昭和60年3月発行

放射線化学

RADIATION CHEMISTRY

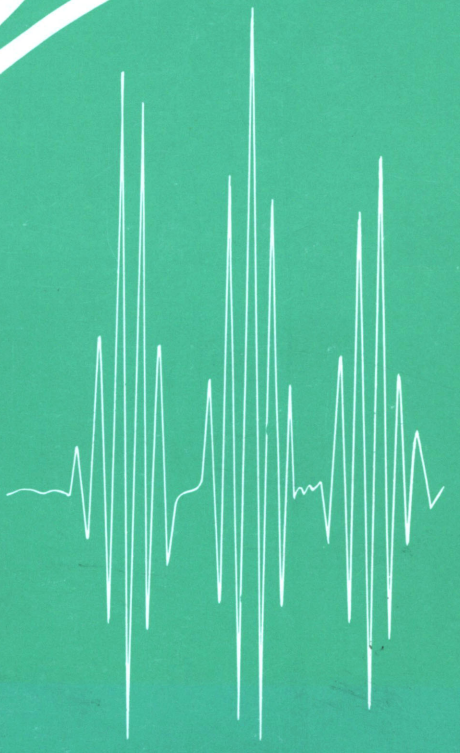
Vol. 19 1985 NO. 39

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

ISSN 0286-6722

目 次

〈巻頭言〉
教育・研究ということ……片山 明石…1
〈展望〉
有機合成における電子移動反応
—光および放射線反応を中心に……高橋 節夫…2
低エネルギー電子と
原子・分子の衝突……田中 大…12
〈解説〉
BESSY—ベルリン
ストレージ・リング……外林 秀人…22
〈とびっくす〉
Geminateイオン対の光検出ESR
—最近の話題—……岩崎万千雄…28
SORを用いたW値の
エネルギー依存性の研究……鈴木 功…31
プラズマ重合……山本 幸男…33
耐放射線性潤滑剤の開発……荒川 和夫…35
〈ニュース〉
第27放射線化学討論会をふりかえって……38
RCA計画と放射線利用……田村 直幸…42
国際高線量測定シンポジウム報告……田村 隆一…44
第5回放射線プロセス
国際会議印象記……岡本 次郎…45
第8回ICDL報告……酒井 洋輔…46
第1回ESR年代測定国際シンポジウム……47
日本学術会議会員の選出方法について……48
—海外レポート—
ブルックヘブン国立研究所の近況……西川 勝…49
チューリッヒ工科大学滞在記……勝村 庸介…50
—書 評—
Hot Atom Chemistry, Recent
Trends and Applications in the Physical
and Life Science and Technology……今村 昌…51
本会記事……52
故・松井正夫氏を悼む……53
〈賛助会員名簿〉……54



〔巻　頭　言〕

教育・研究ということ

片　山　明　石*

1965年頃から夢中でほとんどパルスラジオリシスのみと取り組んでから約4半世紀の年月が流れてしまった．あっという間だった．

北大工学部原子工学科に籍を置いてからでも，1ダースの年月が過ぎた．1964年にパルスラジオリシスを始めた頃は助手であった．只々実験を少しでも前に進めようと，北大工・原子工学科の山崎初男さん，現原研大阪の畑田元義さん等と，寒い4MeVリニヤック研究室で鼻水をすゝりすゝり研究を進めた．シグナルが現れた時は跳び上り，手を取り合い小踊りして喜んだ．

1966年，教養部の助教授にしてもらうと間もなく大学紛争にまき込まれた．教養部化学の主任をやらされていたこともあり，教育も研究もまともに行うことが出来なかった．たまたま京都や東京の研究会に出席していても，「パルスラジオリシスはどうなっていますか？」と聞かれるのがとてもつらかった．教養部は完全に封鎖されていた．

1972年，縁あって原子工学科の一員に迎えられ講座も造っていただいた．北大工・電子工学科出身の沢村貞史さん，お茶の水女子大化学出身で赤外分光をやっていた田中正子さん，北大理・化学科のＭＳを出たばかりで触媒をやっていた住吉孝さんとスタッフも揃い，研究室も一から再びスタートした．先ずマイクロ秒，次いでナノ秒，そしてピコ秒へと進めていった．

1957年から約30年間北大に居たことになる．私の恩師故堀内寿郎先生は，私を助手にして下さる時，「今に大学に残っていて良かったと思うこともあるよ」と私に言われたが，今その言葉の意味がおぼろげながら分って来たような気がする．跳び上って喜ぶようなことにも何回か出くわした．

大学という所は教育・研究の場であるとはよく耳にする言葉である．しかし最近実際にはどうも「研究」が偏重されていて，「教育」はつけ足しに過ぎないと考えられている節がみられ，気になって仕方がない．教官は学生をデータ生産機械としてのみ見ることが多くはないだろうか．確かに学部4年目の学生に，研究をどのように進めて行くかを仕込むのには手がかかる．自分でやった方が余程手っとり早いと思うことさえある．しかし，我々にも皆学生だったことがあり，ましてや卒業研究の中にさえいさゝかなりとも新しい発見が含まれている．特に卒業研究を初めて行っている学生にとっては，日々これ新たな問題との遭遇である．化学薬品を混合する順序にも理由がある．どの真空コックから回して行くかについても重大な意味がある．それを「何故か」と問うところに思考と討論の芽生えがある．そして「成る程！」と考えて行ける所に進歩の道標がある．発見と再発見をくり返して皆成長しているのである．何だそんな事が分らないのか，と決めつける所に教育は存在しないし，従って進歩も存在しない．教育は進歩，発見の喜びを分かちあえる所からスタートするのではなかろうか．時にはきびしく鍛え，時には気長に待つ事も必要であろう．あまやかす必要はない．

若い学生諸君には発想の転換がある．例は適当ではないかも知れないが，紛争後間もない原子工学科でのことである．その頃の学生は気骨もあったが人を食ったところもあった。4，5人の学生に次々と実験を指導し，ディスカッションをしていった．その学生とは〝10時半〟に会うことになっていた．他の学生は早くから来てディスカッション等を済ませてしまったのだが彼は現れなかった．ところが夜の11時頃その学生から私の家へ電話があった．「先生，実験室で待っているんですが？」……午前か午後かを明言しなかった私は一本とられてしまったのである．彼は今や企業の中堅幹部である．

私は今も原子工学科におり，工学と理学の双方にまたがる教育・研究を行っている．学生が育ち巣立って行く．とても重要でやり甲斐のある仕事であると自負している．原子力，放射線，光，レーザー，その他関連のあるものであれば出来るだけ多くの方法，手段を用いて，人材も技術も育てていきたいと考えている．

* 北海道大学工学部教授

〔展　望〕

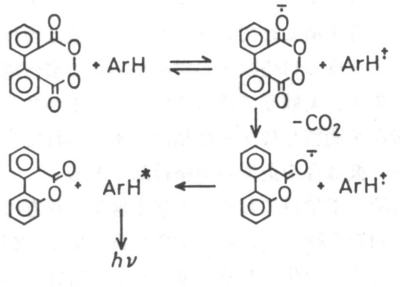
有機合成における電子移動反応
—光および放射線反応を中心に

高　椋　節　夫*

1. はじめに

均一溶液における最も単純な素反応の一つに電子移動がある．異なる中性分子間の電子移動ではラジカルカチオンとラジカルアニオンが生成し，これらはもとの分子に比べて著しく反応性が高められているため，電子移動につづいて種々の化学反応が誘起される．従って，電子移動は有機化学反応の開始過程としても重要であり，これを応用した有機合成が最近活発に研究されている.[1] また，生体系においても電子移動は重要な反応過程であり，代表的な例として光合成をあげることができる．励起クロロフィルから放出された電子は特定の分子を移動してゆき，その間に生じる自由エネルギー変化を代謝エネルギーとして利用している．生体系の電子移動に関しては数多くの実験的理論的研究が行われており，本誌にも紹介されている.[2]

一方，有機化合物の化学発光においても，電子移動を経由する極めて発光効率の高い反応系が見出されて注目を集めている.[3] 例えば有機過酸化物とルブレンのような電子供与性の芳香族化合物(ArH)の熱反応により，過酸化物の脱炭酸を伴ってArHからの発光が観測される．



(1)

この反応はCIEEL機構(Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence)と呼ばれ，生物発光に対しても類似の反応機構が示唆されている．

電子移動は金属錯体を中心とする無機化学の分野で研究がはじまり，Marcusらの理論的考察が行われてきた．有機化学の分野では，有機電極反応においてラジカルイオンの合成化学的利用を目的として研究が進められてきたが，電極反応では電極上での不均一反応であるためその機構的解析は困難で，電子移動過程自体の研究は左程活発には行われなかった．その後，光誘起電子移動が光化学における一般的な反応過程として確立されるに及んで有機電子移動の研究は著しい発展を示した.[4]

放射線化学でもラジカルイオンを容易に生成させることができるので，電子移動の研究は数多く行われてきた．パルスラジオリシスや低温マトリックス法による吸収スペクトルやESR測定などの放射線化学に特有な中間体の研究手法を用いて，上に述べた2研究分野とは異なる角度から電子移動の研究が展開されている．

このように有機電子移動の研究は幾つかの異なる分野で活発に進められてきている．これらの実験データの蓄積をもとに有機電子移動を体系化する試みも現れはじめている.[1,5] 著者らの放射線による化学反応を伴う電子移動の機構的研究についてはすでに紹介したので,[6] 本稿ではこれらの解説[1,5]を中心に電子移動反応の有機合成への応用について述べることにする．

2. 電子移動の開始過程

溶質を一電子酸化あるいは一電子還元してラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンを生成する手法としては，レドックス試薬を用いる方法から電極反応にいたる

Electron-Transfer Reactions for Organic Synthesis Induced Photochemically or by γ-Irradiation.

*Setsuo TAKAMUKU
大阪大学産業科学研究所，教授，工博．
（略歴）昭和31年大阪大学工学部応用化学科卒，昭和36年同博士課程修了．同年4月産業科学研究所助手．講師，助教授を経て58年4月より現職．（専門）放射線化学・光化学．（連絡先）567 茨木市美穂ケ丘8番1号　阪大産研．

まで様々な方法を挙げることができる．こゝで生成するラジカルイオン自体の化学的性質はその生成法の違いによって変化するものではないが，ラジカルイオンの生成に続いて起る一連の化学反応過程はその周囲の環境に大きく左右される．したがって，結果的に反応生成物はその反応開始法と関連することになる．以下に代表的な電子移動の開始過程とその特徴を述べる．

2.1. レドックス試薬

一電子酸化を行う試薬としては Fe(III), Co(III), Mn(III), Tl(III), Ag(II), Ce(IV), Pb(IV), $SO_4^{\overline{\cdot}}$ などのイオンがあり，また一電子還元試薬としては，Cr(II), Fe(II), ハロゲンイオンなどがある．これらの試薬は水溶液あるいは有機溶液中で中性分子や有機イオンの酸化還元を行うが，場合によってはフリーラジカルとも反応することが知られている．

二電子の関与するレドックス試薬としては，NO_2^+, NO^+, ハロゲン，SO_3，I^-，イオウ系の求核試薬がある。まず，一電子移動で反応が開始されるが，後続反応により基質の炭素原子の酸化状態はさらに変化する。このような例として芳香核の NO_2^+ によるニトロ化をあげることができる．

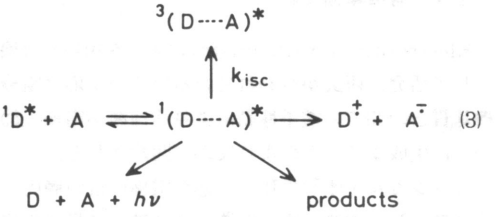
$$ArH + NO_2^+ \rightleftarrows ArH^{\overline{\cdot}+} + \cdot NO_2 \rightarrow \overset{+}{Ar}\begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix} \quad (2)$$

2.2. 光誘起電子移動

光吸収により分子の最外殻電子はより高い軌道にあげられ，その結合は弱められた状態となる。また，低いエネルギー準位には電子のホールが生成しているので，励起分子はそれ自身がレドックス試薬としての性質を示す．この場合，励起分子の寿命は一般に短いので，効率よく電子移動を起すためには分子衝突が充分起るよう基質濃度を高め，溶媒の極性，反応基質の酸化還元電位を考慮する必要がある.[7]

また，光電子移動系ではラジカルイオンのほかに(3)式に示すように，エキシプレックスや励起三重項なども活性中間体として同時に生成している場合が多いので，生成物の前駆体が何れであるかを決定するには慎重な検討が必要である．

電子移動で生成するラジカルイオンは初期的には近接してイオン対を形成しているため，逆電子移動による失活過程が優先する場合が多い．この逆電子移動をいかに抑制するかが，ラジカルイオンの収率を高めこれを効率よく有機合成に導くための重要な鍵である．



2.3. 放射線によるラジカルイオン生成

溶液の放射線照射では，溶媒(S)を適当に選択することにより溶質(M)のラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンを優先的に生成させることができる．例えば，塩化アルキル(RX)を用いると溶質のラジカルカチオンとハロゲンイオンが生成する．一方，テトラヒドロフランを用いると溶質のラジカルアニオンと溶媒からはプロトン（オキソニウムイオン）が生成する．放射線による活性種の生成過程を模式的に示すと図1のようになる．

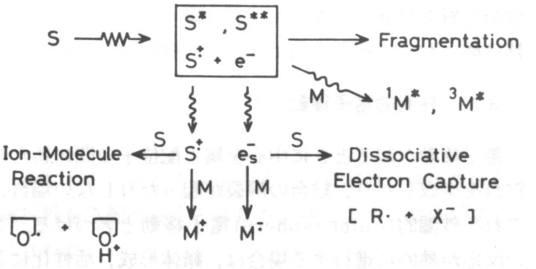


図1 溶液の放射線照射による活性中間体の生成過程
（S：溶媒；M：溶質）

放射線による活性種の生成反応は，光電子移動反応に比べて以下の特徴を有する．(1)初期的に生成する溶媒分子のラジカルカチオンや溶媒和電子は極めて活性が高いのでほとんどの有機化合物のラジカルイオンを生成させることができる，(2)溶媒からの間接的なイオン化であるため，溶質ラジカルイオンは対応する対イオンと離れて生成し，一般に長寿命である，(3)溶質のラジカルイオンに対応する対イオンはプロトンやハロゲンイオンであり，最終生成物を与える中和過程に溶媒の関与がみられる場合が多い，(4)低温固相でも反応を開始することが出来る，(5)溶媒の極性を自由に選択できない．

このように放射線反応には長所のほか短所も共存するので，その長所・特徴が発揮できるよう反応系を選択して利用することが肝要である．

2.4. 有機電極反応

Electroorganic Chemistryは電子を用いる有機合成として活発に研究が行われている.[8] この反応は電極と有機基質との間での電子移動により活性種が電極表面に不均一に生成することにより反応が開始される．つづいて，このラジカルイオンの化学反応が電極に近い層内で局所的に進行し，次第に均一溶液中に拡散して最終生成物を与える．有機電極反応の特徴としては，ラジカルイオンおよびこれからの化学反応が不均一に，しかも局所的に高濃度の状態のもとで起ること，および一連の化学反応で生成するフリーラジカルなどの反応中間体が常に酸化的あるいは還元的雰囲気に曝されていることである．したがって，多電子の関与する酸化還元を経由して生成物にいたる場合が多く，光や放射線による生成物とは異なる場合がしばしば認められる．

3. 電子移動の機構的分類

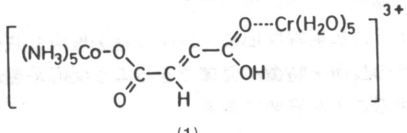
電子移動の機構的研究は金属錯体を中心とする無機化学の分野で発展してきたため，金属イオンと配位子の遷移状態における相互作用に注目した分類がなされてきた．

3.1. 外圏的電子移動

電子移動が起るときに中心金属と配位子の間に新たな結合を生成したり，結合の解裂が起ったりしない場合，これを外圏的(outer-sphere)電子移動と名づける．この反応が熱的に進行する場合は，錯体形成，活性化による電子移動，それに続く緩和過程と生成物を与える過程などの素反応に分けることができる．しかし，光反応の場合のように反応速度が非常に速いときにはこれらの素反応を識別することは困難である．

3.2. 内圏的電子移動

反応の遷移状態において，電子移動が起る金属イオン間に配位子による架橋が生じる場合を内圏的（inner-sphere)電子移動と呼ぶ．この架橋のために両金属イオン間に軌道の重なりを生じ，電子移動が促進される．Co(Ⅲ)からCr(Ⅱ)への電子移動がこの共役系(1)を通して起る．



(1)

しかし，内圏的電子移動であるから最終生成物に配位子の化学的変化が起っているとは一義的に云えない．化学変化が最終的に起るか否かは，この遷移状態からの緩和過程によって決まるものである．

3.3. 有機電子移動

上記のような電子移動の機構的分類は有機化合物の系にも適用されてきている．その際，Littlerはnon-bondedおよびbonded機構と呼ぶことを提唱している.[9] すなわち，non-bonded機構は外圏的電子移動に対応するもので，電子移動において化学変化を伴わないものを指す．bondedは化学結合の変化が起る場合で，有機化合物の電子移動においてしばしば観測される反応の形式である．電荷移動状態やエキシプレックスからの反応もこの範疇に含めることができる．しかし，(4)式のようなラジカル置換反応(S_H2)もbonded機構と見做すことができるが，これを電子移動の分類に含めると，多くのラジカル連鎖反応が包含されてしまうので議論の分れる処である．

$$CH_3CH_2\cdot + Cu^{II}Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + Cu^{I}Cl \quad (4)$$

一般的にbonded機構とnon-bonded 機構を明確に識別することは困難である．反応速度がMarcusの理論から予測されるよりも大きくなることや，反応速度に反応分子の立体構造に基く影響の現れることなどがbonded機構の特徴とされているが，この基準も確立されたものではない．

4. 有機合成における電子移動反応の特徴

有機電子移動で生成するラジカルイオンは不対電子を有し，その化学反応性が著しく高められているのみならず，合成化学の観点からは活性種の試薬としての極性が転換していることに注目される．この現象はumpolungと呼ばれる.[10] 一般に有機反応における活性種にはラジカルのほかに求核試薬(Nu)と求電子試薬(E)がある．反応はNu+Eの形で進行し，Nu+NuあるいはE+Eの型の反応を行わせるためには何らかの方法でNu→E，E→Nuの変換を行うことが必要である。電子移動はこのumpolungを容易に達成しうることを示している．

$$\underset{\text{求核試薬}}{Nu} \rightarrow \underset{\text{ラジカルカチオン，求電子試薬}}{Nu^{+\cdot}}$$

$$\underset{\text{求電子試薬}}{E} \rightarrow \underset{\text{ラジカルアニオン，求核試薬}}{E^{-\cdot}}$$

このように有機電子移動反応においては，生成するラジカルイオンの反応性が高いので，電子移動だけが単独

で起ることは少なく，結合の生成や切断を含む多段階の過程を経て生成物に到達する．これら一連の素反応を記述する方法として有機電極反応では，電子移動をE，他の化学反応をCと略記する方法がとられている．例えばCe(IV)によるアルキル置換ベンゼンの酸化反応(5)はECEC機構と名づけられる[11]

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{E}:\ \mathrm{ArCH_3} + \mathrm{Ce(IV)} \rightleftarrows \mathrm{ArCH_3}^{+\cdot} + \mathrm{Ce(III)}\\
&\mathrm{C}:\ \mathrm{ArCH_3}^{+\cdot} \rightarrow \mathrm{ArCH_2}\cdot + \mathrm{H}^+\\
&\mathrm{E}:\ \mathrm{ArCH_2}\cdot + \mathrm{Ce(IV)} \rightleftarrows \mathrm{ArCH_2}^+ + \mathrm{Ce(III)}\\
&\mathrm{C}:\ \mathrm{ArCH_2}^+ + \mathrm{Nu}^- \rightarrow \mathrm{ArCH_2Nu}
\end{aligned}
\tag{5}
$$

この反応系では最初の一電子移動につづくプロトン脱離で生成するラジカルがさらに酸化される二電子酸化系とされているが，実際には一電子酸化につづく水素原子移動機構と識別できない場合が多い．また，合成化学的な反応の型としては，通常の有機化学反応と同じで，置換，付加，脱離，再結合，開裂などがある．

5. 電子移動により誘起される有機合成反応

5.1. 連鎖的電子移動による置換反応

ラジカルアニオンの関与する置換反応としてSRN 1反応がある．この反応は芳香族ハライドと求核試薬の間で起る反応で反応(6)に示すように一見SN2のように見える．

$$\mathrm{ArCH_2X} + \mathrm{Nu}^{\ddot{-}} \rightarrow \mathrm{ArCH_2Nu} + \mathrm{X}^- \tag{6}$$

しかし，機構的には電子移動を経由するもので反応(7)～(10)に示すようにSN2とは全く異なる反応である[12]

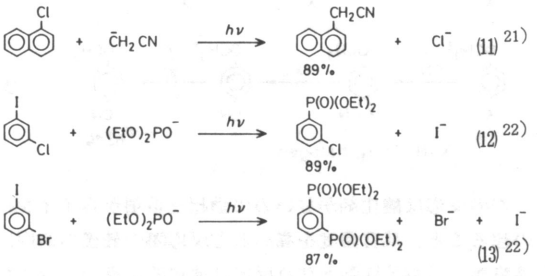
$$\mathrm{ArCH_2X} + \mathrm{e_s^-}\ (\text{or } \mathrm{Nu}^{\ddot{-}}) \rightarrow \mathrm{ArCH_2X}^{\cdot-} + (\mathrm{Nu}\cdot) \tag{7}$$

$$\mathrm{ArCH_2X}^{\cdot-} \rightarrow \mathrm{ArCH_2}\cdot + \mathrm{X}^- \tag{8}$$

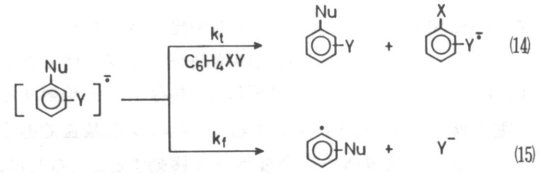
$$\mathrm{ArCH_2}\cdot + \mathrm{Nu}^{\ddot{-}} \rightarrow \mathrm{ArCH_2Nu}^{\cdot-} \tag{9}$$

$$\mathrm{ArCH_2Nu}^{\cdot-} + \mathrm{ArCH_2X} \rightarrow \mathrm{ArCH_2Nu} + \mathrm{ArCH_2X}^{\cdot-} \tag{10}$$

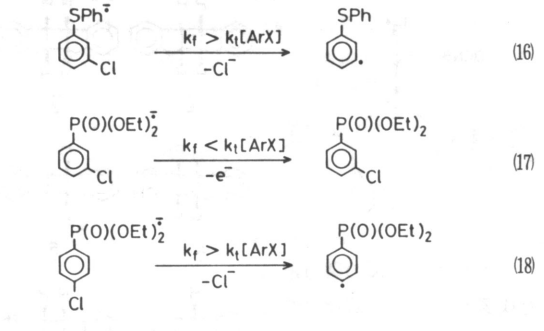
ここで，$\mathrm{Nu}^{\ddot{-}}$は求核試薬を示し，$\mathrm{N_3}^{\cdot-}$，$\mathrm{C_6H_5SO_2^-}$，$\mathrm{\bar{C}H(CO_2C_2H_5)_2}$などを用いて合成反応が試みられている．この反応は，溶媒和電子[13]，光電子移動[14]，電極反応[15]などによるラジカルアニオン($\mathrm{ArCH_2X}^{\cdot-}$)の生成で開始される．このラジカルアニオンの一分子解裂で生成するラジカルは反応(9)，(10)を経て生成物を与える．反応(10)で生成する$\mathrm{ArCH_2X}^{\cdot-}$は連鎖反応に取り込まれる．この反応は立体選択性に優れ[16]，かつ立体障害をうけない点，合成反応として有利な条件をそなえている[17]．この反応において，芳香族ハライドのラジカルアニオンの一分子開裂の容易さは反応効率を支配する重要な因子になっている．この反応の速度定数はNetaらによりパルスラジオリシス法を用いて詳細に測定された[18～20]代表的な合成反応例を以下に示す．



反応(12)，(13)に示すように芳香核に脱離基が2個存在するときは，一置換の起るときと二置換の起る場合があるが，これは反応(14)，(15)に示すように一置換で生成するラジカルアニオンの競争過程で決まる．

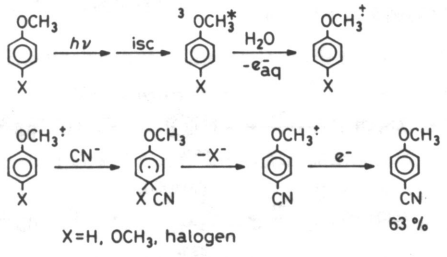


すなわち，ラジカルアニオンの安定性が反応生成物の選択性を支配することになり，次のような関係が明らかにされた．



5.2. $S_{R^+N}1$ 反応

電子豊富な芳香族化合物はイオン化で生成するラジカルカチオンが求核試薬の攻撃をうけて置換反応を起す．メトキシベンゼンはそのラジカルカチオンを経由して，反応(19)，(20)のようにシアノ化をうける．Havingaはこのような反応を$S_{R^+N}1$反応と命名した[23]



(19)

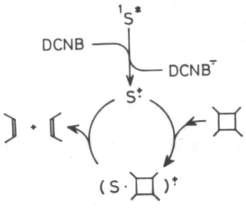
(20)

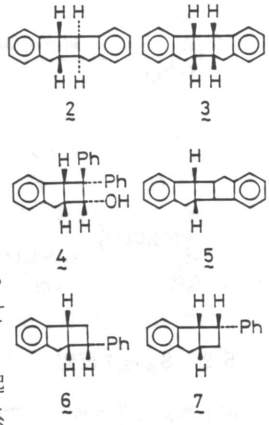
この反応は酸化剤がないのに励起三重項からイオン化の起ること，基質濃度を高めると反応(20)の最後の過程は基質からの電子移動となり反応は連鎖的に進むようになることなど合成化学的にも興味深い反応である．

5.3. 光あるいは放射線により生成するイオンによる接触的環開裂反応

レドックス光増感反応あるいは放射線照射により生成するラジカルカチオンあるいはホールが芳香族シクロブタンの環開裂を接触的に行うことが見出された[24,25]．

フェナントレン(S)などの光増感剤を電子受容体である1，4-ジシアノベンゼン（DCNB）共存下に光照射すると電子移動により$S^{+\cdot}$が生成する．これは反応基質であるシクロブタン誘導体へ完全なホール移動することなしに，π錯体形成による基質への正電荷の一部発現により基質の環開裂が進行する．このように錯体形成により反応が起るため，シクロブタン誘導体の立体的・電子的構造がその反応性に大きな影響を与える．



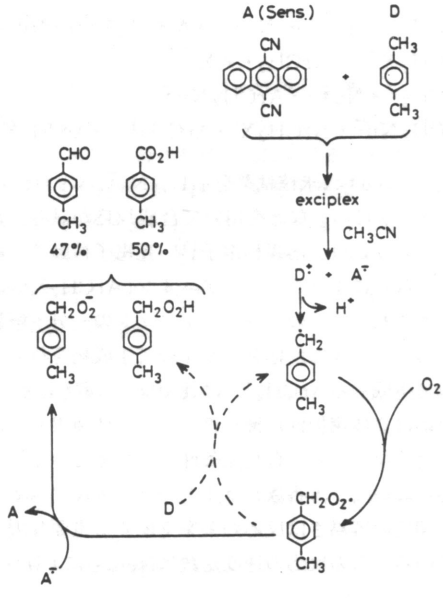


シクロブタン環の隣りあった炭素がフェニル置換されているシクロブタン（2，3，4，7）などでは環開裂が起るが，これは2つのπ電子系がthrough bond interactionにより相互作用をしていて分子全体の酸化電位が低下しているためである．これらの化合物では，π錯体の形成により基質分子上に発現する正電荷は，π電子系のみならずシクロブタン環のC—Cσ結合上にも分布するようになり，環開裂が容易に起こる．このような相互作用のない5や6においては反応は観測されない．

シクロブタン誘導体の環開裂反応は塩化ブチル中におけるγ線照射によっても効率よく起こる．2からのインデン生成のG値は67であり，反応はメタノール添加により抑制されるが，2－ブテンや酸素の効果をうけない．これらの事実より反応活性種は安定化された塩化ブチルラジカルカチオン，たとえば塩化物イオンとイオン対になった状態と推定された．また，レドックス光増感では7も環開裂を起こすのに，放射線では全く反応がみられない．これは，両反応系における活性種の違いによるものと思われるが，溶媒の影響も考慮する必要があろう．このような研究手法を利用して放射線照射系において生成している活性種の性質をより明確にすることも可能であろう．

5.4. レドックス光増感反応

電子供与体(D)—電子受容体(A)系において，一方が光増感剤となり，他方が反応基質となって電子移動に続く化学反応により生成物を与える反応系が数多く見出されている[4]．このとき，増感剤のラジカルイオンは再び電子の授受をうけてもとの中性分子に戻ることが必要であるが，相手の化学的性質によっては増感剤自身も反応に取り込まれることがある．ジシアノアントラセン(A)-p-キシレン(D)の系では酸素存在下に光照射を行うと，電子移動に続いて起こる脱プロトンによりラジカルが生成し，これと酸素の反応によりベンズアルデヒドおよび安息香酸のp—メチル体が生成する[26]．この反応はスキームに示

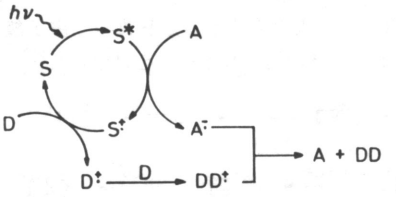


すような過程で進行し，酸素による自働酸化に比べて温和な条件下で反応が起るので芳香核の側鎖の酸化反応として優れている．

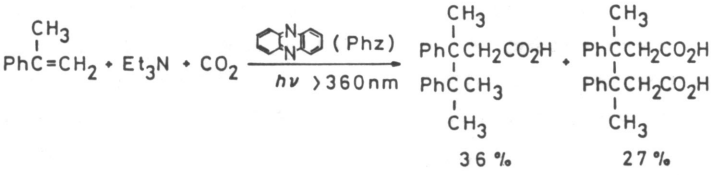
5.5. 電子移動増感反応

最初の光電子移動で生成するラジカルイオンが第3の基質の反応を開始し，光増感剤がレドックスキャリヤーとして働く場合である．これは光合成のモデル型にも相当する．一例として，ペリレン(S)，N-ビニルカルバゾール(D)，1,4-ジシアノベンゼン(A)系に光照射すると，N-ビニルカルバゾールのラジカルカチオンを経由するシクロ付加体の生成が観測される[27]．この反応経路をスキームに示す．

放射線照射によってもN-ビニルカルバゾールはラジカルカチオンから二量化し，連鎖的にトランス型のシクロダイマーを与える．そのG値は3000にも達する[28]．この反応は電極反応でも起こるが，このとき反応基質を直接電極酸化すると効率はよくないが，メディエーターを用いて電子移動を行わせると収率の増加が認められる．

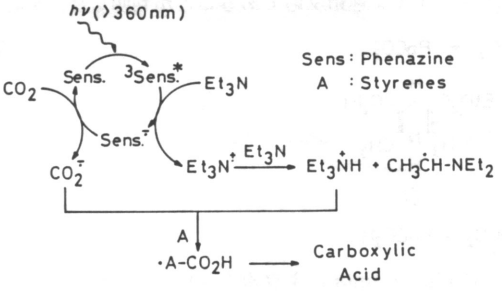


この光電子移動反応は二酸化炭素の固定に応用することができる．フェナジンを光増感剤に用いて，α-メチルスチレンを二酸化炭素共存下にアセトニトリル中で光照射(>360nm)を行うとカルボン酸誘導体の生成が認められる[29]．カルボン酸の全収率は75%に達し，フェナジンのturnover数も30となり合成化学的にも有用な反応である．



(21)

フェナジン(Phz)は光吸収により励起一重項を経て速やかに三重項に変化する．440nmのフェナジンのT－T吸収の観測よりその反応挙動が研究されフェナジンのラジカルアニオンからCO_2のラジカルアニオンを経てカルボン酸生成に至ることが明らかとなった．

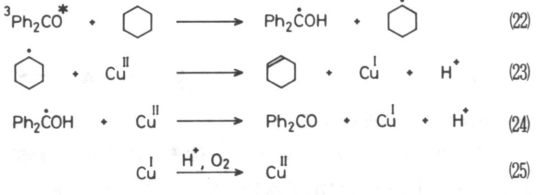


この反応は増感剤を使用せず，直接スチレンを紫外光で励起しても起こるが[30]，このときにもスチレンのラジカルアニオンと二酸化炭素が直接付加反応をするのではなく，一旦電子移動を経ていることがパルスラジオリシスの実験で明確になった[31]．光電子移動系を応用した二酸化炭素の固定は田附らによっても興味ある結果が報告されている[32, 33]．

5.6. ラジカルと金属イオンの反応

2.1.で述べたように金属イオンはレドックス試薬として利用される．一方，フリーラジカルは中性の分子に比べて酸化還元をうけ易い状態にあるので，金属イオン共存下に光あるいは放射線照射によりフリーラジカルを生成させると，金属イオンによる選択的なレドックス反応が可能となる．

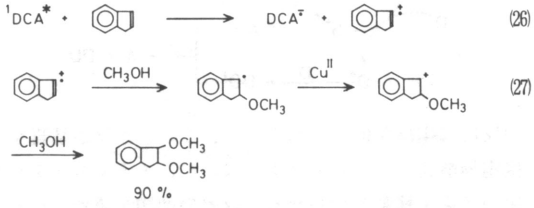
ベンゾフェノンをCu(II)存在下にシクロヘキサン中で光照射すると脱水素が起ってシクロヘキセンが生成する[34]．



消失したCu(II)に対して90%の収率でシクロヘキセンが生成し，通常の脱水素反応に比べて温和に反応が進行する．また，蓄積するCu(I)は光照射を中断して酸素を導入すると容易にCu(II)に戻すことができる．

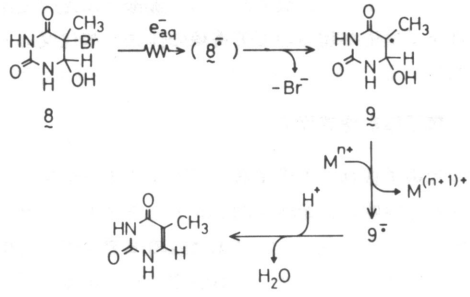
水野らはジシアノアントラセン(DCA)光増感反応において，インデン，スチレン，フェニルシクロプロパン

などを基質としてアセトニトリル—メタノール混合溶媒中Cu(II)イオンを共存させると基質の二電子酸化が起ってジメトキシ体の得られることを見出した.[35]



基質の二電子還元の起こる例としては鍵谷らの核酸塩基の報告がある.[36] 5-ブローム-6-ヒドロキシチミンの水溶液のγ線照射において, CuCl, K_2PtCl_6, $FeSO_4$などの塩が共存するとチミンの生成が著しく増加する. これは水和電子による一電子還元に続く脱ブロム化で生成するヒドロキシチミンのラジカルがさらに金属イオンで一電子還元をうけるためである. チミン生成のG値は塩無添加のときの0.4から4.3 ($FeSO_4$添加)まで増加する.

