

La fabuleuse histoire de l'électron solvaté

Résumé L'histoire des sciences est riche d'expériences fondatrices, qui ont donné naissance à des développements tels qu'ils se sont constitués en disciplines à part entière. Bien plus rarement, des savoirs venant d'horizons très distants ont à un moment convergé pour offrir une vision très nouvelle de résultats anciens et provoquer une explosion de nouvelles recherches. Ce fut le cas pour l'électron solvaté. Mais d'où provient un tel concept d'un électron isolé dans un liquide dont il polarise les molécules grâce à sa charge ?

Mots-clés Électron solvaté, propriétés, modèles de structure, solutions métal-ammoniac, chimie sous rayonnement.

Abstract **The fabulous story of the solvated electron**

The history of sciences is rich in founding experiments, which have given rise to such developments that they constituted full-fledged disciplines. Much more rarely, knowledge coming from very distant horizons converged at a moment to offer a very new vision of old results and to provoke an explosion of new research. This was the case for the solvated electron. But where does such a concept come from, an electron isolated in a liquid whose molecules are polarized by its charge?

Keywords Solvated electron, properties, structure models, metal-ammonia solutions, radiation chemistry.

Les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide

Au milieu du XIX^e siècle, l'ammoniac liquide s'est révélé pouvoir dissoudre sans réaction, contrairement à l'eau, le sodium et autres métaux alcalins dans des solutions d'un bleu intense qui ont été amplement utilisées, notamment par W. Weyl [1], pour effectuer des réductions chimiques jusque-là difficiles de molécules organiques ou inorganiques (telle la réduction de Birch de noyaux aromatiques) [2]. Les manipulations de ce solvant sont cependant très complexes car il est liquide seulement au-dessous de -33 °C à pression atmosphérique. Il doit donc être conservé à froid, mais aussi à l'abri de l'atmosphère, sinon le sodium serait oxydé à l'air et l'ammoniac froid condenserait des vapeurs d'eau. De plus, les solutions de métaux sont métastables et, même très pures, elles se décomposent très lentement en hydrogène et amidures. Malgré cela, C.A. Kraus, assistant de A.A. Noyes au Massachusetts Institute of Technology, a décidé en 1904 pour son sujet de thèse de mesurer la conductivité de divers ions dans des solutions de sels dans NH₃ liquide (figure 1) [3].

Alors qu'il avait déjà déterminé la conductivité de chaque ion de sels alcalins, Kraus a voulu comparer aussi ces résultats avec des mesures dans des solutions de métaux alcalins et, à sa grande surprise, leur conductivité était très supérieure à celles des sels. Plus étrange aussi, la conductivité ne dépendait pas de la nature du métal. Il en a donc conclu en 1908, d'abord que les métaux alcalins étaient dissociés dans l'ammoniac en ions, puis que l'anion complémentaire commun de ces solutions, responsable de la majeure partie de leur conductivité et de leur couleur bleue, ne pouvait être qu'un électron solvaté : « *The anion is an electron surrounded by solvent molecules [...] a solvated electron* » [4] (encadré 1)...

Ce concept audacieux d'un électron solvaté, semblable, malgré sa nature très différente, à un anion monovalent stabilisé par la polarisation de molécules de solvant, a aussitôt suscité de très nombreux travaux [2]. Gibson et Argo ont établi les spectres d'absorption optique de l'électron solvaté dans des solutions diluées de métaux alcalins et alcalino-terreux

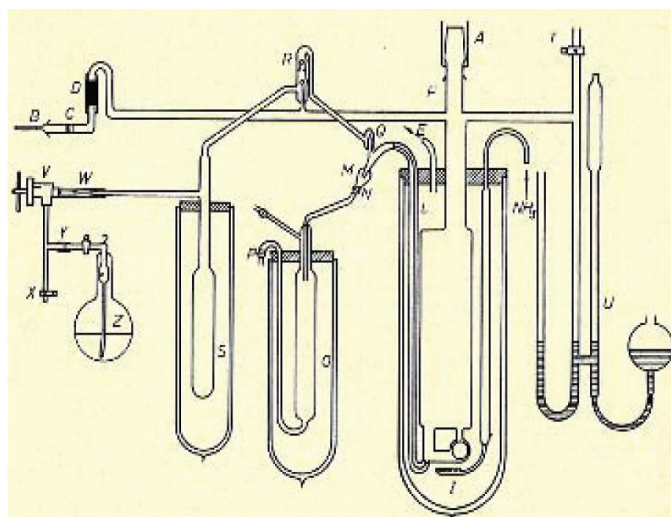


Figure 1 - Appareillage complexe sous vide de C.A. Kraus [4] pour mesurer la conductivité de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide à basse température en absence rigoureuse d'oxygène et d'eau [2].

