

2B14

イオン液体中の酸素分子による励起状態緩和ダイナミクス

(東工大 理工) ○河合明雄, 文字群生, 塩崎雄大, 赤井伸行, 渋谷一彦

【序】20世紀末に、室温大気下で安定に存在できる熔融塩が広く認識されるようになり、イオン液体と呼ばれるようになった。この新しい分類の液体にはユニークな物性が数多くあり、そのような物性を発現する仕組みについて興味もたれている。イオン液体の物性を、液体として長い間知られてきた分子性液体と比較すると、特異性が強調されるような実験的発見が数多く報じられている。例えば溶質の拡散運動に関しては、分子性液体でよく成り立っていた Stokes-Einstein の式が、イオン液体中では適用できないとする成果がいくつも挙がっている。多くの研究者の結論によれば、イオン液体中の溶質分子は SE の式で予測されるよりも速く並進拡散する場合が多い [1-3]。この例のようなイオン液体の特異性に関しては、MD 計算によって浮かび上がってきた液体中のマイクロ構造に関する描像と関連付けて説明されることが多い。

我々は、イオン液体中での光化学反応ダイナミクスに興味があり、それを理解する上で必要なイオン液体の性質を研究している。最近では、光励起状態の溶存酸素消光を正しく理解するために、酸素分子の溶解や拡散運動、励起状態との衝突錯体形成と錯体内緩和過程、などについて報告してきた。本研究では、酸素分子拡散と酸素の溶解の関わりについて、いくつかの分光学的な実験結果を材料に議論したい。

【実験方法】主な分光計測として

(1) ナノ秒レーザーによる過渡吸収測定、(2) 酸素の励起状態 (一重項酸素, $O_2^1\Delta_g$) からの近赤外発光の時間分解計測、を室温にて行った。(1)

では、メチレンブルー(MB)の三重項が溶存酸素で消光される過程を、OPO レーザー (657nm ; MB の吸収ピーク波長) を励起光源として、T-T 吸収により観測した。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。(2)の近赤外分光では、1270nm 付近のりん光を干渉フィルターあるいは近赤外分光器を通し、近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス C7990-11) を組み合わせて時間分解観測した。 $O_2^1\Delta_g$ の発生は、MB やポルフィリン三重項の溶存酸素への光増感反応で行った。サンプルの酸素濃度は、空気飽和条件あるいは酸素ガスのバブリングにより調整した。

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、イオン液体として [Bmim][Tf₂N], [Bmim][PF₆], [Bmim][BF₄], [Emim][Tf₂N], [MeBuPyrr][Tf₂N], [N_{6,2,2,2}][Tf₂N] (略称: 図1) などを用いた。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。

【結果と考察】MB 三重項の溶存酸素による消光速度定数 k_q を過渡吸収法によって決定し、

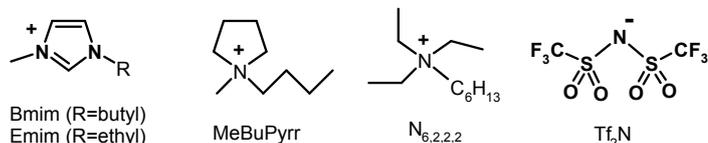


図1 用いたイオン液体のカチオンとアニオンの構造式

$^3\text{MB}^*-\text{O}_2$ 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。図 2 は、この結果を溶媒中での MB 回転相関時間 t に対してプロットしたものである。拡散速度定数 k_{diff} については CV 測定で決定された既報の O_2 拡散係数[2]と Smoluchowski の式から求め、分子性溶媒中の k_{diff} は Stokes-Einstein の式に粘度を代入して拡散係数を求め、これを Smoluchowski の式に適用して求めた。また回転相関速度については Stokes-Einstein-Debye の式を用い、MB の Stokes 半径 0.46nm および溶媒粘度より計算した。

Φ の値は、粘度の低い分子性溶媒中では 0.03~0.12 と小さいが、粘度の高い RTIL 中では 0.1~1.0 と大きい。いずれの場合も、 Φ は MB の回転相関時間に対して比例関係がみられる。衝突錯体内での消光は、衝突対の一重項、三重項から起き、五重項は関与しない。しかし、衝突対内で五重項からの ISC が効率よく起これば、一重項や三重項からの緩和が増えて Φ の値が大きくなる。今回、回転相関時間が長いほど Φ が高い値を示したのは、回転が抑えられることで MB 三重項の異方的なスピン双極子相互作用が働き、ISC が速くなったためと理解できる。

衝突錯体内での回転拡散とは別に、酸素や MB の並進拡散も消光に大きく関わる過程である。並進拡散速度は、消光の速度定数の上限値を決める重要な過程で、特に O_2 は MB よりはるかに小さな分子であるために O_2 の拡散が重要と思われる。従って、 O_2 の並進拡散速度や O_2 のイオン液体中における溶媒和に関する研究もあわせて行った。並進拡散速度については、既報の拡散定数や消光速度定数から Stokes-Einstein の式からのずれを議論する。また O_2 の溶存状態については、 O_2 を直接観る有効な方法が限られているため、ここでは $\text{O}_2^1\Delta_g$ のりん光をモニタして研究した。りん光が溶媒によってどのようにピーク波長シフトするかを測定し、イオン液体中での溶媒和に関する知見を議論する。主な成果としては、 $\text{O}_2^1\Delta_g$ のりん光ピーク波長が、アルカン系の有機溶媒中における値に近いことが示された。このことは、イオン液体に溶解している O_2 がイオン液体中の無極性なドメイン構造中に分布していることを示していると考えた。この溶存モデルをもとに、 O_2 の並進拡散運動についても議論したい。

【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* **113**, 8953 (2009).
- [3] Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **128**, 164514 (2008).

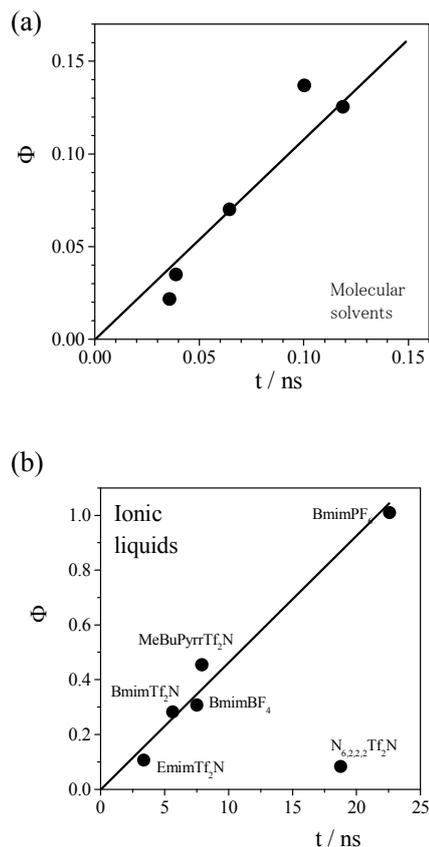


図 2 消光の量子効率 Φ と MB の回転相関時間の関係