

プラズマ・液体相互作用における溶媒和電子挙動の予測

Prediction of the behavior of solvated electrons in plasma-liquid interactions

都立大システムデザイン 朽久保 文嘉

Tokyo Metropolitan Univ., Fumiyoshi Tochikubo

E-mail: tochi@tmu.ac.jp

過剰な電子が溶媒中に溶けると、電子の周りに溶媒分子が配位した溶媒和電子(水中では水和電子と呼ばれる)が生成される。1960年代に、高エネルギー放射線照射に伴う短寿命の溶媒和電子の生成、溶媒和電子による光吸収が見出され、溶媒和電子の生成と反応に関する研究が広がった[1]。溶媒和電子は高い還元力を有する化学種として知られており、NISTのデータベース[2]によれば、溶媒和電子とイオン/化学種との反応レートは速い場合で $10^{10} - 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。したがって反応相手と濃度によるが、例えば 1 mM の Ag^+ とは数 10 ns で反応することがわかる。

高エネルギー電子線 (MeV) を水に照射した場合、電子の飛跡に沿った電離や解離を起点として電子、イオン、ラジカルが生成される。特に高エネルギーでは電離が支配的となり、生成電子は熱化された後に溶媒和する。この一連の過程はモンテカルロ法を用いた数値実験でも検証されている[3]。放電プラズマから液面へ入射する電子(数 eV)は、低エネルギー故に支配的な衝突過程は異なるであろうが、素過程自体は高エネルギー電子線と変わらない。モンテカルロ法による解析によれば、水に放電由来の電子を入射した場合、水中への侵入深さは数 nm 程度、水和までの時間スケールは 0.1 ps 以下、一定量の電子が反射する可能性があること、などが推測されている[4]。

Rumbach 等は放電プラズマから液面への電子入射に伴う水和電子を光吸収で計測した[5]。水和電子が界面から 2.5 nm 程度の領域に存在する場合、その濃度が 1 mM 程度であることを示している。水和電子の移動度と拡散係数は $1.98 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $4.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ であり、気中に比べて桁違いに小さい。したがって、水面へ入射した電子は界面近傍に蓄積し、存在領域や濃度は輸送と反応による消失とのバランスで決定される。一次元流体モデルによる液体と接する He 大気圧直流グロー放電の計算によれば、水和電子は主として界面から数 nm の範囲に 1 mM オーダの濃度で存在することが推測されている。また、水和電子が水分子との反応で主に消失する場合は OH^- が主要な生成物となるため、界面近傍の薄い領域での pH は 10~11 となる。界面における局所的な濃度がプラズマによって液中に誘導される液中反応の本質ではないかと考えている。Lindsay 等は液体と接する Ar 大気圧直流グロー放電について、液面での電子の反射係数を考慮した数値解析を行なっている[6]。反射係数が大きい場合に液面近傍での電子密度は大きくなるが、水和電子の密度分布は電流密度によって決定されることを示している。Martin 等は界面における反応拡散方程式により、界面濃度、侵入深さ、電流密度の関係を示している[7]。

参考文献

- [1] E. J. Hart, Science **146**, 19 (1964).
- [2] NDRL/NIST Solution Kinetics Database on the Web, <https://kinetics.nist.gov/solution/>
- [3] S. Uehara, H. Nikjoo, and D. T. Goodhead, Phys. Med. Biol. **37**, 1841 (1992).
- [4] N. Akiyama, Y. Nakagawa, S. Uchida, and F. Tochikubo, J. Appl. Phys. **129**, 163304 (2021).
- [5] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, and D. B. Go, Nat. Commun. **6**, 7248 (2015).
- [6] A. D. Lindsay, D. B. Graves, and S. C. Shannon, J. Phys. D. **49**, 235204 (2016).
- [7] D. C. Martin, D. M. Bartels, P. Rumbach, and D. B. Go, Plasma Sources Sci. Technol. **30**, 03LT01 (2021).