



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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

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

樋川 智洋

2016 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

Doctoral Dissertation

Solvation Process of Electron in n -Alcohol
Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis

Tomohiro Toigawa

January 2016

Graduate School of Engineering,
Osaka University

目次

第 1 章 序論	4
1-1 放射線化学と量子ビームテクノロジー	4
1-2 放射線化学初期過程	5
1-2-1 スパー拡散モデル	5
1-2-2 ジェミネート再結合	6
1-3 溶媒和電子	8
1-3-1 水和電子	8
1-3-2 アルコール中の溶媒和電子	9
 第 2 章 極性溶媒中の過剰電子の溶媒和過程とその溶媒和モデル	11
2-1 パルスラジオリシス法による電子の溶媒和過程の研究	11
2-2 フトリシス法による電子の溶媒和過程の研究	11
2-3 極性溶媒中の過剰電子の溶媒和過程の研究の現状と課題	12
2-4 本研究の目的	13
 第 3 章 実験	15
3-1 パルスラジオリシス	15
3-2 フェムト秒パルスラジオリシスシステム	16
3-2-1 レーザーフォトカソード RF 電子銃と電子ビーム発生用ピ コ秒レーザー	17
3-2-2 進行波型加速管	19
3-2-3 磁気パルス圧縮器	20
3-2-4 過渡吸収測定システム	24
3-2-5 ストロボスコピック法	24
3-2-6 ダブルパルス法	24
3-3 ナノ秒パルスラジオリシスシステム	26
3-4 サンプル	29

第 4 章 過渡吸収の時間発展の解析	30
4-1 パルスラジオリシスシステムの時間分解能と応答関数	30
4-2 フィッティング手法	32
4-2-1 溶媒和前電子の減衰時間(τ_2)の決定	33
4-2-2 溶媒和前電子の生成時間(τ_1)、前指数係数(α)および 溶媒和電子の前指数係数(β)の決定	34
第 5 章 直鎖飽和アルコール中の溶媒和前電子の生成および減衰 時間の決定	41
5-1 直鎖飽和アルコール中の溶媒和前電子の過渡吸収	41
5-2 溶媒和前電子および溶媒和電子の生成時間と誘電緩和時間	43
第 6 章 溶媒和前電子およびドライ電子の反応特性	46
6-1 溶媒和電子の反応特性	46
6-2 溶媒和前電子およびドライ電子の電子捕捉剤との電子反応 速度定数の決定	49
6-3 溶媒和前電子の反応特性	56
6-4 ドライ電子の反応特性	57
第 7 章 エタノール中の過剰電子の溶媒和過程	58
7-1 エタノール中の溶媒和前電子および溶媒和電子の過渡吸収 スペクトル	58
7-2 溶媒和前および溶媒和電子形成モデルと過渡吸収スペクト ルの解析	60
7-2-1 遷移モデル	60
7-2-2 連続シフトモデル	62
7-2-3 過渡吸収スペクトルの時間変化の解析	64
7-2-4 連続シフトモデルを考慮した遷移モデル	71
7-3 エタノール中の電子の溶媒和過程	75

第 8 章 溶媒和電子生成モデル	77
8-1 ドライ電子の消滅過程と溶媒和前電子の生成過程	77
8-2 溶媒和前電子の消滅過程と溶媒和電子の生成過程	78
8-3 溶媒和電子生成モデル	79
 第 9 章 まとめ	 81
 参考文献	 83
謝辞	88

第1章 序論

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。第1章では本研究の大きなテーマである放射線化学とその応用について述べた後、「放射線化学初期過程」、「溶媒和電子」などの重要なキーワードについて説明し、本論文において必要となる放射線化学の基礎知識を記す。

1-1 放射線化学と量子ビームテクノロジー

放射線は、医療・農業・工業などの幅広い分野で利用されており、現代になくてはならない技術の一つとなっている。さらに、最近では、ライフイノベーション分野やグリーンイノベーション分野における利用が活発化しており、今後ますます放射線は必要不可欠なものとなっていくことが予想される¹。放射線の応用を推進するためには、放射線と物質の相互作用を正しく理解し、放射線作用に関する基礎に基づいて放射線を利用することが重要である。

放射線化学とは、高エネルギー放射線がと物質の物理的・化学的作用を研究する分野である。放射線の特徴である最初のイオン化から始まり、その後、電子の熱化や水和・溶媒和、またジェミネートイオン再結合などの初期過程の後、励起状態やラジカル等の反応を経由することにより最終的な生成物が生成される。これらの放射線誘起初期過程や放射線化学反応の解明は、放射線化学分野からの要請だけではなく、以下に述べる原子力分野や放射線がん治療等の医療応用分野からも強く望まれている。

現在、世界で稼働している大部分の原子力発電所は、原子炉の冷却材及び減速材として水を使用している。炉心は高速中性子や γ 線の混合放射線場となり、水は著しい放射線分解を受け、短寿命の溶媒和電子(水和電子)や $\text{OH}\cdot$ などの活性種が多量に生成し、 H_2 や H_2O_2 、 O_2 といった分解生成物が生成する。これらの生成物が構造材料の応力腐食割れなどを引き起こすことから、水の放射線分解は原子炉の冷却水の化学環境を支配する重要因子の一つとなる。

放射線によるがん治療は外科療法・化学療法とともに重要な治療法の一つである。細胞に放射線が照射された際、DNA 損傷を引き起こす要因は間接効果と直接効果に分類される。間接効果の存在は以前から知られていた効果で、生体の約 80%を占める水分子のイオン化によって生成する $\text{OH}\cdot$ などの活性種が DNA に損傷を与える作用である。直接効果は生体構成分子の直接のイオン化やその近傍に生成した溶媒和電子(水和電子)により DNA 損傷が引き起こされる作用であり、最近になって注目を集めるようになった。しかしながら、直接効果および間接効果の DNA 損傷への寄

与は未だ詳細は明らかにされておらず、これらの活性種の生成過程や生体構成分子との反応はパルスラジオリシスにより研究が進められている。

1-2 放射線化学初期過程

すべての放射線化学のプロセスは、主に放射線が物質と相互作用した直後の分子のイオン化（アト秒のオーダー）から始まる。図 1-2-1 に放射線化学初期過程のダイナミクスを示す。イオン化で生成した電子は自身のエネルギーを失う熱化過程（物理過程）を経て、親ラジカルカチオンと再結合するジェミネート再結合や、本論文のテーマである溶媒和過程などの物理化学的な過程に移行していく。この物理化学過程はその後の最終生成物やその収量を決定する過程であるため、放射線化学初期過程は放射線化学を研究する上で避けては通れない重要な研究対象となっている。

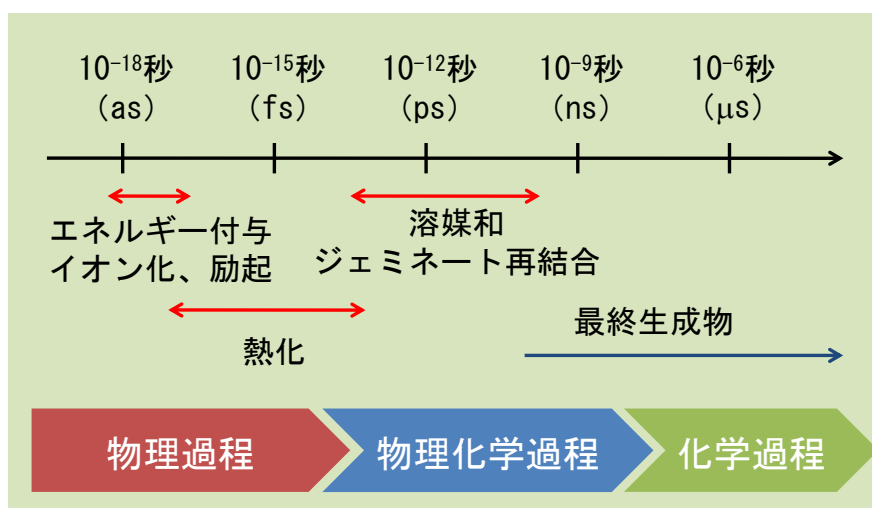


図 1-2-1 放射線化学のダイナミクス

1-2-1 スーパー拡散モデル

物質は放射線が照射されることで放射線からエネルギーを受け取る。このエネルギー付与は、光速に近い電子ビームが数 Å の大きさである原子や分子を通過する時間であるアト秒の時間領域に起こるとされている。エネルギー付与は、励起やイオン化を引き起こす。放射線のエネルギー付与は空間に連続的なものではなく、離散的なものであるため、発生した電子やカチオンラジカルなどの活性種はスーパーと呼ばれる領域内に局在している²。スーパー間の平均距離は放射線の線質によって異なる。線質は一般に線エネルギー付与(LET)を用いて表される。本研究で使用した加速器によ

って発生する電子線の LET はおよそ 0.2 eV/nm であり、 β 線や γ 線などと共に低 LET 放射線に分類される。イオン化に必要なエネルギーはおよそ 10~20 eV とされており、従って、電子線によって作られるスパーク間の距離はおよそ 100 nm 程度と見積もられている。局所的に生成した活性種が均質に空間内に拡散するのに要する時間は 100 ns 以上であると言われており、つまりフェムト秒やピコ秒の時間領域においては、各スパークは孤立している。従って、初期の反応は各スパーク内で独立して行われる。

1-2-2 ジェミネート再結合

イオン化はある分子から電子を 1 つ以上電離させる過程である。電荷を持たない分子 M がイオン化されると分子 M のラジカルカチオンと電子が生成する。



この M^+ と e^- の対はジェミネートイオン対と呼ばれる。このイオン化によって生成した電子は、拡散によって空間を拡散していくが、自身の親ラジカルカチオンが作り出すクーロン電場によって引き付けられ、再結合を起こすことがある。この再結合はジェミネート再結合と呼ばれ、放射線化学初期過程において、重要な反応のひとつとして知られている。図 1-2-2 にスパークモデルを示す。図 1-2-2 中のオンサガー距離³とは電子のクーロンポテンシャルと系の熱エネルギーが等しくなる距離であり、ジェミネート再結合の起こりやすさを表す指標として用いられている。オンサガー距離は以下の式 1-2-1 で表される。

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (\text{式 1-2-1})$$

ここで、 e は電荷素量、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r は物質の比誘電率、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度を表している。オンサガー距離は物質の誘電率⁴に依存し、水(比誘電率 78, 25 °C)で約 0.7 nm、エタノール(比誘電率 25, 25 °C)で約 2 nm、ドデカン(比誘電率 2, 25 °C)で約 30 nm となる。

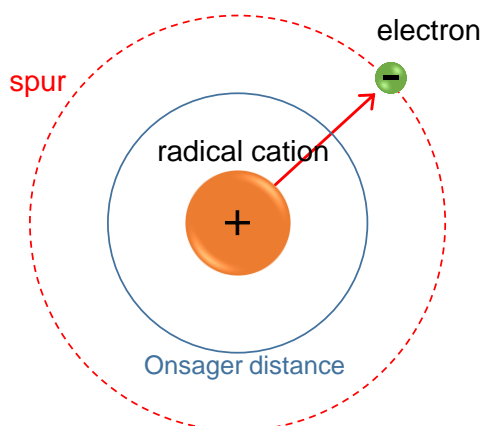


図 1-2-2 スパーモデル

放射線によってエネルギーが付与され、運動エネルギーを持って飛び出した電子は他の分子との相互作用によって、次第に自身の運動エネルギーを失っていく。そして熱化した電子と親分子の距離がオンサガー距離より短い場合、主たる電子の反応はスパー内で完結し、特にジェミニート再結合が支配的な反応となる。しかし、水やアルコールなどの極性溶媒は誘電率が大きく、オンサガー距離が小さいため、イオン化で生じた電子はジェミニート再結合から逃れ自由電子となることが多く、溶媒和過程を経て反応系が多様化する。そして、ピコ秒時間領域からナノ秒時間領域にかけて溶質分子のラジカルや、溶媒の分解したラジカル等の反応が起こり、ナノ秒領域以降に最終安定生成物を与える。

以上の現象をまとめると、放射線化学反応過程は通常の化学反応と比べて、次のような特徴があると言える。

1. 初期に生成する活性種は通過放射線の飛跡の近くにスパーを不均一な空間分布で形成し、早い時間に起こる反応はスパー内で起こる。初期に生成した活性種が拡散して均一になる過程で、次の段階の化学反応が進行する。
2. 通常の化学反応では高温でも生成されない活性種や高温でも起こらない反応が、高エネルギーの放射線によって生成し、常温の媒質中でも容易に反応する。

一方、通常の化学反応と共通する点も多く、また光化学的に得られる活性種も放射線誘起化学反応にとって重要な役割を果たしている。放射線励起と光励起の違いは、分子に与えるエネルギーが放射線励起のほうが圧倒的に大きく、光励起では励起が主に起こるのに対して、放射線励起ではほとんどすべてがイオン化となる。

1-3 溶媒和電子

図 1-2-1 で示したように、イオン化後の電子の熱化過程は、放射線化学の中心的な問題として多くの研究がなされてきた。特に非極性液体では熱化電子の初期空間分布が直接的にジェミネートイオン再結合を支配するが、一方、非極性液体中では、電子は熱化後に溶媒和電子を形成する。溶媒和電子は、極性溶媒中で裸の電子が、自らが創り出す電場で周りの分子の双極子を配向させて安定化した、電子と溶媒のみで形成される中間活性種である。液体アンモニアにアルカリ金属を溶かすと、金属の種類によらず青く着色することが古くから知られており、この吸収帯が溶媒和電子に帰属されたことが溶媒和電子の発見につながったことはよく知られている²。

1-3-1 水和電子

放射線により生成する溶媒和電子は水中で形成する水和電子が有名である。図 1-3-1 に量子化学計算により得られた水和電子の構造を示す。電子の周りに6個の水分子が配位したモデルが最安定であることが以前から知られていたが、最近では4配位モデルについても再考されており⁵、水和電子の構造については現在でも議論が継続している。

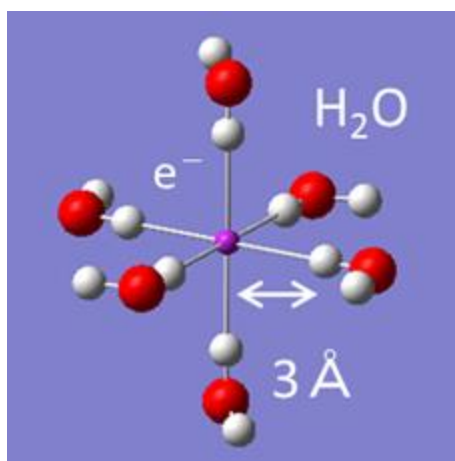


図 1-3-1 水和電子の構造

そもそも水和電子は 1960 年代初め、Hart と Boag によるパルスラジオリシス実験によって初めて可視光領域の吸収帯が測定され、その存在が実証された⁶。水和電子は 720 nm に吸収ピークを持ち⁷、可視から近赤外領域にかけてブロードな吸収スペクトルを示す。さらに時間分解光電子分光法の結果から水和電子の平均結合エネルギーは 3.42 eV と報告されている⁸。

水和電子は還元電位が $E^0 = -2.86 \text{ V}$ (vs NHE) と大きく⁹、さらに拡散が速いため、放射線により

生成した他の活性種や溶質を容易に還元することが知られている。そのため、水化学における重要な活性種として位置づけられる。放射線によって生成する活性種の収量は G 値で評価される。 G 値とは、付与したエネルギーに対する活性種の生成量で表され、放射線化学分野では G 値の単位として molecule/100eV もしくは mol/J が用いられる。低 LET 放射線に分類される電子ビームによって生成する水和電子がジェミネート再結合から逃れ自由電子となる G 値(フリーイオン化 G 値)は 2.7 molecule/100 eV とされている⁷。一方、Bronskill らは 20 ps における水和電子の G 値を 4.1 molecule/100 eV と報告しており¹⁰、この差異は主にジェミネート再結合によるものであると考えられる。

表 1-3-1 直鎖アルコールおよび水の誘電率とオンサガー半径 r_c 、自由電子 G 値および溶媒和電子の平均結合エネルギー

Solvent	ϵ_r^a	r_c nm	Free ion G-value ^b molecule/100eV	Vertical bind energy ^c eV
MeOH	32.70	1.7	2	3.38
EtOH	24.55	2.3	1.7	3.2
BuOH	20.33	2.8	1.2	-
OctOH	10.34	5.4	0.7	-
H ₂ O	78.00	0.7	2.7	3.42

^a ref. [4], ^b ref. [7], ^c ref. [8]

1-3-2 アルコール中の溶媒和電子

水と同様に、OH 基を有するアルコール中でも、放射線により溶媒和電子が生成する。表 1-3-1 に直鎖アルコール(水を含む)の誘電率、オンサガー距離、自由電子収量および平均結合エネルギーを比較した。アルコールの比誘電率は、メタノールで 32.7、エタノールで 24.6、ブタノールで 20.3、オクタノールで 10.3 であり、炭素数が増えるに従って比誘電率が小さくなっていく。直鎖アルコール中の溶媒和電子の吸収ピークは 600~700 nm の範囲に存在し⁷、平均結合エネルギーはメタノールで 3.38 eV、エタノールで 3.20 eV と報告されている⁸。Kevan らは電子スピン共鳴の実験からエタノール中の溶媒和電子の第一溶媒和層に含まれる分子数は 4 つであることを示した。さらに理論計算による安定化エネルギーの計算から溶媒和電子の結合には第一溶媒和層だけでなく、さらに外側の溶媒和層の寄与を示唆している¹¹。

アルコール中の溶媒和電子のフリーイオン化 G 値⁷はメタノールで 2 molecule/100eV、エタノールで 1.7 molecule/100eV、ブタノールで 1.2 molecule/100eV、オクタノールで 0.7

molecule/100eV と、誘電率が低くなるにつれて低い値を取る。これは誘電率が低下するにつれオンサガー距離が大きくなるため、結果としてジェミネート再結合起きやすくなり、そのために電子が結合により消滅しているためであると考えられている。

第2章 極性溶媒中の過剰電子の溶媒和過程と

その溶媒和モデル

本章では本研究の主題である電子の溶媒和過程について述べ、本研究の意義と目的を明らかにする。2-1 章、2-2 章ではこれまでの溶媒和過程に関する先行研究を紹介する。過剰電子の研究成果と未解決問題、研究者の興味と議論の対象となっているトピックについて 2-3 章で述べ、フェムト秒パルスラジオリシス法を用いた本研究に期待される役割を具体的に示す。

2-1 パルスラジオリシス法による電子の溶媒和過程の研究

高濃度の電子捕捉剤を添加したパルスラジオリシス実験によって、溶媒和電子の初期収量が減少することが明らかにされて以降¹²、溶媒和電子の生成過程は、これまで多くの研究者により注目されてきた。Baxendale らは、ナノ秒領域の低温パルスラジオリシス実験により、アルコール中において、可視部に吸収を持つ溶媒和電子の生成に伴って減衰する溶媒和電子の前駆体を、赤外光領域に見出した¹³。この赤外部に吸収を持つ前駆体は溶媒和前電子と呼ばれる。パルスラジオリシス法を用いた、溶媒和前電子を経て溶媒和電子へと至る過程の観測は、これまで様々な取組が為されてきた^{14, 15}が、パルスラジオリシス法の時間分解能、特に短パルス放射線が発生できない等の制限により、溶媒和前電子の生成減衰過程の詳細な解明には至っていない。

2-2 フトリシス法による電子の溶媒和過程の研究

Migus らによって常温での水中の溶媒和前電子および溶媒和電子の時間挙動が観測されて以降¹⁶、これまで溶媒和過程における電子のダイナミクスはレーザーフラッシュフトリシス法によって観測が進められてきた¹⁶⁻²⁴。それらの測定から、光イオン化により生成した電子の溶媒和過程にかかる時間領域は、水中で数百フェムト秒¹⁶、アルコール中で数～数十ピコ秒¹⁷⁻²⁴であることが明らかにされている。さらに、赤外領域から可視領域に至る吸収スペクトルの時間変化を説明するために、これまで様々な溶媒和電子生成モデルが提案されてきた²⁴。これまでに提案されたモデルとして、溶媒が作りだすエネルギー準位をステップワイズにシフトする遷移モデル^{16,21}、スペクトルが短波長側へ連続的にシフト(ブルーシフト)していくモデル^{18,23}、そしてそれらを混合したモデル^{19,24}が挙げられる。これらのモデルに基づいた解析によって得られる寿命や吸収スペクトルのエネルギーを、溶媒和過程で起こっていると考えられている分子の配向過程などの現象と照らし合わせ、そのモデル

の妥当性について議論が為されてきた²⁴。しかしながら、依然として溶媒和電子の生成過程を説明する完全なモデルは構築されていない。

2-3 極性溶媒中の過剰電子の溶媒和過程の研究の現状と課題

これまで、放射線イオン化や、光イオン化を用いて、水やアルコール等の極性溶媒について、様々な研究がなされ、いくつものモデルが考案されてきたが、現在、溶媒和過程について明らかにされていない課題がある。以下に4つ挙げる。

1. 溶媒和前電子はどのような構造を持つのか？

Hirata らは溶媒和前電子の構造として、配向が完全に整った溶媒和電子に対して“部分的に”溶媒和している電子であると主張した¹⁸。つまり、溶媒和前電子は、溶媒和電子に配向する分子の数を4つとした場合、4つ未満の分子によって構成されている状態であることを表している。一方、溶媒和前電子は溶媒和電子の電子的励起状態であるとする主張も存在する²⁵。溶媒和電子は基底状態を表す s-like 状態と呼ばれているのに対して、溶媒和前電子は励起状態を表す p-like 状態と呼ばれている。この主張では構造の違いが溶媒和前電子と溶媒和電子を特徴づけるわけではない点において、Hirata らの主張と異なる。水を例にとると、溶媒和電子の吸収ピークである 720 nm はエネルギーに換算すると 1.7 eV であり、水和電子の結合エネルギー(3.4 eV)より小さなエネルギーとなる。水和電子の吸収は s-like から p-like への遷移によって起きることを、分子動力学計算²⁶と水和電子の吸収スペクトルとの比較から示されており²⁷、溶媒和電子の電子的励起状態が存在することは確かである。しかしながら赤外域で観測される溶媒和前電子が p-like 状態に相当するかは明らかにされていない。溶媒和前電子の構造を決定するには、電子遷移と分子配向過程の関係を明らかにする必要がある。

2. 溶媒にトラップされていない電子(ドライ電子)は存在するのか？

イオン化によって生成した電子が最終的に溶媒和電子として溶媒分子を伴う過程の中で、必然的に溶媒にトラップされていない電子が存在すると考えられている。しかしながら、これまでドライ電子を直接的に観測する手法は確立されていない。一方、モンテカルロ法に基づく電子の熱化過程のシミュレーションでは、水中での電子の熱化時間や初期分布が計算されている²⁸。これらの計算では、電子の熱化時間と水和前電子の生成時間との比較から、熱化完了後ではなく、溶媒のトラップサイトを抜け出すことが出来ない程度までエネルギーを失った段階で水和前電子が生成することを示唆している。ドライ電子と電子の熱化過程の関係については、放射線物理学

や放射線生物学の分野からも大きく注目されており、パルスラジオリシスを用いた実験的な成果が期待されている。

3. 溶媒和前電子やドライ電子は放射線化学反応過程において、どのような反応を引き起こすのか？

溶媒和電子の前駆体である溶媒和前電子やドライ電子の反応は、これまで電子捕捉剤添加による溶媒和電子の初期収量の減少量から議論されてきており、溶媒和前電子やドライ電子との区別はつけられてこなかった。しかしながら放射線生物学の分野では、これまで DNA とあまり反応しないとされてきた溶媒和電子に対して、そのエネルギー準位に応じて、特異的に DNA と反応する前駆体が存在することが指摘されている²⁹。それらの前駆体が溶媒和過程においてどのような役割を果たしているかを明らかにするためにも、ドライ電子および溶媒和前電子の溶質との反応を観測し、どのような反応が、どんな分子と、どんな速度で反応するかを実験的に確かめる必要がある。

4. 放射線によるイオン化と光イオン化で溶媒和電子生成過程に差異は生じるのか？

放射線と光イオン化の最も特徴的な差は、光イオン化はある特定のエネルギーに応じた波長の光によって選択的にイオン化を引き起こすのに対して、放射線にはその選択性がないことである。さらに付与するエネルギー量も異なることが、ジェミネート再結合による溶媒和電子の収量の時間変化から明らかにされている³⁰。ジェミネート再結合が起きる量は、電子の熱化距離によって決まり、光イオン化では熱化距離が 4 nm 以下³⁰であるのに対して、放射線イオン化では 8.8 nm と見積もられている³¹。つまり、イオン化によって生成する電子の初期エネルギーが異なることを表しており、溶媒和電子の形成に影響することが予想される。

2-4 本研究の目的

水やアルコールなどの極性溶媒は我々にとって最も身近な物質であり、医療現場や原子力発電所などの様々な場面において、それらと放射線との相互作用を理解することが非常に重要である。放射線を照射した後、非常に短い時間で生成する溶媒和電子や、その前駆体である溶媒和前電子およびドライ電子はその後の系の反応を左右する重要な活性種であり、これらの挙動を明らかにする必要がある。

しかしながら、放射線励起により溶媒和電子の生成過程は、時間分解能の不足のため、ほとんど研究がなされて来なかった。そこで、本研究ではピコ秒やフェムト秒の非常に短い時間領域で進行

する溶媒和過程を研究するために、フェムト秒の時間分解能を有するパルスラジオリシス法を用い、特に以下に述べる観点からアルコール中における溶媒和電子の生成過程の研究を行った。

1. フェムト秒パルスラジオリシスを用いて炭素鎖の異なる直鎖アルコールにおける溶媒和前電子の生成過程および減衰過程を直接観測し、物理特性が異なる 4 種の直鎖アルコール中の溶媒和前電子の生成及び減衰時間を求めることで、溶媒和過程の溶媒依存性を明らかにする。
2. 溶媒和電子の前駆体であるドライ電子や溶媒和前電子の物理特性や反応特性を明らかにするために、溶媒和電子の前駆体の電子捕捉剤との反応に注目し、フェムト秒パルスラジオリシスを用いて溶媒和前電子の反応性を評価する。
3. エタノール中の溶媒和電子および、溶媒和前電子の溶媒和過程、特に吸収極大波長の時間発展に注目し、溶媒和電子及び溶媒和前電子の過渡吸収スペクトルをフェムト秒パルスラジオリシスにより直接観測し、溶媒和過程の詳細なメカニズムを明らかにする。

第3章 実験

本章では、パルスラジオリシスの原理を述べた後、電子の溶媒和過程を観測するために必要となるフェムト秒パルスラジオリシスシステム、ナノ秒パルスラジオリシスシステムについて述べる。本研究で使用した電子ビーム発生装置および測定システムの詳細、本研究で研究対象とした直鎖アルコールについて記し、最高時間分解能 240 fs を達成した極短パルス電子ビーム発生法および時間分解計測手法について詳しく述べる。

3-1 パルスラジオリシス

ラジオリシスは放射線(radiation)と分解(-lysis)が組み合わされた造語であり、パルスラジオリシス(pulse radiolysis)とは放射線によって引き起こされる反応を、その反応が進行する時間より短いパルスの放射線によって引き起こし、時間分解計測する手法である。反応を引き起こすパルス放射線は加速器により発生させた電子線やイオンビームが用いられる。

特に、電子線はピコ秒以下の短パルス化が可能であり、これまで様々なパルスラジオリシスシステムにおいて採用されている³²⁻³⁶。本研究ではフォトカソード RF(radio frequency)電子銃ライナックおよび L-band ライナックから発生する電子線パルスを放射線源として使用した。

放射線反応を時間分解計測する手法には、活性種の電子遷移に基づく紫外～可視～近赤外領域の吸収やマイクロ波電導度を測定するなど、いくつかの計測手法が挙げられるが、本研究では紫外～可視～近赤外領域の吸収を測定する手法を採用した。すべての活性種は固有の吸収帯とモル吸光係数を持つ。従って、適切な波長の光をサンプルに入射し、透過光の強度変化を測定することで、放射線によって生成した活性種の吸光度を知ることができる。吸光度(absorbance)はランベルト・ベールの法則に従って計算する。ランベルト・ベールの法則を式 3-1-1 に示す。

$$\text{Absorbance} = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cl \quad (\text{式 3-1-1})$$

ここで I_0 はサンプルに入射した光強度、 I は透過光強度であり、 ε は物質のモル吸光係数、 c は物質の濃度、 l は光路長である。実際のパルスラジオリシスにおける時間分解計測では、吸光度の時間変化を取得することにより、生成した過渡種の濃度の時間発展を明らかにすることができる。

3-2 フェムト秒パルスラジオリシスシステム

フェムト秒パルスラジオリシス³⁷⁻⁴¹の測定には、阪大産研量子ビーム科学研究施設に設置された S-band レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックからの電子線パルス(エネルギー32 MeV、パルス幅 fs オーダー)を用いた。電子線パルス発生部である電子銃は、S-band フォトカソード RF 電子銃を使用し、加速 RF は S-band(2.856 GHz)であり、電子銃出口で 4.2 MeV の電子ビーム発生を可能である。

