

(東工大 理工) 小倉隆宏, 河森大樹, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

## Excited State Dynamics of Ionic Liquids Near Solid-Liquid Interface

(Tokyo Tech.) Ogura Takahiro, Kawamori Daiki, Akai Nobuyuki, Kawai Akio, Shibuya Kazuhiko

【序】イオン液体は、カチオン、アニオンのみからなり難揮発性、高粘度、難燃性などの性質をもつ常温付近で液体の塩である。分子性液体とは異なる特異な性質を数多く有するイオン液体であるが、様々な実験によって、固液界面において特異な構造が発達していることが示されている。[1]我々は、フォトクロミズムを示すイオン液体(図 1)を合成し、分光計測を利用して溶液や純液体における異性化の挙動を研究してきた。興味深いことに、純液体においてバルク層と固液界面近傍層で、励起状態ダイナミクスの違いを示唆する実験結果を得た。この結果も、分子数層で構成される界面層が、ダイナミクスの異なる部分構造をとる可能性を示すものである。一方、我々はこれまで、イオン液体のバルク層の分子間相互作用にも着目し、電子状態を分光学的に研究してきた。これらの知見をもとにし、固液界面近傍とバルク層で電子状態がどう異なるかを議論し、界面近傍におけるイオン液体の特異構造について理解を深めたいと思っている。

本研究では、イオン液体界面近傍における電子吸収を選択的に測定するために、近接場光を利用した紫外可視減衰全反射 (ATR-UV/Vis) 分光装置を新たに構築し、分光法の適用できる系の選定及び、実際にフォトクロミックイオン液体を対象に測定を行ったので報告する。

【実験方法】図 2 に ATR-UV/Vis 分光測定装置の概略図を示す。励起光の照射と集光は、2つの光ファイバーを用いて行った。これらの光ファイバーは光学系とともに回転ステージ上に設置されており、ステージを回転させることで励起光の Dove プリズムへの入射角度を制御できる。これにより、励起光のプリズム基板上的での反射回数、近接場光の浸透距離を変化させた。プリズムは、上底が 50mm、角度が 45°の形状で、その温度は、ヒーターによる加熱で制御した。サンプルは、プリズム基板上に滴下したのちカバーガラスで広げた。また、透過型吸収スペクトル測定では、サファイアあるいは石英の2枚の光学基板間に試料薄層を調整し、分光光度計で計測した。

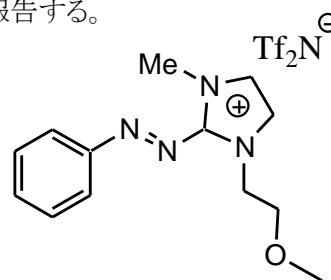
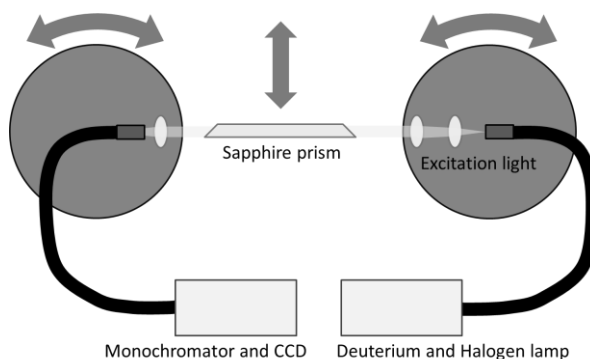
図 1 [2PA-MOEmim]<sup>+</sup>Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> の構造式

図 2 ATR-UV/Vis 分光測定装置概略図

【結果と考察】 図 3 に、ピリジニウムカチオンを有するイオン液体 **EmpyTf<sub>2</sub>N** 純液体の透過吸収スペクトルを示す。観測されたバンドのピーク波長は、基板に依存して異なっていた。薄層試料の光路長は、**S<sub>1</sub>** バンドのモル吸光係数から約 **1μm** と見積もられた。従って、スペクトルには、界面近傍(約 **100nm**)の電子状態の寄与が大きいと見積もられる。分子間では励起子相互作用などが存在するが、**Empy<sup>+</sup>** の **S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>** 遷移は半許容であるためバンド波長の変化量は小さい。

