

STUDIES ON TRANSIENT SPECIES BY MEANS OF STROBOSCOPIC PICOSECOND
PULSE RADIOLYSIS

Meiseki Katayama, Takashi Sumiyoshi, Kazunori Tsugaru, Sadashi Sawamura,
Yoshio Koshikawa*, and Haruna Kawashima**

Department of Atomic Science and Nuclear Engineering,
Hokkaido University, Sapporo 060.

ABSTRACT

The stroboscopic picosecond pulse radiolysis investigations for 1) halomethanes, 2) liquid hydrocarbons, and 3) aqueous and alcoholic systems have been performed.

Main results are as follows; i) the parent cations as well as charge transfer complexes are found, ii) parent cations are observed and their life times are determined and iii) $G(e_{aq}^-)$ and G -values of solvated electrons at 30 ps are determined.

1. まえがき

パルスラジオリシス法は放射線化学反応における初期過程を研究するうえで有効な手段である。近年、線型電子線加速器技術の進歩とともにパルスラジオリシス法の時間分解能はナノ秒からピコ秒へと飛躍し大きな発展を遂げつつある。我々は線型電子線加速器から発生する微細構造パルス列を放射線源としたストロボスコピー法ピコ秒パルスラジオリシス装置の開発を了し、この装置を用いて i) ハロメタン系、ii) 液体炭化水素系、iii) 水溶液・アルコール系の研究を行ってきた。これらの結果について報告する。

2. 実験

Fig.1 にストロボスコピー法ピコ秒パルスラジオリシス装置の体系図を示す。本装置は原理的には Bronskill 等²⁾により作製されたものと同じであるが、コンピュータを用いてデータ取得・解析等をオンライン化することにより S/N 比の改善、制御系の改良等を行っている。線源は北大 45 MeV S バンドライナックからの幅 11 ns の電子線パルスであり、このパルスは間隔 350 ps の微細構造パルス列から構成されている。微細構造電子線パルス列により、ビーム出口と薄板ミラー間の空気中 (10 cm) で発生されたチレンコフ光パルスは、ミラー系により

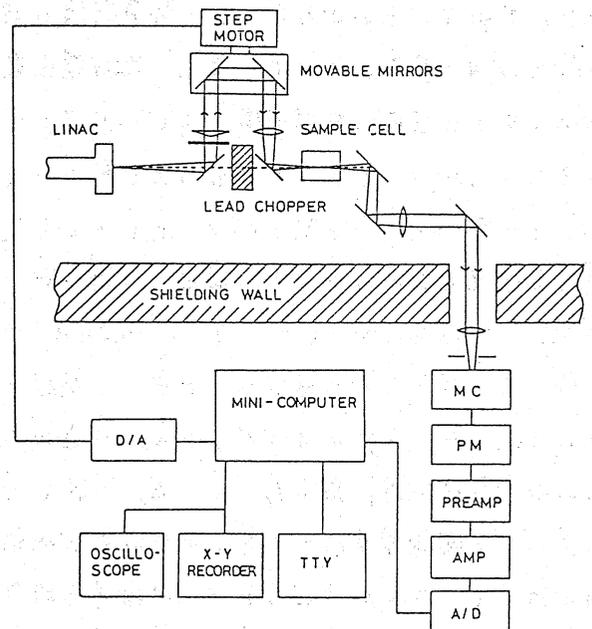


Fig. 1. Stroboscopic picosecond pulse radiolysis system.
MC: Monochromator, PM: Photomultiplier.

* Electric Power Development Co., Ltd.