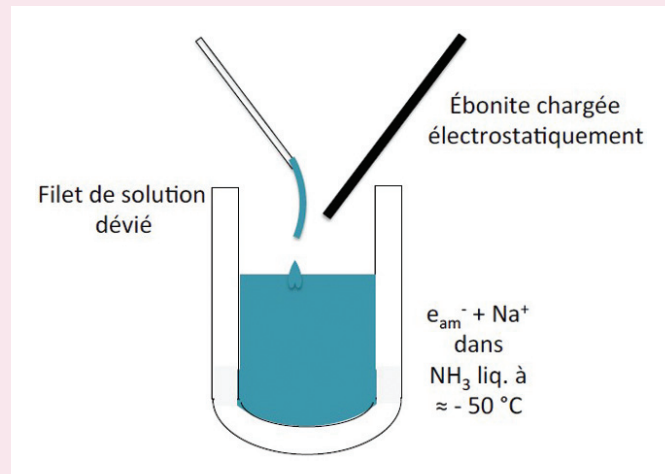
dans l'ammoniac et dans la méthylamine [5-6]. Ils étaient caractérisés par une bande large, intense et dissymétrique en énergie, avec un maximum dans le proche infrarouge. Plus tard, il a été montré qu'à température plus basse ou pression plus élevée, ces spectres étaient déplacés vers le visible [2], de même que les spectres d'absorption des halogénures. Comme eux, ils ont été attribués à un transfert de la charge aux molécules de la couche de solvation (CTTS, « charge transfer to solvent »). Très tôt, l'expansion du volume de la solution observée lors de la dissolution du métal dans l'ammoniac avait suggéré que l'électron occupait une cavité bien plus grande que sa propre dimension. Ce résultat a inspiré les premiers modèles théoriques de la structure de l'électron solvaté décrits par Ogg [7] puis par Jortner [8]. Le spectre infrarouge était attribué à une excitation de la transition $1s \rightarrow 2p$ d'une particule, dans une cavité créée par la répulsion mutuelle des atomes d'hydrogène des molécules du solvant polaire orientées vers l'électron.

Encadré 1

Caractère ionique des solutions de sodium dans l'ammoniac liquide

Ce caractère ionique démontré par C.A. Kraus se révèle aussi dans l'expérience de la figure.

Une baguette d'ébonite chargée électrostatiquement par frottement est capable de dévier le filet de solution de sodium dans l'ammoniac liquide contenu dans un vase Dewar vers $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Les rayonnements ionisants

La découverte par W.C. Röntgen en décembre 1895 d'un rayonnement invisible et très pénétrant, les rayons X, générés par l'impact de rayons cathodiques sur l'anticathode d'un tube de Crookes, puis par H. Becquerel des rayons uraniques en 1896, a subitement étendu les domaines de la photo-physique et de la photochimie à des radiations bien plus énergétiques. En 1898, Pierre et Marie Curie découvrent dans la pechblende deux nouveaux éléments beaucoup plus radioactifs que l'uranium – le polonium [9] et le radium [10] – et émettant des rayonnements spécifiques (figure 2).

Dès l'année suivante, ils publient les effets physico-chimiques de ces rayonnements sur la matière [12], en particulier, outre l'ionisation des gaz, la production d'ozone à partir de l'oxygène, et la production d'hydrogène moléculaire et de peroxyde d'hydrogène dans les solutions aqueuses radioactives. Les ions radicalaires initiaux de l'eau sont supposés $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ et $\text{H}_2\text{O}^{-\bullet}$ qui, après réaction rapide avec H_2O , donnent naissance respectivement aux radicaux OH^{\bullet} et H^{\bullet} [13]. Sur la base de ce modèle radicalaire, les rendements radiolytiques des produits formés dans diverses solutions pourront être progressivement expliqués [14-17].

L'électron hydraté

Cependant, dans les années 1950, certains résultats échappent à ce schéma [18-19]. En particulier en 1952, G. Stein de l'Hebrew University of Jerusalem trouve des résultats très différents pour la réduction des solutions aqueuses du bleu de méthylène en milieu acide ou neutre [20]. Il conclut qu'outre le radical H^{\bullet} , une seconde espèce réductrice doit être envisagée. Il est le premier à proposer l'électron hydraté e_{aq}^- , comme un analogue de l'électron ammonié e_{am}^- , connu dans les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. L'électron hydraté proviendrait de l'électron initialement issu de l'ionisation de l'eau. Aussitôt, le théoricien R.L. Platzman

décrit dans son modèle comment cet électron peut échapper à la recombinaison avec le cation parent et ainsi se solvater [20].

Malgré cela, l'hypothèse d'un électron hydraté mettra une décennie avant de s'imposer. Le premier argument contre elle fut la stabilité de e_{am}^- alors que e_{aq}^- ne serait qu'un intermédiaire très fugace. Aucune couleur bleue métastable de l'électron ammonié n'a pu non plus être observée après l'irradiation d'ammoniac liquide par un accélérateur continu [21]. Prudemment, les auteurs ont conclu que sa concentration était peut-être trop faible. Une autre difficulté était que les solutions aqueuses, même désaérées, étudiées en radiolyse étaient souvent très acides, et dans ce cas, l'électron hydraté, réagissant avec un proton, est en fait remplacé par un radical H^{\bullet} . De plus, même en milieu neutre, de nombreux solutés sont réduits indifféremment par H^{\bullet} ou par e_{aq}^- en donnant les mêmes produits.

En revanche, G. Stein et J. Jortner observent une couleur bleue fugace en mettant en contact, sous atmosphère d'argon, de l'eau ou de l'alcool avec du sodium, ce qui suggère bien l'existence, au moins transitoire, d'un électron solvaté également dans ces liquides [22]. En 1958, la radiolyse de l'acide chloroacétique donne de l'hydrogène en milieu acide mais des ions chlorure en milieu neutre [23]. En 1961, des études de force ionique sur la radiolyse de solutés cationiques ou anioniques montrent que l'espèce radicalaire prédominante en milieu neutre porte une charge négative [24].

Cependant, dans une revue de 1961 sur la radiolyse de l'eau par Hart et Platzman, l'électron hydraté n'est même pas mentionné... La résolution de cette controverse n'est pas non plus l'objectif des premières expériences de détection des intermédiaires réactionnels par la méthode de radiolyse pulsée mise au point par Matheson et Dorfman qui observent le radical libre $\text{I}_2^{\bullet-}$ [25].

