

## 4P146

### 時間分解蛍光測定による蛍光イオン液体の励起状態ダイナミクスの研究

(京大院・理<sup>1</sup>, 京大・IIC<sup>2</sup>) ○福田 将典<sup>1</sup> 吉田 幸大<sup>1</sup>, 斉藤 軍治<sup>1</sup>, 寺嶋 正秀<sup>1</sup>, 木村 佳文<sup>2</sup>

#### 【序】

常温イオン液体は、その構成イオン種を変えることによりさまざまな機能を持った液体を作ることが可能である。吉田らはアニオンとして[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>を用いることによりイオン液体自身が蛍光を発するイオン液体の合成に成功し、その蛍光物性について報告した。[1] このイオン液体は、(i) 結晶またはガラス状態では 440-470nm に強い蛍光ピークを持つ、(ii) 液体状態では上記ピークに加え 370-390nm にも蛍光ピークが現れるものの、固体状態での蛍光と比較してその強度はいずれも 2 桁程度弱い、(iii) 370-390nm の蛍光のピーク位置のみ励起波長に依存し変化する、といった極めて特異的な特徴を示す。吉田らは K[Au(CN)<sub>2</sub>]の固体、溶液中のダイナミクスに基づき、短波長側のピークを[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>が 2 から 4 個からなるオリゴマー、長波長側のピークがさらに多くの[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>からなるオリゴマーによるものと帰属し、液体中でのスペクトルはイオン液体の会合、解離過程を示唆するものと報告している。[1]

しかし、なぜ固体化すると短波長側のピークが現れないのか、短波長側のピークのみがどうして励起波長に依存するのか、融解すると蛍光強度が著しく低下するのはなぜか等は明らかにされていない。そこでストリークカメラを用いた時間分解蛍光の測定を行い、イオン液体を構成する[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の励起状態ダイナミクスを調べ、これらの問題にアプローチを行った。

#### 【実験】

イオン液体として 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIm]) [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 1-hexyl-3-methylimidazolium ([HMIm]) [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 1-octyl-3-methylimidazolium ([OMIm]) [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>を用いた (図 1 挿入図)。時間分解蛍光の測定の励起光源としてはチタンサファイアレーザーの倍波励起による OPA 出力の倍波 (280nm, 1kHz) を用いた。サンプルは石英キャピラリーに封管したものを使用した。蛍光は分光器を経て、ストリークカメラにより検出した。装置応答関数は散乱光の時間幅より決定した。

【結果】 図 1 に 260nm の光で励起した [BMIm] [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の定常蛍光スペクトルを示す。すでに報告されているように液体状態では 380nm 付近と 460nm 付近にピークを持つ。ストリークカメラを用いたスペクトルの時間変化を図 2 に示す。

いずれのイオン液体においても、短波長側と高波長側の蛍光寿命が大きく異なり、前者は数十ピコ秒 (図 2 左上)、後者は数十ナノ秒で減衰する (図 2 左下) ことが明らかになった。またそれぞれの過程で蛍光ピークがレッドシフトする、いわゆる溶媒和ダイナミクスが観測された。

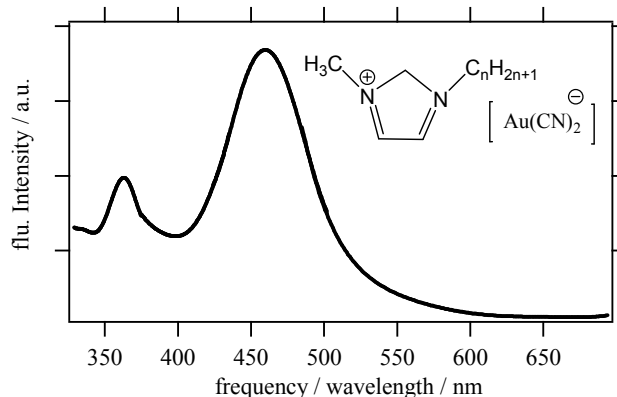


図 1 [BMIm][Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の定常蛍光スペクトル (挿入図) 測定に用いたイオン液体

短波長のピークでは装置応答関数とのたたみこみ解析をした結果、その寿命は50psと求められた(図2右上)。一方長波長のピーク強度の時間変化からは70nsと240nsの2成分の時定数が得られた(図2右下)。

