

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21861

研究課題名(和文) 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過程への挑戦

研究課題名(英文) Detection of solvated electrons and challenge to their kinetics in liquids interacting with plasmas

研究代表者

佐々木 浩一 (Sasaki, Koichi)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50235248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマと相互作用する液体中に存在する溶媒和電子を検出し、その反応性を調べるための二つの実験技術を開発した。第1は、CTTS (Charge Transfer to Solvent)遷移と呼ばれる過程により溶媒和電子をパルス的に生成し、溶媒和電子の反応周波数を調べる方法であり、第2は、液面直近領域に存在する溶媒和電子にレーザー光を照射し、光励起脱溶媒和により自由電子を生成し、プラズマに輸送して検出する方法である。本研究ではこれらの新しい方法が溶媒和電子の研究に有効に利用できることを実験的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズマと相互作用する液体中に存在する溶媒和電子は、プラズマ誘起反応に決定的な影響を与えると考えられるにもかかわらず、本研究以前にはそれを研究するための実験技術がほとんどなく、手出しできない研究課題となっていた。本研究で開発した方法により、プラズマと相互作用する液体中に存在する溶媒和電子を実験的に研究することができるようになった。今後、本研究で開発した方法が研究コミュニティに普及すれば、プラズマと液体の相互作用に関する研究が進展すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We developed two methods for detecting solvated electrons in liquids interacting with plasmas. One was the CTTS (Charge Transfer to Solvent) transition. This is a kind of photo-excited process to produce solvated electrons, and we can examine the reaction frequency of solvated electrons in liquids interacting with plasmas. The other method was the production of free electrons by laser-induced desolvation. The free electrons produced by the desolvation were transported to and detected in the plasma. We have shown experimentally that these two methods works effectively for investigating solvated electrons in liquids interacting with plasmas.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：溶媒和電子 CTTS遷移 光励起脱溶媒和 プラズマ・液体相互作用

1. 研究開始当初の背景

分極を持つ液中で自由電子が発生したり、液外から液中に自由電子が輸送されると、それらは溶媒和(水和)する。プラズマと液体の相互作用においても、1)高エネルギーイオンの照射、2)紫外線の照射、および、3)プラズマからの電子輸送によって溶媒和電子が生成していると考えられる。既知の液相化学によれば、溶媒和電子は液相における短寿命活性種の生成・消滅過程に決定的に影響し、プラズマ・液体相互作用における最重要活性種の一つである。それにもかかわらず、プラズマ科学の分野において、溶媒和電子が検出されたことはほとんど無かった。唯一の研究は、2015年にノートルダム大学のグループが発表した論文[1]で、彼らは液面における全反射を利用した吸収分光計測によって溶媒和電子を検出したとしているが、プラズマと相互作用する液面には揺れが生じることからこの測定は非常に難しく、その後は同グループからの報告も含めて追試や展開に当たる研究は皆無であった。

プラズマ・液体相互作用は、医療、農業、水処理などの新規なプラズマ応用において共通の基礎となるものだが、これらの応用においてプラズマ誘起液相化学が従来の薬液化学に比しての優位性を持つとすれば、それはプラズマによって誘起された短寿命活性種をダイレクトに活用できた場合である。そのためには、プラズマと液体が接する界面直近領域に(気液界面近傍層)における短寿命活性種の kinetics を解明することが急務であるが、解明を阻む主な原因の一つが溶媒和電子の検出方法が存在しないことであり、本研究が成功すれば非常に大きな前進となると考えられた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、プラズマと液体の相互作用によって気液界面直近の液相領域に生成される溶媒和電子(水和電子)を検出するための実験技術を新規に開発し、溶媒和電子の反応 kinetics 研究の緒を拓くとともに、溶媒和電子を検出するための方法論を研究コミュニティに提供することである。

3. 研究の方法

溶媒和電子を検出し、その反応 kinetics を研究するための方法として、1) CTTS (Charge Transfer to Solvent)遷移を用いた溶媒和電子の生成と光吸収による検出、および、2)光励起脱溶媒和によって発生する自由電子の検出という二つの方法を着想した。