図 3-2-1 にフェムト秒パルスラジオリシスで使用した S-band レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックの概略図を示す。フェムト秒パルスラジオリシスでは、加速器からの電子ビームを第一照射室で利用した。S-band レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックは、レーザーフォトカソード RF 電子銃、進行波型加速管、磁気パルス圧縮器、電子ビーム発生用の全固体 Nd:YLF ピコ秒レーザーで構成される。電子ビーム発生に用いた機器の詳細については以下で述べる。

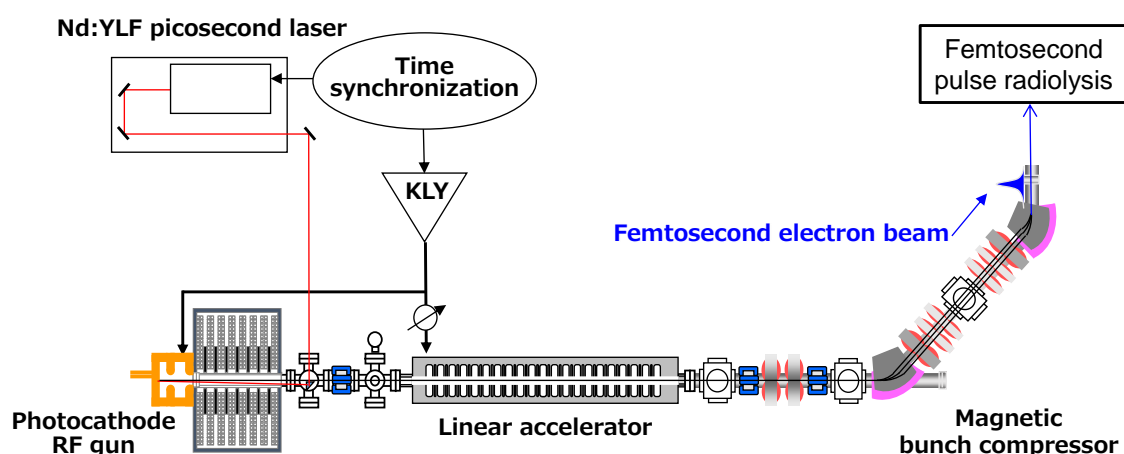


図 3-2-1 S-band レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックの概略図

図 3-2-2 にフェムト秒パルスラジオリシスシステムを示す。S-band レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックからのフェムト秒電子ビームを用いて実験を行った。フェムト秒パルスラジオリシスでは、時間分解能を高めるストロボスコピック法を利用するために、Ti:Sapphire フェムト秒レーザーからの光パルスを分析光として用いた。過渡種の特定波長における吸光度の時間変化を調べるために、電子ビームと同期したレーザーオシレーターからの光を再生増幅器(Reg. Amp., regenerative amplifier)により増幅し、OPA(optical parametric amplifier)により分析光波長の変換を行った。分析光を光学遅延装置により適宜遅延し、電子ビーム照射されたサンプルで生じる過渡吸収の時間変化を測定した。サンプルを透過した分析光の光強度を、光ファイバーとフォトダイオードとオシロスコープを用いて測定した。測定精度を高めるために、1 ms の時間差で出力される光パルスの強

度を参照光(I_0)として使用した。フェムト秒パルスラジオリシスシステムで用いた機器および測定手法の詳細については、以下で述べる。

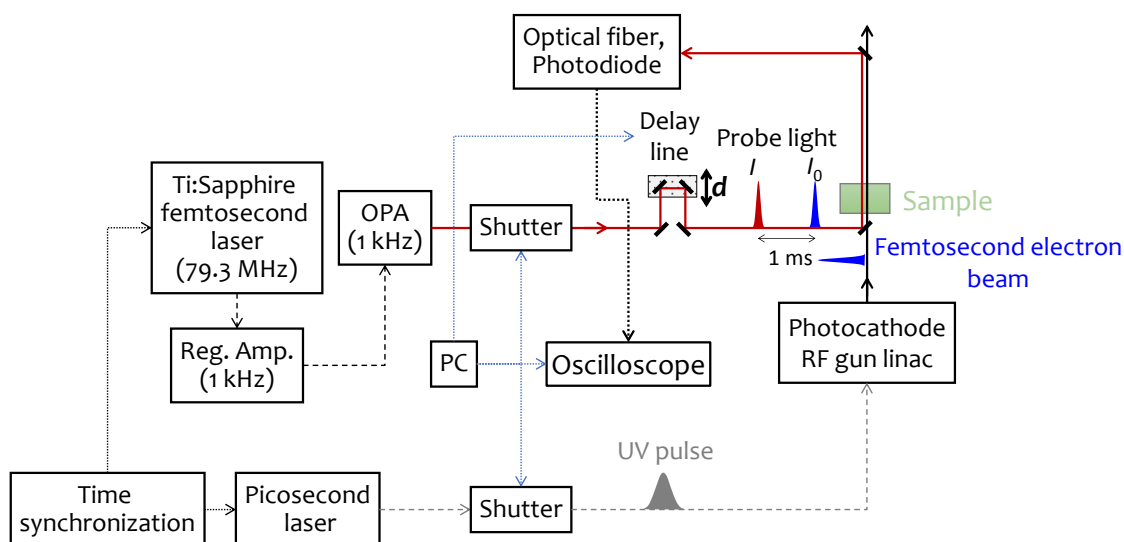


図 3-2-2 フェムト秒パルスラジオリシスシステム

3-2-1 レーザーフォトカソード RF 電子銃と電子ビーム発生用ピコ秒レーザー

図 3-2-3 にレーザーフォトカソード RF 電子銃の原理図と写真を示す。本電子銃は、レーザー光(紫外光)を金属のカソード表面に照射することによって、光電効果により発生した光電子を電子銃加速空洞内の RF 電場によって加速する。従って、RF 電子銃内で、電子発生と加速を同時に行った。加速空洞は BNL-GunIV タイプであり、1.6 セルの S-バンド空洞で構成され、高い加速エネルギーの利得(高電界)が得られるように、定在波型 π モードの共振空洞を採用している。 π モードとは、フルセル分の軸方向の位置の変異により、加速電場の位相が π ずれる(逆向きの電場が誘起される)モードを意味する(点線)。フルセルとハーフセルの最大電場は一樣になるように各空洞の大きさがチューニングされた。フォトカソードはハーフセル側に取り付けられている。加速空洞の材質は無酸素銅であり、フォトカソードも同じ無酸素銅材が用いられている。導波管をフルセルに取り付け、クライストロンから分配された RF は導波管を通してフルセルとハーフセルに供給されている。加速空洞内には 100 MV/m 以上の高電場が作られ、カソード表面から発生した電子がその電場によって比較的の高いエネルギーまで加速される。電子銃出口のダイポールセクションの磁場を用いた電子ビームエネルギー測定では、電子銃出口での電子ビームエネルギーは 4.2 MeV であることが分か

った。従来、電子源として利用されてきた熱電子銃では、大きな電荷量を得る際、ビームの口径が大きくなる、あるいは電子ビーム発生時の放電による加速電界強度の制限から、ビームの性能を示すエミッタンスが大きくなる(電子ビームの指向性が悪化する)という問題があった。一方、RF 電子銃は 100 MV/m 以上の高電場を持ち、比較的高いエネルギーの電子を得ることが出来るため、電子ビーム発生後の低エネルギー時の空間電荷効果によるエミッタンスの増大を抑え、熱電子銃よりも数 10 倍の低エミッタンスを有する(指向性の良い)電子線パルスを発生できる。

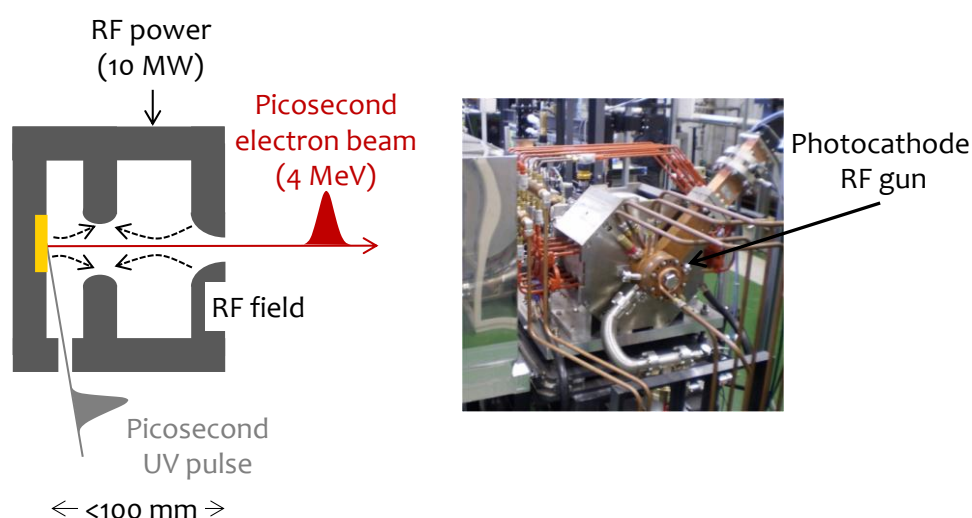


図 3-2-3 レーザーフォトカソード RF 電子銃の原理と写真

RF 電子銃とライナックに供給する加速用のハイパワーRF は、マスターオシレータ(2.856 GHz)からのローレベル RF をまず RF ドライバによりピークパワー300 W に増幅し、さらに下流の 1 台のクライストロンを用いてピークパワー35 MW(パルス幅 4 μ s)まで増幅した RF を用いた。立体 RF 伝送回路を用いて、電子銃と加速管に、それぞれ、10 MW と 25 MW を導波管により供給した。RF 電子銃側にサーキュレーターを、ライナック側に RF 位相調整器とサーキュレーターを取り付けている。このサーキュレーターにより、RF 電子銃と加速管ライナックから反射した RF を吸収している。

電子ビーム発生用光源として、Nd:YLF ピコ秒レーザーを用いた。表 3-2-1 に Nd:YLF ピコ秒レーザーの特性を、図 3-2-4 に写真を、それぞれ、示す。この装置はモードロック Nd:YLF 発振器、再生増幅器、倍波発生装置を備えている。発振器のキャビティー長は 3.78 m(79.3 MHz の周期長)に調整され、レーザーの出力のタイミングは加速 RF と同期された 79.3 MHz(マスタークロック周波数 2.856 GHz の 36 分周)の RF と同期され、時間ジッターが 60 fs 以下に抑えられている。発振器から出力された光パルスをポッケルスセルにより 10 Hz で切り出し、増幅を行った。切り出された光パル

スを再生増幅器により 3 mJ までエネルギーを増幅し、非線形光学結晶を用いて基本波(1048 nm)・2 倍高調波(524 nm)・4 倍高調波(262 nm)を出力した。銅の仕事関数(4.65 eV)と RF 加速電場によるショットキー効果を考慮し、紫外光の 262 nm の出力を RF 電子銃に入射し、電子ビーム発生を行った。RF 電子銃で発生される電子ビーム特性は、駆動レーザーのパルス幅に依存するため、RF 電子銃出口ではパルス幅 5 ps の電子ビームが得られたと考えられる。

表 3-2-1 Nd:YLF ピコ秒レーザーの特性

レーザー媒質	Nd:YLF
パルスレーザーエネルギー	300 μ J/pulse (262nm)
パルス幅	5ps (262nm)
出力エネルギーの安定度	< 1.6 %
同期時間ジッター	< 60 fs
運転繰り返し	10 Hz
出力波長	1048 nm, 524 nm , 262 nm

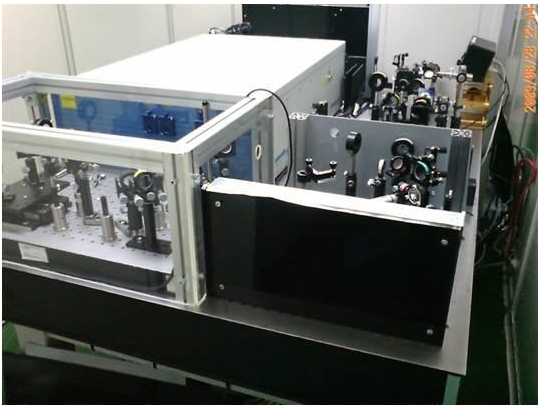


図 3-2-4 Nd:YLF ピコ秒レーザーの写真

3-2-2 進行波型加速管

電子銃で発生した電子ビームを下流で加速するために、長さ 2 m の S-band(2856 MHz)進行波型ライナックを用いた。本加速管は、54 個の空洞で構成され、第 1 空洞に RF 入力導波管を取り付け、第 54 空洞に RF ダミーロードを取り付けている。ライナックの位相調整はハイパワー RF 伝送ラインに取り付けられた位相器によって行われる。加速管では電子線を加速するとともに、パルス圧縮に適した電子線パルスのエネルギー変調を行った。加速管出口で電子ビームエネルギーの最大は

32 MeV であった。

電子ビームを安定化させるには、クライストロン出力を安定させる必要がある。そのためクライストロンのパルス電源には PFN(Pulse Forming Network)を 10 段設置し、出力パルス電圧の変動幅を 0.1%以内に抑えた。RF 電子銃とライナックの温度安定には高精度冷却装置を導入し、加速空洞内の温度変化を 0.1 °C以内に抑えた。

3-2-3 磁気パルス圧縮器

パルスラジオリシスの時間分解能は電子線パルス幅にも依存するため、パルス幅を圧縮した電子ビームを測定に用いた。電子線パルスの圧縮は、2 台の 45 °偏向磁石(B)と 4 台の四極電磁石(Q)、2 台の六極電磁石(S)から構成された磁気パルス圧縮器を用いて行った。図 3-2-5 に磁気パルス圧縮器の原理と写真を示す。電子線パルスが磁気パルス圧縮装置を通過する際、加速管でのエネルギー変調により、異なるエネルギーを持った電子は別の軌道を通る。つまり、電子の磁場中におけるローレンツ力による円運動を考慮すると、高エネルギーの電子は外側(円運動の大きい半径)、低いエネルギーの電子は内側(円運動の小さい半径)を通る。加速管により与えられた電子ビームのエネルギー変調(先頭と後方の電子ビームの時間差とエネルギー差)を考慮し、エネルギー差による軌道長の差を 4 台の四極電磁石の磁場強度を調節し、すべての電子が圧縮器出口に到達する調整を行い、電子ビームのパルス圧縮を行った。これらの圧縮原理は軸方向位相空間分布により記述できる。原理図に示す軸方向の位相空間分布は、横軸が軸方向の相対位置(z)、縦軸はエネルギー偏差(δ)である。ただし横軸は、パルス内の先頭側の電子は軸の左方向に、後方側の電子は右方向に相当する。したがって、分布における横軸方向の幅はパルス幅に相当する。一方、縦軸のエネルギー偏差では磁気パルス圧縮器では加速や減速を行っていないので、圧縮前後のエネルギー分布・幅は変化しない。加速管出口の電子ビームの位相空間分布は図 3-2-5(a)であり、磁気パルス圧縮器では位相空間分布に回転を作用させることが可能である。つまり、磁気パルス圧縮により、横方向の分布(パルス幅)が短い図 3-2-5(b)の分布に回転することにより、パルス圧縮を行うことが可能である。具体的な位相空間分布の線形変換は、 $z_f = z_i + R_{56}\delta$ で表される。ここで z_f 、 z_i 、 R_{56} 、 δ は、それぞれ、圧縮後の電子ビームの位置、圧縮前の電子ビームの位置、圧縮における線形効果の転送行列の係数、エネルギー偏差である。本研究での磁気パルス圧縮器の R_{56} は、アクロマティック条件(色収差がない条件)では、63 mm である。つまり、エネルギー偏差が 0%と 1%の電子が圧縮器出口に到達する時間差は、約 2.1 ps($= 63 \text{ mm} \times 0.01 = 63 \times 0.01 / 0.3 \text{ ps}$)、となりピコ秒レーザーを用いて電子ビームを発生した場合の電子ビーム圧縮に 1%程度のエネルギー変調が必要であることがわかる。そのため、本研究での電子ビーム圧縮では、加速管により約 1%のエネルギー変

調された電子ビーム(エネルギー $32 \text{ MeV} \pm 320 \text{ keV}$)のパルス圧縮を行った。また、六極電磁石はパルスのエネルギー分散の2次効果を補正するために設置したが、本実験では使用しなかった。

これまでに、本加速器では、電荷量 0.17 nC の時、最短で、パルス幅 98 fs の電子ビームの発生を行ってきた。図3-2-6に、パルス幅の電荷量依存の測定結果とシミュレーション結果を示す。プロットはフェムト秒ストリークカメラによる測定値であり、曲線は磁気パルス圧縮器への電子ビーム入射条件を変化させた場合である。測定値はシミュレーションの範囲で一致している。シミュレーションは電子ビームトラッキングコード PARMELA により計算された結果である。フォトカソード RF 電子銃加速器からの電子ビームの電荷量が多いときは、空間電荷効果によりパルス幅が増大するが、本研究ではパルス圧縮されたフェムト秒電子ビームを用いてパルスラジオリシスを行った。

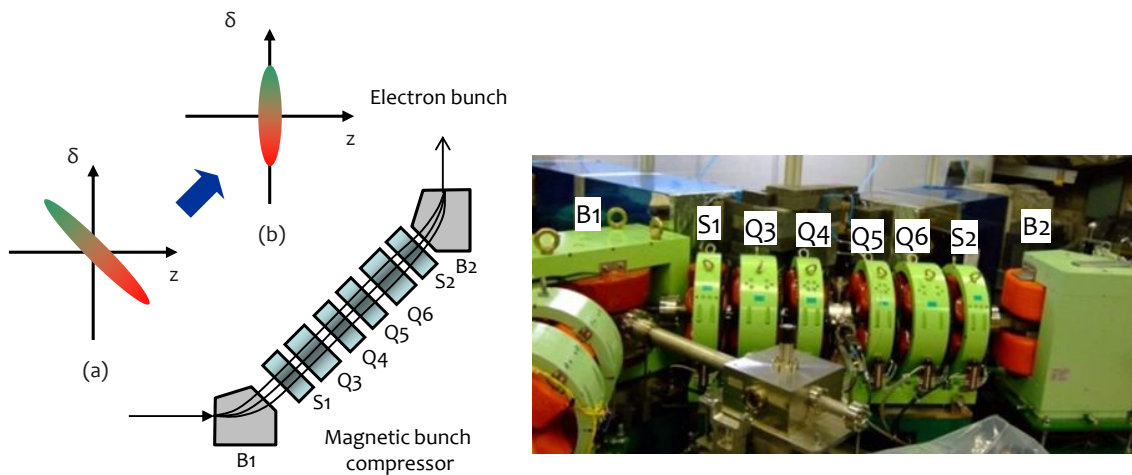


図 3-2-5 磁気パルス圧縮器の原理と写真

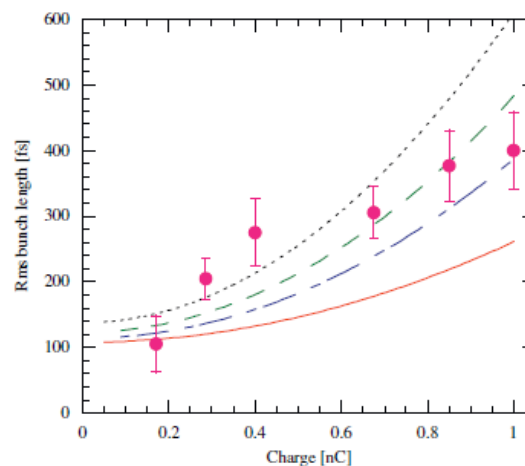


図 3-2-6 パルス幅の電荷量依存性

3-2-4 過渡吸収測定システム

フェムト秒パルスラジオリシスでは、発生した電子線パルスをサンプルのイオン化源に、増幅された Ti:Sapphire フェムト秒レーザーを OPA により目的の波長に変換された光を分析光源に用いた。表 3-2-2 に Ti:Sapphire フェムト秒レーザーの特性、図 3-2-7 に写真を示す。Ti:Sapphire フェムト秒レーザーで得たレーザーを OPA 内の BBO (Beta Barium Borate) Crystal による非線形光学効果を用いた波長変換によって目的の分析光波長でパルスラジオリシス測定を行った。

表 3-2-2 Ti:Sapphire フェムト秒レーザーの特性

Oscillator	
パルス出力エネルギー	9 nJ (800 nm)
パルス幅 (rms)	<80 fs
繰り返し周波数	79.3 MHz
Reg-Amp	
パルス出力エネルギー	1 mJ
パルス幅 (rms)	100 fs
繰り返し周波数	1 kHz

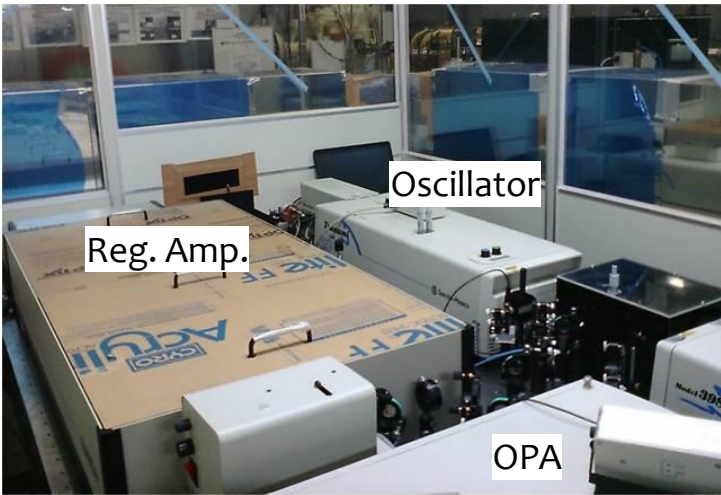


図 3-2-7 Ti:Sapphire フェムト秒レーザー

フェムト秒パルスラジオリシスシステム(図 3-2-2)は、以下で記述するストロボスコピック法を用いている。本システムでは、加速器からのフェムト秒電子ビーム、光学遅延装置、(アバランシェ)フォトダイオード、オシロスコープ、電磁シャッターを使用した。分析光レーザーは光学遅延装置により適

宜光学遅延し、電子線と同軸でサンプルに入射させた。サンプルを通過したレーザー光の分析光強度を測定するために、光ファイバーを用いて光をフォトダイオードに輸送し、オシロスコープによりフォトダイオードの電圧波形を取得した。光学遅延装置については、光路長を往復で 200 mm(片道で 100 mm)調整可能な光学遅延装置(KST-100X, Sigma, ハーフステップ時の分解能 1 μm 、遅延時間 6.67 fs)を利用した。これにより最大約 600 ps(200 mm)に相当する時間窓でのフェムト秒パルスラジオリシス測定が可能となった。電磁シャッターは、電子ビームおよび分析光の On/Off に使用した。光学遅延装置、オシロスコープ、電磁シャッターをパソコンにより制御した。

検出器等の周りを鉛もしくは重コンクリートブロックで遮蔽し、測定で電子ビームによる雑音の影響が出ないようにした。分析光を光ファイバーで輸送することによっても、電子ビーム由来の雑音を低減した。吸光度測定では、フォトダイオードの入射光強度と出力電圧の線形性が保たれる光強度で測定する必要があるため、光路中に ND(neutral density)フィルターを設置し分析光強度を調整した。レーザー光強度はフォトダイオードからの出力電圧波形の最大値が 100 mV 程度となる状態でパルスラジオリシス測定を行った。

吸光度測定に用いたフォトダイオードには、波長 480 nm～950 nm の可視領域ではシリコン-アバランシェフォトダイオード(Si-APD, S8890-02, 浜松ホトニクス)を、波長 1000 nm～1600 nm の近赤外領域ではインジウムガリウムヒ素-アバランシェフォトダイオード(InGaAs APD, G8931-20, 浜松ホトニクス)を用いた。表 3-2-3 に各検出器の仕様を示す。

表 3-2-3 光検出器の仕様

APD	Si APD	InGaAs APD
型番	S8890-02	G8931-20
受光面サイズ	$\Phi 3.0 \text{ mm}$	$\Phi 0.2 \text{ mm}$
感度波長範囲	400 ~ 1000 nm	950 ~ 1700 nm
最大感度波長	800 nm	1550 nm
最大感度波長での受光感度	0.5 A/W	0.9 A/W
降伏電圧	150 V	60 V
降伏電圧の温度係数	0.65 V/ $^{\circ}\text{C}$	0.16 V/ $^{\circ}\text{C}$
最大暗電流	1 nA	200 nA
遮断周波数	120 MHz	0.9 GHz
端子間容量	40 pF	2 pF

3-2-5 ストロボスコピック法

光検出器の応答時間より短い時間で進行する現象を測定するために、フェムト秒パルスラジオリシス法では、ストロボスコピック法と呼ばれる手法を利用した。図 3-2-8 にストロボスコピック法の原理を示す。ストロボスコピック法では、電子線パルスに対して、分析光パルスがサンプルに入射する時刻を光学遅延装置により変化させながら、分析光強度測定を行う。ある光学遅延における、電子線パルスにより誘起された(活性種の)吸光度変化を時間分解計測することにより、過渡種の濃度の時間変化を測定することが可能となる。測定における時間分解能は次章で扱う畳み込み積分から計算されるように、電子線パルスのパルス幅や分析光パルスのパルス幅(フェムト秒オーダー)に依存するが、光検出器の応答時間(ナノ秒～ピコ秒オーダー)よりも高速な物理・化学反応の現象を追跡することが可能となる。ストロボスコピック法は、分析光パルスを入射する時間を、放射線パルスの入射に対して時間的に変化させながら測定を繰り返すことにより、電子線パルスにより生成した活性種の吸収の時間変化を得る方法である。

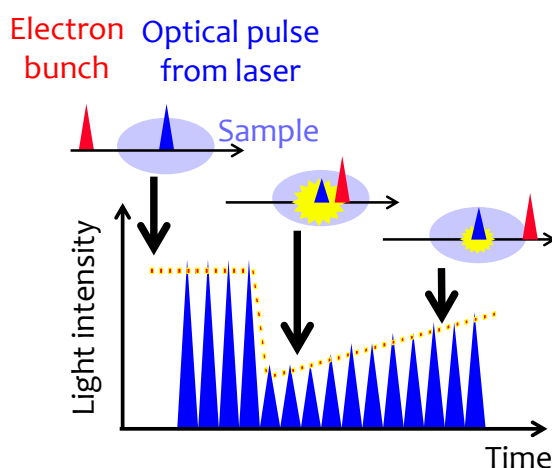


図 3-2-8 ストロボスコピック法の原理

3-2-6 ダブルパルス法

ある時間(t)における吸光度(A)は電子線パルスにより吸光度を持つサンプルを通過した分析光レーザーパルスの光強度(I)と、吸光度を持たない場合に得られるであろう光強度の参照光の強度(I_0)は次式で表される。

$$A = -\log_{10}(I / I_0) \quad (\text{式 3-2-1})$$

つまり、分析光レーザーの強度変動または位置変動が大きい場合、小さな吸光度測定や高精度な吸光度測定が困難となる。そのため、レーザーの変動によるパルスラジオリシス測定への雑音を低減するために、参照光を測定する手法がよく取られる。これまでに、参照光の測定には主に2つの手法が用いられてきた。

- ① 同じ1つの光パルスを2つに分岐し、2つのフォトダイオードでそれぞれ参照光と分析光を測定する方法 (ダブルビーム法)
- ② 連続する2つの光パルスを、同じ1つの検出器で参照光と分析光を測定する方法 (ダブルパルス法)

ダブルビーム法(①)では、分析光と参照光それぞれの光路変化による光量の変化や、異なる検出器を用いることによる変化の問題があり、S/N 比が不十分であった。そこで、本実験では連続する2つのパルスを取り出して分析光と参照光として2台のオシロスコープで測定するダブルパルス法(②)を採用した³⁹。具体的には、電子ビームの繰り返し周波数は10 Hzであり、分析光の繰り返し周波数は1 kHzである。そのため、ダブルパルス法では、電子ビームと同時にサンプルに入射した分析光の強度から I を求め、電子ビームと1 ms(1 kHzの逆数)後に入射する分析光の強度を I_0 として測定を行った。2台のオシロスコープには、電子ビームと同期したトリガーと、そのトリガーの1 ms後トリガーを用いて出力電圧波形を取得した。トリガーの遅延には遅延発生装置(DG535, SRS)を用い、遅延したトリガー信号をマスタークロックと再同期することで、電子ビームの繰り返し周波数と同期したトリガーを発生させた。これまでに、ダブルパルス法(②)は、フェムト秒レーザーオシレーターからの12.5 ns 間隔(79.3 MHzの逆数)の光をパルスセクターで切り出して、さらにオシロスコープの電圧波形から切り出した2つのパルス(分析光と参照光)の強度を用いるパルスラジオリシス測定も行われてきた。このような時間領域では、電圧波形におけるMHzオーダーの電圧変化(電磁ノイズ、音、振動、検出器の駆動電圧変動等)の雑音は少ないと考えられ、比較的安定な分析光および参照光の測定に利用してきた経緯がある(吸光度ベースラインの変動が0.008 rms)。光の“ダブルパルス”の取得時間の間隔が広くなると、可聴域の音・振動(<20 kHz)、温度・環境等によるドリフト(<1 Hz オーダー)の雑音(検出器の出力電圧の不安定性)により、ダブルパルス法では高精度な吸光度測定が困難になると考えられる。本研究では、従来よりも広い1 ms 間隔の光を分析光と参照光として用いたが、従来と同程度の安定な分析光と参照光測定を行えることが分かった(測定波長にも依存するが、良い条件で吸光度ベースラインの変動が~0.006 全幅)。

