昭和54年9月発行

放射線化学

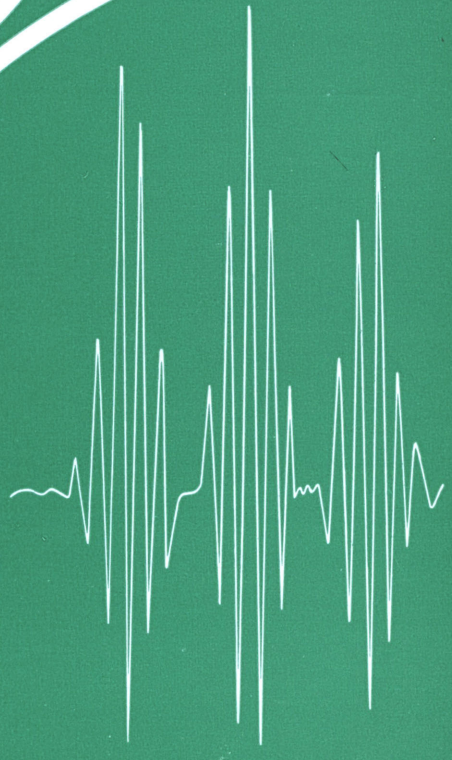
Vol. 14
No. 28
1979

RADIATION CHEMISTRY

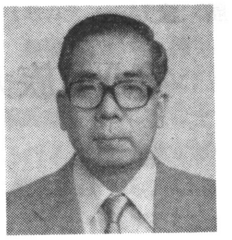
日本放射線化学会　JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

目　次

〈巻頭言〉
放射線化学の回顧と展望……笛木　賢二…1
〈展　望〉
第Ⅳb族元素を中心原子とする
　アニオンラジカルの構造……長谷川明紀…2
広がる放射線化学の応用……町　　末男…12
〈解　説〉
中間エネルギー多価イオンと
　気相原子・分子との衝突過程……渡部　　力…18
工業用加速器について……坂本　　勇…25
〈とびっくす〉
ポジトロニウム化学と放射線化学……伊藤　泰男…31
捕促電子の構造……小笠原正明…31
非晶質的常磁性種の電子スピン
　格子緩和時間 T_1 におよぼす
　tunneling mode の影響……大野　桂一…32
有機結晶におけるラジカル対の生成……松山　奉史…33
電子線重合……林　　香苗…34
〈ニュース〉
第22回放射線化学討論会……36
第6回国際放射線研究会議を終えて……今村　　昌…39
荒井　重義…40
旅野　嘉彦…40
吉田　　宏…41
山岡　仁史…42
池永　満生…43
One Day Symposium (Fundamental
　and applied radiation chemistry)
　盛会裡に終る……岡村　誠三…44
志田　忠正…44
東村　武信…45
波多野博行…45
〈本会記事〉
〈本会名簿〉



放射線化学の回顧と展望



笛　木　賢　二*

放射線化学が一つの研究分野として確立してから約30年になるが，その間の進歩にはまことに目覚ましいものがある．基礎放射線化学に限って，その歩みをふり返り，将来を展望することにする．

1950年代にはγ線を使用した研究が主であり，とくに水の放射線分解機構について活発な研究が行なわれ，これと関連してラジカル拡散動力学の展開が見られた．一方，炭化水素を中心とした有機化合物の放射線分解に関しては，水素等の気体の分析に加えてガスクロマトグラフィーの導入による種々の生成物の分析を通して，分解機構の解明の努力がなされた．この年代においては，分光学的手法は放射線化学にあまり取り入れられていなかった．

1960年代に入って間もなく，電子線パルス放射線分解法が考案され，水の放射線分解において生成する水和電子が光吸収スペクトルによって観測された．これは，水和電子という新しい化学種の発見というばかりでなく，パルス放射線分解法がはかり知れないほどの有用性をはらむものとして，当時，大きな反響を呼んだ．事実，その後，この技術を用いて，溶媒和電子，イオン，ラジカルの吸収スペクトルが数多く測定され，また，それらの反応性についても定量的知見が得られた．マイクロ秒の時間スケールでスタートしたパルス放射線分解法は，その後ナノ秒領域へと発展していった．一方，同じ頃に，77°Kにおける剛性溶媒法が放射線化学に取り入れられ，種々の反応中間体の研究が急速に進展した．さらに，1960年代の後半には，非極性溶媒中に生成する電子の電導度測定法による研究が開始され，自由イオン収率や電子易動度のデータが得られるようになった．

1970年代は，1960年代に発展した研究の広範囲な拡張と精密化の時代となった．ピコ秒パルス放射線分解法の開発は反応中間体の初期動的過程の研究を可能ならしめた．溶媒和電子の生成過程の観測はその一例である．また，剛性溶媒法は，77°Kから4°Kあるいはそれ以下の温度における測定へと発展してきた．極低温における捕捉電子の緩和過程や反応中間体の解離過程の観測はその例である．低温マトリックス中の電子移動におけるトンネル効果の役割については，現在，活発な議論が展開されている．非極性溶媒中の電子に関しては，自由イオン収率や電子易動度と伝導帯エネルギーのような溶媒の物理的性質との相関が注目され，興味ある研究対象となっている．

現在，1970年代も終りに近づき，来たるべき1980年代に放射線化学がどのように発展し，変貌していくかについて筆者は確言することはできないが，科学の他の分野においてそうであるように，放射線化学においてもますます学際的色彩が強まるであろう．たとえば，気相放射線化学における素過程は原子物理の衝突過程と密接な関係があり，液体やガラス状固体中の電子の挙動の理解には無秩序固体の物理の知識が必要となる．これからの放射線化学は，狭義の化学の枠を超えた知識や実験技術の活用によってのみその発展が期待されよう．従来，放射線化学においては反応が主であったが，これからは物性や構造の比重がますます高まってくるであろう．そして，放射線によって生成する中間体と媒体を含めて，反応，物性および構造の相関についての研究が一層重要となるであろう．放射線化学の研究に携わる人達が，放射線化学の特徴を生かしつつ，ひろく科学に貢献する成果を生み出していくことが切に望まれる．

* 名古屋大学工学部合成化学科教授

〔展　望〕

第Ⅳb族元素を中心原子とするアニオンラジカルの構造

長谷川　明　紀*

Ⅰ　はじめに

放射線照射で生じた二次電子の行方を知るという点でも，また電子を捕捉して準安定状態にあるラジカルには特異的な構造が期待できるのではないかという点でも，放射線照射の初期過程で生じるアニオンラジカルは興味深い．最近，Moton らは SiF_4^- と SnH_4^- アニオンラジカルのＥＳＲスペクトルをネオペンタンをマトリックスとして用いて観測することに成功した．[1] 彼らは以前からネオペンタンをマトリックスとして用いていくつかのＥＳＲ研究を行なっており，[2] それは，おもに次の理由による．

ネオペンタンは低温でプラスチィッククリスタル領域をとり，[3] そこでは生じたラジカルの並進運動は妨げられるが，回転運動が許されるため，不安定ラジカルでも寿命が長く，その上，回転運動のためＥＳＲスペクトルは異方性が平均される．そのため，分解能の良い解析の容易な等方性スペクトルを与えやすい．しかしながら，ネオペンタンを用いて，アニオンラジカルのＥＳＲスペクトルを得たというのは，この研究が初めてである．

ちょうどテネシー大学では，Williams 教授，北大からの塩谷氏，それに筆者らによりアニオンラジカルの研究についての準備が進められていたので，この研究の持つ重要性に着目し，マトリックスを用いるアニオンラジカルの研究に着手した．そして，ネオペンタンでアニオンラジカルが捕捉できるならば，その中心原子のＣをSiで置き換えたテトラメチルシラン（ＴＭＳ）でも捕捉できるのではないだろうか．また，ＴＭＳはネオペンタンに比べて分子が大きいため，ラジカルの回転はさらに容易となり，より良い等方性ＥＳＲスペクトルを与えるのではないだろうかとの考えに基づきＴＭＳをマトリックスとして用いることになった．

早速，塩谷氏らはネオペンタン，ＴＭＳをマトリックスとして用いて，オクタフロロシクロブタン $c\text{-}C_4H_8$ のアニオンラジカルの鮮明な等方性ＥＳＲスペクトルの観測に成功し，[4] さらに，それに続くフロロシクロアルカンアニオンラジカルのすばらしい研究へと発展させた．[5]

また，筆者らは，ハロメタンを用いて，そのアニオンラジカルの研究をテネシー大学で，さらに，Si, Ge, Sn を中心原子にもつ簡単なハロゲン化合物のアニオンラジカル研究を広島大学で行なった．

なお，ここでは筆者が行なって来た研究をおもに，第Ⅳｂ族元素を中心原子とするアニオンラジカルの構造が，その中心原子の違いによりどのように変化するかという問題に関して述べる．

Ⅱ-1　ハロフロロメタンアニオンラジカル[6,7]

一連のハロメタンは放射線化学的には電子捕捉剤として知られるが，ガス状態で放射線照射を受けると解離的電子捕捉により容易に中性ラジカルとハライドイオンに解離する．[7] しかしながら，ＴＭＳまたはネオペンタンの凍結溶液中で77°Ｋ照射により分子性アニオンラジカルが生成した．

Ⅱ-1a　CF_3Cl^-, CF_3Br^-, CF_3I^-

5モル％の CF_3Cl を含むテトラメチルシラン（ＴＭＳ）の凍結溶液を77°Ｋでγ線照射後101°ＫでＥＳＲを測定して，図1に示すスペクトルを得た．中央部分に見られる強い三本線はＴＭＳから生じた $\cdot CH_2Si(CH_3)_3$ ラジカルによるもので，その他はおもに，以下に述べるアニオンラジカル CF_3Cl^- に同定することができた．

得られたスペクトルは典型的な軸対称的異方性スペクトルで，両端部分に見られる弱いシグナルは外部磁場が対称軸と平行にかかった時に現われる平行成分であり，

The Structure of Radical Anions having a Ⅳb Element as the Central Atom

*Akinori Hasegawa
広島大学理学部講師，理博
（経　歴）昭和40年広島大学大学院修士課程修了，広島大学理学部助手，昭和46年度日本学術振興会流動研究員（北大工学部相馬研究室）　（専　門）構造化学　（連絡先）広島大学理学部　（趣　味）絵画鑑賞

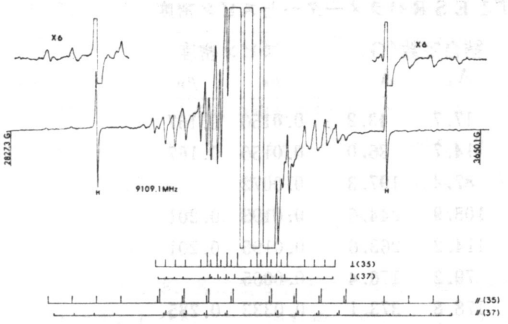


図1　TMSマトリックス中の CF_3Cl^- のESRスペクトル（101°K測定77°K照射）

H原子の2本線の内側に見られる強い線はその垂直成分である．また，これらの両端部分には ^{35}Cl（I＝3/2）と ^{37}Cl（I＝3/2）によると考えられる2種類の4本線がそれらの天然存在比に相当する3：1の相対強度で，またそれらの核磁気モーメントの相対比1.20：1に比例した分裂幅で現われていることから，1つのCl核が関与していることが明らかである．さらに，このClによる4本線のおのおのが，3個のF（I＝1/2）核によって分裂しているが，垂直成分を見ると，1：1：1：1の4本線とその内側の線の近くに2：2の2本線に分裂していることがわかる．この内側の1：2の分裂は二次の分裂（second order splitting）と呼ばれ，分裂の大きな3個のF核が等価であることを物語っている．また，この等価なFの超微細（h. f.）テンソルの主軸方向とClのそれとが平行であるという興味ある結果が得られた．

以上の結果，得られたアニオンラジカル CF_3Cl^- は C_{3v} 対称構造を取り，101°KのTMSマトリックス中でその対称軸のまわりに回軸しているものと結論づけることができる．上に述べた解析に基づき，軸対称性ハミルトニアンに対する行列対角化プログラムを用いてスペクトル線位置の計算を行なったところ，表1に示したESRパラメーターに対して図1の下に示した線スペクトルを得たが，これは実測スペクトルをきわめて良く説明している．

得られたESRスペクトルに CF_3Cl 中の4個のハロゲン原子のすべてのh. f. s.が現われていることから，生成したラジカルは結合切断によって生じた中性ラジカルではなく，分子性イオンラジカルであることは明らかであるが，これがアニオンラジカルであるとの同定を次のような放射線化学的手法を用いて行なった．

CF_3Cl とTMPDを含むTMSの凍結溶液を100°K近くでフィルターを通して水銀ランプによる光照射を行なったところ，TMPDの光イオン化によって生じた電子により図1と同様のESRスペクトルが得られた．また，CF_3Clを含むMTHFガラスのγ線照射後ESRを観測したところ純粋なMTHFガラスに見られる捕捉電子のシグナルは現われず，[8] 線幅は広いが，図1のスペクトルと類似のスペクトルが得られた．さらに，CF_3Clを含むネオペンタンのγ線照射試料を100°K以上で観測したところ，図1と同様のスペクトルの強度が減少するにつれて $g=2.0031$，a_F（3個）＝144.7Gの・CF_3ラジカル[9] のスペクトルが現われ，強度が増加することがわかった．これらの実験結果はいずれも得られたラジカルが，CF_3Cl^- アニオンラジカルであることを確証づけるものである．

CF_3Br を含むTMSマトリックスを用いて同様の実験を行なったところ，図2に見られる CF_3Br^- アニオン

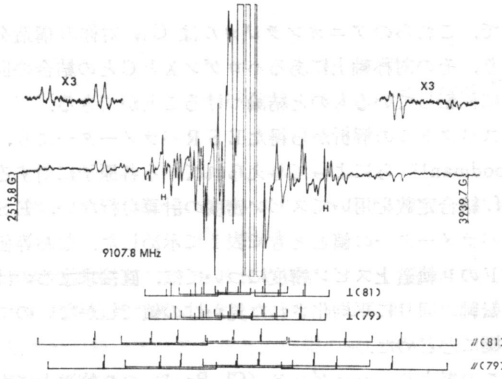


図2　TMSマトリックス中の CF_3Br^- のESRスペクトル（121°K測定77°K照射）

ラジカルの異方性ESRスペクトルを得た．Brには ^{81}Br（I＝3/2，存在比49.3%）と ^{79}Br（I＝3/2，50.57%）の二つの同位体がわずかに異なる核磁気モーメントの比（$\mu_{81}/\mu_{79}=1.078$）をもって存在するため，平行成分，垂直成分ともに2種類の4本線（quartet）が現われている．それらがさらに，3個の等価なFにより分裂し，Brのh. f. テンソルの主軸と，Fのそれらとはここでも平行であることがわかる．さらにTMPDの光イオン化，MTHF，およびネオペンタンを用いた CF_3Cl^- に対すると同様の実験により，生じたラジカルが CF_3Br^- であることが確かめられた．

さらに CF_3I を含むTMS凍結溶液の実験で，^{127}I（I＝5/2）の大きな分裂の6本線がそれぞれ3個の等価なFによって分裂した軸対称的異方性スペクトルを得た．ここでも，MTHF，およびネオペンタンを用いて，生じたラジカルが CF_3I^- であることを確認した．

以上の結果，CF_3X^-（X＝Cl, Br, I）アニオンラジカルはいずれも3個のFが等価であり，それらのh. f. テンソルの主軸とハロゲンXのそれとが互いに平行である

表1 ハロフロロメタンアニオンラジカルに対するＥＳＲパラメーターとスピン密度

ラジカル	g値 $g_\perp$	$g_{/\!/}$	核	結合定数(G) $A_\perp$	$A_{/\!/}$	スピン密度 ρ_s	ρ_p
CF_3Cl^-	2.0070	2.0021	^{35}Cl	17.7	43.2	0.0156	0.167
			^{37}Cl	14.7	36.0	0.0156	0.167
			^{19}F	87.4	197.3	0.0072	
CF_3Br^-	2.0212	2.0036	^{79}Br	105.9	244.6	0.0195	0.201
			^{81}Br	114.2	263.6	0.0195	0.201
			^{19}F	79.2	176.4	0.0065	
CF_3I^-	2.0483	2.0002	^{127}I	178.8	373.1	0.0333	0.285
			^{19}F	67.2	144.6	0.0054	
$CF_2Cl_2^-$	2.0105	2.0020	^{35}Cl(a)	16.0	47.7	0.0159	0.0207
			^{35}Cl(t)	16.0	26.9	0.0117	
			^{19}F	42.2	149.5	0.0045	

ので，これらのアニオンラジカルは C_{3v} 対称の構造をとり，その対称軸上にあるハロゲンＸとＣとの結合の回りに回転しているものと結論づけることができる．

スペクトルの解析から得たＥＳＲパラメーターより，Goodman[10] らによって与えられている各原子に対する h.f. 結合定数を用いてスピン密度の計算を行ない，ＥＳＲパラメーターの値とともに表１に示めした．なお等価なＦのｐ軌道上スピン密度については，直接求まるのは回転軸の回りに平均化された見かけの値でしかないので空欄にとどめた．

この表より，ハロゲンＸ（Cl, Br, I）のｐ軌道上に大きなスピン密度があり，さらに３個の等価なＦのｓおよびｐ軌道上にもスピン密度が分布しているのがわかる．また，ハロゲンＸが Cl, Br, I と変化して電気陰性度が減少するにつれ，ハロゲンＸ上のスピン密度が増大しており，この傾向は反結合性軌道に不対電子を有するラジカルに一般的に見出されているもの[11] と一致する．

さらにＣＮＤＯ/２法によって CF_3Cl^- に対する計算を行なった結果表２に示すスピン密度分布を得た．これらはともに，^{13}C のデーターが欠けているにもかかわらず，不対電子は主としてハロゲンＸのｐ軌道と中心原子Ｃのｓおよびｐ軌道とからなる $a_1^*(\sigma^*_{C-X})$ 反結合性分子軌道に存在することを意味している．

表2 CNDO/2 法で得た CF_3Cl^- アニオンラジカルのスピン密度[a)]

原子	原子軌道 s	p_x	p_y	p_z
C	0.2771	−0.0128	−0.0128	0.1960
Cl	0.0313	−0.0002	−0.0002	0.3876
F[b)]	0.0036	0.0008	0.0149	0.0270
F	0.0036	0.0110	0.0032	0.0270
F	0.0036	0.0110	0.0032	0.0270

a）最適化構造（C-Cl：1.94Å，C-F：1.35Å，∠ClCF：114°）に対して得たものである．
b）ｙｚ面内にあるＦ

Ⅱ-1 b $CF_2Cl_2^-$, $CFCl_3^-$

CF_2Cl_2 を含むＴＭＳの被照射凍結溶液のＥＳＲ測定を行なったところ，きわめて複雑なスペクトルが得られた．

試料はＴＭＳの溶液を試料管ごと室温から 77°K へと急冷して作成するが，数多くの試料を作成し，γ線照射，ＥＳＲ測定を行なったところ，単結晶試料にも匹敵する角度依存性の著しいスペクトルを与える配向度の高い試料が得られた．これらのスペクトルを解析した結果，２個の Cl は等価ではなく，大きな分裂を与える異方性の大きな Cl と小さな分裂を与える Cl が存在するが，２個のＦは互いに等価であり，またすべてのハロゲンの h. f. テンソルの主軸は互いに平行であることがわかった．表１から大きい分裂を与える Cl の結合定数は CF_3Cl^- の Cl の値に匹敵する．また，結合定数の異方性からｐ軌道上のスピン密度を計算すると，大きな分裂の Cl に対しては表１より 0.207 となる．表１には与えなかったが，小さい分裂の Cl と等価なＦに対しては，それぞれ0.071，0.066となり，この Cl とＦは互いに等価に近いことがわかる．ただしここで計算した後の二つの値は回転軸の回りに平均化された見かけの値である．

以上の結果から，$CF_2Cl_2^-$ は擬似 C_{3v} 構造をとり，大きなスピン密度をもつ Cl が軸上の位置をしめ，他の Cl および等価なＦはその三角位置をしめ，その慣性軸の回りに回転していると考えられる．

ＴＭＳマトリックス中の $CF_2Cl_2^-$ のスペクトル強度は，昇温によって減少し，新たに $\cdot CF_2Cl$ ラジカルのスペクトルが出現することが観測された．CF_3Cl^- の場合

と同様，ここでも大きなスピン密度をもつ軸上の Cl が解離して $\cdot CF_2Cl$ ラジカルが生成すると考えると矛盾がない．

$CFCl_3$ を用いて同様の実験を行なった．81°Kで得たそのＥＳＲスペクトルは，他とは異なり400Gにも広がった構造のないスペクトルを与えた．115°K以上に昇温すると，このスペクトルに代わって $\cdot CFCl_2$[12] が生成した．

そこで，再び81°Kに温度を下げても先の幅広いスペクトルは現われなかった．それ故，広いスペクトルは $\cdot CFCl_2$ の前駆体 $CFCl_3^-$ に起因していると考えられる．さらにこの熱解離の結果を $CF_2Cl_2^-$ の結果と結びつけると，$CFCl_3^-$ でも，一つの Cl が大きなスピン密度をもって軸上の位置をとり，他の Cl とＦは三角位置をしめることになる．また三角位置には Cl が２個存在するため，他のアニオンラジカルに比べて，その回転は遅くなり，幅の広い構造のないスペクトルを与えるものと理解できる．

以上の結果，クロロフロロメタンアニオンラジカルはスピン密度の大きな Cl を軸上にもつ C_{3v} ないしは擬似 C_{3v} 構造をとり，その Cl が昇温とともに解離して中性ラジカルとなることがわかる．

Ⅱ-2 ハロフロロシランアニオンラジカル[13,14]

はじめに述べたように，Morton らは SiF_4 を含むネオペンタンの凍結溶液にγ線を照射して SiF_4^- アニオンラジカルのＥＳＲスペクトルを得た．[1] そのスペクトルには２種類の等価なＦによる h. f. s. が現われたことから，SiF_4^- は三方両錐型(trigonal bipyramid)構造をとり，大きな分裂を与える２個のＦがその軸上 (axial) 位置を，また小さな分裂を与える２個のＦがその赤道上 (equatorial) 位置をしめるものと結論づけられた．すでに述べたようにハロフロロメタンアニオンラジカルは C_{3v} 構造をとるのに，それと同族である SiF_4^- が三方両錐型構造をとるということは興味深い．しかしながら，SiF_4^- に対応する CF_4^- はＴＭＳ，またはネオペンタンマトリックスを用いても生成しなかったため，直接の比較をすることができない．そこでⅡで述べたハロフロロメタンアニオンラジカルの中心原子をＣから Si に置き換えたとき，C_{3v} 構造がそのまま保持されるであろうか．それとも SiF_4^- で得られたごとく，三方両錐型構造を取るであろうかという興味ある問題が生じる．この問題を解決するために以下の実験を行なった．

Ⅱ-2 a SiF_3Cl^-, SiF_3Br^-, SiF_3I^-

５モル%の SiF_3Cl を含むＴＭＳ凍結溶液を77°Kで

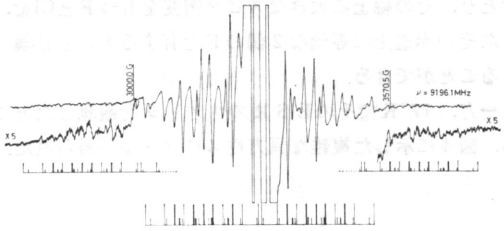


図３　ＴＭＳマトリックス中の SiF_3Cl^- のＥＳＲスペクトル（153°K測定）

γ線照射後153°KでＥＳＲを測定した時，図３に示すほとんど等方的と考えられるスペクトルを得た．これは両端部分の弱いスペクトルと，内側の強いスペクトルの二組より成り立っている．[15]

強いスペクトルの最端とその内側には，強度比３：１のスペクトル線が見える．これは ^{35}Cl と ^{37}Cl の二つの同位体による分裂によって生じたもので，その分裂の大きさより，それぞれ Cl 核の h. f. 結合定数を見積ることができる．この Cl の h. f. s. を手がかりに解析を進めると２個の等価なＦと１つの大きな分裂を与えるＦが存在することがわかる．

次に両端部の弱いスペクトルに目を移すと，解析の終了した内側の強いスペクトル線のおのおのに対応するス

表３　SiF_4^- および SiF_3Cl^- アニオンラジカルの等方的ＥＳＲパラメーターと s スピン密度

ラジカル	マトリックス	T(°K)	g 値	核	結合定数(G) a	スピン密度 ρ_s	文献
SiF_4^-	ネオペンタン		2.0004	$^{19}F_{ax}$	309.6	0.0180	(1)
				$^{19}F_{eq}$	80.7	0.0047	
				^{29}Si	−415.0	0.3407	
SiF_3Cl^-	ＴＭＳ	153	2.0008	$^{35}Cl_{ax}$	43.1	0.0258	(15)
				$^{37}Cl_{ax}$	35.9	0.0258	
				$^{19}F_{ax}$	250.8	0.0146	
				$^{19}F_{eq}$	64.8	0.0038	
				^{29}Si	−495.2	0.4066	

ただし，F_{ax}, F_{eq} はそれぞれ三方両錐型構造の軸上および赤道上にあるＦを意味する．

ベクトル線が存在することに気付く．さらに，対応する強いスペクトル線に対するこれらのスペクトル線の強度比は，^{28}Si（I＝0，存在比92.2%）に対する ^{29}Si（I＝2/1，4.7%）の存在比から期待されるものとよく一致していることから，両端部のスペクトルは内側のスペクトルが ^{29}Si によって2本に分裂して生じたものと考えられる．

以上の解析の結果をもとに，スピン密度を求めると表3に見られるように，Cl と1つのFの s スピン密度は大きく，等価な2個のFのそれは小さい．この結果から SiF_4^- の結果[1] との対応により，アニオンラジカル SiF_3Cl^- は同族の CF_3Cl^- とは異なり三方両錐型構造をとり，その軸上に大きなスピン密度をもつFとClを，またその赤道上に等価な2個のFを有するものと結論づけることができる．

一方，77°KでそのＥＳＲスペクトルを観測したところ，図4に示した複雑な異方性スペクトルが得られた．

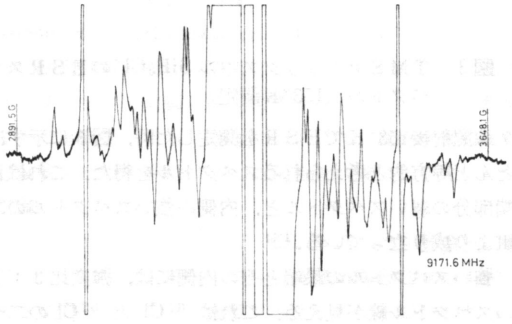


図4　ＴＭＳマトリックス中の SiF_3Cl^- のＥＳＲスペクトル（77°K測定）

その解析については他にゆずることにするが，[13] SiF_3Cl^- と同様の三方両錐型ラジカルで，等電子的であり，すでに単結晶によるＥＳＲ研究から詳しい結果が得られている PF_4 ラジカル，[16] および $POCl_3^-$[17] ラジカルの電子構造を参考にすると次のような電子構造を SiF_3Cl^- に対して仮定することができる．三方両錐型構造の軸位置にある Cl および F は，その軸（Z 軸）に沿った p 軌道上に大きなスピン密度をもつ．また，赤道上の F は Si からそれらを二等分する線（y 軸）に沿った p 軌道上に小さなスピン密度をもつ．さらに，軸上の F にのみ y 方向に伸びた p 軌道に小さいスピン密度をもつ．

