

### 3パルス光子エコー法によるイオン液体の超高速溶媒和ダイナミクスの観測

長澤 裕

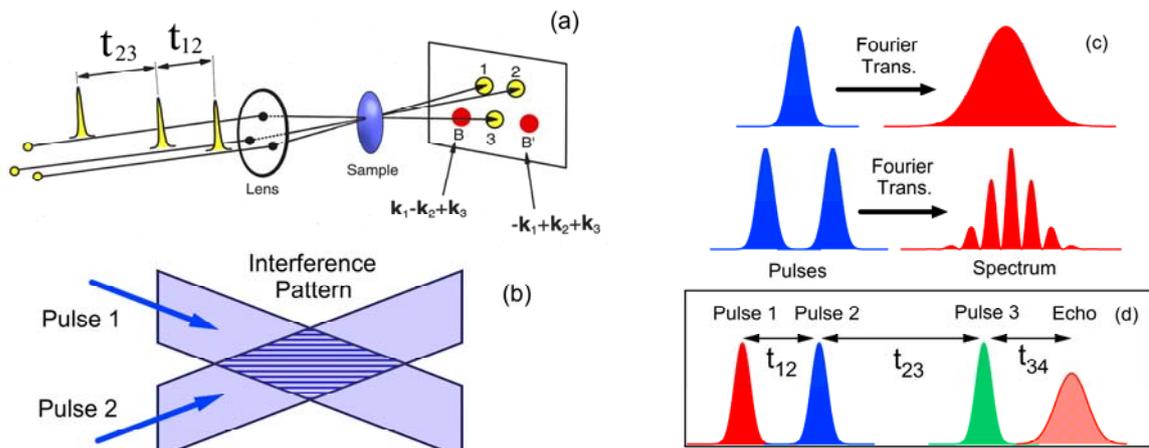
阪大・基礎工学部・極限

イオン液体は、室温で液体の熔融塩であり、再生可能でクリーンな新規の溶媒としての応用が期待されている。有機物質をカチオンとしているにもかかわらず、蒸気圧が極めて低く、真空中でも気化せず不燃性であり、高いイオン電導性を有する等の優れた特性をもっている[1-4]。

結晶化を阻害して融点を低く保つため、イオン液体の有機カチオンは比較的長いアルキル鎖(エチル~ヘキシル基)を有しているのが特徴的である。そのためアルキル鎖同士がコロイド状に弱く会合し、X線散乱などの実験で、イオン液体は極性・無極性部位に分離した不均一な液体であることが確認されている[5]。イオン液体を溶媒として使用する際、その微視的な不均一性が溶質や化学反応におよぼす影響を理解しておく必要がある。イオン液体中の比較的大きな液体構造はゆっくり揺らいでいるが、その内部の局所的なマイクロ構造は、通常の溶媒と同程度に速く揺らいでいると考えられ、化学反応への寄与メカニズムを検証する必要がある。

そこで我々は、イオン液体の速い分子揺らぎを観測するため、フェムト秒の時間分解能を有する3パルス光子エコーのピークシフト(3PEPS)測定を行った。この測定によって、色素分子の可視吸収スペクトルのバンド幅にイオン液体の熱揺らぎがおよぼす影響を観測することができる。

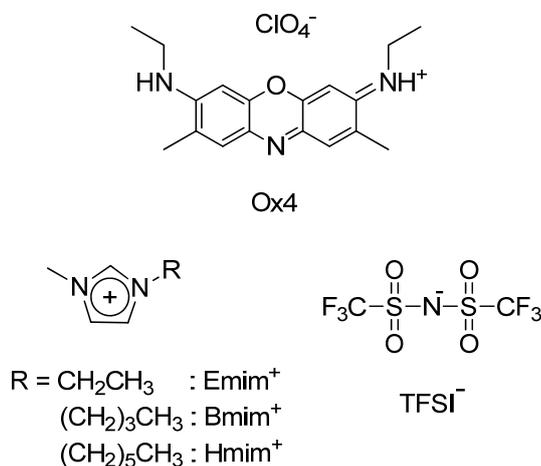
実験の励起光源として、当研究室で開発したキャビティダンプ型の超短パルス Kerr レンズ自己モード同期 Cr:forsterite レーザーを使用した[6]。このレーザーの中心波長は 1270 nm であるが、非線形光学結晶 LBO で第二高調波(中心波長:635 nm、パルス幅:~30 fs、繰返し周波数:25-100 kHz)に変換し、3PEPS 実験に使用した。



