

低振動数ラマン分光法を用いた 芳香族系／非芳香族系イオン液体の液体構造

(東大院理) ○岡島 元、 瀧口 宏夫

【序】

イオン液体はイオンのみから構成され常温付近で液体となる塩の総称であり、不揮発性や熱安定性、両親媒性など通常の分子液体に見られない性質を持つため、機能性材料として近年注目されている。カチオンやアニオンを変換する事によって種々の物性を大きく変えられることがイオン液体の魅力の一つであるため、イオンの変換で液体構造がどのように変化するか、という問題は非常に重要で大変興味を持たれている。

本研究では低振動数領域($< 200 \text{ cm}^{-1}$)のラマン分光法を用いて、芳香族系および非芳香族系イオン液体中の液体構造の違いについて考察した。

【実験】

測定は掃引型ラマン分光装置で行った。光源は514.5 nm 発振の Ar イオンレーザー(BeamLok 2060, Spectra Physics)を用い、分光器として加分散型トリプルモノクロメータ(NR-1800, JASCO)を用いた。検出器は-30 °Cに冷却した光電子増倍管(R649, Hamamatsu)を用い、光子計数法で散乱強度を測定した。

測定の結果は、感度や光源の揺らぎを補正した後次式で与えられるスペクトルに変換した。

$$I_{red}[\tilde{\nu}] = (1 - e^{-\beta ch\tilde{\nu}})(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^{-3} I_{exp}[\tilde{\nu}]$$

$\tilde{\nu}$ はラマンシフト、 $e^{-\beta ch\tilde{\nu}}$ はボルツマン因子、 $\tilde{\nu}_0$ はレーザーの絶対波数である。上式から得られるスペクトルはラマンスペクトルから熱分布の寄与を除いたもので、振動準位 $v=0$ から 1 へのラマン散乱強度のスペクトルを与える。これは感受率虚部に比例している。

【結果・考察】

図1にヨウ化ブチルメチルイミダゾリウム (bmimI) についての結果を示す。100 cm^{-1} 以下の領域に、指紋領域のバンドに比べて強度の大きなバンドが見られた。この低振動数バンドをフィッティングにより緩和バンドと振動バンドとに分ける。振動バンドとしては不均一広がり寄与が大きいガウス型バンドを用いた方が、ローレンツ型バンドを用いた場合に比べて、スペクトルをはるかに良く再現できたため、前者を用いた。

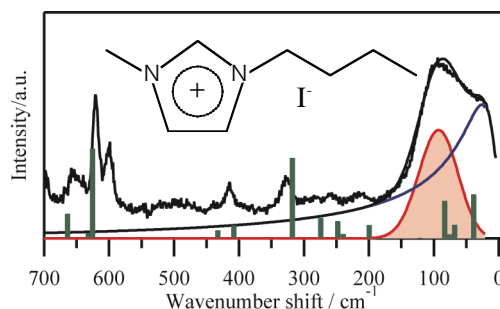


図1: bmimIの感受率スペクトルとカチオン単体の計算結果(縦棒) 感受率スペクトルの低振動領域は緩和バンド(---)と振動バンド(---)でフィッティングした。

振動バンドは、ほぼ同じ位置、同程度の強度で bmimX 型の他のイオン液体やブチルイミダゾール中に見られる (図 2) ため、これは bmim カチオンに由来するバンドだと予想できる。しかしながら実測のバンド強度は、カチオン単体の計算でこの領域に予想される振動 (主にアルキル基のねじれ振動による) の散乱強度に比べて非常に大きいため、単純なカチオン内部振動とは考えにくい。我々はこのバンドが、カチオン間の協奏的な振動によるものと予想している。

次に、bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Tf_2N) をアニオンとして共通に持ち、カチオンが異なるイオン液体を比較した (図 3)。アニオン由来の低振動数バンドを数本のバンドでフィットする事により、上記と同様の緩和バンドと振動バンドとに分ける事ができた。

