

## 赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の液/液界面構造の研究

(名大院・理<sup>1</sup>, Sogang大<sup>2</sup>)○岩橋崇<sup>1</sup>, 酒井康成<sup>1</sup>, 金井要<sup>1</sup>, 関一彦<sup>1</sup>, Kim Doseok<sup>2</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>

## 【序論】

極性溶媒と非極性溶媒が接触することで形成される液/液界面は、化学反応や物質選択・分離の場として機能する重要な界面である。また、混和・相分離の物理化学的観点からしても、両相からの競合吸着や吸着分子集合反応など微視的にも特徴的な挙動を示す液/液界面は非常に興味深い。一方、新奇液体として近年注目を集めているイオン液体(IL)はカチオン・アニオンの組み合わせによって大きく物性を変化させ、極性・非極性溶媒双方、さらには自らと同程度の極性を有する分子性液体とも界面を形成するといった従来の界面科学の常識を覆す興味深い性質を示す。このような特徴はイオン液体を形作る静電的相互作用、分子間の引力相互作用、エントロピー的な剛体斥力相互作用などの特異な構造的要因に起因するものと予想されるが、実験の困難さなどから、イオン液体のみならず一般的な分子性液体の液/液界面構造でさえほとんど未解明であるのが現状である。

本研究ではイオン液体と分子性液体の液/液界面構造を分子レベルで理解することを目的として、界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生分光法を測定手法として用い、一連の検討を加えた。試料のイオン液体には 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $[C_n\text{mim}]PF_6$ ; Fig.1)、分子性液体には非極性溶媒として  $CCl_4$ 、極性溶媒として重水、さらにイオン液体と同程度の極性を有するとされるアルコール (ethanol- $d_6$ , butanol- $d_9$ ; Fig.2) を選択した。

## 【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 ( $\omega_{\text{vis}}$ ) と波長可変の赤外光 ( $\omega_{\text{ir}}$ ) を入射したときに発生する和周波光 ( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$ ; Fig.3) を観測する。対称性の議論から和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では表面・界面のみ反転対称中心を欠くため、和周波光は表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされている。発生する和周波光の強度  $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$  は非共鳴項  $\chi_{\text{NR}}$  と共鳴項  $\chi_{\text{R}}$  から以下のように表される。

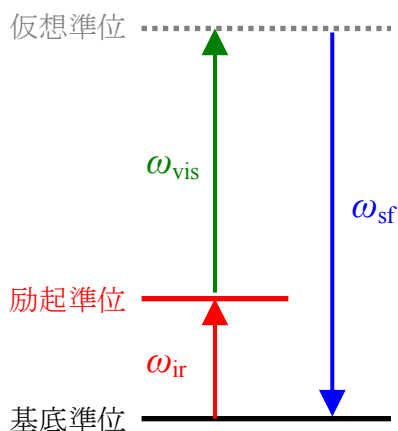


Fig.3: IVSFG のエネルギーダイアグラム

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

ここで、 $A_q$ 、 $\omega_q$  および  $\Gamma_q$  はそれぞれ  $q$  番目の基準振動モードにおける振幅強度、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・界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。

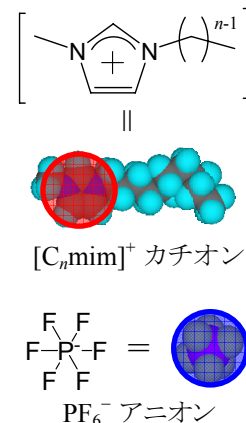
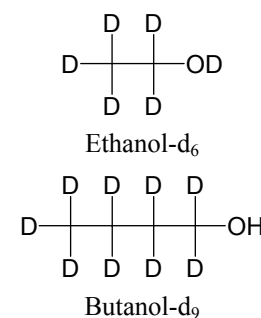
Fig.1:  $[C_n\text{mim}]PF_6$  の分子構造とモデル図

Fig.2: アルコールの分子構造

## 【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 製 PL2143B、パルス幅 $\sim 21$ ps、10Hz、1064nm)を基本とし、出力の第三次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、さらに基本波との差周波を取ることで波長可変赤外光パルスを得ている。可視光パルスとは第二次高調波(532nm)を用いた。

IVSFG 測定は IL 薄膜を目的の溶媒に接触させ、形成された液/液界面に可視光と赤外光をそれぞれ入射角  $70^\circ$ 、 $50^\circ$  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。

