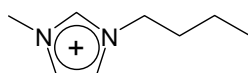


室温イオン液体の分子間相互作用と振動ダイナミクス：原子量効果

(千葉大・院融合科学¹, 分子研・理論計算²)○城田 秀明¹, 西川 恵子¹, 石田 干城²

{緒言}

室温イオン液体は塩でありながら、室温で液体であるという不思議な物質である。近年、室温イオン液体の特殊な性質を考察してゆく基礎科学的な研究も応用的な研究と同様に活発になってきている¹⁾。我々はこれまでにイオン液体の粘度や密度などのバルク物性とフェムト秒ラマン誘起カー効果分光 (Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy: RIKES)によって観測される分子間振動ダイナミクスの関係について詳細な研究を展開してきたが²⁻⁶⁾、その一つに原子量の影響がある。二年前の分子構造討論会において、*N*-アルキル-*N'*-メチルイミダゾリウムカチオンのアルキル基の炭素 (neopentyl 基) とケイ素 (trimethylsilylmethyl 基) の置換の影響を調べ、ケイ素置換されたもののカチオンのイオン液体が低粘度であることを示し、既に誌上で発表している⁵⁾。その報告において、単純な質量のみならず、カチオンの実質的な双極子モーメントも影響を与えうることが分かっている。そこで、本研究ではその複雑さを排除するために、対象性のよい XF_6^- アニオンの原子量効果を調べた。選択したアニオンは hexafluorophosphate (PF_6^-), hexafluoroarsenate (AsF_6^-), hexafluoroantimonate (SbF_6^-) の三種類であり、対カチオンには典型的なカチオンである 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIm^+) (Chart 1) を選び研究を行った。

Chart 1. Chemical Structure of 1-Butyl-3-methylimidazolium, BMIm^+ Cation.

{実験}

フェムト秒 RIKES の装置は既に報告されているデザイン⁷⁾に基づいて以前作製したもの⁸⁾を再び立ち上げたものであり、装置応答時間は半値幅で約 30 フェムト秒である。フェムト秒 RIKES による測定実験は、 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ で行った。カー信号の時間軌跡は、270 ピコ秒まで測定した。試料である $\text{BMIm}^+/\text{PF}_6^-$, $\text{BMIm}^+/\text{SbF}_6^-$ は購入したものを真空乾燥機で乾燥させたものを、また $\text{BMIm}^+/\text{AsF}_6^-$ は報告されている標準的な合成手法¹⁾に従って合成し、真空乾燥機で乾燥させたものを試料として用いた。

{結果と考察}

これら三種類の異なるアニオンを持つイオン液体の 24°C における密度と粘度およびカチオンとアニオンの分子量およびモル当りの換算質量を Table 1 に示す。Table 1 から分かるように、質量の大きいアニオン AsF_6^- を持つイオン液体 $\text{BMIm}^+/\text{AsF}_6^-$ が三種のイオン液体の中で最も粘度が低いことが明らかに

Table 1. Shear Viscosities, η , and Densities, d , at 24°C and Formula Weight, FW, Reduced Mass, μ , and Molar Volume, FW/d , for $\text{BMIm}^+/\text{PF}_6^-$, $\text{BMIm}^+/\text{AsF}_6^-$, and $\text{BMIm}^+/\text{SbF}_6^-$.

Ionic Liquid	FW (g/mol)	μ (g/mol)	η (cP)	d (g/mL)	FW/d (mL/mol)
$\text{BMIm}^+/\text{PF}_6^-$	248.2	71.02	289.6	1.368	181.4
$\text{BMIm}^+/\text{AsF}_6^-$	328.1	80.15	228.0	1.540	213.1
$\text{BMIm}^+/\text{SbF}_6^-$	375.0	87.5	133.7	1.690	221.9

