

3P054

過渡回折格子法によるイオン液体の固液界面での分子ダイナミクスの研究

(京大院理)○岩田昂, 寺嶋正秀, 木村佳文

【序】 常温で液体の塩であるイオン液体は、従来の液体には見られない特異な性質を多く示す。特にイオン液体の界面では特徴的な構造が発達することが種々の実験結果で示されている[1]。こうした構造変化が界面での分子ダイナミクスにどのような影響を与えるのか非常に興味深い、これまであまり研究がおこなわれていないのが実情である。今回我々はイオン液体の固液界面での分子のダイナミクスを、全反射プローブによる過渡回折格子法(TG法)で観測する装置を立ち上げ、サファイア基盤とイオン液体との界面での分子ダイナミクスを観測する試みを行った。その結果、例えば液晶分子である MBBA の拡散による信号にバルクと界面で大きな違いが観測された。

【実験】 イオン液体には [BMIm][NTf₂]を用い、これに液晶分子である MBBA を溶かしたものをサンプルとして用いた(Scheme1 参照)。TG法では、二本のレーザーパルスにより溶液に過渡的な干渉縞を作り、縞の

光強度の強い部分でのみ分子を励起、反応させる。光反応によって生じる熱放出による熱分布や反応分子の分布が溶液中に屈折率の変調を生じ、ここ

にもう一本のプローブ光を入射すると回折が生じる。この回折光の強度の時間変化を調べることで、回折格子が熱拡散や質量拡散によって変化していく様子を調べることが可能となる。図1に今回用いた装置の概略を示す。励起光としてはナノ秒 Nd:YAG パルスレーザーの三倍波($\lambda_{ex} = 355\text{nm}$)、プローブ光として cw の He-Ne レーザー($\lambda_p = 633\text{nm}$)を用いた。サンプルはサファイアプリズムを通った励起光によって励起され、下からのプローブ光の回折光を測定することで、通常バルクの溶液の TG 信号を得ることができる。一方、プリズムとイオン液体の界面の全反射条件を満足するように横から

入射したプローブ光による回折光を調べることで、界面の TG 信号を得ることができる。今回の入射条件ではエバネッセント光のしみこみ深さは約 92nm と見積もられる。

【結果と考察】 図2に今回得られた典型的な界面 TG 信号を示す。上図が時間の速い領域、下図は遅い領域のものであり、上図には同じ条件でバルクの溶液で得られた信号も同時に示してある。この時間の速い領域の信号は光励起による熱放出による屈折率の時間変化をとらえたものであり、その減衰は熱拡散に由来する。バルクの信号の減衰は次式でよく再現される。

