

溶液中の放射線誘起化学反応機構解明 ジクロロメタン中の放射線誘起化学反応

Reaction Dynamics Analysis for Ionizing Radiation Induced Chemical Reaction in Fluid Solution

Ionizing Radiation Induced Chemical Reaction in Dichloromethane

*神戸 正雄¹, 近藤 孝文¹, 菅 晃一¹, 楊 金峰¹, 吉田 陽一¹

¹大阪大学 産業科学研究所

ジクロロメタンおよびジクロロメタン溶液についてパルスラジオリシスにより、量子ビーム誘起化学反応のダイナミクスを調べた。また、反応系全体についてシミュレーションし、考察した。

キーワード：量子ビーム誘起化学反応，放射線誘起化学反応，反応機構，パルスラジオリシス，時間分解分光，放射線利用，量子ビーム，電子ビーム，過渡吸収，反応シミュレーション

1. 緒言

量子ビームを溶液に対し照射すると一般に溶媒等のイオン化が起こり、量子ビーム誘起化学反応が起こる。これまで放射線化学、特にパルスラジオリシスを用いた反応機構の解明において、カチオン種の反応を追跡するためにジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素が溶媒として用いられており、主に溶質のカチオンに注目して研究が行われてきた。ハロゲン化炭化水素自体の量子ビーム誘起反応はこれまでも詳細な報告がある。しかしながら、反応系全体の反応機構を理解するためには、ハロゲン化炭化水素から量子ビームによって発生する様々な過渡種と、これらの過渡種と溶質の反応も含めて解析する必要がある。改めてダイナミクスの解析を行い、ハロゲン化炭化水素中の放射線化学反応を、量子ビームを用いた酸化反応を解析する手法として確立することには意義がある。

2. 実験

阪大産研に設置された電子線加速器を用いてパルスラジオリシスをジクロロメタン及び、ジクロロメタンを溶媒としたサンプル溶液に対して行った。パルスラジオリシスにより、過渡吸収スペクトルと、各波長における過渡吸収の時間変化を観測した。また、ジクロロメタンの放射線分解生成物で、これまでは紫外～近赤外領域に吸収を持たないため、観測されてこなかった塩化物イオン等は、電荷移動錯体を形成させて可視化し、塩化物イオンについても過渡種のダイナミクスを観測した。これまで報告されたジクロロメタンの放射線分解機構を参考に、本反応系についてイオン化から最終生成物までの反応速度方程式を微分方程式として立て、数値積分によりダイナミクスを検討した。

3. 考察

既報の反応速度では、全体の過渡種のダイナミクスは説明できず、一部の速度定数については改める必要があった。また、塩化物イオンはエネルギー的要請もあり、ジクロロメタン中で逆電子移動しない、というこれまでの報告は支持される。反応系全体の描像については当日議論する。

参考文献

- [1] S.S.Emmi, G.Beggiato, G.Casalbore-Miceli, *Radiat.Phys.Chem.*, 33 (1989) 29–37.
- [2] Z.B.Alfassi, S.Mosseri, P.Neta, *J. Chem. Phys.*, 93 (1989) 1380–1385.
- [3] K. Ushida, Y. Yoshida, T. Kozawa, S. Tagawa, A. Kira, *J. Phys. Chem. A* (1999) 103, 4680–4689.

*Masao Gohdo¹, Takafumi Kondoh, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida

¹The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University