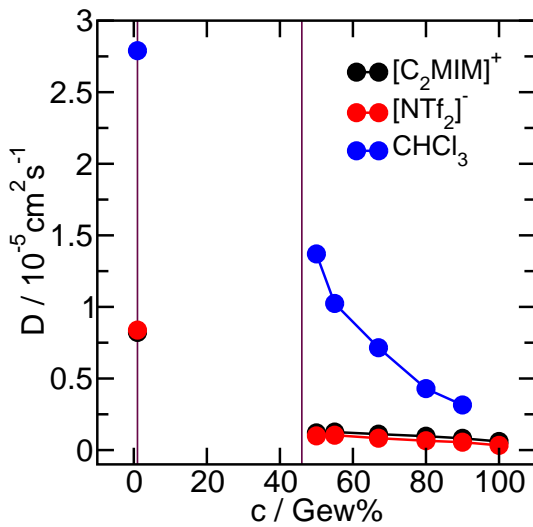


Abbildung 5.71: Diffusionskoeffizienten des Kations und Anions, sowie des CHCl_3 von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischungen als Funktion der Konzentration bei 303 K.

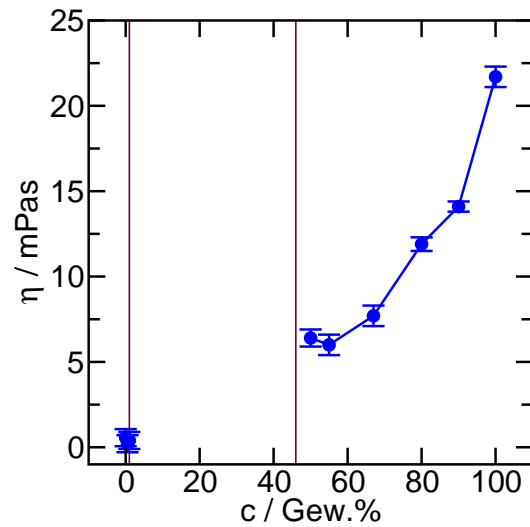


Abbildung 5.72: Viskositäten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischungen als Funktion der Konzentration bei 303 K.

Erwartungsgemäß steigen mit sinkender IL-Konzentration die Diffusionskoeffizienten von Kation, Anion und Chloroform bis zur Mischungslücke kontinuierlich an, um dann auf der anderen Seite der Mischungslücke sprunghaft anzusteigen. In Abbildung 5.71 sind die Diffusionskoeffizienten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{Chloroform}$ dargestellt. Das IL-Netzwerk wird mit sinkender IL-Konzentration flexibler, weswegen die IL-Diffusionskoeffizienten kontinuierlich ansteigen.

Das Chloroform hingegen kann sich ab ca. 67 Gew.% innerhalb der unpolaren Domänen wesentlich schneller bewegen, weswegen die Chloroformdiffusion exponentiell ansteigt. Diese Beobachtung unterstützt die bisherige strukturellen Interpretationen.

Die Viskosität verhält sich mit sinkender IL-Konzentration erwartungsgemäß. Denn wie aus Abbildung 5.72 hervorgeht, sinkt mit abnehmender IL-Konzentration die Viskosität der Mischung kontinuierlich bis zum Wert von reinem Chloroform (0,563 mPas) ab. Das Verhältnis zwischen Diffusion und Viskosität wird in Abschnitt 5.5 näher diskutiert.

Ein Maß für die Wechselwirkung der einzelnen Ringprotonen mit den Anionen ist die Umorientierungszeit der drei C-H-Vektoren des Kationrings. In Abbildung 5.73 ist sehr gut zu erkennen, daß in dem Bereich, in welchem die Chloroform-Moleküle die Lücken der reinen IL-Struktur besetzen (bis ca. 80 Gew.%) die Umorientierungszeiten aller Ringprotonen gleichermaßen abnehmen. Dagegen ist unter 80 Gew.% ein deutlicher Anstieg der Umorientierungszeit des C(2)H zu erkennen, während die Umorientierungszeiten des C(4)H und C(5)H weiter absinken. In dem Maße, in dem die Größe der Chloroformdomänen ansteigt, steigt auch die Differenz der Umorientierungszeit zwischen den C(2)H- und C(4,5)H-Vektoren.

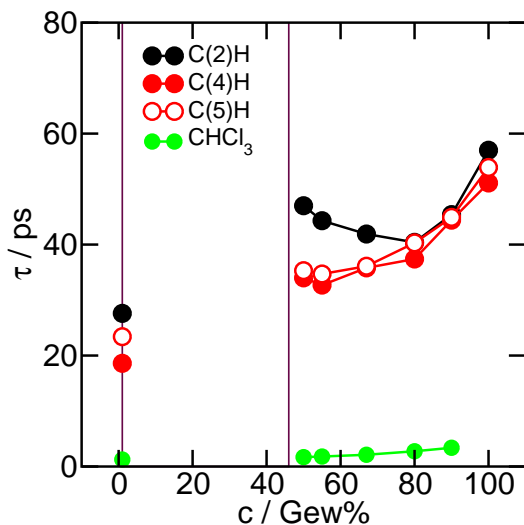


Abbildung 5.73: Umorientierungszeiten des Kations (Vektoren: C(2)-H, C(4)-H und C(5)-H) von [C₂MIM][NTf₂]/CHCl₃-Mischungen als Funktion der Konzentration bei 303 K.

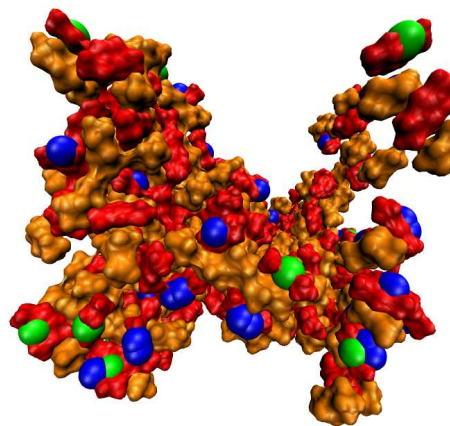


Abbildung 5.74: Simulationsbox der Mischung von 50 Gew.% [C₂MIM][NTf₂] in CHCl₃ bei 303 K. Die Chloroform-Moleküle sind ausgeblendet. C(2)H bzw. C(4,5)H Atome welche keine Wasserstoffbrücken zum Anion eingehen, sind grün bzw. blau dargestellt.

Das Auseinanderlaufen der Umorientierungszeiten korreliert mit den mittels FTIR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen für die Konzentrationsabhängigkeit des Ionenpaaranteils (Abbildung 5.58 oben). Demnach steigt am Rand der Mischungslücke die Konzentration der über C(2)H gebundenen Ionenpaare stark an, während die Konzentration der über C(4,5)H gebundenen Ionenpaare fast konstant bleibt.

Diese Beobachtungen können mittels MD-Simulation erklärt werden. In Abbildung 5.74 ist die Simulationsbox der Mischung von 50 Gew.% IL in Chloroform mit ausgeblendeten Chloroform-Molekülen gezeigt. Die Kationen sind rot, die Anionen orange dargestellt. Die C(2)H-Atome, welche in die Chloroformdomäne ragen und somit keine Wasserstoffbrücke mit einem Anion eingehen, sind grün, die C(4,5)H-Atome ohne Wasserstoffbrücke blau gefärbt. Offensichtlich ragen mehr C(4,5)H- als C(2)H-Atome in die Chloroformdomäne. Da diese C(4,5)H-Atome nicht stark mit den Chloroform-Molekülen wechselwirken, orientieren sie sich schneller um und senken damit die gemittelte Umorientierungszeit aller C(4,5)H. Während die Wechselwirkungen zwischen

Ringprotonen und Anionen innerhalb der polaren Domänen konstant bleiben, werden die Umorientierungszeiten von C(4,5)H durch Grenzflächeneffekte abgesenkt.

Sowohl der unterschiedliche Verlauf der Ionenpaarkonzentrationen im Experiment als auch der der simulierten Umorientierungszeiten von C(2)H und C(4,5)H wird also durch wachsende unpolare Domänen verursacht. Je größer die Chloroformdomänen werden, desto größer wird die Oberfläche zwischen polaren und unpolaren IL-Bereichen und desto größer ist deren Effekt auf Umorientierungszeit und Ionenpaarkonzentration.

Die Umorientierungszeit des Chloroforms ändert sich zwar nicht stark mit sinkender IL-Konzentration, trotzdem ist klar zu erkennen, daß bei großen IL-Konzentrationen die in den IL-Lücken befindlichen Chloroform-Moleküle langsam umorientieren und daß die Umorientierungszeit mit sinkender IL-Konzentration wegen der wachsenden Zahl an sich in den Chloroformdomänen befindenden Molekülen kleiner wird.

Bei einer IL-Konzentration von 1 Gew.% sinken die Umorientierungszeiten aller Ringprotonen stark ab. In wieweit bei dieser IL-Konzentration nicht nur die Umorientierung des Kations innerhalb seiner Anionenumgebung, sondern auch die Rotation des gesamten IL-Clusters eine Rolle spielt, wird in Abschnitt 5.5 diskutiert. Weiterhin ist bei dieser Konzentration die Aufspaltung der Umorientierungszeiten von C(4)H und C(5)H interessant. Es ist klar zu erkennen, daß das C(5)H, welches der Methylkette benachbart ist, sich langsamer umorientiert, also aus sterischen Gründen stärkere Wasserstoffbrücken zum Anion eingeht, als das der Ethylkette benachbarten C(4)H.

Die Umorientierungszeit des Kations in [C₄MIM][NTf₂]/Chloroform-Mischungen (Abbildung 5.75) ist über den gesamten IL-Konzentrationsbereich ungefähr doppelt so groß wie die in [C₂MIM][NTf₂]/Chloroform-Mischungen (Abbildung 5.73). Sehr interessant ist das Verhalten der Umorientierungszeiten am Rand der Mischungslücke. Nach einer anfänglich starken Abnahme steigen alle drei Zeiten bei 40 Gew.% gleichermaßen dramatisch an. Auch dieses Ergebnis läßt sich mit den Daten aus FTIR-Messungen (Abbildung 5.58 unten) in Verbindung bringen. Im IR-Spektrum steigen beide Ionenpaarkonzentrationen am Rand der Mischungslücke gleichermaßen an. Ein Blick auf

die Simulationsbox der Mischung von 40 Gew.% IL in Chloroform in Abbildung 5.76 kann dieses Phänomen erklären. Im Vergleich zur $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischung in Abbildung 5.74 ist die IL-Domäne beim $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ kompakter. Es gibt weniger Ringprotonen, die in die Chloroformphase zeigen und das Verhältnis zwischen C(2)H und C(4,5)H ist ausgeglichen. Da also im Fall des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ an der Oberfläche der polaren Domänen die Ringprotonen im gleichen Verhältnis und in geringerer Anzahl in die Chloroform-Phase ragen, läßt sich verstehen, daß sowohl die Kationumorientierungszeiten aller drei Ringprotonen, als auch die Ionenpaarkonzentrationen der beiden Ionenpaarspezies gleich stark ansteigen.

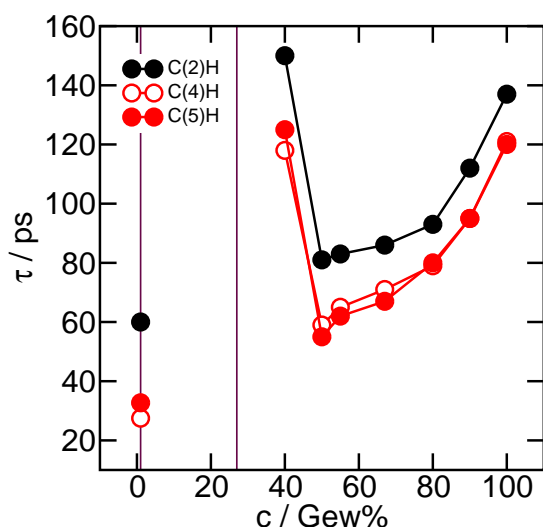


Abbildung 5.75: Umorientierungszeiten des Kations (Vektoren: C(2)-H, C(4)-H und C(5)-H) von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{CHCl}_3$ -Mischungen als Funktion der Konzentration bei 303 K.

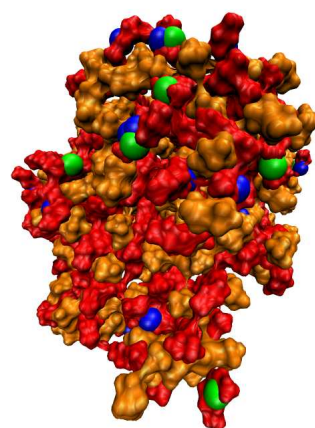


Abbildung 5.76: Simulationsbox der Mischung von 40 Gew.% $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in CHCl_3 bei 303 K. Die Chloroformmoleküle sind ausgeblendet. C(2)H bzw. C(4,5)H Atome welche keine Wasserstoffbrücken zum Anion eingehen, sind grün bzw. blau dargestellt.

Sehr aufschlußreich ist auch die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Denn bei der Mischung von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit CHCl_3 treten zwei gegenläufige Effekte auf. Mit sinkender IL-Konzentration steigt zwar die Diffusion der Ionen, was zu einer Leitfähigkeitserhöhung führt. Gleichzeitig stehen einem Ion

wegen der immer größer werdenden Ausdehnung der unpolaren Domänen aber immer weniger mögliche Ladungspartner zur Verfügung, was zu einem Anstieg der gemeinsamen Diffusion von Ionenpaaren in die gleiche Richtung und damit zu einer Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Ein solcher Verlauf wurde bereits von Schrödle et al. [119] für IL/Dichlormethan-Mischungen gefunden.

Die gemäß der Nernst-Einstein-Gleichung (Gleichung 4) berechnete elektrische Leitfähigkeit sollte, da sie Ionenkorrelationen nicht berücksichtigt, stetig mit sinkender IL-Konzentration ansteigen. Die mittels Korrelationsfunktion berechnete elektrische Leitfähigkeit (Gleichung 5) sollte hingegen ein Maximum durchlaufen und am Rand der Mischungslücke merklich abfallen. In der Tat wird dieses Verhalten für beide Leitfähigkeiten beobachtet (Tabelle 5.12 und Abbildung 5.77). Die Impedanzleitfähigkeit steigt erst an und fällt unter 70 Gew.%, wenn sich größere Chloroformdomänen gebildet haben und das polare Netzwerk stark ausgedehnt ist, wieder ab. Der Grund für die Abnahme der Impedanzleitfähigkeit ist ausschließlich der Korrelation der Ionen zuzurechnen, da die Leitfähigkeit nach Nernst-Einstein auch noch bei 55 Gew.% weiter ansteigt. Mit sinkender IL-Konzentration stehen einem Ion immer weniger nächste Nachbarn zur Verfügung, weshalb sich verstärkt Kation und Anion als Ionenpaar gemeinsam durch die flüssige Phase bewegen. Dieses Ergebnis untermauert den mittels FTIR-Spektroskopie gefundenen Anstieg der Ionenpaarkonzentration mit sinkender IL-Konzentration.

$c / \text{Gew.}\%$	$\Lambda_{Imp} / \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}$	$\Lambda_{Diff} / \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}$
1	0,1	55,5
50	3,5	8,1
55	4,4	8,5
67	5,2	7,2
80	4,0	6,0
90	3,3	5,1
100	2,8	3,4

Tabelle 5.12: Simulierte elektrische Leitfähigkeiten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ nach Nernst-Einstein (Λ_{Diff}) und mittels Korrelationsfunktion berechnet (Λ_{Imp}) als Funktion der IL-Konzentration bei 303 K.

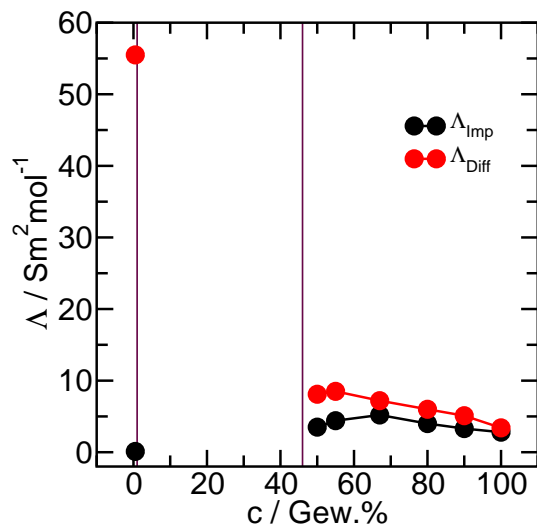


Abbildung 5.77: Simulierte elektrische Leitfähigkeiten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ nach Nernst-Einstein (Λ_{Diff}) und mittels Korrelationsfunktion berechnet (Λ_{Imp}) als Funktion der IL-Konzentration bei 303 K.

5.5 Struktur-Dynamik-Beziehung

Ausgehend von dynamischen Eigenschaften lassen sich Aussagen über die Größe der sich durch eine Flüssigkeit bewegenden Aggregate treffen. Während die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 12) Diffusion und Viskosität ins Verhältnis setzt, um die Größe der translätierenden Teilchen zu bestimmen, benutzt die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung (Gleichung 13) Umorientierungszeit und Viskosität zur Größenbestimmung der rotierenden Aggregate. In den Abbildungen 5.78 und 5.79 sind die jeweiligen Größen miteinander gegen die IL-Konzentration aufgetragen.

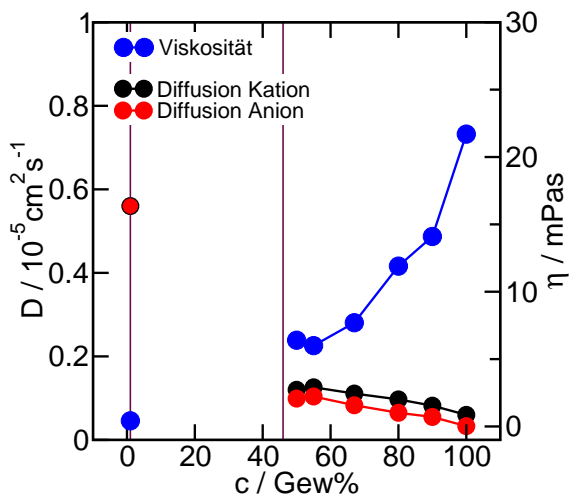


Abbildung 5.78: Viskosität sowie Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

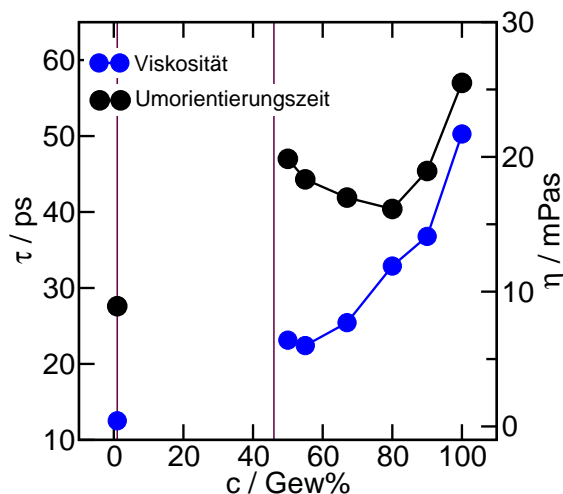


Abbildung 5.79: Viskosität sowie Umorientierungszeit des Kations von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K.

Abbildung 5.80 zeigt die Ergebnisse der mittels der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 12) durchgeführten Berechnungen. Des Weiteren sind in dieser Abbildung quantenmechanisch berechnete effektive Radien für das Chloroform-Molekül, das einzelne IL-Kation bzw. IL-Anion, sowie für verschiedene Ionenpaarcluster (IP) als horizontale Linien eingezeichnet. Offensichtlich ist der für hohe IL-Konzentrationen erhaltene effektive Kugelradius für beide Ionen kleiner als der des Chloroforms. Das Stokes-Einstein-Modell gilt für den Konzentrationsbereich von 50 - 100 Gew.% also nicht. Ursache für dieses Versagen ist das im Vergleich zu molekularen Flüssigkeiten ungewöhnliche Verhältnis zwischen Viskosität und Diffusion.

Für sehr kleine Konzentrationen (1 Gew.%) hingegen funktioniert das Stokes-Einstein-Modell. Denn hier liegt der effektive Radius mit 1,0 nm zwischen dem eines IP-Pentamers und dem eines IP-11mer. Dieser Wert ist sinnvoll, da wie in den Abbildungen 5.62 und 5.65 zu erkennen ist, bei 1 Gew.% ein IP-11mer, ein IP-Trimer und ein IP-Dimer vorliegen. Der effektive Radius von 1,0 nm stellt ungefähr den Mittelwert der drei vorhandenen Cluster dar.

Die Ergebnisse der Berechnung des effektiven Volumens mittels der Stokes-Einstein-Debye-Gleichung (Gleichung 13) sind in Abbildung 5.81 gezeigt. Quantenmechanisch berechnete effektive Volumina für verschiedene Cluster sind als horizontale Linien eingezeichnet.

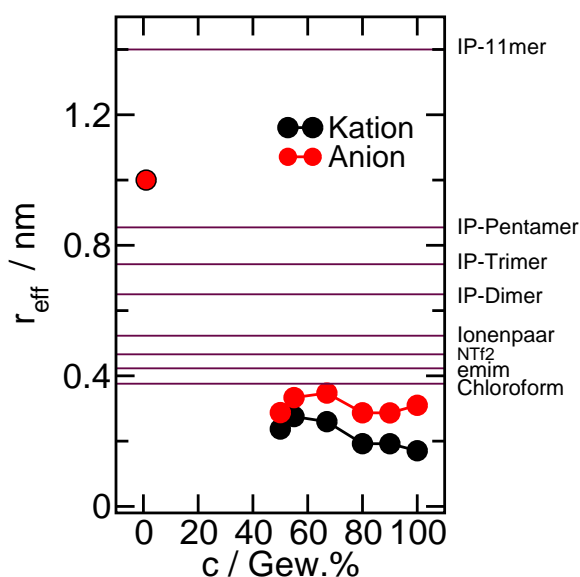


Abbildung 5.80: Effektiver Kugelradius der durch die Mischung diffundierenden Kationen und Anionen des $[C_2MIM][NTf_2]$ nach der Stokes-Einstein-Gleichung als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K. Die durch horizontale Linien dargestellten Radien der verschiedenen Cluster (IP bedeutet Ionenpaar) stammen aus quantenmechanischen Volumenberechnungen.

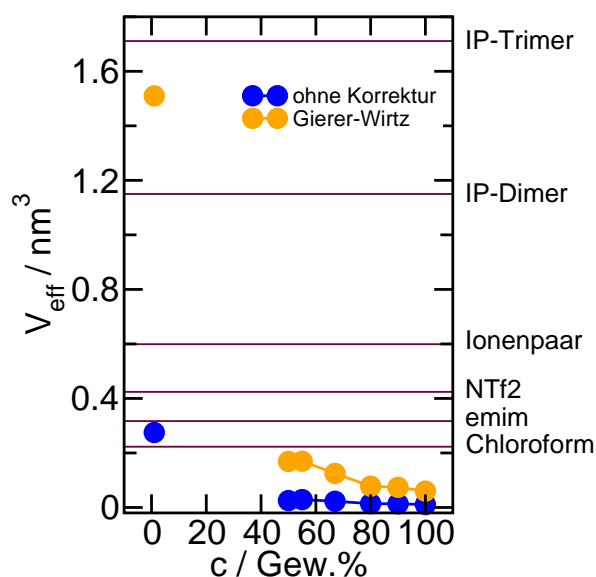


Abbildung 5.81: Effektives Kugelvolumen der sich umorientierenden Kationen des $[C_2MIM][NTf_2]$ nach der Stokes-Einstein-Debye-Gleichung mit und ohne Anwendung des Gierer-Wirtz-Modells als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K. Die durch horizontale Linien dargestellten Volumina der verschiedenen Cluster (IP bedeutet Ionenpaar) stammen aus quantenmechanischen Volumenberechnungen.

Für IL-Konzentrationen von 50 - 100 Gew.% liegen die Werte ebenfalls unter dem Volumen des Chloroformmoleküls. Erst bei 1 Gew.% steigt das Volumen an, aber auch nur bis zu einem Wert von $0,275 \text{ nm}^3$, welcher noch unter dem Wert des IL-Kations liegt. Auch im Fall des Stokes-Einstein-Debye-Modells ist die Ursache des Versagens in dem ungewöhnlichen Verhältnis zwischen Umorientierungszeit und Viskosität zu suchen.

