Netsu Sokutei **34**（3）120-127

解　説

イオン液体のガラス転移と低エネルギー励起

山室 修，守屋映祐，稲村泰弘

（受取日：2007年5月9日，受理日：2007年5月23日）

Glass Transitions and Low-energy Excitations of Ionic Liquids

Osamu Yamamuro, Yosuke Moriya, and Yasuhiro Inamura

(Received May 9, 2007; Accepted May 23, 2007)

We have reviewed our recent heat capacity and neutron scattering works on various ionic liquids with 1-butyl-3-methylimidazolium (bmim) and its related cations. The heat capacity data revealed that above ionic liquids exhibit glass transitions with large C_p jumps below room temperatures. The temperature dependence of the mean square displacements of the ionic liquids, which were determined from the neutron scattering data, indicated that fast (THz) relaxations take place above their glass transition temperatures. The relation between the glass transition and fusion temperatures of the ionic liquids is consistent with the empirical law (T_g/T_{fus} = 2/3) for molecular liquids. The relation between T_g and anion size suggested that the configurational motions of cations, surrounded by a relatively-rigid anion framework, is dominant for the glass transitions of ionic liquids. The temperature dependence of the configurational entropy and the size of cooperatively rearranging region (CRR) of the ionic liquids are similar to those of molecular liquids. Both heat capacity and inelastic neutron scattering data showed that the ionic glasses exhibit so-called boson peaks around 2 meV. By summarizing the above results, it is concluded that the ionic liquids with bmim and its related cations are similar to molecular liquids.

Keywords: Ionic liquid; Glass transition; Low-energy excitation; Heat capacity; Neutron scattering

1．はじめに

近年，「イオン液体」と呼ばれる室温で液体状態にあるイオン性物質が注目を集めている。[1] かつては，「常温イオン液体」，「イオン性液体」，「低融点溶融塩」などという呼び方もされていたが，現在は固有名詞的に「イオン液体」と呼ばれることが多い。現在扱われているほとんどのイオン液体の陽イオンは，アルキルイミダゾリウムイオン，アルキルピリジニウムイオン，アルキルアンモニウムイオンのいずれかである。陰イオンの種類にはあまり依らず，ハロゲンイオン，BF_4^-やPF_6^-などの球形に近いイオン，さらには $(CF_3SO_2)_2N^-$（TFSI）などの比較的大きなイオンまでが対象になる。

イオン液体には幾つかの特徴があるが，第一に低蒸気圧，高分解温度，難燃性などの熱力学的安定性があげられる。イオン液体の熱重量測定を行うと，200℃程度まではほとんど減量が見られない。第二の特徴は，高イオン導電性，高分極率，広電位窓など優れた電気化学特性をもつことである。そして第三の特徴は，陽陰両イオンの構造を変えることにより物理的性質をかなり自由に変えうることである（良デザイン性）。これらの特徴を活かして，環境調和型の溶媒，電池材料，アクチュエーターなど様々な応用が考え

© 2007 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

られている。研究レベルでは，すでにほとんどの代表的な化学反応がイオン液体中で行われ，これまで用いられてきた有機溶媒と同程度以上の性能が確認されている。また，電気化学材料としては，実用の一歩手前まで研究が進んでいるものもある。

以上のように，イオン液体は応用面で大いに注目され，研究もされているが，基礎物性の研究はまだあまり進んでいない。これまでに分かっていることをまとめておくと，まずX線回折[2]や中性子回折[3]により，少なくともイオンの重心配列に関しては比較的長距離の周期性が存在し，その局所構造はかなり結晶に近いことが分かっている。また，分光学的手法により，[2,4,5]陽イオンのアルキル鎖の立体配座（gauche，trans）がイオン液体の物性に大きく関わることが示されている。我々の研究に近いところでは，DSCとイオン伝導度の実験[6]から，イオン液体がフラジル液体（液体構造が温度とともに変化しやすい液体）であること，中性子準弾性散乱の実験[7]から，イオン液体が2種類の緩和過程（速いDebye型緩和と遅い非線形緩和）をもつことが分かっている。

我々がイオン液体に目をつけたのは，多くのイオン液体が容易に過冷却しガラス化するためである。[6] 我々は長年，分子性液体や水素結合性液体のガラス転移を研究してきた。ガラス転移は不規則系の物性物理分野で最も重要な未解明問題の一つである。また，ガラスにはその不規則性に由来する様々な特異物性が存在する。その代表的なものは，ガラス特有の低エネルギー励起（しばしばボゾンピークと呼ばれる）である。イオン液体はイオン性物質であるという点で分子性液体や水素結合性液体と大きく異なる系であるが，比較的長いアルキル鎖をもつという点では分子液体的である。イオン液体のイオン性／分子性を系統的に変化させた実験を行うことにより，これまでより広い視野から，ガラス転移とボゾンピークの機構解明を進めることができると期待している。また，このような研究を行うことが，「なぜイオン性物質が室温において液体として存在するか？」という，イオン液体自身の一番大きな問題へのアプローチになると考えている。

