

4P147 広角 X 線散乱測定による磁性イオン液体の構造解析

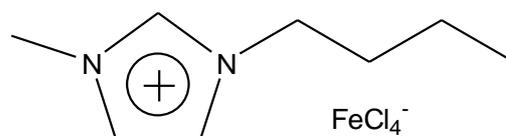
(千葉大院自然¹・千葉大院融合²)

○岡本 舞美¹, 鮎澤 (新井) 亜沙子², 西川 恵子²

【序】室温付近で液体の塩であるイオン液体は、アニオンとカチオンの組み合わせを選択することにより、数多くのユニークな性質を示す物質として多くの注目を集めている。なかでもアニオンに塩化鉄(III)イオンを持つ磁性イオン液体^[1]は、常温で液体でありながら磁場への反応が非常に大きいことから医薬品や電気化学デバイスとしての応用が期待されている。

本研究では磁性イオン液体として BMImFeCl₄ (1-butyl-3-methylimidazolium⁺FeCl₄⁻) を用いた。

同じく常温で磁性を示す物質である磁性流体は、磁性粉末をコロイド状にして溶媒中に分散させたものであるが、時間が経つとコロイドが凝集してしまう。磁性イオン液体は常温で磁性を示す唯一の純物質液体であるという点で、非常に有用性が高いと言える。現在までに行われている研究とし



BMImFeCl₄

ては、小角散乱法による構造解析がある^[2]。また、磁場をかけて熱測定を行った場合、融点が変わるという結果が出ており^[3]、水の添加による物性の変化も確認されている^[4]が、磁性イオン液体の研究はまだ始まったばかりと言える。そこで、本研究では広角 X 線散乱測定から磁性イオン液体の微細構造を明らかにすることを目的とし、ミクロスケールでの磁場効果 (磁場をかけることによる構造変化) とメモリー効果 (磁場をかけた時の構造情報を長時間保持) について考察した。

【実験】試料として磁性イオン液体 BMImFeCl₄ (1-butyl-3-methylimidazolium⁺FeCl₄⁻) およびこの BMImFeCl₄ に対してごく微量の水を加えた溶液を用い、それぞれにネオジム磁石 (磁束密度 460mT) を近づけた状態での測定もあわせて行った。測定はイメージングプレート (富士写真フイルム社製 BAS-III、20cm×25cm) を検出器として用いた自作の広角 X 線散乱装置により行った。X 線の波長は 0.5608Å (AgKα 線)、試料から検出器までの距離は 100 mm、露光時間は 3600 s である。

【結果と考察】図 1 に得られた広角 X 線散乱強度を示す。散乱強度は電子密度が大きい原子ほど強く現れるため、散乱の担い手は磁性イオン液体のアニオンである FeCl₄⁻イオンであると予想される。散乱強度を比較すると、水をごく微量に含んだ磁性イオン液体では、水を含まないものより散乱強度が低いことがわかった。電子密度の低い水が加わったことで散乱体となる FeCl₄⁻イオン濃度が減少したためである。

次に図 2 に散乱強度をフーリエ変換して得られる動径分布関数を示す。ピークは電子密度差により現れるものであることから、この系では FeCl₄⁻イオンの配列がもっとも強く現れていると考えることができる。5Å以下に見られるピークは分子内相互作用によるもので、5Å以上のピークは主として分子間相互作用によるものである。2.1Å付近のピークは FeCl₄⁻イオンの Fe-Cl の結合距離、3.9Å付近のピークは同じ FeCl₄⁻イオン内の Cl---Cl の距離であると考えられる。BMImFeCl₄

は先に述べたように常温で液体であるため、現在までに結晶構造解析は行われていない。しかし、[2-Me(Py)H][FeCl₄]の結晶構造解析^[5]との比較から、今回の実験から推測された原子間距離がおおよそ正しいと言える。7.1 Åおよび 10.4 Åのピークは最近接のアニオン同士の Fe---Fe の距離、Fe---Cl の距離であると示唆される。さらに、 $r \geq 12 \text{ \AA}$ でもピークを持つことがわかることから、磁性イオン液体の長周期構造の存在が示唆される。また、これらのピーク的位置は水の存在の有無、磁場の有無に関わらずほとんど変わらないと言える。よって、永久磁石程度の磁場で磁石に強く応答する磁性イオン液体であるが、微細構造までは変化していないことが明らかとなった。

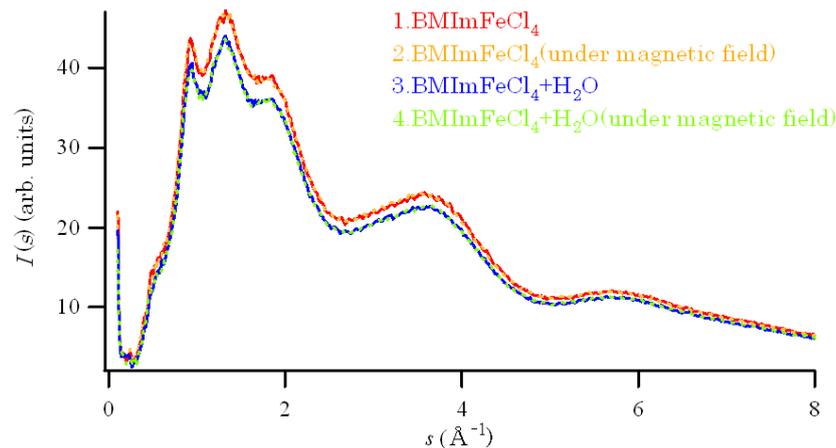


図1 広角X線散乱強度

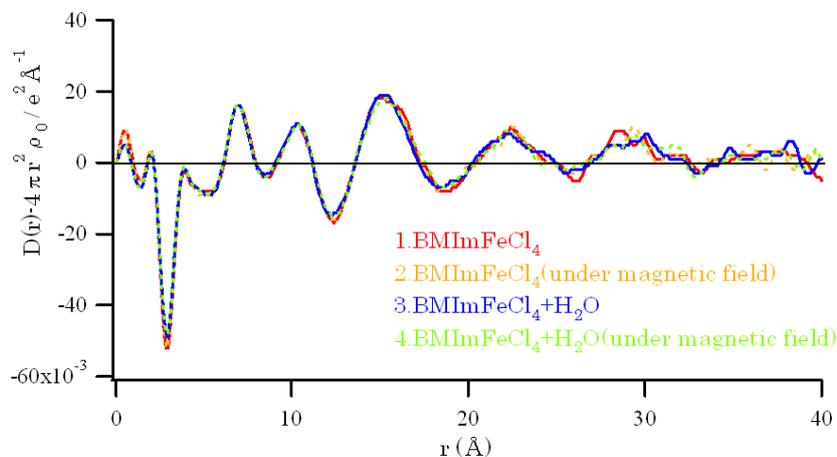


図2 動径分布関数

【参考文献】

- [1] S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett*, 2005, **33**, 1590-1591
- [2] H. Miki, H. Hamaguchi, Private communication
- [3] 松井仁司 千葉大学大学院自然科学研究科修士論文(2006)
- [4] S.H.Lee, S.H.Ha, H.-B.Jin, C.-Y.You, Y.-M.Koo, *J. Appl. Phys*, 2007, **101**, 09J102
- [5] Dariusz Wyrzykowski, Rafal Kruszynski, Julia Klak, Jerzy Mrozinski, Zygmunt Warnke, *Inorg. Chem. Acta*, 2007, **360**, 3354-3360