Eine Verbesserung des Stokes-Einstein-Debye-Modells kann durch das Gierer-Wirtz-Modell erzielt werden, welches zur Bestimmung des Mikroreibungsfaktors f ausschließlich das Radienverhältnis zwischen Lösungsmittel und betrachtetem Molekül verwendet (Gleichung 13). Gemäß dieses Modells liegen im Fall von in Chloroform gelösten IL-Monomeren slip-Bedingungen vor ($f = 0.182$). Der Mikroreibungsfaktor bewirkt für hohe IL-Konzentrationen allerdings nur einen geringen Anstieg des effektiven Volumens (Abbildung 5.81). Bei 1 Gew.% erhält man mit Reibungsfaktor immerhin einen Volumenwert von $1,51 \text{ nm}^3$, der nahe dem des IP-Trimers liegt.

Während das Stokes-Einstein-Modell bei 1 Gew.% also eine Clustergröße oberhalb eines Ionenpaarpentamers liefert, liegt die Clustergröße nach dem Gierer-Wirtz-Modell unter der eines Ionenpaartrimers. Diese Diskrepanz kann erklärt werden, indem man annimmt, daß sich die IL-Kationen nicht nur mit dem gesamten Cluster umorientieren, sondern zusätzlich unabhängig von diesem Cluster rotieren und so insgesamt eine kleinere Umorientierungszeit besitzen, die das effektive Volumen stark absenkt. Im Fall von Stokes-Einstein hingegen diffundieren die Ionen fast ausschließlich mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Cluster, weshalb der effektive Radius der realen durchschnittlichen Clustergröße entspricht.

Warum unterscheidet sich nun das Verhältnis zwischen Viskosität und Diffusion bzw. Umorientierungszeit von reinen ILs von dem normaler Flüssigkeiten? Für glasbildende Flüssigkeiten ist bekannt, daß bei niedrigen Temperaturen dynamische Heterogenitäten innerhalb der flüssigen Phase existieren. Der Auswertungsmethode anderer Autoren [124, 125] folgend, berechneten Del Popolo et al. [78] für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NO}_3]$ bei 400 K die van-Hove-Korrelationsfunktion:

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r_i(t) - r_i(0) - r) \right\rangle \quad (29)$$

Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß der Masseschwerpunkt eines Moleküls, welcher sich bei der Zeit $t = 0$ an einem bestimmten Ort $r_i(0)$ befindet, sich zur Zeit t am Ort $r_i(t)$ aufhält. Während für die meisten Flüssigkeiten diese Funktion eine Gaussform besitzt, gibt es bei glasbildenden Flüssigkeiten Abweichungen von dieser. Die Autoren berechneten weiterhin die Abweichung $\alpha(t)$ der van-Hove-Korrelationsfunktion von der normalen Gaussform wie folgt:

$$\alpha(t) = \frac{3}{5} \frac{\langle |\Delta r(t)|^4 \rangle}{\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle^2} - 1 \quad (30)$$

Dabei ist $\Delta r(t)$ die Entfernung des betrachteten Teilchens zur Zeit t von seiner Position zur Zeit $t = 0$. Für eine Gaussverteilung von $|\Delta r(t)|$ muß $\alpha = 0$ sein. Für die untersuchte IL fanden die Autoren sogar bei einer Temperatur von 400 K ein relativ großes $\alpha(t)$. Sie führen dieses Ergebnis auf dynamische Heterogenitäten in der flüssigen IL-Phase zurück. Demnach gibt es geordnete Molekülcluster, die sich überdurchschnittlich schnell oder langsam innerhalb der Flüssigkeit bewegen. Zu einem ähnlichen Schluß kommen Paschek et al. [11] und Mazza et al. [126]. Die Autoren untersuchten unterkühltes Wasser (ST2 bzw. SPC/E) mittels MD-Simulation und fanden mit sinkender Temperatur einen starken Anstieg dynamischer Heterogenitäten.

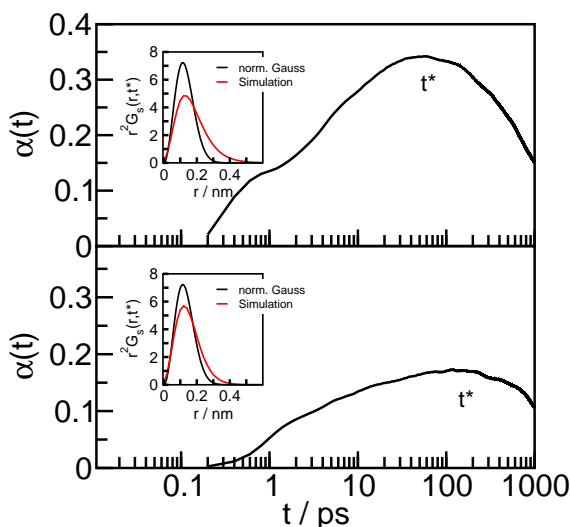


Abbildung 5.82: Abweichung von der Gaussform $\alpha(t)$ für Kation (oben) und Anion (unten) des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als Funktion der Zeit bei 303 K. Die Maxima von $\alpha(t)$ sind mit t^* gekennzeichnet. Die van-Hove-Korrelationsfunktionen bei t^* sind mit den dazugehörigen normalen Gausskurven ebenfalls in beiden Graphen dargestellt.

In Abbildung 5.82 sind die in dieser Arbeit berechneten Abweichungen der van-Hove-Korrelationsfunktion von der normalen Gausskurve für beide IL-Ionen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Wie auch von Del Popolo et al. berichtet sind signifikant große $\alpha(t)$ für beide Ionen zu beobachten. Dabei sind die Abweichungen des Kations stärker, was auf größere dynamische Heterogenitäten beim Kation schließen lässt. Die van-Hove-Korrelationsfunktion am Maximum zur Zeit t^* sind mit ihren entsprechenden normalen Gausskurven für beide Ionen ebenfalls in Abbildung 5.82 gezeigt. Die Abweichung der van-Hove-Korrelationsfunktion von der normalen

Gaussform ist klar zu erkennen. In Abbildung 5.83 ist $\alpha(t)$ beider Ionen des reinen $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ temperaturabhängig dargestellt. Sehr deutlich ist zu erkennen, daß $\alpha(t)$ mit steigender Temperatur abnimmt. Weiterhin verschiebt sich das Maximum von $\alpha(t)$ wie ebenfalls von Kob et al. beobachtet, mit sinkender Temperatur zu größeren Zeiten t . Offensichtlich existieren schon bei hohen Temperaturen Domänen, welche sich relativ zur Bulkphase unterschiedlich schnell bewegen. Diese dynamischen Heterogenitäten wachsen mit sinkender Temperatur weiter an. Sie stören das Verhältnis zwischen Diffusionskoeffizienten bzw. Umorientierungszeit und Viskosität und führen damit zu der starken, beobachteten Unterschätzung des effektiven Volumens der sich durch die reine IL bewegenden Aggregate.

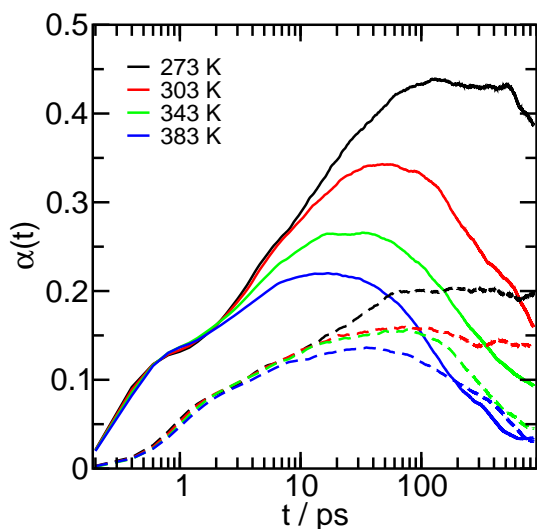


Abbildung 5.83: Abweichung $\alpha(t)$ der van Hove-Korrelationsfunktion von der Gaussform des reinen $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei verschiedenen Temperaturen. $\alpha(t)$ für das Kation ist als durchgezogene, für das Anion als gestrichelte Linien dargestellt.

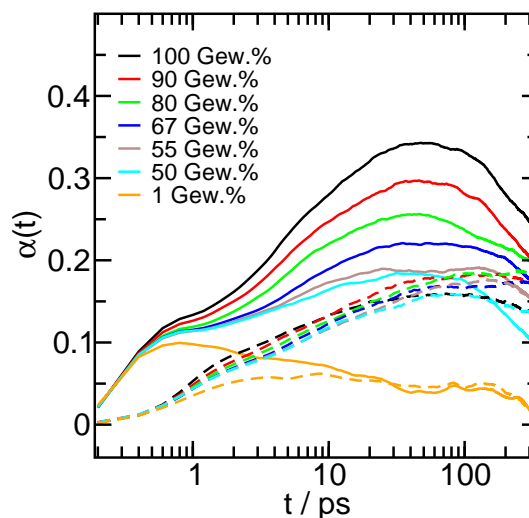


Abbildung 5.84: Abweichung $\alpha(t)$ der van Hove-Korrelationsfunktion von der Gaussform des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei verschiedenen IL-Konzentrationen in Chloroform und 303 K. $\alpha(t)$ für das Kation ist als durchgezogene, für das Anion als gestrichelte Linien dargestellt.

Abbildung 5.84 zeigt $\alpha(t)$ als Funktion der IL-Konzentration in Chloroform. Deutlich ist zu erkennen, daß $\alpha(t)$ mit sinkender IL-Konzentration kleiner wird. In dem Maße, wie die IL-Konzentration sinkt gleichen sich die dynamischen Heterogenitäten aus. Bei 1 Gew.% sind die Inhomogenitäten so klein geworden, daß sich Diffusion und Umorientierungszeit annähernd isotrop verhalten und folglich die Stokes-Einstein- und Stokes-Einstein-Debye-Beziehungen einigermaßen vernünftige Ergebnisse liefern. Das unter einer Pikosekunde auftretende, konzentrationsunabhängige Maximum ist, nach der Interpretation von Mazza et al., Molekülen geschuldet, welche ihren Ionenkäfig verlassen und in das Diffusionsregime übergehen.

Der Trend von $\alpha(t)$ des Anions (Abbildungen 5.83 und 5.84) mit steigender Temperatur und sinkender IL-Konzentration ist gleich dem des Kations. Die Absolutwerte von $\alpha(t)$ sind hingegen um ca. 50 % kleiner. Diese Beobachtung könnte ein Grund für den größeren Diffusionskoeffizienten des Kations sein.

5.6 Molekulardynamische Untersuchung der Ionenpaarlebendauer

Wie schon mehrfach in dieser Arbeit diskutiert, ist die Ionenpaarbildung in reinen ionischen Flüssigkeiten und in Mischungen mit organischen Lösungsmitteln von großer Bedeutung. Denn die Konzentration sowie die Lebensdauer eines Ionenpaars bestimmen im wesentlichen das Verhältnis zwischen Diffusion und Umorientierung der einzelnen Ionen und damit beeinflussen sie makroskopische Eigenschaften wie Viskosität oder elektrische Leitfähigkeit.

Da die Wechselwirkung zwischen dem C(2)H und dem Anion-Sauerstoff die dominante darstellt und das neu parametrisierte MD-Kraftfeld explizit eine Ionenpaarbildung über dieses Proton bevorzugt, soll in diesem Abschnitt nur diese Ionenpaarlebendauer berechnet werden. Dazu wurde das Abstandskriterium für die Wasserstoffbrücke mit $3,2 \text{ \AA}$ in das erste Minimum der Paarverteilungsfunktion zwischen dem C(2)H und dem Anion-Sauerstoff gelegt.

In Abbildung 5.85 ist die nach Gleichung 16 berechnete Korrelationsfunktion sowie deren Anpassung gezeigt. Schon auf den ersten Blick fällt der biexponentielle Abfall der Korrelationsfunktion auf. Die Funktion kann in der Tat mit folgender biexponentiellen Gleichung angepasst werden:

$$C(t) = A_0 \exp\left(-\frac{t}{A_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{A_3}\right) + A_4 \quad (31)$$

Dabei stellen A_1 und A_3 die Lebensdauern zwei unterschiedlicher Dynamiken dar. Luzar et al. [20] untersuchten die Lebensdauer von Wasserstoffbrücken in reinem Wasser und fanden ebenfalls zwei Beiträge zu $C(t)$. Die Autoren identifizierten die schnellere Dynamik als den Prozess der Wasserstoffbrückenbildung und -brechung und die langsamere Dynamik als ein Auseinanderdiffundieren der Wassermoleküle.

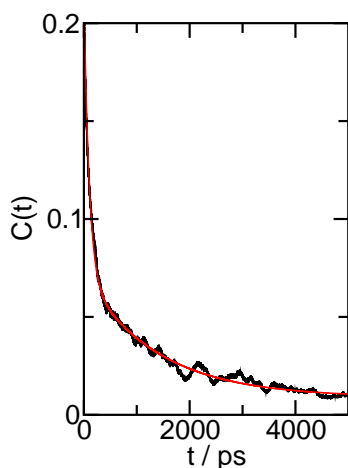


Abbildung 5.85: Korrelationsfunktion des $h(t)$ -Operators mit biexponentieller Anpassung für eine Simulation des reinen $[C_2MIM][NTf_2]$ bei 303 K.

c / Gew. %	τ_L / ps		T / K	τ_L / ps	
	lang	kurz		lang	kurz
1	2993	134	273	2048	208
50	1314	91	303	1302	113
55	1151	87	343	710	49
67	1126	97	383	330	25
80	1027	89			
90	1300	105			
100	1302	113			

Tabelle 5.13: Lebensdauer τ_L von Ionenpaaren in reinem $[C_2MIM][NTf_2]$ als Funktion der Temperatur (rechts) und in IL/Chloroform-Mischungen als Funktion der IL-Konzentration bei 303 K (links).

Diese Interpretation ist auch auf ionische Flüssigkeiten anwendbar. Die langsame translatorische Diffusion bestimmt, ob und wie lange zwei Ionen benachbart sind, während die schnelle Bewegung eines Kations innerhalb seines Käfigs aus benachbarten Anionen durch die Wasserstoffbrückendynamik bestimmt wird.

Abbildung 5.86 zeigt die Temperatur- und die IL-Konzentrationsabhängigkeit beider Lebensdauern. Sehr deutlich ist die Abnahme der Diffusionslebensdauer mit steigender Temperatur zu erkennen. Aber auch die durch die Wasserstoffbrückendynamik bestimmte Lebensdauer sinkt leicht mit steigender Temperatur ab. Da die Selbstdiffusion von Kation und Anion mit steigender Temperatur ansteigt und die Kationumorientierungszeit mit steigender Temperatur absinkt, ist eine Verkürzung beider Lebensdauern mit steigender Temperatur zu erwarten.

Bemerkenswert ist ferner der Verlauf der Ionenpaarlebensdauer mit sinkender IL-Konzentration (Abbildung 5.86 rechts und Tabelle 5.13). Im Bereich von 50 - 100 Gew. %

bleiben die Lebensdauern beider Dynamiken nahezu konstant, um zu geringer Konzentration sprunghaft anzusteigen. Selbst in der Nähe der Mischungslücke finden die einzelnen Ionen immer noch genug Nachbarn und verweilen nicht länger in einem Ionenpaar, als in der reinen IL. Erst bei geringer IL-Konzentration steigt die Ionenpaarlebensdauer mangels möglicher Bindungspartner bis auf ca. 3,0 ns an.

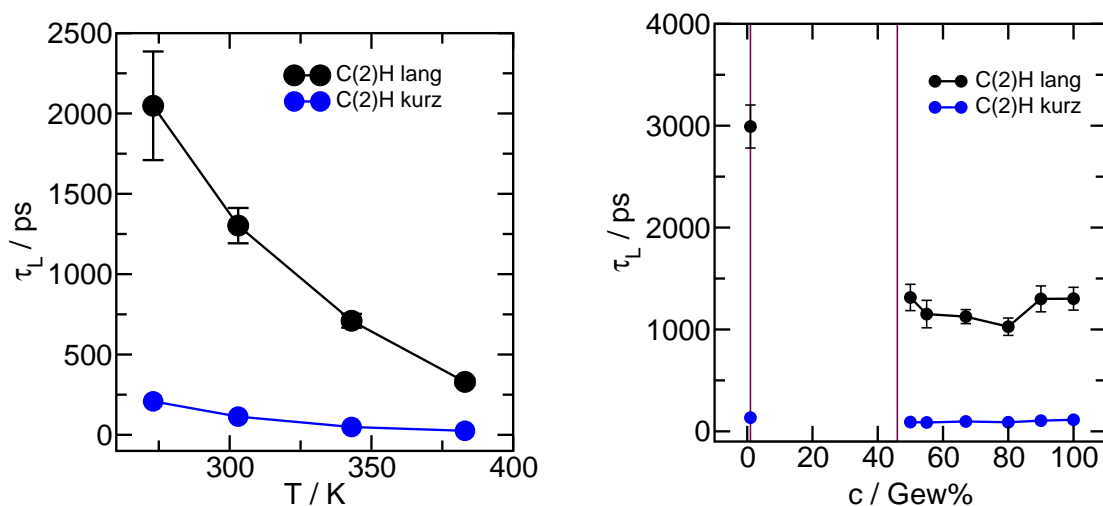


Abbildung 5.86: Lebensdauer t von Ionenpaaren des [C₂MIM][NTf₂] als Funktion der Temperatur (links) und IL-Konzentration in Chloroform bei 303 K (rechts). Der Cutoff der Wasserstoffbrücke beträgt 0,32 nm.

Im Abschnitt 5.4 wurde gezeigt, daß die FTIR-Spektroskopie zwischen Ionenpaaren und Netzstrukturen unterscheiden kann. Um Ionenpaare in der NMR-Spektroskopie zu detektieren, müßte die Ionenpaarlebensdauer allerdings im Mikrosekundenbereich liegen. Die in dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen können für die Auswahl einer geeigneten Meßmethode zur Beobachtung von Ionenpaaren verwendet werden. Selbst bei starker Verdünnung in Chloroform liegt die Ionenpaarlebensdauer, wie Tabelle 5.13 zu entnehmen ist, nur bei ca. 3,0 ns. Gemäß der aus MD-Simulationen erhaltenen Daten ist es also unwahrscheinlich Ionenpaare mit Hilfe von NMR-Messungen zu detektieren. Allerdings wurden bereits Ionenpaare in IL/Chloroform-Mischungen

mit NMR-Spektroskopie [99] sowie in IL/Dichlormethan-Mischungen mit dielektrischer Spektroskopie [119] beobachtet. Möglicherweise wird die Ionenpaarlebendauer in der realen IL durch die in einer MD-Simulation nicht berücksichtigte gegenseitige Polarisierung der Ionen vergrößert.

Die elektrische Leitfähigkeit und die Ionenpaarlebendauer sollten komplementäre Größen darstellen. Je länger die Lebensdauer der Ionenpaare ist, desto niedriger sollte die elektrische Leitfähigkeit der IL sein. Die Abbildungen 5.24 und 5.85 bzw. 5.77 und 5.85 bestätigen diese Überlegung für die Temperatur- bzw. die Konzentrationsabhängigkeit. Beide IL-Eigenschaften ergeben also ein stimmiges Bild der IL-Dynamik.

5.7 Struktur und Dynamik von IL/Wasser-Mischungen

5.7.1 FTIR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Wasser in Ionischen Flüssigkeiten

Die Wechselwirkungen von aus der Atmosphäre absorbiertem Wasser mit unterschiedlichen ILs sind bereits von Cammarata et al. mit der ATR-Infrarotspektroskopie [127] untersucht worden. Die Autoren fanden nur einen molekularen Zustand, in dem das Wasser im Wesentlichen an das Anion gebunden ist. Des Weiteren schlossen sie, daß das Wassermonomer in ILs mit $[\text{BF}_4]$ und $[\text{PF}_6]$ Anionen symmetrische Komplexe bildet, in denen beide Wasserprotonen an unterschiedliche Anionen gebunden sind und daß dieser Zustand sich nicht mit steigender Konzentration ändert. Eine quantitative Bestimmung von Wasser in verschiedenen ILs wurde von Tran et al. mittels Nahinfrarotspektroskopie durchgeführt [128].

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen zur Assoziation von protonierten und deuterierten Wassermolekülen in den fünf ILs $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ beschrieben [129, 130]. Als Auswahlkriterium für die untersuchten ILs diente ihre praktische Relevanz sowie ihre hohe Stabilität gegenüber Wasser. Die ausgewählten ILs unterscheiden sich stark in ihrer Fähigkeit, Wasser zu lösen. Während $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$

über den gesamten Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind, werden im Fall von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ Mischungslücken gefunden. Trotzdem ist selbst $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ hygroskopisch und enthält immer Spuren von Wasser [127]. Da die Zugabe von Wasser die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie z.B. Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Reaktivität einer IL stark beeinflusst, ist das Verhalten von in ILs gelöstem Wasser von großem Interesse. In diesem Zusammenhang kann die genaue Kenntnis der Struktur von Wasser/IL-Clustern Gründe für die großen Eigenschaftsunterschiede verschiedener ILs liefern. So soll in dieser Arbeit durch den Vergleich von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ der Einfluss des Kationenaustausches auf die Assoziation des Wassers untersucht werden. Der Vergleich von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ untereinander liefert Erkenntnisse über den Anioneneffekt.

Für alle untersuchten ILs wurden temperaturabhängige FTIR-Spektren sowohl einer Lösung von ca. 0,4 Gew.%, als auch von 1,0 Gew.% H_2O bzw. D_2O in der IL vermessen. Dabei wurde die reine IL als Hintergrund benutzt.

In den Abbildungen 5.87 und 5.88 ist beispielhaft der OH/OD-Streckschwingungsbereich der FTIR-Spektren beider Konzentrationen bei 298 K für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ dargestellt. Wegen des schwereren Isotops sind die D_2O -Spektren besser aufgelöst und der OD-Streckschwingungsbereich ist zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Für diese wie auch für alle anderen ILs werden beim Vergleich der Spektren von 0,4 Gew.% mit denen von 1,0 Gew.% Wasser gelöst in der IL keine prinzipiellen Unterschiede beobachtet. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß im Konzentrationsbereich unter 1,0 Gew.% ausschließlich einzelne Wassermoleküle in die IL-Umgebung eingebettet sind; es existieren also keine Wassercluster.

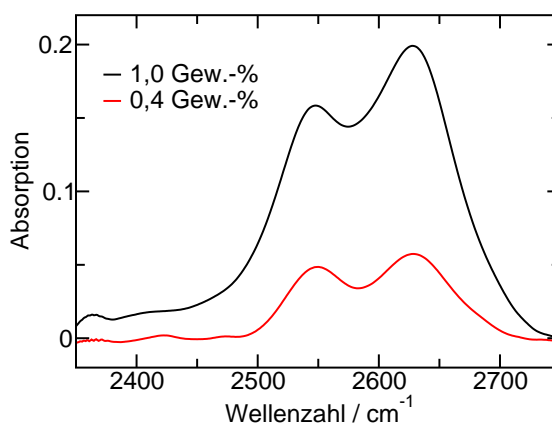
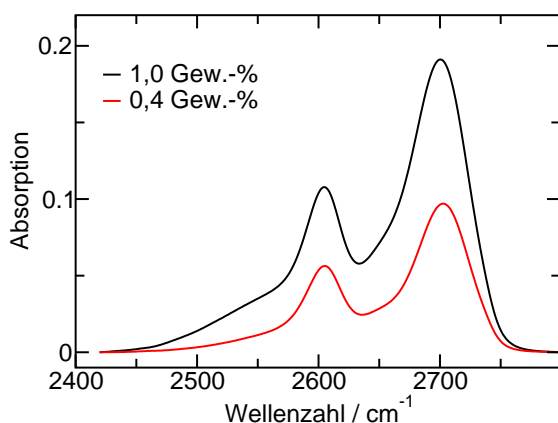
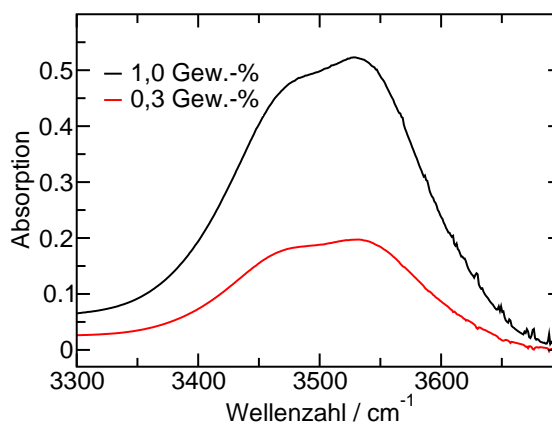
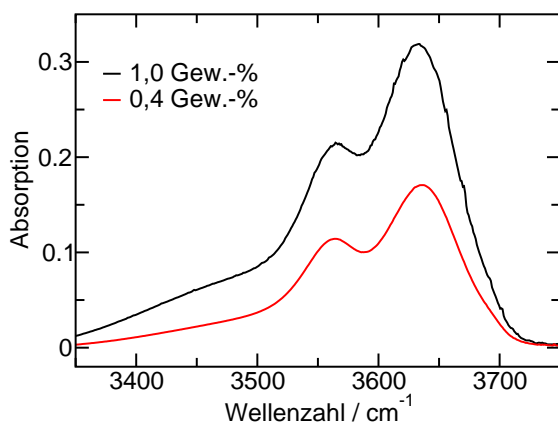


Abbildung 5.87: IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingung von 1,0 und 0,4 Gew.-% H₂O (oben) und im Bereich der OD-Streckschwingung von 1,0 und 0,4 Gew.-% D₂O (unten) in [C₂MIM][NTf₂] bei 298 K.

