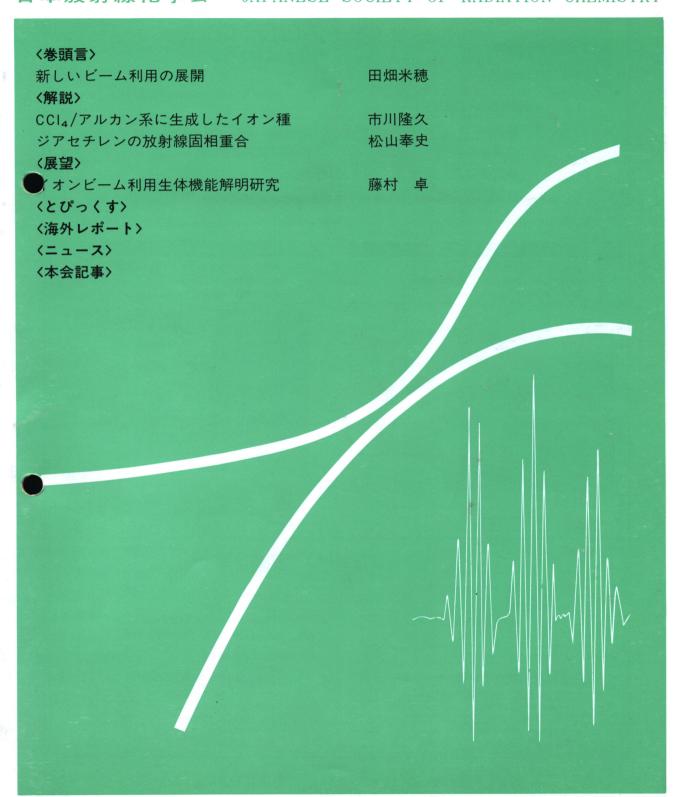
射線化学

RADIATION CHEMISTRY

1989 NO. 48

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



1989 NO. 48

放射線化学

目 次

〈苍垻言〉	
新しいビーム利用の展開・・・・・・・田畑米穂	1
〈解説〉	
CCl ₄ /アルカン系に生成したイオン 種 市川隆久	2
ジアセチレンの放射線固相重合松山奉史	13
〈展望〉	
イオンビーム利用生体機能解明研究・・・・・・・藤村 卓	23
くとぴっくす〉	
宇宙用半導体素子の放射線照射効果・・・・・・・森田洋右	28
マイクロ波誘電吸収を利用した短寿命励起種の新検出法	29
非極性液体中におけるジェミネートイオン再結合吉田陽一	32
放射線滅菌における材質損傷・・・・・・・吉井文男	34
〈海外レポート〉	
中国の応用放射線化学・・・・・・馬 瑞徳	38
ポーランド滞在記沢村貞史	39
米国研究機関を訪問して大野新一	40
ヨーロッパにおける基礎研究萩原 幸	42
〈ニュース〉	
第7回放射線化学セミナーのお知らせ	22
第 9 回応用放射線化学シンポジウムのお知らせ	31
第12回放射線利用研究成果報告会	37
第 6 回放射線化学セミナー報告	44
第7回放射線プロセス国際会議報告武久正昭・上野桂二	46
第 4 回日中放射線化学シンポジウム報告・・・・・・・西本清一	48
日本化学会第58春季年会報告	49
高分子放射線化学国際会議報告田川精一	50
第32回放射線化学討論会プログラム	04
第3回放射線プロセスシンポジウム・プログラム	55
放射線高度利用研究シンポジウム開催のお知らせ	57
〈本会記事〉	
第50回理事会	59
平成元年度役員	60
関連討論会・研究会等開催予定	61
〈替助会昌名簿〉	

新しいビーム利用の展開

現在、放射線とアイソトープは、医学、薬学、理学、工学および農学の非常に広い分野において、我々の日常生活に不可欠の存在として利用されている。その利用は、更に普及し拡大しつつある。現在我が国の放射線発生装置保有の事業所数はおよそ4,700ヶ所に達し、1年平均120ヶ所の割合で増加しつゝある。

進展しつゝある電子ビーム利用の中心は滅菌分野であり、近い将来重要視されている分野は、食品保存次いで環境保全への利用であろう。廃水、汚泥および上水の放射線照射は生物的、化学的、および物理的効果を利用した電子ビームによる水処理技術であり、酸性雨の原因となる廃煙の処理は効率のよい NOxと SO2の両汚染物質の同時除去法である。

新しい放射線利用の中心的役割を担うのは、各種の加速器より得られるビームであろう。レーザービームは極めて重要な線源であるが、ここでは言及しない。電子ビームと粒子イオンビームとに大別出来よう。電子ビーム利用では、1次ビームとしての加速電子と2次ビームとしての放射光(Photon Factory)と、ポジトロンビーム(Positron Factory)の利用であろう。粒子イオンビームの利用としては、1次ビームと、中間子ビーム(Meson Factory)や中性子ビーム(Neutron Factory)等2次ビームの利用がある。

財 放射光施設では、高強度の単色化された光が広いエネルギー範囲で利用出来る。最近、施設の大型化とコンパクト化が併行して進んでおり、前者はより多くの可能性の探求と広い範囲の共同利用に供せられるためであり、後者は、特定目的のための専用化であり、簡易化である。

中間子施設では、高エネルギープロトンをターゲットに衝撃することによって、 $\pm\pi$ 中間子を得、崩壊によって生じた $\pm\mu$ 中間子を利用する。米国、カナダ、スイスおよび日本(KEK)でビーム実験が行われている。 μ^+ は材料、物質中に打込まれ、周囲の原子や分子との磁気的相互作用をとおして、新しい状態の分析の開発やテスト法に重要な役割を果している。トラック中における活性種の生成や相互作用については特徴ある情報を提供し、放射線化学の初期過程の解明に役立ってい

田畑米穂



る. 一方, μ^- は,核との直接的な相互作用をとおして,元素分析の新しい手段を提供している。さらに,中間子触媒核融合の誘起が明らかにされており,プロセスの解明に研究の重点が置かれている。中間体として,中間子分子イオン・ラジカルの生成が予言され,最近になって,実験的に証明された。この過渡現象は,放射線化学プロセスの一つと考えることが出来よう。

ボジトロン・ビーム施設は、ポジトロンの強力な高品位のビームを得るためのものである。日本では、東大のLINACによって最初のポジトロン・ビームが得られ、引続いて原研、電総研のLINACによる実験が精力的に行われ、成果を得つゝある。近い将来ポジトロン・ファクトリーが、原研高崎研究所に設置されることが期待されている。実現すれば世界最初のPositron Factory となる。ポジトロンは物質の電子状態を中心に、固体の表面状態分析などに極めて強力なユニークな手段を提供する。半導体、触媒、電子素子、新素材の開発などに極めて重要な役割を果すことになろう。ポジトロンはまた、放射線化学におけるスパー反応の解明に対して重要な役割を果している。中性子ビームの利用については、古くからよく知られており、ここでは省略する。

ビーム利用は先端技術分野において重要な役割を演じつゝある。マイクロ・エレクトロニクス分野における種々の利用はよく知られており、LSI、超 LSI、超々 LSI 製造分野などで諸種のビームが使用されるようになって来た。高温超電導体の分析、解析、合成には新しいビームの利用が役立っている。単一イオン粒子による材料の加工は、極限的、究極的手段として、将来その利用が強く期待されている。

諸種のビームと物質との物理的化学的相互作用の研究は、上述の新しい技術開発の根幹をなすものであるが、未だその緒についたばかりと言えよう。従来研究されていない新しい条件下での放射線化学プロセスの解明が必要であり、先端技術分野での放射線化学の果す役割と巾広い新しい展開が期待される。

^{*} 東海大学工学部教授

〔解 説〕

CCl₄/アルカン系に生成したイオン種

市川降久*

1. 470nm 帯の帰属をめぐって

少量の CCl_4 を含む 3-メチルペンタン (3MP) を77 K で放射線照射すると、可視域に強い吸収帯が出現する。この吸収帯の帰属について、Hamill らの報告 (1962年) 以来、多数の研究者によって延々と争われてきた (表1).

Hamill らは、この吸収帯を電荷移動(CT)錯体 Cl・ CCl₄に帰属した (1969年) 7. マトリックスを 3-メチ ルヘルプタン (3 MHP) にかえると, 470nm ピーク 以外に370nm にピークが明瞭に認められる(図1)。こ のピークは77Kで不安定で、徐々に減少すると同時に 470nmピークが増加する. Hamill は370nmピークを470 nm ピークの前駆体と考え、CCl₄+に帰属した。CT 錯 体 Cl·CCl₄は、CCl₄+と Cl-との中和反応で生成すると 推論した。3 MHP中のCCLの量は少量なので、CCL の直接イオン化によって CCl₄+が生成するとは考えられ ない。ところが、3 MHP+から CCl₄へ正電荷が移動し て CCl₄+が生成したとすると, CCl₄のイオン化電圧(IP) は11.69eV, 3MHPのそれは10.34eVであるので, 反 応3MHP++CCl₄→3MHP+CCl₄+は吸熱となり、77 Kの低温では起らない。そこで、Hamill は3MHPの励 起カチオン(3 MHP+)*からCCLへの正電荷移動を提 案した.

$$3MHP \longrightarrow (3MHP^+)^* + e^-$$
 (1)
 $e^- + CCl_4 \longrightarrow 3MHP + CCl_3$ (2)

$$e + CCl_4 \longrightarrow 3MHP + CCl_3$$

$$(2)$$

$$(3MHP^{+})^{*} + CCl_{4} \longrightarrow 3MHP + CCl_{4}^{+}$$
(3)

$$Cl^- + CCl_4 \longrightarrow Cl \cdot CCl_4$$

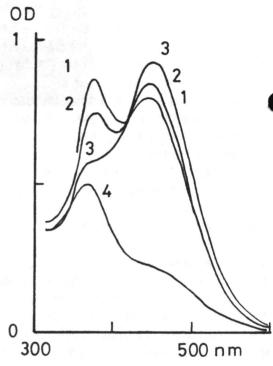


図1. 2 mol%CCl₄/3MHPの77K, 吸収スペクトル。 (1)照射直後, (2)10分後, (3)90分後, (4) 光 (λ > 620nm) ブリーチ後 (文献 7 より転写)

励起カチオンからの正電荷移動という Hamill の提案は興味をひき、その後 CCl_4 系の研究が活発に行われるきっかけになった。短寿命と考えられる励起カチオンと、その後続反応によって生成する中間体の研究に、Hamill らの 60 Co $-\gamma$ ラジオリシス法にかわってパルスラジオリシス法が主流となった。

Bühler は綿密な実験結果の検討にもとづいて、470nm

The Ionic Species Formed in CCl4-Alkane Systems

(専門) 物理化学, (趣味) 園芸, (連絡先) 〒724 東広島市西条町下見 広島大学工学部, 電話0824-22-7111 (内線) 3302.

^{*}Takahisa ICHIKAWA 広島大学工学部,教授,理博,(略歴)昭和39年大阪大学大学院理学研究科修了,同年名古屋工業技術試験所研究員,昭和43年3月から1年間米国ノートルダム大学博士研究員,昭和45年広島大学工学部助教授,昭和54年より現職

表1. CCl₄/Alkaneおよびneat CCl₄に生成したイオン種の光吸収スペクトル

参考文献	帰属	コメント
Hamill, Notre Dame (I	U.S.A.)	A Branch Conference
1) 1962	CCl ₄ ⁻ (488nm)	CCl ₄ /3MP, Ip-MCH. 77K, Glassy. ⁶⁰ Co-γRad.
2) 1964; 3, 4) 1966	CCl ₄ Cationic (480nm)	CCl ₄ /2MP-1/3MP, CCl ₄ /Tol/3MP. 77K, Glassy.
5) 1966	CCl ₄ ⁺ (400nm)	Neat CCl ₄ , Ar/CCl ₄ . 77K, Polycrystalline.
6) 1968	CCl ₄ + (470nm)	Alkane/CCl ₄ /3MP. 77K, Glassy.
7) 1969	CCl ₄ ⁺ (370nm), Cl•CCl ₄ (470nm)	CCl ₄ /3MHP, CCl ₄ /2MP-1/3MHP, 77K, Cracked Glass.
Willard, Wisconsin (U.	S.A.)	
8) 1967	CCl ₄ - (366nm) *	$CCl_4/3MP$. 20K, Cracked Glass. $^{60}Co^{-}\gamma$ Rad.
9) 1970	MCH+•CCl ₄ (425nm)	CCl ₄ /MCH. 20K, Polycrystalline.
Thomas, Argonne (U.S	.A.)	n viliter i i i i i i i i i i i i i i i i i i i
60) 1968	CCl ₄ +(475nm)	Neat CCl ₄ , Benz, Tol/CCl ₄ . Liquid. Pulse Rad.
Ceuleman, Leuven (Ber	gium)	
11) 1965	CCl ₄ +(350nm), Cl•CCl ₄ (470nm)	$CCl_4/n-C_5$, $n-C_6$, $n-C_9$. 77K, Polycrystalline. $^{60}Co-\gamma$ Rad.
Mehnert and Brede, Le	eipzig (Germany)	all the S
12, 13) 1979	Cl ⁻ _{solv} •RH ⁺ _{solv} (475nm)	CCl_4/c^-C_6 , iso- C_8 , n- C_7 . Liquid. Pulse Rad.
14) 1980, 15) 1984	CCl ₄ ⁺ (340nm), Cl ⁻ _{solv} •CCl ₄ ⁺ _{solv} (475nm)	Neat CCl ₄ , Ar/CCl ₄ · 20°C, Liquid.
Andrews, Virginia (U.S		AND THE
16) 1975	$CCl_3^+(1020cm^{-1}),$	CCl ₄ /Argon. 15K, Solid.
	$(Cl^{-})CCl_3^{+}(1037cm^{-1})$	Proton Beam Rad.
17) 1979	CFCl ₃ ⁺ (405nm), CCl ₄ ⁺ (425nm),	CX ₄ /Argon, 25K, Solid.
	CCl ₃ Br ⁺ (450nm)	Argon Discharge Photoionization.
Iyer, Bombay (India)		
18) 1980	$Br \cdot CH_2Br_2$ (385nm),	$CH_nBr_{(4-n)}/3MP$. 77K, Glassy.
	Br•CHBr ₃ (435nm), Br•CBr ₄ (490nm)	⁶⁰ Co-γ Rad.
Suwalski and Kroh, Ló	iź (Poland)	
19) 1981, 20) 1982	CCl ₃ (365nm), CCl ₄ ⁻ (565nm), CCl ₄ ⁺ (440nm), Cl•CCl ₄ (470nm)	CCl ₄ /MCH. 87-142K, Pulse Rad.
21) 1986	CCl ₄ ⁻ (354nm), CCl ₄ ⁺ (420-435nm)	CCl ₄ /MCH. 4.2K, Solid. ⁶⁰ Co ⁻ γ Rad.
Sumiyoshi and Katayar		, , , , ,
22) 1982	CCl ₄ +(325nm), Cl ⁻ •CCl ₄ +(470nm)	Neat CCl ₄ , c-C ₆ /CCl ₄ . Liquid. Pulse Rad.

参考文献	帰属	コメント
23) 1982	CFCl ₃ +(305nm), CCl ₃ Br+(360nm)	Neat CFCl ₃ , CCl ₃ Br. Liquid. Pulse Rad
	Cl ⁻ •CFCl ₃ ⁺ (430nm),	1.com 01 013, 001321. 21quia. 1 also 11ac
	Br-•CCl ₃ Br+(520nm)	
Tagawa and Tabata, T		
24) 1983	CCl ₂ (330nm), Cl ⁻ •CCl ₃ + (480nm)	Neat CCl ₄ . Liquid. Pulse Rad.
Shida, Kyoto	0012 (00011117)	Treat Cong. Enquiar I also maar
25) 1983	CCl ₄ + (380nm)	CCl ₄ /CFCl ₃ . 77-K, Solid. ⁶⁰ Co-γ Rad.
Bühler, Zürich (Switzer)		5014, 61 013, 11 11, Bollat 60 y Itali
26) 1967	Cl•Benz (490nm), Cl•Tol (475nm)	Ar/CCl ₄ . Liquid. Pulse Rad.
27) 1975	Br•Br-Benz (570nm),	$Ar/CX_4/3MP$. 77K, Glassy.
	Benz ⁺ •CCl ₃ Br (740nm)	2-MeV Electron Rad.
28) 1978	Free or Complexed CCl ₃ +(500nm)	Neat CCl ₄ 22°C, Liquid. Pulse Rad.
29) 1980	FL ⁺ (380nm), FL ⁻ (440nm), FL ⁻ solv	Neat FL, CCl ₄ /FL34°C,
	CCl ₃ ⁺ (500nm)	Liquid. Pulse Rad.
30) 1981	Solvent-separated model,	Ab Initio SCF Calculation.
7777	Cl ⁻ solv CCl ₃ ⁺	7
31) 1983, 32) 1984	CCl ₂ (335nm), CCl ₃ +(500nm),	Neat CCl ₄ 22°C, Liquid. Pulse Rad.
	Cl ⁻ solv CCl ₃ + (500nm)	
33) 1983	Cl ⁻ solv CCl ₃ + (470nm),	CCl₄/MCH, IO. −100°C, Liquid.
	$Cl^{-} solv C(CH_3)_3^{+}(450nm)$	Pulse Rad.
34) 1988	Negative result to the C_{2V} contact pair,	Ab Initio SCF Calculation.
	Cl ⁻ •CCl ₃ ⁺	The second secon
Weinhold, Wisconsin (U	J.S.A.) and Weiss, Erlangen (Germany)	
35) 1985	C _{2V} contact ion pair model, Cl ⁻ •CCl ₃ ⁺	Ab Initio SCF Calculation.
Klassen, Ottawa (Canac		The Third Set Calculation.
36) 1987	CCl ₄ ⁻ (370nm), CCl ₃ ⁺ (470nm)	CCl ₄ /3MP, 3MO.
	CCI4 (Ordinity, CCI3 (Troinity	75K (Solid) -123K (Solid). Pulse Rad.
Ichikawa, Hiroshima		voir (Sona) i Boir (Sona). I disc rad.
37) 1989	Contact ion pair; Br-•CCl ₃ +(480nm),	CX ₄ /5MD/3MP. 77K, Glassy.
	Cl ⁻ •CCl ₃ ⁺ (470mn), Cl ⁻ •CFCl ₂ ⁺ (438nm).	⁶⁰ Co-γ Rad.
	Anion: $CF_2Cl_2^-(314nm)$,	,
	CF ₃ Cl ⁻ (300nm), CF ₃ Br ⁻ (314nm)	

^{*}Willardは「Note Added in Proof」において、この帰属を撤回している。

略号: Ar(Aromatics), Benz(Benzene), CX₄(Halogenated Methane), c-C₆(Cyclohexane), FL(CF₂ClCFCl₂), iso-C₈(Isooctane), Ip(Isopentane), MCH(Methylcyclohexane), 3MHP(3-Methylheptane), 5MD(5-Methyldcane), 3MO(3-Methyloctane), 2MP-1(2-Methylpentene-1), 3MP(3-Methylpentane), n-C₅(n-Pentane), Rad(Radiolysis), solv(Solvent), Tol(Toluene).

帯を Cl^- と CCl_3 +とのイオン対に帰属した (1978年) 28)。 彼は溶媒としてメチルシクロヘキサン (MCH) を用いたパルスラジオリシス (-100° C) の結果を,次のような反応機構で説明した 83)。 すなわち, CCl_4 の解離的電子捕捉によって生成した Cl^- と CCl_3 が,拡散によって

$$MCH \longrightarrow MCH^{+} + e^{-}$$

$$e^{-} + CCl_{4} \longrightarrow CCl_{4}^{-} \longrightarrow (Cl^{-} + CCl_{3})$$
(6)

$$MCH^{+} + (Cl^{-} + CCl_{3}) \longrightarrow MCH + (Cl^{-} + CCl_{3}^{+})$$
 (7)

$$(Cl^{-} + CCl_{3}^{+}) \longrightarrow Cl^{-} |MCH| CCl_{3}^{+}$$
(8)

互に分離しない時間内に戻ってきた正電荷が と反応して CCl_3 ⁺ を生成し、その結果 Cl^- との 間にイオン対が形成されるという考えであった。しかし、生成直後のイオン対は C_{3V} 型対称構造 (図 2 A) と推定され、直ちに中和して CCl_4 に戻と予想された 30 . そこで、溶媒分子がイオン間に挿入した solvent-separated イオン対を提案した。

Bühler の提案はそれを支持する直接的な実験的証拠はなかったが,多くの実験結果と矛盾しなかった。しかし,イオン対の構造について,その後,Weinhold とWeiss らの研究グループから Bühler のモデルとは異るものが提案された(1985年) 35 。すなわち,図2 Bのような C_{2v} 型 contact イオン対 Cl^{-} CCl $_3$ +が安定に存在しうることを理論的計算によって示した。

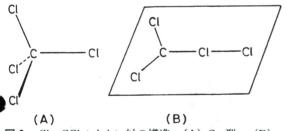


図2. Cl⁻•CCl₃+イオン対の構造。(A) C_{3v}型 (B) C_{2v}型

Klassen は、Hamill が $CCl_4/3$ MHP で CCl_4 +と帰属した370nm ピークが、 CCl_4 -に帰属できることを電子捕捉剤の添加効果をしらべて明らかにした(1987年) 36)。 Hamill の励起溶媒カチオンから CCl_4 への正電荷移動という提案は、これで根底からくつがえった。一方、筆者らは1-クロロペンタン(1- ClC_5)と n-オクタン(n- C_8)を添加剤として含む n-ヘキサン(n- C_6)の系において、次のような反応が起るのを ESR 法を用いて見出していた 38)。この反応は、Bühler の提案した反応機構そのものであった。

$$n - C_{6} \longrightarrow n - C_{6}^{+} + e^{-}$$

$$e^{-} + 1 - ClC_{5} \longrightarrow (Cl^{-} + \dot{C}H_{2}R)$$

$$n - C_{6}^{+} + n - C_{8} \longrightarrow n - C_{6} + n - C_{8}^{-}$$

$$(10)$$

$$n - C_{8}^{+} + (Cl^{-} + \dot{C}H_{2}R) \longrightarrow n - C_{8} + (Cl^{-} + CH_{2}R)$$

$$(12)$$

Truszkowski と筆者は、この結果を $Cl^{-} \cdot CCl_3$ +イオン対生成に応用すべく実験に着手したのは、約 1 年半前の1988年 2 月であった。 CCl_4 と 5-メチルデカン (5 MD) を含む 3 MP について、ESR と光吸収スペクトルの測定を行い、Bühler の提案した反応機構が正しいことを証明した。また、Weinhold と Weiss の主張する contact イオン対の構造が妥当であることを見出した(1989年) 37)。

上述のようなわけで、筆者は歴史の長い本題について全くの新参入者で、充分なデータの持ち合せもなく、入手できなかった関連文献も多かったことを、お断りしておきたい。以下の章では提案されたモデルを歴史的順序に従って取り上げる。しかし、neatCCl4の問題は未解決のようであるので、先にCCl4のアルカン溶液について述べ、第5章でまとめて説明する。提案モデルの根拠を主張する議論は、前述のように誤った帰属に基づくものがあるため、非常に込み入っている。筆者はすべての主張を取り上げるのを止めて、興味のあった問題に限って解説した。

2. CT 錯体, CI·CCI4

前章で述べたように、Hamill は370nm ピークを CCl_4 に帰属し、470nm ピークの前駆体とした(図 1) n . この報告から18年後に発表された Klassen の研究によって、この帰属は誤りであって CCl_4 であることが明らかになった 36 .

Klassen の95K パルスラジオリシスの結果は、370nm ピークの減少と同時に470nm ピークが増加するのを示している(図3 A). しかし、123K では370nm が存在しないのに470nm ピークの増加が認められる(図3 B). この結果は370nm ピークの減少と470nm ピークの増加を、直接結びつけられないことを示す。したがって、Hamill の結果(図1)は370と470nm ピークの間に、偶然等吸収点らしいものが認められたと筆者は考える。

図4に Hamill の主張した「励起溶媒カチオン説」を支持した実験結果を示す"。 CCl₄/3 MP にトルエン (Tol)を添加していくと,モノマーカチオン Tol+と帰属した1050nm ピークは増加するが,470nm ピークはほゞ一定である。470nm ピークがトルエン添加に依存しないのは,励起溶媒カチオンの正電荷が CCl₄へ選択的に

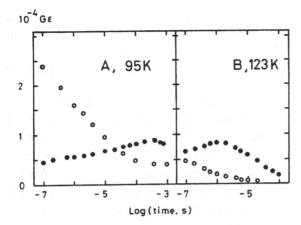


図3. 0.22M CCl₄/3 MPでの370(○) および 470(●) nm ピークの減衰(文献36より転写).

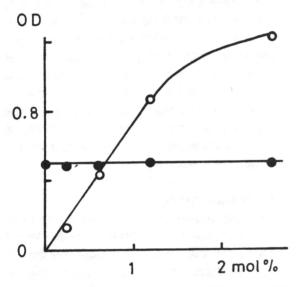


図4. 2.6%CCl₄/Tol/3MP での470 (●) と1050 (○) nm ピークのトルエン濃度依存性(文献 4 より転写).

移動している証拠とした。

しかし、Bühler の470nm ピークに対する正電荷捕捉剤の添加効果は明らかで、アニリンの場合、 10^{-2} M の添加で470nm ピークは完全に消える 33 . したがって、Hamill の結果はトルエンの場合のみ、励起溶媒カチオンから CCl_4 への正電荷移動が有効に起ったことになる。この奇妙な結果の原因は、吸収スペクトルの解析に原因があると筆者は考える。 Tol^+ と帰属した1050nm ピークはダイマーカチオン Tol_2^+ に帰属すべきであった 39 . Tol^+ と Tol^- の吸収帯が470nm ピークと重なっている可能性があり 40 , 470nm ピーク成分だけを抜き出すのは

困難と考えられる.

Hamill の $Cl \cdot CCl_4$ モデルでは, Cl^- が CCl_4^+ へ移動 する過程が含まれている(4).溶媒を 3 MHP から 3 MP, 3 MP-イソペンタン混合系と変えるにつれて,470nm ピークが強くなった.この結果は, Cl^- の移動が溶媒粘度の低下に伴って容易になったためであると説明した 7 .

Willard は20Kの $CCl_4/3$ MPでは,370nm ピークのみ出現するのを認めた。このピークを CCl_4 -に帰属して,77Kで不安定であるのは溶媒のケージ効果に起因するものとした。しかし,論文中の「Note Added in Proof」において,20Kの ESR スペクトルが77Kのそれと同じであったと云う理由で,この帰属を徹回した(1967年) 8 . この結果はむしろ,20Kの低温のため CCの移動が押えられて CCl_4 +のみ生成したと理解された 7 . Ceulemans は CCl_4 を含む n- C_5 (n- 2 2 2 3) や n- C_6 の多結晶マトリックスに350と470nm にピークが出現するのを見出し,それぞれ CCl_4 +,Cl+ CCl_4 に帰属した(1975年) 11 0.

図 5 に Suwalski の行った CCl_4/MCH のパルスラジオリシスによって得た吸収スペクトルを示す(1981年) 19 . 95K の測定では370と440nm にピークを生じる. イソプロパノールを添加すると, 370nm ピークは増加し, 440 nm 領域の強度は減少する. 挿入図は145K で測定した場合で, 370nm ピークは弱まり, 440nm ピークが消失すると共に470nm ピークが現われる. イソプロパノー

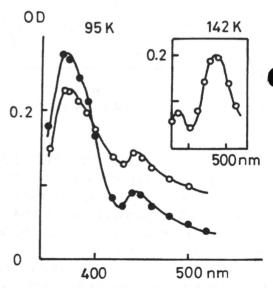


図5. パルス照射した0.2M CCl₄/MCH(○) および 0.2M CCl₄/1M イソプロパノール/MCH(●) の吸収スペクトル (文献20より転写).

ルは正電荷捕捉剤として作用するので、Suwalski は370 nm を CCl_4 ⁻、440nm を CCl_4 ⁺、470nm を $Cl \cdot CCl_4$ にそれぞれ帰属し、440nm ピークを $Cl \cdot CCl_4$ の前駆体である CCl_4 ⁺と主張した。

Willard は20K で γ 照射した CCl_4 /MCH に強い425 nm ピークが現われるのを見出した(1970)%。このピーク は 正 電 荷 捕 捉 剤 TMPD (Tetramethyphenylenediamine) の添加で消失する。Willard は Hamill の $Cl \cdot CCl_4$ モデルに否定的で、425nm ピークを MCH $^+$ と CCl_4 との CT 錯体, $MCH^+ \cdot CCl_4$ に帰属した。

3. Solvent-Separated イオン対, CI- solv CCI₃+

Bühler は Hamill の「励起溶媒カチオン説」に批判的意見をすでに1973年の総説の中で述べている 41). IP (alkane) \simeq 10eV, IP (CCl₄)=11.47eV であるので、溶媒アルカンから CCl₄へ正電荷が移動するより、CCl₄の解離的電子捕捉で生成する CCl₃ (IP=8.78eV) に移動して、CCl₃+を生成する可能性が高いと説いた。

1978年の報告²⁸⁾では、この考えを発展させて対イオンの中和反応、 $Cl^-+CCl_3^+\longrightarrow (Cl^-\cdot CCl_3^+)\longrightarrow CCl_4$ 、の中間体とする考えをあらわした。 $-22^\circ C$ での470nmピークの減衰が 1 次反応速度式にしたがい、その活性化エネルギーが2.6 kcalmol⁻¹と低いのは、このモデルが妥当であるとした。

このイオン対モデルでは Cl^{-n} CCl_s^+ に近づくとき、ポテンシャルエネルギー曲面上にエネルギーが極小となる所があって、イオン対が安定化する必要がある。まず、Btihler は CCl_s^+ の主軸方向から Cl^- が近づく場合のエネルギーを計算した(ab initio SCF 計算) $^{30)}$. しかし、この計算では $Cl^{-\bullet}$ CCl_s^+ が安定に存在するような極小値は得られなかった。

そこで,次に溶媒和によるイオン対の安定化を考え, 古典的静電エネルギーを検討した。第1項はイオン間

$$V = g_1 g_2 / R - \frac{1}{2} \cdot \sum_{i} (\vec{E}_i, \vec{\mu}_i)$$
 (14)

のクーロンエネルギーで,第 2 項はイオンを取り囲むあらゆる分子に誘起された双極子とイオンからの電場との相互作用エネルギーである。正,負イオンが接近するにつれて,第 1 項は下り,第 2 項は逆に上昇する。結局,約13 Åの距離でエネルギーの極小を生じた。その深さは CCl_4 が溶媒のとき0.5 kcalmol $^{-1}$ であった。中和の活性化エネルギーの実験値2.6 kcalmol $^{-1}$ に比べて小さい値であった。しかし,計算の近似を高めれば改善しうると考え,この結果を溶媒和によってイオン対

が安定に存在する根拠とした。エネルギーが極小となる距離が13Åであることから、 Cl^- と CCl_3^+ の間に溶媒1分子がは入ったモデル Cl^- | solv | CCl_3^+ を提案した (1981年) 30 .

