

イオン液体分子線を用いた気-液界面溶解ダイナミクスの研究

(大阪大学理学研究科¹, 立命館大学理工学部²) 松浦 裕介¹, 寺本 高啓², ○大山 浩¹

Study on dissolution dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam

(Graduate School of Science Osaka University¹, Department of Electrical & Electronic Engineering, Ritsumeikan University²) Yusuke Matsuura¹, Takahiro Teramoto², ○Hiroshi Ohoyama¹

【序】 気-液界面での動的過程（エネルギー移動・分子移動・反応）は、不均一系での基礎的かつ重要な多くの現象（例えば、溶解過程、蒸留過程さらには生物の呼吸・細胞膜の分子移動等）と深く関わっている。しかしながら、これら基礎的過程の衝突ダイナミクスに関する直接研究はほとんどない。今回、蒸気圧の極めて低いイオン液体等を液体フィルム分子線として真空中に噴出し、これに量子状態制御した分子線を照射し、内部状態選別微分散乱断面積の測定から「気-液界面でのエネルギー移動・分子移動・反応過程におけるダイナミクス研究」という新規研究領域を創出することを目的として装置開発を行った。

本研究では、イオン液体フィルム分子線に CO₂ 分子線を衝突させ、King and Well 法により溶解確率を求め、そのイオン液体の液温依存性から溶解メカニズムについて考察した。

【イオン液体分子線の開発】 イオン液体フィルム分子線発生のため、図 1 に示す循環システムを有するイオン液体フィルム分子線衝突実験装置を試作した。均一で薄い膜厚の液体フィルムの発生を可能にするため、様々な形状のノズルチップを試作し、最適化した。イオン液体 [C4min][NTf2] に対して得られた液体フィルムの写真を図 2 に示す。約 10mm 幅のフィルム分子線が形成されている事が分かる。また、分子線の衝突入射角を可変とするため、ノズルを回転可能とした。さらにイオン液体の粘性が、液温に非常に敏感であるため、熱電対及び冷却水循環系を組み合わせた制御システムを構築し、これにより安定した液体フィルムの発生を実現した。

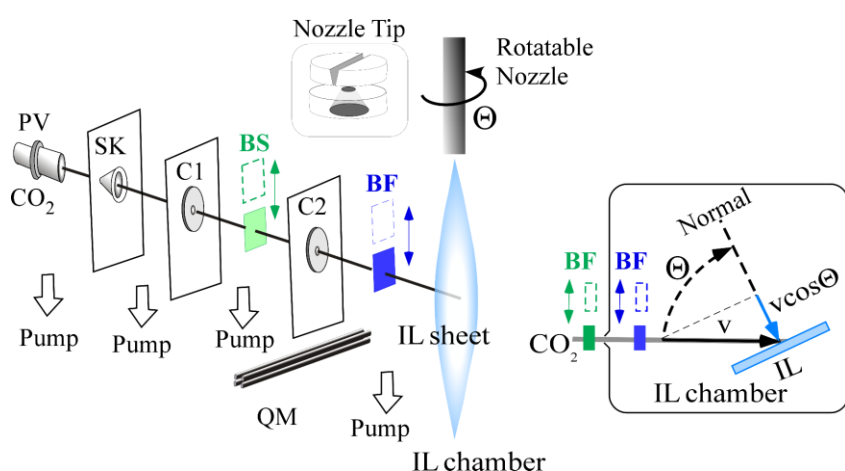


図 1 イオン液体フィルム分子線衝突実験装置



図 2 イオン液体 [C4min][NTf2] のフィルム分子線

【膜厚測定】 真空中のイオン液体[C4min][NTf2]フィルム分子線に、 $\phi 1\text{mm}$ にコリメートした白色 LED 光を入射角 45° で照射し、鏡面反射方向で反射光を測定した。冷却マルチチャンネル分光器により光源及び反射光のスペクトルを測定し、これより反射率スペクトルを求めた(図 3)。反射率スペクトルには、液体フィルム分子線の表面と裏面からの反射光の干渉縞が観測され、光学精度の均一な膜が生成していることを確認した。干渉パターンから算出した流量(1.1 mLs^{-1})、液温(23°C)における膜厚は $3.4\text{ }\mu\text{m}$ となった。膜厚は、循環の際の流速・温度条件を変えることで $2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で制御可能である。このように気-液界面での衝突ダイナミクスに必要な光学精度の均一なイオン液体フィルム分子線を真空中で発生させることに成功した。