Abbildung 5.88: IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingung von 1,0 und 0,3 Gew.-% H₂O (oben) und im Bereich der OD-Streckschwingung von 1,0 und 0,4 Gew.-% D₂O (unten) in [C₂MIM][EtSO₄] bei 298 K.

Die Analyse der IR-Spektren soll nun am Beispiel der Lösung von 1,0 Gew.-% H₂O bzw. D₂O in [C₂MIM][NTf₂] verdeutlicht werden. Abbildung 5.89 zeigt temperaturabhängig gemessene IR-Spektren von H₂O und D₂O. Mit ansteigender Temperatur nimmt wegen der Bandenverbreiterung die maximale Intensität der Banden ab. Es sind aber, wie im Fall der konzentrationsabhängig gemessenen Spektren (Abbildung 5.87 und 5.88) keine signifikanten Änderungen in der Struktur der IR-Spektren zu erkennen. Beide Spektren können in vier bzw. fünf Voigt-Kurven entfaltet werden (Abbildungen 5.90 und 5.91). Für das D₂O Spektrum ist allerdings eine zusätzliche Bande notwendig.

Diese Bande bei 2663 cm^{-1} kann der OD-Streckschwingung des HOD, welches durch H/D-Austausch des schon in der IL befindlichen Rest- H_2O entstanden ist, zugeordnet werden. Das entstandene HOD spielt allerdings für die Untersuchung der Bindungsverhältnisse von Wasser in ILs keine Rolle, weswegen es nicht weiter berücksichtigt wird.

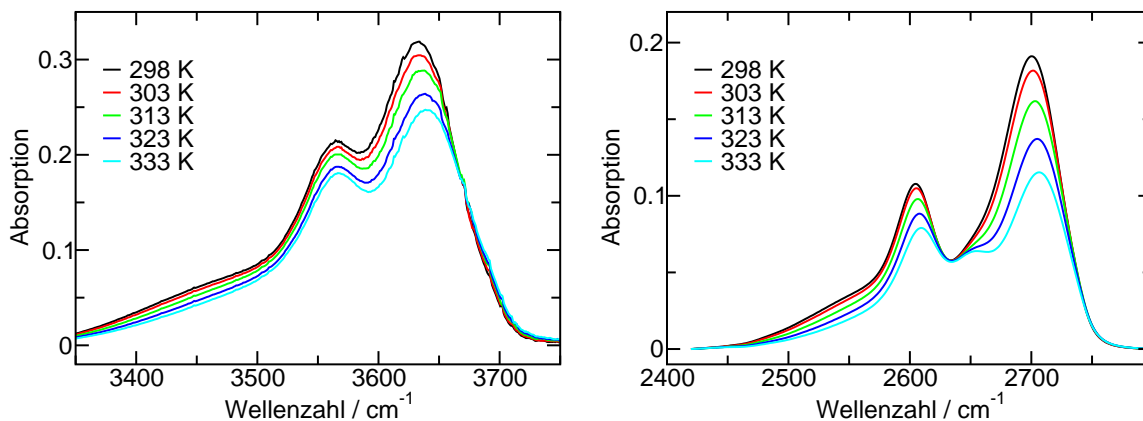


Abbildung 5.89: IR-Spektren im Bereich der OH- bzw. OD-Streckschwingung von 1,0 Gew.% H_2O (links) und 1,0 Gew.% D_2O (rechts) in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Temperaturbereich von 298 K bis 333 K.

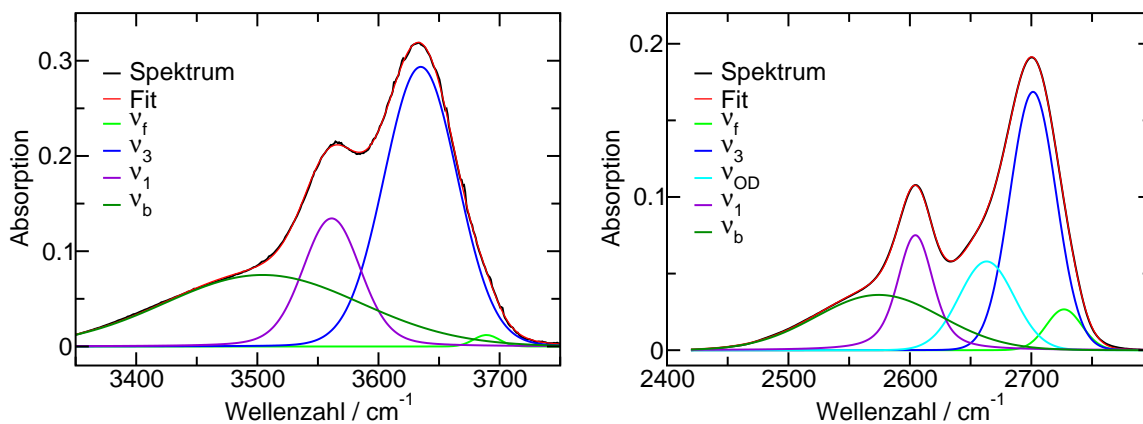


Abbildung 5.90: IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingung von 1,0 Gew.% H_2O in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 298 K. Die Spektren können in vier Banden zerlegt werden.

Abbildung 5.91: IR-Spektren im Bereich der OD-Streckschwingung von 1,0 Gew.% D_2O in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 298 K. Die Spektren können in fünf Banden zerlegt werden.

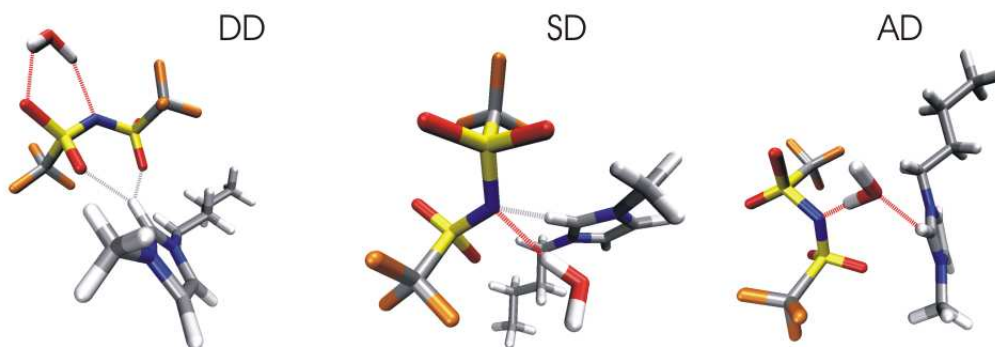


Abbildung 5.92: Die möglichen Strukturtypen DD, SD und AD eines Wassermoleküls in $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, erhalten durch DFT-Rechnungen. Rot O, weiß H, blau N, grau C, gelb S und orange F.

Um eine Vorstellung von den Bindungsverhältnissen einzelner in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ gelöster Wassermoleküle zu gewinnen und so die gemessenen IR-Spektren zu interpretieren, wurden für eine Vielzahl von Wasser/IL-Clustern sowohl quantenmechanische Strukturoptimierungen als auch Frequenzberechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse können in drei unterschiedliche Strukturtypen eingeteilt werden. Am Beispiel des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ sind diese Strukturtypen in Abbildung 5.92 dargestellt. Die Strukturen sind denen des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ sehr ähnlich. In der Struktur DD (double donor) bildet das Wassermolekül zwei Wasserstoffbrücken zu IL-Anionen aus. Im Fall des NTf_2^- Anions gibt es für das Wasser zwei Möglichkeiten, Wasserstoffbrücken auszubilden. Es kann entweder zweifach an ein einzelnes Anion gebunden sein, oder einen 2:1 Komplex mit zwei Anionen bilden. Allerdings ähneln sich die berechneten Schwingungsfrequenzen beider Spezies sehr, weshalb ihre Unterscheidung im IR-Spektrum nicht möglich ist. In Struktur SD (single donor) existiert eine sehr starke Wasserstoffbrücke zwischen dem Wassermolekül und dem Anion während die andere OH/OD-Gruppe „quasi frei“ ist. In Struktur AD (acceptor donor) ist das Wassermolekül sowohl Donor für das Anion, als auch Akzeptor für das Kation. Für jeden dieser drei verschiedenen Strukturtypen erwartet man charakteristische Frequenzlagen der Wasserstreckschwingungen. Die berechneten Frequenzen sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.

	DD			SD			AD		
	ν_3	ν_1	$\Delta\nu$	ν_f	ν_b	$\Delta\nu$	ν_f	ν_b	$\Delta\nu$
H ₂ O	3638	3561	77	3689	3505	184			
D ₂ O	2701	2605	96	2727	2573	154			
	ν_3	ν_1	$\Delta\nu$	ν_3	ν_1	$\Delta\nu$			
H ₂ O	3663	3572	91	3668	3470	198	3657	3284	373
D ₂ O	2682	2577	105	2691	2522	169	2664	2384	280

Tabelle 5.14: Gemessene (oben) und berechnete (unten) Schwingungsmoden für H₂O und D₂O gebunden an ein Ionenpaar des [C₂MIM][NTf₂]. Die Frequenzen ν_3 , ν_1 und die $\Delta\nu$ Werte für Wassermoleküle in der Struktur DD, SD und AD sind in cm⁻¹ angegeben. Experimentell werden keine $\Delta\nu$ -Werte gefunden, die AD-Strukturen zugeordnet werden können.

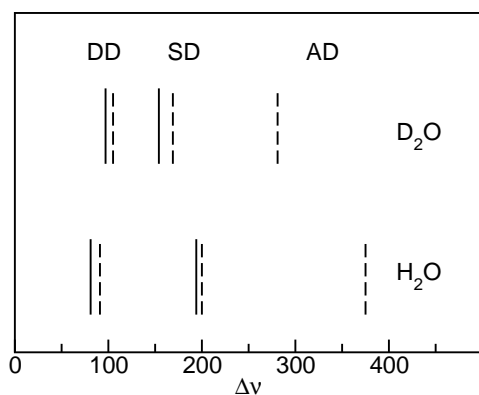


Abbildung 5.93: Berechnete $\Delta\nu$ -Werte (gestrichelte Linien) und gemessene $\Delta\nu$ -Werte (durchgezogene Linien) für die Schwingungsmoden von H₂O und D₂O gelöst in [C₂MIM][NTf₂]. Die $\Delta\nu$ -Werte sind charakteristisch für Wassermoleküle, welche in den Strukturen DD, SD und AD eingebunden sind. Man erkennt, daß Wasser nur in den Strukturen DD und SD vorliegt.

Die genaue Zuordnung der experimentellen Banden erfolgt durch einen Vergleich der durch die Entfaltung der IR-Spektren erhaltenen mit den quantenmechanisch berechneten Frequenzen (siehe Tabelle 5.14). Dazu werden die Differenzen $\Delta\nu$ zwischen den Streckerschwingungen ν_1 und ν_3 sowie zwischen ν_b und ν_f verwendet. Denn diese Differenzen stellen einen Indikator für den molekularen Zustand des Wassermoleküls in der IL dar. In Abbildung 5.93 sind die experimentellen und berechneten Differenzen $\Delta\nu$ für H₂O und D₂O einander gegenüber gestellt. Wie zu erkennen ist, gibt

es eine geringe Verschiebung zwischen experimentellen und berechneten Werten. Diese ist aber für alle Strukturtypen in etwa konstant und der Tatsache geschuldet, daß die quantenmechanischen Frequenzrechnungen im Vakuum bei 0 K und in harmonischer Näherung durchgeführt worden sind.

Wegen des Isotopeneffektes ist für die Struktur DD die Differenz $\Delta\nu$ von D_2O größer als von H_2O . Im Gegensatz dazu ist $\Delta\nu$ der Strukturen SD und AD von D_2O kleiner als von H_2O . Ursache dafür ist die Tatsache, daß die OD-Streckschwingungen bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen als die OH-Streckschwingungen liegen und daher auch die Frequenzdifferenzen kleiner sind.

Aus Abbildung 5.93 kann also direkt auf die Existenz der verschiedenen Strukturtypen geschlossen werden. Demnach können sowohl für H_2O als auch für D_2O die violette und blaue Bande in den Abbildungen 5.90 und 5.91 den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen ν_1 bzw. ν_3 eines Wassermoleküls, welches zwei Wasserstoffbrücken zu einem oder zu zwei verschiedenen IL-Anionen eingeht (DD in Abbildung 5.92) zugeordnet werden. Wegen der hohen Intensität dieser Banden kann geschlossen werden, daß die Struktur DD dominiert. Die beiden Banden rechts und links der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsbanden werden mit ν_b und ν_f bezeichnet und gehören zu Wassermolekülen, welche eine stärkere H-Brücke zu dem IL-Anion eingehen (ν_b) während das andere Wasserproton „quasi frei“ ist (ν_f) (SD in Abbildung 5.92). Diese Struktur ist in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden. Das Auftreten der Struktur AD hingegen kann gänzlich ausgeschlossen werden, da keine Bande mit so großer Rotverschiebung im experimentellen Spektrum zu finden ist.

Die bis hier erläuterte Auswertungsmethode soll nun im Weiteren auf alle fünf untersuchten ILs angewandt werden. Die quantenmechanisch berechnete Struktur DD aller fünf ILs ist in Abbildung 5.94 dargestellt; die berechneten Frequenzen können Tabelle A.6 entnommen werden.

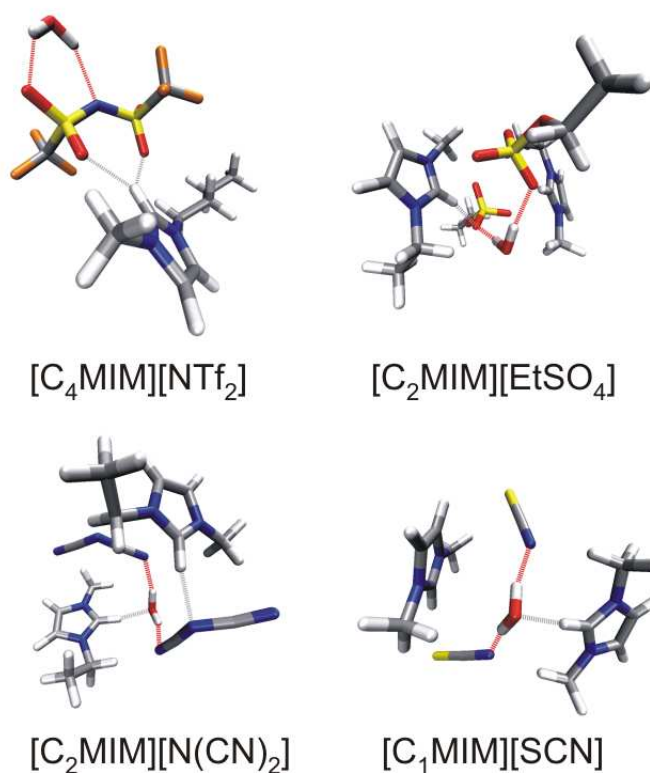


Abbildung 5.94: Strukturtyp DD von Wassermolekülen in $[C_4MIM][NTf_2]$, $[C_2MIM][EtSO_4]$, $[C_2MIM][N(CN)_2]$ und $[C_1MIM][SCN]$ erhalten durch DFT-Rechnungen.

Wegen der Größe des NTf_2^- Anions ist nach quantenmechanischen Rechnungen nur für diese IL ein Cluster mit zwei Wasserstoffbrücken zwischen einem Wassermolekül und einem Anion möglich, während Wasser mit allen übrigen ILs 1:2 Komplexe bildet. Ob in der realen $[C_2MIM][NTf_2]$ /Wasser-Mischung ein 1:1 oder ein 1:2 Komplex vorliegt, kann aus den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen nicht entschieden werden.

In Abbildung 5.95 ist der OH- bzw. OD-Streckschwingungsbereich der IR-Spektren der Lösungen von 1,0 Gew.% Wasser in allen fünf ILs dargestellt. Diese Spektren liefern zwei wichtige Befunde. Zum einen ist eine deutlich ansteigende Rotverschiebung von dem voraussichtlich unpolaren $[C_2MIM][NTf_2]$ bis zum voraussichtlich polarsten $[C_1MIM][SCN]$ zu beobachten. Offensichtlich steigt in der Reihenfolge $[C_2MIM][NTf_2]/$

[C₄MIM][NTf₂], [C₂MIM][EtSO₄], [C₂MIM][N(CN)₂] und [C₁MIM][SCN] die Stärke der Wasserstoffbrücken an. Zum anderen ist beim Vergleich des Spektrums von [C₂MIM][NTf₂] mit dem von [C₄MIM][NTf₂] kein Unterschied zu erkennen. Der Kationenaustausch hat also keinen merklichen Einfluß auf die Wasserassoziation. Das bedeutet andererseits, daß die zunehmende Rotverschiebung der Streckschwingungsbanden des Wassers vom [C₂MIM][NTf₂] bis zum [C₁MIM][SCN] ausschließlich dem Anion geschuldet ist.

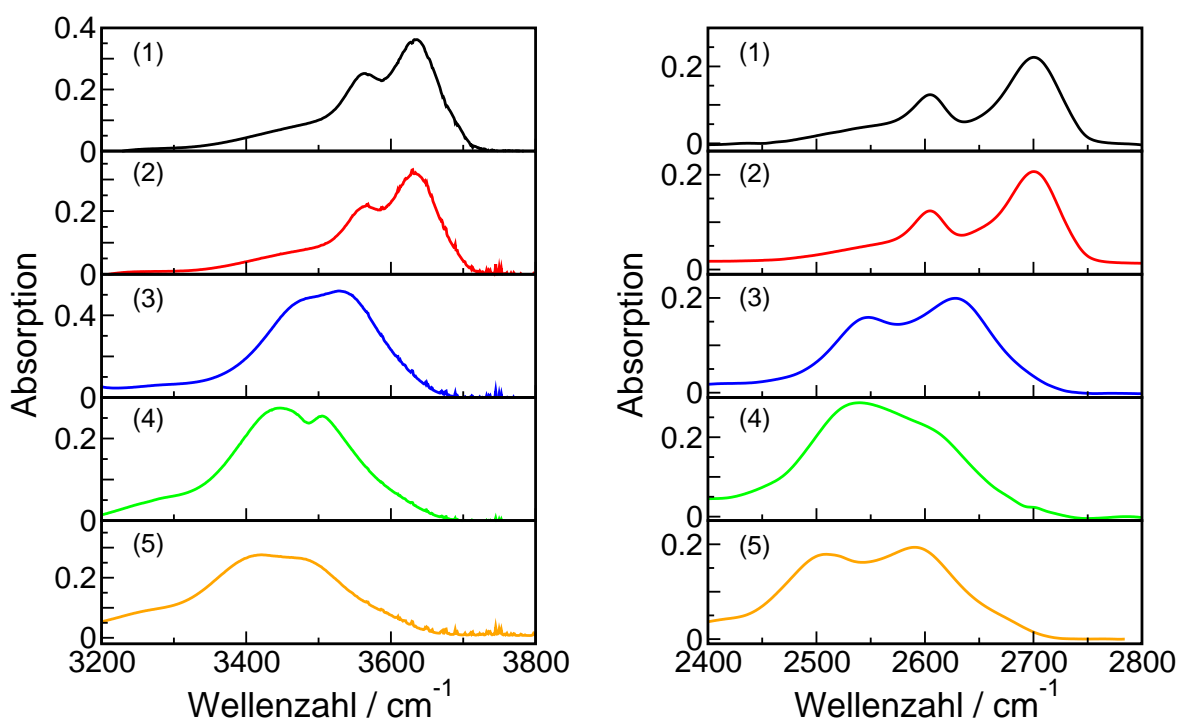


Abbildung 5.95: IR-Spektren im Bereich der OH- bzw. OD-Streckschwingung von 1,0 Gew.-% H₂O (links) und 1,0 Gew.-% D₂O (rechts) in [C₂MIM][NTf₂] (schwarz), [C₄MIM][NTf₂] (rot), [C₂MIM][EtSO₄] (blau), [C₂MIM][N(CN)₂] (grün) und [C₁MIM][SCN] (orange) bei 298 K. In dieser Reihenfolge ist klar eine ansteigende Rotverschiebung zu erkennen.

Die entfaltenen Spektren sind in Abbildung 5.96 in der gleichen Reihenfolge wie in Abbildung 5.95 gezeigt. Beim H₂O kann der OH-Streckschwingungsbereich aller ILs wie im Fall von [C₂MIM][NTf₂] mit vier Banden entfaltet werden. Mit steigender Wasserstoffbrückenstärke zwischen Wassermolekül und IL-Anion, also vom [C₂MIM][EtSO₄]

über das $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ bis zum $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ nimmt die Intensität einer fünften Bande (grün) zu. Diese Bande kann eindeutig dem Oberton der Deformationsschwingung des Wassers zugeordnet werden. Der Intensitätsanstieg dieser Bande ist ebenfalls plausibel. Denn je rigider ein Wassermolekül in seiner Flüssigkeitsumgebung eingebunden ist, desto intensiver ist der Oberton seiner Deformationsschwingung. Im Spektrum des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ist noch eine Besonderheit zu erkennen. Die negative Bande bei 3484 cm^{-1} kann einer N-H-Streckschwingung zugeordnet werden. Sie wird auch im IR-Spektrum der reinen IL beobachtet.

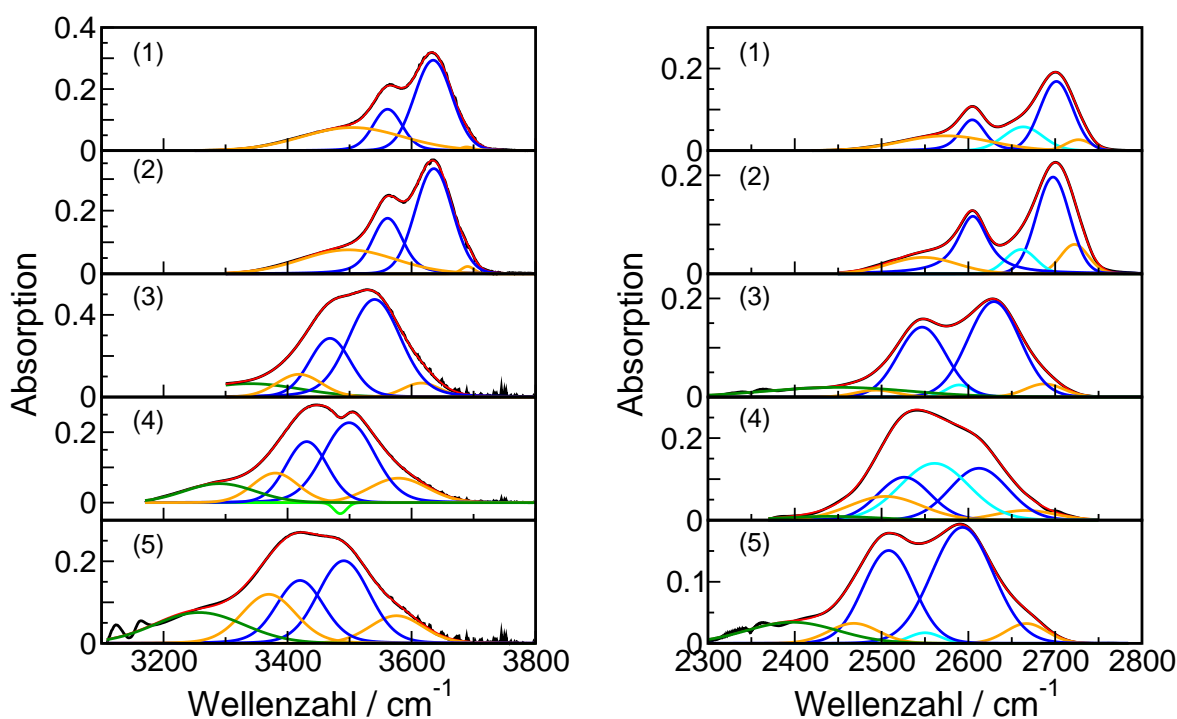


Abbildung 5.96: Entfaltete IR-Spektren im Bereich der OH- bzw. OD-Streckschwingung von 1,0 Gew.-% H_2O (links) und 1,0 Gew% D_2O (rechts) in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (1), $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (2), $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ (3), $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (4) und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ (5) bei 298 K.

