

# イオン液体中での溶媒和ダイナミクスの励起波長依存性の検討

(同志社大理工) ○木村佳文・澁谷真子・荒木伸崇・八坂能郎・上野正勝

## Study on the excitation wavelength dependence of the solvation dynamics in ionic liquids

(Doshisha Univ.) ○Yoshifumi Kimura, Mako Shibuya, Nobutaka Araki, Yoshiro Yasaka, Masakatsu Ueno

### 1. 緒言

イオン液体では電荷をもつ部分ともたない部分がカチオン分子内不均一に分布しており、そのため全体として不均一な構造をとることが報告されている。我々はこれまでイオン液体中での溶質分子の溶媒和に関連してラマン分光や時間分解蛍光測定などを通して、不均一な溶媒効果がどのように現れるのか検討をおこなってきた。これらの研究を通して 4'-*N,N*-diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF)の光誘起分子内プロトン移動反応(図1)が、励起波長に依存してその収率が変化することを発見し[1-3]、本討論会においても収率やダイナミクスが励起波長やイオン液体の種類によってどのように変化するか報告してきた。理論的な解析の結果、プロトン移動のポテンシャルが励起状態における溶媒和座標の変化にともなって大きく変化することが明らかとなり[4]、反応の収率の励起波長依存性は初期の溶媒和状態の違いに由来するものであると解釈した。

本研究では、この励起波長による初期の溶媒和状態の違いをより詳細に検討するために、DEAHF とほぼ同じ分子構造をもち、プロトン移動反応を起こさない 4'-*N,N*-diethylamino-3-methoxyflavone (DEAMF)をプローブ分子として用い、その溶媒和ダイナミクスの励起波長依存性の評価を行った。特にイミダゾリウム系のカチオンのアルキル鎖長を変化させ、カチオンの無極性部位の効果の検討を行った。

### 2. 実験方法

図2に溶媒として用いた [EMIm][NTf<sub>2</sub>], [BMIm][NTf<sub>2</sub>], [OMIm][NTf<sub>2</sub>], [HMIm][NTf<sub>2</sub>]、およびプローブとして用いた溶質(DEAMF)を示す。イオン液体は測定前に真空ラインを用いて水分を取り除いた(100ppm前後)。時間分解蛍光は、光源として再生増幅後の Ti:Sapphire レーザーの出力(800nm, 1mJ, 120fs)を OPA を用いて波長変換後(860, 800, 又は 740 nm), その倍波をとって励起光として利用した。検出にはストリークカメ

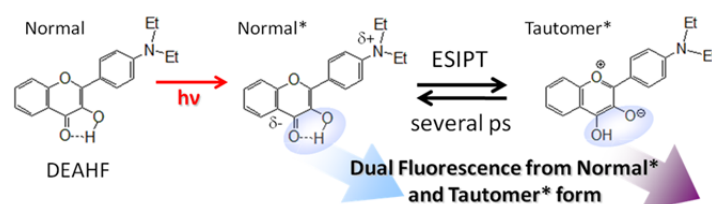


図1. DEAHF の反応スキーム.

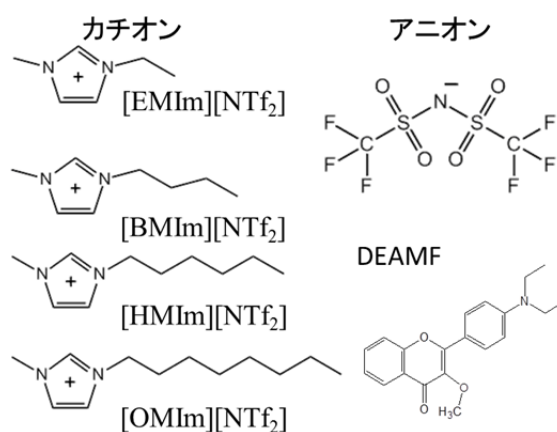


図2. 溶媒として用いたイオン液体と DEAMF の構造

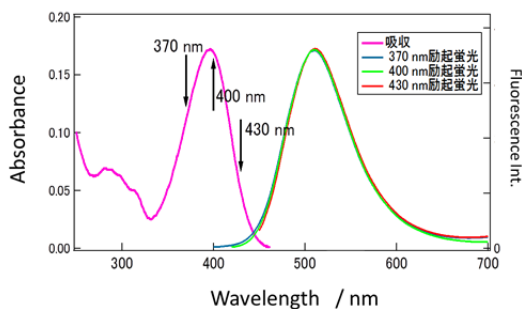


図 3. [OMIm][NTf<sub>2</sub>]中における DEAHF の吸収と蛍光スペクトル。

らならびに光カーゲート法を用いた。ストリークカメラでは主に数十ピコ秒から長時間のダイナミクスの評価を行い、光カーゲート法によって 200 ピコ秒までの初期ダイナミクスの評価を行った。

