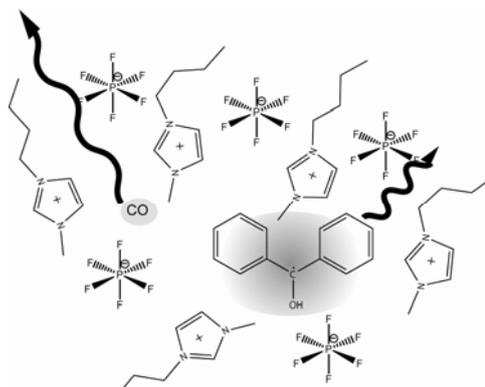


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	3-5-10. イオン液体中の拡散ダイナミクス (過渡回折格子法・エネルギー緩和を中心に)

概要 (200字以内)

イオン液体中でのエネルギー緩和の研究は緒に就いたばかりの状況であり、これまでに3例ほどしか研究がなく、イオン雰囲気振動緩和を加速するケースとそうでないケースが報告されている。また、分子拡散に関しては、電気伝導にかかわる分子の研究はすすんでいるものの、溶質・溶媒相互作用といった観点からの研究例はきわめて限られており、包括的な議論はなされていない。今後の研究の展開が期待される。

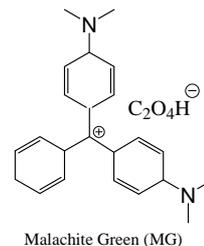
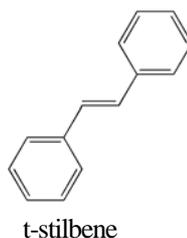
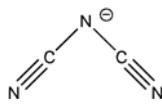
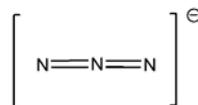


イオン液体中の拡散のイメージ。電荷による摩擦の相関が重要となる。

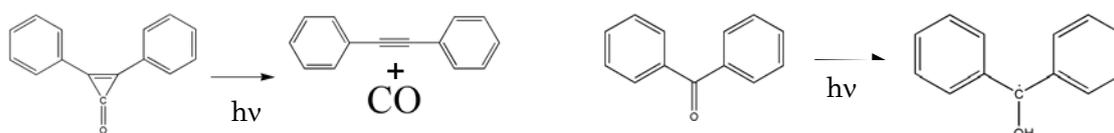
現状と最前線

溶液中の溶質分子の振動エネルギー緩和過程や並進拡散過程は、一見関連のない量のように考えられるが、両者とも溶質分子が溶媒分子からうける摩擦力の相関関数とその大きさを決定する上で重要な役割を果たしており、密接な関連がある。すべてがイオンから構成されるイオン液体では、この摩擦力の相関関数が通常の液体とは大きく異なることが期待されるが、研究の蓄積がほとんどないのが現状である。

振動緩和の研究としてこれまでにいくつか報告例があるが、 N_3^- や $N(CN)_2^-$ のような比較的な簡単なアニオンの振動緩和を時間分解赤外分光法で測定した例においては、イオン液体特有の緩和現象は観測されず、通常の液体と同様の線幅と緩和速度の相関を示した。一方で、トランススチルベンの電子励起状態における振動緩和を時間分解共鳴ラマン分光法で測定した例では、通常の液体でみられた緩和速度と溶媒の熱拡散定数との相関がイオン液体ではみられなかった。またマラカイトグリーンの基底状態における高振動励起状態からの緩和をレーザー過渡回折格子法で測定した例においては、イオン液体中で緩和速度の大きな加速が観測されている。



拡散現象に関連しては、電気伝導度との関連からイオン液体を構成するカチオンやアニオンに対しては多くの研究がある。一方で物理化学的な観点からの溶質分子の研究はまだ例が少ない。イオン液体は粘性が高いため、拡散の測定手法も限られる。レーザー過渡回折格子法では、数マイクロメートルを分子が拡散していく様子をリアルタイムで観測可能なため、非常に高粘性の液体に対しても短時間に拡散係数が測定できるというメリットをもつ。これまでにイオン液体中でのベンゾフェノンの水素引き抜き反応やジフェニルシクロプロパンの光解離反応に適用され、中間体を含む分子の拡散係数が種々のイオン液体で決定されている。



その結果、分子間相互作用と分子サイズの違いにより、粘度依存性が大きく異なるという結果が示された。またアルキルホスホニウムカチオンからなるイオン液体は、粘度が非常に大きいにもかかわらず、他のイオン液体と比較して拡散が異常に速いという興味深い結果も示されている。

将来予測

現時点では、総合的な物理化学的な考察を行うにはデータがまだまだ不十分である。今後、多くの研究者の参入によりイオン液体中での振動緩和や拡散のデータが蓄積されることが期待される。その際にイオン液体のもつ特異な構造性とこれらの緩和現象の関連づけをおこなっていく必要があると考えられる。たとえば、レーザー過渡回折格子法の研究から、イオン液体には過冷却状態の液体と類似した大きな音速度分散が GHz 領域に存在することが報告されており、これはイオン液体には数百ピコ秒程度のガラス状態の液体で見られるような構造緩和が存在すること示している。このようなイオン液体の構造ダイナミクスと振動緩和や拡散を決定する摩擦力の相関関数の関連づけを理論的な研究と協調しながらおこない、イオン液体の特徴的な描像をつかむことが重要であると考えられる。

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

- ①振動緩和速度および拡散係数に関する系統的なデータの蓄積
- ②イオン液体中での摩擦力の相関関数の理論的な解析
- ③イオン液体の構造緩和の詳細な解析

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ①実験結果と理論解析の融合によるイオン液体中の分子ダイナミクスの総合的な理解

キーワード

イオン液体、振動緩和、並進拡散、摩擦力相関関数、過渡回折分光法

(執筆者： 木村 佳文)