

2B03

ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いた熱拡散過程の観測とイオン液体中の局所構造
(東大院理*、学習院大理**) ○吉田匡佑*、岩田耕一**、濱口宏夫*

【序】イオン液体はイオンのみで構成されるにも関わらず常温で液体である塩の総称である。イオン液体は通常の分子液体が持たない特異な性質を有する新たな液体として、基礎および応用の両面から強い興味もたれている。イオン液体中の液体構造や溶質環境は十分に解明されておらず、また、イオン液体には局所構造と呼ばれる不均一な液体構造が存在する事が示唆されている[1]。我々はすでに、最低電子励起1重項 (S_1)状態の *trans*-スチルベンの振動冷却過程をピコ秒時間分解ラマン分光法により調べ、分子液体中の微視的な溶媒和環境に関する知見を得た[2]。 S_1 *trans*-スチルベンの中央 C=C 伸縮モードのラマンバンドのピーク位置が、周囲の温度に依存して変化することを見出し(ピコ秒ラマン温度計)、これを用いて光励起後約 10 ps で進行する S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却過程を観測した。分子溶媒中で測定した振動冷却過程の速度がバルクの溶媒の熱拡散率と良い正の相関を示す事を明らかにし、溶質分子の冷却過程は溶媒間の巨視的な熱拡散過程に支配されると結論した[2]。同様にピコ秒時間分解ラマン分光法を用いてイオン液体中での S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却過程を測定した所、イオン液体中では、熱拡散定数から予想される振動冷却速度よりも実測値の方が大きく、分子液体中でみられる振動冷却速度と熱拡散率の間の相関が無い事を見出した。この結果を、イオン液体中での巨視的な熱拡散過程は、単なるイオン間のエネルギー移動ではなく、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し、すでに報告した [3]。今回は、光励起に用いる波長を変える事で、光励起の際に生じる余剰エネルギーを変化させ、観測された振動冷却過程の減衰曲線からイオン液体中の局所構造の大きさに関する定量的考察を行った。

【実験】ピコ秒時間分解ラマン分光計の光源は、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 (800 nm 励起) の出力の第四高調波を試料励起光として用い、もう一方の OPA (400 nm 励起) の出力をラマン励起用の検出光として用いた。一組の回折格子対を用いた挟帯域フィルターにより、検出光のスペクトル幅を圧縮した (波数分解能 6 cm^{-1})。光学遅延回路などを経た後、試料励起光と検出光を二色性鏡にて同軸に重ね試料に集光した。試料はマイクロポンプにより循環させ、光励起による試料の劣化を防いだ。試料からのラマン散乱光を、レイリー散乱除去除去用ノッチフィルターと蛍光除去用の色ガラスフィルターを経て分光器に導入し、液体窒素冷却 CCD カメラにより検出した。分光計全体の時間分解能は 4 ps である。測定に用いたイオン液体は EmimTf₂N (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)で、*trans*-スチルベンの濃度は 5 mM となるように調製した。

【結果と考察】 図 1 にイオン液体

EmimTf₂N 中での S₁ *trans*-スチルベンの時間分解ラマンスペクトルを示す。励起波長が 297 nm では (図 1(a))、遅延時間に依存して 1570 cm⁻¹ 付近の S₁ *trans*-スチルベンの C=C 伸縮振動のラマンバンドのピーク位置が高波数側にシフトしているのが分かる。この変化は S₁ *trans*-スチルベンの振動冷却過程を反映している。一方、励起波長が 325 nm では (図 1(b))、297 nm 励起の時に見られたようなピーク位置の変化は観測されていない。これは、*trans*-スチルベンの光励起の際に余剰エネルギーが無く、励起直後から常温であることを示している。図 2 に、各励起波長での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たものを示す。325 nm 励起では 10 ps 以降のピーク位置が一定である。早い時間領域で見られる小さなピーク位置の変化は、励起光と検出光が重なる事で起こるコヒーレントアーティファクトと思われる。また、297 nm 励起では光励起後 50 ps 程度で 325 nm 励起の時と同じピーク位置になる事が分かる。これは、光励起の際に高温になった S₁ *trans*-スチルベンが常温まで冷却した事を示している。

すでに示したように、溶液中の S₁ *trans*-スチルベン振動冷却過程は、一様な温度のある体積の熱源の存在を仮定した初期条件の元の熱拡散方程式の解で再現される [2]。今回、熱源の周囲に局所構造の境界を置いた境界条件のもとで熱拡散方程式を解き、実験結果と比較した。図 2 に局所構造の大きさを変えながら得たシミュレーション結果を示す。境界から外への熱の移動がないという簡単なモデルであるが、局所構造による境界が熱源から 5 nm 以上離れていると仮定しないと、50 ps 後に常温まで温度が下がり切るという実測を再現できない。光学顕微鏡下でイオン液体の局所構造は検出できない事から、局所構造の大きさは 100 nm 以下であると考えられる。一方、今回の結果から大きさの下限に関する情報が得られ、球形の局所構造を考えたときその直径が 10 nm 以上であることが示唆された。

[1] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1174 (2007)

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

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

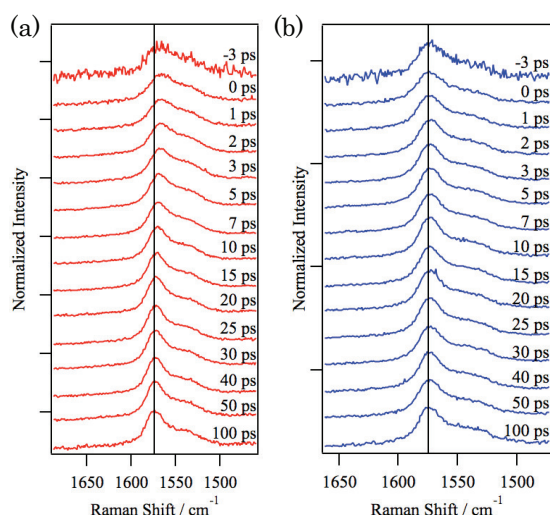


図 1 : EmimTf₂N 中の光励起後の S₁ *trans*-スチルベンの時間分解ラマンスペクトル (a) 励起波長 297 nm、(b) 励起波長 325 nm

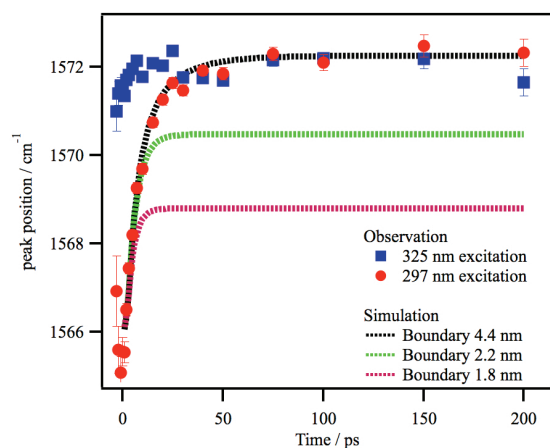


図 2 : 各励起波長での 1570 cm⁻¹ ピーク位置の遅延時間依存性 (青四角:325 nm 励起、赤丸:297 nm 励起) と局所構造の境界の位置を変えて得られたシミュレーション結果 (点線)