

イオン液体中の酸素分子による三重項緩和ダイナミクス

(東工大院理工) 塩崎雄大, 赤井伸行, 〇河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体 (Room temperature ionic liquid: RTIL) は室温で液体の有機化合物塩であり、粘度が非常に高いなど従来の分子性溶媒と異なる特徴をもつ。RTIL のような高粘度液体中では分子の並進拡散が遅くなり、化学反応速度に大きな影響があると推測される。例えば、 O_2 による有機化合物三重項の消光は光化学の有効利用で障害になることが多いが、高粘度な RTIL 中で O_2 消光がどの程度遅くなるかは大変興味深い。最近の研究では、 O_2 の並進拡散が Stokes-Einstein-Smoluchowski の式で見積もられるよりも数倍以上速い[1-2]ことが報告されている。このことは、RTIL 中の O_2 消光が粘度から期待されるよりも速く起こることを示唆する。本研究では、RTIL 中における methylene blue (MB) 三重項の O_2 による消光速度定数を測定し、RTIL 中の三重項励起状態緩和ダイナミクスについての知見を得ることを目的とした。特に、RTIL 中における三重項- O_2 分子衝突対内の緩和過程について議論する。

【実験】MB の三重項寿命は、ナノ秒過渡吸収測定法により求めた。OPO レーザー (657nm ; MB の吸収ピーク波長) を励起光源として三重項を生成し、298K において T-T 吸収を測定した。サンプルの溶存 O_2 濃度は、任意の混合比の O_2/Ar 混合ガスをバブリングすることで変化させ、様々な O_2 濃度のサンプルに対して三重項寿命を決定した。溶媒には、分子性溶媒として、水、アセトニトリル、アセトン、メタノール、エタノール、RTIL として BmimTFSI, BmimPF₆, BmimBF₄, EmimTFSI, MeBuPyrrTFSI, N_{6,2,2,2}TFSI (略称 : 図 1) を用いた。イオン液体の粘度は、回転型粘度計(Brookfield, DV-II+ Pro)を用いて測定した。

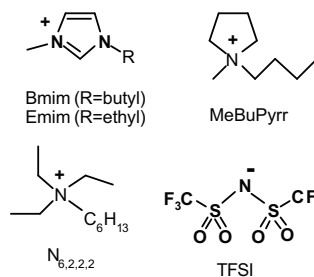


図 1 用いたイオン液体の
カチオンとアニオンの構造式

【結果と考察】図 2 は MB の三重項減衰の溶存 O_2 濃度依存性で、高濃度ほど減衰が速い。 O_2 濃度を Henry 定数[3]から見積って三重項減衰速度を Stern-Volmer プロットしたところ良い直線関係が得られ、プロットの傾きから消光速度定数 k_q を決定した。同様の測定を各溶媒に対して行った。今回用いた RTIL は粘度が $\eta = 33 \sim 221 \text{ cP}$ と高いため k_q の値は小さいと予測したが、測定された k_q の値は $10^8 \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、分子性溶媒中と同程度の極めて大きな値となった。