ところでこの異方性スペクトルの解析から得られる g 値，h. f. s. に対するテンソルの等方性成分は上に述べた昇温実験で得た等方的パラメーターの値と基本的には一致するはずである．以上の様な仮定および条件を付してシミュレーションを行ない表4に示した異方性パラメーターを得た．またそれから求めたスピン密度も表4に示した．

SiF_3Br を用いて同様の実験を行なった．SiF_3Br^- のスペクトルは昇温により等方性スペクトルとなる以前に消滅した．77°K でのスペクトルは複雑で，ただちに解析することは困難であったが，$CF_2Cl_2^-$ の場合のように，数多くの実験を行ない，ラジカルの配向度の高い試料を得て，SiF_3Cl^- に対して行なったと同様の仮定を用いて解析を行なった．

SiF_3I を用いた77°Kでの同様の測定より，SiF_3I^- のスペクトルを得た．スペクトルのＺ成分はきわめて明瞭でＩによる6本線が1個の大きな分裂のＦと，等価な2個の小さな分裂のＦにより分かれているため，三方両錐

表4　ハロフロロシランアニオンラジカルに対するＥＳＲパラメーターおよびスピン密度

ラジカル	g値 g_x	g_y	g_z	核	結合定数(G) A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	スピン密度 ρ_s	ρ_p	ρ_p'
SiF_3Cl^-	2.0012	2.0012	2.0000	$^{35}Cl_{ax}$	36.2	36.2	57.6	0.026	0.139	
				$^{37}Cl_{ax}$	30.1	30.1	47.9	0.026	0.139	
				$^{19}F_{ax}$	200	223	360	0.015	0.099	0.014
				$^{19}F_{eq}$	53.2	87.1	53.2	0.004	0.021	
SiF_3Br^-	2.0097	2.0097	2.0006	$^{79}Br_{ax}$	156	156	327	0.027	0.249	
				$^{81}Br_{ax}$	168	168	353	0.027	0.249	
				$^{19}F_{ax}$	187	209	340	0.014	0.094	0.013
				$^{19}F_{eq}$	46.3	61.7	46.3	0.003	0.009	
SiF_3I^-	2.0450	2.0450	1.9867	$^{127}I_{ax}$	225	225	446	0.041	0.323	
				$^{19}F_{ax}$	164	180	286	0.012	0.075	0.010
				$^{19}F_{eq}$	44.0	50.7	44.0	0.003	0.004	
$SiF_2Cl_2^-$	2.0108	2.0000	2.0000	$^{35}Cl_{ax}$	31.0	31.0	60.5	0.024	0.193	
				$^{37}Cl_{ax}$	25.8	25.8	50.3	0.024	0.193	
				$^{19}F_{eq}$	34.1	72.3	34.1	0.003	0.023	

型構造をとることが明らかである．Iの核スピンは5/2と大きく，その上，結合定数も大きいため，二次摂動項の寄与が大きくなる．このことを利用して，解析の精度を高めることができた．得られたＥＳＲパラメーター，およびスピン密度を表4に示した．

以上の結果，SiF_3X^- (X=Cl, Br, I) のいずれも CF_3X^- (X=Cl, Br, I) の C_{3v} 構造とは異なった三方両錐型構造をとり，ハロゲンXと1個のFをその軸上に，2個の等価なFを赤道上にもつと結論することができる．さらにハロゲンXがCl, Br, Iとその電気陰性度が減少するにつれて，その上でのスピン密度が減少しており，ここでも不対電子が反結合性軌道中に存在することがわかる．

CF_3X^- と SiF_3X^- とを比較するために X=Cl についての構造およびスピン密度分布を図5に示した．SiF_3

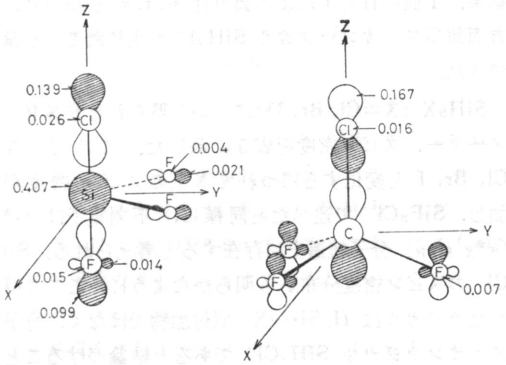


図5　SiF_3Cl^- と CF_3Cl^- との構造ならびにスピン密度分布

Cl^- に対するこの図の構造はあくまでも仮想的なものであり，PF_4 ラジカルに対する CNDO/2 の結果と対応させると，[18] ここでも軸上の ∠ClSiF は180°からずれることが考えられる．いずれにしてもＥＳＲのデーターからだけではその結合角について直接述べることはできないが，軸上の Cl とFの不対電子の入ったp軌道は互いに平行であることがわかる．そして，不対電子は主としてこの2つのp軌道と，Si のsおよび図には示されなかったy方向に向いたp軌道からなる三中心型 a_1^* (σ^*_{X-Si-F}) 反結合性分子軌道に存在することになり，C での a_1^*(σ^*_{C-X}) 軌道と興味ある相異を示す．

Ⅱ-2 b　$SiF_2Cl_2^-$, $SiFCl_3^-$, $SiCl_4^-$

SiF_2Cl_2 を用いて同様の実験を行ない150°KでＥＳＲ測定を行なった時，ほぼ等方的とみなしうるスペクトルを得た．その解析の結果，2個の等価な Cl のsスピン密度が等価な2個のFのそれより著しく大きいので，この $SiF_2Cl_2^-$ は2個の Cl を軸位置にもつ三方両錐型構造をとることがわかる．

77°Kでは異方性スペクトルが得られたが，SiF_3Cl^- に対して用いたと同様の仮定と150°Kでの結果を参考にしてシミュレーションによりパラメーターを決定することができた．ここで，得られたスペクトルより軸方向にラジカルが部分配向しているのが明らかであったため，部分配向に対する補正[18] を含んだシミュレーションを行なった結果，実測スペクトルをよく再現した．[13]

$SiFCl_3$ および $SiCl_4$ を用いて同様の実験を行なったところ，2個の等価な軸上の Cl によって分裂した平行成分が現われ，それらが $SiFCl_3^-$ の場合にはFによって小さく2本に分かれ，また $SiCl_4^-$ の場合には2個の等価な赤道上の Cl によってさらに分裂しているのがわかる．

しかしながら，軸に垂直な成分のシグナルはＴＭＳマトリックスラジカルにより隠されているため詳しい解析は断念した．それにもかかわらず，平行成分の解析のみからでも，それらが三方両錐型構造をとると結論することができる．

以上の結果，ハロフロロシランアニオンラジカルはそれに対応する中心原子をCとするアニオンラジカルが C_{3v} 構造をとるにもかかわらず，三方両錐型構造をとるという興味ある結論が得られた．

Ⅲ-1　CH_3Br^-, CH_3I^-, $C_2H_5Br^-$, $C_2H_5I^-$

電子捕捉剤として一般的に知られている CH_3X (X=Cl, Br, I) はメタノールなどの有機溶媒中，放射線照射により解離的電子捕捉を受けて容易に $\cdot CH_3$ ラジカルと X^- とになる．Williams らは，[19] この CH_3X を含むアセトニトリル凍結溶液にγ線照射を行ない $\cdot CH_3$ ラジカルと X^- ハライドイオンとが弱く相互作用した $H_3C\cdot\cdots X^-$ 型付加物のＥＳＲスペクトルを得た．この付加物は照射の初期過程で生じたアニオンラジカル CH_3X^- が解離する途中の段階で生じたものと見られる．この付加物は Symons ら[20]，Fujita ら[21] それに最近低温で Sprague[22] によってさらに詳しく調べられ，$\cdot CH_3$ ラジカルは C_{3v} 構造をとることが明らかにされた．

すでに述べて来たようにＴＭＳマトリックスは特異的にアニオンラジカルを安定化するので，これら付加物の前駆体である分子性アニオンラジカルが捕捉できるのではないかとの期待のもとに，CH_3X, C_2H_5X (X=Br, I) を用いて同様のＴＭＳによる実験を行なった．しかしながら期待したアニオンラジカルも，またラジカル—ハライドイオン付加物も観測できず，CH_3X では $\cdot CH_3$ のシグナルはＴＭＳラジカルの強いシグナルに隠されている様であるが，C_2H_5X では $\cdot C_2H_5$ ラジカルのシグ

ナルのみが観測できた．

Ⅲ-2 SiH_3Cl^-, SiH_3Br^-, SiH_3I^-[23]

SiH_3Br を含むＴＭＳマトリックスにγ線を照射して77°Kで観測したＥＳＲスペクトルを図6に示した．中

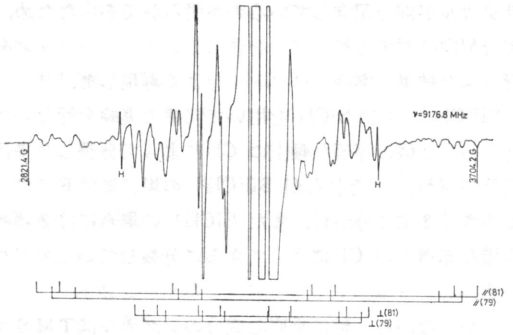


図6　ＴＭＳマトリックス中のSiH_3Br^-のＥＳＲスペクトル（77°K測定）

央のＴＭＳラジカルのシグナルの他に典型的な軸対称的異方性スペクトルが得られ，その平行成分，垂直成分とも ^{81}Br と ^{79}Br の4本線のおのおのがさらに2本に分裂していることがわかる．また SiD_3Br を用いた同様の実験との比較から，この2本の分裂は1個のＨに起因することが明らかとなった．これをすでに見て来たＴＭＳマトリックス中でアニオンラジカルが特異的に安定化されるという事実と結びつけると，ここで生じたラジカルは SiH_3Br^- アニオンラジカルであると結論づけることができよう．そして，その構造は SiF_3Br^- の場合と同様三方両錐型であり，Br と1個のＨを軸上に，また線幅に隠れた分裂幅の2個のＨを赤道上にもつものと考えられる．SiH_3Cl を用いたとき，Cl による分裂が小さくＴＭＳラジカルによってかなりの部分が隠されてしまうが，SiD_3Cl の結果との比較により，スペクトルはClと1個のＨの h. f. s. とからおもに成り立ち，各スペクトル線の平行成分はさらに2個の等価なＨによって小さく分裂しているのが認められた．この小さな分裂は赤道上のＨによるもので，その分裂は h. f. のテンソル主軸と垂直な $A_\perp$ の値を与えている．

さらに重要なことは，スペクトルの両端に ^{29}Si（I＝1/2, 4.7%）によって分裂したスペクトルが得られたことである．中央部で得られた Cl, H の h. f. および g 値に対するパラメーターを用いて，さらに PF_4 の結果より[16] ^{29}Si の不対電子を含むｐ軌道は赤道上の二つのＨと Si との角を二等分する線上に向かっていると仮定して，シミュレーションを行ない ^{29}Si に対する表5のパラメーターを得た．

さらに SiH_3I を用いて同様の実験を行なった．その結果，1個のＨとＩによる異方性 h. f. s. が得られ，三方両錐型アニオンラジカル SiH_3I^- が生じたことが確認できた．

SiH_3X^-（X＝Cl, Br, I）について得られたＥＳＲパラメーター，スピン密度を表5に示した．ここでもXがCl, Br, I と変化するにつれてＸ上のスピン密度が増加し，SiF_3Cl^- で述べたと同様に，不対電子は a_1^*（$\sigma^*_{X\text{-}Si\text{-}H}$）分子軌道上に存在すると考えられる．$SiH_3Cl^-$ のスピン密度分布から明らかなように，ここで得られたラジカルは $H_3Si\cdots X^-$ 型付加物ではなく，分子性アニオンラジカル SiH_3Cl^- であると結論づけることができる．

Ⅲ-3 GeH_3Br^-, GeH_3I^-[14]

ＴＭＳをマトリックスとして用いたとき，CH_3X では

表5　SiH_3X^-, GeH_3X^-（X＝Cl, Br, I）アニオンラジカルのＥＳＲパラメーター，スピン密度および構造

ラジカル	g値 $g_\perp$	g値 $g_{/\!/}$	核	h.f.結合定数(G) $A_\perp$	h.f.結合定数(G) $A_{/\!/}$	スピン密度 ρ_s	スピン密度 ρ_p	構造[a]
SiH_3Cl^-	2.002	2.002	^{29}Si	−295	−324	0.250	0.314	T
			$^{35}Cl_{ax}$	27.3	50.3	0.021	0.150	
			$^{1}H_{ax}$	52.7	56.0	0.106		
			$^{1}H_{eq}$	4.5		～0.009		
SiH_3Br^-	2.004	2.002	$^{81}Br_{ax}$	138	274	0.022	0.183	T
			$^{1}H_{ax}$	43.4	45.6	0.087		
SiH_3I^-	2.009	1.994	$^{127}I_{ax}$	165	328	0.030	0.238	T
			$^{1}H_{ax}$	35.6	35.6	0.070		
GeH_3Br^-	2.013	2.005	$^{81}Br_{ax}$	150	285	0.023	0.182	C
			^{1}H	22.4	23.9	0.045		
GeH_3I^-	2.019	1.999	$^{127}I_{ax}$	214	358	0.036	0.211	C
			^{1}H	21.5	23.2	0.044		

a）Ｔは三方両錐型構造，Ｃは C_{3v} を意味する．

アニオンラジカルは捕捉されず，SiH_3X では三方両錐型アニオンラジカルが捕捉されたことは興味深い．そこで，次の第Ⅳb族である Ge を中心原子とした GeH_3X ではどのような結果が得られるかという自然発生的な疑問が生じる．

GeH_3Br を用いて同様の実験を行ない，図7に示すE

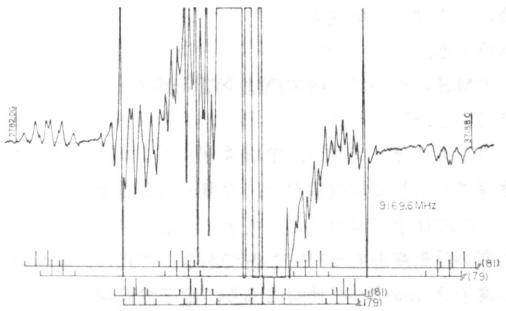


図7　TMSマトリックス中の GeH_3Br^- のESRスペクトル（77°K測定）

SRスペクトルを得た．これは明らかに図6の SiH_3Br^- のスペクトルとは異なり，^{79}Br と ^{81}Br の各4本線がさらに1：3：3：1の4本に分裂している．スペクトル解析上わずかの未解決点が残るが，SiH_3Br^- では Br の分裂がさらに1個のHによって分裂したが，この GeH_3Br^- では等価な3個のHにより分裂していることが明らかである．

この結果をさらに確かめるために，GeH_3I を用いて同様の実験を行なった．得られたスペクトルはIによる6本線がさらに1：3：3：1の4本線と分裂し，等価な3個のHの存在が確かめられ，パラメーターなどを表4に示した．

以上の結果より，GeH_3X^- アニオンラジカルでは3個のHが等しいことから CF_3X^- と同様 C_{3v} 構造を取ると結論できる．この結論は SiH_3X^- が三方両錐型であるとの結論と比較したとき，きわめて興味深い相異点となる．

Ⅲ-4　$SiH_n(CH_3)_{3-n}X^-$, $GeH_n(CH_3)_{3-n}X^-$ (X＝Br, I; n＝1, 2)[24]

同様の実験により，表記アニオンラジカルのESRスペクトルを得た．1つの例外（$SiH_2(CH_3)I^-$）を除き，CH_3 基を SiH_3X^-, GeH_3X^- に導入してもアニオンラジカルの構造はもとと変わらず Si 原子のものに対しては三方両錐型，Ge 原子のものに対しては擬似 C_{3v} 型構造をとる．Si を中心原子とした三方両錐型ラジカルで，CH_3 基は軸位置よりも赤道位置を優先的に取ることが見いだされた．

Ⅲ-5　SnH_4^-, SnH_3X^-, $SnH_n(CH_3)^-_{4-n}$, $SnH_n(CH_3)_{3-n}X^-$[24]

既に述べたように，Morton らは SnH_4 を含むネオペンタン凍結溶液を用いて SnH_4^- のスペクトルを得た．4個のHのうち2個が大きな分裂を，他の2個が小さな分裂を与えることから三方両錐型構造をとると結論づけられた．[1]

SnH_3Br を合成して，そのアニオンラジカルを生成させようと試みたが，SnH_3Br はきわめて不安定で，そのラジカルの検出には現在成功していない．ところで CH_3 基を導入すると Sn 化合物の安定度が高まることが知られている．そこで SnH_3CH_3, $SnH_2(CH_3)_2$ を用いてTMSでの同様の実験を行なったところ，それらのアニオンラジカルが生成し，導入した CH_3 基は三方両錐型の赤道位置に入り軸上のHの分裂にほとんど影響を与えないことがわかった．現在 $SnH_n(CH_3)_{3-n}X^-$ を求める実験を行ないつつあり，その結果が得られれば，すでにながめて来た事実より SnH_3X^- の構造を推定することができるはずである．

以上の種々の実験の結果，CH_3X^- は観測されていないが，その解離の途中で得られた $H_3C\cdots X^-$ が C_{3v} 構造をとること，および CF_3X^- との対応より CH_3X^- も C_{3v} 構造をとると考えられる．一方，SiH_3X^- は三方両錐体型，また GeH_3X^- は C_{3v} 型構造をとることが明らかになり，SnH_3X^- ではその結論が待たれるが SnH_4^- の結果などから見て C_{3v} 構造の可能性が高い．このように考えると，第Ⅳb族中心原子が C, Si Ge, Sn と変化するにつれ MH_3X^- 型アニオンラジカルが1つおきに C_{3v}，三方両錐型構造をとることになりきわめて興味深い．

Ⅳ　C_{3v} 構造と三方両錐型構造

イオンラジカルが C_{3v} 構造をとるか，三方両錐型（C_{2v} または Cs）構造をとるかいう問題に関して良く知られているものに CH_4^+ カチオンラジカルがある．

放射線照射の初期過程で生じた正四面体対称の CH_4^+ ラジカルは基本振動 $\nu_3(t_2)$ による Jahn-Teller 効果のためにくずされ，$^2A_1(C_{3v})$ と $^2E(C_{3v})$ になる．また ^2E 状態は C_{3v} においては安定でなく Jahn-Teller 変位を受けてさらに C_{2v} 対称のイオンとなることが知られている．[25]

この例でわかるように，得られたアニオンラジカルが C_{3v} 対称をとるか，三方両錐型構造をとるかという問題においては電子状態だけではなく，電子振動状態が大きな役割を演じているものと考えられる．[26]

いずれにしろ，振動の影響を受けた結果落ち着くアニ

オンラジカルのエネルギー的に安定な状態が C_{3v} 構造であるか，三方両錐型であるかという問題になるので，SiH_3Cl^- を例として CNDO/2 法の計算より，両方の構造について検討を行なった．その結果，C_{3v} 構造に対しては

Si-C：1.97Å，Si-H：1.62Å，∠ClSiH：116°

極小全エネルギー：−22.767 A. U.

を，三方両錐型構造に対しては

Si-Cl：2.07Å，Si-H_{ax}：1.66Å，Si-H_{eq}：1.64Å

∠$H_{eq}SiH_{eq}$：104°，∠$H_{ax}SiCl$：158°，∠$H_{eq}SiCl$：97°　極小全エネルギー：−22.778 A. U.

を得た．ここで H_{ax}，H_{eq} はそれぞれ軸上，赤道上のHである．この結果から，三方両錐型が若干エネルギー的に安定であることがわかるが，全エネルギーに C_{3v} と三方両錐型構造の両方に double minimum が存型することがわかる．三方両錐型に対して得られたスピン密度分布を表6に示したが，実験値との対応はこの程度で満足すべきであろう．

表6　CNDO/2 法で得た三方両錐型 SiH_3Cl^- アニオンラジカルのスピン密度

原子	原子軌道 s	p_x	p_y	p_z
Si	0.2805	−0.0205	0.2606	−0.0316
Cl_{ax}	0.0072	−0.0015	0.0555	0.0525
H_{ax}	0.2194			
H_{eq}	0.0484			
H_{eq}	0.0484			

a）最適化構造については本文に示した．
b）z 軸上に Cl が，zy 平面に∠$H_{eq}SiH_{eq}$ の二等分線がくる．

V　マトリックス

はじめに述べたように，この一連の研究は Morton らのネオペンタンマトリックス中での SiF_4^- および SnH_4^- アニオンラジカルの研究[1]によって刺激されたものである．

Morton らは不安定ラジカルの等方性ＥＳＲスペクトルを得んがためにネオペンタンをマトリックスとして用いたが，この方法は Fessenden らによって始められた SF_6 マトリックス法[27]と通じるところが大である．しかしながら SF_6 は電子捕捉剤として知られるようにマトリックス自身が電子を捕捉するため，アニオンラジカルの研究には通常不適であるのは言うまでもない．SF_6 マトリックスは照射によりＦ原子供与の性質があり，Ｆ原子付加による興味あるいくつかのラジカルが告報されている．[2,27,28]

一方，ネオペンタンマトリックスではＨ原子供与の性質をもち，Ｈ原子付加によるフォスフォラニルラジカルなどが得られている[2]ほか，生じたＨ原子がネオペンタン中の溶質アルカンから水素を引抜き，アルキルラジカルを生じることが，Miyazaki らにより 77°K で詳しく調べられ，[29] また，Ｈ原子の低温での拡散については Miyazaki ら[30] および Iwasaki ら[31] による議論がある．これらについては本稿との関連は深いが，すでに宮崎による詳しい解説も与えられている[32] のでここでは省略する．

ＴＭＳについては研究例は少ないが同様の結果が得られている．[33]

以上のネオペンタン，ＴＭＳマトリックスの興味ある性質にも増して放射線化学の立場から重要なことは，これらの液体中で照射によって生じた電子が 1 cm²/vs 以上の高い易動度をもつ[34] ことである．これらの液体中での電子は quasifree 状態にあり，電子捕捉剤と容易に反応し，たとえば C_2H_3Br とは解離的電子捕捉により $\cdot C_2H_5$ と Br^- に，[34] また酸素分子や芳香族炭化水素とはアニオンラジカルを生成する[35] ことが報告されている．

アニオンラジカルを考える場合，その相手である陽イオンの存在が気にかかる．ネオペンタンの液体状態ではネオペンタン陽イオンは解離して tert-ブチルイオン $(CH_3)_3C^+$ と iso-ブチレンイオン i-$C_4H_8^+$ とになる．このうち $(CH_3)_3C^+$ は陰イオンとの反応性が高く，収率は $(CH_3)_3C^+$ の2.4に対し i-$C_4H_8^+$ では0.9と報告されている．[36]

ネオペンタンの凍結状態での陽イオンに関する詳しい報告はないが，溶液中の C-C 結合切断よりＨ原子放出のメカニズムの寄与が大きくなるものと考えられる．ネオペンタン中にテトラメチルエチレン（ＴＭＥ）と CO_2 を入れ77°Kでγ線照射して，ＴＭＥ⁺のＥＳＲシグナルが観測されたという興味ある報告がある．[37] 一方，中性ラジカルに関しては tert-ブチルラジカルが主として観測され，[38] N_2O を含むマトリックスでは $\cdot CH_2C(CH_3)_3$ が観測された．[39,40]

ＴＭＳに生じるカチオンラジカルに関しては液体，固体ともに詳しい報告はない．中性ラジカルに関しては，生じる $\cdot Si(CH_3)_3$ の $\cdot CH_2Si(CH_3)_3$ との収率の比が気体で1.7，液体で0.46，[41] 固体で0.02となり，[40] 固体ではＨ原子の離脱が重要であることがわかる．

以上の考察より，ＴＭＳ凍結状態では岩崎氏により指摘されたように[42] 次のメカニズム

$$(CH_3)_4Si^+ \longrightarrow \cdot H + (CH_3)_3SiCH_2^+$$

$$\cdot H + (CH_3)_4Si \longrightarrow H_2 + \cdot CH_2Si(CH_3)_3$$

が考えられる．このようにして生じた $(CH_3)_3SiCH_2^+$

は安定でアニオンラジカルとの反応性が低く，TMS凍結溶液中で特異的にアニオンラジカルが捕捉，観測されるのではないかと考えられる．このカチオンの安定性のほか，アニオンラジカルの解離を妨げるマトリックス中での何らかのポテンシャルの孔のようなものを考える必要がありそうである．いずれにせよ，アニオンラジカル安定化のメカニズムについては今後のデーター集積が待たれる．

以上のように，ネオペンタン，TMSをマトリックスとして用いると水素付加型ラジカル，水素引抜き型ラジカル，アニオンラジカル，およびTME^+に見られるカチオンラジカルなど，溶質の選択をうまくすれば，希望のラジカル種を生成させることが可能のようで興味深い．

最後に，希ガスを用いた matrix isolation IR の最近の研究に，ここで述べたCを中心原子とするラジカルとの対応が述べられ興味深い．[43]

Ⅵ 謝 辞

Cを中心原子とした研究に対しては，テネシー大学F. Williams 教授，北大から同大に出張中であった塩谷優氏に負うところが多く，心から感謝いたします．また，Si, Ge, Sn を中心原子とした研究については，これらの化合物に深い知識をもたれ，種々の援助をいただいた広島大学林通郎教授，実験の援助をいただいた内村俊一郎氏に深謝いたします．

引 用 文 献

1) J. R. Morton and K. F. Preston, *Mol. Phys.*, **30**, 1213 (1975).
2) A. J. Colussi, J. R. Morton and K. F. Preston, *J. Phys. Chem.* **79**, 1855 (1975); A. R. Boate, A. J. Colussi, J. R. Morton and K. F. Preston, *Chem. Phys. Letters.* **37**, 135 (1976).
3) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3850 (1972).
4) M. Shiotani and F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4006 (1976).
5) R. I. McNeil, M. Shiotani, F. Williams and M. B. Yim, *Chem. Phys. Letters* **51**, 433 (1977); R. I. McNeil, M. Shiotani, F. Williams and M. B. Yim, *Chem. Phys. Letters.* **51**, 438 (1977).
6) A. Hasegawa, M. Shiotani and F. Williams, *Discus. Faraday Soc.*, **63**, 157 (1978).
7) A. Hasegawa and F. Williams, *Chem. Phys. Letters.* **46**, 66 (1977).
8) J. Lin, K. TsuJi and F. Williams, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4982 (1967); K. Toriyama and M. Iwasaki, *J. Phys. Chem.*, **76**, (1972).
9) R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2704 (1965).
10) N. A. Goodman and J. B. Raynor, Advan. *Inorg. Chem. Radiochem.*, **13**, 135 (1970).
11) J. R. Morton, *Chem. Rev.*, **64**, 453 (1964).
12) A. J. Bowles, A. Hudson and R. A. Jackson, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 552 (1970).
13) A. Hasegawa, S. Uchimura and M. Hayashi, *J. Magn. Resonance*, (投稿中).
14) 長谷川明紀，第17回ＥＳＲ討論会要旨集，p. 21 (1978).
15) A. Hasegawa, S. Uchimura, K. Koseki and M. Hayashi, *Chem. Phys. Letters*, **53**, 337 (1978).
16) A. Hasegawa, K. Ohnishi, K. Sogabe and M. Miura, *Mol. Phys.*, **30**, 1367 (1975).
17) T. Gillbro and F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5032 (1974).
18) C. F. Schwerdtfeger and P. Diehl, *Mol. Phys.*, **17**, 417 (1969).
19) E. D. Spraque and F. Williams, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5425 (1971).
20) S. P. Mishra and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* Perkin II, 391 (1973).
21) Y. Fujita, T. Katsu, M. Sato and K. Takahashi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4307 (1974).
22) E. D. Sprague, *J. Phys. Chem.*, **83**, 849 (1979).
23) S. Uchimura, A. Hasegawa and M. Hayashi, *Mol. Phys.*, (1979) (印刷中).
24) 長谷川明紀，有機常磁性活性種の構造，電子状態ならびに反応第１回研究会講演要旨集，p. 8 (1979).
25) A. D. Liehr, *J. Chem. Phys.*, **27**, 476 (1957).
26) 笛木賢二，放射線と原子分子（分子科学講座12）共立出版，p. 119.
27) R. W., Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1845 (1966).
28) K. Sogabe, *J. Sci. Hiroshima Univ.* Ser. A, **39**, 11 (1975); K. Sogabe, A. Hasegawa, T. Komatsu and M. Miura, *Chem. Letters*, 663 (1975); A. J. Colussi, J. R. Morton, K. F. Preston, *Chem. Phys. Letters*, **30**, 317 (1975).
29) T. Miyazaki, T. Wakayama, M. Fukaya, Y. Saitake and Z. Kuri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1030 (1973); T. Miyazaki and T. Hirayama,

