

イオン液体中における 9,9'-ビアントリルの電荷分離 および溶媒和ダイナミクスの観測

(阪大院・基礎工¹, 極限研セ²)

○伊藤 剛志¹, 安田 雅一¹, 石橋 千英¹, 長澤 裕^{1,2}, 宮坂 博^{1,2}

【序】

常温において液体である有機塩化合物は、一般に“イオン液体”と呼ばれる。近年、様々な分野からこのイオン液体に関する研究が進められており、その特異的な物性は応用的観点からも期待されている。イオン液体の特徴の一つとして一般的な溶媒と異なり、電導性を持つことが挙げられる。このことが溶媒としてのイオン液体の特性に強く関与しており、特異な溶媒和構造を形成する可能性がある。そこで典型的な分子内電荷移動反応を起こす化合物である 9,9'-ビアントリル(BA)を対象とし、フェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定、時間分解蛍光測定によりその電荷移動(CT)反応および溶媒和ダイナミクスの観測を行った。

BA は、2つのアントラセンが共有結合で連結した対称的な構造をとっている。その CT 過程は溶媒により BA 分子の対称性が破れ、電荷の偏りが生じることによって誘起され、特に、非プロトン性の極性溶媒においては溶媒和が律速となると報告されている [1,2]。このように溶媒の動的物性と強い相互作用を持つ系での電荷移動反応を観測することにより、BA 分子の電荷移動反応ダイナミクスの更なる理解と、イオン液体中における溶媒和ダイナミクスの観測を目的として本研究を行った。

【実験】

サンプルとして前述した BA を用い、溶媒には 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI)を用いた。BA 分子の光誘起電荷移動反応の観測には、フェムト秒・ピコ秒過渡吸収および時間分解蛍光測定装置を用いた。フェムト秒過渡吸収測定は、励起光として Ti:sapphire レーザーの 2 倍波(400 nm)を用いた。また時間分解蛍光測定は、時間相関単一光子計測により蛍光減衰曲線をいくつかの波長で測定し、そこからスペクトルを再構築することにより行った。励起光にはフェムト秒 Ti:sapphire レーザーの 2 倍波(395 nm)を用い、装置応答関数の半値幅 32 ps で測定を行った。

【結果・考察】

過渡吸収測定の一例として BmimTFSI 中におけるフェムト秒過渡吸収スペクトルの測定結果を図 1 に示した。570 nm 付近の局在励起(LE)状態と考えられる吸収帯から時間とともに 690 nm 付近の電荷移動(CT)状態と考えられる吸収へと変化していく様子が観測された。また励起後数 100ps 以降のスペクトルには、大きな時間変化は観測されなかった。この数 100ps 以降の吸収は、既に報告されている通常の極性溶媒中の CT 状態[3]のものとピークおよび形状がほぼ一致することから、CT 状態の吸収と同定できる。

さらに詳細に CT 状態の時間変化を調べるため、観測波長を CT 状態の極大波長近傍の 690 nm として詳細な時間変化を測定した

(図 2)。その結果、BmimTFSI 中では CT 状態が二次指数関数的に生成することがわかった。その生成の時定数は 16 ps (43%)、142 ps (57%)と一般的な非プロトン性極性溶媒であるアセトニトリル中での時定数(~1 ps)と比較して遥かに遅く生成していることが確

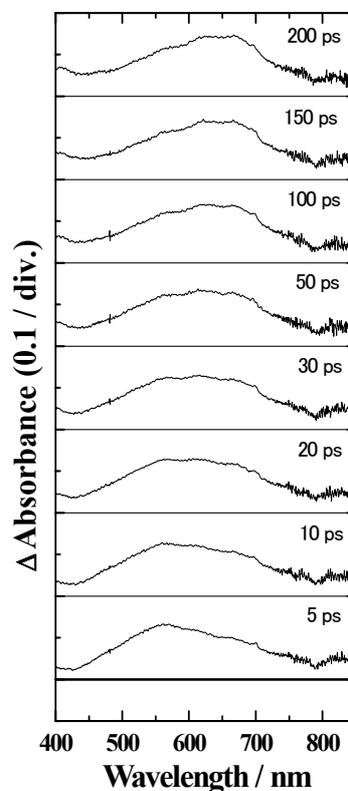


図 1. BA / BmimTFSI 系の過渡吸収スペクトル

認できた。また他の BmimBF_4 、 BmimPF_6 溶媒中でも、同様に遅い成分を含む多指数関数的な CT 過程が観測された。

BmimTFSI 中における時間相関単一光子計測から得られた蛍光減衰を用い、そこから再構築した時間分解蛍光スペクトルを図 3 に示す。LE 状態からの蛍光と考えられる 430 nm 付近にピークを持つ発光から、ブロードな CT 状態からの蛍光への変化を観測できた。溶媒和ダイナミクスの時間スケールを得るため、各時間分解蛍光スペクトルを log-normal フィットすることによりピーク波数を決定し、その時間変化を求めた。一例として BmimTFSI 中における結果を図 4 に示す。CT 過程における蛍光スペクトルの形状変化のため、300 ps までのピーク波数変化は考慮せずに溶媒和の時間スケールを決定した。

