昭和52年３月発行

放射線化学

RADIATION CHEMISTRY

Vol. 12
No. 23
1976

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

目　次

<巻頭言>

変動期の研究開発……大島　恵一…1

<解　説>

芳香族炭化水素結晶の照射損傷……伊藤　憲昭…2
鄭　台洙

凝縮相での擬自由電子のエネルギー
……野田　正治…10

<展　望>

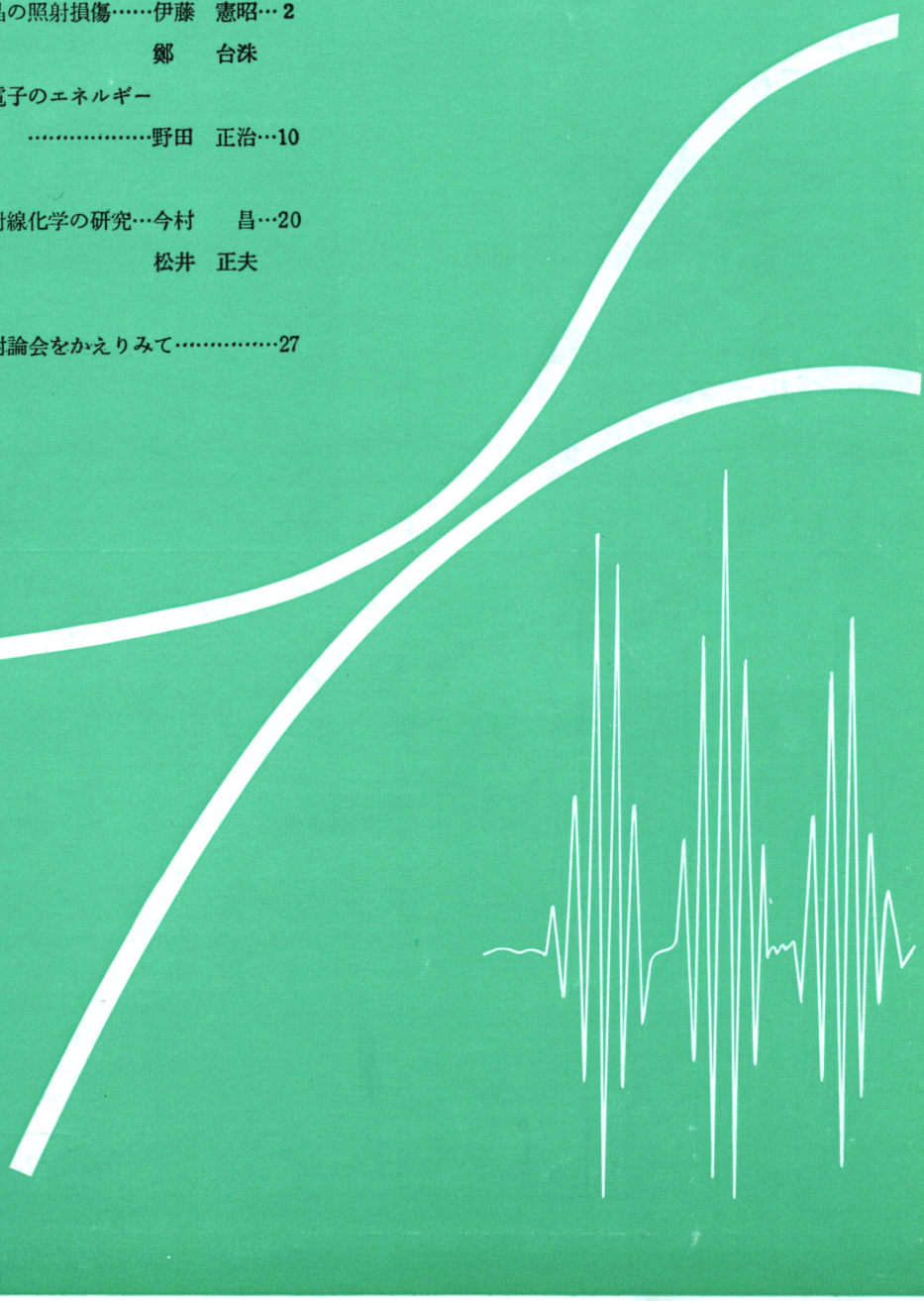
荷電粒子による放射線化学の研究…今村　昌…20
松井　正夫

<ニュース>

第19回放射線化学討論会をかえりみて……27

<本会記事>

<本会名簿>



変動期の研究開発

大　島　恵　一*

パリのＯＥＣＤ（経済協力開発機構）の生活から，再び大学の研究室に戻って来て，今日の世界的な変動期における研究開発のあり方について，いろいろ考えさせられる．

1973年の石油危機が，各国にもたらした経済的な混乱は先進工業国，発展途上国を問わず産油国をも含めて，極めて深刻，長期的な様相を呈している．日本，西ドイツ，アメリカなど，先進工業国のうちで，石油ショックをいち早く乗り切ったかに見える国々においてさえも，最近の経済の構造的な脆弱さが目立ってきている．まして，その他のＯＥＣＤ諸国や，さらに発展途上国においては根本的な経済構造の変化なしには，今後の経済成長を期待出来ないどころか，急速な縮少に落ち込む恐れさえ見られる．

このような状勢は必然的に，国際的にも国内的にも，各国の科学技術政策および研究開発の方向に大きな変化をもたらしている．先進工業国は，新しい資源・エネルギーの条件と労働・立地などの国内的な制約による産業構造の変化に対応するための技術開発を求めており，発展途上国は，世界の「新経済秩序」をもたらすための先進国からの技術移転と発展途上国の社会経済的条件に適合する「Appropriate Technology（適正技術）」の開発を要求している．ＯＥＣＤの科学技術政策委員会においても，1975年の科学技術大臣会議の結論を受けて，「産業構造の転換のための技術政策」と「発展途上国への技術協力」が新しい重要項目として採り上げられた．

世界的に大きな変動の時期に，新しい将来を開くための技術と研究開発が重要な役割を期待されることは論を待たないが，これに答えることは決して容易なことではない．すでに，1970年代に入った頃から技術革新の停滞が指摘されていた．しかし，石油危機以後の世界的な経済成長の減速は，市場機構による技術革新の推進をさらに困難にしている．経済の成長期においては，新技術は新しい設備に体現されて容易に工業化され，また市場の拡大による研究開発投資の回収も順調に行われる．しかし，経済の停滞期にあっては，新規設備投資は極めて困難であり市場の拡大は望めないとすれば，技術の改良は行われるにしても，大きな技術革新と研究開発投資に対する意欲は減退せざるを得ない．一方，政府の政策としての研究開発の推進に関しても，経済の停滞は税収の減少と財政の窮乏を招き，積極的な研究開発投資を困難にする．

活発な技術革新と意欲的な研究開発が最も強く要望されている時に，われわれの直面している現実は全く逆の方向へ向っている．経済の減速と技術革新の停滞の悪循環に陥る危険性が大きい．

この悪循環を打破して新しい技術のフロンティアを開くためには，国の積極的な研究開発政策が必要であることは云うまでもない．しかし，限られた財政のもとにおいて，効果的な政策を実現するためには，研究開発を最も熟知している研究者自身からの具体的な提案が必要である．

国家的なプロジェクトは小数の極めて重要なものに限定しこれに積極的に研究開発費を投入する必要があり，そのためには現在の計画の再評価と最有効なマネージメントの方法を検討すべきであろう．一方，将来の可能性を切り開くために，大学の研究では大きなプロジェクトよりも自由な基礎研究に十分な研究費を投じ，質の高い研究を行うことが重要であると考える．

放射線化学の研究においても，過去の枠に捕われず，新しい時代を担う意欲的な新分野の開拓が期待される．

* 東京大学工学部教授

〔解　説〕

芳香族炭化水素結晶の照射損傷

伊藤 憲昭*　鄭　台洙**

§1 緒　言

放射線化学において，放射線照射による一次生成物が何であって，それが分子のどのような励起状態から生じるのであるか，また生じた一次生成物がどのような反応をおこして最終生成物に到達するかを明らかにすることが興味の中心であろう．このような事柄を明らかにする上に，結晶系における放射線効果の研究がいろいろの意味で有用であると思われる．第一に放射線照射生成物のESRスペクトルやENDORスペクトルの角度依存性の測定から生成物の構造を明らかにすることができる．[1] 第二の意義は，結晶内においては反応に関与するラジカルの運動が極度に制限されていることであろう．ラジカルのうちでもっとも小さい水素原子について考えると，遊離した水素原子は結晶を構成する分子の反撥ポテンシャルの谷間をぬって移動することになり，その到達できる領域が制限されるであろう．また，もっと大きなラジカルと結晶内分子との反応についても，それらの回転運動が制限されているため，自由な分子とラジカル間の反応度とは異なっているであろう．反応の結果二量体が生じる場合には立体構造とそれの示す光学的及び磁気的性質は興味ある問題を提供しよう．

放射線化学のもう一つの重要な課題は，照射生成物によって生じる物性の変化の原因を解明することである．芳香族炭化水素結晶の中でも，アンスラセンはシンチレーターとして使用されており，シンチレーション効率の放射線照射による低下は古くから研究の対象となっている．[2] この現象は，いわば，結晶の規則性がラジカルによって乱されているためであるといえる．非晶質系固相の場合と異なって，結晶中に存在するラジカルはその周囲が結晶特有の規則性と対称性をもっているため，ラジカルによる結晶固有の性質の乱れの研究は，母体分子と乱れの原因となるラジカルとの電子的相互作用についての詳細な解答を与えてくれそうである．

このように結晶の放射線化学の研究は，放射線化学本来の研究の進展に重要な手がかりを与えそうである．ここでは芳香族炭化水素結晶について，従来得られてきた知見をまとめ，さらに放射線化学にとって興味ありそうな発展の可能性について述べる．

§2 照射生成物の決定

この節では，ナフタリン，アンスラセンにおける電離放射線の照射生成物が明らかにされた過程について説明する．表1に構造が明らかにされた照射生成物とその主な特性をまとめてある．

2—1 室温照射

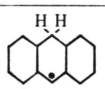
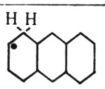
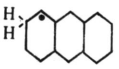
照射によって生ずるラジカルの構造決定には，ESRやENDORが有力な手段として用いられてきた．Harrahら[3]および，Inoue[4]は，室温でX線ないしγ線照射したアンスラセン単結晶のESRスペクトルを測定し，スペクトルが角度依存性の少ない三重構造と角度依存性の大きい二重構造とからなることを示した．この結果は，生成したラジカルにおいてπ電子がCH_2結合を構成する2個の水素及びC-H結合を構成する1個の水素との超微細相互作用をうけると考えると説明できる．この結果をもとに，上記の著者らは，室温照射ではアンスラセン分子の9の位置に水素原子が1つ付加した9-ジベンゾシクロヘキサジエニル・ラジカル（以下9-DBCRと略記する．）が生ずるものと提案した．（表1，第7列参照）このラジカルのモデルは以後に行われたBöhme[5]らによるENDORの実験によっても支持され確固たるものになった．

Okuboら[6~8]は，室温でX線照射したナフタリン単結晶のESRスペクトルを観測し，更にその詳しい解析を行なった．この場合のESRスペクトルは，角度依存性の少ない三重構造がさらに8本に分裂したもので，後

Radiation Damage in Aromatic Hydrocarbon Crystals

*Noriaki ITOH　名古屋大学工学部教授，工博
（経　歴）昭和28年大阪大学工学部電気工学科卒，昭和43年より現職
**Taisu CHONG　名古屋大学工学部教務員，工博
（経　歴）昭和49年名古屋大学大学院工学研究科電気工学科博士課程修了，同年より現職

表1 芳香族炭化水素結晶のラジカル

物　　質	照射生成物	検出方法	消滅温度(K)	光学的遷移エネルギー(eV)	
				実　験	理　論
		E S R	273		
		E S R 光 吸 収	240	3.9 2.2	
		E S R	300 (時定数約10時間)		
		E S R ENDOR 光 吸 収	350	3.68 3.14 2.31	3.68 2.99 2.4
		光 吸 収	300 (時定数4時間)	3.54 1.96	3.64 2.1
		E S R	300		
		E S R ENDOR 光 吸 収	440	2.32	
		E S R 光 吸 収	300 (時定数20時間)	1.83	
		光 吸 収	300 (時定数2時間)	1.92	

者は著しい角度依存性を示す．図1に後者の角度依存性を示すが，図において，曲線はナフタリン分子の1の位置に水素原子が1つ付加した1—ハイドロナフチル・ラジカル（以下1-HNRと略記する．表1第4列参照）が生じていると仮定して求めた超微細分裂の角度依存性である．結晶中においてはメチル基の生じる位置によって，二種類の異なった超微細分裂が生じる(図の曲線a，b)．この結果は，Böhme と Wolf[9] による ENDOR の実験によっても支持されている．同様に，被照射デュレン[10] やクライセン[11] についてもESRスペクトルの解析により，それぞれシクロヘキサジエニル型ラジカルの生ずることが報告されている．これらの結晶の室温照射により生じるESRスペクトルの飽和特性の結果は，生じているラジカルが必ずしも一種類ではないことを示す．いずれの場合も上記のシクロヘキサジエニル型ラジカルが主要な部分を占めており，それ以外のラジカルは存在しているとしてもその量が少ないことが示されている．

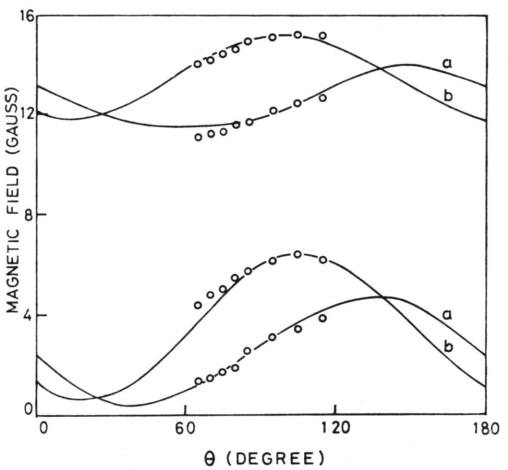


図1　1—HNRのα-プロトンによる分裂．a，bは結晶中で異なった配置をもつ1—HNRのスペクトルを示す．○は実験値で実線は計算値である．（伊藤ら[8] による．）

ESRスペクトルの強度は，ラジカル濃度に直接比例するが，どのラジカルもそのg値が大体2の程度であるため，何種類かのラジカルが生じている場合にはそれら

を分離することは困難である．これに対して，被照射結晶の光吸収スペクトルを測定すると，その種類によってラジカルの光学的遷移エネルギーが異なっているため，何種類かのラジカルを容易に分離することができる．

図2に，室温でX線照射したナフタリン単結晶におい

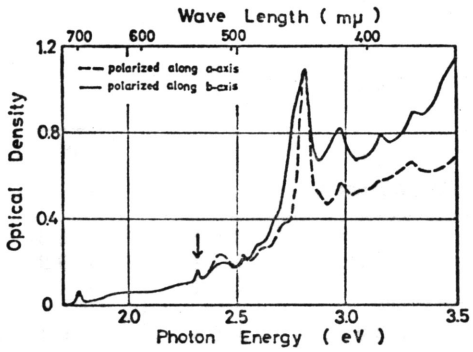


図2　室温でX線照射したナフタリン単結晶の光吸収スペクトル．測定温度は77Kである．（大久保ら[6]による．）

て，a軸及びb軸偏光で測定した光吸収スペクトルを示す．[6] 539nm付近に生じている光吸収帯のアニーリングと1-HNRによるESRスペクトルのアニーリングを比較した結果を図3に示す．[12] この実験結果から539

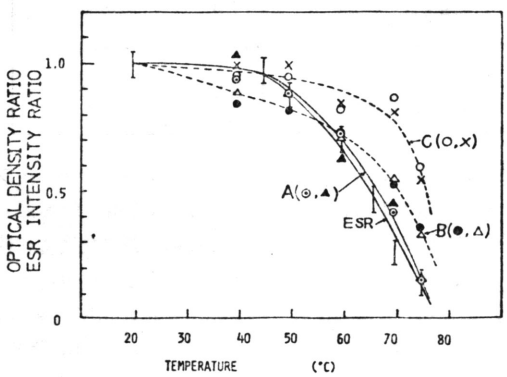


図3　室温で電子線照射したナフタリン単結晶の539nm帯（▲）と1-HNRによるESRスペクトル（実線）のアニーリング．それ以外の曲線は本文に関係がないので省略する．くわしくは原論文を参照のこと．（赤坂ら[12]による．）

nm帯は1-HNRによるものであることがわかる．

図2に示した光吸収スペクトルから明らかなように，539nm帯の外に712nmにピークをもつ光吸収帯が存在する．この光吸収帯は低温照射では生じないもので，539nm帯とは異なったラジカルによるものである．これについては§3で述べる．なお，遷移確率がラジカルの種類によって異なるため，異なるラジカルに起因する光吸収帯のピークの大きさの比はラジカル濃度の比を示すものではない．図においてさらに短波長側に生じる光吸収帯は，539及び712nm帯と同一の起源をもつ．

