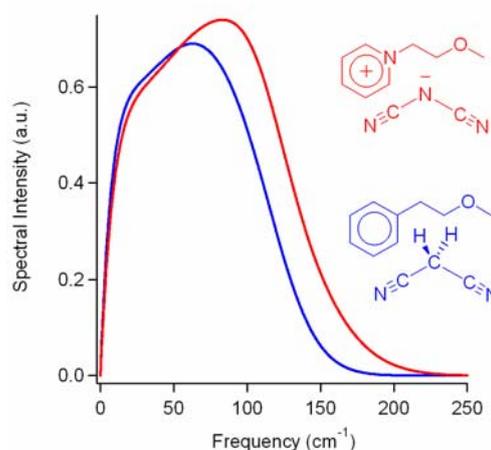


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-5. イオン液体
小項目	3-5-11. イオン液体の分子間振動ダイナミクス

#### 概要（200字以内）

室温イオン液体は液体状態の塩であるため、流動性がありながら通常の分子性液体の分子間相互作用とは大きく異なる。凝縮相の分子間振動ダイナミクスを直接観測できる典型的な分光法の一つにフェムト秒ラマン誘起カー効果分光法（RIKES）がある。本レポートでは、イオン液体の特殊な分子間相互作用が反映する分子間振動ダイナミクスについて、この分光法による最近の研究例を紹介し、今後の課題について考える。



#### 現状と最前線

室温イオン液体は、塩でありながら室温で液体であるが、一方で液体にもかかわらず常温・常圧下でほとんど蒸気圧がない、という奇妙な性質を持つ。こういったイオン液体の特異な物性は、イオン液体の特異な分子間相互作用による影響が大きい。食卓塩のような結晶塩ともクロロホルムのような分子性液体とも異なるイオン液体の特異な分子間相互作用は、それ故、新しい分子科学の一分野として注目されている。凝縮相の分子間相互作用の影響が顕著に現れ、かつ分子レベルでの動的描像を理解するために重要な分子間振動ダイナミクスについて、イオン液体においても実験的に明らかにしようという試みが、2002年より始められている<sup>1)</sup>。

凝縮相の分子間振動ダイナミクス（スペクトル）を観測する典型的な分光手法として、フェムト秒 RIKES がある。米国ニグループと英国一グループが、RIKES によるイオン液体の分子間振動ダイナミクスの研究を報告している。テキサス工科大学の研究チームはイオン液体のカー信号は非常に小さいと 2002 年に報告したが、その後、光学系を注意して調整すればイオン液体でも通常の分子性液体と変わらない程度の強度の信号が取れることが明らかになってきた。

ストラスクライデ大学のグループは、RIKES で 1,3-ジアルキルイミダゾリウム系イオン液体を調べ、(1) カチオンのアルキル基置換効果と (2) アニオン置換効果について検討している。イオン液体の分子間振動ダイナミクスについて、1,3-ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基の長さや 2 位へのメチル基の導入による大きな変化は見られなかったが、アニオンの

異なるイオン液体では異なることが明らかになった。非芳香族系のピロリジニウムカチオン類のイオン液体についても、イミダゾリウム系イオン液体と同様の結果が得られることをラトガース大学のグループが報告している。彼らは分子間振動スペクトルと剪断粘度を比較から、スペクトルの特性周波数（一次モーメント）と分子間相互作用に関係があることを示唆した。

ラトガース大学のグループは、カチオンとアニオンのモデル中性分子の混合液体とイオン液体を比較した。イオン液体 N-メトキシエチルピリジニウムジシアノアミドは、メトキシエチルベンゼンとジシアノメタンのモル比 1:1 の中性混合液体よりも室温での剪断粘度で 30 倍程度高く、その密度は 20% も中性分子混合液体よりも大きい。これら二種類の液体のダイナミクスを RIKES で測定し、その時間軌跡をフーリエ変換して得られた低振動数領域のスペクトルが上記の図である。このスペクトルは主に分子間振動由来によるものである。スペクトルのピークはイオン液体の方が中性分子混合液体よりも高振動数側であり、イオン液体のイオン間相互作用の強さは中性分子混合液体の分子間相互作用よりもかなり強いことを示している。イオン液体と中性分子混合液体の分子間振動スペクトルの違いは、分子間相互作用の影響のみならず、液体密度も反映する。これまでに、このような厳密な比較は報告されておらず、この詳細な比較検討が、イオン液体の液体としての本質的な性質の理解につながると考えられる。

2007 年現在、イオン液体の分子間振動ダイナミクスに関する報告は上記の紹介を含めまだ少なく、例示的な報告に留まり系統的な研究にまで至っていない。イオン液体の分子間相互作用と振動ダイナミクスの定量的かつ分子科学的な理解には、データの蓄積が必要であると同時に分子動力学シミュレーションとの比較による詳細な解釈も必要不可欠である。RIKES で測定できる周波数領域に相当するテラヘルツ光の吸収スペクトルとの比較で明らかとなるイオン液体の分子間振動における分極変化と双極子変化の寄与についても、イオン液体のように電荷を有しているイオンの純粋な凝縮系について考えることは分子科学として非常に意義が大きい。また、凝縮相の分子間振動による媒体の揺らぎは反応素過程に強く影響を及ぼすので、イオン液体を反応媒体として利用する場合、分子間振動ダイナミクスの情報は重要である。イオン液体の分子科学の理解のための課題が数多く残っており、今後の発展が非常に楽しみである。

参考文献 1) 城田秀明, 機能材料, 2006, 26(4), 16–24.

#### 将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題  
イオン液体の分子間振動スペクトルのデータの蓄積。  
イオン液体の特殊な分子間相互作用と分子間振動スペクトルの関係の理解。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
分子動力学シミュレーションとの比較による分子間振動ダイナミクスの本質的な理解。  
動的な見地によるイオン液体の反応場設計や機能化への指針立て。

#### キーワード

イオン液体、分子間振動ダイナミクス、分子間相互作用、ラマン誘起カー効果分光

(執筆者: 城田 秀明 )