本研究のダブルパルス法を用いたフェムト秒パルスラジオリシスにおける吸光度の算出は、オシロスコープで測定したレーザーパルスのフォトダイオードからの出力電圧の面積を光強度として使用した。電子ビームと同じタイミングの分析光と、その1 ms 後の参照光の強度を、それぞれ、 I 、 I_0 と

した時の、吸光度の算出を式 3-2-2 に示す。

$$A(t) = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$
$$t = \frac{2d}{c}$$

(式 3-2-2)

ここで $A(t)$ 、 d 、 c は、それぞれ、時刻 t に依存する吸光度(過渡吸収)、光学遅延装置の移動距離、光速度($\sim 3 \times 10^8$ m/s)である。本研究では、サンプルにおける過渡吸収を誘起する電子ビームとフェムト秒レーザーの分析光を同期しているため、図 3-2-2 に示すように、光学遅延装置を移動させることにより、電子ビームの分析光に対するサンプルへの入射時刻(吸光度をフェムト秒の時間窓で切り取る時刻)を変化させている。また、空気の屈折率を 1 とすれば、光学遅延装置による分析光の遅延時間は、光路の往復を考慮して移動距離の 2 倍となる。因みに、光学遅延装置を 0.15 mm 移動させたとき(往復の光路長で 0.3 mm に相当)の遅延は、時間に換算すると約 1 ps である。

3-3 ナノ秒パルスラジオリシスシステム

ナノ秒パルスラジオリシスの測定には、電離放射線源として大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設に設置された L-band ライナックからの電子線パルス(エネルギー 28 MeV、パルス幅 8 ns)を用いた。電子線パルス発生部である電子銃には熱電子銃を使用し、加速 RF は L-band(1.3 GHz)を使用している。加速 RF の分周により、SHPB(sub harmonic pre buncher)を駆動している。図 3-3-1 にナノ秒パルスラジオリシスで使用した L-band ライナックの概略図を示す。ナノ秒パルスラジオリシスでは、加速器からの電子ビームを偏向電磁石および四極電磁石により輸送し、第二照射室で利用した。

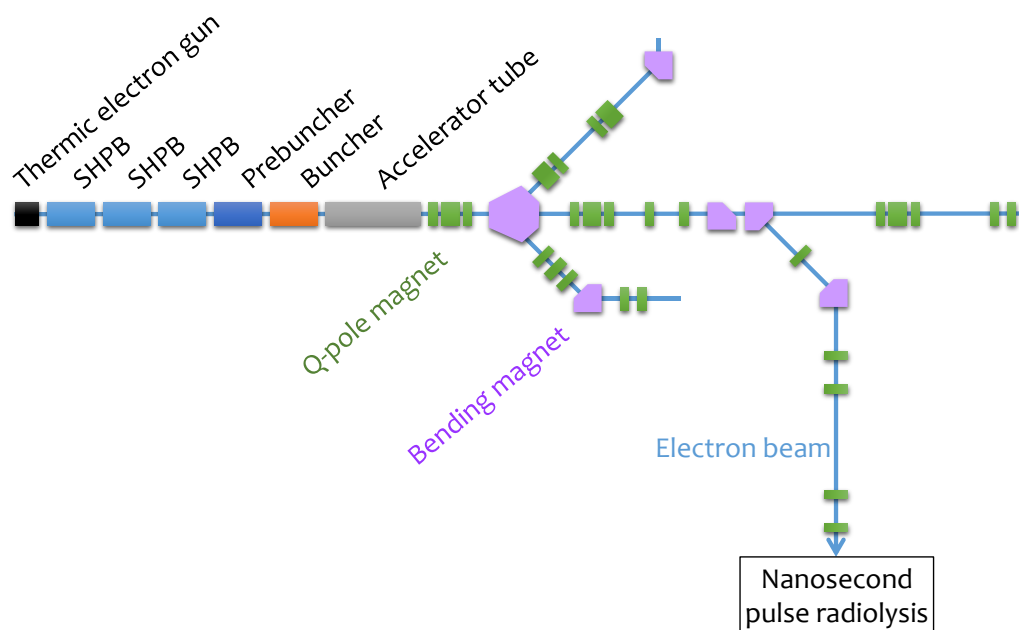


図 3-3-1 L-band ライナックの概略図

図 3-3-2 にナノ秒パルスラジオリシスシステムの構成を示す。分析光としてキセノンフラッシュランプを用いた。また分析光は分光器(MC-10N, リッター応用光学)を用いて分光し、各波長についてシリコンフォトダイオード(S1722-02, 浜松ホトニクス)、または InGaAs フォトダイオード(DET-10C, Thorlabs)を用い、分析光強度の時間変化をオシロスコープ(DPO-7254, Tektronix)を用いて測定した。

測定では、電子ビームと同期したキセノンフラッシュランプ(パルス幅 4 μ s)を分析光として、サンプルに入射した。フラッシュランプからの分析光をレンズ L1 によりコリメートし、L2 によりサンプルに集光した。その後、レンズ L3 でコリメートし、分光器前の L4 により分光器スリットに集光した。フォトダイオードで検出される分析光強度の時間変化をオシロスコープにより測定し、吸光度の時間変化を算出した。分光測定を行うために、可視光領域の場合は刻線数 1200 line/mm、ブレイズ波長 500 nm の回折格子を用い、近赤外領域の場合は刻線数 600 line/mm、ブレイズ波長 1000 nm の回折格子を用いた。オシロスコープにフォトダイオードからの信号、CT(current transformer)、Faraday cup、測定用トリガーを入力し、吸光度だけではなく電子ビームの電荷量やタイミングなどの状態も確認できるようにした。電子ビームがサンプル中で発生するチェレンコフ光はパルスラジオリシスの吸光度測定の雑音となるため、電子ビームの下流側から分析光を入射した。電子ビームがサンプル照射前に散乱するのを防ぐために、ビームがサンプル照射前に通過する鏡(CT とサンプルの間)は、薄いアルミ蒸着ミラー(0.5 mm 石英基板厚)を用いた。

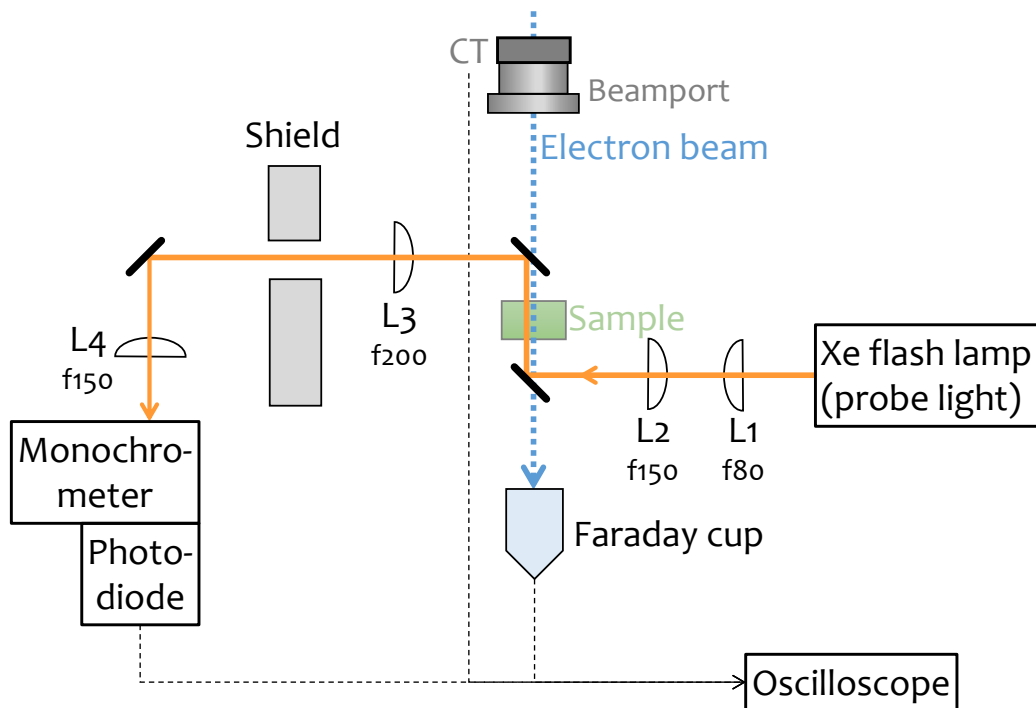


図 3-3-2 ナノ秒パルスラジオリシスシステムの構成 CT: カレントトランスフォーマー; L1~L4: 石英レンズ(ϕ = 50 mm, 図中の f 値はレンズの焦点距離);

本測定では、吸光度の時間変化 $A(t)$ を算出するために、下記の演算を行った。

$$\begin{aligned}
 A(t) &= -\log_{10} \frac{I(t)}{I_0(t)} \\
 &= \varepsilon c(t) l \\
 &= -\log_{10} \frac{LB(t) - B(t)}{L(t) - D(t)}
 \end{aligned}
 \tag{式 3-3-1}$$

ここで $I_0(t)$ 、 $I(t)$ 、 $c(t)$ 、は、それぞれ、サンプルに入射した光強度、透過光強度、物質の濃度の時間 t の関数である。実験的には、 $LB(t)$ は電子ビームと分析光の両方をサンプルに入射した場合、 $B(t)$ は電子ビームのみをサンプルに入射した場合、 $L(t)$ は分析光のみをサンプルに入射した場合、 $D(t)$ はサンプルに何も入射しない場合に、それぞれ得られるオシロスコープからの電圧波形の測定値を用いた。

本研究のナノ秒パルスラジオリシスにおける電子ビーム照射によるサンプルの吸収線量は約 50 Gy であった。線量の測定は超純水(Milli-Q, 18M Ω)を用い、水和電子の最大吸収波長である 720

nm⁷の吸収強度から、報告されている水和電子の 720 nm のモル吸光係数 18,800 M⁻¹cm⁻¹⁷および 120 ns における *G* 値 2.8 個/100eV⁴²を用いて求めた。

3-4 サンプル

メタノール(MeOH, HPL 用, 99.8%, キシダ化学)、エタノール(EtOH, HPLC 用, 99.5%, キシダ化学)、*n*-ブタノール(BuOH, SP, 95.5%, メルク)、*n*-オクタノール(OcOH, SP, 98.0%, キシダ化学)を溶媒として使用した。これらのアルコールは購入した状態からそれ以上の精製を行わずに使用した。表 3-4-1 に溶媒の物理特性を示す。

表 3-4-1 本研究でも用いた直鎖アルコールの物理化学特性

溶媒	化学式	比誘電率 ^a	粘度 ^b / mPa s	屈折率 ^a
MeOH	CH ₃ OH	32.70	0.547 (25°C)	1.32652
EtOH	C ₂ H ₅ OH	24.55	1.056 (25°C)	1.35941
BuOH	C ₄ H ₉ OH	20.33	2.524 (25°C)	1.3973
OcOH	C ₈ H ₁₇ OH	10.34	7.363 (25°C)	1.4275

^a ref. [4], ^b ref. [43]

電子捕捉剤としてニトロメタン(CH₃NO₂, 東京化成工業, 吸光分析用, >98.0%)、四塩化炭素(CCl₄, 関東化学, 原子吸光分析用, 99.9%)を用いた。

溶媒中に溶け込む酸素は活性種と反応し、系の反応に影響を及ぼす。これを防ぐため、サンプルを石英セルに入れた後、アルゴンガスで 10 分間バブリングを行い脱酸素した。また、測定はすべて室温にて行った。

第4章 過渡吸収の時間発展の解析

第4章では、第3章にて述べた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解析手法について述べる。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、レーザー光のパルス幅、電子線とレーザー光の同期ジッター、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す。

4-1 パルスラジオリシスシステムの時間分解能と応答関数

過渡吸収 $A(t)$ は、観測される過渡種のモル吸光係数(ϵ)と濃度 $c(t)$ 、そしてサンプルを通過する光の光路長(l)を用いて、以下の式 4-1-1 のように表される。

$$A(t) = \epsilon l c(t) \quad (\text{式 4-1-1})$$

パルスラジオリシス法で得られる過渡吸収を解析するためには、2 種類の応答関数について考慮する必要がある。

まず1つ目は測定システムの時間分解能に由来する応答関数である。これは電子線のパルス幅(σ_e)、分析光レーザーのパルス幅(σ_l)、電子ビームとレーザーの同期ジッター(σ_j)によって表現される。システムの応答関数 $s(t)$ はガウス関数となると仮定すると以下の式で表される。

$$s(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{式 4-1-2})$$

$$\sigma^2 = \sigma_e^2 + \sigma_l^2 + \sigma_j^2 \quad (\text{式 4-1-3})$$

ここで σ は測定システムの時間分解能を表す。

2 つ目の応答関数は、媒質中を進む電子線と光の速度差に由来する。本実験で使用した電子ビームは相対論的なエネルギーを持っており、ほぼ光速(c)に近い速度で媒質中を進む。一方、媒質中を通過する光は、媒質が持つ屈折率(n)によって、真空中の $1/n$ 倍まで減速する(図 4-1-1)。

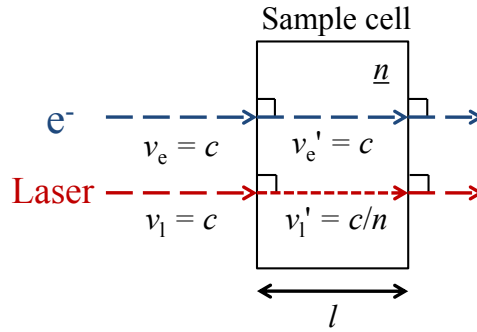


図 4-1-1 サンプルセルを通過する電子ビームとレーザーの速度差

従って、光路長 l のサンプルを同一の光軸で通過する電子ビームとレーザーの間に次式で表される時間遅延 $g(l)$ が生じる。

$$g(l) = \frac{l}{c}(n-1) \quad (\text{式 4-1-4})$$

この時間遅延 $g(l)$ による応答関数 $d(t)$ は、以下の式で表される。

$$d(t) = \begin{cases} \frac{1}{g(l)} & -\frac{g(l)}{2} \leq t \leq \frac{g(l)}{2} \\ 0 & t < -\frac{g(l)}{2}, \frac{g(l)}{2} < t \end{cases} \quad (\text{式 4-1-5})$$

ここで時間 $t = 0$ は、サンプル中央で電子ビームとレーザーが同時に通過した時の時間と定義した。実験で得られる過渡吸収 $A_{\text{obs}}(t)$ と理論式 $A(t)$ を用いてシミュレーションするためには、理論式 $A(t)$ に 2 種類の応答関数 $s(t)$ と $d(t)$ を畳み込み積分する必要がある。

$$A_{\text{obs}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A(x) s(x-y) d(y-t) dx dy \quad (\text{式 4-1-6})$$

本測定装置を用いたパルスラジオリシス法では、測定される過渡吸収に対して $s(t)$ より $d(t)$ の寄与が大きくなる。しかしながら、 $d(t)$ は式 4-1-5 に示す通り、屈折率 n とサンプルセルの光路長 l で決まるため、 $s(t)$ より取り扱いが容易である。全体の装置関数はそれぞれの装置関数の畳み込み、即ち、 $s(t)*d(t)$ で与えられる。図 4-1-2 に $s(t)$ 、 $d(t)$ および $s(t)*d(t)$ を図示する。

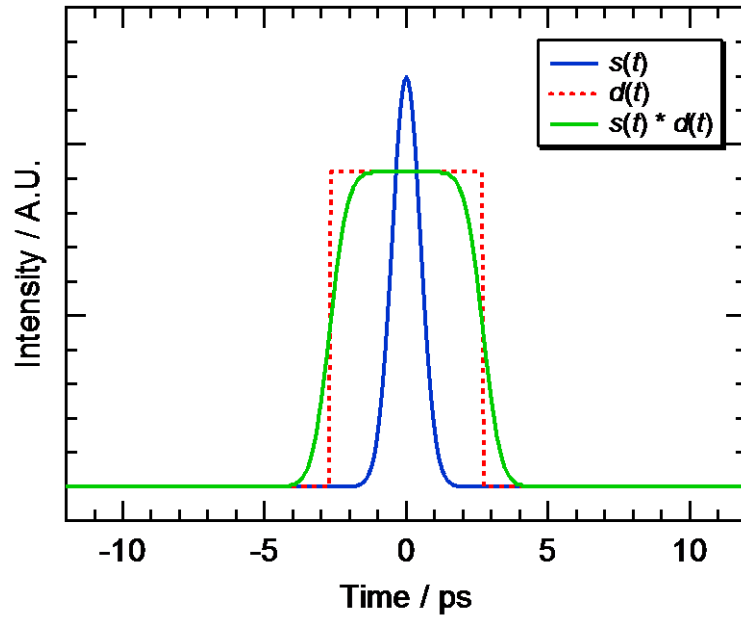


図 4-1-2 装置関数の時間的広がり $s(t)$ 測定システムの時間分解能を表す装置関数; $d(t)$ 媒質中を進む電子線と光の速度差に由来する装置関数; $s(t)*d(t)$ 測定全体での装置関数

4-2 フィットティング手法

実験的に得られた過渡吸収の時間変化の解析手法はいくつかの手順が必要である。例として、エタノールについて 1400 nm で測定した過渡吸収を例に説明する。第 7 章にて後述するステップワイズモデル(式 7-2-2)に基づく過渡吸収の時間変化は次式で表される。

$$A(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \alpha \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} + \frac{\beta}{\tau_1 - \tau_2} \left\{ -\tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \tau_1 - \tau_2 \right\} \quad (\text{式 4-2-1})$$

ここで、 τ_1 、 τ_2 、 α および β はそれぞれ溶媒和前電子と溶媒和電子の生成時間と前指数係数である。前指数係数は過渡種の濃度とモル吸光係数の双方に関わる係数である。式 4-2-1 の第一項は溶媒和前電子の立ち上がりと減衰を表し、第二項は溶媒和電子の立ち上がりを表している。ここで、

溶媒和電子の減衰はフェムト秒パルスラジオリシスにおける時間窓では無視できるため、式 4-2-1 では考慮していない。フィッティング手法は以下の手順で行った。

1. 溶媒和前電子の減衰時間(τ_2)を減衰部分のみから決定する。
2. 決定した τ_2 を用いて式 4-2-1 と装置関数の畳み込みを考慮した最小二乗法により溶媒和前電子の生成時間(τ_1)、前指数係数(α)および溶媒和電子の前指数係数(β)を決定する。

それぞれの詳細について説明する。

4-2-1 溶媒和前電子の減衰時間(τ_2)の決定

溶媒和前電子の減衰時間(τ_2)を次式に基づき最小二乗法により求める。

$$A(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + a_2 \quad (\text{式 4-2-2})$$

ここで、 a_1 、 a_2 は前指数係数および定数である。MeOH、EtOH、BuOH では a_2 は零である。他方、OcOH では、零とはならなかった。このフィッティングは実験的に測定したデータのうち、時間が $2 \times \{2\sigma + g(l)\}$ となる範囲について適用した。これは、立ち上がりのダイナミクスが減衰部分に影響を与えないようにするためである。フィッティングには IGOR Pro (Wave Metrics)を用いた。 σ は式 4-1-3 で定義した装置関数であり、本研究においては電子ビームのパルス幅が最も大きな要素であった。 $g(l)$ は式 4-1-4 で定義した電子ビームと分析光のサンプル中での時間差である。

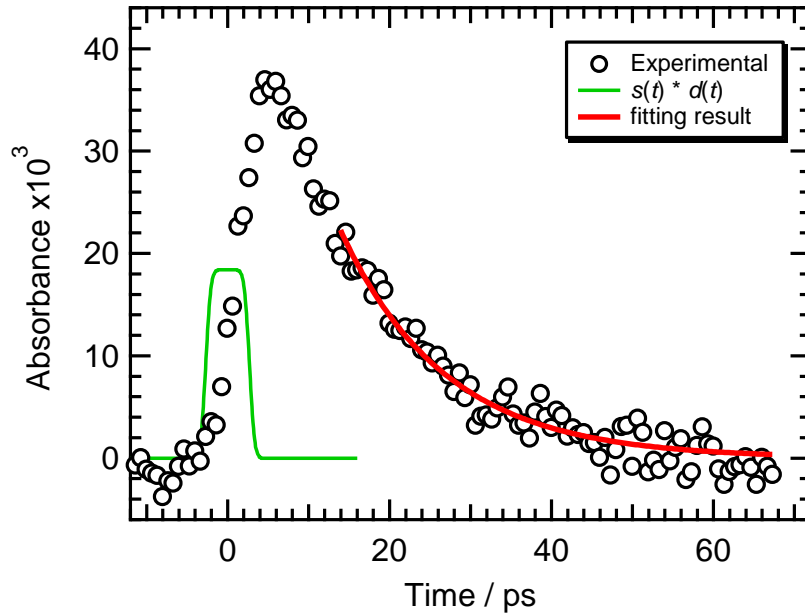


図 4-2-1 溶媒和前電子の減衰速度定数(τ_2)の決定 時間 $2 \times \{2\sigma + g(l)\}$ 以降をフィッティング範囲として、装置関数の影響を避ける。 $s(t) * d(t)$ は測定全体での装置関数である。図はエタノール($l = 5 \text{ mm}$, 1400 nm)の例で、 $\sigma = 0.5 \text{ ps}$, $d(l = 5 \text{ mm}) = 6.1 \text{ ps}$ である。

4-2-2 溶媒和前電子の生成時間(τ_1)、前指数係数(α)および溶媒和電子の前指数係数(β)の決定

測定結果を式 4-2-1 を用いてフィッティングするためには、装置関数の畳み込みと、時間零のパラメータ化が必要である。装置関数の畳み込みを考慮した最小二乗法による関数フィッティングは市販の解析プログラム等のビルトイン関数として提供されていないため、最小二乗フィッティングをexcel(マイクロソフト)を用いて行った。フィッティング手法の概要を図 4-2-2 に示す。

まず、時間零のパラメータ化のため、式 4-2-1 をフィッティングパラメータ δt を導入し、次式に書き直した。

$$A(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \alpha \left\{ \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_2}\right) \right\} + \frac{\beta}{\tau_1 - \tau_2} \left\{ -\tau_1 \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_1}\right) + \tau_2 \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_2}\right) + \tau_1 - \tau_2 \right\} \quad (\text{式 4-2-3})$$

時間零はサンプルセル中央で電子ビームとレーザーが同時に通過した時の時間である。式 4-2-3

の第二項は無視できる。フィッティングには、式 4-2-3 をあるパラメータセット τ_1 、 α 、 β 、および δt を用いて過渡吸収の時間変化を計算し、応答関数 $(s(t) \times d(t))$ との畳み込みを式 4-1-6 を用いて行い、測定データとの残差を計算する。残差は各測定点における残差の二乗を取った後、全フィッティング領域の平均、即ち、二乗平均誤差(MSE)とする。フィッティングのよさの評価値としては MSE または MSE の二乗根(\sqrt{MSE})を用いる。パラメータセットのうち、1 つのパラメータを変化させ、 \sqrt{MSE} を計算し、そのパラメータについて、 \sqrt{MSE} が最小となるパラメータを求める。計算に用いたパラメータセットのうち、 α を変化させて \sqrt{MSE} を計算すると、図 4-2-3 (1st) のように、 \sqrt{MSE} の α 依存性が得られる。 \sqrt{MSE} の α 依存性を、 \sqrt{MSE} 最小値付近で二次関数を用いて最小二乗フィッティングし、最適な α を得る。次に、ここで求めた α を用いて δt を変化させ同様に \sqrt{MSE} の δt 依存性を求める(図 4-2-4)。エタノールの溶媒和前電子の場合、1400 nm では溶媒和電子は観測された過渡吸収に寄与しないため、 $\beta=0$ である。ここで求めた δt を用いて、再度 \sqrt{MSE} の α 依存性を計算する。このとき、 α は先に求めた最適値を中心に变化させ、最適な α を計算する。さらに、ここで求めた α を用いて、 \sqrt{MSE} の δt 依存性を計算し、 δt の最適値を求める。これらの手順を、ある τ_1 について \sqrt{MSE} が一定値になるまで繰り返し行い τ_1 の \sqrt{MSE} 最小値を求める。別の τ_1 について、同様の手順で最適化を行い、 \sqrt{MSE} の τ_1 依存性を得る(図 4-2-5)。 \sqrt{MSE} の τ_1 依存性の \sqrt{MSE} 最小値付近について二次関数を用いて最小二乗フィッティングを行い、最適な τ_1 (最終的な τ_1 最適値)を得る。この τ_1 を用いて、 α 、 δt の先の手順を用いて最適化を行い最終的な最適 α 、 δt を得る。図 4-2-6 にエタノールの溶媒和電子の測定例($l = 5$ mm, 観測波長 1400 nm)のフィッティング結果を示す。また、エタノールについて行った光路長を変えて測定したデータについて本フィッティング手法を適用した結果を図 4-2-7 に示す。

Fitting function using convolution
for experimental data

$$A_{\text{obs}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A(x)s(x-y)d(y-t)dx dy$$

$$A(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \alpha \left\{ \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_2}\right) \right\} + \frac{\beta}{\tau_1 - \tau_2} \left\{ -\tau_1 \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_1}\right) + \tau_2 \exp\left(-\frac{t + \delta t}{\tau_2}\right) + \tau_1 - \tau_2 \right\}$$

$$s(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$d(t) = \begin{cases} \frac{1}{g(l)} & -\frac{g(l)}{2} \leq t \leq \frac{g(l)}{2} \\ 0 & t < -\frac{g(l)}{2}, \frac{g(l)}{2} < t \end{cases}$$

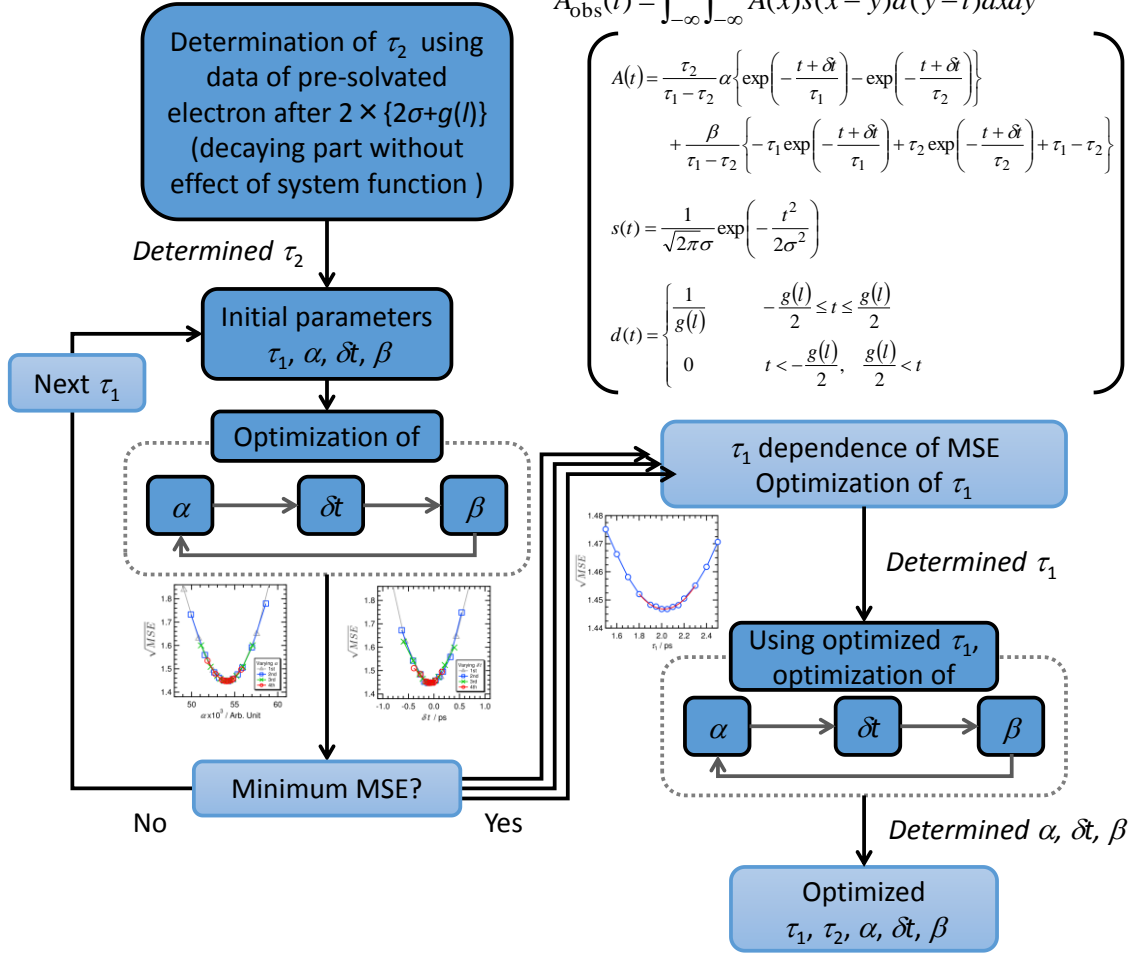


図 4-2-2 装置関数を考慮した最小二乗フィッティング手順概要。評価関数としての MSE が最小(フィッティング関数と測定結果の差異が最小)となるように、最小二乗フィッティングを行った。 τ_2 は溶媒和前電子測定結果の $2 \times \{2\sigma + g(l)\}$ 秒後(例えばエタノール $l = 5 \text{ mm}$ の 1400 nm のデータの場合は約 13 ps)より後の減衰成分から決定した。その後、 τ_1 を変化させて $\alpha, \delta t, \beta$ を最適化後、その τ_1 により MSE が最少になっていることを確認した。再度、 τ_1 の最適化後に、 $\alpha, \delta t, \beta$ も最適化を行い、全てのフィッティングパラメータを最適化した。

