

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04993

研究課題名(和文)電子・光2段階励起フェムト秒パルスラジオリシスによる溶媒和電子の電子励起状態の研究

研究課題名(英文) Electron beam, laser excitation pulse radiolysis study on electronic excited state of solvated electron

研究代表者

神戸 正雄 (Gohdo, Masao)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60705094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子ビームによるイオン化後の任意の時間にフェムト秒レーザー光による過渡種の励起を可能にした電子・光2段階励起フェムト秒パルスラジオリシス測定装置を開発した。本研究により開発した測定は、励起光源は800 nmに限定されるものの、観測波長は紫外～近赤外におよぶものであり、溶媒和電子、溶媒和前電子をはじめとする、放射線誘起化学反応解析に貢献できる測定法である。励起光波長を拡張すれば、本測定の有用性はさらに高まり、高時間分解能と相まって、特に放射線誘起初期反応の解明に寄与するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射線が引き起こす化学反応をより深く理解するためには、放射線に特徴的な現象である電離(放射線により電子が原子から引き離される現象)により生成する電子の反応性やその特徴を調べる必要があります。水やアルコールのような液体中では、液体を構成する分子によりこの電子は取り囲まれた分子(溶媒和電子)として存在し、さらに様々な物質と反応することが知られています。この溶媒和電子は、分子として固有の特徴を持っているにも関わらず、具体的に何個の分子で取り囲まれているのかや、溶媒和電子を作る前に多くの場合存在する状態(溶媒和前電子)についての検討が進んでいません。本研究成果はこの謎を解くための計測を可能にします。

研究成果の概要(英文)：We have developed an electron-light two-stage excitation femtosecond pulse radiolysis measuring device that enables the excitation of transient species by femtosecond laser light at desired timing after ionization by an electron beam. This developed method in this study, the excitation light source is limited to 800 nm which is Ti:sapphire fs laser light pulse, however the observation wavelength ranges from ultraviolet to near infrared, and covers observation of radiation-induced chemical reactions like solvated electrons and presolvated electrons. If the excitation light wavelength is extended, the usefulness of this measurement will be further enhanced, and in combination with the high time resolution, it will contribute to the elucidation of the radiation-induced initial reaction.

研究分野：放射線化学

キーワード：放射線化学 溶媒和電子初期過程 水和電子初期過程 パルスラジオリシス 反応ダイナミクス 超高速分光法 量子ビーム 電子ビーム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

溶媒和電子は極性をもつ液体に電離放射線を照射した際、イオン化で生じた電子が溶媒分子に取り囲まれてできる分子である。この溶媒和電子について存在自体はよく知られており、また、電子放射線に誘起される化学反応の 1 つの鍵となる反応活性種である。また、溶媒和電子が生成する前に、その前駆体として溶媒和前電子が存在することが水やアルコール類で確認されている。

このように溶媒和電子はよく知られた「分子」のように思われるが、実際に、その形や特性は十分によくわかっておらず、現在でも研究が続いている。具体的には、例えば水中の溶媒和電子、つまり、水和電子は 6 つの水分子が電子の周りに配向してできていると言われてきたが、最近、量子化学計算により、水分子 4 つであっても安定な分子を構成し得ることが指摘されている。また、溶媒和前電子についてわかっていることは、いくつかの溶媒についての溶媒和前電子の生成時定数や、溶媒和前電子から溶媒和電子が生成される時定数、および吸収スペクトル等であり、その構造や、寿命を決める因子については十分に理解されていない。

2. 研究の目的

溶媒和電子を光により励起し、溶媒和電子の励起状態を作り出し、この振る舞いを特徴づけることを目的とする。

(1) 溶媒和電子や溶媒和前電子は固有の「分子」としての振る舞いをするのであれば、その励起状態が存在してもよいはずである。溶媒和前電子こそが溶媒和電子の励起状態である、という見方も存在するが、これには実験的または理論的な裏付けがない。従って、溶媒和電子の励起状態をつくり、溶媒和前電子とスペクトルや寿命を比較し、溶媒和電子の励起状態を観測することが重要である。