Zu welcher Struktur diese N-H-Schwingung gehört, kann hier nicht entschieden werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten. Entweder ist sie dem protonierten Anion, einer

Verunreinigung oder der Wanderung einer CH_3 -Gruppe des Kations geschuldet.

Der OD-Streckschwingungsbereich kann analog zum OH-Streckschwingungsbereich mit vier bzw. fünf Banden entfaltet werden. Allerdings ist wegen der in Mischungen von IL mit D_2O immer präsenten OD-Streckschwingung des HOD eine weitere Bande (cyan) zur Spektrenentfaltung notwendig. In Abbildung 5.97 sind die Frequenzdifferenzen zwischen den beiden Wasserstreckschwingungen aus den Tabellen A.5 und A.6 für alle fünf ILs dargestellt.

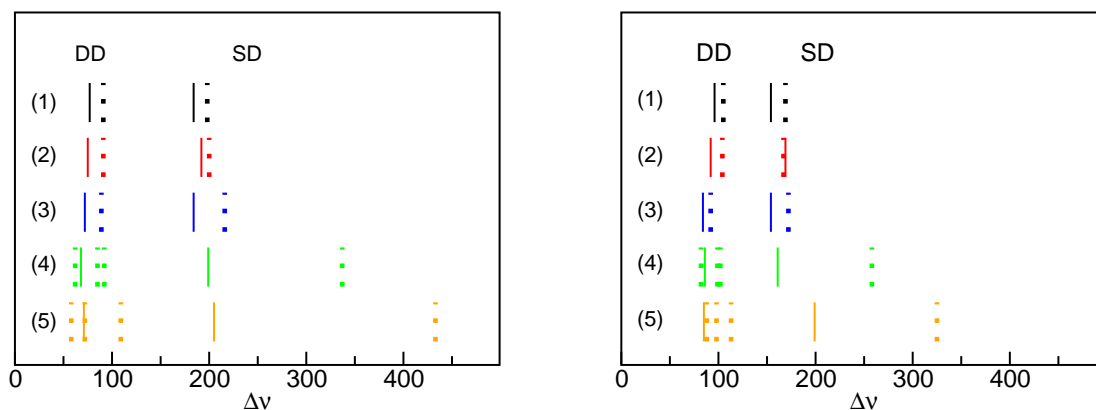


Abbildung 5.97: Berechnete $\Delta\nu$ -Werte (gestrichelte Linien) und gemessene $\Delta\nu$ -Werte (durchgezogene Linien) für die Schwingungsmoden von H_2O (links) und D_2O (rechts) gelöst in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (1), $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (2), $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ (3), $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (4) und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ (5). Die $\Delta\nu$ -Werte sind charakteristisch für Wassermoleküle, welche in den Strukturen DD und SD eingebunden sind. Für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ sind prinzipiell drei verschiedene DD und zwei SD Strukturen möglich.

Der Vergleich von $\Delta\nu$ der DD-Struktur aller ILs untereinander zeigt in der dargestellten Reihenfolge von oben nach unten eine Verkleinerung dieser Differenz. Das bedeutet, daß das Wassermolekül immer stärker in die IL-Matrix eingebunden ist. Im Fall des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und des $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ sind drei verschiedene DD-Strukturen möglich. Beim $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ kann das Wassermolekül entweder zwischen zwei endständigen Stickstoffatomen, zwischen zwei mittleren Stickstoffatomen, oder zwischen einem endständigen und einem mittleren Stickstoffatom eingebunden sein. Beim

[C₁MIM][SCN] kann das Wasser an zwei Stickstoff-, zwei Schwefel-, oder an ein Schwefel- und ein Stickstoffatom gebunden sein. Die drei $\Delta\nu$ sind ebenfalls in Abbildung 5.97 eingetragen. Es kann allerdings keine konkrete Zuordnung der experimentellen Werte zu einer dieser DD-Strukturen vorgenommen werden. Denn in der flüssigen IL stellt sich voraussichtlich eine Verteilung der bei 0 K quantenmechanisch berechneten DD-Strukturen ein. Diese Verteilung läßt eine Unterscheidung mittels IR-Spektroskopie nicht zu. Schaut man sich die SD-Strukturen der fünf ILs an, läßt sich ein interessanter Trend beobachten. Während $\Delta\nu$ für [C₂MIM][NTf₂] und [C₄MIM][NTf₂] nahe der quantenmechanisch berechneten Werte liegt, was auf eine sehr schwache Wechselwirkung des „quasi freien“ Wasserprotons/-deuterons hindeutet, nimmt die Differenz zwischen theoretischen und experimentellen Werten von oben nach unten zu. Mit stärker werdenden Wechselwirkungen zwischen IL und Wasser ist also auch das „quasi freie“ Wasserproton/-deuteron ebenfalls stärker eingebunden.

Mit Hilfe einer Kombination aus FTIR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen kann also der molekulare Zustand von in Ionischen Flüssigkeiten gelöstem Wasser untersucht werden. Die Wassermoleküle sind im wesentlichen in allen ILs in zwei verschiedenen Strukturen eingebunden (DD und SD). Dabei wird Struktur und Wasserstoffbrückenstärke hauptsächlich durch das IL-Anion bestimmt. Mit steigender IL-Polarität steigt auch die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Wasser und IL-Anion beider Strukturen.

5.7.2 FTIR-spektroskopische Untersuchung der Polarität Ionischer Flüssigkeiten

Wie schon im Abschnitt 2.5 angesprochen, können aus den Bindungsverhältnissen von in ILs gelösten Wassermolekülen Aussagen über die Polarität der jeweiligen IL getroffen werden. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß sich ν_3 und ν_1 als empfindliche Sonden für die Polarität von ILs, ausgedrückt durch die dielektrische Konstante ε , eignen [129, 130]. Dazu werden die Streckschwingungen von in einfachen organischen Lösungsmitteln gelösten H₂O- und D₂O-Molekülen gegen bekannte ε -Werte (Tabellen

5.15 und 5.16) aufgetragen.

H ₂ O in Lösungsmittel	ν_3	ν_1	ε	$\varepsilon(\nu_3)$	$\varepsilon(\nu_1)$
Gasphase, kein Anion	3756	3657			
CCl ₄	3708	3616	2,2		
Benzol	3687	3598	2,3		
1,2-Dichlorethan	3671	3592	10,65		
Benzaldehyd	3639	3544	17,0		
Acetophenon	3612	3535	18,3		
Aceton	3605	3533	20,7		
DMSO	3504	3429	46,7		
y_0	3707,97	3619,32			
m	-4,43865	-4,09055			
R	0,987174	0,988589			
[C ₂ MIM][NTf ₂]	3635	3562		15,76	14,01
[C ₄ MIM][NTf ₂]	3636	3561		15,56	14,18
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	3540	3469		37,84	36,75
[C ₂ MIM][N(CN) ₂]	3509	3441		44,78	43,59
[C ₁ MIM][SCN]	3487	3419		49,84	48,92

Tabelle 5.15: Wellenzahlen [cm^{-1}] der OH-Streckschwingungen von H₂O in der Gasphase, gelöst in organischen Lösungsmitteln [59, 58, 60, 127, 131] sowie in den fünf untersuchten ILs. Zusätzlich werden experimentell bestimmte ε -Werte für organische Lösungsmittel sowie die abgeschätzten $\varepsilon(\nu_3)$ - und $\varepsilon(\nu_1)$ -Werte der ILs angegeben. Die Achsenabschnitte y_0 , Steigungen m und Korrelationskoeffizienten R der Geraden aus Abbildung 5.98 sind ebenfalls angegeben.

D ₂ O in Lösungsmittel	ν_3	ν_1	ε	$\varepsilon(\nu_3)$	$\varepsilon(\nu_1)$
Gasphase, kein Anion	2788	2671			
CCl ₄	2752	2643	2,2		
Benzol	2734	2630	2,3		
Aceton	2681	2580	20,7		
DMSO	2608	2525	46,7		
y_0	2749,19	2640,4			
m	-3,05007	-2,52958			
R	0,993054	0,992204			
[C ₂ MIM][NTf ₂]	2702	2605		15,74	14,0
[C ₄ MIM][NTf ₂]	2697	2605		17,18	14,12
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	2629	2545		39,40	37,72
[C ₂ MIM][N(CN) ₂]	2607	2533		46,52	42,38
[C ₁ MIM][SCN]	2529	2521		51,63	47,36

Tabelle 5.16: Wellenzahlen [cm^{-1}] der OH-Streckschwingungen von D_2O in der Gasphase, gelöst in organischen Lösungsmitteln [59, 58, 60, 127, 131] sowie in den fünf untersuchten ILs. Zusätzlich werden experimentell bestimmte ε -Werte für organische Lösungsmittel sowie die abgeschätzten $\varepsilon(\nu_3)$ - und $\varepsilon(\nu_1)$ -Werte der ILs angegeben. Die Achsenabschnitte y_0 , Steigungen m und Korrelationskoeffizienten R der Geraden aus Abbildung 5.98 sind ebenfalls angegeben.

Abbildung 5.98 zeigt eine lineare Beziehung zwischen ε und den Wasserstreckschwingungen. Durch das Eintragen der in dieser Arbeit gemessenen Frequenzen von H_2O und D_2O gelöst in [C₂MIM][NTf₂], [C₄MIM][NTf₂], [C₂MIM][EtSO₄], [C₂MIM][N(CN)₂] und [C₁MIM][SCN] kann die dielektrische Konstante dieser ILs abgeschätzt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 5.15 und 5.16 aufgeführt.

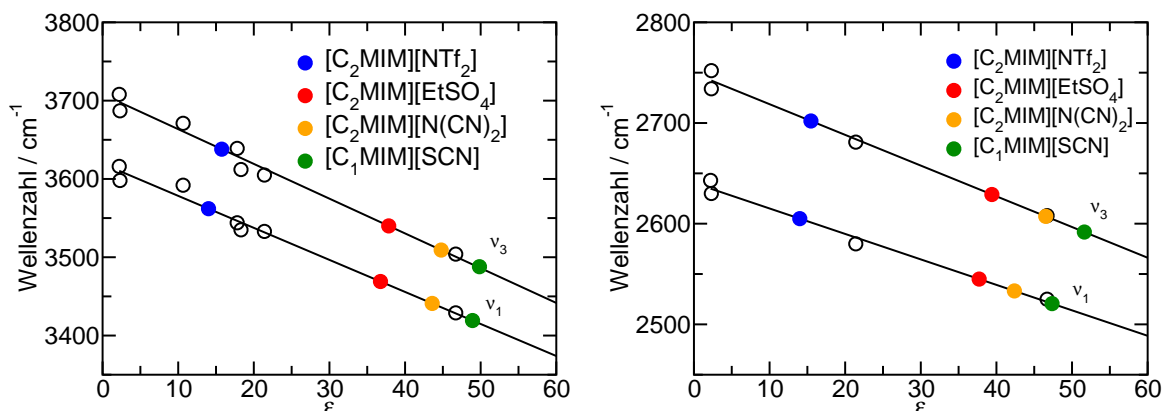


Abbildung 5.98: Vorhergesagte dielektrische Konstanten ε für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$. Die Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von H_2O (links) und D_2O (rechts) in einfachen organischen Lösungsmitteln werden gegen die ε -Werte [54, 56, 58, 132, 131] dieser Lösungsmittel aufgetragen. Die lineare Abhängigkeit beider Eigenschaften ermöglicht bei Messung von ν_3 und ν_1 eine Vorhersage von ε .

Ein Vergleich der so abgeschätzten ε -Werte zeigt, daß $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ dielektrische Konstanten zwischen 37 und 50 (im Bereich von Dimethylsulfoxid (DMSO)) besitzen, während ε von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zwischen 14 und 16 (im Bereich von Dichlorethan) liegt. Es existiert ein großer Polaritätsunterschied zwischen den ILs. Genauso wie DMSO sollten also auch $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ über den gesamten Mischungsbereich mit Wasser mischbar sein, während für die eher unpolaren $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ Mischungslücken mit Wasser zu erwarten sind. In der Tat wird dieses Verhalten auch experimentell gefunden. Die komplette Mischbarkeit von Wasser mit den in dieser Arbeit als polar bezeichneten ILs ist in [133, 134, 135] beschrieben. Die Löslichkeit von Wasser in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ hingegen beträgt nur 1,4 Gew.% [23], 1,9 Gew.% [136], 1,98 Gew.%, [15] bzw. 2,02 Gew.% [137]. In $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ lassen sich 1,4 Gew.% [23], 1,3 Gew.% [136], 1,58 Gew.% [137] bzw. 1,99 Gew.% [15] Wasser lösen. Die in dieser Arbeit abgeschätzten dielektrischen Konstanten geben das Mischungsverhalten von Wasser in ILs also sehr gut wieder.

Dahl et al. [138] demonstrierten ebenfalls, daß statische IR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Polarität von ILs geeignet ist. Sie benutzten die Anionen Azid (N_3^-), Thiocyanat (NCS^-) und Dicyanamid ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) als Sonden in auf dem 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-Kation ($\text{C}_2\text{M}_2\text{IM}$) basierten ILs. Die reinen ILs sowie deren Lösungen in den organischen Lösungsmitteln Methanol, N-Methylformamid und DMSO wurden untersucht. Die Autoren beobachteten die $\text{C}\equiv\text{N}$ Streckschwingungen der Anionen bei ca. 2000 cm^{-1} . Sie fanden, daß die lösungsmittelabhängigen Verschiebungen und Breiten der statischen IR-Banden ähnlich denen von polaren, aprotischen Lösungsmitteln sind. Die IL-Banden sind nur wenig mehr blauverschoben als die des DMSO. Damit stimmen diese Ergebnisse mit den in dieser Arbeit berichteten für die beiden ähnlichen $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ überein.

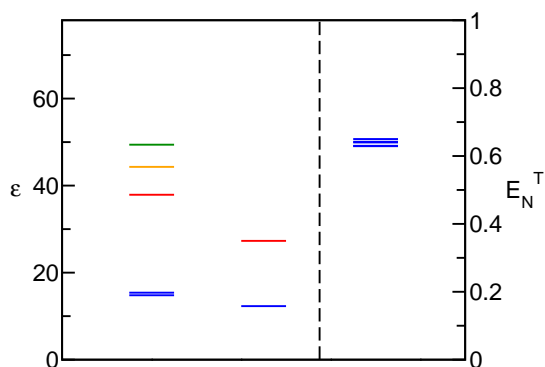


Abbildung 5.99: Dielektrische Konstanten ϵ für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (blau), $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (blau), $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ (rot), $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (gelb) und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ (grün) in dieser Arbeit abgeschätzt (links) und Werte für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ erhalten durch dielektrische Mikrowellenspektroskopie [22] (Mitte). Zum Vergleich sind diesen Werten E_N^T -Werte [24] für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ aus Messungen der solvatochromen Verschiebung eines Standard Betain-Farbstoffs entgegengestellt (rechts).

Vergleicht man die in dieser Arbeit abgeschätzten dielektrischen Konstanten mit den von Weingärtner et al. [22] mittels dielektrischer Mikrowellenspektroskopie bestimmten ϵ -Werten, werden sowohl die niedrigen dielektrischen Konstanten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als auch der hohe ϵ -Wert von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ wiedergegeben (Abbildung 5.99). Zum Vergleich sind in Abbildung 5.99 ebenfalls die Werte des normierten Polaritätsparameters E_N^T für unterschiedliche ILs aufgeführt. Diese E_N^T -Werte stammen aus UV/VIS- bzw. fluoreszenzspektroskopischen Spektren von Sondenfarbstoffen (in diesem Fall handelt es sich um einen

zwitterionischen Betain-Farbstoff, bekannt als Reichardt's Farbstoff [24]). Die E_N^T -Skala ordnet Wasser den Wert 1,0 und Tetramethylsilan den Wert 0 zu. Gemäß dieser Skala erhalten die beiden das NTf_2^- Anion enthaltenden ILs relativ große E_N^T -Werte zwischen 0,6 und 0,7. Sowohl die von Weingärtner et al. gemessenen, als auch die hier abgeschätzten ε -Werte ergeben allerdings, in die E_N^T -Skala umgerechnet, signifikant geringere E_N^T -Werte um 0,2. Für alle anderen hier untersuchten ILs sind bis jetzt keine E_N^T -Werte publiziert. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dielektrischen Mikrowellenspektroskopie stellen $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ also Flüssigkeiten geringer Polarität dar, während die E_N^T -Skala diese Flüssigkeiten als hoch polare Flüssigkeiten mit einer ähnlichen Polarität wie der primärer Alkohole oder DMSO einordnet. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, daß die hier abgeschätzten ε -Werte eine vernachlässigbare Kationabhängigkeit zeigen. Im Gegensatz dazu ist die Anionabhängigkeit sehr groß. Die Polaritäten von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$ sind im Vergleich zum $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ wesentlich größer und liegen im Bereich des DMSO.

Wie schon eingehend diskutiert, gibt es polare und unpolare Domänen innerhalb der flüssigen IL-Phase. Die strukturelle Auswertung von MD-Simulationen Ionischer Flüssigkeiten dieser und anderer Arbeiten [139, 140] verdeutlichen ebenfalls, daß ILs als nanostrukturierte Materialien betrachtet werden können und daß sie demzufolge keine homogenen Flüssigkeiten darstellen. Dies hat auch Auswirkungen auf das Lösungsverhalten von Wasser [141]. Gerade in dieser Arbeit wurde mittels FTIR-Spektroskopie gezeigt, daß Wasser bevorzugt mit den IL-Anionen wechselwirkt. Diese Tatsache schränkt die hier beschriebene Methode zur Polaritätsbestimmung ein, da nicht von einer einheitlichen IL-Polarität gesprochen werden kann. Ein komplementäres Sondenmolekül, welches sich eher in den unpolaren IL-Regionen aufhält, könnte die Informationen über IL-Polaritäten ergänzen.

5.7.3 Molekulardynamische Untersuchungen von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ /Wasser-Mischungen

Das Lösungsverhalten von Wasser stellt, wie in den vorherigen Abschnitten diskutiert, eine sehr wichtige physikalische Eigenschaft von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ dar. Wegen ihrer Hygroskopie befinden sich in dieser IL immer geringe Mengen Wasser [127]. Da diese geringen Wassermengen die dynamischen Eigenschaften wie z.B. Selbst-Diffusion, Umorientierungszeit und Viskosität von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ beeinflussen, ist eine quantitative Untersuchung dieser Einflüsse für die praktische Anwendung von ILs sehr wichtig.

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Kraftfeldparametrisierung wurde, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, die Umorientierungszeit sowohl des C(2)H-Vektors des Kations, als auch die des Wassers einer Lösung von 1 Gew.% Wasser in IL bei 303 K herangezogen. Deshalb sollte dieses Kraftfeld in der Lage sein, aus NMR-Relaxationsraten gewonnene Kation- und Wasserumorientierungszeiten einer solchen Mischung auch temperaturabhängig beschreiben zu können. In Tabelle 5.16 und Abbildung 5.100 findet diese Aussage ihre Bestätigung. Man erkennt, daß die simulierte Umorientierungszeit des C(2)H in der reinen IL natürlich größer ist als die in der experimentellen Mischung. Wird hingegen die Wasser/IL Mischung simuliert, stimmen sowohl die Umorientierungszeiten des IL-Kations, als auch die des H_2O perfekt mit den experimentellen Werten überein.

Wasser (exp.)	Kation in IL/H ₂ O (exp.)	Wasser (MD)	Kation in IL/H ₂ O (MD)	Kation reine IL (MD)
		22 (273 K)	145 (273 K)	185 (273 K)
6,95 (300 K)	46,62 (300 K)	6,8 (303 K)	43 (303 K)	57 (303 K)
4,93 (310 K)	30,71 (310 K)			
3,67 (320 K)	23,06 (320 K)			
2,94 (329 K)	18,68 (329 K)			
2,2 (339 K)	12,78 (339 K)			
1,95 (346 K)	12,4 (346 K)	2,4 (343 K)	14 (343 K)	18 (343 K)
		1,2 (383 K)	7 (383 K)	8 (383 K)

Tabelle 5.16: Experimentelle (Wulf et al. [12]) und in dieser Arbeit simulierte Umorientierungszeiten des Wassers und des IL-Kations einer Mischung von 1 Gew.% Wasser in [C₂MIM][NTf₂], sowie simulierte Daten des Kations in der reinen IL als Funktion der Temperatur in ps.

IL in IL/Wasser (exp.)	reine IL (exp.)	IL in IL/Wasser (MD)	reine IL (MD)
21,9 (296,1 K)	40,1 (293,4 K)		22 (303 K)
16,8 (303,5 K)	28,7 (303,5 K)	16 (303 K)	
13,4 (312,9 K)	21,1 (313,0 K)		
10,8 (322,1 K)	16,2 (322,6 K)		
8,7 (331,5 K)	12,7 (332,1 K)		
7,2 (341,3 K)	10,3 (341,4 K)	8 (343 K)	9 (343 K)
		4 (383 K)	5 (383 K)

Tabelle 5.17: Experimentelle (Jacquemin et al. [15]) und in dieser Arbeit simulierte Viskositäten von mit Wasser gesättigtem [C₂MIM][NTf₂] (1.98 Gew.%), sowie der reinen IL in Abhängigkeit der Temperatur in mPas.

Aus Experimenten ist bekannt, daß die Viskosität einer IL stark durch ihren Wassergehalt beeinflusst wird. In Tabelle 5.17 und Abbildung 5.101 sind die in dieser Arbeit

simulierten Viskositäten der reinen IL und der Mischung von 1 Gew.% Wasser in IL den experimentellen Viskositäten von Jacquemin et al. [15] gegenübergestellt. Bei 383 K sind die experimentellen Viskositäten der reinen IL und die der IL/Wasser-Mischung identisch. Erst mit sinkender Temperatur steigt die Viskosität der reinen IL gegenüber der der Mischung stärker an. Genau diesen Trend geben die MD-Simulationen in bemerkenswerter Weise wieder.

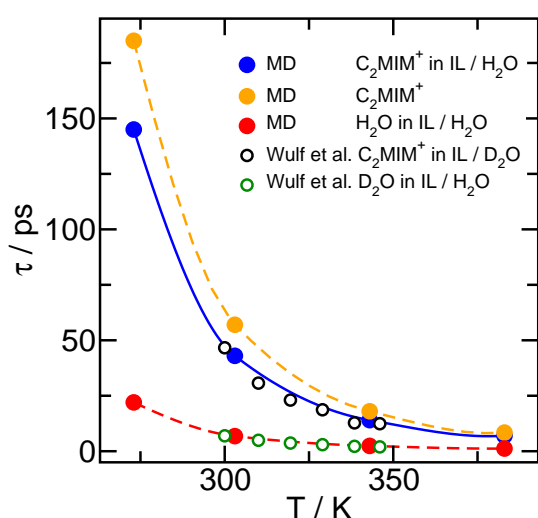


Abbildung 5.100: Experimentelle (Wulf et al. [12]) und in dieser Arbeit simulierte Kation-Umorientierungszeiten sowohl in reinem $[C_2MIM][NTf_2]$, als auch in einer Mischung von 1 Gew.% Wasser in IL als Funktion der Temperatur in ps.

