ノ ー ト

光第二高調波発生法による *N*-アルキルイソキノリニウム系 イオン液体 | 水界面の構造解析

西 直 哉¹, 山本 雅博¹, 垣 内 隆^{®1}

1 緒 言

常温イオン液体 (room-temperature ionic liquid, RTIL, 常温溶融塩とも呼ばれる) はイオンのみから構成され, 常温で液体である. RTIL は, 無視できる揮発性, 難燃性, 比較的高いイオン伝導性などの特長をもち, また, 分子性溶媒と異なる溶媒環境を提供することから, 新規溶媒として様々な分野への応用が期待されている¹⁾²⁾. 構成するイオンの組み合わせによりその物性や機能性をデザインすることができることから, RTIL は “デザイナー溶媒” と呼ばれている³⁾. 疎水性の大きなイオンを構成イオンとした場合には, RTIL は疎水性となり, 水と混じり合わず液液二相系を形成する⁴⁾⁵⁾. この RTIL-水二相系については, 分析化学的な視点から, クロマトグラフィー⁶⁾⁷⁾や溶媒抽出^{8)~13)}, イオン選択性電極¹⁴⁾¹⁵⁾, 塩橋¹⁶⁾などへの応用を目指し, 盛んに研究が行われている.

RTIL-水二相系の報告数は, 1996 年の初めての報告⁴⁾以来, 年々増加しているが, RTIL | 水界面の構造についてはほとんど報告例がない. 著者らの知る限り, 電気毛管測定^{17)~19)}と分子動力学計算^{20)~22)}による報告のみである. 上記応用において RTIL | 水界面になんらかの機能性をもたせるためには, RTIL | 水界面構造の分子レベルでの描像が必要になると考えられる.

本研究では, 光第二高調波発生 (SHG) 法を用いて, RTIL | 水界面のイオン配向を調べることを目的とした. SHG 法は, 可視もしくは近赤外の波長の短パルス光を界面に照射し, 界面から発生する微弱な 2 倍波を測定する方法であり, その特長として, 高い界面選択性と分子配向感受性が挙げられる^{23)~26)}. 両相を厚い液相に挟まれた油水界面でも, 系を選択すれば, 液相からの妨害を最小限に抑えて界面選択的な測定が可能であることから, これまで約 20 年にわたって油水界面の物理化学的研究に用いられてきた^{27)~45)}.

油水界面の SHG 法による研究では, SHG 活性の高い, つまり, 超分極率の大きいプローブ分子を水相, 油相のど

ちらかに溶解させて界面に吸着させる方法が一般的であるが, 本研究では, プローブ分子を溶解させるのではなく, 超分極率の大きいカチオンを構成イオンとする RTIL を用いた. 更に, RTIL 相から水相へ分配するイオンによる 2 倍波の吸収を抑えるために, 疎水性の大きいカチオン, アニオンを選んだ. 本論文では, 疎水性が大きく超分極率の高いカチオンを構成イオンとする RTIL, *N*-ドデシルイソキノリニウム ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド⁴⁶⁾ ($[C_{12}Iq][C_2C_2N]$, Fig. 1) を用いて, $[C_{12}Iq][C_2C_2N]$ 水界面における $C_{12}Iq^+$ の配向を解析した結果を報告する.

2 実 験

2.1 RTIL の調製

$C_{12}IqBr$ をイソキノリン (Aldrich 製) と 1-ブロモドデカン (東京化成工業製) の *N* アルキル化反応により合成した⁴⁷⁾. イソキノリンと 1-ブロモドデカンの混合液を 110℃ で 8 時間かくはんし, *N* アルキル化反応を進行させた. 等体積の酢酸エチルで 70℃ で数回洗浄して未反応物を除去し, 更に真空ポンプで揮発性の化学種を除去した.

