

赤外-可視和周波発生分光法を用いた イオン液体[bmim]OTf+水混合系の表面構造に関する研究

(名大院・理¹, 産総研², 名大・物質国際研³, Sogang 大⁴) ○酒井 康成¹, 井上 聡也¹,
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】イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。これまでに、イオン液体の混和性についていくつかの研究例が存在するが、そのような系での表面化学的な検討は十分とはいえない。本研究では、表面張力測定と表面選択性の高い赤外-可視和周波発生分光法(IV-SFG)[1-3]を用いて、イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim]OTf; 図 1)+水混合系の表面構造を検討した。

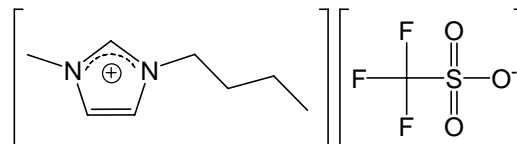


図 1 [bmim]OTf の構造式

【理論】赤外-可視和周波発生分光法(IV-SFG)は二次の非線形光学効果を利用した振動分光であり、試料表面に可視光(ω_{is})と赤外光(ω_R)を同時に照射したときに発生する和周波光($\omega_f = \omega_{is} + \omega_R$)を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFG は表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{sf}(\omega_R)$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 χ_{NR} と共鳴成分 χ_R から以下のように表される

$$I_{sf}(\omega_{IR}) \propto |x_{NR} + x_R|^2 = \left| x_{NR} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで A_q 、 ω_q 、 Γ_q はそれぞれ q 番目の基準振動モードの強度、共鳴周波数、減衰定数である。得られた SFG スペクトルを(1)式を用いてフィッティングすることで、表面に存在する分子の配向状態や数密度・分子間相互作用状態などを検討することができる。

【実験】本研究では関東化学社製のイオン液体[bmim]OTf を使用した。表面張力測定は最大泡圧法による表面張力計 SITA science line t60(SITA Messtechnik GmbH)を使用し、溶液温度 25°Cにて行った。IV-SFG 測定には、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、10Hz)を光源とするシステムを用いた。第三高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生させ、基本波との差周波混合により波長可変赤外光を作った。可視光には第二次高調波(532nm)を用いた。

IV-SFG 測定は図 2 のようなセットアップで行った。ガラス製容器に入れた液体表面に赤外光と可視光をそれぞれ 50°、69°で入射した。反射方向に発生した和周波光(SF 光)は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

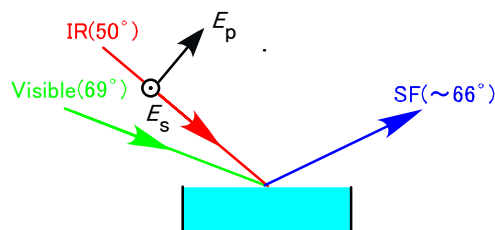


図 2 IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

【結果と考察】[bmim]OTf+水混合系における表面張力の [bmim]OTfのモル分率依存性を図3に示す。[bmim]OTfのモル分率を c とすると、 $c < 0.015$ では、濃度が高くなるにしたがい、表面張力は減少する。 $c > 0.015$ では、表面張力は濃度にあまり依存せずほぼ一定の値を示す。このような表面張力の濃度依存性は界面活性剤と類似しており、 $c \sim 0.015$ が臨界ミセル濃度に対応すると考えられる。

