

高エネルギー分光を用いたイオン液体の電子構造の研究

¹名古屋大学物質科学国際研究センター, ²名古屋大学理学研究科, ³理研 SPring-8, ⁴東京大学物性研究所

○ 金井要¹, 西寿朗², 岩橋崇², 原田慈久³, 大内幸雄², 辛埴^{3,4}, 関一彦²

はじめに

近年、イオン液体と名付けられた物質群が化学の分野で注目を集めている。イオン液体は常温を含む広い温度領域で液体状態にある塩であり、イオン結合性の物質としても、液体としても通常概念を破るような、多様でユニークな特性を持っている。蒸気圧がゼロである事、難燃性である事、様々な物質に対して良い溶媒である事、イオン伝導性が大きい事などの特性は、応用研究の観点からも、物理化学の基礎研究の観点からも極めて興味深い。また、多くのイオン液体は分子性の有機アニオンと錯カチオンから構成されるため、イオンの分子設計と、その数限りない組み合わせから、意図的な機能を有する液体を創製できる可能性を秘めている。

現在、盛んに行われているイオン液体の応用研究のひとつは、幅広い温度領域で利用可能で、広い電位窓を有する電解質媒体としての応用である。このような電気化学的な応用を考えた時、物質設計を効率的に行うためには、液体の構造や、電子構造といった、基礎的な知見が必要不可欠である。これまでに、イオン液体の基礎研究の例としては SFG 測定や X 線反射率測定などによる表面構造や、中性子回折法やラマン分光法によるバルク構造など、液体の構造に関する研究成果が多く報告されているが[1-8]、一方で、電子構造に関する研究報告例は極めて限られたものになっている[9,10]。この風変わりな物質、イオン液体の電子構造を正確に理解する事は、分子設計に対する指針を与えるのみならず、物理化学の基礎研究としても意義深い。

本研究では、このような背景のもとに、高エネルギー分光を用いて、幾つかのイオン液体の電子構造を解明する事を目的とした。

イオン液体は液体であるにも関わらず、前述したように蒸気圧がゼロであるために、超高真空下においても蒸発する事がない、そのため、UPS などの表面科学的な手法が固体試料と同様に適応する事が可能である。

図 1 に本研究で取り上げたイオン液体を示した。カチオンは、代表的なイオン液体のカチオンであるイミダゾ

リウム骨格を持つ 1-alkyl-3-methylimidazolium: $[C_n\text{mim}]^+$ を用いた。この中で幾つかの組み合わせについては、吉村らによって、光電子分光(UPS)を用いた研究例が報告されている[9]。彼らの結果からは、通常のイオン結合性の物質とは異なり、価電子帯の上端¹はカチオンの最高被占有準位(HOMO)から構成されている事が示唆されている。しかしながら、イオン液体は塩であり、イオンがそれぞれ分子である事から、その電子構造は極めて複雑であり、UPS のみの結果からは、その帰属には任意性が残っているが現状である。本研究では、この点を克服するために、UPS に加え、逆光電子分光(IPES)、軟エックス線吸収分光(NEXAFS)、軟エックス線発光分光(SXES)を用いて多角的なアプローチを行った。NEXAFS や SXES と呼ぶサイト選択性を有する分光法はこのような複雑な構成の試料の研究には非常に有用である。

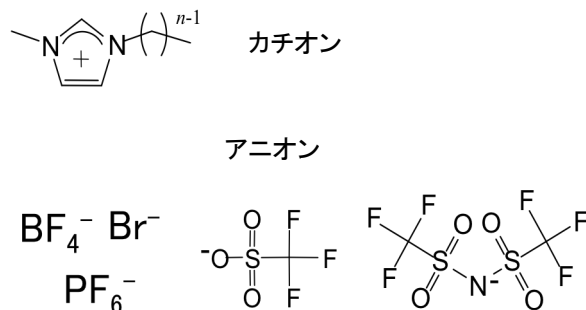


図. 1 本研究で取り上げたイオン液体。上段はイミダゾリウム骨格を持った代表的なカチオン分子 $[C_n\text{mim}]^+$ 、下段の5つの分子はアニオン分子。

