平成20年3月発行

ISSN 0286-6722

放射線化学

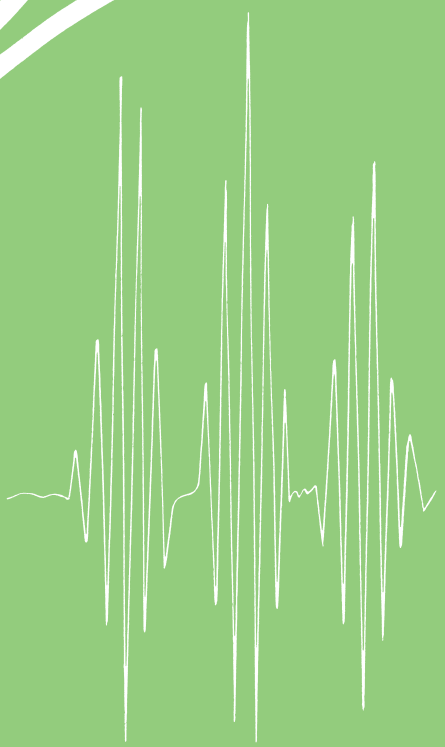
RADIATION CHEMISTRY

2008 NO.85

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

http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsrc/

〈巻頭言〉
「日本放射線化学会の更なる展開を目指して」
〈受賞記事〉
H18 年度奨励賞「超高速パルスラジオリシス装置の構築と活用」
〈とぴっくす〉
コンクリートのアルカリ骨材反応と放射線損傷
ジアリールエテンを用いた高感度カラー線量計
放射線を利用したバイオプラスチックの改質
原子数制御したポリイン分子の光学特性
高強度陽電子ビームを利用した陽電子プローブマイクロアナライザーの開発
〈特別寄稿〉
放射線研究に関する雑談，あるいは略して放談
—第 17 回：速い荷電粒子からの物質のエネルギー吸収と光吸収—
〈海外リポート〉
TSRP-2008 参加報告
〈ニュース〉
〈お知らせ〉
〈本会記事〉
〈賛助会員名簿〉



Japanese Society of
RADIATION CHEMISTRY

HOKAER(85)1–64(2008)

放射線化学

2008 NO.85

〈巻頭言〉
「日本放射線化学会の更なる展開を目指して」……勝村庸介…… 1
〈受賞記事〉
H18 年度奨励賞「超高速パルスラジオリシス装置の構築と活用」……室屋祐佐…… 3
〈とぴっくす〉
コンクリートのアルカリ骨材反応と放射線損傷……市川恒樹……11
ジアリールエテンを用いた高感度カラー線量計……入江せつ子・入江正浩……20
放射線を利用したバイオプラスチックの改質……長澤尚胤……25
原子数制御したポリイン分子の光学特性……若林知成……32
高強度陽電子ビームを利用した陽電子プローブマイクロアナライザーの開発
……大島永康・鈴木良一・大平俊行・木野村　淳・鳴海貴允・上殿明良・藤浪真紀……39
〈特別寄稿〉
放射線研究に関する雑談，あるいは略して放談
第 17 回：速い荷電粒子からの物質のエネルギー吸収と光吸収……井口道生……45
〈海外リポート〉
TSRP-2008 参加報告……佐伯昭紀……49
〈ニュース〉
ASR2007 国際会議報告……木村　敦……52
2007 年度放射線化学若手の会「夏の学校」活動報告……大河悠一……54
第 50 回討論会報告　1 日 牛田考洋（名大）・2 日 菅　晃一（阪大）・3 日 小宮圭太（早大）……55
第 50 回放射線影響学会参加報告……前山拓哉……58
〈お知らせ〉
第 51 回放射線化学討論会案内……小林慶規……59
〈本会記事〉
〈賛助会員名簿〉

【複写をされる方に】 本紙に掲載された著作物を複写する場合は，著作権者から複写権の委託を受けている学術著作権協会（〒107–0052 東京都港区赤坂 9–6–41　乃木坂ビル 8F, TEL 03–3475–5618, FAX 03–3475–5619, E-mail: naka-atsu@muj.biglobe.ne.jp）から許諾を受けて下さい．ただし，アメリカ合衆国における複写については，Copyright Clearance Center, Inc. (222 Rosewood Drive, Danvera, MA01923, USA. TEL (978)750–8400, FAX (978)750–4747; www.copyright.com)へ．

Hoshasenkagaku (Radiation Chemistry)
(85)1–64(2008)

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry
"Radiation Chemistry"
No. 85, March 2008

Contents

Preface

Further Development of Japan Society of Radiation Chemistry ..... Y. Katsumura 1

Awarded Works for JSRC

Development and Application of a New Ultra-fast Pulse Radiolysis System
..... Y. Muroya 3

Topics

Alkali-Silica Reaction and Radiation Damage of Concrete ..... T. Ichikawa 11

Sensitive Color Dosimeters Using Photochromic Diarylethenes ..... S. Irie, M. Irie 20

Modification of Bioplastic by Radiation Processing ..... N. Nagasawa 25

Optical Properties of Size-Controlled Polyyne Molecules ..... T. Wakabayashi 32

Development of a Positron Probe Micro Analyzer with a High Intensity Positron Beam
..... N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura,
T. Narumi, A. Uedono and M. Fujinami 39

Special Reports

Miscellanea in Radiation Research—17. Energy absorption of matter from fast
charged particles and photoabsorption ..... M. Inokuti 45

Oversea Reports

Report on Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2008)
..... A. Saeki 49

News

Report on the International Conference "ASR2007" ..... A. Kimura 52

Report of "Summer School for Young Scientist" in 2007 ..... Y. Ohkawa 54

Report of the 50th Annual Meeting of Japanese Society of Radiation Chemistry
..... T. Ushida, K. Suga and K. Komiya 55

Report of the 50th Annual Meeting of The Japan Radiation Research Society
..... T. Maeyama 58

Information

Notice for the 51th Annual Meeting of Japanese Society of Radiation Chemistry
..... Y. Kobayashi 59

Announcements from JSRC

List of Supporting Members

〔巻　頭　言〕

日本放射線化学会の更なる展開を目指して

東京大学大学院　**勝　村　庸　介**

このたび，日本放射線化学会の会長に就任しました．日本放射線化学会は 2 年前に設立 40 周年を祝いましたから 42 歳を迎えています．このような時期にあたり，放射線化学の役割，現状などを分析し，今後，学会で何をすべきか述べてみたいと思います．

当初，放射線化学はどのように生まれたのでしょうか．放射線作用研究という観点から第二次世界大戦中のマンハッタン計画では放射線作用について，とくに，水溶液についての研究が進められ，ラジカル説が提案されるとともに，実験的に線質効果（LET 効果）などの多くのデータが蓄積されました．戦後になり原子炉やコバルト 60 ガンマ線源，電子加速器，イオン加速器が使用できるようになりました．1960 年代に開発されたパルスラジオリシス法によって，当時理論的にも実験的にもその存在が予想されていた水和電子が発見されたことにより，この手法が非常に有効で強力なツールであることが証明されるとともに，時間分解能をもった実験により，反応中間体を生きたまま観測できるようになりました．以後，世界の大学や研究所でパルスラジオリシス装置が設置され使用され，時間分解能もマイクロ秒でスタートしたものが今ではピコ秒，サブピコ秒を実現しています．一方で，高分子の架橋やモノマーの放射線重合も発見され，高分子の分野での研究が進むとともに，架橋反応を用いた電線ケーブルの製造は 1960 年代前後には工業規模でスタートし，放射線による新材料創出，滅菌分野，印刷分野，さらには食品照射への展開がなされてきたことを皆さんはよくご存知だと思います．このような放射線利用も放射線化学の分野として考えてよいでしょう．いまや，放射線化学は物理化学，生物・医学，工学：原子力，リソグラフィー，放射線利用：新材料創成，架橋，グラフト技術，滅菌技術，食品照射と非常に広い分野を内包したものになっています．

こういった放射線化学の世界の状況を見てみますと，当初，米国，ヨーロッパでは多くの研究所，大学での活動には目を見張るものが多かったと思います．しかし，40 年も経過すると当初の状況から大きく変化し，あれだけ活発であった放射線化学研究は米国ではノートルダム大学とブルックヘブン国立研究所，カナダはシャープルック大学，ヨーロッパは英国，フランス，オランダ，イタリア，ハンガリー，スウェーデンにグループが残っているくらいです．ロシアの活動はほとんど消えそうです．それに対し，中国，インドの研究者人口は欧米を凌駕しているようで，基礎分野のみならず放射線利用分野が活発です．さて日本の状況を皆さんはどのように分析されているでしょうか．放射線化学にかかわる現状をまとめますと，欧米の衰退，中国，インドの活力，日本の善戦というところでしょうか．日本放射線化学会が，インドと中国と協定を結び，アジア太平洋放射線化学会議 (Asian Pacific Symposium on Radiation Chemistry) をスタートさせたのは活力あふれる 3 カ国を結びつけようとのもくろみなのです．第 1 回は 2006 年の 9 月に上海で開催されました．その第 2 回目は今年 8 月末に早稲田大学で開催予定です．

さて，日本の現状を検討してみますと，ここ数年間は着実に日本放射線化学会のメンバーは減少しています．第一世代がリタイアし，団塊の世代もリタイアを始めており，これらを反映しているためでしょう．

こういった時期に会長に就任するにあたり，以下の三つを提案したいと思います．具体的には，(1) 会員の増強，(2) 他学会との緩やかな連携，(3) プロジェクトへの応募，です．学会にとって，しっかりした財政基盤を確保することは学会活動の基本です．最近になり会員数の減少が進み，300 名に満たない状況に陥っています．是非，各会員が新規の会員を少なくとも 1 名を勧誘することにしましょう．これを実現すれば会員数 500 名も可能です．さらに，最近の活動にやや蛸壺化の傾向が強

Further Development of Japan Society of Radiation Chemistry
Yosuke KATSUMURA (*University of Tokyo*)
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-6979
FAX: 03-5841-8624
E-mail: katsu@n.t.u-tokyo.ac.jp

いため，学会設立当時を思い出し，放射線生物，影響，医学，放射線利用などの関係学協会と連携を試みてはどうでしょうか．最後の点は，海外の研究機関との拠点形成のプロジェクトに申請してみたいと思っています．

以上のような試みを実現するためには私の力のみでは到底不可能です．皆さんの力強い支援をお願いしたいと思います．そのもっとも近い道は，皆さん一人一人がレベルの高い，よい仕事をされることであり，皆さんの活躍を期待したいと思っています．皆さんからのご支援を是非ともよろしくお願い申し上げます．

〔受賞記事〕

超高速パルスラジオリシス装置の構築と活用

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻　**室　屋　裕　佐**

In order to investigate radiation induced fast phenomena, a new highly time-resolved pulse radiolysis system based on pulse & probe method has been developed combined with a Mg laser photocathode RF-gun and a femtosecond laser. It has been attained time resolution less than 10 ps, as well as enabled spectroscopy in wide wavelength covering from visible to infrared region. Accordingly, the system has been taken to determine the initial yields and time behaviors of pre-solvated and solvated electrons in water and variety of alcohols systematically in picosecond time range, and if necessary, to microsecond with help of a practical nanosecond technique (kinetic method). Besides the experiments, reconciliation of Monte-Carlo simulations with the new experimental yield of the hydrated electron was also done.

Key words: pulse & probe pulse radiolysis, laser photocathode, fs laser, precise synchronization, solvated electron, initial yield, solvation process

1. 序　　論

放射線の応用は，原子炉水化学，新材料創生，がん治療等をはじめとして，工学や化学，材料科学，医学，環境科学等，多岐にわたっている．放射線作用に関する基礎に基づいてそれらが行われることは非常に重要であり，今後，次世代型原子炉開発，環境有害物質の無害化等，放射線をより高度に制御・利用していくに当たって，それはさらに重要なものとなると考えられる．放射線を物質に照射するとイオン化や励起を出発点として様々な放射線誘起現象が引き起こされ，多種多様の化学種が生成する．それらは一般に反応性が高く短寿命であるため，その測定には高時間分解能で追跡可能なパルスラジオリシス法が最も有効である．パルスラジオリシス法は1960年ごろに開発されて以来，放射線化学反応の測定に活発に用いられてきた．パルス放射線を照射して瞬間的に反応を誘起し，過渡的な発光や光吸収等の測定によりその後の現象を直接追跡するという手法である．広く用いられてきたのは過渡吸収追跡の手法であり，これは用いる分析光によって大きく以下の二つに分類される．(1) Kinetic 法：分析光に連続光を用いる．(2) Pulse & probe (Stroboscopic) 法：分析光に短パルス光を用いる．ピコ秒〜ナノ秒といった放射線誘起反応初期過程の測定には Pulse & probe 法が有効であるが，技術的に問題が多くかつ非常に扱いにくいものであったことから，ナノ秒〜ミリ秒測定に有効な Kinetic 法と比較すると，あまり活発に用いられてこなかった．また，達成されてきた時間分解能も実用的にはせいぜい 50 ps 程度であったため[1), 2)]，ピコ秒あるいはサブピコ秒といった初期過程（電子・カチオン等の生成や溶媒和，ジェミネートイオン再結合，励起状態形成や移動等）を調べるにも時間分解能が十分でなく，よく分かっていないことが多い．

しかし近年，レーザフォトカソード RF 電子銃や磁気パルス圧縮器を用いた極短電子パルス発生や，フェムト秒レーザ等の超短パルス光発生技術が進歩し，これらを用いた新しい高時間分解能パルスラジオリシス装置の開発と利用が期待されるようになった．そこで本研究では，以下の 2 点を目的とする．(1) フォトカソードおよびフェムト秒レーザを用いた新しい超高速パルスラジオリシス装置を構築する．(2) 構築した装置を未だ解決していない放射線化学反応初期過程の問題に活用する．なお，類似のプロジェクトはアメリカ (BNL[3), 4)], ANL[5)])，日本（大阪大学[6), 7)]，早稲田大学[8)]，住友重機[9)]），フランス（Paris-sud 大学[10)]，Ecole Polytechnique[11)]）をはじめ世界各国でも開始された．それぞれの装置に様々な工夫がなされていて特色があり，一つ一つを見ていくと非常に興味深いのであるが，その詳細はここでは割愛する．

2. Pulse & Probe 法パルスラジオリシス

1968 年に Toronto 大の J. W. Hunt によって開発さ

Development and Application of a New Ultra-fast Pulse Radiolysis System
Yusa Muroya (*Nuclear Professional School, School of Engineering, University of Tokyo*)
〒319-1188 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-22
TEL/FAX: 029-287-8432
E-mail: muroya@utns.jp

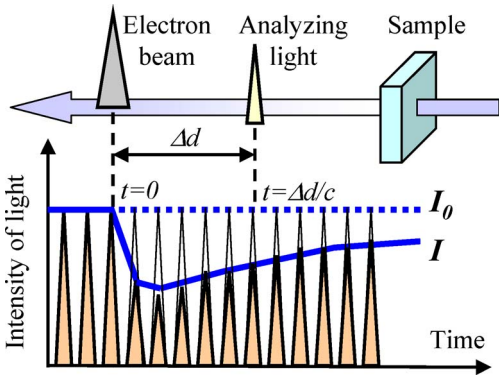


Fig. 1. Pulse & probe method for ultra-fast pulse radiolysis study.

れた手法である[1]．電子パルス照射により瞬間的に試料中に化学種を生成させ，Lambert–Beer 則に従う吸光度測定からその濃度や時間挙動を追跡する．Fig. 1 に示すように，分析光パルスのタイミングをずらしながら吸光度測定を繰り返し，時間プロファイルを得る．時間分解能の主な決定要因は以下の 4 点であり，いずれも低減させる必要がある：(1) 電子パルス幅 (δt_E)，(2) 分析光パルス幅 (δt_L)，(3) 同期精度 (δt_{Sync})，(4) 試料（屈折率 $n \neq 1$）における電子ビームと光の速度差 (βc-c/n) で生じる通過時間差 (δt_{Cell})．要因 (4) を低減するには薄い試料を用いる必要があるが，Lambert–Beer 則に従い吸光度が低下するため S/N 劣化と trade off の関係にあり，これを防ぐには高電荷のビームが要求される．

従来の装置では主として以下の問題があった．(1) 電子パルスには短パルス，シングルバンチ，高電荷であることが求められるが，電子発生部に熱電子銃を用いておりエミッタンスが～100 πmm mrad と大きいため，それらを達成することが容易ではなかった．(2) 分析光にはチェレンコフ光を用いていたが，指向性が悪いため非常に扱いづらかった．これらを改善するため，電子発生にはレーザフォトカソードを用いることで良好なシングルバンチかつ低エミッタンスのビームが得られるため，高電荷のまま効率良くパルス圧縮を行えると期待でき，更に，分析光にはフェムト秒レーザを用いることで，高時間分解能化だけでなく扱いやすい装置が可能になると期待される．

3. 超高速パルスラジオリシス装置の構築

3.1 装置の概要

東大院工 22 MeV S-band 電子線型加速器（ライナック）において構築を行った[12)~15)]．装置全体図を Fig. 2 に示す．(1) レーザフォトカソード RF 電子銃 (BNL/KEK/SHI type: GUN IV) およびシケイン型磁気パルス圧縮器を含むライナック，(2) 0.3 TW, 100 fs Ti : Sapphire レーザ，(3) ライナック・レーザ高精度同期システム，(4) 測定光学系からなる．ライナックおよびレーザはそれぞれ，基準 RF (119 MHz) を逓倍または分周させたものに同期させ（ライナックは 24 倍: 2,856 MHz, レーザは 2/3 倍: 79.33 MHz），10 pps で運転する．fs レーザは二つに分岐し，一つは 3 倍高調波 (265 nm) 生成後フォトカソードに入射する．フォトカソードにおいて発生した電子 (～7 ps (FWHM)) は，フォトカソードの 1.6 セル定在波空洞および進行波型加速管で 22 MeV まで加速を行う．フォトカソードおよ

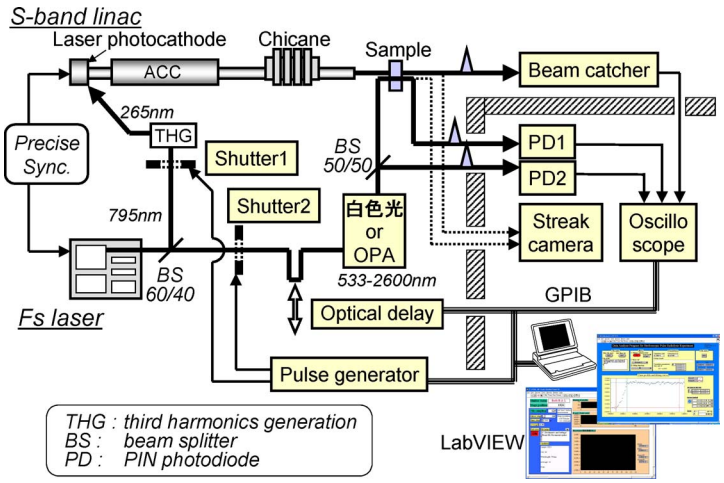


Fig. 2. Ultra-fast pulse radiolysis system based on pulse & probe method, using the Mg laser photocathode RF-gun and the fs Ti : Sapphire laser.

び加速管へのRFは，15 MWクライストロンからのRFを二つに分岐してそれぞれ供給する．電子ビームはシケイン型磁気パルス圧縮器により＜3 ps (FWHM) までパルス圧縮し，3 mm径に集束した後に，照射に用いる．ここで，パルス圧縮を行うためには，それに適した電子ビーム内エネルギー分布である必要があるため，加速管においてはエネルギー増加と同時に変調も行う．fsレーザの残りは，光学遅延装置を通し，白色光発生やOPA（光パラメトリック増幅器）で可視〜赤外光に波長変換した後，分析光に用いる．その際，照射試料において生じる電子ビームとの通過時間差をなるべく小さくするため，分析光は電子ビームと同軸を通す．

3.2　システム構築

パルスラジオリシス実験に必要な各要素試験（電子ビーム発生，fsレーザとの高精度・高安定同期）や測定光学系の構築を行った後，性能評価のための予備的パルスラジオリシスを行った．

【電子ビーム発生】フォトカソード（カソード材：Mg）において，約2.5 nC/pulse，7 ps (FWHM)，エミッタンス15〜20 πmm mradの電子ビームが得られた（3倍高調波：100 μJ/pulse, RF位相：65°）．カソードの量子効率は約1.3×10^{-4}と通常のMgより1桁小さい．これは表面の酸化膜が原因で，レーザアブレーション等で表面処理を行えば量子効率が向上することが知られている．しかしその一方で量子効率を長期間一定に保つのが困難となるため，電子銃開発側からすればアブノーマルな使い方となるのであろうが，パルスラジオリシスには表面処理を行わないまま用いたほうが良い．さて，フォトカソードで得られたビームを，加速管RF位相80°にて加速・エネルギー変調を行い，パルス圧縮磁場0.2 Tにてパルス圧縮を行った結果，2〜3 ps (FWHM), 1.7〜2.0 nC/pulse, D＝3 mm (full size) のビームが得られた．電子銃から出口までのビーム透過率は，出口スリットがない場合でほぼ90%，3 mmスリットを入れた場合でも70〜80%と非常に高く，線量も＞40 Gy/pulseと従来の約3倍の線量が得られた．

【fsレーザとの高精度・高安定同期】従来の同期システムにおける同期精度は3.5 ps (rms) であった（図3）．しかし，PARMELAによる数値計算を行った結果，原理的には＜1 psを達成可能であることが期待され，ジッター要因の抽出と対策を行った．119 MHzの基準RFに対するレーザオシレータやライナック加速RFの引き起こすジッターがいずれも数psあったため，レーザオシレータの高調波同期（レーザ同期向上）や，ライナックの2カ所の加速部に一つのクライストロンでRF供給を行う（2本の7 MWクライストロンから1本の15 MWクライストロンへ変更することによる，RF間相互ジッター低減）等の改善を行った．その結果，ジッターを＜1 ps (rms) に抑えることができた．しかしそれにより，ジッターと同程度で区別のつきにくかった長時間周期の不安定成分（ドリフト）が顕著に見えるようになった．その原因として，加速器については加速RF位相ドリフトに伴う磁気パルス圧縮器内の電子軌道ドリフトが考えられ，加速管冷却水の温度変動を0.2℃→＜0.01℃に抑えた．レーザについては，レーザ室温変動に伴うオシレータ中の微妙なキャビティ変動に原因があることが分かり，0.5℃→＜0.1℃に制御した．また，ポンプで常時真空引きを行っていたレーザ伝送ライン (50 m) の歪みも原因であることが分かり，窒素置換へと変更した結果，長時間ドリフトは大幅に低減した．フェムト秒ストリークカメラを用いた約2時間にわたる同期精度測定を行った結果 (Fig. 3)，従来の3.5 ps (rms) から＜1.6 ps (rms) に向上された（短時間ジッターは＜500 fs (rms)）．さらに，電子およびfsレーザのパルス幅も同時モニタした結果，同期の不安定性はレーザパルス幅には影響ないものの，電子パルス幅には非常に敏感であることが分かった．電子パルスを常に圧縮された状態を保つには，前述の安定化は必須である．

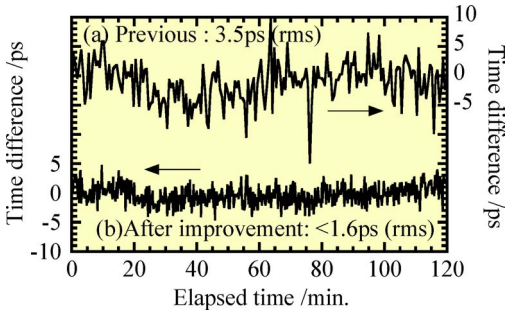


Fig. 3. Synchronization between electron beam and fs laser during two hours diagnosed by a fs streak camera (Hamamatsu, FESCA200). Both of the timing jitter and the drift were obviously eliminated from (a) before to (b) after the improvement of the synchronization system.

【測定光学系の構築】分析光は参照光，セル透過光の2つに分け，それぞれPINフォトダイオードおよびオシロスコープで測定した．フォトダイオードは，可視〜近赤外領域ではSiを，近赤外〜赤外領域ではInGaAsをそれぞれ用いた．フォトカソード入力光およびプロー

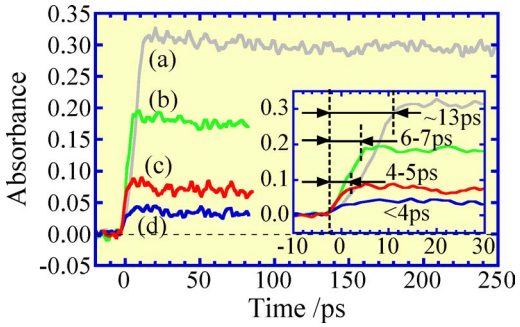


Fig. 4. Preliminary pulse radiolysis experiment; time behaviors of the hydrated electron measured at 700 nm. Inset; enlarged part of the figure within 30 ps. Optical path length of the cells are (a) 10 mm, (b) 5 mm, (c) 2 mm, (d) 1 mm.

ブ光には電磁シャッターを設けて電子ビームと分析光のOn/Off 制御を行い，チェレンコフ光や電磁ノイズ除去のため，それらの On/Off の計 4 通りの測定から演算により吸光度を求めた．またビーム電荷量変動も同時モニタし信号強度補正も行った．それに加え，オシロスコープ計測，光学遅延等一連の操作は，LabVIEW で作成したプログラムにより GPIB で一括して自動制御した．

3.3　予備的パルスラジオリシス実験

性能や信頼性チェックのための予備的パルスラジオリシス実験を行った．試料に純水を用い，700 nm における水和電子を，光路長を 10，5，2，1 mm と変えて行った結果を Fig. 4 に示す．1 cm 試料を用いた場合，吸光度 0.32 であり線量は約 40 Gy であった．吸収立ち上がり時間は時間分解能を示すが，短い試料ほど吸収信号は小さくなる代わりに速い立ち上がりが見られ，それぞれ 12〜13 ps，6〜7 ps，4〜5 ps，＜4 ps まで向上した．およそ δt_E＝2ps，δt_L＝0.1 ps，δt_{Sync}＝1 ps，$\delta t_{Cell}/l$＝1 ps/mm（l：光路長［mm］）とすれば，原理的な時間分解能 $\delta t_{Total} \approx \delta t_{Cell} + (\delta t_E^2 + \delta t_L^2 + \delta t_{Sync}^2)^{1/2}$ に当てはめればそれぞれ 12.2 ps，7.2 ps，5.2 ps，3.2 ps と見積もられ，比較的よく一致する．10 mm，5 mm といった長い光路長の試料では，屈折率（n＝1.33）による試料のビーム・光の通過時間差がおよそ時間分解能を支配していると言える．また，1 mm，2 mm といった短い試料では Lambert–Beer 則に従い S/N 比が悪化するため，光吸収の小さな化学種測定に実用的に用いることは現段階では困難である．今後，さらなる高電荷ビーム発生と測定光学系の改善が必要である．いずれにしても 10 mm，5 mm 程度の光路長ならば S/N 比にも問題はなく，10 ps 程度の時間分解能で実用的に用いることができることを確認した．

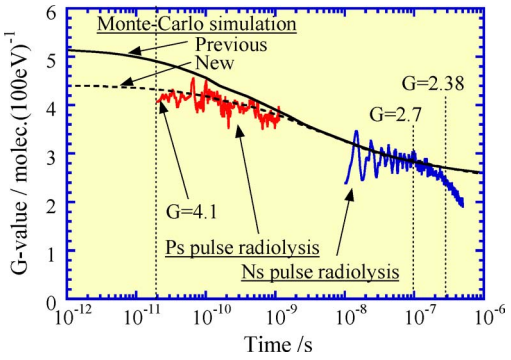


Fig. 5. Time behavior of the hydrated electron measured by combination of ps and ns pulse radiolysis, and its Monte-Carlo simulation. Please note that discrepancy found in sub-ms is not due to extraordinary chemical phenomena, but due to dose rate effect. Please also note that those profiles of other radiolytic species such as H, OH *etc*. are illustrated elsewhere together with reported values.[22)]

4.　超高速パルスラジオリシス装置の活用

4.1　水和電子の初期収量とピコ秒時間挙動：ピコ秒〜ナノ秒併用パルスラジオリシス実験とそのモンテカルロ計算

水のイオン化から生成する水和電子の収量は，プライマリ G 値（G(100 ns)＝2.7［molec./100 eV］）については非常によく知られている．しかし，ピコ秒における初期 G 値については報告値が 4.0〜4.8 と様々であり[16)〜19)]，いまだに解決していない問題である．そのため本装置を用いて再評価を行った．さらに，水と電子ビームとの物理的な相互作用はよく調べられており．エネルギー付与からスパー反応終了までを追跡するモンテカルロ計算コードも構築されていることから，これも用いて実験結果の妥当性を評価した．パルスラジオリシス実験は，Pulse & probe 法と Kinetic 法との併用により，ピコ秒領域を Pulse & probe 法で，ナノ秒領域を従来の Kinetic 法でそれぞれ測定し，よく知られたプライマリ G 値 2.7 を基にピコ秒収量を算出した．また＞100 ns の時間領域においては，水和電子の時間減衰は線量率（トラック間相互作用）によって変化することが知られている．本実験におけるパルス当たりの線量はおよそ 13 Gy/pulse であるが，この線量において G(300 ns)＝2.38 という報告がなされており，ピコ秒収量の算出に当たってはこれも考慮に入れた[20)]．結果を Fig. 5 に示すが，照

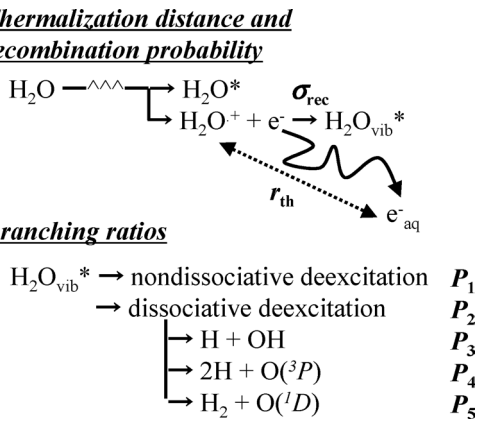


Fig. 6. Reexamination of Monte-Carlo simulation code; (1) thermalization distance, (2) recombination probability and (3) branching ratios of excited state *via* the geminate ion recombination are chosen to reproduce the experimental results.