**Fig. 1.** (a) Laser pulse configuration for the 3PEPS experiment, (b) spatial interference pattern, (c) Fourier transform spectra of the pulses, and (d) the time-ordering of the laser pulses.

Fig. 1a に 3PEPS 測定系の模式図を示す。3つのパルスが正三角形の頂点に配置され、サンプルに集光される。最初の2つの光パルスは、サンプル中でたがいに干渉し合い、Fig. 1b に示すような励起状態と基底状態のミクロな空間的干渉縞が生じる。これによって3番目のパルスが Bragg 回折されて信号として検出される。最初の2つのパルスが時間的に遅延していると、これらのパルスのフーリエ変換スペクトルにはパルス間隔に依存したフリンジ・パターンが生じる(Fig. 1c)。そのため、パルスを照射されたサ

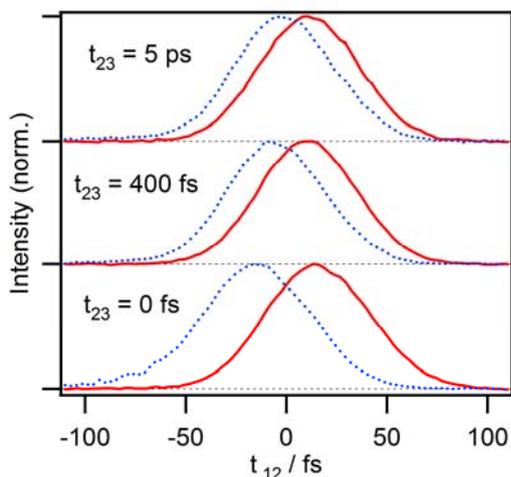
ンプルの可視吸収スペクトルには、このパターンを反映したホール・スペクトルが生じる。その結果、3番目のパルスが回折される際に、このスペクトルがフィルターとして作用し、回折光(エコー信号)は3番目のパルスから時間的に遅延して出現する。これは、回折時にホール・スペクトルの逆フーリエ変換が起きていると解釈することができ、不均一極限の場合、1番目と2番目のパルスの時間間隔  $t_{12}$  と、3番目とエコー信号の間隔  $t_{34}$  は一致する(Fig. 1d)。



**Fig. 2.** Molecular structures of Ox4 and ionic liquids.

しかし、実際の系では熱揺らぎによって、スペクトルのフリッジ・パターンが急速にかき消されるため、エコーの遅延時間は時間とともに短くなっていく。これを積分エコー信号のピークシフトとして測定するのが3PEPS法である。実験系では、位相整合条件を満たすBとB'の両方の方向(Fig. 1a)に回折されたエコー信号を、2組のフォトダイオードとロックインアンプにより同時に検出する。

Fig. 2 に実験に使用した分子の構造が示してある。プローブ色素としてオキサジン4 (Ox4)を使用し、イオン液体は 1-ethyl-, 1-butyl-, 1-hexyl-3-methylimidazolium (Emim<sup>+</sup>, Bmim<sup>+</sup>, Hmim<sup>+</sup>)カチオンおよび BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI<sup>-</sup>)アニオンで構成されていた。サンプルはすべてグローブ・バッグの中で準備され、測定前に一晚真空下 40°Cで加熱乾燥された。また、BmimCl の融点は 346 K であるため、室温では過冷却状態で測定が行われた。



**Fig. 3.** Photon echo signals of Ox4 / BmimBF<sub>4</sub> measured at the phase-matching directions of B and B' (dotted and solid curves). Echo intensity is measured as a function of  $t_{12}$  while  $t_{23}$  is kept constant at certain values.