【考察】

一般に吸収スペクトルは周りの分子の配置の安定度によって

不均一に広がっている。そのため励起波長によって局所環境の異なる

分子を選択的に励起できることになる。しかし、通常の液体中では励起後の溶媒和ダイナミクスが速やかに起こり、安定配置に緩和しきった後の蛍光の寄与が大きいため、蛍光スペクトルは励起波長に依存しない。一方、緩和の遅いイオン液体中では光励起後、溶媒和ダイナミクスに要する時間が極めて長いため、蛍光寿命が短い場合、溶媒和しきっていない状態からのみ発光し、初期状態に依存して観測される蛍光スペクトルが変化することになる。それゆえに定常蛍光スペクトルの短波長側のピークのみが励起波長に依存して変化したと考えられる。本イオン液体での溶媒和ダイナミクスの時定数は数ナノ秒のオーダーであることは確実であり、現在蛍光寿命と比較した定量的な解析を試みている。

また、通常の溶液中での[Au(CN)<sub>2</sub>]は種々の状態のオリゴマーが平衡状態で存在していると考えられるが、二つの蛍光ピークの緩和ダイナミクスの時間スケールが全く異なることから、オリゴマー間の会合数を変えるようなダイナミクスは蛍光発光の時間スケールでは起こっておらず、少なくとも数マイクロ秒以降の時間スケールで進行することが示唆される。

講演時には溶媒和ダイナミクスに関して定量的な解析に基づいた励起状態ダイナミクスについて詳細に報告する。

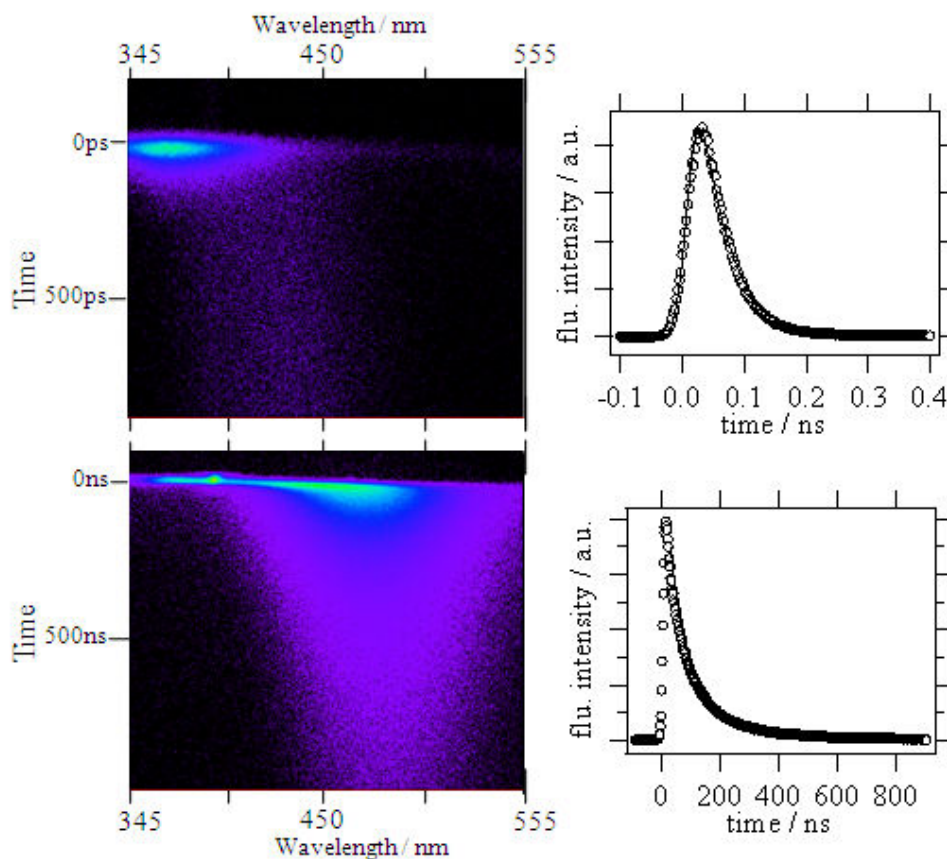


図2 [BMIm][Au(CN)<sub>2</sub>]の時間分解蛍光スペクトル(左列)と短波長側と長波長側の時間プロファイル(右列)。いずれも感度校正前