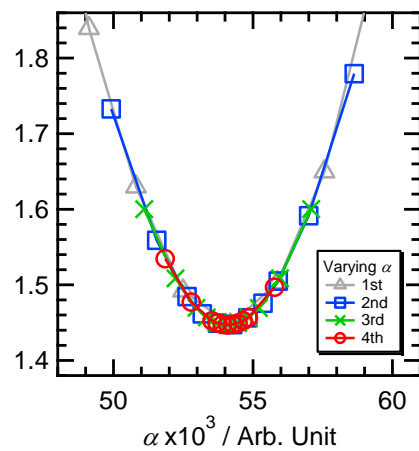


図 4-2-3 MSE の二乗根の溶媒和前電子の前指数係数(α)依存性。凡例はフィッティングにおける試行回数の違いを示す。

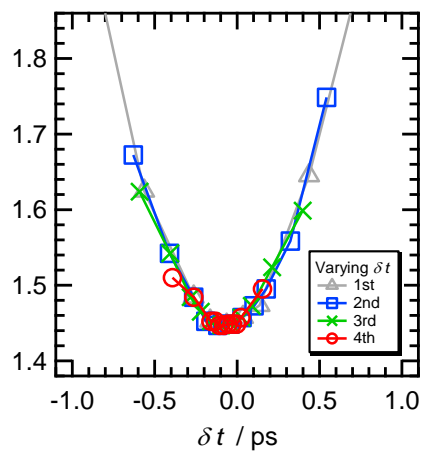


図 4-2-4 MSE の二乗根のフィッティングパラメータ(δt)依存性。凡例はフィッティングにおける試行回数の違いを示す。

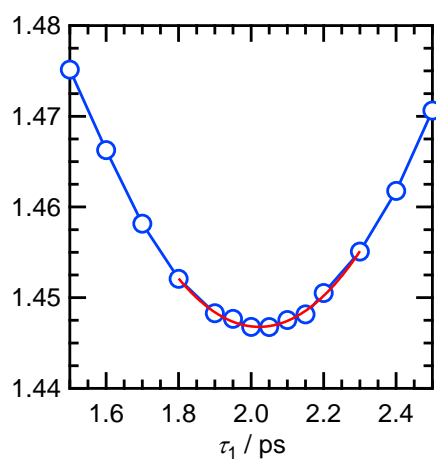


図 4-2-5 MSE の二乗根の溶媒和前電子の生成時間(τ_1)依存性。

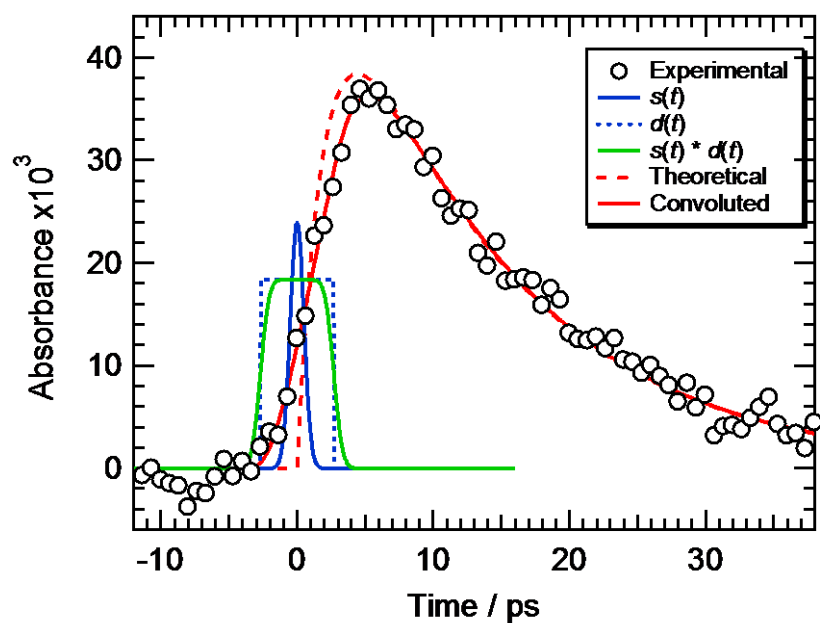


図 4-2-6 装置関数と理論曲線、理論曲線に装置関数を畳み込み積分した最適
フィッティング曲線、および実験データ ($\sigma = 0.5$ ps, $n = 1.35941$ for EtOH)

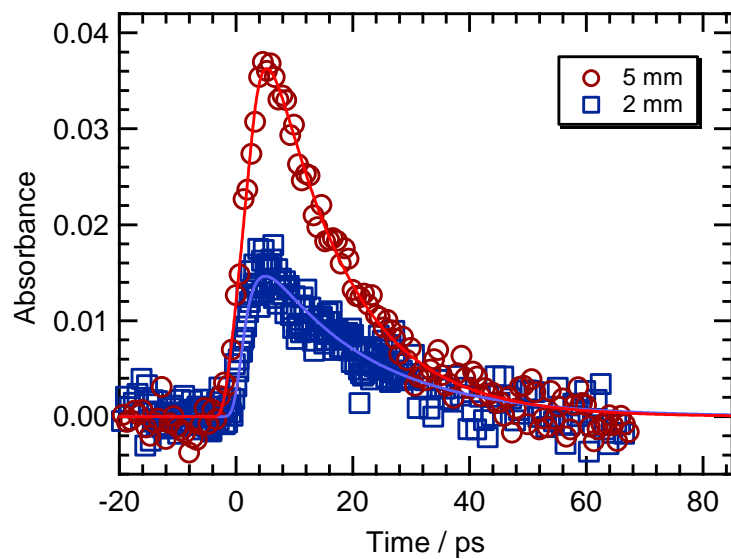


図 4-2-7 エタノール中の溶媒和前電子の 1400 nm における過渡吸収の
測定結果 光路長 5 mm(○)、2 mm(□)とした時の測定結果を示す。

表 4-2-1 サンプル長(l)が与える解析結果への効果

l / mm	τ_1 / ps	τ_2 / ps
5	3.3	12.1 ± 1.2
2	1.2	15.9 ± 1.75
5	2.0	12.9 ± 0.56

測定データに $l = 5$ mm が 2 つあるが、この 2 つのデータは測定日の異なる全く独立に得られたデータである。他の $l = 2, 5$ mm のデータは同一の測定日に測定した測定結果である。測定日が異なっても、また、サンプル長が変わっても、 τ_1 、 τ_2 ともに、ほぼ同一の結果を与えている。

表 4-2-1 のとおり、本フィッティング手法を用いて得た溶媒和前電子(τ_1)および溶媒和電子(τ_2)の時定数は、ほぼ誤差の範囲内となっており、サンプル長による依存性はみられない。つまり、見かけの時間分解能はサンプル長を変化させた場合、装置関数 $d(t)$ はサンプル長に応じて大きくなるため、過渡吸収信号の立ち上がりは遅くなって見えるが、本研究で用いた装置関数の畳み込みを含めた最小二乗フィッティングでは、得られる時定数に変化はなかった。従って、測定の時間分解能を決定しているのは、測定装置の時間分解能 $s(t)$ であり、より本質的には σ の値を主に担っている電子ビームのパルス幅 σ_e であることが判った。従って、見かけの時間分解能はそれほど良くないものの、サンプル長 5 mm を用いた測定は、シグナル強度と S/N の観点から、本研究の研究対象である溶媒和過程の解明に適切であると結論できる。

上記のフィッティング手法を用いるにあたり、観測波長において、いくつかの過渡種が観測されているかを知ることは重要である。本研究では溶媒和前電子の観測に 1400 nm を観測波長としている。そこで、本研究で用いた 4 つのアルコールの溶媒和電子の過渡吸収スペクトルをナノ秒パルスラジオリシスにより過渡吸収スペクトルを測定した(図 4-2-8)。ナノ秒パルスラジオリシスにより得られたスペクトルからは 1400 nm における溶媒和電子の寄与はほぼなくいものの、4 つのアルコール間では同程度と予想される。一方、フェムト秒パルスラジオリシスで得られた過渡吸収の時間変化からはオクタノールは測定の時間スケールにおいて溶媒和電子の吸収の寄与があった。他のアルコールについては、S/N の範囲内で無視できる程度にしか吸収に寄与しなかったか、または、全く吸収が観測されなかった。従って、フィッティングにおいては、オクタノールでは $\beta \neq 0$ として、 β の最適化も同様の手順で行った。尚、メタノール、エタノール、ブタノールについては $\beta = 0$ としてフィッティングを行った。

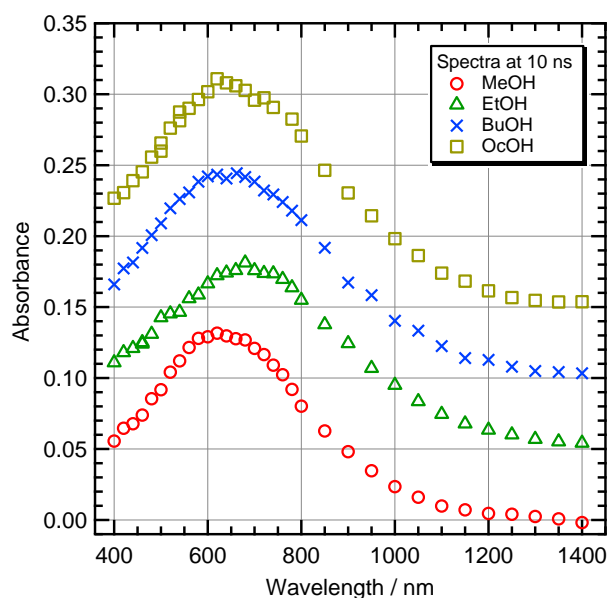


図 4-2-8 ナノ秒パルスラジオリシスにより測定した、メタノール(○)、エタノール(△)、ブタノール(×)、オクタノール(□)の過渡吸収スペクトル。スペクトルは電子ビーム照射後 10 ns における吸光度を用いた。全ての測定は、室温条件、光路長 10 mm の石英サンプルセルを用いて行った。

第5章 直鎖飽和アルコール中の溶媒和前電子の

生成および減衰時間の決定

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する。得られる溶媒和前電子の生成時間および減衰時間は、誘電緩和時間と比較を行い、それぞれの現象について考察する。

5-1 直鎖飽和アルコール中の溶媒和前電子の過渡吸収

フェムト秒パルスラジオリシス法を用いて測定したメタノール、エタノール、ブタノールおよびオクタノール中の溶媒和前電子の過渡吸収を図5-1-1に示す。図中の実線は第4章で述べた解析によって得た。それぞれのアルコールにおける溶媒和前電子の τ_1 および τ_2 を表5-1-1にまとめる。

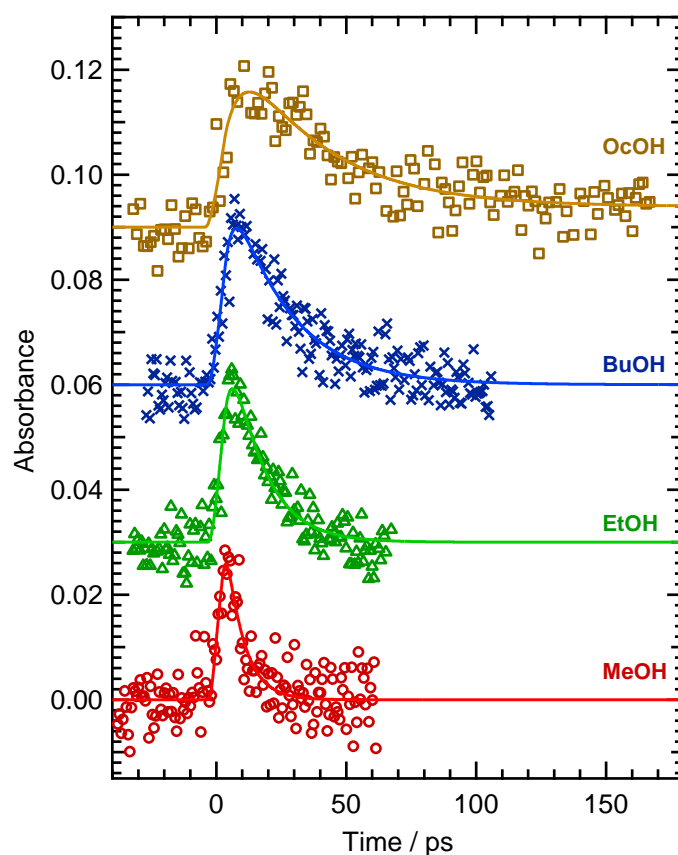


図 5-1-1 1400 nm において観測された直鎖アルコール中の溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化。プロットは実測点、実線はフィッティングにより求めた曲線。

表 5-1-1 溶媒和前電子の生成時間(τ_1)および減衰時間(τ_2)、粘度(η)、屈折率(n_D)

Alcohol	τ_1 ps	τ_2 ps	η^a mPa s	n_D^b
MeOH ($l = 5$ mm)	1.2	6.7	0.547	1.32652
EtOH ($l=5$ mm)	3.3	12.1 ± 1.2	1.056	1.35941
EtOH ($l=2$ mm)	1.2	15.9 ± 1.75		
EtOH ($l=5$ mm)	2.0	12.9 ± 0.56		
EtOH (average)	2.2 ± 1.1	13.6 ± 2.0		
BuOH ($l = 5$ mm)	3.1	22.2 ± 1.8	2.524	1.3973
OctOH ($l = 5$ mm)	6.3	32.9 ± 5.2	7.363	1.4275

^a ref. [43], ^b ref. [4]

表 5-1-1 に示す通り、 τ_1 および τ_2 共に炭素鎖の長さが増えるにつれて大きくなり、さらに τ_2 は τ_1 に比べておよそ 10 倍大きな値となった。溶媒和前電子および溶媒和前電子の生成は分子の動きと関連すると仮定すると、得られた τ_1 および τ_2 は粘度に比例すると考えられる。粘度に対して τ_1 、 τ_2 をプロットした結果を図 5-1-2 に示す。

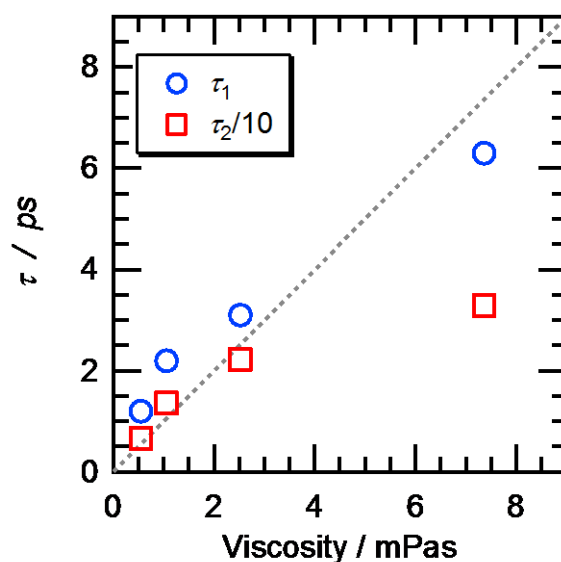


図 5-1-2 溶媒和前電子の生成時間(τ_1)および減衰時間(τ_2)の粘度(η)依存性

粘度が増加するにしたがって、得られた τ_1 および τ_2 は増加した。得られた τ_1 および τ_2 は粘度との相関がみられるが、その関係は明らかではない。これは、粘度が大きくなった場合、一般的な分子の多くの緩和時間や分子の動きは一般に遅くなるため、当然の帰結ではあるが、アルコール中の過剰電子についても、これが当てはまることがわかった。つまり、極性溶媒中の過剰電子の振る舞いは、例えばバンド構造や空隙に存在する電子ではなく、確かに「分子」として存在する。得られた時定数を分子の構造や分子の運動との関係を考察するためには、より構造依存性の高い物理化学定数と比較する必要がある。特に溶媒和過程については、アルコールの場合 OH 基がアルコール中の過剰電子に配位することが予想されるため、OH 基の振る舞いに注目した考察が適切である。

5-2 溶媒和前電子および溶媒和電子の生成時間と誘電緩和時間

Baxendale と Wardman は低温パルスラジオリシス実験から、得られた溶媒和前電子の減衰時間と誘電緩和時間の関係を示唆した⁴⁴。それによると、本実験で得られた τ_1 および τ_2 は誘電緩和時間との関係が考えられる。これまでアルコール中の誘電緩和時間は時間領域反射率測定法 (time domain reflectometry)、テラヘルツパルス分光法 (terahertz pulse spectroscopy)、ネットワークアナライザ (network analyzer)、マイクロ波吸収分光法 (microwave absorption) といった様々な実験方法で測定され、報告されている⁴⁵。Debye、Cole–Cole、Cole–Davidson、あるいは Havriliak–Negami 方程式に基づき求められた誘電緩和時間を表 5-2-1 に示す。

表 5-2-1 アルコールにおける誘電緩和時間

Alcohol	$\tau_{D,1}$ ps	$\tau_{D,2}$ ps	$\tau_{D,3}$ ps	Temp. °C	Method
MeOH	51.5	7.09	1.12	25	Time Domain Reflectometry ⁴⁶
	48.7	1.1	-	25	Network Analyzer ⁴⁷
	48	1.25	0.16	r.t.	Terahertz Pulse Spectroscopy ⁴⁸
EtOH	163	8.97	1.81	25	Time Domain Reflectometry ⁴⁶
	164.9	10.4	1.69	25	Time Domain Reflectometry ⁴⁹
	162	6	-	25	Network Analyzer ⁵⁰
	161	3.3	0.22	r.t.	Terahertz Pulse Spectroscopy ⁴⁸
BuOH	668	27.0	2.35	20	Microwave Absorption ⁵¹
OcOH	1780	38.7	3.23	20	Microwave Absorption ⁵¹

これらの理論によって求められる誘電緩和時間は 3 種類の時定数で表される。それぞれの時定数について、 $\tau_{D,1}$ は水素結合により束縛された分子のダイナミクス、または、水素結合ネットワーク全体の関連した過程といわれているが、必ずしも解釈は明確ではない。 $\tau_{D,2}$ は 1 つの分子の回転、あるいは水素結合ネットワークの末端の分子のダイナミクス、 $\tau_{D,3}$ は水素結合していない OH 基の回転または水素結合のダイナミクスによるものと説明されている⁴⁵。模式的に各誘電緩和時間が関連する構造的な動きを図示した(図 5-2-0)。本実験で決定した τ_1 、 τ_2 双方と $\tau_{D,1}$ は時間スケールが一致しないため、ダイナミクスの関連は直接的でないと考えられる。 $\tau_{D,2}$ と τ_1 、そして $\tau_{D,3}$ と τ_2 も同様である。図 5-2-1 に τ_2 と $\tau_{D,2}$ の関係を示す。

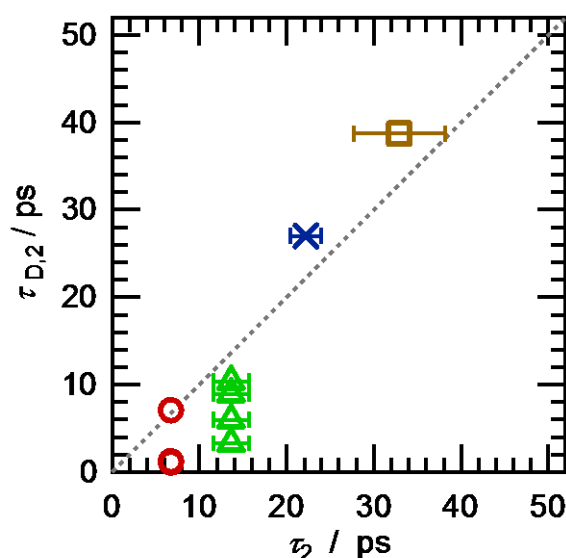


図 5-2-1 $\tau_{D,2}$ の溶媒和電子生成時間(τ_2)依存性 図中の点線は傾き 1 の直線である。

図 5-2-1 に示す通り、 τ_2 は $\tau_{D,2}$ は、ほぼ正比例することがわかった。従って、アルコール中における溶媒和電子の生成過程は、1 つの分子の回転と関係していると言える。従って、溶媒和前電子の構造は、溶媒和構造を形成するのに必要なアルコール分子の数に対して、1 つ欠けたような状態で溶媒和構造を形成していることが示唆される。本結果からはアルコール中の電子が溶媒和構造を取るのに必要な分子の数を見積もることはできないが、溶媒和前電子から溶媒和電子へと至る過程に必要な、配向する溶媒分子の数がわかった。

一方で、 τ_1 は $\tau_{D,3}$ と時間スケールが一致した。図 5-2-2 に τ_1 と $\tau_{D,3}$ の関係を示す。

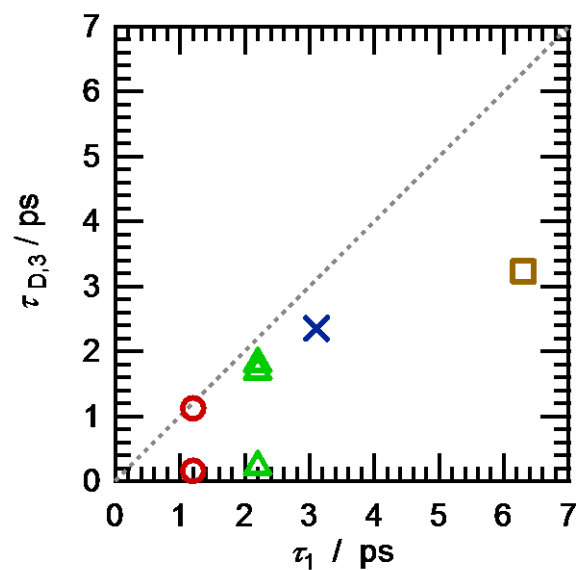


図 5-2-2 $\tau_{D,2}$ の溶媒和前電子生成時間(τ_1)依存性 図中の点線は傾き 1 の直線である。

τ_1 は $\tau_{D,3}$ と正比例ではないが、比例している。従って、溶媒和前電子の生成過程は水素結合の寿命と関連があると言える。 $\tau_{D,3}$ は一般に、水素結合していない OH 基のフリッピング運動と関連付けられている。それゆえ、この関係は、水素結合していない OH 基周辺のミクロな構造の中に局在化することで溶媒和前電子へと至ることを示唆している。

第6章 溶媒和前電子およびドライ電子の反応特性

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記述する。代表的な電子捕捉剤と溶媒和前電子、ドライ電子との反応を検討し、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る。さらに、拡散律速反応に基づく反応速度論と照らし合わせ、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する。

6-1 溶媒和電子の反応特性

溶媒和電子は強力な還元種であり、放射線化学分野において、その反応特性は、 γ 線照射実験における生成物分析や、パルスラジオリシスによる溶媒和電子の直接観測による反応速度の決定に基づいて議論されてきた^{12, 52-56}。生成物分析では、電気化学的手法や、光イオン化では起こらないとされている反応や、その生成物が発見されている。パルスラジオリシスは溶媒和電子そのもののダイナミクスを直接観測できるため、より直接的な反応の解析が可能である。

溶媒に電子捕捉剤を添加すると、溶媒和電子とその捕捉剤が反応する場合、溶媒和電子による過渡吸収は電子捕捉剤濃度に依存して減衰速度の増加が観測される。電子捕捉剤の濃度 $[S]$ に対する溶媒和電子の濃度 c_{sol} の時間変化は、擬一次反応として取り扱うことができる場合、反応速度定数 k_s を用いて以下の式 6-1-1 で表される。

$$\frac{dc_{\text{sol}}}{dt} = -k_s[S]c_{\text{sol}} \quad (\text{式 6-1-1})$$

ここで、電子捕捉反応速度定数 k_s は式 6-1-1 を解析的に解くことが可能で、溶媒和電子の濃度 c_{sol} は以下となる。

$$c_{\text{sol}} = c_{\text{sol},0} \exp(-k_s[S]t) \quad (\text{式 6-1-2})$$

ここで、 $c_{\text{sol},0}$ は溶媒和電子の初期濃度である。式 6-1-1 から溶媒和電子の減衰速度は捕捉剤の濃度に比例していることがわかる。つまり電子捕捉剤を添加することによって、その減衰速度の変化量から電子捕捉反応速度定数を求めることが出来る。

溶媒和電子の過渡吸収の時間変化の電子捕捉剤($\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{CCl}_4$)の濃度依存性を、フェムト秒パルスラジオリシスを用いて 700 nm において測定した結果を図 6-1-1 に示す。

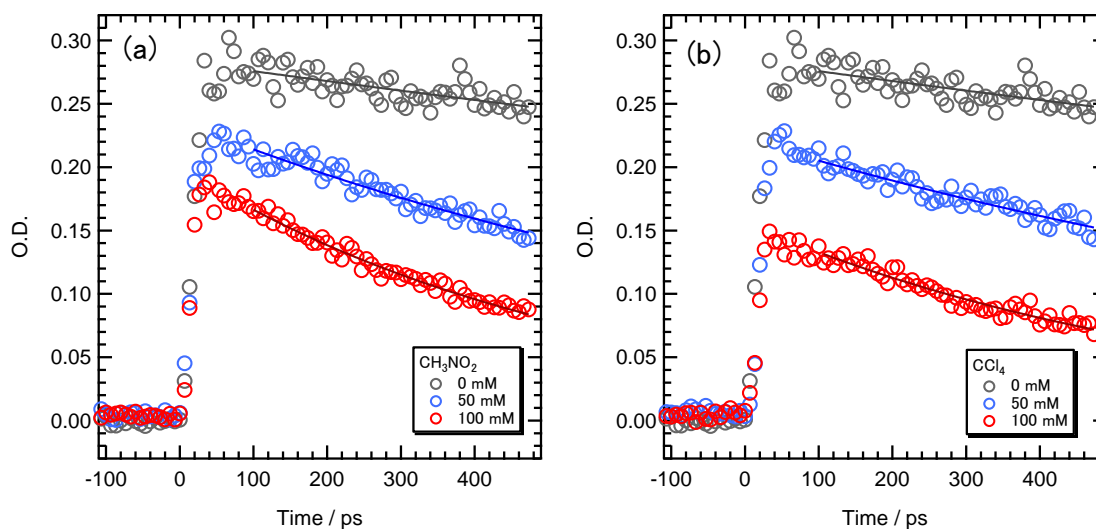


図 6-1-1 エタノール中の溶媒和電子の過渡吸収の時間変化の電子捕捉剤濃度依存性 (a)CH₃NO₂ (b) CCl₄ 観測波長 700 nm

図中の実線は式 6-1-2 によるフィッティングである。CH₃NO₂、CCl₄ は電子捕捉剤としてよく知られており、また、どちらの電子捕捉剤も 700 nm に捕捉剤のアニオンラジカル等の吸収を持たないことが知られている。よって、700 nm において観測されているのはエタノール中の溶媒和電子のみである。電子捕捉剤の添加により、溶媒和電子の減衰は増加した。指数関数フィッティングで得た見かけの減衰速度定数の捕捉剤濃度依存性を図 6-1-2 に示す。

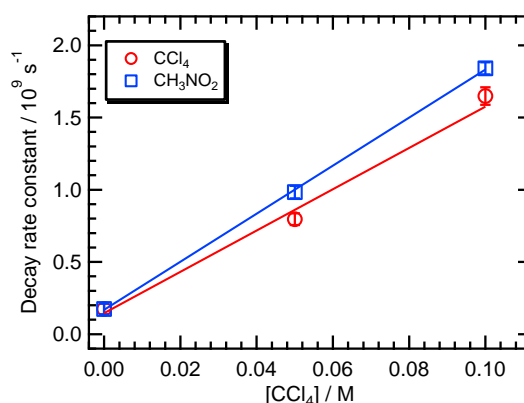


図 6-1-2 溶媒和電子の減衰速度の電子捕捉剤濃度依存性

溶媒和電子の減衰速度定数は電子捕捉剤の濃度に対して直線的に増加した。電子捕捉反応定数 k_s は直線フィッティングにより、直線の傾きから得られ CH₃NO₂、CCl₄ について、それぞれ

1.66×10¹⁰、1.43×10¹⁰ M⁻¹s⁻¹であった。また、溶媒和電子の初期収量の減少が観測された(図 6-1-1)。この初期収量の減少は、測定的时间分解能を考慮しても、溶媒和電子と捕捉剤との反応では説明できない。同様の結果は、これまでパルスラジオリシス法を用いた実験結果から様々な研究者により報告されてきた。この初期収量の減少は、溶媒和電子の前駆体と捕捉剤との反応によるものと示唆されている。これまで、溶媒和電子の前駆体の反応を表す指標として C_{37} が用いられてきた^{12, 54-56}。 C_{37} は、電子捕捉剤が添加により溶媒和電子の初期収量の割合が、電子捕捉剤がないときに比べて、1/e (ただし、e は自然対数の底)まで減少する捕捉剤濃度と定義されている¹²。

