昭和53年 3 月発行

放射線化学

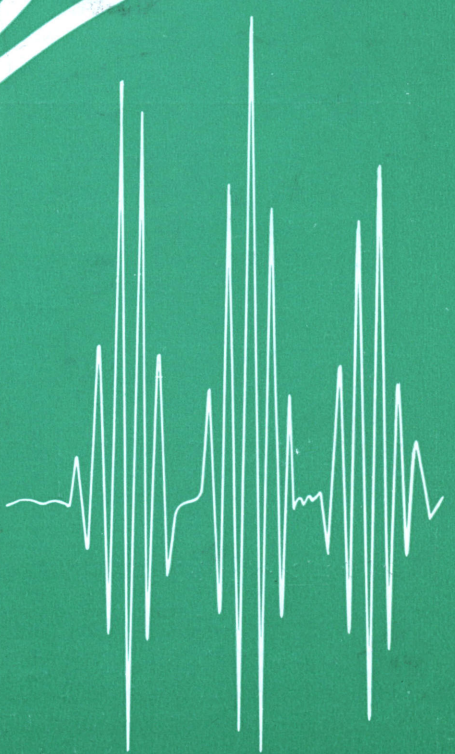
RADIATION CHEMISTRY

Vol. 13
No. 25
1978

日本放射線化学会　JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

目　次

＜巻頭言＞
"Amateurism" のすすめ……相馬純吉…1
＜特別寄稿＞
文化勲章を受章された桜田一郎先生…岡村誠三…2
＜展　望＞
放射線による高分子材料の劣化……早川直宏…3
＜解　説＞
Electron tunnelling in Radiation Chemistry : Recent advances in theory and experimental evidence.……Jerzy Kroh.…8
大線量評価における問題点……田中隆一…17
＜特別寄稿＞
溶媒和電子の生成と反応……船橋興一…25
＜ニュース＞
第20回放射線化学討論会をかえりみて……30
東大加速器計画……32
原研20MVタンデム加速器の建設……33
財務拡大打合せ会（仮称）について……33
The 6th International Congress of Radiation Research ……34
第21回放射線化学討論会……34
国際会議について……34
日本学術会議第11期会員選挙結果について……34
フォトンフォクトリー最近の状況……35
＜本会記事＞
＜本会名簿＞



“Amateurism” のすすめ

相　馬　純　吉*

学会発表あるいは公刊論文の数の増加でみるかぎり学問の進歩は目ざましいものがある。Letter ジャーナル，Weekly ジャーナルが隆盛の昨今では文字通り日進月歩である．昨年は，放射線討論会のお手伝をさせて頂いたが，ここでも講演数は増加しつつあり，放射線化学も例外ではない．また，“何々討論会”という公認された討論会の数も増加しつつあるようである．この現象も学問が精緻，詳細になったためであり，学問進歩の一形態として喜ぶべきことであろう．弥次馬根性旺盛な私は，時たま，色々な討論会を聴講することがあるが，そこでの発表，討論には非専門家はついてゆけない．しかし，幕間に発表者と会い，じっくりと問いただすと，よく理解できることも少くない．学会の分科会，討論会での発表は専門家の集まりであり，身内の気安さ，Background を共有する安心感もあって，Jargon で気安く話し合うようになり，それが非専門家の立入りをむずかしくしている．この傾向も，時間制限のある現在の発表形式，あるいは問題を狭く特定する研究態度からすればいたし方ないことであろう．そして，しばしば耳にするように，「自分は放射線化学屋だ」，「磁気共鳴屋だ」と自己規定することは，専門家としての自負と自信との持ってまわった表現でもあろう．そこにはまた，プロとしての厳しさも感じられる．

しかし，私にとって興味のある研究分野は何々屋といったレッテルとはどうも一致しない．既存の学問分野にとらわれず，融通無礙，興味のおもむくままに研究を進めるのが私の希望であり，理想である．何々屋というのがプロとしての自負ならば，これはアマチュアの態度である．Profession として学問を見るとき，学問のそして研究の面白味は大部分失われてしまうように感じられる．自然科学の原点は好奇心であり，純粋の好奇心は Amateurism にあるのではなかろうか．

日米放射線化学会議のとき，Burton と雑談したことがある．彼はG値という概念を導入し，それを名付けたのは自分だと言っていた．真偽は知らない．しかし，彼がこの分野に入った時代には放射線化学は化学の中に分科として確立していなかった．そこで，光化学の手法で，放射線でひきおこされる反応を研究し，量子収率に相当する概念を放射線化学に導入した．これがG値である．当時量子収率を γ で表わす慣習があったので γ に対応するラテン文字Gをこの新概念の記号として用いたということであった．ここでの Burton の態度は「放射線化学屋」の研究態度ではなく，放射線化学の Amateur として研究を進めている．このように学問分科として確立されていく過程が研究として最も面白いところであり，そこでの研究者は常に Amateur である．

「役人の数は必ず増えていく」という有名な Perkinson の法則がある．その Perkinson の法則の一つに「立派な建物ができればその研究所の活動は低下する」というのがあったと記憶する．その意味するところは組織として完成し確立されたときには，生き生きとした活動力，創造性は失われることにある．ここにも，学問分野として確立されたときにはマンネリズムに陥り易いということと何か共通するものがある．「放射線」化学とか「光」化学とか形容詞がついたとき，研究対象としての新鮮さは大部分失われてしまうのではなかろうか．肝心なのは形容詞のつかない「化学」の研究であろう．形容詞にこだわるならば，Amateur の精神は失われ，Routine の研究態度が残る．勿論，われわれは研究者としてはプロでなければならない．そこにはプロとしての厳しい修練と自己規制が求められる．そして十分に鍛えられ，身についた研究方法がなければならない．反面，研究テーマを選ぶとき，Amateur としてのみずみずしい感覚と Fresh な好奇心が必要なのではなかろうか．そして，Amateur だと悟ってしまえば，無知は恥でなくなる．知らないことは専門家に聞けばよいという一種ひらき直った気持になる．この Amateurism のすすめは，また，初心忘るべからずということにも通ずる．こんな言葉をもっともらしくあげつらうこと自身，日常の研究活動が Routine 化し，マンネリ化している証拠ではなかろうかと思い，自戒をもこめて，この巻頭言の責を果たさせて頂きます．

* 北海道大学工学部教授

〔特別寄稿〕

桜田一郎先生

文化勲章を受章された桜田一郎先生

—放射線化学の一大推進者—

岡　村　誠　三*

桜田一郎先生はこのたび文化勲章を受けられた．桜田先生は我国の放射線化学の一大推進者であられるだけに我々の喜びは一層である．まことに慶賀にたえないところであり，日本放射線化学会々員一同心からご祝詞を申し上げたい．

桜田先生はご承知の通り我国の高分子化学の生みの親であり，そのご研究範囲は高分子化学全般にわたっている．先生が故喜多源逸教授の所で行われた卒業研究は，繊維素のエステル化並にエステルのケン化反応であり，高級脂肪酸エステルからナフテン酸や芳香族スルホン酸のエステルまで極めて広範囲にわたっている．京都帝大ご卒業の大正15年には既に5つの研究報告が出されている．

桜田先生の高分子溶液に対する研究は，Houwink-Mark-Sakurada の粘度式として世界的に有名である．また，高分子溶液の透電挙動や高分子の拡散に関する研究は溶液中の分子形状について貴重な推論を与えると共に，高分子溶液からの繊維の紡糸技術について貴重な基礎知識を与えた．

桜田先生はドイツ留学で得られたX線解折研究の手法を応用して繊維素，ナイロン，ポリビニルアルコールなどの分子構造について詳しく吟味し，幾つかの変態を見出された．とくに極く僅かな「ずれ」も見のがすことなく，徹底的に追跡して前人未踏の分野を開拓した例が多い．

桜田先生の高分子化学反応に関する研究は，有名な共重合組成の理論は化学反応に於ける隣接基効果と共に世界第二次大戦の戦前，戦中，戦後の数年にわたって行われたために発表に若干のずれがあったため文献上の確認がおくれた．前者は Mayo-Walling-Sakurada の共重合理論としてまた後者は酵素反応のモデルとして今日では何れも有名である．

桜田先生が日本独特の合成繊維ビニロンの生みの親であることは全国的にまた世界的にも有名である．繊維状で酢化して製る独特の化繊式アセテート繊維の研究もあり　我国で始めてナイロンの組成解明をされるなど合繊についての研究も多い．

桜田一郎先生は我国での放射線化学研究の必要性を強く提唱され，まず放射線高分子研究協会の創立，次いで日本原子力研究所内に放射線研究所を置くことに尽力された．先生ご自身で放射線重合，グラフト重合，架橋と分解の各方面について研究された．とくに膨潤剤の共存や Tg 以上の高温でのグラフト重合について詳しく研究し，幹ポリマーの分子運動性との関係を明らかにされた．なお最近日本原子力研究所大阪研究所に高線量率加速器を設置し，高線量率下の放射線反応について勢力的な研究を続けておられる．とくに高線量率下のスチレンの放射線重合で従来線量率の増加でカチオン重合の寄与が増加するという表現が採られていたがそれは誤りであり，高分子のモル%で表現するとその寄与は一定であること，すなわちカチオン重合もラジカル重合も開始段階の寄与は線量率によって不変であることを明らかにされている．このような「見直し」は放射線高分子化学に新風を吹き込むものとして注目されている．

さて，最近「未来学」という言葉を耳にする機会が殖え，また「未来予測」の重要性が強調されている．我々が「偉大な先輩の業績」の中に何らかの「未来予測」の材料を見出し得るならば誠に幸である．このような事を考えながら，桜田先生のご業績を拝見していると「明日の放射線化学」の明るい世界が待望できるような気がする．

桜田一郎先生には益々お元気で邦家のため，また我々日本放射線化学会々員のため種々ご叱正を賜るようお願い致します．

* 元本会々長・京都産業大学教授・日本原子力研究所客員研究員

〔展　望〕

放射線による高分子材料の劣化

― 原子炉用電気絶縁材料を中心として ―

早　川　直　宏*

1）まえがき

高分子材料が放射線の在存下で使用される環境としては原子炉あるいは種々の放射線の照射施設などがあり，更に今後原子力発電所の建設が進み，また核融合炉の開発研究などが進むに伴い益々増加して来るものと考へられる．高分子材料がこのような環境で使用される場合には当然その材料の放射線による劣化が使用の可否，耐用年数などを知る上で最も重要な要素となる．

現在高分子材料，この場合主として電気絶縁材料である，の使用に対して非常に厳しい条件が附されているのは原子炉の一次格納容器内において，万一の事故の際に安全を確保するシステムに用いられる場合である．米国の電気学会は1974年に電気学会規格としてこのシステムに用いられる電気機器及び電線ケーブル類について性能の認定法と試験方法を発表している[1,2]．この中でこれらの機器電線類は原子炉の寿命の間満足に性能を発揮すること，及び設計基準事故の環境下においても必要とされる期間作動することの保証が要請されている．試験の内容については後に述べるが，高分子材料は単に放射線のみでなく，熱あるいは水蒸気などと放射線が組合わさった環境に晒らされる。

このような厳しい条件下で使用に耐える高分子材料を開発し，また上記試験法も完成されたものではなく更に信頼性の高い試験法を確立して行く上においても高分子の照射劣化の研究の進展が必要である．ここでは主として電気絶縁材料として用いられる材料について，最初に放射線が単独に照射された場合の材料の耐放射線性について，次に上記試験の内容，及び附随する劣化の促進法の問題について述べ，最後に耐放射線性材料の開発研究について述べる．

2）高分子材料の耐放射線性

高分子材料の耐放射線性についてはSismanとBopp[3]の膨大な研究を始め多くの研究が行なわれ，その評価が為されている．図1にポリエチレン，エチレンプロピレンゴム（EPR）及びシリコーンゴムについて行なわれた結果を示す[4]．絶縁材料の放射線劣化は電気的特性及び機械的特性の変化により評価されるが，このうち後者の機械的特性の劣化が著しく，ここでは伸び（切断伸長率）が100％に低下するまでが使用出来る範囲としてある．試料は2×10^5 rad/hr～2×10^6 rad/hrの線量率範囲でコバルト60のγ-線で室温照射されたものである．この条件ではポリエチレン，EPRとも10^8 radを越えての使用が可能である．ポリエチレンの例で見られるように充填剤及び添加剤の影響も無視出来ない．Schönbacher と Van de Voorde は加速器で使用される各種の電気絶縁材料の耐放射線性の評価を行ないポリエチレン

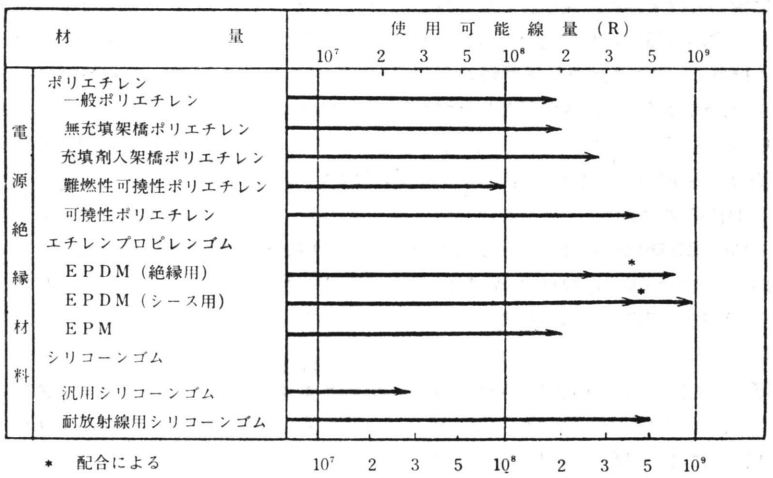


図1　電気絶縁材料の耐放射線性評価

Degradation of Polymeric Materials Induced by Ionizing Radiation
* Naohiro HAYAKAWA　原研高崎研 研究員
（経歴）昭和33年名古屋大学理学部卒，同年より現職，（専門）高分子の放射線損傷，（趣味）山登り，スキー，（連絡先）〒370―12
高崎市綿貫町1233　原研高崎研　電話 0273―46―1211（内線）386

を素材とした40種の絶縁材料のうち，1×10^8 rad の照射で伸びが100％以下まで低下してしまうものが15種，ＥＰＲでは10種のうち５種が伸びが100％以下に低下することを示している[5]．このように高分子材料の放射線による劣化にはポリマー素材の化学構造，構造及び物性に加えて充填剤，添加剤が複雑に影響を与えていると考へられる．

ここで示したのは室温でかなり高い線量率で照射が行なわれた結果であるが，後で述べるように熱あるいは水蒸気などと放射線が組み合さった環境あるいは極端に低い線量率の放射線に晒される環境などではこれらの要因を考慮して材料の評価を行なうことが必要である．

3）耐放射線性試験

原子力施設で用いられる高分子材料に対して特に放射線の影響を考慮する必要があるのは主として一次格納容器内で使用されるものである．放射線の線量率は炉の形式，格納容器内で使われる場所によっても異なる．沸騰水型の原子炉を例に取ると，通常運転時の放射線レベルはγ-線が50～100 rad/hr，中性子が1.8×10^5 n/cm^2 sec程度である．この一次格納容器内で用いられる電気機器，電線ケーブル類のうち，原子炉の緊急停止など周辺環境へ放射性物質の放出を防止するのに必要なものについては，健全性試験によって性能の認定を行なうことが要請されている．この性能の認定において，試験法を具体的に示しているのが先に述べたIEEE-std 323及び383である．ヨーロッパあるいは我が国においては米国の電気学会のものほど形式が整備された試験のプログラムは無く[6,7]，また高分子材料の試験は米国の試験に従って行なわれていることが多いので，この米国の試験の内容を簡単に紹介する．

ＩＥＥＥ std 323及び383のうち前者は電気機器一般の性能認定について，また後者は電線ケーブル類に対して性能認定のための型式試験を取り扱っている．その内容は，まづ原子炉の寿命の間（40年とされている），通常運転時に生じる劣化を考え，次にこの寿命の末期に設計基準事故，ここでは冷却材喪出事故を考へている，の環境下に晒した場合の劣化を考慮している．通常運転時の劣化の試験は熱劣化をアレニウス法による促進熱劣化（例えばネオプレンでは121℃で168時間熱老化）した後40年間の累積線量に相当する放射線を1×10^6 rad/hr以下の線量率で照射する．このように熱と放射線により劣化した試料を次に冷却材喪出事故を模擬した環境に晒らす．この試験条件は原子炉の形により異なる．表１に沸騰水型炉と加圧水型炉の例を示す．表には温度，スチーム圧とも最高値を示してあるが，実際には事故後の環境を模擬したプロファイルに従って順次低下する．事故時及び事故後における放射線は熱，スチームに晒す前あるいは同時に加える．尚この試験法には難燃性に対する試験も含まれている．

表１　格納容器内設計基準事故の試験条件の代表例[1]

	沸騰水型	加圧水型
(1) 放射線（rad）	2.6×10^7	1.5×10^8
(2) スチーム		
温度（℃）	170	150
圧　（kg/cm^2）	4.9	4.4
(3) スプレイ	水	ケミカルスプレイ*

* H_3BO_3 の水溶液

この試験は通常，電線に対して通過電下で行なわれるがここでは一例としてエチレンプロピレンラバー，クロロスルホン化ポリエチレン及び塩素化ポリエチレンを素材とした電線材料のフイルムについて行なわれた結果を表２に示す[8]．γ-線照射は5.2×10^5 rad/hr で行なわれ

表２　ポリマー材料の物理的性質の変化

	エチレン—プロピレンラバー（絶縁用）	クロロスルフォン化ポリエチレン（シース用）	塩素化ポリエチレン（シース用）
◦引張り強さ，Psi	1148	1950	1454
伸　び　％	454	400	264
◦121℃，７日間熱老化後			
引張り強さ，Psi	1180	1974	1518
伸　び　％	420	312	230
◦5×10^7 Rad，照射後			
引張り強さ，Psi	925	2106	2862
伸　び　％	226	202	96
◦LOCA 後（1×10^8 Rad 照射を含む）			
引張り強さ，Psi	493	1465	1632
伸　び　％	74	50	40
◦5×10^7 Rad の追加照射後			
引張り強さ，Psi	791	1208	1336
伸　び　％	100	50	35
◦Post LOCA 後			
引張り強さ，Psi	356	1074	1329
伸　び　％	50	40	35

ている．伸びは5×10⁷ radの照射でかなりの低下を示し，事故を模擬した環境（LOCA）に晒した後では引張り強度，伸び共に大巾に低下している．

この試験法は完成されたものではなく，順次改良を加えられて行く性格を持っており，現在もいくつかの問題点が提起され，その解決が急がれている．その中には線量率効果及び熱と放射線といった2種以上の環境の複合効果の評価がある．

4）劣化の促進

原子炉の一次格納容器内で使用される高分子材料は，40年といい長期にわたって100 rad/hr程度の放射線に晒らされながら使用されるので，この間の劣化に等価な劣化促進法を開発する必要がある．先に述べた試験法では熱老化と放射線劣化を独立した要素として取扱い，前者は実際より高い温度を用い，また後者も高線量率を用いて劣化を加速している．実際に高分子材料が使用されるのは酸素が存在する環境であり，線量率は極端に低いため酸素の拡散現象などによる線量率効果に関する知見が重要になる．熱と放射線など劣化をもたらす環境が組み合わさって存在する場合複合効果が存在する可能性があり，独立した要素として取扱うことには疑問がある．また2つの環境を同時に加え劣化を促進する場合においても複合効果の評価が必要である．

