

過渡回折格子法による常温イオン液体の構造緩和過程に関する研究

(京大院理*, 京大 IIC**) ○福田将典*, 木村佳文**, 寺嶋正秀*

【序】常温イオン液体（イオン液体）とはイオンのみから構成されているにも関わらず、常温において液体で存在する一連の有機塩の総称で、その特異的な物性に関してさまざまな研究が精力的になされている[1]。これまでの研究からイオン液体では局所的な構造をもった部位が存在するドメイン構造をとっているのではないかと示唆されている。我々はこれまでこのイオン液体中での光励起分子のエネルギー緩和研究を、過渡回折格子(TG)法による音響信号の解析を通して進めてきた。その結果、イオン液体では、溶質分子のエネルギー散逸に伴いイオン液体の構造緩和が誘起されることを明らかにしてきた。われわれの観測した構造緩和がいわゆるドメイン構造と結びつくものなのかどうかという点は非常に興味深い。今回我々は、このイオン液体の構造緩和の詳細を検討するために、イオン液体の音波物性の詳細な検討を試みた。溶液中に伝わる音波の周波数領域に振動緩和過程や構造緩和過程が存在すると、その速度が周波数によって変化する[2]。このような音速分散の現象はこれまで、通常の分子性液体や過冷却液体、ガラス等で詳細に調べられているが、イオン液体に関しては低周波での音速がいくつか報告されているのみで緩和現象についてはほとんど検討されていない。本研究では、TG法により、イオン液体中での MHz 領域と GHz 領域での音速を求め、その違いから構造緩和現象を検討した。

【実験】熱放出のプロープ分子として、マラカイトグリーンを用いた。イオン液体としては、イミダゾリウム系のイオン液体として、[EMIM][BF₄], [BMIM][BF₄], [BMIM][NTf₂], [BMIM][PF₆], [BMMIM][BF₄], また4級アンモニウム系のイオン液体として[DEMMN][NTf₂] (関東化学)の6種類を検討した。サンプルはいずれもマラカイトグリーンを溶かした (~1 mmol dm⁻³) のち、真空で2時間精製した。

TG法では、二本のレーザーパルスを、サンプル溶液上に照射することにより過渡的な回折格子を作る。その結果、光の強め合っているところでより多くの励起分子ができ、エネルギー失活により溶媒が熱としてエネルギーを受け取る。すると溶媒の熱膨張により干渉縞に沿って過渡的に音波が発生する。この音波による媒体の振動を Bragg 条件を満たすように入れたプロープパルスの強度をモニターすることにより捉えることができる。この音波の周期を詳細に解析することにより溶媒の音速を決定することができる[3]。さらに交差角を変えることにより音波の周波数を変えることができる。高周波の測定には、励起光としてフェムト秒の光源(スペクトラフィジクス製 Spitfire, 390 nm, 200 nJ, 1 kHz, 100 fs)、プロープ光として基本波の 780nm を用いた。低周波での測定は励起光としてナノ秒の Nd:YAG レーザーの二倍波 (532nm)、プロープ光として Cw の半導体レーザー (780nm) を用いた。いずれの実験も試料は 1mm セルに封入し、25°Cで測定した。

【結果および解析】図1に BMIM NTf₂ 中での TG 信号およびフィッティングカーブを示す。光励起後、 τ_{temp} の時定数で溶媒の温度上昇および τ_R の時定数でイオン液体の構造緩和が起こるとすると TG 信号は以下の式で表せる[4]。

$$I_{TG}(t) \propto \left[\frac{(1/\tau_R - D_{th}q^2)(c_0^2/c_A^2\tau_R - 1/\tau_{temp})}{(D_{th}q^2 - d_a)^2 + q^2c^2} \left[\left\{ \left(\frac{D_{th}q^2 - d_a}{qc} \right) \sin(qct) - \cos(qct) \right\} \exp(-d_a t) + \exp(-D_{th}q^2 t) \right] \right. \\ \left. + \frac{(1/\tau_R - 1/\tau_{temp})(D_{th}q^2 - c_0^2/c^2\tau_R)}{(1/\tau_{temp} - d_a)^2 + q^2c^2} \left[\left\{ \left(\frac{1/\tau_{temp} - d_a}{qc} \right) \sin(qct) - \cos(qct) \right\} \exp(-d_a t) + \exp(-t/\tau_{temp}) \right] \right. \\ \left. + \frac{(1/\tau_R - c_0^2/c^2\tau_R)(1/\tau_{temp} - D_{th}q^2)}{(c_0^2/c^2\tau_R - d_a)^2 + q^2c^2} \left[\left\{ \left(\frac{c_0^2/c_A^2\tau_R - d_a}{qc} \right) \sin(qct) - \cos(qct) \right\} \exp(-d_a t) + \exp(-c_0^2 t/c^2\tau_R) \right] \right]^2$$

