

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620018

研究課題名(和文)「長寿命水和電子」の探索

研究課題名(英文) Attempt to prepare long-lived hydrated electrons

研究代表者

岩田 耕一 (Iwata, Koichi)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90232678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子が水中で溶媒和されている「水和電子」は、負イオンとは異なって特定の分子あるいは原子に電子が属さない。本研究では、界面活性剤分子が形成するミセルの疎水部で光イオン化によって電子を発生させ、ミセル内部で生成した電子が水相で溶媒和する過程、および再結合によって水和電子が消失する過程のそれぞれを分光法によって観測し、その機構を検討した。フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法を用いることによって、アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の双方が形成するミセルの疎水部で発生した電子が外側の水相に移動して、水相に出た電子がそこで水和するまでの過程を観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The hydrated electron is an electron stabilized with the solvation in aqueous solutions by solvent water molecules. We generate electrons in the hydrophobic core of micelles by photoionization and observe the migration of the generated electrons to the outside water phase and the solvation process that follows the migration in the water phase with femtosecond time-resolved near-infrared absorption spectroscopy. Both cationic and anionic detergent molecules, sodium dodecyl sulfate and dodecyl trimethyl ammonium chloride, are used for the micelle formation. Recombination of the cation radical generated by the photoionization and the hydrated electron is delayed because the cation radical generated on the photoionization remains in the micelle core while the electron is solvated in the outside water phase.

研究分野：分光物理化学

キーワード：物理化学 分光学 溶媒和電子 ミセル

### 1. 研究開始当初の背景

電子が水中で溶媒和されている「水和電子」は、負イオンとは異なって特定の分子あるいは原子に電子が属さない。永久双極子をもつ周囲の水分子が電子の負電荷を安定化するように配向することで、溶媒和電子を安定化していると考えられている。この水和電子は、物理化学および放射線化学における好適な研究対象として、活発に研究されてきた。しかし、常温・常圧の条件下では水和電子の大部分が数ピコ秒以内に消滅してしまう[1]ため、生成させた水和電子を還元反応などの化学反応に利用することはきわめて難しかった。

研究代表者らは、波長 900 から 1600 nm の領域で測定可能な高感度フェムト秒時間分解近赤外分光測定をマルチチャンネル検出方式によって実現し、この方法を利用して近赤外領域に電子遷移の吸収帯をもつ「束縛の弱い電子」の動力学を明らかにしてきた[2]。一方で研究代表者らは、イオン液体、ミセルなどの液体中での秩序構造で進行する化学反応も研究の対象としてきた[3]。

本研究の開始時における予備実験で、研究代表者らは、SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)や DTAC(ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド)のミセル中に可溶化したピレンや *trans*-スチルベンを光イオン化すると、ミセル疎水部で生成した電子が水相に移動し、水相で水和する現象を見出していた。このとき、ピレンや *trans*-スチルベンのカチオンラジカルはミセル内部に残ることが予想されるので、水相で水和された電子が正イオンと再結合して消滅することが難しくなる。水相中に水和電子が長時間存在することになり、この水和電子を「水溶液中での還元反応」に利用できる可能性が生じていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、(i)ミセル内部で生成した電子の水相での溶媒和過程、および(ii)再結合による水和電子の消失過程、のそれぞれについて、その機構を明らかにすることを目的とした。特に、水和電子の長寿命化を実現するための条件を探索し、「長寿命水和電子」を水溶液中で効率よく生成してこれを還元反応に利用するための指針を得ることを目指した。

ミセル内部で生成した電子の振る舞いの解明は、影響が多方面に及ぶ重要な問題である。本研究を発展させて近い将来に水溶液中で電子による還元反応を行う方法を確立できれば、特に合成化学への波及効果が大きい。本研究の対象となるミセルと生体膜は、ともに両親媒性分子で構成されるという共通点をもつ。多くの生体膜中での代謝反応では、近傍の水の影響を受けながら電子の動きを絶妙に制御している。ミセルでの電子の動きを理解することは、生体膜における化学反応を理解することにも直接的に関わる。

### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するためには、ミセル疎水部で生成させた電子の挙動を広い時間領域で観測する必要がある。近赤外領域に電子吸収帯を有する水和電子のダイナミクスを観察するためには、時間分解近赤外分光法が効果的な実験手段となる。電子がミセル内部から水相に移動することによって、ミセル内部に残留する正の電荷(カチオンラジカル)と水相の電子とが空間的に分離される。両者の再結合が阻害されることで長寿命の電子を得られる可能性がある。