(17ページへつづく)

広がる放射線化学の応用

町　　末　男*

1　はじめに

放射線化学の応用研究が盛んに行なわれるようになってから20年余りが経過し，放射線利用開発研究のセンターとして国が高崎研究所を原研の中に設置してからすでに16年が過ぎている．この間，放射線化学の応用はしだいに工業界に普及し，現在わが国で稼動している放射線利用の工業プラントは20余に達し，アメリカに次ぐ世界第2位の実績と技術を有するに至った．

アメリカはもちろんのこと，フランス，ドイツ，ソ連などの各国でも熱心に開発が進められており，1976年5月にはじめて開かれた第1回放射線プロセス国際会議には300人，昨年の第2回会議には400人が32カ国から集まったほどである．

一方，化学工業は省エネルギー，省資源，環境アセスメント，ファインケミカルへの指向など新しい社会的要請に対応するよう求められている．放射線化学プロセスの特徴をこれらの課題の解決に活かすことが期待されている．

この報告では，放射線化学の工業利用の現状と応用研究の新しい動向を紹介する．

2　放射線化学反応のプロセスとしての特徴

放射線はその高いエネルギーによって物質をイオン化または励起し，反応の引金となる活性種を生成させる作用があるので，従来の熱や触媒による方法とは別なユニークな反応開始法として価値がある．放射線法によって起こる反応がラジカルまたはイオン機構ですすむことから，原理的には触媒でも同一の反応を起こすことは可能である．したがって放射線法の特徴は主に次のようなプロセス的な面にあると考えられる．

(1) 非常に低い温度を含む広い温度範囲で反応を開始できる．

(2) 反応系の外部から反応を開始させるので，触媒を添加する必要がなく反応生成物から触媒を除去する工程が不要で，生成物は触媒断片などで汚染されない．

(3) 反応速度および生成物の品質の制御性が高い．放射線の強度の調節，on-off などによって反応制御が可能である．

(4) 固体中でも放射線は十分に透過するので触媒では困難な固相において均一な反応開始ができる．

(5) 電子線加速器によって得られる高い線量率の放射線を利用することによって，きわめて高速のプロセスが可能である．

(6) 電子線の場合エネルギーを調節することにより，反応領域を必要な部分に限定できるとともに，エネルギーの損失を抑えることができる．

このほか，新しい重合や共重合反応の探索に際し，触媒の開発を必要とせず，広範囲な条件で放射線法で簡単に反応を試みる先駆的役割も重要である．

3　拡大する工業利用

放射線化学反応を利用して作られた製品には，それぞれすぐれた特徴があり，それ故に市場に定着し，我々の生活に不可欠なものになりつつある．テレビ，自動車，電気機器などには電子線架橋した電線が，熱収縮食品包装材，タイヤ，発泡ポリエチレンなどには電子線架橋した高分子が使用されている．デパートや飛行場などの床にはγ線照射によって製造した木材―プラスチック複合材が用いられ，自動車やバイクの部品の一部は電子線で塗装されたものである．病院で使われているディスポーゲブルの注射器や輸血セットや人工腎臓などは放射線で滅菌されている．沖縄では害虫であるウリミバエの撲滅にγ線照射による不妊化技術が利用されており，北海道では，γ線照射によってじゃがいもの保存期間が延長されコストの安定化がはかられている．

現在，世界各国で工業生産のために稼動している電子線加速器は230台（合計出力10メガワット），γ線照射装置は60台に達している．照射製品の年間売上げ高は2億

Recent Progress in the Application of Radiation Processing

*Sueo MACHI
日本原子力研究所，技術開発課長　工博
（略　歴）昭和34年京都大学燃料化学科修士課程修了，53年から現職　（専　門）放射線高分子化学　（連絡先）370-12高崎市綿貫町　（勤務先）

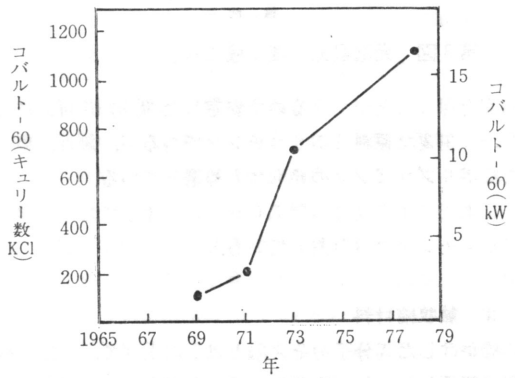
ドル，その伸び率は年間15～20%に達すると言われている．

日本における放射線利用の工業化は1964年に住友電工の電線の架橋によって開始された．その後の工業利用の伸びは，図1および図2に示されている電子線加速器および Co-60 照射装置の設置数の変化によって示されている．[1)]

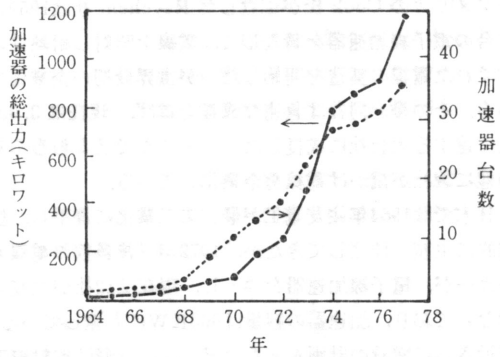
1970年以後の加速器の増加率は急速で年率50%以上に達している．1974年から1976年の低成長は石油危機の影響である．昨年での加速器の台数は35台，出力の合計は1.2 MWに達している．照射用線源の大部分は加速器である．

一方，Co-60 照射装置は，工業的に利用されているものは3台に過ぎない．しかしその処理容量はしだいに伸びており，また，関西地区に新たな照射施設が計画されている．

現在，日本とアメリカで工業化されている放射線プロセスを表1にまとめて示した．1969年以降の進展がとくに見立っている．



第1図 日本における放射線プロセス用加速器台数（工業利用）の推移



第2図 日本におけるプロセス用 Co-60のキューリー数の推移

Table 1 Commercial Radiatition Processes in the United States and Japan

Process	Company		Source
	United Utates	Japan	
Crosslinking of wire and cable insulation	Raychem, Western Electric and other companies	Sumitomo Electric and other 11 companies	Accelerator
Polyethylene foam	Votek	Toray, Sekisui, Sumitomo	Accelerator
Curing of surface coating	Ford Motor	Suzuki Motor	Accelerator
Heat shrinkable film and tubing	Rachem, W. R. Grace Electronized Chem.	Nitto Electric Ind. Sumitomo Electric	Accelerator
Soil release and soil resistant fabrics	Deering Milliken Cone Mills		Accelerator
Wood plastic composite	Permagrain Products and other 2 companies		Co-60
Controlled degradation of polyethylene oxide	Union Carbide		Co-60
Degradation of PTFE	Colombia Research and other companies	Confidenrial	Accelerator Co-60
Ethyl Bromide	Dow Chem.		Co-60
Food Irradiation		Shihoro Agricultural Co-operative Association	Co-60
Medical supply sterilization	Ethicon and other companies	Japan Radioisotope Radiation Service, Radia Ind.	Co-60

4　高分子化学工業における放射線利用

よく知られているように放射線化学の応用は高分子の分野で最も広つかつ深く研究されてきた．事実，工業化の実現もほとんどこの分野に集中している．高分子化学での放射線の応用は，主に重合，グラフト重合，架橋および崩壊反応において可能であるが，工業利用は大部分が架橋反応の応用であり，今後，重合などにおける利用を拡げていくことが必要である．

(1)　電線・ケーブル絶縁体の橋かけによる耐熱化

アメリカの Cook 氏が創立した Raychem 社は1959年1台の電子線加速器を購入して，電線を照射し耐熱性のすぐれた電線の製造を開始したのが世界最初の企業化である．その後，同社は急速な成長を遂げ，現在は3,000人に達する大会社に成長した．アメリカではもちろんその他に数社が橋かけ電線を企業化している．

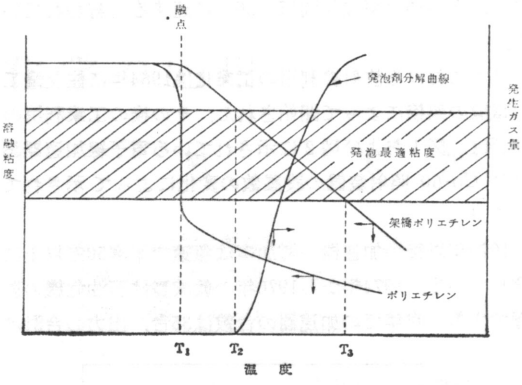
日本では1964年住友電工が最初に工業化に着手し，独占的に生産を伸ばしてきたが，1972年以後多数の電線メーカーが，電子線加速器を導入し，現在は12社が生産を行なっており，加速器の容量は800KWにも達している．最近さらに増設の計画もあるなど，この分野は放射線工学利用の中で最も重要なものである．

放射線橋かけに利用されている絶縁体はポリエチレンが主であったが，ポリ塩化ビニール（PVC）も用いられるようになった．PVCは橋かけのG値が低く塩酸の発生などを伴うので，橋かけは困難であったが，多官能性のモノマーを添加する方法によって低線量で橋かけする方法が開発されて以来，Western Electric 社をはじめ各社が企業化を行っている．

この分野での研究課題は，直径の大きい高圧用ケーブルの放射線橋かけである．絶縁体が厚いので照射時の発熱が大きく，それに伴う発泡と電荷蓄積による放電破壊の問題を解決する必要があり，アミンなどの添加剤が検討されている．[2] 現在，高圧ケーブルの橋かけは高い塔型のオーブンで高温下で触媒法で行なわれているが，生産速度がおそく，消費エネルギーも多いので，電子線照射法の開発の意義は大きい．

(2)　発泡ポリエチレン

東レおよび積水化学は独立して放射線橋かけポリエチレンを用いた発泡ポリエチレンの開発に成功し，国内で企業化を実現するとともに，海外にも技術を輸出した．ポリエチレンに発泡剤を混練したのち，シート状に成形する．これに電子線を照射したのち，加熱して発泡剤を分解させることにより発泡させる．橋かけすることによって図3に示すように広い温度にわたって発泡に適した



第3図　発泡最適温度領域に対する照射効果

粘度を保つことができるので安定した発泡が可能になる．[3] 主要な原料はポリエチレンであるが，最近，東レではポリプロピレンの発泡体も製造している．

日本での生産高は年間7,000トンに達しており，発泡ポリエチレンの⅓を占めている．

(3)　熱収縮材料

橋かけした高分子をその融点以上に上げて，所定の倍率に延伸したのち，冷却して寸法を固定した材料を使用するときに融点以上に加熱すると伸延する以前の寸法まで収縮する．この通称記憶効果と呼ばれている効果を利用したのが熱収縮材料である．

Ray Chem 社は電気絶縁用のチューブと配管熔接部の腐食防止用テープを製造し，W. R. Grace 社は食品包装用フィルムを主に製造している．日本では数年前から住友電工および日東電工がチューブとテープの製造を行なっている．

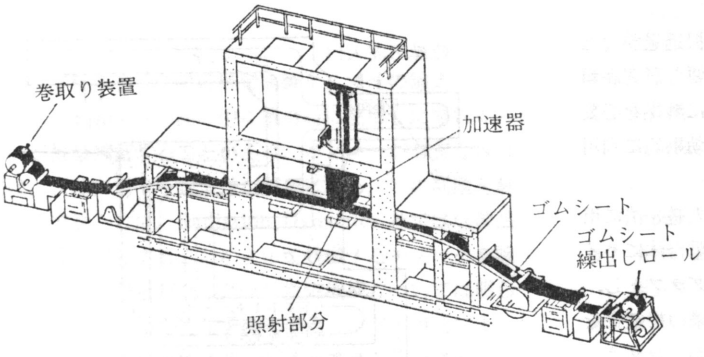
(4)　タイヤ用ゴムの前加硫

タイヤを製造する際には，タイヤを構成するそれぞれの部分をあらかじめ軽度に橋かけしておいて，取扱い時に変形しないようにしてから，型に入れて熱によって最終的な加硫処理（橋かけ）を行なって仕上げる．

軽度の橋かけ，すなわち前架橋が電子線照射を利用してFirestone 社や Goodyear 社で行なわれている．用いられている照射装置を第4図に示す．[4] シート状の生ゴムを必要な速度で加速器のスキャンナーの下を通過させる方法によって照射する．照射線量は 5～20 Mrad であり，これによって機械的な強度および圧縮後の回復率がいちじるしく向上する．

化学架橋にくらべた放射線法の利点は，下記に要約される．

(1)　天然ゴムのみならず，各種の合成ゴムに対しても



第4図 タイヤ用ゴムの電子線架橋装置

適用できるので，幅広い配合が選択できる．

(2) 架橋度の調節が容易である．

(3) 架橋の分布が均一である（化学架橋では表面にくらべ内部の架橋度が低い，内部の温度が低いため）．

(5) 木材—プラスチック複合材（WPC）

アメリカでは3社が工業生産を行なっており，その最大のものは Permagrain 社で80％のシェアをもっている．主な用途は床材であり，すぐれた耐久性と美観の故に生産量は年々伸びている．日本では工業化は実現していない．Permagrain 社は独自に開発した Co-60 による水中照射法を採用している．モノマーとしてMMAを用い，それに少量の橋かけ剤を添加した溶液に木材を含浸し，窒素加圧によって木材内部までモノマーを浸みこませたのち，反応器を水中に沈めて，γ線を照射しモノマーを重合させるとともに一部橋かけ構造を作らせる．木材は主に赤がしが使用されている．

(6) 表面塗装

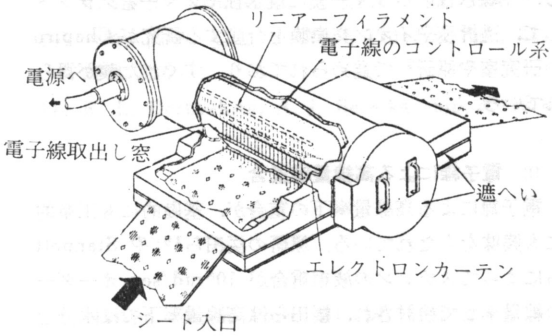
従来の塗装法では，有機溶媒にポリマーを溶解したものを塗料したのち，熱で溶媒を蒸発させて塗膜を作る．このため多くの熱エネルギーを要し，また溶媒による環境汚染の問題もある．

これに対し電子線キュアリングでは，溶媒としてモノマーを利用するので，環境汚染の恐れがなく，常温で処理でき，塗料にのみに限定してエネルギーを与えることなどから省エネルギープロセスである．また塗装スピードが大きいのも利点である．

Ford Moters 社は1970年に電子線塗装法を完成し，自動車のダッシュボードなどのプラスチック（ABS，ポリプロ）部品の塗装に利用してきたが，最近利用を中止しているという．この技術は日本にも輸入されて，鈴木自動車でオートバイの部品を月間17万個塗装している．三菱膨脂やエイダイ産業もコイルコーティングや木材ボードの塗装について開発を進めたが，工業化には至っていない．キュアリングは不活性ガス中で行なわれているが，今後の課題として空気中でも硬化可能な塗料の開発が期待されている．

表面処理用に使用する電子線は飛程が短くてよいので低エネルギーで充分である．このような目的に適したリニアーフィラメント型の電子線加速器がアメリカの Energy Science 社によって開発され，小型で自己遮へい型の簡便な電子線照射装置が供給されるようになった．この加速器は第5図に示すような形で，フィルム状の材料の表面に塗装や印刷などの処理をほどこすのに便利である．

グラフィックアート印刷の表面処理，金属の真空蒸着のための紙の表面処理，電気回路用積層板の耐熱性表面塗装などに利用されている．



第5図 リニアーフィラメント型加速器による表面塗装プロセス

(7) グラフト重合の利用

放射線法によってアクリル酸を少量グラフトしたポリエチレンが，ラミネート用にフランスで工業生産されている．グラフト法としては空気中前照射法が利用されている．グラフト率は1％で，グラフト物はアルミホイルにラミネートして，牛乳ビンのキャップとして使用されている．アクリル酸のグラフトによってポリエチレンの接着性が増し，ラミネート性が向上する．現在の生産量は80kg/hr である．

ポリエステルと綿との混紡繊維に n-メチロールアクリルアミドをグラフトすることによって，汚れの落ちやすい繊維に改質する方法がディーリングミリケン社で工業的に長期間利用されてきていたが，最近はプラントは休止しているといわれる．

(8) 機能性高分子材料の開発

生体親和性材料，生物活性体の固定，選択透過膜など機能性高分子材料の開発は放射線利用の重要な研究課題として注目されている．新しい材料の開発に触媒を必要としない放射線グラフト，重合，橋かけが効果的に利用されている．

フランスのサクレー研究所では子宮内挿入避妊法に用いられるＩＵＤとして，酢ビーエチレン共重合体にハイドロキシエチルアクリレートなどをγ線でグラフトし，これに硝酸銅を含有させたものが長期の効果の持続性を示すことを明らかにした．[5] Hoffman らは，シリコンへのＨＥＭＡとエチルメタクリレートのグラフトによって，抗血栓性のすぐれた材料を得ている．日本では，日野，岡村ら[6]がコラーゲンのコーティングしたのち照射する方法を検討しており，筏ら[7]はハイドロゲルの合成を研究している．

また，原研と食研では，酵素の固定を低温放射線重合を利用して進めており，高い酵素の活性収率を得ている．[8] 疎水性のポリマー膜に親水性モノマーをグラフトして，透析膜やイオン交換膜を合成する研究が Chapiro の研究室や原研[9]で進められており，すぐれた膜が得られている．

(9) 電子線による高線量率重合

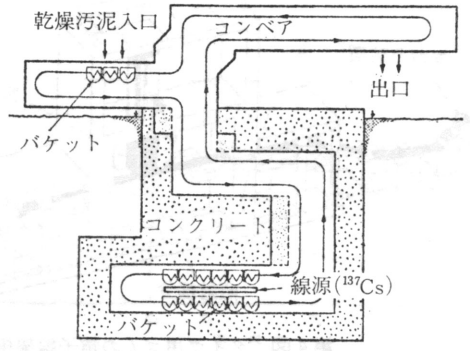
電子線による高線量率下の重合が，基礎的にも工業的にも興味をもたれている．原研の桜田ら[10]や Stannett らによってスチレンの液相重合が 10^6rad/sec オーダーの線量率まで検討され，桜田らは高線量率下では水分を微量含むモノマーでもイオン重合が可能であることを示した．工業的利用を目的として，アイシン化工ではアクリレート類の電子線重合を１バッチ 280kg のパイロットプラントで行なっており，低粘度の塗料を得ている．

5 環境保全と資源再利用への放射線の応用

(1) 廃水の活性汚泥処理によって生ずる余剰汚泥の殺菌と再利用

廃水処理プロセスから発生する余剰汚泥（スラッジ）は，消化処理したのち陸地埋立て，海洋投棄，焼却処分されており，有効利用されているとはいいがたい．そこで，スラッジを放射線によって十分に殺菌したのち，農地に還元して肥料とする，または家畜の飼料とすることを目的とした技術の開発がドイツ，アメリカで進められている．

アメリカでは，ＭＩＴと High Voltage Engineering の共同でボストンで進められている開発研究とエネルギー庁の Sandia 研究所の研究とが注目されている．前者は電子線加速器で固形分３％程度のスラッジを流しながら照射する方法であり，後者は乾燥したスラッジを第６図に示すようにコンベアによって移動しつつγ線で照射する方法である．電子線の場合は，処理能力の大きい利点があるが，透過力が小さいため均一な照射で困難であるのに対し，γ線の場合は均一照射は容易であるが，必要なキューリー数が大きくなる点が問題であろう．



第６図 乾燥汚泥の放射線殺菌装置（Sandia研究所）

Sandia 研究所のパイロットプラントの仕様は下記の通りである．

処理能力	８トン/日（必要照射線量１Mrad）
線源	^{137}Cs 1,000 kCi
コンベア速度	2 cm～2 m/min
線量率	0.75 Mrad/hr

この装置による試験研究は昨年末からはじまったばかりであり，今後の成果が期待される．

ドイツのミュンヘンにある下水処理場に放置されγ線によるスラッジ処理装置は順調に稼動しており，殺菌されたスラッジは農地に還元されて実際に利用されている．

(2) 排ガス中の SO_2 および NOx の除去

排ガスに電子線を照射することによって，SO_2とNOxを同時に除去する方法が荏原製作所と原研によって研究され，3,000m^3/hr の能力を有するパイロットプラントが新日鉄の八幡製鉄所で運転された．この計画は，鉄鋼連盟の NOx 防除研究組合のもので，荏原の協力によって進められた．0.75MeV，60mA の加速器２台で両側から照射する方法で，約１年間順調に運転されて工学的データーが得られた．一方，原研と東大を中心として基礎的研究が進められている．

このプロセスの反応機構は SO_2 と NOx の放射線酸化による H_2SO_4 と HNO_3 への変換，そして少量添加したアンモニアとの反応による硫安と硝安の生成による

固形化である.

(3) プラスチック内の残留有害テノマーの除去

プラスチック成型品の中に重合時に使用した原料モノマーが微量残留することがあり，モノマーが有害な場合には，人体に対する安全性が問題になる．この問題を解決する方法として，Radiation Dynamics 社では成型品に電子線を照射することによって残留するモノマーを除去する方法を最近開発した.[11] 反応機構については明らかではないが，恐らく電子線によるグラフト重合によってモノマーが高分子化するためであろうと推論されている．この方法はアクリロニトリルースチレン共重合体の成型品に残存するアクリロニトリルの除去に応用されており，工業的な利用も検討されている.

6 おわりに

放射線化学の工業的利用と開発研究の最近の進展を解説した．工業利用は放射線による高分子の橋かけを応用したものが依然として主流を占めているが，新しい開発研究として環境保全への応用，ファインポリマーへの応用が熱心に進められており，今後の成果に注目したい.

一方では放射線化学の基礎的な研究が着実に進められており，初期過程などに関する貴重な知見が，今後の応用研究に反映されることを期待したい.

文　献

1）町，2nd International Meeting on Radiation Processing, Preprint, L-1, (1978).

2）細井，佐々木，萩原，荒木，Polymer Preprint, Japan **27**, (2) 269 (1978).

3）玉井，放射線化学工業利用のための基礎と応用の最新資料集，231 (1976).

4）J. D. Hunt, 2nd International Meeting on Radiation Processing Preprint, C-2 (1978).

5）G. Gaussens, Radio Traitements, **3**, 25 (1976).

6）日野，第3回医用高分子シンポジウム講演要旨集，p. 20 (1973).

7）筏ほか，Radiat. Phys. Chem. **9**, 633 (1977).

8）吉田，熊倉，嘉悦，第21回放射線化学討論会，1978，東京.

9）町，石垣ほか，2nd International Meeting on Radiation Processing, Abstracts, 24 (1978).

10）竹崎，岡田，桜田，J. Appl. Polymer Sci., **21**, 2684 (1977).

11）R. L. Derbyshire, A. J. Berejka, ibid, 4 (1978).

J. Phys. Chem., **79**, 566 (1975); T. Miyazaki, K. Kinugawa and J. Kasugai, *Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 155 (1977).

30) K. Kinugawa and T. Miyazaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 341 (1977).

31) M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Numome, M. Fukaya and H. Muto, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1410 (1977); 岩崎万千雄，有機常磁性活性種の構造，電子状態ならびに反応第1回研究会講演要旨集，p. 10 (1979).

32) 宮崎哲郎，放射線化学，**13**，13 (1978).

33) T. Miyazaki, J. Kasugai, M. Wada and K. Kinugawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1676 (1978).

34) K. Funabashi and J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4428 (1975).

35) A. A. Balakin, I. A. Boriev, E. L. Frankevich, L. V. Lukin and B. S. Yakovlev, *Can. J. Chem.*, **55**, 2156 (1977); H. Shimamori and Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **21**, 187 (1977).

36) G. J. Collin and P. Ausloos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1336 (1971).

37) M. Kato, Y. Saitake, T. Miyazaki and Z. Kuri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2004 (1973).

38) B. Smaller and M. S. Matheson, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1169 (1958); T. Miyazaki and T. Hirayama, *J. Phys. Chem.*, **79**, 566 (1975); T. Miyazaki, K. Kinugawa, M. Eguchi and S. M. L. Guedes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2970 (1976).

39) J. Roncin, *Mol. Cryst.*, **3**, 117 (1967).

40) J. Lin and F. Williams, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3707 (1968).

41) G. J. Mains and J. Dedinas, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3483 (1970).

42) 岩崎万千雄，私信.

43) F. T. Prochaska and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5569 (1978); F. T. Prochaska and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5577 (1978).

