HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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診断
Author(s)	稲垣, 慶修
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15365号
Issue Date	2023-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15365
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91446
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshinobu_Inagaki.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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診断

Detection and diagnostics of solvated electrons in liquids interacting with plasmas

稲垣　慶修

北海道大学　大学院工学院

量子理工学専攻

令和4年度（2022年度）

目 次

第 1 章　序論 **5**
1.1　プロセスプラズマにおける放電方式の拡張および応用技術の拡大 5
1.2　プラズマ・液体相互作用の体系的理解に関する現状 7
1.3　プラズマ・液体相互作用において想定される溶媒和電子の特異性 9
1.4　本研究の目的および意義 11
1.5　本論文の構成 11

第 2 章　低ガス圧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周波数 **13**
2.1　はじめに 13
2.2　実験方法 13
2.2.1　プラズマ発生装置およびプラズマパラメーターの測定方法 13
2.2.2　試料の調製 14
2.2.3　溶媒和電子の生成と検出 15
2.2.4　可視・紫外吸収分光 19
2.3　実験結果 19
2.3.1　プラズマ密度および電子温度 19
2.3.2　溶媒和電子の過渡吸収波形 26
2.3.3　アルゴンプラズマを照射したときの反応周波数 30
2.3.4　窒素プラズマおよび酸素プラズマを照射したときの反応周波数 . . . 32
2.3.5　イオン液体の吸収スペクトル 34
2.4　考察 40
2.5　まとめ 41

第 3 章　大気圧ヘリウムプラズマジェットと相互作用する水における水和電子の反応周波数 **43**
3.1　はじめに 43
3.2　実験方法 43
3.2.1　プラズマ発生装置 43
3.2.2　試料の調製 45
3.2.3　水和電子の生成・検出 45
3.3　実験結果 47
3.3.1　水和電子の過渡吸収波形 47
3.3.2　プラズマジェット照射における水和電子の反応周波数 53
3.4　考察 57

3.4.1 大気圧プラズマジェットを照射した液中で水和電子の反応周波数が増加および減少した理由 57
3.4.2 ヨウ化カリウム KI を水溶液に溶解させたことに伴う過酸化水素の分解 59
3.5 まとめ 61

第 4 章 レーザー誘起脱溶媒和を用いた大気圧プラズマ/水界面における水和電子の検出 62
4.1 はじめに 62
4.2 レーザー誘起脱溶媒和の原理 62
4.3 実験方法および計算方法 64
4.3.1 レーザー照射に伴う放電電流変化の計測 64
4.3.2 水和電子が脱溶媒和する量子効率および脱溶媒和した自由電子の輸送効率の計算方法 66
4.4 実験結果および計算結果 67
4.4.1 レーザー照射に伴う放電電流変化 67
4.4.2 脱溶媒和した自由電子の輸送効率 73
4.5 考察 75
4.5.1 液面における電子放出と水和電子のレーザー誘起脱溶媒和の関係 . . 75
4.5.2 水和電子の深さ方向密度分布の推定 76
4.5.3 水和電子の生成過程 77
4.6 まとめ 77

第 5 章 レーザー誘起脱溶媒和を用いた低ガス圧プラズマ/水界面における水和電子の検出 79
5.1 はじめに 79
5.2 低ガス圧プラズマ/水ジェット装置 79
5.3 実験方法および計算方法 82
5.3.1 レーザー照射によって水ジェットに流れる電流の測定 82
5.3.2 低ガス圧プラズマと相互作用させた水ジェットの電位分布計算 . . . 83
5.4 実験結果および計算結果 85
5.4.1 印加電圧に対する水ジェットの特性変化 85
5.4.2 低ガス圧プラズマと相互作用した水ジェットの電位分布 88
5.4.3 レーザー照射に伴って変化する低ガス圧プラズマ/水ジェット間電流 89
5.5 考察 94
5.5.1 水ジェットに流れるパルス電流とレーザー誘起脱溶媒和による電子放出の関係 94
5.5.2 光子エネルギー依存性に関する解釈 94
5.5.3 水和電子の生成過程 95
5.6 まとめ 96

第 6 章　結言 **97**
6.1　本研究で得られた成果 97
6.2　今後の課題および展望 98

第1章　序論

1.1　プロセスプラズマにおける放電方式の拡張および応用技術の拡大

本研究をここに執筆するにあたって、ここ 20 年ほどにあったプラズマ反応工学の技術革新について述べなくてはならない。その技術革新とは、非平衡プラズマを大気圧下で安定的に生成できるようになったというものである。そもそも、非平衡プラズマとは、電子温度が高い（数 eV 程度）ものの、イオンや中性粒子などの温度は低く、熱的に非平衡になっている状態のプラズマを指す（表 1.1 参照）。イオンや中性粒子などの温度が低いという性質から、非平衡プラズマを使用すれば、照射する対象に熱的ダメージを与えることなく、プラズマの化学反応性を利用することができる。そのため、現代において非平衡プラズマは、半導体の微細加工や機能性薄膜堆積などを行うプラズマプロセッシングの分野を中心に工業的に広く利用されている。

表 1.1: 熱平衡プラズマと非平衡プラズマの特性 [1] 。

名称	熱平衡プラズマ 高温プラズマ	非平衡プラズマ 低温プラズマ
特徴	$T_e = T_g$ 電子密度が高い：$10^{21} - 10^{26}$ m^{-3}	$T_e \gg T_g$ 電子密度が低い：$< 10^{19}$ m^{-3}
例	アーク放電 $T_e = T_g \approx 10,000\mathrm{K}$	グロー放電 $T_e \approx 10,000 - 100,000\mathrm{K}$ $T_g \approx 300 - 1,000\mathrm{K}$

しかし、非平衡プラズマは、ガス圧の高い環境で安定的に生成することが難しい。電場で加速された荷電粒子と中性粒子の衝突頻度が大きくなることで、ガス温度が高くなってしまうためである（図 1.1 参照）。そのため、従来のプラズマプロセッシングにおいては、ターボ分子ポンプを用いてチャンバー内部のガス圧を数 100 Pa 以下まで下げ、プラズマを生成するのが一般的である。当然、装置は大規模かつ複雑となるため、製品は付加価値の高いものに限定されてきた。

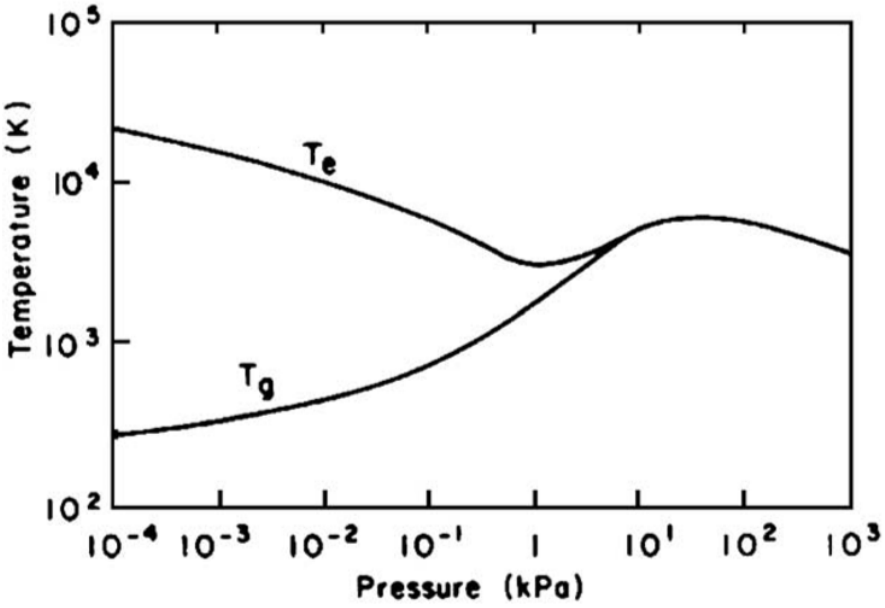


図 1.1: 水銀アークプラズマ中の電子温度とガス温度が低ガス圧中で異なることを示した実験結果。文献 [2] から引用した。

大気圧で生成される非平衡プラズマの研究自体は、古くから行われている。主な生成方法としては、コロナ放電や誘電体バリア放電（Dielectric Barrier Discharge: DBD）が挙げられる。コロナ放電は、もともと高電圧のかかる送電線などで観察されていたもので、送電電力の損失、送電波形の乱れ、電波障害などの原因になることから、発生を抑制するような技術が研究にされてきた。誘電体バリア放電は、1857 年に W. Siemens がオゾンを合成するための手法として考案した [3] ものであった。いずれも、プラズマのスケールが小さく、均一性に乏しいものであったため、当時は材料プロセス等に利用されることはなかった。これに対して、1980 年代後半に、空間均一性の高い大気圧グロー放電が考案された [4]。この大気圧グロー放電は複雑で高価な真空容器を必要とせずに空間的に均一な放電が維持できる点から注目を浴びた。その後、誘電体バリア放電においても、作動ガスを噴流にして、下流部に形成された空間アフターグローを利用する大気圧プラズマジェットが考案され [5]、プラズマプロセッシングの分野で急速に普及した。

近年の非平衡大気圧プラズマは、プラズマプロセッシングの分野に留まらない。従来、真空中に置くことができなかった水や生物などを照射対象にできるため、医療やバイオテクノロジーの分野にも利用が広がっている。例えば、医療の分野であれば、従来は医療器具に対して、表面処理、殺菌処理、滅菌処理する研究が行われてきた。しかし、近年では非平衡大気圧プラズマを生体組織に直接あてて、癌治療を行う研究も行われている [6]。こういった応用技術は、活性酸素種、活性窒素種の供給によるものであると考えられているものの、高電界、電子、荷電粒子、光、熱などの因子が生体組織に作用すると考えられ、反応性プラズマがどのように生体に作用するのか解明することが求められている。このような背景から、基礎的な相相互作用としてプラズマ・液体相互作用に注目が集まっている。

1.2　プラズマ・液体相互作用の体系的理解に関する現状

1.1 節において、プラズマと液体がどのような相互作用をしているかを解明することが重要であると述べたが、現時点で研究は不十分である。これは、第一にプラズマのスケールサイズが従来の真空のプラズマと比べ小さくなるなどの理由から、気相に対して従来のプラズマ診断技術を導入することが困難な場合が多いこと、第二に診断対象の気液界面層も薄い領域であるため、さらに診断が困難であること、第三にプラズマと液体の間の物理・化学的作用が複雑で、理論・シミュレーション的アプローチにおいても全容の解明が難しいことが原因にある。特に、プラズマから直接影響を受ける液相側界面近傍相 (界面から 10 nm-数 100 μm) の領域は、イオン、電子、ラジカルなどの反応性の高い化学種が降り注ぎ、紫外線、電場、熱などの影響を受けて、様々な活性種が生成されるとされる。図 1.2 は、2016 年に Bruggeman がレビュー論文 [7] において掲載した水とアルゴンプラズマの間で発生する化学種とその生成メカニズムに関するスキームを描いている。図では、気液界面近傍層において、$OH^{\cdot}$、$H^{\cdot}$、$O^{\cdot}$、$H^{\cdot}$、O_2^-、水和電子などの短寿命活性種が生成され、複雑な反応系が形成されていると述べられている。現在のプラズマシミュレーションにおいて、この領域の反応スキームはさらに複雑化を極めており、場合によっては 37 種の化学種が 111 種類の反応をする [8] という大規模なものとなっている。一方で、実験技術はというと、界面を診断するという難度の高さから診断技術の開発が遅々として進まない。表 1.2 に、主要な短寿命活性種の検出方法を記載する。先述のレビュー論文 [7] を参考にしつつ筆者が最新の情報を独自に追加した。トラップ剤によってラジカルを固定化し、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonace: ESR) 測定や液体クロマトグラフィー (Liquid Chromatography: LC) でラジカルを測定する方法が一般的になっている。しかしながら、これらは一種の化学プローブ法であり、非破壊で in situ な検出方法は少ない。この事実が、界面近傍における活性種の反応速度に関する議論や活性種の深さ方向分布などの議論を難しくしている。他にも、一部のチャレンジングな研究として、和周波発生分光 [9] やラマン散乱 [10] などの診断技術が試みられた事例もあるが、プラズマ・液体界面の揺れを抑える必要性からプラズマ源に対する制限が大きく、感度も不十分なこともあり、幅広く使用される実験技術とは言えない。さらに、水和電子（溶媒和電子）に関しては、検出事例が僅かにあるのみで、ほとんど手がつけられていない。本研究を開始する時点において唯一であった水和電子の検出事例は、ノートルダム大学のグループが行った研究 [11] である。この研究で、彼らは、液面において全反射する光学配置で水和電子の光吸収を観測したと述べている。しかしながら、プラズマと接する液面の揺れは激しいことが予想され、その後同グループの報告含め追試や展開にあたる研究は皆無である。また、ここ数年においては、東京大学のグループがレーザー生成プラズマにおいて水和電子を吸収分光で検出した事例 [13] もある。しかしながら、この研究も本来調べたい大気圧プラズマと液体の界面にある水和電子を検出しているわけではない。こういった背景から、プラズマ・液体相互作用においては液相側気液界面近傍層の短寿命活性種、特に水和電子 (溶媒和電子) の検出と反応性を調べることが喫緊の課題になっている。

表 1.2: プラズマ・液体相互作用で生成される主要な短寿命活性種の検出方法。レビュー論文 [7] を参考にしつつ、筆者が加筆した。

化学種	検出方法	参考文献
ヒドロキシルラジカル Hydroxyl radical ($OH^{\cdot}$)	(a)5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide: DMPO) や 5-tert-ブトキシカルボニル-5-メチル -1-メチル-ピロリン-N-オキシド (5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl -1-pyrroline-N-oxido: BMPO) をスピントラップ剤として使用した ESR 分光	(a) [14]
	(b) テレフタル酸 (terephthalic acid: TFA) のヒドロキシ化物を HPLC 分析	(b) [15]
	(c)N-メチルピロリドン (N-methyl-2-pyrrolidone: NMP) を内部標準として用いて、5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide: DMPO) と $OH^{\cdot}$ の生成物を LC/ESI-MS/MS 分析	(c) [16]
	(d) ホルムアルデヒド（tBuOH と-OH の反応生成物）の分光光度法または HPLC による検出、メタンスルフィン酸（DMSO と-OH の反応生成物）のイオンクロマトグラフによる検出	(d) [16, 17]
	(e) ラマン散乱分光	(e) [10]
	(d) ルミノールの化学発光	(d) [18]
スーパーオキシドアニオンラジカル Superoxide anion radical ($O_2^{\cdot -}$)	(a)5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide: DMPO) や 5-tert-ブトキシカルボニル-5-メチル -1-メチル-ピロリン-N-オキシド (5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl -1-pyrroline-N-oxido: BMPO) をスピントラップ剤として使用した ESR 分光	(a) [14]
	(b) テトラニトロメタン (tetranitromethane: TNM) の還元で生成したニトロフォームアニオン (nitroform anion: NF^-) の吸収分光	(b) [19]
一重項酸素 Singlet Oxygen ($^1O_2$)	(a)1275 nm の赤外燐光の検出	(a) [20]
	(b) 一重項酸素センサー	(b) [21]
溶媒和電子 solvated electron (e^-_{solv})	全反射の光学配置で吸収分光	[11]

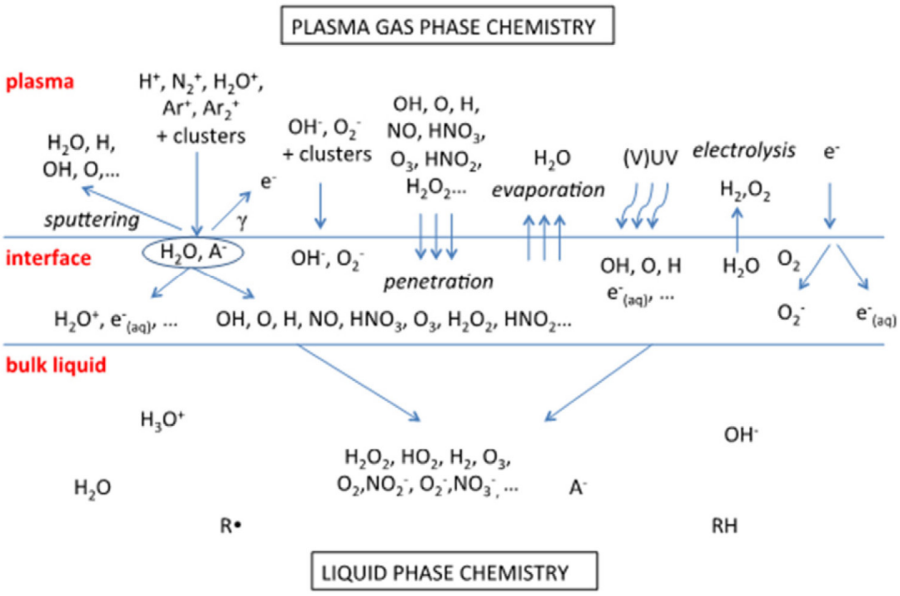


図 1.2: 水-アルゴンプラズマ間で引き起こされる化学種とそのメカニズムに関する模式図。文献 [7] から引用した。

1.3 プラズマ・液体相互作用において想定される溶媒和電子の特異性

1.2 節で述べた、本研究のターゲットである溶媒和電子について詳述する。溶媒和電子とは、極性溶媒中において自由電子が発生した際に、極性溶媒分子が配向した電子のことである。存在が指摘され始めたのは 1950 年代で [22]、1962 年に Hart らが水和電子の吸収スペクトルをパルスラジオリシス法で取得したことで、初めて存在が証明された [23]。その後も放射線化学の分野で、パルスラジオリシス法 [24–27] やフラッシュフォトリシス法 [26, 28–30] などで反応速度定数の測定が徹底的に行われた。1988 年に掲載されたレビュー論文 [25] では、1515 種もの化学種と水和電子の反応速度定数が整理されている。ここから得られた水和電子の標準電極電位は -2.77 V [25] であり、水素ラジカル -2.1 V [25] より大きく、ナトリウム原子 -2.714 V [31] ほどの強い還元力をもった活性種であることが知られている。このことから、プラズマ化学の分野においても重要な活性種であることが認知されている。例えば、プラズマと液体を相互作用させた環境下で金属のナノ粒子を生成する実験が行われているが、その還元過程として水和電子が作用していると指摘する論文が存在している [32]。パルスラジオリシス法やフラッシュフォトリシス法で得られた水和電子の反応速度定数を用いて、シミュレーションで液中の化学種と水和電子の反応を再現する試みはなされているものの [8]、実際に計測された事例は非常に少ない。このことから、プラズマ・液体相互作用において溶媒和電子を検出し、存在自体を証明することにも一定の研究価値があるが、一方で反応速度定数に関する議論も捨て置けない。

図 1.3 に、一価の負電荷を帯びた水クラスターイオン $(H_2O)_n^-$ の結合エネルギーが、構成している水分子の数 n にどのように依存するか示した。このグラフは、文献 [33] から

引用した。水分子の個数が大きくなるほど溶媒和の効果が大きくなり、化学的に安定化していく。図では、横軸を $n^{-1/3}$ にして整理された Isomer I および Isomer II の結合エネルギーを線形近似し、その近似直線（図 1.3 点線）を $n^{-1/3} = 0$、すなわち $n \to \infty$ まで外挿している。水和電子の水和エネルギーの中央値が 3.74 eV [34] であり、外挿した Isomer I の近似直線は、$n \to \infty$ において水和電子の水和エネルギーに収束していく。このため、Isomer I の構造を持つ水クラスターイオン $(H_2O)_n^-$ の結合エネルギーから、水和電子の配向数と結合エネルギーの関係を予想することができる。この考え方を採ると、水分子の数が $n = 1000$ のときにおいて結合エネルギーは 2.7-2.8 eV 程度になる。一方で、液体水のバルクにおける水分子の数密度は、33.3 /nm^3 であり、半径 1 nm の球中にある水分子の数は 140 個、半径 2 nm の球中にある水分子の数は 1120 個になる。このことから、水和電子を十分に水和させるためには、少なくとも半径 2 nm 以上の球空間に水分子が満たされている必要がある。しかしながら、ノートルダム大学のグループの研究において、水和電子は界面から 2.5±1.0 nm にあると結論づけられている [11]。もしこれが正しければ、プラズマと水の相互作用で生成された水和電子は、気相に近い側に溶媒和するための十分な水分子が存在しないと考えられる。近年、物理化学の分野においても、同様の議論から「部分水和電子」と呼ばれる完全水和電子より水和エネルギーの小さな水和電子の存在が指摘され [33]、実際に計測されたとする論文もでてきている [35]。水和エネルギーが小さいことは化学反応性が高いことを意味し、反応速度は完全水和電子と異なることが予想される。「部分水和電子」は、物理化学においても未だ存在自体が議論の対象であり、それが検出されればそれだけで学術的価値がある。プラズマ・液体相互作用では、定常的に部分水和電子が生成されると予想され、それが気液界面近傍層における反応に対して主要な役割を果たしている可能性がある。

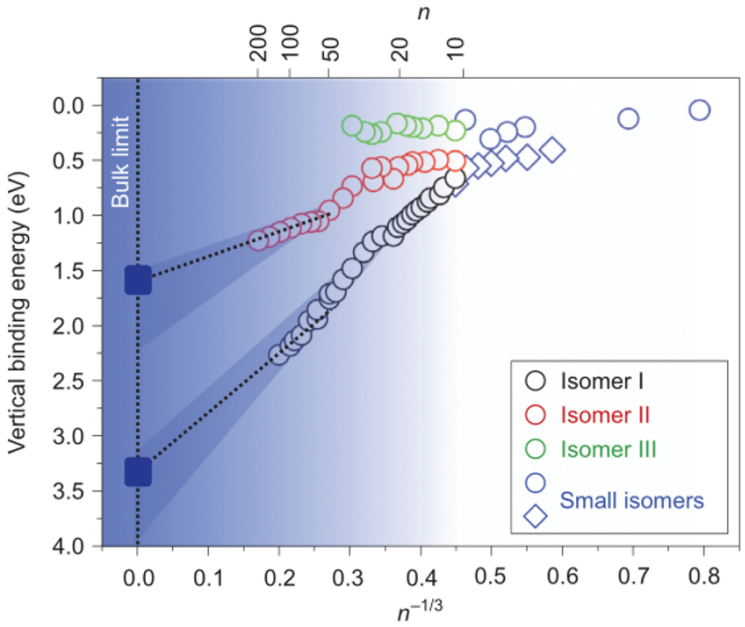


図 1.3: 一価の負電荷を帯びた水クラスターイオン $(H_2O)_n^-$ の結合エネルギー。文献 [33] から引用した。構成している水分子の数 n に対する依存性を異なる異性体で比較している。

1.4　本研究の目的および意義

以上の背景から、本研究では、プラズマ・液体相互作用における溶媒和電子を実験的に研究するために、以下の 2 項目を目的とした。

1. プラズマと相互作用する液中における溶媒和電子の反応性を調べるための新たな実験手法を開発する。

2. プラズマと相互作用する水の気液界面近傍に生成される水和電子を検出する新たな実験手法を開発する。

1 は、パルスレーザーを用いて液中に溶媒和電子をインパルス的に生成して、その密度の時間変化を追跡するポンプ・プローブ法を、プラズマと相互作用する液中において実現する。1.2 節および 1.3 節で述べたが、溶媒和電子はプラズマ・液体相互作用において重要な活性種であるにも関わらず、実際に観測したという報告も極めて少なく、反応を追跡した事例は皆無である。ポンプ・プローブ法から得られた密度変化から反応周波数を求められることから、反応性を実験的に調べることができる。

2 は、レーザー光を溶媒和電子に照射すると溶媒和電子が脱溶媒和して自由電子が放出されるレーザー誘起脱溶媒和を用いて、プラズマと相互作用する水の気液界面近傍に生成された水和電子を検出する技術を実現する。詳細は後述するが、研究で採用したポンプ・プローブ法は溶媒和電子の検出に光吸収を使用していたため、本来知りたい液相側界面近傍層の溶媒和電子の反応を知ることができなかった。また、1.3 節で述べたように、溶媒和電子は気液界面近傍層において「部分溶媒和電子」と呼ばれる不安定な活性種になる可能性がある。レーザー誘起脱溶媒和は気液界面近傍層に選択性のある分光法であり、界面近傍に存在する溶媒和電子を選択的に活性種を検出できる。

1.2 節で述べたように、プラズマからイオン、電子、ラジカルなど化学反応性の高い粒子が降り注ぐ液相側気液界面近傍層の診断は、プラズマ液体相互作用の研究において不可欠であるにもかかわらず、診断技術の欠如から、これまでほとんど手が付けられてこなかった背景がある。本研究において上記 2 項目の目的を達成し、これまで困難であった溶媒和電子の診断技術が確立することで、この状況に風穴を開けることができると期待している。加えて、1.3 節で述べたように、プラズマとの相互作用で発生した水和電子は、気液界面近傍に生成されることから、水和に必要な水分子の数が不足し、完全に水和状態に至らない「部分水和電子」になる可能性がある。上記 2 項目の目的を遂行する過程で、「部分水和電子」の存在を示唆するような異常性が感知できれば、存在自体が議論の対象になっている物理化学の分野において一石を投じることができる。

1.5　本論文の構成

第 1 章では、非平衡大気圧プラズマの生成技術の進展およびプラズマ・液体相互作用の体系的理解の現状について述べ、プラズマと相互作用する液中の短寿命活性種に関する研究の現状および課題について言及した。これをふまえて、溶媒和電子に関する研究の重要性について述べ、本研究の目的および意義について述べた。

第 2 章では、放射線化学などの分野で水和電子を生成する光化学反応として使用されている CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を採用することで、プラズマと相互作用する液中における溶媒和電子の反応性を調べることができる実験手法を初めて確立したことについて述べる。特に、低ガス圧プラズマと相互作用するイオン液体中の溶媒和電子の反応周波数について述べる。加えて、プラズマパラメーターを調べるラングミュアプローブ測定および、プラズマ照射中のイオン液体の化学的変化を調べるための可視紫外吸収分光測定も行った。これらの実験結果も加えることで、溶媒和電子の反応性がどのように変わるのか、どのようにして変わるのか考察する。

第 3 章では、第 2 章で確立した溶媒和電子の反応性を調べる実験手法を、新規プラズマ応用において特に重要な大気圧プラズマと水が相互作用する実験装置に適用した実験の結果を述べる。この結果を先行研究のプラズマを照射した液体の吸収分光から得られている生成物の種類および生成量と比較し、溶媒和電子のと主に反応する化学種について考察する。また、溶媒和電子をプローブとして用いることにより液相側界面近傍層の化学反応性を高空間分解能で計測する可能性について論じる。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章とは異なる実験方法として、レーザー誘起脱溶媒和を利用して、プラズマ誘起の水和電子を検出した実験の結果を述べる。まず、液体電極ヘリウム大気圧直流グロー放電において、液体陰極に対してレーザー光を照射した際に一時的に増加する放電電流がレーザー誘起脱溶媒和によるものか論じる。次に、照射するレーザー光の光子エネルギーに対する放電電流増加の依存性とモンテカルロシミュレーションの結果から、この実験系において水和電子がどの様な密度分布を持つかについて議論する。加えて、放電電流増加と光子エネルギーの間の関係の異常性にもとづき、「部分水和電子」の存在に関する議論も行いたい。

第 5 章は、レーザー誘起脱溶媒和で、低ガス圧プラズマと相互作用する水ジェットに生成された水和電子を検出した実験の結果を述べる。詳細については後述するが、低ガス圧プラズマと水ジェットを相互作用させる装置を用いることにより、プラズマと水の間の電位差を自由にコントロールすることができる。この特徴を利用して、水ジェットに照射される荷電粒子種（イオン、電子）を制御した実験の結果について述べる。

最後に第 6 章では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の課題及び展望を述べる。

第2章　低ガス圧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周波数

2.1　はじめに

本章では、プラズマが相互作用した液中において溶媒和電子が反応する様子を観察するために、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を採用した実験について述べる。パルスレーザーでインパルス的に発生させた溶媒和電子の密度を光吸収で時間追跡することで、反応周波数を求め反応性を評価することができる。この実験手法を用いて、低ガス圧プラズマを照射したイオン液体における溶媒和電子の反応周波数を求めた。加えて、プラズマパラメーターを調べるラングミュアプローブ測定および、プラズマ照射中のイオン液体の化学的変化を調べるための可視紫外吸収分光測定も行った。これらの実験結果も加えることで、溶媒和電子の反応周波数が変化する原因について考察する。なお、ポンプ・プローブ法を大気圧プラズマと水の相互作用環境において適用した実験結果は第 3 章において述べる。

2.2　実験方法

2.2.1　プラズマ発生装置およびプラズマパラメーターの測定方法

図 2.1 に本章で用いるプラズマ発生装置の概略を示す。直径およそ 19 cm のステンレス製の円筒真空容器をプラズマチャンバーとして用いた。チェンバーには、マスフローコントローラーを介して、アルゴン、酸素および窒素を流した。ガス圧は 5-30 mTorr に調整した。さらに、チャンバー上部に 1/4 インチの銅管を直径 11-12 cm の環状にした内部アンテナを設置し、マッチングボックスを介して 13.56 MHz の高周波を印加し、誘導結合プラズマ（ICP）を生成した。放電電力は 20-320 W である。

また、生成したプラズマの各種パラメーターはラングミュアプローブで測定した。図 2.1 のプラズマ発生装置にラングミュアプローブの模式図も併記した。直径 0.75 mm、長さ 6.5 mm のタングステン製の円筒プローブをプラズマチャンバー内部に挿入し、回路図のように電源と電流測定用のシャント抵抗を配置し、電源電圧を掃引した。シャント抵抗は 50 Ω および 100 Ω のいずれかをプローブ電流に応じて使用した。掃引した電源電圧とシャント抵抗の両端電圧をそれぞれメモリーハイコーダー（HIOKI 8808）で測定し、各種プラズマにおいて電圧電流特性を得た。得られた電圧電流特性から各種パラメーターを算出した。

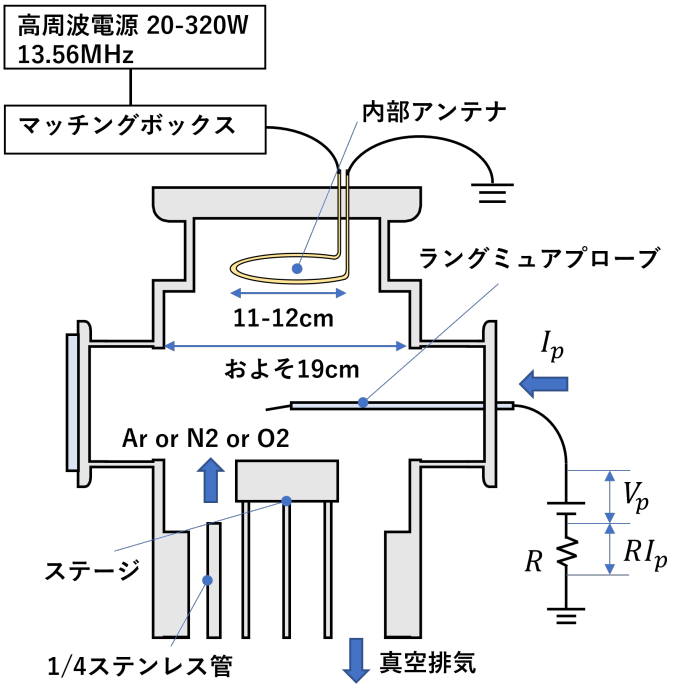


図 2.1: 本章において使用するプラズマチャンバーとラングミュアプローブの概略。

2.2.2 試料の調製

2.2.1 節で述べた低ガス圧プラズマとイオン液体を相互作用させる。イオン液体は、蒸気圧がほとんどないため、低ガス圧プラズマと相互作用させることができる。イオン液体には、トリメチルプロピルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミド（Trimethylpropylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide: TMPA-TFSI）を使用した。構造式を図 2.2 に、諸物性を表 2.1 に示す [36]。

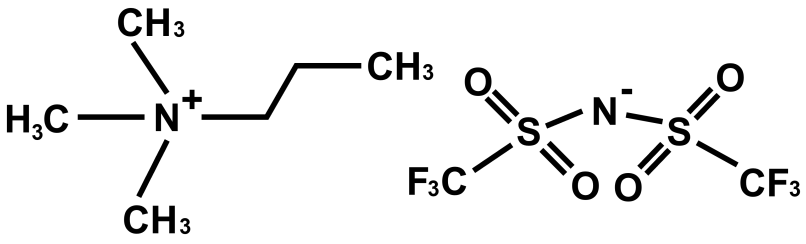


図 2.2: イオン液体：トリメチルプロピルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミド（Trimethylpropylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide: TMPA-TFSI）の構造式。

表 2.1: イオン液体：トリメチルプロピルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミドの諸物性 [36]。

融点 (°C)	比重 (g/cm^3)	密度 (mol/dm^3)	粘性係数 (mPa·s)	伝導率 (mS/cm)	モル伝導率 ($S \cdot cm^2/mol$)
17	1.44	3.75	72	3.3	0.88

構造式を見てわかるように、TMPA-TFSI はアンモニウム系カチオンを持つイオン液体である。先行のパルスラジオリシスの研究から [29,37]、イミダゾーム系およびピリジウム系などの芳香族カチオンの環状構造部は電子捕捉性が高く、これらのカチオンを持つイオン液体において、溶媒和電子は生成されない。一方で、環状構造をもたないアンモニウム系カチオンのイオン液体は、カチオンが電子に配向し、溶媒和電子が生成される [29,37]。

実験では 2.2.3 節で述べる CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を用いるため、イオン液体 TMPA-TFSI（関東化学）にあらかじめヨウ化カリウム KI（和光純薬工業）が 0.5-1.0 mM 溶解した試料を用意した。実験の直前で、開栓した保存容器ごと試料を真空容器にいれ、およそ 10 $^{-5}$Torr 程度の環境下で真空脱気を行った。脱気の際は溶存ガスおよび水分等の発泡を促すために液中に小径のガラス片を入れておいた。なお真空脱気の時間はおよそ 30-60 分程度で、イオン液体内部からの発泡がみられなくなるのを確認してから実験に用いた。

2.2.3 溶媒和電子の生成と検出

第 2.1 章で述べた通り、液中における溶媒和電子の生成・検出手法には Charge Transfer to Solvent（CTTS）と呼ばれる遷移を利用したポンプ・プローブ法を採用した。一般に、ポンプ・プローブ法では、2 つの光 (あるいは粒子線) を計測対象に照射する。このうち 1 つ (ポンプ光) は、パルス的に照射して、計測対象に一次的な変化を起こし、もう 1 つの光 (プローブ光) でその変化を測定する。本研究では、溶媒和電子の反応性を調べるために、パルス発振させた色素レーザー光（ポンプ光）で CTTS 遷移を引き起こし、生成された溶媒和電子の密度の過渡変化を光吸収 (プローブ光) で計測する。

CTTS 遷移とは電荷移動遷移の一種で、ハロゲン化物イオン（F^-、Cl^-、Br^-、I^-）や擬ハロゲン化物イオン（OH^-、SH^-、CNS^-、$\cdots$）が極性溶媒に溶解している際に起こる現象である [38]。図 2.3 に、ヨウ化物負イオン I^- における CTTS 遷移のエネルギーダイアグラムを示した。極性溶媒中で溶媒和した負イオンが液体分子と電荷移動錯体を形成されると、CTTS 帯と呼ばれるエネルギーバンドが形成される。光子を吸収して、この錯体が CTTS 帯に励起されると、負イオンは配向している溶媒分子に対して電子を一時的に供与 (電価移動) し、その後緩和の過程で溶媒和電子が生成される。なお、CTTS 遷移は、負イオンと液体分子で構成される錯体の励起によって引き起こされるため、CTTS 遷移のレートが最大となる励起波長は負イオン種と液体分子種の組み合わせで決まる。一般に、負イオンがヨウ化物イオン I^- の場合およそ 220-270 nm 付近になる [39] が、本研究で使用する KI の TMPA-TFSI 溶液における CTTS 帯のピークは 225 nm であることが知られている [29,30]。参考までに、図 2.4 に、イオン液体 TMPA-TFSI 中のヨウ化物イオン I^- の吸収スペクトルを示す。また、溶媒和電子が光吸収する波長帯も液体分子の種類によっ

て変化する [39]。図 2.5 に文献 [30] から引用した様々なイオン液体における溶媒和電子の吸収スペクトルを示した。本実験で用いる TMPA-TFSI 中の溶媒和電子は 1000-1100 nm がピークで幅の広い光吸収帯をもつことが知られている [29,30]。

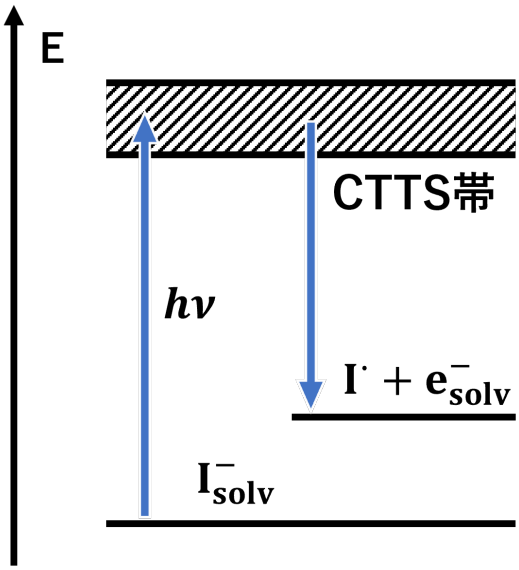


図 2.3: 極性溶媒に溶解したヨウ化物負イオン I^- が光励起によって CTTS 帯へ励起され溶媒和電子を生成するまでの過程を示したエネルギーダイアグラム。

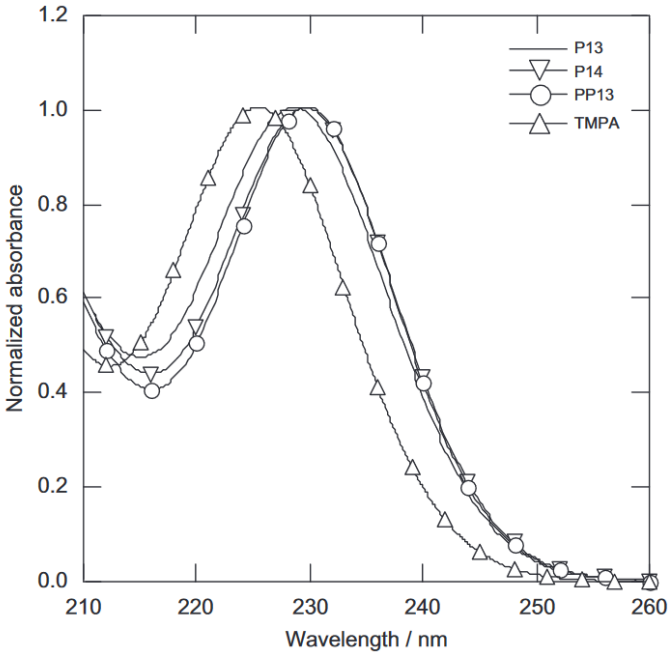


図 2.4: 様々なイオン液体中におけるヨウ化物負イオン I^- の吸収スペクトル。文献 [30] から引用した。

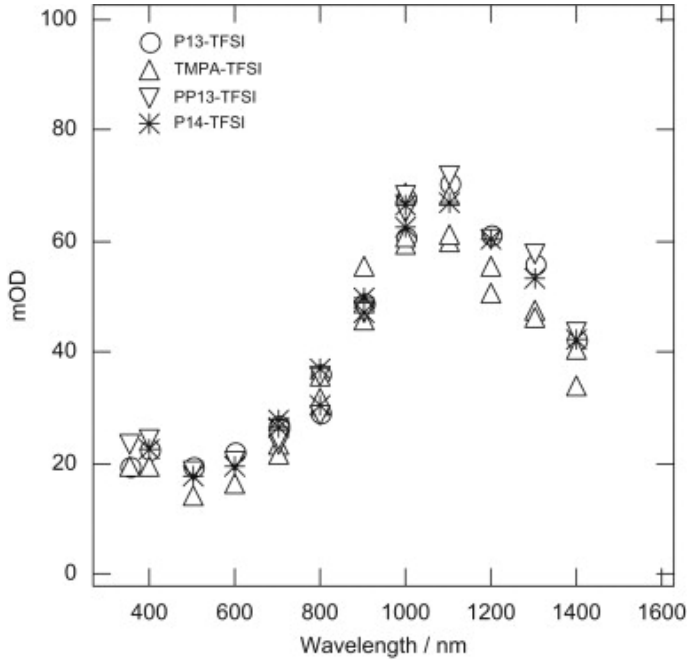


図 2.5: 様々なイオン液体における溶媒和電子の吸収スペクトル。文献 [30] から引用した。

実験の配置図は、図 2.6 に示す。図 2.6(a) は光源にキセノンアークランプを用いた場合の光学配置、図 2.6(b) は光源に CW 発振の半導体レーザーを用いた場合の光学配置、図 2.6(c) はプラズマチャンバー内部の配置である。図 2.6(c) に示すように、KI を溶解させた TMPA-TFSI 溶液を 10×10 ×40 mm の石英セルに入れ、プラズマチャンバー内部に設置されたステンレス製ステージに設置した。ダイクロイックミラーを用いて同軸に重ねたポンプ光およびプローブ光を石英セルに入射した。ポンプ光には、Nd:YAG レーザーの 3 倍高調波で励起した色素レーザー (Sirah Lasertechnik 製: Cobra-Strech) 光を用いた。波長は 225 nm で、パルス幅は 8 ns であった。プローブ光には、図 2.6(a) に示すキセノンアークランプ光（浜松ホトニクス製)、または図 2.6(b) に示す波長を 1080 nm に調整した半導体レーザー光（TOPTICA 製）のいずれかを用いた。石英セルおよびプラズマを透過させたポンプ光とプローブ光は、真空チャンバーの窓ガラス (パイレックスガラス) を用いて、プローブ光のみ透過させた。プローブ光の光源にキセノンランプを用いた場合には、800 nm、900 nm、1000 nm、1100 nm、1200 nm および 1300 nm の干渉フィルターを用いて分光した。プローブ光を受光したフォトダイオードが出力した電圧をオシロスコープ（IWASU-LeCroy 製: LT342）で測定した。フォトダイオードには、Si フォトダイオード（ThorLab 製: PDA10A2）および InGaAs フォトダイオード（ThorLab 製: PDA05CF2）を用いた。なお、イオン液体の電位は浮遊電位とした。