4-1） 線量率効果

線量率効果については多くの研究が為されている[9]．図2に厚さ5㎜の化学架橋ポリエチレンを線量率を変えて，厚さ方向のゲル分率の変化を示す．照射は空気中で全線量1×10⁸ radまで行なわれている．化学架橋された試料であるからゲル分率の減少は酸化などによる分子鎖の切断反応が起っていることを示している．線量率効果は明らかに見られる．また1×10⁴ rad/hrの線量率においても表面から1㎜程度の深部ではゲル分率の低下は見られれず，切断反応は表面から深部になるにつれ急激に減少することがわかる．同じ条件で照射した1㎜厚の試料の伸びは5×10⁵ rad/hrの線量率の照射では400％近くあるが，1×10⁴ rad/hrでは50％以下に低下している．エチレンプロピレンラバー，塩素化ポリエチレン及びクロロプレンゴムについても線量率効果が調べられている．架橋ポリエチレンほど大きな効果は見られないが，機械的性質，容積膨潤比などの線量率依存性は高分子の種類により異なり複雑な様子を示している[10]．分岐ポリエチレンについて線量率が更に低いところで実験が行なわれている[11]．直径0.4㎜の繊維に空気中で446 rad/hrから2×10⁵ rad/hrまでの線量率で照射した場合に試料の伸びが未照射試料の伸びの半分になるときの線量として2×10⁵ rad/hrの線量率で1.6×10⁷ rad，4.3×10³ rad/hrで3.6×10⁶ rad，最低の線量率$4.4_6\times10^2$ rad/hrで1.4×10⁶ radという値を得ている．直径0.4㎜の繊維においても5,000 rad/hrという低線量率においても線量率依存性が見られることは注目すべきであろう．ここで$4.4_6\times10^2$ rad/hrの線量率で照射された試料の分子量は照射時間とともに直線的に減少し，9×10⁶ radまで照射すると未照射試料の分子量M_n=92,500の約十分の一に低下している．また分子量と機械的性質の関連を示し，伸び及び引張り強度の照射による低下は分子鎖の切断によるとしている．一方1×10⁶ rad/hrの高い線量率で照射された場合でも切断反応が主に起きる場合がある[12]．キシレンから結晶化した直鎖ポリエチレンの粉末を空気中で1×10⁶ rad/hrの線量率で1×10⁸ radまで照射してもゲルの生成は全く見られず，GPCを用いて分子量の測定が可能であり，未照射試料で1.8×10⁴（M_n）であったものが，1×10⁷ radの照射で1.1×10⁴に，また1×10⁸ radで3.1×10³まで低下する．ここで用いられたような試料では放射線により結晶内部に生成したラジカルは結晶の表面の非晶域で反応すると考へられており[13]，この場合のような粉末結晶では非晶域の分子鎖は空気中の酸素と容易に接触し得るため酸化による切断が主として起ると考へられる．

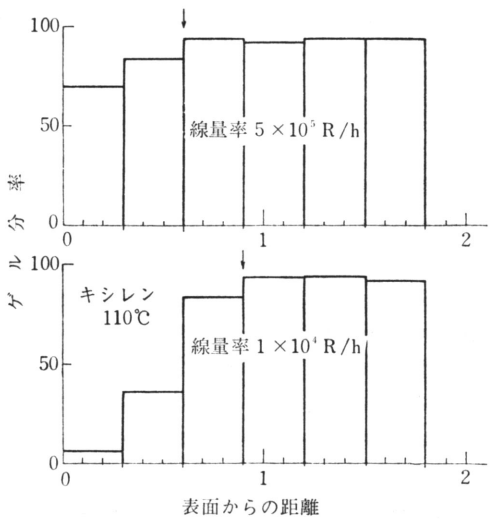


図2　ゲル分率の厚さ方向の変化
（全線量：1×10⁸R）

ポリエチレンなどの高分子材料の放射線劣化は酸素の存在に支配され，材料内に酸素の補給が充分に行われるような試料の形態であるとき，あるいは低線量率の熱射の場合の方が少なくとも機械的性質から見た劣化は進行する．このことは逆に試料内に酸素を強制的に補給することにより高分子材料の劣化を促進できる可能性を示し

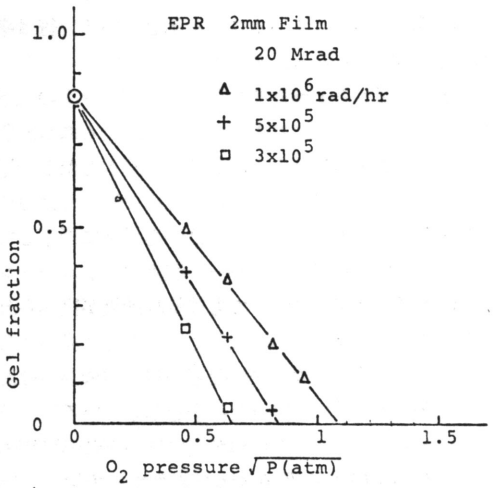


図3 ゲル分率の酸素圧による変化

ている．図3はエチレンプロピレンラバーの厚さ2㎜のフィルムについて 2×10^7 rad 照射した場合のゲル分率に与える酸素圧の影響を調べたものである[14]．各線量率とも酸素圧の平方根に逆比例してゲル分率が減少し酸化による切断が増加していることを示している．これから酸素を加圧することにより線量率 1×10^6 rad/hr においても 3×10^5 rad/hr におけるものと等価な劣化をもたらし得ることがわかり，劣化の促進法の一つとして使用できる可能性を示している．

4-2) 複合効果

熱と放射線が同時に高分子材料に加えられた場合の効果は材料の種類，構造及び形態などに複雑に影響される．良く知られているようにポリエチレンからの水素の発生のG値は20℃附近以上では温度と共に増加するが，エチレンプロピレンラバーの場合室温から150℃までほとんど変化しない[15]．またガラス転位点が問題とする温度域にある場合にはポリスチレンに見られるように転位温度をはさんで切断と架橋のG-値が逆転する場合もある[16]．実際電線のシースに用いられるクロロプレンなどのゴム材料について，熱劣化と放射線劣化を逐次行なう場合，その順序をかえて行なった結果を比較すると，高分子素材の種類によりその効果が著しく異なることが示されている[6]．また熱劣化と放射線劣化を逐次加えた場合と同時に加えた場合の比較も行なわれており[17]，ここでも高分子材料の種類により，後の場合の方が平均寿命が延びる試料があることが見い出されている．このような複合効果を考慮して，劣化を促進し，寿命の評価を行なう方法を確立するには困難が多いが現在開発が進められている．

5）高分子材料の耐放射線性の向上

先に述べたようにポリエチレン，エチレンプロピレンラバーなどでは，放射線のみ存在する環境では 1×10^8 rad 以上の線量の放射線に照射されても使用に耐える材料もある．しかし原子炉の一次格納容器内で用いられる場合のように熱—放射線—水蒸気が組み合さった環境などでの使用に耐える材料とするためには更に耐放射線性を向上する必要がある．高分材料の耐放射線性の向上は高フエニル基含量のシリコーンゴムに見られるように高分子材料の素材の耐放射線性を向上させる方法と現在使用されている材料を用いて，配合の組み合せの選択，あるいは耐放射線性を附与するような添加剤を加える方法がある．現在は主として後者によって行なわれている．

Van de Voorde 等[5]はカーボンブラック，アスベストあるいはクレイなどの填添剤の添加が耐放射線性の向上に効果があること，また少量の有機物質の添加が耐放射線性を増すことを示している．またこれらの効果が高分子素材の種類によって異なり，例えばクロロスルホン化ポリエチレンにはキンヒドリンが，またポリエチレンにはアミン，硫黄化合物及びフェノール系化合物が有効であることを示している．一方芳香族化合物が保護効果を示すことは良く知られているが，ここでは添加の効果が比較的はっきり見られた多環状芳香族油を用いて得られた結果を示す．表3に低密度ポリエチレンにこの油を加えた場合の発生ガスのG-値の変化と[16] 77°KでESRを用いて得たアルキルラジカルのスペクトルの強度変化を示す[18]．発生ガスの測定は 2.5×10^7 rad，ESRは 1.5×10^7 rad 照射した試料について行なわれている．この場合発生ガスは98%以上が水素である．発生ガスのG-値，ラジカルの生成量ともに多環状芳香族油の添加により減少し，特に発生ガスのG値は3.5 phr の添加によりほぼ半減する．またエチレンプロピレンラバーにこの油を加えた場合，無添加試料では 5×10^7 rad の照射でゲル分率が92%であったものが，5 phr 添加した試料では76%に減少している．また伸び，引張り強度などの機械的性質の劣化にも効果が見られた．

表3 発生ガス及びラジカル生成量に対する添加物の効果

添加量	発生ガスのG-値	ラジカル量*
0 (Phr)	3.5	1.0
1 (〃)	2.1	0.79
3.5 (〃)	1.7	0.75
7 (〃)	1.7	0.77

* 無添加の値に対する相対量

このような耐放射線助剤を用い，配合を選択すること

により，化学架橋ポリエチレン，塩素化ポリエチレンあるいはエチレンプロピレンラバーなど現在普通に用いられている材料を素材として先に述べた試験に耐える電線などの開発が進んでいる．

（附辞）この論文をまとめるに当り，発表の許可を頂いた高崎研究所長，石原健彦氏，御支援を頂いた大島開発試験場次長，栗山課長に対し厚く謝恩を表わします．

文　　献

1）IEEE Standard 323-1974
2）IEEE Standard 383-1974
3）O. Sisman & C. D. Bopp ORNL-928 (1951)
4）栗山，早川，中瀬　JAERI-M 6751 (1976)
5）H. Schönbacher & M. H. Van de Voorde CERN 75-3 (1975)
6）栗山　原子力学会誌 **20** No. 1 21 (1978)
7）矢作　絶縁材料研究会資料 EIM-77-52 (1977)
8）T. H. Ling & W. F. Morrison IEEE PES Winter Meeting C74, O45-1 (1974)
9）F. A. Makblis "Radiation Physicsand Chemistry of Polymers" John Wiley & Sons (1975)
10）栗山，早川，小椋，柳生　絶縁材料研究会資料 EIM-76-66 (1976)
11）H. Wilski Kolloid-Z. Z. Polym., **251** 703 (1973)
12）N. Hayakawa & I. Kuriyama J. Polm. Sci. Polym. **14** 1513 (1976)
13）G. N. Patel & H. H. Keller J. Polym. Sci. Polym. Phys. **13** 303 (1975)
14）瀬口，荒川，等　絶縁材料研究会資料 EIM-77-58 (1977)
15）荒川，早川，栗山　JAERI-M 7244 (1977)
16）W. W. Parkinson & R. M. Keyser "The Radiation Chemistry of Macromolecules" M. Dole Ed. Academic Press. (1972)
17）F. J. Cambell IEEE, Trans. Nuclear Sci. **11**, 123 (1964)
18）藤村，荒川，早川，栗山　絶縁材料研究会資料 EIM-76-36 (1976)

Electron tunnelling in Radiation Chemistry: Recent advances in theory and experimental evidence.*

Jerzy Kroh**

INTRODUCTION

Dear Colleagues,

It is a very special pleasure for me to participate in your meeting. First of all I want to take this opportunity to give you on behalf of the Polish Radiation Research Society by the name of M. Sklodowska-Curie our very best wishes for successful work and many further important achievements in Japanese radiation chemistry.

I want also to express my appreciation and thanks to the Japan Society for the Promotion of Science for enabling me to visit your country and to professor Hiroshi Yoshida and Organising Commitee for inviting me to present this lecture.

• • •

It has been almost ten years now since active research on electron tunnelling in radiation chemistry started.

For aqueous glasses, for which the evidence for tunnelling is perhaps most convincing and abundant, first publications appeared in the years 1970–72 owing to the research of two independent groups. In Soviet Union Ershov et al. (1) as well as Zamaraev, Khairoudtinov and Mikhailov (2) suggested that e_t^- decay in alkaline ice subjected to large doses of γ–rays or in the presence of electron acceptors may be due to electron quantum mechanical tunnelling.

In Poland, independently, the accumulation curves of e_t^- in the presence of various electron scavengers in alkaline ice were interpreted with help of secondary reaction $e_t^- +$ scavenger proceeding via tunnelling (3). For organic systems, whose behaviour in respect to tunnelling is still somewhat doubtful, the idea of subbarrier electron transfer was introduced a little earlier. It is my pleasure to point out here that one of the very first papers on tunnelling was published in Japan in 1965 by Tsujikawa, Fueki and Kuri (4) and concerned electron migration in methyl tetrahydrofuran glass.

The idea of such approach may be traced back to middle fifties when Dexter (5) used this type of calculations to describe behaviour of F-center electrons in alkali halides.

As it is well known in the last decade electron tunnelling has become a fairly well accepted idea in radiation chemistry. In contrast to the lecture on tunnelling which I gave four years ago at the Miller Conference there is no need now to convince the audience as to the occurence or importance of this process. On the contrary, my feeling is that sometimes the idea of tunnelling is used in a little excessive and careless manner without sufficiently sound experimental evidence.

On the other hand I would like to point out in the very beginning of this presentation that tunnelling by its very nature may be applied to a very wide variety of phenomena and in the extremely wide time scale of events.

The rate constant of tunnelling, k, may be expressed as:

$$k \propto \nu \cdot \exp\left\{\frac{a\sqrt{2m}}{\hbar^2} \cdot \left(V - E\right)^{1/2}\right\}$$

where: ν is frequency factor, a, barrier width, V–E, qarrier height, m-electron mass and $\hbar$, Planck constant.

The above equation shows exponential dependence of k on barrier width. When the latter changes from several to several tens of Å the tunnelling times increase from picoseconds to minutes, hours

* Lecture given at the annual meeting of Japanese Radiation Chemistry Society in Sapporo, October 6, 1977.

** Institute of Radiation Chemistry, Technical University Łódz, Poland

and days.

Indeed most of the evidence for tunnelling comes from two extreme ends of the time scale. In low temperature glasses for typical scavenger concentration the tunnelling ranges are of the order of 20–60 Å and electron transfer may be easily measured by conventional spectrophotometric or EPR methods. On the other hand in concentrated liquid solutions or in intraspur processes the ranges may be much shorter than 10 Å and then tunnelling may take place in nano- or picoseconds.

Obviously the idea of tunnelling is most useful when diffusion kinetics does not work. In rigid media, especially at very low temperature both trapped electrons and acceptor molecules are immobile and can not diffuse.

We know also numerous extremely fast reactions (6) whose rate constants are higher than those for diffusion controlled processes. This means that reactions radii must be larger than the crystallographic ones and reaction probably proceeds via quantum mechanical interaction.

BASIC EXPERIMENTAL FEATURES OF TUNNELLING

Time dependence

The electrons trapped in irradiated aqueous glasses at 77 K decay spontaneously in the presence of scavengers. The decay proceeds over very wide time range and does not obey any simple kinetic equation. The first interpretations of the time dependence were given by Zamaraevet al. (2) and Miller (7), both predicting linear decrease of e_t^- concentration with logarithm of time. As may be seen from fig. 1, this relationship is fairly well fullfilled in respect to electron decay in its middle part. However, this dependence is obviously incorrect for initial and final stage of electron tunnelling, as it was pointed out (8,9) on the basis of integration of the rate constant over all possible e_t^- – scavenger separations. Indeed the time dependence presented in fig. 2 has a fairly linear middle part of the curve, but in a wide time-scale it has a shape of a reverse S letter.

We have obtained many such curves for various processes of electron transfer at 77 K. A typical example for isothermal luminescence believed to

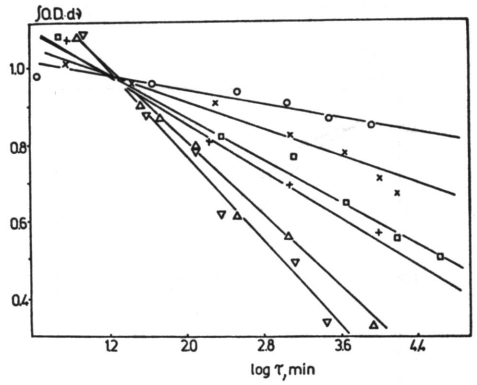


Fig. 1. The decrease of total electron concentration measured as the area under the optical density curve, $\int$ O. D. dν, during the 77 K storage of irradiated frozen aqueous matrices containing 2.5 x 10^{-2} mol/l NO_2^-;
○ — 50% ethylene glycol, × — 5 mol/l K_2CO_3,
□ — 8 mol/l HCOONa, + — 8 mol/l NaOH,
△ — 15 mol/l LiCl, ▽ — 8 mol/l Na ClO_4.
The glassy samples were γ-irradiated at 77 K and stored at 77 K in the dark.

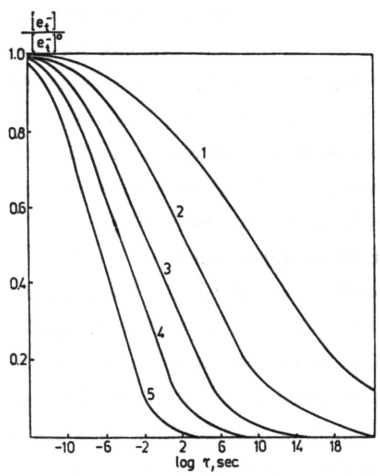


Fig. 2. The theoretically predicted dependence of $[e_t^-]$ in alkaline ice on logarithm of time for the following nitrate concentrations:
1 — 10^{-2} mol/l
2 — 2.5 x 10^{-2} mol/l
3 — 5 x 10^{-2} mol/l
4 — 0.1 mol/l
5 — 0.2 mol/l.

proceed via tunnelling is shown in fig. 3.

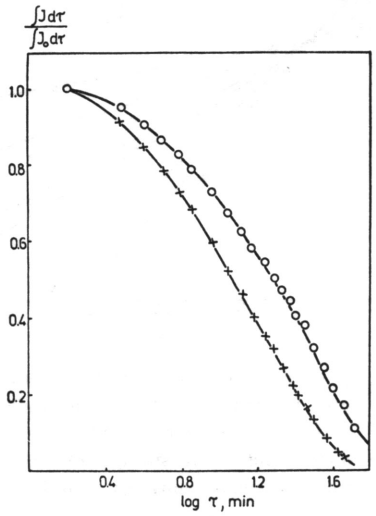


Fig. 3. The dependence of integrated relative isothermal luminescence intensity of γ-irradiated iso-octane measured at 77 K (○) and iso-octane containing 10^{-2} mol /l benzene (×) on logarithm of time.

The integrated luminescence intensity is supposed to be proportional to the number of electrons which have reacted.

It should be stressed, however, that the S-type curve can not be the only evidence for electron tunnelling. Similar curves may be simulated by other complex kinetics. Generally, however, if a reaction proceeds over many time decades and in each decade the concentration change is similar, then tunnelling seems to be a probable mechanism.

