

Title	アルコール中の溶媒和電子生成のピコ秒ダイナミクス
Author(s)	平田, 善則
Citation	大阪大学低温センターだより. 74 P.1-P.5
Issue Date	1991-04
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/6528
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

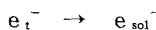
Osaka University

アルコール中の溶媒和電子生成のピコ秒ダイナミクス

基礎工学部 平田善則 (豊中4542)

はじめに

液体中の電子の挙動は古くから興味を持たれてきたが、液体中で安定化された電子の存在は100年以上前に見いだされている。即ちWeylが発見した、液体アンモニアに金属ナトリウムを溶かすことによつて現れる青色がそれである。但しこの吸収が溶媒和電子に帰属されたのは1908年のことである。溶媒和電子はアルカリハライド結晶で良く知られているF-中心との類似性も有り、またポーラロンモデルを用いた理論的考察も行われている。実験的には1960年代からのパルス電子線による過渡吸収測定、或いは低温マトリクスでの γ 線照射の測定により水、アルコール中でも溶媒和電子が生成することが良く知られるようになった。¹⁾これらの溶媒和電子は可視部から近赤外部にかけてブロードな吸収を持っているが、アルコール中の吸収極大は温度により変化し500~650nm付近である。ヘリウム温度の γ 線照射、電子線照射により1.5 μ m付近に極大を持つ吸収が観測されるが、これを昇温することにより可視部の溶媒和電子の吸収が見られるようになる。また融点付近の1-プロパノールにパルス電子線を照射すると、吸収スペクトルが時間の経過とともにブルーシフトし溶媒和電子の吸収に変化するのが観測される。これは液体中の溶媒和電子の生成を直接観測した最初の例である。²⁾この様な溶媒和電子の生成過程は溶媒の粘度の低くなる室温付近では極めて速く、限られた研究例しかなかった。アルコール中では



の様に赤外部に吸収を持つ捕獲電子 e_{f}^- が直接溶媒和電子 e_{sol}^- になる二状態モデルで説明されてきた。

³⁾また e_{sol}^- の生成時間はアルコールモノマーの回転に対応する誘電緩和時間 τ_{D2} であると考えられてきた。アルコールは室温ではかなりの部分が水素結合でつながっており、モノマーの状態で存在するのは少数であることを考えるとこの結果は奇妙に思える。溶媒和過程は特に最近多くの研究が行われているホットな課題の一つであるが、双極子、大きなイオンの溶媒和に関するものが中心であり、複雑である。溶媒和電子の生成は単一電荷の溶媒和と考えられ、単純なモデルを提供できる可能性がある。これらの観点からアルコール中の溶媒和電子の生成過程をピコ秒の時間分解能で調べているがそれについて紹介する。⁴⁾

ピコ秒過渡吸収測定

測定にはピコ秒色素レーザー (パルス幅 ~9 ps) の第二高調波(295nm)を用い、アルコール中でp-フェニレンジアミン (PD) を二光子イオン化した時に放出される電子の緩和過程を過渡吸収測定法により調べた。図1に1-プロパノール中で得られた過渡吸収スペクトルを示す。500nm付近の吸収はPDカチオンによるものであり、600nm付近にはPDのS_n←S₁吸収が見られる。650nmより長波長にはこの様な溶質による強い吸収はみられず、電子による吸収が主として観測されるが、励起後100ps

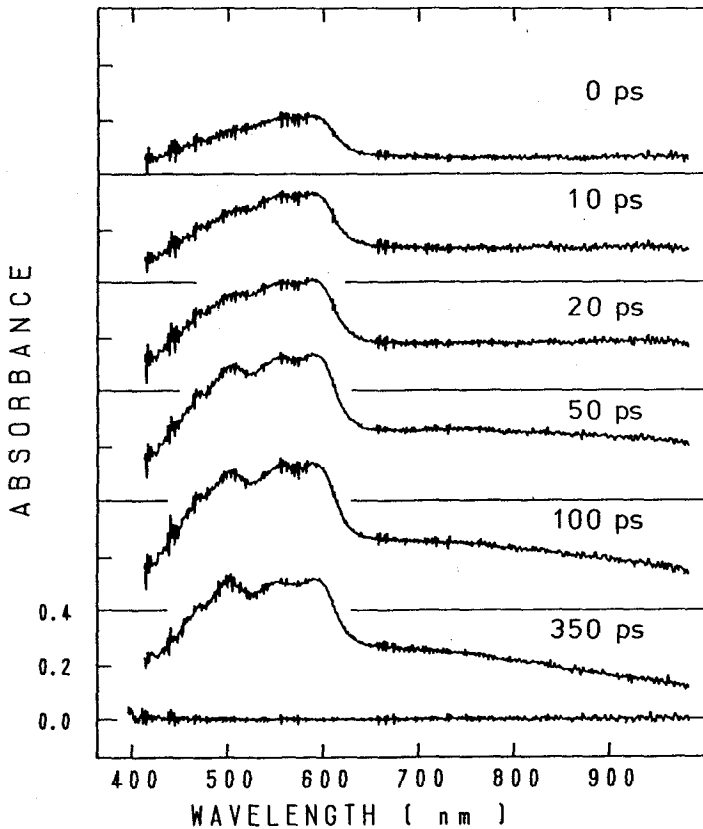
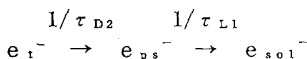


