

イオン液体中における三重項励起状態の酸素消光

(東工大院理工) 塩崎雄大, 浅香亨, 三宅祐輔, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】溶液中における溶質の三重項励起状態の寿命は、溶存している酸素による消光で決定される場合が多い。我々は以前の研究において、イオン液体中におけるポルフィリンの三重項寿命を異なる溶存酸素濃度のサンプルにおいて調べた。その結果、三重項寿命が酸素の消光により決定されることが確かめられ、消光が拡散律速であると仮定して消光速度定数 k_q から拡散律速速度定数を求めたところ、イオン液体中における酸素の並進拡散は、拡散の理論として従来用いられてきた Stokes-Einstein-Smoluchowski の式

$$k_{diff} = \frac{8RT}{3\eta}$$

(k_{diff} ; 拡散律速速度定数, R ; 気体定数, T ; 温度, η ; 溶媒の粘度)

で見積もられるよりも約 10^2 倍速いことを示唆する結果を得た。ただし、ポルフィリンをサンプルとして用いた場合、ポルフィリンの会合体形成などの問題で三重項寿命にサンプル依存性があった。本研究では、そのような問題を生じない色素分子を溶質として用い、 k_q の測定とそれをもとにした拡散律速速度定数の推定を行い、イオン液体中での酸素の並進拡散に Stokes-Einstein-Smoluchowski の理論を応用した場合の適・不適についてさらに調べることを目的とした。

【実験】溶質モデルとして色素分子 methylene blue (図 1) を用い、イオン液体 Bmim TFSI (1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, 図 2) 中に溶かしたものをサンプルとした。吸収ピークに対応する 657nm 光を励起光とし、298K においてナノ秒過渡吸収測定を行った。まず、空気飽和サンプルについて、励起後 0.1 μ s での過渡吸収スペクトルの時間減衰を測定することで三重項寿命を調べた。次に、三重項寿命が酸素の消光によりコントロールされることを確かめるために、サンプル中に様々な混合比の O₂/Ar 混合ガスをバブリングさせることでサンプル中の溶存酸素濃度を変え、それぞれについて三重項寿命を調べた。その結果を Stern-Volmer プロットし、 k_q を決定した。

【結果と考察】初めに、空気飽和サンプルにおける励起後 0.1 μ s での過渡吸収スペクトルを測定し、図 3 を得た。過去の文献¹⁾により、このバンドを methylene blue の T-T 吸収であると帰属した。次に、ピーク付近の 420nm 光をモニターして T-T 吸収の時間減衰を測定したところ、図 4 に示すような単一指数関数による減衰が観測され、空気飽和サンプルの三重項寿命を 1.7 μ s と決定した。同様の T-T 吸収時間減衰を溶存酸素濃度を変えたサンプルに対して行った結果、図 5 のように溶存酸素濃度が高くなるにつれて三重項励起状態の減衰が速くなることがわかった。報告されている Bmim TFSI の Henry 定数の値(1730bar)²⁾を用いて溶存酸素濃度の値を見積もり、Stern-Volmer プロットしたところ、ほぼ原点を通る直線が得られた(図 6)。これより、三重項寿命は methylene blue 自体の緩和ではなく酸素との衝突による消光過程により決定されることが確かめられ、Stern-Volmer プロットの傾きより、酸素による三重項消光速度定数の値は $k_q = 2.0 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ と求まった。

Stokes-Einstein-Smoluchowski の式によると、methylene blue / Bmim TFSI サンプル (温度 298K, 粘度 55cP) 中での拡散律速速度定数は $1.2 \times 10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ と見積もられる。この見積もり値は上記の実験値よりも 1 桁小さい。通常、酸素による三重項消光はほぼ拡散律速であることが知られているが、イオン液体 Bmim TFSI 中では消光が拡散による速度をはるかに越えていることが明らかになり、大変興味深い。そもそも、Stokes-Einstein-Smoluchowski の理論においては、限りなく小さい溶媒分子の中を大きい溶質分子が拡散する系を想定しているため、イオン液体を溶媒とするような系には適さないものと考えられる³⁾。今後は、イオン液体の溶媒の隙間を酸素分子が通り抜けるような拡散モデルを考慮し、理論の補正等を検討していく。

1) Prashant V. Kamat, Norman N. Lichtln, *J. Phys. Chem.* **85**, 3864 (1981).