Bühler は、ひきつづいて、パルスラジオリシス法によって CCl_4 のアルカン溶液中に生成したイオン対の性質を詳しく研究した(1983年) 33 .正電荷捕捉剤(aniline、TMPD、cyclohexne) および電子捕捉剤(SF₆、Freon113(CF₂Cl CFCl₂))の添加により、イオン対(470 nm 帯)の生成量はどちらの場合でも減少した。Bühlerの提案したイオン対生成の反応機構(5)~(8)において、正、負の電荷捕捉剤がそれぞれ反応(7)、(6)と競合すれば、この結果は理解できる。

Bühler は反応(7)、(6)に関与する正、負の電荷は創生対 (geminate pair) であるべきとした。すなわち、対 再結合 (geminate recombination) をまぬがれて、フリーになった e^- および MCH^+ による反応でないとした。反応(6)で生成した Cl^- と CCl_3 が、拡散によって離ればなれにならない内に、クーロン引力で戻ってきた MCH^+ の正電荷による反応とした。

この立場から Bühler は MCH, c- C_8 (cyclooctane), iso- C_8 (isooctane) と溶媒の種類を変えて,イオン対生成の変化をしらべた。MCH と iso- C_8 の正イオンの移動度 μ^+ (22°C) は,それぞれ5.8×10⁻³,1×10⁻³cm²V⁻¹ s⁻¹と報告されており⁴²,MCH の値は拡散律速から期待される値に比べて高いことで知られている。

図 6 にその吸収スペクトルを示す。 CCl_4/MCH は470 nm にピークを生じ, Cl^- と CCl_3 +とのイオン対が生成する。 $c-C_8$ の場合, $c-C_8$ +と帰属される680nm にピーク

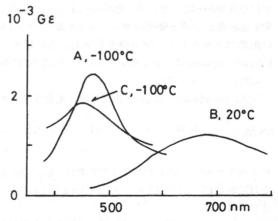


図 6 . パルス照射した10⁻²M CCl₄/MCH (A), 10⁻² M CCl₄/c⁻C₈(B), 10⁻²M CCl₄/iso⁻C₈(C), 文献33より転写.

を生じる。このピークは2次反応速度式にしたがって 減衰し、c-C_s+はフリーカチオンであるとした。iso-C_s の場合, μ+の値は MCH に比べて小さく, iso-C_s+の正 電荷は速く戻れないためイオン対を生成することはな く、フリーカチオンになると期待される。しかし、iso -C₈で現われた450nm ピークは1次反応速度式に従って 減衰し、-100℃での半減期と活性化エネルギーはそれ ぞれ $t_{1/2}=0.8\mu s$, $E_A=1.1 \text{ kcalmol}^{-1}$ であった。MCH の場合の値, $t_{1/2}=5.8\mu s$, $E_A=3.3kcalmol^{-1}$ と比べて, このピークをイオン対に帰属した。 ただし、イオン対 は次のような反応過程で生成するとした。 すなわち, iso-C。はイオン化の後、直ちに(CH₃)₃C+とフリーラジ カルに分解する。そして, IP ((CH₃)₃C) は7.4eV と 見積もられるので⁴³⁾, (CH₃)₃C は CCl₃ (IP=8.78eV) に正電荷を移動できず、CI-とイオン対を形成するとし た.iso-C₈のフリーカチオンが生成しない理由を(CH₃)₃ Cへの分解に求めたのである。

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 \ C \ (\text{CH}_3)_2 \ C \ H_2 \ C \ H \ (\text{CH}_3) \ C \ H_3 & \xrightarrow{} \ (\text{CH}_3)_3 \ \overset{}{C} + \ \overset{}{C} \ H_2 \ C \ H \ (\text{CH}_3) \ C \ H_3 \\ \end{array} \tag{15}$$

さらに、Bühler は CI 原子を電子受容体とした電荷移動スペクトルのエネルギー ΔE と電子供与体の IP との関係をしらべた 44)。この結果を使って、Hamill の提案した CT 錯体 $CI \cdot CCI_4$ の ΔE を求めると $4.5 \mathrm{eV}$ (280nm)となった。したがって Hamill のモデルでは、実測値2.6 eV (470nm)を説明できないと主張した 33)。

4. Contact イオン対 CI・CCI3+

前章で説明したように、Bühler は CCl_3 +の主軸方向から Cl-を近づけたとき、エネルギーの極小値をうることができなかった。そこで、溶媒和によるイオン対の安定化を考え、古典的静電エネルギーを計算して約13 Åの距離でエネルギーの極小値を見出し、この結果をsolvent-separated イオン対 Cl-|solv|CCl $_3$ +の根拠とした。

一方, Weinhold らは gem-diiodide の光化学反応45)

$$I_{2} CH_{2} \xrightarrow{h\nu} \overrightarrow{I} \cdot \overrightarrow{ICH}_{2} \longrightarrow I^{+} \cdot I^{+} CH_{2} \longrightarrow I_{2} \cdot \overrightarrow{CH}_{2}$$
 (17)

によってカルベン $\ddot{C}H_2$ を発生する中間体 (a), (b) との対比から $Cl-Cl-CCl_2\longleftrightarrow Cl^-Cl^+CCl_2$ による安定化に着目した。

Weinhold らは、平面 D_{3h}型 CCl₃+ (図 2 B) の C-Cl 結合の方向から Cl⁻が接近するモデルを考え、これによって、エネルギーの極小値が生じることを *ab initio* SCF

計算 $(RHF/6-31G^*)$ によって示した (1985年) ³⁵⁾ つぎにイオン対形成の前後における電荷分布と結合距離を示す。

$$Cl \xrightarrow{+0.334} (1.64\dot{A}) \xrightarrow{-1.000} Cl \xrightarrow{-0.003} (Cl) + Cl \xrightarrow{-0.003} (Cl) + Cl$$

$$Cl \xrightarrow{-0.022} (1.67\dot{A}) (2.63\dot{A}) (2.63\dot{A}) (2.63\dot{A}) (2.63\dot{A}) (2.63\dot{A}) (18)$$

(Civ Contact Ion Pair)

 CCl_3 +の形式電荷は C 原子上であるが,実際は Cl 原子上に+0.334づつ分散している。 Cl-が接近すると各原子上の電荷分布が変化する。(18) はエネルギーが極小になる場合の配置を示し,Cl-から CCl_3 +へ0.163eの電荷が移動して,CT 錯体を形成する。

第 1 章で述べたように、筆者らは $n-C_8/1-ClC_5/n-C_6$ 系の結果を説明するため(9)~(12)のような反応機構を提案した $^{38)}$. そこで、電子捕捉剤 $1-ClC_5$ を CCl_4 にかえると、同様な反応機構でイオン対($Cl^-+CCl_3^+$)が生成すると考え、マトリックスを 3 MP(IP=10.58eV)とし、正電荷捕捉剤を 5 MD(IP=10.15eV)とする系について研究した(1989年) 37 .

$$3MP \longrightarrow 3MP^{+} + e^{-}$$
(19)

$$e^{-} + CCl_{4} \longrightarrow (Cl^{-} + CCl_{3})$$
(20)

$$3MP^{+} + 5MD \longrightarrow 3MP + 5MD^{+}$$
(21)

$$5MD^{+} + (Cl^{-} + CCl_{3}) \longrightarrow 5MD + (Cl^{-} + CCl_{3}^{+})$$
(22)

図 7 に吸収スペクトル $(77K, \gamma \text{ 照射})$ の時間経過に伴う変化を示す。長波長側の710nm ピーク (5 MD^+) の減衰と共に、470nm ピークが増加し、両ピーク間に

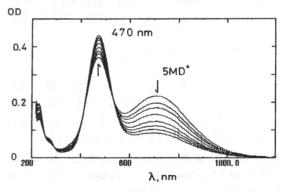


図7. 77K, γ 照射した1.2% 5 MD/1%CCl₄/3MPでの5MD+の減衰と470nm ピークの増加(文献37より転写)。

等吸収点を生じる.したがって、 $5MD^+$ は470nm 種に変換する.この変換は赤外光 ($\lambda > 900nm$) の照射によっても起る.すなわち、 $5MD^+$ がブリーチされると同時に470nm ピークが増加する.このとき ESR を測定すると、 $5MD^+$ のブリーチと共に CCl_3 ラジカルが減少するのがわかった。 CCl_3 の減少量はブリーチされた $5MD^+$ の量とほぼ等しいので、この結果は反応 $5MD^+ + CCl_3 \longrightarrow 5MD + CCl_3^+$ が起っていることを示す。また、470nm ピークは CCl_3^+ に起因すると云える。

この結果だけでは、470nm ピークをイオン対 Cl^{-} ・ CCl_3^+ に帰属できない。 Hamill は Cl^{+} CCl $_4$ の生成過程に77K での Cl^{-} の移動を仮定した。 その一方, CH_3 Br/ CD_3 CN 47), Benzylchloride/ 3 MHX 48), $(CH_3)_3$ CCl/ $(CH_3)_4$ Si 49 において生成したハロゲンイオンとフリーラジカルは対をなしていると報告されている。 若し,Bühler が主張するように Cl^{-} と CCl_3^+ が10 Å以上離れておれば, Cl^{-} を Br^{-} にかえても,最大吸収波長 λ_{max} の値はかわらないはずである。

そこで、 CCl_3 を CCl_3 Br にかえたところ、 λ_{max} は480 nm となり10nm 長波長側にシフトした(図 8)、 CCl_3 Br は 3 MP 中で CCl_3 ラジカルに分解することを ESR 法で確かめている³プ、したがって、上述の考えから contact イオン対 Br^{-} ・ CCl_3 +が生成したと云える。 長波長シフトの主な原因は Br^{-} のイオン半径 $(1.95\,\text{Å})$ が Cl^{-} のそれ $(1.81\,\text{Å})$ より大きいため、電荷移動エネルギーが弱まると考えられる。次に $CFCl_3$ にかえたところ、 λ_{max} は438nm となり、32nm 短波長側にシフトした(図 8)、 $CFCl_3$ は3MP 中で $CFCl_2$ ラジカルに分解するので³プ、 contact イオン対 Cl^{-} ・ $CFCl_2$ +を生成する。電気 陰性度の高い F 原子の置換によって、 $CFCl_2$ +により多

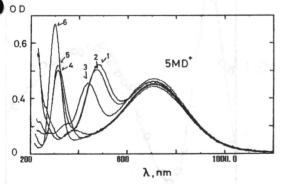


図 8. 77K, γ 照射した0.6% 5 MD/1% halocarbon/3 MPの吸収スペクトル.(1)CCl₃Br(480 nm), (2)CCl₄(470nm), (3)CFCl₃(438nm), (4)CF₂Cl₂(314nm), (5)CF₃Br (314nm), (6)CF₃Cl (300nm), 文献36より転写.

く電子が移動し、短波長シフトが生じたと考えられる。 CF_3 Br, CF_3 Cl, CF_2 Cl₂の場合は、それぞれ314、300、314nm の紫外域にピークがあらわれた(図8). 赤外光 (λ >900nm)で5MD+をブリーチすると、これらのピークは減少した。また、これらのハロゲン化メタンは77 K、3MP中でアニオンラジカルを生成することを ESR 法で確認した 37 . したがって、光ブリーチによる減少は、5MD+の正電荷との中和に起因する。

筆者らは、そのほかのハロゲン化メタンおよびエタンについて、イオン対を形成する化合物をしらべた。 臭素および沃素化メタンにイオン対の生成を認めたが、ハロゲン化エタンは77Kでおおむねアニオンラジカルを生成するため、イオン対を形成しなかった(未発表データ)。

イオン対の λ_{max} は77K で除々に長波長側にシフトすることがわかった $^{37)}$. 200時間の保存で, Br^{-} ・ CCl_3 +は17nm, Cl^{-} ・ Cl_3 +は10nm, Cl^{-} ・ CFCl_2 +は12nm シフトした。ピークの強度はむしろ除々に増加した。一方, CFCl_3 -などのアニオンラジカルの λ_{max} は,ほとんど変化しなかた。この結果は,イオン対の構造が77K で除々に変化していることを示している。

5. neat CCI4でのイオン種

CCl₄/アルカン系では、CCl₄+が生成しないことがわかった。しかし、neatCCl₄では CCl₄+がイオン化の最初の過程で生成することは明らかである。この点で、neatCCl₄の反応機構はアルカン溶液の場合と異る。

77K 固相 CCl_4 に265, 345, 400nm の 3 つのピークが生じることを Shida と Hamill は見出した(図 9, 1966年) 5 . これらのピークは可視光照射によって減少する. TMPD などの正電荷捕捉剤の添加効果から400nm 帯は CCl_4 +に帰属された。ついで、Shida と Takemura は次のような興味ある現象を報告している(1983年) 25 . CCl_4 に少量の n- C_8 を添加した場合、77K では主に400nm 帯が現われる。昇温すると400nm 帯が減少すると共に、n- C_8 +と帰属される650nm ピークが増加する。次に、 λ > 600nm の光で照射すると650nm ピークのブリーチに伴い、400nm 帯が増加する。そこで次のような電荷の移動が考えられた $^{\pm}$).

注) 筆者らは CCl_4 に Tetramethylethylene(TME)を加えた場合,同様な現象を見出している(T. Ichikawa et~al.,J. Phys. Chem. 83, 284(1979))。 ただし,(23) 式と異なり, CCl_3 … TME $\frac{heat}{h\nu}$ CCl_3 … T

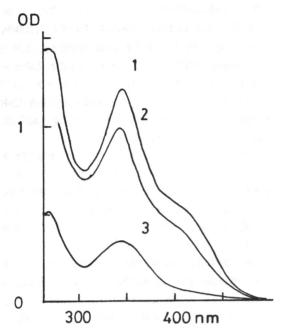


図9.77K, γ 照射した CCl₄の吸収スペクトル。(1) 77K に測定,(2)143K に昇温,77K 測定,(3) 77K 可視光ブリーチ(文献 5 より転写)。

$$CCl_4^+ + n - C_8 \xrightarrow{\text{he at}} CCl_4 + n - C_8^+$$
 (23)

若し(23)式がこの現象を正しくあらわしておれば、励起アルカンカチオンは CCl_4 に電荷を移動できることになる。

武藤らは単結晶 CCl_4 の ESR スペクトルを解析して、2 個の非等価な Cl が関与するラジカルを見出している500. g 因子は $g_1=1.999$, $g_2=2.10$, $g_3=2.116$ であった。彼等はこのラジカルを CCl_4 +カチオンが CCl_3 +と Cl 原子にほとんど解離したものと考え、その Cl が隣りの CCl_4 と弱い 3 電子結合を形成するものとした。 CCl_4 を

$$CCl_4^+ + CCl_4 \longrightarrow CCl_3^+ + Cl \cdots Cl - CCl_3$$
 (24)

マトリックスとする系では、77Kからの昇温により溶質カチオンの生成量が増加する5.25. 武藤らはその現象を、 CCl_4 +と考えているものが Cl 原子に近いためであると説明している。

液相 CCl_4 では、Thomas ら $(1968年)^{10}$ が最初にパルスラジオリシス法によって、475nm に吸収ピークを見出している。その96%は 1 次反応 $(t_{1/2}=15ns)$ で減衰し、残りは数 μ sec の程度で減衰する。このピークは正電荷捕捉剤アニリンと競合するので、 CCl_4 +に帰属され

た。

Bühler は、このピークの寿命が正電荷捕捉剤添加の影響をうけないのを見出した。この結果を説明するため、次のような反応機構を提案し、このピークを CI-CCl₃+イオン対に帰属した(1978)²⁸⁾。正電荷捕捉剤は

$$CCl4+ \longrightarrow CCl3+ + Cl$$

$$e + CCl4 \longrightarrow CCl3 + Cl-$$
(25)

$$Cl^{-} + CCl_{3}^{+} \xrightarrow{(a)} (Cl^{-} \cdot CCl_{3}^{+}) \xrightarrow{(b)} CCl_{4}$$

$$(27)$$

反応 (25)と競合する。反応 (a) は創生対 (geminate pair)の再結合反応で、速い反応である。生成した Cl^{-} CCl_3 +は中和化合物の性質を示し、正電荷捕捉剤の影響をうけない。反応の律速段階は (b) であり、従って 1 次反応である。 Thomas の見出した寿命の長い成分は 創生対再結合をまぬがれたフリーイオン CCl_3 +と Cl^{-} との中和反応に起因する。

Mehnert らは475nm ピーク以外に、紫外域の340nm に新しいピークを見出した(図10、1980年) 14)。340nm ピークは CCl_4 より IP の低い化合物を添加すると減少するので、 CCl_4 +に帰属された。475nm ピークを溶媒和した Cl^- と CCl_4 +のイオン対、 Cl^- soly $^+$ CCl $_4$ +soly に帰属し、

$$Cl^{-}_{solv} + CCl_{3}^{+}_{solv} \xrightarrow{(a)} Cl^{-}_{solv} \cdot CCl_{3}^{+}_{solv} \xrightarrow{(b)} (Cl \cdot CCl_{4})$$
(28)

$$Cl + Cl^{-} \longrightarrow Cl_{2}^{-}$$
(29)

OD x 100

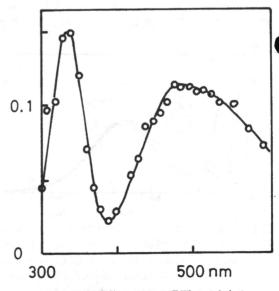


図10. パルス照射直後の CCl4の吸収スペクトル

イオン対の安定性を溶媒和によって説明した。 Cl^- の電子のトンネリングによって CCl_3^+ の正電荷と中和する (b). 生成した Cl 原子は Cl^- と反応して,より安定な Cl_2^- となる l_3 .

Bühler は Mehnert らの提案に対して、次のように反論した(1983年) $^{31)}$.(1) 340 nm ピークを 14 CCl₄+に、475nm ピークを 14 CCl₄+と 14 Cl-のイオン対にそれぞれ帰属した場合、後者は 14 CT 錯体のはずである。しかし、Mehnert らのモデルは 14 CCl₄+と 14 Cl-とが溶媒で隔てられているので、 14 CT 錯体となりえない。(2)(28)式において溶媒和したイオンの反応(a)は 14 μsec 程度の遅い反応である。一方、イオン対の減衰反応(b)は約100倍速い。したがって、このような条件下で475nm ピークを検出するのは困難と考えられる。(3) 14 CCl₄を含む Freon113溶液で、 14 CCl₄+に帰属しうるピークを見出すことはできなかった。そして、Bühler は340nm ピークを 14 CCl₂カルベンに帰属し、このピークを475nm の前駆体とする考えを否定した。

Sumiyoshi と Katayama は neat CCl₄で325と470nm にピークを見出している(1982) $^{22)}$. 325nm ピークの減衰($t_{1/2}$ =6.5ns)と共に,470nm ピークが増加する.正電荷捕捉剤は325nm ピークを減少させる.これらの結果から,彼等は325nm ピークを CCl₄+,470nm ピークを Cl⁻• CCl₄+錯体に帰属した.

文献

- 1) M.R. Ronayne, J.P. Guarino, W.H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 8384, 4230 (1962).
- 2) J.P. Guarino, W.H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 86, 777 (1964).
- J.B. Gallivan, W.H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 2378 (1966).
- 4) D.W. Skelly, W.H. Hamill, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1630 (1966).
- 5) T. Shida, W.H. Hamill, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2369 (1966).
- P.W.F. Louwrier, W.H. Hamill, J. Phys. Chem.,
 72, 3878 (1968).
- P.W.F. Louwrier, W.H. Hamill, J. Phys. Chem.,
 73, 1702 (1969).
- 8) R.F.C. Claridge, R.M. Iyer, J.E. Willard, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3527 (1967).

Tagawa らは、やはり $neatCCl_4$ のパルステラジオリシスで、330と480nm にピークを見出している(1983年) $^{24)}$. 480nm ピークは最初の 1 nsec の間に増加し、ついで 1 次反応で減衰する $(t_{1/2}=12.5ns)$. 彼等はレーザー光のせん光光分解(265nm、1光子励起)によっても330と480nm にピークが出現するのを見出している。265nm の光のエネルギー(4.65eV)では CCl_4 や CCl_3 のイオン化は考えられないので、中間体として Cl_4 で CCl_3 のイオン化は考えられないので、中間体として Cl_4 に CCl_3 のにした。結局、330 nm ピークを CCl_2 カルベンに、480nm ピークを Cl_3 ラジカルとの CT 錯体、 Cl_3 0・ CCl_3 1 に帰属した。

neat CCI4の放射線照射で出現する吸収帯の帰属はこのように固相, 液相共に確かなものはない. 筆者は CCI4のアルカン溶液で現われる470nm ピークについては, いろいろな実験結果から contact イオン対に帰属できると信じているが, 再びどのよう反論がでて変更をよぎなくされるかも分らない. そのような理由で, ここで結論めいたことを述べるのを避けて, おわりにしたい.

書き終って、Washio、Togawa らの続報 51 が出たので追加したい。neatCCl $_4$ で現われる330nm 帯は、100 ps 以内で減衰する寿命の短い成分と、 $t_{1/2}$ \simeq 100ns の寿命の長い成分からなる。前者は CCl_4 +に、後者は CCl_2 に帰属された。

- 9) A. Ekstrom, J.E. Willard, J. Phys. Chem., **74**, 1708 (1970).
- R. Cooper, J.K. Thomas, Adv. Chem. Ser., No. 83, 351 (1968).
- 11) J. Ceulemans, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **22**, 379 (1975).
- 12) R. Mehnert, J. Bös, O. Brede, *Radiochem*. *Radioanal*. *Lett.*, **38**, 47 (1979).
- 13) J. Bös, O. Brede, R. Mehnert, G. Nilsson, P.-O. Samskog, T. Reihberger, Radiochem. Radioanal. Lett., 39, 353 (1979).
- 14) O. Brede, J. Bös, R. Mehnert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 63 (1980).
- O. Brede, J. Bös, R. Mehnert, Radiat. Phys. Chem., 23, 739 (1984).
- L. Andrews, J.M. Grzybowski, R.O. Allen, J. Phys. Chem., 79, 904 (1975).

- 17) L. Andrews, F.T. Prochaska, *J. Phys. Chem.*, 83, 368 (1979).
- 18) P.N. Bajal, R.M. Iyer, *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, 21 (1980).
- J.P. Suwalski, Radiat. Phys. Chem., 17, 393 (1981).
- J.P. Suwalski, J. Kroh, Radiat. Phys. Chem., 20, 365 (1982).
- 21) J.P.Suwalski, J. Kroh, *Bull. Pol. Acad. Sci.*, *Chem.*, **34**, 267 (1986).
- 22) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, Y. Koshikawa, M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2341 (1982).
- 23) T. Sumiyoshi, K. Tsugaru, M. Katayama, *Chem. Lett.*, 1431 (1982).
- 24) M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, 21, 239 (1983).
- T. Shida, Y. Takemura, Radiat. Phys. Chem.,
 1, 157 (1983).
- 26) R.E. Bühler, M. Ebert, Nature, 214, 1220 (1967).
- R.E. Bühler, W. Funk, J. Phys. Chem., 79, 2098 (1975).
- 28) R.E. Bühler, B. Hurnd, Helv. Chem. Acta, 61, 90 (1978).
- B. Hurni, R.E. Bühler, Radiat. Phys. Chem., 15, 231 (1980).
- H.-U. Gremlich, T.-K. Ha, R.E. Bühler, J. Phys. Chem., 85, 1336 (1981).
- 31) R.E. Bühler, Radiat. Phys. Chem., 21, 139 (1983).
- 32) R.E. Bühler, Radiat. Phys. Chem., 23, 741 (1984).
- H.-U. Gremlich, R.E. Bühler, J. Phys. Chem., 87, 3267 (1983).
- 34) T.-K. Ha, R.E. Bühler, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 117 (1988).

- A.E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, J. Phys. Chem., 89, 2688 (1985).
- N.V. Klassen, C.K. Loss, J. Phys. Chem., 91, 3668 (1987).
- S. Truszkowski, T. Ichikawa, J. Phys. Chem.,
 93, 4522 (1989).
- 38) T. Ichikawa, M. Shiotani, N. Ohta, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3826 (1989).
- 39) B. Badger, B. Brocklehurst, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2582 (1969).
- 40) A. Ekstrom, J. Phys. Chem., 74, 1705 (1970).
- 41) R.E. Bühler in S. Patai (Editor), "Chemistry of the Carbon-Halogen Bond", Part 2, J. Wiley, New York (1973) p. 795.
- 42) M.P. de Haas, J.M. Warman, P.P. Infelta, *Chem. Phys. Lett.*, **31**, 382 (1975).
- 43) C. Capellos, A.O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4265 (1968).
- 44) R.E.Bühler, Radiat. Res. Rev., 4., 233 (1972).
- N.J. Pienta, P.J. Kropp, J. Am. Chem. Soc., 100, 655 (1978).
- 46) T. Ichikawa, N. Ohta, J. Phys. Chem., **91**, 3244 (1987).
- 47) E.D. Sprague, F. Williams, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5425 (1971).
- 48) T. Izumida, Tsuneki Ichikawa, H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **84**, 60 (1980).
- 49) M.C.R. Symons, I.G. Smith, Faraday Trans. 1, 81, 1095 (1985).
- 50) 武藤, 布目, 岩崎, 第27回 ESR 討論会要旨集, 仙台, p13, 1988.
- 51) M. Washio, Y. Yoshida, N. Hayashi, S. Tagawa, Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 115 (1989).

ジアセチレンの放射線固相重合

松山奉史*

1. はじめに

ジアセチレンとは一分子内にアセチレン結合を2個有する化合物の総称でアセチレン結合が共役している場合と共役していない場合があるが、本小文で述べるジアセチレンとは一置換アセチレンを銅触媒の存在下で酸化カップリングすることにより得られる共役ジアセチレンIのことである.R,R'は置換基を表わし、R=

$$R-C \equiv C-H + H-C \equiv C-R' \longrightarrow R-C \equiv C-C \equiv C-R'$$
(1)

R'のものは対称ジアセチレン、 $R \neq R'$ のものは非対称ジアセチレンとよばれている。R = R' = H とした場合(ブタジイン)が最も簡単なジアセチレンで m.p., b.p.は各々約-36 °C, 10 °C で不安定な化合物であるが,2個の Hを少し嵩高い原子団に置き換えることによって安定化され常温でも固体の状態になる。これらを適当な溶媒に溶かした後,溶媒をゆっくり蒸発させることによって X 線構造解析に使用できるくらいの大きさに単結晶化できるものが多い。

ジアセチレンの固相重合が知られたのは1950年代までさかのぼるが、近年の X 線構造解析法の普及につれ生成されたポリマーの構造や性質などと関係した新しい研究領域が広げられ、一種のブームのように研究が展開されたのは奇しくもポリアセチレンに代表される導電性高分子の場合とほぼ phase が合っている。現在もなお LB 膜などの開発に伴なって新たな発展を続けているが、本稿ではジアセチレンの固相重合に関するこれまでの知見と最近のトピックスを放射線の有効な利用法の一つとして簡単に紹介してみたい。

2. Topochemical polymerization

ジアセチレン分子をモノマーとして1,4ー付加反応により直鎖状に重合したポリマーを単にポリジアセチレンとよんでいる 1,2 。一般的にはエン・イン型構造 Π で表わされるがブタトリエン型構造である Π とある程度共鳴混成体の状態にあるとみなされている 3 、1.4ー付

$$\begin{array}{ccc}
R' & R' \\
+ C - C \equiv C - C \Rightarrow_{n} & + C = C = C \Rightarrow_{n}
\end{array}$$
(III)

加によるポリジアセチレンの生成は γ 線などの放射線照射,UV光照射,加熱,加圧など各種手段により可能であるが,著しい特徴はこの反応がモノマーの融液や溶液中では決して起こらず,結晶格子を組んだ固相モノマー中でのみ起こるということである。しかも,固相中で重合反応が100%進行するとモノマー結晶の外形を保ったまま純粋にポリジアセチレンのみからなるポリマー結晶が得られるという特徴がある1.2.4.5)。

固相反応では"結晶中での分子構造や分子配列によって反応が支配されている"場合の反応を topochemical reaction とよび,一方,"生成系と反応原系である母結晶との間に3次元的な結晶学的関係がある"場合を topotaxy とよんでいる^{6,7)}.2つは本来別々の定義であると思われるが使われ方が少しあいまいなところもある。そのことは別にしてここでの定義に従うと,上に述べたジアセチレンの固相重合は反応がモノマー相互の位置関係や配列などで決まる特定の空間的秩序に支

Radiation-Induced Polymerization of Diacetylenes in Solid State.

(略歴)昭和40年東北大学理学部物理学科卒,昭和45年東北大学大学院理学研究科博士課程修了,同年京都大学原子炉実験所助手,昭和63年より現職。(専門)放射線物性。

(連絡先) 〒590-04大阪府泉南郡熊取町野田1010-1 京都大学原子炉実験所。

^{*}Tomochika MATSUYAMA

京都大学原子炉実験所, 助教授, 理博.

表1. 固相重合する代表的対称ジアセチレン

略称	置換基 R(=R')	空間群	文献
DCH(DCHD)	-CH ₂ -NC ₁₂ H ₈	P2 ₁ /c	8)
PTS(TS-6,	$-CH_2-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$	$P2_1/c$	9)
TS,TSHD)			
TS-12	$-(CH_2)_4$ $-O-SO_2-C_6H_4-CH_3$	$P\bar{1}$	10)
n-BCMU	$-(CH_2)_n$ $-O-CO-NH-CH_2$	C2/c	11)
	-COO-(CH ₂)-CH ₃		
HDU(HD,	$-CH_2-O-CO-NH-C_6H_5$	C2/c	12, 13)
PU, PUHD)			
TCDU	-(CH2)4-O-CO-NH-C6H5	$P2_1/c$	14, 15)
ETCD	$-(CH_2)_4$ -O-CO-NH- C_2H_5	$P2_1/c$	16)
THD	$-CH_2-N(C_6H_5)_2$	ΡĪ	17)
PFBS	$-CH_2-O-SO_2-C_{10}H_5$	P21/c	18)

配されており、また、生成物(ポリマー)の結晶化が 起きているので topochemical かつ topotactic というこ とになる。 通常は topochemical reaction の方が強調 されてその典型例として理解されており topochemical polymerization ともよばれている。

ジアセチレンは置換基 R, R'を換えることによって 種々の誘導体を与えそれらの単結晶化が可能であるが、 全てのジアセチレンが1,4-付加による topochemical polymerization を起こすわけではない。表1には topochemical polymerization を起こす代表的な対称ジアセ チレンを示した。このうち PTS は cm³オーダーの大型 単結晶が得られる例外的存在である。表から読みとれ るように, topochemical polymerization が可能なモノ マー結晶は単斜晶系または三斜晶系に属するものに限 られている3)。これらの結晶では、モノマーは結晶のあ る特定方向にカラム状に積層し, 重合はこの積層方向 にのみ起きている。また、モノマーの重合性は置換基 R, R'とも関係があり, 奇しくも表1に示したものは全 てジアセチレン骨格に隣る原子団が CH。となっている、 これはモノマーが付加反応に都合のよい距離と位置関 係に配列され、しかもポリマーが生成されるためには、 R, R'の両方あるいは一方が分子間力に応じてかなり柔 軟に変形できることが必要なためと考えられる19,また, 置換基に水素結合や双極子-双極子相互作用などに関 与する基が含まれていると重合性が大きい傾向がある4)。 表1に示したモノマー結晶の中には溶媒の種類、温度、 冷却速度など結晶化するときの条件次第で結晶パラメー 夕がかわり、そのため反応性が異なる場合があるので 結晶構造については常に注意を払っておく必要がある19)。

表1に示したジアセチレンを含めこれまでに得られた X 線構造解析による多くの結晶学的データを用いてモノマーの配列状態と重合性との間の数量的関係を求

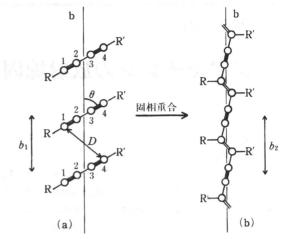


図1. ジアセチレンの結晶構造。(a)モノマー, (b)ポリマー (文献21より転写)。

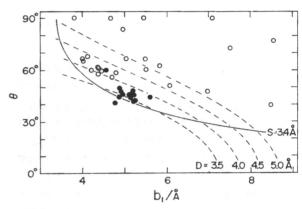


図2. ジアセチレンモノマーの結晶パラメータと固相 重合性の関係(文献3より転写).

