

プラズマと相互作用する液体における溶媒和電子の検出と反応性 Detection and reactivity of solvated electrons in liquids interaction with plasma

稲垣 慶修, 佐々木 浩一

Yoshinobu Inagaki and Koichi Sasaki

北大工

Hokkaido Univ.

プラズマ・液体相互作用において、水和電子は基本的な活性種だと考えられているものの、プラズマで誘起される水和電子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水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[1]、この領域の計測が非常に難しいことにある。我々の研究室では、この問題を克服する新たな測定手法の開発に取り組んでいる。

まず、CTTS遷移と呼ばれる光脱離過程($I^- + h\nu \rightarrow I^- + e_{solv}^-$)で水和電子を生成し、その反応がプラズマ照射でどのように変わるか調べる実験を行った。図1(a)に示すように、ヨウ化カリウム水溶液(0.01 mM)で満たした光路長 10 mmの石英セルに対して、ポンプ光(波長 225nm、パルス幅 8ns)とプローブ光(波長 777nm、連続発振)を同軸にのせて入射し、プローブ光のみをフォトダイオードで検出した。ポンプ光でパルス的に誘起された(CTTS遷移)水和電子の密度をプローブ光の光吸収で追跡できることから、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で、水和電子の反応性(反応周波数)を評価することができる。図2は、このようにして求めた水和電子の反応周波数を大気圧プラズマと相互作用する液面からの深さの関数として整理したものである。気液界面付近(<1mm)で、水和電子の反応周波数が大きい、すなわち水和電子の反応性の高い領域が観察された。しかし、光吸収で水和電子を検出していたため、プラズマ誘起の水和電子が本来存在する界面直下数nmの領域における水和電子の反応を調べることができなかった。

このため、現在我々の研究室では、光励起脱溶媒和を利用した水和電子の検出方法の開発に取り組んでいる。水和電子は、脱溶媒和エネルギーを超える光子エネルギーをもつレーザー光を照射すると、光励起脱溶媒和をおこし、自由電子となって気相に飛び出すことが知られている[2]。脱溶媒和により生成した自由電子のうち、液体分子との衝突による運動エネルギーの損失が小さいもののみが気相に輸送されるため、光励起脱溶媒和を利用すれば気液界面直下10nm以下の領域に存在する水和電子を選択的に検出することができる[2]。実験では、図1(b)のように、液体を電極

にした大気圧直流グロー放電に対して、液相から全反射するような光学配置で、Nd:YAG レーザー光(266nm、355nm)を入射し、レーザーパルスに起因する放電電流の増加(オプトガルバノ信号)をオシロスコープで計測した。現在までに、図3のように光励起脱溶媒和に起因する放電電流の変化が観測された。

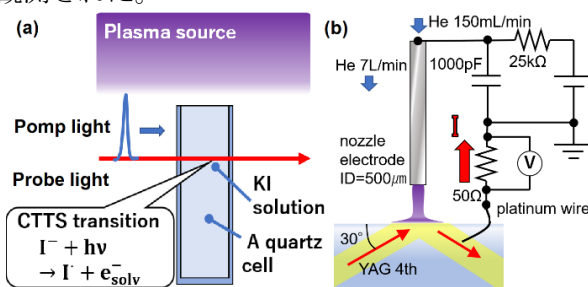


図1 実験装置の概略図

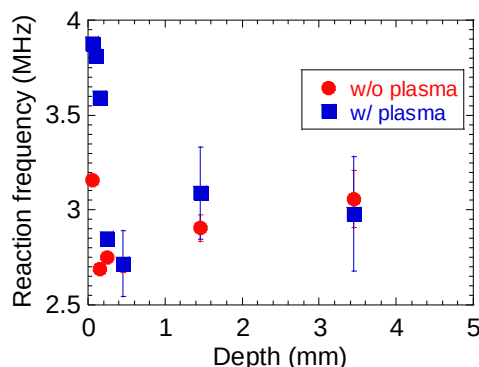


図2 液面からの距離に対する水和電子の反応周波数の依存性

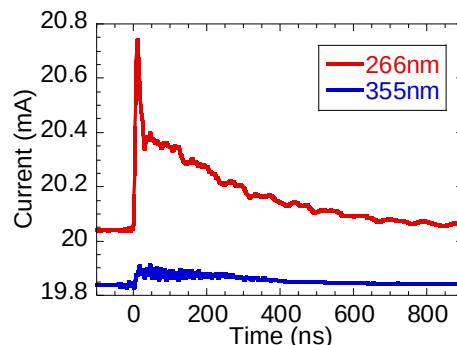


図3 YAGレーザーパルスが入射した前後の大気圧直流グロー放電の放電電流の時間変化

References

- [1] P. Rumbach, et al., Nat. Commun. 6, 7248 (2015)
- [2] D. Luckhaus, et al., Sci. Adv. 3, e1603224 (2017)