我々の研究手段は，断熱法による精密熱容量測定と中性子散乱実験である。中性子散乱法では，どのような散乱（弾性散乱，準弾性散乱，非弾性散乱）を観測するかによって得られる情報が異なる。本解説では，熱測定誌の専門性とページ数の制約を考え，準弾性散乱測定によるイオン拡散の研究[8,9]には立ち入らないことにする。ガラス転移と低エネルギー励起に焦点を当て，我々の最近の実験結果を解説したい。

最初にお断りしておくが，我々のイオン液体の研究は，まだまだ研究の途中である。したがって，上記のような高い目標はまだ達成されていないし，文中で曖昧な表現をせざるを得ないことも多々ある。どうかご了承いただきたい。

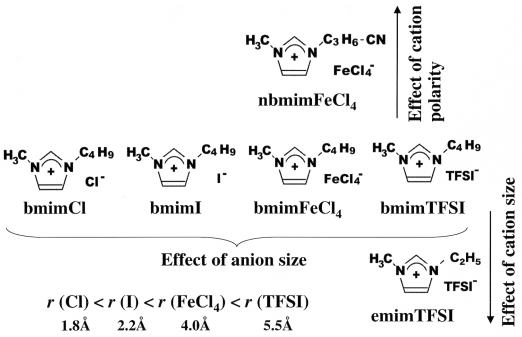

Fig.1 Ionic liquids studied by our group.

2. これまでに測定したイオン液体

Fig.1にこれまで測定したイオン液体を示す。最もよく研究されている陽イオンである1-butyl-3-methylimidazolium（bmim）イオンをベースとする化合物を系統的に扱っている。4種類の陰イオンはイオン半径が1.8 Åから5.5 Åとかなり大きく異なるので，陰イオンサイズの寄与を観測できる。陽イオンの変化についてはまだデータ不足だが，bis(trifluoromethanesulfonyl)imide（TFSI）イオンの系についてbmimイオンと1-ethyl-3-methylimidazolium（emim）イオンによりイオンサイズの比較ができ，bmimイオンのブチル基先端をシアノ基（CN）で置換したnbmimイオンにより極性の効果を調べることができる。また，陰イオンが$FeCl_4^-$の系は磁性イオン液体として注目されている。[10] なお，bmimTFSIについては，熱容量は阿竹らによって測定されているので，[11] 我々は中性子散乱実験のみを行った。**Fig.1**において，陽イオン名とTFSIは頭文字を使った略称であるが，それ以外の陰イオンの表記は全て元素記号であるので注意されたい。

イオン液体の研究を始めてもう3年以上になるのに，まだこれだけの試料しか測定していないのは情けない限りであるが，その理由は熱測定と中性子散乱が長時間を要する実験であること以外に，低温でガラスにも結晶にもなる系があまり多くないからである。特に，陽イオンを小さくした系については，低温ですぐに結晶化を起こすためガラスの熱容量が測定できない場合が多い。

3. 断熱型熱量計と中性子散乱分光器

熱容量測定には研究室既設の断熱型熱量計[12]を用いた。用いた試料量は0.5～1 g程度，測定温度範囲は5～380 Kである。emimTFSIとbmimIについては，当研究室が開発したトップローディング式断熱型熱量計[13]を用いた。

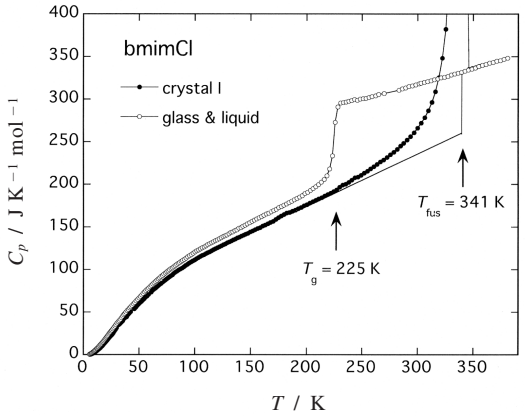

Fig.2　Molar heat capacities of bmimCl.

