

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2回

産業技術総合研究所 小林 慶規*
日本原子力研究開発機構 岡 壽崇

Contents of the 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 second article concerns charged particles moving in various substances. Translation into the Japanese language is based on the arrangement between the Japanese Society of Radiation Chemistry and National Research Nuclear University “MEPhI”, Russian Federation.

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2回は、物質中の高速荷電粒子について説明する。(全5回の連載を予定)

1 物質中を運動する高速荷電粒子

1.1 イオン化によるエネルギー損失

放射線と物質のすべての相互作用は、散乱と吸収という二つの基本的な過程に分けることができる。主として光子と中性子で特徴的な吸収過程において、入射粒子は消失する。光子の吸収や中性子の捕獲では、入射粒子のエネルギーは完全に原子あるいは原子核の励起に使われ

るが、光電効果、対生成では、相互作用の結果生成する別の粒子にも与えられる。

散乱は衝突する粒子の運動の方向の変化であるが、媒質へのエネルギー付与も同時に生じる。散乱過程には弾性散乱と非弾性散乱の二つがある。弾性散乱では、系(たとえば、物質の分子と分子に衝突する電子あるいは光子)の全運動エネルギーは相互作用の間変化しないが、非弾性散乱では、系の運動エネルギーは減少する。

気体原子および気体分子による吸収および非弾性散乱においては、基底状態からより大きな内部エネルギーをもつ回転、振動、電子状態への励起とイオン化が起こる。凝縮物質中では、その他に、フォノン、エクシトン、プラズモンの集団励起状態が、また、正孔や伝導電子など非局在化電荷が生じる。

媒質の原子や分子と相互作用する高速の荷電粒子は、自身の運動エネルギーの一部を原子に束縛されている電子に与える。このとき電子が獲得するエネルギーは、イオン化エネルギーより小さい場合と大きい場合がある。前者の場合、分子は励起され、後者の場合、普通はイオン化が起こる。我々は、両者の過程をまとめた共通の用語として「電子の活性化」を用いる。イオン化で生じる電子は、二次電子と呼ばれる。もし二次電子のエネルギーが自分自身でさらに数十個の原子・分子をイオン化するのに十分であれば、これらの電子は δ 電子と呼ばれる。 δ 電子の最小の初期エネルギーは ~ 1 keVである。

高速の荷電粒子のトラック構造について理解するには、前もってそのエネルギー損失と、イオン化によりたたき出された電子の運動の特徴を詳しく調べることが必要である。

1.1.1 単原子気体に対するベーテの式

ミュオン、陽子、 α 粒子などの重荷電粒子のイオン化によるエネルギー損失を記述する基本式は、比較的簡単

な考察で得られる (N. Bohr, 1915 年).

質量 $m \gg m_e$, 電荷 ze の粒子が原子番号 Z の原子からなる媒質中を運動しているとしよう. 粒子の速度 v は, 原子の軌道電子の速度よりずっと大きいものと仮定しよう^{*1}. そうすると, 粒子が原子近傍を飛行している間の束縛電子の運動は無視することができる. 最初に非相対論的粒子と自由な静止電子との正面衝突を, 両者を剛体球とみなして, 調べてみよう. この理想的な弾性散乱近似では, 電子が獲得する最大の速度は, $2v$ より大きくはなれず, また, 電子に与えられる最大のエネルギーは, $4m_e W/m$ をこえない. ここで, $W = mv^2/2$ は一次粒子の運動エネルギーである^{*2}. したがって, 弾性衝突する重粒子の相対的なエネルギー損失はおよそ $4m_e/m$ で, 非常に小さい. これは, 入射粒子の運動方向は実際上変化しないが, 粒子からの静電引力 (あるいは斥力) により, 衝突される電子の方はある程度の運動量を獲得できることを意味する.

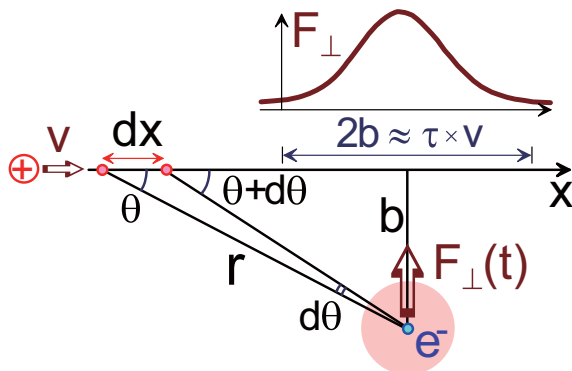


図 1 原子に束縛されている電子の近くでの高速荷電粒子の運動.

力学的な相互作用は図 1 に示されている. 相互作用によって電子に与えられる全運動量は, $\Delta p_{\perp} = \int F dt$ に等しい. 対称性を考慮すると, 飛行する粒子の速度ベクトルに平行な力の寄与は小さくなるので, 飛行方向に垂直に働く力だけを考慮すればよい.

^{*1} 価電子の速度を見積もる際に, ボーア速度 $v_B = e^2/\hbar = 2.2 \times 10^8$ cm/s を用いることができる. この速度を与えるエネルギーは, 電子では 13.6 eV, 陽子では 25 keV, α 粒子では 100 keV である. 多電子原子中の電子の平均速度はトーマス・フェルミのモデルから得ることができる. $v_{TF} \approx 0.7 \cdot v_B \cdot Z^{2/3}$.