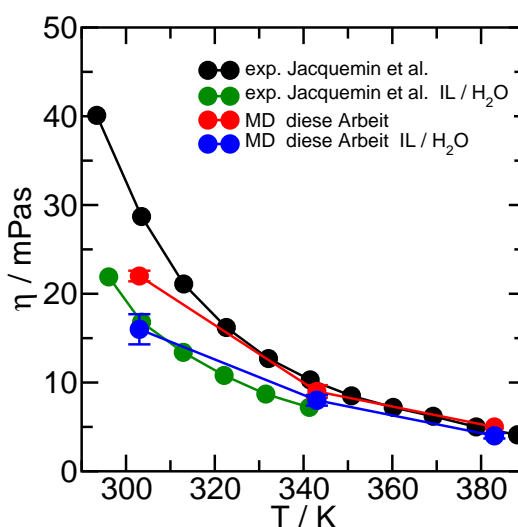


Abbildung 5.101: Experimentelle (Jacquemin et al. [15]) und in dieser Arbeit simulierte Viskositäten sowohl von reinem $[C_2MIM][NTf_2]$, als auch von mit Wasser gesättigtem $[C_2MIM][NTf_2]$ (1.98 Gew.%) als Funktion der Temperatur in mPas.

Rollet et al. [142] veröffentlichten 2007 experimentelle Diffusionskoeffizienten von Wasser gelöst in $[C_4MIM][NTf_2]$. Bis auf diese Veröffentlichung existieren bis jetzt keine experimentellen Diffusionskoeffizienten von in IL gelöstem Wasser. Die offensichtliche Güte des in dieser Arbeit entwickelten Kraftfeldes erlaubt es, Zugang zu den noch nicht experimentell bestimmten dynamischen Eigenschaften zu erhalten. So sind in dieser Arbeit sowohl Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion in der Mischung von

1 Gew.% Wasser in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ als auch der Diffusionskoeffizient des Wassers selbst temperaturabhängig berechnet worden (Tabelle 5.18 und Abbildung 5.102). Bei einer niedrigen Temperatur von 273 K hat das Wasser nur einen sehr geringen Einfluss auf die beiden Selbstdiffusionskoeffizienten der IL, während bei hohen Temperaturen ein merklicher Anstieg der Diffusion zu beobachten ist.

Die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten des Wassers zeigen erwartungsgemäß einen viel stärkeren Anstieg, als die der IL. Trotzdem ist im Vergleich zu reinem Wasser, welches bei 303 K einen Diffusionskoeffizienten von $2,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ besitzt, die Wasserdiffusion innerhalb der IL/Wasser-Mischung wesentlich herabgesetzt. Diese Tatsache spiegelt die hohe Wechselwirkung zwischen IL und Wasser wieder.

T / K	C_2MIM^+	NTf_2^-	C_2MIM^+ (Mischung)	NTf_2^- (Mischung)	Wasser
273	0,019	0,011	0,024	0,015	0,200
303	0,06	0,033	0,068	0,042	0,574
343	0,175	0,108	0,194	0,132	1,434
383	0,373	0,231	0,430	0,266	2,96

Tabelle 5.18: In dieser Arbeit simulierte Selbstdiffusionskoeffizienten (Werte in $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) von Kation und Anion sowohl in reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, als auch in einer Mischung von 1 Gew.% Wasser in der IL als Funktion der Temperatur. Außerdem temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten von Wasser in der IL/Wasser- Mischung.

Abbildung 5.103 zeigt über 0,5 ns die kumulierten Positionen eines Wassermomers gelöst in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Es ist sehr schön zu erkennen, daß das Wassermolekül eine Art Sprungdiffusion durchführt und sich für ungefähr 0,25 ns in einem Hohlraum des IL-Netzwerkes aufhält, um dann sehr schnell in einen anderen Hohlraum zu wechseln. Diese Inhomogenität der Diffusion zeigt sich sehr deutlich in der Abweichung $\alpha(t)$ der van Hove Korrelationsfunktion von der idealen Gaussform der IL/Wasser-Mischung im Vergleich zum reinen Wasser (Abbildung 5.104). Mit sinkender Temperatur steigt

$\alpha(t)$ stark an, was auf eine zunehmend heterogener werdende Dynamik der einzelnen Wassermoleküle schließen lässt.

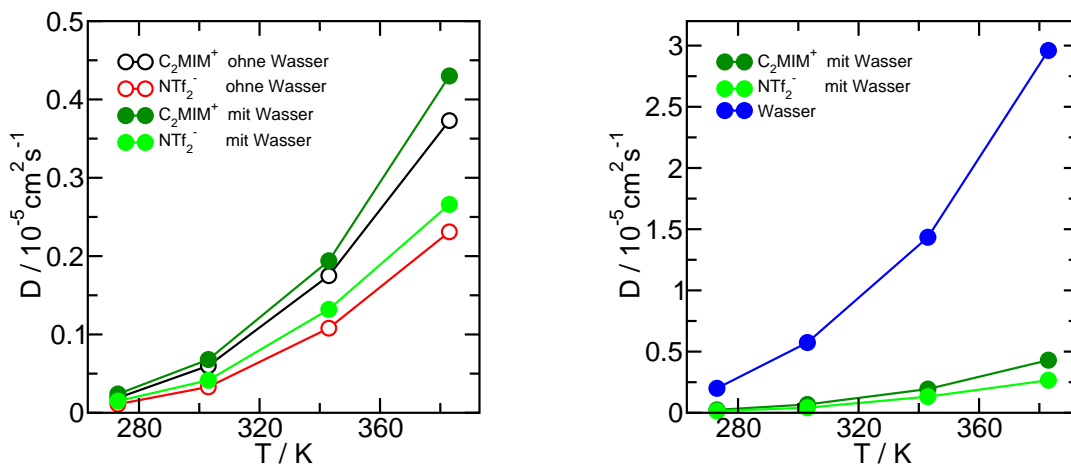


Abbildung 5.102: Links: In dieser Arbeit simulierte Selbstdiffusionskoeffizienten von Kation und Anion sowohl in reinem $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, als auch in einer Mischung von 1 Gew.% Wasser in IL als Funktion der Temperatur. Rechts: Vergleich der Diffusionskoeffizienten der IL mit dem des Wassers in der IL/Wasser-Mischung.

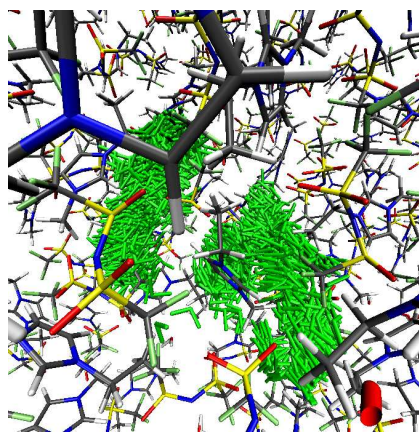


Abbildung 5.103: Diffusion eines Wassermoleküls (grün) in einer Mischung von 1 Gew.% Wasser in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Kumulierte Positionen über 0,5 ns (jede 0,1 ps ist gezeigt) bei 303 K.

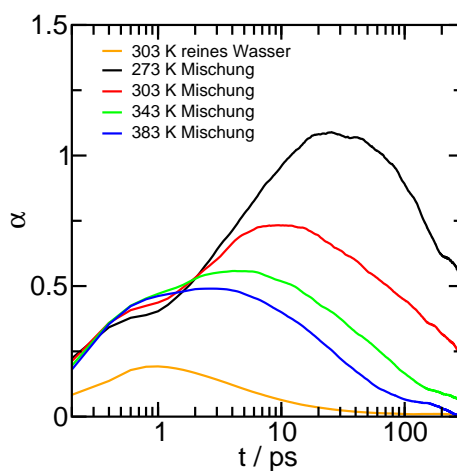


Abbildung 5.104: Abweichung $\alpha(t)$ der van-Hove-Korrelationsfunktion von der Gaussform von reinem Wasser bei 303 K, sowie 1 Gew.% Wasser gelöst in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei verschiedenen Temperaturen.

Aus der MD-Simulation der IL/Wasser-Mischung können Aussagen über die Clusterstruktur des gelösten Wassers getroffen werden. Wie aus Abbildung 5.105 hervorgeht, liegen in der simulierten Mischung hauptsächlich Monomere und Dimere vor. Abbildung 5.105 zeigt typische Strukturen beider Spezies. Analog den quantenmechanisch berechneten Wasser/IL-Clustern wechselwirkt das Wassermolekül stark mit den Sauerstoffen des NTf_2^- Anions.

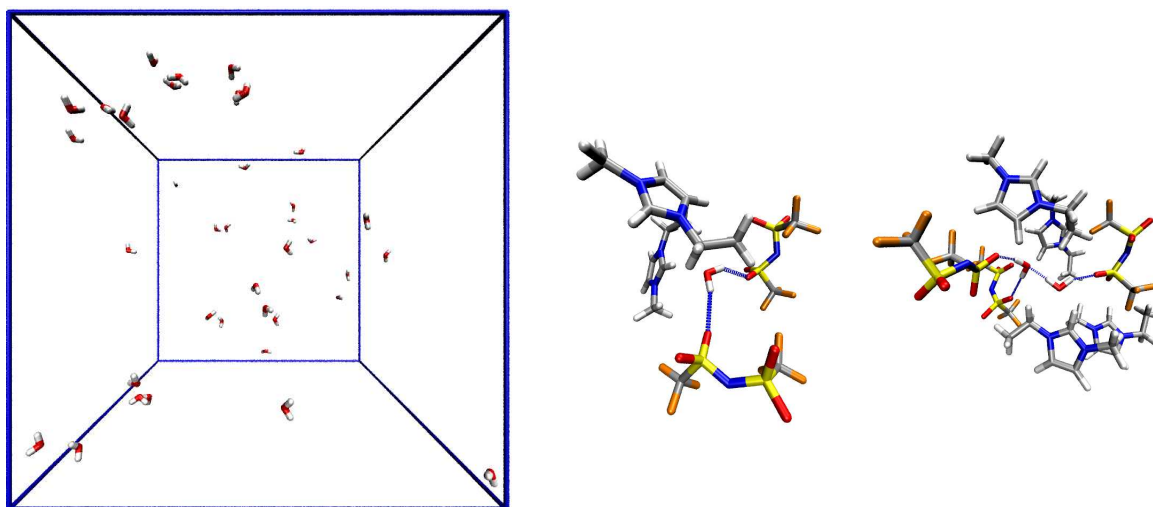


Abbildung 5.105: Links: Sicht auf die in der Simulationsbox vorhandenen Wassermoleküle (IL-Ionen sind ausgeblendet). Mitte: Struktur eines in das IL-Netzwerk eingebundenen Wassermonomers. Rechts: Struktur eines in das IL-Netzwerk eingebundenen Wasserdimers.

Aus den berechneten OH-Streckschwingungsfrequenzen des Wassers konnte nicht entschieden werden, ob das Wassermonomer mit beiden Protonen an ein Anion, oder zwischen zwei verschiedenen Anionen gebunden ist. Diese Frage kann durch MD-Simulationen entschieden werden. In der Simulation sind alle Wassermonomere zwischen zwei verschiedenen Anionen eingebunden, oder bilden Dimere und Trimere. Aus FTIR-Messungen wurde in dieser Arbeit auf das alleinige Vorhandensein von Wassermonomeren geschlossen. Offensichtlich sind in der MD-Simulation auch Dimere und sogar Trimere vorhanden. Entweder ist die experimentelle Dimer- bzw. Trimerkonzentration

zu gering, um durch FTIR-Spektroskopie detektiert zu werden, oder die Wasser-Wasser-Wechselwirkungen der Simulation sind zu stark relativ zu den Wasser-Anion-Wechselwirkungen. Um diese Frage zu klären, könnten durch DOSY-NMR-Experimente Diffusionskoeffizienten des in der IL gelösten Wassers bestimmt werden, um diese mit den simulierten Werten zu vergleichen und so eine weitere Validierung der Wechselwirkungen zwischen Wasser und IL durchzuführen.

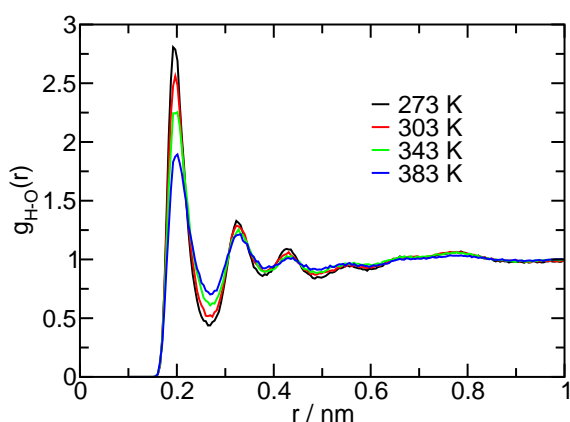


Abbildung 5.106: Paarkorrelationsfunktionen $g_{O-H_2O}(r)$ der Anion-Sauerstoffe und den Wasserprotonen als Funktion der Temperatur.

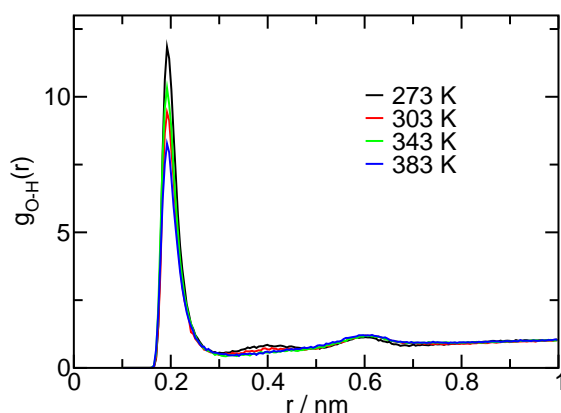


Abbildung 5.107: Paarkorrelationsfunktionen $g_{C(2)H-O}(r)$ des C(2)H und des Wasser-Sauerstoffs als Funktion der Temperatur.

Die Abbildungen 5.106 und 5.107 zeigen die temperaturabhängigen Paarkorrelationsfunktionen $g_{O-H_2O}(r)$ zwischen den Anionsauerstoffen und den Wasserprotonen und $g_{C(2)H-O}(r)$ zwischen dem C(2)H des Kations und dem Wassersauerstoff. Das erste Maximum in Abbildung 5.106 liegt bei 0,2 nm und stellt den typischen Abstand einer Wasserstoffbrücke dar. Das zweite Maximum bei 0,32 nm gehört zu dem zweiten Proton desselben Wassermoleküls. Die beiden folgenden Maxima bei 0,43 und 0,55 nm können wegen ihrer geringen Intensität den Protonen der zweiten Wassermoleküle der Wasserdimere zugeordnet werden. Die Form der Paarverteilungsfunktion und damit die Bindungsverhältnisse ändern sich nicht. Das gleiche gilt für die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem C(2)H und dem Wasser-Sauerstoff in Abbildung 5.107. Auch hier

existiert eine Wasserstoffbrücke in einem Abstand von 0,2 nm. Mit steigender Temperatur verbreitert sich lediglich das Maximum während die maximale Intensität abnimmt.

Da die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen von den Parametern der Lennard-Jones- und Coulombpotentiale der betrachteten Atome abhängt, kann allein aus der Wasserstoffbrückenlänge nicht auf die Stärke der Wasserstoffbrücke geschlossen werden. Wegen der mehr als doppelt so großen Partialladung auf den Anionsauerstoffen im Vergleich zu dem C(2)H des Kations kann aber geschlossen werden, daß die Wasserstoffbrücke zwischen dem Wasserproton und dem IL-Anion stärker ist als zwischen dem Wasser-Sauerstoff und dem C(2)H des Kations.

Die Löslichkeit von Wasser in $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ kann durch eine Simulation des Zeitverlaufs der Mischung der beiden Stoffe näher untersucht werden. Dazu wird eine equilibrierte Wasserbox und eine equilibrierte IL-Box zu einer rechteckigen Simulationsbox vereint und mit der Zeit die Mischung beider Stoffe beobachtet. Die sich in der IL-Phase einstellende Wasserkonzentration ist ein Maß für die Wasserlöslichkeit.

Sieffert et al. [143] benutzten dieses Verfahren, um das Mischungsverhalten von Wasser und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ zu untersuchen. Die Autoren betonen, daß es keine eindeutigen experimentellen Werte für die Wasserlöslichkeit in $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ gibt und vergleichen deswegen die Löslichkeit verschiedener Wassermodelle (TIP3P und TIP5P) untereinander. Außerdem vergleichen sie Simulationen, welche mit dem von Lopes et al. entwickelten IL-Kraftfeld durchgeführt wurden, mit Simulationen in denen die Ladung beider Ionen jeweils $\pm 0,9$ C betragen. So erhalten sie eine um ca. 50 % reduzierte Wasserlöslichkeit. Eine Reduzierung der Coulombwechselwirkungen verringert natürlich die Wasserlöslichkeit, ist aber unphysikalisch und ohne einen verlässlichen Bezug zu experimentellen Daten wenig aussagekräftig. Das in dieser Arbeit entwickelte MD-Kraftfeld hingegen ist explizit an die Wasser/IL-Wechselwirkung angepaßt. Daher sollte die simulierte Wasserkonzentration in der IL-Phase einen realistischen Wert liefern. Die in dem neuen Kraftfeld reduzierten Lennard-Jones-Wechselwirkungen sollten aber ebenso wie verminderte Partialladungen auf den Ionen einen reduzierenden Effekt auf die

Wasserlöslichkeit ausüben.

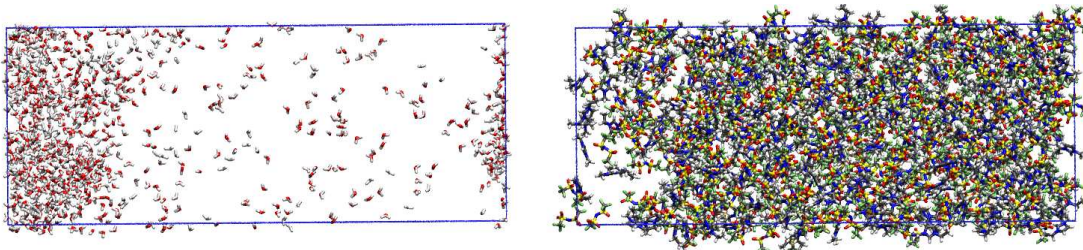


Abbildung 5.108: Links: Simulationsbox mit ausgeblendeter IL-Phase nach 20 ns Simulation der Mischung von H_2O mit $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. Rechts: Simulationsbox mit ausgeblendeter Wasser-Phase nach 20 ns Simulation der Mischung von H_2O mit $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 303 K.

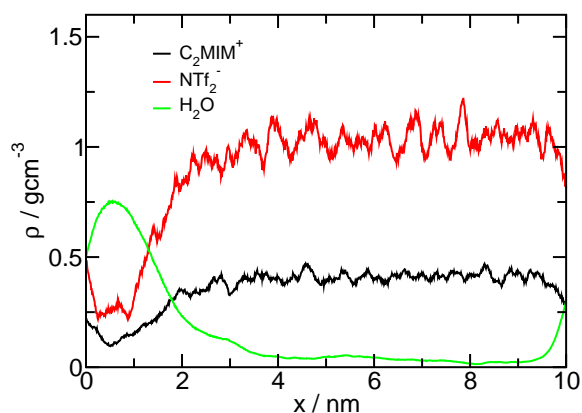


Abbildung 5.109: Dichteprofil aller Spezies entlang der x-Koordinate der Simulationsbox nach 20 ns Simulation der Mischung von H_2O mit $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

In Abbildung 5.108 ist die Simulationsbox nach 20 ns mit ausgeblendeter IL bzw. ausgeblendetem Wasser zu sehen. Das Dichteprofil der drei in der Simulationsbox vorhandenen Spezies (Abbildung 5.109) zeigt eine homogene IL-Phase, in der die Wasserdichte $0,03 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ beträgt. Um die Rechenzeit zu minimieren, wurde in dieser Simulation nur die Löslichkeit von Wasser in der IL-Phase untersucht. Deshalb ist die IL-Phase groß und die Wasserphase sehr klein gewählt worden. Die Anzahl an Wassermolekülen

ist zu klein, um eine richtige Wasserphase auszubilden. Daher können keine Aussagen über die Löslichkeit der IL in Wasser getroffen werden.

Aus der durchschnittlichen Moleküldichte ρ in der Simulationsbox läßt sich die Wasserkonzentration in Gew.% wie folgt berechnen:

$$c = \frac{\rho_{H_2O}}{\left(\rho_{[C_2MIM]} + \rho_{[NTf_2]} + \rho_{H_2O}\right)} \cdot 100\% \quad (32)$$

Diese Berechnung ergibt eine Konzentration von 2,08 Gew.% Wasser in IL. Experimentell werden Wasserkonzentrationen von 1,4 Gew.% [23], 1,9 Gew.% [136], 1,98 Gew.%, [15] bzw. 2,02 Gew.% [137] gefunden. Die simulierten Konzentrationen stimmen also bemerkenswert gut mit den experimentellen Werten überein.

Die simulierte Wasserkonzentration von 2,08 Gew.% ist ungefähr doppelt so groß wie die Konzentration in den Simulationen zur Bestimmung von Wasserdiffusion und -umorientierung. Während in der Mischung von 1 Gew.% Wasser in IL hauptsächlich Monomere und in geringer Konzentration höchstens Trimere vorhanden sind, existieren in der Mischung von 2,02 Gew.% Wasser neben den Monomeren sehr viele Wasserketten, welche bis zu sieben Moleküle enthalten. Außerdem sind Wasserringe mit vier Molekülen zu beobachten.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, daß das neu entwickelte Kraftfeld für $[C_2MIM][NTf_2]$ die IL/Wasser-Wechselwirkungen sehr gut beschreiben kann. Dies ermöglicht die zukünftige Untersuchung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften der IL/Wasser-Mischung in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration. Außerdem sind jetzt auch Simulationen von IL/Wasser-Grenzflächen und damit die Untersuchung des Stofftransports zwischen den beiden Phasen möglich.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die strukturellen, dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften sowohl der reinen $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ -Familie ($n = 1, 2, 4, 6, 8$) als auch von IL/Chloroform- und IL/Wasser-Mischungen mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen untersucht. Dafür wurde das erste an experimentelle dynamische Größen angepaßte Kraftfeld für $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ entwickelt [44, 87]. Weiterhin wurden FTIR-Messungen von auf dem Imidazoliumkation basierenden ILs mit dem NTf_2^- , EtSO_4^- , SCN^- und $\text{N}(\text{CN})_2^-$ Anion durchgeführt um die Ionenpaarbildung in reinen ILs [109], sowie die Assoziation von Wasser in verschiedenen ILs [129, 130] zu untersuchen.

Im Einzelnen konnte im Fall der MD-Simulation nicht nur die außerordentlich gute Übereinstimmung der simulierten strukturellen, dynamischen und thermodynamischen IL-Eigenschaften mit den experimentellen Daten gezeigt werden. Es konnten weitergehend auch wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der experimentellen, kettenlängenabhängigen Verdampfungsenthalpie des $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ geliefert, 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 Ionenpaarlebendauer berechnet werden.

Die experimentell bestimmten Verdampfungsenthalpien differieren sehr stark voneinander. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen konnte plausibel geklärt werden, daß die mittels Oberflächenspannungsmessung, Massenspektrometrie und Knudsenzelle erhaltenen Daten vertrauenswürdig sind. Weiterhin wurde gezeigt, daß der kettenlängenabhängige Anstieg der Verdampfungsenthalpie fast ausschließlich dispersen Wechselwirkungen geschuldet ist.

Sowohl die statische als auch die dynamische Struktur der reinen IL ist vor allen Dingen mit steigender Kettenlänge sehr heterogen. Es existieren zum Teil große polare und unpolare Domänen welche die IL-Eigenschaften stark beeinflussen. Insbesondere

konnte das Versagen des Stokes-Einstein- und Stokes-Einstein-Debye-Modells für reine ILs auf die Existenz von dynamischen Heterogenitäten zurückgeführt werden. Obwohl die Dichte der IL wie normalerweise bei Verdünnung zu beobachten mit steigender Kationkettenlänge abnimmt, führt die Kettenverlängerung nicht zu einem Anstieg der IL-Dynamik und zu einem Absinken der Verdampfungsenthalpie. Im Gegenteil wird, wie bei Alkoholen zu beobachten, durch die wachsende Einbindung der Kationkette in den unpolaren Domänen die IL-Dynamik herabgesetzt und die Verdampfungsenthalpie erhöht.

Bei der Verdünnung mit Chloroform verhält sich das System wie eine normale Mischung. Die IL-Dynamik steigt mit sinkender IL-Konzentration an. Es bilden sich nach einer kurzen Phase, in der die Chloroform-Moleküle freie Lücken in dem IL-Netzwerk besetzen, große unpolare Domänen aus. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß Grenzflächeneffekte am Rand dieser Chloroformdomänen ein Grund für die experimentell beobachtete, mit sinkender IL-Konzentration ansteigende Ionenpaarkonzentration darstellt.