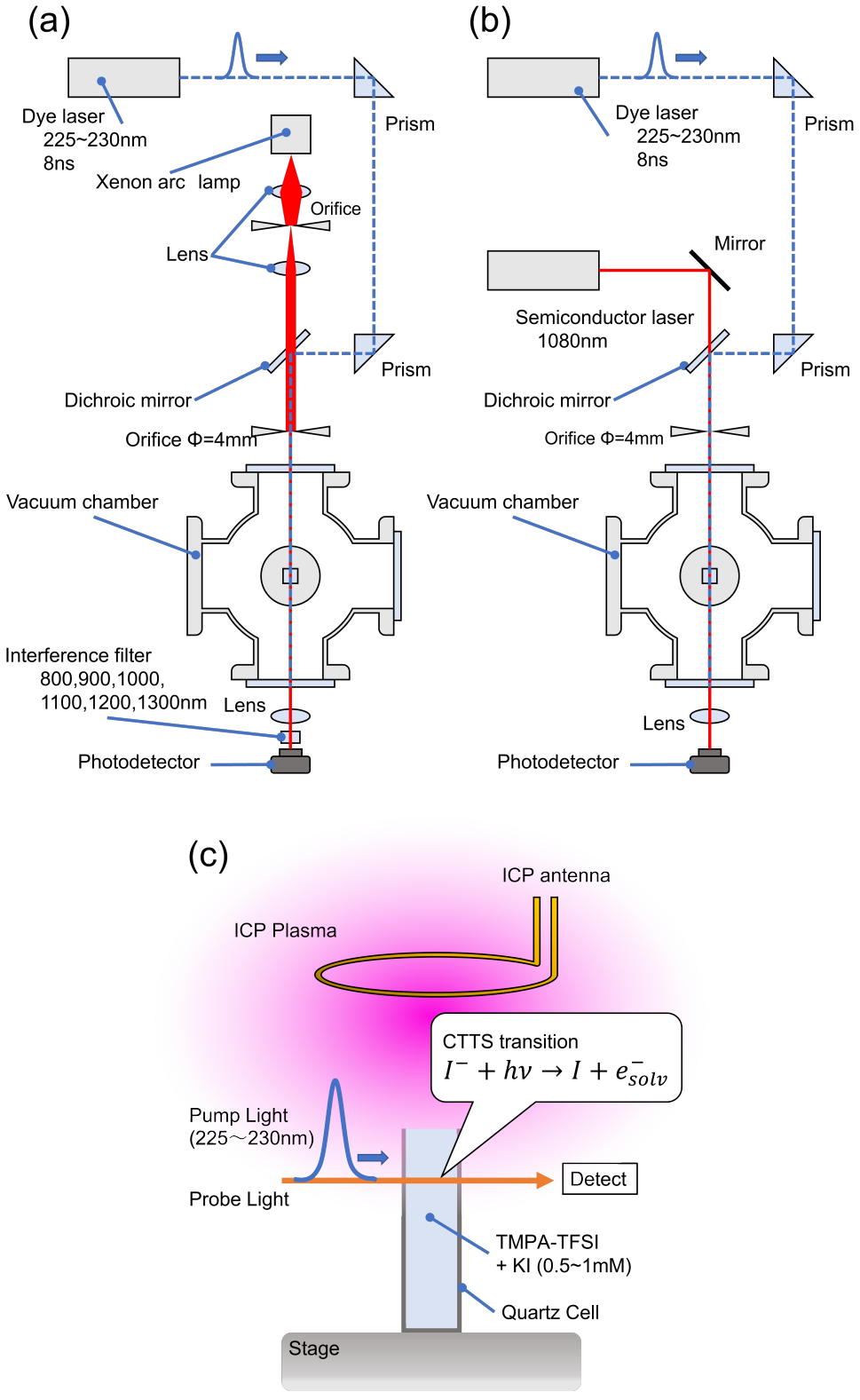


図 2.6: 実験装置および光学系の概要。(a) はプローブ光源にキセノンランプを用いた場合の実験装置。(b) はプローブ光源に CW 発振の半導体レーザーを用いた場合の実験装置。(c) はプラズマチャンバー内部の概略図。

2.2.4　可視・紫外吸収分光

2.1 節で述べた通り、プラズマ照射前後のイオン液体の変化を調べるために、可視・紫外域の吸収スペクトルを調べた。KI を溶解させた TMPA-TFSI 溶液を 2.2.3 節同様に 10×10 mm の石英セルにいれ真空容器に配置した。石英レンズを用いて、重水素ランプ光（浜松ホトニクス製: L2D2 ランプ）を石英セルに集光し、透過光を多チャンネル検出器付き分光器（オーシャンオプティクス製: USB2000）で検出した。また、参照光として用いるため、KI を溶解させた TMPA-TFSI 溶液を入れず石英セルのみ配置した光学系での透過光も同様に検出した。重水素ランプをイオン液体に照射した時間はおよそ 10 秒であった。

2.3　実験結果

2.3.1　プラズマ密度および電子温度

ラングミュアプローブ法で観察された電圧電流特性の一例として、アルゴンプラズマにおける電圧電流特性を図 2.7 に示す。図では、アルゴンのガス圧は 1.3 Pa で、20 W の高周波電力をかけて放電している。プローブからプラズマに流れる電流方向を正とした。ラングミュアプローブの電圧電流特性は、プローブ電位によって、イオン飽和領域、電子反発領域、電子飽和領域に分けられる。プローブ電位 V_{p} が深く負に印加されている場合、プローブ表面に形成された正イオンシースにおいてプラズマ中の自由電子が追い返されるため、プローブ電流はイオン電流のみになる。このようなプローブ電位の領域をイオン飽和領域と呼ぶ。イオン飽和領域から、徐々にプローブ電位を高くしていくと、プローブ電位にしたがって指数関数的に電子電流が増加する。このため、浮遊電位から空間電位においてプローブ電流が急激に増加するような電圧電流特性が見られる。このプローブ電位領域を電子反発領域と呼ぶ。空間電位よりプローブ電位が高い領域は電子飽和領域と呼ばれ、この電位領域ではシース端に達する電子が全てプローブに捕集される。そのため、プローブの形状が平板の場合、プローブ電流が飽和する。このような電圧電流特性から、諸パラメーターの算出の方法について以下に述べる。

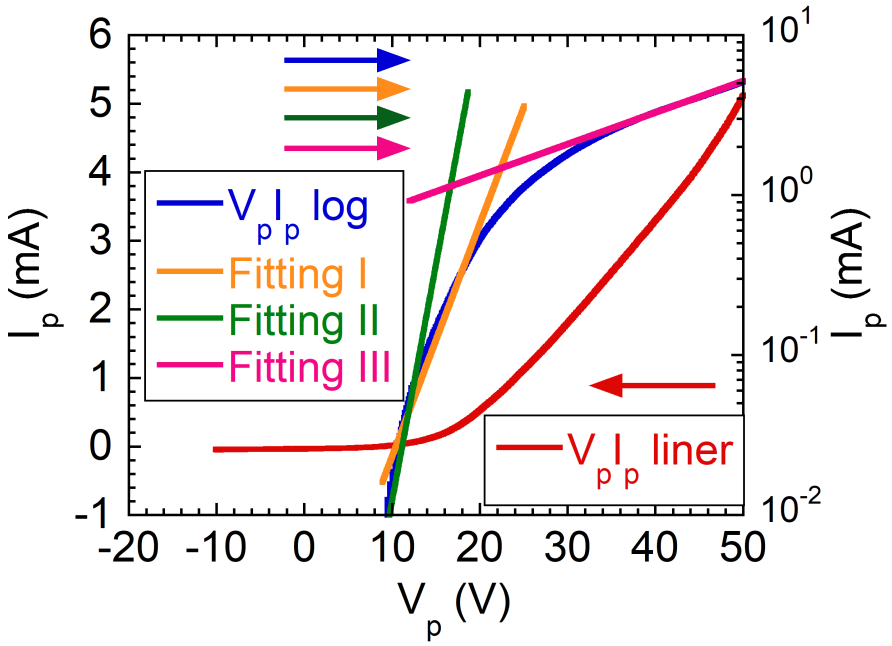


図 2.7: アルゴンのガス圧 1.3 Pa において、電力 20 W で放電を行った際にラングミュアプローブで測定した電圧電流特性。縦軸の第 1 軸では線形軸を用い、第 2 軸では対数軸を用いて、それぞれプローブ電流を示している。また、同時に電子反発領域および電子飽和領域におけるフィッティングの結果も示した。電子反発領域のフィッテイングは、プローブ電位がプラズマ電位に近い領域（Fitting I）とプラズマ電位から遠い領域 (Fitting II) で部分的にフィッテングした。

I．電子温度

電子温度 T_e は電子反発領域の電子電流 I_e から求めた。電子のエネルギー分布関数がマックスウェル分布に従うとき、電子反発領域の電子電流 $I_e(V_p)$（プローブ電位 V_p の関数）は次のように表すことができる。

$$I_e(V_p) = eN_eS_p\sqrt{\frac{k_BT_e}{2\pi m}}\exp\left(-\frac{e(V_s - V_p)}{k_BT_e}\right) \tag{2.1}$$

ここで、e は電子の電荷、m は電子の質量、k_B はボルツマン定数、S_p はプローブ面積、V_s は空間電位（プラズマポテンシャル）である。(2.1) 式の両辺の常用対数をとり、プローブ電位 V_p で微分した式は以下のようになる。

$$\frac{d(\log_{10} I_e)}{dV_p} = \frac{e}{k_BT_e}\log_{10}\epsilon \tag{2.2}$$

ここで ϵ は自然対数の底である。(2.2) 式から、電子反発領域におけるプローブ電流をプローブ電位の関数として片対数表示すると、その傾き電子温度 T_e を求めることができる。

II．空間電位および電子飽和電流

図 2.7 に示すように、プローブ電位 V_p に対してプローブ電流 I_p が増加する結果が得られた。これは、本実験で用いたプローブ形状が円筒であったためであると考えられる。電

子飽和領域においては、プローブ周囲にはシースと呼ばれる境界層が形成されるが、シースの厚さは印加電圧 V_p の増加につれて厚くなる。円筒型のプローブでは、シース厚が増加するとシースの表面積が増加する。プラズマから電子を捕集するのはシースの表面であるため、電子飽和領域のプローブ電流 I_p はプローブ電位に対して増加する。そのため、空間電位 V_s および電子飽和電流 I_es は、それぞれ電子飽和領域と電子反発領域において図に示したように引いた 2 つの接線の交点におけるプローブ電位およびプローブ電位から求めた。図 2.7 では、電子反発領域の電圧電流特性が指数関数で近似できないことから、プローブ電位がプラズマ電位に近い領域（Fitting I）とプラズマ電位から遠い領域 (Fitting II) の電圧電流特性を部分的に指数関数でフィッティングした。フィッティングから求められた電子温度は、Fitting I のとき 2.9 eV であり、Fitting II のとき 1.4 eV であった。

Ⅲ．電子密度

プローブ電位が空間電位と等しい場合（$V_\mathrm{p} = V_\mathrm{s}$）、プローブ電流は（$I_\mathrm{p} = I_\mathrm{es}$）は、(2.1) 式から以下のようになる。

$$I_\mathrm{es} = eN_\mathrm{e}S_\mathrm{p}\sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{e}}{2\pi m}} \tag{2.3}$$

I および Ⅱ で求めた電子温度 T_e、電子飽和電流 I_es を (2.3) 式に代入して、電子密度を求めた。図 2.7 において、求められた電子密度は、Fitting I のとき 2.1×10^9 cm^{-3}、Fitting II のとき 2.3×10^9 cm^{-3} であった。

Ⅳ．イオン飽和電流

イオン飽和電流 I_+ は、プローブ電位 V_p に対して増加した。増加の理由は、Ⅱ と同様で、シース厚の増加であると考えられる。そこで、イオン飽和電流は、イオン飽和領域における電圧電流特性を外挿した直線が $V_\mathrm{p} = 0$ を通るときのプローブ電流 I_p から求めることとした。

以上、I、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ のようにして求めた電子温度、空間電位、電子密度およびイオン飽和電流を図 2.8-図 2.16 に示した。図 2.8 および図 2.10 には、図 2.7 の Fitting I から求めた電子温度および電子密度をプロットした。なお、酸素プラズマについては、掃引した電圧電流特性が電子反発領域および電子飽和領域において、ヒステリシスな特性を持っていた。電子温度、空間電位および電子密度を求めることが困難であったため、図 2.16 でイオン飽和電流のみ示した。

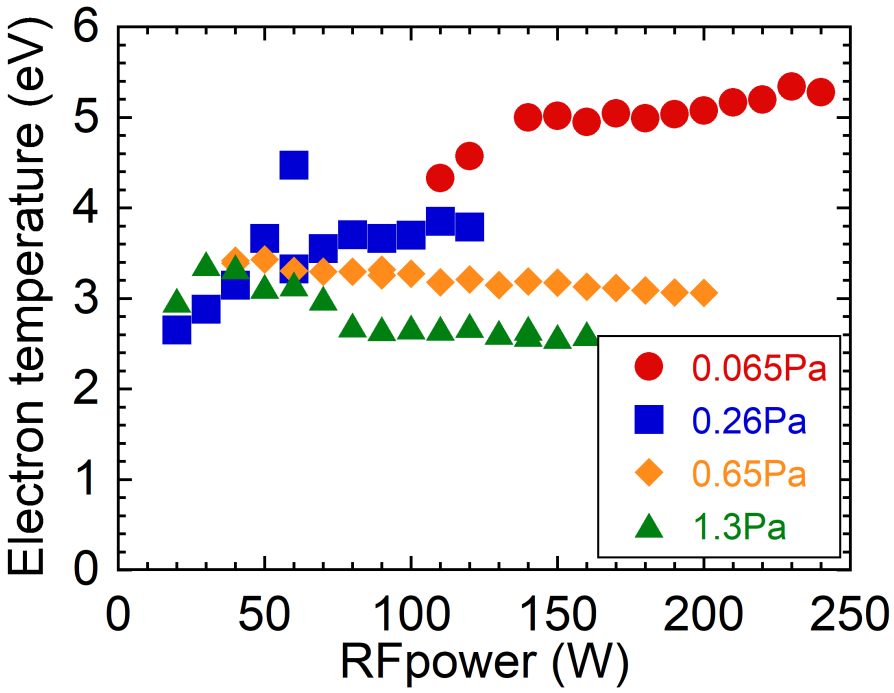


図 2.8: 様々なガス圧において生成したアルゴンプラズマの電子温度の高周波電力に対する依存性。

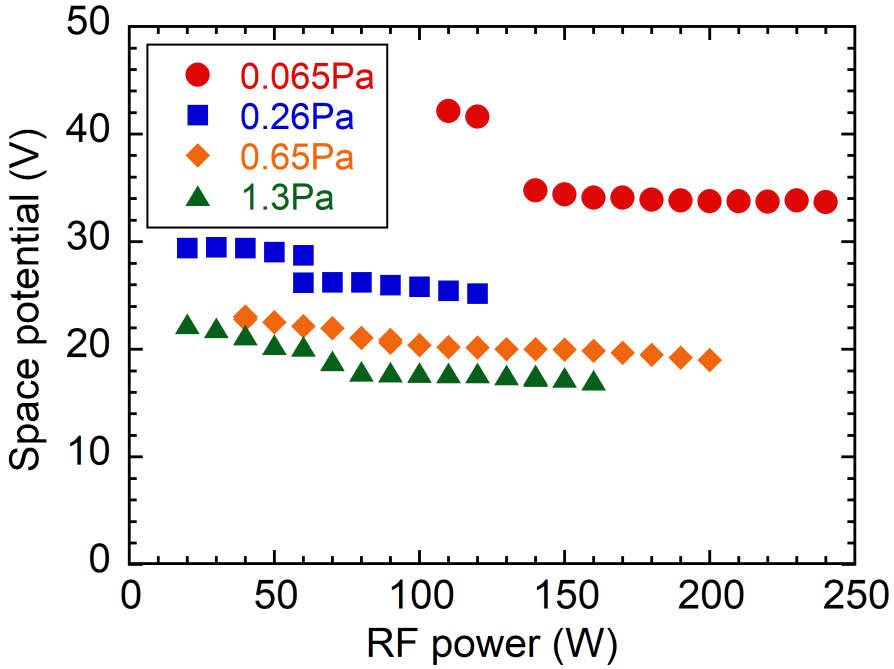


図 2.9: 様々なガス圧において生成したアルゴンプラズマの空間電位の高周波電力に対する依存性。

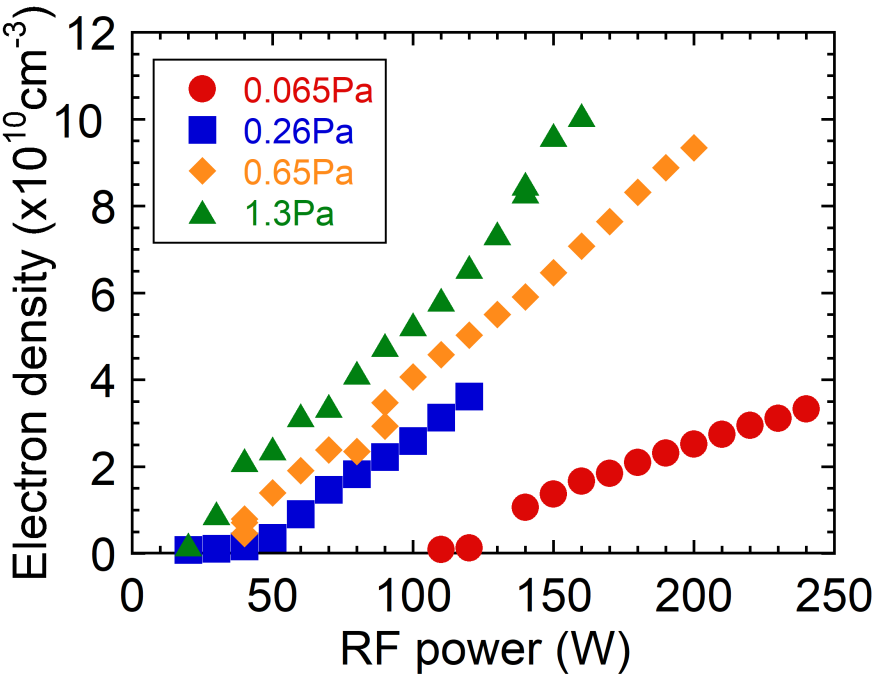


図 2.10: 様々なガス圧において生成したアルゴンプラズマの電子密度の高周波電力に対する依存性。

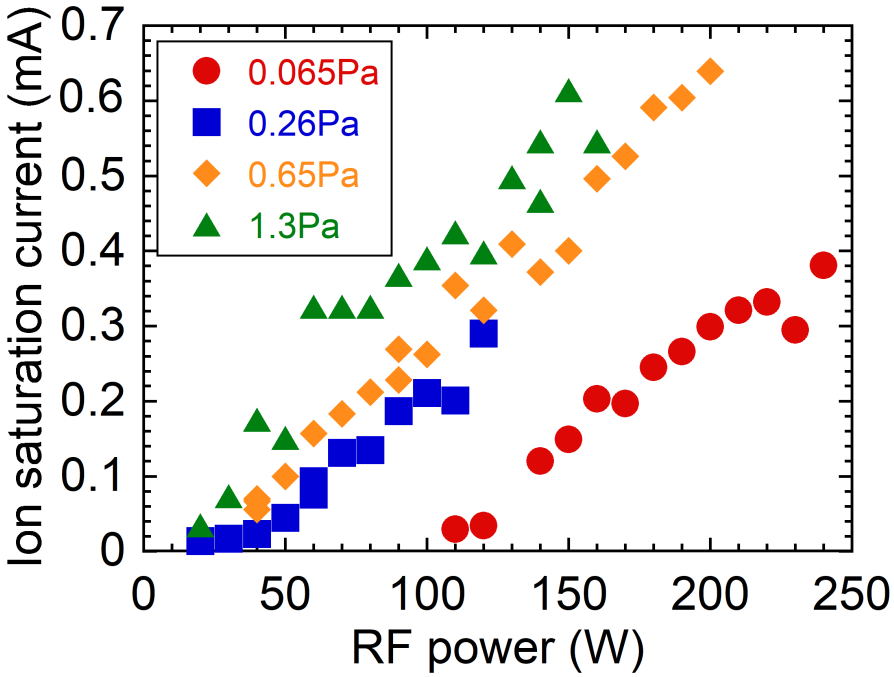


図 2.11: 様々なガス圧において生成したアルゴンプラズマのイオン飽和電流の高周波電力に対する依存性。

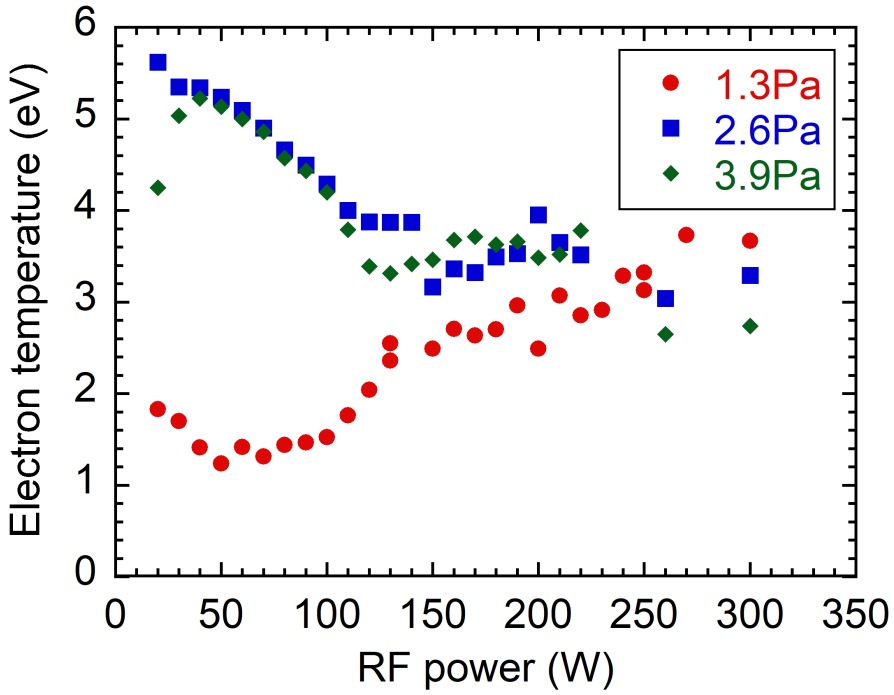


図 2.12: 様々なガス圧において生成した窒素プラズマの電子温度の高周波電力に対する依存性。

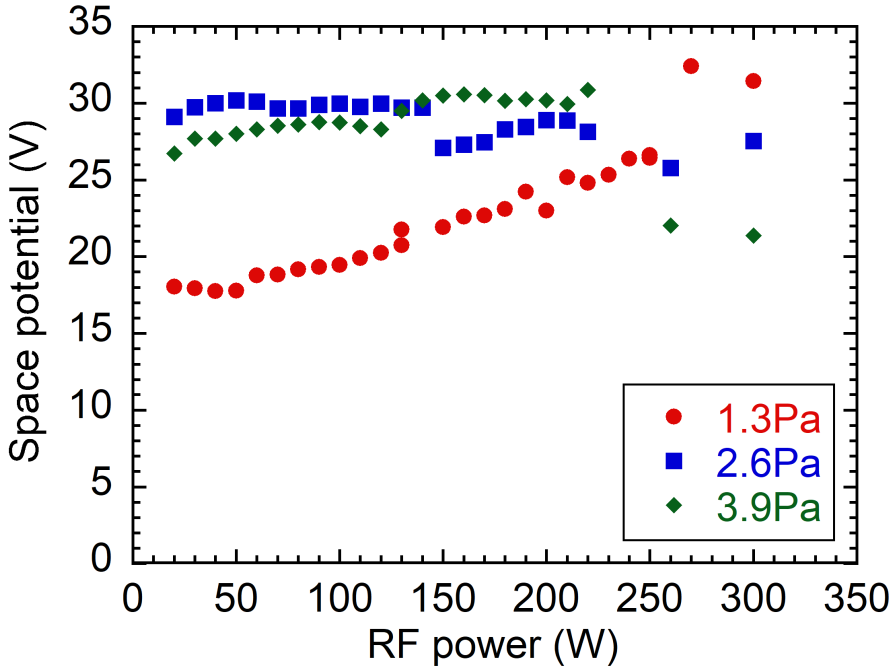


図 2.13: 様々なガス圧において生成した窒素プラズマの空間電位の高周波電力に対する依存性。

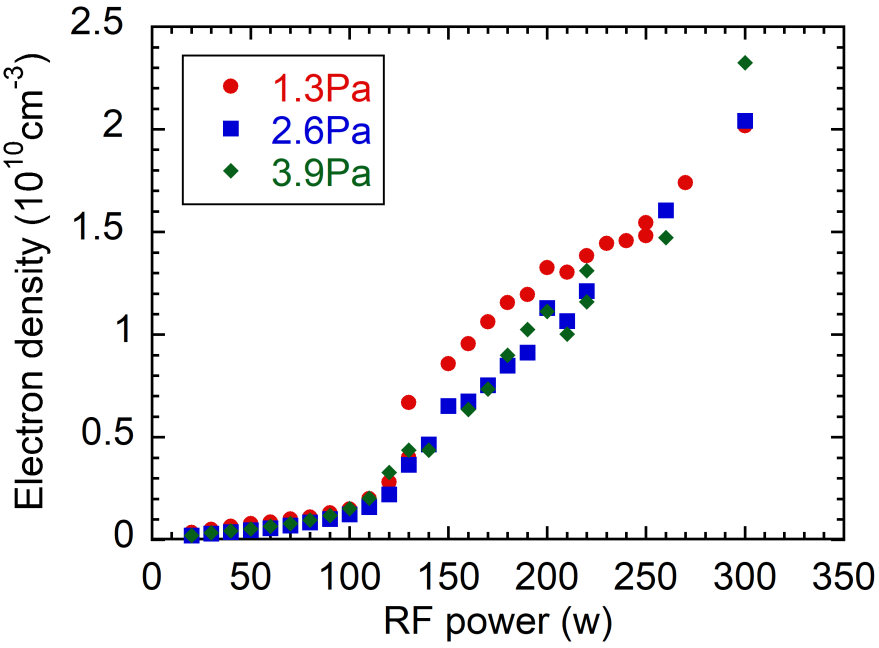


図 2.14: 様々なガス圧において生成した窒素プラズマの電子密度の高周波電力に対する依存性。

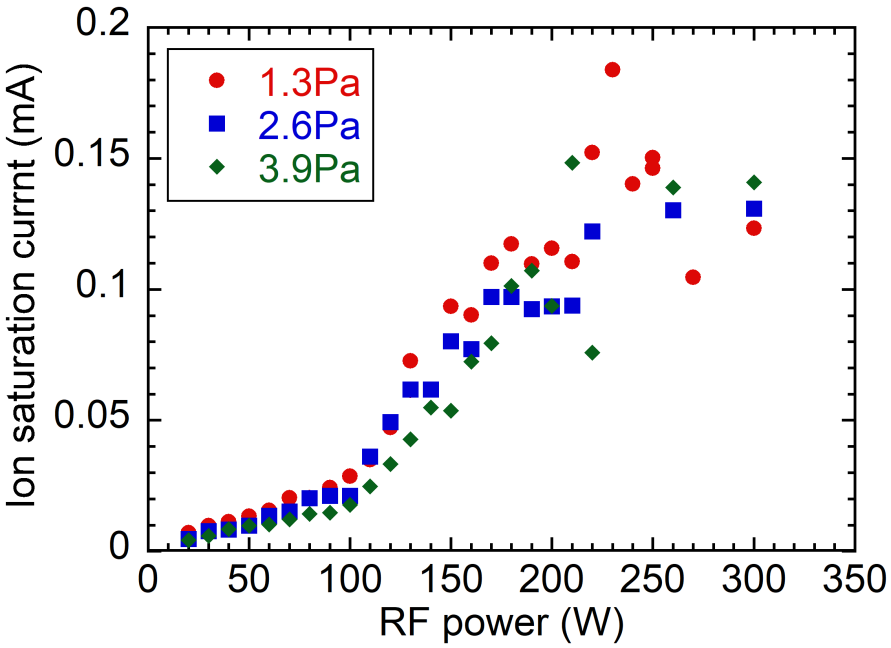


図 2.15: 様々なガス圧において生成した窒素プラズマのイオン飽和電流の高周波電力に対する依存性。

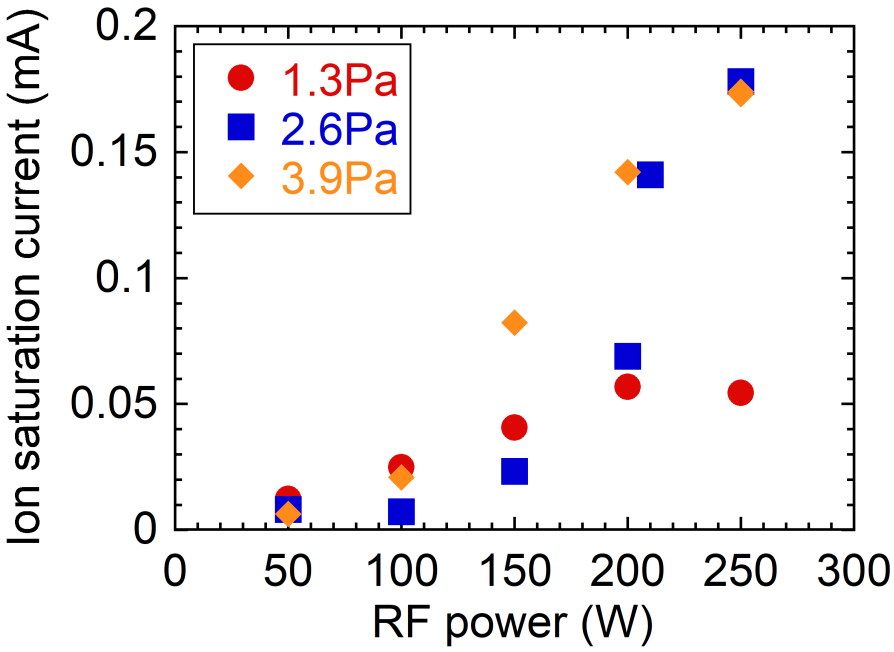


図 2.16: 様々なガス圧において生成した酸素プラズマのイオン飽和電流の高周波電力に対する依存性。

2.3.2 溶媒和電子の過渡吸収波形

本節では、2.2.3 節において示した実験装置および実験方法で得られたプローブ光強度の時間的変化について述べ、プローブ光強度の時間変化が溶媒和電子の光吸収に起因するものであることを示し、プローブ光強度の波形から溶媒和電子の反応性を評価する。図 2.17 にプローブ光強度の一例を示した。プラズマは照射していない。ポンプ光は 0 ns で入射されており、ポンプ光が入射した時刻においてプローブ光強度はステップ的に減少した。(2.4) 式のようにポンプ光入射前のプローブ光強度 $\bar{I}$ とポンプ光入射後のプローブ光強度 $I(t)$ の比の常用対数を吸光度と定義した。ただし、t は時間である。

$$A(t) = -\log_{10}\frac{I(t)}{\bar{I}} \tag{2.4}$$

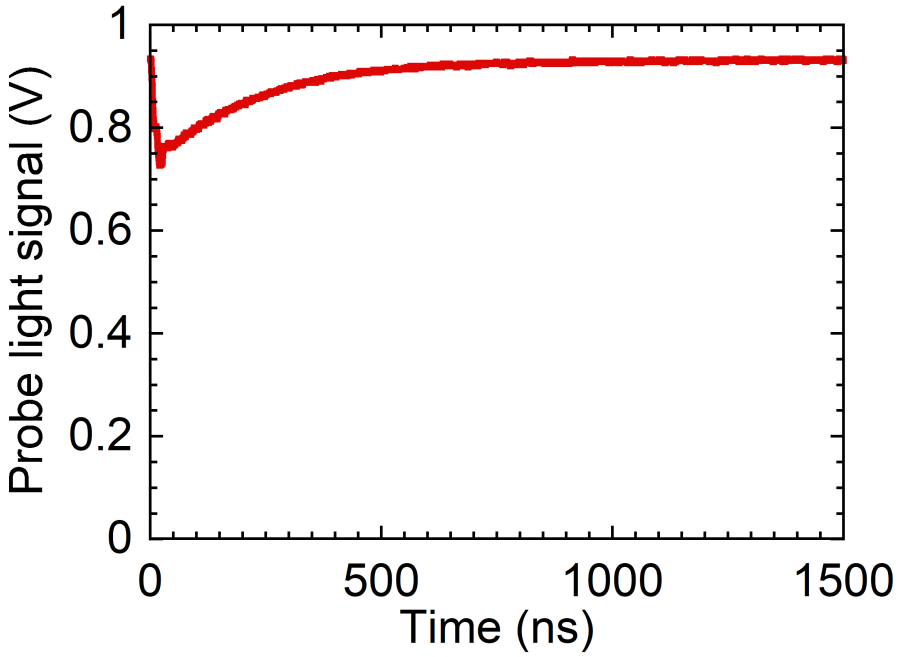


図 2.17: 2.2.3 節で述べた実験装置および実験方法によって得られたプローブ光強度の時間変化。

このようにして得られたイオン液体 TMPA-TFSI における吸光度の時間的変化 (以降過渡吸収波形と呼ぶ) を、図 2.18 および図 2.19 に示した。光源はキセノンランプを使用し、図 2.1(a) の光学配置で得た過渡吸収波形である。なお、図 2.18 に示した 800 nm、900 nm および 1000 nm の過渡吸収波形は Si フォトダイオードで検出し、図 2.19 に示した 1100 nm、1200 nm、および 1300 nm の過渡吸収波形は InGaAs フォトダイオードで検出した。図 2.19 に見られる高周波成分は、フォトダイオードのノイズである。Si フォトダイオードの受光面積は 0.8 mm^2 で、InGaAs フォトダイオードの受光面積は 0.2 mm^2 であり、InGaAs フォトダイオードは Si フォトダイオードに比べ受光面積が小さいため、S/N 比が小さくなった。これら図を見ると、900-1100 nm において吸光度が大きい。図 2.18 および図 2.19 に示した波形において、ピークから 20 ns 間の吸光度を平均しプロットしたものを図 2.20 に示す。図から得られた吸光度の波長に対する依存性は、図 2.5 で示した溶媒和電子の吸収スペクトルと一致してた。このことから、ポンプ光入射に伴うイオン液体 TMPA-TFSI の一時的な吸光度の増加は溶媒和電子の生成に起因するものであると分かった。色素レーザー光がインパルス的に入射したことにより、2.2.3 節で述べた CTTS 遷移が引き起こされ、一時的に溶媒和電子密度が大きくなり、吸光度が大きくなったと考えられる。Katoh らによると [29]、イオン液体 TMPA-TFSI 中の溶媒和電子の吸光係数は 1100 nm において、1.9×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$ 程度であり、ここからポンプ光入射直後の溶媒和電子の密度は 5.2×10^{-5} M であると推定される。

