

イオン液体の相変化のメカニズム -ミクロとマクロの協奏的構造変化-

(千葉大院・融合) 西川 恵子

【はじめに】

イオン液体とは、イオンのみから構成されているにもかかわらず、室温付近で液体状態の物質群の総称である。イオン液体は、『新規な液体』と呼ぶにふさわしい様々な特異な性質を有している。特異な物性と、さらにそれらの性質をデザインできることから、無限の可能性を持った機能性液体として、様々な分野での利用が期待されている。特異な性質は、熱物性として観測されることが多い。例えば、多くのイオン液体において、数 10~100Kにもわたる過冷却状態が存在し、10K以上の温度領域にわたる前駆融解現象、非平衡な液体を暗示するようなゆっくりとした構造緩和現象などが観測される。試料の受けた熱履歴によって熱挙動は様々に変化し、イオン液体は記憶を持った物質ともいえる。また、試料によっては、同時に作った単結晶ですら、一つ一つの融解や凝固などの熱挙動が異なるなど、個性を持った結晶とその液体ともいえる。

これらの特異な熱物性を解明するためには、凝固・融解過程を調べるのが最も近道であると思われ、我々の研究室では超高感度示差熱 (DSC) 測定、構造変化の詳細を追跡するための Raman 散乱やスローダイナミクスを解明する NMR の緩和時間測定を進めている。これまでの研究結果から、構成イオンの立体配座変化と凝固・融解が連動していることが明らかになった。イオン内部での立体配座の変化、しかも多くのイオンが集まった協奏的変化が、低融点を始めとした複雑な熱物性を引き起こしている一因と考えられる。

【試料・装置・実験】

紹介する研究で用いた試料は、1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ($[C_n\text{mim}]\text{Br}$) (図 1) である。imidazolium 系カチオンはイオン液体の最も代表的なカチオンである。



図 1

熱量測定は、共同研究者の東崎によって設計・製作された超高感度 DSC 装置で行った。本装置は、市販の装置に比べ数百倍~千倍の感度と安定性 ($\sim 3\text{nW}$) を有する。また、 10^{-5} K/s (28 時間で 1K の温度変化) という非常に遅い温度変化も可能であり、準静的変化も追うことができる。これらの性能を生かすことにより、今まで見いだされていなかった熱現象のいくつかは新たに発見された。熱の出入りとともに起こっているミクロな構造変化を捉えるために、市販の Raman 散乱装置 (光ファイバー式、multiplex grating system) に手作りの熱量計を組み合わせ、精確な温度設定のもとでの熱量測定と Raman 散乱測定が同時にできるような装置を立ち上げた。また、 $^1\text{H-NMR}$ の T_1 および T_2 測定 (カチオン全体)、 $^{13}\text{C-NMR}$ の各炭素の T_1 測定を並行して行い、ダイナミクスの立場からも相転移挙動を検討している。

【ユニークな相変化挙動】

1) 全体の DSC $[\text{i-C}_3\text{mim}]\text{Br}$ の DSC trace を示す (図 2)。広い過冷却領域の存在、20K 以上にも及ぶ前駆融解現象が観察される。Raman 散乱実験の結果、結晶では 1 種の立体配座 (Asym) であるが、液体および過冷却液体領域では 2 種類の立体配座 (Asym と Sym) が混じることが明らかにされた。

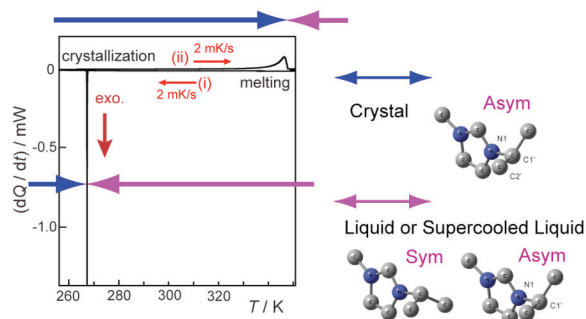


図 2

すなわち、凝固・融解のマクロな相変化時にミクロな立体配座の変化が連動して起こっている。本試料に限らず、同様な現象は多くのイオン液体の相変化時に起こっている。

前駆融解領域を詳細に調べると、これまで観測されないようなユニークな熱現象が発見さ

れた。imidazolium 系イオン液体の結果のいくつかを紹介する。

2) 可逆的相変化 前駆融解領域において、昇温や降温に温度変化を切り替えると、それぞれ可逆的に DSC のトレースをたどる。DSC のピークを越えると可逆的には結晶化しない。