射後 20 ps の G 値を算出した結果，G(20 ps)＝4.1±0.2 と求められた．従来の報告値 G＝4.8 よりも約 20％低い値であり，近年 Bartels らにより報告された G＝4.0 (time zero) に近い値が得られた[21]．

モンテカルロ計算も従来は初期 G 値 4.8 を再現するものであったため，改良を行った[22]．カナダの Sherbrooke 大で開発された TRACPRO, TRACELE, TRACIRT を用いた[23),24]．TRACPRO は，エネルギー付与等のアト～フェムト秒領域の物理過程を，TRACELE はイオン化・励起からジェミネートイオン再結合，電子熱化，スパー形成等，フェムト秒～サブピコ秒領域の物理化学過程を，また，TRACIRT はその後マイクロ秒までのスパー拡散反応（化学過程）を取り扱う．水和電子の収量に影響を与えると考えられ，かつ，計算コードにおいて Adjustable に与えているパラメータを抽出し (Fig. 6)，それらを変化させることで実験結果の再現を試みた．抽出したパラメータは以下の三つである．(1) 熱化距離 (r_{th})，(2) ジェミネートイオン再結合確率 (P_{rec})，(3) 物理化学過程における励起水分子の解離性反応の割合 (P_1～P_5)．その際，水和電子だけでなくその他の放射線分解生成物の収量も報告値とよく一致するよう，グローバルなフィッティングに配慮した．各パラメータについては Table 1 に，計算結果を Fig. 5 に実験結果と合わせて示す．実線が従来の，破線が今回の最適なパラメータを用いた結果である．サブマイクロ秒領域において見られる実験結果との大きな差異は，前

Table 1. Optimal physico-chemical parameters adopted in the Monte-Carlo simulation. Please note that each parameters correspond to those illustrated in Fig. 6.

		Previous	This work
Thermalization distance	r_{th}	8.8nm	13.9nm
Recombination probability	P_{rec}	5.5%	18%
Branching ratios of the excited states via the recombination	P_1	35%	35%
	P_2	65%	65%
	P_3	55%	79.8%
	P_4	24%	5.5%
	P_5	21%	14.7%

述の線量率効果によるものである（モンテカルロ計算では一つのトラックで計算を行っている．多数のトラックを考慮に入れた計算も原理的には可能であるが，膨大な容量を必要とすることからまだ容易には行えない）．さて，Table 1 からも分かるように r_{th} や P_{rec} は従来用いてきた値よりも大きな値となったが，Bartels らの結果 (G＝4.0@time zero) を再現するためには，さらに大きな値 (r_{th}＝19.5 nm, P_{rec}＝25％) を与えねばならず，スパー拡散モデルにおいて考えられているおよその初期スパーサイズ (～10 nm) や，近年 Bartels らによって見積もられた再結合確率 (～15％)[25] からも大きくずれてしまう．すべてのパラメータがおよそ報告値と矛盾しない範囲で再現できた水和電子の初期収量はおよそ 4.4（20 ps では 4.3）程度であり，Bartels らの報告値よりも本実験結果をよく再現する結果が得られた[22]．

4.2 アルコール中溶媒和電子の初期収量と生成過程

【溶媒和電子の初期 G 値】 アルコールは水に最も近い分子であり，水と同様，イオン化により溶媒和電子を生成することが知られている．しかし，その初期収量は報告例が少ない上，値もばらばらである．よって，1 価，2 価，3 価の様々なアルコール（$C_nH_{2n+1}OH$; n＝1～10, ジオール，トリオール）を系統的に用いて，溶媒和電子の初期収量の測定を行った．初期 G 値は，水和電子の初期 G 値 (4.1@20 ps) とモル吸光係数の報告値を用いて算出した．水和電子より溶媒和が遅いため，赤外領域において溶媒和前電子の測定も合わせて行い，その時間減衰が完了した時刻における収量を算出した．結果は Table 2 にまとめた．1 価アルコールについては，長い側鎖のものほど収量は減少傾向にあった．アルキル基の占める割合が高いことから，溶媒和後において起こるジェミネートイオン再結合とは別の，極めて短い時間領域における電子とカチオンとの再結合確率が高くなるためであると考えられる．ジオール類（エチレングリコー

Table 2. Experimental results of the initial yields of the solvated electrons in water and variety kinds of alcohols.

Solvent (ρ /cm^3)	ε /M^{-1}cm^{-1} (λ /nm)	G (estimated time)
H_2O (1.00)	18300 (700nm)	4.1 (20ps)
Methanol (0.79)	10000 (600nm)	4.1 (50ps)
Ethanol (0.79)	9900 (700nm)	3.6 (50ps)
1-propanol (0.80)	10500 (700nm)	3.3 (100ps)
2-propanol (0.79)	10100 (700nm)	2.7 (200ps)
1-butanol (0.81)	11500 (700nm)	2.5 (100ps)
1-decanol (0.84)	13500 (600nm)	2.1 (100ps) 2.5 (300ps)
EG (1.1)	8800 (600nm)	4.2 (50ps)
12PD (1.04)	9300 (600nm)	3.4 (50ps)
13PD (1.05)	9600 (600nm)	3.7 (50ps)
Glycerol (1.26)	8250 (600nm)	4.0 (50ps)

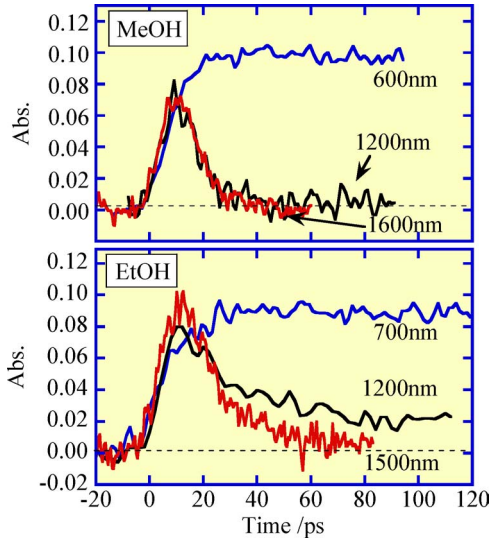


Fig. 7. Time behaviors of the pre-solvated and solvated electrons in n-alcohols (MeOH and EtOH) measured from 600 nm to 1,600 nm.

ル (12ED), 1,2- および 1,3-プロパンジオール (12PD, 13PD)) については，モル吸光係数の報告値が極めて少ないため，ナノ秒パルスラジオリシスを用いて再評価を行った[26]．電子捕捉剤である 4,4′-Bipyridine (Bpy) を用いて，生成するラジカル (BpyH$^{\bullet}$) の測定から求め，EG, 12PD, 13PD についてそれぞれ 9,000±500, 9,700±500, 10,000±500 [M^{-1} cm^{-1}] と評価された．その結果，多価アルコールはメタノールやエタノールと同程度の高い G 値を示した．

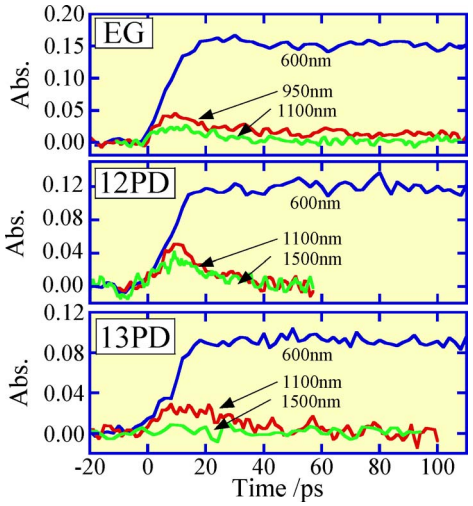


Fig. 8. Time behaviors of the pre-solvated and solvated electrons in diols (EG, 12PD, and 13PD) measured from 600 nm to 1,500 nm.

【溶媒和過程】可視～赤外 (600～1,600 nm) においてパルスラジオリシス実験を行った．1 価アルコールの中でもメタノール・エタノールについての結果を Fig. 7 に示す．赤外領域では溶媒和前電子の生成および減衰が，可視領域では溶媒和電子生成が見られた．溶媒和前電子の吸収は赤外領域まで幅広く存在していたが，一般に溶媒和前電子は赤外に広い吸収を持つことが知られており，これとよく一致する．ところがジオール類では赤外吸収が著しく小さかった (Fig. 8)．溶媒和前電子の時間減衰や溶媒分子の回転緩和時間はメタノール・エタノールと同程度であることから考えて，時間分解能の不足ではなく，溶媒和前電子そのものの生成量が少ないと思われる．これまで，水や 1 価アルコールにおける溶媒和前および溶媒和電子のスペクトル解析により，二準位間遷移モデル[27]や連続的遷移モデル[28]，およびそれらの複合モデル[29] 等，溶媒和に至る過程のモデルが提唱されてきた．それと同時に，過程の溶媒和前の状態を経ず直接溶媒和へ至る過程が存在することも示唆されており，多価アルコールにおいてはそれが支配的になるのではないかと考えられる．多価アルコールは粘度が水の数十倍と非常に高く，溶媒和に必要とされる溶媒分子の配向状態が形成されにくいものと予想していたが，上述のように溶媒和は速やかに進む上，**4.1** 節においても初期収量が高い値を示していることから，高い OH 基濃度がそれらに影響を与えるものと考えられる．ただしまだ実験的に不十分な面が多く，現段階でその割合の定量的な評価などを

行うことは困難であるため，今後もさらなる実験データの蓄積が必要である．

5. 結　　論

フォトカソードおよびフェムト秒レーザを用いたPulse & probe 法による超高速パルスラジオリシス装置を構築し，サブ 10 ps の時間分解能を達成した．また，構築した装置を用いて，水和電子やアルコール中に生成する溶媒和電子の初期収量と溶媒和過程を調べた．その結果，水和電子については従来より低い初期収量 $G=4.1$ (20 ps) が得られ，モンテカルロ計算でも再現することができた．また，系統的なアルコールを用いて溶媒和電子の初期収量を評価した．赤外領域における溶媒和前電子の測定から，多価アルコールの溶媒和過程は水や1価アルコールと比較して特異な溶媒和過程を取ることが示唆された．

今後は，常温溶媒にとどまらず高温・超臨界溶媒の放射線化学へも適用したいと考えている．これまでγラジオリシスやナノ秒パルスラジオリシス等で研究が進められてきたが，一般に化学反応は常温下の数十倍〜百倍も速くなることもあり，放射線誘起化学種の直接追跡が非常に困難なためよく分かっていないことが多い．しかし今後，次世代型の超臨界水冷却型原子炉の開発計画，超臨界水酸化 (SCWO) など，高温溶媒の関わる放射線化学はますます重要となり，それに対応した知見を築き上げておくことが必要である．

謝　辞　本研究における一連の装置開発から利用まで進めるに当たり，勝村庸介・東大教授には正に全面の御指導を賜りました．それと共に，装置開発面では東大ライナック・JASRI/SPring-8 のスタッフの方々に懸命のサポートをしていただきましたし，Monte-Carlo 計算においては Jean-Paul Jay-Gerin･Sherbrooke 大教授のグループに様々なご指導・ご協力をいただきました．また本研究の一部は，科学研究費補助金・若手研究 A にも助成を賜りました．ここに，深く，厚く御礼申し上げます．

References

1) M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff, and J. W. Hunt, *Rev. Sci. Instrum*., **41**, 333 (1970).
2) C. D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem*., **80**, 1267 (1976).
3) J. F. Wishart, "Accelerators and other sources for the study of radiation chemistry" in "*Photochemistry and radiation chemistry*," ed. by J. F. Wishart and D. G. Nocera, Advances in Chemistry Series, Vol. 254 (1998), pp. 35.
4) J. F. Wishart, A. R. Cook, and J. R. Miller, *Rev. Sci. Instrum*., **75**, 4359 (2004).
5) N. Saleh, K. Flippo, K. Nemoto, D. Umstadter, R. A. Crowell, C. D. Jonah, and A. D. Trifunac, *Rev. Sci. Instrum*., **71**, 2305 (2000).
6) T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida, and S. Tagawa, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **429**, 471 (1999).
7) J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **556**, 52 (2006).
8) M. Kawaguchi, K. Ushida, S. Kashiwagi, R. Kuroda, T. Kuribayashi, M. Kobayashi, Y. Hama, and M. Washio, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **236**, 425 (2005).
9) Y. Aoki, T. Nakajyo, A. Tsunemi, J. Yang, Y. Okada, M. Yorozu, M. Hirose, F. Sakai, and A. Endo, *Res. Chem. Int*., **27**, 689 (2001).
10) J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J. L. Marignier, M. Mostafavi, J. C. Bourdon, M. Bernard, H. Borie, T. Garvery, B. Jacquemard, B. Leblond, P. Lepercq, M. Omeich, M. Roch, J. Rodier, and R. Roux, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **539**, 527 (2005).
11) B. Brozek-Pluska, D. Gliger, A. Hallou, V. Malka, and Y. A. Gauduel, *Radiat. Phys. Chem*., **72**, 149 (2005).
12) Y. Muroya, T. Watanabe, G. Wu, X. Li, T. Kobayashi, J. Sugahara, T. Ueda, K. Yoshii, M. Uesaka, and Y. Katsumura, *Radiat. Phys. Chem*., **60**, 307 (2001).
13) Y. Muroya, M. Lin, T. Watanabe, G. Wu, T. Kobayashi, T. Ueda, M. Uesaka, and Y. Katsumura, *Nucl. Instr. Meth. A*, **489**, 554 (2002).
14) Y. Muroya, M. Lin, H. Iijima, T. Ueda, and Y. Katsumura, *Res. Chem. Intermed*., **31**, 261 (2005).
15) H. Iijima, M. Uesaka, T. Ueda, K. Yoshii, Y. Muroya, A. Fukasawa, N. Kumagai, S. Suzuki, J. Urakawa, M. Kuriki, T. Takatomi, K. Dobashi, M. Washio, S. Kashiwagi, and X. J. Wang, *Proc. of EPAC2002, Paris*, 1771–1773 (2002).
16) J. W. Hunt, R. K. Wolff, M. J. Bronskil, C. D. Jonah, E. J. Hart, and M. S. Matheson, *J. Phys. Chem*., **77**, 425 (1973).
17) T. Sumiyoshi and M. Katayama, *Chem. Lett*., **11**, 1887 (1982).
18) S. M. Pimblott and J. A. LaVerne, D. M. Bartels, and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem*., **100**, 9412 (1996).
19) D. M. Bartels, A. R. Cook, M. Mudaliar, and C.

D. Jonah, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1686 (2000).
20) H. Shiraishi, Y. Katsumura, D. Hiroishi, K. Ishigure, and M. Washio, *J. Phys. Chem*., **92**, 3011 (1988).
21) Y. Muroya, M. Lin, G. Wu, H. Iijima, K. Yoshii, T. Ueda, H. Kudo, and Y. Katsumura, *Radiat. Phys. Chem*., **72**, 169 (2005).
22) Y. Muroya, J. Meesungnoen, J.-P. Jay-Gerin, A. Filali-Mouhim, T. Goulet, Y. Katsumura, and S. Mankhetkorn, *Can. J. Chem*., **80**, 1367 (2002).
23) V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, and J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem*., **51**, 229 (1998).
24) Y. Frongillo, T. Goulet, M.-J. Fraser, V. Cobut, J. P. Patau, and J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem*., **51**, 245 (1998).
25) D. M. Bartels, D. Gosztola, and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem. A,* **105**, 8069 (2001).
26) M. Lin, M. Mostafavi, Y. Muroya, Z. Han, I. Lampre, and Y. Katsumura, *J. Phys. Chem. A,* **110**, 11404 (2006).
27) 例えば A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin, and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett*., **58**, 1559 (1987); F. H. Long, H. Lu, and K. B. Eisenthal, *Phys. Rev. Lett*., **64**, 1469 (1990).
28) 例えば A. Hertwig, H. Hippler, and A.-N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **1**, 5633 (1999), V. H. Vilchiz, J. A. Kloepfer, A. C. Germaine, V. A. Lenchenkov, and S. E. Bradforth, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1711 (2001).
29) C. Pépin, T. Goulet, D. Houde, and J.-P. Jay-Gerin, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4351 (1997).

〈著者の略歴〉

室屋裕佐：2001 年東京大学工学部工学系研究科博士課程中退，同年東京大学大学院工学系研究科・助手．2007 年より現職（東京大学大学院工学系研究科原子力専攻・助教）．専門：原子力工学，放射線化学．博士（工学）

とぴっくす

コンクリートのアルカリ骨材反応と放射線損傷

北海道大学大学院工学研究科　**市　川　恒　樹**

The deterioration of concrete by alkali-silica reaction of aggregates (ASR) and the effect of nuclear radiations on the ASR have been reviewed based on our studies on the mechanism of ASR and the effect of nuclear radiations on the resistivity of minerals to alkaline solution. It has been found that the ASR is initiated by the attack of alkaline solution in concrete to silicious aggregates to convert them into hydrated alkali silicate. The consumption of alkali hydroxide by the aggregates induces the dissolution of Ca^{2+} ions into the solution. The alkali silicate surrounding the aggregates then reacts with Ca^{2+} ions to convert to insoluble tight and rigid reaction rims. The reaction rim allows the penetration of alkaline solution but prevents the leakage of viscous alkali silicate, so that alkali silicate generated afterward is accumulated in the aggregate to give an expansive pressure enough for cracking the aggregate and the surrounding concrete. The effect of nuclear radiation on the reactivity of quartz and plagioclase, a part of major minerals composing volcanic rocks as popular aggregates, to alkaline solution has been examined for clarifying whether nuclear radiations accelerates the ASR. It has been found that the irradiation of these minerals converts them into alkali-reactive amorphous ones. The radiation dose for plagioclase is as low as 10^8 Gy, which suggests that the ASR of concrete surrounding nuclear reactors is possible to be accelerated by nuclear radiation.

Key words: concrete alkali-silica reaction, nuclear radiation, amorphization, quartz, plagioclase, nuclear power plant

1. プロローグ

筆者のアルカリ骨材反応へのかかわりは 1995 年に始まる．当時社会人の大学院博士課程入学を積極的に推進すべきということになったため，研究室卒業生に勧誘の手紙を送ったところ，コンクリートがアルカリ骨材反応（セメントのアルカリ分がコンクリートの骨材＝砂利や砂と反応することでコンクリートがひび割れる現象）で劣化しているかどうかを診断する仕事をしていた，四電技術コンサルタントの三浦正純氏（以後 M 氏と略）から連絡があった．骨材の種類や粒度と劣化度との相関を示すさまざまなデータをもっているので，これで博士号が取れないかとのことだった．コンクリートはもとより無機化学についても素人だった筆者にとっては未知の領域で面白そうだったので，社会人博士に受け入れることとした．

北海道大学にやってきた M 氏は，コンクリートは多孔質でずいぶんと水を含んでいること，日本で発生しているアルカリ骨材反応は正しくはアルカリシリカ反応といい，コンクリートのアルカリ水溶液が骨材のシリカ鉱物と反応し，水和アルカリシリケート（水ガラス）になって膨張するため，コンクリートがひび割れること，アルカリ骨材反応を起こした骨材の多くは，その外周に反応リムと呼ばれる黒い層を作ることなど，コンクリートやアルカリ骨材反応についていろいろ説明してくれた．また，アルカリ骨材反応を起こしたコンクリートを切断研磨した試料も見せてくれた．

M 氏の話を聞いているうちに，「水アメのように柔らかい水ガラスでコンクリートが割れるのだろうか？」という疑問がわいてきた．コンクリートは多孔質だから，水ガラスがゆっくりとできるのなら膨張分は孔の中に納まってしまい，膨張圧を発生しない．水ガラスが外側にしみ出すのを止める何らかのメカニズムがあるに違いない．そんなことを M 氏と話しているうちに，「骨材を覆う緻密で硬い反応リムが水ガラスの滲出を止めているのではないか．反応リムが黒く見えるのは，硬いので，研磨の際，より滑らかになるためではないか」と思いついた．シリカ鉱物から生じた柔らかな水ガラスは鉱物の外周を埋め尽くすので，これから生じた反応リムは鉱物をぴっちりと覆って，後から内側に生じる水ガラスの滲出を止め，コンクリートを割るのに十分な膨張圧を蓄積できる可能性がある．

水ガラスから反応リムができるメカニズムは M 氏が

思いついた．M氏の説は「セメントの主成分はカルシウムだが，そのイオン濃度は，$[Ca^{2+}][OH^-]^2$＝一定の関係から，アルカリ性溶液中ではきわめて低い．しかしながらアルカリシリカ反応でOH^-が消費されるとCa^{2+}濃度が増加し，生じた水ガラスを攻撃する．Ca^{2+}は2価イオンだから，OH^-によって切断された–Si–O–3次元網目構造を修復し，硬いカルシウムシリケートとなる．」というものだった．

上記の発想に基づいた追加実験によって新モデルの正しさに自信を得たので，M氏共々アルカリ骨材反応の学会で発表した．その折，九州東海大学の森永教授による「放射線がアルカリ骨材反応に及ぼす影響」というレビュー講演を聴く機会を得た[1]．これまで諸外国で行われたコンクリートに対する放射線照射実験をまとめたものだったが，その内容は，1) 大量の速中性子を照射するとコンクリートがひび割れて劣化する，2) シリカ成分を多く含むコンクリートのほうが劣化が激しい，3) 証拠はないが，照射によってシリカ成分がアルカリ骨材反応を起こしやすい特有の結晶形態になるのではないか，というものだった．そこで思い出したのがフィッショントラック年代測定法のことだった．この方法では，ジルコンに含まれるウランが核分裂すると核の飛跡がアルカリに溶けやすくなることを利用して核分裂の量を測り，年代を決定する．シリカ鉱物に速中性子が当たっても，同じようなことが起きるのではないかと思いついたので，「シリカ鉱物が放射線で不安定化し，アルカリ耐性が低下する」をキーワードに研究することとした．

始めてみてわかったのだが，コンクリートは高放射線場で多々使用されているにもかかわらず，放射線損傷についての研究は現在ほとんどなされていない．原子力発電の信頼性を高める上からも，放射線損傷の研究が活発になることを希望する．以後，始めにアルカリ骨材反応について[2~4]，次に放射線の影響について[5), 6)]述べることにする．

2. アルカリ骨材反応

2.1 アルカリ骨材反応とは

コンクリートはセメントと骨材（砂利や砂，すなわち結晶質およびガラス質各種鉱物の混合体）および水から構成されている．セメントは石灰石と粘土，製鉄カスおよび石膏を原料とするので，その重量組成は ～60% CaO, ～20% SiO_2, ～8% Al_2O_3, ～3% Fe_2O_3, ～3% $CaSO_4$, およびNa_2O換算で0.6%程度のアルカリ分となる．水はセメント重量の50%程度加える．このため骨材を取り囲むセメントペーストは，アルカリ溶液で満

図1　ASRを生じた建物

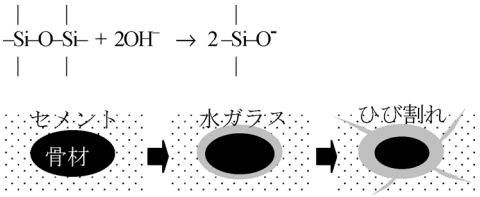


図2　定説とされてきたASR発生機構

たされた細孔をもつ多孔質体となる．

アルカリ骨材反応とは，コンクリートの細孔溶液中のアルカリ分が骨材中のアルカリ反応性鉱物と反応することによって，コンクリート内部に異常膨張圧が生じ，それがひび割れを発生させることにより，強度低下などの物性変化をもたらす現象を指す．アルカリ骨材反応は，骨材中の鉱物の種類などにより，以下の2種類に大別される．

①アルカリシリカ反応：アルカリ溶液が骨材中に含まれるシリカ(SiO_2)分を溶かし，水ガラス，すなわち水飴状の水和アルカリシリケートに膨張させる反応．

②アルカリ炭酸塩反応：アルカリとドロマイト質石灰岩が反応して，膨張を起こすもの．

日本ではアルカリ骨材反応のほとんどはアルカリシリカ反応なので，「アル骨」といえば，アルカリシリカ反応（以後ASRと略記）を指す．

ASRによるひび割れは，打設後数年から数十年以上経て現れる．膨張圧は等方的だから，図1に示すように，コンクリートに拘束があればひび割れは拘束と平行に入りやすい．拘束がなければ亀甲状のひび割れが生じやすい．ひび割れによって鉄筋が破断することもある．

ひび割れにはアルカリシリケートあるいはそれからの生成物の侵入が認められるので，図2のように，珪酸鉱物の3次元網目構造がアルカリによって切断され水和・膨潤して水ガラス（正確には不純物や未反応の鉱物

を多量に含んだ含水アルカリシリケート）となり，周囲のコンクリートを割るものと考えられてきた[7]．

ASR は以下のような条件下で生じやすいとされている．

①アルカリと反応しやすい骨材（非晶質シリケート，クリストバライトなど）を多く含む．

②水分の供給が十分ある．

③セメント中のアルカリ量が高い．（Na_2O 換算で 0.6% 以上）

④コンクリート中のアルカリ量が高い．（Na_2O 換算で 3 kg/m^3 以上）

急激に冷やされた火成岩や，それを原料とする岩石など，ケミカルポテンシャルが高く，表面積の大きなシリカ質鉱物を含む岩石は ASR を起こしやすい．このため火成岩の多い日本産骨材は潜在的に ASR に弱い．ASR の防止策として，セメント中のアルカリ量を 0.6%以下にするなどの対策がとられてきたが，上記の条件を満たしていなくても ASR が生じる場合があるので，その発生を完全には抑制できないのが現状である．

ASR によるコンクリートの劣化は，米国では 1930 年代から問題になっていた．日本ではほとんど起きないとされてきたが，1980 年代から被害が急増しており，1983 年の NHK テレビ特集を期に社会問題化した．ASR の例としては，山陽新幹線のトンネル壁はく落が有名である．

ASR 頻発の背景としては，

①高度成長期の建設ラッシュによる，従来からの骨材（川砂利，川砂）の枯渇に伴う，砕石，不完全洗浄海砂の使用（コンクリート中で NaCl は NaOH に変化する）．

②高アルカリ含量セメントの使用．

③コンクリート中の水含量の増加．

などが挙げられる．

ASR の進行防止・補修策としては

①表面被覆（表面からの水分の浸入防止）

②ひび割れ補修（ひび割れからの腐食性物質の浸入防止，はく落防止）

③含浸材塗布（コンクリート中の水分の蒸発を妨げることのない含浸処理，リチウム系化合物の塗布含浸）

④拘束（FRP・鋼板巻立て，PC 巻立てなど）

⑤打換え（劣化した部材をコンクリートにより打換える）

などが行われており，これらの対策によって被害が軽減される場合もある．しかしながら，根本的対策としては，取り壊し再建設以外にないのが現状である．

2.2 新 ASR モデル

前述したように，ASR のメカニズムとしては，珪酸鉱物の 3 次元網目構造がアルカリによって切断され，水ガラスとなって膨潤し，コンクリートを割るというのが，専門家の間では定説となっていた．しかしながら，素人がこの説を聞くと，以下のような疑問がわく．

①水ガラスは水飴のように流動性があるから，これがゆっくりできるのなら，周囲のコンクリート細孔中を伝ってゆっくりと流れ出してしまうため，周囲に膨張圧を及ぼさないはずである．

②たとえ流れ出ないとしても，膨張した水ガラスは外側のコンクリートに対しては膨張圧，内部の健全な骨材に対しては圧縮圧を及ぼすから，周囲のコンクリートが割れても骨材は割れないはずである．しかしながら ASR では骨材も割れると報告されている．

実際，ASR を生じたコンクリートの切断研磨面を見ると，図 3 に示すように，ひび割れは骨材を貫通しており，骨材を飛び石としてコンクリート内を発達していることがわかる．また，割れた骨材の外周には黒い反応リムが生じており，内部ががさがさになった骨材の内容物が割れ目を伝って周囲にしみ出していることもわかる．このクラックパターンは，シリカ鉱物から生じた水ガラスが骨材内に閉じ込められたため，膨張圧が各骨材内部に蓄積し，ついには周囲のモルタル共々連鎖的に骨材が割れたことを示唆している．また，骨材外周部に発達した反応リムが水ガラスの滲出を防いでいるようにも見える．骨材，特に近年大量に使われている砕石には多くの割れ目があるから，水ガラスの粘度が低ければ，骨材内部で生じた水ガラスもコンクリート細孔にしみ出してしまう．しかしながら水ガラスが緻密な反応リムに変化するのであれば，骨材外周部の水ガラスから生じた反応リ

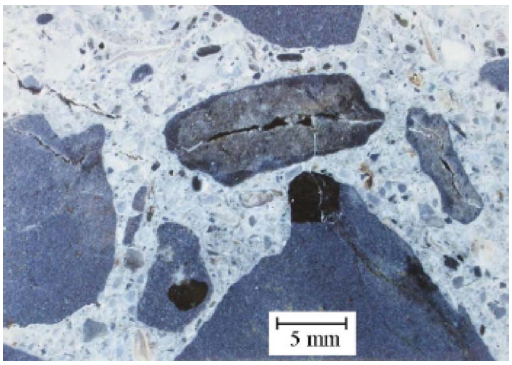


図 3　ASR を生じたコンクリートの研磨断面

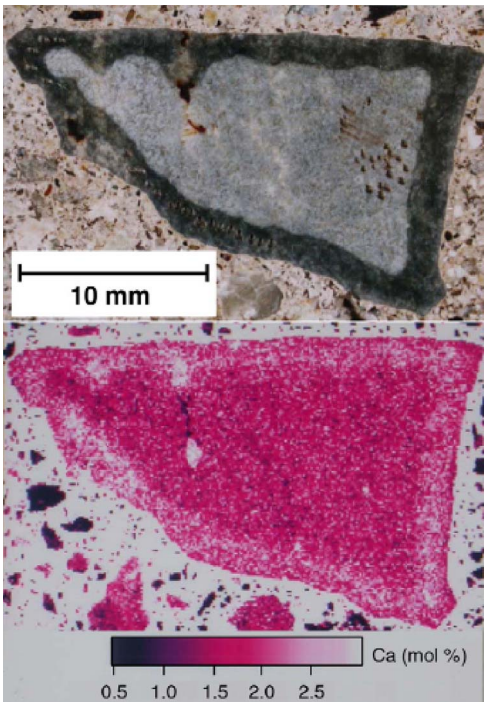


図4　ASR を生じた骨材（安山岩）の研磨面の写真と，その Ca イオン元素分布

ムは骨材を隙間なく取り囲むから，水ガラスの滲出を阻止することとなる．

このような仮説が正しいかどうか，実際の骨材で検証してみよう．ASR を生じた骨材の研磨面の写真と，その元素分布を図 4 に示す．骨材外周部にはカルシウムイオンを多く含む黒い反応リムが発達している．この反応リムは，セメントのカルシウム分が骨材に進入して生じたものだが，骨材自体はカルシウムをほとんど吸収しない．よって反応リムは骨材から生じた水ガラスがカルシウムと反応して生じた 2 次生成物であることがわかる．未反応の安山岩のビッカース硬度は 400 の程度だが，この安山岩のビッカース硬度は内部で約 200，反応リムで 300 となっている．これより反応リムを構成するカルシウムシリケート（正確には不純物を多量に含むカルシウムアルカリシリケート）は，水ガラスの滲出を阻止するのに十分な堅さと稠密さをもっていることが推測される．