めることができる²⁰⁾。図1(a)はモノマーのパッキング状 態。(b)は生成されたポリジアセチレンを表わしている。 ここで各パラメータは Dが1,4-付加する炭素原子間距 離、b は隣接モノマーの重心間距離 (格子定数), θ は モノマーの積層軸 (b軸にとってある) とモノマーの分 子軸とのなす角度, ぬはポリマーを作るモノマー単位の 繰り返し長(格子定数)である。生成されたポリマー の重合方向 (モノマーの積層方向) とモノマー単位の 分子軸とのなす角度を θ' とすると、得られたどのポリ マー結晶でももとのモノマー結晶の空間群はそのまま 保たれており、また、 $b_2 \sim 4.9$ Å、 $\theta' \sim 13.5$ °はほぼ共通 の値になっていて置換基の種類には依存していない. このことはポリマー主鎖の構造を考えると当然の結果 で、したがって重合性はもっぱらモノマーの配列状態 のみで決っていることになる。図2はモノマー結晶の パッキングパラメータ b_1 , θ , D の間の関係を表わした

表2. 理想的なモノマー結晶のパッキングパラメータ (Baughman 則)

θ	b_1	D	S
≃45°	≃5 Å (~b₂)	< 4 Å	3.4~4.0Å

もので、このうち黒丸は重合がほぼ完全に進行するも のを示している。おおまかながら図から、モノマーの パッキングパラメータが表2にまとめたような値をと れば重合性が大きいことがわかる3)。ここで図2および 表2中のSは隣接モノマー間の最短距離で三重結合炭 素のファン・デル・ワールス半径の目安である。図2 には1点だけ離れた黒丸($\theta=60^\circ$, $b_1=4.55$ Å)が描き 込まれているが、これは表1にあるDCHのデータであ る. DCH は表 2 からみると topochemical polymerization を起こさないと予想されるが後に述べるような特 異な現象を伴なって実際には完全に反応が進行する(図 5). 表 2 は Baughman 則とよばれている経験則で, 新たに得られたジアセチレンが topochemical polymerization を起こし得るかどうかを判定するためのよい目 安として使用されている(表2のDに課せられた制限 は別名 Schmidt's criterion ともよばれている) 20,22). ジアセチレンの中には表2の条件からはずれているた めに放射線・UV 光照射、加熱では重合しないにもかか わらず,加圧下でこれらの手段を用いると重合するも のがある。これは加圧によってモノマーのパッキング パラメータが変化し Baughman 則を満たすようになる ためと考えられている23,24)。

Topochemical reaction には"固相反応は原子や分子 の変位が最も小さな反応モードに従って起きる"という 原理があり、反応可能な距離にはある限界があり、ま た, 生成物の分子構造は母結晶中における最近接分子 の幾何学的な相関によって決まる、ということを教え ている6,25)。図1、2および表2からジアセチレンの topochemical polymerization にもこの原理が成り立っ ており,無秩序系(気相,液相)におけるようなモノ マーの拡散運動を伴わないこと, 理想的には $b_1 = b_2$ と なりモノマー分子の重心の回りの回転だけで1.4-付加 反応が起き得る配列が望ましいことがわかる。現実の 結晶では今のところ $b_1 = b_2$ であるものはなく、たとえ ば、PTSでは $b_1 = 5.11$ Å(b軸)でDCHでは $b_1 =$ 4.55 Å (b 軸), また, 詳しくは両結晶で $b_2 = 4.91$ Å (b 軸)であるから、PTSでは重合すると格子定数が約4% 縮み, DCH では逆に約8%伸びることになる。このこ

とは重合の際にモノマー分子が重心の回りに回転すると同時にその重心をわずかながら移動させていることを意味している。 $b_1 \neq b_2$ によるモノマー単位当たりのこの伸縮はポリマーの生長に伴ってその分積算されてゆくわけであるから、生成ポリマーおよびその周囲のモノマー格子には生成量に応じた歪場が誘起されていることが予想される 31 .

3. 反応の特異性とその機構

前節ではジアセチレンの topochemical polymerization が γ線, UV 光, 熱によって起きることに触れた が、これらを仮に外部刺激とよぶことにすると、モノ マーからポリマーへの転化率はこの外部刺激量の関教 として図3のようなS字形曲線になることが知られて いる3,25)、S字形曲線は外部刺激の種類には依存せず。 初期段階のゆっくりした反応の後ポリマーへの転化率 が自己触媒的に急速に進行する段階を経て再びゆっく りと最終状態に近ずいていくことを示している。この 振舞を説明できるモデルとしては今のところ前節の終 りに述べた歪場効果をとり入れた力学的モデルがある。 現実の結晶では b, と b, の間に不整合があるから, 転化 率の低い反応の初期段階ではモノマー格子中に生成さ れたポリマーが圧倒的に強いモノマー格子エネルギー と釣合うために b2は b1に近い値になっていると考えら れる。即ち、この段階ではポリマーは周りのモノマー 格子に一定の影響をおよぼすものの, むしろ自身が純 粋なポリマー結晶中でとる conformation にくらべてか なり歪んだ形をとっており、この歪エネルギーによっ て重合反応が抑制されてポリマーはある限定された鎖

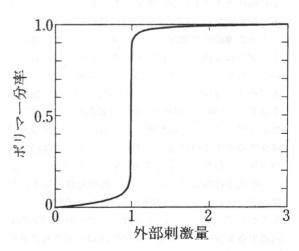


図3. 固相重合によるモノマーからポリマーへの転化 率曲線(模型,文献25より転写).

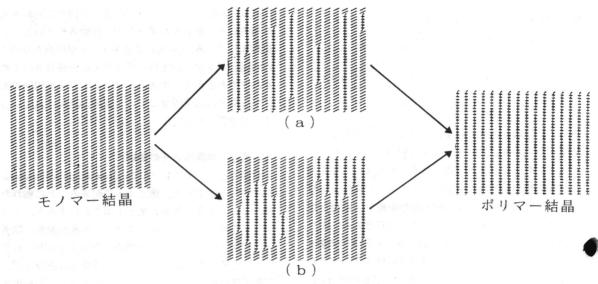


図4. ジアセチレンのモノマー結晶からポリマー結晶への相転移(模型). (a)均一過程, (b)不均一過程.

長以上には生長しない。次に、転化率がある値に達すると系全体はモノマーとポリマーの固溶体となり、そのためポリマーの歪エネルギーが減少してポリマーは本来の b2に近い値をとるようになる。この事情はポリマーへの転化率およびポリマー鎖のより長い生長を促進することになり、したがって、重合速度が急激に増大する。これが力学的モデルの簡単な内容である^{27,28)}。

上のモデルは主として PTS を用いて得た実験結果を 基礎に提出されたものである. PTS は大型のモノマー 単結晶として得られ、外部刺激の種類に依らずもとの 単結晶の外形を保ったまま純粋なポリマーの大型単結 晶に転化するまれな例である。したがって、重合の途 中ではモノマーとポリマーの固溶体が形成され歪エネ ルギーを連続的に解放しながらポリマーへ単結晶化す るモデルは妥当のように思われる。しかしながら、こ のことは他のジアセチレンについても成り立つかとい えばそうではない例がある. 例えば, DCH の γ 線重合 では PTS の場合と同様モノマー単結晶の外形を保持し たままポリマー単結晶が得られるのに対し、熱重合で は反応の途中で母結晶が必ず割れてしまって微結晶状 のポリマー結晶になる³⁾。この DCH の例は、ポリマー への転化率は図3に示したように外部刺激には依存し ないが, 反応途中の系の状態の方は外部刺激に依存す ることを示している。図4には反応途中の系の状態を 記述する2つのモデルを示した120.(a)は生成されたポリ マーが母結晶中でランダムな分布をしてモノマーと固 溶体を作っており、重合反応は均一系で進行する様子 を示している。(b)は結晶中の不純物または格子欠陥を核としてモノマーの海の中にポリマー結晶が島状に生成し,反応はいわゆる 2 相組成の不均一系で進行することを示している。(b)の場合,両相間に結晶パラメータの不一致があると歪の蓄積によって相分離を起こし,即ち母結晶は壊れてしまうというわけである。図 4 の 2 つのモデルはブリユアン散乱により支持されているもので,上述の例についていえば,PTS の γ 線・熱重合および DCH の γ 線重合は(a)のルートを通り,DCH の熱重合は(b)のルートを通って反応,結晶化が起きていることになる 29,301 。他のジアセチレンについては詳しい研究が行なわれているとはいいがたいが,一般的にはジアセチレンの γ 線重合は(a)のモデルに従って反応が進行し,完全性の高いポリマー単結晶を得ることができる最良の方法として広く採用されている。

図3の転化率曲線および図4のモデルを検証するためには各外部刺激の量に応じたポリマーの重合率分布を求めることが重要と思われる。ところが、たいていのポリジアセチレンには困った性質があり、大型の単結晶として得易いものほどいかなる溶媒にも不溶となるものが多い。表1に示した例でいえば、n-BCMU、ETCD以外の全てがポリマーになると不溶である。このような事情のために、図3の転化率曲線は外部刺激量の異なる多数の結晶試料を用意してモノマー溶媒中で各試料を機械的に破壊し、モノマーを十分に溶出した後溶けないで残っているポリマーの重量を測定して求めたものである3,30)。種々問題を含む方法であると思

われるが、今のところこの方法が転化率を求めるための唯一の方法である。可溶のポリジアセチレンを用いればこのような問題は解決されそうであるが、可溶のポリジアセチレンとなるモノマーは概して大きな置換基をもち、そのためこんどは結晶化が相当困難となり結晶学的データと関連ずけた測定ができないという事情が生じる。したがって、今のところ重合率分布を求める努力はあるものの十分なデータは出されていない。一方、反応の立場からは重合機構はどうなっている

か興味のあるところである。対称ジアセチレンについ

て光学的および磁気的手段を用いて種々検討され、反 応開始種としてはモノマーのジカルベンラジカル R- $\ddot{C} - C \equiv C - \ddot{C} - R(A)$ およびモノマーのビラジカル R -C=C=C=C-R(B)が提案されている。1.4-付加で A からはⅡの構造が、B からはⅢの構造が生成すると 考えられているが、どちらの開始種もスペクトルが測 定され確認されたわけではないか。反応中間体について は主として低温における PTS の光固相重合によってダ イマーのビラジカル,トリマーのカルベン,トリマー のジカルベンラジカルなど A および B の両方から出発 したと思われるものが報告されている31~35)。また、電 子の励起状態を経由しない熱重合の場合にはダイマー のジカルベンラジカル、ダイマーのビラジカルの形成 がポリマー生成の律促段階になっていると仮定されて いる36)、PTSでは最終的なポリマー中の結合様式はII であるから、Bから出発した反応中間体でも歪場の影 響によって途中結合様式がIIの構造に転換されている のかも知れない, γ線重合の場合には光重合の場合に見 られる反応中間体が確認されておらず, また, 各種ジ アセチレンについてデータがそろっているわけでもな いので重合機構の問題は今後に残された課題の一つと いえる。

4. 相転移

物質が一つの相からほかの相へ変化する現象は相転移であり、上に紹介した topochemical polymerization によって純粋なジアセチレンモノマー結晶相が純粋なポリジアセチレン結晶相へ転化する現象も一種の相転移とみなすことができる。モノマー結晶相とポリマー結晶相では系の対称性(空間群)は保たれているが結晶パラメータまで同じであるということはない。したがって、当初モノマーの結晶パラメータをもっていた系も重合が完全に終了すればポリマーの結晶パラメータになるのであるから、重合の途中でモノマーの結晶パラメータからポリマーのそれへ移行する点があるは

ずであり、その移行点こそはモノマー結晶相からポリ マー結晶相への相転移点である。重合反応のどの段階 で相転移が起きているかはX線構造解析によって追跡 することができ、DCH (単斜晶形) の γ線重合の場合 を図5に示した37)。図の横軸はγ線照射線量で、この 場合の重合反応は図 4(a)にしたがって進行する。低線 量域は反応の初期段階に当たるが、モノマー格子エネ ルギーが圧倒しているためポリマーの生成があるにも かかわらず結晶パラメータは純粋なモノマー結晶のも のから殆んど変化していない。線量がしだいに増え, したがってポリマー量も増えていくとかとかの不整合 による歪がモノマー格子にもおよび出してもモノマー の結晶パラメータ a, b, c に変化が現われてくる。た だし、この段階でも単斜角βと結晶密度はほぼ一定で あることが DCH の場合の特徴である。ところが、照射 線量が3×10⁵Gvに達すると単斜角βおよび結晶密度を 含む全ての結晶パラメータが不連続的にポリマーの結 晶パラメータの値に転移しており、X線構造解析の観 点からはこの点こそモノマー結晶相からポリマー結晶 相への相転移点である。この転移点ではモノマーから ポリマーへの転化率は25~30%と見積られているので 重合に伴う歪エネルギーは相当大きいことがわかる3,30,37)。 DCH ではこの転移が起きた後は重合反応はポリマーの 結晶パラメータを保持し続けながら進行し最終的に純 粋なポリマー単結晶になる。図2および表2からわか るように DCH モノマー結晶相は Baughman 則から大 きくはずれているため重合反応が100%進行するとはと ても考えられない系であるが, 実際には重合反応が完 全に進行して良質のポリマー単結晶となることを前に 述べた。その鍵は、重合反応にとっては不都合なモノ マー結晶相が一定量のポリマーが生成されることによっ て相転移を起こし、転移後の系は重合反応にとっては 幸いなことに大変都合のよいポリマー結晶相であるこ とにある。このモノマー結晶からポリマー結晶への相 転移については DCH 以外にもいくつか報告がある.例 えば、PTS (単斜晶系で重合方向はb軸) では β およ び結晶密度のデータが示されていないのでこれらの値 は DCH の場合とは比べることはできないが、格子定数 a, b, c に関していえば純粋モノマー結晶の値から純 粋ポリマー結晶の値へ反応中ずっと連続的に変化して おり、実際のところどこが相転移点であるのかはっき りしない転移となっている38)。また、TS-12では重合 率23%あたりでa軸の変化に相転移点が明確に現われ る10) もし、ポリジアセチレンの結晶化過程を topochemical reaction における素反応過程の一つと考える

なら,ジアセチレンのこのような相転移の研究は結晶 化機構の解明に役立ち,同時に歪場の性質を明らかに する上で重要である。

ジアセチレンには重合反応と関係してもう一つ色相 転移という現象がある。 ジアセチレンモノマー結晶は 一般的には無色透明であるが、このバルク結晶中にポ リマーが生成されるとその結晶は青色または赤色に着 色される。図5のDCHの例でいえば、γ線照射当初の 結晶は淡い青色を呈し、照射とともに青い色調が深ま り、相転移点前後ではむしろ黒っぽく見える。そして 相転移後反応が終りに近ずくにしたがって結晶は美し い黄金色の金属光沢を呈するようになる3,37)、金属光沢 はπ電子系ポリマーの性質を反映したものであるが電 気的には絶縁体である。これを種々のジアセチレンの 蒸着膜あるいは LB 膜で追跡してみると重合が飽和に達 した段階では薄膜は青色になるものが多い、ところが、 このような薄膜になおも UV 光照射を続けると薄膜は 赤色となり、あるいは加熱することによっても赤色に 変化する,即ち色相転移が生じる3,39~41),青色も赤色も ポリマーの呈色であることは明らかで、青・赤色の原 因となる光吸収帯はいずれも重合方向に偏っており, 置換基の大幅な変換を行なっても吸収帯の形, ピーク 位置は殆んど動かないことから、この色相転移はポリ マー主鎖の性質に依ることは確実である。青色および 赤色は結合様式がそれぞれⅡおよびⅢのポリマーによ る光吸収に基ずく呈色という解釈が提案されているが、 なお議論のあるところである14,15,42)。

ポリジアセチレンは殆んど溶媒に不溶であるが、近年可溶ポリジアセチレンが合成されポリジアセチレン溶液の色相転移の研究が盛んになっている⁴³⁾.表1にある n-BCMU が主な対象で、色相は溶媒の種類を変えたり、pH の程度、溶液の温度などによって多彩に変化し、バルク結晶や薄膜では見られない黄色相が存在することが特徴である。今のところ青・赤色相はポリマー鎖のロッド状態に対応し、黄色相はポリマー鎖のコイル状態に対応していると考えられている^{3,39,43)}.このような可溶ポリジアセチレンの合成は y 線固相重合を利用して行なわれている。

純粋なジアセチレンモノマー結晶の中には温度をかえるだけで結晶形が変化するまれな例がある 3,371 . DCH がその例で、結晶形が変化する現象は物理的には 1 次相転移とよばれて潜熱を伴ない一般には温度履歴があるが、DCH は温度履歴現象を殆んど示さない。転移点は148K にあり、148K より上の相を高温相,下の相を低温相とよぶことにすると、低温相と高温相で空間群

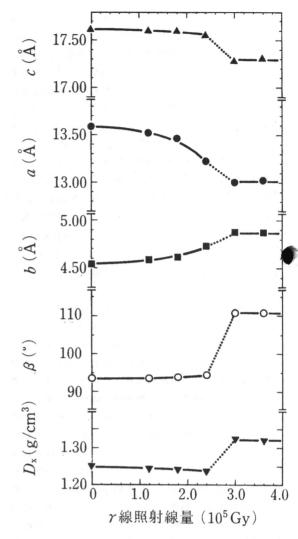


図5. γ線固相重合による DCH 結晶パラメータの変化 (室温照射, 重合方向は b 軸, 文献37より転写).

は同じであるが結晶パラメータが異なっており、148K を境にこのパラメータが不連続に変化する。したがって、転移点を通過するときの温度変化が急であると結晶は粉々に壊れてしまう。この結晶パラメータの差は b軸 (重合方向)でみると低温相(4.20 Å)では高温相(4.55 Å)に比べて8%ほど小さく、低温相においては重合反応は全く起こらない。これまで度々触れてきた DCH の重合は実は高温相のみにおける結果であったわけである。低温相で重合が起きない理由は、b軸の格子定数が8%も小さくなるため重合反応には全く不都合な系になってしまうためである。DCH 結晶は低温相にあっても高温相にあっても無色透明であるが、この結

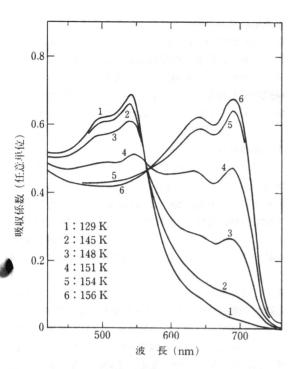


図6. DCH の一次相転移に伴う色相転移(偏光測定, E//b, 文献37より転写)。

晶にγ線を照射し常温(高温相)で一部ポリマーを生 成させると, 色相転移のところで述べたように, 結晶 は青色になっている。この状態で結晶を低温相にもっ てくると,以外なことには結晶は突然赤色に変化する. 即ち1次相転移に伴う色相転移である。この様子を光 吸収測定で追跡した結果を図6に示す37,44). 入射光には b軸方向の偏光を用いており、低温相(赤色)から高温 相(青色)への転移を見たものである。図から低温相 で500nm 領域にある吸収帯が高温相では700nm 領域に 移動していることがわかる。等吸収点が現われている からこと色相転移は中間状態を経由することなく赤色 相と青色相の間を直接行き来していることを示してい る。すでに触れたが、DCHの高温相にポリマーが生成 されるとポリマーは8%ほど縮んでいる。この系を低 温相にするとこんどはモノマー格子の方が8%小さく なるためポリマーはさらにもう8%むりやり圧縮され て、ポリマー結晶中の値と比べると合計約15%も縮ん でいる。したがって、前にポリマーの青色・赤色をポ リマーの結合様式II、IIIに対応させる提案について触 れたが、ここで示した DCH の1次相転移に伴う色相転 移をポリマー鎖の結合様式の変化に求めるよりも,高 温相における8%の縮みではなお共役長が長いのに対

して低温相における15%の縮みではもはや長い共役長を保てなくなっていると仮定して、この共役長に依存した光吸収変化によって色相転移が引き起こされているのではないかと考えられている。示差走査熱量測定法でこの場合の色相転移を測定するとポリマー量の増加につれて転移熱が減少し、同時に転移点が40Kも低温側に移動することが観測される。また、この色相転移は図5に見られるポリマー相への転移が起きた後は全く現われない³⁷⁾。

この節では相転移という観点からtopochemical polymerization に伴う現象をみてきた。紹介した相転移のうち、モノマー結晶相からポリマー結晶相への転移は明らかに不可逆である。また、色相転移のうちバルク結晶や薄膜でみられるものは例外はあるもののほぼ不可逆のものばかりである³٬₃ョー411。これに対し、溶液中の色相転移は可逆的であり⁴³)、最後に紹介したDCHの1次相転移に伴う色相転移も可逆的である³プ」これらの相転移の性格にはなお不明な点が多々残されているが重合機構と関連した興味ある課題を提供しているといえる。このほかPTSモノマー結晶では不整合相とよばれる相が見つかっている³٬₃ョ)。

5. 興味深い話題

ポリジアセチレンはその結合様式からもわかるよう に二重, 三重結合を含む共有結合の繰り返しから成る 線状ポリマーで、主鎖を作る全炭素原子は同一平面上 にある剛直な伸び切り鎖である。高分子の分野では"ク モの糸よりも細く鋼鉄よりも強い"単結晶繊維を合成す ることが歴史的課題の一つになっているが45~48),近年 は超高弾性率・超強力繊維の名でその開発を目指した 研究が進められており, topochemical polymerization で得られるポリジアセチレン単結晶はそのプロトタイ プとして注目を集めている^{1,3,19,49~52)}。 理論的には共有 結合は金属結合をしのぐはずであり、ケブラーなど一 部金属に匹敵するものも誕生しているが46,471,理論的予 想を満たすものは殆んどない。ジアセチレンは側鎖置 換基が大きいので測定された弾性率は比較的低い値で あるが53),巨視的大きさのポリマー単結晶が得られる唯 一の系として貴重な存在である。モノマーおよび反応 の設計が進めば夢の繊維の合成が実現するかもしれな

はじめに述べたように、ジアセチレンの固相重合の 研究が盛んに行なわれた時期は導電性高分子に関する 研究の隆盛期と大きく重なっている。ポリアセチレン に代表される導電性ポリマーはπ電子共役構造を持つ ものの電気的には絶縁体または半導体であるが、異種原子または分子をドープすることによって電気伝導度が十数桁も上昇して金属的な値となることから"合成金属"という新しい名称が生まれたほどである^{54,55)}。ポリジアセチレンはポリアセチレンとは結合様式が少し異なるが同じπ電子共役構造を持つことから、ポリアセチレンにならってドーピングによる高導電化が試みられているが現在のところポリアセチレンほどには成功していない^{56~58)}。しかし、ポリジアセチレンが単結晶として得られる利点はソリトン模型、ポーラロン模型が提案されている導電性ポリマーの物性研究に貴重な役割を果たすものと考えられる。

近年,有機非線形光学素子の研究開発熱が高まっている $3.39,59\sim61$). その理由は分極率の大きな π 電子共役化合物で無機結晶の値を上まわる特性が報告されたためである. その火付け役となった一つは表1に示したPTS,TCDUのポリマー結晶であった62). これらのポリジアセチレンは置換基の間にR=R'の関係があるから対称心を持ち,3次の非線形光学効果が現われる. もしR + R'のポリマー単結晶が得られれば対称心を持たないから 2次の効果も期待できるはずである55,63,64). 有機分子の形線形応答の起源が π 電子の分極であることは理論的にも明らかになっているが60,65), ポリジアセチレンの系はこの分野でも大変興味を引いて機能材料としての分子設計が種々試みられている.

最後に、つい最近ポリジアセチレンが話題をさらったトピックスとして有機強磁性体の合成をあげることができる⁶⁶⁾。それは、R=R'とした置換基を高温まで安定なニトロキシラジカルとして合成したポリジアセチレンが強磁性を示したというソ連からの報告である。

早速結晶構造が調べられたが今のところもう一つ不確かで、重合も1,4-付加反応であるのかどうかも不明である。また、合成の再現性もよくないと聞いており、スピンがそろって強磁性になる機構についても今後の研究が待たれるところであるが、ポリジアセチレンが新たな関心を引いているのは確かなことである⁶⁷。

6. おわりに

ジアセチレンの固相重合とそれにまつわる研究の現 況を述べてきた。上に紹介したトピックス以外にもジ アセチレンの topochemical polymerization を利用し て放射線検出器68),指絞検出薬69),ホログラフ回折用素 子70), クロミック素子71), 化学センサー72), 品質管理用 素材72),などへ応用しようという提案もあり,このとこ ろジアセチレンに関する研究は多彩な展開をみせてい る. ここで忘れてはならないことは、紹介した興味あ る物性や機能の発現に導く重合機構や結晶化機構といっ た基本的課題についてなお明らかでない点が多いとい うことである。これらの機構が明らかになり理論化が 進めば、モノマー、分子配列、重合反応を自由自在に 設計できるようになり、望みの機能を有するポリマー 結晶を望み通りに手にすることができるクリスタル・ エンジニアリングの幕開けとなるに違いない。そのた めには分野を越えた学際的協力が特に必要であり,一 層の発展を方向付ける研究を行うためにはジアセチレ ン以外に際だった特徴をそなえた自前の物質を持てる ことが重要であると思われる。

この小文がどなたかの関心を引くことがあるとすればこの上ない喜びである.

文献

- 1) G. Wegner, Z. Naturforsch., 24b, 824 (1969).
- 2) G. Wegner, J. Polym. Sci., B9, 133 (1971).
- 3) V. Enkelmann, Adv. Polym. Sci., 63, 91 (1984).
- 4) G. Wegner, Makromol. Chem., 134, 219 (1970).
- K. Takeda, G. Wegner, Makromol. Chem. 160, 349 (1972).
- M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., 1996 (1964).
- 7) 岩波講座,現代化学 6 "集合体の化学"下,岩波書店 (1980) p. 393.
- 8) V. Enkelmann, G. Schleier, G. Wegner, H. Eichele, M. Schwoerer, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 314 (1977).
- D. Kobelt, E. F. Paulus, Acta Cryst., B30, 232 (1974).
- D. Siegel, H. Sixl, V. Enkelmann, G. Wenz, Chem. Phys., 72, 201 (1982).
- 11) V. Enkelmann, G. Wenz, M.A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **105**, 11 (1984).

- 12) J. Kaiser, G. Wegner, E.W. Fischer, *Israel J. Chem.*, **10**, 157 (1972).
- 13) V. Enkelmann, J. Chem. Res. (S), 344 (1981); J. Chem. Phys. (M), 3901 (1981).
- 14) V. Enkelmann, B. J. Lando, *Acta Cryst.*, **B34**, 2352 (1978).
- 15) A. Kobayashi, H. Kobayashi, Y. Tokura, T. Kanetake, T. Koda, J. Chem. Phys., 87, 4962 (1987).
- R. R. Chance, R.H.Baughman, H. Müller, C.J. Eckhardt, J. Chem. Phys., 67, 3616 (1977).
- V. Enkelmann, G. Schleier, Acta Cryst., B36, 1954 (1980).
- 8) V. Enkelmann, *Makromol. Chem.*, **184**, 1945 (1983).
- 19) G. Wegner, Pure Appl. Chem., 49, 443 (1977).
- R. H. Baughman, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12, 1511 (1974).
- 21) T. Matsuyama, H. Yamaoka, M. Ohoka, M. Yamamoto, *Synth. Metals*, **28**, D705 (1989).
- 22) R. H. Baughman, K.C. Yee, *J. Polym. Sci.*, Macromol. Rev., **13**, 219 (1978).
- J. Kiji, M. Inaba, J. Osugi, F. Amita, *Makromol. Chem.*, 179, 833 (1978).
- 24) R.H. Baughman, J. Appl. Phys., 43, 4362 (1972).
- 25) 吉野勝美, "電子·光機能性高分子-基礎と応用", 講談社 (1989) p. 212.
- 26) G.M.J. Schmidt, J. Chem. Soc., 2014 (1964).
- 27) G. Wegner, Makromol. Chem., 145, 85 (1971).
- D. Bloor, L. Koski, G.C. Stevens, P.H. Preston,D.J. Ando, *J. Mater. Sci.*, 10, 1678 (1975).
- 29) R.J. Leyrer, G. Wegner, W. Wettling, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 697 (1978).
- V. Enkelmann, R. J. Leyrer, G. Schleier, G. Wegner, J. Mater. Sci., 15, 168 (1980).
- 31) H. Sixl, W. Hersel, H.C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 39 (1978).
- 32) W. Hersel, H. Sixl, G. Wegner, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 288 (1980).
- 33) C. Bubeck, H. Sixl, H.C. Wolf, *Chem. Phys.*, **32**, 231 (1978).
- 34) W. Neumann, H. Sixl, *Chem. Phys.*, **50**, 273 (1980).
- 35) H. Sixl, Adv. Polym. Sci., 63, 49 (1984).

