

フェムト秒パルスラジオリシス法を用いた

アルコール中の電子の溶媒和過程の研究

FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS STUDY OF SOLVATION PROCESS

OF ELECTRONS IN ALCOHOL

樋川 智洋[#], 法澤 公寛, 近藤 孝文, 神戸 正雄, 菅 晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一

Tomohiro Toigawa[#], Kimihiro Norizawa, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida
Institute of Scientific industrial research, Osaka University

Abstract

The solvation processes of electrons in neat n-alcohols have been studied by using the femtosecond pulse radiolysis. The transient optical absorptions of the solvated electrons and the pre-solvated electrons were observed in the visible region and the infrared region, respectively. The reaction rate constants of a dry electron and a pre-solvated electron were obtained by using electron scavengers. The data suggested a dry electron has much higher reactivity than a pre-solvated electron or a solvated electron.

1. はじめに

量子ビームの医療応用や産業応用を推進する上で、量子ビームと物質の相互作用を明らかにすることは非常に重要である。物質に量子ビームを照射すると、エネルギーが付与されることでイオン化が起こり、分子から電子が飛び出す。生成した電子は、水中やアルコール中などの極性を持った媒質中では、周囲の溶媒分子を自身に配向することで、溶媒和電子[1]と呼ばれる状態に至ることが古くから知られている。溶媒和電子は、非常に強力な還元力を有しており、量子ビーム誘起反応過程を明らかにするうえで、これまで多くの注目を集めてきた中間活性種である。

溶媒和電子をはじめとする量子ビームによって生成する過渡種の挙動は、これまでパルスラジオリシスと呼ばれる手法によって観測されてきた。パルスラジオリシス法とは、加速器を用いてパルス化した量子ビームを試料に照射することにより、生成した過渡種を光吸収などによって測定する手法である。水中やアルコール中の溶媒和電子は、主に可視光領域の吸収バンドを用いて、ピコ秒からマイクロ秒の時間領域にかけて観測されてきた。その結果、溶媒和電子の寿命や、他の分子との反応速度などが既に明らかにされている[2]。

一方、溶媒和電子の生成は、水中で数百フェムト秒[3]、アルコール中で数ピコ秒[4]といった非常に短い寿命を持つ溶媒和前電子と呼ばれる前駆体が存在することが知られている。溶媒和前電子は、近赤外領域に吸収バンドを持つ[5]ことが明らかにされているが、その生成および減衰過程の詳細については未だ明らかにされていない。しかし最近の粒子線治療に関する研究では、溶媒和電子の前駆体が DNA 損傷に大きく寄与することが示唆されており[6]、電子

の溶媒和過程を明らかにすることは量子ビーム応用を展開する上で、非常に重要である。そこで本研究では、RF 電子銃ライナックとフェムト秒レーザーシステムを組み合わせたフェムト秒パルスラジオリシス法を用いて、代表的な極性溶媒であるアルコール中の電子の溶媒和過程の観測を行った。

2. 実験

フェムト秒パルスラジオリシスシステムは、レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックと光吸収測定システムから成る。レーザーフォトカソード RF 電子銃ライナックはレーザーフォトカソード RF 電子銃と S バンド進行波型ライナック、磁気パルス圧縮器、電子線パルス発生用の全固体 Nd:YLF ピコ秒レーザーで構成される。サンプルは 10 Hz の繰り返し周波数で 32 MeV の電子線を照射された。[7][8] 電子線の電荷量はパルスあたり 0.2 ~ 1 nC で、パルス幅は 100 ~ 400 fs (r.m.s.)であった。この電子線によって引き起こされる反応を測定する分析光として電子線と時間同期した Ti:sapphire レーザーを OPA により可視から近赤外領域の目的の測定波長に変換したレーザーを用いた。分析光は 2 μm ステップ幅のディレイステージを用いたストロボスコーピック法を採用してサンプルに入射した。サンプルを透過した分析光は、1000nm 以下の可視光は Si-APD、1000nm より長い赤外光については InGaAs-APD を用いて検出し、光吸収の測定にはダブルパルス法を選択した。このシステムの最高時間分解能は 240fs である。[7]

