

プラズマと相互作用する水に生成された水和電子の相対的な反応速度定数と バルク水における既知の反応速度定数の比較

Relative reaction rate constants of hydrated electrons in water interacting with plasma:

Comparison with known reaction rate constants in bulk water

北大工¹ °稲垣 慶修¹, 木庭 悠吏¹, 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ.¹, °Yoshinobu Inagaki¹, Yuri Kiniwa¹ and Koichi Sasaki¹

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

【はじめに】

プラズマ・液体相互作用において基本的な活性種である水和電子の反応過程に関する研究は、検出難度の高さから、ほとんど手付かずである。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[1]。水和電子は、水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、脱水和をおこし、自由電子となって気相に放出される。脱水和により生成した自由電子のうち、水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 10 nm 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、この計測の結果[1]から、プラズマと水の界面に生成された水和電子の一部が液中にある水和電子よりも高いエネルギー状態にあることを示唆した。エネルギー状態が異なるということは、反応性が異なることを意味しており、従来バルク水中で調べられてきた水和電子の反応速度定数はプラズマ・液体相互作用に適用できないことも含意している。本講演では、水和電子と 4 種の化学種(H⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, および H₂O₂)の相対的な反応速度定数を求め、バルク水における既知の反応速度定数と比較した。

【実験方法】

ガラス製のチャンバー内で、金属ノズル陽極と液体陰極の間に直流電圧を印加し、アルゴン大気圧直流グロー放電を発生させた。ノズルからは流量 200 mL/min でアルゴンを流し、加えて放電部の周囲も十分なアルゴン雰囲気にするために、チャンバー内に流量 4 L/min でアルゴンを吹き込んでいる。このようにして生成したグロー放電に対して、全反射の光学配置で、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波を液体側から入射し、レーザーパルスに起因する放電電流の増加をオシロスコープで計測した。なお、先行研究において、負イオンのレーザー光脱離で生成された自由電子の数は、同じ放電条件下において、放電電流の増加 ΔI と比例関係にあることが確かめられている[2]。そのため、レーザー誘起脱溶媒和に伴う放電電流の増加分 ΔI を水和電子密度として評価した。

【結果および考察】

液体陰極に硝酸ナトリウムを添加し、NO₃⁻の濃度に対するレーザー誘起脱溶媒和信号 ΔI の依存性を図 1 にプロットした。水和電子は NO₃⁻ と以下のように反応することが知られている。

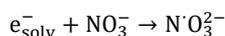


図 1 の実線は、次の式に基づいてカーブフィッティングした曲線である。

$$\Delta I = \frac{\alpha}{\nu + k_{A_i}[A_i]}$$

ここで、[A_i]は、添加した化学種 A_i の濃度、k_{A_i} は A_i と水和電子の反応速度定数、 ν は別の過程による水和電子の損失周波数、 α は水和電子の生成レートを含む比例定数とした。図のフィッティングから、 $k_{\text{NO}_3^-}/\alpha = 93.6 \text{ (A M}^{-1}\text{)}$ と求めた。

図 2 は、4 種の化学種について、このようにして得た相対的な反応速度定数をバルク水中における既知の反応速度定数[3]に対してプロットしたものである。ただし、図 2 の縦軸は、上と同様にして求めた H⁺ の相対的な反応速度定数を 1 に規格化して表示している。図が示すように、H⁺, NO₂⁻, および H₂O₂ については、得られた反応速度定数と既知の反応速度定数の間に比例に近い関係がみられた一方、NO₃⁻ との反応定数は既知の値より著しく低い値が得られた。

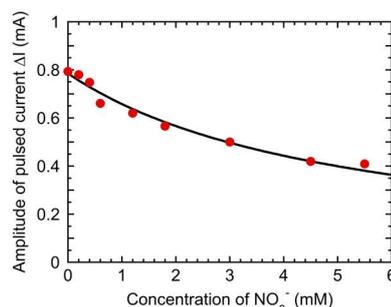


図 1 NO₃⁻ の濃度に対するレーザー誘起脱溶媒和信号 $\Delta I/I$ の依存性

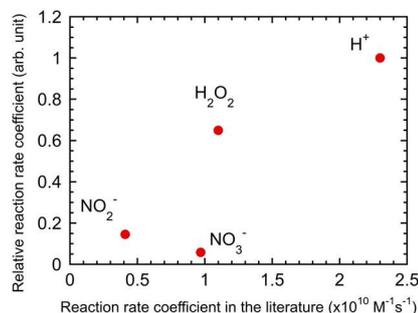


図 2 水和電子と 4 種の化学種(H⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, および H₂O₂)の相対的な反応速度定数と液中における既知の反応速度定数[3]。

参考文献

- [1] Y. Inagaki, et al., J. Appl. Phys. Plasma Sources Sci. Technol. 31, 03LT02 (2022).
[2] K. Sasaki, et al., Plasma Sources Sci. Technol. 29, 085012 (2020).
[3] G. V. Buxton, et al., J. Phys. and Chem. Ref. Data 17, 513 (1988).