



【連載】

放射線化学事始め

5. 水中の電子—水和電子の発見

勝村 庸介

Katsumura Yosuke

放射線の電離作用

放射線には α 、 β 、 γ 線をはじめとして、電子線、さらにはプロトン、ヘリウムを始めとした種々のイオンビーム、中性子、中間子、陽電子などがある。これらは異なった実体であるにもかかわらず、“放射線”なるグループに入れられるのは共通の作用、電離作用があるためである。電離すれば正イオンと電子のイオン対が生まれる。気相の原子や分子を対象として、放射線照射で一イオン対を生成するのに要するエネルギーはW値と呼ばれる。水蒸気のW値は29.6 eVとの報告がある¹⁾。この値を用いると気体水分子のイオン化のG値（放射線エネルギー100 eV吸収当りの生成個数）は $100/29.6=3.38$ と計算できる。

水中の電子—水和電子の発見前夜

当初、水分子のイオン化で生じた電子の化学作用には余り注意は払われていなかったようである。1953年にプラッツマン(R.L. Platzman)はイオン化で生じた電子は親イオンから離れた場所まで動き、熱化の後、安定化(水和)すると予測した。同じような予測は他の研究者からも提案されていた。1960年代初頭になって、水の放射線分解で還元性化学種には二種類あり、“二種類の水素原子”といったタイトルの論文が刊行された。また、還元性で-1の電荷を持つラジカルが存在することが米国や英国の研究者により確認され、水中に電子が存在する間接的な実験的証拠が報告されるようになってきた。

パルスラジオリシスによる水和電子の発見

1949年にケンブリッジ大学のノリッシュ R.G.W. Norrish) とポーター (G. Porter) によってフラッシュフォトリス法が開発された。マイクロ秒 (10^{-6} s) の光パルス反応ガスに照射して光反応を誘起し、

その直後にマイクロ秒の分析光パルスをガス中に透過させ、光照射の前後の透過度の差から反応ガス中に生まれた短寿命反応中間体を光学的に観測する手法である。それまでは、高速の反応を追跡研究する術がなかったが、これにより化学反応を高速で検出、観測する手法をもたらし、その功績が高く評価され、二人は1967年にノーベル化学賞を受賞した。

放射線反応研究分野でも1960年頃からこの手法を適用すべく、電子線加速器から発生されるマイクロ秒の電子パルスで反応を開始、分析光で検出するパルスラジオリシスと呼ばれるシステムが建設され、使用されるようになった。

米国アルゴンヌ国立研究所のハート (E.J. Hart) 博士(本連載3で言及²⁾) は1961年9月からのサバティカル(大学や研究所で長期間勤務者に与えられる長期休暇)を英国ロンドンのMount Vernon病院で過ごした。ここに設置されている2 MeV電子線形加速器にボーク(J.W. Boag)博士とともにパルスラジオリシスのシステムを構築した。1962年5月15日に脱気した0.5M炭酸ナトリウム水溶液を用いた実験で、放射線パルス直後に720 nmにピークを持つ強い吸収が生成することを見出し、これが水和電子であることを分光学的観測により示した³⁾。ここでは、放射線パルス照射前の分析光から照射直後のものを差し引くことで吸収スペクトルを得るノリッシュとポーターによるフラッシュフォトリス法と同方式のポンプ・プローブ法であった。これが水和電子の最初の観測とされているが、実は英国マンチェスターのChristie Hospital and Holt Radium Instituteのキーン(J.P. Keene)博士が1960年に水溶液中に非常に強い信号を検出していた⁴⁾。しかし、その時点では水和電子と認識していなかった。彼らのパルスラジオリシス装置はフォトマルを検出器としてパルス照射時に放射線分解により生成する化学

