

V. M. ビャーコフ・S. V. ステパノフ 放射線化学の基礎  
—放射線分解初期過程— 第 6 回

産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門

小林 慶規\*

東北大学高等教育開発推進センター/東北大学大学院理学研究科

岡 壽崇

Contents of lecture note by Prof. V. M. Byakov and Dr. S. V. Stepanov (Institute of Theoretical and Experimental Physics, Russia) are described in a series of articles. The lectures are currently given in National Research Nuclear University “MEPhI” in Russia. The sixth article concerns excess electrons generated by radiations. Translation into the Japanese language is based on the arrangement between the Japanese Society of Radiation Chemistry and National Research Nuclear University “MEPhI”, The Russian Federation, under partial support from the latter.

**Keywords:** radiation chemistry, radiolysis, early process

ロシア連邦理論実験物理学研究所の V. M. ビャーコフ教授, S. V. ステパノフ博士の講義録を連載講座として紹介する。連載第 6 回は、放射線照射で生成する過剰電子について説明する。(全 7 回の連載を予定。第 5 回–第 7 回は 1 つの章を 3 回に分けて掲載。)

Foundations of Radiation Chemistry –Early Processes of Radiolysis– by V. M. Byakov and S. V. Stepanov, Part 6  
Yoshinori KOBAYASHI\* (*Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*), Toshitaka OKA (*Center of the Advancement of Higher Education / Graduate School of Science, Tohoku University*),  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産業技術総合研究所 つくば中央第二事業所  
TEL: 029-861-4886, FAX: 029-861-5683,  
E-mail: y-kobayashi@aist.go.jp

## 1 電子

## 1.1 気相中の電子

放射線分解で生成する電子が関与する反応には、中性化反応と電気的に中性の原子、ラジカル、分子による電子捕獲がある。

電子捕獲の確率は、反応する分子、原子などの電子親和力  $EA$  (electron affinity) によって決まる。電子親和力は、運動エネルギーをもたない電子が分子と結合する際に放出されるエネルギーである。粒子  $M$  の電子親和力は、陰イオン  $M^-$  のイオン化ポテンシャルと等しい。電子捕獲反応は、電子親和力が正の場合に進行する。たとえば、気相中の熱化電子は、 $NO_2$  ( $EA = 3.1$  eV) および  $O_2$  ( $EA = 0.4$  eV) と反応するが、 $EA$  が  $-1.1$  eV のベンゼン ( $C_6H_6$ ) や  $-1.2$  eV のフェノール ( $C_6H_5OH$ ) とは反応しない。

電子捕獲は、励起陰イオンの生成によって開始される。



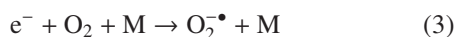
もしいずれかの原子 (たとえば,  $A$ ) の電子親和力が  $AB$  の解離エネルギーより大きければ、解離性電子付着が生じる。



原子あるいは分子フラグメントの電子親和力と分子の解離エネルギーあるいは結合の切断エネルギーを比較すると、電子と分子  $AB$  がどのように反応するかわかる。

電子捕獲反応の生成物は、電子のエネルギーに依存する。たとえば、酸素分子と相互作用するエネルギー

$W \leq 1 \text{ eV}$  の電子は、スーパーオキシドアニオンラジカル  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ( $EA(\text{O}_2) \approx 0.45 \text{ eV}$ ) を形成する.



電子のエネルギーが  $W = 4 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$  ならば, 反応は解離性電子付着となる.



これは, この反応が進行する条件が

$$W > D(\text{O}_2) - EA(\text{O}) \approx 5.16 - 1.46 = 3.7 \approx 4 \text{ eV}$$

であることから理解できる ( $D$  は分子の解離エネルギー (第5回で定義)).

## 1.2 液体中の電子 擬似自由電子と溶媒和電子

分子のイオン化によってはじきだされる電子の大部分は, 分子のイオン化ポテンシャル程度の運動エネルギーをもっている. 周囲の分子との強い相互作用により, 凝縮媒質中で, このような電子が完全に自由になることはない. しかし, 電子の運動エネルギーが媒質分子の反発や引きつけによって生じるポテンシャル障壁にうちかつことができるならば, これらの電子は擬似自由粒子として振る舞う. 分子内の束縛電子より小さい速度 ( $\gtrsim v_B = 2 \times 10^8 \text{ cm/s}$ ) をもつため, これらの電子は, 単に分子の電子殻だけを分極させ, 媒質の構造や原子の空間分布を変化させることはない. 実際, 運動エネルギーが約  $1 \text{ eV}$  (そして速度が  $6 \times 10^7 \text{ cm/s}$ ) 程度の電子は  $10^{-15} \text{ s}$  程度の時間で, 分子間隙を横断する. この間に電子分極は可能であるが, 永久双極子が配向するには, 数桁長い時間を要する (図1).

擬似自由電子のモデル 固体物理学で知られているウィグナー・サイツ (WS) 近似に基づいた液体媒質中の擬似自由電子  $\text{e}_{\text{qf}}^-$  の広く受け入れられているモデル<sup>1)</sup> を考えてみよう. このモデルでは, 液体媒質を体積  $\Omega = 4\pi R_{\text{WS}}^3/3$  の球状のセルに分割する. 各セルの中心部分, 一つの液体分子 (正確には, 液体分子と電子的に等価な球状原子) によって占められる. 分子によって占められる擬似自由電子を通さない球状の中心部分は, しばしばコア (英語の core より) と呼ばれる. 電子殻からの交換斥力のため, 擬似自由電子はコアを通過できない. この斥力は,  $\text{e}_{\text{qf}}^-$  をその内部 ( $r < l_c$ ) に侵入させない無限に高いポテンシャルによって表される.  $l_c$  はコアの半径で,  $\text{e}_{\text{qf}}^-$  が近づくことのできる中心から最短の距離であり, 擬似自由電子の波動関数は,  $\psi(r \leq l_c) = 0$  となる.

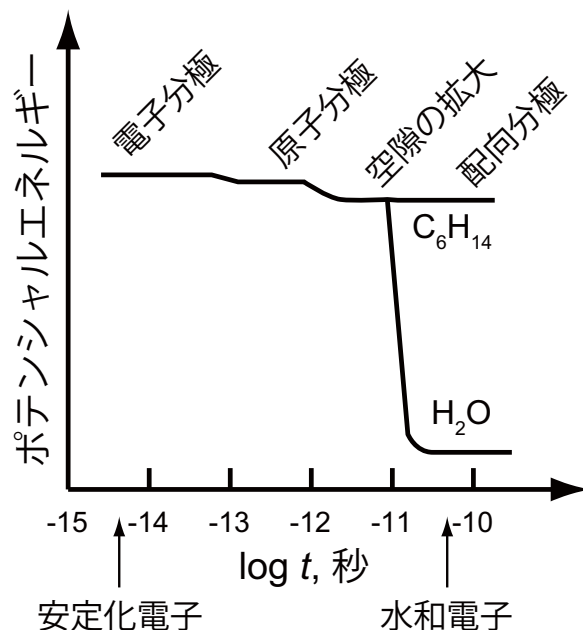


図1. 非極性液体 (ヘキサン) と極性液体 (水) 中での擬似自由状態から溶媒和状態への遷移にともなう電子の相対的なポテンシャルエネルギーの経時変化.

