

2B02

イオン液体中での電荷分離状態の安定化ダイナミクス：

9,9'-ビアントリルについて

(阪大院基礎工・極限量セ) ○長澤 裕、大石章人、伊藤剛志、安田雅一、村松正康、石橋千英、伊都将司、宮坂博

【序】イオン液体とは、室温で液体の状態にある有機塩のことであり、導電性を有し、真空中でも蒸発しないなどの特異な性質をもち、安全でクリーンな溶媒として最近注目を集めている。また、正負の両イオンが比較的自由に動き回れるので、イオン液体中では誘電飽和などの現象が起こりにくいと考えられ、一般的な極性溶媒とは大きく異なる特性を示すことが期待される。

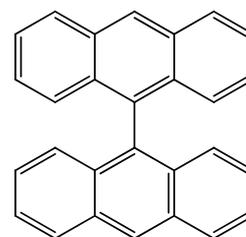
溶媒和過程が大きな影響を及ぼす反応としては、イオン化や電荷移動 (CT) 反応などが挙げられる。溶媒和状態の形成は非断熱的な電子移動反応の律速段階となりうる。通常の極性溶媒分子は剛直な構造と一定の大きさの双極子モーメントを持つので、溶媒和状態の形成には溶媒分子の回転拡散の寄与が大きい。ところが、イオン液体の正負イオン間の距離は比較的自由に変化することができるので、イオンの並進拡散も溶媒和状態形成のダイナミクスに寄与すると考えられる。本研究の目的は、イオン液体の溶媒和ダイナミクスの詳細を測定し、通常溶媒とは異なる特性を解明することである。

【実験】溶質としては、図1に示す9,9'-ビアントリル (BA) を用いた。BA は2つのアントラセンが中心で共有結合した対称的な構造を持つ。この分子は極性溶媒中でのみ電子励起状態で CT 反応を示し、片方のアントリル基が正に、もう片方が負に分極した電荷分離状態を形成する。一般の溶媒中では、溶媒和のダイナミクス、すなわち溶媒分子の揺らぎによる対称性の崩れが、この電荷分離反応の引き金になると考えられている。

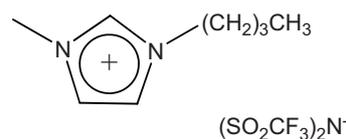
光源としてチタンサファイアレーザーの第2高調波を用い、光電子増倍管の前に分光器をおき、時間分解能約 20 ps で各波長における単一光子計測を行った。こうして得られた蛍光強度の時間変化と定常状態の蛍光スペクトルより、時間分解蛍光スペクトルを再構築した。LE 状態と CT 状態からの発光はそれぞれ、ガウス関数と log-normal 関数でフィッティングし、蛍光のピーク波長の時間変化 (動的 Stokes シフト) を求めた。

【結果と考察】

図2に得られた時間分解蛍光スペクトルを示す。100 ps 以内の短時間領域では LE と CT 状態からの発光を分離することは難しいが、その後、LE 状態はガウス関数、CT 状態は log-normal 関数で表すことが可能となる。なお、LE 状態を表すガウス関数のピーク波長



BA



BmimTFSI

図1. 9,9'-bianthryl (BA)とイオン液体 BmimTFSI の分子構造。

は約 420 nm に固定してあるが、CT 状態の蛍光ピーク波長は、ナノ秒以上の時間領域まで多指数関数的に長波長シフトしている。このことより、蛍光の長波長シフトは、CT 状態におけるエネルギー緩和（溶媒和など）が原因であることを確認できた。時間分解過渡吸収スペクトルの測定により、LE→CT の反応はせいぜいナノ秒程度で終了することがわかっている。通常の極性溶媒では、CT 反応の時定数と溶媒和の時定数はほぼ一致していることが知られているが、イオン液体中では、LE→CT 反応の後も、CT 状態における溶媒和や構造緩和がより遅い時間領域で進行していると考えられる。