## 【結果と考察】

Fig.4 は $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ /空気 $\cdot\text{CCl}_4$  $\cdot$ 重水のそれぞれの界面におけるカチオンの CH 伸縮振動モード領域の SFG スペクトル(偏光組み合わせ:SF $\cdot$ 可視 $\cdot$ 赤外 = s $\cdot$ s $\cdot$ p)であり、空気や  $\text{CCl}_4$ との界面のスペクトルは比較的似ていることが分かる。空気との界面においてはブチル鎖は気相に向けて極性配向することから、これらスペクトルの相似性は  $\text{CCl}_4$ との界面でブチル鎖が  $\text{CCl}_4$ 相に向けて極性配向することを示している。一方、重水との界面からは明確なピークが観測されなかった。SFG の選択律によれば、SFG 不活性である官能基はランダムに配向する、もしくは自らのバルクへ極性配向する場合であるとされ、<sup>(1)</sup> この結果は $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ /重水界面ではカチオンのブチル鎖はランダムに配向する、若しくはイオン液体相に向けて極性配向することを示唆する。MD 計算の結果によれば、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ /水界面においてカチオンのブチル鎖はランダムに配向することが予想されており、<sup>(2)</sup> 我々の結果は MD 計算の予測と矛盾しない。

Fig.5 は butanol- $\text{d}_9$ /空気および butanol- $\text{d}_9$ /  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  界面における butanol- $\text{d}_9$  の CD 伸縮振動モード領域の SFG スペクトル(偏光組み合わせ:s $\cdot$ s $\cdot$ p)である。各ピークの帰属は空気界面に観測される $\sim 2075\text{cm}^{-1}$ のピークが  $\text{CD}_3$  対称伸縮振動モード( $r^+$ )、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ 界面に観測される $\sim 2225\text{cm}^{-1}$ のピークが  $\text{CD}_3$  反対称伸縮振動モード( $r^-$ )であり、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ 界面では「空気界面では観測されない  $r^-$ モード」が強調されている事が分かる。偏光組み合わせ s $\cdot$ s $\cdot$ p の SFG スペクトルにおいてこのように  $r^-$ モードが強調される場合、メチル基は界面において互いに向き合って極性配向することが知られている。<sup>(3)</sup> 一方、詳細は省略するが $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ /butanol- $\text{d}_9$  界面の CH 伸縮振動モード領域の SFG スペクトルから  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  のブチル鎖はアルコール相へ向けて極性配向することが示されている。以上の構造情報を組み合わせると、興味深いことに IL/アルコール界面にはアルキル鎖が凝集した界面層を形成することが分かる(Fig.6)。このような局所的なアルキル鎖層がアルコールと同程度の極性を有する IL がアルコールと安定に界面を形成できる理由の一つであると考えられる。

## 【参考文献】

- (1) J. Sung et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18507.  
(2) A. Chaumont et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18964. (3) Liu, W. et al., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 206.

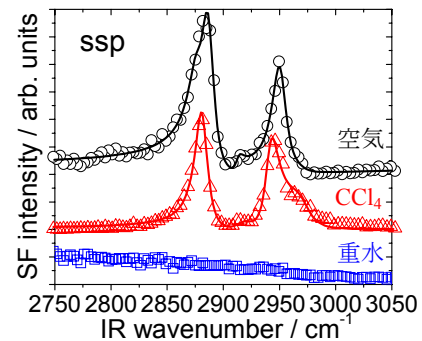


Fig.4:  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ のそれぞれの界面における SFG スペクトル

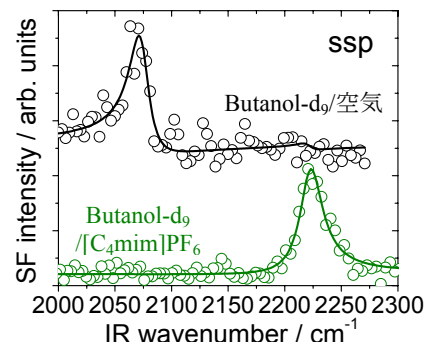


Fig.5: Butanol- $\text{d}_9$  の SFG スペクトル

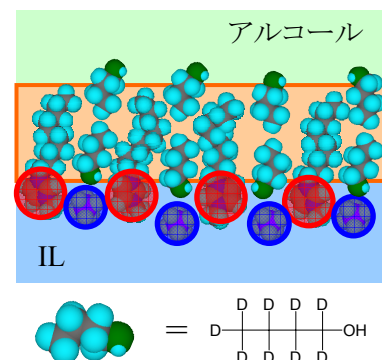


Fig.6: IL/アルコール界面のモデル構造