放射線化学の分野では、電子線加速器で得られる高エネルギー電子ビームを液体に照射し(パルスラジオリシス)、液体分子の電離で発生する自由電子を溶媒和させ、その後の反応過程を過渡光吸収で追跡する実験が行われているが、この実験に使用できる加速器が、事実上、大阪大学産業科学研究所の電子線ライナックに限られる現状では、マシンタイムの確保は容易でなく、加速器施設にプラズマ装置を設置することも実際上難しい。1)の CTTS 遷移は、溶液中に存在するヨウ素負イオン(I⁻)に波長 225 nm のパルスレーザー光を照射し、CTTS バンドへの励起を経て I⁻ から電子を脱離させ、溶媒和電子を生成する方法である[2]。この方法を用いれば、パルスラジオリシスと同等の実験を小規模な実験室で実現でき、プラズマ実験との組み合わせも容易である。また、プラズマと相互作用する液体中の必要な場所において必要な瞬間に溶媒和電子を生成できるため、プラズマと相互作用する液体が溶媒和電子に対してどのような反応性を示すかを機動的に調べることができる。本研究では、低ガス圧誘導結合プラズマと相互作用するイオン液体における溶媒和電子の反応性、および、大気中で生成されたヘリウムプラズマと相互作用する水中における溶媒和電子の反応性を CTTS 遷移を用いて調べた。一例として、大気中で生成されたプラズマと相互作用する水中における溶媒和電子の反応性を調べるための実験装置を図 1 に示す。プラズマ源は広く用いられる誘電体バリア放電型のヘリウムプラズマジェットであり、キューベットに満たされた水にプラズマジェットの先端部が接している。水に少量(0.04 mM 以下)の KI を添加し、水面からある距離離れた位置に波長 225 nm の色素レーザーパルス(パルス幅 8 ns)を照射することにより、溶媒和電子を生成した。生成した溶媒和電子の密度の時間変化は、色素レーザー光と同軸を伝搬する波長 cw 777 nm

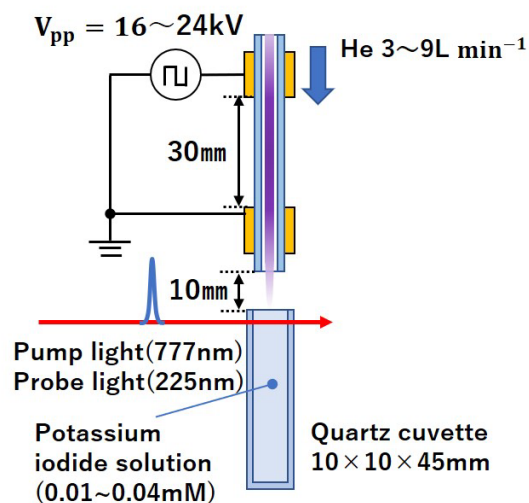


図1 大気中で生成したヘリウムプラズマジェットと相互作用する水中に CTTS 遷移によって溶媒和電子を生成し、その密度の時間変化を測定するための実験装置。

の半導体レーザー光の吸収から求めた。

CTTS 遷移を用いた実験は、プラズマと相互作用する液体の溶媒和電子に対する反応性を調べるのに便利な方法であるが、空間分解能は溶媒和電子の密度測定に用いるレーザー光のスポットサイズで決まるため、プラズマ・液体相互作用において最も重要な液相側気液界面層（厚さは 100 nm 以下と考えられている）における溶媒和電子の振る舞いを調べる実験には適用できない。2)の光励起脱溶媒和は、液相に存在する溶媒和電子に溶媒和エネルギーを超える光子エネルギーのレーザー光を照射することにより溶媒和電子を自由電子に変換する方法である。この過程で生成した自由電子は、液相を運動し、一部は気液界面を超えて気相側に輸送される[3]。このとき、自由電子は輸送過程において液相分子と頻りに衝突するため、気液界面まで到達する自由電子は気液界面から 5-10 nm の狭い領域において発生した自由電子に限られることがモンテカルロシミュレーションにより示されている[4]。したがって、気相側に輸送された自由電子を検出することができれば、界面直近に存在する溶媒和電子を検出したこととなり、液相側気液界面層に存在する溶媒和電子の振る舞いを調べるための有力な方法になると考えられる。本研究では、水面直上に設置した針電極を陽極とし、水面を陰極として動作する直流駆動ヘリウムグロー放電において、液相側気液界面層に存在する溶媒和電子を検出した。実験装置を図 2 に示す。主として、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波（波長 266 nm、パルス幅 8 ns）を液面での全反射が生じる光学配置で液相側からプラズマ照射点に照射した。液相側から照射する理由は、Nd:YAG レーザー光がプラズマと相互作用すると、プラズマ中の負イオンの光脱離により自由電子が生成され、溶媒和電子の脱溶媒和により発生する自由電子との区別がつかないためである。図 2 の電極構成では、気液界面の達した自由電子はシース電場で加速され、放電回路を流れるので、自由電子の発生を放電電流の時間変化として観察できると考えられる。

