

2P015 イオン性液体のテラヘルツ誘電応答の探求

(阪大レーザーエネルギー学研究中心) ○山本晃司, 萩行正憲

【序】イオン性液体は、常温で液体となるイオン性の塩からなる物質である。イオン性液体は、非常に低い蒸気圧と高温に対する安定性およびイオン伝導性などの特性を持つため、グリーンケミストリーや電気化学デバイスへの応用の観点から、近年注目をあびている。本研究では、イオン伝導性に関するイオン性液体のダイナミクスに関する新たな知見を得るため、テラヘルツ時間領域分光法およびフーリエ変換遠赤外分光法を用いて、イオン性液体の低振動領域スペクトル ($5\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$) を測定した。これらの分光法の違いは、フーリエ変換遠赤外分光法では電場強度を測定するが、テラヘルツ時間領域分光法ではテラヘルツ電磁波の電場検出を行う点である。このため、テラヘルツ時間領域分光法では、一度の測定で屈折率と吸光係数（または消衰係数）を求めることが可能である。

【実験】図1(a)にテラヘルツ時間領域分光装置を示す。光伝導アンテナを用いて、テラヘルツ電磁波の発生および検出を行った。チタンサファイアレーザーからのフェムト秒パルス(80フェムト秒)をビームスプリッターで2つのパルスに分け、ひとつをテラヘルツエミッターに照射しテラヘルツ電磁波の発生を行った。エミッターは低温成長ヒ化ガリウム上に構成したストリップライン型アンテナであり、直流150Vのバイアスを印加している。テラヘルツ電磁波の検出は、もうひとつのフェムト秒パルスダイポール型アンテナに照射することにより行った。遠赤外領域の吸収測定は、フーリエ変換遠赤外分光器(FT-IR-665V, 日本分光)を使用した。

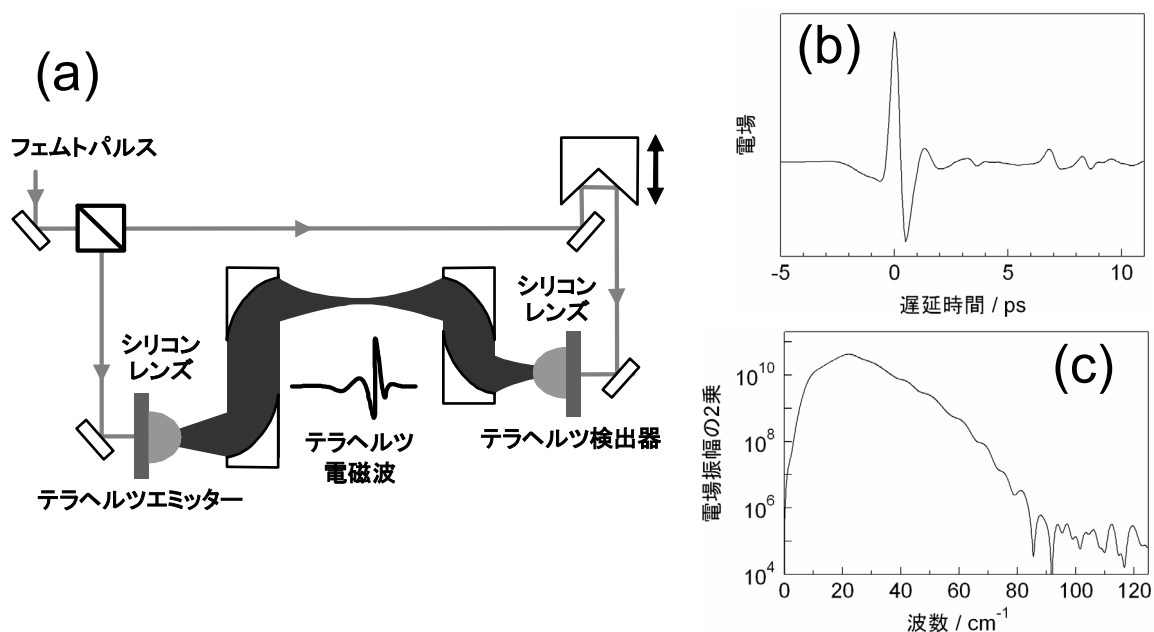


図1. テラヘルツ時間領域分光。(a)テラヘルツ時間領域分光装置の概略図。(b)テラヘルツ電磁波パルスの時間波形。(c)テラヘルツ電磁波のパワースペクトル(強度分布)。