図1 PD/1-プロパノール系のピコ秒過渡吸収スペクトル

付近までスペクトルが変化していることが分かる。純アルコールを多光子イオン化することによっても電子の吸収の同様の变化を観測できるが、イオン化収量が低く詳しい解析が困難になるためにここではイオン化電位の低い溶質を加えた測定を行った。660nm付近では吸収強度が時間と共に増加し、800nmより長波長では減衰がみられるが、それらの時定数を表1に示す。これまでは主として600nmの吸収の立ち上がり、或いは赤外部の吸収の減衰から溶媒和電子の生成時間が求められていたが、それらの値 τ は今回の660nmの吸収の立ち上がり時間とほぼ一致している。これはまた τ_{D2} と同程度の時間であり、二状態モデルの根拠となっていた。ここで新しく見いだされた800~1000nmに見られる減衰寿命は τ_{D2} よりかなり長く、むしろ水素結合の切断を伴う誘電緩和時間(τ_{D1})から得られる縦緩和時間($\tau_{L1} = \epsilon_{\infty}/\epsilon_0 \cdot \tau_{D1}$)に近い。この相関の程度を調べるために温度効果の測定を行ったが、図2に示すような結果が得られた。室温付近ではやや差が大きい、全体としてかなり良い一致が見られた。従って溶媒和電子の生成過程は二つの時定数で特徴づけられ、それらが τ_{D2} 、 τ_{L1} であることが分かった。即ちこれまで定説であった二状態モデルでは説明できず



の様に中間的に溶媒和された状態 e_{ps}^- を考える必要がある。

表1 種々のアルコール中の960nmの減衰時間及び660nmの立ち上がり時間と誘電緩和時間(ps)

	$\tau_d(960)$	$\tau_r(660)$	τ_s	τ_{D2}	τ_{L1}
メタノール	10.7±1.7	<10	10.7 ^a	12 ^b	9.4 ^c
エタノール	24.5±2.0	11	23 ^a	16 ^b	30.1 ^c
1-プロパノール	50.1±3.5	21	34 ^a	22 ^b	81 ^b
2-プロパノール	66.1±7.0	22		14.5 ^c	64.2 ^c
1-ブタノール	77.6±4.9	26	39 ^a	27 ^b	127 ^b

a : Ref. 3.

b : Ref. 7.

c : J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, and H. Hetzenauer, Chem. Phys. Lett., 165, 369, (1990).