次に、このような異常なふるまいを拡散理論で議論するため、Smoluchowski の式(1) と Stokes-Einstein の式 (2)、

$$k_{diff} = 4 \pi R^* D_{O_2} N_A \quad (1),$$

$$D_{O_2} = k_B T / (6 \pi a \eta) \quad (2),$$

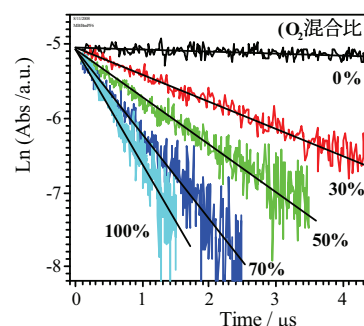


図 2 BmimPF₆溶液における三重項
MB 減衰速度の溶存 O_2 濃度依存性

を用いて拡散律速の速度定数 k_{diff} を見積もった。ここで、 R^* は反応距離 ($=1.05\text{nm}$)、 a は O_2 の Stokes 半径 ($=0.12\text{nm}$)、 D_{O_2} は O_2 の拡散係数である。本来、計算には MB の拡散係数が必要だが、MB が O_2 よりも大きな分子で拡散が遅いため、その値を無視した。図 3 は、粘度から計算した k_{diff} と測定した k_q を粘度に対してプロットしたものである。図には、三重項の O_2 が衝突対を形成して消光が起こる際のスピン保存則（一重項対：エネルギー移動か電荷移動、三重項対：Enhanced ISC か電荷移動）による補正を加えた $4/9k_{diff}$ も記した。拡散律速の場合、 k_q は k_{diff} と等しく、さらにスピン保存則が成り立てば $4/9k_{diff}$ となる。分子性溶媒中ではスピン保存則が満たされていて、すべて $4/9k_{diff}$ 以下である。一方 RTIL 中では、いずれも拡散律速の速度定数を上回る結果となった。このことは、RTIL 中の並進拡散が Stokes-Einstein の式でうまくあわせられないことを示している。二原子分子で並進拡散が異常に速い結果は CO でも示されており[4]、RTIL の特異な溶媒環境を示唆していて興味深い。

次に衝突対内での緩和ダイナミクスを議論するため、 ${}^3\text{MB}^*-\text{O}_2$ 衝突対内で消光が起きる量子効率 $\Phi (=k_q / k_{diff})$ を計算した。RTIL 中の k_{diff} は最近 CV 測定で決定された O_2 拡散係数[2]から求め、分子性溶媒中の k_{diff} は Stokes-Einstein の式を用いた。図 4 は得られた Φ を溶媒粘度に対してプロットしたものである。粘度の低い分子性溶媒中では $\Phi=0.03\sim 0.12$ と小さいが、粘度の高い RTIL 中では Φ が粘度に比例して大きくなり、最も粘度が高い BmimPF₆ では Φ が 1 に達した。高粘度溶媒中では ${}^3\text{MB}^*-\text{O}_2$ 衝突対寿命が長くなると推測され、衝突対内の一重項、三重項、五重項間の ISC が効率よく起こると考えられる。そのような系では、禁制である五重項からの消光も ISC を通じて十分に起こり、結果として RTIL 中の Φ が極めて高い値になると理解できる。

討論会では、衝突対内の緩和ダイナミクスの詳細のほか、RTIL 中の分子の並進拡散に対する Morgan らの実験式[1]などを紹介しながら、 O_2 の拡散過程についても議論する予定である。

【文献】

- [1] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4815 (2005).
- [2] X-J Huang, E.I.Rogers, C.Hardacre, R.G.Compton, *J. Phys. Chem. B* (2009) in press.
- [3] J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6366 (2005).
- [4] Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **128**, 164514 (2008).

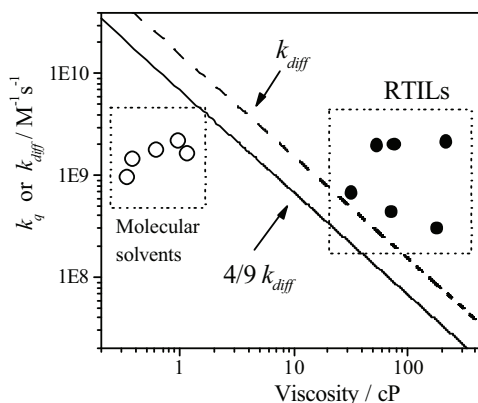


図 3 実測の k_q (●、○) および式 (1), (2) から計算した k_{diff} の溶媒粘度依存性

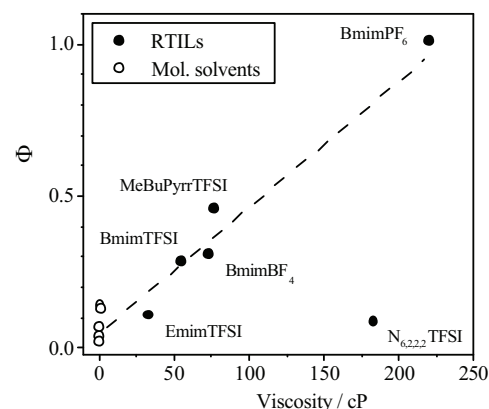


図 4 衝突対内で消光がおこる量子効率 Φ の溶媒粘度依存性 (破線はガイド線)