【結果と考察】テラヘルツ電磁波パルスを図1(b)に示す。この時間波形は電場の時間変化で

あり、ピコ秒程度の数サイクル電磁波である。このような電磁波は広帯域電磁波であり、図 1 (c)に示すような強度分布を持つ。図 2 にイオン性液体（1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMImBF₄], 1-ethyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethanesulfonate [EMImCF₃SO₃]) のテラヘルツスペクトルを示す。テラヘルツ領域の屈折率は、双方とも負の分散を示す。この分散曲線は、テラヘルツ領域に誘電応答の存在を示唆している。図 2 (b)および(c)は、テラヘルツ領域の吸収があることを示している。また、遠赤外吸収スペクトル測定から、これらのイオン性液体の吸収は 200cm⁻¹ 付近でほとんど減衰している。屈折率の分散曲線とともに、吸収スペクトルにおいても、イオン性液体がテラヘルツ領域にブロードなバンドをもつことが示唆される。このエネルギー領域の応答は、緩和時間に換算してピコ秒オーダーに相当し、図 2 に示すテラヘルツスペクトルはイオン性液体の高速なダイナミクスを反映しているといえる。しかし、その応答強度は互いに異なっており、遠赤外吸収スペクトルにおいても、イミダゾリウムカチオンに由来する 520 cm⁻¹ のバンドピークが 3 cm⁻¹ の差を示している。これは、アニオンの違いによるカチオン周りの環境の相違を示唆している。講演では、アニオンおよびイミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖を変えたイオン性液体の低振動領域のスペクトルとの比較を行い、イオン性液体のイオン伝導に関する議論を行う。

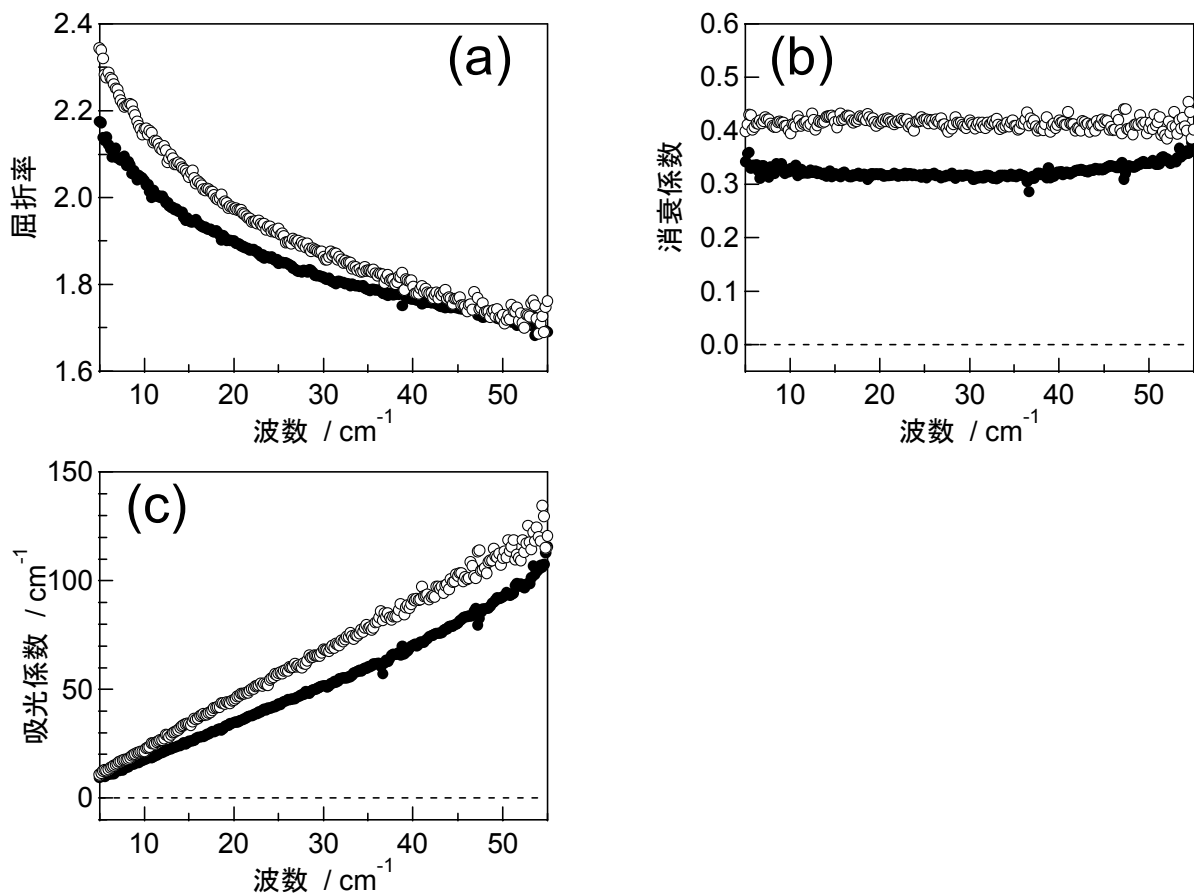


図 1. イオン性液体のテラヘルツスペクトル。(a)屈折率、(b)消衰係数、(c)吸光係数。○は EMImBF₄、●は EMImCF₃SO₃ を示す。