

## 1P127

ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いたイオン液体中における振動緩和過程の観測

(東大院理化<sup>\*</sup>, 東大院理スペクトル<sup>\*\*</sup>)高田雄太<sup>\*</sup>, 岩田耕一<sup>\*\*</sup>, 濱口宏夫<sup>\*</sup>

### 【序】

イオン液体は、カチオンとアニオンのみで構成される常温の液体であり、通常の液体とは異なる様々な性質が注目を集めている。しかし、これまでの研究は応用面に偏っており、そもそもイオン液体の融点が通常の塩と比べ非常に低い融点を持つのか、通常の液体と比べどのような特徴、構造を持っているのか、といった物理化学的な研究はあまりなされてこなかった。本研究では、分子の構造や周囲の環境を鋭敏に反映すると考えられる電子励起状態の振動緩和過程を観測し、イオン液体の溶媒としての特徴、構造について知見を得ることを目的とした。本発表では、 $S_1$  状態のトランススチルベンのピコ秒時間分解ラマンスペクトルから局所的な熱拡散の様子を観測した実験について紹介する。

### 【実験】

本研究に用いた、時間分解ラマン分光装置のブロック図を図1に示す。再生増幅器付Ti:sapphireレーザー(800 nm, 2.5 mJ/pulse, 1 kHz)の出力を二つに分け、一方をOPA-Iに、もう一方をBBOで倍波に変換した後OPA-IIに導入した。

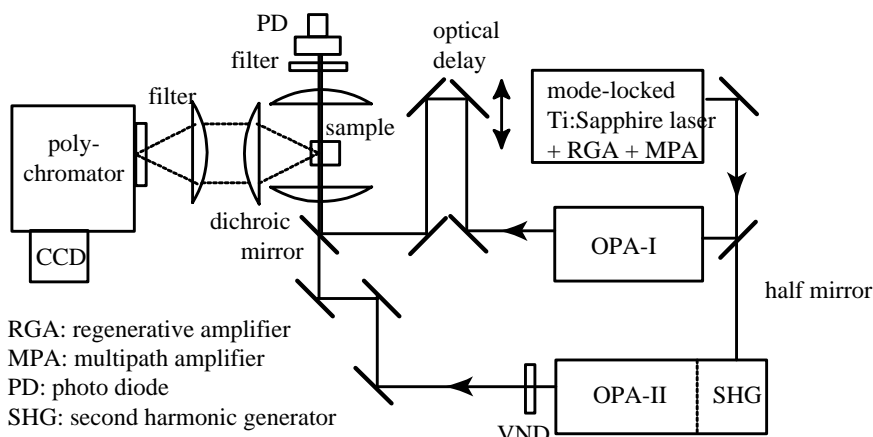


図1. ピコ秒時間分解ラマン分光装置図

OPA-Iからはポンプ光(300 nm, 5  $\mu$ J/pulse, 2 ps)を、OPA-IIからはプローブ光(600 nm, 1  $\mu$ J/pulse, 2 ps)を取り出した。光学遅延回路によってポンプ光の光路長を変えることで時間を調整した。その後、ダイクロイックミラーを用いてポンプ光とプローブ光を同軸にあわせ、試料に集光した。試料セルには石英製の回転セルを用いた。溶媒として、[emim]Tf<sub>2</sub>N<sup>1</sup>, [bmim]Tf<sub>2</sub>N<sup>2</sup>, [bmim]PF<sub>6</sub><sup>3</sup>, [C7mim]BF<sub>4</sub><sup>4</sup>, and [C10mim]BF<sub>4</sub><sup>5</sup>の5種のイオン液体を用い、トランススチルベンを5 mM程度の濃度に溶解して実験を行った。積算時間は、各遅延時間に対し40分程度だった。

### 【結果】

50 psにおける、5つのイオン液体中とヘプタン中でのトランススチルベンの時間分解ラマンスペクトルを次ページ図2に示す。この図でのスペクトルの順番は、上から下に行くにつれ粘度が大きくなる順番に並べてある。この図から、イオン液体中では、ヘプタン溶液中と比べ1570  $\text{cm}^{-1}$ のC=C伸縮振動のバンド形が低波数側に裾を引く形に変わっていることが