De même, J.W. Boag [26], dans sa relation des observations historiques de e_{aq}^- à l'aide de l'installation de radiolyse pulsée

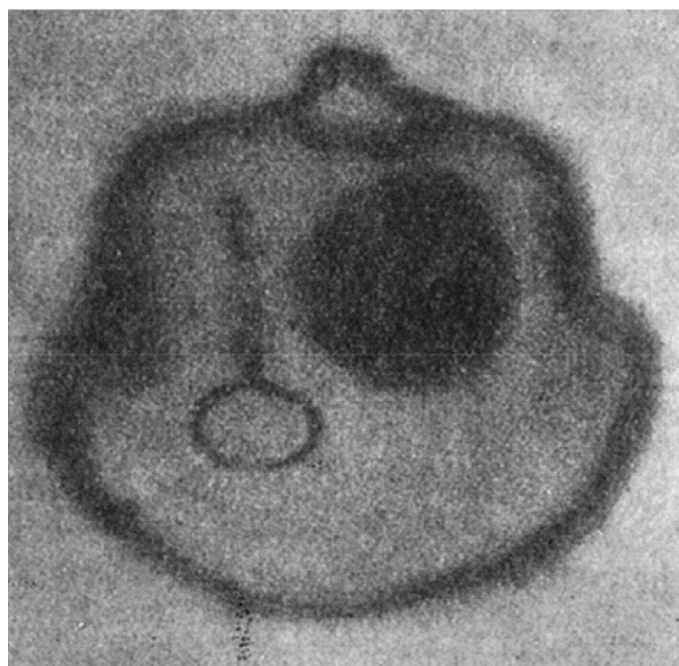


Figure 2 - Radiographie d'un porte-monnaie sur une plaque photographique figurant dans la thèse de Marie Curie [11]. Les rayonnements utilisés étaient des rayons γ émis par une source de radium contenue dans du verre (les rayonnements β étaient déviés par un champ magnétique). Le mode de pénétration est très semblable à celui des rayons X.

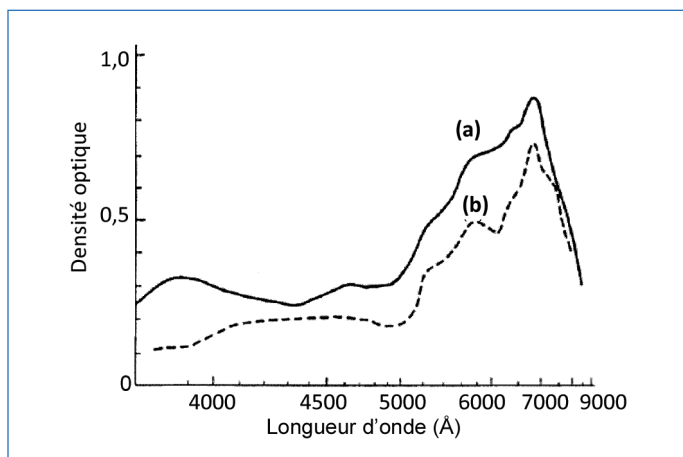


Figure 3 - Spectre d'absorption optique de l'électron hydraté observé pour la première fois par radiolyse pulsée dans une solution de carbonate de sodium (avec les pics du radical $\text{CO}_3^{\cdot-}$ à 600 nm et de e_{aq}^- à 700 nm) (a) et dans l'eau pure (avec e_{aq}^-) (b), désaérées [29]. Pour détecter une concentration nanomolaire de e_{aq}^- , le parcours optique était allongé en plaçant la cellule optique de 4 cm au centre d'un système de réflexions multiples. À cette concentration, le déclin de e_{aq}^- par recombinaisons est très lent et il est observé pendant plus de 50 ms.

qu'il venait de mettre au point au Gray Laboratory à Londres, rapporte que E.J. Hart était en fait venu le rejoindre dans le but de détecter les radicaux libres du carbonate. Mais deux maxima d'absorption distincts sont observés, dont l'un est retrouvé dans l'eau pure et est déplacé vers l'infrarouge lorsque l'eau est additionnée d'ammoniac. Le spectre est donc attribué à e_{aq}^- . Le résultat capital de cette mise en évidence est communiqué au 2nd International Congress of Radiation Research à Harrogate en 1962. À ce même congrès, J.P. Keene rend compte lui aussi de son observation, indépendamment, du nouveau spectre sur l'installation de radiolyse pulsée qu'il a construite au Patterson Laboratory de Manchester, spectre qu'il a aussi attribué à l'électron hydraté. Boag lui propose de publier simultanément leurs résultats respectifs dans un même numéro de la revue *Nature* [27-28]. Cette même année, Jortner, Ottolenghi et Stein observent par photolyse flash le même spectre de e_{aq}^- par photodétachement de l'anion iodure [29] (figure 3).

Les électrons solvatés

Ces résultats ont eu un grand retentissement et déclenché un foisonnement de recherches. Un Colloque Weyl est créé, avec une première édition en 1963 [30], pour commémorer le centenaire depuis la découverte par Weyl des solutions de métaux dans l'ammoniac. Outre les derniers travaux par les spécialistes du domaine, Jortner y présente une revue sur l'évolution des théories sur la structure de l'électron solvaté ayant précédé son modèle semi-continu qu'il applique non seulement à e_{am}^- , mais aussi pour la première fois à e_{aq}^- qui venait d'être mis en évidence [30, p. 222-276]. Cette structure comprenait une cavité entourée de quelques molécules de solvant polarisées puis un continuum du solvant, caractérisé notamment par sa densité et ses constantes diélectriques, optique et statique, qui rendent compte des longueurs d'onde des maxima respectifs en fonction de la température et de la pression. Très vite, grâce à des installations de radiolyse pulsée de plus en plus nombreuses et d'impulsions plus brèves, on a pu ioniser une très grande variété de liquides plus ou moins polaires et ainsi former des électrons solvatés. On a pu comparer, malgré leur instabilité, les propriétés très

