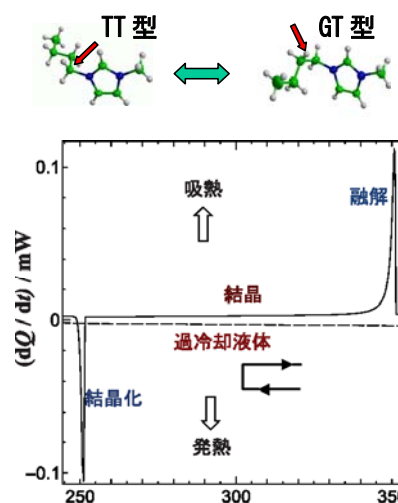


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-5. イオン液体
小項目	3-5-3. 熱物性 (凝固融解過程)

概要 (200字以内)

イオン液体は、『新奇な液体』と呼ぶに相応しい特異な性質を有している。「なぜ融点が高いのか?」「なぜ結晶になり難いのか?」の疑問に対し、凝固・融解過程の超高感度熱測定が解答の一つを与えてくれる。その結果、イオンのコンフォメーション変化と凝固・融解が連動していること、これが結晶化し難くしている一因であること、 $10^{12} \sim 10^{14}$  個のイオンのドメイン構造の存在が特異な熱物性を支配していることが明らかになった。



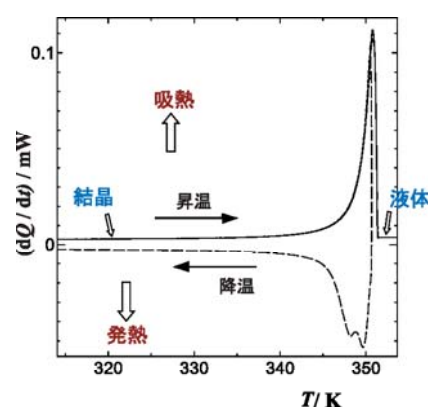
現状と最前線

多くのイオン液体において、数  $10 \sim 100$  Kにもわたる過冷却状態が存在し、 $10$  K以上の温度領域にわたる前駆融解現象、非平衡な液体を暗示するような長時間の構造緩和現象などが観測されている。熱履歴によって熱挙動は様々に変化し、イオン液体は記憶を持った物質ともいえる。また、試料に依っては、同時に作った単結晶ですら一つ一つの融解や凝固などの熱挙動が異なるなど、個性を持った単結晶とその液体ともいえる。このように、イオン液体は熱物性の面でも非常にユニークな顔をのぞかせている。

butyl-methyl-imidazolium ion ( $[bmim]^+$ ) の Br 塩の結果を代表例として紹介する。これらは、超高感度示差熱 (DSC) 測定、コンフォメーション変化に敏感なラマン散乱による振動スペクトル解析、および結晶構造解析の結果を総合的にまとめたものである。  $[bmim]Br$  の熱物性の奇妙な振る舞いは、図 1 に示すブチル基の C7-C8-C9 が TT か GT か (T : trans, G : gauche) かのコンフォメーションの変化と密接に関係している。コンフォメーションの違いは、振動スペクトルで検知することができる。液体状態では、TT と GT の両コンフォメーションが混じっているが、GT 型のみが結晶として単離される。

図 1 に  $[bmim]Br$  の DSC トレースを示す。360 K で液体状態にしてから、 $1$  mK/s の速度で 225 K まで温度を下げていき、 $1$  mK/s で昇温させたものである。降温時では何も起こらないが、昇温時に約 250 K で凝固が起こり、約 350 K で融解が起こる。この結果は過冷却状態が安定に存在し、結晶になり難いことを示している。すなわち、降温方向では、結晶化に必要な活性化エネルギーが得られないまま凍結し (結晶でもガラスでもない)、昇温プロセスでは試料の一部に不均一な熱ゆらぎが生じ、これがトリガーとして結晶化が起こるわけである。

10K程度にわたる前駆融解現象が観測される。通常では、いったん融解が始まると後戻りできないが、前駆融解過程の途中で温度を下げる実験を試みた。図2は、融解のピークにいたる直前に温度を下げる方向に変化させた場合のトレースである。奇妙なことに、ピークが2つに割れる。結晶ではGTのコンフォメーションをとり、液体状態ではGTとTTの混合物である。すなわち、前駆融解領域で、butyl基の一部がTTに変わりlocal meltingが起こっていると結論される。この状態で、温度を下げるとGTのコンフォメーションのイオンはすぐに結晶格子を作れる（高温側にピーク）が、TTに変化したものは、GTに変わってから結晶化するので時間がかかる（低温側のピーク）。[bmim]Brの前駆融解現象は、butyl基のコンフォメーションの協同的変化と融解が連動して起こっているためである。



さらに前駆融解現象を詳細に調べるために、0.02mK/s（1K上昇させるのに14時間！）の昇温速度で実験を行ったところ、非常にnoisyなDSCトレースとなった。これは単なるノイズではなく、以下のように解釈される。すなわち、試料中の一部分に熱的に不均一な領域ができ、local meltingが起こる。融解は吸熱現象であり、周辺から熱を奪いすぎたことにより、融解しかけた一部が冷却し結晶化が起こる。結晶化により、また熱が発生し融解が進行する。この融解現象をリズム的に繰り返しながら全体として溶けていく。細かい熱の出入りは、この繰り返しを観ているものである。酸化還元反応が行きつ戻りつする化学反応として、Zhabotinsky反応が有名である。イオン液体の融解過程で見出されたこの初めての現象は、相変化におけるリズム的現象である。このような現象が見出されたのは、[bmim]Brの融解過程が数十秒オーダーのスローダイナミクスに支配されているためと言える。

超高感度DSCを用いて結晶 ⇄ 液体の相変化に焦点をあてた研究として、[bmim]Brを例として紹介した。結晶でもlocal meltingが存在し、また液体になっても微結晶的な部分構造が保持されていることを想像させる現象がとらえられている。例として示した[bmim]Brに限らず、イオン液体の結晶および液体は、我々が通常のご概念として持っている結晶や液体のイメージと異なるのかも知れない。すなわち、非平衡の結晶あるいは非平衡の液体といえる。これは、構造変化する緩和時間が十分長いことに帰せられるであろう。長い緩和時間は、多くのイオンが協同的に相互作用して相変化をしていることに対応している。このようなメゾスケールの構造変化およびそれに伴う熱の出入りは、超高感度熱測定で検出可能であり、このようなスローダイナミクスを追うのに、熱分析が威力を発揮するといえる。

【参考文献】西川恵子「熱物性からみたイオン液体」現代化学, 2007年3月号(東京化学同人)

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
より多くのイオン液体の熱物性の測定。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
明らかにされた熱物性を基づいたイオン液体の機能性媒体としての実用化。  
イオン液体が持つ記憶と個性を制御し、機能として利用。

#### キーワード

凝固融解過程、前駆融解現象、リズム的相変化、コンフォメーション、ドメイン構造

(執筆者： 西川 恵子 )