

## OTf アニオンを有するイオン液体の表面構造の研究

(名大院・理<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 名大・物質国際研<sup>3</sup>, Sogang 大<sup>4</sup>) ○酒井 康成<sup>1</sup>, 岩橋 崇<sup>1</sup>,  
宮前 孝行<sup>2</sup>, 金井 要<sup>3</sup>, 関 一彦<sup>1</sup>, Kim Doseok<sup>4</sup>, 大内 幸雄<sup>1</sup>

【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。我々の研究グループでは、これまでに 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim]OTf) の気/液界面構造を表面選択性の高い赤外-可視和周波発生分光法(IV-SFG)を用いて研究してきた。その結果、アニオンの  $\text{SO}_3$  対称伸縮振動のピーク位置が、通常のバルクの赤外吸収スペクトルに比べて高波数側にシフトしていることを見出した。我々は表面とバルクで異なるピーク位置を示す理由として、表面におけるアニオンとカチオンの特異な凝集構造を提案しているが[1]、この凝集構造の形成においてイミダゾリウム環の 2,4,5 位の水素が果たす役割は明確に理解されていない。本研究ではこの問題を解決するために、2 位の水素をメチル基に置換した 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium カチオン、及び 2,4,5 位の全ての水素をメチル基に置換した 1-butyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium カチオンと OTf アニオンからなるイオン液体を合成し、その表面構造を IV-SFG 法を用いて評価した。

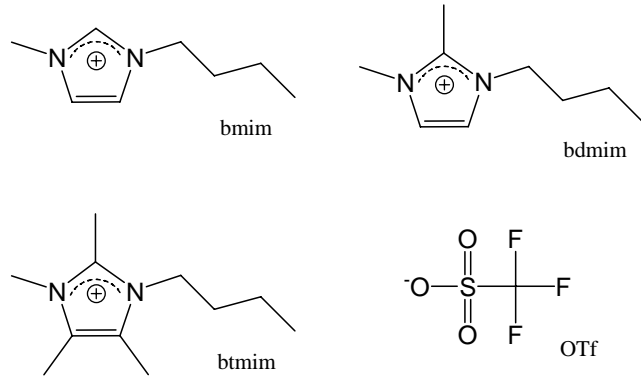


図1 カチオンおよびアニオンの構造式

【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( $\omega_{\text{vis}}$ )と赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )を同時に照射したときに発生する和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ )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  $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$  は二次の非線形感受率の非共鳴成分  $\chi_{\text{NR}}$  と共鳴成分  $\chi_{\text{R}}$  から以下のように表される

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで  $\omega_q$ ,  $\Gamma_q$  はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。  $A_{q,\text{eff}}$  は  $q$  番目の基準振動モードの実効強度で、偏光組合わせ S-S-P (和周波光-可視光-赤外光の順) の場合には、

$$A_{q,\text{eff}} = L_y(\omega_{\text{sf}}) L_y(\omega_{\text{vis}}) L_y(\omega_{\text{IR}}) x_{\text{yyz}} \sin \beta_{\text{IR}} \quad (2)$$

P-P-P の場合には

$$\begin{aligned} A_{q,\text{eff}} = & L_x(\omega_{\text{sf}}) L_x(\omega_{\text{vis}}) L_z(\omega_{\text{IR}}) x_{\text{xxz}} \cos \beta_{\text{sf}} \cos \beta_{\text{vis}} \sin \beta_{\text{IR}} \\ & + L_x(\omega_{\text{sf}}) L_z(\omega_{\text{vis}}) L_x(\omega_{\text{IR}}) x_{\text{zxx}} \cos \beta_{\text{sf}} \sin \beta_{\text{vis}} \cos \beta_{\text{IR}} \\ & + L_z(\omega_{\text{sf}}) L_x(\omega_{\text{vis}}) L_x(\omega_{\text{IR}}) x_{\text{zxx}} \sin \beta_{\text{sf}} \cos \beta_{\text{vis}} \cos \beta_{\text{IR}} \\ & + L_z(\omega_{\text{sf}}) L_z(\omega_{\text{vis}}) L_z(\omega_{\text{IR}}) x_{\text{zzz}} \sin \beta_{\text{sf}} \sin \beta_{\text{vis}} \sin \beta_{\text{IR}} \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ここで、 $L_i$  は  $i$  軸方向のフレネル係数、 $\chi_{ijk}$  は系の非線形感受率テンソルの  $ijk$  成分、 $\beta$  は