§2—2　低温照射

77KでX線照射したナフタリンやアンスラセン単結晶のESRスペクトルは室温照射の場合程簡単ではない．[13,14] 77Kで照射した試料を室温で長時間放置すると，室温照射で得たESRスペクトルとほぼ相似なものが得られる．一方，77Kで照射した試料の光吸収スペクトルは1-HNRに起因する539nm帯を含む．この試料を室温に昇温した際の539nm帯の減少部分比の逆数を，室温で最終的に得たESRスペクトルにかけ，77Kで得たESRスペクトルから差し引くと，分裂巾19ガウスの二重構造のESRスペクトルが得られる．1-HNRにもとずくESRスペクトルと上記の二重構造のESRスペクトルの面積比は，1.0±0.2であって，77Kでは1-HNRとほぼ同量の上記のESRスペクトルを示すラジカルが生じていることがわかる．このブロードな二重構造のESRスペクトルはLloydら[15]が核変換を用いて作った1—ナフチル・ラジカル（ナフタリン分子の1の位置から水素原子が1個抜けたラジカル，以下1—NRと略記する．）のESRスペクトルと類似である．電離放射線を照射することによって水素が付加した1—HNRが生じるためには，これと同量の水素原子が結晶内部から供給されねばならない．77Kにおける照射によって生じる巾の広い二重構造をもったESRスペクトルが1-NRに起因すると考えるのがもっとも妥当であろう．Ohnishiら[16]は77Kで電子線照射したベンゼン多結晶のESRスペクトルとそのアニーリングを詳しく解析することにより，77Kにおける照射ではベンゼン分子に水素原子が1つ付加したシクロヘキサジエニル・ラジカルの外に，ベンゼン分子から水素原子が1つ抜けたフエニール・ラジカルの生ずることを示した．さらにShidaとHanazaki[17]は，77Kにおいてベンゼン多結晶をγ線照射し，その光吸収スペクトルを77Kで測定した．彼らは，318及び564nm帯がシクロヘキサジエニル・ラジカルにもとずく光吸収帯であると結論した．

さて，77Kで照射したナフタリン単結晶の光吸収スペクトルには，上述の539nm帯のほかに，632nmにピークをもつ吸収帯が存在する．筆者[14]らは77Kで照射したナフタリン単結晶を室温で長時間放置した際の539，632，712nm帯及び1-NRに起因すると考えられるESRスペクトルの減衰を調べた．その結果を図4に示す．632nm帯の減衰は明らかに1-NRの減衰よりも速く，したがって632nm帯は1-NRに起因するものではない．後述のように，分子軌道計算の結果も考慮して632nm帯を2-HNRに起因するものと結論した．

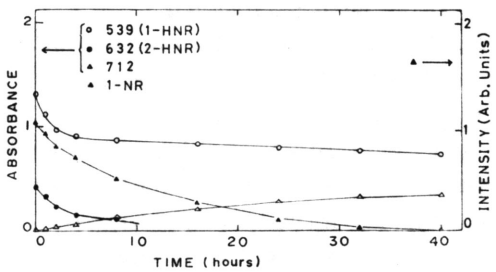


図4 77Kで電子線照射したナフタリン単結晶の各光吸収帯と1-NRによるESRスペクトル線の室温におけるアニーリング.

(表1参照)

アンスラセン単結晶についても多くの研究報告がある.[18~20] 77Kでは,アンスラセン分子の9の位置から水素原子が1つ抜けた9-アンスラシル・ラジカル(以下9-ARと略記する.)と§2—1で述べた9-DBCRのほかに1及び2-DBCRが生じているものと考えられている[20](表1参照). 77Kにおけるラジカル生成のG値は,ベンゼン及びナフタリンでそれぞれ0.14[16],0.04[21]である.

§3 結晶中におけるラジカル反応

前節では,種々のラジカルに起因する光吸収帯及びESRスペクトルを示したが,温度上昇及び光照射にともなうこれらのスペクトルの変化を観測することにより,結晶中におけるラジカル反応の様相を明らかにすることができよう.

§3—1 水素原子の反応

低温照射では,フエニール型ラジカルが生じることから明らかなように照射効果の初期過程は母体分子の励起又はイオン化による水素の放出であろう.放出された水素のもつエネルギーは1eV以下であろうから,結晶中を拡散に近い状態で移動するであろう.ラジカル・ペアに相当するESRスペクトルが得られているが[22],その量は少くまた通常1-HNRの線巾が数ガウス程度になることから,HNRとNRとはスピン-スピン相互作用の影響が数ガウス以下になる程度,すなわち,数10Å以上へだたっているものと考えることができる.

さて,水素原子の反応について興味深い現象はBöhmeら[9]のENDORの実験結果である.ナフタリン分子では1の位置に対して四つの同等な位置が存在するが,結晶中では鏡映対称性がないため,二つの同等な位置をもつ二種類の配置に分かれる.ENDORの実験では,この二種類の1-HNRが区別できる.Böhmeらの実験によると,室温で生じた二種類のHNRの量の比が5:1である.室温では後に述べるように種々のラジカル反応がおこるため,この生成量のちがいの原因は明らかでない.さらに低温におけるENDORの実験が必要であるが,もしBöhmeらが指摘しているようにこの量の差異が水素とナフタリン分子との反応の際に生じるものであると,ナフタリン結晶中で水素原子が通過し得るチャネル[23](反撥ポテンシャルの等ポテンシャル線によって形成される曲面の内側,すなわち,低ポテンシャル側)の構造と水素付加反応の異方性について興味ある結果を与えるものと考えられる.またHNR,DBCR等の異性体の生成比は母体分子のπ電子密度の外に,上記の結晶効果の影響をうけることとなろう.

§3—2 フェニール型ラジカルの反応

ナフタリン,アンスラセンにおいては,室温以上ではフエニール型ラジカルが存在せず,またそれに代わる別の常磁性生成物は生じない.この結果はフエニール型ラジカルが室温以下で強い反応性を有することを示すものである.フエニール型ラジカルの反応についてもっとも直接的な知見を与えたのは,Lloydら[15]の実験である.彼らはトリチウムのリコイルを利用して,77Kで1-NRを作った後昇温すると,1-NRが消滅し新たに1-HNRが生じることを見つけた.この結果を説明するために彼らは次のような反応を提唱している.すなわち,

$$\begin{aligned} R^{\cdot}+RH &\longrightarrow R_2+H^{\cdot} \\ H^{\cdot}+RH &\longrightarrow RH_2^{\cdot} \end{aligned} \qquad (1)$$

この反応式によると,1-NRは隣接するナフタリン分子と反応しバイナフチルを作り水素原子を放出する.放出された水素原子は先と同様に結晶中のナフタリン分子と反応してHNRを作ることとなる.77Kで電離放射線を照射した場合には,1-NRの外に,1-HNRが生じているが,室温迄昇温した際,1-NRが減少するのと同時に1-HNRも減少する.室温へ昇温した直後に残存している1-NRの室温における減衰が一次反応に従うことから,この場合も(1)式の反応がおこっている可能性が強い.1-HNRが室温で増加せず,むしろ減少する理由は,1-HNRが水素のスキャベンジャーとして作用し,反応

$$RH_2+H \longrightarrow RH+H_2 \qquad (2)$$

がおこっているためと考えられている[14].

また,1-NRが室温で反応しその結果生じる反磁性化合物は(1)式に従うと,ナフタリンの場合バイナフチルということになる.1-NRの減衰と対応してバイナフチル分子の発光[24]と同じ波長領域に2つのピークをもつ発光帯が生じていることが明らかにされている[25].また,アンスラセンについては,光励起によってアンスラセンの二量体が生じることが示されている[26].液体ベンゼンにγ線照射した場合の照射生成物の質量分析の結果によ

ると[27]，H_2 の外に，バイフエニールや，さらに高分子量の重合体が見つかっているが，結晶中においてもラジカルの運動の制限された条件下で，重合反応が生じていることが明らかである．

§3—3　シクロヘキサジエニル型ラジカルの反応

まずナフタリンにおける2-HNR，アンスラセンにおける1および2-DBCRのように，もっとも安定な1-HNRや9-DBCRに比べて不安定なラジカルの反応について考察しよう．これらのラジカルにおけるC—H結合は，熱振動のエネルギーの 10^2 倍以上であるからC—H結合が熱的に切れてHが遊離されるということは考えられない．したがって不安定な方のシクロヘキサジエニル型ラジカルの消滅には，水素が同一の分子内でより安定なシクロヘキサジエニル型ラジカルへ移動するか，または隣接分子との間で

$$RH_2^{\cdot}+RH \longrightarrow RH+RH_2^{\cdot} \qquad (3)$$

の反応が生じているか，いずれかであろう．いずれの場合にも不安定なラジカルの減少にともなって安定なラジカルが増加するはずであるが，いくつかのラジカル反応が同時におこっていて，安定なラジカルの増加と不安定なラジカルの減少の明確な相対関係を見つけることは必ずしも容易ではない．

上に述べたのと同様な反応は紫外線照射によっても生じる．例えば，2-HNRは紫外線を照射すると77Kにおいても徐々に消滅し，またアンスラセンでは1および2-DBCRが紫外線照射に対して不安定である．ナフタリンの場合，光照射による2-HNRの減少と比例した1-HNRの増加が認められている[28]．

もっとも安定なシクロヘキサジエニル型ラジカルである1-HNRや9-DBCRの消滅は母体結晶の融点近くの温度でおこる[18,19,20]．McGhieら[30]によると9-DBCRの消滅は二次反応であって，その活性化エネルギーがトレーサーで求めた拡散の活性化エネルギー[31]とほぼ等しい．したがって9-DBCRは分子結晶の格子欠陥を介在して拡散し，

$$RH_2^{\cdot}+RH_2^{\cdot} \longrightarrow 2RH+H_2 \qquad (4)$$

の反応をおこして消滅するものと考えられる．一方，ベンゼンにおいては，シクロヘキサジエニル・ラジカルの方がフエニルラジカルより低温で消滅するから，後者が分子拡散によって消滅するものと考えられる．Ohnishiら[6]は前者が

$$RH_2^{\cdot}+R \longrightarrow R_2H_3^{\cdot} \qquad (5)$$

の反応をおこすと提唱している．ベンゼンでは100K以上の温度で分子の回転が始まることが，ナフタリン，アンスラセンでおこるラジカル反応との差異の原因であろう．

§3—4　複合体ラジカルの生成

照射によって生じる光吸収帯のうちで表1に示したものはいずれも77K照射で生じるものである．この外にナフタリンにおける712nm帯およびアンスラセンにおける606nm帯のように室温に昇温すると徐々に生長する光吸収帯がある[7,32,33]．これらの光吸収帯がいずれも母体結晶の吸収端に比してはるかに長波長側にあることからシクロヘキサジエニル型ラジカルに起因するものと考えられる．またナフタリンにおける712nm帯には振動構造が観測され，それがナフタリン分子の振動と類似している[34]．一方において低温照射では直接生成しないことから，これらの吸収帯の原因となるラジカルは母体分子に単純にHが付加したものでなく，ラジカル反応生成物に水素原子が付加したものであると考えられる．以上の考察からこの光吸収帯が水素の付加したバイナフチルであると提案されている[7]．

§4　ラジカルの電子的性質と母体分子との電子的相互作用

この節では，ラジカルの存在によって生じる種々の物性の変化の様子をのべる．

§4　—1 シクロヘキサジエニル型ラジカル

シクロヘキサジエニル型ラジカルのメチレン基の2個の水素は分子面と垂直に配位している．Hanazakiら[7,35]は，この2個の水素の1s軌道が擬似 π 軌道を形成するとし，分子軌道法（配置間相互作用を含むPraiser-Parr-Pople法）を用いて遷移エネルギーを計算した．その結果は表1に示すように実験結果とよく一致する．理論計算で求めたスピン密度と遷移モーメントの方向は必ずしも実験とよい一致を示さないが[8,9,36,37]，上記の擬似 π 軌道を用いた取扱いがこの種のラジカルの電子状態を一応よく記述するものと考えられる*．〝擬似 π 軌道〟の存在のため禁止帯のほぼ中央にラジカル準位が生じることとなる．

ENDORの実験によると[5,9]，1-HNRや9-DBCRは結晶中でほとんど母体分子と平行に配位している．このことは，たとえばナフタリン中のアンスラセンのような不純物分子の配向が，母体分子のそれと著しく異なっているのと対称的である[40]．中川ら[41,42]は，HNRやDBCRの第一励起状態への吸収と発光をくわしく観察した．図5にその一部を示すが，例えば，1-HNRに起因する吸収には500nmから700nmにわたっていくつもの吸収線が観測される．そのうち一番強い吸収線（図では5388Åにあるもの．この図ではわからないが，この吸

* McLachlanの方法[38]を用いた計算で得たスピン密度[39]も実験結果とよい一致を示さない．

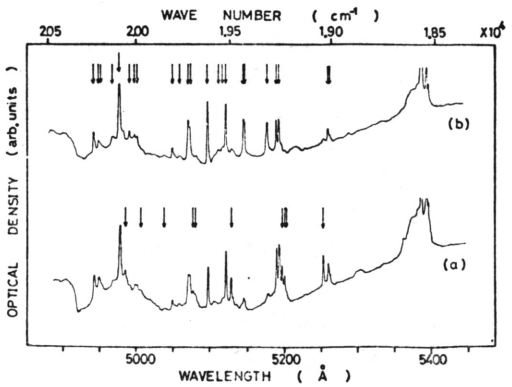


図5　77Kで電子線照射したナフタリン単結晶の13Kにおける光吸収スペクトル．図2の矢印で示す光吸収帯の微細構造である．(中川ら[41]による)

収線はa，b偏光に対してほぼ同一の強度をもつ．）と同一の偏光特性をもつものは吸収と同時に分子振動の量子を1個または2個すったものに対応する．このような現象は多くの不純物で観測されているものである．ところが図でわかるように，偏光性が5388Å線と必ずしも同一でないいくつもの吸収線が生じている．中川らはこれらの吸収線がラジカルから周辺の母体分子への電荷移動型遷移であると考えて，偏光性を考慮しつつ，個々の吸収線をラジカルの周辺の個々の分子への電荷移動型遷移と対応づけた．各遷移の遷移エネルギーEと電荷移動の距離rとの関係は曲線

$$E = E_{\infty} - \frac{e^2}{\varepsilon r}$$

にのる．ここにE_{∞}は定数でありラジカルのエネルギー準位と伝導帯の底とのエネルギー差に相当するものと考えられる．またεはナフタリン結晶の誘電率である．この関係が得られることは，電荷移動型遷移であることを証拠づけるもので，2-HNR，9，1および2-DBCRについても同様な関係が得られている．

ナフタリン，アンスラセン結晶では，母体分子の励起状態が波動となって結晶中を伝播し，この状態が励起子と呼ばれる．励起子には一重項励起子と三重項励起子とがあるが，いずれの励起子もラジカルと衝突し，ラジカルにエネルギーを伝達することが，母体発光の減衰特性のラジカル混入による変化[43]およびラジカル発光の時間変化と母体発光の時間変化との関係[44]から明らかにされている．Ern ら[45,46]はアンスラセンについて三重項励起子のラジカルによる脱励起の確率の磁場依存性を測定し，励起子・ラジカル複合体のスピン状態とラジカルの励起状態のスピン状態との重なりの大小で説明した．

照射によって生じたラジカルは電子や正孔の捕獲中心としても作用するようである．Ringel ら[47]は，室温でγ線を照射したアンスラセン中での電子，正孔の寿命を測定し，寿命が照射量に反比例して減少することを示した．中山ら[48]はラジカルを導入したナフタリン，アンスラセン結晶中で捕獲された電子を光励起によって捕獲中心から励起し，それにともなって生じる光電流の波長依存性を測定した．

§4—2　フェニール型ラジカル

フエニール型ラジカルは，その遷移エネルギーが母体分子のそれとほぼ同程度の値をもつものと考えられ，したがって結晶中でこれに起因する光吸収帯や発光帯を分離することは困難であろう．これまでのところ明確な報告はない．このラジカルは最高位の充満準位が電子を一個しかもっていなく，またこの準位が母体の価電子帯の近くに位置していることから，基底状態がすでに母体と強い相互作用をもっていることが予想される．実際に，アルカリメタル還元法によって作ったマトリックス中の1-NR[49,50]と結晶中の1-NRのESRスペクトルを比較すると，図6に示すように後者の方が著しく巾が広

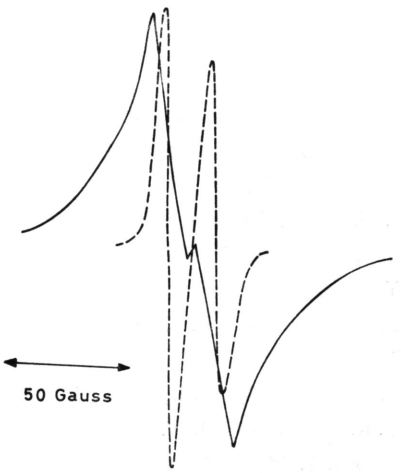


図6　1—NRの結晶中におけるESRスペクトル（実線）とマトリックス中におけるESRスペクトル（点線）との比較．

い．この結果はフエニール型ラジカルに存在する正孔が隣接の母体分子にわたる拡がりをもっており，ラジカル自身のみでなく隣接母体分子の水素の超微細相互作用もうけるものと考えると説明出来よう．

§5　おわりに

以上芳香族炭化水素結晶における照射損傷について現在明らかになってきていることの概略を説明した．いまだよくわかっていない問題で重要なことは，水素を放出してフエニール型ラジカルになる際，母体分子のどのような励起状態が関与しているか，放出された水素がどの

