

論文審査の要旨及び担当者

論文題名

SDS および DTAC ミセル内部における芳香族分子の光イオン化と光異性化——水和電子の生成とミセル内部の粘度評価

論文審査の要旨

①論文の概要

水や有機溶媒などの溶液中で電子を発生させると、その電子が「溶媒和電子」として安定化されることがある。溶媒和電子は最も簡単な化学種のひとつであるが、その特性を明らかにすることは容易でない。電子の質量は溶媒分子の質量に比べて数千倍以上小さいが、その一方で電子は負電荷をもつ。室温の溶媒分子はそれぞれ並進あるいは回転運動しており、1ピコ秒に数回程度互いに「衝突」する。これらの分子運動にともなって電子の溶媒和構造は大きく変化する。溶液中で電子を発生させるときは溶媒分子あるいは溶質分子から電子を放出させるが、このイオン化過程で生じたカチオンラジカルなどのホールと電子とは再結合する。室温の水の中で溶媒和した「水和電子」は、その大部分が1ピコ秒程度で再結合することで消滅する。

溶媒和電子は、物理化学や放射線化学における重要な研究対象であり、これまでの研究によって溶媒和電子に関する多くの知見が得られている。しかし、その特性が解明されたとは言いがたく、電子を溶媒和する複数の溶媒の配置やその溶媒和構造によって生じる電子のエネルギー準位について一致した描像は得られていない。イオン化直後の電子が溶液中でどのように安定化されて溶媒和構造が形成されるかも未解明である。上述のように、典型的な溶媒和電子の寿命は1ピコ秒程度であるから、高速の時間分解分光測定は溶媒和電子の特性を調べる際の有力な実験法となる。

電子は他の分子あるいは原子を還元することができる。もし安定な水和電子を生成できれば、水中で水和電子を使った還元反応を実現できるだろう。水中での電子による還元反応は、有機溶媒を必要としない。これは環境負荷が小さい新たな化学反応の開発につながる。しかし、水和電子の寿命が1ピコ秒であると、還元反応の相手を見つける前に電子が消滅してしまう。水和電子を用いた還元反応を実用化するためには、水和電子を長寿命化することが必要になる。

学位申請者である御領紫苑氏は、ミセル中に可溶化した芳香族分子を光照射によってイオン化することで、ミセル内部で電子を発生させた。ミセル内で発生した電子は、外部の水相に移動してそこで水和される。イオン化の際に電子とともに生成した芳香族分子のラジカルカチオンはミセル内部に残るため、電子とラジカルカチオンの再結合は阻害されるだろう。ラジカルカチオンと再結合できない電子の寿命が長くなる。御領氏は、光照射時から水和が完成するま

での過程をフェムト秒時間分解可視近赤外分光法で観測して、その間にどのような現象が起こるかを明らかにした。ミセルを構成する界面活性剤の親水基の電荷の正負やミセルの半径が電子の水相への移動やその後の水和過程にどのような影響を与えるかを詳細に調べた。

本学位論文は4章から成る。各章の題目は、第1章「緒言」、第2章「ミセル内部に可溶化した *trans*-スチルベンの光イオン化と光異性化」、第3章「ミセル内部に封入した3-メチルインドールの光イオン化と電子の水相での溶媒和」および第4章「総括」である。