Ox4 / BmimBF<sub>4</sub> について、位相整合条件を満たす B と B' の方向で観測された2つのエコー信号 (青色の破線と赤色の実線) を Fig. 3 に示す。2、3番目のパルスの時間間隔  $t_{23}$  をある値に固定し、信号強度を  $t_{12}$  の関数としてプロットしてある。 $t_{23}$  の値を長くすると、2つのエコー信号は互いに  $t_{12} = 0$  に近づいていくことがわかる。これはイオン液体の高速な熱揺らぎによって、ホール・スペクトル中のフリンジ・パターンが時間とともにかき消される様子を示している。そこで、2つの信号をガウス関数でフィッティングし、強度最大のときの  $t_{12}$  の値を求め、これを  $t_{23}$  に対してプロットしたものが 3PEPS 信号となる。

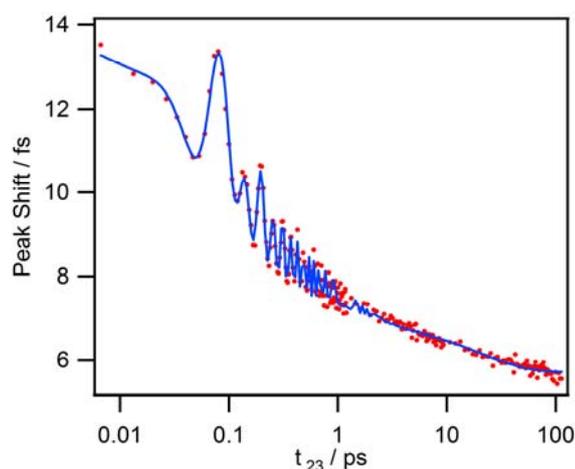


Fig. 4. 3PEPS signal (dots) and its fitting function (solid curve) of Ox4 / BmimBF<sub>4</sub>.

Fig. 4 に Ox4 / BmimBF<sub>4</sub> について測定された 3PEPS 信号 (赤色のドット) が示してある (横軸の  $t_{23}$  は対数プロットしてある)。信号は数百フェムト秒の領域で大きく減衰した後、ピコ秒領域でもゆっくり減衰している。イオン液体は不均一な液体であるため、減衰は多指数関数的になる。つまり、液体構造のうち、局所的な微視構造がまず緩和し、より大きな構造は引き続きゆっくりと緩和するということである。また、1ピコ秒以内の領域で信号が振動している様子がわかるが、これはフェムト秒パルスによって生じた Ox4 の分子内のコヒーレントな核波束運動によるものである。我々が知りたいのは溶媒揺らぎによる減衰なので、核波束運動の寄与を取り除く必要がある。そこで、信号を複数の指数関数と減衰する  $\cos$  関数でフィッティングし (Fig. 4 の実線)、減衰成分だけを抽出した。

