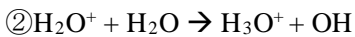
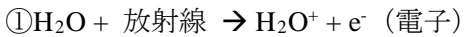


水の中で安定化した電子のエネルギーを決定

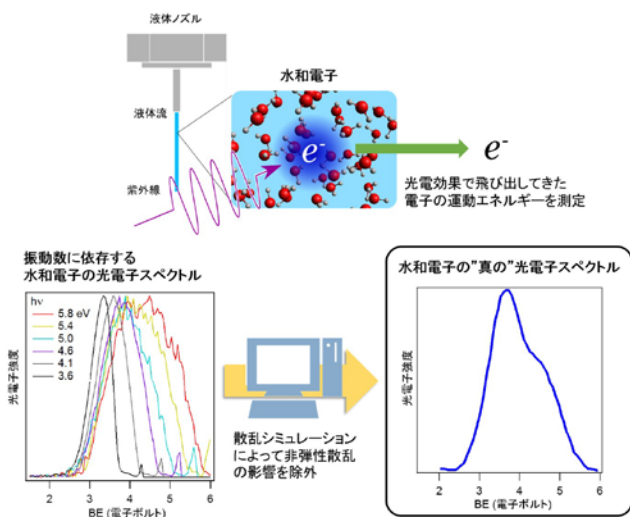
概要

放射線による生体細胞の損傷は、細胞の大部分をしめる水が放射線照射イオン化によって始まり、電子の発生と後続する不安定で反応性の高い OH ラジカルによる遺伝子への攻撃が主と考えられています。



OH ラジカルが水中を移動（拡散）して化学反応を起こす速度は比較的遅いため、種々の研究例がありますが、電子運動は非常に高速なため未解明の問題が多く残されています。電子は水中で運動するうちにエネルギーを失い、最終的に水分子の隙間に泡のような水和電子となって捕らえられると考えられています。この水和電子がやがて水溶液中の分子に付着すると、還元化学反応を起こしますが、反応性は水和電子のエネルギーによるため、電子エネルギーを正確に知ることが放射線化学の解明に重要でした。今回、京都大学とスイス連邦工科大学の共同研究グループは液体の水に 2 つのレーザー光を当て、時間差で分子内の電子運動を観測する時間分解光電子分光という実験を行い、詳細な理論解析によって、水和電子のエネルギーを正確に決定することに成功しました。その結果、これまで 3.3 電子ボルトだと考えられてきた水和電子のエネルギーが 3.7 電子ボルトであり、従来の推定よりも安定した状態であることが分かりました。

論文は 4 月 29 日午前 3 時（日本時間）、アメリカ科学振興協会の学術誌 *Science Advances* に掲載されました。



図：液体の光電子分光と解析による水和電子の真のスペクトルの抽出

1. 背景

1 個の水分子は水素原子 2 個と酸素原子 1 個からなり、水素原子は少しプラスの電気を、酸素は少しマイナスの電気を帯びています。液体の水では、隣り合う水分子の水素原子と酸素原子の間に弱い化学結合(水素結合)が形成され、秩序だった構造を取ることが知られています。液体の水の中に電子が入ると、電子の周りの水分子は本来の秩序だった構造を崩し、プラスの電気を帯びた水素原子を電子に向けることで、エネルギーを安定化させます。こうすることで、1 個の水分子は余分な電子を捕まえられるにも関わらず、液体の水は集団として電子を捕まえておくことができるのです。この水中に溶けた電子を水和電子と呼びます。自然界で最も基本的な液体である水の中に最も基本的な(素)粒子である電子が捕まえられたのが水和電子ですが、そのエネルギーは正確に分かっていませんでした。

電子は水中でのエネルギー緩和過程を経て、水の中に泡のような電子雲(水和電子)となってトラップされると考えられています。この水和電子が溶液内の分子に付着すると還元化学反応を起こし分子の分解に繋がりますが、反応するかどうかは水和電子のエネルギーに依存します。そのため、水和電子のエネルギーは化学的に極めて重要な意味を持っています。

2. 研究手法・成果

物質に光を照射すると電子が放出されます。この現象は「光電効果」と呼ばれます。放出された電子の運動エネルギー(KE)を光のエネルギー($h\nu$: ν は光の振動数を示す)から差し引くと、電子が物質中に閉じ込められているエネルギー(BE)を求めることができます。この関係はアインシュタインが明らかにしたもので、 **$BE = h\nu - KE$** というシンプルな式で表すことができます。

したがって、水和電子に紫外線を照射して電子を水から放出させ、その運動エネルギーを測定すれば、水和電子のエネルギーBE も決定されるはずですが、こうした実験手法を光電子分光法と呼びます。電子の測定は高真空中で行う必要があるため、光電子分光は固体については広く行われている一方で、揮発性の高い液体についての実験は大変困難でした。

今回の研究で京都大学のグループは、真空中に直径 15 ミクロンの高速液体流を導入しました。まず水溶液中のヨウ素原子負イオンに 225 ナノメートルの紫外光を照射して電子を水中に移動させました。その後 340-215 ナノメートルの紫外光を照射して電子を放出させ、運動エネルギーを測定することに成功しました。

さらに、光のエネルギーと電子の運動エネルギーの関係から求まる水和電子のエネルギー(BE)が紫外レーザー光の振動数によって変化することを見い出しました。本来 BE は物質固有の量であり、 $h\nu$ を変化させると同じ量だけ KE が変化し、求まる BE 自体は振動数に依らないはずですが、にもかかわらず BE が見かけ上変化した理由は、電子が液体の内部で水分子と衝突する結果、電子が水の表面から放出される前に運動エネルギーを失っているためです。したがって、実験結果から正しい BE を算出するためには、電子がエネルギーを消耗する衝突の影響を計算して実測値を補正する必要があります。

スイス連邦工科大学(ETH)のチームは、電子が液体中の水分子と衝突した場合にどのようなエネルギー損失が起こるかを、種々の実験データを参考にモデル化し、京大チームの実測値を再現することに成功しました。この解析によって、真の BE を 3.7 電子ボルトと求めることができました。

3. 波及効果、今後の予定

水和電子の BE は、従来 3.3 電子ボルトと推定されていましたが、今回真の値が 3.7 電子ボルトであることが分かりました。水和電子の BE が従来の推定よりも大きいということは、水和電子の還元能力が予想よりも低く、化学的に安定であることを意味しています。乾電池 1 個の電圧が 1.5 ボルトですから、0.4 電子ボルトのエネルギー差は小さいと感ずるかもしれません。しかし、我々が生活している通常の温度 (摂氏 27 度、絶対温度 300 ケルビン) における熱エネルギーは 0.026 電子ボルトしかないため、その 10 倍以上のエネルギーの違いは化学反応に大きな影響があります。

今後の研究では、放射線で発生する高エネルギーの電子がエネルギー緩和して安定な水和電子になる前に、分子に付着して還元反応を起こすのかどうか、その可能性について明らかにする必要があります。また、現在の計算機の能力では、液体の水の中の電子の状態を量子力学的に正確に計算することは困難ですが、将来的には理論計算にも取り組みたいと考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、JSPS 科学研究費補助金基盤研究(S)の支援を受けました。

<論文タイトルと著者>

タイトル : Genuine binding energy of the hydrated electron

著者 : David Luckhaus, Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki, Ruth Signorell

掲載誌 : Science Advances, 3, e1603224 (2017)