

FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS STUDY OF SOLVATED ELECTRON IN WATER

Kimihiko Norizawa[#], Takafumi Kondoh, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida
 The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 560-0047

Abstract

Femtosecond pulse radiolysis study was carried out to clarify the primary process of pre-solvated and solvated electron in water. The diffusion process of pre-solvated and solvated electron was obtained with Monte Carlo simulation considering the geminate recombination process in electron scavenger solution. The reaction velocity constant of pre-solvated electron with electron scavenger ($\sim 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) was quite higher than that of solvated electron ($\sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). It is considered that the rate-determining step of pre-solvated electron is due to the diffusion process and that of solvated electron is due to the potential gap of the activation energy.

フェムト秒パルスラジオリシスによる水和電子の生成過程の研究

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、電子は周囲の水分子 6 個を配向させて溶媒和（水和）して安定化することが知られている^[1]。初期生成物である水和電子はその後の殆どの化学反応に影響を及ぼすので、水和電子の生成過程を理解する必要がある。

フェムト秒レーザー多光子励起実験の結果から水和電子の前駆体として水和前電子が存在することが知られている^[2]。しかしながら、水和前電子を経て水和電子が生成するまでは 1ps 程度の超高速反応であるため、パルスラジオリシス法による水和電子生成過程の観測には至っていなかった。

我々は阪大産研のフォトカソード RF 電子銃ライナック（時間分解能 250fs）を用いて、水和電子の生成過程の観測に成功した。本研究では、電子捕捉剤と水和前電子・水和電子との反応性の違いから、水和前電子・水和電子の超高速反応過程が明らかになった。

2. 実験

2.1 フェムト秒時間分解能パルスラジオリシス

阪大産研の S バンドフォトカソード RF 電子銃ライナック（32MeV）と磁気パルス圧縮器を組み合わせ、パンチ幅 98fs (rms) の電子線パルスを得た。分析光として波長 800nm の Ti:Sapphire フェムト秒レーザーを用い、アバランシェ・フォトダイオード（APD）でレーザー光強度を測定した。吸光度の測定にはダブルパルス法を用いた。本装置の最高時間分解能は 250fs である。図 1 にフェムト秒時間分解能パルスラジオリシス測定装置の概略を示す。

2.2 試料

超純水 (>18M Ω ·cm) を試料とし、溶存酸素を取り除くため Ar ガスで 10 分間脱気した。電子捕捉剤として HClO₄、NaNO₃、CH₃NO₂ を 0.05M、0.1M の各濃度で用いた。試料は光路長 1mm の石英ガラスセルに入れて室温で測定した。

3. 結果と考察

3.1 水和電子と水和前電子

水和電子は波長 720nm、水和前電子は 1600nm に光吸収を持つことが知られており、本研究での 800nm での測定では、水和前電子と水和電子の光吸収が重なって測定される（図 2）。水和前電子が 180fs で生成し、540fs で減少する。水和前電子の減少とともに水和電子が 540fs で生成する。電子捕捉剤存在下では、水和前電子が捕捉剤と反応することによって水和電子の初期生成量が減少し、水和電子

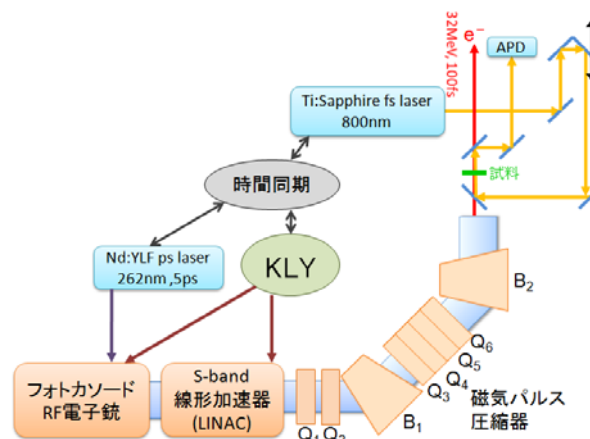


図 1：フェムト秒時間分解能パルスラジオリシス装置の概略

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

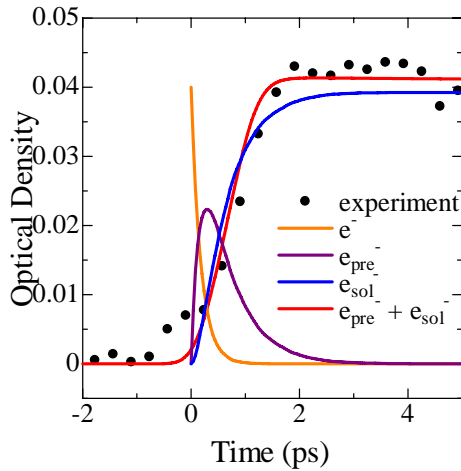


図 2：純水中に生成した水和前電子 (e_{pre}^-) と水和電子 (e_{sol}^-)