- R.R. Chance, G.N. Patel, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 859 (1978).
- 37) T. Matsuyamm, N. Achiwa, H. Yamaoka, M. Ohoka, M. Yamamoto, Synth. Metals, 18, 453 (1987).
- 38) V. Enkelmann, R.J. Leyrer, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **180** 1787 (1979).
- 39) D. Bloor, R.R. Chance, NATO ASI Series E, No. 102 (Polydiacetylenes), Martinus Nijhoff Pub. (1985).
- 40) T. Kanetake, Y. Tokura, T. Koda, *Solid State Commun.*, **56**, 803 (1985).
- 41) Y. Tokura, S. Nishikawa, T. Koda, *Solid State Commun.*, **59**, 393 (1986).
- 42) Z. Iqbal, R.R. Chance, R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5520 (1977).
- 43) 小高忠男, 瀬和則, 大沼宏, G. N. Patel, 化学, **36**, 811 (1981).
- 44) R.J. Kennedy, I.F. Chalmers, D. Boor, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 357 (1980).
- 45) 高柳素夫, 高分子, 27.83 (1978).
- 46) 梶山千里, 高分子, 32, 336 (1983).
- 47) 井口正俊, 高分子, 31, 925 (1982); 34, 922 (1985).
- 48) 伊藤泰輔, 高分子, 34, 890 (1985).
- 49) 茶谷陽三, 日本結晶学会誌, 17, 72 (1975).
- 50) 竹田研爾,高分子,**22**,506 (1973);化学の領域,**35**,196 (1981).
- 51) C. Galiotis, R.T. Read, P.H.J. Yeung, R.J. Young, I.F. Chalmers, D. Bloor, *J. Polym. Sci.*, *Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1589 (1984).
- 52) I.M. Robinson, P.H.J. Yeung, C. Galiotis, R.J. Young, D.N. Batchelder, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3440 (1986).
- 53) C. Galiotis, R.J. Young, *Polymer*, **24**, 1023 (1983).
- 54) T. Itoh, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 11 (1974); 13, 1943 (1975).
- 55) 白川英樹,山辺時雄,"合成金属",化学増刊87, 化学同人(1983)。
- U. Seiferheld, H. Bässler, *Solid State Commun.*, 47, 391 (1983).
- 57) B.S. Elman, D.J. Sandman, M.A. Newkirk, *Appl. Phys. Lett*, **46**, 100 (1985).

- 58) F. Ebisawa, T. Kurihara, H. Tabei, Synth. Metals, 18, 431 (1987).
- 59) D.J. Williams, ACS Symposium Series, 233, 1, 187, 213 (1983).
- 60) A. F. Garito, C.C. Teng, K.Y. Wang, O.Z. Khamir, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 219 (1984).
- 61) S. Basu, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 183 (1984).
- C. Sauteret, J.P. Hermann, R. Frey, F. Pradère,
 J. Ducuing, R.H. Baughman, *Phys. Rev. Lett.*, 36,
 956 (1976); *Opt. Commun.*, 18, 55 (1976).
- 63) 梅垣真祐, 応用物理, 54, 137 (1985).
- 64) 十倉好紀, 固体物理, 20,845 (1985).
- 65) A.F. Garito, K.D. Singer, *Laser Focus*, 80, 59 (1982).

- 66) Y.V. Korshak, T.V. Medvedeva,
 A.A. Ovchinikov, V.N. Spector, *JETP Lett.*,
 43, 309 (1986); *Nature*, 326, 370 (1987).
- 67) R. Friend, Nature, 326, 335 (1987).
- 68) G.N. Patel, Radiat. Phys. Chem., 18, 913 (1981).
- G.G. Miller, G.N. Patel, J. Appl. Polym. Sci., 24, 883 (1979).
- 70) K.H. Richer, W. Guttler, M. Schwoerer, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 4 (1982).
- 71) R.H. Baughman, R.R. Chance, *Polym. Prep.*, **27**, 67 (1986).
- 72) Chem. Eng. News, Aug. 4, p. 24 (1980); May 5, p. 33 (1986).

第7回放射線化学セミナーのお知らせ

"非平衡不均一系の非線形現象"

主催 日本放射線化学会 京都大学原子炉実験所

企画 放射線化学セミナー実行委員会

日時 1989年12月5日(火) 9:30-17:00

場所。京大原子炉事務棟会議室

今回は放射線化学の分野ではまだ馴染みの薄い非線 形現象をとり上げました。化学振動(化学波),膜振動, カオス,フラクタルといった話題についてその理解を 深めるとともに,イオン化や解離を取り扱かってきた 放射線化学との接点および新しい展開の可能性をさぐ る質疑討論の場としたいと考えております。関西では 初めての開催になりますが若手の方々はもとより多数 のご参加を期待しております。 プログラム

- 1. リズムを生み出す化学反応 (東大生研) 妹尾 学
- 非線形非平衡の化学現象 (名大教養) 吉川研一
- 3. 錯体を触媒とする化学振動 (奈良教大) 松村竹子
- 4 . Banff Conference の話題 (化技研) 立矢正典

コメンテーター:北原和夫(東工大理)

問い合わせ先:

京大原子炉 松山奉史

(電話) 0724-52-0901 内線2327

〔展 望〕

イオンビーム利用生体機能解明研究

藤村 卓*

要約

サイクロトロンを用いて、植物や動物の生理・代謝等の生体機能を解明するための研究計画を進めている。この研究では、サイクロトロンからのイオンビーム照対によって生成される短寿命のポジトロン放出核種等を用いた生体計測技術を中心として、光・磁気等を用いた各種生体計測技術を複合的に用いることにより、植物・動物・微生物・細胞等の生きたままの生体機能を多角的に解析する。また、イオンビームを生体に照射し、照射中の生きたままの生体機能の変化を in situで計測、解析する。

1. はじめに

サイクロトロンによるイオンビームと植物・動物・ 微生物・細胞等の生体の機能を調べることとは、一見 縁遠いことのように感ぜられるかも知れない。事実本 稿を書いている私自身、この調査としての仕事を開始 した時には、その感が無いとは言えなかった。しかし、 医学方面では、ベビーサイクロトロンを用いて製造した短寿命のポジトロン放出核種で標識した化合物を利 用した Positron Emission Tomography (PET) によ る各種臓器の機能の解明が急速な展開を見せているし、 また、イオンビームを種種の生体に照射し、機能の変 化を生きたまま in situ で解明することも、そろそろ夢 では無くなりつつある。

日本原子力研究所高崎研究所では, 現在研究所内に

建設中のプロトンで90MeV のサイクロトロンを利用する研究¹⁻³⁾の追加提案として,イオンビーム利用生体機能解明研究を提案し,現在その実現のための調査活動を行っている⁴⁾.本稿では現時点での調査結果に基づいた報告を行う。このような状況から本稿は研究のスコープとでもいうべき概略的なものであることを,予めお断りしておきたい。

本研究に於ける第一の柱はイオンビームを利用して製造したポジトロン放出核種を用いた PET を中心とし、その位置分解能の限界を補うために光・磁気等の手法による計測手段を複合的に用いて、植物・動物・微生物・細胞の生きたままの生体の機能を解明する研究である。第2の柱はイオンビームを生体に照射し、照射中に各種の計測を行って生きたままの生体の機能の照射による変化を in situ で計測し解明することである。

2. PETによる研究の現状とその問題点

加速器を用いて作られる各種 RI は、これまでは主として医学分野での診断、治療などに不可欠な手段として用いられてきた。その中でもポジトロン放出核種で標識した化合物を用いた PET は生体内の三次元空間における物質の移動をリアルタイムで追跡できる他に類例の無い優れた計測法である5-11)。 このため、最近、生物学、基礎医学、農学などの分野における生体機能の解明手段としてもその重要性が益々増大している。

しかし, 我国における新規 RI の製造・標識技術とそ

Research Project on Elucidation of Biological Function with Ion Beam

日本原子力研究所 高崎研究所 主任研究員, 理博,

(略歴)昭和41年東京都立大学理学部化学科卒。昭和43年同大学院理学研究科修士課程終了。同年日本原子力研究所入所,同57年副主任研究員,平成元年より現職。昭和54年米国ウエイン州立大学(Kevan 研)にて博士研究員。昭和61年科学技術庁研究開発局勤務。(専門)放射線高分子化学,生物工学。(趣味)テニス,水泳,古代史,音楽鑑賞。 (連絡先) 〒370-12 群馬県高崎市綿貫町1233 日本原子力研究所高崎研究所。電話0273-46-1211(内)7411

^{*}Takashi FUIIMURA

の応用研究は、現状では種々のニーズに必ずしも十分に対応できていない。現在、幾つかの大学及び研究機関では、ベビーサイクロトロンを用いた短寿命 RI の利用研究が行われているが、製造できる核種が限定されるばかりでなく、設備、人員などをそれぞれの機関で充分整備することが困難であるという課題を抱えている。この様な現状の中で、生物学や基礎医学、農学などへの広い分野への応用を目指した基礎研究の進められる環境の整備が望まれている。

3. PET の原理

PET では、ポジトロンを放出する核種で標識された薬剤を生物体内に投与し、体外計測により放射性核種の体内分布を横断面断層像として画像に再構成して表示する⁷⁻¹¹⁾。

原子核を構成する陽子の数が中性子より多い放射性同位元素(proton-rich radioisotope)の原子核内の反応 $\mathbf{p} \to \mathbf{n} + \mathbf{e}^+ + \gamma$ によって放出される陽電子(\mathbf{e}^+) は、その近傍で運動エネルギーを失った後、物質構成電子と結合して消滅(annihilation)する。その際一対の光子(エネルギー511keV)を互いに正反対の方向に放出する。同時に放射された二つの光子を対向する 2 個のシンチレーション検出器と同時計数回路を用いて計測する。図1に示すように対向する二つの検出器が見込む体積内で発生した事象のみが検出されるので、ポジ

表1. 現在までに PET に用いられている ポジトロン放出核種

核種	生成反応	半減期	最大エネルギー	最大飛程
		(minute)	(MeV)	(mm)
11C	$^{14}N(p,\alpha)^{11}C$	20.4	0.97	4.1
^{13}N	$^{12}C(d,n)^{13}N$	10.0	1.19	5.1
¹⁵ O	$^{14}N(d,n)^{15}O$	2.07	1.7	7.3
^{18}F	$^{20}{ m Ne}({ m d},\alpha)^{18}{ m F}$	110.0	0.64	2.4

トロン核種の存在する位置の同定と定量性が単光子核 種 (γ線放射体)の計測の場合より優れている。

PET における空間分解能に影響する主要な因子は検出器の大きさ(断面積)とポジトロンの飛程(表 1)である。ポジトロンが消滅するまでに移動する距離,すなわち組織内での飛程が大きいと空間分解能は悪くなる。飛程はポジトロンの最大エネルギーに比例するので、エネルギーが小さいほど解像力は良くなる。

ポジトロン放出核種はサイクロトロンなどで加速した陽子,重陽子等の荷電粒子を特定のターゲットに照射して生産する(表1)。ポジトロン放出核種の一つの特徴は半減期がきわめて短い (表1,2 参照,砂単位より,分,時間程度まで,分が多い)ことであり,利用するためには,施設内にサイクロトロンを設置して生産を行う必要がある。ポジトロン放出核種として代表的なものに 11 C, 13 N, 15 O, 18 Fがある(表1)。こ

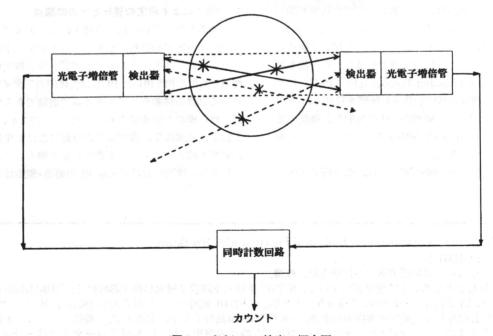


図1. ポジトロン検出の概念図

表2. ポジトロン放出核種一覧

	表 2	. ホシトロン放出	入臣 兒
Radio		Decay charast	teristics
isotopes	T1/2	Mode of decay	principal γ-rays Εγ in keV, I γ (%)
6-C-11	20.4m	β+(99.8), EC(0.2)	
7-N-13	10.0m	$\beta^{+}(99.8)$, EC(0.2)	2 - 1 - 2 - 42 - 2
8-O-15	2.0m	$\beta^{+}(99.9)$, EC(0.1)	
9-F-18	1.8h	$\beta^{+}(96.9)$, EC(3.1)	
11-Na-22		$\beta^{+}(89.4)$, EC(10.6)	1274 (99.9)
15-P-30	2.5m	$\beta^{+}(99.9)$, EC(0.1)	
17-Cl-34m	32.2m	β ⁺ (54), IT (44.5) EC (1.5)	146(40), 2127(42.9)
19-K-38	7.6m	$\beta^{+}(99.5)$, EC(0.5)	2167 (99.8)
22-Ti-44 ↓	47.3y	EC(100)	67(91.0),78(96.6)
21-Sc-44	3.9h	β ⁺ (94), EC(6)	1157 (99.9)
22-Ti-45	3.1h	$\beta^{+}(85)$, EC(15)	
23-V-48	16.0d	$\beta^+(49.6)$, EC (49.1)	983(100), 1312(97.5)
24-Cr-48	21.6h	EC (98.5), β^+ (1.5)	112 (99), 308 (100)
25-Mn-51		$\beta^{+}(97)$, EC(3)	
25-Mn-52	5.6d	$\beta^{+}(29)$, EC (71)	744(90), 935(94.5)
05 M., 59	01 1	a+(07) EC(1.05)	1434(100)
25-Mn-52m	21.1m	β ⁺ (97), EC(1.25) IT(1.75)	1434 (98.2)
26-Fe-52	8.3h	$\beta^{+}(56)$, EC(44)	168 (99.2)
25-Mn-52m	21.1m	β ⁺ (97), EC(1.25)	1434 (98.2)
27-Co-55	17.5h	$\beta^{+}(76)$, EC(24)	477 (20.2), 931 (75)
28-Ni-56	6.1d	EC(100)	158(98.8),811(86.0)
28-Ni-57	1.5d	$\beta^{+}(40)$, EC(60)	1377 (77.9)
29-Cu-61	3.4h	$\beta^{+}(61)$, EC(39)	283(12.5)
29-Cu-62	2.6d	$\beta^{+}(97)$, EC(3)	
30-Zn-62 ↓	9.3h	β ⁺ (8.4), EC (91.6)	40(25.2),596(25.7)
29-Cu-62	9.7m	$\beta^{+}(97)$, EC(3)	
32-Ge-68	270.8d	EC(100)	
31-Ga-68	1.1h	$\beta^{+}(89)$, EC (11)	196 B. Ball
33-As-74	17.8d	$\beta^{+}(29)$, EC (36.8) $\beta^{-}(34.2)$	595 (60.2)
34-Se-72	8.4d	EC(100)	46 (58)
33-As-72	1.1d	β ⁺ (88), EC(12)	834 (79.5)
34-Se-73	7.2h	$\beta^{+}(66)$, EC(34)	67(70), 360(97)
35-Br-74	25.3m	$\beta^{+}(89)$, EC(11)	634 (63.4)
35-Br-75	1.6h	$\beta^{+}(71)$, EC (29)	286 (92)
35-Br-76	16.2h	$\beta^{+}(54)$, EC (46)	559 (74)
35-Br-77 ↓	2.4d	β ⁺ (0.7), EC (99.3)	238(23.9),520(23.1)
34-Se-77m	17.5s	IT (100)	162 (52.4)

37-Rb-81 ↓	4.6h	β ⁺ (31), EC (69)	190(64.3), 446(23.3)
36-Kr-81m	13s	IT (100)	190 (67)
38-Sr-82 ↓	25.6d	EC(100)	the past of
37-Rb-82	1.3m	β ⁺ (95), EC(5)	776 (13.4)
39-Y-87 ↓ 38-Sr-87m	3.3d 2.8h	β ⁺ (0.2), EC (99.8) EC (0.3), IT (99.7)	388 (84.8), 484 (92.2) 388 (82.3)
43-Tc-95m		EC(95.8), β^+ (0.2)	204 (66.2), 582 (31.4)
44-Ru-95	1.6h	IT (4) β^+ (13.7), EC (86.3)	336(70.8)
52-Te-118 ↓	6.0d	EC(100)	
51-Sb-118	3.6m	$\beta^{+}(74)$, EC (26)	
54-Xe-122	20.1h	EC(100)	
↓ 53- I -122	3.6m	β ⁺ (77), EC(23)	564(18)
53- I -121 53- I -124 55-Cs-127	2.1h 4.2d 6.3h	β ⁺ (6.4), EC (93.6) β ⁺ (22.9), EC (77.1) β ⁺ (3.5), EC (96.5)	212 (84) 602 (61) 411 (58)
56-Ba-128 ↓	2.4d	EC(100)	273 (14.5)
55-Cs-128	3.6m	β ⁺ (69), EC(31)	442 (26.8)
74-W-178 ↓	21.5d	EC(100)	
73-Ta-178	9.3m	$\beta^{+}(1.1)$, EC (98.9)	

れらは生体構成物質やそれに近い物質の標識が可能であるため、生化学的・生理学的な体内情報を得るのに重要である。これらの核種は小型のいわゆるベビーサイクロトロンで製造することができ、国内10ケ所程度の大学病院等で生産が行われている。またこの他の生体内で重要な核種、例えば19K、26Fe、29Cu等(表2)を製造するには高いエネルギーで加速する必要があり、大型のサイクロトロンが不可欠となる。

4. PET と他の光・磁気等利用計測法の複合的な利用 の必要性

PET は3次元空間における物質移動をリアルタイムで追跡できる優れた計測法であるが、前述のように位置分解能が原理的に2~3mm以下にはなり得ない宿命をもっている。従って生体内の微細な部分の機能を研究するには別の方法に依らなければならない。

近年,従来の X 線診断技術に加えて,核磁気共鳴などによる診断技術などの新しい計測技術が開発され, 医学生物学分野で実用化されているばかりでなく,次々 に新しい,光などを用いた非破壊的な生体計測技術が開発されつつある。これらの生体計測技術は,原理的に位置分解能がかなり良い,または良くなる可能性をもっている。一方,PET のように物質移動をリアルタイムで追跡することは困難である。従って PET と磁気共鳴,光を用いた非破壊的生体計測法を複合的に用いることが新しい観点から生体機能を解析する上で,極めて有力な手段となる。

生体の研究においては、通常の物質・材料と異なり、研究対象の性質が時間とともに変化しやすい特質がある。同一の試料を各種の計測手段を駆使して、短時間内に集中的に計測することが特に重要となろう。

5. 新しい分野における研究の展開

PET を利用したこれまでの研究においては、ベビーサイクロトロンを用いた 11 C, 13 N, 15 O, 18 F, 等の核種・標識化合物を利用した研究にほぼ限られている。今後さらにエネルギーの高いサイクロトロンを用いたより重い核種、例えば 26 Fe, 19 Cu 等の核種・標識化合物の製造とその利用の研究が望まれる。PET と光・磁気の複合的計測もこれから発展する分野であろう。

またその応用分野もこれまでの研究の中心である核 医学などの医学の分野のみならず,生物学,化学,基 礎医学,農学など広い分野への利用が期待出来る.

 γ 線やイオンビーム照射によって起こる損傷を照射後に計測することについては、これまでにも精力的な研究が行われてきているが、 1^{2-19} ・イオンビーム照射中の機能変化を生きたまま計測する研究はまだあまり見あたらないようである。最近の計測技術の進歩によって、照射中の機能変化の計測が可能となりつつある。

6. 研究のスコープ

上記の研究の現状から、今後以下のような分野にお 於ける研究が必要と考えられる.

6.1 ポジトロン放出核種・標識化合物を主として 用いた生体機能解明研究

「研究項目」

- (1)植物における生体機能解明研究
- ①短寿命 RI 標識トレーサを用いた植物の生理機能診断 法の研究

動的な物質の交換、代謝を放射性核種標識トレーサを用いたポジトロンカメラ、PET等を用いて調べ、光・磁気利用計測などのデータと相互比較することにより、植物の代謝、移動機能などを指標とした診断技術を開

発し、環境改善植物・環境耐性植物等のスクリーニングに利用する。

②個体におけるガス・物質の交換,代謝,移動などの 機構解明

植物の代謝に利用される物質は、環境と植物の状態により異なるため、葉の気孔を通じての CO_2 と NH_3 や NO_2 などの吸収,及び根からの窒素源の吸収等による有機物合成とその代謝・移動の機構を明らかにする。

③環境変化に対する植物の恒常性保持機能の研究

温度,雰囲気,音,電磁場など各種の環境変化に対して,短時間に起こる植物の応対を明らかにする.

- (2)動物における生体機能解明研究
- ①短寿命 RI 標識化合物の生体内分布と動態の研究

各種動物に標識化合物を投与し、その生体内分布を 動的に測定すると共に、光・磁気等による生体計測技 術を複合的に用いて、生体内での化合物の動態を解析 する。

②生体組織の機能・構造の動的研究

短寿命 RI 標識化合物と生体計測技術を用いて,生体 膜及び各種生体組織の機能・構造を動的に解明する。 ③臓器機能の解析研究

短寿命 RI 標識化合物及び生体計測技術等を駆使して,各種動物モデルにおける生理機能(血流,吸収など)代謝機能(糖,脂肪,アミノ酸,エネルギー代謝),受容体分布,ホルモン,神経伝達物質の作用機序を解

④細胞レベルでの機能研究

析。解明する。

放射性トレーサ及び生体計測技術等を用いて細胞及 び細胞小器官の機能の解析を行う。

6. 2 イオンビーム照射を用いた生体機能解明研究 「研究項目】

(1)イオンビーム照射効果の時間・位置分解計測の研究 ①細胞局部照射効果の時間分解計測の研究

細胞膜や染色体などへ、パルス化されたイオンビームを局部照射し、in situ で時間分解計測を行って、短時間内に起こる損傷とその機能変化を生きたまま解明する.

②細胞局部照射によって生じる活性種等の空間的伝播 の研究

細胞、組織、生体などを局部照射し、生成する活性種や分子励起の空間的伝播の過程を in situ で光、磁気等による計測から解明する。

③イオンビーム照射効果の新しい計測評価法の研究 照射損傷に伴う各種機能の動的変化を計測する方法 を開発し、それを用いて照射効果の新しい評価法の開発を行う。

6.3 加速器による短寿命 RI 標識化合物製造の研究

生体機能解明研究に必要な主として中重核種(例えば鉄,銅など)で標識した各種の化合物の製造の研究を行う。

6. 4 イオンビーム照射関連生体計測装置の開発

現在、短寿命 RI 標識化合物利用生体計測装置 (PET, SPECT, ベータカメラ) や、イオンビーム照射中などに用いる光・磁気を用いた生体計測装置等について、全く新しい手法を含めて開発研究の急速な展開が求められている。これらの生体計測装置の開発研究を行いこれによって開発された計測装置を上記の研究に用いることが必要である。

7. おわりに

これまでに述べてきたように、本分野について日本原子力研究所高崎研究所において研究具体化のための調査活動が行われており、本稿はこれまでの調査結果に基づくものである。このような研究を行うとしたら6.で述べたような研究がそのスコープとして考えられるであろう、という主旨とお考え頂きたい。

これまでの調査活動において数多くの方々の御教示, 御協力等を得た。深く感謝申し上げるとともに,本稿が一つのきっかけとなって現在の調査や将来の研究に ご参加頂ける方が増えればこの上無い喜びであります。

太献

- 1) 武久正昭, 放射線化学, No.42, 57 (1986).
- 2) 萩原幸, 放射線化学, No.44, 67 (1987).
- 3) 武久正昭, 放射線化学, No.45, 33 (1988).
- 4) イオンビーム利用生体機能解明研究会 一医学・ 生物学分野へのイオンビームの利用ー 講演要旨 集,東京,(1989)
- O. Hayaishi and K. Torizuka (editors), "Biomedical Imaging", Academic Press, Tokyo (1986).
- 6) "Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds", IAEA, Vienna (1985).
- 7) 舘野之男(編), "ポジトロン CT", 医学書院 (1983).
- 8) 松浦啓一,中尾弘之,小嶋正治 (編著)"脳の機能とポジトロン CT", 秀潤社 (1986).
- 9) 佐々木 康人, 井上 登美夫, 生体の科学, **38**, 223 (1987)
- 10) 佐々木 康人, 井上 登美夫, 現代医療, 20, 1679 (1988).
- 11) 佐々木 康人, 医科機械学, 58,485 (1988).
- 12) 吉井義一,放射線化学, No.36, 10 (1983).
- 13) 鍵谷勤,放射線化学, No.41, 2(1986).
- 14) 桑原幹典, 稲波修, 放射線化学, No.44,12 (1987).
- 15) 近藤宗平 "分子放射線生物学",東京大学出版会, (1972).
- 16) H. Dertinger and H. Jung, (代谷次夫, 天笠準平 訳), "放射線生物学 その分子的基礎", 東京大学 出版会 (1974).
- 17) 山本 修(編),"放射線傷害の機構",学会出版センター (1982).
- 18) 江上信雄 "放射線生物学", 岩波書店 (1985).
- B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, (松尾光芳, 嵯峨井勝, 吉川敏一訳), "フリーラジカルと生体", 学会出版センター (1988).

८७७८३

宇宙用半導体素子の放射線照射効果

原研高崎 森田洋右

半導体素子や半導体材料を使ったセンサなどが通信や各種の機器の制御に広く用いられるようになった今日では、照射のような特殊環境下でも半導体素子等を遮蔽なしで、あるいは、ごく簡単な遮蔽のもとで使用することが必須のこととなってきた。このようなものとして、人工衛星用各種デバイス、太陽電池や光ファイバ、核融合炉用各種センサ、加速器やSOR施設での測定や制御ための機器がある。この中でも人工衛星用の電子機器・部品類は、衛星の長寿命化や高度化のために、高集積度の半導体素子を少ない遮蔽のもとで宇宙の放射線にさらし、かつ、交換できないので、より耐放射線性の高い素子、または、放射線に対する素子のより確度の高い評価が要求されている。

宇宙の放射線は地磁気に捕捉された電子線及び陽子線,太陽風や太陽フレアによる陽子線,及び銀河宇宙線としての重粒子線があるが,これらが半導体素子に及ぼす効果として後述するトータルドーズ効果とシングルイベント効果がある。半導体の分野では基礎的な研究が半導体素子の製造に直に結びついているので,耐放射線性の半導体素子を作るにしても,既存の半導体素子の耐放射線性を評価するにしても,これらの照射劣化の基礎的な機構を調べることが重要である。

しかし、半導体素子やセンサ類に対する照射効果、特に高エネルギ重イオンで起こるシングルイベント効果については、宇宙開発先進国であり、かつ、照射に利用できるサイクロトロンなどの加速器施設の多くある米国に於けるでいばとんどであり、日本では塩野ら(NTT)が他ごくわずかしか研究されていない。また、このような研究は上述した加速器や照射施設を有することの他に、パルスやマイクロビームなど照射方法や装置に工夫が必要であること、研究の目的に応じて種々の構造や材料の半導体素子試料を作ることが出来ること、測定が照射場であり、かつ、超高速であったり、非常に微弱な信号を扱うなど測定装置やデータ取得・処理に工夫が必要であることなど、この内のどれ一つ取っても実験遂行上難しく、大変である。

ここで,最近の米国の研究を一,二例紹介する。トー

タルドーズ効果は電子線,陽子線,制動 X 線などの LET 効果の小さい放射線照射によって, 半導体素子内に蓄 積して生ずる照射効果である。このような照射によっ て半導体素子中の絶縁膜である SiO。と半導体である Si 界面に界面準位が生成し、これが素子の電気特性を低 下させることはよく知られているが、どうしてこの界 面準位が生成するのかはここ15年の研究に依ってもそ の原因は明確にされていない。最近, Naval Research Lab.の N.S. Saks ら²⁾は LINAC からの 1.5マイクロ秒 のパルス電子線照射 (40MeV, 50Krad/Pulse) により MOS (金属/酸化膜/半導体) トランジスタに生じる 界面準位生成の経時変化をチャージポンピング法によ り求めた。そして、SiO。/Si 界面準位の生成は酸化膜厚 に依存し、パルス照射後0.1秒以内に起こる速い過程と、 10~1000秒以上で起こる遅い過程からなるが、後者が 大部分(約90%)であることから、移動速度の遅い水 素イオン (H+) の界面への拡散が照射による界面準位 生成の主要因であるとしている。従来の正孔のトラッ ピング説や Hoの界面への拡散説を多くの実験から否定 している.

また、シングルイベント効果はLET効果の大きい重イオンが半導体素子中の飛跡に沿って大量の電子-正孔対を生じるために、例えば、微少なメモリ素子の蓄構造の寄生サイリスタのトリガとなって過大電流が流れ、素子を焼損するなどがある。Los Alamos National Lab.の R.S. Wagner ら³はバンデグラフからの α イオン (\sim 6 MeV) を Si や GaAs ダイオード(パッケージは静電容量と直列抵抗を極力を小さくし、 2 端子型とした)に照射した時のダイオード中のファネリング電流の経時変化を100ピコ秒のオーダで観測しモデル計算と比較している。

現在,原研高崎では,1年半後に稼働する予定のサイクロトロン加速器による半導体素子の照射に向けて,照射容器,照射用試料,測定系などの検討を進めている.

文献

- N. Shiono, V. Sakagawa, T. Matsumoto and Y. Akasaka, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-77, 20 (1986).
- 2) N.S. Saks, C.M. Dozier, and D.B. Brown, IEEE
- Trans. Nucl. Sci., Vol. 35 (No. 6), 1168 (1988).
- R.S. Wagner, J.M. Bradley, N. Bordes, C.J. Maggiore, D.N. Sinha, and R.B. Hammond, IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. 34 (No. 6), 1240 (1987).

とぴっくす

マイクロ波誘電吸収を利用した短寿命励起種の新検出法

福井工大 嶋森 洋

従来パルスラジオリシスの一手法として, 気体, 液 体あるいは固体中での荷電粒子の動的挙動を調べるの にマイクロ波電場との相互作用が利用され, 気体中の 電子付着反応の研究1)や凝縮相中の電子,正孔の反応速 度・易動度測定2)などに適用されてきた。これは自由な 電子や正孔が高い電気伝導度を示すことを利用してい る。しかし最近、溶液中において電荷を持たない短寿 命の励起種やラジカルの検出にも同様の手法が適用可 能であることが示された3-6)。この方法は非極性溶媒中 に存在する極性分子の誘電緩和に基づくマイクロ波エ ネルギー吸収(誘電損失)を時間分解測定するもの(「時 間分解マイクロ波誘電吸収法」と称している)で、パ ルスレーザー光照射で生成した励起種やラジカルの極 性(双極子モーメント)の変化を直接検出する。その ため、通常困難とされる励起種の双極子モーメントの 決定を可能にするのみならず、直接それら励起種の寿 命, 反応, 消光過程などの動力学的性質をも調べるこ とができる。また同様の測定がイオン対や電荷移動錯 体等にも拡張できる。これまで光励起で生じる短寿命 活性種についてはさまざまな分光学的手法が駆使され その構造や電子状態が調べられてきたが、分子の極性 の変化という面からのアプローチは少なく, これによ り通常の手法では得られない新しい知見を得ることが 期待できる。ここでは最近までの研究成果を交えてこ の方法の特徴や可能性について紹介する.