等モル量の $C_{12}IqBr$ と HC_2C_2N を混合した後, 水 (Milli-Q 水) で洗浄して HBr を除去して $[C_{12}Iq][C_2C_2N]$ を調製した. 水による洗浄は, 洗液の pH が 7 を示し, 洗

Fig. 1 Structure of cation and anion constituting $[C_{12}Iq][C_2C_2N]$ and molecular *abc* axis for the cation

¹ 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻: 615-8510
京都府京都市西京区京都大学桂

Fig. 2 Scheme of the apparatus for the SHG measurement

R: Half-wave plate; P: Polarizer; L: Lens; F1: 2ω -cut filter; F2: ω -cut filter; DM: dichroic mirror

液に AgNO_3 水溶液を添加しても AgBr 生成による白濁が見られなくなるまで繰り返した。最後に真空ポンプで $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ を乾燥させた。調製した $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ の蛍光 X 線スペクトル測定 (XGT-1000WR, 堀場製) を行ったが, Br のピークは見られなかった。

2・2 SHG 測定

SHG 測定装置の概略図を Fig. 2 に示す。チタンサファイアレーザー (CPA-2001, Clark-MXR 製) の出力光を光パラメトリック増幅器 (Vis-OPA, Clark-MXR 製) により波長変換して, 基本波 (560 nm, 150 fs, 10 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 1 kHz) を得た。10 × 20 mm の無蛍光性石英セルに

$[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$, 続いて水を入れて水平にフラットな RTIL| 水界面を形成させ, 基本波を石英セルの側面から入射角 60 度で照射した (Fig. 2)。基本波は石英|気体界面, 石英|水界面で屈折するため, 実際の RTIL| 水界面への入射角は 60 度ではない。入射角を, 石英, 水の屈折率 (560 nm, 280 nm において, それぞれ, 1.460, 1.500 と 1.337, 1.390) を用いて計算したところ, 68 度であった。実際に, 石英セルの側面及び RTIL| 水界面の光スポット位置から入射角を見積もると同じ値となった。石英|気体界面, 石英|水界面における反射による偏光面のずれを同様に計算したところ, 偏光面のずれはどの偏光方向においても 1° 以内であったので無視した。反射による光強度の

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra for an 20 μM aqueous solution of C_{12}IqBr (dotted line) and a thin layer of $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ with a micrometer thickness (solid line)

変化についても計算し、測定した SH 光強度を補正した。RTIL| 水界面で発生した SH 光 (280 nm) を、二色ミラー、可視吸収紫外透過フィルター、モノクロメーターを用いて基本波と分離した後、紫外光用の光電子増倍管 (R7120, Hamamatsu 製) で検出し、フォトンカウンター (SR400, Stanford Research Systems 製) で単一光子計測した。比較のため、RTIL| 気体界面からの SHG 測定も行い、その場合の入射角は 60 度であった。実験は 22°C で行った。

液液界面や気液界面のように面内異方性がない界面では、SH 光強度の p 偏光, s 偏光成分, $I_{2\omega,s}$, $I_{2\omega,p}$ は以下の式で表される⁴⁸⁾。

$$I_{2\omega,p} = X \left[(F_{zzz}\chi_{zzz}^{(2)} + F_{xxx}\chi_{xxx}^{(2)} + 2F_{xxz}\chi_{xxz}^{(2)})\cos^2\gamma + F_{zyy}\chi_{zyy}^{(2)}\sin^2\gamma \right]^2 \quad (1)$$