これらの観察結果より，新たな ASR 発生機構として以下のプロセスが提起される．

①骨材とコンクリート細孔内のアルカリ溶液との反応で水ガラスが生成する．

$\equiv Si\text{–}O\text{–}Si \equiv + 2OH^- + 2\,m H_2O \rightarrow 2 \equiv Si\text{–}O^-\text{–}(H_2O)_m$

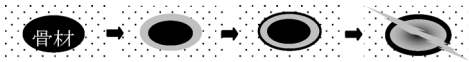


図5　筆者らが提唱する ASR 発生メカニズム

②細孔溶液中の Ca^{2+} イオンの濃度 $[Ca^{2+}]$ は室温で $[Ca^{2+}] = 4.8 \times 10^{-5}[OH^-]^{-2}$ となるから，水ガラスの生成によってアルカリが消費されると $Ca(OH)_2$ が溶け出し，細孔溶液中のカルシウムイオンが増加する．

③カルシウムイオンは水ガラスと反応して，硬い珪酸カルシウムからなる反応リムを作る．

$2 \equiv Si\text{–}O^-\text{–}(H_2O)_m + Ca(OH)_2 \rightarrow \equiv Si\text{–}O\text{–}Ca\text{–}O\text{–}Si \equiv + 2\,m H_2O$

④反応リムを通してしみ込んだアルカリ溶液は水ガラスを作る．水ガラスは反応リムを通過できないため，骨材内部に膨張圧が蓄積される．膨張圧が限界に達すると，骨材の破裂を伴うコンクリートのひび割れが生じる．ひび割れ発生のメカニズムを図 5 に示す．

次に水ガラスの発生によってどの程度の膨張圧が生じるかを見積もってみよう．物質の体積を V，圧力を P とすると，圧力変化に伴う自由エネルギー G の変化は，一般に

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V$$

で与えられる．また，κ を圧縮率とすると，体積と圧力との間には，

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$$

の関係がある．通常の圧縮条件化では単位体積当たりの自由エネルギー変化量が $1/\kappa$ に比べてはるかに小さいから，常圧 P_0 でのモル当たりの体積を V_0 とすると，上の 2 式より以下の近似式を得る．

$$\Delta G \approx (P - P_0)V_0$$

圧縮による自由エネルギーの増加量が水ガラス生成に伴って放出される自由エネルギーと等しくなれば反応は停止するから，最大到達圧力 P_{max} は

$$P_{max} = P_0 - \frac{\Delta G}{V_0}$$

となる．シリケートと水酸イオンとの間の水和熱の差を無視すると，水ガラス生成の自由エネルギー変化は −87 kJ/mol 程度となるので，最大到達圧力は約 400 MPa となる．これはコンクリートを割るのに必要な圧力より 2 桁大きいから，反応リム内にはコンクリートを割るのに余りある膨張圧が蓄積されることがわかる．

これまでの ASR モデルでは，膨張圧は水の浸透圧で生じるとされてきたが，これは正しくない．浸透圧は水の濃度を等しくしようとして発生する力だから，これは水ガラスを細孔溶液内に溶かし出す働きをするに過ぎない．またこれで生じる圧力も，コンクリートを割るのに十分ではない．

2.3　メカニズムの検証

これまでに述べた新 ASR モデルは，

①水ガラスは，そのままではコンクリート細孔にしみ出してしまう．水ガラスが後でカルシウムシリケートに変わるため，水ガラスの滲出が止まる．

②骨材外周部の水ガラスから生じた稠密なカルシウムシリケート殻はアルカリ溶液を通過させるが，水ガラスの滲出を妨げ，骨材を割るのに十分な膨張圧を蓄える．

という仮定のもとに成立している．M 氏はこれらが成立することを実験で確かめた．その内容を次に示す．

仮定①の成否を調べる実験では，ASR の速度を高めるべくアルカリ量を 1.5% に増大させた，中心部に骨材として 1×1×10 cm の安山岩を埋め込んだ 10×10×10 cm 角のセメントペーストを試料とした．これを 40℃，湿度 100% の条件化で一定期間養生した後，上から 2 cm のところでスライスし，切断面を研磨後，EPMA（走査型電顕の電子ビームで発生する X 線による元素分析）で元素分布マッピングを行った．その結果を図 6 に示す．

ASR は 3 週目までは速やかに進行するが，その後は非常に遅くなる．4 週後の元素マップを見ると，セメントに含まれる石膏の硫酸根に由来する S は骨材内部に侵入し，ASR の生成物であるアルカリシリケートに由来する Si は骨材からセメントペースト側に漏出していることがわかる．4 週程度の保持時間ではカルシウムシリケートからなる反応リムは生成していないが，これを 3 年間放置すると，カルシウムが骨材側に進入し，反応リムを形成することが確認される．これより仮定①の正当性が確かめられた．

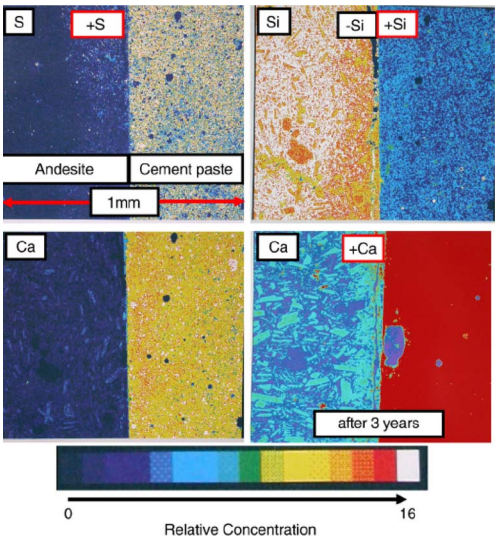


図 6　一定期間養生後の，セメントペーストと安山岩 (Andesite) の境界での各種元素の空間分布．右下の図を除いて養生期間は 4 週間．

仮定②の正当性は，M 氏が発案した実験で確かめられた．M 氏は，「ガラス玉を NaOH 水溶液に浸して表面に水ガラスを作り，次に $Ca(OH)_2$ 水溶液に浸して反応リムを作り，さらに NaOH 水溶液に浸して内部に水ガラスを作れば，膨張圧が発生してガラス玉が割れるのではないか」と主張した．筆者は「ガラス玉表面に出来た水ガラスは水溶液中にどんどん溶け出すから，$Ca(OH)_2$ 水溶液に浸けても薄い反応リムしかできない．こんなものはすぐ破れてしまうから，実験しても無駄」と高をくくっていた．しかしながらあに図らんや，ガラス玉は割れてしまった．その結果を表 1 にまとめて示す．また，割れたガラス玉の写真を図 7 に示す．以上の実験より，仮定②も成立することが確かめられた．

表 1　直径 5 mm の硬質ガラス玉 5 個を溶液 1, 2, 3 に順次浸漬した際のガラス玉の割れ具合

溶液 1[a]	NaOH[b] 5 日	$Ca(OH)_2$[c] 5 日	NaOH＋$Ca(OH)_2$[d], 5 日	$Ca(OH)_2$ 5 日	NaOH 2 日	NaOH 2 日
溶液 2[a]				NaOH 2 日	$Ca(OH)_2$ 5 日	$Ca(OH)_2$ 3 日
溶液 3[a]					水 3 日	NaOH 1 日
割れたガラス玉の割合	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	3/5

[a] 水温 80℃, [b] 0.1 mol/dm^3 水溶液, [c] 飽和水溶液, [d] NaOH 溶液：$Ca(OH)_2$ 溶液＝10 : 1

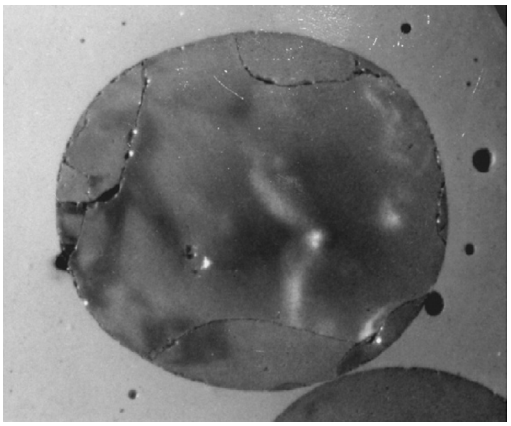


図 7　直径 5 mm の硬質ガラス玉に生じた割れ目の様子

筆者らが提出した新 ASR モデルでは，シリカ鉱物がアルカリと反応しても，カルシウムシリケートからなる反応リムができないとコンクリートのひび割れは起こらない．よってアルカリに対する反応性の高い微細なシリカ鉱物をセメントに混入してやれば，これはセメントのアルカリ分と速やかに反応し，反応リムを作る前にすべて水ガラスになるとともに，過剰なアルカリ分を消費するから，ASR によるコンクリートの劣化を防ぐことができる．実際，石炭を燃やして生じる，シリカ分を含む微細な灰であるフライアッシュや下水処理場の汚泥を燃やして生じる灰をコンクリートに加えると，ASR が抑制されることが知られているが，この抑制効果は上記のメカニズムによるものと推察される．なお，これらの灰による ASR 抑制効果は，コンクリート中の灰の分散度が良いときにのみ有効だから，コンクリートの練り具合には十分注意する必要がある．

3.　アルカリ骨材反応に対する放射線の影響

3.1　これまでの研究

岩石とセメントからなる安価なコンクリートは，原子炉圧力容器を支える構造材や放射線遮蔽材として原子力施設に多用されている．よってコンクリートの放射線耐性を知ることは原子力施設の安全性を確保するうえで重要であるが，そのための研究は少ない．また，その多くは原子力発電所が盛んに作られた 1970 年代のものである．それらの研究をまとめると[8] 以下のようになる．

①$10^{10}$ Gy 以下の γ 線照射はコンクリートに害を及ぼさない[9)〜14)]．

②$5\times10^{19}$ n/cm^2 以上速中性子線を照射すると，骨材は膨張し，セメントペーストは収縮して，コンクリートは膨張劣化する[9), 10)]．

③コンクリートの膨張度はセメントと骨材の種類に依存する．ポルトランドセメントとシリカ分に富む骨材を用いたとき，最も膨張が激しい[15), 16)]．

加圧水型原子炉の圧力容器を支えるコンクリートは原子力施設の中で最大の速中性子照射を受けるが，5×10^{19} n/cm^2 という線量は，そこでの線量の 100 年分近くなる．よって臨界照射時間が原子炉の寿命より長くなるので，実質上放射線はコンクリートに害を及ぼさないことになる．しかしながら，これらの研究結果は多量の放射線を短期間に照射したすぐ後に得たものだから，ASR のように，劣化が現れるのに何年もかかるような現象は引っかかってこない．よってこれらの結果をもってコンクリートが放射線の影響を受けないとは断定できない．

3.2　鉱物のアルカリ耐性に対する放射線の影響

放射線が ASR によるコンクリートの劣化を誘起するかどうかは，アルカリ水溶液に対する鉱物の溶解性が放射線照射でどのように変化するかを知ることで判断できる．これまでの結果から，速中性子照射がコンクリートの劣化に最も有効なことはわかっているが，速中性子照射は放射化を招くので普通の研究室では実験できない．しかしながら γ 線など他の線質を使おうとすると，線量が膨大になってしまい，とてつもない照射時間が必要になる．そんなわけで，どんな実験を組むか思案したが，低エネルギーの放射線を使えば良いことに気がついた．低エネルギー放射線は吸収係数が非常に大きいので，局所的に多量の放射線エネルギーを付与することができる．しかしながらすぐに減衰するため，照射領域の厚さはミクロンオーダーとなるが，分析機器の発達により，この程度の領域の観察は難しくない．そこで 200 keV の Ar イオンビームあるいは 30 keV の電子線を線源として用い，シリカ鉱物の照射を行うことにした．シリカ鉱物としては石英（水晶と石英ガラス）および斜長石を選んだ．水晶（α-クォーツ）や長石は火成岩の主成分をなしており，アルカリに対する反応性がそれほど高くない鉱物だから，照射によってこれらの鉱物のアルカリ反応性が高まれば，放射線によって ASR が生じる恐れがある．

鉱物のアルカリ耐性に対する放射線の影響を調べるための実験手順を図 8 に示す．鉱物の表面を光学研磨し，その一部を放射線照射する．次にこれを NaOH 水溶液に逆さに浸け，エッチングを行う．その際未照射表面の一部を接着テープで保護しておく．エッチング終了後テープを剥がし，未エッチング部と未照射部，および未照射部と照射部との段差を原子間力顕微鏡あるいは共焦

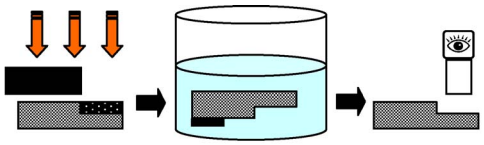


図 8　鉱物の ASR に対する放射線の影響を調べる実験手順

点レーザー顕微鏡で測定すれば，試料のアルカリ反応性に対する放射線の影響を知ることができる．

水晶は放射線によって非晶質化しやすい鉱物として知られているが，非晶質化に要する線量は，有機放射線化学の感覚からすると桁違いに大きい．そこで線源としては吸収係数の大きい 200 keV の Ar イオンビームを用いることにした．ただし吸収の大きい分，飛程は 450 nm 程度になってしまう．イオンビーム照射した水晶表面を 4 時間エッチングしたときのエッチング深さを図 9 に示す．未照射部はこの時間内では全くエッチングされない．10^{15} イオン/cm^2 程度の Ar イオンを照射すると，表面は急激にエッチングされるようになる．この線量は水晶が不安定ガラス相に変わるための臨界線量と等しいから，非晶質化がアルカリ耐性の低下をもたらすことがわかる．非晶質化線量は β 線，γ 線で 10^{12} Gy，速中性子 (> 0.1 MeV) で 1×10^{20} n/cm^2 となることが知られている[17)~22)]．エッチング速度は非晶質化によって約 700 倍上昇する．

石英ガラスを照射した場合には，不安定ガラス相に変わるための臨界線量は水晶の場合の 1/10 となる．エッチング速度も石英ガラスに比べて 3 倍以上となるが，エッチングによって生じる水ガラスの剥離が不安定なため，正確な値はわからない．

水晶が非晶質化するのに要する照射時間は，原子力施設で最も被ばく線量の高い，加圧水型原子炉の圧力容器に接するコンクリートにおいても耐用年数以上となるから，実質上放射線照射が ASR を促進することはない．しかしながら岩石を構成する鉱物は水晶だけではないので，これだけで放射線が ASR に対して無害であるとは言い切れない．そこでコンクリート骨材によく使われている安山岩の主成分である斜長石 $(NaAlSi_3O_8)_{0.11}(CaAl_2Si_2O_8)(KAlSi_3O_8)_{0.006}$ の放射線損傷を同じように調べてみた．ところがその結果がどうもおかしい．いろいろ調べた結果，非晶質化線量が水晶に比べて桁違いに低いので，ちょっと放射線照射するとすぐに非晶質化することがわかった．そこで線源を 30 keV の電子線に変え，照射をすることにした．その結果を図 10 に示す．

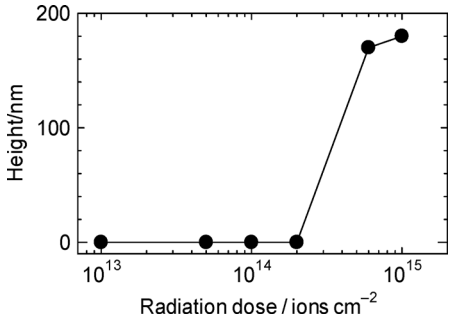


図 9　200 keV の Ar イオンビームを照射した水晶表面を 1 mol/dm^3 の NaOH 水溶液で 80℃ 4 時間エッチングした際の，照射線量とエッチング深さとの関係．

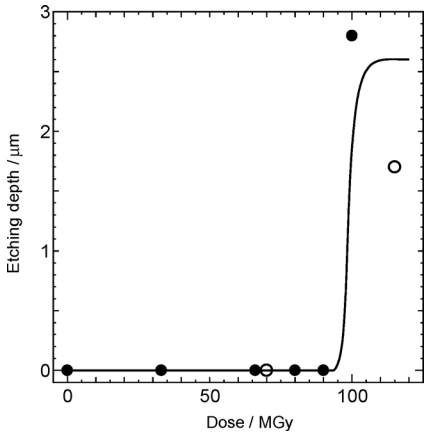


図 10　30 keV の電子線を照射した斜長石表面を 1 mol/dm^3 の NaOH 水溶液で 37℃ 8 時間エッチングした際の，照射線量とエッチング深さとの関係．

10^8 Gy を超えるとエッチング速度が急増するため未照射部との境界に段差が発生する．走査型電顕で観察すると，ほぼこの線量で非晶質化が生じ，斜長石の体積が収縮することが観測される．エッチング速度はほぼ 35 倍になるから，ASR に対して不活性な斜長石も放射線照射によって活性化することがわかる．速中性子に対する斜長石の非晶質化臨界線量は不明だが，水晶の場合と同様の比例関係が成り立つとすれば，1×10^{16} n/cm^2 ということになる．

商用加圧水型原子炉の圧力容器に隣接するコンクリートの年間被ばく線量は，β 線，γ 線で 2×10^7 Gy，速中性子線で 1×10^{18} n/cm^2 程度とされている．これから見積もった，圧力容器に隣接するコンクリートに含まれる石英や長石がアルカリ耐性を失うまでの時間を，臨界線量およびアルカリに対する反応速度の増倍率とともに

表 2　加圧水型原子炉圧力容器に隣接するコンクリート中の鉱物がアルカリ耐性を失うのに要する放射線量と照射時間およびアルカリに対する反応速度増倍率

鉱物	β,γ 線線量	β,γ 線照射時間	速中性子線量	速中性子照射時間	反応速度増倍率
水晶	1×10^{12} Gy	50,000 年	$1\times10^{20}\,n/cm^2$	100 年	700
石英ガラス	1×10^{11} Gy	5,000 年	$1\times10^{19}\,n/cm^2$	10 年	＞3
斜長石	1×10^{8} Gy	5 年	$1\times10^{16}\,n/cm^2$	4 日	35

表 2 に示す．斜長石の場合は，原子炉の寿命よりはるかに短い時間でアルカリ耐性を失うことがわかる．このことは，骨材として安山岩を含む原子炉圧力容器周辺のコンクリートは，原子炉の耐用年数内に，放射線誘起 ASR によって劣化する可能性があることを示唆している．

4. エピローグ

コンクリートについて素人だった筆者にとって，その切断面をためつすがめつしながら ASR の発生原因を考えるのは，探偵ごっこにも似たエキサイティングな経験だった．その成果を最近英文専門誌に発表したところ，セメント会社の研究者の訪問を受け，これまでもやもやしていたことがすっきりしたとの評価を得た．また別のセメント会社の方などからもメールで同様な評価をいただいた．私たちの行った研究はいわば説明学（事象の起因を説明する範疇の学問）だが，実用的な意味でもそれなりの価値をもっている．私たちの ASR モデルでは，カルシウムシリケートの反応リムができなければコンクリートはひび割れないから，アルカリ反応性微粉末シリカ鉱物をコンクリートによく分散させれば，これは過剰のアルカリを吸収し，反応リムを作る前にすべて水ガラスになってしまう．このため骨材の ASR が生じないから，コンクリートの劣化を防止できる．リン酸根や硫酸根を添加すれば，これはカルシウムの溶解を抑制するから，ASR 防止効果があるかもしれない．

これまでに行われたコンクリートの照射実験は，コンクリートに対する放射線の直接的，あるいは時間差なしの効果を調べたものであって，その後ゆっくりと生じる劣化反応を想定したものではない．筆者らの研究により，原子のたたき出しを行う速中性子線のみならず，二次電子によるエネルギー付与が主となる β 線や γ 線でさえも，アルカリに対する反応性の低いシリケート系鉱物を反応性の高い非晶質鉱物に変えることが明らかとなった．またその臨界線量は鉱物の種類に驚くほど強く依存することも明らかとなった．このことは，未照射状態で ASR を生じないコンクリートであっても，強い放射線場で使用される場合には，ASR による劣化が生じる恐れがあることを示している．ASR が生じるためにはコンクリートが湿潤なことが必要なので，建屋内に設置されたコンクリートは ASR を起こさないように思われる．しかしながらコンクリートが厚くなると，打設時に加えた水はいつまでもコンクリートに残留するため，コンクリート内部は長期間湿潤に保たれる．よって原子炉圧力容器のすぐ外側に設置されるコンクリートなどは ASR の被害を受ける可能性がある．原子炉圧力容器を支えるコンクリートの場合には，鉄筋が非常に密に設置されているので，ASR が必ずしも原子炉の安全性低下につながるわけではないが，このような現象が生じる恐れがあることには留意すべきであろう．

岩石は多種多様の鉱物から構成されているが，筆者らの研究はそのほんの一部を調べたに過ぎない．またコンクリート自体を放射線照射したわけでもないので，ASR に対する放射線の影響を調べたとはとても言い切れない．放射線場でのコンクリートの健全性を確保するには，さまざまな骨材を含むコンクリートを放射線照射し，ASR に対する放射線の影響を知る必要がある．筆者は定年となるので研究を継続できないが，本稿が刺激となってこのような研究を始める方が現れるなら，望外の喜びとするところである．

参考文献

1) S. Morinaga, Preprint of the East Asia Alkali-Aggregate Reaction Seminar, Tottori, Japan, 1997, p. 101 (in Japanese).
2) M. Miura and T. Ichikawa, *Kensetsuyou Genzairyou*, **6**, 43 (1996) (in Japanese).
3) M. Miura and T. Ichikawa, *Concrete Research and Technology*, **8**, 135 (1997) (in Japanese).
4) T. Ichikawa and M. Miura, *Cement and Concrete Research*, **37**, 1291 (2007).
5) T. Ichikawa and H. Koizumi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**, 880 (2002).
6) T. Ichikawa and T. Kimura, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 1 (2007).
7) B. Fournier and M.-A. Bérubé, *Can. J. Civ. Eng.*, **27**, 167 (2000).
8) H. K. Hilsdorf, J. Kropp, and J. H. Koch, *ACI SP-55*, 223 (1977).

9) B. T. Kelly and I. Davisson, 2nd Conference on Prestressed Concrete Pressure Vessels and Their Insulation, London, 1969, p. 237.
10) L. F. Elluch, F. Dubois, and J. Rappeneau, *ACI SP-34*, 1071 (1972).
11) D. C. McDowall, Proceedings of an Information Exchange Meeting on Results of Concrete Radiation Programms, Brussel, 1971, p. 55.
12) H. Nakamura, M. Sagino, K. Yamada, N. Yamada, Y. Murase, and M. Fukushima, *Cement Science and Concrete Technology*, **37**, 256 (1983) (in Japanese).
13) K. Yamada, Y. Murase, and N. Yokota, *Cement Science and Concrete Technology*, **37**, 337 (1983) (in Japanese).
14) M. Kakizaki, Y. Idei, T. Sukegawa, Y. Akutsu, H. Hatano, and H. Kurioka, *J. Struct. Constr. Eng. AIJ*, **488**, 1 (1996) (in Japanese).
15) V. B. Dubrovskij, Sh. Sh Ibragimov, A. Ya. Ladygin, and B. K. Pergamenshckik, *Atomnaya Energiya*, **21**, 108 (1966).
16) A. Pederson, Proceedings of an Information Exchange Meeting on Results of Concrete Radiation Programms, Brussel, April 1971, p. 5 (1971).
17) G. Laermans, in "Structure and Bonding in Noncrysatalline Solids," ed. by G. E. Walrafen and A. G. Revesz, (Plenum, New York, London, 1986), p. 329.
18) L. Douillard and J. P. Dyraud, *Nucl. Instr. Meth. B*, **107**, 212 (1996).
19) F. Harbsmeier and W. Bolse, *J. Appl. Phys.*, **83**, 4049 (1998).
20) W. L. Gong, L. M. Wang, and R. C. Ewing, *J. Appl. Phys.*, **84**, 4204 (1998).
21) S. Dhar, W. Bolse, and K-P. Lieb, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3210 (1999).
22) S. Dhar, S. W. Bolse, and K-P. Lieb, *Nucl. Instr. Meth. B*, **148**, 683 (1999).

とぴっくす

ジアリールエテンを用いた高感度カラー線量計

大阪府立大学工学研究科応用化学分野　**入　江　せつ子**
立教大学理学部　**入　江　正　浩**

Various types of color dosimeters are conveniently used for estimating absorbed dose in the radiation sterilization of biomedical materials. Diarylethenes with heterocyclic aryl groups are extensively studied for the applications to the optoelectronic devices, such as optical memory media and photoswitching devices because of their thermally irreversible and fatigue-resistant properties. The colors of diarylethenes never fade in the dark conditions. The thermally stable dithienylethene derivatives are applied to sensitive color dosimeters. Upon γ-irradiation, polystyrene films containing diarylethene derivatives, such as 1,2-bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene **1** or 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene **2**, and fluorescent metal complexes turned blue or red. Even if the absorbed dose was as small as 10 Gy, a clear color change was observed.