蛍光スペクトルの極大端数の時間変化は動的溶媒和過程として解釈される。この時間変化は、多くのイオン液体溶媒中の色素においてで単一指数関数的にならないことがすでに報告されている[4]。今回の BA / BmimTFSI の系においてもピーク波数の時間変化の解析には、二次の指数関数が必要でありその時定数は、530 ps と 4.9 ns という非常に遅い緩和成分を持つ多指数関数的な緩和をしていることがわかった。これはイオン液体の粘度が高いことや、アニオン、カチオンからなるために、特殊な溶媒和構造を形成しているためではないかと考えられる。またこの結果は CT 過程が起こる領域よりも遅い時間領域において溶媒和が起こることも示しており、一般の極性溶媒と大きく異なるダイナミクスをとることが示された。

今回の発表では、 BmimTFSI と異なるアニオン種からなるイオン液体 BmimBF_4 、 BmimPF_6 などにおいてこれらの過渡吸収、時間分解蛍光測定を行った結果についても報告し、電荷移動反応ダイナミクス、溶媒和ダイナミクスの溶媒依存性について詳細に比較、検討を行う予定である。

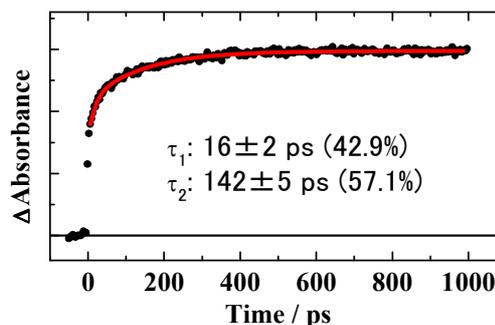


図 2. 観測波長 690 nm における BA / BmimTFSI の過渡吸光度時間変化

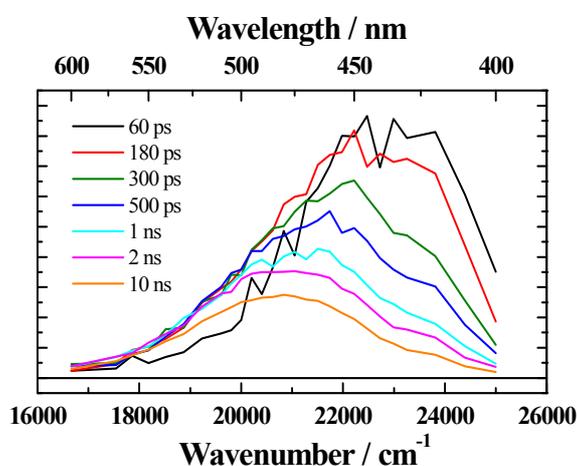


図 3. BA / BmimTFSI における時間分解蛍光スペクトル

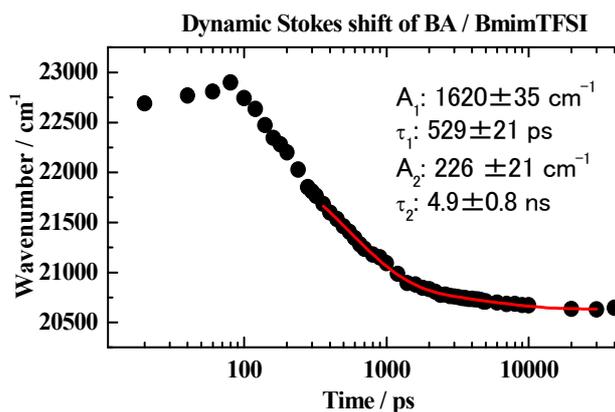


図 4. BA / BmimTFSI 系におけるピーク波数の時間変化

- [1] F. Schneider, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 1155
- [2] N. Mataga, H. Yao, T. Okada, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3383
- [3] Y. Tsuboi, T. Kumagai, M. Shimizu, A. Itaya, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, T. Asahi, H. Masuhara, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, 106, 2067.
- [4] J. A. Ingram, R. S. Moog, N. Ito, R. Biswas, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5926.