

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007 年度—2008 年度
 課題番号：19559001
 研究課題名（和文） イオン液体の分子間振動ダイナミクスと分子間相互作用：原子量効果
 研究課題名（英文） Intermolecular vibrational dynamics and interaction in ionic liquids: Atomic mass effect.
 研究代表者
 氏名（ローマ字）：城田 秀明 (Hideaki Shirota)
 所属機関・部局・職：千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
 研究者番号：00292780

研究成果の概要：本研究課題の目的は、イオン液体における分子間振動ダイナミクスと分子間相互作用について、特に構成イオンにおける原子量の違いによるバルク物性（粘度など）や分子間振動ダイナミクスにおける影響を検討するものである。これまでのイオン液体における研究は、カチオンとアニオンの置換に関する検討が主に行われてきたが、構成イオンの一原子に注目して、その効果を明らかにすることを目的にした研究は、申請者が 2005 年に発表した研究のみである。本研究期間で達成したことは、(1)時間応答が約 30 フェムト秒である世界最高峰の光カー効果分光装置を作製した、(2)40 種類の分子性液体の分子間振動のデータ蓄積した、(3)球対称アニオン系イオン液体の粘度における重原子置換効果の発見した、(4)そのイオン液体における分子間振動ダイナミクスの重原子置換効果の観測と分子レベルでの新しい解釈を与えた、ことである。また、この研究課題では、理論家（分子科学研究所・石田干城博士）との共同研究に発展した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	2,100,000	0	2,100,000
平成 20 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：分子分光, イオン液体, 分子ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

近年、大変注目を浴びているイオン液体が本研究課題のターゲットである。イオン液体は、カチオンとアニオンのみから構成される

塩でありながら室温で液体状態を示す。この奇妙な性質を利用した材料としての応用（電解質など）に熱い視線が集まっているが、同時に、常温常圧下で蒸気圧をほとんど示さな

いという液体としても奇妙な性質を持つために、純粋な液体科学のターゲットとしても大変注目されている。

申請者らは、これまでに炭素に比べて重い原子であるケイ素を側鎖基（トリメチルシリルメチル基）に導入した新規イミダゾリウムカチオンのイオン液体を合成し、イオン液体の粘度がケイ素置換効果によって炭素のもの（ネオペンチル基）に比べて1.6倍から7.3倍程度（対アニオンに依存）下がることを見出した。この粘度におけるイオン液体のケイ素置換効果について、フェムト秒光カー効果分光で測定した分子間振動ダイナミクスおよび密度汎関数法で計算した電子構造から、側鎖基の大きさが分子間相互作用に影響していることを示した。

しかしながら、その重原子置換効果の一般性や構成イオンの双極子の影響については不明であった。そこで、本研究では、重原子置換効果の中で最もシンプルな形でその影響を明らかにするために球対称（双極子の影響が現れず、その質量と大きさの影響に注目できる）のアニオンに特に注目して、イオン液体のバルク物性と分子間振動ダイナミクスにおける重原子置換効果に注目した。このような研究はイオン液体の性質を分子レベルで理解する上で、新しく得られる知識になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題では、イオン液体の分子間相互作用と分子間振動ダイナミクスにおける「球対称の構成イオンの質量効果」に注目した。液体において、質量が大きい分子は粘性が高くなる。一方で、イオン液体の構成イオンの原子量が大きくなると、イオンの大きさが大きくなることによりクーロン相互作用は弱くなるため、粘性は下がる。粘度や分子間相互作用におけるこれらの相反する効果を分子科学的な立場からその分子間相互作用とバルク物性について詳細に明らかにするには、構造的にシンプルなイオンを選択する必要がある。そこで、アニオンが球対称で双極子を持たないような構成イオンによる原子量効果について、実験的に明らかにしていくこととした。

また、液体における分子間振動の全般的な理解が未だに得られていないこと、バルク物性との相関が報告されていないこと、分子液体についてのデータも実はあまり報告されていないことから、分子性液体についても測定を行い、分子液体の分子間振動についてのデータベース的なものも構築することについても本研究で行うこととした。これは、作製したフェムト秒光カー効果分光装置の性

能や限界を明らかにする上でも、本研究課題を推進する上で大変重要なことであると考えている。

3. 研究の方法

本研究課題では、

- (1) フェムト秒光カー効果分光装置の作製と評価
- (2) 分子性液体の時間分解分光測定（フェムト秒光カー効果分光）
- (3) 室温イオン液体の合成と時間分解分光測定