Key words: color dosimeter, photochromic diarylethene, radiation sensitivity

1. はじめに

医療器具や血液の放射線滅菌，放射線照射機器や原子力発電施設の放射線漏洩検査，人体への放射線被曝測定などに際し，その放射線線量（どれだけの放射線が当たったかあるいは漏れ出ているか）を検出し評価する必要がある[1]．放射線を検出する道具として，最も便利に使われているのは微弱放射線を検出することができる半導体検出器である．これらは装置，道具がなくては放射線を検出することはできない．これに対して，放射線カラー線量計は放射線線量を目視で色の変化のみで観測できるという利点がある．しかし，これまでのカラー線量計は大線量においてのみ変色し，線量の低い領域では変化せず，感度の低いことが欠点とされてきた．筆者らは，微量放射線が検出できる高感度放射線カラー線量計を目指し，フォトクロミック分子であるジアリールエテンを用いて，研究を始めている．

Sensitive Color Dosimeters Using Photochromic Diarylethenes
Setsuko Irie (*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*)
〒599-8570 堺市中区学園町 1-2，大阪府立大学，旧 先端科学研究所　大学院工学研究科，物質・化学系専攻　応用化学分野
TEL: 072-254-9826, FAX: 072-254-9935
E-mail: irie@chem.osakafu-u.ac.jp

2. 放射線カラー線量計の現況

現在までに開発された放射線カラー線量計は大きく分けて 2 種類ある．一つは放射線照射で発生する酸による色素分子の変色反応を利用したものである．放射線照射により酸を発生させ，その酸により無色から有色に変化する機能性色素を用いたものである．これについては，時田，中澄らの報告がある[2]．このカラー線量計は感受性が低く，大線量でしか使用できないなどの欠点がある．他のカラー線量計は，ジアセチレンを用いた放射線固相重合を利用したカラー線量計である．これは熱に対して不安定なため，冷蔵庫保存が必要不可欠である．国内で血液照射用に市販されているのは，このジアセチレン固相重合反応を利用したフィルムである．常温においても重合が起こるため，常温で保存した場合は 1 カ月しかもたない．微弱放射線に感受性を示すカラー線量計の開発は放射線照射施設を有しているところに限られるため，研究例は非常に少ない．

筆者の所属している旧 先端科学研究所はその前身が大阪府立放射線中央研究所である．当研究所では以前から，放射線カラー線量計の研究，開発が行われてきた[3]．研究所で開発された放射線カラー線量計の製品は日東電工から『ラドカラー』という名で市販された．他の酸発生剤を用いた放射線カラー線量計は光陽化学と共同開発したものがあり，「アイケイ (IK) フィルム」の商品名でガンマー線，電子線用化学インジケーターとして発売されている．これは線量域が 5.0 kGy 以上の大線量用で

あり，黄色（未照射）から赤（照射）への色変化で照射の有無を確認するものである．

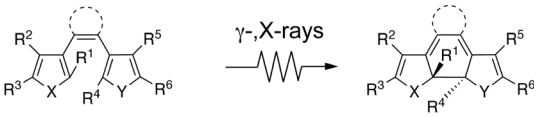
3. フォトクロミックジアリールエテン (DAE) とは

光により化合物の色が変わる現象はフォトクロミズムと呼ばれ，古くから化学者の興味をひき，この現象を示す莫大な数の化合物が報告されてきた．色とともにさまざまの物性，たとえば屈折率，誘電率，分極率，幾何構造，酸化還元電位なども変化する．光により物性が可逆に変化すれば，さまざまのオプトエレクトロニクスデバイスへの応用が可能になる．このような現象を示す有機分子は，自然界にもまた人工系にも数多く存在する．生物が光を感知する器官には，必ずといってよいほど光を受けて色を変えるこのフォトクロミック分子が存在している．たとえば，動物の光受容器ロドプシンにはレチナール分子が，植物の光受容器フィトクロームにはテトラピロール分子が含まれている．これらの分子は光を受けると化学結合が組み替わり，その結果，生理反応に影響を及ぼし，光がきたことを知らせる役割を担っている．人工系では，20 世紀初頭の染料合成の副産物として多くのフォトクロミック分子が偶然に発見され，また合成されてきた．代表的な人工フォトクロミック分子として，アゾベンゼンは 1930 年代に，スピロベンゾピランは 1950 年代に合成されている．アゾベンゼン，スピロベンゾピランはともに比較的よい繰り返し耐久性をもち，また合成も容易なことから，現在も光スイッチユニットとして重用されている．しかし，これら二つの誘導体では，光生成した異性体が不安定で，暗黒中においても徐々に元の異性体へ戻る．そのため，これらを光メモリーあるいは光スイッチへ応用することは困難である．フォトニクス用フォトクロミック材料として 1980 年代に注目されたのは，フリルフルギドで紫外光照射により生成するこの分子の着色異性体は熱的に安定で，光メモリーへの応用が可能なことから多くの研究開発が進められた．しかし，耐久性の不足からこの分子に対する興味は数年で急速に失われた．

熱安定性と繰り返し耐久性とを併せ持つ材料として現在注目されているのは，入江（前 九州大学，現 立教大学）らにより開発されたジアリールエテンである[4]．着色状態が安定であり，1 万回以上の繰り返し耐久性をもっている．このため光メモリーなどフォトニクス分野への応用研究は，ジアリールエテン誘導体を中心に進められている．また，合成が容易なことから，分子素子の光スイッチユニットとしての応用も始まっている．最近，入江らにより長方形あるいは棒状の形をした有機分子からなるフォトクロミック分子結晶（結晶サイズは 10〜100 mm）が，適切な波長の光を当てることにより，可逆かつ高速に屈伸（収縮/伸張）あるいは屈曲することが見いだされ，2007 年 4 月 12 日付けの英国科学雑誌 Nature で発表された．この光歪素子は，直接配線を必要とせず光を当てるだけで遠隔操作ができることから，微小領域でメカニカルな仕事をするマイクロアクチュエーターとして期待が高まっている．

4. ジアリールエテン放射線カラー線量計の特徴

放射線による着色は以下に示すような機構で，ジアリールエテン開環体が閉環体に変換することにより起こる．



フォトクロミック分子は，励起状態において化学結合を組み替えるチャンネルをもつため，光を受けると電子状態の異なる別の異性体へ変換する．光の代わりに，放射線（γ線，X 線，電子線）を用いても同様に励起状態が生成し，色変化が誘起されると考えられる．フォトクロミック分子であるジアリールエテンはその着色状態が安定であり，自然退色しないので放射線の線量計測に用いることができる．さらに，従来の酸発生機構型のカラー線量計は一度のみの使用であるが，フォトクロミック分子であるジアリールエテンは放射線照射により着色しても，可視光照射によりまた元の無色の状態に戻るため，何度でも再使用が可能である．フォトクロミック分子の分散状態（単結晶，アモルファス固体あるいは高分子媒体）を選択することにより，感度の良い系の構築が期待される．

フォトクロミック化合物であるジアリールエテンを用いた放射線カラー線量計の特徴の一つは，その簡便さである．放射線がどの程度当たっているかを，目視ですぐに，直接判断できるからである．たとえば，1〜0.1 Gy の微量放射線線量が目視による色の変化ですぐに判断できるならば，人体への放射線被曝線量評価への応用も可能になり，放射線防護の面でも有効である．現在のガラスバッチによる検出法は，後から被曝線量がわかるので，危険を回避することは不可能である．さらに，ジアリールエテンを用いた放射線カラー線量計のもう一つの特徴はその安定性にある．温度に対しては特に優れている．青色の 1,2-ビス(2-メチル-5-フェニル-3-チエニル) ペルフルオロシクロペンテンの場合，熱安定性の半減期は

30℃で 1900 年である．暗黒中では放射線が当たらない限り，色の変化は全く起こらない．光に対しては紫外線カットフィルターを用い，その影響を除くことができる．50, 10 Gy の微量放射線に感受性を示すサンプルは，血液照射の際に使用できる．1, 0.1 Gy の微量放射線に感受性を示すサンプルは人体への放射線被曝の評価に使用できると思われる．

ジアリールエテンを用いた高感度放射線カラー線量計の特徴は

1) 置換基を変えることにより，赤，青，黄などさまざまな色のカラー線量計が可能．
2) 周囲の状況（温度，空気中の水分）に対し，安定である．
3) 可逆で再使用可能．
4) 一度のみ使用可能な不可逆タイプも作れる．

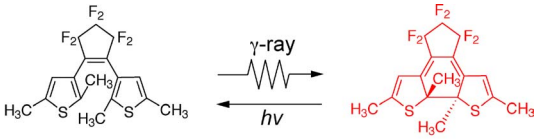
5. ジアリールエテンの放射線着色[5)]

ジアリールエテンの単結晶，溶液系，バルクアモルファス薄膜，高分子媒体にジアリールエテンを分散させる系について検討を行った．

1) 単結晶系

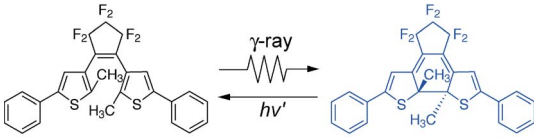
フォトクロミック反応性を示すジアリールエテンである 1,2-ビス(2,5-ジメチル-3-チエニル）ペルフルオロシクロペンテン **1**，と 1,2-ビス(2-メチル-5-フェニル-3-チエニル）ペルフルオロシクロペンテン **2**，の単結晶が，放射線照射すると感度良く着色し，その着色状態に可視光を照射するとまたもとの無色の状態に可逆的に戻ることを見いだした．

以下に示すように，**1** は放射線照射により，無色から赤色に変化した．この吸収極大は 535 nm で光照射の場合と同じであった．また，この着色は可視光で退色した．赤色は視覚感度が良く，危険を知らせる際には有効である．



1a **1b**

2 は放射線照射により，無色から青色に着色した．この吸収極大は 575 nm で光照射の場合と同じであった．さらに，この着色は同じく可視光で退色した．



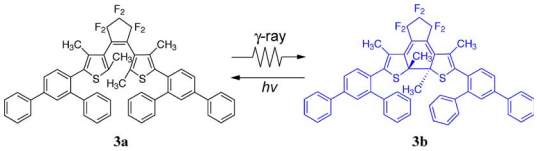
2a **2b**

これらについて，結晶状態においての線量依存性を測定したところ，いずれにおいても直線関係が成立した．放射線感受性は **1** より，**2** のほうが高かった．厚さ 1 mm の **2** の結晶の吸光度変化は 200 Gy で 0.3 となり，感度の良い線量計となることが確認された．

溶液中（ヘキサン，ベンゼン）においても放射線感受性を検討した．ジアリールエテン **1, 2** を含むこれらの溶液は放射線により，効率良く着色することが認められた．照射時間に伴い，直線的に吸収極大も増加した．

2) バルクアモルファス系

結晶状態においてフォトクロミック反応性を示すアモルファス系についても検討した．5 種類のジチエニルエテン，ジベンゾチエニルエテンのバルクアモルファス膜を作製し，室温において放射線感受性を測定した．その結果，下記の 1,3-ジフェニル基をもつジフェニルペルフルオロシクロペンテン **3** のアモルファス薄膜が感度良く着色し，その着色は照射線量に対し，直線的に増加した．



3a **3b**

3) 高分子媒体分散系

溶液系での研究を基礎にして，取り扱いの簡便さの点から考えて高分子媒体分散系での検討を行った．高分子媒体として，ポリメチルメタクリレート，ポリスチレン，ポリオレフィン，ポリビニルカルバゾール，ポリカーボネートなどを用いて，その放射線感受性を検討した．ポリメチルメタクリレート，ポリビニルカルバゾールを用いた際には，放射線感受性は小さかったが，ポリスチレンを用いた際には，ジアリールエテンは感度良く着色した．

図 1 に 1,2-ビス(2-メチル-5-フェニル-3-チエニル）ペルフルオロシクロペンテン **2a**，を含むポリスチレンフィルムに 2.0 kGy のγ線照射した際の吸収スペクトルを示す．吸収極大は 600 nm で青色に着色した．可視光照射により無色の状態に戻ることが確認された．

図 2 にこの系の線量依存性を示す．100 Gy から 3.0 kGy まで直線関係が成立していることが認められる．

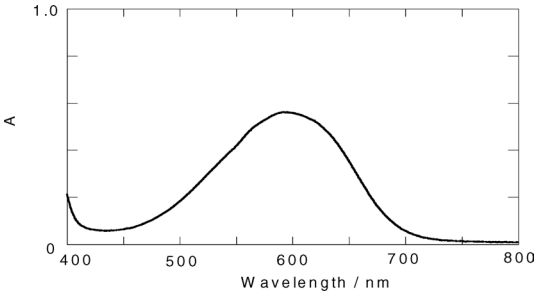


図 1　ジアリールエテン **2** を含むポリスチレンフィルムの放射線着色
全線量：2.0 kGy，フィルムの膜厚：0.75 mm

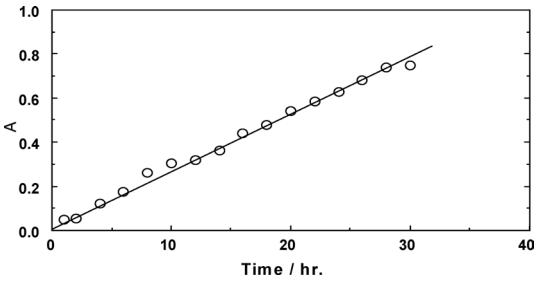


図 2　ジアリールエテン **2a** を含むポリスチレンフィルムの吸光度の線量依存性
線量率：100 Gy h^{-1}，フィルムの膜厚：0.75 mm

これらの結果を踏まえて，ポリスチレンフィルムを用いた高感度放射線カラー線量計の作製を試みている．膜を厚くすることにより，放射線感受性をかなり高くすることが可能となる．

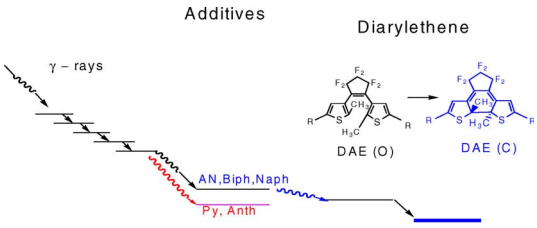
次に放射線感受性を向上させることを目指して，ジアリールエテン **2a** を含むポリスチレンフィルムへの添加物効果を検討した．

吸収線量を増加させる目的で原子番号の大きい金属錯体の添加を検討した結果，レニウムカルボニル金属錯体

写真 1　放射線（γ線）照射による高分子フィルムカラー線量計の着色変化
紫外線カットフィルターでフィルムを覆っている．

を添加した際に放射線感受性は増加した．さらに，励起エネルギーを効率良くジアリールエテンへ移動させる目的で種々の増感剤の検討を行った結果を表 1 に示す．増感剤としてナフタレン，ビフェニルを用いた場合，放射線感受性は向上した．

放射線着色の機構は次のように考えられる．



放射線ははじめに，媒体である高分子にエネルギーを付与し，高分子は励起状態になる．高分子は励起状態からジアリールエテン開環体へエネルギー移動が起こり，ジアリールエテン閉環体が生成して着色する．この際，増感剤が存在すると，増感剤からジアリールエテンへのエネルギー移動が加わり，着色効率が増加する．

高分子フィルム放射線カラー線量計を用いて放射線照射により，着色した例を写真 1 に示す．

10 Gy の放射線照射により，青く着色していることが認められる．

表 1　増感剤の添加効果

Additives	Molecular weights	Absorbance at 600 nm (relartive intensity)	
None		0.07	(1.0)
Naphthalene (Naph)	128	0.09	(1.3)
Biphenyl (Biph)	154	0.12	(1.7)
Acenaphthene (AN)	154	0.11	(1.6)
Anthracene (Anth)	178	0.06	(0.9)
Pyrene (Py)	202	0.06	(0.9)

Irradiation dose: 1,000 Gy, Film thickness: 0.2 mm, Content of additives: 1.5 mol/kg

6. おわりに

フォトクロミック化合物ジアリールエテンを用いた放射線カラー線量計は現在までのところ，最高感度が 10 Gy である．私たちは感度向上を目指して研究を深めたいと考えている．放射性廃棄物の安全性を確認する手段としても，簡便でリアルタイムで放射線の漏洩をチェックする手段として，目視で色の変化のみで放射線照射線量を確認できるカラー線量計，特に 1 Gy, 0.1 Gy の微弱放射線に感受性をもつ微弱放射線検出材料としてのカラー線量計の実現が強く望まれている．放射線被曝の危険性から身を守るために必要であり，安全，安心を守るための喫緊の課題である．

謝　辞　放射線照射において，小嶋崇夫先生，白石一乗先生から貴重なご助言，ご助力をいただきました．心より感謝いたします．

参 考 文 献

1) S. Kawanishi, *Oyobutsuri* **51**, 293 (1982); R. Fujimura and T. Yamashita, *Housyasenniyoru Kotaigensho to Senryousokutei*, ed. by R. Fujimura and T. Yamashita (Youkendo, Tokyo, 1985), B. Whittaker, in *Manual on Radiation Dosimetry*, ed. by N. W. Holm and R. J. Berry (Mercel Dekker, New York, 1970), p. 363.
2) 時田澄男，放射線化学，**76**, 29 (2003)；中澄博行，近畿化学協会機能性色素部会第 46 回例会要旨集 (2000).
3) T. Yamagami, A. Onishi, ?. Kawata, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 101 (1995); K. Ueno, *Radiat. Phys. Chem*, **31**, 467 (1988); T. Tachikawa, C. Handa, and S. Tokita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 187 (2003); M. Saylor, T. Tamargo, W. Mclauchlin, D. Lewis, and R. Schenfele, *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 529 (1988).
4) 入江正浩，パリティー 12 月号 (2007), S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, and M. Irie, *Nature*, **446**, 778 (2007); M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, and T. Kawai, *Nature*, **420**, 759 (2002); M. Irie, S. Kobatake, and M. Horiuchi, *Science*, **291**, 1769 (2000); M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
5) S. Irie, T. Yamaguchi, H. Nakazumi, S. Kobatake, and M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1139 (1999); S. Irie and M. Irie, *ibid.*, **73**, 2385 (2000); S. Irie and M. Irie, *ibid.*, **75**, 2071 (2002); S. Irie, M-S. Kim, T. Kawai, and M. Irie, *ibid.*, **77**, 1037 (2004); S. Irie and M. Irie, *Chem. Lett.*, **35**, 1434 (2006).

とぴっくす

放射線を利用したバイオプラスチックの改質

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門
環境・産業応用研究開発ユニット金属捕集・生分解性高分子研究グループ　**長澤尚胤**

The application of bioplastic derived from renewable resource is expected to address the problem of global warming. The thermostability of poly(lactic acid) (PLA), of which practical use was especially expected, is improved by radiation-induced crosslinking with additives. The obtained highly heat-resistant and transparent PLA is applied as heat-shrinkable materials, injection molded parts. In addition, the development of the PLA with flexible elasticity by holding plasticizer was succeeded. Therefore, it is proven that crosslinking technology is beneficial to expanding the application of PLA.

Key words: bioplastic, radiation-induced crosslinking, crosslinking agent, heat-resistance, elastic material

1. はじめに

プラスチックは，軽くて丈夫，さびや腐食に強い，成形加工しやすいなどの特性をもつため，例えば，コンピュータ，テレビなどの電気部品，自動車のバンパーや内装材，食品用のトレイや包装フィルム，ジュースなどのペットボトル，農業用ビニルハウスといったさまざまな用途に使用され，私たちの便利で快適な生活になくてはならないものとなっている．全世界で1年間に約1億トン以上合成されているが，日本ではそのうちの平成17年で約1,451万トンが生産されている．この結果，使用後に廃棄されるプラスチックの量は膨大となり，1年間のプラスチック廃棄物処理量は産業廃棄物と一般廃棄物を合わせて約1,006万トンになる（平成16年度）．そのうちの約38%が，焼却・埋め立て処理されているのが現状である[1]．焼却処理では，地球温暖化を引き起こす炭酸ガス（二酸化炭素）を排出する．埋め立て処理では，長い期間土壌中に滞留し，年月の経過による劣化とともに酸化防止剤などの添加物が流出する．さらにはプラスチック製品や焼却残さが埋設処分されるために，最終処分場の残余年数が日本全国平均で約10年と厳しい状況になっている．今日，プラスチック廃棄物は，地球温暖化，土壌汚染など社会的に問題視されており，環境に負荷を与えない，使用後の処理が容易な従来のプラスチックに代わる材料の出現が望まれている．

プラスチック廃棄物処理問題を解決するために，通常のプラスチック製品と同様に使用でき，しかも使用後，自然界の微生物や分解酵素によって水と炭酸ガスに分解されるという理由から，生分解性プラスチック（グリーンプラ®）が1990年代に入って環境適合型素材として注目されてきた[2]．廃棄物の処理に際しても，地中への埋め立てが可能で，燃焼させても発生熱量が低く，ダイオキシンなどの有害物質が放出されることもない．この生分解性プラスチックには，表1に示すように微生物産生系，化学合成系，天然物系の3種類に分類されている．その中でも特に，化学合成系のプラスチックであるポリ乳酸は，機械的特性や透明性などが良いなどの理由から一番実用化に近い材料として期待されている[3]．このポリ乳酸の製造工程を図1に示す．ポリ乳酸の原料となるのは，トウモロコシ，サツマイモ，サトウキビなどである．これらの植物からデンプンを採り出し，デンプンに酵素を加えて糖に分解する．さらに，この糖を乳酸菌によって発酵させて乳酸を生成させる．この乳酸を重合させることによってポリ乳酸が合成される．このように植物を原料として製造されたプラスチックは，使用後に燃焼させて炭酸ガスが発生しても大気中の炭酸ガスを増加させない．つまり，トウモロコシやサツマイモは，大気中の炭酸ガスを吸収して太陽エネルギーを使って植物体内でデンプンを合成し植物中に蓄積している．このデンプンを原料として製造されたポリ乳酸を使用後

Modification of Bioplastic by Radiation Processing
Naotsugu NAGASAWA (*Environmental Polymer Group, Environment and Industrial Materials Research Division, Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency*)
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233
TEL: 027-346-9384
FAX: 027-346-9694
E-mail: nagasawa.naotsugu@jaea.go.jp

表 1　国内で市販されているグリーンプラ®の一例

分類	プラスチックの名称	製造企業	規模（トン/年）
微生物生産系	ポリヒドロキシブチレート (PHB)	三菱ガス化学	10
化学合成系	ポリ乳酸	Nature Works	140,000
	ポリ乳酸	三井化学（2007 年まで）	500
	ポリ乳酸	トヨタ自動車	1,000
	ポリカプロラクトン	ダイセル化学工業	1,000
	ポリブチレンサクシネート	昭和高分子	3,000
	ポリ(ブチレンサクシネート/カーボネート)	三菱ガス化学	400
	ポリブチレンアジペート/テレフタレート	BASF	8,000
	ポリエチレンサクシネート	日本触媒	パイロット
	ポリエチレンテレフタレートサクシネート	DuPont	100,000
	ポリビニルアルコール	クラレ，日本合成化学など	214,000
天然物系	エステル化デンプン	日本コーンスターチ	パイロット
	キトサン/セルロース/デンプン	アイセロ化学	パイロット
	酢酸セルロース	ダイセル化学，帝人	100,000
	デンプン/化学合成系グリーンプラ	日本合成化学	8,000

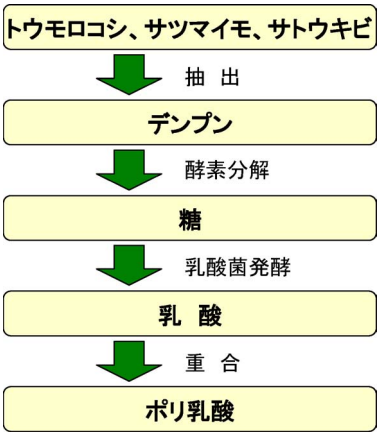


図 1　ポリ乳酸の製造工程

に燃焼させて炭酸ガスが発生しても，デンプンを合成する際に植物が大気中から取り込んだ炭酸ガスと等量であるため，大気中の炭酸ガスは増加することがない．このように大気中の炭酸ガス量が変化しないことを，炭酸ガスを構成している炭素（カーボン）の名称を使って「カーボンニュートラル」と呼んでいる．そのため，ポリ乳酸は資源循環型社会を構築するために非常に関心度の高い素材である．原料として使用される乳酸は一つの不斉炭素をもち，L 体と D 体の 2 種が存在する．L 体のみを重合させたものはポリ-L-乳酸，D 体のみを重合させたものはポリ-D-乳酸と呼ばれる．

ポリ乳酸は，地球温暖化防止の期待を担った資源循環型のバイオプラスチック材料であるが，その物性は一般の石油合成系である汎用プラスチックと比較して耐熱性，耐衝撃性，成形加工性などが劣っている．ポリ乳酸の耐熱性については，約 160℃と高い融点をもっているにもかかわらず，約 60℃を超える温度域で熱変形し強度が低下するといった欠点がある．そのために，電気製品のボディや部品，自動車の内装材，食品用のフィルムやトレイなどといった通常のプラスチック製品と同じように使用するには，耐熱性の向上が重要な課題となっている．

この課題を解決するため，従来，タルクやマイカなどの無機フィラーを多量に混入する方法が一般的に応用されているが，これら問題点の解決には十分ではなく，逆に比重が高くなるという新たな問題点が生じている．最近では，ポリ乳酸の結晶化を促進させる核剤，カーボンブラック，層状ケイ酸塩などの無機フィラーをナノ分散させたり，ケナフやセルロース短繊維などの植物体と複合化したり，L 体と D 体の 2 種類のポリ乳酸を混合してらせん構造がうまく噛み合ったステレオコンプレックス型にしたりして耐熱性を改善している[4)~7)]．しかし，これらの材料は，フィラー，添加材や結晶の影響により不透明であり，ポリ乳酸の長所である透明性を損なっているものが多い．

原子力機構では，化学合成系の生分解性プラスチックであるポリ(ε-カプロラクトン)，ポリブチレンサクシネートやポリブチレンサクシネート・アジペート共重合体にγ線や電子線を照射して橋かけ構造を導入し，耐熱性や加工性を改善してきた[8)~15)]．同様に放射線による橋かけ技術を用いることにより透明性を保持したまま，ポリ乳酸の耐熱性を改善できると考え，放射線橋かけ技術の応用を検討した．しかし，ポリ乳酸は放射線照射に

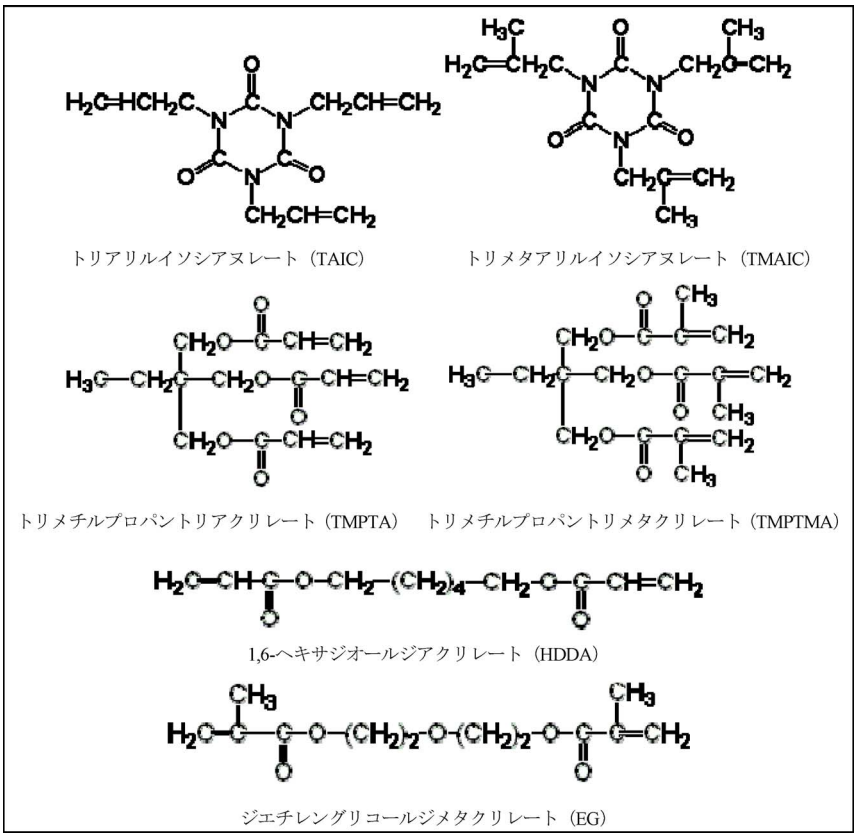


図２　各種多官能性モノマーの名称と構造式

より分子鎖が切断される放射線分解型の材料であるため，橋かけ構造の導入は困難であった[16]．

本稿では，放射線による橋かけ反応を助ける多官能性モノマーを橋かけ剤として用いた放射線橋かけ技術によってポリ乳酸の耐熱性を改善することに成功した[17]．この技術を利用してポリ乳酸製の熱収縮材や射出成形品に応用した[18]．さらに応用範囲の拡大を目的として，この耐熱性を改善したポリ乳酸の柔軟化に関する研究に発展した．その研究の中で可塑剤の添加量を変化させることにより，今まで得られなかった室温下で弾力性が発現した透明なポリ乳酸を見いだした[19]．バイオプラスチックであるポリ乳酸の放射線橋かけ技術および応用例について紹介する．

2.　ポリ乳酸の放射線橋かけ技術とその物性

三井化学(株)製のポリ乳酸（レイシア® H-100，L体：99%）単独に電子線を照射した場合では，初期の数平均分子量が約10万であるのに対し，40 kGy照射すると約8万に低減し，それ以上の線量では緩やかに分子量が低下する．この分解反応に伴って引張強度やガラス転移温度も低下する．分解の G 値は，室温で γ 線照射したとき，空気中で1.97，真空中で0.83であった[16]．

ポリ乳酸は低い線量で分解するため，橋かけ反応を促進する橋かけ剤である多官能性モノマーを探索した．図2に使用した一例として多官能性モノマーの名称と構造式を示す．所定量の多官能性モノマーをポリ乳酸に添加してラボプラストミル機を用いて180℃で10分間混練し，その後0.5 mmの厚みに熱プレスで加圧成形してフィルム試料を得た．電子線照射は，日本原子力研究開発機構1号加速器棟の電子加速器を用いて，加速電圧2 MV，電流値1 mAの条件で行った．照射したポリ乳酸をクロロホルムに48時間浸漬した後，不溶部分の乾燥重量を浸漬する前の初期重量で割って算出したゲル分率を橋かけした度合いとして評価した．

ポリ乳酸の重量に対して3 wt% 濃度の図2に示すような多官能性モノマーを添加して電子線照射したポリ乳酸のゲル分率変化を図3に示す．ポリ乳酸単独とトリ

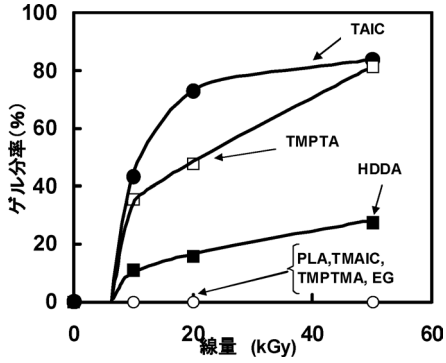


図3　ポリ乳酸の各種多官能性モノマーによる照射橋かけ

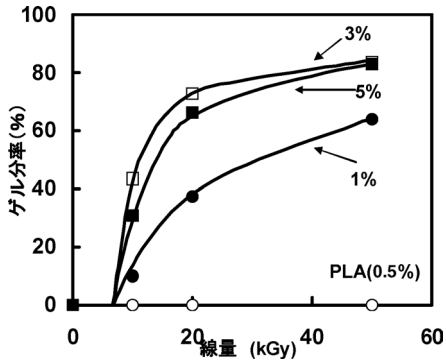


図4　ポリ乳酸の照射橋かけへの TAIC 濃度の影響

メタアリルイソシアヌレート (TMAIC)，トリメチルプロパンメタクリレート (TMPTMA)，ジエチレングリコールジメタクリレート (EG) といったモノマー添加した系では，50 kGy 照射しても全くゲルが生成せずに分解のみが起きている．1,6- ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)，トリメチルプロパントリアクリレート (TMPTA)，トリアリルイソシアヌレート (TAIC) を添加した場合には，ポリ乳酸と効果的に反応し，橋かけ構造を導入できることがわかった[17), 18)]．特に TAIC と TMPTA では，両モノマーとも 50 kGy 照射で，80% のゲルが生成し効果的に橋かけ反応が起きている．これらの橋かけ反応は，放射線照射によりポリ乳酸主鎖の炭素 (–CH–) から水素が引き抜かれて生成したアルキルラジカル[16)] に，橋かけ剤のアクリル基が結合して起こっていると考えられる．使用したポリ乳酸はほとんど L 体を有しているので，多官能性モノマーの構造，ポリマーとの相溶性などが橋かけ反応に関連していると考えられる．特にポリ乳酸の橋かけ剤として低線量で最も有効的であった TAIC の濃度効果について検討した．

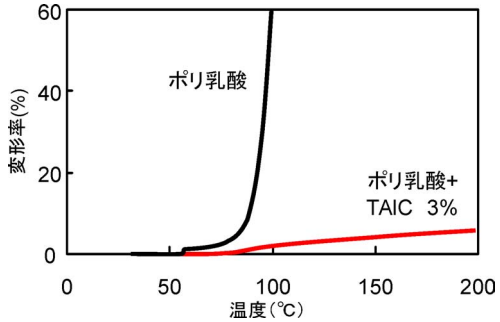


図5　橋かけポリ乳酸の耐熱性評価

TAIC 添加濃度が，0.5% では線量の増加とともに，照射による橋かけが進行しないが，1% 以上では放射線照射により橋かけが促進する（図 4）．また，5% 濃度のほうが 3% 濃度より低線量域（20 kGy 以下）での橋かけ進行が遅い理由は，5% 濃度中の TAIC の総官能基数（1 分子当たり三官能基）が，ポリ乳酸分子中に照射によって生成したラジカル数より多いため，TAIC 分子中の二官能基がポリ乳酸分子間で反応せずに，あたかもポリ乳酸分子に TAIC がグラフトした状態で存在しているためであると考えられる[17), 18)]．TAIC を 3% 添加した場合の橋かけと分解の G 値は，それぞれ 0.69，0.59 となり，上記に示した分解における G 値と比較して約 0.3 倍ほど小さくなった．