光の入射角または出射角である。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】**本研究で使用したイオン液体は、我々で合成したものをを用いた。

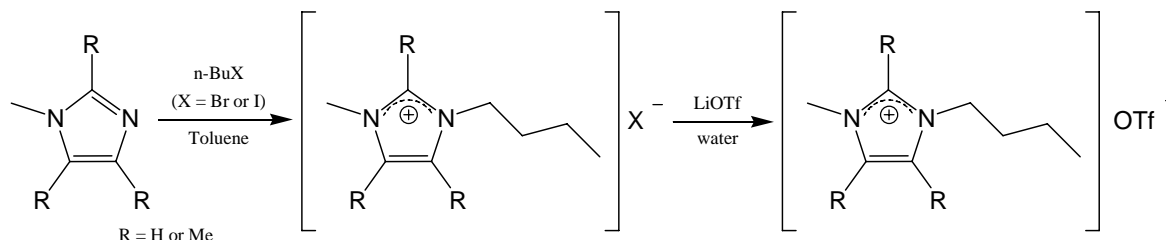


図2 イオン液体の合成経路

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3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。

本研究では、自作の温度調節器を用いてサンプル加熱条件下にて測定を行った。

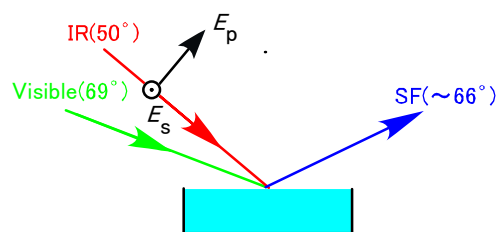


図3 IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

**【結果と考察】**図4にIV-SFGスペクトルを測定した結果を示す。偏光組み合わせは和周波光-可視光-赤外光の順にS-S-Pのスペクトルである。ピークはSO<sub>3</sub>対称伸縮振動モードに帰属される。解析を行った結果、ピーク位置はすべてのイオン液体で~1035cm<sup>-1</sup>でありカチオン依存性が見られなかった。すなわち、表面においてバルクとは異なる凝集構造をイオン液体が形成した際に、カチオンがOTfアニオンのSO<sub>3</sub>基に与える影響は、イミダゾリウム環の2,4,5位水素にあまり依存しないことが分かる。詳細は当日発表する。

**【謝辞】**本研究で使用した、温度調節器の作製に関しては、名古屋大学全学技術センター 教育・研究技術支援室 装置開発技術系 第一装置開発グループの鈴木和司氏および三輪治代美氏に多大なご協力をしていただいたことを感謝いたします。

**【参考文献】**

[1] T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, in press

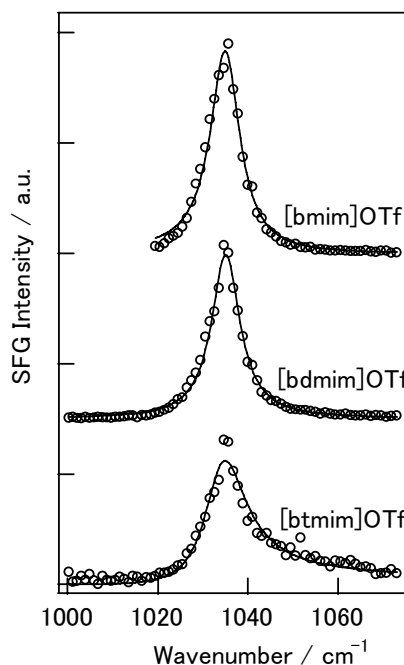


図4 イオン液体の IV-SFG スペクトル (SSP)