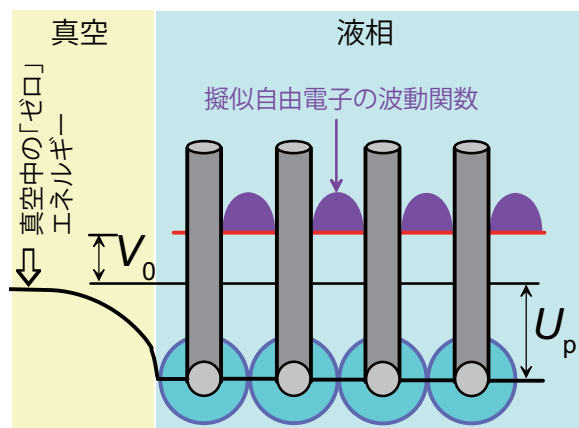


図2. 液体中の擬似自由電子の状態を示すエネルギーダイアグラム.

次に,  $\text{e}_{\text{qf}}^-$  は等しい確率でセルの任意の場所に存在していると考え. こうすると, 二つのセル  $R_{\text{WS}}$  の境界では,  $\text{e}_{\text{qf}}^-$  の波動関数は連続でなければならない. つまり, 波動関数の微分はゼロになる.

$$\left. \frac{d\psi(r)}{dr} \right|_{r=R_{\text{WS}}} = 0 \quad (5)$$

こうして、 $e_{\text{qf}}^-$  は、それぞれのウィグナー・サイツセルの外側の層  $l_c < r < R_{\text{WS}}$  を占めることになる。

擬似自由電子のポテンシャルエネルギー  $V(r)$  は、外殻電子からの交換反発とセルを囲む媒質分子の分極相互作用による。

分極相互作用  $U_p$  は、それ自体、二つの寄与の和として、 $U_p = U_p^{\text{ext}} + \langle U_p^{\text{int}} \rangle$  と書ける。 $U_p^{\text{ext}}$  は電子が存在する WS セルの外側の媒質と電子の相互作用によるポテンシャルエネルギーである。二番目の  $\langle U_p^{\text{int}} \rangle$  は電子自身が存在する WS セル内の分子と電子との相互作用によるものである。

$U_p = U_p^{\text{ext}}$  を見積もるために、 $e_{\text{qf}}^-$  は WS セルの周囲に中心対称の電場  $\mathbf{E}(r) = -e\mathbf{r}/(\epsilon_{\infty}r^3)$  を及ぼすとしよう。ここで、 $\epsilon_{\infty}$  は媒質の高周波誘電率である<sup>\*1</sup>。この電場のエネルギーは

$$\frac{1}{2} \int_{R_{\text{WS}}}^{\infty} \frac{\mathbf{E} \mathbf{D}}{8\pi} 4\pi r^2 dr = \frac{e^2}{2\epsilon_{\infty}R_{\text{WS}}} \quad (6)$$

である。真空中での相当する電場のエネルギーは、

$$\frac{1}{2} \int_{R_{\text{WS}}}^{\infty} \frac{\mathbf{D}^2}{8\pi} 4\pi r^2 dr = \frac{e^2}{2R_{\text{WS}}} \quad (7)$$

に等しい。これらの差が求める  $U_p^{\text{ext}}$  になる。

$$U_p^{\text{ext}} = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\infty}}\right) \frac{e^2}{2R_{\text{WS}}} \quad (8)$$

この式は、半径  $R_{\text{WS}}$  の一価イオンを真空中から非分極性誘電媒質へ移す際の自由エネルギー変化に対するボルンの公式と一致する。

エネルギー  $U_p^{\text{int}}$  は、擬似自由電子  $e_{\text{qf}}^-$  と分子がともに同じ WS セルに存在する場合の両者の相互作用による。この量を見積もるため、電子がセルの中心にある分子に場  $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = -e\mathbf{r}/r^3$  を及ぼし、これにより、電気双極子モーメント  $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \alpha\mathbf{D}(\mathbf{r})\Omega = -\alpha\Omega e\mathbf{r}/r^3$  が誘起されるとしよう。ここで、 $\alpha$  は高周波誘電率  $\epsilon_{\infty}$  および分子の密度  $n$  と次のクラウドウス-モソッティの関係式で関係づけられる個別分子の電子分極率である。

$$\frac{4\pi\alpha}{3}n = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \quad (9)$$

上記の双極子モーメントと  $e_{\text{qf}}^-$  との相互作用が  $U_p^{\text{int}}(r)$  である。

$$U_p^{\text{int}}(r) = -\frac{P(r)E(r)}{2} = -\frac{\alpha n \Omega e^2}{2r^4} \quad (10)$$

電子のすべての位置について平均化すると

$$\langle U_p^{\text{int}}(r) \rangle = -\frac{1}{2} \int_{l_c}^{R_{\text{WS}}} \alpha n \Omega \frac{e^2}{r^4} |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr \quad (11)$$

となる。ここで、 $e_{\text{qf}}^-$  はセル内部の領域  $l_c < r < R_{\text{WS}}$  に分布していて、確率密度  $|\psi(r)|^2$  は 1 に規格化されている。

$$\int_{l_c}^{R_{\text{WS}}} |\psi(r)|^2 d^3r = 1 \quad (12)$$

ここで、もう一つ単純化するための仮定をする。積分 (11) と (12) の計算において、関数  $\psi(r)$  が定数であるとし、 $l_c$  は  $R_{\text{WS}}/2$  に等しいとする。そうすると、

$$|\psi|^2 = \frac{8}{7} \cdot \frac{3}{4\pi R_{\text{WS}}^3} \quad (13)$$

$$\langle U_p^{\text{int}}(r) \rangle = -\frac{16\pi\alpha}{7} \cdot \frac{e^2}{R_{\text{WS}}} = -\frac{12}{7} \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \frac{e^2}{R_{\text{WS}}} \quad (14)$$

結局、擬似自由電子に対するシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{2m} \Delta_r \psi + V(r)\psi = V_0\psi, \quad \Delta_r \psi = \frac{1}{r} \frac{d^2(r\psi)}{dr^2} \quad (15)$$

において、次のポテンシャルエネルギーを用いることになる (図 2)。

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < l_c \\ U_p & l_c < r < R_{\text{WS}} \end{cases} \quad (16)$$

ここで、

$$U_p \equiv U_p^{\text{ext}} + \langle U_p^{\text{int}} \rangle = -\frac{e^2}{2R_{\text{WS}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\infty}} + \frac{24}{7} \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2}\right) \quad (17)$$

である。

簡単な計算により、境界条件  $\psi(l_c) = 0$  と  $\psi'(R_{\text{WS}}) = 0$  での最低エネルギー状態電子に対するシュレディンガー方程式の解は次の形になる。

$$\psi(r) \propto \begin{cases} 0 & r < l_c \\ \frac{\sin(k_0(r - l_c))}{k_0 r} & l_c < r < R_{\text{WS}} \end{cases} \quad (18)$$

ここで、 $k_0$  は波数である。 $k_0$  はゼロ点運動エネルギー  $K = \hbar^2 k_0^2 / 2m$  とともに次の関係式から求められる。

$$k_0 R_{\text{WS}} = \tan k_0 (R_{\text{WS}} - l_c) \quad (19)$$

すでに導入された近似  $l_c = R_{\text{WS}}/2$  を考慮し、 $x =$

<sup>\*1</sup>  $e_{\text{qf}}^-$  が与えられた WS セルに存在する時間が分子の双極子の緩和時間に比べてはるかに短ければ、 $e_{\text{qf}}^-$  が誘起できるのは電子分極だけである。