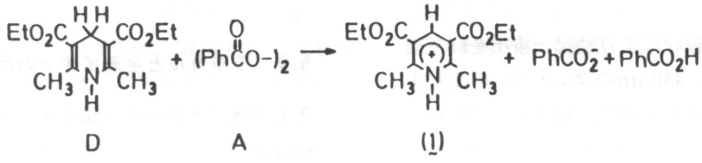
このヒドロキシチミンのラジカル(9)は金属イオンのみならず, 電子供与性の強い有機試薬によっても容易に還元をうける. 藤田らはこのラジカル(9)とN, N, N',



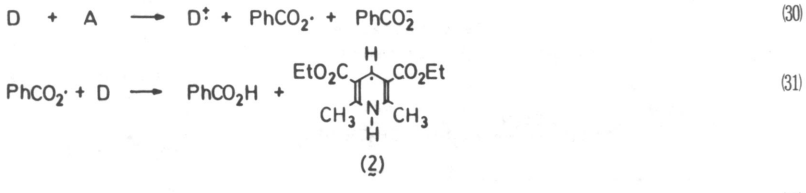
N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンの反応をパルスラジオリシスにより研究し, その速度定数として1.3 $\times 10^9 M^{-1} S^{-1}$を報告している.[37]

5.7. 有機過酸化物の電子移動とS_N2

ジヒドロピリジン類は還元力が強く種々の有機化合物に対して一電子還元剤あるいは水素原子の供与体として作用する. とくに有機過酸化物を反応基質に用いると, 連鎖的に過酸化物の分解が起こる. 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体(D)と過酸化ベンゾイル(A)の反応ではDの酸化によりピリジニュウムカチオン(1)が生成すると同時にAは分解して安息香酸とベンゾエートイオンを与える(反応29).[38]

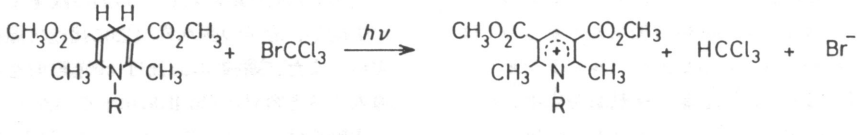


この反応はHuyserらによりはじめて報告されたときは電子移動機構とは考えられていなかったが, その後の検討によりDからAへの電子移動で反応が開始されるラジカル—イオン連鎖反応であることが判明した. 反応は



(30)〜(32)のように進行する.

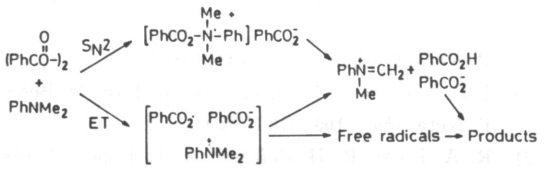
一方, ポリハロメタンを電子受容体とする光化学反応においても, 上のような電子移動の起こることが, 1961年にすでにWestheimerにより報告されている.[39] 反応(33)に示すようにピリジニュウムカチオンとクロロホルムの生成が観測されるが, この反応の量子収量は79にも達する.



R = CH_3, H　　ϕ = 79

$BrCCl_3$ の代りに CCl_4 を用いると量子収量は0.2と著しく低下する．また，反応速度が1，4-ジヒドロピリジン誘導体の濃度および光の強度のそれぞれに½乗に比例し，$BrCCl_3$ 濃度には依存しないことなどから電子移動により誘起される反応機構が提案された．1960年代のはじめに，今日ようやく機構的に確立されてきた電子移動反応がすでに示唆されたことは注目に値することである．

上に述べた反応はいづれも電子移動の起る場合であったが，過酸化ベンゾイルやハロゲン化合物はS_N2反応を行なう代表的な化合物でもある．一般に電子移動とS_N2反応は機構的に識別が困難な場合が多い．過酸化ベンゾイルの分解はN，N-ジメチルアニリンの添加により著しく促進し，ラジカル重合などのラジカル反応の開始効率が高められる[40]．この反応は生成物や反応速度に対する溶媒効果からは電子移動であるかS_N2反応であるかは判定がつかない．

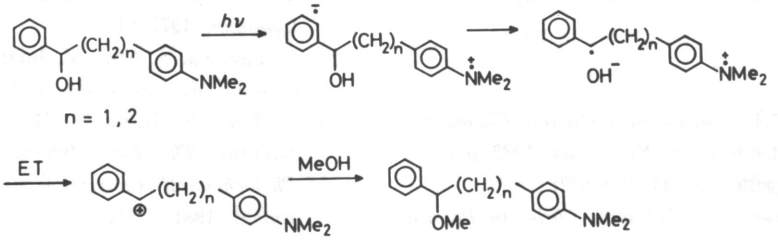


最近，Pryorはこの反応機構について検討を行ない，ジメチルアニリン—d_6を用いたときの重水素同位体効果から，この反応は主にS_N2であることを示した[41]．求核試薬のβ位を重水素化すると，S_N2反応の場合，遷移状態において立体障害のため負の同位体効果(inverse isotope-effect)が現れる．これに反して，電子移動反応では電子供与体のイオン化電位のみが関係するので正の同位体効果を示す．このためS_N2と電子移動の判定に重水素同位体効果の測定が有効であるとされている．

著者らは芳香族ラジカルアニオン($Ar^{\bar{\cdot}}$)あるいは芳香族ケトンのラジカルアニオン($K^{\bar{\cdot}}$)と過酸化ベンゾイルの反応をパルスラジオリシスにより研究を行った[42]．その結果，$Ar^{\bar{\cdot}}$のときは電子移動が示唆されたが，反応速度定数の対数とΔGのプロットの直線の勾配は$-0.26/RT$と小さく，また$\Delta G_0^{\ddagger}$も大きな値となり，この反応は電子移動に際して分子の配向や溶媒和の状態が大きく変化するbonded機構に近いものと推定された．これに対して$K^{\bar{\cdot}}$との反応ではこの勾配はさらに小さくなるが，$Ar^{\bar{\cdot}}$から予測される反応速度よりは著しく大きい値を示すことから，この場合はS_N2機構が有力であると見做された．一般に完全なnon-bonded機構をとる反応から，錯体を形成して電子移動するもの，さらには完全なS_N2機構によるものと，これらは連続的に変化しているものと予想される．

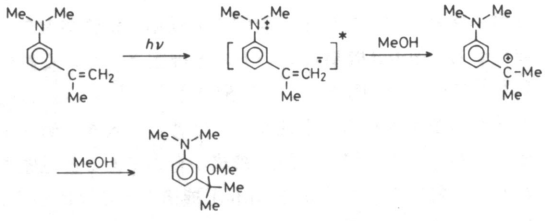
5.8. 分子内電子移動

分子内電子移動では生成するラジカルイオン対が分子内に固定されているため，このことによる反応の特異性が現れてくる．ベンジルアルコール誘導体を光照射すると，C—O結合の開裂が起こり，加溶媒反応をうけてエーテルが生成する[43]．この反応はジメチルアニリンが電子供与体となりベンジルアルコールへの電子移動に続いて，OH^-イオンの脱離，これにより生成するベンジルラジカルへのジメチルアニリンのラジカルカチオンからの電荷移動によりカルボカチオンを経由する反応である．分子内で2段階の電子移動の起るのがこの反応の特徴である．



著者らは分子内電荷移動状態の化学反応性について検討する目的でp-およびm-N，N-ジメチルアミノ-α-メチルスチレン（p-，m-DMAS）の光化学反応を研究した[44]．これらの化合物の蛍光スペクトルの測定から，これらの励起分子では溶媒の極性により双極子モーメントの異なる2つの状態の存在することが示唆された．また，m-体の方がp-体にくらべ強い極性構造をとっていることが明らかとなった(m-体，11.6 D，21.0 D；p-体，9.1D，15.2D)．これらの励起状態はアルコールにより消光をうけるが，その反応速度は，MeOH＞EtOH＞i-PrOH＞t-BuOHの順であること，溶媒効果は，CH_3CN＜C_6H_6＜c-C_6H_{12}と極性の低下とともに反応速度の増

加がみられること，MeOHとMeODの同位体効果(k_H/k_D)が1.3とベンジルアニオンとメタノールの反応性に類似していることなどから，この消光過程はアルコールからのプロトン移動であると推定された．事実，メタノール中での光照射によりm−DMASからの生成物としてメトキシ体が収率70%，量子収率0.3で得られ，以下に示す反応スキームが示唆された．



これに類似した分子間反応は，Arnoldら[45]により報告されているが，本反応は分子内で電子移動が進むため，反応効率も高く合成化学的にも種々の応用が可能であり興味深い反応と思われる．

6. おわりに

以上，電子移動が重要な役割りを担っている有機合成反応を中心に，それぞれの代表的な反応例について述べた．この分野は近年目覚しい発展を示していて，とてもその全貌を捕えることはできない．電子移動が有機合成の中でどのように位置づけられ，どのように展開しつつあるかなどの現状の一端を紹介したにすぎない．

電子移動反応は理論的な研究の対象としても興味深いもので，Marcusの理論に対する検証や拡張など議論のたえることがない．応用の面でも光エネルギーの化学的変換系や二酸化炭素の固定など新しい化学プロセスの生まれる可能性を内在している．今後の一層の発展が期待される．

文　　献

1) L. Eberson, "*Adv. in Physical Organic Chemistry*", vol. **18**, Academic Press, New York, 1982, p. 79.
2) 皿井明倫，放射線化学，**17**, 13 (1982).
3) G. B. Schuster, S. P. Schmidt, "*Adv. in Physical Organic Chemistry*", vol. **18**, Academic Press, New York, 1982, p. 187.
4) 日本化学会編，"有機光化学の新展開"，化学総説 No. 33, 学会出版センター，1982.
5) M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.*, **83**, 425 (1983).
6) 高椋節夫，放射線化学，**16**, 16 (1981).
7) G. G. Wubbels, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 285 (1983).
8) K. Yoshida, "*Electrooxidation in Organic Chemistry*", John Wiley & Sons, New York, 1983.
9) J. S. Littler, "*International Review of Science, Organic Chemistry Series*, vol. **10**, *Free Radical Reactions*", (W. A. Waters ed.), Butterworths, London, 1973. p. 237.
10) D. Seebach, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 239 (1979).
11) E. Baciocchi, L. Eberson, C. Rol, *J. Org. Chem.*, **47**, 5106 (1982).
12) R. A. Rossi, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 164 (1982).
13) R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 112 (1974).
14) R. A. Rossi, J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.*, **38**, 1407 (1973).
15) J. M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 323 (1980).
16) J. E. Swartz, J. F. Bunnett, *J. Org. Chem.*, **44**, 340 (1979).
17) J. F. Bunnett, B. F. Gloor, *ibid.*, **39**, 382 (1974).
18) P. Neta, D. Behar, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4798 (1980).
19) P. Neta, D. Behar, *ibid*, **103**, 103 (1981).
20) J. P. Bays, S. T. Blumer, S. Baral-Tosh, D. Behar, P. Neta, *ibid.*, **105**, 320 (1983).
21) R. A. Rossi, R. H. deRossi, A. F. Lopez, *J. Org. Chem.*, **41**, 3371 (1976).
22) J. F. Bunnett, X. Creary, *ibid.*, **39**, 3612 (1974).
23) J. den Heijer, O. B. Shadia, J. Cornelisse, E. Havinga, *Tetrahedron*, **33**, 779 (1977).
24) T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5265 (1980).
25) 朴鐘震，真嶋哲朗，高椋節夫，桜井洸，日化誌，*1984*, 1880.
26) I. Saito, K. Tamoto, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2889.
27) S. Tazuke, N. Kitamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 515.
28) S. Tagawa, S. Arai, M. Imamura, Y. Tabata, K. Oshima, *Macromolecules*, **7**, 262 (1974).
29) S. Toki, K. Ikeda, S. Hida, S. Takamuku, H. Sakurai, *The Fifth International conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, **1984**, p. 341.
30) 土岐進，日田新太郎，高椋節夫，桜井洸，日化誌，*1984*, 152.
31) H. Sakurai, S. Takamuku, S. Toki, *Momoirs of the Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **39**, 55 (1982).
32) S. Tazuke, N. Kitamura, *Nature*, **275**, 301 (1978).
33) S. Tazuke, H. Ozawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 237.
34) G. H. Jones, D. W. Edwards, D. Parr, *ibid.*, **1976**, 969.

35) K. Mizuno, K. Yoshida, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1983**, 941.
36) S. Nishimoto, H. Ide, K. Nakamichi, N. Otsuki, T. Kagiya, *ibid.*, **1983**, 1441.
37) S. Fujita, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2540 (1981).
38) E. S. Huyser, J. A. K. Harmony, F. L. McMillian, *ibid.*, **94**, 3176 (1972).
39) J. L. Kurz, R. H. Hutton, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 584 (1961).
40) C. Walling, N. Indictor, *ibid.*, **80**, 5814 (1958).
41) W. A. Pryor, W. H. Hendrickson, Jr., *ibid.*, **105**, 7114 (1983).
42) 西野英雄，土岐進，高椋節夫，第27回放射線化学討論会講演要旨集，**1984**, p. 65.
43) C.-I. Lin, P. Singh, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6711 (1976).
44) 鈴木雅晴，土岐進，高椋節夫，桜井洸，光化学討論会講演要旨集，**1482**, p. 51.
45) D. R. Arnold, A. J. Maroulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7355 (1977).

昭和60年度
放射線化学会役員名簿

会長　相馬純吉（北大工）
副会長　笛木賢二（名大工）　武久正昭（原研高崎）
顧問　岡村誠三（京産大）　櫻井　洸（奈良高専）
今村　昌　大島恵一（工開研）
後藤田正夫　岩崎万千雄（名工試）
監事　佐藤　伸（東工大）　田畑米穂（東大工）
理事　吉田　宏（北大工）　小笠原正明（北大工）
武部雅汎（東北大）　大野新一（原研東海）
萩原　幸（原研高崎）　岡　武文（長岡高専）
田川精一（東大工）　西川　勝（東大教養）
新坂恭工（東工大）　中里千代子（都立大）
仲川　勤（明大工）　松浦辰男（立大原研）
立矢正典（化技研）　吉良　爽（理研）
山内愛造（繊維研）　沢井　健（都ア研）
小野　勇（神工試）　石谷速夫（古河電工）
宮崎哲郎（名大工）　柏原久二（名工大）
鳥山和美（名工試）　志田忠正（京大理）
松山奉史（京大原子炉）高椋節夫（阪大産研）
藤田慎一（大府放中研）西井正信（原研大阪）
星野貞男（宇部興産）小島慶一（住電工）
浜上熊男（京工繊大）浜　義昌（早大理工研）
岡田紀夫（大分大工）辻　孝三（住化）
小川禎一郎（九大）　西崎倫義（積水化）
事務局　北大工・工業物理化学講座

事務局移転のお知らせ　日本放射線化学会の事務局は本年4月1日より次の場所に移転します：060 札幌市北区北13条西8丁目　北海道大学工学部工業物理化学講座．電話：011-716-2111（内）6747, 6748.

〔展　望〕

低エネルギー電子と原子・分子の衝突

田　中　　大*

1. はじめに

放射線が，物質に吸収されて誘起される物理的化学的効果の中で，荷電粒子，特に電子と原子・分子の相互作用が素過程として重要である[1]簡単のために，物質として希薄な気体を考えてみる．その気体の中に，原子・分子を電離するに十分な高速電子が入射したとする．走っていく電子は，まわりの原子・分子との衝突のたびごとに，電離や励起の過程をくりかえして，しだいに減速し最終的にはどこかで急速にその運動エネルギーを失って熱化する．電離により飛び出す電子（二次電子）のエネルギーは，入射電子のエネルギーが大きくなってもそれほど変らず，大部分は，約30eV以下で，100 eVを越えるものはわずかである[2]したがって二次電子が，その後どのくらいの範囲の各種衝突過程を気体の原子・分子で引き起すかが，実際の問題としては重要になる．特に，この程度のエネルギーを持つ電子は，原子・分子を励起する確率が非常に大きいことから，入射電子の直接の効果より重要になってくる．

以上の理由から，できるだけ多くの原子・分子に対する，あらゆる衝突過程の精度の良い衝突断面積が，広いエネルギー範囲にわたって要求されている．ところが，応用上重要と思われている原子・分子でさえ，十分なデータがそろっていないのが現状といえる[3]また，単に広いエネルギー範囲における原子・分子による電子の衝突過程といっても，例えば原子では，原子内電子の動く速さに比べて，入射電子が高速であるか，低速であるかにより事情は著しく変わる．標的が分子になると，散乱中心が2個以上になり，核の運動の自由度（回転と振動）が加わり，その運動は大変複雑になる[4]

電子の散乱を調べる実験方法も，エネルギー領域によって異なっている．数eV以上の場合は，ビーム交差法による測定法が，衝突過程の現象について多くの知見を与えてくれる．非常に遅い電子（0.5 eV以下）のエネルギー範囲では，スウォーム法が有力な実験法である．しかし，最近0.05 eVの低速でも，ビーム交差法で実験ができるようになってきた．その上，電子ビームのエネルギー分解能も数meVあたりまで向上してきている．また，マルチ・チャンネル・プレートの発達により，いろいろなエネルギーの散乱電子を一遍に測ってしまう位置敏感多重検出法が開発され，従来のビーム交差法と比較して約100倍の感度が得られ，測定時間の大はばな短縮も期待できるようになってきた．話を具体的にするために，非常に遅い電子とArの弾性衝突による微分断面積と，高分解能電子と分子（主にN_2）の非弾性衝突による回転・振動・電子状態の断面積を例としてとりあげる．

2. 実験方法

原子・分子による電子の衝突過程は，弾性衝突と非弾性衝突に分けられる．これらの過程のおこる確率を定量的にあらわすのに，衝突断面積という量をつかう．この断面積は，標的粒子の種類，相対速度等々によって，大きく変化する．いま入射電子が，標的原子・分子に衝突を起こし，たとえば入射方向を極軸に選んだ極座標でθ，φの方向に微小立体角$dw=\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$中に散乱される場合の衝突断面積を微分断面積(DCSあるいは$\sigma(\theta)$）と呼ぶ．このDCSを全角度にわたって積分したものを，その衝突の部分断面積という．すべての過程に対する部分断面積をたし合せたものを全断面積（Q_T）と呼ぶ．

衝突実験のいろいろな方法の中で，DCSを測定するためによく使われる，ビーム交差法についてのみ簡単に説明する．既知のエネルギー（E_0）に加速された電子と

Low Energy Electron−Atom(Molecule) Collision Processes

*Hiroshi TANAKA
上智大学理工学部助教授，理博．
（略歴）昭和48年上智大学大学院博士課程修了，日本学術振興会奨励研究員，アルゴンヌ国立研究所研究員，カルフォルニア工科大学ジェット推進研究所研究員を経て，昭和53年より現職．（専門）原子分子物理学，固体物性．（連絡先）〒102 東京都千代田区紀尾井町7－1　上智大学理工学部　一般科学研究室．（電話）03－238－3472

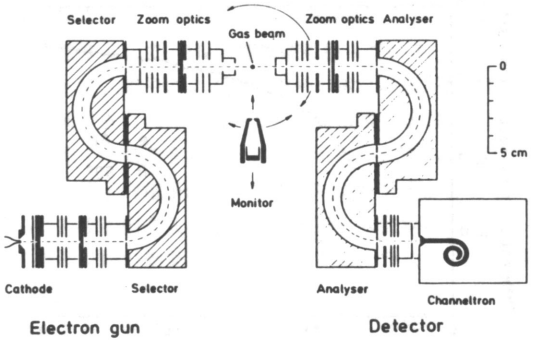


図1　低エネルギー・ビーム交差法の装置図（文献5より転載）.

方向の揃った標的原子・分子に衝突させ，散乱された電子の強度を散乱角(θ)を変えて測定する．また特定の衝突過程だけのDCSを求めるときは，入射電子のエネルギーをよく揃えておき，衝突後の散乱電子のうち，ちょうどΔEのエネルギーを失った($E=E_0-\Delta E$)ものだけを拾い出して，その数を数える．

電子源としては，熱フィラメント（エネルギー的には広がりをもつ）を用いる場合が多く，エネルギー的に接近した励起状態を調べるためには，まずエネルギー選別器を通して単色化する必要がある．標的ビームと衝突後，微弱な散乱電子のエネルギー分析を行い，2次電子増倍管で増巾しパルス信号として計測する．よく使われる分析器には127°静電円筒型，180°静電半球型（図1[5]）のものがある．励起状態のこまかい構造を見るためには，エネルギーの分解能の向上が不可欠である．入射電子のエネルギーが，100eV以下の測定では，分析器のスリット電位(ΔE)，あるいは，入射電子のエネルギー(E_0)を走査する場合，電子レンズの収束条件，分析器の透過率等が変らないような工夫が重要である．そのため，分析器[6]及び電子レンズ[7]の設計からはじまり，使用する材料，それらの表面の清浄さ，地球磁場の遮蔽等々，経験的なことも含めて細かい注意が必要である．

従来のエネルギー分析法では，分析器内で，入口スリットから入った電子は，その電子のもっている速度によって軌道が異なる（エネルギー分散）．ある特定の速度の電子のみ，再び出口スリット上に焦点をむすぶ．この原理で，散乱電子のエネルギー分析をおこなってきた．即ち，残り99%に近い信号は，捨てさられていた．ところで，内外球にぶつからないで出てきた電子は，出口スリット以外の位置に，エネルギー分散されて，それぞれ焦点をむすんでいる．そこでスリットをたくさん並べ，それぞれに増倍管をつけることができれば，同時にすべて

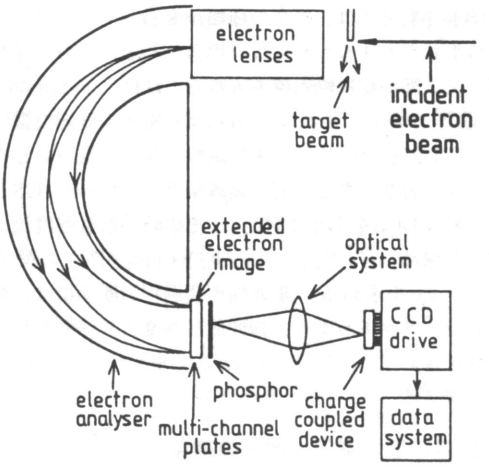


図2　位置敏感多重検出法の原理図（文献8より転載）.

のエネルギー損失スペクトルが得られるはずである（図2[8]）．スリットのかわりに，マルチ・チャンネル・プレート上にこのスペクトルの像をむすばせ，同時に増巾し，その後に位置する蛍光板を光らせる．光に変換された損失スペクトルを，電荷結合素子を通して，同時に蓄積し，コンピュータ処理をする．Comer等[8]のグループで開発された方法で，今までの方法に比べると，測定時間，感度もふくめて，約100倍ぐらい有利であるとされている．

測定のモードには，(a)入射エネルギー(E_0)を一定にして，散乱電子のエネルギー損失(ΔE)を関数として測定する方法（図4），(b)エネルギー分析器にある特定のエネルギー損失(ΔE)した散乱電子のみを通過させて，入射電子のエネルギー(E_0)を変化させて測定する方法（図6），(c)入射電子のエネルギーとエネルギー損失の差($E_0-\Delta E=E_R$)を一定に保ちながらE_0とΔEを変えて測定する方法（図9），がある．ただし散乱角は，測定中はある角度に固定してあるが，もちろん可変で，できるだけ広い角度範囲で測定することが望ましい．(b)(c)では，エネルギーの変化に伴って，断面積が大きく変化する現象（共鳴現象）の測定によく使われる．

次に，測定された断面積に絶対値を入れるとき，標的ビームの密度，入射電子ビームと標的原子・分子ビームの作る衝突領域の幾何学的条件[9]を知る必要がある．標的ビームは，電子が多重散乱を起さないように，その密度をおさえる必要があり($10^{-2}\sim10^{-3}$ Torr)，密度の測定には，ガスの種類によらないバラトロンあるいはスピニング・ローター・ゲージが使われる．ノズルから噴射する，標的ガスの形状は，ノズルの形，ガス圧等によりいろいろ変化する．そのため，衝突領域の体積が角度依

存性を持ち，散乱角で補正が必要になってくる．しかし，ある条件のもとでは，ガスの種類が変わっても，ガスビームの形状があまりかわらない場合がある．このことを利用して，断面積に絶対値を入れる方法に，relative flow法[10]がある．これは，Heによる電子の既知の弾性散乱DCSの絶対値[11]に，未知試料の弾性散乱DCSを規格化する方法である．同じ装置条件で，HeのDCSと未知試料のDCSを交互に測定し，その時の散乱強度比，圧力比を求め，$(I_X/I_0)=(\sigma_X/\sigma_0)\cdot(P_0/P_X)$ の関係式より，σ_X を求める。非弾性衝突過程の断面積は，測定されたスペクトルより，弾性散乱強度と非弾性散乱強度の比を求めて，relative flow法で求めた σ_X に規格化すれば決まる．

3. 非常に遅い電子と原子の衝突

入射電子のエネルギーが，0.5 eV以下になると，ビーム交差法実験は難しい．そのかわりに，標的気体中を動く，熱エネルギーよりやや大きい程度の広がりをもった電子の群れ(swarm)が電場中でどう移動・拡散していくかを解析して断面積の絶対値を知ろうとするスウォーム法[12]がよく使われている．この方法で，Townsend等が，Ar, Kr, Xe, に対して電子の透過性に，極大値（衝突断面積では極小値)を示したことはよく知られている(Ramsauer−Townsend効果)．原子のように球対称の場合，散乱される低エネルギーの電子には，部分波近似が使えて，全断面積は，$Q_T=(4\pi/k^2)\Sigma(2l+1)\sin^2\eta_l$ であらわせる．ここで k は波数，l は角運動量量子数，η_l は位相のずれをそれぞれ表わす．極小値が，0.324 eV（最近のFerch等[13]の実験値）であるから，これを電子の波長にすれば，原子の広がりよりもかなり波長は長いので，散乱するのは，s-波だけとしてよい．そのs-波の位相のずれ η_0 が，π の整数倍のところで，Ramsauer−Townsend効果がおこる．厳密にいえば，p-波，d-波の位相のずれは，零でないので，断面積は完全になくなるわけではない．

Linder等[5]は，入射エネルギー 0.05 ～ 2eVという非常に遅い電子のビーム交差実験を可能にした．Ar, Kr, Xeについて，散乱角20°～100°にわたり，分解能12meVで高精度の弾性散乱DCSを測定した．入射エネルギー，また分解能は，Arの $^2P_{3/2}$ 共鳴状態[14]（エネルギー位置；E=11.089eV，共鳴の幅；P = 2.5 meV)から得られた．また，relative flowと，部分波近似法の二通りの方法で，DCSに絶対値を入れ，2％以内の誤差で一致している．一例を図3に示す．極小値の位置が，先ほどの全断面積の極小値の位置にくらべて，低い側にずれているが，これは，高次の波による干渉の結果生じる．E

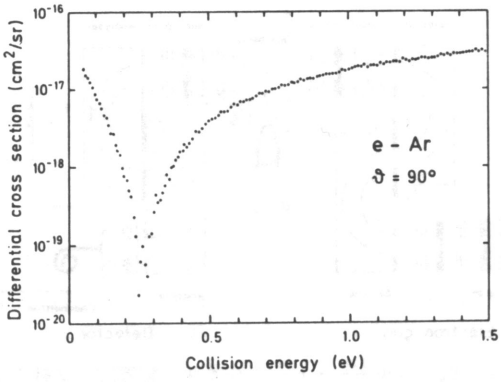


図3　電子とAr原子との衝突による弾性散乱の微分断面積の測定（文献5より転載）.