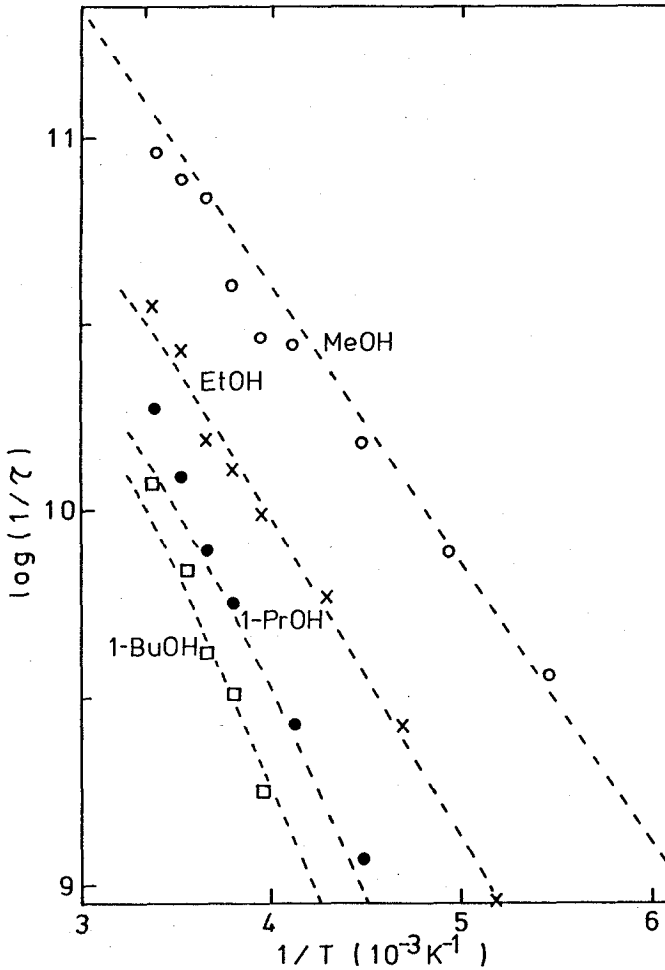


図2 960nmで観測した種々のアルコール中の溶媒和電子の生成速度のアレニウスプロット

溶媒和電子の構造と生成過程

溶媒和電子の構造を知ろうとする試みは古くからなされてきたが、77Kの剛体溶媒のスピンエコー等の測定からエタノールでは電子の周囲に4個の等価な溶媒分子が存在し、OH基ではなく双極子が配向していることが明らかにされた。⁵⁾他のアルコールでも同様の構造が考えられているが、この第一層を形成する4個のアルコール分子だけで溶媒和電子ができているのではなく、さらに遠方のアルコールも重要な役割を演じていることが分かっている。例えば笛木らのsemicontinuumモデルではメタノールの場合は第一層の安定化エネルギーは全安定化エネルギーの6割程度であると評価される。⁶⁾このような溶媒和電子の構造と今回の実験結果の関連を考えるには τ_{D2} 、 τ_{L1} の持つ意味を考えることが重要である。誘電緩和時間（例えば τ_{D2} ）は電場が一定の場合の緩和時間であり、主として電子の最近接層の溶媒の緩和を表すと考えられる。一方、縦緩和時間（例えば τ_{L1} ）は電荷が一定の場合の緩和時間であり、内側の溶媒によるシールド効果等を含んでいる。従ってこれは遠方のアルコールの緩和を表すものである。アルコールの誘電緩和は複雑であり、緩和時間が三種類存在することが知られているがそれらは遅い方から1：水素結合の切断を伴う配向、2：モノマーの回転、3：OH基の配向によると考えられている。⁷⁾

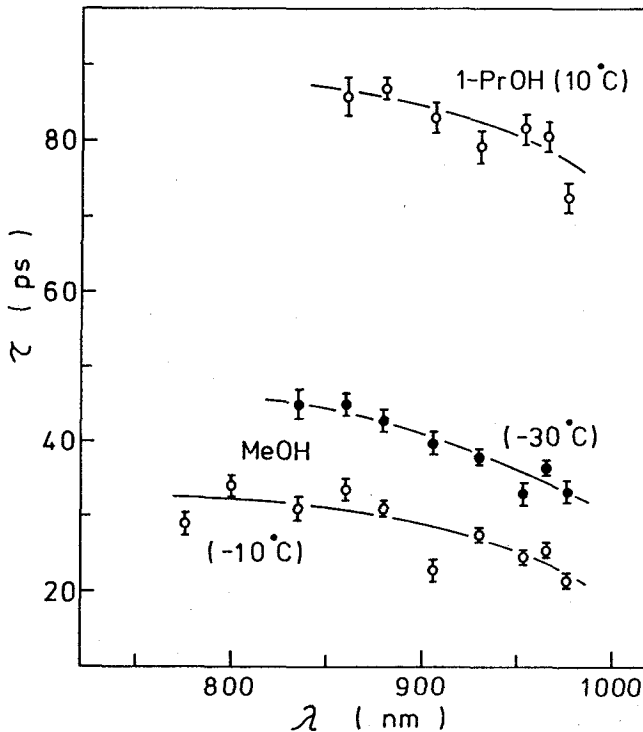


図3 溶媒和電子の生成時間の観測波長依存性

e_{PS}^- の生成時間が τ_{D1} なることから、電子に近接したアルコールモノマーの配向により e_{PS}^- が生成することが考えられる。すなわち溶媒和電子の中核になる第一層の4個のアルコールが配向した構造ができるのに要する時間が τ_{D2} になっており、 e_{PS}^- は遠方のアルコールが配向する前の状態であると考えられる。その後 τ_{L1} の時間で遠方のアルコールが水素結合を切断して配向することにより溶媒和が完了する。 e_{PS}^- 吸収スペクトルが900~1000nm付近に吸収極大を持つことを考えると、遠方のアルコールが配向することによる吸収のブルーシフトは第一層の配向によるブルーシフトと同程度となり、かなりの寄与があることが実験的にも明らかになった。

長波長側の減衰を観測波長を変えて測定したところ、図3のように寿命が変わることが分かった。 $e_{PS}^- \rightarrow e_{s.o.1}^-$ の変化が二つの化学種間の変化であるとする、寿命は観測波長に依存しないはずであるが、この様な結果から考えられることは、溶媒和がいろいろな構造の中間体を含む連続的な変化であるということである。以上のようにアルコール中の溶媒和電子の生成過程はかなりの部分まで解明されてきたが、水和電子の生成過程も興味ある問題であり、さらに時間分解能の高い、フェムト秒レーザーを用いた測定を考えている。

参考文献

- 1) L. M. Dorfman, *Advan. Chem. Ser.*, **50**, 173, (1965)
L. Kevan, *Advances in Radiation Chemistry* Vol. 4, 181, M. Burton and J. Magee Eds. Wiley, New York, 1974
- 2) J. H. Baxendale and P. Wardman, *Nature*, **230**, 449, (1971)
- 3) W. J. Chase and J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2835, (1975)
- 4) Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8503 (1990)
- 5) M. Narayana and L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1618, (1981)
- 6) K. Fueki, D.-F. Feng, and L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1398, (1973)
- 7) S. K. Garg and C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1294, (1965)