実験について

UPS 測定は分子科学研究所 UVSOR BL8B2、及び He I 共鳴線を用いて行った。IPES 測定は SrF_2 窓と KCl コートされたチャンネルトロンを用いて、BIS モード

¹ 液体に対して「価電子帯」「伝導帯」という言葉を使用するのは不適切であり、本来なら HOMO, LUMO と呼ぶべきだが、本稿ではアニオンとカチオンの HOMO, LUMO と区別するためにあえて使用する。

で行った。NEXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 PF BL7A に行った。SXES 測定は SPring-8 BL17SU に行った。

イオン液体試料はカチオンのアルキル鎖長が $n = 4, 8, 10$ のものと、それぞれのアニオンとの組み合わせを合成して用いた。上記の測定の際には、イオン液体を金基板上に塗布したものを真空中に導入し、真空中で試料最表面を取り除く事によって、清浄な試料表面を得た。

イオン液体の電子構造：分子軌道法計算からの予測

はじめに、分子軌道法計算により、イオン液体の電子構造を予測してみる。図 2 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ 、及び $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の孤立イオンに対する分子軌道法計算の結果を示す。(計算は Gaussian 98 密度汎関数法 B3LYP/6-311+G により行い、結果を FWHM = 0.5 eV の幅を付けたものを示した。) 図 2 の結果からは、アニオンの HOMO は低エネルギーに、カチオンの HOMO はより高エネルギー側に現れる事が分かる。これは、電子が豊富なアニオンのイオン化エネルギーが小さく、電子の欠乏しているカチオンのイオン化エネルギーが小さい事に対応しており、当然の結果と考えられる。

このアニオンとカチオンを混ぜ合わせてイオン液体が形成されたとすれば、価電子帯の上端はアニオンの HOMO となる事が予想される。NaCl のような通常の塩の場合を考えると、NaCl の価電子帯の上端は Cl^- 由来であり、ここまでのイオン液体の結果は、常識的に予想されるものである。

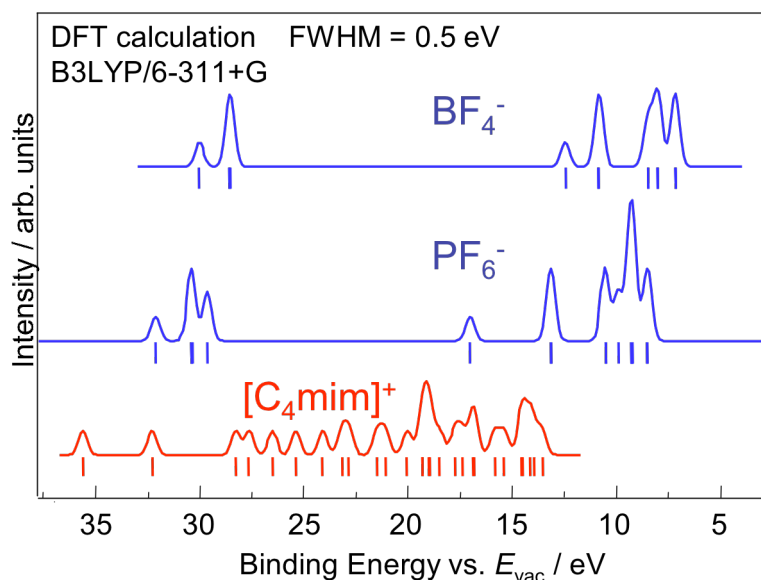


図 2. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ と $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の孤立イオンに対する分子軌道法計算の結果(図中垂直線)。実線は UPS スペクトルとの比較のためにガウス関数(FWHM = 0.5 eV) により分子軌道計算結果を畳み込んだものを示す。

