

1C15 イオン液体中での溶媒和電子の反応ダイナミクス

(金沢大院) ○須田佳代 , 高橋憲司

【序】 溶媒和電子は、電子と溶媒だけで形成されるシンプルな中間活性種である。しかし、その生成過程や反応性は極めて複雑であり、溶媒の性質に大きく依存することが知られている。我々は、イオンのみで構成される新規の溶媒であるイオン液体中での溶媒和電子に興味を持ち研究を進めて来た。イオン液体中に溶解したヨウ素イオンの CTTS バンドを光励起することにより、溶媒和電子が生成することを既に報告している[1]。反応体周囲が全て高イオン濃度であるイオン液体は、マイナスの電荷を有している電子にとって魅力的な反応場を提供する。今回は、ナノ秒時間分解能 2 波長 2 段励起の実験を行い、溶媒和電子の反応ダイナミクスを検討した。

【実験】 実験装置の概要を図 1 に示す。ヨウ素アニオンに 1 段目のパルス (KrF エキシマレーザー : 248nm, Lambda Physic Lextra 100) を照射し、光イオン化により電子を生成させた。この電子は溶媒和電子となる。その溶媒和電子の持つ吸収帯に 2 段目のパルス (Nd-YAG レーザー : 532, 1064nm, Spectra Physics, Indy) を照射した。そのときの溶媒和電子の吸光度の変化を、シリコンフォトダイオード (Thorlab, PDA10A) とバンドパスフィルター (FWHM, 10nm) を用いて検出した。サンプルは、四級アンモニウム系イオン液体 N,N,N-Trimethyl-N-propylammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (TPMA-TFSI) にヨウ化カリウムを溶解させたもの (3mM) を用いた。イオン液体をエタノール (10mM KI) に溶解した溶液でも同様の実験を行った。

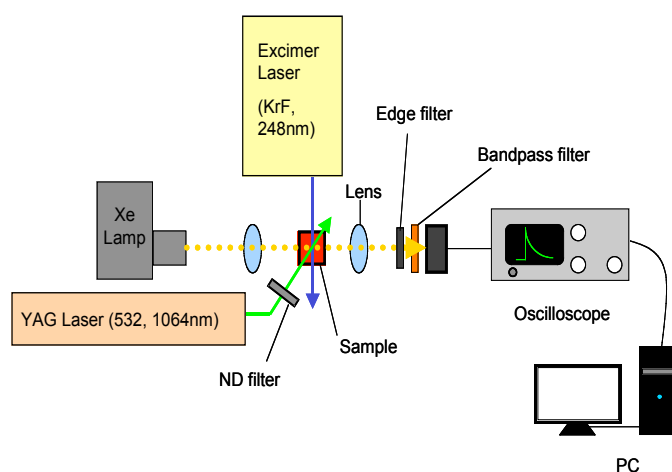


図 1. 2 波長 2 段励起実験体系の概要

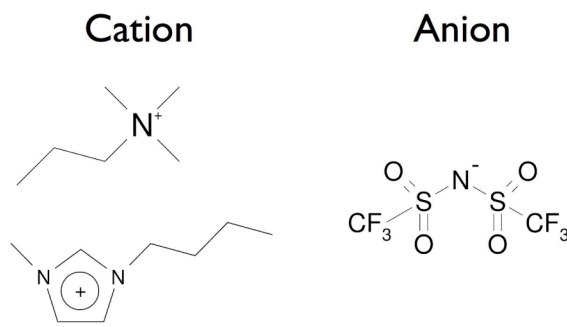


図 2. TPMA-TFSI (上) , BMIm TFSI (下) の構造式

イオン液体には TPMA-TFSI、イミダゾリウム系イオン液体 1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (BMIm TFSI) を用いた。BMIm TFSI 中では電子は溶媒和せず、イミダゾリウムと反応することを報告している[1]。イオン液体との比較のため、通常は無機塩である Li TFSI も用いた。それぞれのイオン液体の構造式を図 2 に示す。

