

テラヘルツ時間領域分光法によるイオン液体のダイナミクスの研究

(阪大レーザー研) ○山本晃司, 谷正彦, 萩行正憲

【序】 イオン液体とはイオンのみからなる液体であり、通常、融点が 100°C 以下のものをさす。イオン液体は従来の有機溶媒や電気化学溶液と異なる特性を有する。1992 年に空気・水に対して安定な有機イオン液体が合成 [1]されて以来、イオン液体の特性を利用した応用研究が活発に行われている。そのひとつが有機合成における反応溶媒としてイオン液体を利用したものであり、イオン液体の不揮発性・不燃性により容易に再利用が可能である。また、イオン液体の高イオン伝導性を利用して、2 次電池や湿式太陽電池への応用が検討されている。しかし、これまでのイオン液体の合成および応用研究と比較して、イオン液体を特徴付ける物理化学的研究は限定されたものであった[2]。本研究では、イオン液体におけるイオンのダイナミクスに関する描像を得ることを目的としており、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いて 3.3 cm^{-1} (0.1 THz) から 140 cm^{-1} (4.2 THz) におけるイオン液体の低振動数モードを調べた。

【実験】 イミダゾリウム塩をカチオンとするイオン液体の THz-TDS の測定を行った。カチオンは、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EtMIm⁺)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (BuMIm⁺) である (図 1)。また、中性分子である 1-メチルイミダゾール (MIm), 1-エチルイミダゾール (EIm) と 1-ブチルイミダゾール (BIm) (図 1) の測定を行った。

光伝導アンテナをテラヘルツエミッターおよび検出器として用いて、自己モード同期チタンサファイアレーザーからのフェムト秒パルスを入射器・検出器に照射することにより THz-TDS 測定を行った。シリコン板 (厚さ: 3 mm) を窓とするセルを用いて、厚さ 50 から 500 μm の試料の測定を行った。

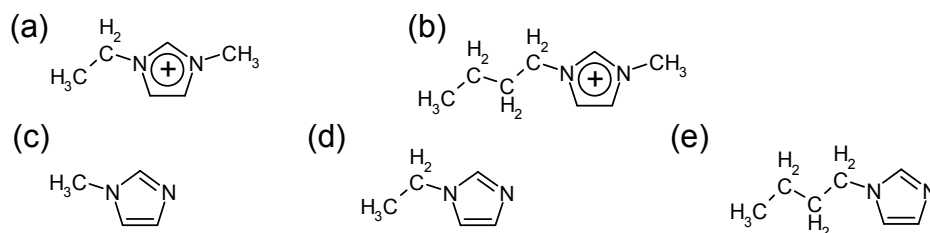


図 1 イオン液体を構成するイミダゾリウム塩[(a), (b)]と中性分子の 1-アルキルイミダゾール[(c)-(e)]。

【スペクトル分解】 ランジュバン振動子は、分子間振動やライブラレーションに起因するバンドを記述することができる。デバイ緩和およびランジュバン振動子の誘電応答関数は(1)および(2)で表すことができる。

$$\varepsilon''(\tilde{\nu}) = \Delta\varepsilon \frac{2\pi c \tilde{\nu} \tau}{1 + (2\pi c \tilde{\nu} \tau)^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon_j''(\tilde{\nu}) = \frac{\langle M_j^2 \rangle}{3\varepsilon_0 h c V} \left(1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}} \right) \frac{\frac{\gamma_j}{2\pi c} \tilde{\nu}_j^2}{(\tilde{\nu}_j^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \left(\frac{\gamma_j}{2\pi c} \right)^2 \tilde{\nu}^2} \quad (2)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は波数 (cm^{-1})、 c は真空中の光速、 τ は誘電緩和時間、 ε_0 は真空の誘電率、 h はプランク定数、 V は体積、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 j は振動子の指数、 $\langle M_j^2 \rangle$ は双極子揺らぎ、 $\tilde{\nu}_j$ は振動子の振動数 (cm^{-1})、 γ_j はダンピング定数である。ランジュバン振動子は、 $\tilde{\nu}_j$ と γ_j の比によって、アンダーダンパなモード ($(\gamma_j/2\pi c)/2\tilde{\nu}_j < 1$) からオーバードアンパなモード ($(\gamma_j/2\pi c)/2\tilde{\nu}_j > 1$) を記述することができる。テラヘルツ領域の誘電率虚部 (ε'') を誘電応答関数(1)および(2)を用いてスペクトル分解を行った。

【結果と考察】 アルキルイミダゾールはブロードなテラヘルツ吸収スペクトルを示す (図 2(a))。吸収強度とスペクトル線形はアルキル鎖の長さに依存するが、これらのスペクトルはひとつのデ