サンプルとして、直鎖上で炭素鎖の異なる 2 種類のアルコール、エタノール(EtOH, KISHIDA)、オクタノール(OcOH, KANTO CHEMICAL CO., INC.)を使用した。これらのアルコールは Ar ガスでバブリングを 15 分間行い、光路長 5mm の石英ガラスセルに容れた。

[#] toigawa81@sanken.osaka-u.ac.jp

3. 実験結果

フェムト秒パルスラジオリシス法によって得られた 500nm から 1400nm におけるエタノール中の過渡吸収の時間変化およびスペクトルを Fig. 1 に示す。

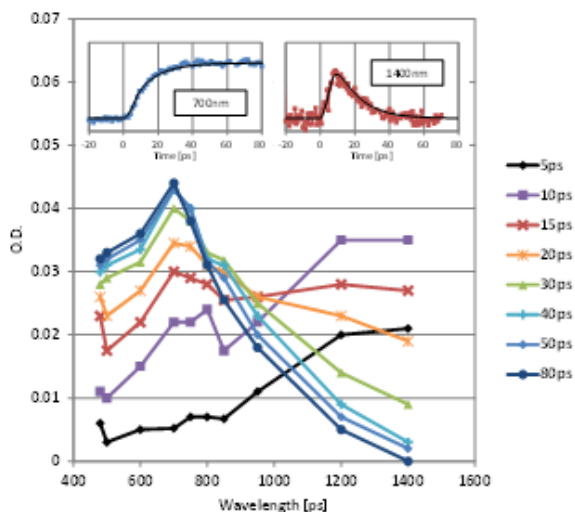


Figure 1: Transient absorption spectrum and time profile of solvated and pre-solvate electrons in C_2H_5OH .

溶媒和電子および溶媒和前電子の吸収バンドが、600nm から 800nm の可視領域、および 1200nm から 1400nm の近赤外領域にそれぞれ観測された。可視領域の溶媒和電子の吸収バンドでは、スペクトルが時間の経過と共に短波長側へシフトした。さらに Fig. 1 に示した時間的挙動から、溶媒和前電子が数ピコ秒で生成し、その後、10 ピコ秒オーダーで減衰した。この減衰に対応して、溶媒和電子が生成していることが分かった。

溶媒和前電子および溶媒和前電子に先行するドライ電子の反応性を明らかにするため、それぞれの電子と反応しやすい添加剤（電子捕捉剤）をエタノールに加え、溶媒和前電子の過渡収量の変化を調べた。

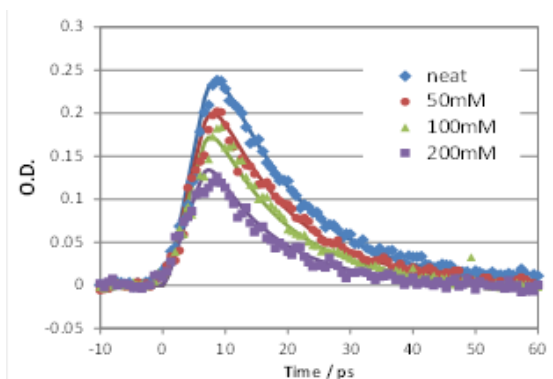


Figure 2: Transient absorption of the pre-solvated in ethanol-nitromethane solutions obtained at 1400nm.