** CANON INC.

0.87 ~ 1.82 ns 遅延され、被照射試料中における光吸収種を観測するための分析光として用いられる。セル附近で発生する予エレンコフ光の寄りを除くため鉛ビーム予ヨッパ-とアルミ製光予ヨッパ-を回転させて3種類の信号をつくり、それらの加算・減算により吸収信号を算出した。実験は室温で行われ、試料は照射生成物の影響を防ぐため、150 μm の流速で循環させた。

3. 結果と考察

1) ハロメタン系: 純 CCl_4 , CFCl_3 , CBrCl_3 に関する実験を行った。Fig. 2 に CCl_4 中において、320, 350, 480 nm で観測された光吸収信号の動力学的トレースを示す。過渡種の生成に関して、2つの異なる主要な過程が存在している。320 nm の

吸収は微細構造電子線パルス内でのみ立っており、パルス後は減衰している。これに対して、480 nm の吸収はパルス後に生長している。図中破線は320 nm における動力学的トレースの計算機シミュレーションの結果である。シミュレーションは1種類の光吸収種のみが寄っているものとし、これが1次で減衰するとして行われた。Fig. 3 にパルス直後(パルス中点から17 ps) およびパルス後100 ps 時の微細構造パルス当りに生成した光吸収種のスペクトルを示す。パルス直後には320 nm 付近に極大をもつ鋭い吸収バンドのみが観測された。100 ps 後には、これに加えて480 nm 付近に極大をもつ幅広い吸収が観測された。Fig. 2 からわかるように、短寿命種の減衰は350 ps 以内に完了していないため、微細構造電子線パルス当りに生成した吸収信号はビルドアップ信号にもとづくバックグラウンド吸収の上に重なっている。Fig. 4 に可動ミラーを電子ビームにもっとも近い位置(光学遅延最小の位置)に固定して得られたバックグラウンド吸収スペクトルを示す。325 nm, 470 nm に極大を有する2つの吸収バンドがより明確に測定された。また、Fig. 3 のスペクトルとは逆に470 nm の吸収の方が強度が強くなっている。これは、Fig. 2 のデータは微細構造パルス当りの生成量に比例するのに対して、Fig. 4 のビルドアップ信号の場合にはそれに加えて光吸収種の寿命にも比例するからであり、可視部の吸収種の方が寿命が長いことを示している。Fig. 4 中の●印はカチオンスクベンジャー

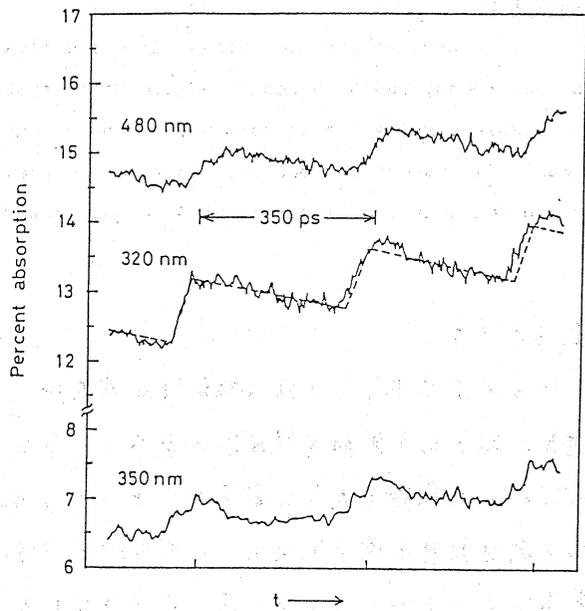


Fig. 2. Kinetic traces of the formation of the transient species observed at 320, 350, and 480 nm in CCl_4 . The dashed line is a simulated trace with $t_{1/2} = 6.5$ ns.

