

赤外—可視和周波発生振動分光法を用いたイオン液体表面における 構造的反転対称性の破れに関する研究

(名大院・理¹, AIST², 名大物質国際研³, Sogang大⁴)

岩橋崇¹, 宮前孝行², 金井要³, 関一彦¹, Kim Doseok⁴, ○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新奇な液体として広く注目を集めている。我々はこれまでにイオン液体表面を微視的に理解・解明することを目的として、各種電子分光法や非線形振動分光法などを用いた構造・電子構造に関する研究を進めてきた⁽¹⁾。本講演では特に表面におけるアニオンの微視的環境の評価を目的として、表面敏感な振動分光法である赤外—可視和周波発生分光法(IVSFG)とバルクの振動分光法である赤外吸収測定を併用し、バルク構造と表面構造との比較検討を行った。試料には 1-alkyl-3-methylimidazolium ($C_n\text{mim}$) をカチオン、trifluoromethanesulfonate (OTf) をアニオンとするイオン液体 (Fig.1) を選択した。

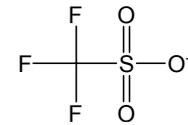
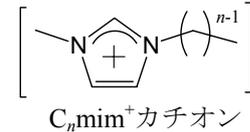


Fig.1: $[C_n\text{mim}]\text{OTf}$ の分子構造

【赤外—可視和周波発生振動分光法】

赤外—可視和周波発生振動分光法(IVSFG)は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光(ω_{vis})と波長可変の赤外光(ω_{ir})を入射したとき発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$)を観測する。二次の非線形光学効果を利用することから、和周波光は反転対称中心を欠く系からのみ発生する。したがって、液体のような等方性媒質ではその表面・界面のみ反転対称中心を欠くため、IVSFG は表面・界面選択性の高い測定手法とされる。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} を用いて以下のように表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{ir}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の振動共鳴モードにおける強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上記の式を用いてフィッティングすることで、表面分子の配向状態や分子間相互作用状態などを検討することができる。

【実験】

IVSFG 測定システムはピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー (EKSPLA 社製 PL2143D、パルス幅 $\sim 21\text{ps}$ 、 10Hz) を基本としている⁽²⁾。基本光(1064nm)の第三高調波を LBO に導入し、パラメトリック発振により得た idler 光を AgGaS_2 において基本光と差周波混合させ、波長可変赤外光を得た。可視光には第二次高調波(532nm)を用いた。

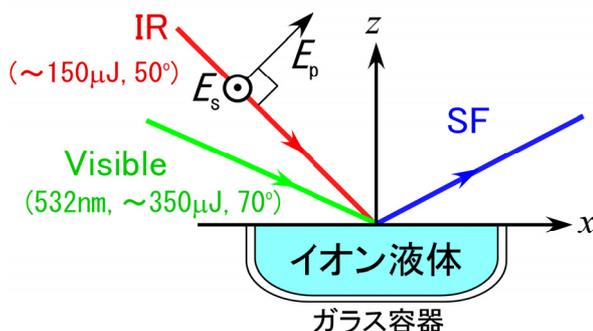


Fig.2: IVSFG 測定のセットアップ

IVSFG 測定は Fig.2 のようなセットアップで行った。ガラス製容器にイオン液体を入れ、表面に可視光と赤外光をそれぞれ入射角 70° 、 50° で集光した。反射方向に発生する和周波光(SF 光)はモノクロメータや各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管にて検出した。赤外光の波数はポリスチレンフィルムの吸収線を用いて校正した。

【結果と考察】

Fig.3に[C₄mim]OTfのSFG及びIR吸収スペクトルを示す。SFG測定における偏光組み合わせはSF光、可視光、赤外光の順にs-s-pで、シンボルは実測値、実線は理論フィッティングの結果である。各ピークの帰属は、実線で示された1030~1040cm⁻¹付近のピークがSO₃対称伸縮振動モード(SO₃ss)、破線で示された1234cm⁻¹付近のピークがCF₃対称伸縮振動モード(CF₃ss)、点線で示された1275cm⁻¹付近の幅広いピークがSO₃反対称伸縮振動モード(SO₃as)である。このデータから幾つかの興味深い知見が得られた。

まず、SFGスペクトルのフィッティング結果によると、CF₃ssピークとSO₃ssピークが互いに反対称のピーク形状をしていることを反映してA_q(SO₃ss)とA_q(CF₃ss)が異符号になったが、これはイオン液体表面において夫々の官能基が逆方向を向いて配列していることを示唆している。CF₃基は疎水的であるのに対しSO₃基は親水的であることを考えると、OTfアニオンはCF₃基を空気中へ、SO₃基をバルク中へ向けて配向することが予想される。この解釈は準安定励起原子電子分光(MAES)の結果ともよく対応する⁽³⁾。単一成分液体のIVSFG分光において、バルク側を向いた官能基(SO₃)のSFGシグナルが観測されるのは今回が初めての例である。