程度のエネルギーをもっているか等，もっとも初期におこる過程についてである．このような知見を得るには恐らく気体を用いた実験が必要で，このような知見が固相中での水素反応の様子を明らかにするのに重要であろう．

筆者らは，分子結晶のほかにアルカリハライドに興味をもち，その照射効果についてこれまで研究を行なってきた．アルカリハライド中の照射生成物すなわち格子欠陥はそれぞれ特有の光吸収帯を示し，色中心と呼ばれてこれまで非常に多くの研究がなされてきた[51]．アルカリハライドにおいては色中心の研究がその電子構造の研究を通して局在中心や母体結晶の電子的素過程の解明に大きな役割を果してきた．一方色中心の生成消滅が格子欠陥の〝化学〟すなわち移動や離合集散の研究に貢献してきた．分子結晶における〝色中心〟の研究は，いまだ歴史も浅いが，ラジカルがいろいろな意味で色中心的役割を果していることは明らかであって，これを利用したラジカル反応の研究や，ラジカルの電子状態の研究または分子結晶中での深い捕獲中心の研究が今後ますます盛んになるものと期待する．

参 考 文 献

1) 栗田雄喜生，実験化学講座（丸善，東京，昭42）続18巻，127頁．
2) J. B. Birks : "Theory and Practice of Scintilation Counting" (Pergamon Press, New York, 1964)
3) L. A. Harrah and R. C. Hughes : *Mol. Crys.*, **5**, 141 (1968)
4) T. Inoue : *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 914 (1968)
5) U. R. Böhme and G. W. Jesse : *Chem. Phys. Letters*, **3**, 329 (1969)
6) T. Okubo, N. Itoh and T. Suita : *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 1179 (1968)
7) T. Okubo, N. Itoh and T. Suita : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **6**, 227 (1969)
8) N. Itoh and T. Okubo : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **17**, 303 (1972)
9) U. R. Böhme and H. C. Wolf : *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 582 (1972)
10) J. L. Monge and M. Schott : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **10**, 389 (1970)
11) R. W. Jennings and L. K. Wilson : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **17**, 315 (1972)
12) Y. Akasaka, K. Murakami, K. Masuda and S. Namba : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **15**, 37 (1971)
13) Y. Akasaka, K. Masuda and S. Namba : *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 1686 (1971)
14) T. Chong and N. Itoh : *J. Phys. Soc. Japan*, **35**, 518 (1973)
15) R. V. Lloyd, F. Magnotta and D. E. Wood : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7142 (1969)
16) S. Ohnishi, T. Tanei and I. Nitta : *J. Chem. Phys.*, **37**, 2402 (1962)
17) T. Shida and I. Hanazaki : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 646 (1970)
18) Y. Akasaka, K. Murakami, K. Masuda and S. Namba : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **13**, 377 (1971)
19) G. A. Simpson, J. Catellanos, A. Cobas and S. Z. Weisz : *Mol. Crys.*, **5**, 165 (1968)
20) T. Chong and N. Itoh : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, in print.
21) T. Chong, Y. Shibata and N. Itoh : *phys status solidi*, **27a**, 599 (1975)
22) 松山，山岡，第19回放射線化学討論会 210（昭51年10月）
23) 宮崎哲郎，私信．
24) I. B. Berlman : "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules" (Academic Press, New York, 1971)
25) Y. Shibata : 修士論文（名大工，昭47年）未発表．
26) E. A. Chandross, and J. Ferguson : *J. Chem. Phys.*, **45**, 3564 (1966)
27) S. Gordon, A. R. van Dyken and T. F. Doumani : *J. Phys. Chem.*, **62**, 20 (1958)
28) V. A. Smirnov, O. M. Andreev and M. V. Alfimov : *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 84 (1974)
29) H Blum, P. L. Mattern, R. A. Arndt and A. C. Damask : *Mol. Crys.*, **3**, 269 (1967)
30) A. R. McGhie, H. Blum and M. M. Labes : *Mol. Crys.*, **5**, 245 (1969)
31) A. V. Chadwick and J. N. Sherwood : "Point Defects in Solids," eds J. H. Crawford, Jr. and L. M. Shifkin (Plenum, New York, 1975) **2**, 441.
32) A. Piccini and W. B. Whitten : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **18**, 333 (1972)
33) H. Ringel, A. C. Damask, R. A. Arndt and W. B. Whitten : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*,

14, 63 (1971)
34) T. Chong and N. Itoh : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **11**, 315 (1970)
35) I. Hanazaki and S. Nagakura : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1298 (1965)
36) N. Itoh and T. Chong : "Energy and Charge Transfer," eds. K. Masuda and M. Silver (Plenum Press, New York, 1974) p. **45**,
37) N. Itoh, T. Chong and T. Okubo : *Adv. Radiation Research Phys. Chem.*, **2**, 507 (1963)
38) A. D. McLachlan : *Molecular Physics*, **3**, 233 (1960)
39) P. Kinell, A. Lund and A. Shimizu : *J. Phys. Chem.*, **73**, 4175 (1969)
40) R. Ostertag and H. C. Wolf : *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 65 (1973)
41) K. Nakagawa and N. Itoh : *Chem. Phys.*, **16**, 461 (1976)
42) A. Shirakawa, K. Nakagawa and N. Itoh : to be published.
43) S. Z. Weisz, P.Richardson, A. Cobas and R. C. Jarnagin : *Mol. Crys.*, **4**, 277 (1968)
44) T. Chong and N. Itoh : *phys status solidi*, (b) **74**, 111 (1976)
45) V. Ern and R. E. Merrifield : *Phys. Rev. Letters*, **21**, 609 (1968)
46) V. Ern and A. R. McGhie : *Mol. Crys. and Liq. Crys.*, **15**, 277 (1971)
47) H. Ringel, W. B. Whitten and A. C. Damask : *J. Chem. Phys.*, **52**, 1956 (1970)
48) T. Nakayama and N. Itoh : *Solid State Commu.*, **16**, 635 (1975)
49) P. H. Kasai, E. Hedaya and E. B. Whipple : *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2640 (1970)
50) P. H. Kasai, P.A. Clark and E. B. Whipple : *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2640 (1970)
51) N. Itoh : *J. de Physique*, in print.

原子衝突研究協会発足のお知らせ

昨年10月9日，原子衝突研究協会が発足し，東北大学科学計測研究所において設立総合が開かれました．この協会は，わが国における原子衝突（分子も含む）および関連分野の研究を促進するとともに，国際的交流をはかり，学術文化の発展に寄与することを目的としています．

よく知られていますように，原子衝突は主として原子分子の関与する動的過程を扱う研究分野であって，現代物理・化学の基礎部門の一つでありますが，また関連する分野が極めて広いと言えます．たとえば宇宙科学・環境科学・量子エレクトロニクス・プラズマ核融合研究・放射線化学などや，その他放電・燃焼・衝撃波等複雑な現象を対象とする科学技術の分野においても，その素過程を調べようとすると原子衝突の手法や知見が欠かせません．

わが国における原子衝突研究は，戦後諸外国に遅れて再出発しましたが，1960年代から研究者の層も厚くなり，関連分野の交流や協力も活発になってきました．1968年以来隔月に刊行されている「原子衝突サーキュラー」は最近50号に達しましたが，原子衝突および関連分野の研究者間の交流に大きな貢献をしてきました．これら研究者の組織活動を恒久化し，さらに発展させることを目的として設立されたのがこの協会であります．因みに，1979年に京都において開催される「第11回電子および原子衝突の物理学に関する国際会議」は本協会が主催することになっており，日本学術会議との共同主催を申請中であります．

当面は1971年以来3回にわたって発行されてきた英文の Progress Report「Studies of Atomic Collisions and Related Topics in Japan」を本協会の機関誌として毎年発行すること，および講演会研究会の開催等の事業を予定していますが，既存学会の事業との重複は避けていく方針であります．

事務局は当面東大宇宙航空研究所高柳研究室に置かれ，現在会員数は290名余であります．関心のある方は，高柳和夫氏（〒153 東京都目黒区駒場4—6—1，東京大学宇宙航空研究所，電話 03—467—1111）まで御連絡下さい．

（東大工　渡部　力）

凝縮相での擬自由電子のエネルギー

野　田　正　治*

1. 序　論

凝縮相の放射線化学にとって電子の挙動は最も重要な研究課題の一つであろう．水中に局在化した電子，すなわち水和電子の発見以後極性溶媒中の溶媒和電子は多くの研究者の興味を引き，現在その実体がかなり明きらかにされている.[1] 現在極性溶媒中の電子については溶媒和過程に主とした興味が移っておりパルス放射線分解法による研究が盛んに行なわれている.[2] 非極性溶媒中の電子については77Kでのガラス相の捕捉電子に関する研究がほとんどで，1968年 G. Freeman ら[3]，1969年 T. Davis ら[4]，更らに W. Schmidt ら[5] が液体炭化水素中で電子による電気伝導を観測して以来多くの研究者の興味を引くに至り，今日までに多数の非極性液体中の電子の易動度が測定された．電子の易動度に関して本誌に新坂氏による解説がある.[6]

良く知られているように，液体炭化水素中の電子の易動度はメタン中の 400cm²/V•sec からエタン中の ～10^{-3} cm²/V•sec まで連続的に変化する.[6] 電子はメタン中では非局在化，すなわち擬自由電子として存在し，エタン中では局在化していると見なされている．電子の局在化を決める要因，さらに局在化と電子の易動度との関連が今日の興味の中心の一つである．

本稿では電子の易動度と共に非極性液体中の電子の性質を探る物理量である擬自由電子の基底状態エネルギー，V_0 について概説する．電子の局在化，すなわち電子の易動度と V_0 についてはすでに新坂氏の解説にもあり，紙面の都合との関係で最小限にとどめ，ここでは V_0 の測定法等に重点を置いて述べることにする．

2. 擬自由電子のエネルギー —SJC理論—

Springett, Jortner と Cohen（SJC）は液体希ガス原子中の擬自由電子のエネルギーを理論的に考察した.[7] ここではその概要を後での議論に必要な範囲で述べる．

彼らのモデルでは液体を平均的格子におき換え，Wigner–Seitz 模型を用いて表わした．擬自由電子の Schrödinger 方程式は(1)式の形に書ける．

$$[-(\hbar^2/2m)\nabla^2+V(r)]\ \psi=E\psi \qquad (1)$$

ポテンシャルは $V(r)=V(|r+2r_s|)$ なる平均的並進対称性をもつ．r_s は Wigner−Seitz (WS) 半径と呼ばれ，

$$r_s=(3/4\pi n)^{1/3} \qquad (2)$$

で与えられる．ここで n は液体の数密度である．基底状態の波動関数 ψ_0 は Wigner−Seitz 境界条件(3)を満足する．

$$\partial\psi/\partial r|_{r=r_s}=0 \qquad (3)$$

基底状態の波動関数とそのエネルギーは条件(3)と共に次の Schrödinger 方程式により決まる．

$$[-(\hbar^2/2m)\ \nabla^2+V(r)]\ \psi_0=E_0\psi_0 \qquad (4)$$

ここで V(r) は WS 球内のポテンシャルで過剰電子と原子の Hartree–Fock 場の相互作用ポテンシャル (Short range) と電子−原子分極相互作用ポテンシャル (long range) からなる．すなわち

$$V(r)=V_a+U_p \qquad (5)$$

U_p は分極エネルギーで(6)式で与えられた．

$$U_p=-\frac{3\alpha e^2}{r_s^4}\left[\frac{8}{7}+\left(1+\frac{8}{3}\pi n\alpha\right)^{-1}\right] \qquad (6)$$

ここで α は電子の分極率である．short range な反発ポテンシャル (HF ポテンシャル) は hard core ポテンシャルで置き換えた．すなわち

$$\begin{aligned} V_a&=\infty \qquad r<\bar{a} \\ V_a&=0 \qquad r>\bar{a} \end{aligned} \qquad (7)$$

$\bar{a}$ は hard core 半径である．σ は電子−原子散乱実験

$$\bar{a}=(\sigma/4\pi)^{1/2} \qquad (8)$$

で求まる散乱断面積でなく，HF散乱断面積である．ポテンシャル(5)を用いて一電子波動方程式(4)を解くと

$$\psi_0=\sin k_0(r_s-\bar{a})/r \qquad (9)$$

ここで $k_0=[2m/\hbar^2\ (E_0-U_p)]^{1/2}$ である．境界条件(3)により，

$$\tan k_0\ (r_s-\bar{a})=k_0\ r_0 \qquad (10)$$

擬自由電子のエネルギーは(11)式で与えられ，E_0 は分極

$$E_0=(\hbar^2/2m)\ k_0^2+U_p\equiv T_0+U_p \qquad (11)$$

Electronic Energies of Quasi-free Electrons in Condensed Phase

*Shoji Noda　北海道大学工学部助手
（経　歴）昭和41年名古屋大学工学部応用化学科卒，昭和46年同大学大学院合成化学専攻博士課程修了，昭和46年から49年まで米国のウェイン州立大学（L. Kevan 研）に留学．昭和50年より現職．

エネルギー U_p と，hard core 内に電子が入りこめないことから生じる零点エネルギー T_0 からなる．E_0 は液体の電子親和力と考えることが出来，電子を液体中に断熱的に注入するのに要するエネルギー V_0 に等しい．SJC理論はいくつかの仮定と T_0 が hard core 半径 $\tilde{a}$ に非常に敏感であるにもかかわらず，液体希ガス原子中の擬自由電子の計算値は，表Ⅰに示すように実測した V_0 と良く一致している．

表Ⅰ　SJC理論による液体希ガス原子のV_0（文献7）

液　体	r_s(Å)	α(Å^3)	$\tilde{a}$(Å)	T(eV)	U_p(eV)	E_0 theory (eV)	V_0 obs (eV)
He	2.22	0.20	0.751	1.66	−0.34	1.32	1.05[11]
Ne	1.86	0.39	0.556	1.98	−1.42	0.46	0.67[16]
Ar	2.22	1.65	0.794	1.87	−2.50	−0.63	− 0.2[16,25]
H_2	2.2	~0.79	1.0	3.6	−1.38	2.2	＞2[16]

SJC理論はポテンシャルのゆらぎを無視したが，理論値 E_0 と実測値 V_0 の一致は良い．液体希ガス原子ではポテンシャルのゆらぎは主として密度のゆらぎを通してあらわれる．他方液体炭化水素ではゆらぎは密度ばかりでなく，分子の回転においても起る．すなわちポテンシャルのゆらぎは位相ばかりでなく振幅においても起り，又$\tilde{a}$を独立に求めることは難しい．従ってSJC理論が液体炭化水素に対して有効であるかどうかは実験により決める必要がある．液体炭化水素に対して，角度平均した hara core (cut-off) 半径および分極率（等方的分極率）$\bar{\alpha}$を考えてSJC理論が適用された．[8]

3. Vo の測定法

A. 金属の仕事関数の測定

A−1　光電効果

$$V_0=\Phi_{liq}-\Phi_{vac} \qquad (11)$$

ここで Φ_{liq}, Φ_{vac} はそれぞれ金属表面から液体および真空への光電子放出の仕事関数である．この方法は直接的で信頼性のある V_0 測定法である．

真空および小さな誘電率をもつ絶縁体（$\varepsilon<10$）への光電子放出の光エネルギー依存性は Fowler の関係式[9,10]により表わされる．

$$i=\alpha AT^2F(h\nu-\Phi/kT) \qquad (12)$$

α は放出電子の量子効率，Tは絶対温度，Aは定数でF(x) は Fowler 関数である．$\ln(i/T^2)$ を $h\nu/kT$ に対しプロットし，x，y軸に沿って平行移動させ，Fowler 関数に一致させる．x軸方向のシフトは Φ/kT となり，これから Φ が決まる．この方法による V_0 測定は液体He[11]．ついで液体 Ar[12]においておこなわれた．但し仕事関数は Fowler の方法を用いず光電流 vs 光エネルギー曲線を外挿して求めた．R. A. Holroyd ら[13]は液体炭化水素への光電子放出に対して Fowler の関係が成立することを実験で示し，いくつかの液体炭化水素の V_0 の測定を行った．通常仕事関数の小さい Ba, Mg, Zn を陰極に蒸着し，同一の蒸着膜に対し真空および液体への光電子放出スペクトルを測定する．[13-16,25,30]　図1に Zn 蒸着膜から真空およびネオペンタンの光電子放出スペクトルを示す．[14] 矢印が光電子放出のしきい値である．上記金属以外にAuも用いられた．[15,16] V_0 値は用いる金属によりわずかではあるが異なる．[13,16] 例えばA_uを用いて求めた V_0 は Z_n のそれにくらべより負の値になる．[16]この方法（Di, PEE と略記）で得た V_0 値を希ガスについては表Ⅱに炭化水素について表Ⅲに与えた．