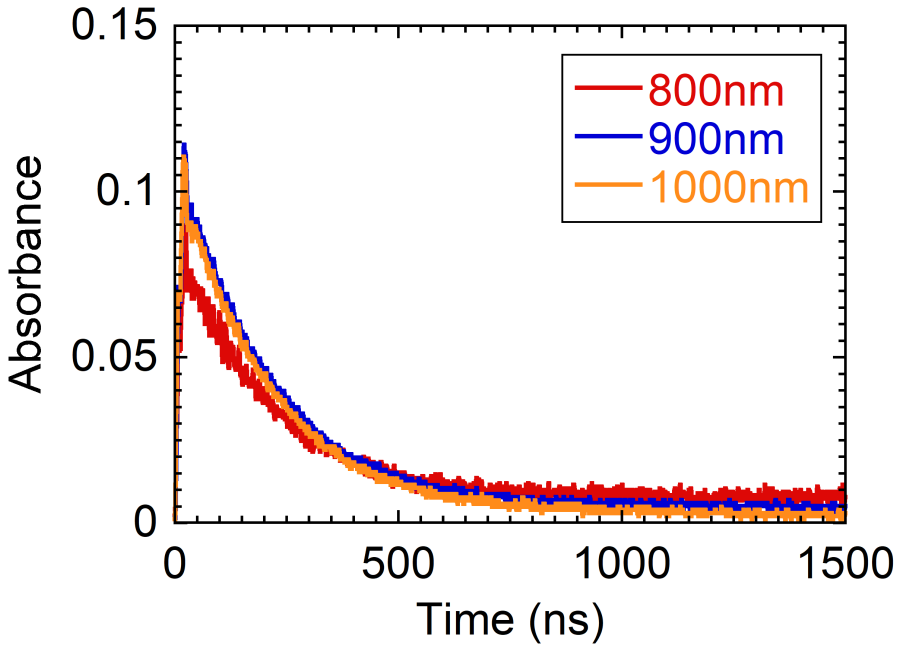


図 2.18: 800 nm、900 nm および 1000 nm における過渡吸収波形。

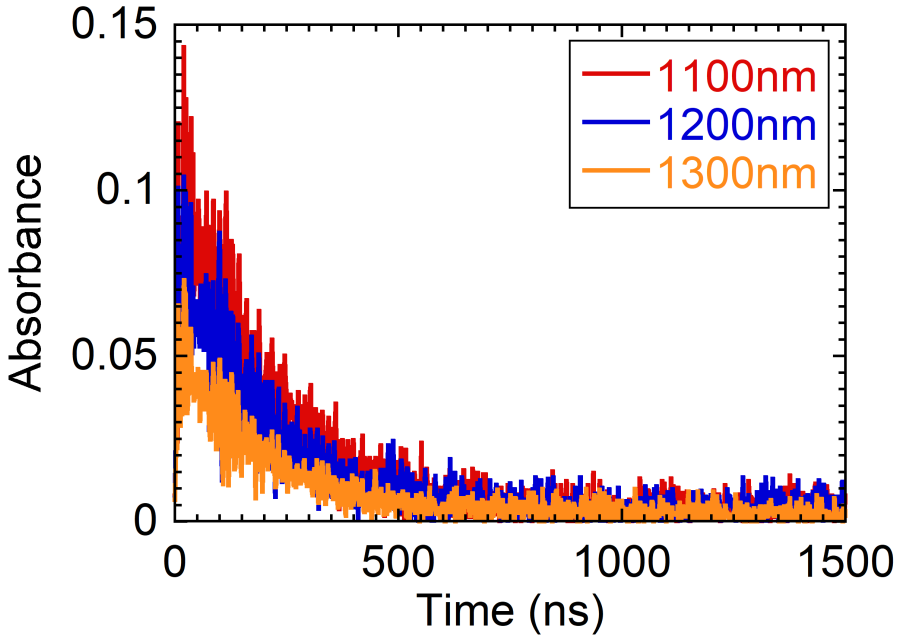


図 2.19: 1100 nm、1200 nm および 1300 nm における過渡吸収波形。

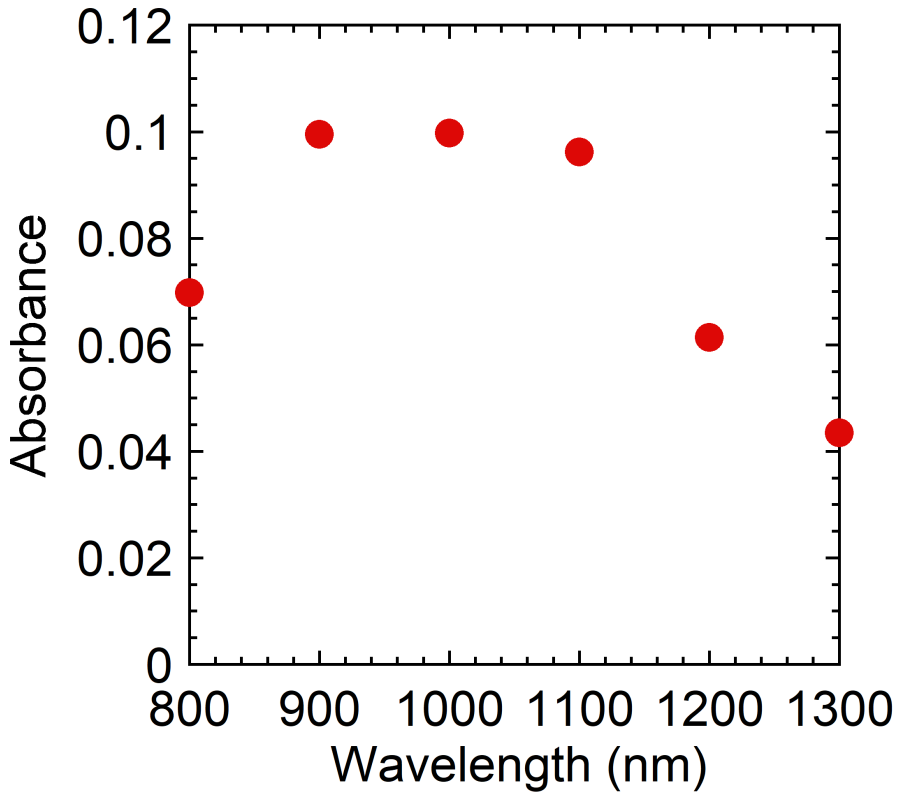


図 2.20: 図 2.18 および図 2.19 に示した過渡吸収波形のピークから直後 20 ns までの時間幅における平均吸光度の波長に対する依存性。

溶媒和電子による過渡吸収波形から溶媒和電子の反応性を評価する方法について述べる。図 2.21 は、過渡吸収波形の縦軸を片対数表示したもので、アルゴンプラズマを照射し始めてから 2 分後に計測した波形とプラズマ照射前に計測した波形を示している。図からわかるように、縦軸を対数表示すると過渡吸収波形は指数関数によって近似することができた。ランベルト・ベールの法則から、縦軸の吸光度は溶媒和電子の密度に比例するので、溶媒和電子の密度は指数関数的に減衰していることになる。このことは溶媒和電子の消失過程が一次反応であることを示している。溶媒和電子が一次反応的に減少していることが分かる。ここで、反応速度論的にポンプ光入射後における溶媒和電子の消滅過程について考える。溶媒和電子は非常に還元性の高い活性種であり、以下の式のように周囲の分子と酸化還元反応を起こす。ここで反応相手の化学種を S_i とする。

$$\begin{aligned} e^-_{solv} + S_0 &\longrightarrow S_0^- \\ e^-_{solv} + S_1 &\longrightarrow S_1^- \\ e^-_{solv} + S_2 &\longrightarrow S_2^- \\ &\vdots \end{aligned} \tag{2.5}$$

上記のように反応式を表した場合、反応速度式は次のように書ける。ここで k_i は、S_i と

溶媒和電子の間における反応速度定数である。

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{e}^-_{\mathrm{solv}}]}{\mathrm{d}t} = -\sum_{i=0} k_{\mathrm{i}}[\mathrm{S_i}][\mathrm{e}^-_{\mathrm{solv}}] \tag{2.6}$$

ここで、反応相手の S_{i} の密度が溶媒和電子の密度よりも十分に大きい場合、(2.6) 式は以下のように解ける。

$$[\mathrm{e}^-_{\mathrm{solv}}] = [\mathrm{e}^-_{\mathrm{solv}}]_{t=0} \exp(-Kt) \tag{2.7}$$

$$K = \sum_{i=0} k_{\mathrm{i}}[\mathrm{S_i}] \tag{2.8}$$

ただし、ポンプ光を照射した時刻を t=0 としており、$[\mathrm{e}^-_{\mathrm{solv}}]_{t=0}$ は t=0 における溶媒和電子の密度である。(2.8) 式の K は単位時間当たりに溶媒和電子が反応する頻度をあらわし、これを用いて溶媒和電子の反応性を評価した。本論文ではこれを反応周波数と呼ぶ。反応周波数 K は、図 2.21 のように、過渡吸収波形の減衰部分を指数関数を用いてフィッテングすることで求めることができる。片対数表示した過渡吸収波形の減衰部分の傾きが大きいほど反応周波数が大きくなり、溶媒和電子の反応性が高いと評価することができる。図 2.21 に示すように、アルゴンプラズマを 2 分間照射したイオン液体における反応周波数はプラズマを照射していないイオン液体における反応周波数より大きく、溶媒和電子に対するイオン液体の反応性が高いことが分かる。

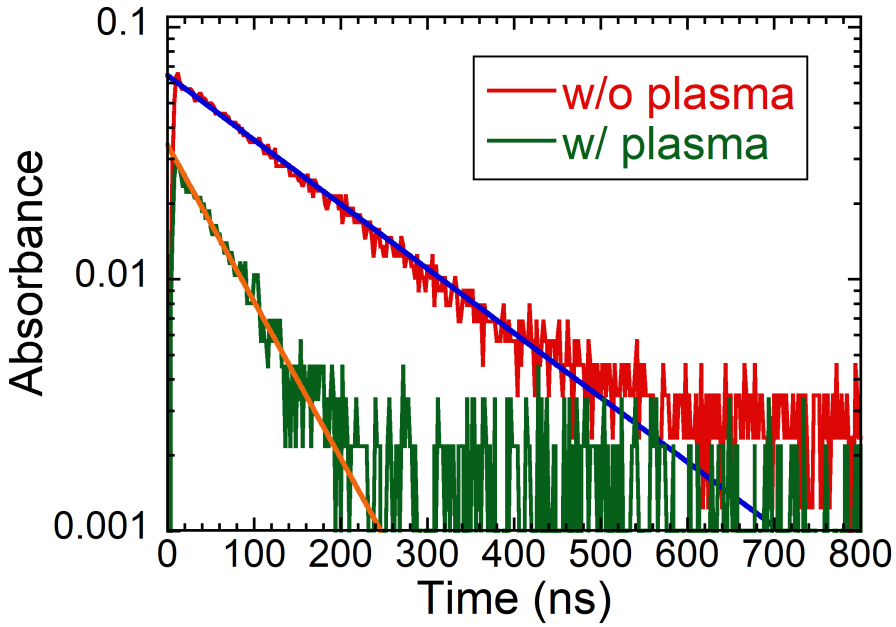


図 2.21: 1100 nm における過渡吸収波形と指数関数によるフィッティング。

2.3.3 アルゴンプラズマを照射したときの反応周波数

本節では、アルゴンプラズマを照射したイオン液体 TMPA-TFSI 中の溶媒和電子の反応性を 2.3.2 節で述べた方法で整理した結果について述べる。図 2.22 は、アルゴンプラズ

マの生成を始めて 2 分後における溶媒和電子の反応周波数が、アルゴンプラズマの電子密度と液面から測定点までの距離に対してどのように依存するか調べた。ポンプ光およびプローブ光のビーム径は ϕ=1 mm であった。アルゴンプラズマの電子密度が大きいほど、また測定位置が液面に近いほど、溶媒和電子の反応周波数が増加した。これは、イオン液体 TMPA-TFSI とアルゴンプラズマの界面で生じる何らかの反応によって、溶媒和電子に対するイオン液体の反応性が高められたと考えられる。

図 2.23 に、アルゴンプラズマを 6 分間照射した時の溶媒和電子の反応周波数の時間変化を示した。6 分間のアルゴンプラズマの照射中は溶媒和電子の反応周波数が著しく増加し、プラズマの生成を停止した後溶媒和電子の反応周波数は徐々に減少した。およそ 40-60 分後には、照射前の反応周波数である 4-6 MHz に戻った。プラズマ停止後に反応周波数が減少する時定数は、溶媒和電子と反応している化学種の寿命を反映していると考えられる。

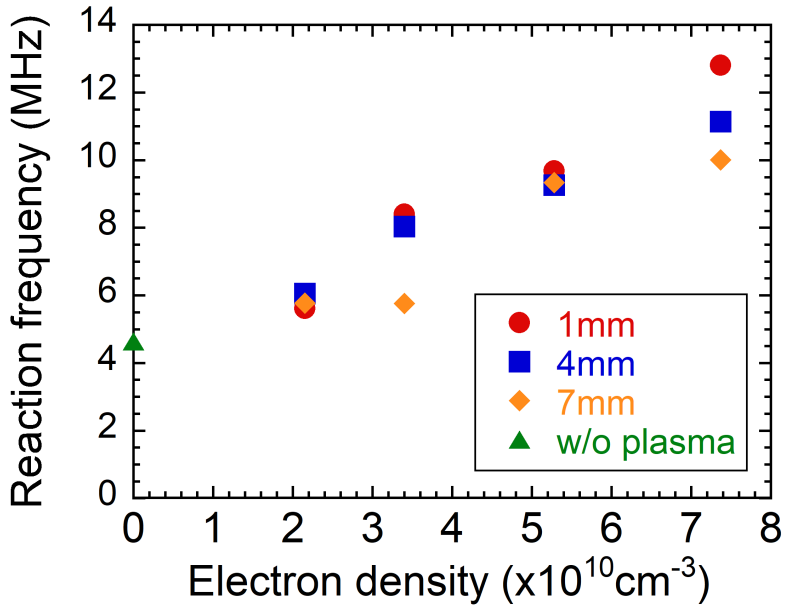


図 2.22: プラズマの電子密度およびプラズマ-液体界面からの深さで整理した溶媒和電子の反応周波数。反応周波数の計測はアルゴンプラズマを照射し始めてから 2 分後に行った。

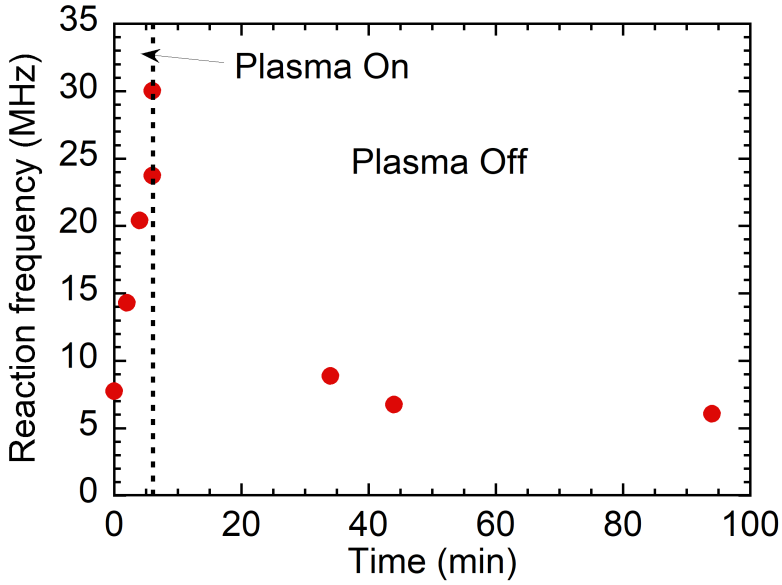


図 2.23: プラズマ生成の開始後の溶媒和電子の反応周波数の時間変化。プラズマは 6 分間生成しており、プラズマを停止した後の溶媒和電子の反応周波数も追跡した。

2.3.4 窒素プラズマおよび酸素プラズマを照射したときの反応周波数

本節では、窒素プラズマおよび酸素プラズマを照射したイオン液体 TMPA-TFSI における溶媒和電子の反応周波数を測定し、2.3.3 節で述べたアルゴンプラズマ照射の場合と比較する。図 2.24 は、窒素プラズマを照射した場合とアルゴンプラズマを照射した場合における反応周波数の比較である。横軸はプラズマの電子密度であり、窒素についてはガス圧を変えたときの結果も示している。アルゴンプラズマを照射した場合と同様に、プラズマの電子密度と溶媒和電子の反応周波数には正の相関がみられた。同じ電子密度で比較すると、窒素プラズマ照射の場合の方がアルゴンプラズマ照射の場合よりも、溶媒和電子の反応周波数が大きかった。このことは、アルゴンプラズマ照射の場合よりも、窒素プラズマ照射の場合の方が、溶媒和電子と反応する化学種の生成レートが高かったことを示している。

一方で、図 2.25 は、酸素プラズマを照射した場合とアルゴンプラズマを照射した場合で溶媒和電子の反応周波数を比較したものである。2.3.1 節で述べたように、酸素プラズマでは電子飽和領域におけるラングミュアプローブ計測が困難であったため、図 2.25 の横軸はイオン飽和電流としている。2.3.3 節のアルゴンプラズマ照射および窒素プラズマ照射の場合と同様に、酸素プラズマ照射においても、イオン飽和電流と溶媒和電子の反応周波数との間に正の相関がみられた。また、同じイオン飽和電流で比較すると、酸素プラズマを照射した場合の反応周波数は、アルゴンプラズマを照射した場合の反応周波数と同程度であった。

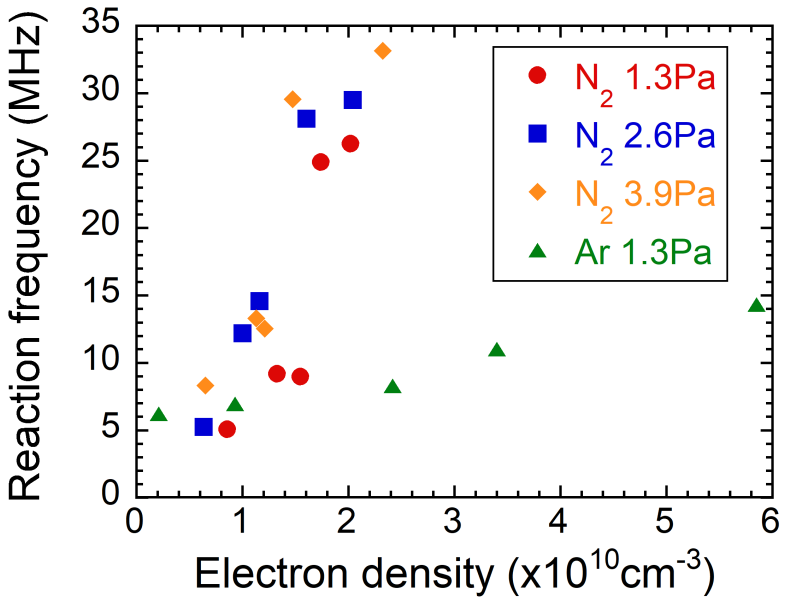


図 2.24: 窒素プラズマおよびアルゴンプラズマを 120 秒間照射したときの溶媒和電子の反応周波数の電子密度およびガス圧に対する依存性

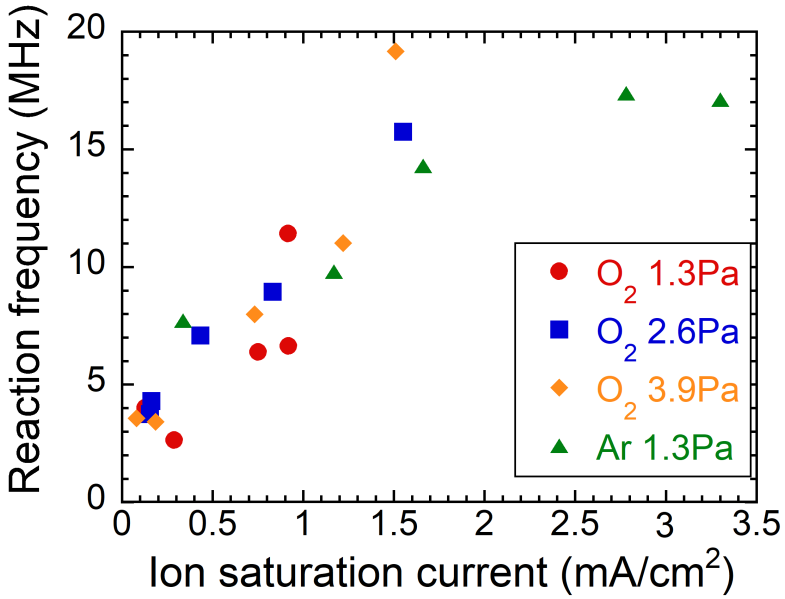


図 2.25: 酸素プラズマおよびアルゴンプラズマを 120 秒間照射したときの溶媒和電子の反応周波数のイオン飽和電流およびガス圧に対する依存性

2.3.5　イオン液体の吸収スペクトル

低ガス圧プラズマ照射によってイオン液体に生じる変化を調べるために実施した可視・紫外吸収スペクトルを示す。図 2.26、図 2.27 および図 2.28 の縦軸の吸光度は以下の式で定義した。

$$A(\lambda) = -\log_{10} \frac{I_t(\lambda)}{I_i(\lambda)} \tag{2.9}$$

ここで、$I_{\mathrm{t}}(\lambda)$ はイオン液体を透過させた場合の重水素ランプの光強度であり、$I_{\mathrm{i}}(\lambda)$ はイオン液体を透過させなかった場合の重水素ランプの光強度である。図 2.26、図 2.27 および図 2.28 では、アルゴンプラズマおよび窒素プラズマを 2 分間イオン液体に照射し、プラズマ生成前、プラズマ停止直後およびプラズマ停止後 60 分に吸光度を測定した。また、イオン液体中に生成される化学種を KI の有無で比較するために、図 2.27 ではイオン液体に KI を溶解させていない。なお、図 2.26 および図 2.27 では作動ガスにアルゴンを用いており、図 2.28 では作動ガスに窒素を用いた。表 2.2 に、以上で述べた実験条件にまとめた。なお、表中 (i)-(ix) のギリシャ数字は、図 2.26、図 2.27、図 2.28、図 2.29、図 2.30、図 2.31 および図 2.32 中にある凡例のギリシャ数字と対応している。

表 2.2: 図 2.26、図 2.27 および図 2.28 で得られたイオン液体の吸収スペクトルの計測条件。アルゴンプラズマおよび窒素プラズマは 2 分間照射した。時刻 0 分にイオン液体の吸収スペクトルを取得した後、プラズマの照射を開始した。

No.	測定時刻 (min)	ガス種	KI 溶解の有無
(i)	0	Ar	◯
(ii)	2	Ar	◯
(iii)	62	Ar	◯
(iv)	0	Ar	×
(v)	2	Ar	×
(vi)	62	Ar	×
(vii)	0	N_2	◯
(viii)	2	N_2	◯
(ix)	62	N_2	◯

まず、図 2.26(i) および図 2.28(vii) から、プラズマ未照射の KI・TMPA-TFSI 溶液には、200 nm から長波長側に向かって大きく裾を引く吸収帯と 225 nm にピークを持つ吸収帯があることが分かる。KI を添加していない場合の吸収スペクトルである図 2.27(iv) において、200 nm から長波長側に大きく裾を引く吸収帯しか見られないため、200 nm から長波長側に大きく裾を引く吸収帯はイオン液体 TMPA-TFSI 由来で、225 nm にピークを持つ吸収帯はヨウ化カリウム由来（CTTS 帯）であると考えられる。また、KI を添加した場合および添加していない場合のいずれにおいても、アルゴンプラズマ照射で溶液の吸収が大きくなる傾向がみられ、また増加した吸光度は時間とともに減少した。液中に TMPA-TFSI、K^+、I^- 以外の化学種が生成されていることが示唆される。

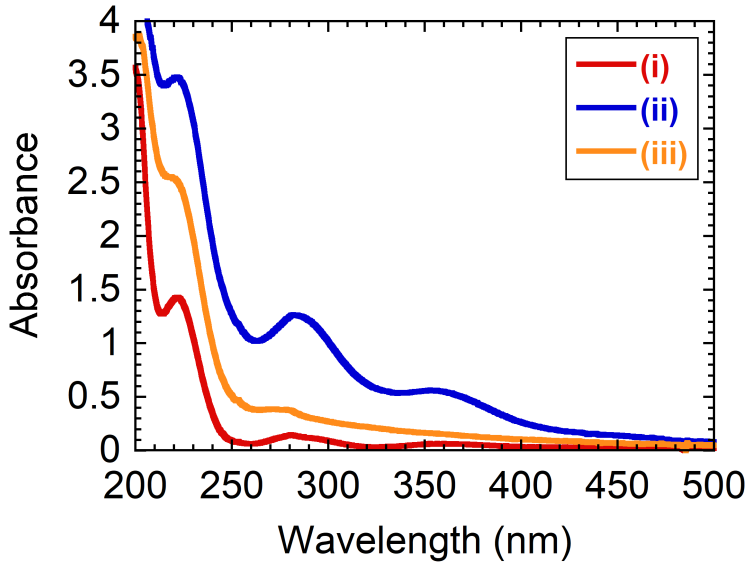


図 2.26: KI 溶解させたイオン液体 TMPA-TFSI の可視・紫外吸収スペクトル。(i) はプラズマ未照射の吸収スペクトルであり、(ii) および (iii) はアルゴンプラズマを 2 分間照射した場合の吸収スペクトルである。(ii) はアルゴンプラズマ照射直後に計測し、(iii) はアルゴンプラズマ照射を終えてからから 60 分後に計測した。表 2.2 参照。

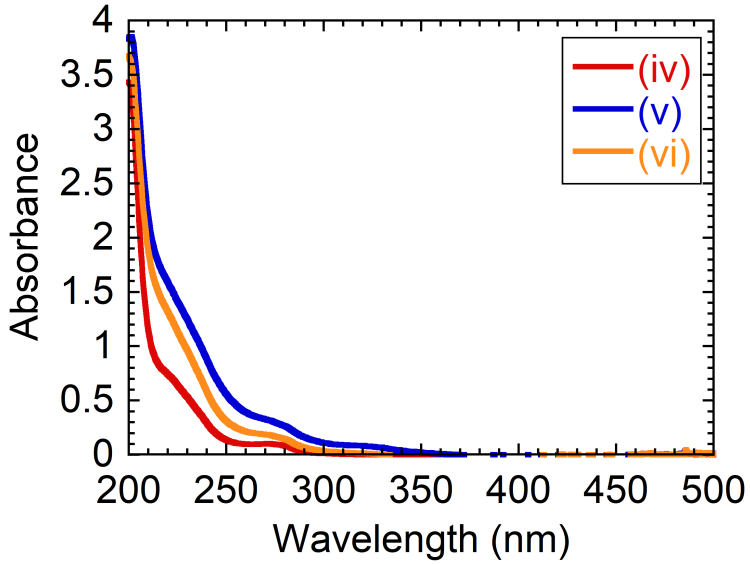


図 2.27: KI 溶解させていないイオン液体 TMPA-TFSI の可視・紫外吸収スペクトル。(iv) はプラズマ未照射の吸収スペクトルであり、(v) および (vi) はアルゴンプラズマを 2 分間照射した場合の吸収スペクトルである。(v) はアルゴンプラズマ照射直後に計測し、(vi) はアルゴンプラズマ照射を終えてからから 60 分後に計測した。表 2.2 参照。

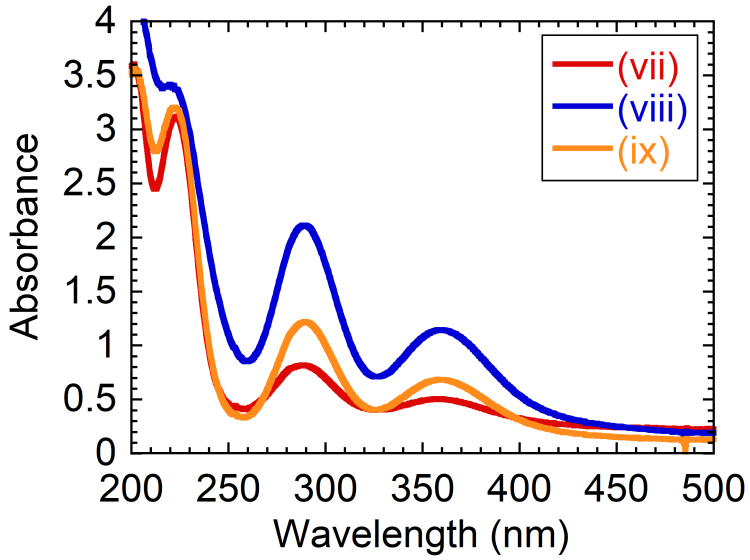


図 2.28: KI 溶解させたイオン液体 TMPA-TFSI の可視・紫外吸収スペクトル。(vii) はプラズマ未照射の吸収スペクトルであり、(viii) および (ix) は窒素プラズマを 2 分間照射した場合の吸収スペクトルである。(viii) はアルゴンプラズマ照射直後に計測し、(ix) はアルゴンプラズマ照射を終えてからから 60 分後に計測した。表 2.2 参照。

生成された化学種のスペクトルを調べるために、図 2.26、図 2.27 および図 2.28 の差スペクトルを図 2.29、図 2.30、図 2.31 および図 2.32 に示した。図 2.29 は、プラズマ照射前の吸収スペクトルに対して差スペクトルをとっており、KI を添加したイオン液体にアルゴンプラズマを照射した場合に生成される化学種の吸収スペクトルを表している。プラズマ照射によって生成された化学種が、210 nm、240 nm、290 nm および 360 nm にピークを持つ吸収スペクトル（図 2.26 赤線）を形成し、60 分後に 210 nm にピークを持つ化学種のみが液中に残った。60 分後に密度の減った化学種は、(ii) から (iii) を引いたスペクトルである図 2.31 の青線であり、240 nm、290 nm および 360 nm にピークを持つことが分かった。一方で、KI を添加しなかったイオン液体にアルゴンプラズマを照射した場合に生成される化学種の吸収スペクトルは、図 2.30 である。KI を添加した場合と異なり、290 nm および 360 nm にピークを持つ吸収スペクトルは存在しなかった。しかし、210 nm にピークを持つ吸収スペクトルは KI を添加したイオン液体の場合同様に存在した。60 分後に密度を減らした化学種のスペクトルは、(v) から (vi) を引いたスペクトルである図 2.31 の赤線である。240 nm に吸収のピークをもつ化学種が、KI を添加したイオン液体の場合同様にプラズマ照射で密度を増やし、プラズマを停止した後 60 分で密度を減らすことが分かった。以上のことから、210 nm および 240 nm にピークを持つ化学種は、イオン液体 TMPA-TFSI 由来のものであり、290 nm および 360 nm にピークを持つ化学種は、ヨウ化カリウム KI 由来の物であることが分かった。また、窒素プラズマを照射した場合に生成される化学種の吸収スペクトル、照射停止 60 分後に密度が減少する化学種の吸収スペクトルを示しているのは、図 2.32 である。アルゴンプラズマ同様に、210 nm、240 nm、290 nm および 360 nm にピークを持つ吸収スペクトルが見られた。

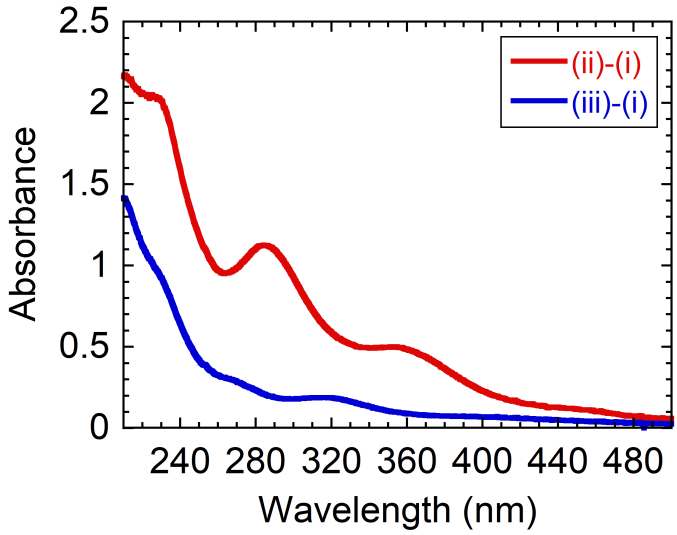


図 2.29: 図 2.26 の差スペクトル。赤線が (ii) から (i) を引いた差スペクトルであり、アルゴンプラズマを KI・TMPA-TFSI 溶液に照射したときに、液中で密度を増加させた化学種の吸収スペクトルを示している。青線が (iii) から (i) を引いた差スペクトルであり、アルゴンプラズマを KI・TMPATFSI 溶液に照射したときに、液中で密度を増加させた長寿命（寿命が 60 分以上）の化学種の吸収スペクトルを示している。表 2.2 参照。

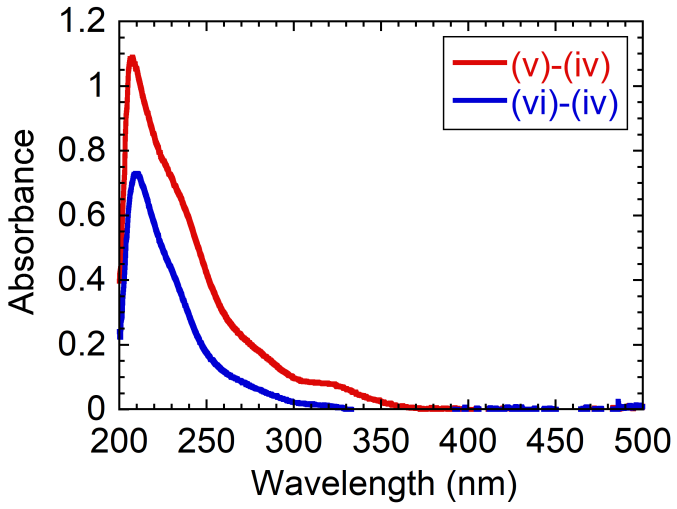


図 2.30: 図 2.27 の差スペクトル。赤線が (v) から (iv) を引いた差スペクトルであり、アルゴンプラズマを TMPA-TFSI に照射したときに、液中で密度を増加させた化学種の吸収スペクトルを示している。青線が (vi) から (iv) を引いた差スペクトルであり、アルゴンプラズマを TMPA-TFSI に照射したときに、液中で密度を増加させた長寿命（寿命が 60 分以上）の化学種の吸収スペクトルを示している。表 2.2 参照。

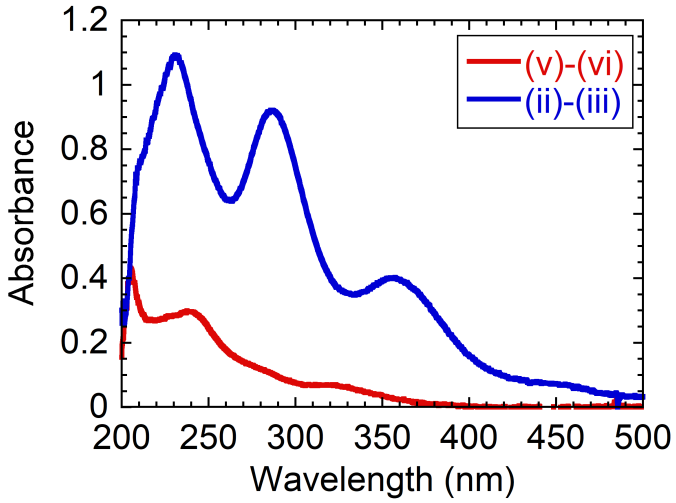


図 2.31: 図 2.26 および図 2.27 の差スペクトル。赤線が (v) から (vi) を引いた差スペクトルであり、アルゴンプラズマを TMPA-TFSI に照射したときに、密度を増加させた短寿命（寿命が 60 分以下）の吸収スペクトルを示している。青線が (ii) から (iii) を引いた差スペクトルであり、アルゴンプラズマを KI・TMPA-TFSI 溶液に照射したときに、密度を増加させた短寿命（寿命が 60 分以下）の吸収スペクトルを示している。表 2.2 参照。

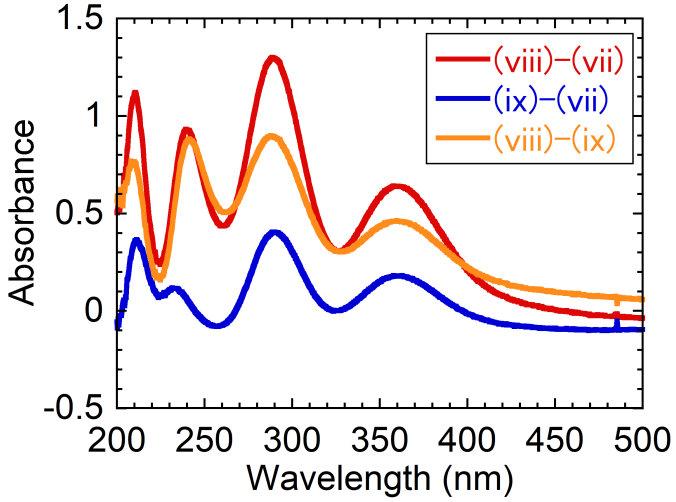


図 2.32: 図 2.28 の差スペクトル。赤線が (viii) から (vii) を引いた差スペクトルであり、窒素プラズマを KI・TMPA-TFSI 溶液に照射したときに、液中で密度を増加させた化学種の吸収スペクトルを示している。青線が (ix) から (vii) を引いた差スペクトルであり、窒素プラズマを KI・TMPA-TFSI 溶液に照射したときに、液中で密度を増加させた長寿命（寿命が 60 分以上）の化学種の吸収スペクトルを示している。黄線が (viii) から (ix) を引いた差スペクトルであり、窒素プラズマを KI・TMPA-TFSI 溶液に照射したときに、液中で密度を増加させた短寿命（寿命が 60 分以下）の化学種の吸収スペクトルを示している。

アルゴンプラズマおよび窒素プラズマを照射したときに生成された化学種の内、290 nm

および 360 nm がピークの吸収帯をもつ化学種は、三ヨウ化物負イオン I_3^- であることを特定した。Nishiyama らによると [40]、TMPA-TFSI に溶解した三ヨウ化物負イオン I_3^- は、290 nm および 360 nm がピークの光吸収帯を持つ。図 2.33 において、KI を溶解させた TMPA-TFSI 溶液にヨウ素 I_2 を添加し、三ヨウ化物負イオン I_3^- の吸収スペクトルを確認した。KI 溶液に I_2 を添加すると、下式のように I_3^- が生成される。

$$I_2 + I^- \longleftrightarrow I_3^- \tag{2.10}$$

図 2.33 では、図 2.29、図 2.31 および図 2.32 で見られたような 290 nm および 360 nm にピークをもつ吸収帯が見られ、I_2 の添加した濃度に比例して、吸光度が大きくなった。Nakajima らによると [41]、大気圧プラズマジェットを KI 溶液に照射した際に、下式のようにヨウ化物負イオン I^- の酸化から、三ヨウ化物負イオン I_3^- が生成されることが知られている。

$$(\text{Oxidant}) + 2I^- \longrightarrow I_2 \tag{2.11}$$

$$I_2 + I^- \longleftrightarrow I_3^- \tag{2.12}$$

そこで、三ヨウ化物負イオン I_3^- の密度増加が溶媒和電子の反応周波数に影響を与えるか調べる実験を行った。I_3^- の吸収スペクトル調べたときと同様に、KI を溶解させた TMPA-TFSI 溶液に I_2 に添加して、液中に I_3^- を生成した。調製した TMPA-TFSI 溶液における溶媒和電子の反応周波数を図 2.34 に示した。横軸は、I_3^- の密度と比例関係にある 290 nm の吸光度である。図から、三ヨウ化物負イオン I_3^- の密度増加は溶媒和電子の反応周波数の増加に寄与していないことが分かった。

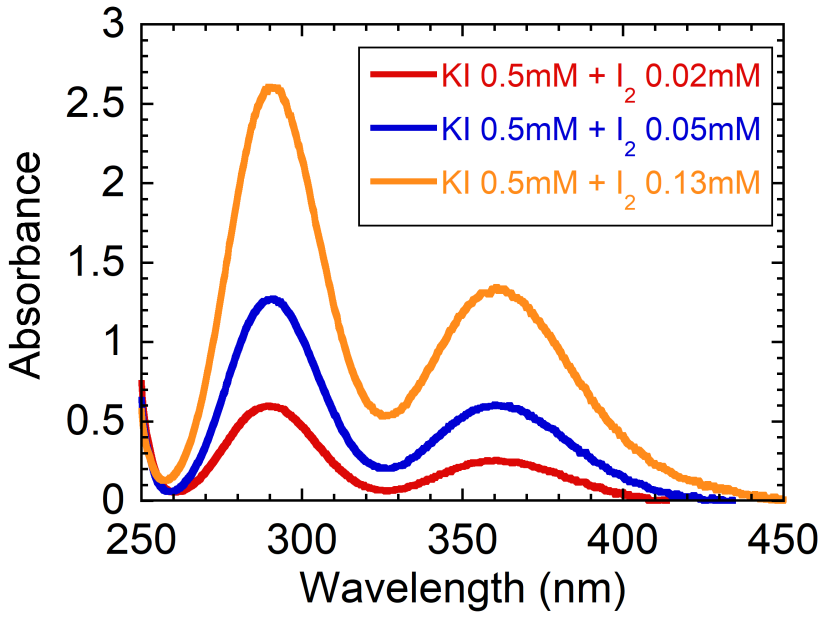


図 2.33: ヨウ素 I_2 を添加した際の KI・TMPA-TFSI 溶液の可視・紫外スペクトル。

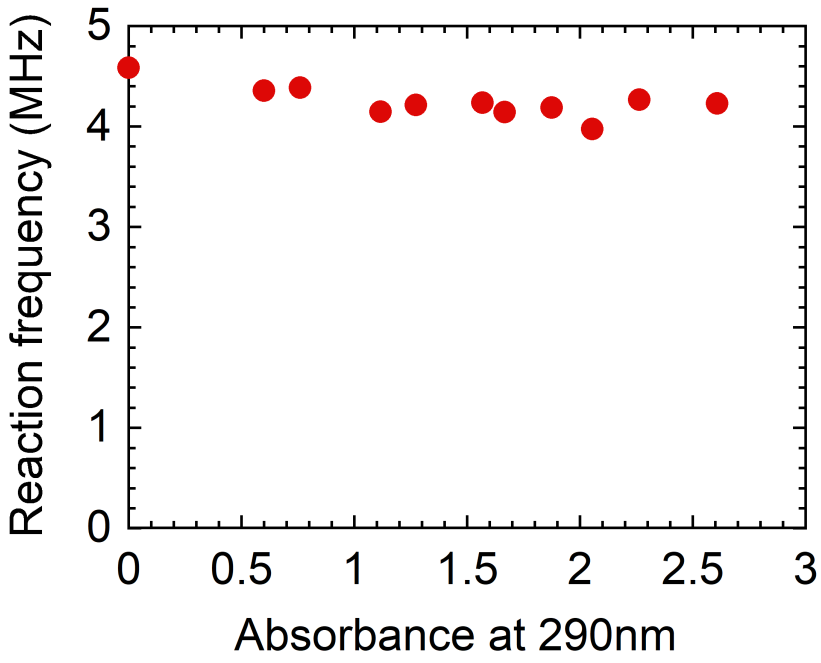


図 2.34: ヨウ素 I_2 を添加した際の KI・TMPA-TFSI 溶液中における溶媒和電子の反応周波数。横軸はヨウ素 I_2 の添加に伴って増加する 290 nm の吸光度で整理した。

