

イオン液体分子線を用いた気-液界面での衝突ダイナミクスの研究

¹阪大院理, ²阪大院工
○大山 浩¹, 寺本 高啓²

Study on Collision Dynamics at the Gas-Liquid Interface by Using an Ionic Liquid Beam

○Hiroshi Ohoyama¹, Takahiro Teramoto²

¹ Graduate School of Science Osaka University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】 Liquid interface is a special region in which the solvent structure, the electrostatic potential, and the intermolecular interaction exhibit sudden changes in a very thin region. Because the reaction intermediates and molecular aggregates that can't form in the bulk phase are easily generated, liquid interface provides a specific reaction field. In this study, we investigated the initial dissolution of CO₂ molecules into the interfacial surface of the ionic liquid (IL) [C₄min] [NTf₂] using a flowing liquid jet sheet beam with the King-Wells method as a function of the IL temperature at two different collision energies ($E_{\text{col}} = 0.067, 0.12$ eV). It was found that the initial dissolution probability of CO₂ molecules into the interfacial surface of the IL anomalously increases with increasing temperature. We propose a new mechanism for the initial dissolution at the gas-liquid interface involving the direct insertion of the incoming CO₂ molecule into the free volume of IL with efficient reorientation of the CO₂ alignment.

【序】液界面は、ナノメートル幅の極めて薄い領域で、溶媒構造・静電ポテンシャル・分子間相互作用等が急激に変化する特殊な領域である。そこでは、バルク相では見られない反応中間体や分子集合体が容易に生成するため、液界面は特殊な反応場となり得る。一方で、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の初期過程と深く関わっているが、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。本研究では、イオン液体シート分子線とパルス CO₂ 分子線を用いた King-Wells 法により、イオン液体[C₄min] [NTf₂]の気-液界面領域での CO₂ 初期溶解過程のイオン液体温度と衝突エネルギー依存性を測定し、初期溶解メカニズムについて考察した。

【実験】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(図 1)。

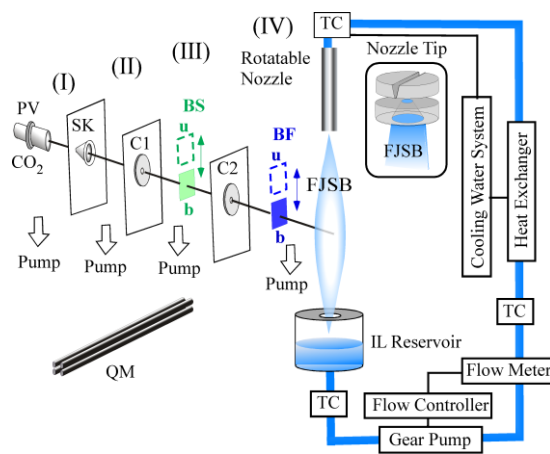


図 1 イオン液体[C₄min][NTf₂]のフィルム分子線衝突実験装置

イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線に、3 段差動排気してφ1mm にコリメートした CO₂ 分子線を衝突させ、質量分析計(m/e=44) を用いた King -Wells 法により、[C₄min][NTf₂]への CO₂ 初期溶解確率のイオン液体の液温依存性及び衝突エネルギー依存性を測定した。

【結果・考察】 一般に、気-液界面の溶解過程は、(1)気体 (n_g) ⇌ 界面 (n_s) 吸着・脱離過程、(2)界面 (n_s) ⇌ バルク (n_l) 間の分子移動過程よりなるが、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 → n_s)は無視できる。このため、初期溶解過程のみを選択的に測定でき、気-液界面に特有な初期溶解メカニズムの測定が期待できると期待される。図 2 に CO₂ 分子線の法線入射条件下での初期溶解確率 (D) の液温依存性を示す。図 2 から明らかなように、初期溶解確率は、ヘンリー則に反して、イオン液体温度の上昇により増加することが分かる。また衝突エネルギーの増加により減少することも分かった。これに反して、平衡条件下での[C₄min] [NTf₂]への CO₂ 溶解量は、ヘンリー則に従い、液温の上昇により減少することが知られている。液温の上昇に伴い初期溶解確率が増加することから、界面吸着過程を経ない新たな溶解機構の存在が予想される。この新たな溶解機構として、自由体積を経由した直接溶解を提案する。この新たな溶解機構を検証するため、自由体積に関するモデルを用いた考察を行った。