〔解　説〕

中間エネルギー多価イオンと気相原子・分子との衝突過程*

渡　部　　力**

1　はじめに

放射線化学においても，高エネルギー多価イオンを入射しての化学反応を調べることは従来からも行なわれており，さほど目新しいものではない．従来この方面の研究は，放射線生物学や医学の分野でとくに，実際応用からの要請に基づいた研究が行なわれていた．放射線化学的研究も主として Track effect やエネルギー附与の空間分布の問題として取扱われてきている．

しかし近年他方面でも多価イオンの関与する過程が重要視されてき，また一方には各種実験技術の進歩に促がされて研究の様相が大巾に変化してきている．この解説では，この2～3年の間に盛んになってきた，中間エネルギー多価イオンの電子捕獲過程によってひきおこされる様々の現象とその測定結果，理論計算の結果などの比較を行なう．問題はあくまで気相で，直接過程によるもののみに限定することとする．ここに掲げる過程の凝縮相における問題や，二次効果についての問題はむしろ，これからの問題として考えられるべきことであろう．

2　中間エネルギー多価イオンの生成

従来の高エネルギー多価イオンは加速器によって，高速度に加速し，原子内の軌道電子の速度に較べてイオンの速度が速くなると，軌道電子は剝れ易くなる．従来の多価イオンは，この原理を応用してつくられていた．すなわち，高速イオンをストリッパーと呼ばれる，フォイルは気体中を通して多価イオンを得ていたわけである．この方法であると，多価イオンは必然的に高エネルギー（多くの場合，核子当たりのエネルギーが100KeV/amu以上）になり，イオン・ビームの強度は大巾に落ちる．高エネルギーであることはそれ自身都合の悪いことではない．高エネルギー・イオンでなければ実現できない現象も多々ある．内殻電離とか，軌道効果による集団励起現象がこれである．しかし低いエネルギーの多価イオンで特有の現象があるとすれば，これを研究するには他の多価イオンのつくり方によらねばならない．一つの方法は高速イオンを減速して得ることである．しかしこの方法では多くの場合強い強度のイオン・ビームを得ることは困難である．一方，低いエネルギーの多価イオンは天体及び核融合炉心プラズマにおいて多くの存在が認められ，これらを含んだ系の種々の現象の研究の必要が要請されてきた．

最近こうした研究を可能にしたものは多価イオン源の開発である．多価イオンを種々の放電現象の応用としてできるようになり，直接にストリッパーを通さないで多価イン・ビームを得られるようになった．真空度がよければエネルギーは数十 eV に減速することも可能である．こうした比較的低いエネルギーの多価イオンはあとでのべるように，電子捕獲によって簡単に高励起イオンとなる．これは紫外，X線領域での励起状態反転分布生成の可能性もあるわけで，こうした観点からもこの研究は重要な意味をもってきている．

3　中間エネルギー多価イオンの特徴

簡単のために裸イオンが中性の原子（分子でもよい）に衝突する場合を考える．相対速度は中性原子の外殻電子の軌道運動の速度同程又は遅い場合を考える．すなわち相対運動のエネルギーが20KeV/amu の程度又はそれ以下の場合を考えることにする．非常に遅い場合には原子核の運動は電子の運動に比べて遅く，いわゆる断熱近

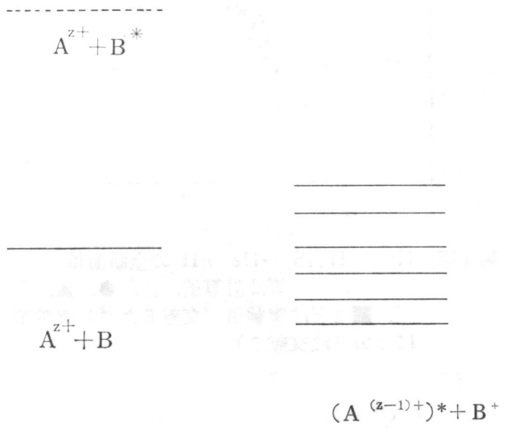
Collision processes of medium-energy multi-charged ions with the gaseons atoms or molecules

**東京大学工学部物理工学科，助教授（工学博士）
（経　歴）1953年都立大理・物理卒，1959年東大大学院数物系応物卒　（専　門）原子衝突理論，放射線化学基礎過程　（趣　味）演劇，切手収集

*この原稿は，著者がオランダ・アムステルダムの FOM Instituut voor Atoom-en Molecuulfysica に滞在中にまとめた．

似に基づいた考え方を進めることができる.[注] これより速くなってくると断熱的な考え方ではなく，原子はお互いに独立に存在するという考え方で論じることができる．前者を衝突の間に一時的に形成される準分子(quasi-molecule）の分子状態を基底とする（Moleculor base）考え方，後者を原子状態を基底とする（Atomic base）考え方といっている．低エネルギーでは分子基底が高エネルギーでは原子基底がよいのであるが，中間的入射エネルギーではどちらの基底でも計算をすすめることができ，同様の結果を得ることができる．

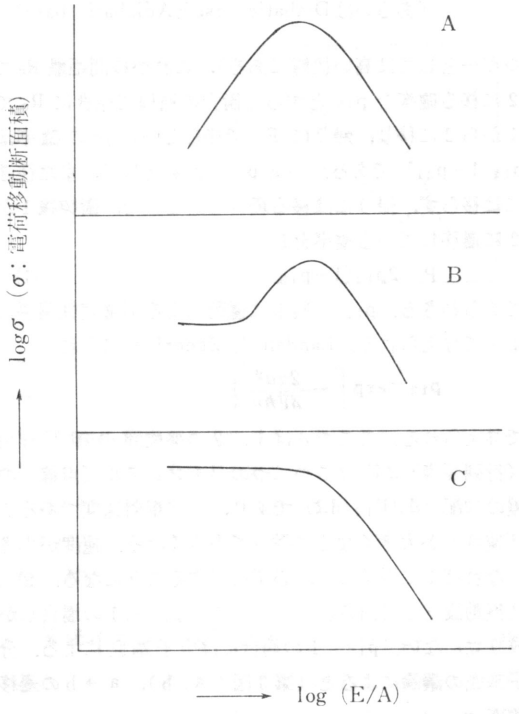
初期状態および終状態で，原子核距離は無限大の場合にはどちらの基底（base）でも原子状態になる．初期状態では，入射イオン，標的中性原子（分子）ともに電子は基底状態（ground state）にある．通常基底状態は励起状態との準位間隔が大きく開いている．これに対応する終状態は，系の電子エネルギーとして最も初期状態が小さいのはイオンの励起状態に電子捕獲される場合である．励起状態は一般に電子準位の間隔がせまい（第1図参照）．すなわち初期状態に比べて，終状態の関与する準位が多いのが多価イオンと中性原子（分子）系の過程の特徴である．



第1図　初期状態（$A^{Z+}+B$）と終状態の電子状態の密度。$A^{Z+}+B$の系はエネルギー差が大きいが，$A^{(Z-1)+}+B^{+}$の系はエネルギー差が小さい。

4　多価イオンの電子捕獲全断面積

中間エネルギーの多価イオンが中性原子（分子）の標的と衝突した場合に起こりうる過程は標的原子の電離，電子励起，イオンの電子剝離，イオンによる電子捕獲である．これらの過程は電子衝撃や高速イオンの場合のような直接的な入射インオと電子のクーロン相互作用によるのではなく，あくまでも原子又は準分子の電子準位に沿った遷移をするのである．今までにものべたように，終状態はイオンの電子励起が多く存在するために，励起準位への電子捕獲が多く，電離もこうした励起状態（自動電離状態への電子捕獲）を通してのものが多いと考えられている．いま電子捕獲の場合の（電荷移動，Change transfer ともいう）全断面積と入射エネルギーの関係を見るとおよそ第2図にあるような3つの場合に分類される．

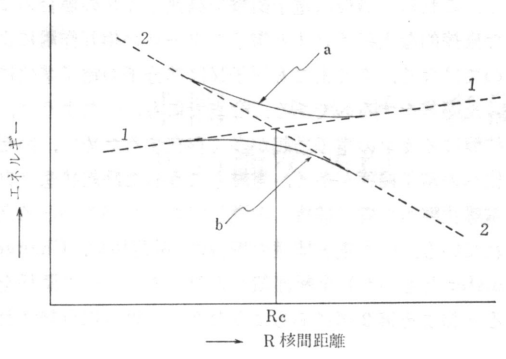


E/A：核子当りの衝突エネルギー

第2図　中間エネルギー多価イオンによる電子捕獲断面積の入射エネルギー依存性の概念図

第2図Aの断面積の特徴は，電子状態が交差しているときの Landau-Zener 遷移によって説明される．すなわち第3図の様な準位交差（点線）のある場合を考えて見よう．電子が同じ準分子の対称性（Σ，πなど）に属する場合には正確な断熱ポテンシアルは図の実線のようになる（avoided crossing）．いま始め点線1の状態にあるとして（多価イオン＋中性原子の系は，系の電子エネ

注）高エネルギーの場合でも内殻電子の励起，電離に対してはこうした断熱的な考え方が成り立つ．それは内殻電子の速度は更に速いために，断熱近似で考えることのできる入射速度は一層速いところまで成り立つからである．



第3図 原子基底(1, 2)と分子基底(a.b)の概念図(あるいはDiabatic baseとAdiabatic base)

ルギーとしては高い状態にある)，これが核間距離 R_c で2に移る確率を p_{12} とすると衝突の過程で往きに R_c で1から2に移り，帰りに R_c で移らない場合の確率は $p_{12}(1-p_{21})$ である．いま $p_{12}=p_{12}$ として，また往きには移らず，帰りには移る場合もあるので，衝突後1か2に遷移している確率をPとすると

$$P=2p_{12}(1-p_{12}) \tag{1}$$

であらわさる．p_{12} の確率は運動による不確定性関係によって与えられる．Landan と Zener[1~4] によれば

$$p_{12}=\exp\left[-\frac{2\pi a^2}{\Delta F\hbar v}\right] \tag{2}$$

で与えられる．ここで a は1，2の準位間の相互作用(行列要素) ΔF はこの二つのポテンシアル(点線)の差の勾配($d\Delta E_{12}/dR$)であり，v は相対速度である(2)は速度 v が大きくなるに従って小さくなる．速度が小さくなれば1に近くなり，必ず遷移することになる．(2)式は摂動論として出されているので，$p_{12}\ll 1$ の場合しか成り立たない．$p_{12}\approx 1$ の場合には分子基底による．分子基底の議論によると(第3図のa，b)，a→bの遷移確率 p_{ab} は

$$p_{ab}=1-p_{12} \tag{3}$$

と書くことができるので，1回の衝突でのaの分子状態からbの分子状態(これは核間距離R→∞の極限では1→2への遷移と同じ)は，(1)と同じ議論で

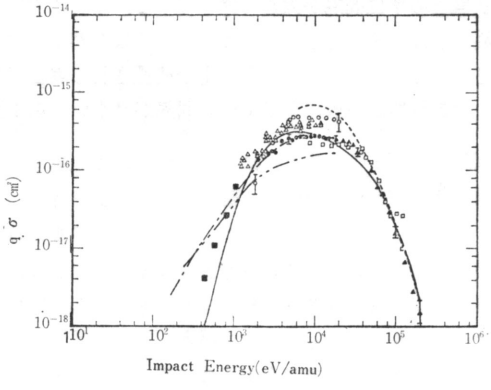
$$P=2(1-p_{ab})p_{ab} \tag{4}$$

とおくことができるので，形の上では(1)式をそのまま延長したのと同じ式である．p_{ab} の表式での(2)式に当たる式には(2)式の a ではなく非断熱的な行列要素 $\langle\Psi_a\,\partial/\partial R\,\Psi\varphi_b\rangle$(ただしRは核間距離 Ψ_a, Ψ_c は準分子の電子波動関数)を含んでいるので，本当に $p_{12}+p_{ab}=1$ が成立かどうか疑問となるが，摂動論より進んだ計算でも準位の数を限定(今の場合2準位)していれば成立することが解かる．[5] 注)

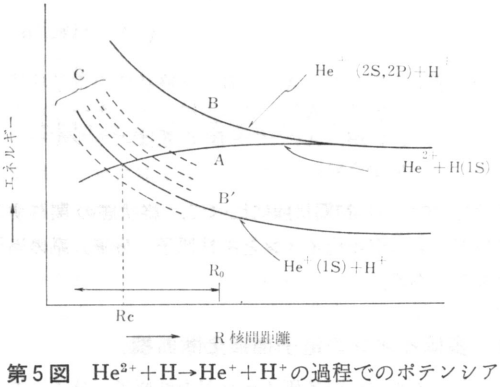
いずれの基底をとるにせよ結果としての衝突による遷移確率は入射速度の小さいときには $p_{ab}\ll 1$ であり，大きいときには $p_{12}\ll 1$ である．Pが最大になるのは $p_{12}\approx p_{ab}=1/2$ のときである．これがいつでも第2図のAの様な入射エネルギー依存性をもつ定性的原因である．この例として

$$He^{++}+H\rightarrow He^{+}(n.l.m)+H \tag{5}$$

の例を第4図に示す．[6,7] この場合にはR→∞では初期状態は，終状態の $n=2$ の場合に電子状態の固有エネルギーが一致しており(共鳴)，この状態への遷移が最も大きいように思える．しかし準分子のエネルギー準位を



第4図 $He^{2+}+H(IS)\rightarrow He^{+}+H^{+}$ の全断面積——，－－－－，----等は計算値，△，●，▲，○，□，■などは実験値(文献6ただし実験値については文献7)



第5図 $He^{2+}+H\rightarrow He^{+}+H^{+}$ の過程でのポテンシアル曲線の概念図，CはC⁶⁺+H，O⁸⁺+Hなどの場合の概念図，Roは aが無視できない程度の大きさの範囲

注) 分子基底の取扱いを adiabatic state expansion といい，原子基底の取扱いを核間距離を∞に固定した diabatic state expansion ということがある(厳密な定義は少々ことなるが，大体は対応する)．

見るとそうでないことはすぐわかる（第5図）．すなわち $He^{++}+H$ のRが大きいところでのポテンシアルは第5図Aのようにほぼ水平であるが，終状態の $He^{+}+H^{+}$ はクーロン反撥ポテンシアルのために第5図Bのようになる．遷移は準位叉のあるところの行列要素第(2)式の行列要素 a できまるわけであるが，この a がR→大で準位交差のある場合には非常に小さいものとなり，R≃6 a.u. 以内で実際に遷移が起こるような値となる．そこで第4図のような傾向をもつわけである．したがって，ここで起こる遷移は(5)での $n=1$ へ移るのが主要部分である．またこの場合の断面最大になるところはほぼ準位交差のある核間距離 R_c とするとほぼ

$$\sigma_{max}=\pi\times R_c^2\times P_{max},\quad P_{max}=1/4 \tag{6}$$

であり，この場合の相対速度 v_{max} は(1)式の $p_{12}=1/2$ を満足する値であり，これは相対速度が捕獲される電子軌道の速度に等しい速度である．注1)

これに対して

$$C^{6+}+H\rightarrow C^{5+}+H^{+} \tag{6}$$

や

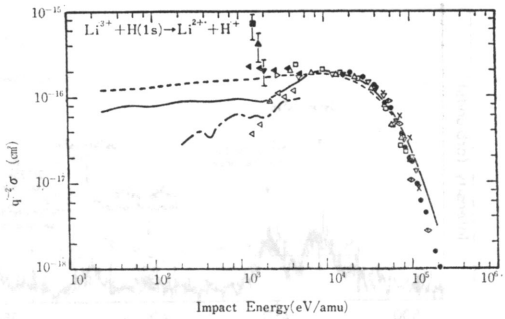
$$O^{8+}+H\rightarrow O^{7+}+H^{+} \tag{7}$$

の過程では終状態のチャンネルは $He^{++}+H$ の場合にくらべて多くなる（第5図）．しかしさきに述べたようにある一定の $R(=R_0)$ になるまで行列要素 a は実効的で0であるので，ある $R_0\simeq5\sim6a_0$ 以内の準位のみが対象となる．一般的に内側の準位への遷移は σ_{max} が小さく，電子捕獲断面積への寄与は小さい．そこで，R_0 の内側でかつ外側の電子軌道の寄与が最も大きくなる．通常高エネルギーから相対運動のエネルギーを下げてゆくとこれに従って p_{12} は大きくなるが $p_{12}=1/2$ で σ は最大となり，以後は減少する筈であるが，他の準位が近くに多く存在する場合には，往きには交差点を $1-p_{12}$ で通過した代表点は，殆んどすべて多価イオンの電子状態の準位のどれかに捕獲されてしまう．このために v_{max} 以下のエネルギーになっても，全捕獲断面積は下がらない．結果は第3図Cの様な入射エネルギー依存性をもつ．もし

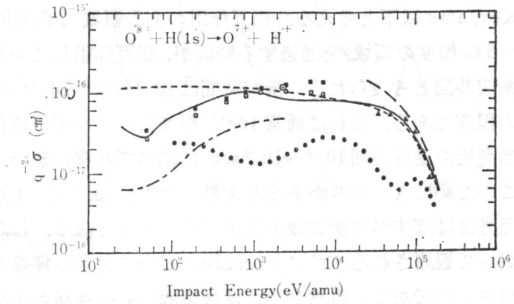
$$Li^{3+}+H\rightarrow Li^{2+}+H^{+} \tag{8}$$

の過程を考えるならば，終状態としては $n=2$，$n=1$ の場合のみであるので，第3図のAとCの中間的な入射エネリギー依存性をもって第3図Bのようになる．第6図，第7図にこれらの例を示す．注2)

標的原子が水素原子以外の場合にも全捕獲断面積については同様に議論をすすめることができる．ただし注意を要することは，関与する電子が2個以上関与しているための過程，すなわち自動電離過程が加わることである．このために，全捕獲断面積に自動電離過程を加えたもので議論しなければならない．



第6図 $Li^{3+}+H(1S)\rightarrow Li^{2+}+H^{+}$ の全断面積
——，----，－－－－－は計算値，その他は実験値（文献10）



第7図 $O^{8+}+H(1S)\rightarrow O^{7+}+H^{+}$ の全断面積，これらはすべて計算値（文献6）

5　多価イオンの電子捕獲に伴なって起こる過程

多価イオンと中性原子との衝突過程は，初期過程が系としては高い電子状態にあるために，終状態としては孤立したイオンや原子としても高い励起状態にある場合が多い．すなわち

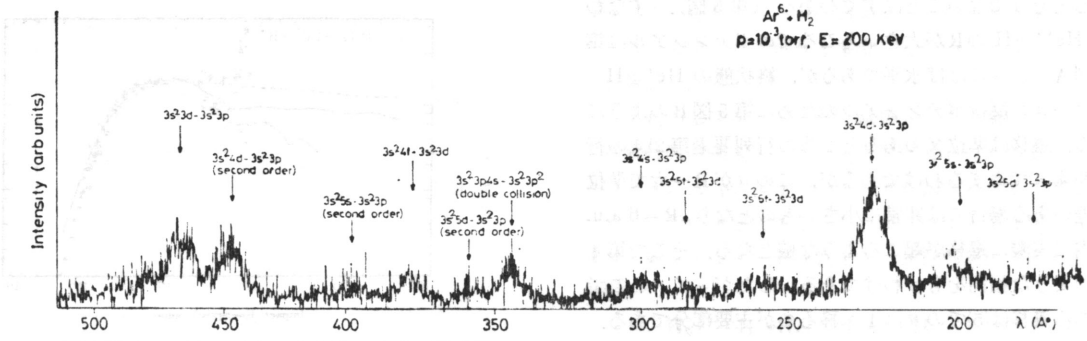
$$A^{q+}+B\rightarrow(A^{(q-1)})^{*}+B^{+} \tag{9}$$

$$\rightarrow A^{(q-1)+}+(B^{+})^{*} \tag{10}$$

などの状態になる．これらの励起された励起種は光を発光するか，あるいは自動電離して電子を放出する．光を発光する場合には，この光を分光することにより励起種の種類を知ることができる．$(A^{(q-1)+})^{*}$ や $(B^{+})^{*}$ が1電子励起状態の場合には当然電離はなく，光の発光の

注1）形式的に $p_{12}=1/2$ に相当する速度は $v_{max}=1.44\times2\pi a^2/OFh$ となるが，これが実際にどの速度に相当するかを，この関係からだけで予想するのは困難である．

注2）共鳴型（例えば，$H^{+}+H\rightarrow H+H^{+}$）の場合にも第3図Cの速度依存性をもつ．



第8図 $Ar^{6+}+H_2$（入射エネルギーE＝200KeV，実験室系）による発光スペクトル（文献8）

みである．いま考えている衝突過程は入射エネルギー10 Kev/amu 以下と考える．相互作用のある領域（半径 $R_0 \simeq 6a_0$ 程度の領域）を通過する時間が，相互作用している衝突時間と考えられる．衝突時間は 10^{-14}sec～10^{-16}sec の程度である．これは通常 10eV 程度のエネルギーの自然発光の遷移時間 10^{-8}～10^{-9}sec に比べて非常に短い．このために A^{q+} の q があまり大きくなければ（$q \leqq 4$），発光はほぼすべて衝突後の原子スペクトルとなる．したがって観測されるスペクトルは鋭いピークをもつ輝線スペクトルである．自然発行の遷移時間 τ_h は遷移エネルギー間隔 ΔE の3乗に逆比例するので，

$$\tau_h \propto q^{-6} \tag{11}$$

の関係で，遷移時間の短いものがあらわれる．したがって $q > 6$ 以上ではいわゆる MO-発光が観測されると思われる．また輻射場中での衝突，とくにレーザー光線を照射した場合においては短くなり，衝突中の遷移が可能となる．

第8図に

$$Ar^{6+}+H_2 \rightarrow (Ar^{5+})^*+H_2^+$$

の $(Ar^{5+})^*$ からの発光のスペクトルの例を示す．入射エネルギーは 200KeV（実験室系）である．[8] Ar^{6+} は 3s電子軌道まで電子がつまっている閉殻電子構造をもっており，また H_2 はこの場合二つのHと見なして $C^{6+}+H$ の計算との比較が可能である。

$$C^{6+}+H \rightarrow C^{6+}(n.l.m)+H^+$$

の計算の結果によると，[9,10] $n=4$ 又は5への遷移が最も大きい．このことは第8図の結果とも矛盾しない．またこの場合 MO（準分子の分子軌道）からの発光に当たるスペクトルは観測されていない．そのほか Ne^{q+}（$q=1$～4），Ar^{q+}（$q=1$～6），F^{q+}（$q=3$～9）を H_2, He, Ne, Ar などに衝突させてVUVやX線の発光スペクトルを観測している．[11,12]

以上が多価イオンによる電子捕獲による発光スペクトルの例である．もし(9)又は10)の過程によって生成された励起種が2電子励起である場合を考えて見よう．この場合には発光による遷移と自動電離（Auto-ionization）の遷移過程が競争となる．この割合，発光による単位時間当りの遷移確率（遷移時間の逆数）の全体の遷移確率の比を螢光効率といっている．すなわち，発光の単位時間当りの遷移確率 P_h，自動電離のそれを Γ_a とし，螢光効率を ω とすると，ω は

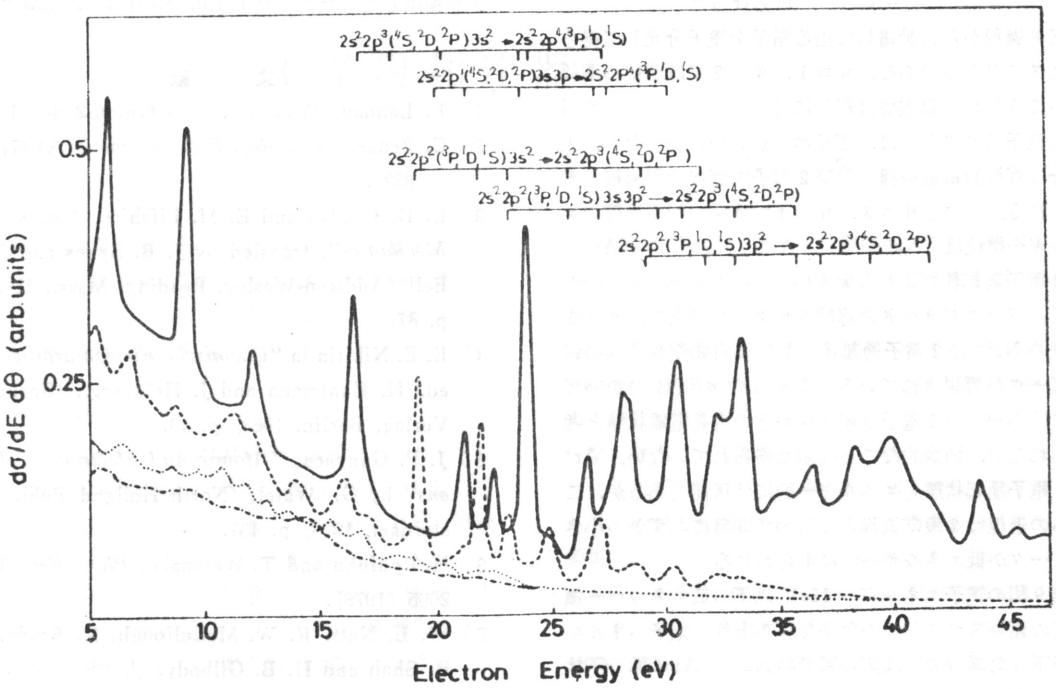
$$\omega = \frac{P_h}{\Gamma_a+P_h} \tag{11}$$

で定義される．ω は内殻励起の場合には原子番号Zが大きい場合には原子核のクーロン場の影響によって電磁場との相互作用が強く $\omega \sim 1$ である．がZが小さい場合（$Z<10$）では ω は小さい．とくに外殻の場合には $\omega \ll 1$ である．すなわち $\Gamma_a \gg P_h$ である．したがって A^{q+} で，$q \leq 10$ の場合の $(A^{(q-1)+})^*$ の2電子励起状態や，$(B^+)^*$ の2電子励起状態では自動電離が主要な過程となる．ω は準分子を形成している場合とか，衝突過程のように時間に依存して変化する非定常の場合には未だよくわかっていないが，凡そは原子の場合の法則が成り立つ．自動電離の遷移時間 $\tau_a(=\Gamma_a^{-1})$ は衝突時間 10^{-14}～10^{-16}sec とくらべて無視できない大きさとなる．このために衝突の途中で自動電離が起る可能性がある．

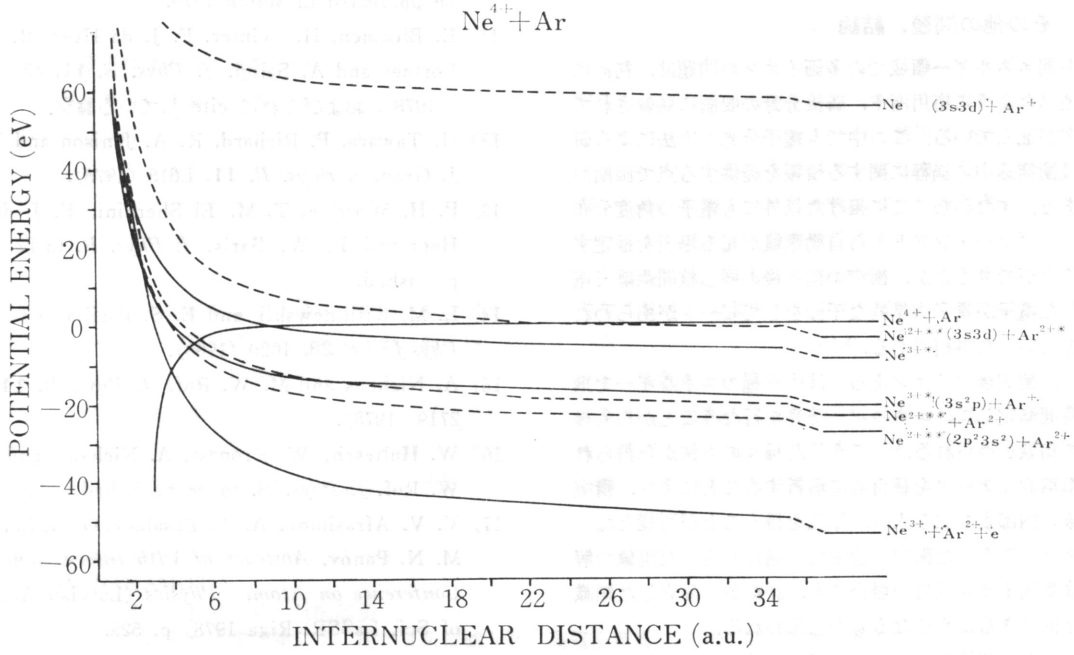
衝突後に自動電離が起った場合 $\Gamma_a \ll 10^{14}\text{sec}^{-1}$ であれば電子の運動エネルギー・スペクトルは孤立原子のそれであり，発光スペクトルの場合と同じような鋭いピークをもつ輝線状スペクトルとなる．これに対して衝突の途中で自動電離が起ると，遷移準位のエネルギー間隔は時間によって変化する．このためにそのエネルギー・スペクトルは，色々な核間距離Rで起ったものの重ね合せとなる．このためにスペクトルは巾の広い分布をもったものとなる．