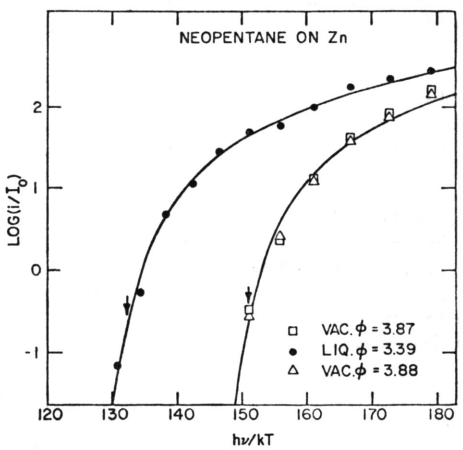


図1　Fowler 法による仕事関数の決定．矢印が真空と液体での Φ/kT である．（文献13）

表Ⅱ　液体希ガス，二原子分子の V_0

液　体	温度(K)	V_0(eV)	方　法	文　献
He	1.1	1.02	Di, PEE	11
Ne	25	0.67	〃	16
Ar	87	−0.17	〃	25
	87	−0.21	〃	16
	85	−0.33	〃	12
Kr	116	−0.40	〃	16
	123	−0.45	〃	16
Xe	161	−0.67	〃	16
	165	−0.61	〃	16
N_2	77	0.05	〃	16
H_2	15	＞2.0	〃	16

表Ⅲ 液体炭化水素の V_0

液　体	温度(K)	V_0 (eV)	dV_0/dT (eV・K^{-1})	温度範囲	方　法	文献
Methane	109	0.0	0.004	91—109	Di, PEE	25
	95	0.0			〃	39
	115	− 0.2	0.003	90—115	〃	16
Ethane	182	0.02	0.004	103—182	〃	25
	157	0.09	0.0023	100—157	〃	16
Propane	222	−0.07	0.0026	179—222	Indi, PI	23
n–Butane	271	0.12	0.0033	199—271	〃	23
n–Pentane	290	0.01	0.0022	211—290	Di, PEE	14
	297	0.02	0.0026	229—297	Indi, PI	23
Neopentane	293	−0.43			Di, PEE	15
		−0.35			〃	13
		−0.38			Indi, PI	23
n–Hexane	292	0.02	0.0024	197—333	Di, PEE	14
	298	0.10	0.0024	175—335	Indi, PI	23
	293	0.16			Di, PEE	30
Neohexane	290	−0.22	0.0006	197—286	〃	14
	295	−0.28	0.0019	177—295	Indi, PI	23
2,3–Dimethylbutane	293	−0.10			Di, PEE	30
2–Methylpentane	297	0.04, −0.01			〃	15
3–Methylpentane	297	−0.08, 0.04			〃	15
		−0.14			〃	30
		0.01			Indi, PI	23
n–Octane	296	0.13			〃	23
2,2,4–Trimethyl	292	−0.24	0.0013	207—356	Di, PEE	14
pentane	296	−0.17	0.0024	191—296	Indi, PI	23
	293	−0.13			Di, PEE	15
	293	−0.18			〃	13
2,2,5–Trimethyl	296	−0.24	0.0017	220—386	〃	14
hexane	297	−0.10			Indi, PI	23
2,2,4,4–Tetramethyl	293	−0.36	0.0014	200—369	Di, PEE	14
pentane	297	−0.33			Indi, PI	23
n–Decane	297	0.18			〃	23
n–Tetradecane	297	0.21			〃	23
Cyclopentane	293	−0.14, −0.19			Di, PEE	15
		−0.29			〃	
	296	−0.21	0.0022	187—296	Indi, PI	23
Cyclohexane	297	0.01			〃	23
Methycyclohexane	297	0.08			〃	23
1,3–Dimethyl adamantane	297	−0.30			〃	23
2,3–Dimethylbutene-2	286	−0.15			Di, PEE	14
	297	−0.25			Indi, PI	23
cis–Butene–2	243	−0.16			Di, PEE	14
Tetramethylsilane	293	−0.51	0.0005	200—293	〃	14
	297	−0.58	0.006	185—297	Indi, PI	23
	297	−0.54			Di, PEE	15
	293	−0.62			〃	
Tetramethyltin	296	−0.75			〃	14
Benzene	293	−0.14			Di, PEE	30
Toluene	292	−0.22			〃	30

A－2　電界放出

鋭い針又は刃に高電圧を加えると電子が金属から真空あるいは液体，固体中に放出される．放出電流密度は Fowler–Nordheim (FN) 式(13)に従う．[18]

$$\ln(i/V^2)=\ln\left\{A\frac{B^2k}{\varphi}\right\}-B\varphi^{3/2}\frac{1}{\beta V} \tag{13}$$

ここで φ は仕事関数，βV は先端電界の強さ，Aは電子放出面積，K，B は定数である．真空中と液体，固体

中への電界放出を同一のエミッターを用いて行い，$\ln(i/V^2)$ を $1/V$ に対してプロットして得た直線の勾配 S_{liq}, S_{vac} を知れば，式(14)により Φ_{liq} を決めることが出来る．しかし，一般に液体中への電界放出において，きれ

$$\Phi_{liq}=\Phi_{vac}\ (S_{liq}/S_{vac})^{2/3} \tag{14}$$

いなFN型の電流—電圧特性をうることが難しく[18,19]，更らにエミッター近傍が非常に高電界であるため，エミッター近傍とバルクの液体・固体の性質がかなり異っていると予想されるので，$V_o=\Phi_{liq}-\Phi_{vac}$ として V_o を決めるのには問題があるだろう．実際 Gormer ら[18]がこの方法で求めた V_o 値は他の方法で得た値とかなりくり違っている．

B．絶縁体の仕事関数の測定

絶縁体又はその中の不純物から真空への光電子放出（外部光電効果）のしきい値 E_{th} 又は E^i_{th} はエネルギーギャップ E_g 又は E^i_g と V_o と次の関係がある．[20]

$$E_{th}=E_g-V_o \text{ 又は } E^i_{th}=E^i_g-V_o \tag{15}$$

E_g および E^i_g はマトリックスの吸収スペクトルから決めることが出来る．Z. Ophir ら[20]は陰極面上に希ガス原子又は原子・分子を不純物として含む希ガス原子を真空下で蒸着し，希ガス固体から真空への光電子放出スペクトルを求めた（図2 a）．なおしきい値は光電子放出収量の平方根を光エネルギーに対しプロットして得た直線を外挿して求めた（図2 b）．$E_{th}(E^i_{th})$ を E_g (E^i_g) と V_o と共に表Ⅳに示した．この方法はA—1の方法と異なり金属面とマトリックスとの間の接触の問題が無いので，固体の場合に有効である．

不純物バンドギャップ E^i_g $(=I^i_g+P^i_+ +V_o)$ と(15)式から

$$E^i_{th}=I^i_g+P^i_+ \tag{16}$$

を得る．すなわち P^i_+，正イオンの電子分極エネルギーを実験で直接決めることが出来る．こうして求めに P^i_+ を表Vに与えた．これらの値は Fowler が理論的に求めた値[21]（表Ⅵ参照）とかなり異っている．

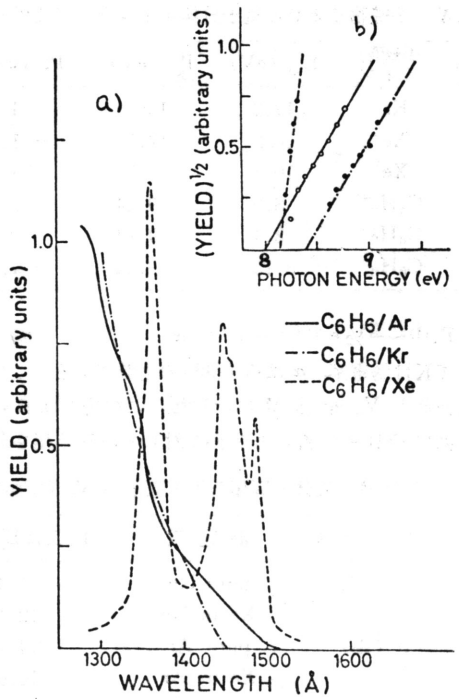


図2　a）ベンゼンをドープした希ガス固体から真空への光電子放出スペクトル　b）$(\text{yield})^{1/2}$ vs $h\nu$ プロット（文献20）

C．絶縁体の吸収スペクトル測定

図3は液体・固体 Ar 中の Xe の吸収スペクトルである．[22] これは Wannier エキシトンによる吸収スペクトルで，各エキシトンエネルギーは次式で与えられる．[23]

$$E^i_n=E^i_g-G/n^2 \tag{17}$$

E^i_g は不純物（ここでは Xe）のエネルギーギャップで液体・固体中での不純物のイオン化エネルギーに対応する．Gは系に固有の定数である．E^i_g は次式により V_o と関係がある（図4参照）．

$$E^i_g=I^i_g+P^i_+ +V_o \tag{18}$$

ここで I^i_g は気相でのイオン化エネルギー，P^i_t は不純物イオンの電子分極エネルギーである．不純物を含まない場合には式(18)は

$$E_g=I_g+P_+ +V_o+E_v \tag{19}$$

ここで E_v は価電子帯の半値幅である．P^i_t, P_+ の見積りは Fowler の計算式(20)で行う．

表Ⅳ　固体希ガス原子の V_o（文献20）

固体	測定系	E_g 又は E^i_g (eV)	E_{th} 又は E^i_{th} (eV)	V_o (eV)	温度(K)
Ne	pure Ne	21.4	21.4	0.0	
			20.2	1.2	
Ar	pure Ar	14.2	13.9	0.3	
	Kr in Ar	12.5	12.2	0.3	20
	Xe in Ar	10.54	10.23	0.31	〃
	C_6H_6 in Ar	8.51	8.00	0.51	〃
Kr	pure Kr	11.6	11.9	− 0.3	
	Xe in Kr	10.1	10.30	− 0.2	30
	C_6H_6 in Kr	8.18	8.4	− 0.22	〃
Xe	pure Xe	9.3	9.7	− 0.4	
	〃	9.28	9.74	− 0.46	
	C_6H_6 in Xe	7.75	8.15	− 0.4	40

表Ⅴ　不純物イオンの電子分極エネルギー（文献20）

固体	不純物イオン	E^i_{th} (eV)	I^i_g (eV)	P^i_t (eV)
Ar	Kr^+	12.2	14.0	− 1.8
	Xe^+	10.2	12.13	− 1.93
Kr	Xe^+	10.3	12.13	− 1.83
Ar	$C_6H_6^+$	8.0	9.24	− 1.24
Kr	$C_6H_6^+$	8.4	9.24	− 0.84
Xe	$C_6H_6^+$	8.15	9.24	− 1.09

$$P_+^{(i)} \sim -\tfrac{1}{2} e^2 (1 - k^{-1}) \alpha \qquad (20)$$

ここでKは誘電率，α は格子間隔の逆数である．この方法で決めた V_o を表Ⅵに示した．この方法はBの方法と共に今日まで希ガス原子に対してのみ応用されている．

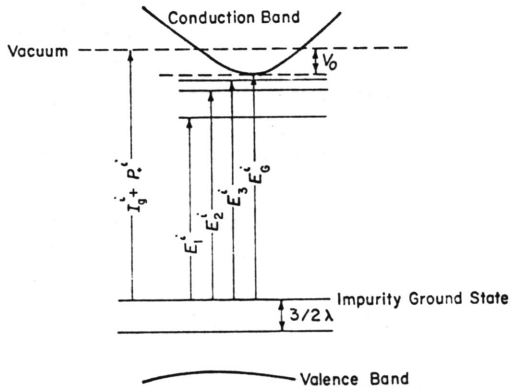


図4　絶縁体中の不純物のエネルギー準位（文献8）

表Ⅵ　液体・固体希ガス原子の V_o（文献35）

マトリックス	測定系	E_g又はE^i_g (eV)	I_g(eV)	P_+又はP^i_+ (eV)	E_v(eV)	V_o(eV)
Ne（固）	pure Ne	21.42	21.56	−0.68	0	0.54
	Xe in Ne	12.15	12.13	−0.68	—	0.66
Ar（固）	pure Ar	14.17	15.70	−1.10	0	−0.49
	Xe in Ar	10.65	12.13	−1.10	—	−0.35
Ar（液）	Xe in Ar	10.51	12.13	−1.10	—	−0.45
Kr（固）	pure Kr	10.67	14.00	−1.10	−0.57	−0.61
	Xe in Kr	10.40	12.13	−1.10	—	−0.63
Kr（液）	Xe in Kr	10.25	12.13	−1.10	—	−0.78
Xe（固）	pure Xe	9.28	12.13	−1.3	−0.95	−0.6
H_2（固）	Xe in H_2	10.11	12.13	−1	—	−1
D_2（固）	Xe in D_2	10.20	12.13	−1	—	−1

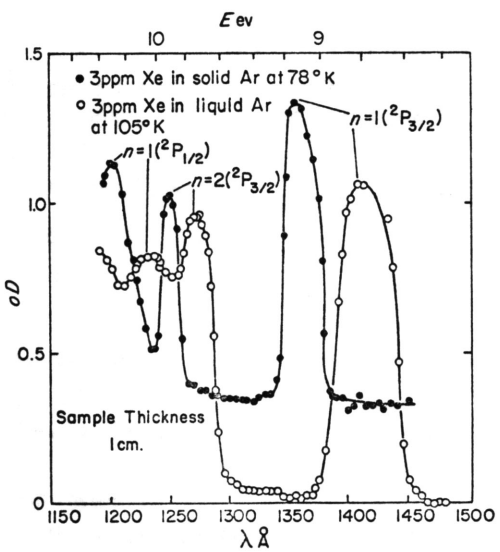


図3　Xeをドープした液体・固体Arの吸収スペクトル（文献22）

D.　不純物の光イオン化エネルギーの測定

液体・固体中の不純物（溶質）の光イオン化のしきい値 I^i_s は(18)式と同様に

$$I^i_s = I^i_g + P^i_+ + V_o \qquad (21)$$

と書ける．P^i_+ は(20)式と同等な式で計算する．

$$P^i_+ = -\frac{e^2}{2R_o}(1 - K^{-1}) \qquad (22)$$

ここで R_o は不純物イオンの有効半径；Kは光学的誘電率である．R_o を正しく見積るのは困難であるので，Holroyd らは V_o がすでに知られている液体中の溶質（例えば TMPD）の I_s を求め，式(21)により P^i_+ を算出して R_o を決めた．[23] この R_o は他の液体・固体中でも変化しないと仮定し，(22)式により問題にしている系の P^i_+ を計算することが行なわれる．光イオン化のしきい値は液体では光電流の測定[23]，固体では光イオン化により生成した捕捉電子の収量の測定[24]により決められた．溶質として TMPD，トリプトファン等が用いられた．この方法（Indi, PI）で求めた V_o 値は液体炭化水素に対しては，表Ⅲに，低温ガラス系に対しては表Ⅶに与えた．

表Ⅶ 77K ガラスマトリックスのV_0（文献25）

マトリックス	$\triangle I\ (=I_g-I_s)$(eV)	D_{op}	P_+(eV)	V_0(eV)
Methyl cyclo hexane	0.85	2.28	−2.09	1.24
3-Methyl pentane	0.85	2.22	−2.05	1.20
2-Methyl tetra hy drofurane	1.08	2.23	−2.06	0.98
1-Propanol	1.65	2.17	−2.01	0.36
Ethanol	1.70	2.08	−1.94	0.24
Methanol	1.85	1.97	−1.84	−0.01
Ice	2.0	1.78	−1.64	−0.36
10M KOH-H_2O	2.2	1.96	−1.83	−0.37

以上 V_0 の測定法について述べた．方法A，Bが直接的で信頼のおける V_0 を与えるものと思われる．方法C，Dにおいては $P_+^{1(i)}$ の計算が問題となる．特に方法Cでは P_+ を Fowler の式(20)を用いて独立に求めた．しかしながら表Ⅳ とⅤの P_+ を比較すると，Fowler の式は P_+ を過小評価していることがわかる．方法 C で求めた V_0 が方法A，Bで求めた V_0 と大きく異っているのは主として P_+ を小さく見積りすぎたためであろう．特に固体 Ar の場合と液体水素の場合に V_0 の符号が異っている点注目される．方法Dで求めた V_0 と方法Aでの V_0 は良く一致する．これは P_+ の見積法が妥当なものであることを示す．

4. Vo の温度依存性

液体希ガス原子中の擬自由電子に対して展開されたSJC理論が密度だけでなく，分子配向にゆらぎのある炭化水素に適用できる保障は無く実験的に検討する他ない．SJC 理論では，V_0 の温度依存性は hard core 半径が系の状態に依らないと考えられるので，密度の温度依存性を通してのみ現れる．従って或る温度での実測V_0値を用いてSJC 理論により ā を求め，他の温度での液体・固体の密度を知れば V_0 を計算できる．S. Noda ら[25]，W. Tauchert ら[16]によりメタン，エタンの，R. A. Holroyd ら[14,23]により n- ヘキサン他の炭化水素の V_0 の温度変化が測定された．いずれの場合にも実測した V_0 の温度変化は計算値と良い一致を示す．[14,16,23,25] 図5に Holroyd ら[14]の結果を示す．測定した温度範囲で $V_0(T) \fallingdotseq V_0(T_0) - \alpha(T-T_0)$ が成立する．α は$\sim 10^{-3}$ eV/deg の定数である．温度係数 ($dV/dT=\alpha$) は表Ⅲに与えてある．なお結晶性固体において液体と固体の間で V_0 が連続的につながらないという興味ある結果も得られている．[38] V_0 は温度の上昇と共により負の値をとる．密度は温度の上昇と共に減少，従ってWS半径 r_s は増加する．r_s の増加は自由体積の増加をもたらし（次の項参照），零点エネルギーは減少する．他方分極エネルギーは r_s の増加にともない減少するが零点エネルギーの温度変化が支配的なために V_0 は温度の高くなるほどより負の値となる．

