

イオン液体中における過渡ラジカルの並進拡散ダイナミクス

(京大院・理¹, 京大 IIC²) 西山 嘉男¹, 福田 将典¹, 木村 佳文², 寺嶋 正秀¹

[序] カチオンとアニオンの両イオン種からなるイオン液体は、通常の分子性液体とは多くの面で異なる性質をもつことで、近年注目されている。イオン液体はその構造からわかるように電気伝導性を有する。そのため電池やコンデンサなどのデバイスへの応用が研究されており、それと関連してイオン液体中での溶媒イオンそのものや溶質として溶かしたイオンなどの拡散ダイナミクスは非常によく研究されている。一方で電氣的に中性な分子のイオン液体中での拡散は、非常に強い溶媒のクーロン相互作用が溶質分子の拡散係数にどのような影響を与えるかという点で非常に興味深い。

我々はこれまで過渡回折格子(TG)法を利用して、イオン液体中での中性分子の拡散過程の研究を進めてきた。たとえばジフェニルシクロプロペノン(DPCP)の光解離反応で生じるCOやジフェニルアセチレン(DPA)および親分子のDPCPの拡散係数をTG法により測定し、イオン液体中では電荷との相互作用でDPCPとDPAの拡散係数に違いが生じることを示してきた。

溶媒分子の電荷と溶質分子の拡散という観点から見ると、反応中間体ラジカルのイオン液体中での拡散は非常に興味のある対象である。たとえばベンゾフェノン(BP)の光励起によっておこる水素引き抜き反応で生成されるケチルラジカルは、親分子に比べて拡散係数が2~4倍遅くなることが知られているが、この要因はMoritaらの*ab initio*計算によって、溶媒の電荷揺らぎの効果がラジカル拡散を遅くしていることが示されている。そのため、カチオンとアニオンの両電荷が散在しているイオン液体中ではこの効果がより大きくなることが期待され、本研究ではこの点を明らかにするためにTG法により種々のイオン液体中におけるベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)分子の拡散係数を測定し、それに対する考察を行った。

[実験] TG法の原理を以下に示す。図1のようにサンプルに2本のpump光を交差させることで、光の干渉縞を作り、それに伴って励起分子の濃度勾配が生成する。そこへ、Bragg条件を満たすようにprobe光を照射し、出てくる回折光の時間変化をモニターする。本研究では、pump光にNd:YAGの3倍波(355nm)を、probe光にHe-Neレーザー(633nm)を用いた。サンプルとして用いたイオン液体の詳細は図3のキャプションに記してある。イオン液体はBPを溶かした後に真空ラインにて二時間以上脱水した後フィルタリングしてTG測定に利用した。イオン液体の粘度はTG測定後、粘度計にて測定した。

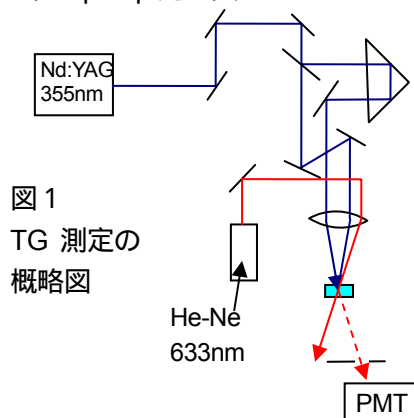


図1
TG測定の概略図

[結果] 図3は、代表的なイオン液体である[BMIM][PF₆]₂中におけるBPのTG測定の結果である。

まず、はじめの数μsの間に、BPの三重項からの水素引き抜き反応を示す立ち上がりをともなった溶媒の熱グレーティングによる大きな信号が熱拡散により減衰する様子がみられ、その後3成分の拡散の寄与が観測された。この3成分の信号は、符号と信号減衰の時間スケールから最後の2成分がBP、BPKに相当することがわかった。この信号の様子は通常の分子性液体中のものと同様であり、イオン液体中でも同じ反応プロセスがすすんでいることがわかった。また、今回測定をおこなったほかのイオン液体の場合も同様の信号が得られた。これらの信号を解析するにあたって、熱拡

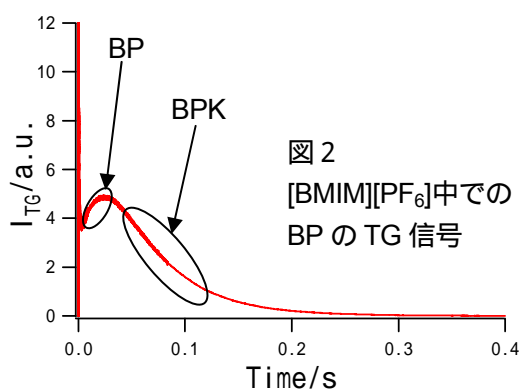


図2
[BMIM][PF₆]₂中でのBPのTG信号

散以降の，3成分については以下の式

$$I_{TG} = (\Delta n_{un} \exp(-k_{unt}) + \Delta n_{BP} \exp(-k_{Bpt}) + \Delta n_{BPK} \exp(-k_{BPKt}))^2$$