を行った。

本研究の中心的目的であるイオン液体における構成イオンの重原子効果であるが、これを研究するためには、市販のイオン液体では不十分であり、研究室で合成を行った。合成したイオン液体の中には、新規化合物

(1-butyl-3-methylimidazolium

hexafluoroarsenate) も含まれる。バルク物性である粘度や密度の測定を行い、バルク物性に及ぼす重原子置換の影響を明らかにした。特に、アニオンの重原子置換についてもイオン液体の粘度が低下することを見出している。

また、本研究で主要な手法であるフェムト秒光カー効果分光装置も、本研究者の非線形分光技術を駆使して作製した。現在でも、その性能に関して、信号と強度比および時間分解能に改良の余地は残っているものの、世界最高峰のものを作成することができた（一度のスキャンによる測定で信号と強度比は約 5×10^3 程度、装置応答は半値幅で約 30 フェムト秒）。

作製したフェムト秒光カー効果分光装置の性能、限界を知るテストの意味も含め、分子性液体の測定を行った。芳香族性分子液体 20 種類、非芳香族性分子性液体 20 種類の計 40 種類の分子性液体について、フェムト秒光カー効果分光による分子間振動ダイナミクスの測定である。バルク物性である粘度や表面張力、密度についての測定も行い、得られた分子間振動スペクトルとの比較を行い、バルク物性と微視的な分子レベルの情報との相関を検討した。

本研究課題の最大の目的であるイオン液体の重原子置換における分子間振動ダイナミクスについては、上記で述べた新規イオン液体を含め、分子間振動スペクトルに重原子置換効果が表れる周波数領域の違いなどを明確にした。一方で、その原因を理解することが、実験結果のみでは大変難しいことであることがわかった。このことを分子レベルで明らかにするため、分子科学研究所の石田干城博士との分子動力学シミュレーションに

よる共同研究を行った。この研究により、イオン種やその運動性の違いによる重原子置換の現れ方の違いを明確にすることができた。

4. 研究成果

上記(1)のフェムト秒光カー効果分光装置の作製は2007年度に終了し、本装置は約30フェムト秒の装置応答を持つ世界最高峰のものである。上記で述べたとおり、信号とノイズの強度比については、若干の向上が可能であるが、本研究課題では、問題ない程度である。

上記(2)の分子性液体については、当初の予定よりも多くのサンプルの測定を行うように変更したため(30種類→40種類)、予定よりも少しプロジェクトの終了がずれ込み、現在、データベース的な論文を投稿しているところである。しかしながら、非芳香族系20種類、芳香族系20種類とサンプル数を増やしたことにより、より全般的な分子性液体の分子間振動の特徴を明らかにすることに成功している。また、バルク物性と分子間振動の特性周波数との相関を見出した。この相関はこれまでに全く報告・指摘されてこなかったものである。研究成果は現在投稿中である。

(3)については、3種類の $[XF_6]^-$ 系イオン液体を合成し、球対称アニオンについても重原子置換により粘度が低下することを明らかにした。一方で、分子間振動ダイナミクスについては、これまでの枠組みで説明できない影響が観測された。この新しい実験結果は、分子科学研究所の石田博士による分子動力学シミュレーションにより重原子置換が与える分子間ダイナミクスの運動性を詳細に分割して観測することにより、新しい解釈を与えることができた。

また、当初の計画になかったことであるが、イオン液体中の水(これはイオンの性質上、水の影響を受けやすく、取り除くことが困難であるため、その影響を調べることは大変重要である)についても振動分光により研究を行い、イオン液体中の水は、イオン液体中のイオン部に凝集し、カチオンのアルキル鎖にあまり影響が現れないことについても明らかにしている。(現在、投稿中。)さらに、イオン液体のその特異な性質を解明するために、イオン液体と高濃度電解質溶液との比較研究や新規ジカチオン型イオン液体に関する研究(通常のモノカチオン型イオン液体の比較)についても、実験を開始した。今後さらなる展開を図る予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

