3D14

ストークス・アンチストークスラマン分光による
イオン液体局所熱平衡の動的観測

([1]東大院・理, [2]NCTU 分子科学研究所)　　　○岡島　元[1], 濵口　宏夫[1,2]

【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る。アニオンとカチオンからなるその液体構造は未だ完全に解明されてはいないが、有機液体とは異なり局所構造の存在が示唆されている[1]。本研究ではイミダゾリウム系イオン液体のひとつである1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (bmim[PF_6])について、急速な加熱、冷却によるカチオンやアニオンまわりの温度変化を連続観測することにより、その液体構造の不均一性を明らかにすることを試みた。

ある振動モードの振動状態が温度Tでボルツマン分布していたとすると、そのモードのストークス/アンチストークスラマン散乱の強度比は次の式で書ける。

$$\frac{I_{\mathbf{antiStokes}}}{I_{\mathbf{Stokes}}}\frac{(\tilde{\nu}_0+\tilde{\nu})^{-3}}{(\tilde{\nu}_0-\tilde{\nu})^{-3}}=\exp\left[-\frac{ch\tilde{\nu}}{k_BT}\right] \tag{1}$$

ここで、$\tilde{\nu}$はラマンシフト、$\tilde{\nu}_0$は絶対波数、cは光速、hはプランク定数、k_Bはボルツマン定数である。カチオンとアニオンの振動バンドそれぞれから独立に求められる温度は、各イオン種周囲の熱平衡温度といえる。もしカチオンとアニオンとが均一に混合しており、両者のあいだの熱の移動が十分早ければ、温度は等しい値を与えると考えられる。本研究ではbmim[PF_6]を急速に温度変化した際に、(1)式で得られるカチオン・アニオンの振動温度に違いが見られるかどうかを調べた。

【実験】

銅製の加熱容器にアンプルに封入したbmim[PF_6]を入れ、室温から45℃付近まで1分程度加熱し15分程度で30℃まで空冷した。これを十数サイクル繰り返し、最終的に45℃で安定化するよう温度コントロールした。試料の温度はアンプル管壁面に取り付けられた熱電対でもってモニターした。

ラマンスペクトルはヨウ素フィルターを用いたマルチチャンネル分光計[2]で取得した。励起レーザーの発振波長をヨウ素蒸気の吸収波長(532.052 nm)と完全に一致させることにより、レイリー散乱光だけを効率的に除去し、ストークス・アンチストークスラマン散乱光を同時かつ高速に測定した。レーザーパワーは試料部で30 mWに設定した。分光器は焦点距離30 cm、刻線数600本/mmの小型分光器を用いた。前述した温度変化のあいだ、露光時間0.3 秒の測定を繰り返し行い、60,000本のスペクトルとして記録した。これらのスペクトルを、特異値分解を用いてノイズ成分を減らした後、解析に使用した。

【結果・考察】

得られたラマンスペクトルの一例を図1に示す。いくつかの振動バンドについてはアンチストークス領域でも明瞭に観測することができた。特に326 cm^{-1}に見られるbmimカチオンのアルキル鎖C-C-C振動バンド(図中青色)、740 cm^{-1}に見られるPF_6アニオンのP-F伸縮振動バンド(緑色)に注目し、それぞれの強度比を求めた。

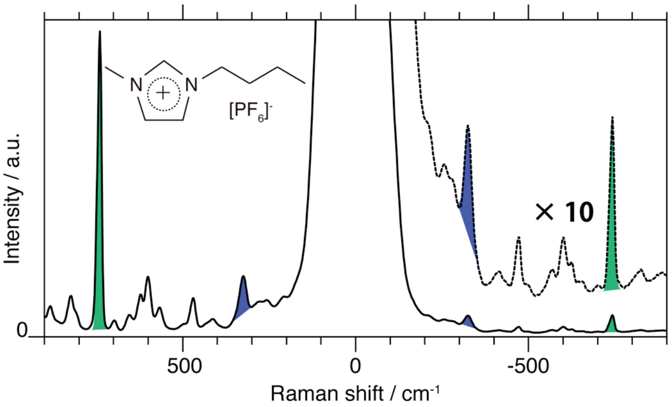

図1：bmim[PF_6]のストークス・アンチストークスラマンスペクトル（露光時間0.3秒で取得）

各バンドをフィットしてその面積強度を求め、強度比から温度を求めた。スペクトル1本から見積もられる温度はフィッティング誤差を多く含んでいるため、10本分を平均した。得られた温度は、開始時と終了時の温度が熱電対の示す温度と等しいと考え係数をかけ補正した。

見積もられた温度を図2に示す。開始時と終了時の値のばらつきから、温度の誤差は2 ℃以内であると考えられる。昇温に伴い熱電対の示す温度(黒線)とやや遅れて、カチオン(青線)、アニオン(緑線)の温度が立ち上がる。これは熱電対の位置（セル壁面）とスペクトルを取得している位置とが異なり、熱拡散に時間がかかるためである。

カチオンとアニオンの温度はほぼ同じ時間変化を示したが、加熱の直後、両者には有意な違いが見られた。急速な加熱によってカチオンがアニオンに比べて一時的に3 ℃以上の高い温度を持ち、それが冷却のあいだ10分以上持続した。この差異は昇温サイクルを繰り返すと小さくなり、5回目以降はほぼ消失した。これはカチオン、アニオンが熱平衡に達するまでに分単位の時間がかかり、両者の間の熱移動が非常に遅いことを意味している。この結果は両者が均一に混合している液体構造では決して説明がつかず、イオン液体の不均一な液体構造を強く示唆している。

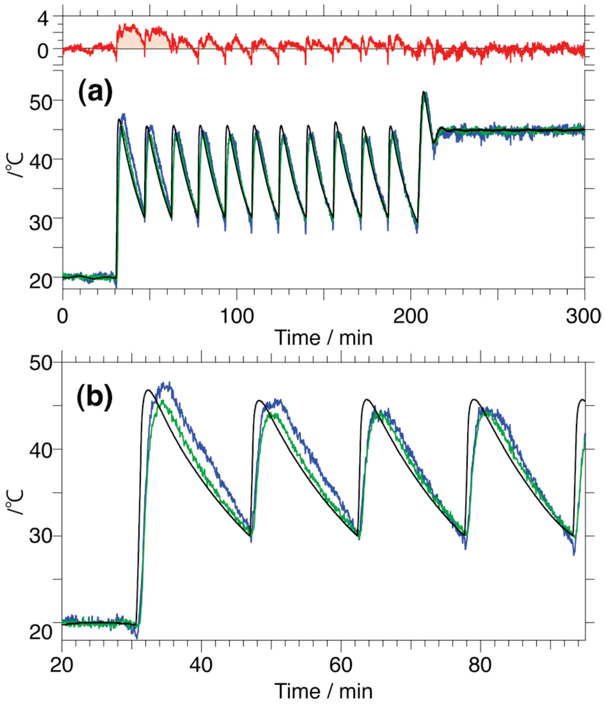

図2：ラマンスペクトルから見積もられた試料の温度変化(a)とその拡大図(b)

黒線：セル壁面の熱電対の示す温度
青線：カチオンのラマンバンド(326 cm^{-1})から見積もられる温度
緑線：アニオンのラマンバンド(740 cm^{-1})から見積もられる温度
赤線：カチオンとアニオンの温度差

各温度プロットの1点は、3秒のラマン測定結果から見積もった値を平均化したもの。

[1] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1174 (2007).
[2] H. Okajima, and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrocs.* **63**, 958 (2009)