$$I_{2\omega,s} = X [F_{zyy}\chi_{zyy}^{(2)}\sin 2\gamma]^2 \quad (2)$$

ここで, xyz は Fig. 2 で定義される実験室座標系, γ は基本波の偏光面が入射面となす角, $\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{xxx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}$ は, 界面の二次の非線形感受率の成分のうちゼロにならない独立な 3 成分, そして, X は定数で, 屈折率や基本波の光強度, 波長, 界面におけるスポットサイズ, パルス幅などを含む。また, $F_{ijk} = F_i^{2\omega} F_j^\omega F_k^\omega$ であり, 一つの非線形フレネル係数 ($F_i^{2\omega}$) と二つの線形フレネル係数 (F_j^ω と F_k^ω) の積で表される。フレネル係数を, 広瀬らの式を用いて各相の屈折率と基本波の入射角から計算した⁴⁹⁾。 $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ の 560 nm における屈折率を, 多波長屈折計 (DR-M2, Atago 製) による 546 nm における測定値, 1.473 を参考に 1.47 とした。280 nm における屈折率は分散を考慮して C_{12}Iq^+ の希薄水溶液の吸収スペクトルから Kramers-Kronig 解析により見積もった⁵⁰⁾。吸収係数の波長依存性 (Fig. 3) と $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ の密度 (1.329 g mL^{-1}), 分子量 (678.7) を用いると, Kramers-Kronig 解析により, 280 nm におけ

る屈折率は $1.50 + 0.02i$ と見積もられた。屈折率の虚数成分がフレネル係数の絶対値, 位相に与える影響は実験誤差に比べて無視できるほど小さいので, 屈折率を 1.50 として計算した。 $\chi^{(2)}$ の中の, 四重極子の項や, 界面電位差を含んだ三次の非線形感受率の項は, 油水界面においては十分小さいことが分かっている³³⁾³⁶⁾ので, ここでは無視した。SH 光強度の偏光依存性に式 (1) 及び (2) の曲線をフィッティングさせて, 2 次の非線形感受率の成分 $\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{xxx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}$ の相対値を求めた。RTIL| 水界面, RTIL| 気体界面の両方で, 少なくとも 5 回以上測定を行い, その平均値を解析に用いた。

3 結果と考察

C_{12}Iq^+ の電子遷移特性を見るために測定した C_{12}IqBr 水溶液と $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ 薄層の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。なお, $\text{C}_2\text{C}_2\text{N}^-$ は近紫外波長領域で光を吸収せず, 高濃度 (例えば 100 mM) の $\text{LiC}_2\text{C}_2\text{N}$ 水溶液でも, この波長領域で吸光度はほぼ 0 である。 C_{12}IqBr 水溶液と $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$, 両方のスペクトルには 330 nm と 270 nm に $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が見られ, 相の違いによる吸収ピークのシフトは観察されなかった。スペクトルから C_{12}Iq^+ は基本波 (560 nm) は吸収しないが, 2 倍波 (280 nm) は吸収することが分かる。界面に存在する分子・イオンが 2 倍波を吸収する電子遷移をもつとき, その超分極率が共鳴効果で増大する “2 ω 共鳴” により 2 倍波の高感度検出が期待できる。 C_{12}Iq^+ の電子遷移波長が希薄水溶液中でも, カチオンとアニオンが高密度に存在する $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ でもほとんど変わらなかったため, C_{12}Iq^+ は RTIL| 水界面においても同様の電子遷移特性を示し, “2 ω 共鳴” により超分極率が增大していると考えられる。

C_{12}IqBr 水溶液の吸収係数から, 水相を透過する 2 倍波の減衰を見積もることができる。吸収係数は 280 nm において $2530 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。また, 水への $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ の溶解度は, $[\text{C}_{12}\text{Iq}][\text{C}_2\text{C}_2\text{N}]$ で飽和にした水の紫外可視吸収スペクトルから, 180 μM と求められた。よって, 2 倍波は水相を透過する際に, 光路 1 cm 当たり 0.45 の吸光度で減衰する。今回の実験で用いたセルでは, RTIL| 水界面から発生した 2 倍波は水中を 1.2 cm 通過するので, その間に 2 倍波の光強度は 29% に減衰するが, この程度の減衰であれば “2 ω 共鳴” の 2 倍波は検出できる。溶解度が低くないと減衰は深刻で, 例えば, 代表的な疎水性 RTIL として知られる 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド⁵¹⁾ のように水への溶解度が 1 mM 以上あると, 2 倍波の光強度は 0.1% 以下に減衰してしまう。このように, 疎水性イオンから成る RTIL を選び, RTIL の水への溶解度を μM レベルにまで低くすることは, 本論文の SHG 測定では不可欠となる。