イオン液体の電子構造：UPS による観測

図 3 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ 、及び $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の UPS スペクトルを示す。比較のために、図 2 で示した計算結果も一緒に示した。UPS スペクトルと計算結果との比較より、図中にスペクトル構造の帰属を示した。どちらの場合においても、UPS スペクトルに現れている目立った構造はアニオンの分子軌道で良く説明される事が分かる。一方で、アニオンの分子軌道は約 12 eV 以下のエネルギーには寄与がないため、価電子帯の上端付近のスペクトルはカチオンの分子軌道と考えられる。この結論は前述の計算結果からの予測とは異なり、NaCl のような通常の塩とも逆の結果となる。しかし、実験的には、価電子帯の上端をカチオン由来と結論するには任意性が残る。価電子帯の上端付近の UPS スペクトルの強度が弱く、構造が明瞭でないために、計算との比較も帰属が曖昧である。

イオン液体の電子構造：SXES による観測(1)

SXES はサイト選択性を有するために、これを利用して前述の UPS による帰属の曖昧さの問題を克服する事ができるはずである。図 4 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の SXES スペクトルを示す。

図中に示した F 1s、及び N 1s SXES スペクトルは、どちらも吸収端より十分高いエネルギーで励起したもので、基本的に蛍光成分から成り立ち、それぞれ F 2p、N 2p 軌道由来の部分状態密度を与える。 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の中で、窒素はカチオンのみ、フッ素はアニオンのみに含まれている事から、N 1s SXES スペクトルはカチオンの状態密度を、F 1s SXES スペクトルはアニオン

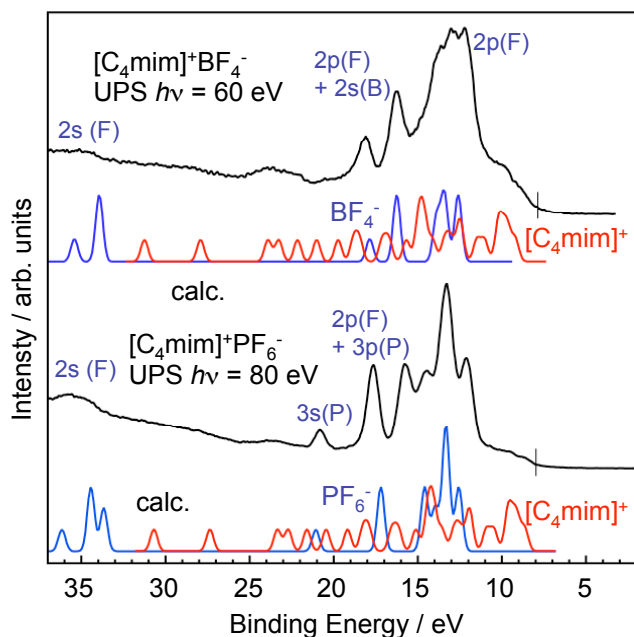


図 3. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ と $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の UPS スペクトル。比較のために図 2. の計算結果も一緒に示した。横軸は真空準位を原点とした束縛エネルギー。図中、縦線で表されたイオン化エネルギーは、それぞれ、 BF_4^- 塩は 7.9 eV、 PF_6^- 塩は 8.0 eV と大きな値となっている。

の状態密度を表していると考えられる。図中の N 1s SXES スペクトルと計算との比較から、N 1s SXES スペクトルは実際にカチオンの分子軌道計算結果に、F 1s SXES スペクトルはアニオンの分子軌道計算結果に良く対応している事が分かる。よって、この結果から、UPS スペクトルでは明瞭には観測されていなかった価電子帯上端の電子構造は、やはりカチオン由来である事が明確に示された。

