

高橋 憲司
Kenji Takahashi金沢大学理工研究域
Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

はじめに

高エネルギーの電子ビーム（数 MeV）などが水などの凝縮相に入射して誘起されるイオン化，励起，化学反応などは，放射線化学という分野で現在までに多くの研究がなされてきた。水の放射線化学の研究では主に高エネルギーの電子を使うので，プラズマ中の電子が液相と相互作用するのとは異なるのではと思われるかも知れない。しかし，高エネルギーの電子を用いるのは，水中への浸透深さを大きくして電子ビームの飛跡に沿って生じる化学種を光吸収などの検出方法で検出するための便宜的な意味もある。従って，放射線化学で研究されてきた多くの現象が，プラズマ中の電子が誘起する反応と類似なことが多いと予想される。と同時に，プラズマでしか生じない現象も生じる可能性がある。本講演では，水の放射線化学について説明して，プラズマとの関連性にも言及したい。

1. 水の放射線分解反応

高エネルギーの電子と水が相互作用して生じる現象としては，水分子のイオン化そして水分子の電子励起がある。これらの現象はフェムト秒以下の時間内に生じる。空間的には電子が 30 nm の距離を進む間に生じる。その後生じる一連の反応などを Figure 1 に示した。イオン化により水分子から飛び出した電子は，周囲の水分子との衝突などによりエネルギーを失い熱平衡化する。熱平衡化した電子 (0.026 eV) の一部は親水分子カチオン H_2O^+ と再結合（通常の反応 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$ とは区別してジェミニネートイオン再結合）する場合もある。あるいは，水分子に溶媒和されて水和電子となる。再結合した場合は，励起状態の水分子が生じる。これらの過程はフェムト秒からピコ秒の時間スケールで生じる。この時間内に電荷的には中性の H 原子，OH ラジカルや H_2 分子，そして電荷を持った H_3O^+ や水和電子 e_{aq}^- が生成する。しかも，これらの化学種は，電子ビームの飛跡に沿って生成するので，時間初期には空間的に不均一に分布している。例えば，水の場合は空間的に

数 nm の局所領域に 1 ペア以上の化学種が分散している。この局所領域をスパー(Spur)と呼んでいる。この化学種が空間的に不均一に分布するというのが光化学とは大きく異なる特徴である。

プラズマでも同様に中性粒子，電子，イオンのような荷電粒子の集団を扱うことを考えると共通点が多く興味深い。

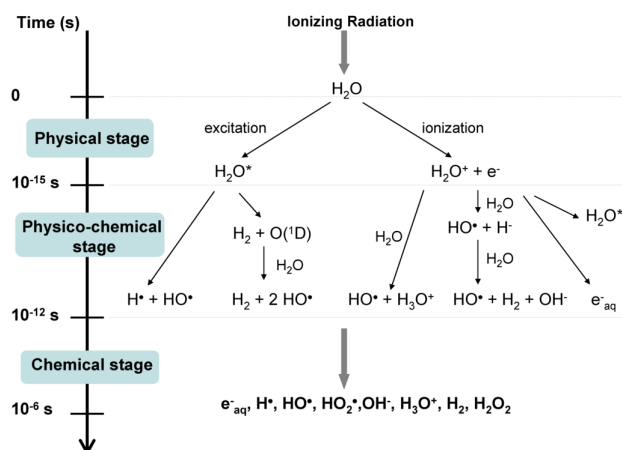


Figure 1. Radiolysis of water.

放射線化学を考える上で大切な考え方として，吸収線量，G 値，エネルギー付与，線質などがある。

吸収線量とは，単位質量あたりの物質が吸収するエネルギー量(J/kg)であり通常は Gy（グレイ）という単位が用いられる。また，G 値とは，吸収したエネルギー100eV あたりの生成分子の数で定義される。例えば，室温での水和電子の G 値は約 2.5，OH ラジカルの G 値は約 2.7 である。一方水素原子の G 値は約 1.0 程度である。

エネルギー付与と線質は密接に関連している。線質とは放射線の種類のことで， γ 線，X 線などの電磁波，そして β 線（電子），陽子(H^+)， α 線 (He^{2+}) などの荷電粒子などがある。例えば，これらの放射線が同じエネルギーを持っていたとしても，重い粒子ほど速度が遅くなり水