Fig. 4 (a), (b) に、それぞれ、RTIL| 水界面、RTIL| 気体界面からの 2 倍波の光強度の偏光依存性プロットを示す。両界面において、プロットは式 (1) 及び (2) で表される曲線でフィッティングできた。したがって、両界面における $C_{12}Iq^+$ の配向は、測定の時間空間スケールにおいて、面内等方的であることが示唆される。RTIL| 気体界面に比べて RTIL| 水界面でデータのばらつきが大きいのは、RTIL から水中に溶けだした微量の $C_{12}Iq^+$ により 2 倍波が吸収されたためと考えられる。フィッティングから $\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{xyx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$ の相対値を求めることができた (Table 1)。求めた $\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{xyx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$ から、Dick によって提唱された配向パラメーター D を用いることにより、カチオンの配向を調べることができる⁵²⁾。

Fig. 4 Polarization-angle dependence of the p -polarized (open circles) and s -polarized (solid circles) SH light signals from (a) the RTIL|water interface and (b) the RTIL|air interface

Solid curves are the theoretical ones fitted to the experimental plots.

$$D \equiv \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} = f(\chi_{xxx}^{(2)}, \chi_{xyx}^{(2)}, \chi_{zzz}^{(2)}) \quad (3)$$

ここで、 θ は実験室座標系の z 軸 (Fig. 2) と $C_{12}Iq^+$ の分子座標系の c 軸 (Fig. 1) の成す角を表す。 c 軸は、イソキノリニウム環の N 原子と 6 位の C 原子を結ぶ線及び Fig. 3 に見られる $\pi-\pi^*$ 遷移による遷移双極子モーメントと平行な軸であり、 a 軸は c 軸に垂直でイソキノリニウム環に平行な軸、 b 軸はイソキノリニウム環に垂直な軸である。式 (3) の D は 0 から 1 までの値で、 D が 0 に近づくほど $C_{12}Iq^+$ は界面法線に対して傾いて配向しており、 D が 1 に近づくほど $C_{12}Iq^+$ は界面から垂直に立っていることを示す。

D の $\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{xyx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$ 依存性は、 $C_{12}Iq^+$ の超分極率の項、 β_{ijk} のうち、どの項が支配的かにより変わる⁵²⁾。界面における $C_{12}Iq^+$ が、 z 軸及び c 軸に対して等方的な配向分布をもっていると仮定すると、 β_{ijk} のうち、独立な成分として、 β_{ccc} , β_{caa} , β_{aca} , β_{ccb} , β_{bcb} のみを考えればよい。密度行列を用いた β の量子化学計算から、“ 2ω 共鳴”においては、支配的となるのは下付きの最初の項が遷移双極子モーメント方向の β_{ccc} , β_{caa} と予想される²⁴⁾。この予想の妥当性を確認するため、Gaussian03⁵³⁾を用いた分子軌道計算により真空中における $C_{12}Iq^+$ の 560 nm での β を評価した (Table 2)。その結果、 β_{ccc} と β_{caa} が支配的であり、それに比べて他の成分が無視できることが示唆された。また、 $C_{12}Iq^+$ の β の大きさ、 β_{tot} が $9.0 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ と求められた。この値は、非線形光学色素として有名な p -ニトロアニリンの値と同程度であり⁵⁴⁾、 $C_{12}Iq^+$ は 560 nm において高い超分極率を持っていると言える。比較のために $C_2C_2N^-$ の β 計算を行ったところ、その β_{tot} は $0.4 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ となった。これは $C_{12}Iq^+$ の 1/20 と十分小さく、SHG への $C_2C_2N^-$ の寄与は無視できることが分かった。