2.4 考察

本節では、2.3.3 節、2.3.4 節および 2.3.5 節で述べた結果に基づいて、TMPA-TFSI 溶液へのプラズマ照射によって溶媒和電子の反応周波数が変化するメカニズムについて考察する。溶媒和電子の密度が時間に対して指数関数的に減少したことは、溶媒和電子と反応する化学物質の濃度が溶媒和電子の濃度より十分に高いことを意味している。また，プラズマの照射によって溶媒和電子の反応周波数が増加したことは、溶媒和電子と反応する化学物質の濃度がプラズマ照射によって増加したことを示している。溶媒和電子と反応する化学物質としては、以下が考えられる。

1. プラズマ照射によって溶存濃度を大きくした気中のガス分子
2. ヨウ化カリウム由来の化学種
3. プラズマ照射によって変質したイオン液体由来の化学種

1 に関連し、Hart ら [23] および Wishart ら [27] は、それぞれ溶存酸素が溶媒和電子と反応することを指摘している。本研究の実験結果では、アルゴンプラズマ照射の場合と酸素プラズマ照射の場合で、溶媒和電子の反応周波数の増加に違いは見られなかった。また、アルゴンおよび酸素プラズマ照射の場合より窒素プラズマ照射の場合の方が溶媒和電子の反応周波数の増加は顕著であった。以上のことから、溶媒和電子の反応周波数の増加に溶存酸素は寄与していないと考えられる。

2 のヨウ化カリウム由来の化学種については、2.3.5 節で述べた通り、プラズマ照射によって三ヨウ化物負イオン I_3^- が生成されることが、可視・紫外吸収分光から明らかになった。しかし、2.3.5 節で述べたように、三ヨウ化物負イオン I_3^- の密度増加が溶媒和電子の反応周波数を増加させているとは考えられない。

以上のことを考慮すると、溶媒和電子の反応周波数を増加させる化学種は、プラズマとイオン液体の相互作用で生成したイオン液体由来の化学種である可能性が高い。また、アルゴンプラズマ、窒素プラズマの照射によって生成され、溶媒和電子の反応周波数を大きくする化学種は同じ化学種である可能性が高い。図 2.23 から分かるように、溶媒和電子の反応周波数を増加させる化学種は、プラズマ照射を停止するとおよそ 40-60 分で消滅する。可視・紫外吸光分光の結果と比較すると、溶媒和電子の反応周波数を増加させる化学物質は波長 210 nm および 240 nm に吸収を有する物質であると考えられる。これらの波長の吸収ピークはアルゴンプラズマ照射の場合と窒素プラズマ照射の場合に共通して観察されているため、これらのプラズマの照射によって同様に生成される物質であるが、その生成レートは窒素プラズマ照射の場合の方が大きいと考えられる。

窒素プラズマ照射の場合の方がアルゴンプラズマ照射の場合よりも、溶媒和電子と反応する化学物質の生成レートが大きくなることの原因として、プラズマ中における準安定状態の影響が考えられる。筆者の所属する研究室においてこれまでに行われた実験によると、アルゴンプラズマおよび窒素プラズマにおける準安定状態の密度を比較したとき、窒素プラズマにおける準安定状態である $[N(^2D^o)]$ と $[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$ の密度は $\sim 10^{11}$ cm^{-3} であるのに対して、アルゴンプラズマにおける準安定状態である $[Ar(^3P)]$ の密度は $\sim 10^{10}$ cm^{-3} であると推定される [42,43]。窒素プラズマの準安定状態の密度の方が桁違いに高い。イオン液体 TMPA-TFSI の構成している結合の中で C-N、C-C、C-H 結合の平均結合エネルギーを表 2.3 に示す。窒素プラズマの準安定状態である $[N(^2D^o)]$ と $[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$ のポテンシャルエネルギーはそれぞれ 2.38 eV、6.17 eV である [44]。一般に有機化合物は構造によって、結合エネルギーが大きく異なるが、それでも $[N_2(A^3\Sigma_u^+)]$ はイオン液体 TMPA-TFSI を分解するのに十分なポテンシャルエネルギーを持っていると考えられる。

表 2.3: C-N、C-C、C-H 結合の平均結合エネルギー [45]。

結合	平均結合エネルギー (eV)
C-N	3.03
C-C	3.05
C-H	4.28

2.5 まとめ

本章では、低ガス圧プラズマと相互作用したイオン液体における溶媒和電子の反応性を調べるために、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を実施した。実験では、ポンプ光で CTTS 遷移を誘起し、インパルス的に生成された溶媒和電子の密度減衰をプローブ光で計測した。結果として、プローブ光の過渡吸収波形から、反応周波数を求めることで、プラズマを照射したイオン液体中における溶媒和電子の反応性を評価することに成功した。アルゴンプラズマ、窒素プラズマおよび酸素プラズマを照射した時、溶媒和電子の反応周

波数が増加し、照射が停止してから 40-60 分で元の反応周波数に戻ることが分かった。また、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法とは別に、イオン液体の可視・紫外吸収分光を行い、低ガス圧プラズマ照射によってイオン液体に生じる変化を調べた。結果から、溶媒和電子の反応周波数を増加させたのは、プラズマ照射で生じたイオン液体由来の化学物質であることが分かった。

第3章　大気圧ヘリウムプラズマジェットと相互作用する水における水和電子の反応周波数

3.1　はじめに

第 2 章では、低ガス圧プラズマと相互作用したイオン液体における溶媒和電子の反応性を調べるために、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を実施した。本章では、非平衡大気圧プラズマと相互作用した水において、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を実施し、水和電子の反応性を調べた。結果として、非平衡大気圧プラズマと相互作用した水中における水和電子の反応周波数が増減した。大気圧プラズマと相互作用させた水に生成される化学種について調べた先行研究 [47] および既知の水和電子の反応速度定数 [25] から、液中で濃度が変化した化学種を特定した。また、ポンプ光およびプローブ光のビーム径を小さくすることで、気液界面近傍における水和電子の反応周波数の空間分布を数 100μm 程度の分解能で調べることに成功した。

3.2　実験方法

3.2.1　プラズマ発生装置

非平衡大気圧プラズマ源として、エンゲマン型の大気圧プラズマジェット [5] を採用した。図 3.1 にプラズマ発生装置の概略図を示す。内径 4 mm、外径 6 mm の石英ガラス管外周に真鍮製の電極を 2 つ設置した。石英ガラス管からは、ニードルバルブ付きの流量計を介して、ヘリウムを 3-9 L/min で流した。ヘリウムガス下流の電極は、2000 pF のコンデンサーを介して、グランドに接続した。ヘリウムガス上流の電極は、高速高圧パワーアンプ (TREK 製: 10/10B) に接続されている。周波数が 1 kHz の矩形波をファンクションジェネレーター (岩松電子製: FG350) で発生させ、パワーアンプで 1000 倍に増幅した交流電圧を電極に印加して、誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD) 放電を発生させた。印加した電圧 V_s の波形およびコンデンサーにかかる電圧 V_c を、図 3.2 に示した。また、図 3.1(b) のプラズマジェットは、反応周波数の液面からの距離に対する依存性を調べるとき (図 3.19 および図 3.20) に使用した。内径が 11 mm のシールドガスノズルを石英ガラス管先端に設置し、ニードルバルブ付きの流量計を介して、酸素を 3 L/min を流した。

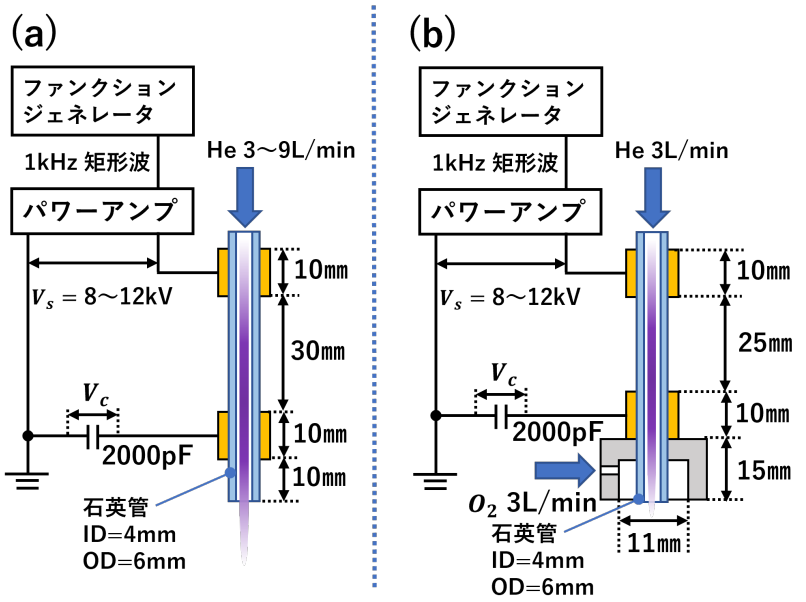


図 3.1: 本章において使用したエンゲマン型の He プラズマジェットの概略図。(b) は反応周波数の液面からの距離に対する依存性を調べるとき (図 3.19 および図 3.20) に使用した。

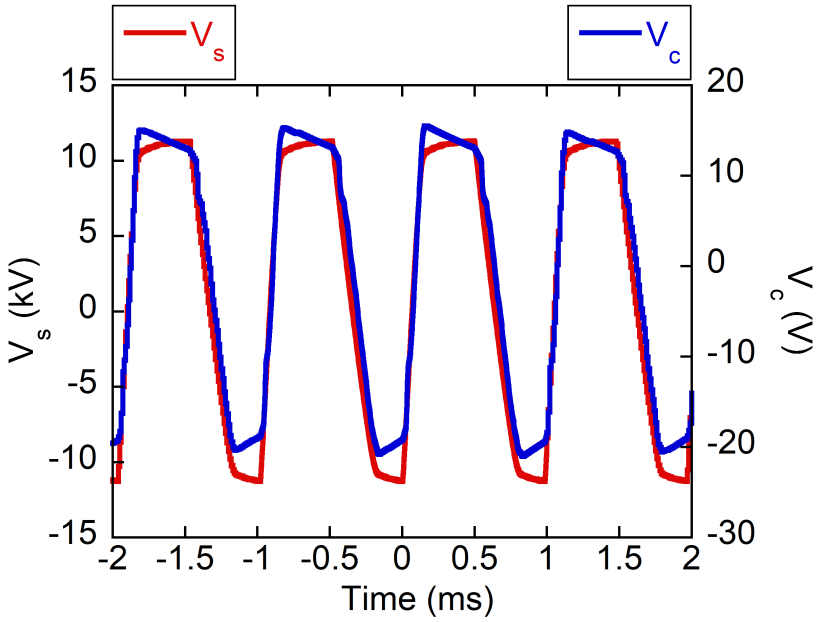


図 3.2: エンゲマン型の大気圧プラズマ発生装置に印加した矩形波の電圧波形 V_s とコンデンサー電圧 V_c。

3.2.2　試料の調製

3.1 節で述べた通り、本章では、非平衡大気圧プラズマと水 (H_2O) を相互作用させる。水道水 (北大構内で採水)、精製水 (アズワン 工業用精製水 A300) および超純水 (和光 LC/MS 用) の 3 種類を使用した。導電率計（ハンナ インスツルメンツ製: HI 98130）で測定した導電率は、水道水が 0.18 mS/cm、精製水が 0.01 mS 以下、超純水が 0.01 mS 以下であった。これらの水にヨウ化カリウム KI（和光純薬工業）を 0.01-0.04 mM の濃度で溶解させた。また、KI 水溶液は、溶存する酸素濃度を下げるため、窒素バブリングによる脱酸素処理を行った。水溶液に入れたエアストーン (アズワン製: ケラミフィルター) から、流量 500 mL/min で窒素ガスを 10 分間噴出させた。溶存した酸素濃度は、ポーラログラフ式酸素計 (FUSO 製: DO-5519E) で測定した。処理前の酸素濃度が 0.25-0.27 mM であったが、処理後の酸素濃度は 0.04 mM になった。

3.2.3　水和電子の生成・検出

第 2 章同様に、液中における溶媒和電子の生成・検出手法には、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を採用した。原理は、2.2.3 節で述べている。溶媒に水を使用する場合、ヨウ素負イオン I^- の CTTS 帯のピークは波長 225 nm であり、水和電子の吸収スペクトルのピークは 720 nm である。図 3.3 に水和電子の吸収スペクトルを示した。

実験で用いた光学系の配置は、図 3.4 に示す。図 3.4(a) はプローブ光の光源にキセノンアークランプ（浜松ホトニクス製）を用いた場合の配置で、図 3.4(b) はプローブ光の光源に半導体レーザー（TOPTICA 製）を用いた場合の配置である。2.2.3 節同様に、ダイクロイックミラーを用いてポンプ光およびプローブ光を同軸にのせ、液体試料の入れた石英セル (10×10×45 mm) に入射した。ポンプ光には、Nd:YAG レーザーの 3 倍高調波で励起した色素レーザー (Sirah Lasertechnik 製: Cobra-Strech) 光を用いた。波長は 225 nm で、パルス幅は 8 ns であった。透過したポンプ光およびプローブ光のうち、プローブ光のみ色ガラスで透過させた。図 3.4(a) の場合は透過光を分光器内部に導き、光電子増倍管（浜松ホトニクス製: R955）で受光した。光電子増倍管の印加電圧は 500-550 V 程度にした。また、光電子増倍管で得た電圧信号が小さかったため、プリアンプ（NF ELECTRONIC INSTRUMENTS 製:　BX-31）で 100 倍に増幅した。光電子増倍管の終端抵抗は 510 Ω とした。図 3.4(b) の場合は透過光を Si フォトダイオード（ThorLab 製: PDA10A2）で受光した。出力された電圧波形は、オシロスコープ（Tektronix 製: DPO2024）で計測した。

図 3.5 は、大気圧プラズマジェット、KI 水溶液および石英セルの配置について示した概略図である。液面からとプラズマジェットのノズル端の間隔が 10 mm になるように、プラズマジェットおよび石英セルを配置した。液面にポンプ光およびプローブ光を近づけて、反応周波数の測定深さに対する依存性を調べるとき (図 3.19 および図 3.20) には、図 3.5(b) の配置で実験を行った。このとき、石英セルは、下部からシリコンチューブを介して、内径 50 mm のガラス漏斗に接続した。液面積を大きくしたことで、蒸発に伴う液面の低下を抑えることができた。石英セル、ガラス漏斗およびプラズマジェットは、電動の光学ステージ（シグマ光機製）で支えられており、これらの位置関係を変えずに鉛直方向に動かすことができる。電動ステージを動かすことで、ポンプ光およびプローブ光の照射位置を

調整し、反応周波数の測定深さに対する依存性を調べた。なお、シリコンチューブを液体と接したことに伴う、反応周波数の増加は見られなかった。

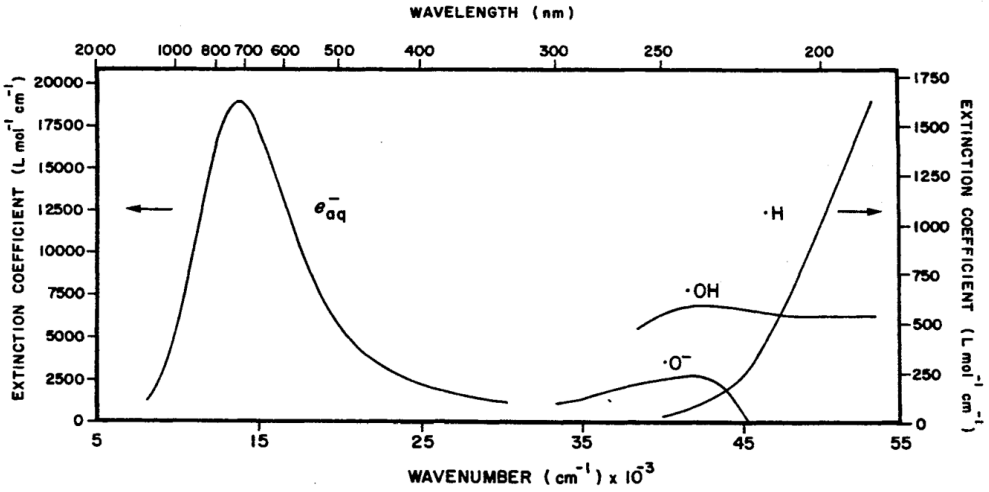


図 3.3: 文献 [25] から引用した水和電子 e^-_{solv} の吸収スペクトル。本論文とは関係ないが $H^·$、$OH^·$、$O^{·-}$ の吸収スペクトルも同時に示している。

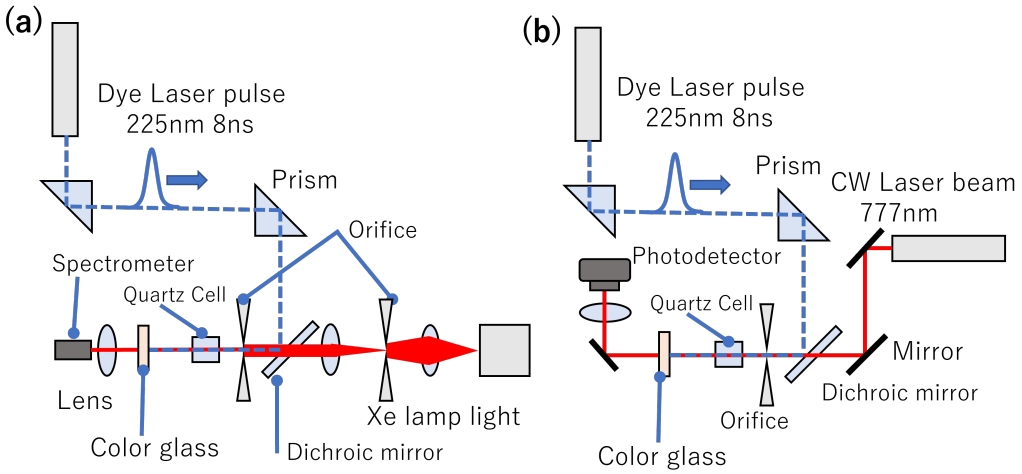


図 3.4: CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法で、液中の水和電子の反応性を調べるために用いた光学系の配置図。(a) はプローブ光の光源にキセノンランプを、(b) はプローブ光の光源に半導体レーザーを用いている。

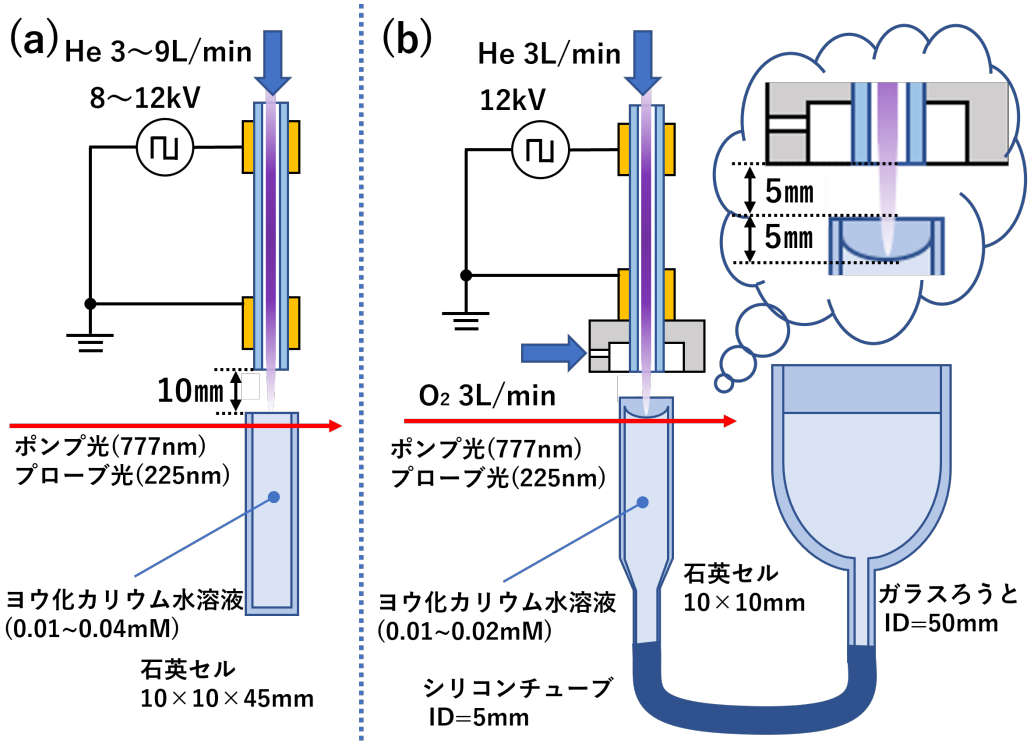


図 3.5: 大気圧プラズマジェット、KI 水溶液および石英セルの配置図。(b) は反応周波数の測定深さ依存性を調べるときに用いた配置である。

3.3 実験結果

3.3.1 水和電子の過渡吸収波形

本節では、3.2.3 節において示した水和電子の生成と検出方法から得られた過渡吸収波形について述べ、これが水和電子と二ヨウ化物負イオン I_2^- の光吸収に起因するものであることを示し、反応周波数を求める。図 3.6、図 3.7、図 3.8 および図 3.9 は、プローブ光の波長が 600 nm、640 nm、680 nm、700 nm、720 nm、740 nm、780 nm および 820 nm のときの過渡吸収波形である。縦軸は片対数表示している。図 3.6、図 3.7、図 3.8 および図 3.9 の過渡吸収波形は、縦軸を対数表示にすると、ポンプ光入射から 2000 ns まで指数関数で近似するできることが分かった。図 3.10 は、図 3.6、図 3.7、図 3.8、図 3.9 のピークを波長に対してプロットしたものを示している。図 3.10 中の実線は、文献 [46] を参考に求めた水和電子の吸収スペクトルである。水の温度は 298 K とした。図を見てわかるように、波長に対するピークの吸光度は、水和電子のスペクトルと一致した。一方で、ポンプ光が入射して 2000 ns 以降、図 3.7、図 3.8 および図 3.9 は、指数関数で近似できず、過渡吸収波形に裾が残った。図 3.6、図 3.7、図 3.8 および図 3.9 の裾 (ポンプ光入射から 10 μs) の吸光度を波長に対してプロットしたものが、図 3.11 である。図 3.12 は、文献 [24] から引用した二ヨウ化物負イオンラジカル I_2^- の吸収スペクトルである。図 3.12 と図 3.11

を比較したところ、波長に対する裾の吸光度の依存性は、二ヨウ化物負イオン $I_2^{\cdot -}$ のスペクトルとよく一致していた。先行のパルスラジオリシスの研究 [24] から、CTTS 遷移で電子を失ったヨウ素ラジカル $I^{\cdot}$ が三ヨウ化物負イオン I_3^- に変わる過程で、以下の化学反応で中間体として $I_2^{\cdot -}$ が生成される。

$$I^{\cdot} + I^- \longleftrightarrow I_2^{\cdot -} \tag{3.1}$$

$$I_2^{\cdot -} + I_2^{\cdot -} \longrightarrow I_3^- + I^- \tag{3.2}$$

$$I_2^{\cdot -} + I^{\cdot} \longrightarrow I_3^- \tag{3.3}$$

$$I^{\cdot} + I^{\cdot} \longrightarrow I_2 \tag{3.4}$$

$$I_2 + I^- \longleftrightarrow I_3^- \tag{3.5}$$

そこで、本章では、水和電子の反応周波数を求めるために、指数関数フィッティングの時刻を限定した。求めた反応周波数を液中の溶存酸素濃度に対してプロットしたものが、図 3.13 である。使用した水は、超純水、精製水および水道水である。図 3.13 の実線は、水和電子と酸素の反応 ($e^-_{solv} + O_2 \longrightarrow O_2^{\cdot -}$) における速度定数 [25] から推定される反応周波数である。推定される反応周波数と過渡吸収波形から求めた反応周波数は、およそ一致した。水和電子の反応周波数は、溶存した酸素と水和電子の反応のみでおよそ再現できるため、水中に解けた不純物と水和電子の反応や水和電子同士の反応 ($e^-_{solv} + e^-_{solv} + 2H_2O \longrightarrow H_2 + 2OH^-$) を考慮する必要がないことが分かった。なお、水和電子の吸収係数は、波長 720 nm において 19000 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ であり [25]、過渡吸収波形のピークにおける吸光度から、ポンプ光で生成された水和電子の密度は 3-5×10^{-6}M ほどである。水和電子同士の反応における速度定数は、1.1×10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ であり、水和電子と酸素の反応における速度定数は、1.9×10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ である [25]。速度定数に大きく違いがない一方、溶存している酸素の濃度に対して水和電子の濃度が 4 桁ほど小さかったため、水和電子同士の反応が見られなかったと考えられる。

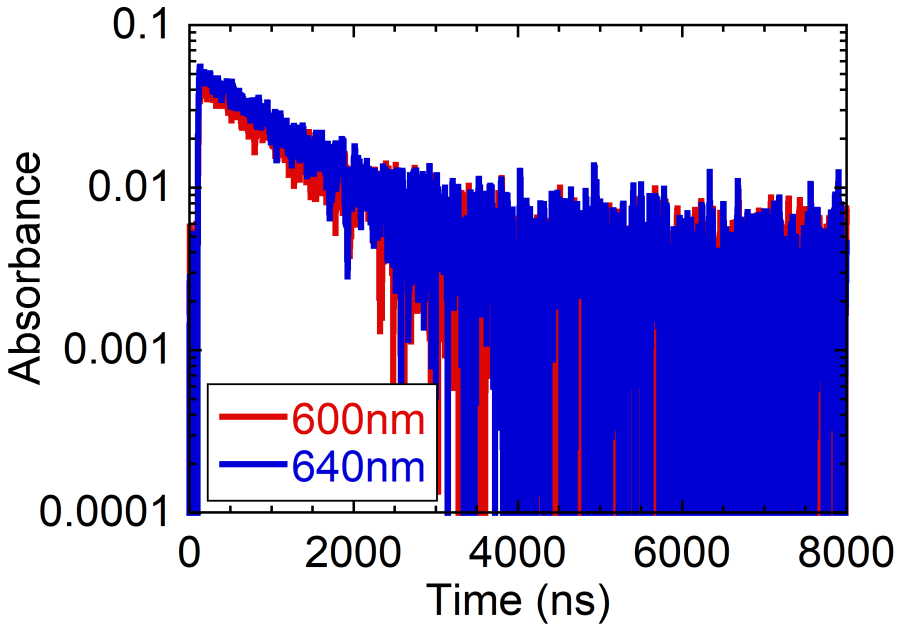


図 3.6: 3.2.3 節で示した実験で得た 600 nm および 640 nm の波長における過渡吸収波形。

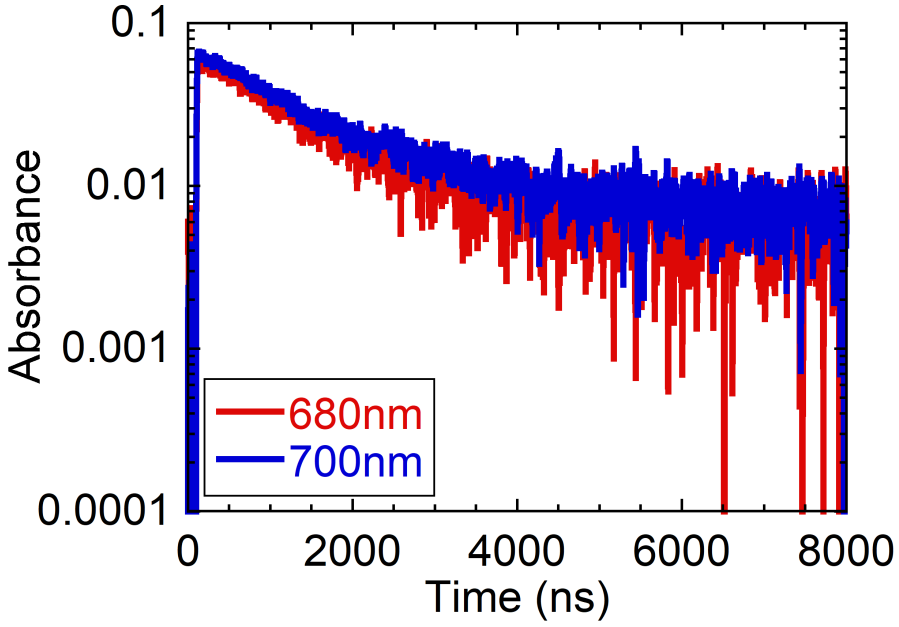


図 3.7: 3.2.3 節で示した実験で得た 680 nm および 700 nm の波長における過渡吸収波形。

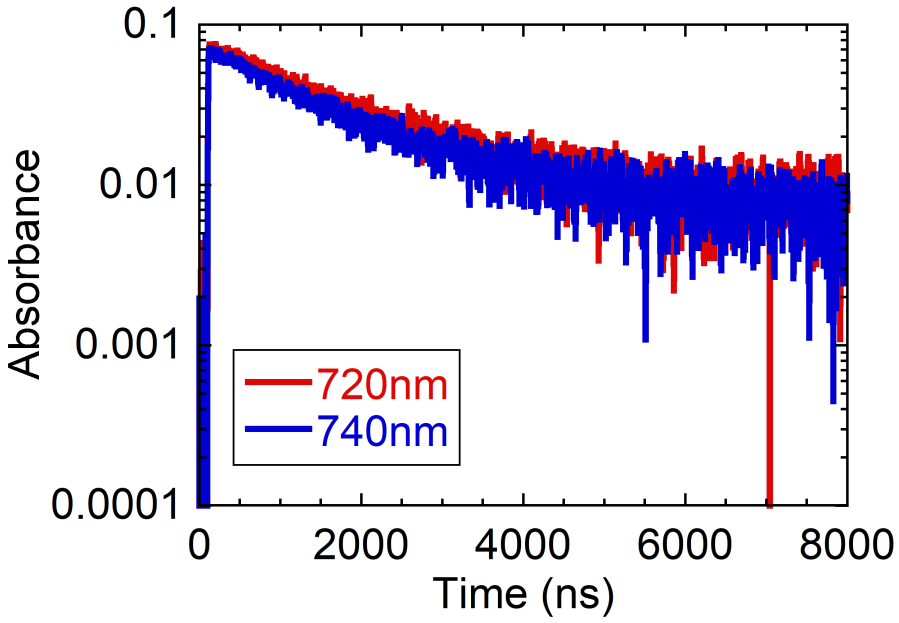


図 3.8: 3.2.3 節で示した実験で得た 720 nm および 740 nm の波長における過渡吸収波形。

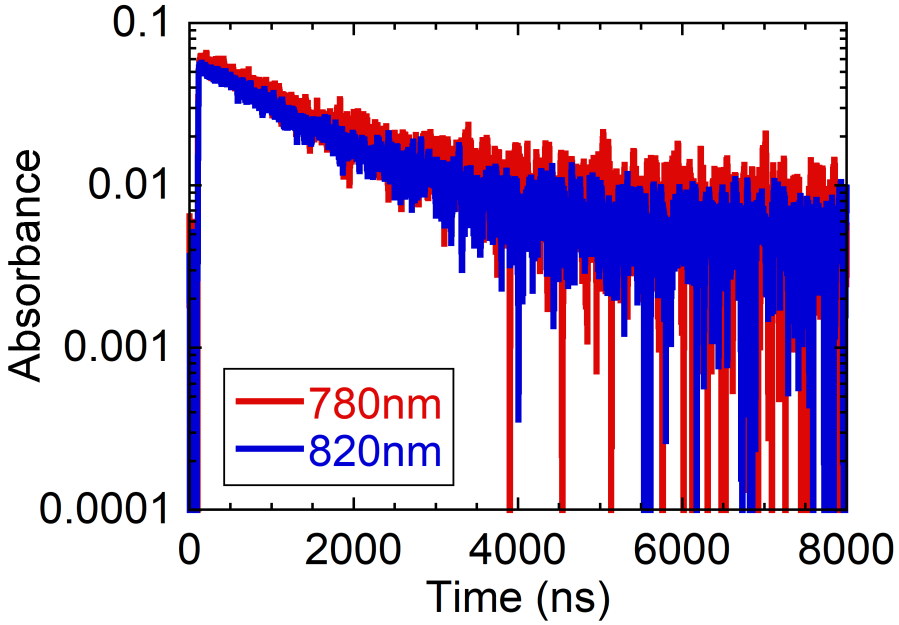


図 3.9: 3.2.3 節で示した実験で得た 780 nm および 820 nm の波長における過渡吸収波形。

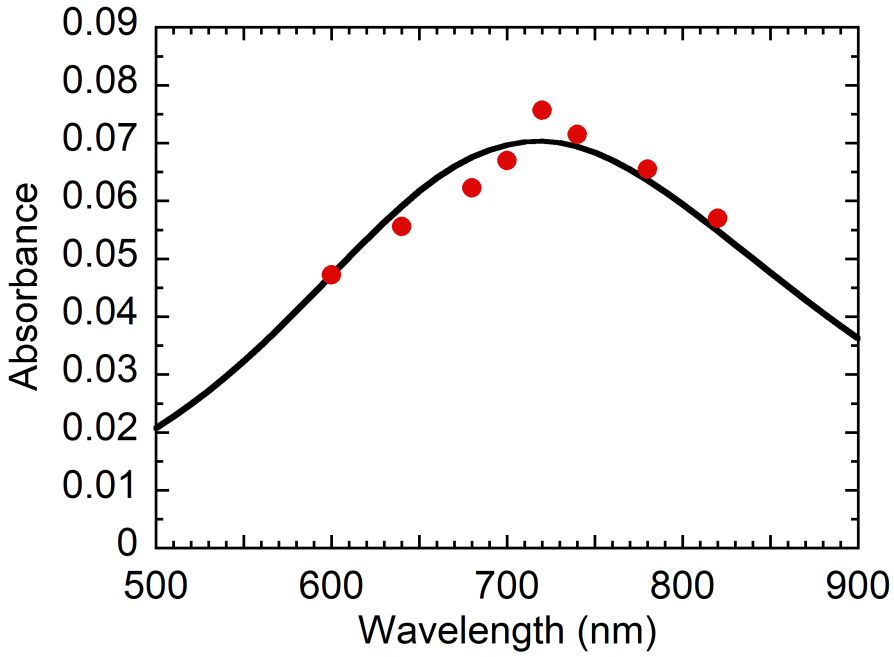


図 3.10: 図 3.6、図 3.7、図 3.8 および図 3.9 の過渡吸収波形のピークスペクトル。図中実線は、文献 [46] を参考に求めた水和電子の吸収スペクトルである。水の温度は 298 K とした。

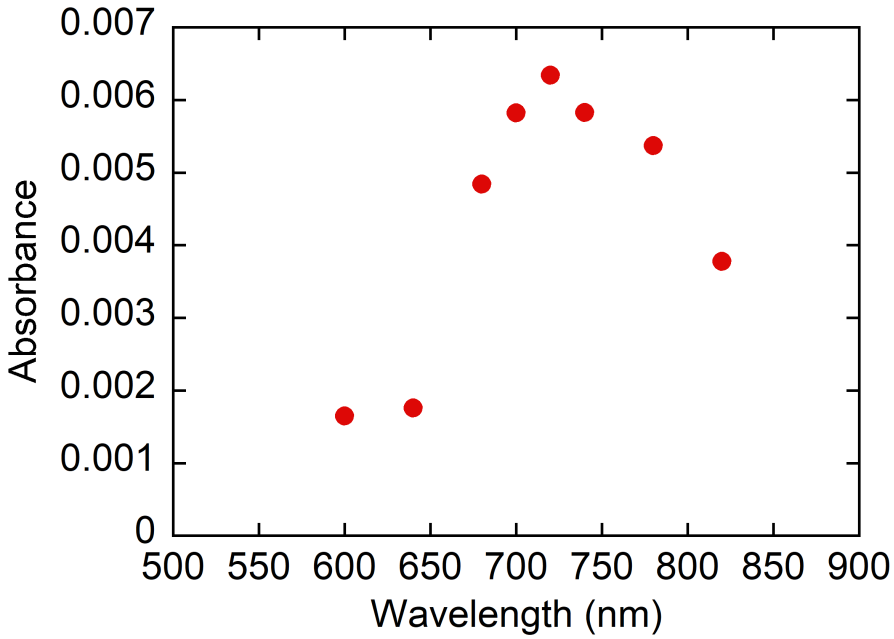


図 3.11: 図 3.6、図 3.7、図 3.8 および図 3.9 の過渡吸収波形の裾部のスペクトル。

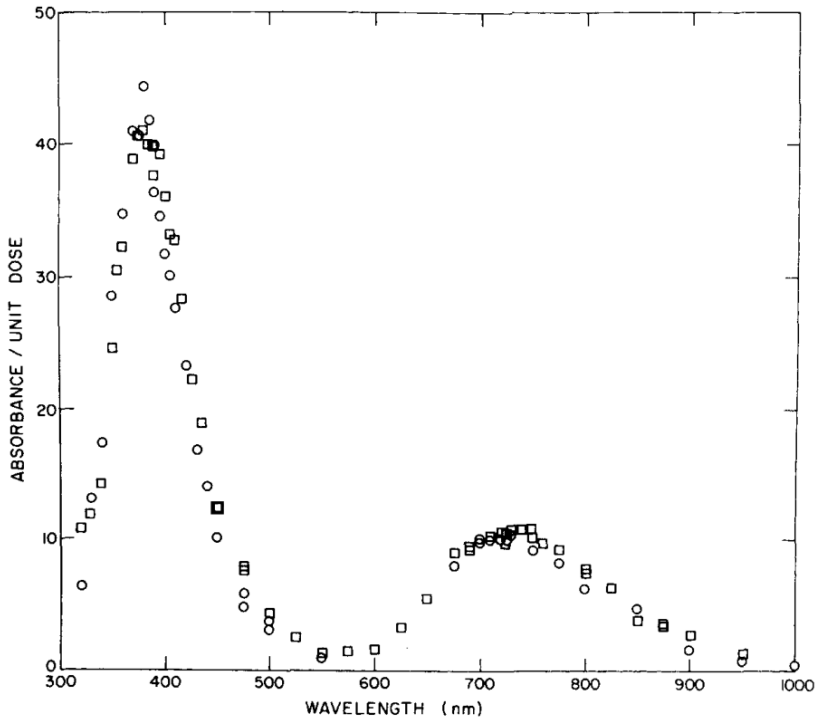


図 3.12: I_2^- の吸収スペクトル。文献 [24] から引用した。

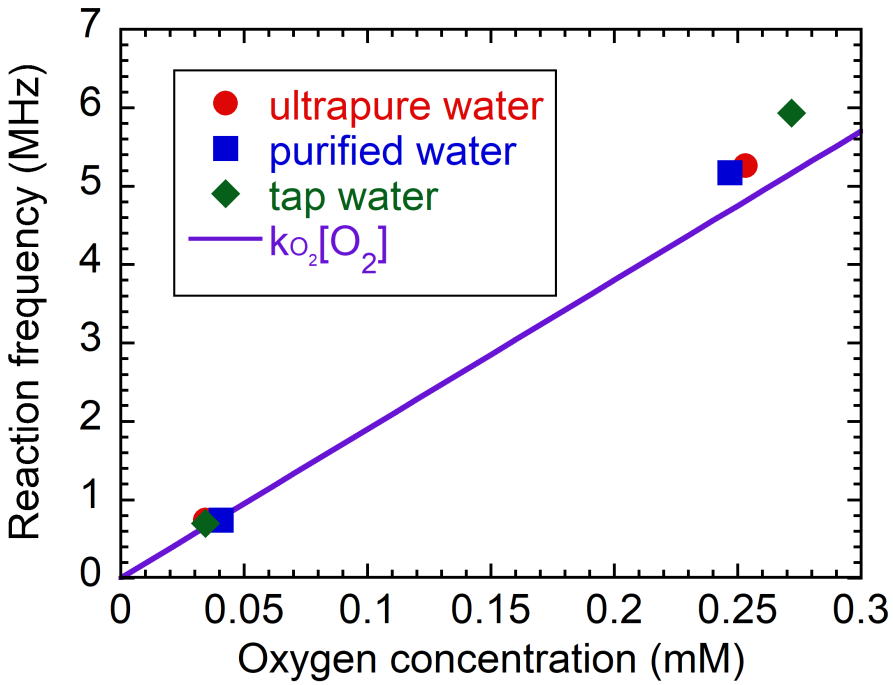


図 3.13: 溶存酸素濃度に対する水和電子の反応周波数。$k_{O_2}[O_2]$ は、文献 [25] から推定される水和電子の反応周波数。

3.3.2　プラズマジェット照射における水和電子の反応周波数

本節では、3.3.1 節で述べたようにして水和電子の反応周波数を求め、エンゲマン型大気圧プラズマジェットを照射した液中の水和電子の反応周波数がどのように変化したか述べる。

