

# PULSE RADIOLYSIS STUDY OF SOLVATED ELECTRON FORMATION IN GLASSY ALCOHOLS AT LOW TEMPERATURE

Kimihiko Norizawa<sup>#</sup>, Tomohiro Toigawa, Takafumi Kondoh, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida  
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University  
Mihogaoka 8-1, Ibaraki City, Osaka 567-0047, JAPAN

## Abstract

Pulse radiolysis study of glass-forming alcohols at low temperature (140K~RT) was carried out to clarify the primary process of pre-solvated and solvated electron in lower alcohols. The very slow decay of pre-solvated electron and the very slow formation of solvated electron were observed at nanosecond region because of very high viscosity of alcohols near melting and glass transition temperature. The activation energy of solvated electron formation was estimated to be 0.17 eV, and this suggests that the formation process of solvated electron depends on a break of hydrogen bond due to reorientation of OH-groups.

## 低温ガラス状アルコール中での溶媒和電子生成過程のパルスラジオリシスによる研究

### 1. はじめに

原子力発電所の冷却水や放射線医療などでは水の放射線化学が重要である。水やアルコールに代表される極性溶媒に放射線が照射されるとイオン化によって電子が生成し、電子は周囲の溶媒分子を配向させて溶媒和して安定化することが知られている<sup>[1]</sup>。また、水では 6 個の H<sub>2</sub>O 分子(OH 基)が、アルコールでは 4 個の OH 基が中心の電子に向かって配向していると考えられている。

我々はフェムト秒パルスラジオリシス（最高時間分解能 240fs）を開発し、水中の水和電子の生成過程（～1ps）やアルコール中の溶媒和電子生成過程（～10ps）の観測に成功した。また溶媒和電子の前駆体である溶媒和前電子の観測にも成功した<sup>[2]</sup>。しかしながら、イオン化された電子が溶媒和前電子を経て溶媒和電子へ変化する過程は未だ明らかになっていない。

また、低級アルコールには融点以下にガラス転移点があり、融点以下で粘度が著しく上昇し、誘電緩和時間などの動的挙動が室温と比べて遅くなることが知られている<sup>[3][4]</sup>。そこで、アルコールを融点以下に冷却し、粘性の高いガラス状態にすることで、ナノ秒時間分解能で光吸収スペクトルの時間挙動を詳細に測定することに成功した。

### 2. 実験

#### 2.1 ナノ秒パルスラジオリシス

阪大産研の L バンド電子ライナック（エネルギー 28MeV、パルス幅 30ps）を用いてパルスラジオリシス測定を行った。過渡光吸収の測定は Xe フラッシュランプとフォトダイオードにより行った。本実験の時間分解能は 5 ナノ秒である。

#### 2.1 試料

アルコール試料として Ar 脱気したエタノールと 1-プロパノールを用いた。試料は光路長 1cm の石英ガラスセルに入れ、冷たい窒素ガスで冷却することにより、140K～室温まで温度コントロールを行った。装置の詳細を図 1 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 過渡光吸収スペクトル

図 2 に 146K で測定されたエタノールの、図 3 に 153K で測定された 1-プロパノールのパルスラジオリシスによる過渡光吸収スペクトルを示す。電子線照射直後（0ns）には 1000nm より長波長の近赤外域にブロードな光吸収が観測された。これは溶媒和前電子の光吸収スペクトルと考えられる。その後 10ns

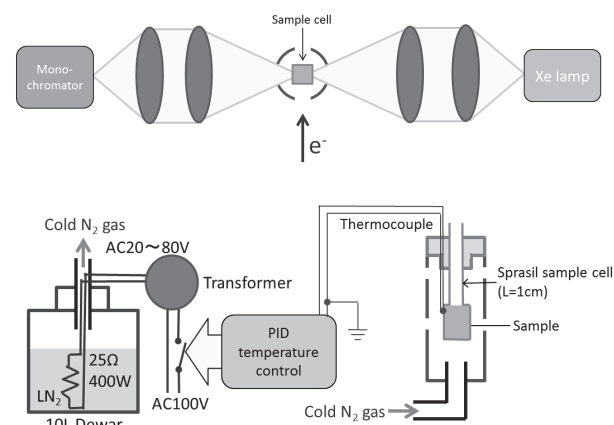


図 1：低温温度可変ナノ秒パルスラジオリシス装置

後には 800nm 付近を中心とするスペクトルに移行し、その後 100ns ほどかけて 550nm を中心とするスペクトルに徐々にブルーシフトしていく様子が観察された。

550nm 中心のスペクトルは溶媒和電子によるものだが、室温 (650nm) のスペクトルより短波長となっている。これは、低温で密度が高くなることにより近接アルコール分子どうしの距離が近くなって、溶媒和電子のキャビティサイズが小さくなり、より深いエネルギーポテンシャル井戸となっているからだと考えられる。