→0に従って，断面積は，するどく立ち上がっている．今のところ，測定は，50meVまでで，これより低い領域では断面積はどうなっているだろうか．

到達距離が短いポテンシャルによる低エネルギー散乱では，s-波の位相のずれが，入射粒子の波数 k の2乗の級数に展開でき，k に無関係な散乱半径と有効距離を求めることができる．このことは，ポテンシャルの効果をポテンシャルの関数とは無関係に二つのパラメターであらわせることになり，有効距離の理論と呼ばれている．この理論を拡張して，長距離力が働く，電子・原子衝突に使えるようにした理論に，変形有効距離の理論[15]がある．それによると，微分断面積と全断面積は，それぞれ次のように表わせる．

$$\sigma(\theta)=A^2+(\pi/a_0)\alpha A k\sin(\theta/2)+(8/3a_0)\alpha A^2k^2\ln(ka_0)+O(k^2) \quad (1)$$

$$Q_T=4\pi[A^2+(2\pi/3a_0)\alpha Ak+(8/3a_0)\alpha A^2k^2\ln(ka_0)+Bk^2+] \quad (2)$$

ここで，a_0 はBohr半径，α は原子の分極率(Ar；11.0 $a_0{}^3$)である．Linder等は，測定したDCSを(1)にfittingすることにより，A，Bを求めて，E→0に外挿すると同時に，求まった係数を(2)に代入することにより全断面積を求めている．Ferch等[13]と，Jost等[16]の最近の全断面積の測定値との一致もきわめてよい．このことから，データの信頼性も高いといえる．Williams[17]とTrajmarのグループ[18]で測定されている3～100eVのデータと合せれば，重い希ガスについては，0～100eVの範囲で，弾性散乱DCSが求まったことになる．He，Neについても，低エネルギーで同様の測定ができれば，希ガ

スに関する弾性散乱DCSの1セットができるわけで，大変有用なデータとなろう．Linder等は，relative flow法の基準として，Heの理論値を使っている．

以上で，原子による遅い電子の散乱の様子は，定性的に理解できた．しかし，いくら弾性散乱しかおこらなくとも，原子の構造を考慮せねばならない．即ち，入射電子により原子内電子がゆがむことにより分極がおこる．いったん原子内に入ると原子内電子との区別がつかなくなり電子交換の効果も出てくる．このような電子間相関の効果をうまく取り入れる計算法に，R行列法，変分法などがある．興味のある方には，それら理論手法，計算法に関する，Nesbet[19]の総合報告が参考になる．

4. 電子・分子衝突の高分解能電子分光

4.1. 回転励起断面積

電子が分子に近づいて，分子内電子の外に電子がある場合，分子の基底状態がつくる静電場と入射電子とが相互作用する．分子は，一般に球対称でないことから，電子と原子核とでつくる電荷分布がゆがんでいる．その結果，異核二原子分子ならば電気的二重極(μ)，等核二原子分子では電気的四重極(Q)が生じて，電子はそれぞれ$-(\mu e/r^2)P_1(\cos\chi)$，$-(Qe/r^3)P_2(\cos\chi)$に比例するポテンシャルを感ずる（静電相互作用の分子の重心のまわりにルジャンドル関数を用いて一中心展開できる）．これらは，分子の向き（χ；分子軸と電子の入射方向のなす角度）によって変わるので，電子が近くを通るとき，分子の向きを変えようとする力が働く．この力は長距離力であるから，かなり遠方を通っていく電子によっても，分子の回転が励起されるので，分子の幾何学的断面積より，低速でもかなり大きいことが予想される．

H_2[20]とD_2のように軽い分子以外では，回転準位が小さいことから，電子・分子衝突による回転励起の実験は不可能に近かった．たとえば，N_2のような等核二原子分子では，回転準位のエネルギーは，BJ(J+1)であらわされる．相互作用として，電気的四重極の時は，遷移の選択則より，$\Delta J=0, \pm 2, \pm 4 \cdots\cdots$（ただし，$J=J'=0$は禁止）が許される．ここで，Bは回転定数，Jは回転量子数である．常温中では，Bが小さいため，分子の回転の初期状態は，回転分布関数（ボルツマン分布）に従って，いろいろとれる．そのため，回転励起によるスペクトルは，一群（N_2ではJ=7を最大として）のピークとなる．$\Delta J=J_f-J_i$に対応するエネルギー準位の間隔は，$\Delta E=B\Delta J(2J_i+\Delta J+1)$であたえられる．故に，$\Delta J=\pm 2$遷移に対して，一群のピークは$\Delta E=4B$ずれたところに分布する．$N_2$ではB=0.25 meVである($H_2$;B= 7.4 meV)から，$\Delta E$=1meVとなり，現在の分析器の分解能

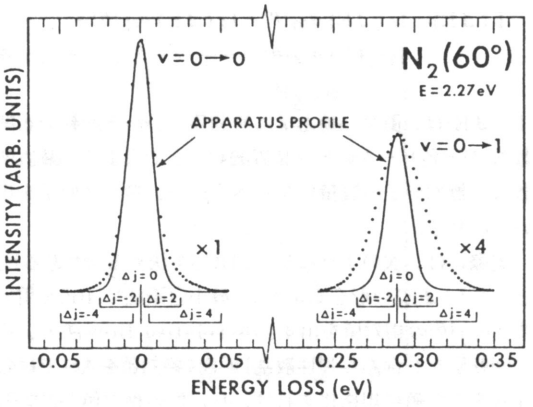


図4 電子とN_2分子との衝突による弾性散乱と振動励起（$v=0\rightarrow 1$）のエネルギー損失スペクトル（文献22より転載）．

～10数meVでも，その中に20本ほどの回転遷移がうもれてしまうことになり，エネルギー損失スペクトルとして分離できない．しかし，10数meVの分解能でも，回転遷移を含んだ弾性散乱DCSが小さくなるところで，スペクトル幅に広がりが認められる．このことは，N_2の基底状態における$v=0\rightarrow 1$振動遷移のエネルギー損失スペクトルでは，顕著に現われる[21]．エネルギー分解能18meVで測定した例を図4[22]に示す．回転構造のない希ガス(Ar)からの弾性散乱エネルギー損失スペクトルを分析器自身の分解能（装置関数）とすると，N_2のそれと比較すれば，回転励起による広がりは明らかである．普通$\Delta J\geq 6$の回転遷移は起こりにくいので無視してさしつかえない．それにしても，回転遷移$J_i\rightarrow J_f$のDCS；$\sigma_{JJ'}(\theta)$をそれぞれの未知パラメターとして，スペクトル分解するのは，そのパラメターの数が多すぎる．

ごく低い衝突エネルギーを除けば，衝突の間，分子は，ほとんど回転しないと考えてよい（回転断熱近似）．この近似のもとでは，いろいろな回転遷移の断面積の間に，動力学とは無関係に決まる関係式が成り立ち，いかなる回転遷移$J_i\rightarrow J_f$の断面積も$J_i=0$からの励起断面積の線形結合で表わせる[23]．

$$\sigma_{JJ'}(\theta)=\alpha_0\sigma_{00}(\theta)+\alpha_2\sigma_{02}(\theta)+\alpha_4\sigma_{04}(\theta) \tag{3}$$

ここで係数α_Jは，クレプシュ・ゴルダン係数の2乗で簡単に計算できる．

また，回転遷移$J_i\rightarrow J_f$に対するエネルギー損失スペクトル$I(\Delta E)$を(3)式を用いて遷移$0\rightarrow J$の和に書き直すと，そのスペクトル強度$I(E)$は，状態Jを占める分子数と，DCSに比例するから，

$$I(\Delta E)=I_0(\Delta E)\,\sigma_{00}(\theta)+I_2(\Delta E)\,\sigma_{02}(\theta)+I_4(\Delta E)\,\sigma_{04}(\theta) \qquad (4)$$

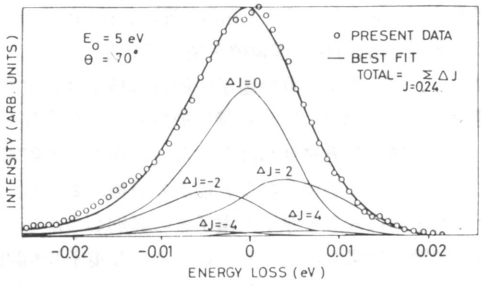
$I_J(\Delta E)$は，衝突の動力学に無関係な，α_Jと回転分布関数N(J)と各ピークの形（装置関数）とで決まる．装置関数は，標的分子の質量になるべく近い，希ガス原子を用いて決める．

実際には，次のようにして，DCSを決める．(i)あるE$_0$とθでI(ΔE)の形を測定する．最小自乗法で(4)式を用いて，$\sigma_{0J}(\theta)$の相対値を出す．(ii) relative flow法で，この回転励起を含んだ弾性散乱DCSに絶対値を入れておく．(4)式をこの値に規格化すれば，$\sigma_{0J}(\theta)$の絶対値がきまる．(iii)(3)式より，どんなJについても遷移J→J，J→±2 J→±4の断面積を出せる．次にN$_2$に応用した結果を図5a[24]に示す．ΔJ=2,4は回転励起によるエネルギー損失，ΔJ=−2，−4は，室温で分子がすでに励起されているから，衝突の際，散乱電子がそのエネルギーを得る（脱励起）ことをそれぞれ示している．図5(b)[24]に求められた回転励起DCSの結果を示す．多重散乱法（4.2で簡単に説明する）による計算結果[25]と大まかな一致は見られる．予想した通り，弾性散乱DCSの大きさと比較できる程度に，回転遷移が励起されている．即ち，入射電子は，分子との衝突の間，いろいろな回転状態を行き来することになる．このように，衝突過程で，標的分子の固有状態で定義されたチャンネルの間の強い結合を取入れる近似法を緊密結合法という．この近似を使ったOnda等[26]の計算結果を図8に示した．10eVでは，著者等の測定とほぼ一致する．原子の場合と同様に，分極力，電子交換も考慮せねばならないが，二つ以上の中心をもつ場合になると，一層理論的なあつかいは困難である．

以上に述べた解析法とは別に，high−J近似[27]がある．常温では，分子はほとんど高いJの励起状態に分布している．そこで，J→∞の極限を取ると，次の関係式がなりたつ．

$$\sigma_{JJ'}\cong(2J'+1/2J+1)^{1/2}\,\sigma_{\infty}(|\Delta J|) \qquad (5)$$

ΔJについての励起断面積が求まる．Jung等[28]は，これに従って，N$_2$（四重極），CO（弱い二重極），H$_2$O（強い二重極）について，回転励起断面積を測定している．H$_2$Oのように，強い二重極をもつ分子では，長距離力のために，断面積は非常に大きく，$\sim10^{-10}$ cm^{2}にもなる．これは弾性散乱断面積よりはるかに大きい．この方法は，データの解析手順は，前者と同じであるが，回転遷移の間の断面積が求まらない(ΔJのみ)ので，理論との比較が直接できない．しかし，これら新しい解析法を使うと，1〜2桁は分解能を上げないと測れないと思われていた



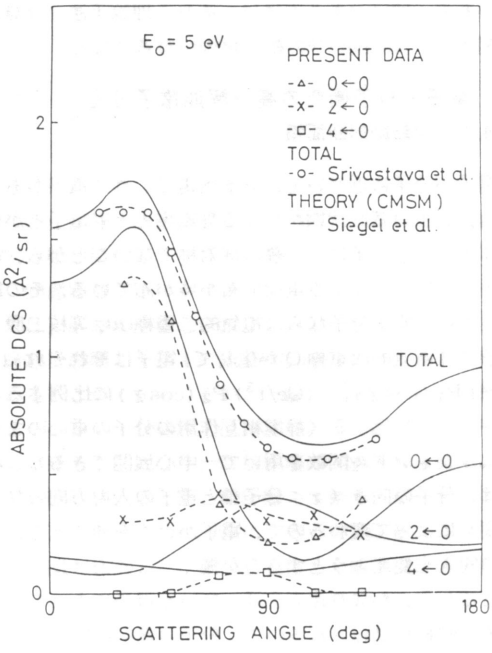


図5　5eVの電子とN$_2$分子との衝突による回転励起，(a)エネルギー損失スペクトルの波形分離処理，(b) J＝0→0，2，4の微分断面積．

回転遷移断面積をも実験的に決められる．

4.2. 振動励起と共鳴状態

分子の原子核間距離が変われば，電荷分布も影響を受ける．その結果，相互作用が核間距離に依存する（μやQが核間距離の関数となる）．つまり，外から電子が近づくと，これらを通して，原子核間距離を変えようとする力が働く．それによって振動が励起される．しかし，振動運動状態のエネルギーは，回転運動のエネルギーに比較して大きいので，遠方衝突は，回転励起のようにはきいてこない．ところで，遅い電子が分子に近づくと，分子内電子と見わけがつかなくなる．系全体としては，過渡的に複合体（負イオン状態）ができていると考えてよ

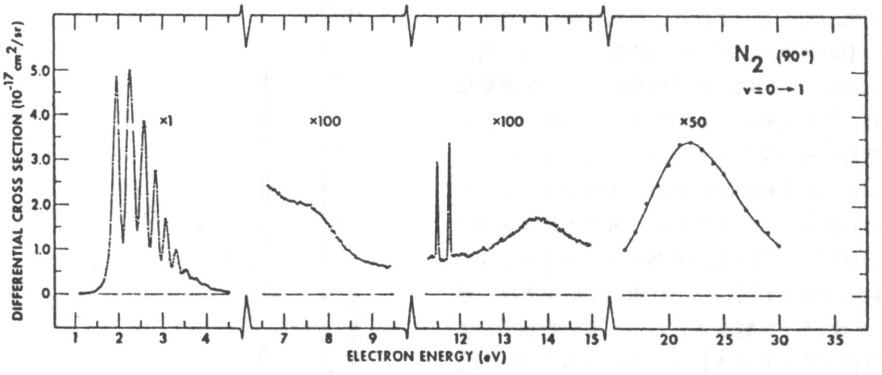


図6　電子とN_2分子との衝突による振動励起（$v=0\rightarrow1$）の微分断面積の測定値（文献29より転載）

い。この寿命が長ければ，いわゆる共鳴状態となる。そしてこれが，こわれるまでの間に，原子核の運動にエネルギーが有効に移るから，振動励起の断面積が急に大きくなることが予想できる．図6[29]を見ていただきたい．これは，N_2に電子が衝突して，基底電子状態で，振動状態$v=0\rightarrow1$への励起断面積を，散乱角90°で，入射エネルギーの関数として測ったものである．振動励起DCSがエネルギーに大きく依存していることがわかる．これらの様々な構造は，共鳴状態によると考えられる．

共鳴状態の出来かたには，二つの機構が考えられる．一つは，入射電子の角運動量による斥力のポテンシャルと，クーロン力による引力のポテンシャルでできる有効ポテンシャルの中で，準安定状態が形成される．そこに電子が捕まるのが形状共鳴である．その寿命は，有効ポテンシャルの厚みや，準位の深さに影響される．例えば，2.3eVあたりのくし形の構造(N_2^-, $^2\Pi_g$)はこれに相当し，寿命が～10^{-14}s程度である．この構造はつぎの模型理論[30]で説明できる．電子がN_2に捕えられてできたゆがんだ電子雲の場の力で，二つの原子核は引き離されるが，あるていど延びるとバネのように逆に引き戻される．N_2^-がこわれるまでに，この核の運動の波束がたった1回行き来するだけでできる定在波を考えると，その節の位置はエネルギーの変化とともにずれる．そのために，この定在波と衝突後のN_2の振動波動関数との重なり積分がエネルギーとともに大きくなったり小さくなったりし，断面積の振動を引き起こす．これは，共鳴状態の振動準位を反映したものではない．O_2分子では，寿命の長い，O_2^-が，0.8eV近傍にあらわれ，同じようなくし型構造[30]を示す．これはO_2^-の振動準位が反映したもので，N_2^-の$^2\Pi_g$共鳴によるくし型構造とは，その機構が違うことに注意していただきたい．N_2^-の$^2\Pi_g$共鳴のように，数回しか振動できない寿命の共鳴の理論的な取扱い[31]は大変やっかいである．寿命が，より短い時には，原子核が振動しないうちに，N_2^-がこわれるために，低い振動しか励起できずに，共鳴のピークの幅は広がる．7～8eVと13～15eVにその例が見える．もう一つの機構は，特定の電子状態に関係したものである．入射電子が，N_2の最も外側の電子を，最低のリドベルグ軌道$3s\sigma_g$へ励起する．その分エネルギーを失った入射電子が，N_2のひとつの励起準位($s\sigma_g$)におちこみ，2電子励起状態N_2^-($3s\sigma_g{}^2$)ができ，比較的長い寿命（～10^{-12}s）で電子とN_2にこわれる．この負イオン状態をFeschbach共鳴とよんでいる．10eV～12eVに見える鋭い2本のピークは，それに相当する．

次に，比較的高いエネルギー15～30eVに幅の広い山が見える．N_2分子以外の多くの分子に，かなり一般的にあらわれることが，理論的[32]にも実験的にもわかってきた．ことの起こりは，多重散乱法を使った，比較的簡単なモデル計算の結果，N_2，CO，OCS，CO_2，SF_6で5～40eVのエネルギー領域で，幅が広く，振動励起では目立つが，弾性散乱断面積や全断面積では，ほとんど認められない，新しい型の形状共鳴の存在が示されたことにある．ここで，原子核散乱の研究，固体や大きな分子の電子構造の研究などによく使われる多重散乱法を簡単に説明する．分子を構成する各原子のまわりに球を考え，その中には球対称な静電場があると仮定する．球と球とのすきまでは，入射電子は力をまったく受けず，分子全体をすっぽり包む大きな球の外では分子の多重極能率による力を受けると考える．電子はこのような模型的な場による単純なポテンシャル散乱を受け，振動状態の遷移はこれとは断熱的に起る．この模型では分子内電子はポテンシャル場を決める役割しか果さず，入射電子によっ

て自分が励起されることは，一時的にもできない．だから，もしも共鳴が起こるとすれば，形状共鳴しか考えられない．この型の共鳴の，その他の特徴としては，次のものがあげられる．一般に，共鳴状態は一定の角運動量をもっており，共鳴状態がこわれて出てくる電子は，その角運動量特有の角分布を示す(N_2^-，$^2\Pi_g$；d-波)．しかし，エネルギーが比較的高いため，角分布はいくつかの角運動量の組合せとして出てくる．著者等[33]の測定では，21eVの近傍でf-波に近い角度分布を示すが，p-波の寄与が約30%含まれていた．共鳴の山の位置は，理論値[32,34]より数eV下に観測されるが，部分断面積の大きさの一致は良いことも示された．Tronc等[35]は，N_2，O_2，CO_2，OCS等多くの分子に，この新しい型の形状共鳴を測定している．特に，分子が大きくなると，形状共鳴がますますたくさんあらわれ，それら分子の電子軌道の特質についての多くの知見が得られそうである．[36]

エネルギーのもっと低い，振動励起しきい値のすぐ上に，振動励起DCSに鋭い立ち上がりが，かなりたくさんの例について測定された．[37]主として，双極性分子にその現象が強くあらわれ，ピーク幅30meV(HF)～200meV(HCl)，断面積は，一般にどれも大きく，HBrでは，N_2の約10倍近くもある．散乱角度依存性は，ほとんど等方的である．はじめ観測された例が，双極性分子であったために，長距離の電気的二重極相互作用が重要であろうと考えられていた．[38]しかし，SF_6，CH_4等[37]の非極性分子にも同じ構造が現われた．このしきい値の構造を統一的に説明するにはまだいたっていない．いくつか提案されている理論[31]の中で，virtual state[39]によって起こるもので，共鳴ではないとする考え方が有力かもしれない．これは，散乱電子の低エネルギーの極限で，散乱振幅が非常に大きくなる．しかし，振動励起のしきい値では，断面積が零に落ちこまねばならないので，その結果として，鋭いピークがあらわれるというものである．非極性分子のCO_2については，このvirtual stateの考え方で，弾性散乱断面積の低エネルギー側での増大をうまく説明[40]できる．当然，この効果が，振動励起に反映されると期待できる．ところが，最近の実験結果[41]では，振動励起しきい値には，期待されるような影響は観測できなかった．現在のところ，実験が先行しているかたちとなっており，新しい理論的な説明が待たれる．このように，高分解能低速電子で，こまかく振動励起断面積を調べていくと，様々な構造があらわれ，まだ未解決の問題も多く残されている．

4.3. 電子遷移の励起

入射エネルギーを数10eV～100eVの範囲（中間エネルギー領域とも呼ばれる）にまで上げて，分子と衝突させたとき，電子状態の遷移が励起できる．この程度のエネルギーになっても，電子は分子に近づくと，電子の作る静電場によって分子に生ずる分極の効果，パウリの原理に基づく電子交換による力を受ける．その結果として，光学的に禁止された電子状態の励起が相当起ることが知られている．分子の場合に，同時に，振動・回転の励起も存在する．しかし，回転や振動状態がわずかに異なるエネルギーの差は，電子状態が変わることによるエネルギー変化にくらべて，非常に小さい．そのため，少なくも，回転については，平均してしまった励起断面積を測定する．また，どの振動準位に上げられるかは，電子状態への全励起断面積に，Franck-Condon係数をかけることによって得られる．

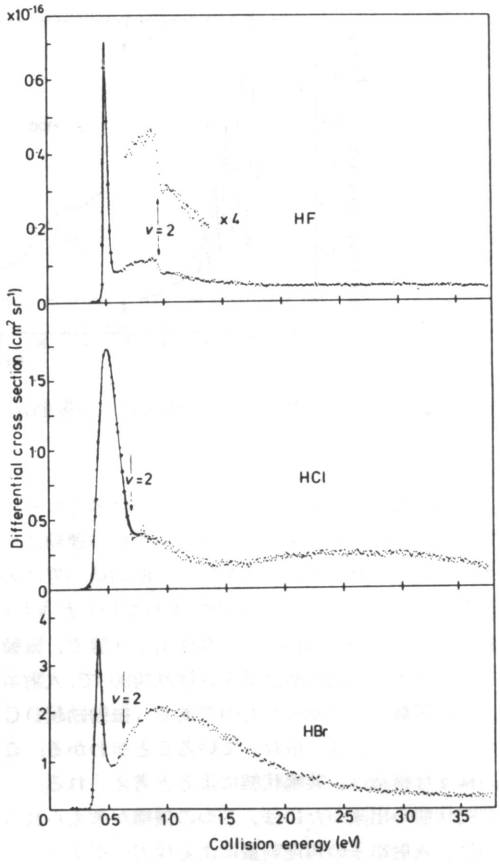


図7　電子とHF, HCl, HBr, 分子との衝突による振動励起($v=0\rightarrow1$)の微分断面積の比較(文献37より転載).

N_2の基底状態$X^1\Sigma_g^+$からの，各種励起の部分断面積の測定例を図8[42]に示す．$b^1\Pi_u$，$b^1\Sigma_u^+$，$c^1\Pi_u$は光学的許容遷移準位で，$C^1\Pi_g$，$A^3\Sigma^+$…は，光学的禁制

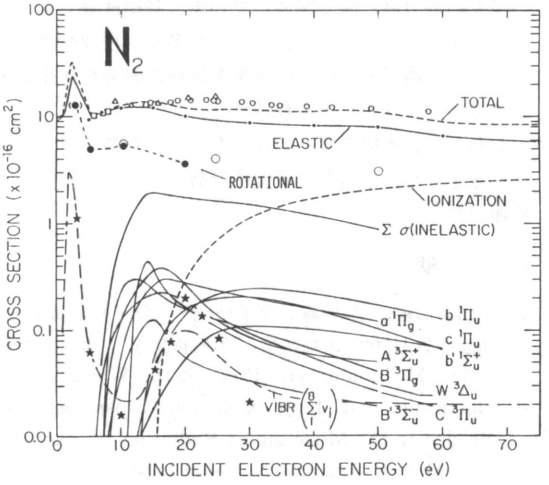


図8　電子とN_2分子の衝突による各種励起部分断面積（文献42より転載）．　o-Onda　●-実験

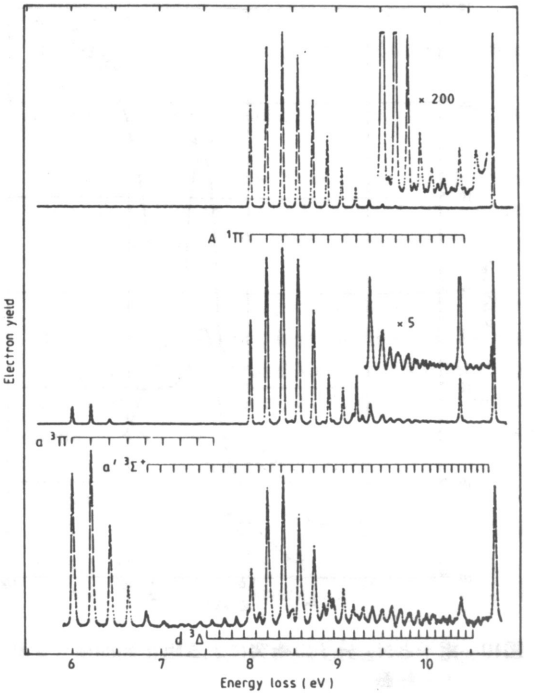


図9　電子とCO分子の衝突によるエネルギー損失スペクトル，散乱角と散乱電子のエネルギー．上から，0.5°，80eV；30°，10eV；80°，10eV（文献46より転載）．

遷移の準位である。一般的に，前者の断面積は，エネルギーが増すにつれて，ゆるやかに減少している。これに対して，後者では，励起しきい値ですると立ちあがり，急げきに減少していることがわかる．しかし，励起しきい値から20〜30eVの範囲では，断面積の大きさは，それほど変わりはない．光では作り出せない励起状態が，電子衝突ではかなり容易に作り出せる．このことが，電子・分子衝突過程の大きな特徴の一つである．エネルギーがこれより高くなると，入射電子と分子内電子が瞬間的に弱い静電相互作用をすると考えてよく，一次摂動近似のBorn近似が使える．またLassettreの定理[43]がある．つまり，Born近似の成立不成立にかかわらず(Born近似では証明できる)，一般化振動子強度が，運動量移動，K→0の極限で，光学的振動子強度に一致する．このように，高いエネルギーの電子衝突実験は，光吸収過程と密接に関連しているために，研究[44]はかなり進んでいる．しかし，中間エネルギー領域では，Born近似はもはやなりたたず理論的な取扱いは，大変むずかしくなる[45]

図9[46]は，N_2と等電子数分子のCOの，位置敏感多重検出方で測定された，高分解能電子によるエネルギー損失スペクトルの一例である．現在のところ，高分解能（14 meV，FWHM）ということを利用して，電子衝突でないと励起できない，光学的禁制遷移準位を同定することに重点がおかれている．4.1.で述べたように，この程度の高分解能になると，各電子状態にある振動準位のプログレッションの位置を正確に決定するためには，回転励起が無視できなくなる．(4)式の中のI(ΔE)に含まれる回転分布関数N(J)に従い，回転遷移の相対強度を考慮して，振動準位のプログレッションを±0.0016eVの精度で求めている．電子分光の精度が，光の分光学にだんだん近づきつつあるといえる．光学的許容遷移$A^1\Pi$が，エネルギーの高く，散乱角の小さいところで強くあらわれている　エネルギーを下げ，散乱角を大きくすると，光学的禁制遷移$a^3\Pi$，$a'^3\Sigma^+$，$d^3\Delta$が顕著にあらわれる．6〜10.5eVの範囲に，全部で87本のスペクトル線を観測し，うち17本は，光の吸収実験では同定されない　即ち，光学的禁制遷移に相当するものである．そのうち，11本が新しくみつかった準位で，$d'^3\Delta$，$b'^3\Pi$，$e'^3\Pi$と，それに伴う振動準位のプログレッションによると推定された．この検出技術は，高感度であるから，測定時間の大はばな短縮ができるのが特徴である．時間のかかる定量実験にとっても朗報といえる．

図8に，N_2と電子の衝突における各種断面積のセットを示した．等核二原子分子で，N_2は最も良く研究されている対象である．上で述べてきた過程は，すべて，束縛状態への遷移であった．実際は，電子状態・振動状態に関する連続状態への遷移過程（電離，二次電子放出，

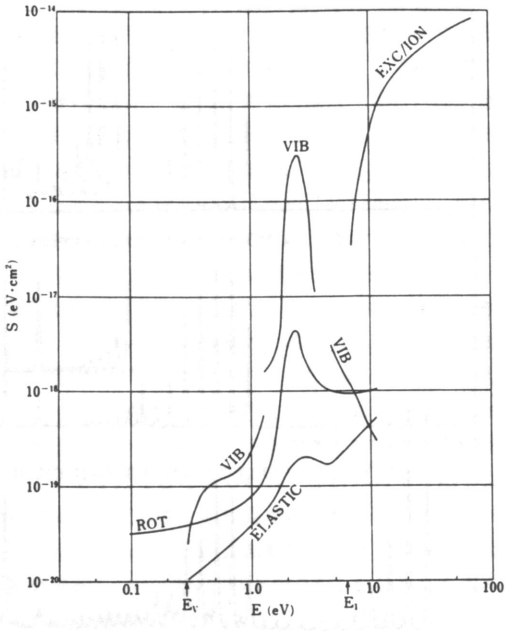


図10 電子とN_2分子の衝突による阻止断面積（文献47より転載）.