橋かけ構造を導入したポリ乳酸の耐熱性については，初期長 5 mm の橋かけポリ乳酸フィルムに一定荷重 (5.77×10^{-3} MPa) を掛け，昇温速度 10℃/min の条件でフィルムの伸び変化測定より評価した．図 5 に示すように橋かけしていないポリ乳酸ではガラス転移温度以上である約 60℃から変形が起こり，100℃以上では形状が保持できなくなる．TAIC 濃度 3% 添加して 50 kGy 照射した橋かけポリ乳酸では，ガラス転移温度である 60℃以上でも変形がほとんど起こらず，融点である 160℃以上でも伸びの変化がほとんどなくなる．

実用化を検討する上で橋かけしたポリ乳酸フィルムの生分解性が重要になってくる．そこで，*Tritirachium album* 由来のプロテナーゼを用いて，pH 8.5 に調整した 50 mM トリス塩酸緩衝液中で 37℃に制御した恒温振とう機で酵素分解試験を行った．ポリ乳酸自体では，140 時間反応後，約 60% が分解したが，50 kGy 照射したポリ乳酸では，同時間反応後，約 40% が分解し，TAIC 濃度 3% 添加して 50 kGy 照射し，耐熱性が向上した橋かけポリ乳酸では，約 30% が分解した．以上の結果，放射線分解型プラスチックで耐熱性が問題と

図 6　橋かけポリ乳酸の熱収縮材の試作品

なっていたポリ乳酸に，TAIC といった橋かけ剤を用いた放射線橋かけ技術により，ポリ乳酸の耐熱性を著しく改善でき，生分解性は保持していることを明らかにした[17]．

3.　橋かけポリ乳酸の応用

橋かけポリ乳酸を 160℃の加熱状態で延伸・膨張して，その形状のまま常温に冷却した．その材料は再び融点付近まで加熱すると元の形状への良好な形状回復性を有した．そこで高温に耐えるポリ乳酸熱収縮材の開発に進展した．ポリ乳酸熱収縮材の試作品を図 6 に示す．開発した熱収縮材（160℃延伸品）の収縮特性は，ポリ乳酸の従来品（100℃延伸品）に比較して，収縮性能として収縮する温度が 150℃と約 2 倍以上と高く，ポリエチレン製の従来品と比較して，元の形状にまで回復するような高温収縮型でかつ高回復性な材料であり，さらに 80℃で引張強度を測定した結果，ポリエチレン製品の 3 倍に相当する 15 MPa の強度を有する材料であることがわかった．この熱収縮材は，生分解性で透明性に優れた耐熱性高倍率の熱収縮材であり，電線・金属などの被覆保護や熱収縮フィルムなど，種々な用途に応用が可能である．さらに，耐熱性と透明性を有することから，食品用カップや電化製品筐体の射出成形品の開発に進展した．恒温槽（100℃，10 分）で加熱処理を行った結果（図 7），未処理のポリ乳酸カップは，白濁して変形するが，橋かけしたポリ乳酸カップは透明性と形状を保持し，電化製品筐体品も同様に透明性と形状を保持した[18]．

しかし，ポリ乳酸は室温では硬いのでさらなる応用拡大には柔軟性の付与が課題となった．そのため，ポリ乳酸用可塑剤を添加して橋かけポリ乳酸の柔軟化について検討した．溶融混練で可塑剤を添加するとしても，約 20% 添加量として 1 時間程度で染み出てきてしまうなどの問題があった．そこで，放射線橋かけしたポリ乳酸フィルムを可塑剤に浸漬する方法により高濃度の可塑剤を担持させた．TAIC を 5% 添加したポリ乳酸フィル

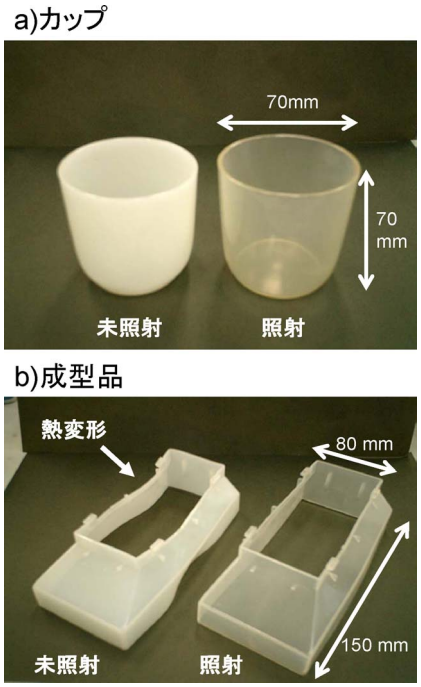


図 7　橋かけポリ乳酸製カップや成型品

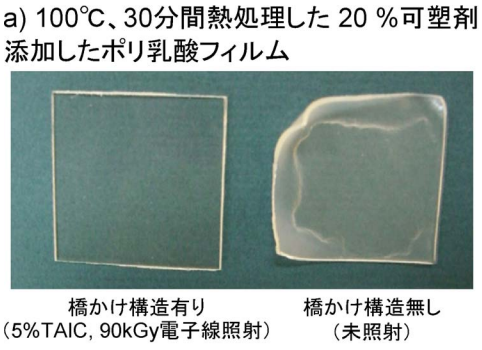


図 8　柔軟化ポリ乳酸の耐熱性とポリ乳酸弾性体

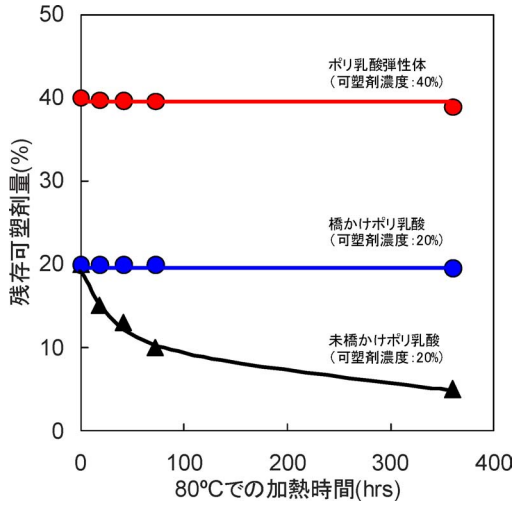


図 9　橋かけポリ乳酸の可塑剤保持性

ムを作製し，電子線を 90 kGy 照射した後に，ポリ乳酸用の可塑剤（理研ビタミン(株)製リケマール PL-71）中に 120℃で 2 時間浸漬・膨潤させた．その結果，約 1.4 倍程度に膨潤し，約 20% の可塑剤を担持できた．図 8 (a) のように約 100℃で 30 分間加熱処理すると，20% 可塑剤を含有した未橋かけポリ乳酸では形状が崩れて白濁化が起こるが，開発した柔軟化ポリ乳酸では形状も透明性も保持する．浸漬時間を 24 時間と長くすると，可塑剤の保持量が最大約 60% まで増加した．可塑剤の保持量を約 35〜40% に制御すると，柔軟性だけでなく弾力性を発現することも見いだした（図 8(b)）．さらに可塑剤の保持性についても評価した結果，図 9 のように熱変形温度以上の 80℃で処理した場合，20% 可塑剤を含有した未橋かけポリ乳酸では可塑剤が染み出してしまうが，20% 可塑剤を含有した橋かけポリ乳酸では，10 日間でも染み出さず柔軟性を保持した．弾力性が発現する 40% の可塑剤を含む橋かけポリ乳酸でもほとんど染み出さないことから可塑剤の保持性が高いことがわかった[19]．

4. おわりに

プラスチック廃棄物処理問題を解決し，資源循環型社会を構築するために，植物由来のバイオプラスチックの利用が増えると考えられる．その中でも実用化が期待されているポリ乳酸の耐熱性向上に，橋かけ剤を添加した放射線橋かけ技術を応用して著しく改善できることを明らかにした．この技術により高温に耐えるポリ乳酸熱収縮材や透明性を保持した射出成形品の開発に発展した．さらに用途拡大するため，放射線橋かけ技術に柔軟化技術を組み合わせることにより，柔軟な弾力性のあるポリ乳酸を開発することにも成功した．これらの開発したポリ乳酸を実用化できれば，汎用プラスチックの代替え品としてパソコンや携帯電話などのデジタル家電の防震材や筐体，あるいは自動車などの内装材部品などに幅広い応用分野での利用価値があると考えられる．

謝　辞　本研究は，群馬大学の三友宏志教授をはじめ，修士課程で在学していた金澤綾子氏，松崎友章氏，ならびに原子力機構の吉井文男博士，玉田正男博士，八木敏明氏（当時）の協力によって行ったものである．特に応用分野においては住友電工ファインポリマー(株)の金澤進一氏，川野　清氏らとの共同研究で行ったものである．関係各位に厚く御礼申し上げます．

参考文献

1) 出典：社団法人プラスチック処理促進協会，HP: http://www.pwmi.or.jp/.
2) 出典：生分解性プラスチック研究会，HP: http://www.bpsweb.net/.
3) 辻　秀人，筏　義人，“ポリ乳酸―医療・製剤・環境のために”，高分子刊行会 (1997).
4) S. S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, and K. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 3104 (2002).
5) T. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, and H. Inagaki, *Compos. Sci. Technol.*, **63**(9), 1281 (2003).
6) M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Compos. Sci. Technol.*, **68**(2), 424 (2008).
7) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, *Macromolecules*, **20**, 904 (1987).
8) D. Darwis, H. Mitomo, T. Enjoji, F. Yoshii, and K. Makuuchi, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 259 (1998).
9) D. Darwis, H. Mitomo, T. Enjoji, F. Yoshii, and K. Makuuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 581 (1998).
10) D. Darwis, K. Nishimura, H. Mitomo, and F. Yoshii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1815 (1999).
11) P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, and K. Nishimura, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 316 (2001).
12) M. Suhartini, H. Mitomo, F. Yoshii, N. Nagasawa, and T. Kume, *J. Polym. Environ.*, **9**, 163 (2001).
13) F. Yoshii, M. Suhartini, N. Nagasawa, H. Mitomo, and T. Kume, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **208**, 370–373 (2003).
14) M. Suhartini, H. Mitomo, N. Nagasawa, F. Yoshii, and T. Kume, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**,

2238 (2003).
15) D. T. The, N. Nagasawa, F. Yoshii, and T. Kume, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(4), 2122 (2003).
16) P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, and T. Kume, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 337 (2001).
17) H. Mitomo, A. Kaneda, T. M. Quynh, N. Nagasawa, and F. Yoshii, *Polymer*, **46**, 4695 (2005).
18) N. Nagasawa, A. Kaneda, S. Kanazawa, H. Mitomo, T. Yagi, F. Yoshii, and M. Tamada, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, **236**(1–4), 611 (2005).
19) 長澤尚胤，玉田正男，金澤進一，早崎俊克，プラスチックス，**58**(11), 45 (2007).

とぴっくす

原子数制御したポリイン分子の光学特性

近畿大学理工学部理学科化学コース　**若　林　知　成**

Polyynes are linear molecules with alternating triple and single bonds of carbon and intriguing because of their optical and conducting properties due to conjugated π-electron systems. Recently, a new method of laser ablation of graphite particles in organic solvents has been reported for production and researchers have started systematic studies on the optical properties. In this Topic, recent works on the resonance Raman spectra and the dispersed fluorescence spectra of hydrogen-capped polyynes $HC_{2n}H$ (n=4–8) are introduced to discuss the resonance effects in the Raman scattering processes and the vibronic interactions in the dipole-forbidden electronic transitions.

Key words: polyyne, laser ablation, Raman spectroscopy, dispersed fluorescence, vibronic interaction

1. はじめに

ポリインは炭素の三重結合と一重結合が交互に連なる直線分子であり，二重縮退したπ電子系が関与する光物性や伝導性に興味がもたれる．末端に水素原子が結合したポリイン類 H–(–C≡C–)$_n$–H (n=2, 3, …) は，*sp* 混成炭素からなる代表的な分子である（図 1）．これらは 1970 年代に合成され，分子サイズに依存する電子吸収スペクトルの系統的なシフトが報告されている[1), 2)]．以来，さまざまな誘導体が合成され[3)~6)]，安定化合物については固体の非線形効果の実験まで行われるようになった[7)]．近年，液体に分散した炭素微粉末をレーザーアブレーションによって加熱するだけのシンプルな生成法が報告され，合成のプロでなくても物質を手にすることが可能になった[8), 9)]．その生成過程は炭素微粒子が短時間に加熱蒸発する過程を含み，高エネルギー粒子の衝突効果にも似て興味深い．筆者らは 2004 年から液相レーザーアブレーションによる種々のポリイン分子の生成および分離を進めてきた．本稿では共鳴ラマン散乱分光および分散蛍光分光による原子数制御したポリイン分子の振電状態に関する研究を紹介する[10)~14)]．

C_8H_2　H–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–H
$C_{10}H_2$　H–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–H
$C_{12}H_2$　H–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–H
$C_{14}H_2$　H–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–H
$C_{16}H_2$　H–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–C≡C–H

図 1　ポリイン分子

2. ポリイン類の生成と分離

辻らは 2002 年，液相中のレーザーアブレーションによる微粒子生成を研究するなかで，炭素粉末を分散させた有機溶媒中では，特異な紫外吸収スペクトルを示す物質，すなわち，ポリイン類の混合物が生成すると報告した[8)]．筆者らはこの方法をスケールアップしてポリイン分子を生成している[10)~14)]．

ヘキサン 0.3 *l* に黒鉛粉末 0.2 g を混合し，氷冷下で攪拌しながら Nd : YAG レーザー（2 倍波 532 nm, ～0.2 J/pulse, ～5 ns duration, 10 Hz）を照射する．光は液体を透過し，グラファイト微粒子によって吸収される．微粒子は加熱されて照射部分が明るく光って見える．その黒体輻射スペクトルから，微粒子の温度は 4,000 K 以上に達していると予想される．この温度はグラファイトの融点とされる温度に近く，グラファイト構造に代表される sp^2 炭素よりも *sp* 炭素の相がより安定になるといわれている温度である．高温微粒子の表面から放出される炭素クラスターは溶媒分子と反応し，ポリイン分子を含むさまざまな分子やラジカルが生成する．そのうち溶媒に溶け込んだ安定分子だけが後に検出される．

Optical Properties of Size-Controlled Polyyne Molecules
Tomonari WAKABAYASHI (*Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kinki University*)
〒577–8502 東大阪市小若江 3–4–1
近畿大学理工学部理学科化学コース
TEL: 06–6721–2332（代表）
TEL: 06–6730–5880（内線 4101）
FAX: 06–6723–2721（学科事務室）
E-mail: wakaba@chem.kindai.ac.jp

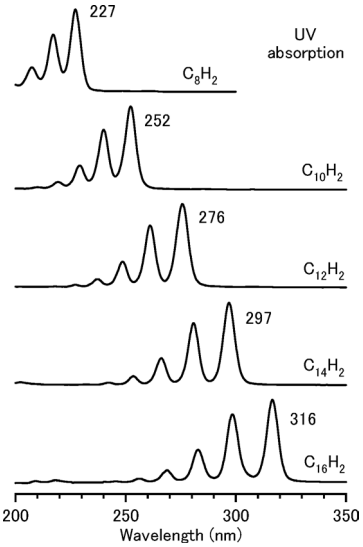


図 2　$C_{2n}H_2$ (n＝4–8) の吸収スペクトル（ヘキサン溶液）.

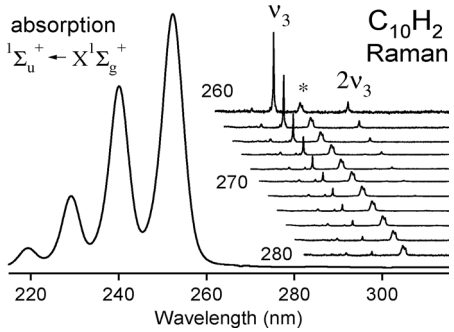


図 3　$C_{10}H_2$ の紫外吸収スペクトル（左）と共鳴ラマン散乱スペクトル（右）[11]. 数字は励起波長. 図中*は溶媒（ヘキサン）のラマン信号.

アブレーション後のヘキサンには図 1 に示す 5 種類のポリイン分子 H(–C≡C–)$_n$H (n＝4–8) が含まれる. いずれも炭素鎖の両端に水素原子が付加したアセチレン構造の分子である. 図 2 は高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて分離したポリイン分子の紫外吸収スペクトルである. 吸収端は炭素鎖の伸張とともに長波長側にシフトするが, 長いものでも紫外部のみに強い吸収があり, 溶液はどれも無色である. アセトニトリル中のアブレーションでは片側がシアノ基のシアノポリイン H–(–C≡C–)$_n$–C≡N (n＝4–6) も生成し, また, 両端にシアノ基をもつジシアノポリイン N≡C–(–C≡C–)$_n$–C≡N (n＝2–6) の生成も認められる（紫外吸収スペクトルが文献 3 のものと一致する）. 後者はアセトニトリルの代わりに液体窒素を用いてアブレーションを行うことによって相対的な生成量を増すことが可能である. このように分散媒質の変更によって末端の元素が異なる種々のポリイン分子の生成が可能である.

3. 紫外共鳴ラマン散乱スペクトル

共鳴条件下のラマンスペクトルは, 基底状態と励起状態の間の構造変化に関する情報を与えることから物理化学的な興味の対象となる. ポリイン分子の紫外吸収帯（図 2）は許容遷移であり, 10^5 程度のモル吸光係数をもつ[1]. この電子遷移の共鳴を利用したラマンスペクトルは数マイクロモル程度の希薄溶液で検出が可能である. 筆者らは, $C_{10}H_2$ および $C_{12}H_2$ の二つのポリインについて共鳴ラマンスペクトルの測定を行い, 散乱強度の共鳴効果および励起状態の構造に関する研究を行った[11].

単離したポリイン分子 $C_{10}H_2$ のヘキサン溶液にナノ秒パルス色素レーザーの 2 倍波を照射し, 散乱光をアレイ検出器付分光器で分光した. 励起光の入射方向に対して垂直な方向に散乱する光を測定した場合, レイリー散乱による妨害は小さく, フィルターなしで良好なラマン信号が得られた. 図 3 は $C_{10}H_2$ の吸収スペクトル, および, 励起波長を変化させた場合のラマン散乱スペクトルである. 一連のラマンスペクトルはヘキサンの C–H 伸縮によるラマン信号（図中*で示したピーク）の強度で規格化してある. 励起波長が吸収端にかかるにつれて強度がしだいに大きくなるラマンピークを確認できる (ν_3). これは, 後に示す高分解能スペクトルから明らかなように, $C_{10}H_2$ の伸縮振動モードに帰属される. 吸収の裾にかかる 260 nm 励起では, 2 倍音の信号も確認できる ($2\nu_3$). 励起波長と吸収波長の接近による散乱強度の増加や倍音の出現は, 共鳴散乱に伴う一般的な効果として説明できる[15].

$C_{10}H_2$ の共鳴ラマンスペクトルを別の分光器で高分解能測定した結果が図 4(a) である（図 3 のラマンスペクトルの ν_3 近傍）. 顕著な 2,123 cm^{-1} のピークのほかに, その 5% 程度の強度で三つの弱い信号を確認できる. 励起波長を変えても相対強度にほとんど変化はなく, 一様な共鳴効果を示すことからこの四つの信号はすべて $C_{10}H_2$ に帰属される. 実際, 514.5 nm 励起によるラマンスペクトル（図 4(a) 点線[9]）でも振動数や強度パターンにほとんど違いが見られない. このことは, 観測されるラマン散乱が単一の電子遷移の共鳴によって説明可能であることを示しており, 解析の単純化を保証する.

$C_{10}H_2$ には 11 個の伸縮振動モードがあり, うち 6 個がラマン活性の対称伸縮モード (σ_g) である. 量子化学計

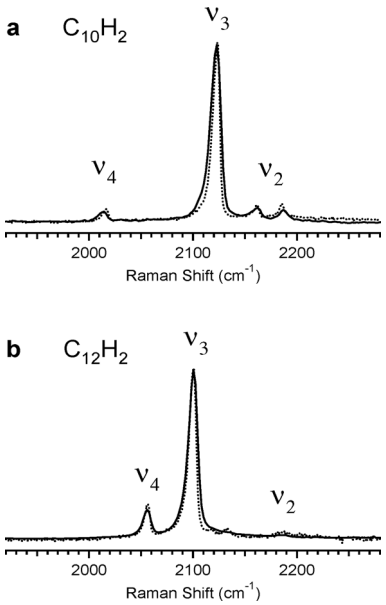


図 4　炭素骨格伸縮振動モードの共鳴ラマン散乱スペクトル．(a) $C_{10}H_2$（262 nm 励起，～1 mJ/pulse），(b) $C_{12}H_2$（270 nm 励起，～1 mJ/pulse）[11]．点線のスペクトルは 514.5 nm 励起（連続発振 Ar^+ レーザー，～600 mW）によるスペクトル[10]．

算 (B3LYP/cc-pVDZ) によれば，図 5 に示すように，振動数の最も高い C–H 対称伸縮 ν_1 に次いで，三つの σ_g モード (ν_2, ν_3, ν_4) が 2,000 cm^{-1} 台の振動数をもつと予想される．図 4(a) のスペクトル中で強度が最大のピーク (2,123 cm^{-1}) は ν_3 モードに帰属できる．ν_3 は，分子内の三重結合すべてが伸長あるいは収縮すると同時に，C–H 結合を除くすべての一重結合が逆に収縮または伸長するモードである．このモードが特に励起されやすい理由として，共鳴に寄与する電子遷移のキャラクターが三重結合上に電子密度のある HOMO の電子が一重結合上に電子密度のある LUMO に移るものであることが挙げられる．三重結合を弱め一重結合を強める電子状態の変化が ν_3 モードの励起を促進する．ν_4 については ν_3 との振動数差および強度比とも量子化学計算の結果とよい一致を示す．ν_2 については図 4(a) に 2 個のピークが見られるが，これらは励起波長を変えても常に同程度の強度で現れる．すなわち，共鳴効果が同じであることから 2 個のピークが $C_{10}H_2$ の信号であることは間違いない．直接的な証拠はないが，計算によれば ν_2 の振動数 (2,263 cm^{-1}) が ν_5 の振動数 (1,127 cm^{-1}) の 2 倍に近いことから，Fermi 共鳴によるダブレットの可能性があると考えている．図 4(b) は $C_{12}H_2$ の共鳴ラマンスペクトルであるが，3 個の振動モードの帰属は計算結果からよく説明できる．$C_{12}H_2$ ではどのモードにも $C_{10}H_2$ の ν_2 に見られるような分裂はなく，計算上も Fermi 共鳴の候補なるような組は見当たらない．

ラマン強度の励起波数依存性から共鳴効果が明らかとなり，解析によって励起状態の構造に関する情報が得られると期待される．図 6 の白丸（○）は，$C_{10}H_2$ の ν_3 のラマン強度を励起波数に対してプロットしたものである．規格化した吸収スペクトル（実線）からフランク・

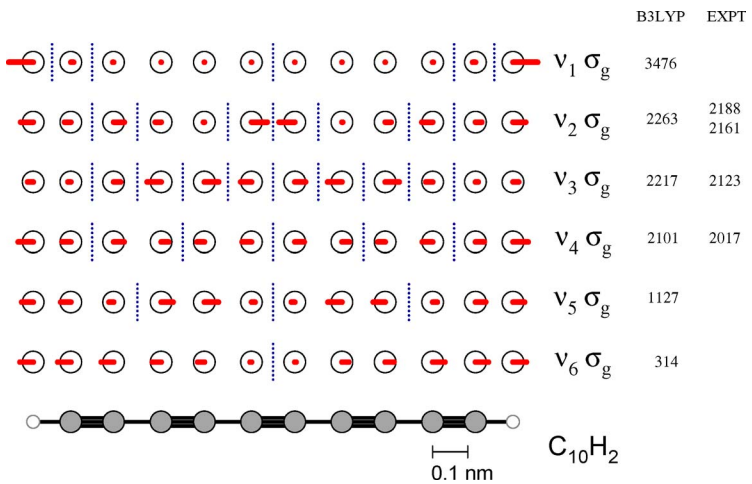


図 5　量子化学計算 (B3LYP/cc-pVDZ) による $C_{10}H_2$ の対称伸縮モード（ラマン活性モード）：白丸の中心から描かれた線分が核の変位を表し，点線は変位の符号が変化するノードを表す．数値は調和振動数および基音の実測値（単位 cm^{-1}）．

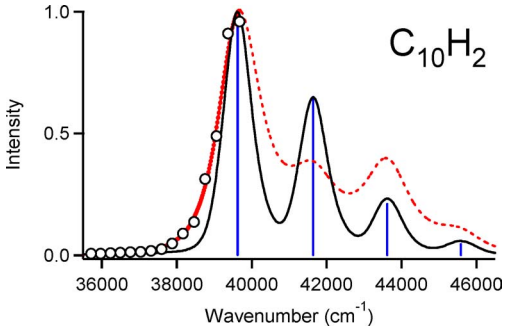


図 6　ラマン散乱強度の励起波長依存性（○）と吸収スペクトル（実線），および，調和ポテンシャルに基づくラマン散乱強度の励起関数の予測（点線）[11].

コンドン因子を読み取り，基底状態と励起状態の双方に調和ポテンシャルを仮定したうえで，次に示すラマンテンソルの式から散乱強度を計算することによって励起関数の外挿を試みた（点線）.

$$(\alpha_{zz})_{ij}=\sum_{k}\frac{|(\boldsymbol{m}_z)^0_{g,e}|^2(gi|ek)(ek|gj)}{h(\nu_{ek,gi}-\nu_0+i\gamma_e)}$$

ここで，$(\boldsymbol{m}_z)^0_{g,e}$ は電子状態間の遷移モーメントであり，共鳴を与えるものに $^1\Sigma_u^+ \longleftrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ 遷移のみを考慮した場合は振動準位 k によらない共通因子となる．ν_0 は励起振動数，$\nu_{ek,gi}$ は振電状態間の共鳴振動数，$i\gamma_e$ はダンピング項である．それぞれ励起波数，吸収スペクトルに見られる振動プログレッションのピーク波数，バンド幅に対応する．$(gi|ek)$ は基底状態 g の振動準位 i と励起状態 e の振動準位 j との間のフランク・コンドン重なりである．吸収スペクトルからフランク・コンドン因子 $|(g0|ek)|^2$, $(k=0, 1, 2, 3)$ の相対値を読み取ることができる．さらにその比を再現するように振動数の等しい調和ポテンシャルを励起状態と基底状態の双方に仮定する．ここで，励起状態の ν_3 の振動数は基底状態の振動数より 5%ほど小さいが曲率は同じであると近似すると，ポテンシャルのずれをパラメータとする解析的な式が得られ，これを用いてほかの因子 $|(g1|ek)|^2$, $(k=0, 1, 2, 3)$ を計算することができる．以上の近似によって共鳴効果のみに関するフィッティングに帰着できる．その結果が図 6 の点線である．外挿された励起関数（点線）には，吸収スペクトルには見られないラマン強度の偶奇性が現れている．その予測は実験によって検証されるべきものであるが，散乱光がポリイン分子自身に吸収される効果を考慮する必要があり，実験上の検討課題である．

共鳴ラマンスペクトルの利点はまず，そのスペクトルパターンを分子の同定に利用できることが第 1 点である．図 4(a) および (b) の比較に見られるように，炭素骨格の伸縮振動に由来するラマンスペクトルは個々の分子種に応じたモード数，振動数，相対強度を示し，分子の個性を反映したものとなる．第 2 点として，分子を取り巻く電子的環境の変化を知るためのよいプローブとなることが期待される．銀粒子上のポリイン分子[10]やポリイン内包カーボンナノチューブ[13), 14)] にその例を見ることができる．その解釈には許容遷移以外の電子状態の考察も重要になる．次節ではポリイン分子のもう一つの電子状態について見ていくことにする．

4.　レーザー誘起分散蛍光スペクトル

ポリイン分子 $H(-C\equiv C-)_nH$ の電子配置は n が奇数または偶数に応じて，$\cdots(\pi_g)^4(\pi_u)^4(\pi_g)^0(\pi_u)^0$ または $\cdots(\pi_u)^4(\pi_g)^4(\pi_u)^0(\pi_g)^0$ である．ともに閉殻構造であり，基底状態はいずれも全対称表現 $^1\Sigma_g^+$ に属する．π 電子の励起によって多数の電子励起状態の生成が可能である．その主なものに HOMO–LUMO 励起から派生する三つの状態がある．一つは $^1\Sigma_u^+$ であり基底状態との間の電気双極子遷移が許容である．前節で述べた紫外部の吸収帯はこの $^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ 遷移である．ほかの二つの励起状態 $^1\Sigma_u^-$ および $^1\Delta_u$ は基底状態との間が禁制である．禁制であっても振電相互作用による弱い遷移は可能である．近紫外領域 (300～400 nm) に観測される弱い吸収帯がその候補に挙げられる[2)]．しかし，禁制帯であるためにオリジンを吸収ピークとして特定することができず，振動構造の帰属は確定的でない．筆者らは最近，サイズ分離したポリイン分子 $H(-C\equiv C-)_nH$ $(n=5–8)$ について，溶液中の吸収スペクトルとともに新たに発光スペクトルを測定し，禁制遷移のオリジンの推定と振電遷移の帰属を試みた[12)].

