大気圧ヘリウムプラズマジェットが照射された水中における水和電子の反応周波数

Reaction frequencies of hydrated electrons in waters irradiated with He plasma jet

北大工 [1], ○(M2)稲垣 慶修 [1], 佐々木 浩一 [1]

Hokkaido Univ. [1], °Y. Inagaki[1], K. Sasaki[1]

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[1]、この領域の計測が非常に難しいことにある。我々は、これまでに 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($I^- + h\nu \rightarrow I^{\cdot} + e^-_{solv}$)、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、溶媒和電子の中でも特に関心の高い水和電子の反応周波数が大気圧プラズマジェットの照射によってどのように変わるかを報告し、プラズマと相互作用した水における水和電子の主要な反応経路について考察する。

【実験方法】

ヨウ化カリウム水溶液(0.01 mM)を光路長 10 mm の石英セルに入れ、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。水和電子はこの波長付近において光吸収を示すことから、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反応周波数を求め、水和電子の反応性を評価することができる。プラズマ源はエンゲマン型の大気圧ヘリウムプラズマジェット(ガス流量 3L/min、電源周波数 1kHz)を使用した。またヨウ化カリウム水溶液は、水道水(北大構内で採水)、精製水(アズワン 工業用精製水 A300)、超純水(和光 LC/MS 用)の 3 種類で調製し、必要に応じて溶存酸素濃度を下げるため窒素バブリングを行った。

【実験結果及び考察】

プラズマ未照射のとき、大気下における水和電子の主要な反応相手は溶存酸素であり、プラズマ照射した際の水和電子の反応性においても溶存酸素の濃度が大きく影響することが分かった。図 1 は水和電子の反応周波数の酸素濃度依存性を示したもので、同時に文献[2]に報告されている酸素との反応速度定数を用いて再現した水和電子の反応周波数も示している。水和電子の反応周波数は溶存酸素との反応のみでおよそ再現できることから、水和電子の損失過程は溶存酸素との反応が支配的であることが分かる。図 2 はプラズマジェットの放電開始後における水和電子の反応周波数の時間推移を放電電圧、窒素バブリングの有無で整理した結果を示している。窒素バブリングを行わなかった水中における水和電子は時間とともに反応性が小さくなった。ヘリウムのみ流した場合も同様の傾向がみられることから、水和電子の反応性の減少は液面がヘリウム雰囲気になったことによって液中の溶存酸素濃度が減少したためであると考えられる。一方で窒素バブリングを行った水中においては、水和電子の反応性は大きくなり、また放電電圧が高いほど反応性が大きくなった。ヘリウムのみ流した場合は増加傾向がみられなかったことから、プラズマとの相互作用由来の酸素以外の化学種が水和電子の反応性の増加に寄与している可能性が高い。

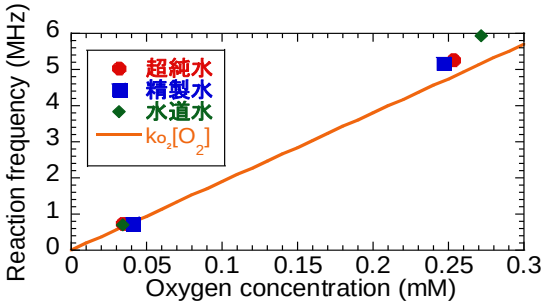

図 1　水和電子の反応周波数の溶存酸素濃度依存性。直線は文献の反応速度定数($k_{O_2} = 1.9 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$)[2]から計算した反応周波数。

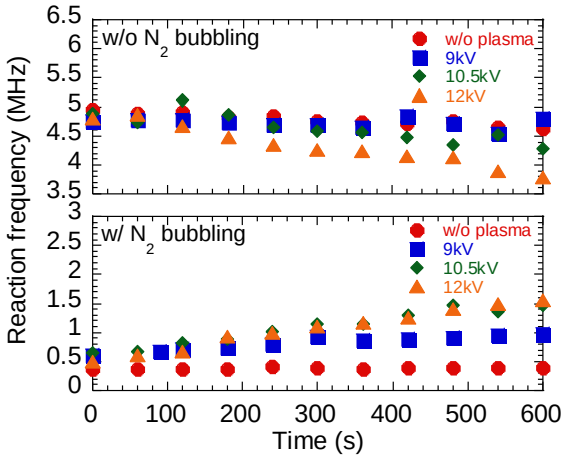

図 2　ヘリウムプラズマジェットの照射開始後における水和電子の反応周波数の時間推移。ヘリウムプラズマジェットに印加した電圧で整理している。また●は放電させずヘリウムのみ流した場合。下図の試料の水は予め窒素バブリング処理を行い、溶存酸素濃度を下げている。

文献

[1] P. Rumbach et al., Nat. Commun. 8248, 10.1038 (2015)
[2] G. V. Buxton et al., J. Phys. Chem. Ref. Data. 17, 513 (1988)

© 2019年 応用物理学会