

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	3-5-4. ガラス転移関連

概要（200字以内）

イオン液体の低温物性はまだまだあまり研究されていないが、最近の研究で、多くのイオン液体が容易に過冷却し低温でガラス転移を起こすことが分かってきた（図1参照）。熱容量や構造エントロピーの解析はイオン液体が分子液体と同様にフラジル液体であることを示唆している。今後、熱的研究に加え種々のダイナミクス研究を行うことでガラス転移機構が明らかになり、それがイオン液体自身の特異性の起源解明につながるかと期待される。

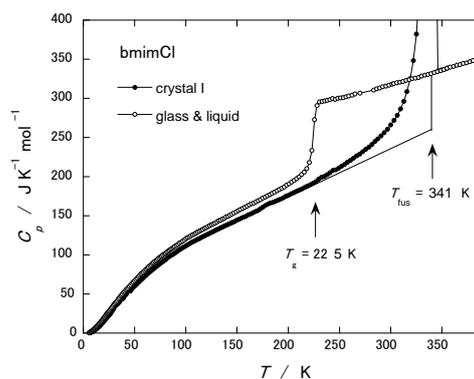


図1 bmimCl の熱容量

現状と最前線

イオン液体の物性については、室温付近ではよく研究されているが、低温ではまだほとんど研究されていない。その低温での研究で、最近明らかになってきたのは、イオン液体の多くが容易に過冷却し、200K前後でガラス転移を起こすことである。図2にこれまでに執筆者の研究室で測定した5種類のアルキルイミダゾール系イオン液体の熱容量を示す。全ての試料で、大きな熱容量のジャンプを伴うガラス転移が見いだされた。

ガラス転移温度の陽・陰イオンのサイズ依存性、陽イオンの極性に対する依存性から、アルキルイミダゾール系イオン液体のガラス転移温度を支配しているのは、主に陽イオンの運動性であることが明らかになった。これは陽イオンにはブチル基などフレキシブルな置換基が存在するためと考えられる。陰イオンの主な役割は陽イオンが運動するスペースを確保することである。このように陽イオンと陰イオンがあたかも格子を組んでいるような描象は、これまでに

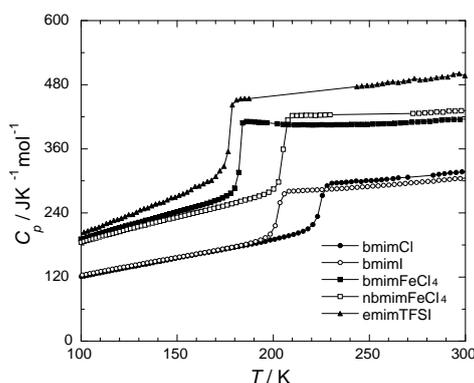


図2 幾つかのイオン液体のガラス転移近傍での熱容量

行われているX線・中性子線の回折実験の結果と一致している。

構造エントロピーおよび協同的再配置領域 (CRR) の解析から、イオン液体は分子性液体と同様に、液体構造が温度とともに大きく変化する「フラジル液体」であることが分かった。また、分子液体で経験的に成り立つガラス転移温度と融解温度の関係 ($T_g=2/3 T_m$) がイオン液体においても成立することが明らかになった。これらのことは上述の擬格子的なイオン液体の描象と一見矛盾するようだが、陽イオンの置換基が構造エントロピーに大きく寄与することを考えれば納得できる。

熱測定以外にこれまで行われたガラス転移に関係する実験としては、中性子散乱実験が代表的である。中性子準弾性散乱からは、上述した陽イオンの高い運動性 (活性化エネルギー 15kJ/mol 程度) やフラジル性が確認された。また、同じく準弾性散乱実験から、分子性ガラスや高分子ガラスと同様に、転移温度付近から ps オーダーの速い緩和過程が起こることが明らかになった。さらに、非弾性散乱実験からは、これまでのほとんどのガラス・アモルファス固体で見られた特徴的な低エネルギー励起 (しばしばボゾンピークと呼ばれる) がイオン液体ガラスにおいても存在することが見いだされた。このことは極低温熱容量からも支持される。

最近では、イオン液体そのものではなく、高分子ゲルにイオン液体が入り込んだ系 (イオンゲルと呼ばれる) なども注目されている。イオンゲルとしては PMMA と emimTFSI の系がよく研究されている。この系においては、イオン液体が入ることにより PMMA のガラス転移温度が低下すること (可塑効果) やイオン液体の運動が単純拡散的なものからジャンプ拡散的なものへ変化することが分かっている。

これまでにガラス転移について以上のようなことが分かってきたが、イオン液体のガラス転移機構が完全に明らかになった訳ではない。そもそも一般的なガラス転移の機構自身がまだほとんど分かっておらず、複雑系物理学の大きな課題となっている。イオン液体のガラス転移機構の解明は、イオン液体の特異性 (例えば高融点であること) の解明につながるであろうし、引いてはガラス転移自身の機構解明にもつながるであろう。

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

陽・陰両イオンの変化とガラス転移挙動の変化を系統的に理解すること。

中性子スピンエコー法などを用いた遅い領域 (ns- μ s) での緩和過程の測定。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

イオン液体のガラス転移機構の解明。

イオン液体の低融点の原因の解明。

キーワード

熱容量、構造エントロピー、中性子散乱、低エネルギー励起、フラジル液体

(執筆: 山室 修)