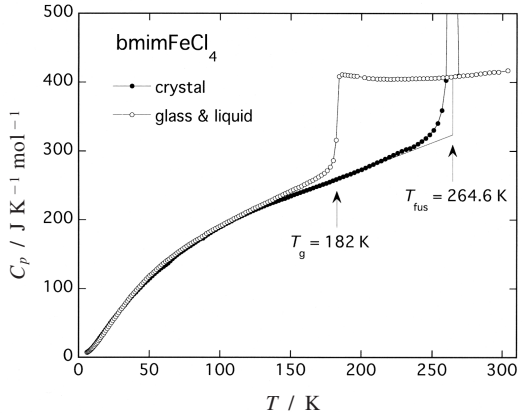

Fig.3　Molar heat capacities of bmimFeCl$_4$.

emimTFSIは通常の速度（毎分10 K程度）の冷却では結晶化してしまうため，試料容器を液体窒素に直接浸して急冷し（毎分1000 K程度），あらかじめ液体窒素温度に冷却しておいた熱量計にトップローディングした。また，bmimIは液体状態から結晶化させることはほとんど不可能である（極めて過冷却しやすい）。そこで，融解温度以下の233 Kでアセトニトリルから結晶化させた試料（横浜国大の中越雅道氏より提供された）をドライアイス温度（195 K）で試料容器に封入し，液体窒素温度に冷やしたトップローディング式断熱型熱量計にセットした。

中性子散乱実験には東京大学物性研究所の高分解能パルス冷中性子分光器AGNES（日本原子力研究開発機構JRR-3に設置）[14,15]を用いた。今回の実験では，主に水素原子の非干渉性準弾性散乱および非干渉性非弾性散乱から，イオン液体のピコ秒オーダーでの自己拡散過程と10 meV（116 Kに相当）程度までの振動状態密度に関する情報を得ることができる。

4. ガラス転移と融解

Fig.2にプロトタイプイオン液体と言われるbmimClの熱容量，[16] **Fig.3**に磁性イオン液体として有名なbmimFeCl$_4$の熱容量[9]を示す。どちらの試料でも，融解温度では熱容量の発散が，またガラス転移温度では大きな熱容量ジャンプが観測された。これらの熱容量曲線は一般的な分子性液体の熱容量曲線とそっくりである。**Fig.4**に三つのbmimイオン液体について，融解に伴う過剰エントロピーの温度変化をプロットした。融解による全エントロピー$\Delta_{fus}S$はほぼ同程度であり（70～80 J K^{-1} mol^{-1}），分子性液体の融解エントロピーに匹敵する大きな値である。融解過程は試料により様々で，bmimFeCl$_4$では通常の融解のように狭い温度範囲で起こるが，bmimClでは低温側に大きな裾が見られる（bmimIはその中間）。融解の裾は不純物の影響であることが多いが，bmimClは透明な単結晶1個を試料容器に入れて測定しているので，不純物の効果とは考えにくい。なお，西川ら[17]もbmimClで同様の結果を得ており，融解に伴うgauche-transの立体配座の影響を考察している。

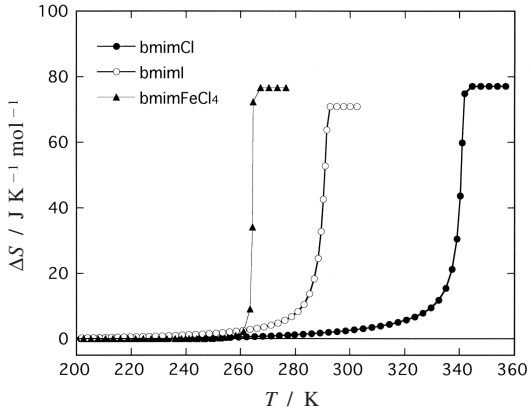

Fig.4　Excess entropy due to fusions of three bmim ionic liquids.

Fig.5に五つのイオン液体のガラス転移温度付近の熱容量をプロットした。ガラス転移は全ての試料で170～230 Kの温度範囲で起こっている。**Fig.6**には，ガラス転移の高温側の過剰熱容量をガラス転移温度で換算した温度に対してプロットした。どのデータも，温度の低下とともに過剰熱容量が大きくなるというフラジル液体の特徴が見られる。熱容量ジャンプの大きさに注目すると，配向自由度が同じであるbmimClとbmimIではほぼ同程度であるが，陰イオンにも配向自由度が存在する他の試料では熱容量ジャンプが大きくなっている。

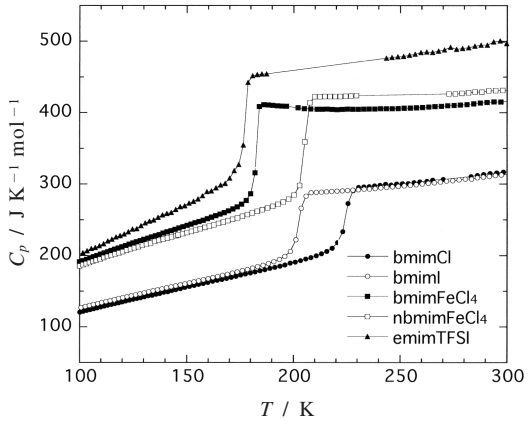

Fig.5 Molar heat capacities of several ionic liquids around their glass transition temperatures.