第1章（「緒言」）は、「1-1 初等的な酸化還元反応の理解」、「1-2 Birch 還元と溶媒和電子」、「1-3 水溶液中における溶媒和電子」、「1-4 界面活性剤とミセル」、「1-5 本研究の位置づけ」の5節から成る。御領氏は、1-1節でまず物質の酸化還元反応について概説している。酸化還元反応において電子が果たす役割について述べた後にいくつかの種類の還元反応を例示している。1-2節では、還元反応の一種である Birch 還元について論じている。Birch 還元は1944年に報告された化学反応で、液体アンモニア中にアルカリ金属を加えて発生させた溶媒和電子によってベンゼン環などが還元される。溶媒和電子を利用した還元反応として注目されるが、液体アンモニアとアルカリ金属は双方とも取り扱いに注意を要する物質である。1-3節では水中における溶媒和電子、すなわち水和電子について論じている。水和電子は、可視域から近赤外域に幅の広い非対称な吸収帯をもち、その極大は700 nm付近である。この吸収帯を説明するための複数の構造モデルが提案されており、溶媒分子の間に存在する電子のエネルギー準位を計算する「キャビティモデル」などがよく知られている。水中で電子を発生させる実験では、水にパルスの電子線や紫外光を照射してその後の変化を分光観測するポンプ-プローブ法が多く用いられる。近年の実験技術の進歩によって、特に光照射の実験ではサブピコ秒の時間分解測定が可能になっている。1-4節では界面活性剤が水中で形成するミセルについて論じている。界面活性剤は水中でミセルや脂質二重膜などの構造体を作ることがある。このうちミセルは球状で、その内部は界面活性剤の炭化水素鎖が会合して疎水的であり、水との境界部には界面活性剤の親水基が配置されている。1-5節では本研究について概説してその意義を述べている。御領氏は、疎水的なミセル内部に可溶化する芳香族分子として *trans*-スチルベンと3-メチルインドールを選んだ。紫外光照射によってこれらの分子から放出された電子の挙動をフェムト秒時間分解可視近赤外分光法で観測した。ミセル内部で生成した電子が外部の水相に移動して、そこで水和される過程を実測して、電子の溶媒和の過程について議論した。光照射によって電子励起された *trans*-スチルベンの *trans-cis* 異性化反応の速度定数を測定することで、ミセル内部の粘度を評価した。

第2章（「ミセル内部に可溶化した *trans*-スチルベンの光イオン化と光異性化」）は、「2-1 序論」、「2-2 実験」、「2-3 結果」、「2-4 解析」、「2-5 考察」、「2-6 炭素鎖長が異なる界面活性剤が形成するミセルに可溶化した *trans*-スチルベンの光イオン化と光異性化」、「2-7 結論」の7節と「付録 Gauss 関数による畳み込み積分」とから成る。

第2-1節の序論は、5個の項をもつ。2-1-1項では、臨界ミセル濃度とミセルの形成について論じている。代表的な界面活性剤には、親水基が負に帯電しているドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecyl sulfate, SDS) と親水基が正に帯電しているドデシルトリメチルアンモニウムクロリド (dodecyltrimethylammonium chloride, DTAC) がある。これらは、いずれも疎水部に炭

素数 12 のドデシル基をもつ。SDS の臨界ミセルと会合数はそれぞれ 7.9 から 8.3 mmol dm⁻³ と 55 から 96 であり, DTAC の臨界ミセルと会合数はそれぞれ 19 mmol dm⁻³ と 43 から 57 である。2-1-2 項では, 疎水的な分子のミセルによる可溶化について論じている。1 個のミセル中に可溶化される分子の個数は, 多くの場合 Poisson 分布に従うと考えられている。2-1-3 項では, ミセル内部の環境と水がおよぼす影響について論じている。ミセル内部に水分子がどの程度入り込んでいるかという興味ある問題は解決されておらず, 実験や計算をもとに議論が続いている。2-4-1 項ではミセルに可溶化された *trans*-スチルベンの光誘起化学反応について論じている。光励起によって *trans*-スチルベンの最低励起 1 重項 (S₁) 状態が生成すると, 数十ピコ秒程度で *trans-cis* 異性化反応が進行する。この化学反応の速度定数と周囲の溶媒の巨視的な粘度にはよい相関があることが知られている。ミセル中に可溶化した *trans*-スチルベンの *trans-cis* 異性化反応の速度定数を実測すれば, スチルベン分子が可溶化されているミセル疎水部の粘度を推定することができる。*trans*-スチルベンに尖頭出力の大きな紫外光パルスを照射すると, 2 光子吸収に引き続いてイオン化反応が起こる。この光イオン化を利用すると, *trans*-スチルベンへの光照射によってミセル内部で電子を発生させることができる。2-1-5 項では第 2 章で述べる研究について要約している。