2) Jennifer L. Anthony, Jessica L. Anderson, Edward J. Maginn, Joan F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6366 (2005).

3) David Morgan, Lee Ferguson, Paul Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4815 (2005).

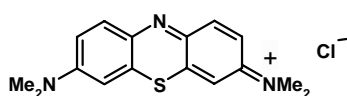


図 1 methylene blue

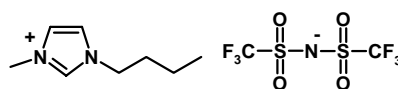


図 2 Bmim TFSI

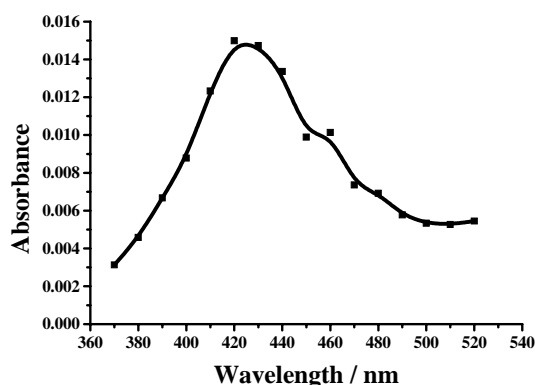


図 3 空気飽和 methylene blue / Bmim TFSI サンプルの過渡吸収スペクトル (励起後 0.1 μ s)

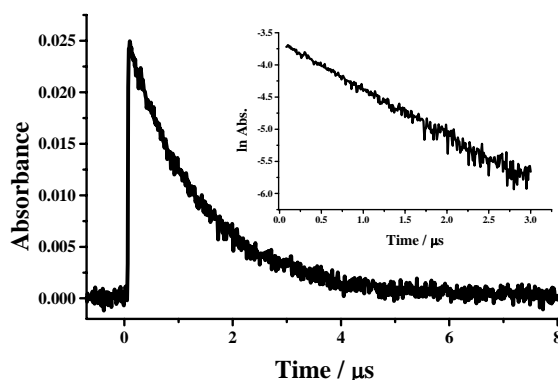


図 4 空気飽和 methylene blue / Bmim TFSI の T-T 吸収 (420nm) の時間減衰

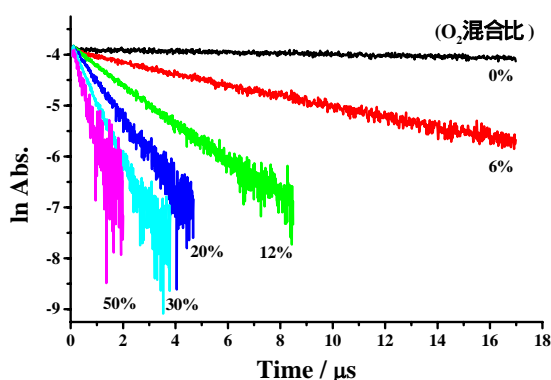


図 5 Methylene blue / Bmim TFSI サンプル中 溶解酸素濃度の違いによる時間減衰の変化

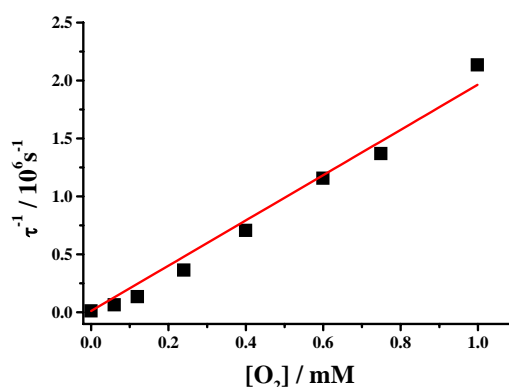


図 6 Methylene blue / Bmim TFSI サンプル における三重項寿命の Stern-Volmer プロット