

4P020

イオン液体 N-アルキルアンモニウムナイトレート中における クマリン 153 の回転拡散

(東工大院・理工) ○嶋山 慶信、河合 明雄

Rotational diffusion dynamics of coumarin153 in n-alkylammonium nitrate

(Tokyo Tech.) ○Yoshinobu Shimayama, Akio Kawai

【序】

近年、イオン液体中の溶質の回転拡散に関して蛍光性溶質クマリン 153 (図 1.(a)) を用いた実験が行われている。これまでの報告によれば、回転相関時間は、通常の有機溶媒と同様に流体力学理論の Stokes-Einstein-Debye (SED) の式によく従うが、溶質が感じる粘度はおよそ半分程度になることが報告されている[1]。しかし、当研究室では、EPR 法を利用した実験により、比較的小さいラジカル分子が、イオン液体中において粘度をほとんど感じずに、著しく速く回転拡散するという結果を得た[2]。我々は、溶質と溶媒の相対的な大きさがイオン液体中における溶質の回転拡散の挙動を決定する重要な要因であると考えた。そこで本研究では、クマリン 153 を蛍光性溶質に用い、溶媒のイオン液体としてはその構成イオンのサイズが溶質より小さい N-アルキルアンモニウムナイトレート (図 1.(b)) を用い、回転拡散を蛍光異方性の観測によって調べた。

【実験】

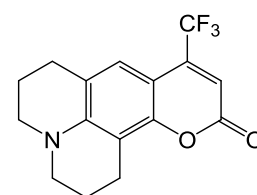
サンプルには、イオン液体の N-アルキルアンモニウムナイトレート中に、蛍光性溶質のクマリン 153 を溶解させたものを用いた。時間分解蛍光異方性測定では、ピコ秒パルス半導体レーザー (波長 408.8 nm、パルス幅 40 ps、周波数 1 MHz) でクマリン 153 を励起し、励起光の偏光方向に対して平行な蛍光偏光強度 $I_{\parallel}(t)$ と垂直な蛍光偏光強度 $I_{\perp}(t)$ の時間変化を単一光子計数法により観測した。蛍光異方性の時間変化 $r(t)$ は、その定義式である以下の(1)式

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - G I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2 G I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

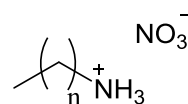
を用い、実測した $I_{\parallel}(t)$ と $I_{\perp}(t)$ を(1)式に代入することにより求めた。ただし、(1)式中の G は光学系の各偏光に対する感度補正項である。

【結果と考察】

図 2 にクマリン 153 の EAN 中における吸収および分散蛍光スペクトルを示す。2 つのスペクトルはよい鏡像関係にあることがわかる。蛍光スペクトルは 550 nm に極大波長をもち、この波長で吸収がほとんどないため、蛍光異方性測定は 550 nm の蛍光を検出光として行った。



(a) クマリン 153



(b) N-アルキルアンモニウムナイトレート
(n=1: EAN, n=2: PAN, n=3: BAN)

図 1. (a) クマリン 153 と、(b) 溶媒として用いたイオン液体の構造

図 3 は室温で EAN 中において測定したクマリン 153 の蛍光異方性の時間変化である。イオン液体中のクマリン 153 が単一の回転相関時間をもって回転拡散をしていると仮定して、得られた蛍光異方性の時間変化 $r(t)$ を次式

$$r(t) \cong r_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad (2)$$

によって解析した。ただし、 r_0 は異方性の初期値、 τ_r は回転相関時間である。図 3 には、蛍光異方性の時間変化を(2)式でフィッティングした曲線が示されており、これより $\tau_r = 2.72 \text{ ns}$ と決定した。