許容遷移の吸収極大に波長を合わせたナノ秒パルス色素レーザー光の 2 倍波をポリイン分子のヘキサン溶液に照射し，散乱光を分光してスペクトルを得た．2 次の回折光をカットするために色ガラスフィルターを用いた点を除いて，測定系は共鳴ラマン分光と同一である．図 7 (a) に示すように，共鳴ラマン散乱による紫外部 (<320 nm) の鋭いピーク群のほかに，可視部に幅広の発光帯を観測した．前者は励起波長とともにシフトするが，後者はスペクトルの位置が変化しない．この特徴は，前者がラマン散乱であり，後者は励起先の電子状態から別の電子状態へ緩和した後に起こる発光であるとして説明される．図 7 (b) に示す発光強度の励起波長依存性（●）は $C_{10}H_2$ の紫外吸収（実線）とよい一致を示す．また，$C_{10}H_2$ には 300～400 nm の領域に禁制遷移によ

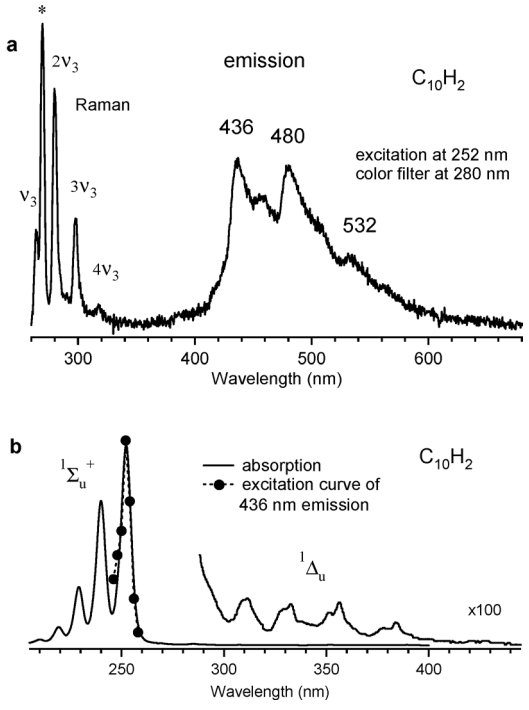


図 7　$C_{10}H_2$: (a) 共鳴ラマンおよび分散蛍光スペクトル，(b) 許容遷移と禁制遷移の吸収スペクトル[12].

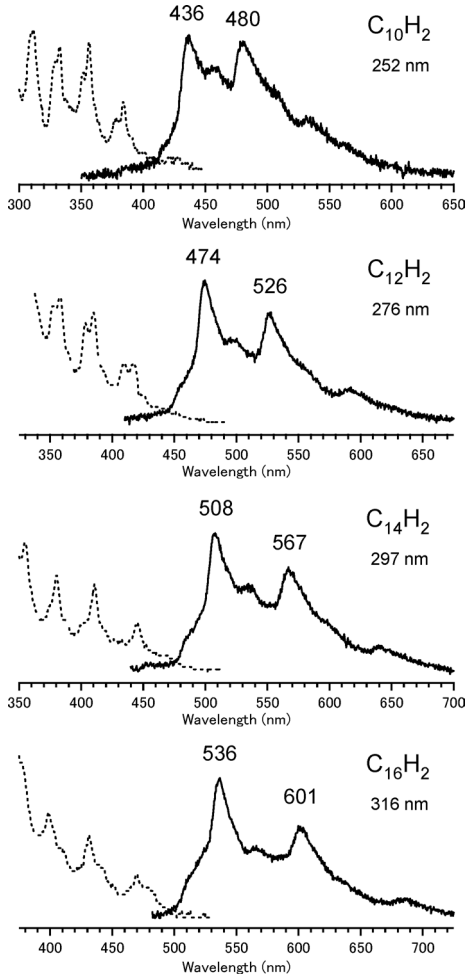


図 8　$C_{2n}H_2$ (n = 5–8) の分散蛍光スペクトル（実線）と禁制遷移の吸収スペクトル（点線）[12].

る弱い吸収帯が観測され（図 7(b) 挿入図），発光スペクトルはその吸収端の長波長側から始まっている．発光の始状態については一重項だけでなく三重項も考えられるが，現時点で一重項間の吸収スペクトルしか報告がないこと，その吸収帯の終わるところから発光帯が始まっていることから，筆者らは観測された発光帯を一重項励起状態から基底状態への禁制遷移によるものと考えた．そのうえで振動構造の帰属を試みた．

振動構造の帰属ではまず，禁制遷移における振電準位間の選択則を考察した．振電相互作用を摂動で取り扱う Herzberg–Teller 機構は，分子の平衡構造からの変位によって励起状態の混合が起こり，もともと禁制の準位に許容な準位が混ざった結果，許容遷移の強度を借りて遷移が可能になるというものである (intensity borrowing)[16)~20)]．その場合，ある特定の振動モードについて量子数が変化することが振電許容の条件となる．励起状態を $^1\Delta_u$ とした場合，基底状態 $^1\Sigma_g^+$ との間の遷移は π_g モードまたは 2 倍音 π_g^2, π_u^2, もしくは結合音 $\pi_g\pi_g'$, $\pi_u\pi_u'$ の変化を伴うことがその条件となる．1 量子変化による遷移は $^1\Pi_u$ 状態を介した分子軸に垂直な電気双極子によって起こり，2 量子変化による遷移は $^1\Sigma_u^+$ 状態を介した分子軸に平行な電気双極子によって起こる．π_g モードはトランスベント構造（ジグザク構造）への変角振動である．$C_{10}H_2$ には 5 個の π_g モードがある．量子化学計算によれば π_g モードの振動数は最も高いものでもせいぜい 1,000 cm^{-1} である．

図 8 は $C_{10}H_2$ から $C_{16}H_2$ までの四つのポリインについて，発光スペクトル（実線）と吸収スペクトル（点線）を示したものである．スペクトルは発光と吸収が対をなし，分子サイズとともに系統的なシフトを示すことがわかる．発光と吸収に共通するピークが見られないことは禁制遷移であることと矛盾しない．筆者らは，遷移のオリジンが吸収の第 1 ピークと発光の第 1 ピークの中間にあると考えた．そのピーク間隔は励起状態の振動数と基底状態の振動数の和と考えられるため，吸収と発

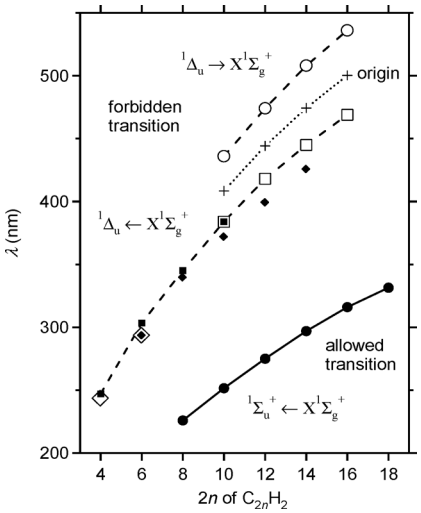


図 9　遷移波長の分子サイズ依存性[12].

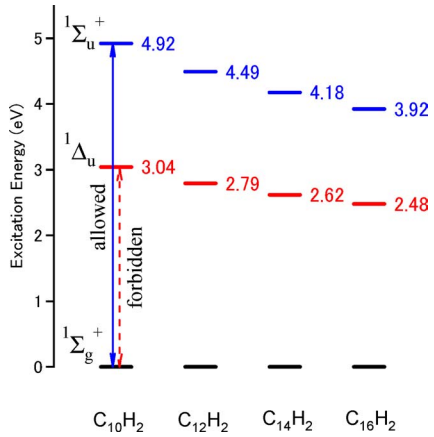


図 10　電子励起状態のエネルギー準位（ヘキサン溶液）.

光それぞれの第 1 ピークに対応する振動モードおよび振動数が同じと仮定してオリジンを推定した．その結果，発光ピークに対応する遷移はその振動数が 1,500 cm^{-1} を超える値となり，π_g モード 1 量子では説明できないことがわかった．そこで，発光の第 1 ピークを 2 量子励起（2 倍音励起 π_g^2）によるものとして帰属した．これに続く第 2，第 3 のピークはその間隔が 2,000 cm^{-1} 程度であることから，変角振動 π_g^2 に対称伸縮振動 σ_g が結合したプログレッション $\pi_g^2\sigma_g^n$ (n＝1, 2) であるとした．発光スペクトルにおいてオリジンと第 1 ピークの間の肩およびピークの間の盛り上がりは，π_g の 1 量子励起と対称伸縮振動 σ_g が結合したプログレッション $\pi_g\sigma_g^n$ (n＝0–3) と解釈した．以上の解釈はさらに検証が必要であり，振動構造を完全に分離したスペクトルを得ることが望まれる．

ポリイン分子の禁制遷移については過去にいくつかの報告がある[2), 21), 22)]．これまでに観測された遷移波長を分子サイズに対してプロットしたのが図 9 である．右下のプロット（●）は紫外吸収スペクトルから読み取ることができる許容遷移の 0–0 バンドのピーク波長である（図 2 参照）[1), 2)]．■は 70 年代初頭に合成されたポリイン分子について溶液中で測定された禁制遷移の吸収スペクトルの第 1 ピークの波長であり，C_4H_2（ジアセチレン）から $C_{10}H_2$ までの報告がある[2)]．筆者らは，$C_{10}H_2$ に加えて $C_{12}H_2$ から $C_{16}H_2$ までの吸収スペクトルを新たに測定し（□），さらに，発光スペクトルの測定値（○）と合わせてオリジン（＋）を決定した[12)]．気相中の測定結果として，吸収スペクトル（◇）[21)]，共鳴 2 光子イオン化スペクトル（◆）[22)]，がある．気相の値は溶媒シフトなどを考慮すれば矛盾のない結果といえるだろう．一方，振動モードの解釈についてはほとんどなされていないといってよい．詳細な帰属が与えられているのは，ジアセチレンの気相吸収スペクトルくらいである[21)]．その文献では，強度が顕著な一連のピークを π_g の 1 量子励起によるプログレッションとして説明しているが，その際，π_g モードの振動数として変角振動にしてもかなり小さな値を仮定している．そこには吸収のみから禁制遷移のオリジン (missing origin) を決定することの困難さがうかがえる．最近の共鳴 2 光子イオン化実験の報告では高分解能スペクトルを得ながらもオリジンの推定を避け，観測された最も長波長側のピークを擬オリジンとしてピーク間隔だけが議論されている[22)]．

筆者らの発光スペクトルの観測によって禁制遷移のオリジンの推定が一歩前進した[12)]．その結果は，ジアセチレンの吸収スペクトルで過去に 1 量子励起に帰属された遷移に対応する吸収ピークを，$C_{10}H_2$〜$C_{16}H_2$ では 2 量子励起に帰属しなおされなければならないことを示すものであった．この矛盾は，量子数が一つずれることにとどまらず，遷移モーメントの方向が分子軸に垂直な方向から平行な方向に変わるという遷移機構に関わる問題を含んでおり，実験と理論の両面から再考すべき課題を提示することとなった．この節の最後に，紫外吸収，共鳴ラマン，可視発光スペクトルから得られたポリイン分子の電子状態をエネルギーダイアグラムとして図 10 にまとめておく．

5. ま と め

直線炭化水素分子ポリインについて筆者らが最近行った光学特性に関する研究を概観した．本稿の読者には水素終端ポリインが思いのほか安定であり，光物性の研究対象となりうることを示せたと思う．それは光学特性を担うπ電子系を支えるのに最小限の骨格で構成され，電子系と分子振動が直接関与する基本的な性質を理解するための格好の題材を提供している．筆者らのグループでは両端に水素以外の元素をもつ直線分子についても研究を進め，安定性や電子状態に関する知見を整理しつつある．光学特性を支配するπ電子系の制御が分子を構成する原子数の制御によって可能となり，光物性をデザインできる可能性もでてきた．現在，直線分子の異方性を最大限に活かすべく高度に配向しかつ高密度に集積した複合物質の構築に期待をかけている．ポリイン内包カーボンナノチューブはその一端である[13), 14)]．電子状態と振動構造，分子配向と光学遷移の観点から興味の尽きない物質である．

謝 辞 神戸大学の林 真至先生，藤井 稔先生，田畑博史博士にはラマン分光の共同研究でお世話になりました．首都大学の橋本健朗先生，青山学院大学の大極光太先生には発光スペクトルの共同研究で議論していただきました．この場を借りてお礼申し上げます．ポリイン分子の生成と分離を進めてくれた研究室の学生に感謝します．

参 考 文 献

1) R. Eastmond, T. R. Johnson, and D. R. M. Walton, *Tetrahedron*, **28**, 4601 (1972).
2) E. Kloster-Jensen, H.-J. Haink, and H. Christen, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1731 (1974).
3) G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, and A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **3**, 1105 (1997).
4) S. Szafert and J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, **103**, 4175 (2003).
5) F. Diederich, P. J. Stang, and R. R. Tykwinski, "Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science" (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
6) Y. Tobe, R. Umeda, M. Sonoda, and T. Wakabayashi, *Chem. Eur. J.*, **11**, 1603 (2005).
7) A. D. Slepkov, F. A. Hegmann, S. Eisler, E. Elliott, R. R. Tykwinski, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6807 (2004).
8) M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, and I. Mochida, *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 101 (2002).
9) H. Tabata, M. Fujii, and S. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 138 (2004).
10) H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi, and T. Wakabayashi, *Carbon*, **44**, 3168 (2006).
11) T. Wakabayashi, H. Tabata, T. Doi, H. Nagayama, K. Okuda, R. Umeda, I. Hisaki, M. Sonoda, Y. Tobe, T. Minematsu, K. Hashimoto, and S. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **433**, 296 (2007).
12) T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka, and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **446**, 65 (2007).
13) D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.*, **428**, 356 (2006).
14) D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba, and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5178 (2007).
15) A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1476 (1961).
16) G. Herzberg and E. Teller, *Z. Phys. Chem.* (*Leipz.*), **21**, 410 (1933).
17) G. Orlandi and W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4513 (1973).
18) S. H. Lin and H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 3415 (1974).
19) S. H. Lin and H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 3802 (1974).
20) 近藤 保編，小谷正博，幸田清一郎，染田清彦著，"大学院講義物理化学"（東京化学同人，1997），p. 319.
21) H.-J. Haink and M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 319 (1979).
22) H. Ding, T. W. Schmidt, T. Pino, F. Güthe, and J. P. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4772 (2003).

とぴっくす

高強度陽電子ビームを利用した陽電子プローブマイクロアナライザーの開発

産総研計測フロンティア研究部門　**大島永康・鈴木良一・大平俊行・木野村　淳**
筑波大学数理物質科学研究科　**鳴海貴允・上殿明良**
千葉大学工学部共生応用化学科　**藤　浪　真　紀**

A positron probe micro analyzer (PPMA) has been developed in AIST. When a positron microbeam is injected into a specimen, radiations including secondary electrons, back scattered positrons, and annihilation gamma-rays are emitted from the beam injected point. In the PPMA, these radiations are detected to characterize small area of specimens. We report on details of designs and specifications of the PPMA.

Key words: positron probe micro analyzer, positron microscope, positron microbeam, positron annihilation lifetime spectroscopy

1. はじめに

電子の反粒子である陽電子は，物質中に打ち込まれると，電子と対消滅をしてγ線を放出するが，このときの陽電子寿命は，陽電子周辺の電子密度に依存する．陽電子が材料中の空孔型欠陥・空隙中に捕らえられると，そこでは他の部分に比べて電子密度が低いために陽電子寿命が長くなる．したがって，材料中での陽電子寿命を測定することにより，材料中に存在する空孔型欠陥・空隙のサイズに関する情報を得ることができる．陽電子寿命を測定することにより，材料中の空孔型欠陥や空隙の評価を行う手段は「陽電子寿命分光 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; PALS)」と呼ばれ[1)〜4)]，サブナノメートルサイズの空孔型欠陥を非破壊的に評価する有力な手法として知られている．なお，PALS 以外にも陽電子の対消滅を利用した材料評価法が確立しており，これらは一括りに陽電子消滅分光と呼ばれる．多くの材料中で，PALS を含めた陽電子消滅分光の有用性が立証されているが，後に述べるように，陽電子消滅分光は空間分解能が優れないために，一辺 1 mm 以下の微小な試料への適用が難しく，またほかの視覚的・顕微鏡的な評価法との照合や比較が困難となっている．

陽電子消滅分光の空間分解能を改善するために，陽電子ビームを数十μm 以下に集束して照射する装置（陽電子顕微鏡）が，いくつかのグループで開発された[5)〜7)]．陽電子顕微鏡は，単に陽電子消滅分光の適用範囲を微小試料にまで拡張するだけでなく，ビーム走査を行うことにより，陽電子消滅分光の結果をコントラストとして画像化することも可能である．しかし，これまでに開発された陽電子顕微鏡は，ビームの強度が弱いために実用的な材料評価装置とはなっていない．

産業技術総合研究所では，陽電子プローブマイクロアナライザー (Positron Probe Micro Analyzer; PPMA) と名づけた陽電子顕微鏡を開発中である．低速陽電子ビームを試料上に集束して，陽電子寿命測定を行う．PPMA により微小試料への PALS の適用や，ビーム走査測定による 2 次元，あるいは 3 次元の陽電子寿命画像（3 次元空孔型欠陥分布）の取得が可能となる．これまでに開発された陽電子顕微鏡と大きく異なる点は，

Development of a Positron Probe Micro Analyzer with a High Intensity Positron Beam
Nagayasu Oshima, Ryoichi Suzuki, Toshiyuki Ohdaira, and Atsushi Kinomura (*Research Institute of Instrumentation Frontier* (*RIIF*), *National Institute for Advanced Industrial Science and Technology* (*AIST*))
Takamitsu Narumi and Akira Uedono (*Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba*)
Masanori Fujinami (*Department of Applied Chemistry, Chiba University*)
〒305–8568 つくば市梅園 1–1–1　産総研つくば中央第 2
TEX: 029–861–5203 内線 (45203)
FAX: 029–861–5683
E-mail: nagayasu-oshima@aist.go.jp

PPMA の陽電子源には放射性同位元素 (RI) ではなく，電子線形加速器を用いることである．これにより得られる陽電子ビームの強度が従来の陽電子顕微鏡よりも 1–2 桁程度強くなると予想され，PPMA が世界初の陽電子顕微鏡実用化機になると期待される．なお，PPMA や先に挙げた陽電子顕微鏡[5~7] のほかにも，透過型陽電子顕微鏡の開発[8] や陽電子ビームのガラスキャピラリー集束法[9]に関する研究が進んでおり，陽電子ビームの集束に関係する研究領域が活発となっている．本稿では，PPMA の概要と，そこで用いられている技術や原理，これまでに達成された装置性能について紹介する．

2. PALS 測定法と空間分解能

PALS の空間分解能について整理をしておく．PALS では，陽電子源に β^+ 崩壊性 RI を直接用いる方法と，低速陽電子ビームを用いる方法とがある[1]．前者の場合，一般的に 1 MBq 程度の ^{22}Na（半減期 2.6 年）を試料に密着させて用いる．陽電子寿命は，^{22}Na の崩壊時に放出される γ 線 (1.3 MeV) の検出時刻と，消滅 γ 線 (0.5 MeV) の検出時刻との差から定義される．陽電子寿命測定の時間分解能は，200 ps 程度である．PALS で使用される RI は，通常，径 2–3 mm で薄膜中に封入されているので，平面分解能も同程度 (～1–10 mm^2) となる．RI から放出される陽電子（β^+ 線）のエネルギーが 0–E_{max} にまで拡がっているために，材料中への陽電子入射深さの制御は不可能である．β 線の質量減衰係数は，経験的に $17E_{max}(\mathrm{MeV})^{-1.43}$ (cm^2/g) と与えられ[10]，また E_{max} は，多くの RI で～1 MeV 程度（^{22}Na では，0.5 MeV）であるので，密度 ρ = 1–10 g/cm^3 の材料中には，試料表面から～0.1–1 mm の深さにまで陽電子は分布することになる．平面分解能と入射深さを考慮すると，RI を用いた PALS では，試料中の体積～0.1–10 mm^3 からの平均情報を得ているということになる．このように陽電子源に RI を用いる PALS では，陽電子は，平面的にも深さ方向的にも 1 mm のオーダーで打ち込まれるので，適用対象はバルク材に限定される．なお，物質中での陽電子の拡散長は，物質の種類や状態に強く依存するが，長くても 0.1 μm のオーダーである．

陽電子のエネルギー分散を数 eV 程度としてビームにしたものは，低速陽電子ビームと呼ばれる．陽電子ビームにより RI 法と同程度の時間分解能で陽電子寿命測定を行うためには，ビームの材料中への入射時刻を～200 ps の誤差で確定できればよい．これはビームを 200 ps 以下の時間幅に短パルス化することで可能である．先に述べた RI 法とは異なり，ビームの入射エネルギーは可変 (0.5–30 keV) であるので，任意の深さでの PALS 評価が可能となる．陽電子ビームの平均入射距離は，多くの試料で 40 E(keV)$^{1.6}/\rho$ (g/cm^3) nm 程度と与えられるので，例えば E = 0.5–30 keV では，表面から～10 nm–1 μm の範囲で打ち込み平均深さを調節できる[11]．一方，ビーム軸と垂直な面の空間分解能（平面分解能）は，ビーム径により決まる．陽電子ビームの発生には，高強度の RI (0.1–1 GBq) や各種の加速器などを用いる手法があるが，いずれの手法を用いてもビーム径は 5–10 mm の大きさとなる．ビームを数 keV で試料に打ち込む場合には，試料中の体積～10^{-3} mm^3 からの平均情報を得ているということになる．低速陽電子ビームによる PALS は，適用試料はビーム径と同程度の大きさ (～100 mm^2) のものに限られる．

上述のように，従来の RI や 10 mm 径ビームを用いた PALS では，空間分解能が優れないために，微小な試料への適用（1 mm^2 以下）や，顕微鏡のような視覚的な評価法への発展が困難となっている．

3. 陽電子プローブマイクロアナライザー PPMA

PPMA は，電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer; EPMA)[12] にならって名づけた名称である．PPMA では，EPMA での電子に代わり陽電子を試料の微小領域に照射し，その際発生する放射線や 2 次放出粒子を捕らえて試料分析を行う．産総研の PPMA は，散乱陽電子，2 次電子，消滅 γ 線を検出する．先に述べたとおり，消滅 γ 線の検出は PALS を行って，EPMA では得られない空隙の大きさと密度に関する情報を得るためである．散乱陽電子と 2 次電子の強度は，試料の組成や表面形状に依存するために，電子顕微鏡で得られるような画像も同時に取得でき，陽電子寿命画像を理解するうえで補助的に利用される．

PPMA は，陽電子発生部・陽電子輸送部（リニアストレジ部）・短パルス化部・輝度増強部（第 1 集束部）・加速部・測定部（第 2 集束部）から構成されており，以下でそれぞれの役割を説明する（図 1･2 参照）．

陽電子発生部：電子加速器の 70 MeV 電子ビーム（パルスレート 100 pps，平均電流～3 mA，パルス幅～1 μm）をタンタルに入射して発生する制動放射 X 線の対生成反応により陽電子を得る[13]．陽電子は減速材（タングステン）を通してエネルギー幅が数 eV 程度にそろった低速陽電子ビームとなる．発生できる低速陽電子ビーム強度は，10^7 e$^+$/s 程度であり，RI を用いて生成できるビーム強度より 1–2 桁ほど大きい．電子ビームの時間構造を反映して，低速陽電子ビームもパルス幅～

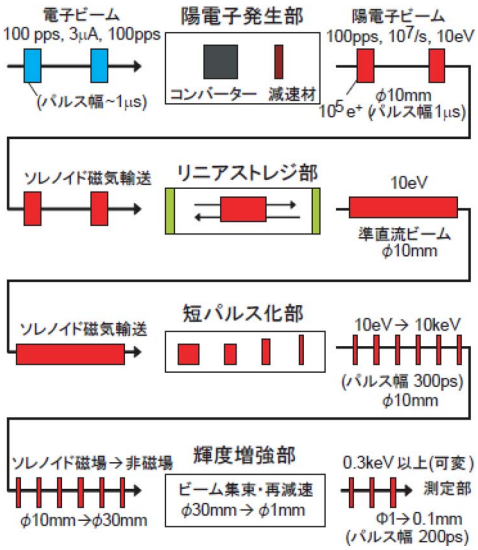


図 1　PPMA の装置構成（模式図）

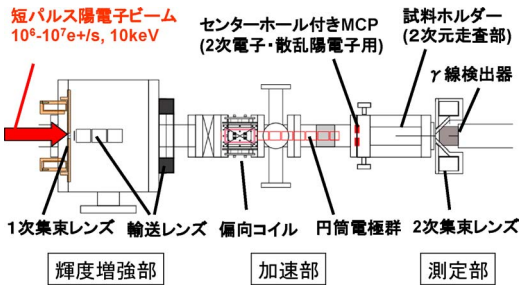


図 2　輝度増強部から測定部までの概略図

1 μs，パルスレート 100 pps で生成される．このような時間構造のビームをそのまま測定に用いれば，放射線検出器系の不感時間（数十 μs）内に多くの陽電子が到着することになってしまい計数率の低下を招く．そこで，後に紹介するリニアストレジ部で，～1 μs のパルス幅を数十 ms にまで拡張することにより，準直流ビームに変換する．なお，低速陽電子の初期ビーム径は 10 mm ほどである．

陽電子輸送部（リニアストレジ部）：通常，電子加速器を用いる低速陽電子源は，実験計測上，あるいは安全上の視点から無視できないほどの強い放射線を発生するために，低速陽電子ビームを遮蔽壁を隔てた別室に輸送して利用する．産総研では，低速陽電子ビームをソレノイド磁場（連続磁場：～0.1 mT）により連続集束しながら，低放射線レベルの測定室にまで輸送する．陽電子の輸送エネルギーは～10 eV である．途中，リニアストレジ部が設けてあり，1 μs の陽電子パルスを軸方向には電場で，径方向には磁場で閉じ込める．閉じ込めた陽電子群を，数十 ms 程度の時間をかけて少しずつ下流側に引き出すことにより，準直流ビームに変換する[13]．この操作により，検出器系のパイルアップや数え落としを防ぐことができる．

短パルス化部：チョッパー・プリバンチャー・バンチャーから構成する．チョッパーのグリッドバイアスをスイッチングすることにより，ビームを数 ns の幅で切り出す．これをプリバンチャーにより 2 ns 程度に圧縮し，さらにバンチャー（空洞共振器：共振周波数 150 MHz）を用いて 300 ps にまで圧縮する[14), 15)]．

輝度増強部（第 1 集束部）：ソレノイド輸送磁場中では，レンズによりビームを集束することが困難であることから，ビームをいったん磁場の弱い領域に加速して引き出して，磁気レンズ（第 1 集束レンズ）によりビームの集束を行う．非磁場領域に引き出す際に，陽電子ビーム径は 30 mm 程度に拡がるが，集束レンズにより 1 mm 程度にまで集束できる．さらにビーム径を縮小するためには，1 mm に集束したビームをタングステン薄膜（単結晶 200 nm 厚）に入射し再減速することにより，ビームの輝度増強（ビームエミッタンスの低減）を行う必要がある．再減速材から引き出した陽電子は，再減速材に高周波を印可することで速度変調を与えることが可能であり，これにより測定部でのパルス幅は 200 ps 以下に短縮される．なお，輝度増強部の原理や装置構成の詳細は，次章で改めて触れることにする．

加速部：輝度増強部で減速された陽電子ビームを，七つの円筒型電極により任意のエネルギーにまで陽電子を加速し，試料への入射エネルギーを決定する．

測定部（第 2 集束部）：XY 走査部・試料ホルダー・対物レンズ（第 2 集束レンズ）・センターホール付き MCP・BaF_2 シンチレーション検出器から構成される．図 3 に，測定部の概念図を示す．MCP のセンターホールを通して陽電子ビームを試料に照射し，散乱陽電子や 2 次電子の強度を MCP で測定する．パルス化部より提供されるパルス化シグナルと BaF_2 シンチレーション検出器により得られる消滅 γ 線の検出シグナルの時間差により，陽電子寿命を測定する．短パルス化部から上流側の装置はグランド電位になっているが，下流側では，陽電子を加速するためにマイナスの高電圧が印加される．そのため，MCP などから得られる散乱陽電子などの電気的信号は，光ファイバーを用いてグランド電位にある PC にまで導き記録する．

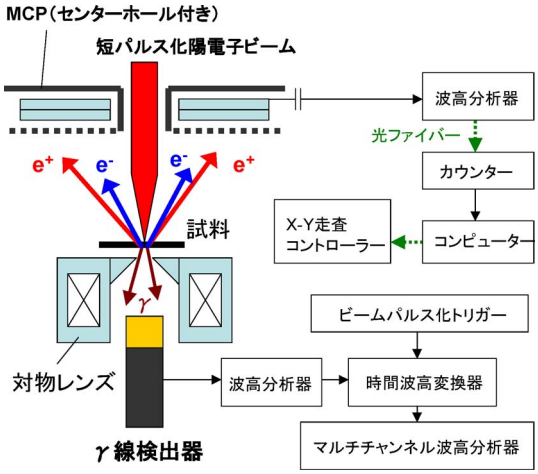


図3　PPMA 測定部の概念図

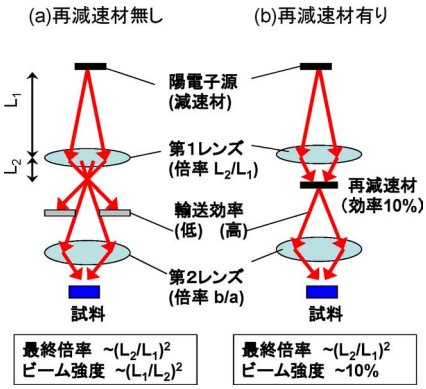


図4　2 段の集束レンズによる陽電子ビーム集束効率の比較．(a) は再減速材を利用しない場合，(b) は再減速材を利用する場合を示す．一つのレンズ倍率 (L_2/L_1) が 0.1 程度の場合，再減速材を用いたほうが，最終的に得られるビーム強度は 10 倍強い．

4.　陽電子ビームの輝度増強法

PPMA では二つの集束レンズの間で再減速材を利用するが，再減速材は輝度増強を効率よく行ううえで重要な役割を果たす[11]．今，再減速材を用いないで二つのレンズで集束することを考える（図 4(a) 参照）．1 段目の集束レンズで集束されたビームは，焦点位置でビーム径は小さくなるが発散角は拡がるために，2 段目のレンズへ高効率で導くことは困難となる．一例として，1･2 段目の両レンズが同じ有効径で同倍率 (1/10) とすると，2 段目のレンズへの輸送効率は約 1% となる．この問題は，1 段目レンズの焦点位置に再減速材を設置して，

