

T. Sumiyoshi and M. Katayama

Department of Nuclear Engineering, Hokkaido University
Sapporo 060, Japan

Abstract

Various parent radical cations and radicals produced in halocarbons have been studied by ns- and ps-pulse radiolysis. The photolysis of transient species has been carried out with the pulse radiolysis and laser flash photolysis combined system. Some preliminary results have been obtained and discussed for diphenylsulfide in 1,2-dichloroethane.

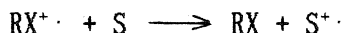
ハロカーボン中の短寿命化学種の パルスラジオリシス

四塩化炭素のようなハロカーボン類はイオン化ポテンシャルが高く放射線化学の研究において溶質カチオンの生成溶媒としてよく用いられている。ハロゲン(X)を含むハロカーボン(RX)の放射線照射においては親カチオン、ラジカル、ハロゲン原子などの初期活性種が生成する。



これらの化学種はいずれも常温液相中においては短寿命であるため、光吸収スペクトルや反応機構に関する直接的観測はおもにパルスラジオリシスにより行われてきた。特に寿命の短い親ラジカルカチオン($RX^{\cdot+}$)に関しては、ピコ秒パルスラジオリシスが有力な手段である。¹⁾ ハロゲン原子(X^{\cdot})については、紫外、可視部に光吸収がないために直接的観測は困難であるが、吸収極大を400nm付近に持つコンプレックスをDMSOとの反応で生成することを見だし、その生成機構をパルスラジオリシスおよびレーザーフラッシュフォトリススにより明らかにすると共に、このコンプレックスの吸収を参照とする競合反応法により種々のアルコールと塩素原子の反応性を明らかにしてきた。²⁾ この方法はエーテルや芳香族分子にも適用可能である。

溶質(S)を含むハロカーボン中では電荷移動反応により溶質ラジカルカチオンが生成する。



このように溶媒を適当に選択することにより種々の溶質分子のラジカルカチオンを選択的に作りその性質を調べることができる。今回は、これらの溶質カチオンを含む遷移化学種の光化学を調べる目的でパルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリススを組み合わせたシステムを開発した。実験装置の概略は図1に示した。放射線源は北大45MeVライナックからの10ns幅の電子線パルス、光励起源はNd:YAGレーザーから得られる6ns幅のパルスで2倍波(532nm)と3倍波

(355nm)を用いた。分析光源には1kWのキセノンランプを用い電磁シャッターで 8msの光パルスとして試料にあてた。電子線とレーザー光は直径3mm にしぼり試料セル内を逆方向に照射部を通過する。これに対し分析光は両者に直角の方向から入射する。電子線パルスにたいしてレーザーパルスは±40msの時間に設定可能である。設定時間の変動は現在のところ 200ns以内である。

