

赤外-可視和周波発生分光法を用いた アルカン／イオン液体界面構造の研究

(名大院・理¹, 東北大院・理², Sogang 大³) ○酒井 康成¹, 岩橋 崇¹,
小川 よしみ¹, 石山 達也², 森田 明弘², Kim Doseok³, 大内 幸雄¹

【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、多様な溶解性、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。イオン液体の応用に際しては、特にイオン液体と他の分子性液体との界面が、合成反応や抽出において非常に重要な環境を与えており、その界面の性質が性能に影響すると考えられる。しかしながら、液体／液体界面を観測する手法は非常に限られており、その研究は進展しているとはいえない。我々が用いる赤外-可視和周波

発生振動分光法(IV-SFG)は、二次の非線形光学効果を用いる手法であり、表面・界面選択性を有し、埋もれた界面の測定も可能な手法である。我々はこれまでに水／イオン液体界面、アルコール／イオン液体界面、四塩化炭素／イオン液体界面の研究を行ってきた。アルコール／[bmim]PF₆界面では、イオン液体のアルキル鎖由来のピークに関して、空気／イオン液体界面に比べてピーク幅が大きく増大することを観測した[1]。一方、四塩化炭素／イオン液体界面ではそのようなピーク幅の増大は観測されておらず、分子性液体／イオン液体界面の環境が界面により大きく異なることを示している[2]。また、四塩化炭素／[bmim][TFSA]界面では、気／[bmim][TFSA]界面と同様に[TFSA]⁻アニオンはSO₂基をイオン液体側に向け配向していた。一方、水／[bmim][TFSA]界面においては、[TFSA]⁻アニオンはSO₂基を水側に向け配向しており、界面におけるイオンの配向も界面により大きく異なる事が判明した。

今回、我々はアルカンとイオン液体の界面の構造を解明することを目指し、IV-SFG 測定を行ったので報告する。本研究では、アルカンに重水素化した *n*-hexane-*d*₁₄ 及び *n*-octane-*d*₁₈ を、イオン液体に[bmim]PF₆ 及び [bmim][TFSA] (Figure 1)を用いた。

【理論】

本研究で用いた IV-SFG 法は、二次の非線形光学効果を利用した振動分光法であり、試料界面に可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{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は禁制となる。液体の様な等方性媒質では界面においてのみ反転対称性の破れが期待されるため(従って和周波光が発生するため)、IV-SFG 法は表面選択性の高い分析手法である。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 χ_{NR} と共鳴成分 χ_{R} から以下の様に表される

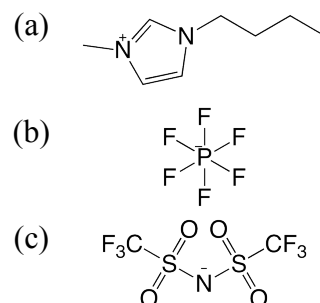


Figure 1 (a) [bmim]⁺ (b) [PF₆]⁻ (c) [TFSA]⁻の構造

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

ω_q は共鳴周波数、 Γ_q は減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は q 番目の基準振動モードの振幅強度で、その基準振動を有する分子種の界面数密度や、配向などに依存する。

【実験】

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)を光源とし発生させた波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)を用いた。

BaF₂直角プリズム下に重水素アルカンとイオン液体の界面を形成し、プリズム側から赤外光と可視光を入射した。発生した和周波光は、各種フィルター、モノクロメーターを経て、光電子増倍管で検出された。

重水素化アルカンは Cambridge Isotope Laboratories 社製の *n*-hexane-*d*₁₄ 及び *n*-octane-*d*₁₈ を、イオン液体は関東化学社製の 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF₆) 及び 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([bmim][TFSA])を用いた。

【結果と考察】

Figure 2 に気/[bmim][TFSA] 及び *n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面における [TFSA] アニオンの IV-SFG スペクトルを示す。ピークの帰属は、1140cm⁻¹ 付近が SO₂ 対称伸縮振動(SO₂ ss)、1240cm⁻¹ 付近が CF₃ 対称伸縮振動(CF₃ ss)である。SO₂ ss のピーク形状の非対称性に注目すると、気/[bmim][TFSA] 界面では高波数側へ裾を引いているのに対し、*n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面では低波数側へ裾を引いている。これは、非共鳴項 χ_{NR} に対する $A_{q,\text{eff}}$ の相対符号が異なっている事に起因している。フィッティングを行ったところ気/[bmim][TFSA] 界面では χ_{NR} と $A_{q,\text{eff}}$ が同符号、*n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面では χ_{NR} と $A_{q,\text{eff}}$ が異符号となった。前述した通り、 $A_{q,\text{eff}}$ の符号は官能基の配向に依存しており、気/[bmim][TFSA] 界面ではSO₂基をイオン液体側に向けて配向することから、*n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面では SO₂基をアルカン側に向けて配向していると推定される。

【参考文献】

[1] T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 12943

[2] T. Iwahashi et al., *ACS Symposium Series*, **2009**, *1030*,

305

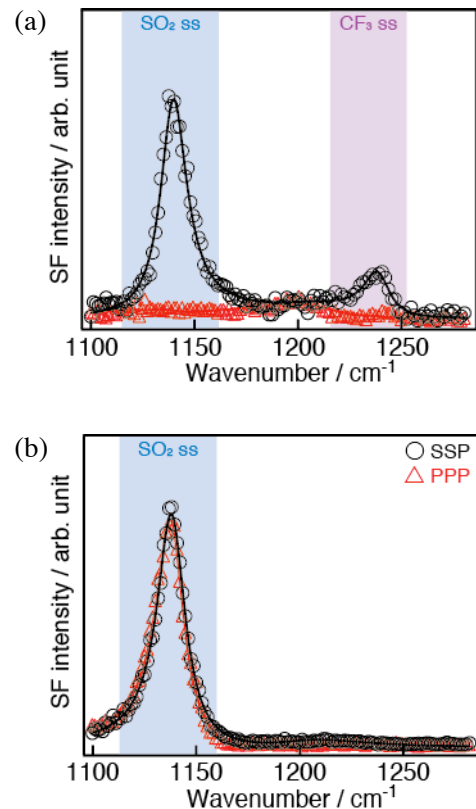


Figure 2 (a) 気/[bmim][TFSA] (b) *n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA]における IV-SFG スペクトル