- ① T. Ishida, K. Nishikawa, H. Shirota, Atom Substitution Effects of $[XF_6]^-$ in Ionic Liquids. 2. Theoretical Study. J. Phys. Chem. B. in press. 査読有
- ② H. Shirota, K. Nishikawa, T. Ishida, Atom Substitution Effects of $[XF_6]^-$ in Ionic Liquids. 1. Experimental Study. J. Phys. Chem. B. in press. 査読有
- ③ H. Shirota, Ultrafast molecular dynamics and intermolecular interaction of ionic liquids. Proceeding of TSRP 2008, 2008, 23-25. 査読無

[学会発表] (計 18件)

- ① 城田秀明, 藤澤知績, 深澤宏紀, 西川恵子, イオン液体の分子間振動ダイナミクス: 原子量効果, 日本化学会第89回春季年会, 2009年3月29日, 船橋
- ② 正木崇士, 西川恵子, 城田秀明, イオン液体-水混合系の微視的構造: イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長依存性, 日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27日, 船橋
- ③ 深澤宏紀, 西川恵子, James F. Wishart, 城田秀明, 非芳香族系イオン液体の重原子置換効果: 粘度, 密度, 熱物性, 日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27日, 船橋
- ④ 万代俊彦, 西川恵子, 城田秀明, ジカチオン型イオン液体の物理的特性: アルキル鎖長依存性とアニオン置換効果, 日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27日, 船橋
- ⑤ 藤澤知績, 西川恵子, 城田秀明, 振動分光で見るイオン液体中でのイオン間相互作用の特異性: 高濃度電解質溶液との比較, 日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27日, 船橋
- ⑥ 藤澤知績, 西川恵子, 城田秀明, 振動分光で見るイオン液体の特異性: 高濃度電解質溶液との比較, 第31回溶液化学シンポジウム, 2009年11月12日, 東大阪
- ⑦ 万代俊彦, 西川恵子, 城田秀明, ジカチオン型イオン液体の物性評価: モノカチオン型イオン液体との比較, 第2回分子科学討論会, 2009年9月25日, 福岡

- ⑧ 正木崇士, 西川恵子, 城田秀明, 振動分光で見るイオン液体-水系の混合状態: カチオンのアルキル鎖依存性, 第2回関東支部大会, 2008年9月19日, 桐生
- ⑨ 城田秀明, 西川恵子, 石田干城, イオン液体の分子間振動ダイナミクス: 原子量効果, 第2回関東支部大会, 2008年9月19日, 桐生
- ⑩ H. Shirota, K. Nishikawa, T. Ishida, Intermolecular Interaction and Vibration of Ionic Liquids: Heavy Atom Substitution Effect., International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquid in Kanazawa, 2008年9月2日, Kanazawa.
- ⑪ H. Shirota, Heavy Atom Substitution Effects of Room Temperature Ionic Liquid. International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquid in Kanazawa, 2008年9月2日, Kanazawa.
- ⑫ H. Shirota, K. Nishikawa, T. Ishida, Atomic Mass Effect on Intermolecular Vibration Dynamics of $[XF_6]$ Ionic Liquids. The 4th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, 2008年8月29日, Kyoto.
- ⑬ H. Shirota, Ultrafast molecular dynamics and intermolecular interaction of ionic liquids. Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP 2008), 2008年1月7日, Pune, India.
- ⑭ H. Shirota, Intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids: Atomic mass effects. Mini-Symposium on Time-Resolved Spectroscopies for Molecular Dynamics, 2007年12月5日, Chiba.
- ⑮ 城田秀明, 西川恵子, 石田干城, 室温イオン液体の分子間相互作用と振動ダイナミクス: 原子量効果, 第一回分子科学討論会, 2007年9月19日, 仙台
- ⑯ H. Shirota, T. Ishida, K. Nishikawa, E. W. Castner, Jr., Intermolecular vibration and interaction of room temperature ionic liquids: Atomic mass effect. 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), 2007年8月9日, Yokohama.
- ⑰ H. Shirota, Ultrafast dynamics of ionic liquids studied by femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopy. International Symposium on Structures and Dynamics of Ionic Liquids, 2007

年8月3日, Kisarazu.

- ⑱ H. Shirota, Intermolecular interactions and vibrational dynamics of ionic liquids. Mini-Symposium on Low-Frequency Spectra in Condensed Phases: Molecular Dynamics and Intermolecular Interactions, 2007年6月2日, Kobe.

[図書] (計 0件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

城田 秀明 (SHIROTA HIDEAKI)
千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号: 00292780

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

石田 干城 (ISHIDA TATEKI)
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教
研究者番号: 10421950