種による分析光の吸収の時間変化をオシロスコープで追跡する、動力学法と呼ばれる手法であった。加速器は市内の Metropolitan-Vickers Laboratory の 4 MeV 線形加速器を借用し、自分たちの研究所から実験装置一式を持ち込んで勤務時間外の実験によって得られたものであった。キーンは 1962 年 7 月の Harrogate で開催された第二回の ICRR 会議 (International Congress on Radiation Research) でこれらの成果を報告し⁵⁾、夏に *Nature* に投稿した。その論文は、1963 年 1 月号に、8 月に投稿したハートとボーグ論文の次に印刷された^{6,7)}。当時は *Nature* には受理日が記載されていない。ハートとボーグは 1962 年 9 月に *J. Am. Chem. Soc.* にも投稿し、こちらは 11 月号に掲載された³⁾。

現在のしのぎを削る研究の先陣争いでは、学術誌に投稿してから刊行までのスピードは大きな関心事であり、そのスピードは学術誌の質を決定づける大きな評価項目の一つとなる。投稿、受理が早くても、刊行が遅い場合には最初の報告という栄誉を失うことになるからである。今では、速報誌は短期間で論文の受理から刊行まで到達できることを競いあっている。

パルスラジオリシス法の展開

水和電子の発見が報告されて以来、多くの研究者がパルスラジオリシス法の威力を認めるところとなり、全世界の研究所、大学で装置が製作され、利用されてきた。これまでに、この手法によって膨大な知見が得られており、放射線化学研究において不可欠のツールとなっている。光学測定のみならず、発光、電気伝導度測定や ESR 装置との組み合わせでの利用も行われてきた。放射線化学のみならず、物理化学、大気化学、フリーラジカル化学、抗酸化剤研究、放射線生物、原子力工学など広範な分野への貴重なデータを提供してきた。また、水和電子は酸素分子と反応して、活性酸素の一つであるスーパーオキシド (O_2^-) を形成することから、活性酸素の研究にも使用されている。

パルスラジオリシス装置が開発された当初はマイクロ秒の時間分解能であったが、現在ではサブピコ秒 ($<10^{-12}$ s) での実験も可能となってきた。これは測定技術の向上と同時に加速器からの電子線パルスの短パルス化技術の進展にも負う所が大き

い。

水和電子研究は放射線化学の先端重要課題

水中での水和電子の G 値は 1 ps で 4.2 程度と決定されており、W 値から推定した気相中の G 値よりも大きな値である。この理由についてはよくわからない。また、水和電子は極端な環境でも存在し、300℃ 以上の高温水はもちろん、374℃ 以上、22.4 MPa で形成される超臨界水中でも観測されている。さらに、水和電子の形成のスピード (0.5 ps 程度と報告されている) や水和電子の先駆体 (pre-solvated electron) の挙動解明も現在の放射線化学分野の最先端の重要課題の一つである。

水中の電子を水和電子と呼ぶが、アルコール、アミン、エーテルなどの様々な溶媒中に生成される電子も観測されており、これらは溶媒和電子と呼ばれている。その吸収スペクトルは溶媒の極性などと強い相関があり、極性の低い溶媒中ではその吸収スペクトルは、より長波長領域に極大値が存在する。水和電子については多くのことがわかっているが、溶媒和電子については種類も多いこともあり、水和電子ほどの知見は蓄積してはいない。

イオン化で生じる電子が放射線照射された物質中の重要な化学種であることを皆さんは知っていましたか？

おわりに

放射線化学をより身近に知ってもらえたとの期待から、5 回にわたり“放射線化学事始め”として、水の放射線化学反応の発見から、現在までの活動を歴史に沿って紹介した。少しでも放射線化学をより身近に感じてもらえたとすれば望外の喜びである。

参考文献

- 1) アイソトープ手帳 11 版 2 刷, 日本アイソトープ協会 (2012)
- 2) 勝村庸介, *Isotope News*, No.747, 30-31 (2016)
- 3) Hart E.J., and Boag J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4090-4095 (1962)
- 4) Gilbert C.W., et al., *British Empire Cancer Campaign*, 498-499 (1960)
- 5) Keene J.P., *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 304-307 (1963)
- 6) Boag J.W. and Hart E.J., *Nature*, **197**, 46-47 (1963)
- 7) Keene J.P., *Nature*, **197**, 47-48 (1963)

(日本アイソトープ協会)