

イオン液体中における色素分子蛍光とアニオンによる消光

(東工大院・理工) ○嶋山 慶信、平野 智也、河合 明雄

Dye molecules fluorescence and quenching by anion in ionic liquid

(Tokyo Tech.) ○Yoshinobu Shimayama, Tomoya Hirano, Akio Kawai

【序】イオン液体は、溶媒再配向が従来の分子性溶媒と比べて非常に遅いことが、蛍光分光法を用いた研究で報告されている[1]。また、イオン液体中の二分子反応の消光速度測定から見積もられた拡散係数が、Stokes-Einstein の式を用いた粘度からの見積もりと比べて異常に大きいという興味深い現象も観測されており、イオン液体中の溶媒環境には特異性があると認識されている[2]。近年、 I^- のような酸化電位が小さく電子供与性の高いアニオンを含むイオン液体で、電荷移動相互作用の影響が吸収スペクトルに現れることが報告された[3]。電荷移動相互作用は分子の電子状態に影響するため、イオン液体中の励起状態緩和などに構成アニオン依存性が現れる可能性がある。当研究室ではこれまでに、電子供与性の高いアニオンを含むイオン液体中で溶質の励起状態消光が起こることを報告してきた。

本研究では、電子供与性の高いアニオンを含むイオン液体中で、蛍光色素分子の蛍光減衰を測定した。イオン液体の構成アニオンが溶質分子の励起状態緩和に及ぼす影響を調べ、その機構を解明することを目的とした。

【実験】本実験では、図 1 に示したカチオンとアニオンを組み合わせたイオン液体を溶媒として使用し、酸化電位が小さく電子供与性の高い I^- による溶質蛍光の消光について調べた。溶質の蛍光色素分子には coumarin153 と perylene を用いた。蛍光色素分子の蛍光減衰は単一光子係数法(TCSPC 法)を用いて測定した。ピコ秒パルス半導体レーザー (波長 408 nm, パルス幅 40 ps, 繰り返し周波数 1MHz) でサンプルを励起し、放出される蛍光を分光器 Nikon G250 monochromator (波長分解能 6 nm) で単色化した後、Avalanche photodiode (時間分解能 50 ps) で検出した。装置応答関数は 0.7 ns であった。得られた蛍光減衰のヒストグラムは photon counting board DPC-230 で作成し、単一指数関数形で解析して蛍光寿命を決定した。

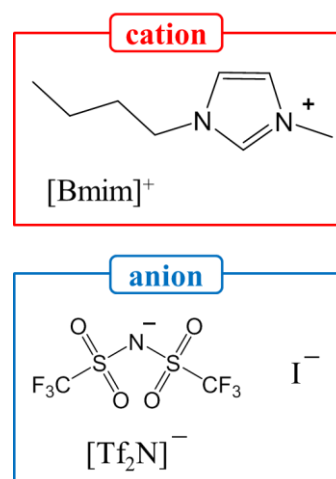


図 1 使用したイオン液体の構成イオン

【結果と考察】まず、溶質分子の励起状態に対するイオン液体の溶媒再配向の影響を調べた。図2に coumarin153 の [Bmim][Tf₂N]、[Bmim] I 中における吸収・蛍光スペクトルを示す。Stokes shift の値は、[Bmim][Tf₂N] 中では有機溶媒と同程度であったが、[Bmim] I 中では、それよりも 20 nm 程度小さい値となった。[Bmim] I は非常に粘度が高く溶媒再配向が遅いため、蛍光の観測時間内に溶媒再配向が完了しないためと考えられる。

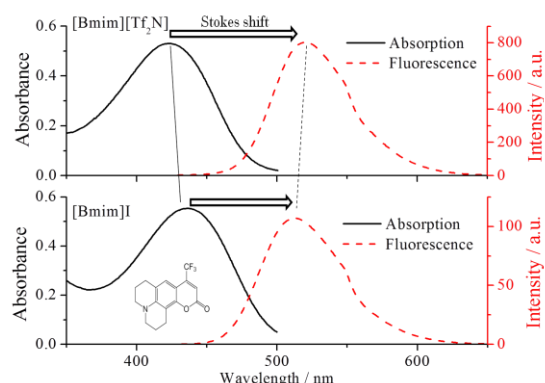


図2 coumarin153 のイオン液体中における吸収・蛍光スペクトル

図3は coumarin153 の [Bmim][Tf₂N] イオン液体中における蛍光減衰を、I⁻濃度を変化させて測定したものである。いずれも単一指数関数的な減衰を示し、I⁻濃度の増加に伴い coumarin153 の蛍光が消光され、蛍光減衰が速くなることが観測された。そこで、各 I⁻濃度に対する蛍光減衰速度を決定し、Stern-Volmer プロットによる解析を行って、消光速度定数を決定した。一方、溶媒の [Bmim][Tf₂N] に対して報告されている拡散係数を用い、Smoluchowski 式から拡散速度定数を見積もったところ $0.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となり、今回測定した消光速度定数と同じ程度になった。このことより、I⁻による消光が拡散律速で起きていると結論した。

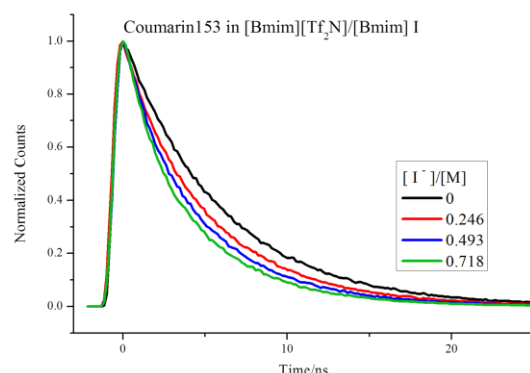


図3 coumarin153 の [Bmim][Tf₂N] 中における蛍光減衰の I⁻濃度依存性

この消光の機構を解明するために、エネルギー移動過程と電荷移動過程の二つの観点から考察を行った。

エネルギー移動過程の場合、エネルギーのドナーとなる蛍光色素分子の励起エネルギーとアクセプターとなる消光剤 I⁻の励起エネルギーのマッチングが重要となる。蛍光色素分子の励起エネルギーは、消光剤 I⁻の励起エネルギーに比べて非常に小さいため、エネルギー移動過程での消光が起こるとは考えられない。

一方、電荷移動過程が起こり得るかについては、Rehm-Weller 式に基づいた考察を行った。I⁻から coumarin153 の S₁ への電子移動反応について、その自由エネルギー変化 ΔG を見積もると、負の値となった。これより、電荷移動消光が拡散律速で起きていることが合理的に説明できる。

また本実験では、この電荷移動消光の蛍光色素分子依存性を調べるために、coumarin153 の他にも perylene を用いて同様の実験を行い、消光機構について考察を行った。発表当日は、電子供与性の高い I⁻を含むイオン液体中で起こる溶質蛍光の消光反応の蛍光色素分子依存性や反応機構について、エネルギーの計算値をもとに議論を行う。

- 【文献】 [1] A. Samanta, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1, 1557
 [2] A. Skrzypczak and P. Neta, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 7800
 [3] T. Ogura; N. Akai; K. Shibuya; A. Kawai, J. Phys. Chem. B, 2013, 117, 8547