

イオン液体・二酸化炭素混合系における溶媒和ダイナミクス

(京大院理) 出水 真史, 寺嶋 正秀, ○木村 佳文

【はじめに】イオン液体の中には、圧力をかけることにより二酸化炭素を高濃度で吸収するものが知られており、その吸蔵特性を利用した研究が展開されている。しかしながら混合系の物質拡散などの動的性質に関する研究は希少である。我々はこれまで過渡回折格子法(TG法)を用いることにより、二酸化炭素/イオン液体混合系の分子拡散や音速度といった物性の評価を行ってきた。その結果、二酸化炭素の加圧とともに、分子拡散は急速に速くなり、溶解度の飽和とともに一定値に落ち着いていくという結果が得られている[1]。拡散係数の変化の大きさは分子サイズによって異なり、ジフェニルシクロプロペノン(DPCP)では、およそ10倍程度変化する。一方で、DPCPのカルボニル基に由来するラマンバンドは、溶媒和の局所構造に応じて変化することが知られているが、二酸化炭素の加圧ではほとんど変化しないことがわかった。では、溶質分子周りの溶媒和の運動は二酸化炭素の加圧とともにどのように変化するのであろうか？本研究ではこの疑問に答えるために、時間分解蛍光測定による溶媒和ダイナミクスを二酸化炭素加圧下での溶液で検討をおこない、溶質分子の拡散ダイナミクスと比較検討をおこなった結果を報告する。

【実験】蛍光プローブとしては、一般的によく用いられるクマリン153をもちい、イオン液体には[BMIIm][NTf₂]を用いて、溶媒和ダイナミクスの観測をおこなった。長時間領域(200psから1ns)での時間分解蛍光測定にはストリークカメラを、短時間領域の測定には光カーゲート法をもちいた。図1に実験に用いた光カーゲートシステム[2]ならびに高圧セルを示す。チタンサファイア再生増幅器からの出力の倍波(400nm)を励起光源とし、ゲート光には基本波(800nm)を利用した。カー

媒体としてはベンゼンを用い、検出はゲート付ICCDカメラでおこなった。得られた蛍光スペクトルは、適切な群速度分散ならびに感度補正を施した後、解析した。蛍光スペクトルの立ち上がりから見積もられる装置応答はFWHMにしておよそ0.87psであった。実験の手順としては、C153を溶解させた[BMIIm][NTf₂]を高圧セルに封入した後に、二酸化炭素を40℃の条件下

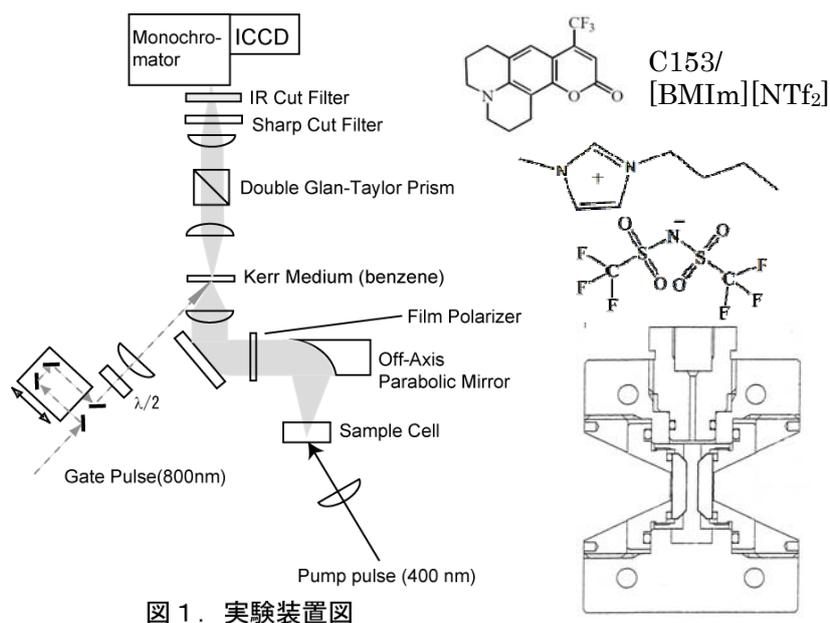


図1. 実験装置図

高圧セル

で、20MPa 程度まで加圧し、一晩放置して十分平衡に到達させた後に、加圧下での測定を開始した。ひとつの圧力条件での測定が完了後、圧力を降下させ、平衡状態に到達後、次の圧力条件化での測定をおこない、この作業を常圧に戻るまで繰り返した。イオン液体中の水分量をカールフィッシャーで検定したところ、実験前後でほとんど変化は認められなかった (約 170 ppm)。