第9図にその1例を示す．[13] これは

$$Ne^{q+}+Ar \rightarrow (Ne^{(q-1)+})^*+Ar^+$$
$$\rightarrow (NeAr)^{q+})^*$$



第9図　Ne^{q+}+Arによる放出電子の電子スペクトル（入射エネルギー，100KeV，電子の観測角度90°いづれも実験室系）——Ne^{4+}，-----Ne^{3+}，……Ne^{2+}，————Ne^{+}（文献13）



第10図　Ne^{4+}+Ar，Ne^{3+}+Ar^{2+}+eその他のポテンシアルエネルギー曲線

$\rightarrow Ne^{(q-1)+} + (Ar^{+})^{*}$

などの過程から自動電して出る電子を電子分光して得られたスペクトルである．q＝1，q＝2では準位の関係からこうした自動電離は起りにくい．このために自動電離の原子スペクトルは，ごくわずかしか存在しない．大部分は直接的電離過程，及び2電子の直接励起過程と考えられる．しかしq＝3，q＝4では系の初期状態のエネルギー準位は $(Ne^{(q-1)+})^{*}+Ar^{+}$，$Ne^{(q-1)+}+(Ar^{+})^{*}$ の2電子励起状態よりも大きい．このため $Ee\rightarrow 0$ の近傍でのバックグラウドの連続スペクトルが上り，また衝突後の Ne^{3+} の2電子励起状態からの自動電離状態の鋭いピークが観測されている．5～12eVの領域の鋭いピークは Ne^{2+} の2電子励起状態からの自動電離状態と考えられるが，結論的なことは未だ得られていない．Ar^{+} の2電子励起状態もエネルギー的には可能であるが，これらの過程は2段階過程となるので非常にわずかの小さいピークが低エネルギー側にあらわれる．

第9図の電子エネルギー15eV以下の低エネルギー領域での連続スペクトルの急速な立ち上り（電子エネルギーが下った場合の）は第10図での $Ne^{q+}+Ar$ の準分子状態から $Ne^{(q-2)+}+Ar^{2+}$ へのポテンシアル曲線へのMo-Auger過程によるものと考えられている．多価イオンによる電子捕獲に伴って起る自動電離過程に対する理論的研究はあまりなく，[14] 実験結果が出だした今日多くの解決されるべき問題が数多くある．

6. その他の問題，結論

中間エネルギー領域での多価イオンの問題は，初めにも述べたように応用面や，隣接分野の要請に刺戟されて研究が進んでいる．この中でも電子分光の方法による研究は衝突途中の過程に関する情報を提供する点で画期的である．すなわちここに掲げた以外にも電子の角度分布のドップラー・シフトから自動電離が起る場所を推定することができるとか，衝突の前と後の同じ核間距離で電離した電子が量子力学的な干渉をしてビートがあらわれる等といった事柄である．[15,16]

また衝突後のイオンあるいは中性種のエネルギーを飛行時間測定して，エネルギー分光を行なうことからも幾多の知識が得られる．[17] こうした種々の方法から得られた相補的なデータを総合的に解析することにより，衝突現象の内部まで立ち入った知見を得ることが可能となって来た．こうした衝突の途中での過程を含んだ現象の解明は多価イオン以外の場合にも，詳細かつ確立した知識を提供できるようになるものと思われる．

なおこの解説をかくに当って，いくつかから新しいデータを提供していただいたF.J.de Heer博士に感謝する．

文　献

1) L. Landau, *Physik. Z. Sowjetunion* **2,** 46 (1932).
2) C. Zener, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A137,** 696 (1932).
3) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "*Quantum Mechanics*", transled by J. B. Sykes and J. S. Bell (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1965), p. 87.
4) E. E. Nikitin in "*Chemische Elementarprozesse*" ed. H. Hantmann and J. Heidberg., (Springer-Verlag, Berlin, 1968) p. 43.
5) J. P. Ganyacq, "*Atomic and Electronic Collisions*" by G. Watel, (North Holland Publ. Amsterdam, 1978) p. 431.
6) H. Ryufuku and T. Watanabe, *Phys. Rev.* **A18,** 2005 (1978).
7) W. L. Nutt, R. W. McCullough, K. Brady, M. B. Shah and H. B. Gilbody, *J. Phys. B.* **11,** 1457 (1978).
8) T. El Shebini and F' J. de Heer, private communication (1979).
9) A. Salop, submitted *J. Phy. B.*
10) H. Ryufuku and T. Watanabe, *Phys. Rev,* to be published in March 1979.
11) E. Bloemen, H. Winter, F. J. de Heer, R. Fortner and A. Salop, *J. Phys. B.* **11,** 4207 (1978), およびこれに cite している論文.
12) H. Tawara, P. Richard, K. A. Janison and T. J. Gray, *J. Phys. B.* **11,** L615 (1978).
13) P. H. Woerlee, T. M. El Sherbini, F. J. de Heer and F. W. Saris, *J. Phys. B.* to be published.
14) L. M. Kishinewskii and E. S. Parilis *Soviet Phys-JETP* **28,** 1020 (1969).
15) A. Niehaus and M. W. Ruf, *J. Phys. B.* **11,** 2719 (1978).
16) W. Hultzsch, W. Kronast, A. Niehaus, and N. W. Ruf, *J. Phys. B.* to be published.
17) V. V. Afrasimov, A. A. Basalaev, G. A. Leiko, M. N. Panov, *Abstract of VIth International Conference on Atomic Physics* (Latvian Acad of Sci, LaSSR, Riga 1978) p. 528.

工業用加速器について

坂　本　　勇

従来，核物理，物性研究に用いられてきた粒子加速器が，特にここ数年来，放射線化学工業，半導体工業にも広く使用されるようになってきた．茲に，その概況と最近の進歩について紹介する．

1. 電子加速器

ポリエチレンの電子線照射架橋の話題からスタートした電子線の工業利用は，わが国では企業ベースとして1960年代の半ばから，まず，ポリエチレン（ＰＥ）電線の耐熱性向上のための電子線照射架橋からはじまり，ついで，60年代の後半より，発泡ポリエチレンの製造，更に，架橋しにくい塩化ビニール（ＰＶＣ）電線もコンパウンドの工夫により，電子線架橋が行われるようになった．

熱収縮チューブ，シートは上記架橋電線にやや遅れてスタートしたものである．

1970年に入って，イオン交換膜の製造，塗装のキュアリングに，70年代の後半になってゴム，タイヤの部分架橋にも電子加速器が使用されるようになってきた．

1－1　電子加速器の工業利用の現状

(1)　ＰＥ，ＰＶＣ電線の架橋

安価なＰＥ又はＰＶＣ電線を電子線照射によって架橋することによって，耐熱性や機械的強度，あるいは難燃性の優れたグレードの高いものにし，かかる架橋電線を使用することにより機器のコンパクト化，高性能化が行われている．

ＴＶ，オーディオ製品を含む各種電子機器，家庭用電気機器，モーター，制御装置などの電気機器，航空機，自動車の内部配線などに広く使用されている．

但し，これら架橋電線の絶縁厚みは1㎜以下又は高々数㎜程度までのいわゆる細物である．これら細物は化学架橋法のものよりも経済的に製作出来ること，表面が美しく仕上がるというメリットがある．これら特長を太物の電線・ケーブルにも適用しようとする動きがあり，コンパウンドの研究も各所で行なわれている．

国内で，電線照射用電子加速器はエネルギー的には，300keV乃至2MeV，容量的には10kw乃至100kwのものが現在使用されている．

(2)　発泡ＰＥの製造

化学法でも製作可能であるが，電子線法は化学法と違って，架橋と発泡が別プロセスになる関係上，各気泡が微細で独立しており，且つ表面の平滑性も優れ，弾力性に富み，耐水性が極めてよいので，自動車内装用クッション材，浴場の断熱材，各種スポーツ用品のクッション油導，冷暖房パイプの断熱材として広く使用されている．

エネルギー的には500keV～2MeV程度で，容量的には10～数十kwのものが使用されている．

(3)　熱収縮シート，チューブの製造

ＰＥ，ＰＶＣなどの重合体を照射した後，これらの結晶が溶融する温度以上に加熱し外力を加えれば変形する．

外力を加え変形した状態で冷却すると，外力をとり去っても変形の状態が維持される．これを再度融点以上の温度に上げた場合回復する．このような熱収縮性をシート又はチューブに付与した場合，被覆性のよいシート，チューブが出来る．前者は食品包装用として，後者は，電子部品，配線の接続部や端末部の絶縁被覆，ガス・水道のパイプラインの防食被覆に使用される．

これらに用いる電子加速器はエネルギー的に300keV乃至2MeV，容量的には20kw程度のものが使用されている．

(4)　塗膜のキュアリング

華々しく話題になったわりには過去進展しなかった分野で国内では，現在，自動車部品の塗膜のキュアリングに僅か2台の電子加速器が使用されているのにとどまっ

Particle Accelerator For industrial use

*ISAMU SAKAMOTO
日新ハイボルテージ株式会社　技師部長
（経　歴）S32年阪大工学部電気卒　同年日新電機入社　高電圧機器の開発研究に従事　昭和45年　日新ハイボルテージ㈱設立と同時に出向現在に至る．　（連絡先）京都市右京区梅津高畝町47　日新ハイボルテージ㈱075—861—3151　（趣　味）読書，音楽観賞，園芸，ジョギング

ている．電子を照射する雰囲気が酸素を嫌うということで不活性ガスで置換する必要があることが，普及を阻害している一因と考えるが，紙，プラスチックシートのような対象物の場合，不活性ガス必要量も少くてすむという理由から，ミラー・コートや，録音，録画テープの製造に300keV又はそれ以下の低エネルギー電子加速器が使用されようとしている．

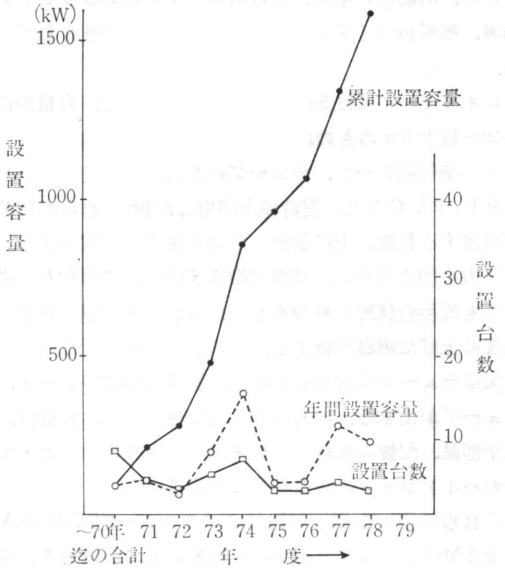
(5) イオン交換膜の製造

電子線照射したあと化学処理によりある種のプラスチックシートに微細な孔をあけイオン交換膜を製造することが既に試みられているが，今後，更に電池の隔壁板等に使用される日も遠くないと考える．

(6) ゴム・タイヤの部分架橋

ゴム・シートの状態で電子線照射により部分的に架橋させることによりグリーン強度を増大させることが出来るので，ゴム・タイヤの製造の合理化，省資源につながるといわれている．

第1図に，年度別，電子加速器の設置状況を示す．



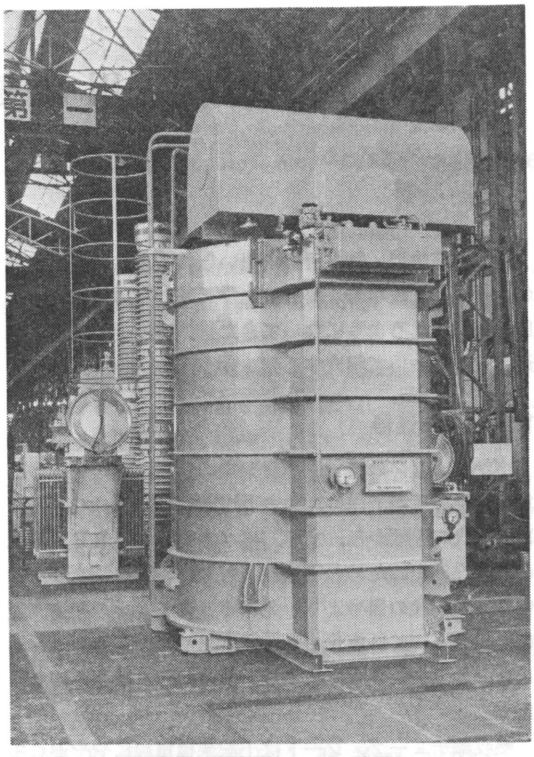
第1図　年度別設置状況

1－2　工業用電子加速器の最近の進歩

工業用電子加速器は電子を直流で加速する方式が一般的であり，直流の昇圧方式により加速器が分類されるように昇圧方式如何により装置の信頼性と電力変換効率が大きく左右される．

特に，電力変換効率は工業用電子加速器の運転コストに大きく影響を与えるので大きな問題として考える必要がある．

従来は，直流高電圧を得るには高周波コッククロフト



第2図　1MV100mA直流電源

回路が一般に用いられてきたが，この場合の電力変換効率は約60%であるが，最近1MVまでは，電力回路で使用する変圧器とコンデンサ，及び整流器からなる変圧器整流方式で電力変換効率が90%以上という優秀な直流電源が開発されるようになった（第2図参照）

放射線化学は一般に省エネルギー形といわれることが多いが，それに用いる電子加速器も省エネルギー形の電力変換効率が高いというのは時代の要請にマッチしたものといえよう．

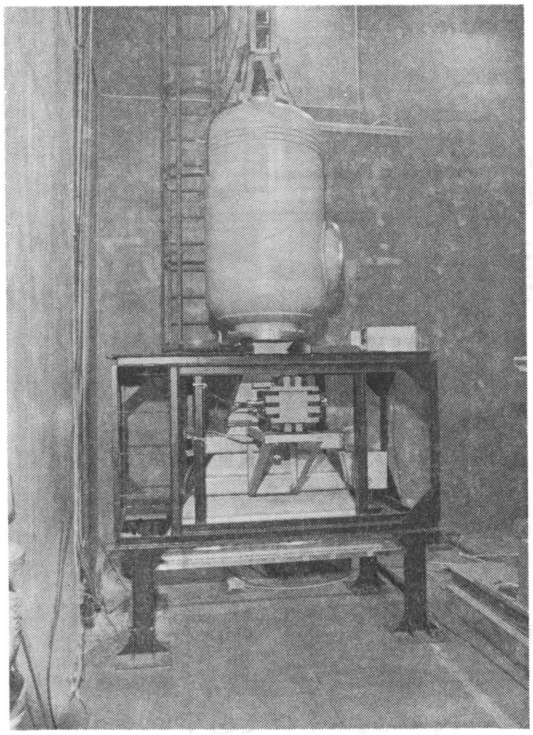
この直流電源から加速管部分へは高圧ケーブルで供電されるようになっている．

かかるタイプをケーブル接続タイプというが，このタイプは直流電源は遮蔽室外に設置することが出来るので，遮蔽室は加速管部分のみを収納するだけのスペースがあれば十分であり，システム全体を経済的に設計することが出来る利点がある．（第3図）

更に，工業用加速器の最近の進歩として地道ではあるが，自己遮蔽形の開発がある．

加速器を使用する場合，X線遮蔽室は生産設備としてはややもすれば違和感を与えるものである．

ところが，薄物シート類の照射には300keV又はそれ以下の加速エネルギーで充分であるので，遮蔽も比較的簡単であることから，加速器と鉄，鉛からなる遮蔽材を



第3図　1MV100mAケーブル接続形加速装置部

密着せしめ，一体化した，所謂，自己遮蔽形にしたものが開発された．かかるタイプのものは工場ラインに容易に組み込むことが可能になり，電子加速器の工業利用の底辺を大きくするものと考える．

上記のように，加速器のエネルギーが低エネルギー化する傾向がある一方，増設の際は，更に厚物の処理も行ないたいという意向から，1MeV又は，それ以上の高エネルギーのものが要求される傾向にもある．

アミリカでは1吋のPE厚みを有する電力ケーブルを7MeVで電子架橋する計画がある．

但し，この場合は直流ビームではなく，パルスビームであり相対論的電子ビーム発生装置により得られるパルスビーム（100ns巾50KA）を間欠的に繰り返えし照射するものである．

相対論的電子ビーム発生装置が核融合，レーザー研究X線発生だけにとどまらず工業目的に使用しようとする試みは注目に値すると考える．

今までは，加速器自体の最近の進歩と傾向について述べたが，照射技術の向上も見逃すことが出来ない．

特に，照射窓から大気中に放出された電子ビームを磁界を用い反転させたり，円周の周辺から中心線にむかって垂直に照射する技術が開発され，前者は反転マグネット，後者は，サーキュラー・マグネットと称され，電線や円筒状の被照射物に対し照射ムラをなくし，ビームを有効に利用出来るといわれているが，複雑な形状のものに対し磁界を用いビームを思いのままの角度から照射させるということを工業ラインにおいて活用していることは極めて興味深い．

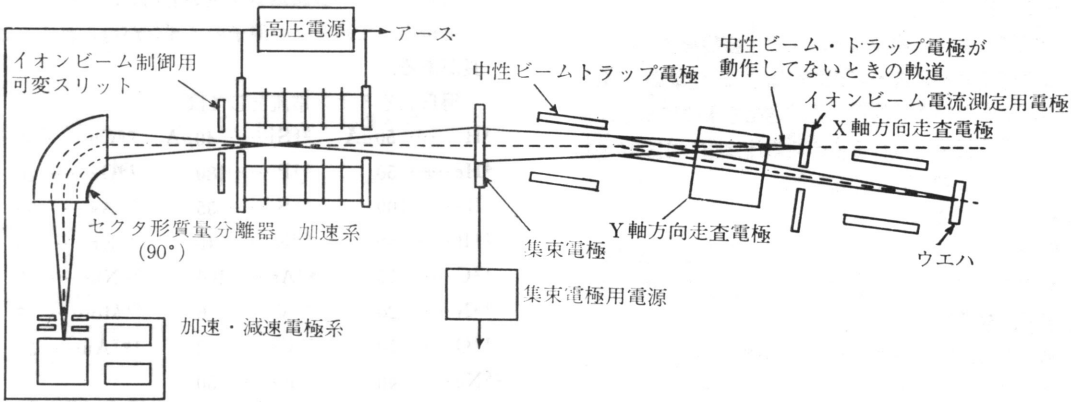
2.　イオン加速器（イオン注入装置）

イオン注入装置が工業ラインに組みこまれるようになったのは1970年に入ってからであり，特にここ数年間に，またたくまに普及し半導体・集積回路メーカーを中心に150～170台程度が現在稼動しているといわれている．工業利用のスタートは電子加速器よりも遅れたが，立ち上りはすさまじく年間20～30台の割合で増設されており，半導体，集積回路の設備増強と同一のペースで設置されている．

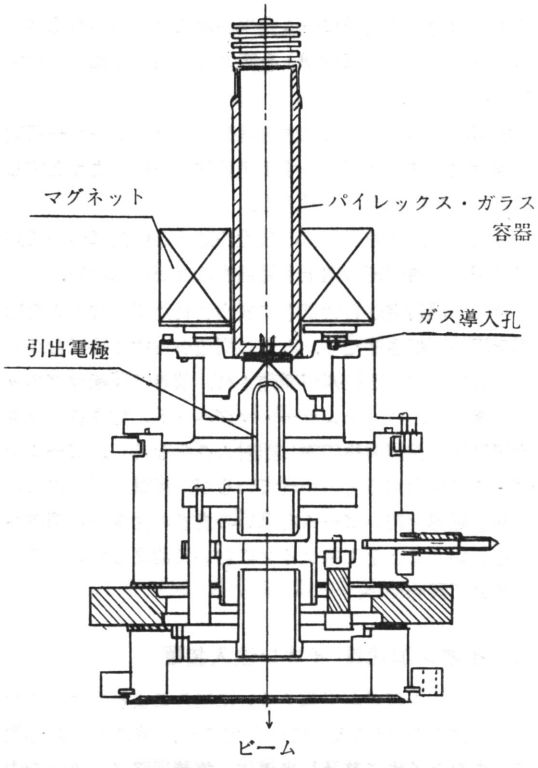
本学会ではイオン注入装置については今まであまり詳しく触れられていないので以下詳細に記述する．

(1)　イオン注入装置とは

イオン源によりB，P，Asイオンを発生し，静電的



第4図　イオン注入装置の構成図



第5図　高周波放電形イオン源

に25keVから200keVに加速し，半導体，集積回路の基板となるシリコン・ウェハーに不純物として打ちこむものであるが，イオン源，加速系，質量分析系，ビーム走査系，イオン打込み室からなる．

a　イオン源

イオン源とは，アーク放電又はグロー放電によってプラズマを形成し，その中のイオンを負電圧課電によって引き出すもので，高周波放電形，ＰＩＧ形，電子振動形が工業用として一般に用いられる。

a－1　高周波放電形

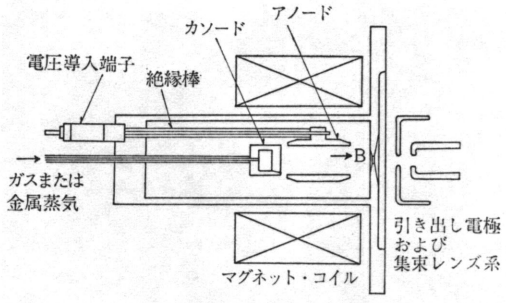
一般に常温で気体の元素，又は化合物を第4図のごときパイレックス・ガラス容器中に導き，数＋MHzの高周波を加え，放電を持続させるものである．

質量分析後得られるイオン電流は B^+ では10～30 μA，P^+ で20μA程度である．

a－2　ＰＩＧ形

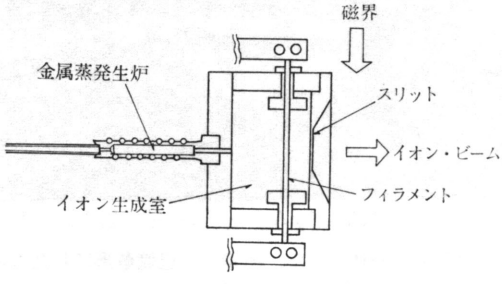
Penning Ionization Gauge に由来する工業用イオン注入装置として最も広く用いられるもので，冷陰極形，熱陰極形がある．

第6図に，冷陰極ＰＩＧ形の一例を示す．ステンレスなどでつくられたイオン生成室の一部に突起物をつくって陽極に対抗させ，その電界放出による電子によって放電を開始し，イオン衝撃によって出る2次電子で放電を持続するものである．



第6図　冷陰極ＰＩＧ形イオン源

得られるイオン電流は，質量分析後，B^+ 50μA P^+ 150μA，As^+150μA である．



第7図　熱陰極ＰＩＧ形イオン源

第7図に，熱陰極ＰＩＧ形の一例を示す．

放電を安定して，プラズマ密度を増し，得られるイオンの質をよくするために熱陰極を用いる．

得られるイオン電流は，質量分析後，B^+550μA P^+ 800μA，As^+800μA である．

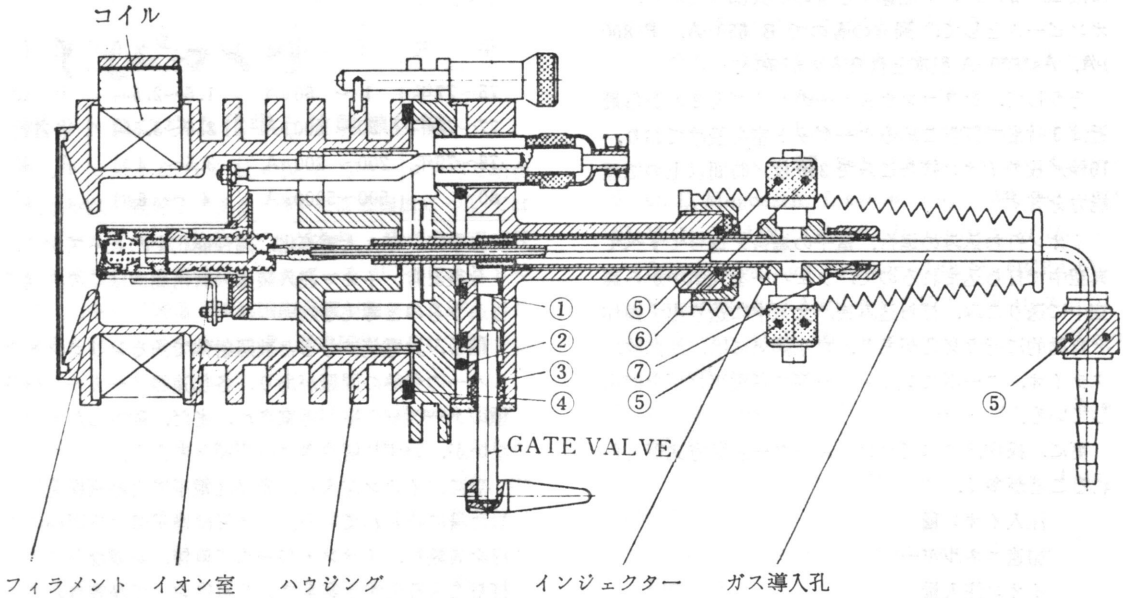
a－3　電子振動形（第8図）

熱陰極と同電位の反射板を設けることによって，電子の飛程距離を増す方式を電子振動形と呼ぶ．

窒化ボロンの金属蒸気発生炉を用い，Ar などのガスを併用して殆んどの原子のイオンが得られるのに特長がある．

得られるイオン電流としては

^{1}H ……	50μA	^{28}Sj……	40μA	^{63}Cu……	30μA
^{4}He……	50	^{31}P ……	180	^{74}Ge……	20
^{9}Be ……	100	^{32}S ……	35	^{75}As……	50
^{11}B ……	60	^{39}K ……	40	^{80}Kr……	80
^{12}C ……	10	^{40}Ar……	100	^{92}Nb……	2
^{14}N ……	20	^{51}V ……	6	^{98}Mo……	3
^{16}O ……	10	^{52}Cr……	12	^{107}Au……	30
^{20}Ne……	40	^{56}Fe……	30		
^{23}Na……	55	^{58}Nj……	30		



第8図 電子振動形イオン源

b 質量分析系

イオン化しようとする場合，所望のイオンのみならず，いろいろなイオンも同時にイオン化される．

特に，イオン化しようとする元素の化合物気体を用いる場合，例えば，B^+ イオンには BF_3 を用いるが B^+，B^{++}，BF^+，BF_2^+… 等が同時に発生するので，その中から必要とするイオン，例えば，B^+ のみを選び出す必要がある．

その選択を行うのが質量分析系である．

質量分析器として工業用イオン注入装置には，扇形マグネットを使用する．

今，イオンの加速電圧V，磁界の強さB，イオンの質量 M_i，イオン電荷 q（1価であれば $q=e$，2価であれば $q=2e$）と軌道半径Rとの間に

$$R=\sqrt{\frac{2M_i}{q}}\cdot\sqrt{\frac{V}{B}}$$

なる関係があり，加速電圧を一定とすると，Bの値を適当に選ぶことによって，指定した標準軌道とスリットを通る $\sqrt{\frac{M_i}{q}}$ に相当するイオンビームを分離することが出来る．