^{*2} エネルギーと運動量の保存則から, 電子が質量 m の自分自身より重い粒子との衝突で獲得する最大速度は $2mv/(m + m_e)$ となる. これから, 電子に与えられるエネルギーは $m_e v^2/2 = 4mm_e W/(m + m_e)^2$ となるが, $m \gg m_e$ であれば, $\approx 4(m_e/m)W$ となる.

$$F_{\perp}(t) = \frac{ze^2}{r^2} \sin \theta, \quad dt = \frac{dx}{v}$$

r と dx を θ を使って表すと $r = b/\sin \theta$, $dx = rd\theta/\sin \theta$ となるので, $v = \text{const.}$ を考慮して

$$\Delta p_{\perp} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\perp}(t) dt = \frac{ze^2}{vb} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = \frac{2ze^2}{vb} \quad (1)$$

となる. ここで, b は衝突パラメータ, つまり, 原子内の束縛電子から入射粒子の軌跡までの距離である. これから電子に与えられるエネルギーは

$$\epsilon_{tr}(b) = \frac{\Delta p_{\perp}^2}{2m_e} = \frac{2z^2 e^4}{m_e v^2 b^2} \quad (2)$$

となり, 運動量の向きは衝突する粒子の速度ベクトルに対して垂直である^{*3}. この結果は, イオン化される電子に対して, 入射粒子が形成する電場の縦方向および横方向成分に対する相対論的な表式を用いた場合も正しい.

今度は物質中で粒子が薄い層 dx を通過するとき失うエネルギーを求めよう. これには, まず, 衝突パラメータが b から $b + db$ の間にある衝突の数 (これは, 体積 $2\pi b db \cdot dx$ 中にある電子の数 dN_e に等しい) を求め, 次にそれぞれの衝突で失うエネルギーを乗じ, さらに, すべての衝突パラメータ b の値について積分する必要がある (図 1). 結局, 粒子が物質層 dx を通過する際のエネルギー損失 $-dW$ は,

$$\begin{aligned} -dW &= \int \epsilon_{tr} dN_e = n_e dx \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} \epsilon_{tr}(b) 2\pi b db \\ &= n_e dx \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} \frac{db}{b} \end{aligned} \quad (3)$$

となる. ここで, n_e は媒質中の電子の濃度である. これから, 媒質の阻止能と呼ばれる単位長さあたりのエネルギー損失に対する次の式が得られる.

$$-\frac{dW}{dx} \Big|_{\text{ion}} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} n_e \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}} \quad (4)$$

添字 ion はエネルギーが分子のイオン化によって失われることを意味している. この式は単純に見えるが, b_{\min} と b_{\max} を求めるのは簡単ではない.

古典論の枠組みでは, b_{\min} と b_{\max} を次の二つの条件から見積もることができる.

^{*3} 高速粒子 (ze, m) が電荷 Ze と質量 $\approx 2Zm_p$ (m_p は陽子の質量) をもつ静止している原子核とクーロン衝突する場合について同様の計算を行うと, 衝突後の電子のエネルギーは原子核のエネルギーの約 $2m_p/m_e \approx 4000$ 倍であることがわかる. このため, 今後, 原子核とのクーロン衝突による電子のエネルギー損失を考慮する必要はない.

1. イオン化を生じさせる最小のエネルギー ϵ_{tr}^{\min} は分子のイオン化ポテンシャル $I \approx Ry = 13.6 \text{ eV}$ より大きくなければならない*4 .
2. 与えられる最大のエネルギー ϵ_{tr}^{\max} は, $4m_e W/m$ をこえることはない .

これら二つの条件から, (2) を使って,

$$\frac{b_{\max}}{b_{\min}} = \sqrt{\frac{\epsilon_{tr}^{\max}}{\epsilon_{tr}^{\min}}} = \sqrt{\frac{4m_e W}{mI}} = \sqrt{\frac{2m_e v^2}{I}}$$

が得られる. しかしながら, 比 b_{\max}/b_{\min} のこのような古典論的な導出は, 衝突に関する量子論が与えるものとは異なっている. 散乱の量子論では, 古典近似で用いられた軌跡と衝突パラメータという二つの概念は両立しない. 量子論では, 散乱振幅が依存する唯一の変数は移行する運動量である¹⁾. エネルギー損失に対する公式の順序だてた導出はこの本の範囲外であり, 我々は正確な量子力学的な結果をなぞることによる啓発的な説明にとどめることにする.

衝突パラメータの上限に関する制限は, 衝突の際の最長の継続時間によって決められる. 原子内の結合電子は, 角振動数 $\omega_I = I/\hbar$ で振動している (I はイオン化ポテンシャル). 衝突時間 b/v が $1/\omega_I$ より短ければ, 飛行している粒子は電子をイオン化することができる. さもないと, 粒子が電子と同じ方向あるいは逆方向に運動しているかによって, 粒子の場により電子に与えられる仕事は正または負になり, 正味の仕事はゼロになる. このため, このような「断熱」衝突ではエネルギーは与えられない. このように, 「遠い」衝突は衝突パラメータの大きさに制限を与える.

$$b_{\max} \approx v/\omega_I = \hbar v/I$$

光速に近い速度 v では, 相対論を考慮することが必要である.

衝突パラメータの下限は, 近い衝突を記述する古典論の限界から決められる. 電子が獲得できる最大速度は, $\Delta v \approx 2v$ であるので, $\Delta p_{\perp} = 2m_e v$ である. ハイゼンベルクの原理により, 電子の位置に不確定性 $\Delta x = \hbar/(2m_e v)$ が生じる. b_{\min} はこの量に等しいとみなせる.

$$b_{\min} = \frac{\hbar}{2m_e v}$$

*4 Ry は水素原子中の電子の結合エネルギーであり, 原子物理におけるエネルギーの大きさを特徴づける値となる. $Ry = \hbar^2/2m_e a_B^2 = e^2/2a_B = 13.6 \text{ eV}$ で, $a_B = 0.53 \text{ \AA}$ は H 原子の軌道電子のボーア軌道半径である.