(2) この観測を行うため、溶媒和前電子を光励起するとともに、そのスペクトルを観測する測定法を確立することが必要である。従って、パルス電子ビーム照射後、生成した溶媒和電子を光励起し、その後の溶媒和電子の吸収の回復や、スペクトルの変遷の時間変化を計測できる計測法「電子・光 2 段階励起フェムト秒パルスラジオリシス」を実現することが必要である。

3. 研究の方法

「電子・光 2 段階励起フェムト秒パルスラジオリシス」測定装置を開発し、計測手法として確立する。これの実現のために既設のフェムト秒パルスラジオリシス測定装置に以下の拡張を行う。

(1) 電子線パルス照射後の光励起システム構築。フェムト秒レーザー光 (800 nm) を分岐し、任意のタイミングでの光励起を行うとともに、検出光を掃引する計測を行う光学系を開発する。本系では、電子ビーム、励起光 (800 nm)、検出光 (800 nm) の 3 つのパルスを用いるいわゆる pulse-pump-probe 法である。また、検出光を光パラメトリック増幅(OPA)による波長変換と、OPAの残光の 800 nm の光を励起光として再利用した任意の検出波長への拡張を検討する。

(2) 電子・光 2 段階励起フェムト秒パルスラジオリシスによる効率的なスペクトル取得を行うため、検出光をスーパーコンティニューム光源とし、多波長検出器とした計測系を構築し、電子線照射後の任意時間におけるスペクトルの時間変化を計測する。

(3) 開発した電子・光 2 段階励起フェムト秒パルスラジオリシスにより、水、アルコール類の溶媒和 (水和) 電子、溶媒和 (水和) 前電子、およびこれらの励起状態の観測を行う。

4. 研究成果

(1) 電子・光 2 段階励起フェムト秒パルスラジオリシス計測光学系の例を図 1 に示す。

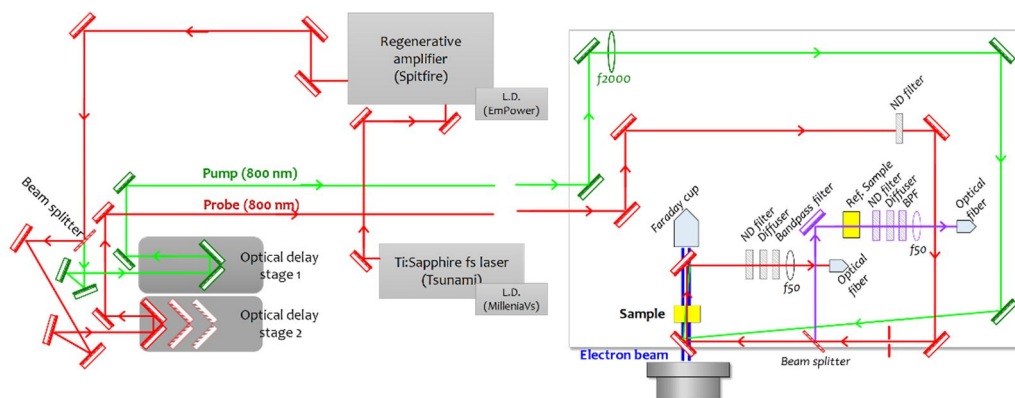


図 1 電子・光 2 段階励起フェムト秒パルスラジオリシス計測光学系 (800 nm 励起、800 nm 検出)

OPA を用いた光学系では、再生増幅器付きフェムト秒レーザーシステム (Tsunami/Spitfire,

Spectra Physics) からのレーザー光を OPA および波長変換器 (TOPAS, Light Conversion 社) に入射し、変換されたレーザー光と、入射光の残光を取り出し、それぞれ検出光、励起光として光学遅延ステージに入射した。