Fig. 2 にエタノール中にニトロメタンを添加した際の、溶媒和前電子の過渡収量の濃度依存性を示す。捕捉剤を添加するに従い、溶媒和前電子の減衰が速くなり、さらに初期収量も大きく減少した。この理由として、捕捉剤が前者は溶媒和前電子と、後者はドライ電子と反応したことが挙げられる。実験結果から求めたドライ電子、溶媒和前電子および溶媒和電子のそれぞれの捕捉剤との反応速度定数を Table 1 に示す。

Table 1: Reaction Rate Constants between Excess Electrons and Electrons Scavengers

	CH_3NO_2	CCl_4
$K_{dry} [M^{-1}s^{-1}]$	2×10^{12}	5×10^{12}
$K_{pre} [M^{-1}s^{-1}]$	8×10^{10}	7×10^{10}
$K_{sol} [M^{-1}s^{-1}]$	1.7×10^{10}	1.4×10^{10}

ニトロメタン、四塩化炭素を添加したいずれの場合においてもドライ電子と溶媒和前電子は溶媒和電子に比べ、高い反応速度定数を取ることが明らかとなった。特にドライ電子は 2 ps と寿命が短いにもかかわらず、溶媒和電子のおよそ 100 倍の反応性を有しており、量子ビーム初期過程において、無視できない重要な活性種であることを明らかにした。

オクタノールにおいてもエタノールと同様に、溶媒和電子および溶媒和前電子の吸収バンドが可視、近赤外の領域に観測された。Fig. 3 にオクタノール中の電子の過渡吸収スペクトルを示す。

しかしながら 1600 nm より長い波長領域において、1200 nm で観測された溶媒和前電子より非常に早く減衰する、新たな活性種の吸収が観測された。溶媒和が起こらない非極性溶媒であるアルカンにおいて観測された電子の吸収は 2000 nm 付近にピークを持つことが知られており、1600 nm より長い波長領域で観測された吸収バンドとの類似が見られることから、ドライ電子による吸収が示唆される。

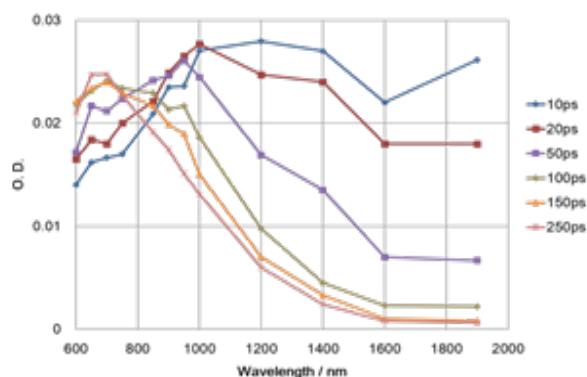


Figure 3: Transient absorption of the pre-solvated in ethanol-nitromethane solutions obtained at 1400nm.

4. まとめ

フェムト秒パルスラジオリシス法により、アルコール中の溶媒和電子と溶媒和前電子の生成消滅過程の観測に成功した。溶媒和電子と溶媒和前電子の吸収バンドは可視、近赤外領域にそれぞれ存在し、それぞれのバンドにおいて、吸収ピーク波長の連続的なシフトが観測された。さらに溶媒和前電子やドライ電子の反応性を調べるために電子捕捉剤を添加し、溶媒和前電子の収量の過渡変化を調べたところ、ドライ電子は、数ピコ秒以下の寿命であるにもかかわらず、溶媒和電子や溶媒和前電子に比べておよそ100倍近い反応性を有していることを明らかにした。現在、オクタノール中においてドライ電子を示唆する吸収バンドを1600 nmより長波長側に観測しており、今後さらにパルスラジオリシスシステムの時間分解能を向上させ、測定波長を2000 nm以上に拡張することで、溶媒和過程の全貌を明らかにしていく。

参考文献

- [1] E. J. Hart and J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4090 (1962).
- [2] G. V. Buxton et al., *Faraday Soc.*, **65**, 2150 (1969).
- [3] A. Migus et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1559 (1987).
- [4] X. Shi et al., *J. Phys. Chem.*, **99**, 6917 (1995).
- [5] J. H. Baxendale and P. Wardman, *Nature*, **230**, 449 (1971).
- [6] Elahe Alizadeh and Leon Sanche', *Chem. Rev.*, **112**, 5578 (2012).
- [7] J. Yang et al., *Nucl. Instrum. Meth. A*, **629**, 6 (2011).