エタノール中の溶媒和電子は比較的寿命が長いため、ナノ秒パルスラジオリシスでも観測可能である。フェムト秒パルスラジオリシスおよびナノ秒パルスラジオリシスを用いて測定した CH₃NO₂、CCl₄ のエタノール中の溶媒和電子との電子捕捉反応速度定数および C_{37} を既報の報告とともに表 6-1-1 に示す。

表 6-1-1 CH₃NO₂、CCl₄ の溶媒和電子との電子捕捉反応速度定数(k_s)および C_{37}

Scavenger	k_s 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	C_{37} M
	1.66 ± 0.06	0.26
	(fs-pulse radiolysis, 700 nm)	(fs-pulse radiolysis, 700 nm)
CH ₃ NO ₂	0.693 ± 0.004	-
	(ns-pulse radiolysis, 660 nm)	
	1.43 ± 0.07	0.16
	(fs-pulse radiolysis, 700 nm)	(fs-pulse radiolysis, 700 nm)
CCl ₄	1.2 ^a	0.14 ^a
	1.3 ± 0.2 ^b	-
	< 1.1 ^c	-

^a ref. [54], ^b ref. [56], ^c ref. [57]

ナノ秒パルスラジオリシスで得た値は CCl₄ の場合、既報とほぼ同程度の電子捕捉反応速度定数が得られた。一方、CH₃NO₂ を電子捕捉剤とした場合、フェムト秒パルスラジオリシスで得た値は、ナノ秒パルスラジオリシスで得た値に対して約 2 倍の電子捕捉反応速度となった。これは、溶媒和電子生成直後の捕捉剤との反応は、ナノ秒パルスラジオリシスで観測される反応ダイナミクスとは違いがあることを示唆している。

拡散律速反応における電子と捕捉剤との反応速度定数 k は以下の式 6-1-3 で表される。

$$k = 4\pi R(D_e + D_s)N_A \quad (\text{式 6-1-3})$$

ここで、 D_e と D_s は電子および捕捉剤の拡散定数、 N_A はアボガドロ数、 R は反応半径である。電子の移動度 μ はアインシュタイン-ストークスの関係式から以下のように表される。

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D_e \quad (\text{式 6-1-4})$$

溶媒和電子の拡散定数は $9.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁵⁸、 CCl_4 の拡散定数は $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁵⁹ と報告されている。これらの値と溶媒和電子と CCl_4 の反応速度定数から、電子と CCl_4 の反応半径は 0.77 nm と求めることが出来る。この反応半径をドライ電子および溶媒和前電子の反応に用いると、それぞれの電子の拡散定数は $1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と求まる。

表 6-1-2 電子捕捉剤の拡散速度定数、分子体積、半径

	$D_s / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$V_m / \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	r_s / nm
CH_3NO_2	$2.3 \times 10^{-9} \text{ }^b$	$5.397 \times 10^{-5} \text{ }^c$	0.28
CCl_4	$1.5 \times 10^{-9} \text{ }^a$	$1.076 \times 10^{-4} \text{ }^c$	0.35

^a ref. [59], ^b estimation from the D_s in methanol, ^c ref. [60] , ^d ref. [61]

6-2 溶媒和前電子およびドライ電子の電子捕捉剤との電子反応速度定数の決定

エタノール中の溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化の電子捕捉剤濃度依存性を図 6-2-1 に示す。電子捕捉剤はニトロメタンおよび四塩化炭素を用い、観測は 1400 nm にて行った。

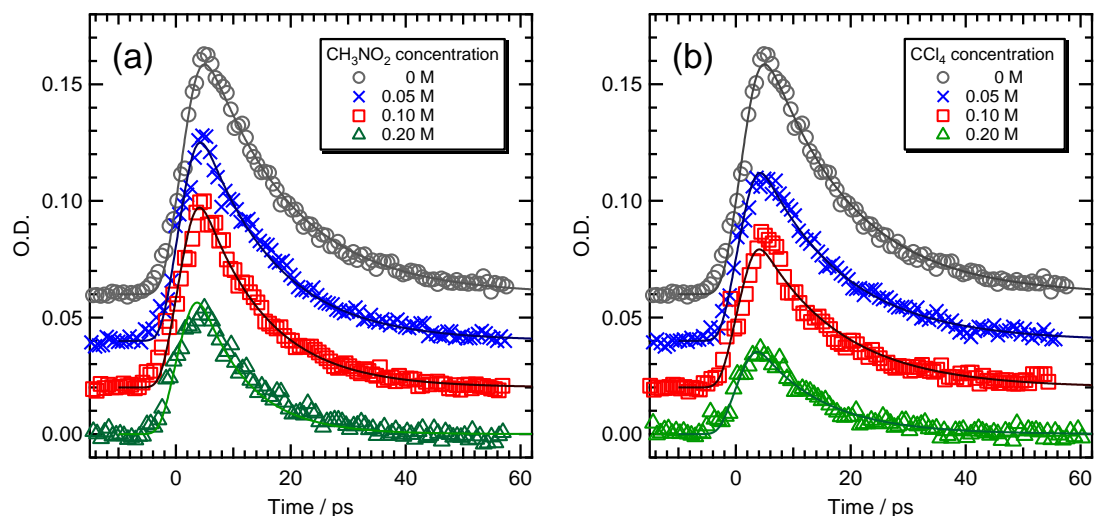


図 6-2-1 エタノール中の溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化の電子捕捉剤濃度依存性 (a) CH_3NO_2 (b) CCl_4 それぞれについて、適宜オフセットを含む。図中の実線は装置関数を考慮した最小二乗フィッティングである。

図 6-2-1 はエタノール中の溶媒和前電子のニトロメタンおよび四塩化炭素による電子捕捉反応の電子捕捉剤依存性である。この測定結果は以下の 2 つの重要な結果を示している。

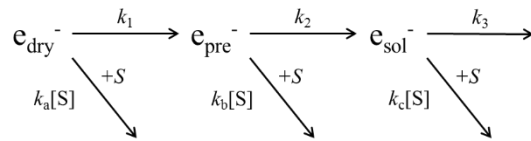
- 電子捕捉剤による溶媒和前電子の初期収量が減少
- 電子捕捉剤による溶媒和前電子の減衰速度が増加

溶媒和前電子の初期収量の減少は、溶媒和前電子の生成前、即ち、ドライ電子が電子捕捉剤と反応していることを示している。これは、ドライ電子が反応する活性種であることを示している。また、溶媒和電子の減衰速度定数の増加は、電子捕捉剤が溶媒和前電子とも反応することを示している。本研究で用いた電子捕捉剤は、溶媒和電子や、アニオン種の捕捉剤として用いられてきた捕捉剤である。一方で、溶媒和前電子やドライ電子は溶媒和電子に比べて高いエネルギーを持っていることが予想される。従って、エネルギー論的見地からは、これらの電子捕捉剤が溶媒和電子とする反応と同じ反応が起こると考える必要はない。本研究では速度論的立場から、反応が起こること自体が実験的に明らかとなった。

より詳細に溶媒和前電子の電子捕捉剤との反応の反応ダイナミクスを解析するためには、反応スキームとそれぞれの反応の反応速度を解析する必要がある。溶媒和前電子やドライ電子と捕捉剤の反応は以下の反応が起こっていると予測される。



エタノール中の溶媒和電子生成過程はドライ電子、溶媒和前電子、溶媒和電子の 3 状態モデルで表すと、エタノール中の過剰電子の溶媒和過程と、それぞれの電子の状態での電子捕捉剤との反応は以下のスキームのように整理することができる。



k_1, k_2, k_3 はドライ電子、溶媒和前電子、溶媒和電子の減衰速度定数を表し、 k_a, k_b, k_c はドライ電子、溶媒和前電子、溶媒和電子の捕捉剤との反応速度を表している。1400 nm ではエタノール中の溶媒和電子の吸収はなく、溶媒和前電子の過渡吸収のみが観測される。溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化、 $A(t)$ は以下の式 6-2-1 で表される。

$$A(t) = \frac{k_1}{(k_1 + k_a[S]) - (k_2 + k_b[S])} \alpha [\exp\{-(k_2 + k_b[S])t\} - \exp\{-(k_1 + k_a[S])t\}]$$

$$\alpha = c_0 \varepsilon_{\text{pre}}(\lambda) l \quad (\text{式 6-2-1})$$

ここで c_0 はドライ電子の初期濃度、 $\varepsilon_{\text{pre}}(\lambda)$ は任意の波長(λ)における溶媒和前電子のモル吸光係数、 l はサンプルセルの光路長を表す。式 6-2-1 では、求めるべき未知変数は $k_1, k_2, k_3, k_a, k_b, k_c, \alpha$ の 7 変数である。第 4 章で説明したフィッティング手法では、未知変数がいくつあったとしても適用自体は可能である。しかし、より正確な値を求めるためには、溶媒和前電子の電子捕捉剤存在下での過渡吸収の時間変化の全体のフィッティングを行う前に、未知変数を減らすことが重要である。

速度定数 k_1, k_2, k_3, k_a, k_b を求める手順の概要は以下である。

1. 電子捕捉剤を添加していないエタノールの溶媒和電子の過渡吸収の時間変化(700 nm)から、装置関数の影響のない減衰部分のみを用いて k_3 を決定する(前節参照)。
2. 電子捕捉剤を添加したエタノールの溶媒和電子の過渡吸収の時間変化(700 nm)について、溶媒和電子の減衰速度定数を減衰部分のみから指数関数フィッティングで見

かけの減衰速度定数を求める。それぞれの電子捕捉剤濃度に行う(前節参照)。

3. 溶媒電子の減衰速度の電子捕捉剤濃度依存性から k_c を決定する(前節参照)。
4. 電子捕捉剤を添加していないエタノールの溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化(1400 nm)から、装置関数の影響のない減衰部分のみをフィッティング範囲として k_2 を決定する(第 4 章と同様)。
5. 電子捕捉剤を添加していないエタノールの溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化(1400 nm)を、装置関数の畳み込みを含む最小二乗フィッティングを用いて過渡吸収の時間変化をフィッティングし、 α, k_1 を求める(第 4 章と同様)。このとき、フィッティング関数は式 6-2-2 である。

$$A(t)_{[S]=0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \alpha \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \} \quad (\text{式 6-2-2})$$

6. 電子捕捉剤を添加したエタノールの溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化(1400 nm)について、溶媒和前電子の減衰速度定数を装置関数の影響のない減衰部分のみをフィッティング範囲として指数関数フィッティングで見かけの減衰速度定数($k_2 + k_b[S]$)を求める。それぞれの電子捕捉剤濃度に行う。
7. 溶媒和前電子の見かけの速度定数($k_2 + k_b[S]$)の電子捕捉剤濃度依存性から k_b を決定する。
8. 電子捕捉剤を添加したエタノールの溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化(1400 nm)について、これまでに決定した k_1, k_2, k_3, k_b, k_c を用いて、装置関数の畳み込みを含む最小二乗フィッティングを用いて過渡吸収の時間変化をフィッティングし、 α, k_a を決定する。このとき、フィッティング関数は式 6-2-1(第 4 章での手法同様、 δt を導入したもの)を用いる。

フェムト秒パルスラジオリシスを用いてエタノール中の溶媒和前電子の過渡吸収の直接観測により得られたドライ電子の減衰速度定数、または、溶媒和前電子の生成速度定数(k_1)、溶媒和前電子の減衰速度定数、または、溶媒電子の生成速度定数(k_2)、および、ナノ秒パルスラジオリシスを用いて測定したエタノール中の溶媒和電子の減衰速度定数(k_3)を表 6-2-1 に示す。

表 6-2-1 エタノール中のドライ電子(k_1)、溶媒和前電子(k_2)
および、溶媒和電子(k_3)の減衰速度定数

k_1	k_2	k_3
10^{12} s^{-1}	10^{10} s^{-1}	10^7 s^{-1}
1.15	6.97 ± 0.10	3.14*

* k_3 はナノ秒パルスラジオリシスにより求めた。

捕捉剤を添加した際の溶媒和前電子の減衰速度($k_2 + k_b[S]$)の捕捉剤濃度依存性を図 6-2-2 に示す。溶媒和前電子の減衰速度は電子捕捉剤濃度に対して線形に増加した(図 6-2-2)。従って、溶媒和前電子は四塩化炭素、ニトロメタンどちらの電子捕捉剤とも拡散律速で反応したと結論できる。溶媒和前電子の減衰速度の電子捕捉剤濃度依存性の傾きは k_b にあたる。従って、溶媒和前電子の減衰速度の電子捕捉剤濃度依存性を直線フィッティングし k_b を決定した。

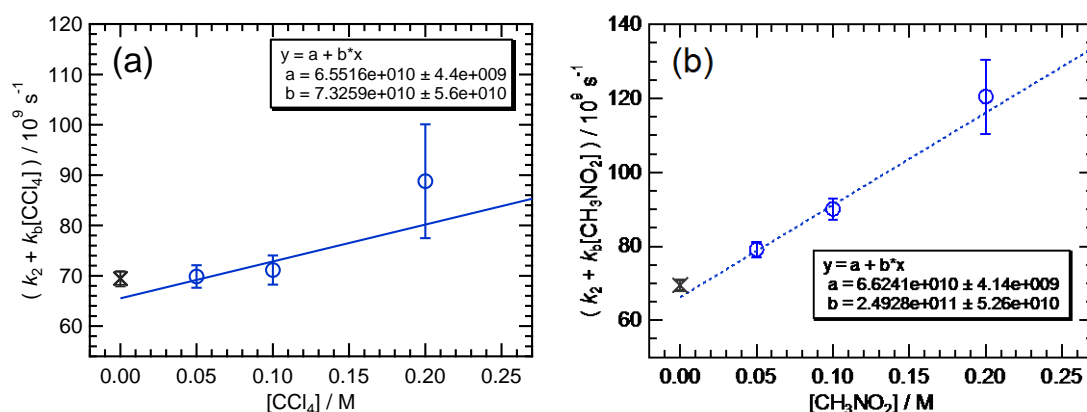


図 6-2-2 溶媒和前電子の減衰速度($k_2 + k_b[\text{CH}_3\text{NO}_2]$)の電子捕捉剤濃度依存性 (a)四塩化炭素 (b)ニトロメタン

これまでの解析で、表 6-2-1 に示したドライ電子の減衰速度定数、または、溶媒和前電子の生成速度定数(k_1)、溶媒和前電子の減衰速度定数、または、溶媒電子の生成速度定数(k_2)、溶媒和電子の減衰速度定数(k_3)、溶媒和前電子の減衰速度の電子捕捉剤濃度依存性から求めた溶媒和前電子の電子捕捉剤との電子捕捉反応速度(k_b)、および、溶媒和電子の電子捕捉剤濃度依存性から求めた溶媒和電子の電子捕捉剤との電子捕捉反応速度定数(k_c)を得た。これらを用いて、式 6-2-1 をフィッティング関数として、第 4 章で紹介した手法を用いて、溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化をフィッティングし、 k_a を得た。応答関数を決定するパラメータとして、パルス幅、 $\sigma = 1.2 \text{ ps}$ 、屈折率 $n = 1.35941$ を用いた。

ドライ電子の電子捕捉反応速度定数(k_a)の電子捕捉剤濃度依存性を図 6-2-3 に示す。四塩化

炭素、ニトロメタンのどちらの電子捕捉剤を用いた場合も、 $10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーの非常に速い反応速度となった。図 6-2-3 のとおり得られた速度定数は、濃度依存性が見られなかった。従って、真の速度定数が得られていることを示しているものと理解できる。表 6-2-2 にフェムト秒パルスラジオリシスを用いて得られた、ドライ電子、溶媒和前電子、溶媒和電子と各電子捕捉剤との電子捕捉反応速度定数を、ナノ秒パルスラジオリシスを用いて得られた溶媒和電子の電子捕捉反応速度定数、および、これまでの報告値をまとめて示す。

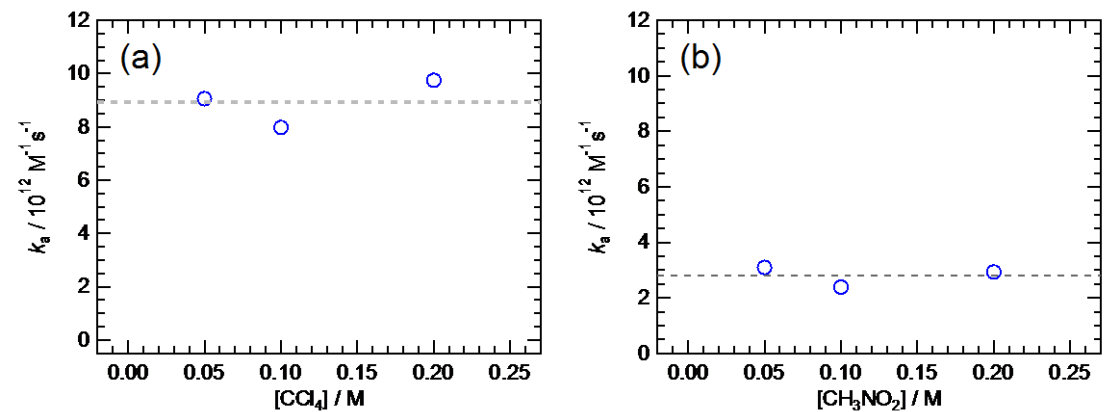


図 6-2-3 ドライ電子の電子捕捉反応速度定数(k_a)の電子捕捉剤濃度依存性 (a)四塩化炭素 (b)ニトロメタン

表 6-2-2 電子捕捉剤とドライ電子(k_a)、溶媒和前電子(k_b)、溶媒和電子(k_c)との反応速度定数

Scavenger	k_a $10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_b $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_c $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
CH ₃ NO ₂	$2.80 \pm 0.22^{\#}$	$2.49 \pm 0.53^{\#}$	$1.66 \pm 0.06^{\ddagger}$
	-	-	$0.693 \pm 0.004^{\dagger}$
CCl ₄	$8.93 \pm 0.52^{\#}$	$0.733 \pm 0.56^{\#}$	$1.43 \pm 0.07^{\ddagger}$
	-	-	$1.2^a, 1.3 \pm 0.2^a, < 1.1^b$

[#] fs-pulse radiolysis (1400 nm); [†] fs-pulse radiolysis (700 nm); [‡] ns-pulse radiolysis (660 nm); ^a ref. [54]; ^b ref. [57].

本研究で得られた k_a 、 k_b は k_c に比べてそれぞれおよそ 100 倍、10 倍の大きさとなった。これまで溶媒和電子の前駆体の反応については C_{37} と呼ばれる指標を用いて議論が進められてきた^{12, 54-56}。本研究における反応スキームから、 C_{37} は以下の式 6-2-3 を用いることで見積もることが出来る。

$$\frac{k_1}{k_1 + k_a c_{37}} \times \frac{k_2}{k_2 + k_b c_{37}} = 0.37 \quad (\text{式 6-2-3})$$

本研究で求めた C_{37} の値を表 6-2-3 にまとめる。得られた CH_3NO_2 、 CCl_4 のそれぞれの C_{37} は報告値と実験誤差の範囲内で一致した。式 6-2-3 の左辺はドライ電子および溶媒和前電子が電子捕捉剤と反応せずに生存する割合を表しており、つまりドライ電子の初期収量に対する溶媒和電子の生成量の割合を表している。この割合が 37% に減少することは、 C_{37} のコンセプトと一致しており、表 6-2-3 に示した k_1 、 k_2 、 k_a 、 k_b から式 6-2-3 を用いて求めた C_{37} と、溶媒和電子の初期収量から求められた C_{37} は等価であることが予想される。従って、得られた k_a 、 k_b の値はこれまでの報告と矛盾しない。本研究によって、新たに速度定数として溶媒和電子の前駆体の反応を解析したのみでなく、ドライ電子と溶媒和前電子それぞれの状態における電子の反応速度定数を得ることが出来た。

表 6-2-3 エタノール中におけるニトロメタンおよび四塩化炭素の C_{37}

	C_{37} / M		
	Obtained from k_a , k_b with Eq. 6-2-3	Obtained from the decrement of the initial yield of the solvated electron	
Scavenger	This work	This work	reported value
CH_3NO_2	0.21	0.26	
CCl_4	0.18	0.16	0.14 ^a

^a ref. [54]

式 6-1-3 に基づき、さらに前節で求めた電子と CCl_4 の反応半径 0.77 nm を用いると、ドライ電子および溶媒和前電子の拡散定数は $1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と求まる。

表 6-2-4 エタノール中の電子の拡散速度定数 D_e 、易動度 μ 、反応半径 R 、各電子の半径 r_e 、拡散距離

transient	D_e $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	μ $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	R nm	r_e nm	$\sqrt{6k^{-1}D_e}$ nm
			0.68	0.40	
e_{sol}^-	$9.5 \times 10^{-10} \text{ }^b$	$3.7 \times 10^{-8} \text{ }^c$	(CH_3NO_2) 0.77	(CH_3NO_2) 0.42	13
			(CCl_4)	(CCl_4)	
e_{pre}^-	1.2×10^{-8}	4.5×10^{-7}	0.77 (CCl_4)	0.42 (CCl_4)	1.0
e_{dry}^-	1.5×10^{-6}	5.8×10^{-5}	0.77 (CCl_4)	0.42 (CCl_4)	2.8

^a ref. [58] ^b 易動度は式 6-1-4 により計算した。

6-3 溶媒和前電子の反応特性

溶媒和前電子の反応速度定数は CH_3NO_2 および CCl_4 について、およそ $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ という値を取った。一方、エタノール中の溶媒和電子の電子捕捉剤との反応速度定数として報告されている値のうち、最も大きいものは H^+ の $5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり⁵⁴、溶媒和前電子の反応速度定数はこの値より大きな値を取った。反応速度定数の増加は、式 6-1-3 に基づくと、拡散定数 D_e 、反応半径 R の違いに原因を求めることが出来る。

四塩化炭素の溶媒和電子および溶媒和前電子との反応半径が同じであると仮定すると、表 6-2-4 に示すように、溶媒和前電子の拡散定数 D_e は溶媒和電子に比べて、13 倍大きくなる。拡散する分子を球体と仮定したときの分子の半径 r_d と拡散定数 D の関係を表すアインシュタインストークスの式を式 6-3-1 に示す。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_d} \quad (\text{式 6-3-1})$$

ここで、 η は粘度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。アインシュタインストークスの式に従うと、拡散の大きさは分子サイズに反比例する。本研究により、溶媒和前電子は、アルコールの分子を 1 つ配向することで溶媒和電子へと至ることを示した(第 5 章)。アルコール中の溶媒和電子は第一溶媒和層に溶媒分子が 4 つ入っている¹¹と報告されている。溶媒和前電子についても、ほぼ同様の構造と仮定すると、溶媒和前電子は溶媒分子を伴った構造を取っていることが考えられる。しかし、式 6-2-3 よれば、溶媒和前電子の分子サイズは溶媒和電子の 1/13 倍となり、溶媒和前電子

の構造を支持しない。従って、溶媒和前電子の反応半径が溶媒和電子と同じであるとしたこの仮定では、溶媒和前電子はアルコールの分子を1つ配向するまで、フリーなOH基間をホップしていることが考えられる。

6-4 ドライ電子の反応特性

水中の電子のトラッピング過程はこれまで時間分解マイクロ波伝導度測定(TRMC)法により電子の易動度が測定され、溶液中の溶媒和過程と比較されてきた⁶²。本章では式 6-2-5 を用いて、易動度から拡散定数を求め比較する。放射線により生成した氷中の伝導帯の電子の拡散定数は173-233 Kにおいて $6.4 \pm 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と報告され、ドライ電子との対応が示唆されてきた。一方、本研究で得られたエタノール中のドライ電子の拡散定数 $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と比べると、水との粘性や温度の違いを考慮しても、一致しない。一方、アルカン中の余剰電子の拡散定数は296 Kにおいて $8.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (*n*-butane) - $7.7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (*n*-dodecane) とエタノール中のドライ電子の拡散定数 $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に非常に近い値が報告されている⁶³。従って、エタノール中のドライ電子は固体中の伝導帯の電子よりアルカン中の余剰電子に近い拡散挙動を取っていることが示唆された。拡散速度定数を易動度として考えた場合、ドライ電子は溶媒和前電子の125倍、溶媒和電子の1500倍の易動度を持つことを意味する。電子捕捉剤により、溶媒和電子の初期収量だけでなく、溶媒和前電子の初期収量の減少が観測された。これは、ドライ電子が電子捕捉剤と反応したことを意味しており、単に、拡散速度定数の大きな過渡種というだけでなく、反応性もある活性種であることを示している。本研究のスコップからは外れるが、エネルギー論的見地からはドライ電子の電子捕捉剤との反応は、溶媒和電子や溶媒和前電子の反応とは異なる反応であることが予想できる。反応生成物としては電子捕捉剤のアニオンラジカルの励起状態を与える可能性は高い。また、半応自体が電子捕捉剤分解反応となることも考慮が必要である。これまでに、特定のエネルギーを持つ電子については解離性電子付着(dissociative electron attachment, DEA)反応が知られている。ドライ電子の持つエネルギーは溶媒和電子のエネルギーより、十分に大きいため共鳴的解離性電子付着は起こせないものと考えられる。

本研究は、ドライ電子の反応性は十分に判っておらず、放射線誘起化学反応の包括的理解にはドライ電子についても、反応特性や反応様式の解明が重要であることを示した。

第7章 エタノール中の過剰電子の溶媒和過程

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について考察する。過渡吸収スペクトルの解析から、これまで議論されてきた遷移モデルと連続シフトモデルの関係を明らかにする。

7-1 エタノール中の溶媒和前電子および溶媒和電子の過渡吸収スペクトル

ナノ秒パルスラジオリシス法で測定したエタノールの過渡吸収スペクトルを図 7-1-1 に示す。エタノール中の溶媒和電子の吸収極大波長は 690 nm で報告値⁷と一致した。電子ビームパルス照射の 10 ns 後において溶媒和電子による吸収のみが 400～1400 nm に観測された。また、ナノ秒パルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトルは 10 ns～2 μ s において吸収極大波長のシフトは観測できず、従って、溶媒和過程は既に完了しており、完全に溶媒和した溶媒和電子が観測されたものと考えられる。

フェムト秒パルスラジオリシス法で測定したエタノールの過渡吸収スペクトルを図 7-1-2 に示す。

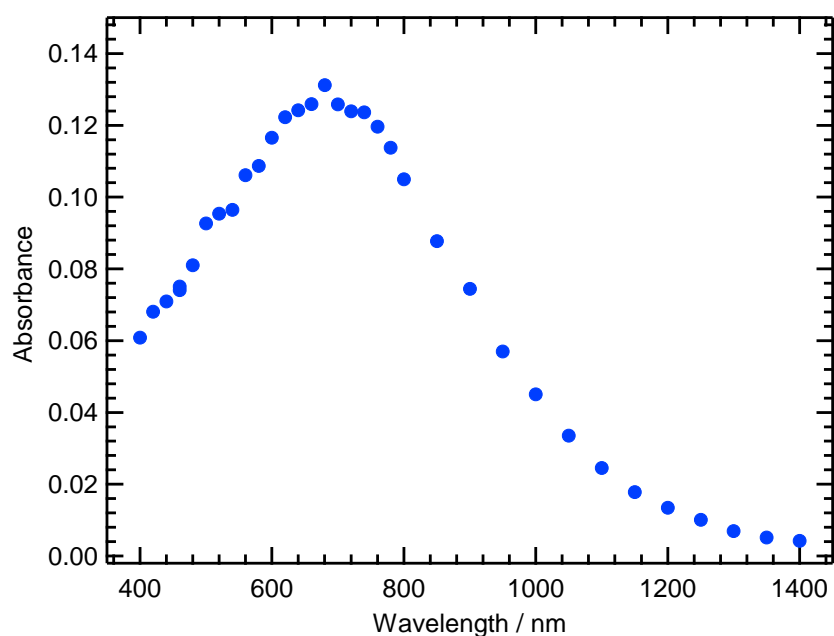


図 7-1-1 ナノ秒パルスラジオリシスにより測定したエタノール中の溶媒和電子の過渡吸収スペクトル (電子ビーム照射後 10 ns, サンプル長 10 mm, 室温)

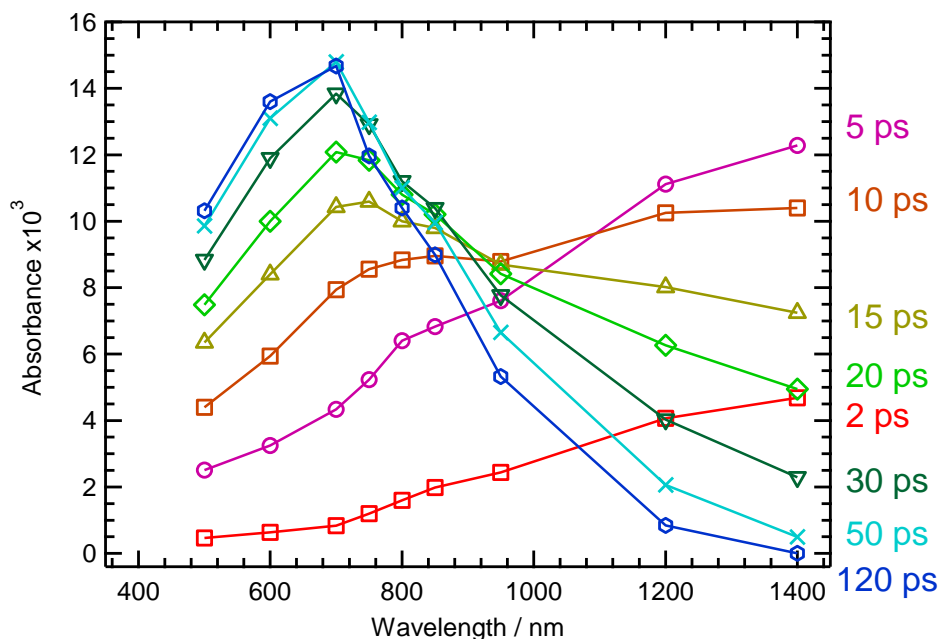


図 7-1-2 フェムト秒パルスラジオリシスにより測定したエタノール中の溶媒和電子と溶媒和前電子の過渡吸収スペクトル (サンプル長 5 mm)