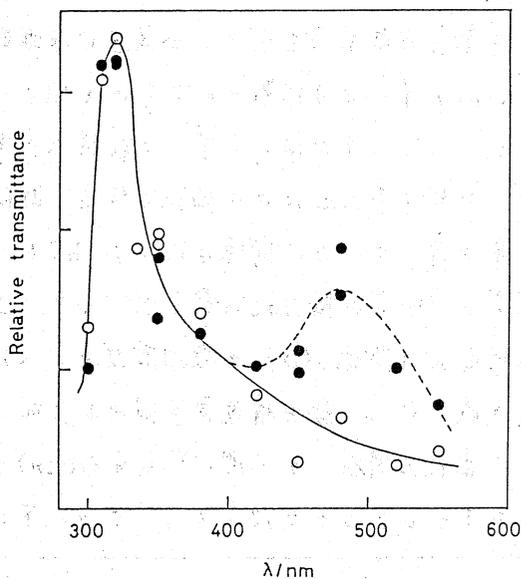
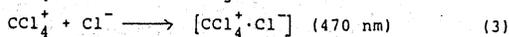
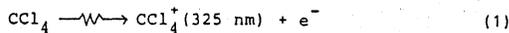


Fig. 3. Spectra of transient species in CCl_4 .
○: Immediately after pulse,
●: 100 ps after pulse.

としてシクロヘキサン(0.5M)を加えたときに得られたスペクトルである。325nmのバンドはほとんど消失するのに対し480nmのバンドは約半程度にしか減少していない。CFCl₃, CBrCl₃においてもスフの吸収バンドおよび類似の動カ学的トレースを観測した。CFCl₃中の吸収極大は305, 430nm, CBrCl₃中では360, 520nmであった。得られた実験結果からCCl₄中における325nmの吸収バンドはCCl₄⁺, 470nmの吸収バンドは[CCl₄⁺·Cl⁻]なる電荷移動錯体に帰属した¹⁾。CFCl₃, CBrCl₃において観測されたバンドも親カチオンおよび電荷移動錯体に帰属された³⁾。CCl₄中で得られたピコ秒領域の実験結果を説明するために次のような初期過程を提案する。



CFCl₃, CBrCl₃ についても類似の過程が適用しうる。

ii) 液体炭化水素系

放射線照射されたヘプタン, オクタン, ノナン, デカン等の液体炭化水素系におけるカチオン種を観測し, 半減期および吸収スペクトルを測定した⁴⁾。一例として, Fig. 5にデカン中で観測された642nm, 523nmにおける吸収信号の動カ学的トレースを示す。図中破線は単一光吸収種が一次で減衰するものとして計算機シミュレーションされた結果である。Fig. 6はノナン中で観測されたビルドアップスペクトルである。実験結果は観測された光吸収種がアルカンのカチオンラジカルに帰属しうる事を示した。ノナン中で測定された吸収極大波長は既に報告されている77KにおけるCCl₄中での極大波長(700nm)より約150nm短波長側にシフトしている。量子力学的な計算からアルカンのカチオンラジカルには多くの励起状態の存在が知られており, ノナンにおける吸収種はこれに相当していると考えられる。

iii) 溶媒和電子

30psにおける水和電子のG値がマクロパルスの波形や吸収線量, 分子吸光係数等を考慮して求められた⁵⁾。

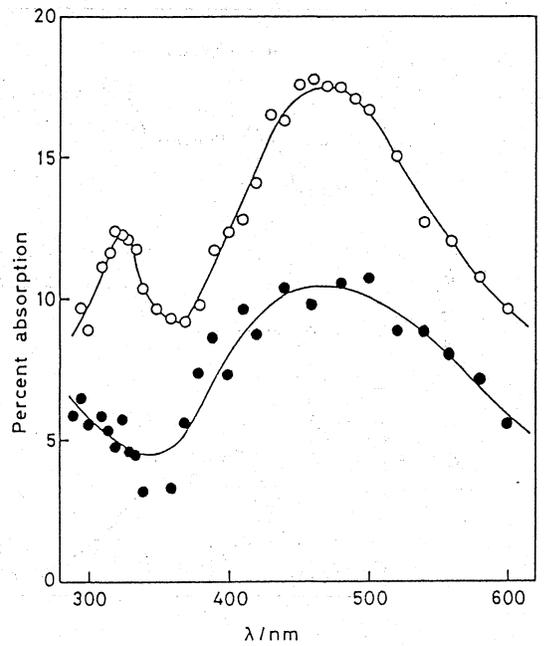


Fig. 4. Buildup spectra of CCl₄.
○: Pure CCl₄, ●: 0.5 M cyclohexane in CCl₄.

