

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7回

東北大学 高度教養教育・学生支援機構/東北大学大学院 理学研究科
岡 壽崇*
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

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 seventh (last) article concerns cation radicals and free radicals. 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

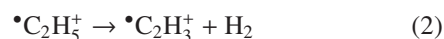
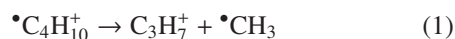
ロシア連邦理論実験物理学研究所の V. M. ビャーコフ教授, S. V. ステパノフ博士の講義録を連載講座として紹介する。最終回は, 放射線照射で生成するカチオンラジカルとフリーラジカルについて説明する。(全7回の連載。第5回-第7回は1つの章を3回に分けて掲載。)

Foundations of Radiation Chemistry –Early Processes of Radiolysis– by V. M. Byakov and S. V. Stepanov, Part 7
Toshitaka OKA* (Institute for Excellence in Higher Education / Graduate School of Science, Tohoku University), Yoshinori KOBAYASHI (Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)),
〒980-8576 宮城県仙台市青葉区川内 41 東北大学 高度教養教育・学生支援機構
TEL: 022-795-6597, FAX: 022-795-6597,
E-mail: kotobuki@m.tohoku.ac.jp

1 電子

1.1 カチオンラジカル

イオン化および自動イオン化で形成される正イオンは, 一般に分子の第一イオン化ポテンシャルの 1.5 倍–2 倍を超える付加的な励起エネルギーをもっている。分子イオンの過剰エネルギーは, 振動の緩和あるいは振動エネルギーの放出によって失われる。しかしながら, 特に気体中で, しばしば, 分子イオンは, ラジカルあるいは分子に分解する。たとえば,

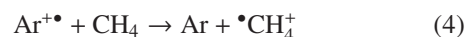


凝縮相においては, 一次イオンの過剰エネルギーは, 振動緩和, イオン分子反応やその他の反応により, 気体中に比べてよりたやすく消費される。

イオン分子反応は, 活性化エネルギーを必要としない非常に速い過程である。最もよく見られる型のイオン分子反応は電荷移動反応である。



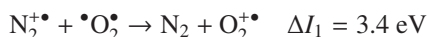
このような反応はしばしばイオン B⁺ の解離をとまなう。たとえば,



正電荷の移動は, 電子供与体のイオン化ポテンシャル (I_{1B}) が正イオンの電子親和力 (I_{1A}^{*1}) より小さい

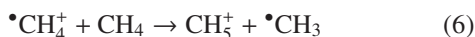
*1 I_{1A} は相当する中性分子のイオン化ポテンシャルに等しい

場合に可能である．気相での電荷移動反応の二つの具体例は，

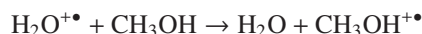


である．

同様に，プロトン，原子状水素，水素分子の移動を伴うイオン分子反応もみられる．



溶液中での電荷（電子）移動の重要な場合は，間接イオン化である．これは次のような溶質分子 S のイオン化と解釈される．溶質分子は周囲の溶媒カチオンラジカル（正孔， M^+ ）に電子を与える．これは，溶媒の正孔の移動度が大きいと，溶質分子とカチオンラジカルが会う可能性が高いためである．たとえば，メタノールの濃厚水溶液の放射線分解では，水とメタノールのイオン化エネルギー（ $I_1(\text{H}_2\text{O}) = 12.6 \text{ eV}$ ， $I_1(\text{CH}_3\text{OH}) = 10.6 \text{ eV}$ ）の違いにより，メタノール分子からカチオンラジカル H_2O^+ への電子移動が可能である．



CH_3OH の外殻軌道（ $I_1 \approx 10.6 \text{ eV}$ ）に比べてより深い軌道（ $I_2 \approx 11.8 \text{ eV}$ ）からの方が，水のイオン化ポテンシャルに近いと，電子移動の確率が大きい¹⁾．形成されるイオン（ CH_3OH^+ ）* は過剰なポテンシャルエネルギーを電子励起の形で獲得し， CH_2OH^+ と H あるいは CH_3O^+ と H に崩壊する．

