

準安定励起原子電子分光法を用いたイオン液体表面最外層の微視的構造に関する研究

(名大院・理¹, 名大物質国際研²)

○岩橋崇¹, 西寿朗¹, 山根宏之¹, 金井要², 関一彦¹, 大内幸雄¹

【序論】

イオン液体は常温付近で液体状態をとる塩であり、その特異な性質から全く新しい液体として注目を集めている。そのバルク構造の新奇性に加え、イオン液体の特性発現の場はその表面・界面にある傾向が強いことから、イオン液体の表面・界面にも高い学術的関心が示されている。

我々はこれまでにイオン液体表面における微視的構造・環境を解明することを目的として、赤外-可視和周波発生振動分光法 (IVSFG) を主な測定手法として研究を進めてきた⁽¹⁾。試料としては、広くその応用や基礎物性が研究されている 1-alkyl-3-methylimidazolium イオン ($C_n\text{mim}^+$; Fig.1) をカチオンとする化合物群を選択し、イオン液体の表面構造における分子間相互作用や各イオンのサイズの影響を評価するため、ファンデルワールス力の観点からアルキル鎖長依存性 ($n=4, 8, 10$)、クーロン相互作用の観点からアニオン依存性 (BF_4^- , OTf^- , TFSI^- ; Fig.2) を検討した。本発表では、新たに準安定励起原子電子分光法 (MAES) を用いてイオン液体表面における分子組成及びその配向状態を評価したので報告する。

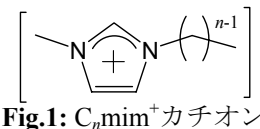
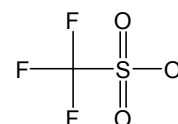
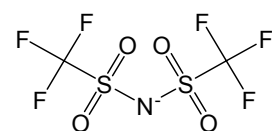


Fig.1: $C_n\text{mim}^+$ カチオン



Trifluoromethanesulfate (OTf^-)



Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TFSI^-)

Fig.2: アニオンの分子構造

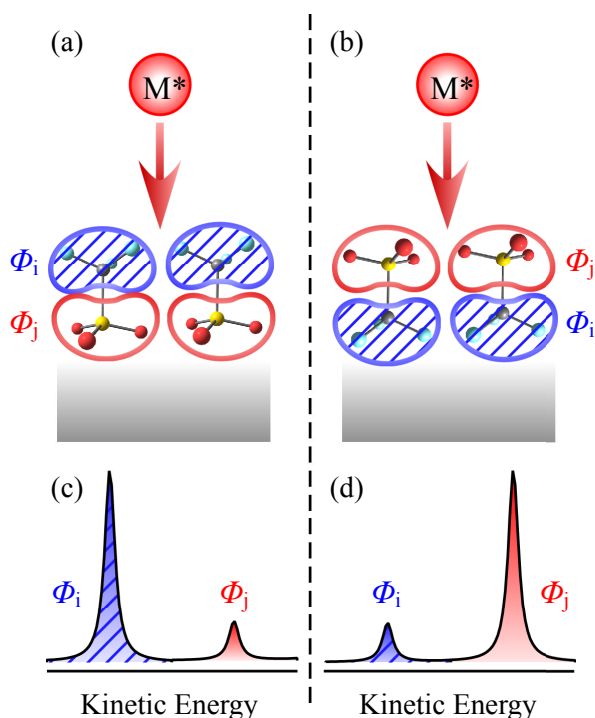


Fig.3: 分子配向と MAES スペクトルの関係

【準安定励起原子電子分光法】

準安定励起原子電子分光法 (MAES) は電子分光法の一つであるが、光を励起源とする紫外光電子分光法 (UPS) や X 線光電子分光法 (XPS) とは異なり、主に希ガスの準安定励起原子 (M^*) を励起源として用いることで試料の状態密度を評価する手法である。MAES の励起源である希ガス原子は入射時の運動エネルギーが 100meV 程度と大変低いためバルク領域に侵入できず、表面最外層の状態密度が求められるとされている。このため、表面最外層の分子が Fig.3(a),(b) に示すように特定の配向状態をとる場合、準安定励起原子は主に表面にはり出した分子軌道と選択的に相互作用するので、Fig.3(c),(d) に示すようにシグナルの大小関係から表面分子の配向状態を知ることができるという特徴を有している。この分光法を用いることにより、アニオンとカチオンを含むイオン液体のような多成分系における表面最外層の分子組成の評価も可能であると期待される。

【実験】

イオン液体は本研究室にて合成した。生成物の純度は $^1\text{H-NMR}$ 、紫外-可視吸収測定及びカル-フィッシャー滴定法にて評価し、>99wt%であることを確認した。

MAES 測定はイオン液体を金基板に薄く塗布し、その表面に準安定励起ヘリウム $\text{He}^*(2^3\text{S})$ (19.82eV) を入射することで行った。測定槽内の真空度は $< 10^{-9}$ Torr であった。

【結果と考察】

Fig.5 に $[C_n\text{mim}]\text{OTf}$ ($n = 4, 8, 10$) の MAES スペクトルを示す。横軸は金基板のフェルミレベルを基準にした束縛エネルギーである。点線で示されたピークは OTf アニオンの主に F2p 軌道に由来し、陰影部で示された 6~8eV 付近の構造は $C_n\text{mim}$ カチオンの主にアルキル鎖に由来する⁽²⁾。

