

赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体[C_nMIM]Xの 気/液界面構造におけるアニオン依存性の研究

(名大院理¹・北大電研²・名大高等研究院³・AIST⁴・Sogang大⁵・東大院理⁶)

○岩橋崇¹, 飯森俊文², 金井要¹, 関一彦^{1,3}, 宮前孝行⁴, Doseok KIM⁵, 小澤亮祐⁶, 浜口宏夫⁶, 大内幸雄¹

【序論】

イオン液体は常温付近で液体状態をとる塩であり、その特異な性質から全く新しい液体として注目を集めている。現在グリーンケミストリーや電気化学などの分野で応用研究が精力的に進められる中、物理化学的な基礎研究においても分子性液体には見られない例外的な挙動が観測されている。中でもバルク構造研究では、従来の液体の常識を覆す局所的なナノ構造形成の可能性が示唆されており、イオン液体の構造研究の重要性が認識されるに至った。このバルク構造の特異性に加え、イオン液体の特性発現の場はその表面・界面にある傾向が強いことから、イオン液体の表面・界面は新奇構造を形成することが予想され、学術的に高い関心が示されている。

本研究では、イオン液体の表面・界面構造を分子レベルで解明することを目的として、イオン液体の気/液界面構造を赤外-可視和周波発生分光法(IVSFG)を用いて検討した*。IVSFGは二次の非線形光学効果を利用した振動分光法であり、表面敏感は測定手法として知られている。試料としては、広くその応用や基礎物性が研究されている1-alkyl-3-methylimidazoliumイオン([C_nMIM]⁺; Fig.1)をカチオンとする化合物群を選択した。本研究ではイオン液体の表面・界面構造における分子間相互作用の影響を評価するため、ファンデルワールス力の観点からアルキル鎖長依存性(n=4, 8, 10)、クーロン相互作用の観点からアニオン依存性(BF₄⁻, OTf⁻, NTf₂⁻; Fig.2)を検討した。

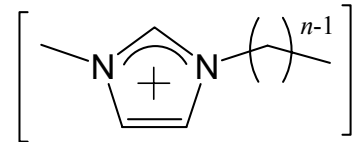
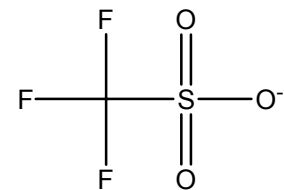
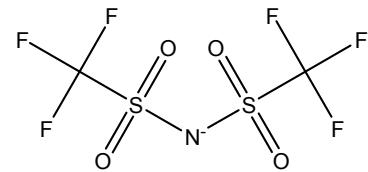


Fig.1: [C_nMIM]⁺カチオン



Trifluoromethanesulfate (OTf⁻)



Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NTf₂⁻)

Fig.2: アニオンの分子構造

【実験】

イオン液体は、Fig.3の反応経路により合成した。

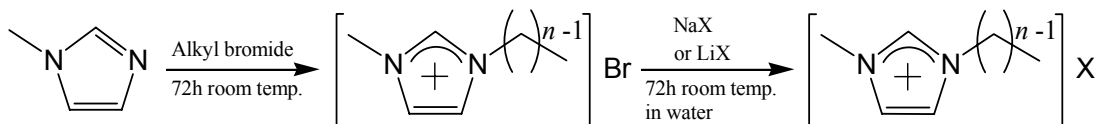


Fig.3: [C_nMIM]Xの反応経路

生成物の純度評価は¹H-NMRにより行い、>99wt%であることを確認した。

IVSFG測定システムにはFig.4に示すようなレーザーシステムを用いた。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~21ps、10Hz)を基本とし、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は第二次高調波を用いた。

