

低振動数ラマン分光法を用いた イミダゾリウム系イオン液体中のイオン間相互作用の研究

(東大院理) ○岡島 元、濱口 宏夫

【序】

イオン液体はイオンのみから構成される液体であり、新規の反応溶媒及び機能性材料として近年注目を集めている物質群である。アニオンやカチオンを交換することで粘性や融点、溶解性などを自由に変化させ、その物性をデザインできることがイオン液体の大きな魅力の一つである。そのためイオン液体中のイオン間相互作用、そしてそれに基づく液体構造が、アニオンやカチオンを交換することによってどのように変化するか、という問題は非常に重要であり大変興味を持たれている。

本研究では、アルキルメチルイミダゾリウム系イオン液体 ($C_n\text{mimX}$ 、図1) 中のイオン間相互作用を、低振動数領域 ($5\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトルを測定し比較することにより研究した。

【実験】

測定に用いたイオン液体 (図1) は我々が合成し精製したものを使用した。すべて無色透明、常温で液体の物質であった。

ラマンスペクトルを測定した装置を図2に示す。515 nm の Ar^+ イオンレーザーを光源に、トリプルモノクロメータ (NR-1800, JASCO) を分光器、 -30°C まで冷却した光電子増倍管 (R649, Hamamatsu) を検出器として使用し、散乱強度はフォトンカウンティング法で記録した。また、レーザー強度はフォトダイオードでサンプリングし、測定されたスペクトルを強度データで割ることにより補正された結果を得た。

得られたスペクトルの一つを図3に示す。測定した全てのイオン液体において、 100 cm^{-1} 付近の低振動数領域に強いバンドが測定された。カチオン内部振動の強度計算結果などと比較しても実測されたバンドが非常に強いことから、これはイオン間の相互作用に由来したバンドではないかと考えている。

【解析】

低振動数バンドの形状を比較するために、得られたラマンスペクトル (I_{exp}) を、次式で得られるスペクトル (I_{red}) に変換して議論する。

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

ここに $\tilde{\nu}$ はラマンシフト [cm^{-1}]、 $e^{-\beta h \tilde{\nu}}$ はボルツマン因子、 $\tilde{\nu}_0$ はレーザーの絶対波数である。

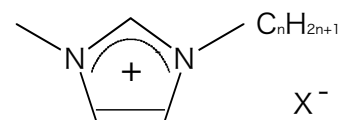


図1 用いたイオン液体 $C_n\text{mimX}$ ($n=4,6,8; X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{PF}_6$)

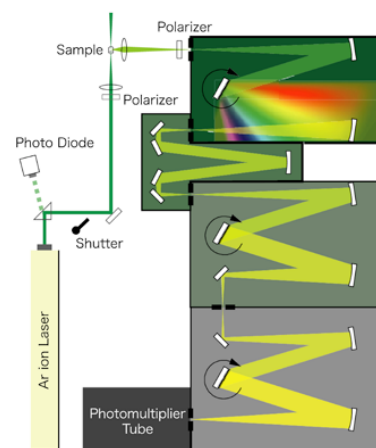


図2 測定装置図

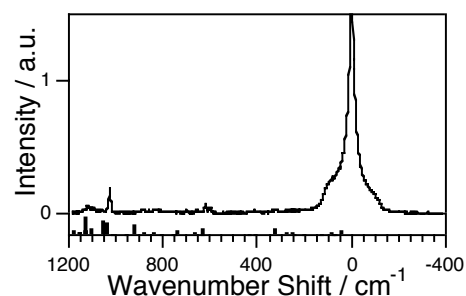


図3 $C_4\text{mimI}$ のラマンスペクトル、及びバンド強度の計算結果

変換スペクトル I_{red} は感受率スペクトルの虚部に比例するスペクトルで、応答関数のフーリエ-ラプラス変換に相当する。得られたスペクトルの形状を比較するために、フィッティングによってデバイ型バンド、ローレンツ型バンド、ガウス型バンドの3成分に分解して議論することにする。各成分のバンド型は表1で与えられる。

【結果・考察】

C_4mim I と C_4mim PF_6 の変換スペクトルとそのフィッティング解析結果を図4に示す。スペクトルの形状が両者で異なっているのは、主にデバイ型バンド（青線）とローレンツ型バンド（緑線）のアニオンによる相違に由来することが分かる。一方でガウス型バンド（赤線）はほぼ同じ中心振動数、幅、強度を持っている。ブチルイミゾールにも同様のガウス型バンドが確認される（図4）ことからこれらのバンドはカチオン間の相互作用（例えばイミダゾリウム環同士のスタッキング）による振動バンドではないかと予想できる。さらに固体の C_4mimCl について測定を行うと、ガウス型バンドとほぼ同じピーク位置に幅広いバンドが存在することが確認された（図4）。このことから固体中のカチオン間振動に基づく格子振動が、液体中でも部分的に存在しているということが推測される。これは C_4mimX 型のイオン液体が部分的に結晶のような格子構造をもつという我々の仮説[1]に矛盾しない結果である。