アルキル鎖長 $n = 4$ の MAES スペクトルには OTf アニオンと $C_4\text{mim}$ カチオン双方からの寄与が認められる。つまり、鎖長 $n = 4$ の OTf 塩の表面最外層にはアニオン・カチオン双方が共存することが分かった。一方、アルキル鎖長 $n = 8, 10$ では鎖長が伸びるにつれて OTf アニオン由来のシグナルに明らかな減少傾向が観測された。これは鎖長が長い場合、OTf アニオンが He^* から遮蔽される傾向にあることを示す。一方、MAES スペクトルの全体的な特徴は鎖長が伸びるにつれてゴーシュ欠陥を含むアルカン由来の特徴に酷似することから⁽³⁾、長鎖アルキル基を有する OTf 塩の表面最外層はアルキル鎖層に覆われる傾向にあることが示唆される。

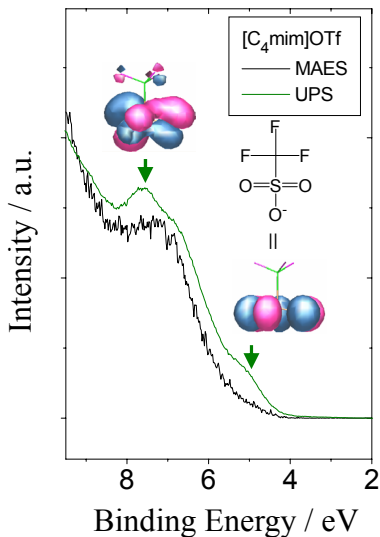


Fig.6: $[C_4\text{mim}]\text{OTf}$ の MAES 及び UPS スペクトルの比較

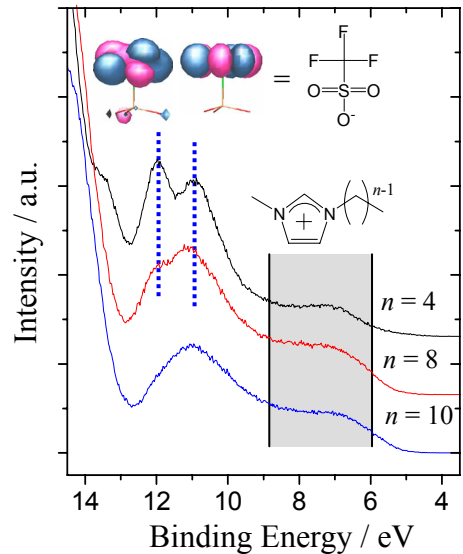


Fig.5: $[C_n\text{mim}]\text{OTf}$ の MAES スペクトル

Fig.6 は $[C_4\text{mim}]\text{OTf}$ の MAES と UPS の結果における HOMO 付近を拡大したスペクトルである。 $[C_4\text{mim}]\text{OTf}$ の HOMO は OTf アニオンの SO_3 基の $\text{O}2p$ に由来し、UPS スペクトルには矢印に示されるような特徴的なピークが現れている。同様に、7.6eV 付近にも SO_3 基の $\text{O}2p$ 由来のピークが明瞭に観測された。一方、MAES スペクトルには UPS スペクトルで観測された二つの SO_3 基由来のピークが現れていない。これは、 $[C_4\text{mim}]\text{OTf}$ の表面最外層にはアニオンの SO_3 基は現れないことを示唆する。さらに、Fig.5 では OTf アニオンの CF_3 基由来のシグナルは MAES スペクトルに観測されていることから、 $[C_4\text{mim}]\text{OTf}$ 表面において OTf アニオンは SO_3 基をバルクに向けて配向しているものと結論づけることができる。これは IVSFG を用いたイオン液体の表面構造研究の結果とよい相関を示す⁽⁴⁾。

Fig.7 は以上の結果を元に提案されるイオン液体の表面構造モデルである。すなわち、アニオン・カチオン双方が表面に存在し、アルキル鎖は真空中に突き出して配向するため長鎖では表面最外層はアルキル鎖に覆われ、結果として He^* がアニオンから遮蔽されるというモデル構造であり、最近報告された MD 計算の結果ともよい相関を示す⁽⁵⁾。

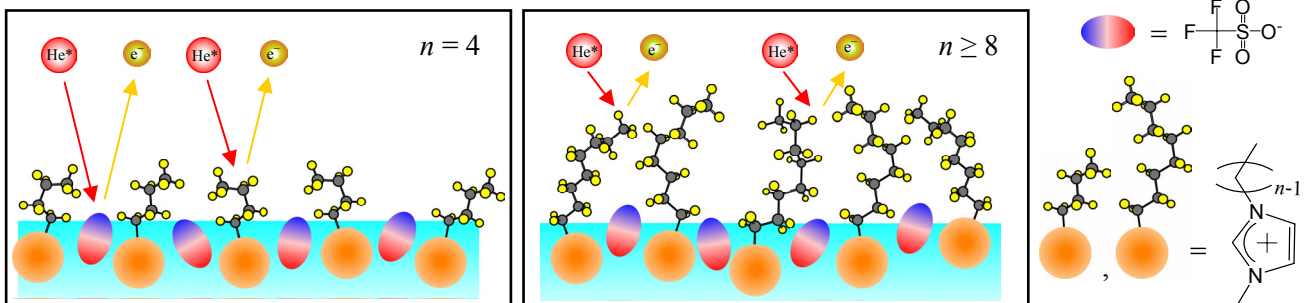


Fig.7: イオン液体の表面構造における模式図

【参考資料】

- (1) T.Imori et al., *J.Phys.Chem.B*, **2007**, *111*, 4860.
- (2) D.Yoshimura et al., *J.Elec.Spec.Rel.Phenom.*, **2005**, *112*, 3926.
- (3) B.Heinz et al., *Surf.Sci.*, **1997**, *372*, 100 (4) 分子科学討論会 2007, 口頭発表 2D06 (本講演と連番)
- (5) R.M.Lynden-Bell, et al., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2006**, *8*, 949.