

審査の結果の要旨

The temperature dependent absorption spectra and yields of solvated electrons in alcohols

(アルコール中の溶媒和電子の吸収スペクトル、収量に対する温度効果の研究)

氏名 閻 宇

超臨界流体の特性は通常状態とは大きく異なり、化学反応の制御場として活用、機能性材料開発、新材料合成、環境に優しい利用法の可能性等の観点から、超臨界流体への興味やその応用についての興味が増大している。近年、超臨界水の放射線分解について、パルスラジオリシス法を用いた研究が行われるようになり、水和電子の吸収スペクトルや収量の温度依存性、密度効果についての知見が蓄えられるようになってきた。

本研究は亜臨界、超臨界状態のアルコールの放射線分解挙動の解明を目的に、溶媒和電子に着目し、その吸収スペクトル特性や収量の温度、圧力依存性について実験を行ったものである。

本論文は全6章で構成されており、第1章では超臨界流体の特徴とともに、水溶液の放射線照射による水和電子や溶媒和電子の生成、その特性についてこれまでの知見をまとめている。これらを踏まえ本研究の目的を述べている。

第2章は実験方法についてまとめている。本研究で採用したナノ秒時間分解能パルスラジオリシスとピコ秒の分解能を有するパルスラジオリシスのみならず、レーザーフォトリシスも相補的な測定法として採用している。さらに、亜臨界、超臨界状態のアルコール試料を供給するための流通システムについても述べている。

第3章はペンタノール、ヘキサノール、およびオクタノール中、15 MPaの圧力下、室温から各々200, 175, 150°Cまでの温度領域での溶媒和電子の吸収スペクトルの温度依存性を測定し、吸収ピークは温度増加に伴う長波長シフトの測定について述べている。その吸収ピークエネルギーは温度に比例して、単調に減少する。これらの観測は従来の他のアルコール中で観測されたものに対応する。さらに、現在手に入れることができる全てのデータを収集、整理し、その温度依存性を比較検討した。いずれのアルコール中でも溶媒和電子の吸収ピークエネルギーは温度上昇に伴い直線的に減少することから、その負の温度係数を比較した。それらを用いて室温での吸収ピークエネルギーと温度係数の関係をプロットした。温度係数の大小は分子中のOHの数、分子の対称性などと相関があることを見いだしている。

第4章はメタノール中一定密度下で温度を変化させたとき、溶媒和電子の吸収ピークエネルギーが臨界点で最小値を示すか否かの実施結果を報告している。水和電子では同様の挙動を示すことが最近報告されており、同じ現象がメタノールで観測できるかどうか

かを確認するためである。純度の高いメタノール中で実験したところ、最小値は観測できるものの臨界点よりも高温側に存在した。少量の水が存在するためとの推測のもと、含水量50 ppm 以下のメタノールを用いた場合には、期待通り臨界点に極小値が見いだされた。さらに、共存する水が原因であることを確認するため、1 mol%の水を加えた場合には極小値は高温側に大きくシフトした。以上から、メタノール中一定密度下で温度を変化させたとき、溶媒和電子の吸収ピークエネルギーが臨界点で最小値を示すことを確認するとともに、極小値の温度は水の存在により大きく影響を受けることを明確にした。メタノールでは臨界点近傍での平均的クラスター数の推定は困難であった。

同様の実験をエタノールで実施し、エネルギー最小値を見いだしたが、エタノールの熱力学データ(温度、圧力、密度)の精度が十分でなく、詳細は今後の課題としている。

第5章はピコ秒パルスラジオリシス法によりメタノール中の水和電子の挙動を直接観測するとともに、従来から広く利用されてきた捕捉剤を用いた間接的な評価の比較を、室温から250°Cの温度範囲で行った結果を述べている。メタノール実験に先立って、水中の水和電子を対象に、メチルビオローゲン(MV²⁺)を捕捉剤として用いた実験を室温から300°Cの温度範囲で実施した。この結果と水和電子とMV²⁺の反応速度の温度依存性データから、間接法による水和電子の時間挙動を算出し、直接測定値と比較し、よい一致が得られた。これにより、直接法と間接法は同じ結果を得ることが実験的に確認された。同様に、メタノール中の溶媒和電子の直接測定と、4,4'-bipyridyl (Bpy) を捕捉剤とした間接測定を行った。Bpyと溶媒和電子の反応速度の温度依存性を決定し、温度を変えて捕收取量の捕捉剤濃度依存性の測定し、両結果を用いて間接法による溶媒和電子の時間挙動を算出した。これを直接測定と比較したところ、10 MPaの一定圧力下の100, 150, 200°Cではほぼ一致する。250°Cでの直接測定は信号が弱く圧力 15 MPaのデータを取得した。そのため比較はできない。以上より、ピコ秒パルスラジオリシスにより高温メタノール中の溶媒和電子の挙動測定を初めて観測し、Bpy を捕捉剤とした間接測定とよく対応することを確認した。

第6章は本研究の結論であり、得られた成果をまとめている。

以上、要するに室温から高温、超臨界領域のアルコール中の溶媒和電子の吸収スペクトル、収量に対する温度と密度効果に関する実験を進め、高温、超臨界アルコールの放射線反応理解に関わる貴重な知見を得ており、放射線・量子ビーム科学分野への寄与は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。