

赤外-可視和周波発生振動分光法と分子動力学計算を用いた イオン液体/アルコール界面構造の研究

(東工大・物質理工¹、富山大院・理工²、東北大院・理³、京大・ESICB⁴、Sogang大⁵)
○岩橋崇¹、石山達也²、森田明弘^{3,4}、Kim Doseok⁵、大内幸雄¹

Infrared-visible sum-frequency generation vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulation studies on liquid/liquid interfaces of alcohols and ionic liquids

(Tokyo Tech.¹, Univ. Toyama², Tohoku Univ.³, Kyoto Univ. ESICB⁴, Sogang Univ.⁵)
○T. Iwahashi¹, T. Ishiyama², A. Morita^{3,4}, D. Kim⁵ and Y. Ouchi¹

【序】 常温で液体状態の塩であるイオン液体 (IL) は低い蒸気圧やイオン伝導性など通常の分子液体が持ち得ない特異な性質を有し、新規液体材料群として注目を集めている。特に一部の IL は極性/非極性溶媒双方と界面を形成することが見出され、液/液二相系の多様化や水/油/IL 三相系という新たな反応場の構築を可能とした。一般的に IL の極性はアルコールと同程度とされるが、PF₆⁻をアニオンに有する疎水性 IL 群は極性が同程度のアルコールとも界面を形成する^{(1),(2)}。一方、PF₆⁻を有する代表的な IL 種 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C_nmim]PF₆; Fig. 1) はエタノール以上の長鎖アルコールとは界面を形成するがメタノールには完全相溶を呈し、その界面形成の可否は極性より寧ろアルコールのアルキル鎖長と一定の相関性が認められる。そこで、我々は表面・界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG) と分子動力学 (MD) 計算を相補的に使い、IL/アルコール界面における微視的構造・環境のアルキル鎖長依存性の理解を目指した。

【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た振動分光法であり、可視光 (ω_{vis}) と赤外光 (ω_{ir}) を入射したときに発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$; Fig. 2) を観測する。和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では反転対称中心を欠く表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされる。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} から次式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{r}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{r}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の基準振動モードにおける振幅強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上式でフィッティングすることで、表面・界面分子の配向状態や数密度などを検討できる。

【実験】 IL/アルコール界面を形成する試料として、IL には [C_nmim]PF₆ ($n = 4, 8$; Fig. 1)、アルコールには ethanol-d₅、1-propanol-d₇ 及び 1-butanol-d₉ を用いた。IV-SFG 測定システムはピコ秒 Nd:YAG レーザー (パルス幅~21ps、10Hz、1064nm) を基本とし、第三次高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生させ、さらに基本波との差周波として波長可変赤外光を得た。可視光には第二次高調波 (532nm) を用いた。SFG 測定はプリズム表面にスピン成膜した IL 薄膜をアルコールに接触させ、形成された界面に可視光と赤外光をそれぞれ入射角 65°、70° で集光した^{(1),(2)}。反射方向に発生する和周波光はモノクロメーターや各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管にて検出した。

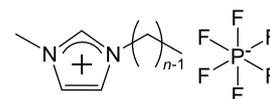


Fig. 1: [C_nmim]PF₆ の構造。

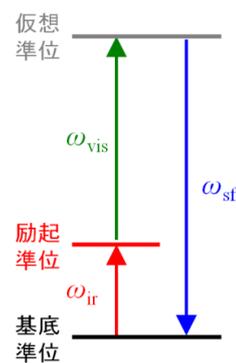


Fig. 2: IV-SFG のエネルギーダイアグラム。

【結果と考察】Fig. 3に[C₄mim]PF₆の空気界面と[C₄mim]PF₆/アルコール界面における[C₄mim]⁺カチオン由来のCH伸縮振動領域のSFGスペクトル(偏光組み合わせ:和周波・可視・赤外 = s・s・p, p・p・p)を示す。各ピークは~2870cm⁻¹がCH₃対称伸縮振動(r⁺)モード、~2950cm⁻¹がr⁺モードのフェルミ共鳴、~2980cm⁻¹がCH₃反対称伸縮振動(r⁻)モードに帰属される。まず、空気界面と比較して[C₄mim]PF₆/アルコール界面では共鳴ピークの大規模な広帯域化が見られた。これは液体/液体界面における多様な分子間相互作用状態に起因する不均一広がりに由来すると考えられる。一方、r⁺モードのピーク強度からブチル鎖末端CH₃基の配向角を算出したところ⁽³⁾、配向分布のδ関数近似において ethanol-d₅・butanol-d₉界面でそれぞれ56°・54°と同程度の値が得られた。これは[C₄mim]⁺カチオンの配向状態がアルコールのアルキル鎖長にあまり依存しないことを示唆する。

