

フェムト秒パルスラジオリシスによる アルカン中の過剰電子ダイナミクス

¹阪大産研

○近藤孝文¹, 神戸正雄¹, 菅 晃一¹, 楊 金峰¹, 田川精一¹, 吉田陽一¹

Excess electron dynamics in alkanes studied by a femtosecond pulse radiolysis

○Takafumi Kondoh¹, Masao Gohdo¹, Koichi Kan¹,
Jinfeng Yang¹, Seiichi Tagawa¹, Yoichi Yoshida¹

¹ *The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan*

【Abstract】

Excess electron dynamics in *n*-dodecane was studied with biphenyl as a probe molecule by the femtosecond pulse radiolysis. In addition to the diffusion-limited biphenyl radical anion generation calculated from the reported mobility, ultrafast generation was observed about ten times faster than that. This phenomenon was also observed in *n*-hexane and *n*-octane. For isoctane, only ultrafast production was observed. It is considered that there are two types of electron transport mechanism which was influenced by molecular shape and condensation.

【序】

放射線照射による物質のイオン化によって生成した電子は、物質中の輸送によりジェミニネートイオン再結合や溶質への電荷移動等の反応を引き起こすのでこれを理解することは、基礎・応用の観点から非常に重要である。例えば、次世代 EUV リソグラフィでは、ベースポリマーのイオン化によって生成した電子が酸発生剤と反応して酸を発生し、ベースポリマーに作用して潜像を形成するため、レジスト中の電子の挙動を理解することは重要である。高分子のモデル化合物として、これまでによく研究されてきたアルカンのうち、ドデカン中で、ラジカルカチオンと電子のジェミニネートイオン再結合について、報告してきた[1, 2]。代表的な無極性溶媒であるアルカン中のイオン化後の電子の挙動を解明するために、典型的な芳香族捕捉剤であるビフェニルをプローブ分子として、フェムト秒電子線パルスラジオリシスにより、ドデカン中の過剰電子と電子付着によるビフェニルラジカルアニオンの生成挙動を調べた。

【方法 (実験・理論)】

フェムト秒パルスラジオリシス実験は、典型的には電荷量 1 nC, パルス幅 500 fs, エネルギー 35 MeV のパルス電子線を発生して空気中に出射して試料に照射し、時間同期したフェムト秒レーザー (Tsunami-Spitfire-TOPAS, SpectraPhysics 社) 光を増幅・波長変換して、光学遅延路により時間掃引しながら分析光パルスとして試料を透過し、可視域は Si-アバランシェフォトダイオード (APD)、近赤外域は InGaAs-APD (Hamamatsu photonics 社製)により検出し、オシロスコープ (Lecroy) により記録した。試料は、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-ドデカン、イソオクタン (Aldrich, Merck) およびそれらを溶媒としたビフェニル (Tokyo Chemical Inc.) 溶液を石英セル中で Ar バブリングにより脱酸素して用いた。

【結果・考察】

ビフェニル-ドデカン溶液中において、1200 nm で過剰電子の減衰挙動 (Fig.1) と 415 nm でビフェニルラジカルアニオンの生成挙動 (Fig.2) のビフェニル濃度依存性を観

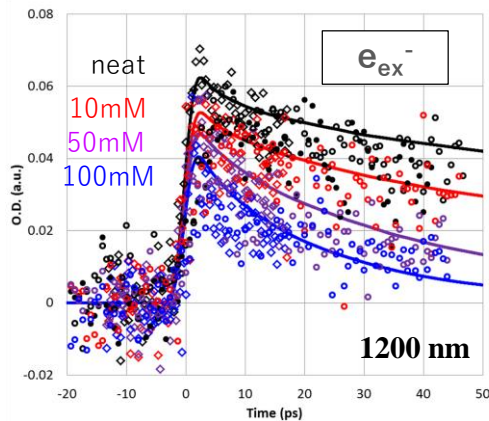


Fig. 1. Transient absorption of excess electron in *n*-dodecane with increasing biphenyl concentration

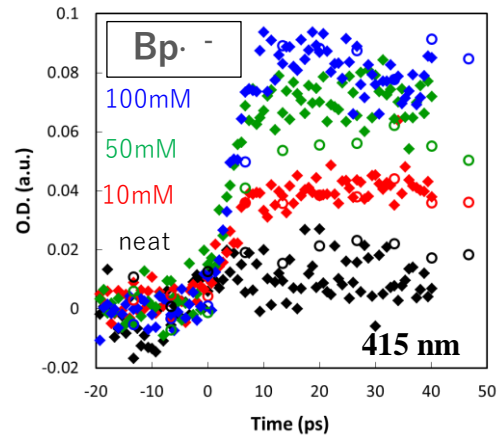


Fig.2 Formation behaviors of the biphenyl radical anion in *n*-dodecane as a function of biphenyl concentration.

測した。イオン化により過剰電子は時間分解能以内に生成され、その後減衰した。この減衰は、既報の易動度から計算される拡散律速のジェミニートイオン再結合とビフェニルによる捕捉反応に加えて、初期収量減少を導入することで説明できる (実線)。一方、ビフェニルラジカルアニオンの生成挙動は、10 mM 等の低濃度での生成挙動は、拡散律速反応で説明できるが、それよりも特徴的な時間分解能 (10 ps) 以内の超高速生成が観測された。(ここで超高速生成とは、既報の易動度から計算される拡散律速反応よりも速い生成という意味で用いた。) 電子の初期収量減少とビフェニルラジカルアニオンの初期収量増大は対応しており、このことは、ドデカン中で従来の電子拡散定数で表される運動に加えて、それよりも非常に速い電子輸送機構が存在していることを示唆している。アルカンでは、電気伝導度測定により系統的に電子易動度が調べられており、従来から特異な易動度を説明するために、擬自由電子状態と捕捉電子状態の2状態モデルが提案された。しかしながら本実験結果は、バンド伝導に近い擬自由状態と溶媒和電子に近い (動ける) 捕捉電子状態を観測したものと推察する。イオン化後の過剰電子の挙動について新たなモデルを提案する (Fig.3)。ドデカンに加えて、ヘキサン、オクタンでも、拡散律速反応に加えて、時間分解能以内でのビフェニルラジカルアニオンの超高速生成を観測した。一方イソオクタンでは、時間分解能以内の生成のみが観測された。これらの現象は、鎖長や分子形状の違いに影響されるものと推察される。

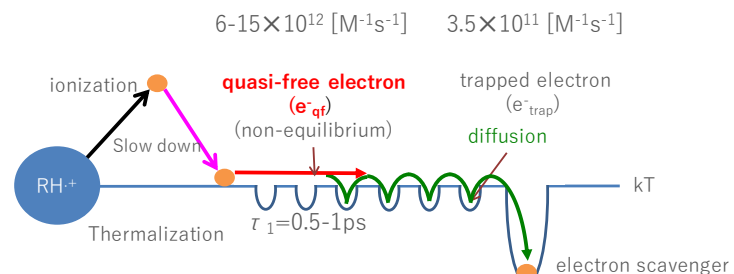


Fig.3 New model of the excess electron dynamics after ionization in *n*-dodecane.

【参考文献】

- [1] T. Kondoh, *et al.*, Radiat. Phys. Chem., **80**, 286, (2011).
- [2] T. Kondoh, *et al.*, Radiat. Phys. Chem., **84**, 30, (2013).