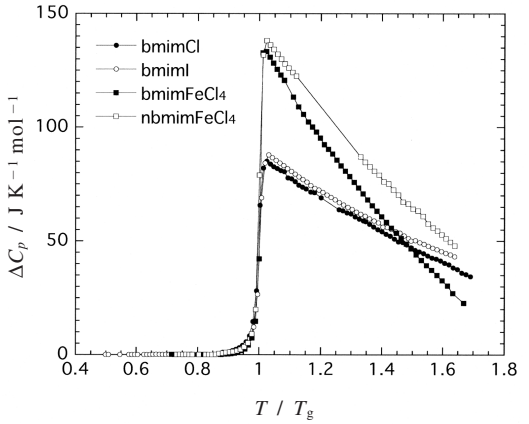

Fig.6 Excess (configurational) heat capacities of several ionic liquids above their glass transition temperatures.

中性子弾性散乱強度の散乱ベクトル依存性から原子振動の平均二乗変位を計算し，その温度変化を**Fig.7**にプロットした。[8,9] ガラスと結晶の温度変化を比べやすくするため，測定の最低温度である20 Kで各値をスケールしてある。水素原子の散乱断面積が他の原子の散乱断面積より圧倒的に大きいため（σ (H) = 82，σ (C) = 5.6，σ (N) = 11，σ (Cl) = 16），この平均二乗変位は主に陽イオンの振動，しかも振幅の大きいイオン全体の振動を見ていると考えて良い。結晶のデータはほぼ直線的に変化しており，調和振動子近似が成り立つことが分かる。それに対して，ガラスのデータはT_g付近で大きく折れ曲がっている。この現象は，分子性ガラスや高分子ガラスなどでよく見られる現象であり，T_g以上でピコ秒オーダーの速い緩和（β緩和）が起こ

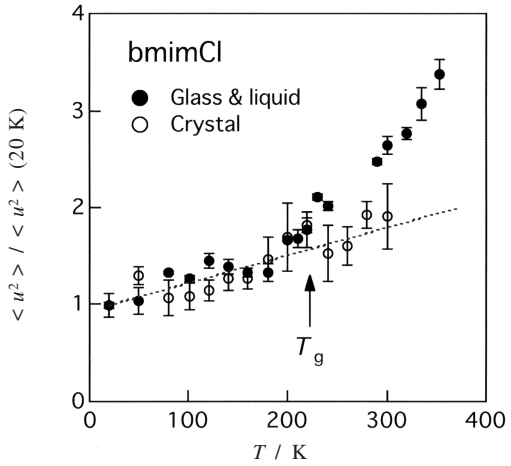

Fig.7 Mean square displacements of bmimCl determined from neutron scattering data.

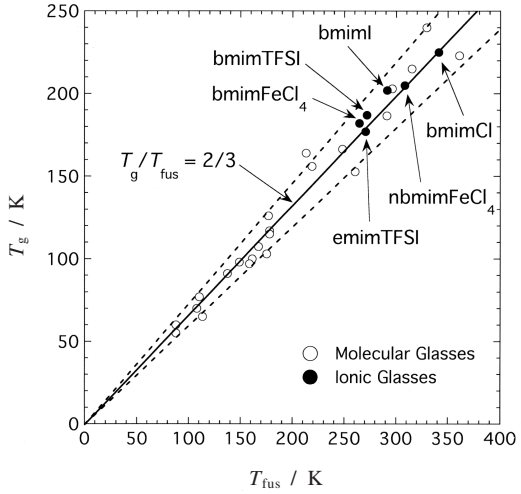

Fig.8 Relation between fusion temperatures (T_{fus}) and glass transition temperatures (T_g) of molecular liquids (open circles) and ionic liquids (closed circles).