### 3.2 過渡光吸収の時間挙動

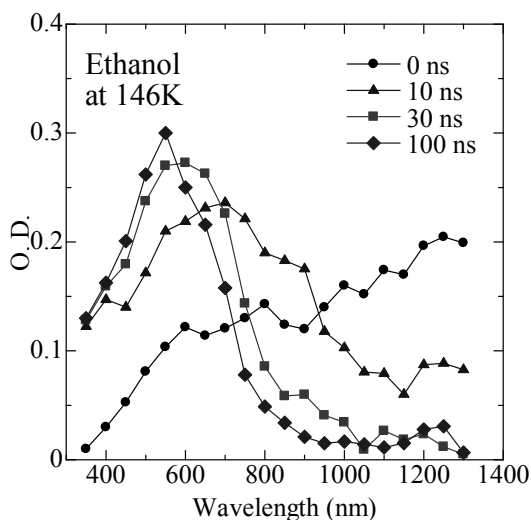


図 2 : エタノールの過渡光吸収スペクトルの時間変化

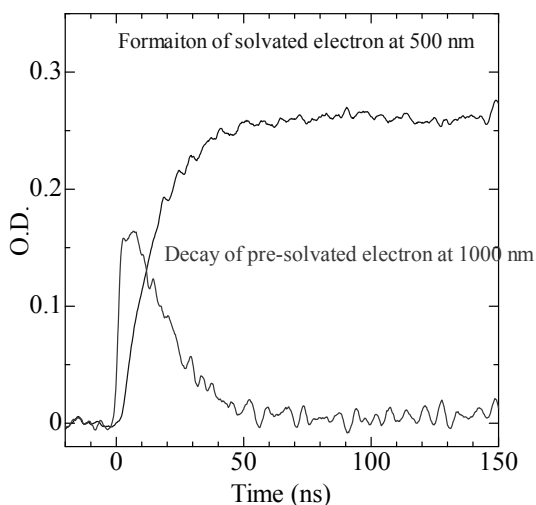


図 4 : 146K で測定されたエタノールの 500nm と 1000nm の過渡光吸収の時間変化

図 3 にエタノール、図 4 に 1-プロパノールで観測された過渡光吸収の時間変化を示す。1000nm での速い立ち上がりとともに溶媒和前電子が生成し、その後数十ナノ秒で溶媒和前電子は減衰した。1000nm での減衰に伴って 500nm で溶媒和電子の生成が観測された。これらは室温では 1000 倍速い数ピコ秒領域で観測されており、低温アルコールで粘度の上昇とともに溶媒和電子の生成過程が遅くなったためだと考えられる。

### 3.4 溶媒和前電子の減衰過程の温度依存性

図 6 にエタノールにおいて 1000nm で測定された溶媒和前電子の減衰の温度依存性を示す。温度が高

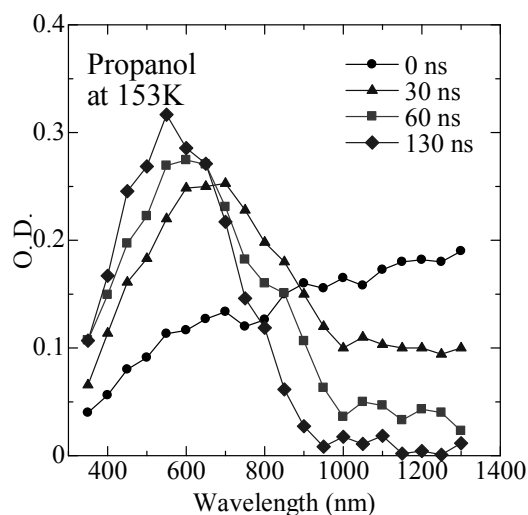


図 3 : 1-プロパノールの過渡光吸収スペクトルの時間変化

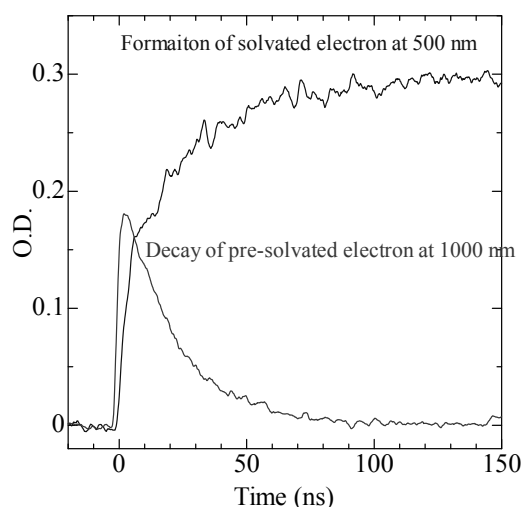


図 5 : 153K で測定された 1-プロパノールの 500nm と 1000nm の過渡光吸収の時間変化

いほど溶媒和前電子は早く消滅することが分かった。また、減衰曲線を片対数グラフで見ると、その傾きは直線となっており、減衰曲線が指数関数であることが分かった。ここで、ある温度  $T$  における減衰を

