

3D12

テラヘルツ時間領域分光法によるイオン液体・水混合液体のマイクロ分離状態の研究

(PRESTO/JST、阪大レーザー研) ○山本晃司, 谷 正彦, 萩行正憲

【序】 1 テラヘルツ(= 1 THz)とは 10^{12} ヘルツであり、エネルギー単位で表すと 33.36 cm^{-1} に等しい。テラヘルツ領域は分子間振動や超高速緩和があらわれる振動数領域であり、分子間相互作用と密接に関係している。テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) は、テラヘルツ領域のスペクトル形状だけでなく誘電率などの絶対量の測定を行うため、実測スペクトルと理論計算との比較を直接的に行うことができる。このため、相対量の測定を行う散乱分光法と比較して、THz-TDS は詳細な情報を与えてくれる。我々は、これらの THz-TDS の特性を生かしてイミダゾリウム系イオン液体の研究を行ってきた。カチオンが異なってもアニオンが同じであれば、密度で規格化したテラヘルツ誘電率スペクトルの線形および強度が非常によく一致することから、テラヘルツ領域の誘電率スペクトルがイミダゾリウム骨格とアニオンのイオン間振動に起因していることを示した。[1]。このことは、密度汎関数法を用いた振動計算からも支持され、カチオンやアニオンの単体イオンの分子内振動モードだけでは実測テラヘルツスペクトルの強度を全く説明することができないが、カチオン-アニオンの 2 量体のイオン間振動を考慮することによって実測スペクトルを定性的に説明することができる。このように、テラヘルツ領域のスペクトル強度も非常に有用なデータとなる。

最近、イオン液体の分子動力学計算や、x 線散乱測定から、イオン液体が局所的には均一に分布しているのではなく、極性・非極性のマイクロドメインを構成し、ナノメートルサイズの構造を有することが報告されてきた。イオン液体やイオン液体混合液体の溶媒としての機能性を理解するには、それらのバルクの性質だけでなく、ミクロスコピックな描像を明らかにする必要がある。本発表では、イオン液体・水の混合液体の混合形態に関して THz-TDS によって調べた結果を報告する。

【実験】 イオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ([BMIm][BF₄]) と水の混合溶液を、自作のテラヘルツ時間領域分光装置を用いて測定を行い、それらのテラヘルツ領域の複素誘電率スペクトルを得た。測定した混合溶液は、イオン液体：水 (モル比) = 1:0.5 ~ 1:64 であり、体積分率にすると、イオン液体が 95 ~ 14% である。[BMIm][BF₄] と水をマクロスコピックに均一になるように混合した後、1 日以上経過したものを測定試料として用いた。

【結果と考察】 図 1 に、[BMIm][BF₄] と水の混合液体のテラヘルツ複素誘電率を示す。濃度変化に対して、混合液体のテラヘルツ誘電率が連続的に [BMIm][BF₄] から水のスペクトルに推移しており、急激なスペクトル変化が観測されていない。そこで、混合液体の誘電率と各純液体の誘電率とを関係づける Bruggeman モデル (有効媒質近似のひとつ)

$$0 = f_1 \frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_{eff}} + f_2 \frac{\tilde{\epsilon}_2 - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_2 + 2\tilde{\epsilon}_{eff}} \quad (f_1 + f_2 = 1) \quad (1)$$

を用いて、実測した誘電率スペクトルとの比較を行った。ここで、 $\tilde{\epsilon}_1$, $\tilde{\epsilon}_2$, $\tilde{\epsilon}_{eff}$ は [BMIm][BF₄]、水、混合液体の複素誘電率で、 f_1 , f_2 は [BMIm][BF₄] と水の体積分率を示す。このモデルでは、

純液体の誘電特性が混合液体中でも変化しないと仮定しているが、各液体の分極の効果は考慮されているため、任意の混合比の液体に適用することができる。図1に示すように、このモデルから得られた複素誘電率スペクトルは混合液体の実測スペクトルを定性的に再現することができる。これは、混合液体中の各成分の液体のテラヘルツ領域の誘電特性が、それぞれの純液体のそれと大きく変わらないことを表わしている。



図1. [BMIm][BF₄]と水の混合液体のテラヘルツ複素誘電率スペクトルの実部(a)と虚部 (b)。それぞれのグラフで一番上と下に位置するスペクトル(実線)は、純水と純[BMIm][BF₄]のスペクトル。その間のスペクトル(実線)は混合液体のスペクトルであり、下から濃度が [BMIm][BF₄] : 水 (モル比) = 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32, 1:64。点線のスペクトルは、Bruggeman モデルを用いて計算した複素誘電率スペクトル。

また、式(1)を用いて、濃度の近い2つの混合液体のスペクトルから混合液体中の各液体のスペクトルを導出することができる(図2)。この結果から、混合液体中の[BMIm][BF₄]のテラヘルツ誘電率スペクトルが、純[BMIm][BF₄]のスペクトルと類似していることが分かる。同様な結果が、水のテラヘルツ誘電率スペクトルでも観測されている。もし、[BMIm][BF₄]と水がミクロスコピックに完全に混合しているのであれば、イオンの周りに存在するイオンが混合液体中では水分子と交換するため、混合液体中ではイオン間振動が大きく変化し、テラヘルツ領域のスペクトルが大きく変化するはずである。

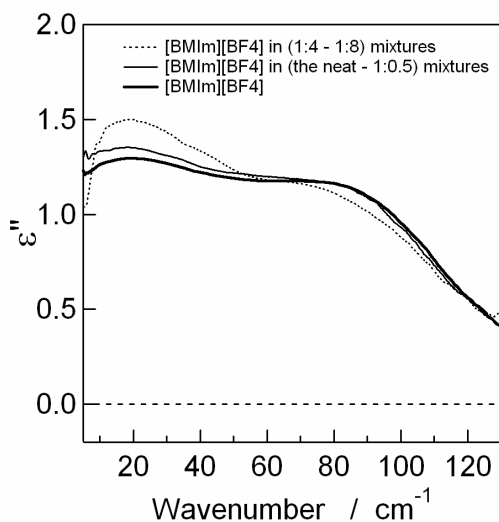


図2. 純イオン液体およびイオン液体と水混合液体の[BMIm][BF₄]のテラヘルツ誘電率スペクトル。図中の比は、計算に用いた2つの濃度を表す。

しかも、このような状況下では、「混合溶液中の[BMIm][BF₄]のスペクトル」自体の意味がなくなることになる。しかし、図2の結果はこの仮定を否定しており、混合溶液中でも[BMIm][BF₄]はそれぞれのバルクの性質を保持していることを示している。つまり、マクロスコピックに混合した[BMIm][BF₄]と水混合液体は、ミクロスコピックには一様に混合しておらず、相分離していることが示唆される。

【参考文献】1. Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, and, Masanori Hangyo, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4854-4859 (2007).