

和周波振動分光と分子動力学計算を用いた水/イオン液体界面構造の研究

(名大院理¹、Sogang 大²、東北大院理³)岩橋崇¹、酒井康成¹、Kim Doseok²、石山達也³、森田明弘³、○大内幸雄¹

【緒言】

液体/液体界面は生命現象から工業化学・日常生活に至るまでの幅広い領域に深く関与し、化学反応や物質選択・分離・移動などの機能を発現する重要な場である。また、混和・相分離などの物理化学的観点から見ても、液体/液体界面は両相からの競合吸着や吸着分子集合反応などの特徴的かつ興味深い挙動を示す。このような観点から、我々は和周波振動分光と分子動力学計算を併用して水/イオン液体界面の微視的構造研究を進めてきた。今回、イオン液体[C_nmim]TFSA(1-alkyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide)のイミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖長に依存して、水/イオン液体の界面構造が特にアルキル鎖の配列に関して顕著な差異を示すことを明らかにしたので報告する。

【理論及び実験】

(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 (IV-SFG) は可視光 (ω_{vis}) と波長可変赤外光 (ω_{ir}) を入射したときに発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$) を観測する。本法は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であるため、和周波光は反転対称性を失った表面・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。

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

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_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 SF 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により、表面・界面分子の配向状態や分子間相互作用状態などを議論することができる。

本研究ではイオン液体 ([C₄mim]TFSA, [C₈mim]TFSA, 図 1) 薄層を水相に接触させ、形成された水/イオン液体界面に BaF₂ プリズムを介して赤外光 (ω_{ir}) と可視光 (ω_{vis}) をそれぞれ入射角 70°, 65° で照射した。反射方向に発生する和周波光 (SF 光) はモノクロメータ・各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管で検出した。

(MD シミュレーション)

IV-SFG 実験に対応する MD シミュレーションで用いた力場は、水については TIP3P、イオン液体[C_nmim]TFSA については Lopesらの力場である。3次元周期境界条件を与えたセル中に 2400 分子の水と 300 個のアニオン・カチオンペアを入れ NPT ($P=1\text{atm}$, $T=300\text{K}$) で最適化した後、NVT ($T=300\text{K}$) アンサンブルで界面の構造を評価した。尚、MD 計算には Amber10 を用いた。

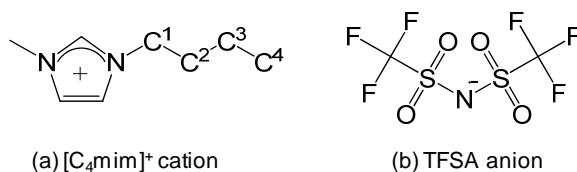


図 1 実験に用いたイオン液体

【結果及び考察】

図 2 にそれぞれ、(a) 水/[C₄mim]TFSA、(c) 水/[C₄mim]TFSA、(d) 水/[C₈mim]TFSA の SF スペクトル (ssp, ppp) を示した。参考のため、図 2(c) に [C₄mim]TFSA の赤外吸収スペクトルを示す。1140cm⁻¹ および 1240cm⁻¹ のピークはそれぞれ SO₂ 対称伸縮振動 (SO₂-ss)、CF₃ 対称伸縮振動 (CF₃-ss) に帰属される。尚、赤外吸収スペクトルに認められる 1200cm⁻¹ のピークは CF₃ 反対

伸縮振動(CF₃-as)と帰属された。

一般に分子が SF 活性を示すためには、その振動モードが赤外活性かつラマン活性でなければならない。また、TFSA アニオンには S1 および S2 と呼ばれる異性体があり、それぞれの異性体について注目する振動モードの赤外およびラマン活性を検討する必要がある。簡単な DFT 計算を試みたところ、CF₃-as はいずれの異性体についてもラマン活性が低く、他のモードに比べて大きな SF 活性が期待できないことが分かった。また、SO₂-ss および CF₃-ss については、S1 対称性を有する TFSA アニオンのみが強い SF 活性を示す事がわかった。このことから、気/[C_nmim]TFSA (n=4,8) 界面では S1 対称性を有する TFSA アニオンが CF₃ 基を気体側に、2つの SO₂ 基をイオン液体側に向けて配列していることが推定された。