Concentration dependence

It has been noted that for low temperature glasses the dependence of the yield of trapped electrons, $G(e_t^-)$, vs. scavenger concentration does not obey competition kinetics (2,3,10). On the basis of very simple tunnelling model Miller (10) has predicted the linear decrease of log $G(e_t^-)$ with the scavenger concentration. This relationship has been experimentally observed for many systems(10,11)and is exemplified in fig. 4. Also Tachiya and Mozumder(12) justified the semilog dependence on the basis of more refined tunnelling calculations. Nevertheless, the concentration dependence alone, without any additional measurements of the changes of e_t^- concentration in time, is a very poor proof for tunnelling. It must be kept in mind that the same type of semilog graph was introduced by Hunt (13) to describe the scavenging of electrons prior to their solvation (dry electrons). In the course of our work with alcohol glasses (14) we observed the semilog dependence in respect to trapped electrons and scavenging product. This is illustrated in fig. 5 presen-

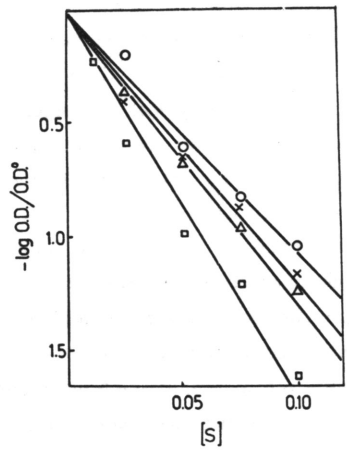


Fig. 4. The logarithm of normalized optical density of e_t^- in 50% ethylene glycol-water at 585 nm plotted against the concentration of the scavenger added:
○—H_2O_2, ×— NO_3^-, △—NO_2^-, □—$S_2O_8^{-2}$
The glassy samples were irradiated and examined at 77 K.

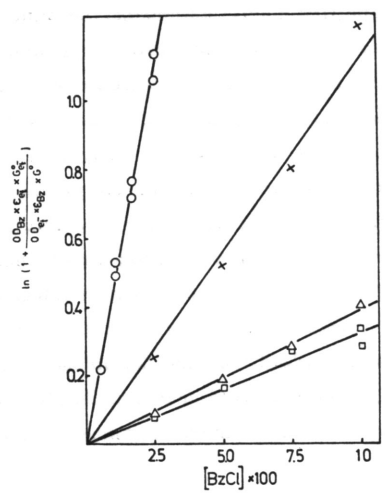


Fig. 5. The test of semilog equation describing the scavenging of dry electrons in alcohol glasses. OD, G and ε denote optical

density, radiation yield and extinction coefficient, respectively. BzCl and Bz denote benzyl chloride and benzyl radical. ○ — iso-propanol, × — ethanol, △ — methanol, □ — ethylene glycol.
The glassy samples of alcohols contained 5% (by volume) water. The temperature of irradiations and measurement was 77 K.

ting the relationship between the ratio of the yields of benzyl radical (scavenging product) and trapped electron and benzyl chloride concentration. We also observed the slow decrease of e_t^- concentration with time. But the rate of this decay is very slightly affected by the scavenger concentration and the yield of benzyl radical remains constant during pulse and gamma radiolysis experiments. This observation led us to the conclusion that the main process observed in alcohol glasses is the scavenging of dry electrons though the concentration dependence formally might indicate tunnelling. The scavenger plays probably only a secondary role in recombination of trapped charges.

Wavelength dependence

The broad spectrum of e_t^- in aqueous glasses decreases nonuniformly in the presence of scavenger. The decay of the red part of e_t^- absorption band is faster than at absorption peak or in the blue part (15). Let us presume that there exists certain distribution of the trap depths, which is reflected in the spectrum of trapped electrons. The shallow trapped electrons give rise to the red part of the spectrum while the deeper electrons contribute to the absorption at maximum and in the blue part of e_t^- band. We have shown that the nonuniform decay of e_t^- spectrum is consistent with tunnelling model under this assumption(15). Furthermore, the dependence of the rate of decay on the wavelength at which the decay is monitored is in good agreement with that predicted by tunnelling (see fig. 6). The log k λ vs. $\lambda^{-1/2}$ is linear in such different media as alkaline ice and 3-methylpentane–n-propanol glass (8).

Another complementary evidence of distribution of the trap depths was obtained from the concentration dependence. The steeper slope of the semilog

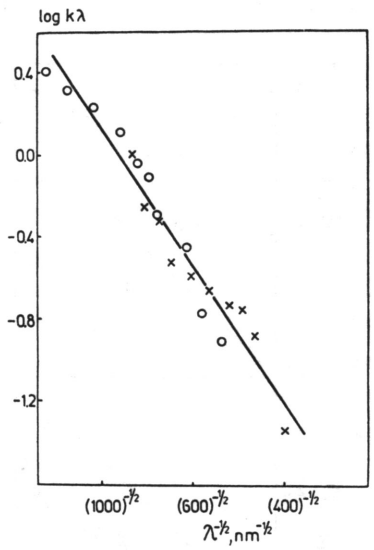


Fig. 6. Correlation between the rate constant of e_t^- decay, k, and the wavelength, λ ;
○ — 3-methylpentane,
× — 8 mol/l NaOH with 2.5 x 10^{-2} mol/l NO_3^-.
The rate constant, k, was measured as initial slope of semilog plot of the decay of optical density of e_t^- measured at the wavelength λ.

plot of absorption vs. scavenger concentration is observed for the red part of e_t^- spectrum than at its maximum (16). This effect becomes more pronouced at long times. The modified expression of Tachiya and Mozumder (12) allowed us to calculate the effective potential barriers which electron "sees" between the trap and scavenger ion in alkaline ice at 77 K (16). These effective heights of energy barriers are plotted against the energy of optical transition in fig. 7a. It is seen that there exists certain distribution of the heights of energy barrier. Moreover, the height of the barrier seems to depend on the scavenger nature. This fact could be explained on the basis of theoretical calculations of Tachiya (17), who suggested that effective height of the potential barrier, E, corresponds to an average energy in the region of overlap of energy spectra for donor and acceptor. Even very simple assumption that E is the mean value of energy needed to ionize the trap, (E_e^i), i. e. the trap depth and

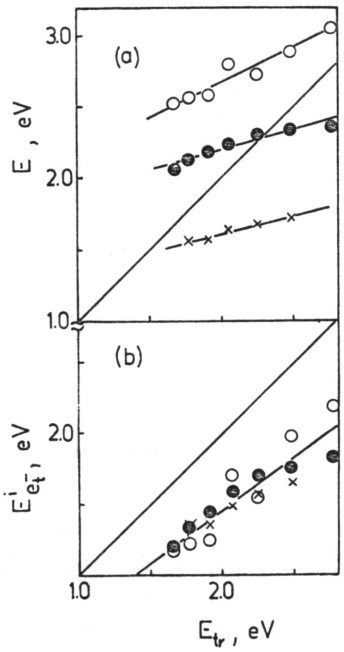


Fig. 7. The energy barriers, calculated from the slopes of log O.D. vs. scavenger concentration, plotted against the energy of optical transition.
○ — for NO_3^-, ● — for $Fe(CN)_6^{-3}$,
× — for CrO_4^{-2}
a — height of effective potential barrier, E, vs. energy of optical transition,
b — ionization potential of e_t^-, $E^i_{e_t^-}$, vs. the energy of optical transition.
The measurements and calculations were performed for e_t^- in γ – irradiated 8 mol/l NaOH at 77 K.

absorption threshold of a scavenger ion in UV, (E^i_s), allows one to calculate the trap depth with reasonable accuracy. The fig. 7b represents the trap depth, $E^i_{e_t^-}$, calculated on this assumption, plotted against the energy of optical transition. It is seen that the mean trap depth is c. a. 1.5 eV and the trap distribution extends from 1.1 eV to 2 eV and probably to higher values. This conclusion is in good agreement with the photobleaching and photoconductivity measurements (18).

Isothermal luminescence (ITL)

It has been generally accepted that Bagdasaryan equation (19):

$$I_o/I(t) = 1 + \alpha(t - t_o),$$

where: I_o and I (t) denote the intensities of ITL at times t_o and t respectively and α is an experimental constant, is consistent with tunnelling (20–26).

For example the decay kinetics of ITL for 3-methylpentane (3MP)–Naphtalene (Nph) system at 77 K can be very well described by this equation at least in the time range up to 30 min after the end of irradiation (25) (fig.8).

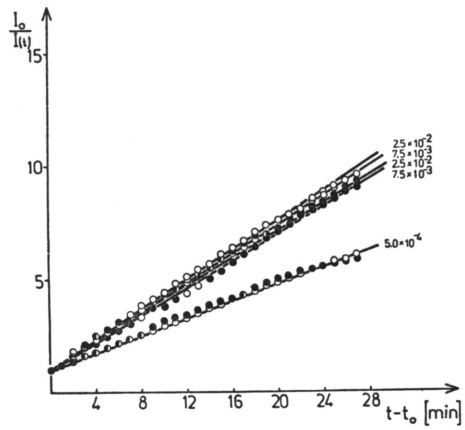


Fig. 8. The influence of [Nph] on the decay kinetics of ITL for the 3MP-Nph system.
(●) — phosphorescence band ;
(○) — fluorescence band ;
t_o = 2 min.
Numbers indicate concentration of Nph.

The decay is faster for higher [Nph] as found previously in the case of biphenyl (Bph) (27).

In the presence of Nph the ITL of 3MP glass at 77 K consists of fluorescence (300–360 nm) and phosphorescence (445–600 nm) of the solute. The fluorescence and phosphorescence intensities at first increase with [Nph] and then for [Nph] $\approx 2.5 \times 10^{-3}$ mol/l start to decrease passing a minimum at $\approx 7.5 \times 10^{-3}$ mol/l (fig.9) (25). For higher [Nph] the intensities of both bands sharply increase. The traces of excimer emission (365–430 nm) can be observed only for [Nph] $\geqslant 10^2$ mol/l. It has been found that in the presence of CCl_4 the intensity of ITL for 3MP-Nph system increases steadily with [Nph] (fig.9).

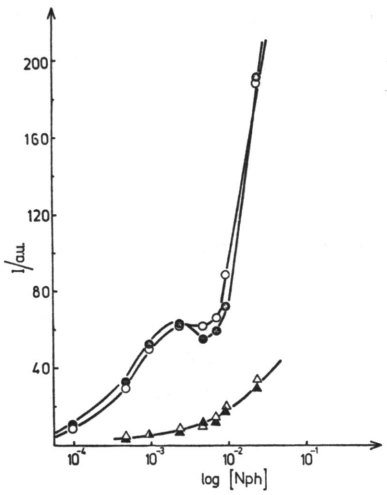


Fig. 9. The dependence of ITL intensity as a function of [Nph], without and in the presence of 5 x 10^{-4} mol/dl^{-3} CCl_4.
(●, ▲) — phosphorescence band;
(○, △) — fluorescence band.
The dose is 9.0 x 10^{16} eV g^{-1}.
(●, ○) — 3 MP + Nph;
(▲, △) — 3 MP + Nph + CCl_4;
t_0 = 4 min.

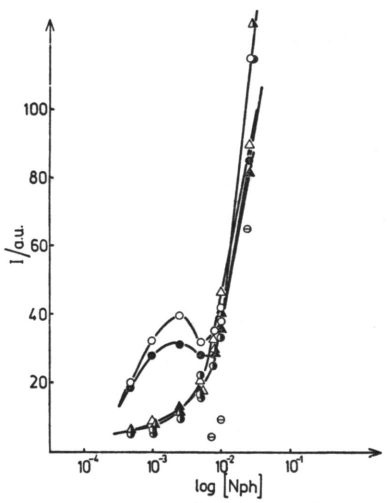


Fig. 10. The influence of sample treatment on the dependence of ITL intensity on [Nph];
P — phosphorescence band;
F — fluorescence band.
The dose is 9.0 x 10^{16} eV g^{-1}.
(●) P, (○) F, no treatment;
(▲) P, (△) F, kept at 85 K for 2.5 min;
(⊖) — excimers kept at 85 K for 2.5 min;
(◗) P, (◭) F, photobleaching at 1300 nm;
t_0 = 4 min.

A curve without maximum can be also obtained after annealing the irradiated sample at 85 K before ITL examination at 77 K or after photobleaching of irradiated sample with infrared light (25) (fig.10).

The infrared light as well as the storage of the sample at 85 K (the temperature of the first RTL peak of 3 MP) cause the disappearance of trapped electrons in 3 MP glass.

The above results strongly suggest that there are two different reaction paths responsible for ITL in 3 MP glass. According to the first one, which explains the maximum, the luminescence is caused by trapped electron - cation recombination whereas the residual emission is due to charge transfer between Nph^- and Nph^+ most probably by tunnelling. Such explanation seems to be reasonable because the highest intensity of ITL is observed at 2.5 x 10^{-2} mol/l Nph in 3 MP, where no trapped electrons are found by spectrophotometric examination (25).

The recent results on ITL for γ-irradiated methylcyclohexane (MCH)-Nph system indicate that only the second type of reaction is involved in ITL emission (28).

Temperature dependence

It has been commonly assumed that basically tunnelling rate is temperature independent. However practically the trap parameters such as barrier height and shape are temperature sensitive and weak temperature dependence of tunnelling might be expected (29,30).

The temperature dependence of ITL decay studied from 14 to 100 K for γ-irradiated MCH, acetone (Ac) and di-isobutyl ketone (DIBK) is shown in fig.11 (26).

For MCH glass ITL decay fulfills Bagdasaryan equation in the whole temperature range. For polycrystalline samples i. e. for Ac and for DIBK the negative deviations are observed at temperatures above 40 K. The higher the temperature of the matrix the shorter is the time range within which the experimental data satisfy Bagdasaryan plot. This indicates that at longer times the process leading to the formation of luminescent entities is slowed down.

In the whole temperature range 14–100 K the positive activation energy $E_{act.}$ for radiative recom-

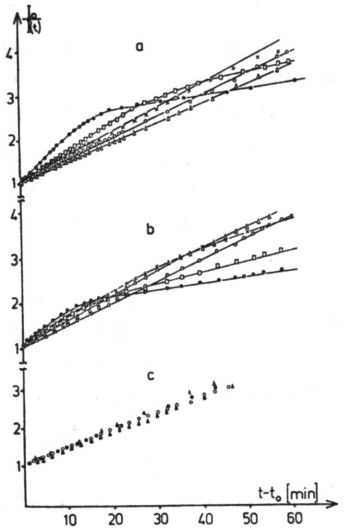


Fig. 11. The temprature influence on ITL decay for organic pure matrices.
The dose 150 krad ; t_0 = 7 min.
(a) — acetone
(○) 15 K, (△) 40 K, (×) 60 K,
(□) 77 K, (◑) 100 K
(b) — DIBK
(○) 14 K, (△) 40 K, (×) 50 K,
(□) 77 K, (◐) 100 K
(c) — MCH
(▲) 14 K, (●) 40 K, (○) 60 K,
(△) 77 K.

bination processes was observed. Its values ranging from 0.001 to 0.06 eV were slightly higher for ketones in comparision with MCH samples. $E_{act.}$ found in the cooling cycle was lower than for heating one. For MCH a slight decrease of ITL intensity was observed even below 40 K indicating that $E_{act.}$ of recombination process is not equal to zero even at temperatures as low as 14 K (26). Contrary to this the earlier Kieffer's et al. results (31) indicate that the ITL intensity observed for MCH - Bph system decreases with temperature down to 62 K and remains constant at lower temperatures. Taking into account the weak temperature dependence of tunnelling one can postulate that in MCH glass (26) as in the MCH-Bph system (23,31) the quantum mechanical tunnelling of trapped electrons to cations is most likely responsible for the ITL decay.

For ketones the results seem to imply that there are two superimposed processes. The faster part of ITL decay is probably due to geminate recombination of the ketone molecular anions K_I^- with the ketone molecular cations K^+, the K_I^- anions being correlated with their own cations. The slower part of ITL is connected with the reactions of non-correlated K_{II}^- with K^+. Electron transfer from both types of molecular anions K^- to K^+ occurs via tunnelling (26).

Possible role of tunnelling in spectral shifts of e_t^-

Another class of phenomena, in which the electron tunnel transfer mechanism seems to take part, is the electron trap relaxation observed in glassy polar matrices as the optical spectrum shift. This shift was attributed to deepening of the electron trap due to the rotation of the trap constituting dipolar molecules (32, 33). Such model works well for liquid but it fails for temperatures at which matrices become glassy solids. The mechanism assuming the tunnel transfer of electrons from occupied shallow unrelaxed traps to the slightly deeper preexisting traps was proposed by Bartczak and the present author (PA) (34). The tunnel transfer process is followed by fast rotation of the trap dipoles on account of the local "heating" of the matrix. This "heating" is the effect of the conversion of the excess energy of electron after tunnelling to deeper trap into the local vibrations of the trap neighbourhood. The tunnel transfer model predicts the relaxation times which, in contrary to previous models, are in good accordance with experimental data both for liquid and glassy matrices.

ADVANCES IN TUNNELLING THEORY

The first publications on theoretical models of stabilized electron tunnelling to scavenger molecules appeared almost simultaneously : Miller (7,10), PA et al. (3,15), Ershov et al. (1,35), Zamaraev et al. (36–38,27). The common features of these models are :

1. The problem is treated as one-dimensional
2. The potential barrier has rectangular shape
3. The electron is situated in a one-dimensional, rectangular potential well
4. The electron is treated as a free particle both before and after the transition through the barrier.

In order to obtain a better fit of the theoretical and

experimental results an attempt was made to construct the theoretical model without oversimplifications 1–4 included in the previous considerations (39, 40). The model taking into account such factors as the three-dimensionality of the problem, a realistic model of electron trap and the distribution of trap depths was recently worked out by Bartczak, Stradowski and PA (9). The calculations of the tunnel decay of electrons stabilized in alkaline ice 8 mol/l in NaOH in the presence of NO_3^- or CrO_4^{-2} ions as electron scavengers were performed. The electron trap was assumed as described by the semicontinuum model (41). The scavenger was represented by the three-dimensional, spherically symmetric rectangular potential well. The nonrectangular shape of the potential barrier is deduced from the model of trapped electron. The rate constant calculations based on the theory of quasistationary states have led to the following equation for the rate constant treated as a function of the distance between centres of trap and scavenger

$$k = F\,A\,D$$

where F represents the frequency of electron collissions with the trap walls, A the geometric factor due to the three-diemnsionality of the model and D is the tunnel transfer probability. The dependence of the rate constant k on the electron-scavenger distance a is shown in the fig.12 and compared with the rate constants given by the models of Miller (7) and Brocklehurst (39).

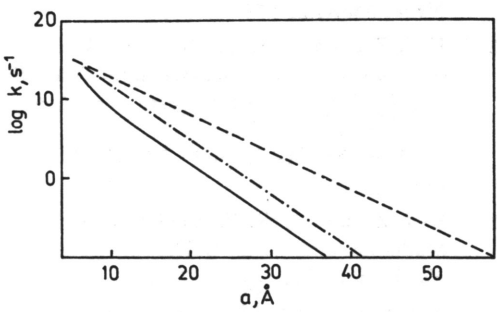


Fig. 12. The tunnelling rate constant k vs. trap-scavenger separation a: —— calculated from ref. 9, ····· calculated from ref. 7 (height of barrier 1.1 eV and pre-exponential factor 2.14 x 10^{17} s^{-1}), —•—• — calculated from ref. 42(height of barrier 2.5 eV and pre-exponential factor 1.47 x10^{19} s^{-1}).