ることを示している。

以上のように，イオン液体のガラス転移や融解は，これまで我々が測定してきた分子性液体や水素結合性液体と非常によく似ている。

5. ガラス転移温度についての考察

Fig.8に融解温度（T_{fus}）とガラス転移温度（T_g）の関係をプロットした。白丸で示されたデータは，これまでに測定された分子性液体のデータである。分子性液体には，

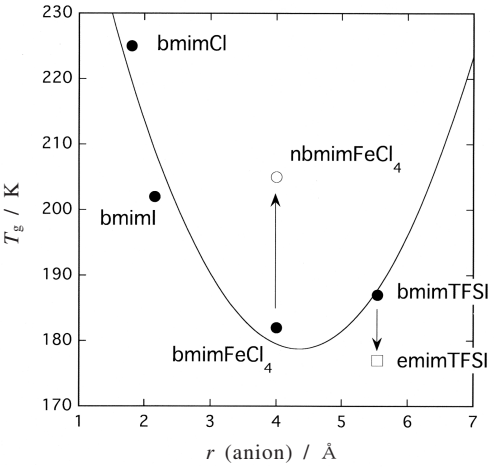

Fig.9　Glass transition temperatures of ionic liquids plotted against their ionic radius of anions.

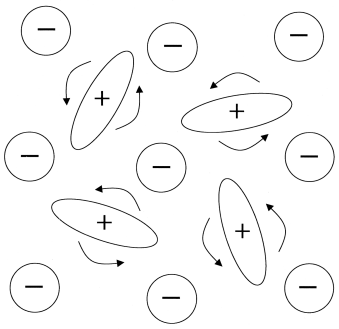

Fig.10　A model of ionic motions in ionic liquids. The positions of cations and anions are locally ordered and the cations are orientationally disordered in a relatively-rigid anion framework.

2/3則と呼ばれる経験則があり，[18] 図のようにほとんどの分子性液体のデータが$T_g/T_{fus}=2/3$の直線付近に分布している。驚くべきことに，イオン液体のデータは分子性液体以上にこの直線によく乗っている。[9]

Fig.9に陰イオン半径に対してイオン液体のガラス転移温度をプロットした。球形以外のイオンに対しては，最大回転半径をプロットしてある。図から明らかなように，陰イオンのサイズが大きくなるほどT_gが低下し，5 Å以上になると，飽和するか，逆に大きくなることが分かった。分子性液体の常識で考えれば，分子サイズが大きくなるほど分子間力が大きくなりT_gが上昇するはずである。イオン液体の変化はこの逆であり興味深い。一方，陽イオンのサイズや極性が増すと，常識の通りT_gは上昇している。

以上のデータから我々が考えたイオン液体の運動モデルを**Fig.10**に示す。これまでに指摘されてきたように，イオンの重心位置の秩序性から局所的に見れば陰イオンのフレームはかなりしっかりしていると考えられる。また，T_gを支配しているのは陰イオンよりはるかに自由度（エントロピー）が大きい陽イオンのはずである。こう考えると，陰イオンが大きくなるほど陽イオンが動くスペースが増大し構造エントロピーも増大するため，T_gが減少することが説明できる。もちろん，陽イオンサイズや極性に対するT_gの変化とも矛盾がない。

6. 構造エントロピーと協同的再配置運動

我々は以前から，Adam-Gibbs理論[19]が分子性液体のガラス転移をよく説明することを示してきた。[20,21] Adam-Gibbs理論では，協同的再配置領域（Cooperatively Rearranging Region: CRR）が存在することを仮定し，これがガラス転移温度に向かって発散的に大きくなることで緩和時間が発散することを説明している。我々は熱容量データからCRRの大きさを計算する方法を考案し，これまでに十数種の分子性液体についてCRRの大きさを見積もってきた。[20,21] 今回，イオン液体のガラス転移についても同様の解析を試みた。

まず最初に，熱容量測定のデータから構造エントロピー（配置エントロピー）$S_c(T)$を次式

$$S_c(T)=\Delta_{fus}S-\int_T^{T_{fus}}[C_p^{lq}(T')-C_p^{gl}(T')]/T'\mathrm{d}T' -\int_0^{T_{fus}}[C_p^{gl}(T')-C_p^{cr}(T')]/T'\mathrm{d}T'-R\ln 2 \qquad (1)$$

を用いて計算した。この式の第1項は融解エントロピー，第2項は温度変化に伴う構造エントロピーの変化，第3項は融解温度におけるガラスと結晶の振動エントロピーの差である。イオン液体に特有なのは第4項で，これは陽イオンのと陰イオンの混合エントロピーに相当する。この式を用いて計算した構造エントロピーを**Fig.11**に示す。比較のため，これまでに計算したいくつかの分子性液体の構造エントロピーも示してある。構造エントロピーの比較においても，イオン液体は分子性液体とよく似ている。