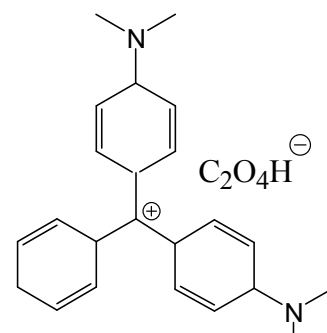


図1. マラカイトグリーン⁺の構造式

ただし、 D_{th} , q , d_a , c , c_0 はそれぞれ熱拡散定数、格子波数、音波減衰定数、測定周波数での音速、低周波極限での音速である。解析ではまずすでに音速の分かっているエタノールおよびアセトニトリル溶媒中での信号の解析から q を決定し、RTILs での解析ではそこで得られた q の値を利用して信号の最適化を行った。原理的にはフィッティングにより構造緩和時間 τ_R を求めることができ、おおむね 100 ピコ秒程度となったが、フィッティングパラメータが多いためその誤差が大きく、今回の測定だけで正確に評価することは困難であった。

一方、MHz 程度の低周波での信号は τ_{temp} , $\tau_R \ll qc \ll D_{th} q$ であるので

$$I_{TG}(t) = C \{1 - \cos(qct) \exp(-d_a t)\}^2$$

(C : 定数) により信号を近似することができる。実際の測定ではレーザーの交差角が非常に小さいために、散乱光による信号がのっており、それをバックグラウンドとして差し引いて上記の式でフィットを行った。この際も高周波数の場合と同様にエタノールでの音響信号の解析から q を決定し、イオン液体のデータのフィッティングより得られた周波数から音速を決定した。

【考察】表 1 に高周波(10.5GHz)と低周波(59.7MHz)での音速を示す。いずれのイオン液体についても高周波数で音速が速くなっていることが分かり、イオン液体では GHz 領域で構造緩和があることが分かった。構造緩和は動粘性の緩和現象であることから予想されるように、RTILs の粘性と音速比に相関が見られ、高粘性の RTILs ほど音速比が大きくなっている。講演時では音速分散についてより詳細な解析とともに、RTILs の構造緩和時間について定性的に検討する。

【謝辞】この研究を支援していただいている科学研究費特定領域研究「イオン液体の科学」(No.17073012)に感謝します。

【参考文献】

- [1] Tom Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; WILLY-VCH-Verlag: Weinheim, 2003
- [2]. N. P. Ernstring et al, *J. Chem. Phys* **115**, 3256 (2001)
- [3]M. Terazima et al, *J. Chem. Phys.* **109**, 603 (1998)
- [4] M. Fukuda et al, *J. Mol. Liq.* in press

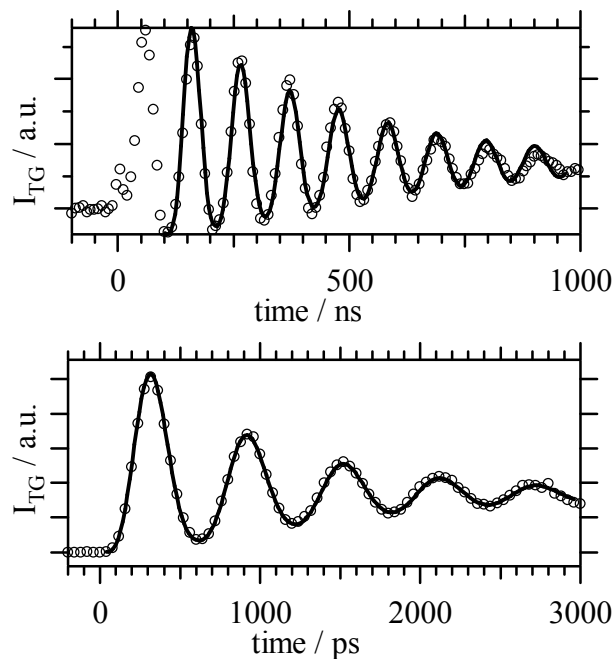


図 2 MG/[BMIM][NTf₂]の TG 信号。
(上)59.7MHz (下)10.5GHz

表 1 RTILs 中の 59.7MHz および 10.5GHz での音速および音速比

Solvents	$c_{59.7\text{MHz}}$ m sec ⁻¹	$c_{10.5\text{GHz}}$ m sec ⁻¹	$c_{10.5\text{GHz}} / c_{59.7\text{MHz}}$	粘度 cP
[DEM MN][NTf ₂]	1282	1398	1.09	120
[EMIM][BF ₄]	1656	1701	1.03	33
[BMIM][BF ₄]	1552	1759	1.13	92
[BMIM][NTf ₂]	1238	1320	1.07	45
[BMIM][PF ₆]	1433	1672	1.17	240
[BMMIM][BF ₄]	1670	1910	1.14	464

イオン液体の名称

DEM MN : N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium

EMIM : 1-ethyl-3-methylimidazolium

BMIM : 1-butyl-3-methylimidazolium

BMMIM : 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium

NTf₂ : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

ES : ethyl sulfate

BF₄ : tetrafluoroborate

PF₆ : hexafluorophosphate