In the system containing trapped electrons and scavenger the parameter a varies with certain probability distribution p (a). Thus the rate of tunnelling must be averaged over the distribution p (a) assumed in the following form.

$$p\,(a) = c_s \exp\,(-4\pi\, a^3\, c_s/3).$$

On the other hand, in the glassy sample the depths of electron traps and, consequently, the energy levels E_e have a statistical distribution G (E_e). Thus the corrected equation for the amount of the electrons surviving after time τ, P (τ), must include the averaging over energies E_e. The distribution function G (E_e) assumed in (9) has the gaussian form.

The next problem considered in (9) is the scavenging of dry electrons. This process obeys the following equation

$$G_{e_t^-} / G_o = \exp\,(-c_s/c_{37})$$

where G_o is the yield of dry e^- generation, $G_{e_t^-}$ is the yield of trapped electrons and c_{37} denotes the scavenger concetration lowering $G_{e_t^-}$ to 37% of the initial yield.

Final equation for P (τ) has the form

$$P\,(\tau) = \exp\,(-c_s/c_{37}) \int_{E_1}^{E_2} G(E_e) \int_{R_s+R_e}^{\infty} 4\pi a^2 p\,(a) \exp\,(-\rho k(a,E_e)\tau)\, da\, dE_e$$

where R_s, R_e denote the radii of scavenger molecule and electron trap respectively and ρ is the density of available levels in the scavenger molecule.

Comparison of the values given by the final

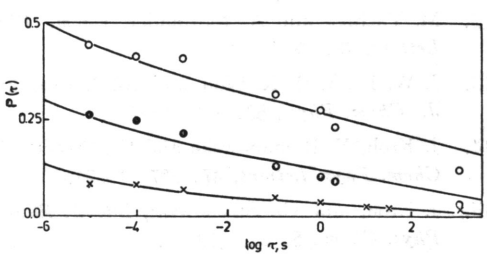


Fig. 13. The comparison of the theoretical decay curves calculated from equation for P(τ) with the experimental data obtained from pulse and stationary radiolysis of alkaline ice (8mol/l NaOH) at 77 K for the following NO_3^- scavenger concentrations:
○ — c_s=0.05mol/l, ● — c_s=0.1mol/l, × — c_s=0.2mol/l.

expression for P (τ) with the experimental values obtained from pulse and stationary γ-radiolysis is shown in the fig.13 for NO_3^- treated as an electron scavenger. The good fit between experimental data and their theoretical simulation strongly supports the tunnel decay hypothesis.

References

1. B. G. Ershov and E. L. Tseytlin, *Khim. Vys. Energij*, **4**, 186 (1970).
2. R. F. Khairoutdinov, A. Y. Mikhailov and K. J. Zamaraev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **200**, 905 (1971).
3. J. Kroh, and Cz. Stradowski, *Proceedings of the Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, 10—15 May 1971, ed. J. Dobo, P. Hedwig, Akademiai Kiado, Budapest (1972), p. 1173.
4. H. Tsujikawa, K. Fueki and Z. Kuri, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2210 (1965).
5. D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **93**, 985 (1954).
6. M. Anbar and E. J. Hart, *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, **81**, 79 (1968).
7. J. R. Miller, *Chem. Phys. Letters*, **22**, 180 (1973).
8. J. Kroh, Cz. Stradowski, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 23 (1975).
9. W. Bartczak, J. Kroh, and Cz. Stradowski, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2737 (1977).
10. J. R. Miller, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5173 (1972).
11. Cz Stradowski, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **29**, 267 (1977).
12. M. Tachiya and A. Mozumder, *Chem. Phys. Letters*, **28**, 87 (1974).
13. J. W. Hunt, R. K. Wolf and M. J. Bronskill, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4211 (1970).
14. J. Kroh, E. Romanowska and Cz. Stradowski, *Chem. Phys. Letters*, **47**, 597 (1977).
15. J. Kroh, and Cz. Stradowski, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **5**, 243 (1973).
16. J. Kroh, and Cz. Stradowski, to be published in *Radiochem. and Radioanal. Letters.*
17. M. Tachiya, *private information.*
18. L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **25**, 3830 (1972).
19. Kh. S. Bagdasaryan, R. I. Milyutinskaya and Yu. V. Kovalev, *Khim. Vys. Energij*, **7**, 127 (1967); **6**, 47 (1972).
20. C. Meyer, *Thesis, Université de Paris-Sud, Centre d' Orsay*, (1972).
21. F. Kieffer, C. Meyer and J. Rigaut, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 359 (1971).
22. J. Kroh, and J. Mayer, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 423 (1974).
23. F. Kieffer, C. Lapersonne-Meyer and J. Rigaut, *Int . J. Radiat. Phys. Chem.* **6**, 79 (1974).
24. A. J. Doheny and A. C. Albrecht, *Can. J. Chem.* **55**, 2065 (1977).
25. J. Mayer, M. Szadkowska and J. Kroh, in press, *Chem. Soc. Farad. Div. Gen. Discussion* No 63, 23—25. III. (1977).
26. J. Kroh and M. Wypych, to be published in *Radiochem. and Radioanal. Letters.*
27. J. Kroh, J. Mayer and M. Szadkowska, *Proceedings of the IV Symposium on Radiation Chemistry* (Keszthely, Hungary, 1976).
28. J. Mayer, *private communication*
29. for refs see W. M. Bartczak, J. Kroh, E. Romanowska and Cz. Stradowski, *Current Topics in Radiation Research Quarterly*, **11**, 307 (1977).
30. G. V. Buxton and K. G. Kemsley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* I., **72**, 466 (1976).
31. P. Cordier, F. Kieffer, C. Lapersonne-Meyer and J. Rigaut, *Radiation Research Biomedical, Chemical and Physical Perspectives*, Academic Press, p. 426 (1975).
32. K. Fueki, D. F. Feng, and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **78**, 393 (1974).
33. M. Tachiya, and A. Mozumder, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1959 (1975).
34. W. M. Bartczak and J. Kroh, to be published in *J. Phys. Chem.*, (1978).
35. B. G. Ershov and E. L. Girina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, **2**, 278 (1972).
36. K. J. Zamaraev, A. Y. Mikhailov, R. F. Khairoutdinov and W. T. Goldanski, in: *Proceedings of the Third Tihany Symp. on Radiation Chemistry*, 10—15 May 1971, ed. by J. Dobo, P. Hedwig, Akademiai Kiado, Budapest, (1972).
37. K. J. Zamaraev, R. F. Khairoutdinov, A. Y. Mikhailov and W. T. Goldanski, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **199**, 640 (1971).
38. K. J. Zamaraev and R. F. Khairoutdinov, *Chem. Phys.*, **4**, 181 (1974).
39. B. Brocklehurst, *Chem. Phys.*, **2**, 6 (1973).
40. F. S. Dainton, M. J. Pilling and S. A. Rice, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* II. **71**, 1311 (1975).
41. K. Fueki, D. F. Feng and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1976 (1970).

〔解　説〕

大線量評価における問題点

田　中　隆　一*

1．はじめに

線量測定に関しては本誌上において電総研の森内和之氏が優れた概説をすでに書いておられる[1]ので，ここでは原研高崎研究所の電子線およびγ線照射施設における種々の経験から重要と見なされる大線量評価における特有の問題点などを中心に述べる．個々の大線量測定法の現状についても簡単に述べるが，詳しい内容は本年3月発行予定の大線量測定研究委員会編「大線量実用測定法」[2]に書かれている．

従来γ線や電子線の照射利用を対象とした線量評価法は主として放射線治療分野での成果に基づいていた．この分野では数多くの病院や大学などで一定の照射方式が広く普及しており，被照射物の種類も限定されている．このため，線量評価法も一定の照射システムを背景におくことによって，整理された単純な方式で与えることができた．しかし研究および工業のための大線量照射の分野では，照射方式，被照射物の組成，物理的状態，形状および大きさなどが多種多様であるので，大線量測定全般に広く適用できる線量評価法を整理された方式で与えることは難しい．

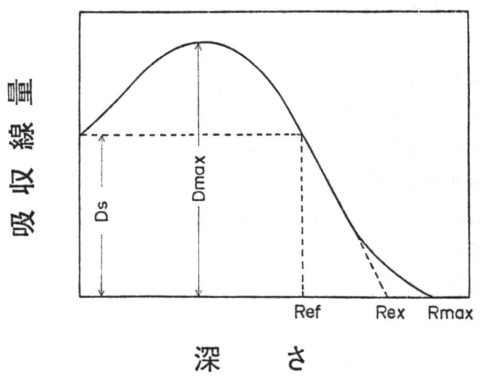
こういう背景から，大線量評価に関しては多くの場合個々の線量測定方法や一定の照射条件下での線量評価の議論に限定されてしまって，実際の照射条件（照射方法，被照射物など）の影響については，あまり追究されてこなかったか，あるいは従来の一般的な線量測定の教科書で事足りると考えられていた．この問題を重視しなくしてはならない理由は，大線量測定では実際の照射と同一条件で測定されていない場合が多く，他の類似した測定し易い照射条件下での測定結果を適用する場合が多いためである．おおよその線量値がわかればよいという場合は別だが，少なくとも線量評価の信頼性が問題となる場合は，照射条件の相違点について十分に考慮する必要がある．いわゆる in situ method の場合を除いては，線量測定自体の精度をどんなに上げても，照射条件の要因を無視してしまってはなにもならない．

このようなわけで，ここでは線量測定技術の現状やトピックスを紹介するということよりも，従来からとられてきた通常の電子線照射およびγ線照射に対する線量評価における照射条件の影響に焦点を合わせることにした．

2．電子線の線量評価における照射条件の影響

放射線加工処理用の電子線加速器は医療用加速器に比べてかなり電子エネルギーが低いので，電子飛程が短く，かつ散乱断面積が大きいことが問題となる．このことが照射条件によって線量分布が影響されやすくなる原因となっている．

固体状の平板状物質に対する電子線照射（数 MeV 以下）に対しては，第1図のようなよく知られた深部線量分布（またはエネルギー堆積分布）が与えられている．



第1図　電子線照射による典型的な深部線量分布

この分布曲線の形は一定したものではなく，照射に係わる物理的諸因や物質の種類によって次に述べるような種々の影響を受ける．

電子の飛程については，いろいろな「……飛程」が定義されており[3]，それぞれ十分区別して扱わねばならない．また同一の名称でも同じ物理的意味をもたない場合もある．例えば外挿飛程 R_{ex} はここでは深部線量分布に対して用いられているが，元来は電子透過曲線に対して定義

Several Problems on the Evaluation of Large Radiation Source

* Ryuichi TANAKA　原研高崎研 研究員
（経歴）昭和39年東京工業大学工学部卒，同年より現職，（専門）放射線物理，線量測定，（趣味）音楽，SF小説，（連絡先）〒370—12
高崎市綿貫町1233　原研高崎研　電話 0273—46—1211（内線）311

されていた．両者は同一の値ではなく，深部線量分布のR_{ex}の方がやや大きな値をもつ．電子エネルギーの推定に対して深部線量分布から得られるR_{ex}や最大飛程R_{max}がよく用いられるが，入射電子のエネルギー分布，角度分布，被照射物の種類によって異なるので正確さは期待できない．しかし照射条件が類似している場合の相対的な電子エネルギーの評価法としては信頼し得る．有効飛程R_{ef}は深部線量分布曲線の下降部分において表面線量と同じ値になる深さとして定義され，線量均一性を高めるための一つの目やすとして用いられてきた．被照射物への入射電子が単一のエネルギーをもち，均一強度のビームが垂直入射する場合は，R_{ef}/R_{ex}が電子エネルギーによってあまり変らない値を示すが，これらの条件が満たされない一般の照射用加速器では照射条件によって異なる．特に照射窓での散乱が大きい場合はD_s（表面線量）／D_{max}（最大線量）は1に近づくので，R_{ef}の意味は全く失われる．今日のように照射条件が多様化した段階ではR_{ef}は有用ではない．

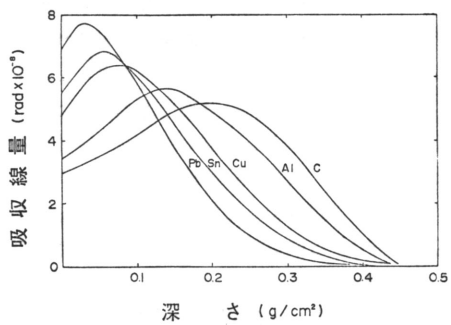
D_{max}が生じる原因は，α粒子などのBragg曲線の末端付近での現象についても同じであるが，定性的には次のように理解するとよい．半無限媒質に均一強度の電子線が入射する場合，一方では電子線束は電子透過曲線に従って媒質が深くなるとともに減衰していく．また他方では主として弾性散乱の多重過程を通して，電子の方向が媒質中で曲げられていくと同時に，阻止能はエネルギー減衰とともに増加し，これによって1電子あたり，単位厚さあたりのエネルギー堆積量は媒質の深さが増すとともに増大していく．深部線量分布は透過係数と上記の堆積量の積のような形として与えられるが，後者の増加は前者の減少率が増大する深さよりも浅い領域で顕著であるため，ある深さにおいてD_{max}が生じることになる．この場合δ線の発生の影響はエネルギーストラグリング[3]の効果として飛程近傍に強く現われるが，分布全体に対しては小さい．

深部線量分布に関してはSpencerによる解析的な計算結果[4]やモンテカルロ法による計算法[5]が与えられ，それに対する実用的な経験式[6),7]も与えられている．しかし入射電子が角度分布やエネルギー分布をもつような実際の照射条件に対しては正確な深部線量分布を計算できる段階に到っていない．

深部線量分布に影響を与える照射用加速器固有の物理的要因は，照射窓，空気層，ビーム走査の存在である．まず照射窓や空気層による平均エネルギー損失については，現在では経験式が与えられている[6]．照射窓や空気層による散乱の影響については見過されやすいが，散乱角の分布が広がるほど，被照射物に対する斜入射の影響が大きくなり，このため表面線量は高くなると同時にD_{max}を与える深さは浅くなる．

入射角度分布の広がりは一般に平均二乗散乱角$\overline{\theta^2}$によって代表されるが，$\overline{\theta^2}$は照射窓と空気層があまり厚くないか，あるいは電子エネルギーがあまり小さくない範囲（≧500KeV）では簡単な近似式が与えられており，これを用いて照射野の電子流密度分布を概算することができる[8]．ビーム走査下では照射窓下の固定位置の入射角度分布は通常一次元ガウス分布で表わされる．一方照射窓下をビーム走査方向に直角に通過する物質にとっては入射角度分布はほぼ二次元ガウス分布で近似できる．この場合後者の$\overline{\theta^2}$は前者の約2倍の値を与えるので，両者の方式では深部線量分布は同一でなく，後者の方が表面線量は高くなる．一般に低エネルギー電子の場合ほど両者の差は大きい．

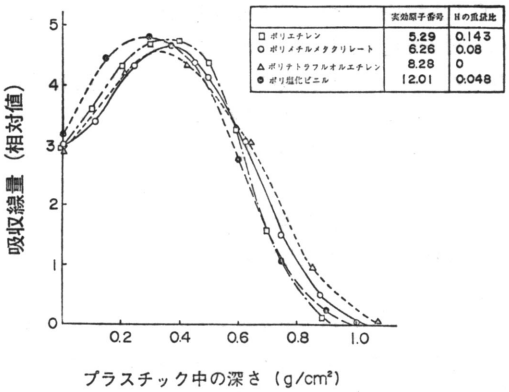
深部線量分布が物質によって異なる傾向についてはよく知られているように第2図に示される．縦軸は1MeVの電子が1㎠あたり1個入射する割合における吸収線量



第2図　1電子／㎠の入射電子密度における各物質の深部線量分布（電子エネルギー1MeV）．

であり，いずれもSpencerのTable[4]から得られた．D_{max}を与える深さが原子番号とともに小さくなり，かつ表面線量が高くなるのは，質量角度散乱能[9]（mass angular scattering power，1 g/㎠あたりの$\overline{\theta^2}$として定義される）が原子番号とともに増すためである．最大飛程が物質によってあまり変らない理由は，低原子番号の物質では質量角度散乱能は小さいが，概して質量阻止能が大きく，高原子番号の物質ではその逆となっているためである．また分布の形が0.3～3MeV程度の範囲で電子のエネルギーにあまり依存しない理由は，多重散乱において$\sqrt{\overline{\theta^2}}$が大体電子のエネルギーに反比例する傾向があるのに対応して，電子の飛程が大体電子のエネルギーに比例する傾向があるということから理解できる．

放射線化学でよく使用されているC，N，O，Hを主成分とする有機物質の間では深部線量分布の相違は小さいが，そうかといって同一と見なせるほどでもない．第

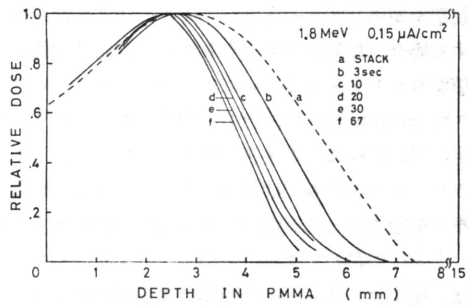


第3図　各種プラスチック中での深部線量分布（電子エネルギー約2 MeV）．ブルーセロファン線量計を用いて測定された．右上の表は各物質に対する実効原子番号と水素の重量比を示す．

3図は約2 MeV の電子線に照射された数種のプラスチック中の深部線量分布の実測例である．分布形の相違は質量角度散乱能の指標となる物質の実効原子番号と質量阻止能の指標となる水素の重量比によって説明できる．たとえばポリエチレンは質量阻止能が大きいので，飛程が短く，表面付近の線量は比較的大きいが，実効原子番号が最も小さいので，最大線量を与える厚さは最も深い　一般に放射線化学を対象とする場合，適当なプラスチック線量計を用いて代表的な深部線量分布が決定され，その分布は他の同種の物質に対しても適用されるが，第3図に示す程度の相違があること考慮に入れておく必要がある．もし正確な分布が得たい場合は，問題としている物質あるいは前述の二つの指標が類似している物質の中の深部線量分布をいくつかの方法[2]によって実測する必要がある．

あたりまえのことかも知れないが，第1図のような分布が生じる前提条件は物質中での電子束の横方向の広がりよりも広い領域の照射面にわたってほぼ同一の照射条件が満されていることであって，たとえば電子飛程に比べても十分に狭い領域にわたってビーム強度が均一と見なせない場合は当然変ってくる．通常の照射用加速器でも比重が1よりもかなり小さい物質に対してはこれを特に考慮する必要がある．また被照射物が飛程よりも薄ければ薄いほど後方物質の影響を受けることも留意する必要がある．