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変化を図 3.14 および図 3.15 に示した。ヘリウムガスの流量は、3 L/min だった。図 3.15 は、プラズマを照射する水に対してあらかじめ窒素バブリング処理を行っている。加えて、図 3.14 および図 3.15 には、DBD 放電を発生させなかった場合の反応周波数の時間変化も示している。図 3.14 から分かるように、窒素バブリングを行わなかった場合、放電の有無に関わらず水和電子の反応周波数は減少した。一方で、窒素バブリングを行った場合、図 3.15 のように、プラズマジェットを照射した液中における水和電子の反応周波数は増加した。図 3.16 に、60 分間プラズマジェットを照射時間したときの反応周波数の時間変化を示した。60 分間のプラズマジェット照射後、放電を停止しさらに 60 分間反応周波数を計測した。また、反応周波数の変化を異なるヨウ化カリウム濃度で測定している。水は窒素バブリングしている。図から、プラズマジェット照射中 60 分間において、反応周波数は一定の速度で増加した。プラズマジェット停止後は、反応周波数に変化がなかった。また、ヨウ化カリウムの濃度による水和電子の反応周波数の変化に違いはなかった。

図 3.17 および図 3.18 は、縦軸をプラズマジェットの照射前後における反応周波数の変化で整理した。水は窒素バブリングを行っている。図 3.17 は、横軸を放電電圧について整理しており、放電電圧が大きいほど反応周波数の増加量は大きかった。図 3.18 は、横軸をヘリウムガス流量について整理しており、流量が大きいほど反応周波数の増加量が小さかった。

図 3.19 および図 3.20 では、液面の距離に対して水和電子の反応周波数がどのように変化しているか調べた。プラズマジェットを照射する水は窒素バブリング処理している。また、穴径 400 μm のオリフィスを用いて、ポンプ光およびプローブ光のビーム径を細くしている。図 3.19 では酸素シールドガスを流さず、図 3.20 では酸素シールドガスを流した。液面直下 400-500 μm の深さから、反応周波数の勾配が見られた。酸素シールドガスを添加せず放電を行わなかった場合、水和電子の反応周波数は液面に近いほど小さく、放電をした場合には深さ方向にほぼ一様であった。一方で、酸素シールドガスを流した場合は液面に近いほど反応周波数が大きくなり、また放電をした場合の方が勾配は大きくなった。

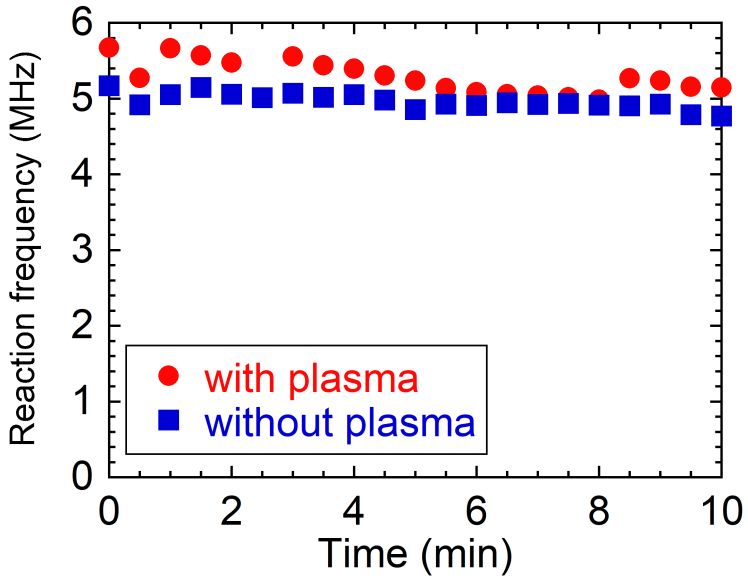


図 3.14: ヘリウムプラズマジェットの照射開始後における水和電子の反応周波数の時間変化。プラズマを照射する水に対して窒素バブリングは行っていない。放電を発生させずヘリウムガス流のみ吹き付けた結果を同時に示している。時刻 0 min において、He ガスを流し、放電を開始した。

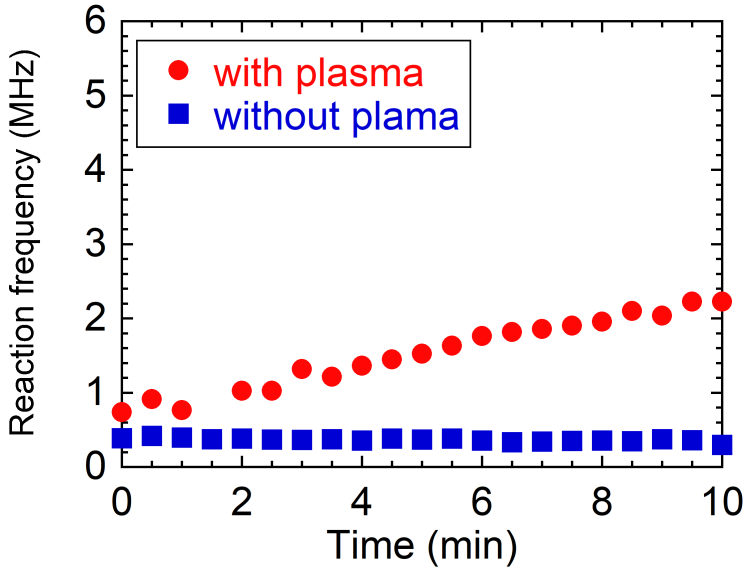


図 3.15: ヘリウムプラズマジェットの照射開始後における水和電子の反応周波数の時間変化。プラズマを照射する水に対してあらかじめ窒素バブリングを行っている。放電を発生させずヘリウムガス流のみ吹き付けた結果を同時に示している。時刻 0 min において、He ガスを流し、放電を開始した。

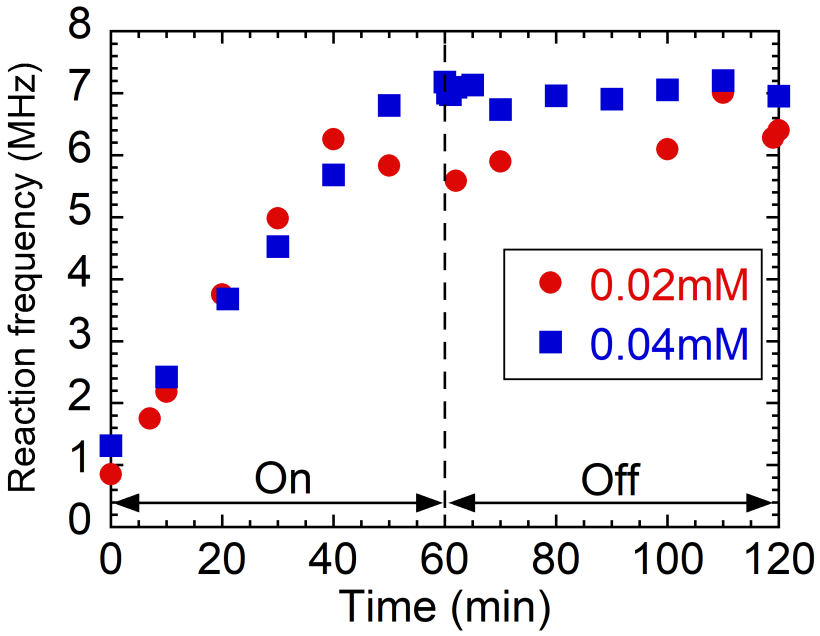


図 3.16: プラズマジェット照射開始後における水和電子の反応周波数の時間変化。異なるヨウ化カリウムの濃度で測定している。時刻 0 min において、He ガスを流し、放電を開始した。また、時刻 60 min で He ガスを流したまま、放電を停止し、その後 60 分間の反応周波数の時間変化も示した。

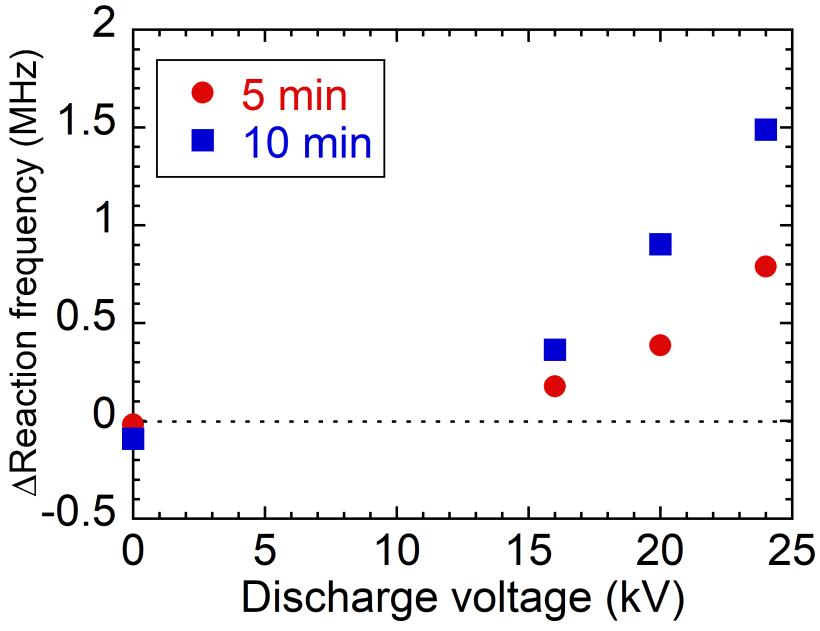


図 3.17: プラズマジェット照射前後における反応周波数の増加分の放電電圧依存性。プラズマ照射時間は 5 分および 10 分とした。

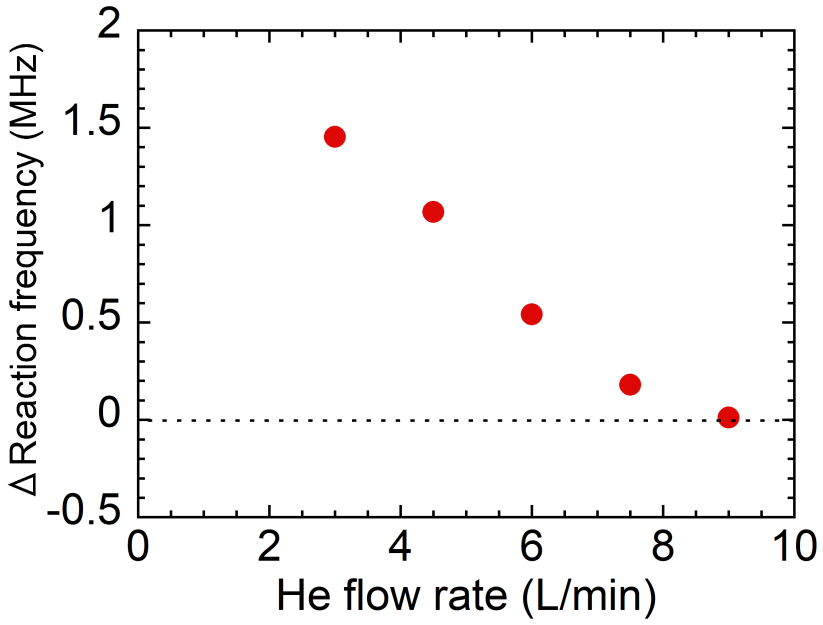


図 3.18: プラズマジェット照射前後における反応周波数の増加分のヘリウムガス流量依存性。プラズマ照射時間は 10 分とした。

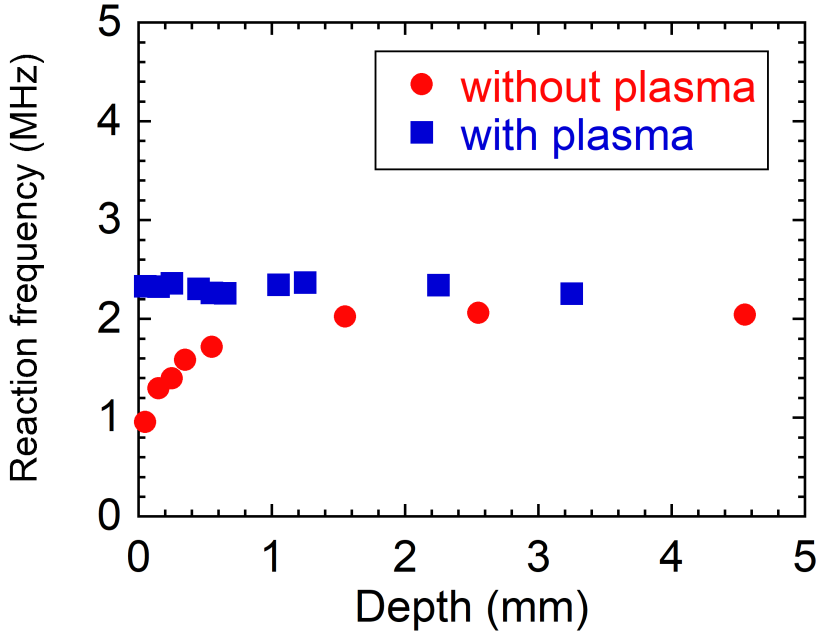


図 3.19: 液面からの距離に対する水和電子の反応周波数の依存性。酸素シールドガスを流していない。

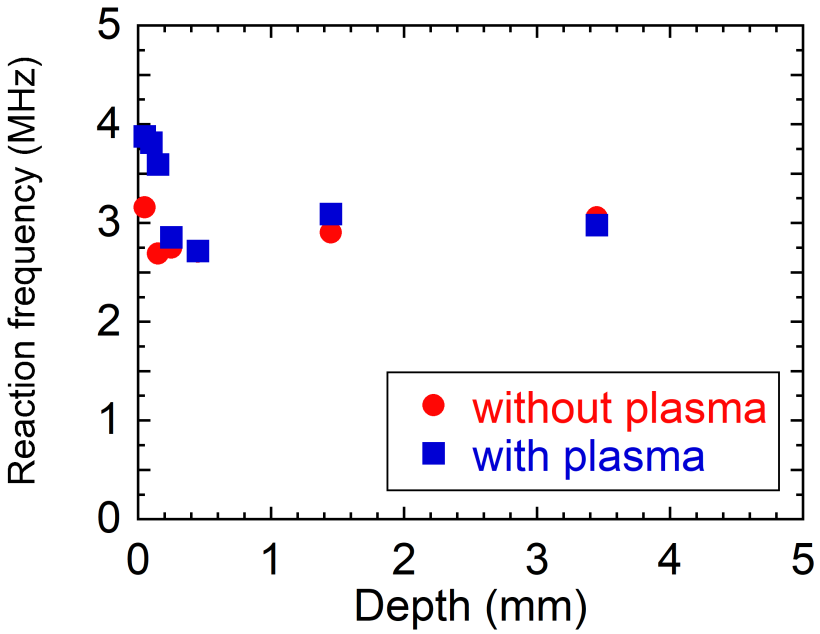


図 3.20: 液面からの距離に対する水和電子の反応周波数の依存性。酸素シールドガスを流した。

3.4 考察

3.4.1 大気圧プラズマジェットを照射した液中で水和電子の反応周波数が増加および減少した理由

本節では、3.3.1 節および 3.3.2 節で述べた結果に基づいて、大気圧プラズマジェットを照射した液中で水和電子の反応周波数が変化する理由について考察する。水和電子密度が時間に対して指数関数的に減少したことは、水和電子の密度が反応する化学種の濃度よりも十分に高いことを意味している。また、3.3.1 節で求めたように、水和電子の密度は 3-5×10^{-6} M 程度になっており、少なくとも水中に溶存した酸素の濃度より 4 桁小さいことも分かっている。このような点から、水和電子の反応周波数が変化したことは、水和電子と反応する化学種が気液界面の相互作用で増加あるいは減少したことを示している。

動作ガスがヘリウムの非平衡大気圧プラズマジェットと水の相互作用で生成される長寿命の化学種は、先行研究の可視・紫外吸収分光 [47] で詳細に調べられている。3.3.2 節で行った実験の環境とは、大気圧プラズマジェットのノズルの形状、電源電圧、電源周波数およびガス流量などに多少の差異があるが、液量や周囲環境などの点での共通点が多い。そこで、この文献 [47] から生成された化学種の 1 分あたりの化学種の増加および減少レートを求め、水和電子の反応周波数に対する影響を調べた。表 3.1 に、1 分あたりの化学種の増加および減少レート R（Mmin^{-1}）、水和電子との反応速度定数 k （$\mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$）およびこれらの積 Rk （MHz min^{-1}）を示した。1 分あたりの増加および減少レートと反応速度定数の積 Rk（MHz min^{-1}）は、その化学種が 1 分辺りに反応周波数をどの程度増加および減少させるかを示している。表から、Rk は過酸化水素 H_2O_2 が亜硝酸イオン NO_2^- およ

び硝酸イオン NO_3^- に比べ、1 桁ほど大きかった。また、液中に溶存した酸素 O_2 の Rk の絶対値は、H_2O_2 と同程度になった。

表 3.1: 本実験で生成されていると想定される化学種の増加・減少レートおよび反応速度係数。文献 [25, 47] を参考にした。

化学種	液中の増加・減少レート R （$\mathrm{Mmin^{-1}}$）[47]	反応速度係数 k （$\mathrm{M^{-1}s^{-1}}$）[25]	反応周波数変化量 Rk （$\mathrm{s^{-1}\,min^{-1}}$）
H_2O_2	5.8×10^{-6}	1.1×10^{10}	6.4×10^{4}
NO_2^-	1.4×10^{-6}	4.9×10^{9}	6.8×10^{3}
NO_3^-	8.6×10^{-7}	9.7×10^{9}	8.3×10^{3}
O_2	$\sim -3.1 \times 10^{-5}$	1.9×10^{10}	$\sim -5.8 \times 10^{5}$

CTTS 遷移を引き起こすために溶解させたヨウ化カリウム KI は、水和電子の反応周波数に影響があるか考察する。文献 [25] から得た、ヨウ素由来の生成されることが予想される化学種とカリウムイオンの反応速度係数を表 3.2 に示す。

表 3.2: 文献 [25] で得られたヨウ素由来化学種とカリウムイオンの反応速度係数。

化学種	反応速度係数 k （$\mathrm{M^{-1}s^{-1}}$）
K^+	$< 5 \times 10^{5}$
I^-	$< 1.1 \times 10^{5}$
I_3^-	3.5×10^{10}
HOI	2.0×10^{10}
IO^-	1.6×10^{10}
IO_3^-	7.8×10^{9}

実験において溶解させるヨウ化カリウムの濃度は 3.2.2 節で述べた通り、0.01-0.04 mM なので、水和電子の主要な反応先がカリウムイオン K^+ やヨウ化物負イオン I^- になる可能性は極めて低い。加えて、溶解しているヨウ化物負イオンがプラズマ・液体相互作用で I_3^-、I_2、HOI、IO^- および IO_3^- に変わっても、水和電子の反応周波数はたかだか数 100 kHz 程度なので、水和電子の主要な反応先がヨウ化物負イオン由来の化学種になる可能性は極めて低い。以上から、水和電子の反応周波数の増加には、H_2O_2 が主要な役割を果たし、O_2 は水和電子の反応周波数の減少に対して主要な役割を果たしている。

上記の考察は、図 3.14、図 3.15、図 3.16、図 3.17、図 3.18、図 3.19 および図 3.20 の結果とも矛盾しない。図 3.14 では、窒素バブリングをしない場合に、放電の有無に関わらず、水和電子の反応周波数が減少することが示された。これは、ヘリウムガス流で液面付近がヘリウム雰囲気なったため酸素分子が気中に輸送され、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、図 3.15 では、窒素バブリングをした水にプラズマジェットを照射すると反応周波数が増加することが示された。ヘリウムガス流のみの場合に、反応周波数に変化がなかったことから、溶存していた酸素の濃度がそもそも小さく、プラズマと水の相互作用で生成された化学種が反応周波数を増加させたと考えられる。図 3.16 において、放電後の反応周波数は変化していないかった。過酸化水素は安定な分子であり、

放電後の反応周波数が減少しなかったことと矛盾しない。図 3.17 に示したように、プラズマジェットの放電電圧が大きくなると反応周波数の変化が大きくなったのは、H_2O_2 の濃度が高くなるからであると説明することができる。また、図 3.18 に示したように、ヘリウムのガス流量を大きくなると反応周波数の変化が小さくなっていくことも、過酸化水素の濃度上昇および溶存酸素の濃度低下で説明できる。ヘリウムガス流量が大きくなると、液面の周囲がよりヘリウム雰囲気になり、溶存酸素濃度の減少の影響が大きくなるためであると考えられる。図 3.19 および図 3.20 の放電をしなかった場合においては、過酸化水素が生成されないため、水和電子の反応周波数は酸素濃度を示している。水の表面がヘリウムに曝されている場合 (図 3.19) は、液面近くの酸素濃度が低くなり、酸素の添加されたヘリウムにさらされている場合 (図 3.20) は、酸素濃度が空間的に均一になっていた。一方で、図 3.19 および図 3.20 の放電をした場合においては、いずれにおいても放電しなかった場合より水表面付近において反応周波数が高くなっている。これは、水の表面において H_2O_2 が生成されたことを示唆している。

3.4.2 ヨウ化カリウム KI を水溶液に溶解させたことに伴う過酸化水素の分解

3.4.1 節では、プラズマジェット照射による反応周波数増加において、過酸化水素 H_2O_2 が主要な役割を果たしていることを述べた。しかし、過酸化水素 H_2O_2 は、ヨウ素負イオン I^- と以下のように反応し、分解することが知られている [48]。

$$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1^{\bigcirc}} H_2O + IO^- \tag{3.6}$$

$$H_2O_2 + H^+ + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + HIO \tag{3.7}$$

そこで、本節では、CTTS 遷移を誘起するために溶解させた KI が、H_2O_2 の濃度に影響を与えていないか議論する。(3.6) 式および (3.7) 式の速度式は、Herman らの研究 [48] によって、以下のように表すことができることが知られている。

$$-\frac{\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} = k_1^{\bigcirc}[H_2O_2][I^-] + k_1[H_2O_2][I^-][H^+] \tag{3.8}$$

ただし、反応速度係数は、以下のようにして求められる [48]。

$$k_1^{\bigcirc} = 4.91 \times 10^9 \, \mathrm{e}^{\frac{-56{,}070}{RT}} \tag{3.9}$$

$$k_1 = 4.58 \times 10^8 \, \mathrm{e}^{\frac{-43{,}720}{RT}} \tag{3.10}$$

ただし、気体定数 R= 8.314 ($\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$) で、$T$(K) は絶対温度である。上式から過酸化水素の分解反応は、液中の温度と pH に大きく依存ずる。そこで、ヨウ化カリウムと過酸化水素の反応速度係数として、次のように係数 K を定義した。図 3.21 は、横軸を pH にしてどのように K が変化するか示した。

$$\frac{\mathrm{d}[H_2O_2]}{\mathrm{d}t} = -(k_1^{\bigcirc} + k_1[H^+])[H_2O_2][I^-] \tag{3.11}$$

$$= -K[H_2O_2][I^-] \tag{3.12}$$

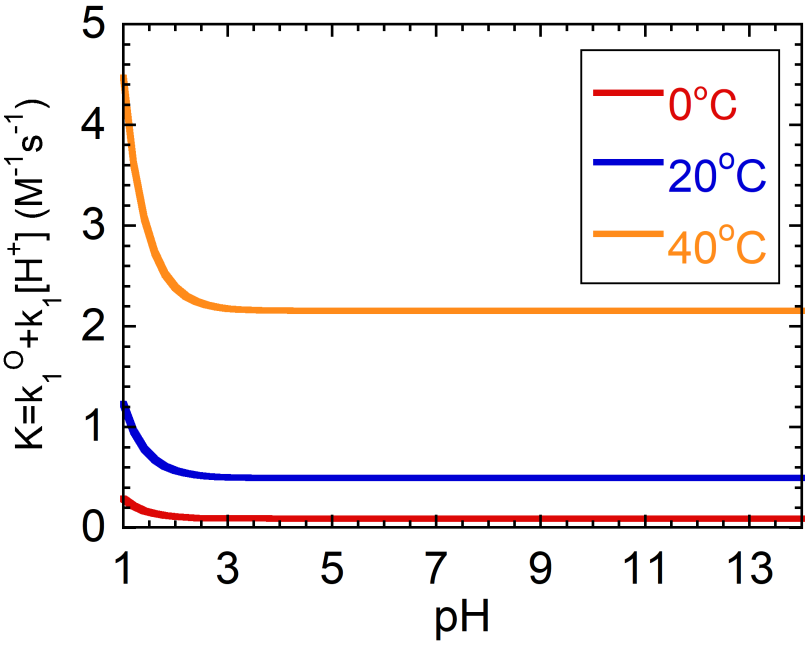


図 3.21: H_2O_2 の分解反応における速度係数 K の pH 依存性。

図 3.21 から、K の範囲は、$0.1 \leq K \leq 5$ であることが分かった。そこで、$0.1 \leq K \leq 5$ を満たす様々な K において、H_2O_2 の濃度に対する分解速度 $K[H_2O_2][I^-]$ の依存性を、図 3.22 に示した。$[I^-] = 0.02$ mM とした。また、図 3.22 では、本研究使用したプラズマ源照射および別のプラズマ源 [49] 照射における過酸化水素の生成速度を示した。実験で使用した水溶液は中性であり、温度も 20 °C 付近であったことから、K=0.5 程度であり、生成速度の方が分解速度よりも 2 桁ほど大きいことが分かった。また、別のプラズマ源を使用した場合においても、生成速度が分解速度をより桁違いに大きい。このことから、CTTS 遷移を利用したポンプ・プローブ法は、水中の H_2O_2 の濃度に大きく影響を与えないことが分かった。

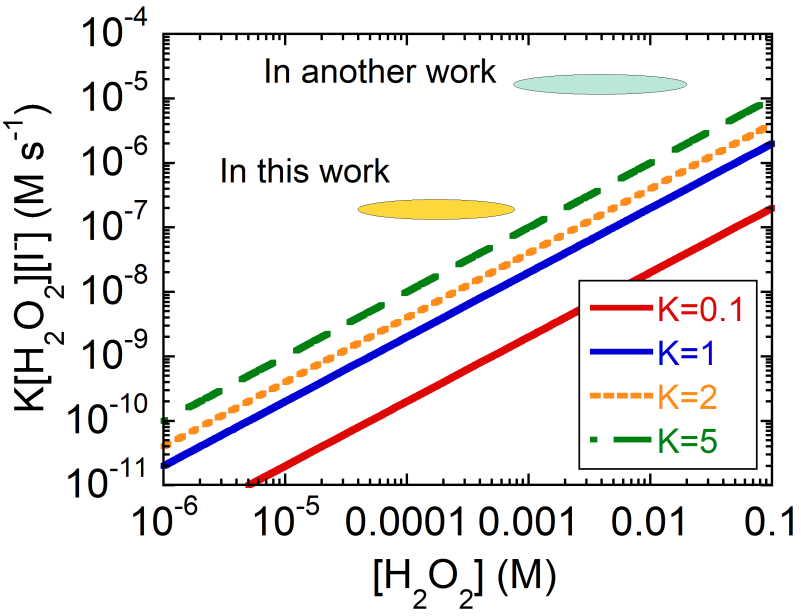


図 3.22: H_2O_2 の濃度に対する分解速度 $K[H_2O_2][I^-]$ の依存性。本研究使用したプラズマ源照射および別のプラズマ源 [49] 照射における過酸化水素の生成速度を示した。

3.5 まとめ

本章では、ヘリウム大気圧プラズマジェットと水が相互作用する環境で、ポンプ・プローブ法を実施し、水和電子の反応性がどのように変わるかを調べた。この結果、大気圧プラズマと水の相互作用で溶媒和電子の反応周波数が増減する様子が観察された。大気圧プラズマと水を相互作用させた環境下で吸収分光を行った文献から、水和電子の反応周波数を主に増減させていたのは、過酸化水素と酸素であることが分かった。また、ポンプ光、プローブ光を穴径 400 μm のオリフィスに通し、光学系を数 100 μm オーダーで動かすことで、反応周波数の空間分布についても調べることに成功した。

第4章　レーザー誘起脱溶媒和を用いた大気圧プラズマ/水界面における水和電子の検出

4.1　はじめに

第2章および第3章において、著者はCTTS遷移を用いて液中に溶媒和電子を一時的に生成し、計測された過渡吸収波形から反応周波数を求め、溶媒和電子の反応性を評価した。結果として、プラズマ照射によって長寿命の化学種が生成され、溶媒和電子の反応性が高くなることが分かった。しかしながら、CTTS遷移を用いたポンプ・プローブ法では、プラズマで生成された短寿命の活性種と溶媒和電子の反応を観測することができなかった。これは、溶媒和電子の検出方法が吸収分光であり、界面近傍の領域の局所的な計測が不可能であったためである。この問題を解決するため、本論文では界面近傍に選択性を持つ現象であるレーザー誘起脱溶媒和を用いて、新たな水和電子の検出方法が開発した。本章においては、大気圧直流グロー放電下の液体陰極において、レーザー誘起脱溶媒和を用いて水和電子の検出した結果を示す。

4.2　レーザー誘起脱溶媒和の原理

溶媒和電子は溶媒和エネルギーを超えるエネルギー持つ光子が照射されたとき、脱溶媒和し、自由電子になる。2010年に、脱溶媒和した電子のエネルギースペクトルをSiefermannらのグループおよびShreveらのグループがそれぞれ公表し [33, 50]、その後も脱溶媒和エネルギーを正確に求める目的で同様の実験が行われている。現在においては、脱溶媒和してから水面に輸送されるまでの水分子との衝突過程もモンテカルロシミュレーションを用いて再現され [51]、水和電子に関して溶媒和エネルギーはおよそ信頼に足る水準まで求められている。

図4.1は、脱溶媒和した自由電子が気相まで輸送される過程のエネルギーダイアグラムを示した。Suzukiら [34] によると、水和電子の溶媒和エネルギー E の分布は、以下のようなガウス関数 $f(E)$ で与えられる。

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(E - E_\mathrm{c})^2}{2\sigma^2}\right\} \tag{4.1}$$

ここで、E_c は分布のピークであり、標準偏差が σ である。Suzukiらは、先に述べた光電子分光の実験から、それぞれ $E_\mathrm{c} = -3.76$ eV および $\sigma = 0.43$ eV であると求めている [34]。ここに、光子エネルギー E_p をもつレーザー光が照射されると、水和電子は図4.1のように

励起される。このときのエネルギー $E + E_{\mathrm{p}}$ が伝導帯の底のエネルギー E_0 を上回れば、脱溶媒和して自由電子化する。E_0 の値については未だ議論の対象になっているが、本論文では $E_0 = -1.2$ eV を採用した [52]。その後、界面まで輸送される過程で水分子と衝突すると、運動エネルギーの一部を失う。失ったエネルギーを E_{sca} とすると、$E + E_{\mathrm{p}} - E_{\mathrm{sca}} \geq 0$ のとき自由電子が界面から放出される。脱溶媒和した自由電子がこの条件を満たすには、自由電子の発生位置が界面近傍にあり、E_{sca} が十分に小さいことが必要である。モンテカルロシミュレーション [51] によると、界面から 10 数 nm までの深さで発生する自由電子のみが気相に放出される。そのため、レーザー誘起脱溶媒和を用いれば、気液界面近傍に選択性を持つ水和電子の検出が可能になると考えた。また、レーザー光の光子エネルギー E_{p} を大きくすると、より深い発生位置にある自由電子も気相に放出されるようになる。そこで、本研究では、水和電子が脱溶媒和する量子効率と脱溶媒和した自由電子が界面まで輸送される効率から、レーザー誘起脱溶媒和のスペクトルを再現した。計算方法は、4.3.2 節において具体的に示す。

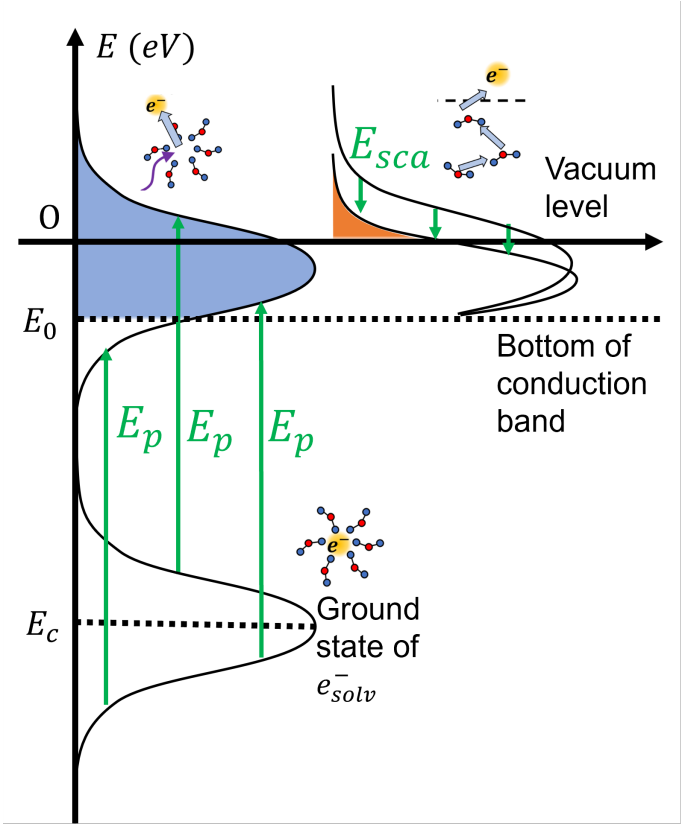


図 4.1: レーザー誘起脱溶媒和した電子が界面に放出されるまでのエネルギーダイアグラム。青の領域にある水和電子が脱溶媒和し、オレンジの領域にある自由電子が気相に放出される。

4.3　実験方法および計算方法

4.3.1　レーザー照射に伴う放電電流変化の計測

図 4.2 に実験装置の概略図を示し、図 4.3 に実験の様子を示す。4.1 節において述べたように、この実験には液体電極を用いた大気圧直流グロー放電を用いた。図 4.3 のように、ガラス製の容器内部にステンレス製のノズルと塩化ナトリウム水溶液に配置した。ステンレスノズルの内径および外径はそれぞれ 500 μm および 800 μm であった。塩化ナトリウム水溶液の濃度は 0.1 g/L であり、このときの水溶液の導電率を測定したところ 0.21 mS/cm だった。水溶液とステンレスノズルの間隔は、1 mm にした。ヘリウムガスは、ステンレスノズルから 150 mL/min の流量で流し、加えてガラス製容器に 7 L/min の流量で流した。この水溶液とステンレスノズルの間に高電圧を印加した。図 4.2 のように、25 kΩ の制限抵抗および 50 Ω のシャント抵抗を直流電源と放電部の間に直列で配置している。シャント抵抗 50 Ω の両端に生じる電圧をオシロスコープ（Tektronix 製: DPO2024）で計測した。これらに加えて、電源を高周波的にバイパスする目的で 1000 pF のコンデンサーを配置した。放電回路と水溶液は、白金線で接続されている。電極の極性は、基本的に、ステンレス製のノズルが陽極、塩化ナトリウム水溶液が陰極になるように配置したが、図 4.7 の結果のみ、ステンレス製ノズルが陰極、塩化ナトリウムが陽極になるように配置した。

この放電と液体電極の界面に対して、Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics 製: INDI-40-10) 光および色素レーザー光 (Sirah Lasertechnik 製: Cobra-Strech) を照射した。レーザー光は、液体電極側から入射角がおよそ 60° になるように入射した。臨界角が $\theta = \sin^{-1} \frac{n_{\mathrm{air}}}{n_{\mathrm{water}}} = \sin^{-1} \frac{1.00}{1.33} = 48.8°$ なので、図 4.3 のようにレーザーは全反射する。もし、レーザー光が気相を通過すると、プラズマ中に存在する負イオンの光脱離が生じ、自由電子が生成される。このように生じた自由電子とレーザー誘起脱溶媒和で生じた自由電子は区別できないので、プラズマ中の負イオンの光脱離は溶媒和電子の検出に対する障害になる [53]。しかし、図 4.2 の配置を用いてレーザー光を界面で全反射させれば、プラズマ中における負イオンの光脱離を防ぐことができる。Nd:YAG レーザーの波長は、266 nm、355 nm および 532 nm とした。また、色素レーザーの波長は 280-370 nm の間を掃引した。使用した色素は、Pyrromethen 597、Rhodamin 6G、DCM、Pyridine 1 および Pyridine 2 の 5 種類である。Nd:YAG レーザーおよび色素レーザー光のパルス幅は 8 ns である。また、Nd:YAG レーザーのビーム径は 8 mm で、色素レーザー光は 3×2 mm の楕円型オリフィスを介してビームの形状を整えている。色素レーザー光の出力は、10 mJ/pulse に調整した。強度の調整には、高出力可変アッテネーター (Newport 製: 935-10) を用いた。また、大気圧直流グロー放電における負イオンの光脱離の研究で、放電電流のパルス的増加とレーザー光脱離によって生成される自由電子の数の間に比例関係が存在することが確かめられており [53]、放電電流のパルス的増加と水面から放出される自由電子のフラックスの間にも比例関係があると考えられる。

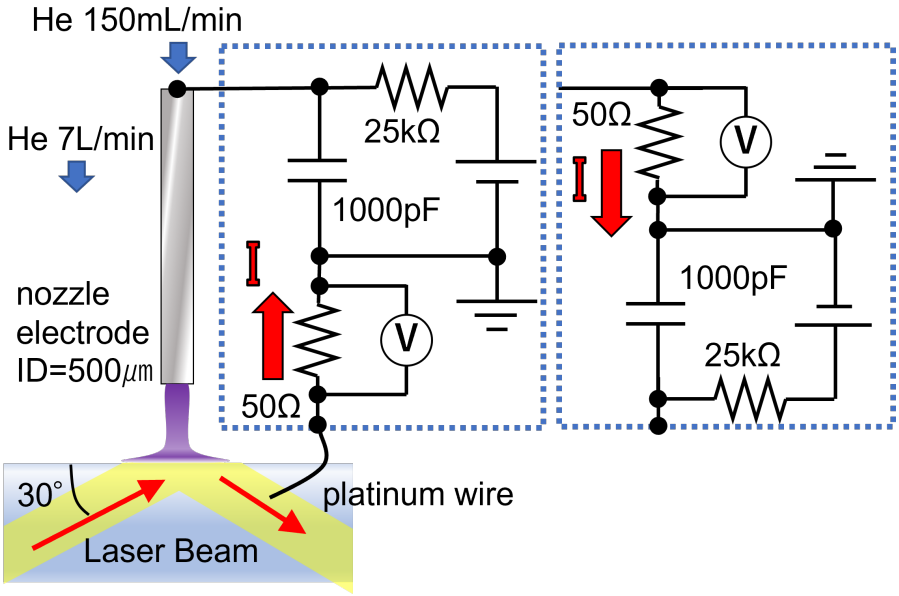


図 4.2: 実験装置の概略

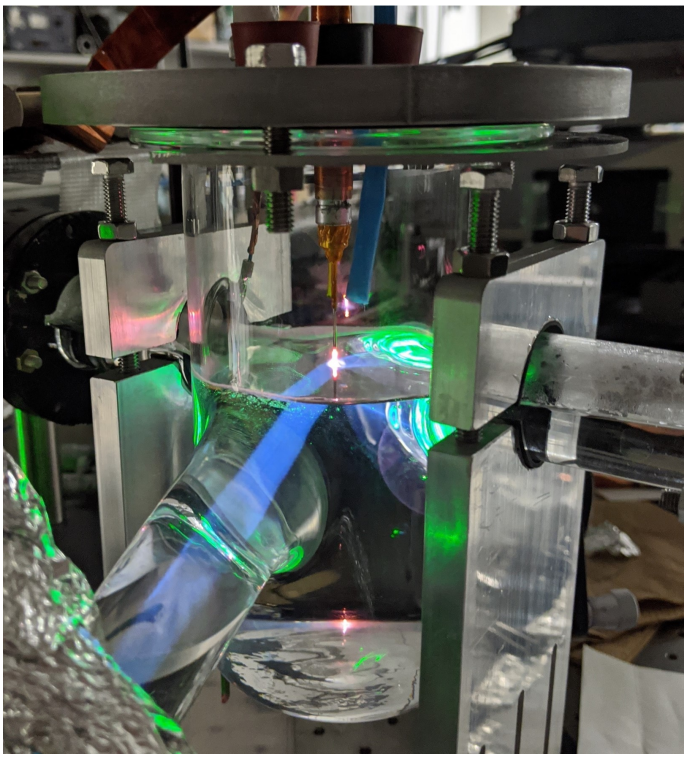


図 4.3: 実験で使用したプラズマ容器と実験の様子

4.3.2 水和電子が脱溶媒和する量子効率および脱溶媒和した自由電子の輸送効率の計算方法

レーザー誘起脱溶媒和によってプラズマ中に自由電子が放出される過程は、水和電子が脱溶媒和する過程および脱溶媒和した自由電子が界面まで輸送される過程に分けることができる。まず、水和電子が脱溶媒和する過程に関しては、4.2 節で述べた通り、励起の際 $E + E_\mathrm{p} \geq E_0$ を満たす水和電子が脱溶媒和する。このため、量子効率を q とすると、q はレーザー光の光子エネルギー E_p の関数として、以下のように記述することができる。

$$q(E_\mathrm{p}) = \int_{E_0}^{\infty} f(E - E_\mathrm{p})\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\left\{1 - \mathrm{erf}\left(\frac{E_0 - (E_\mathrm{c} + E_\mathrm{p})}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right\} \tag{4.2}$$