$k_0 R_{WS}/2$  とすれば, この式は,  $2x = \tan x$  となる. この方程式の解は (電子の基底状態について)  $x = 1.165$  であり, これから,  $k_0 = 2.33/R_{WS}$  となる. したがって, 擬自由電子の全エネルギー  $V_0$  に対する次の式が得られる ( $R_y = 13.6 \text{ eV}$ ,  $a_B = 0.53 \text{ \AA}$ ).

$$V_0 \equiv K + U_p^{\text{ext}} + \langle U_p^{\text{int}} \rangle \\ = R_y \cdot \frac{a_B}{R_{WS}} \left( \frac{5.33 a_B}{R_{WS}} - 1 + \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{24}{7} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \quad (20)$$

小さい分子では, エネルギー  $V_0$  は, (運動エネルギーが支配的なため) 正になるが, 大きい分子では, 負になることがわかる. このような変化の特徴が図 3 によって裏付けられる (半径  $R_{WS}$  が近い He と Ar で  $V_0$  の大きさが異なるのは,  $\epsilon_\infty$  が He で 1.05, Ar で 1.52 と異なるためである).

温度の上昇により液体の密度は, 多くの場合, 減少する. これに対応して,  $R_{WS}$  も大きくなる.  $R_{WS}$  の増加は  $V_0$  の温度依存性を決定する主要な因子である. 温度上昇に伴い, 運動エネルギー  $K$  の減少が分極による  $V_0$  への負の寄与の減少に対して支配的になり, 温度の関数としての擬自由電子のエネルギーは全体として減少する. いくつかの炭化水素について実験的に得られた  $V_0$  の温度依存性が (20) で計算された数値とともに図 4 に示されている. 両者が非常によく一致していることがわかる.

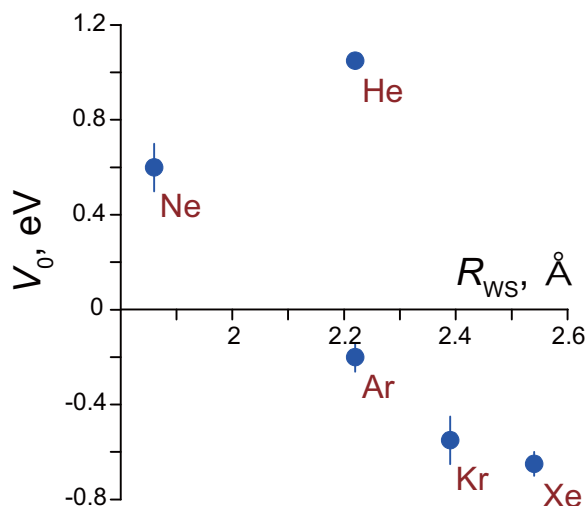


図 3. 液化希ガス中の電子の基底状態のエネルギー  $V_0$  のウィグナーサイズ半径による変化.

擬自由電子の局在化 その後の電子の挙動は, 交換斥力, 媒質を構成する分子の電子親和力を考慮した分極引力, さらには, 表面張力の大小関係に依存する. たとえば, 液体アルゴン中において, 電子がポテンシャル障壁にうちかつためには, 熱エネルギーに比べてごくわずかの過剰な運動エネルギーで十分である. 逆に液体ヘリウムにおいては, 非常に小さな分極率と表面張力の作用により, 電子は空孔中に局在化する. 同様に, 水素以外に元素 C, N, O だけを含む飽和化合物液体中でも, 近距離で作用する斥力が支配的であり,  $e^-$  の局在化が生じる. 液相の有機ハロゲン化合物 ( $C_6H_5Cl$ ) およびカルボニル ( $H_2C=O$ ,  $(CH_3)_2C=O$ ) 化合物を含む不飽和化合物は, 低速電子と反応して陰イオンを生成する.

周囲の分子により形成されたポテンシャルのくぼみの中に存在する電子は, 「ゼロ点」運動エネルギーをもつため, 局在化した電子の運動エネルギーが熱エネルギーまで低下することは決してない. ゼロ点エネルギーは, 局在化を生じさせるトラップの性質とそのパラメータの大きさにより変化する. 典型的なトラップ (自由体積空孔) の大きさは, 分子の半径と同程度で,  $2 \text{ \AA} - 4 \text{ \AA}$  ( $R \approx 2 \text{ \AA}$  としよう) である. ポテンシャルくぼみが非常に深く, その形状が球対称であれば, この

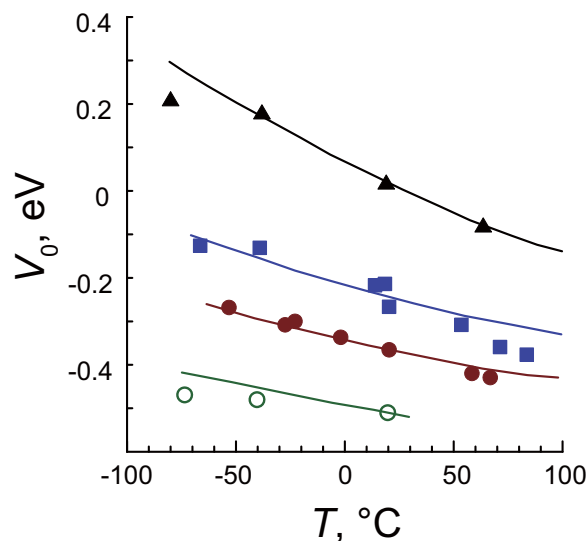


図 4. いくつかの炭化水素中の基底状態電子のエネルギー  $V_0$  の温度依存性.  $\blacktriangle$ :  $n$ -ヘキサン,  $\blacksquare$ : 2,2,4-トリメチルペンタン,  $\bullet$ : 2,2,4,4-テトラメチルペンタン,  $\circ$ : テトラメチルシラン.



ようなトラップ内の電子のゼロ点運動エネルギーは、およそ、 $Ry(a_B/R)^2 \approx 1 \text{ eV}$  になる。

電子のポテンシャルくぼみは、媒質の種々の分極の影響により次第に深くなり、電子は安定化していく。分子に束縛されている電子による近距離反発が空孔の拡大を生じるならば、電子のポテンシャルエネルギーはさらに低下する。

極性液体中で電子は、 $10^{-12} \text{ s}$ – $10^{-11} \text{ s}$  で安定化され、溶媒和電子に変わるが、低温ガラスでは、 $10^{-10} \text{ s}$  (270 K) から  $10^{-6} \text{ s}$  (77 K) 必要である。

極性液体と非極性液体での溶媒和電子に対するポテンシャルの深さの基本的な違いは、配向分極の違いによりもたらされる。ヘキサンのような液体での配向分極は、分子のもっている分極率の異方性程度である。

多くの試みにもかかわらず、現在まで電子の溶媒和の定量的に正しいモデルの構築には成功していない。定性的な描像は次のようなものである。溶媒和電子は、短距離で作用する反発力と電子の「ゼロ点」圧力の影響の結果、通常の分子間空孔より大きなサイズのナノ空孔を占める (図 5)。電子の一部はナノ空孔を取り囲むより小さな空孔にも広がっている。小さな空孔の周囲の媒質は分極して、長距離作用する引力により圧縮 (電気収縮) されている。