電子ビーム照射 120 ps 後の過渡吸収スペクトルは、ナノ秒パルスラジオリシスで得られたスペクトルと形状が一致した。従って、120 ps における過渡吸収スペクトルはエタノール中の溶媒和電子によるものと帰属できる。また、電子ビーム照射後 120 ps では、溶媒和電子に対する溶媒和過程が完了したことを意味している。これは、溶媒和の進展はスペクトルの極大吸収波長の変化として観測されることが予想されるためである。近赤外領域の吸収帯はエタノール中の溶媒和前電子と帰属できる。従って、この過渡吸収スペクトルの以下の興味深い点が観測されているものと期待できる。

1. 溶媒和前電子の立ち上がり
2. 溶媒和前電子の減少と、溶媒和電子の減衰に対応する溶媒和電子の立ち上がり
3. 溶媒和電子の極大吸収波長の短波長シフト
4. 溶媒和前電子の極大吸収波長の短波長シフト

これらを解析するためには、溶媒和電子と溶媒和前電子の前駆体について、形成過程とモデルを考察する必要がある。

7-2 溶媒和前および溶媒和電子形成モデルと過渡吸収スペクトルの解析

極性溶媒中のイオン化で生じた過剰電子について、例えばアルコールでは近赤外領域に観測される吸収帯が、時間の経過とともに可視領域の吸収帯へと変遷する過渡吸収スペクトルを説明するモデルとして、遷移モデルと連続シフトモデルが提唱されている。まず、これらの溶媒和電子形成モデルを解説する。さらに、実験データとの比較、解析を行う。

7-2-1 遷移モデル

遷移モデル(図 7-2-1)では、イオン化で生じた電子(e_{hot})は溶媒中で熱化し、運動エネルギーを失いドライ電子(e_{dry})となる。ドライ電子は溶媒中を拡散し、溶媒中に浅いトラップサイトにトラップされ(τ_p)、溶媒和前電子(e_p)となる。このとき、溶媒和前電子の形成時間はドライ電子が溶媒和前電子を見つけ出す時間(トラップ時間, τ_p)と理解される。溶媒和前電子は、ある寿命($\tau_{p \rightarrow s}$)を持っており、電子遷移により溶媒和電子(e_s)を与える。この場合、溶媒和前電子を溶媒和電子(基底状態)の励起状態と捉え、電子準位に準えて、溶媒和前電子を p-like 状態、溶媒和電子を s-like 状態と呼ぶこともある。

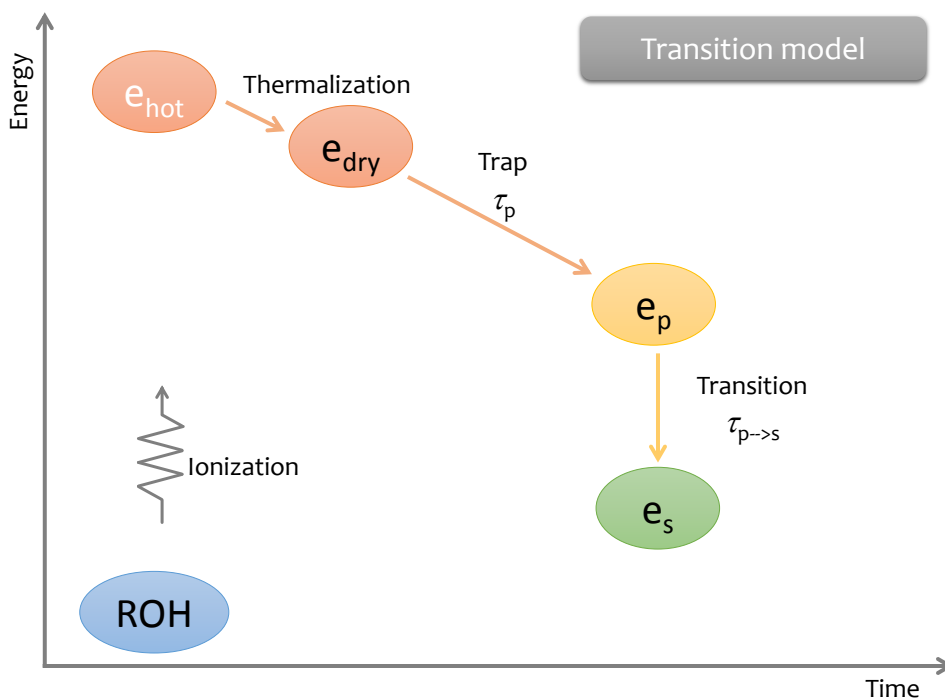


図 7-2-1 遷移モデルによる溶媒電子形成概略図

遷移モデルにおいて特徴的なのは、溶媒和前電子から溶媒和電子への変換は、電子遷移(あるいは失活)であり、溶媒和前電子の減衰と溶媒和電子の生成は呼応する点であり、溶媒和前電子と溶媒和電子は、順番に形成されるためステップワイズモデルとも呼ばれる。図 7-2-2 に遷移モデルにおける溶媒和前電子と溶媒和電子の関係を示す。

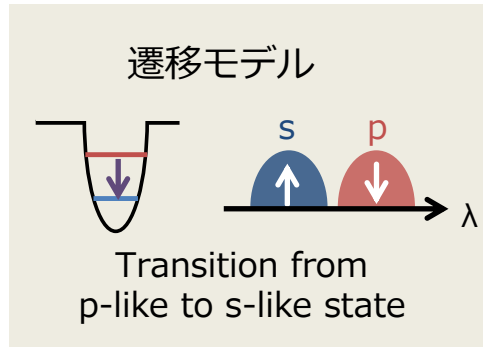


図 7-2-2 遷移モデルにおける溶媒和前電子と溶媒和電子の関係

遷移モデルにおける反応スキームを式 7-2-1 に示す。



ここで、 τ_1 、 τ_2 はそれぞれドライ電子のトラップ時間および溶媒和前電子の寿命である。このスキームに従って反応が進行した場合、溶媒和前電子および溶媒和電子の濃度の時間変化 $c_{\text{p}}(t)$ および $c_{\text{s}}(t)$ は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} c_{\text{p}}(t) &= \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} c_0 \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right\} \\ c_{\text{s}}(t) &= \frac{c_0}{\tau_2 - \tau_1} \left\{ (\tau_2 - \tau_1) - \left(\tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{式 7-2-2})$$

ある波長(λ)における溶媒和前電子および溶媒和電子による過渡吸収の吸光度 $A_{\text{step}}(\lambda, t)$ は式 7-2-3 で表される。

$$A_{step}(\lambda, t) = \varepsilon_p(\lambda)c_p(t)l + \varepsilon_s(\lambda)c_s(t)l \quad (\text{式 7-2-3})$$

ここで、 $\varepsilon_p(\lambda)$ 、 $\varepsilon_s(\lambda)$ は溶媒和前電子および溶媒和電子の波長 λ におけるモル吸光係数、 l はサンプルの光路長である。遷移モデルに基づく定性的な過渡吸収の時間変化を図 7-2-2 に示す。遷移モデルの過渡吸収スペクトルにおける特徴は、それぞれの吸収帯に重なりがある場合、等吸収点を観測される点である。等吸収点は、 $\varepsilon_p(\lambda_{eq}) = \varepsilon_s(\lambda_{eq})$ となる波長に現れ、等吸収点では吸光度が時間変化しないことになる。ただし、実際には、式 7-2-1 では考慮されていないが、溶媒和前電子および溶媒和電子の電荷再結合による減衰するため、等吸収点は短波長側にシフトすることが予想される。

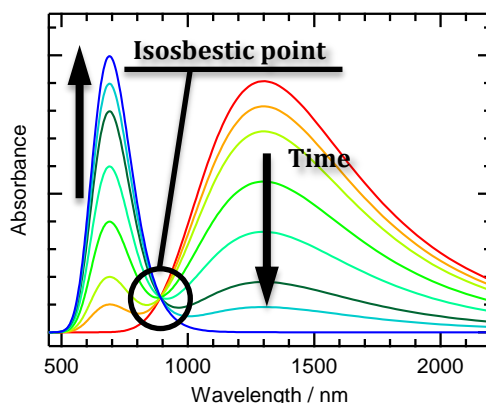


図 7-2-3 遷移モデルにおける定性的な過渡吸収の時間変化 スペクトル形状としてエネルギーを横軸に取った時にガウス分布として計算した。また、ガウス分布の面積は一定とした。

7-2-2 連続シフトモデル

連続シフトモデル(図 7-2-4)では、イオン化で生じた電子(e_{hot})は溶媒中で熱化し、運動エネルギーを失いドライ電子(e_{dry})となる。ドライ電子は溶媒中を拡散し、溶媒中に浅いトラップサイトにトラップされ(τ_{trap})、溶媒和電子(e_s)を与える。この溶媒和前電子は溶媒の作るトラップサイトに存在するものの、溶媒和が完全でない。溶媒分子の再配向や、溶媒和の距離が短くなる等の要因によって、このトラップサイトがより深くなる。従って、溶媒和完了前では近赤外領域に観測される吸収帯が、溶媒和の進行に伴って可視領域へと変遷する。連続シフトを引き起こす現象の一例として、分子の回転運動が挙げられる。溶媒和過程は溶媒分子の配向を伴うため、これまで遷移モデルと同様に

解析モデルとして用いられてきた。

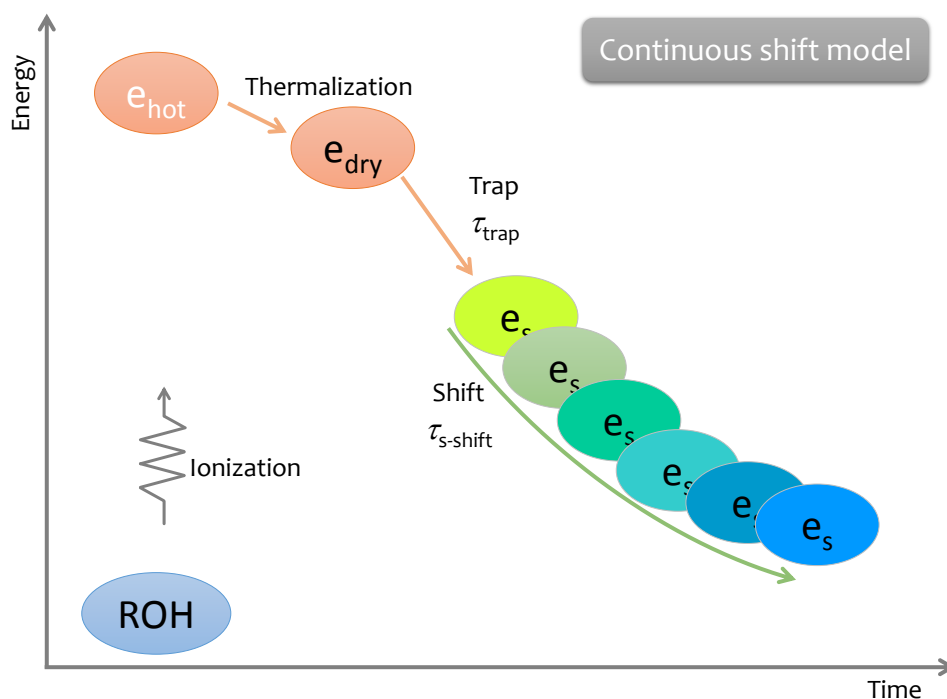


図 7-2-4 連続シフトモデルによる溶媒電子形成概略図

連続シフトモデルに特徴的なのは、明確な溶媒和前電子や溶媒和電子の区別がなく、近赤外領域に吸収帯を与える過渡種と可視領域に吸収を与える過渡種の違いは、溶媒和の配向度合いのみで説明される点である。連続シフトモデルの模式図を図 7-2-5 示す。

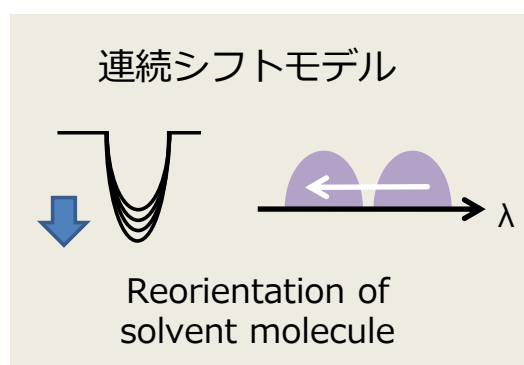


図 7-2-5 連続シフトモデルにおける過渡種の変遷

連続シフトモデルでは、ある波長(λ)における活性種の過渡吸収 $A_{cs}(\lambda, t)$ は式 7-2-4 で表される。

$$A_{cs}(\lambda, t) = \varepsilon(\lambda, t) c(t) l \quad (\text{式 7-2-4})$$

ここで、 $\varepsilon(\lambda, t)$ はある時間 t 、波長 λ におけるモル吸光係数、 $c(t)$ は活性種の濃度の時間変化、 l はサンプルの光路長である。連続シフトモデルに基づく定性的な過渡吸収の時間変化を図 7-2-6 に示す。連続シフトモデルはモデルの性質上、等吸収点は存在しない。また、溶媒和の進展はトラップサイトをより深く、かつ、先鋭化するため、スペクトル形状は先鋭化する。

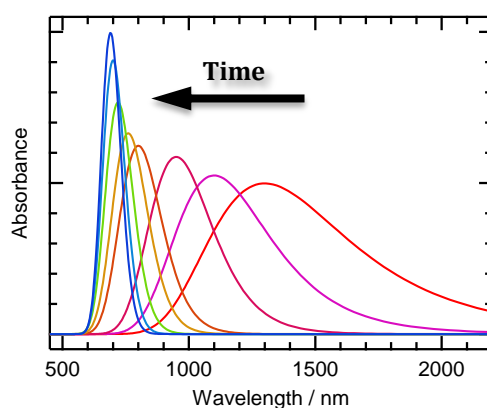


図 7-2-6 連続シフトモデルに基づく定性的な過渡吸収の時間変化
スペクトル形状としてエネルギーを横軸に取った時にガウス分布として計算した。また、ガウス分布の面積は一定とした。

7-2-3 過渡吸収スペクトルの時間変化の解析

フェムト秒パルスラジオリシスにより得られたエタノール中の過剰電子のスペクトル(図 7-1-2)は、遷移モデルで表されるダイナミクスに近い。従って、近赤外領域の吸収帯は溶媒和前電子、可視領域の吸収帯は溶媒和電子によるものと归属できる。ただし、遷移モデルから予想される特徴の 1 つである等吸収点は明確には観測されておらず、単純な遷移モデルとは考えられない。第 4 章、第 5 章、第 6 章では遷移モデルに基づいて解析を行った。しかし図 7-1-2 に示したエタノール中のフェムト秒パルスラジオリシスで得た過渡吸収スペクトルでは明らかな等吸収点がみられなかった。簡単のため、図 7-1-1 及び図 7-1-2 をまとめて図 7-2-7 として示す。図 7-2-7 から見て取れる重要な点は以下である。

- 950～820 nm 付近に等吸収点が短波長側にシフトしたようなスペクトルの時間変化が観測されている。
- 溶媒和電子の極大吸収波長は、明らかに短波長シフトしている。

- 溶媒和電子の見かけのシフトは、2～5 ps から 50 ps 程度まで、800 nm 付近から 700 nm 付近へのシフトと見て取れる。

溶媒和前電子の吸収帯の極大吸収波長の時間変化は不明確である。これは、吸収極大が明確に観測されていないためと、溶媒和前電子の寿命が短いことが原因である。従って、主として遷移モデルに基づくダイナミクスが観測されたが、少なくとも溶媒和電子については吸収極大波長のシフトが観測されており、溶媒和前電子、溶媒和電子のそれぞれについて、連続シフトを考慮したスペクトル解析が最も望ましい。ただし、連続シフトモデルを考慮した遷移モデルによるスペクトル解析は前例もなく、また、スペクトルシフトのダイナミクスがどんな関数で表されるかについても情報が乏しく、困難である。そこで、遷移モデルのみを用いて、観測された過渡吸収スペクトルのスペクトル分離することを検討した。

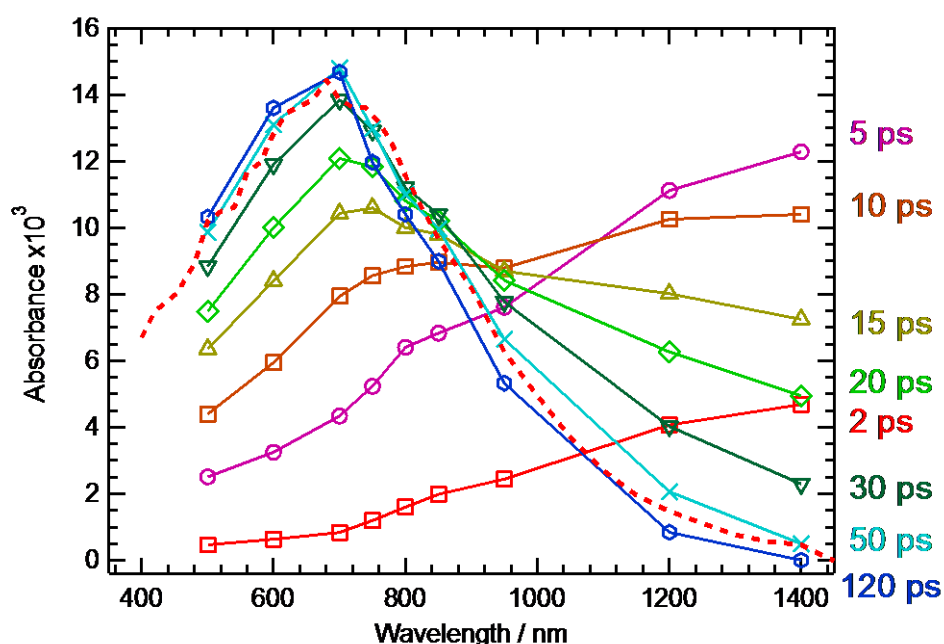


図 7-2-7 エタノール中の溶媒和前電子および溶媒和電子の過渡吸収スペクトル 2～120 ps はフェムト秒パルスラジオリシスの測定結果であり、点線はナノ秒パルスラジオリシスで得た溶媒和電子(電子線照射後 10 ns)である。点線は実測値にファクターとして 0.11 を乗算した。

過渡吸収スペクトルには、式 7-2-3 の通り、溶媒和前電子および溶媒和電子の 2 種類の過渡種による吸収が混在している。代表的な極性溶媒である水の溶媒和電子、即ち、水和電子の吸収スペクトルはエネルギーを横軸としてプロットした場合、吸収極大波長を境として、低エネルギー側はガウス型、高エネルギー側はローレンツ型のスペクトル形状となることが知られている。何故スペク

トル形状となるかは、未解決問題の 1 つである。ナノ秒パルスラジオリシスで測定したエタノール中の溶媒和電子の吸収スペクトルについて、水和電子に倣ってガウス関数とローレンツ関数を用いてフィッティングした(図 7-2-8)。エタノール中の溶媒和電子もスペクトル形状はガウス関数や、ローレンツ関数のみでは表せなかった。従って、エタノール中の溶媒和電子についても、吸収極大波長を境としたガウス関数およびローレンツ関数を用いて解析することが適切であると考えられる。

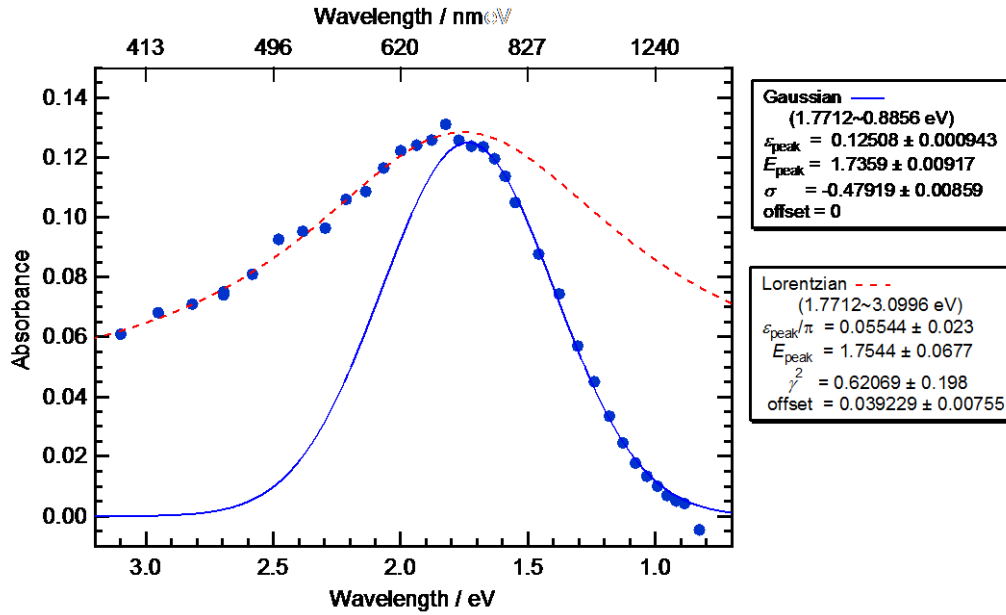


図 7-2-8 エタノール中の溶媒和前電子のガウス関数およびローレンツ関数によるフィッティング
極大吸収波長より低エネルギー側をガウス関数(フィッティング範囲: 1.7712~0.8856 eV)、高エネルギー側をローレンツ関数(フィッティング範囲: 1.7712~3.0996 eV)を用いてフィッティングを行った。ローレンツ関数のフィッティングにおいて、オフセット値をフィッティングパラメータとして与えない場合、極大吸収波長が測定値から大きく外れた。ガウス関数についてはオフセット値を零とした。フィッティングパラメータは式 7-2-5 のとおりである。

そこで、ある時間 t における吸収スペクトルをガウス関数およびローレンツ関数を用いて、溶媒和前電子および溶媒和電子の極大吸収波長の時間変化を求めた。ガウス・ローレンツ関数は以下の式 7-2-5 で表される。

$$\epsilon(\lambda) = \begin{cases} \epsilon_{\text{peak}} \exp \left\{ -\frac{(E - E_{\text{peak}})^2}{2\sigma^2} \right\} & E \leq E_{\text{peak}} \\ \epsilon_{\text{peak}} / \pi \gamma \left\{ 1 + \frac{(E - E_{\text{peak}})^2}{\gamma} \right\} & E \geq E_{\text{peak}} \end{cases} \quad (\text{式 7-2-5})$$

ここで、実験的に得られる過渡吸収の時間変化 A_{step} は式 7-2-6 で表される。

$$A_{\text{step}}(\lambda, t) = \varepsilon_p(\lambda)c_p(t)l + \varepsilon_s(\lambda)c_s(t)l \quad (\text{式 7-2-6})$$

過渡吸収スペクトルの分離は、ある時間 t における実験的に得られたスペクトルについて、式 7-2-5 を式 7-2-6 に適用し、フィッティング関数として最小二乗フィッティングにより求めた。フィッティングでは溶媒和前電子および溶媒和電子それぞれの $\sigma, g, E_{\text{peak}}, \varepsilon_{\text{peak}}c(t)l$ をフィッティングパラメータとした。スペクトル分離の例として電子線照射 10 ps 後の過渡吸収スペクトルについて解析した結果を図 7-2-9 示す。スペクトル分離で得られた各パラメータを表 7-2-1 にまとめて示す。

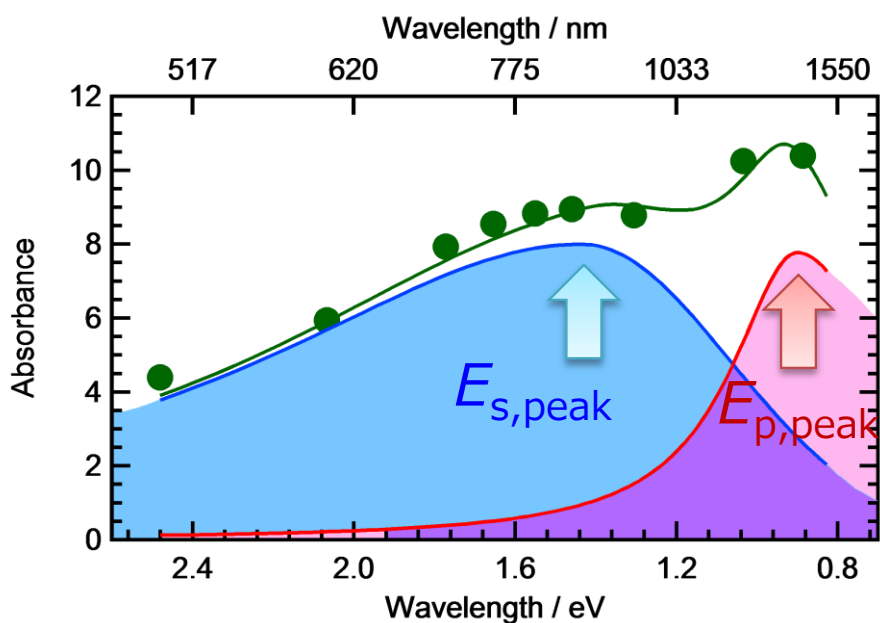


図 7-2-9 エタノールの 10ps における過渡吸収スペクトルと遷移モデルによるスペクトル分離

表 7-2-1 エタノールの溶媒和電子および溶媒和前電子の過渡吸収スペクトル形状因子の時間変化

t ps	溶媒和電子				溶媒和前電子			
	$E_{\text{peak, s}}$	σ_s	γ_s	$\varepsilon_{\text{peak, s}} C_s(t) l$	$E_{\text{peak, p}}$	σ_p	γ_p	$\varepsilon_{\text{peak, p}} C_p(t) l$
	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV
2	-	0.37	1.0	0	0.844	0.26	0.49	4.7
5	1.58	0.37	0.99	2.1	0.833	0.26	0.49	12
10	1.43	0.37	0.99	8.0	0.900	0.30	0.20	7.8
20	1.70	0.37	0.99	10	1.16	0.35	0.10	4.6
30	1.76	0.37	0.98	12	1.23	0.35	0.10	2.5
40	1.78	0.37	0.97	13	1.33	0.35	0.10	1.2
50	1.80	0.37	0.97	14	1.37	0.23	0.10	1.0
80	1.84	0.37	0.96	15	1.39	0.11	0.10	1.2
120	1.86	0.37	0.96	14.6	1.40	0.094	0.10	1.32

スペクトル分離により得られた各時間におけるパラメータには以下の特徴がある。

- 溶媒和電子のスペクトル幅(σ_s , γ_s)は、時間変化しない。
- 溶媒和電子の極大吸収波長($E_{\text{peak, s}}$)は短波長シフトする。
- 溶媒和前電子のスペクトル幅(σ_p , γ_p)の時間変化は、短波長側と長波長側で傾向が異なる。
- 溶媒和前電子の極大吸収波長($E_{\text{peak, p}}$)は短波長シフトする。

溶媒和前電子および溶媒和電子の吸収極大波長の時間変化を横軸をエネルギー(eV)として、図 7-2-10 に示す。それぞれの短波長シフトの時間変化は指数関数的であったので、式 7-2-7 をある種の近似式として用いてフィッティングを行った(図 7-2-10 実線)。

$$E_{\text{peak}}(t) = E_{\text{shift}} \{1 - \exp(-t/\tau_{\text{shift}})\} + E_0 \quad (\text{式 7-2-7})$$

ここで、 τ_{shift} は吸収帯の極大吸収波長のシフト時間を表しており、エタノール中では溶媒和前電子、溶媒和電子はそれぞれ 23.2 ± 7.1 ps, 30.1 ± 4.9 ps となった。この解析は遷移モデルに基づく立式をしており、本来スペクトルシフトを表すことはできないが、スペクトルの時間変化としてではなく、特定時間におけるスペクトルをスペクトル分離することにより、吸収帯の極大吸収波長の時間変化を導くことに成功した。

式 7-2-7 による吸収極大波長の時間変化の最良フィッティングパラメータを表 7-2-2 に示す。フィッティングパラメータの E_0 は時間 $t = 0$ での吸収極大波長を表す。また、 E_0 とシフト量を表す E_{shift} の和は、十分な時間が経過した後、つまり、溶媒和が完全に完了したときの吸収極大波長を意味する。表 7-2-2 のとおり、溶媒和電子は $E_{0,s} + E_{\text{shift},s} = 1.86 \text{ eV}$ (667 nm) と計算され、これは、ナノ秒パルスラジオリシスで測定したエタノールの溶媒和電子の過渡吸収スペクトルの極大吸収波長の 690 nm に近い値となった。従って、極大吸収波長の時間発展を指数関数として近似したが、この近似はそれほど悪くない近似であると結論できる。また、この解析の重要な結論は、溶媒和前電子は溶媒和を完了する前に、溶媒電子となっている。即ち、溶媒和電子への遷移と吸収極大波長のシフトは同時に起こっていることを意味している。