支配的な項となる β_{ccc} と β_{caa} の比は、 $\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{xyx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$ から求めることができる²⁸⁾³⁵⁾。

$$\frac{\beta_{caa}}{\beta_{ccc}} = \frac{2(\chi_{xxx}^{(2)} - \chi_{xyx}^{(2)})}{\chi_{zzz}^{(2)} + 2\chi_{xxx}^{(2)}} \quad (4)$$

式 (4) を用いて RTIL| 水界面と RTIL| 気体界面における β_{caa}/β_{ccc} を見積もったところ、それぞれ、 -0.28 ± 0.07 , -0.34 ± 0.04 となり、実験誤差範囲内で一致した

Table 1 Orientation parameters for $C_{12}ppy^+$ at the RTIL|air and RTIL|water interfaces

Interface	$\chi_{xxx}^{(2)} / \chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xyx}^{(2)} / \chi_{zzz}^{(2)}$	$\beta_{caa} / \beta_{ccc}$	θ / deg
RTIL water	0.62 ± 0.08	0.99 ± 0.07	-0.25 ± 0.07	130 (or 50)
RTIL air	0.33 ± 0.02	0.71 ± 0.04	-0.32 ± 0.04	45 (or 135)

Table 2 Components of first hyperpolarizabilities for ions in vacuum at 560 nm calculated from HF/6-31 G^{*}-level calculation using the coupled-perturbed Hartree-Fock approach in units of 10⁻³⁰ cm⁵ esu⁻¹

Ion	$\beta_{tot}^{a)}$	β_{ccc}	β_{caa}	β_{aca}	β_{cbb}	β_{ccb}	β_{caa}/β_{ccc}
C ₁₂ Iq ⁺	9.0	+10.2	-3.0	+0.2	+0.5	+0.4	-0.29
C ₂ C ₂ N ⁻	0.4	—	—	—	—	—	—

a) Calculated using following two formulae: $\beta_{tot} = (\Sigma_i \beta_i^2)^{1/2}$ and $\beta_i = (1/3)\Sigma_j (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jjj})$ where $i, j = x, y, z$

(Table 1). また, 両界面における β_{caa}/β_{ccc} の値は, 上述の分子軌道計算による真空中における値, -0.29 とほぼ一致した. これらの一致は, C₁₂Iq⁺ の電子遷移励起が, 環境の違いにほとんど影響を受けないことを意味する. バルクにおける C₁₂Iq⁺ の紫外可視吸収スペクトル (Fig. 4) も同様の傾向を示している.

二つの成分, β_{ccc} と β_{caa} が支配的な場合, D と $\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{zzx}^{(2)}$ の関係式は以下のようになる²⁸⁾²⁹⁾⁴⁸⁾.

$$D \equiv \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} = \frac{\chi_{zzz}^{(2)} - \chi_{zzx}^{(2)} + \chi_{zzx}^{(2)}}{\chi_{zzz}^{(2)} - \chi_{zzx}^{(2)} + 3\chi_{zzx}^{(2)}} \quad (5)$$

式(5)を用いて C₁₂Iq⁺ のイソキノリニウム環の平均配向角 θ を求めたところ, RTIL| 水界面において, 50° もしくは 130° となった. このように二つの値が出るのは, 式(5)から分かるように, この SHG 測定単独では θ と $\pi - \theta$ を区別できないことによる. θ の定義により, $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ では C₁₂Iq⁺ はアルキル鎖を水相側に突き出して配向し, $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ では, 逆にアルキル鎖を RTIL 相に突き出して配向していることになる. C₁₂Iq⁺ の構造を考えると, C₁₂Iq⁺ は疎水性のドデシル基と, 正電荷を帯びて相対的に親水性のイソキノリニウム環から成る. 疎水性のドデシル基を疎水性の RTIL 側に突き出し, 正電荷を帯びたイソキノリニウム環を誘電率の高い水相に向けている角度, つまり, $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ がより好ましいと予想されることから, RTIL| 水界面における θ を 130° とした. RTIL| 水界面におけるイオン配向を実験的に確かめた報告例はないが, RTIL| 水界面の分子動力学計算では, 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムイオンがオクチル基を RTIL 側に突き出して配向しており, 上記の著者らの結果を支持する²¹⁾.

