アルゴンおよび窒素プラズマが照射されたイオン液体における 溶媒和電子の反応周波数および可視・紫外吸収スペクトルの変化

Variation in reaction frequencies of solvated electrons and UV-Vis absorption spectra in ionic liquids

irradiated with Ar and N2 plasmas

北大工¹, ○(M1)稲垣 慶修¹, 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ. 1, °Y. Inagaki1, K. Sasaki2

E-mail: inagaki@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

プラズマ・液体相互作用において、溶媒和電子は基 本的な活性種だと考えられているが、プラズマによっ て誘起される化学種と溶媒和電子との間の反応過程 に関する研究はほとんど手付かずである。その原因の 一つは、プラズマによって誘起される溶媒和電子の存 在領域が気液界面直下の数 nm の領域に限定され、こ の領域の計測が非常に難しいことにある。我々は、 CTTS 遷移と呼ばれる光脱離過程を利用してイオン 液体中に溶媒和電子を生成し、その反応性がプラズマ 照射によって高くなることを明らかにしている。本講 演では、低ガス圧アルゴンプラズマおよび窒素プラズ マをイオン液体に照射し、それに起因する CTTS 遷 移由来溶媒和電子の反応周波数の増加とイオン液体 の可視・紫外吸収スペクトルの変化を報告し、イオン 液体がプラズマ・液体相互作用によってどのように変 化するのか考察する。

【実験方法】

KI を 0.5~1.0 mM 溶解させたイオン液体 TMPA-TFSI(トリメチルプロピルアンモニウムビス(トリフ ルオロメタンスルホニル)アミド) を光路長 10 mm の 石英セルに入れ、真空容器内で内部アンテナ式誘導結 合 Ar プラズマおよび N₂ プラズマを照射した。ポン プ光には波長が 225nm でパルス幅が 8ns の色素レー ザー光、プローブ光には波長を 1080nm に調整した 半導体レーザー光を用いた。ポンプおよびプローブ光 を同軸にのせてセルに入射し、プローブ光のみをフォ トダイオードで検出した。TMPA-TFSI における溶媒 和電子はこの波長付近において光吸収を示し,吸光度 から溶媒和電子の密度を評価できる。吸光度の時間的 減衰を指数関数フィッティングすることにより反応 周波数を求め、プラズマの照射条件に対する反応周波 数の変化を調べた。また、ラングミュアプローブを用 いてプラズマの電子密度を測定した。イオン液体の可 視・紫外吸収分光計測では重水素ランプを光源にした。

【実験結果及び考察】

イオン液体における溶媒和電子の反応周波数は、窒素プラズマの化学反応性によって大きくなることが分かった。図1は溶媒和電子の反応周波数をプラズマの電子密度の関数としてプロットしたもので、ガスの種類およびガス圧が異なる測定結果を同時に示して

いる。同程度の電子密度で比較すると、溶媒和電子の反応周波数は $Ar < N_2 13 Pa < N_2 26 Pa < N_2 39 Pa$ であった。このことから、窒素プラズマの化学反応性は、溶媒和電子と反応する化学種の生成を促すことが分かる。また、プラズマとイオン液体との相互作用によって、紫外に吸収極大をもつ化学種が生成されることも分かった。図 2 はアルゴンプラズマ照射におけるイオン液体の吸光度変化を前後における吸光度の差を用いて示したもので、光源である重水素ランプランプ光がイオン液体を変質させることに起因する吸光度変化も同時に示している。250 nm、290 nm、310 nm 付近に極大をもつ光吸収帯がみられ、250 nm の吸収帯はプラズマ照射によって形成した。これらに吸収帯をもつ化学種が溶媒和電子と反応していると考えられる。

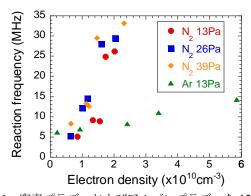


図1 窒素プラズマおよびアルゴンプラズマを120秒間照射したときの溶媒和電子の反応周波数の電子密度、ガス種およびガス圧に対する依存性

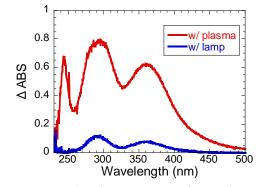


図2 アルゴンプラズマを240秒間照射した前後のイオン液体TMPA-TFSI (KI 溶解)の吸光度差とアルゴンプラズマの代わりに光源である重水素ランプ光を260秒間照射した前後の吸光度差