(2) スペクトル取得用の電子・光 2 段励起フェムト秒パルスラジオリシス計測光学系の例を図 2 に示す。スーパーコンティニューム光 (SC 光) を検出光とする場合、ビームスプリッターの分岐比率を変えるとともに、サファイア等の白色光発生媒質、800 nm の除去用の誘電体多層膜ミラー等を導入し、測定試料に SC 光を入射した。SC 光は光ファイバーに集光し、マルチチャンネル検出器 (NIRQuest、Ocean Optics 社) にて検出した。図 2 では電子ビームと SC 光が反並行の同軸光学系として構成しているが、これは、サンプル中で発生するチェレンコフ光の検出器への混入を防ぐのに有効で、これにより SC 光の弱い波長領域の光量を確保することができる。ただし、デメリットとして時間分解能が多少悪化する。また、電子ビーム、励起光、検出光を同軸入射するための光軸調整に多少の難しさが増す。図 1 の類似した光学系とし、電子ビーム、励起光、検出光の全てを同方向から入射した場合、時間分解能の追求がしやすいことがメリットである。この場合、チェレンコフ光は光ファイバー入射前の ND フィルターで光量を全体的に下げること、検出限界以下とする。デメリットは特に長波長領域の光量が足りずに測定可能な波長領域を狭めること、S/N が低下することである。今後、これらの問題を解決するためには、検出器前で微小電気機械システム (MEMS) を用いたスペクトルの強度分布の調整システムを組み込めば、光量分布が平坦な SC 光を用いた検出が可能となり、時間分解能と S/N の高い計測系が構築できそうであるという感触を得た。

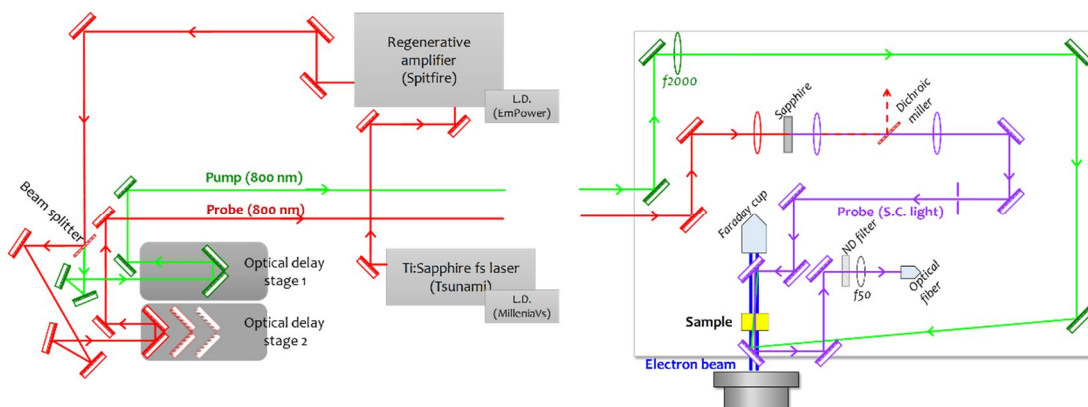


図 2 電子・光 2 段励起フェムト秒パルスラジオリシス計測光学系 (800 nm 励起、白色光検出、スペクトル取得用)

(3) 電子・光 2 段励起フェムト秒パルスラジオリシスによる計測結果の 1 例を図 3 に示す。また、光励起により誘起された励起過渡種による吸光度の減少 (ブリーチ) 量の励起光強度依存性を図 4 に示す。図 3 のとおり、電子・光 2 段励起フェムト秒パルスラジオリシス計測が実現した。また、図 4 に示す励起光強度依存性は、ブリーチ量が励起光強度に比例して増加しており、つまり、多光子吸収が起こっていないことを示している。ただし、図の実験で可能な限り強い励