RTIL| 気体界面において, 同様に求められた θ は 45°, もしくは, 135° であった. RTIL| 気体界面の場合, ドデシル基は, $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ の場合には気相側に, $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ では RTIL 相側に, 突き出していることになる. 複数の研究により, RTIL| 気体界面において, カチオンのアルキル鎖は気相方向に配向していることが報告されている^{55)~58)}. これは, 電荷を帯びた芳香環よりもアルキル鎖のほうが誘電率の低い気相側を好むためと考えられる. し

たがって, 45° を RTIL| 気体界面における C₁₂Iq⁺ の平均配向角とした.

C₁₂Iq⁺ と比較的似た構造を持つプローブ分子の油 | 水界面における配向が報告されている. Grubb らは 1-ドデシルナフタレン-4-スルホン酸 (DNS) の界面における配向を水 | 気体界面, デカン | 水界面, 四塩化炭素 | 水界面で SHG により比較しており, 配向角をそれぞれ 13°, 21°, 38° と求め, 界面が誘電率の低い相に挟まれているほどナフタレン環が立つ傾向にある, としている²⁷⁾. 本論文の RTIL| 水界面と RTIL| 気体界面の結果もその傾向にあり, 誘電率の高い水との界面よりも誘電率の低い気体との界面でイソキノリン環が立っている, つまり, $|\cos 150^\circ| < |\cos 45^\circ|$ であるが, その差は小さい. また, RTIL| 水界面における C₁₂Iq⁺ は, 油水界面における DNS よりも芳香環を傾けて配向していることが分かる. 油水界面におけるプローブ分子の配向を決定する要因として, プローブ分子と溶媒分子並びにプローブ分子どうしの相互作用が考えられるが, RTIL| 水界面では, カチオンとアニオンが高密度で同数, 界面に存在していることが油水界面と異なる点として挙げられる. カチオンのみならずアニオンのサイズ, 対称性, イオン間または水との水素結合性相互作用などが RTIL| 水界面におけるカチオン配向に影響を与えていると考えられる.

4 ま と め

疎水性が大きくかつ超分極率が高い C₁₂Iq⁺ を構成イオンとする疎水性 RTIL を用いることで, RTIL| 水界面上の C₁₂Iq⁺ からの 2 倍波を検出することができた. RTIL| 水界面における C₁₂Iq⁺ の配向を解析したところ, C₁₂Iq⁺ は界面法線に対してイソキノリニウム環を 50° 傾けて, ドデシル基を RTIL 相側に突き出して配向していることが示された. 今後の展開としては, 干渉 SHG を利用した絶対配向角の決定⁵⁹⁾, より β の大きいカチオンによる配向分布の詳細な検討, 構成イオン種 (サイズ, 対称性, アルキル鎖長) 依存性の検討, が考えられる. RTIL| 水界面の SHG 測定により, 既にバルクで報告されている RTIL の特異性や機能性が RTIL| 水界面においても発見されることが期待される.