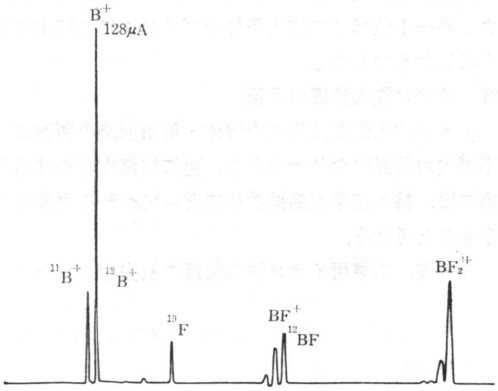
分析例を第9図に示す．

(2) 最新形イオン注入装置

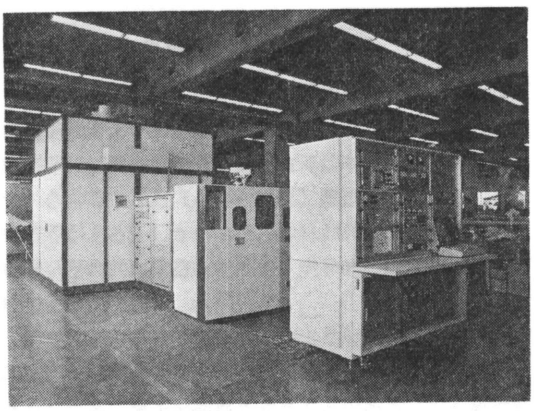
次に実際の工業ラインに使用される最新形イオン注入装置について紹介する．

第10図に外観写真を示す．

工業用に使用されるイオン注入装置はエネルギー的



第9図 イオン分析の一例



第10図 最新形 200KeVイオン注入装置

には25～200keV で加速するものが大部分であり，イオンビームとして，通常のもので B^{+}550μA，P^{+}800μA，As^{+}800μA 程度とれるものが多い．

そうして，シリコンウェハーのサイズも2吋から最近は5吋まで打ちこめるターゲット室を設けており，10秒／枚のイオン打ちこみで200枚／時間以上の処理能力を有す．

イオン打ち込みの場合，電子の場合と違ってすべて真空中で打ち込まれるので，ウェハーを大気中から真空中に送りこみ，打ち込み後，大気中に送り出す操作を自動的に行う必要があり，真空排気には，油拡散，クライオ，ターボモレキュラー等の各種ポンプを使用している．

更に，操作はすべてコンピューター制御方式がとられることが多く，

注入イオン種
加速エネルギー
イオン注入量

のみを予め設定すれば，すべて自動的にイオンが，打ち込まれて，更に進んだ設備では，イオン注入されたウェハー1枚当りの注入条件をプリンタにて打出すようにしたものもある．

(3) イオン注入装置の今後

イオン注入装置は現在半導体・集積回路の製造には不可欠の装置になりつつあり，更に集積度をあげるためには，益々在来の熱拡散法にとってかわる方向にあるものと考える．

今一度，工業用イオン注入装置の過去をふりかえってみると，

年　度	イオン電流	ウェハーサイズ	操　作
75～77年	1～ 50μA	1.5～2.5吋	手　動
77～78年	50～ 400μA	2.5～3.5吋	半自動
78～79年	200～ 800μA	3.5～ 4吋	自　動
80～	500～5000μA	4 ～ 6吋	自　動

のように，年々大電流化，高性能化をたどっており，

今後とも，イオン注入装置の技術動向はこの方向にむかうものと考える．

但し，大電流になると被照射体であるシリコン・ウェハーの発熱の問題があり，各加速器メーカーから各種のターゲット室が考案され，まだ，確定したものはないが，いずれ解決される問題と考える．

更に，イオン注入は，光又は電子による画像を描かした後に行われているが，光又は電子による画像の工程を省略し，イオン・ビームで直接，必要なところに打ちこもうとする案もアメリカにおいて発表されている．

近代技術の中でも，半動体，集積回路の技術革新がひときわ際立って急激なものだけに，これらの製造設備の日進月歩も著しく，それだけに技術的には興味ある分野である．

参 考 文 献

1）志賀，小島；放射線化学 Vol 13 1978
2）高木；表面処理ジャーナル p 235～249 1975

TOPICSCIPOTOPICSCIPOTOPICSCIPOT

とぴっくす

ポジトロニウム化学と放射線化学

ポジトロニウム (Ps) は e^+ と e^- がクーロン力で結合した水素状の軽原子である．Ps の形成機構については Ore モデルと spur 反応モデルがあり，現在その正当性を検証することに興味がもたれている．[1] 今年4月8～11日，山中湖で陽電子消滅国際会議が開かれたが，ここで発表されたものを中心に Ps 形成研究の現状を紹介したい．

spur 反応モデルでは，e^+ がつくった最終 spur の中で e^+ と e^- が結合して Ps になると考える．[2] 従って何らかの方法で spur 内る電子の数や状態を変えてやると，Ps の形成確率が影響をうけることになり，ここに放射線化学の初期過程との関連で興味が持たれる理由がある．最も多く行われているのは電子捕捉剤の効果で，CCl_4 や C_2H_5Br 等のハロゲン化物は Ps 形成を抑制する．[3~5] これは e^- が X^- の形で深くトラップされて e^+ と結合できる電子の数が実質的に減ったものと考えられる．電子捕捉剤でもトラップが浅いと，e^+ はここから e^- を引き抜いて Ps をつくるであろう．実際一連の芳香族化合物を無極性溶媒に添加すると Ps 強度が増大する．[4,5] この場合電子捕捉剤は電子の親イオンとの再結合や spur からのエスケープを遅延させて e^+ と結合しやすくする効果をもつ．このような見掛け上の効果の異る捕捉剤の相対的な効率を求める試みもある．[4] トラップの深さにおいて両者の中間に位置する CS_2[6] や SF_6[4] では，溶媒によって（電子の Vo によって）Ps 形成に対する効果が異ってくるのもうなずける．一方正孔を捕捉すると e^- が多くなることになって Ps 形成は増える筈であるが，実際シクロヘキサン，デカリンに正孔捕捉剤としてピリジンを加えた系で実証された．[7]

水溶液系でも一連の研究が行われ．[8~10] Ps 強度の添加物濃度依存性が4つにグループ分けされること．これらは Ps 形成に $e^{\pm}_{dry}$, $e^{\pm}_{damp}$, の組合せがあることと関連づけられることが指摘されている．無極性溶媒中でアルコールのクラスタをつくると Ps 形成が減ることも，$e^{\pm}$ の溶媒和と関連づけて考えられている．[6,11]

概してこの種の実験は従来の放射線化学の知見と定性的によく合うので，現在では spur 反応で Ps が形成されることに異議を述べる者は少ない．しかし Ore モデルによる Ps 形成も同時に起りうるとする考えもその効力を失っていないし，[12] spur 反応では説明のむつかしい知見もある．[13] この種の研究はここしばらく流行するだろうので，Ps 化学が放射線化学に寄与できるようになるのも，そう遠いことではないであろう．

1) 一般的な解説：V.I.Goldanskii, *Atomic Energy Rev.*, **6**, 3 (1968)
R.N.Weat, *Advances in Phys.*, **22**, 263 (1973). **24**, (9), 43(1978)
2) O. E. Mogensen, *J. Chem. Phys.*, **50**, 998 (1974)
3) Y. Ito and Y. Tabata, *Proceedings of thc 5th Intern. Conf. on Positron Annihi.* (ICPA-5), Yamanaka-ko, April 8-11(1979), 9B-III-2
4) B. Levay, O. E. Mogensen, et.al., *Proc. ICPA-5*, 10B-II-9
5) B. Djermouni and H. J. Ache, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2378 (1978)
6) P. Jansen and O. E. Mogensen, *Chem. Phys.*, **25**, 75 (1977)
7) B. Levay and O. E. Mogensen, *Proc. ICPA-5*, 10B-II-8
8) J. Ch. Abbé, G. Duplatre, et. al., *Proc. ICPA-5*, 10B-II-7
9) A. G. Maddock, J. Ch. Abbé, et. al., *Chem. Phys.*, **26**, 163 (1977)
10) G. Duplatre, J. Ch. Abbé, et. al., *Radiat. Phys. Chem.*, **11**, 199 (1978)
11) V. M. Byakov, V.L. Bugaenko, et, al., *Khimyya Vysok. Energii* (Eng. Trans., High Energy Chem., **12**,346 (1978)
12) S. J. Tao, *Proc. ICPA-5*, 9B-III-1
13) Y. Ito, *Proc. ICPA-5* 9B-III-3

（※ Proc. ICPA-5 は秋頃刊行される予定）

（東大工　伊藤泰男）

捕捉電子の構造

捕捉電子の研究につきまとう問題の一つは，その幾何学的構造があいまいなことである．このあいまいさは無秩序系に捕捉された電子の場合には本質的なものであって，きっちりした（ユニークな）構造を仮定することには無理がある．したがって，われわれができることはせいぜい平均的な構造を理論的・実験的に推定することだけである．

捕捉電子の研究におけるこのような〝分子科学的欲求不満〟を解消させる一つの方法は，ジオメトリーのはっきりした系に電子を捕捉させることである．ごく最近まで有機結晶は電子を捕捉しないことになっていたが，昨

年以来ある種の糖類の結晶が電子を捕捉することが知られるようになった．これらの化合物の特徴は，多数のOH基を含んでいて結晶内に水素結合が網の目のように張りめぐらされていることである．

BOXらは，単糖類のL(+) arabinose[1] および糖アルコール類の dulcitol[2] の単結晶を4.2KでX線照射して捕捉電子のESRスペクトルを得た．このESRスペクトルは異方性のhfsを示すが，これは電子と複数の交換可能なプロトン（OH基の水素）の相互作用によるものである．スペクトルの解析より，(1)電子とプロトン間の距離は一定であること，(2)g値は自由電子のそれ（2.002）よりわずかに小さいこと，従ってこの電子は分子に付加したものではないこと，が明らかにされた．

Arabinoseの場合，電子は三つのプロトンの真中にある．これらのプロトンは，一つが他の二つから，3.14Å以上離れないように配置されている．Arabinose単結晶の中性子回折の結果を参照すると，分子と分子の間にOH基の水素が3個寄り集った場所があることがわかる．しかもこのようなサイドには2種類あって，たがいに水素一水素間の距離が若干異っている．このどちらか電子を捕捉するか今のところ明らかではないが，電子は一方のサイドにのみ捕捉されるようである．

Dulcitol で得られた結果で興味ある点は，捕捉電子とカップルしているプロトンは2個だけだという点である．これまで電子が安定に存在するためには周囲に少くとも4個のプロトンが必要とされていたが，2個で十分ということになれば無秩序系における捕捉電子の構造についても考え直さなければならない．

これとは別に，市川ら[3] は α-cylclodextrin (α-CDx) の多結晶を77Kでγ線照射すると捕捉電子が生成することを見出した．この化合物は6個のグルコース単位がつながって環状になっているもので，真中に直径5Åの穴があいている．この穴の中に2個の水分子を包接分子として取り入れることができるが，これをアルコールやアルカン分子で置きかえることもできる．

得られた捕捉電子のESRスペクトルは，構造の無い1本線で容易にマイクロ波飽和する．また光吸収スペクトルはブロードで，可視に吸収極大をもっている．これらのスペクトルは包接分子の種類に著しく依存することから，電子は包接分子とともにα—CDxの穴に捕捉されていることがわかる．α-CDx—1-propanolの包接化合物の場合には，1個の電子と1個のアルコール分子が一緒に穴の中に収っているわけであるが，それらがどういうconfigurationを保っているか興味がある．

今後 ENDOR などによる研究が進んでいろいろな結晶中の中での捕捉電子の構造がはっきりすれば，捕捉電子についてもう一歩進んだ考察が可能になるだろう．

文　献

1) H. C. Box, E. E. Budginski, and H. G. Fruend. *J. Chen phys*, **69** (3), 1309 (1978)

2) H. C. Box, E. E. Budginski, H. G. Freund, and W. R. Potter, *J, Chem Phys*, **70** (03), 1320 (1979)

3) T. Ichikawa. and H. Yoshida, *Radiat. Phys Chem*, **11**. 173 (1978)

（北大工　小笠原正明）

非晶質物質内常磁性種の電子スピン格子緩和時間T_1におよぼすtunneling modeの影響

Kevanと共同研究者[1] はエタノールガラスに生じた捕捉電子(e_t^-)のT_1をsaturation recovery法によって，4.2°K近くから100°K以上にわたり測定した．さらにその同位体効果をも観察している．彼等は観測値を$T_1^{-1}=D^2T+O^2\exp(-t^2/T)$温度依存性があるものとして解析している．ここで，第2項は高温で優勢になる項で原因は種々のものが考えられる．問題となるのは第一項でKevan等はtunneling modeが関係する，絶縁温度Tに比例する項であるとしている．彼等によるとこの機構は周囲の原子核のtunnelingがelectron nuclear dipole (END) 相互作用を変調し，その結果がT_1の変化として現われるとしている．この相互作用は最近接核との間では比較的弱い．一般に非常に無秩序な状態の物質ではtunnelingがよく起るが，捕捉電子(e_t^-)は溶媒和によりその近傍において構造的に秩序だった状態の中に存在しているので少ないmodesがこの近接核との相互作用に効いている．ここではPhillips[2] が展開したtunneling modelを用いている．それによると$\tau_c^{-1}\propto D\varepsilon\mathrm{cosech}(2\varepsilon/kT)$の間係があり，$\tau_c$は相間時間，Dは比例定数，$\varepsilon$はtunnelingが起っているdouble minimum potentialのそれぞれの零点エネルギー差の半分に相当している．τ_cとT_1はENDを通して結合している．ENDをtunnelingする座標で展開すると$\mathcal{H}_{END}(t)=\langle\mathcal{H}_{END}\rangle+(\partial\mathcal{H}_{END}/\partial j)(j(t)-\langle j\rangle)+\cdots$ 二つのスピンレベル間($|\sigma_1\rangle\rightarrow|\sigma_2\rangle$)での$T_1$を考えるとすると$1\ll\omega^2\tau_c^2$ ゆえに $T_1^{-1}=(2/\omega^2\hbar^2)\times1\langle\sigma_1|2\mathcal{H}_{END}/2j|\sigma_2\rangle^2b^2\Delta_0^2\varepsilon/v^5\ \rho\ \mathrm{cosech}(2\varepsilon/kT)$となり，これはsymmetrie double potential tunnelingおよびメチル基のtunnelingの際に得られるものと同一の結果である．bはtunneling modeとlattice phononとの結合の強さを示す定数，Δは二つの最小エネルギー差，vは

音速，ρ は密度である．一つの tunneling と T_1 の関係は上記の式で与えられるが，考えている物質中には異なる関係の mode が分散しているわけで，観測値と比較するにはこれらの平均を求める必要がある．Kevan 等は $T_2 \ll T_1$ で spin diffusion time が非常に短いので，個々の T_1 の平均で全体の T_1 が表わせると仮定し，$T_1^{-1} = (1/N)\sum_{i=1}^{N} T_1^{-1}(i)$ とした．従って $T_1^{-1} = \langle CD \rangle \int_0^\infty \varepsilon \mathrm{cosech}(2\varepsilon/kT) n(\varepsilon) d\varepsilon$ となる．$n(\varepsilon)$ は一義的に求まらない．彼等は $n(\varepsilon)$ に3種の関数を，また tunneling mode のエネルギーについての仮定を試みた．すなわち(1)デルタ関数，(2) ε^{-1} 分布関数，(3)ステップ関数，および(4) mode のエネルギーが熱エネルギーより充分小さいとした4つの場合であるが，いづれの場合もある温度範囲で T_1^{-1} が T に比例する項を与えることがわかった．以上の考察から先に示した T_1^{-1} の温度依存性が妥当であることを示している．これを用いて観測データを解析して得た名項の定数が表1に示されている．これらは

表1　エタノールガラス中の e_t^- の T_1^{-1} に関する定数

マトリックス	D^2, $s^{-1}K^{-1}$	O^2, s^{-1}	t^2, K
C_2H_5OH	18.9	4.74×10^3	84
C_2D_5OH	7.30	4.71×10^3	92
C_2H_5OD	3.22	1.69×10^4	148

hydroxyl 基が大きい双極子モーメントを有しているので e_t^- に固く捕えられていて，ethyl 基より tunneling を起し難いこと，KCl 中の e_t^-（F中心）の T_1 測定の文献値と比較するとガラス状態の固体がいかに tunneling を起し易いかを示している．

Kevan等はまた多結晶水溶液マトリックスおよびガラス状マトリックス中の照射により生成した銀原子（A_g°）についても同様の研究を行っている．[3] ここでも同様な T_1 の温度依存性を適用し，解析をしている．結果は多結晶氷中でもかなり tunneling が起っていることを示し，同時にマトリックスの作成の際の冷却速度が D^2 に非常に敏感に影響をおよぼすことも明らかにしている．

ここでは ENDOR，ELDOR，スピンエコー等に続く，Kevanと共同研究者の一連の先駆的な仕事の一つを紹介したわけであるが，多少気にかかる点は意欲的にデータを解析しているわけであるが，データおよび結果を見てもわかるように実験精度あるいは測定精度についてふれておらず，しかも全体の傾向としては誤りではないにしてもほぼ直線に近似出来るデータまでも無理に式にのせているところである．またこの種の実験では試料の履歴に敏感であることを考えると T_1 の測定に限らず，一連の仕事の価値を高めるためにも，是非とも追試実験が望まれるところである．

文　献

1) M. K. Bowman and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 81 (5) 456 (1977)

2) W. A. Phillips *J. Low Temp. Phys.*, **7**, 351 (1972)

3) J. Michalik and L. Kevan, *J. Mag. Res.*, **31**, 259 (1978)

（北大工　大野桂一）

有機結晶におけるラジカル対の生成

放射線によって引き起こされる特異的化学反応の一つにラジカル対生成がある．例えば，最初に研究されたジメチルグリオキシム単結晶においては，77KでX線照射すると隣り合った二つの分子から水素原子がとれてラジカル対ができる．このラジカル対をつくる2個のラジカル分子は結晶の a 軸方向に並んでいるものが圧倒的に多く[1]，この点が特異的であるというわけである．

ラジカル対が生成されているかどうか，あるいは分からないＥＳＲ信号がラジカル対のものかどうか知るには，ラジカル対の禁制遷移（$\Delta M = 2$）を観測することであり，もし観測できれば実験的にはラジカル対生成の直接的な証拠であるとされている[2]．ラジカル対の生成についてはホットアトムモデル，イオン―分子反応モデルなどいくつかの機構が提案され，これらの機構を支配するのは結晶軸方向に沿う結晶場の違いが主な原因であろうと考えられているが，これらの機構についても確かなことはこれからの研究に待つところが多い．

ラジカル対の研究が始まったのは約15年前であるが，その観測には今のところＥＳＲが唯一の方法である．これまで主な対象となってきたのはオキシム類，各種ポリマー，飽和炭化水素化合物などで[3]，生体分子の例としてはチミン[4]，１―メチルウラシル[5]，３―ヒドロキシキサン[6]がある．これらの物質においては放射線によるラジカル（孤立ラジカル）生成収率が非常に大きいという特徴がある．ラジカル対の生成は大部分77K照射によって行なわれているが，77Kにおけるラジカル対の禁制遷移の信号強度と孤立ラジカルの信号強度とを比較すると，おおまかには10^{-4}～10^{-6}の範囲にあり，比較的低線量で十分なシグナル強度が得られる物質について研究されてきた事情を伺い知ることができる．

ここで一つ興味ある点は，ラジカル対生成が，少くとも有機物質については，普遍的な現象であるかどうかという点である．この点を確かめる一つの方法として従来研究されていない物質，孤立ラジカル生成収率の低い物

質，を取り上げてラジカル対の観測が試みられた．芳香族化合物はラジカル収率の低い代表例であるが，それらの粉末結晶を用いて77Kで数百 Mrad の γ 線照射を行うと，測定したいづれの芳香族化合物についてもラジカル対の生成が観測された[7]．また，上述した信号強度比をとってみるといづれの場合も 10^{-4}～10^{-6} の範囲にあり，従来知られている値とよく一致した．さらに，ラジカル対をつくる二つのラジカル間の距離については粉末結晶を用いた測定でも求め得ることが多く，だいたい 4～10Å の範囲にあるものが主に観測された．同様の測定を研究例の少いアミノ酸[8]や核酸関連物質[9]にまでひろげて行ってみると，芳香族化合物と同様の結果が得られた．信号強度比の範囲が 10^{-4}～10^{-6} というのは，一見，大きすぎているようにも思われるが，遷移確率の補正がないとか，77Kにおいても起きていると思われる各物質中での反応，それを支配すると思われる結晶構造や各分子自身の反応性，さらには各物質が示す耐放射線性の違いといったものを考慮するとそれ程大きくはないと考えられる．

ラジカル対の同定には単結晶を用いて超微細構造の角度変化を追跡することが必要であり，どの物質においてもラジカル対の生成が初めに述べた特異的化学反応の例であり得るのかどうかはこれからの課題である．ラジカル対の生成が特異的であるとすれば，生成の機構を明らかにすることによって，例えば，生体における酵素反応の機構解明に役立つのではないかと期待される．また，生体がＵＶ光によって死に至るのは核酸中にピリミジンダイマーが生成されるためと考えられているが，[10] なぜピリミジンダイマーのみが効率よく生成されるかという点についても，ラジカル対生成機構の中に案外その情報が含まれているのではないかと期待をいだかせる．

文　献

1) Y. Kurita, *J. Chem. Phys.* **41**, 3926 (1964)
2) Y. Kurita, *Nippon Kagaku Zasshi* **85**, 833 (1964)
3) References cited in 7)
4) A. Dulčić and J. N. Herak, *Biochimica et Biophysica Acta* **319**, 109 (1973), R. Bergene and T. B. Melø, *Jnt. J. Radiat. Biol.* **23**, 263 (1973)
5) W. Flossmann, J. Hüttermann, A. Müller and E. Westhof, *Z. Naturforsch.* **28***c*, 523 (1973), W. Flossmann, A. Müller and E. Westhof, *Mol. Phys.* **29**, 703 (1975)
6) M. S. Jahan and C. Alexander, Jr., *Radiat. Res.* **74**, 251 (1978)
7) T. Matsuyama and H. Yamaoka, *J.Chem. Phys.* **68**, 331 (1978) *Annu. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.* **11**, 40 (1978), *Chem. Phys. Letters* **57**, 269 (1978) **60**,, 468 (1979)
8) T. Matsuyama and H. Yamaoka, *J. Phys. Soc. Japan* **45** 717 (1978)
9) T. Matsuyama, H. Yamaoka and S. Okamura, to be published.
10) J. Jagger, "*Introduction to Research in Ultraviolet Photobiology*" (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1967.)

（京大原子炉　松山奉史）

電子線重合

現在放射線重合に関連した工業プロセスとして塗料の硬化，織物の加工，木材プラスチックス，化粧板の製造などがあり，この他いくつかのものが研究開発の段階にある．これらの中多くは電子線加速器を用いておりプロセス用の線源として加速器を使用しようとする傾向は今後さらに強くなると思われる．

一方これまでに放射線重合に関しては多くの報告があるがほとんどが γ 線源を用いた数百ラド／秒以下での線量率での結果である．高線量率の電子線による重合反応の研究は70年代に入ってから二，三のグループにより着手され，これまでに約10種のモノマーについて液相でのバルク重合の結果が報告されている．[1-10] 通常電子線加速器で得られる線量率は 10^4～10^7 ラド／秒であり，電子線の飛程が短かいため実験的には試料中の線量率分布ならびに試料の冷却に留意する必要がある．[6]

これまでに重合速度，生成物の分子量分布と平均分子量，ミクロ構造などの線量率依存性がそれぞれのモノマーについて 10^4 桁以上の広い線量率範囲にわたってしらべており，高線量率下での重合反応の特徴があきらかになりつつある．たとえばスチレン[1,3,4]の場合，重合速度は低線量率では（線量率）$^{1/2}$ に比例し生成物の分子量は線量率が高い程低下することが知られているが，高線量率では重合速度は線量率にほぼ比例し一方分子量は線量率にかかわらず一定となる．この結果は低線量率ではラジカル重合，高線量率ではカチオン重合が優勢となるためであり，これと類似した結果がカチオン重合性をもつ他のモノマー，イソブチル・ビニル・エーテル[5]，α ―メチルスチレン[6]，イソプレン[8]，クロロプレン[9]でも得られている．一方，メタクリル酸メチル[2,7]，アクリル酸エステル類[7]では，終始ラジカル重合しかおこらず，放射線開始によるアニオン重合のおこりにくさは高線量

率でも変わらないようである．またブタジエン[10]の場合カチオン重合のみであり低線量率でもラジカル重合は観測されない．このような低→高線量率による反応機構の変化は生成物のミクロ構造にも反映し，イソプレン[8]，クロロプレンでは高線量率ではシス構造が減少するがブタジエン[11]では構造の変化がみられない．

重合反応が線量率にかかわらず単一の機構で進行する場合，重合速度と平均分子量の線量率依存性はラジカル重合ではふつう定常状態の動力学式，カチオン重合ではWilliams ら[11] の提案した動力学式に高線量率でもしたがう．二種以上の反応機構が共存する場合でも，ラジカル重合成分，カチオン重合成分の挙動はそれぞれ上記の動力学式にしたがうことがわかった．またこれらの成分以外に分子量200～500あるいは10^5～10^6 の成分を副生する場合があるがその機構は未だ明らかでない．

1) D. R. Squire et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16** 645 (1962)
2) C. C. Allen et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18** 709 (1974)
3) J. Takezaki et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21** 2683 (1977)
4) J. Takezaki et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22** 3311 (1978)
5) 林，第19回放射線化学討論会予稿集，P 95 (1976年10月，京都). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, in press.
6) 林他 *Polym. Preprints, Japan.* **26** 286 (1977), *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, in press.
7) 林他，未発表
8) 林他，*Polym. Preprints, Japan.* **27** 1154 (1978)
9) 林他，第21回放射線化学討論会予稿集，P 54 (1978年9月，東京)
10) 林他，*Polym. Preprints, Japan.* **28** 177 (1979)
11) F. Williams et al., *Trans. Faraday Soc.*, **63** 1501 (1967)

(原研大阪　林　香苗)

＝書　評＝

大気の放射線物理化学的過程（ロシア語）

S. Ya. Pschezhetskii, M. T. Dmitriev
(Moskva, Atomizdat, 1978)
（日本価格　約 1,000円）

地球大気の状態に影響を与える要因は数多い．太陽からふりそそぐ光はその最も重要なものであるが，宇宙線や地表のラジオアイソトープからのイオン化放射線も，強度は太陽光に比べると極めて弱いものの，透過性にすぐれかつイオン化効率が高いことから，その影響は無視できない．特に地表付近では太陽光スペクトルのうち化学反応に寄与する紫外線が少くなるので，イオン化放射線の役割はより重要になってくる．又最近では原子力施設，加速器室などでの環境の問題としても，空気の放射線化学は重要なテーマであろう．

気体の放射線化学については，S. Lind の Radiation Chemistry of Gasis (1961) やAdvances in Radiation Chemistry vol. 1,3 (1969, 70)などの成書があるが，この本の特徴は，空気の放射線化学としてまとめたところにある．目次は

