4E13　非線形ラマン信号の空間分布測定による液体・溶液中の局所構造の研究 II ―モデル系の検討とイオン液体への展開―

（東大院理）○重藤真介，濵口宏夫

【序】巨視的には透明で一様に見える液体や溶液でも，分子レベルでは必ずしも均一であるとはかぎらない。構成分子の間にはたらく分子間相互作用によって多様な局所構造が形成され，むしろ不均一な環境が実現されているのではないかと考えられる。液体・溶液中で，どの分子種が，どのような相互作用によって，どのくらいの大きさの局所構造を形成しているのかを物理化学的に明らかにすることは，いわゆる溶媒効果やマクロな物性を分子論的な立場に基づいて理解するうえで非常に重要である。われわれは，このような局所構造の定量的かつ分子特異的なプローブとしてコヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱（CARS）信号の空間分布測定を提案し，ベンゼン混合溶媒やポリスチレン微粒子の水懸濁液について実験を行ってきた [1,2]。今回は，CARS 信号の空間分布測定の定量性を示すために，ポリスチレン微粒子分散系に対してシミュレーションを行い，実験結果との比較・検討を行った。また，イオンのみから構成される新しい種類の液体として近年大きな注目を集めているイオン液体にこの手法を適用し，イオン液体の液体構造に関する知見を得ることができたので報告する。

【実験】再生増幅器およびマルチパスアンプにより増幅された Ti:Sapphire レーザーの出力（800 nm，~3 ps，1 kHz）を用いて励起した 2 台の光パラメトリック増幅器の出力を CARS の ω_1 光（568 nm）および ω_2 光（593 nm）として用いた。通常の 2 ビーム配置で発生させた CARS 信号の空間分布パターンを，位相整合方向からの角度 θ の関数として測定した。イオン液体としては当研究室で合成されたアルキルメチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸（$[C_n\text{mim}]PF_6$ (n=4,6,8)，図 1）を用いた。

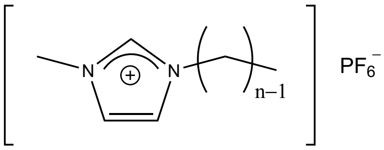

図 1　$[C_n\text{mim}]PF_6$ の構造式。

【結果と考察】

１）ポリスチレン微粒子分散系に対する CARS 信号の空間分布パターンのシミュレーション

CARS 信号は，媒質中に誘起された 3 次の非線形分極から発生する分極波の重ね合わせとして表すことができる。分子レベルで均一な試料では，分極波が試料の長さ全体にわたってコヒーレントに重ね合わされるため，CARS 信号は位相整合方向によく局在した空間分布パターンを示す。これに対して，局所構造（ドメイン）形成に伴う光学不均一性が存在する場合，分極波は局所構造の中ではコヒーレントに重ね合わされるが，異なる局所構造間では適当な位相関係で重ね合わされる。その結果，均一な場合に比べて十分に位相整合することができなくなり（位相整合条件の緩和），CARS 信号の空間分布パターンが広がると考えられる。すなわち，局所構造の大きさが小さいほど，広がった空間分布パターンになると期待される。ドメインが半径 s_j の球であると仮定すると，上記のモデルに基づいた CARS 信号の空間分布パターン $I^{(3)}(\theta)$ は次のように書ける：

$$I^{(3)}(\theta) \propto \left| \sum_j \exp(i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j^0) \frac{\sin[2ks_j\sin(\theta/2)] - 2ks_j\sin(\theta/2)\cos[2ks_j\sin(\theta/2)]}{[2k\sin(\theta/2)]^3} \right|^2 \quad (1)$$

ここで，位相不整合 $\Delta\mathbf{k}$ は位相整合方向 $\mathbf{k}$ と分極波の波数ベクトル $\mathbf{k}'$（観測方向と一致）の差 $\Delta\mathbf{k} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}'$，$\mathbf{r}_j^0$ は j 番目のドメインの中心を表す位置ベクトル，k は $\mathbf{k}$ の大きさである。ポリスチレン微粒子のように明瞭な屈折率の境界が存在し，形状が定まっている構造に対しては，式 (1) を用いて CARS 信号の空間分布パターンのシミュレーションを行うことができる。直径 0.10 μm および 0.35 μm の球形のポリスチレン微粒子が水中に均一に分布していると仮定して計算した CARS 信号の空間分布パターンと実測の分布パターン