S. Noda[25] らはSJC理論を用いて，低温ガラス状炭化水素の V_0 を計算した．表Ⅷに計算に用いた密度，ā と共に3MPとMCHの V_0 の計算値を示した．いずれの場合にも V_0 は約1eVで，表Ⅶに与えた値と良く一致している．以上の結果はSJC理論が炭化水素に適用できることを示すものと理解される．

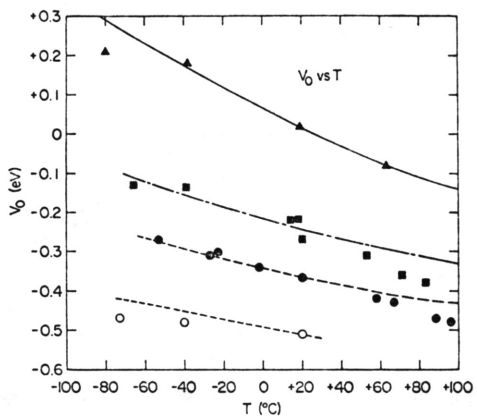


図5 Vo の温度依存性 各線はSJC理論曲線▲：n- ヘキサン；■：2，2，4-トリメチルペンタン；●：2，2，4，4-テトラメチルペンタン；○：テトラメチルシラン（文献14）

表Ⅷ 77K ガラスマトリックスの V_0（文献25）

マトリックス	P (g/cm³)	r_s(Å)	ā(Å)	V_0(eV)
Methylcyclohexane	1.02	3.37	2.22	1.21
3-Methylpentane	0.88	3.39	2.16	0.82

5. Vo と液体の自由体積

T. Davis ら[8,26] は電子—分子 hard core 半径 ā と分子—分子 hard core 半径が共に電子雲の重なりに帰因する点に注目して両者に相関があるかどうか検討した．SJC理論を用いて実測した V_0 から ā を計算し，分子間 hard core 半径と関係のある臨界モル体積 V_c の立方根との比 $\bar{a}/V_c^{1/3}$をいくつかの炭化水素に対して求めた．表Ⅷからわかるように $\bar{a}/V_c^{1/3}$は平均値 0.305Å/(cm³/mol)$^{1/3}$からの大きなずれは見られない．さらにvan de Waals モデルにより求めた hard core 半径 a_{vdw} と$V_c^{1/3}$ の比，$a_{vdw}/V_c^{1/3}$ が 0.318 Å/(cm³/mol)$^{1/3}$ で

表Ⅸ hard-core 半径と臨界体積（文献8，28）

炭　化　水　素	V_o(obs)(eV)	ã(Å)	ã/$V_c^{1/3}$[Å/(cm³/mol)$^{1/3}$]
n-Pentane	−0.01	2.03	0.301
Neopentane	−0.43	1.92	0.287
Cyclopentane	−0.28	1.85	0.292
n-Hexane	−0.04	2.17	0.304
2,2-Dimethylbutane	−0.15	2.13	0.300
2-Methylpentane	0.01	2.16	0.303
Methylcyclohexane	0.14	2.23	0.326
2,2,4-Trimethylpentane	−0.18	2.36	0.305
n-Decane	0.22	2.68	0.317
Benzene	−0.14	1.97	0.308
Toluene	−0.22	2.14	0.313

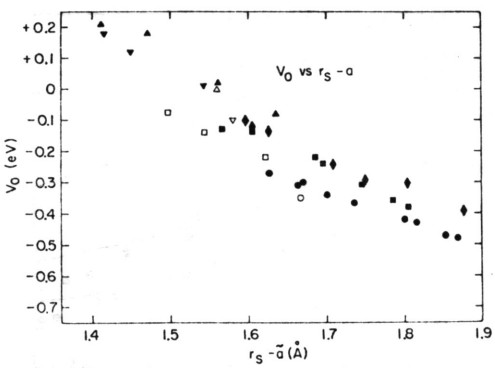


図6　Vo と（r_s−ã）の相関 ▼：n-ペンタン；◆：2，2，5-トリメチルヘキサン；□：ネオヘキサン；○：ネオペンタン；△：3-メチルペンタン；▽：2，3-ジメチルブタン他は図5の記号に同じ（文献14）

ã/$V_c^{1/3}$ の値に非常に近いという興味ある結果を得た．しかしメタン，エタンでは ã/$V_c^{1/3}$ の値は 0.305Å/(cm³/mol)$^{1/3}$ からかなりずれ，この相関に限界のあることが指摘された．[25]

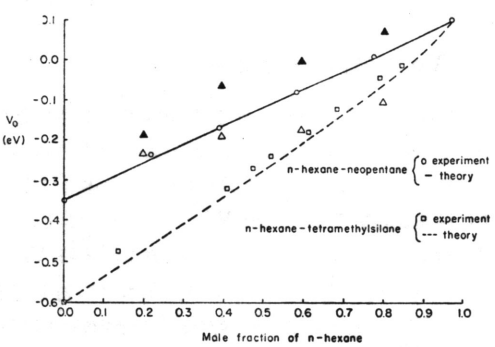


図7　二成分系の Vo の組成依存性　実線・破線は混合系を一成分液体と見なして計算した曲線（文献8）

これとは別に R. A. Holroyd ら[14] は V_o を（r_s−ã）に対してプロットすると図7に示すようにばらつきはあるが，ほとんど全てのプロットが単一の線上にくることを見い出した．（r_s−ã）は自由体積と関連している．すなわち，（r_s−ã）が大きくなると自由体積が大きくなり零点エネルギーが減少する．他方分極エネルギーは比較的ゆるやかに減少するため全体として V_o は（r_s−ã）の増加と共により負の値となる．但しテトラメチルシラン，テトラメチルスズでは著しく線から下にずれ，V_oと（r_s−ã）の相関は炭化水素の間においてだけ成立するとした．

6. 混合系の Vo

R. A. Holroyd と W. Tauchert[27] はn-ヘキサン（n-Hx）—ネオペンタン（NP），n-Hx−TMS 混合系での V_o 測定を行った．n-Hx−NP 系で V_o(Mix)=V_o(NP)+0.45X_h，n-Hx−TMS 系では V_o(Mix)=V_o(TMS)+0.7X_h が成立することを見い出した．ここで X_h は n-Hx のモル分率である．他方 R. G. Brown と H. T. Davis は二成分混合液体を擬一成分液体として取り扱い，混合系の密度，hard core 半径および分極率を次の関係式により見積り混合液体の V_o をＳＪＣ理論で計算した．[8,28]

$$\left.\begin{aligned} 1/n &= x_1/n_1 + x_2/n_2 \\ (4/3)\pi a^3 &= x_1(4/3)\pi a_1^3 + x_2(4/8)\pi a_2^3 \\ \alpha &= x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2 \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

ここで x_i, n_i, a_i, α_i はそれぞれ成分 i のモル分率，純粋な i 成分の密度，実測 V_o から求めた i 成分の hard core 半径および成分 i の等方的分極率である．このモデルにより計算した混合系の V_o と Holroyd と Tauchert の実測値が図8に示してある．モデル計算と実測値の間に良い一致が見られることは興味深い．なお図8において△印は N. Kestner と J. Jortner による半古典的有効媒体理論[29]から予測される値，▲は Schiller らの理論[30]から予測される値でいずれも実測値から大きくずれている．

7. 非極性液体中での電子捕捉反応

A. Allen[31,32] らは異った V_o をもつ非極性液体中で電子と電子捕捉剤との反応速度定数 k を求めた．k と V_o の間には図9にあるような興味ある関係がある．[32]

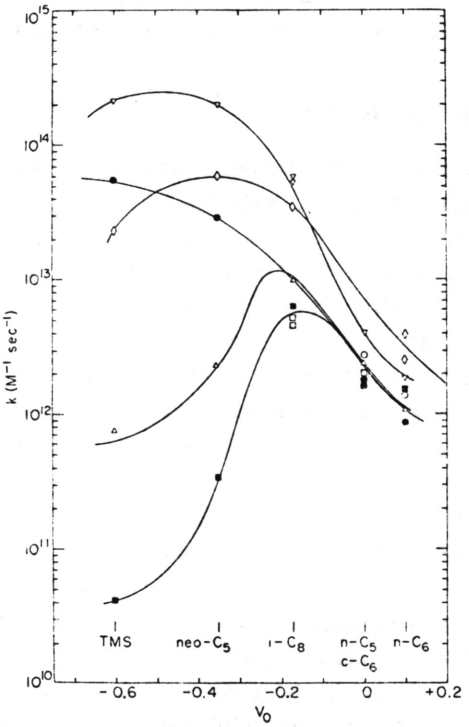


図8　反応速度定数と Vo ▽：SF_6；◇：C_2HCl_3 ○：CCl_4；△：N_2O；□：C_2H_5Br（文献32）

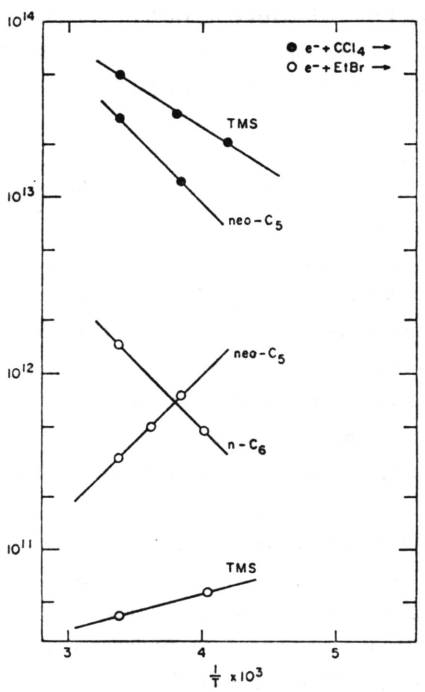


図9　反応速度定数の温度変化（文献31）

すなわちkは特定の V_o で極大を持ち，液相中でも気相と同様に共鳴的電子捕捉が起ると考えられる．

電子捕捉反応が次式に従って起ると考えると，液相で

$$AB + e^- \longrightarrow (AB^-)^* \longrightarrow A + B^- \qquad (24)$$

は $(AB^-)^*$ のエネルギーはその電子分極エネルギー P_- だけ気相での値より低くなる．気相での反応断面積の極大における電子のエネルギーを E_{max} とすると液相でのkの極大値を与える電子のエネルギー $V_o(max)$ は(25)式で表わせるだろう．

$$V_o(max) = E_{max} - P_- \qquad (25)$$

SF_6 の場合におけるエネルギー計算から P_- として 0.65 eV を与えた．又反応速度定数の温度変化をみると図10にあるように温度係数は負であったり，正であったりする．[31,32] 例えば（$e^- + C_5H_5Br \rightarrow C_2H_5 + Br^-$）に

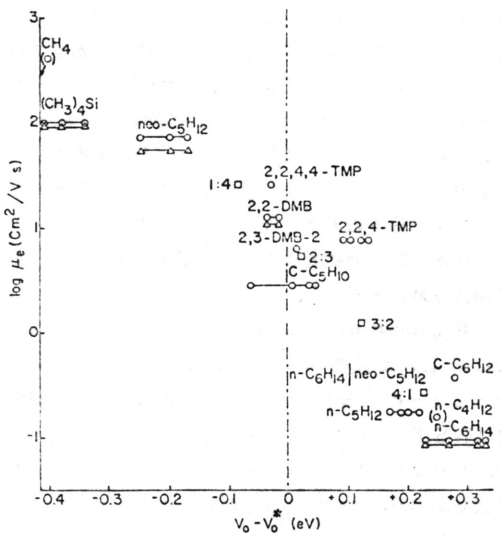


図10　電子易動度と（Vo−Vo*）の相関（文献25）

おいて，ネオペンタン，TMS中では温度係数は負で，他方 n−ヘキサンでは正である．図11からこの反応の $V_o(mex)$ は約− 0.2 eV である．V_o の温度依存性の所で述べたようにこれら液体では V_o は温度上昇と共により負の値となる．すなわちネオペンタン，TMSでは擬自由電子の平均エネルギーが温度が高くなるに従い反応の $V_o(mex)$ からずれ，他方n−ヘキサン中ではより近い値となるためkが大きくなると考えると温度係数の説明がつく．CCl_4 の反応に対しても同様に考えることができる．この問題についてのより詳しい議論が K. Funabashi と J. Magee[33] により与えられている．

8.　Vo と電子の局在化

液体中の電子の局在化の条件は $E_t < V_o$ で与えられる．E_t は真空レベルから見た局在化電子の基底状態の

エネルギーである.

Springett ら[7] は分極率の小さな原子・分子からなる液体に対して E_t を計算した.

$$E_t = E_k + 4\pi R^2 \gamma \tag{26}$$

$E_t > 0$ であるから, $V_o < 0$ では擬自由電子状態が安定で, 更に $V_o > 0$ の場合にも(27)の条件が成立するとき $E_t < V_o$ となり,

$$2\pi h^2 \gamma / m V_o^2 < 1.9 \tag{27}$$

電子が局在化されるとして, 電子局在化の基準を与えた. ここで E_k は運動エネルギー, R は空洞の半径, γ は表面張力である. 液体 Ar, Kr, Xe では $V_o < 0$ で擬自由電子状態は安定である. 他方液体 He, Ne では $V_o > 0$ で更に条件(27)を満足することから局在化状態が安定となることが予測される. この予測は電子易動度の結果[6] と良い対応をなす. しかしこのモデルでは分極エネルギーを無視しているので, 液体炭化水素に対しそのまま用いることはできない. Schiller らは $V_o < 0$ でも電子が空洞に局在化される可能性を指摘している.[30] 液体炭化水素では先に述べたように密度のゆらぎばかりでなく, 回転のゆらぎが存在する. S. Noda ら[25] は液体中に分子の大きさ程度の空洞ができ, そこでのポテンシャルが十分に大きいとき, 電子がその内に一時的に捕捉されると考えた.

$$E_t(\text{transient}) = E_k + E_{el} \tag{28}$$

ここで E_k は運動エネルギー, E_{el} は電子分極エネルギーで $(-e^2/2R)(1-K^{-1})$ で近似した. 空洞半径 R はWS半径 r_s に等しいと考え液体の個性を反映させた. 有限な井戸型ポテンシャルで少くなくとも一個の束縛状態があり, その内で電子が局在化する可能性は次の条件で与えられる.

$$0 > E_{el} + \pi^2 \hbar^2 / 8 m r_s^2 \tag{29}$$

しかし液体中で電子が局在化するためには次の条件が満足されなければならない.

$$V_o > -\frac{e^2}{2 r_s}(1-K^{-1}) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{8 m r_s^2} \equiv V_o^* \tag{30}$$

従って局在化の起る基準として

$V_o - V_o^* > 0$ 局 在 化 ($\mu_e \leq 1\ \mathrm{cm^2 V^{-1} sec^{-1}}$)

$V_o - V_o^* < 0$ 擬自由電子 ($\mu_e \geq 10\ \mathrm{cm^2 V^{-1} sec^{-1}}$)

を与えた. すなわち $V_o - V_o^* > 0$ で transient trapping が起り, $V_o - V_o^* < 0$ では起らない. しかしこの取り扱いはエネルギーのゆらぎを正当に取り入れてないので $V_o - V_o^* \sim 0$ 領域での transient trapping の有無について判定するのは問題がある. 図10に電子の易動度と $V_o - V_o^*$ の関係が示してある. メタンを含む炭化水素で μ_e と $V - V_o^*$ に相関があることがわかる.

transient trapping の考えはすでに, Schiller ら[30], Davis ら[34] により μ_e と V_o の関係を議論するとき用いられている. この問題については新坂氏の解説[6] にある.

9. 終わりに

液体を含め無秩序系での電子の挙動は今日の興味あるトピックスの1つで, 無秩序系においてもエネルギーバンドが存在するという考えは一般に認められるようになった. しかし結晶の場合と異なり状態密度が $\sqrt{E}$ の特異点をもたずすそを引くこと, エネルギーバンド内において易動度が急激に変化するエネルギー E_c (mobility edge) が存在することなどいくつかの特徴をもち, これらを考慮した Basic Band Model が N. F. Mott, M. H. Cohen ら[36] により提案されている. mobility edge 近辺での易動度の変化の一般的考察から, 電子易動度の小さい炭化水素中で電子が擬自由電子状態をとることができるかどうか, すなわち transient trapping により電子易動度が決まるのかどうかについての疑問がある.[29] しかしSJC理論がエタン, n-ヘキサン等に対して適用できることはこれら液体中でも電子が擬自由電子状態をとりうることを示していると考えられる. この問題は液体炭化水素中の電子の Hall 易動度の測定により解決されるだろう. 最後に最近 A. O. Allen による下記タイトルのデータ集が NSRDS—NBS 58 として出版されました. "Drift Mobilities and Conduction Band Energies of Excess Electrons in Dielectric Liquids". また Banff での国際会議における要旨集を見る便宜をはかってくれた L. Kevan 教授に感謝します.