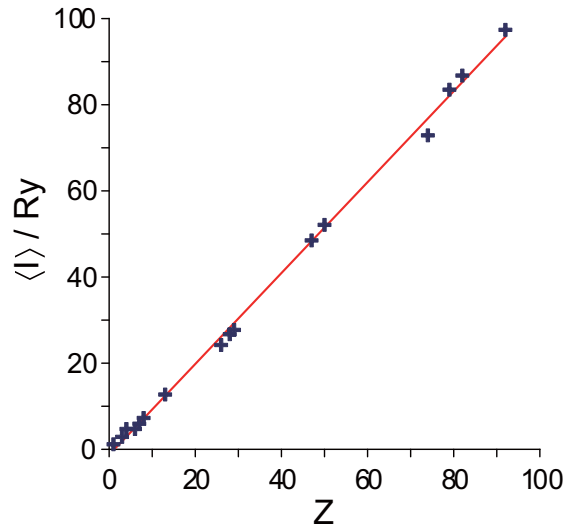


図 2 Ry=13.6 eV で規格化された平均イオン化 (励起) ポテンシャルの原子番号依存性.

こうして, 量子力学的考察から, 比 b_{\max}/b_{\min} は $2m_e v^2/I$ で置きかえられることになる. さらに, 原子内の電子が種々のエネルギー状態にあり, これらが異なるイオン化エネルギーで特徴づけられることから, I をこれらすべての状態について平均化する必要がある. つまり, I を $\langle I \rangle$ で置きかえなければならない. $\langle I \rangle$ は理論的に計算することは難しいが, 実験的に求めることができる. 図 2 からわかるように, 十分な正確さで, $\langle I \rangle \approx Z \cdot Ry$ という単純な関係が成り立つ. ここで, Z は原子に含まれる電子の全数である*5. 結局, $N_e = Zn$ を考慮して, 比イオン化エネルギー損失に対する次の公式が得られる (H. Bethe, 1930 年). ここで, n は分子の濃度である.

$$-\left. \frac{dW}{dx} \right|_{\text{ion}} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Zn \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle} \quad (5)$$

左辺の量は, 線エネルギー損失 (LEL) とも呼ばれている. 量子論を考慮しない場合, 右辺は (5) の 2 分の 1 になる.

*5 この式は, $\langle I \rangle$ が原子の外殻電子の結合エネルギー (I_1) と K 軌道内の電子の結合エネルギーの幾何平均 $\langle I \rangle = \sqrt{I_1 \cdot I_K}$ で与えられると仮定すれば, 導出することができる. 外殻電子の結合エネルギーは, その運動が電子とほぼ大きさが等しい有効荷電をもつ核のまわりで水素原子軌道を描いているとすれば, $I_1 \approx Ry$ となる. K 電子の速度は近似的にボーア速度の Z 倍であり, そのエネルギーは $I_K \approx m_e v_B^2 \cdot Z^2/2 = Z^2 Ry$ となる. これから, $\langle I \rangle = Z \cdot Ry$ が得られる.

対数項の前の乗数 $4\pi z^2 e^4 Zn / (m_e v^2)$ が阻止能のおよその大きさを決めるが、この項は媒質の性質や粒子の質量・電荷の符号には依存しない。このため、同じ速度で媒質中を運動する非相対論的な陽子と電子のエネルギー損失は、大体等しい。エネルギー損失過程の詳細は、対数部分に含まれている。

$-dW/dx$ を v^2 に関して微分して、導関数をゼロとおけば、阻止能が $W \approx 2.7 \langle I \rangle m / 4m_e$ で最大値をとることがわかる。水の阻止能は、 α 粒子ではエネルギー ≈ 340 keV で、陽子では ≈ 85 keV で、また、電子では ≈ 80 eV で最大値となる。(5) が実験とよく一致することは、図 3 からわかる。

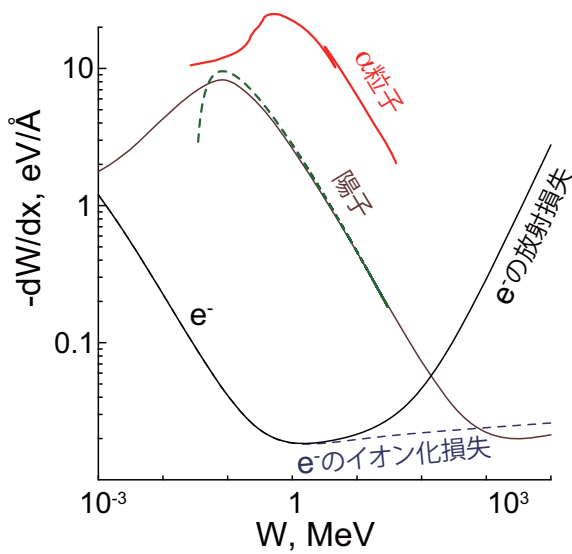


図 3 室温における水中の電子，陽子， α 粒子の全(線)エネルギー損失(阻止能)。媒質の分極，つまり、密度の効果による補正を考慮したもの。曲線は実験結果で、点線は $\langle I \rangle = 67$ eV の陽子に対する (5)–(6) を示している。高エネルギーになるにつれ電子のエネルギー損失が増大するのは、制動放射による。

相対論的な場合は、(5) の公式は次の形になる¹⁾。

$$-\frac{dW}{dx} \Big|_{\text{ion}} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} Zn \left[\ln \frac{2m_e v^2}{(1 - v^2/c^2)\langle I \rangle} - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (6)$$