$$I(t) = \exp\{-k(T)t\}$$

と表すと、温度  $T$  における反応速度  $k(T)$  は

$$k(T) = k_0 \exp\{-E / (k_B T)\}$$

と表せる関係はアレニウスの式と呼ばれており ( $k_0$ : 頻度因子、 $E$ : 活性化エネルギー、 $k_B$ : ボルツマン定数)、 $\log\{k(T)\}$  と  $1/T$  をプロットしたものはアレニウスプロットと呼ばれている。図 7 にエタノールの溶媒和前電子の減衰のアレニウスプロットを示す。低温での反応速度はアレニウスの関係を満たしており、その直線の延長上で室温で観測されたピコ秒領域の値も説明できることが分かった。

アレニウスプロットより、エタノールの溶媒和前電子の消滅過程の活性化エネルギーは  $E = 0.17$  eV、頻度因子は  $k_0 = 4.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  であることが分かった。一般に水素結合の結合エネルギーは約 0.2 eV であることが知られており、溶媒和前電子の消滅過程、すなわち溶媒和電子の生成過程は、周囲のエタノール分子との OH 基水素結合ネットワークを切って、中

心の電子に再配向して溶媒和する過程だと考えることができる。

#### 4. まとめ

アルコール中での溶媒和電子の生成過程を明らかにするため、粘度の高い低温でナノ秒パルスラジオリシス実験を行った。溶媒和電子生成過程の活性化エネルギーから、溶媒和電子の生成には OH 基の水素結合の切断過程が含まれていることが明らかとなった。

#### 参考文献

- [1] E. J. Hart, et al., "Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions", *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4090-4095, 1962.
- [2] J. Yang, et al., "Femtosecond Pulse Radiolysis and Femtosecond Electron Diffraction", *Nucl. Instrum. Method A* **637**, S24-S29, 2011.
- [3] R. Brand, et al., "Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass-Forming Ethanol: A Relaxation Process", *Phys. Rev. B* **62**, 8878-8883, 2011.
- [4] J. H. Baxendale and P. Wardman, "Electrons in Liquid Alcohols at Low Temperatures", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **69**, 584-594, 2011.

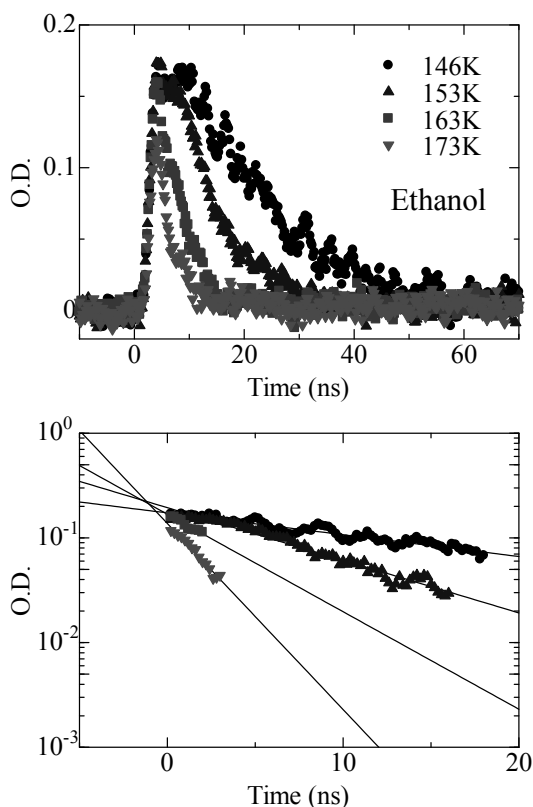


図 6 : エタノールの 1000nm の過渡光吸収の温度依存性

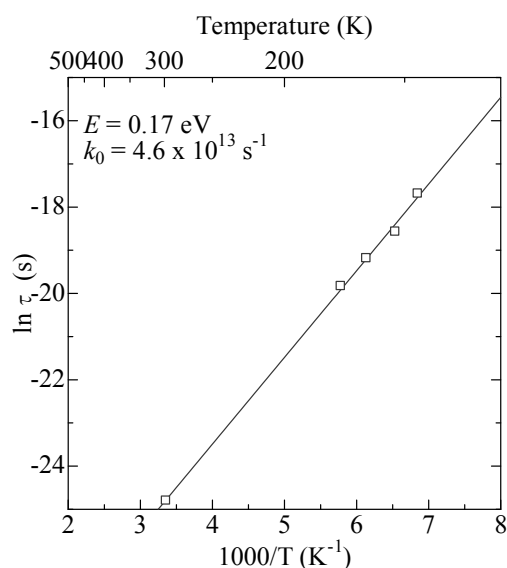


図 7 : エタノールの溶媒和前電子の減衰過程の温度依存性のアレニウスプロット