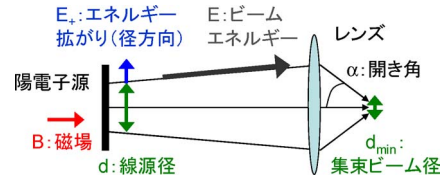


図5　陽電子ビーム集束系のモデルと式 (1) 内の変数との関係

ビームの発散角を小さくすることで解決できる．再減速材は，発散角の小さい新たな陽電子ビーム源となるために，再放出したビームを 2 段目のレンズへ高効率で輸送できる（図 4(b) 参照）．再減速材の効率は 10% 程度であるが[16]，最終的に得られるビーム強度はそれでも約 10 倍強い．

近軸近似が成り立つ場合，径 $d=2r$ で陽電子源から引き出されたビームが，レンズ集束により到達できる最小ビーム径 $d_{\min}=2r_{\min}$ は，以下の式で与えられる．

$$r_{\min}^2 \approx \left(\frac{\sqrt{E_+}\, r}{\alpha\sqrt{E}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{e^2/8m}\, Br^2}{\alpha\sqrt{E}}\right)^2 \qquad (1)$$

ここで，e は素電荷，m は陽電子質量，α は集束レンズによるビームの開き角，E はビーム加速エネルギー，E_+ はビーム軸垂直方向のエネルギー拡がり，B は陽電子源での磁束密度である（図 5 参照）．再減速材を図 5 中の陽電子源と見なすと，試料上で小さなビーム径を実現するためには，再減速材位置での E_+ と B を小さくするのが有効であることに気づく．E_+ は再減速材の表面状態に依存し，0.1–1 eV の程度と考えられる．再減速材の表面を清浄化して E_+ が小さくできるように，輝度増強部は，再減速材の真空中 (*in situ*) アニーリングを行える設計となっている．また，B を小さくするために，第 1 集束レンズからの漏れ磁場を小さくすることが重要であるので，第 1 集束（磁気）レンズは，再減速材の位置での漏れ磁場が 1 mT 以下になるように製作した（図 6 参照）．PPMA で得られる最小ビーム径は，式 (1) の変数に代表的な数値 ($E_+=0.1$ eV, $E=10$ keV, $B=1$ mT, $\alpha=0.1$) を代入して，おおよそ $d_{\min}=30$ μm と見積もることができる．

5.　PPMA の性能

蛍光面付き MCP を再減速材の位置に設置して，第 1 集束レンズで集束したときの陽電子ビーム径を観測した．図 7 に MCP 観測像を示す．画像解析の結果，ビーム径はおおよそ半値幅で 1 mm 程度であることがわかった．したがって，再減速材からは径 1 mm の平行性の高い

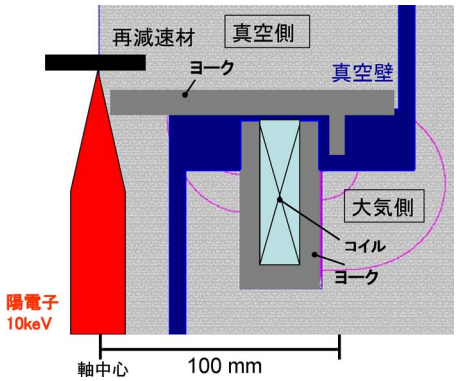


図 6　第 1 集束レンズ周辺図．再減速材位置での磁場を 1 mT 以下にするために，レンズの下流側磁気ヨークを絞り込む設計とした．

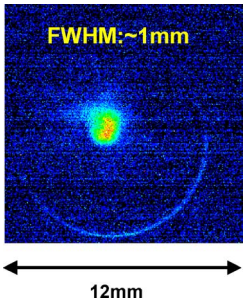


図 7　第 1 集束レンズで集束した陽電子ビームの MCP（蛍光面付き）による観測結果．ビーム径が，1 mm に集束されていることがわかる．

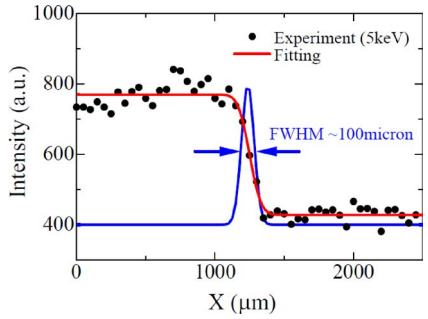


図 8　ナイフエッジ法による陽電子ビーム径の測定結果．実験値の誤差関数によるフィッティングから，ビーム径はガウス関数の半値幅で～100 μm に集束されていることがわかる．

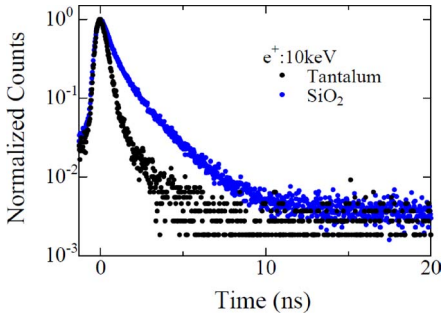


図 9　PPMA で測定した Ta リボンと SiO_2 基板の陽電子寿命スペクトル．測定時の時間分解能は 200–300 ps で，計測速度は 500 cps 程度である．

ビームが引き出され，第 2 集束レンズに輸送されることになる．試料部でのビーム径測定は，Ta リボンを張り付けた SiO_2 基板からの反射陽電子強度を走査測定することで行った（ナイフエッジ法）．図 8 に測定結果を示す．散乱陽電子強度は，ターゲットの原子番号に依存するために[12]，Ta/SiO_2 の境界では，散乱陽電子強度がビーム径のスケールで変化する．図 8 の測定結果を誤差関数でフィッティングした結果，E＝5 keV のビーム径はガウス関数の半値幅で 100 μm 程度に絞られていることがわかった．したがって，PPMA は 0.01 mm^2 程度の微小な試料・部位に対しても PALS を適用することができる．100 μm 径のビームを数 keV で試料に打ち込んだ場合，陽電子の打ち込み領域は～10^{-7} mm^3 となる．これは，従来の 10 mm 径ビームや RI を用いた PALS 空間分解能を，10^{-4}～10^{-7} 程度縮小したことに相当する．

PPMA で計測される陽電子寿命スペクトルの例を図 9 に示す．現在，陽電子の寿命測定分解能は 200 ps 程度に到達しており，従来の PALS 測定法と同程度となっている．また，寿命スペクトルの計数率は約 500 cps であり，RI 法の数倍，これまでに開発された陽電子顕微鏡の 10 倍大きいと推測される．陽電子平均寿命を 10 ps 程度の誤差で測定するためには，一つの陽電子寿命スペクトルあたり 10^5 カウント程度が必要とされる[17]．したがって，10 ps の時間差でコントラストをつけるような高分解能の陽電子寿命画像を取得する場合，測定時間は 20秒/画素ということになる．仮に総画素数 1,024 (32 pixel×32 pixel) の陽電子寿命マップを測定した場合，全測定時間は約 6 時間となり，実用的なレベルでの測定が可能になってきたといえる．

6. おわりに

PPMA は，現時点で，陽電子寿命を時間分解能～200 ps，計数率 500 cps で測定することが可能であり，これらの性能は PALS に適用するうえで十分だと

いえる．ビーム径は〜100 μm に到達しているが，ビーム強度を減少させるアパーチャーの類を利用せずとも，再減速材のアニーリング処理や装置運転条件の最適化などにより，数十 μm 程度にまでは縮小可能だと見積もっている．

最近，筆者らは，メッシュマスクをしてイオン照射することにより SiO_2 試料に格子模様の照射欠陥を与え，この欠陥分布を 1,600 画素 (40 pixel×40 pixel) の陽電子寿命画像上に確認することに成功した．また，同時に取得した散乱陽電子・2 次電子の画像からは，照射部と非照射部の差異は観測されなかった．このことからも，将来 PPMA は他の手法では不可能な欠陥分布の観察に，力を発揮するものと確信している．

謝　辞　本研究を進めるにあたって，森　和照氏，赤羽隆史氏，松谷　幸氏，栗原俊一氏，Cao Xingzhong 氏，神野智史氏，川口拓未氏，堂山昌男氏，小林慶規氏，伊藤賢志氏，He Chunqing 氏，鈴木健訓氏，坂井昭夫氏から，多大なるご助言をいただきました．この場を借りて深く感謝の意を表します．本研究の一部は，原子力委員会の評価に基づき文部科学省原子力試験研究費により，また，科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業「透過型陽電子顕微鏡」の援助により実施された．

参考文献

1) 陽電子計測の科学，日本アイソトープ協会編 (1993).
2) 小林慶規，放射線化学，**84**, 3 (2007).
3) 伊藤賢志，放射線化学，**83**, 2 (2007).
4) 平出哲也，放射線化学，**82**, 2 (2007).
5) H. Greif, M. Haaks, U. Holzwarth, U. Männig, M. Tongbhoyai, T. Wider, K. Maier, J. Bihr, and B. Huber, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2115 (1997).
6) A. David, G. Kögel, P. Sperr, and W. Triftshäuser, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 067402-1 (2001).
7) 日本原子力研究開発機構プレス発表「世界最高レベルの収束度を持つ小型陽電子顕微鏡を開発」，平成 19 年 12 月 6 日，http://www.jaea.go.jp/02/press2007/p07120601/index.html
8) 神野智史，川口拓未，藤浪真紀，赤羽隆史，Cao Xingzhong，栗原俊一，日本物理学会講演概要集第 62 巻第 2 号第 4 分冊，p. 971 (2007).
9) 大島永康，大平俊行，鈴木良一，池田時浩，岩井良夫，小島隆夫，金井保之，星野正光，山崎泰規，日本物理学会予稿集第 62 巻第 1 号第 2 分冊，p. 162 (2007).
10) アイソトープ便覧改訂 3 版，日本アイソトープ協会編（丸善株式会社，1984).
11) P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 701 (1988).
12) 木ノ内嗣郎，EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー（技術書院，2001).
13) T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, and T. Tomimasu, *Appl. Phys. A*, **51**, 146 (1990).
14) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, and T. Tomimasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L532 (1991).
15) R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Mikado, *Rad. Phys. Chem.*, **48**, 603 (2000).
16) D. M. Chen, K. G. Lynn, R. Pareja, and Bent Nielsen, *Phys. Rev. B*, **31**, 4123 (1985).
17) R. Suzuki, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, and T. Yamazaki, *Material Science Forum*, **175–178**, 217 (1995).

〔特別寄稿〕

放射線研究に関する雑談，あるいは略して放談

—第 17 回：速い荷電粒子からの物質のエネルギー吸収と光吸収—

アルゴンヌ国立研究所　**井　口　道　生**

Energy absorption of matter from fast charged particles is closely related to photoabsorption. The relations between the two phenomena involve subtleties. For example, the connection of the energy-loss spectrum for charged particles passing through a thin film of solid with the photoabsorption spectrum intricately depends on the angle of scattering in the film and other geometric conditions.

Key words: dielectric-response spectrum, electron energy-loss spectrum, method of Fermi, von Weizsäcker, and Williams, impact parameter, plasma oscillation, plasmons

速い荷電粒子から物質がエネルギーを吸収する過程が光のエネルギーを吸収する過程とのあいだに密接な関係があることは，放射線化学の基礎知識として重要である．読者はこの話をたぶん一度ならずお聞きになったであろう．にもかかわらず，この話題を取り上げるのは，学生などに当たってみると，少し掘り下げたところでは理解が不十分であることが多いからである．例えば，「エネルギー E の光子を吸収する断面積は振動子強度スペクトル $\mathrm{d}f/\mathrm{d}E$ に比例するが，遠方をかすめて通る速い荷電粒子から同じエネルギーを吸収する断面積は $E^{-1}\mathrm{d}f/\mathrm{d}E$ に比例する．E^{-1} という因子は何を意味するか」という質問に正確に答える学生はまれである．

この話題は，古く Bohr[1),2)] が定性的に論じたが，定量的な取り扱いは Fermi[3)] に始まる．Fermi の方法は，Weizsäcker[4)]，Williams[5)] らが拡張し，現在でも応用されている．荷電 ze の粒子が速さ v で入射して，そのまま直進するとしよう．当分は，粒子は真空のなかを進み，静止した 1 個の分子と相互作用するとしよう．もっと厳密にいうと，その分子のなかの 1 個の電子と相互作用するとしよう．図 1 のように，その電子の位置を原点にとり，粒子は最も近づいたときに原点から距離 b の点を通るとしよう[6),7)]．この距離 b を衝突パラメータという．粒子が時刻 t に原点に造る電場を $\mathbf{E}(t)$ と書こう．図 2 のように，この電場を粒子の軌道と平行な成分 $E_{//}(t)$ と，垂直な成分 $E_{\perp}(t)$ に分けよう[6),7)]．垂直成分 $E_{\perp}(t)$ は，始めは $(t\to-\infty)$ 小さく，時間とともに大きくなり，最近接のときに $(t=0)$ 最大になる．その後は減少して，終いには $(t\to\infty)$ 消える．平行成分 $E_{//}(t)$ もまた，始めと終わりでは消えて，$t=0$，すなわち最近接の近傍でのみ大きな絶対値をとるが，$t=0$ の前後で符号を変える

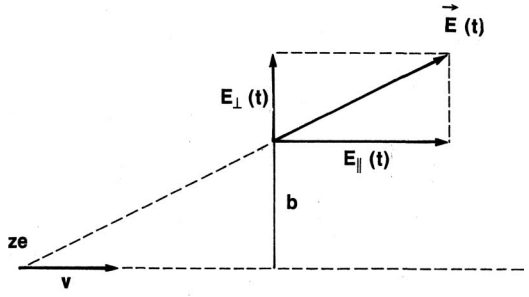


図 1　静止した電子に衝突する速い荷電粒子．簡単のために，分子のなかの電子は原点に静止しているとみなす．電荷 ze の粒子が遠方では速さ v で直線上を走るとしよう．原点に最も近づいたとき，距離 b の点を通るとする．この b を衝突パラメータと呼ぶ．荷電粒子が電子に及ぼす電場 $\mathbf{E}(t)$ は時刻 t の関数である．粒子の軌道に垂直な成分は $E_{\perp}(t)=zeb/(v^2t^2+b^2)^{3/2}$ であり，平行な成分は $E_{//}(t)=zevt/(v^2t^2+b^2)^{3/2}$ である．この図は Inokuti[7)] から複製した．

17. Energy Absorption of Matter from Fast Charged Particles and Photoabsorption

Mitio Inokuti (*Physics Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439–4843, U.S.A.*)
TEL: 1–630–252–4186, FAX: 1–630–252–3903
E-mail: inokuti@anl.gov

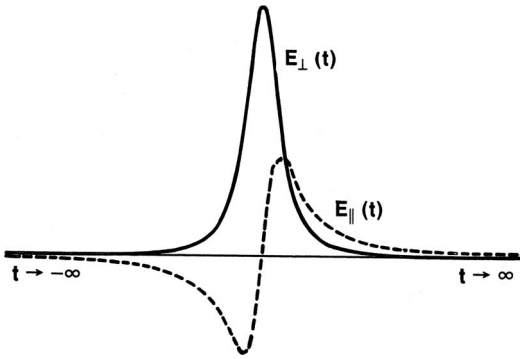


図2 速い荷電粒子が電子に及ぼす電場．粒子の軌道に垂直な成分 $E_\perp(t)$ は大きく，符号が軌道を通じて一定であるので，エネルギーの付与に主な効果をもたらす．平行な成分 $E_{//}(t)$ は絶対値が小さく，最近接点の前後で符号を変えるので，エネルギーの付与にわずかしか効かない．この図は Inokuti[7] から複製した．

ことに注目しよう．したがって，全時間にわたって積分した結果では，$E_\perp(t)$ が $E_{//}(t)$ よりもはるかに大きく，$E_{//}(t)$ の寄与は事実上無視できる．それで，以下は $E_\perp(t)$ だけを論じる．

時間に依存する量を取り扱う物理数学の常套手段は Fourier 分解である．すなわち，

$$E_\perp(t)=\int \mathrm{d}\omega\, \exp(-\mathrm{i}\omega t)\, F_\perp(\omega) \qquad (1)$$

と書いて，$F_\perp(\omega)$ を Fourier 成分という．これが $E_\perp(t)$ の Fourier 逆変換として計算できることは周知であろう．計算を実行しなくても，上に述べた $E_\perp(t)$ の振舞いから，$F_\perp(\omega)$ は，$\omega=0$ からかなり広い ω の領域でほぼ一定であることがわかる．そしてある限界の角振動数 ω_c を超える ω に対しては，$F_\perp(\omega)$ は急に減少するはずである．（もし $F_\perp(\omega)$ がすべての ω に対して一定ならば，$E_\perp(t)$ は瞬間的なパルスであって，デルタ関数 $\delta(t)$ で表される．）粒子と電子の相互作用が働く時間，すなわち衝突の有効時間は，b/v の程度であるから，ω_c はその逆数 v/b の程度であることがわかる．以上のことを物理の言葉でいえば，分子の大きさよりは大きな衝突パラメータ b で入射する荷電粒子の影響は，上の $F_\perp(\omega)$ で表されるスペクトルをもつ，垂直方向の，振動する電場の影響と同じである．もっと詳しくいうと，エネルギーが，ゼロから $\hbar\omega_c=\hbar v/b$ までほぼ一様に分布している，仮想的な，線偏向した光子のビームの影響と同じである．典型的な場合の数値を当たってみよう．粒子の速さ v は，真空中の光の速さ c に近いとする．（例えば，数 MeV の運動エネルギーをもつ電子を考えることになる．）衝突パラメータ b が 1 nm≅$20a_\infty$ のときを考えると，$\hbar\omega_c$ ＝13.7 Ryd＝186 eV である．（a_∞ は Bohr 半径 $\hbar^2/me^2$ を表す．）限界の角振動数を超えない光は可視，紫外，遠紫外，および軟 X 線のスペクトル領域を含む．これはたまたま電子シンクロトロンや電子貯蔵環から出る光のスペクトル領域に似ている．

上に述べたことをていねいにいえば，粒子の軌道に垂直な電場のエネルギー・スペクトルが，$\omega<\omega_c$ に対して $|F_\perp(\omega)|^2=$const. である．同じことを，仮想的な光子の数の分布によって表してみよう．エネルギーが $\hbar\omega$ から $\hbar\omega+\mathrm{d}(\hbar\omega)$ のあいだにある光子の数を $n(\hbar\omega)\mathrm{d}(\hbar\omega)$ と書けば，$\hbar\omega<\hbar\omega_c$ に対して

$$\hbar\omega n(\hbar\omega)\propto |F_\perp(\omega)|^2=\text{const.} \qquad (2)$$

である．すなわち，光子の数の分布 $n(\hbar\omega)$ は $1/\hbar\omega$ に比例している．遠方をかすめて通る速い荷電粒子からエネルギー E を吸収する断面積が $E^{-1}\mathrm{d}f/\mathrm{d}E$ に比例するというときの E^{-1} は，まさに式 (2) からきている[5), 6)]．

これまでの議論では，荷電粒子は真空中に運動しており，孤立した分子がエネルギーを受け取る様子を考えた．荷電粒子が物質，なかんずく凝縮物質（すなわち固体または液体）のなかで運動している場合は，取り扱いを拡張する必要がある．本格的な記述は，Landau and Lifshitz[8], Schwinger ら[9], Jackson[10] の教科書に譲るとして，ここでは一つの中心的な話題を，直観的に語ることにしよう．

この連載の 16 回[11]で述べたように，エネルギー $\hbar\omega$ の光子が吸収される確率は，誘電応答スペクトル $\varepsilon(\omega)$ の虚部 $\mathrm{Im}\,\varepsilon(\omega)=\varepsilon_2(\omega)$ による．詳しくいうと，その確率は $\omega\varepsilon_2(\omega)$ に比例する．このことは，$\varepsilon(\omega)$ が光の電場 **E** によって誘起される電気分極 **P** の Fourier 成分を，**E** の Fourier 成分で割ったものであることを考えれば，まず納得できる．これに対して，物質のなかで運動している，速い荷電粒子から物質がエネルギー $\hbar\omega$ を吸収する確率は，$\omega\,\mathrm{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ に比例する．このことはどんな物理的な意味を含んでいるのか，これを解説しよう．

荷電粒子が物質のなかに発生させる場は，**E** ではなくて **D** であることに注目しよう．そうすれば，物質のなかを運動する荷電粒子からのエネルギーの吸収の確率を支配する量は，**P** の Fourier 成分を，**D** の Fourier 成分で割ったもの，すなわち $[\varepsilon(\omega)-1]/\varepsilon(\omega)$ であるのがごく自然である．それで

$$\eta(\omega)=[\varepsilon(\omega)-1]/\varepsilon(\omega)=1-1/\varepsilon(\omega) \qquad (3)$$

という量を定義しよう．実部 $\mathrm{Re}\ \eta(\omega)=\eta_1(\omega)$ と虚部

$\mathrm{Im}\,\eta(\omega)=\eta_2(\omega)$ とは，$\varepsilon_1(\omega)$ と $\varepsilon_2(\omega)$ のあいだの Kramers–Kronig の関係[11]とよく似た分散関係が成り立つ．速い荷電粒子から物質がエネルギー $\hbar\omega$ を吸収する確率は，

$$\omega\eta_2(\omega)=\omega\varepsilon_2(\omega)/[\varepsilon_1{}^2(\omega)+\varepsilon_2{}^2(\omega)] \tag{4}$$

に比例する．この量は，

$$\int \mathrm{d}\omega\ \omega\eta_2(\omega)=(\pi/2)\ \omega_\mathrm{P}{}^2 \tag{5}$$

などの総和則を満たす．式 (5) の積分は $\omega>0$ の全域にわたる．そして，

$$\omega_\mathrm{P}=(4\pi ne^2/m)^{1/2} \tag{6}$$

は，全電子密度 n に対応するプラズマ角振動数である．この ω_P は，式 (5) を成り立たせる，すなわち $\eta_1(\omega)$ が，$\varepsilon_1(\omega)$ と同様に $\omega\to\infty$ の極限で 1 に近づくことを保証する．そして $\omega=\omega_\mathrm{P}$ の近傍で $\eta_2(\omega)$ あるいは $\varepsilon_2(\omega)$ のスペクトルの形に何も注目に値する特徴はない．

実験的に $\omega\eta_2(\omega)$ を求めるには，次のようにすればよい．運動量をよくそろえた電子のビームを薄い膜に入射したとき，透過した電子，すなわち膜の裏側から出てくる電子の運動エネルギーの分布を測る．ここで用いる膜は十分薄いものを選んで，1 個の荷電粒子が膜のなかを通過するあいだに非弾性散乱はたかだか 1 回しか起こらないようにする．入射する電子の運動エネルギーを T，透過した電子の運動エネルギーを T' と書くとき，T–T' を，膜のなかで失ったエネルギーとみなして，エネルギー損失と呼ぶのが慣例である．（念のため，注釈を加えておこう．厳密に考えると，T–T' には，膜の物質の仕事関数の影響，電子が膜の表面を通り過ぎるときの界面によるエネルギーの収支，電子が膜のなかで電磁波を放出あるいは吸収する影響なども含まれるので厄介である．普通は T–T' が専ら物質の励起に使われると仮定して，これをエネルギー損失 E と呼び，$\hbar\omega=E$ の光子の吸収に比べてよいと考えるわけである．）

上のような測定の結果を，横軸にエネルギー損失 E，縦軸に個々の E の値が観測される頻度をとってグラフにしたものを，エネルギー損失スペクトルと呼ぶ．このスペクトルの形は，入射電子の運動エネルギー T が E に比べてはるかに高い限り，T には強く依存しない．しかし，どの方向に散乱された電子をみるかに，強く依存する．多くの場合，前方散乱した電子，すなわち入射方向からみて小さな角 θ 以内に散乱された電子を観測することが多い．そうすれば，エネルギー損失スペクトルを振動子強度スペクトルに関係づけることが可能だからである．ただし，そのときの関係は，限界角 θ をはじめ幾何学的な条件による．（例えば，Inokuti[12] の式 (3.5) を参照されたい．）

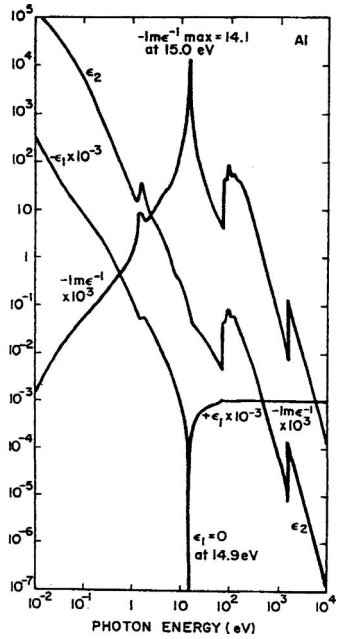


図 3　金属アルミニウムの誘電応答スペクトル．誘電応答スペクトルの実部 $\varepsilon_1(\omega)$ は，$\omega=0$ から ω_Pc までの領域で，負で絶対値が大きい．それで便宜のため，10^{-3} を掛けたものを示す．$\omega_\mathrm{Pc}<\omega$ の領域では，$\varepsilon_1(\omega)$ は正であり，ω の増大とともに 1 に近づく．この図で “$-\mathrm{Im}\,\varepsilon$” と印されているのは，本文のなかの $\eta_2(\omega)$ に相当する．ただし，便宜上，10^3 を掛けたものを示している．虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ は ω の増大とともに減少する一般的な傾向がある．$\omega_\mathrm{Pc}>\omega$ の領域は，M 殻の価電子によるとして解釈できる．L 殻および K 殻の閾エネルギーの近傍で目立つ構造をもつ．この図は Inokuti and Smith[14] から複製した．

式 (4) の $\omega\eta_2(\omega)$ について，考えてみよう．光吸収の確率が $\omega\varepsilon_2(\omega)$ に比例すること思いだせば，荷電粒子の場合の違いは分母であるとわかる．もし $\varepsilon_2(\omega)\ll|\varepsilon_1(\omega)|\cong 1$ であれば，分母を 1 と置くことができて，光吸収の場合と荷電粒子の場合に吸収スペクトルが同じになる．極めて高圧の場合を除き，普通の気体についてが上の条件が実現しているとみてよい．

式 (4) の分母は，荷電粒子による物質の分極によって，荷電粒子の相互作用が遮蔽されていると解釈してよい．この遮蔽の効果は金属では最も顕著である．一例として，金属アルミニウムの場合[13), 14)]を図 3 に示す．誘電応答

スペクトルの実部 $\varepsilon_1(\omega)$ は $\omega=0$ で，絶対値の大きな負の値をもつ．ω の増大に伴い赤外，可視，紫外領域を経るとき，$\varepsilon_1(\omega)$ はしだいに減少し，$\omega\to\infty$ の極限で 1 に近づく．$\varepsilon_1(\omega)$ は連続関数であるはずであるから，ω のある値 ω_{pc} で符号を変え，そこでゼロにならなければいけない．すなわち，$\varepsilon_1(\omega_{pc})=0$ となる．そのときには $\eta_2(\omega_{pc})=1/\varepsilon_2(\omega_{pc})$ となる．一般に $\varepsilon_2(\omega)$ は $\omega=\omega_{pc}$ の近傍で 1 より小さいから，$1/\varepsilon_2(\omega_{pc})$ は 1 よりもかなり大きな値をもつ．

こうして，$\eta_2(\omega)$ は $\omega=\omega_{pc}$ で顕著な極大をもつことがわかる．この ω_{pc} を，伝導電子のプラズマ角振動数と呼ぶ．伝導電子の密度を n_c として，

$$\omega_{pc}=(4\pi n_c e^2/m)^{1/2} \tag{7}$$

と計算すれば，観測を解釈できるからである．無限に広い体積のなかで一様な電子密度 n_c のなかで自然に起こる調和振動がプラズマ振動であり，巨視的な数の伝導電子が関与している．しかしそのうちの 1 個の電子の変位はごく小さい．プラズマ振動の量子を仮想的な粒子 (quasi-particle) と見ることもできて，それをプラズモン (plasmon) と呼ぶ．プラズモンは，電子のあいだの相互作用，ならびに電子と結晶格子（イオンの規則的な配列）のために，減衰ないしは緩和する．特に注意したいのは，$\omega=\omega_{pc}$ の近傍で $\varepsilon_2(\omega)$ のスペクトルには何の特徴が現れないことである．標語的にいえば，光子はプラズモンを励起しない．

金属の伝導電子のプラズマ振動は，Bohm and Pines[15)~17)] が観測に先立って予言していたものである．金属アルミニウムでは，$\hbar\omega_{pc}=15$ eV で，式 (7) を満たす n_c は原子当たり 2.7 である．これは自由原子の基底状態の主な電子配置 $1s^22s^22p^63s^23p$ の M 殻の 3 個の電子と比べて，納得のいく値である．

凝縮物質のデータが解っているときに，$\varepsilon_2(\omega)$ と $\eta_2(\omega)$ を比べて両者のあいだに目立った違いがあれば，凝縮相の効果，あるいは集団励起の効果であるということにすれば，簡単である．金属アルミニウムの場合に，目立った違いがあるのは，上に述べたプラズマ振動の領域のほかに，赤外，可視，紫外にわたる，低エネルギー ($\hbar\omega<$ 10 eV) 領域である．この領域での光子との相互作用は，専ら M 殻の価電子によることから当然である．他の領域，すなわち L 殻および K 殻に関係する，高エネルギー領域では，$\varepsilon_2(\omega)$ と $\eta_2(\omega)$ のあいだに顕著な相違はみられない．光子との相互作用は自由原子の場合とあまり違いないとみてよい．（例外として，L 殻および K 殻の閾のエネルギーの近傍では，吸収スペクトルその他に凝縮相の効果がみられることがある．X 線吸収微細構造と呼ばれるものは，その一例である．しかしこのような効果によって影響を受ける振動子強度はわずかである．）

文　献

1) N. Bohr, *Phil. Mag*., **25**, 10 (1913).
2) N. Bohr, *Phil. Mag*., **30**, 581 (1915).
3) E. Fermi, *Z. Phys*., **29**, 315 (1924).
4) C. F. von Weizsäcker, Z. Phys., **88**, 612 (1934).
5) E. J. Williams, K. Dan, *Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd*., **13**, 1 (1935).
6) R. L. Platzman, *Vortex*., **23**, 372 (1962).
7) M. Inokuti, Photochem. Photobiol., **44**, 279 (1986).
8) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, translated by B. Sykes and J. S. Bell, Pergamon, London, 1960.
9) J. Schwinger, L. L. DeRaad, Jr., K. A. Milton, and W. Tsai, *Classical Electrodynamics,* Perseus Books, Reading, Massachusetts, 1998.
10) J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics, Third Edition,* John Wiley & Sons, New York, 1999.
11) 井口道生，放射線化学，**84**, 44 (2007).
12) M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys*., **43**, 297 (1971).
13) E. Shiles, S. Sasaki, M. Inokuti, and D. Y. Smith, *Phys. Rev. B*, **22**, 1612 (1980).
14) M. Inokuti and D. Y. Smith, *Phys. Rev. B*, **25**, 61 (1982).
15) D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev*., **82**, 625 (1951).
16) D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev*., **85**, 338 (1952).
17) D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev*., **92**, 609 (1953).