(6) で対数の引数の分母に付加された乗数 $1 - v^2/c^2$ により、相対論的な粒子 ($v \rightarrow c$) に対する損失は、ゆっくりとではあるが、無制限に大きくなってしまふ。しかしながら、フェルミが最初に気付いたように、物質中では多かれ少なかれ密度効果があり、阻止能の増大に制限

を加える。ここで重要なのは、飛行している粒子の場が、遠いところにある媒質原子に対しては、より近いところにある粒子の分極により遮蔽されることである。この効果は、特に凝縮媒質で重要である。運動している粒子の作用によって誘起される電場は、粒子の電場と反対方向を向く。粒子の軌跡からある程度(密度に依存する)離れると、誘起された電場は運動している電荷による電場に匹敵するようになり、その結果、大きな値の衝突パラメータは、イオン化によるエネルギー損失に影響しなくなる。数学的には、これは(6)の二重かっこ内に付加的な加数として現れる。

$$\delta = \ln(1 - v^2/c^2) + \phi$$

この項は、遠い衝突での損失の増加を完全に補償する(図 3)。補償の程度は ϕ の値によって決まるが、この値は物質の性質(密度, 原子番号など)に依存する。

1.1.2 分子気体に対するブラッグの加法則

今のところ分子気体の阻止能に対する満足な理論は存在しない。分子気体中のエネルギー損失の見積りは理論ではなく、いわゆるブラッグの加法則に基づいて行われている。この法則では、分子を構成する与えられた種類の原子の部分的な阻止能はその電子数に比例すると仮定される。したがって、たとえば、水蒸気の水蒸気比エネルギー損失は次のようになる。

$$\begin{aligned} -\frac{dW}{dx} &= \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \left(Z_H n_H \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_H \rangle} + Z_O n_O \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_O \rangle} \right) \\ &= \kappa Z_w n_w \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{\langle I_H \rangle} \right)^{\phi_H} + \ln \left(\frac{2m_e v^2}{\langle I_O \rangle} \right)^{\phi_O} \right] \\ &= \kappa Z_w n_w \left[\ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_H \rangle^{2/10} \langle I_O \rangle^{8/10}} \right] \\ &= \kappa Z_w n_w \ln \frac{2m_e v^2}{\langle I_{H_2O} \rangle}, \quad \kappa = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 Z_w は水分子中の電子数、 N_w は単位体積あたりの水の分子数である。

ブラッグの加法則によって、水分子 H_2O の平均励起ポテンシャルは水素と酸素の励起ポテンシャルの実験データから求めることができる。 $\langle I_H \rangle = 16$ eV、 $\langle I_O \rangle = 100$ eV なので、

$$\langle I_{H_2O} \rangle = \langle I_H \rangle^{2/10} \langle I_O \rangle^{8/10} = \langle I_H \rangle^{f_H} \langle I_O \rangle^{f_O} \approx 68 \text{ eV}$$

ここで、 $f_H = 2/10$ と $f_O = 8/10$ は水分子に含まれている原子 H と O の電子の分率である。他の分子への一般化は明らかであろう。

化合物の阻止能は、どのような化学結合が構成原子同士を結びつけているかにはおそらくよらない。これには原子軌道に比べて分子軌道の影響が小さいことが関係していると言えよう。(6)において、化学結合の種類に依存する唯一の量は $\langle I \rangle$ であるが、通常分子軌道に比べて圧倒的に多くの原子軌道が存在するため、与えられた種類の原子に対する $\langle I \rangle$ は化学結合の種類にはほとんどよらない。

ブラッグの法則は実際上十分に確認されているが、この法則がいかなる理論的な基礎にも立脚していないことを言うておく。得られた表式は十分に速い荷電粒子のエネルギー損失についてのみ正しい。電子の場合、数 100 eV 以上であるが、より重い粒子では、この制限はもっと高いエネルギーになる。

1.1.3 固体と液体の阻止能

通常、阻止能の加成性に関するブラッグの法則は、多原子気体にも固体、液体にも適用できるとみなされている。しかし、凝縮媒質中では外殻電子による阻止能への寄与についてこの法則からのずれが予測される。これらの凝縮物質においては、化学結合のほかにも広範囲に及び多原子あるいは多分子相互作用の影響が現れはじめる。

分子固体、分子液体と気体の阻止能の違いの定性的な説明は、次のとおりである。凝縮物質では分子間の場合電子の励起準位の拡大そして(いくつかの成分への)分裂を生じさせる。実際、これらは電子励起エネルギーを低下させる。吸収曲線のこの赤方偏移はしばしば観測されており、励起された電子が隣接分子の場の引力を感じるためと説明されている。このような変化は、阻止能を増加させる。これは直接(6)において $\langle I \rangle$ が減少することから明らかである。高い励起準位であればあるほど、変位はより大きくなる。実際、電子が強く励起されればされるほどその軌道半径が大きくなり、そして、電子はより深く隣接分子に侵入するようになる。

1.2 イオン化で放出された電子の特徴

1.2.1 イオン化断面積とエネルギースペクトル

最初にたたき出された電子のエネルギースペクトルを計算しよう。衝突パラメータ b を電子に与えられるエネルギーと結びつける(2)の関係から、速度 v 、質量 m 、電荷 ze の粒子による Z 個の電子を含む原子(分子)のイオン化断面積の式を見出そう。

$$\sigma_{\text{ion}} = Z \int_{b_{\text{min}}}^{b_{\text{max}}} 2\pi b db = 4\pi a_B^2 \cdot \frac{z^2 Z R y^2}{W} \frac{m}{m_e} \int_{\epsilon_{\text{tr}}^{\text{min}}}^{\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}}} \frac{d\epsilon}{\epsilon^2} \quad (8)$$