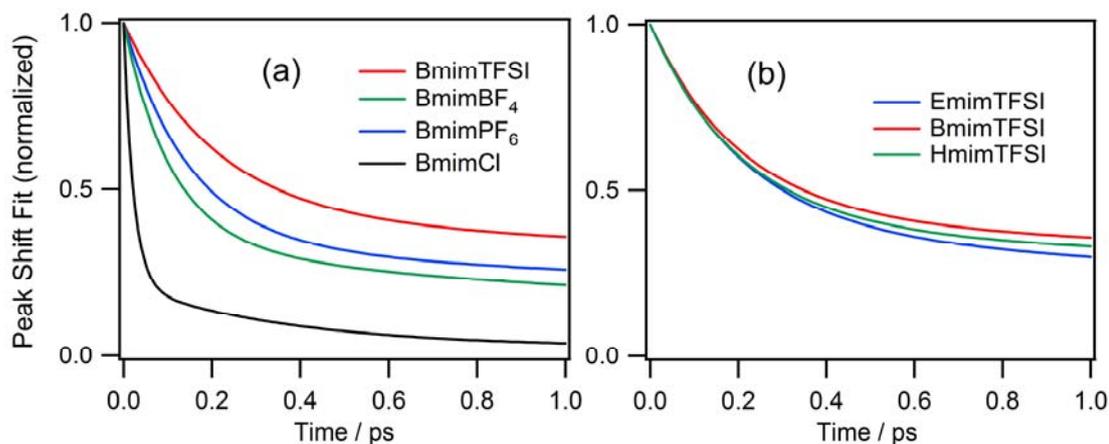
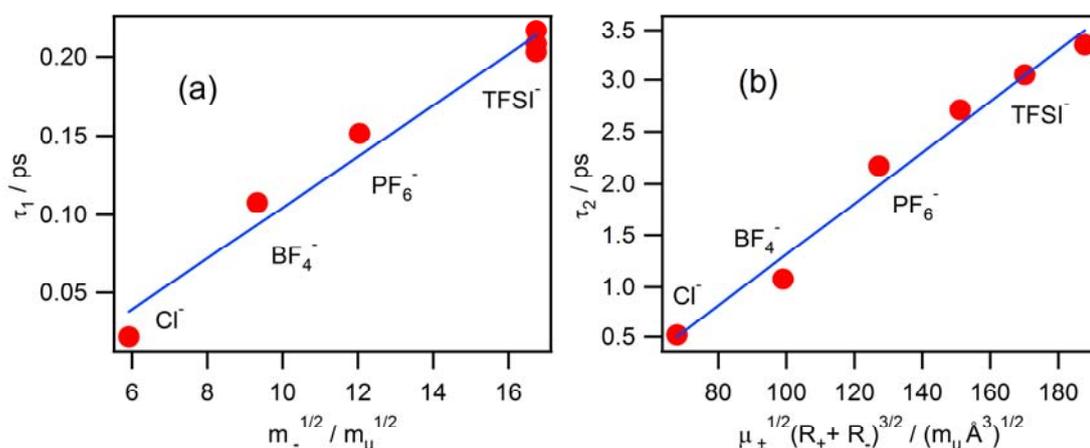


Fig. 5. (a) Anion and (b) cation dependence of the ultrafast part ( $\leq 1.0$  ps) of the fitting curve obtained from 3PEPS measurements in ionic liquids.

こうして得られた減衰関数について、カチオンを  $\text{Bmim}^+$  に固定し、アニオン種を変えて比較したものが Fig. 5a であり、アニオンを  $\text{TFSI}^-$  に固定してカチオンのアルキル鎖の長さを変えて比較したものが Fig. 5b である。これらを見るとわかるように、イオン液体中で1ピコ秒以内に起こる超高速の緩和過程は、アルキル鎖の長さにはほとんど依存せず、アニオン種に大きく依存するということである。多指数関数によるフィッティングで得られた時定数(速度の逆数)のうち、一番短いもの( $\tau_1$ )をアニオン質量の平方根に対してプロットすると、線形な相関が得られた(Fig. 6a)。このことは、イオン液体中の超高速緩和過程は確率論的な拡散過程ではなく、比較的自由的な分子運動に由来するものであるということを示唆している。数百フェムト秒で起こる超高速の運動は、分子間の極微空間で起こるものであり、分子同士の衝突回数も少なく、比較的自由的な運動であると考えられる。また、今回プローブ分子として用いた  $\text{Ox4}$  はそれ自体が有機物カチオンであり、負電荷をもった粒子の影響を受けやすいという可能性もある。



**Fig. 6.** The time constants (a)  $\tau_1$  and (b)  $\tau_2$  for the initial ultrafast and the second decay components, respectively, plotted against the square root of the anion mass and the inertial factor,  $\mu_{\pm}^{1/2}(R_+ + R_-)^{3/2}$  (filled circles), respectively. The solid line is the least-squares fit to the plots.