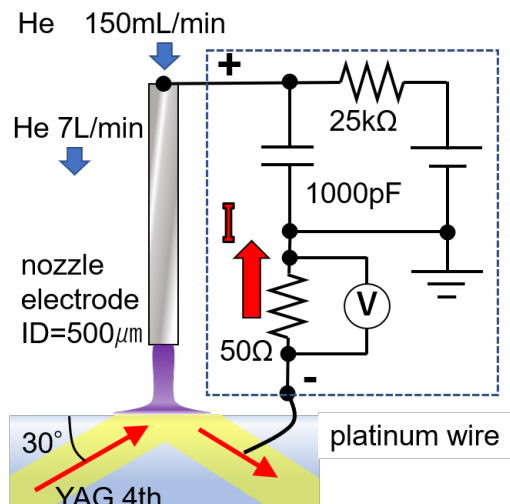


図 2 大気中で生成した直流ヘリウムグロー放電と相互作用する水中の溶媒和電子をレーザーにより脱溶媒和し、生成した自由電子をプラズマに輸送して放電電流の時間変化として検出するための実験装置。

4. 研究成果

(1) CTTS 遷移を用いた溶媒和電子の生成および反応周波数の測定

図 1 の実験装置を用いて得られた過渡吸収波形の一例を図 3 に示す。この実験では、吸収分光計測の光源に Xe ランプを用い、キューベットを透過したランプ光を分光器で分光した後光電子増倍管で検出した。時刻 0 μs において色素レーザーパルスが入射されると吸収は急峻に増加し、その後は指数関数的に減衰した。波長 780 nm における過渡吸収波形のテール部は指数関数（実線）からずれているが、これは CTTS 遷移の副産物として発生する I₂ による吸収の影響であることがわかっている。時刻 0 μs における吸収の大きさを波長に対してプロットした結果は水中における溶媒和電子（水和電子）の吸収スペクトルとよく一致し、図 1 の実験によって確かに溶媒和電子が生成され、それによる光吸収を測定できていることが確かめられた。したがって、指数関数の時定数の逆数は溶媒和電子の反応周波数を与える。

図 4 は、プラズマ照射を開始した後の溶媒和電子の反応周波数の変化を示している。プラズマ照射により溶媒和電子の反応周波数は直線的に増加し、プラズマ照射を停止した後は長時間にわたって一定値を示した。このことは、プラズマの照射によって水中に溶媒和電子と反応する新たな化学物質が生成されること、および、その化学物質は安定で長寿命であることを意味している。放射線化学の分野で調べられた溶媒和電子との反応レート係数に関する文献値を参照すると、プラズマ照射によって水中に生成される溶媒和電子と反応する化学物質は H₂O₂ であると考えられた。図 4 はプラズマ照射前に水に窒素バブリングを施し、水中の溶存酸素密度を低下させた場合に得られた結果であるが、窒素バブリングを施さない水中における溶媒和電子の反応周波数は 5-6 MHz 程度であり、この反応周波数は溶存酸素と溶媒和電子との反応のレート係数でよく説明できた。また、プラズマ照射開始後の時間経過にしたがって溶存酸素の密度が低下

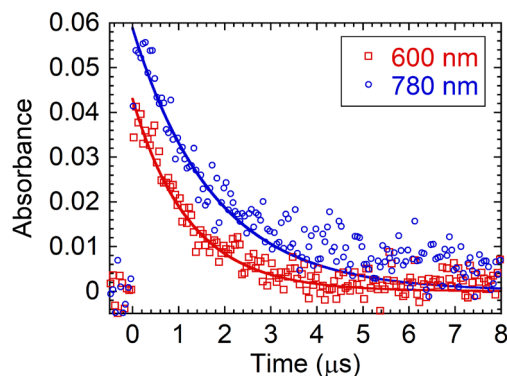


図 3 CTTS 遷移で図 1 の装置に生成した溶媒和電子による吸光度の時間変化。

し、反応周波数が低下することが観察された。以上のことから、プラズマと相互作用する水中における溶媒和電子の反応周波数を決める重要な化学物質は H_2O_2 と溶存酸素であることがわかった。

図 5 は、溶媒和電子の反応周波数を水面からの距離の関数としてプロットした結果である。このとき、図 1 のヘリウムガスの周囲に酸素ガスを流している。図からわかるとおり、プラズマを照射すると水面からの距離が 0.1-0.2 mm の領域において局所的に大きな反応周波数が観察された。これは、この領域において H_2O_2 が高い密度を有するためと考えられる。 H_2O_2 は液相 OH ラジカルとの会合によって生成されると考えられるので、図 5 の結果により、水面直下の狭い領域において OH ラジカルが局在している可能性が示唆された。