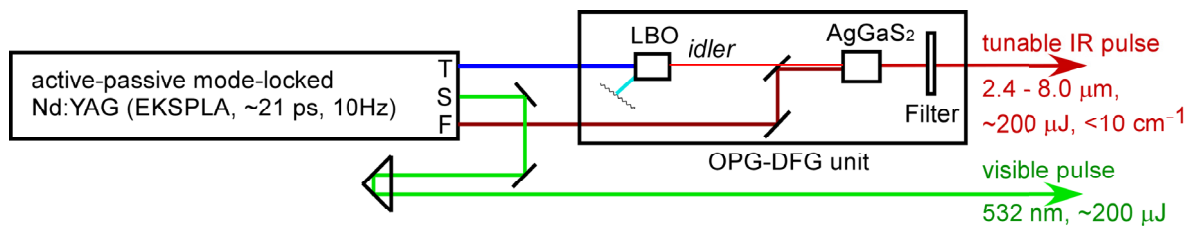


Fig.4: IVSFGレーザーシステム

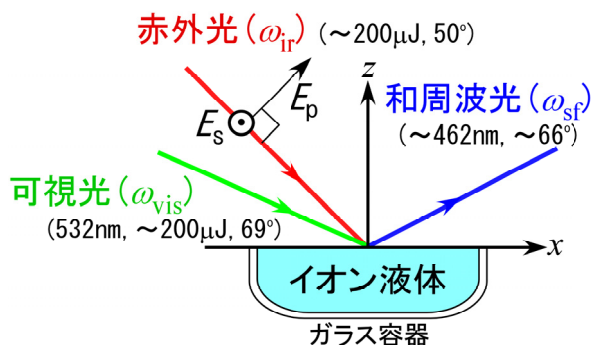


Fig.5: IVSFG 測定のサンプルセットアップ

【結果と考察】

Fig.6に $[C_n\text{MIM}]X$ ($X \cdots \text{BF}_4^-$, OTf^- , NTf_2^- ; $n=4, 8$)のSFGスペクトルを示す。偏光組み合わせはSF光、可視光、赤外光の順にs-s-pで、シンボルは実測値、実線は理論フィッティングの結果である。なお、各共鳴ピークの帰属はTable.1にまとめた。

Fig.6よりSFGシグナル強度はメチレン由来のピークを除きアルキル鎖長にはほとんど依存しない一方、アニオンには強く依存することが分かる。このようなシグナル強度変化の原因としては、①分子配向の変化、②表面分子密度の変化の二つが挙げられる。

アルキル鎖末端メチルの対称伸縮振動モードに対応するピーク強度はアニオンが BF_4 塩で最も強く、 NTf_2 塩で最も弱くなり、これはアニオンのサイズに対応する。すなわち、ピーク強度はアニオンのサイズが大きいときは弱く、小さいときは強くなる。定量的な解析を行ったところ、末端メチルの配向角に大きな変化は見られなかったが、表面分子密度はアニオンのサイズが大きくなるにつれて減少することが分かった。

Fig.7は上述の結果より提案されるイオン液体の気/液界面構造モデルである。すなわち、アルキル鎖を空气中に突き出し、アニオン・カチオン双方が表面最外層に存在する構造モデルであり、表面分子密度がアルキル鎖長には依存せずアニオンのサイズに強く依存するという事実をうまく説明する。また、構造がよく研究されているヘキサデカノールの水面上単分子膜と定量的に比較検討したところ、 $[C_4\text{MIM}]\text{BF}_4$ は表面の分子密度がバルクより20%程度高いことが示唆された。これはX線反射測定による研究報告とよく一致するとともに、IVSFGより表面分子密度の評価を行うことの妥当性を実証する結果であるといえる。なお、当日はアニオンの配向や表面分子密度についても議論する予定である。

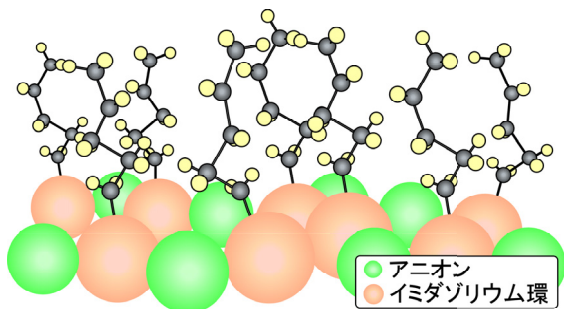


Fig.7: イオン液体表面構造のモデル構造

IVSFG 測定は Fig.5 のようなセットアップで行った。ガラス製容器に入れた液体表面に直接可視光と赤外光をそれぞれ入射角 69° 、 50° で集光し、反射方向に発生する和周波光(SF光)は光電子増倍管で検出した。赤外光の波数は塩化水素の回転振動吸収線を用いて校正し、Z-cut quartz を参照試料としてSFGスペクトルの規格化を行った。本研究では赤外光の測定波数をアルキル鎖のCH伸縮振動モード領域に設定した。

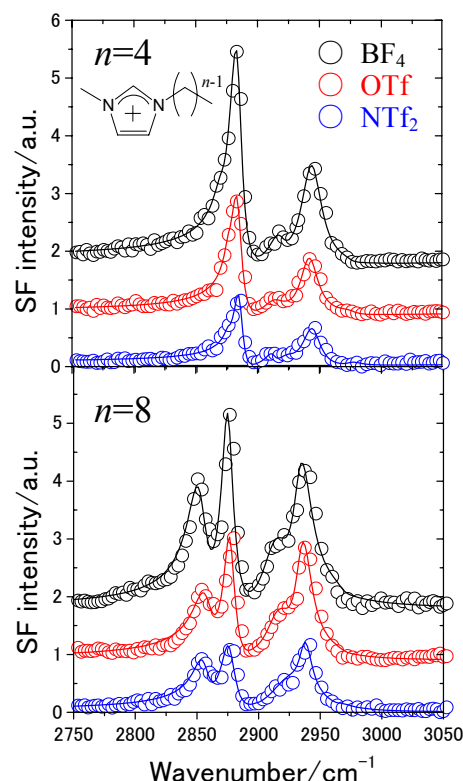


Fig.6: イオン液体のIV-SFGスペクトル

sym-CH ₃	~2882cm ⁻¹
sym-CH ₃ FR	~2943cm ⁻¹
asym-CH ₃	~2970cm ⁻¹
sym-CH ₂	~2846cm ⁻¹
asym-CH ₂	~2915cm ⁻¹

Table.1: ピークの帰属