文　　献

1) 例えば L. Kevan, Adv. Radiat. Chem., **4**, 181–306 (1974)
2) 例えば J. H. Baxendale and P. H. G. Sharpe, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 440 (1976)
3) P. H. Tewari and G. R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4394 (1968)
4) R. M. Minday, L. O. Schmidt and H. T. Davis, *ibid.*, **50**, 1473 (1969)
5) W. F. Schmidt and A. O. Allen, *ibid.*, **50**, 5037 (1969)
6) 新坂恭士, 放射線化学 10 (20), 42 (1976)
7) B. E. Springett, J. Jortner and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2720 (1968)
8) H. T. Davis and R. G. Brown, *Adv. Chem. Phys.*, **31**, 329–464 (1975)
9) R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, **38**, 45 (1931)

10) A. M. Brodskii and Y. Y. Gurevich, Sov., JETP **27**, 114 (1968)
11) M. A. Woolf and G. W. Rayfield, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 235 (1965)
12) B. Halpern, J. Lekner, S. A. Rice and R. Gomer, *Phys. Rev.*, **156**, 351 (1967)
13) R. A. Holroyd and M. Allen, *J. Chem. Phys.*, **54** 5014 (1971)
14) R. A. Holroyd, S. Tames and A. Kennedy, *J. Phys.Chem.*, **79**, 2857 (1975)
15) R. A. Holroyd, B. K. Dietrich and H. A. Schwarz, *ibid.*, **76** 3794 (1972)
16) W. Tauchert, H. Jungblnt and W. F. Schmidt, "Electrons in Fluids", Banff, Canada Sept. 1976.
17) G. C. Barker, A. W. Gardner and D. C. Sammon, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1182 (1966)
18) R. Gomer, *Account chem. Res.*, **2**, 41 (1972)
19) W. F. Schmidt and W. Schnabel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 654 (1971)
20) Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E. E. Koch, M. Skibowski and W. Steinman, *J. Chem. Phys.*, **62**, 650 (1975)
21) W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **151**, 657 (1966)
22) B. Raz and J. Jortner, *Proc. Roy. Soc.*, **A317** 113 (1970)
23) R. A. Holroyd and R. L. Russell, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2128 (1974)
24) A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, *ibid.*, **76** 2236 (1972) ; A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand and G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 439 (1972) ; J. Moan, *ibid.*, **18**, 446 (1973)
25) S. Noda, L. Kevan and K. Fueki, *J. Phys. Chem.*, **79** 2886 (1975)
26) H. T. Davis and L. D. Schmidt, *Can. J. Chem.*, **51** 3443 (1973)
27) R. A. Holroyd and W. Tauchert, *J. Chem. Phys.*, **60** 715 (1974)
28) R. G Brown and H. T. Davis, *Chem. Phys Lett.*, **27** 78 (1974)
29) N. R. Kestner and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **59** 26 (1973)
30) R. Schiller, Sz. Vass and J. Mandics, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **5** 491 (1973)
31) A. O. Allen and R. A. Holroyd, *J. Phys. Chem.*, **78** 796 (1974)
32) A. O. Allen, T. E. Gangwer, R. A. Holroyd, *ibid.*, **79** 25 (1975)
33) K. Funahashi, and T. J. Magee, *J. Chem. Phys.*, **62** 4428 (1975)
34) R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, *ibid.*, **54** 3112 (1971)
35) B. Raz and J. Jortner, "Electrons in Fluids–Proceedings of Colloque Weyl Ⅲ", J. Jortner and N. R. Kestner, Eds., Springer–Verlag, New York 1973, pp. 413–422.
36) 例えば N. F. Mott, *J. Non–Cryst. Solids.*, **8–10**, 1 (1972) ; M. H. Cohen, *Physics Today* 26 (1971)
37) J. Bullot and M. Gauthier, *Chem. Phys. Lett.*, **40** 402 (1976)
38) W. Tauchert and W. F. Schmidt, *Z. Naturforsh.*, **30a** 1085 (1975)

"Correlation and Distinction between Hot Atom Reactions and Radiation-chemical Reactions" (IAERU—7601) の紹介

物質中で発生した高エネルギー粒子は，エネルギーを失った最後は，化学反応にあずかる．このホットアトム化学と表裏をなして，物質の側から，吸収エネルギーの緩和過程をしらべるのが放射線化学であろう．両者は共通の現象（エネルギー授受）に関心をもつが，研究手法やねらいを異にする．お互いの交流は少かった．

昭和50年度文部省科研班B「ホットアトム反応と放射線化学反応の相関と識別に関する研究」が立教大学松浦辰男教授を中心に組織された（28名；詳細は本誌№20, p.60）．3回の会合で，いくつかのサブテーマ毎に総合報告とコメントが発表された．それが〝相関と識別〟にどう役立ったか，出席者は感じたであろう．

ここで紹介する報告書は，発表者自身が提出した抄録，加えて50年度中に開催された関連会合の発表抄録，全部で95件を集め，日本のホットアトムの現状を知るに便利なものである．　（原研　大野新一）

〔展　望〕

荷電粒子による放射線化学の研究

今村　昌・松井正夫

放射線の種類，エネルギーなど線質による放射線化学反応の変化，すなわちＬＥＴ効果は，放射線化学の基礎理論である拡散モデルの検討および初期過程についての知見を得る有力な手段として研究が行なわれたが，現在でもなお未解決の問題が残されている．1963年頃までの研究は Burns らによって詳しい総説[1]にまとめられ，とくに炭化水素に対するＬＥＴ効果は1968年に同じ著者によって再びまとめられている．[2]

その後 He イオンより重い種々の荷電重粒子の加速が行なわれるようになり，化学のみならず生物学の研究にも広く用いられるようになった．1969年には英国ケンブリッヂで第２回 Gray Conference が "Charged Particle Tracks in Solids and Liquids" を主題にして開催され，物理学，化学，生物学にわたる多くの講演が行なわれた．[3] 同じ年にはまた，サイクロトロンの化学，生物学などへの利用に関する Conference も開かれた．[4] 1970年に入ると，GeV オーダーの加速が開始され，物理学者による基礎研究が始まった．

荷電重粒子による放射線化学の研究は，恐らく加速器利用の制約と生物学，医学的利用研究のかげになってか，意外に少い．筆者らは1970年頃から，数十 MeV のＣ，Ｎ，およびＯイオンによる放射線化学の実験を続けているが，それらの結果にはいままでのＬＥＴ効果とはかなり異なる因子が含まれていることがわかった．このようなことはＬＥＴにして約10 eV/Å 以上，すなわち He イオンよりも重い荷電粒子を用いた場合に見られる．この小稿では，したがって習慣的な分類にとらわれず，「He イオンより重い荷電粒子」を重イオンと呼ぶことにし，1970年以降の重イオンによる放射線化学に重点を置いて展望をこころみる．

重イオンによる放射線化学と従来のＬＥＴ効果の間には多少異なる因子もあるが，両者はもちろん密接な関係にある．少し古くなるが，1960年後半頃のＬＥＴ効果の展望から始めることにする．

1．水溶液および液体有機化合物に対するＬＥＴ効果

ＬＥＴ効果が最もよく調べられている水溶液に対しては拡散理論に基づく取扱いが Kuppermann[5] 以来 Schwarz[6]により行なわれた．この計算はとくに G_{H_2} と $G_{H_2O_2}$ の説明に重点を置き，パルス法によって測定された水溶液内の素反応の速度定数をふんだんに用いて行なわれた．Schwarz ら[7]はまた，p, d, α を用いて Ge^-_{aq}, G_H, G_{H_2} に対するＬＥＴ効果を実験的に調べ，計算との比較を行なうとともに，生成反応機作についても考察している．この際わずかな HO_2 の生成収率もＬＥＴとともに増加することを見いだしているが，このモデルによる説明は満足なものではない．のち Burns ら[8]は Schwarz の方法の改良をこころみた．

Fricke 溶液に対する LET 効果については古くから多くの研究がある．筆者ら[9,10]は p, α を用いて $G(Fe^{3+})$ の測定を種々のＬＥＴで行なった．この際，濃度，照射条件などについて詳細に調べるとともに，サイクロトロンビームを用いる場合の新しい，正確な照射法と測定法の検討を同時に行なった．イオンビームを用いる際，正確な吸収線量の測定は γ 線にくらべ容易ではなく，G 値も不正確になることが多い．われわれは入射ビームのごく一部を金箔によって散乱させ，一定の位置で散乱してくるイオンの数を solid-state detector で計数することによって，比較的容易に正確な線量を求めることができた．[9] これに対し，従来行なわれていたような，照射中の液体中に流れる電流を測る方法では，物質によってはか

Radiation Chemical Studies with Charged Particles
Masashi IMAMURA　理化学研究所主任研究員（放射線化学研究室），理学博士
（経　歴）昭和21年大阪帝国大学理学部化学科卒業．大阪大学理学部副手，大阪市立大学理工学部助手，講師，助教授を経て昭和35年理化学研究所に入所，昭和41年から現職，（専　門）放射線化学，（連絡先）〒351 和光市広沢２－１，理化学研究所，電話 0484—62—1111（内）3651
Masao MATSUI　理化学研究所副主任研究員（放射線化学研究室），理学博士
（経　歴）昭和21年台北帝国大学理学部化学科卒業，昭和21年理化学研究所入所，現在にいたる，（専　門）放射線化学
（趣　味）囲碁，（連絡先）同上

なりあいまいな値になることがある．多くの研究者はその後この方法を採用している．[11]

LET効果から水の放射線分解初期過程などを明らかにしようとの試みは HNO_3 水溶液[12]，diethylenetriaminepentaacetic acid 水溶液[13]，システイン水溶液[14]，および H_2SO_4 水溶液[15]などについて報告されている．トリチウムを内部 β 線源とする T_2O 溶液の放射線分解は，トリチウムの生物学的影響とも関連して重要であるが，現在のところ報告は少い．[16,17] 興味ある問題を含んでいるように思われる．

液体シクロヘキサンに対するLET効果については，Burns らが広いLET領域にわたって実測し，拡散理論による計算をこころみた．[2),18-21] 高いLET（>20eV/Å）の実験結果の説明には，ラジカル機作より励起分子機作が適当であること，また e^- と正イオンの密度の高い重イオントラック内では両者が互いにけん制して拡散速度が等しくなるという，いわゆる ambipolar diffusion を仮定して計算しているのが注目される．

ベンゼンについては，Schuler の p, d, α によるすぐれた研究[22]で指摘された α トラック末端，Bragg ピーク附近の効果を明らかにするため，Burns ら[23]は低速（7–0.1 MeV）の α を用いて実験を行なった．Burns らの結果では，後に述べるような Auger 電子や nuclear collision によると思われる化学的効果は観測されていない．Burns ら[24]はまた，炭化水素中における励起分子の拡散過程が重要であるという仮定を確かめるため，cis–2– ブテンのベンゼン溶液中における異性化収率に対するLET効果も測定した．LET増加とともに，G–(trans) は減少するが，上の仮定の直接の支持になるかどうかはさだかではない．

以上の報告はおもに p, d, α などの「軽イオン」によるものであり，水溶液では二三の点（たとえば分子生成物収率や O_2 または HO_2 の生成）を除けば拡散理論でなんとか説明がつけられる．これに対し液体有機化合物では，反応機作と生成物の複雑さなどから，水溶液と同程度の説明は困難である．一方これらの報告のあるものには，重イオンによる実験結果も含まれるが，これらは単に軽イオンによる低LETの議論の延長としてだけでは説明できないことがある．1970年前後からは GeV オーダーの重イオンも加わってLET効果の研究には新しい分野がひらけることになる．

2. 重イオンの加速とその特性

He イオン以上の MeV 程度の中速重イオンはサイクロトロン，重イオン線型加速器（HILAC）で加速される．理研では現在 160cmサイクロトロン[25]を用いてC，Nイオンの照射実験を行なっているが，数年後にはさらに HILAC が利用できる見通しで，120 MeV Ar, 180 MeV Xe イオン，さらに将来はより重いイオンの加速も期待できる．

GeV オーダーの高速重イオンの加速は，1971年に Princeton Particle Accelerator がNイオンを4—7.4 GeV,[26] さらに Ar イオンを12 GeV[27]に，また同じ頃 Lawrence Berkeley Laboratory の Bevatron[28]がNイオンを36 GeV まで行なった．（最近の報道[29]によると，super HILAC を injector とした Bevatron (Bevalac) で Fe イオンが 106 GeV まで加速されている．）

数十 MeV の中速重イオンは実験上好都合なこともあるが，水に対する range は高々数十 μm しかないため，実験的に得られる生成物収率は，比較的低LET部から，種々の効果が予期される Bragg ピークの高LET部分までの積分値になる．したがって，微視的な重イオントラック構造が反映する現象を実測することは不可能である．

これに対して，GeV オーダーに加速された高速重イオンの水中の range は数cmから数十cmに達し，数cmの厚さの反応容器をビームに沿っていくつか直列に並べ，ビームの各部分における化学反応を分離測定する，いわゆる track–segment approach が可能になる．[30] 高速重イオンの range はまた，人間の体の厚みに相当するので，トラック末端のイオン化密度の高い Bragg ピークを医学的に利用することが可能になる．[31]

高速重イオンの性質の研究は今まで宇宙線を利用するしかなかったが，加速器によって得られる現在，化学，生物学の実験に必要な W 値，range，LET などの測定[32-39]が行なわれ，N[40] および O イオン[41]の fragmentation などの高速重イオンに特有のしかも化学，生物学

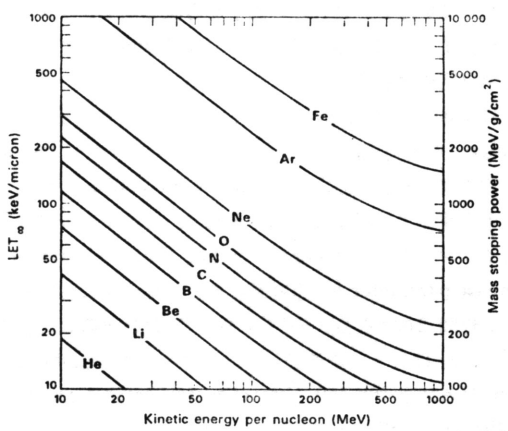


図1 種々の重イオンのエネルギー（核子当り）と水中の mass stopping power との関係．（文献37）

的効果をもつと考えられる現象がくわしく調べられている．図1[37]は水に対する種々の重イオンのLET (mass stopping power) を核子当りのエネルギーの関数としてプロットしたものである．図2[37]は水中の range のエネ

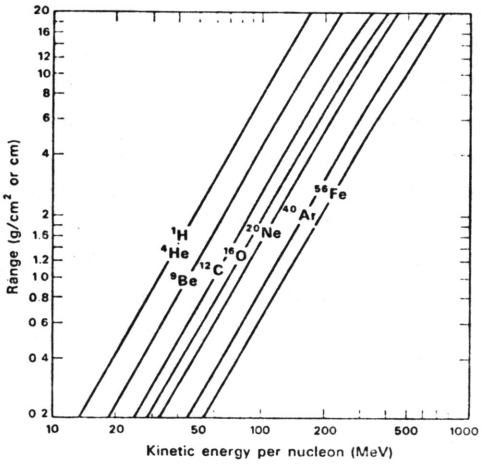


図2 種々の重イオンのエネルギー（核子当り）と水中の range との関係（文献 37）

ルギーに対するプロットである．放射線化学的実験を行なうに当って必要な高速重イオンのエネルギー，dose, dose rate の物理，化学的測定は Applebyたち[30]によって報告されている．

keVオーダーの低速重イオン，または中，高速重イオンのトラック末端においては，分子軌道準位昇位機構による内殻励起，荷電交換，および nuclear collision の効果が現われ[42-44]化学反応への影響が予想される．

重イオン照射効果には以上のようなかなり複雑な因子が含まれるが，これらの因子がそれぞれどの程度化学反応に影響を及ぼすかについては実験的にまだ十分明らかになっていない．これらの因子を考慮したトラックモデルが提案されている．[45-48] このうちMozumder モデルは化学反応の解釈に役立つものである．

Mozumder は C から Ne イオンについてそれぞれ range，有効荷電，および荷電交換のエネルギー loss に対する寄与を計算し，また knock-on collision によって生成する二次電子の分布を求めた．このモデルでは，重イオンのトラック core の半径は Bohr の maximum impact parameter b (速度 v のイオンが分子に影響を与える時間 $2b/v$ を反応時間 $\hbar/\varepsilon_1$ に等しいと置いて得られる．ε_1 は分子の最低励起エネルギー，$\hbar=h/2\pi$) で与えられる．水中における core 半径の最小値は glancing collision で放出される電子の range 15 Å に等しいと考え，重イオンのエネルギーとともに半径は増加し，光速度（$\beta=1$）の極限では93Åになると計算されている．[47]

このモデルではまた，重イオンと分子との knock-on で放出された高速二次電子はトラック core のまわりに低LETトラックを形成するが，stopping power (z^2/v^2) が等しくても，z（すなわちイオンの質量）が大きくなるにしたがい，低LETトラックの寄与は大きくなる．このモデルは定性的には正しく，かつ有用であるが，定量的にはまだ改良を加える余地が残されているように思われる．まだ十分な実験が行なわれていない現状であるが，現在までに報告されている重イオンによる放射線化学の実験結果のいくつかを紹介する．

3. 重イオンによる放射線化学

3. 1 中速重イオン

HILAC で加速した50—100 MeV の C イオンを用いて Fricke 溶液の $G(Fe^{3+})$ をはじめて測定したのは Schuler[49]である．その後筆者ら[50,51]は C，N，および Oイオンを用い，さらに高いLET領域で $G(Fe^{3+})$ の測定を行なった．水溶液の重イオン照射で明らかになったことの一つは，トラック core の外側につくられる二次電子の寄与のあること，すなわち，等しい stopping power をもつ異なるイオンについて比較すると，重い方のイオンでは速度 v が大きく，それにしたがって二次電子の形成する低LET部分の寄与が大きくなることである．もう一つの重要な結論は，極限のLETにおいては instantaneous $G(Fe^{3+})$，すなわち，水の分解収率 G_{-H_2O} が 2.9[52]になることで，この値は He イオンによる実験からの推定値 3.6[53]より小さい．重イオンによる $G(Fe^{3+})$ の値は Garrison ら[54]，Appleby ら[30] によっても測定されている．