多指数関数で得られた時定数のうち2番目に短いものについては、アニオン質量の平方根よりも、Fig. 6b に示すような「inertial factor」と呼ばれる因子  $\mu_{\pm}^{1/2}(R_+ + R_-)^{3/2}$  に対して良い相関が得られた。ここで  $\mu_{\pm}$  はイオン対の換算質量であり、 $(R_+ + R_-)$  はファンデルワールス半径の和である。イオン対の振動数(たとえば、アルカリハロゲン化物の Debye 振動数)が、このようなパラメータに比例することが知られている [7]。つまり、時間とともにイオン液体中の緩和過程はアニオンのみではなく、カチオンも含めたよりグローバルなパラメータに影響されるようになり、最終的には個々の微視的なパラメータでは記述できない確率論的な拡散過程になると考えられる。

階層的な緩和過程というものは、ポリマー分子について考えるとわかりやすい。ポリマーの主鎖は、他のポリマーと絡まる等して、その運動は緩慢になるが、小さな側鎖の場合、周囲の微視的な空間に限定すれば、比較的容易に動くことも可能であろう。イオン液体の溶液構造も動きやすい部分から先に動くため、その緩和過程は階層的・多段階的になるということである。イオン液体の場合、一番動きやすいのは小さくて軽い無機物アニオンであるということが、3PEPS 法で示唆された。

## 参考文献

- 1) D. R. MacFarlane, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1165 (2007).
- 2) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000).
- 3) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- 4) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- 5) D. Xiao, L. G. Hines Jr., S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, O. Russina, A. Triolo, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6426 (2009).
- 6) M. Muramatsu, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3886 (2011).
- 7) S. Arzhantsev, H. Jin, G. A. Baker, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4978 (2007)

# Reserach Report 2011

[Ultrafast Quantum Spectroscopy Laboratory]

## Ultrafast solvent response in ionic liquids observed by three-pulse photon echo peak shift (3PEPS) measurement

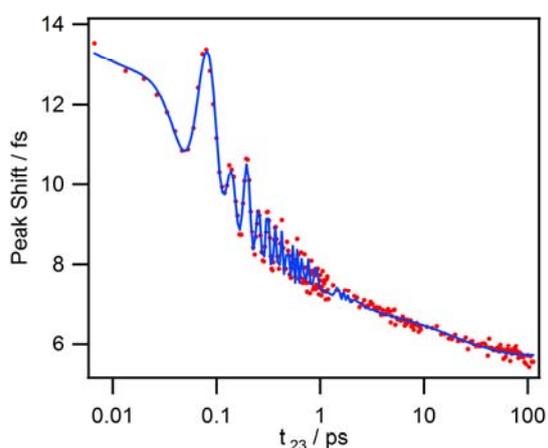
Ionic liquid (IL) is a molten organic salt at room temperature with peculiar properties such as high ionic conductivity, near-zero vapor pressure, and inflammability, which make it an attractive new type of clean and sustainable solvent with recycling capability.[1-4] For its practical application, thorough elucidation of its physical characteristics is necessary.

In general, solvation in polar solvent is considered to play a major role in determining the rate of chemical reactions accompanying charge redistribution, i.e., adiabatic electron transfer reaction. Therefore, solvation dynamics in ILs have been also studied extensively. In the present work, we have investigated the ultrafast solvation process ( $\leq 10$  ps) of imidazolium ILs by means of 3PEPS experiment with time-resolution as high as 30 fs.[5] A cationic organic dye, oxazine 4 (Ox4) perchlorate with Stokes shift as small as  $\leq 500$   $\text{cm}^{-1}$  was utilized as a probe.