【結果】図 2 にカーゲートシステムで測定した時間分解蛍光スペクトルの一例を示す。時間とともに蛍光ピークが長波長側にシフトしていく様子がわかる。各時刻の蛍光スペクトルを log-normal 関数でフィッティングをおこない、そのピーク位置を決定した。各々の圧力条件下で得られたピーク位置の時間変化をプロットしたのが図 3 である。0.1MPa と比較して、3MPa で急速に緩和が速くなり、それ以上の圧力での変化が比較的小さいことがわかる。このピーク位置の時間変化を以下の式でフィットした。

$$\nu(t) = \nu_{\infty} + \Delta\nu_1 \exp(-t/\tau_1) + \Delta\nu_2 \exp(-(t/\tau_2)^{\beta})$$

ここで、指数関数の成分は 1 ピコ程度の速い減衰であり、溶媒の慣性的な運動によるものと考えられ、今回の時間分解能では正確な議論をおこなうことが困難であった。一方で、遅い緩和部分から見積もられる平均の溶媒和時間 ($\langle\tau_s\rangle = \tau_2 \Gamma(\beta^{-1})/\beta$) は二酸化炭素の圧力によって大きく変化することが明らかとなった (図4)。図に示されるように、低圧側での変化が非常に大きく、高圧力側での変化が小さい。こうした振る舞いは、これまでに我々報告した溶液中のジフェニルシクロプロペノン(DPCP)の拡散係数の変化 [1] とほぼ一致している。このことは、イオン液体中での溶媒分子の並進ダイナミクスが溶媒和ダイナミクスを支配していることを示すものであると考えられる。

【参考文献】

1. M. Demizu, M. Terazima, and Y. Kimura, *Analytical Sciences*, **24**, 1329 (2008).

2. Y. Kimura, M. Fukuda, S. Kayo, and M. Terazima, *J. Phys. Chem.* submitted.

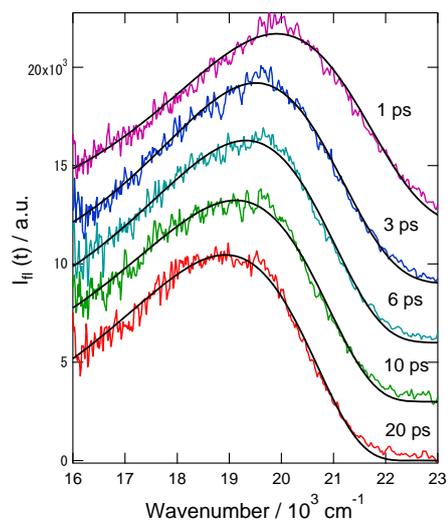


図 2. 10MPa の二酸化炭素加圧下での C153/[BmIm][NTf₂] 系の蛍光ダイナミクス

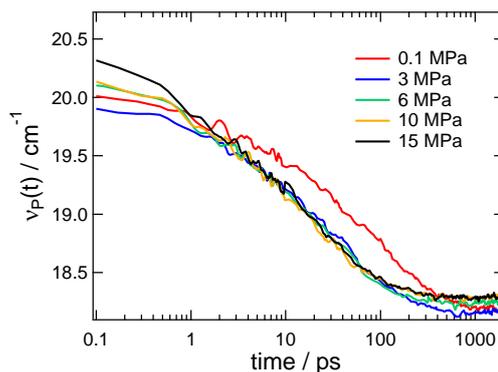


図 3. 種々の圧力での二酸化炭素加圧下での C153 の蛍光スペクトルのピークの時間変化。

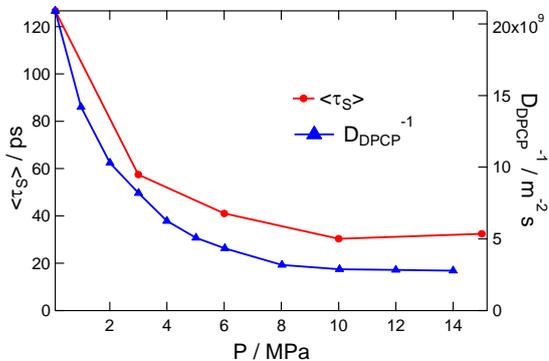


図 4. C 153 の平均の溶媒和時間と DPCP の拡散係数との相関。