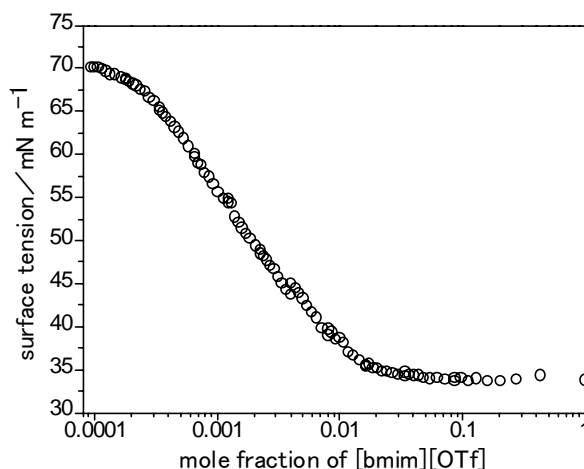


図3 [bmim]OTf+水混合系の表面張力

表面張力の濃度依存性に対応して、[bmim]OTf+水混合系の表面構造がどのように変化するかを調べるために、IV-SFGスペクトルを測定した。その結果の一例を図4に示す。偏光組み合わせは、和周波光、可視光、赤外光の順にssp、pppである。2887 cm^{-1} に見られるピークはブチル基末端の CH_3 の対称伸縮振動(CH_3ss)である。このピーク強度は、 CH_3 の表面数密度と CH_3 の配向角に依存している。このピーク強度の濃度変化を見てみると、 c が1.0から 2.3×10^{-3} の間はほとんど変化していないが、 $c = 8.1 \times 10^{-3}$ において強度の減少が見られる。この結果から c が1.0から 2.3×10^{-3} の間はカチオンの表面構造に大きな変化はないと考えられる。実際、sspとpppのピーク強度比から、 CH_3 の配向分布をデルタ関数で近似して配向角を計算すると、この間ではほぼ一定の値($\sim 53^\circ$)を得た。次に、2863 cm^{-1} に観測されるピークはブチル基

CH_2 の対称伸縮振動のピークである(CH_2ss)。このピークはブチル基のコンフォメーションの指標として用いることが可能で、オールトランス構造をとる場合にはSFG禁制であり、非常に強度が弱い。このことから、このピークが認められる $c = 8.1 \times 10^{-4}$ では、ブチル基にゴーシュ構造が含まれていることが分かる。この結果は、表面に存在する分子数が減少し、アルキル鎖のコンフォメーションに自由度が生じたためと考えることができる。

OTfアニオンの配列も含めた考察の詳細は当日発表する。

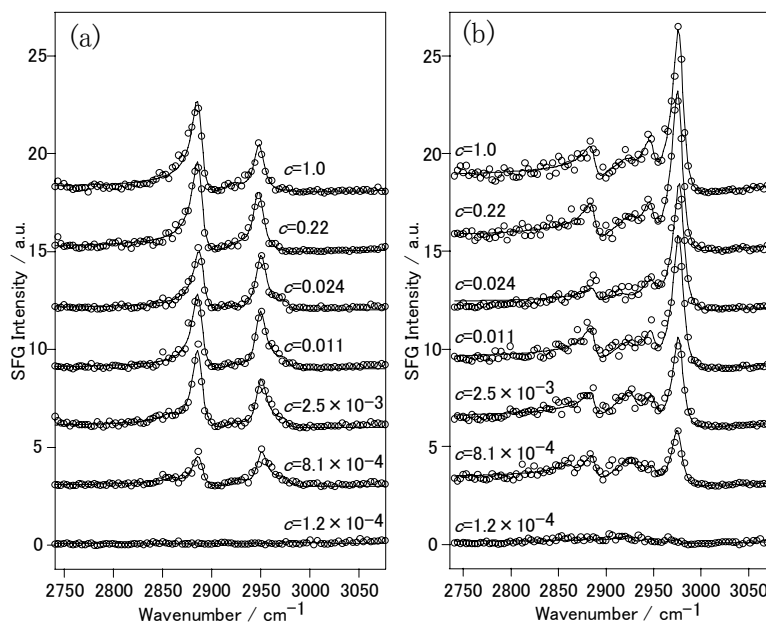


図4 [bmim]OTf+水混合系の IV-SFG スペクトルのモル分率依存性

(a) ssp (b) ppp

【参考文献】

- [1] J. Sung et al., *Chem. Phys. Lett.*, **406** (2005) 495
- [2] J. Sung et al., *Colloids Surf. A*, **284-285** (2006) 84
- [3] T. Iimori et al., *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4860