まず簡単にこの方法の原理について述べる。(詳細は 文献3)または6)を参照されたい。)極性分子を含む希 薄溶液(溶媒は非極性)にマイクロ波を作用させたと きの誘電損失 ϵ "は次のように表される 3 。

$$\varepsilon^{"}=A[S] \mu^{2} g(\tau) \qquad (1)$$

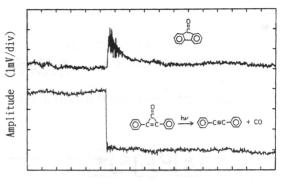
ここで、A は定数、[S] は溶質の濃度、 μ は溶質の双極子モーメント、 $g(\tau) = \omega \tau/(1+\omega^2 \cdot \tau^2)$ $[\omega:$ マイクロ波角周波数、 τ : 溶質分子の回転緩和時間)である。 ϵ "は μ^2 を含むので、光照射で励起種が生じた場合に μ が基底状態(光照射前)に比べて変化すれば ϵ "が変化することになる。この ϵ "の変化を測定するために ESR 測定と同様にマイクロ波空洞内に試料をおいて空洞からの反射波を検出する。ESR と異なり、この場合試料は空洞中のマイクロ波電場が最大となる場所に置かれる。光照射の際生じる空洞からの反射波と空洞への入射波との電場振幅の比は次のように表される 31 .

$$\Delta V_r/V_o = \pm \{\beta^{-1} Q_o \eta Ag(\tau)/2\} \Delta [S] \Delta (\mu^2) \quad (2)$$

ここで η は試料が空洞内で占める充満因子, Δ [S] は 生成した中間体の濃度, $\Delta(\mu^2) = \mu_t^2 - \mu_g^2$ (μ_t : 中間体の双極子モーメント, μ_g : 基底状態の双極子モーメント), $\beta^{-1} = Q_x/Q_o$ (Q_x , Q_o はそれぞれ空洞の外部 Q 値と無負荷 Q 値)は空洞と導波管との結合度の逆数である。そこで ΔV_r に比例する信号を観測すれば溶質の双極子モーメント変化に関する情報が得られることになる。(2)式の $g(\tau)$ には厳密には励起状態の $g(\tau)$ が考慮されねばならぬが,緩和時間 τ は多くの場合に分子の大きさに比例することが知られており(剛体球モデル) η ,中間体分子の大きさは元の基底状態のものとはほとんど同じと仮定して,基底状態の値で近似してい

る。したがって励起分子種の大きさが基底状態の場合 と著しく異なり、結果として $g(\tau)$ が大幅に変化する場 合には大きな誤差が生じる。そこで以下でも触れるラ ジカル種, 電荷移動錯体, イオン対などの場合にはそ れらと構造の類似した安定化合物の $g(\tau)$ 値を利用する。 検出される信号から直接双極子モーメントの絶対値を 決めることは(2)式における $n \cdot A \cdot g(\tau)$ の絶対値 を知る必要があるので難しい。そこで予め双極子モー メント変化が既知である適当な参照物質を選び、それ との対比から決定する。このとき試料物質と参照物質 との両方に対してまったく同一条件下で測定するとし $TQ_{on}A$ が消去できる。また未知の β^{-1} と $g(\tau)$ はそれ ぞれレーザー光照射前の空洞の結合度ならびに基底状 態溶質分子の誘電緩和特性に関係しているので, 基底 状態にある溶質の濃度と空洞からの反射マイクロ波と の関係から求められる。このようにして、数 mJ/pulse のレーザーエネルギーで光学密度約1の吸収に対して 1 デバイ(D)以下の双極子モーメント変化が検出でき ることが示されている。対象励起種の検出限界濃度は 実際の測定条件によって異なるがおおよそ10-100μM 程度と見積られる。一方,時間分解能は空洞のQ値に より制限され,一般に数十ナノ秒程度であるが。検出 感度を犠牲にすれば10ns以下までも可能であろう。

Fessenden ら³)はこの測定法をベンゾフェノン,アセ トフェノンなどいくつかの代表的な芳香族カルボニル 化合物の励起三重項状態の双極子モーメントの決定に 用いた。またさらにベンジルペルオキシラジカル4),ベ ンゾフェノンとジベンゾスベロンから生ずるカルボニ ルオキシド5の双極子モーメントの決定にも適用した。 最近筆者らもアントロンやフルオレノンなどいくつか の芳香族ケトンの励起三重項状態の双極子モーメント 決定を行った6.フルオレノンならびに参照物質として 用いるジフェニルシクロプロペノン(DPCP)にたいす る検出信号の一例を図1に示す。フルオレノンの双極 子モーメントは基底状態では μ=3.35D であるが励起三 重項状態では $\mu = 4.8D$ に増大している。一方 DPCP は 基底状態でμ=5.1Dを持つが光吸収により量子収率 1.0で分解してジフェニルアセチレン ($\mu = 0$ D) と一 酸化炭素 (μ =0.1D) になる。図からわかるように励起 種の双極子モーメントが基底状態に比べて増大するか 減少するかが検出信号の増減で容易に判断できるのも この測定法の大きな特徴である。この点は特にカルボ ニル基の電子励起などのように n, π^* 遷移と π , π^* 遷 移というふたつの異なる分子極性の変化の方向がある 場合にどちらに帰属させるかを判断するときに都合が



Time $(1 \mu \sec/\text{div})$

図1. フルオレノンと参照物質としてのジフェニルシ クロプロペノン (いずれも溶媒はベンゼン) に 対するマイクロ波誘電吸収信号振幅の時間変化 (文献6より転写)。

よい。

これらで対象とする励起種の双極子モーメントはいずれも0-10D前後であるが、検出されるのは基底状態に対する双極子モーメントの変化分であり、約0.5D程度の変化までは検出可能のようである。

光励起により極性の変化を伴うものであればほとんど測定対象となりうるので、例えば光励起により新しく極性が生ずる電荷移動錯体やイオン対などの検出にも適用できる。最近筆者ら®は CCL、溶媒中の TMPD 系に対する光照射において、イオン対 TMPD+Cl-が生成するとともに、それらがしだいに凝集していく過程に対応すると思われる信号を観測している。

Warman らは凝縮相中の自由荷電粒子の振舞いを調 べるために,一部に試料溶液を満たしたマイクロ波導 波管を用いて荷電粒子の電気伝導度に基づく反射マイ クロ波変化を測定しているが2),最近ではやはりその方 法を中性励起種ならびに電荷移動錯体の検出にも適用 している9.この場合試料部が空洞を構成していないた め感度は比較的悪く,一般に双極子モーメントが数デ バイ以上変化するものを対象としているが, 反面, 時 間分解能はナノ秒オーダーとかなり良い。彼らはその 方法で CCl4中では TMPD のイオン化が一光子で起こ りイオン対 TMPD+Cl-が生成することを示した10). ま た分子内に電子供与基(ジメトキシナフタレン)と電 子受容基 (ジシアノエチレン) を含む化合物で、分子 内電子移動過程によって25-67D という大きな双極子 モーメントをもつ電荷分離状態が出現すること110,なら びに 4-N, N-ジメチルアミノベンゾニトリルとその関 連化合物の励起一重項状態と励起三重項状態の双極子 モーメント(約10D程度)¹²⁾について報告している。

最近 Fessenden ら¹³)は最初の方で述べた手法を拡張し、検出信号のマイクロ波位相依存性の観測に基づいて、励起状態にある極性分子の誘電緩和時間の測定を試みている。この場合特にミヒラーケトンの励起三重項状態においてマイクロ波電場に追随して異常に速く分子内を移動する電荷が存在するという興味深い示唆をしている。

このように時間分解マイクロ波誘電吸収法は短寿命中間体の検出並びにその双極子能率決定に対して極めて有効な手段となるのみならず、活性種の極性の変化の面からその電子状態、幾何学的構造、及び動力学的挙動について新しい知見を提供する。検出感度の点か無極性溶媒に限られることや極性が変化する場合にのみ検出可能であることなどの制限のほかに、複数の中間体を含む場合に解析が困難になること、時間分解能が最大でナノ秒オーダーである点などに問題はあるが、通常の分光学的手法では明確な結論を出すことが難しい諸問題の解明に対して有力な研究の一手段となることは明かである。

参考文献

- 1) 例えば, H. Shimamori, Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **21**, 187 (1977).
- 2) J.M. Warman, "The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis", edited by J.H. Baxendale and F.

- Busi, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Holland (1982) p. 129.
- R.W. Fessenden, P.M. Carton, H. Shimamori, J.
 C. Scaiano, J. Phys. Chem., 86, 3803 (1982).
- R.W. Fessenden, A. Hitachi, V. Nagarajan, J. Phys. Chem., 88, 107 (1984).
- 5) R.W. Fessenden, J.C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 103 (1985).
- 6) 嶋森, 法土, 上垣内, 中谷, 内田, 日本化学会誌, No. 8, 1379 (1989).
- 7) 岡小天,"誘電体論"(復刻版),現代工学社(1977) p. 230.
- 8) H. Shimamori and H. Uegaito, to be published.
- 9) M.P. de Haas and J.M. Warman, *Chem. Phys.*, **73**, 35 (1982).
- 10) J.M. Warman and R-J. Visser, *Chem. Phys Lett.*, **98**, 49 (1983).
- 11) J.M. Warman, M.P. de Haas, H. Oevering, J.W. Verhoeven, M.N. Paddon-Row, and A.M. Oliver, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 95 (1986); J.M. Warman, M.P. de Haas, M.N. Paddon-Row, E. Contsaris, N.S. Hush, H. Oevering, and J.W. Verhoeven, *Nature*, **320**, 615 (1986).
- 12) P.C.M. Weisenborn, C.A.G.O. Varma, H.P. de Haas, and J.M. Warman, *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 562 (1986).
- R.W. Fessenden and A. Hitachi, *J. Phys. Chem.*,
 91, 3456 (1987).

第 9 回応用放射線化学シンポジウムのお知らせ "原子力発電と放射線化学"

主催 日本放射線化学会 共催 日本原子力学会(依頼中)

- 1. 日時 平成2年 1月24日(水), 25日(木)
- 2. 場所 東京大学 山上会館
- 3. 会費 2,000円 (予稿集を含む)
- 4. プログラムの概要

セッション-1 原子炉環境での腐食

- 2 事故時の化学
- 3 放射性廃棄物の処理・処分
- 4 放射線照射下での材料の劣化

5 その他

上記テーマに関連する放射線化学の諸問題について講演を予定。

詳細は後日 Newsletter でお知らせします。

- 5. 懇親会 1月24日18時頃より山上会館にて。 会費5,000円
- 6. 問い合わせ先 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部原子力工学科 石榑顕吉 TEL (03)812-2111 内6977

とびっくす

非極性液体中におけるジュミネートイオン再結合

東京大学工学部 吉田陽一

高エネルギー放射線により引き起こされるイオン化及びそのイオンの挙動は、放射線化学の中心的問題として、数多くの研究がなされてきたが、非極性液体中でのジュミネートイオン再結合等の初期過程が明らかになってきたのは比較的最近のことである。特に、ピコ秒パルスラジオリシスをはじめとする高時間分解能測定装置の開発と、拡散理論の発展により、この方面の研究は飛躍的に進歩した。

非極性液体中をγ線や電子線等の低 LET 放射線で 照射した場合、スパー内に生成した親イオンと電子の ジュミネートペアは互いのクーロン力に引っ張られな がら拡散運動をする、そして最終的には、大部分のジュ ミネートペアは再結合し、一部はその再結合を逃れて フリーなイオンになる。 フリーイオンの再結合は通常 の二次反応となるが、スパー内におけるジュミネート イオンペアの再結合は不均一な反応であり、特有の反 応挙動を示す。 ジュミネートイオン再結合の挙動は, スモルコフスキー方程式と呼ばれる拡散理論で記述さ れる1)、この方程式は、拡散項とクーロン力によるポテ ンシャル項からなり、スパーの中に一個のペアが存在 する場合を扱っている。親イオンから飛び出した電子 が減速され熱化した時点での親イオンと電子間の距離 の分布を、ジュミネートイオン対の初期空間分布と言う。 初期分布で重要なのは分布の型と親イオンと電子間の 平均距離であり,フリーイオン G値の電場依存性や, 溶質によるイオン対のスキャベンジングの濃度依存性 の実験から初期分布が求められた。

パルスラジオリシスの出現により、直接的にイオン対の時間変化を測定することが可能となり、その時間変化から空間分布を求める試みがなされた。しかしながら、再結合の時間がピコ秒の時間領域であることから、分布が求められるようになったのは、比較的最近のことである^{2,3)}。この場合には、親イオンと電子の対イオンを溶質の正負のイオンに置き換えて測定を行っている。拡散理論に従えば、再結合の時間スケールはイオンの拡散係数に反比例して遅くなる。通常、分子イオンに置き換えることにより、拡散係数は2桁以上

小さくなるので、再結合の時間スケールはナノ秒程度になる。この実験では、溶質によって分布の型が変化しないという条件を満たすような溶質を用いる必要がある。スモルコフスキー方程式の一般解がは70年代の後半に求められており、また、溶質が混在する系に適応できるように拡張されているが。

図1はピコ秒パルスラジオリシスのにより測定された溶質イオン対の減衰を示すっての時間挙動の解析から、初期の空間分布を求めることができる。各種の液体アルカン中での初期分布を表1に示したが、分布の型としては、従来より、電子の熱化過程を反映した指数関数型とガース関数型の二つが想定されてきた。シクロヘキサン等の比較的電子の易動度(即ち拡散係数)が小さいものでは、指数関数型であるが、ネオペンタンのような電子の易動度が大きいものではガウス関数型となる。最近の研究では、易動度即ち、電子の平均自由行程が大きい場合には、拡散理論が成立しないという報告がもあり、今後、これらの問題が検討されよう。

ジュミネートイオン再結合を記述する代表的な式に

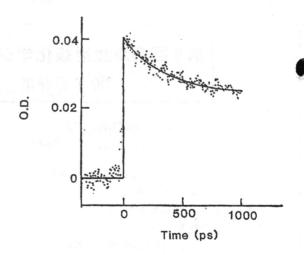


図1. ピコ秒パルスラジオリシス法で測定された100 mM ビフェニール (ϕ_2) -シクロヘキサン(RH) 溶液中でのビフェニールアニオンの減衰。実線は理論値を示す。(文献10より転載)

表1. ジェミネートイオンペア初期分布

36 20			2 2 3 3 5 6
液体	電子の易動度 (cm²/VS)	分布	平均距離 (nm)
trans-decalin	0.013	指数関数型	6.1
methylcyclohexane	0.044	指数関数型	6.2
n-hexane	0.071	指数関数型	6.0
cis-decalin	0.10	指数関数型	5.6
cyclohexane	0.23	指数関数型	6.1
isooctane	5.3	指数関数型	9.3
neopentane	50	ガウス関数型	13.2
TMS	100	ガウス関数型	13.2

WAS 式9と呼ばれる実験式がある。これは、イオン対 Dスキャベンジン量を記述する式であり、ラプラス逆 変換を取ることにより、対イオンの時間的挙動を記述 する式が求められる。従来より、この式の妥当性に対 する議論は多くなされているが、最近では、スモルコ フ方程式の一般解がそれにとって代わっている。しか しながら, その取扱の簡便さから有効性を唱える研究 者も多い、細かい議論はここでは割愛するが、結論か ら言えば、WAS 式は広範囲の時間領域では成立しない。 ラプラス変換の関係から言えば, 広範囲のスキャベン ジャー濃度では成立しないことと同値である。従来か らの初期分布の議論には、この WAS 式に基づいて解 析した例も多く,これらの結果を見直す必要がある。 また、WAS 式の代わりとして、スモルコフ方程式の一 次近似解(通常-0.5乗則と呼ばれる。) やその改良式99 が使用されることもあるが、やはり、適用できる時間 領域が限られている2)

溶質の励起状態の生成過程には、溶質イオンの再結合、溶媒励起状態からの励起移動、直接励起等の経路があることが知られている。生成過程そのものは、従来からピコ秒パルスラジオリシス法により調べられてきたが、定量的な議論は対イオン再結合の研究の発展により可能になった。図2は溶質励起状態の生成機構及び、各中間生成物の相対収量を調べた例を示している。この結果より、例えば、シクロへキサン純液体中の最低励起状態(S1)のG値は1.31%となる。

初期過程におけるイオンや励起状態の挙動はかなりのことが明らかになってきたが,放射線の照射効果の立場からは最終的な生成物との関連が明らかにされる必要がある。最近のピコ秒パルスラジオリシスでは,アルカン中でのイオン^{11,12)},励起状態¹¹⁾,アルキルラジカル¹¹⁾の吸収が測定されており,その分解機構が明らかになりつつある。アルキルラジカルの生成はイオンや

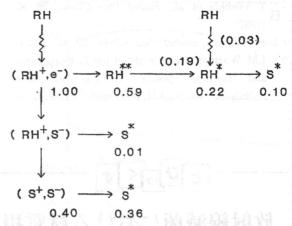


図 2. 100mM ビフェニール(ϕ_2) ーシクロヘキサン(RH) 溶液中でのビフェニールの最低励起状態の生成機構と各中間生成物の相対収量。初期のジュミネートイオンペアの収量を1としている。(文献10より転載)

最低励起状態の減衰よりも速く,数十ピコ秒以内にその大部分が生成する。これは高い励起状態や励起状態のイオンから,アルキルラジカルが生成していることを示している。また,励起状態からの生成物が高い励起状態からと低い励起状態からとでは異なるというモデルに基づいた解析も試みられている。今後,ジェミネートイオン再結合に関連してより詳細な分解反応機構が解明されることが期待される。

最後に、現在のところ、ジェミネートイオン再結合はシングルイオンペアーモデルに基づいた拡散理論により取り扱われているが、マルチイオンペアーモデルにより解析を行う試みもなされている¹³⁾、次のステップとして、これらの効果も検討すべき時期に来ている。

参考文献

- 1) 佐野尚武ら,放射線化学, 30,23 (1981).
- Y. Yoshida et al., Radiat. Phys. Chem., 23, 279 (1984).
- 3) Y. Yoshida et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, (1986).
- 4) K.H. Hong et al., J. Chem. Phys., 68, 5163 (1978).
- 5) M. Tachiya, Radiat. Phys. Chem., 30, 75 (1987).
- H. Kobayashi et al., Nucl. Instrum. Meth., B24/ 25, 1073 (1987).

- 7) Y. Yoshida et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **30**, 83 (1987).
- 8) M. Tachiya, Radiat. Phys. Chem., 32, 37 (1988).
- 9) J.M. Warman, "The study of the fast processes and transient spoecies by electron pulse radiolysis", ed. by J.H. Baxendale and F. Busi,

Reidel, Dodrecht, (1982).

- 10) Y. Yoshida et al., Radiat. Phys. Chem., in press.
- 11) S. Tagawa et al., Radiat. Phys. Chem., in press.
- 12) C.D. Jonah, Radiat. Phys. Chem., 21, 53 (1983).
- 13) A. Hummel et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 137 (1988).

とびっくす

放射線滅菌における材質損傷

原研高崎 吉井文男

1. はじめに

近年,種々のディスポーザブル医療用具がガンマー線により盛んに滅菌されるようになってきている。電子線による滅菌については国内において,殺菌効果に関する研究が報告され^{1,2)},また滅菌用の高エネルギー加速器 (5Mev) がつい最近完成し照射を開始した。このように放射線滅菌が盛んになるにつれてさまざまの高分子材料が照射されるようになるが,材料によっては照射損傷を著しく受けるものがある。したがって,放射線滅菌をさらに普及させるには材料の照射劣化機構の解明や耐放射線材料の開発が重要である。ポリプロピレン樹脂 (PP) は,透明性がよく,また強靱な材料であることからディスポ用の注射筒などの医療用具の材料に大量に使用されているが,照射に対しては比較的損傷を受けやすいという欠点がある。ここでは PPの照射劣化の機構と劣化の防止について述べる。

2. 化学発光法による酸化層3,4)

ポリプロピレンは照射の間と照射後の保存中の2つの劣化があり、分子鎖の切断や機械的性質の低下が認められる。この劣化は酸化によるものであり酸化量と劣化とは密接な関係があると考えられるのでPP試料の酸化を化学発光(CL)法によって求めた。酸化に伴う化学発光は下の式で表すことができ、発光(h_ν)は過酸化ラジカルが再結合したときに生成した励起ケトンが安定になるときに起こるが。したがって、化学発光は過酸化ラジカル濃度に比例するといえる。

$$\begin{array}{ccc} RH & \xrightarrow{Irradiation} & R \\ R'+O_2 & \longrightarrow & RO_2 \\ & & O^* \\ 2RO_2 & \longrightarrow & R''-C-R'+ROH+O_2 \\ & & O \\ & & & O \end{array}$$

化学発光分析装置は東北電子産業(株)から市販され ている OX-7 を用いた。ガンマー線および電子線照射 した厚み1 mmのPPシートを表面から50µmごとに連 続的に発光量を測定し求めた酸化層が図1である3)。こ の図で明らかなように酸化は試料表面が最も高く内部 へいくほど酸化が起きにくいことが分る。電子線照射 ではガンマー線よりも短時間で所定の線量照射できる ために照射中に生成したラジカルに酸素の拡散がおい つかないために酸化が起こりにくくなる.したがって, ガンマー線と比べて試料表面の酸化量は小さく, また 内部はほとんど酸化が起らないことが分る。この結果 は、照射した PP の分子鎖の切断や機械的性質の低下と よく対応し、電子線照射した PP はガンマー線よりも酸 化劣化しにくい、したがって、酸化劣化しやすい材料 で調製した医療用具については電子線滅菌の方が有利 であると言える。また、酸化の測定にはESRや赤外吸 収スペクトル法などがあるが, 化学発光法は極めて簡 単に酸化を測定できることおよび劣化の程度が酸化量 の測定から予測できるので照射試料のモニタリングと しても有効である。

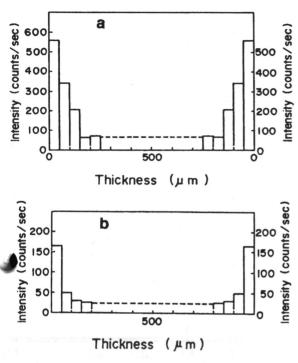


Fig. 1 Profiles of the oxidative layer of the gamma-rays and electron beam irradiated polypropylene. Total dose, 50 kGy

(a): Gamma-ray irradiation Dose rate, 2 kGy/hr

(b): electron beam irradiation Dose rate, 1.43 kGy/sec

3. 劣化への諸因子の影響と劣化の防止

医療用具に用いられている高分子材料には, 照射に よって劣化するほかに着色を起こし医療用具の外観を 員なうものがある。例えば、医療用具の40%に使われ ているポリ塩化ビニルは、照射後の保存中に徐々に黄 変するという問題があるため放射線滅菌した塩ビ製の 医療用具は比較的少ない。この場合は、照射中よりも 照射後の保存中に起こる着色の方が大きい。 ポリカー ボネート樹脂は照射中に着色するが、照射後はポリ塩 化ビニルと異なり保存日数とともに退色する. しかし 照射前の透明度にはもどらない。PP の照射中と照射後 の保存中の劣化は種々の因子によって影響される。 ポ リプロピレンには単独重合体 (PP) のほかにエチレン 5-8%と共重合したランダム共重合体 (RPP) とブ ロック共重合体 (BPP) があり、それらはそれぞれ分 子量や結晶化度が異なり添加剤も含まれており, これ らの因子をコントロールすることにより劣化を防止す

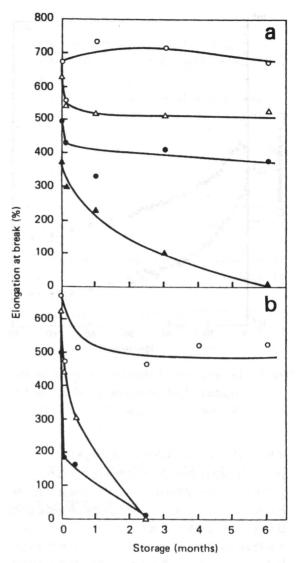


Fig. 2 Stability during storage of (a) 25 and (b) 50 kGy irradiated polypropylene. $\overline{\text{Mn}}$ for the sample : (\bigcirc) 4.63x10⁴, (\triangle) 3.22x10⁴, (\bullet) 2.71x10⁴

ることができる。まず、PPとRPPとの照射効果を引張り試験における破断伸びから劣化を評価した結果、結晶化度の低いRPPの方がPPよりも照射の間と照射後の保存中の劣化が起こりにくいことが分ったが。さらに、この結晶化度に着目して、PPの結晶化度を分子量よりコントロールして照射効果を調べたが。結晶化度は粘弾性測定や密度法から高分子量になるほど低下する。図2では25および50kGy照射した後の保存中の劣化挙動を示す。図から明らかなように結晶化度の低い高分

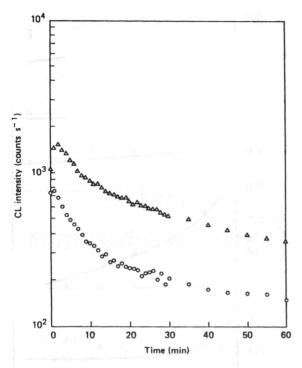


Fig. 3 Decay curve of chemiluminescense of the irradiated polypropylene at 40°C. M̄n for the sample: (○) 2.63x10⁴, (△) 2.11x10⁴

子量 PP ほど照射後の保存中の劣化が起きにくいことが分る。この試料の酸化量を化学発光法で求めたのが図3である。高分子試料のほうが化学発光強度が低く酸化が起りにくいことを示している。このように結晶化度が低いと分子運動性が激しいために生成したラジカルが再結合反応などにより消滅するために酸化劣化が起きにくくなるものと考えられる。PP は典型的な結晶性ポリマーのため溶融した後冷却により結晶化が容易に起こるために結晶化度をコントロールすることはむずかしいが、溶融後、水道水や冷媒中に投入して急冷すると結晶化度を下げることができる。このようなポリマーは照射に対し極めて安定で照射後の保存中の劣化もほとんど起きないことが明らかにされた7.8)。

汎用の高分子材料には酸化防止剤や紫外線防止剤などが添加されているが、PPには製品の透明性を上げると溶融後の冷却による結晶化を促進し、成型サイクルの短縮を計るために増核剤が添加されている。分子量の異なる PP に造核剤としてパラーナーブチル安息香酸アルミニウムを0.1%添加した試料は、透明性(ヘイズメーターで測定)が著しく改善され、また熱分析 (DSC 測定) から結晶化が高い温度から起こることが観察され

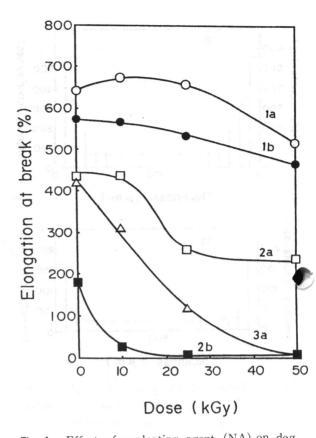
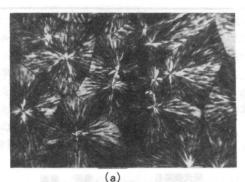
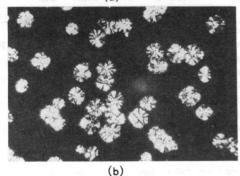


Fig. 4 Effect of nucleating agent (NA) on degradation during irradiation.

Mn for sample, 1a, 4.63x10⁴, without NA:
1b, 4.63x10⁴, with NA 2a, 2.71x10⁴, without NA: 2b, 2.71x10⁴, with NA: 3a, 2.11x10⁴, without NA: 3b, 2.11x10⁴, with NA

た. このような試料の劣化挙動を図4に示す. 増核剤添加試料は照射前の破断伸びも小さくなるが、図から明らかなように劣化が起きやすいことが分るの. さらに、これらの試料の球晶を図5に示す. 造核剤により球晶サイズが小さくなっていることが明らかである. この場合、粘弾性測定から調べた結晶化度は造核剤によってほとんど変化せず球晶サイズのみが小さくなっていた. したがって、結晶性ポリマーの照射劣化は結晶域と非結晶域の界面で起こることから造核剤により球晶サイズが小さくなると、結晶内に生成したラジカルは結晶の界面に近いためにその界面に移りやすくなり酸化劣化が起きやすくなるものと考えられる. この結果は成型時における配合によって結晶構造が変わり耐放射性に著しい影響を与えると結論できる.





Effect of nucleating agent (NA) on spher-Fig. 5 ulite size of polypropylene. Mn for sample, (a): 2.11x104, without NA (b): with NA

文献

- 1) 伊藤, 田村, 防菌防黴, 13, 299 (1985)。
- 2) 田部井, 関口, 峯岸, 佐藤, 勝村, 田畑, 防菌防 徽, 12,611 (1984).
- 3) F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi and N. Tamura: I. Appl. Polym. Sci., 30, 339 (1985); 31, 1434 (1986)...
- 4) 吉井, 佐々木, 幕内, 石垣; 医器学, 55, 396 (1985).
- 5) G.D. Mendenhall; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16, 225 (1979).
- 6) F. Yoshii, K. Makuuchi and I. Ishigaki; Polymer Commun., 28, 278 (1987) ; 29, 146 (1988).
- 7) S. Nishimoto, T. Kagiya, Y. Watanabe and M. Kato; Polymer Degradation and Stability, 14, 199 (1986).
- 8) 吉井, 貴家, 幕内, 石垣; 医器学, 56, 102 (1986)。
- 9) Zahrah A.K., F. Yoshii, K. Makuuchi and I. Ishigaki; Polymer, 30, 1425 (1989).

第12回放射線利用研究成果報告会

主催 日本原子力研究所

日時 平成元年10月30日(月) 13:30~16:40

会場 経団連会館国際会議場(11階)

参加費 無料

問い合せ先 日本原子力研究所

高崎研究所管理部研究業務課☎0273-46-1211(代) 東海研究所アイソトープ部 ☎0292-82-5785

(ダイヤルイン)

ープログラム――

- 1. あいさつ 副理事長 更田豊治郎
- 2. 放射線利用研究開発の概要

高崎研究所長

3. 放射線による新医用材料の開発

高崎研究所開発部第3開発室長

4. 放射線高度利用研究の展望と施設の現状

高崎研究所放射線高度利用研究推進室長
丸山倫夫

5. 新線源ガドリニウム153の開発と利用

東海研究所アイソトープ部利用開発室長

6. 特別講演「地球環境の未来と科学技術」

日本学術会議会長

御多忙とは存じますが、万障お繰り合せのうえ御来場下さい。

中国の応用放射線化学

中国では, 主として上海, 北京, 長春, 成都地区に ある25以上の大学や研究所等で放射線化学プロセスの 開発が研究されており、これには約800人の人が携わっ ている。中国の放射線化学研究と放射線プロセス開発 は1960年頃に始まり、イオン交換樹脂やウラン抽出用 有機溶剤の耐放射線性が最初の重点的研究課題であっ た 1963年に放射線化学の第一回の学会が長春で開催 された。発表された約40編の論文は殆どポリマーに関 するものであったが、1964-65年には熱収縮性フィル ム, MMA プラスチックガラス, 木材-プラスチック 複合材の製造に放射線架橋反応を用いる研究でかなり の成果がえられた。1980年代になると、政府が原子力 の平和利用に力を入れるようになり, アイソトープ利 用に関して二回目の学会が開かれ, 放射線利用の技術 開発が格段に活発となった。とくに,放射線高分子分 野と食品照射分野における成果がめざましい。とはい え、小規模生産までは行っても大規模生産ラインの域 にはまだ達していない.

