

2D15 イオン液体の「埋もれた」界面における非線形振動分光の試み

(名大院理) ○大内幸雄

【緒言】Interface (界面) の語源を調べてみると、どうも比較的最近作られた単語らしい。American Heritage Dictionary of the English Language によれば名詞としての初出が 1880 年代、まさに Gibbs が活躍しようかという時代である。一方、surface (表面) は 1600 年ごろには使われていたようである。実験科学者としても著名な Benjamin Franklin が歴史的な水面上の油膜の実験を行ったのが 1772 年であるから、彼の頭の中には surface という言葉はあっても interface という言葉は存在しなかったことになる。現代の我々は、界面が日常生活の至る所に見て取れるごく一般的な観測対象である事、多成分の複雑なシステムが界面で相互作用することによって情報や物質を交換し、エネルギー移動を伴い、そして化学反応などへと結びつく事などを強く意識し、これを学問の体系に組み込んできた。interface の言葉の歴史が、「見えない」領域を見ようとする人間の学問的欲求の始まりの一つとも思え、大変興味深い。

「埋もれた界面」の研究対象としての面白さは、熱力学的には百数十年の歴史の中で大変良く整理されている一方で、微視的には今に至るまで殆ど研究対象とならず、理解のステージにすら至っていないそのギャップの大きさにある。贅を凝らした表面科学の分析装置を用いることがあったとしても、水/油界面の微視的構造が深く理解できたという話は聞いたことが無い。

W. Pauli 流に言えば、バルクと界面とを分離するには神々の所業(固体)と悪魔の所業(表面)を区別すればよい。悪魔の所業を対称性の低下と見て、二次の非線形光学効果に焼き直したのが 1960 年代の N. Bloembergen であり、それを実証したのが 1980 年代の Y. R. Shen である。以来、二次の非線形光学効果は強力な表面科学的手法とされているが、光が対象とする界面に届きさえすれば、構造もしくは化学に関する情報を得ることができるのであるから、条件さえ整えば「埋もれた界面」の研究にも本法を援用できるはずである。この報告では「埋もれた界面」に着目した我々の最近の成果である、イオン液体/電極界面、イオン液体/分子液体界面の話題を紹介したい。予想もしない構造や現象が見えてくるのは、やはり研究者冥利に尽きるものである。

【赤外-可視和周波発生振動分光法】

我々はこれまで、二次の非線形光学効果の一種である赤外-可視和周波発生振動分光法 (IVSFG) を表面・界面の研究に用いてきた。IVSFG 法は可視光 (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。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。

【イオン液体/金属界面】

イオン液体は常温で液体相をとる塩であり、その特異な物性に様々な分野からの注目を集めている。表面科学的に見てもイオン液体/電極界面はまさに電気化学の反応場であるため、これらが重要な研究対象になりうることは言を待たない。加えて、イオン液体が溶媒を含まない電解液である

ことを想起すると、溶媒希釈された電解液をベースに提案された電気二重層に関する Gouy-Chapman-Stern モデルがイオン液体/電極界面近傍の構造モデルとして適用可能か否かといった根本的な問題も存在し、物理化学的にも非常に興味深い。我々は典型的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium tri fluoromethanesulfonate ([bmim]OTf) を対象に、Pt 電極界面構造の電位依存性を IVSFG 法を用いて評価した。図1に CV と電位窓内の各電位(-2500mV, -1000mV, 1400mV)における IVSFG スペクトル(1000 cm^{-1} ~1120 cm^{-1} 領域、ssp および ppp)を示す。この波数領域で観測される振動モードは SO_3 の対称伸縮振動である。興味深い点は2つの-1000mV のスペクトルに認められる通り、電位掃引の履歴によって 1047 cm^{-1} のピーク強度に差を生じる事、すなわちヒステリシスを示す事である。このヒステリシスの電位幅を調べたところ、1.5V 程度であることが分かった。ヒステリシスを生み出すポテンシャル障壁として幾つかの可能性はあるが、我々はイオン液体のバルク構造と Pt 電極表面における局所構造のマーデルングエネルギー差を反映していると考えている。