バイ緩和と3つのランジュバン振動子を用いて再現することができる(図2(b))。振動子の振動数は、 $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 90\text{ cm}^{-1}$ であり、アルキルイミダゾールのライブラレーションに対応していると考えられる。また、 $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ の振動子はオーバーダンパなモードであり、他の2つはアンダーダンパなモードである。

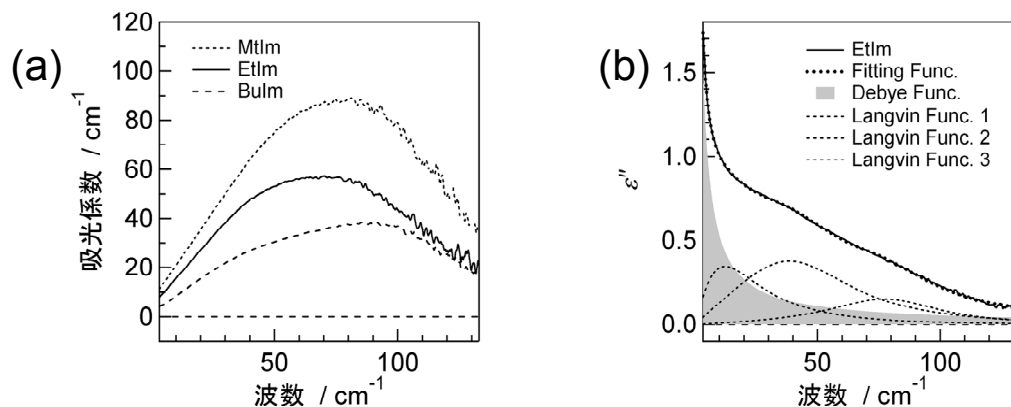


図2 1-アルキルイミダゾールの吸収スペクトル(a)。EtImの誘電率虚部のスペクトルとそのスペクトル分解(b)。

図3(a)はイオン液体のテラヘルツ誘電率スペクトルを示す。これらのスペクトルは、アルキルイミダゾールのスペクトルよりも構造を持ったスペクトルを示し、高波数側ではアニオンの種類に強く依存している。ひとつのデバイ緩和と6つのランジュバン振動子を用いてこれらのスペクトルを最もよく再現することができる(図3(b))。イオン液体の 30 cm^{-1} と 60 cm^{-1} のモードは、アルキルイミダゾールの低波数の2つのバンドと対応し、振動数とダンピング定数がよく一致する。従って、イオン液体の低振動数モードのうちこれらのふたつのモードは、イミダゾリウムカチオンのライブラレーションに由来するものと考えられる。アニオンに種類に強く依存する高波数側のバンドはアンダーダンパなモード、つまり、振動減衰するモードに起因する。このことは、アニオンの動きが自由ではなく、カチオン-アニオン相互作用によって強く制限されていることを示唆する。テラヘルツ領域のモードに対する描像から、イオン液体における伝導性のメカニズムは、ドルーデモデルで記述できるような自由な荷電粒子の動きによるものではなく、動きが制限された拡散的/ホッピング的伝導によるものであることが示唆される。

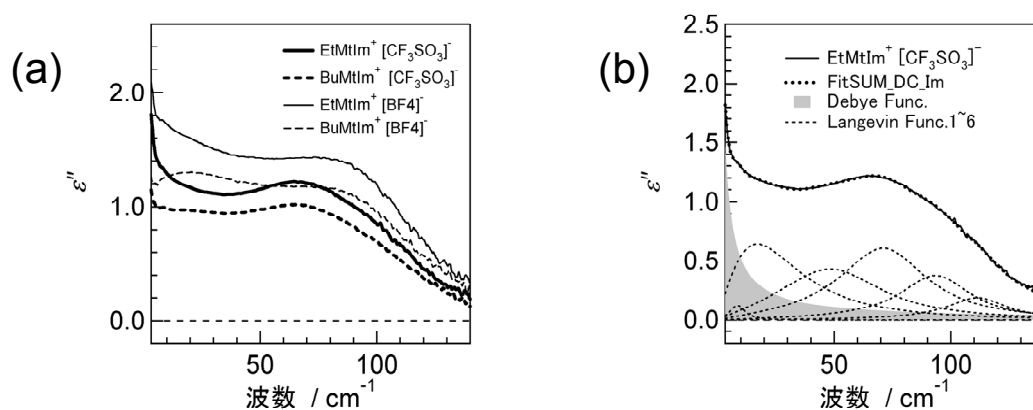


図3 イオン液体の誘電率虚部のスペクトル(a)。EtMtlm⁺ [CF₃SO₃]⁻のスペクトル分解(b)。

参考文献

- [1] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids," J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1992, 965-967.
- [2] P. Wasserscheid and T. Welton, "Ionic liquids in synthesis" Wiley-VCH, 2003.