

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21245005

研究課題名（和文）

時間分解低振動数ラマン分光法の開発とイオン液体融解過程の解明

研究課題名（英文）

Development of time- and space-resolved low frequency Raman spectroscopy and elucidation of melting processes of ionic liquids

研究代表者

濱口 宏夫 (HAMAGUCHI HIRO-O)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：00092297

研究成果の概要（和文）：

イオン液体の融解過程を観測することを目的として、新規の低振動数ラマン分光手法を開発した。温度の上昇、格子振動の消失、イオン内部の構造変化（回転異性化）などを同時かつ高速に計測することにより、融解を多面的に捉えることができる。実際、3つの新奇的な現象、(1)融点以上の温度で存在する過渡的結晶状態、(2)融解に伴う内部回転異性化の遅れ、(3)選択的溫度追跡によるアニオン・カチオンの熱的非平衡、を見出すことができた。特に(3)に関しては、イオン液体のみならず液体一般の構造の不均一性を議論する「分子温度」という新しい概念の創出につながるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：

We developed a new low frequency Raman spectroscopy for elucidating melting processes of ionic liquids. It enables fast and simultaneous monitoring of various aspects of melting: increase of temperatures, loss of lattice vibrations, and intramolecular structure change. Several new phenomena are found, (1) a transient crystalline state existing at temperatures higher than the melting point, (2) delay of intramolecular conformational changes during the melting, and (3) thermal non-equilibration of anions and cations in an ionic liquid. The third result will lead to a new concept, "molecular temperature", which is useful for discussing thermal inhomogeneity of general liquids as well as ionic liquids.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------------|------------|
| 2009年度 | 29,200,000 | 8,760,000 | 37,960,000 |
| 2010年度 | 4,500,000 | 1,350,000 | 5,850,000 |
| 2011年度 | 4,500,000 | 1,350,000 | 5,850,000 |
| 総計 | 38,200,000 | 11,460,000 | 49,660,000 |

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：イオン液体、格子振動、ラマン分光、融解過程、液体構造、分子温度

1. 研究開始当初の背景

イオン液体はイオンのみから構成されているにも拘わらず、常温付近で液体である塩

の総称である。不揮発性、熱的安定性、両親媒性などの魅力的な物性を持つことに加え、アニオンやカチオンの交換によって、粘性、融点、磁性等をデザインすることができるた

め、新規物質として注目を集めている。しかし、その液体構造については、基礎的、応用的見地から極めて重要であるにも拘わらず、まだ明確な描像が確立しておらず、塩が液体でいられる本質的な理由は未だ謎に包まれたままである。

我々はイミダゾリウム系イオン液体について、ラマン分光測定や小角 X 線散乱などの結果から、液体中に結晶的な秩序を持った局所構造が存在するという液体構造モデルを作業仮説として提案してきた。さらに、bmimCl 結晶の融解過程において、カチオン構造が融解後数分にわたってゆっくり変化するという予備的実験結果を得ている。この結果はイオン液体がその融解過程において異常に長い緩和時間をもつ可能性を示唆している。また融解過程において、数十秒の時間スケールの振動的構造変化があることが、熱測定により観測されている。融解過程におけるこのようなイオン液体特有の動的構造変化の観測が、液体中に残された秩序構造を解明する上で非常に重要であると我々は考えている。

液体や固体の構造を研究するための直接的なアプローチの一つは、振動分光法による分子間集団振動の観測である。イオン液体の集団振動は通常 200 cm^{-1} 以下の低振動数領域に観測されるため、この領域の赤外・ラマンスペクトルから構造についての情報が得られる。また近年では、イオン液体の低振動数測定は、振動数ドメインだけでなく時間ドメインの手法でも行われており、イオン間ダイナミクスの考察やイオン種の異なるイオン液体の比較などがなされている。しかし、これら従来の低振動数領域分光は、数〜数十時間に及ぶ長い測定時間を必要とし、高速現象を追跡するのに必要な時間分解能を備えていなかった。そのため、イオン液体の融解過程の動的構造変化を実時間で測定することは不可能であった。

我々は近年、低振動数ラマン分光のための新しい測定手法を開発した。これはヨウ素ガスの吸収線をレイリー散乱除去フィルターとして用いる技術と、マルチチャンネルラマン分光装置とを組み合わせた分光手法である。本装置によって、秒単位の低振動数測定が可能となり、融解過程の解明へ応用する道が開けた。本研究では、この手法をさらに発展させ、微結晶の融解をミリ秒〜秒単位の時間分解能で計測することにより、イオン液体の融解に伴う動的構造変化、さらにイオン液体の液体構造の不均一性の本質を解明することを目指す。