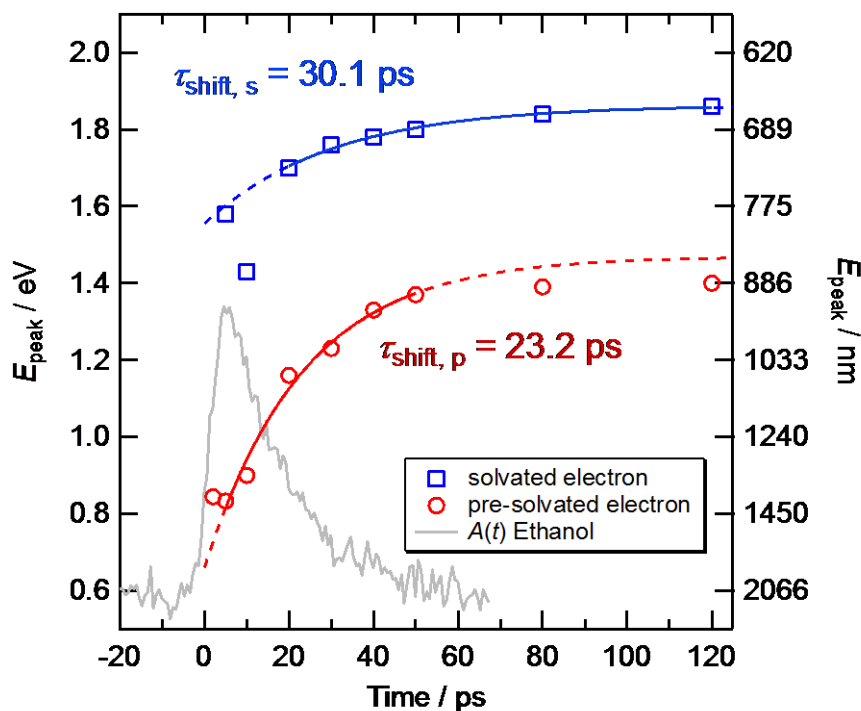


図 7-2-10 ステップワイズモデルに基づくエタノール中の溶媒和前電子および溶媒和電子の極大吸収波長の時間変化 実線部は式 7-2-7 によるフィッティングであり、点線部は外挿曲線である。添字の s、p はそれぞれ溶媒和電子、溶媒和前電子の吸収帯について解析した結果である。灰色の実線はフェムト秒パルスラジオリシスを用いて測定したエタノールの溶媒和前電子の過渡吸収の時間変化(1400 nm)である。ただし、オフセットとして 0.6、吸光度は任意単位とする。

表 7-2-1 エタノールの溶媒和電子および溶媒和前電子の極大吸収波長の時間発展 (式 7-2-7 による表現)

	$E_{\text{shift}} / \text{eV}$	$\tau_{\text{shift}} / \text{ps}$	E_0 / eV	$E_{\text{shift}} + E_0 / \text{eV}$
pre-solvated electron	0.811 ± 0.0646	23.2 ± 7.1	0.656 ± 0.064 (1890 nm)	1.47 (843 nm)
solvated electron	0.308 ± 0.0314	30.1 ± 4.9	1.555 ± 0.036 (797 nm)	1.86 (667 nm)

次に、 $\varepsilon_{\text{peak}} c(t)l$ について、その時間発展を考える。前章において求めたエタノール中の溶媒和前電子の過渡吸収の直接観測により得られたドライ電子の減衰速度定数、または、溶媒和前電子の生成速度定数(k_1)、溶媒和前電子の減衰速度定数、または、溶媒電子の生成速度定数(k_2)、および、溶媒和電子の減衰速度定数(k_3)はそれぞれ、 $1.15 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 、 $6.97 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、 $3.14 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であった(表 6-2-1)。 $\varepsilon_{\text{peak}} c(t)l$ のうち、 l はサンプル長であるため、固定値である。もし、モル吸光係数が時間に依存しないならば、 $\varepsilon_{\text{peak}} c(t)l$ 時間発展は溶媒和前電子の減衰または溶媒和電子の生成速度、即ち、 k_2 に相当するはずである。 $\varepsilon_{\text{peak, p}} c(t)l$ と $\varepsilon_{\text{peak, s}} c(t)l$ の時間発展と時間発展を指数関数でフィッティングした結果を図 7-2-11 に示す。溶媒和電子の吸収帯、及び、溶媒和前電子の吸収帯の速度定数はそれぞれ $7.46(\pm 1.02) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ および $4.31(\pm 0.42) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であった。ここで、 $k_2 = 6.97(\pm 0.1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であったので、溶媒和前電子については誤差の範囲内で一致した。一方、溶媒和電子の吸収帯については、解析上の誤差の観点からは有意に遅くなった。つまり、溶媒和前電子のモル吸光係数は時間変化しない、一方で、溶媒和電子のモル吸光係数は相対的に溶媒和前電子に比べ、小さいか、または、時間的に小さくなる(例えば指数関数的に小さくなる時間発展)ことを示唆している。

本解析で得られたスペクトルの時間発展についてまとめる。

- 溶媒和前電子から溶媒和電子への遷移は、溶媒和の進行と同時に起こる。
- 溶媒和電子のスペクトル幅(σ_s , η_s)は、時間変化しない。
- 溶媒和電子の極大吸収波長($E_{\text{peak, s}}$)は短波長シフトする。
- 溶媒和電子の極大吸収波長におけるモル吸光係数は溶媒和前電子に比べ小さいか時間変化して小さくなる。
- 溶媒和前電子の極大吸収波長($E_{\text{peak, p}}$)は短波長シフトする。
- 溶媒和前電子の極大吸収波長におけるモル吸光係数はほぼ時間変化しない。
- 溶媒和前電子のスペクトル幅(σ_p , η_p)の時間変化は、短波長側と長波長側で傾向が異なる。
- 溶媒和による安定化の度合いは溶媒和前電子のほうが大きい。

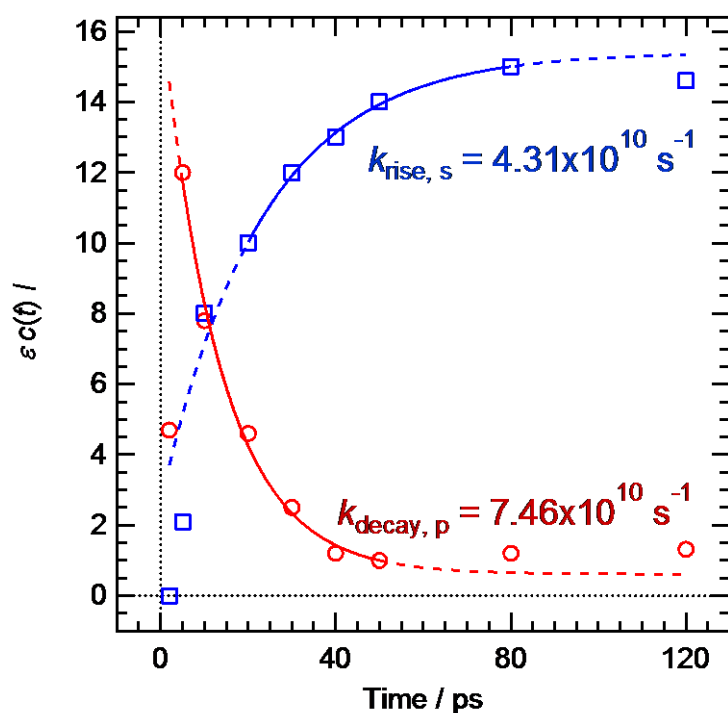


図 7-2-11 ステップワイズモデルに基づくエタノール中の溶媒和前電子および溶媒和電子の $\varepsilon_{\text{peak}, p} c(t) / \varepsilon_{\text{peak}, p} c(0)$ 時間変化 実線は指数関数によるフィッティングであり、破線は外挿曲線である。添字の s, p はそれぞれ溶媒和電子、溶媒和前電子の吸収帯について解析した結果である。点線は縦軸、横軸の零を表す。

7-2-4 連続シフトモデルを考慮した遷移モデル

遷移モデルに基づいた解析では、赤外領域と可視領域に 2 つの吸収帯が存在することを示した。赤外領域の吸収帯は溶媒和電子の p-like state と呼ばれる電子励起状態による吸収、可視領域の吸収帯は s-like state と呼ばれる基底状態による吸収と帰属できた。第 4 章および第 5 章で議論した溶媒和前電子は p-like state に相当する。さらに遷移モデルに基づいた解析からは、それぞれの吸収帯は時間経過に伴って連続的に短波長側へシフトすることも明らかにした。これらの考察から、溶媒和前電子から溶媒和電子へ至る過程には、遷移モデルのみでなく、それぞれの吸収帯が短波長側へシフトする連続シフトモデルを考慮する必要があることが分かった。連続シフトを考慮した遷移モデルの概略図を図 7-2-12 に示す。このモデルでは、ドライ電子から生成した溶媒和前電子および溶媒和電子は溶媒和が完了していない。また、溶媒和前電子から生成した溶媒和電子も溶媒和が完了しているとは限らない。エタノール中の過剰電子のスペクトルの時間変化(図 7-2-10)および過渡吸収スペクトル形状因子の時間変化(表 7-2-1)から、溶媒和前電子、溶媒和電子ともに吸

収極大波長が時間変化し、短波長シフトしていることが明らかであるため、この描像は適切である。

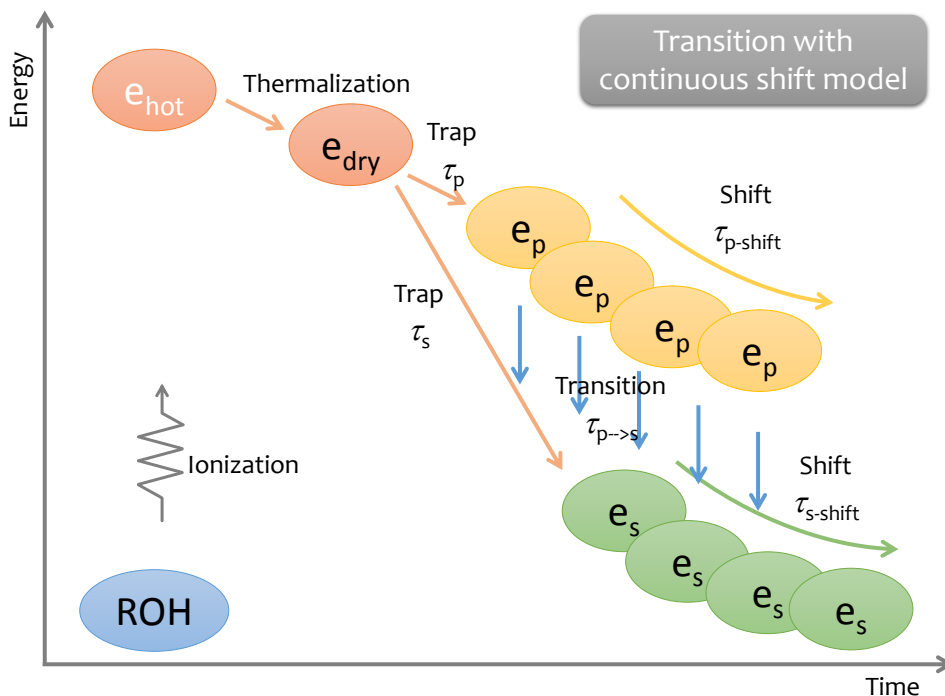
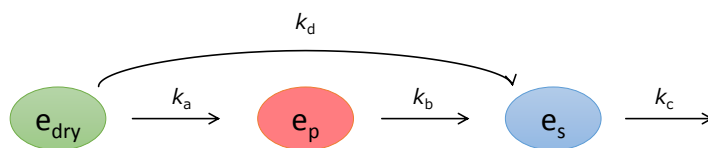


図 7-2-12 極大吸収波長の連続シフトを考慮した遷移モデルによる溶媒電子形成概略図

連続シフトモデルを考慮した遷移モデルでは、溶媒和電子および溶媒和前電子の濃度の時間変化は遷移モデルに従う。簡略化した反応スキームは以下となる。



ドライ電子、溶媒和前電子、溶媒和電子の溶媒和ダイナミクスについて、上のスキームに基づいたそれぞれの電子の濃度の時間発展は以下の微分方程式で表される。

$$\frac{d[\text{e}_{\text{dry}}]}{dt} = -k_a[\text{e}_{\text{dry}}] - k_d[\text{e}_{\text{dry}}] \quad (\text{式 7-2-8})$$

$$\frac{d[\text{e}_p]}{dt} = k_a[\text{e}_{\text{dry}}] - k_b[\text{e}_p] \quad (\text{式 7-2-9})$$

$$\frac{d[e_s]}{dt} = k_d[e_{dry}] + k_b[e_p] - k_c[e_s] \quad (\text{式 7-2-10})$$

これにより得られるドライ電子、溶媒和前電子、溶媒和電子の濃度の時間変化 $c_{dry}(t)$ 、 $c_{pre}(t)$ 、 $c_{sol}(t)$ は次式で表される。

$$c_{dry}(t) = c_0 \exp\{-(k_a + k_d)t\} \quad (\text{式 7-2-11})$$

$$c_{pre}(t) = \frac{k_a}{k_b - (k_a + k_d)} c_0 \{\exp\{-(k_a + k_d)t\} - \exp(-k_b t)\} \quad (\text{式 7-2-12})$$

$$c_{sol}(t) = \frac{k_d}{k_c - (k_a + k_d)} c_0 \{\exp\{-(k_a + k_d)t\} - \exp(-k_c t)\} \\ + \frac{k_a k_b}{k_b - k_a} \left\{ \frac{\exp(-k_a t)}{k_c - k_a} - \frac{\exp(-k_b t)}{k_c - k_b} - \left(\frac{1}{k_c - k_a} - \frac{1}{k_c - k_b} \right) \exp(-k_c t) \right\} \quad (\text{式 7-2-13})$$

ここで、 c_0 はドライ電子の初期収量である。

一方、溶媒和電子および溶媒和前電子の極大吸収波長は図 7-2-10 に示す通り、時間変化を伴うので、ある波長におけるモル吸光係数は、時間変化することになる。溶媒和電子および溶媒和前電子のモル吸光係数の時間変化 $\varepsilon_i(\lambda, t)$ は、波長 λ をエネルギー E と表記すれば、モル吸光係数の時間変化はガウスおよびローレンツ関数を用いて次式で表される。

$$\varepsilon_i(E, t) = \begin{cases} \varepsilon_{i, \max} \exp\left\{-\frac{(E - E_{i, peak}(t))^2}{2\sigma^2}\right\} & E \leq E_{i, peak}(t) \\ \varepsilon_{i, \max} / \pi \gamma \left\{1 + \frac{(E - E_{i, peak}(t))^2}{\gamma^2}\right\} & E \geq E_{i, peak}(t) \end{cases} \quad (\text{式 7-2-14})$$

$$E_{i, peak}(t) = E_{i, shift} \{1 - \exp(-t/\tau_{i, shift})\} + E_0 \quad (\text{式 7-2-15})$$

ここで、 i は、溶媒和前電子と溶媒和電子に対する添字であり、 $i = p$ または s である。

以上により得られる濃度の時間変化およびモル吸光係数の時間変化を用いて、過渡吸収は次式で表される。ただし、ドライ電子は観測波長領域において観測されていないものとして取り扱っている。

$$A(E,t) = \varepsilon_{pre}(E,t)c_{pre}(t)l + \varepsilon_{sol}(E,t)c_{sol}(t)l \quad (\text{式 7-2-16})$$

以上により、式 7-2-11 から式 7-2-16 を用い、過渡吸収スペクトルの時間変化を極大吸収波長の連続シフトを考慮した遷移モデルに基づいて計算することができる。これらの理論式で得られた各波長における過渡吸収の時間変化に測定における装置関数を畳み込み、測定で得られた過渡吸収スペクトルの時間変化をシミュレートした。図 7-2-13 にシミュレーション結果を示す。

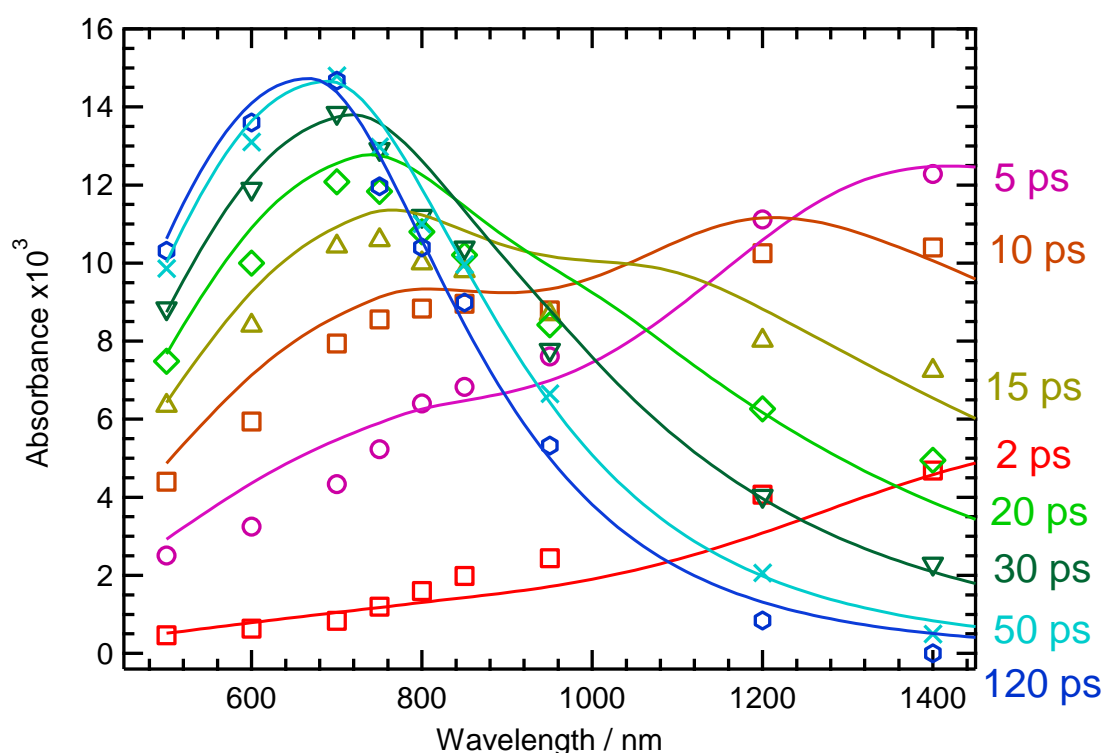


図 7-2-13 フェムト秒パルスラジオリシスにより測定したエタノール中の溶媒和電子と溶媒和前電子の過渡吸収スペクトルと極大吸収波長の連続シフトを考慮した遷移モデルによる過渡吸収スペクトルの時間変化のシミュレーション結果 プロットは実際の測定結果であり、実線はシミュレーション結果である。シミュレーションには表 7-2-4 および表 7-2-5 に示すパラメータを用いた。

表 7-2-4 エタノール中のドライ電子(k_1)、溶媒和前電子(k_2)の減衰速度定数、直接溶媒和電子が形成される割合(r)、溶媒和前電子(ϵ_p)と溶媒和電子のモル吸光係数(ϵ_s)の比(ϵ_p/ϵ_s)

k_1	k_2	r	ϵ_p/ϵ_s
s^{-1}	s^{-1}		
3.0×10^{11}	3.0×10^{11}	0.015	1.13

表 7-2-5 エタノール中の溶媒和電子及び溶媒和前電子の吸収特性

Parameters	Solvated electron	Pre-solvated electron
E_0	1.5556 eV (797 nm)	0.656 eV (1890 nm)
$E_{\text{shift}} + E_0$	1.859 (667 nm)	1.471 (843 nm)
σ / eV	0.37	0.3
γ / eV	1	0.3

図 7-2-13 のとおり、大体ではあるが、エタノール中の溶媒和電子および溶媒和前電子の過渡吸収スペクトルの時間発展をシミュレートすることができた。シミュレーションに用いたパラメータは、遷移モデルに基づいて行ったスペクトル分離で得られた値を参考にしたが、ほぼよい一致を示した。また、ドライ電子から溶媒和電子を直接生成する過程の溶媒和電子全体の生成量に対する寄与は2%程度と小さかった。溶媒和電子の吸収帯の幅(σ, γ)は、先の解析で得られた値をそのまま用いてもよいシミュレーション結果を与えた。従って、極大吸収波長の時間発展を考慮した遷移モデルによるシミュレーション結果は、遷移モデルに基づいた解析結果が正しいことを示した。これは、遷移モデルに基づいたスペクトル解析であっても、ある時間におけるスペクトルについて、溶媒和前電子と溶媒和電子の吸収極大波長を、その時間での吸収波長として求めることで、極大吸収波長の時間発展を取り入れていたためである。

7-3 エタノール中の電子の溶媒和過程

エタノール中の溶媒和過程における極大吸収波長の連続シフト時間 τ_{shift} は溶媒前電子、溶媒和電子について、それぞれ、 23.2 ± 7.1 ps, 30.1 ± 4.9 とわかった。また、溶媒和前電子の吸収帯の幅($\sigma + \gamma = 1.37$ eV)は溶媒和前電子の吸収帯の幅($\sigma + \gamma = 0.6$ eV)よりも広い、という解析結果になった。溶媒和前電子を溶媒和電子の励起状態としてとらえた場合、通常は励起状態の方が吸収帯の

幅が大きいのが普通である。しかし、第 5 章で議論したように、溶媒和前電子と溶媒和電子の違いは、溶媒和する溶媒電子の数に起因すると考えると、溶媒和前電子の吸収帯の幅が溶媒和電子よりも小さいことは、この描像と矛盾しない。また、構造の状態密度または場合の数を考えた場合、溶媒分子の数が大きい方が、大きくなることは大いにありうる。解析で得られた理論上の溶媒和による安定化の度合い(E_{shift})は溶媒和前電子、および、溶媒和電子について、それぞれ 0.811 ± 0.0646 eV、 0.308 ± 0.0314 eV であった。従って、溶媒和前電子は生成した後、比較的急激に安定化($\tau_{\text{shift}, p} = 23.2 \pm 7.1$ ps)する。他方、溶媒和電子は、安定化できる度合いも速度($\tau_{\text{shift}, s} = 30.1 \pm 4.9$ ps)も小さいが、これは、溶媒和電子のほうが構造的に混み合っており、また、溶媒前電子の状態である程度の安定化構造へと既に安定化されているためであると考えられる。仮に、過剰電子が空隙に存在する、つまり、特定の原子上に局在化していない、とするならば、過剰電子のつくる電場の中心(または、電荷の密度最大点)に対し、溶媒のアルコール分子の OH 基が近づくことで構造が安定化すると想像できる。従って、溶媒和前電子の状態で、既に OH 基は過剰電子の電場中心に近づいており、遷移により、溶媒和電子となっても逆戻りすることはないと考えれば、溶媒和電子の方が安定化の度合い(E_{shift})が小さくなるのは適切である。

第8章 溶媒和電子生成モデル

第8章では、第5章から行ってきた考察を基に、溶媒和電子生成モデルを構築する。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、1つ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。以上のプロセスによって成り立つ溶媒和電子生成モデルを示す。

8-1 ドライ電子の消滅過程と溶媒和前電子の生成過程

ドライ電子を溶媒和前電子の前駆体とした場合、4種の直鎖アルコールの溶媒和前電子の直接観測と溶媒和前電子の生成、減衰過程の解析結果から(第5章)は、ドライ電子は溶媒の作る水素結合ネットワーク末端の水素結合をしていない OH 基がトラップサイトとして作用し、溶媒和前電子を形成することが明らかとなった(図8-1)。この OH 基は水素結合ネットワークの「欠陥(defect)」として考えることができ、氷中の電子のトラップサイトとして知られる、水の結晶格子中の欠陥をの類似性を示唆している。また、電子捕捉剤を用いた電子捕捉実験(第6章)から、ドライ電子は $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ を超える、溶媒和前電子($1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)や溶媒和電子($9.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)に比べて非常に大きな拡散定数を有していることを明らかにした。水素結合ネットワークの欠陥自体にも寿命があることを考慮すると、ドライ電子の拡散速度定数の大きさは、この欠陥が修復された時に、ドライ電子は一時的にトラップから開放され、媒質中を拡散するためであると説明できる。

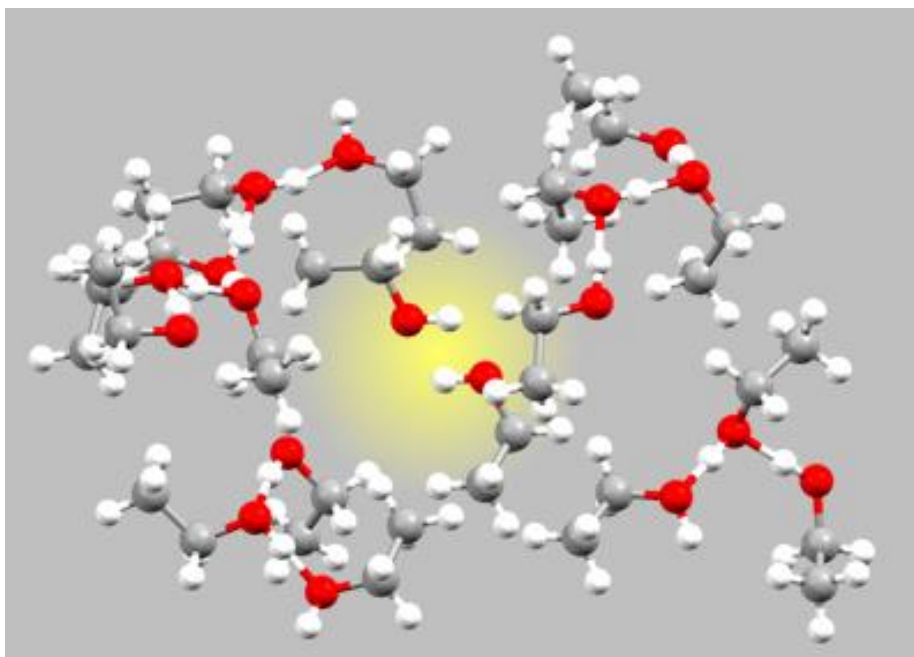


図 8-1 ドライ電子のトラップサイト 水素結合ネットワーク中のネットワークの切れ目、水素結合していない OH 基がトラップサイトとして作用する。図中、黄色部分に電子が局在すると考えられる。

8-2 溶媒和前電子の消滅過程と溶媒和電子の生成過程

溶媒和前電子は溶媒和電子の前駆体であることが過渡吸収スペクトルの時間変化(第 7 章)から明らかとなった。溶媒和前電子の減衰過程、または、溶媒和電子の生成過程は溶媒分子 1 つの再配向時間と良い相関が示された(第 5 章)。従って、溶媒和電子生成直前の溶媒和前電子の構造は、溶媒分子 1 つが配向すれば、溶媒和電子を与える、という構造と考えられる。溶媒和電子の構造自体は明確ではないものの、溶媒分子 4 つが配向した構造と考えられている。従って、溶媒和前電子の構造は図8-2のような、水素結合ネットワーク中に存在するトラップサイトへのトラップと考えることができる。溶媒和前電子のトラップサイトのアナロジーとして、もし、水素結合ネットワーク中の OH 基の水素が 4 つ偏在した状況があれば、ドライ電子から直接溶媒和電子を形成する可能性を示唆している。エタノール中の過剰電子の過渡吸収スペクトルの時間変化は電子線照射後 2 ps 程度で既に溶媒和電子と帰属できる吸収帯が観測されており、ドライ電子から溶媒和電子の直接生成を支持している。

スペクトルの時間変化から遷移状態モデルを主とする溶媒和電子生成過程を考えてよい。ただし、溶媒和電子の吸収極大波長の短波長シフトは明確であり、溶媒和電子が生成した後に、さらに、溶媒和が進行することが明らかとなった(第 7 章)。遷移モデルに基づくスペクトルの時間変化の解析により、溶媒和電子だけでなく、溶媒和前電子の極大吸収波長も短波長シフトすることが明らか

となった。従って、溶媒和前電子と溶媒和電子は、遷移による溶媒和電子の生成と同時に、それぞれの状態で溶媒和が進行していることが明らかとなった。

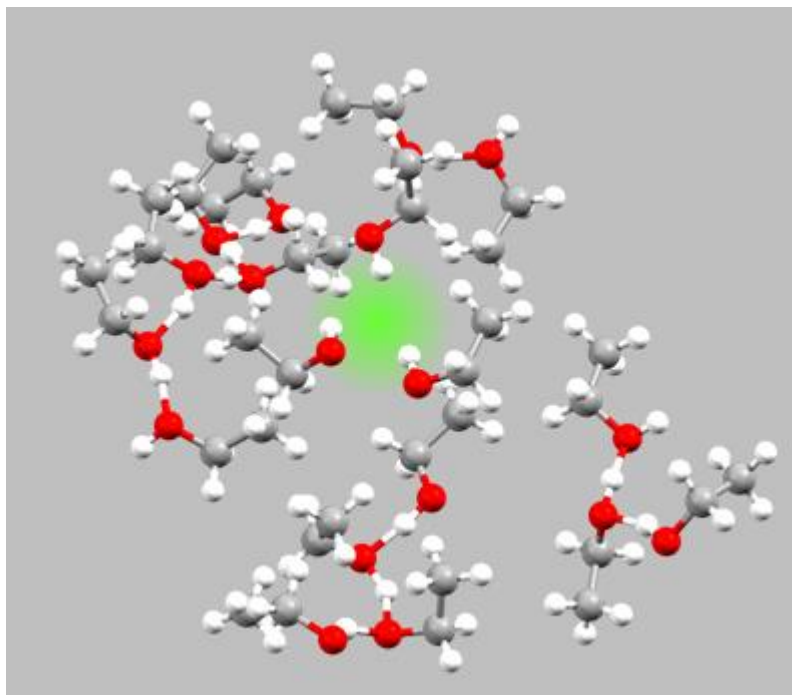


図 8-2 溶媒和前電子のトラップサイト 水素結合ネットワーク中の OH 基の水素が 3 つ偏在した部分に電子はトラップされるものと考えられる。この状態から、もう 1 つの溶媒が溶媒和することで、4 配位の溶媒和電子が形成される。