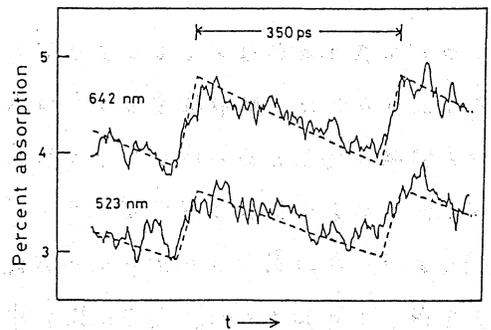


Fig. 5. Kinetic traces observed in decane. The dashed lines are simulated traces with $t_{1/2} = 0.65 \text{ ns}$.

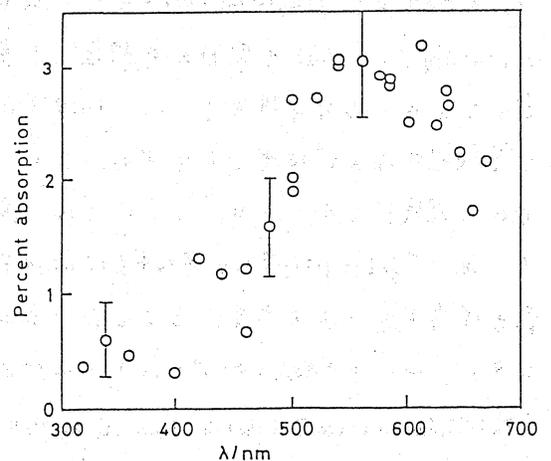


Fig. 6. Absorption spectrum in nonane.

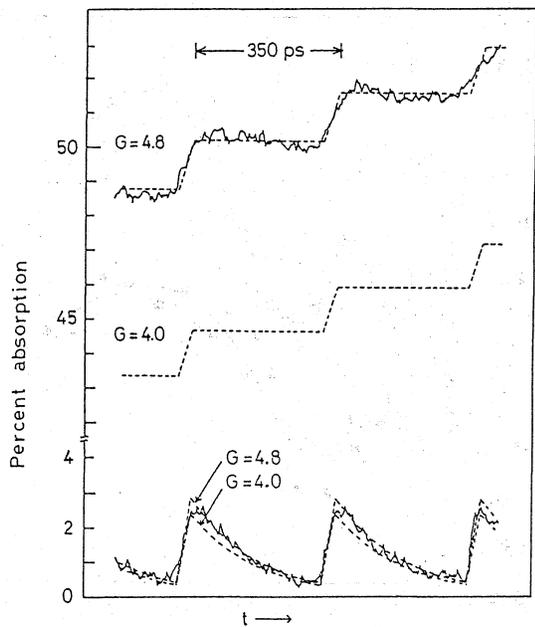


Fig. 7. Kinetic traces of e_{aq}^- observed in pure water (upper trace) and 0.5 M $HClO_4$ (lower trace) at 633 nm. The dashed lines are simulated traces with indicated $G(e_{aq}^-)$ 30 ps values.

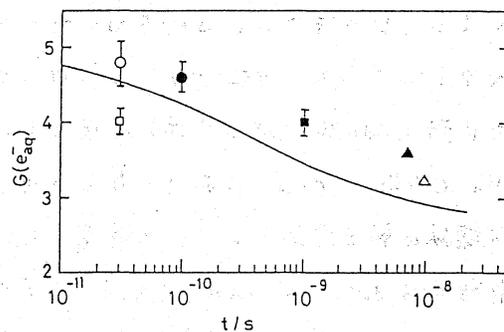


Fig. 8. Observed $G(e_{aq}^-)$ values and theoretical time dependence of $G(e_{aq}^-)$. Experimental values; \circ : present work, \square : ref. 6, \bullet : ref. 7, \blacktriangle : ref. 8, \triangle : ref. 9. Theoretical curve; solid line: ref. 10.