解離）もある．その時，同時にいろいろな回転・振動状態に分布もし得る。解離でできる原子が，励起，電離をしたり，入射電子が解離原子に付着することもおこる．図からもわかるように，電離断面断以外は，ほとんどデータがないのが現状である．現在，これらN_2のすべての断面積の評価及び再検討と平行して，新しいデーターの収集が進行中である．最後に，その一部である市川[47]により計算されたN_2による電子の阻止断面積を図10に示す．気体の中に入射した電子が，減速していくとき，どのような衝突過程が重要であるか見ていただきたい．最底の電子状態を励起するのにたりないエネルギー領域の，亜励起電子(subexcitation electron)や亜振動励起電子(subvibrational electron)にとって，振動・回転励起が，減速に重大な役割を果しているかがわかる．

5. むすび

以上，気相の原子・分子と電子の衝突過程について，実験の立場から，最近の話題を中心に紹介してみた．ここで，改めて，データがまだまだ十分でないことを感ずる．しかし，(i)ビーム交差法でsubvibrational electronの領域まで測定できるようになった．(ii)分解能も向上してきている．(iii)位置敏感多重検出法により，測定時間の大はばな短縮もできそうである．(iv) relative flow法による規格化法も定着しつつある．このどれをとっても，定量測定には，よろこばしいことである．

多くの他分野と深く関連していて，基礎理論でも，また実験データの吟味でも，きわめて多くの物理を含んでいる．この電子・原子・分子衝突過程の研究が今後ますますさかんになることを期待する．

おわりに，本稿をまとめるにあたり，有益な助言をいただきました，宇宙科学研究所助教授の市川行和先生に感謝いたします．

文　献

1) 志田正二編，"放射線と原子・分子"，分子科学講座12，共立出版 (1966). 田畑米徳，"放射線化学"，東大出版会 (1978). M. Inokuti, ed., Proc. of the Workshop on Electronic and Ionic Collision Cross Sections Needed in the Modeling of Radiation Interactions with Matter, Argonne National Labratory (1983).
2) H. Ehrhardt, "Electronic and Atomic Collisions", XIII ICPEAC Invited Papers, J. Eichler, I. V. Hertel, N. Stolterfoht eds., North-Holland (1984), p. 21.
3) S. Trajmar, D. F. Register, and A. Chutjian, *Physics Reports*, **79** 219 (1983).
4) N. F. Mott and H. S. W. Massey, "The Theory of Atomic Collisions", 3 rd ed.., Oxford University Press, London and New York 1965; H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, "Electronic and Ionic Phenomena", Oxford University Press, London and New York (1969); H. S. W. Massey, "Erectronic and Ionic Impact Phenomena", Oxford University Press, London and New York (1969); I. Shimamura and K. Takayanagi, eds., "Electron-Molecule Collisions", Plenum, New York and London (1984). 高柳和夫，"電子・原子・分子の衝突"，新物理シリーズ10，培風館 (1972).
5) F. Linder; 文献[2], p. 547.
6) K. Jung, "Electronic and Atomic Collisions", XI ICPEAC, Invited Papera and Progress Reports, N. Oda and K. Takayanagi eds., North-Holland (1980), p. 787.
7) E. Harting and F. H. Read, "Electrostatic Lenses", Elsevier, Scientific Publishing Co.(1976).
8) J. Comer; 文献[2], p. 63.
9) R. Brinkmann and S. Trajmar, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, **14**, 245 (1981).
10) S. K. Srivastava, A. Chutjian, and S. Trajmar, *J. Chem. Phys.*, **63**, 2659 (1975).
11) D. F. Register, S. Trajmar, and S. K. Srivastava, *Phys. Reu.*, **A21**, 1134 (1981).
12) L. G. Huxley and R. W. Crompton, "The Diffusion and Drift of Electrons in Gases", Wiley Inters-

cience, New York (1974).
13) J. Ferch, B. Granitza, C. Mashe, and W. Raith, *J. Phys. B*, in press
14) J. N. H. Brunt, G. C. King, and F. H. Read, *J. Phys.*, B**10**, 1289 (1977).
15) T. F. O'Malley, *Phys. Rex.*, **130**, 1020 (1963).
16) K. Jost, P. G. F. Bisling, F. Eschen, M. Felsman, and L. Walther, XIII ICPEAC, Berlin (1983), Abstracts p. 91.
17) J. F. Williams, *J. Phys.* B**12**, 265 (1979).
18) S. K. Srivastava, H. Tanaka, A, Chutjian, and S. Trajmar, *Phys. Rev.*, A**23**, 2156 (1981); D. F. Register and S. Trajmar, *Phys. Rev.*, A**29**, 1785 (1984); D. F. Register, L. Vuskovic, and S. Trajmar, VIIth International Conference on Atomic Physics, MIT, Massachusetts (1980), Book of Abstracts p. 38.
19) R. K. Nesbet, "Physics of Electronic and Atomic Collisions", VII ICPEAC, Invited Papers, North-Holland (1982), p. 35.
20) F. Linder and H. Schmitt, *Z. Naturforsch*, A**26**a, 1603 (1971).
21) J. Comer and M. Harrison, *J. Phys.*, B**6**, L70 (1973).
22) S. F. Wong and L. Dube, *Phys. Rev.*, A**17**, 570 (1978).
23) I. Shimamura, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 328 (1980).
24) H. Tanaka, L. Boesten, and I. Shimamura, VIIth International Conference on Atomic Physics, MIT, Massachusetts (1980), Book of Abstracts p. 43; 島村勲, 田中大, 日本物理学会 **36**, 386 (1981).
25) J. Siegel, J. L. Dehmer, and D. Dill, Argonne National Laboratory, Annual Report, ANL-78-65 PartI (1978) p. 79.
26) K. Onda and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **71**, 5097 (1980).
27) F. H. Read, *J. Phys.*, B**5**, 255 (1972).
28) K. Jung, Th. Antoni, R. Müller, K. -H. Kochem, and H. Ehrhardt, *J. Phys.*, B**15**, 3535 (1982).
29) S. F. Wong and J. G. Schulz, 未発表データー; "Principles of Laser Plasmas", G. Bekefi ed. Wiley, New York (1976) p. 41.
30) J. G. Schulz, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 423 (1973).
31) N. F. Lane, *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 29 (1980), 文献[2], p. 127.
32) J. L. Dehmer and D. Dill, 文献[6], p. 195.
33) H. Tanaka, T. Yamamoto, and T. Okada, *J. Phys.*, B**14**, 2081 (1981).
34) K. Onda and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5249 (1980).
35) M. Tronc and R. Azria, Symposium on Electron-Molecule Collisions, Invited Papers, I. Shimamura and M. Matsuzawa eds., Tokyo University (1979), p. 105.
36) P. D. Burrow and K. D. Jordan, *Accts. Chem. Res.*, **11**, 341 (1978), M. Allan, Lecture Notes in Chemistry, 35, Wavefunctions and Mechanisms from Electron Scattering Processes, F. A. Gianturco and G. Stefani eds., Springer-Verlag (1984), p. 14; M. Tronc and L. Malegat, *Ibid.*, p. 24.
37) K. Rohr, 文献[35], p. 67.
38) T. N. Rescigno, A. E. Orel, A. U. Hazi, and B. V. Mckoy, *Phys. Rev.*, A**26**, 960 (1982).
39) L. Dúbe and A. Herzenberg, *Phys. Rev. Letters*, **38**, 820 (1977).
40) B. L. Whitten and N. F. Lane, *Phys. Rev.*, A**26**, 3170 (1982).
41) H. Ehrhardt, Lecture Notes in Chemistry, 35, Wavfunctions and Mechanisms from Electron Scattering Processes, F. A. Gianturco and G. Stefani eds. (Springer-Verlag, 1984) p. 32.
42) D. C. Cartwright, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3855 (1978).
43) E. N. Lassettre and A. Skerbele, Methods of Experimental Physics, Vol. 3, Molecular Physics, Part B, D. Williams ed., Academic Press (1974), p. 868.
44) M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297 (1971). C. E. Brion, 文献[41], p. 142.
45) V. Mckoy and M. T. Lee, 文献[41], p. 196.
46) S. Daviel. B. Wallbank, J. Comer, and P. J. Hicks, *J. Phys.*, B**15**, 1929 (1982).
47) Y. Itikawa, Proc. of the Workshop on Electronic and Ionic Collision Cross sections and Ionic Collision cross Sections Needed in the Modeling of Radiation Interactions with Matter, M. Inokuti ed., Argonne National Laboratory (1983), p. 145.

〔解　説〕

BESSY－ベルリン・ストレージ・リング

外　林　秀　人*

1. はじめに

BESSY[1,2]は1979年，西ドイツのシンクロトロン放射源として，西ベルリンに設立された財団で，800 MeV電子蓄積リングを持っている．西ベルリン市の中心部より南に10㎞離れた，ベルリン自由大学や，多くの研究所のあるダーレムに，写真のような円形の屋根の建物があり，これがBESSYで，その下にリングならびに実験ホールがある．財団のメンバーにMax−Planck財団，Fraunhofer財団，Hahn−Meitner研究所，Deutsche Elektronensynchrotron(DESY)，さらに4つのドイツの半導体会社，すなわちSiemens，Philips，Telefunken−ElektronikとEurosilがなっている．1981年の末に最初のシンクロトロン放射光が出て，1984年末現在，ストレージ・リングの蓄積電流が目的値500 mAにほぼ達しており，放射光を用いるいろいろな研究が活発に行われている．私自身はマックス・プランク財団のFritz−Haber研究所に席をおいているが，BESSYで仕事をしているので，ここでBESSYの活動状況を紹介してみたい．

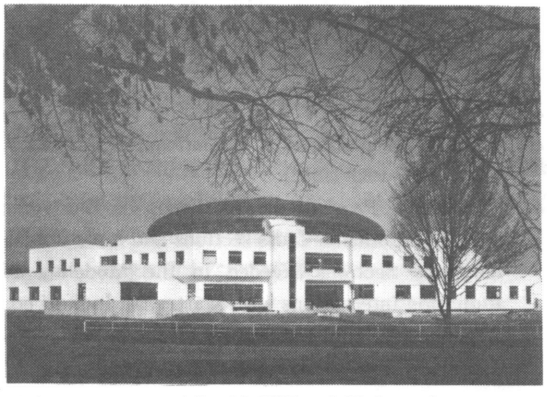


写真　BESSYの建物（丸屋根の直径は50 m）

2. シンクロトロン放射光

高速電子の円形軌道から接線方向に前方に放出される電磁波がシンクロトロン（軌道）放射光(Synchrotron (Orbital) Radiation =SOR) と呼ばれ，遠赤外から，可視，紫外，硬X線の領域にわたる連続スペクトルを持ち，指向性その他光源としてすぐれた性質がいくつもあるが，最大の特長は強度である．SORは1947年に高エネルギー研究者らにより発見されたが，ながらく有害無益なものとして扱われていた．1970年頃より超強力な線源として物質科学の原子，分子レベルの研究に利用しようとする動きが世界中でおきてきた．又，SORの強度や波長，角度分布，偏向性等の性質が正確にSchwinger[3]の理論で計算出来るので，標準線源としても注目されており，さらに最近ではサブミクロン・レントゲン・リソグラフィへの応用が期待されている．シンクロトロンに代わるストレージ・リングでは大電流を貯められるので，軌道が非常に安定し，測定の精度は著しく向上している．SORについてはいくつかの参考書[4]が出ているので参照して頂くことにするが，SORの特徴は簡単に云って，強度，連続スペクトル，指向性，偏光性，清浄性，パルス性などがあげられる．

BESSYのSORの臨界波長は2.0 nmで，蓄積電流の目的値は500 mAであるが，1984年末現在，ほぼその値に達しており，電子の寿命は4～5時間である．

3. 研究活動

第1図に示すように，実験ホールは3つのセクションに分れており，21本のビームラインが，(1)基礎研究部門に13本，(2)レントゲン・リソグラフィ部門に5本，(3)計測学部門に3本，それぞれ配置されている．

An Electron Storage Ring in Berlin

* Hideto SOTOBAYASHI
マックス−プランク研究所フリッツ−ハーバー研究所研究員，Prof. Dr. 工博．
（略歴）昭和28年京都大学工学部工業化学科卒．昭和40年から現職．（専門）高分子物理化学，レジスト．
（趣味）音楽，旅行．
（連絡先）Faradayweg 4-6，D 1000 Berlin 33，West Germany

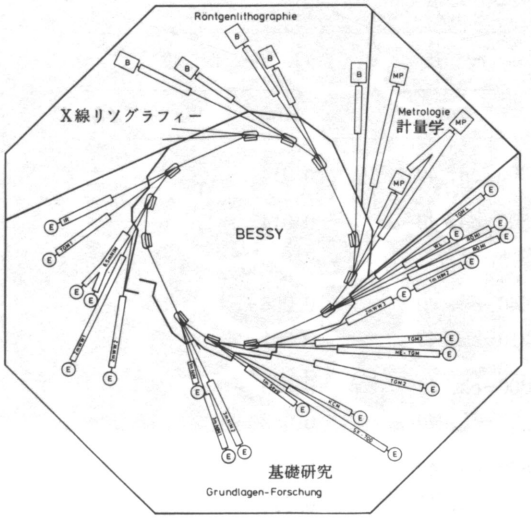


図1　BESSYの実験ホールでのビーム・ラインの配置図
E；基礎研究部門の実験場所（分光器の記号は第1表を参照）

3.1.　基礎研究部門

13のビームラインに，第1表に示すような分光器がついており，16の実験場所が，現在もうけられている．分光器は原則的にBESSYに所属し，そのスタッフにより管理されている．このほかに赤外線と白色光(white light)のラインがある．これを使って，現在約50の研究プロジェクトが仕事をしており，そのうちわけは27が大学，14がマックスプランク，4が国立研究所，4がBESSYである．

3.1.1.　光電子分光法による研究

光によって物質から光電子が放出される光電子効果を利用して，物質中の電子構造をしらべることが出来，X線電子分法(XPS)，紫外線電子分光法(UPS)でよく知られている．SORによる光電子分光研究の特長は，励起単色エネルギーを広範囲に連続的に変えることが出来，良質な偏光であり，さらに光源自体が超高真空中にあるので完全に清浄であること等で，SORは理想的な光電子分光源であると云える．放出した光電子のエネルギー，放射角さらにスピンの分析により，固体電子の結合エネルギーバンドを測定出来るだけでなく，結晶性固体の結合領域でのエネルギー・バンドの分散[5,6]も測定出来る．

マックプランクの6つのグループ（5つがFritz－Haber研究所(FHI[7])，1つがStuttgartの固体物性研究所[8]）が，光電子分光法で半導体又は金属（例えば銅，銀，金，クローム，リュテリュム等）の物性研究にたずさわっている．

個々の原子や分子については，光電子の放出により生じたイオン化反応を量子力学的につかむことが出来る．このためにはSORの円偏光性の性質を利用し，放出された光電子のエネルギー，発散角のみならず，そのスピンを測定しないといけない．FHIのHeinzmann[9,10]のグループがこの実験をやっている．

他のグループは金属表面での触媒過程を理解するための研究をしており，その際金属表面上に吸着した原子や分子の結合長ならびに幾何学的配列を決定する必要あり，EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure)が使われている．O/Cuの系が研究されており，この実験のために，特に高エネルギーの分光器が必要で，FHIの一つのグループが開発した．(FH：Hause, FU Berlin：Baberschke[12])

固体物性研究と分子物理との中間領域に，いわゆるクラスター研究があり，小さい粒子や，ミクロ結晶の分析をカバーしている．この際，或る一定の光子エネルギーはクラスター中の或る一定の原子の電子に対応しており，クラスターの相転移，そのなかの各原子，分子の相互作用をしらべることが出来る(FHI：Kolb[13])

3.1.2.　X線顕微鏡

SORを利用したX線顕微鏡で生物や細胞をしらべられる可能性があるので最近注目をあびている．GöttingenのSchmahl[14]のグループが，パリーのストレージ・リングACOで1978年から1982年まで仕事してた装置をBESSYに移し，現在仕事をしている．

3.1.3.　白色光による研究

BESSYの基礎研究部門に，1本の“white light”ラインがあり，われわれのグループ(FHI：Sotobayashi；Hahn-Meitner研究所：Schnabel)が利用している．蓄積リングの10^{-9} Torrの超高真空度と試料露光室の～10^{-2} Torrの真空度の差を保つために，両者の間にポリイミドの膜（2枚の7.5 μmカプトン膜）が入っており，フィルターとなっている．露光室での白色光は0.2～1.4 nmの波長領域のX線である．

これを使ってSORによる高分子分解反応をしらべている．Hahn-Meitner研究所にあるVICKSI (Van de Graaff Isochron Cyklotron Kombination für Schwere Ionen) からの重イオン（例えば，45-MeV $^{4}_{2}He^{2+}$，240-MeV $^{20}_{10}Ne^{7+}$，90-MeV $^{16}_{8}O^{4+}$など）照射による分解反応と比較して高分子の線エネルギー損失(LET=linear Energy Transfer)効果[15]が検討出来る．

表1　基礎研究部門の分光器

分光器	タイプ	acceptance mrad 水平	/ 垂直	波長 nm	解像度 nm	λ/Δλ
1. 1m−NIM−1 a)	15°−Rowland	10	4	300−ca. 40	0.014	
2. 1m−NIM−2 (FUB)	15°−Rowland	10	4	300−ca. 40	0.014	
3. 3m−NIM−1	4.5°−Rowland	4	4	640−ca. 40	0.005	
				210−ca. 40	0.001	
4. 3m−NIM−2*	4.5°−Rowland	50	4	300−ca. 40	0.005	
				150−ca. 40	0.002	
5. 6.5m−NIM	Gillieson	50	10	675−ca. 40	0.33	
				225−ca. 40	0.11	
6. 2m−WADS−1	Mod.Wadsworth	5	3	300−ca. 40	0.1	
7. 2m−WADS−2	Mod.Wadsworth	5	3	300−ca. 40	0.1	
8. 2m−WADS−3	Mod.Wadsworth	10	4	300−ca. 40	0.1	
9. 1m−SEYA	Seya−Namioka	26	6	120−ca. 30	0.05	
				200−ca. 30	0.10	
10. 2m−SEYA*	Seya−Namioka	21	6	200−ca. 30	0.03	
				120−ca. 30	0.05	
11. TGM−1 b)	2,1m−TGM 146°	7.5	6	200−ca. 10		ca. 500
12. TGM−2	4,1m−TGM 162°	10	2.5	120−ca. 6		ca. 500
13. TGM−3	4,1m−TGM 162°	10	2.5	120−ca. 6		ca. 500
14. TGM−4*	2,1m−TGM 146°	15	6	200−ca. 10		ca. 500
15. HE−PGM−1 c) (SX−700)	Plangitter+Ellip. Spiegel	2	0.25	50−ca. 0.8		1000−4000
				120−ca. 0.8		1000−2000
16. HE−PGM−2*	Plangitter+Ellip. Spiegel	3	0.25	15−ca. 0.8		1000−2000
				15−ca. 0.8		1000−2000
17. HE−TGM (FHI)	16.3m TGM 172°	2	1	5−1.5		ca. 1000
18. KMC*	複結晶分光器	13	1	1.5−0.25		ca. 1000
19. X線顕微鏡 (ゲッチンゲン大)	ゾーン・プレート	0.6	0.6	0.45−0.23		ca. 500

a) NIM : normal incidence monochromator 1 mとか3 mとかの意味は回析格子半径である.
b) TGM : toroidal grating monochromator
c) HE−PGM : high energy plane grating monochromator
*) まだ稼動してない.

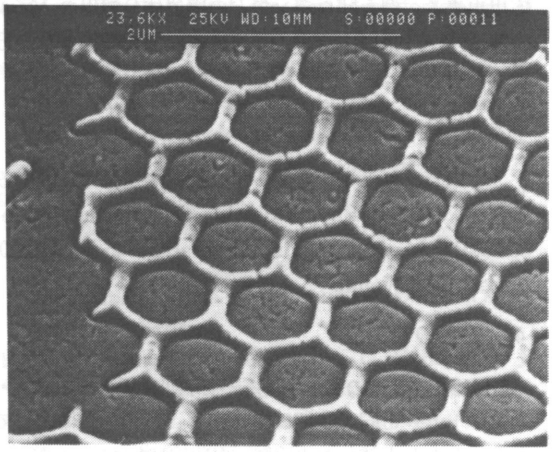


図2 0.6μmの網目構造を持った珪藻土(タイプ：Moler Sundy)のレントゲン接触写真法のテスター顕微鏡写真.露光：120秒；リングより16mの距離；BESSY：775MeV，90mA；レジスト：PMMA.

X線による接触写法[16,17,18]により，生物，鉱物の内部構造を1：1でレジスト上に焼きつけ，現像，金属蒸着後，ラスター顕微鏡でみるX-Ray Contact Microscopy（レンズを使ってないのでMicrographyが正しいのだろう）の研究も行われてる．第2図の写真は，われわれのとった0.6μmの網目構造をもった珪藻土の写真である．

3.2. レントゲン・リソグラフィ部門

集積回路の量産に現在使われている手段は，光又は電子ビームで描画したマスクパターンをリソグラフィの技術で，光（紫外線）で半導体ウエーハに転写する方法である．パターン寸法がだんだんと小さくなり，超LSIの時代で，0.2μmの寸法が要求されるようになると，遠紫外線（436nm，240nm）を使用しても，回折などにより解像力の限界に達する．そこで波長の短い，レントゲン・リソグラフィが有力になってくる．電子ビームとかイオンビームで実際に0.2μmのパターンを書くことが出来るが，速度がおそく量産に適さない．SORは指向性が強く，ほとんど平行光に近く，強度が従来の光源にくらべ桁違いに強いので，波長が1nm近辺のSORを利用したレントゲン・リソグラフィで，簡単な近接照射で，干渉効果や焦点深点に影響されずに，1：1のコピーで0.2μm以下のパターンの量産が期待されている．レントゲン・リソグラフィ部門でフランホーファ財団のベルリン固体工学研究所(Fraunhofer-Institut für Festkorpertechnologie in Berlin）のミクロ構造技術部（AMT：Abteilung für Mikrostrukturtechnik）でHeubergerやBetz[19]らが中心となり，ドイツの4つの半導体会社，Siemens，AEG/Telefunken，Eurosil Elektronik，Valvo（ドイツのPhilips)と共同で，SORによるレントゲン・リソグラフィの開発に従事している．特定の問題は特定の会社や研究所に委託研究しており，Süspと云う会社は垂直型X線転写装置の開発，われわれのグループはレントゲン・レジストの開発にたずさわっている．

この部門には5本のビームラインがあり，露光はSORの白色光が7.5μmのカプトン膜（ポリイミド)と2μmのシリコン膜を通過した．波長が0.2～1.5nmの領域の軟X線で行われている．いろいろな露光実験が行われており，(1)3Pa（～$2\cdot10^{-2}$ Torr）の試料室，(2)ヘリウム雰囲気の試料室，(3)常圧下の試料室などがある．前述したようにSORを使ったレントゲン・リソグラフィは将来有望であるが，実用化には，まだ多くの問題が山積みしている．これについてHeubergerら[20,21]や電総研の鳳ら[22,23]により述べられている．

3.2.1. 大面積照射

SORは水平方向に広いビーム幅をつくれるが，垂直方向には露光領域の幅が狭い．そのためにウエーハー全体を一様に露光する必要があり，いわゆる大面積露光を考える必要がある．いろいろな方法があり，(1)マスクとウエーハーを一体にして電子軌道面と垂直の方向に移動させる方法，(2)SORを鏡で反射させ，この鏡を振動させてSORを上下に振る方法[24]，(3)蓄積リングの一部に，時間的に変わる弱い横磁場を付加して電子軌道を上下に揺らし，それによりSORを上下に振る方法[24,25]があり，実験が行われている．

3.2.2. マスクの問題

レントゲン・リソグラフィのなかで，もっとも重要で，一番むづかしい問題が，1：1のレントゲン・マスクをつくることである．マスクの支持膜と吸収体の透過光強度の比，すなわちマスクのコントラス比が大切であり，支持膜の材料としていろいろなもの，例えばポリイミド，Si_3N_4，Si，Ti，Mg等が，又吸収体としてAuやWが検討されている．マスクの安定性，耐久性は当然として，SORを用いる場合には，照射によるマスクの温度上昇によるひずみ[26]が問題となり，Heを導入して，マスクを冷却しこの効果を減少さす試みが行われている．

3.2.3. レジストの問題[27]

レジストは半導体の超微細加工プロセスにおいて，加工パターンの基板上への固定，不純物拡散層，酸化膜層，

金属配線層などの形成に不可欠な感光性，耐食性高分子材料である．レジストには2つのタイプがあり，露光した部分が可溶化し，現像により溶解除去されるポジ形および露光した部分が不溶化するネガ形に分類される．いずれのタイプもレジストは塗布，露光，現像（溶解除去），エッチング，剥離のプロセスをへて使用される．

レジストはその名のとおり，エッチングなどの加工に耐えねばならない．従来のウエットエッチングは，サイドエッチのため，或る程度以上の微細加工には不適当である．それにかわるドライエッチング（プラズマ・リアクティブイオンエッチング(Reactive Ion Etching=RIE)では，サイドエッチングがないので，レジストパターンに忠実な加工が出来る．超LSIには0.2 μmのパターンが要求され，ドライエッチングは不可欠で，レジストはそのプロセスに耐えねばならず，この耐プラズマ性[28]が，レジストの性質として非常に大切である．感度として約100 mJ/cm^{2}が要求されているが，これはあまり問題ないようで，問題は耐プラズマ性との両立である．

研究用に使用しているレジストは，PMMA，ダイキン工業の含ふっ素ポジ型レジスト(FBM−110, FBM−120)，Kodak 820，AZ1450Jなどである．最近の日本でのレジスト状況はNonogaki[29]の論文を参照されたらよい．

3.2.4. SORの装置の小型化

SORによるレントゲン・リソグラフィの実用上の最大の問題点は，SORの装置の規模が大きいことである．工業的実用利用のためには，SORの装置の小型化が必要であり，BESSYの機械部門のMülhaupt[30]らが，レントゲン・リソグラフィ部門と共同でCOSYと名づける小型のSORの開発研究にたずさわっている．COSYは超伝導電磁石を使った直径2～3 mの小型の蓄積リングで電子の最大運動エネルギーE_{max}=560MeV，軌道の曲率半径38.2 cm，磁場の強さB=5Tで，臨界波長λ_c=12 Å，蓄積電流300mAを考えている．これに最大10本のビームラインがつけられる．電子を入射する装置が必要であるが，ライナックでやるか，マイクロトロンにするか，又はCOSYを最初ベータートロン型式で起動させ，電子の速度がついたら，サイクロトロン型式に切りかえるなどの方法が検討されている．これらの方法により，COSYの値段は非常に違ってくるが，大体8億円前後と考えられている．1985年中旬に超電導磁石のテストがなされ，1985年末には最初の電子入射テストが行われる予定である．

3.2.5. ミクロ加工装置

レントゲン・リソグラフィは半導体産業への応用のみでなく，高分子材料を使用したミクロ加工装置の製造に応用出来る．例えばウランなどの同位体分離用のノズルの製造[31]に利用されており，将来の発展が期待される分野である．

3.3. 計測学部門

3本のビームラインを使って，放射測定標準に関する研究を，PTB (=Physikalisch −Technische Bundesanstalt, Institut Berlin Abberstr. 2−12, D1000 Berlin 10)のWende[32]らにより行われている．

4. おわりに

BESSYは筑波の高エネルギー物理研究所のフォトン・ファクトリーと同じ時期に動き出し，規模も大体同じである．しかし上述したように，BESSYではレントゲン・リソグラフィ部門の発言が強く，リングの電子軌道を上下に揺らす実験なども可能で，その時には，基礎研究部門では全く仕事が出来なくなる．臨界波長が2.0 nmなので，硬X線を利用したトポグラフィの実験などBESSYで出来ず，ハンブルグのDESYで行われている．

レントゲン・リソグラフィ部門は，COSYのはいるBESSYに近接した建物もほぼ完成し，垂直型X線転写装置も第2号の試作機がはいり，1985年度の大きな前進が期待されている．

文　献

1) BESSY=Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, Lentzeallee 100, D 1000 Berlin 33.
2) D. Einfeld and G. Mühlhaupt, "Choice of the principal parameters an lattice of BESSY, an 800 MeV-dedicated light-source", *Nucl. Instr. and Meth.* **172**, 55 (1980).
3) J. Schwinger, "On the classical Radiation of Accelerated Electrons", *Phys. Rev.* **75**, 1912 (1949).
4) 日本結晶学会誌 "特集：フォトン・ファクトリー計画" **18** (1976).
5) M. Baalmann, H. Neumann, W. Radlik Neddermeyer Radlik and W. Braun, "Bandstructure of gold and copper: a synchrotron radiation study", *Ann. Israeli Phys. Soc.* **6**, 351 (1983).
6) W. Wöhlecke, A. Baalmann and M. Neumann, "Crystal symmetry arguments in the experimental determination of electronic handstructures", *Ann. Israeli Phys. Soc.* **6**, 318 (1983).
7) FHI=Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D 1000 Berlin 33. 担当者：Prof. A. M. Bradshaw.

8) Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D 7000 Stuttgart 80. 担当者：Prof. T. P. Martin.
9) Ch. Heckenkamp, F. Schäfers, U. Heinzmann, R. Frey and E. W. Sclag, "Application of a thresold electron spectrometer in spin resolved photoelectron analysis", *Nucl. Instr. and Meth.* **208**, 805 (1983).
10) A. Eyers, J. Kirschner, N. Müller, H. P. Oepen, F. Schäfers, G. Schönhense and U. Heinzmann, "Angle, energy and spin resolved photoemission on nonmagnetic solids using circularly polarized synchrotron radiation".
11) W. D. Schneider, C. Lanbschat, G. Kalkowski, J. Haase and A. Puschmann, "Surface effects in Eu-intermetallios: a resonant photoemission study". *Phys. Rev.* B **28**, 2017 (1983).
12) K. Baberschke, Institut für Atom-und Festkörperphysik, FU Berlin, Arnimallee 14, D 1000 Berlin 33.
13) B. Breithaupt. J. E. Hulse, D. M. Kolb, H. H. Rotermund, W. Schroeder and W. Schrittenlacher, "A matrix-induced change in the electronic ground state of Ni atoms isolated in rare gases", *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 513 (1983).
14) D. Rudolph, B. Niemann, G. Schmahl and O. Christ, "The Göttingen X-Ray Microscope and X-Ray Microscopy Experiments at the BESSY Storage Ring. "in" X-Ray Microscopy", ed. G. Schmahl and D. Rudolph, Springer Series in Optical Sciences **Band 43**, 192, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984).
15) W. Schnabel, S. Klaumünzer, H. Sotobayashi, F. Asmussen and Y. Tabata, "Linear Energy Transfer Effects in the Radiolysis of Polymers. 1. Main-Chain Degradation of Poly (methyl methacrylate)", *Macromolecules*, **17**, 2108 (1984).
16) B. J. Panessa-Warren, "Biological Applications of X-Ray Contact Microscopy." in "X-Ray Microscopy" (文献, 14), 268 (1984).
17) R. Feder, V. Mayne-Banton, D. Sayre, J. Costa, B. K. Kim, M. G. Baldini and P. C. Cheng, "Recent Developments in X-Ray Contact Microscopy." in "X-Ray Microscopy" (文献：14), 279 (1984).
18) P. C. Cheng, K. H. Tan, J. Wm. McGowan, R. Feder, H. B. Peng and D. M. Shinozaki," in "X-Ray Microscopy" (文献：14), 285 (1984).
19) Prof. A. Heuberger and Dr. H. Betz: Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie in Berlin, Abteilung für Mikrostrukturtechnik, Lentzallee 100, D 1000 Berlin 33.
20) A. Heuberger, H. Betz and S. Pongratz, "Present Status and Problems of X-Ray Lithography", *Adv. Solid. St. Phys.* **20**, 259 (1980).
21) A. Heuberger and H. Betz, "X-Ray Lithography using synchrotron radiation and ion-beam shadow printing." in "Electron-Beam, X-Ray and Ion-Beam Techniques for Submicron Lithography II", ed. P. D. Blais, Proc. SPIE **393**, 221 (1983).
22) 鳳紘一郎，シンクロトロン放射光ソクグラフィー．応用物理，**53**, 17 (1984).
23) K. Hoh, "X-Ray Lithography using Synchrotron Radiation", Extended Abstracts of the 16th (1984 International) Conference on Solid State Divices an Materials, Kobe, 1984. pp. 11-14.
24) M. Bieber, H.-U. Scheunemann, H. Betz and A. Heuberger, "Investigations of X-Ray exposure using plane scanning mirrors", *J. Vac. Sci. Tech.* **B1**, 1271 (1983).
25) H. Tanino, K. Hoh, M. Hirata, S. Ichimura, N. Atoda, T. Tomimasu, T. Noguchi, S. Sugiyama and T. Yamazaki, "Large Area Exposure in Synchrotron radiation Lithography utilizing the steering of the electron orbit in the storage ring", *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L 677 (1983).
26) K. Heinrich, H. Betz and A. Heuberger, "Heating and temperature-induced distortions of silicon X-Ray", *J. Vac. Sci. Tech.* **B1**, 1352 (1983).
27) W. Schnabel and H. Sotobayashi, "Polymers in Electron Beam and X-Ray Lithography", Prog. Polym. Sci. **9**, 297 (1983).
28) M. Tsuda and S. Oikawa, "Mechanism of dry development and dry etch resistance of resist", *Jpn. Appl. Phys.* **21**, L 135 (1982).
29) S. Nonogaki, "Recent resist developments in Japan -A Review", *Polym. Eng. Sci.* **23**, 985 (1983).
30) G. Mühlhaupt, "The BESSY soft X-Ray Source and Future Developments. "in" X-Ray Microscopy" (文献：14), 4 (1984).
31) E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, H. Betz, A. Heuberger, S. Pongratz, W. Glashauser, H. J. Michel and R. V. Siemens, "Production of Separation-Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Litography and Galvanoplastics", *Naturwissenschaften* **69**, 520 (1982).
32) M. Köhne, F. Riehle, E. Tegeler and B. Wende. "The radiamentric Laboratory of PTB at BESSY", *Nucl. Instr. and Meth.* **208**, 399 (1983).

とぴっくす

Geminateイオン対の光検出ESR
― 最近の話題 ―

名工試　岩　崎　万千雄

Geminateラジカルイオン対は放射線化学反応の初期過程の担い手として最も重要なものであるが，その検出は必ずしも容易ではない．最近，と云ってもかなり旧聞になるが，Molinら（1979）は比較的簡単な道具立てで，Geminateイオン対の再結合発光をモニターとして光検出ESRにより，再結合に関与するラジカルイオンのESRスペクトルを室温液体中で観測することに成功した[1,2]．Molinらは古くから行われている光検出ESRと同様にCWのマイクロ波を用いて，*insitu* 照射により生成する定常濃度のイオン対を光検出したが，彼らの発表に引き続いて，Trifunacら（1980）はパルス電子線とパルスマイクロ波とを組合せた時間分解型光検出パルスESRにより[3]，n-$C_6H_{14}^+$及びc-$C_6H_{12}^+$のESRスペクトルを観測したと発表した[4]．

また，彼らの発表と前後して，低温マトリックスESRにより，多年の懸案であったエタン，プロパンを始めとする基本的なアルカンカチオンのESRスペクトルが次々と観測され（1981），さらにその構造や反応に関する情報がえられるようになった[5-11]．アルカンのラジカルカチオンは放射線化学の重要なターゲットであり，これまで，パルスラジオリシスと組合せて，光学的分光測定[12-14]，マイクロ波電導度測定[15]，再結合発光の磁場効果[16]などにより研究されてきたが，上記のESRによる検出が新たな展開の鍵になろうとしている．

燐光をモニターとする光検出ESRは励起三重項状態の研究手段として古くから知られているが，上記のGeminateイオン対の光検出ESRは原理的にやゝ異る所もあるので，まず彼らの用いた方法や原理について簡単な解説を行い，次いでTrifunacらのc-$C_6H_{12}^+$の検出が投じた波紋に関する最近のトピックスを紹介する．

1. Geminateイオン対の光検出ESR

アルカンのような無極性溶媒(S)に電子(A)及び正孔捕捉剤(D)を加えて放射線照射すると，次の様なプロセスでGeminateイオン対が生成し，それらの間の電荷中和反応が起きる．

$$S \rightsquigarrow S^+ + e^- \quad (1)$$

$$e^- + A \longrightarrow A^- \quad (2)$$

$$S^+ + D \longrightarrow D^+ \quad (3)$$

$$D^+ + e^- \longrightarrow D^* \quad (4)$$

$$S^+ + A^- \longrightarrow S + A^* \quad (5)$$

$$D^+ + A^- \longrightarrow D + A^* \text{または} D^* + A \quad (6)$$

一重項分子の初期イオン化(1)により生成したS^+とe^-のスピン相関が中和反応(4)―(6)に至るまで保たれると，geminateイオン対は一重項ラジカル対となり，その再結合発光は励起一重項状態からの蛍光となる．

さて，geminateイオン対が接近して磁気的相互作用が生じる圏内（～7Å）に入ると，主として磁性核との超微細(hf)相互作用により，一重項に三重項状態が混じってくる[17]．今，外部磁場がない時には，一重項に三重項の3つの副準位が混合できるが，外部磁場があると，ゼーマン分裂のため，$|T_\pm\rangle$は一重項準位$|S\rangle$と大きく異なるようになり（交換相互作用Jは小さい），$|S\rangle$と$|T_0\rangle$の混合のみが効果的に起きる．このため，無磁場の時に比べて$|S\rangle$状態の割合は増加し，再結合で生成する励起一重項状態からの蛍光強度は外部磁場により増加する．これがBrucklehurstらにより初めて見出された再結合発光の磁場効果である[16]．次いで，マイクロ波により，ゼーマン分裂した副準位間のESR遷移$|T_0\rangle \leftrightarrow |T_\pm\rangle$を引き起こすと，電子スピンの反転が起り，$|S\rangle$と$|T_\pm\rangle$の混合が再び可能となり，$|S\rangle$状態の割合が減少し，蛍光は弱くなる．従って，蛍光強度をモニターとして，磁場掃引すると，再結合に関与した正・負のラジカルイオンのESRスペクトルが選択的にえられることになる[1]．

2. 光検出CW-ESR

Molinらは放射線源として最初^{22}Na，^{90}Srなどの放射性同位元素を用いたが[1]，最近はX線により空洞共振器外部より*insitu* 照射を行っている[2]．CWのマイクロ波でESR遷移を起し，磁場変調された蛍光を光電子増倍管で受け，その出力を通常のESR分光計で増巾して，磁場掃引を行なえば，蛍光強度の変化としてESRスペクトルを得ることができる．この方法でイオン対を検出するには，その寿命（τ_{RP}）中にスピン反転を起こす必要があるが，遷移速度はマイクロ磁場H_1に比例し，$\gamma_e H_1$で与えられるので，$\tau_{RP} = (\gamma_e H_1)^{-1}$より，1G程度の$H_1$で60ns程度の寿命中に1回のスピン反転が起きることになる．この方法は通常のESRの10^9倍もの感度があり，試料中に20―100個のイオン対があればS/N比10程度のスペクトルがえられると云う[2]．従って，通常のESR分光計のマイクロ波パワー・レベルでも，定常濃度で補えば，数十

nsの寿命のイオン対も検出できるようである[18]

Molinらはスクワランの室温溶液中でビフェニールの正・負のラジカルイオンのESRスペクトルを反応式(6)に対応する$\phi_2{}^{+}+\phi_2{}^{-}\longrightarrow\phi_2{}^{*}+\phi_2$により検出したのを手始めに[1]種々のA，Dの組合せについて実験し，(6)式により$C_6F_6{}^{-}$などのフロロベンゼンアニオン，デュレンやトリエチルアミン(TEA)などのカチオンのhfsを測定することに成功した[2]さらに温度を室温以下にすると，反応式(4)を通して溶媒カチオンと電子のスペクトル（例えばスクワランや3MP溶液中のデュレン$^{+}$/e^{-}；TMPO^{+}/e^{-}など）を得ることができると云う[18]また，反応式(5)により溶媒（ベンゼン）のmobile holeの検出にも成功している[18]さらに，電荷移動速度が速くなるとhfsが消失することを利用して，正電荷移動速度も推定できると云う[18]しかし，飽和炭化水素（ペンタン，ヘキサン，シクロヘキサン，デカリン，スクワランなど）を溶媒にしても，そのmobile holeは検出できないと云う[18]

なお，Molinらはアルカン溶液の場合には，試料中の不純物や，照射による分解生成物がholeを捕捉して，hfsを与えることがあることを指摘している．例えば，不純なデカリンから9，10-オクタリン（⬡⬡）のカチオンのhfsが現われ，精製すると消失し，1.5 Mradの前照射をすると出現すると云う．さらに，9，10-オクタリンカチオンのスペクトルはスクワラン中で確認されている[18]

3. 時間分解型光検出パルスESR

一方，Trifunacらは3 MeVのバンデグラフからのパルス電子線（パルス巾5 ns）照射後，30ns程度の遅延時間を置いて，パルスマイクロ波（50—100 ns）でESR遷移を引き起し，マイクロ波パルス後100ns程度Boxkerのゲートを開けて蛍光強度をサンプリングしている[3]電子線パルス直後30ns程度の間は空胴共振器のQが低下すること，良質のスペクトルをうるには100 ns程度のマイクロ波パルス巾及びサンプリング時間を必要とする他，$|S\rangle\leftrightarrow|T_0\rangle$混合にある程度の時間を要し，マイクロ波パルス後蛍光強度変化が極大値に達するのに70ns程度かかることなどを考えると，CW法に比してパルス法の方が必ずしも時間分解能が高いとは云えない．測定可能なイオン対の寿命は100 ns程度と考えられている[4]

Trifunacらはヘキサンやシクロヘキサンを溶媒に，強い蛍光を発する 2,5- ジフェニルオキザゾール（PPO）を溶質として，反応式(5)に相当する溶媒カチオンとPPO^{-}との再結合発光を観測している[3,4]図1にTrifunacらが

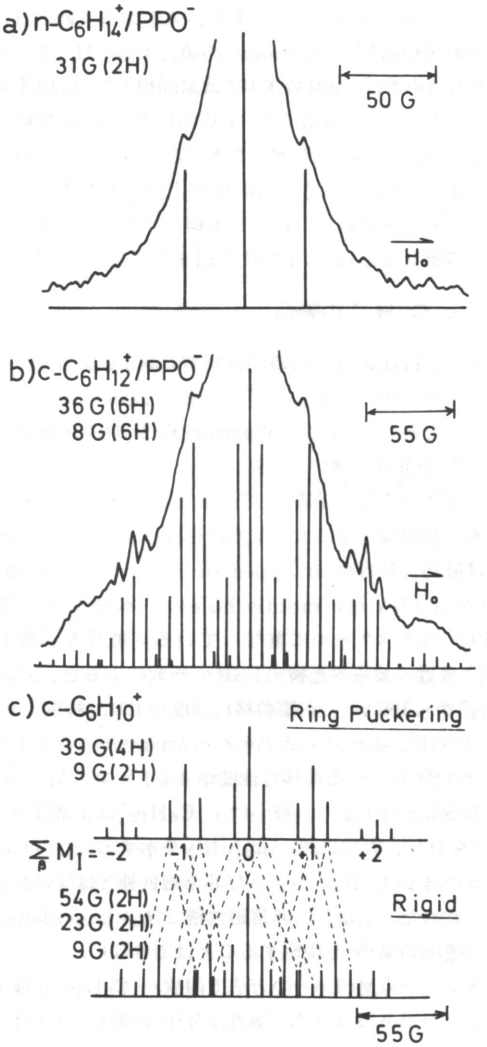


図1 (a) n-$C_6H_{14}{}^{+}$/PPO^{-}の光検出ESRスペクトル[4]；(b) c-$C_6H_{12}{}^{+}$/PPO^{-}の光検出ESRスペクトル[4]；(c) c-$C_6H_{10}{}^{+}$の線スペクトルと線巾交代

得たn-$C_6H_{14}{}^{+}$及びc-$C_6H_{12}{}^{+}$のESRスペクトルを示す．彼らはc-$C_6H_{12}{}^{+}$のスペクトルを36G(6H_{eq})，8G(6H_{ax})の7×7本線と解釈した[4]一方，凍結$CFCl_3$中では，140°Kで44G(6H_{eq})の7本線であり[8,10,19,20] H_{ax}のhfsは分離されない．Trifunacらのスペクトルは室温液体中で測定されているので[4] c-$C_6H_{12}{}^{+}$の環反転運動により，H_{eq}とH_{ax}の交換が起り，H_{eq}のhfsが小さく，H_{ax}のそれが大きくなったと考えると，低温固相のスペクトルとの相異は一応理解できる．

n-$C_6H_{14}{}^{+}$のhfsは平面直鎖構造をとる凍結フレオン

中では，41～44G(2H)であり，末端の分子面内Hに帰属されている[5,6] Trifunacらの値は31G(2H)でこれよりかなり小さい．室温液体中で低温固相と類似の3本線がえられたことは，末端のCH_3基の回転が室温液相でもESR time scaleより遅いことになる．しかし，最近のLundらの報告によると，凍結CF_3CCl_3中では$n\text{-}C_6H_{14}^+$は141°Kで6.8G(8H)の9本線スペクトルに変化し，分子運動によるhfsの平均化が起きていると云う[11]．

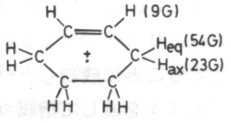
4. $c\text{-}C_6H_{12}^+$の寿命

さて，Trifunacらの時間分解型の測定によると[4]，シクロヘキサン中の$c\text{-}C_6H_{12}^+$の寿命が200nsにも及ぶと云うことであり，これまでWarmanら[15]やBrucklehurstら[16]が異常に速い(<50ns) mobile holeの存在を主張してきたことと矛盾し，Trifunacらの結果は飽和炭化水素の放射線化学に大きな波紋を投げかけた．Trifunacらは最初，長寿命のtrapped or relaxed holeの他に，hfsを示さない速いmobile holeの一本線が中心部のPPO⁻のスペクトルに重なっている可能性を示唆したが[4]，最近の彼らの光検出ESRの研究によると，$c\text{-}C_6H_{12}^+$からTEAへの正電荷移行速度が100ns程度であり，[21]さらに，Jonahらと共に行ったpsパルスラジオリシスでは[22]，この正電荷移行速度が$4\pm1\times10^{10}\ M^{-1}sec^{-1}$であることなどより，彼らは$c\text{-}C_6H_{12}^+$は正常なmobilityを有し，異常に速いmobilityを示すのは，$c\text{-}C_6H_{11}^+$あるいは$c\text{-}C_6H_{13}^+$のような非常磁性種ではないかと主張し始めた．しかし，非常磁性種では，Brucklehurstらの磁場効果[16]を説明することはできない．

さて，一方Molinらの方法で何故$c\text{-}C_6H_{12}^+$が検出できないのであろうか？　筆者は今年(1984)の9月にイギリスで開催された"Faraday Discussion on Radicals in Condensed Phases"に出席した折，MolinとTrifunacに会う機会を得，この問題について彼らと若干話し合ったので紹介したい．

TrifunacはMolinらがCW-ESRであるのに対し，パルスESRである点を強調した．しかし，Molinは連続的に測定しているので見えない筈はないと応酬し，実は両者はシクロヘキサン中で同一のスペクトルを観測しているのであるが，互にその解釈が異なるだけで，シクロヘキセンカチオンがhfsを与えているのだと云うショッキングな発言があった．筆者はFaraday Discussionの後，Novosibirskで開催された"Conference on Magnetic Resonance in Studies of Elementary Chemical Acts"にも出席し，Molinの共同研究者から更に詳しく彼らの実験結果を聞くことができた．

Molinらによると，図1－bのTrifunacらが36G(6H)，8G(6H)の7×7本線と解釈したスペクトルの最外側は彼らの場合にも出るが，これは別種のものからくるバックグラウンドであり，実は38G(4H)，9G(2H)の5×3本線であると云う．凍結$CFCl_3$中のシクロヘキセンカチオンのスペクトルは54G(2H)，23G(2H)，9G(2H)であるが，



[10,23]室温液体中で環反転運動が起きると，H_{eq}とH_{ax}の速い交換による平均化で(54+23)/2＝38.5G(4H)になり，しかも，この反転運動のため，スペクトルは線巾交代を示し，$\Sigma_\beta M_I=\pm1$の線の9Gの細い構造は未分離になっていると云う解釈である(図1－C参照)．Molinらはさらにスクワラン中で$c\text{-}C_6H_{10}^+$のスペクトルも観測しているが[24]，シクロヘキサン中と類似した線巾交代を示し，$\Sigma_\beta M_I=\pm1$の線は巾広くなると云う．いずれの解釈が正しいのか，今後の研究の発展を待つ他ないが，LundらがCF_3CCl_3中の$c\text{-}C_6H_{12}^+$が可視光で脱H_2して$c\text{-}C_6H_{10}^+$になると報告していること[10]，Mehnertらがneatアルカンのパルスラジオリシスでアルカンカチオンと共にアルケンカチオンの吸収を観測していること[25]，アルカンにアルケンを添加すると同一の吸収が現われること[26]などからもMolinらの疑念はかなり強い様である．若し，Molinらの解釈が正しいと200nsと云う長寿命も理解できることになる．(付記：原稿完成後，シクロヘキサンに関するMolinらの報文が出た[27])

一方，Trifunacらの最近の報告によると，先にも述べた様に，シクロヘキサン中の異常に速いmobile holeは$c\text{-}C_6H_{12}^+$ではないとのことでもあり，液体シクロヘキサン中のpositive holeについては，すべての実験結果が統一的に理解できるまでには，まだまだ種々の論争が続きそうである．しかし，いずれにせよgeminateイオン対の光検出ESRは今後，初期過程の研究の中で重要な役割を果すものと期待される．

文　献

1) O. A. Anisimov, V. M. Grigoryants, V. K. Molchanov, and Yu. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 265 (1979); Yu. N. Molin, O. A. Anisimov, V. M. Grigoryants, V. K. Molchanov, and K. M. Salikhov, *J. Phys. Chem.*, **84**, 853 (1980); O. A. Anisimov, V. M. Grigoryants, and Yu. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 15 (1980).

2) Yu. N. Molin and O. A. Anisimov, *Radiat. Phys.*

Chem., **21**, 77 (1983).
3) A. D. Trifunac and J. P. Smith, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 94 (1980); J. P. Smith and A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1645 (1981); *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 195 (1981).
4) J. P. Smith, S. Lefkowilts and A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4347 (1982).
5) M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1591 (1981); K. Toriyama, K. Nunome and M. Iwasaki, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2149 (1981).
6) J. T. Wang and F. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, **82**, 177 (1981).
7) K. Toriyama, K. Nunome and M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5891 (1982); M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome, *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 147 (1983).
8) S. Shida and Y. Takemura, *Radiat. Phys. Chem.*, **19**, 157 (1983); K. Ohta, H. Nakatsuji, H. Kubodera and T. Shida, *Chem. Phys.*, **76**, 271 (1983).
9) K. Nunome, K. Toriyama and M. Iwasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 414 (1984).
10) M. Tabata and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 379 (1983).
11) M. Tabata and A. Lund, Radiat. *Phys. Chem.*, **23**, 545 (1984).
12) V. Klassen, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3044 (1981).
13) C. D. Jonah, *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 53 (1983).
14) S. Tagawa, M. Washio, H. Kobayashi, Y. Katsumura and Y. Tabata, *Radiat Phys. Chem.*, **21**, 45 (1983).
15) E. Zador, J. M. Warman and A. Hummel, *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 363 (1973).
16) B. Brucklehurst, *JCS Faraday Trans.* 2, **72**, 1869 (1976).
17) 白石浩二，放射線化学，**17**, 2 (1982)；吉田宏，*ibid.* 11 (1982).
18) Yu. N. Molin, O. A. Anisimov, V. I. Molekhov and S. N. Smilnov, *JCS Faraday Disc.*, (1985) in press.
19) K. Toriyama, K. Nunome and M. Iwasaki, *JCS Chem. Commun.*, 143 (1984).
20) M. Iwasaki, K. Toriyama and K. Nunome. *JCS Faraday Disc.* (1985) in press.
21) S. M. Lefkowitz and A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.*, **88**, 77 (1984).
22) A. D. Trifunac, M. C. Sauer, Jr. and C. D. Jonah, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 316 (1985).
23) T. Shida, Y. Egawa and H. Kubodera, J. *J. Chem. Phys.*, **73**, 5963 (1980).
24) Yu. N. Molin, O. A. Anisimov et al, Conference on Magnetic Resonance in Studies of Elementary Chemical Acts., Sept. 20, 1984.
25) R. Mehnert, O. Orede and Gy. Gserep, Preprints, ZFI -34, Leipzig (1983).
26) R. Mehnert, O. Brede and Gy. Cserep, Preprint, ZFI -42., Leipzing (1984).
27) V. I. Melekhov, O. A. Anisimov, V. O. Saik and Yu. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 106 (1984).

SORを用いたW値のエネルギー依存性の研究

電総研　鈴　木　　功

1. はじめに

放射線が物質に入射した時，一対のイオン・電子を生じるのに必要な平均エネルギーW値は，放射線と物質の相互作用を表わす基本的な定数であり，各種放射線に対して古くから多くの測定が行なわれており，信頼できるデータも蓄積されている．このW値について，国際放射線単位・測定法委員会は報告書をまとめ，今までのデータの信頼性等について検討を行っている[1]気体の電子・光子に対するW値は，通常エネルギーにあまり依存しないが，1keV以下のエネルギーの電子に対するW値は，エネルギーの低下とともに大きくなり，第一イオン化エネルギーでは無限大になってゆくことが記されている．低エネルギーでのW値の増大は，エネルギーの低下とともに，中性励起状態への衝突励起断面積がイオン化断面積に比べて大きくなってくるということにより生じてくると理解される．1keV以下の超軟X線，真空紫外線に対する気体のW値は，軽元素の特性X線を用いたSrdočらのデータおよび真空紫外域の輝線スペクトルを用いたSamsonらのデータがあるにすぎない[2-4]メタンについてのSrdočらの結果は，電子のW値にほぼ一致するものであり，Samsonらのキセノンの W値には，価電子帯電子の光イオン化および二重光イオン化のしきい値エネルギーを反映する構造が現われている．

一方，近年のシンクロトロン放射を利用した原子分子の吸収スペクトルや，電子ビームの高分解能エネルギー損失分光法による研究は，内殻励起状態のエネルギー値

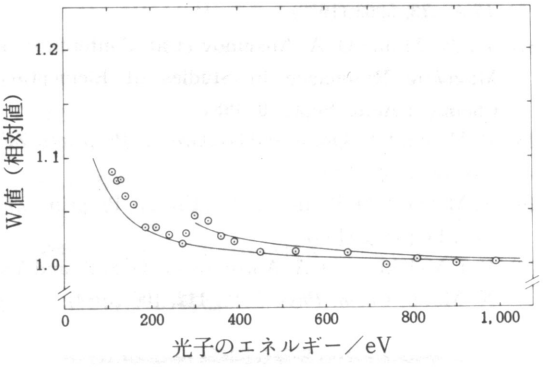


図1　メタンのW値のエネルギー依存性．○印は実験値，実線は，式(3)による計算値（下側）と式(4)による計算値（上側）．

や状態の帰属について，有益な知見を提供してきている[5]．また，内殻イオン化に際し，あるいはそれに引き続いて起る現象によって生ずる電子，イオンのエネルギー，種類についても情報が蓄えられつつある．このような情況により，原子分子の1keV以下での光子に対するW値を精密に測定し，W値のエネルギー依存性を原子分子の内殻励起状態や，内殻イオン化に引き続いて起る現象と対応づけて検討することが可能になってきている．またこの種の研究は，低エネルギー電子のW値の研究にも刺激を与えることになると考えられる．ここでは，電総研電子蓄積リングからのシンクロトロン放射を利用したメタンのW値のエネルギー依存性に関する研究について紹介しよう．

2.　メタンのW値のエネルギー依存性

金コートした溶融石英製ラメラー型平面回折格子を備えた水平分散斜入射分光器（偏角：172°）を用いて約10Å－120Å（1.3keV－0.1keV）の単色光を得て，メタンを充てんした薄膜窓比例計数管に入射させ，信号パルス出力を得た．出力パルスの平均波高値は，光子エネルギーをEとすると，

$$\overline{p}(E)=C\times A\times N(E)=C\times A\times E/W(E) \qquad (1)$$

と書ける[2]．ここでCは電子回路の定数，Aは比例計数管の平均ガス増幅率，Nは放射線効果で生ずるイオン対の数，WはW値である．式(1)を用い，1.3keVでのメタンのW値を規準にして規格化したWの相対値を，図1に○印で示す[6]．この図のプロットについては，0.1keV以上の光子をメタンが吸収した際には，少くとも必ず1個のイオン対が生ずると仮定した[7]．得られたデータは，1.3keV以下700eVまでほとんど一定だが，それより低エネルギーでは少しづつ大きくなり，400eVよりさらに大きくなり，300eVでいったん3％程度減少した後，また250eV以下で急激に増大している．300eV付近での振動的挙動は，メタンの構成元素である炭素のK殻励起の状態と関係していると思われる．Combecher，Srdočらの電子のW値のデータは，広いエネルギー間隔でしか測定されていなかったので，図1にみられる300eV付近での振動的構造は見出されなかった[3,8]．SORを用いた今回の測定により，はじめてこの振動的挙動が識別できるようになった．

3.　K殻イオン化の影響

メタンの内殻吸収スペクトルは，いくつかのグループによって報告されている[5]．メタンはT_d対称型分子であり，基底状態の電子配置は，$(1sa_1)^2\ (2sa_1)^2\ (2pt_2)^6$であるが，光子吸収により炭素のK殻電子の励起（$1sa_1 \rightarrow 3sa_1$，$3pt_2$など）が287eV－290eVで起る．イオン化は291eV以上で可能になる．このK殻イオン化の光吸収断面積は，300eV以上でもかなり広いエネルギー領域にわたって価電子帯電子のイオン化断面積よりも大きいと考えられる．

W値のエネルギー依存性に現われる振動的構造について，内殻励起状態と関連づけて考察すると，以下のように理解できよう．

①K殻イオン化エネルギー以下の光子の場合

はじめに，低エネルギー電子のW値(W_e)のエネルギー依存性は，次式で表わせると仮定する[1,2]．

$$W_e(E)=E\times W_\infty/(E-U) \qquad (2)$$

ここで，W_∞は高エネルギーでのW値，Vはイオン対生成に寄与しない電子の平均エネルギーを示す．K殻イオン化エネルギー以下の光子に対しては，価電子帯の電子がイオン化され，生じた光電子がさらに衝突によりイオン対をつくる．したがって，

$$W_\nu(E_\nu)=E_\nu/(1+N)=E_\nu\times W_\infty/(E_\nu-\widetilde{I}_v-U+W_\infty) \qquad (3)$$

$\widetilde{I}_v$は価電子帯電子の平均イオン化エネルギーである．この式を用い，$\widetilde{I}_v+U=34$eVと仮定して得た曲線を100eV－1keVの領域で図1に示す（図中の下側の曲線）．この半経験式による計算曲線は，270eV－500eVを除いた領域では，ほぼ実験データを再現している．

②K殻イオン化エネルギー以上の光子の場合

光子エネルギーが炭素の1s電子のイオン化エネルギー以上になってくると，光電子だけでなくAuger過程で生

ずる電子も考慮することが必要になってくる．ここではじめに起る光吸収過程は，K殻イオン化だけで，価電子帯電子のイオン化は起らないと仮定する．

$$W_\nu(E_\nu)=E_\nu/(2+N_1+N_2)$$
$$=E_\nu\times W_\infty/\{E_\nu-2(I_{v,a}+U-W_\infty)\} \quad (4)$$

この式の中で，$I_{v,a}$はAuger遷移に関与する価電子帯電子の結合エネルギーである．$I_{v,a}+U=34$eVと仮定して，式(4)をプロットしたものが図1の上側の曲線である．この曲線は，300eV－400eVでは実験データと一致している．このことは，K殻イオン化エネルギー付近では，価電子帯電子のイオン化はあまり起らず，大部分K殻イオン化であることを示しており，光吸収スペクタルでの断面積のエネルギー依存性から予想される傾向と一致している．またK殻イオン化によって，280eV－300eVで，式(3)の曲線より式(4)の曲線へとW値のジャンプが生じている．700eV以上で，実験値が式(4)の曲線より式(3)の曲線に近い値を示すようにみえる．このことは，K殻イオン化のしきい値から離れたエネルギーでは，K殻イオン化はあまり起らないということを示唆している．しかし，これを確認するメタンの光イオン化部分断面積の測定について，このエネルギー領域での報告は現在までにはなく，今後の研究が待たれる．式(3)，(4)では無視したが，光吸収に際して，多重イオン化が起っている可能性もある．複数の電子が同時に生じると，それらが利用できるエネルギーを分け合うので，それぞれのエネルギーは小さくなり，式(2)から予想できるようにW値は大きくなる傾向にある．200eV以下のエネルギーで，式(3)の値より大きな実験値は，この効果かもしれない．K殻イオン化しきい値のすぐ下のエネルギーには，K殻空孔の励起状態，$(1sa_1)^{-1}(3pt_2)^1$など，があり，そこへ共鳴励起した場合には，どのような現象が生じ，二次電子のエネルギー分布がどう変ってくるかなどは，まだ研究が着手されていない．より高いエネルギー分解能，より精密なW値測定により，特異的な挙動を発見しうる可能性もある．

ここで述べたメタンのW値のエネルギー依存性は，測定データのバラツキもまだ大きく，実験上の信頼性を向上させる必要がある．しかし，K殻イオン化しきい値近傍で，W値が大きく変動することを示している．この変動は，プロパンについての予備的測定でも観測されており，本稿で提案した簡単な計算法で，おおむね説明がつく．

文　献

1) H. O. Wychoff, "Average Energy Required to Produce an Ion Pair", *ICRU-Report*, **31** (1979).
2) D. Srdoĉ, *Nucl. Instr. Meth.*, **108**, 327 (1973).
3) D. Srdoĉ and B. Obeliĉ, *5-th Symp. Microdosim.*, 1007 (1976).
4) J. A. R. Samson and G. N. Haddad, *Radiat. Res.*, **66**, 1 (1976).
5) F. C. Brown, R. Z. Bachrach and A. Bianconi, *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 425 (1978).
6) I. H. Suzuki and N. Saito, *Radiat. Phys. Chem.*, (in press).
7) C. Backx and M. J. Van der Wiel, *J. Phys. B*, **8** 3020 (1975).
8) D. Combecher, Radiat. Res., **84**, 189 (1980).