極性媒質に存在する擬似自由電子は、このように、その周囲を分極させる。もしこの分極が弱ければ、電子は局在化することができない。イオン結晶の場合がこれに該当する。分極が強いときは、非局在状態の電子は局在状態に変化する、つまり、自身がつくり出した分極により自己捕獲される。このような電子の状態は、ポーラロンと呼ばれている。ポーラロンは、極性液体や生体高分子など極性の大きな媒質で見られる。こうして、極性媒質中では、擬似自由電子はポーラロンへと変化する。ポーラロン状態の形成について、次に考察してみる。

### 1.2.1 溶媒和電子のポーラロンモデル

極性媒質中の電子によってつくられる電場は、自身が誘起する媒質の分極によって遮蔽される。媒質中に過剰電子が出現すると、まず最初に、媒質原子の電子殻が分極する。過剰電子によって生じるポテンシャルは、この場合、 $-e/(\epsilon_\infty r)$  となる。ここで、 $\epsilon_\infty$  は媒質の高周波誘電率である。電子殻の分極、つまり、原子核に対する電子殻の重心の変位に要する特徴的な時間は、フェムト秒 ( $10^{-15} \text{ s}$ ) より短い。

大部分の媒質で引き続いて  $10^{-12} \text{ s}$ – $10^{-11} \text{ s}$  後に起こる極性基の配向による分極の結果、ポテンシャルは

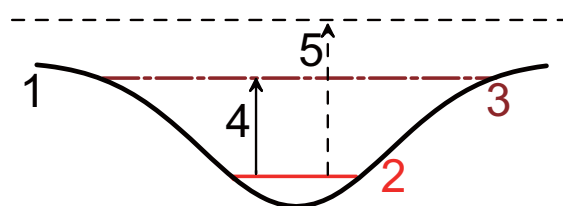
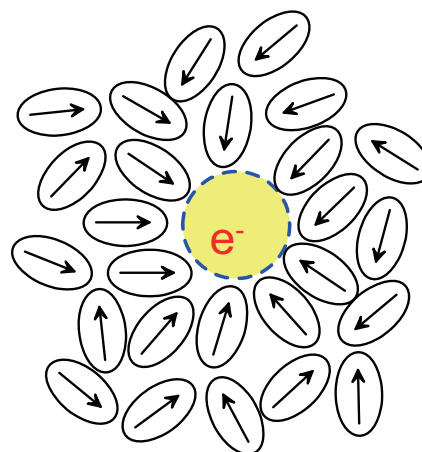


図 5. 極性液体中の過剰電子の溶媒和の模式図。過剰電子と分子の電子殻の交換相互作用で生じるナノ空孔と  $e^-$  の周囲での分子の双極子モーメントの配向を示している。下図の 1 は電子の周囲に分子によって形成されるポテンシャルのくぼみ、2, 3 は基底状態と励起状態の電子の単位、4 と 5 は光学遷移。

$-e/(\epsilon_0 r)$  に変化する。ここで、 $\epsilon_0$  は媒質の静的な誘電率である<sup>\*2</sup>。

もし電子が、突然、自身が存在する場所からすばやく長距離移動したとすると、極性基は自分の本来の平衡位置にもどることができないが、電子殻の方は以前の状態にもどることができる。こうして生じる媒質の電荷の非平衡分布は、電子を元の領域に戻そうとする電場をつくる。電子が原子間を変位する特徴的な時間がフェムト秒であるため、電子は事実上自身がつくり出したポーラロン状態にあり、ポテンシャルエネルギー

$$U = -\frac{e^2}{\epsilon r}, \quad \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \quad (21)$$

を感じることになる。ここで、 $\epsilon$  は媒質の有効誘電率

<sup>\*2</sup> 極性基の分極に要する時間はピコ秒程度で電子殻の変位に要する時間の 100 倍–1000 倍である。

である。

(21)に入っている高周波誘電率は媒質の屈折率と次の関係にある。

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (22)$$

大多数の分子媒質に対して、 $\epsilon_{\infty} \approx 2$  である。水では  $n = 1.33$  であり、高周波誘電率は 1.78 である。

ポーラロン状態の概略は次のように述べることができる。ポーラロンのポテンシャルくぼみの特徴的な大きさを  $R$  としよう。ハイゼンベルクの不確定原理から、電子の特徴的な運動量  $p$  は  $\hbar/R$  の程度であり、このような状態にある電子の運動エネルギー  $T_e = p^2/2m_e$  は

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} = \text{Ry} \cdot \frac{a_B^2}{R^2} \quad (23)$$

となる。ここで、 $m_e$  は電子の質量である。ポテンシャルくぼみの特徴的な大きさは、媒質の分子の大きさと同程度で、数オングストロームである。したがって、運動エネルギーは、 $T_e \sim 1 \text{ eV}$  となる。こうして、電子の移動速度は、慣性分極は電子の運動に追従できないが、電子分極は瞬時に電子の変位に応答するようなものになる（原子に束縛されている電子の速度は、 $2 \times 10^8 \text{ cm/s}$  程度である）。このため、電子のポテンシャルエネルギーは (21) で与えられる。

ここで調べたモデルにおいて、電子分極が電子の運動と「結びついている」とき、電子の量子力学的運動の際、電子分極も電子とともに移動するため、 $T_e$  の表式には「裸の」電子の質量ではなく、有効質量  $m > m_e$  が入ってこなければならない。この理由で、以下では、 $m$  は電子の有効質量を表すものとする。全エネルギー

$$E = T_e + U = \frac{\hbar^2}{2mR^2} - \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (24)$$

を半径  $R$  について最小化すると、条件  $dE/dR = 0$  から、ポーラロン状態の有効半径が得られる。

$$R = \frac{\hbar^2 \epsilon}{me^2} = a_B \epsilon \quad (25)$$

ここで、 $a_B = 0.53 \text{ \AA}$ 。ポーラロン状態電子の全エネルギーは

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = -\frac{\text{Ry}}{\epsilon^2} \quad (26)$$

となる。このエネルギーは負であり、自己束縛状態がエネルギー的に有利であることがわかる。

水素原子の古典的な問題の場合と同様に、基底状態と励起状態のポーラロンのエネルギーは、次の式で与

えられる。

$$E = -\frac{\text{Ry}}{n^2 \epsilon^2} \quad (27)$$

ここで、 $n$  は値 1, 2, 3 をとる。もし、電子吸収の光学スペクトルが 1s 状態 ( $n = 1$ ) から 2p 状態 ( $n = 2$ ) への遷移によるならば、次のエネルギーでスペクトル吸収は最大に達する。

$$E_{\max} \approx E_1 - E_2 = \frac{3\text{Ry}}{4\epsilon^2} = 10.2 \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^2 \text{ eV} \quad (28)$$

水とアルコール ( $\epsilon_{\infty} \approx 2$ ,  $\epsilon_0 \gg \epsilon_{\infty}$ ) では、これから、 $E_{\max} \approx 2.5 \text{ eV}$ ,  $\lambda_{\max} = 1240/E_{\max} = 500 \text{ nm}$  となり、図 6 のデータとの対応は悪くない。

