

3P023

## イオン液体中におけるメチレンブルー三重項の ヨウ化物イオンによる消光ダイナミクス

(東工大院・理工) ○菊池 仁美, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序】イオン液体は、室温で液体として存在している有機化合物塩で、難燃性、高伝導性、高粘性などの特徴的な性質を示し、色素増感太陽電池をはじめとした電気化学デバイスや環境調和型反応媒体など幅広い分野で応用が期待されており、研究も盛んに行われている。色素増感太陽電池ではヨウ素系電解液を利用しており、イオン液体中における電解質であるヨウ化物イオンの拡散は興味深い。本研究では、イオン液体中におけるメチレンブルー三重項のヨウ化物イオンによる消光速度定数を測定し、イオン液体中のヨウ化物イオンの消光ダイナミクスについて解明することを目的とした。

【実験】イオン液体 Bmim Tf<sub>2</sub>N(1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, Chart. 1)中に色素分子であるメチレンブルー(Chart. 2)と Bmim Iを溶かしたものをサンプルとした。メチレンブルーの吸収ピークに対応する 657nm 光を励起光(OPO レーザー)とし、ナノ秒過渡吸収測定を行った。まず、励起後 0.1  $\mu$ 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、三重項寿命がヨウ化物イオン I<sup>-</sup>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、サンプル中のヨウ化物イオンの濃度を変え、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、消光速度定数  $k_q$  を決定した。実験はすべて空気飽和のもとで行った。

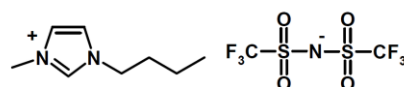


Chart. 1 Bmim Tf<sub>2</sub>N

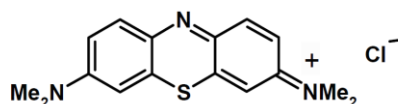


Chart. 2 メチレンブルー

【結果と考察】Fig. 1 にヨウ化物イオン存在下における励起後 0.1  $\mu$ s での過渡吸収スペクトルを示す。過去の文献<sup>[1]</sup>から、420nm におけるバンドをメチレンブルーの T-T 吸収と帰属した。このピーク付近の 420nm 光をモニターして T-T 吸収の時間減衰を測定した(Fig. 2)。その結果、単一指数関数による減衰が観測されて、三重項寿命を決定することに成功した。同様の T-T 吸収の時間減衰をヨウ化物イオンの濃度を変えたサンプルに対して測定した結果、ヨウ化物イオンの濃度が高くなるにつれてメチレンブルーの三重項励起状態の減衰が速くなることがわかった(Fig. 3)。この結果とヨウ化物イオンの濃度から Stern-Volmer プロットをしたところ直線を得ることができた(Fig. 4)。この Stern-Volmer プロットの傾きから、ヨウ化物イオンによる三重項消光速度定数の値を  $k_q=1.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と決定した。

溶液中の分子の拡散に関して Smoluchouski の式(1)がある。

$$k_{diff} = 4\pi R^* (D_A + D_B) N_A \quad (1)$$

ここで、 $k_{diff}$  は拡散律速の速度定数、 $R^*$  は反応距離、 $D_A$ 、 $D_B$  は分子 A、B の拡散係数である。この Smoluchouski の式と、過去の文献<sup>[2]</sup>による拡散係数の文献値を用いて拡散律速の速度定数を計算したところ、 $k_{diff} = 1.26 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求めた。実験による消光速度定数  $k_q$  と、計算した拡散律速の速度定数  $k_{diff}$  の値がほとんど一致していることから、メチレンブルーの三重項励起状態のヨウ化物イオンによる消光反応は拡散律速で起こるものであると考えられる。討論会では、いくつかの溶媒中での  $k_q$  の測定結果も合わせて、この消光反応のメカニズムについて議論する。

[1] P. V. Kamat, N. N. Lichtln, *J. Phys. Chem.* **85**, 3864 (1981)

[2] E. I. Rogers, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6551 (2008)