プラズマ重合

阪大産研　山　本　幸　男

電子やイオンのような荷電粒子を高濃度に含む気体であるプラズマを化学反応に利用する試みがなされている[1]．低圧下（一般に10Torr以下）でグロー放電を行うと，電子は電場のエネルギーを受け，加速されて，高温度状態（$\sim10^4$K）になる．一方，質量の大きいイオンや中性分子のエネルギーは低く，気体全体の温度は室温に近い．このような，いわゆる低温プラズマ（非平衡プラズマ）は，生成物の熱分解がなく，化学反応に利用される．プラズマ重合は有機化合物の蒸気の気流中で低温プラズマにより高分子物質を生成させるもので，条件によって薄膜や粉末状または油状のポリマーが得られる．しかし，一般にはプラズマ重合は反応器中の基材の上に薄膜を作製する技術とみなされている．反応器としてはベルジャーやガラス管が利用される．反応器の内部に電極を置く内部電極反応器では，重合の進行とともにポリマーが電極の表面に堆積し，放電の条件が変化するため，高周波電源(rf)による外部電極（または無電極）反応器が主に用いられている．

プラズマ重合で得られる薄膜はピンホールが無く，密度も高い．また，高度に架橋しているため，通常，有機溶媒に不溶である．このポリマーの分析手段としては，元素分析，IRスペクトル，ESCAが主に用いられている．

表1　プラズマ重合膜の化学組成[2)]

モノマー	W/FM (MJ/kg)	ポリマーの組成 C	H	N	O	Si
TMS/NH_3						
1 / 0	1800	3.1	6.2	0.1	0.4	1
2 / 1		2.9	6.8	0.9	0.4	1
1 / 1		2.1	5.6	0.9	0.5	1
1 / 2		1.6	4.2	1.1	0.4	1
HMDSZ	104	4.7	15.6	1.0	1.8	1
	415	2.1	5.6	0.4	0.1	1
TMSDMA	143	5.0	11.9	0.8	1.9	1
	571	2.9	6.9	1.1	1.1	1

モノマーは二重結合などの官能基を持つものに限らず，メタンやベンゼンを初め，殆んど全ての有機化合物が使用できる．ポリマーの生成過程は電子と気相中の分子との衝突で生成するイオン，ラジカル，励起分子などの活性種の分解，付加，再結合およびその生成物の活性化といった複雑な反応の繰り返しである．一般にはポリマーの生成に寄与する主な活性種はラジカルであると考えられている．

今までに，多種類の有機化合物のプラズマ重合による薄膜の生成が報告されている．プラズマ重合で生成するポリマーの化学組成はモノマー分子と異なり，また，モノマーの圧や流量，プラズマの発生に用いるrfの出力などの緒条件に依存する．以上のようにプラズマ重合による薄膜の生成過程や化学構造は複雑で，それを重合条件により制御するための一般的な知見が少ない．一方，プラズマ重合膜の応用面における多様性はこの重合方法の特色の一つである．ここでは，プラズマ重合膜の化学組成や構造に関する研究と工学的応用を目的とした研究について最近の報告を紹介する．

有機ケイ素化合物のプラズマ重合について，モノマーとそれから生成するポリマーとの組成や構造の関係が検討されている[2)]．ポリマーの組成はW/FM値(W, rf出力；F，モノマーの流量；M，モノマーの分子量）に依存する．W/FM値はモノマーの単位重量当りに与えられた見掛のrfエネルギーである．プラズマ中でのモノマーの分解はW/FM値の増加とともに著しくなり，モノマーとポリマーの組成や構造の差異は大きくなる．表1にテトラメチルシラン(TMS)とNH_3の混合ガス，ヘキサメチルジシラザン(HMDSZ, $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$)および

表2　複合膜の気体透過性（文献，5より抜粋）

モノマー (0.2 Torr)	重合時間(分) (rf出力, 50W)	透過速度[a] O_2	N_2	透過速度比 O_2/N_2
HMDSO[b]	10	15	6.5	2.3
	30	12	4.5	2.6
TEOVS[c]	30	7.0	2.8	2.5

a) 10^5 cm³ (STP)/cm²・sec・cmHg.　b) ヘキサメチルジシロキサン．c) トリエトキシビニルシラン．

びトリメチルシリルジメチルアミン(TMSDMA, $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$)から得られるポリマーの元素分析の結果を示す．TMSのみの系から得られたポリマーに含まれている酸素と窒素は反応器内に残存する空気やガラス壁に吸着された水によるもので，これはプラズマ重合では一般的にみられる事である．いづれのモノマー系からも窒素を含んだケイ素ポリマーが生成している．HMDSZやTMSDMAから高W/FM値で生成するポリマーは$TMS-NH_3$系のポリマーと組成が類以している．これは，高W/FM値では，ポリマーの組成はモノマーの構造と無関係になる事を示している．一方，ポリマーの含有している窒素残基の構造はモノマー間で異なる．$TMS-NH_3$系とTMSDMAから生成するポリマーの窒素残基はアミノあるいはアミンオキシド基であり，CH_3Br処理により四級化窒素となる．低W/FM値で生成するポリマーの方が四級化窒素の生成が著しい．この四級化窒素を含む薄膜は感湿性を有し，湿度センサーとしての利用が可能である．一方，HMDSZより得られたポリマーの窒素は主にSi−NH−Siの構造をとっており，CH_3Brにより四級化されない．この他，種々の有機ケイ素化合物より得られる薄膜について，分析結果がW/FM値に基づき検討されている．一般に，低W/FM値においてモノマーの構造がポリマー中に保持され易い．

芳香族フッ素化合物のプラズマ重合についても，rf出力依存性が検討されている[3)]．この場合も，rf出力の増加とともに，モノマーとポリマーとの組成や構造の差異が大きくなるという結果が得られている．

先に述べた四級化窒素を含むポリマーのように，特殊な機能を有するプラズマ重合膜の作製が試みられている．TMS，テトラメチルゲルマンおよびテトラメチル錫（TMT)より光電導性を有する薄膜が得られている[4)]．光電流の暗電流に対する比は，TMTより得られた薄膜が最も高く，10^3である（光子エネルギー，4.6eV)．また，これらの薄膜の電気抵抗は高く，10^{14}—10^{15} Ω/cm²である．こ

のような光電導性薄膜は電子写真への応用の可能性がある．

多孔質膜上にプラズマ重合膜を生成させ，種々の気体の透過速度が異なる複合膜が作製されている[5] 表2に多孔質支持膜としてポリプロピレン製のジュラガード®を用い，有機ケイ素化合物をプラズマ重合のモノマーとして得られた膜について，酸素と窒素の透過速度とその比を示す．この他，プラズマ重合のモノマーとしては，炭化水素を初め，多くの化合物が試みられている．気体分離膜には，透過性と分離性が要求される．有機ケイ素化合物から得られた膜は透過性が良い事から，分離膜として優れている．また，二種類のモノマーを用いた二層膜や共重合膜から成る気体分離膜の作製も試みられている．

低圧の気体雰囲気中で金属を加熱すると，金属の超微粒子が得られる．この金属の加熱蒸発を有機化合物のプラズマ中で行ない，金属超微粒子をプラズマ重合膜で被覆したマイクロカプセルが得られている[6] 例えば，金属試料に亜鉛粉末を用いて，スチレンとアルゴンの混合ガス（スチレン／アルゴン＜1）でプラズマ重合を行なった場合，亜鉛粒子は径が0.2 μm以下の六角板状や多面体の結晶を形成し，その表面が一様な重合膜で覆われている事が電子顕微鏡により観察されている。金属超微粒子は，導電塗料や抵抗塗料，焼結触媒，放射線検出器の受光面，ゴムやプラスチックとの複合材料，センサーなど多方面に応用されるが，表面が雰囲気の影響を受け，また，二次凝集し易い．これは金属超微粒子作製時にプラズマ重合膜で被覆する事によって避けられ，同時に，樹脂や溶剤によく混合，分散する試料が得られる．

以上のように，プラズマ重合膜の作製と応用は多種，多様であり，それぞれに独創的な工夫があって，興味深い．報告件数も多いが，ここではその一部を紹介した．

文　献

1) 穂積啓一郎編，低温プラズマ化学，南江堂(1976)；野村興雄編著，プラズマ化学，日本工業新聞社（1984）．
2) N. Inagaki et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 183, 1847 (1983); **22**, 2083 (1984); *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **21**, 353 (1983); **22**, 315 (1984) およびプラズマ化学シンポジウム（1984）資料．
3) D. T. Clark and M. M. Abu-Shark, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 17 (1984) およびその引用文献．
4) N. Inagaki and M. Mitsuuchi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 301 (1984).
5) M. Yamamoto et al., *Polymer Preprints Japan*, **31**, 425-456 (1982); **32**, 352 (1983); **33**, 1787, 1791, 1795 (1984); 第49回春季日本化学会年会，p. 1238, 1239 (1984).
6) 芦田道夫，上田裕清，十河信一，第37回コロイドおよび界面化学討論会，p 54 (1984).

耐放射線性潤滑剤の開発

原研高崎　荒　川　和　夫

近年，原子力発電所等の原子力施設が増加し，また原子炉単基当りの出力も大容量化されつつあり，炉の安全性，健全性の確保の必要性は一層高まっている．これに伴い炉周辺で使用されている各種有機材料についても，信頼性の高い性能を長期にわたって保持することが要求されている．現在，原子力施設で使用されている有機材料としては，電線被覆材，塗料，潤滑剤などがある．このような施設で使用されている潤滑剤は，通常の経年劣化に加えて，放射線による劣化を受け，潤滑剤の粘度の上昇や固化により潤滑性能が低下して機器に悪影響を及ぼす．一般に潤滑剤は定期点検等の機会に交換することを前提に使用される場合が多いが，交換までの期間を設定するために，潤滑剤の耐放射線性に関するデータの整備と改善が求められていた．またグリースの交換などに見られるように，潤滑剤の交換は繁雑な作業であり，施設の稼動率の向上や作業員の被曝軽減のためにもできるだけ長期にわたり使用し得ることが望まれている．

潤滑剤には大きく分けて潤滑油とグリースがある．潤滑油はその用途により基油に防錆剤や酸化防止剤などの添加剤が加えられており，グリースは基油に増稠剤を分散させてゲル化させたものである．したがって潤滑剤の照射効果としては，基油に対するもの，添加剤の分解や増稠剤に対する効果などがある．そこで最初に潤滑油やグリースの耐放射線性に大きな影響を与える基油の照射効果について述べる．

一般に，市販潤滑油は基油に各種の添加剤が加えられたものであるが，その耐放射線性は基油の性質に支配される場合が多い．すなわち，ある種の添加剤（例えば耐放射線性助剤）は，基油の放射線照射による劣化をある程度減少させることができる．しかし，耐放射線性に劣る油に添加剤を加えて耐放射線性を向上させるよりは，基油をうまく選定する方がはるかに劣化を抑えることができる．潤滑油の耐放射線性はすでにかなり報告[1-7]

表 1. 基油の使用限界線量

基油名	真空中（MGy）		酸素吹込み下（MGy）	
	粘度	全酸価	粘度	全酸価
Liquid paraffin p−350	1.3	—	0.7	0.4
Paraffinic Neutral oil N−500	2.5	—	0.4	0.3
Di-2-ethylhexyl sebacate	0.8	0.2	1.2	0.1
Tricresyl phosphate	0.5	0.1	0.7	0.1
Di-methyl silicone	0.1	—	0.1	0.3
Polychorotrifluoroethylene	0.1	—	0.9*	0.1
Perfluoropolyether	0.9*	0.1	0.5*	0.1
Mono-alkyl diphenyl ether C−16	2.6	—	2.3	1.7
Di-alkyl diphenyl ether C−16	2.4	—	1.4	1.2
Pentaphenyl ether	2.8	—	2.3	3.0
m-(m-Phenoxyphenoxy) diphenyl	5.2	—	4.7	5.7

* 粘度が20%低下

されており，主に粘度変化から評価されている．また，Carroll[8]らにより総説も書かれている．しかしながら，これまでの報告は放射線の種類，線量率，照射雰囲気等が異なるため，相互比較や系統的な評価が困難であった．特に照射雰囲気はヘリウム中，チッ素中および空気中静置照射が主であり，真空中および酸素雰囲気中での報告はほとんど見当らない．潤滑油など有機材料は放射線による劣化反応が照射雰囲気によって異なり，特に酸素が共存する場合は，酸化による劣化が著しく進むことが良く知られている．これまで行われてきたヘリウム中やチッ素中照射では，油中に溶存する空気（酸素）の劣化に及ぼす影響が明らかでない．また，空気中静置照射では照射容器の大きさおよびその形状（油と空気の接触面積および深さの関係）と線量率により，大気中から油中への酸素の拡散速度と油中での酸素の消費速度との関係が異なり，劣化条件としては不明確であった．そこで著者らは市販されている代表的な潤滑油23種類について同一条件下で照射（真空中，酸素吹込み下，空気中静置）し，耐放射線性の評価を行った[9−10]その1例を表1に示す．表1に示したような基油に放射線を照射すると，基油分子はそのエネルギーを吸収して化学結合の切断を生じるため，分子の分解や分子間の結合などを起こして基油分子の化学構造が変化する．有機化合物が放射線照射を受けたとき共通して起きる現象としてガスの発生がある．密閉した系において，基油から引火性ガスあるいは腐食性ガスが発生したり，作動油の圧縮率を変化させて機能低下をもたらすなどの問題を生じるため，種々の基油について放射線照射による発生ガスの定量分析が行われている[8,11]ガスの発生量は基油の化学構造により異なるが，線量とともに直線的に増加し，ほとんどの基油の発生ガスの主成分は水素である．このことは潤滑油においてもパラフィン分子やアルキル基の炭素と水素間などの結合が照射により切断することを示している．水素原子を放出した基油分子は，二重結合を形成して安定化するか，あるいはラジカルとして系中に残る．系中に酸素あるいはラジカル捕捉剤などが存在しない場合にはラジカル同士の結合が起こり，基油分子の2量体，3量体などの高分子量生成物を生じ，粘度が増加する[9,10]系中に酸素が存在すると，酸素とラジカルの反応によりカルボン酸やケトンが生成し，基油の酸化が起こる．酸素が存在する場合にはパーオキシ架橋等により高分子量生成物を生じ，粘度が増加する．表1は主な潤滑油の耐放射線性を比較するために粘度が20%増加する点の吸収線量と全酸価が1 mg KOH/gに達する点の吸収線量を示したものである[9,10]全酸価は主として放射線酸化により生成する有機酸であり，未照射油はゼロである．エステル油やフッ素油など酸素やフッ素を含む分子を基油としたものでは放射線分解により真空中照射でも全酸価が増加している．表1から明らかなように，芳香族成分を含んだ基油の照射による粘度変化は，芳香族成分を含まない基油より小さい（使用限界線量が小さい）．このように，芳香環が放射線化学反応を抑制することは芳香環の保護効果としてよく知られており，各種の基油について芳香族成分量と照射による粘度変化[8−10]発生ガス量[11]ラジカルの生成量[10]の関係が調べられている．この芳香環の効果は，潤滑剤に耐放射線性を付与する有力な方法として利用されている．耐放射線性に優れている潤滑油としては縮合多環芳香族化合物，ポリフェニル，ポリフェニルエーテル

などが知られているが，その大部分は常温で固体または高粘度の液体であり，これらを潤滑油として使用する場合，あるいは0℃以上の流動点を持つ潤滑油を冬期に使用する場合には潤滑系統に加熱装置を附設する必要があるなどの欠点がある．一方，もっとも一般的に使用されている石油系潤滑油は低温特性に優れているが，放射線照射により基油が分解し，気体状となって揮散したり，固化するため短期間で潤滑性を失うという問題を生じる．著者らが耐放射線性を調べた23種のなかで，メタ（メタフェノキシフェノキシ）ジフェニル (4P2E) がいずれの照射条件においても極めて高い耐放射線性を示すが，この油は流動点が2.5℃と若干高い欠点をもつ．一方，芳香族系潤滑油で，化学構造にアルキル側鎖をもつアルキルジフェニルエーテル (ADE) は，低流動点，高引火点，高粘度指数などの潤滑油として優れた物性を有し，かつ耐放射線性も比較的優れている．そこで両基油を特定の配合比率で混合した油は4P2Eの保護効果によりADE単独の場合より優れた耐放射線性を有することを見い出した．このADEのアルキル側鎖数が増加したり，アルキル側鎖数が同一でもアルキル炭素数が増加すると照射により粘度変化，全酸価が大きくなる．また，アルキル炭素数が10個以下では蒸気圧が低いという欠点をもち，アルキル炭素数が20個以上になると流動点が高いという欠点をもつ．したがってC_{10}—C_{20}のモノ又はジアルキルジフェニルエーテルが良い．このようにして得た油は流動点が−10—−22℃，蒸気圧5×10^{-6}Pa以下，粘度40×10^{-6} m^2/S (40cSt) という優れた物性値を示す．[12,13]

グリースは一般に放射線照射により一度軟化し，さらに照射を続けると硬化してゆくという傾向をもつ．これは照射によるグリースの増稠剤の放射線損傷およびゲル構造の損傷により軟化し，さらに照射すると基油の粘度が増加して硬化するものと考えられている．[8] このようにグリースの耐放射線性に影響する因子としては，基油の耐放射線性のほかに増稠剤の放射線に対する安定性，および基油と増稠剤が作るゲル構造の安定性などがあり，基油の照射効果に比べ複雑である．グリースに用いられている基油は鉱油などで，増稠剤は有機脂肪酸ナトリウム塩などの金属石けん，あるいはベントナイトやシリカゲルなどを表面処理したもの，およびウレアなどの有機高分子が使用されている．これらの増稠剤は通常10—30 wt%が基油に分散している．したがって，グリースの耐放射線性は増稠剤，基油ともに放射線に対して安定であり，かつ安定なゲル構造を作る増稠剤と基油の組合せを選ぶことにより向上する．グリースの耐放射線性は一般に照射による稠度変化から評価されている．現在，我国で最も汎用に使用されているグリースは鉱油—リチウム石けんグリースである．このリチウム石けんグリースは2—3 MGyの照射により著しく軟化し，5—6 MGyで液化する．一方，市販の耐放射線用グリースでも鉱油—シリカグリース20MGy以下で固化するが，アルキルジフェニル油—ナトリウムN—オクタデシルテレフタラメートグリースは30MGy照射してもまだ軟化の状態を保持している．最近市販されたポリフェニルエーテル油—有機ポリマーグリースは30MGyまで使用可能とされている．著者らは耐放射線性に優れたポリフェニルエーテル油と無機増稠剤を組合せてグリースを試作した．一般に耐放射線性グリースは1 MGy程度の低線量で稠度変化が比較的大きいという傾向を示し，試作グリースも同様な挙動を示した．そこで，この低線量域で稠度変化を抑えるため，ゲル化補助剤が有効であることを見い出し，30 MGyまで稠度変化の少ないグリースの開発に成功した．

文　献

1) J. G. Carroll, S. R. Calish, *Lub. Eng.*, **13**, 338 (1957).
2) W. L. Rice, WADC-TR-57-177 (1957).
3) R. Hollinghurst, *J. Inst. Petrol.*, **52**, 9 (1966).
4) L. W. Manley, A. O. Pukkila and E. G. Barry, *J. Soc. Automotive Eng.* 66, 8 (1958).
5) W. L. Rice, *Nucleonics*, **16**, 112 (1958).
6) R. O. Bolt, J. G. Carroll, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 221 (1958).
7) C. G. Williams, *Engineering*, **187**, 715 (1959).
8) J. G. Carroll, R. O. Bolt, "Radiation Effect of Organic Materials", Academic Press, New York (1963), p 349.
9) 中西　博，荒川和夫，早川直宏，町　末男，八木徹也，原子力誌，**25**, 217 (1983).
10) 中西　博，荒川和夫，早川直宏，町　末男，八木徹也，原子力誌，**26**, 718 (1984).
11) K. Arakawa, N. Hayakawa and H. Nakanishi, *Nucl. Technol.*, **52**, 437 (1981).
12) 荒川和夫，中西　博，早川直宏，JAERI M-83-060.
13) 荒川和夫ら，特開昭59-100197.

第27回放射線化学討論会をふりかえって

■本討論会は，10月2日，3日の両日，東工大大岡山キャンパスにて開催された．参加登録者数140余名，発表件数63件（うち口頭28件，ポスター35件）で，両日ともに口頭1会場，ポスター2会場で発表が行われた．時間の配分は，9：20-12：00と15：00-17：00が口頭発表に(1件当り発表12分，討論8分)，13：00-15：00がポスター発表に割当てられた．なお，ポスターは9：20-17：00の間，掲示可能とされ，むしろ上記の13：00-15：00はポスター専用の時間帯とされた．実際には，昼休みの時間帯も含めてほぼ終日にわたってポスター会場が利用されたようである．

研究成果を適切な方法で適確な対象に対して正確にかつ迅速に伝達することは，研究そのものを進展させることに比べて，優るとも劣ることのない重要性があるといわれている．国の内外において，そして論文誌上の発表についても学会での発表についても，特に最近数年間，その重要性が異口同音に叫ばれ，その発表方式について種々の工夫と試行錯誤が行われている．このような状況は，各分野における研究の間口と奥行とがかつてなく拡大されつつあることに他ならないと思われるが，その成果を質・量ともに適切に伝達することは意外に難しいものである．一つの討論会は，もし種々の条件が許されるならば，本来は1会場で行われることが望ましいと思われる．しかし，実際には，会期をあまり長くすることは難しく，また発表件数を限定し削減することは，研究分野の活性化という意味から本末転倒になる恐れが大きい．このような観点から，本討論会では，すでにこの討論会としても前例のあるポスター方式が以下に述べるように従来よりかなりウエイトを大きくして導入された．

昨年11月に，佐藤教授以下東工大世話人グループで種々検討を行った結果，本討論会での口頭発表はできれば1グループ当り1件とし，その他はポスター発表にし，その時間帯を口頭発表とは独立させて，しかも相対的に長くとることが計画された．学会事務局はじめ学外の数人の方々の意見なども参考にした上で，ポスター発表の充実と関連分野への呼びかけなどをポイントとした討論会開催案内が行われた．しかし，その結果は，やはり口頭発表への申込みが多く，多数の申込みのあったグループには趣旨を説明して一律に申込件数の半分をポスター発表にしていただき，上記のような会場ならびに時間帯の割振りが出来上った．一会場制のメリットとポスター発表専用時間の設置，そしてポスターの終日掲示を可能にした点は，参加された方々の感想から，かなり活用されたように思われる．しかし，大きな誤算の一つは，口頭発表時間を短縮する代りとして要旨集の事前配布をお知らせしたにもかかわらず，その申込みがきわめて少なかったことである．この点については，私共のお知らせした文章にもっと工夫が必要だったのかもしれない．その他，ポスター発表方式の長所とともに，すでによく言われている，発表が忙しすぎて他のポスターを見に行けないとか，発表内容の全体へのレスポンスがどの程度か把握しにくいなどの短所についての意見も聞くことができた．今後，より一層の工夫を要するところでしょう．いずれにせよ，本討論会を大過なく終了できましたことは，参加者各位の熱意と協力の賜と思います．本討論会の世話人を担当させていただきました東工大職員・学生一同に代って御礼申し上げます．

（東工大理　旗野嘉彦，新坂恭士）

■ポスター発表に力点をおいた今回の企画は，大変良かった．これからも続けて欲しいと思う．

鮮明で見易い文字で書かれたポスターの前に立つと，左側に研究の目的が，右側に結論が示されている．上側には研究題目と発表者の氏名がある．眼をぐるぐる2，3回まわすと，自分が入り込んで行ける内容かどうかがわかる．ここまでがおよそ10秒．その研究内容が既になじみ深いものであれば，あとはグラフか表を見ながら，発表者と討論を始めることができる．それ程なじみ深いものでない場合でも，難しい話を一方的にきかされるときのいらだちがない．理解できるところを見つけて接近できる．

また逆にわかり難いポスターも多い．何枚かの図表が並べられているだけで，目的も結論も見ただけではわからないもの．しかし，これはこれでいい．一体どういう研究なのか？あれこれ推理できる楽しみが与えられるからだ。首をかしげていると，「説明しましょうか．」と声がかかり，丁寧に教えてもらえる．有難いことだ．

2日間にわたるポスター発表件数は35件，これで時間稼ぎができて，いつもの討論会ならきくことのない話を今回はきいた．いくつもの認識を改めさせられた．高分

子固体の照射による基本的な反応機構の研究など，とっくに終ったものと筆者は思っていた．とんでもないということだった．切断や架橋のG値も定まっていないという．物質中の電子の緩和，イオンとの再結合挙動を調べるための高度の実験技術にはいつもながらただただ感心させられる．ピコ秒電子パルスから低エネルギー陽電子を発生させた報告も印象深い．ＳＯＲ光，レーザー光とともに反応解明のための道具となるのであろう．重イオン照射の発表が多くなってきたが，これは道具ではなくて，放射線化学の放射線そのものである．

はっきりと応用を志向した研究(そのための基礎研究)がいくつも印象に残った．核融分炉のためのエポキシ樹脂やセラミックス類の研究，とくに水素やイオン照射効果，またＬＳＩ製造に関連した高分子レジスト（リソグラフィー)，導電性ポリマー，光ファイバー，高分子材料のプラズマ反応による表面改質などである．

意欲的な題目「包括的ＥＳＲ緩和理論の構築」には，敬意を表したくなった．懇親会における今村先生の“おもしろい”あるいは“意義のある”研究をのご発言は，考えさせるものがあった．互いに短い人生である．自分の研究にどういう意義があるのか，その認識のない場合はともかく，ある場合には，その意義をはっきりと表現したい．たとえちっぽけな意義であっても，認識していることが大切だ．そこからその人らしさがにじみ出てくる．そういう発表がきいていて楽しいのではなかろうか．

（原研東海　大野新一）

■たぶん他の方々もお書きになることと考え，簡単に述べることにするが，今回のホストである東工大の方々の試み――講演会場を１会場にし，ポスターセッションにて多数の発表をこなす――は，離れた分野の仕事を聞けたこと，また逆に特に関心のある仕事についてはポスターセッションにて根掘り葉掘り質問，議論できたという点で大きな成果を上げたことを，感謝の意とともに特記したい．オランダでのICRRでもポスターセッションのウエイトを大きくして効果を上げていたが，大会場で僅かの討論時間の中で先生方の議論の間を縫って何かを言おうとすることに比較すればずいぶんと気軽に話ができるという利点がポスターセッションにはあろう．

初日冒頭の２発表はいずれも炭酸ガスクラスターイオンに関するもので，正田ら(山梨大工・日本真空技術KK)は核がCl^-，O_2^+，CO_2^+，H_3O^+のそれぞれに対し溶媒和したCO_2の結合エネルギーとエントロピー変化を溶媒和数４までのそれぞれの状態に関し求めるという基礎的データを与えた研究であった．池添らは，CO_2−CO−O_2系のイオン反応の集大成であるとしていくつかの中間過程を経て，イオン $(O_2(CO)_2)^+$ $(CO_2)_n$ の生成することを示した．両者共，パルス照射，時間分解質量分析計の手法をとっている．更に分解能が上れば，中間過程の直接観測も可能になるのだろうと期待される．嶋森ら(福井工大）の発表は，３体過程とされているNO_2の電子付着反応を再検討したものであった．測定手段として彼等の開発したパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用い，電子濃度の時間減衰を直接測定した．結果は，３体過程というより，第３体ガス圧の高いところではファンデアワールス分子への電子付着が寄与することを示すものであった．この手法が，デモ段階から既に大きく飛躍しているとの印象を受けた．

ＳＯＲを使った研究が今回は，これまで毎回発表の東工大に加え，電総研の鈴木らと高エ研の伊藤の報告があり徐々に盛んになってきた感がある．もっとも，おそらく利用希望者からの質問が多かったろうと期待されたフォトンファクトリーの伊藤の講演が急の出張の為中止となったのは残念であった．それにしても日本では稼動予定を含めれば４台のSORを有しているにしては，もう少し発表が多くても良いものと思う．理由は踏み越えるべきポテンシャルが高く従来研究を犠牲にしなくてはならないというところだろうか．良く言われるように物質を，あるいは狭く分子を高エネルギーに励起する手段を取ってきた放射線化学者は光化学や構造化学の大部分の人達よりは，SORに近い所に居る。我々が非選択的励起になってしまうγ線，電子線，加速イオンしか使えなかったがゆえに解明し切れず残してあるテーマがあるはずである．SORに限らず加速イオンにしても最近入手し易くなった現状をみるにつけ，我々放射線化学者の幅の広がりに期待したい．電総研の鈴木の発表は内殻領域でのメタンのW値のエネルギー依存を述べたもので，orbital毎にW値のエネルギー依存を論ずる時代に入ったとすれば，我々のG値にしても同じ事であろう．

（理研　木村一宇）

■午前後半の６件の講演はいずれも数年来大きなテーマとじっくり取り組んできた研究発表であった．現象の謎解きが腕の見せ所である．モデルを立て自然の素肌に肉迫する過程がすこぶる興味深い．Ａ106で伊藤ら（東大教養）は超臨界状態のイソブタン中の電子易動度の温度および密度依存性を測定した．イソブタンは鎖状分子（エタン，プロパン）と球状分子（メタン，ネオペンタン）