近年になって、吉林、成都、南京、深圳など各地において放射線技術の工業的利用が活発に図られるようになった。これは、先にも述べた原子力平和利用促進の政策によるものであるが、IAEAの協力の効果も見逃せない。中国がIAEAに加盟して以来、国外の活動に参加する機会が著しく増加した。

1988年の調査では、大型⁶⁰Co 線源10台と電子線加速 器11台が放射線プロセス用に稼働中である。

Co線源の大部分は北京の第二原子核研究所で設計製作されたもので、ここからは30年の間に約100台の種々の型の線源が供給された。加速器も種々の型のものが上海加速器研究所と北京の自動制御研究所から国内外に供給されている。これらの線源を用いて現在実用化されている放射線プロセスとしては、電線絶縁体被覆、熱収縮性チューブ及びフイルム製造、ポリエチレン発泡体製造、木板塗装硬化、医療器具滅菌処理、食品照射(発芽防止、殺菌殺虫、保存)、電子線重合(ソフトコンタクトレンズ製造など)が挙げられる。

いま中国では放射線プロセスの基礎と応用に関する

上海科技術大学 馬 瑞徳 Ma Zueteh

表1. 中国の代表的放射線化学研究機関

研究機関名	場所	線源
china Atomic Energy Inst.(NI)	北京	100kCi
Shanghai Atomic Res. Inst.(AS)	上海	Co
Changchun Inst. Appl. Chem.(AS)	長春	100kCi, EB, PG
Shanghai Chem. Ind. Res. Inst.(CI)	上海	Co, EB
Chenguang Chem. Ind. Res. Inst.(CI)	四川	Co, EB
Rad. Cent., Beijin Normal Univ.	,北京	Co, EB
Tianjin Tech. Phys. Res. Inst.	天津	EB
Zhengzhou Isotope Res. Inst.	鄭州	Co
Heilongjiang Tech. Phys. Res. Inst.	黒龍江	Co
Sichuan Inst. Appl. Nucl. Tech.	四川	100kCi
Zejiang Inst. Appl. Nucl. Tech.	浙江	EB
Huadong Chem. Ind. College	上海	Co
China Univ. Sci. Tech.	合肥	100kCi
Shanghai Univ. Sci. Tech.	上海	EB
Bijing Univ.	北京	Co
Huanan Univ. of Agriculture	広州	Co
Jieling Univ.	吉林	Co
Jieling Radiat. Chem. Res. Inst.	吉林	EB

(略号説明) NI:of Nuclear Industry Rinistry. AS:of Academia Sinica, CI:of Chemical Industry Ministry.100kCi:その大きさの6°Co 線源。Co:大きさ不明の6°Co 線源。EB:電子線加速器。PG:プラズマ発生器。

表2 プロセスに実用されている。8 С 〇 線源

放射線 tンター	線源容設計値	量(kCi) 現在値	設置年	用途	製造
深圳	3000	300	1896	多目的	カナダより輸入
北京	1000	300	1989	滅菌	スイスより輸入
上海	500	177	1986	多目的	国産
南京	500	100	1986	多目的	国産
歐州	500	100	1896	食品照射	国産
成都	500	110	1979	食品照射	国産
斉南	300	50	1986	食品照射	国産
施州	1000	100	1987	多目的	国産
天津	500	100	1987	多目的	国産
大庆	600	100	1987	多目的	国 産

大庆: 東北部の石油産地

統一的な組織を確立する必要に迫られている。低いレベルの研究開発の無駄な繰り返しを避け、適切にプロジェクトを設定し、施設と資金を有効に使うためには、大学・研究所・産業界の密な連携が不可欠である。将来を担う若くて有能な研究者・技術者を育成し、諸外国との学術や技術の交流を促進して、放射線化学の一層のレベルアップを図ろうとしている。

〈注記〉以上は本年4月の京都でおこなわれた第4回日

中放射線化学シンポジウムにおける馬教授(上海応用放射線研究所所長でもある)の講演からとった。中国の放射線化学の事情をよく紹介している内容であると思い,講演者の了承を得て,残していただいた講演資料をかなり恣意的に要約したものである。広大な中国のどこに放射線化学があるかを知るために,研究機関とCo線源の所在を示すデータを表1,2に転載する。(北大工 吉田宏)

海外レポート

ポーランド滞在記

ワルシャワから西南の方向へ、北海道の東部にも似た景色(360°が地平線という意味で)の中を、車で約2時間半ほど走ると、ポーランド第2の都市、ウッジ市に着く。人口は約80万人、ポーランドのほぼ中央に位置する。古都の多いポーランドにあっては、繊維工業を基盤として比較的新しく発展した都市である。この都市にクロー教授が学長もされたウッジ工科大学の応用放射線化学研究所がある。筆者は1987年10月から8ヵ月間この研究所に文部省在外研究員として滞在し、クロー教授の御指導の下、マイヤー教授、ギェンビッキー博士と共にアルカリハライド溶融塩のパルスラジオリシスに関する研究に従事し、バルチャック教授及び彼の研究グループと共に上記実験結果に対する理論的研究に従事する機会を得た。

ヒースロー空港の事情で予定の時刻より 4 時間以上 遅れてワルシャワのオケンチェ空港に到着した。すで に夕闇の迫る頃であった。以前、北大へ留学されてい たスワルスキー博士が空港まで出迎えて下された。彼 の運転する車でウッジへ向かい、その足で、クロー教 授の御自宅へ案内され、クロー教授御夫妻の温かな歓 迎を受けた。クロー夫人御手製のポーランド料理を味 わい、楽しい会話で緊張感もあっさり消え失せ(ビー ル、ウイスキー、ウオッカも手伝って)、ポーランド第 1夜はあっという間に眠りに落ちた。

ウッジ工科大学における放射線化学研究は1959年にまで遡る。この年、放射線化学講座開設のためのプロジェクトが発足し、1962年に開設された。1965年には

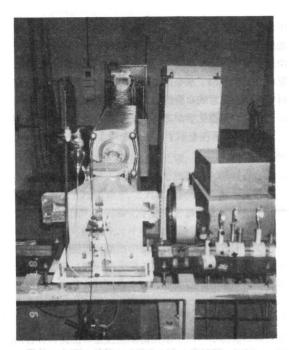
北海道大学工学部原子工学科 沢村貞史

20kC₁の⁶⁰Co 照射室を有する新しい建物が現在の位置に 完成し、1966年には応用放射線化学研究所の前身であ る放射線技術研究所(Institute of Radiation Technique)が設立された。その後、放射線化学実験室、分光 学実験室、高分子放射線化学実験室および食品化学実 験室が新たに設立され、1970年には現在の応用放射線 化学研究所に再編成され、今日に至っている。

この間,1980年から3年計画で線形電子線加速器(ELU-6 E型:ソビエト製)が設置され,バルスラジオリシス装置が完備された。ポーランドにおける最初のパルスラジオリシス装置は1972年にはワルシャワの原子核研究所に設置されたものであるが、マイクロ秒領域を研究対象としたものであった。ELU-6 E型の最短パルス幅は7 nsであり、このライナックの設置に伴い、ナノ秒パルスラジオリシスが可能となった。

ELU-6 E型の主要な性能等は、1) マイクロ波源:Lバンドマグネトロン(1886MHz)、2) 電子銃:2極管型電子銃 (電子銃用パルサーは μ s 用と ns 用の2系統)3) パルス幅:7 ns-4.5 μ s 可変、4) エネルギー:5-7 MeV (μ s 時)、8 MeV (ns 時)、5) 先頭電流:1.2A (μ s 時)、15A (ns 時)である。ナノ秒領域における大電流加速が特色である。

パルスラジオリシス装置の光源には150Wの Xe ランプ (パルス点灯,電力増倍率:20倍)が使用されている。光検出器としては光電子増倍管(R928他),半導体検出器が使用され,時間分解能は異なるが200nm-3000nmの範囲をカバーしている。Baush-Lomb 社製, Zeiss



ELU-6 E型線形電子線加速器とパルスラジオリシス 装置光学系の一部

社製のモノクロメーター、日本製のデジタルスコープが波長の選択、吸収信号の測定・デジタル化に使用されている。全体は8ビットコンピュータによって制御される。UV、可視領域に対しては充分な時間分解能と感度を有する優れたナノ秒パルスラジオリシス装置である。LINACを含めてこれら装置の性能の維持・改善にはカロルチャック博士と彼のグループによる並々ならぬ努力に負うところが大きい。制御・解析のための

より速いコンピューターの機種選択作業が進んでいた し、クロー教授をはじめとしてピコ秒パルスラジオリ シスのための準備にも鋭意努力されておられた。

理論的研究に必要なコンピュータシステムの拡充にも大きな努力が払われている。私の滞在中に、ポーランド製ミニコンピュータおよび種々のマイクロコンピュータ群からなるネットワークがバルチャック教授のグループのソペック研究員によって構築された。それは分子動力学的計算コードを走らせるのに充分なものであり、ポーランドでは他に類を見ない(アルゴンヌ国立研究所における講演の際に、このネットワークを用いた計算結果の一部を紹介したところ、驚きの声が聞かれたのが印象的であった)。

ポーランド各地における講演や討論は私にとって非 常に有意義であった。お世話して下された方々に感謝 致します。ポーランド語はもちろん、歴史、文化の一 切を知らない私が実に楽しい8ヵ月間を過ごせたのは クロー教授御夫妻, ボアンカ教授御夫妻をはじめとし て研究所の皆様が家族ぐるみで私を歓待して下された からであり、私の日常生活のすべての面倒を見て下さ れたズマズリック夫人のお陰であり、心ならずもトラ ブルメーカになりかけた私を常に暖かく支えて下され た共同研究者 (特にギエンビツキー博士) がいたから であり、さらに、吉田勝一氏をはじめとするポーラン ドー日本協会ウッジ支部の皆様の厚い友情によるもの です、最後になりましたが、私にポーランド行きを勧 めて下された片山明石教授なくしては私のこのすばら しい8ヵ月はありませんでした。心からお礼申し上げ ます。

海外レポート

米国研究機関を訪問して

原研東海 大野新一

1. はじめてのアメリカ訪問

1989年4月1-9日,筆者は米国の著名な研究所のいくつかを訪問した。米国で基礎研究がどのような環境の中で行われているかを現地調査する科学技術庁派遣の調査団(5名)の一員としてである。MIT(マサチュセッツ工大)のBaltimore教授(ホワイトヘッド

研究所所長), Negro Ponte 教授(メディアラボ所長), CIT (カリフォルニア工大) Jennings 教授 (工学部長), UC バークレー校の Carmichel 教授, Casida 教授, 坂野教授らがお忙しい時間を割いて下さった。また研究予算の配分についての説明を NSF (国立科学財団) と NIH (国立衛生研究所) から受けた。成果の程はとも

かく, 印象の一端をここに記し, 研究促進に関心をお 持ちの方にいささかなりとも話題提供したいと思う.

2. 博士課程終了後の教育がもっとも重要

Baltimore 教授の言葉である。MIT ではもともと教 育と研究を分離しない。最先端研究者がもっとも良き 研究者であり、また学生は新しいアイデアをもってき てくれる. 教育の効果はひとえに教授の質に依存する が、重要なことは25-30才のポストドクに対する教育 であるという。この時期に特に研究上の独立心を持た せなくてはならない。そのためには国内的にはグラン トをとらせる(=競争させる)、国際的には名前が知ら れるように仕向ける (=競争させる) ことが教育の内 容であるという。名前が知られるには、魅力的な講演 をすること、討論の場で有能さを示すことであるとい う. ではグラントをとるとはどういうことだろうか? 米国では誰れしもがグラントを申請することができる しかも窓口がいくつもある。政府関係の主なものはSNF, NIH, NASA, DOE(エネルギー省), 国防予算など。 このうち NSF を例にとれば、毎年約3万件の研究プロ ポーサルを受付け、うち1万2千件を採択している。 採択の決定は各大学・研究機関から2,3年の任期で 交互に(ローテイション) NSF に勤務する250人のプロ グラムマネジャーである。 プログラムマネジャーは、 申請者の業績を調べるとともに同じ分野からそれぞれ 5人の公平な審査員を選びアンケート調査を行い、採 否を決定する。1件あたりのグラントは100~150千ド ル,期間は1~5年を単位に採択される。

グラント申請の立場からの坂野先生の話:予算決定 でもっとも大切なのはその選考プロセスである。米国 では1件のプロポーサルに対して5人の審査員を全世 界から選び出し採点方式で適否を決める。審査員には 35-45才の現役の研究者を選び、いわゆる長老や申請 者と利害のある人 (例えば同じ大学出身者) を除く グラント額は20~30万ドル/年が平均である。これを 3年位続けさせ、ものにならなければやめる。やがて 自然淘汰され、約3分の2は研究をやめて管理部門や 企業へと移ってゆく。現行の予算配分制度に不満があ るとき, それを改正するのは大変なのでむしろ新しい チャンネルを設ける。こうやってこの国は数多くの予 算獲得ルートをつくってきた。この多様性が多くの個 性を生かすことにもなる。 グラント獲得自体が大きな 競争であり、若い研究者はこの競争の中で育ち、研究 成果を他の研究者と議論し合うことの中に人生の喜び を見いだしている。

3. 日本の学校制度?

バークレー校にくる日本人学生の多くは概してチャレンジ精神に欠ける、考え方が固定的でフレキシピリティに欠ける。これは日本の学校システムと関係深いのではないか? Carmickel 教授からの指摘である。一般に米国で研究者たらんとする者は、卒業した大学とは別の大学で大学院にすすみ、学位取得後また別の大学・研究所でポストドクとして異なる方面で研究生活を送らなければならない。そこでグラント申請(目的、方法、その分野の現況を15枚にかく)を行い、つねに自分で新しいことを考えなければならない。先生の言われるままに、20-30才を過す、その先生はそのまた上の先生の言われるままにという制度ではチャレンジ精神は身につかないだろうという………。

4. 多様さが創造性を生む

メディアラボの Negro Ponte 教授によれば、人間にもともと備わっている創造性は異質なものが相互に刺激し合うこと(=不均一あるいは混在)の中から生まれてくる。コンピュータ科学者、写真家、数学者、音楽家、その道の大家とティーンエイジャーを混じえた12の研究グループを有するこの研究所の特徴は、① no clock(いつどこでどれだけ仕事しようと各自に任せる)、② flat structure(階級制度がない)、③ heterogeneity and freedom であるという。

米国の多様性は研究員の国籍分布からもわかる.CIT 大学院生の40%,また NIH 職員3,500人中1,000人が, そして IBM が毎年受入れる200人のポストドクの半数 が外国国籍である.バークレーではアジア人が30%を 占める.

さらに研究資金源も多彩である。ホワイトヘッド研究所(私立)の例では、個人寄金2.9、政府助成金6.3 (NIH5.9、NSF0.4)、各種財団1.4、企業1.0、その他0.8 (単位は百万ドル)である。CIT工学部(私立)の例では、政府関係グラント44%、企業17%、基金12%、授業料・特許他27%である。

5. 統計の続き

人員構成の例をあげる.ホワイトヘッド研(総員273) では、教授と主任研究員17,ポストドク86,客員16,大学院生30,テクニシャン40,学部学生17,支援67.名門校を誇るカルテク(CIT)では大学全体で、教授及びテニュア(身分保障)研究員250,大学院生950,学部4学年全員850.またマンモス校バークレー(総数3万)の生化学・分子生物部門で、教授及び研究員50,

ポストドク110, 大学院生130, 支援150. つまりポストドクと大学院生の多いことに気づく。さて日本はどうなのだろうか。私のいる研究所でも博士課程終了研究員を募集しても確保しにくいという。理工系学生のかなりの割合が金融業などに就職するときく

ノーベル賞受賞者数も私の統計メモの中に記入されている。カルテク22人、バークレー校10人、MIT 7人、IBM 5人である。

6. 研究環境の美

訪問先の研究機関では,建物の内外,室内装飾,廊

下、食堂などの設備がきれいで美しい。芸術的な違いなのか。椅子、テーブル、机、書棚の類いまでわれわれのものと差がある。実験機器は大した見劣りはないようだが、これはメーカーが同じためである。これでは彼等がみる日本の研究環境は決して快適なものとは言えないだろう。それでも「日本が招へいしたら優秀な研究者がきてくれますか」との予め用意した質問に対する平均的な回答は「研究者はまずは優れた研究者を求めて移動する。そのつぎには優れた研究所を求めて移動する」ということであった。環境よりも大切なものは人ということのよう。

海外レポート

ヨーロッパにおける基礎研究

原研高崎 萩原 幸

本年3月、科学技術庁が行ったヨーロッパにおける 基礎研究環境調査に参加する機会を得た.5ヶ国(スウェーデン,西独,スイス,フランス,英国)の14の研究所・機関を訪問し、基礎研究強化のためどのような方策が取られているか、世界レベルの基礎研究がどのように行われているか等に関して見聞した。ここでは、その時の印象をまとめてみたい。

ヨーロッパ各国は、最近、日本や米国と比べて産業技術の面で遅れを取りつつあるとの危機感から、研究が応用に傾斜しつつあるとされる。しかし、長い伝統に裏打ちされた基礎研究の風土は健在であり、また研究施設の大型化など現代科学技術研究の困難な側面への対応についても真剣に取り組む姿が印象的であった。

基礎研究については、各国とも一義的には政府にその振興の責任があるとの認識のもとに、政府資金で大学やその他の政府機関が実施の任に当たっている。スウェーデンやスイスのように政府資金の少ない国では大学に集中させる方式が取られている。独、仏、英では、大学に加えて、国立の研究機関が深い専門領域や新しい学際的分野の研究推進で重要な役割を果たしており、状況は我が国に近い。

ヨーロッパの基礎研究風土の底流を為すものとしては、多様な価値観の容認、個人の尊重、能力・業績中心の評価と研究者の流動性が特筆される。まず多様な価値観の容認では、制度面での資金源の多様化があげられる。スウェーデンとスイスの例では、大学の研究

者には講座費のほかに複数の研究会議からのグラント が用意されている。フランスは中央集権国家として夙 に名高いが、決して一点集中型で無く、何処の国より も多様性を有しているとの印象を持った。例えば、LURE (放射光利用施設) に対しては, CNRS (国立科学研究 センター), CEA (原子力庁), 教育省から給与, 研究 費,施設建設費等のための資金が出ている。西独では, 基礎研究振興にドイツ研究協会 (DFG) やマックスプ ランク協会(MPG)が大きな役割を果たしている、DGF は主に大学の研究を助成する役目を負っているが,大 学でない MPG の研究者も助成を申請することができる。 異なる組織の助成が受けられることは, 研究者にとっ ては自分の研究が高く評価されたことにもなり励みに もなる。これらの例で分かるように省庁間、組織間の 壁が非常に少なく,多様な観点からの支援により,多 様な研究が行える仕組みができている。但し、いろい ろな制度の運用には自ずと資金の制約があるのと,高 度な研究レベルを維持するには優勝劣敗の厳しい競争 が必要であるとの考えはいずれの国でも共通しており, 評価の高いところほど資金が集中する結果になってい

個人の尊重について、マックスプランク協会本部や量子光学研究所 (QPI) でインタビューした結果をまとめると次のようになる。マックスプランク研究所の伝統として研究テーマが外部から直接持込まれることはない。新たな研究テーマのために研究所の設立が必

要と認められる場合、まず Director の人選が行われる。 選考は、国内に限られず広く世界的視野で行われ、適 任者がいない場合は研究所の設立そのものが見送られ てしまう程に重要視されている。Director は研究所の 運営において全権を与えられる。さて、研究者個人の 発想はどんな過程を経て研究所のテーマになるのであ ろうか、現在、QPIには4人の Director がいて集団指 導制をとっている。月1回の割で Director 主催のセミ ナーが開かれ、研究に関する討議が行われる、研究の 進捗を討議したり、若い人からの新しいテーマ提案を 議論したり、評価したりする、提案されたテーマの取 扱いは何回も討議したのち、Director 会議で決められ る. なお, このセミナーは, 若い研究者の教育訓練の 場として、また評価の場としても活用される。セミナー での討論への積極的な参加が求められ、討論を通じて いろいろな指導が行われるとともに、各研究者の適正 や能力、業績評価等が行われる。

研究者の流動性はヨーロッパの基礎研究の活力源と もいえる。これは例外の部類に属するのかも知れない が、パリ大学の教授が給与は大学から貰い、研究費に は外部のグラント等を貰い、パスツール研究所(民間 企業) の最新の研究室で、その室長として研究してい る姿を目にすることができた。若い研究者の流動性は 研究者の雇用システムと密接な関係がある。 研究所に おける研究者の構成は、Director (所長を含む)、終身 ポストの研究者と、期限付き契約による客員研究員と Post Doc.研究員 (例外として、フランスは社会主義政 権のため短期雇用制度はない)、大学院学生などから成 る。終身ポスト以上の上級ポストは数が非常に限られ ており、平均的には40才以上になって与えられる。Post Doc.は3年程度を基本とし最長5年程度まで延長でき る。その後は客員として残るか、他の研究所の客員ポ ストに就くことになる。西独の例では, 兵役などもあっ て博士学位取得の時点で30才以上となっている。終身 ポストを得る40才頃までの10年間は非常な競争社会に 置かれ、鍛えられる、その後は、終身ポストへの登用、 大学教授, 他の研究所, 民間企業への就職等の道に分 かれる。

この調査では、いくつかの民間企業の研究所も対象となった。基礎研究の長い伝統を持つヨーロッパにおいて、なかでもその中心に位置するスイスは、中立国、国民の教育レベルが高い、情報、交通網が発達している。労使対立が少ない等の点が注目されて国際的企業の研究所立地の話題が多いところである。今回はトンネル顕微鏡、高温超伝導でノーベル賞受賞者を出した

IBM チューリッヒ研究所, 我々日本人には利根川進さ んのノーベル賞受賞で知られるバーゼル免疫研究所を 訪問した、IBM チューリッヒでは、基本指針は Independence と Freedom で研究者の独自性を尊重。研究テー マは, Science surrounded by Development の観点に 立ち, Bottom up で, (1) Set its own Goal,(2) Review by Division Manager で進めているとのことである. バーゼル免疫研究所は、所長の元にいる50名の研究者 の間には上下関係はない、このような水平的組織の採 用は、(1)研究者が自由にテーマを決定できる。(2)自由 な学問的雰囲気ができる,(3)対等な協力関係ができる, (4)仕事に対する個人の責任感を強める等を意図しての ことであるという。研究者は、博士学位取得後2~4 年の者で、2年契約で採用される.契約更新は最長6 年まで可能であるが、平均4年で研究所を出て行く。 優秀な者は終身雇用の機会もあるが、失敗した人だけ でなく, 非常に成功した人もさらに大きな仕事ができ る場所を求めて去るとのことである。若い研究者にとっ ては魅力ある武者修行の場として,企業にとっては柔 軟な頭脳による新しい発想が期待出来る場として特徴 的運営方式が取入れられている.

現代の科学研究推進で大きな問題となるのが研究設 備の大型化である。どの程度の大型施設を持ちえるか はその国の政府の予算規模に依存する。 欧州には素粒 子・核科学の CERN, 核融合の JET, 宇宙開発の ESA, バイオ技術の LEBM, 放射光の ESRF 等広い分野に共 同研究施設が作られていることは御承知の通りであり、 ここには日本や米国の動向を多分に意識してのところ も見られる。しかし、各国は科学技術の進歩に独自に 貢献しようとの努力も捨てていない。英国のラザフォー ド研究所には,世界有数の高強度陽子加速器があり, 核破砕による中性子を用いて中性子散乱実験が行われ ている。この装置は英国経済がまだ世界をリードする 立場にあった1950年代に核物理研究のために作ったも のをもとに整備した加速器である。英国内は勿論のこ と世界各国の研究者にも利用の機会が与えられている。 永年に亘るセンター・オブ・エクセレンス (Center of Excellence) としてのラザフォー研究所の努力に負う ところが大きい。今後の計画としてミューオン核融合 の研究が予定されており、これには日本も主要研究メ ンバーとして、そのためのビームラインの建設に資金 面からも参加している。科学技術の基礎研究について はその成果は人類共通の財産と考える時代である今日. 国際協力の新しい形として注目される.

第6回放射線化学セミナー報告

表記のセミナーが「イオン化とは何か」というテーマの下に、5月8日、早大理工学部にて開催された。言うまでもなく放射線化学における"放射線"の第一義的理解は電離放射線としてのそれであり、これまでに本セミナーが取り上げてきたテーマも、放射光、イオンビーム等々、イオン化と密接に関わる問題である。しかし我々はこの過程についてどれだけのことを知り得たのであろうか。これが主催者側の問題意識である。時間も規模も限られたなかではなったが、第一線で活躍中の方々に講演を快諾いただき、また多数の参会者を得て下のようなセミナーの一日を持つことができた。

プログラム

- 2. 気相分子のレーザー多光子イオン化――孤立系からクラスターまで――…都立大理 阿知波洋次
- 3. 気相の分子のイオン化過程宇宙研 市川行和
- 4. 無極性溶媒中での多光子イオン化
 - ……………阪大基礎工 平田善則
- 6. 有機分子性結晶のレーザー多光子イオン化
 - ………学習院大理 加藤隆二
- 7. 固体表面におけるイオン化――電子遷移誘起脱離 の周辺―――――学習院大理 荒川一郎
- 8. 放射線照射による有機分子の長寿命発光
 - …………早大理工研 浜 義昌

9. 総合討論

セミナーの感想は後半の丑田氏に譲ることとし,こ こでは簡単に全体の報告をさせていただく.

1の導入講演において丑田は、本稿後半の感想からも察せられる通り、これまで通念となっているイオン化の様相を、近年の進んだ実験事実に立って洗い直しつつ、励起との違い、気相と凝縮相との違いなど、イオン化とは何かという本質的な問題提起を行なった。

阿知波は様々なレーザー多光子イオン化分光法の気相実験への適用とそれによって得られる幅広い知見について、基礎的な部分から最新の分光・反応の結果までの紹介を行なった。市川は理論の立場から現象の一般的理解に注意した講演を行なった。実験のデータの豊富さに比べ理論では、束縛電子が自由になるという

立場はあるものの十分に分かっていないのが実状である。特に電子衝突に伴うイオン化に関しては方法論が確立していないという指摘があった。なおその際に、イオン化とは電子放出か、イオン生成か、正負イオン対生成(溶液中での塩の電離がイオン化の第一義的定義)かというコメントがあった。

凝縮系では放出電子に後続過程が伴い、しかもこれを含む正逆過程全体としてイオン化を考える必要がある。すなわち geminate 対再結合の問題である。平田は実験的な研究法としての多光子イオン化法による無極性液体中のイオン化に関する種々の研究法とその結果を紹介した。立矢はこの過程に関わる、熱化・移動度の異方性と逃散・亜励起電子捕捉などなどこれからの解明を要する問題を示した。加藤は多光子イオン化法の利点を生かした固体のイオン化そしてその量子収率について講演した。とくに有機分子性結晶という孤立分子と諸性質の類似した固体で境界を探っている。

荒川の固体表面におけるイオン化の講演は、脱離というまさに境界相の問題である。イオン化を含む電子遷移誘起脱離という一般的現象についての解説、メカニズム、そして電子励起による実験例が示された。なおこれは当日、唯一の電子衝撃法を用いた研究であった。講演の最後は浜による有機固体中での電子-正イオン対のトンネル再結合におけるイオン対分布についての研究の紹介によって締めくくられた。

実のところ,以上のような様々の環境下に問題の討論の場を拡大してなおかつ意味のある意見交換が可能であるか,大きな懸念があったのだが,実際には境界領域の理解にむけての活発な討論の場が与えられ,イオン化とは何かという問題がセミナー参加者一人ひとりの問題意識と密接に関わるつねに新しい疑問に満ちていることを知らされた。このことに関しては講演いただいた上記各氏に加え,座長を引き受けて下さった吉良爽,鈴木功,田川精一,中川和道の各氏,そして誠意ある参加者の方々に負うものである。

最後に本セミナーは浜義昌,新坂恭士の両先生によって企画されました。また、早大浜研の皆さんには会場 係など当日のサポートをしていただきました。

記して感謝致します。 (東工大理 鵜飼正敏)

今回のセミナーでは,気相から固相あるいは表面といった,異なった相状態におけるイオン化を総括して

眺めていこうという意図が明確であった上,多くの研究者の方々お話をまとめて伺い,大変有意義な時間を過ごさせていただいた。比較的広い分野の方々の間での,かみ合った議論は困難であるにもかかわらず,最後の総合討論の時間にはそれぞれのお立場からの皆さんの発言も活発で,問題点もかなり明確になった様に思う。私の理解できる範囲で皆さんにもそれぞれをご紹介したいと思う。

気相、液相、固相各状態のイオン化各論をどの程度 同等に扱えるかの吟味が第1の問題点であり、極端に 言えば、イベントとしてのイオン化の共通の定義が存 在していないのが、どうやら実状であるらしい。例え ば市川氏から「非束縛状態の電子が生成すること」と いう気相中のイオン化の定義が述べられたが、液相中 で geminate pair が生成し、再結合するプロセスにお いては電子が最初から最後まで束縛状態にある場合が ある。一方で、フリーのキャリアが加藤氏の述べられ た様な有機結晶中でさえも一定収量で観測され、最も ポピュラーなイオン化の測定法であることも事実であ る。イオンラジカルを検出するにしても、電子を検出 するにしても、結論的には実験の方法がイオン化とい うものを逆に定義している様な皮肉な状況がある様に 思われる。

SR 光などの光源の進歩でイオン化しきい値付近の電磁波による光イオン化を研究する条件が整って来ているが、当然この領域では、気液固各相のイオン化プロセスに大きな違いが見られるだろう。これまで高エネルギーを対象にしてきた放射線化学にとって、こういった領域の詳細な研究は新しい成果を生む領域になりうる。また技術の進歩に伴い、測定時間領域が短くなると、電子が離れていくプロセスを直接観測できる様になり、各相、特に凝縮相でのイオン化の個性を検討することができる。最も軽い粒子の解離反応であるイオン化が、最高速度の化学反応であると言っても誇張にはならないだろう。

光励起にしても電子の衝突にしても、遷移の摂動の違いから遷移確率が異なる(それが例えば初期分布に記憶される)のみで、どちらの場合でも少なくともイオン化しきい値近辺の励起では、時間を含む摂動論に作用する final state として何等かの束縛状態が仮定できるのではないか。それが寿命の極端に短い状態であっても、そこからイオン化へ至る緩和過程が通常言われているように速く、とにもかくにも基底状態に戻って来ぬままイオンにたどり着く量子収率が大きいならば、

フリーキャリアを測定した「イオン化」励起スペクトルにその入口状態の構造が見られてもおかしくない.