2. 研究の目的

イオン液体の融解過程において、結晶構造がどのように変化消失して液体になるのか、また融解後の液体構造がどのように変化するかを明らかにする。そのため、ヨウ素フィルターを用いて高い時空間分解能を持つマルチチャンネル顕微低振動数ラマン分光装置を新たに開発する。イオン液体および一般的な分子結晶の融解過程における結晶格子振動の変化を観察することにより、融解に伴って結晶構造、液体構造が動的に変化する様子を捉える。イオン液体特有の動的構造変化の起源を明らかにすることにより、局所構造の解明と、アニオンとカチオンからなる塩が液体でいられる本質的な理由を探る。

3. 研究の方法

ヨウ素蒸気の微細な吸収線と全く同じ波長を持つレーザー光をラマン散乱の励起に用い、生じる散乱光をヨウ素蒸気フィルターに通すことで、励起光と同じ波長のレイリー散乱のみを選択的に除去した低振動数ラマン測定が可能となる。我々はこの手法をマルチチャンネル検出器と組み合わせることで、数 cm^{-1} までの低振動数スペクトルを高速取得する装置をこれまでに開発してきた。本研究では新たに固体グリーンレーザーと波長計とを組み合わせた波長安定化レーザーを励起光源として導入することで、数時間にも及ぶ長時間のラマン測定を可能にした。また、電子増倍 CCD カメラを検出器に用いることで高速 (~ 0.1 秒) かつ高感度でスペクトルを取得することが可能となった。改良した装置の全体像を図 1 に示す。この手法を用いることにより、格子振動などの分子間振動が刻々と変化する様子をリアルタイムで観測することができ、相転移現象を研究する全く新しいアプローチが可能なる。さらにこの手法を顕微鏡と組み合わせることにより、空間分解能を高めた測定を行うことも可能である。

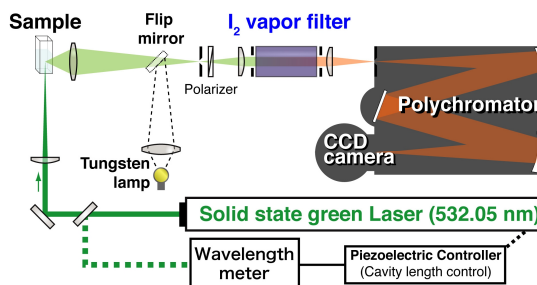


図 1 本研究で開発した装置
固体レーザーの波長を波長計でコントロールすることにより、ヨウ素蒸気の吸収波長 (532.050 nm) に固定して長時間測定ができる。

本研究で我々は上記の装置を開発し、次に融解過程全般についての知見ならびにイオン液体の液体構造の不均一性についての知見を得るべく下記の3種類の研究を行った。

- (1) 結晶構造、格子振動が既知の分子結晶であるアントラセンの微結晶を用い、ヒートガンで急速に加熱し融解させた際の結晶構造の変化を、格子振動変化として測定した。これをゆるやかに昇温した定常状態のアントラセン結晶の結果と比較し、融解直前の過渡的状态について調べた。
- (2) 典型的なイミダゾリウム系イオン液体のひとつである塩化ブチルメチルイミダゾリウム (bmimCl) について、急速加熱による融解過程を「格子振動の消失」、「アルキル基の回転異性化」の両側面から追跡した。開発した装置を用いて、低振動数領域に見られる格子振動と高振動数領域に見られる内部振動とを同時に観測することにより、両者がどの時刻で起きているかを比較し、段階的融解過程について検討した。
- (3) レイリー散乱より長波長側のストークスラマン散乱と、短波長側のアンチストークスラマン散乱は本装置を用いることで同時かつ高速に測定することができる。また、両者の強度比を調べることで、アニオンとカチオンの振動バンドごとの温度の計測が可能となる。そこで我々はイオン液体 bmim[PF₆] について、液体状態での瞬間的な加熱により、アニオン・カチオンの温度に違いが生じるかどうかを調べ、液体構造の不均一性と関連性を調べた。

4. 研究成果

(1) 分子結晶融解過程に見られる”過熱状態”