それでは、なぜ NaCl のような通常の塩とは、その電子構造の成り立ちが逆になっているのだろうか。

ここで、前述の計算によるイオン液体の電子構造の

予測では言及しなかったが、アニオンとカチオンを混ぜ合わせてイオン液体を形成する時に、考慮しなければならない事がある。一つはイオン間の静電的相互作用による安定化、不安定化のエネルギー（マーデルンクエネルギー）と凝集した時の分極エネルギーである。後者は前者に比べて小さいために、ここではマーデルンクエネルギーの効果を考える。NaCl の場合をもう一度考えると、孤立した Na^+ イオンの 2p 軌道と Cl^- イオンの 3p 軌道のエネルギー差は、凝集によるマーデルンクエネルギーの効果によって小さくなるが、その順序が入れ替わるほどの効果はない。この事情は非占有準位でも同様である。よって、価電子帯の上端

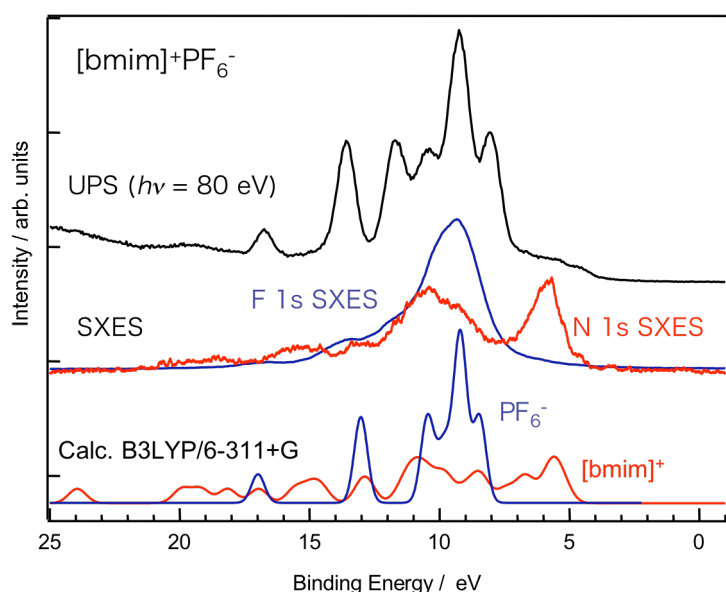


図 4. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の SXES スペクトル（真ん中のスペクトル）。比較のために図 3 の UPS スペクトル（一番上のスペクトル）、及び、図 2. の計算結果（一番下の実線）も一緒に示した。

SXES の横軸は XPS による 1s 内殻を用いて、フェルミ準位基準に直した束縛エネルギーを示す。

は Cl^- 3p 軌道から、伝導帯下端は Na^+ 3s 軌道から成り立っている。一方で、イオン液体($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$)の場合に、通常の塩とは異なる特徴は、(1) カチオンが有機分子であり、共役系を持っており、HOMO-LUMO ギャップが比較的小さい事、(2) アニオンがフッ化物であり、電子準位が安定化されており、エネルギー的に深い位置にある事、かつ HOMO-LUMO ギャップが比較的大きい、という2点にある。よって、カチオンとアニオンがイオン液体を構成するために凝集した時、マードルンクエネルギーによって、カチオンの電子準位は不安定化し、アニオンの電子準位は安定化するが、その際、容易に準位の逆転が起こり、カチオンの HOMO が、アニオンの HOMO よりエネルギー的に浅くなっていると考えられる。

イオン液体の電子構造：SXES による観測(2)