なった。通常の液体において、質量が大きい方が、摩擦係数が大きくなるため粘度が高くなるが、これらの三種類のイオン液体の粘度ではそのような質量の効果は見られない。一方で、 XF_6^- アニオンの中心元素 X が P, As, Sb と原子量が大きくなると、アニオンの大きさも大きくなる。この結果、アニオンとカチオンのクーロン相互作用は、アニオンが大きくなるにつれて弱くなり、イオン液体の粘度に影響をおよぼしていると考えられる。

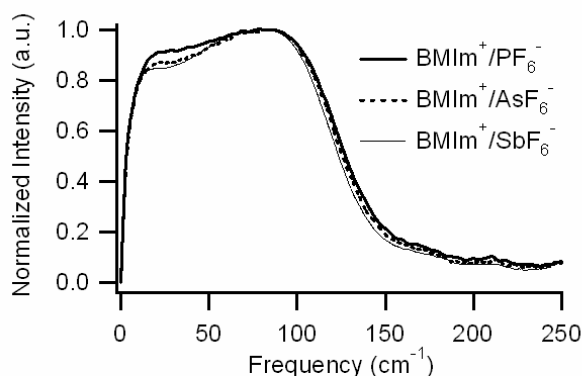


Figure 1. Fourier transform RIKES spectra at low frequency region for the ionic liquids.

これらの三種類のイオン液体について、フェ

ムト秒 RIKES で分子間振動ダイナミクスの測定を行った結果を Figure 1 に示す。Figure 1 の低振動数領域の RIKES スペクトルは、RIKES による測定で得られた時間軌跡をフーリエ変換することによって得られたスペクトルであり、低振動数領域の偏光解消ラマンスペクトルに相当する。液体・溶液の分子間振動スペクトルは非常に幅広であり、この周波数領域にある。また、Figure 1 のスペクトルは、純粋な分子間振動ダイナミクスに注目するために、ピコ秒以上の分子の回転的なダイナミクスの寄与を取り除いている。

Figure 1 に示すように、三種類のイオン液体の RIKES スペクトルにおいて、高振動数領域側 ($\geq 70\text{cm}^{-1}$) ではあまり大きな差は見られないが、低振動数領域側 ($\leq 70\text{cm}^{-1}$) では差が見られる。通常の分子性液体において、高振動数側の分子間振動ダイナミクスは libration が、また、低振動数側の分子間振動ダイナミクスは interaction-induced motion の寄与が大きいことが知られている^{9,10}。Libration は稗動的な運動であり、ある点を中心にした運動である。これに対して、interaction-induced motion は並進的な運動である。イオン液体においても、分子間振動ダイナミクスが分子性液体と同様な分子運動を示すのであれば、Figure 1 に見られる分子間振動ダイナミクスの結果は、アニオンの原子量効果は稗動的な分子運動よりも並進的な分子運動がより大きく分子間振動ダイナミクスに影響を与えていることになる。このことは、 $\text{BMIIm}^+/\text{XF}_6^-$ イオン液体において、 XF_6^- アニオンの中心原子の原子量が大きくなると、アニオンの質量や体積が大きくなるため、アニオンの並進的な分子運動が抑制されているものと考えられる。

{参考文献}

- (1) 例えば, P. Wasserscheid, T. Welton ed., *Ionic Liquids in Synthesis* (WILEY-VCH, 2003), 大野弘幸監修, *イオン液体 II : 驚異的な進歩と多彩な近未来* (シーエムシー出版, 2006) .
- (2) 城田秀明, *機能材料*, **2006**, 26 (4), 16.
- (3) H. Shirota, A. M. Funston, J. F. Wishart, E. W. Castner, Jr. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 184512.
- (4) H. Shirota, E. W. Castner, Jr. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9388.
- (5) H. Shirota, E. W. Castner, Jr. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 21576.
- (6) H. Shirota, J. F. Wishart, E. W. Castner, Jr. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4819.
- (7) D. McMorro, W. T. Lotshaw, G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electron.* **1988**, 24, 443.
- (8) H. Shirota, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 044514.
- (9) P. A. Madden, T. I. Cox, *Mol. Phys.* **1981**, 43, 287.
- (10) L. Geiger, B. M. Ladanyi, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6588.