OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	フェムト秒パルスラジオリシス法を用いたアルコール中の電子の溶媒和過程の研究
Author(s)	樋川, 智洋
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55968
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　樋川　智洋　）	
論文題名	フェムト秒パルスラジオリシス法を用いたアルコール中の電子の溶媒和過程の研究

論文内容の要旨

本論文は、原子炉の水化学やがん治療等で重要な放射線初期過程における溶媒和電子の生成過程を、フェムト秒パルスラジオリシス法により解明した成果をまとめたものである。フェムト秒、ピコ秒領域における溶媒和電子の前駆体である溶媒和前電子の生成および減衰過程を、初めて室温におけるパルスラジオリシスにおいて測定することに成功した。溶媒和前電子および溶媒和電子の時間挙動や過渡吸収スペクトルから得られる情報を基に、溶媒和電子生成モデルを構築した。さらに溶媒和前電子やドライ電子の捕捉実験から、これまでの放射線化学では考慮されていない非常に反応性が高い電子が存在することを示した。

第1章では、研究背景として放射線化学初期過程における溶媒和電子の重要性を述べ、本研究の主題である溶媒和過程の解明の必要性について論じた。

第2章では、これまでの電子の溶媒和過程についての先行研究をまとめて、溶媒和モデルにおける問題点を明らかにした上で、本研究の目的を述べた。

第3章では、世界最高時間分解能を有するフェムト秒パルスラジオリシスシステムについて述べた。フェムト秒の電子ビームの発生方法および時間分解計測方法の観点から、測定波長領域の赤外への拡張およびシステムの高精度化について述べた。

第4章では、フェムト秒パルスラジオリシス法で得られた過渡吸収データの時間分解能について述べた。パルスラジオリシスシステムの時間分解能を決定する要因である、電子線及びレーザーのパルス幅、電子線とレーザーの同期ジッターおよびサンプル通過中の電子線とレーザーの速度差に起因する時間分解能劣化について評価し、それぞれの応答関数を決定することで、実験的データからフェムト秒やピコ秒で進行する現象を議論できることを示した。

第5章では、4種の直鎖飽和アルコール中の溶媒和前電子をフェムト秒パルスラジオリシスにより観測し、溶媒和前電子の生成時間および減衰時間を決定した。誘電緩和時間との比較から、溶媒和前電子の生成時間は水素結合していないOH基のフリッピング運動と関係し、また減衰時間は1つの溶媒分子の配向時間と関係することを示した。

第6章では、エタノール中の溶媒和前電子およびドライ電子の反応特性について述べた。電子捕捉剤を用いることで、溶媒和前電子およびドライ電子の反応特性を反応速度定数として求めた。さらに拡散律速反応に基づく反応速度論から、溶媒和前電子およびドライ電子のそれぞれの構造や拡散挙動について考察した。本結果から、高い反応特性を有する電子が、フェムト秒領域の非常に短い時間領域に存在することが明らかとなった。

第7章では、エタノール中における溶媒和前電子および溶媒和電子の過渡吸収スペクトルを測定し、溶媒和前電子から溶媒和電子へと至る過程と、電子の周囲の溶媒分子の配向過程との関係を考察した。溶媒和前電子は、s-like状態と呼ばれる溶媒和電子に対して、p-like状態と呼ばれる電子的励起状態であることを示し、溶媒前電子から溶媒和電子への遷移モデルに基づいて過渡吸収スペクトルを解析した。その結果、溶媒前電子および溶媒和電子は、時間経過に伴って連続的に短波長側へ吸収スペクトルがシフトすることを見出した。このことから溶媒和過程において、溶媒分子が配向する連続シフト過程は、溶媒和前電子から溶媒和電子へと至る遷移過程と同時に進行することが明らかとなった。

第8章では、以上の結果を基に、溶媒和電子生成モデルを構築した。放射線誘起で生成するドライ電子が、ドライ電子は水素結合ネットワーク末端のOH基に束縛されることで、溶媒和電子が生成する。その後、溶媒和前電子が周囲の溶媒分子を1つ、水素結合を切断し自身に配向させることで、最終的に溶媒和電子が生成する。その遷移の際に、同時に周囲の複数の溶媒分子が配向し、過渡吸収スペクトルが短波長側へ連続的にシフトする。

第9章では、本研究で得られた結果をまとめた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　樋川　智洋　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	吉田　陽一
	副査　教授	西嶋　茂宏
	副査　教授	栗津　邦男
	副査　准教授	楊　金峰

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、フェムト秒パルスラジオリシス法による放射線化学初期過程の解明を主題としている。申請者はこれまで観測が難しいとされてきた溶媒和電子の前駆体である溶媒和前電子の生成および減衰過程を、初めて室温におけるパルスラジオリシスにおいて測定することに成功した。得られた結果を要約すると、以下のとおりである。

(1) 世界最高時間分解能を有するフェムト秒パルスラジオリシスシステムを開発し、フェムト秒の電子ビームの発生方法および時間分解計測方法について説明している。パルスラジオリシスシステムの時間分解能を決定する要因である、電子線及びレーザーのパルス幅、電子線とレーザーの同期ジッターおよびサンプル通過中の電子線とレーザーの速度差に起因する時間分解能劣化について統計的に評価し、それぞれの応答関数を決定することで、実験データからフェムト秒やピコ秒で進行する現象を議論している。

(2) フェムト秒パルスラジオリシスにより直鎖飽和アルコール中の溶媒和前電子の生成減衰過程の観測に成功し、生成時間および減衰時間を求めている。それぞれの溶媒の誘電緩和時間と比較することで、溶媒和前電子の生成時間は水素結合していない OH 基のフリッピング運動と、また減衰時間は 1 つの溶媒分子の配向時間と関係することを示している。この比較から溶媒和前電子の生成過程と構造、溶媒和電子の生成過程を推定している。

(3) フェムト秒パルスラジオリシスシステムの測定波長領域を拡張し、エタノール中における溶媒和前電子および溶媒和電子の過渡吸収スペクトルを測定し、溶媒和電子生成過程についてさらに考察を進めている。溶媒分子が配向する連続シフト過程および溶媒和前電子が溶媒和電子へと変化する過程の関係を示している。

(4) 電子捕捉剤を用いることで、溶媒和前電子およびドライ電子の反応特性を反応速度定数として求めている。さらに、拡散律速反応に基づく反応速度論から、溶媒和前電子およびドライ電子のそれぞれの拡散挙動について考察している。本結果から、ドライ電子および溶媒和前電子が、フェムト秒領域の非常に短い時間領域に存在し、高い反応性を持つことを明らかにしている。

(5) 以上の結果を基に、溶媒和電子生成モデルを構築している。放射線誘起で生成するドライ電子が、ドライ電子は水素結合ネットワーク末端の OH 基に束縛されることで、溶媒和前電子を生成する。その後、溶媒和前電子が周囲の溶媒分子を 1 つ、自身に配向させることで、最終的に溶媒和電子が生成する。この過程において、同時に周囲の複数の溶媒分子が配向を強め、それぞれの吸収帯が短波長側へ連続的にシフトすることを明らかにしている。

以上のように、本論文は放射線化学初期過程の中心的な課題であった溶媒和過程について研究し、放射線化学初期過程の解明に大きく貢献している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。