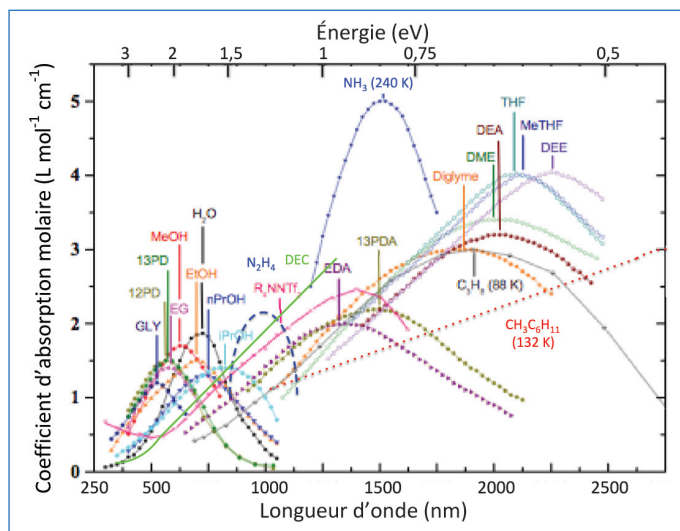


Figure 4 - Spectres d'absorption optique d'électrons solvatés dans différents liquides, étalonnés en coefficients d'absorption molaire. GLY : glycol ; PD : 1,3-propanediol ; EG : éthylène glycol ; MeOH : méthanol ; EtO : éthanol ; PrOH : propanol ; EDA : éthane-1,2-diamine ; DEA : diéthanolamine ; 13PDA : propane-1,3-diamine ; THF : tétrahydrofurane ; DME : diméthyl-éther ; DEE : diéthyléther ; Diglyme : bis(2-méthoxyéthyl)éther ; R4NNTf2 : méthyl-tri-butyl-ammonium bis(trifluorométhyl-sulfonyl)imide ; DEC : diéthylcarbonate (adapté d'après [31-34]).

semblables de leurs spectres d'absorption transitoires avec des détections IR rapides dans des alcools et polyols, amines, éthers, sulfures, carbonates, liquides ioniques et même hydrocarbures [31-34] (figure 4), ou leur réactivité avec des séries de molécules [35].

Les colloques Weyl qui ont suivi ont réuni des expérimentateurs et théoriciens discutant des électrons solvatés produits soit par radiolyse pulsée, soit par dissolution de métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide, les amines et certains éthers. L'un des aspects intéressants de l'électron solvaté est d'apparaître ainsi comme l'espèce chimique solvatée qui, malgré son caractère transitoire, peut être formée et étudiée dans le plus grand nombre de milieux (voir encadré 2). Il est aussi comparé avec les électrons piégés dans les glaces irradiées [36].

Grâce aux développements de la simulation, de nombreux modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte des propriétés de l'électron solvaté, notamment de l'électron hydraté, et pour décrire sa structure [37] (figure 5). Les perturbations des molécules d'eau dans la couche de solvation sont parfois calculées [38]. Une revue récente a analysé ces modèles en détail [39].

Le spectre d'absorption optique simulé se rapprochant au mieux de l'expérience est composé des transitions entre l'état fondamental et une quinzaine d'états excités [39] (figure 6).

Dès 1971, J.W. Baxendale et J. Wardman observent pour la première fois après une impulsion de 5 ns la dynamique de solvation d'un électron dans le *n*-propanol visqueux à basse température, ce qui ralentit les mouvements moléculaires [44] (figure 7). Le spectre initial est situé dans l'infrarouge et l'absorbance à 1 300 nm disparaît ensuite en 1 μ s tandis que, simultanément, le spectre de l'électron complètement solvaté se développe et se stabilise avec son maximum à 500 nm. Le premier spectre est attribué à un électron présolvaté et le temps de solvation est évalué à $\tau_{1/2} = 5$ ns (figure 7, inserts). Il faudra attendre les impulsions de 100 femtosecondes offertes par les lasers avec une excitation biphotonique UV

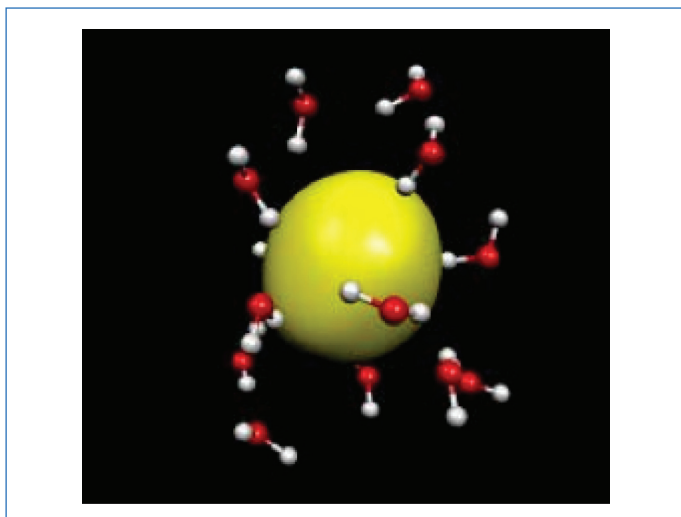


Figure 5 - Structure de l'électron hydraté simulé par dynamique moléculaire [37]. La charge de l'électron est délocalisée dans la cavité de rayon 2,5 Å. Les molécules de H₂O sont orientées vers la charge centrale par l'un de leurs atomes H.