この研究は, 科研費 (16750060,18750062) 並びに京都大学 21

世紀 COE プログラム「学域統合による新材料科学の研究教育拠点」の援助の下に行われた。また、この研究は、京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻の界面反応特性解析実験設備を用いて行われた。ここに謝辞を申し上げる。

文 献

- 1) R. D. Rogers, K. R. Seddon (Ed.): “*Ionic Liquids III: Fundamentals, Progress, Challenges, Opportunities*”, (2005), (American Chemical Society, Washington).
- 2) H. Ohno (Ed.): “*Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*”, (2005), (Wiley-Interscience, Hoboken).
- 3) M. Freemantle: *Chem. Eng. News*, **76** (13), 32 (1998).
- 4) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel: *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 5) 垣内 隆: *ぶんせき (Bunseki)*, **2004**, 707.
- 6) A. Berthod, S. Carda-Broch: *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **26**, 1493 (2003).
- 7) S.-J. Liu, F. Zhou, L. Zhao, X.-H. Xiao, X. Liu, S.-X. Jiang: *Chem. Lett.*, **33**, 496 (2004).
- 8) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, **1998**, 1765.
- 9) S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1201.
- 10) K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto: *Anal. Sci.*, **19**, 1097 (2003).
- 11) T. Tsukatani, H. Katano, H. Tatsumi, M. Deguchi, N. Hirayama: *Anal. Sci.*, **22**, 199 (2006).
- 12) N. Nishi, H. Murakami, S. Imakura, T. Kakiuchi: *Anal. Chem.*, **78**, 5805 (2006).
- 13) 平山直紀: *ぶんせき (Bunseki)*, **2006**, 519.
- 14) C. Coll, R. H. Labrador, R. M. Mañez, J. Soto, F. Sancenón, M. J. Seguí, E. Sanchez: *Chem. Commun.*, **2005**, 3033.
- 15) P. G. Boswell, E. C. Lugert, J. Rábai, E. A. Amin, P. Bühlmann: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16976 (2005).
- 16) T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1017 (2006).
- 17) T. Kakiuchi, F. Shigematsu, T. Kasahara, N. Nishi, M. Yamamoto: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4445 (2004).
- 18) B. D. Fitchett, J. B. Rollins, J. C. Conboy: *Langmuir*, **21**, 12179 (2005).
- 19) R. Ishimatsu, F. Shigematsu, T. Hakuto, N. Nishi, T. Kakiuchi: *Langmuir*, **23**, 925 (2007).
- 20) R. M. Lynden-Bell, J. Kohanoff, M. G. Del Popolo: *Faraday Discuss.*, **129**, 57 (2005).
- 21) A. Chaumont, R. Schurhammer, G. Wipff: *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18964 (2005).
- 22) N. Sieffert, G. Wipff: *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13076 (2006).
- 23) Y. R. Shen: “*The Principles of Nonlinear Optics*”, (1984), (Wiley, New York).
- 24) P.-F. Brevet: “*Surface Second Harmonic Generation*”, (1997), (PPUR, Lausanne).
- 25) 山口 央, 内田達也, 伊奈知美, 能智公久, 寺前紀夫: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **55**, 457 (2006).
- 26) 山田 淳: *ぶんせき (Bunseki)*, **2006**, 550.
- 27) S. G. Grubb, M. W. Kim, T. Rasing, Y. R. Shen: *Langmuir*, **4**, 452 (1988).
- 28) A. J. Bell, J. G. Frey, T. J. Vandernoot: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2027 (1992).
- 29) D. A. Higgins, R. R. Naujok, R. M. Corn: *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 485 (1993).
- 30) D. A. Higgins, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **97**, 489 (1993).
- 31) K. Tohda, Y. Umezawa, S. Yoshiyagawa, S. Hashimoto, M. Kawasaki: *Anal. Chem.*, **67**, 570 (1995).
- 32) J. C. Conboy, G. L. Richmond: *Electrochim. Acta*, **40**, 2881 (1995).
- 33) A. A. Tamburello Luca, P. Hébert, P.-F. Brevet, H. H. Girault: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1763 (1995).
- 34) R. R. Naujok, H. J. Paul, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **100**, 10497 (1996).
- 35) A. A. Tamburello-Luca, P. Hebert, P. F. Brevet, H. H. Girault: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3079 (1996).
- 36) J. C. Conboy, G. L. Richmond: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 983 (1997).
- 37) 遠田浩司, 梅澤喜夫: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **47**, 1027 (1998).
- 38) H. F. Wang, E. Borguet, K. B. Eisenthal: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4927 (1998).
- 39) A. Piron, P. F. Brevet, H. H. Girault: *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 29 (2000).
- 40) T. Uchida, A. Yamaguchi, T. Ina, N. Teramae: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12091 (2000).
- 41) K. Umezawa, K. Tohda, X. M. Lin, J. L. Sessler, Y. Umezawa: *Anal. Chim. Acta*, **426**, 19 (2001).
- 42) W. H. Steel, R. A. Walker: *Nature*, **424**, 296 (2003).
- 43) H. Nagatani, Z. Samec, P.-F. Brevet, D. J. Fermín, H. H. Girault: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 786 (2003).
- 44) K. Fujiwara, H. Monjushiro, H. Watarai: *Chem. Phys. Lett.*, **394**, 349 (2004).
- 45) A. Yamaguchi, T. Uchida, K. Nochi, T. Yamashita, N. Teramae: *Anal. Sci.*, **20**, 1523 (2004).
- 46) A. E. Visser, J. D. Holbrey, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, **2001**, 2484.
- 47) N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi: *Anal. Chem.*, **78**, 2726 (2006).
- 48) R. R. Naujok, D. A. Higgins, G. Hanken, R. M. Corn: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1411 (1995).
- 49) C. Hirose, N. Akamatsu, K. Domen: *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1051 (1992).
- 50) D. A. Higgins, S. K. Byerly, M. B. Abrams, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **95**, 6984 (1991).
- 51) T. Kakiuchi, N. Tsujioka, S. Kurita, Y. Iwami: *Electrochem. Commun.*, **5**, 159 (2003).
- 52) B. Dick: *Chem. Phys.*, **96**, 199 (1985).
- 53) Gaussian 03, revision b. 03. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov,