構造エントロピーを高温に外挿して一分子あたりの構造エントロピーs_c*を求めると（詳細は文献[20,21]を参照），次式

$$z^*(T)=s_c^*\ N_A\ /\ S_c(T) \qquad (2)$$

より，CRRサイズ（含まれる分子数）の温度変化が計算できる。分子性液体とイオン液体についてこの値をプロットしたのが**Fig.12**である。イオン液体のCRRサイズは分子性液体と同様の温度変化をし，ガラス転移温度において分子性液体と同程度（5～6個）のサイズで凍結した。ただし，イオン液体では陽イオンと陰イオンの対を1個と数

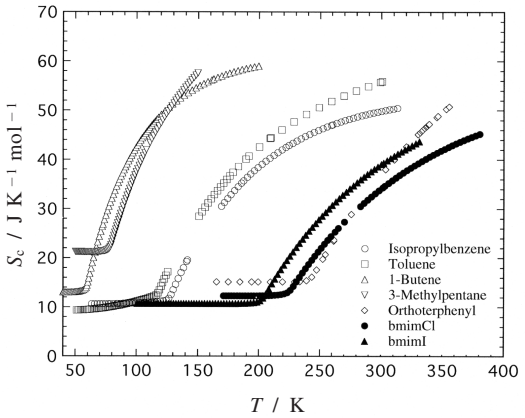

Fig.11 Configurational entropy of molecular liquids (open circles) and ionic liquids (closed circles) as functions of temperature.

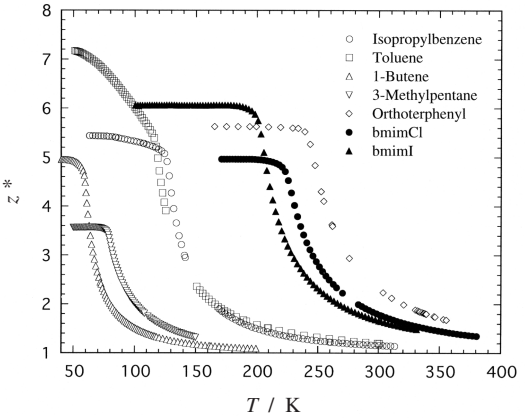

Fig.12 Temperature dependence of sizes (number of molecules) of cooperatively rearranging regions (CRR) of molecular liquids (open circles) and ionic liquids (closed circles).

えているので，実際のイオンの個数はこの倍になる。

CRRサイズと第1章および第5章で述べたイオン重心の周期的配列の関係であるが，上記のCRRサイズの計算ではイオン重心の周期性は入ってこない。それは，上記の計算では温度とともに変化し高温極限で一定値になる成分のみを対象としているからである。ただし，もし周期性が存在するのなら，(1)式におけるR ln2はもっと小さい値を用いるべきである。いずれにしても，T_g以上で見られるイオン液体の過剰熱容量については，分子性液体と同様の解析が可能で，得られたCRRサイズなどの値も分子ガラスと類似していることが分かった。

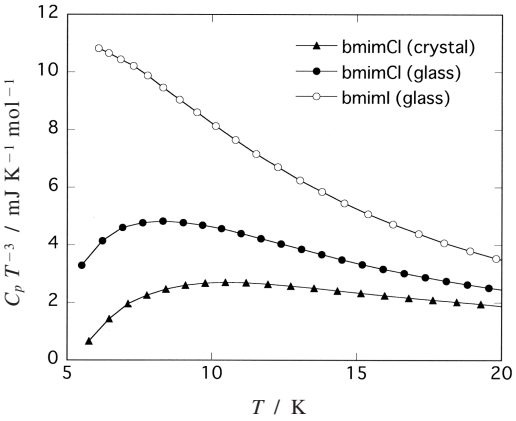

Fig.13 Low temperature heat capacities of glassy and crystalline ionic liquids.

