

平成22年 5月 29日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005 ～ 2009
 課題番号：17073012
 研究課題名（和文）
 非線形分光法によるイオン液体中のエネルギーおよび分子ダイナミクスの研究
 研究課題名（英文）
 Study on the energy and molecular dynamics in room temperature ionic liquids
 by non-linear spectroscopy
 研究代表者
 木村佳文（KIMURA, YOSHIFUMI）
 京都大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：60221925

研究成果の概要（和文）：

カチオンとアニオンのイオンから構成されるにもかかわらず、液体状態で存在するイオン液体の溶媒としての特性を解明するため、過渡回折格子レーザー分光法を含む種々のレーザー分光法をイオン液体に適用した。その結果イオン液体中での反応分子のエネルギー緩和過程や、高速反応素過程、イオン液体の構造緩和、反応中間体の拡散係数、局所的な溶媒構造など様々な特徴的な物性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In order to elucidate the solvation properties of room temperature ionic liquids (RTILs) which are composed of only cations and anions, we have applied various kinds of laser spectroscopy including the transient grating spectroscopic method. We have clarified various characteristic properties of RTILs in relation with the energy dynamics of chemical reaction, ultrafast chemical reaction processes, structure relaxation, molecular diffusions of reaction intermediate, local solvation structure, and so on.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	8,100,000	0	8,100,000
2006年度	8,100,000	0	8,100,000
2007年度	39,600,000	0	39,600,000
2008年度	8,100,000	0	8,100,000
2009年度	8,100,000	0	8,100,000
総計	72,000,000	0	72,000,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：イオン液体・エネルギーダイナミクス・分子ダイナミクス・過渡回折格子法・超高速レーザー分光

1. 研究開始当初の背景

カチオンとアニオンから構成されるイオン性物質であるにもかかわらず、液体状態で

存在するイオン液体は、従来の溶媒では実現し得なかった機能的な反応環境を提供できる溶媒として様々な分野での展開がはから

れている。その分野の広がりとともに反応溶媒としての特徴付けをおこなう物理化学的性質の研究も活発に進められており、粘度や電気伝導度、また溶バトクロミズムや蛍光ダイナミクスによる溶媒極性や揺らぎの評価などもおこなわれている。その結果、例えばイミダゾリウム系のイオン液体の極性はメタノールに近いが、メタノールには見られないピコ秒からナノ秒にわたる広時間領域のゆらぎが観測されるなど特異的な挙動が明らかになりつつあった。しかしながら当時我々はまだ多様なイオン液体の顔を垣間みただけで、多くの重要な性質が未解明であった。例えば中間体ラジカルやイオンを含むさまざまな二分子反応の速度定数がイオン液体中で評価され始めているが、その理解の基礎となる反応分子の並進運動についてはほとんど情報がなく、反応速度と溶媒構造との関連の解明には踏み出せていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、主に三次非線形分光法を利用してイオン液体中の分子（短寿命反応中間体を含む）の並進拡散ダイナミクスの解明、ならびに関連する溶媒和および振動緩和ダイナミクスの解明をおこない、イオン液体の新たな機能の理解と開発支援をめざす。ここでは、三次非線形分光法のうち過渡回折格子分光法(Transient Grating Spectroscopy, TG 法)を主に用いる。TG 法においては、パルスレーザーの光を交差させてサンプル中で光励起を行うことにより、サンプル中に過渡的な光干渉縞を生成する。この干渉パターンにそって溶液中の分子が光反応を起こし、その後生じる様々な過程を、干渉縞の屈折率変化として別のプローブ光の回折光強度の時間変化として捉える。サブピコ秒からピコ秒の超高速時間領域では励起分子の振動緩和や高速電子移動などの素過程、ピコ秒からナノ秒にかけては反応熱放出にともなう音波の発生、マイクロ秒にかけては熱拡散過程、そしてミリ秒では反応分子の拡散過程など様々なダイナミクスが観測可能である。本手法は広い時間領域にわたるゆらぎ特性を示すイオン液体の研究に最適であるといえる。さらにTG 法に加えて、種々の時間分解レーザー分光法を利用してイオン液体のさまざまな溶媒和特性を明らかにしていくことが本研究の目的である。

具体的には以下の項目が挙げられる。

- (1)TG 法による反応中間体の拡散係数の評価
- (2)TG 法によるイオン液体の構造緩和の評価
- (3)種々の超高速分光法による超高速反応と溶媒和ダイナミクスの検討
- (4)ラマン分光法をもちいた局所的な溶媒和構造の検討と揺らぎの評価
- (5)イオン液体・二酸化炭素混合系の分子ダイ