(25) から極性媒質中の溶媒和電子の半径は  $R \approx 1 \text{ \AA}$  となるが、実験値は  $\approx 2.6 \text{ \AA}$  である。誘電率の空間的な分布に注目すると、このずれは小さくなる。

### 1.2.2 電子とその他の放射線分解中間体の反応性の測定法

1962 年の水和電子の発見以来、化学的活性粒子としての溶媒和電子、特に、水和電子の重要性が大きくなってきた。過去数 10 年間では、溶媒和途中の電子や溶媒和前の「ドライ」電子、つまり、自身の溶媒和殻が部分的にしか形成されていない、あるいは、まったく形成されていない電子、の反応が問題になってきている。電子の反応の研究には、ピコ秒およびナノ秒パ

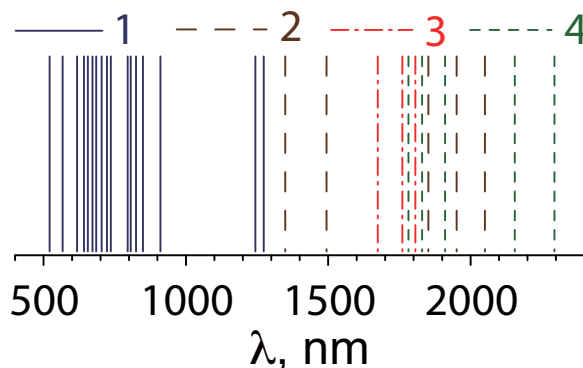
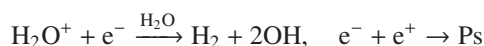


図 6. 種類の異なる液体中の  $e_s^-$  に対する最大光学吸収バンドの位置。1: ヒドロキシ化合物 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ , エチレングリコール, グリセリン), 2: アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) とアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2$ ), 3: アミド ( $\text{RC(OH)NH}_2$ ), 4: 単純な構造のエーテル ( $\text{H}_3\text{C}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ )。  $E_{\max}(\text{eV}) = 1240/\lambda_{\max}(\text{nm})$ 。

ルスラジオリシス装置が利用されている。「ドライ」電子の研究は、種々の物質のポジトロニウム形成率の測定によっても<sup>\*3</sup>、「ドライ」電子の研究が可能である。

以下でわかるように、凝縮分子媒質中の Ps と水中の放射線分解水素分子は、類似した機構で生成する。これらの共通の先駆体は水和する前の擬似自由電子  $e^-$  である。



したがって、水和前の電子を捕獲する受容体は、Ps と  $\text{H}_2$  の形成に対して類似の影響を与える。

凝縮相中の電子およびその他の放射線分解生成物の反応性を測定する最も有効な方法は、パルスラジオリシス法である。溶媒の放射線分解で生じる化学的に活性な放射線分解生成物 ( $e_s^-$ , OH,  $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$ , ...) と溶質との反応を調べる場合の基本原理は次の通りである。エネルギー数 MeV まで加速した強力な電子線の短パルス ( $10^{-11}$  s– $10^{-9}$  s) を、溶質 S (アセトン,  $\text{N}_2\text{O}$ , ...) を含む液体または固体の溶媒 (水,  $n$ -ヘキサン, ...) で満たされた特殊なセルに照射する。セルの電子線の照射方向と垂直な方向からは、光のビームを入射する。セルを透過した光は、モノクロメータで溶媒の放射線分解生成物 (たとえば,  $e_s^-$ ) の最大吸収波長だけが選別された後、光電子増倍管に入射する。電子の照射中は、二次電子の濃度  $c_e$  と正イオンの濃度  $c_i$  が増加するが、照射の終了とともに、電子とイオンは互いに再結合し、消失していく。

$$dc_e/dt = -k_{ei}c_e c_i$$

照射前の試料中に正イオンのように電子を捕獲できる物質 S が濃度  $c_S$  含まれていたとすると、電子の再結合速度に受容体による電子捕獲を表す二番目の項  $k_{eS}c_e c_S$  を加える必要が出てくる。十分な時間が経過して、この二番目の項だけが残れば、電子の濃度は指数関数的に変化ようになる。

$$c_e(t) = c_e^0 \cdot e^{-t/\tau_e}, \quad \tau_e^{-1} = k_{eS}c_S$$

ここで、 $\tau_e$  は電子の平均寿命である。濃度の比  $c_e/c_e^0$  は時刻  $t$  においてセル内で吸収される光の強度と  $t=0$

における光の吸収強度の比である。光吸収が最初に比べて 37% までに低下する時間  $t_{37}$  を求めれば、反応速度定数  $k_{eS} = 1/(c_S t_{37})$  が得られる。実際に反応速度定数を求める手順がずっと複雑であることはいうまでもない。

現在、電子の反応の研究には、ピコ秒およびナノ秒パルスラジオリシスが用いられているが、陽電子消滅分光法と発光メスバウアー分光法も利用されている。

### 1.2.3 「ホット」電子の受容体との反応

非電離電子とエピサーマル電子は、陽イオンラジカル  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$  と同様に、トラック内第一次化学活性生成物である。非電離電子とエピサーマル電子の初期エネルギースペクトルはイオン化エネルギーから熱エネルギーまで及んでおり、その特徴的な熱化時間は 0.1 ps より短い。この時間内に、これらの電子は数百オングストロームの距離を進み、添加されている分子の濃度が  $\geq 0.01$  M であれば、高い確率でこれらの分子と衝突する。したがって、エピサーマル電子が、熱化の途中で水に溶解している物質と反応する可能性は否定できない。水中でこのような反応が起こるという直接の証拠はないが、非極性溶媒中で同様の反応が進行することが知られている。エピサーマル電子の反応は、通常、「共鳴」の特徴をもっている (図 7)。「共鳴」という言葉は、受容体 S が完全に特定のエネルギーのエピサーマル電子  $e^*$  とだけ選択的に反応することを意味する。



$W$  の関数としての液体に溶解している物質による電子の共鳴捕獲断面積  $\sigma_L(W)$  は、ふつう、鐘のような形をしていて、液体中の電子励起状態  $S^*$  の構造とその緩和に依存する (図 7)。

エネルギー  $W$  から  $W-dW$  まで減速される際に、電子  $e^-$  が溶質 S による共鳴捕獲をのがれる確率  $\varphi_e(W)$  は次のように表される。

$$\varphi_e(W-dW) = \varphi_e(W)(1 - c_S \sigma_L(W)dx) \quad (30)$$

$$\varphi_e(W_0) = 1, \quad dx = \frac{dW}{|dW/dx|_{\text{vib}}}$$

ここで、 $W_0$  はトラック内非電離電子の初期エネルギー、 $\sigma_L(W)$  は (液相中の) 受容体 S による電子の捕獲断面積、 $c_S$  は受容体の濃度、そして、 $|dW/dx|_{\text{vib}}$  は振動自由度の励起による電子の線エネルギー損失である。

(30) から、 $\varphi_e(W)$  に関する微分方程式をたやすく得ることができる。この方程式の解を陽電子トラックの

<sup>\*3</sup> 訳注：ポジトロニウム (Ps) は陽電子と電子が互いにクーロン力で結合した水素原子類似の束縛状態である。通常、スピン一重項のパラポジトロニウム ( $p$ -Ps) とスピン三重項のオルトポジトロニウム ( $o$ -Ps) が 1:3 の割合で生成する。 $o$ -Ps は、 $p$ -Ps および Ps を形成しない陽電子と比べて寿命が長い。ため、陽電子寿命測定により長寿命成分の相対強度  $I_3$  を測定すれば、Ps (正確には  $o$ -Ps) の取率が求められる。