8-3 溶媒和電子生成モデル

8-1 および 8-2 の考察から導いた、溶媒和過程のモデル図を図 8-3-1 に示す。図中の時定数は、本研究でエタノールについて、溶媒和前電子をフェムト秒パルスラジオリシス法により直接観測し、溶媒和前電子のダイナミクスを解析し、エタノール中の過剰電子の過渡吸収スペクトルの時間変化を解析して得た時定数である。

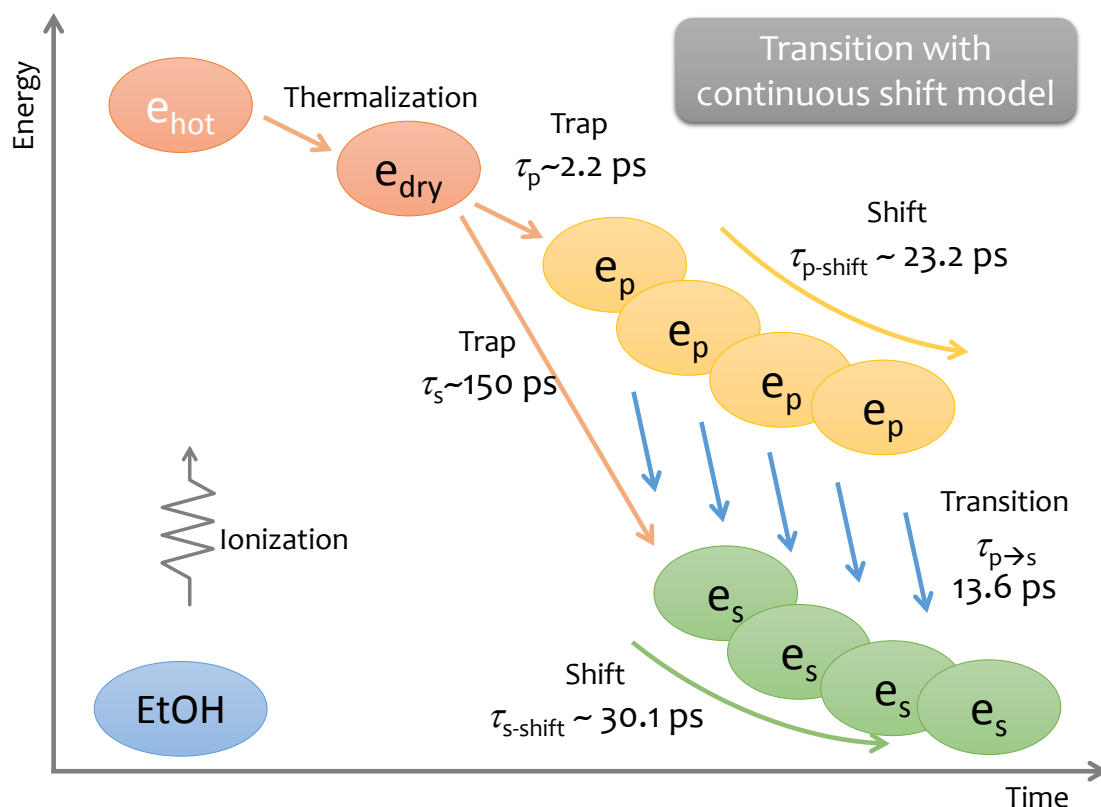


図 8-3-1 エタノール中の溶媒和電子生成過程

図 8-3-1 の縦軸はエネルギーを表しており、横軸は時間経過を表している。放射線によって生成する電子は、熱化によって運動エネルギーを失った後、ドライ電子として拡散し、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へと至る。室屋らは溶媒和電子の生成過程において、ドライ電子から直接溶媒和電子が生成する経路を示唆³³した。本研究ではエタノール中の過剰電子の過渡吸収スペクトルの時間変化に対するドライ電子からの溶媒和電子の直接形成の寄与を検討し、溶媒和前電子からの寄与に比べて小さいことがわかった。溶媒和前電子は電子励起状態から基底状態へと遷移することで溶媒和電子へと至る。その遷移過程において、溶媒和前電子の周辺にある 1 つの分子が水素結合を切断し、配向する過程と時定数を共有することが分かった。従って、溶媒和前電子から溶媒和電子への遷移過程は 1 つの溶媒分子の再配向過程と捉えることができる。

第9章 まとめ

本論文では、従来のパルスラジオリシスの時間分解能では測定困難であった放射線化学初期過程の中心的研究課題の一つの溶媒和電子の生成過程の解明を行った。

100 フェムト秒の電子パルスの生成に 2006 年に成功して以来、水和電子等の観測が試みられてきたが、溶媒和過程の詳細を調べるためには、フェムト秒パルスラジオリシスの性能向上が必要であった。そのために、OPA の導入による赤外領域の高感度過渡光吸収測定システムの開発を行った。それにより、フェムト秒パルスラジオリシスにより、アルコール中で溶媒和電子の前駆体である溶媒和前電子を初めて捕らえることに成功した。さらに、システム全体の安定化を図ることにより、可視から赤外にわたる広範囲の波長領域で過渡吸収スペクトル測定にも成功し、溶媒和前電子の吸収帯が赤外領域に存在することを、室温のラジオリシスで初めて示した。

フェムト秒パルスラジオリシス法により、室温におけるアルコール中の溶媒和前電子の生成時間および溶媒前和電子の減衰時間(すなわち溶媒和前電子の生成時間)を初めて決定した。これらの生成時間はピコ秒のオーダーであり、アルコールの誘電率に依存し、メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノールの順に、大きな値を示した。そして溶媒和電子の生成を決める因子が誘電緩和時間であることが見出された。

また、エタノールの吸収スペクトルの解析から、従来から議論になっていた生成過程のモデルに関して新しい知見が得られた。従来の生成モデルには、ステップワイズモデルとシフトモデルの 2 つが示されてきた。ステップワイズモデルでは、溶媒和前電子を励起状態(p-like)、また、溶媒和電子を基底状態(S-like)と考え、その間の遷移が溶媒和電子の形成をもたらす。一方、シフトモデルでは、溶媒前電子の溶媒分子の配向が安定化することにより、溶媒和電子が生成する。本研究では、スペクトルの解析から、赤外の溶媒和前電子および紫外の溶媒和電子の吸収帯が存在し、かつ、いずれの吸収帯も時間の経過に伴い、ブルーシフトすることが見出された。

本研究では、溶媒和前電子の前駆体として熱化電子(ドライ電子)を仮定し、溶媒和モデルの構築を行った。まず、イオン化で生成された電子は、自身のエネルギーを失う熱化の後、ドライ電子として拡散する。そのドライ電子は、拡散中に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が生成する。その後、溶媒和前電子の周囲に存在する1個の溶媒分子が水素結合を切断して配向することで溶媒和電子が生成される。さらに同時に周囲の溶媒分子が配向していくことで、過渡吸収スペクトルが短波長側へ連続的にシフトする。すなわち、溶媒和前電子はドライ電子のトラップ過程により生成し、また、溶媒和電子は配向を伴う遷移により生成することが明らかとなった。

さらに、溶媒和過程におけるドライ電子、溶媒和前電子および溶媒和電子の反応性を明らかにするため、電子捕捉剤を添加した系を用いて、溶媒和前電子の収量の捕捉剤濃度依存性の測定を行った。ドライ電子および溶媒和前電子と電子捕捉剤の反応速度定数は、溶媒和電子に比べ大きな値を示した。特に、ドライ電子は溶媒和電子に比べ、一桁以上大きい値となった。この反応速度の違いは移動度(すなわち拡散係数)の違いと説明される。ドライ電子が、溶媒分子の配向を全く持たない状態であること、また、溶媒和前電子も配向が終了していない状態を想定した溶媒和過程のモデルからも示唆される。放射線照射後、フェムト秒という短い時間領域において非常に反応性の高いドライ電子や溶媒和前電子が存在することは、放射線化学や放射線生物学の分野ではこれまでほとんど考慮されてきておらず、これまでの放射線化学初期過程を再考する必要があることを示唆しており、本研究結果は溶媒和電子の前駆体について新たな知見をもたらした。

参考文献

1. 日本放射線化学会 放射線化学のすすめ; 学会出版センター, **2006**
2. Wishart, J. F.; Rao, B. S. M.; Recent Trends in Radiation Chemistry; World Scientific: NJ, 2009.
3. Onsager, L. Initial Recombination of Ions. *Phys. Rev.* **1938**, 54, 554–557.
4. Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. Eds. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification; Wiley: NY, **1986**.
5. Kumar, A.; Walker, J. A.; Bartels, D. M.; Sevilla, M. D. A Simple ab Initio Model for the Hydrated Electron That Matches Experiment, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 9148–9159.
6. Hart, E. J.; Boag, J. W. Absorption Spectrum of Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4090–4095.
7. Ferradini, C.; Jay-Gerin, J.-P. Electron Solvation in Polar Liquids. In Excess Electrons in Dielectric Media; Ferradini, C.; Jay-Gerin, J.-P. CRC Press: Boca Raton, FL, **1991**; pp 259–286.
8. Horio, T.; Shen, H.; Adachi, S.; Suzuki, T. Photoelectron Spectra of Solvated Electrons in Bulk Water, Methanol, and Ethanol. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 535, 12–16.
9. Schwartz, H. A. Free Radical Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 101–105.
10. Bronskill, M. J.; Taylor, W. B., Wolff, R. K.; Hunt, J. W. Design and Performance of A Pulse Radiolysis System Capable of Picosecond Time Resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, 41, 333–340.
11. Narayana, M.; Kevan, L. Geometrical Structure of Solvated Electrons in Ethanol Glass Determined from Electron–Spin Echo Modulation Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1618–1622.
12. Lam, K. Y.; Hunt, J. W. Picosecond Pulse Radiolysis 6. Fast Electron Reactions in Concentrated Solutions of Scavengers in Water and Alcohols. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1975**, 7, 317–338.
13. Baxendale, J. H.; Wardman, P. Direct Observation of Solvation of Electron in Liquid Alcohols by Pulse Radiolysis. *Nature* **1971**, 230, 449–450.
14. Chase, W. J.; Hunt, J. W. Solvation Time of Electron in Polar Liquids – Water and Alcohols. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2835–2845.

15. Kenney-Wallace, G. A.; Jonah, C. D. Picosecond Molecular Relaxations during Electron Solvation in Liquid Alcohol and Alcohol Alkane Solutions. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 39, 596–600.
16. Migus, A.; Gauduel, Y.; Martin, J. L.; Antonetti, A. Excess Electrons in Liquid Water – 1st Evidence of a Prehydrated State with fs Lifetime. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1559–1562.
17. Wang, Y.; Crawford, M. K.; McAuliffe, M. J.; Eisinger, K. B. Picosecond Laser Studies of Electron Solvation in Alcohols. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74, 160–165.
18. Hirata, Y.; Mataga, N. Solvation Dynamics of Electron Ejected by Photoionization of para-Phenylenediamine in Several Alcohols: Temperature Effect Studied by Picosecond Transient Absorption-measurements. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9067–9071.
19. Pepin, C.; Goulet, T.; Houde, D.; Jaygerin, J. P. fs Kinetic Measurements of Excess Electrons in Methanol – Substantiation for a Hybrid Solvation Mechanism. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7009–7013.
20. Walhout, P. K.; Alfano, J. C.; Kimura, Y.; Silva, C.; Reid, P. J.; Barbara, P. F. Direct Pump-probe Spectroscopy of the Near-IR Band of the Solvated Electron in Alcohols. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 135–140.
21. Shi, X. L.; Long, F. H.; Eisinger, K. B. Electron Solvation in Neat Alcohols. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6917–6922.
22. Scheidt, T.; Laenen, R. Ionization of Methanol: Monitoring the Trapping of Electrons on the fs Time Scale. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 371, 445–450.
23. Lampre, I.; Pernot, P.; Bonin, J.; Mostafavi, M. Comparison of Solvation Dynamics of Electrons in Four Polyols. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77, 1183–1189.
24. Turi, L.; Holpar, P.; Keszei, E. Alternative Mechanisms for Solvation Dynamics of Laser induced Electrons in Methanol. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5469–5476.
25. Turi, L.; Mosyak, A.; Rossy, P. J. Equilibrium Structure, Fluctuations, and Spectroscopy of a Solvated Electron in Methanol. *J. Phys. Chem.* **1970**, 131, 1970–1980.
26. Bratos, S.; Leicknam, J.-Cl.; Borgis, D.; Staib, A. Subpicosecond Pump-probe Absorption of the Hydrated Electron: Nonlinear Response Theory and Computer Simulation. *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 7217–7227.

27. Barthel, E. R.; Martini, I. B.; Keszei, E.; Schwartz, B. Solvent Effects on the Ultrafast Dynamics and Spectroscopy of the Charge-transfer-to-solvent Reaction of Sodide. *J. Phys. Chem.* **2003**, 118, 5926–5931.
28. Kai, T.; Yokoya, A.; Ukai, M.; Fujii, K.; Watanabe, R. Thermal Equilibrium and Prehydration Processes of Electrons Injected into Liquid Water Calculated by Dynamic Monte Carlo Method. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, 115, 1–5.
29. Alizadeh, E.; Sanche, L. Precursors of Solvated Electron in Biological Physics and Chemistry. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5578–5602.
30. Crowell, R. A.; Bartels, D. M.; Multiphoton Ionization of Liquid Water with 3.0–5.0 eV Photons. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17940–17949.
31. Muroya, Y.; Meesungnoen, J.; Jay-Gerin, J.-P.; Filali-Mouhim, A.; Goulet, T.; Katsumura, Y.; Mankhetkorn, S. Radiolysis of Liquid Water: An Attempt to Reconcile Monte-Carlo Calculations with New Experimental Hydrated Electron Yield Data at Early Times. *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1367–1374. Kozawa, T.; Mizutani, Y.; Yokokawa, K.; Okuda, S.; Yoshida, Y.; Tagawa, S. Measurement of Far-infrared Subpicosecond Coherent Radiation for Pulse Radiolysis. *Nucl. Instrum. Meth. A* **1999**, 429, 471–475.
32. Muroya, Y.; Lin, M.; Han, Z.; Kumagai, Y.; Sakumi, A.; Ueda, T.; Katsumura, Y. Ultrafast Pulse Radiolysis: a Review of the Recent System Progress and Its Application to Study on Initial Yields and Solvation Processes of Solvated Electrons in Various Kinds of Alcohols. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, 77, 1176–1182.
33. Nagai, H.; Kawaguchi, M.; Sakaue, K.; Komiya, K.; Nomoto, T.; Kamiya, Y.; Hama, Y.; Washio, M.; Ushida, K.; Kashiwagi, S.; Kuroda, R. Improvements in Time Resolution and Signal-to-noise Ratio in a Compact Pico-second Pulse Radiolysis System. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2007**, 265, 82–86.
34. Wishart, J. F. The LEAF Picosecond Pulse Radiolysis Facility at Brookhaven National Laboratory. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 4359–4366.
35. Marignier, J.-L.; De Waele, V.; Monard, H.; Goberd, F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; Mostafavi, M.; Belloni, J. Time-resolved Spectroscopy at the Picosecond Laser-triggered Electron Accelerator ELYSE. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75, 1024–1033. Yang, J.; Kondoh, T.; Kan, K.; Yoshida, Y. Ultrafast Pulse Radiolysis. *Nucl. Instrum. Meth. A* **2011**, 629, 6–10.

36. Yang, J.; Kondoh, T.; Norizawa, K.; Yoshida, Y.; Tagawa, S. Breaking Time-resolution Limits in Pulse Radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, 78, 1164–1168.
37. Yang, J.; Kondoh, T.; Kozawa, T.; Yoshida, Y.; Tagawa, S. Pulse Radiolysis Based on a fs Electron Beam and a fs Laser Light with Double-pulse Injection Technique. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75, 1034–1040.
38. Yang, J.; Kondoh, T.; Kan, K.; Kozawa, T.; Yoshida, Y.; Tagawa, S. fs Single Electron Bunch Generation by Rotating Longitudinal Bunch Phase Space in Magnetic Field. *Nucl. Instrum. Meth. A* **2006**, 556, 52–56.
39. Kan, K.; Yang, J.; Kondoh, T.; Norizawa, K.; Yoshida, Y. Effects of Emittance and SpaceCharge in fs Bunch Compression. *Nucl. Instrum. Meth. A* **2008**, 597, 126–131.
40. Buxton, G. V. Nanosecond Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions Containing Proton and Hydroxyl Radical Scavengers. *Proc. R. Lond. A* **1972**, 328, 9–21.
41. Rauf, M. A.; Stewart, G. H.; Farhataziz Viscosities and Densities of Binary Mixtures of 1–Alkanols from 15 to 55 °C. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, 28, 324–328.
42. Baxendale, J.H.; Wardman, P. Electrons in Liquid Alcohols at Low-Temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, 69, 584–594.
43. Lin, K.; Hu, N. Y.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Luo, Y. Reorientation Dynamics in Liquid Alcohols from Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 82–88.
44. Barthel, J.; Bachhuber, K.; Buchner, R.; Hetzenauer, H. Dielectric Spectra of Some Common Solvents in the Microwave Region – Water and Lower Alcohols. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 369–373.
45. Kaatze, U.; Schafer, M.; Pottel, R. The Complex Dielectric Spectrum of Aqueous Methanol and Isopropanol Solutions. *Z. Phys. Chem. Neue. Fol.* **1989**, 165, 103–117.
46. Kindt, J. T.; Schmittenmaer, C. A. Far-infrared Dielectric Properties of Polar Liquids Probed by Femtosecond Terahertz Pulse Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10373–10379.
47. Sato, T.; Buchner, R. Dielectric Relaxation Processes in Ethanol/Water Mixtures. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5007–5015.
48. Petong, P.; Pottel, R.; Kaatze, U. Dielectric Relaxation of H-bonded Liquids. Mixtures of Ethanol and n-Hexanol at Different Compositions and Temperatures. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6114–6121.

49. Garg, S. K.; Smyth, C. P. Microwave Absorption and Molecular Structure in Liquids 62. The Three Dielectric Dispersion Regions of Normal Primary Alcohols. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1294–1301.
50. Watson, E. J.; Roy, S. Selected Specific Rates of Reactions of the Solvated Electron in Alcohols. *National Standard Reference System* **1972**, 1–13.
51. Freeman, G. R. Radiation Chemistry of Ethanol: A Review of Data on Yields, Reaction Rate Parameters, and Spectral Properties of Transients. *National Standard Reference Data System* **1974**. Razen, D.; Hamill, W. H. Electron Scavenging in Ethanol and in Water. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1625–1630.
52. Jonah, C. D.; Miller, J. R.; Matheson, M. S. The Reaction of the Precursor of the Hydrated Electron with Electron Scavengers. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1618–1622.
53. Hunt, J. W. Early Events in Radiation Chemistry. In *Advances in Radiation Chemistry*. 5, M. Burton, M.; Magee, J. L. Wiley: New York, N.Y., **1976**; pp 185.
54. Akhtar, S. M. S.; Freeman, G. R. γ Radiolysis of Liquid Ethanol. Yields of Hydrogen and Free Ions. Solvated Electron Rate Constant. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2756–2762.
55. Jay-Gerin, J.-P.; Ferradini, C. Migration of Excess Electrons in Polar Liquids: Dependence on Solvent Viscosity. *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, 38, 83–87.
56. Chan, T. C.; Chan, M. L. Diffusion of Pseudo-planar Molecules: An Experimental Evaluation of the Molecular Effects on Diffusion. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 2371–2374.
57. Malmberg, M. S.; Lippincott, E. R. Evidence of Molecular Interaction in Liquids from Anisotropic Rayleigh Light Scattering. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 27, 591–607.
58. Gavezzotti, A. The Calculation of Molecular Volumes and Use of Volume Analysis in the Investigation of Structured Media and of Solid-State Organic Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5220–5225.
59. Warman, J. M.; de Haas, M. P. Decay Kinetics of Excess Electrons in Crystalline Ice. *J. Phys. Chem.* **1990**, 84, 1240–1248.
60. Scheidt, W. Electron Mobility in Nonpolar Liquids: the Effect of Molecular Structure, Temperature, and Electric Field. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 2197–2200. DeBolt, S.E.; Kollman, P. A. Investigation of Structure, Dynamics, and Solvation in 1-Octanol and its Water-Saturated Solution: Molecular Dynamics and Free-Energy Perturbation Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5316–5340.

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご指導、ご助力を賜りましたことを深く感謝いたします。

まず、放射線化学の基礎から応用まで指導教官として様々なご指導、ご教授賜りました大阪大学産業科学研究所 吉田陽一教授に心よりお礼申し上げます。

また本論文について数多くの有益なご助言・ご指導賜りました大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻 粟津邦男教授、西嶋茂宏教授に厚くお礼申し上げます。

研究における基礎的な事柄から本研究に至るまで多大なご尽力・ご指導を賜りました大阪大学産業科学研究所、楊金峰准教授、近藤孝文助教、菅晃一助教、神戸正雄博士、法澤公寛博士には時に深夜に及ぶ実験や議論にもお付き合いただき、感謝の念が絶えません。

パルスラジオリシス実験を行うにあたり、多大なご尽力を賜りました大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンター量子ビーム科学研究施設 菅田義英准教授、末峰昌二さん、久保久美子さんに深く感謝いたします。

日ごろの研究生活を気にかけてくださり、たくさんの励ましの言葉をくださった吉田研究室秘書、興梠加代子さん、中野久美子さん、千代安奈さん、古林美絵さん、そして大学生活を共にし、励ましあった仲西琢巳くん、井河原大樹くん、野澤一太くん、李亮くん、西井聡志くん、山嵜優くん、本中野剣志くん、浅川遼くん、佐々木泰さんに深く感謝いたします。

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費 25・06409 の助成を受けて行ったものです。関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

本論文は皆様のお力添えなしには到底結実させることは出来ませんでした。ここに心より感謝の意を表し、本論文の結びとさせていただきます。

研究業績

【原著論文】

1. Femtosecond Pulse Radiolysis Study of Formation and Decay Processes of Pre-solvated Electron in *n*-alcohol
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, M. Gohdo, T. Kozawa, Y. Yoshida
Radiat. Phys. Chem., *accepted*.
2. Reactivities of Pre-solvated and Dry electron in Ethanol Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, M. Gohdo, Y. Yoshida
J. Phys. Chem. A, *in preparation*
3. Femtosecond Pulse Radiolysis Study of Spectrum Shift during Solvation Process of Electron in Ethanol,
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, M. Gohdo, Y. Yoshida
To be submitted
4. Radially Polarized Terahertz Waves from a Photoconductive Antenna with Microstructures
K. Kan, J. Yang, A. Ogata, S. Sakakihara, T. Kondoh, K. Norizawa, I. Nozawa, T. Toigawa, Y. Yoshida, H. Kitahara, K. Takano, M. Hangyo, R. Kuroda, H. Toyokawa
Appl. Phys. Lett., 102, 221118 (2013)

【国際会議における口頭発表】

1. Femtosecond pulse radiolysis study on spectrum and reactivity of solvated/pre-solvated electrons in *n*-alcohols
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, M. Gohdo, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida,
Y1-2, The 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, The 57th Annual Meeting of The Japanese Society of Radiation Chemistry, Sep. 8-11, Tokyo, Japan (2014)
2. Reactivity of the precursors of the solvated electrons in neat ethanol studied by femtosecond pulse radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, M. Gohdo, K. Kan, J. Yang, A. Ogata, Y. Yoshida
P62, The 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium,

The 9th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, The 12th SANKEN Nanotechnology Symposium, Feb. 3–4, Osaka, Japan (2014).

3. Reactivity of excess electrons during solvation process in alcohols studied by femtosecond pulse radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, M. Gohdo, K. Kan, J. Yang, A. Ogata, Y. Yoshida
P-081, The 17th SANKEN International Symposium, The 2nd International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Jan. 21–22, Osaka, Japan (2014).
4. Reactivity of excess electrons during solvation process in alcohols studied by femtosecond pulse radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, M. Gohdo, K. Kan, J. Yang, A. Ogata, Y. Yoshida
P-081, The 17th SANKEN International Symposium, The 2nd International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Jan. 21–22, Osaka, Japan (2014).
5. Femtosecond pulse radiolysis study on the spectral shift during solvation process of electrons in neat alcohols
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida
P-27, The 28th Miller Conference in Radiation Chemistry, Mar. 14–19, Dead Sea, Israel (2013)
6. Femtosecond pulse radiolysis study of solvation process of electrons in neat alcohol
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida
P22, The 16th SANKEN International Symposium and The 11th SANKEN Nanotechnology Symposium, Jan. 22–23, Osaka University, Japan (2013) (poster).
7. Electron solvation process in neat alcohols studied by femtosecond pulse radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida,
OB05, 4th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2012), Oct. 30–Nov. 3, Huangshan, China (2012)
8. Femtosecond Pulse Radiolysis Study on Solvation Process of Electrons in Neat Alcohols
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida

- P11, Sci-Mix in Kanazawa 2012, Mar. 2, Kanazawa, Japan (2012) .
9. Solvation kinetics of electrons in neat alcohols studied by femtosecond pulse radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida,
The Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, Jul. 29 – Aug. 3, Andover, NH, USA (2012)
10. Femtosecond pulse radiolysis study of solvation process of electrons in neat alcohol
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida
P2-39, The 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Dec. 10-11, Osaka University, Japan (2012) (poster).
11. Observation of solvation and pre-solvation of electrons in alcohol radiolysis
T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida,
The 27th Miller Conference on Radiation Chemistry, May 20-25, Tällberg, Sweden (2011)

【国内会議における口頭発表】

1. フェムト秒パルスラジオリシス法を用いた直鎖アルコール中のドライ電子および溶媒和前電子の研究
樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一,
日本化学会第 94 春季年会, 3/27-30, 名古屋大学 (2014)
2. 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における反応性の研究
樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
第 56 回放射線化学討論会, 9/27 -29, 広島大学 (2013)
3. フェムト秒パルスラジオリシス法を用いたエタノール中のドライ電子および溶媒和前電子の反応性の研究
樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 井河原大樹, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
日本原子力学会「2013 年秋の大会」, 9/3 -5, 八戸工業大学 (2013)
4. 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
樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 小林仁, 小方厚, 吉田

陽一

日本原子力学会「2013 年春の年会」, 3/26 -28, 近畿大学(2013)

5. フェムト秒パルスラジオリシス法を用いた直鎖アルコール中での電子の溶媒和過程の研究

樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 楊金峰, 小方厚, 吉田陽一

日本化学会第 93 春季年会, 3/22-25,立命館大学(2013)

6. フェムト秒パルスラジオリシス法によるアルコール中の電子の溶媒和過程の研究

樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 吉田陽一

第 55 回放射線化学討論会, 9/26-28, モンタナリゾート岩沼 (2012)

7. アルコール中の溶媒和電子生成過程における光吸収スペクトルの時間変化の観測,

樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 小方厚, 吉田陽一

日本原子力学会「2012 年秋の大会」, 9/19 -21, 広島大学 (2012)

8. フェムト秒パルスラジオリシスによるアルコール中の電子の溶媒和過程の研究,

樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 小方厚, 吉田陽一

日本原子力学会「2012 年春の年会」, 3/19 -21, 福井大学 (2012)

9. フェムト秒パルスラジオリシスによるアルコール中の溶媒和電子および溶媒和前電子の生成過程の研究

樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 吉田陽一

第 54 回放射線化学討論会, 9/28-30, 大阪大学.(2011)

10. フェムト秒パルスラジオリシスによる水和電子の生成過程の研究

法澤公寛, 樋川智洋, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 吉田陽一

日本原子力学会「2010 年秋の大会」, 9/15-17, 北海道大学 (2010)

【受賞歴】

1. 最優秀ポスター賞
第 56 回放射線化学討論会
9/27-29, 広島大学 (2013)
2. Young Investigator Award
The Gordon Research Conference on Radiation Chemistry
Jul. 29 – Aug. 3, Andover, NH, USA (2012)
3. Poster Award,
The 2nd International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology
Feb. 28-29, Tokyo, Japan (2012)
4. 学生ポスターセッション優秀賞,
日本原子力学会「2011 年秋の大会」
9/19 -22, 北九州国際会議場 (2011)
5. Early Career Scientist Award
The 27th Miller Conference on Radiation Chemistry,
May 20-25, Tällberg, Sweden. (2011)