次に、脱溶媒和した自由電子が界面まで輸送される効率は、重み付きモンテカルロ法で求めた。計算は、粒子・重荷電粒子輸送計算コード (Particle and Heavy Ion Transport code System: PHITS) の飛程構造解析モード [54, 55] を用いた。図 4.4 にシミュレーションの体系を示した。図のように、真空中に半径が 1000 nm、高さが 1000 nm の円柱形状 $\{(x, y, z) \mid x^2 + y^2 \leq 10^6, -1000 \leq z \leq 0\}$ で水を配置した。これに対して、$x = 0, y = 0, z = -z'$ の点から等方的に電子を発生させた。この時、発生させた自由電子は、4.2 節の原理から、以下のような運動エネルギー分布 $f_\mathrm{K}(E)$ を持つ。

$$f_\mathrm{K}(E) = f(E - (E_\mathrm{p} - E_0)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left\{-\frac{(E - (E_\mathrm{p} - E_0) - E_\mathrm{c})^2}{2\sigma^2}\right\} \tag{4.3}$$

計算では、0-7 eV の範囲を 1000 分割して、それぞれのエネルギー幅から同数の電子を発生させ、運動エネルギー E_i （eV）を持つ i 番目の電子に $w_i = f_\mathrm{K}(E_i)$ の重みを与え、運動エネルギー分布を再現した。発生させた電子の中で、$z = 0.5$ の平面を通過したものに、確率変数 $S_i = 1$ を与え、通過できなかったものに、確率変数 $S_i = 0$ を与え、輸送効率 $\eta(E_\mathrm{p}, z')$ は、以下の式から求めた。

$$\eta(E_\mathrm{p}, z') = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i S_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i} \tag{4.4}$$

ここで、N は発生させた電子の総数とする。なお、通過する電子の中で、$|E_0|\tan^2\theta$ (このとき θ は、$z = 0.5$ の面に対する入射角) を下回る運動エネルギーしか持っていない電子については、電子におけるスネルの法則から液面で全反射する [51, 56] と考え、計数からは除外した。なお、使用した PHITS の環境設定ファイルの一例を付録に添付した。

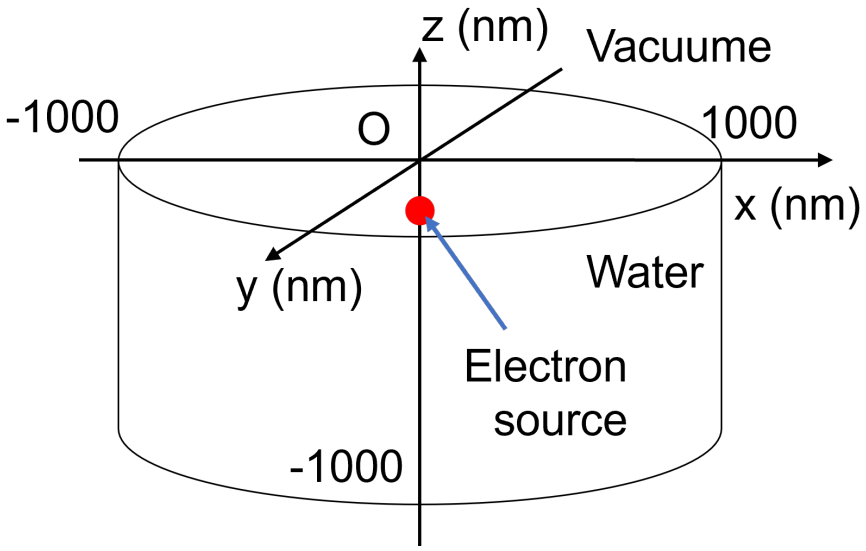


図 4.4: シミュレーションで使用した体系。

4.4 実験結果および計算結果

4.4.1 レーザー照射に伴う放電電流変化

本章で使用した大気圧直流グロー放電の放電電圧放電電流特性は、図 4.5 となった。この実験では電極間隔を 0.5-4 mm の範囲で変えて整理している。図を見ると分かるように、使用した大気圧直流グロー放電は、放電電流を大きくすると、放電電圧が大きくなった。また、この増加傾向は、電極間距離が小さいものの方が著しかった。一般に、直流（正規）グロー放電では放電電流を大きくしても、放電電圧が大きくなることはない。Shirai らは、これが液体陰極の温度上昇によるものだと指摘している [57]。放電電流が大きくなり、液体陰極の温度が上昇することで、水の蒸発が激しくなり、気中の水蒸気密度が高くなる。水蒸気密度が高くなることで、電子のエネルギー損失が大きくなり、放電電圧が高くなると考えられる。

このような、放電の液体電極に対して Nd:YAG レーザー光を照射した。このときの電流変化をオシロスコープで計測したものが図 4.6 および図 4.7 である。図 4.6 の場合は水溶液が陰極、図 4.7 の場合は水溶液が陽極として作動している。また、図 4.6 において、放電電流が 20 mA、ステンレス製ノズルから吹き出すヘリウムの流量が 150 mL/min であった。図 4.7 において、放電電流が 40 mA、ステンレス製ノズルから吹き出すヘリウムの流量が 300 mL/min であった。照射したレーザー光のエネルギーは、36 mJ/pulse で統一した。図で分かるように、レーザー照射時に放電電流が増加するのが観測された。図 4.6 に示す液体が陰極として動作する場合では、レーザー照射時に液面から電子が放出される方向に電流が流れている。図では Nd:YAG レーザーの 2 倍、3 倍および 4 倍高調波を照射した際の電流変化を同時に示している。定常的に流れる放電電流を I とし、一時的に増加した電流振幅を ΔI として、$\Delta I/I$ の値でこれら高調波の信号強度を比較すると、2 倍高調波の場合が $\Delta I/I = 0\%$、3 倍高調波の場合が $\Delta I/I = 0.36\%$、4 倍高調波の場合が $\Delta I/I = 3.5\%$

となった。一方で、図 4.7 に示す液体が陽極として動作する場合では、液面から電子が放出される方向とは逆の方向に微小な電流が流れた。これは、レーザー誘起脱溶媒和の特性と矛盾し、レーザー誘起脱溶媒和由来の信号とは考えられない。

以降において、$\Delta I/I$ を縦軸にして比較していく。図 4.8 は、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波 (266 nm) の 1 ショットあたりのエネルギーに対して、$\Delta I/I$ がどのように変化するか示している。このとき、放電電流は 20 mA とした。図のように、レーザーのエネルギーに対して、ほぼ比例して $\Delta I/I$ が増加するのが分かった。図 4.9 においては、放電電流に対して $\Delta I/I$ がどのように変わるか調べたものである。放電電流は、電極間距離を 1 mm に固定して、放電電圧を変えることで変化させた。このとき、レーザーの波長は 266 nm で、レーザーの 1 ショットあたりのエネルギーは 38 mJ/pulse で固定している。図のように、放電電流を大きくすると $\Delta I/I$ が増加した。また、図 4.10 は、放電電流振幅の電極間距離に対する依存性を調べたものである。放電電流は 10 mA および 20 mA とした。図から、電極間距離が 2 mm になるまでは、$\Delta I/I$ に増加傾向が見られ、2 mm を超えると僅かに減少しているように見える。

図 4.11 および図 4.12 は、それぞれ、水酸化ナトリウム NaOH および過酸化水素 H_2O_2 を液体陰極に添加したときに得られた結果である。まず、図 4.11 では、NaOH 濃度に対して、$\Delta I/I$ がどのように変わるのか示した。この実験では、NaOH の添加による導電率の変化を抑えるために NaCl 濃度を 1 g/L にした。放電電流は 20 mA、レーザーの波長は 266 nm で、レーザー光の 1 ショットあたりのエネルギーは 38 mJ/pulse で固定している。図をみると分かるように、NaOH の濃度に対して $\Delta I/I$ は、系統的な増加や減少を示さなかった。次に、H_2O_2 を液体電極に添加した結果が図 4.12 である。放電電流は 20 mA、レーザーの波長は 266 nm で、レーザーの 1 ショットあたりのエネルギーは 35 mJ/pulse で固定している。こちらは、NaOH を添加した場合とは異なり、H_2O_2 の濃度増加に伴って、$\Delta I/I$ が減少した。過酸化水素は水和電子と反応し、水和電子の濃度を減少させることが知られている。図 4.12 の実線は、以下の関係を示している。

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\alpha}{\nu + k[\mathrm{H_2O_2}]} \tag{4.5}$$

ここで、$[H_2O_2]$ は、H_2O_2 の濃度であり、ν は H_2O_2 を添加しないときの水和電子の消滅周波数であり、α は比例定数である。水和電子の生成速度は、α に含まれている。H_2O_2 の反応速度係数 k は、$k = 1.1 \times 10^{10}$ $\mathrm{M^{-1}s^{-1}}$ であることが知られている [25]。また、第 3 章の結果から、$\nu = 8 \times 10^6$ $\mathrm{s^{-1}}$ と仮定した。さらに、(4.5) 式の振幅は、$[H_2O_2] = 0$ mM の点で規格化している。

図 4.13 では、レーザー光源を Nd:YAG レーザーから色素レーザーに替えて波長掃引を行った。実験では、放電電流は 20 mA で、レーザー光の 1 ショットあたりのエネルギーは 10 mJ/pulse で固定した。図から分かるように、波長が長くなり、光子エネルギーが小さくなるにしたがって、$\Delta I/I$ は小さくなった。

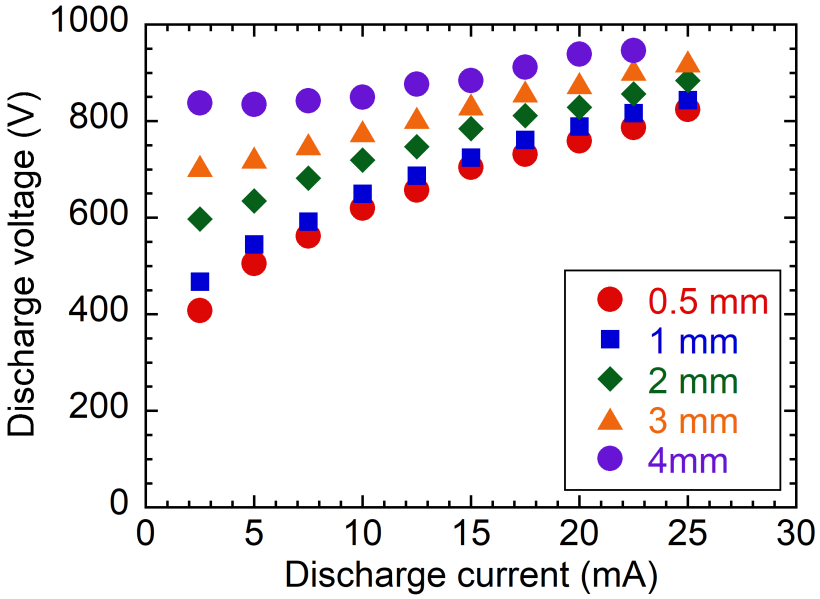


図 4.5: 実験で使用した液体電極大気圧直流グロー放電の放電電圧放電電流特性。電極間距離を 0.5-4 mm の範囲で変化させている。

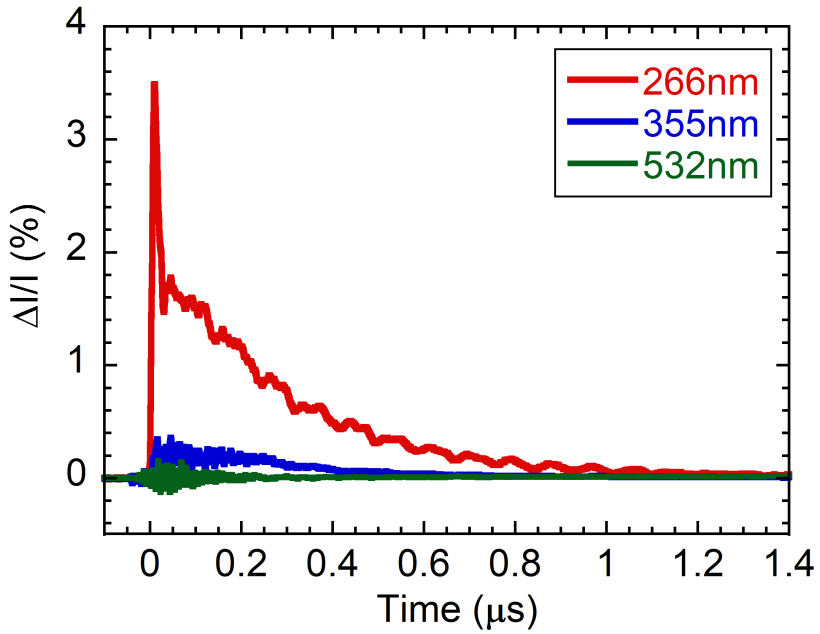


図 4.6: 液体陰極に Nd:YAG レーザーを照射したときの放電電流の時間変化。

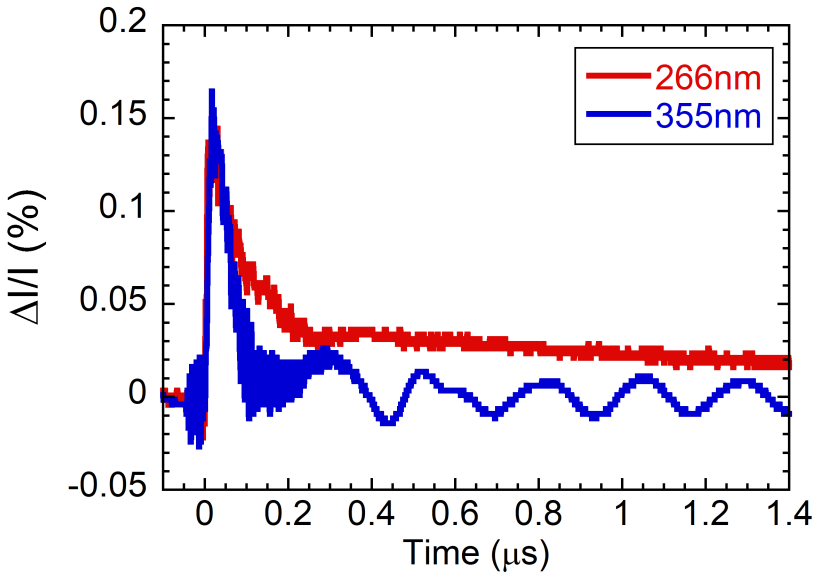


図 4.7: 液体陽極に Nd:YAG レーザーを照射したときの放電電流の時間変化。

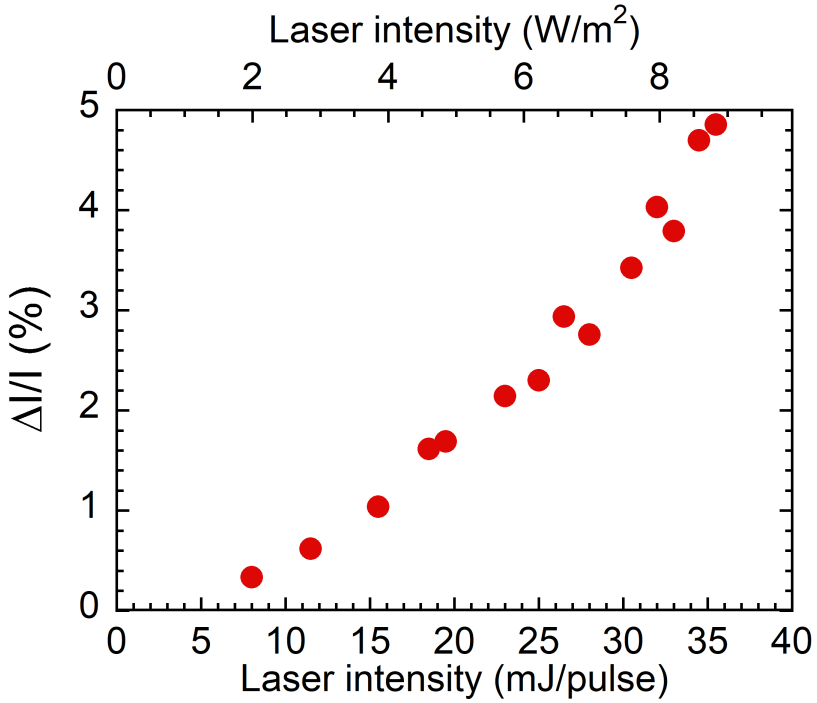


図 4.8: レーザーエネルギーに対するパルス電流振幅の依存性。第 2 軸には、パルス幅 8 ns、ビーム径 8 mm から換算されるレーザーパルスの単位時間単位面積あたりのエネルギーを示した。

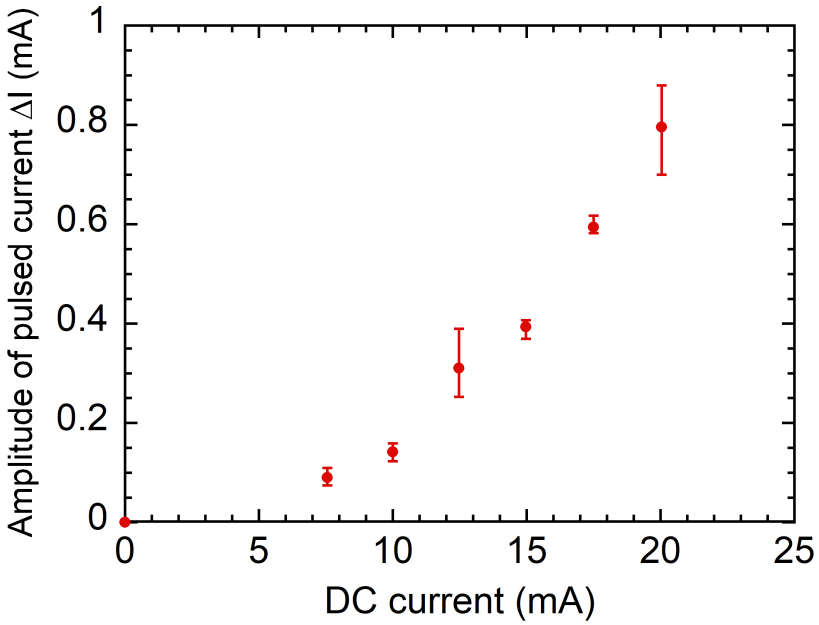


図 4.9: 放電電流に対するパルス電流振幅の依存性。

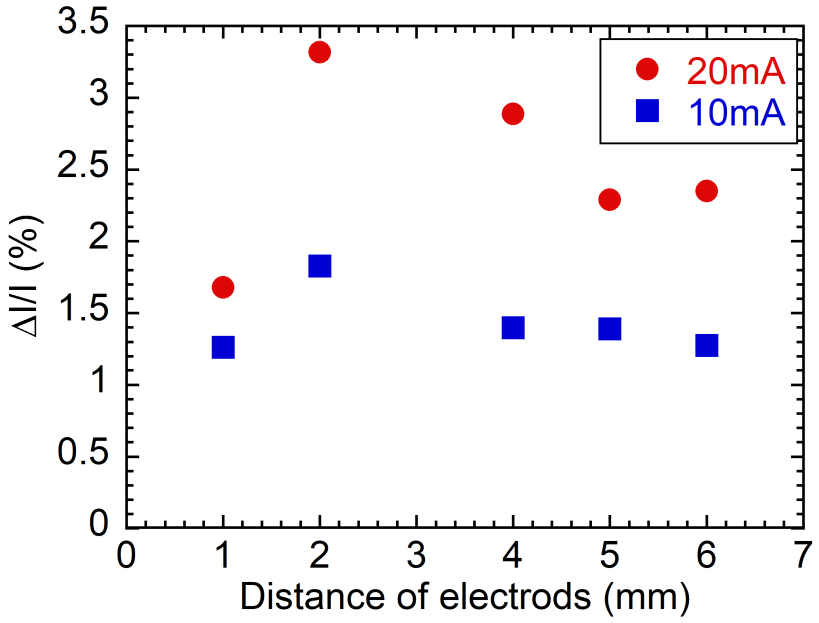


図 4.10: 電極距離に対するパルス電流振幅の依存性。10 mA および 20 mA の放電電流で整理した。

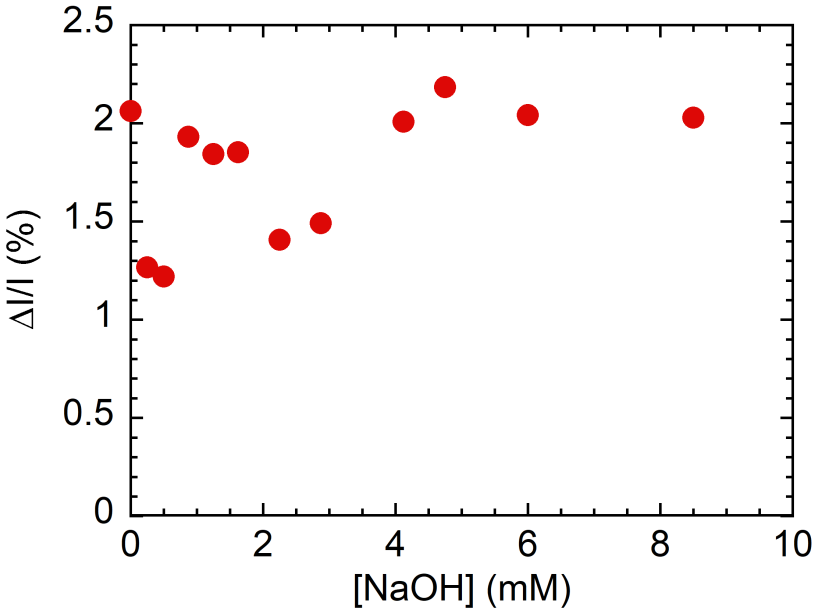


図 4.11: NaOH 濃度に対するパルス電流振幅の依存性。

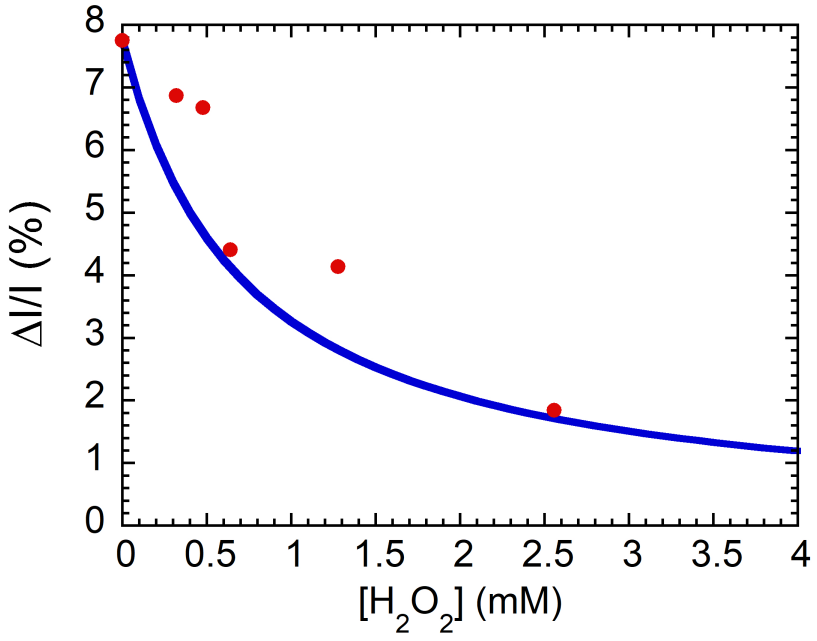


図 4.12: H_2O_2 濃度に対するパルス電流振幅の依存性。

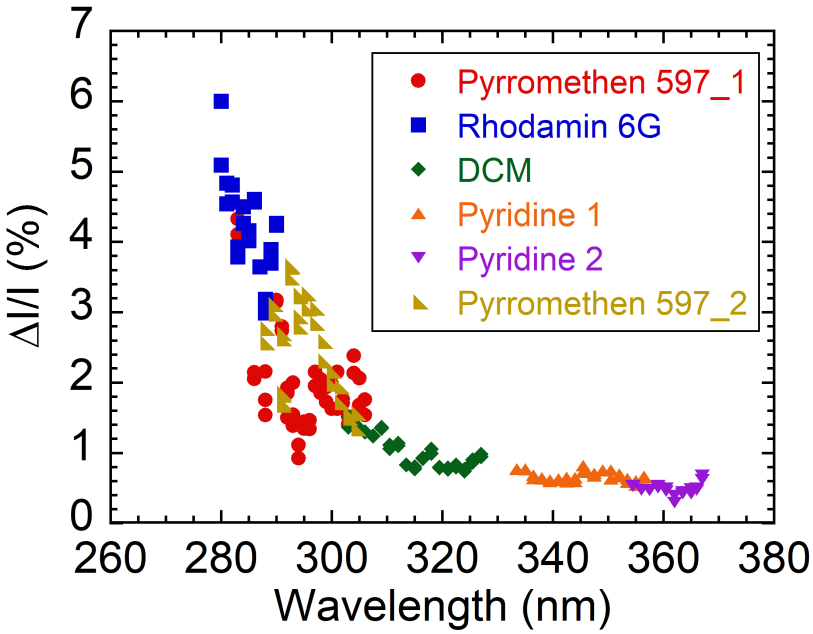


図 4.13: 波長に対するパルス電流振幅の依存性。

4.4.2 脱溶媒和した自由電子の輸送効率

モンテカルロ法による飛程構造解析の結果について述べる。図 4.14 は、図 4.4 で示した計算空間における初期エネルギーが 7 eV の自由電子の飛跡である。このとき、電子源は $z' = -15$ nm の深さにある。また、図 4.14 は、$-50 \leq y \leq 50$ nm の範囲を通過した電子を表示している。図から、計算空間における水柱の半径および深さが、十分に大きいことが確かめられた。図 4.15 は、4.3.2 節で説明したモンテカルロシミュレーションで求めた自由電子の輸送効率 $\eta(E_\mathrm{p}, z')$ である。光子エネルギー E_p が大きく、z' が小さいほど、$\eta(E_\mathrm{p}, z')$ が大きくなることが分かった。なお、4.5 節において、図 4.13 で示した実験結果と図 4.15 で示した計算結果を比較する。

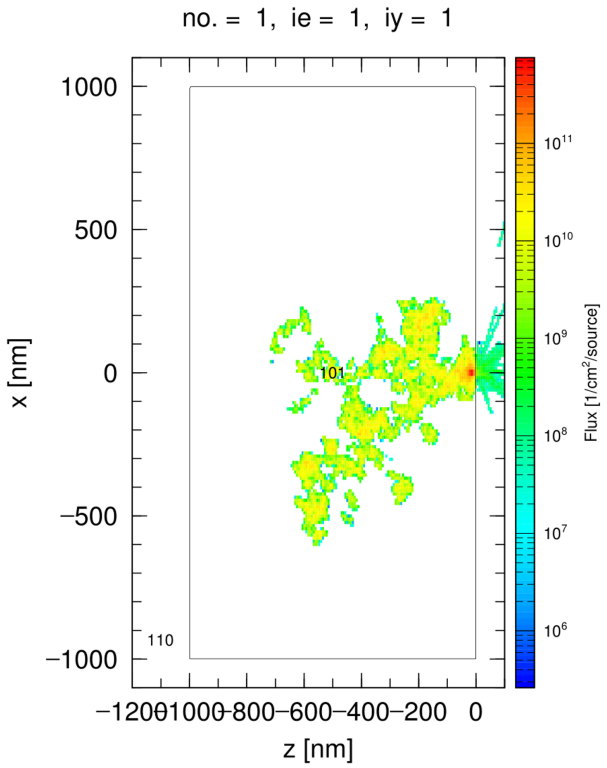


図 4.14: $z' = -15$ nm、E_{p}=7 eV において発生させた自由電子の飛程。

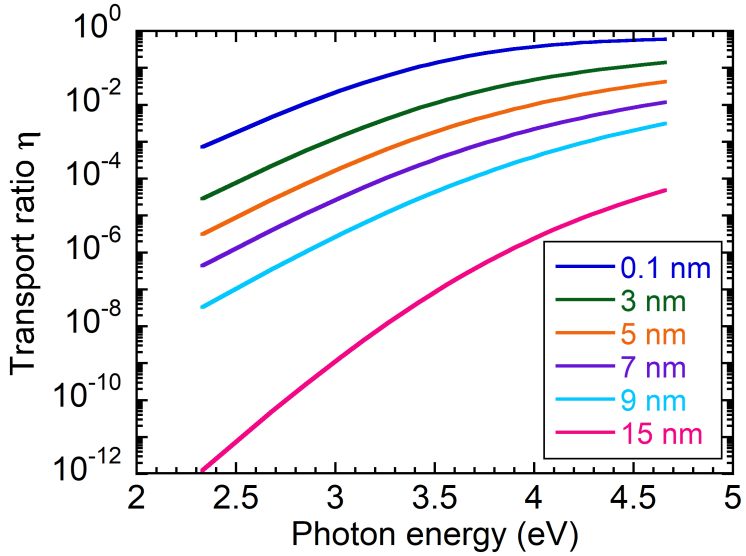


図 4.15: 脱溶媒和した自由電子の輸送効率 $\eta(E_{\mathrm{p}}, z')$。異なる自由電子の発生位置 z' の結果を光子エネルギー E_{p} に対して整理した。

4.5 考察

4.5.1 液面における電子放出と水和電子のレーザー誘起脱溶媒和の関係

レーザー誘起脱溶媒和以外の自由電子の生成過程について論じる。まず想定されるのが、気相中の負イオン（O_2^-、H^-、O^-、OH^- および Cl^-）の光脱離である。本実験ではレーザー光を液中側から全反射する角度で界面に入射しているため、気相側では漏れ出るエバネッセント波による光脱離以外の光脱離は生じない。図 4.6 で示したように、Nd:YAG レーザーの 2 倍高調波 (2.33 eV) を照射した場合に放電電流に変化が生じなかった。O_2^-、H^-、O^-、OH^- および Cl^- の光脱離の閾値エネルギーは、それぞれおよそ、0.5 [60]、0.75 [61,62]、1.5 [60,63]、1.8 [64] および 3.6 eV [65,66] であることから、O_2^-、H^-、O^- および OH^- の光脱離が放電電流変化に影響を及ぼしたとは考えられない。また、大気圧直流グロー放電における負イオンの光脱離の研究 [53] では、Cl^- 分の電流振幅 $\Delta I/I$ が 10^{-3} オーダーであることが分かっている。照射している放電部の長さは 4 mm であり、エバネセント波の浸透厚さがレーザー光の波長程度であることを考えると、Cl^- の光脱離の影響も小さいと考えられる。次に想定されるのが、水溶液中に存在する負イオンの光脱離であるが、水和電子の溶媒和エネルギーよりも負イオンの溶媒和エネルギーの方がはるかに高い。CTTS 遷移は光脱離に必要な光子エネルギーを減少させるものの、Cl^- および OH^- の CTTS 遷移には、それぞれ 6.3-7.5 eV [67] および 6.2-6.7 eV [68] の光子エネルギーが必要である。YAG4 倍高調波 (266 nm) の光子エネルギーは 4.66 eV であり、CTTS 遷移を引き起こすことも難しい。以上のことから、本実験の条件では、レーザー誘起脱溶媒和以外の自由電子放出過程が放電電流変化に寄与している可能性はないと考えられる。

一方で、図 4.6、図 4.8 および図 4.12 で示した結果については、自由電子の放出がレーザー誘起脱溶媒和で生じたという仮定と矛盾しない。266 nm、355 nm および 532 nm に対応する光子エネルギーはそれぞれ 4.66 eV、3.50 eV および 2.33 eV である。水和電子の溶媒和エネルギーは、(4.1) 式に示すような分布を持つため、266 nm ではほぼすべての水和電子が脱溶媒され、532 nm のレーザー光では水和電子が脱溶媒されないと想定される。図 4.6 の実験結果とよく一致している。また、図 4.8 から、放電電流の増加が 1 光子過程によって引き起こされたことが分かる。この事実はレーザー誘起脱溶媒和が 1 光子過程であるという事実と矛盾しない。そして、図 4.12 について、H_2O_2 の濃度によるパルス電流の振幅の減少は、H_2O_2 と水和電子の反応による水和電子濃度の減少と概ね一致している。このことから、図 4.6 に示した放電電流のパルス的変化が水和電子の脱溶媒和に起因するものであることが示唆される。Rumbach ら [11] は、$10 \leq [H_2O_2] \leq 200$ mM で、水和電子の密度と $[H_2O_2]^{-1}$ の間に、比例関係を見出している。図 4.12 ではこの比例関係は見られなかったが、これは Rumbach らの結果よりの水和電子の消滅反応の速度が大きかったからであると考えられる。

また、液体を陽極として用いた実験において、レーザーを照射したときに、パルス的に放電電流が減少しなかったのは、液体から放出された自由電子がプラズマを経て陰極に至ることができないためと考えられる。また、微小なパルス電流が流れた理由は、レーザー光で表面が温められたためであると考えらえる。

4.5.2　水和電子の深さ方向密度分布の推定

4.2 節で述べた通り、本実験において放電電流にパルス的変化が生じる現象は、レーザー誘起脱溶媒和により水和電子が自由電子に変換される過程、および、脱溶媒和した自由電子が界面まで輸送される過程に分けることができる。つまり、(4.2) 式で示した脱溶媒和の量子効率 $q(E_\mathrm{p})$ と脱溶媒和した自由電子の輸送効率 $\eta(E_\mathrm{p}, z')$ の積は、水和電子が脱溶媒和し自由電子が気液界面を通って気相に輸送される現象全体の量子効率となる。そこで、この量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ と波長掃引で得られた図 4.13 を比較して、水和電子の深さ方向の密度分布を推定した。ここで、図 4.13 は、レーザーエネルギーをそろえて取得した結果であることから、$\Delta I/I$ を波長で除し、光子 1 個当たりの信号強度とした。光子 1 個あたりの信号強度を縦軸にとる理由は、図 4.8 の結果から、観測した現象が 1 光子過程と考えられるためである。このようにして、$q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ と比較したグラフが図 4.16 である。なお、縦軸は 4.43 eV のプロット点で規格化した。横軸は照射したレーザーの光子エネルギーに換算している。まず、図 4.16 の 4 eV 以上のスペクトルを観察すると、z'=7, 9, 15 nm に電子源があると仮定した計算結果と概ね一致している。図 4.15 から、z'=7, 9, 15 nm に電子線源がある場合の輸送効率 $\eta(E_\mathrm{p}, z')$ は、z'=0.1, 3, 5 nm に電子線源がある場合に比べて桁違いに小さい。このことから、7 nm より浅い領域の水和電子密度はそれより深い領域の水和電子密度より顕著に低いと考えらえる。一方で、4 eV 以下の実験で得た量子効率は $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ と一致しない。このズレは、「部分水和電子」が検出されているためである。1.3 節で述べたように、気液界面のごく近傍においては、溶媒和に必要な水分子の数が不足して、「部分水和電子」と呼ばれる完全水和電子より水和エネルギーが小さい準安定状態が生成されるという指摘がある。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る。そのため、図 4.13 の光子エネルギーが 4 eV 以下の範囲において、完全溶媒和電子を仮定した量子効率より大きな信号が観測されたと考えても矛盾しない。

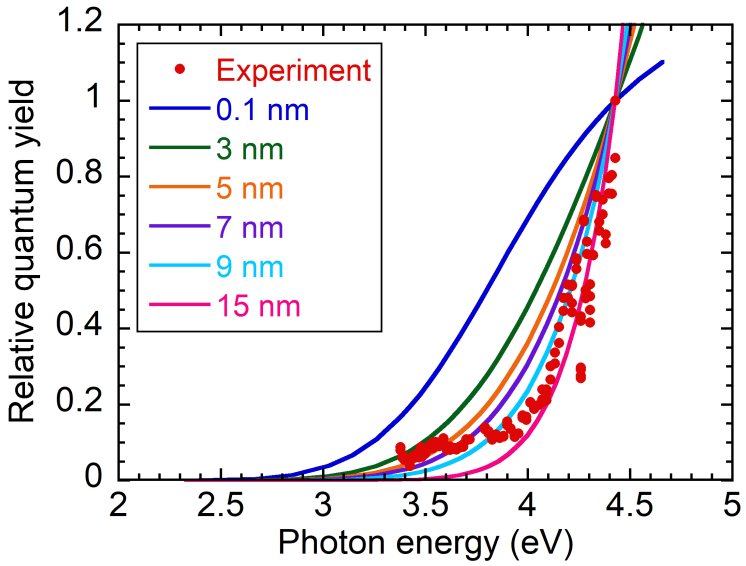


図 4.16: 水和電子が脱溶媒和し自由電子が気液界面を通って気相に輸送される現象全体の量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ と実験結果である図 4.13 の比較。

4.5.3 水和電子の生成過程

液体電極を持つ大気圧直流グロー放電の液体電極が陰極の場合において、水和電子の生成過程は、H_2O 分子の電離によって生じた自由電子が溶媒和する過程であると考えられる。この電離過程は、カソードシース内で加速された正イオンが気液界面に照射されたことによるものである。したがって、水和電子の密度は、放電電流や正イオンのエネルギーの両方に依存すると考えられ、4.9 および図 4.10 の結果は定性的には理解することができる。また、他の生成過程として、気相から輸送された水素ラジカルが液体中の OH^- と $H^\cdot + OH^- \rightarrow e^-_{solv}$ のように反応して水和電子が生成される過程もあり得る。しかしながら、OH^- の濃度を増加させても、図 4.11 のように $\Delta I/I$ が増加しない。$H^\cdot$ が水和電子に寄与していないことが示唆された。一方、7 nm より浅い領域の水和電子密度はそれより深い領域の水和電子密度より顕著に低いとの結果は、イオン照射による H_2O 分子の電離のみでは説明できない。気液界面から 7 nm より浅い領域においても H_2O 分子の電離による水和電子の生成は生じているものの、この領域において水和電子の消滅周波数が高いため、低密度となっている可能性がある。

4.6 まとめ

本章では、プラズマ・液体相互作用で生成された水和電子を検出するため、レーザー誘起脱溶媒和に着目した。液体電極大気圧直流グロー放電の液体陰極にパルスのレーザー光を照射し、パルスの放電電流の増加を計測した。レーザー光の強度、波長、H_2O_2 濃度などの依存性を調べたところ、この放電電流の増加がレーザー誘起脱溶媒和によるものであることが分かった。また、色素レーザーを用いて、放電電流変化の波長依存性を調べ、モ

ンテカルロシミュレーションでレーザー誘起脱溶媒和の量子効率を再現し、それらを比較した。その結果、7 nm より浅い領域の水和電子密度はそれより深い領域の水和電子密度より顕著に低いことが示唆された。水和電子の生成過程は、イオン衝突によるものであることが予想される。

第5章　レーザー誘起脱溶媒和を用いた低ガス圧プラズマ/水界面における水和電子の検出

5.1　はじめに

第 4 章において、NaCl 水溶液を陰極として作動させた大気圧直流グロー放電における NaCl 水溶液とプラズマの界面にレーザー光を照射し、レーザー誘起脱溶媒和を引き起こし、発生した自由電子がプラズマに輸送されることによって生じる放電電流のパルス的変化を観測した。また、水和電子密度の深さ方向分布を推定した。しかしながら、液体が陽極として動作する場合（水面に電子を照射する場合）においては、レーザー誘起脱溶媒和による放電電流変化が観察できなかった。これは、液体から放出された電子が陰極に到達しないためだと考えられる。すなわち、直流グロー放電においては、プラズマ中の自由電子が陽極として動作する液体に輸送されるのであって、レーザー誘起脱溶媒和によって生成された自由電子はプラズマに輸送されない。しかしながら、プラズマ・液体相互作用によって生成される水和電子の挙動を研究する上では、プラズマ中の自由電子が液体に輸送される時に生じる現象に興味がもたれる。本章では、水とプラズマの間の電位差を制御できる装置として、低ガス圧プラズマ/水ジェット装置を導入した。この装置について、詳細は 5.2 節で述べるが、簡単に説明すると、低ガス圧誘導結合プラズマにジェット状の液体水を導入できる装置である。誘導結合プラズマでは真空容器の電位によってプラズマ電位が決定することから、水にバイアスを印加してもプラズマ電位は変化しない。水ジェットの電位をプラズマ電位より僅かに低い電位に設定すれば、電子のフラックスはイオンのフラックスより大きいにも関わらず、脱溶媒和により生成した自由電子をプラズマに導くことができる。つまり、プラズマから輸送されてきた電子由来の水和電子を観測できる。本章では、低ガス圧プラズマ/水ジェット装置に、レーザー誘起脱溶媒和を適用し、水和電子を検出した実験の結果を述べる。