ここで、 $\epsilon_{\text{tr}}^{\text{min}} \approx I$ 、 $\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}} \approx 4mm_e W / (m + m_e)^2 = \mu W$ 。これらを代入して、積分すると、次の式が得られる。

$$\sigma_{\text{ion}}(W) = 4\pi a_B^2 \cdot \frac{z^2 Z R y^2}{W} \frac{m}{m_e} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{\mu W} \right), \quad \mu = \frac{4mm_e}{(m + m_e)^2} \quad (9)$$

この式は、イオン化断面積の定性的に正しい粒子エネルギー依存性を与える。しきい値 ($W = I/\mu$) 付近では、

$$\sigma_{\text{ion}}(W \gtrsim I/\mu) = 4\pi a_B^2 z^2 Z \mu^2 \frac{m}{m_e} \frac{R y^2}{I^2} \left(\frac{W}{I} - \frac{1}{\mu} \right)$$

なので、断面積は直線的に増加する。そして、 $W = 8mm_e I / (m + m_e)^2$ で最大値をとり、その後 $\sim 1/W$ で減少する。

イオン化の生じる二点の間の平均距離 l_i は、

$$l_i = \frac{1}{n\sigma_{\text{ion}}} \quad (10)$$

である。

(8) から、エネルギーの関数としてのイオン化微分断面積は、 $d\sigma_{\text{ion}}(\epsilon) \propto d\epsilon/\epsilon^2$ となる。これは、次の量

$$\frac{d\sigma_{\text{ion}}(\epsilon)/d\epsilon}{\sigma_{\text{ion}}} = \frac{I}{1 - I/\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}}} \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \quad (11)$$

が運動エネルギー $K = \epsilon - I$ をもつ電子がはじきだされる規格化された確率密度、言いかえると、放出電子のエネルギースペクトルであることを意味する。

$$f(K) = \frac{I}{1 - I/\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}}} \cdot \frac{1}{(1 + K)^2}, \quad \int_0^{\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}} - I} f(K) dK = 1 \quad (12)$$

イオン化でたたき出された電子が得る平均エネルギー \bar{K} は

$$\bar{K} = \int_0^{\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}} - I} K \cdot f(K) dK = I \cdot \left[\frac{\ln(\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}}/I)}{1 - I/\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}}} - 1 \right] \quad (13)$$

に等しい(図4)。これから約半分の電子がイオン化ポテンシャルより小さな運動エネルギーで放出されることがわかる。

$$\int_0^I f(K) dK = \frac{\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}}}{2(\epsilon_{\text{tr}}^{\text{max}} - I)} \approx \frac{1}{2}$$

このようなエネルギーの電子は、もはや分子のイオン化や電子準位の励起を行うことはできない。このため、これらの電子のうち特にエネルギー範囲が $E_{\text{vib}} < W < I_1$ にあるものを非電離電子と呼んでいる。ここで、 $E_{\text{vib}} \sim 0.1$ eV は、分子の振動準位の励起のための典型的なエネルギーである。運動エネルギーが $3k_B T/2 < W < E_{\text{vib}}$ の

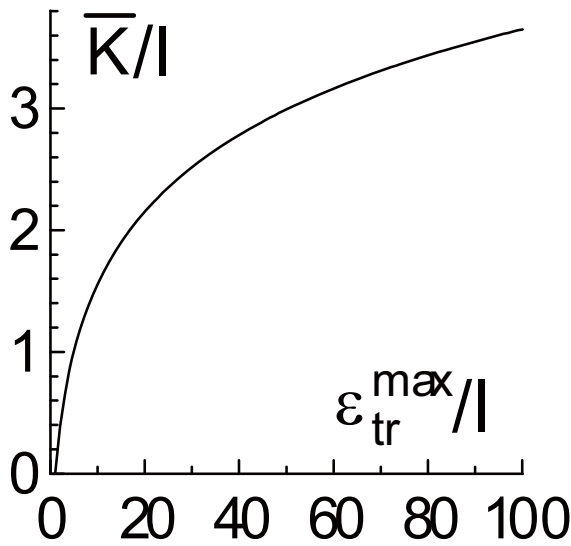


図4 たたき出された電子が獲得する平均エネルギー \bar{K} (I 単位) と最大移行エネルギー (I 単位) の関係 (13) .

範囲にある電子は、エピソード電子と呼ばれている。

1.2.2 イオン・電子対の形成エネルギー

運動エネルギー W をもつ高速の荷電粒子が物質に打ち込まれた際にイオン化によってのみエネルギーを失うとすると、上で得られた結果を用いて、一つのイオン・電子対の形成に使われる平均エネルギー w を見積もることができる。平均エネルギーは、イオン化ポテンシャルとはじきだされた電子の平均運動エネルギーの和である。

$$w = I + \bar{K} = I \cdot \frac{\ln(\epsilon_{tr}^{max}/I)}{1 - I/\epsilon_{tr}^{max}} \quad (14)$$

見方を変えると、 w は W/n の関数として変化すると考えることもできる。ここで、 n は実験的に決められるはじきだし電子の全数である。図5に w の値が多く気体、液体、固体分子(原子)の第一イオン化ポテンシャルの関数として示されている。実線は、 ϵ_{tr}^{max} を可変パラメータとして、データを(14)にあてはめた結果である。これから、 ϵ_{tr}^{max} が87 eVに等しいことがわかる。この値は、 W を一次粒子の特徴的な(平均)エネルギーと理解すれば、理論的な見積もり $4m_e W/m$ と矛盾しない。得られた曲線は w と I の関係をそれほど悪くなく記述している。とはいえ、ずっと簡単な依存性

$$w \approx 2I \quad (15)$$

も十分満足できる。この式は、(14)に比 ϵ_{tr}^{max}/I の「典型的」な値 (= 10) を代入すると得られる。 w の I 依存性が普遍的ですべての集合状態に対して同じであることに、注目すべきである。これは、 I と w の絶対的な値が異なった相でいかに違っていようとも(本連載講座第3回)、両者は関係式(14)が変わらないように互いに变化することを意味している。