最近話題になっている凝縮相中のイオン化の例に当てはめれば、励起遷移の終状態として「カチオン一電子の geminate pair に最も姿の似た状態である」リドベルグ状態の波動関数を仮定できたとして、それがイオン化の入口でありさえすれば、リドベルグ類似の構造が励起スペクトルに現れる場合があるだろう。そういう状態をリドベルグ状態と称してもよいのか、積極的にそう呼ぶべきなのかは私個人には判断できないが、逆にそういう実験事実から、長い寿命を持った真のリドベルグ状態が凝縮相中で存在するか否かの議論はできないと思われる。

もうひとつ凝縮相中のイオン化ポテンシャルについ ての当日でた議論を紹介しよう。例えば数ある励起状 態のうち, 高リドベルグ状態など「電子が離れかかっ ている」束縛状態に溶液中でも遷移が可能であるなら ば、イオン化しきい値以下でも、溶媒分子などとの衝 突によって例えば双極子の横緩和などが起こり、 すみ やかにその場でコアイオンとの「縁が切れてしまう」 場合があり、これが凝縮相におけるイオン化ポテンシャ ルの低下の実像ではないかという私の問題提起につい て意見の交換があった。従来には溶媒緩和の安定化エ ネルギーがイオン化ポテンシャルを低下させるという 説明があったが、そういった安定化は光学的あるいは 衝突による遷移の, ずっとあとの時間領域でおこるわ けで、加藤氏の言葉を借りるならば「あとでもらえる エネルギーを当てにして, イオン化ポテンシャルが下 がるなどということはない」ということになる。励起 エネルギーがイオン化ポテンシャル以上の状態でも, 軌道の膨らみが小さければ、他と衝突してイオン化し てしまう確率も低下するわけで、自動イオン化に頼ら ざるを得なくなる。これがまた凝縮相中の超励起状態 の実体であるかも知れない。

当日の議論のうち、私個人にとって重要であった部分を、かいつまんで紹介させていただいた。従来から放射線化学の分野で描かれてきたイオン化の有様と、「結果的にイオン化に至ってしまう高い励起状態」との違いは一体何かという発言も討論の中にあったが、おそらく想像を絶する複雑な過程が、例えばしきい値付近のイオン化を構築しているのであろう。今後の諸氏の研究によってそれが次第に明らかになってゆくことを期待したい。 (京工繊大・工芸 丑田公規)

第7回放射線プロセス国際会議報告

本年 4 月23~28日,表題の会議がオランダ Leeuwenhorst 会議センター(アムステルダムの東南40km)で開催された。チューリップ畑に囲まれた環境でアムスへ一寸と言っても往復タクシーで1.4万円のためか,会議後半のダレも無く熱心に討論がくりひろげられた。ヨーロッパと地の利にめぐまれ50ヶ国,520名(外に同伴者100名)と従来にない規模の会合であった。参加者のベスト10は米国54名(産業界85%,以下同様),英国37(60%),仏36(70%),オランダ35(60%),カナダ30(85%),日本27(70%),西独25(65%),ソ連18,中国14,イタリア13(23%)である。各国と開催地の地理的関係と出席者の中で産業界が占める割合を考慮すると各国における放射線プロセスの普及,定着と対応していよう。

21の技術セッションを大きく5分野にまとめると;

- 1) ポリマー~6 (重合, グラフト, キュアー)
- 2) 施設~5 (γ, EB, 国際的発展, 経済性)
- 3) 食品照射~4(現状, 検知法, 公衆の受け止め方)
- 4)滅菌,工程管理,線量測定~4
- 5) 環境保全~2 (排煙, 固体液体廃棄物処理) 以下に各分野毎に主観的な印象をまとめた。

1. ポリマー

1.1 パネル「ポリマーにおける放射線プロセスの将来について」

Chapiro 教授(仏)の議長で, Charlesby (英), Dole (米), Stannett (米), Dobo (ハンガリー), 田畑教授 という, 放射線プロセスの長老が将来を語るというも のである. Charlesby は、ポリエチレンの架橋及び架橋 綱目生成について報告し、Dobo は、放射線の環境保全 利用が重要であり、また殺菌、滅菌が伸長分野である と述べた. Dole は、ポリマーの架橋は、フリーラジカ ルによる連鎖反応であり ・ 表添加によりこのフリー ラジカルは減少するといったラジカルの挙動について 発表した。Stannett は、放射線開始重合は経済性の面 から低線量で開始しなければならず, 又雰囲気中の酸 素の影響も大きい、工業利用できる分野として繊維を グラフト難燃化したカーテン等をあげた。田畑は、放 射線の反応を崩壊と架橋に整理し、例として α メチル クロルメチル化スチレンによるレジストや臭素化アセ ナフチレンのグラフト難燃化をあげた。又,将来有望 な放射線プロセスとして荷電重粒子線や,無機ポリマーの合成を紹介した。放射線化学の権威者が未来を語る ということで大いに期待したが,自分の業績報告に終始したものが多く,期待はずれであった。

1.2 グラフト反応

これまで種々の分野で放射線グラフト反応が検討されてきたが、ここに来て一つの方向付けができてきた様である。今回は、イタリア(Carenza)、西独(Müller-Shulte)、ポルトガル(Gil)、アルゼンチン(Smolko)からの発表であり、西独を除き放射線利用ではこれまで余り知られていない国々である。これらは、いずれも放射線グラフトで親水化したポリマーに、薬剤を含浸させ、体内での薬効時間(拡散時間)を長くする、又は、時間をコントロールするという、いわゆるバイオ分野への利用である。グラフト反応の経済性と、得られたポリマーの機能を考えた場合、医療やバイオと言った分野がやはり最適のようである。

1.3 ポリマー架橋

6件中3件が日本からの発表であり、内容も新規性に富んだものであった。上野(住友電工)は、日本における放射線プロセスの工業利用について概要を報告し、新しい応用例として照射架橋エンプラの材料及び用途例を紹介した。又、宇田(住友電工)は、ポリウレタンの耐水性、耐熱性を電子線架橋により大幅に改良して自動車用電線に使用している例を紹介した。幕内(原研高崎)は天然ゴムラテックスのγ線架橋線量を40kGyから12kGyに低減し、旦つ抗張力等の向上を達成した。この照射架橋のメリットは、硫黄等の添加物が不要であり、ニトロソアミンの生成が無いこと、また焼却後残渣がない為、原子炉内作業用手袋等に有用である。

1. 4 放射線キュアリング

Läuppi(スイス),田畑,Czvikovsky(ハンガリー),Nablo(米)といったメンバーで,発表内容はこれまで報告されているものが多く,目新しいものは余り見られなかった。この分野は、新規な用途はほぼ出つくした感があり、工業化は着実に広がっている。田畑教授から日本の低電圧加速器の利用状況の紹介があり、下表のように前回発表(1987年)に比べ、パイロットが減り、生産用が増えており、日本でも工業化に移行し

ていることが伺えた。

低電圧加速器台数 (日本)

100	1986年	1988年
研究用	50台	52台
パイロット	12	7
生産用	12	23
合 計	74	82

2. 施設

2.1 電子加速器

静電型では RDI (小寺), NHV (星) が 5 MeV の高エネルギー加速器の開発,実用化に鎬を削っており,ライナックでは GE-CGR 社がカジトロンに替わる10 MeV,10/20kW の CIRCE IIを実用化し,医療用具の滅菌に利用されている (Sadat).また AECL は10MeV工業用ライナックの開発を進めるなど (Hare) 加速器メーカーの競争も激しくなっている。共産圏の加速器利用も増加し,ソ連では50台,0.4MW (Pikaev),中国では輸入・国産を合わせ27台の電子加速器が稼動している (Ma).

2. 2 Co-60

医療用具滅菌ではコスト低減のため12MCi の施設が検討されているがこの規模ではプール水の強制冷却などが必要になる(Beers)。また照射施設の効率的運用と信頼性向上を目指して計算機制御インクリメンタル方式,製品フローのトラッキングシステムなどの全自動化も進められている。(Beers, Dupleassis)。従来我が国ではあまり注目されていないが,仏国 SGN 社が γ 線照射施設の技術に対し高い技術を持っており,ここ $1\sim 2$ 年の間に MCi 級の最新施設 2 γ 所の建設を行った(Keraron)。Nordion Int.社一色の γ 施設に対し,大いに気をはいていると言えよう。

2.3 経済性

EB は全世界で460台使用され,電線40%,熱収縮フィルム21%,タイヤ6%,表面処理22%,照射サービス5%,その他6%である。Co-60は150施設100MCiが使用されている(Berejka)。

3. 食品照射

3.1 現状

35ヶ国が総計40品目の食品照射を許可しており,19ヶ国で商業規模の照射が実施されている。昨年12月にジュネーブで照射食品の受容,規制,貿易に関する国際会議が開かれ,この面での前進が見られた(Loaharanu).

一方,世界の食品照射実用化に大きな影響を有する米国では規制当局としては照射食品が健全である限り許可申請に前向に対応するが、政府としてはそれ以上特定技術の推進はせず民間にまかせるとの立場をとっている。食品業界は興味を持っているが小売段階で消費者の拒否にあうとしてやっていない(Deer)。このような農務省の考えに対し、DOE は食品照射プロジェクト支持、部分的資金供与、技術供与を進めている。最近の傾向としては線源として電子加速器が用いられる(Sivinsky)。

3.2 照射食品の検知法

食品が照射されたか否か食品を検査してもわからないと言うのが消費者の受容をはばむ一因になっている。今回の会議でも熱ルミネセンス、ESR、澱粉粘度、酵素活性などが報告された(Bögl)。この研究の重要性は他の国際会議でも取上げられているが実用的方法が確立するには長期間を要しよう。

3.3 公衆の受け止め方,消費者合意

放射線利用について公衆は汚染との区別もしないで恐れを持っているが、これを理解させるには大学からの情報を通訳者を介して PR (Coates)、科学論よりやさしく話す必要 (Stallen) とまだ道は遠い、消費者の立場からは誰が信頼できる情報を出してくれるのかが問題で、照射食品も消費者の利益になる場合は受入れる (Thomas)。産業界からは消費者合意のための情報は大学、研究機関から (Leemhorst) とこのままでは時間を要するか?

4. 滅菌, 工程管理, 線量測定

ヨーロッパを中心として広く採用されている25kGyの滅菌線量と米国の AAMI のバイオバードンから決定する方法があり欧米間に論争がある。最少線量を各国間で調和させることは緊急を要する(Dorpema)。同様な事情は線量測定~工程管理にも見られ、FAO/WHO、IAEA、EUCOMED、英国案、AAMI などの規格案から統一規格の作製(Barret)が望まれる。線量計の標準化を ASTM で進めているが1984年以来 WG が国際的に広がり、現在19ヶ国、97名の組織で活動を進めている(Farrar IV)。

5. 環境保全

5.1 排煙処理

我が国で研究開発された電子線照射による排煙の脱硫・脱硝が世界的に認められ、米国ならびに西独で大規模なパイロット試験が行なわれている。その他実験室規模の試験は数ヶ国で行なわれている。発表は西独

KfK を中心とする研究グループから1000m³/hr 規模の 試験結果 (Schöck) など 3 件の報告があった。また米 国でエバラが行ったパイロット試験の結果も報告され (Frank),いずれもこの技術の将来に明るい見通しを述べた。

5.2 固体•液体廃棄物処理

環境保全への放射線技術のレビュー,10t/h 規模の下 水処理場放流水の電子線処理試験(町)など今後大出力 放射線源としての電子加速器をこの分野で使いこなすことが重要な局面となった。水道原水処理の研究は経済性の向上を必要とするが、連鎖反応と高線量率の両立が今後の課題(Getoff)。国際空港廃棄物の照射衛生化は古くから AECL が提案していたが今回は通常型の照射装置を使用して経済性の向上が達成された(Wilson)。

(ラジエ工業 武久正昭,住友電工 上野桂二)

第4回日中放射線化学シンポジウム報告

1989年4月10日から15日までの6日間,本学会主催の第4回日中放射線化学シンポジウムが京都(京大会館)で開催された。桜の花はすでに満開期を過ぎてはいたものの,名残りの花を楽しめる好季節であった。日本側からは,3名の中国人留学生を含めて40名が参加した。中国側参加者は総勢25名。このうち,丁中立(上海科学技術大学)・馮文(四川大学)・鈡暁光(中国科学院長春応用化学研究所)君ら若手研究者3名が推薦を得てシンポジウムに特別招待された。この3名は前回のシンポジウム(1987年6月,中国長春市)にも参加した人たちである。

シンポジウム開催まで 4月に入るとすぐに,長春応用化学研究所から趙文壁さんと孟永虹さん(昨秋から室蘭工大に滞在中)が開催準備の手伝いに駆けつけてくれた。どちらも長春での第3回シンポジウム事務局で活躍したベテランである。中国側参加者のスケジュール調整,その他の任にあたって頂いた。

8日には、中国側組織委員長の孫書棋教授、それに IAEA 主催専門家諮問会合(日本原子力研究所高崎研 究所で開催)に出席していた馬瑞徳教授ら4名が相次 いで京都に到着。

翌9日,北京発組および上海発組合わせて14名が空路到着。搭乗飛行機が上海空港で故障し、大阪空港着が7時間以上も遅れるというハプニングがあって、出迎えに行った事務局一同は本当にやきもきさせられた。

10日は、午前中からバスで奈良観光に出かけた。ところが、このバスが出発すると間もなく煙を吐いてエンストするという2度目のハプニング。代替バスを急遽用意して一路奈良へ向かった。約1時間半の遅れとなったが、楽しい1日を過ごした。ただ、この日鑑真

丸で海路大阪に着いた3名の若手研究者たちに参加してもらえなかったのは残念であった。

シンポジウム開催中 10日夕刻,中国側参加者一行は奈良から京大会館に直行。日本側参加者ともどもシンポジウムの参加登録を終えてミキサーに出席した。旧交を温める人たち、新しく出会った人たちなど,それぞれの歓談が続いた。

11日朝の開会式の後、いよいよ本番のシンポジウムが始まった。一般研究の発表件数は日本側20件、中国側26件であった。これらの他に、林晃一郎教授(大阪大学)・坂本 勇博士(日新ハイボルテージ(株))・呉季蘭教授(北京大学)・盛怀禹教授(中国科学院上海有機化学研究所)の特別講演があった。シンポジウム主題(プログラム委員会が便宜的に分類したものであり、必ずしも厳密ではない)毎の一般研究発表件数を表1に示したが、両国における放射線化学研究の現況にはかなりの差異が認められるようである。

12日は、当日のシンポジウム終了後、中国と比較すると誠にささやかな内容の晩餐会が催された。この場では、参加者全員の期待通り、上海科学技術大学の馮永祥副教授がエンターテイナー振りを発揮し、賑やかで楽しいひと時を楽しむことができた。

13日午後は、日新ハイボルテージ社を見学し、この 帰路、周恩来の石碑で名高い嵐山を訪れた。1985年の 第2回シンポジウム(吹田市)の時と同じコースであっ たが、今回は中国から初参加の人たちが多かったため、 大いに喜んでもらえたようである。

シンポジウム最終日の15日午前中,今回発表された研究内容のまとめと閉会式が行われた。閉会後,参加

表1. 日中両国の研究発表分野

	シンポジウム主題	日本	中国
I)	Polymerization	3	4
II)	Radiation Biology	2	1
III)	Medical Application	1	3
IV)	Rad. Chem. Fundamentals	7	2
V)	Polymer Degradation	2	1
VI)	Nuclear Technology	3	1
/II)	Polymer Crosslinking	0	7
(IIIV	Radiation Processing	0	5
X)	Dosimetry	2	2

註) シンポジウム主題はプログラム順に示してある。

者全員が連れだって"さよならパーティー"の会場となった河原町通り(京都の繁華街)のビヤホールへと向かった。

シンポジウム開催後,中国から参加した人たちは三々 五々,日本国内の大学や研究所などを訪問しながら各 自のスケジュールを消化し,帰国の途につかれた。現 在,日本側組織委員会ではプログラム委員長の高椋節 夫教授(大阪大学)を中心にして,9月25日発行を目標にプロシーディングの作成が進められている。

(京大工 西本清一)

日本化学会第58春季年会報告

日本化学会の今年の春季年会は、同志社大学の田辺 校舎で行なわれた。放射線化学のセッションは、3日 目の午前で次のような講演があった。

- 3ID11 凝縮相ネオペンタン中での電子-正イオン再結 合過程の電場依存性,(東工大理) 芹沢克之・遠 藤健太郎・新坂恭士・籏野嘉彦。
- 3ID12 ジフェニルヨードニウム塩を用いた放射線カチ オン重合-トリフェニルメタンの添加効果,(阪 大産研)寺本師士・山本幸男・林晃一郎。
- 3ID13 (DMSO-ハロゲン)コンプレックスの生成機構, (北大工) 住吉孝・片山明石
- 3ID14 3-メチルペンタンマトリックスに生成した C1-…CC1₃+イオン対, (広大工) Stanislaw Truskowski・市川隆久.
- 3ID15 電子線によるレジスト放射線化学反応のシミュレーション,(東工大理)山崎秀郎・新坂恭士。
- 3ID16 γ-線照射中の水晶の異方性電流, (名大工) 宮 崎哲郎・加藤統之・笛木賢二・大島伸光。
- 3ID18 真空紫外光により固体 n-アルカン中に生成する ラジカルの ESR による測定,(北大工)小泉均・ 菅野朋史・吉田宏.
- 3ID19 蛍光検出 ESR 法による初期イオンラジカル対 の動的性質, (名工試) 岡崎正治・鳥山和美・布 目華一.
- 3ID20 パルス NMR の放射線化学への応用 (II) フレ オン中で放射線照射した n-アルカンにおける D/

H 交換(名工試)鳥山和美・岡崎正治・布目華 一

気相に関する報告が無く, 凝縮層の研究に限られたも のの, 非常に多彩な研究が報告された。宮崎ら(名大 工)の報告は、水晶のγ線照射中に流れる電流につい てである。この電流は単結晶の水晶だと流れるが結晶 状態が無定形だとほとんど流れない, しかも, 単結晶 でもその方向に依存し、結晶の z 軸方向のみ電流が流 れるとのことである。この結果について結晶構造との 関係から議論しており、非常に興味深かった。 ただし、 時間の関係からか、実験方法についてあまり詳しく報 告されなかったため、測定上の原因でこのような依存 性がでる可能性が無いかどうかすこし気になった。ま た, 岡崎ら (名工試) は, ODESR から geminate ion 対に関する定量的な情報を得るための理論的解析法に ついて, 鳥山ら(名工試)は¹³C-NMR を用いた n-ア ルカンの D/H 交換反応の研究について報告した. どち らも放射線化学では、まだあまり活用されていない方 法だけに, 今後の展開が期待される.

今回,発表内容以外で気になったのは,発表件数が9件と非常に少なかったことである。そこで,例年に比べどの程度なのだろうかと思い,最近10年の日本化学会春季年会の放射線化学討論会の発表件数を調べてみた。図1にその結果をグラフにしたものを示す。ただし,1979年の化学会年会はアメリカ化学会と合同でホノルルで行なわれたため除いてある。変動はあるが,

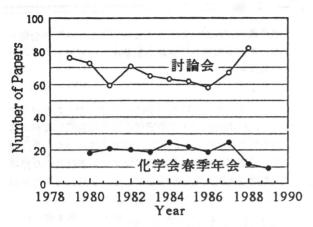


図1 放射線化学討論会,化学会春季年会放射線化学 セッションの発表件数の推移

例年、討論会は60~70件、化学会の春季年会では20件 程度の発表件数であり、昨年と今回の年会の12件、9 件は極端に少ないことがわかる。放射線化学以外のセッ ションに回った講演がたまたま多かったのではとも思 い、放射線化学討論会に発表しているような内容で他 のセッションにまわった講演をしらべてみたが6.7 件程度であり、特別に多いわけではなかった。 筆者が 想像するには、昨年、今年と春季年会の発表件数が少 なかったのは、たまたま同じ時期に国際シンポジウム が重なったためではないかと思う。来年からは例年程 度には発表件数が増えるのだろう。しかし、例年の20 件でも,発表件数は少ないように思える。また,この 2年間発表件数が極端に少なかったため来年の年会で 発表するのをやめる人がでることを恐れる。化学会の 年会は、自分と違う分野の研究を気軽に聞きに行ける 非常に良い機会であり、それは、逆に他の分野の人が 放射線化学の講演を聞きに来ることができる機会でも ある。このような数少ない機会を活かすために何とか 年会の参加者を増やすことができないだろうか。

(北大工 小泉 均)

高分子放射線化学国際会議報告

1989年3月29日から31日にかけて,上記の国際会議が東京大学と日本原子力産業会議の共催で東京大学の山上会館で行われた。

この国際会議では基礎研究から工業化されている放射線プロセスまでのポリエチレンの放射線化学に関する総まとめを主テーマとして,それに高分子に対するイオンビームの照射効果やバイオポリマーへの照射効果などのいくつかの新しい研究テーマを取りあげていた.

ポリエチレンの放射線化学は高分子に対する放射線 利用の開始以来、常に放射線高分子研究の中心課題で あったが、ここ数年にわたる種々の新しい研究手段を 駆使した研究によって初期過程に対する理解が大きく 進展した。しかし、基礎から応用にわたる広い分野の 研究者が一堂に会して議論する機会がなかったので今 回の試みは大変タイムリーなものであった。少なくと も、筆者にとっては大変参考になった有意義な会議で あった。参加者も最近この分野の研究を始めた基礎研 究の第一線の研究者からこの分野の二人の開拓者である Dole 教授と Charlesby 教授(来日直前腰痛のため欠席,発表は Silverman 教授代読,会議の Proceedings には掲載済, Radiation Physics and Chemistry の特集号には掲載予定)を含めた大学や会社の経験豊かな研究者まで内外の主な研究者をほとんど網羅した豪華な顔ぶれであった。

組織委員会の委員長の田畑米穂先生の挨拶に始まり、アルゴンヌ国立研究所の井口道生先生の基礎的な論文に対する総轄とメリーランド大学のSilverman 教授の応用的な論文に対する総轄までの丸三日間にわたり、参加していた大学、研究所、民間の会社の方々の中身の濃い発表と活気ある討論によってたいへん盛り上がりのある会議になっていた。

最後に2,3の論文の取り下げがありましたが、当初の会議のプログラムを参考のために載せておきました。発表された論文の内容の詳細については当日出席者に配布されたProceedingsと近く刊行予定のRadia-

tion Physics and Chemistry の特集号を参考にしてください。

(東大原総セ 田川精一)

プログラム

Some Recent Advances in the Field of Radiation Chemistry of Polymers.

Y. Tabata (Chairman of the Symposium, Univ. of Tokyo)

Past and Furure Trends in Polymer Irradiation.

A. Charlesby (UK)

POLYETHYLENE AND RELATED POLYMERS Electron-Ion Recombination in Liquid and Solid Nonpolar Media.

K. Sinsaka (Tokyo Inst. Tech.)

Geminate Recombination of Charged Species and Formation Processes of Excited States in Radiolysis of Liquid Alkanes.

Y. Yoshida (Univ. of Tokyo)

Reactions of Radical Cations and Formation Processes of Alkyl Radicals in Radiolysis of Liquid Alkanes and Related Polymers.

S. Tagawa (Univ. of Tokyo)

Comparison of Radiation Induced Elementary Processes in Alkanes and Polyethylene.

 $\mbox{O.\,Brede,}$ and $\mbox{R.\,Mehnert}$ (Cen. Inst. Isotope

& Radiat. Res., DDR)

ESR Study of Ionic Fragmentation in Radiolysis of Solid Alkane at 4 and 77 K.

T. Miyazaki (Nagoya Univ.)

An ESR and NMR Study on the Radiolysis of Polyethylene and Some Long Chain Alkanes; Crystal Structure Dependence.

K. Toriyama*, M. Okazaki, K. Nunome, and

K. Matsuura (Gov. Indust. Res. Inst., Nagoya) A Chromatographic Study on Crosslinks Induced by Gamma Irradiations of Alkane.

B. Tilquin (Univ. of Louvain, Belgium)

Irradiation Effects of Polymer Model Compounds.

T. Seguchi* (JAERI Takasaki Est.),

Y. Katsumura, and N. Hayashi (Univ. of Tokyo),

N. Hayakawa, and N. Tamura (JAERI Takasaki Est.)

Long-Range Active Site Transfer in Irradiated

Hydrocarbon Crystals.

G. Ungar*, and M.J. Hill (Univ. of Bristol, UK)

Electron Spin Echo Study of Alkyl Radicals in Polyethylene and Related Compounds.

H. Yoshida*, and T. Ichikawa (Hokkaido Univ.)

Diffusion Controlled Decay and Spur-Like Trapping of the Free Radicals in Irradiated Polyethylene.

H. Kashiwabara*, and S. Shimada (Nagoya Inst. Tech.)

Solid State High Resolution ¹³C-NMR Study of Cross-links in Heavily γ-Irradiated Polyethylene.

J. Sohma* (Hokkaido Inst. Tech.)

C. Qun, W. Yuansheu, and W. Xue-Wen (East. China. Normal Univ.),

M. Shiotani (Hokkaido Univ.)

 γ -Initiated Oxidation, A Very Convenient Tool to Unravel the Mechanisms of Polyolefin Ageing and Stabilization.

J. Marchal (Cent. Res. for Macromol. France) Irradiation Effect of Polyethylene Film Double-Laminated by Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer.

Y. Hama (Waseda Univ)

The Radiation Chemistry of Polymer Composites.
M. Dole (USA)

Molecular Morphology Design of Radiation-Resistant Polypropylene.

T. Kagiya*, and S. Nishimoto (Kyoto Univ.)
RADYATION PROCESSING

Effect of Radiation on Polyethylene.

L. Wiesner (Beta-Gamma Service, FRG)
Development of Super Radiation Resistant Polmyer for Cables.

E. Oda*, and S. Fujimura (Furukawa Electric Co. Ltd.),

M. Kubo, and Y. Tsutsumi (Tosoh Co., Ltd.),

T. Seguchi, and M. Hagiwara (JAERI Takasaki Est.)

Radiation Crosslinked Polyethylene Applied for Wires and Cable.

K. Ueno*, I. Uda, and S. Tada (Sumitomo Electric Indus. Co.)

Analysis of Gel Formation in Irradiated Aliphatic

and Alkyl-Aromatic Polyamides -Part II.

B.J. Lyons*, and L.C. Glover, Jr. (Raychem Co., USA)

SYNTHESIS POLYMERS

Radiation Induced Condensation Polymerization.

K. Hayashi (Osaka Univ.)

Radiation-Induced Crosslinking of Polyvinylidene Fluoride.

V.S. Ivanov*, and I.I. Migunova (Leningrad State Univ. USSR),

A.I. Mikhailov (Academy of Sci. USSR)

Structure and Reactivity of PMMA Ion Radicas. An Ab Initio Approach.

M. Ogasawara*, H. Yoshida, and H. Tachikawa (Hokkaido Univ.)

Crystallization Behavior of Radiation Crosslinked

Polymers.

V. Markovic (IAEA)

Radiation Effects on Heteroatom-Containing Polyacetylenes.

H. Yamaoka*, T. Matsuyama, T. Masuda, and T. Higashimura (Kyoto Univ.)

New Achievements in Radiation Chemistry of Polymers in the USSR.

V. Ya. Kavanov (Academy of Sci. USSR) Thermal and Electrostatic Aspects of Radiation Processing.

Z.P. Zagorski (Inst. Nucl. Chem. Tech. Poland)

SUMMARY OF SYMPOSIUM
M. Inokuti (Argonne National Lab., USA)
J. Silverman (Univ. of Maryland, USA)

第32回放射線化学討論会プログラム

主催:日本放射線化学会

共催:日本化学会

日時:10月19日休,20日金

会場:広島県情報プラザ 2階研修室

広島市中区千田町三丁目7番47号 電話(082)

242-7702

[交通] JR 広島駅より広島港行バス (21番) および路面電車宇品行 (1番, 紙屋町経由), 共に広電本社前下車 徒歩7分.