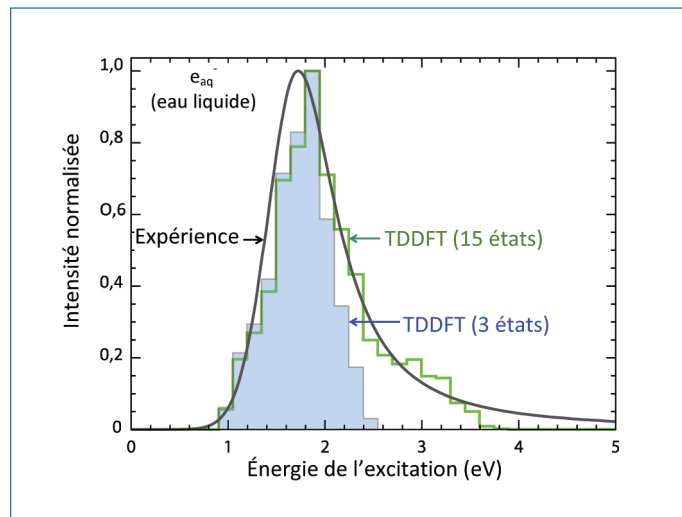


Figure 6 - Comparaison entre les spectres d'absorption optique de l'électron hydraté obtenus par l'expérience ou d'après des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec 3 ou 15 états [39].

Encadré 2

L'instabilité de l'électron solvate e_{solv}^-

Comment expliquer la grande différence entre la métastabilité de e_{am}^- dans les solutions bleues de métaux dans l'ammoniac ou les amines et le déclin rapide des électrons solvatés produits par radiolyse pulsée, y compris dans NH₃ (ce qui explique que les essais de 1953 aient échoué à observer une couleur bleue [23]) ? En fait, l'électron solvate se trouve dans un état s fondamental, qui serait stable si son existence n'était limitée par sa très grande réactivité chimique qui dépend des conditions (et improprement caractérisée par une durée de vie). Dans NH₃ et les amines, il est inerte face aux ions alcalins ou alcalino-terreux. Il ne décroît donc que très lentement avec des impuretés ou des ions acides lentement relargués des parois du récipient (le produit d'ionisation de NH₃ lui-même n'est que de $K_{\text{ion}} = 10^{-23} \text{ M}^2$), alors qu'en radiolyse, e_{am}^- réagit avec les cations NH₄⁺ et les autres espèces radicalaires formées simultanément. En outre, on a montré par radiolyse pulsée que dans l'eau la réaction de dismutation entre deux e_{aq}^- était très rapide en produisant du dihydrogène et OH⁻. Elle a lieu de même lors du contact entre l'eau et le sodium et produit les explosions de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air, bien connues des apprentis chimistes.

Mais, pourvu que l'ammoniac liquide soit additionné de dihydrogène pour capter les radicaux oxydants et d'amidure alcalin NaNH₂ pour capter les ions NH₄⁺, l'électron e_{am}^- formé par radiolyse devient aussi stable que dans les solutions de métal. Grâce à cette inertie, la couleur bleue caractéristique fut observée dans ce cas après une simple irradiation stationnaire γ [40] (figure A), et aussi après photolyse et photodétachement à partir de NH₂⁻. Quel que soit le mode de formation, l'identité entre les électrons solvatés fut donc définitivement établie. Des solutions bleues de e_{am}^- ont été également obtenues dans NH₃ par électrochimie (avec un halogénure alcalin comme électrolyte) [2, 41] ou par photo-injection à partir d'un semiconducteur [42].

A.J. Swallow a même calculé que, compte tenu de la formation de e_{aq}^- par irradiation par les rayons cosmiques et par photodétachement des chlorures par les rayons UV du Soleil, sa concentration quasi stationnaire dans les océans serait d'environ 10⁻⁹ M (« Many

of the short-lived chemical species [...] are known to exist naturally [...] ») [43] (figure B).

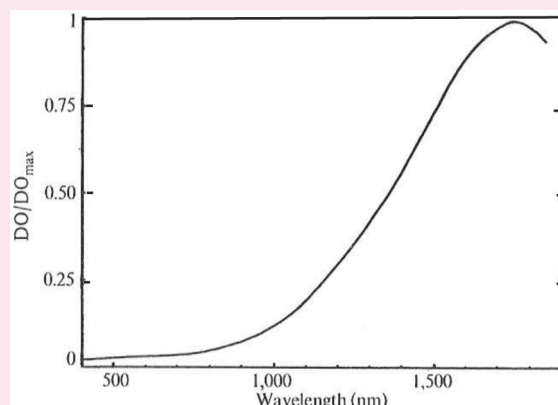


Figure A - Spectre d'absorption optique d'une solution d'hydrogène et d'amidure dans l'ammoniac liquide irradiée à 20 °C (le spectre est enregistré dans un tube à essais scellé, résistant à 9 atm) [40].

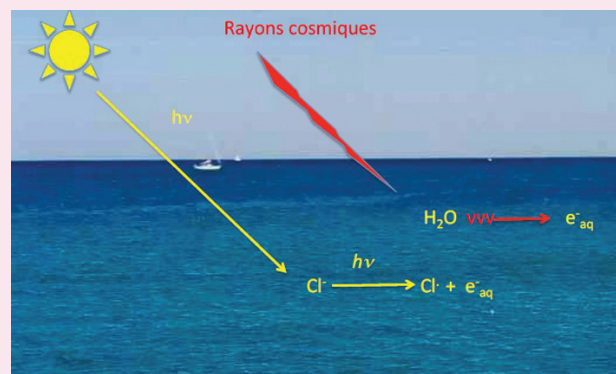


Figure B - Formation de e_{aq}^- dans les océans [43].