次に、同様の測定を様々な温度で行った。回転相関時間については、以下の SED の式

$$\tau_r = \frac{VfC}{k_B} \left(\frac{\eta}{T}\right) \quad (3)$$

(V : 溶質の体積、 η : 溶媒の粘度、 k_B : Boltzmann 定数、 T : 絶対温度、 f : 溶質の形状による補正パラメータ、 C : 溶質・溶媒間の結合状態パラメータ) が知られている。 τ_r の温度依存性データに基づき、クマリン 153 の回転拡散が SED の式に従うか考察した。図 4 は、 τ_r 及び EAN の粘度 η の温度依存性を測定し、 τ_r を η/T に対してプロットした図である。クマリン 153 の τ_r は η/T に比例する結果が得られた。また、SED の式では、溶質と溶媒の間の相互作用に依存して、パラメータ C に Stick と Slip の 2 つの極限的な境界条件が考えられている。Stick は SED の式がそのまま成り立つ場合で、Slip は溶質が溶媒の粘度をまったく感じないで回転拡散している場合である。今回の測定結果は、Stick 条件と Slip 条件の間にあり、 $C = 0.55$ であることがわかった。この値は過去の研究結果とほぼ一致する値であり、構成イオンのサイズが溶質より小さい EAN 中におけるクマリン 153 の回転拡散に異常は見られなかった。

討論会では、EAN 以外のアルキル鎖長の異なる N-アルキルアンモニウムナイトレイトを溶媒として用いた測定結果も含めて発表を行う。測定値の SED の式による理論解析結果に基づき、イオン液体中における溶質の回転拡散に対する、溶質と溶媒の相対的なサイズの影響を議論する。

【参考文献】

- [1] Hui Jin et al. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 7291 (2007).
 [2] Yusuke Miyake et al. *J. Phys. Chem. A*, **115**, 6347 (2011).

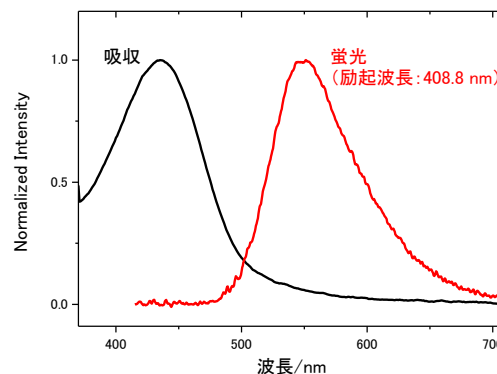


図 2. EAN 中におけるクマリン 153 の吸収・蛍光スペクトル

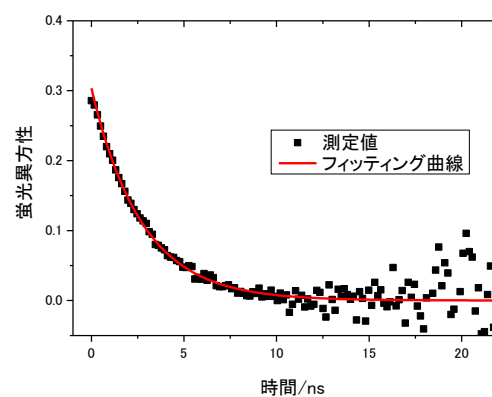


図 3. EAN 中で測定した C153 の蛍光異方性と、フィッティング曲線

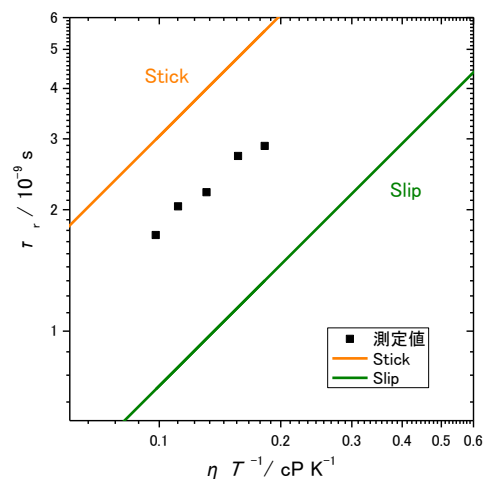


図 4. $\tau_r - \eta/T$ プロット