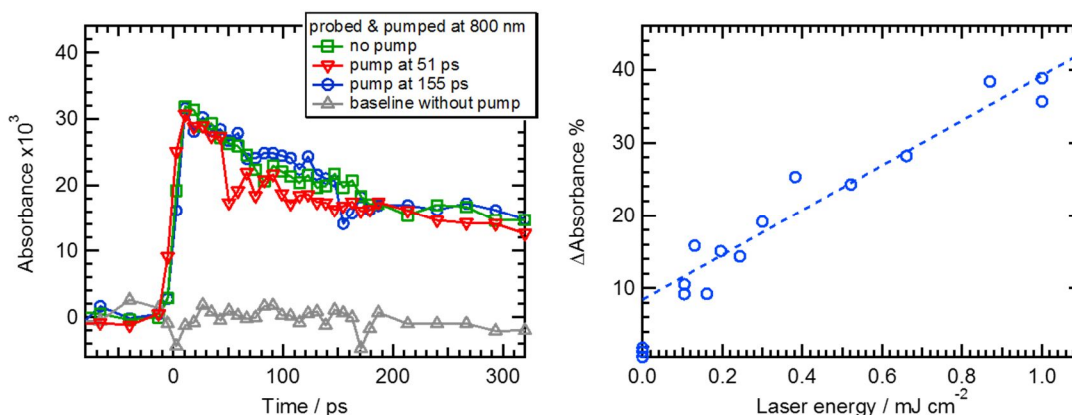


図 3 ドデカンの電子・光 2 段励起フェムト秒パルスラジオリシス測定によるドデカンカチオンラジカルによる吸光度の時間変化 (左)

図 4 ドデカンの電子・光 2 段励起フェムト秒パルスラジオリシス測定によるブリーチ量の励起光強度依存性

起光強度としても、観測している全ての過渡種を励起しきることはできなかった。原因としては、吸光度がそれほど大きくないことと、励起光とプローブ光のオーバーラップにおいて、プローブ

光の光路すべての領域を励起光が通っていなかった可能性が考えられる。励起光強度の上限はレーザー光強度ではなく、サンプル中で励起光によるスーパーコンティニューム光発生が起こる強度であった。これは、レーザー光の密度が高いために起こることであり、避けられない。時間分解能を犠牲にする解決法としては、レーザー光のパルス幅を長くし、先頭値を下げることで励起効率をあげることができるものと予想される。

水和電子、エタノール、メタノール等の溶媒和電子についても計測を行った。これらについては、今後さらなる実験を重ね、論文として一般に公開する。

<引用文献>

A. Kumar, J.A. Walker, D.M. Bartels, M.D. Sevilla, J. Phys. Chem. A, 2015, 119, 9148.

たとえば T. Toigawa, M. Gohdo, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida, Radiat. Phys. Chem. 2016, 123, 73-78. 等

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 野澤 一太, 菅 晃一, 神戸 正雄, 楊 金峰, 近藤 孝文, 吉田 陽一	4. 巻 16
2. 論文標題 二帯域同時マイケルソン干渉計型バンチ長測定装置の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 加速器	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 荒木一希, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 四塩化炭素の放射線誘起反応初期過程の解明
3. 学会等名 第56回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 荒木一希, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 Re-investigation of radiation induced reaction of carbon tetrachloride
3. 学会等名 the 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 ハロメタンの放射線誘起反応初期過程
3. 学会等名 第55回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 荒木一希, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 八口メタン中の放射線化学反応の再検討
3. 学会等名 日本原子力学会2019年春の年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 荒木一希, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 Re-investigation of radiation induced reaction of carbon tetrachloride
3. 学会等名 The 17th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 荒木一希, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 Re-investigation of radiation induced reaction of carbon tetrachloride
3. 学会等名 the 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神戸正雄, 近藤孝文, 荒木一希, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一
2. 発表標題 四塩化炭素の放射線誘起反応初期過程の解明
3. 学会等名 第56回アイソトープ・放射線研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masao Gohdo, Takafumi Kondoh, Kazuki Araki, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida
2. 発表標題 Femtoseconf pulse radioysis study re-investigation of radiation chemistry of carbon tetrachloride-
3. 学会等名 ICRR2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 溶液中の放射線分解ダイナミクスの溶質濃度依存性
2. 発表標題 神戸 正雄, 菅 晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一
3. 学会等名 第63回放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神戸 正雄, 菅 晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一
2. 発表標題 高濃度溶液中の放射線分解ダイナミクス
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------