で fit し，種々の格子波数ベクトル q の二乗に対して得られた時定数を plot することで拡散係数を求めた。図3に[BMIM][PF₆]の場合の q^2 プロットを示す。いずれの成分も原点を通る直線によく再現され，その傾きからそれぞれの拡散係数を決定することができた。

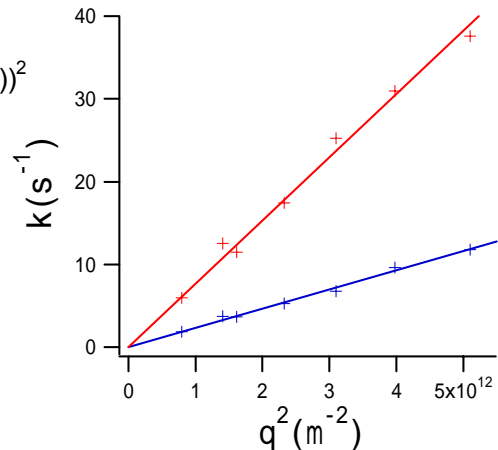


図3 [BMIM][PF₆]中での BP および BPK の拡散による信号の減衰速度定数の q^2 プロット

[考察] 図4(a)に今回測定をおこなったイオン液体と，通常の液体中での BP および BPK の拡散係数の溶媒粘度依存性をしめす。図に示されるようにイオン液体から通常の溶液までラジカルの拡散係数は $1/\eta$ の相関にのることがわかった。一方で親分子のほうは必ずしも溶媒粘度とよい相関を示しておらず，分子間相互作用の違いが拡散係数の粘度依存性に非常に大きな変化をもたらしていることがわかる。このことは両者の比 ($D_r = D_{BP}/D_{BPK}$) をとった図4(b)に顕著に示されている。一般に，イオン液体のほうが通常の溶媒と比較してラジカルと親分子の拡散係数の比が大きくなる。このことは当初期待したことであるが，たとえばイオン液体の電荷密度と比較してもよい相関はえられず，電荷揺らぎがラジカルの拡散を遅くしているとは現時点ではいえない。傾向としては粘度が大きいイオン液体ほどその比が大きくなるように見受けられる。またアニオンに対する依存性も見られる。今後その違いの詳細について検討していく予定である。

[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。

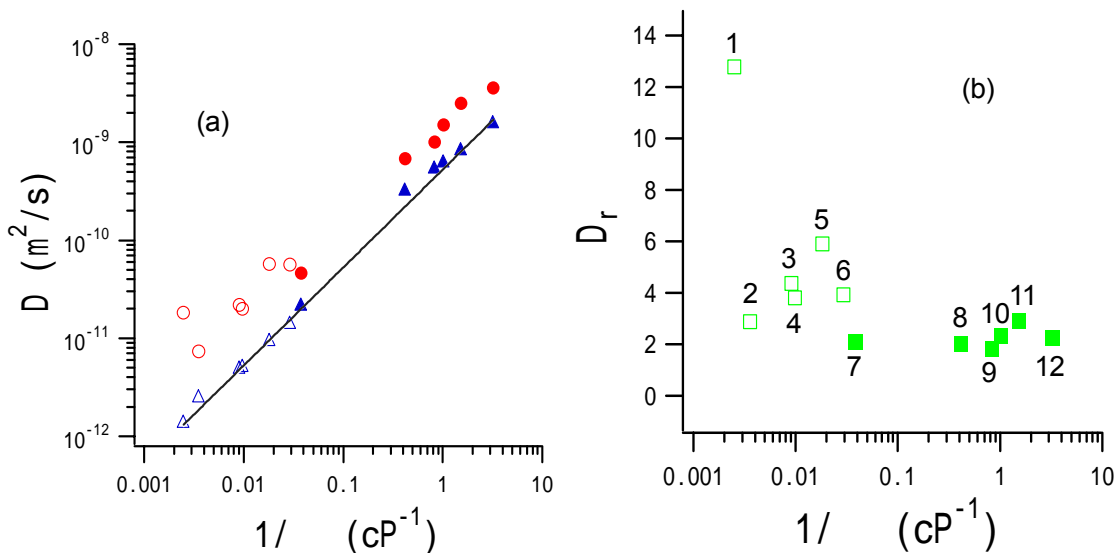


図4 . (a)BP および BPK の拡散係数の粘度依存性。塗りつぶし：通常の液体。白抜き：イオン液体。赤BP。青BPK。(b) 拡散係数の比の粘度依存性 1:[THTDP][TFSI], 2:[BMIM][PF₆], 3:[BMIM][BF₄], 4:[ABIM][BF₄], 5:[EMIM][BF₄], 6:[BMIM][TFSI], 7:squalane, 8:2-propanol, 9:ethanol, 10:cyclohexane, 11:benzene, 12:hexane

注： THTDP: Trihexyl(tetradecyl)phosphonium, TFSI: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BMIM: 1-butyl-3-methylimidazolium, ABIM: 1-allyl-3-butylimidazolium, EMIM: 1-ethyl-3-methylimidazolium

[1] M.Terazima et al., J.Phys.Chem., 97, 13387(1993)

[2] A.Morita et al., J.Chem.Phys., 108, 6809(1998)