

イオン液体のテラヘルツバンドの温度依存性

(阪大レーザー研) ○山本晃司, 谷 正彦, 萩行正憲

【序】 1 テラヘルツ(= 1 THz)とは 10^{12} ヘルツであり、エネルギー単位で表すと、 33.36 cm^{-1} に等しい。テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)では電場($E(t)$)を測定するため、テラヘルツ波の位相および振幅の情報を利用することができ、 3 cm^{-1} から 140 cm^{-1} の複素誘電率($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$)を一度に導出することができる。テラヘルツ領域は、凝縮相における分子の集団的な低振動数モードや固体におけるフォノンモードがあらわれる振動数領域であり、分子間相互作用と分子間の構造、そしてそのダイナミクスと密接に関係している。イオン液体はイオンのみからなる液体であり、イオン液体は従来の有機溶媒や電解質溶液と異なる特性を有する。その特徴として、液体であるにもかかわらず微視的構造の存在が示唆されている。筆者らは、常温におけるイオン液体の THz 誘電スペクトルに、通常の液体では明確に観測されない振動モードが存在すること、そして、これらのモードが分子間振動に起因し、局所構造に由来することを示唆した。本研究では常温におけるイオン液体の低振動数モードの存在をより明らかにするため、イオン液体の THz 誘電スペクトルの温度依存性を測定し、密度汎関数法による振動解析との比較を行った。

【実験】 本研究で使用した THz-TDS 装置を図 1 に示す。テラヘルツ波パルスの発生および検出は、光伝導アンテナ素子を用いて行った。この素子は、半導体基板上に構成した金属電極から成るアンテナ構造をもつ。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(100 フェムト秒)をビームスプリッターで 2 つに分け、それぞれ THz 発生器と

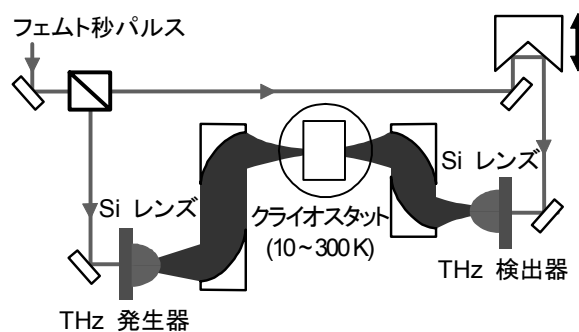


図 1 テラヘルツ時間領域分光装置の概略図

THz 検出器に照射する。自動ステージによって、ふたつにフェムト秒パルスの到達時間に遅延を与えて、THz 波パルスをサンプリング検出する。空間伝播する THz 波を用いて試料に非接触で THz-TDS を行うため、THz スペクトルの外部パラメーター依存性を比較的容易に測定することができる。本研究では、クライオスタットを THz 波の集光位置に配置し、THz スペクトルの温度依存性 (10~300 K) を測定した。

【結果と考察】 図 2 に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ($\text{EMI}_m+\text{BF}_4^-$) の THz 誘電スペクトルとそのスペクトル分解を示す。スペクトル分解には、誘電緩和および振動モードとして、それぞれデバイ型緩和関数とブラウニアン振動子型関数を用いた。図 2 の $\text{EMI}_m+\text{BF}_4^-$ の THz 誘電率虚部スペクトルでは、実測のスペクトルからデバイ緩和成分 ($\tau = 4 \text{ ps}$) を差し引いたものを示している。室温液体状態では、4 つの振動数モード ($28, 57, 82, 101 \text{ cm}^{-1}$) を用いてスペクトルを再現することができた。特に、 $57, 82, 101 \text{ cm}^{-1}$ の振動モードは振動減衰するモードであり、分子内または分子間の低振動モードであると推定される。図 2(b) の $\text{EMI}_m+\text{BF}_4^-$ の 250 K (凝固点 = 288 K) のスペクトルでは液体状態で観測されたピコ秒領域の緩和成分が消失し、