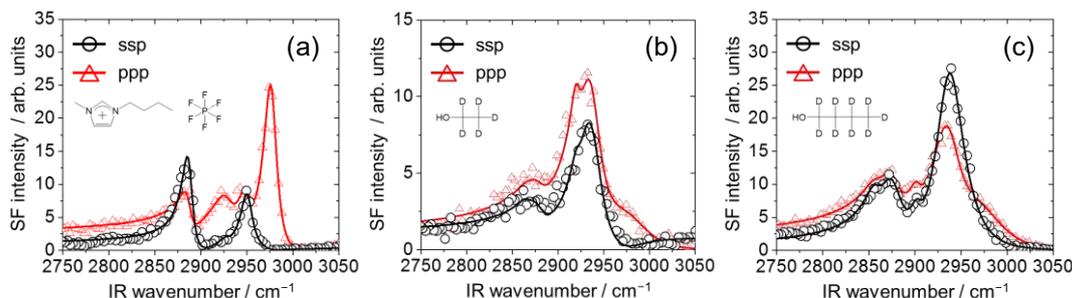


Fig. 3: [C₄mim]PF₆の(a)空気界面、(b)ethanol-d₆界面および(c)butanol-d₉界面のSFGスペクトル。

続いてFig. 4に各アルコールの空気界面と[C₄mim]PF₆/アルコール界面におけるアルコール由来のCD伸縮振動領域のSFGスペクトルを示す。各ピークは~2070cm⁻¹がCD₃対称伸縮振動(r⁺)モード、~2150cm⁻¹がr⁺モードのフェルミ共鳴、~2230cm⁻¹がCD₃反対称伸縮振動(r⁻)モードに帰属される。[C₄mim]⁺カチオンとは異なり、アルコールの振動領域のSFGスペクトルは[C₄mim]PF₆/アルコール界面において不均一広がりに起因するピークの広帯域化だけでなく、スペクトル形状の大きな変化が見られた。また、[C₄mim]PF₆/アルコール界面において ethanol-d₅とbutanol-d₉とでもスペクトル形状の大きな差異が現れた。これは空気界面と[C₄mim]PF₆/アルコール界面とではアルコールの配向状態が大きく異なり、その微視的構造・環境がアルコールのアルキル鎖長に強く依存することを示唆する。

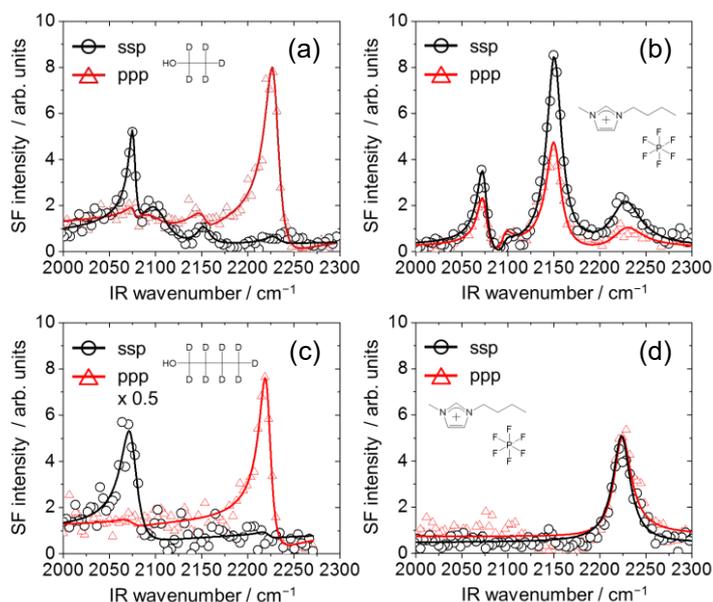


Fig. 4: Ethanol-d₅の(a)空気界面、(b) [C₄mim]PF₆界面、および butanol-d₉の(c)空気界面、(d) [C₄mim]PF₆界面におけるSFGスペクトル。

当日はアルコールの配向状態の詳細な解析に加え、[C₈mim]PF₆や propanol-d₇を含む系についてもMD計算の結果を交えて詳しく議論する。

【参考文献】

- (1) T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 12943–12946.
- (2) T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 24587–24597.
- (3) T. Iimori et al., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4860–4866.