が捕捉剤と反応することによって水和電子の減衰の傾きが急になる。

e^- e_{pre}^- e_{sol}^-
生成時間 180fs 540fs

3.2 電子捕捉剤との反応

電子捕捉剤として $HClO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 CH_3NO_2 を添加した時の過渡光吸収を図 3、図 4、図 5 にそれぞれ示す。水和電子 (水和前電子) のジェミニート再結合反応と電子捕捉剤との反応を考慮したモンテカルロシミュレーション計算を行った結果を、実験結果に曲線で示す。 $HClO_4$ では H^+ が、 $NaNO_3$ では NO_3^- が、 CH_3NO_2 では CH_3NO_2 が実際に電子捕捉剤として機能している。

$HClO_4$ を添加した系では、 $HClO_4$ の濃度上昇に従って減衰の傾きが急になるが、初期収量はほとんど変化しない (図 3)。 $NaNO_3$ を添加した系では、 $NaNO_3$ の濃度上昇に従って初期収量が減少するが、減衰の傾きは $HClO_4$ と比べると緩やかである (図 4)。 CH_3NO_2 を添加した系では、初期収量も減衰の傾きも両方とも変化する (図 5)。初期収量の変化は水和前電子との反応を、その後の減衰の傾きの変化は水和電子との反応を反映しているので、 $HClO_4$ は水和前電子とほとんど反応せず水和電子と反応し、 $NaNO_3$ は水和前電子と反応し水和電子とは

表 1：水和電子 (水和電子) と電子捕捉剤の反応速度定数

	反応速度定数 k ($M^{-1}s^{-1}$)		
	$HClO_4$	$NaNO_3$	CH_3NO_2
水和前電子	2.0×10^{12}	7.5×10^{12}	7.5×10^{12}
水和電子	2.3×10^{10}	1.1×10^{10}	2.3×10^{10}

ほとんど反応せず、 CH_3NO_2 は水和前電子と水和電子の両方と反応していると考えられる。

3.3 電子捕捉剤との反応速度定数

実験結果とシミュレーション計算の比較により得られた水和電子 (水和前電子) と各電子捕捉剤との反応速度定数を表 1 に示す。水和電子との反応速度定数が 10^{10} オーダーなのに対し、水和前電子との反応速度定数は 10^{12} オーダーと 2 ケタ大きく、これは水和前電子の拡散が非常に速いためと考えられる。

水和電子と電子捕捉剤は拡散律速で反応すると考えられ、電子捕捉剤との反応速度のファクターの違いは電子捕捉剤の拡散係数の違いによると考えられる。すなわち、 NO_3^- ($1.1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$) は水和状態にあり分子サイズが H^+ や CH_3NO_2 ($2.3 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$) に比べて大きく、拡散しにくいと考えられる。

一方水和前電子と電子捕捉剤の反応は、水和前電子の拡散が非常に早く、化学反応ポテンシャル障壁で律速している (反応律速) と考えられる。すなわち、 NO_3^- や CH_3NO_2 ($7.5 \times 10^{12} M^{-1}s^{-1}$) が持つ NO_x 基は求電子性が高く、 H^+ ($2.0 \times 10^{12} M^{-1}s^{-1}$) より反応しやすいと考えられる。

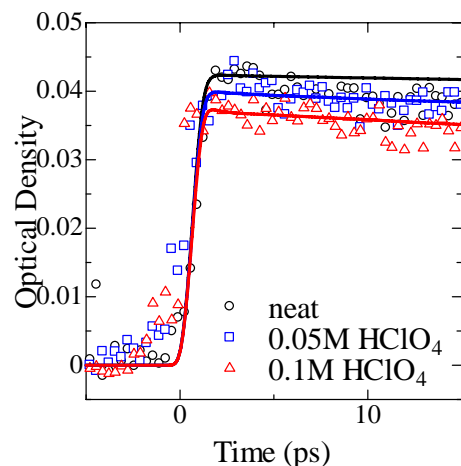
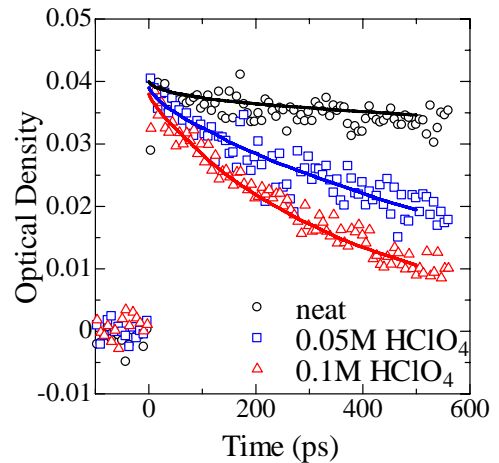


