

イオン液体の価電子準位とマードルングエネルギー -イオン半径の効果-

¹東工大物質理工学院, ²東理大理工

野本紫織¹, 梁秀稿¹, 岩橋崇¹, 金井要², ○大内幸雄¹

Valence Electronic Structure and Madelung Energy of Ionic Liquids - Effect of Ionic Radius -

Shiori Nomoto¹, Suho Ryo¹, Takashi Iwahashi³, Kaname Kanai², ○Yukio Ouchi¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

²Department of Physics, Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 The Madelung constant or potential is used in determining a sum of electrostatic potentials of cations and anions in ionic crystals. It is assumed for the calculation of Madelung constant that cations and anions are described by point charge. Though ionic liquid is a part of ionic materials, the inclusion of higher order moments of the charge density may be necessary in the elucidation of Madelung constant, due to its highly asymmetric molecular structure. In this report, we have conducted a series of UPS experiments on ionic liquids to estimate Madelung potentials. It has been shown that a nearest neighbor distance can be a good parameter on the estimation of Madelung potentials of ionic liquids.

【序】 マードルングエネルギー E_M は「塩」における静電相互作用のエネルギーの総和に対応し、その値はイオンの価数と配置によって決まる。静電相互作用は長距離相互作用なので、 E_M を求める際には無限級数を収束させる必要があり、当初無機塩で発展したこともあって、今までにさまざまな計算方法が取られてきた。効率よく計算する方法としてはエバルトの方法が挙げられる。[1] この無限級数はマードルング定数 M と呼ばれ、 E_M は以下の式で与えられる。

$$E_M = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M \quad (1)$$

z_A, z_B はイオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r 是最隣接イオン間距離を表す。一方、イオン液体のバルク構造に関してはMD計算やX線小角散乱などの結果から通常は無機塩とは異なった不均一なドメイン構造を持つとされており、従って E_M についても無機塩とは異なる傾向が予想されるが、実際にイオン液体の E_M について詳細な報告はなされていない。そこで本研究では紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ; UPS)を用いてイオン液体の E_M を評価し、上式の適用性について考察した。

【実験】 実験に用いたイオン液体は、イミダゾリウム系、4級アンモニウム系など

のカチオン群とハロゲン、[OTf]⁻ (trifluoromethanesulfonate)、[TFSA]⁻ (bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)、PF₆⁻、BF₄⁻などのアニオン群を組み合わせたものである。試料には Au 基板上に各種イオン液体を薄膜塗布したものを用いた。UPS 測定には Specs 社製 He 光源を装着したオミクロン社製・ESCA-Probe を用いた。光源は He II (40.81eV)である。E_Mの評価には孤立カチオン・アニオンの情報が必要だが、ここでは孤立系の DFT 計算を行い、分子軌道とそのエネルギー準位を算出した。なお、カチオンの DFT 計算には B3LYP/6-311+G** を、アニオンには SDDALL を用いた。

【結果と考察】Fig. 1に[C₄mim]BrのUPS測定結果(黒)、カチオンの DOS 計算結果(赤)及びアニオンの DOS 計算結果(青)を一例として示す。先行研究[2]に従って計算結果を束縛エネルギーシフトさせること

で実験結果の再現を試みた。静電相互作用によってカチオンは-3.14 eV シフト(不安定化)、アニオンは7.52 eVシフト(安定化)しており、[C₄mim]BrのE_Mはこのシフト量の平均として5.17 eVと算出される。同様の解析を他のイオン液体でも行いE_Mを求めた。

イオン結晶では、イオン半径の比に依存して取り得る結晶構造が異なり、マードルング定数とその結晶構造に応じて変化する。イオン液体のカチオンおよびアニオンのイオン半径を、第一原理計算から求めた最安定構造に対して球体近似を適用して

平均値として求め、その値を(1)式に適用してE_Mを評価し、測定値と比較した。結果をFig. 2に示す。図中の対角線は原点を通る傾き1の直線を示しており、本測定で求められたE_Mが、イオン液体に結晶構造を仮定して計算したE_Mで良く説明されていることを示す。アニオンがハロゲン系のイオン液体は良く線上に乗っているが、他のアニオンは線上からの差異が認められた。興味深い点は、形状として球体近似に近いと思われたPF₆やBF₄が大きく線上から外れていることである。カチオンやアニオンには其々一定の傾向が認められた。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] P. Ewald, *Ann. Phys.* **369** (1921) 253–287.
 [2] D. Yoshimura, et al., *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenomena.*, **144–147** (2005) 319–322.

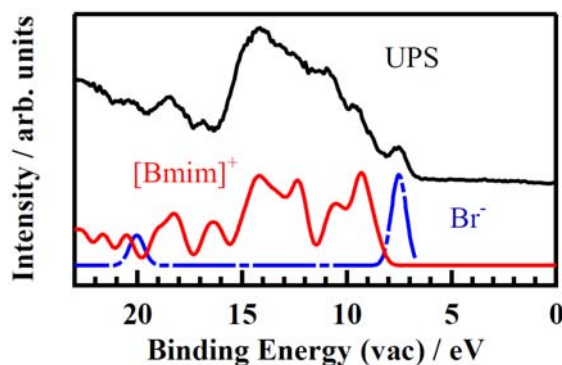


Fig. 1 UPS spectrum (black) and DOS of C₄mim]Br.

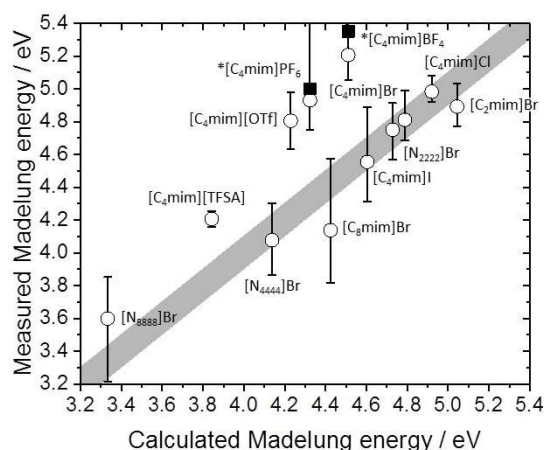


Fig. 2 Measured vs Calculated Madelung Energy