次に、CF₃ssのピーク位置はSFGとIRではほぼ一致しているにも拘らず、SO₃ssではSFGスペクトルにおいて10cm⁻¹程度の高波数シフトが観測された。SO₃ssのピーク位置はカチオンとのクーロン相互作用状態に強く依存することが知られており⁽⁴⁾、LiOTf水溶液ではSO₃ssのピーク位置が:(i)1032cm⁻¹付近ならばLiカチオンと相互作用していない“フリーアニオン”、(ii)1040cm⁻¹付近ならば一つのLiカチオンと相互作用する“イオンペア”、(iii)1050cm⁻¹以上ならば二つ以上のLiカチオンと相互作用する“集合体”の状態をとる、とされている⁽⁴⁾。[C₄mim]OTfの場合の10cm⁻¹の高波数シフトは、いわゆる“(ii)イオンペア”に相当するものと考えられるが、このことは、OTfアニオンは表面においてバルクとは異なる強い相互作用状態にあることを示唆している。またSFGのSO₃ssピークはIRに比べて極端に先鋭化しており、表面でのアニオンを取り巻く構造は多様ではなく特定のであると推測される。

Fig.4に[C_nmim]OTfのsspスペクトル(n=4,8)を示す。アルキル鎖長の延びにしたがって、SFシグナルが大きく減少している。ここでは省略したが、pppスペクトルにおいてもシグナルの様な減少傾向が観測された。SFシグナル強度は主に分子の配向状態と局所場因子、表面分子密度の三つに依存しているが、配向状態もしくは局所場因子のいずれを考慮した場合もそれぞれ単体では現象を説明することができなかった。一方、最も自然な解釈として、鎖長伸長に伴うアニオンの表面分子

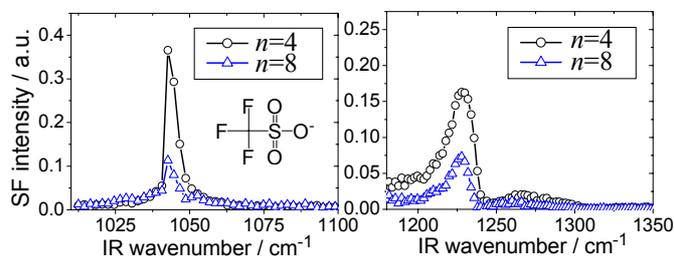


Fig.4: [C_nmim]OTf(n=4,8)のSFGスペクトル

【参考資料】

- (1) T.Iimori et al., *J.Phys.Chem.B*, **2007**, *111*, 4860
- (2) T.Miyamae et al., *Langmuir*, **2001**, *17*, 8125
- (3) 分子科学討論会 2007, 口頭発表 2D05 (本講演と連番)
- (4) W.Huang et al., *J.Phys.Chem.*, **1994**, *98*, 100
- (5) 分子構造総合討論会 2006, ポスター発表 2P133

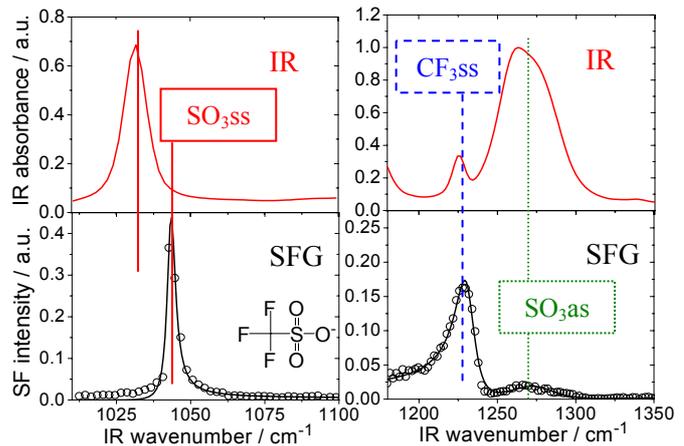


Fig.3: [C_nmim]OTf(n=4)のSFGスペクトル

密度の減少が考えられるが、これまでの結果からはカチオンの表面分子密度は鎖長にほとんど依存しないことが分かっており⁽⁵⁾、電荷中性条件を考慮すると表面においてアニオンとカチオンの数が大きく異なることは考えにくい。これらの点を合わせて考えると、本イオン液体表面ではこれまでに観測されていないIVSFG分光にも深く関与する新奇な現象が起こっている可能性がある。