分子と相互作用する機会が多くなり、水に多くのエネルギーを与えることができる。言葉を変えると、陽子(H^+)や α 線(He^{2+})が水中に打ち込まれた場合、短い距離でエネルギーを失うので、 γ 線などの場合と比較すると、その飛跡に沿って相当高密度の化学種を生成することになる。また、これらの重粒子は、水中を進むにつれてエネルギーを失い、速度が次第に遅くなって水分子との相互作用が増加し、重粒子が速度を失い止まる直前に最大のエネルギーを付与ようになる。この最大値をブラッグピークと呼んでいる。

エネルギー付与とは、放射線が物質と相互作用してエネルギーを与える現象であるが、放射線の種類により物質との相互作用の仕方が異なるので生成する化学種の空間分布が非常に異なる。空間分布が異なるということは、その後の反応が異なるということである。放射線化学の分野ではLET(Liner Energy Transfer)という言葉が使われる。例えば、陽子(H^+)や α 線(He^{2+})などの重粒子線は、短い飛跡の間にエネルギーを失うので高LET粒子に分類される。一方 γ 線や電子ビームは低LETに分類される。

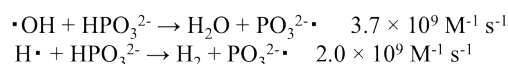
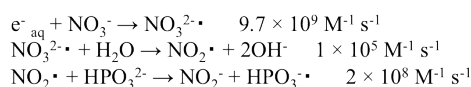
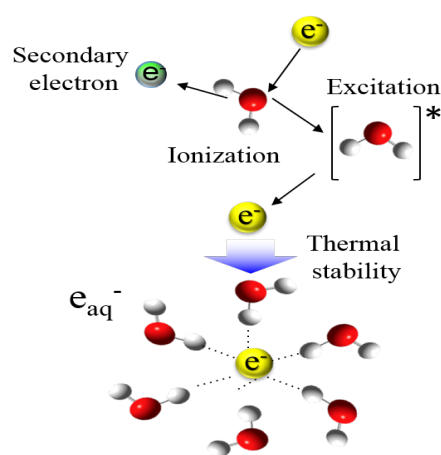
先に示した化学種の収率を表すG値は放射線の種類つまりLETの違いにより異なる。例えば、水和電子の収率であるG値は、 γ 線の場合G=2.63、32 MeVの He^+ の場合G=0.72、12 MeVの He^{2+} の場合G=0.42である。つまり、水分子との相互作用が大きな放射線ほど化学種を空間的に高密度で生成するので、その空間内で失われる化学種が多いことを示している。

2. 大気圧プラズマと水界面の相互作用

2010年から2年間、科研費新学術領域「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」(代表 白谷正治, 九州大学)でプラズマと水界面との相互作用について研究する機会を頂いた。水界面では1.6nmという狭い空間で水分子の密度が劇的に変化して、しかも揺らいでいる。そのような界面とプラズマとの相互作用を研究するのが狙いであった。

プラズマ中の電子は放射線化学で使う高エネルギー電子よりも低エネルギーであるが、水分子のイオン化により生成した2次電子の生成、あるいはプラズマ中の電子そのものが捕捉されて水和電子を生成すると考えられる。そこで、 $NaNO_3$ を電子捕捉剤として用いた実験を行った。実際は以下に示すように Na_2HPO_3 も添加して、水素原子やOHラジカルの影響を取り除

いている。



電極の極性を切り替えることができる高圧直流パルス電源を用いて、Heガスをキャリアとして大気圧パルスプラズマを生成させた。水和電子が生成していると NO_2^- が生成されるので、試料の吸収スペクトル変化から検出できる。このようにして検出した水和電子の生成量の変化をFigure 2に示した。

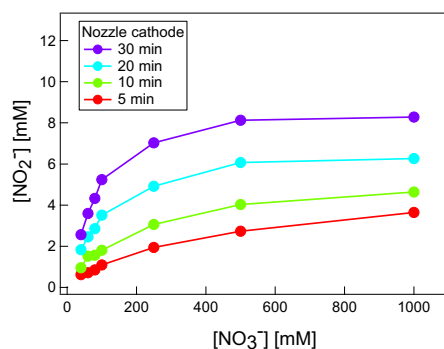


Figure 2. Scavenging hydrated electron by NO_3^- .

電子捕捉剤の濃度を高くすると生成する NO_2^- が次第に増加するが、500mM程度で NO_2^- の増加は見られなくなるので、この濃度でほとんどの水和電子を捕捉できていると考えられる。

講演ではプラズマによる水和電子そしてOHラジカルの生成、パルス電極の極性の違いによる影響などについて紹介する。

謝辞：本研究の一部は科研費新学術領域「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」による支援を頂きました。