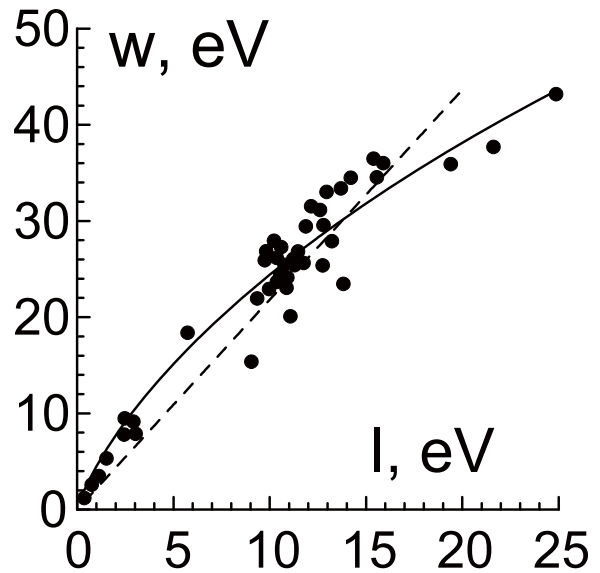


図5 気体、液体、固体媒質中の一つのイオン・電子対の形成エネルギーの媒質分子の第一イオン化ポテンシャル依存性。曲線は最大移動エネルギー ϵ_{tr}^{max} の大きさを变化させて(14)にあてはめたもの。 ϵ_{tr}^{max} の最適値は87 eVであった。点線は(15)。実験データは²⁾による。

1.2.3 δ 電子のスーパー、ブロッブ、トラック

図4と(13)からわかるように、一次粒子のイオン化によって生成する二次粒子の平均運動エネルギーは、媒質分子の第一イオン化ポテンシャルの数倍であり、 $\bar{K} \sim 30 \text{ eV} - 100 \text{ eV}$ である(粒子のエネルギーと質量は対数になっているので、それほど大きく影響しない)。このエネルギーは、二次電子が、自身が生成される場所の近くで、さらにいくつかの分子をイオン化するのに十分である。このように、高速の荷電粒子はその軌跡に沿ってイオン・電子対のさほど大きくない集まりを形成する。放射線化学では、これをスーパーと呼んでいる。

二次電子が \bar{K} より大きなエネルギー $\sim 100 \text{ eV} - 500 \text{ eV}$ を受け取ると、二次電子はブロッブと呼ばれる大きな

スパーを形成する^{*6}。

ここでいわゆる δ 電子, つまりトラック外で二次イオン化を引き起こすのに十分大きな運動エネルギーをもつ電子, のはじきだしに用いられるエネルギーの割合を見積もろう。我々は, 物質の薄い層 dx を通過する高速で飛行する粒子が衝突可能な衝突パラメータの値 b_{\min} から b_{\max} の間のすべての値で媒質電子と衝突することによって失うエネルギーに対する (3) を見出した。ここでは, (3) における最大の衝突パラメータ b_δ を制限して, 電子に与えられるエネルギー ϵ_δ がトラック境界での電子の収率が確保できるようにする必要がある。以下でわかるように, このしきいエネルギーは, 近似的に $\epsilon_\delta \sim 0.5 \text{ keV} - 1 \text{ keV}$ に等しい。このようにして, δ 電子の形成に必要な一次粒子のエネルギー (距離 dx を通過する際のエネルギー) は,

$$-\frac{dW}{dx}\Big|_\delta = n_e \int_{b_{\min}}^{b_\delta} \epsilon_{tr}(b) 2\pi b db = n_e \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} \int_{\epsilon_\delta}^{2m_e v^2} \frac{d\epsilon}{\epsilon} \quad (16)$$

となる。(5) と比較して, 一次粒子のエネルギーの約半分が δ 電子の形成で失われることがわかる ($2m_e v^2 \sim 1 \text{ MeV}$, $\epsilon_\delta \sim 1 \text{ keV}$, $\langle I \rangle \sim 10 \text{ eV}$)。

$$\frac{(dW/dx)_\delta}{dW/dx} = \frac{\ln(2m_e v^2/\epsilon_\delta)}{\ln(2m_e v^2/\langle I \rangle)} \approx \frac{1}{2} \quad (17)$$

1.2.4 非電離電子とスパーの大きさ

非電離電子およびエピサーマル電子のドブロイ波長は, $\lambda = h/(m_e v) = 2\pi a_B \sqrt{\text{Ry}/W} \approx 3.3 \sqrt{\text{Ry}/W} \text{ \AA} \sim 4 \text{ \AA} - 40 \text{ \AA}$ となる。ここで, $W \approx 0.1 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$ は, 電子のエネルギーである。分子との衝突において, これらの電子は自身のエネルギーを分子内および分子間振動の励起によって失う。振動量子の典型的なエネルギーは, $E_{\text{vib}} \sim 0.1 \text{ eV}$ である。熱化過程におけるエネルギー損失の速度は, 次のように書くことができる。

$$-\frac{dW}{dt} \sim v \cdot \text{LET}_{\text{vib}} \quad (18)$$

ここで LET_{vib} は, 物質の非電離電子に対する阻止能である^{*7}。上で考察した物質によって弱くしか変化しないイオン化阻止能 (7) と異なり, 非電離電子に対する阻止能は, 分子の構造, その振動準位に本質的に依存し, そ