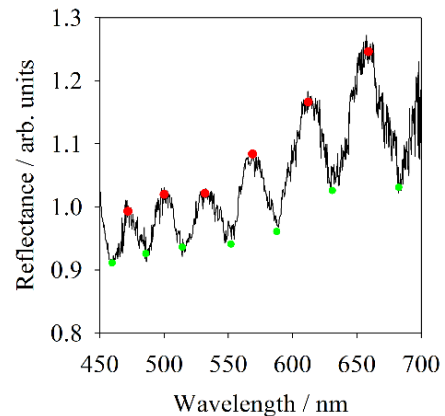
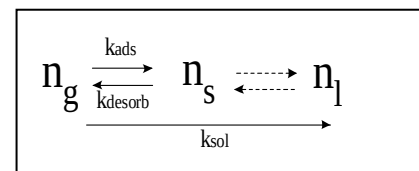


図 3 イオン液体[C4min][NTf2]フィルム分子線の反射率スペクトル

【[C4min][NTf2]への CO_2 溶解過程】 イオン液体[C4min][NTf2]フィルム分子線に、3 段差動排気して $\phi 1\text{mm}$ にコリメートした CO_2 分子線を衝突させ、質量分析計($m/e=44$)を用いて、King and Well 法により、溶解確率を求めた。法線方向から入射した場合の測定結果の例を図 4 に示す。図 1 の様に、ビームフラッグ (BF) を in-out することで、[C4min][NTf2]フィルム分子線への CO_2 分子線衝突を変調すると溶解により信号強度が減少するのが分かる。また、各 BF in-out の間に、ビームストップ (BS) を in-out して CO_2 分子線を変調し、バックグラウンド信号の長期変動の寄与を取り除いた。溶解確率は、 $S = (I_{\text{BF-in}} - I_{\text{BF-out}}) / I_{\text{BF-in}}$ で定義する。

図 5 に CO_2 分子線の法線入射条件下での溶解確率の液温依存性を示す。イオン液体への気体溶解においても、平衡状態での溶解確率は温度の上昇とともに低下することが一般に知られている。一方、本研究では、液温の上昇に伴い溶解確率が増加する逆の結果が得られた。

一般に、気-液界面での溶解過程は、右に示すように、気体 (n_g) $\leftrightarrow$ 界面 (n_s) 吸着・脱離過程、界面 (n_s) $\leftrightarrow$ バルク (n_l) 間の分子移動過程よりなると考えられている。一方、本研究条件下では、バルクから界面への分子移動過程($n_l \rightarrow n_s$)は無視できるため、溶解初期過程のみを選択的に測定していると期待される。



液温の上昇に伴い溶解確率が増加することから、界面吸着を経ない新たな溶解機構の存在が期待できる。そこで、イオン液体密度の温度変化から自由空間が界面上で占める面積の温度依存性を評価すると、溶解確率と良い相関が得られた(図 4 実線)。これより、イオン液体の熱運動に伴い生じる自由空間を経由したバルク層への直接溶解機構($n_g \rightarrow n_l$)が考えられる。 CO_2 以外の気体の結果も含め詳細については当日発表する。

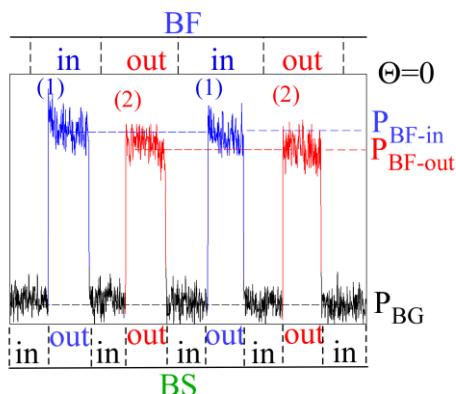


図 4 [C4min][NTf2]への CO_2 溶解過程の King and Well 法による測定

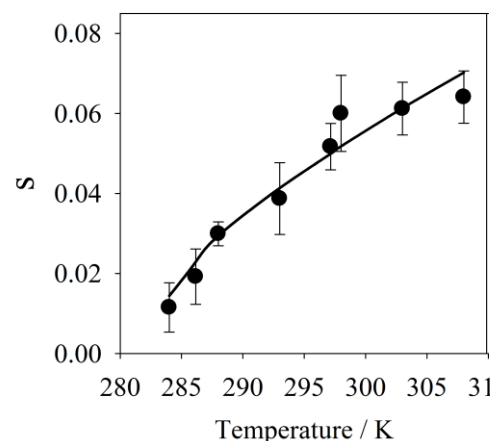


図 5 イオン液体[C4min][NTf2]フィルム分子線への CO_2 溶解確率の液温依存性