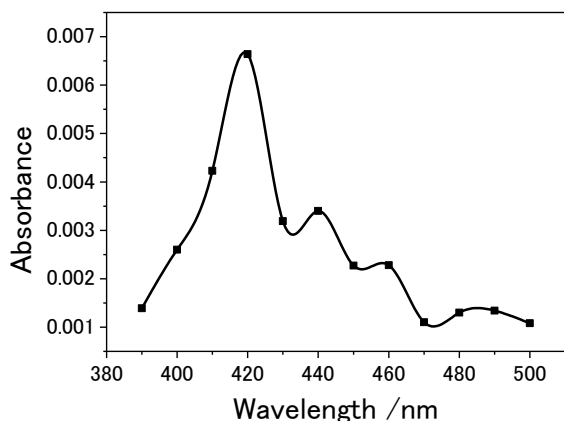


Fig. 1 [I<sup>-</sup>] = 50 mM を含むメチレンブルー/Bmim Tf<sub>2</sub>N サンプルの過渡吸収スペクトル(励起後 0.1 μs)

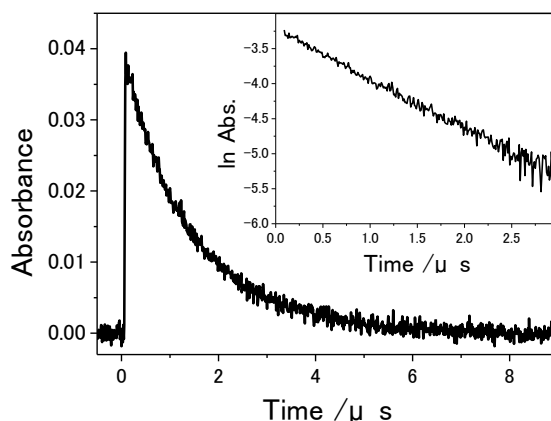


Fig. 2 メチレンブルー/Bmim Tf<sub>2</sub>N サンプルの T-T 吸収(420nm) の時間減衰

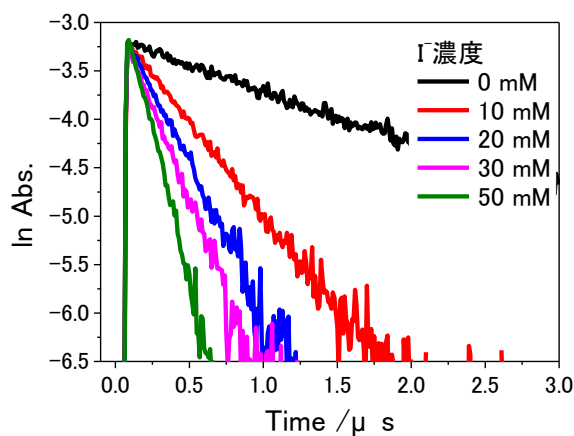


Fig. 3 メチレンブルー/Bmim Tf<sub>2</sub>N サンプル中の T-T 吸収減衰曲線のヨウ化物イオン濃度依存性

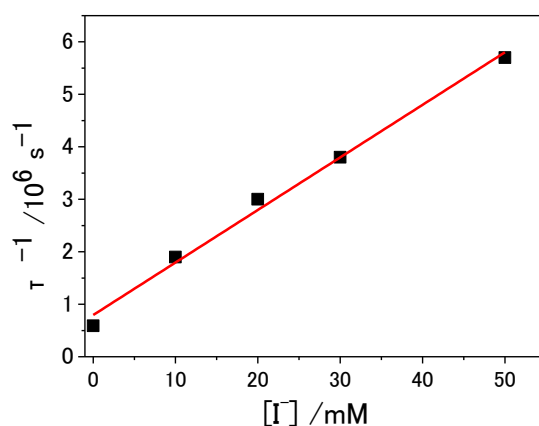


Fig. 4 メチレンブルー/Bmim Tf<sub>2</sub>N サンプル中における三重項寿命の Stern-Volmer プロット