ナミクスの検討

(6)イオン液体中での金ナノ微粒子の合成

3. 研究の方法

上記にあげた研究項目ごとに実験装置を簡単に記述する。

(1)TG 法による反応中間体の拡散係数の評価

反応中間体の拡散係数の評価にはナノ秒レーザーを利用した TG 装置を用いた。この手法では、二つのレーザーパルスによって生成する格子間隔が数十マイクロメートルのオーダーになり、その間を光反応によって生成した分子が拡散していく様子を観測するため、測定時間が非常に短くてすむ。したがって短寿命の反応中間体の拡散係数を測定できる。図 1 に実験に用いた基本的な装置の概要を示す。図には Nd:YAG レーザーの 3 倍波(355 nm)を光源とし、He:Ne レーザー(633 nm)をプローブとして用いたシステムを載せてあるが、反応分子に応じて、励起波長やプローブ波長は適宜選択して測定を行った。

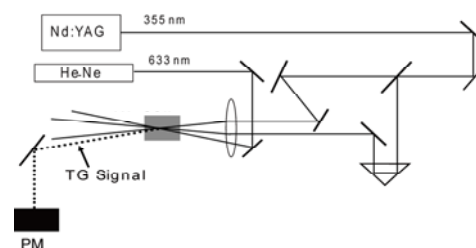


図 1 ナノ秒 TG 法の実験配置図の概略

(2)TG 法によるイオン液体の構造緩和の評価

サブナノ秒での TG 信号を捉えるには、ナノ秒とは全く異なったシステム(図 2)が必要である。ここではフェムト秒チタンサファイア再生増幅器の倍波(390nm)をポンプ光とし、二つのポンプ光で交差励起した後の系の時間発展を、基本波(780nm)をプローブ光としてモニターした。

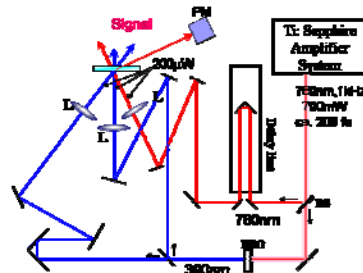


図 2 フェムト秒 TG 法の実験配置図の概略

(3)種々の超高速分光法による超高速反応と溶媒和ダイナミクスの検討

イオン液体中での種々の高速反応ダイナミクスを検討するため、超高速時間分解蛍光検出システムならびに超高速過渡吸収システムを構築して実験に利用した。図 3 は超高速光カーゲート蛍光検出システムである。チタンサファイア再生増幅器からの出力の倍

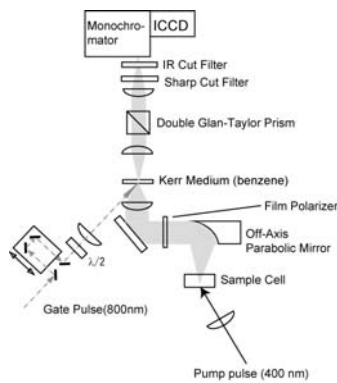


図3 基本的なTG法の実験配置図の概略

波(400nm)を励起光としてもちい、基本波をゲート光として利用した。カーゲートの媒体としてはベンゼンを用い、検出には ICCD カメラを用いて漏れ蛍光を減少させ S/N を向上させた。装置の応答関数は約 400 fs である。

また、超高速の過渡吸収システムを作成し、光解離過程の測定に用いた。

(4)ラマン分光法をもちいた局所的な溶媒和構造の検討と揺らぎの評価

ナノ秒色素レーザーを用いた波長可変共鳴ラマンシステムを構築し、イオン液体中でソルバトクロミズムを示す色素分子の共鳴ラマンスペクトルの測定をおこなった。また連続発振のアルゴンイオンレーザーおよび Nd:YAG レーザーをもちいたラマンシステムにより溶質分子の非共鳴ラマン測定を行った。

(5)イオン液体・二酸化炭素混合系の分子ダイナミクス

二酸化炭素加圧下でのイオン液体の物性を測定するために、高圧光学セルをもちいた測定システムを組み、TG 法や時間分解蛍光測定などのシステムを構築した。

(6)イオン液体中での金ナノ微粒子の合成

イオン液体中でレーザーアブレーションの手法により金ナノ粒子を合成する試みをおこなった。光源としてはナノ秒の Nd:YAG レーザーを用い、1064nm あるいは 532nm の光をイオン液体中の金薄膜に照射し、生成する金コロイド溶液の吸収スペクトルならびに TEM 画像を観測した。