Durch strukturelle Untersuchungen konnten nur ansatzweise Hinweise auf die im Experiment beobachtete, mit steigender Temperatur und sinkender IL-Konzentration ansteigende Ionenpaarbildung gefunden werden. Allerdings zeigte die simulierte elektrische Leitfähigkeit starke Korrelationen zwischen Kation und Anion, welche als Bildung von Ionenpaaren interpretiert werden können und sich temperatur- und konzentrationsabhängig analog den experimentellen Daten verhalten.

Hervorzuheben ist ebenfalls die in dieser Arbeit bestimmte, experimentell nicht direkt zugängliche Ionenpaarlebensdauer. Diese bewegt sich konzentrationsabhängig zwischen ca. 1,3 und 3,0 ns. Im Gegensatz zu bereits veröffentlichten NMR-Messungen [99] lassen die hier simulierten Ionenpaarlebensdauern eine Detektion von Ionenpaaren in einer IL/Chloroform-Mischung mittels NMR-Spektroskopie unwahrscheinlich erscheinen.

Die aus der Simulation von IL/Wasser-Mischungen bestimmte Umorientierungszeit des Wassers sowie die maximale Wasserkonzentration in der IL-Phase stimmen sehr gut

mit experimentellen Daten überein und zeigen die Verlässlichkeit des neuen Kraftfeldes im Hinblick auf die IL/Wasser-Wechselwirkungen. Somit steht mit diesem Kraftfeld ein hervorragendes Werkzeug zur Untersuchung von IL/Wasser-Mischungen und sogar IL/Wasser-Grenzflächen zur Verfügung.

Die mittels einer Kombination aus FTIR-Spektroskopie, Spektrenentfaltung und DFT-Rechnungen durchgeführten Untersuchungen der temperatur- und konzentrationsabhängigen Ionenpaarbildung, des Kation- bzw. Anioneffektes, der Analyse der Struktur von IL/Wasserclustern und die Verwendung von gelösten Wassermonomeren als alternative Polaritätssonde stellen die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dar.

So konnte gezeigt werden, daß sowohl mit steigender Temperatur, als auch mit sinkender IL-Konzentration die Bildung von Ionenpaaren begünstigt ist. Weiterhin gibt es mit sich ändernder Polarität und Struktur der verschiedenen untersuchten ILs charakteristische Unterschiede in der Bindungsstärke des Wasserstoffbrückennetzwerkes.

Die gemessenen FTIR-Spektren von IL/H₂O- und IL/D₂O-Mischungen zeigen, daß sich bei geringer Wasserkonzentration in der flüssigen IL-Phase nur Wassermonomere, welche fast ausschließlich mit dem IL-Anion wechselwirken, befinden. Die unterschiedlich starke Bindung dieser Monomere an das IL-Anion konnte als einfach einzusetzende Polaritätssonde verwendet werden.

Besonders im Fall der konzentrationsabhängigen Ionenpaarbildung bzw. -lebensdauer und der Struktur der IL/Wassercluster konnte das Potential der MD-Simulation als ergänzende Methode für FTIR-spektroskopische Untersuchungen ausgenutzt werden.

Literatur

- [1] P. Wasserscheid and T. Welton. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] R. D. Rogers and K. R. Seddon. Ionic Liquids - Solvents of the Future? *Science*, 302:792–793, 2003.
- [3] F. Endres and S. Z. El Abedin. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2101–2116, 2006.
- [4] K. R. Seddon. Ionic liquids: A taste of the future. *Nature Mater.*, 2:363–365, 2003.
- [5] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. HarperCollinsPublishers, New York, 1976.
- [6] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe. 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*, 105:4603–4610, 2001.
- [7] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, and M. Watanabe. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B*, 108:16593–16600, 2004.
- [8] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, and M. Watanabe. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B*, 109:6103–6110, 2005.
- [9] J-P. Hansen and I. R. McDonald. Self-diffusion and electrical conductance in a simple molten salt. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7, 1974.
- [10] S. Picaud and P. N. M. Hoang. A molecular dynamics simulation of the electrical conductivity behaviors of highly concentrated liquid ammoniates $\text{NaI} \cdot \alpha\text{NH}_3$: Comparison with experimental measurements. *J. Chem. Phys.*, 122, 2005.
- [11] D. Paschek and A. Geiger. Simulation Study on the Diffusive Motion in Deeply Supercooled Water. *J. Phys. Chem. B*, 103:4139–4146, 1999.
- [12] A. Wulf, R. Ludwig, P. Sasisanker, and H. Weingärtner. Molecular reorientation in ionic liquids: A comparative dielectric and magnetic relaxation study. *Chem. Phys. Lett.*, 439:323–326, 2007.
- [13] S. Balasubramanian, C. J. Mundy, and M. L. Klein. Shear viscosity of polar fluids: Molecular dynamics calculations of water. *J. Chem. Phys.*, 105:11190–11195, 1996.

- [14] S. H. Lee and T. Chang. Viscosity and Diffusion Constants Calculation of n-Alkanes by Molecular Dynamics Simulations. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24:1590–1598, 2003.
- [15] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. Padua, and V. Majer. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.*, 8:172–180, 2005.
- [16] C. Schröder, C. Wakai, H. Weingärtner, and O. Steinhauser. Collective rotational dynamics in ionic liquids: A computational and experimental study of 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Phys.*, 2007.
- [17] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley, and I. J. Villar-Garcia. Vapourisation of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:982–990, 2007.
- [18] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, and A. Heintz. Experimental Vapor Pressure of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A*, 110:7303–7306, 2006.
- [19] L. M. N. B. F. Santos, J. N. C. Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperanca, L. R. Gomes, I. M. Marrucho, and L. P. N. Rebelo. Ionic Liquids: First Direct Determination of their Cohesive Energy. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:284–285, 2007.
- [20] A. Luzar and D. Chandler. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature*, 379:55–57, 1996.
- [21] C. Reichardt. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität. *Angew. Chem.*, 77:30–40, 1965.
- [22] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, and H. Weingärtner. How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 109:17028–17030, 2005.
- [23] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.*, 35:1168–1178, 1996.
- [24] C. Reichardt. Pyridinium N-phenoxide betaine dyes and their application to the determination of solvent polarities part 29 - Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chem.*, 7:339–351, 2005.
- [25] P. Wasserscheid, C. M. Gordon, C. Hilgers, M. J. Muldoon, and I. R. Dunkin. Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher alpha-olefins with cationic Ni complexes. *Chem. Commun.*, 13:1186–1187, 2001.

- [26] S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, and A. Samanta. How polar are room-temperature ionic liquids? *Chem. Commun.*, 5:413–414, 2001.
- [27] A. J. Carmichael and K. R. Seddon. Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye Nile Red. *J. Phys. Org. Chem.*, 13:591–595, 2000.
- [28] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandiz, P. A. Slater, and T. Welton. Solvent-solute interactions in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:2790–2795, 2003.
- [29] R. Karmaker and A. Samanta. Dynamics of Solvation of the Fluorescent State of Some Electron Donor-Acceptor Molecules in Room Temperature Ionic Liquids, [BMIM][(CF₃SO₂)₂N] and [EMIM][(CF₃SO₂)₂N]. *J. Phys. Chem. A*, 107:7340–7346, 2003.
- [30] R. Karmaker and A. Samanta. Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Behavior of C153 and PRODAN in Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A*, 106:6670–6675, 2002.
- [31] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rodgers. Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction. *Chem. Commun.*, 16:1765–1766, 1998.
- [32] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, and A. W. Armstrong. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:14247–14254, 2002.
- [33] M. J. Earle, B. S. Engel, and K. R. Seddon. Keto-enol tautomerism as a polarity indicator in ionic liquids. *Aust. J. Chem.*, 57:149–150, 2004.
- [34] G. Tao, M. Zou, X. Wang, Z. Chen, D. Evans, and Y. Kou. Comparison of Polarities of Room-Temperature Ionic Liquids Using FTIR Spectroscopic Probes. *Aust. J. Chem.*, 58:327–331, 2005.
- [35] D. Paschek and A. Geiger. *MOSCITO 4*. Department of Physical Chemistry, University of Dortmund, 2002.
- [36] D. van der Spoel, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tielman, A. L. T. M. Sijbers, B. Hess, K. A. Feenstra, E. Lindahl, R. van Drunen, and H. J. C. Berendsen. *Gromacs User Manual version 3.0*. Nijenborgh 4, 9747 AG Gronigen, The Netherlands. Internet: <http://www.gromacs.org>, 2001.
- [37] T. A. Darden, D. York, and L. Pedersen. Particle mesh Ewald: An Nlog(N) method for Ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98:10089–10092, 1993.

- [38] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- [39] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [40] J. R. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motions of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comp. Phys.*, 23:327–341, 1977.
- [41] P. A. Hunt. The simulation of imidazolium-based ionic liquids. *Mol. Sim.*, 32, 2006.
- [42] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, and T. Head-Gordon. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *J. Chem. Phys.*, 120:9665–9678, 2004.
- [43] P. Cieplak, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman. Molecular mechanical models for organic and biological systems going beyond the atom centered two body additive approximation: aqueous solution free energies of methanol and N-methyl acetamide, nucleic acid base, and amide hydrogen bonding and chloroform/water partition coefficients of the nucleic acid bases. *J. Comp. Chem.*, 22:1048–1057, 2001.
- [44] T. Köddermann, D. Paschek, and R. Ludwig. Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids: A Reliable Description of Structure, Thermodynamics and Dynamics. *ChemPhysChem*, 8:2464–2470, 2007.
- [45] J. N. C. Lopes, J. Deschamps, and A. A. H. Padua. Modelling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 108:2038–2047, 2004.
- [46] J. N. C. Lopes and A. A. H. Padua. Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *J. Phys. Chem. B*, 108:16893–16898, 2004.
- [47] C. M. Breneman and K. B. Wiberg. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comp. Chem.*, 11:361–373, 1990.
- [48] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, 46:618–622, 1934.

- [49] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. edition, 2001.
- [50] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations III. The 3-21+G Basis Set for the Elements Li-F. *J. Comp. Chem.*, 4:294–301, 1983.
- [51] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.*, 56:2257–2261, 1972.
- [52] J. M. Hollas. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.
- [53] R. Ludwig. Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit. *Angew. Chem.*, 113:1856–1876, 2001.
- [54] E. Zoidis, J. Yarwood, T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard. Vibrational spectroscopic studies on the state of aggregation of water in carbon tetrachloride. *J. Mol. Liq.*, 64:167–210, 1995.
- [55] B. C. Bricknell, T. A. Ford, and T. M. Letcher. Spectroscopic and thermodynamic properties of hydrogen bonded water molecules in binary liquid mixtures. *Acta Part A*, 53:299–315, 1997.
- [56] P. Backx and S. Goldmann. H₂O/D₂O solubility isotope effects. An estimate of the extent of nonclassical rotational behavior of water, when dissolved in benzene or carbon tetrachloride. *J. Phys. Chem.*, 85:2975–2979, 1981.
- [57] S. G. Kazarian, N. M. B. Flichy, D. Coombs, and G. Poulter. Potential of ATR-IR spectroscopy in applications to supercritical fluids and liquefied gases. *Am. Lab.*, 33:44–49, 2001.
- [58] J. R. Scherer. *Advances in Infrared Raman Spectroscopy*. R. J. H. Clark, R. E. Hester, Heyden, London, 5. edition, 1978.
- [59] G.G. Devyatykh and P. G. Sennikov. Spectroscopic determination and study of the molecular state of water in ultrapure volatile inorganic substances. *Usp. Khim.*, 64:817–830, 1995.
- [60] L. F. Scatena, M. G. Brown, and G. L. Richmond. Water at hydrophobic surfaces: Weak hydrogen bonding and strong orientation effects. *Science*, 292:908–912, 2001.
- [61] M. Huelsekopf. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Flüssigkeitsstruktur verzweigter Alkohole*. Dissertation, Universität Dortmund, 2002.

- [62] D. W. Marquard. An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11:431–441, 1963.
- [63] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in FORTRAN: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. edition, 1994.
- [64] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. edition, 1994.
- [65] M. J. Frisch und G. W. Trucks und H. B. Schlegel und G. E. Scuseria und M. A. Robb und J. R. Cheeseman und V. G. Zakrzewski und J. A. Montgomery, Jr. und R. E. Stratmann und J. C. Burant und S. Dapprich und J. M. Millam und A. D. Daniels und K. N. Kudin und M. C. Strain und O. Farkas und J. Tomasi und V. Barone und M. Cossi und R. Cammi und B. Mennucci und C. Pomelli und C. Adamo und S. Clifford und J. Ochterski und G. A. Petersson, und P. Y. Ayala und Q. Cui und K. Morokuma und D. K. Malick und A. D. Rabuck und K. Raghavachari und J. B. Foresman und J. Cioslowski und J. V. Ortiz und A. G. Baboul und B. B. Stefanov und G. Liu und A. Liashenko und P. Piskorz I. Komaromi und R. Gomperts und R. L. Martin und D. J. Fox und T. Keith und M. A. Al-Laham und C. Y. Peng und A. Nanayakkara und C. Gonzalez und M. Challacombe und P. M. W. Gill und B. Johnson und W. Chen und M. W. Wong und J. L. Andres und C. Gonzalez und M. Head-Gordon und E. S. Replogle und J. A. Pople. *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, revision a.7 edition, 1998.
- [66] S. F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19:553–566, 1970.
- [67] M. Losada and S. Leutwyler. Water hexamer clusters: Structures, energies, and predicted mid-infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 117:2003–2016, 2002.
- [68] A. Heintz, J. K. Lehmann, and C. Wertz. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 3. Liquid-liquid equilibria of binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data*, 48:472–474, 2003.
- [69] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen A. A. H. Padua, O. Sheppard, and A. K. Soper. Liquid Structure of the Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylamide. *J. Phys. Chem. B*, 110:12055–12061, 2006.

- [70] A. A. H. Padua, M. F. C. Gomes, and J. N. A. C. Lopes. Molecular Solutes in Ionic Liquids: A Structural Perspective. *Acc. Chem. Res.*, 2007.
- [71] Y. Wang and G. A. Voth. Unique Spatial Heterogeneity in Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:12192–12193, 2005.
- [72] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro. Conformational Equilibrium of Bis(trifluoromethylsulfonyl)Imide Anion of a Room-Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B*, 110:8179–8183, 2006.
- [73] J. N. A. C. Lopes and A. A. H. Padua. Using Spectroscopic Data on Imidazolium Cation Conformations To Test a Molecular Force Field for Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 110:7485–7489, 2006.
- [74] S. Meckl and M. D. Zeidler. Self-diffusion measurements of ethanol and propanol. *Mol. Phys.*, 63:85–95, 1988.
- [75] E. Guardia, J. Marti, J. A. Padro, L. Saiz, and A. V. Komolkin. Dynamics in hydrogen bonded liquids: water and alcohols. *J. Mol. Liquids*, 96:3–17, 2002.
- [76] K. P. Das, A. Ceglie, and B. Lindman. Microstructure of Formamide Microemulsions from NMR Self-Diffusion Measurements. *J. Phys. Chem.*, 91:2938–2946, 2005.
- [77] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Brønsted Acid-Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 107:4024–4033, 2003.
- [78] M. G. Del Popolo and G. A. Voth. On the Structure and Dynamics of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:1744–1752, 2004.
- [79] C. J. Margulis, H. A. Stern, and B. J. Berne. Computer Simulation of a "Green Chemistry" Room-Temperature Ionic Solvent. *J. Phys. Chem. B*, 106:12017–12021, 2002.
- [80] J. McConnell. *Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [81] B. Hess. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 116:209–217, 2002.

- [82] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, and J. F. Brennecke. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics*, 37:559–568, 2005.
- [83] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, and J. A. Widegren. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439:831–834, 2006.
- [84] R. Ludwig and U. Kragl. Do We Understand the Volatility of Ionic Liquids? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:2–5, 2007.
- [85] M. S. Kelkar and E. J. Maginn. Calculating the Enthalpy of Vaporisation for Ionic Liquid Clusters. *J. Phys. Chem. B*, 111:9424–9427, 2007.
- [86] E. J. Maginn. Atomistic Simulation of the Thermodynamic and Transport Properties of Ionic Liquids. *Acc. Chem. Res.*, 40:1200–1207, 2007.
- [87] T. Köddermann, D. Paschek, and R. Ludwig. Ionic Liquids: The origin of Enthalpies of Vaporization. *ChemPhysChem*, bereits akzeptiert.
- [88] J. S. Chickos and W. E. Acree Jr. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002. *J. Phys. Ref. Data*, 32, 2003.
- [89] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, and R. D. Rogers. Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Trans.*, 15:2267–2271, 2004.
- [90] J. S. Chickos and W. Hanshaw. Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C₃₁ to C₃₈ at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. *J. Chem. Eng. Data*, 49:620–630, 2004.
- [91] D. Matulis. Thermodynamics of the hydrophobic effect. III. Condensation and aggregation of alkanes, alcohols, and alkylamines. *Biophys. Chem.*, 93:67–82, 2001.
- [92] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, and J. F. Brennecke. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 49:954–964, 2004.
- [93] D. Waliszewski, I. Stepniak, H. Piekarski, and A. Lewandowski. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. *Thermochim. Acta*, 433:149–152, 2005.

- [94] Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, and A. A. Strechan. Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides). *J. Chem. Thermodyn.*, 39:866–877, 2007.
- [95] J. Troncoso, C. A. Cerdeirina, Y. A. Sanmamed, L. Romani, and L. P. N. Rebelo. Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂]. *J. Chem. Eng. Data*, 51:1856–1859, 2006.
- [96] E. Pobozy, R. Halko, M. Krasowski, T. Wierzbicki, and M. Trojanowicz. Flow-injection sample preconcentration for ion-pair chromatography of trace metals in waters. *Water Res.*, 37:2019–2026, 2003.
- [97] S. Peper, Y. Qin, P. Almond, M. McKee, M. Telting-Diaz, T. Albrecht-Schmitt, and E. Bakker. Ion-pairing ability, chemical stability, and selectivity behavior of halogenated dodecacborane cation exchangers in neutral carrier-based ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, 75:2131–2139, 2003.
- [98] A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, and T. Welton. Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 23:3405–3413, 1994.
- [99] J. D. Tubbs and M. M. Hoffmann. Ion-Pair Formation of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide in Low Dielectric Media. *J. Solut. Chem.*, 33:381–394, 2004.
- [100] J.-F. Huang, P.-Y. Chen, I.-W. Sun, and S. P. Wang. NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquid. *Inorg. Chim. Acta*, 320:7–11, 2001.
- [101] A. J. Fry. Strong ion-pairing effect in a room temperature ionic liquid. *J. Electroanal. Chem.*, 546:35–39, 2003.
- [102] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, and I. R. Dunkin. Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2:433–435, 2001.
- [103] J. L. Thomas, J. Howarth, K. Hanlon, and D. McGuirk. Ferrocenyl imidazolium salts as a new class of anion receptors with C-H...X⁻ hydrogen bonding. *Tetrahedron Lett.*, 41:413–416, 2000.

- [104] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, and A. K. Soper. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, 118:273–278, 2003.
- [105] A. D. Headley and N. M. Jackson. The effect of the anion on the chemical shifts of the aromatic hydrogen atoms of liquid 1-butyl-3-methylimidazolium salts. *J. Phys. Org. Chem.*, 15:52–55, 2002.
- [106] S. N. Baker, G. A. Baker, and F. V. Bright. Temperature-dependent microscopic solvent properties of dry and wet 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with $E_T(30)$ and Kamlet-Taft polarity scales. *Green Chem.*, 4:165–169, 2002.
- [107] Z. Meng, A. Dölle, and W. R. Carper. Gas phase model of an ionic liquid: semi-empirical and ab initio bonding and molecular structure. *Theochem.*, 585:119–128, 2002.
- [108] E. A. Turner, C. C. Pye, and R. D. Singer. Use of ab initio Calculations toward the Rational Design of Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A*, 107:2277–2288, 2003.
- [109] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig. Ion-Pair Formation in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a Function of Temperature and Concentration. *ChemPhysChem*, 7:1944–1949, 2006.
- [110] R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, and C. A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 2. Long, all-trans chains. *J. Phys. Chem.*, 88:334–341, 1984.
- [111] R. G. Snyder, H. L. Strauss, and C. A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chain. *J. Phys. Chem.*, 86:5145–5150, 1982.
- [112] M. K. Dieter, C. J. Dynek Jr, N. E. Heimer, J. W. Rovang, and J. S. Wilkes. Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:2722–2726, 1988.
- [113] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. *J. Phys. Chem. B*, 109:16474–16481, 2005.
- [114] S. Tait and R. A. Osteryoung. Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity. *Inorg. Chem.*, 23:4352–4360, 1984.

- [115] Z. Liu, S. Huang, and W. Wang. A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:12978–12989, 2004.
- [116] C. G. Hanke, S. L. Price, and R. M. Lynden-Bell. Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts. *Mol. Phys.*, 99:801–809, 2001.
- [117] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, 120:1855–1863, 2004.
- [118] F. Weinhold. Nature of H-bonding in clusters, liquids, and enzymes: an ab initio, natural bond orbital perspective. *Theochem-J. Mol. Struc.*, 399:181–197, 1997.
- [119] S. Schrödle, G. Annat, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, R. Buchner, and G. Hefter. Broadband dielectric response of the ionic liquid N-methyl-N-ethylpyrrolidinium dicyanamide. *Chem. Commun.*, pages 1748–1750, 2006.
- [120] J. Ross and J. Xiao. The Effect of Hydrogen Bonding on Allylic Alkylation and Isomerization Reactions in Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.*, 9:4900–4906, 2003.
- [121] A. Mele, C. D. Tran, and S. H. De Paoli Lacerda. The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C-H-O and C-H-F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:4364–4366, 2003.
- [122] J. H. Anthony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid, and W. R. Carper. Molecular Reorientational Dynamics of the Neat Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate by Measurement of ^{13}C Nuclear Magnetic Relaxation Data. *Chem. Phys. Chem.*, 4:588–594, 2003.
- [123] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza, R. A. Burrow, and J.-P. Kintzinger. C-H- π Interactions in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetraphenylborate Molten Salt: Solid and Solution Structures. *Chem. Eur. J.*, 6:2377–2381, 2000.
- [124] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Dynamical Heterogeneities in a Supercooled Lennard-Jones Liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2827–2830, 1997.
- [125] J. Qian, R. Hentschke, and A. Heuer. On the origin of dynamic heterogeneities in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, 111:10177–10182, 1999.
- [126] M. G. Mazza, N. Giovambattista, H. E. Stanley, and F. W. Starr. Connection of translational and rotational dynamical heterogeneities with the breakdown of the Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye relations in water. *Phys. Rev. E*, 76, 2007.

- [127] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton. Molecular state of water in room temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:5192–5200, 2001.
- [128] C. D. Tran, S. H. de Paoli Lacerda, and D. Oliveira. Absorption of Water by Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Anions on Concentration and State of Water. *Appl. Spectrosc.*, 57:152–156, 2003.
- [129] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig. The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:3697–3702, 2006.
- [130] A. Wulf, T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig. Water Vibrational Bands as a Polarity Indicator in Ionic Liquids. *Z. Phys. Chem.*, 220:1361–1376, 2006.
- [131] T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf, and R. Ludwig. Formation of Water Clusters in a Hydrophobic Solvent. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:4904–4908, 2003.
- [132] Y. Danten, T. Tassaing, and M. Besnard. Molecular Dynamics of Monomeric Water Dissolved in Very Hydrophobic Solvents: the Current State of the Art of Vibrational Spectroscopy Analyzed from Analytical Model and MD Simulations. *J. Phys. Chem. A*, 104:9415–9427, 2000.
- [133] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, and G. B. Deacon. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chem. Commun.*, pages 1430–1431, 2001.
- [134] D. R. MacFarlane, S. Forsyth, J. Golding, and G. B. Deacon. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chem.*, 4:444–448, 2002.
- [135] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, and R. D. Rogers. Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures. *Green Chem.*, 4:407–413, 2002.
- [136] A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz, and J. Jacquemin. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 4. LLE of Binary Mixtures of [C₂MIM][NTf₂] with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol and [C₄MIM][NTf₂] with Cyclohexanol and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water. *J. Chem. Eng. Data*, 50:956–960, 2005.
- [137] J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke. Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols. *J. Phys. Chem. B*, 108:5113, 2004.