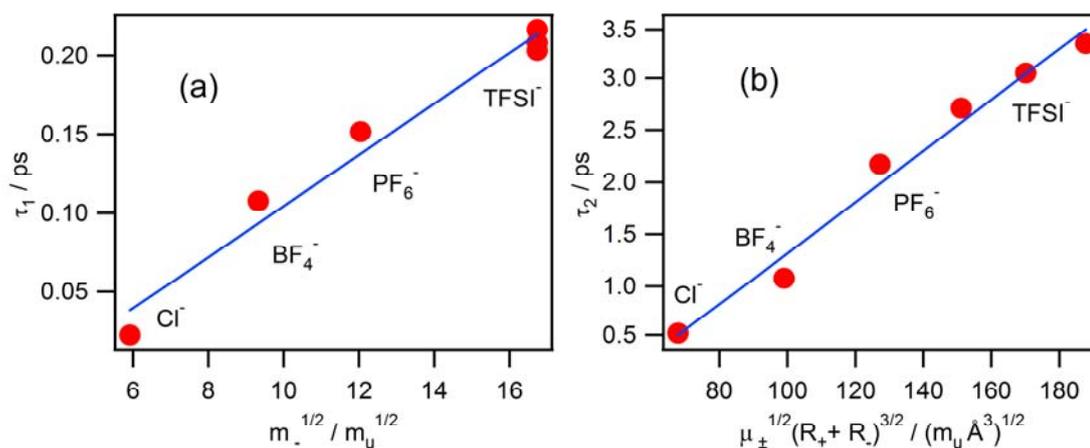
3PEPS signal of Ox4 in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI) is shown in Fig. 1 (red dots). The signal decays rapidly in the range of  $< 1.0$  ps and continues to decay in the picosecond range indicating multiple solvation process due to the IL's inhomogeneous liquid structure. Cations of IL usually possess relatively long alkyl (ethyl-hexyl) chain to suffocate crystallization, which can aggregate and form weakly bounded reverse micelle-like nonpolar region surrounded by ion-rich polar domains. Such liquid structure can be confirmed by X-ray diffraction experiment.[6] From the view point of liquid dynamics, it was suggested that ions inside local structure can rattle very rapidly

while reorganization of larger scale liquid structure occurs in a longer time scale.

The 3PEPS signal is also oscillating significantly in the range of  $< 1.0$  ps due to the coherent intramolecular nuclear wavepacket motion of Ox4 (molecular vibration). To extract only the decay component, the signal was fitted by multiple cosine and exponential functions. The time constants obtained for the multiple exponential decay of several ILs with different cations and anions were compared.



**Fig. 1.** 3PEPS signal (dots) and its fitting function (solid curve) of Ox4 / BmimBF<sub>4</sub>.



**Fig. 2.** The time constants (a)  $\tau_1$  and (b)  $\tau_2$  for the initial ultrafast and the second decay components, respectively, plotted against the square root of the anion mass and the inertial factor,  $\mu_{\pm}^{1/2}(R_++R_-)^{3/2}$  (filled circles), respectively. The solid line is the least-squares fit to the plots.

The time constant,  $\tau_1$ , for the ultrafast initial solvent response in the range of  $\leq 300$  fs exhibited linear dependence on the square root of the anion mass, indicating its relation with the inertial motion of anions (Fig. 2a). The inertial response of ILs with chloride anion was the fastest among other ILs with heavier and larger anions. Because Ox4 is a cationic dye, it may have a stronger interaction with the anion of IL. Interestingly, the second time constant,  $\tau_2$ , in the range of  $\leq 3.5$  ps had a better correlation with the "inertial factor",  $\mu_{\pm}^{1/2}(R_++R_-)^{3/2}$ , where  $\mu_{\pm}$  is the reduced mass of an ion pair and  $(R_++R_-)$  is the sum of their van der Waals radii (Fig. 2b).[7]

As a conclusion, microscopic short-range translational motion of anions contributes strongly to the initial solvation process of IL immediately after the photo-excitation ( $\leq 300$  fs). In such an ultrashort time-range, molecules can move quite freely in an ultrashort distance without much collision with each other even in the liquid phase. Subsequently as the number of molecular collision increases, the relaxation process starts to depend on parameters related not only to the mass of anion but also to others including both ions ( $\leq 3.5$  ps), suggesting the beginning of a more global solvation process. Afterward, the solvation becomes completely statistical diffusive dynamics in the range of  $\geq 10$  ps.

## References

1. D. R. MacFarlane, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1165 (2007).
2. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000).
3. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
4. T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
5. M. Muramatsu, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3886 (2011).
6. D. Xiao, L. G. Hines Jr., S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, O. Russina, A. Triolo, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6426 (2009).
7. S. Arzhantsev, H. Jin, G. A. Baker, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4978 (2007)