長寿命水和電子の寿命を決定する正電荷(カチオンラジカル)との再結合機構を調べるためには、ナノ秒からミリ秒領域における可視および近赤外分光測定が有効である。そこで、ナノ秒からミリ秒の時間領域で測定可能な時間分解可視および近赤外分光計を製作することにした。この分光器の光源部には、キセノンランプ(既設)を用いた。分光部には、近赤外用の回折格子を搭載した分光器(焦点距離 25 cm, 既設)を用いた。信号検出部には、本補助金によって購入した光電子増倍管および増幅回路を用いた。増幅回路からの出力をデジタルオシロスコープ(アナログ帯域 500 MHz)で増幅およびデジタル化して、その出力をパーソナルコンピュータに送った。励起光パルスには、チタンサファイア再生増幅器の出力の 3 倍波(波長 266 nm)を用いた。この部分は、研究代表者らの研究室で既に製作していたフェムト秒マルチチャンネル時間分解近赤外吸収分光計と共通である。分光測定とデータ取得をパーソナルコンピュータで制御した。レーザー発振および増幅とキセノンランプの発光、および検出系の間のタイミングの制御のために、市販の遅延回路を用いた。

研究代表者らは、すでに学習院大学においてマルチチャンネル方式のフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計(ポンプ光およびプローブ光のパルス幅 35 フェムト秒、測定領域 900 から 1600 nm、繰り返し周波数 1 kHz)を用いた分光測定を行っている。この既設のフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計を用いて、ミセル疎水部で生成した電子の時間変化をフェムト秒からピコ秒の時間領域において測定した。この測定によって得られた時間分解近赤外吸収スペクトルには、ミセル疎水部で生成した電子がミセルと水相との境界部である Stern 層を通過して水相に到達し、そこで水和される様子が反映されていた。

二種類の時間分解吸収分光法を併用することで、フェムト秒からミリ秒にいたる幅広い時間領域でミセル水溶液中の電子の挙動を詳細に観測することが可能になる。

#### 役割分担

本研究では、次のような役割分担を行った。研究代表者である岩田は、主としてナノ秒からミリ秒の時間分解吸収分光計の製作および研究全体の統括を行った。研究協力者であ

る高屋智久（学習院大学助教）は、主としてフェムト秒時間分解近赤外吸収分光測定を担当した。研究協力者である加藤大典（学習院大学大学院生）は、フェムト秒時間分解近赤外分光測定を担当した。研究協力者である若月高久（学習院大学卒業研究生および大学院生）は、ナノ秒からミリ秒の時間分解吸収分光計の製作を担当した。

#### 4. 研究成果

界面活性剤が形成するミセルの疎水部にピレンを可溶化させた。このミセル水溶液に紫外光パルス照射することでピレンを多光子イオン化し、ミセル疎水部で電子を生成させた。ミセル疎水部で生成した電子が、極性がより大きな水相に移動して溶媒和（水和）し、安定な水和電子が形成する過程を、フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法を利用して観測した。実験には、学習院大学において研究代表者らが開発しているマルチチャンネル方式のフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計を用いた。紫外光照射による試料の損傷を避けるために、ミセル水溶液をマイクロポンプで循環させながら分光測定を行った。

ミセルを形成する界面活性剤は、その極性基の電荷の符号によって分類される。極性基が負イオンであるアニオン性界面活性剤の硫酸ドデシルナトリウム（SDS）と、極性基が正イオンであるカチオン性界面活性剤の塩化ドデシルトリメチルアンモニウム（DTAC）のそれぞれが形成するミセルの水溶液、およびこれらの界面活性剤の疎水基を構成するアルキル鎖と同じ 12 個の炭素をもつドデカンの 3 種類の溶液中において光イオン化によって電子を発生させ、その溶媒和過程を分光測定した。

実験の結果、2 種類のミセル水溶液では、光照射直後に 900 から 1600 nm にかけて広がる幅の広い吸収帯が観測された。これは、光イオン化で生じた電子による電子状態間の遷移に対応する吸収帯である。この吸収帯の位置と形状はドデカン溶液中で生成した溶媒和電子の吸収帯と一致しており、この時点では電子はミセル疎水部に留まっていた、電子と溶媒との相互作用が小さいことを示している。その後、数百フェムト秒後には、吸収極大が通常の水和電子と同じように可視域に移動した。この時間領域までに、ミセル疎水部で生成した電子がミセル外部の水相に移動したことを示している。ドデカン溶液では、光照射直後にはミセル水溶液の場合と同様に 900 から 1600 nm にかけて広がる幅の広い吸収帯が観測された。しかし、ミセル水溶液の場合とは異なって、1 ピコ秒後になってもこの幅の広い吸収帯の形状は変化しなかった。