4. 研究成果

(1)TG 法による反応中間体の拡散係数の評価

①反応中間体ラジカルの拡散係数の評価

ベンゾフェノン(BP)の溶媒からの水素引き抜きによるベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)の生成反応、およびジフェニルシクロプロペノン(DPCP)の光解離によるジフェニルアントラセン(DPA)と CO の生成反応を対象として TG 測定を行い、種々のイオン液体中で拡散係数を評価した(図4)。拡散係数は粘度の逆数のべき関数(η^{-P})で再現され、そのベ

き乗の値(P)が分子間相互作用や分子サイズが大きくなると1に近づくことが明らかとなった。特に、BPK の拡散係数はひろい粘度領域にわたって Stokes-Einstein (SE)の式($P=1$)に従い、粘度の高い液体ほど BP との拡散係数の違いが大きくなっていく。また、小さい分子である CO の拡散係数は SE 則からのずれが大きく、分子のサイズ、粘性から予測されるよりも非常に速く拡散する。こうした傾向は特にアルキル鎖長の長いイオン液体でみられ、たとえば、トリヘキシルテトラデシルホウホニウムをカチオンとするイオン液体でその傾向は顕著である。これらの結果はイオン液体のもつ不均一構造が中性分子の拡散に大きな影響を与えていることを明らかにするものである。

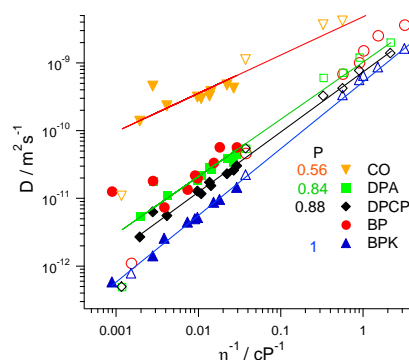


図4 種々の分子の拡散係数の粘度依存性。塗りつぶしがイオン液体の結果。

②拡散律速反応

ヨウ化物イオン I⁻の光反応で生じるジヨウ化物イオン I₂ 同士の不均化反応は、通常の溶液中では反応分子間の電荷反発により遅くなるが、イオン液体中ではむしろ加速される。その本質を明らかにするため、TG 法により I₂ の拡散係数を実測し、拡散律速反応のスキームで検討した。表1に実験的に得られた拡散係数をもちいて、Smoluchowski の式(S 式)および反応分子間の電荷反発を取り入れた形の Debye-Smoluchowski の式(DS 式)で評価した速度定数をまとめた。通常の溶液では DS 式が実験結果をよく再現するのに対し、イオン液体では単純な S 式が実験結果を非常によく再現する。このことは、イオン液体中では溶質分子の電荷が溶媒の電荷によって

表1. 実測の反応速度と Smoluchowski の式との比較。速度定数の単位は 10⁷ M⁻¹ s⁻¹

I ₂ + I ₂ → I ₃ + I ⁻			
solvent	Exp.	S 式	DS 式
Methanol	77	550	100
Ethanol	53	380	35
[N _{1,1,1,3}][NTf ₂]	11	12	0.036
[Pp _{1,3}][NTf ₂]	6.6	5.6	0.017

遮蔽され、反応分子間に反発力が働かないことに由来するものである。

(2)TG 法によるイオン液体の構造緩和の評価

音速度の周波数依存性の存在は、ガラス状態の流体に特徴的な現象であり、その緩和時間は流体の構造緩和の時間を表す。我々は TG 法によりイオン液体中の音速の周波数依存性を世界で初めて測定し、イオン液体の構造緩和現象を見出した(図 5)。この分散曲線は単純な Debye 型(単一指数関数)の構造緩和ダイナミクスでは再現することができず、緩和関数が stretched-Exponential 関数で表されるような、次の Cole-Davidson 型の式でよく再現された。

$$c_A^2 = c_\infty^2 - \text{Re} \left(\frac{c_\infty^2 - c_0^2}{(1 + i2\pi\nu\tau)^\beta} \right)$$

β の値を誘電緩和で得られた値に固定して構造緩和時間を求めると、[BMIm][PF₆] で 580 ps ($\beta=0.39$)、[BMIM][NTf₂] で 480 ps ($\beta=0.34$)、および[N_{1,1,1,3}][NTf₂]で 710 ps ($\beta=0.31$)と決定できた。NTf₂アニオンの系では、構造緩和時間は誘電緩和と比較して非常に遅く、アニオンのサイズが構造緩和に影響を与えていることが示唆された。