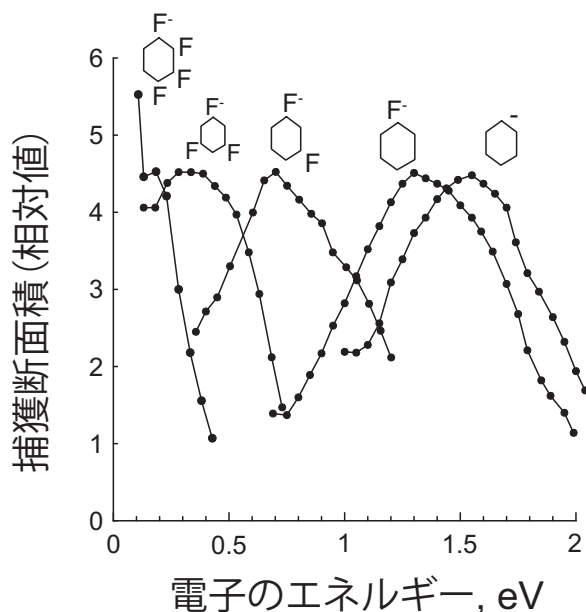


図7. 陰イオンを形成する分子による気相中の電子捕獲断面積のエネルギー依存性.

末端ブロップで形成された非電離電子のエネルギースペクトル  $F(W_0)$  で平均化すれば, 受容体による捕獲をのがれる電子の割合  $\varphi_e$  が得られる.

$$\varphi_e(c_S) = \left\langle \exp \left( -c_S \int_0^{W_0} \frac{\sigma_L(W) dW}{|dW/dx|_{\text{vib}}} \right) \right\rangle_{W_0} \quad (31)$$

ここで,  $\langle \cdots \rangle_{W_0}$  は,  $f(W_0)$  についての平均化を意味する.

多くの受容体について, 気相中の電子捕獲の共鳴断面積  $\sigma_G(W)$  が知られている. 液相での断面積  $\sigma_L(W)$  は, 気相中の断面積  $\sigma_G(W)$  と同じ形をしているが, 最大断面積を与えるエネルギーは異なっているでしょう. 液相中で最大断面積を与えるエネルギーは, 擬似自由陽電子の基底状態のエネルギー  $V_0$  および付加体  $S^{\cdot-}$  の周囲との電子分極相互作用エネルギー  $P_S^{\cdot-}$  に依存する.

気相中で  $\sigma_G(W)$  が  $W_G$  で最大値をとるならば (図8), 液相では断面積  $\sigma_L(W)$  の最大は次のエネルギーで現れる.

$$W_L = W_G - V_0 - |P_S^{\cdot-}| \quad (32)$$

ただし, こうなるのは等式 (32) の右辺が正になる場合だけである. もし  $W_G - V_0 - |P_S^{\cdot-}| < 0$  であれば,  $\sigma_L(W)$  は  $W_L = 0$  で最大となるだろう. 溶媒分子と溶質分子

$S$  の大きさが同程度のときは,  $P_S^{\cdot-}$  と  $V_0$  の分極部分はほぼ打ち消しあうので, (32) は簡単になる.

$$W_L \approx W_G - K$$

ここで,  $K$  は液体中の擬似自由電子が持ちうる運動エネルギーの最小値である. (19) と (20) から,  $K = 5.33 \times R_y \times (a_B/R_{WS})^2$  と見積もれる. 物質  $S$  の気相中における  $\sigma_G(W)$  の最大値が熱エネルギー付近にあるときは, 液相中では  $S$  は自身の電子捕獲能を完全に失う可能性がある. これは,  $W_G - K$  がゼロより小さいときに生じる.

単純化のため,  $\sigma_G(W)$  がデルタ関数型  $\sigma_0 \delta(W - W_G)$  であるとしよう. そうすると (31) から次のようになる.

$$\varphi_e(c_S) = \begin{cases} 1 - F + F \exp(-c_S/c_{37}) & W_G > K \\ 1 & W_G < K \end{cases} \quad (33)$$

$$F(W_L = W_G - K) = \int_{W_L}^{\infty} f(W_0) dW_0, \quad \frac{1}{c_{37}} = \frac{\sigma_0}{\text{LET}(W_L)}$$

ここで,  $\text{LET}(W_L)$  は,  $W_L \approx W_G - K$  のときの  $|dW/dx|_{\text{vib}}$  である.  $c_S$  の増加とともに,  $\varphi_e$  が一定になることがわかる.  $\varphi_e(c_S \rightarrow \infty) = 1 - F$ .  $1 - F$  は  $W_L$  より小さいエネルギーで分子から放出され, 共鳴捕獲をのがれる電子の割合である. 任意の液体について, この割合は  $W_G$  の増加とともに大きくなる.

図9は, ハロゲン化ベンゼンによる共鳴電子捕獲で生じる  $o$ -Ps の収率の変化を示している. 気相中で  $e^-$  捕獲断面積が最大となる電子エネルギーは,  $C_6H_5I$ ,

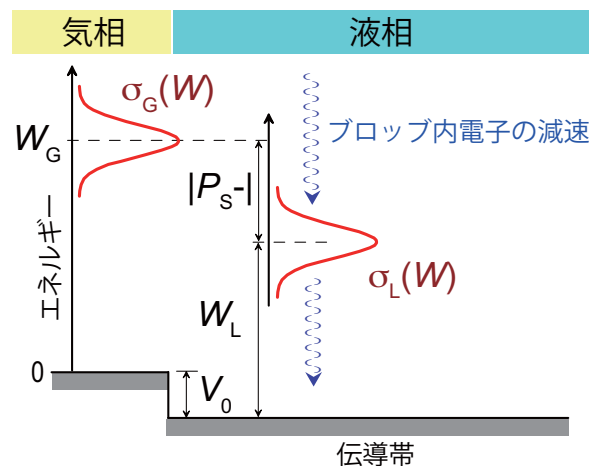


図8. 気相中および液相中の過剰運動エネルギーをもつ電子 (陽電子) の共鳴捕獲.