5.2　低ガス圧プラズマ/水ジェット装置

水や低級アルコールといった蒸気圧の高い液体を真空内部に導入すると、たちまち沸騰し気化する。そのため、蒸気圧の高い液体を真空容器に導入することは、一般的には困難である。しかしながら、液体窒素で冷却させたトラップ (以下液体窒素トラップと呼ぶ) を真空容器内部に設置し、直径が数 10 μm オーダーのジェット形状の液体を真空中に噴射させることで、真空容器内部の圧力を数 mTorr 以下まで下げることができる。これ利用して、真空容器内部で水を初めて使用したのは、1988 年の Faubel らの研究である [69]。彼

らの論文では、真空容器中における水蒸気の圧力は（水ジェットの直径によるところも大きいが）10^{-4}-10^{-6} Torr 程度になったと述べられている。このような高真空が得られれば、光電子分光などが可能であるため、物理化学の実験において水ジェットは積極的に利用されてきた。

一方で、真空下で水ジェットを使用する実験技術は、プラズマ・液体相互作用の研究においても、強力なツールになり得る。現在のプラズマ・液体相互作用における研究の主戦場は、非平衡大気圧プラズマと水の相互作用環境である。しかしながら、非平衡大気圧プラズマは、生成されるプラズマのスケールの小ささなどのために、診断が難しい。また、プラズマパラメーターの制御に多くの制限が加わるなどの問題点もある。実験技術の蓄積が多く、プラズマパラメーターの制御が容易である低ガス圧プラズマと水を相互作用させることができれば、多くの問題を解決することができ、諸現象のメカニズム解明に大きく寄与する。こういった目論見から、筆者の所属する研究室において、低ガス圧プラズマと水ジェットを相互作用させる装置が製作された [70]。

図 5.1 に低ガス圧プラズマ/水ジェットの概略図を示し、図 5.2 に装置の外観の写真、図 5.3 に装置内部の水ジェットの写真を示す。この装置では、水ジェットの直下、プラズマチャンバーから排気用のターボ分子ポンプの間、ターボ分子ポンプとロータリーポンプの間の 3 か所に液体窒素トラップ設置している。内径が 75 μm のノズルで水ジェットを生成したところ、水蒸気圧を 7 mTorr 程度まで下げることができた。加えて、水ジェットの横に、ICP 用の外部アンテナを設置しており、RF 電力を投入することで、誘導結合プラズマが生成できる。

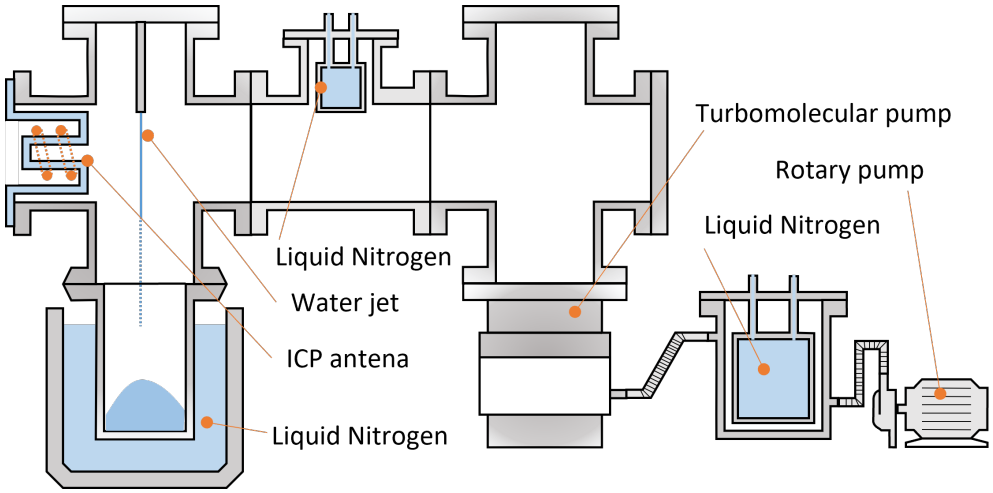


図 5.1: 低ガス圧プラズマ/水ジェット装置の概略図。

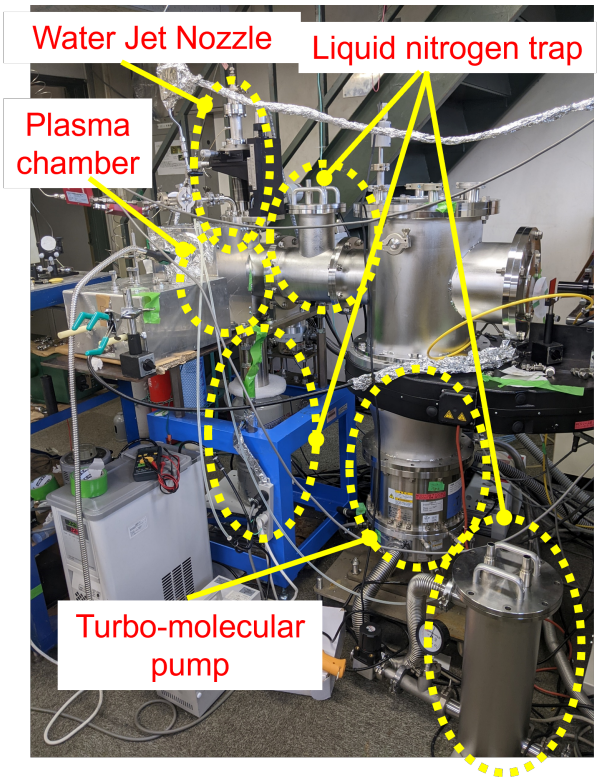


図 5.2: 低ガス圧プラズマ/水ジェット装置の外観。

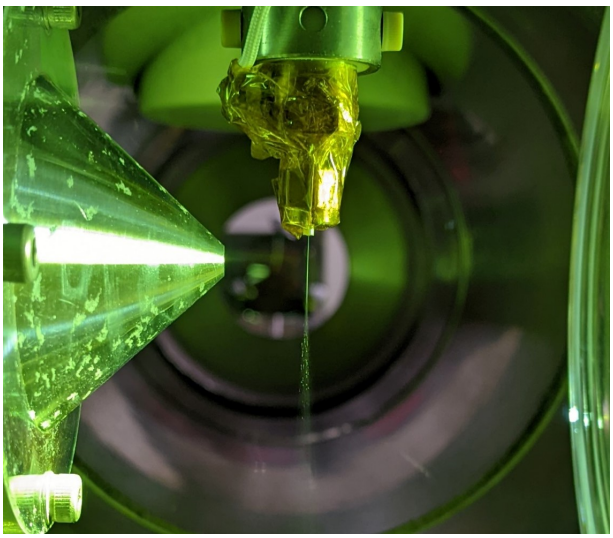


図 5.3: 水ジェットの写真。

5.3 実験方法および計算方法

5.3.1 レーザー照射によって水ジェットに流れる電流の測定

図 5.4 に水ジェット部に関わる実験装置の概略を示した。トリメチルペンテン製のビーカーに、質量パーセント濃度 10%の NaOH 水溶液を調製した。このときの、NaOH 水溶液の導電率は 35 S/m 程度であった。調製した NaOH 水溶液は、真空脱泡スターラー（アズワン製: VDS-1S）で減圧して、2 時間以上脱気した。脱気処理後、ダブルブランジャーポンプ（日本精密化学: NP-AX-5）から汲みだした NaOH 水溶液を内径が 75 μm で長さが 1.5 cm のポリエーテルエーテルケトン（PolyEtherEtherKetone: PEEK）チューブに加圧し、水ジェットを生成した。水ジェットの流量は 1.8 mL/min であった。ジェット流を安定させるため 1 時間ほど大気で動作させた後、真空ポンプを作動させ、液体窒素トラップに液体窒素を入れ、真空排気を行った。ターボ分子ポンプが定常回転速度に達した段階で、真空容器の到達圧力は 7-9 mTorr であった。また、真空排気の途上で、水蒸気圧力が数 100 mTorr に到達した時点で、水ジェットは、図 5.3 に示すように、連続流体部が 2 cm あり、下流で分裂する様子が観察された。

マスフローコントローラーを介して、He ガスを分圧が 100 mTorr になるように供給し、外部アンテナ式の誘導結合プラズマを生成した。外部アンテナに供給した高周波電力は、50-200 W であった。水ジェットの電位を制御するために、ビーカー内にある NaOH 水溶液に白金電極を挿入し、電圧可変の直流電源でバイアス電圧を印加した。直流電源と白金電極の間に 1 kΩ のシャント抵抗を接続し、水ジェットに定常的に流れる電流を計測した。PEEK チューブの直上にあるステンレス継手に、特性インピーダンスが 50 Ω の同軸ケーブルを接続し、ハイパスフィルター通した後、50 Ω の抵抗の両端電圧をオシロスコープ (Tektronix 製: DPO2024) を用いて測定した。

水ジェットに対して、Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics 製: INDI-40-10) パルスの 2 倍、3 倍および 4 倍高調波 (532 nm、355 nm および 266 nm) を照射した。Nd:YAG レーザーのパルス幅は 8 ns で、ビーム径は 8 mm であった。水ジェットの電位をプラズマ電位より低く設定した状態で Nd:YAG レーザーパルスを照射し、脱溶媒和が引き起こされれば、自由電子は水ジェットからプラズマに輸送され、50 Ω 抵抗に図 5.4 において矢印で示した方向に電流が流れる。

なお、プラズマ中の負イオン（O_2^-、H^-、O^-、OH^- および Cl^-）が光脱離し、水ジェット/低ガス圧プラズマ間に電流が流れないか調べるために、予備実験として、プローブ支援レーザー光脱離法を用いて、プラズマ中の負イオンの光脱離によって電流変化が生じるか調べた。直径が 1 mm で、長さが 8 mm の円筒形状のステンレス製プローブを装置内部に配置し、直列に配線した直流電源および 50 Ω の抵抗を介して、接地した。この側面に、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波を照射し、オシロスコープを用いて 50 Ω の抵抗の両端電圧の時間変化を調べた。レーザーのエネルギーは 30 mJ/pulse とした。4.5 節で述べた通り、O_2^-、H^-、O^- および OH^- の光脱離の閾値エネルギーは、それぞれおよそ、0.5 [60]、0.75 [61,62]、1.5 [60,63] および 1.8 eV [64] である。Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波 (4.66 eV) を照射すると、これらの負イオンは光脱離する。このとき、プローブの電位がプラズマ電位よりも高いと、レーザー光脱離によって発生した自由電子がプローブで捕集され、プローブに流れる電子電流がパルス的に増加する。しかしながら、予備実験においては、

プローブ電位を −70 V から 70 V まで変化させたが、レーザー照射に伴う電流のパルス的な変化は見られなかった。

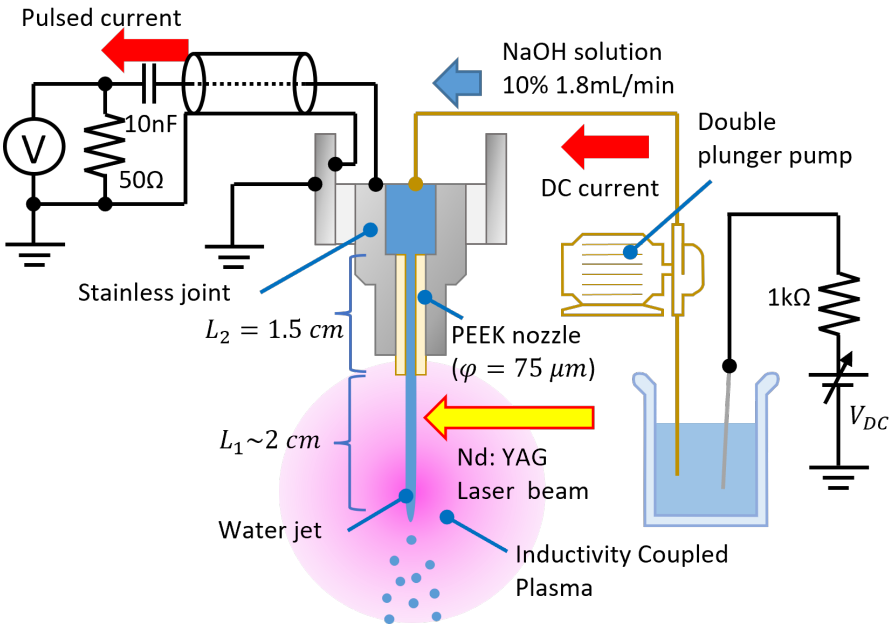


図 5.4: 実験装置の概略図。

5.3.2 低ガス圧プラズマと相互作用させた水ジェットの電位分布計算

5.3.1 節で述べたように、水ジェットに使用した NaOH 水溶液は、導電率が 35 S/m 程度である。水ジェットは、直径が 75 μm であり、単位長さあたりの抵抗は 64 kΩ/cm である。このため、水ジェットに電流が流れると、水ジェットの表面には電位勾配が発生する。本章では、この電位がどの様な分布をしているのかについて推定するために、数値計算を行った。図 5.5 は、計算に用いたモデルの概略図を示している。ノズルの先端から長さ l の位置における電位を $V(l)$、この位置で水ジェットを流れる電流を $I(l)$ とした。また、水ジェットの直径を ϕ、水ジェットが連続流になっている長さを L_1、電源の電圧を V_{DC}、電源から水ジェットの先端までの抵抗を R_{path}、水ジェットの直径が ϕ のときの単位長さあたりの抵抗を r_{w} とした。そして、表面の電位が $V(l)$ の水ジェットからプラズマ側に流れる電流密度を $f(V(l))$ とした。$f(V(l))$ には、ラングミュアプローブ特性と同様の電圧電流特性と仮定した。ここで、プラズマの電子密度は 1×10^{16} m^{-3}、電子温度は 7 eV、プラズマ電位は 30 V、浮遊電位は 0 V と仮定した。図 5.6 に、計算で使用した $f(V(l))$ を示す。このとき、図 5.5 のように微小区間を $\mathrm{d}l$ とすると、連続の式と電圧降下の式を以下のように書くことができる。

$$\frac{\mathrm{d}I(l)}{\mathrm{d}l} = -f(V(l))\pi\phi \tag{5.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}V(l)}{\mathrm{d}l} = -I(l)r_{\mathrm{w}} \tag{5.2}$$

また、境界条件は以下のようにした。

$$V(0) = V_{\mathrm{DC}} - I(0)R_{\mathrm{path}} \tag{5.3}$$

$$I(L_1) = f(V(L_1))\frac{\pi\phi^2}{4} \tag{5.4}$$

(5.1) 式に (5.2) 式を代入し、$I(l)$ を消去することで、$V(l)$ について二階の非線形常微分方程式が得られる。

$$\frac{\mathrm{d}^2V(l)}{\mathrm{d}l^2} = f(V(l))\pi\phi r_{\mathrm{w}} \tag{5.5}$$

(5.3) 式および (5.4) 式に (5.2) 式を代入し、$I(l)$ を消去することで、$V(l)$ についての以下の式を得た。

$$V(0) = V_{\mathrm{DC}} + \left.\frac{\mathrm{d}V(l)}{\mathrm{d}l}\right|_{l=0}\frac{R_{\mathrm{path}}}{r_{\mathrm{w}}} \tag{5.6}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}V(l)}{\mathrm{d}l}\right|_{l=L_1} = -f(V(L_1))r_{\mathrm{w}}\frac{\pi\phi^2}{4} \tag{5.7}$$

l=0 から l=L_1 までを n+1 個 $(h = L_1/(n+1), v_i = V(hi), (i = 0, 1, 2, \cdots, n))$ に分割し、(5.5) 式、(5.6) 式および (5.7) 式を二次の差分で離散化すると、以下のようになる。

$$\boldsymbol{J}\boldsymbol{v} - h^2(\pi\phi r_{\mathrm{w}})\boldsymbol{f}(\boldsymbol{v}) + \boldsymbol{a} = 0 \tag{5.8}$$

このとき、

$$\boldsymbol{J} = \begin{pmatrix} -2 & 2 & & & & 0 \\ 1 & -2 & 1 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & 1 & -2 & 1 \\ 0 & & & & 2 & -2 \end{pmatrix}, \boldsymbol{v} = \begin{pmatrix} v_0 \\ v_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ v_{n-1} \\ v_n \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{f} = \begin{pmatrix} f(v_0) \\ f(v_1) \\ \vdots \\ \vdots \\ f(v_{n-1}) \\ f(v_n) \end{pmatrix}, \boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} \frac{2hr_{\mathrm{w}}}{R_{\mathrm{path}}}(V_{\mathrm{DC}} - v_0) \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ -2hf_n\left(r_w\frac{\pi\phi^2}{4}\right) \end{pmatrix} \tag{5.9}$$

とした。$\boldsymbol{J}\boldsymbol{v} - h^2(\pi\phi r_{\mathrm{w}})\boldsymbol{f}(\boldsymbol{v}) + \boldsymbol{a}$ の全ての行が 0 に近づくような $\boldsymbol{v}$ を求めた。Python のオープンソース・ライブラリである SciPy [71] のソルバーを利用して最適化し、分割数は、n=2000 とした。計算時間は、30 秒から 70 秒であった。

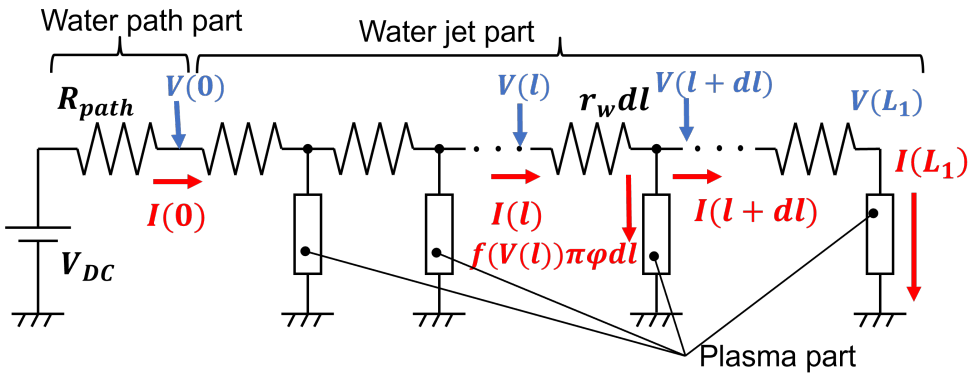


図 5.5: 計算に用いた回路モデルの概略。

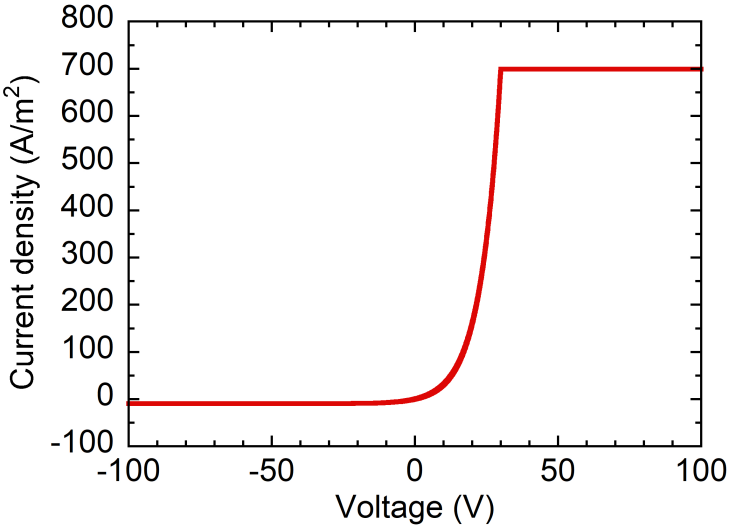


図 5.6: 計算で仮定したプラズマと水ジェット間に流れる電流と水ジェットの表面電位の関係 $f(V(l))$。

5.4 実験結果および計算結果

5.4.1 印加電圧に対する水ジェットの特性変化

水ジェットとプラズマ間に流れる直流電流と直流電源の印加電圧との関係を図 5.7 に示した。水ジェットからプラズマに流れる電流を正としてしている。プラズマの放電電力は 150 W である。印加電圧を正にしたとき、プラズマ中の自由電子が水ジェットに輸送され、大きな正の電流が流れた。一方で、印加電圧を負にしたとき、プラズマ中のイオンが水ジェットに輸送され、小さな負の電流が流れた。また、このときの水ジェットの様子を図 5.8 および図 5.9 に示した。図 5.8 および図 5.9 では、フレームレートが 30 fps の動画を 1 コマずつ切り抜いて並べている。また、直流電源の電圧が 0 V のときの写真が図 5.8

で、直流電源の電圧が 120 V の写真が図 5.9 である。電源電圧が小さいときは、プラズマを照射しても、図 5.8 のように、ジェットは安定して直進した。一方で、印加する電圧が大きくなると、水ジェットは図 5.9 のように曲がって左右に振れ、連続流を維持できる長さも短くなった。この現象は正バイアス、負バイアスいずれでも観察されたが、正バイアスの方が激しかった。

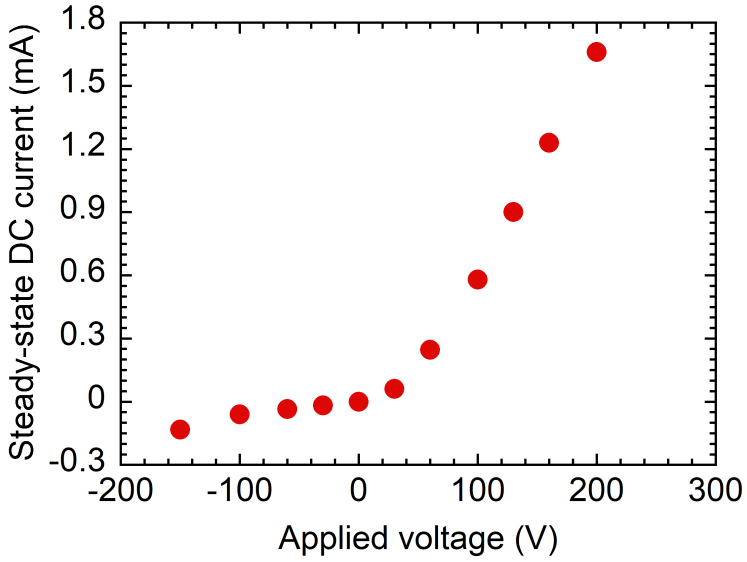


図 5.7: 水ジェットからプラズマ方向に流れる定常電流と印加電圧の関係。



図 5.8: 直流電源の電圧が 0 V のときの水ジェットの様子。フレームレートが 30 fps の動画を 1 コマずつ切り抜いて並べた。

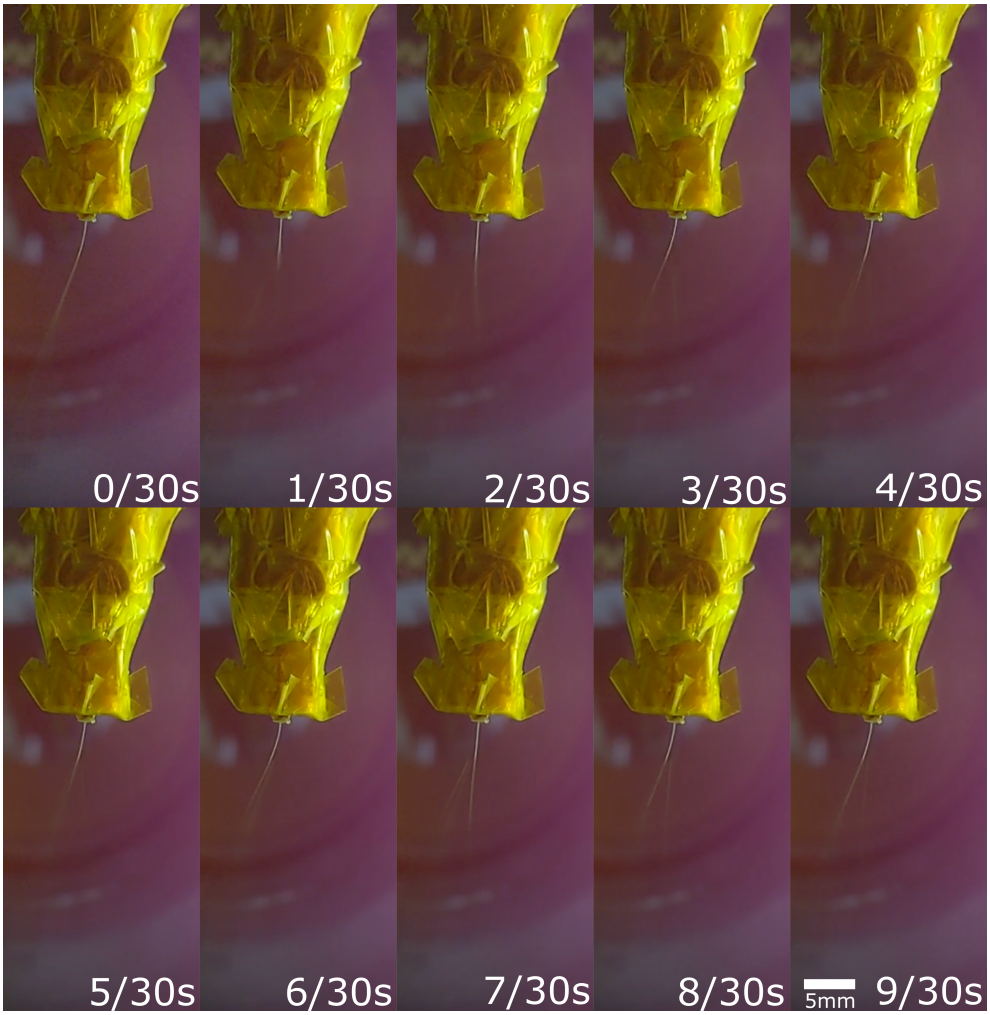


図 5.9: 直流電源の電圧が 120 V のときの水ジェットの様子。フレームレートが 30 fps の動画を 1 コマずつ切り抜いて並べた。

5.4.2　低ガス圧プラズマと相互作用した水ジェットの電位分布

図 5.10 および図 5.11 は、5.3.2 節で述べた計算で得た結果である。図 5.10 は、水ジェットの電位分布である。様々なバイアス電圧 V_{DC} において得られた結果を示している。正にバイアスを印加すると、ノズル端における電位 $V(0)$ が印加電圧 V_{DC} に対して著しく小さいことが分かった。また、ノズルから放出された水ジェットの電位は下流に向かって低下した。電子電流がプラズマから水ジェットに向かう向きに流れ、水ジェットに大きな電流が流れるため、大きな電位降下が生じるためである。図 5.11 は、水ジェットに印加する電源の電圧と電源に定常的に流れる電流 $I(0)$ を示している。図 5.10 で求めた空間電位分布を、(5.2) 式に代入することで求めた。図 5.7 を図 5.11 に書き入れ、比較している。図からわかるように、実験で観測された直流電流のバイアス電圧に対する変化は、計算結果と実験結果で概ね一致した。このことから、実験中の水ジェット電位分布も概ね図 5.10 で再現できていると考えられる。

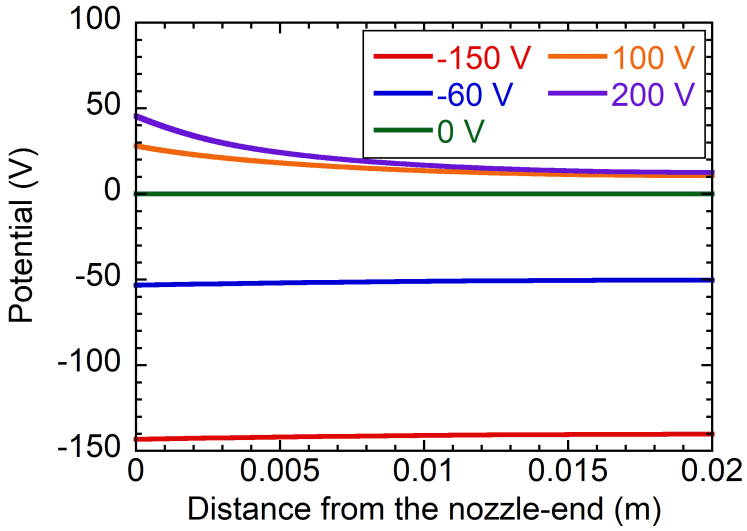


図 5.10: 計算で求めたプラズマが照射された水ジェットの電位分布。様々なバイアス電圧 V_{DC} において得られた結果を示している。

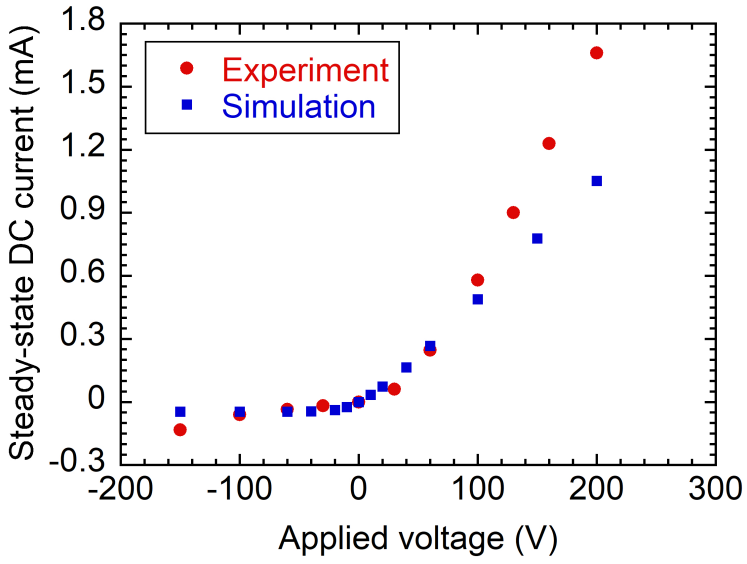


図 5.11: 図 5.10 から求めた水ジェットに印加する電圧と流れる電流の関係。図 5.7 の実験で得られた電圧電流特性もプロットしている。

5.4.3　レーザー照射に伴って変化する低ガス圧プラズマ/水ジェット間電流

5.4.1 節ような特性をもつ水ジェットに対して、レーザー光を照射した。図 5.12 は、オシロスコープで計測されたレーザー照射のタイミングにおける電流の時間変化である。プラズマの放電電力は 150 W であり、印加電圧は 0 V であった。レーザーの波長は 266 nm であり、1 ショットあたりのレーザーエネルギーは 30 mJ/pulse であった。電流の向きは、

プラズマから水ジェットの方向を正として定義した。図 5.7 の電流の向きと逆であることに注意されたい。図 5.12 から、レーザーを照射すると、プラズマから水ジェットの方向にパルス電流が発生することが分かった。電子が水ジェットからプラズマに輸送されるときに生じる電流の向きと一致する。また、電流増加の半値全幅は 8 ns ほどであり、レーザーのパルス幅と一致した。ここで、この正パルスを時間積分して、レーザー照射時に流れた電荷の総量を求めると、7.14 pC であった。電子の個数に換算すると 4.45×10^{7} 個であり、物質量にすると 7.04×10^{-17} mol であった。図 5.4 の回路図を考えると、分岐した回路の内、ポンプ側の回路は電気抵抗は 50 kΩ 程度であるのに対して、高周波に対するオシロスコープ側の回路は 50 Ω になる。そのため、オシロスコープから計算した電荷量が、水ジェットとプラズマの間をパルス的に移動した電荷量であると考えられる。

以降において、図 5.12 のパルス電流の振幅を縦軸にして評価していく。図 5.13 に、印加電圧に対してパルス電流の振幅がどの様に変化したか示した。放電電力は 150 W とした。波長が 266 nm の Nd:YAG レーザー 4 倍高調波を照射し、1 ショットあたりのレーザーエネルギーは 30 mJ/pulse であった。図 5.13 から分かるように、印加電圧を負に大きくすると、パルス電流の振幅が大きくなった。一方で、印加電圧が正に大きくした場合には、パルス電流の振幅はほとんど変化しなかった。図 5.14 は、1 ショットあたりのレーザー光のエネルギーによって電流増加の振幅がどのように変わるか示している。放電電力は 150 W、印加電圧は 0 V、レーザー光の波長は 266 nm であった。レーザー光のエネルギーが大きくなるほどパルス電流の振幅が大きくなり、レーザー光のエネルギーと電流振幅は比例関係であった。レーザー光の光子エネルギーを変化させた実験の結果は、図 5.15 に示した。使用した波長は、532 nm、355 nm および 266 nm であった。また、1 ショットあたりの光子の個数を揃えるために、レーザー光のエネルギーは、532 nm が 6 mJ/pulse、355 nm が 9 mJ/pulse、266 nm が 12 mJ/pulse に調整した。なお、放電電力は 150 W であり、水ジェットに印加する電圧は −100 V、0 V および 150 V であった。印加電圧が −100 V、0 V および 150 V のいずれであっても、光子エネルギーが大きくなると電流振幅が大きくなった。一方、印加電圧によって光子エネルギーとパルス電流振幅の間の関係が異なった。印加電圧が −100 V の場合、電流振幅は、355 nm と 532 nm の間で大きく増加し、266 nm と 355 nm の間は大きな変化がなかった。これに対して、印加電圧が 150 V の場合、532 nm と 355 nm の間の増加および 355 nm と 266 nm の間の増加は同程度であった。また、波長が 532 nm においてもパルス電流が観察された。

プラズマの放電電力を変化させた結果が、図 5.16 および図 5.17 である。照射したレーザーの波長は 266 nm、1 ショットあたりのレーザーエネルギーは 30 mJ であった。図 5.16 は、水ジェットを正バイアスにして、水ジェットに照射される電子のフラックスがイオンのフラックスより大きい場合の結果である。放電電力が大きくなるほどパルス電流の振幅が小さくなった。一方で、図 5.17 は、水ジェットを深く負にバイアスにしてイオンのみを照射したときの結果にである。横軸は、水ジェットに定常的に流れているイオン電流であり、様々な印加電圧おいて得られた結果を示した。イオン電流はプラズマ密度に比例し、高周波電力が大きいときに大きい。図からわかるように、パルス電流の振幅はイオン電流に対して直線的に変化した。

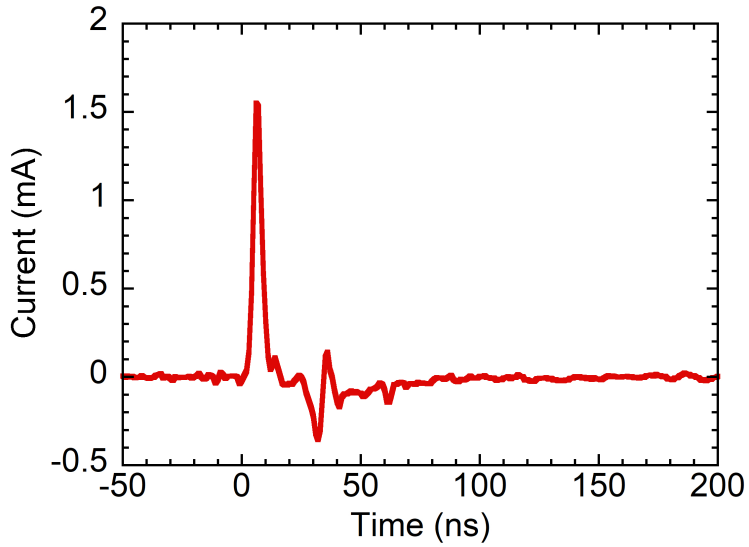


図 5.12: レーザー照射時に水ジェットに流れる電流のパルス的変化。

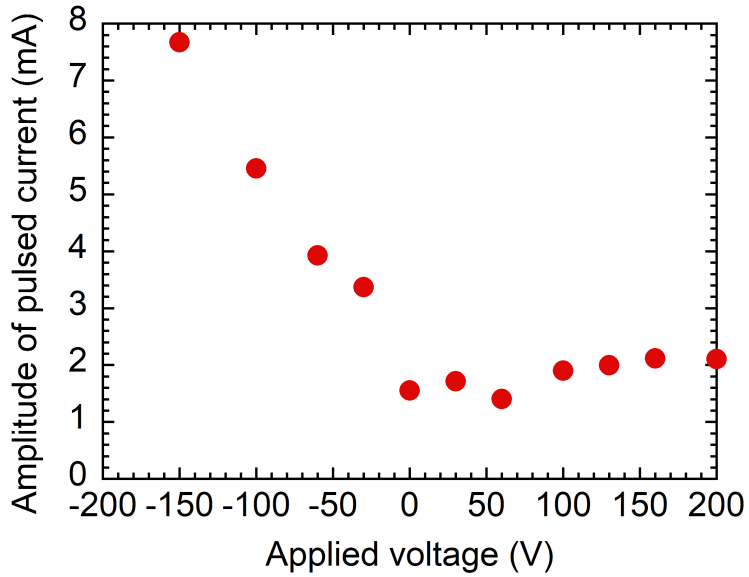


図 5.13: 水ジェットに印加したバイアス電圧に対するパルス電流振幅の依存性。

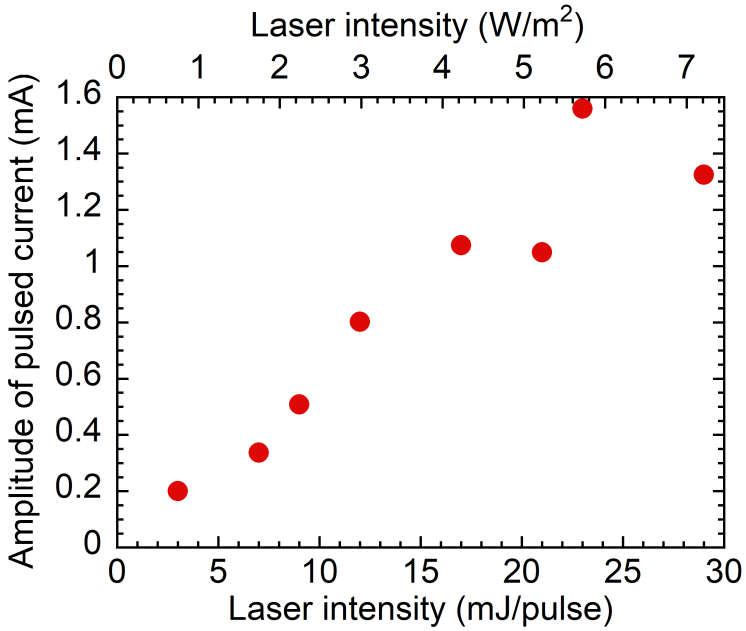


図 5.14: レーザー光のエネルギーに対するパルス電流振幅の依存性。第 2 軸には、パルス幅 8 ns、ビーム径 8 mm から換算されるレーザーパルスの単位時間単位面積あたりのエネルギーを示した。

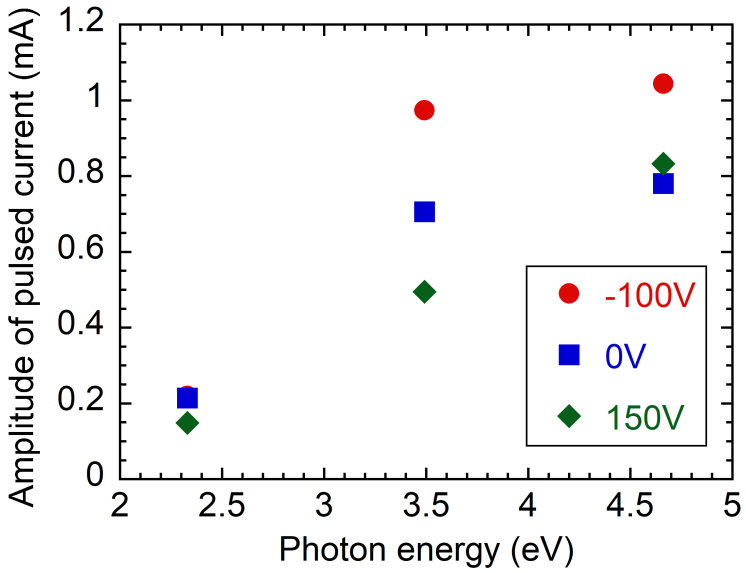


図 5.15: 照射するレーザーの光子エネルギーに対するパルス電流振幅の依存性。Nd:YAG レーザーの 2 倍、3 倍、および 4 倍高調波を使用し、レーザーのエネルギーは、2 倍高調波が 6 mJ/pulse、3 倍高調波が 9 mJ/pulse、4 倍高調波が 12 mJ/pulse である。

