

## 2P131

赤外可視和周波発生振動分光法及び表面張力測定によるイオン液体[EMIM]BF<sub>4</sub>-水混合系の表面構造に関する研究

(名大院理<sup>1</sup>, 名大高等研究院<sup>2</sup>, Sogang大<sup>3</sup>, 東大院理<sup>4</sup>) ○香西直樹<sup>1</sup>, 岩橋崇<sup>1</sup>, 金井要<sup>1</sup>, 関一彦<sup>1,2</sup>, Doseok Kim<sup>3</sup>, 小澤亮介<sup>4</sup>, 浜口宏夫<sup>4</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>

**【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・可視和周波発生振動分光法(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]BF<sub>4</sub>; 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。

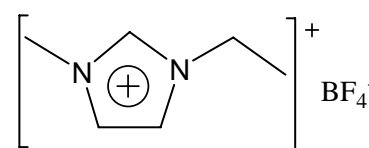


図1 [EMIM]BF<sub>4</sub>の構造式

**【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AgGaS<sub>2</sub>上で発生させ、波長可変赤外光とした。(図2)本研究では赤外光の測定波数を、アルキル鎖の伸縮振動領域に設定した。この赤外光と、Nd: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50°、70°の角度で入射し、発生した和周波光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。

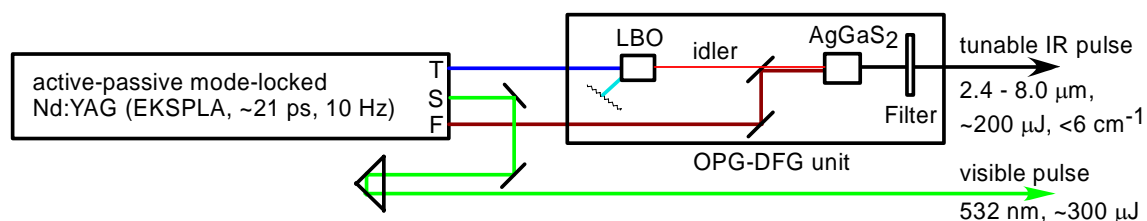


図2 IVSFGのレーザーシステム

**【結果・考察】** [EMIM]BF<sub>4</sub>-水混合系における、[EMIM]BF<sub>4</sub> のモル分率依存性の結果を図 3 に示す。[EMIM]BF<sub>4</sub> のモル分率を  $x$  とすると、 $x < 0.16$  の濃度範囲では濃度上昇につれて表面張力の減少が、 $x > 0.16$  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、表面張力が増加するのは無機塩に見られる現象である。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で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  $x = 0.16$  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4に[EMIM]BF<sub>4</sub>水溶液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、PPPと表す。2875 cm<sup>-1</sup>に見られるピークはエチル基末端メチル基の対称伸縮振動、2960 cm<sup>-1</sup>付近に見られるピークはメチル基及びメチレン基の反対称伸縮振動に帰属される。反対称伸縮振動由来のピークは互いに近接している為、解析には対称伸縮振動由来の物を用いた。その結果表面張力が極小となる  $x = 0.16$  においてメチル基の配向角が最も小さくなり、表面張力の変化はカチオンの配向角に大きく依存している可能性が示唆された。

当日は部分重水素置換をした [EMIM]BF<sub>4</sub> のスペクトル及び、定量的な解析を行った結果を交え、より詳細な議論を行う予定である。

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

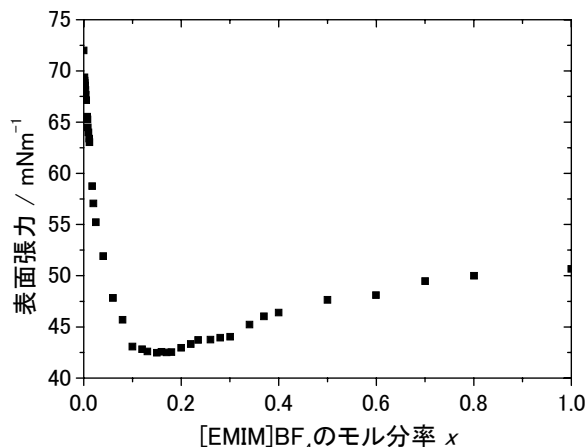


図 3 [EMIM]BF<sub>4</sub>-水混合系の表面張力

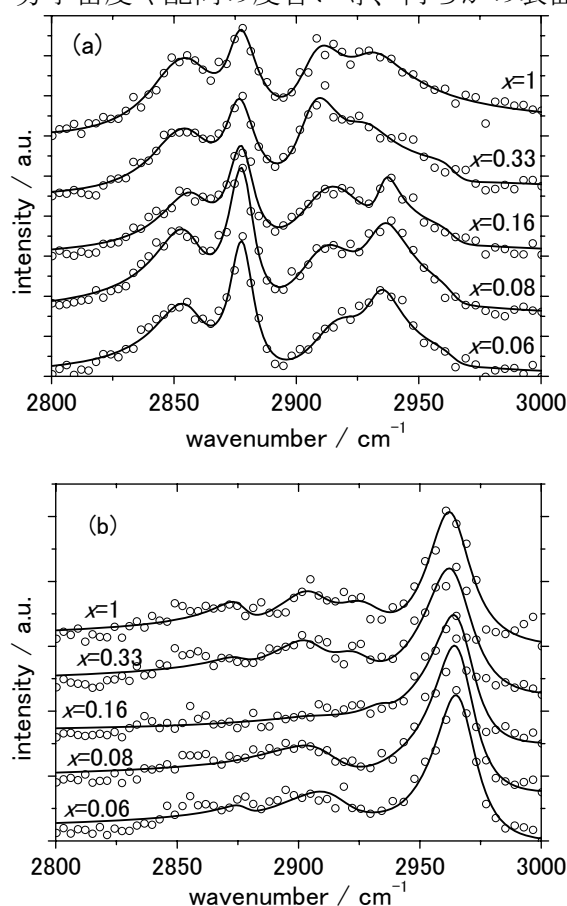


図 4 [EMIM]BF<sub>4</sub>-水混合系の IVSFG スペクトルのモル分率依存性  
 (a) : SSP (b) : PPP