

3C09

軟 X 線発光分光法によるイオン液体の電子構造

(名大院理¹、九州シンクロトン光研究センター²、名大物質国際研³、RIKEN/SPring-8⁴、東大物性研⁵)

○西寿朗¹、吉村大介²、岩橋崇¹、金井要³、原田慈久⁴、大内幸雄¹、辛埴^{4,5}、関一彦¹

【序】

イオン液体とは、常温で液体状態である塩のことであり、非常に低い蒸気圧、高いイオン伝導性、優れた溶解性といった優れた特徴を持つ。そのため、従来の有機溶媒に代わる新規な溶媒、キャパシターや色素増感太陽電池の電解液、また機能性材料として様々な分野での研究が進められている。イオン液体の電気化学的な応用を考えた場

合、構造や電子構造などの基礎的知見が必要不可欠である。また、イオン液体の電子構造の詳細を正確に理解することは、分子設計の指針を与えるだけでなく、物理化学的な基礎研究としても興味深い。しかし、これまで X 線反射率測定や SFG による表面構造の研究、中性子回折やラマン分光によるバルクの構造の研究など、構造に関する研究はいくつか報告されているものの、電子構造、特に物性に直接関係するエネルギーギャップ近傍の電子構造に関する研究報告例は極めて限られている[1-3]。

イオン液体は液体であるにも関わらず蒸気圧が低いため、超高真空下でも蒸発せず、光電子分光などの表面科学的な手法を固体試料と同様に適用することが可能である。我々はこれまでもこの利点を生かし、光電子分光で、イオン液体の電子構造を研究してきた[1,4]。しかし、イオン液体がカチオン、アニオンの二成分から成り立つために、光電子分光スペクトルの帰属に曖昧さが残っている。そこで、本研究では、光電子分光(UPS、XPS)に加え、軟 X 線発光分光(SXES)を用いることで、イオン液体の部分電子状態を調べ、被占準位電子構造の詳細を明らかにした。さらに、逆光電子分光(IPES)、軟 X 線吸収分光(NEXAFS)を用いることで空準位電子構造についても明らかにした。

【実験】

[C_nmim]⁺ (1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム; n=4, 8, 10) カチオン(Fig. 1)を有する典型的なイオン液体について、UPS、XPS、IPES、NEXAFS、および SXES による測定を行なった。UPS 測定は分子科学研究所 UVSOR BL8B2、および He I、He II 共鳴線を用いて行った。NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 PF BL7A で、SXES 測定は SPring-8 BL17SU で行った。全ての測定は超高真空中で行い、イオン液体試料は金基板上に塗布したものを超高真空中に導入した。

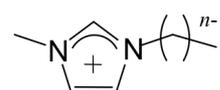


Fig. 1 [C_nmim]⁺の分子構造

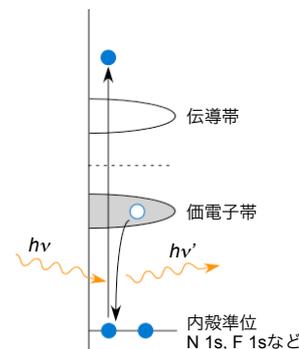


Fig. 2 SXES の原理

【結果と考察】

Fig. 3 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の UPS、および SXES スペクトルを示す。横軸は基板のフェルミ準位を基準とした束縛エネルギーである。図中に示した F 1s および N 1s SXES スペクトルは、それぞれ F2p、N2p 軌道由来の部分電子状態密度に対応する。 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ には N はカチオンのみ、F はアニオンのみに含まれていることから、N 1s SXES スペクトルはカチオンの部分電子状態密度を、F 1s SXES スペクトルはアニオンの部分電子状態密度を表していると考えられる。比較のために分子軌道法計算 (B3LYP/6-311+G) を用いた孤立イオンについての計算結果を実測によく合うようにシフトさせたものも示す。N 1s SXES スペクトルはカチオンの計算結果に、F 1s SXES スペクトルはアニオンの計算結果に良く対応していることがわかる。SXES 測定の結果、UPS スペクトルでは明瞭には観測されていなかった価電子帯上端の電子構造はカチオン由来であることが明確に示された。この結果は NaCl のように価電子帯上端はアニオン ($\text{Cl}^- 3p$)、伝導帯下端はカチオン ($\text{Na}^+ 3s$) といった通常の塩の場合とは異なる。通常の塩と異なる理由としては、カチオンが分子で共役系を持っており、HOMO-LUMO ギャップが比較的小さいこと、アニオンでは F の存在により電子準位が安定化されていることがあげられる。この特徴により、イオン液体中ではマードレンクエネルギーによりカチオンの準位は不安定化、アニオンは安定化するが、その際容易に準位の逆転が起こり、カチオンの HOMO がアニオンの HOMO よりエネルギー的に浅くなっていると考えられる。

Fig. 4 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{OTf}^-$ の UPS、SXES スペクトルを示す。この物質では、UPS スペクトルと理論計算との比較からだけでは、価電子帯上端においてカチオンとアニオンの軌道が近接していると推定され、UPS スペクトルの帰属を行うことが難しかったが、SXES 測定により、電子構造の詳細が明らかになり、 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{OTf}^-$ では $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の場合と異なり、価電子帯上端はアニオンである OTf 由来であることがわかった。

発表では、その他のイオン液体や IPES、NEXAFS で測定した空準位の電子構造についても報告する。

[1] Yoshimura et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147 (2005) 319.

[2] Hoeffft et al., Langmuir 22 (2006) 7120.

[3] Krischok et al., J. Phys. Chem. B 111 (2007) 4801.

[4] Nishi et al., Chem. Phys. Lett. submitted.

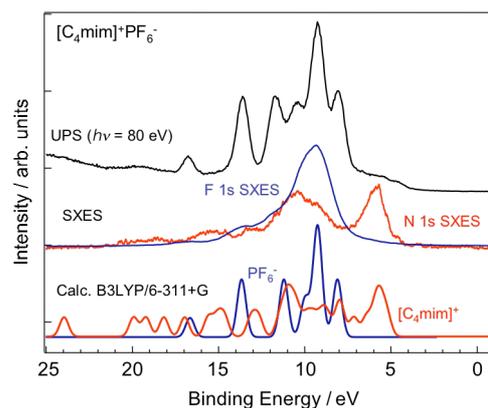


Fig. 3 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の UPS、SXES スペクトル

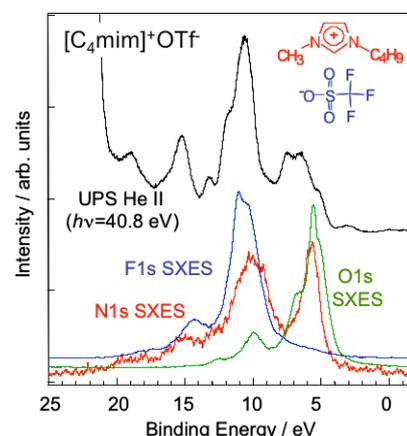


Fig. 4 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{OTf}^-$ の UPS、SXES スペクトル