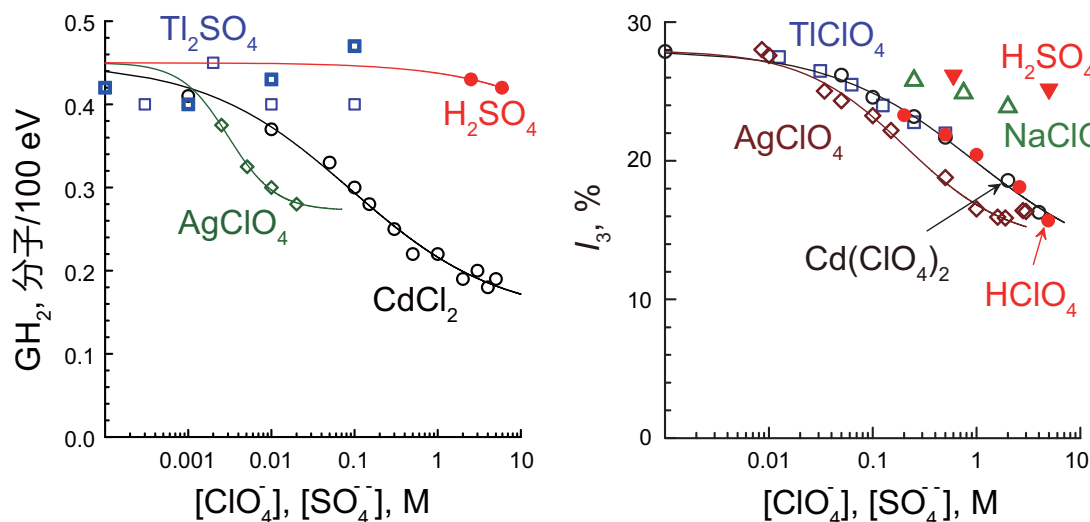


図 11. 塩と酸の水溶液における放射線分解水素 ( $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{AgClO}_4$ ) と *o*-Ps ( $\text{TiClO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{AgClO}_4$ ) の部分的形成禁止. 右図の  $I_3$  は *o*-Ps の相対強度を示す.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  に対してそれぞれ 0.1 eV, 0.7 eV, 1 eV である.  $1-F$  の値, すなわち, 図 9 のデータをあてはめて得られた *o*-Ps 成分の限界強度の比率は, それぞれ, 0.02, 0.19, 0.32 であり, 次第に増加している.

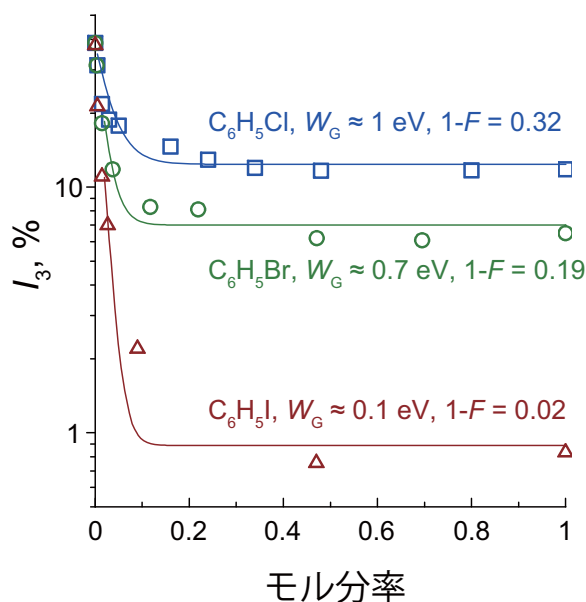


図 9. ベンゼンの  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( $\square$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  ( $\circ$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  ( $\triangle$ ) 溶液での *o*-Ps の相対強度. 形成禁止の大きさ  $F$  と相当する  $W_G$  の値の間に相関が見られる. 曲線は (33) により計算されたもの.

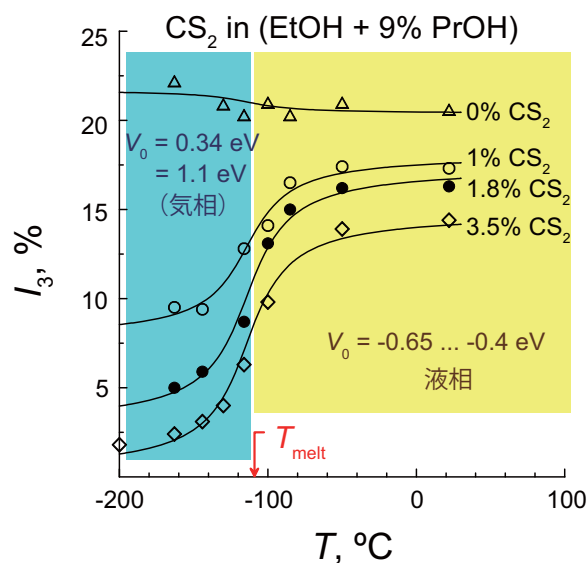


図 10. 種々の濃度の  $\text{CS}_2$  を含む混合物 ( $\text{EtOH} + 9\% \text{PrOH}$ ) 中の *o*-Ps の相対強度の温度依存性 (グラフ内の数値は  $\text{CS}_2$  の濃度を体積パーセントで示したもの). 曲線はわかりやすくするために引いたもの.

受容体による  $e^-$  捕獲効率のエネルギー依存性は,  $\text{CS}_2$  を添加したエタノール中の *o*-Ps 成分強度の温度変化のデータを使って考察できる (図 10). 融点 ( $-114^\circ\text{C}$ ) より高い温度では, Ps の収率は実際上変

化しない．ところが，Ps 収率は固相への転移，そして，CS<sub>2</sub> 濃度の増加に応じて顕著に減少する．このように，CS<sub>2</sub> による電子捕獲効率はエタノールの集合状態に強く依存する．液体状態では，V<sub>0</sub> は -0.4 eV と -0.65 eV の間にある．融点以下では，V<sub>0</sub> は正になり，0.34 eV-1.1 eV である．V<sub>0</sub> の増大は電子のゼロ点運動エネルギー  $K = V_0 + |U_p|$  を上昇させる．(17) で  $R_{WS} = 2.84 \text{ \AA}$ ， $\epsilon_\infty = 1.85$  とすると， $U_p \approx 3 \text{ eV}$  となるが，この値は集合状態にはほとんど依存しない．したがって，固相ではエネルギーのしきい値が熱エネルギーに近づき，CS<sub>2</sub> はより有効な電子受容体となる．

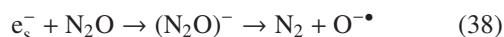
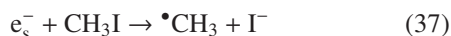
溶質濃度の増加による水素と Ps の不完全（部分的）な収率の抑制は水溶液でも生ずる．Cd<sup>2+</sup>，Ag<sup>+</sup>，Ti<sup>+</sup> イオンなどがこのような挙動を示す（図 11）．

#### 1.2.4 溶媒和電子の挙動

極性液体 溶媒和電子は多くの物質と相互作用する．溶媒和電子の反応性は溶媒の性質に依存する．極性溶媒中の e<sub>s</sub><sup>-</sup> の二つの基本的な反応は，単純な非解離性電子付着

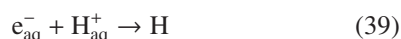


と解離性電子付着



である．解離は電子を受け取る分子のフラグメントの一つの電子親和力とその結合エネルギーよりも大きいときに生じる（ $EA(I) = 3.06 \text{ eV}$ ， $EA(N_2) < 0$ ， $EA(O_2) = 0.45 \text{ eV}$ ）．

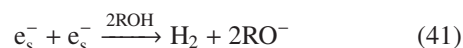
この種の最も重要な反応は，酸性の水溶液とアルコール溶液中で高効率で進行する水和電子からの水素原子の生成である（ $k(e_{aq}^- + H^+) \approx 2.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）<sup>\*4</sup>．