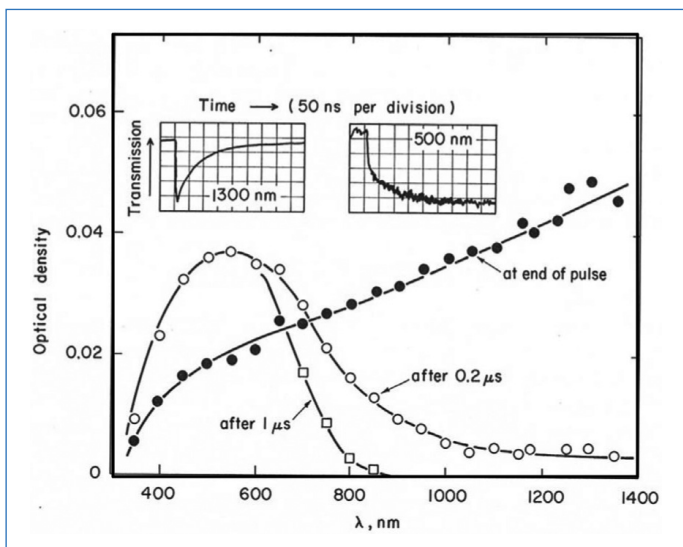


Figure 7 - Solvation de e_3^- dans le *n*-propanol à 152 K après ionisation par une impulsion de 5 ns d'un accélérateur pulsé [44]. Inserts : déclin de l'électron présolvaté à 1300 nm et croissance de e_3^- à 500 nm.

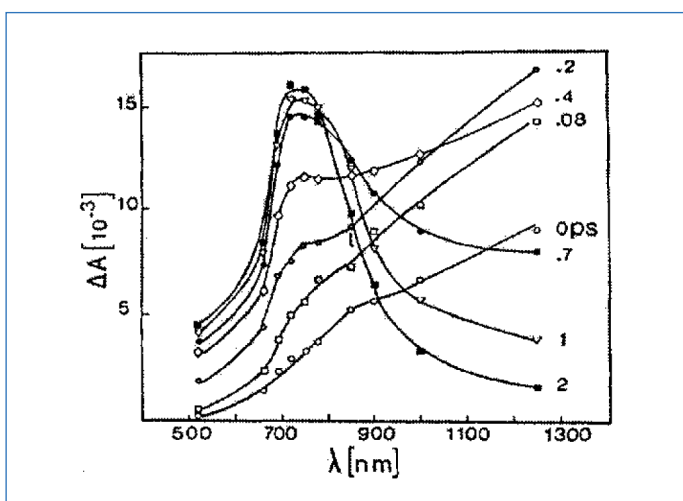


Figure 8 - Solvation de e_{aq}^- après ionisation de molécules d'eau à 294 K par une excitation biphotonique UV d'une impulsion laser de 100 fs ($\tau_{1/2} = 200$ fs) [45].

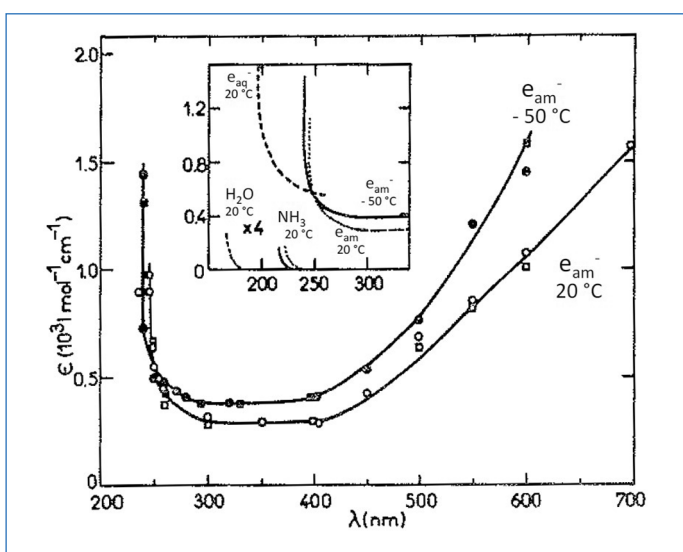


Figure 9 - Spectres d'absorption optique UV-visible de l'électron ammonié à - 50 et 20 °C. Insert : comparaison entre les bandes d'absorption optique UV de e_{am}^- à - 50 et 20 °C et de e_{aq}^- à 20 °C et des solvants NH_3 et H_2O (échelles multipliées par 4) (adapté de [49] et [50]).

pour que la solvation, bien plus rapide, de l'électron à température ambiante puisse être observée dans l'eau ($\tau_{1/2} = 200$ fs) [45] (figure 8) ou les polyols ($\tau_{1/2} = 10$ ps pour le glycérol) [46]. Dans l'ammoniac liquide à - 50 °C, des électrons e_{am}^- de solutions bleues ont été excités dans la bande IR à 1 280 nm de façon à les éjecter de leur cavité de solvation ; le temps de relaxation vers l'état solvaté était de $\tau_{1/2} = 150$ fs [47], ce qui, compte tenu de la température, est encore plus rapide que dans l'eau. En revanche, la relaxation de solvation d'un électron dans le liquide ionique [C4mpyr][NTf2], aux molécules plus grandes et comportant des domaines de densité hétérogène, se distingue par deux processus de vitesse différente ($\tau_{1/2} = 70,4$ et 574 ps) [48].