絶縁物に対しては電荷蓄積効果を考慮しなくてはならない．プラスチックなどの厚物絶縁物の電子線照射では電荷蓄積効果のために絶縁破壊が起ることはよく知られているが，たとえそれまでに到らないとしても，蓄積電荷の形成する逆方向電場によって電子の透過力が弱まり，飛程の短縮が起る．このことは当然深部線量分布の変化となって表われる．この傾向は従来大強度パルス電子線の場合に見出されていた[10]が，それより強度のずっと弱い $10^{-2}\mu A/cm^2$ 程度の電子流密度，あるいは 10^5rad 程度の線量でも見出されることがわかった[11]．第4図に1.8 MeVの電子エネルギー，0.15 $\mu A/cm^2$ の電流密度に



第4図　厚い赤色透明のPMMA（15㎜厚）中の深部線量分布に対する入射電荷量の効果．（照射条件：電子エネルギー1,8 MeV，電子流密度 0,15 $\mu A/cm^2$）　aは薄いCTAフィルムを積み重ねた場合である．b～fは照射時間を増していったときの深部線量分布である．

おけるPMMA固体中の深部線量分布，および三酢酸セルロース（CTA）フィルムの積層物によって得られた深部線量分布（この場合は電荷蓄積の影響は全くない）を示す．PMMA中の電子の飛程は照射時間が増すとともに減少する．飛程の短縮の割合は照射下における絶縁物中の帰還電流（放射線透起電流）が小さいほど大きく，それは媒質の厚さ，種類，温度，および電子のエネルギーなどに依存する．厄介なことは固体絶縁物中の深部線量分布は，照射後切断して吸光度変化を測定する以外方法がないことであるが，これが可能なのはPMMA（赤色透明）などの特殊な例だけである．したがって一般的には電荷蓄積量の計算[12]をもとにして推定する以外に方法がないが，計算結果は飛程の減少をかなりよく説明することがわかっている．

3．電子線の線量測定法について

医療用の低線量率の高エネルギー電子線に対しては電離箱やフリッケ線量計が標準用として用いられているが，放射線加工用の電子線に対しては，現在のところカロリメトリを標準とし，実用線量計として吸光度変化を利用したプラスチック線量計を用いるのが普通である．カロリメータについては，ICRU Report[9]では吸収線量の校正精度は約2％としているが，これは医療用の電子線に対しては適用できても，放射線加工用の電子線に対して適用するには実用的な見地からかなり困難である．むしろ飛程が短く高線量率であることを生かした簡便な全吸収型カロリメータ[2]によって±5％程度の校正

精度を基準においた方がよいと考えられる．ＩＣＲＵでは radiation processing に対しては±３％が望ましいとしている[13]．これはγ線では可能であるが電子線に対しては今のところ難しいと思われる．

３MeV 以下の照射用加速器用のカロリメータには全吸収型を使用せざるをえないが，この方法では線量に変換する場合，相対値で目盛られた深部線量分布曲線の積分値をカロリメータによって得られたエネルギーフルエンスで normalize する操作を必要とする．つまり分布測定に用いた線量計の校正を行うことになる．したがってカロリメータのみでは線量の決定はできず，深部線量分布が測定できる二次線量計の存在が重要な役割をもつ．十分に信頼のできる二次線量計（実用線量計）があれば，逆にカロリメータの役割は重要ではなくなる．実用線量計の応答がそのまま相対線量を示すこと．すなわち直線的応答を示すことの有利さはこうした事情による．

電子線用の実用線量計には，電子飛程が短いことを考慮すると，シート状あるいはテープ状の透明な物質の放射線着色を利用した方法が適し，現状ではこれ以外によい方法が見あたらない．このため数多くのプラスチックあるいは dyed film を用いた方法が手懸けられてきた．現在国内で使用頻度の高いものとしては，ＣＴＡ線量計，ブルーセロファン線量計，Clear－PMMA 線量計，ラドカラー線量計，ポリエチレンテレフタレート線量計などがある[2]．現在のところ決定的に優れたものが見出されておらず，それぞれ一長一短といったところであり，方法を統一化する段階には到っていない　諸外国でも方法はまちまちであり，各国で独自の方法が開発されている．このことはγ線用についても同様である．これらのうち米国で開発され，市販されているRadiochromic Dyed Film[14] が比較的特色あるものとして目を引く．

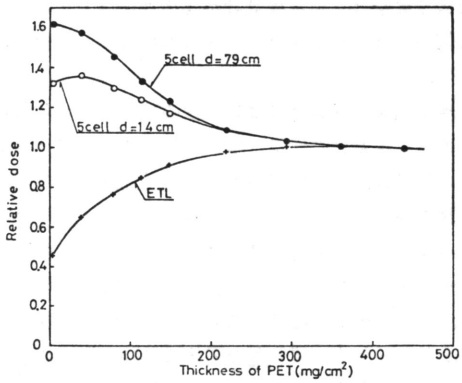
プラスチック線量計は化学的変化を利用していることに原因するいくつかの特性上の欠陥をもっている．照射後の吸光度の不安定性，非直線的応答，線量率依存性，照射温度依存性，バッチ間の感度差，狭い線量測定範囲などが一般的傾向である．これらのうち部分的な解決はなされているが，全面的解決にはほど遠い．これに関連して実用線量計に対しては測定対象の放射線効果がよく理解されていることが要求されているが，プラスチック線量計の着色，フェーディング効果，その他の諸影響について機構的な解明があまりされていない．このこと自体は実用にはかならずしも不都合ではないが，プラスチック線量計が他の線量計に伍して信頼性を獲得する上での障害となっている．

ＣＴＡ線量計については線量率依存性が 10^6～10^8rad/hの領域で見出されているが，これが照射中における酸素のフィルム内への拡散によって生じ，照射温度依存性が酸素の拡散速度の温度依存性に対応していることが明らかになっている．しかし着色にいかなる化学反応が寄与しているかについてはわかっていない．今後はプラスチック線量計の着色機構などの基礎的研究を通して従来の欠陥を取り除いた新しい方法を見出していくことが望ましい．

電子線の照射利用は現在急速に広がっており，線量測定法は今後さらに工業的に簡便な方法が要求される．原理的に簡単な方法としては電荷測定法がある　しかし従来用いられていたファラデー箱は全電流の測定には有用であるが，電子流密度の分布測定には不便であるばかりでなく信頼性にも問題があり，現在はあまり用いられていない．これに対して空気中に露出した導体ターゲットによる電荷吸収法については，従来空気中のイオン電荷の吸収のために信頼性が乏しいとされていた．しかしターゲットの周囲の空気中に電場が生じないような測定法をとれば，イオン電荷の吸収は無視できることが明らかになり，さらに斜入射成分を含む入射電子の後方散乱，ターゲットの実効面積，接触電位差，ターゲットの絶縁方式などの問題を考慮することにより，信頼性のある電子流密度測定が可能となってきている[15]．この方法の実用的利点はその簡便さにあるが，原理的な利点としては，入射電子の平均エネルギーを乗ずることによりエネルギーフルエンス（J/cm²），あるいはエネルギー束密度（J/cm².sec）を得ることができること，さらに電子の入射角度分布がわかれば被照射物の表面線量や深部線量分布も推定し得ることが挙げられる．これらの利点を考慮すると，カロリメトリよりも電子流密度測定器の方が汎用性に富んでおり，工業的測定に有利である．また被照射体の照射制御用のモニターとしても有用である．しかし低エネルギー電子線や空気層が厚い場合の信頼性についてはまだわかっていない．

４．γ線の線量評価における照射条件の影響

^{60}Co-γ 線に対する線量評価については，遠隔治療分野においてすでにルーチン化された方法がとられており，被照射物の吸収線量を評価する基本的な考え方はすでに与えられている．しかし大線源の照射利用では線源の形状，照射ジオメトリ，被照射物の種類，大きさ，形状など様々であり，実際の線量評価の方法は各照射条件ごとに決定される場合が多い．ここでは各照射条件に共通する可能性の高い事柄として，測定をもとにして線量を評価する場合の問題点について述べる



第5図 ^{60}Co-γ線によるプラスチック（PET）フィルム中での表面付近での相対的な吸収線量分布の測定例．dは線源からの距離を示す．●，○印は原研第5照射室での測定結果，＋印はは電総研照射室での測定結果である．

まず電子平衡の問題については線量測定の基礎的な考慮事項としてよく知られているが，一般にはあまり理解されていない面がある．第5図に ^{60}Co-γ 線による被照射物表面付近の深部線量分布を示す．＋印の曲線は遠隔治療に使われているような照射野の制限されている場合であり，●および○印の曲線は照射野が4 π 方向にわたって開かれている一般の大線源照射の場合である．いずれの場合も平衡厚 t_e 以上の深さでは γ 線の強度減衰に従って線量はゆっくり減少する．しかしそれより浅い領域では両者の分布は非常に異なっている．照射野が制限されている場合は，反跳電子のビルドアップが線量増加となって表われるが，制限されていない場合は，周囲の壁，空気，線源自身などからの散乱線のうち，主としてコンタミナント電子（反跳電子の散乱線束）が被照射物の表面付近に吸収され，表面線量 D_s は電子平衡距離における吸収線量 D_e に同程度かあるいはそれよりも高い値を示す．D_s/D_e は周囲のジオメトリ，壁物質や被照射物の種類などによって異なるが，場合によっては $D_s/D_e \sim 2$ に達することもある．このため線量測定ではこのことを考慮した上で行わないと大きな誤差を生ずる原因となる．一般には平衡厚以上の厚さの等価物質を蔽うべきであるとされているが，表面付近の線量を求める場合には，平衡厚以内に対して数百 KeV 程度の電子線の深部線量分布を測るのと同じような方法が要求される．

電子平衡の問題はつまるところ物質の種類や密度の異なる境界層における線量分布の問題に帰着する．被照射物の表面は空気媒質との境界というだけでなく，二次電子の飛程より薄い空気層を媒介として周囲の壁物質との境界層をも形成している．したがって表面線量には境界層の複雑な因子が影響する．また実効原子番号の高い壁材に囲まれた容器内の低原子番号の気体のような低密度物質の γ 線照射では，こうした境界層領域の吸収線量が問題となるため，線量評価は面倒である．低原子番号のフイルム線量計などを用いて高原子番号の媒質中に挿入して吸収線量を測定する場合にもこれと同様な問題が生じる．これは一般化された cavity theory[16] で推定できるが　計算はかなり厄介であり，一般的実用性に乏しいのが問題である．十分に薄い固体線量計を囲む壁物質の影響度はアルミニウムで最大約10%，銅で最大約30%程度である．しかし散乱 γ 線成分の存在によってこの値はさらに増加することを十分に考慮する必要がある．

一般の線量評価では，電離箱などによって空気中の照射線量率が与えられている照射野に被照射体をセットした場合の照射線量率 $\dot{X}$ から吸収線量率 $\dot{D}$ への変換が常に必要である．この変換に対してはラド変換定数 k（$k = 0.869 \times (_{en}\mu/\rho)_m / (_{en}\mu/\rho)_{air}$）がよく用いられるが，k がそのまま適用できるのは，厳密には X が被照射物中の問題としている点の照射線量率である場合に限られる．しかし実際にはその点での測定が難しいか，あるいは面倒であるから，空気中の照射線量率分布をもとにして被照射物の基準となる点の吸収線量の評価が必要となる．この場合被照射物自体による放射線場の disturbance を考慮しなくてはならない．

この disturbance に対しては現在正しい補正法は与えられていないが，これには二つの要因がある．一つは被照射物自体による γ 線の減衰である．反跳電子の飛程に比べて十分大きな被照射物が線源に囲まれているようなジオメトリでは基準となる点での γ 線の減衰は複雑である．しかし板状あるいは棒状線源などによって被照射物の一方の面からのみ照射するジオメトリでは，線源に面する被照射物の表面近傍（平衡厚に担当する深さの点）に線量評価上の基準点を設ければ，入射 γ 線強度の減衰は少ないので，$\dot{X}$ から $\dot{D}$ への変換は可能である．被照射物表面での平衡厚以上の比較的浅い領域での吸収線量の減衰は，垂直入射する平行束の ^{60}Co-γ 線の場合，質量減弱係数の適用は原理的に間違っており，むしろ質量エネルギー吸収係数（質量減弱係数の約½の値）を近似値として使用すべきである．

もう一方の要因は被照射物の中で発生する散乱 γ 線の影響であるが，^{60}Co-γ 線の場合，被照射物表面付近の基準点での吸収線量に与える影響度は，多くの場合数%以下である．しかしジオメトリによっては10%以上に達する．これは遠隔治療においては後方散乱因子に相当するが，この値が大体5%以下であるのは照射野の大きさが制限されているためである．また照射野が制限されていない大線源照射室の中の空気中の照射線量率には数%

あるいはそれ以上の線源以外からの散乱γ線の寄与を含んでおり，被照射物の存在はこの散乱γ線を遮蔽する効果をもっている．したがって実際の吸収線量への影響は複雑である．被照射物の吸収線量に対する線源以外からの散乱線の寄与はほとんど調べられていない．

以上から空気中の$\dot{X}$から$\dot{D}$への変換係数は $k' = k \cdot f_1 \cdot f_2$（$f_1$は被照射物中での減衰補正係数，$f_2$は散乱線に対する補正係数）として与えてやる必要がある．ラド変換係数kについては質量エネルギー吸収係数の表から得られるが，^{60}Co-γ線の場合，H，C，N，O，F，P，S，Cl以外の元素を含まない有機化合物あるいは混合物に対しては，$k = 0.869 + 0.859 f_H - 0.049 f_F - 0.037 f_P - 0.007 f_S + 0.036 f_{Cl}$（$f_H$，$f_F$……は各構成元素の重量比を示す）という簡便な式が適用できる．C，H，Oの重量比の項は，これらの元素の^{60}Co-γ線に対する質量エネルギー吸収係数が空気とほとんど同一であるので，相殺される．

5．γ線の線量測定法について[17]

大線量領域での基準には，従来主としてフリッケ線量計が用いられてきた．しかしフリッケ線量計は10^5 rad以上に対しては信頼性が保証されていないばかりでなく，測定が厄介であるため，実用上不便である．一方電離箱は吸収線量を直接に測る手段ではないが，物理的に簡便であり，一定の条件下では吸収線量への変換や実用線量計の校正に伴う誤差はわずかである．電離箱の一次標準は10^4R/h以上に対しては今まで与えられていなかったが，照射施設間での線量基準が異っていること，商業的な照射施設もいくつか嫁動するようになってきたことなどの事情から大線量（率）の基準を明確にすることが要請されるようになってきた．電離箱による高線量率測定については，現在電総研と原研との間で，測定上の問題点の解明と方法の検討が進められており[18][19]，近いうちに高線量率領域の測定法が標準化される予定となっている．IAEAや欧米でもprocessing levelの線量基準の問題を取り上げる方向になっているが，この点では日本の方が一歩進んだレベルにあると言える．

フリッケ線量計については，十分に信頼性の保証できる測定範囲は分光光度計の測定精度による制限のために，$5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ radとされている[2]．試料液の希釈やFe^{2+}濃度の増加によって10^5 rad程度までの測定は可能であるが，大線量測定用としては十分でない．さらに上限を拡大する方法として窒素飽和によって酸素を除き，G値を低下させる方法がかなり普及しているが，信頼性は十分でない．欧米では液体化学線量計についてよく研究されており，フリッケ溶液に$CuSO_4$を添加する方法や硫酸セリウム線量計が10^6 rad以上まで測る目的で使用され，殺菌プラント用の線量計として役立っている[20]．

γ線用の固体線量計には電子線の項で述べた各種のプラスチック線量計の他に，様々な目的に応じてコバルトガラス線量計，半導体線量率計，熱蛍光線量計などが用いられている．

コバルトガラス線量計はプラスチック線量計と同様にフェーディングがあるが，経験式を用いて補正可能である[21]．プラスチック線量計に見られる温度や雰囲気の影響がほとんどなく，積分型の固体線量計としては最も高い測定精度を有する．しかし測定範囲の上限が1 Mrad程度であるため，それ以上の積分線量測定はプラスチック線量計に頼らざるを得ない．

電子線に対して利用されているプラスチック線量計は大部分γ線にも利用できる．しかし一般に高線量率，短時間照射の電子線照射の場合よりも，低線量率，長時間照射のγ線照射の場合の方が雰囲気や温度の影響を受けやすく，γ線照射では一般に測定精度は低下する．

TLD（熱蛍光線量計）としては，従来からLiFの他に大線量測定用として$Li_2B_4O_7$：MnやCaF$_2$が市販されていたが，感度のバラツキが大きいことやその他の種々の理由によって積極的に使用されてこなかった．しかし食品照射などで必要としている小線量領域の測定に対しては適当な積分線量計がないので，TLDの大線量測定用としての信頼性の向上が望まれている．最近では大線量域にも適用できるLiFの粉体試料が国内で市販されている．

種々の半導体素子を利用した線量率測定法は簡便で，小型であるという利点をもつが，従来はモニター程度にしか利用できないとされてきた．しかし最近では耐放射線性のSi太陽電池を用いた方法によって実用線量率計として十分に性能のよいものが得られる[22]．高線量率測定における精度において市販の照射線量率計と同等であり，かつ測定可能な線量率が極めて広いこと，電流出力が大きいこと，無バイアス方式であること，安価であることなどの長所をもっている．特に照射施設におけるルーチン的な測定用として好適である．

第1表に積分型の各種線量計がカバーし得る線量範囲と線量領域別に区分された主要な放射線照射の応用分野との関係を示す．ここに掲げた線量計はCaF$_2$のTLDを除いて原研高崎研である程度使用経験をもつもののみに限った．各線量計の測定範囲は定まったものではなく，大体の目やすである．点線は実用上必要な詳しい特性が調べられていないか，あるいはあまり使用経験を積んでいないことを意味する．±2％，±5％，±10％な

第1表　大線量放射線照射（γ線，電子線）の利用分野と各積分型線量計がカバーできる線量範囲との関係

線量（rad）⟶　10^3　10^4　10^5　10^6　10^7　10^8　10^9

測定方法	形状，方式	利用線種	輸入，国産の別	低量域	中量域	高量域
利用分野⟶				発芽防止 殺虫 不妊化	重合，合成，架橋 分解（キュアリング，排煙処理） 殺菌，滅菌 半導体加工	各種材料の 耐放射線性試験
熱ルミネッセンス線量計	固形，粉体，各種	γ（e）	輸入国産あり	LiF ⟶ $Li_2B_4O_7$ ⟶ CaF_2 ～±10%		
フリッケ線量計	液体状，>10mmφ	γ（e）		<±2%　<±5%　N_2飽和法		
コバルトガラス線量計	厚さ 1.5mm	γ（e）	国産	～±2%		
Clear-PMMA線量計	板状，厚さ1mm	γ e	輸入国産あり	～±5%		
CTAフィルム線量計	テープ状，厚さ0.125mm	e γ	輸入国産開発中	～±5%		
ブルーセロファン線量計	シート状，厚さ0.025mm	e γ	輸入国産あり	～±10%		
ポリカーボネート線量計	シート状，厚さ 0.1mm	e γ	国産	～±10%		
ポリエチレン・テレフタレート線量計	シート状，厚さ 0.05mm	e（γ）	国産	～±10%		
ラドカラー線量計	シート状，ステッカー状 厚さ 0.06mm	e γ	国産（外国製あり）	<±50%		
シリコン固体電離箱	太陽電池 厚さ 0.4mm	γ	国産	～±5%（積分操作）		（放射線損傷）

