

## 赤外-可視和周波発生振動分光法を用いた イオン液体[bmim]OTf+水混合系の表面構造の研究

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大・VBL<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup>, 岡大・RCIS<sup>4</sup>, Sogang 大<sup>5</sup>)

○酒井 康成<sup>1</sup>, 岩橋 崇<sup>1,2</sup>, 宮前 孝行<sup>3</sup>, 金井 要<sup>4</sup>, 関 一彦<sup>1</sup>, Kim Doseok<sup>5</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。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶かせる広い溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。様々な研究により、イオン液体内部における凝集構造の存在などのイオン液体の性質が徐々に明らかにされつつある。

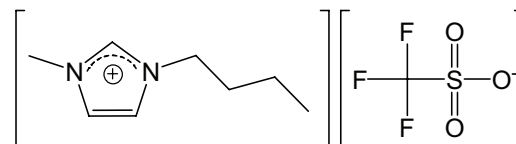


図1 [bmim]OTfの構造式

一方、イオン液体を含む混合系においては、イオン液体・界面活性剤・水の混合系におけるマイクロエマルジョンの形成など様々な可能性が検討されている。しかし、混合系の基礎的な性質に関する研究は未だ不十分である。特に、表面構造に関しては研究が少ない。イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim]BF<sub>4</sub>) と水の混合系においては、比較的多くの研究がなされており、その表面構造に関しても表面選択性の高い振動分光法である赤外-可視和周波発生分光(IV-SFG)法を用いることにより、カチオンの挙動が議論されている。しかし、BF<sub>4</sub>アニオンがIV-SFG法により観測不可能であったため、アニオンに関しては表面張力測定の結果からその挙動を予測しているのみである。

イオン液体を含む混合系の表面構造をより深く理解するためには、その表面におけるカチオンのみでなくアニオンの挙動も直接観測することにより議論するべきである。本研究では、IV-SFG法によりアニオンが観測可能な[1]イオン液体1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim]OTf: 図1) と水の混合系の表面構造を、表面張力測定とIV-SFG法を用いて検討した。

### 【理論】

本研究で用いた、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、その基準振動を有する分子種の表面における数密度や、基準振動モードベクトルの配向などに依存している。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。

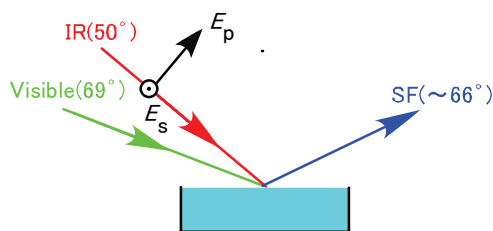


図 2 IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

## 【結果と考察】

図2に[bmim]OTf水溶液の表面張力 $\gamma$ とIV-SFGスペクトルを解析し算出したカチオンのブチル基末端のCH<sub>3</sub>、アニオンのCF<sub>3</sub>とSO<sub>3</sub>の対称伸縮振動モードの振幅強度 $A_q$ を横軸イオン液体モル分率 $\alpha$ に対して示した。表面張力が $\alpha < 0.015$ では濃度に依存して変化しているのに対して、 $\alpha > 0.015$ では一定あることから、表面構造に関しても $\alpha \sim 0.015$ 前後における変化が期待される。

図2(b)のSFG振幅強度 $A_q$ は、 $\alpha < 0.015$ では官能基よらず濃度増加に伴い増加しているのに対し、 $\alpha > 0.015$ ではCH<sub>3</sub>及びCF<sub>3</sub>は一定、SO<sub>3</sub>は濃度増加に伴い減少している。ここで、 $A_q$ は官能基の表面数密度と配向角に依存する。別の解析から官能基の配向角は大きく変化していないことが分かったため、 $A_q$ の変化は、SFG活性な官能基の表面数密度の変化とみなすことができる。CH<sub>3</sub>及びCF<sub>3</sub>の変化より、表面におけるカチオン・アニオンの数密度は $\alpha < 0.015$ では濃度増加に伴い増加し、 $\alpha > 0.015$ では一定ということが分かる。SO<sub>3</sub>の $A_q$ が高濃度で減少する理由は、バルク種によるSFG強度の打消しが考えられる。粗い近似計算を用いると、 $\alpha = 1.0$ のイオン液体において表面に存在するアニオンのうち5割程度のアニオンのSO<sub>3</sub>基のみがSFGで観測されていることが分かった。

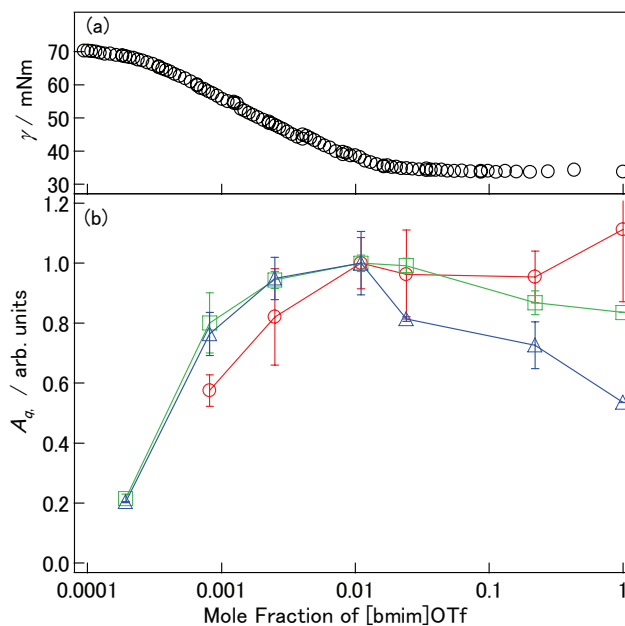


図2 [bmim]OTf水溶液の(a)表面張力 (b)  $\alpha = 0.011$ における値で規格化したSFG振幅強度 $A_q$ の相対値; ブチル基末端CH<sub>3</sub>(○), CF<sub>3</sub>(□), SO<sub>3</sub>(△)

## 【参考文献】

[1] T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 11936–11941