また、CTTS 遷移を用いた同様な実験を、低ガス圧誘導結合プラズマと相互作用するイオン液体 (TMPA-TFSI) において実施した[5]。得られた主要な結果は以下のとおりである。溶媒和電子の反応周波数はプラズマの電子密度に対して直線的に増加し、同じ電子密度のアルゴンプラズマ、窒素プラズマ、および酸素プラズマを比較すると、窒素プラズマと相互作用するイオン液体において最も大きな反応周波数が観察された。図 5 に示した水中での結果と同様に、液面に近い位置において大きな反応周波数が観察され、溶媒和電子と反応する化学物質はプラズマから輸送されるラジカル等を起源として生成される化学物質であることが示唆された。溶媒和電子と反応する物質を特定するため、イオン液体の紫外吸収スペクトルを調べたところ、プラズマ照射によって波長 230 nm に吸収を有する物質が生成されていることがわかったが、その物質名を同定するには至らなかった。また、溶媒和電子と反応する化学物質は長寿命ではあるが完全に安定では無く、プラズマ照射後約 30 分が経過するとほぼ消滅することがわかった。

(2) 光励起脱溶媒和による液相側気液界面層における溶媒和電子の検出

図 2 の装置で観測された放電電流の時間変化波形を図 6 に示す。時刻 0 ns において Nd:YAG レーザーパルス (4 倍高調波、波長 266 nm) を入射すると、放電電流にパルス的な変化が観測された。同様な実験をエネルギーが等しい 3 倍高調波 (波長 355 nm) および 2 倍高調波 (波長 532 nm) において繰り返すと、3 倍高調波においては振幅の小さいパルス波形が観測され、2 倍高調波においては放電電流に変化が生じなかった。レーザー波長の影響をより詳細に調べるため、Nd:YAG レーザーに代わって波長可変色素レーザーを用い、放電電流に生じるパルス波形の大きさを波長の関数として調べたところ、図 7 に示す結果が得られた。図に示すように、放電電流に生じるパルス波形の振幅は光子エネルギーの減少に対して単調に減少した。

水中における溶媒和電子 (水和電子) の溶媒和エネルギーの分布が最近報告された[6]。それによると、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波 (光子エネルギー約 4.66 eV) の照射によって大部分の溶媒和電子が脱溶媒和され、3 倍高調波 (光子エネルギー約 3.49 eV) の照射によっておよそ 1/3 の溶媒和電子が脱溶媒和され、2 倍高調波 (光子エネルギー約 2.33 eV) の照射によってはほとんどの溶媒和電子が脱溶媒和されないと考えられる。脱溶媒和によって生じる自由電子の初期の運動エネルギーは光子エネルギーと溶媒