開発した手法を用いて、アントラセン結晶の融解過程を追跡した。アントラセンは結晶構造や格子振動が既知であるため、スペクトル変化の解釈が比較的容易である。図2は急速に加熱し微結晶を十数秒で融解させた際のラマンスペクトル変化であり、0.2秒刻みで取得することができる。ストークス・アンチストークス両領域に見られる3本のバンドは、アントラセンの3本の分子軸に対応した回転的格子振動に由来する。このバンドのストークス・アンチストークス強度比から温度を見積もることで、結晶の瞬間的な温度を観測することができる。特に格子振動が消失する直前の数秒間、スペクトルから求められる温度が融点以上でありながら、格子振動が残

存する特殊な結晶状態を見出した(図3)。この状態の格子振動は、融点付近に温度を保った定常状態の結晶の格子振動より低い振動数を持つため、定常状態とは異なった構造を持つ過渡的な状態が観測されていると考えられる。一つの可能性として、分子の周囲だけ結晶構造が残り、長距離秩序が失われた融解直前の”ナノ結晶”であることが考えられる。このように本手法を用いて低振動数ラマンスペクトルの変化を高速追跡することにより、過渡的な結晶状態を観測できる可能性が示された。

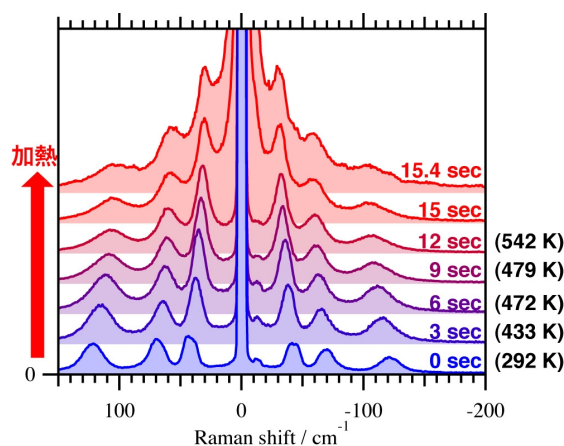


図2 急速融解時のアントラセン微結晶の格子振動変化

3対のラマンバンドはアントラセンの各分子軸にそった回転的格子振動。融解に伴いそれらのバンドはシフトして消失する。括弧の中の温度は格子振動バンドのストークス(左側)アンチストークス(右側)の強度比より求めた。

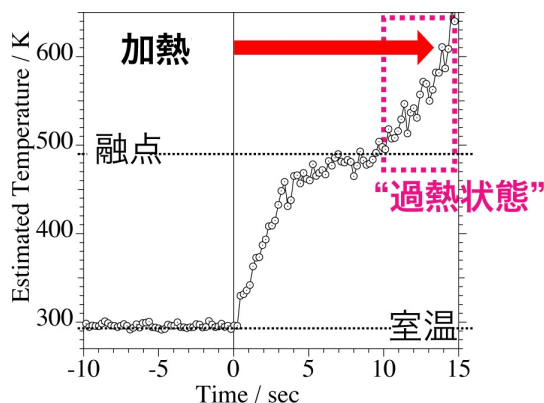


図3 図2の格子振動バンドから求められるアントラセン結晶温度変化

10秒以降に融点以上の温度を持つ結晶状態が観測される。

(2) イオン液体融解後のカチオン回転異性化

BmimCl を単結晶から急速加熱し、融解に伴う格子振動と分子内振動の変化を同時かつ高速に観測した。融解による bmimCl のラマンスペクトルの変化を図 4 に示す。低振動数領域に見られるシャープなバンド（たとえば 111 cm^{-1} のバンド）は結晶の格子振動に由来する。一方で 600 cm^{-1} 付近に見られるバンドはカチオンの内部振動バンドで、アルキル基の回転異性化によって異なるピーク位置にマーカーバンドを与える。融解によって結晶構造が失われることに対応して、格子振動は徐々に消失する。一方で内部振動バンドの変化からは、融解前 *gauche* のみのコンホメーションをとっていたアルキル基が、融解後は *trans*, *gauche* 両方をとるようになることが分かる。これは融解によってアルキル基が自由に回転異性化できるようになったことに対応している。