$$I(t) = \{a \exp(-t/\tau_{th}) + b\}^2$$

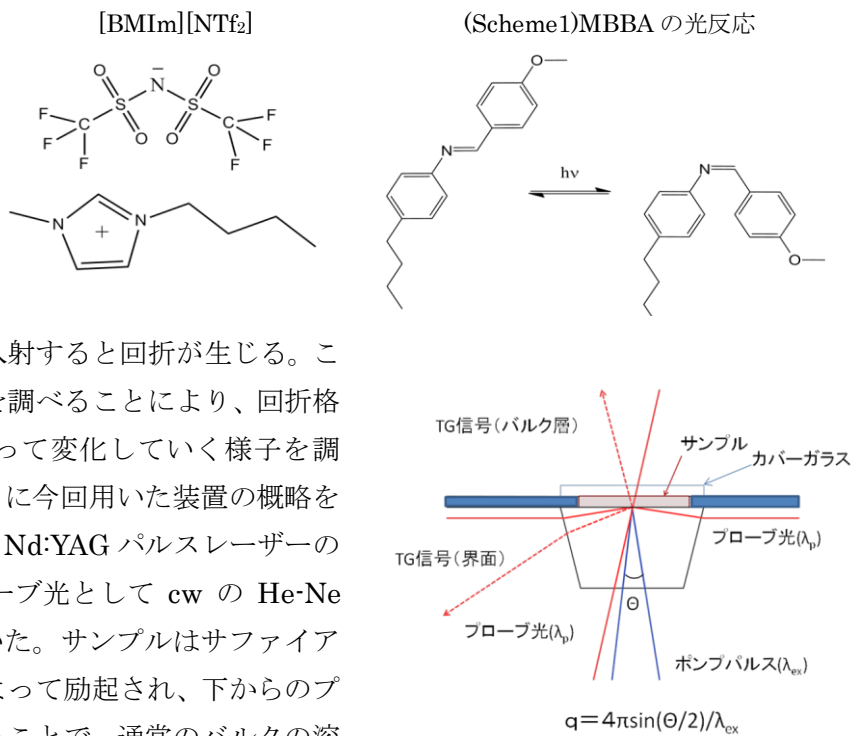


図1 界面測定用 TG 法装置

ここで、熱拡散係数(D_{th})は $D_{th}=1/(q^2\tau_{th})$ の関係がある。様々な q で τ_{th} を測定し、 τ_{th}^{-1} を q^2 にプロットした傾きから D_{th} を評価したところ、イオン液体のバルク中での熱拡散定数は $9.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と求めたが、これは文献値 ($5.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [2] と大きく異なる。これはサンプルの濃度が非常に高い(約 20wt%) ためと考えられる。また、界面の信号はバルク相に比べて非常に速く減衰していることがわかる。これはサファイアプリズムへと熱が流れているためだと考えられる。そこで界面付近からの TG 信号をバルク相への拡散とサファイアプリズムへの拡散を考慮した 2 指数関数で評価した。

$$I_{TG}(t) = \left\{ c \exp(-t/\tau_{th}) + d \exp(-t/\tau_{surf}) + e \right\}^2$$

解析の結果、速い減衰 τ_{surf} は q に依存せず、またメタノール、イオン液体でも同じような値になることがわかった。このことは、速い減衰がサファイアへの熱拡散であることを示している。サファイアプリズムへの熱放出速度は $1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と求めた。

遅い時間領域の TG 信号は MBBA のシストランス異性化反応による濃度分布の拡散による減衰を表す。シス体とトランス体の拡散係数の値が類似している場合、質量拡散による TG 信号は屈折率の寄与のみの場合次式で解析できる。

$$I_{TG}(t) = [f \exp\{-(D_m q^2 + k)t\}]^2$$

ここで k は MBBA の異性化の戻り反応速度である。

実際の界面の信号には熱レンズの効果が入ってしまっているため、それを補正して解析をおこなった。図 3 に様々な q について測定した TG 信号の減衰速度定数 ($\tau_m^{-1} = D_m q^2 + k$) を q^2 に対してプロットした。この傾きから拡散定数、切片から戻り反応速度を求めることができる。界面からの信号のばらつきが大きいため、正確な評価が難しいが、過去のメタノールとサファイア基盤の界面での測定結果によると、界面では拡散係数は大きくは変わらないが戻り反応速度が速くなることが示されている [3]。今回の我々の測定結果も、同様の解釈で説明することが可能である。図中の実線は同じ傾きで解析した結果であり、イオン液体では切片の値が明らかに大きい。この切片の大きさはメタノールと比較しても顕著であり、イオン液体の界面で界面特有の反応機構が助長されている可能性を示唆するものである。講演では、他の系での測定結果も含めてイオン液体の界面での分子ダイナミクスを議論する予定である。

参考文献 [1] 例えば T. Iwahashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19237 (2009).

[2] C. Frez *et al.*, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1250 (2006)

[3] M. Terazima, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 451 (1996).

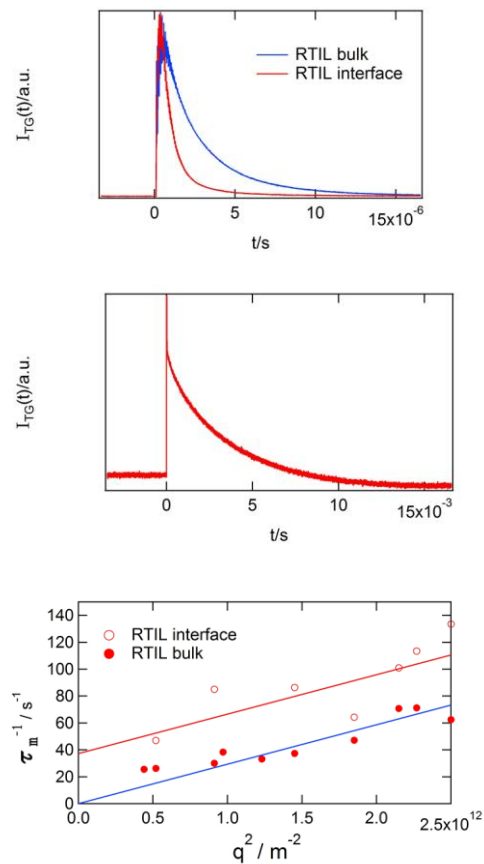


図 3 分子拡散速度定数の q^2 プロット