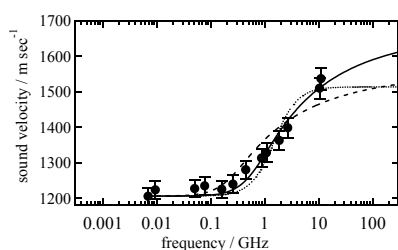


図 5. [N_{1,1,1,3}][NTf₂]中での音速度分散曲線。点線は Debye 型の緩和曲線、破線および実線は Cole-Davidson 型の緩和曲線。破線は τ および β を誘電緩和の値と同じにした場合、実線は β のみを一致させた場合。

(3)種々の超高速分光法による超高速反応と溶媒和ダイナミクスの検討

①マラカイトグリーンの光励起緩和過程

マラカイトグリーン分子の電子励起状態からの緩和過程は、通常の液体では溶媒の粘性に比例して変化することが分かっているが、イオン液体中での測定結果では、イオン液体の粘性に関係なくほぼ一定値を示すことが分かった。イオン液体のマイクロな環境が必ずしもバルクの性質に反映されていないことを示すものと考えられる。

②励起状態での分子内プロトン移動過程

イオン液体の溶媒和ダイナミクスと化学反応との関係を明らかにすることを目的として、我々は図 6 に示す分子内プロトン移動反応速度を時間分解蛍光法により測定した。この分子は光励起後プロトン移動を起こす

前の Normal 体からの蛍光と、プロトン移動後の Tautomer 体からの両方の蛍光が観測されるため、その時間変化を調べることでダイナミクスが検討できる。

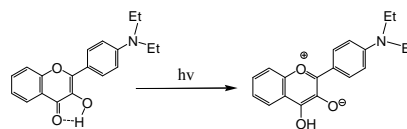


図 6 DEAHF の光反応スキーム

図 7 に典型的な時間分解スペクトルを示す。[BMIm][PF₆]の例に示されるように、励起直後に現れる高エネルギー側の Normal 体の蛍光が、時間とともに溶媒和ダイナミクスにより低エネルギー側にストークスシフトしていく様子がわかる。また低エネルギー側の Tautomer の発光が、プロトン移動の進行とともにその強度を増していく。種々のイオン液体で測定した結果、励起状態におけるプロトン移動速度は、遅い溶媒和ダイナミクスを決定しているメカニズムとは必ずしも相関がないことが明らかとなった。むしろ、イオン液体の電荷密度が大きくなるとプロトン移動速度が遅くなる蛍光が見られ、イオン液体の電荷分布がプロトン移動速度に重要な影響をあたえていることが明らかとなった。

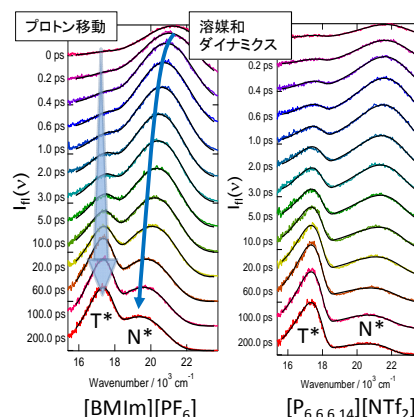


図 7. DEAHF の時間分解蛍光スペクトル

③トリヨウ化物イオンの光解離反応

イオン液体中での I₃ に関しては、I との特異的な交換反応(I₃+I→I••I₂••I→I+I₃)を起こすことがこれまでに電気化学測定から示唆されており、その関連から I₃ の結合の形成・解離過程への関心は高い。ここでは、I₃ の光解離過程(I₃→I₂••I→I₂+I)を超高速過渡吸収分光法により測定した。その結果、通常の液体とは異なり、生成した I₂ は溶媒かごから抜け出すことができず、すべて I₃ に再結合すること、また I₂ と I との Cage-Complex の形で存在していることが明らかとなった。一方で I が溶液中に過剰に存在すると、光解離によって生成した I が溶液内に過剰に存在する I と反応して過剰に I₂ が生成することが明ら