【結果と考察】 図3に溶媒 TMPA-TFSI での溶媒和電子の吸収スペクトルを示す。1100nm をピークに、可視域から近赤外域までブロードな吸収を持っていることがわかる。観測波長 1000nm での2波長2段励起の実験結果を図4に示す。2段目のパルス (532nm) を照射すると、永続的なブリーチが観測された。その理由として、いくつかの可能性はあるが、現段階では以下のように考えている。つまり、ヨウ素イオンの CTTS バンドの 248nm 励起により生成した溶媒和電子は、その後の 532nm 励起により、励起状態あるいは溶媒和ポテンシャル井戸から脱出して非常に移動度の大きな電子となる。あるいは、電子—ホール対 (励起子) となり、イオン液体中を素早く動き回る。そして、イオン液体中に微量含まれる不純物と反応し消滅するために、永続的なブリーチが観測される。

次にこのブリーチの割合を次式で整理した。

$$\text{Bleached Fraction (BF)} = (\text{OD1} - \text{OD2}) / \text{OD1}$$

OD1, OD2 の値はそれぞれ 200ns での吸光度、2段目のパルス照射後の吸光度である (図4)。観測波長 550~1000nm での BF の結果を図5に示す。溶媒和電子の吸収ピークである 1000nm でのブリーチの割合よりも、短波長側で観測されるブリーチの割合が大きい。しかし、この測定では、試料への照射効果が大きく、現在同様の実験を流通系で測定できるように改良中である。

イオン液体をエタノールに溶解させた溶液でも、またエタノール中に通常は無機塩である Li TFSI を溶解させた溶液でも永続的なブリーチは観測されている。溶媒和電子の反応性に対するカチオンの効果が確認できる段階にある。詳細は現在検討中である。

講演時には、イオン液体中、イオン液体をエタノールに溶解させた溶液中、また溶媒和電子に対するカチオンの効果等種々の視点からの探索を踏まえた総合的な議論を展開する。

【参考文献】 [1] R. Katoh et al., *J. Phys. Chem. B.* **111**, 4770-4774 (2007)

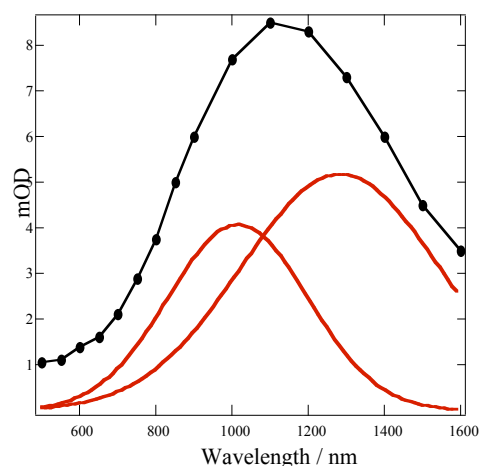


図3. TMPA-TFSI での溶媒和電子の吸収スペクトル[1]

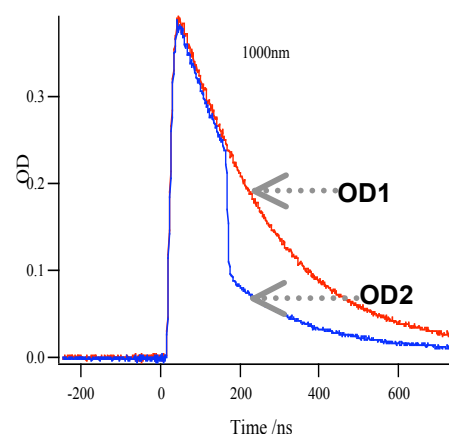


図4. 2波長2段励起の実験結果

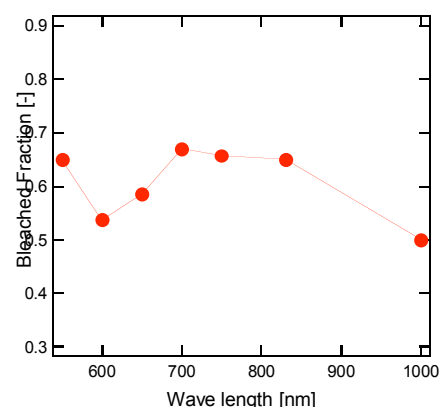


図5. 各観測波長でのBF (2nd:532nm)