ш/, же

第1日(10月19日)

A 会場(口頭)

- (9時00分-12時00分)-

A101 極紫外領域における有機分子の光解離過程 (東工大理,金沢工大工*,長岡技科大工**,高工研 PF***)○亀田幸成,千葉 亮,永野和則,鵜飼正敏, 河内宣之,梅本宏信,新坂恭士*,伊藤義郎**,田中 健一郎***,籏野嘉彦

A102 N イオンによるヘリウムの高密度励起のトラック深さ分解同時測定 (理研) ○木村一宇,佐野文

彦, 柳下仙介

A103 マイクロ波加熱法による電子付着速度の電子エネルギー依存性の研究 (福井工大)○中谷佳次, 嶋森 洋

A104 カルボニウムイオンクラスターの安定性と構造 (山梨大工) 森 敏晴,○久高一郎,平岡賢三

A105 トンネル効果を考慮したアレニウス式 (金材研,東工大総合理工*,千葉大教養**)中村一隆,高柳敏幸*,○佐藤 伸**

A106 エネルギー拡散モデルによる逃散確率の計算 2. 外部電場の効果 (化技研) ○立矢正典

A107 H 原子のトンネル反応によるハムスター細胞の 放射線致死効果 (名大工,横浜市大医*) 〇宮崎哲 郎,早川裕司,鈴木啓司*,鈴木雅雄*,渡辺正巳*

A108 グアヤコールと OH ラジカルの反応 (阪府放中研) ○堀井英雄, 中鉢光雄

A109 トリウム水の放射線化学および生物学との関係 (広大理) ○山本 修

B会場(ポスターセッション)

- (13時20分-15時00分)-

B101 重イオンビームによる気体の電離測定 (原研

- 東海,原研高崎*)○古川勝敏,大野新一,古牧睦英, 南波秀樹*,青木 康*,中井洋太
- B102 シングルホトンカウンテング法による発光の研究 ヘキサフルオロベンゼンの発光のクエンチング- (東大原総セ)○張 志成,伊藤泰男
- B103 時間分解マイクロ波誘電吸収法を利用したイオン対 TMPD+Cl-の双極子能率決定 (福井工大)○ 上垣内寿和,花室圭一,嶋森 洋
- B104 ポリアルキルメタクリレートの放射線分解にお けるイオン種の役割 (北大工)○田中 琢,市川 恒樹,田地川浩人,小笠原正明,吉田 宏
- B105 高エネルギー・イオンビームによる PMMA への照射効果 (東大原総セ,東大工*) ○紫田裕実, 姚 思徳、田川精一、吉田陽一*
- B106 簡単な N-アセチルアミノ酸の γ-ラジオリス と SR 光 (100-170nm) 照射の対比 (都老人研, 都立大理*, 立教大理**)○峰岸安津子, 松山春男*, 松枝光太郎**
- B107 L-アスコルビン酸と OH ラジカルの反応-分子軌道法による考察 (阪府放中研,阪府大総合科*, 奈良教大**)○阿部康男,岡田 聡,谷口節男*,林幸生*,山辺信一**
- B108 OH ラジカルの直接測定によるヨウ素の反応速度定数の定量 (日立エ研,阪大産研**) ○唐沢英年,宇多村元昭,石田昭人*,高椋節夫*
- B109 塩素原子とアルコールの反応における部分反応 性 (北大工)○住吉 孝,片山明石
- B110 T+H₂, D₂, HD 反応の反応速度定数 (東工 大総合理工, 千葉大教義*, 東工大理**)○高柳敏幸, 佐藤 伸*, 綱島 滋**
- B111 イソブチルビニルエーテルの放射線重合 -重 合開始剤と塩効果- (阪大産研) ○寺本師士,白 木真司,山本幸男,林晃一郎
- B112 尿素とホルマリンの放射線縮重合 (阪大産研) 林晃一郎, ○高 徳玉, 山本幸男
- B113 ゼオライト 4A, 5A 細孔内に存在する H_2O , N_2 O の放射線分解 (都立大理)〇青木正義,中里千代子,増田高広
- B114 4.2K 固体水素の放射線分解における γ 線照射 中の温度上昇について (名大工) ○宮崎哲郎,加藤益也,笛木賢二
- B115 ¹³⁶X_e(I=0)マトリックス中に捕捉されたラジ カルの ESR (金材研,東工大総合理工*,千葉大教 養**)○中村一隆,高柳敏幸*,綱島 滋*,佐藤 伸**

- B116 パルス NMR の放射線化学への応用(III): フレオン溶液中でのアルキルシクロへキサンの選択的塩素化 (名工試) 岡崎正治,○松浦かおる,鳥山和美
- B117 シクロヘキサンのアルキル誘導体カチオンラジ カルの反応 (広大工)塩谷 優,○高橋史治,市 川隆久,太田信昭
- B118 n-ヘキサンマトリックス中に生成した捕捉電子 (広大工) ○太田信昭,吉川 茂,市川隆久

A 会場(口頭)

- (15時00分-17時40分)-
- A110 固相高分解能 NMR を用いたポリエチレンの放射線損傷の研究 (神奈川大理, 華東師範大*, 広大工**)○相馬純吉, 陳 群*, 鄔 学文*, 王 源身*, 塩谷 優**
- A111 各種エンジニアリングプラスチック・フイルム の低温照射効果 (京大原子炉) ○山岡仁史,宮田 清美
- All2 ESR Characterization of Spin Labeled Gels of γ-irradiation Induced Poly (Methyl Acrylate) in the Swollen and Solvent-Free Phase (ハンガリー中央化研,北大工*)A. Rockenbauer, 〇 M. Lindgren*, Y. Wu*, 田畑昌祥*, 横田和明*
- A113 芳香族アセチレン化合物の固相放射線重合 (阪大産研)○宮脇恵一,上田隆司,萩原昌彦,小林 一雄,山本幸男,林晃一郎,森本秀子,高橋成年
- A114 二次元性イオン結晶における放射線損傷−2 (山形大理,京大原子炉*)吉成武久,○松山奉史*, 山岡仁史*,青柳 淳
- A115 ラジカルの深さ分布を用いた有機固体ドシメトリーの ESR イメージングによる研究 (北大工,住 友化学大阪研*,神奈川大理**)〇大野桂一,森田康 之、大橋カズトシ*,相馬純吉**
- A116 電子線照射による石炭燃焼排煙処理における窒素成分とその脱硝機構 (原研高崎, 荏原製作所*) ○南波秀樹, 徳永興公, 鈴木良治*, 青木慎治*
- A117 A 1表面における低エネルギー D_2 +, Ar+イオンによる化学反応 (原研高崎) \bigcirc 永井士郎

第2日(10月20日)

A 会場(口頭)

- (9時00分-12時00分)-

A201 ナノ秒パルスイオンビームを用いたシクロヘキ

- サンーベンゼン系の時間分解発光測定 (原研高崎, 東大原総セ*,東大工**)○青木 康,南波秀樹,紫 田裕実*,田川精一*,姚 思徳*,吉田陽一**
- A202 電子線, イオン, 放射光を用いたパルスラジオリシス実験 (東大原総セ, 東大工*, 高工研**) ○田川精一, 吉田陽一*, 紫田裕実, 姚 思徳, 小方厚**
- A203 ラジカルカチオンを経る芳香族オレフィンの二 量化とそのシクロダイマーの環開裂 (阪大産研, 奈良工専*) ○藤乗幸子, 土岐 進*, 高棕節夫
- A204 アザスチルベン誘導体ラジカルアニオンの反応 性 (阪大産研) ○石田昭人,中手一郎,橋野 正, 高椋節夫
- A205 ベンゾフェノン及びポリ(4ービニルベンゾフェ ノン)のアニオンラジカルのアルコールによる溶媒 和のダイナミクス (北大工,福井大工*)〇小笠原 正明,菅沼 武,椿山教治*
- A206 芳香族基を側鎖に有する高分子系の電荷移動反応 (北大工)○田中 琢,小笠原正明,吉田 宏A207 1,2-ジクロロプロパンのパルスラジオリシス (北大工)○渡辺和之,住吉 孝,片山明石
- A208 ジェミネートイオン対の空間分布と寿命 (東大工,東大原総セ*,住友重機**,東海大工***) 吉田陽一,田川精一*,鷲尾方一**,田畑米穂***
- A209 ポジトロニウム形成における励起状態の寄与に ついて -スパーモデルの新しい側面- (東大原 総セ) 伊藤泰男,○張 志成

A 会場(口頭)

- (13時00分-17時20分)-
- A210 2+1 パルス ESE 法によるスパー内イオン対空間分布の決定 (ソ連化学動力学・燃焼研,北大工*) バディム・クルシェフ,アーノルド・ライトシムリング,〇市川恒樹*
- A211 凝縮相テトラメチルシラン中での電子-正イオン再結合過程の電場依存性 (東工大理,金沢工大工*)○遠藤健太郎,新坂恭士*,籏野嘉彦
- A212 放射線誘起等温発光法による三成分系での電荷 移動とイオン対分布 (早大理工研) ○宮沢 徹, 山本義之,本松 誠,浜 義昌
- A213 n-アルカンジオール混合系に生成する活性種の 捕捉機構 (早大理工研) ○金田安生,久保彰子, 浜 義昌

- A214 インジウムボルフィリンの γ 線照射により生成 した酸化還元種の研究 (早大理工研,理研*)○山 路 稔,浜 義昌,小西史郎*,星野幹雄*
- A215 メスバウァー分光法による不安定化学種の研究 (都立大理)○遠藤和豊,中田正美,渡辺裕夫,佐野 博敏,中原弘道
- A216 ラジカルイオンの共鳴ラマンスベクトル(2) (京 大理) ○河島 整,加藤立久,志田忠正
- A217 layer boundary 等を含む不均一系の放射線化学 IV オレフィンアニオンラジカルの ESR による最初の検出:hexene/n-hexane 混晶系 (名工試) ○武藤八三、布目華一
- A218 パイレン及びビスパイレンアルカンのアルカン 溶液のケイ光検出 ESR (名工試,分子研*)○岡崎 正治,布目華一,中垣良一*,多井 豊,鳥山和美
- A219 パルス NMR の放射線化学への応用 (IV) D/H 交換を通してのアルキルラジカル移動の検出 (名 工試) ○鳥山和美, 岡崎正治, 布目華一
- A220 水-アルコール系での水化物形成と電子捕捉サイトとの関連性 (京大原子炉)○長谷博友,永井理,東村武信
- A221 ESR スピン・フリップ解析法による4.2K 固体 H_2 中の H 原子の捕捉サイト (名大工,京大原子 (年*)(宮崎哲郎、岩田進睦、笛木賢二,長谷博友*
- A222 77K 固体 $Xe-H_2$ (D_2) 系における反跳 T 原子の脱活性過程とトンネル反応 (名大工,原研東海*) ○藤谷善照,宮崎哲郎,笛木賢二,正木信行*,荒殿保幸*,佐伯正克*,立川円造*
- 懇親会 10月19日(村18時より広島県情報プラザ(討論会会場)一階,レストラン[マルコポール]にて開催します、参加費4,000円。
- 参加登録費 (要旨集一部を含む) 4,000円。当日会場 にてお支払い下さい。
- 連絡先 〒724 東広島市西条町 広島大学工学部応用 理化学教室 放射線化学討論会世話人代表 市川隆久
 - 電話 (0824)22-7111, 内線(3301, 3302) FAX (0824)22-7192

第3回放射線プロセスシンポジウム・プログラム

主催 放射線プロセスシンポジウム実行委員会

共催 日本放射線化学会ほか11団体

日時 11月28日(火)~29日(水)

会場 学士会館 (東京神田)

第 48 号 (1989)

第1日 (11月28日)		
開 会 (9:40~9:50)		
実行委員長挨拶・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	池田	正道
線源・線量測定 (9:50~11:00)		
※内外の照射施設の最近の状勢・・・・・・・・・・住友重機㈱	小寺	正俊
工業用X線照射装置の開発と応用・・・・・・・・・・・日新ハイボルテージ(株)	谷口	周一
大線量測定におけるトレーサビリティと標準化について原研・高崎 イオンビーム・SOR (11:00~12:00)	田中	隆一
放射線高度利用研究計画の進捗状況原研・高崎	萩原	幸
イオンビームによる表面加工トヨタ中研	野田	正治
SOR リソグラフィの進歩NTT 厚木	北村	豊樹
		1
特別講演(13:00~13:45)		
放射線化学の最近の基盤研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	籏野	嘉彦
環 境 (13:45~14:45)		
電子線照射による排煙処理の実証プラント・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	河邑	啓太
下水放流水の電子線殺菌・・・・・・原研・高崎・	宮田宮	它次郎
上水処理への放射線利用・・・・・・大放研	虎谷	博一
<i>キュアリング</i> (15:00∼17:40)		
*放射線キュアリングの動職······原研・高崎	佐々オ	上 改
放射線硬化型凹版インキ・・・・・・大蔵省印刷局	草木里	
印刷抵抗体への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	八柳	.345.
プラスチックの表面コーティング大日本印刷㈱	滝口	
PVC ラミネート高性能鋼板への応用日新製鋼㈱	増原	111
PP フィルムの放射線による印刷性・接着性の改善 · · · · · 東ア研	今井	-
放射線キュアリング装置の発展・・・・・・・・・岩崎電気㈱	吉田	安雄
第2日 (11月29日)		
滅 菌 (9:30~11:00)		
*医療用具の電子線滅菌の現状と問題点・・・・・・・・・原研・高崎	石垣	功
体 40 日 /1000)		

55

Ⅲ ニュース Ⅲ □

医療用具の放射線滅菌・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	真室	哲雄
医療用プラスチックの耐放射線性の向上について・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	中西	博
医薬品の放射線滅菌に関する研究の現状・・・・・・・・大阪薬大		 走二郎
食品照射 (11:00~12:30)		
※最近の食品照射の世界の動向・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	林	徹
食品照射研究開発基本計画(7品目)の健全性試験結果について国立衛試	降矢	強
そば粉の放射線殺菌原研・高崎	伊藤	均
照射コショウの検知法大放研	古田	雅一
		- 8, 7,
特別講演(13:30~14:15)		
放射線利用をめぐる国際情勢・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	田畑	米穂
特別講演(14:15~14:45)		
放射線利用における国際協力の展望原研・高崎	町	末男
材料開発(14:45~17:20)		
放射線架橋を利用した新材料の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・住友電工㈱	上野	桂二
超耐放射線性ケーブルの開発古河電工㈱	藤村	俊一
PP 材料の耐放射線化 ······京大	西本	清一
放射線グラフト重合による脱臭材の開発原研・高崎	須郷	高信
放射線架橋を利用したプラスチック発熱体・・・・・・・・・日立電線㈱	柏崎	茂
放射線グラフト重合による連続気泡型ポリエチレンフォームの難燃化原研・大阪	梶 力	加名子
放射線による木綿繊維の難燃化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	飴谷	和夫

閉会挨拶

注) ※は,講演時間30分.他は20分.但し,特別講演は30分または45分.

申込方法 葉書に、氏名、勤務先、連絡先を明記し、下記へお申込みのうえ、当日直接会場へお越し下さい。

参加費 (講演要旨集を含む)

4,000円 (大学・国公立研究機関) 5,000円 (民間)

懇 親 会 11月28日 (18:00~20:00)

学士会館内 (会費 6,000円)

申 込 先 〒158 世田谷区深沢2-11-1

東京都立アイソトープ総合研究所 沢井 健 (TEL 03-702-3111 内30 FAX 03-703-9768)

放射線高度利用研究シンポジウム開催のお知らせ

日本原子力研究所(原研),高崎研究所は,イオンビームを用いた「放射線高度利用研究」のための施設整備を進めています。また,これと並行して,産・学・官の研究者からなる研究グループ活動,原研・大学プロジェクト共同研究等が多くの方々の御協力により順調に進展しています。放射線高度利用研究計画については,既に本誌でも何度か紹介させて頂いていますが,平成3年には,第一期計画であるサイクロトロン,タンデム加速器を用いた実験が開始の運びとなります。

これ迄、研究情報交換の場としては、一昨年、昨年の2回に亘り、宇宙用半導体の照射損傷、高密度高励起現象、イオンマイクロビーム形成、ドシメトリー等の特定課題に絞った研究会を開催して参りました。本年は、上記の諸活動と関連を持たせつつ、放射線高度利用研究計画に盛られている研究課題を広くカバーするかたちで、イオンビーム照射利用研究の現状と動向についてシンポジウムを開催することと致しました。多数の皆様のご参加をお願い致します。

主催:日本原子力研究所 高崎研究所

日時: 1989年11月9日(木) ~10日(金)

会場:大和生命ビル(22階),スカイホール

₹100 東京都千代田区内幸町1-1-7

☎03-508-3134**,** 3135

プログラム

11月9日(木)

9:50~10:00 開会の挨拶

吉川允二 (原研)

セッション1:

10:00~11:45 基調講演

座 長:丸山倫夫 (原研)

1-1 我が国の材料研究推進施策

白尾隆行 (科技庁)

座 長:佐藤章一(原研)

1-2 イオンビームとエキゾチックマテリアル

升田公三 (筑波大)

セッション2:

13:00~14:30 半導体素子のイオンビーム照射効果

座 長:大西一功(日大)

2-1 半導体の表面・界面構造と照射損傷 大泊 巖 (早大)

- 2-2 半導体素子のトータルドーズ効果及びシングルイベント効果 笠間邦彦 (日本電気)
- 2-3 半導体素子の耐宇宙環境性と評価技術 五家建夫 (宇宙開発事業団)

14:30~15:30 特別講演

座 長:後川昭雄 (宇宙科研)

2—4 "Effects of Heavy Particle Radiation on Semiconductor Devices"

J.E. Gover (SNL)

15:30~15:45 休 憩

セッション3: 特別を一部の一部の「日本」

15:45~16:45 金属・無機機能材料へのイオンビー ム照射 (I)

座 長:木下智見(九大)

- 3-1 金属材料の陽子照射によるクリープ特性変化 白石春樹(金材研)
- 3-2 イオンビーム損傷の分析電顕によるその場観察 北條喜一(原研)
- 3-3 核融合炉構造材料のデュアルビーム照射研究 香山 晃 (東大)
- 16:45~17:45 金属・無機機能材料へのイオンビー ム照射 (II)

座 長:石谷 炯 (東レリサーチ)

- 3-4 半導体のイオン注入による高機能化 金山敏彦(電総研)
- 3-5 酸化物高温超伝導体のイオン照射効果 白石健介(原研)
- 3-6 イオンビーム蒸着法を用いた傾斜機能材料創 製 大中紀之(日立)

18:~20:00 懇親会

11月10日(金)

セッション4:

9:30~10:30 イオンビームの生物影響 (I)

座 長:佐藤弘毅(放医研)

- 4-1 重イオンの致死効果とトラック構造理論 高橋 旦 (理研)
- 4-2 イオンビーム照射による細菌細胞構造の損傷 渡辺 宏(原研)
- 4-3 高 LET 放射線による DNA 損傷と修復

水間長代 (京大)

10:30~11:30 イオンビームの生物影響(II)

座 長:田野茂光 (東大)

4-4 細胞致死に及ぼす LET 効果

大原 弘(放医研)

4-5 高 LET 放射線による突然変異誘発効果

中井弘和 (静岡大)

13:00~14:00 特別講演

座 長:高橋 旦(理研)

4-6 高 LET 放射線利用の展望

山口彦之(駒沢大)

セッション5:

14:00~15:40 トピックス「高分子材料へのイオン ビーム照射」

座 長:田川精一(東大原セ)

5-1 イオン注入による高分子改質

日置辰視(豊田中研)

5-2 イオンビーム照射による高分子の機械特性変 貴家恒男 (原研)

5-3 LB 膜へのイオンビーム照射

細井文雄 (原研)

5-4 高分子の核飛跡エッチング

横田力男 (東大宇宙研) 藤井正美 (同上)

5-5 イオンビームリソグラフィー

松井真二 (日本電気)

15:40~15:55 休 憩

セッション6:

15:55~17:25 総合討論「イオンビーム技術と材料

座 長:田畑米穂(東海大)

6-1 大電流イオン源 松田耕自(日新電機)

6-2 マイクロビーム技術とその応用

佐藤 守 (大工試)

6-3 シングルイオンヒット技術

田中隆一 (原研)

6-4 総合討論

17:25~17:30 閉会の挨拶 町 末男 (原研)

参加 費:無料

参加申込締切り:平成元年10月20日(金)

込 先:下記事務局まで(電話, FAX 可)

事 務 局:日本原子力研究所 高崎研究所

放射線高度利用研究推進室

●370-12 群馬県高崎市綿貫町1233

☎0273-46-1211 (内) 7601 萩原, (内) 7602

山家, (内) 7603 宮川

FAX 0273-45-2561, 0273-46-1210

本 会 記 事

第50回理事会

平成元年4月1日午後6時より学友会館(京都)に おいて役員18名出席のもとに開催された。吉田副会長 が議長となり下記のとおり審議が進められた。

○議題 1. 昭和63年度事業報告

下記のとおり報告があり承認された。

- 5月 第5回放射線化学セミナー「SR を用いた放射 線化学の新展開」(9日, 理研)
- 6月 NEWS LETTER № 5 発行
- 7月 第25回理工学における同位元素研究発表会共催(4~6日,東京)
- 8月 若手の会 夏の学校援助 (28~30日, 伊豆)
- 9月 会誌 (No.46) 発行
- 10月 第 2 回紫外線・電子線硬化技術国際会議 (CRCA'88) 協賛(17~19日,東京) 第49回理事会催(10/31,東京) 第31回放射線化学討論会(31~11/2,東京)
- 11月 第24回総会開催(11/1, 東京)
- 12月 NEWS LETTER No. 6 発行
- 1月 第8回応用放射線化学シンポジウム(1/9, 東京)
- 3月 会誌 (No.47) 発行
- ○議題 2. 昭和63年度決算報告

別記のとおり報告があり承認された。関連して学会基金の運用について若干の議論があったが,当面は積立を継続することが了承された

○議題3. 入退会の承認

別記のとおり入退会が承認された。関連して理事会開催までの期間の入会希望者の処遇については、入会の仮の承認と会費徴収は事務局の判断で行ってよいことが確認された。

○議題 4. その他

1) 平成元年度の応用放射化学会シンポジウムの開催 について

テーマ "原子力に関連する放射線化学 (案)" で開催してはどうかとの意見が出され、事務局 から石榑教授へ打診することとなった.

2) 第6回放射線化学セミナーの開催について 来る5月8日に早大で開催の準備が進められ ていることが報告された。セミナーおよびシン ポジウムの参加費については、世話人に一任す ることが了承された。

○報告事項

1) 第4回日中放射線化学シンポジウムの準備状況について

講演件数50件を 9 セッションに分けて行う予 定であり、万博協会からの寄付があったことが 報告された。

このシンポジウムは日本放射線化学会の主催であるが、実情は放射線化学会の寄与がほとんどないとの問題提起があった。次回からのシンポジウムの開催については、次回理事会で議論することになった。

2) PME'89の準備状況について

田川氏から First Circular が配布され、概要の説明があった。

3) 重点領域研究実現の準備について

佐藤、田畑両グループによる"極低温化学反応における量子効果"及び"高エネルギービームによる特異的化学作用"の研究が文部省に申請されたとの報告があった。

4) 若手の会からの報告

若手の会から提出されたメモに基づいて吉田 議長が「文献集」作成作業状況を説明し、この 「文献集」の一件は、会誌No.47に掲載されたこと が報告された。

5) 第33回放射線化学討論会の開催について

吉原氏から、仙台で開催の方向で検討が進ん でいることが報告された。場所の決定は次回理 事会で行うことになった。

◇昭和63年度決算

〈収入の部〉

	(予算)	(決算)
賛助会費	1,500,000円	1,480,000円
個人会費	975,800	1,067,000円
雑収入	220,000	227,400
銀行利息	3,000	2,665
小計	2,698,800	2,777,065
繰越金	1,221,370	886,096
合計	3,920,170円	3,663,161円

〈支出の部〉

事務費	300,000円	340,200円
通信連絡費	180,000	167,852
印刷費	1,500,000	1,490,000
会議費	100,000	67,770
会誌発行費	180,000	102,600
討論会補助金	100,000	100,000
応用シンポジウム開催費	140,000	140,000
同位元素研究発表会共催費	6,000	6,000
放射線化学セミナー運営費	50,000	25,000
夏の学校援助費	100,000	100,000
予備費	42,800	20,000
小計	2,698,800	2,559,422
繰越金	1,221,370	1,103,739
 合計	3,920,170円	3,663,161円

◇入退会一覧

〈入会〉

正会員 市村茂樹 (㈱日発グループ中央研究所)

上杉 毅 (沖電気工業(株))

金 栄次 (朝鮮大学工学部)

紺田勝久(矢崎総業㈱技術開発センター)

篠原邦夫 (東京都臨床医学総合研究所)

田地川浩人(北海道大学工学部)

田中祥子(三菱電気㈱材料研究所)

埜村 秀 (㈱)日発グループ中央研究所)

細野雅一 (原研高崎研究所)

学生会員 穂刈信行(北海道大学工学部)

村井裕之 (北海道大学工学部)

内藤 卓(東京大学工学部)

賛助会員

住友重機械工業株式会社(3口)平成元年

度から

〈退会〉

正会員 大泉千尋 (㈱旭リサーチセンター)

賛助会員 四国電力株式会社

動力炉 • 核燃料開発事業団

中国塗料株式会社

株式会社松村石油研究所

中国電力株式会社

平成元年度役員

[会長]

田畑米穂 (東海大学工学部)

「副会長」

吉田 宏(北海道大学工学部)

山岡仁史(京都大学原子炉実験所)

「監事」

高椋節夫 (大阪大学産業科学研究所)

柏原久二(名古屋工業大学材料開発研究施設)

[顧問]

岡村誠三 (生産開発研究所)

桜井 洸

今村 昌(東京情報大学)

後藤田正夫

相馬純吉(神奈川大学理学部)

[理事]

石垣 功(日本原子力研究所高崎研究所)

永井士郎(日本原子力研究所高崎研究所)

田中隆一(日本原子力研究所高崎研究所)

田畑昌祥(北海道大学工学部)

武部雅汎 (東北大学工学部)

吉原賢二 (東北大学理学部)

池添康正 (日本原子力研究所東海研究所)

田川精一(東京大学原子力研究総合センター)

中川和道(東京大学教養学部)

籏野嘉彦(東京工業大学理学部)

中里千代子 (東京都立大学理学部)

浜 義昌(早稲田大学理工学研究所)

仲川 勤 (明治大学工学部)

立矢正典 (化学技術研究所基礎化学部)

吉良 爽 (理化学研究所)

山内愛造 (繊維高分子材料研究所)

沢井照子 (東京都立アイソトープ総合研究所)

貞光和夫 (古河電気工業㈱)

小野 勇(神奈川県工業試験所)

宮崎哲郎 (名古屋大学工学部)

鳥山和美(名古屋工業技術試験所)

嶋森 洋(福井工業大学環境安全工学科)

志田忠正 (京都大学理学部)

中山敏弘(京都工繊大学工芸学部)

林晃一郎 (大阪大学産業科学研究所)

堀井英雄(大阪府立放射線中央研究所)

杉本俊一(日本原子力研究所大阪支所)

星野貞夫(UBE 科学分析センター大阪営業所)

小島慶一 (住友電工(株))

市川隆久(広島大学工学部)

小川禎一郎 (九州大学総合理工学研究科)

放射線化学関連討論会・研究会等開催予定

	開 催 期 日	討論会·研究会等	場	所	備考
10月	15-17日(月一火) 19-20日(木一金) 30日(月)	光化学討論会 第32回放射線化学討論会 第12回放射線利用研究成果報告会	宮広東	崎島京	本誌 52ページ 本誌 37ページ
11月	28-29日(火-水) 29- 12月2日(水-土)	第3回放射線プロセスシンポジウム 第28回ESR討論会	東京	京都	本誌55ページ
12月	5 日(火)	第7回放射線化学セミナー	大	阪	本誌 22ページ
2年					
1月	24-25日(水-木) 24-26日(水-金)	第9回応用放射線化学シンポジウム 第2回原子力先端研究国際シンポジ ウム		京戸	本誌31ページ

日本放射線化学会会則

第1章 総 則

- 第1条 本会は日本放射線化学会 (英文 Japanese Society of Radiation Chemistry) と称する.
- 第2条 本会は放射線化学に関する物理, 化学およびその他の分野の研究者相互の連絡をはかり, 放射線化学 の基礎的ならびに応用的研究の発展に寄与することを目的とする.
- 第3条 本会は前条の目的達成のため次の事業を行う.
 - (1) 研究発表会, 討論会, 講演会および講習会等の 開催
 - (2) 刊行物の発行
 - (3) 内外の学協会等との連絡
 - (4) その他本会の目的達成に必要な事業
- 第4条 本会の事務局を日本原子力研究所高崎研究所内 におく
- 第5条 本会に必要な地に支部をおき、専門分野の必要に応じて部会をおくことができる。支部あるいは部会に関する規定は、別に定める。

第2章 会 員

- 第6条 本会の会員は正会員, 学生会員, 賛助会員およ び名誉会員の4種とする.
- 第7条 本会の会員は、本会の趣旨に賛同し、所定の会 費を納めるものとする。
- 第8条 本会の会費年額は,正会員2,500円,学生会員1,000円, 賛助会員1口10,000円とする.名誉会員は会費を免除する.
- 第9条 本会に入会を希望するものは、所定の様式により入会申し込みをし、理事会の承認を得なければならない、退会を希望するものは書面でその旨申し出ることとする。
- 第10条 会費を滞納した会員は、理事会の議決を経てこれを除名することができる。
- 第11条 本会に特に功績のあったものを、会長の推薦に もとつく理事会の議により名誉会員とすることができ る。

第3章 役 員

第12条 本会には次の役員をおく.

会 長 1名

副会長 若干名

理 事 若干名

事 2名

顧 問 若干名

第13条 会長、副会長は理事会で推薦し、総会で決定する.

- 第14条 会長は本会を代表し、会務を総理し、総会およ び理事会を招集してその議長となる。副会長は会長を 補佐し、会長に事故あるときはその職務を代行する。
- 第15条 理事および監事は、総会で会員の中から選任する
- 第16条 顧問は会長が委嘱する.
- 第17条 監事は会務および財産の状況を監査し、総会および理事会に出席して意見を述べることができる.
- 第18条 役員の任期は1年とする. ただし再任をさまた げない.

第4章 会 合

- 第19条 総会は毎年1回これを開く、その他会長が必要 と認めるとき、監事の請求、また会員の5分1以上の 請求があったときに会長が招集する。
- 第20条 総会は全会員の10分の1以上の出席をもって成立する。ただし委任状を含む。
- 第21条 総会では次の事項を決議する.
 - (1)会則の変更
 - (2)役員の選任
 - (3) 事業計画および収支予算
 - (4) 事業報告および収支決算
- (5) その他理事会が必要と認める事項
- 第22条 総会の議事は出席会員の過半数で決する.
- 第23条 理事会は会長、副会長、理事をもって構成され 会長が随時これを招集し、会の運営にあたる。

第5章 資産および会計

- 第24条 本会の資産は会費ならびに本会の目的を達する ために寄付された金員および物件、事業に伴なう収 入、その他雑収入とし、その管理は総会の定めるとこ ろによって理事が行う。
- 第25条 本会の事業年度は4月1日に始まり、翌年3月 31日におわる。

第6章解散

第26条 本会の解散と、それにともなう残余財産の処分 は理事会および総会の議決を経るものとする。

付 即

- (1) 本会則は昭和40年11月13日からこれを施行する.
- (2) 昭和62年10月20日総会における改正は昭和63年 4月1日からこれを施行する.

□賛 助 会 員 名 簿

名 称	所 在 地
旭化成工業株式会社	100 東京都千代田区有楽町1-12-1
株 式 会 社 英 光 社	531 大阪市大淀区中津5-10-6
株式会社荏原製作所	108 東京都港区港南1-6-27
関 西 電 力 株 式 会 社	530 大阪市北区中之島3-5
関西ペイント株式会社	254 神奈川県平塚市東八幡4-17-1
株式会社レイケム	108 東京都港区白金台2-9-6
九 州 電 力 株 式 会 社	810-91 福岡市中央区渡辺通2-1-82
コバルト照射センター	080-12 北海道河東郡士幌町字士幌2線159
住友化学工業株式会社	540 大阪市東区北浜5-15
住友重機械工業株式会社	101 東京都千代田区美士代町1
住友電装株式会社大阪製作所	590-02 大阪府和泉市万町1076
住友電気工業株式会社研究開発本部	554 大阪市此花区島屋1-1-3
積水化学工業株式会社総合研究所	618 大阪府三島郡島本町百山2-1
中部電力株式会社	459 名古屋市緑区大高町字北関山20-1
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
東海ゴム工業株式会社	485 愛知県小牧市北外山哥津3600
東京電力株式会社	100 東京都千代田区内幸町1-1-3
東 北 電 力 株 式 会 社	980 仙台市一番町3-7-1
日本原子力研究所	370-12 高崎市綿貫町1233
日本原子力事業株式会社 NAIG 総合研究所	210 川崎市末広町250
日新ハイボルテージ株式会社	615 京都市右京区梅津高畝町47
日立化成工業株式会社 下館工場	208 茨城県下館市大字小川1500
藤倉電線株式会社 技術開発本部材料開発部	135 東京都江東区木場1-5-1
古河電工株式会社平塚電線製造所	254 神奈川県平塚市八幡2700
北海道電力株式会社	060 札幌市中央区大通東1
北陸電力株式会社	930 富山市桜橋通3-1
ラジェ工業株式会社	370 群馬県高崎市大八木町168

(アイウエオ順)

放射線化学 第 48 号 平成元年9月28日 印刷 平成元年9月30日 発行 日本放射線化学会 〒370-12 高崎市綿貫町 1233 日本原子力研究所高崎研究所 編集委員長 吉 田 宏 編集委員 永井士郎 田川精一 浜 義昌 鳥山和美 嶋森 洋 電 話 (0273)46-1211 内線 7550 振替口座 長 野 銀行口座 富士銀行高崎支店 912562 口座名日本放射線化学会 発行人 垣 功 石 株式会社サン制作 印刷所 東京都中央区日本橋本町1-9-13 電 話 (03)241-1602