第 2-2 節は, 「2-2-1 試料の作成」および「2-2-2 フェムト秒時間分解可視近赤外分光測定」の 2 項から成る。それぞれの項で, *trans*-スチルベン分子が可溶化されたミセル水溶液の調製とフェムト秒時間分解可視近赤外分光測定について述べている。自作のフェムト秒時間分解可視近赤外分光計は, チタンサファイア再生増幅器の出力で励起された 2 台の光パラメトリック増幅器を光源としており, 励起光は 310 nm, 観測光は白色光であった。分光器の焦点距離は 30 cm で, 測定の範囲は 530 から 810 nm であった。観測光の群速度分散は光カー効果を利用して補正された。励起光と観測光の相互相関時間は約 200 fs であった。

第 2-3 節では, 2-3-1 項で定常吸収測定, 2-3-2 項で SDS のミセル中における *trans*-スチルベンの時間分解吸収測定, 2-3-3 項で DTAC のミセル中およびドデカン中における *trans*-スチルベンの時間分解吸収測定の結果をそれぞれ示している。親水基が負の電荷をもつ SDS ミセル中における *trans*-スチルベンの時間分解吸収スペクトルでは, S₁ *trans*-スチルベンを始状態とする吸収が 590 nm 付近に, 電子による幅の広い吸収が 750 nm 付近に観測された。S₁ *trans*-スチルベンによる吸収帯は 100 ps 程度で減衰した。一方で, 電子による吸収帯には 700 ps までに顕著な減衰は見られなかった。親水基が正の電荷をもつ DTAC のミセル中でも, SDS ミセルと同様の結果が得られた。

第 2-4 節では, 前節で提示した実験の結果を解析している。光照射後に二光子励起状態から *trans*-スチルベンがイオン化し, 放出された電子が水相で溶媒和されて水和電子が生成する一連の反応と, 一光子の吸収で生成した S₁ *trans*-スチルベンが振動冷却してから異性化によって脱励起する反応が並行して進行する化学反応モデルが仮定された。それぞれの過程の反応速度定数が, 実験で得られた時間分解吸収スペクトルのグローバル解析から決定された。SDS ミセル中での S₁ *trans*-スチルベンの寿命および振動冷却の時定数は, それぞれ 102 ps と 13 ps だった。水和電子に由来する吸収信号の生成と減衰の時定数は, それぞれ最短で 150 fs と 3 ns だった。DTAC ミセル中では, これらの値がそれぞれ 107 ps, 15.4 ps, 160 fs, および 2.9 ns だった。

第 2-5 節では、2-5-1 項で SDS および DTAC ミセル中における *trans*-スチルベンの光イオン化と水和電子の生成について、2-5-2 節で SDS および DTAC ミセル中における *trans*-スチルベンの光異性化とミセル内部の粘度評価について考察している。*trans*-スチルベンの光イオン化は装置応答時間（約 200 fs）よりも速く完了して、放出された電子は 150 から 280 fs で水相へと移動することが示唆された。SDS および DTAC のミセル内部の粘度は、両者の炭化水素鎖と同じ炭素数をもつドデカンの粘度とほぼ一致することが示された。

第 2-6 節では、SDS と同一の親水基をもち、かつ炭化水素鎖の炭素数が 10 個の界面活性剤であるデシル硫酸ナトリウム (SDeS) と炭素数が 8 個のオクチル硫酸ナトリウム (SOS), および DTAC と同一の親水基をもち、かつ炭化水素鎖の炭素数が 10 個のデシルトリメチルアンモニウムクロリド (DeTAC) が形成するミセルを用いた実験について述べている。界面活性剤の炭化水素鎖の長さを変えることによってミセルの半径を変えることが、ミセル内部で生成した電子が外部の水相に移動する時間にどのように影響するのかが興味深い。実験では、電子が水和される時間にはこれらのミセルの間で明らかな差異は見られなかった。一方で、 S_1 *trans*-スチルベンの光異性化反応の速度定数はミセルによって異なっていた。