次に、伝導帯の下端はカチオン、アニオン、どちらの寄与からなっているのかを議論する。図5. に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の N 1s 吸収端付近において測定を行った SXES スペクトルを示す。A、B ともに N 1s からイミダゾリウム環に広がる π^* 軌道へ電子が励起された中間状態 ($\text{N } 1s^{-1}\pi^*$) を持つ SXES 過程に対応する。ここでスペクトル構造の特徴的な点は、(1) NEXAFS スペクトルで、強い π^* への遷移 A に対応するエネルギーにおいて、1~3 eV 程度のエネルギー損失を持つ非弾性散乱ピークが現れ、弾性散乱ピークに強いサイドバンド構造を作り出している点、(2) A、B ともに約 7 eV 程度の非弾性散乱成分が観測されている点である。(1) の構造については講演で議論する。ここでは (2) の構造に着目すると、この非弾性散乱成分は、 $\pi-\pi^*$ 遷移によるものであると考えられる。また、ここでは紙面の都合で、示さないが、UPS-IPES の測定から見積もられる $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ のエネルギーギャップは約 7~8 eV であり、この非弾性成分のエネルギー損失と良く対応する。また、 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ と $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ の UPS-IPES の結果からは両者のエネルギーギャップの値が変わらない事からも、これらのフッ化物アニオンを持つイオン液体のエネルギーギャップはカチオンによってのみ決まっていると考えられる。つまり、これらのイオン液体の伝導帯下端もカチオンの LUMO によると考えられる。

イオン液体の分子設計への指針

これまでの議論から、カチオンの分子設計からフッ化物アニオンを持つイオン液体のエネルギーギャップを

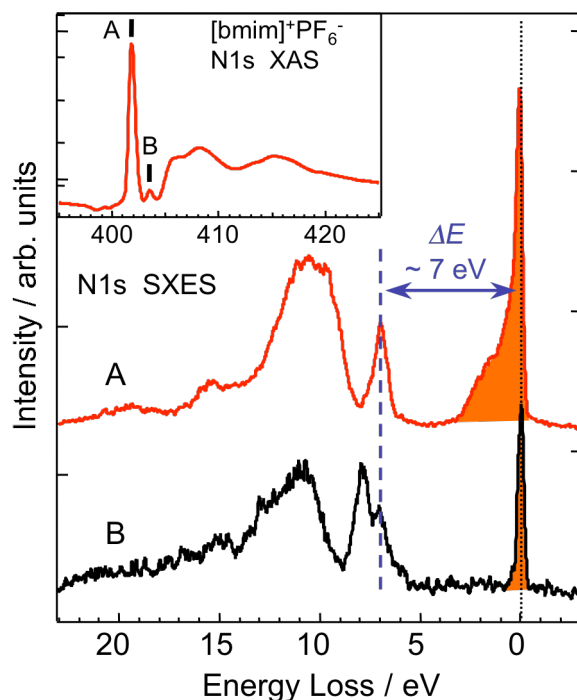


図5. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の SXES スペクトル。横軸は弾性散乱を原点として示した。左上は、N 1s 吸収端における NEXAFS スペクトル。A、B のエネルギーにおいて SXES 測定を行った。

意図的に変化させる事が可能である事が示唆される。そこで本研究では、 $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ カチオン分子のアルキル鎖長を変化させる事によって、エネルギーギャップの変化を調べた。その結果、実際に、 n の値によってエネルギーギャップが変化する事が分かった。

最後に、注意すべき事は、ここで示した結論はアニオンが PF_6^- と BF_4^- というフッ化物である事が本質的であるため、その他のアニオンの場合には事情が異なる点である。講演では UPS、IPES のデータを含め、図1に示したフッ化物アニオン以外のアニオンを持つ物質についても、詳細な議論を行う。

- [1] Hayashi, et al., Chem. Lett. 32 (2003) 498.
- [2] Hardacre et al., J. Chem. Phys. 118 (2003) 273.
- [3] Katayanagi et al., Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 460.
- [4] Hamaguchi et al., Adv. Chem. Phys. 131 (2005) 85.
- [5] Law et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2879.
- [6] Bowers et al, Langmuir 20 (2004) 309.
- [7] Baldeli et al, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6148.
- [8] Iimori et al, Chem. Phys. Lett. 389 (2004) 321.
- [9] Yoshimura et al, J. Electron Spectros. Rela, Phenom. 144-147 (2005) 319.
- [10] Hoeffft et al, Langmuir 22 (2006) 7120.