の丁度中間の挙動を示した．V_0とも相関する．定性的にではあるが易動度の密度および温度依存性がS(K)を用いたCohen−Lekner式で説明できる．凝縮系での電子の挙動の原理が着実に解明されつつある．A107の木村ら（理研，東大）は液体ヘリウムを重イオン(N^{7+}，C^{4+}，He^{2+})で照射した．従来気体ヘリウムでは全く観測にかからなかった新しい発光バンドが発見された．エキシマーあるいはエキシトンが複数個凝集したものが発光種として推定された．発光スペクトルに密度依存性があることから，放射線物理系での発光パルスの解析は分光測定した上で行う必要があるというのが演者らの主張するところである．A108の吉田ら（九大総理工）は飽和炭化水素中に溶かしたピレンをレーザー光で多光子イオン化し過渡電流を測定した．過渡電流は2成分（速い成分と遅い成分）から成る．遅い成分は1光子過程で生じる．これはイオンの移動で説明できる．速い成分は2光子過程で生じ，Charge carrierは電子であると推定された．演者らの提案した機構および観測された電流の解釈をめぐって活発な議論が交された．新しい考察材料を提供した研究発表としてこれからの展開が注目される．A109で立矢ら（化技研，東工大理）は，再結合反応に関する溶媒効果を理論的に考察した．空間規準とエネルギー規準について，速度定数の平均自由行程依存性が計算された．エネルギー規準による結果は，気相におけるイオンの再結合定数の圧依存性の実測値をよく説明する．イオンの再結合反応では圧の増大と共にイオンがクラスターを形成し，さらにクラスターイオンが成長して速度定数そのものを大きくする．従って理論による結果と実験結果を比較検討する場合には，再結合反応の素過程をあらかじめ充分吟味してかかる必要があろう．A110の東ら（東大工，東大原施）は捕捉剤の効果からポジトロニウム化学と放射線化学の比較研究を行っている．今回はPPOを発光種として，種々の電子捕捉剤を用いた結果が報告された．電子を捕捉した電子捕捉剤の寿命がPs生成に影響を与えることが明らかにされた．また$M^+\cdots e^-\cdots e^+$系における再結合過程がモンテカルロ法で解析され，e^-の初期分布が得られた．比較的新しいポジトロニウム化学が放射線化学で蓄積された情報をもとに足早に発展している．A111の松山ら（京大原子炉）は光ファイバーの放射線照射効果を研究している．今回は放射線照射によって生成する着色中心の吸収スペクトルが測定され，その寿命の温度依存性が論じられた．着色中心は常温で数分，77Kで数時間の半減期で消滅する．これは光ファイバーの光伝送損失に回復過程があることと一致する．着色中心の同定に関しては尚不明な点が残されているようである．本討論会を顧みると，本研究を含め固体と放射線との相互作用の詳細が種々の物理化学的手段によって着実に解明されつつあることを強く感じた．凝集相での現象解明に気相での常識が通用しない場合が多いところが大きな魅力となっている．

（山梨大工　平岡賢三）

■今回の討論会は新しい試みとして最近ではまれにみる一会場制が採用された．そのため2日にわたって全発表を聞くことが出来た．全般的な印象としては，各研究グループの研究は益々精巧にそれぞれの方針に沿って深淵を極めつつあること，また今回はとくに応用を指向した照射効果の発表も活発になってきたことがあげられる．放射線化学の研究がはじまった頃に盛んだった応用研究が，近年の新しい研究手法と豊富な基礎データを背景に再び登場してきたことは喜ばしい現象である．毎年行われている「応用放射線化学シンポジウム」の成果が徐々に現れてきたものと感じられる．

講演A112—A114は東大工のピコ秒パルスラジオリシスの一連の研究である．先づこの程新たに完成したツインライナックのシステムの概要が述べられた．従来の加速器に隣接して第二のライナックを設置し，これからのビームをチェレンコフ光に変換して過渡吸収の測定に利用しようと云うものである．アルゴンヌ方式の270°磁石が不要となり，これによるビームの時間幅の広がりも防ぐことができ，今後の吸収スペクトル測定に威力を発揮するものと期待される．飽和炭化水素の放射線分解の機構は生成物分析や重水素標識などにより研究されてきたが，最近は芳香族化合物などと同様に中間体の直接観測に基く考察が可能となってきた．田川ら（A114）は，トランスデカリンなどのパルスラジオリシスによりアルキルラジカル(R・)，ラジカルカチオン($RH^{\ddagger}$)および蛍光(RH*)の時間変化からR・の前駆体は$RH^{\ddagger}$やRH*ではなく，もっと高励起状態から生成することを示した．真空紫外光照射との差も次第に明確になりつつある．

西野ら（A201）は前回にひきつづき，過酸化ベンゾイルのラジカルアニオンの一分子解裂と二分子反応について研究を行い，これらの反応速度に及ぼす溶媒の極性効果ならびに低温パルスラジオリシスによる新しい中間体の生成について発表した．有機反応における電子移動過程は競争的に起る他の化学反応のため識別が困難であるが，このような場合の電子移動の特徴を明確にすることが目的である．

宮崎ら（A 202）は，1.9 Kおよび4.2 K固体水素の放射線分解におけるH(D)原子の減衰に対する温度効果を調べ，トンネル効果により$H_2(D_2)$と反応していることを明らかにした．同氏のこれまでの研究は本誌37号に紹介されているが，核融合炉の燃料であるトリチュウムの材料中の透過・拡散などとも関連する研究であることが指摘されている．谷垣ら（A 203）の研究はレジスト材料であるクロロメチルスチレン系のポリマーに対する照射効果の機構的解明を目的にしている．低分子モデル化合物を用いて，低温ESR測定からラジカルの構造を，また生成物分析からこれらラジカルの反応性を研究し複雑な解析を試みている．このような基礎研究がより高性能のレジスト材料の開発に結びつくことを期待して止まない．

（阪大産研　高椋節夫）

■2日目の前半の口頭発表の中から筆者の専門に関係したものについて触れてみたい．ポリスチレンのモデル化合物として，直鎖状パラフィンを固相と液相でガンマ線照射した瀬口らの研究（A 204）では発生ガスと分子量の測定が正確に行われ，架橋のG値が計算されたが，架橋体の構造が明確でないため，ポリマーとの関連性についてはまだ十分説明ができない段階のようである．エポキシ樹脂を試料として，電子線照射下での発光スペクトルとその減衰挙動を観察することにより，硬化剤の種類と樹脂の放射線安定性との関係を考察した河西ら（A 205）の発表は材料研究に新しい手段を提供したものとしてきわめて興味深かった．このような実用材料を対象にして，放射線化学の初期過程との関連を検討しようとする立場は峯岸ら（A 206）の報告にも共通するものである．ここでは，ポリプロピレン製の外科用縫合糸を照射した場合に生成するラジカルを，ESR測定により詳細に検討しているが，表題の材質劣化に関係する討論に欠けることがやや不満に感じられた．電子およびAr^+衝撃によるアルミナ表面の構造変化を調べた永井ら（A 207）や，パルスラジオリシス法によって蛋白質の還元反応を検討した小林ら（A 208）の発表もそれぞれ新しい実験事実を提供していたが，関心をもつ人が少いため討論が活発でなく，発表者が気の毒なような印象をうけた．

（京大原子炉　山岡仁史）

■第二日目午後の口頭発表のセッションではA 209—A 214の6件の講演が行なわれた．凝縮相での常磁性種の講造，反応及び分布に関するものである．はじめの2件は時間分解ESRを放射線化学反応に応用したものである．白石（東大工）らは水溶液への電子線パルス照射直後の水素原子のESR共鳴信号の時間変化の解析について発表した．既に報告されている解析法では化学反応による緩和項の取り扱いが不適当であることを示し，新たに，スピン分極，反応の効果を取り入れたBloch方程式を導き，水素原子と過酸化水素の反応速度の決定に適用した．10年以上に渡る演者らの電子線照射下でのESR測定研究の発展上に位置するものである．市川，吉田（北大工）らは77 K γ線照射によりアルコールガラス中に生成したアルコールラジカルの縦緩和速度をESE（電子スピンエコー）法で測定し，スパー内で生じるイオンの数(N)及び正，負イオン間の平均距離($\bar{r}$)を決定した．例えば，EtOHでは，N=1，$\bar{r}$=5nmとなる．実験的研究でスパー構造をここまで議論出来るようになったことで，改めてESEの威力を実感した．続いて，志田（京大理）らは77K γ線照射によりフレオンマトリクス中に生成したジシクロペンタジエン等四種のカチオンラジカルの選択的光励起に伴う電子スペクトルの変化につき報告した．多様な異性化反応が見られるが，各生成物間に相関が得られることを示した．このような複雑な系になると，ESRによる研究はスペクトルの分解能の点で困難になる．電子スペクトルの長所を生かした研究である．次の2件はフレオンマトリックス−ESRによるカチオンラジカルの研究である．武藤（名工試）らは酢酸エチルエステルカチオンの反応と構造について発表した．演者らにより既に報告されているギ酸及び酢酸メチルエステル等と同様のMclafferty型転移反応により，炭素中心πカチオン，$H_3C(OH^+)-O-\dot{C}HCH_3$(又は$O-CH_2\dot{C}H_2$)，が生成することを確認した．更に，同定に任意性が残っている$\underset{O}{CH_2-CH_2}$についても4K照射法による研究を行ない，C−Cが開裂した非対称アリル型カチオンが生成すと報告した．岩間（北大工）らは一連のビニールモノマー，$H_2C=C(CH_3)-COOR$，カチオンにつき報告した．R=H,CH_3では$\pi_{c=c}$型カチオンが，R=C_2H_5，$CH(CH_3)_2$と大きくなるとMclafferty型転移が起きる事を示した．更に，ビニルモノマーカチオンによる重合反応の開始をイソブテン等で直接検証した．最後に，田畑(北大工)らはESR及びパルスラジオリシス法によるポリメチルアクリレートの研究を報告した．減衰の速いλmax=590nmと遅いλmax=390nmの二つの吸収が観測され，ESRの結果を参考にして，各々正，負イオンラジカルと同定した．被照射固体合成高分子中での正，負電荷の移動，反応は興味ある課題であるが，ESR及び吸収スペクトルの同定に異議も出され，結論を得るにはもう少し時間が必要なようである．（北大工　塩谷　優）

RCA計画と放射線利用

原研高崎　田　村　直　幸

1983年11月に，インドネシアジャカルタ郊外のパサジュマにあるインドネシア原子力庁(BATAN)のアイソトープ放射線応用センター(PAIR)に，新しく天然ゴムラテックス加硫用のCo−60照射施設が完成し，さらに，今年の（1984年）の10月に木材塗装用の低エネルギー電子加速器が完成した．これらはいずれもIAEAが進めているRCAアイソトープ放射線工業利用計画によるもので，日本が種々の面から協力している．ここで，RCA計画と今までの日本の協力について，放射線照射利用の分野を中心に紹介しよう．

IAEAは，アジア・太平洋地域の開発途上国を対象として，原子力技術の導入への協力を目的に，1972年に地域協力協定(RCA)を発効させた．RCAとはRegional Cooperative Agreement for Research, Development and Training Related to Nuclear Science and Technologyの略である．加盟国は，現在，オーストラリア，バングラデシュ，インド，インドネシア，日本，韓国，マレーシア，パキスタン，フィリピン，シンガポール，スリランカ，タイ，ベトナムの13ケ国である．日本は1978年に正式に加盟している．

現在，RCA計画には，工業利用プロジェクトが1つと研究プロジェクトが13ある．ほとんどが，アイソトープ，放射線利用であり，放射線照射利用の分野では，(1)UNDPアイソトープ・放射線工業利用プロジェクトの中の放射線加工処理サブプロジェクトと(2)食品照射プロジェクトがある．なお，ウィーンのIAEAにはRCAコーディネーターとして小林昌敏氏（原研）がおられ，本計画の進展のために活躍されている(前任者は原研の町末男氏).

1. UNDPアイソトープ放射線工業利用プロジェクト

1976年のRCA総会で，工業の近代化が開発途上国の発展に重要であるとして，アイソトープ・放射線技術の工業利用の推進に対するIAEAの援助が強く要請され，その結果，UNDP（国連開発計画）の資金援助をえて，1982年4月に正式に発足したもので，RCA計画の中では予算的に最大のプロジェクトである．先進国で確立された技術を途上国に移転し，社会的，経済的利益を増大させるのが目的である．現在(1)トレーサー利用，(2)非破壊検査，(3)放射線加工処理，(4)工程管理（ゲージング），(5)計測機器のメインテナンスの5つのサブプロジェクトからなり，全体のプロジェクトコーディネーターはタイのKasemsanta氏で，その事務所はインドネシアのPAIR内に置かれている．

この中で，放射線加工処理は予算上からも規模の上からも最大のサブプロジェクトで，現在

a，天然ゴムラテックスの放射線加硫

b，木材の放射線による表面塗装

c，医療器具の放射線滅菌

の三つの課題について活動を行っている．このうち，天然ゴムと木材については，インドネシアのPAIRにRCA諸国が共同で利用できる照射施設(RCA放射線加工処理施設）を建設し，ラテックス加硫と木材塗装を準商業規模でできる設備を設置して，実験，製造から製品評価まで行うというものである．すでに天然ゴムラテックスについては，1983年11月に加硫用Co−60照射施設が完成し，RCA諸国から研修員を集めて，6ケ月間のトレーニングデモンストレーションが2回実施された．さらに，低エネルギー電子加速器と塗装設備が完成したのに伴い，今年の11月から木材表面塗装のトレーニングデモンストレーションが行われる予定である．日本からは，IAEA長期滞在専門家として原研の石垣功氏が昨年7月以来現地に滞在し，RCA施設における放射線加工に関する活動の統括指導者として活躍していたが9月に帰国し，そのあとを受けて原研の鷲野正光氏が現在現地に滞在している．また，現地におけるトレーニングデモンストレーションの講義，実験指導などに，日本の原研をはじめRCA諸国の専門家が数名参加している．

天然ゴムラテックス加硫用のCo−60照射施設はプール水中線源格納方式で，300kCiのCo−60線源により，1000 ton/年の規模のラテックスを処理することができる．反応器は1.6 m³の攪拌槽型で，ラテックスは照射室外の加硫促進剤混合器から遮蔽壁をとおしてフィードされ，所定の時間攪拌しながら照射した後，再び照射室外に取り出されるバッチ式になっている．線源形状は板状で，反応器の下部から挿入される中心線源方式である．また，一般の小規模実験もできるように，円筒状の線源ラックも用意し，プール上での操作によって，板状，円筒状の線源が容易に選択できるようになっているのも本施設の特徴である．この照射施設は原研が概念設計を行い，照射装置，反応器を日本の木村化工機㈱が設計，製作した

ものであるが，Co-60線源は日本は製造していないのでAECL製である．建物はインドネシアが担当したが，この建設が大幅に遅れ，さらに装置の据付作業も現地における据付機材の不備，現地作業員の経験不足などで予想以上に時間がかかる羽目に陥り，当初の予定よりも半年以上遅れて完成した．

木材表面塗装設備は，電圧300kV，電流50mA，ビーム幅120㎝の低エネルギー電子加速器で，今年の9月までに据付，調整を終える予定である．電子加速器は日本の日新ハイボルテージ㈱製で，加速器本体のほかに準連続方式のコンベアとコーター，アーランコーター等の塗装設備をもち，120×240㎝の木材パネルの電子線塗装が可能である．木材パネルの幅は当初のIAEA案では50㎝であったが，57年10月にIAE調査団(日本から3名参加)のマレーシア，インドネシア等の現地調査の結果，上記サイズのパネルが処理できるように変更された．

また，医療器具の放射線滅菌については，インドのBARCと韓国のKAERLが，9年程前にIAEAの援助で滅菌用のCo-60照射施設があることもあって，トレーニングコースの実施などに協力しており，日本は直接関係していない．このほか，当初のIAEAの計画では電線ケーブルの橋かけが挙げられていたが，その後，東南アジア地域では，架橋電線に対するニーズが一部を除いてはまだ少く時期尚早であること，照射に必要な中エネルギー電子加速器（電圧1MV程度）の予算措置がとれていないことなどの理由で，計画が棚上げになっている．

以上の放射線加工処理サブプロジェクトについては，年1回RCA諸国の関係者を集めて技術検討会合が開かれ，進捗状況，問題点などを討議することになっている．

2. RCA食品照射プロジェクト

食品照射プロジェクトは，RCA発効後直ちに検討課題としてとりあげられ，IAEAでは当初RCA地域の魚獲製品の保存を目的に，特に乾燥魚の照射を対象として計画された．1978年のRCAの日本の加盟に伴い，IAEAから乾燥魚照射計画の支援について要請があり，日本が参加する最初のプロジェクトとしてとりあげられた．1979年には日本の専門家を中心とするIAEA調査団が，RCA 6ケ国に派遣され各国の実状が明らかになり，対象品目が再検討された．1980年に食品照射プロジェクト(RPFI, Asian Regional Cooperative Project on Food Irradiation)が発足し，第1回プロジェクト委員会で討議の結果，漁獲製品，玉ねぎ，香辛料，熱帯果実がとりあげられた．

食品照射プロジェクトは，前記の工業利用プロジェクトと異なり研究開発を目的としたもので，日本の資金供与をえて1980年8月から3ケ年計画でRCA諸国から10ケ国が参加して行われ，さらに1年間延長して今年の8月に一応の区切りをつけた．この間，参加国はそれぞれの国のニーズに合せた対象品目について照射の有効性を調べ，年1回の研究調整会合（プロジェクト委員会と同時に開催される）で研究進捗状況の報告を行ってきた．また，日本は原研等でIAEA研修員の受入れを行う一方，専門家を派遣するなどの協力も行っている．

プロジェクト参加国は，食品照射の実用価値を認識し，さらに引続きこの分野での国際協力の必要性の希望を表明した．IAEAでは1983年6月に調査団をインドネシア，フィリピン，タイ，バングラデシュの4ケ国に派遣し(日本から専門家2名参加)，各国の研究開発の進捗状況を調査した．その結果，これらの国々では食品照射の価値が認められ，企業への技術移転を検討すべき段階に到達しているため，実用化研究へ向けて，IAEAが予算的措置をとるべきであるという結論が出された．RPFIの第2次計画である．IAEAはこれに基づいて日本政府に再び予算援助を要請したが，日本はRCAの新しいプロジェクトである医学・生物学利用への資金供与を始めることと，ひっ迫した財政状態などの事情もあって，食品照射プロジェクトの第2次計画への資金供与はこれ以上できないという姿勢になっている．

今年の4月に韓国ソウルで開かれた食品照射プロジェクト委員会に筆者は外務省の濱部裕氏らと出席したが，日本の事情を説明し，一方，研修員の受入れや専門家の派遣など“in Kind”の協力は引続き惜しまないと参加各国代表に述べるのがせいいっぱいで，全く辛い立場であった．IAEA担当者（タイ出身のPaisan氏）及び各国代表からは，今までの日本の協力に対して感謝が述べられたが，個々にはやはり日本が資金供与国としての立場から手を引くことに対する失望と困惑が表わされた．日本は，現在決して食品照射の実用化に積極的ではないという国家事情を抱えている．しかし，国際的には，1980年11月にFAO/IAEA/WHOの食品照射の健全性に関する各国委員会が10KGy以下の照射食品の健全性を認め，さらに1983年7月には国際食品規格委員会が照射食品に関する国際規格の採択などがあり，食品照射の実用化に対し，米国をはじめ各国とも活発な動きを見せている．現に，RCA地域内の先進国であるオーストラリアは，国内における食品照射の実用化を検討するとともに，日本に代ってRCA食品照射第2次計画の資金供与国になることを

今年9月にウィーンで開かれたRCA総会で表明し，来年初めには食品照射加工技術に関するRCAワークショップをAAECのLucas Heights研究所で開くことを計画している．士幌馬鈴薯照射施設という世界に先がけて食品照射の実用化に成功した日本は，RCA諸国から先進国としての協力を期待されており，国内事情のためとはいえ，RCA食品照射計画に積極的でないという印象をもたれるのは決して得策ではないと思われる．

原子力あるいは放射線利用の分野での開発途上国への協力には，IAEAやJICA(国際協力事業団)を通しての研修員の受入れあるいは専門家の派遣等があるが，その枠は決して大きいとはいえない．このため，科学技術庁では60年度から，途上国との間で研究員の受入れ，派遣を行う原子力交流制度の発足を計画中といわれる．一方，原研では今年の5月にインドネシア原子力庁との間で，放射線加工処理に関する研究協力を発足させた．こうした二国間協力は原子力分野でも今後ますます活発化すると考えられる．これに対してIAEAをとおしてのRCA協力は一種の多国間協力であり，各国のレベルと関心が異なり成果の出方が遅いなどの問題はあるが，各種の会合やトレーニングデモンストレーションを通して，途上国各国への協力が可能であり，今後も積極的に対応して行くことが望まれる．

国際高線量測定シンポジウム報告

原研高崎　田村隆一

表記のIAEA主催のシンポジウムが昨年10月8日から12日までウィーンで開催された．高線量計測の分野には原子炉内計測や高エネルギー粒子加速器利用に関連する計測も含まれるが，今回のシンポジウムはγ線および電子線による加工処理を主対象としている．加工処理レベルに焦点を絞った国際会議は今回が最初である．IAEAがようやくこのテーマを取り上げた背景には，放射線滅菌，食品照射および表面処理などの実用的分野が広範囲に定着しつつあり，国際的な立場からも高線量計測の重要性が認められるに到ったことが挙げられる．

参加者は欧州各国を始めとして29ケ国から予想を上まわる80余名を数えたが，日本からは筆者のみであった．アジアでは中国から7人も参加したのが印象的であった．

講演総数は40編（招待講演3件）で，その内訳は線量測定技術およびシステム22編，線量標準，校正およびそれらに関連するPhysical aspects 10編，およびgeneral aspects 7編となっている(proceedingsはIAEAから出版される)．全体的関心は国際的な標準化やすでに実用化した方法の精度向上へと移行しており，特に目新しい測定法の発表は見あたらなかった．

最近注目すべき成果を挙げているESRを用いたアラニン線量計はやはり話題の中心である．77年から開始されたIAEAのγ線高線量の標準化と相互比較のプロジェクトでは，西独の放射線環境研究所(GSF)のRegullaらによって開発されたアラニン線量計が，Lyoluminescence線量計やRadiachromic線量計にも圧倒的な差をつけてその優秀性を立証した．照射後レスポンスが安定であること，他に追随を許さないほど良い再現性をとり得ること，使用線量範囲が広いこと，取扱いが簡単な小さい固体素子であることなどが線量計の郵送によるtransfer dosimetryという新しい標準化のシステムを技術的に可能にした．

IAEAはGSFと共同してアラニン線量計を基盤とする国際的なdose assurance serviceを近く開発する予定である．これは特に標準化の技術が遅れている発展途上国に利益をもたらすだけでなく，照射処理された商品の輸出入を技術的に確立するのに重要な役割をもつ．因みに，このGSFの成功の背景には，あらゆる放射線レベルでの体系的な利用を意図して線量計群を開発していこうとするRegullaらの機敏で意欲的な戦略がある．エキソ電子線量計などもその一例であろう．

アラニン線量計をはじめとするfree radical dose meterはγ線のみでなく，電子，イオン，中性子ビーム，混合放射線などにも有用であることが見出され始めており，放射線化学を応用した最も地位の高い固体線量計への道を歩みつつあるようにみえる．汎用性に乏しいESR装置の線量計リーダーとしての簡便化も各国で検討されており，それが実現すれば，現在滅菌工程管理などで問題になっているプラスチック線量計の環境依存性の問題の解消策となろう．今回の会議ではアラニン線量計の精密度や応用性に目を向けるだけでなく，G値の問題などを含めた放射線化学的な基礎的研究の重要性が指摘された．

最近のもう一つの注目すべき線量計はCERNのSchön-

bacher らによるLiF結晶中に誘起されるカラーセンターを光学濃度の変化として測る方法である．カラーセンターは近紫外部から可視部にわたって退色せず，いくつかのカラーセンターに対応する読み取り波長を適当に選ぶことによって10^2～10^7 Gyの広範囲の線量測定が可能である．Harshowの結晶を用いたCERNの実験では、線量計のレスポンスは高エネルギー粒子線，コバルトγ線およびSORの間で同一の結果が得られた．これは線質効果，線量率効果および照射後のレスポンスの安定性が要求されている粒子加速器施設，原子力関連施設および核融合実験施設における高レベルの線量測定およびモニタリングにLiF線量計が従来にない優れた特性をもつことを示している．

放射線加工処理用のプラスチック線量計については，照射中および照射後の環境条件の影響が依然として厄介な問題となっており，これに関連する多くの報告がなされた．欧州の滅菌プラントで広く用いられているAERE（英）のRed 4034 Perspexについては，従来から指摘されていた湿度の影響を完全密封によって解決し，信頼性が非常に向上したことが強調されていた．Radiachromic線量計については，環境依存性が小さいと主張するMc-Laughlin(NBS,米)らの結果はGehringer（オーストリア）らのそれとかなりの違いを示しており，問題は今後に残された形となった．CTA線量計については，Gehringerは空気とアルゴンの雰囲気中で照射およびその後の保存を行い，それらのレスポンスの比較から，環境依存性と線量率効果はなんらかの中間活性種（おそらく長寿命のラジカル）とフィルム内に拡散する酸素との反応に起因すると結論している．CTA線量計の基本特性については，原研ですでに得られている結果とよい一致を示している．

γ線の基準測定法と電子線の実用測定法に関する筆者らの二つの報告に対しても数多くの反響があり，特にCTA線量計に対して関心が強いという印象を受けた．

放射線滅菌の工程管理用線量計については，西欧諸国は長い経験をもっており，いろいろ学ぶべき点が多かった。液体化学線量計では，重クロム酸カリウム線量計に対する信頼性が非常に高いことが注目された．

その他，MOSなど半導体デバイスの耐放射線性などで問題になっている物質界面の局所線量測定法の開発(Mc-Lauglin)や，γ，X線のエネルギー依存性など線量評価のためのソフトな情報を整備しようという動き(Miller，デンマーク）などが注目された．

第5回放射線プロセス国際会議印象記

原研高崎　岡　本　次　郎

10月21日から10月26日の6日間，米国カリフォルニア州サンディエゴ市で開催された第5回放射線プロセス国際会議に参加したので，その時の印象などについて報告する．

サンディエゴ市はメキシコと接する都市で，10月といえども日中は暑く水泳ができるほどだが，夜になると気温も下がり，肌寒さを感じる気候の地で，身支度に多少途惑いを感じたのが第一印象である．会議はこの町のヨットハーバの近くにあるハイアット・アイランディアホテルで行なわれた．

参加者は408名で，前回のユーゴスラビア，その前の東京の300名弱に比べて盛況であった．その内，米国が約半数を占め，日本からの参加者は米国でこの分野で活躍しておられる方々を含め，約40名，中国20名，西独15名，フランス12名，その他オーストラリア数名，特に今回は，エジプトをはじめとし，ナイジェリア，ウガンダなどアフリカ諸国からの参加があり印象に残った．

今回は，Dr.Nablo（米国エナージサイエンス社)とDr. Markovic（ユーゴスラビア，IAEA）の二人が総括者であったためか，第3回，第4回でテーマとなっていた原子炉関係の放射線化学の発表は1件もなく，その内容は，講演，パネル討論，ポスターセッション約130件のうち，食品照射の殺菌，滅菌34件，表面処理技術への電子加速器の応用26件，高分子関係約30件，環境保全12件，線源・線量計測関係8件，医用材料等6件などが目立つところであった．会議は，ホテルのRegency EastとRegency Westという隣接した二つの会議室で，実用的分野で着実に伸びてきている食品照射による滅菌・殺菌のテーマと表面処理・加工技術のテーマとが平行して発表・討論が進められた．高分子関係のセッションは“Developments in Elastomers and Polymers”と題し，これらの主テーマの間をぬって進められ，大学，国公立の研究機関の研究者による討論がなされていた．

筆者は，Developments in Elastomers and Polymers (B)で発表した．以下筆者が出席できたセッションで共通性のある話題をまとめて紹介しよう．コーティングやグラフトなどを行なった際，その界面での諸性質がどのようなものか？，ポーランドのKrohはレザーの改

良にメタクリル酸メチルのグラフト反応を行なってきているが，今回は^{14}Cで標識したモノマーを用いてコラーゲン繊維中の分布について議論した．感圧接着材について日立化成の太田氏は，分子両端又はペンダントとして二重結合をもつオリゴマーの電子線キュアーによる接着性を調べ分子両端に二重結合が存在するモノマーの方が優れていることを示し，大日本印刷の滝口氏らは，接着性はアクリレートポリマーとモノマーの組合せに密接な関係があり照射によってソフトに橋かけや，グラフト鎖が生成する組合せが有利であるとしている．3MのSimpsonはアクリルアミド系のモノマーをポリマーにグラフト重合し酸性感圧接着材のためのプライアーとしている．三級アミンでは，酸と水素結合を作り，接着性の向上が見られ，一級，二級アミンでは分子間での水素結合によりダイマーが生成するため効果が小さいと結論した．印刷技術への低エネルギー電子加速器の応用もめざましく，米国のO'Brienは，UVによる印刷技術の向上には限界がある，特に凹版印刷のような厚みのあるものや，高濃度の染料を用いたとき硬化が不十分であるとし，これに比べ電子線法では，印刷が鮮明で，1Mrad程度の照射による紙の劣化もなく，両面印刷への応用も可能だとしている．ここ5～10年以内に電子線法が急速に進歩するだろうと締めくくった．また，PappasはO'Brienの指摘に加え，One throughでの硬化，橋かけ密度，エージング，ラジカル重合などにまだ問題があるとし，Post-Exposure Curingと空気中でも重合可能な系への展開が必要と説明していた．更に効率を上げる試みとして，IBMのPakanskyは，UVレジストで使われているナフトキノンビスアジドと多官能性アクリレートコーティング剤との組合せで，硬化の効率が5倍に向上することを報告し，ナフトキノンビスアジドが電子線に敏感であり吸収されたエネルギーが効率よくモノマーに移行されるからであるとし，メカニズムについて詳細な説明をしていた．

ポリマーの照射効果については，Notre Dame大のZagorskiは，放射線プロセスの熱効果と題し，吸収エネルギーの大部分は熱として作用し極く一部が内部エネルギー変換に寄与する．したがって，γ線照射の場合は熱の発生と伝達の速度はほぼ同じで問題はないが，高出力の電子を照射する場合は断熱的であるので問題ありとし，物質中での初期の熱発生と比熱の関係，物質の微視的，巨視的不均一性と熱の局在化などについて説き，技術的には，熱効果の中和をはかるか，又は積極的に利用する方向へ展開することを提案し，特に複合材を扱う場合や極端な条件での照射を行なう場合は十分な配慮が必要であると締めくくった．その他，電子線硬化性オリゴマーの熱安定性，熱酸化防止剤の橋かけに及ぼす効果などの報告もあった．

この会議は，回を重ねるたびに，新分野での技術が芽をふき成長している．一頃盛んであった高分子の橋かけ技術はほぼ定着し，それにかわって，ここでは紙面の関係でふれなかったが食品照射，滅菌，殺菌の技術，表面処理技術がすでに実用段階に入りつつあることを痛感した．我が国の実状はよくわからないが，米国で行なわれたせいもあるのか，米国の企業の取り組み方に積極性が感じられた．次回は，カナダのオタワ市で開催されることが決定している．

第8回ICDL報告

北大医短　酒　井　洋　輔

誘電液体中の伝導・破壊に関する国際会議（International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids)は1963年4月に英国のラダム大学で第一回の会議が開かれて以来，3年毎にヨーロッパ各地で開催されており，誘電液体の理学，工学関係の研究者が一堂に会する唯一のものである．今回は第8回目に当り，7月24日から27日の間イタリアのパビア大学で，同大学のボルタ記念物理学科と電気工学科及びジェノバ大学電気工学科がホスト役を勤め開催された．パビアはミラノの南約40kmに位置し，ローマ帝国時代からの歴史のある町であり，同大学は，14世紀からの中世の面影のある建物も残っており，電池のボルタやクラウジウス・モソッティの式を導出したO.F.モソッティ等，超一流の科学者を送り出した．