のため, 広い範囲にわたって変化する。詳細に入らずに, 熱化段階の電子のトラックのパラメータを見積もるため, LET_{vib} を電子のドブロイ波長 $\lambda = h/m_e v$ に対する E_{vib} の比を用いて近似しよう。そうすると,

$$-\frac{dW}{dt} \sim \frac{v E_{\text{vib}}}{\lambda} = \frac{W}{\theta} \quad \text{ただし } \theta = \frac{h}{2E_{\text{vib}}} \approx 2 \times 10^{-14} \text{ s} \quad (19)$$

この式を解くと, 結果は次のようになる。

$$W(t) = W_0 \cdot e^{-t/\theta}, W(t=0) = W_0 \approx 10 \text{ eV}$$

これから, 電子の熱化時間 t_{th} が

$$W(t_{\text{th}}) = \frac{3k_B T}{2} \implies t_{\text{th}} = \theta \cdot \ln \frac{2W_0}{3k_B T} \approx 10^{-13} \text{ s} \quad (20)$$

に等しくなることがわかる。

非電離電子が熱化過程で通過する全長 x_{th} を見積もろう。まず, (19) において, 時間についての導関数を経路の長さに関する導関数に変換し ($d/dt = v \cdot d/dx$), $W = m_e v^2/2$ を考慮すると

$$-\frac{dW}{dx} = \frac{E_{\text{vib}}}{2\pi a_B} \sqrt{\frac{W}{\text{Ry}}} \implies \sqrt{W_0} - \sqrt{W(x)} = \frac{E_{\text{vib}}}{4\pi a_B} \frac{x}{\sqrt{\text{Ry}}} \quad (21)$$

これから,

$$x_{\text{th}} \approx 4\pi a_B \frac{\sqrt{\text{Ry} W_0}}{E_{\text{vib}}} \sim 10^3 \text{ \AA} \quad (22)$$

となる。この x_{th} は電子の自由走行距離よりはるかに大きいので (本連載講座第 3 回), 非電離電子は拡散によって移動することになる。時刻 $t = 0$ に点 $r = 0$ から出た電子を, 時間 t に点 \mathbf{r} に見出す確率は, 拡散理論で知られた次の式で与えられる。

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{\exp[-r^2/(4Dt)]}{(4\pi Dt)^{3/2}} \quad (23)$$

ここで, 拡散係数 D は上で述べたことから,

$$D \approx \frac{v\lambda}{3} = \frac{h}{3m_e} \approx 2.5 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (24)$$

である。ある種の液体, つまり, ネオペンタン, テトラメチルシラン, そして希ガス液体 (Kr, Xe) と結晶の氷については, 擬自由状態にある電子の拡散係数をその移動度から見積もることができる。上記の有機液体中の擬自由電子の移動度は約 $100 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ であり, 液化した Ar, Kr, Xe では $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 氷では $\sim 25 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ である^{3,4}。拡散係数を $D_e = \mu_e k_B T/e$ から求めると, 有機液体では $2.6 \text{ cm}^2/\text{s}$, 氷では $\sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ となり, (24)

^{*6} ブロップ: したたり落ちる水滴を意味する英語の blob に由来する。この場合は, 20 個–40 個のイオン・電子対を含むナノメートルサイズの回転楕円体状領域を意味する。

^{*7} LET: 線エネルギー付与 (linear energy transfer)

とよく一致する．Kr と Xe で値が大きいのはラムザウアー効果（訳者注：Ramsauer 効果．希ガス原子に対する電子線の散乱断面積が約 0.7 eV の入射エネルギーで極端に低くなる現象）による．

拡散係数がわかったので，熱化時間内の非電離電子の平均自乗変位を求めよう．

$$\langle r_{\text{th}}^2 \rangle = \int_0^{t_{\text{th}}} 4\pi r^2 \cdot P(r, t_{\text{th}}) dr = 6 \int_0^{t_{\text{th}}} D dt = \frac{2ht_{\text{th}}}{m_e} \quad (25)$$

(20) で求められた t_{th} を代入すると，スパーの平均的な大きさとして $\sqrt{\langle r_{\text{th}}^2 \rangle} \approx 100 \text{ \AA}$ が得られる．

1.2.5 誘電液体中の「自由な」イオン・電子対の収率

図 5 にまとめられている実験データから，大多数の分子媒質中でのイオン・電子対の生成に必要なエネルギーの平均がおよそ 20 eV であり，トラック内の化学反応が始まるまでのイオン・電子対の収率（初期収率） G_{ic}^0 が，100 eV あたり，大体 5 であることがわかる．スパーの大きさを 100 \AA とすると，スパー内のイオン・電子対の初期濃度は $\sim 0.1 \text{ M}$ となる．

イオン・電子対の生成に引き続いて起こる電荷の再結合過程（これはしばしばペア再結合あるいはジェミニート再結合^{*8}と呼ばれる）によって，「自由」イオン（free ion）の収率 G_{fi} が決まる． G_{fi} は，トラック内の再結合過程が終了する時間（ 10^{-8} – 10^{-7} s）まで生きのびる，吸収エネルギー 100 eV あたりの，イオン・電子対の数である． G_{ic}^0 と G_{fi}^0 の差 $G_{\text{ic}}^0 - G_{\text{fi}}^0$ は，「束縛された」イオン・電子対の収率と呼ばれている．

初期イオン化収率 G_{ic}^0 と異なり，自由イオン（イオン・電子対）の収率 G_{fi} は，100 eV あたり，0.15（炭化水素）から 4.5（水，アルコール，希ガス）まで大きく変化する．つまり，液体中の電荷の再結合効率は，その種類によって，異なっている．