格子振動バンドの強度と、*trans/gauche* バンド（マーカーバンド）の強度比を加熱時間に対してプロットしたところ、それぞれの時間挙動が異なることが分かった（図 5）。格子振動バンドの消失が起きて数秒経過した後、マーカーバンドの強度比（*trans/gauche* 存在比に対応）が変化を始める。これはアルキル基のコンホメーション変化が結晶構造の消失に対し遅れて始まることを意味しており、融解による結晶構造消失後もカチオンのアルキル基同士に強い相互作用がはたらいていること（例えばアルキル基同士がスタックしている等）を示している。このような段階的な融解過程は、アルキル基同士が強く相互作用したイオン液体の液体構造モデルを強く裏付ける結果である。

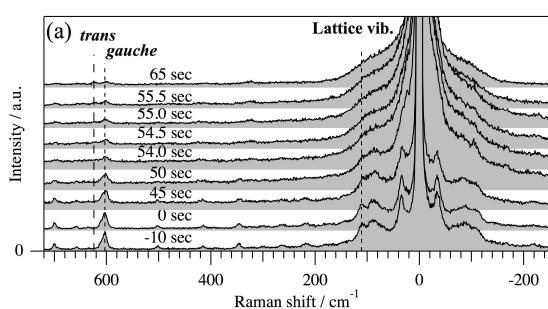


図 4 急速融解による bmimCl のスペクトル変化（ラマンスペクトルは 0.5 秒で取得）
固体から液体への相転移により、シャープな格子振動バンドは消失し、 625 cm^{-1} に *trans* マーカーバンドが生じる。

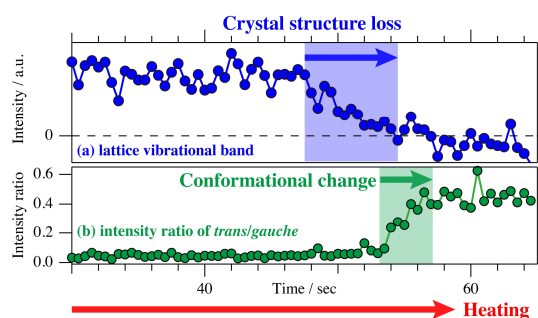


図 5 (a) 格子振動バンド (110 cm^{-1}) の強度変化と、(b) *trans* (625 cm^{-1})/*gauche* (603 cm^{-1}) マーカーバンドの強度比の変化
47-54 秒（青で網掛け）に結晶構造の消失が、53-57 秒（緑で網掛け）にコンホメーション変化が起こり、両者の時間挙動は異なる。

(3) イオン選択的な温度計測とイオン液体の熱的不均一性

イオン液体の液体構造の不均一性を直接的に明らかにするべく、各イオン種まわりの局所温度をラマン散乱からそれぞれ求めることにより、カチオン・アニオンの熱的挙動の違いがあるかを調べた。これまでに我々が開発してきた手法は、低振動数領域の高速測定だけでなく、ラマンスペクトルのストークス・アンチストークス領域の同時測定という他の装置には見られない特徴がある。また、ストークス・アンチストークス領域のバンド強度比からその振動の熱平衡温度を計測することが可能であることが知られている。そこでイオン液体 bmim[PF₆] 中の各イオン種の温度をそれぞれの内部振動バンドのストークス・アンチストークス強度比から求めた。Bmim カチオンの 326 cm^{-1} の振動バンド、[PF₆] アニオンの 740 cm^{-1} の振動バンドからイオン種選択的な温度を求め、急速な加熱に伴うこれらの変化を計測することによりイオン液体の熱的不均一性を調べた。

室温から 1 分間急速に加熱しその後十数分空冷、を数サイクル繰り返したところ、各イオン種の温度変化は図 6 の通りであった。興味深いことに、加熱直後にカチオンはアニオンよりも高い温度（およそ 3 K）を持ち、それが十数分間持続することが分かった。この結果はカチオン・アニオン間の熱移動が非常に遅いことを意味しており、両者が不均一に混合している液体構造モデルを強く示唆する（図 7）。比較のため同じ実験を四塩化炭素-シクロヘキサン混合系に対して行ったところ、二つの分子種の振動温度に顕著な差は見られなかった（図 6 右）。これは両分子種の混合が完全に均一であるためと考えられる。

本結果はイオン種あるいは分子種選択的な温度追跡という新しい研究手法を提案す

るものであり、「分子温度」という新しい概念の創出につながる。イオン・分子種同士の熱的非平衡から液体構造の不均一性についての情報を得るこのアプローチは、イオン液体のみならず一般的な混合溶媒系の液体構造とその不均一性を議論する新規の研究につながる可能性を秘めている。

