

## 放射線研究に関する雑談,あるいは略して放談

### — 第20回 : Malcolm Dole 先生 —

アルゴンヌ国立研究所 井口道生

**Key words:** The Dole effect, radiation effects on polymers, cross-linking of polyethylene, molecular beams of macroions

Dole 先生については、本誌40号(1985)に「放射線化学を築いた人たち」の一人として柏原久二氏が丁寧な紹介をお書きになった。先生は、その後1990年に87歳で亡くなった。私にとっては、先生は私が1962年にアメリカに移住した契機を与えて下さったので、思い出が深い。私は家内とともにサンフランシスコで貨客船を降りてグレイハウンドバスに50時間揺られてから、この年の3月中旬のある日に、シカゴのバスターミナルに着くや、人中で目立つほどハンサムでいかにも紳士然とした先生が迎えて下さったことは、記憶に鮮やかである。今や、先生の一生と業績を完結したものとしてある距離を置いて眺めるのは、現在の研究者にとっても有意義であろうと思う。

Dole 先生の生涯に関する基本的なデータは

Northwestern University Archive

([http://www.library.northwestern.edu/archives/findings/gaids/malcol\\_dole.pdf](http://www.library.northwestern.edu/archives/findings/gaids/malcol_dole.pdf))で見ることができる。簡潔な

Biography に始まり、中心的なのは先生が寄贈なさった11個の箱に入った研究資料である。いかにも先生らしく時代順によく整理されている。

1928年にハーヴァードで物理化学の研究で博士号を得てから、ロックフェラー医学研究所に勤めたほか、ライプツィヒ大学に留学し、デバイとファルケンハーゲンのもとで学んだ。しかし、初期の仕事で最も著名なのは、Dole effect<sup>1)</sup>の発見である。恐らくは重水の発見で当時著名になったユーレイの影響を受けたのであろう。天然に酸素の同位体16と18濃度比が大気と海水

では違うことを発見した。これは水や酸素の分子の大気への蒸発、水面への吸着、そのほかの物理化学的な過程に同位体効果があることから起こる。この研究の結果を解釈すれば、地球化学に貢献することは明らかである。ほかに電気化学一般に関する研究も行った。

1963年にノースウエスタン大学の教授に任命されて間もなく、高分子の電気化学と放射線化学を始めた。まもなく、放射線によるポリエチレンの架橋を発見した<sup>2)</sup>。この発見は、イギリスのハーウェル原子力研究所のチャールスピーによる発見と殆ど同時で、論文が発表されるまでお互いに知らなかったということを、両者から詳しく聞いたことがある<sup>2,3)</sup>。発見の内容には、一つの顕著な違いがある。チャールスピーは試料を原子炉の内部で照射したので、放射線には、ガンマ線とともに中性子が含まれていた。物理学者であったチャールスピーがどうして、当時の新物質であったポリエチレンを照射したかに関する話はすでに「放談2回」<sup>4)</sup>で説明した。ドウ先生は、アルゴンヌ国立研究所の材料科学、放射線化学研究用のコバルト60のガンマ線源を使った。広範に高分子の放射線化学一般の研究を将来性のある仕事とみて取りかかったのは、化学者として極めて自然なことである。ちょうどその頃に私が到着して、3人のポストドクと数人の大学院学生を含むグループに参加したわけである。ポリエチレンの架橋のメカニズムを解明する手がかりとして、電子構造の変化を見ようという先生の意図で、照射した高分子の紫外吸収スペクトルを毎日のように論じたことを憶えている。

同時に、照射した高分子の架橋や主鎖切断の数を調べるために、照射による分子量分布の変化を調べる、もっと伝統的な研究も行われていた。この変化を見るのに手取り早い方法は、分子量分布を反映する物性を測ることで、そのなかには溶液に溶かしたときの粘度、可視光線の散乱、浸透圧などがある。このような研究は、チャールスピーの研究室も、私が東京で所属していた雨宮研究室も行ってた。そもそも、私が粘度の変化に関して東京時代に発表した結果の一部<sup>5,6)</sup>にドウ先生が疑問をもって、手紙で問い合わせたことが、お付き合い