スペクトル線形も急激な変化が観測されており、試料が凝固したものと考えられる。250 Kにおける誘電率虚部スペクトルは、30, 50, 80, 120 cm^{-1} にバンドがあらわれており、スペクトル分解により得た室温液体状態における低振動数モードとよく一致している。つまり、液体状態において、固体における低振動数モードが存在していることを強く示唆する。さらに、低温に下げた複素誘電率スペクトルを図 3(a)に示す。4つの各バンドは、温度の降下に従ってバンドがシャープになり、高周波数側にシフトし、複数のバンドに分裂する。振動モードの由来を明らかにするため、カチオン-アニオン2量体の密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G(d)) による振動数計算との比較を図 3(b)に示す。3つの2量体の安定化構造のうち、そのひとつ (挿入図) とその誘電率虚部スペクトルを示す。計算から求めた誘電率虚部スペクトルは、計算から得られた赤外強度と実測の密度から求めたものであり、それ以外の任意の因子を使用していない。結晶方向や結晶の均一性を制御していないため、厳密な比較を行うことは困難であるが、計算結果はテラヘルツ領域にイオン間振動モードが分布することを示し、その振動モードのスペクトル強度が比較的良く実験スペクトルを再現している。EMIm⁺のみの計算から得られた誘電率虚部スペクトル (図 3(c)) は、カチオンの内部振動モードのみに起因する誘電率虚部への寄与が非常に小さいことを示している。つまり、EMIm⁺BF₄⁻の誘電率虚部スペクトルは EMIm⁺BF₄⁻のイオン間の振動に起因していることが分かる。真空中のカチオン-アニオン2量体の計算結果であるため、振動モードが実測よりも高周波数にシフトしていることが予想される。このため、実測スペクトルとの不一致が見られるものと考えられる。

【まとめ】室温・低温における EMIm⁺BF₄⁻の誘電率虚部スペクトルの比較から、液体状態でも固体のフォノンモードに密接に関係する振動モードが存在すること、そして、THz 誘電率虚部スペクトルではイオン間モードによるバンドがあらわれることを示した。低振動数モードの解析の詳細については、当日に議論する。

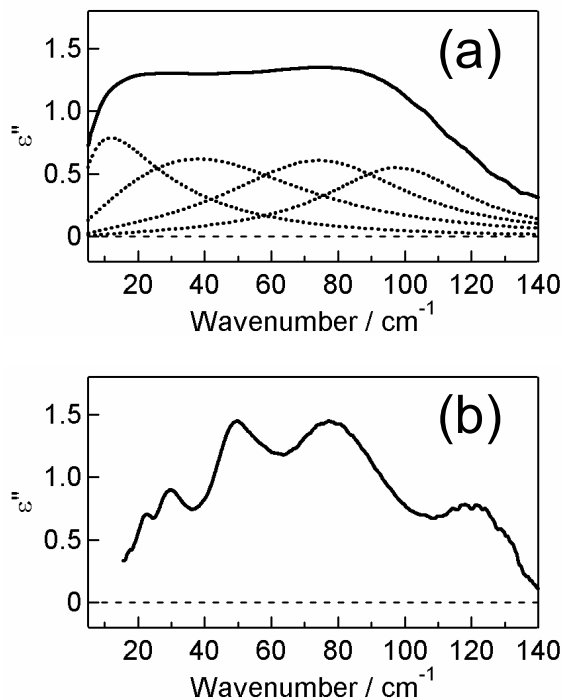


図2 EMIm⁺BF₄⁻の THz 誘電率虚部スペクトル。(a)室温。実線：誘電緩和成分 ($\tau = 4$ ps) を差し引いたもの。点線：ブラウニアン振動子型バンド。(b) $T = 250$ K。

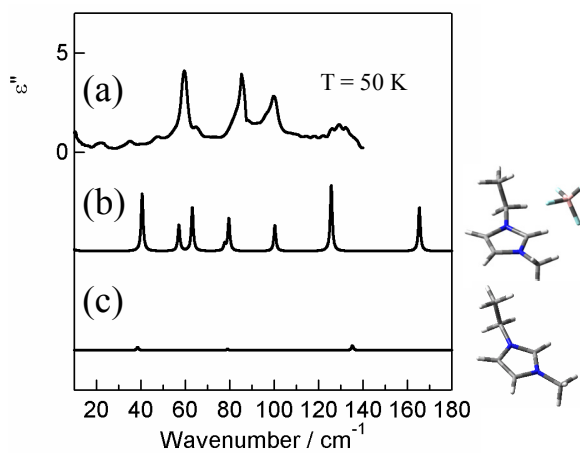


図3 EMIm⁺BF₄⁻の誘電率虚部スペクトルとは密度汎関数法による振動解析との比較。(a) $T = 50$ Kの実測スペクトル。(b) EMIm⁺BF₄⁻2量体の計算スペクトル。(c) EMIm⁺単量体の計算スペクトル。