

1A02 常温溶融塩構成分子・イオン対の物の量子化学計算

(京大院工) 山本雅博, 垣内 隆

【緒言】 特殊な有機イオンを用いた常温溶融塩は、最近注目を浴びているが、何故液体になるのか(形が非対称? 電荷が分散している? イミダゾリウムカチオンの場合はアルキル鎖の柔軟性が結晶化を妨げた過冷却状態である? [1])またその液体自身の物性は明らかになってない。溶融塩は、

異種イオン間に強いクーロン相互作用が働いている系であり、クーロン相互作用に加えて反発の影響を考慮した Tosi-Fumi 型ポテンシャルにより溶融塩の物性が説明されてきた。岡崎、岡田ら[2]はアルカリハライド系の溶融塩の分子間ポテンシャルを量子化学計算から求めたポテンシャルをベースに溶融塩の分子動力学計算を行い、量子化学計算から求めたペアーポテンシャルを一部修正し、分子動力学計算をすることにより、LiOH 溶融塩の物性を説明した。本研究では、RTMS のイオンペア間の相互作用がどのようにになっているかを ab-initio 計算から検証する。

【方法】 計算は、基底関数系に 6-311+G**系を、電子の交換相関相互作用に B3LYP 型を用いた。孤立した 1-octyl-3-methylimidazolium(c8mim) カチオン、孤立した bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(C1C1N) アニオンの構造・エネルギー・電荷分布の計算の後、右上図に示したようにイミダゾリウム環の C2 炭素からみて、結合した H 方向に向かった軸上に C1C1N アニオンの窒素原子を配置し、エネルギー・電荷分布を求めた。安定サイトでは両イオンの構造最適化も行った。

【結果】 電荷分布は、イミダゾリウム環に +0.64、C1C1N の窒素に -0.72 他の基に -0.07 分散された系である。最安定構造位置では、C1C1N の N はイミダゾリウム環の重心から約 0.6 nm 離れた位置にあり、0.19 電子の移動が見られた。イオン結合および強電場による分極の効果のみならずある種の共有結合的な結合が生成していることを示唆する。右図に示すように、イオン間距離とエネルギーの関係は長距離ではクーロン相互作用となった。

【参考文献】 [1] J.D. Holbrey et al. Chem. Commun. (2003) 1636. [2] S. Okazaki, J. Chem. Phys. 92 (1990) 7505.