3) 振動的凝固・融解 $[C_4mim]Br$ を $2 \times 10^{-5} K/s$ で昇温していくと、DSC trace は、鋸歯状の熱の出入りを示した。この熱の出入りは、装置本来のノイズレベル ($\sim 3nW$) に比べ 2 桁ほど大きなシグナルである。我々は、これを“Rhythmic melting and crystallization” と名付けた。多くの分子の立体配座が協同的に変化し、融解の吸熱が結晶化を引き起こす。今度は結晶化の発熱が融解を引き起こすという 1 つの熱現象が次の熱現象のトリガーとなって相変化が進行する現象であり、Zhabotinskii 反応の酸化・還元反応と類似した振動構造を呈している。図 3 に DSC trace を示す。この変化が最も激しい領域(図 3 の(c))では、凝固・融解に関わっているイオンペアの数は、 2×10^{13} 個と見積もられた。また、融解直後(図 3 の(d))でも、微小な領域で結晶化と融解が繰り返されていることも明らかになった。

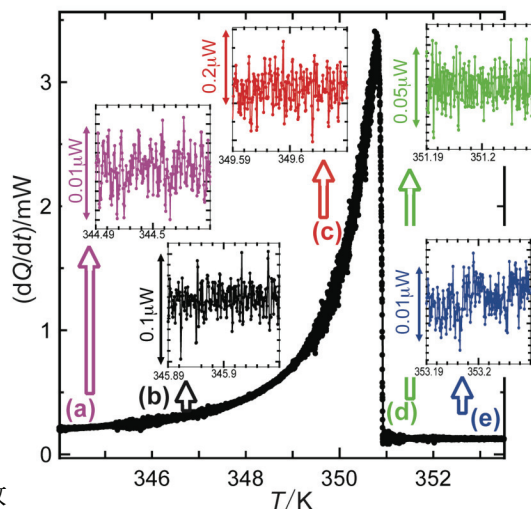


図 3

4) 間歇的結晶化 $[i-C_3mim]Br$ において、DSC の融解ピークの頂点から、 $5 \times 10^{-5} K/s$ で降温していくと、図 4 に示すような間歇的な結晶化が観測された。これは、結晶化の際に、一気に結晶化するのではなく、結晶化しにくいところ（立体配座の異なるイオンが密集している領域）が取り残され、これが冷却とともに間歇的に結晶化していく現象と理解できる。

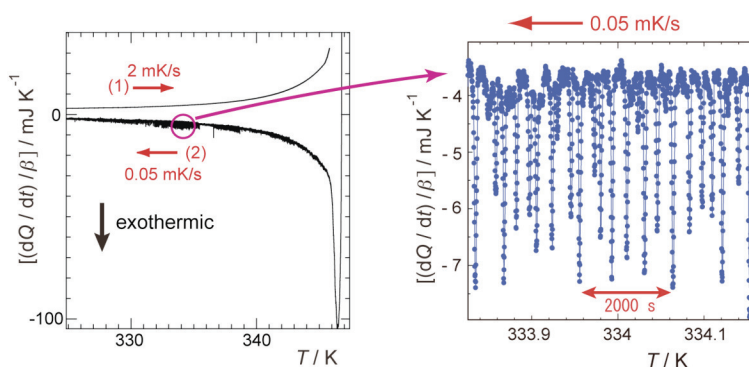


図 4

【終わりに】

イオン液体の凝固・融解に伴う新奇な現象（可逆的凝固・融解、リズム的な融解・凝固、間歇的結晶化）を紹介した。これらはすべて、構成イオンの立体配座変化が相変化と連動しているためと考えられる。相変化では、非常に多くのイオンペアが協同的に構造変化をする必要がある。このため、スローダイナミクスで起こる現象として捉えることが出来たと言える。3つの現象は、見かけはそれぞれ異なるが、すべて上記した立体配座の多様性と相転移との連動にその原因が帰せられるであろう。これらの現象が観測されるか否か、あるいはどの現象が観測されるかは、相変化のエンタルピー、活性化エネルギー、立体配座間のエネルギー差、外部からの熱流量、熱伝導率、異なる立体配座の存在比とその混ざり具合等に依存していると言える。当日は、熱測定結果に加え、NMR の緩和時間測定からのダイナミクスにも言及し、総合的にイオン液体の相変化のメカニズムを議論する。

【文献】

超高感度熱測定: K. Nishikawa *et al. JPC-B* **111**, 4894 (2007); K. Nishikawa *et al. CPL* **458**, 88 (2008); K. Nishikawa *et al. CPL* **463**, 369 (2008); K. Nishikawa *et al. BCSJ* **82**, 806 (2009).

Raman&熱の同時測定: T. Endo *et al. JJAP* **47**, 1775 (2008); T. Endo *et al. JPC-A* **112**, 7543 (2008).

NMR の緩和時間: M. Imanari *et al. CPL* **459**, 89 (2008); M. Imanari *et al. Mag. Res. Chem.*, **47**, 67 (2009); M. Imanari *et al. BCSJ* (submitted).