どの数値はそれぞれの線量計によく適合した使用条件下での大体の目やすとしての精度（accuracy でなく，precision）を示す．各線量計の詳しい特徴は2～3のものを除いて「大線量実用測定法」[2] に述べられている．

6．あとがき

大線量の問題に関してはかっては個々の測定法の探索に主たる興味が向けられていたが，70年代に入って有用性に乏しい方法は姿を消し，残ったものについて信頼性を高めることが要請されるようになってきた．しかし実際の線量評価においては測定自体の精度と並んで，測定自体が間接的であるがために介在する照射条件の影響が大きいのに気づく．この問題はとかく見過されやすく，誤った先入感でかたずけられやすいので，解説としては少々細かくて面白味に乏しいと思われることを覚悟の上でかなり詳しく述べた．このため大強度パルス電子線の線量測定[23]をはじめ，放射線化学の各分野における線量測定の問題について述べる余裕がなくなってしまったことが残念である．

文　献

1) 森内和之；放射線化学，10，No. 19，9（1975）
2) 大線量測定研究委員会編；大線量実用測定法　放射線照射振興協会（1978）
3) 岡部，多幡，中井；応用物理，45，2（1976）
4) L. V. Spencer；*NBS Monograph 1, National Bureau of Standards* (*1959*)
5) M. J. Berger and S. M. Seltzer；*CCC-107, Radiation Shielding Information Center, ORNL* (*1969*)
6) T. Tabata and R. Ito；*Nucl, Sci. Eng. 53, 226* (*1974*)
7) T. Tabata and R. Ito；*Intern. J. Appl. Rad. Isotopes* 26, 441（1975）
8) 田中；JAERI-M 6998（1977）
9) *ICRU Report* 21（1972）
10) L. A. Harrah；*Appl. Phys. Letter* 17, 421（1970）

11) 田中；放射線 2, No. 4, 22 (1975)
12) S. Matsuoka, H. Sunaga, R. Tanaka, M. Hagiwara and K. Araki ; *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-23, 1447 (1976)
13) *International Radiation Dose Intercomparison, IAEA and WHO, Vienna*, p. 147 (1973)
14) W. L. McLaughlin ; *Radiat. Phys. Chem.* 10, 119 (1977)
15) 田中，水橋，田村；第14回理工学同位元素研究発表会要旨集 p. 29 (1977)
16) T. E. Burlin ; *Radiation Dosimetry 2nd ed.* p. 332, *Academic Press* (1968)
17) 田中；原子力工業 21 (5), 20 (1975)
18) 田中，河合，田島，田村，加藤，山地，直井，森内；JAERI-M 6346 (1975)
19) Y. Moriuchi, A. Katoh, N. Takada, R. Tanaka and N. Tamura ; *International Symposium on National and International Standardization of Radiation Dosimetry, Atranta*, IAEA-SM-222/44 (1977)
20) N. W. Holm and R. J. Berry ed. ; *Manual on Radiation Dosimetry, Marcel Deckker, Inc.* (1970)
21) 田中，中村；*Radioisotopes* 24, 1 (1975)
22) R. Tanaka, S. Tajima and A. Usami ; *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes* 24, 629 (1973), and *ibid.* 27, 73 (1976)
23) 田中；第37回応用物理学会シンポジウム (1976)

(29ページよりつづき)

31. E. J. Hart and E. M. Fielden, J. Phys. Chem., **72**, 577 (1968)
32. R. Landauer, J Appl. Phys., **23**, 779 (1952)
33. V. Ambegaokar, B. I. Halperin and J. S. Langer, Phys. Rev., B4, 2612 (1971)
34. H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev., B12, 2455 (1975)
35. E. W. Montroll and G. H. Weiss, J. Math, Phys., **6**, 167 (1965)
36. W. H. Hamill and K. Funabashi Phys. Rev., B, **16** (12) 5523 (1977)
37. N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", p. 42, Clarendon Press, Oxford (1971)

本学会会長桜井洸氏（阪大産研教授）は，「反応性活性種を用いる新しい有機合成反応に関する研究」業績にたいして昭和52年度日本化学会賞を受賞されました.

—書　評—

Catastrophe Theory selected papers, 1972—1977, E. C. Zeeman, Addison-wesley Pub. Co. Inc. (1977)

近年カタストロフィー理論をいろいろの分野で適用していこうという動きが活発になってきていますが，本書は現代アメリカの第一人者であるゼーマン博士の論文を中心に過去6年間に発表されたカタストロフィー理論とその応用に関する論文選集です。

収録論文は21編ですが，簡明な解説論文から，生物，社会科学，物理，数学の分野での応用論文が数編ずつあり，最後に創始者ルネ・トム博士のカタストロフィー理論に関する将来への見通しも語られています. 670ページにのぼる論文集ですが，どこから読んでもよいように編集されていて，研究の合間にチラチラめくってみるのも一興でしょう.　(国内価格　4,780円)

(京大原子炉　長谷)

〔特別寄稿〕

溶媒和電子の生成と反応

船　橋　興　一*

1. 序

溶媒和電子 (solvated electron) の構造に関する理論的モデルの発展を歴史的に眺めてみると，最初極性溶媒で局在化した電子はどういう物理的な力で安定化するかが問題になった．Jortner[1] は古くから知られている Landau[2]の polaron の概念を借用して，安定化エネルギーは本質的に局在化した電子の囲りの誘電緩和に基き，その計算をするとき電子の波動函数は溶媒の緩和に対し self-consistent に選ばなければならないと結論した．次の段階で，溶媒和電子の吸収スペクトルが理論値と合うかどうかが，モデルの妥当性を判断する一つの尺度になった．最近ピークエネルギーばかりでなく色々なモーメント[3,4,5]も実験と対比しようという試みが出ている．この論文では吸収スペクトル以外の実験に重点を置いてモデルの妥当性を検討したい．

直観的には Landau-Jortner のモデルは理解し易い．初めに何らかの機構で電子が局在化すれば，その囲りで双極子が回転したりして緩和が起り電子が安定化するというのは，もっともらしい話である．然しはじめの局在化がどうして起るのかはよく分らない．Mott[6] はこの為に super-natural agency が要ると皮肉つている．はじめの局在化の問題を別にしても，厳密には Landau の polaron が局在化電子になるという保証はない[7]．一つの局在化した場所から隣りの場所に電子が移るときの Franck-Condon factor が充分小さくないと，電子の波動函数が系全体に広がって局在化電子にはならない．

局在化電子の結合エネルギー (binding energy) に関しても不明な点が残されている．非局在化電子 (delocalized electron) の最低のエネルギーレベル (所謂 V_0) が多くの極性溶媒では計算もされていないし，実験でも分っていないので，基底状態[8,9,10,11]を計算しただけでは，結合エネルギーは分らない筈である．

溶媒和電子の安定化に，誘電緩和が大きく効いているという仮説を支持する実験事実は，アルコール中での吸収スペクトルが時間と共に赤外から可視部に移るということであった[12]．然し最近の Baxendale-Sharpe[13]の実験によればこの spectral relaxation は，浅いトラップに入った電子が囲りの溶媒を緩和してもっと深いトラップを作るのでなく電子が浅いトラップから深いトラップに移るからであるという結論が出ている．

Landau-Jortner モデルの範囲内でも，局在化ポテンシャルがスムースなクーロン型のものでは，記述出来ないと考えられるが[14]，色々な実験事実と対比してみると，溶媒和電子の安定化は誘電緩和だけでは不充分であることは明かである．

分子性固体では，Landau-Jortner の機構以外に，short range のポテンシャルによる電子の局在化が Holstein[15] によって主張されている．このモデルの本質的な点は，電子の波動函数を Tight-binding 近似で記述し負イオンの変形 (deformation) が充分大きい時電子は実際的に局在化するということである．分子集合体での励起状態[16]が weak interaction のリミットで一つの分子に局在するということと類似のものである．Holstein の short-range force は，電子と分子内振動との相互作用であって，分子内構造及び振動が変形することが前提になっている．この特徴は溶媒和電子を量子化学的に扱った理論モデル[10,11]にも入っていないことに注意されたい．Holstein のモデルは系の極性の有無にかかわらずあてはまるはずである．

Holstein のモデルが放射線化学者の間で余り受入れられなかった理由の一つとして，次のことが考えられる．水，アルコール等の分子は気相で安定な負イオンにならないので，Tight-binding 近似そのものが不適当であるということ．然し気相で不安定な負イオンが，液相，不規則性固体で安定化する実例は，CO_2，ベンゼン，ビフエニル等に見られる．更に波動函数の Bloch (ブロッホ) 型と Wannier (ワニエ) 型とは同等であるから Holstein のモデルが水，アルコールに定性的なレベルでは，あてはまってもいい筈である．

実験事実の説明を議論する前に，電子の捕捉ということは，非局在化状態から局在化状態への無放射遷移[17]

* Koichi FUNABASHI, ノートルダム大学放射線研究所所員．
(略歴) 昭和21年阪大工卒，南山大学，日立中央研究所を経て，昭和38年からノートルダム大学放射線研究所所員．
この研究は米国エネルギー省の援助によるものである．ノートルダム放射線研究所書類番号 NDRL 1841

(radiationless or non-radiative transition) であることを注意しておきたい．更に溶媒和電子の拡散及び scavenger との化学反応も無放射遷移の応用であって，実験の説明が少くとも定性的には，この理論に予盾してはならない．一部の放射線化学者の間で受入れられている電子トンネル効果[18]は，無放射遷移理論の存在を無視しているばかりでなく，後述するように量子力学的に無意味な機構である．理論的な立場からみて理解困難な放射線化学特有の発想のもう一つの例は preexisting trap という概念である．preexisting trap が普通考えられているように，トラップ附近の分子配向構造が電子捕捉前後で変らないものであるとすると，そのようなトラップでは電子と核運動との相互作用がないことを意味するから，発光遷移 (radiative transition) を除けば捕捉率はゼロになる筈である．明かに preexisting trap は，もう少し正確に定義する必要がある．後述するように，局在化電子の場所場所でのゆらぎエネルギーを考えに入れると，捕捉率が低温でも大きくなる場所が統計的には可能となる．

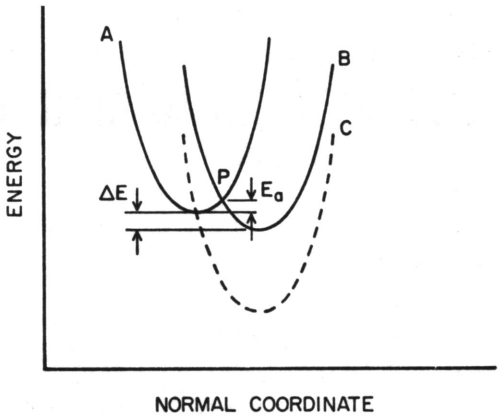
2. 電子の核運動との相互作用

前節で述べたように，電子の捕捉の記述には電子と核運動の相互作用の性質を理解することが本質的である．詳細は久保—豊沢の論文[17]を参照されたい．この節では，実験事実がどのような相互作用を暗示しているかを考えてみる．

2.1 初期収率の温度依存性

水，アルコール中での溶媒和電子の収率[19]をパルス照射直後(～10^{-8}秒) 測定すると，高温(>150K) では温度と共に上昇するが，低温では殆んど温度に依存しない．高温での温度依存性は見掛け上，電子捕捉が activated process であることを示している．豊沢の理論[20]によれば，電子と溶媒の相互作用が，クーロン型のときには activation energy がなく，相互作用が short-range 型の時には一般にエネルギーバリヤが存在する．初期の電子捕捉が誘電緩和に関係がないことを示している．更に水性ガラスの場合 150 K以下で，温度依存性がなくなるが，Jortner の計算[21]を使うと相互作用をしている分子振動の量子が大体 0.13 eV となり分子の回転運動ではないことを示している．

次に，捕捉過程を簡単なポテンシャル曲線で考えてみよう．第1図では電子と溶媒の全エネルギーが相互作用している分子内基準座標の函数として表されている．曲線Aは電子が非局在の時，曲線Bは電子が一つの分子の近くに局在したときのポテンシャルエネルギーに相当する．



第1図 非局在化状態Aと局在化状態Bとの間のポテンシアルエネルギー関係，曲線Cは低温でも捕捉率の高い場所での局在化状態ポテンシアルエネルギー

相互作用の為曲線ABのポテンシャルミニマムと固有振動数は，一般に異る値をもっている．久保—豊沢の理論[17]によれば，高温では Ea が activation energy となり，低温ではAからBへの遷移率に温度依存性がなくなる．(トンネル効果)

分子性結晶の場合は曲線A，Bの相対的な位置は場所によって変らないが，不規則系の場合局在化状態のエネルギーは場所によって変るので，Ea は系全体について一定でなくなる．特に二つの曲線の交点Pが曲線Aのゼロ点振動の巾の内に入るときは(曲線C)，温度依存性が高温でも小さくなり，捕捉率が低温でも変らないことが期待される．従って不規則性での電子の捕捉過程は，高温でも activated と activationless の過程が混在することが可能であり，所謂 preexisting trap は曲線Cのような場合 (Jortner[21] の云う pathological transition) に相当するのではないかと考えられる．局在化状態エネルギーのゆらぎは後述するように，局在化電子の hopping motion の記述の時にも，本質的役割をもっている．

2.2 アイソトープ効果

局在化電子と分子内振動との相互作用を暗示するもう一つの実験はアイソトープ効果である．多原子分子内での無放射遷移の研究から知られていることは，初期状態と最終状態との間のエネルギー差(第1図の ΔE) が振動エネルギーに比べて充分大きい時は，重水素化がA→Bの遷移率を小さくする．曲線Aが非局在の電子或は非常に浅いゆらぎのポテンシャルにトラップされた電子の状態に相当するとすれば，Hase-Kawabata 等[22,23]の D_2O に関する実験の定性的な理解は出来る．Hamill 等[24]は C_2H_5OD 中での dry electron の life-time が C_2H_5OH でのそれに比べて大きいことを報告している．

Ulstrup と Jortner[25] は，電子移動(electron transfer)の問題で，ΔE が振動量子に比べて余り大きくない場合は，重水素化が逆に遷移率を大きくすると予言した．Razem[26] 等の報告によれば，C_2H_5OD 中での溶媒和電子のベンゼンとの反応速度は，C_2H_5OH でのそれに比べて大きい．この Inverse isotope effect はベンゼン以外にも，気相で electron affinity がないか非常に小さい分子にも観測されている．

2.3 Photo-bleaching の効果

アルコール中での溶媒和電子を photo-bleach すると水素原子が OH 結合からはずれて最終的に H_2 を生成することが知られている．[27,28,29] 溶媒和電子が光を吸収した時，同時に OH の振動が励起されるということは，勿論溶媒電子が近くの OH と強く相互作用しているという証拠である．配向双極子モデルならば分子の回転運動が励起される筈である．

2.4 むすび

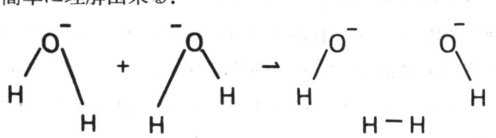
上記のような実験事実の考察から，溶媒和電子の初期の安定化は，空孔の囲りの分子配向によるものでなく，分子構造そのものの変形エネルギー[15] によるものであると結論される．簡単なモデルとして，変形した分子の負イオンが考えられる．勿論電子の波動函数自体が完全に一つの分子に局在しているとは考えられないので，ESR の hyperfine structure とも必ずしも矛盾しない．一旦負イオンが出来れば，その後で誘電緩和が起っても不思議ではないが，その実験的証拠がはっきりしない．これは今迄の Jortner モデルの popularity からみて驚くべきことである．面白いことに，Mott[6] は約40年前に次の様なコメントをしている．It is surprising that there is no experimental evidence that trapping of this type (Landau 型) takes place.

最後に水の中での溶媒和電子(e_s^-) は次の様な反応することが知られている．[30,31]

$$e_s^- + e_s^- \longrightarrow 2OH^- + H_2 \qquad (1)$$

$$e_s^- \longrightarrow OH^- + H \qquad (2)$$

(2)の反応はアイソトープ効果[31] があることも知られている．若し放射線化学者の溶媒和電子に関する実験的知識が上の反応だけに限られていたら，溶媒和電子が空孔の回りに配向した分子の構造をとるとは考えなかったのではないかと思う．若し e_s^- が負イオンならば初めの反応は簡単に理解出来る．



3. 溶媒和電子の反応

低温水性ガラス中での溶媒和電子の吸収スペクトル強度は，電子の scavenger が存在する時，非常にゆっくり下る．[18] スペクトル強度の時間変化は近似的に，時間の対数函数で記述出来ることが分っている．この節では，この時間変化が，不規則系での局在化電子の hopping motion からも説明出来ること示す．ここで考えている水性ガラスというのは約10M の NaOH (或は KOH) を含んだ水溶液であって，普通の空孔モデルで考えると，一つの電子を四つの配向分子で安定化することになっているが，殆んどの分子は Na^+ と OH^- の溶媒和に使われていることにも注意しょう．

電子と scavenger との反応を普通の古典的拡散式で扱うと，電子の拡散係数の値にかかわらず，スペクトル強度が，logt で一桁の範囲内で急に下って，実験の定性的特徴から説明出来ない．Miller[18] は，この事実から，77K附近では電子の拡散運動はないと考え，スペクトル強度が下るのは電子が scavenger と直接に電子トンネル効果で反応するからであるとした．Miller 等の考えているトンネル効果は α-粒子の decay に使われている Barrier-penetration model で久保—豊沢の理論[17]で出てくる核運動のトンネル効果とは異質のものであることに注意されたい．Barrier-penetration model は，最終状態の電子エネルギーの連続スペクトルが初期状態のエネルギーと重なっている時は，一つのチャネルとして可能である．初期及び最終状態が両方共局在化電子のものであり，二つの状態間に大きな電子エネルギー差があるときは，量子力学的に不意味な方式である．

実際二つの局在化電子状態間の電子移行の問題は，久保—豊沢の理論[17] に基いた Jortner 等の論文[21,25]が発表されている．特に移行の温度依存性が問題になるときは，電子と核運動の相互作用の詳細が本質的な点で，電子トンネルを主張しただけでは解決出来ない．このような基礎的な誤の他に電子の拡散がないという前提も吟味を要する．Miller の実験を[18]よく調べてみると，溶媒和電子の吸収スペクトルの形自体が時間と共に Blue shift していることがわかる．

これは前述のように，通説では，局在化電子の囲りの誘電緩和(双極子配向)の表れで，電子は場所を変えないで緩和すると考えられた．然し不規則系の局在化電子のエネルギーは場所によってゆらぎをもっているし，特に電子が負イオンの形で存在するならば，電子は時間と共にエネルギーの低い分子に移ってもおかしくない．更に水性ガラスではないが，低温アルコール中での spectral relaxation は前述のように電子の拡散と関係があること

が示されている.[13]