ある程度の長さのアルキル鎖を持ったイミダゾリウム系のイオン液体では、無極性相互作用によるアルキル鎖部位が会合し、空間的に不均一構造を持つことが示唆されている。このような液体構造内では、局所的にカチオンやアニオンは高速に揺らいでいるが、大きな液体構造の変化にはより長い時間がかかると考えられる。

これらの会合の影響を実験的に探るため、イミダゾリウム系イオン液体のアニオンを $(CF_3SO_2)_2N^-$ (TFSI) に固定し、アルキル鎖をエチル ($Emim^+$)、ブチル ($Bmim^+$)、ヘキシル基 ($Hmim^+$) と変化させ、BA の過渡吸収と時間分解蛍光スペクトルの測定を行なった。図 3 には、蛍光ピーク波長の時間依存性を示す。初期ピーク波長を比較すると、 $Emim^+$ の場合のみ、だいぶ長波長側から始まっており、この測定の時間分解能よりも短い領域で既に溶媒和が進行していることが示唆された。また、最終的なピーク波長は、アルキル鎖が短くなるほど長波長となり、アルキル鎖長はイオン液体の極性に影響することがわかる。発表ではアニオンを変化させた場合および温度依存性の結果も合わせて報告する。低温では高粘度となり、CT 状態の寿命以内に溶媒和が完全には終了しない場合があることも示唆された。詳細については文献[1]を参照。

【参考文献】

[1] Y. Nagasawa, et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11868-11876 (2009).

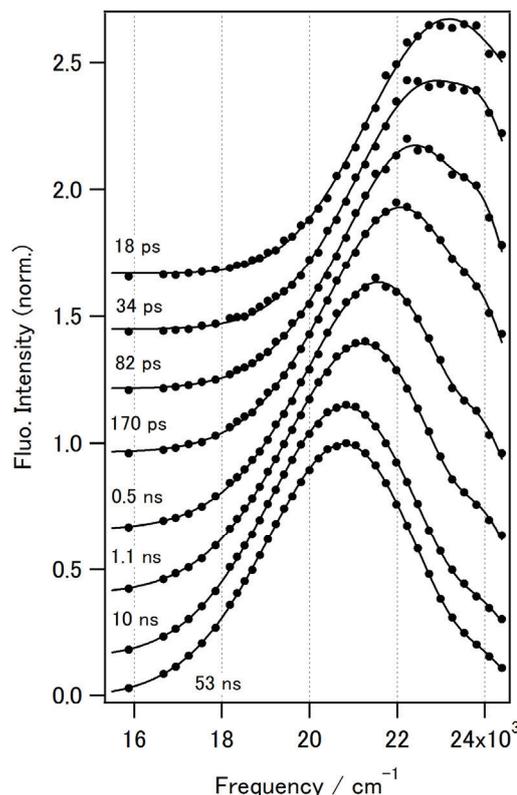


図2. イオン液体 BmimTFSI 中の BA の時間分解蛍光スペクトル。黒丸が実測値であり、実線はガウス関数と log-normal 関数によるフィッティング結果である。

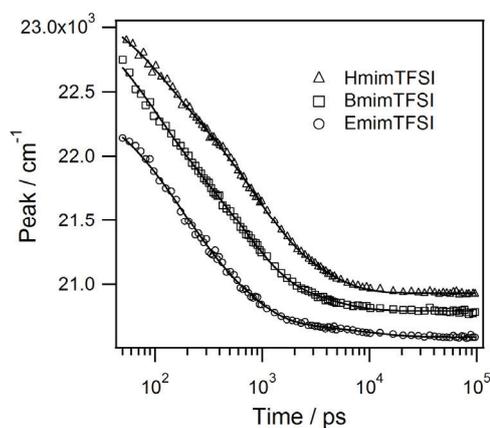


図3. イミダゾリウム系イオン液体のアルキル鎖長に対する BA の蛍光ピーク波数の時間変化の依存性。