収率がこのように大きくかわる原因を考察しよう．まず， $r = 0$ の点にある親イオンから距離 r_c 離れた点から非電離電子の拡散が始まるとして，非電離電子が親イオンからのクーロン引力を感じなくなる距離を考えてみる．

イオンから十分に大きな距離 r にある電子の運動は，自由拡散になるはずである．ある瞬間 t に点 \mathbf{r} に電子が存在する確率は，ガウス分布 (23) で与えられ，最も確率の高い半径は時間とともに大きくなるが，その増加速度は時間とともに減少する．

$$r^2 = 4Dt, \quad v_{\text{diff}} \equiv \frac{dr}{dt} = \frac{2D}{r} \quad (26)$$

イオンの電場は，熱化途中の電子を，電場 $-e/er^2$ に比例する速度で自分自身の方に引き寄せる．

$$v_{\text{drift}} = \mu_e \cdot \frac{e}{er^2}, \quad \mu_e = \frac{eD}{k_B T} \quad (27)$$

ここで ϵ は媒質の誘電率で，数値についてはあとで説明する．

拡散の速度と移動の速度を等しいとおくことによって，両者が同等になる距離 r_c が求められる．

$$v_{\text{diff}} = v_{\text{drift}} \implies r_c = \frac{e^2}{2\epsilon k_B T} \quad (28)$$

$r = r_c$ では，電子のポテンシャルは距離が無限大のときの値と比べて $2k_B T$ だけ低くなる． $r < r_c$ では，電子はしだいに強くなるクーロン場によってイオンにすばやく引き寄せられるが， $r > r_c$ では，イオンからの拡散速度が移動の速度を上回り，電子の運動は自由拡散となる．この場合，電子の空間分布はガウス関数となる．

正に帯電したイオンによる電子の捕獲断面積は次のようになる．

$$\sigma = \pi r_c^2 = \pi \left(\frac{e^2}{2\epsilon k_B T} \right)^2 \quad (29)$$

イオン・電子対におけるイオンと熱化電子の間の初期距離 r_{th} が捕獲半径より小さい場合，電荷の再結合の平均時間 t_{rec} に対する次の式を容易に得ることができる．

$$t_{\text{rec}} = \int_0^{r_{\text{th}}} \frac{dr}{v_{\text{drift}}} = \frac{r_{\text{th}}^2}{6D} \cdot \frac{r_{\text{th}}}{r_c} \quad (30)$$

ここで， D は厳密にはイオン・電子対に含まれる電子とイオンの拡散係数の和であるが，実際上は擬似自由電子の拡散係数とみなせる．これから，イオン・電子対の再結合時間は 10^{-13} s より短いことがわかる．誘電率が $\epsilon = 2$ の非極性媒質の場合，室温において， $r_c \approx 140 \text{ \AA}$ となり，電子の拡散係数は (24) によって $2.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ である．極性媒質中では，イオン・電子対の再結合時間内では原子分極も配向分極も生じないため，捕獲半径も再結合時間も基本的に高周波誘電率 $\epsilon_\infty \approx n^2$ (n は屈折率) で決まることになる．

非極性の直鎖アルカンでは，再結合を逃れるイオン・電子対のイオン化収率 G_{ic}^0 に対する相対収率 G_{fi} は， $\sim 0.15/5 = 0.03$ であるが，分岐したアルカンでは， ~ 0.2 に達する．直鎖アルカンで相対収率 G_{fi} が小さいのは，

^{*8} 「二つの」，「対の」を意味する英語の geminate から．

単に捕獲半径外に出て行く熱化途中の電子の数が少ないことを意味している。つまり、イオンの電場の影響下で、非電離電子がエネルギーを失って熱化するまでに移動する距離は、 r_c よりずっと小さい。(25) での見積もりでは、イオンの引力の影響を考慮していないにもかかわらず、 r_c より小さい熱化距離 $r_c \sqrt{\langle r_{th}^2 \rangle} \approx 100 \text{ \AA}$ が導かれたことを思い出してほしい。誘電率は実際上すべての炭化水素について同一である ($\epsilon \approx 2$)。直鎖炭化水素から分岐した単化水素および球状のアルカンへと行くにつれて収率が大きく増大するのは、ネオペンタンやテトラメチルシランのように対称性が高くしっかりした構造をもつ球状の有機液体分子からなる媒質中で熱化時間が長くなることと間違いなく関係している。

参考文献

- 1) V.V. Balashov, “Stroenie Veschestva” (物質の構造), Izdatel'stvo Moskovskogo Universiteta, (1993).
- 2) L.T. Bugaenko, M.G. Kuz'min, L.S. Polak, “Khimiya Vysokikh Energii” (高エネルギー化学), Moscow, Khimiya (1988).
- 3) A.K. Pikaev, “Sovremennaya Radiatsionnaya Khimiya. Radioliz Gazov i Zhidkostei” (現代放射線化学 気体と液体の放射線分解), Moscow, Nauka (1986).
- 4) A.K. Pikaev, “Sovremennaya Radiatsionnaya Khimiya. Tverdoe Telo i Polimery. Prikladnye Aspekty” (現代放射線化学 固体と高分子—応用的側面—), Moscow, Nauka (1987).

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ナミクス、ポジトロニウム化学。



図 6 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，現在，産業技術総合研究所 計測標準研究部門 研究室長。専門：材料分析，放射線化学，陽電子科学。趣味：ランニング，将棋ほか。

岡 壽崇：1998 年 早稲田大学理工学部卒業，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)。早稲田大学理工学総合研究センター，産業技術総合研究所，千葉大学大学院を経て，2009 年より日本原子力研

究開発機構 先端基礎研究センター 博士研究員．専門： タースポーツ，ラグビー観戦ほか．
高分子物性，放射線化学，放射線生物学．趣味：ウイン