第 2 章の最後となる 2-7 節では、この章で論じた *trans*-スチルベンの実験についての結論を述べている。ミセル内部で発生した電子は、300 fs 以内に水相に移動する。水相への移動後に溶媒和された水和電子の寿命はおおよそ 3 ns と見積もられた。アルキル基で構成されたミセル内部の環境が同数の炭素からなるアルキルと類似することが示唆された。

第 3 章（「ミセル内部に封入した 3-メチルインドールの光イオン化と電子の水相での溶媒和」）は、「3-1 序論」、「3-2 実験」、「3-3 結果」、「3-4 解析」、「3-5 考察」、「3-6 結論」の 6 節から成る。

第 3-1 節の序論では、インドールの光イオン化について論じている。第 2 章で述べている *trans*-スチルベンをを用いた実験では、同じ時間分解測定によって光イオン化と光異性化の両方の過程を観測することができた。その一方で、 S_1 *trans*-スチルベンによる吸収帯と電子による吸収帯が重なって観測されるため、双方を分離して解析する必要がある。インドールは水中で一光子イオン化することが知られているが、その励起状態は溶媒和電子が吸収を示す波長領域に過渡吸収帯をもたない。光イオン化によって生成した電子の挙動をより詳細に解明するために、電子による吸収帯のみを観測できるインドールを測定対象に選んだ。ただし、インドール分子は水に可溶であるため、ミセル水溶液中でインドールを光イオン化すると最初から水相にあるインドールから生成した電子を観測することになる。そこで、インドールにメチル基を導入することで水への溶解度を低下させた 3-メチルインドールを測定対象とした。3-2 節で述べられた実験法については、可溶化される分子が 3-メチルインドールであること以外は前章の 2-2 節（「実験」）とほぼ共通である。時間分解吸収測定における励起光の波長は 3-メチルインドールの吸収帯に一致する 250 nm であった。

第 3-3 節では、3-3-1 項で SDS ミセル中における 3-メチルインドール光イオン化と水和電子の生成、3-3-2 項 DTAC ミセル中および水中における 3-メチルインドール光イオン化と水和電子の生成、3-3-3 項で SDS ミセル中における水和電子による吸収帯の励起光強度依存性について、それぞれ述べている。SDS ミセル中に可溶化した 3-メチルインドールを紫外光照射によっ

てイオン化すると、まず長波長側に幅の広い吸収帯が現れ、この吸収帯が時間とともに短波長側に移動した。1.07 ps での吸収極大は 750 nm (1.66 eV) だった。これらの吸収は、電子による吸収に帰属される。電子による吸収は、3 ps 以降はほぼ一定となった。DTAC ミセルを対象とした実験でも、同様の結果が得られた。250 nm の励起光のエネルギーを 0 から 2.5 μJ まで 11 段階で変えて電子による吸収を測定したところ、その吸光度が励起光強度の (1.01 \pm 0.01) 乗に比例した。3-メチルインドールは一光子イオン化することが分かった。

第 3-4 節の 3-4-1 項では、得られた時間分解吸収スペクトルの解析のために用いた逐次反応モデルについて述べている。ミセル中の 3-メチルインドールを光励起したときに、ミセル中の電子、溶媒和前電子、および水和電子がこの順番で逐次的に生成して、それに伴う速度定数が k_1 および k_2 であると仮定した。解析の結果、観測光のエネルギーが 1.5 から 1.9 eV まで変わると k_1 は 3.1×10^{12} から $2.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ まで変化した。一方で、 k_2 は $1.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 付近でほぼ一定だった。SDS ミセル、DTAC ミセル、および水の間には顕著な差異は見られなかった。3-4-2 項では、電子の水和過程を吸収極大の時間変化をもとに見積もった。SDS ミセル、DTAC ミセル、および水での測定で得られた吸収極大の時間変化の時定数は、それぞれ 470、510、および 430 fs だった。

