

3Da06 和周波混合振動分光を用いたイオン液体の気/液界面における配向の解析

(名大物国研・名大院理・東北大通研・東大院理・ソガン大物理)

○飯森俊文、岩橋崇、大内幸雄、西寿朗、金井要、関一彦、石井久夫、濱口宏夫、Doseok Kim

I. 序論

イオン液体は、常温付近で液体である塩であり、一般的な溶媒とは異なるユニークな特性を有する新奇溶媒として活発な研究がなされている。非常に低い蒸気圧、また様々な物質を溶かすことができるといった特徴を生かすことで、グリーンケミストリーへの展開を視野に入れた研究が可能である。一例として、環境負荷の少ない超臨界二酸化炭素と組み合わせた2相触媒反応系が生成物の抽出効率向上などの優れた点を有することが知られている。

この例のようにイオン液体と他の物質との界面の性質が本質的に重要な系を微視的観点から理解するために、本研究では赤外—可視和周波混合振動分光(IV-SFG)を用いた。IV-SFG分光法は、2次の非線形光学過程に由来するため本質的に表面敏感であり、分子の官能基を特定しその配向や微視的環境について研究することができる振動分光の特徴を兼ね備えている。この手法を用いて界面における構造のキャラクタリゼーションを行うことで、物理化学的に眺めたときのイオン液体の特性がどのように界面の構造と関わるのかを明らかにすることが可能となる。イオン液体としては、広くその物性が研究されている1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([bmim]⁺)とそのBF₄⁻、PF₆⁻塩を対象とし、基本的な界面と考えられる空気/液体界面の研究を行った。

II. 実験

イオン液体は、[bmim]Cl (Sachem から購入)と NaBF₄、NaPF₆ を水中で置換反応させることで合成し、[bmim]BF₄ 塩についてはジクロロメタンで抽出後、純水で洗浄した。生成物の純度は¹H-NMR 分光法(重アセトン溶媒)と元素分析で確認した。

光源には、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、パルス幅 ~21 ps、10 Hz) を用い、出力の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し、それと基本波との差周波混合により波長可変赤外光パルスを得た。可視光パルスとして第二高調波を用い、硝子製の容器に入れた液体表面に可視光入射角 69°、赤外光 50°で集光した。反射方向に発生する和周波(SF)光は、適当な光学フィルターを通した後、光電子増倍管で検出した。赤外光の波長は塩化水素の回転振動吸収線を用いて校正し、Y-cut 水晶を参照試料として用いることで SFG スペクトルの規格化を行った。試料は実験直前に真空中で加熱することで乾燥させた。数時間にわたる実験の前後でスペクトルの特徴に特に変化が見られないことから、大気からのコンタミネーションや光に起因する試料劣化は無視できると考えられる。IR スペクトルは、2枚の窓材に挟んで液膜として測定した。ラマンスペクトルは、アルゴンイオンレーザーの出力を励起光として用い、石英セルに入れたイオン液体からの散乱光を分光器と CCD 検出器で検出して測定した。1—ヘキサデカノール(C₁₆OH)単分子膜は、結晶片を水面に静置することで作成した。

III. 結果と考察

図1に、[bmim]BF₄のIRスペクトルとラマンスペクトルを示す。2878 cm⁻¹、2966 cm⁻¹のピークはブチル鎖の末端メチル基(CH₃)の対称伸縮と非対称伸縮振動にそれぞれ帰属できる。2939 cm⁻¹のバンドはCH₃の対称伸縮振動に由来するフェルミ共鳴とCH₂の反対称伸縮振動が寄与していると考えられる。ラマンスペクトルにのみ現れている2839 cm⁻¹の弱いピークは、CH₂の対称伸縮振

動に帰属できる。

図2は、[bmim]BF₄のSFG振動スペクトルであり、SF光・可視光・赤外光の偏光組み合わせがssp, sps, pppの結果を示してある。実線で示したフィッティングの結果から、CH₃の対称(非対称)伸縮振動が2883(2975) cm⁻¹に現れており、非対称伸縮振動はsspの場合には強度が非常に弱いことがわかった。フィッティングの結果と測定上の誤差を考慮することで、対称振動モードに由来する非線形感受率の比の下限として $|\chi_{YYZ}^{(2)} / \chi_{YZY}^{(2)}| \approx 17$ を得た。CH₃の対称軸と表面法線がなす角 θ の分布関数としてデルタ関数を取り、面内に等方的な分布を仮定すると、この下限値は θ が32°以下であることに相当し、CH₃が立ちぎみの配向をしていることがわかった。