[2] の比較を図 2 (a),(b) に示す。図 2(a) において，直径の小さいポリスチレン微粒子の方が広がった空間分布を示すという傾向がシミュレーションでよく再現されている。また，信号の絶対強度を比較した図 2(b) においても，実験結果とシミュレーション結果はよい一致を示している。したがって，少なくともポリスチレン微粒子分散系に関しては，CARS の位相整合の緩和に基づいたモデルを用いて実験結果を定量的に説明することができたと言える。

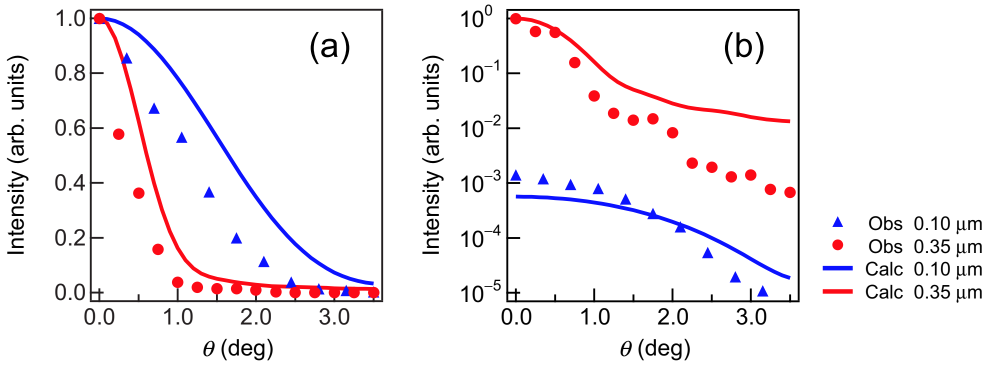

図 2　ポリスチレン微粒子の CARS 信号の空間分布パターンの実験結果および計算結果。(a) は $\theta = 0°$ で規格化したもので，(b) は絶対強度も含めて比較したもの。

２）イオン液体 $[C_n mim]PF_6$ (n=4,6,8) **の** CARS **信号の空間分布パターン**

われわれは，ラマン散乱 [3] や広角 X 線散乱 [4] などの研究から，イオン液体がミクロな局所構造を持ったナノ構造流体ではないかという作業仮説を持っている。本研究では CARS 信号の空間分布測定を用いて，このような局所構造が本当に存在するのか，存在するとしたらどの程度の大きさなのか，といったイオン液体構造の本質に迫る情報を得ることを目的とした。カチオンのアルキル鎖の長さが異なる 3 種類のイオン液体 $[C_n mim]PF_6$ (n=4,6,8) について，PF_6^- 全対称伸縮振動モード（750 cm^{-1}）の CARS 信号の空間分布パターンを測定した。結果を図 3 に示す。アルキル鎖の長さ n が大きくなるにつれて，分布パターンの幅が狭くなっている。このような空間分布パターンの変化は，これらのイオン液体中に局所構造が形成されており，その大きさがアルキル鎖の長さに依存して変わることを示唆している。$[C_8 mim]PF_6$ において分布パターンの幅が最も狭くなるという結果は，n が大きい方がアルキル鎖どうしの相互作用によってより大きな局所構造を形成しているのではないかという予想と矛盾しない。また，この傾向は粘度のデータ（20 ℃において $[C_4 mim]PF_6$ が 371 cP，$[C_8 mim]PF_6$ が 866 cP [5]）とも対応している。イオン液体に対しては，式 (1) を用いて簡単に局所構造の大きさを見積もることはできないが，計算機シミュレーションを用いた解析を行えばそれも可能であると考えている。

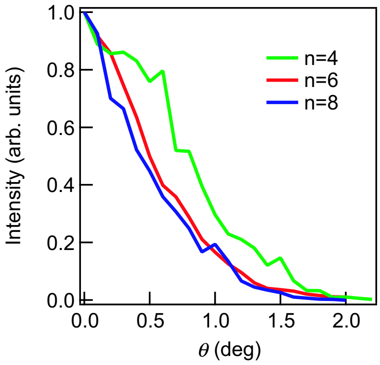

図 3　$[C_n mim]PF_6$ の CARS 信号の空間分布パターン。

[1] 重藤真介，濵口宏夫，分子構造総合討論会（2004） 2D11

[2] 重藤真介，濵口宏夫，日本化学会第 85 春季年会 2G2-14

[3] S. Hayashi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **32**, 498 (2003)

[4] H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 460 (2004)

[5] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, *Green Chem.* **3**, 156 (2001)