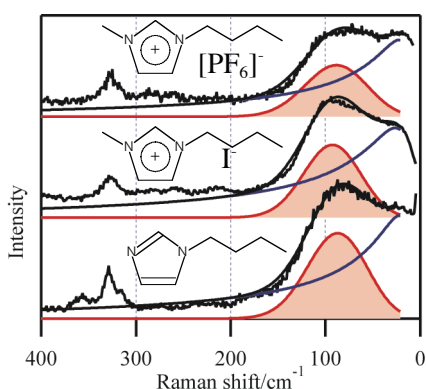


図 2: bmimX 型イオン液体及び分子液体の低振動数スペクトルとフィッティング結果

イミダゾリウムやピリジニウムなどの芳香族系カチオンを持つイオン液体の場合、この振動バンドの強度はアニオンの内部振動バンドに比べて大きかった (図 3-a,b)。一方でピロリジニウムやアンモニウムなどの非芳香族系イオン液体の場合、振動バンドの強度は小さく、低振動数領域はほとんど緩和バンドとアニオン由来のバンドだけで再現できた (図 3-c,d)。この領域に予想されるカチオン内部振動は主にアルキル基のねじれ振動であるため、アルキル鎖がそれほど変わらないこれらのイオン液体で振動バンドの強度が大きく変わるといことは、

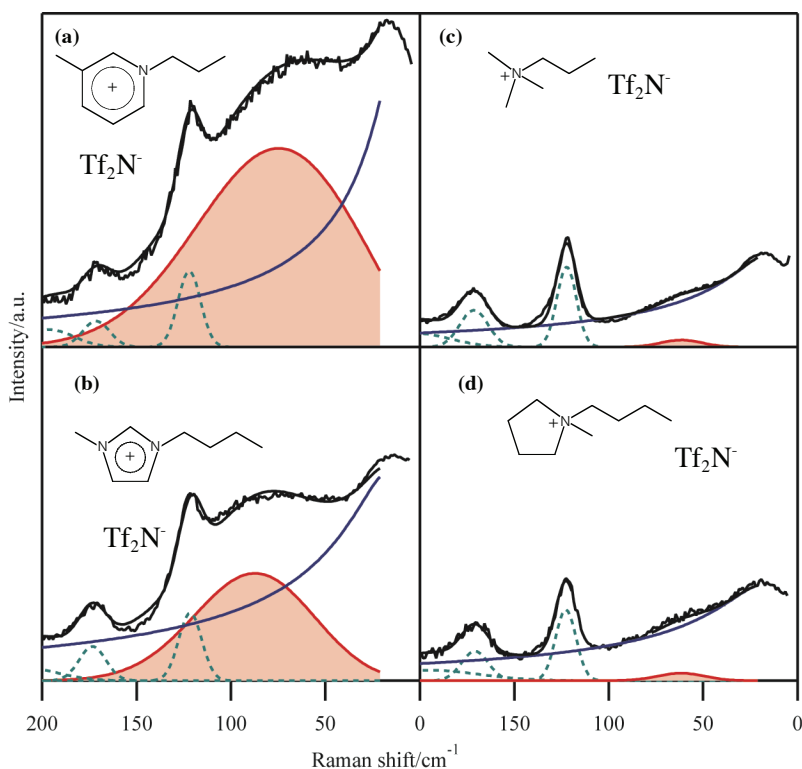


図 3: Tf_2N をアニオンにもつイオン液体の低振動数スペクトルとフィッティング結果 (Tf_2N 由来のバンドを点線で表す)

この振動バンドが単純な内部振動には由来していないという推察を裏付ける。

また、この振動バンドをカチオン同士の協奏的な振動と考えると、芳香族系のイオン液体で強度が大きいことは、カチオンの規則的な部分構造を示唆していると考えられる。一方で非芳香族系のイオン液体ではバンドの強度が小さいので個々のカチオンは独立に運動していると考えられ、カチオンの芳香族性による液体構造の違いが予想される。