

3D17

S_1 *trans*-スチルベンピコ秒ラマン温度計によるイオン液体中の微視的な熱拡散過程
(東大院理) ○吉田匡佑、岩田耕一、濱口宏夫

【序】 イオン液体とはイオンのみから構成される塩であるにも関わらず常温で液体である物質群の総称である。イオン液体は分子液体には無い特異な性質を多数有するため、新規な材料としての利用が期待され、応用面での研究が様々な分野で行われている。しかし、液体構造や溶質-溶媒相互作用などの液体として基本的な性質は十分に解明されていない。そこで、そのような基本的な性質へのアプローチとして溶液中の分子の超高速ダイナミクスに注目した。溶質-溶媒相互作用に極めて敏感な超高速ダイナミクスは、液体のもつ微視的な性質や液体構造に関する新たな情報を与える。ピコ秒時間分解ラマン分光法により明らかにされた、 S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却過程も溶液中の溶質分子の微視的な環境に関する新たな情報を与えた超高速ダイナミクスの1つである。温度に依存して変化する S_1 *trans*-スチルベンの C=C 全対称伸縮のラマンバンドのピーク位置が温度計として用いられ、約 10 ps で進行する溶液中の光励起後の S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却過程が測定された。分子溶媒中で測定された振動冷却過程の速度はバルクの溶媒の熱拡散率と良い正の相関を示す事が明らかにされ、溶質分子の冷却過程は液体中の巨視的な熱拡散過程に支配されると結論された[1]。本研究では、イオン液体の性質に関する新たな知見を得る事を目的として、ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いてイオン液体中で進行する S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却過程を測定した。得られた振動冷却過程の速度とバルクの性質である熱拡散率とを比較し、イオン液体中の液体構造に関する考察を行った。

【実験】 実験で用いたピコ秒時間分解ラマン分光装置の光源は、再生増幅、およびマルチパス増幅されたモード同期チタンサファイアレーザーの出力を励起光とした二台の光パラメトリック増幅器(OPA)からなる。一方の OPA ではシグナル光として 1184 nm を出力し、その第四高調波である 296 nm の光を得て、それをポンプ光として用いた。もう一方の OPA では 800 nm の第二高調波である 400 nm の光を OPA の励起光として用い、シグナル光の 592 nm の光をプローブ光として用いた。光学遅延回路などを経て2つの光を同軸に試料回転セルに集光した。試料からのラマン散乱光は、レイリー散乱除去除去用ノッチフィルターなどを経て分光器に導入され、マルチチャンネル液体窒素冷却 CCD カメラにより検出された。装置全体の時間分解能は 2 ps、波数分解能は 13 cm^{-1} である。測定にはイオン液体 $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ (1-alkyl-3-methylimidazolium (n=2,4,5,6,8) bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)、bmpy Tf_2N (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)、bmim[PF₆] (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)を用い、各溶液の *trans*-スチルベンの濃度は 5 mM とした。

【結果と考察】 図 1 に イオン液体 C_5mimTf_2N (1-pentyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 中での S_1 *trans*-スチルベンの時間分解ラマンスペクトルを示す。遅延時間に依存して 1570 cm^{-1} 付近の S_1 *trans*-スチルベンの C=C 全対称伸縮のラマンバンドの形とピーク位置が変化しているが、この変化は S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却過程を反映している。図 2 に、遅延時間に対してこのバンドのピーク位置をプロットし、単一指数関数で近似した結果を示す。この近似により得られた時定数 0.11 ps^{-1} が振動冷却速度に対応する。図 3 に分子液体とイオン液体中で得られた振動冷却速度をバルクにおける各液体の熱拡散率に対してプロットした図を示す。既にアルキル鎖長が 2 と 4 である C_nmimTf_2N 中での結果は論文により報告しているが[2]、今回新たに測定した 5 種類のイオン液体中で得られた振動冷却速度についても分子液体で見られた良い正の相関から期待される値に比べて大きい事が分かる。これは分子液体とは異なり、イオン液体中では微視的な冷却過程が、巨視的な熱拡散過程とは異なる機構でより速く進行している事を示している。我々の研究グループは、イオン液体中では局所構造が形成されるという作業仮説を提案している。局所構造の存在を仮定すると、イオン液体中の巨視的な熱拡散過程は、局所構造間の遅い熱移動により支配されるというモデルで説明される。今回の結果は、イオン液体中では、微視的な性質が巨視的な物性では説明できない場合があることを示している。

[1] K. Iwata, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **101**, 632 (1997).