Peu à peu, les progrès en radiolyse pulsée des solutions aqueuses ont permis de déterminer les spectres d'absorption optique UV des radicaux H^\cdot et OH^\cdot . Mais après soustraction de ces bandes du spectre total dans l'eau pure, il demeurait une autre composante, corrélée avec la bande d'absorption infrarouge de e_{aq}^- , déplacée comme elle entre 20 et 34 °C vers les plus grandes longueurs d'onde, mais bien moins intense (figure 9, insert) [49]. Grâce à cette déconvolution précise, les auteurs ont conclu que la composante UV doit être attribuée à e_{aq}^- et qu'elle correspond au pied de la bande d'absorption, déplacée vers le visible, des molécules d'eau de la couche de solvation, perturbées par le transfert de charge de l'électron. Ce serait donc la première observation d'un spectre d'une couche de solvation.

Compte tenu des propriétés très comparables de tous les électrons solvatés, les spectres d'absorption UV de solutions très pures de sodium dans l'ammoniac ont été à leur tour examinés à - 50 et 20 °C [50]. Dans ce cas, la solution ne contient que e_{am}^- et Na^+ . Les spectres comportent en effet des absorbances UV proportionnelles à la concentration du métal et corrélées elles aussi avec les bandes IR de e_{am}^- (figure 9). Elles sont déplacées par rapport au pied de bande de l'ammoniac pur, de même que celles de e_{aq}^- à 20 et 34 °C par rapport au pied de bande de l'eau pure (figure 9, insert). Ces éléments confortent donc l'interprétation précédente d'un spectre dû aux molécules de solvation qui, par analogie, devrait apparaître aussi dans les spectres de tous les autres électrons solvatés. Plus généralement encore, la bande d'absorption de « solvation » devrait exister pour des ions dont le spectre est également dû à un transfert de charge au solvant, tels que les halogénures, mais elle serait dans ce cas masquée par le spectre UV principal.

Une étrange espèce chimique qui n'a pas encore tout révélé...

Un consensus semble se dégager pour considérer que l'électron solvaté occupe une cavité de taille et forme variant avec la température et la pression, qu'il oriente vers lui les atomes H d'un des groupes polaires des molécules de solvation dont il perturbe la structure, et que son spectre optique, très dissymétrique en énergie, résulte d'une transition entre un état fondamental et plusieurs états excités liés. Mais l'électron solvaté reste une sonde particulièrement intéressante de la solvation dans toutes sortes de milieux, donc de leur structure, et cette étrange espèce chimique suscitera sans doute encore bien d'autres recherches.

[1] W. Weyl, Ueber Metallammonium-Verbindungen, *Ann. Phys. Chem.*, **1864**, 197, p. 601-12.
 [2] J. Jander, *Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, **1966**.

