

全反射分光法による固液界面近傍イオン液体中の

色素分子電子スペクトル測定

(東工大院・理工) ○楊 箬 爽, 付 哲 斌, 小倉 隆宏, 渋谷 一彦, 河合 明雄

Electronic Spectra of Dyes in Ionic Liquids Solution
near Liquid-Solid Interface by Total Reflection Spectroscopy

(Tokyo Tech.) ○So Yanagibashi, Zhebin Fu, Takahiro Ogura,

Kazuhiko Shibuya, Akio Kawai

【序】

近年、イオン液体が固液界面近傍においてバルク層とは異なる液体構造をもつことが様々な実験により示唆されている。例えば、サファイアとイオン液体の固液界面近傍において、イオン液体のカチオンとアニオンが固体表面の電荷配列の影響を受けて整列することが報告されている[1]。今回我々は、このような特異な液体構造における分子の電子状態に関する知見を得るため、近接場光を利用した UV/Vis 減衰全反射(ATR-UV/Vis)吸収分光法の適用を試みた。ATR-UV/Vis 吸収分光法を用いることで、固液界面近傍領域のみにプローブ光を照射し、その空間の電子スペクトルを測定することができる。

本報告では、色素分子のイオン液体溶液とサファイアの固液界面近傍を対象とし、色素由来の ATR-UV/Vis 吸収スペクトル測定結果について述べる。得られたスペクトルに対する浸透距離補正に関するスペクトル解析を行い、バルク層で得られた吸収スペクトルと比較する。これをもとに、バルク層と界面近傍の相違について議論する。

【実験】

試料溶液には、色素分子 (0.1 M) をイオン液体(図 1)に溶解したものを用いた。色素分子は可視領域に強い吸収バンドがあるため分光測定が容易である。UV/Vis 吸収スペクトルを得るため、バルク層に対しては透過型測定を、界面近傍に対しては ATR を利用した。バルク層測定では分光光度計(Shimadzu, UV-2450)を用いた。試料の色素濃度が高いため、吸光度が検出限界を超える。従って、サファイアあるいは石英の光学基盤間に試料薄層を調整し、短い光路長のセルを用いた。界面近傍の測定は自作の ATR-UV/Vis 分光測定装置を用いた。図 2 に ATR-UV/Vis 分光測定装置の概略図を示す。測定光の照射と集光は、石英レンズを用いて行った。Dove プリズムは、上底が 50 mm、角度が 45° の形状をしている。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。

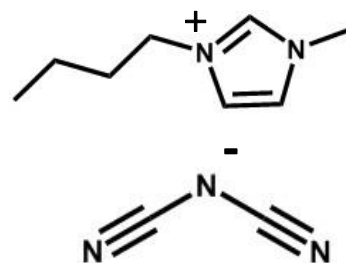


図 1 [Bmim][DCN]
の構造式

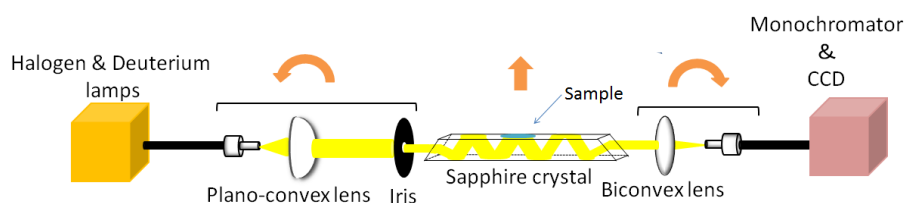


図 2 ATR-UV/Vis 分光測定装置の概略図

【結果と考察】

図 3 は ErythrosinB の[Bmim][DCN]溶液の吸収スペクトルである。バルク層スペクトルの 540 nm 付近にピークをもつバンドは ErythrosinB の $S_1(\pi, \pi^*)$ 状態への吸収である。ATR-UV/Vis で測定した界面近傍のスペクトルは、バルク層に比べてスペクトル形状に若干の違いが見られたが、ほとんど差異はなかった。このことから、界面近傍とバルク層の間で ErythrosinB の電子状態に大きな変化は無いと考えられる。

界面近傍とバルク層の吸収スペクトルでは、一番強い吸収ピーク波長がそれぞれ 541 nm と 539 nm であった。わずかなピークシフトの原因は、近接場光浸透距離の波長依存性にあると考えられる。近接場光浸透距離: d_p の概算値は以下の式(1)で表現できる。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1)^2 \sin^2 \theta_1 - (n_2)^2}} \quad (1)$$

n_1 はサファイア板の屈折率、 n_2 は液体試料の屈折率、 θ_1 は反射面への入射角、 λ は波長である。液体試料の屈折率は波長毎のデータが少ないため、Kramers-Kronig relation を用いて、消衰係数から見積もった。図 4 は、ATR-UV/Vis 分光測定で得られた実測スペクトルおよびそのシミュレーション結果である。測定結果とシミュレーション結果のスペクトルが一致していることから、図 3 のスペクトル変化は近接場光浸透距離の波長依存性に原因があると結論した。当日は他試料の測定結果および浸透距離解析について議論を行う。

[1] M. Mezger, et al, *J. Chem. Phys.* **131**, 094701 (2009).

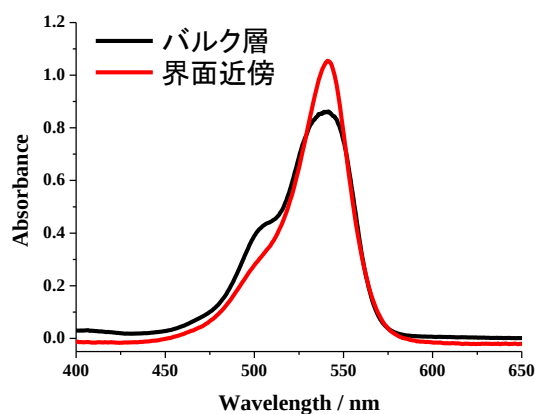


図 3 ErythrosinB の[Bmim][DCN] 溶液の吸収スペクトル

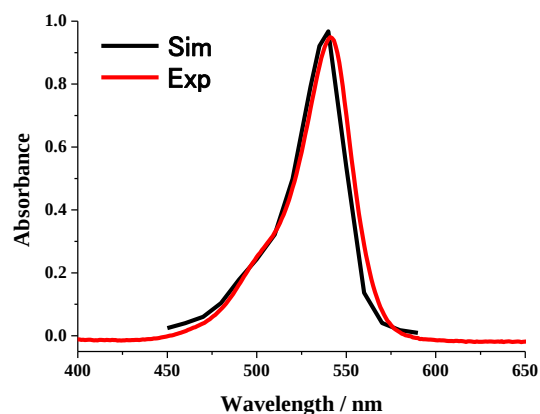


図 4 ErythrosinB の[Bmim][DCN] 溶液の ATR-UV/Vis 吸収スペクトル およびそのシミュレーション結果