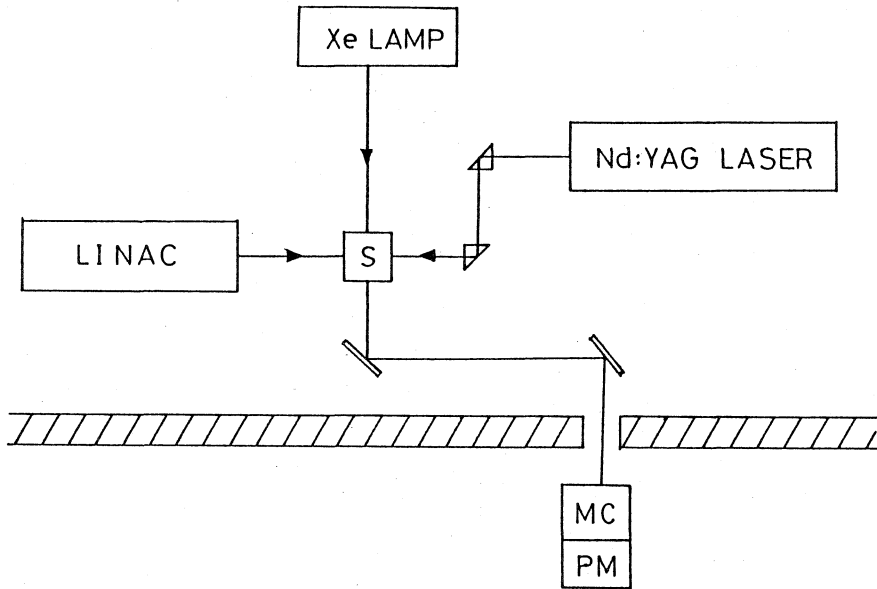


図1. パルスラジオリシス—レーザーフラッシュフォトリスシステム構成

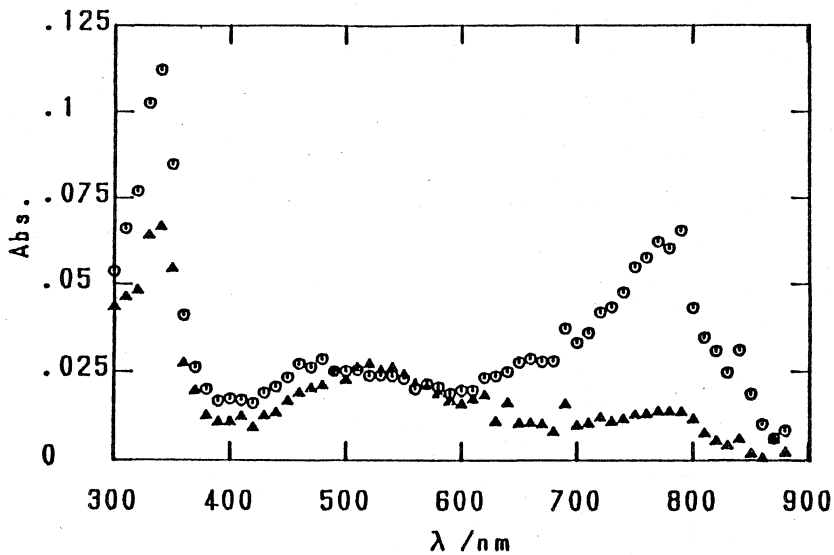


図2. ジフェニルスルフィドの遷移吸収スペクトル

レーザー光による励起を行うにはパルスラジオリシスにより生成した遷移化学種がレーザー光を吸収することが必要である。ここでは一例として1,2-ジクロロエタン中で電子線照射されたジフェニルスルフィドについて述べる。図2は 10^{-3} M溶液のパルス後300ns(○)と5 μ s(▲)における吸収スペクトルである。340及び790nmに極大を持つ吸収はカチオンラジカルである。³⁾照射後このジフェニルスルフィドカチオンの光吸収は減衰し、340と520nmに極大をもつ光吸収種が残る。後者は溶質の濃度依存性の実験結果からカチオンダイマーと考えられる。図3は電子線照射4 μ s後に532nmのレーザーパルス照射したときの350nmと790nmにおいて観測された光吸収の変化である。790nmにおいては光励起によりジフェニルスルフィドカチオンが再び生成しているように見えるが、350nmでは逆に光吸収は減少している。また450~600nmにかけて新しい光吸収種の生成がみられた。このことは、ジフェニルスルフィドカチオンがダイマーをつくりレーザー照射によって解離するという単純な機構では説明が困難で、光励起によりカチオンダイマーの解離反応以外の反応も起こっていると考えられる。

レーザーを使用させていただいた北大応電研、川崎昌博教授とトリガー回路を製作していただいた瞬間強力パルス状放射線発生装置研究室、佐藤孝一氏に感謝します。

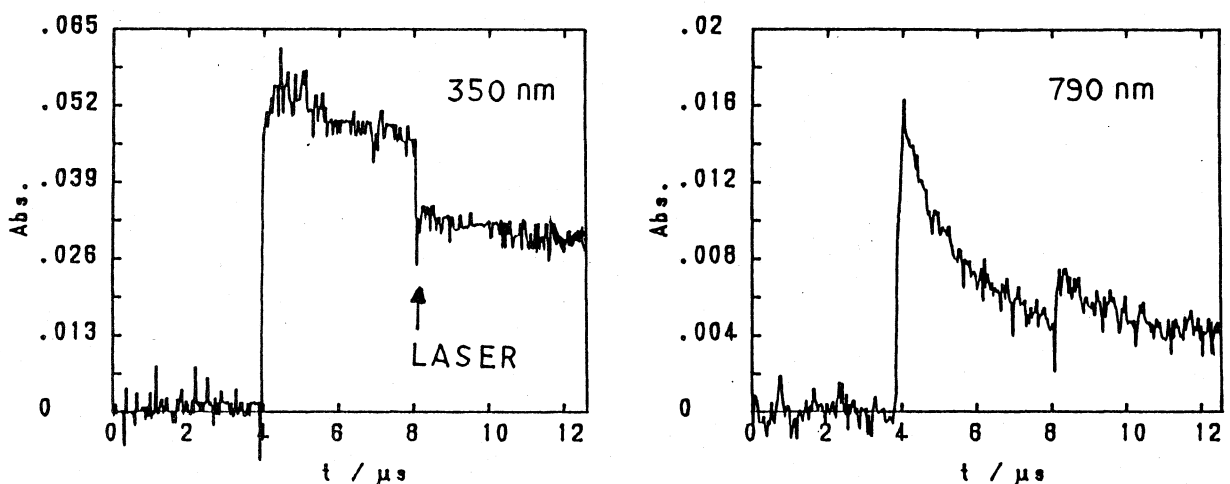


図3. パルスラジオリシスで生成した遷移光吸収のレーザー光による変化

- 1) T. Sumiyoshi, N. Sugita, K. Watanabe, and M. Katayama, Bull Chem. Soc. Jpn., 61, 3055 (1988).
- 2) T. Sumiyoshi and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1293, 1584 (1990).
- 3) T. Shida, "Electronic absorption spectra of radical ions", Elsevier (1988).