

2B04

フェムト秒ラマン誘起カー効果分光法による イオン液体中でのイオン間相互作用の検討：高濃度電解質溶液との比較

(千葉大院融合) ○藤澤知績, 西川恵子, 城田秀明

【序】

イオン液体は常温でイオンのみから構成される液体であり、常温常圧で極めて低い蒸気圧を示すほか、一般に高粘性のためにガラス転移を起こしにくい。イオン液体は、分子量・構造が類似の分子性液体と比べて特殊な性質を示すため、多くの分野にわたって関心がもたれ基礎・応用の両面で研究がなされてきた。イオン液体の蒸気圧や粘性などに見られる液体としての特異な性質の原因には、イオン間の静電力およびファンデルワールス力等のイオン間相互作用が重要な役割をしている。そのため、イオン液体の特異性を理解するにはイオン間相互作用の詳細を検討する必要があり、これまでに我々はイオン間相互作用が直接的に反映されるイオン間ダイナミクスに注目し、フェムト秒ラマン誘起カー効果分光法(RIKES)を用いて研究を進めてきた[1,2]。本研究では、イオン液体中のイオン間ダイナミクスが、従来の溶液系とどのように違うのかを具体的に評価することを目的として、RIKESによりイオン液体と高濃度電解質溶液との比較を行った。

【実験】

RIKES測定は、光源に Ti:Sapphire レーザー(~805nm)を用いて、既報の装置[3] (時間応答: ~30fs)により行った。アニオンを bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([NTf₂]⁻)に固定し、1-butyl-3-methylimidazolium ([Bmim]⁺), *N*-butylpyridinium ([Bpy]⁺), *N*-butyl-*N,N,N*-triethylammonium ([N₂₂₂₄]⁺), *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium ([P₁₄]⁺)をカチオンとした4種類のイオン液体を用いた。電解質溶液には Li[NTf₂]を溶質として、溶媒には水、メタノール、プロピレンカーボネート、およびポリエチレングリコールを用いた。溶液の濃度はイオン液体と同程度のイオン濃度(約3.3M)で調製した。

【結果と考察】

図1に RIKES 信号の典型例を示す。RIKES 信号は瞬間的な光励起により誘起された屈折率異方性の緩和を検出したものであり、屈折率異方性の原因は、電子応答、分極率異方性を持つ分子の回転運動、および分極率異方性を誘起する分子内振動や分子間相互作用である。

RIKES 信号には、瞬時の電子応答に続く分子内・分子間振動が現れたのち、振動を伴わないサブナノ秒の遅い緩和がイオン液体と電解質溶液の双方に観測された。ナノ秒領域まで続くイオン液体の遅い緩和は、イオンの配向運動に帰属され、これまで数種類のイオン液体で詳細に検討されてきた[4]。また、電解質溶液に見られた遅いダイナミクスについては、バルクの溶媒にはない遅い運動であることから、イオン周りの束縛された溶媒の運動を含んでいると考えられる。

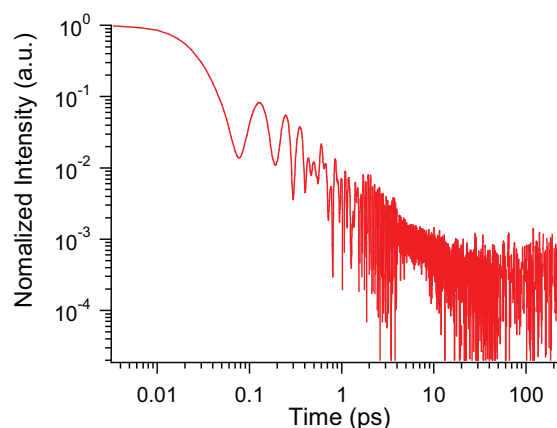


図1: [P₁₄][NTf₂]の RIKES 信号

RIKES 信号をフーリエ変換した Kerr スペクトルからは、分子内および分子間振動の詳細な検討が可能になる。図 2 に $[P_{14}][NTf_2]$ と $Li[NTf_2]$ のプロピレンカーボネート溶液の Kerr スペクトル ($0\sim 400\text{ cm}^{-1}$) を示す。イオン液体と電解質溶液の間で、分子内振動および分子間振動に特徴的な違いが観測された。 $280\sim 350\text{ cm}^{-1}$ に見られる複数の振動バンドは $[NTf_2]$ の SO_2 横揺れ振動等を含む振動モードに帰属され、 $[NTf_2]$ の *cisoid* 体および *transoid* 体によるバンドが重複した複雑な形状をとる[5]。イオン液体と電解質溶液中で、この振動バンドの強度比に顕著な違いが見られていることから、両者の間で構造異性体平衡に大きな差があることが分かる。構造異性体平衡の変化は、イオン液体と電解質溶液中でのイオン間相互作用の違いが関与するイオンの安定構造を反映したものであると考えられる。