第 3-5 節では、実験結果の解析で得られた結果について考察している。ミセル中で生成した電子は、320 から 330 fs 以内に水相に移動することが示唆された。この値は、これまでにバルクの水での実験で観測された電子の緩和時間とよく一致している。親水基が負に帯電している SDS ミセルと正に帯電している DTAC ミセルの間に差異は見られなかった。ミセル内部で生成した電子の水相への移動は非常に早い時点で完了して、水相での溶媒和はもともと水中で生成した電子と同様に進行することが示唆される。今回の実験での 3-メチルインドールの光イオン化の際に発生する余剰エネルギーを報告されている水中でのインドールのイオン化ポテンシャルから見積もり、電子の並進運動を古典的に扱うと、電子がミセル中心部から水相に到達するのに要する時間は 4 から 12 fs と計算される。今回の実験から、水和電子の生成時間は SDS ミセル中で 0.94 ps、DTAC ミセル中で 0.95 ps、水中で 1.01 ps と見積もられるが、これらの値は先行研究で報告されているバルクの水における電子の水和時間とよく一致している。*trans*-スチルベンの場合と同様に、ミセルを利用することで長寿命の水和電子をつくることができた。

第 3-6 節の「結論」においては、SDS および DTAC のミセル中に可溶化した 3-メチルインドールを一光子イオン化することで発生させた電子が水相に移動してそこで水和される過程を実験によって観測できたことを述べている。電子の水相への放出は 320 fs 以内に起こり、この時間は界面活性剤のもつ電荷の正負には依存しない。水相に達した電子は 430 から 420 fs で水分子によって溶媒和される。水相への放出と水和の結果、水和電子の生成時間は SDS ミセル中で 0.94 ps、DTAC ミセル中で 0.95 ps、水中で 1.01 ps となる。光イオン化の際に電子と同時に生成するラジカルカチオンがミセル内部に閉じ込められるために、電子とラジカルカチオンの再結合が阻害される。その結果、長寿命の水和電子を得ることができた。

第 4 章で御領氏は博士論文全体を総括している。

②審査の方法

論文審査担当者3名が提出された当該学位論文を書面で審査した。その後、令和5年2月16日午後2時から3時まで博士論文公聴会を南7号館4階会議室で開催して、学位申請者の発表とその後の質疑応答を通じて当該学位論文の内容を改めて審査した。引き続き、上記3名の論文審査担当者と学位申請者による審査会を南7号館4階会議室で開催して、学位論文の内容についてさらに詳細な質疑応答による口頭試問を行った。

③内容の評価

学位申請者は、ミセル中に可溶化した芳香族分子に対する光照射によって誘起されるイオン化反応および異性化反応をフェムト秒時間分解分光法によって観測した。得られた結果の解析から、ミセル内部の疎水部で発生した電子が高速で外部の水相に移動し、そこで水分子によって溶媒和される過程を明らかにした。電子が水相で水和される一方で光イオン化によって電子と同時に生成したラジカルカチオンがミセル疎水部に残留するため、両者の再結合が阻害されて長寿命の水和電子を得られることを示した。ミセル疎水部の粘度が、ミセルを構成する界面活性剤の炭化水素鎖と同じ数の炭素をもつアルカンの粘度とほぼ一致することを明らかにした。これらの新しい知見は、申請者が自作の装置を用いた先端的な分光測定を効果的に用いて新たな現象を観測することで初めて得られたものである。申請者による研究は基礎的な学術研究として重要性が高く、物理化学の分野に対する顕著な貢献となった。

④結論

本学位論文は、博士（理学）の学位を授与するに相応しい内容をもった論文であり、論文審査に合格したと認める。

論文審査主査	岩田 耕一	教授
	河野 淳也	教授
	齊藤 結花	教授