1章　大気の放射線物理化学的素過程
2章　大気のイオン化
3章　オゾンの形成・分解・反応
4章　窒素の酸化とその他の放射線化学反応
5章　窒素酸化物の分解と反応
6章　その他の空気成分の放射線化学反応
(CO_2,CO,H_2O,NH_3,CH_4,C_4H_{10}，希ガスなど)

1～2章では通常の放射線化学初期過程に関する記述は大巾にけずられ，大気中の原子分子の分布と存在状態，放射線の分布とイオン化，イオン化の気象依存性など，地球化学的な視点が強い．大気圏上層における放射線線化学反応の項も一節とられていて，ロケットやスプートニクによる研究の成果が紹介されている．又，原子力施設での空気のイオン化についても考察を加えている．3章以下は実験室レベルのデータの集積であるが，引用も多くデータもかなり網羅してあるので，この分野のハンドブックとしても使えそうである．序文に「空気の組成は複雑であり，放射線化学反応も複数の反応が平行して起る特異な系として把える試みを行った」とあるが，オゾンを含む系の発火と爆発，雷発生とオゾン，窒素酸化物生成の関係などにからうじて具体的な例についての記述がみられる程度である．著者云うところの「試み」は宿題として残されたのであろう．　(東大・伊藤)

「放射能利用分析」文献題目集の作成についてお願い

国際学術誌 "J. Radioanal. Chem." で企画している国別の「放射能利用分析」文献題目集の日本特集号 (JBRC) の原稿の作成を，日本アイソトープ協会で分担することになりました．

関係研究者各位のご協力をお願いいたします．

対象範囲：広く「分析」を目的とした「核・アイソトープ」に関する研究論文，ノート，速報，総説，資料，著(訳)書等．

調査方法：所定の「調査票」により各位からご提出いただく．

調査票ご提出期限：昭和54年10月末日．

調査票請求・問合せ先：113東京都文京区本駒込2-28-45　日本アイソトープ協会調査研究課 JBRC係（電話 (03)946—7111，内線63，64）

第22回放射線化学討論会

共催　日本放射線化学会　日本化学会　同東海支部
高分子学会東海支部

日時　10月13日（土），10月14日（日）

会場　名古屋工業大学（名古屋市昭和区御器所町）
〔交通〕地下鉄鶴舞線鶴舞下車又は国鉄中央線鶴舞下車

第1日（10月13日）

A会場（10：00より）

A101　極薄膜固体（～200Å）の低エネルギー電子線衝撃—エネルギー損失スペクトルの測定（山梨大工）平岡賢三

A102　大気圧液体イオン化法—電荷移動反応によって液体表面から生じるクラスターイオンの測定（東大工・山梨大工）土屋正彦・平良哲二・○平岡賢三

A103　稀ガスの励起2原子分子の吸収スペクトル（理研・早大理工研）○荒井重義・今村　昌・来栖　宏・浜　義昌

A104　O_2—炭化水素系高圧下での特異な電子付着機構—van der Waals 分子の役割（東工大理）○小角雄一・鳥海　実・籏野嘉彦

A105　DT法によるクラスター反応の研究（Ⅱ）—Li^+イオンのクラスター反応（東北大工）○佐藤義之・武部雅汎・来川保紀・飯沼恒一・瀬戸邦夫

A106　電子衝撃発光法による水素の解離励起過程（九大総合理工）○肥後盛秀・小川禎一郎

休憩（12：00—13：15）

特別講演（13：15—14：10）

イオントラック構造と励起子発光（名大工）伊藤憲昭

休憩（14：10—14：15）

（14：15より）

A107　Ar（$^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$）の脱励起過程（東工大理）○鈴木信幸・横山　淳・籏野嘉彦

A108　H_2Oと等電子系列にある分子の超励起状態とその解離過程（東工大理・東工大原子炉）○大野正善・河内宣之・伊藤健二・織田暢夫・籏野嘉彦

A109　同位体分離器によるイオン・インプランテーションに伴う固体表面の発光について（東北大金研・東北大理）○岸本睦義・吉原賢二・鈴木　進

A110　酸素原子と簡単な分子との反応（東工大理）○菅原孝一・石川洋一・佐藤伸

A111　CH_4/CO あるいは CO_2 混合気体の放射線照射による有機酸の生成（原研大阪）○新井英彦・永井士郎・松田光司・畑田元義

A112　核分裂片による炭酸ガス—二酸化窒素系の放射線分解（線量効果）（原研高崎）○池添康正・佐藤章一・清水三郎・中島隼人

A113　シリカゲル存在下における CO-H_2 混合気体の電子線照射効果（原研大阪）○永井士郎・新井英彦・畑田元義

A114　CO と H_2 気相混合系の電子線照射による反応（Ⅳ）気体循環方式による反応（原研大阪）○杉本俊一・西井正信

A115　ポジトロニウム化学と放射線化学の相関〔Ⅰ〕無極性溶媒への電子捕捉剤添加効果（東大原子力センター東海）○伊藤泰男・三宅康博・田畑米穂

A116　ポジトロニウム化学と放射線化学の相関〔Ⅱ〕アルコールへの電子捕捉剤効果（東大原子力センター東海）○伊藤泰男・三宅康博・田畑米穂

B会場（10：00より）

B101　シクロブタン化合物の連鎖機構による放射線分解（阪大産研）○真嶋哲朗・朴　鐘震・高椋節夫・桜井　洸

B102　γ線照射された2-メチル-2-ニトロソプロパン水溶液中に生成するニトロキシドラジカルの高速液体クロマトグラフィー及びESRによる分離・同定（京大理）○鈴木伸宏・牧野圭祐・森家章雄・六鹿宗治・波多野博行

B103　スピントラップ法によるベンゼン-シクロヘキサン混合溶液中のエネルギー移動の研究（北大工）○道端孝久・西村　進・野田正治・市川恒樹・吉田　宏

B104　スピントラッピング法によるモノクロロ酢酸エステルの放射線分解の研究（北大工）○田畑昌祥・A. Lund・相馬純吉

B105　スピントラッピング法の放射線化学への応用（Ⅷ）Time Resolution Spectroscopy への試み（北大工）田畑昌祥・○相馬純吉

B106　電子スピンエコーによる銀原子の溶媒和構造の決定（北大工・Wayne State Univ.）○市川恒樹・Larry Kevan

休憩（12：00—13：15）

特別講演（A会場と同じ）

（14：15より）

B107　蒸気凝縮法によるガラスのＥＳＲ（北大工）大野桂一・小村清一・○住吉　孝・片山明石

B108　アミノ酸単結晶中に生成するラジカルに関する研究（日大・東大）○小川真理子・石博顕吉・大島恵一

B109　γ線照射したジハロゲン化ベンゼン中に生成するラジカル対（京大原子炉）○松山奉史・山岡仁史

B110　アルキルハライド，フレオン中のカチオン種についての再考（京大理）○志田忠正・久保寺英夫・江川嘉一

B111　有機ガラス中に生成したテトラメチルエチレンのモノマーおよびダイマーカチオンの電子スペクトル—ＥＳＲの結果との対比（広大工）○太田信照・中村保晴・市川隆久

B112　極低温照射効果の研究（Ⅵ）4.2K照射したメタン中のラジカル対分布（名工試）鳥山和美・○岩崎万千雄・布目華一

B113　サーマル水素原子の極低温化学反応（Ⅲ）同位体効果（名工試）○鳥山和美・岩崎万千雄・布目華一

B114　凍結酸性水溶液におけるＨ原子の安定化機構（京大原子炉）○長谷博友・東村武信

B115　電子線照射中のＥＳＲ測定による無水マレイン酸アニオンラジカルに関する研究（東大工）○白石浩二・石博顕吉・大島恵一

B116　γ線照射したトルエンガラス中のラジカル生成機構（北大工）○野田正治・大井真実・吉田　宏

第２日（10月14日）

A会場（９：00より）

A201　不均一系の放射線化学—シリカゲル表面における塩化メチルの放射線分解（都立大理・東ア研）○小椋　一・石川善英・近藤正春・沢井　健・沢井照子

A202　高温水中における金属の腐食に及ぼす放射線の増感効果（東大工エ開研）○川口光夫・石博顕吉・藤田矩彦・松浦千尋・小野昇一・大島恵一

A203　超臨界状態エタン中の電子易動度（東大教養・Brookhaven National Lab.）○西川　勝・R. A. Holroyd

A204　アントラセンをジエンとする Diels-Alder 付加物の解離型電子捕捉反応（阪大産研）○入江正浩・長谷川康能・津守邦彦・林　晃一郎

A205　77K ＭＴＨＦガラス中での有機塩素化合物による電子捕捉（東ア研）○下川利成・沢井　健・沢井照子

A206　4.2Kγ線照射エタノールガラスにおける電子捕捉剤の効果—トルエンによる選択的捕捉（北大工）○小笠原正明・野田正治・吉田清美・吉田　宏

A207　3-メチルペンタン—1-プロパノール混合ガラス中の捕捉電子の移動とスペクトル変化（北大工）○清水邦夫・小笠原正明・吉田　宏

A208　固体テトラメチルシラン中での電子の移動度（東工大理）○中村芳雄・南波秀樹・新坂恭士・籏野嘉彦

A209　固体シクロヘキサン中での電子の移動度と自由イオン収率（東工大理）○南波秀樹・千葉道郎・新坂恭士・籏野嘉彦

休憩（12：00—13：15）

（13：15より）

A210　低温有機ガラス中の捕捉電子の光電導度スペクトル（名大工）秋山浩一・○加藤統之・木村豊明・笛木賢二

A211　アルコール中の未溶媒和捕捉電子および溶媒和電子におよぼす外部電場効果（Ⅱ）（京大原子炉）○長谷博友・東村武信

A212　電子の多段トンネリング（東工試）立矢正典

A213　拡散によりＮ個の固定陽イオンから電子が逃れる確率（東大教養）佐野尚武

A214　放射線化学に於けるデーター処理—シューラー，ハンメル式のフィッティング—（東工大理）山崎秀郎

A215　テトラフェニルシクロブタンのラジカルイオンを経由する環開裂反応（阪大産研・Hahn-Meitner-Institute）高椋節夫・○木川　仁・三木　茂・桜井洸・B. Dinh-Ngoc・W. Schnabel

A216　シクロブタン誘導体の環開裂を伴なう電子捕捉（阪大産研）○末松浩之・高椋節夫・土岐　進・木村徳雄・山本　保・津守邦彦・桜井　洸

A217　シクロブタン誘導体の電子的励起種を経る環開裂反応（阪大産研）○北村　隆・土岐　進・高椋節夫・木村徳雄・山本　保・津守邦彦・桜井　洸

A218　N_2O および CO_2 を溶媒とする炭化水素のγ線酸化（東工大理）唐沢英年・弓削田レイ・○佐藤　伸

A219　ＭＴＨＦラジカルからＴＣＮＥへの電子移動反応（理研）○星野幹雄・荒井重義・今村　昌

A220　塩化ブチルガラス中におけるカチオンからアミンへの正電荷移動（理研）○吉良　爽・野坂芳雄・今村　昌

A221　エチレン誘導体のアニオンラジカルから O_2 への電荷移動と複合体形成（理研）○野坂芳雄・吉良爽・今村　昌

A222　水和クロロフィルａ二量体のカチオンラジカル

の吸収スペクトル（理研・早大理工）○星野幹雄・関博之・今村　昌・池原　清・浜　義昌

B会場（9：00より）

B201　77Kネオペンタン—エタン混合系における選択的水素引抜き反応のH（D）原子のエネルギー依存性（名大工）○宮崎哲郎・Selma M. L. Guedes・笛木賢二

B202　4Kアルカン固体中のエネルギー移動—nsパルスX線およびCo-60 γ線照射による研究—（名大工）○宮崎哲郎・重田　功・笛木賢二

B203　アルコールラジカルからベンゾフェノンへの水素原子移動反応（理研・早大理工）○星野幹雄・荒井重義・今村　昌・池原　清・浜　義昌

B204　アントラセン誘導体の放射線化学（京都工繊大工芸・東大工）○大矢治世・浜ノ上熊男・寺西　博・鷲尾方一・田川精一・田畑米穂

B205　パルスラジオリシス法による溶質カチオンの生成効率と反応性に対する分子鎖長の影響（東大工・関西電力）○鷲尾方一・森　文弘・田川精一・田畑米穂

B206　阪大ピコ秒電子線ライナックのビーム特性について（阪大産研）○木村徳雄・山本　保・竹田誠之・津守邦彦・林　晃一郎・川西政治・桜井　洸

B207　ピコ秒パルスラジオリシス—ストリークカメラによる吸収測定（阪大産研）○入江正浩・土岐　進・山本幸男・高椋節夫・小林一雄・竹田誠之・木村徳雄・山本　保・津村邦彦・林　晃一郎・桜井　洸

B208　ピコ秒パルスラジオリシス用ライナックの安定化（東大工）○小林　仁・上田　徹・小林利明・田川精一・田畑米穂

B209　ピコ秒パルスラジオリシス用電子線パルスの計測（東大工）○上田徹・小林仁・田川精一・田畑米穂

休憩（12：00—13：15）

（13：15より）

B210　炭化水素中の速い溶質励起状態生成への種々の捕捉剤の効果（東大工）○勝村庸介・田川精一・田畑米穂

B211　ピコ秒パルスラジオリシス法による混合溶媒中の速い溶質励起状態の生成機構（東大工）○上林　匡・田川精一・田畑米穂

B212　ピコ秒パルスラジオリシス法によるポリN-ビニルカリバゾール励起状態の動的挙動の研究（東大工）○鷲尾方一・田川精一・田畑米穂

B213　電子捕捉剤混合系の放射線熱ルミネッセンスにおよぼす溶媒の効果（早大理工研）津村　実・浜義昌

B214　高速中性子照射により生成するラジカルの空間分布（東大工）○勝村庸介・浜本雅啓・柳　秀治・田畑米穂

B215　X-線照射下におけるESR：エチレン-プロピレンゴムの過酸化ラジカルの生成と減衰（原研高崎）○早川直宏・森下憲雄・町　末男

B216　照射ポリエチレン中の酸化過程（名工大）○堀靖郎・嶋田繁隆・柏原久二

B217　チオ尿素に包接された2，3-ジメチルブタジエンの放射線重合：100%収率の重合と2，3-ジメチルブタンの添加効果（広大工）○市川隆久・中尾　修・竹腰正二郎

B218　ポリ塩化ビニルに対するアクリル酸のγ線によるグラフト重合—グラフト重合生成物による金属イオンの吸着—（原研大阪）日馬康雄・八木敏明・林　香苗・岡村誠三

B219　低温過冷却状態における放射線重合の応用メリットの考察（1）光学用プラスチックの成形重合におけるメリット（原研高崎）○嘉悦　勲・吉田健三・熊倉　稔・大久保[illegible]浩・吉井文男・西山　茂

B220　低温過冷却状態における放射線重合の応用メリットの考察（2）生物活性体の固定化におけるメリット（原研高崎）○嘉悦　勲・熊倉　稔・吉田　勝・藤村　卓・吉井文男・浅野雅春

B221　放射線乳化重合によるアクリル系エマルジョンの研究Ⅱ，エマルジョンの安定性（原研高崎）○江草茂則・幕内恵三

B222　ブタジエンの電子線重合（原研大阪）○林　香苗・田中義則・岡村誠三

参加登録費　3,000円（講演要旨集代を含む）

懇親会　10月13日（土）18時．会場（名工大内）は当日討論会場に掲示．会費 3,000円程度

連絡先　466 名古屋市昭和区御器所町　名古屋工業大学材料開発研究施設　柏原久二（電話052—732—2111内線587）

第6回国際放射線研究会議を終えて

第6回国際放射線研究会議の日本開催の準備をするという思いがけない大任の一端を担って5年余り，とに角何とかやり遂げ，“well organized Congress であった”という予想以上のおほめの手紙を海外から沢山いただくと，今までの疲れも打ち消されるような気持ちである．会期中ろくに session 会場に座っていることができなかったのが残念であるが，運営面からの感想を少し述べさせていただきたい．

この Congress は JARR と学術会議の共催であったが，肝心の JARR は急ごしらえの連合体で，最初のうちは委員同士の顔見知りも少なく考え方も分野によって異なるところが多かった．いざ鎌倉で一致団結するのは日本人の長所で，これが会議成功の一因でもあるが，何よりも御大，御園生会長の役割は大であった．準備期間中，放医研所長から原子力安全委員になられたが，終始一貫混成部隊の長として見事な統率ぶりを示され，たびたび〝会長ご決断〟（田ノ岡氏）によって衆議がまとまり，準備が進行したのは私にとって極めて印象的であった．

会期と会場が決まり，学術会議の共催に漕ぎつけたあと，次の関門は募金であった．経理担当にされてしまった者の初の大仕事は予算案づくりである．経験も自信も皆無という恐るべき条件のもとでつくられた予算案によると5,600万円の募金が必要になる．時あたかも不況と円高．外国からの800人を含めて1,500人もの人が集まりますか？という私共こそ聞きたい部外者の質問に敢えて yes と答え乍ら，薄氷をふむ気持ちで準備を進めた．この頃が最も惨めで不安な時であった．この案（収入）から大きく外れると，いくつかの難問が待ちうけているのが目に見えるようであった．

だがこれは杞憂になった．岡田事務局長はじめ多くの人々の熱意と献身的な協力によって登録者は外国から763名，国内が673名，総計1,436名に達し，募金も会社の事情に明るい井上さんの奔走が効を奏してほぼ4,600万円の実行予算レベルに到達した．こうして収入の赤字は回避され，あとは当日の運営である．

開会式に出られた方は気が付かれたであろう，黒いバックにシンボルマークの鯉のぼりの印象的であったことを．この会議は会長の〝華美に流れず．実質的に〟という主義のもとにすべてのことが企画された．しかし松平ローカル部会の忙しさは会期が近づくに従って指数関数的に増加した．この部会の役割は無限と言って良い程である．会場のほか Excursion と Associate Member プログラム（篠崎，色田氏）とパーティー（坂本氏）それにトラブルシューター（田ノ岡氏）の各委員会，とくに Lady's プログラムのために会長夫人を長とするご婦人方の委員会もでき上がった．

Regular メンバーの方はあまりご存知ないかも知れないが，会議運営に対する評価の蔭には，ボランティアーを含めて100人余りの婦人部隊の活躍があったことを見逃すわけにはいかない．化学関係では篠崎，荒井，吉良君をはじめ私の家族も総動員され，連日折り紙，着物ショー，活け花，家庭訪問，下町見物…としばし会場の亭主族を開放した功績は抜群であった．荒井夫人の活躍はとくに目覚ましく，打ち上げ会で坂本委員長より〝授賞〟された一人でもあった．

さて，こういうかくれた多くの活動の表舞台の12会場では895件の研究発表が連日行われた．寺島プログラム部会はプログラムの編成，室の割り付けという困難な仕事を見事にやってのけ，甚だ効率的であったというお誉めの手紙を沢山頂いている．とくに化学は優遇をうけ，都市センターの広い室を使わせて貰えたのは本当に有難かったと思っている．

〝superb〟という語の目立つ多くの手紙を頂いている会議であったが，国際会議に伴なういくつかの問題点があったことも事実である．登録の Form A を送ってきたが金を送れない国の人達，一体何人来るのか始まるまで見当のつかなかったソ連，〝若い人〟の為の旅費援助に〝若くない〟相当の地位の人達の申込み等々，それぞれの国情，国民の性格を反映した事態の対処に事務局の悩みは尽きなかった．国際的なことで気を遣ったことの一つは中国問題であった．総勢15名が初参加するという申込みを受け実現したが，この蔭には台湾との関係でプログラムや参加者名簿からすべての国名を消去するという〝sensible〟な処理があった．中国の初参加は歴史的なものであり，いくつかの〝sensational〟な話題を用意してきたようだが，彼らのレベルは今のところ決して高いとは言えない．しかし会議後の2週間余り日本に残留し，各地を馳けめぐった彼らの行動と熱意は驚くほどであった．日本とこの分野で肩を並べるようになるのもそう遠い将来のことではないだろう．

ICRR は放射線を中核にした物理学から医学に及ぶ幅

広い研究者が一堂に会する場である．お互いに他の分野のことを理解することは極めて困難であるが，たまにはいくらか関係のありそうな会場で話を聞くといったことが起こればこの会議の一つの目的が達成されることになる．プログラムの編成や会場の位置によって大きく変わることになるだろうが，今回の会議ではどうだったろうか．

これと同時にICRRは各分野における最も先端的な，新しい研究の発表の場でもある．ホスト国にとっても例外ではあり得ないし，出来ないという口実にもならない．運営がいかに功みに行われても，肝心の scientific hospitality が十分であったかどうか．シンポジウムなどで，日本のでるべき人が十分出ていないのではないかというアメリカの新進気鋭の研究者から洩れた不満ともとれるつぶやきが私の耳に残っている．いくらお祭りといっても，肝心のご神体がなければ何にもならないのである．

（理研　今村　昌）

第6回ＩＣＲＲは予想以上の盛会のうちに終ったが，これはひとえに各参加者のご努力の集積の結果と思う．筆者は佐藤　伸，田畑米穂，波多野博行，吉原賢二の各氏とともに，化学系のプログラム委員として，ＩＣＲＲの Scientific Program の企画と編成にたずさわったので，この面からＩＣＲＲを振りかえってみたい．

Plenary Sessions, Symposia, Proffered Paper Sessions からなる Program の構成は Seattle でのＩＣＲＲの構成を踏襲したものである．Poster Sessions の開催も検討されたが，多数の参加者が予想されるのに対して会場に余裕がないことから取り止めざるを得なかった．Symposia のテーマや Chairmen の選定については放射線化学会の多数の方々と相談し，そのご意見に従った．しかし，具体的な内容についてはすべてChairmen におまかせした．充分な財政援助がない状態で，Speakers の勧誘にあたられた日本側の Chairmen，西川 勝，笛木賢二，志田忠正，簗野嘉彦，相馬純吉，斎藤信房の各氏のご努力に心より感謝したい．いずれの Symposia も盛況で，ＩＣＲＲにふさわしいものだったと思う．一部にSymposia では放射線化学と他分野との境界領域を討論すべきだという意見もあったが，この意見にはそいかねた．

Symposia, Proffered Paper Sessions を通して外国人による講演は約100，日本人による講演は約70に達した．これらを Plenary Sessions, Congress Party, Excursion などに圧迫されながら実質5日間の会期で消化するためには，2会場はもとより一部では3会場で平行して講満を進めなければならなかった．外国からの参加者のなかには訪日が不可能となる人々が多数いるのではないかと心配していたが，このような人々は驚くほど少なかった．

ＩＣＲＲは全般的に非常にうまくいったが，反省すべき点もあったようだ．Program の編成では物理や生物との間の調整が出来なかった．最大の理由は会場に余裕がなかった点にある．また一部の会場が狭いうえに離れた所にあり，ここにまわされた方々は気毒だった．この外大学院クラスの若い人々の参加にもっと便宜を計るべきだったかも知れない．

最後に Program の編成に関して献身的なご努力をされた放医研の寺島東洋三，佐渡敏彦，戸張厳失，木村正子の各氏に心より感謝したい．　（理研　荒井重義）

「五月」晴れにはほど遠い天候のためか，それとも近くにおもしろい所がなかったためか，やはり純粋にサイエンティフィクな興味が推進力になっていたと信じたいが，とにかく会場内は常に賑わっていたようである．本当に連日賑わっていたのは，いわゆる会議場よりはむしろ廊下とロビー，コーヒールームの方だったかもしれない．いずれにしても大変活発なディスカッションが会議場の内外で見られた．最近は多くの国際会議でポスターセッションが採用され，いろいろな点で大変な好評を得ていると聞いているが，今回のＩＣＲＲを終って，旧来のオーラル方式も十分な実効ありと確認できたような気がする．欲をいえばもう1，2割時間が多ければよかったかもしれないが，この程度でも十分である．オーラル方式でこれに会議場外での十分な個人的ディスカッションがプラスされたといえる今回のＩＣＲＲは，私の経験したポスター方式よりかなりよかったといえそうである．ポスター方式の場合，意外に発表者が不在の場合が多い．自分の発表についてディスカッションが長引いて，他の発表をゆっくり見る時間がなくなったりする．座長がいないために1人が長時間にわたって発表者を独占してしまうこともある．この場合，間に割り込むのは容易ではない．ポスター方式にもよい点が多々あるけれども，これから技術的に改良すべき点も多いということだろう．

私はＴ2，Ｔ3会場を中心に化学と物理関係のセッションに出席した．ローカル委の1人として決してまじめ

に働いたわけでもないのに，セッションの方も落ち着いて聞いたものは少なく，どちらも中途半端だった感じだけが残っている．この点，ローカル委の中の私以外の方々，特に人数の上では生物よりの方々が準備段階や会期中に示したチームワークとその任務の徹底振りには頭が下がるのみである．また，次々と提案される名案には，いわゆる役者が豊富なことがうかがえた．そのうちの一つであるトラブルシューターの導入は大変な名案であったと思う．この案に賛成した結果実際に担当することになり，それこそ大変ではあったけれども．

ごく限られた範囲ではあるが，セッションに出席して聞いた内容と，それらに関連した reprint，preprint を読んだ結果をもとにしてつぎのような傾向に気がついた．放射線の種類としては，γ線，X線，電子線にくらべて相対的にイオンをはじめとする重粒子衝撃に関する報告の増加が著しい．これは化学より物理サイドのセッションにおいて顕著である．この点は，最近のICPEACでのイオン衝突に関する報告の数が回を追って急増していることとよく対応しており，共通の理由がありそうである．照射効果，ＬＥＴ，トラック構造，線量測定などについてバラエティーに富んだ報告が見られる．放射線研究とはやや離れているものの，興味深かったのは Gemmel（ANL）による分子イオン衝撃の際の散乱イオンのエネルギー分布，角分布測定の実験である．高エネルギーイオンの物質中での振舞いについて基礎的知見を与える以外に，化学分野からも興味深い成果が得られている．それは，この手法を用いて種々のイオンについてその分子構造の詳細を知ることができる点である．つぎに素過程の面から概観してみると，放射線作用解明のために必要な素過程に関する研究と放射線作用を利用した素過程の研究の２つの立場から，気相・凝縮相を問わず，今後の課題としてつぎの諸点を挙げることができよう．ｉ）上に述べたような重粒子線やＶＵＶ，ＳＸの物質に対する作用，ii）電子衝突についてはイオン化断面積の絶対値，iii）電子の熱平衡化，再結合，付着過程，iv）正，負イオンの安定性と緩和過程，ｖ）超弾性衝突，vi）高励起状態（超励起状態，高リドベルク状態）の振舞い，vii）種々の素過程の高密度媒体中での特異性．対象物質の面からいえば，気相の研究がかなり増えつつあるものの，やはり液相，固相についての報告が圧倒的に多い．しかし，気相において高圧の領域が，液相側からは臨界点を超えて高圧の気体が対象となる例が増えつつあることはおもしろい．水および水溶液系にくらべ極性，非極性の種々の有機媒体を対象とする報告はさらに増えたようである．凝縮相での話題の中心は，溶媒和過程，輸送機構，反応性とやはり電子についてであるが，イオンや励起状態の振舞いについての報告も興味深い．放射線作用を積極的に利用し，かつ他の手法と結合させた研究もいろいろと着実に進展しはじめているようである．このように，液体や非晶質固体が主要な対象物質とされ，これに最近高圧気体が仲間入りしつつあるところである．希薄な気体と結晶性固体にくらべて，関連する周辺の物理学や物理化学が相対的に未開なこのような対象について，きわめてバラエティーに富んだ実験データとその解釈が生み出されている放射線化学の今後は，ますます，ホットなディスカッションと研究テーマにこと欠かない状況が続きそうである．