電子の移動に要する時間は、アニオン性界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム）によって作られたミセル中で電子が生成した場合

の方がカチオン性界面活性剤（塩化ドデシルトリメチルアンモニウム）によって作られたミセル中で電子が生成した場合よりも長かった。これは、電子がミセル疎水部から移動する過程で、界面活性剤の親水部の電荷に依存して移動速度が変化することを示唆している。このように、ミセル疎水部で生成した電子がミセル外部の水相に移動してそこで水和するまでの過程を、分光実験によって詳細に調べることができた。

本研究で構築したナノ・マイクロ秒領域での時間分解可視吸収分光システムの性能を評価して、この分光システムの改善を進めた。このシステムでは、ポンプ光発生に利用するフェムト秒チタンサファイア再生増幅器とプローブ光として利用するキセノンフラッシュランプの発光を電気的に同期させて用いる。光の検出には光電子増倍管を用いる。分光システム全体の装置応答時間は約 10 ナノ秒であり、プローブ光パルスの持続時間は約 500 ナノ秒と評価された。電気的な同期のタイミングを調整することで、遅延時間を 1 ミリ秒まで延長できる。上述のフェムト秒時間分解可視-近赤外吸収分光システムとあわせると、100 フェムト秒から 1 ミリ秒までの遅延時間で時間分解吸収測定を行える分光システムを構築することができた。

平成 28 年 2 月から 3 月にかけて中国計量学院の Ye Manping 博士を学習院大学に招聘した。Ye 博士は溶媒和電子の分光実験についての豊富な経験を有する。Ye 博士と研究代表者は、溶媒和電子についての分光実験の結果を共同で解析した。その解析をもとに、共著の論文を出版する予定である。

ミセル疎水部で電子を発生させて、その電子が水相に移動してそこで水和するまでの過程を近赤外吸収分光法によってフェムト秒時間分解測定できたのは、研究代表者の知る限りでは最初の例である。

#### <引用文献

- たとえば, A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin, and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1559 (1987).
- T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, and K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 210 (2004).
- K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1174 (2007).
- K. Iwata, T. Takaya, H. Hamaguchi, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, and H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **108**, 20233 (2004).
- T. Takaya, H. Hamaguchi, and K. Iwata, *J. Chem. Phys.* **130**, 014501 (2009).
- N. Asami, T. Takaya, S. Yabumoto, S. Shigeto, H. Hamaguchi, and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **114**, 6351 (2010).

## 5 . 主な発表論文等

### 〔学会発表〕(計6件)

“Loose Electrons Examined with Femtosecond Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy – Solvated Electron and TiO<sub>2</sub> Single Crystals”, Koichi Iwata, 12th Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2014), IT-15 (Invited Lecture), Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, January 9, 2014.

「分光で探るイオン液体の相互作用と構造」, 岩田耕一, 平成26年度イオン液体研究会(招待講演), 東京工業大学(東京都目黒区), 2014年6月17日.

“Formation of Solvated Electrons in Alcohols Observed with Femtosecond Time-resolved Near-infrared Spectroscopy”, Setsuka Arai, Tomohisa Takaya and Koichi Iwata, 2014 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2014), IL01 (Invited Lecture), Ewha Campus Complex, Ewha Womans University, Seoul, Korea, June 21, 2014.

“Structure of ionic liquids examined with smaller probes”, Manping Ye, Setsuka Arai, Takanori Uwabo, Tomohisa Takaya, and Koichi Iwata, Physical Chemistry of Ionic Liquids, 248th National ACS Meeting, 9 (Invited Lecture), Moscone Center West Building, San Francisco, USA, August 10, 2014.

“Characteristics of Amphiphile Liquids Examined with Spectroscopic Methods”, Koichi Iwata, “International Workshop on Ionic Liquids and Related Materials” (招待講演), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2014年11月12日.

“Femtosecond Time-resolved Near-infrared Absorption Spectroscopy of “Loose Electrons” as Photochemical Intermediates”, Koichi Iwata, Recent Advances in Molecular Spectroscopy: Fundamentals and Applications in Materials and Biology (RAMS2016), IL17 (Invited Lecture), University of Hyderabad, Hyderabad, India, March 3, 2016.

### 〔その他〕

ホームページ等

<http://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20040130/index.htm>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

岩田 耕一 (IWATA, Koichi)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90232678

### (2)研究協力者

高屋 智久 (TAKAYA, Tomohisa)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：70466796

加藤 大典 (KATO, Daiten)

学習院大学・理学部・大学院生

若月 高久 (WAKATSUKI, Takahisa)

学習院大学・理学部・卒業研究生および大学院生