液相中の溶質 S からイオン化された溶媒分子 M^+ への電子移動反応の速度定数 k の大きさは，反応試薬の液相中の第 1 イオン化ポテンシャルの差 $\Delta I_L = I_L(M) - I_L(S)$ の増加につれ急激に増大する．図 1 には， k の溶媒（ CCl_4 ， n -ヘプタン，シクロヘキサン）と溶質（図中では数字 1, 2, 3...25 で示されている）の気相中の第 1 イオン化ポテンシャルの差 $\Delta I_G = I_G(M) - I_G(S)$ に対する依存性が示されている．カチオンラジカルによる電子捕獲の反応の速度定数は， $\Delta I_G \approx 2 \text{ eV}$ で一定になり，その値は $\geq 10^{11} \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ となる．

1.2 フリーラジカル

任意の系の放射線分解に必須の中間生成物は，フリーラジカルである．フリーラジカルは一つ以上の不対電子をもつ原子，分子，あるいは，イオンであり，そ

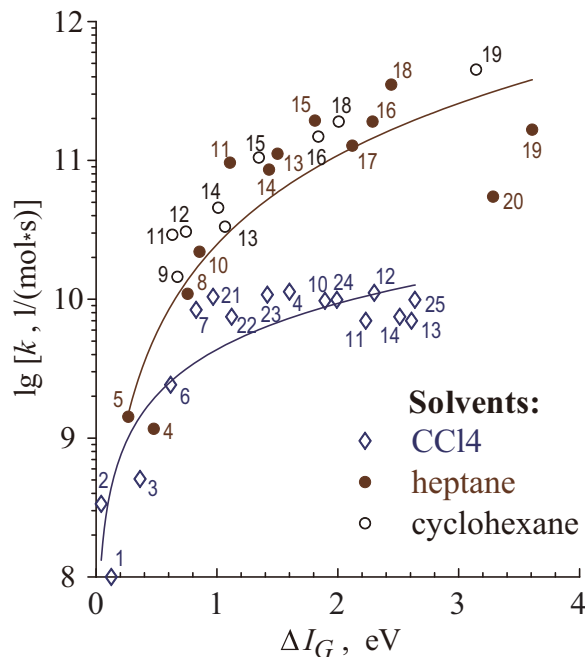


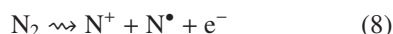
図 1. 液相中の放射線化学電子移動反応 $M^+ + S \rightarrow M + S^+$ の速度定数 k の気相中の溶媒分子 M (◇: CCl_4 , ●: n -ヘプタン, ○: シクロヘキサン) と溶質 S のイオン化ポテンシャルの差 $\Delta I_G = I_G(M) - I_G(S)$ による変化．1: ジクロロメタン, 2: トリクロロメタン, 3: ジクロロエタン, 4: シクロヘキサン, 5: 3-メチルヘプタン, 6: *tert*-プロピルクロロリド, 7: *n*-ブチルクロロリド, 8: デカリン, 9: ベンゼン- D_6 , 10: ヘプタン, 11: ベンゼン, 12: ヘキセン-2, 13: トルエン, 14: シクロヘキセン, 15: テトラメチルエチレン, 16: テトラメチルベンゼン, 17: ジフェニル, 18: トリエチルアミン, 19: テトラメチルパラフェニレンジアミン, 20: ピレン, 21: シクロペンタン, 22: ヘプタン, 23: メチルヘキサン, 24: ヘキセン-1, 25: メチルシクロヘキサン

のため，化学結合を形成しやすい．フリーラジカルの例は， H , Cl , CH_3 , $\cdot\text{OH}$, CH_2 , NO_2 , $\cdot\text{O}$ などである．正または負の電荷をもつラジカルは，それぞれカチオンラジカル，アニオンラジカルと呼ばれる． H_2O^+ , $(\text{CH}_3)_2(\text{CO})^{\cdot-}$ が，それぞれ，カチオンラジカル，アニオンラジカルの例である．ラジカルは結合軌道外に不対電子をもつため，そのイオン化ポテンシャルは元の分子よりずっと低い．