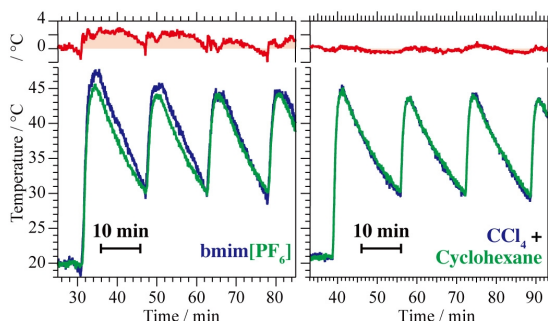


図6 (左) bmic[PF₆]の各振動バンドの温度の変化 (青: ±326 cm⁻¹のカチオン振動温度、緑: ±740 cm⁻¹のアニオン振動温度、赤: 両者の差)
(右) 四塩化炭素-シクロヘキサン混合系の振動温度変化 (青: ±459 cm⁻¹の四塩化炭素の振動温度、緑: ±801 cm⁻¹のシクロヘキサンの振動温度、赤: 両者の差)

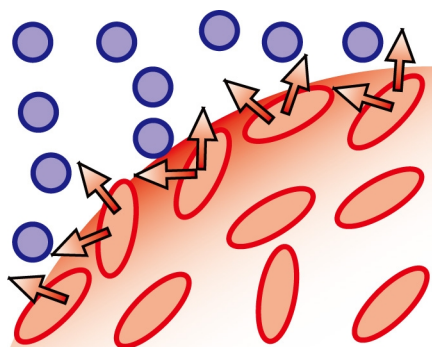


図7 アニオン (青) とカチオン (赤) による不均一な液体構造が、分単位で持続する振動温度差の理由と考えられる。

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 13 件)

1. Kyosuke Yoshida, Koichi Iwata, Yoshio Nishiyama, Yoshifumi Kimura and Hiro-o Hamaguchi, "Local Structures in Ionic Liquids Probed and Characterized by Microscopic Thermal Diffusion Monitored with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, **136**, 104504 1-8, (2012). 10.1063/1.3691839
2. Hiroko Miki, Kyosuke Yoshida, Chieko Kawate, Rintaro Shimada, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata and Hiro-o Hamaguchi, "Two-step photoionization of trans-stilbene in acetonitrile via an ion-pair precursor studied with picosecond time-resolved absorption and Raman spectroscopies," *Chem. Phys. Lett.*, **527**, 27-30 (2012). 10.1016/j.cplett.2011.12.073
3. Kaori Watanabe, Hajime Okajima, Takuya Kato and Hiro-o Hamaguchi, "Rotational dynamics of solvated carbon dioxide studied by infrared, Raman, and time-resolved infrared spectroscopies and a molecular dynamics simulation," *J. Chem. Phys.*, **136**, 014508-1-7 (2012). 10.1063/1.3671998
4. Hajime Okajima and Hiro-o Hamaguchi, "Unusually Long trans/gauche Conformational Equilibration Time during the Melting Process of BmimCl, a Prototype Ionic Liquid," *Chem. Lett.*, **40**, 1308-1309 (2011). 10.1246/cl.2011.1308
5. Korenobu Matsuzaki, Rintaro Shimada and Hiro-o Hamaguchi, "Superresolution vibrational imaging by simultaneous detection of Raman and hyper-Raman scattering," *Opt. Lett.*, **36**, 2545-2547 (2011). 10.1364/OL.36.002545
6. Rintaro Shimada and Hiro-o Hamaguchi, "Solute-solvent intermolecular vibronic coupling as manifested by the molecular near-field effect in resonance hyper-Raman scattering," *J. Chem. Phys.*, **134**, 034516-1-9 (2011). 10.1063/1.3512923
7. Nobuyuki Asami, Tomohisa Takaya, Soshi Yabumoto, Shinsuke Shigeto, Hiro-o Hamaguchi and Koichi Iwata, "Two Different Charge Transfer States of Photoexcited 9,9'-Bianthryl in Polar and Nonpolar Solvents Characterized by Nanosecond Time-Resolved Near-IR Spectroscopy in the 4500-10500 cm⁻¹ Region," *J. Phys. Chem. A*, **114**, 6351-6365 (2010). 10.1021/jp912173h
8. Tetsuro Yuzawa and Hiro-o Hamaguchi, "Triplet quantum chain process in the photoisomerization of 9-cis retinal as revealed by nanosecond time-resolved infrared spectroscopy," *J. Mol. Struct.*, **976**, 414-418 (2010). 10.1016/j.molstruc.2010.04.031