- [138] K. Dahl, G. M. Sando, D. M. Fox, T. E. Sutto, and J. C. Qwrutsky. Vibrational spectroscopy and dynamics of small anions in ionic liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 123:084504, 2005.
- [139] J. Dupont and R. F. de Souza. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.*, 102:3667–3691, 2002.
- [140] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, and Y. Zhou. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43:4988–4992, 2004.
- [141] U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, and J. Dupont. Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *New J. Chem.*, 24:1009–1015, 2000.
- [142] A. Rollet, P. Porion, M. Vaultier, I. Billard, M. Deschamps, C. Bessada, and L. Jouvencal. Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B*, 2007.
- [143] N. Sieffert and G. Wipff. The [BMI][Tf₂N] Ionic Liquid/Water Binary System: A Molecular Dynamics Study of Phase Separation and of Liquid-Liquid Interface. *J. Phys. Chem. B*, 110:13076–13085, 2006.

Eigene Veröffentlichungen

T. Köddermann, R. Ludwig. N-methylacetamide/water clusters in a hydrophobic solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6: 1867-1873, 2004.

T. Köddermann, Ch. Wertz, A. Heintz und R. Ludwig. The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 3697-3702, 2006.

T. Köddermann, Ch. Wertz, A. Heintz und R. Ludwig. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration. *Chem. Phys. Chem.*, 7: 1944-1949, 2006.

A. Wulf, T. Köddermann, Ch. Wertz, A. Heintz und R. Ludwig. Water Vibrational Bands as a Polarity Indicator in Ionic Liquids. *Z. Phys. Chem.*, 220: 1361-1376, 2006.

T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig. Molecular dynamics simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics. *Chem. Phys. Chem.*, 17: 2464-2470, 2007.

T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig. Ionic Liquids: Dissecting the Enthalpies of Vaporization. *Chem. Phys. Chem.*, 9: 549-555, 2008.

D. Paschek, T. Köddermann, R. Ludwig. The Solvophobic Solvation and Interaction of Small Apolar Particles in Imidazolium-Based Ionic Liquids is Characterized by Enthalpy-/Entropy-Compensation. *Phys. Rev. Lett.*, 100: 115901, 2008.

A Anhang

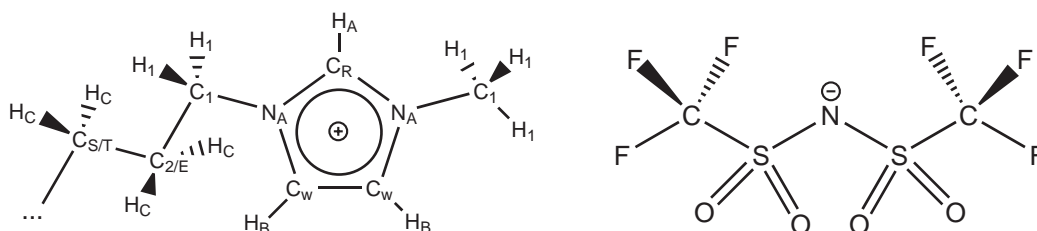


Abbildung A.1: Struktur und Nomenklatur des 1-Alkyl-3-methylimidazolium Kations und des NTf_2^- Anions.

Atome	q / e	$\sigma / \text{\AA}$	$\varepsilon / \text{kJ mol}^{-1}$	Quelle
C_1	-0,17	3,50	0,27614	Lopes [45]
C_2	0,01	3,50	0,27614	Lopes [45]
C_E	-0,05	3,50	0,27614	Lopes [45]
C_R	-0,11	2,13	0,43932	diese Arbeit
C_S	-0,12	3,50	0,27614	Lopes [45]
C_T	-0,18	3,50	0,27614	Lopes [45]
C_W	-0,13	3,0175	0,20501	diese Arbeit
H_A	0,21	1,452	0,18828	diese Arbeit
H_B	0,21	2,057	0,08786	diese Arbeit
H_C	0,06	2,5	0,12552	Lopes [45]
H_1	0,13	2,5	0,12552	Lopes [45]
N_A	0,15	3,25	0,71128	Lopes [45]
F	-0,16	2,655	0,06651	diese Arbeit
C	0,35	3,150	0,08282	diese Arbeit
S	1,02	4,0825	0,31372	diese Arbeit
O	-0,53	3,4632	0,26353	diese Arbeit
N	-0,66	3,2500	0,21333	diese Arbeit

Tabelle A.1: Coulomb-Ladungen sowie Lennard-Jones-Parameter der einzelnen Atomtypen des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

Bindungen	$r^0 / \text{\AA}$	$k_b / \text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$	Quelle
$C_{\text{R/W}}-H_{\text{A}}$	1.08	konstant	Lopes [45]
C^*-H^*	1.09	konstant	Lopes [45]
$C_{\text{R}}-N_{\text{A}}$	1.315	1996	Lopes [45]
$C_{\text{W}}-N_{\text{A}}$	1.378	1787	Lopes [45]
$C_{\text{W}}-C_{\text{W}}$	1.341	2176	Lopes [45]
$N_{\text{A}}-C_1$	1.466	1410	Lopes [45]
C^*-C^*	1.529	1121	Lopes [45]
C-F	1.323	3697	Lopes [46]
C-S	1.818	1970	Lopes [46]
S-O	1.442	5331	Lopes [46]
N-S	1.570	3113	Lopes [46]

Tabelle A.2: Bindungspotential-Parameter des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. C^* repräsentiert die Kohlenstoffe C_1 , C_2 , C_{S} oder C_{T} . H^* repräsentiert entweder H_1 oder H_{C} .

Winkel	$\phi^0 / ^\circ$	$k_a / \text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	Quelle
$C_{\text{W}}-N_{\text{A}}-C_{\text{R}}$	108.0	292.6	Lopes [45]
$C_{\text{W}}-N_{\text{A}}-C_1$	125.6	292.6	Lopes [45]
$C_{\text{R}}-N_{\text{A}}-C_1$	126.4	292.6	Lopes [45]
$N_{\text{A}}-C_{\text{R}}-H_{\text{A}}$	125.1	146.3	Lopes [45]
$N_{\text{A}}-C_{\text{R}}-N_{\text{A}}$	109.8	292.6	Lopes [45]
$N_{\text{A}}-C_{\text{W}}-C_{\text{W}}$	107.1	292.6	Lopes [45]
$N_{\text{A}}-C_{\text{W}}-H_{\text{A}}$	122.0	146.3	Lopes [45]
$C_{\text{W}}-C_{\text{W}}-H_{\text{A}}$	130.9	146.3	Lopes [45]
$N_{\text{A}}/C^*-C^*-H^*$	110.7	313.2	Lopes [45]
$N_{\text{A}}/C^*-C^*-C^*$	112.7	418.4	Lopes [45]
$H^*-C^*-H^*$	107.8	276.1	Lopes [45]
F-C-F	107.1	781.0	Lopes [46]
S-C-F	111.8	694.0	Lopes [46]
C-S-O	102.6	870.0	Lopes [46]
O-S-O	118.5	969.0	Lopes [46]
O-S-N	113.6	789.0	Lopes [46]
C-S-N	100.2	816.0	Lopes [46]
S-N-S	125.6	671.0	Lopes [46]

Tabelle A.3: Bindungswinkelpotential-Parameter des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$. C^* repräsentiert die Kohlenstoffe C_1 , C_2 , C_{S} oder C_{T} . H^* repräsentiert entweder H_1 oder H_{C} .

Diederwinkel	$k_{di} / \text{kJ mol}^{-1}$	m	$\psi / ^\circ$	Quelle
X-N _A -C _R -X	19.46	2	180	Lopes [45]
X-C _W -C _W -X	44.98	2	180	Lopes [45]
X-N _A -C _W -X	12.55	2	180	Lopes [45]
C _W -N _A -C ₁ -H ₁	0.55	3	0	Lopes [45]
C _W -N _A -C ₁ -C ₂ /E	-5.76	1	0	Lopes [45]
C _W -N _A -C ₁ -C ₂ /E	4.43	2	180	Lopes [45]
C _W -N _A -C ₁ -C ₂ /E	0.877	3	0	Lopes [45]
C _R -N _A -C ₁ -C ₂ /E	-3.23	1	0	Lopes [45]
N _A -C ₁ -C ₂ -C _S /T	0.738	1	0	Lopes [45]
N _A -C ₁ -C ₂ -C _S /T	-0.681	2	180	Lopes [45]
N _A -C ₁ -C ₂ -C _S /T	1.02	3	0	Lopes [45]
C*-C*-C*-H*	1.531	3	0	Lopes [45]
H*-C*-C*-H*	1.331	3	0	Lopes [45]
C*-C*-C*-C*	0.728	1	0	Lopes [45]
C*-C*-C*-C*	-0.657	2	180	Lopes [45]
C*-C*-C*-C*	1.167	3	0	Lopes [45]
X-N _A -X-X	8.37	2	180	Lopes [45]
X-C _{W/R} -X-X	9.2	2	180	Lopes [45]
F-C-S-O	0.7255	3	0	Lopes [46]
F-C-S-N	0.661	3	0	Lopes [46]
S-N-S-C	32.3165	1	0	diese Arbeit
S-N-S-C	7.2021	2	0	diese Arbeit
S-N-S-C	-1.3134	3	0	diese Arbeit
S-N-S-C	-0.5525	4	0	diese Arbeit
S-N-S-C	0.2082	7	0	diese Arbeit
S-N-S-C	0.1549	8	0	diese Arbeit
S-N-S-C	1.2131	1	90	diese Arbeit
S-N-S-C	-1.5370	3	90	diese Arbeit
S-N-S-C	0.3973	4	90	diese Arbeit
S-N-S-C	-0.2391	5	90	diese Arbeit
S-N-S-C	-0.3251	6	90	diese Arbeit
S-N-S-C	0.1928	8	90	diese Arbeit

Tabelle A.4: Diederwinkelparameter für [C₂MIM][NTf₂]. C* repräsentiert die Kohlenstoffe C₁, C₂, C_S oder C_T. H* repräsentiert entweder H₁ oder H_C.

	DD			SD		
	ν_3	ν_1	$\Delta\nu$	ν_f	ν_b	$\Delta\nu$
[C₂MIM][NTf₂]						
H ₂ O	3638	3561	77	3689	3505	184
D ₂ O	2701	2605	96	2727	2573	154
[C₄MIM][NTf₂]						
H ₂ O	3636	3561	75	3690	3498	192
D ₂ O	2697	2605	92	2722	2553	169
[C₂MIM][EtSO₄]						
H ₂ O	3540	3468	72	3689	3505	184
D ₂ O	2629	2545	84	2573	2727	154
[C₂MIM][N(CN)₂]						
H ₂ O	3499	3431	68	3579	3380	199
D ₂ O	2612	2526	86	2666	2505	161
[C₁MIM][SCN]						
H ₂ O	3491	3420	71	3575	3370	205
D ₂ O	2593	2508	85	2667	2468	199

Tabelle A.5: Gemessene Streckschwingungsmoden für H₂O und D₂O gebunden an Ionenpaare der ILs [C₂MIM][NTf₂], [C₄MIM][NTf₂], [C₂MIM][EtSO₄], [C₂MIM][N(CN)₂] und [C₁MIM][SCN]. Die Frequenzen ν_3 , ν_1 und die $\Delta\nu$ Werte für Wassermoleküle in der Struktur DD und in der Struktur SD sind in cm⁻¹ angegeben.

	DD			SD		
	ν_3	ν_1	$\Delta\nu$	ν_3	ν_1	$\Delta\nu$
[C₂MIM][NTf₂]						
H ₂ O	3663	3572	91	3668	3470	198
D ₂ O	2682	2577	105	2691	2522	169
[C₄MIM][NTf₂]						
H ₂ O	3664	3573	91	3669	3469	200
D ₂ O	2681	2577	104	2679	2512	167
[C₂MIM][EtSO₄]						
H ₂ O	3587	3498	89	3633	3417	216
D ₂ O	2612	2529	92	2649	2477	172
[C₂MIM][N(CN)₂]						
H ₂ O	CN-CN 3454	3392	62	3669	3332	337
	CN-N 3394	3309	85			
	N-N 3424	3332	92			
D ₂ O	CN-CN 2584	2502	82	2676	2418	258
	CN-N 2488	2389	99			
	N-N 2511	2409	102			
[C₁MIM][SCN]						
H ₂ O	N-N 3495	3437	58	N 3671	3238	433
	N-S 3442	3332	109			
	S-S 3436	3364	72			
D ₂ O	N-N 2464	2376	88	N 2676	2351	325
	S-N 2520	2407	113			
	S-S 2522	2424	98			

Tabelle A.6: Berechnete Streckschwingungsmoden für H₂O und D₂O gebunden an Ionenpaare der ILs [C₂MIM][NTf₂], [C₄MIM][NTf₂], [C₂MIM][EtSO₄], [C₂MIM][N(CN)₂] und [C₁MIM][SCN]. Die Frequenzen ν_3 , ν_1 und die $\Delta\nu$ Werte für Wassermoleküle in der Struktur DD und in der Struktur SD sind in cm⁻¹ angegeben.

Eigenschaft	Programmname	Bemerkungen
Selbst-Diffusion	msdmol	im MOSCITO 4 [35] enthalten
elektrische Leitfähigkeit	conductivity.pl	von A. Appelhagen mit Gleichung 5 programmiert
Umorientierungszeit	vectorcor	im MOSCITO 4 [35] enthalten
Viskosität	viscosity_all	von A. Appelhagen mit Gleichung 9 programmiert
Verdampfungsenthalpie	trajenergy	im MOSCITO 4 [35] enthalten
Clusterpopulation	extract_molecules Nr_H-Bonds.exe H-Clusters	von A. Appelhagen programmiert
Ionenpaarlebensdauer	show_ionpairs / tcf	von A. Appelhagen mit Gleichung 16 programmiert
dynamische Heterogenität	msdmol	von D. Paschek mit Gleichung 34 programmiert

Tabelle A.7: In dieser Arbeit eingesetzte Auswertungsprogramme.

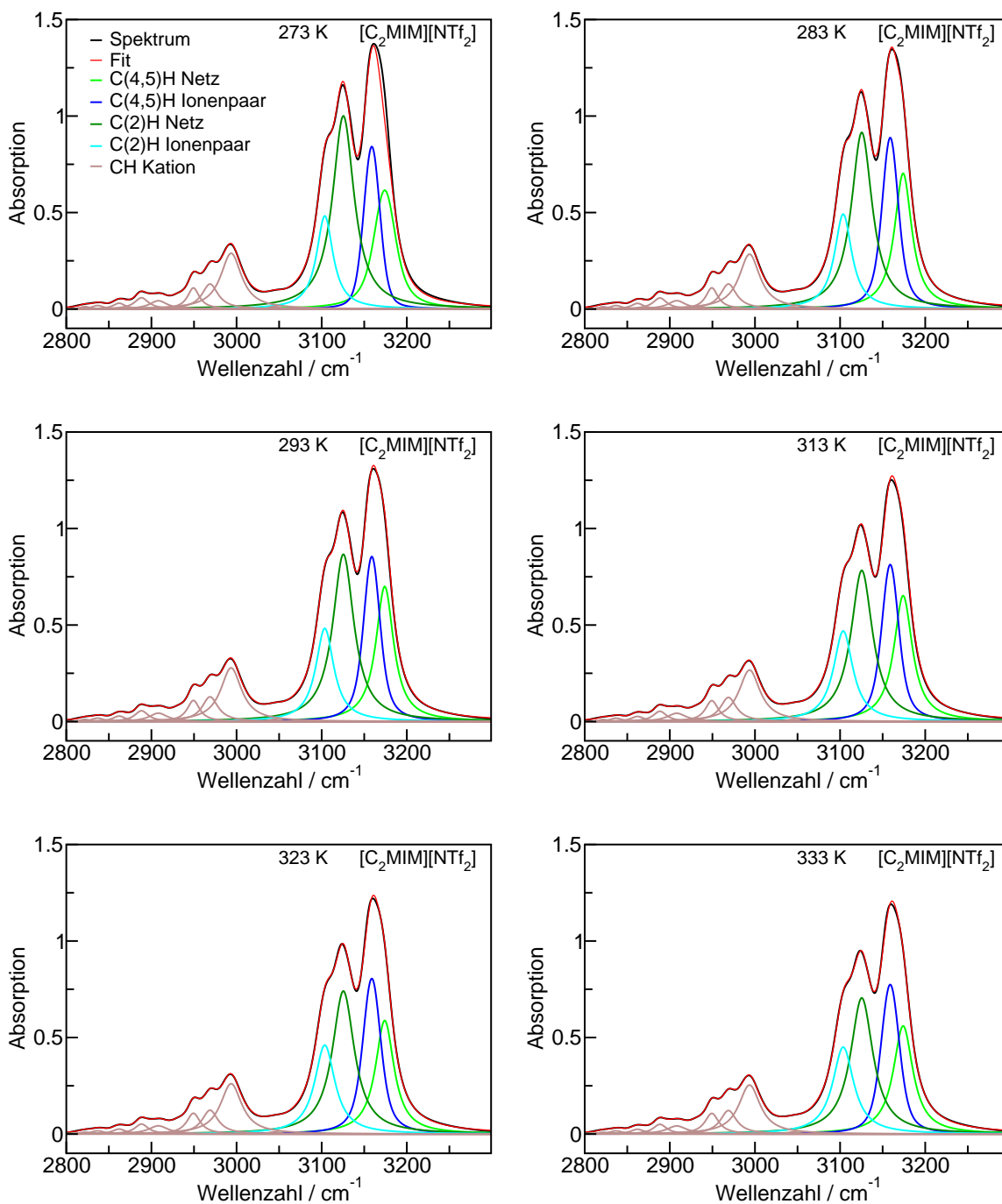


Abbildung A.2: CH-Streckschwingungsbereich von reinem $[C_2MIM][NTf_2]$ bei den Temperaturen 273 K, 283 K, 293 K, 313 K, 323 K und 333 K.

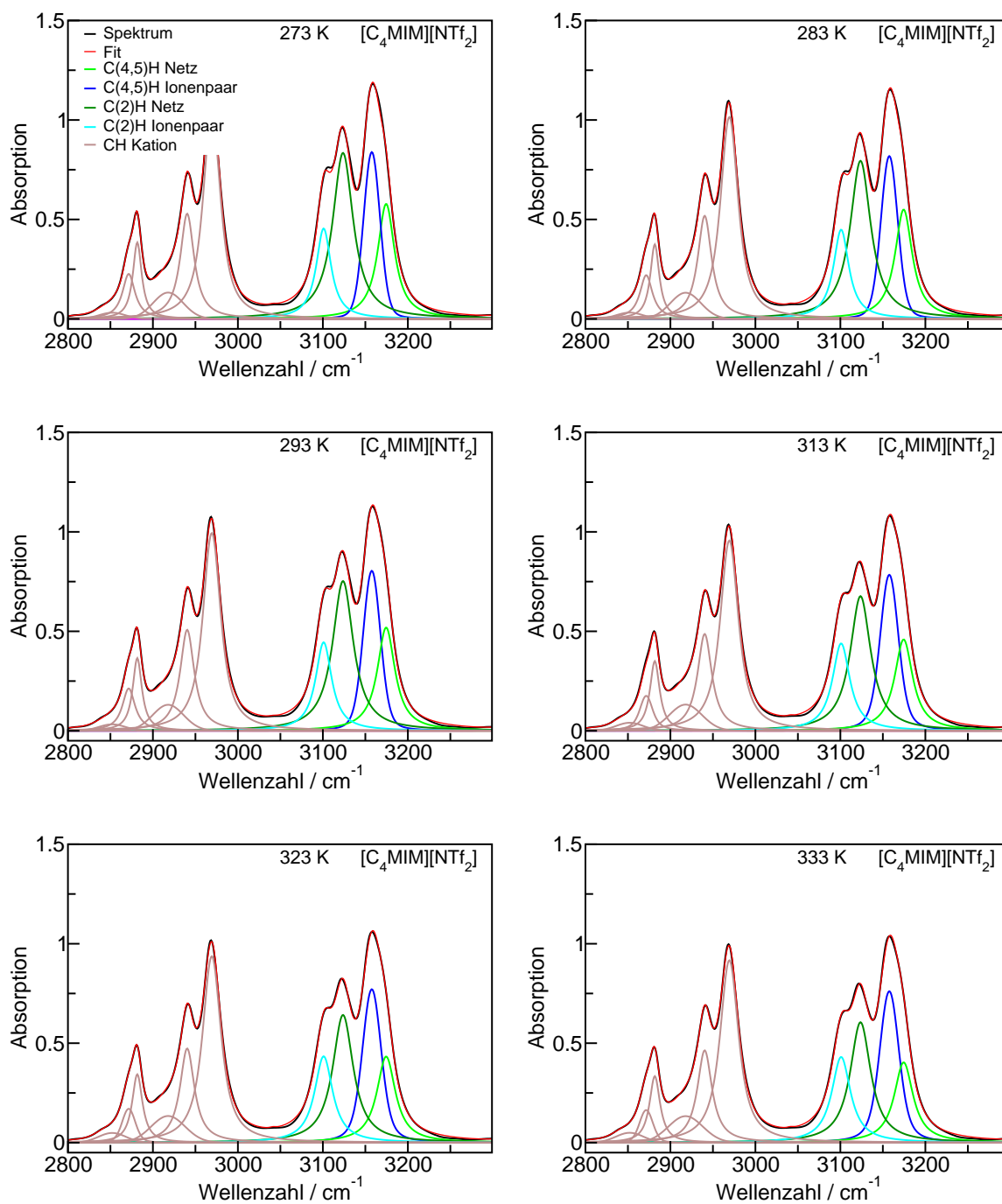


Abbildung A.3: CH-Streckschwingungsbereich von reinem $[C_4MIM][NTf_2]$ bei den Temperaturen 273 K, 283 K, 293 K, 313 K, 323 K und 333 K.

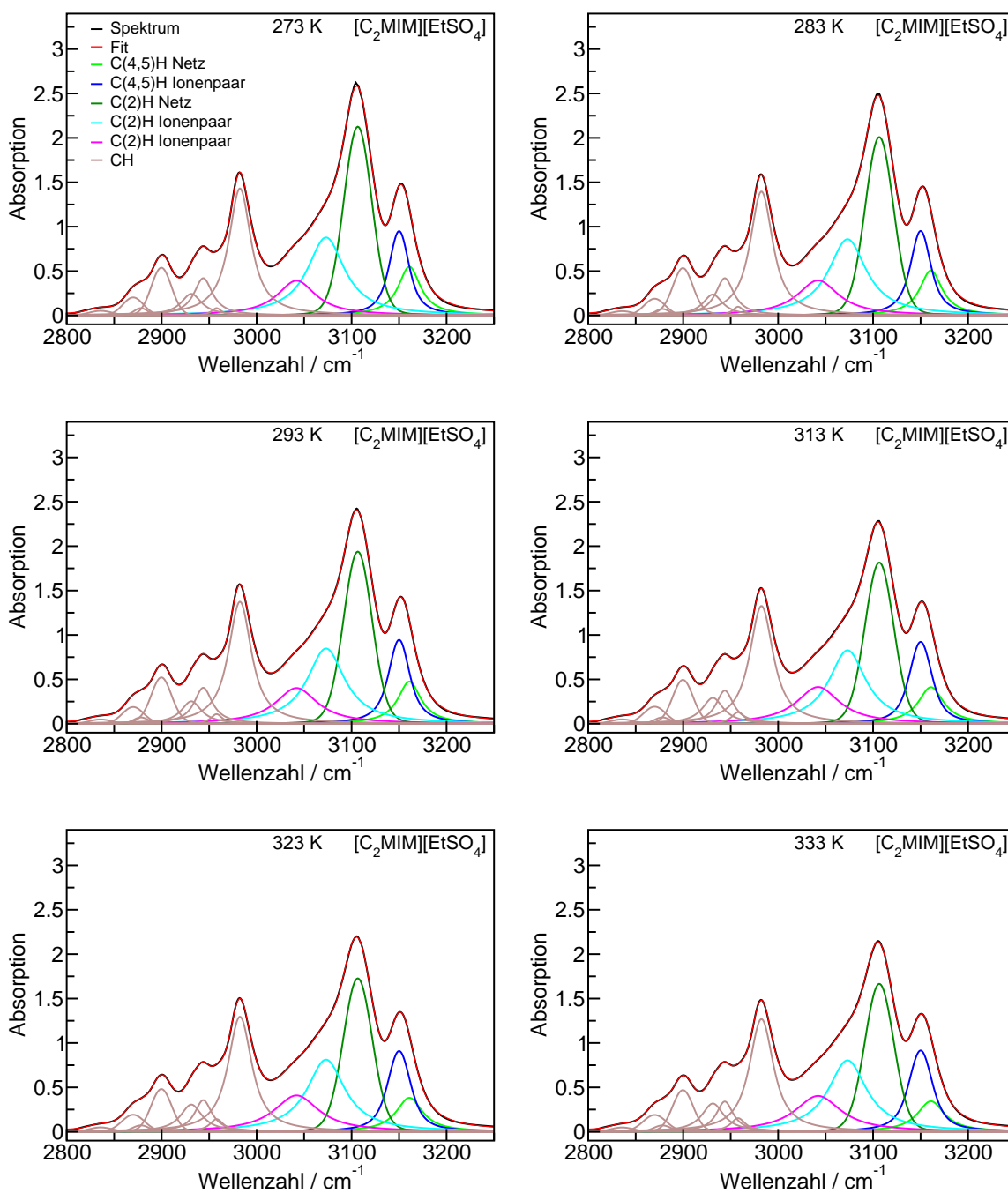


Abbildung A.4: CH-Streckschwingungsbereich von reinem $[C_2MIM][EtSO_4]$ bei den Temperaturen 273 K, 283 K, 293 K, 313 K, 323 K und 333 K.