[C₄min][NTf₂]イオン対への CO₂ 会合構造の DFT 計算から、CO₂ は陰イオン[NTf₂]⁻の周りに側方配向で会合することが分かった。また CO₂ 溶解が可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離は自由体積内にあり、会合には[NTf₂]⁻周りにある程度の大きさの空間(自由体積)が必要であることが分かった。これより、初期溶解確率の評価には、(1) 自由体積のサイズ分布の温度依存性 (2) CO₂ の会合可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離分布を評価する必要がある。今回、自由体積サイズ分布の温度依存性を Fürth モデルにより評価し、加えて、[NTf₂]-CO₂ 間の CO₂ 会合距離の累積分布 A(r_{ms})を DFT 計算により評価した。これらの結果を図 3 に示す。図 3 から初期溶解確率の液温依存性を Complex Hole 理論により見積もった結果を図 2 (破線)に示す。計算結果は、実験結果を良く再現しており、効率の良い再配向過程を伴った自由体積を経由した直接溶解モデルを支持することが分かった。

詳細については、当日発表する。

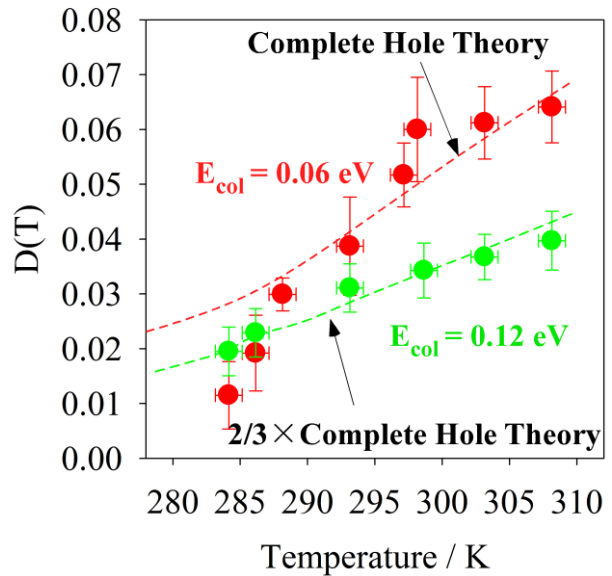


図 2 イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線への CO₂ 初期溶解確率の液温依存性と衝突エネルギー依存性(○)：実験、(破線) Complex Hole 理論

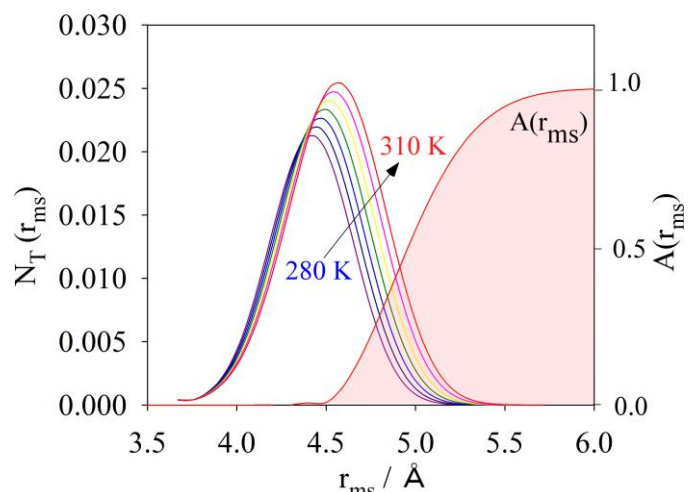


図 3 Fürth モデルによる自由体積サイズ分布の温度依存性と、CO₂ 会合可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離の累積分布 A(r_{ms})の関係。