図 3： $HClO_4$ を添加した時の吸光度変化

4. まとめ

水和前電子 (e_{pre}^-) と水和電子 (e_{sol}^-) の超高速の反応ダイナミクスを解明するため、 $HClO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 CH_3NO_2 の各電子捕捉剤を添加した水溶液の光過渡吸収をフェムト秒時間分解能で測定した。 $NaNO_3$ と CH_3NO_2 は e_{pre}^- と反応しやすく、 $HClO_4$ と CH_3NO_2 は e_{sol}^- と反応しやすいことが分かった。各電子捕捉剤は、 e_{pre}^- と反応律速で、 e_{sol}^- と拡散律速で反応することが分かった。

今後は e_{pre}^- の吸収ピークである 1600nm にまで測定波長を拡大することで e_{pre}^- の生成消滅を直接観測する予定である。

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] A. Reuther, et al., "Primary Photochemical Processes in Water", *J. Phys. Chem.* **100**, 16794-16800, 1996.
- [3] R. A. Crowell, et al., " H_2O/D_2O Isotope Effect in Geminate Recombination of the Hydrated Electron", *J. Phys. Chem.* **100**, 17713-17715, 1996.

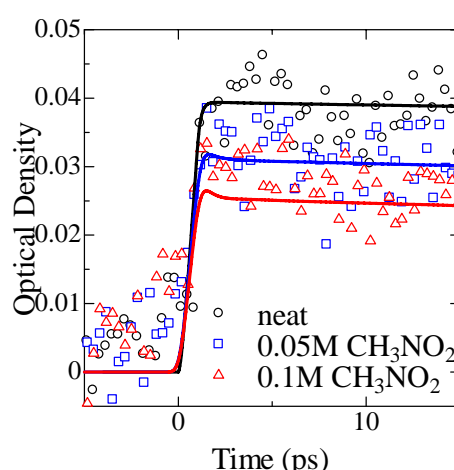
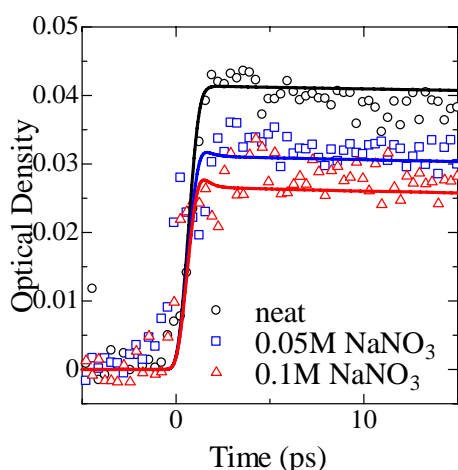
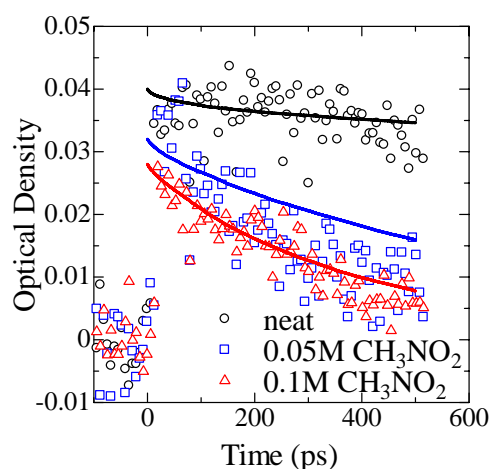
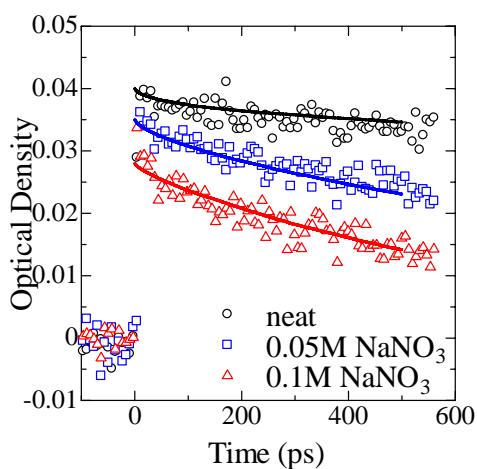


図 4 : $NaNO_3$ を添加した時の吸光度変化

図 5 : CH_3NO_2 を添加した時の吸光度変化