さらに、配向角が研究されている他の系と定量的な比較を行うことでも同様の極性配向が得られる。水面上のC₁₆OH単分子膜と[bmim]BF₄表面のSFGスペクトルを図3に示す。C₁₆OH単分子膜の構造は比較的良好に研究されており、CH₃は平均として $\theta \approx 23^\circ$ で配向していることが知られている。実線で示したフィッティングの結果から、CH₃の対称伸縮振動に由来する実効的な非線形感受率の比は $|\chi_{eff,SSP}^{(2)}(C_{16}OH) / \chi_{eff,SSP}^{(2)}(bmim)| = 2.49 \pm 0.125$ と求まった。一方、イオン液体の密度 ρ から求めた表面の分子数密度 $N_s \sim \rho^{2/3} \approx 2.1 \times 10^{14}$ molecules/cm²を用いると $N_s(C_{16}OH) / N_s(BMIM) \approx 2.5$ となり、感受率の比とよい一致を示している。従って、CH₃の配向角は単分子膜とイオン液体で同程度であると推測できる。

長いアルキル鎖を持つイオン液体である[C₁₂H₂₅-mim]PF₆は、室温付近で液晶相を示すことが知られており、X線結晶構造解析からは、アルキル鎖が分子間で互いに寄り集まり疎水的領域を形成し、その層を挟み込む形でイミダゾリウムカチオンとアニオンからなる層を形成することが明らかになっている。一方、[bmim]BF₄や[bmim]PF₆表面のようにCH₃が極性配向をとる系として、メタノール液体表面が挙げられる。実験とMD計算による研究から、表面において、メタノール分子同士がバルクよりも発達した水素結合ネットワークを形成し、その上に疎水性のCH₃がパッキングしているというモデルが提唱されている。従って、今回得られた垂直に近い配向は、イオン同士が極性(親水性)領域を形成し、疎水性のブチル基が空気中へ突き出しているという表面構造モデルにより説明できると考えられる。

IV. 謝辞

イオン液体の分析は、名古屋大学化学測定機器センターで行った。イオン液体試料の合成や有益な助言をいただいた東京大学大学院理学系研究科の小澤亮介氏に深く感謝いたします。

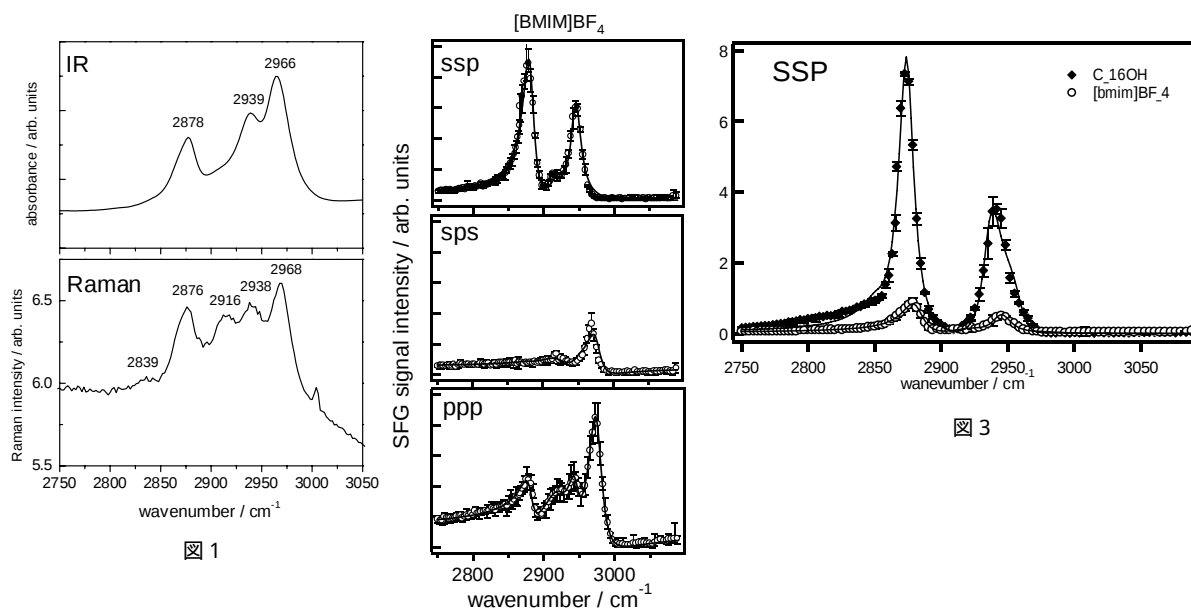


図 1

図 2

図 3