かになった。このことは、 I_3 とIの交換機構(グロッタス機構)に深くかかわっているものと考えられる。

(4)ラマン分光法をもちいた局所的な溶媒和構造の検討と揺らぎの評価

①イオン液体のアクセプター数の決定

DPCPのC=O+C=Cの伸縮振動数が溶媒のアクセプター数(AN)に比例して変化する性質を利用し、イオン液体のANを決定した。イオン液体のANはおおむね20から30の値をとり、カチオンの種類に依存して変化することがわかった(図8)。

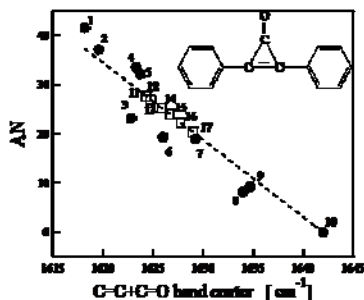


図8. DPCPの伸縮振動とANの相関。●は通常溶媒の結果で、□はイオン液体の結果を示す。

②イオン液体の水素結合性の評価

アミノベンズニトリルのNH₂伸縮振動のラマンシフトからイオン液体の水素結合性の評価を行うことに成功した。水素結合性のもっぱらアニオンによって支配されることを明らかにした。

③局所的な溶媒和のゆらぎ

N,N-ジメチル-p-ニトロアニリン(DMPNA)ラマンスペクトルを励起波長を変えて測定すると、波長によってNO₂伸縮振動のラマンシフトが変化する現象を見出した。これはDMPNAの吸収スペクトルの広がり溶媒和の不均一広がりによるもので、異なる励起波長で測定すると、溶媒和状態の異なる分子をプローブできることによるものである。解析の結果、振動数の揺らぎはアニオンのサイズに依存して変化することがわかった。

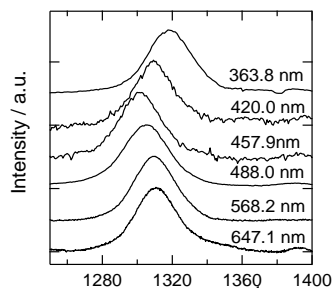


図9 種々の励起波長での[BMIM][NTf₂]中のDMPNAのNO₂伸縮振動のラマンスペクトル

(5)イオン液体・二酸化炭素混合系の分子ダイナミクス

イオン液体の中には、圧力をかけることにより二酸化炭素を高濃度で吸収するものが

知られており、その吸蔵特性を利用した研究が展開されている。我々はTG法により拡散ダイナミクスを、また時間分解蛍光法により溶媒和ダイナミクスを検討した。

①拡散ダイナミクスの変化

TG法によりDPCP, DPA, COの拡散係数を評価したところ、二酸化炭素の加圧にともない拡散係数が大きく増大するが、分子サイズによってその変化が大きく異なることがわかった。すなわち分子サイズが大きいほうが、加圧による効果が顕著であった。またラマンスペクトルでDPCPの局所構造の変化を評価したが、加圧による変化は認められず、動的効果と静的効果は必ずしも相関しないことを明らかにした。一方X線小角散乱の結果から、イオン液体のドメイン構造に対する二酸化炭素の効果を検討した結果、そのサイズは変わらないが揺らぎが大きくなることが示された。

②溶媒和ダイナミクス

クマリン153を溶解させたイオン液体の時間分解蛍光測定を種々の二酸化炭素圧力条件下でおこなった。得られた時間分解蛍光スペクトルのピーク位置の時間変化から、加圧下での溶媒和ダイナミクスを評価したところ、緩和時間の変化がイオン液体中での同程度の大きさの分子の拡散係数の変化と類似していることが明らかとなった。これは、溶液中の並進ダイナミクスが溶媒和ダイナミクスを支配していることを示すものである。

(6)イオン液体中での金ナノ粒子の合成

1064nmおよび532nmのいずれにおいてもレーザーアブレーションによりイオン液体中に安定に金コロイドを生成することに成功した。ただし、532nm励起でアルキル鎖長の長いイオン液体のほうが、小さく均一なものが生成することが明らかになった。これは鎖長の長いイオン液体が界面活性剤と同等の働きをすることを示すとともに、530nm付近の金プラズモンによる吸収による微細化の効果の存在を示す。

(7)今後の展望

本研究では、TG法を中心とした種々の分光法により、イオン液体中での反応や分子ダイナミクスについて、これまでに知られていないまったく新しいデータを得ることに成功した。その結果、溶媒和および化学反応の立場から、イオン液体の様々な特性が明らかとなった。