7. イオンガラスの低エネルギー励起

ガラスに代表されるほとんどのアモルファス固体には，「ボゾンピーク」と呼ばれる特有の低エネルギー励起が存在する。この低エネルギー励起の特徴は，① あまり物質によらず2～5 meVに現れるブロードな励起ピークであること，② ピークエネルギーが散乱ベクトルに依存しない局所的な励起であること，③ ブロードなピークであるにもかかわらず強度の温度変化が全範囲でボーズスケールできることなどである。③の特徴から「ボゾンピーク」という呼び名がついた。ボゾンピークの研究には，中性子の非弾性散乱を観測するのが一番直接的だが，もちろんボゾンピークによる熱異常は低温の熱容量や熱伝導の実験でも現れる。ボゾンピークの起源を解明するため，これまでに様々なモデルが考案されてきたが，全ての系に適用できる微視的な機構解明にはまだ至っていない。

bmimClとbmimIの低温熱容量（それぞれ温度の3乗で割ってある）を**Fig.13**に示す。bmimIの結晶については，トップローディング式熱量計の最低温度が15 K程度であるため，今回のプロットからは省いた。また，ハロゲン以外の陰イオンの系については，陰イオンの回転自由度があるため，ハロゲンの系との比較が難しいと判断しプロットしなかった。bmimClのガラスと結晶を比較すると，ガラス特有の低エネルギー励起が現れていることがはっきり分かる。bmimClとbmimIを比較すると，質量の重いbmimIの方がより低温で過剰熱容量が存在することが分かった。この傾向は，これまで分子性ガラスにおいて得られてきた結果[22-25]と矛盾しない。

Fig.14は中性子非弾性散乱から得られた動的構造因子（状態密度に対応）のプロットである。陰イオンが$FeCl_4^-$

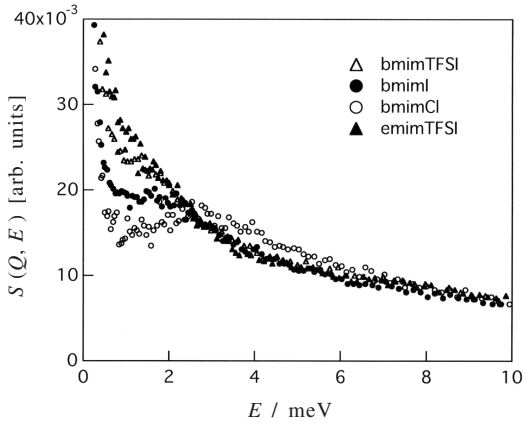

Fig.14　Dynamic structure factors of several ionic glasses.

イオンの系については，磁気的な散乱の寄与がありうるのでプロットから省いた。全ての試料においてボゾンピークがはっきりと現れている。bmimCl，bmimI，bmimTFSIの結果を見ると，陰イオンが大きいほど低エネルギー励起強度が大きくなる傾向がある。前述のように，この実験では水素を多量に含む陽イオンの動きを主に見ている。陰イオンの質量効果がはっきり見えていることは，ボゾンピークに関わるエネルギー範囲で，陽イオンと陰イオンは連成振動していることを示している。bmimTFSIとemimTFSIを比べると，より重いbmimTFSIの方が低エネルギー励起が大きくなりそうだが，実際は逆であり，質量効果はそれほど単純ではないようである。今後，もう少し多くの系を測定することによって，より一般的な傾向を見つけ出したい。

8. おわりに

以上述べてきたように，bmim系のイオン液体は様々な点で分子性液体と類似している。現時点でイオン液体らしさが出ているのは，ガラス転移温度のイオンサイズ依存性に関してぐらいである。これは，構成粒子がイオンであることよりも，長いブチル基の再配置運動（構造エントロピー）が液体およびガラスの性質を支配しているためと推測される。陽イオンが大きいため，イオン間距離が大きく，かつ陽イオン電荷がイオン全体に分散しているため，静電相互作用が小さくなっている効果もあるだろう。今後の課題として，よりアルキル鎖が短いemimイオンおよびdimethylimmidazolium（dmim）イオンの系を研究すべきと考えている。もちろん，これらの系では結晶化が起こりやすいため，トップローディング式熱量計による急冷実験が必要となる。

現在我々のグループは，バルクのイオン液体以外に，イオン液体を溶媒としたゲル（イオンゲル）の研究も行っている。また，イオン液体を分散媒としたコロイド（イオンコロイド）の系も近く測定を予定している。次に機会があれば，これらの複合系についても紹介したい。とにかく，イオン液体の基礎物性研究はまだ始まったばかりである。新種の液体として，これから次々と面白い性質が見いだされていくと期待している。

謝　辞

東京大学理学系研究科の浜口宏夫教授と林 賢博士には，我々をイオン液体研究に導いて頂いただけでなく，実際の試料の提供など様々な面でお世話になった。横浜国立大学工学研究院の渡邉正義教授，上木岳士博士，機器分析評価センターの中越雅道准教授にはたいへん高純度の試料を提供して頂いた。当研究室の学生である染谷武紀氏と南本陽子氏には，実際の測定や解析で協力をしてもらった。これらの方々に心から感謝したい。なお，本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「イオン液体の科学」によって行われたものである。