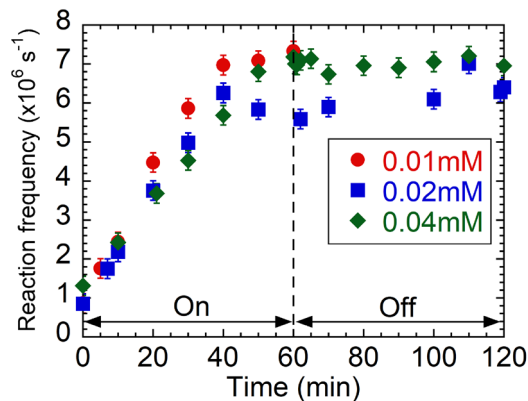


図 4 図 1 の装置において CTTS 遷移により生成した溶媒和電子の反応周波数の時間変化。

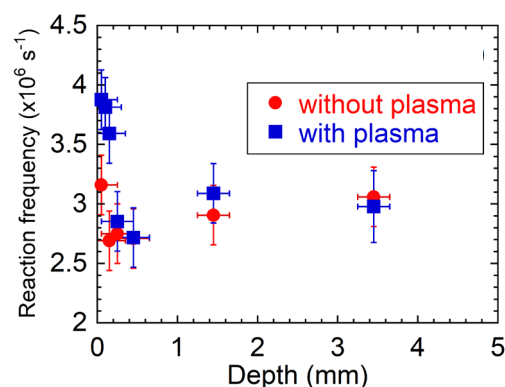


図 5 図 1 の装置において CTTS 遷移により生成した溶媒和電子の反応周波数の水面からの距離に対する依存性。

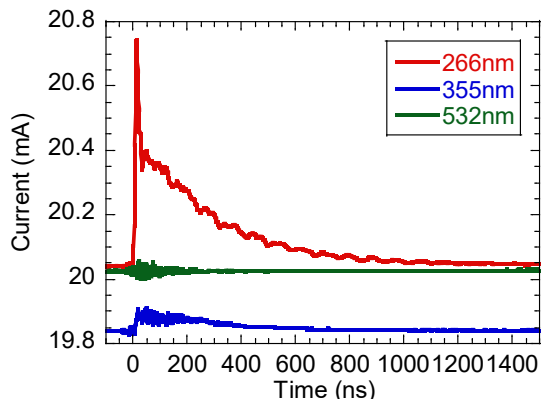


図 6 図 2 の装置において Nd:YAG レーザーパルスの照射によって観測された放電電流の時間変化

和エネルギーの差であることを考え合わせると、図 6 に示した結果は、放電電流に生じるパルス的な変化が脱溶媒和によって生成された自由電子がプラズマに輸送されて放電回路を流れることに起因すると考えて矛盾しない。また、図 7 に示した結果も、同様に、溶媒和電子の溶媒和エネルギーの分布と矛盾しないと考えられる。さらに、本実験では、放電電流に生じるパルスの振幅がレーザーエネルギーに対して直線的に変化すること、および、図 2 の直流電源の極性を反転させると放電電流に生じるパルスの振幅は無視できるほど小さく、波長に対する依存性が無くなることを示している。以上のことから、光励起脱溶媒和により気液界面近傍層に存在する溶媒和電子を検出できることを示した。

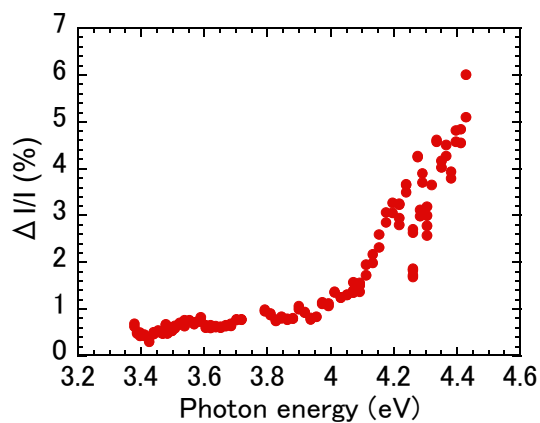


図 7 図 2 の装置において、色素レーザーを用いて光子エネルギーを詳細に変化させ、放電電流に生じるパルス変化の振幅を光子エネルギーの関数として調べた結果。

- [1] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, and D. B. Go, *Nat. Commun.* **6**, 7248 (2015).
- [2] R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, and K. Takahashi, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4770 (2007).
- [3] Y. Hiranuma, K. Kaniwa, M. Shoji, and F. Mafune, *J. Phys. Chem. A* **115**, 8493 (2011).
- [4] D. Luckhaus, Y. Yamamoto, T. Suzuki, and R. Signorell, *Sci. Adv.* **3**, e1603224 (2017).
- [5] Y. Inagaki and K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 066001 (2020).
- [6] J. Nishitani, Y. Yamamoto, C. W. West, S. Karashima, and T. Suzuki, *Sci. Adv.* **5**, eaaw6896 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Inagaki and K. Sasaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Reactivity of solvated electrons in ionic liquid interacting with low-pressure plasmas	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 066001-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab8d4e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Y. Inagaki and K. Sasaki
2. 発表標題 Reaction frequencies of CTTS transition-induced solvated electrons in bulk region of ionic liquids irradiated with low-pressure Ar, O ₂ , and N ₂ plasmas
3. 学会等名 XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲垣 慶修, 佐々木 浩一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲垣 慶修, 佐々木 浩一
2. 発表標題 溶媒和電子をプローブに使ったプラズマ誘起液相化学種の高空間分解密度分布計測への挑戦
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Inagaki and K. Sasaki
2. 発表標題 Change in discharge current of atmospheric-pressure helium glow discharge by photo-excited desolvation of hydrated electrons
3. 学会等名 73rd Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Sasaki
2. 発表標題 Diagnostics of liquid-side phenomena in plasma-liquid interaction
3. 学会等名 73rd Annual Gaseous Electronics Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 稲垣 慶修, 佐々木 浩一
2. 発表標題 水と電子の光励起脱溶媒和によるヘリウム大気圧グロー放電の放電電流変化
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 稲垣 慶修, 佐々木 浩一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第37回プラズマ・核融合学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木 浩一
2. 発表標題 プラズマ・液体相互作用における液相側現象理解のための実験技術の開発
3. 学会等名 第38回プラズマプロセッシング研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲垣 慶修, 佐々木 浩一
2. 発表標題 プラズマ液相界面における水和電子の光励起脱溶媒和による検出
3. 学会等名 第38回プラズマプロセッシング研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関