Miscellanea in Radiation Chemistry-  
Mitio INOKUTI: (Physics Division, Argonne National  
Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois  
60439-4843, USA)  
TEL: 1-630-252-4186  
FAX: 1-630-252-3903  
E-mail: inokuti@anl.gov

の始まりであった。それでドウル研究室でも、差し当たり、この方面の研究を行うとともに、分子量分布の変動に関する理論の講義をした。このときにびっくりしたのは、ドウル先生の熱心さである。約10名の聴衆のうちで最も真剣に講義を聴き、最も頻繁に質問をしたのは先生であった。ここに見られる、若者さながらの好奇心と学ぶ意欲を一生保持していたのが、先生の素晴らしさである。私の講義の内容は、いうまでもなく東京で斎藤脩先生に教わった理論<sup>7,12)</sup>で、分子量を連続変数として扱い、分子量分布の変動を微積分方程式で記述するので、数学的に見通しが良い。例えば、チャールスピーらの方法は、分子量を自然数として扱い、順列、組み合わせの計算をするので、簡単な問題の答えの正しさを検証するのも厄介である。複雑な問題、例えば幾つかの別種の構造単位からなる高分子いわゆる共重合体を扱うのは絶望的である。斎藤理論では、これが実行可能である<sup>11)</sup>。1)

私はこうして一年間ドウル先生とお付き合いした後、2) 1963年の春からアルゴンヌ国立研究所のプラッツマン先生のもとへ移った。これもドウル先生が殆ど毎週3) アルゴンヌへ実験やセミナーや会合のために出かけるのに車に乗せて頂いてついて行った結果である。片道約4) 1時間かかる。アルゴンヌへの訪問のおかげで、光化学5) の大家ノリス、パルス放射線分解を始めて水和電子など6) を観測していたハート、マッセソンらの知己を得た。アルゴンヌへの移転のまえの2ヶ月位は、ドウル先生が持7) ち出した新しい問題を考えた。それは高分子の溶液を気8) 化させ、真空中で孤立した個々の分子に電荷を与えて、9) 質量分析を行うという考えである。これができれば、高10) 分子試料の分子量分布が測れることになるというわけ 11) である。この企画に含まれる幾つかの問題についての理2) 論的な解析をするようにと求められた。

「ちょっと待ってくれ」と、私は深刻に考えた。当時、13) 私は高分子の問題を理解するには、シュタウディングー (Hermann Staudinger, 1881-1963, 1953年のノーベル化学賞) とフローリ (Paul J. Flory, 1910-1985, 1974年のノーベル化学賞) の本を読む必要があると考えて、熱中していた。両大家とも、高分子からなる物質が熱平衡状態で安定に保たれるには、主鎖が絡み合っていることが必要であることを説いている。これはゴムなどのエントロピーが主に主鎖の絡み合いから生じているという久保亮五先生の教えにも繋がっている。上のような知識を振りかざして、ドウル先生に彼の考えは実現でき

ないはずだと述べた。この対話は物別れに終わり、結論は得られなかった。

その後、ドウル先生の考えに沿った質量分析計が実現してから<sup>13)</sup>、私は自分の考え落としに気がついた。この質量分析計のなかを通過している分子は、熱平衡状態からは遠い状態にある。(たぶん、装置を極めて大きくして、同じ分子を長い距離走らせれば、終いには熱分解してばらばらになってしまうだろう。)しかし、分子量を決めるためには、熱平衡などは無用のことで、その前に分子量を決めてしまえばすむ。これがこの種の質量分析の原理に他ならない。私はとかく本を読み過ぎるせいか、独創性を必要とする考察に弱いという欠点をもっている。ドウル先生は、このような欠点から自由だったので、私には極めて貴重な師であった。