一方で、特定領域全体を通じた研究により、イオン液体を構成するカチオンのもつ電荷分布の非局在化が、イオン液体の構造や物性に大きな影響を与えていることがわかってきた。我々の研究においても、共鳴ラマンの励起波長依存性に代表されるようにイオン液体のもつ不均一性が溶媒和に大きく影響を与えている。今後は、この不均一分布が化

学反応にどのような影響を与えるかを明らかにしていく研究を推進することが重要であると考えている。現在、プロトン移動反応における励起波長依存性の検討などをおおして、これらの不均一場の化学反応に及ぼす効果の検討を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 24 件)

1. Y. Nishiyama, M. Terazima, and Y. Kimura, "Photo-dissociation and Recombination of triiodide in room temperature ionic liquids", *Chem. Phys. Lett.*, **491**, 164-168 (2010) 査読有.
2. M. Harada, C. Kawasaki, K. Saijo, M. Demizu, and Y. Kimura, "Photochemical Synthesis of Silver Particles using Water-in-Ionic Liquid Microemulsions in High Pressure CO₂", *J. Colloid and Interface Sci.* **343**, 537-545 (2010) 査読有.
3. Y. Nishiyama, M. Terazima and Y. Kimura, "Direct comparison of the recombination rate with the diffusion coefficient of diiodide anion radical in room temperature ionic liquids", *J. Phys. Chem. B*, **113**(15), 5188-5193 (2009) 査読有.
4. 木村佳文, "ラマンスペクトルからみたイオン液体・超臨界水の溶媒和", *分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル*, **11**(2), 8-13 (2009) 査読有.
5. M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, "Study of the excited state intramolecular proton transfer of 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone in imidazolium-based room temperature ionic liquids", *Chem. Phys. Lett.* **463**, 364-368 (2008) 査読有.
6. M. Demizu, M. Terazima, and Y. Kimura, "Transport properties of the binary mixture of carbon dioxide and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate studied by transient grating spectroscopy", *Analytical Sciences*, **24**(10), 1329-1334 (2008) 査読有.
7. Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, "Study of translational diffusion of benzophenone ketyl radical in comparison with stable molecules in room temperature ionic liquids by the transient grating spectroscopy", *J. Chem. Phys.* **128**(16), 16514(1-9) (2008). 査読有.
8. M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, "Sound velocity dispersion in room temperature ionic liquids studied by the transient grating method", *J. Chem. Phys.* **128**(11), 114508(1-8) (2008) 査読有.
9. Y. Kimura, H. Takata, M. Terazima, T. Ogawa, and S. Isoda, "Preparation of gold nanoparticles

by the laser ablation in room temperature ionic liquids", *Chem. Lett.* **36**(9), 1130-1131 (2007) 査読有.

10. Y. Kimura, T. Hamamoto, and M. Terazima, "Raman spectroscopic study on the solvation of N,N-dimethyl-p-nitroaniline in room temperature ionic liquids", *J. Phys. Chem. A*, **111**(30), 7081-7089 (2007) 査読有.
11. T. Fujisawa, M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, "Raman spectroscopic study on solvation of diphenylcyclopropanone and phenol blue in room temperature ionic liquids", *J. Phys. Chem. A*, **110**(18), 6164-6172 (2006). 査読有.

[学会発表] (計 50 件)

1. Y. Kimura, "Effect of the local environment on the proton transfer reaction in room temperature ionic liquids", 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, 2010.3. (Invited)
2. Y. Kimura, "Solvent fluctuation and photo-chemical reaction in room temperature ionic liquid.", Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2009, Salzburg, Austria, 2009.9. (Invited)
3. 木村佳文, "イオン液体の揺らぎと光化学反応", 第3回分子科学会シンポジウム, 東工大, 2009.6.12 (Invited).
4. Y. Kimura, M. Demizu, M. Terazima, "Dynamics of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Room Temperature Ionic Liquids Studied by Transient Grating Spectroscopy", 3rd Congress on Ionic Liquid, Cairns, Australia, 2009.5.31-6.4.
5. Y. Kimura, M. Fukuda, Y. Nishiyama, M. Terazima, "Structure Relaxation and Molecular Diffusion in RTILs Studied by the Transient Grating Spectroscopy", 2nd International Congress on Ionic Liquids, Pacifico Yokohama, Yokohama, 2007.8. (Invited).
6. 木村佳文, "過渡回折格子法によるイオン液体中の光化学反応の研究", 日本化学会第86春季年会, 日本大学, 船橋, 2006.3. (Invited).

[その他]

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hikari/Kimura0806/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村佳文 (KIMURA YOSHIFUMI)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：60221925