

赤外 - 可視和周波発生法を用いたイオン液体[EMIM]BF₄ / 水混合系の表面構造に関する研究

(名大院理¹, 名大物質国際研², 名大高等研究院³, Sogang大⁴) 香西直樹¹, 遠山達哉¹, 岩橋崇¹, 金井要¹, 関一彦^{1,2,3}, Doseok Kim⁴, 大内幸雄¹

【序】イオン液体とはカチオンとアニオンからなる塩でありながら、室温程度の温度において液体相を示す物質の総称である。この液体は不揮発性、非引火性、高イオン伝導性などの性質を併せ持つため、新たな溶媒、電気化学的素材といった応用面から粘度、極性といった極めて基礎的な性質にいたるまで幅広い研究が現在行われている。また、ある種のイオン液体は水との混和性に優れており、イオン液体 / 水混合系に関する研究例もある。しかし先に述べたような応用例においても、イオン液体に含まれる水がその性質を大きく左右するにもかかわらず、含水イオン液体の分子状態については不明な点が多々ある。一方、赤外 - 可視和周波発生法(IVSFG)は 2 次の非線形光学効果を利用した測定手法で、表面・界面における分子配向、構造を知るための有効な手法である。そこで本研究ではイオン液体 / 水混合系の表面構造について検討することを目的とし、水との混和性に優れた 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM]BF₄; 図 1)を用い、表面張力測定により水溶液の表面過剰量を、IVSFG 測定によりその表面構造を調べた。

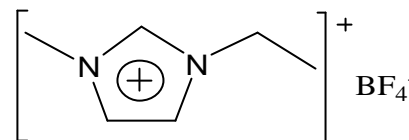


図 1 [EMIM]BF₄ の構造式

【実験】表面張力はウィルヘルミプレート法による表面張力計を使用し、室温、液温ともに 25 °C の環境下にて測定した。また、IVSFG スペクトルの測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザーを光源とし、LBO 結晶からの光パラメトリック発振による光と、YAG からの基本光の差周波を AgGaS₂ 上で発生させ、波長可変赤外光とした。この赤外光と、YAG の第 2 次高調波である 532 nm の可視光を、試料表面にそれぞれ入射角 50°、69° で入射し、発生した和周波はモノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。スペクトルの規格化には、z-cut 水晶を参照物質として用いた。

【結果・考察】[EMIM]BF₄ / 水混合系における表面張力の、[EMIM]BF₄ のモル分率依存性を図 2 に示す。[EMIM]BF₄ のモル分率を x とすると、 $x < 0.15$ の濃度範囲では濃度上昇につれて表面張力の減少が、 $x > 0.15$ では濃度とともに表面張力の増加が見て取れる。このことを既知の物質の水溶液に当てはめると、濃度の増加とともに表面張力が減少するのは有機分子に、表面

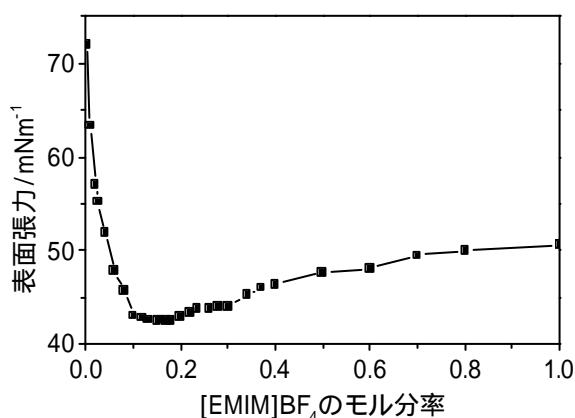


図 2 [EMIM]BF₄ / 水混合系の表面張力

張力が増加するのは無機塩に見られる現象である。このことからイオン液体は、有機分子と無機塩の両方の性質をあわせ持つことが分かる。また、有機分子の水溶液の場合、疎水基を持つために溶液表面に分子が多く存在することが容易に理解できるが、MD 計算から無機塩の水溶液の場合には試料表面にはアニオンが多く存在すると報告されている[1]。またイオン液体単体においては、そのアルキル鎖を気相側に突き出した形で配向していることが報告されている[2]。そのため表面張力が極小値を示す $x=0.15$ を境として、分子密度や配向の度合い等、何らかの表面構造の変化があると考えられる。

図3に[EMIM]BF₄水溶液の4つの異なる濃度におけるIVSFGスペクトルの結果を示す。偏光組み合わせはSF光、可視光、赤外光の順にSSPである。図中の実線は理論式からフィッティングを行った結果である。2850 cm⁻¹に見られるのはエチル基末端CH₃の対称伸縮振動、2880 cm⁻¹に見られるのはCH₂の対称伸縮振動である。これらのピークの帰属は、B3LYP/6-31G 計算により行った。どちらのピークも $x=0.04$ で最大になっていることから、希薄な濃度ではカチオンが溶液表面に多く存在していることを示唆している。また、 $x=0.04$ 及び0.15のスペクトルを比較すると、2つのピーク比はほぼ等しいことが分かる。これは、この2つの濃度においてエチル基の配向がほとんど変化していないことを意味する。表面張力の結果からは溶液表面にはカチオンが多く存在する印象を与える一方で、IVSFGでは表面に存在するカチオンのみでは表面張力の極小を説明できていない。

イオン液体/水混合系の表面張力とIVSFGの関係については、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM]BF₄)を用いてSungらが報告しているが[3]、当日の発表ではSungらの結果との比較及び、IVSFGの他の偏光組み合わせ、濃度の結果と共に、より詳細な議論を行う予定である。

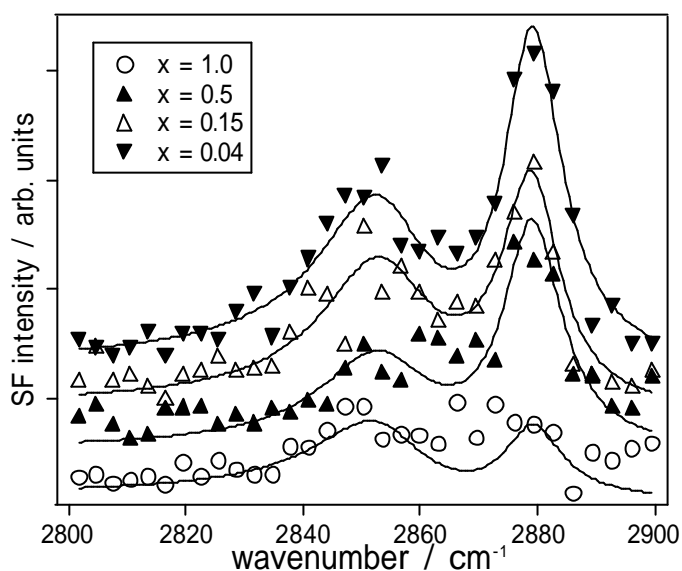


図3 [EMIM]BF₄水溶液のIVSFGスペクトル(ssp)

【参考文献】

- [1] P. Jungwirth et al, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 10468.
- [2] T. Iimori et al., *Chem. Phys. Lett.*, **389** (2004) 321.
- [3] J. Sung et al., *Chem. Phys. Lett.*, **406** (2005) 495.