（東工大理・簗野嘉彦）

シアトルで開かれた前回ＩＣＲＲと比較しても大成功であったことはまことに喜ばしい．一部，とくに外国からの講演発表に既発表内容の繰り返しということも見受けられたが，全般的には，最新の研究結果を討議し，研究発展の将来像について展望を求めるという学会本来の目的がかなりの程度に達成されたように思われる．大きな国際学会にあり勝ちな状況，自分の講演を済ませれば会議に参加しなくなり，会議の末期には参会者がまばらになるというようなこともなく，最後まで内外の参加者が会場をみたしていた．円高事情にもかかわらず，外国からの参加者が多数あり，「国際」会議の名に恥じないものであった．日本人講演者が少数の日本人聴衆に英語で講演するような事態が皆無であったことは何よりである．企画・運営にたずさわってこられた方達の労苦に心から感謝したい．

多岐にわたる分野で多数の講演があり，そのうちのほんの一部しか聴くことができなかったので，筆者の興味を中心にＩＣＲＲの断片的な感想を書いてみたい．

予想していた以上に「電子」が放射線化学における中心的な話題であった．Schmidt や Holroyd の特別講演にみられたように，電気伝導度測定データをもとにして気相や液相媒体中の非局在化電子および局在化電子の物理的描像は明らかになってきた．シアトルでのＩＣＲＲ以後，この分野の進歩は着実で，めざましいものがある．液相中，とくに非極性液体中の電子と溶質との反応についても，パルスラジオリシス法により知識が着実に拡がりつつある．Baxendale や Beck の特別講演にあったような液相パルスラジオリシス研究が，一日も早く日

本からも出てくるようになりたいと思う．とくにベンゼンやトルエンのような効率の低い電子捕捉剤の研究から，電子の状態と反応性との関連をうかがい知ることができると期待された．

これにくらべて固相（ガラス相）媒体中の電子の挙動や局在化状態の研究は，新しい実験データが得られているにもかかわらず，統一的理解に向かっては遅々として進まずの感を深くした．Miller や Buxton の特別講演や討論に見られるごとく，電子反応に対するトンネル過程の評価は，シアトル会議以後5年を経た今になってもまだ完全には確定していない．アルコールガラス中の未緩和（未溶媒和）捕捉電子の吸収スペクトルの現象論的解釈についてさえ，Gilles や Ogasawara によって新しい考えが出されるような状態であった．ガラス相捕捉電子の理解が進まない理由の一つは，対象が複雑であることにあろうが，これの研究においてはモデルが先行し過ぎて，実験データをして語らしめるという化学研究における不可欠な一側面が等閑に付されていることもその原因となっているのではなかろうか．この分野の研究を行っている筆者の自戒である．

他に筆者の記憶に残っている講演をいくつかあげよう．Charlesby によって試みられたパルスNMR測定法とパルス放射線照射との組み合せは，Jonah による電子スピンエコー測定法の利用とともに，高速放射線化学反応追跡のための新しい研究法として興味深いものであった．マイクロ波吸収法による固体中の非局在化電子観測に関する de Haas の研究は，数ラッドのパルス放射線によって生成する電子をも検出し得るという感度の高さが驚きであった．炭水化物単結晶中に捕捉された電子のＥＳＲスペクトルを観測し，捕捉サイトの構造をくわしく調べた Box の講演は，多くの建設的討論を生んだ．この捕捉電子の光吸収スペクトルがどんなものか早く知りたいものである．　（北大工　吉田　宏）

今回の会議において，ポリマーに関連のある研究としては生体高分子をも含めると極めて多くのものになるが，ここでは合成高分子の研究分野に限ってごく個人的な感想を述べたいと思う．

従来からポリマーを対象として行われてきた研究は，大きく次の2つに分類することができる．すなわち，モノマーに放射線を照射して新しいポリマーを合成することや種々の条件下でポリマーの放射線照射効果を検討するという高分子化学の立場からの研究と，放射線の作用をより広範囲に知るための材料としてポリマーを用いるという放射線化学の立場からのアプローチである．

前者の分野の研究については，今回の会議で特別に目新しいものは少なかったが，それぞれの課題で着実にデータの集積が行われつつあるように感じた．なかでも，種々の測定機器を駆使することによりポリマーの放射線分解を多角的に解析した平岡博士（IBM）の報告は注目を集めた．また，必ずしも高い水準の研究とはいえないが，ポリエチレンフィルムを dosimeter として用いようとする Chen 博士（Peking Normal Univ.）の実験は，できるだけ多くのことを吸収しようとする中国からの研究者らに共通した熱意がみなぎり，その真剣な態度に感銘を受けた．

ポリマーを材料として利用する後者の分類に属する研究としては，パルスラジオリシスの実験がその主流を占め，田畑教授（東大），増原博士（阪大），入江博士（阪大）らがそれぞれの研究グループにおける最近の成果を報告した．この方面の研究は近年我国で盛んになりつつあり，その対象は主として不安定中間体の同定やエネルギー移動機構の検討にあるが，観点を変えるとポリマーの溶液物性などについての多くの情報を含むものと考えられるので，逆に高分子化学の新しい分野を開拓するための良い手段になるのではないかという印象をもった．また，ＥＳＲの会場でも合成高分子を対象とした柏原教授（名工大），相馬教授（北大）らの報告があり，午後7時からという悪条件の session にもかかわらず多数の参加者があり，活発な討論が展開されていた．

会期の終りに近い第6日目には，Silverman 教授（Univ. Maryland）と相馬教授（北大）の司会のもとで放射線高分子化学の基礎過程に関するシンポジウムが開かれた．5人の講演者により提供された最近のトピックスはそれぞれ興味深いものであったが，なかでも照射ポリマーなどに対するパルスNMRの応用について話された Charlesby 教授（RMCS）のわかりやすい解説と，ポリマーの放射線分解について国際共同研究の結果をも合せた多くのデータを手際よく紹介された林教授（阪大）の報告が，シンポジウムに参加した多くの研究者の関心を集めたようであった．

なお，照射系の物理過程をまとめた session においては，種々の条件下でポリスチレンに真空紫外光を照射した場合の螢光強度と励起エネルギーとの関係を詳細に検討した Weinreb 教授（Hebrew Univ.）の報告が行われた．このほか，biology に対するＳＯＲの応用として特別の session が開かれたように，今後は合成高分子の

分野においてもSORなどを利用した真空紫外光に関する研究がますます発展するであろうと考えられる.

おわりに，全体として今回の会議が予想以上に盛会であり，学問的な討論の場としても極めて有意義であったことを参加者の一員として喜びたいと思う．また，外国の研究者からの評判もよく，なかには連日のように降る雨を見ながら「会議の主催者は，我々が外へ遊びに行くことができないように天候まで調節しているのか」と冗談をいう外人もあるほどで， successful meeting だとか well-arranged congress などという賛辞が多くの参加者から聞かれた.

このように盛大な国際会議を成功させられた組織委員会に敬意を表するとともに，会議運営のお世話をされた多くの方々に深く感謝したいと思う.

（京大原子炉　山岡仁史）

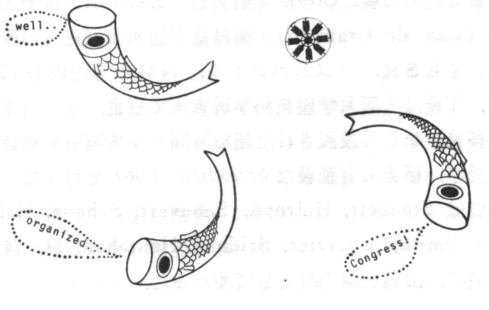
放射線生物学の立場からすれば，今回の「ＩＣＲＲは大変面白かった」の一言につきます．まず，自分に最も関係の深いＤＮＡ修復の分野についての感想を述べます．Paterson（チョークリバー，カナダ），Arlet（サセックス大，英）らは家系的に癌になり易いヒトの色んな遺伝病がＤＮＡ損傷の修復機構に何らかの欠陥が存在することを指摘しました．彼等の他にも欧米や日本の多くの研究者達によって報告されたものを含めると，放射線（紫外線も含む）に感受性の高いヒトの遺伝病は約20種類にもなります．またこれらの病気の約３分の１についてはＤＮＡ修復機構の欠陥が明らかにされつつあります．発癌性の高いある種の遺伝病は，ＤＮＡ修復の欠損が原因であることは，1968年に Cleaver（カリフォルニア大）が色素性乾皮症について発見したのが世界で最初ですから，この11年間の進歩は目覚ましいものがあります.

角永（ＮＩＨ，米）はヒトの培養細胞を試験管の中で癌化させることに世界で初めて成功した人ですが，彼はこの系を使って，多くの人が持っていた「何故ヒトはマウスよりも癌に罹り難いのか」という疑問に明快な説明を与えてくれました．ヒトの培養細胞の発癌実験は，培養液だけで億の金が必要なので，とても日本では定量的な実験は不可能です．角永氏の才能とアメリカＮＩＨの財力とが結合して見事な花を咲かせた好例でしょう.

また，Crow（ウィスコンシン大）をはじめとして，多くの研究者たちによって Radiation Hazard の Risk Estimation が，真剣に討議されたこともこのＩＣＲＲの大きな収獲であったと考えます.

過去の大会とくらべると今大会の最大の特色は，hyperthermia と anoxic sensitization に関する演題が圧倒的に多かったことです．Symposium も含めると約900の演題のうちで，タイトルに hyperthermia という語を含んでいるものが39題，講演の中で触れた場合を合わせると倍近くの70題位に及びます．また，タイトルに anoxic sensitizer とあるものは35題もあります．ところで読者の皆様，hyperhermia と anoxic sensitizer とは一体何でしょうか．両方共正確に答えて下さる方は恐らく数％以下ではないかと思うのですが．これに関して，このＩＣＲＲの会期中に思ったことですが，外国人は本来なら物理や放射線化学が専門の人が医学生物学関係の会場で適確な，時にはズバリ核心をついた質問やコメントをしているのを再三耳にしました．ところが日本人ではそんな勇気（？）のある人は，私の知る限りでは一人もいませんでした．こうしたことは，日本国内の学会でも同じですから，語学力の問題ではありません．私だって，のこのこ放射線化学の会場に出かけて，nature of electron traps とか psec pulse radiolysis に関して質問する知識を持っていないことを考えると，つきつめると外国人と日本人の差は広い知識の貧困に基因するのではないかという結論に到達しました．更にこの原因について新しい仮説を提出したいと思います．外国，特にアメリカの大学人は学生に対する講義をとても大切にし，そのため勉強もよくします．それは学生の人気が悪くて受講生が少ないと翌年のサラリーにひびくこともあるからです．これではプロ野球の選手並で，だからこそ教育者としてのプロ意識が芽生えるのです．この仮説を考えたとき，私はつくづく日本人に生まれて良かったと思いました．hyperthermia，anoxic sensitizer とは何か，これらの研究が盛んになった必然性は何か，については夏休み中にでもゆっくりと考えていただきたいと思います．

（阪大医　池永満生）



One-Day Symposium (Fundamental and applied radiation chemistry) 盛会裡に終る

第6回国際放射線研究会議(東京1979.5.13〜19)のポスト・シンポジウムの1つとして標記の研究討論会が5月22日(8.50AM〜4.30PM)京都市岡崎公園の伝統産業会館で開催された．日本放射線化学会が主催し，日本原子力研究所大阪研究所が後援した．開催地の関係から組織準備には桜井　洸・波多野博行・林晃一郎・東村武信・林　香苗・志田忠正・山岡仁史・入江正浩・長谷博友の諸氏と小生の10人が当たった．Scientific Programmeとして3つに大別し，それぞれ次の講演・話題提供があった．*Session-I*〔電子の挙動〕R. Holroyd; (Electro dynamics), W. H. Hamill (Electron transter), H. Yoshida; (Trapped electron), 座長〔K. Funabashi, T. Higashimura〕. *Session-II*〔生物系〕A. J. Swallow; (Enzyme reaction), M. Faraggi; (Pulse Radiolysis), J. Schuvert (Radical anions), C. L. Greenstock; (Free radical), 座長〔A. J. Swallow, P. Riez, H. Hatano〕. *Session-III*〔工業的応用〕I. Kaetsu; (酵素固定化), J. Silverman; (米国), W. Schnabel; (欧州), B. J. Scheve (化学工業), 座長〔V. T. Stannett, K. Hayashi〕. 開会の辞；K. Oshima, S. Okamura, 閉会の辞；H. Sakurai があった．参加者総数は80名で，F. Kieffer (仏), W. F. Schmidt (独), N. Korneev (ソ), B. Dzantiev (ソ), W. H. Hamill (米), S. Smith (米), Wu. Jilan (中) 等外国人参加者43名があった．Speakerを入れて数えると外国から56名，国内から42名で，東京での本会議出席者総数1,492名の中でも外国からの参加者が800名を超えていた事に対応して外人の方が多かった．とくに中共，ソ連，アルゼンチン，インド，イスラエルからの熱心な参加もあった．

討論会の翌日5月23日，希望者11名は午前中日本原子力研究所大阪研究所（寝屋川市）を訪問し，大島所長より概要説明の後，Co-60照射装置（2,000 Ci）電子加速器（Van de Graaf 型），高線量率加速器（変圧器整流型）やESR，マススペクトル，NMR等を熱心に見学，午後は大阪大学産業科学研究所で昼食．桜井所長の挨拶後，新しく設置された超短時間パルス照射実験装置を見学，極めて有意義な *Scientific Tour* を行った．参加者は Stannett, Holroyd, Schuvert, Scheve, Halpern, Smith, Louvrier, Sridhar, Hanrahan, 呉，陳の11名に，山岡が案内役として加わった．

東京の本会議でたまたま強調されたように「両刃の剣」と言われる放射線のプラス面とマイナス面は，京都シンポジウムでも参加者の心に刻まれており，この2つの面の化学的な解明が討論の基盤にある事が印象づけられた．（岡村誠三）

打ち明けたところポストコングレスの客が五月雨式にこられても迷惑という，いささか不真面目な意図も含んで企画されたシンポジウムであったが結構，真面目で実りある集まりとなったことはよろこばしいことである．何しろ一日で基礎から応用までをカバーしようという，討論会の圧縮版型をとり，ふつうの意味のサテライトミーティングではなかったので参加者の興味の分散が心配されたが，結果的にはどのセッションもにぎわしく，順調に進んだといえる．これは表向きの主催者の他に山岡，長谷，林(香)，入江諸氏のご尽力に負うところが大きい．

私自身は午前中の基礎のセッションと，その時間不足を補うためのインホーマルディスカッションに出席した．午前中のセッションで Hamill が液体分子の中の電子の局在，非局在のときのエネルギーについての熱力学的な解釈からトラップが存在し得ないことや，易動度の V_0 依存性などを説明したが，先生一流の論法と語法に専門家の Holroyd や Schmidt までが今一つ理解しかねるという形でディスカッションがやりとりされ，インホーマルセッションはさながら Hamill 先生の補修授業という形で延々と続いた．Hamill のことばによると彼の解釈は，theory というよりも logic であって，見えている事柄を虚心坦懐に見れば誰でもが到達するはずの結論に過ぎないということである．インホーマルセッションではこのほか久しぶりにお里帰りの船橋さんを囲んで分子間の電子移動の見方や溶媒和電子の吸収の本質，吸収線形の原因などについて議論が集中し，並木さんが吸収線形に B. O. 近似の影響がどのくらい効くかについて熱心に議論されていたのは印象的であった．

ふりかえって見ればあわただしい一日ではあったが，討論のための時間をたっぷりとれたインホーマルディスカッションは爽やかな経験となった．それだけにディスカッションの運び方についてもっと多くの人に周知徹底

させるべきであったと責任者の一人として反省している．（志田忠正）

京都シンポジウムの第1セッションは〝初期過程のうち未解決の問題〟というテーマで行われた．大上段にふりかぶったようなテーマではあるが，真意は，できるだけ自由に討論できるように，しかし無テーマでは話題が出てきにくいので，スピーカーに話題を出してもらうというところであった．時間内に終らない場合には，別室へ移って議論を続けるよう，部屋が準備されてあった．

ブルックヘブンの R. Holroyd 氏が始めに，液体中での二次電子の挙動をまとめた．電子の減速，熱平衡化は，古い問題ではあるが，それでいて未だに答の得られていない問題である．数人の研究者のリポートを引用して，それぞれによって，熱平衡化電子の空間分布が異なってきて，したがって後続する化学反応の機構にも影響することが論じられた．Holroyd 氏はさらに，擬自由状態の電子の運動についても論じた．この方は主として，自身の研究結果であって，セシウムのスペクトル線の波長に及ぼす溶媒効果と，その溶媒中での熱平衡化電子の易動度との平行性を論じた．

第2のスピーカーは，予定を変更して，ノートルダム大学の W. H. Hamill 氏で，過剰電子のエネルギーレベルと題して話題が提供された．東京の本会議で Hamill 氏が，時間がなくて発表を取り止めたので，代わりに京都で発表したものである．「考え方」の提案であって，これについては志田忠正氏の文章にゆずる．

第3は北大の吉田宏氏が，自身の研究室で行われた結果を総合して，4°Kでの捕捉電子の安定化を論じたものである．未溶媒和の捕捉電子が，溶媒和電子の前駆体であるという考え方についてさえも，まだ反論の余地が残っているようである．

予定されていた舟橋氏の話題提供は，セッション終了後の別室での自由討論の場で行われた．というよりも，そこでは，捕捉電子の遠距離移動について，トンネル過程を支持する Kieffer 氏たちの考えと，反対する舟橋氏たちの考えとの間での論戦が興味をひいた．もちろん，すぐに解決できるような問題ではなく，それぞれ自説を展開しただけに終ったが，自由討論という試みは，もっといろいろな機会にも行われてよいであろう．

（東村武信）

基礎ならびに応用放射線化学の京都シンポジウムの第2のセッションは「生体系の高速反応」と題して A. J. Swallow（英国バターソン研究室）と P. Riez（米国NIH）を座長として4題の招待講演によって行われた．東京における本会議のシンポジウムが「核酸の放射線化学」について行われたので，これを補なう意味でその内容は「アミノ酸とたんぱく質の放射線化学」が選ばれた．

最初は A. J. Swallow が自ら「酵素作用機構における一電子反応に関する最近の研究」について講演した．続いて M. Farragi（イスラエル R. N. C.）が「パルスラジオリシスのたんぱく質化学への応用」と題して講演した．アミノ酸とたんぱく質の放射線分解をパルスラジオリシスで測定すると，これらの初期過程について多くの知見がえられることが示された．第3番目の演者は J. Schuvert（米国ホープ大学）で，「酵素やたんぱく質のアミノ酸残基から生成したラジカルアニオン」に関する講演であった．最後は C. L. Greenstock（カナダ A. E. C.）の「生体系の放射線損傷のフリーラジカル機構」と題するものであった．

このシンポジウムはアミノ酸，たんぱく質酵素を主たる対象にして，主としてパルスラジオリシスの方法を用いて行われた研究の成果を，なるべく多くの国の人々に話して貰うように企画されたが，この目的はほぼ達せられた．（波多野博行）

Technological Application of Radiation Chemistry のセッションの講師は日本1，米国2，西独1で，このうち大学1，公共機関2，会社1の構成で，特に米国の会社の人の話に興味が持たれた．

まず，原研高崎の嘉悦は〝Applied Research of Radiation Chemistry-Biofunctional Materials〟と題して，親水性および疎水性のモノマーの放射線重合による酵素の固定化とその応用について述べた。本法は酵素反応の連続化と反応槽の形状，医薬の除放化，バイオセンサーの製造等に特長を発揮する．実例として放射線照射により崩壊スラリー化したセルロースの固定化セルラーゼによるグルコース生成反応，固定化プロテアーゼによるカゼインやグリセリンエステルの不均一加水分解反応，固定化クロロブラストによる光照射酵素発生反応について述べた．また医薬への応用として耐高血圧剤，制がん剤の除放化への放射線の利用について述べた．

次いで米国メリーランド大学の J. Silverman は，

"Radiation Processing in the U. S.—an Overview" と題してまず低エネルギー，高線量率の加速器の重要性，最近の照射コストの低下を強調し，さらに，米国内における包製材料，タイヤ加工，電線コネクター，殺菌などに関する放射線利用の現状，特に3M, Ray Chem. Grace, Johnson-Johnson 各社の活動について解説した．

西ドイツ・ハーンマイトナー研究所の W. Schnabel 博士は "Radiation Application in Europe" と題して，フランス，ドイツ，デンマーク，スイス，オーストリア諸国で実用化されている放射線プロセス，主としてポリエチレンの架橋，curing, coating について述べた．また研究中のものとしてWPC製造，残存モノマー処理，排気ガス処理を紹介した．そのほか，加速器メーカー，加速器使用中の会社，放射線プロセス研究センターを紹介した．

最後に米国ハーキュレス社の B. J. Scheve 博士は "The Role of Radiation Processing in a Major Chemical Company" と題して，同社で開発されたアクリルアミド水溶液の放射線後効果重合による凝集剤の製造，新しい耐熱性，耐炎性に優れた架橋ポリオレフィン，紫外線によるホトポリマーなどの新しいプロセスを紹介した．

Chairman Stannett 教授の上手な司会と進行によって予定通りの時間内に多くの討論をまじえて終了した．出席者約80名，多数の内外の大学，会社の研究者の出席を得た．　（阪大産研　林　晃一郎）

本　会　記　事

◇第30回理事会

昭和54年5月14日午後5時30分より全共連ビル（東京）会議室において役員32名出席のもとに開催された．

1. 昭和53年度事業経過および会計決算について
配布資料にもとづき事務局より事業報告，会計決算報告があり，それぞれ承認された．
2. 昭和54年度事業案および予算について
事務局より事業案の提案が行われ承認された．主な事業としては(1)会誌28号（昭和54年9月発行），29号（昭和55年3月発行），(2)討論会（昭和54年10月名古屋），(3)理事会（2回）および総会（1回）である．
昭和54年度予算について審議され，後記のとおり承認された．
3. 昭和54年度役員候補推薦について
会長（1名），副会長（2名），理事（30名），顧問（4名）および監事（2名）の推薦が行われ，総会に上程されることとなった．なお，昭和54年度会誌編集委員として下記の人々が選出された．
委員長：岩崎万千雄
委　員：片山明石，宮崎哲郎，町　末男，志賀徹也
長谷博友
4. 会計年度変更について
4月から翌年3月までの従来の会計年度を10月から翌年の9月までとする提案があり，変更に伴なうmerit, demerit について種々意見交換が行われたが，継続審議していくこととなった．
5. 事務処理の簡素化について
外部団体，学会等からの催し物に関する本学会への後援，協賛等の依頼があり，緊急を要する場合はその判断を会長に一任し，次回の理事会にて事後報告，承認していくこととなった．
6. 本理事会において下記の入退会者が承認された．

入会者

〔正会員　4名〕
土岐　進，石渡正俊，川端啓介，星野貞夫

〔学生会員　6名〕
末松浩之，木川　仁，萬　雄彦，池田憲昭，右田雅人，笹川　薫

退会者

〔賛助会員　1件1口〕
島津製作所

〔正会員　5名〕
鈴木孝雄，門永政雄，鈴木　博，前川幹男，島田一男

〔学生会員　1名〕
松山隆一

◇第15回通常総会

昭和54年5月15日，都市センター会議室（ICRR会場—M1室）にて午後5時30分より開催された．昭和53年度事業経過および会計報告，ついで昭和54年度事業計画および予算案の提示があり，それぞれ承認された．次いで昭和54年度役員選出が行われ，下記のとおり承認された．（出席者25名，委任状196名）

◇昭和54年度役員

会　長　大島　恵一（東　大　工）

副会長　相馬　純吉（北　大　工）
　　岩崎万千雄*（名　工　試）
理　事　高橋　　詢（東大教養）
　　松岡　伸吾（東　大　工）
　　志田　忠正（京　大　理）
　　東村　武信（京　大　炉）
　　長谷　博友（京　大　炉）
　　入江　正浩（阪大産研）
　　近藤　正春（都立大理）
　　山崎　秀郎（東工大理）
　　松井　正夫（長岡工技大）
　　宮崎　哲郎（名　大　工）
　　柏原　久二（名　工　大）
　　片山　明石*（北　大　工）
　　吉原　賢二（東北大理）
　　荒井　重義（理　　研）
　　町　　末男（原研高崎）
　　大島裕之介*（原研大阪）
　　佐藤　章一（原研東海）
　　上田　　壽（東　工　試）
　　鳥山　和美（名　工　試）
　　山内　愛造（繊維高分子研）
　　仲川　　勤（製品科研）
　　堀井　英雄*（大　放　研）
　　今井　正彦（都　ア　研）
　　志賀　徹也（住　友　電）
　　星野　貞夫（宇　部　興）
　　小田　英輔（古　河　電）
　　小野　　勇（神奈川工試）
　　辻　　孝三（住　友　化）
　　江川　博明（熊　本　大）
　　中田　晋作*（積　水　化）
　　（以上30名，順不同，＊印は新任）
顧　問　岡村　誠三（京　産　大）
　　今村　　昌（理　　研）
　　後藤田正夫（原研高崎）
　　田畑　米穂（東　大　工）
監　事　桜井　　洸（阪大産研）
　　波多野博行（京　大　理）

◇昭和53年度会計報告

＜収入の部＞

賛助会費	620,000円
個人会費	409,500
雑収入	651,810
京都シンポ賛助金	400,000
銀行利息	5,310
繰越金	131,476
	2,218,096円

＜支出の部＞

事務費*	240,870円
通信費	42,225
印刷費	1,058,000
会議費	77,000
会誌発行費	131,120
連絡費	10,000
討論会補助金	54,000
雑費	33,200
京都シンポ賛助金	400,000
繰越金	171,681
	2,218,096円

＜学会基金＞　1,060,000円　（*人件費 200,000円を含む）

◇昭和54年度予算

＜収入の部＞

会費	
賛助会員(28社57口)	570,000円
正会員(366名)	549,000
学生会員(30名)	15,000
雑収入	450,000
繰越金	171,681
	1,755,681円

＜支出の部＞

事務費*	300,000円
通信費	50,000
印刷費	1,100,000
会議費	80,000
会誌発行費	100,000
連絡費	15,000
討論会補助金	54,000
予備金	56,681
	1,755,681円

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
株式会社レイケム	108　東京都港区白金台2丁目9番6号
士幌町農業協同組合	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	459　名古屋市緑区大高町字北関山20-1
東海電線株式会社　大阪製作所	590　大阪府和泉市万町1076番地
東京電力株式会社	100　東京都千代田区内幸町1-1-3
動力炉・核燃料開発事業団	107　東京都港区赤坂1-9-13
電気化学工業株式会社　中央研究所	194　東京都町田市旭町3-5-1
日本エレクトロキュア株式会社　平塚技術センター	254　神奈川県平塚市東八幡4-17-1　関西ペイント㈱内
日本原子力研究所	113　東京都文京区本駒込2-28-49
日本原子力事業株式会社 NAIG 総合研究所	210　川崎市末広町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
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14巻28号
昭和54年9月20日　印刷
昭和54年9月25日　発行
発行所　日本放射線化学会
大阪府泉南郡熊取町
京都大学原子炉実験所東村研究室内
電話07245（2）0901（内線2408）
振替口座大阪316558
編集人　東村武信
印刷所　総合印刷シンコー
電話（078）451－0070