#### 参考文献

- 1) M. Dole, J. Chem. Phys. 4, 268 (1936).
- 2) M. Dole, The Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press, New York (1972).
- 3) A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London (1960).
- 4) 井口道生, 放射線化学 70, 48 (2000).
- 5) M. Inokuti, J. Phys. Soc. Jpn. 14, 79 (1959).
- 6) M. Inokuti and K. Katsuura, J. Phys. Soc. Jpn. 14, 1379 (1959).
- 7) O. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 13, 198 (1958).
- 8) O. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 13, 1451 (1958).
- 9) O. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 13, 798 (1959).
- 10) M. Inokuti, J. Chem. Phys. 33, 1607 (1960).
- 11) M. Inokuti, J. Chem. Phys. 38, 2999 (1963).
- 12) 斎藤脩, 高分子の統計的性質. 分子量分布の変化について, 中央大学出版部 (1992)
- 13) M. Dole, Mack, C. C., Hines, R. L., Mobley, R. C., Ferguson, L. D., and Alice, M. B., J. Chem. Phys. 49, 2240 (1968).

<著者の略歴> 1962年、東京大学大学院で工学博士(応用物理)。1962-3年、Northwestern Universityで短期研究員。1963年以来、Argonne National Laboratoryで研究員。1985年以来、International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU)の委員。1996年以来、Journal of Applied Physicsの副編集長。専門は原子、分子物理と放射線物理。

一掲載されるはずだった放談について

(井口先生からのメールより)

「放談」はすでに20回, 10年書きました。年も75歳になりました。来年で終結することにして, 最後の2回分の計画を立てました。それを添付してお目かけます。2回分の計画は, 草稿にもなっていません。粗筋だけです。21回は科学の話で, 少し厄介なものを含みます。最終回22回は, 放射線研究が現代科学で占める位置をざっと解説するものです。(2009年5月7日)

第21回: 電子の運動と核の運動

## 21. Electronic motion and nuclear motion

1. 電子の運動と核の運動を鋭く区別ことがある。例えば, 阻止能の取り扱いで。

Johnson and Inokuti, experiments by Iwase and others

Schematization is often useful, but should not be taken too literary. (Bohr, Fano)

2. 化学反応, 遷移状態 (Chemical reactions, transition state, BO approximation)

Stopping power/force, Sigmund

3. 電子状態と核の運動との相互作用 (Electronic motion and nuclear motion, Nakamura)

解りにくい概念の例は, Germinate-ion recombination, thermalization distance

第22回: 現代科学の中での放射線研究の位置

## 22. Position of radiation research in modern science

1. 古典場の理論の完成 (Newton, Maxwell, Einstein)

2. 量子論の発見 (Heisenberg-Born-Jordan は難渋, Schrödinger は平易で明快, Dirac はエレガントで統一的) 光子の概念が放射線研究に入った。

3. 19世紀以来の発展 X線と放射能が放射線研究にとっては決定的。物質への効果の発見, 特に電離などによる検出と測定, 生物学的効果, 映像への応用が驚くべく速い。

4. 熱力学, 内燃機関。大動力の利用, 化学工業への利用。放射線研究との関連は間接的。

5. 金属, 有機物などの有用な材料の研究。現代の放射線加工の基礎として重要。

6. 新しい有用物質として半導体と高分子が特に重要。現代の放射線加工に密接に繋がっている。

7. 核エネルギーの利用。放射線効果と放射線測定は補助技術として不可欠。

8. 天体物理。主に核分光が基礎技術として不可欠。

9. 宇宙科学と近代的な相対性理論に関する観測。基礎技術は主に原子分子の分光学。

10. 量子計算と情報処理。原子分子の分光学は基礎の一部。

11. 映像技術の最近の発達は目覚ましい。その多くは放射線研究から由来する。

12. とくに, 医学における応用が注目される。これには診断も放射線治療も入る。

21回は, 放射線化学のみならず反応物理化学を考察する上で最も重要な議論であり, 22回は放射線化学の役割の総括とも言える内容であることが想像されます。両者とも, 放射線化学に携わる研究者にとって重要かつ興味深いテーマであります。これらの原稿を永遠に読むことができなくなったことは真に残念です。