水の重イオンによる分解でもう一つ興味のあるのは，高いLET領域で O_2 が生成するという Burns らの報告[55]である．生物に対する放射線損傷は O_2 の存在によって enhance されるが，LETが増加するとこのOER (oxygen enhancement ratio) が減少することが知られており，それに対する十分な解釈はまだされていない．Burns らの結果では，O_2 の初期 G 値は30 MeV の Ne イオンを用いてもわずか 0.031，$G(HO_2)$ は 0.25 に過ぎないが，微視的にみれば十分な量であり，この結果が正しいとすれば，この重要な問題の解釈に対する有力な示唆を与えることになる．詳しい報告を期待したい．

液体有機化合物では，Burns らはベンゼン，[18] シクロヘキサン[18,19]のLET効果の研究に重イオンを用いている．筆者ら[51,56]は p，α およびC，Nイオンを用いて脂肪族ケトンからの $G(H_2)$ と $G(CO)$ に対するLET効果を調べ，両収率が3種類のケトンについていずれもLET＝50-70 eV/Å で極大になることを見いだした．

このLET依存性は，生物学におけるRBE（relative biological effectiveness）のLET依存性と形式上よく似ている．これらの極大は少量の水を添加すると現われず，両収率はLETとともに増加しつづける．[57]（図3参照）　これらの現象は，高LET領域におけるエネルギー付与とそれにつづく散逸の様子を反映するのかも知れない．

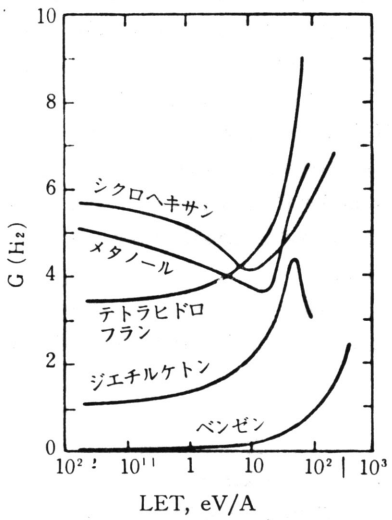


図3　代表的な液体有機化合物の放射線分解における $G(H_2)$ のLET依存性

ケトンの $G(H_2)$ と $G(CO)$，および両者の比はとくにLET＞10 eV/Å で増加するが，これはトラックcore 内で中間体（ラジカル）の熱分解が起こっていることを示唆する．[56]

thermal spike モデルは古くからしばしばLET効果の説明に登場する[58]が，反応時間などとの関係から疑問視されることもある．[59] しかし極めて高いLETの重イオントラック内反応においては，その寄与を無視できないと筆者らは考えている．

さて代表的な液体有機化合物について，放射線分解初期過程を示す measure の一つになるであろう主生成物 H_2 の収率のLET依存性を，既発表，未発表のデーターを総合してプロットすると図3のような曲線が得られる．収率はLETの増加とともに最初は単調に増加（ベンゼン，ケトン，エーテル）または減少（アルコール，シクロヘキサン）するが，～10 eV/Å 附近から以上では例外なく急激に増加する．これら共通の増加がケトンの場合のように thermal spike 効果によるのか，または他の原因（たとえば，高い励起状態の生成）によるのかは，今後の研究にまたねばならない．

重イオン照射した固体のESRによる研究は n-eicosane,[60] グリシン,[61] アミノ酸および蛋白質結晶[62]などについて行なわれた．n-eicosane では異なるラジカルの生成が，グリシンでは液体の場合と同様，～10eV/Å 以上で生成物(NH_3, CH_3COOH など) 収率の特有の変化が観測される．thermal spike 効果にとくに注目して行なったアミノ酸と蛋白質結晶の重イオン照射では，とくにその効果に帰せられるような結果は得られていない．

3. 2　高速重イオン

GeV オーダーの高速重イオンによる化学反応は Appleby ら[63]によって報告されている．彼らは Princeton Particle Accelerator で加速した 3.9 GeV N^{+7} イオンを用い，Fricke 溶液の $G(Fe^{3+})$を測定した．これだけならばとくに大した興味はないが，中，低速重イオンでは真似のできないことが可能になる．すなわち，この程度のエネルギーになると水中の range は十数cmに達するので，図4に示すように，トラックの任意の部分について実測する track-segment approach が可能になる．この実験では，図5の斜線部分に相当する 8.7cmと 3.0 cm の二つのセルを同時に用いて，LET カーブの plateau 部と，Bragg ピーク部で $G(Fe^{3+})$ を測定している．実験結果は Mozumder モデルに基づいて議論

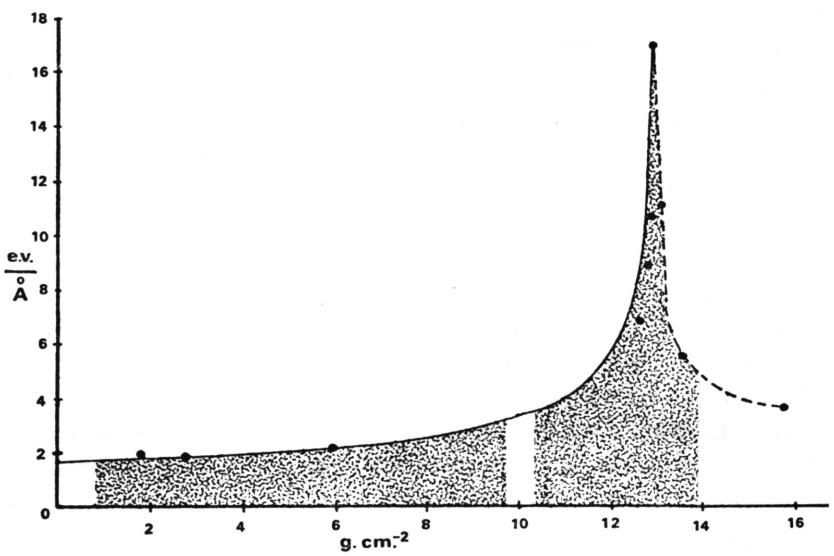


図4　3.9 GeV N^{+7} イオンの range と平均LETとの関係．斜線をつけた部分は "plateau" セルと "peak" セルを置いた場所を示している（本文参照）（文献 63）

され，解釈されているが，このような実験では重イオンのトラック構造に関する直接的な知見が得られるので極めて興味深い．残念ながらわが国ではいまのところ実験はできない．

3．3 低速重イオン

前に述べたように，keV 程度の低速重イオンは原子，分子との衝突で内殻励起，荷電交換，nuclear collision などの過程を起こす．これらの諸過程の研究は最近盛んに行なわれている[42-44]が，化学または生物学的効果についてはまだ十分明らかになっていない．放射線化学では，液体ベンゼンの放射線分解に対するＬＥＴ効果の研究で Schuler[22]がトラック末端における上記諸過程が G 値増加の原因になりうることを示唆した．しかし，低速 He イオン（0.1—7 MeV）を用いてくわしい実験を行なった Burns ら[23]によれば，とくにこれらの過程に帰せられるような化学的効果は認められない．一方 Olsen[64]は，60 keV の Ne^+，Ar^+，Kr^+ などを用いて気体ベンゼンの分解を調べているが，ホットＨ原子生成の可能性を示した以外，明確な結論は得られていない．生物学的見地からは，部分的な Auger 電子の線量測定，照射効果の研究なども行なわれている．[65] これらの研究は，このほか，結晶，イオン注入などとの関連で盛んに行なわれている．放射線化学的研究はわが国では，東大高橋教授，原研大野博士らが行なっている．

4．その他の関連分野における研究

4．1 放射線生物学

重イオン照射効果の研究は化学よりも生物学，医学の分野における方が盛んかも知れない．これはＲＢＥ，ＯＥＲとＬＥＴの関係など興味のある問題[66]が残されていたり，γ 線に比べて，かなり劇的な効果[67]が現われたりすることにもよるのであろう．放射線化学的とも言えるＤＮＡに対する重イオン照射効果の研究は，理研では松山博士のグループ[68]や Berkeley[69]，Harwell のグループ[70]などが行なっている．生物学に対する放射線化学者の寄与はあまり大きいとは言えないが，物理学者の関心はかなり高い．たとえば Katz とその協力者の研究[31,35,48]は化学者にとっても興味がある．そのほか中性子および pion の化学，生物学的効果[71-73]にも最近関心が集まっているが，ここでは割愛する．

4．2 核分裂片による放射線化学

U-235 の核分裂片は 50—100 MeV のエネルギーをもち，荷電数も大きい（30 e —50 e）のでＬＥＴとしては極めて高い．原子力発電は，今後化石燃料にかわるエネルギー源として次第に大きな役割を果たすと予想されるが，エネルギーの有効利用を考えると，核分裂片エネルギーの化学的利用もさらに検討する必要があろう．現在この分野の基礎研究は極めて少いが，最近原研における N_2–C_2H_4 系[74]と Meisels らによる C_2H_4 系[75]の実験が報告されている．

4．3 宇宙における有機物合成

Viking による必死の探索にもかかわらず，いまだ地球以外に生物らしいものは見つかっていないが，宇宙空間における有機物の存在はしばしば話題になる．ＬＥＴ効果を意識した実験ではないが，木星とそれを取りまく radiation belt の存在からヒントを得て，CH_4，NH_3，それに H_2S などの混合物にプロトンビームを照射することによって有機物，とくに着色物質を合成しようとした（実際に微量生成！）実験報告[76]があることを最後に紹介し，このいささか的外れになってしまった展望を終ることにする．

最後に，年の瀬もおしつまった頃，極めて適切，有益なご教示をいただいた原研大野新一博士に厚く御礼申し上げる．

文　　献

1) Burns and Barker, in "Progress in Reaction Kinetics" Vol. 3, Ed. Porter, Pergamon Press, London (1965), p. 303.
2) Burns and Barker, in "Aspects of Hydrocarbon Radiolysis", Ed. Hoigné, Academic Press, London (1968), p. 33.
3) "Charged Particle Tracks in Solids and Liquids", Ed. Adams, Bewley, and Boag, The Inst. Physics and The Phys. Soc., London (1970).
4) "The Uses of Cyclotrons in Chemistry, Metallurgy and Biology", Ed. Amphlett, Butterworths, London (1970).
5) Kuppermann, in "Actions Chimiques et Biologique des Radiations", Vol. 5, Ed. Haissinsky, Masson et Cie, Paris (1961), p. 85.
6) Schwarz, *J. Phys. Chem.* **73**, 1928 (1969).
7) Appleby and Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1937 (1969).
8) Burns and Curtis, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3008 (1972).
9) Matsui, Seki, Karasawa, and Imamura, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **7**, 97 (1970).
10) Karasawa, Seki, Imamura, Matsuyama, and Matsui, 文献 4, p. 76.
11) たとえば，Baverstock, Cundall, and Burns, *Proc. 3rd Tihany Symp.* 1971, p. 1133.

12) Kazanjian, Miner, Brown, Hagen, and Berry, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2192 (1970).
13) Bibler, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1417 (1972).
14) Hahn, Peil, Pohl, Richter, Siegel, and Tapp, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 1550 (1968).
15) Mariano and Santos, *Radiat. Res.*, **32**, 905 (1967).
16) Appleby and Gagnon, *J. Phys. Chem.*, **75**, 601 (1971).
17) Lemaire, Ferradini, and Pucheault, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1542 (1972).
18) Burns, Marsh, and Reed, *Nature*, **218**, 867 (1968).
19) Burns and Reed, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2159 (1970).
20) Burns, Hopper, and Reed, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2182 (1970).
21) Burns and Reed, *JCS Faraday Trans. I*, **68**, 67 (1972).
22) Schuler, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 100 (1965).
23) Burns and Marsh, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2375 (1968).
24) Burns, Cundall, Griffiths, and Marsh, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 129 (1968).
25) Miyazawa, et al., *Japan J. Appl. Phys.*, **9**, 532 (1970).
26) White, Isaila, Prelec, and Allen, *Science*, **174**, 1121 (1971).
27) Isaila, Schimmerling, Vosburgh, White, Filz, and McNulty, *Science*, **177**, 424 (1972).
28) Grunden, Hartsough, and Lofgren, *Science*, **174**, 1128 (1971).
29) *Chem. & Eng. News*, Oct. 18, 1976, p. 33.
30) Schimmerling, Vosburgh, Todd, and Appleby, *Radiat. Res.*, **65**, 389 (1976).
31) Katz and Sharma, *Phys. Med. Biol.*, **19**, 413 (1974).
32) Schimmerling, Vosburgh, and Todd., *Science*, **174**, 1123 (1971).
33) Todd, Schroy, Vosburgh, and Schimmerling, *Science*, **174**, 1127 (1971).
34) Tobias, et al., *Science*, **174**, 1131 (1971).
35) Katz, Sharma, and Homayoonfar, *Nucl. Instr. Methods*, **100**, 13 (1972).
36) Schimmerling, Vosburgh, and Todd., *Phys. Rev.*, **B 7**, 2895 (1973).
37) Maccabee, *Radiat. Res.*, **54**, 495 (1973).
38) Gross and Colvett, *Radiat. Res.*, **54**, 3 (1973).
39) Fain, Monnia, and Montret, *Radiat. Res.*, **57**, 379 (1974).
40) Heckman, Greiner, Lindstrom, and Bieser, *Science*, **174**, 1130 (1971) ; *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 926 (1972).
41) Maccabee and Ritter, *Radiat. Res.*, **60**, 409 (1974).
42) McDowell and Coleman, "Introduction to the Theory of Ion-Atom Collisions", North-Holland (1970).
43) Hasted, "Physics of Atomic Collisions", 2nd Ed., Butterworths, London (1972).
44) Richard, in "Atomic Inner-Shell Processes", Academic Press, New York (1975), p. 73.
45) Mozumder, Chatterjee, and Magee, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 27 (1968).
46) Mozumer, *Adv. Radiat. Chem.*, **1**, 1 (1969).
47) Mozumer, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1145 (1974).
48) Katz and Sharma, *Nucl. Instr. Methods*, **111**, 93 (1973).
49) Schuler, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3712 (1967).
50) Imamura, Matsui, and Karasawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2745 (1970).
51) 今村昌，化学の領域，**29**, 59 (1975).
52) Burns たちは Ne イオン (LET=140 eV/Å) によって $G(Fe^{3+})$ = 2.6 を得ている．文献 11.
53) Schuler and Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1565 (1957).
54) Jayko, Tung, Welch, and Garrison, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **68**, 307 (1975).
55) Baverstock and Burns, *Nature*, **260**, 316 (1976).
56) Matsui and Imamura, *Bull, Chem. Soc. Japan*, **47**, 1113 (1974).
57) Matsui and Imamura, *Bull, Chem Soc. Japan*, **48**, 2346 (1975).
58) たとえば Norman, *Radiat. Res. Supplement*, **7**, 33 (1967).
59) Holroyd, in "Fundamental Processes in Radiation Chemistry", Ed. Ausloos, Interscience, New York (1968), p. 491.
60) Kimura, Ogawa, Matsui, Karasawa, Imamura, Tabata, and Oshima, *J. Chem. Phys.*, **63**,

1797 (1975)；pによるLET効果は，Hamanoue, Kamantauskas, Tabata, and Silverman, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3439 (1974).
61) Tung, Welch, Sokol, Bennett-Corniea, and Garrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4341 (1976).
62) Henriksen, Horan, and Snipes, *Radiat. Res.* **43**, 1 (1970).
63) Appleby and Christman, *Radiat. Res.*, **60**, 34 (1974).
64) Olsen, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2050 (1971).
65) Feige and Gavron, in "Radiation Research", Proc. 5th ICRR, Seattle 1974, p. 557.
66) たとえば Hall and Lehnert, *Radiat. Res.*, **55**, 431 (1973).
67) たとえば Rodgers, Dicello, and Gross, *Radiat. Res*, **54**, 12 (1973)；Katz, and Ackerson, Homayoonfar, and Sharma, *Radiat. Res.*, **47**, 402 (1971).
68) Igarashi, Yatagai, Takahashi, and Matsuyama, *J. Radiat. Res.*, **15**, 148 (1974).
69) Christensen, Tobias, and Taylor, *Int. J. Radiat. Biol.* **22**, 457 (1972).
70) Neary, Simpson-Gildemeister, and Peacocke, *Int. J. Radiat. Biol.*, **18**, 25 (1970).
71) Katz and Sharma, *Nucl. Instr. Methods*, **111**, 93 (1973).
72) Katz and Sharma, *Phys. Med. Biol.*, **20**, 410 (1975).
73) Simmons and Bewley, *Radiat. Res.*, **65**, 197 (1976).
74) Ikezoe and Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3111 (1975).
75) Meisels, Gregory, Siddiqi, Freeman, and Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 987 (1975).
76) Scattergood, Lesser, and Owen, *Nature*, **247**, 100 (1974).