表 1 フィッティング解析に用いた三種類のバンド

デバイ型 バンド	$I_{Deb} = \tilde{\nu} A \left\{ \frac{(c\tau)^{-1}}{\tilde{\nu}^2 + (c\tau)^2} \right\}$
ローレンツ 型 バンド	$I_{Lor} = \frac{\tilde{\nu}}{2} A \left\{ \frac{(c\tau)^{-1}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + (c\tau)^2} + \frac{(c\tau)^{-1}}{(\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_0)^2 + (c\tau)^2} \right\}$
ガウス型 バンド	$I_{Gauss} = \frac{\tilde{\nu}}{2} A \left\{ \exp\left(-\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\Delta}\right) + \exp\left(-\frac{\tilde{\nu} + \tilde{\nu}_0}{\Delta}\right) \right\}$

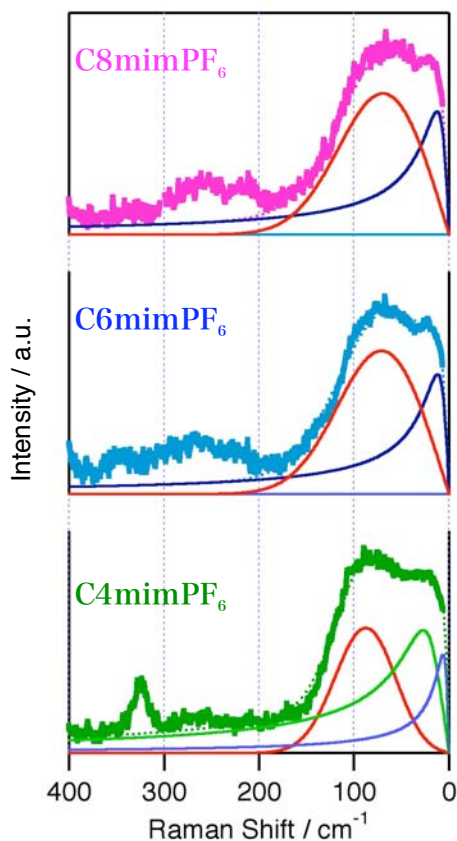


図 5 C_n mim PF_6 系イオン液体のスペクトル

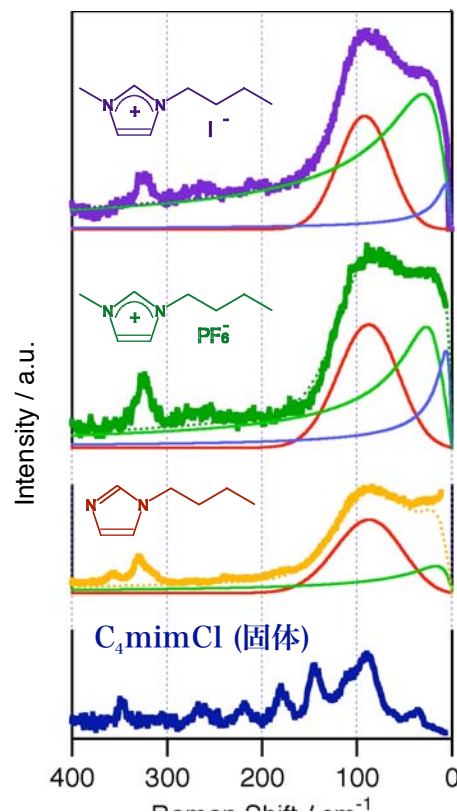


図 4 C_4mimX 系イオン液体とButylimidazoleのスペクトル

次にアニオンを PF_6 にしてカチオンの鎖長を長くしたときのスペクトル変化を図5に示す。これらはローレンツ型バンドを使わずにフィットすることができた。鎖長を長くすることでガウス型バンド（赤線）が低波数側へ系統的にシフトすることが分かる。先の推測からこれらのバンドを液体中に残存する格子振動のバンドだと帰属すれば、この結果は液体中の部分的な格子構造のサイズがカチオンの鎖長を長くすることで大きくなることを示唆している。

【参考文献】

[1] H. Hamaguchi, R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.* **131** (2005) 85