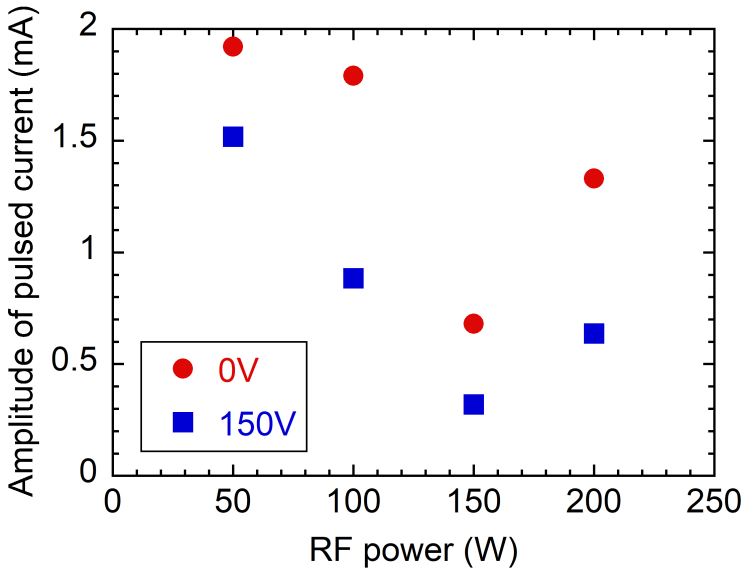


図 5.16: 低ガス圧プラズマの放電電力に対するパルス電流振幅の依存性。バイアス電圧が 150 V および 0 V のときのものを示している。

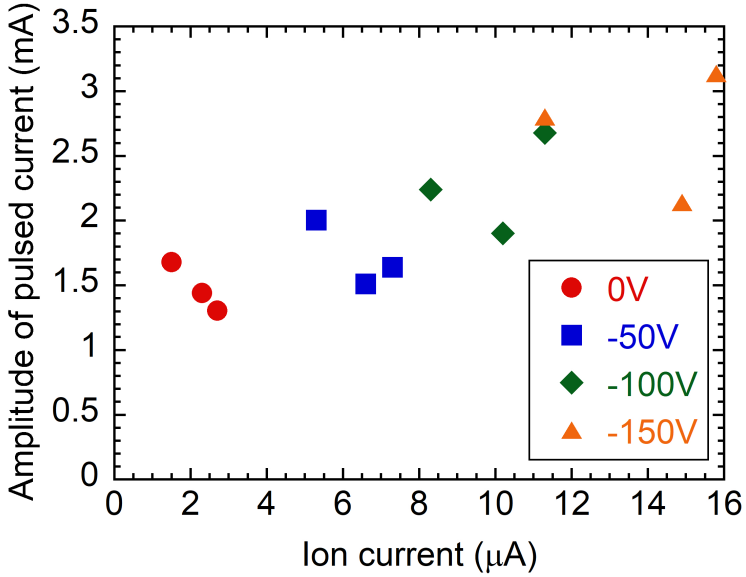


図 5.17: 水ジェットに流れるイオン電流 (放電電力) に対する電流振幅の依存性。バイアス電圧が 0 V、−50 V、−100 V および −150V のときのものを示している。

5.5 考察

5.5.1 水ジェットに流れるパルス電流とレーザー誘起脱溶媒和による電子放出の関係

第 4 章とは異なり、本章では、図 5.4 から分かるように、レーザー光がプラズマにも照射されている。このため、レーザー照射に伴って水ジェットに流れる電流にパルス的時間変化が生じる原因を考えるとき、プラズマ中に存在する負イオンの光脱離によって生じる自由電子の影響についても考慮する必要がある。しかし、5.3.2 節で述べたように、プローブ支援レーザー脱離法を用いて、負イオンの光脱離によって電流変化が生じるか調べたところ、負イオンの光脱離に伴うパルス的電子電流は計測されなかった。このことから、気相中の負イオンの光脱離によって生じる電子が水ジェットに到達したとしても、そのフラックスは水ジェットからプラズマに輸送される向きの電流に比べて無視できるほど小さいと考えられる。また、水溶液中における負イオンの光脱離による自由電子放出については、4.5.1 節で述べたとおり無視できる。以上のことから、本実験の条件では、レーザー誘起脱溶媒和以外の自由電子放出過程が水ジェットに生じたパルス的電流に寄与している可能性はないと考えられる。

また、図 5.12、図 5.13 および図 5.14 については、水ジェットに生じたパルス的電流がレーザー誘起脱溶媒和による自由電子放出に起因するという仮定に矛盾しない。まず、5.4 節に述べたように、図 5.12 のパルス電流の向きが、レーザー誘起脱溶媒和によって生じる電子移動の方向と一致している。図 5.14 の結果では、レーザーのエネルギーと電流振幅には比例関係がある。これは、パルス的電流変化を生じさせる現象が 1 光子過程であることを示しており、レーザー誘起脱溶媒和によって自由電子が放出されたと考えて矛盾しない。図 5.13 に示した結果については、正のバイアス電位がプラズマ電位を超えても、電子放出が抑制させれなかった。水ジェットの電位がプラズマ電位を超えていれば、エミッシブプローブの場合と同様に、水ジェットからプラズマに向かう向きに電子は輸送されないはずである [72]。しかしながら、図 5.10 から分かるように、バイアス電源の電圧を+200 V にしても、水ジェットの大部分の電位はプラズマ電位を超えることがない。このため、水ジェットからプラズマに向かう向きの電子輸送が抑制されなかったと考えられる。

5.5.2 光子エネルギー依存性に関する解釈

図 5.15 で示した光子エネルギーに対するパルス電流の振幅の依存性は、第 4 章の図 4.16 で示した光子エネルギーに対するパルス電流の振幅の依存性と大きく異なった。図 4.16 では、光子エネルギーが 4 eV 以上で放電電流のパルス振幅が急激に増加した。一方で、図 5.15 において、電子のエネルギーが 4 eV 以下でも、水ジェットに流れるパルス電流の振幅が大きく、2 倍高調波を照射したときにもパルス電流が観測された。これに対し、図 4.16 では、2 倍高調波を照射したときのパルス電流は無視できるほど小さい。図 5.18 に、図 4.16 で求めた量子効率と図 5.15 の比較を示した。縦軸は 4.66 eV のプロット点で規格化した。図を見ると分かるように、$0.1 \leq z' \leq 15$ nm の範囲において、モンテカルロシミュレーションから求めた量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ と第 5 章で得た光子エネルギーに対するパルス電流の振幅の依存性は、一致させることができなかった。また、2 倍高調波のエネル

ギーである 2.33 eV において、シミュレーションから求めた量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ はほぼ 0 である。これらの理由から、本実験で計測された電流振幅は「部分水和電子」由来の電子が支配的になっているのではないかと考えられる。4.5.2 節で指摘したように、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る。そのため、計測された電流振幅は「部分水和電子」由来の電子が支配的になっていると仮定しても矛盾しない。

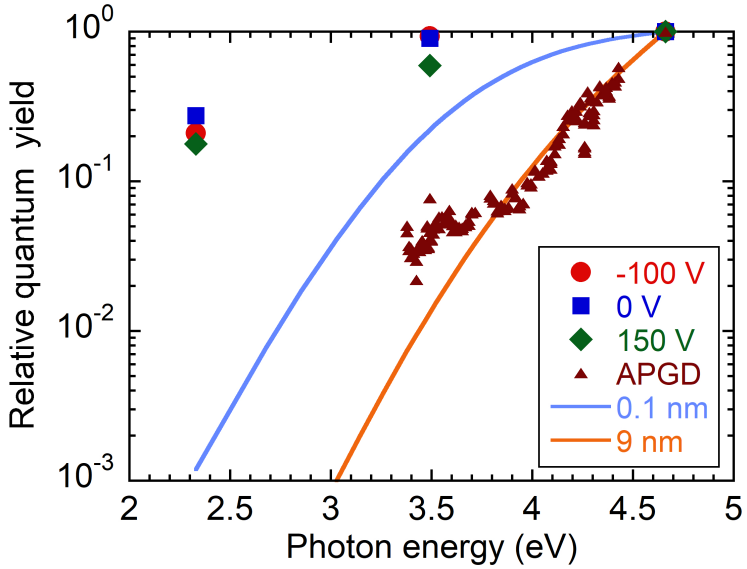


図 5.18: 本章の実験結果である図 5.15、4 章において大気圧直流グロー放電 (Atmospheric Pressure Glow Discharge: APGD) を対象に行った実験結果である図 4.13、およびモンテカルロシミュレーションから求めた量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ の比較。図 5.15 の結果および図 4.13 の結果はプロット点で示し、量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ は実線で示した。図 5.15 の結果については、バイアス電圧が 0 V、−50 V、−100 V および −150V のときのものを示している。量子効率 $q(E_\mathrm{p})\eta(E_\mathrm{p}, z')$ については、電子の発生源の深さが 0.1 nm および 9 nm のときのものを示している。

5.5.3 水和電子の生成過程

第 4 章とは異なり、低ガス圧プラズマと水ジェットの相互作用環境では、水ジェットとプラズマの電位差によって、水和電子の生成過程が異なることが予想される。まず、水ジェットに負バイアス電圧を印加した場合には、プラズマ中の正イオンが水ジェットに照射され、水溶液中の分子の電離によって自由電子が発生し、その後水和する過程が、水和電子の主な生成過程になると考えられる。このとき、正イオンのフラックスに依存することが予想され、図 5.17 の結果を定性的に理解することができる。一方、水ジェットに正バイアスを印加した場合には、プラズマ中の自由電子が水ジェットに侵入して水和する過程が、水和電子の主な生成過程になることが予想される。しかしながら、図 5.16 では、プラズマの放電電力を大きくし、電子密度を大きくすると、水ジェットに生じるパルス電流の振幅が小

さくなる結果が得られた。これは、放電電力が大きくなったときに、水和電子と反応する化学種の密度が増加したと考えると定性的に説明することができる。

5.6 まとめ

本章では、第 4 章の実験装置では実現できない電子照射下において水和電子の挙動を観察するため、低ガス圧プラズマ/水ジェット装置においてレーザー誘起脱溶媒和の実験を行った。誘導結合プラズマを照射した水ジェットに対してパルスの Nd:YAG レーザーを照射したところ、水ジェットと低ガス圧プラズマの間に流れる電流にパルス的な変化が生じた。パルス電流の向きは、レーザー誘起脱溶媒和によって生じた自由電子が水ジェットからプラズマに輸送される向きと一致した。また、レーザーエネルギーや印加電圧に対する電流振幅の依存性などから、この電流変化が水和電子のレーザー誘起脱溶媒和によるものであると結論付けた。また、Nd:YAG レーザーの波長を変え、光子エネルギー依存性を取得したところ、第 4 章に述べた結果と大きく異なることも明らかになった。観察されている電子の大部分が「部分水和電子」由来の物であると考えられる。

第6章　結言

6.1　本研究で得られた成果

1.4 節で述べたように、本研究では、プラズマ・液体相互作用における溶媒和電子を実験的に研究するために、以下の 2 項目を目的とした。

1. プラズマと相互作用する液中における溶媒和電子の反応性を調べるための新たな実験手法を開発する。

2. プラズマと相互作用する水の気液界面近傍に生成される水和電子を検出する新たな実験手法を開発する。

第 2 章および第 3 章では、1 を実現するために、プラズマを照射した液中において CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を導入した。パルス状のポンプ光で CTTS 遷移を誘起し、インパルス的に生成された溶媒和電子の密度減衰をプローブ光で計測した。過渡吸収波形から求めた溶媒和電子の反応周波数を用いて、プラズマを照射した液中における溶媒和電子の反応性を調べることに成功した。第 2 章では、低ガス圧プラズマとイオン液体が相互作用する環境で、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を実施した。アルゴンプラズマ、窒素プラズマおよび酸素プラズマを照射した時、溶媒和電子の反応周波数が増加し、照射が停止してから 40-60 分で元の反応周波数に戻ることが分かった。また、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法とは別に、イオン液体の可視・紫外吸収分光を行い、低ガス圧プラズマ照射によってイオン液体に生じる変化を調べた。結果から、溶媒和電子の反応周波数を増加させたのは、プラズマ照射で生じたイオン液体由来の化学物質であることが分かった。第 3 章では、ヘリウム大気圧プラズマジェットと水が相互作用する環境で、CTTS 遷移を用いたポンプ・プローブ法を実施した。大気圧プラズマと水の相互作用で溶媒和電子の反応周波数が増減する様子が観察された。大気圧プラズマと水を相互作用させた環境下で吸収分光を行った文献から、水和電子の反応周波数を主に増減させていたのは、過酸化水素と酸素であることが分かった。また、ポンプ光およびプローブ光を穴径 400 μm のオリフィスに通し、光学系を数 100 μm オーダーで動かすことで、反応周波数の空間分布についても調べることに成功した。

第 4 章および第 5 章では、2 を実現するために、レーザー誘起脱溶媒和を用いて、プラズマと相互作用する水の気液界面近傍に生成された水和電子を検出することに成功した。第 4 章では、液体電極大気圧直流グロー放電の液体電極にパルス状のレーザー光を照射し、パルス的な放電電流増加を観測した。レーザー光の強度、波長および H_2O_2 濃度などに対する依存性を調べたところ、放電電流のパルス的増加がレーザー誘起脱溶媒和によるものであることが分かった。また、色素レーザーを用いて、パルス電流振幅の波長依存性を調べ、モンテカルロシミュレーションでレーザー誘起脱溶媒和の量子効率を再現し、これら

を比較した。その結果、7 nm より浅い領域の水和電子密度はそれより深い領域の水和電子密度より顕著に低いことが示唆された。水和電子の生成過程は、イオン衝突による水分子の電離および発生した自由電子の水和であることが予想された。第 5 章では、第 4 章の問題点である電子照射下における水和電子を観察するため、低ガス圧プラズマ/水ジェット装置においてレーザー誘起脱溶媒和の実験を行った。誘導結合プラズマを照射した水ジェットに対してパルスの Nd:YAG レーザーを照射したところ、水ジェットと低ガス圧プラズマの間に流れる電流にパルス的な変化が生じた。パルス電流の向きがレーザー誘起脱溶媒和によって生じた自由電子がプラズマに輸送される向きと一致しており、レーザー強度や印加電圧に対する電流振幅の依存性などから、パルス的電流が水和電子のレーザー誘起脱溶媒和によるものであると結論付けた。また、Nd:YAG レーザーの波長を変え、レーザー誘起脱溶媒和によって発生するパルス電流の振幅の光子エネルギーに対する依存性を調べたところ、第 4 章のものと大きく異なることも明らかになり、水和電子の大部分が部分的溶媒和の状態にあることが示唆された。

6.2 今後の課題および展望

本研究では、レーザー誘起脱溶媒和によるプラズマ誘起の水和電子を検出したが、光子エネルギー依存性に関するデータから「部分水和電子」が検出されている可能性が示唆された。第 1 章で述べたように、「部分水和電子」は通常の水和電子と反応速度が大きく異なることが予想される。また、本研究の結果からは、プラズマ・液体相互作用によって生成される水和電子の無視できない割合が部分水和の状態にあると予想され、それが気液界面近傍層における反応に対して主要な役割を果たしている可能性がある。今後は、「部分水和電子」にターゲットを置いた研究を進めていくことが必要とされる。具体的には、CTTS 遷移の実験とレーザー誘起脱溶媒和の実験を組み合わせた実験が有望である。パルスの色素レーザー光を照射し、CTTS 遷移を誘起することで液相側界面近傍層に水和電子を生成し、ある時間遅れの後で Nd:YAG レーザー光を照射し、レーザー誘起脱溶媒和を誘起して溶媒和電子を検出する。色素レーザーパルスと Nd:YAG レーザーパルスの間の遅れ時間を変化させることで、気液界面近傍層の水和電子の寿命を調べることができる。また、Nd:YAG レーザー光の波長を変えることで、水和電子の探査深度を変えることができ、「部分水和電子」の寿命も調べることができると考えている。

また、プラズマ誘起の水和電子が検出できるようになったので、プラズマ・液体相互作用を利用したいくつかの反応プロセスにおいて、水和電子がどのように反応過程に関与しているかを実験的に調べることが可能になった。特に、金属ナノ粒子の生成やバーチ還元が有望である。これらを調べることで、プラズマ誘起液相反応の特異性を実証することができると考えられる。

付録

PHITS の環境設定ファイル

以下に 4.3.2 節で述べた輸送効率を求める PHITS の計算で用いた環境設定ファイルの一例を示す。添付した環境設定ファイルでは、照射するレーザー光の光子エネルギーが 2.330eV で、電子源が界面から 5nm の深さにある。

```
$OMP = 0
[ T i t l e ]
input file for lecture about tally

[ P a r a m e t e r s ]
 icntl    =          0     # (D=0) 3:ECH 5:NOR 6:SRC 7,8:GSH 11:DSH 12:DUMP
 maxcas   =      80000     # (D=10) number of particles per one batch
 maxbch   =         25     # (D=10) number of batches
 file(1)  = c:/phits        # (D=c:/phits) PHITS install folder name
 file(6)  = phits.out       # (D=phits.out) general output file name
 emin(12) = 1.E-03
 emin(13) = 1.E-03
    negs  = 1
   etsmax = 1.00E-3
   etsmin = 1.20E-6
    rseed = -1

set: c1[-5.00e-7]           #depth of the sorce
set: c2[-5.00e-7]
set: c11[2.330e-6]           #photon energy


$1 2.330
$2 2.679
$3 2.854
$4 3.029
$5 3.145
$6 3.261
$7 3.378
```

```
$8 3.426
$9 3.473
$10 3.521
$11 3.569
$12 3.617
$13 3.664
$14 3.712
$15 3.760
$16 3.808
$17 3.855
$18 3.903
$19 3.951
$20 3.998
$21 4.046
$22 4.094
$23 4.142
$24 4.189
$25 4.237
$26 4.285
$27 4.333
$28 4.380
$29 4.428
$30 4.545
$31 4.661



set: c12[3.76e-6]           #center of vBE
set: c13[1.02e-6]           #FWHM of vBE
set: c14[10]
set: c15[1.20e-6]

set: c20[0.4331e-6]


[ S o u r c e ]
   s-type =   1             # mono-energetic axial source
     proj =  electron           # kind of incident nucleus
      dir =   all           # z-direction of beam [cosine]
       r0 =   0           # radius [cm]
       z0 =   c1           # minimum position of z-axis [cm]
```

```
       z1 =   c2            # maximum position of z-axis [cm]

   e-type = 6
      f(x)= exp(-(x-c11+c12-c15)**2/(2*c20**2))
      eg1 =   0
      eg2 =  7.00e-6
      nm  =  1000


$   e-type =   2
$      eg0 =  c11 - c12
$      eg1 =  c13
$      eg2 =  1.00e-9
$      eg3 =  15.00e-6
$      eg3 =  c11 - c12 + (c14 * c13) / (2 * sqrt(2 * log(2)) )


$      e0 =   5.0e-6         # energy of beam [MeV/u]



[ M a t e r i a l ]
mat[1]    H 2  O 1

[ Mat Name Color ]
    mat   name      color
     1    Water     pastelblue

[ S u r f a c e ]
  10  so    5000.e-7
  11  cz     1000.e-7
  12  pz    -1000.e-7
  13  pz       0.e-7

[ C e l l ]
 100    -1      10
 101     1 -1.  -11  12  -13
 110     0      -10  #101


[track structure]
```

```
   reg  mID
   100  0
   101  1
   110  0


[ T - C r o s s ]
    title = 0.5nm cross current
     mesh =  xyz            # mesh type is xyz scoring mesh
   x-type =    1            # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
       nx =    1            # number of x-mesh points
           -1000.0e-7  1000.0e-7

   y-type =    1            # y-mesh is given by the below data
       ny =    1            # number of y-mesh points
           -1000.0e-7  1000.0e-7

   z-type =    1            # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
       nz =    0            # number of z-mesh points
             0.5e-7

   e-type =    2            # e-mesh is given by the below data
      ne  =    600            # number of e-mesh points
    emin  =   1.00e-6
    emax  =   7.00e-6

  a-type  =    2
      na  =    400
    amin  =    0
    amax  =    1

     unit =    1            # unit is [1/cm^2/source]
     axis =    eng            # axis of output
     file = count_eng_cos.out    # file name of output for the above axis
   output = a-current
     part =  electron
    gshow =    3            # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
   epsout =    0            # (D=0) generate eps file by ANGEL
    angel = CMNM
```

[E n d]

電位分布を求めるプログラム

5.3.2 節で説明した水ジェットが低ガス圧プラズマに照射された際の電位分布計算に使用したプログラムコードを添付した。

```
import numpy as np
import pandas as pd
import datetime
import time
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import interpolate
from scipy import optimize

"""
Physical constant
"""
kB =  1.380 *10**-23     #Boltzmann constant (J K-1)
kB2 = 8.617 *10**-5      #Boltzmann constant (eV K-1)
Me =  9.109 *10**-31     #Electron mass (kg)
Mi =  1.67  *10**-27     #ion nutron mass (kg)
q = 1.602 * 10**-19      #Elementary charge (C)

"""
This section defines the various plasma parameters and
water jet characteristics, etc.
"""
Zn  =  4                    #number of ion and nutron of the atom (-)
Zion = 1                    #number of ion charge
Ne = 1 * 10**16             #Electron density (m^-3)
Npos = Ne                   #ion density (m-3)
Te = 10.0                    #Electron tempreture (eV)
TeK = Te / kB2
Vf = 0.0                    # Floting potential (V)
Vs = 30.0                   #plasma potential (V)

D = 75 * 10**-6             #Water Jet Diameter (m)

D3 = 1.0 * 10**-3           #Water path diameter (m)
L3 = 1.3                    #Water path length (m)
S3 = np.pi * D3**2/4
```

```
D4 = 4.5 * 10**-3           #Water path diameter (m)
L4 = 1.4                    #Water path length (m)
S4 = np.pi * D4**2/4

L1 = 2 * 10**-2             #Water Jet length (m)
L2 = 1.5 * 10**-2           #nozzle length (m)
S = 35                      #Electrical conductivity of a solution (S/m)

VDC = 100                   #DC power supply (V)

S1 = np.pi * D**2 /4        #Cross-sectional area of water jet (m^2)
S2 = np.pi * D              #Surface area per unit length of water jet (m)
rw = 1 / (S1*S)             #Resistance per unit length of water jet
R1 = L2 * rw                #Resistance of nozzle

R2 = L3 / (S3 * S) + L4 / (S4 * S)
                            #Resistance of flow path

Jpos = q * Zion * Npos * (kB * TeK/(np.e * Zn * Mi))**0.5
                            #Ion saturation current (A m2)
Je = q * Ne /4 * ((8 * kB * TeK)/(np.pi * Me))**0.5
                            #Electron saturation current (A m2)


def MakeHeader(XVDC=VDC, XZn=Zn, XZion=Zion, XNe=Ne, XNpos=Npos,
               XTe=Te, XVf=Vf, XVs=Vs, XD=D, XL1=L1,
               XL2=L2, XS=S, XS1=S1, XS2=S2, Xrw=rw, XR1=R1,
               XR2=R2, XJpos=Jpos, XJe=Je):
    SHeader = [['Date Time', datetime.datetime.now()],
           ['#number of ion and nutron of the atom (-)', XZn],
           ['#number of ion charge',XZion],
           ['#Electron density (m^-3)',XNe],
           ['#ion density (m-3)',XNpos],
           ['#Electron tempreture (eV)',XTe],
           ['#Floting potential (V)',XVf],
           ['#plasma potential (V)',XVs],
           ['#Water Jet Diameter (m)',XD],
           ['#Water Jet length (m)',XL1],
           ['#nozzle length (m)',XL2],
           ['#Electrical conductivity of a 5% NaCl solution (S/m)',XS],
           ['#DC power supply (V)',XVDC],
```

```
            ['#Cross-sectional area of water jet (m^2)',XS1],
            ['#Surface area per unit length of water jet (m)',XS2],
            ['#Resistance per unit length of water jet (Ω/m)',Xrw],
            ['#Resistance of nozzle (Ω)',XR1],
            ['#Resistance of flow path (Ω)',XR2],
            ['#Ion saturation current (A・m^2)',XJpos],
            ['#Electron saturation current (A・m^2)',XJe],
            ['Vp (V),Ip (A/m^2),l (m), V(l) (V), Res, I (A), jp (A/m)']
            ]
    Header = pd.DataFrame(SHeader)
    return Header

def IVchara(cmd=0):
    b = - q*Ne*((kB * TeK)/(2*np.pi*Me))**0.5 * np.exp(-1*q*(Vs-Vf)/(kB*TeK))
    def Langmuir (Vp):
        f = q*Ne*((kB * TeK)/(2*np.pi*Me))**0.5 * np.exp(-1*q*(Vs-Vp)/(kB*TeK))+b
        return f
    lspl1 = np. linspace (-200, 0, 5000)[None,:]
    lspl2 = np. linspace (0.001, Vs-0.001, 5000)[None,:]
    lspl3 = np.append(lspl1, lspl2, axis = 1)
    Repul = np.append(lspl3, Langmuir(lspl3), axis = 0)
    lspl3 = np. linspace (Vs+0.001, 230, 50000)
    satul = np.array([lspl3,np.repeat(Je+b,50000)])
    vsc = np.concatenate([Repul,satul],axis=1)
    spline1= interpolate.interp1d(vsc[0], vsc[1], kind = "cubic")
    voltage=np.linspace(-100,130,5000)
    splchara=np.array([voltage,spline1(voltage)])
    if cmd == 0:
        plt.xlim(-100,100)
        plt.plot (vsc[0], vsc[1])
        plt.plot(splchara[0],splchara[1])
        plt.show
    return vsc, splchara
def BVP(IVpoint, VDC):
    spline2= interpolate.interp1d(IVpoint[0], IVpoint[1], kind = "cubic")

    devi = 2000
    li = np.linspace(0, L1, devi + 1)
    Vi = np.linspace(9, 7, devi + 1)
    h = L1 / devi
    p = np.array([1, -2, 1])
```

```
    J = eye2(p, devi-1, devi+1)
    J0 = np.append(np.array([-2, 2]), np.zeros((1,devi-1)))[None,:]
    J = np. append(J0, J, axis=0)
    Jn = np.append(np.zeros((1,devi-1)), np.array([2, -2]))[None,:]
    J = np. append(J, Jn, axis=0)
    B = np.eye(devi+1)

    def Res1(Vi):
        a = np.append(-2*h*(Vi[0]-VDC)*rw/(R1+R2), np.zeros((devi-1,1)))
        a = np.append(a, -2*h*(S1*rw*spline2(Vi[-1])))
        g = rw*S2*spline2(Vi)
        gogo = np.dot(Vi, J.transpose())-h**2*np.dot(g, B.transpose())+a
        return gogo

    start_time = time.perf_counter()
    Vsol = optimize.root(Res1, Vi)
    end_time = time.perf_counter()
    elapsed_time = end_time - start_time
    print(Vsol.message)
    print('Calculation time (s)')
    print(elapsed_time)

    p1 = np.array([-1, 0, 1])
    J1 = eye2(p1, devi-1, devi+1)
    J01 = np.append(np.array([-2, 2]), np.zeros((1,devi-1)))[None,:]
    J1 = np. append(J01, J1, axis=0)
    Jn1 = np.append(np.zeros((1,devi-1)), np.array([-2, 2]))[None,:]
    J1 = np. append(J1, Jn1, axis=0)

    Ii = np.dot(Vsol.x, J1.transpose()) / (-2*h*rw)
    Jp = S2 * spline2(Vsol.x)
    out = np.array([li,Vsol.x,Res1(Vsol.x),Ii,Jp])
    return out

print('Hellow world!!')
print(datetime.datetime.now())
print('Please type the comand.')
print('0: make a langmuir probe characteristics')
print('1: and solve the Boundary Value Problem')
print('2: and save the result')
print('3: Sweeping Mode')
```

```
print('Other: Do nothing.')
cmd = int(input('>>>'))

if cmd == 0:
    print('0: make a langmuir probe characteristics')
    IV = IVchara()[0]
    print(IV)
elif cmd == 1:
    print('1: and solve the Boundary Value Problem')
    IV = IVchara()
    result = BVP(IV[0], VDC)
elif cmd == 2:
    print('2: and save the result')
    IV = IVchara()
    result = BVP(IV[0],VDC)
    IV_pd = pd.DataFrame(IV[1])
    result_pd = pd.DataFrame(result)
    data_pd = pd.concat([IV_pd.transpose(), result_pd.transpose()],
                        axis=1,
                        ignore_index = True)
    daHed_pd = pd.concat([MakeHeader(), data_pd],
                        axis=0,
                        ignore_index = True)
    print('save file name')
    save = input('>>>')
    daHed_pd.to_csv(save, header = False, index = False)
elif cmd == 3:
    print('3: Sweeping Mode')
    SweepVDC = [-150, -100, -60, -40, -20, -10, 0, 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200]
    sweepSave = pd.DataFrame()
    for VDC in SweepVDC:
        print('start',VDC)

        IV = IVchara()
        result = BVP(IV[0],VDC)
        IV_pd = pd.DataFrame(IV[1])
        result_pd = pd.DataFrame(result)
        data_pd = pd.concat([IV_pd.transpose(), result_pd.transpose()],
                            axis=1,
                            ignore_index = True)
        daHed_pd = pd.concat([MakeHeader(XVDC=VDC), data_pd],
```

```
                            axis=0,
                            ignore_index = True)
        sweepSave = pd.concat([sweepSave, daHed_pd],
                             axis=1,
                             ignore_index = True)
    print('save file name')
    save = input('>>>')
    sweepSave.to_csv(save, header = False, index = False)
else:
    print('Other: Do nothing.')
```

参考文献

[1] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, Spectrochimica Acta Part B, **61**, 2 (2006)

[2] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications***1**, Plenum Press, New York, 8 (1994)

[3] H.-H. Kim, Plasma Process. Polym, **1**, 91 (2004)

[4] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, J. Phys. D: App. phys., **44**, 838 (1988)

[5] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec and J. Engemann, IEEE Transactions on Plasma Science **33**, 310 (2005)

[6] S. Hamaguchi, J. Plasma Fusion Res., **87**, 696 (2011)

[7] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. E. Gardeniers, W. G. Graham, D. B. Graves, R. C. H. M. Hofman-Caris, D. Maric, J. P. Reid, E. Ceriani, D. Fernandez Rivas, J. E. Foster, S. C. Garrick, Y. Gorbanev, S. Hamaguchi, F. Iza, H. Jablonowski, E. Klimova, J. Kolb, F. Krcma, P. Lukes, Z. Machala, I. Marinov, D. Mariotti, S. Mededovic Thagard, D. Minakata, E. C. Neyts, J. Pawlat, Z. Lj. Petrovic, R. Pflieger, S. Reuter, D. C. Schram, S. Schröter, M. Shiraiwa, B. Tarabová, P. A. Tsai, J. R. R. Verlet, T. von Woedtke, K. R. Wilson, K. Yasui, and G. Zvereva, Plasma Sources Sci. Technol., **25**, 053002 (2016)

[8] K. Ikuse, and S. Hamaguchi, 22nd Int. Symp. on Plasma Chemistry, P-I-3-8 (2015)

[9] T. Kondo, M. Tsumaki, W. A. Diño and T. Ito, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 244002 (2017)

[10] D. Z. Pai, J. Phys. D: Appl. Phys. **54**, 355201 (2021)

[11] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, and D. B. Go, Nat. Commun. **6**, 7248 (2015)

[12] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, and D. B. Go, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 424001 (2015)

[13] N. Sakakibara, T. Ito, K. Terashima, Y. Hakuta and E. Miura, Phys. Rev. E **102**, 053207 (2020)

[14] H. Tresp, M. U. Hammer, J. Winter, K.-D. Weltmann and S. Reuter, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 435401 (2013)

[15] M. Sahni and B. R. Locke, Ind. Eng. Chem. Res. **45**, 5819 (2006)

[16] F. Yang, R. Zhang, J. He and Z. Abliz, Rapid Communications in Mass Spectrometry **21**, 107 (2007)

[17] R. Flyunt, A. Leitzke, G. Mark, E. Mvula, E. Reisz, R. Schick and C. von Sonntag, J. Phys. Chem. B **107**, 7242 (2003)

[18] N. Shirai, Y. Matsuda and K. Sasaki, Appl. Phys. Express **11**, 026201 (2018)

[19] Johannes. Staehelin and Juerg. Hoigne, Environ. Sci. Technol. **19**, 1206 (1985)

[20] C. Schweitzer and R. Schmidt, Chem. Rev. **103**, 1685 (2003)

[21] X. Ragàs, A. Jiménez-Banzo, D. Sánchez-García, X. Batllori and S. Nonell, Chem. Commun., 2920 (2009)

[22] R. L. Platzman, *Basic Mechanizms in Radiobiology*, U. S. Nat. Acad. Sci. Pub., 34(1953)

[23] E. J. Hart and J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4090 (1962)

[24] A. J. Elliot, and F. C. Sopchyshyn, Itn. J. Chem. Kinetics **16**, 1247 (1984)

[25] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, Journal of Physical and Chemical Reference Data **17**, 513 (1988)

[26] T. Telser and U. Schindewolf, J. Phys. Chem. **90**, 5378 (1986)

[27] J. F. Wishart, and P. Neta, J. Phys. Chem. B, **107**, 7261 (2003)

[28] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, and B. Lesigne, J. Phys. Chem. **76**, 302 (1971)

[29] R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, and K. Takahashi, J. Phys. Chem. B **111**, 4770 (2007)

[30] K. Takahashi, T. Sato, Y. Katsumura, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida and R. Katoh, Rad. Phys. Chem. **77**, 1239 (2008)

[31] Y. Matsuda, and Z. Takehara, 電池便覧, 丸善株式会社, 28(2001)

[32] N. Shirai, S. Uchida and F. Tochikubo, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 046202 (2014)

[33] K. R. Siefermann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter and B. Abel, Nature Chem **2**, 274 (2010)

[34] J. Nishitani, Y. Yamamoto, C. W. West, S. Karashima and T. Suzuki, Science Advances **5**, eaaw6896 (2019)

[35] K. Matsuzaki, R. Kusaka, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Nagata and T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. **138**, 7551 (2016)

[36] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, Chem. Lett. **29**, 922(2000)

[37] I. A. Shkrob, S. D. Chemerisov, and J. F. Wishart, J. Phys. Chem. B **111**, 11786 (2007)

[38] M. J. Blandamer, and M. F. Fox, Chem. Rev. **70**, 59 (1970)

[39] M. F. Fox, and E. Hayon, Chem. Phys. Lett. **25**, 511 (1974)

[40] Y. Nishiyama, M. Terazima, and Y. Kimura, Chem. Phys. Lett. **491**, 164 (2010)

[41] A. Nakajima, G. Uchida, T. Kawasaki, K. Koga, T. Sarinont, T. Amamo, K. Takenaka, M. Shiratani, and Y. Setsuhara, J. Appl. Phys. **118**, 043301 (2015)

[42] K. Sasaki, and R. Asaoka, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08JB02 (2011)

[43] Y. Horikawa, K. Kurihara, and K. Sasaki, J. Appl. Phys. **49**, 026101 (2009)

[44] J. S. Chang, R. M. Hobson, Y. Ichikawa, and T. Kaneda, 電離気体の原子・分子過程, 東京電機大学出版局, 142 (2001)

[45] P. W. Atkins, Physical Chemistry, W. H. Freeman & Company, San Fransisco (1997)

[46] D. M. Bartels, K. Takahashi, J. A. Cline, T. W. Marin and C. D. Jonah, J. Phys. Chem. A **109**, 1299 (2005)

[47] K. Ogawa, J.-S. Oh, N. Gaur, S.-H. Hong, H. Kurita, A. Mizuno, A. Hatta, R. D. Short, M. Ito, and E. J. Szili, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SAAB01 (2019)

[48] H. A. Liebhafsky, and A. Mohammad, J. American Chem. **55**, 3977 (1933)

[49] J.-S. Oh, E. Szili, R. Short, A. Hatta, M. Hiramatsu, and M. Ito, 11th Itn. Symp. Adv. Plasma Sci. Appl. Nitrides Nanomaterials / 12th Itn. Conf. Plasma-Nano Tech. Sci., 19aE04O (2019)

[50] A. T. Shreve, T. A. Yen and D. M. Neumark, Chemical Physics Letters **493**, 216 (2010)

[51] D. Luckhaus, Y. Yamamoto, T. Suzuki and R. Signorell, Science Advances **3**, e1603224 (2017)

[52] A. Bernas, C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, Chemical Physics **222**, 151 (1997)

[53] K. Sasaki, R. Hosoda and N. Shirai, Plasma Sources Sci. Technol. **29**, 085012 (2020)

[54] T. Sato, Y. Iwamoto, S. Hashimoto, T. Ogawa, T. Furuta, S. Abe, T. Kai, P.-E. Tsai, N. Matsuda, H. Iwase, N. Shigyo, L. Sihver and K. Niita, Journal of Nuclear Science and Technology **55**, 684 (2018)

[55] T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii and R. Watanabe, Radiation Physics and Chemistry **115**, 1 (2015)

[56] T. K. Gaylord and K. F. Brennan, Journal of Applied Physics **65**, 814 (1989)

[57] N. Shirai, K. Ichinose, S. Uchida and F. Tochikubo, Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 034013 (2011)

[58] J. Choi, F. Iza, J. K. Lee and C.-M. Ryu, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 1274 (2007)

[59] W. J. Kauzmann and D. Eisenberg, 水の構造と物性, みすず書房, 20 (1975)

[60] D. S. Burch, S. J. Smith and L. M. Branscomb, Phys. Rev. **112**, 171 (1958)

[61] S. J. Smith and D. S. Burch, Phys. Rev. **116**, 1125 (1959)

[62] B. H. Armstrong, Phys. Rev. **131**, 1132 (1963)

[63] M. Génévriez, K. M. Dunseath, M. Terao-Dunseath, A. Hibbert, A. Dochain, R. Marion and X. Urbain, Phys. Rev. A **98**, 033410 (2018)

[64] P. A. Schulz, R. D. Mead, P. L. Jones and W. C. Lineberger, The Journal of Chemical Physics 77, 1153 (1982)

[65] A. Mandl, Phys. Rev. A **14**, 345 (1976)

[66] V. Radojević, H. P. Kelly and W. R. Johnson, Phys. Rev. A **35**, 2117 (1987)

[67] E. Rabinowitch, Rev. Mod. Phys. **14**, 112 (1942)

[68] J. Jortner, B. Raz and G. Stein, J. Chem. Phys. **34**, 1455 (1961)

[69] M. Faubel, S. Schlemmer and J. P. Toennies, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **10**, 269 (1988)

[70] T. Ito, T. Sakka and K. Sasaki, Plasma Sources Sci. Technol. **31**, 06LT02 (2022)

[71] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. blackdy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, İ. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa and P. van Mulbregt, Nat. Methods **17**, 261 (2020)

[72] J. P. Sheehan and N. Hershkowitz, Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 063001 (2011)

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、熱心なご指導とご指摘を賜り、本論文に関し主査を引き受けて下さった北海道大学大学院工学研究院佐々木浩一教授に心より御礼申し上げます。副査をご担当下さった北海道大学大学院工学研究院白井直機准教授、同富岡智教授、ならびに同富田健太郎准教授に心より御礼申し上げます。また、本研究を遂行する上で助言下さった日本医療大学西山修輔教授に御礼申し上げます。さらに、本研究を遂行する上でモンテカルロシミュレーションコード PHITS の御紹介いただいた北海道大学大学院工学研究院山内有二准教授に御礼申し上げます。最後に、本研究の遂行に御協力頂いた北海道大学大学院工学院量子理工学専攻プラズマ環境プロセス研究室所属の大学院生、学部生の皆様のほか、修了、卒業研究生の皆様に深く感謝いたします。

令和 4 年 12 月 19 日
稲垣 慶修