[2] K. Iwata, K. Yoshida, Y. Takada, H. Hamaguchi, *Chem. Lett* **36**, 504 (2007).

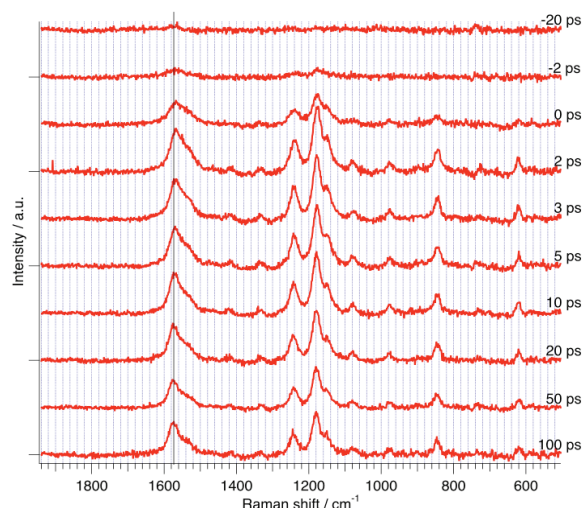


図 1 : C_5mimTf_2N 中の光励起後の S_1 *trans*-スチルベンの時間分解ラマンスペクトル

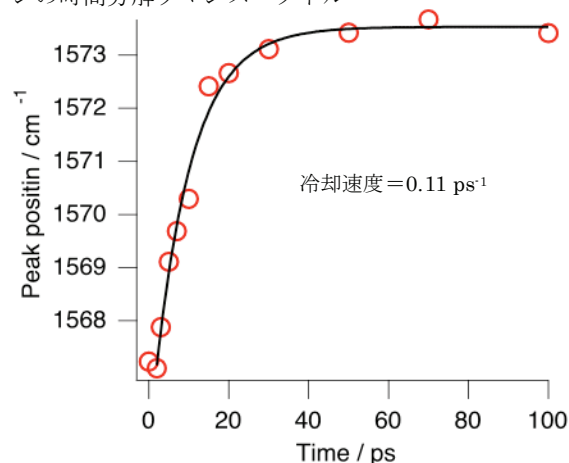


図 2 : 1570 cm^{-1} ピーク位置の遅延時間依存性と単一指数関数で近似した結果

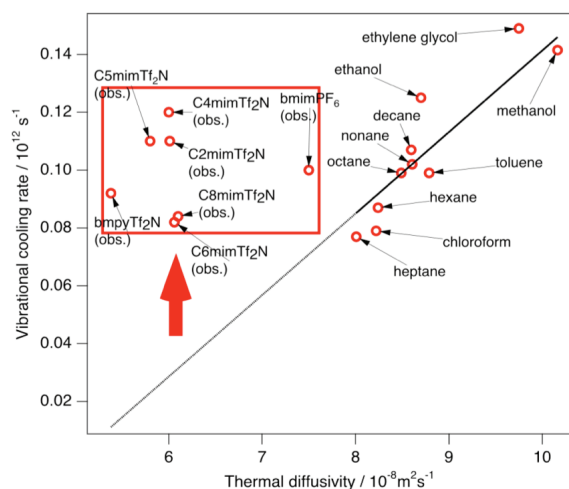


図 3 : 各溶液中での得られた振動冷却速度とイオン液体の熱拡散率から期待される値