文　献

1) イオン性液体, 大野弘幸編, シーエムシー出版 (2003); イオン液体 <2> 驚異的な進歩と多彩な近未来, 大野弘幸監修, シーエムシー出版 (2006).
2) H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 460 (2004).
3) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **118**, 273 (2003).
4) R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **32**, 948 (2003).
5) S. Hayashi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **32**, 498 (2003).
6) W. Xu, E. L. Cooper, and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6170 (2003).
7) A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, and C. M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **119**, 8549 (2003).
8) Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, *Physica B* **385-386**, 732 (2006).
9) O. Yamamuro, Y. Inamura, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, *Proc. of 2nd Int. Conf. on Flow Dynamics, eds. M. Tokuyama and S. Maruyama, AIP Conference Proceedings* **832**, 73 (2006).
10) S. Hayashi and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **33**, 1590 (2004).
11) T. Atake, private communication.
12) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga,

Bull. Chem. Soc. Jpn. **60**, 1269 (1987).
13) I. Tsukushi, O. Yamamuro, K. Sadanami, M. Nishizawa, T. Matsuo, and K. Takeda, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 179 (1998).
14) T. Kajitani, K. Shibata, S. Ikeda, M. Kohgi, H. Yoshizawa, K. Nemoto, and K. Suzuki, *Physica B* **213&214**, 872 (1995).
15) 山室 修, 稲村泰弘, 波紋 **17**, 85 (2007).
16) O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 371 (2006).
17) S. Wang, K. Tozaki, H. Katayanagi, H. Inaba, S. Hayashi, H. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga, and K. Nishikawa, to be published.
18) D. Turnbull and M. H. Cohen, in *Modern Aspect of the Vitreous State I*, edited by J. D. Mackenzie, Butterworth, London, 38 (1960).
19) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
20) S. Takahara, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **99**, 9589 (1995).
21) O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1605 (1998).
22) O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, T. Kawaguchi, and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **105**, 732 (1996).
23) O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, and K. Kaji, *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997).
24) O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, and K. Kaji, *Prog. Theor, Phys. Suppl.* **126**, 93 (1997).
25) A. Lindqvist, O. Yamamuro, I. Tsukushi, and T. Matsuo, *J. Chem. Phys.* **107**, 5103 (1997).

要 旨

1-butyl-3-methylimidazolium（bmim）イオンおよびその関連の陽イオンをもつ様々なイオン液体の熱容量と中性子散乱の実験結果を解説する。熱容量測定から，上記のイオン液体は大きな熱容量ジャンプを伴うガラス転移を室温以下で起こすことが明らかになった。中性子散乱データから決めた平均二乗変位の温度依存性から，THz オーダーの速い緩和がガラス転移温度以上で起こることが分かった。イオン液体のガラス転移温度（T_g）と融解温度（T_{fus}）の関係は分子液体における経験則（$T_g/T_{fus}=2/3$）とよく一致する。T_g と陰イオンサイズの関係から，比較的強固な陰イオンフレーム中の陽イオンの再配置運動が，イオン液体のガラス転移に対して支配的な役割を果たしていると推察される。イオン液体の構造エントロピーと協同的再配置領域（CRR）の温度依存性は分子性液体と類似していた。熱容量と中性子非弾性散乱の両方の実験結果から，イオン液体ガラスにおいてもいわゆるボゾンピークが2 meV 付近に存在することが明らかになった。以上の結果をまとめると，bmim 系のイオン液体は色々な意味で分子液体と類似していると結論できる。

山室 修　Osamu Yamamuro
東京大学物性研究所, Institute for Solid State Physics, The Univ. of Tokyo, TEL. 04-7136-3494, FAX. 04-7134-6069, e-mail: yamamuro@issp.u-tokyo.ac.jp
研究テーマ：物性化学物理（複雑系）
趣味：愛猫（ケン）と遊ぶこと

守屋映祐　Yosuke Moriya
東京大学物性研究所, Institute for Solid State Physics, The Univ. of Tokyo, TEL. 04-7136-3419, FAX. 04-7134-6069, e-mail: ymoriya@issp.u-tokyo.ac.jp
研究テーマ：物性物理（誘電体, 液体）
趣味：仏像拝観

稲村泰弘　Yasuhiro Inamura
日本原子力研究開発機構J-PARCセンター, J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, TEL. 029-284-3888, FAX. 029-284-3889, e-mail: inamura.yasuhiro@jaea.go.jp
研究テーマ：中性子散乱実験, 物性物理（ガラス）
趣味：歴史や民俗学を齧ること, インラインスケート