バンフ会議印象記

長い夏休みの終りのレーバーディの連休(9月5日)から一週間バンフにあるカルガリー大学 School of Arts の Conference Division で開かれた「流体中の電子」国際会議に出席する機会を得た．サーキュラーに再三防寒具の用意を注意されていたので，カルガリー空港に着いた時に先ず驚かされたのはその暑さであった．カルガリーからバスで2時間弱の山の中のバンフでも，その晩のレセプションは汗をかきかきと云った有様だったが，翌朝目が覚めた時には雪が降っていたのには又びっくりさせられた．

会議は毎朝8時半乃至9時から12時半迄，夜7時から11時迄というハードスケジュールで，参加者は約100名，放射線化学関係者とそれ以外およそ半々といった所．

各セッション名と座長は次の通り：

1. Ionization Process, Density Effects
   L. Christophorou (オークリッジ)
2. Energy Loss, Range
   J. Warman (Reaktor Institut, Delft)
3. Electronic States, Theory
   D. Adler (M. I. T.)
4. Electronic States, Experiment
   M. Shimoji (北大)
5. Spectra, Dynamics
   C. Jonar (Argonne)
6. Nonhomogeneous Kinetics
   L. Onsager, (Univ. of Miami)
7. Reactivity, Function of State
   J. Baxendale (Univ of Manchester)
8. Liquid Metals
   H. Güntherodt (Universitac Basel)
9. Mobilities
   E. Frankevich (Academy of Sciences, Mosco.)
10. Mobility Transitions
    D. Brodie (Univ. of Waterloo)

(p.28 右上へ)

第6回国際放射線研究会議

(The-6th International Congress of Radiation Research)

日　時　1979年5月13日より19日まで開催予定

場　所　東京．赤坂　都市センタービル，全共連ビルを予定

事務局長　東大医学部放射線基礎医学教室
岡田重文

第1回サーキュラーは1977年夏に送付予定

第19回放射線化学討論会をかえりみて

（第1日目）

今回の討論会は数の上では盛会であった．しかし自分のことを省りみもせずにあえて言えば，中味が薄かったような気がする．二，三の友人からも収獲が少なかったと言う感想をきいた．少数意見かも知れないが，次の学会に講演申し込みをする前に思い起したいと思うことである．全体を通じて，私の理解のおよぶ範囲では，目をみはるような画期的な報告はなかった．

後で伝え聞いたところによれば，生田らの仕事(116)は少し違う形で放射化学討論会に発表されて大反響をよんだとの事であるが，当討論会ではさしたる反響はなかった．放射線化学から見たこの仕事の評価もいずれ時間がたてば定まることであろうが，とにかく，このような他分野の第一線の仕事が流入して来ることは喜ばしいことである．ついでに言うと，この立派な研究に対する討論を盛りたて得なかった座長は筆者である．

現在の討論時間では，座長にできるのは，時計を気にすること位である．討論を適当に続けている立派な座長方は，夕方五時半頃の講演者が，1時間以上も遅くなってから，10名足らずの聴衆の前で話すような事態になる可能性について，何とお考えなのであろうか．たとえ同じ15分の時間でも，講演10分（厳守），討論5分にすれば，事態はずっとましになり討論会と呼ぶのに少しはふさわしくなろう．

話を第1日目の発表に戻して，真新しくはないが軌道に乗っている仕事として，原研高崎のパルス電子線の自己集束，東工大のフェバトロンによる気相のパルスラジオリシス，東北大のドリフトチューブによるイオンクラスターの研究などが出ていた．特に気相のパルスラジオリシスは，系の選び方，測定技術などに地味ながらも新しい部分が見られこれからが楽しみである．ただ，これらの仕事のように定常的に続いていて，しかも装置の改良などの見えない所に時間のかかる研究では，二年位類似の内容の発表が重なったりする危険があるので注意が必要と思う．阪大・大阪電通大の赤外発光法による振動励起状態の研究は今後の発展が期待される．他に，従来から続けられている地道な研究の中に，新しい積み重ねが三つ，四つ見出された．

なお，筆者はこのような記事を書くことを予想してはいなかったので，全部の講演を聞いてはいないことをお断わりしておく．最後に一言．三日間の発表の中には，私の目には水準以下と思われるものがいくつかあった．

（理研　吉良　爽）

第2日目は23件の発表があり、午前中の11件の講演はほとんどがESRを主な測定手段とする研究であった。最初の4件（広大総科研・小南ら、北大工・市川ら、北大工・村林ら、東工大理・石川ら）はともにスピントラッピング法による研究で、それぞれ系は異なるが放射線照射によって生成する反応中間体の同定と反応機構の考察を行なっている。この方法は、講演者らも指摘しているように定量的な議論のためにはまだ問題が残されているようであるが、系中に生成する短寿命のラジカルを検出する手段としてはきわめて有用であり、今後さらに応用範囲が広がるものと期待される。このほか午前中の発表では、数種の炭化水素混合系において4.2Kおよび77K照射で溶質ラジカル生成量に著しい差があるという事実から、極低温におけるラジカル生成機構の考察を行なった研究（名工試・岩崎ら）に興味がもたれた。

午後の最初に、Hahn-Meitner 研究所の Schnabel 博士による特別講演が行なわれた。ここでは、レーザーからのパルス光を照射した場合におこるポリマーの分子内あるいは分子間の相互作用および化学反応を光散乱法によって追跡する方法が紹介され、種々のポリマーおよびコポリマーについて得られた結果の詳細な報告があった。このような実験方法は、光あるいは放射線照射下におけるポリマー溶液の動的挙動を研究する新しい手段として注目される。このあと、生体物質に関連する研究として、チトクロムCの還元あるいは酸化（都立大理・増田ら、理研・関ら）についての実験結果およびヘム蛋白質のパルスラジオリシス（阪大産研・田村ら）についての報告が行なわれた。

午後の後半に行なわれた放射線高分子化学関係の9件の発表は、それぞれの関連性が少ないために討論はやや低調であったが、多くの有益な情報が得られているように思われた。なかでも、ダイマー生成をともなうイオン連鎖反応によるポリ-α-メチルスチレンの高温放射線分解（阪大産研・山本ら）、スパーの分布に依存する主鎖切断が観測された高速中性子照射によるポリメタクリル酸メチルの分解（東大工・石榑ら）、および電子線パル

ス法により反応中間体の動的挙動を追跡したスチレンのカチオン重合の研究（東大工・江草ら）などの報告が興味深かった。

全講演の終了後、京大楽友会館において懇親会が開かれ、開西人にも珍らしい四季の京料理の映画やSchnabel夫人の上手な日本語の挨拶、Kevan 教授のユーモア溢れるスピーチなど、幹事の方々の行届いたご配慮のおかげでなごやかな雰囲気の内に会が閉じられた。

（京大原子炉　山岡仁史）

3日目は，計算関係では山崎ら（東工大理）が水和電子の10^{-9}～10^{-7}秒領域での再結合過程をδ関数円殻関数型初期分布を仮定してSmoluchowski式より導出している．また笛木ら（名大工）は半連続体モデルを用いて炭化水素中の電子の非局在化を明らかにした．安藤（東北大理）は極性溶媒中の電子の溶媒和過程を分子双極子の回転ブラウン運動を考慮することによって，より定量化に努めているのが注目される．低温マトリックスの分野では原子炉グループが飽きもせず未溶媒和電子の捕捉サイトの問題や捕獲反応について報告しており，聴衆もうんざりしたのではないか．山中ら（都立大理）はメタノール中で，有機硫黄化合物を用いた溶媒和電子捕獲反応を，野田ら（北大工）はMTHF—エタノールガラス中でのスチレンアニオンへのプロトン移動反応について報告している．

重イオン照射効果では，木村ら（理研）がアルカリハライドの色中心について，また大野ら（原研東海）が鉄錯体中の配位子の変化について報告している．生成種が試料の表面近くにのみ高密度にできることによる効果とか thermal spike の問題とか筆者にはまだよく解らないこともあったが，弾性衝突カスケードとか内殻励起などの効果も間接的に示唆するデータが出たようである．

カチオン，アニオン種の挙動に関するものとしては，荒井ら（理研）がオレフィン系化合物での正負イオンの二量化を低温パルス法およびESRによって同定している．また吉良ら（理研）はフレオンガラス中でのナフタレンカチオン種の二量化，四量化過程を追跡している．

南波ら（東工大理）がフェベトロンを用いて固相ネオペンタン中での電気伝導度を測定し再結合過程が拡散過程であることを実証したのは興味深い．特にフェベトロンをうまく利用している点は注目すべきであろう．

（京大原子炉　長谷博友）

(p.26より)

この Conference は一回限りのもので，他の会議との関係はないものの，75年に第4回の開かれた Colloque Weyl（本誌21号ニュース欄）と略々同じ性格のものである．しかし G. Freeman が主となって組織したので，放射線化学者にとって関心の深いテーマがより強調されているようである．電子易動度，V_0 の測定に関する発表がそれぞれいくつかあったが，以前から筆者が興味をもっていた超臨界状態炭化水素中の電子易動度，Gfi の測定に関する Freeman 達の仕事以外，特に目新らしいものはなかったように思う．ネオペンタンなど球対称に近い形の炭化水素の場合，臨界密度の略々二倍の密度附近で易動度，電子の到達距離共に極大値をとり，直鎖状炭化水素の場合はスムースに密度と共に変化するという結果であるが，未だ実験が先行している段階で解釈は十分ついていない．その他，plenary Lecture の D. C. Walker による溶媒和電子のスペクトル，Henglein の電子の反応性と相の関係 W. F. Schmidt の電子易動度に関するものなどが，それぞれスマートにまとめられていて記憶に残っている．何より目立ったのは，Jortner, Cohen 達理論家の度々の発言で，Jortrer のよく響く低い声，Cohen のグレイの顎髭とそれぞれ教祖的風格十分で，実験屋共は御機嫌を伺いながら講演するといった印象さえ受けた．

今期中に同センターで開かれたカナダ・インディアンの powwow（部族会議？）が重なった或るセッションの出席者の半数が蒸発するというハプニングもあったが，十分周りの壮大な自然を楽しむ暇がなかったという不満を残しながら解散した．

（東大　西川　勝）

Willard 教授来日

日本学術振興会の招きで米国 Wisconsin 大学 John E. Willard 教授が1977年5月上旬から6月中旬まで来日され，日本各地を訪問される．教授は改めて御紹介するまでもなく，今日放射線化学および光化学の分野で，とくに低温での有機ガラス中の反応中間体の研究で幾多のすぐれた業績を持っておられ，本年69才となられる現在でも第一線で後輩の懇切な指導に当られ，その紳士的でかつ温厚篤実なお人柄とあいまって多くの研究者の尊敬を得ておられる．教授はまた，以前は核・放射化学，とくにホットアトム化学の分野でこの学問の創

生期からの代表的研究者として著名であられる．2年後のわが国でのＩＣＲＲ開催を控え，同教授の該博な知識と経験は本会会員のみならず周辺の分野の研究者にも多くの啓発を与えてくれるであろうことが期待されている．

現在決定している公開講演会，公開セミナーの日程と同教授の講演題目は次の通り（カッコ内は世話人）．

5月9日（月）14時，　立教大（松浦辰男），"Nuclear Science in a University"

5月11日(水)14時，日化講堂（田中郁三，富永　健），"Characteristics and Common Feature of Nuclear, Photochemical, and Radiation Induced Chemical Reactions."

5月18日（火）14時，理研（今村　昌），"Correlation between Photo and Radiation-Chemistry and Hot Atom Chemistry"

5月24日（火）14時，東北大（塩川孝信，八木益男），"Evolution of Understanding of Chemical Activation by Nuclear Processes"

5月27日（金）10時50分，静岡大（神原富尚），"Fundamental Concepts of Radiation Chemistry and its Application"

5月30日（月）14時，名大（笛木賢二），"Production, Trapping and Reactions of Radicals, H Atoms and Electrons in Hydrocarbon Matrices at 4～77°K"

6月8日（水）14時，北大（相馬純吉，吉田宏），（内容，題目は名古屋と同じ）

上記以外に公開講演会を企画中のものが一，二あるほか，立教大原研（松浦辰男），東工大（田中郁三，籏野嘉彦），東京都立大（近藤正春，佐野博敏），信州大（藤井茂忠），原研高崎研（武久正昭），原研東海研（立川円造），金沢大（阪上正信），京大（岡村誠三，志田忠正），阪大（桜井洸），京大炉（東村武信）等への訪問日程も定まっており，これらの訪問先では同教授をかこんで討論の場が持たれることになっている．

なお，同教授の来日はこれが3度目であるが，今回は夫人同伴で，多忙なスケジュールの中には京都での日本式旅館での一泊を含む各地の観光や，同教授門下の方々が中心となって開催される歓迎パーティ（5月11日夕，東京）が含まれるなど，多彩な受入れ準備が進められている．

（立教大原研　松浦辰男）

第20回放射線化学討論会

本年の討論会を下記のとおり開催いたします。本討論会も20回を数えることになります。多数の御参加をお願いいたします。

日時　10月6日（木）～8日（土）

会場　厚生年金会館（札幌市中央区北1条西12丁目、地下鉄西11丁目下車）

討論主題　1.　放射線化学の基礎過程

　　2.　放射線と物質との相互作用(応用を含む)

講演申込締切　6月30日（木）

はがき大の用紙に各講演1件につき　1)申込者氏名　2)連絡先（〒）、電話番号　3)講演題目、4)発表者氏名（ふりがな、講演者に○印）、所属、　5)講演内容の簡単な説明を記し、下記へお申し込み下さい。

講演要旨原稿締切　8月20日（土）

講演申込者に指定原稿用紙をお送りします。

懇親会　10月7日（金）

申込先・連絡先　060 札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学　工学部　吉田宏

（電話011—711—2111内線6747）

本　会　記　事

◇第25回理事会

昭和51年10月10日午後6時30分より京都大学理学部小講義室にて、役員25名出席のもとに開催された。

まず来年度放射線化学討論会開催地に関する件および討論会の今後のあり方について討議され、続いて第26回IUPAC開催、第6回ICRR大会開催準備に関する報告があり、最後に事務局来年度移転の件について討議された。なお本理事会で次の新入退会者が承認された。

入会者

〔賛助会員　1件〕

株式会社レイケム

〔正会員　7名〕

前川輝彦、萩原幸、広上俊一、瀬戸邦夫、武部雅汎

生田茂、原田勝可

〔学生会員　4名〕

藤原健一、唐澤英年、奥野健二、橋本修一

退会者

〔正会員　1名〕

小柴幸彦

本　会　会　員　名　簿

賛　助　会　員

名　称	所　在　地
旭化成工業株式会社	100　東京都千代田区有楽町1-12-1
オーツタイヤ株式会社	595　大阪府泉大津市河原町9-1
鐘淵化学工業株式会社　阪本工場研究室	520-01　滋賀県大津市下阪本比叡辻町210
関西電力株式会社	530　大阪市北区中之島3-5
関西ペイント株式会社	254　神奈川県平塚市東八幡4-17-1
株式会社クラレ	530　大阪市北区梅田8　新阪急ビル
株式会社島津製作所	530　大阪市北区小深町3-1 阪急ターミナルビル
株式会社柴山科学器械製作所	170　東京都豊島区南大塚3-11-8
株式会社レイケム	108　東京都港区白金台2丁目9番6号
土幌町農業協同組合	080-12　北海道河東郡士幌町字士幌西2線159
住友化学工業株式会社	540　大阪市東区北浜5-15
住友電気工業株式会社　研究開発本部	554　大阪市此花区島屋1丁目1番3号
積水化学工業株式会社　中央研究所	618　大阪府三島郡島本町百山2番1号
段谷産業株式会社	803　福岡県北九州市小倉区東港町4-3
中国塗料株式会社　滋賀工場	520-23　滋賀県野洲郡野洲町三上
中部電力株式会社	461　名古屋市東区東新町10-1
株式会社千代田研究開発	150　東京都渋谷区新宮前5-30-3
東海電線株式会社　大阪製作所	590　大阪府和泉市万町1076番地
東京電力株式会社	100　東京都千代田区内幸町1-1-3
東レ株式会社	520　滋賀県大津市園山1丁目1号
動力炉・核燃料開発事業団	107　東京都港区赤坂1-9-13
電気化学工業株式会社　中央研究所	194　東京都町田市旭町3-5-1
日本エレクトロキュア株式会社　平塚技術センター	254　神奈川県平塚市東八幡4-17-1 関西ペイント㈱内
日本原子力研究所	113　東京都文京区本駒込2-28-49
日本原子力事業株式会社 NAIG 総合研究所	210　川崎市末広町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	100　茨城県那珂郡東海村
日本ペイント株式会社	531　大阪市大淀区大淀町北2-1-1
古河電工株式会社　平塚電線製造所	254　神奈川県平塚市八幡2700
放射線照射振興協会	370-12　高崎市綿貫町1233
北海道電力株式会社	060　札幌市中央区大通東1丁目
三菱電機株式会社　中央研究所	661　尼崎市南清水字中野80
日立化成工業株式会社　下館工場	208　茨城県下館市大字小川1500
レンゴー株式会社	553　大阪市福島区大開町4-43

放射線化学　第12巻23号
昭和52年3月25日　印刷
昭和52年3月30日　発行

発行所　日本放射線化学会
大阪府吹田市大字山田上
大阪大学産業科学研究所林研究室内
電話 06 (877) 5111 (内線 3481)
振替口座大阪 316558

編集発行人　林　晃一郎
印刷所　シンコー (神戸印刷センター内)
電話 (078) 431—2821 (内線67)