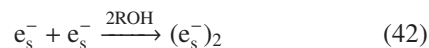
金属イオン（Cu<sup>2+</sup>，Ag<sup>+</sup>）の還元は電子の酸化還元電位がイオンの酸化還元電位より大きいとき生じる（ $E^0(e_{aq}^-) = 2.7 \text{ V}$ ， $E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = -0.17 \text{ V}$ ， $E^0(Ag^+/Ag^0) = -0.8 \text{ V}$ ， $E^0(Li^+/Li^0) = 3.0 \text{ V}$ ）．水和電子は多くの金属イオンを還元する．

水およびアルコール中では次の二量化反応も起こ

る．



これらの反応はバイポーラロンの形成を通して進行すると考えられている．



液化アンモニウム，アミン，ヘキサメチルフォスフォートリアミドでは，溶媒和電子は溶媒と反応しない．これらの液体にアルカリ金属を溶解させた際に生成する溶媒和電子は，安定である．これ以外の極性液体（水，アルコール，ジメチルスルホキシド，アミド）では



のような反応が生じるが，反応速度定数はきわめて小さい（ $k(e_{aq}^- + H_2O) \approx 17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）．

非極性溶媒 非強極性液体での擬似自由電子が受ける変化は，最初のうちは極性媒質中と似かよっている．擬似自由電子は電子分極と相互作用し，浅いトラップに局在化し，擬似局在化電子へと変化する．トラップは，電子の周囲の分子がエネルギー的に有利になるように配向するために形成される．

溶媒和状態は，*n*-ヘキサンのような炭化水素では，電子によって生じた電場の方向に分子が配向することによって生じる．この配向の原因はこれらの分子の異方性をもった分極率であり，電場の向きに自身の最も大きな分極軸を配列させる．さらに，トラップ（ナノ空間）の拡大も起こる．これらはすべて電子のポテンシャルエネルギーを低下させる．上述した過程の起こる時間は，図 1 に示されている．

擬似局在化電子は，非極性液体中で，極性溶媒の場合と同様に，擬似自由状態に変化する可能性もある．非極性液体においては，極性液体と異なり，溶媒和状態になってもトラップはほとんど深くならない．このため，擬似自由電子，擬似極在化電子そして溶媒和電子の間で平衡になる場合がある．

分子の形が球形に近い非極性液体（液化メタン，ネオペンタン，テトラメチルシランなど）では，分極率の異方性も，また，分子配列の効果もない．そのため，これらの液体では，電子は擬似自由状態をとる．電子の移動度は極めて高く，その反応性も大きい．炭化水素のイソ体では，球形の分子構造をもつ炭化水素

<sup>\*4</sup> 溶媒和前の電子は，仮に水素イオンと反応するとしても，きわめてゆっくりとしか反応しない．

( $C(CH_3)_4$ ) と直鎖炭化水素 ( $C_nH_{2n+2}$ ) の間の挙動を示す。

球形の分子構造をもつ液体は、直鎖炭化水素に比べて電子の  $V_0$  の値が低いことに注目しよう。  $V_0$  は真空中に静止している電子を液体中のエネルギーの低い非局在状態に移すのに必要なエネルギーである。原則として、  $V_0$  が低ければ低いほど、電子の移動度は大きくなり、しばしば、その反応性も高くなる。つまり、非極性液体の溶媒和電子は極性液体よりずっと反応性が高いと言える。

液化された希ガス、アルゴン、クリプトン、キセノンにおいては、擬似自由状態電子は安定で、移動度が非常に大きく、また、反応性も例外的に高い。反対に、液体ネオンや特にヘリウムでは、電子はナノ空間に捕獲されていて、移動度が小さい。

固体 固体の照射により種々の電子の捕獲中心が生じる。そのうち最も重要なものは、以下の通りである。

電離放射線のハロゲン化アルカリ結晶 (LiF, NaCl, KBr など) との相互作用により、F センターが形成される。F センターは、陰イオン欠陥に局在化した電子である。このほか、一つの欠陥に二つの電子が存在する場合もあり、F' センターと呼ばれる。F' センターは十分高い線量が吸収された場合に生じる。

ガラス系 (たとえば、急冷された液体や溶液、高分子) の低温放射線分解では、比較的高い収率で捕捉電子  $e_{tr}^-$  が形成される。液体中の溶媒和電子と異なり、捕捉電子は安定である。とはいっても、液体とガラス系における電子捕捉は、多くの点で似かよっている。

#### 〈参 考 文 献〉

- 1) B. E. Springett, J. Jortner, M. N. Cohen, J. Chem. Phys., 48 (1968) 2720.

#### 〈原 著 者 プ ロ フ ィ ール〉

フセヴォロド・ミハイロヴィッチ・ビャーコフ：  
Vsevolod Mikhailovich Byakov. 1954 年モスクワ大学 (Lomonosov Moscow State University) 卒業。大学では、理論物理学者テルレツキー (著書「相対性理論のパラドックス」(東京図書) で日本でも知られている) の研究室で宇宙線の起源に関する研究を行った。大学卒業後、ESR の創始者であるザボイスキーの招きで、理論実験物理学研究所 (Institute of Theoretical and Experimental Physics, ITEP) に入所 (母方の祖父が勤

務していた化学工場でザボイスキー家の人々と一緒にいた時期があったとのこと)。原子炉 (均一型軽水炉) 関連の物理化学過程や排ガス中の硫黄、窒素酸化物の放射線除去などの研究を実施。1973 年には、水および分子性物質中において、放射線分解による水素生成とポジトロニウム形成が共通の機構で生じることを提唱した。地球における石炭や石油の生成における放射線の役割についての研究も行っている。現在、ITEP 相談役、ロシア化学技術大学 (D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia) 教授。主な研究分野は、放射線化学、宇宙物理学。

セルゲイ・フセヴォロドヴィッチ・ステパノフ：

Sergey Vsevolodovich Stepanov. 1983 年、モスクワ金属工業大学 (Moscow Institute of Steel and Alloys) 卒業、1987 年、“Spin dynamics of the polarized short-lived beta-active nuclei. Beta-NMR spectroscopy” の研究で ITEP から Ph. D. 取得。2005 年、“Positrons in molecular media: theoretical grounds of positron annihilation spectroscopy” の研究で、博士学位取得。現在、ITEP の原子スケール研究センターの副センター長。モスクワ大学主任研究員と国立核研究大学 (National Research Nuclear University “MEPhI”) の准教授を兼任。主な研究分野は、原子核プローブによるスピンドイナミクス、ポジトロニウム化学。



図 12. 原著者近影。左：ビャーコフ氏、右：ステパノフ氏。

#### 〈著 者 略 歴〉

小林 慶規：1976 年 東京大学工学部卒業、1981 年 東京大学大学院工学系研究科修了、工学博士。通商産業省工業技術院化学技術研究所、1997 年 物質工学工業技術研究所研究室長、2001 年–2012 年 産業技術総合研究

所計測標準研究部門研究室長，現在，計測フロンティア研究部門主任研究員，2013 年-東北大学金属材料研究所非常勤講師。専門：材料分析，放射線化学，陽電子科学。趣味：軽いランニング，将棋。

岡 壽崇：2003 年 早稲田大学大学院理工学研究科単位取得退学，博士（理学）。早稲田大学，産業技術総合研

究所，千葉大学，日本原子力研究開発機構，早稲田大学，大阪大学を経て，現在，東北大学高等教育開発推進センター/東北大学大学院理学研究科助教。専門：高分子物性，量子ビームを用いた材料分析。趣味：ウインタースポーツ，ラグビー観戦ほか。