レーザー誘起脱溶媒和信号の光子エネルギー依存性が示唆する“部分水和電子”の可能性

Possibility of “partially hydrated electrons” suggested by photon-energy dependence of laser-induced desolvation signal

北大工 [1]　○(D3) 稲垣 慶修 [1], 佐々木 浩一 [1]

Hokkaido Univ. [1], °Yoshinobu Inagaki[1] and Koichi 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、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 1 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、この領域の計測が非常に難しいことにある。そこで、我々は気液界面に選択性を持つレーザー誘起脱溶媒和を利用した水和電子の検出手法を開発した。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、脱溶媒和をおこし、自由電子となって気相に放出される。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を経ても十分な運動エネルギーを持つ自由電子のみが気相に輸送されるため、レーザー誘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できる。我々は、水ジェットと低ガス圧プラズマが相互作用する環境で、水ジェットにレーザー光を照射し、レーザー誘起脱溶媒和によって生じるパルス電流を計測している。本講演では、光子エネルギーに対するパルス電流振幅の依存性を調べ、モンテカルロシミュレーションから得たレーザー誘起脱溶媒和に伴う電子放出の量子効率と比較した結果を報告する。

【実験方法および計算方法】

真空チャンバー内部で、He (100mTorr)を作動ガスに用いて、外部アンテナ式 ICP を発生させた。内径 75μm の PEEK チューブから、流量 1.8mL/min で 10%の NaOH 水溶液を噴出し、水ジェットを発生させ、プラズマと相互作用させた。図 1 の回路を構成し、水ジェットのタンクからバイアス電圧を印加した。これに対して、Nd:YAG レーザーの 2 倍(6 mJ/pulse)、3 倍(9 mJ/pulse)および 4 倍高調波(12 mJ/pulse)を照射した。このとき発生したパルス電流は、PEEK チューブの直上にあるステンレス継手を介してオシロスコープで計測した。

レーザー誘起脱溶媒和に伴う電子放出の量子効率は、レーザー誘起脱溶媒和の量子効率と脱溶媒和した自由電子が気液界面まで輸送される効率の積で表すことができる。レーザー誘起脱溶媒和の量子効率は、Suzuki ら[1]が求めた水和電子の溶媒和エネルギーの分布から求めた。脱溶媒和した自由電子が気液界面まで輸送される効率は、粒子・重イオン輸送計算コード(PHITS)[2]の飛程構造解析モードを用いて求めた。等方的に電子を発生させる点線源を液面から、0.1、3 および 5nm の深さに置き、液面直上 0.5nm の位置を通過する割合を輸送確率とした。

【結果および考察】

Nd:YAG レーザーの照射時に流れるパルス電流振幅の光子エネルギーに対する依存性とレーザー誘起脱溶媒和に伴う電子放出の量子効率を図 2 に示した。縦軸は 4.66 eV のプロット点で規格化した。図から分かるように、Suzuki らが求めたバルクにある水和電子の溶媒和エネルギー分布[1]を仮定すると、計算から求めた量子効率は、光子エネルギーに対するパルス電流振幅の依存性と一致しなかった。これは、この方法で検出した水和電子の溶媒和エネルギーが Suzuki らの値より小さいことを示唆している。気液界面近傍は、水和に必要な水分子の数が不足するため、電子は完全な水和状態に至らず、反応性の高い準安定状態(“部分水和電子”)が形成されるという指摘[3]がある。部分水和電子が存在すれば、低光子エネルギーにおいて大きな量子効率を示すはずであり、本研究で計測されたパルス電流は“部分水和電子”由来の電子が支配的と考えられる。

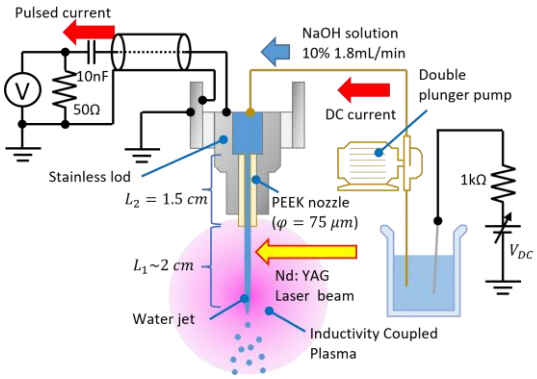

図 1　実験装置の概略図

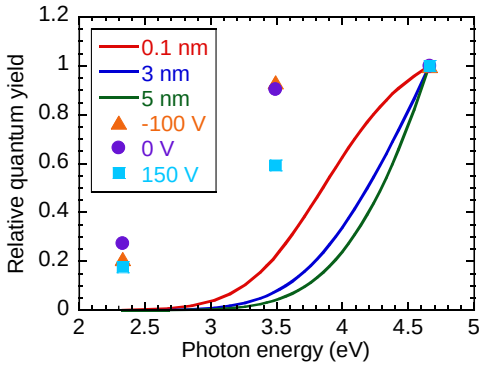

図 2　パルス電流の光子エネルギーに対する依存性(プロット点)とシミュレーションから求めた量子効率(実線)の比較。実験結果はバイアス電圧が-100 V、0 V および 150 V のときのものを示し、計算結果は様々な深さの電子発生源のものを示している。

参考文献

[1] J. Nishitani, et al., Sci. Adv. **5**, eaaw6896 (2019)
[2] T. Sato, et al., J. Nucl. Sci. Technol. **55**, 680 (2018)
[3] K. R. Siefermann, et al., J. Am. Chem. Soc. **138**, 7551 (2016)