発表論文は15ケ国からの75件で，うち口頭発表は42件，残り33件はポスター発表である（詳細は表1参照）．日本からの論文はフランスの14件に次ぐ13件で，参加者数も主催国イタリアの21名に次いで多くフランスと同数の13名であった．ソ連及び東欧から11件の論文が提出されたが，参加者が数名にすぎなかったのが残念である．

特別講演は2件あり，そのうちの1件は高電界下の誘電体現象の解明に功績のあったロンドン大学のH.Tropper教授を記念した講演であり，ウェールズ大学のT.J.Lewis教授による“Electronic processes in dielectric liquids under incipient breakdown stress”で，他

表1

トピックス	論文数	日本からの論文数
1. Properties of charge carrier	5	1
2. Conduction	18	4
3. Prebreakdown	12	3
4. Breakdown	12	2
5. Interface and physical properties	8	0
6. Photoconductivity and chemical decomposition	3	0
7. Electrohydrodynamics	7	1
8. Applied research	10	2
合計	75	12

はパビア大学出身のO.F.Mossotiの伝記についてであり，当大学のE.R.Mognaschi教授により，由緒あるボルタ記念講堂にて行なわれた．

次に一般講演の概観について述べる．Topic 1では希ガス液体中の高電界電子伝導機構，電子と液体原子間のエネルギー交換周波数，並びに，炭化水素液体の分子形状とエネルギーバンド形成の関係について論じたもの，また，シリコン油と液晶中のキャリア移動度の測定値等が報告された．Topic 2では，トランス油，シリコン油の電気伝導に影響を及ぼす不純物，温度，空間電荷等の効果，電荷発生機構や流動帯電現象に関し，理論・実験の両面から多くの報告がなされた．不飽和ポリエステル樹脂のH-NMR観測の報告からは，水素結合の破壊がキャリアの運動を容易にすることが示された．水の電気伝導に関する論文が米国とソ連から同時に発表された．水は比誘電率が大きいため，高出力レーザの電気エネルギー蓄積用コンデンサ誘電材料に適している．Topic 3では，各種炭化水素液体並びにトランス油やシリコン油の絶縁破壊前の各種の現象，例えばストリーマの進展とそれに伴なう電流，空間電荷並びに気泡等の発生，成長，消滅過程等が電気的，光学的手法により観測され，その結果をもとにそれらの機構が論じられた．Topic 4では炭化水素液体，シリコン油，トランス油の直流，交流，及びインパルス破壊時における破壊遅れ時間，電流一電圧特性，破壊電圧値の温度依存性等の報告が多数を占めた．他に，液体ヘリウムや液体窒素等冷媒の破壊電圧値に及ぼす電極表面への誘電薄膜のコーティング効果，及びSumoto効果についての実験結果が報告された．Topic 5では，交流電界下におけるポリマーシート間の液体中の電荷の振舞，n-アルカンの分子構造とそれの作る液体の物理化学的性質の関係を論じたものや，液体感光乳剤，テトラブチルアルコール，$C_nH_{2n}O_2$系の飽和脂肪酸並びにp-azoxy anisoleの導電率，誘電率，誘電損失等の測定値が，また相変化時における誘電率，導電率について論じた論文が発表された．Topic 6では，エキシマレーザ光照射によるシクロヘキサン中のアントラセンやメチルシクロヘキサン中のTMPDの光電離電流を観測したものや，$C_2Cl_3F_3$がアーク放電にさらされた時の化学組織の変化及び圧力上昇について測定したものが発表された．Topic 7は，電界印加時における絶縁油中の微少粒子の運動や，EHD(Electrohydrodynamics)による流体の運動を観測した報告である．Topic 8には，鉱物油中のワックス含有量の決定法，電力コンデンサ用誘電体の誘電率，誘電損失の測定，炭化水素液体の純化法，トランス油中の空間電荷の測定，パイプ中を流れる油の帯電防止法等に関する多くのトピックスについての報告があった．

第1回ESR年代測定国際シンポジウム

1985年9月1日～9月4日
於　宇部—秋吉台

電子スピン共鳴(ESR)年代測定シンポジウムとして，月刊地球（海洋出版）に1981年と1984年に幾つかの論文を公表していますが，今回は海外からの論文参加を呼びかけ，「第1回ESR年代測定国際シンポジウム」を，秋芳洞のある山口県で開催する計画をたて，山口大学から文部省に旅費援助の申請を進めております．

ESR年代測定は，地球科学・海洋科学・考古科学の広い分野に発展しており，我国でも15以上の研究機関の方々が取組んでおりますが，特殊分野の新しい方法ですので，予算の制約もあり，ESR法のみの小規模の国際シンポジウムです．

会議の分科・題目は次のようなものを考えております．

1. ESR年代測定
   （方法論，技術的改善）
2. 環境放射線線量評価
   （洞内放射線，年間線量率評価法）
3. 洞窟学と人類学
   （鍾乳石，石筍と化石骨）
4. 海洋科学，地球化学
   （貝，サンゴ，深海底堆積物）
5. 断層内鉱物，火山，地熱，その他
   （石英等の鉱物とその応用）
6. 考古学，古文化財，法医学
   （有機物の年代，その他）
7. ESR線量評価，その他
   （原爆放射線評価，事故及び生涯被爆線量，ESR線量計素子）

会議は，1日目は到着及び登録，2日目は終日講演とWelcome Party，3日目は秋吉台科学博物館に移り講演及び秋芳洞訪問，4日目に現地解散か外国人希望者に原爆40年後の広島平和公園へのツアーを考えております．

詳細なサーキュラーを希望される方は，論文発表，参加の可能性を明記の上，下記にお申込み下さい．

〒755 山口県宇部市常盤台
山口大学工業短期大学部
第1回ESR年代測定国際シンポジウム準備会
事務局　池谷元伺，三木俊克

日本学術会議会員の選出方法について

昭和58年末に日本学術会議法が改正され，従来の公選制から学協会の推薦制に変更になった．法改正に伴う政令や関連の規則も整備され，会員選出の具体的手続も決められた．この手続はかなり複雑であるが，大体以下のステップによる．

1. 学会登録

学会から学術会議会員候補者を推薦するためには，その学会が学術研究団体として認められ，学術会議に登録されなければならない。日本放射線化学会は第4部（理学）に属する学会として正式に登録された．

2. 研究連絡委員会

学術会議の会員数210名の内第4部（理学）の定員は31名である．この定員はすべて種々の専門(例えば物理，化学等）に割当てられ，会員は専門別に選出される．

各専門に対応して，研究連絡委員会（研連と略称）があり，登録学会はその専門に応じて所属の研連を選ぶ．本学会は専門「核科学」の「放射線科学」の研連に属する．この「放射線化学」研連の会員定数は1名で，この会員は会員候補者中よりこの研連に属する推薦人によって選出される．

3. 会員候補者と推薦人

登録された学会は会員候補者と推薦人を出すことが出来る．学会が出す会員候補者と推薦人の数は学会の大きさ（会員数）による．本学会の様に，第4部としても最小の学会は会員候補者，推薦人，各1名の割当てである．各学会から割当ての人数分だけ届出られた推薦人が各研連毎に集り，これ又各学会から届出られた会員候補者中から会員を選出する．その数は各研連毎に予め定められている．

本学会での会員候補者，推薦人の選出方法

会員候補者，推薦人の届出締切は昭和60年2月28日と指定されており，昭和59年9月30日開催の理事会，総会以後，次回の理事会，或は総会ではこの期限に間に合わない．このことをふまえて，前回理事会で今回の会員候補者，推薦人の人選は会長，副会長の合議に一任された．今回は，上述した様に，会員選出の具体的手続の決定と候補者，推薦人の届出の締切日迄に時間的余裕がなかったので，上述の様な“一任”となった．学術会議会員の任期（3年）はきまっており，会員選出手続も確定したので，次期改選の折には，会員候補者，推薦人の本学会としての選出手続を早めに決定し，その手続に従って会員候補者，推薦人を選出すべきであろう．

昭和59年10月16，17両日の学術会議総会および学会登録の完了の結果，11月1日より，昭和60年7月の第12期終了まで研連が拡充改組されることとなり、「放射線科学」研連は従来の8名の他に3名の研連定数が認められた．その結果，岡田研連委員長の要請により波多野現会長が昭和60年7月迄放射線化学会を代表する委員として加わることになった．第13期以後の新研連委員はあらためて次回の総会又は理事会で選出されることになろう．

（事務局）

海外レポート 1

ブルックヘブン国立研究所の近況

東大教養　西　川　　勝

ブルックヘブンで夏を過すようになって10年近く，その間所長の代が替り，Chem.Dept.のChairmanも核化学の教科書で有名なFriedlanderから，Hudis, Wolfと三代目となった．もっとも初代のR. W. Dodsonが開所以来20年余も勤めたので通算4代目である．

ブルックヘブン国立研 (BNL) は，名前の通り長い島のロングアイランド略々中央部にあってマンハタンから東へ90哩，車ならばLong Island Express Wayで1時間半，鉄道ならばLong Island Rail Roadで2時間ばかりの所にある．さらに東へ行けば，大邸宅やロールスロイスの居並ぶ有名なハンプトンズの海浜リゾートとなる．研究所の広大な敷地内は兎，リスから鹿，蛍も出没する（それに年中熱交換器から水蒸気を吹き上げる原子炉HFBRと巨大な加速器AGSのある）別天地(?)であるが，足(車)がないとたちまち陸の孤島に島流しの有様となる．Chemistry Departmentは，所内で最もモダンな唯一の三階建ての建物で，スタッフはtenure, non-tenure合せて50人ばかり，それに金工，ガラス，エレクトロニクス，真空関係各ショップのテクニシャンが加わる．他の国立研同様，加速器グループの規模が大きく，化学は弱小グループの一つである．「化学」の中は，分析，化学物理，固体・表面，ホットアトム化学，計算機，太陽ニュートリノ，核反応，放射線化学，理論化学，溶液内反応の10グループに分れているが，枠にとらわれずに共同研究が盛んに行なわれている．

放射線化学グループはAllenの引退後（1977年），H. Schwarzをリーダー格に，B.H.J.Bielski, R.A.Holroydの僅か3人である．大道具としては，グループ専用のとっくに原価償却のすんだ大時代物の2.3MeVのVan de Graaff加速器がある．Schwarzは溶液グループと共同で，錯塩水溶液の放射線化学，特にCo(I)，Te(II)など異常酸化状態の挙動，酸化還元電位を求めているが，それよりも，彼はこのVan de Graaffの巨大な真空管をトランジスター化し，パルス巾も100nsとすっかり近代化したり，故障修理は一手に引受け，その他コンピューターにも強く，クラッシュしても何とかデータを回収してくれるなど大黒柱的存在で，彼が休暇を取ると機械が故障すると云うジンクスがある．Bielskiはスーパーオキサイドイオンの権威で，生体内のO_2^-反応の関連からNIHのfundをとっていつもポストドクターを二，三人かかえて活発に研究を行なっている．最近は，VO^{2+}, VO_3^+, Mn錯体との反応について研究している．Allenも彼のグループのコンサルタントとして時たま顔を見せる．Allenはまだまだ元気でゴードン会議には最長老として毎回参加するし，エネルギー省関係のスリーマイルアイランド事故の検討委員会のメンバーとしても働いている．Holroydの興味の中心は電子の挙動で，昨年Purdue大からHall易動度を測ったMunozをポストドクに迎えた．筆者との共同研究は，超臨界状態炭化水素中の電子易動度，反応速度の測定に一応のケリを付け，高圧下の液体中の測定に移った．すでにTMS, n-ヘキサン等数種の液体中で興味深い結果を得ている．最近，一段と精製技術をグレードアップし，0.5ミリ秒にも達する電子寿命を得ている（もっとも東京でも同様な精製法でこれを凌駕する記録を出した）．Holroydは，その他電子に関して手広く研究していて，BNLのNSLS 0.6GeVリングで溶液中の光イオン化にRydberg状態が重要であることを見出し，Cornell 大学のX-rayリングで6–30KeVの範囲でG_{fi}をLETの関数として測定した．トラック構造にも興味をもち，^{241}Amをα線源としてJaffe理論を検討している．最近，注目されることは，電子易動度の大きい液体の電離箱への利用である．CERNの84年度ノーベル物理学賞受賞のRubbia達はTMSを利用すべく，精製法についてHolroydやベルリンのSchmidtに助言を求めて

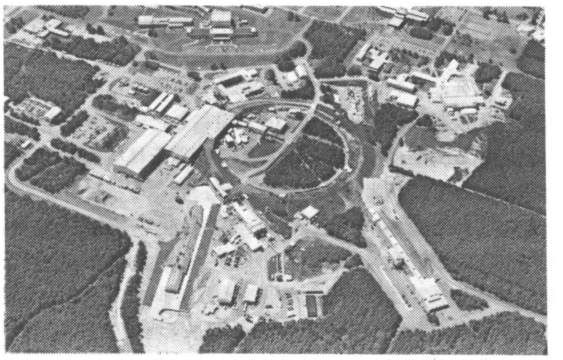


写真　ブルックヘブン国立研究所。右上にわずかに十字型の化学の建物が見える。

来た．新粒子検出に何しろ10m×10m，重量2000トンと云う巨大な電離箱を用いるので，これは大事業である．

National Synchrotron Light SourceのVUVリングは溶液中の光イオン化以外に，希ガス・クラスターのイオン化のしきい値と断片化の関係から，分子間結合力等の決定にも用いられている．その他，ソーラー・ニュートリノグループのR.Davis,G.Friedlander達は，10数年来サウスダコタのホームステーク鉱山地底5千フィートの地点で10万ガロンのC_2Cl_4のタンクに一日数回とび込んで来るニュートリノによる$^{37}Cl \rightarrow ^{37}Ar$の反応で生成するArを集めて太陽の活動の激しさを推定すると云う気の遠くなるように息の長い仕事を続けている．

分析グループは放射化分析を駆使して，中世絵画の真贋判定のE.Sayer，微量成分の統計的処理から南米古代文明の通商路を明らかにしたG.Harbottle等がいる．Chairman，A.Wolfのホットアトム化学グループは，12名を擁する最大のグループで，^{11}C，^{18}Fなどポジトロンエミッターでラベルしたデオキシグルコースを用いて，脳の障害をグルコース代謝の異常から追跡するPETT (Positron Emission Transaxial Tomography) プロジェクトを推進している．

NSLS関係は産業界の利用もあって活況を呈しているものの，全体的には御多分にもれず予算削減の木枯しが吹き荒び，ビーム衝突実験用の大型加速器プロジェクトISABELLEがつぶれ（所長がVineyardからSamiosに代ったのもこれのせいとの噂），欠員不補充，ポストドク数削減で高年齢化の目立つ灰色ムードの今日この頃のBNLである．

海外レポート 2

チューリッヒ工科大学滞在記

東大工　勝　村　庸　介

昭和59年4月より11月までの8ケ月間，チューリッヒ工科大学 (Eidgenösische Technische Hochschule：連邦工科大学　通称ETH) の物理化学研究所に滞在し，Bühler博士のグループにて研究を行った．ETHはチューリッヒの町なかにあり，医学部を除いた理工学全般の研究教育を行っている200年以上の歴史をもつスイス唯一の国立大学である．チューリッヒにはその他，州立のチューリッヒ大学もある．ESR，NMR，ミュオニウム置換ラジカルの研究で有名なH.Fischer教授はチューリッヒ大学の所属である．

Bühler博士は20年以上も前からパルスラジオリシスの手法を用い，ハロゲン化合物（特に塩化物）と，水溶液系の放射線化学の研究を行ってきている．当初は，アルゴンヌ，マンチェスターの装置で仕事をしていたが，約10年ほど前にFebetron707を購入し，そのパルス巾に対応する50ns程度の時間分解能で実験をはじめた．放射線源としてはガンマセルもあるが，ほとんど使用していない．Febetronは大線量パルスの発生が特徴であるが，照射時の衝撃波がしばしば吸収信号を乱す．Bühler博士のグループでは，この衝撃波をうまく抑えている．測定温度は室温から−150℃程度の低温まで可変である．信号はトランジェントディジタイザー（テクトロ），2chトランジェントレコーダ（データラボ）を同時に働かせ異った時間領域の信号を同時に測定している．測定光は2つに分け，別々の分光器で異った波長を2つ同時に観測できるため，1つの分光器は波長を固定してトランジェントレコーダの余った1つのチャンネル上にリファレンス信号として記録する．データはPDP11コンピュータに転送後，処理して，フロッピーディスクに記憶させる．光信号はファラデーケージ内まで鏡を用い伝送し，処理するためFebetronからの電磁ノイズは完全に遮断されている．

この研究室では，従来から，電子捕捉剤の代表であるCCl_4をテーマに仕事がなされてきた．他のグループも同様の仕事をしており，互いに実験結果は矛盾しないが，その解釈となるとグループ間で大きくくい違う．そのため依然としてホットな論争が続いている．筆者はこのCCl_4論争に巻きこまれたくなかったので，CCl_4系の拡張として$CHCl_3$，CH_2Cl_2系に焦点を合せて仕事を進めた．その結果についてはいずれ別の機会に紹介したいと考えている．

Bühler博士は非常に親切で，ETHも仕事の能率が上るように組織されているため，すこぶる快適に過すことが出来た．その上，日本人も企業，大学から幾人も派遣されており，食堂やカフェーで雑談する機会も多かった．そのような雑談の中で，全員一致した見解は，スイス人

は清掃好きで整理魔であるということになった．事実，日本に比べると事務用品は使いやすいものが多いと感じた．そういう性格のせいか，ETHはもとより街中も非常に清潔という感じを最初強く印象づけられたが，そのうちすぐに慣れてしまった．

放射線化学の分野ではスイスはヨーロッパの中央に位置するのにもかかわらず，研究者人口は低く，刺激は少い．筆者も滞在中今年の放射線化学討論会予稿集を取り寄せ楽しんだが，その時改めて日本国内でのアクティビティーの高いことに驚かされたと同時に，欧米諸国の放射線化学研究が少し鈍ってきたのではないかと想像したりした．放射線化学に限らず全ての分野で日本はアクティブでその上豊かだという印象を強く持ち，将来の日本はどうなるのだろうかと想像しながら帰国の途についた．

〔書　評〕 "Hot Atom Chemistry. Recent Trends and Application in the Physical and Life Sciences and Technology"

松浦辰男編　講談社（1984年2月），528ページ，英文，定価10,000円

今村　昌

液体のC_2H_5Iの中性子照射によって放射性^{128}Iが生成し，無機化合物の形で分離，濃縮できるというSzilardとChalmersの報告（1934）を契機として盛んになったHot Atom Chemistry(HAC)の研究は，"最近他分野との関連が次第に薄くなり，このままでは蓄積されたデータも膨大な情報に埋もれてしまうのではないかと危惧される"（松浦氏）ような状況になってきた．

立教大学の松浦教授は今から約10年前に，他分野，とくに放射線化学との関連を見いだすことによって，HACの貴重な方法やデータが生かされるのではないかと考えられ，国内はもちろん，外国の研究者にも呼びかけて協力研究組織をつくられたことを覚えておられる方は多いであろう．6th ICRR（1979年，東京）で初めてHACのセッションができたのも一つの成果であった．これらの成果をもとにして，その後の松浦氏の"超人的"努力の結果出来上ったのがこの印象的な赤い装幀の本である．

編集委員には松浦氏のほか野崎正，佐野博敏，立川円造，吉原賢二各氏に外国からはJ.P.Adloff, K.E.Collins, A.Halpern, D.S.Urchの各氏が加わり，執筆者は以上の各氏のほかにG.T.Seaborg,放射線化学からは伊藤泰男，西川勝，簾野嘉彦，大野新一，D.C.Walker, J.E.Willard各氏を含んで総数37名に達する．

六つの章のうちの最初の章では，HACの発展の歴史とその意義，将来の問題点などが簡潔，適確に述べられており，わずか30頁であるが大変読みごたえと示唆に富んでいる．第2章はHACと化学反応論で，HACの過程を含んでいる放射線化学との関連が大きい．とくに，重イオンや中性子などによる放射線化学を研究する者にとっては得るところが多いだろう．

第3章の固体のHACは，放射性同位体の濃縮や標識化に重要な役割をもつだけでなく，固体の放射線損傷および放射線加工とも密接な関連をもっている．固相のHACは気相に比べて困難な問題が多いようであるが，今後の革新的科学技術がおもに固相を中心に展開すると予想されるし，また意外なところで放射線が利用されていることを考えると，今後重点的研究の有力な対象であろう．核物理に関することは第4章にまとめられている．この章に含まれるhot PsとMuに関するreviewは新しい知見も多く紹介されており，放射線化学者にとって大変興味深い．

第5章で取扱われている生物科学，核医学および地球化学の領域のHACも今後開拓されるべき問題である．たとえば，生体内にとり込まれた放射性同位体の挙動，とくにその壊変による化学，生物学的影響の研究は，放射線化学，放射線生物学，およびHACの研究者が協力して押し進めるのに好適なテーマではないだろうか．最後の第6章には原子炉と将来の核融合炉に関する問題が取り上げられている．これらのエネルギー源を人類が如何に安全に，効率よく平和的に利用することができるかは，少しオーバーかも知れないが，HACの研究に負うところが多いのではないだろうか．

温故知新という言葉がある．研究は既成概念，所属学会，研究室名を超越して発展すべきである．私事にわたるようで申し訳ないが，年齢とともに減退する創造性に対処するためには，他分野の考え方や成果を自家薬籠のものにすることが一法だと思っている．頭脳の活性化のためにも，HACの百科辞典のような，値段以上の内容をもっている本書をおすすめしたい．とに角，松浦辰男さんの情熱とご努力にはただひたすら敬服するだけである．

第28回放射線化学討論会

共催　日本放射線化学会・日本化学会・日本化学会北海道支部・日本高分子学会北海道支部

日　時　11月5日（火），6日（水）

会　場　北海道大学学術交流会館（札幌市北区北8条西5丁目）

討論主題　放射線化学の基礎と応用，および関連する境界領域

発表申込締切　7月13日（土）

申込方法　ハガキまたはハガキ大の用紙に「第28回放射線化学討論会申込書」と明記し，(1)申込者氏名，(2)申込者連絡先（勤務先，郵便番号，所在地，電話番号），(3)発表題目，(4)発表者氏名全員（ふりがなをつけ，講演者に○）および所属，(5)2～3行程度の要旨，(6)口頭発表(A)とポスター発表(B)の別，を記入してお申込み下さい．ポスター発表への積極的なお申し込みをお願いいたします．

発表要旨締切　8月31日（土）　申込み受付後に所定の原稿用紙をお送りします．

申込・連絡先　060 札幌市北区北13条西8丁目　北海道大学工学部原子工学科　片山明石（電話（011）716－2111　内線6672，6674）

本　会　記　事

訂正とおわび

前号掲載の第40回理事会報告議案4の説明の中で，日中放射線化学シンポジウム組織委員会委員に田畑米穂氏を記載致しませんでした．同氏は同上委員会委員として理事会で承認されております．こゝで事務局の誤りを謹んで訂正させて頂きます．また田畑米穂氏に深くお詫び申し上げます．

第41回理事会

昭和59年10月1日午後5時より東京工業大学原子炉工学研究所2号館輪講室において，役員27名（代理1名を含む）出席のもとに開かれた．波多野会長が議長となり議事が進められた．

議題1　昭和59年度事業，予算中間報告

事務局より下記項目について説明があり，それぞれ承認された．

(1)　理工学における同位元素研究発表会共催
(2)　若手の会夏の学校援助
(3)　会誌（19巻38号）の発行（昭和59年9月）
(4)　第27回放射線化学討論会の開催

議題2　昭和60年度事業案

事務局からの説明の後原案通り承認された．

(1)　会誌（40，41号）発行
(2)　第28回放射線化学討論会の開催
(3)　若手の会夏の学校開催援助
(4)　理工学における同位元素研究発表会共催
(5)　応用に関するシンポジウム開催
(6)　イオン反応研究会援助
(7)　第2回日本―中国放射線化学シンポジウム開催
(8)　その他

なお，次回討論会は札幌で開催し，北大で世話をすることとした．

議題3　昭和60年度予算案

事務局よりの説明があり，原案通り承認された．

議題4　昭和60年度役員候補者選出

次期会長候補として相馬純吉氏，これに伴い事務局が北大相馬研究室より北大吉田研究室に移ることが会長より提案され承認された．また副会長田畑米穂氏が監事に，監事の岩崎万千雄氏が顧問となることが提案され承認された．ついで下記理事の交替の申出があり承認された．

	旧	新
北大工学部	相馬純吉	吉田　宏
	大野桂一	小笠原正明
京大原子炉	山岡仁史	松山奉史
原研高崎	鈴木伸武	萩原　幸
原研	池添康正	大野新一
名工試	武藤八三	鳥山和美

なお次期副会長は原研高崎研より推薦を受けることとした．

議題5　日本学術会議会員候補者選出に関する件

会長より学術会議会員の新しい選出方法の説明がなされ，本学会も推薦団体となるよう登録申請がなされているとの報告があった．ついで，本学会よりの会員候補者，推薦人選出の手続について，種々意見の交換がなされた後，今回の人選に関しては会長，副会長の合議に一任された．

議題6　理工学における同位元素研究発表会運営委員の推薦

東大工学部田畑米穂氏を推薦することとした．

議題7　放射線化学会賞に関する件

成案が得られず保留となった．

議題8　その他

(1)　日中放射線化学シンポジウムについて

高椋理事より配布資料に基づき進行状況，登録料等について説明がなされた．

(2)　入退会希望者が一括承認された．

◇入退会希望者

＜入会希望者＞

会員番号	氏　名	勤務先又は在学校名
（賛）52（5口）	東海ゴム工業㈱	
（正）タ－29	田畑昌祥	北海道大学
（学）ス－8	鈴木悦人	東京工業大学

＜退会希望者＞

（賛）2（2口）	三菱電機㈱中研	
（正）ク－3	栗原寛人	福岡大学
タ－5	高橋信夫	大日本インキ化学工業
タ－18	田中秀明	化学技術研究所
ヒ－7	広瀬一豊	川村理化学研究所
フ－2	深瀬茂樹	

第21回総会

昭和59年10月2日午後12時30分より東京工業大学の放射線化学討論会会場において開催され，昭和58年度事業報告，決算報告，昭和59年度事業，予算の中間報告がなされ，夫々承認された．ついで，昭和60年度事業，予算および役員も別掲（11ページ参照）の様に承認された．なお理事会で決定された原研高崎研推薦の副会長には武久正昭氏が推薦され承認された．

◇昭和60年度事業

(1)　会誌（40，41号）発行

(2)　第28回放射線化学討論会開催

(3)　若手の会夏の学校開催援助

(4)　理工学における同位元素研究発表会共催

(5)　応用に関するシンポジウム開催

(6)　イオン反応研究会援助

(7)　第2回日中放射線化学シンポジウム開催

◇昭和60年度予算

（収入の部）

賛助会費	1,540,000
個人　正会員（365名）	547,500
学生会員（28名）	14,000
雑収入	500,000
繰越金	853,251
	3,454,751円

（支出の部）

事務費（人件費を含む）	300,000
通信連絡費	160,000
印刷費	1,500,000
会議費	100,000
会誌発行費	200,000
討論会等補助費	240,000
夏の学校援助費	100,000
予備費	1,500
繰越金	853,251
	3,454,751円

── 故・松井正夫氏を悼む ──

本学会発足当初からの会員であった松井正夫氏は，約1年にわたる闘病の甲斐もなく，昭和60年1月16日忽然として亡くなられました．

松井氏は台北帝大卒業後，昭和21年5月に理研の前身である科学研究所に入所され，現在の理研になってから間もなく，日本では恐らく最初の放射線化学の研究者の一人として，Co-60照射設備の創設とこれを用いた基礎研究を始められました．また，本学会の創立にも深く関与され，最初の本学会事務局の実質上の責任者として3年間，学会のすべての路線を敷くことに努力され，この間を含めて通算10年間，理事として学会の運営に当られたことに対し，心からの感謝の念を禁じ得ません．

昭和52年の春，北陸大学，さらに長岡技術科学大学のそれぞれ教授として理研を去られましたが，それまでの約10年間，松井氏は私共と一緒にサイクロトロンを用いる放射線化学の研究を行なわれ，多くの試行錯誤を経て，新しい測定法を確立し，数々の新事実をみつけることに成功され，わが国の放射線化学の水準を高めるのに大きな貢献をされました．松井氏とのサイクロトロン棟における度重なる徹夜の実験，新しい結果についての議論など，いつまでも私の脳裏から去らないことでしょう．

私とは違って穏やかで，常に控え目で，多くの人達から愛された松井氏は，私の良き友であり，良き忠告者でもありました．いま松井氏を失ったことは，日本の放射線化学にとっても，私自身にとっても大きな損失であることは言うまでもありません．

心からご冥福をお祈りいたします．

（今村　昌）

□賛助会員名簿

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
株式会社英光社	531	大阪市大淀区中津5-10-6
オーツタイヤ株式会社	595	大阪府泉大津河原町9-1
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
株式会社レイケム	108	東京都港区白金台2-9-6
九州電力株式会社	810-91	福岡市中央区渡辺通2-1-82
コバルト照射センター	080-12	北海道河東郡士幌町字士幌2線159
四国電力株式会社	760	高松市丸の内2-5
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1-1-3
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2-1
段谷産業株式会社	803	福岡県北九州市小倉区東港町2-5-12
中国電力株式会社	730	広島市小町4-33
中国塗料株式会社　滋賀工業	520-23	滋賀県野洲郡野洲町三上
中部電力株式会社	459	名古屋市緑区大高町字北関山20-1
東海ゴム工業株式会社	485	愛知県小牧市北外山哥津3600
東海電線株式会社　大阪製作所	590	大阪府和泉市万町1076
東京電力株式会社	100	東京都千代田区内幸町1-1-3
東北電力株式会社	980	仙台市一番町3-7-1
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	372-12	高崎市綿貫町1233
日本原子力事業株式会社 NAIG総合研究所	210	川崎市末広町250
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	319-11	茨城県那珂郡東海村白方白根
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
藤倉電線株式会社 技術開発本部材料開発部	135	東京都江東区木場1-5-1
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2700
北海道電力株式会社	060	札幌市中央区大通東1
北陸電力株式会社	930	富山市桜橋通3-1
ラジエ工業株式会社	370	群馬県高崎市大八木町168
レンゴー株式会社	553	大阪市福島区大開4-43

（アイウエオ順）

放射線化学　第19巻39号
昭和60年3月22日　印刷
昭和60年3月22日　発行
発行所　日本放射線化学会
〒060 札幌市北区北13条西8丁目
北海道大学工学部合成化学工学科
化学工業材料講座
編集委員長　笛木賢二
編集委員　小笠原正明，新坂恭士
鈴木伸武，高椋節夫
田川精一
電話（011）716－2111 学内 6606
振替口座　小樽 2－7224
銀行口座　たくぎん札幌駅北口支店
普通口座　662043
口座名　日本放射線化学会
発行人　相馬純吉
印刷所　山藤印刷株式会社
札幌市西区手稲宮の沢93
電話（011）661－7161