代表的なフリーラジカル生成の放射線化学過程は，

次のとおりである。

- 分子のイオン化



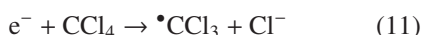
- 励起分子の解離



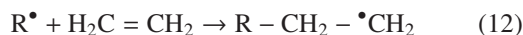
- イオン分子反応



- 解離性電子付着



スピン保存則にしたがって、ひとつのフリーラジカル R が関与する反応では、新たなフリーラジカルが生成する。たとえば、エチレン分子との反応

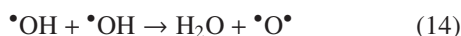


で生じるより大きなフリーラジカルは、さらに二重結合をもつ別の分子と反応して重合過程を開始する。

フリーラジカルの消失は、電子移動反応、非解離性および解離性電子付着反応、また、不均化反応によって起こる。不均化反応は自動酸化還元であり、異なる酸化状態にある同一元素を含む化合物が形成される。二つのフリーラジカルによる不均化においては、片方のフリーラジカルから他方のラジカルに原子が移動し、二つの不対電子をもたない分子が生成する。このとき、原子を与える側の分子には二重結合が現れる。不均化反応の例は、液相中のメタノールの放射線分解によるホルムアルデヒドの形成

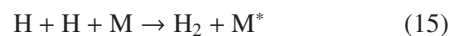


と、水蒸気の放射線分解で進行する次の反応である。



ラジカルの再結合と不均化は、水と有機化合物の放射線分解において最もよくみられる反応の一つである。ラジカルの再結合による分子の形成は、エネルギー的に有利な過程である。このような反応の活性化エネルギーは、ゼロに近い。再結合過程では、生成する結合（たとえば HO-OH）の解離エネルギーに等しいエネルギーが放出される。反応に関与するラジカルが過剰な励起エネルギーをもっていれば、放出される全エネルギーによって、分子は再度ラジカルに分解する可能性がある。このような分解は、気相中の二原

子分子で最も起こりやすい。再結合で生成する分子の安定化には、過剰エネルギーの解放が必要不可欠である。これは、二つのラジカルと過剰エネルギーを運び去る第三体との三体衝突によって起こりえる。



反応の起こる場所の自由表面（反応容器の内壁）も、安定化に必要な第三体の役割を演じる。複雑な分子では、過剰エネルギーは多くの結合に再配分され、一つの結合に局在化する可能性は小さい。液体では、衝突の際にエネルギー移動する可能性もあり、反応生成物の分解は非常にまれである。

不均化反応の活性化エネルギーは、再結合反応と比べていくらか大きい。ラジカルにとって、再結合は不均化に比べて優勢である。大きなラジカルの場合だけ、立体障害のため不均化反応が主要な役割を演じる。

照射された系のフリーラジカルは種々の変化をうけ、単純な系においてすら、放射線分解の結果、多様な安定（最終）生成物となる。

* * *

この講座を種々の集合状態にある分子性物質の放射線分解の初期段階で起こる基本的な物理化学過程の考察でしめくくる。これらの過程は、系に放射線が照射されてから最終的に安定な化合物が生成するまでの物理化学的な変化のすべてを含む放射線分解全体を四つの時間的な段階に分けたとき、基本的に最初の二つに含まれるものである。放射線分解の最初は物理的段階で、媒質を通るイオン化粒子と分子の非弾性衝突と直接関係する過程である。二つ目は一次生成物が最初の段階の中間生成物へと変化していく物理化学的な段階である。この段階で、照射された系は熱平衡になる。

上で述べたすべての変化は照射された体積の中の互いに孤立したナノ領域で起こる。このとき、照射された物質の大部分はすでに照射による相互作用が始まっていることを「知らない」。化学的に活性な生成物の空間分布の不均一性のため、溶液中での化学反応と反応物質のトラックからの拡散の競争が起こる。これらの過程を支配する速度論は非常に独特で、この段階の化学反応が基本的に放射線分解生成物間の反応であることから、拡散-再結合過程と呼ばれている。このトラック内反応の速度論を記述するには不均一過程の速度論のための数学的な手法が必要となる。