不規則系での局在化電子の運動を取扱った方式としては，effective medium theory[32]とか percolation model[33]等があるがこれらはいづれも定常状態での電流の理解に有用であって，パルス照射系のような非定常状態での電子運動の解析には役立たない．この問題を取扱ったのが Scher-Montroll[34] の Continuous-time-random-walk (CTRW) モデル[35] である．このモデルでは，電子の hopping time τ は，不規則系で次の様な分布函数，$\psi(\tau)$，をもっている．

$$\psi(\tau) \sim \left[A\tau^{1+\alpha}\Gamma(1-\alpha) \right]^{-1}, \quad 0<\alpha<1 \qquad (3)$$

上式でAは常数，Γはガンマ函数である．ちなみに普通の拡散式に相当する分布函数は

$$\varphi(\tau) = we^{-w\tau} \qquad (4)$$

で与えられる．Wは hopping rate であり，拡散係数Dは wa^2 となる（a：jump の距離）．(3)式の特徴は，不規則系でのトラップの深さ，jump の距離のゆらぎのため，hopping time が場所によって大きく違うということである．初めに電子が浅いトラップにも深いトラップにも一様に分布しているとすると，短時間のときの非定常電流 (transient current) は主に浅いトラップの電子により，時間と共に深いトラップの電子が参加しはじめるという構想である．S-M モデルの簡単な応用として Hamill と筆者[36]は水性ガラス中の溶媒和電子の decay の問題を考えた．

Scavenger の数は電子の数に比べてはるかに大きく，Scavenger が，はじめ電子の囲りに均一に分布しているとする．時間 t での溶媒和電子の数 n(t)は次式で与えられる．

$$n(t) = n_0 \exp\left[-c\int_0^t k(t)\,dt \right] \qquad (5)$$

n_0：初めの溶媒和電子の数
c：Scavenger の濃度
k(t)：時間 t に Scavenger に到着する電子の flux

(3)式とCTRWを使って k(t) を計算すると[36]

$$k(t) = \beta A t^{\alpha-1}/\Gamma(\alpha) \equiv Bt^{\alpha-1} \qquad (6)$$

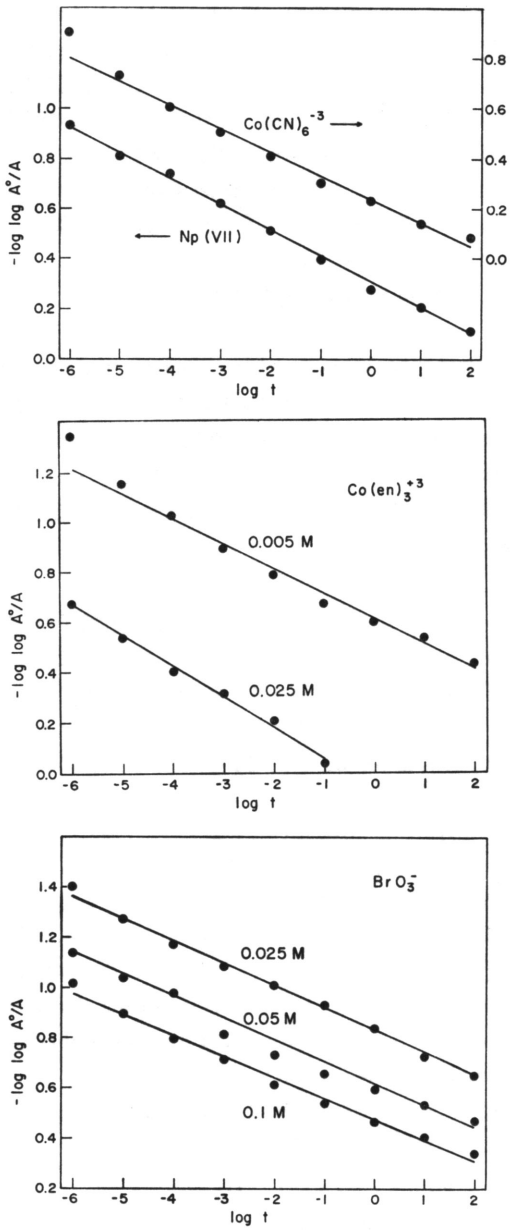
となる．βは格子の構造によって変るパラメーターで s. c. c. ならば0.65946である．(6)を(5)に代入して対数をとると

$$\ln\ln(n_0/n(t)) = \ln(BC/\alpha) + \alpha \ln t \qquad (7)$$

更に溶媒和電子の数が吸収スペクトル強度に比例するとして

$$\ln\ln(A^\circ/A) = \ln(BC/\alpha) + \alpha \ln t \qquad (8)$$

A°とAは初めて及び時間tでの吸収スペクトルの強度である．Aの値は Miller の実験からとり，(8)式を使って



第2図 色々な不純物電子捕捉体を含んだ水性ガラス中での電子吸収スペクトルの時間変化．点は Miller の実験値，直線は Scher-Montroll のモデルに基いた理論値を表す．

プロットしてみると，図2の様に実験の点が，$\alpha=0.1$ で与えられる理論線(実線)の上に，かなりうまく乗る．パラメーターBは系ごとに変えたし，A°は推定しなければならなかった．Bの大きさは図2の系では0.01～0.1の範囲に収まっている．同じ系をトンネル効果で合わせようとすると，効率パラメーターが大体10^{18}の範囲で変化する．

(6)式の常数AはW$_M^{\alpha-1}$という項を含んでいる.[34] W$_M$はhopping rate の最大値である．パラメーター α が余り温度で変化しないとすると，decay の温度依存性はW$_M$のそれぞれで決まることになる．Jortner 等の仕事[21]から明かなように，電子移行率（hopping rate）は低温でactivationless になる可能性はあるが，S-Mモデルの温度依存性はもっと詳しく調べる必要がある．S-M モデルと別に，不規則系での電子移行率が低温で ν exp $(-B/T^{1/4})$ と形になり，高温では普通の activated process になることがMott[37]によって示されている．

4. 結　論

溶媒和電子の生成における温度依存性，反応のアイソトープ効果，水素発生（アルコール中で）等の実験の考察から，溶媒和電子は，空孔の囲りに配向した双極子（或は分子）によって安定化しているのでなく，最初は電子と分子内振動（OH）との強い相互作用で安定化する．溶媒和電子の簡単なモデルとして．変形した負イオン（deformed negative ion）を提案する．このモデルの理論的原型は Holstein の small polaron である．

不規則系での電子の捕捉過程は，局在化電子のエネルギーにゆらぎがあるから，高温でも activated と activationless 過程が共存し，低温では後者が重要な機構になる．

電子トンネル効果は，二つの局在化電子状態間の電子移行を記述するのには不適である．正しい記述は無放射遷移理論（久保—豊沢—Jortner）に基くべきである．更に低温分子性ガラスでも溶媒和電子の拡散運動が過渡的には可能であることが，Baxendale-Sharpe の実験及びScher-Montroll モデルから暗示される．

引　用　文　献

1. J. Jortner, J. Chem Phys., **30**, 839 (1959)
2. L. Landau, Zeits. d. Sowjetunion, **3**, 664 (1933)
3. N. Kestner, Can. J. Chem., **55**, 1937 (1977)
4. I. Carmichael, "Spectral Moments of Solvated Electrons", to be published in Chem. phys. Letters.
5. M. G. Debacker, J. N. Decarpigny and M. Lannoo, J. Phys. Chem., **81**, 159 (1977)
6. N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", p. 86. Dover Publications, Inc. New York (1964)
7. H. Fröhlich, "Polarons and Excitons", p. 1, edited by C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Plenum Press, New York (1963)
8. 例えば，L. Kevan, "Advances in Radiation Chemistry", **4**, 181 edited by M. Burton and J. L. Magee, John Wiley & Sons (1973)
9. M. Natori and T. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan, **21**, 1573 (1966)
10. M. D. Newton, J. Phys. Chem., **79**, 2795 (1975)
11. J. O. Noell and K. Morokuma, J. Phys. Chem., **81**, 2295 (1977)
12. J. H. Baxendale and P. Wardman, J. Chem. Soc. Faraday Trans, I. **69**, 584 (1973)
13. J. H. Baxendale and P. H. G. Sharpe, Chem. Phys. Letters **39**, 401 (1976)
14. T. Kajiwara, K. Funabashi and C. Naleway, Phys. Rev., A6, 808 (1972)
15. T. Holstein, Ann Phys., **8**, 325 (1959)
16. 又賀昇,"分子集合体の量子化学", p. 65, 共立.
17. R. Kubo and Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys., **13**, 160 (1955)
18. J. R. Miller, J. Phys. Chem., **79**, 1070 (1975)

19a. G. V. Buxton, F. C. R. Cattell and F. S. Dainton, Trans. Faraday. Soc., **67**, 687 (1971); 19b. D. Razem and W. H. Hamill, J. Phys. Chem., in press.

20. Y. Toyozaua, 文献7, p. 211
21. J. Jortner, J. Chem. Phys., **64**, 4860 (1976)
22. H. Hase and K. Kawabata, J. Chem. Phys., **65**, 64 (1976)
23. G. V. Buxton, H. A. Gillis and N. Y. Klassen, Chem. Phys. Letters, **32**, 533 (1975)
24. D. Razem and W. H. Hamill, J. Phys. Chem., in press
25. J. Ulstrup and J. Jortner, J. Chem. Phys., **63**, 4358 (1975)
26. D. Razem, W. H. Hamill and K. Funabashi, J. Chem. Phys., in press
27. J. A. Ward and W. H. Hamill, JACS **87**, 1853 (1965)
28. A. Bromberg and J. K. Thomas, J. Chem. Phys., **63**, 514 (1975)
29. T. Shida and M. Imamura, J. Phys. Chem., **78**, 232 (1974)
30. E. J. Hart, S. Gordon and E. M. Fielden, J. Phys. Chem., **70**, 150 (1966)

（24ページにつづく）

第20回放射線化学討論会をかえりみて

第1日目

第20回放射線化学討論会は，北大の方々の献身的な御努力で盛会のうちに終った．しかし研究報告の数が多すぎて，3日間の長期間にもかかわらず，自由な討論を交わす余裕がなかったように思えた．このことは，ここ数年来，討論会のたびに問題になっている．次回からは，何らかの実験的試みを進め，問題の解決を目指して欲しいものである．

放射線化学の研究を，私なりに大別すると，溶質に起こる現象を追求しているものと，溶媒に起こる現象を追求しているものとがある．前者は物理化学の知識を豊かにするという意味で重要である．例えば，討論会の第1日目の午前の部だけをみても，電子と SF_6 との反応の生成物を確認した研究，電子とヨウ化ベンジルとの反応生成物（ベンジルラジカルと I^- との CT 化合物）を調べた研究，電子とベンゼン誘導体との反応の効率を調べた研究，ならびにスピントラップ剤のカチオンを確認した研究などは，溶質に起こる現象を対象とした研究である．一方，溶媒に起こる現象を対象とした研究には，しばしば放射線化学特有の問題が含まれている．私にはこのことが，魅力的に感じられる．例えば，ホールの捕捉機構を調べた研究，フレオン混合物中でのカチオン種の性質を追求した研究，ならびに低温のマトリックス自体が持つ熱的性質を検討した研究などである．また低温固体のベンゼン誘導体で観測されたラジカル対は，放射線効果の空間分布に関連しているのであろう．

このほか，尿素中にポリエチレンを包接させた系での放射線の効果を，ESR を使って調べた研究は，対象物質がユニークである．またポリエチレンフタレート，脂肪族ポリエステルなどの，放射線または紫外線照射後にみられる熱ルミネッセンスの発生機作を調べた研究，アルカンジオール中での捕捉電子を観測した研究なども，対象物質が興味深い．

（理研　荒井重義）

第1日目の午後は，無機固体を対象とするセッションからはじまった．木村ら(理研)は前回に続いてパルス重イオン照射による KBr 単結晶からの発光の時間分解測定を行ない励起子の挙動を論じ，佐々木ら（原研東海，LBL）は被照射単結晶 $LiNO_3$，Li_2SO_4 のＸＰＳスペクトルを，大野ら（原研東海）は数10 keV 重イオン加速装置をつくり，Ar^+ 照射による Ti，C からの2次電子のエネルギー分布を測定した．つぎに小林ら（東大工）はプロトン化した数種の含窒素複素環式化合物について陽電子寿命スペクトルを観測し，Ps の反応速度の大小を論じた．つぎに12件の気相に関する報告があった．まず伊藤ら（東工大理，原子炉）は前回に続いて分子超励起状態とその解離過程を解明するために，発光のドップラー効果と偏光度および解離原子の速度・角分布の関連性を検討した．つづく5報は気相のパルスラジオリシスについてであって，荒井ら，岡ら（理研）は希ガス2原子分子の赤外吸収スペクトルについて報告し，上野ら（東工大理）は前回に続いて $He^*(2^3S)$ の脱励起断面積を各種分子について測定し，これら分子の分極率などと相関させた．安田ら（東工大理）はマイクロ波空洞法によって得た O_2^{-*} の V-T 遷移確率の値を理論値と比較した．石川ら（東工大理）は He-Hg 系での Hg の発光を観測し機構を輪じた．つぎの2報は飯沼ら，佐藤ら（東北大工）による前回に続いたＤＴ法によるイオンクラスター反応の研究で，$K^+ + H_2O + N_2$ などについて，輸送係数の求め方，速度定数のＥ/Ｎ依存性が示された．つぎの3報は原研大阪の $CO-H_2$ 系放射線分解の報告で，循環方式（杉本ら），非循環方式（松田ら）について生成物Ｇ値に対する反応諸条件の影響がしらべられ，永井らはスピントラッピング法を適用し，反応機構を検討した．つぎは新井ら（原研大阪，福井工大）による前回に続いてのパルス電子線自己収束についての報告で，収束度と絶縁破壊時間との比較が試みられた．つづく4報は田畑ら（東大工，高工研）によるピコ秒パルスラジオリシスについてのもので，まず建設の完了した電子線型加速器と得られたパルス特性の報告があり，さらにこれを用いた液体炭化水素中のエネルギー移動およびシンチレーター消光についての実験結果が報告された．以上のようにこのセッションを通して，大変バラエティーに富んだ手法ならびにアプローチの仕方が印象的である．特に気相の研究に多様性が見えはじめた点と，ピコ秒パルスラジオリシスがその広汎な適用という新しい1歩を踏み出しつつある点を挙げることができよう．夕食後，国内の討論会ではめずらしい試みとして夜のセッションが組まれ，2つの特別講演が行なわれた．まず Kroh (Tech. Inst. Łōdz) によるマトリクス中の電子トンネル機構についての理論および実験，つぎに佐藤（東工大理）による BET 理論に基づいた種々の系でのＧ値の理論計算の

結果が，それぞれまとめて紹介された．

（東工大理　旗野嘉彦）

第2日目

2日目最初の小野（神奈川工試），唐石ら（横浜国大工），長谷ら（京大原子炉）および小椋ら（都立大理）の発表では，それぞれ興味ある実験結果が報告されたにもかかわらず同じ分野の研究者が少ないためか質疑応答もあまりなく，発表者達が気の毒に感じられた．

この日午前の約半分は“Molecular Radiobiology”に関連した報告で占められ討論も活発であった．このような分野の研究が遅ればせながらも日本で少しずつ増えているのは結構な事と感じた．吉井，桑原ら（北大獣医）のグループから，被照射核酸蛋白質複合体では蛋白分子内で架橋形成が起り核酸と蛋白との結合がゆるむという報告と，放射線増感剤 RO-07-0582（nitroimidazol の誘導体）が核酸と共存したときの核酸ラジカルの生成機構についての報告があった．パルス照射法を用いたものとして，篠原ら（横浜市大）の Co（Ⅱ）錯体からの配位子解離機構に関する報告と，田村ら（阪大産研）のペルオキシダーゼとミミズヘモグロビンを材料にした酸化型ヘム蛋白質の水和電子による還元反応についての報告があった．その他島田ら（都立大理）は閃光法による Cl_2^- と脂肪族アミノ酸との反応性を，本名ら（北大工）は補酵素 NAD^+ の照射によって $(NAD)_2$ と NADH が生成する反応機構を発表した．

次に，鷲尾ら（東大工）がパルス放射線分解によってカルバゾール基をもつ化合物のイオン種およびラジカル種の同定を行うとともに，これらの結果をもとに低分子カチオンと高分子カチオンとの反応性の違いを示す興味ある実験結果を報告した．林（原研大阪）は電子線照射によるビニルモノマーの重合において，ラジカル重合とカチオン重合が並行しておこることを生成ポリマーの分子量分布の測定から明らかにした．

（理研　関　博之，京大原子炉　山岡仁史）

第2日目午後は道端ら（北大工）のスピントラップ法の動力学的研究で始まった．ラジカル中間体の研究に同法を用いて定量的な取扱いをするにはぜひ解明すべき問題である．続く3件は液体 CO_2（唐沢ら，東工大理），（堀ら，阪大産研）および液体 N_2（佐藤ら，東工大理）の照射で生成する活性種（O原子，N原子）の反応に関するもので，転位を伴なう水酸化やアザイドの生成など高エネルギー放射線の特徴を生かした研究結果が述べられた．新坂ら（東工大理）はテトラメチルシラン中での競争的電子捕捉において k_{SF_6}/k_{N_2O} が非常に大きい値を示すこと，N_2O 添加系で N_2 発生が電場により促進されることなど興味深い事実を報告した．松浦ら（立教大）は原子炉中性子照射により生成する ^{13}N とベンゼン，シクロヘキサンの反応について，吉原ら（東北大理）は電荷交換反応について発表を行なったが，いづれももっと時間を割いて聞きたい内容であった．

（阪大産研　高椋節夫）

2日目の午後の後半は応用放射線化学の色彩が強く，また7件中6件までが高分子関連の研究であった．現在大学で応用をめざした研究はほとんどおこなわれなくなり，放射線化学の研究の大勢は巧妙な技術（あるいは高価な装置）を駆使してきわめて精緻な結果を競う方向へ発展しつつあるように思われる．一方応用研究では比較的複雑な反応系をそのまま取扱わねばならず（たとえば排煙脱硫，塗料の電子線硬化の場合），また時により研究の中心が放射線化学現象そのものでなくなる（たとえば高分子の劣化における酸素効果の研究）ことも当然ありうる．こういった基礎，応用研究間の体質的な相違により個々の研究者の意識の上では不当に大きな壁が作り上げられてしまっていることはないだろうか．いずれの研究もそれぞれの分野で直面する重要な問題ととりくんだものであったが全般的にポイントをついた議論が十分なされたとはいい難かった．（原研大阪　林　香苗）

第3日目

低温固相の炭化水素中での水素原子引抜き反応に関する4件の報告が宮崎ら（名大工）と鳥山ら（名工試）によって行われた．特に液体ヘリウム温度における実験では引抜き反応に関して相反する結果が報告され，それはそれで興味深いものではあったが座長の指摘にもあったとおり，あまりに専門化した議論は多くの聴衆には無用なものでしかない．同一分野の研究者間での日頃のコミニケーションの必要性が感じられた．南波ら（東工大理）は固相ネオペンタン中での電子易動度が微量に溶存する不純物（n-ブタン）によって大きく変化することを報告したがこれは非極性溶媒に共通したものかどうか興味がある．低温極性溶媒中での捕捉電子についての報告は3件あり，京大原子炉グループはエタノールガラス中の未溶媒和電子の光伝導度測定および pre-existing trap の性質について，また小笠原ら（北大工）は混合溶媒中での捕捉機構について報告している．後者は電子の捕捉機構に限らず，混合溶液そのものの構造を解明する上で捕捉電子をプローブとする可能性を示唆していておもしろい．一柳ら（名大工）は低温有機ガラス中の電子捕獲反応に電子の拡散および捕捉状態からの反応過程を同時にとり入れた取扱いを報告している．