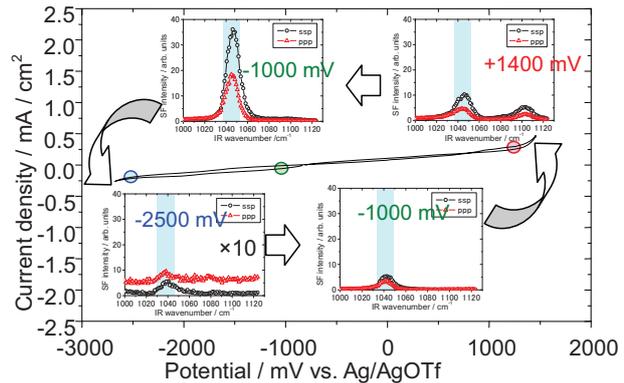


図1:[bmim]OTfのCVと電位窓内におけるIVSFGスペクトル(SO_3 対称伸縮振動領域)との対応。-1000mVでのピーク強度が大きく異なるヒステリシスを示した。

【イオン液体/分子液体界面】

イオン液体の極性は概ねアルコールと同等とされているが、巧みなアニオン・カチオンの選択によって図2に示す通り、水などの極性溶媒とも界面を形成することが可能になる。図3には一例として[bmim]PF₆/CCl₄界面の SFG スペクトル(ssp)およびそのモデル構造図を示した。興味深い事に、SFG スペクトルは気/液界面のそれと酷似している。それぞれのピークの位相情報を得るまでもなく、このSFGスペクトルはCCl₄側にアルキル鎖を突き出したイミダゾリウムカチオン由来であることが分かる。一方、[bmim]PF₆/H₂O 界面では観測限界を越える SFG スペクトルを得ることが出来なかった。極性液体と接する場合、[bmim]PF₆は極性配列を持たないのでは？との疑問が湧くが、不思議な事にアルコールとの界面を形成させると、イミダゾリウムカチオンは綺麗に極性配列を示した。一連の現象の理解のためには、イオン液体の特徴的な微構造の成因も取り込んだ理論計算が求められる。

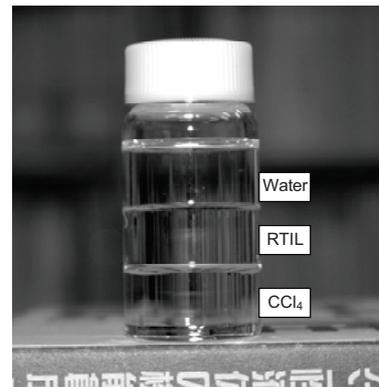


図2:水/[bmim]PF₆/CCl₄界面

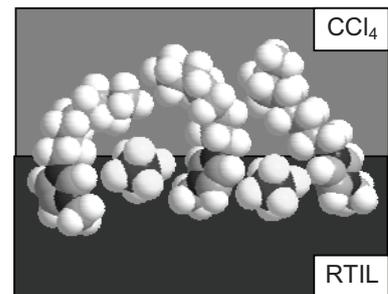
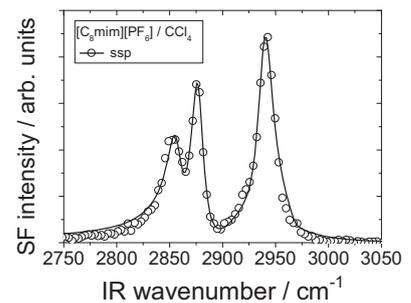


図3:[bmim]PF₆/CCl₄界面におけるSFGスペクトル(ssp)とそのモデル構造図

【謝辞】本研究は、名古屋大学大学院理学研究科物性化学研究室のメンバー諸氏ならび昨年6月に御逝去された関一彦先生との共同研究によるものである。ここに記して御礼と感謝を申し上げます。本研究は科学研究費補助金・特定領域研究「イオン液体の科学」による補助を受けて実施されたものである。