ピコ秒パルスラジオリシス法による高温水中の電子溶媒和過程の研究

Picosecond pulse radiolysis study on electron solvation process in water at high temperature

*室屋 裕佐[1]，金森 航[1]，勝村 庸介[2,3]，山下 真一[3]，古澤 孝弘[1]
[1]阪大産研，[2]日本アイソトープ協会，[3]東大院工

高温水の放射線誘起反応はこれまでナノ秒・マイクロ秒以降の化学過程（スパー形成後の化学反応）は精力的に調べられてきたが、より高速な物理化学過程（スパー形成過程）の議論はほとんどなされていない。物理化学過程の代表的な現象として溶媒のイオン化から生成する電子の溶媒和過程が挙げられ、ピコ秒パルスラジオリシス法を用いて高温水中の電子溶媒和過程を調べた。

キーワード： ピコ秒パルスラジオリシス、高温水、物理化学過程、電子溶媒和過程

1. 緒言

炉心の化学環境（腐食電位）を把握する上で、冷却水のラジオリシスの理解は重要である。水の放射線分解に伴う水素発生は古くから知られ、主に水和電子（e^-_{aq}）に由来するとされてきたが、近年、水和前の電子（前駆体）も支配的に寄与することが指摘された[1, 2]。イオン化から溶媒和までを含めた電子の振る舞いを、室温および高温下でも把握することが重要であるが、水中の電子溶媒和過程は極めて速く（＜1ピコ秒）、実験的に直接観測することは容易ではない。これまで溶媒和の比較的遅いアルコールを用いて電子溶媒和過程を調べ、直接観測のみならず電子捕捉剤を用いた間接的な手法（捕捉法）も有効であることが分かった[3]。そこで今回、これを水に適用して室温～高温水中の電子溶媒和過程を調べた。

2. 実験

ピコ秒電子パルス（照射ビーム源）、フェムト秒レーザ（分析光源）を用いて、室温～高温において（圧力 15 MPa）、パルス・プローブ法に基づくピコ秒時間分解分光測定を行った。

3. 結果と考察

$NaNO_3$水溶液中のe^-_{aq}の時間挙動を測定した結果を図1に示す（室温）。NO_3^{2-}は e^-_{aq} に加えて電子前駆体も捕捉するため、e^-_{aq} の初期立ち上がりが減少する。e^-_{aq} の生存確率（捕捉反応を逃れる確率）を図 2 に示す。生存確率を 37 %（= 1/e）に低下させる捕捉剤濃度（C_{37}）を評価した結果、室温では 0.32 M、65 °C では 0.35 M、100 °C では 0.42 M と、高温ほど増加した。電子前駆体が捕捉反応を逃れて溶媒和に至りやすいことから、電子の溶媒和は高温ほど高速化すると考えられる。

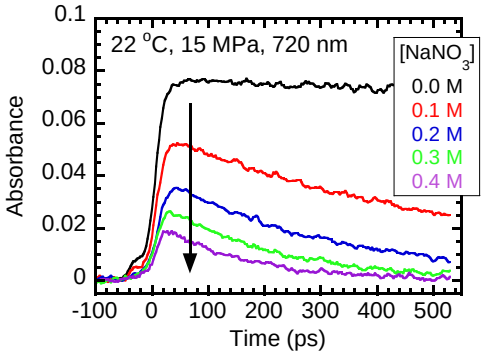

Fig. 1. Time profile of the hydrated electron (e^-_{aq}) in $NaNO_3$ solution at room temperature.

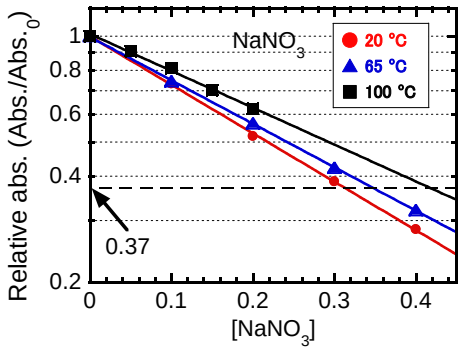

Fig. 2. Escape probabilities of precursor to the hydrated electron from scavenger (NO_3^{2-}) at elevated temperature.

参考文献

[1] J. A. LaVerne et al., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9820 (2000).

[2] M. Sterniczuk et al., *J. Phys. Chem. A*, **120**, 200 (2016).

[3] 室屋ら、原子力学会 2016 年秋の大会

*Yusa Muroya[1], Wataru Kanamori[1], Yosuke Katsumura[2,3], Shinichi Yamashita[3], Takahiro Kozawa[1]

[1]ISIR, Osaka Univ., [2]Japan Radioisotope Association, [3]Sch. Eng., Univ. of Tokyo