（京大原子炉　長谷博友）

東大加速器計画（ライナック）

東京大学工学部原子力工学研究施設茨城県東海村に電子線型加速器がこの程完成した．49年度よりスタートし51年度までの3年間に加速器本体を建設し，付属設備は4年度目の52年度に完成の予定であり，現在建設の最終段階を迎えている．加速器は三菱電機によって製作された．本装置の目的は二つあり，一つは原子炉（高速中性子源炉）と連動して，原子炉のパルス運転を行い広範な原子炉物理，工学および安全性の基礎研究を行うことである．もう一つの目的は，加速器より得られる電子パルスや，発生した中性子パルスによる物質に対する放射線効果を研究することである．

本装置の主要な性能を次に記す．本ライナックは，4.5 μs～0.1 μs の比較的長パルスを出す定常モードと10 ns，⅙ RF，2 ns，単パルスといった短パルスを出す過渡モードの2つのモードをもち，定常モードは従来のライナックと同様で，過渡モードは最終的にピコ秒単パルスを得るために，いくつかの工夫がなされている．

定常モード特性

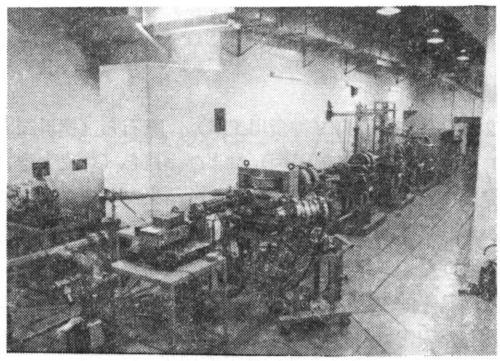
最大エネルギー	38MeV（0mA）
定格エネルギー	26.8MeV（200mA）
定格ビーム電流	230 mA（25 MeV）
パルス巾	4.5，1.1，0.6，0.1μs
単パルス運転，外部トリガ運転可能	

ピコ秒単パルスビームの特性

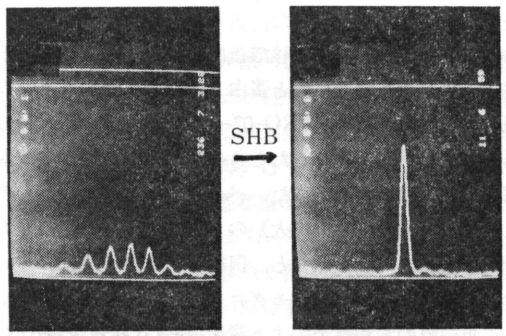
バンチ巾	18 ps
電荷量	1 nC
ビーム径	2 mmφ
エネルギー	36.6MeV
	ΔE/E：1.8%
電流安定性	7%／10min
パルス繰返し数	7～200 pps
制御トリガー	単発トリガ，外部トリガ

過渡モード特性

10 ns ビーム	ビーム電流	2 A
	パルス巾	11ns
	ビーム径	4×3 mm
	バンチ巾	18ps以下
	電流安定度	±1.5%/5 min
		±3.0%/60min
⅙ RF ビーム	パルス巾	11ns
	電荷量	1 nC
単パルスビーム	電荷量	1 nC



ライナック加速系と照射室



2 ns ビーム（半値巾 1.3ns）ストリークカメラによる測定　　シングル・ビーム（半値巾 18 ps）ストリークカメラによる測定

同一ゲインの測定であり，数ケの微細パルスの電子が，サブハーモニックス・バンチャー（SHB）によって，単一パルスに集められている様子がわかる。

照射効果に関連した研究としては次にあげる諸項目がある．

A．パルスラジオリシス

1．ピコ秒パルスラジオリシス：次の4種のピコ秒パルスの利用が可能である．

- 完全な単パルス
- ゆっくりした繰返しで得られる単パルス
- 10 ns 中に 2 ns 間隔で表われるトレーン・パルス ⅙ RF
- 10 ns 中に 350 ps 間隔で表われるトレーン・パルス

2．極低温も含めた低温におけるパルスラジオリシス

3．中性子によるパルスラジオリシス，Fission Neutron Pulse Radiolysis

B．ポジトロン・ビームによるポジトロニウム化学に関する研究

C．常磁性共鳴吸収による過渡現象の研究

D．Lライナック・アフターグロー法による気相イオン反応の研究

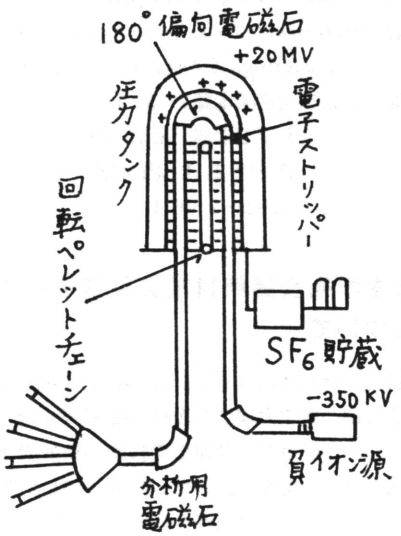
E．材料の熱衝撃に関する研究

本 LINAC のピコ秒パルスは，10～20 ps の半値巾で，電荷量も約1 nC が得られるので，現存するピコ秒電子単パルスとしては，極めて強力のものと考えられる．

（東大工　田畑米穂）

原研20MVタンデム加速器の建設

日本原子力研究所（茨城県東海村）では，いま「タンデム・バンデグラーフ型重イオン加速器」の建設が順調に進んでいる．総工費60億円，4年計画の建設である．昨年末には，3階まで出来た建屋に圧力タンク（直径8.5m，高さ26m，重さ263tの鉄製容器）が据えつけられた．青空にくっきりと聳り立つ鮮やかな赤色は，物理部を中心とする基礎部門の願いを担っているようだ．7月から11月にかけて加速器本体が組立てられる．この圧力タンク内に20MV用加速管が納まり，絶縁用のSF_6が充填される．54年春には運転の運びとなろう．そもそも原研では，設立当初（昭32）からの2MVバンデ，その後（昭37）の5.5MVバンデなどが，核データ測定用の中性子源として，また結晶の照射損傷やチャネリング現象の研究に使われてきた．陽子，^{3}Heの加速もなされ，結晶のブロッキング効果を利用した10^{-17}秒という短い核反応時間の測定に成功したことなど特筆すべき成果をあげてきた．しかし高速炉や核融合炉の炉材料のように大量の中性子照射に耐え得る材料の開発が要求されてくると，従来の加速器や原子炉から得られる線量では不足である．その点，重イオンであれば，①質量が大きい，②電荷が大きい，③複合粒子であるため，飛程あたりの励起や電離作用が大きく，また核の反跳作用も大きく，目的に適う．こうして昭47からは，2MVバンデを改造して，N，O，Ne，Arのイオンも加速し，表面損傷の研究，重イオン衝突によるKX線分光，荷電交換の研究が行われた．これらは，超ウラン元素，重イオン核反応の研究とともに，20MVタンデムに引きつがれる．



原研20MVタンデム加速器

さて，加速器本体の製作は，米国 National Electrostatics Corp.（NEC）で，従来の電荷運搬用ベルトの代わりに金属ペレットをナイロンなどの絶縁物でつないだチェインを用いる．端子電圧は最高20MV，約7 kg/cm²のSF_6（全量70t）をつめた圧力タンク内で電圧は安定に保たれる．全体の装置は縦型で，イオンは折返し2段で加速される．初段では，アース側から負イオンを入射（350KV）させて圧力タンク内の加速管を高圧端子に向って上昇する（20MeVに加速）．そこで負イオンを炭素ホイルに透過させなるべく多くの電子をはぎ取って正イオンとし，偏向電磁石（7t重量）でイオンを180°曲げる．折返し後段加速として，イオン（$n+$）はアース側に向って別の加速管を下降し，全部で（350K＋20M＋20nM）eVになる．分析用電磁石で希望するエネルギーと荷電のイオンが選びだされ，最後にスイッチング電磁石により各ターゲット室（合計5室）にビームが導かれる．負イオン源としては，デュオプラズマトロン，ハイニッケ型ペニングイオン源に加えて，Csで固体をスパッタして金属負イオンを発生させるもの，He正イオンをLi蒸気に通しHe^-（準安定状態）をつくるものなど4種である．HからUまでのイオンが加速可能で，仕様によれば，Hでは40MeV，5μA，Clでは約200MeV，0.5p（粒子）μAである．

実験装置の整備は53年度から5ケ年計画で行われる．電子分光，X線分光，荷電交換，ビームホイル分光，オンライン質量分析などの装置と並んで，重イオンエネルギー付与の微細構造を調べる目的の装置も予定されている．もちろん原研外からの利用も計画されている．関心をお持ちの方の積極的なご協力を期待している．

（原研東海　大野新一）

財務拡大打合せ会（仮称）について

表記の件について，昨年12月17日，在京理事有志が集まり，相談会を持った。

現在の会の会計を発展させるための方策の討議がなされた。具体的には，賛助会費か広告料の，物価上昇に伴う値上げと，賛助会員および広告数の増加を計ることが当面の対策となると考えられ，そのためには，その実行推進のために専任の理事から成る委員会を作る必要があるとの結論となった。これにより具体案を次回の理事会に提案し，新年度から実行に移すこととなった。

（後藤田正夫）

THE 6TH INTERNATIONAL CONGRESS OF RADIATION RESEARCH

TOKYO, MAY 13-19, 1979

President : K. Misono, National Institute of Radiological Sciences
Vice-President : S. Okamura, Kyoto University
Vice-President : Y. Tazima, National Institute of Genetics
Secretary-General : S. Okada, The University of Tokyo
Treasurer : M. Imamura, The Institute of Physical and Chemical Research
ADDRESS : Hongo P. O. Box 152, Bunkyo-ku, Tokyo 113-91, Japan
CABLE : SIXICRR TOKYO
TELEPHONE : 03-812-2111 Ext. 7729, 3696

6 th ICRR の開催もいよいよ来年になりました．前号（No. 24）にお知らせしたような態勢で準備は本番，各委員会とも急に忙しくなってきました．プログラム委員会は plenary と symposium 両セッションの具体案をつくり，speaker と chairman の交渉に入っています．限られた数のセッションをどうしたら最も有効になるか現在の問題点です．国際会議成功の一つのカギと言われる ladies program, accommodation, food などは local 委員会の受持ちですが，委員の方々はかくれた才能を発揮されているようで，その成果が期待されます．

何といっても問題は財源です．53年度には準備費として，国庫から百万円余りが支出されることになりましたが，前途は多事多難です．ご協力をお願いいたします．

lst サーキュラーは9月にできましたが，"経費節約"で直接お送りいたしませんでした．もしまだ入手されない方がありましたら，申しわけありませんが理研・今村までご連絡下さい．参加を予定されていてカードを未だお送りになっていない方は，至急ご記入の上ご返送下さい（コピーでも結構です）．

（理研　今村昌）

第21回放射線化学討論会

下記の要領により放射線化学討論会を開催致しますので御案内申し上げます．

日　時　昭和53年9月30日(土)～10月1日(日)
場　所　国立教育会館
主テーマ　放射線化学の基礎と応用
発表申込み期限
昭和53年6月30日
題名と発表者および二，三行の簡単な内容説明を記して，葉書にて申込んで下さい．
講演要旨締切り
昭和53年8月20日
所定送付の原稿用紙2枚に纏めて提出して下さい．（詳細は原稿送付時に連絡します）
懇親会　昭和53年9月30日（6：00～8：00）
申込先・連絡先
茨城県那珂郡東海村白方2—22
東京大学工学部原子力工学研究施設
田畑米穂
電話 02928-2-1611 または 03-812-2111
内 4485

国　際　会　議

Second International Meeting on Radiation Processing

会　期　53年10月22日～26日
場　所　Doral Country Club, Miami（アメリカ）
内　容　Significant New Developments, Radiaton Engineering, その他，招待講演と輪文発表
連絡先　東京都文京区本郷7-3-1
東京大学工学部　田畑米穂
電話　03-812-2111　内 4485
または 02928-2-1611

日本学術会議第11期会員選挙結果について

昨秋11月に行われた日本学術会議第11期会員選挙に当って本会では，東北大理学部教授　塩川孝信氏（全国区，化学）および京都大学理学部教授　波多野博行氏（全国区，化学）を推薦致しましたが，有権者の方々の御協力により両氏とも御当選されましたのでお知らせ致します．

フォトンファクトリー最近の状況

シンクロトロン軌道放射（SOR）を多分野ユーザーがストレージリング内の加速電子ではなくSORのみを目的として広く利用するという，いわゆる dedicated machine フォトンファクトリーはいよいよ具体的な建設段階に入った．1月末にPF懇談会幹事会が開催され以下の事柄が伝えられた．

本年4月に高エネルギー物理学研究所において放射光実験施設を発足させるという内示があり，本格的な建設がはじまる．申請予算総額170億円のうち90数パーセントがみとめられ，初年度（30億円）はまず入射器（2.5 GeV 電子線型加速器）建設を中心に光源系（2.5 GeV 電子ストレージリング）建設の準備も行なわれる．そして，年度を追って徐々に測定器系の準備が加っていく予定である．われわれユーザーとしてはカットされた予算のほとんど大部分が測定器系についてのものである点が大変気になる．ビームチャネルも予定の6本が4本に減らされたが，将来のために，たとえ測定器がつかなくてもビームダクトだけは計画どおり6本実現させるという．あとは各ユーザーが独自の測定系を開発し用意してこれに接続して使用することになるが，ユーザーにとって経費的にも時間的にも大きな問題である真空系，ディレイライン等ビームチャンネルの細部にわたってどこまでが予算内で用意されるかは未定である．前号（放射線化学，12（24），30（1977））で報告した設置調査委員会は1月に任務を終了し，2月より新たに高エ研内に放射光実験施設運営委員会（所内外計20名弱）が発足し，これからの建設推進の中心となるとともに，その下に各種専門委員会が置かれて具体的な問題に対処する．PF懇談会は従来通り存続する．技術的な内容の主な変更個所は，線型加速器についてはPF通信№4に，リングについては№5に詳しく述べられているが，さらに，昨秋高エ研で開催された研究会の詳しい内容が今春PF通信に掲載される予定である．

（東工大理・籏野嘉彦）

本会記事

◇第27回理事会

昭和52年10月5日午後5時より北大クラーク会館において役員18名出席のもとに開催された．

事務局より52年度上半期事業経過報告があり，会費納入状況が極めて悪いことが指摘された．また ICRR の第一回サーキュラーが発行された旨の報告が今村委員よりあり，今後放射線化学関係のシンポジアテーマの具体化と充実化に関しての協力要請があった．

53年度放射線化学討論会のあり方に関する討論が行われ，検討委員会試案を尊重する上で講演方法は開催地側に一任することとなった．なお次回討論会は関東地区で開催することとなった．事務局は53年度は今年に引き続いて京大原子炉に置くが54年度は京大理学部へ移転し，3年間を継続期間の規準とすることとなった．ICRR 京都シンポジウムは波多野委員をまとめ役として具体案を練ることとなった．会費徴収の仕方について意見の交換があり，各地区の理事にも協力してもらうこと，長期滞納者を理事会にかけ処分を検討すること，また今後の財政問題については財務委員会（仮称）を設け早速，後藤田委員をとりまとめ役として検討してもらうことになった．理事会で承認された入退会者は，以下のとうりである．

入会者

〔正会員　1名〕
岡　武文

〔学生会員　1名〕
伊藤義郎

退会者

〔正会員　1名〕
稲田幸雄

〔学生会員　1名〕
埜渡裕義

事務局から

新年度を間近かに控え，会員の皆様には心新たにますます御精励のことと存じます．

先号でお知らせいたしました会員の方々の会費滞納による緊迫財政事情は理事の方々を中心とした皆様の御協力によりいくらか緩和されつつあります．今後とも引き続き御協力お願い申し上げます．

また53年度会費につきましてもお早目にお納めいただきますようお願い申し上げます．

本　会　会　員　名　簿

賛　助　会　員

名　称	所　在　地
旭化成工業株式会社	100　東京都千代田区有楽町1-12-1
オーツタイヤ株式会社	595　大阪府泉大津市河原町9-1
鐘渕化学工業株式会社　阪本工場研究室	520-01　滋賀県大津市下阪本比叡辻町210
関西電力株式会社	530　大阪市北区中之島3-5
関西ペイント株式会社	254　神奈川県平塚市東八幡4-17-1
株式会社クラレ	530　大阪市北区梅田8　新阪急ビル
株式会社島津製作所	530　大阪市北区小深町3-1 阪急ターミナルビル
株式会社レイケム	108　東京都港区白金台2丁目9番6号
土幌町農業協同組合	080-12　北海道河東郡土幌町字士幌西2線159
住友化学工業株式会社	540　大阪市東区北浜5-15
住友電気工業株式会社　研究開発本部	554　大阪市此花区島屋1丁目1番3号
積水化学工業株式会社　中央研究所	618　大阪府三島郡島本町百山2番1号
段谷産業株式会社	803　福岡県北九州市小倉区東港町4-3
中国塗料株式会社　滋賀工場	520-23　滋賀県野洲郡野洲町三上
中部電力株式会社	461　名古屋市東区東新町10-1
東海電線株式会社　大阪製作所	590　大阪府和泉市万町1076番地
東京電力株式会社	100　東京都千代田区内幸町1-1-3
動力炉・核燃料開発事業団	107　東京都港区赤坂1-9-13
電気化学工業株式会社　中央研究所	194　東京都町田市旭町3-5-1
日本エレクトロキュア株式会社　平塚技術センター	254　神奈川県平塚市東八幡4-17-1 関西ペイント㈱内
日本原子力研究所	113　東京都文京区本駒込2-28-49
日本原子力事業株式会社 NAIG 総合研究所	210　川崎市川崎区浮島町4-1
日新ハイボルテージ株式会社	615　京都市右京区梅津高畝町47
日本電信電話公社茨城電気通信研究所	100　茨城県那珂郡東海村白方白根
日本ペイント株式会社	531　大阪市大淀区大淀町北2-1-1
古河電工株式会社　平塚電線製造所	254　神奈川県平塚市八幡5-1-9
放射線照射振興協会	370-12　高崎市綿貫町1233
北海道電力株式会社	060　札幌市中央区大通東1丁目
三菱電機株式会社　中央研究所	661　尼崎市南清水字中野80
日立化成工業株式会社　下館工場	208　茨城県下館市大字小川1500
レンゴー株式会社	553　大阪市福島区大開町4-43

放射線化学　第13巻25号
昭和53年3月20日　印刷
昭和53年3月25日　発行
発行所　日本放射線化学会
大阪府泉南郡熊取町
京都大学原子炉実験所東村研究室内
電話 07245 (2) 0901 (内線 2408)
振替口座大阪 316558
編集発行人　東村武信
印刷所　シンコー (神戸印刷センター内)
電話 (078) 431—2821 (内線67)