

## 放射線化学と電子スピン共鳴

広島大学 名誉教授

塩谷 優



大学院博士課程の学生として相馬 純吉先生の下で‘触媒化学への電子スピン共鳴 (ESR/EPR) 分光法の応用’をやっていた北大から、林 晃一郎先生の推薦によりフランス政府留学生として渡仏し、Saclay 原子核研究所にて放射線化学の研究を始めたのはパリ五月革命直後の 1968 年夏のことであり、本誌創刊 (1966 年) の 2 年後であり、‘Radical Ions’ (Kaiser & Kevan eds: Interscience, 1968) が出版された年でもある。「これまで放射線化学の分野に携わってきた中で最も印象深いこと」をとの編集委員会の要請であるが、私にとり最も印象的なのは、1970–1990 年代の‘私’の放射線化学である。

Saclay では捕捉電子の ESR で先駆的な仕事をした C. Chachaty (Nature, 200 (1963) 59) の研究室でフルオロカーボン (FC) ラジカルの ESR 研究を行った。ここで得た FC に関する知見がその後の研究に大いに役立った。1975 年 F. Williams (Univ. of Tennessee) の研究室で放射線照射マトリックス ESR 法による FC アニオンラジカルの研究を行った。 $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}^-$  ( $n: 3\text{--}5$ ) アニオンラジカルの (分子運動凍結状態) 異方性スペクトルの解析は困難で、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  等の柔軟性結晶をマトリックスとして用い、超微細結合定数 (HFCC) の異方性項を消去した等方性スペクトルを観測し、報告した (JACS, 98 (1976) 4006; Faraday Discuss Chem Soc, 63 (1978) 157)。異方性 ESR スペクトルの完全解析には、HFCC の理論計算とスペクトルシミュレーション法の進歩が必要で、その後 30 年の年月を要した (JPCA, 110 (2006) 6307; JPCA, 111 (2007) 321)。私にとり印象深い仕事である。

1978 年 T. Shida らはハロカーボンをマトリックスに用いる有機カチオンラジカルの生成と ESR 分光に関する先駆的研究を報告した (JPC, 82 (1978) 695)。当時、私は‘固体表面でのラジカル種の動的過程’の研究を始めていたが、やむにやまれぬ気持ちで、FC をマ

トリックスとして併用して、カチオンラジカルの ESR 研究の列に加わった。今日まで 40 年にわたり共同研究者となる A. Lund (Linköping Univ.) さんと Gordon Research Conference (Radical Ions) にて再会したのもこの頃である。1987 年に当時のホットトピクスである‘ESR Studies of Radical Cations in Solid Matrixes’の Review Paper を書いた (Mag Reson Rev, 12 (1987) 333)。そして、1991 年に Lund さんと共同でアニオンラジカルの分子分光に関する編著‘Radical Ionic Systems’ [1] を出版した。

ラジカル種 (正・負イオンラジカルを含む) は放射線化学の初期イオン化・励起過程のみならず、多くの化学反応の中間体として重要である。また、ESR のパラメータ (HFCC および  $g$  値) は分子の電子状態に関する貴重な実験情報であり、量子化学の計算値と直接比較できる。分子科学への ESR の応用は共著 [2] (特に, Ch.5: Applications to Molecular Science) および共編著 [3,4] (特に, [3] の Ch.4: Deuterium Labelling Studies and Quantum Effects of Radicals in Solids) に纏められている。

Y. Tabata らの共編著‘CRC Handbook of Radiation Chemistry (CRC Press)’が出版されたのは 1991 年である。私は‘ESR of (Ion) Radicals’の項を分担執筆したが、その後 2014 年に Lund さんと編著‘Applications of EPR in Radiation Research’ [5] を出版した。ESR 分光法による凝縮相放射線化学に関する基礎から応用にわたる最新の研究成果が網羅されている。

## 〈参考文献〉

- 1) A. Lund, M. Shiotani (eds): Radical Ionic Systems: Properties in Condensed Phases, Kluwer (1991).
- 2) A. Lund, M. Shiotani, T. Shimada: Principles and Applications of ESR Spectroscopy, Springer (2011).
- 3) A. Lund, M. Shiotani (eds): EPR of Free Radicals in Solids, Kluwer (2003).
- 4) A. Lund, M. Shiotani (eds): (a) EPR of Free Radicals in Solids I, (b) EPR of Free Radicals in Solids II, 2nd edition, Springer (2013).
- 5) A. Lund, M. Shiotani (eds): Applications of EPR in Radiation Research, Springer (2014).

Radiation Chemistry and Electron Spin Resonance  
Masaru SHIOTANI (Professor Emeritus, Hiroshima University),  
〒739–2115 広島市高屋高美が丘 4–26–8  
E-mail: mshiota@hiroshima-u.ac.jp