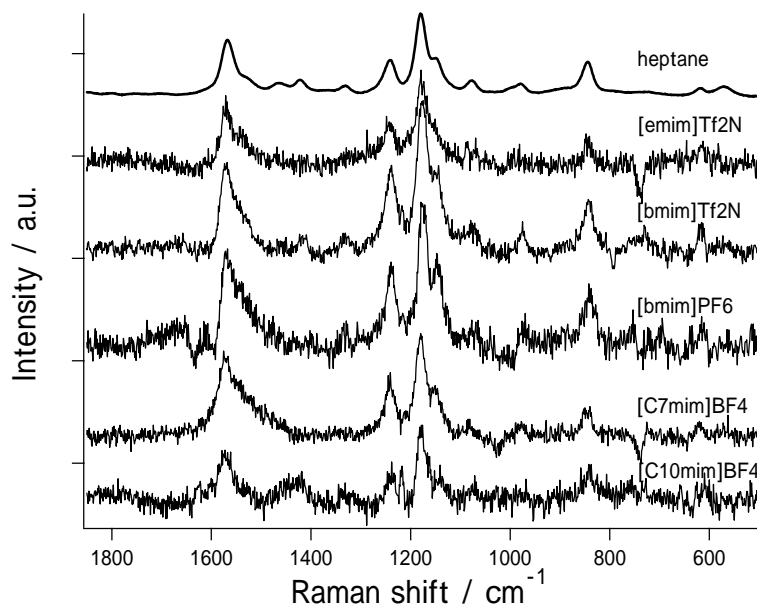


図2 .50 psにおける各溶媒中でのトランススチルベンの過渡ラマンスペクトル

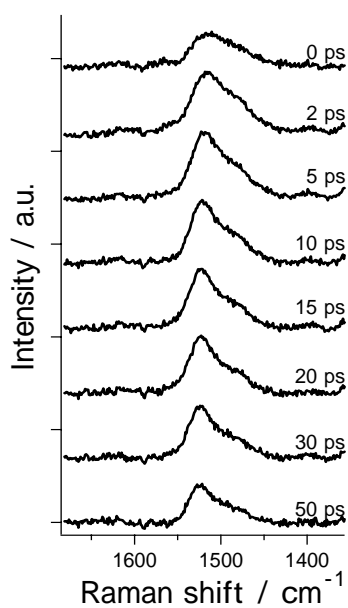


図3 .S<sub>1</sub>トランススチルベンの[bmim]Tf<sub>2</sub>N中での時間分解ラマンスペクトル

解る．このような変化は，エタノール等極性溶媒中でも同様に観測されるもので，イオン液体中の環境での極性についての情報を与えるものと考えられる．

溶質と溶媒との相互作用をより詳しく見るために，0 ps から 50 ps まで8つの異なる遅延時間でトランススチルベンの時間分解ラマンスペクトルを測定した．その結果の一例，溶媒として[bmim]Tf<sub>2</sub>Nを用いたものについて図3に示す．この図から，1570 cm<sup>-1</sup>のバ

ンドは時間がたつにつれ高波数にシフトしていることがわかる．過去の研究<sup>6</sup>からこの1570 cm<sup>-1</sup>のC=C伸縮振動のピーク位置はトランススチルベンが置かれている周囲の局所的な温度を反映することがわかっている．従って，この伸縮振動バンドの中心波長をモニターすることで，ミクロスコピックな熱拡散の様子を観測することが出来る．その結果，中心波長は遅延時間に対して指数関数的に減衰し，その時定数である冷却速度は， $0.1 \pm 0.02 \text{ ps}^{-1}$ 程度となった(ヘプタン中では $0.11 \text{ ps}^{-1}$ )．これは，イオン液体と同様に大きな極性と粘度を持つエチレングリコール中の $0.15 \text{ ps}^{-1}$ よりも小さい．この結果は，イオン液体では粘度や極性という巨視的な物性と今回測定した局所的な冷却速度という微視的な物性が単純に対応しないと言う事を示唆している．より詳しく振動位相緩和と振動冷却過程の結果を見ることで，イオン液体の構造について知見を得ることが出来ると期待される．

<sup>1</sup> 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide

<sup>2</sup> 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide

<sup>3</sup> 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

<sup>4</sup> 1-heptyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

<sup>5</sup> 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

<sup>6</sup> K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* 101, 632 (1997).