この講座で用いられている記号

$a_B = \hbar^2/(me^2) = 0.53 \times 10^{-8}$ cm : 第一ボーア軌道半径

$c = 3 \times 10^{10}$ cm/s : 真空中の光速

c_S : 溶質 S の濃度

D_i : i 番目の粒子の拡散係数

E_i : i 番目の状態への励起エネルギー

$e = 4.803 \times 10^{-10}$ esu = 1.60×10^{-19} C : 素電荷

f_i : 基底状態から i 番目の励起状態への電子遷移の振動子強度

G_i (粒子/100 eV) : 放射線分解の i 番目の生成物の放射線化学収率

$\hbar = h/(2\pi) = 1.05 \times 10^{-27}$ erg·s = 0.658×10^{-15} eV·s :

プランク定数

I_M : 分子 M のイオン化ポテンシャル

$k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/K = 0.861×10^{-4} eV/K : ボルツ

マン定数

M, M^+ : 分子とそのカチオンラジカル

$m_e = 0.902 \times 10^{-27}$ g : 電子の質量

n : 単位体積当たりの分子 (原子) の数

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 分子/mol : アボガドロ数

$r_e = e^2/(m_e c^2) = 2.8 \times 10^{-13}$ cm : 古典電子半径

$r_c = e^2/(\epsilon k_B T)$: オンサーガー半径

R_{WS} : 凝縮媒質の各分子に平均として該当する球状の体積 ($4\pi R_{WS}^3/3 = M/(N_A \delta)$) のウィグナー・サイツ半径

$R_y = m_e e^4/(2\hbar^2) = \hbar^2/(2m_e a_B^2) = e^2/(2a_B) = 13.6$ eV : リュードベリエネルギー (水素原子のイオン化ポテンシャル)

S : 溶質

$T(K)$: 絶対温度

W_i : i 番目の粒子の運動エネルギー

w : イオン・電子対形成の平均エネルギー

$\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137$: 微細構造定数

δ : 媒質の密度

ϵ_{tr} : はじきだし電子に一回の衝突で与えられるエネルギー

μ_{ie} : i 番目の粒子の移動度

σ : 相互作用断面積

測定単位の間関係

1 エレクトロンボルト (eV) = 1.6×10^{-19} J

1 eV は, 温度 $T = 1 \text{ eV}/k_B \approx 1.16 \times 10^3$ K, 角周波数 $\omega = 1 \text{ eV}/\hbar \approx 1.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, 波長 $\lambda = 2\pi\hbar c/(1 \text{ eV}) = 12400$ オングストロームに相当する。

1 eV/粒子 = 96.4 kJ/mol = 23.1 kcal/mol

1 Bq (ベクレル) = 1 崩壊/s

1 Ci (キュリー) = 3.7×10^{10} 崩壊/s

1 Gy (グレイ) = 1 J/kg = 100 rad

1 rad = 100 erg/g = 6.24×10^{13} eV/g = 2.4×10^{-6} cal/g

1 年 $\approx \pi \times 10^7$ s

1 Å = 0.1 nm = 10^{-8} cm

1 mol/l (M) : 1 リットル中に 1 モルの分子を含む濃度

1 ppm : 媒質の粒子 100 万個に対して粒子 1 個を含む濃度 (英語の parts per million より)

$$\mu \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right] = 1.16 \times 10^4 \frac{D [\text{cm}^2/\text{s}]}{T [\text{K}]}$$

$$G_i \left[\frac{1}{100 \text{ eV}} \right] = 9.65 \times G_i \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{J}} \right]$$

参考文献

- 1) V. M. Byakov, F. G. Nichiporov, Radioliz vodi v yadernikh reaktorakh (原子炉における水の放射線分解), Energoatomizdat, 1990.

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



図2. 原著者近影 . 左 : ビャーコフ氏 , 右 : ステパノフ氏 .

務していた化学工場でザボイスキー家の人々と一緒に
 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 spec-
 troscopy”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YNAMICS,
 ポジトロニウム化学。

著者略歴

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, 東北大学高度教養教育・
 学生支援機構/東北大学大学院理学研究科助教。専門:
 材料分析, 放射線生物影響, 陽電子科学。趣味: ウイ
 ンタースポーツ, ラグビー観戦ほか。

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, その後, 計測フロン
 ティア研究部門を経て2014年3月 定年退職。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。