このような性質を有するイオン液体を水相に接触させ、界面からの SF スペクトルを測定したところ、側鎖長 n = 4 の場合 (図 1(c)水/[C₄mim]TFSA) SF スペクトルは殆ど観測されなかったが、n = 8 ((d)水/[C₈mim]TFSA)) では 1170cm⁻¹ を中心とする幅広のピークが観測された。SF ピークの有無は、界面における反転対称性の有無に対応し、ピークの幅広化は注目する振動モードの不均一広がりに対応すると考えてよい。この点を確認するために、MD シミュレーション結果との比較検討を試みた。

図 3 に水/[C_nmim]TFSA (n = 4,8) の MD シミュレーション結果を示す。図 3(b) に明らかな通り、側鎖長の長い n = 8 の場合に、SO 基がより水相に向けて極性配列していることが分かる。また、この時、カチオンのアルキル側鎖は n = 8 において著しくイオン液体相に向けて配列しているが、n = 4 の場合はバルク相における揺らぎ程度の偏りしかなく、殆どランダムに配列している (図 3(c))。このように [C_nmim] カチオンのアルキル側鎖の配列と TFSA アニオンの配列が水との界面において相互に関連し、其々の極性配列の有無を決め、SF スペクトルの大幅な差異に至ったと結論づけることができる。このような構造的差異は、界面における化学反応や分離・抽出過程においてもその効率に大きく反映すると考えられる。

【参考文献】

T. Iwahashi et al. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **12**(2010)12943, *Faraday Disc.* DOI:10.1039/C1FD00061F, *ACS Symposium Series* **1030**(2009) 305.

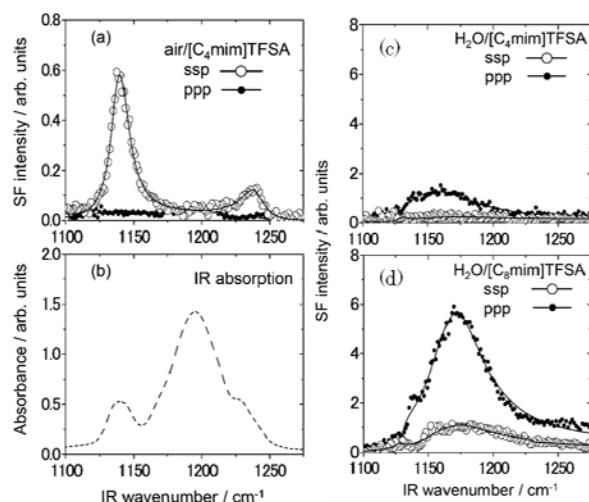


図 2(a) 気/[C₄mim]TFSA の SF スペクトル (b) [C₄mim]TFSA の IR 吸収スペクトル (c) 水/[C₄mim]TFSA の SF スペクトル (d) 水/[C₈mim]TFSA の SF スペクトル。

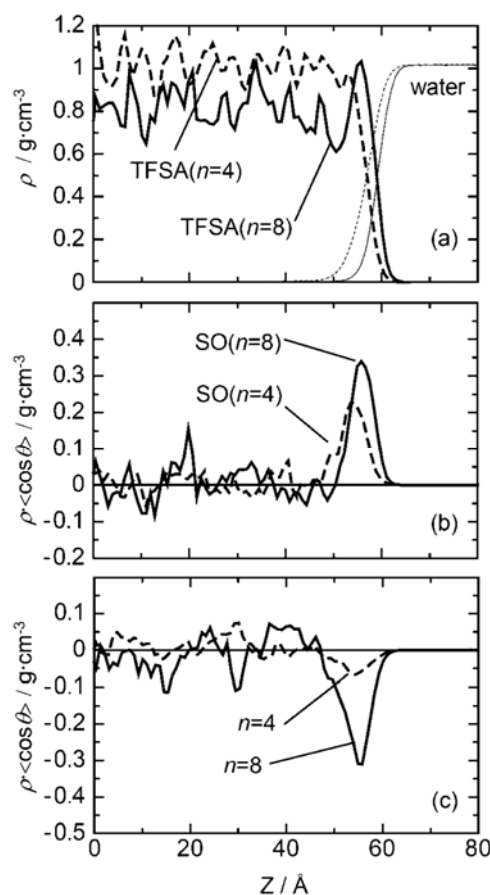


図 3 [C_nmim]TFSA (n = 4,8) の MD シミュレーション結果: (a) TFSA アニオン及び水の密度プロファイル (b) SO 基の密度平均配向分布 (c) アルキル鎖の密度平均配向分布 ((+) は水相へ、(-) はイオン液体相へ向けて配列していることを示す)。