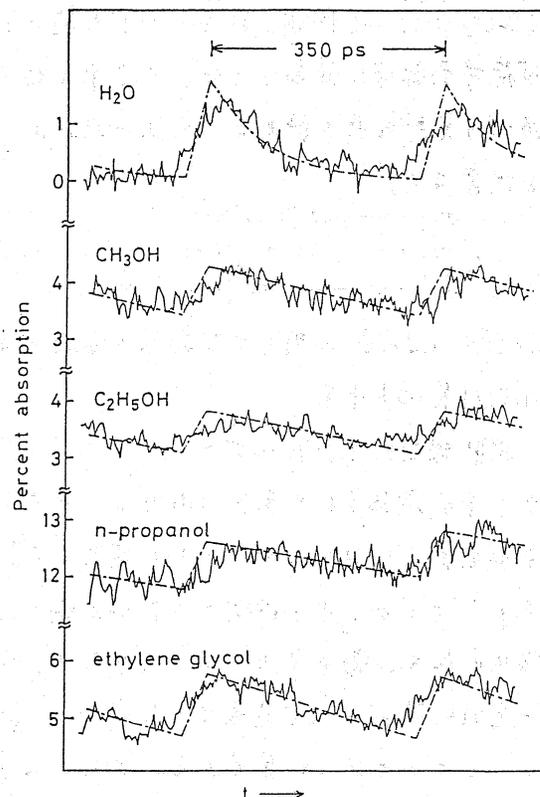


Fig. 9. Kinetic traces of solvated electrons observed in water (1 M $HClO_4$) and alcohols (0.2 M H_2SO_4) at 600 nm.

マクロパルスの波形は于エレンコフ光を測定することにより求められた。吸収線量はストロボスコープ法における被照射体系と同一になるように注意されたナノ秒パルスラジオリシス(ストロボスコープの体系で行われた)により、水和電子の100nsにおける吸光度とG値(2.7)を用いて算出された。Fig.7に純水中及び0.5M $HClO_4$ 水溶液中における水和電子の吸収信号の動力学的トレースを示す。図中破線はシミュレーションの結果である。実験結果は $G(e_{aq}^-) = 4.8 \pm 0.3$ において最もよく再現された。Fig.8に $G(e_{aq}^-)$ の既報の実験値、本実験値及び拡散モデルによる計算値を示した。Wolff等による値は他の実験値を結んだ曲線からはずれており、Schwarzによる理論値よりも小さい。他の実験値はいずれも理論値より大きい。これはスパー拡散モデルが現在の形では未だ不十分である事を示唆している。Fig.9に1M $HClO_4$ 水溶液中及び0.2M H_2SO_4 アルコール溶液中における溶媒和電子の吸収信号の動力学的トレースを示す。シミュレーションの結果得られたG値は、水 (4.8 ± 0.3)、メタノール (3.4 ± 0.3)、n-プロパノール (2.8 ± 0.3)、エチレングリコール (2.3 ± 0.3) であった。

文献: 1) T. Sumiyoshi, et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2341 (1982). 2) N.J. Bronskill, et al., Rev. Sci. Instr., 41, 333 (1970). 3) T. Sumiyoshi, et al., Chemistry Letters, 1431 (1982). 4) T. Sumiyoshi, et al., Chemistry Letters, 1883 (1982). 5) T. Sumiyoshi, et al., Chemistry Letters, 1887 (1982). 6) R.K. Wolff, et al., J. Phys. Chem., 77, 1350 (1973). 7) C.D. Jonah, et al., J. Phys. Chem., 80, 1267 (1976). 8) G.V. Buxton, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 328, 9 (1972). 9) J.W. Hunt, J. Wiley and sons Publ. (1976) B425. 10) H.A. Schwarz, J. Phys. Chem., 73, 1928 (1969).