9. Sohshi Yabumoto, Shinsuke Shigeto, Yuan-Pern Lee and Hiro-o Hamaguchi, "Ordering, interaction, and reactivity of the low-lying $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ excited triplet states of acetophenone derivatives." *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9201-9205 (2010). 10.1002/anie.201004571
10. Hajime Okajima and Hiro-o Hamaguchi, "Fast Low Frequency (Down to 10 cm^{-1}) Multichannel Raman Spectroscopy Using an Iodine Vapor Filter," *Appl. Spectrosc.*, **63**, 958-960 (2009). 10.1366/000370209788964368
11. Motohiro Banno, Koichi Iwata and Hiro-o Hamaguchi, "Intermolecular interaction between $\text{W}(\text{CO})_6$ and alkane molecules probed by ultrafast vibrational energy relaxation: anomalously strong interaction between $\text{W}(\text{CO})_6$ and decane," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 1007-1011 (2009). 10.1021/jp805518d
12. Tomohisa Takaya, Hiro-o Hamaguchi and Koichi Iwata, "Femtosecond time-resolved absorption anisotropy spectroscopy on 9,9'-bianthryl: Detection of partial intramolecular charge transfer in polar and nonpolar solvents," *J. Chem. Phys.*, **130**, 014501-1-12 (2009). 10.1063/1.3043368
13. Daisuke Watanabe and Hiro-o Hamaguchi, "Ultrafast Protonation/Deprotonation Dynamics of N,N-Dimethylacetamide in Hydrochloric Acid As Studied by Raman Band Shape Analysis," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11662-11666 (2009). 10.1021/jp9014993
4. 「格子振動の動的観察によるアントラセンの"過熱状態"の構造研究」, 岡島元、濱口宏夫, 2010年9月17日, 分子科学討論会(大阪)
5. 「低振動数顕微ラマン分光装置の開発と単結晶の空間分解測定への応用」, 富永正治、岡島元、濱口宏夫, 2010年9月14日, 分子科学討論会(大阪)
6. "Sub-Second Tracing of Lattice Mode Changes During the Melting of an Anthracene Crystal", Hajime Okajima, Hiro-o Hamaguchi, 2010年8月8日, International Conference on Raman Spectroscopy (Boston)
7. "Fast (second - millisecond) Low Frequency Raman Spectroscopy for Real-time Tracing of Melting Process", Hajime Okajima, Hiro-o Hamaguchi 2010年7月12日 International Symposium on Advanced Spectroscopy and Imaging in Molecular Science (Hsinchu)
8. "What are local structures and micro molecular environments in ionic liquids?", Hiro-o Hamaguchi, 2010年3月21日, American Chemical Society (ACS) Spring 2010 National Meeting & Exposition(San Francisco)
9. "Development of New Raman Micro-Spectrometer for Measurement of Low-Frequency Region ($>10\text{ cm}^{-1}$)", 富永正治, 岡島元, 濱口宏夫, 2009年11月17日, Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan (Tokyo)
10. 「高速(サブ秒)低振動数ラマン分光法を用いた分子結晶融解過程の動的観察」, 岡島元, 濱口宏夫, 2009年9月22日, 分子科学討論会(名古屋)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/s-truct/index.html>

[学会発表] (計 10 件)

1. "イオン液体 bmim[PF₆]中のカチオン/アニオンの異常に遅い熱平衡化と不均一な液体構造", 岡島元, 濱口宏夫, 2011年12月17日, 第二回イオン液体討論会(京都)
2. "Non-uniform Thermal Equilibration and Local Structure Formation in Ionic Liquids: A Study by Stokes/anti-Stokes Raman Spectroscopy," Hajime Okajima, Hiro-o Hamaguchi 2011年11月30日, The Third Asian Spectroscopy Conference (Xiamen)
3. "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", 岡島元, 濱口宏夫, 2011年9月22日, 分子科学討論会(札幌).
6. 研究組織
 - (1) 研究代表者
濱口 宏夫 (HAMAGUCHI HIRO-O)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号: 00092297
 - (2) 研究分担者
岩田 耕一 (IWATA KOICHI)
学習院大学・理学部・教授
研究者番号: 90232678
 - (3) 研究協力者
岡島 元 (OKAJIMA HAJIME)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号: 20232654