図 4(a)に **[2PA-MOEmim]Tf<sub>2</sub>N** のトルエン溶液の透過吸収スペクトルを示す。図 4(b)に **[2PA-MOEmim]Tf<sub>2</sub>N** と **BmimTf<sub>2</sub>N** 混合溶液の ATR-UV/Vis 吸収スペクトルを示す。比較すると、線形がまったく一致していないことがわかる。これらの試料では、**2PA-MOEmim<sup>+</sup>** の **S<sub>2</sub>←S<sub>0</sub> ππ\*** 遷移が非常に高い吸収係数を持つため、高屈折率での異常分散が存在する。このため、全反射条件を保てない(カットオフ)波長が存在した。図 4 には異常分散によりカットオフがおきる波長域を長波長領域のみ網目で示した。一方、異常分散波長領域でも屈折率が大きく低下する領域では、全反射条件が達成されるため、界面の情報を得ることができる。そこで、このような条件が成り立つ場合の例として、図 4 の **365nm** 付近の吸収ピーク(矢印)に着目した。この波長付近では、純液体から約 **10%** までの濃度範囲において、**ππ\*** 遷移のピークシフトが起こらなかった。このことより、**2PA-MOEmim<sup>+</sup>** の **ππ\*** 遷移のような許容遷移についても、界面近傍分子とバルク層分子で大きな違いはないと考えた。界面近傍に分子集合体のような部分構造が形成され、励起子相互作用が強く働くと、電子励起状態は大きく変化すると推測される。しかし、**[2PA-MOEmim]Tf<sub>2</sub>N** では、このよう部分構造形成を示唆するスペクトルは得られなかった。

発表では、構築した分光装置による界面近傍の計測実験結果を紹介し、ATR-UV/Vis 法についての詳細及び実験結果について議論する。

【文献】 [1] T. Iwahashi et al., *J.Phys. Chem. C*, **113**, 19237 (2009).

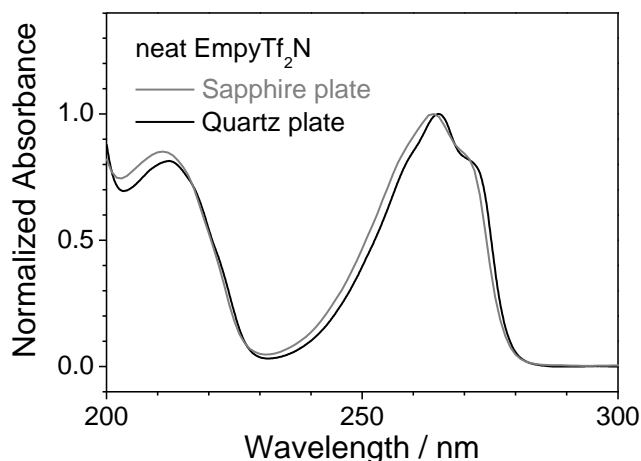


図 3 二種類の基板を用いた **EmpyTf<sub>2</sub>N** 純液体の透過吸収スペクトル

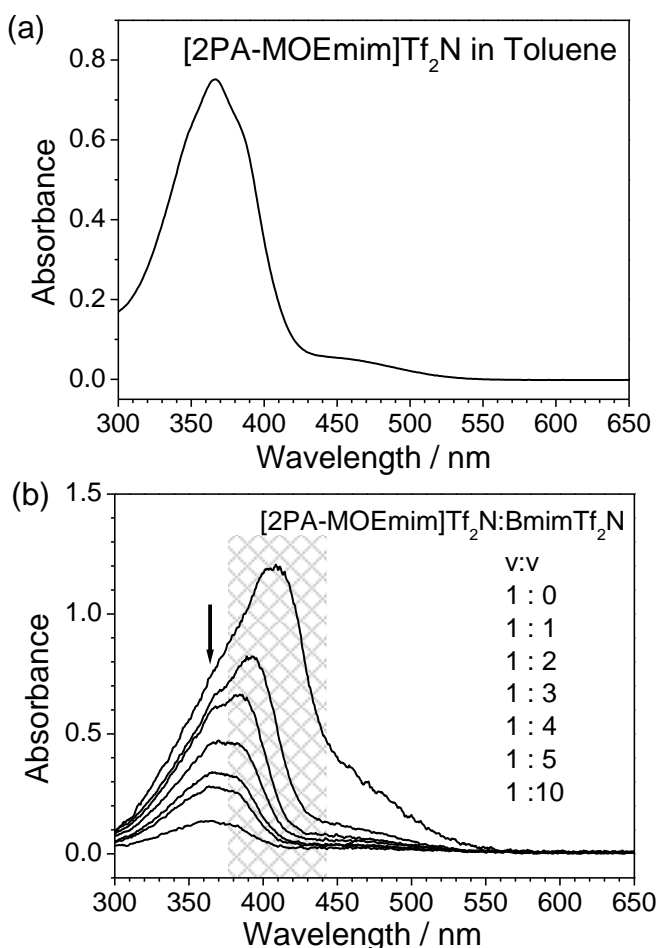


図 4 **[2PA-MOEmim]Tf<sub>2</sub>N** の吸収スペクトル  
(a) トルエン溶液(透過)  
(b) **BmimTf<sub>2</sub>N** 溶液(ATR-UV/Vis)