### 3. 結果及び考察

図 3 に DEAHF の定常吸収と定常蛍光スペクトルを示す。今回励起に用いた波長は、吸収ピークの短波長側、ピーク付近、ピークの長波長側に位置する。定常蛍光スペクトルには顕著な励起波長依存性は見られないが、励起波長が長波長側になるにしたがって、蛍光も長波長側にシフトしていくことがわかる。

図 4 に 370 nm で励起したときの [OMIm][NTf<sub>2</sub>] 中における DEAHF の時間分解蛍光スペクトルを示す。上図が光カーゲート法による測定結果、下図がストリークカメラ法による測定結果である。時間とともに溶媒和によって蛍光ピークが長波長側にシフトしていく様子が明らかである。各時刻におけるスペクトルを log-Normal 関数によって最適化し、そのピークの位置を求めて時間に対してプロットしたものが図 5 である。あいにく現時点では適切なロングパスフィルターが入手できていないため 430nm の光カーゲートによる測定結果は得られていないが、励起波長が長波長側になるにしたがって初期のピークの位置が長波長側にシフトし、またその時間変化の様子が異なることがわかる。またアルキル鎖長のことなるイオン液体で比較すると、その励起波長依存性が異なることが示された。

講演では 430nm 励起での光カーゲート法による測定結果も含めて、発表をおこなう予定である。

### 参考文献

- [1] Y. Kimura et al. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 11847 (2010). [2] K. Suda et al. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 70 (2012).  
 [3] K. Suda, et al., *J. Phys. Chem. B*, **117**, 12567 (2013). [4] S. Hayaki et al., *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6759 (2013).

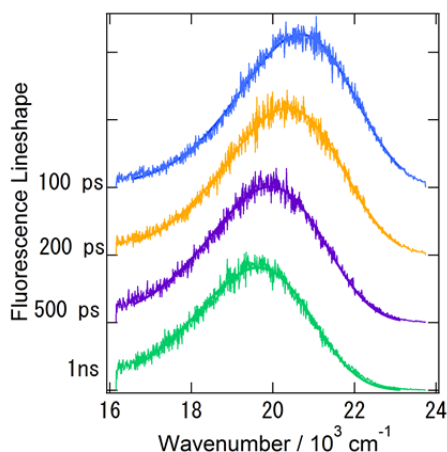
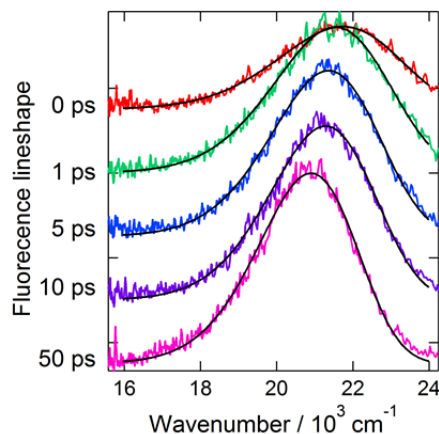


図 4. DEAHF の [OMIm][NTf<sub>2</sub>] 中における 370nm 励起の時間分解蛍光スペクトル。上図：光カーゲート法による測定結果。下図：ストリークカメラによる測定結果。

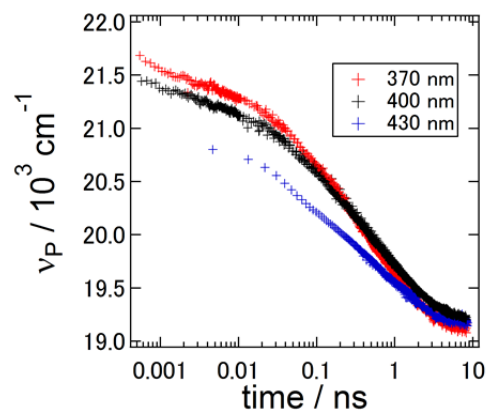


図 5. [OMIm][NTf<sub>2</sub>] 中における DEAHF の蛍光スペクトルのピーク波長の時間変化。