- [3] C.A. Kraus, Foreword, in *Solutions Métal-ammoniac, Colloque Weyl I*, G. Lepoutre, M.J. Sienko (eds), Fac. Catholiques, Lille, **1963**, p. 7-10.
- [4] C.A. Kraus, Solution of metals in non-metallic solvents; II. On the formation of compounds between metals and ammonia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1908**, *30*, p. 653-68.
- [5] G.E. Gibson, W.L. Argo, The absorption spectra of the blue solutions of sodium and magnesium in liquid ammonia, *Phys. Rev.*, **1916**, *7*, p. 33-48.
- [6] G.E. Gibson, W.L. Argo, The absorption spectra of the blue solutions of certain alkali and alkaline earth metals in liquid ammonia and in methylamine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, *40*, p. 1327-41.
- [7] R.A. Ogg Jr., Physical interaction of electrons with liquid dielectric media: the properties of metal-ammonia solutions, *Phys. Rev.*, **1946**, *69*, p. 668-69.
- [8] J. Jortner, Energy levels of bound electrons in liquid ammonia, *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, p. 839-46.
- [9] P. Curie, M.S. Curie, Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, *127*, p. 175-78.
- [10] P. Curie, M. Curie, G. Bémont, Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende, Manuscrit de cette note, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, *127*, p. 1215-18.
- [11] M. Skłodowska-Curie, Recherches sur les substances radioactives. Thèse, Faculté des sciences de Paris, Gauthier-Villars, 2^e éd. Paris, **1904**. M. Skłodowska-Curie, *Badanie ciał radioaktywnych. Chemik Polski*, **1904**, *4*, p. 141-241.
- [12] P. Curie, M. Curie, Effets chimiques produits par les rayons de Becquerel, *C.R. Acad. Sci.*, **1899**, *129*, p. 823-25.
- [13] M.A. Debiegne, Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau, *Ann. Phys.*, **1914**, *9*, p. 97-127.
- [14] J. Weiss, Radiochemistry of aqueous solutions, *Nature*, **1944**, *153*, p. 748-50.
- [15] A.O. Allen, Radiation chemistry of aqueous solutions, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **1948**, *52*, p. 479-90; In *Early Developments in Radiation Chemistry*, J. Kroh (ed.), *Royal Soc. Chem.*, **1989**, p. 1-6.
- [16] F. Wang *et coll.*, Estimer les réactions induites par les rayonnements ionisants sur l'eau, *L'Act. Chim.*, **2020**, *460*, p. 23-28.
- [17] *Early Developments in Radiation Chemistry*, J. Kroh (ed.), *Royal Soc. Chem.*, **1989**; J. Belloni, Historic landmarks in radiation chemistry since early observations by Marie Skłodowska-Curie and Pierre Curie, *Nukleonika*, **2011**, *56*, p. 203-11.
- [18] G. Stein, Some aspects of the radiation chemistry of organic solutes, *Disc. Faraday Soc.*, **1952**, *12*, p. 227-34.
- [19] C.J. Hohanadel, Effects of cobalt γ -radiation on water and aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **1952**, *56*, p. 587-94.
- [20] R.L. Platzman, Energy transfer from secondary electrons to matter, in *Physical and chemical aspects of basic mechanisms in radiobiology*, J.L. Magee, M.D. Kamen, R.L. Platzman (eds), Nat. Acad. Sc.-Nat. Res. Council, Washington DC, **1953**, *305*, p. 22-50.
- [21] R. Roberts, A.O. Allen, Irradiation of liquid ammonia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, p. 1256.
- [22] J. Jortner, G. Stein, Electrons in solutions, *Nature*, **1955**, *175*, p. 893-94.
- [23] E. Hayon, J.J. Weiss, Proceedings of the 2nd United Nations International conference on the peaceful uses of atomic energy, Genève, **1958**, *29*, p. 80.
- [24] G. Czapski, H.A. Schwarz, The nature of the reducing radical in water radiolysis, *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, p. 471-74.
- [25] M.S. Matheson, L.M. Dorfman, Detection of short-lived transients in radiation chemistry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, *32*, p. 1870-71.
- [26] J.W. Boag, in *Early Developments in Radiation Chemistry*, J. Kroh (ed.), *Royal Soc. Chem.*, **1989**, p. 7-20.
- [27] J.W. Boag, E.J. Hart, Absorption spectra in irradiated water and some solutions: absorption spectra of 'hydrated' electron, *Nature*, **1963**, *197*, p. 45-47; Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, p. 4090-93.
- [28] J.P. Keene, Absorption spectra in irradiated water and some solutions: optical absorptions in irradiated water, *Nature*, **1963**, *197*, p. 47-48.
- [29] J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, Cage effects and scavenging mechanisms in the photochemistry of the iodide ion in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, p. 2029-36.
- [30] *Solutions Métal-Ammoniac, Coll. Weyl I*, G. Lepoutre, M.J. Sienko (eds), Université Catholique, Lille, **1963**.
- [31] L. Dorfman, F.Y. Jou, in *Electrons in Fluids, Coll. Weyl III*, J. Jortner, N.R. Kestner (eds), Springer Verlag, New York, **1973**, p. 447-59.
- [32] F. Torche F. *et al.*, Picosecond pulse radiolysis of the liquid diethyl carbonate, *J. Phys. Chem.*, **2013**, *117*, p. 10801-10.
- [33] J.W. Wishart, P. Neta, Spectrum and reactivity of the solvated electron in the ionic liquid methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 7261-67.
- [34] J. Belloni, J.L. Marignier, Electron-solvent interaction: attachment solvation competition, *Radiat. Phys. Chem.*, **1989**, *34*, p. 157-71.
- [35] <https://rad.nd.edu/data-center>; <https://kinetics.nist.gov>
- [36] D.-F. Feng, L. Kevan, Theoretical models for solvated electrons, *Chem. Rev.*, **1980**, *80*, p. 1-20.
- [37] C. Nicolas, A. Boutin, B. Lévy, D. Borgis, Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, p. 9689-96.
- [38] I.A. Shkrob, *Recent Trends in Radiation Chemistry*, J.F. Wishart, B.S.M. Rao (eds), World Scientific, **2010**, p. 59.
- [39] J.M. Herbert, M.P. Coons, The hydrated electron, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2017**, *68*, p. 447-72.
- [40] J. Belloni, J. Fradin de la Renaudière, Radiolytic formation of long-lived ammoniated electrons at room temperature, *Nature Phys. Sci.*, **1971**, *232*, p. 173-74.
- [41] D. Postl, U. Schindewolf, Experiments concerning electrochemical production of solvated electrons, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, p. 662-65.
- [42] J. Belloni *et al.*, Photocurrents from semiconductor-liquid ammonia junctions, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, p. 1269-70.
- [43] A.J. Swallow, Hydrated electron in seawater, *Nature*, **1969**, *222*, p. 369-70.
- [44] J.H. Baxendale, P. Wardman, Direct observation of solvation of the electron in liquid alcohols by pulse radiolysis, *Nature*, **1971**, *230*, p. 449-50.
- [45] A. Migus, Y. Gauduel, J.L. Martin, A. Antonetti, Excess electrons in liquid water: first evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, p. 1559-62.
- [46] J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot, M. Mostafavi, Solvation dynamics of electron produced by two-photon ionization of liquid polyols. II. Propanediols, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, p. 4902-13; *ibid.*, III. Glycerol, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, p. 1880-86; M. Mostafavi, I. Lampre, in *Radiation Chemistry: From basics to applications in material and life sciences*, M. Spothheim-Maurizot, T. Douki, M. Mostafavi, J. Belloni (eds), EDP Sciences/L'Act. Chim., **2008**.
- [47] A.N. Unterreiner, J.L. Voehringer, in *Femtochemistry and Femtobiology. Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, A. Douhal, J. Santamaria (eds), World Scientific, **2002**, p. 261-69.
- [48] J.F. Wishart *et al.*, Electron solvation dynamics and reactivity in ionic liquids observed by picosecond radiolysis techniques, *Faraday Disc.*, **2012**, *154*, p. 353-63.
- [49] S.O. Nielsen, B.D. Michael, E.J. Hart, Ultraviolet absorption spectra of e_{aq}^- , H, OH, D, and OD from pulse radiolysis of aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80*, p. 2482-88.
- [50] F. Billiau, E. Saito, J. Belloni, Ultraviolet absorption by metal-ammonia solutions, *Nature*, **1976**, *263*, p. 47-48; Ultrafast absorption of the solvated electron in ammonia and deuterio-ammonia solutions, *New J. Chem.*, **1979**, *3*, p. 157-61.

Jacqueline BELLONI,

Directrice de recherche émérite, Institut de Chimie Physique, ELYSE, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay.

*jacqueline.belloni@universite-paris-saclay.fr