- G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- 54) S. P. Karna, P. N. Prasad, M. Dupuis: *J. Chem. Phys.*, **94**, 1171 (1991).
- 55) J. Sung, Y. Jeon, D. Kim, T. Iwahashi, T. Iimori, K. Seki, Y. Ouchi: *Chem. Phys. Lett.*, **406**, 495 (2005).
- 56) S. Rivera-Rubero, S. Baldelli: *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4756 (2006).
- 57) R. M. Lynden-Bell, M. Del Pópolo: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 949 (2006).
- 58) T. Y. Yan, S. Li, W. Jiang, X. P. Gao, B. Xiang, G. A. Voth: *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1800 (2006).
- 59) K. Kemnitz, K. Bhattacharyya, J. M. Hicks, G. R. Pinto, K. B. Eisenthal, T. F. Heinz: *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 285 (1986).

Optical Second Harmonic Generation Study of the Structure of the Interface between Water and an Ionic Liquid Based on *N*-Alkylisoquinolinium Ions

Naoya NISHI¹, Masahiro YAMAMOTO¹ and Takashi KAKIUCHI¹

¹Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8510

(Received 18 December 2006, Accepted 24 January 2007)

The orientation of cations at the interface between water and a room-temperature ionic liquid (RTIL) has been analyzed using optical second harmonic generation. To detect second harmonic light from the RTIL|water interface with high sensitivity, a RTIL, *N*-dodecylisoquinolinium bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide, which is based on *N*-dodecylisoquinolinium ($C_{12}Iq^+$) having strong hydrophobicity and high hyperpolarizability, has been used. A polarization-dependence measurement of the light intensity of the second harmonic light has suggested that $C_{12}Iq^+$ is orientated at the RTIL|water interface with the isoquinolinium moiety tilting at 50° with respect to the surface normal, and with the dodecyl moiety protruding to the RTIL phase.

Keywords : SHG; liquid-liquid interfaces; hyperpolarizability; room-temperature molten salts; room-temperature ionic liquids.