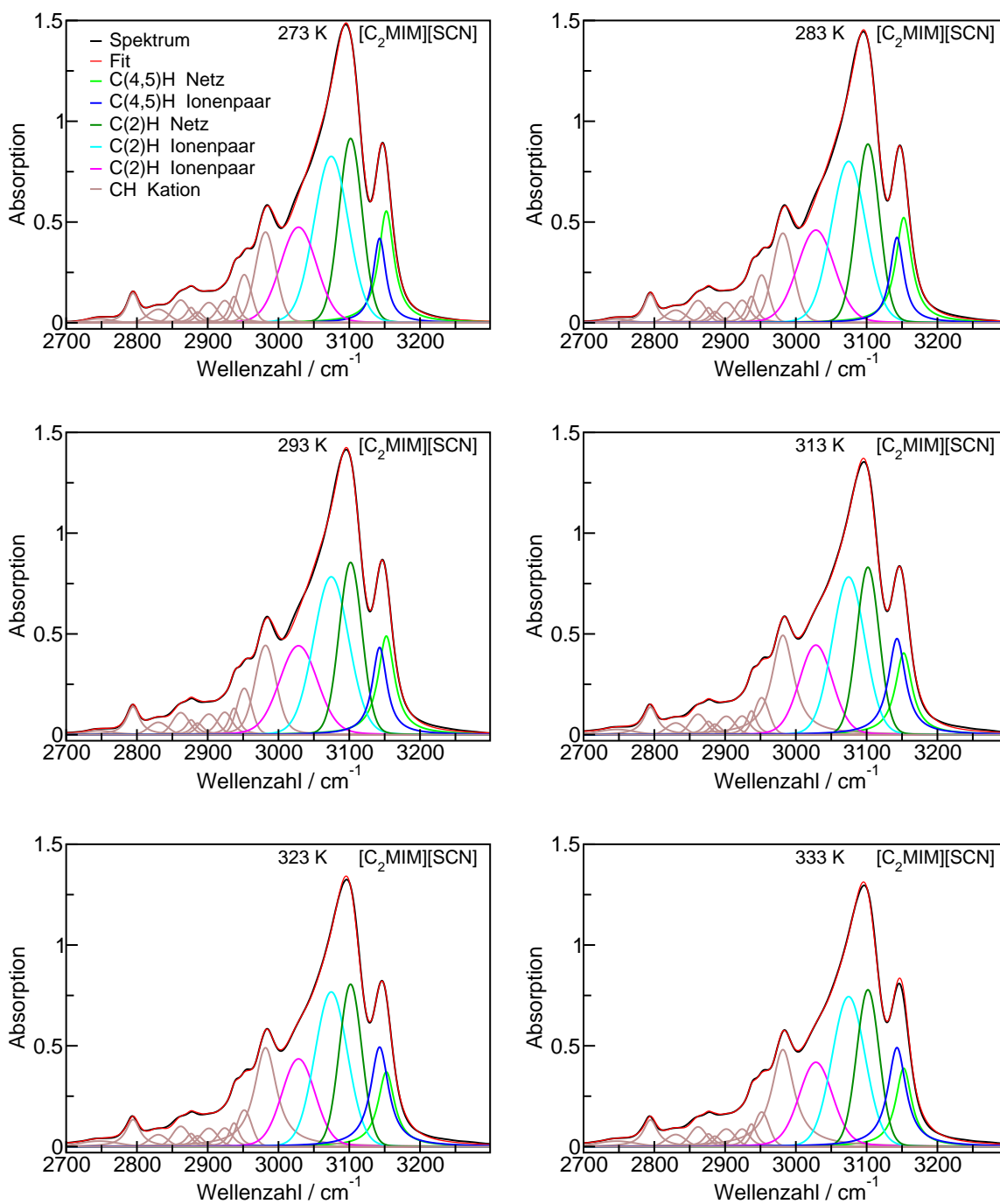


Abbildung A.5: CH-Streckschwingungsbereich von reinem [C₂MIM][SCN] bei den Temperaturen 273 K, 283 K, 293 K, 313 K, 323 K und 333 K.

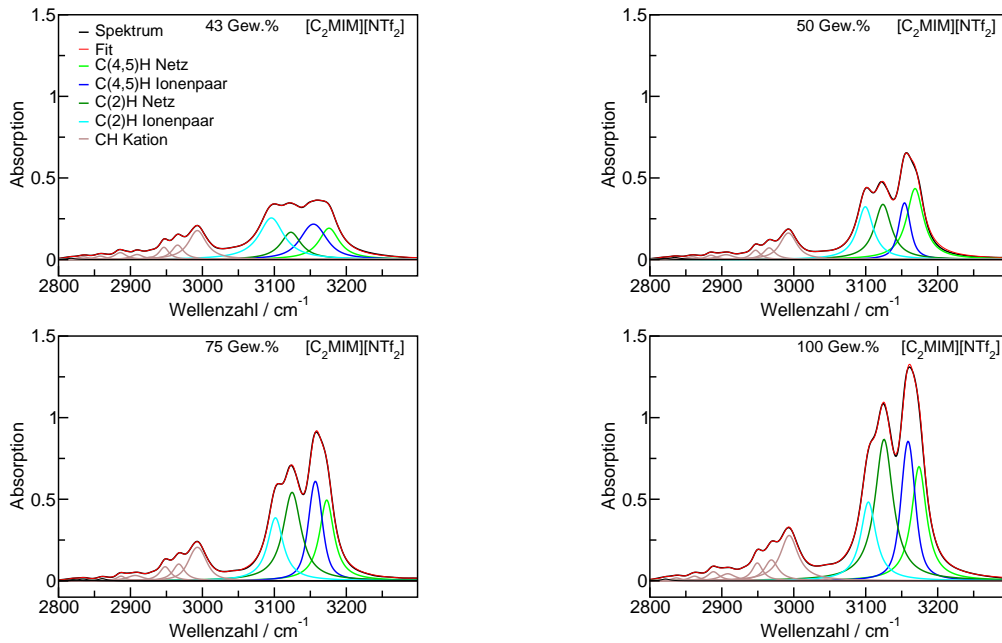


Abbildung A.6: CH-Streckschwingungsbereich von 43, 50, 75 und 100 Gew.% von $[C_2MIM][NTf_2]$ in Chloroform bei 303 K .

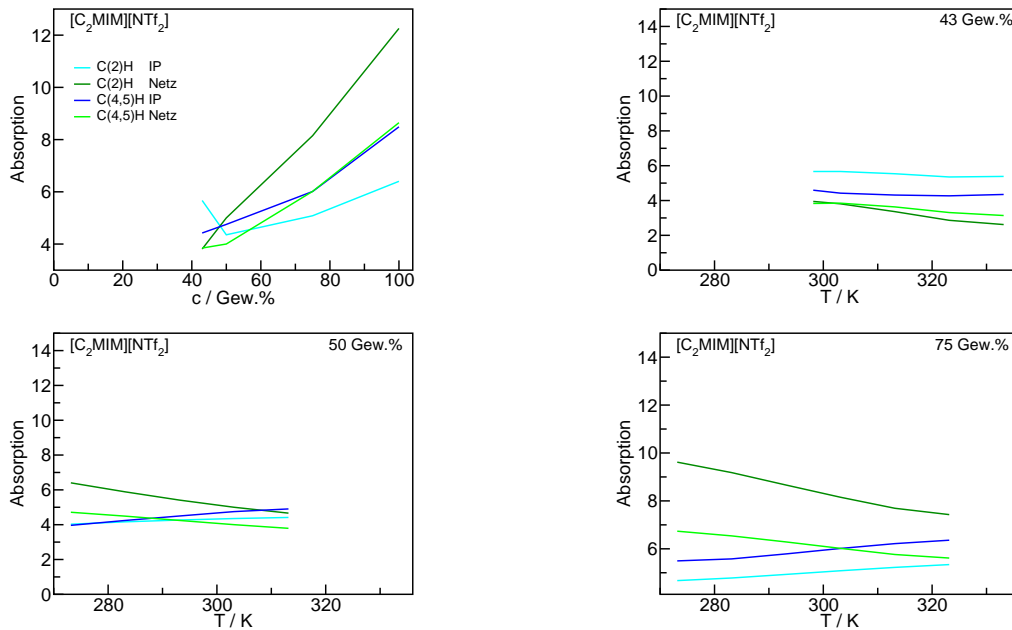


Abbildung A.7: Konzentrationsabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden des $[C_2MIM][NTf_2]$ bei 303 K (oben links). Temperaturabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden bei 43, 50 und 75 Gew.%.

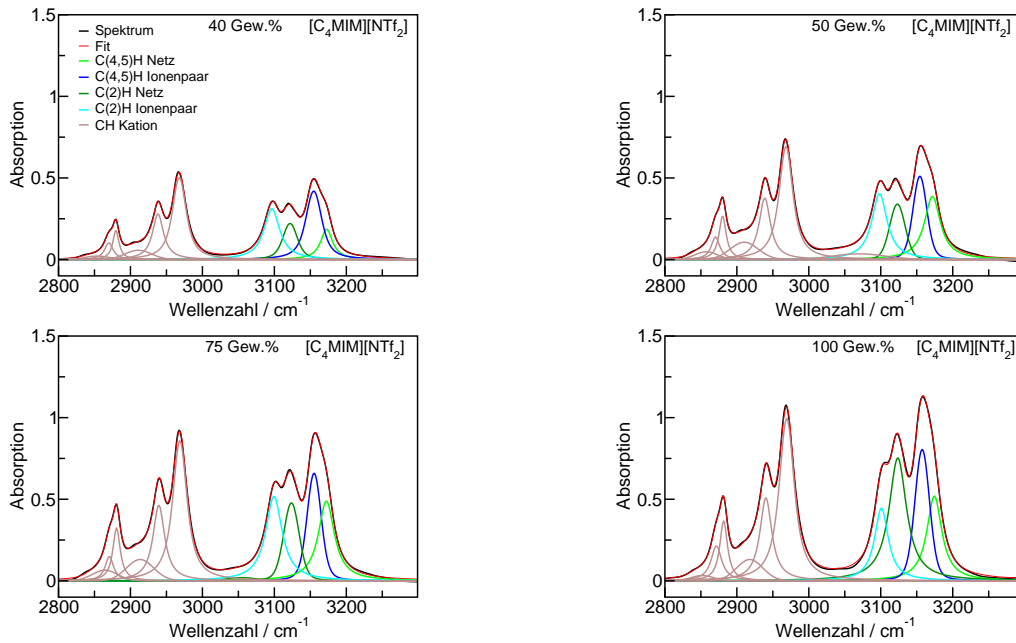


Abbildung A.8: CH-Streckschwingungsbereich von 40, 50, 75 und 100 Gew.% von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Chloroform bei 303 K .

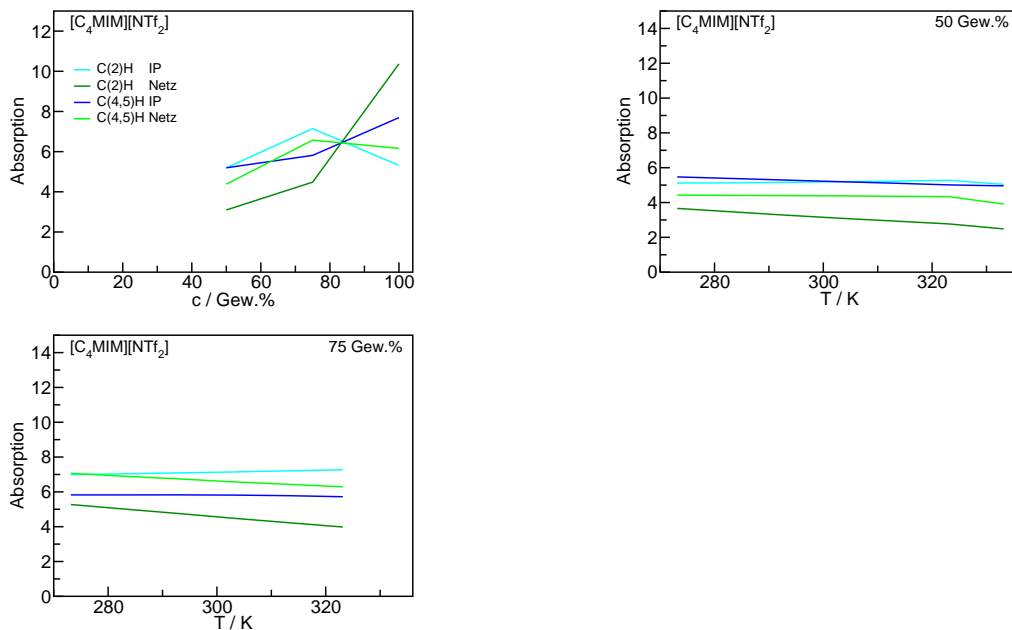


Abbildung A.9: Konzentrationsabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden des $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bei 303 K (oben links). Temperaturabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden bei 50 und 75 Gew.%. Bei 40 Gew.% ist keine temperaturabhängige Messung möglich gewesen, da das Chloroform zu schnell aus der Messzelle diffundierte.

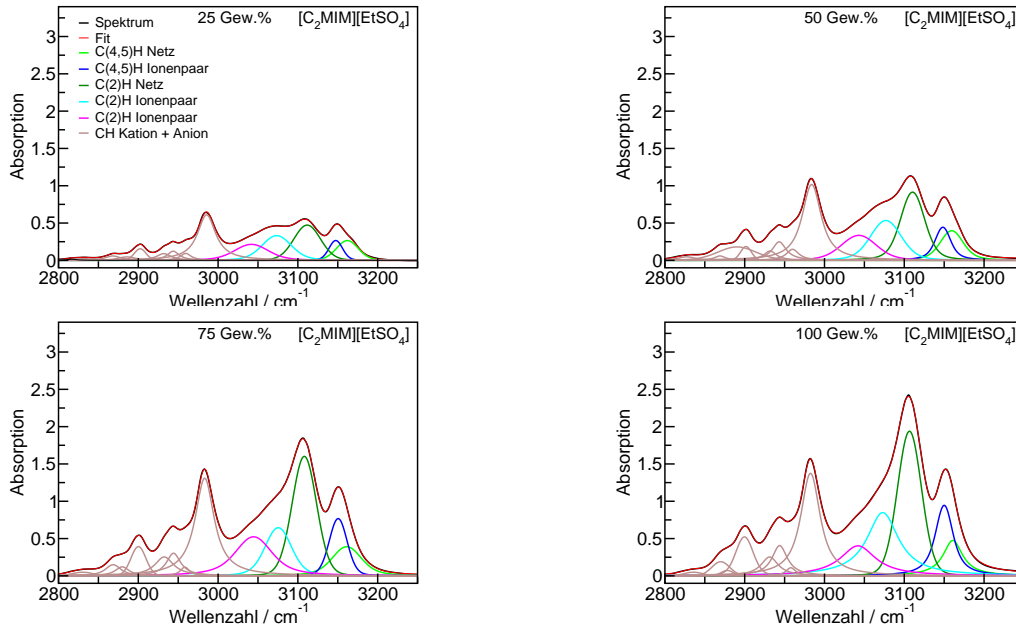


Abbildung A.10: CH-Streckschwingungsbereich von 25, 50, 75 und 100 Gew.% von $[C_2MIM][EtSO_4]$ in Chloroform bei 303 K .

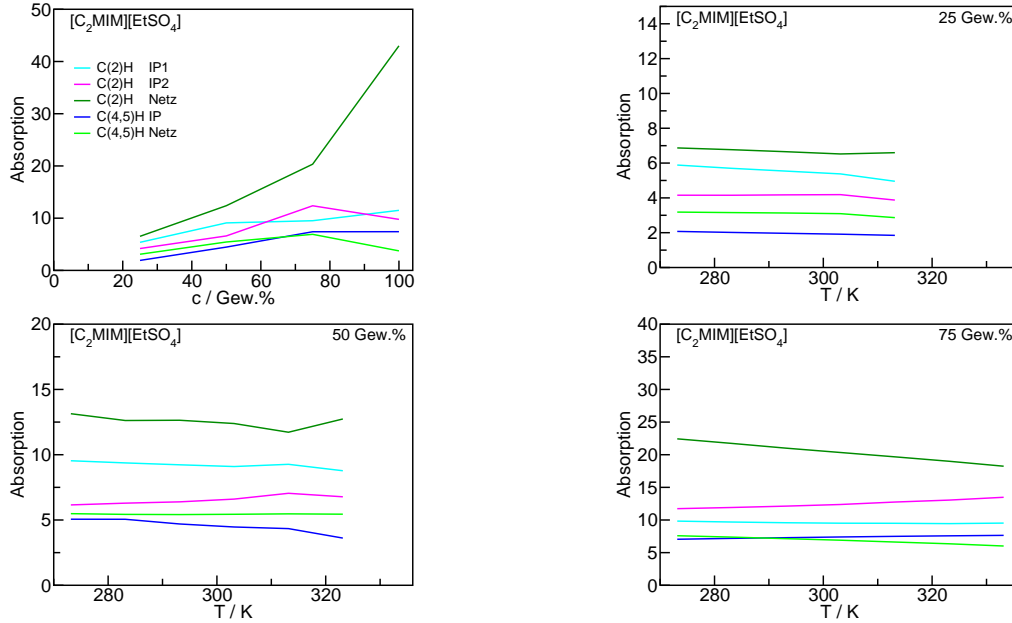


Abbildung A.11: Konzentrationsabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden des $[C_2MIM][EtSO_4]$ bei 303 K (oben links). Temperaturabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden bei 25, 50 und 75 Gew.%.

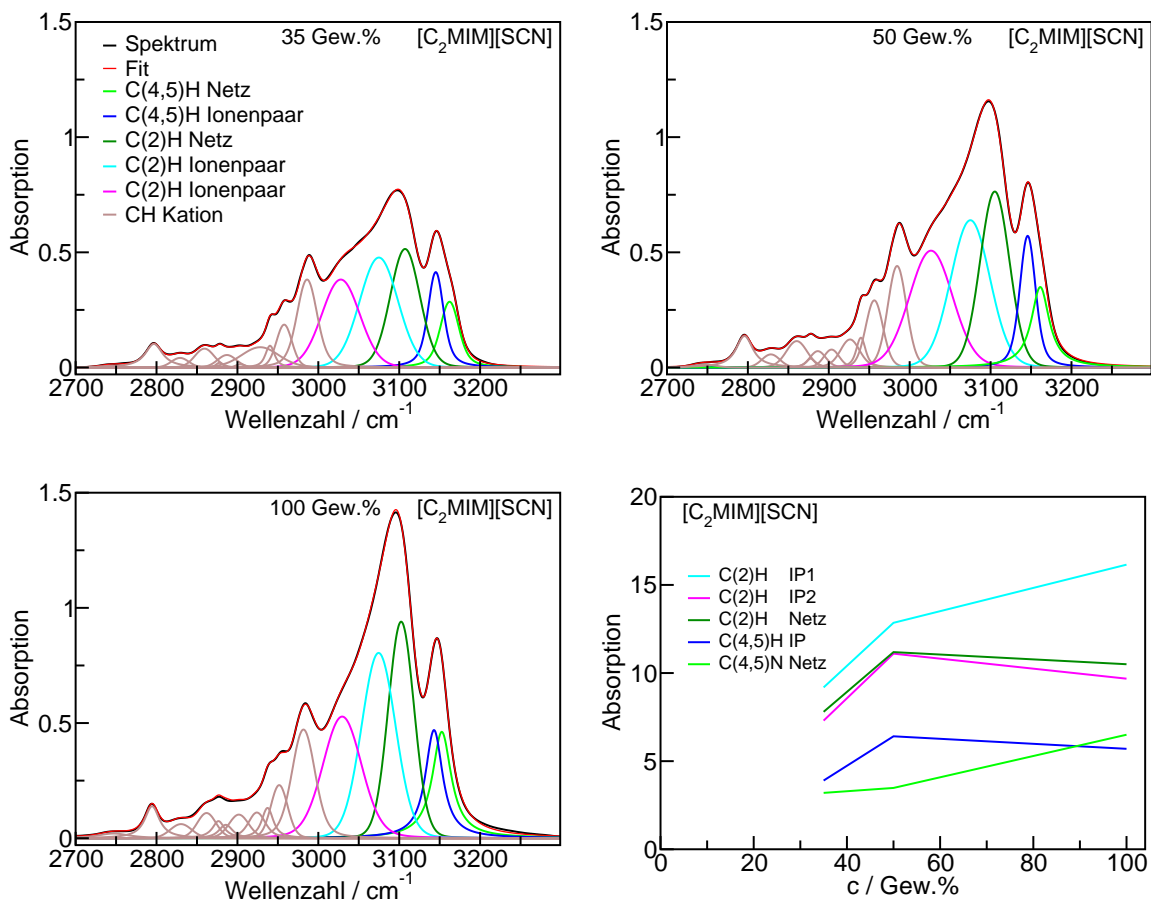


Abbildung A.12: CH-Streckschwingungsbereich von 35, 50, und 100 Gew.% von [C₂MIM][SCN] in Chloroform bei 303 K . Unten links: Konzentrationsabhängige Absorption der CH-Streckschwingungsbanden des [C₂MIM][SCN] bei 303 K.

Tabellarischer Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Köddermann, Thorsten
Adresse privat	Augustenstr. 21, 18055 Rostock
Adresse dienstlich	Universität Rostock Institut für Chemie Abteilung für Theoretische und Physikalische Chemie Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock
Geburtsdatum	15.09.1976
Geburtsort	Dortmund
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

Schulbildung

1983 - 1987	Hohwart Grundschule Dortmund
1987 - 1996	Stadtgymnasium Dortmund, Abschluss: Abitur

Zivildienst

1996 - 1997	Blutbank der Städtischen Kliniken Dortmund
-------------	--

Studium

10/1997 - 03/2003	Chemiestudium - Universität Dortmund, Abschluss: Diplom Diplomarbeit bei Prof. R. Ludwig - Physikalische Chemie <i>„FTIR-spektroskopische Untersuchungen an kleinen Methanol-, Wasser- und NMA-Clustern gelöst in Tetrachlormethan“</i>
09/2001 - 03/2002	Forschungsaufenthalt bei Dr. M. G. Boutelle am Kings-College London

Promotion

05/2003 - 04/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fakultät Chemie der TU Dortmund, Promotion bei Prof. R. Ludwig
seit 04/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Universität Rostock, Promotion bei Prof. R. Ludwig

Selbständigkeitserklärung

Diese Arbeit wurde von mir in der Zeit von Mai 2003 bis April 2004 in der Abteilung für Physikalische Chemie 2a des Fakultät Chemie der TU Dortmund sowie von Mai 2004 bis Februar 2008 in der Abteilung für Theoretische und Physikalische Chemie des Instituts für Chemie der Universität Rostock unter Anleitung von Prof. Dr. R. Ludwig angefertigt.

Ich versichere hiermit, daß ich meine Dissertation

„Molekulardynamik-Simulation und

FTIR-Spektroskopie: Neue Einsichten in Struktur, Dynamik

und Thermodynamik Ionischer Flüssigkeiten”

selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Alle von anderen Autoren wörtlich übernommenen Stellen und auch die an die Gedankengänge anderer Autoren eng angelehnten Ausführungen meiner Arbeit habe ich besonders gekennzeichnet und die Quellen zitiert.

Dortmund, 01. Februar 2008

Thorsten Köddermann