$0\sim 200\text{ cm}^{-1}$ のブロードなスペクトルは、主に分子間振動を含む。分子間振動スペクトルの形状 (破線) は $[P_{14}][NTf_2]$ とプロピレンカーボネート溶液の間で比較的良好に似ている。これは、両者が $[NTf_2]$ の運動による共通のスペクトル成分を含んでいることに加えて、環状アルキルおよび環状酸無水物が類似の構造・運動性を持つためであると考えられる。しかし、形状は類似でありながら、電解質溶液の分子間振動スペクトルの 1 次モーメント (M_1) は、イオン液体に比べ約 10 cm^{-1} 大きいことが分かった。 M_1 は分子間振動の平均振動数を反映するため、平均分子間距離が小さいほど大きな値をとる傾向がある。電解質溶液中で M_1 がより大きな値をとることは、イオン液体に比べて高濃度電解質溶液中での強い分子間 (あるいはイオン間) の相互作用を示唆するものである。

講演では、他のイオン液体および電解質溶液の結果を含めて、イオン液体と電解質溶液中でのイオンの挙動の違いを分子内・分子間振動の観点から詳細に議論する。

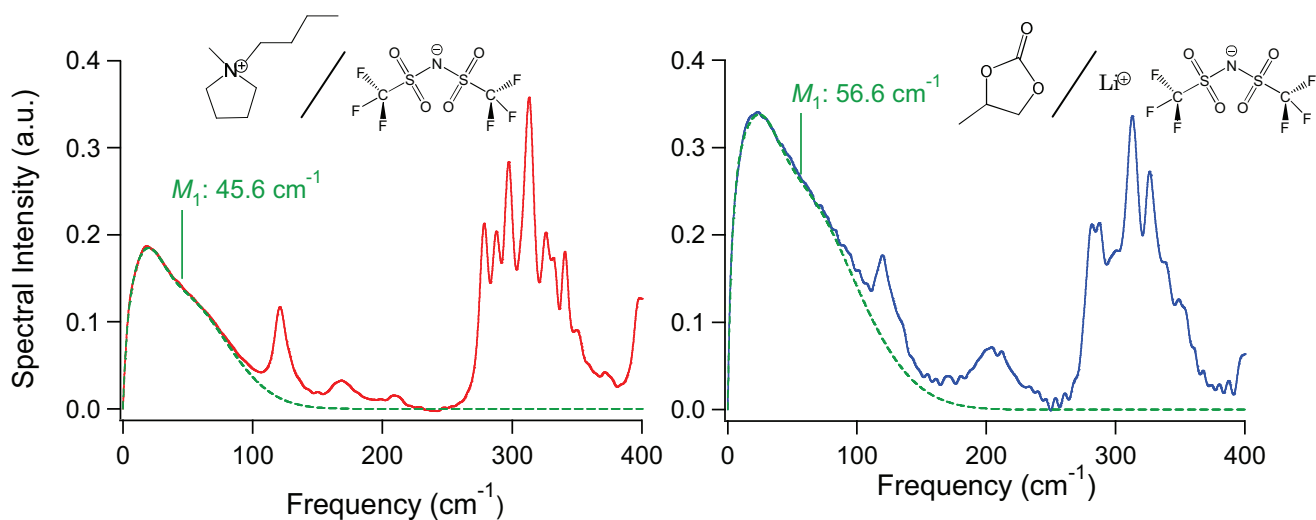


図 2: $[P_{14}][NTf_2]$ (左) とプロピレンカーボネート溶液 (右) の Kerr スペクトル

参考文献

- [1] Shirota, H.; Funston, A. M.; Wishart, J. F.; Castner, E. W., Jr *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184512.
- [2] Shirota, H.; Nishikawa, K.; Ishida, T. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9831.
- [3] Shirota, H.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044514.
- [4] Li, J.; Wang, I.; Fruchey, K.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10384.
- [5] Lasségues, J. C.; Grondin, J.; Holomb, R.; Johansson, P. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 551.