〈**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．

海外レポート

TSRP-2008 参加報告

新年早々2008年1月7日～11日にかけてインド，Mumbaiから南東方向約130 kmにあるPune（プネー）においてTrombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2008)が開催され，筆者は初めてこの会議に参加した．TSRPは2年に一度開催され，今回は第9回目となる．通常はBhabha Atomic Research Centre (BARC)の敷地内やMumbai市内で開催されているが，今回は趣向を変えてMumbaiの裕福層が避暑地として使っているというPune市にて行われた．会場はUniversity of Puneの近くにあるYashwantrao Chavan Academy of Development Administration (YASHADA)というところで，会議会場と宿泊施設が同じ敷地内で目の前にある点は非常に便利だが，店は近くになく，また，敷地内は禁酒禁煙という点は不便であった．部屋自体はインターネットもできて非常に快適であった．

私にとっては初めてのインドであり，「腹をこわしてずっとトイレにいるハメになった」「ヨーロッパからの参加者が倒れて本国に送り返された」などの話を事前に聞いていたので，不安になりながらの参加であった．日本との時差はマイナス3時間30分，行き方はさまざまで私はシンガポールを経由しMumbaiに深夜に到着した．空港から出るなりいきなりの人だかり・雑踏・喧騒，砂ぼこりや排気ガスに加えてスパイシーな香りの混ざった生暖かい空気，目を閉じてもここはインドだと認識できた．1カ月前まで田川研に3カ月間滞在していたBARCのAdhikariさんが迎えにきてくれ，BARCのGuest Houseまで車で送ってくれた．車中から見えるMumbai市内は私がこれまで訪れたことのあるどの都市とも似つかなかった．深夜1時ごろなのに道端にボーっとたたずんでいる人，壊されて瓦礫が山積みになっている家，掘り返されて放置されているような道，突然車の前を横切っていく人，逆走してきたうえにクラクションを鳴らしまくる車（←実は今乗っている車），でこぼこかつ極端に狭い道をぎりぎりで行き交う車，ところどころに突然現れる似つかわしくないスタイリッシュな広告看板，ヒステリックな声を上げて喧嘩をしている人たち，インドでは混沌と混乱とそして情熱を感じることができる．その日はBARCにて1泊し，次の日に会議が用意したバスでPuneに移動した．Delhiで1泊してPuneに直接空路で入られた方もおられたが，Delhiの五つ星ホテルは，電源コンセントが壊れていたり，停電したりと最悪だったそうだ．Mumbai→Pune間は高速道路が開通しており，快適な車中ではダンス＆ミュージックを基本とするインド映画を見ながら，休憩を挟んで約3時間で到着した．

会議は放射線化学と光化学の両方を冠する数少ない国際会議であり，51件の招待講演（口頭）および150件のポスター発表が行われた．口頭発表では日本から14件，ヨーロッパから16件，アメリカから3件，インドから18件と，他の国際会議と比べるとかなり偏りがみられる．また，ポスター発表は38件が放射線化学，112件が光化学となっており，口頭発表も含めて放射線化学は約2～3割程度である．聖光点灯式やアブストラクト贈呈式など，独特のオープニングから始まり，5日間にかけて基本的に朝9時から1時半までの午前セッション，2時半から6時までの午後セッションで行われた．日本放射線化学会からは，立矢先生，田川先生，鷲尾先生，大島先生，室屋先生，私（佐伯）と鷲尾研の学生2名の参加であった（写真1. 発表内容は先のASR-2007や放射線化学討論会，その他の学会で重なると思

写真1 日本放射線化学会からの出席者（1日目夕食時．立矢先生は後日ご到着）．前列中央：主催者T. Mukherjee教授．後列右：S. Adhikari博士(BARC).

写真 2　ポスター発表時の停電中に撮影（フラッシュをたいているので写っているが，本当は完全に真っ暗）．

写真 3　City Tour 中（博物館見学後）の参加者たち．この後，インドの群集との強い相互作用により拡散して散逸．

われるのでここでは割愛させていただく）．インドでの開催ということもあるのか，Raman 分光に関する研究発表が多く見受けられた（C. V. Raman，カルカッタ大学教授，1930 年ノーベル物理学賞）．特に浜口宏夫先生（東京大学）や H. Abramczyk 先生（ポーランド）の講演ではラマン分光をガン細胞の測定に適用して，正確で迅速な診断が可能になることなどが興味深かった．また，阪大産研に一度来られて講演を拝聴したことがあったが，A. Ajayaghosh 先生（インド）の *Para*-Phenylene-vinylene オリゴマーの自己凝集体からの発光特性では，energy acceptor の添加量によって発光がシフトし，最終的に白色発光体を創り出したことの報告や，放射線化学でも有名な D. M. Guldi 先生（ドイツ）のポルフィリン－フラーレン分子内電荷分離では，donor–acceptor 間の距離やエネルギー準位を設計することで，溶液中で約 380 ms にもわたる長寿命な分子内電荷分離状態を創り出したことが報告され，非常に興味深く聞かせていただいた．最近の放射線化学討論会でも発表が増えてきたイオン性液体についても，光化学に関連した講演を聞くことができた．岩田耕一先生（東京大学）による時間分解ラマン分光および蛍光分光を用いた超高速ダイナミクスの研究ではマクロスコピックな物性（粘度など）と高速で起るミクロスコピックな物性変化（振動緩和など）が相関していないこと（これは放射線化学でおなじみの溶媒和電子でも言われているが）や，城田秀明先生（千葉大）による Raman モードが光学的 Kerr 効果を引き起こすことを利用した分光法である RIKES (fs Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy) を用いた分子間相互作用に対するイオン性液体の重原子効果についての講演があった．インドからは A. Samanta 先生によるイオン性液体と有機溶媒を混合した溶液からの蛍光体からの発光について講演があった．紙面の関係上多くを紹介できないため，その他の発表はホームページをご覧いただきたい (http://www.barc.ernet.in/symposium/tsrp2k8/Home.htm)．いくつかの発表はキャンセルや変更があり，Web 上のデータは最新ではない．ポスター発表は 2 日目と 3 日目に半分ずつ分けて行われた．多くはインドの若手研究者・学生によるもので，放射線化学は水溶系・生体系のパルスラジオリシスやガンマラジオリシスが大半であった．ポスター発表中，ときどき停電が起きたのだが，地下 1 階で行われていたため，その間は完全に暗闇になってしまった．しかしそれでも議論の声は途切れず，フラッシュをたいて撮った写真では，暗闇の中でもポスターを凝視している（ように見える）参加者も見受けられた（写真 2）．

4 日目の午後は City tour ということで，Pune 市内の博物館，宮殿，Pune 大学の見学が催された．スケジューリングはまさに「インド・クオリティー」で，最初の博物館まではバスで移動できたものの，そこから次の城までは置き去りにされた人たち多数で，途中の道を歩いている人を見つけては拾っていく，というものであった（写真 3）．最終的には全員収容できたと思われる，と主催者側からは聞いている．

以上のように，私の初めてのインドの印象は強烈であった．滞在中は主催者側，特に Adhikari さんにはいろいろとお世話になり，おかげでこれまでにない体験をすることができた．インド人の Hospitality にはたいへん感激したし，本場インド料理も非常に美味しかった（5 日目には多少胃がヒリヒリしたが．「インドでは毎日こんなに辛いものを食べているのか」と聞くと「ここで出ているのはスペシャルなもので，こんな辛いもの家では食わない」と言われた）．インドに行くと言うと，

「一度行くとハマる人と，もう受け付けない人とに別れるらしいよ」とよく人から言われる．私もこれで一度経験したのでこの答えは出せるはずである．前者ならば「次の TSRP-2010 も絶対行く！」ということになるが，今はなんだかお腹いっぱいという気分だ．しばらくたてばまた行きたいと思うようになるかもしれない．少なくとも後者ではないような気がする．しかし，頭の中ではあのインドミュージックがいまだに流れ続けている．そして「Horn OK please」というフレーズとともに激しい車のクラクション音も…．

（阪大産研　佐伯昭紀）

ASR2007 国際会議報告

The 7th International Symposium on Advanced Science Research (ASR2007) は 2007 年 11 月 6 日より 4 日間，日本原子力研究開発機構原子力科学研究所において開催されました。本国際会議では，世界の第一線で活躍する研究者らによる総計 47 件の招待講演が行われました。また，二日目および三日目にはポスターセッションも行われ，実に 58 件もの発表がなされました。ここでは，本会議についてすべての内容をご紹介することはできませんが，できる限り当日の様子を書き記したいと思います。発表内容の詳細に関しましては，Radiation Physics and Chemistry 誌に本会議の Proceedings がまとめられる予定です。

初日は，本会議の主催者である勝村先生，旗野先生による開会の挨拶，および四つのセッションからなる特別講演が行われました。各セッションでは最初に演者らによる発表が行われ，最後にまとめて質疑応答が行われる特殊な構成になっていたので，かなり戸惑いました。Primary Processes のセッションでは，放射線化学初期課程における電子の挙動について興味深い講演がなされました。Electron & Ions のセッションでは，放射線によって生成した電子やイオンの溶媒和ダイナミクスに関する研究報告が行われました。昼食を挟んだ午後のセッションでは，Charged Particles Interaction with Interface と題し，酸化物，金やステンレス鋼，グラファイトを含む水溶液中の放射線化学反応に関する公演が行われました。最終セッションである Ultrafast Pulse Radiolysis Systems では，アト〜フェムト秒のパルス放射線分解システムの開発，およびそれらのシステムを用いて過渡種の初期収率や挙動を明らかにする研究について 6 件の発表がなされました。

二日目は，New Trends in Radiation Chemistry と題して，放射線による化学分野への新しいアプローチの手法について興味深い講演が 3 件なされました。つづく Ion beams では，イオンビーム照射場における水の放射線化学反応に関する研究ついて 4 件の発表が行われました。昼食，および記念撮影をはさんだ Industrial and Medical Applications のセッションでは，環境浄化技術，およびがん治療等の医療分野への放射線の応用に関する研究発表がなされました。つづくポスターセッションの後，Banquet が水戸クリスタルパレスで行われました。会場にはなぜかお茶室が設置されていて，和服姿の女性がお茶を立てて参加者に振舞っていました。特に海外からの参加者は，厳かな雰囲気の中でお茶が立てられる様子を熱心に見つめていました。しかし，その後に出されたお茶を飲んで，その苦さに顔をゆがめていたのが非常に印象的でした。

三日目の午前中最初のセッションである Polymeric Systems では，放射線によるラジカル重合および架橋反応における基礎的な知見から，放射線を利用したハイドロゲルナノ粒子の合成といった材料創生まで，さまざまな研究成果についての発表が行われました。Radiation Effect on DNA and Protein では，DNA もしくはタンパク質の放射線作用のメカニズムを，放射線照射法やモンテカルロシミュレーションを用いて明らかにした研究成果が発表されました。午後のセッションでは New Media と題して，新規機能性溶媒として興味深い特性を有するイオン液体，および次世代原子炉の開発を見据えた高温高圧水中の放射線分解に関する研究の公演が 4 件行われました。最後にポスターセッションが行われ，前日同様に充実した議論が行われていました。

四日目は，最終セッションである Interaction between Exotic Particles and Matter が行われ，Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy や有機結晶へのポジトロン照射効果，タングステンを用いたポジトロンの生成過程，および今年完成予定である J-PARC に建設中のミューオン照射施設に関する発表がなされました。つづく J. Belloni 氏と井口氏による Summary Talks の後，勝村氏による閉会の挨拶をもって ASR 2007 は終幕しました。筆者のような若手研究者にとって，本会議は放射線化学の最先端の研究を存分に堪能できるすばらしい機会であったと思います。最後に，本国際会議開催の準備に携わった関係者の皆様と，筆者のような若輩者にこのようなすばらしい国際会議の報告書の執筆をご依頼くださった放射線化学会誌編集者の方々に

Report on the International Conference “ASR2007”
Atsushi Kimura (*Japan Atomic Energy Agency*)
〒370–1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL: 027–346–9529, 9524
FAX: 027–346–9687
E-mail: kimura.atsushi81@jaea.go.jp

対し，深く感謝を申し上げます。

（日本原子力研究開発機構　木村　敦）

2007年度放射線化学若手の会「夏の学校」活動報告

今年度の放射線化学若手の会「夏の学校」は，9月12日（水）〜9月14日（金）の日程で，東京工業大学河内・北島研究室が事務局となって開催いたしました．日本放射線化学会のご支援のおかげで，夏の学校としては今年度で30回目を迎えることができましたので，その活動に関しましてご報告させていただきます．

本年度は小金井市立清里山荘を会場とし，講師には産業技術総合研究所の加藤隆二博士，同じく産業技術総合研究所の伊藤賢志博士，解析演習の助手として同研究所の岡　壽崇先生をお招きしてご講演をしていただきました．参加校の内訳といたしまして，大阪大学（田川・吉田研究室），東京大学（勝村研究室），東京工業大学（河内・北島研究室），福井工業大学（砂川研究室），早稲田大学（鷲尾・濱研究室）の5大学7研究室が参加し，参加人数は41名でした．

加藤先生には「凝縮相中の分子の光イオン化」と題して，計4.5時間のご講演をしていただきました．1回目は分子の光イオン化についての基本的概念と凝縮相における光イオン化測定の手法およびその課題について，2回目は無極性溶媒中の分子の光イオン化を中心に光イオン化のメカニズムついて，3回目は極性溶媒中の分子の光イオン化を中心に凝縮相中分子の光イオン化の研究に関する今後の課題についてのご講演をしていただきました．凝縮相中の光イオン化において分極率とイオン化閾値の対応関係を概観しながら，ボルンの式から分子の大きさを見積もりその妥当性を議論するなど若手研究者の興味をひくようなトピックスも用意されておりました．また加藤先生ご自身の実験より高圧下で閾値がシフトするという興味深い結果も示され，講演後の質疑応答では多くの質問が飛び出しました．さらにイオン化効率を下げるジェミネート再結合はピコ秒領域で起こる高速過程であることから，ポンプ・プローブ法，レーザー分光，パルスラジオリシスなどの各手法でのデータとOnsagerモデルの実証がわかりやすくまとめられていました．放射線化学に従事する若手研究者にとって，これらの各種測定法を概観することは研究分野を問わず非常に有意義であったと思います．最後に極性溶媒における光イオン化の研究は発展途上であるとしてさまざまな課題が投げかけられ講演は終了いたしました．特に凝縮相を扱っている若手研究者にとって，今回の講演はとても刺激になったと思います．

伊藤先生には「物質中のポジトロニウム消滅の基礎と応用」と題して，計4.5時間のご講演をしていただきました．1回目は陽電子消滅の基礎について，2回目は材料の極微構造評価への応用について講演頂きました．1回目の講演の中で陽電子消滅測定データ解析演習を助手の岡先生を交えてご指導いただきました．まだ新しい研究領域で専門書も数少ないなか，非常にすばらしいテキストを用意していただき，陽電子消滅法の原理・特徴から消滅過程まで丁寧に解説いただきました．若手研究者にとってはこのような新領域の研究内容に触れることができ，新鮮であったと思います．演習では陽電子寿命

写真1　集合写真

写真2　解析演習

データ解析プログラムを利用して，高分子中のオルトポジトロニウムの平均寿命および相対強度を算出しました．さらに自分たちで算出した値を基に，ドップラー拡がり測定による S パラメータと相対強度との相関から非極性高分子と極性高分子を分類できたことから，高分子中のポジトロニウム形成の違いについて理解を深めることができたと思います．また後半の講演ではポジトロニウムをナノ空孔計測に用いる応用例の紹介もあり，興味をもった若手研究者も多かったことでしょう．今回参加した若手研究者にとっては，ポジトロニウムは馴染みの少ない研究領域だったと思いますが，視野を広げ今後のキャリアビジョンを構築するうえでとても刺激になる講演だったと思います．

1 日目の夜に研究室紹介とポスター発表を行いました．研究室紹介は研究内容のほかに研究室内の雰囲気等の紹介にも力点がおかれ，各研究室の個性あふれる紹介に時折笑いもこぼれ，終始和やかな雰囲気で行われました．またポスター発表はお互いの研究分野の壁を越え，講師の先生方や各研究室の学生と活発に議論し，今後の研究のモチベーション向上を図れたことと思います．特に，学部生にとっては学会デビュー前の非常に良い練習の場となったと思いますし，他専攻の研究分野に触れることで良い刺激になったと思います．

2 日目の午後には，集合写真の撮影，および野辺山天文台見学を行いました．電波天文台の仕組みを解説した展示ボードや操作できる小型電波観測機の前で談笑していた様子から，若手研究者の間で交流を深めることができたと思います．また夜にはポスター賞の発表や懇親会を催し，学生同士あるいは講師の方との親睦を深めました．他の研究分野の学生あるいは講師の方との会話により研究の視野が広がったと思いますし，新たに切磋琢磨できる仲間が増えたと思います．また，研究の話だけにとどまらず，研究者としてのあり方や研究職の生活についてなど講師の方から非常に興味深いお話を伺えたことで，学生にとって今後のモチベーション向上につながったと思います．

以上のように，今年度の若手の会「夏の学校」を無事に終えることができました．ご指導いただきました先生方には非常に多くのことを教えていただきました．ご多忙のなか，ご講演を快くお引き受けくださいました講師の先生方にこの場をお借りして感謝を申し上げます．また，日本放射線化学会事務局よりご援助いただく際にお世話になりました早稲田大学の鷲尾先生に御礼申し上げます．来年度の幹事校は東京大学の勝村研究室の方にお願いいたしました．最後になりましたが，若手の会開催にあたり補助金を出してくださいました日本放射線化学会にこの場をお借りして御礼申し上げますとともに，若手の会のさらなる発展をお祈りいたします．

（東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻
河内・北島研究室　大河悠一）

第 50 回放射線化学討論会報告（1 日目）

2007 年 10 月 10 日（水）から 12 日（金）の日程で，京都大学宇治キャンパスにおいて第 50 回放射線化学討論会が開催された．筆者は本討論会に参加および発表するのは初めてであり緊張と不安が入り混じる中での学会であったが，第 50 回という記念すべき討論会で発表する機会を与えていただいたこと，また他の研究者の発表および討論を聞く経験をさせていただいたことをこの場を借りてお礼申し上げたい．

初日である 10 日は，口頭発表が 23 件，特別講演が 1 件執り行われた．午前中に行われた一般口頭発表はまず産総研の加藤昌弘氏による希ガス W 値の高精度測定 (1O-01) に関する報告から始まり，ガスの放射線化学に関連する広大・院理の吉田啓晃氏 (1O-02)，九大・院総理工の川原将史氏 (1O-03) の報告が行われた．その後薄膜に関する研究の報告が産総研の伊藤賢志氏 (1O-04)，山梨大・クリーンエネルギー研の小林憲明氏 (1O-05) によって行われた．その後一呼吸置いた後，レジストや高分子など有機系の発表が北大•院工の市川恒樹氏 (1O-06, 1O-10)，阪大・産研の古澤孝弘氏 (1O-07)，都立産技研センターの榎本一郎氏 (1O-08)，産総研の岡　壽崇氏 (1O-09) によって行われ午前中の発表は終了した．昼食を挟んで午後からは特別講演の A. Mozumder 氏による液体炭化水素中の電子移動度に対する準弾道モデルの発表が行われ多くの議論が交わされた．その後，パルスラジオリシス法を用いた DNA に関する研究の発表を阪大・産研の小林一雄氏，山川隆平氏 (1O-11，1O-12) が

行い，パルスラジオリシス法を用いた抗酸化剤に関する研究の発表を東大・院工の端　邦樹氏，H. Y. Fu 氏 (1O-13, 1O-15) が，長寿命ラジカルに関する研究を名大・院工の熊谷　純氏 (1O-14) が報告した．その後休憩を挟み，生物系の研究の報告が NTT・マイクロシステム研の高橋淳一氏 (1O-16)，東大・院工の佐伯誠一氏 (1O-18) によって行われ，筆者による照射固体パラ水素中の H_6^+ 同位体に関する報告 (1O-17)，水の放射線分解を基本とした報告が東大・院工の高橋宏行氏，山下真一氏，前山拓哉氏 (1O-19, 1O-20, 1O-21) といった発表が行われた．その後，広大・院工の太田信昭氏によるアルキルチミン類の 77K・イオンビーム照射で生成する遊離基の ESR　—γ 線照射との比較— (1O-22)，最後に原子力機構の田口光正氏による TIARA 施設における重イオン過渡吸収測定システムの開発 (1O-23) といった発表が行われ初日の発表はこれにてすべて終了した．

今回の発表で筆者の印象に残ったのは北大・院工の市川恒樹氏による二つの発表で，特に二つ目に行われた有機合成反応に対するマイクロ波照射効果の真実 (1O-10) では市川氏の最後の講演ということもあり多くの方が講演を聞きに来られていた．発表内容は多くの論文ではマイクロ波照射加熱による収率向上の報告があるがマイクロ波照射加熱と通常加熱による効果の顕著な差はないというもので，それの証明に関する実験等を楽しく講演していただき終始和やかな雰囲気で発表が行われた．後に発表を控えていて緊張していた筆者も落ち着いた気持ちで発表を聞くことができ，発表の仕方から内容まで非常によい刺激を受けることができた．また筆者の照射固体パラ水素中の H_6^+ 同位体と捕捉電子：その反応機構と構造の温度依存性 (1O-17) の発表ではγ線を照射することによって固体水素中に生成した H_6^+ ラジカルカチオンの化学反応および運動性に関する内容を多くの方に聞いていただき，また質問をしていただいた．筆者の行っている研究が少しでも多くの方に興味をもっていただければという気持ちで発表を行ったのでたいへん感謝している．

今回初めて討論会に参加して放射線を用いた生体系に関する研究が多いと感じた．今回の発表にもあった水の放射線分解，放射線の生物効果などの生体系に関する放射線利用がこれからどんどん増えていくであろうことを実感した．また学会における有意義な討論を聞くことができ，とても濃密な時間を過ごすことができた．

（名古屋大学大学院化学生物工学専攻　牛田考洋）

第 50 回放射線化学討論会報告（2 日目）

第 50 回放射線化学討論会は，10 月 10 日から 12 日までの 3 日間，京都大学宇治キャンパスにおいて開催された．会場は，たいへん立派で雰囲気のある木造建築のホール「木質ホール」で行われた．筆者は，2 日目に行われた 10 件の口頭発表と，1 件の受賞講演と 4 件の特別企画講演と，48 件のポスター発表について報告する．

午前中の口頭発表では，シリカナノコロイド水溶液 (2O-01) および酸化チタン水溶液 (2O-02) の放射線による誘起反応や，酸化チタン水溶液 (2O-03) および単結晶ルブレン (2O-04) の時間分解マイクロ波電導度計測による材料評価を行ったものや，酸化チタンと電子ビームを用いた空気中キシレン分解 (2O-05)，核スピン偏極と中性子小角散乱を用いたスパーの研究 (2O-06)，陽電子を用いたスパーやポリマーの自由体積の研究 (2O-07〜10) に関する講演があった．陽電子消滅法や酸化チタンの触媒反応を利用した研究に関するセッションが行われ，放射線化学の分野の広さを改めて認識した．どの発表でも，時間いっぱいまで熱心な興味深い議論が交わされ，とても良い刺激を受けることができた．

総会と昼食の後に，午後の講演が行われた．受賞講演と特別企画講演では 5 名の先生方の講演が行われた．受賞講演は，産業総合技術研究所の小林慶規先生による「ポジトロニウム化学およびその高分子分析への応用に関する研究」であった．特別企画講演は「X 線 FEL の放射線科学的利用」というテーマで，吉田陽一先生（大阪大学産業科学研究所）による「はじめに」，新竹　積先生（理研・JASRI）による「X 線 FEL 施設」，遠藤彰先生（ギガフォトン(株)）による「EUV 光源技術の進展」，八尾　誠先生（京都大学大学院理学研究科）による「X 線自由電子レーザーと電荷ダイナミクスの研究」の 4 件であった．受賞講演ではポジトロニウムの液相や高分子中での形成過程の違いや応用分析，特別企画講演では，SPring-8 で開発中の X 線 FEL による X 線の発生や次世代光源の開発，次世代リソグラフィーの

ための EUV 光源技術，クラスターのクーロン爆発に関する研究の講演があり，陽電子や X 線 FEL を用いた反応解析の奥深さ，斬新さ，さらなる発展を感じた．筆者は，自分の研究との関連性から，特に X 線 FEL 施設の発表は興味深く，たいへん勉強になった．

その後，1 時間半のポスター発表が行われた．会場いっぱいに参加者が集い，熱気につつまれた．ポスター会場は 2 カ所に分れていたが，参加者は頻繁に会場を往復し熱い議論を繰り広げていた．ここでも，放射線による反応の基礎研究から，リソグラフィー技術，材料への照射と反応解析などに関する数多くの発表がなされた．

夜には懇親会が，京都大学の生協食堂で開かれた．皆さんお酒も入り大いに盛り上がって，親睦を深められていた．とても有意義な時間を過ごしました．懇親会の後にも，それぞれのグループで二次会に行かれたようでした．

筆者は，今回で 2 回目の放射線化学討論会への参加であった．今回も，数々の興味深い研究があることを改めて実感し，さまざまな知識や興味をもつことができた．このような有意義に貴重な経験をさせてくださった，たくさんの先生方と学生方に感謝したい．

（大阪大学産業科学研究所　吉田陽一研究室
菅　晃一）

第 50 回放射線化学討論会報告（3 日目）

2007 年 10 月 10 日～10 月 12 日にかけて京都大学宇治キャンパスにおいて開催された第 50 回放射線化学討論会の 3 日目の講演について報告する．3 日目の講演は，一般講演および受賞講演のほか，前日に引き続きポスターセッションも行われた．私の研究分野でもあるパルスラジオリシス関連の講演が多数あり，その中で私自身も『早稲田大学におけるパルスラジオリシスシステムの現状と今後の展望』という題目でポスター発表させていただいたこともあり，たいへん興味深く，勉強になる 1 日となった．

そのポスターセッションでは，私は，パルスラジオリシス関連のポスター発表を中心に見て回ったが，システムの規模や基本構造が異なるとは言え，われわれの研究の 1 歩も 2 歩も先を行っている実験の報告が多く，感心させられるだけでなく，今後の良い目標とすることができた．また，自分のポスター発表では，前日に行われた懇親会で交流をもった方々を中心に，多くの方にわれわれ早稲田大学のパルスラジオリシスシステムに興味をもっていただいただけでなく，今後のさらなるシステムの発展に向けての貴重なコメントやアドバイスをいただけたことは大きな収穫となった．

午後のセッションでは，私の研究について何度もアドバイスをいただいているだけでなく，実際に装置の見学もさせていただいたこともあったため，東京大学勝村研究室の室谷先生の「奨励賞」受賞講演『超高速パルスラジオリシス装置の構築と活用』が印象に残った．ポスターセッションも含め，パルスラジオリシス法のユーザー側の発表が多い中で，システム構築において発生した種々の問題点や，それに対する解決方法が詳しく報告されており，私の今後の研究にもたいへん参考になる発表でした．そのほかにも，以前から論文などを通してある程度は知っていた大阪大学吉田研究室のチームのダブルデッカー電子線パルスラジオリシスや等価速度分光法に関する研究などについても，実際に発表を聞くことができ，たいへん充実した 1 日になった．

3 日間という短い期間ではあったが，さまざまな先輩研究者の方々と接することで，自分の未熟さを痛感させられるとともに，今後の研究に向け素晴らしい経験となった．最後に，指導教官である鷲尾教授をはじめ，会期中お世話になった先生方や，行動を共にした鷲尾研究室のメンバーたちに，感謝を申し上げ，報告を終わらせていただく．

（早稲田大学理工学研究所　鷲尾研究室　小宮圭太）

放射線影響学会参加報告

2007年11月14日（水）から17日（土）の日程で，日本放射線影響学会第50回大会が千葉の幕張メッセ国際会議場にて開催された．初日の14日は12時から開会式が始まり，その後四つの会場にてテーマ別のセッションが同時進行で行われた．口頭発表のテーマはワークショップの9テーマと一般演題の9テーマの合計18テーマにわかれ，300人近くの人が口頭発表を行った．

ワークショップのテーマW1:「放射線発がんの非標的仮説について」では発がん過程において放射線の作用の研究について紹介が多くされていた．W2:「環境変異原によるDNA二十鎖切断は細胞死の過程か防御機構か」とW3:「放射線DNA損傷修復機構研究の最前線」では電離放射線以外に温熱なども含めた二重鎖切断の研究やDNAの修復機構についてのが紹介された．W4:「低線量放射線に対する生物応答現象へのバイスタンダー効果の関与」とW5:「低線量，低線量率放射線の生物影響の分子メカニズム」では，主に低線量1〜100 mGy程度の領域の研究が紹介された．W6:「環境生物・生態系の放射線影響を科学する」とW7:「植物のDNA修復系から見た放射線生物影響」では，メダカ，植物，細菌などを扱った研究が紹介された．W8:「化学の目で見る放射線生物学」では放射線化学を中心に所期過程ついての研究が紹介された．W9:「マイクロビームを用いた研究の多様性と将来への」では主にバイスタンダー効果の研究が紹介された．筆者はこの中のW8: 化学の目で見る放射線生物学にて口頭発表を行った．

一般演題のテーマにはA: DNA損傷と染色体異常B: 突然変異と発癌の機構C: 放射線応答とシグナル伝達D:「DNA損傷の認識と修復機構」E:「放射線効果の修飾因子」F:「低線量・低線量率の効果」G:「実験治療と治療生物学」H:「被ばく影響とその評価」J:「放射線物理・化学・技術」があった．

このように発表された内容は多義にわたり，4会場を使用しての同時進行の大会は通常ではできない量の発表を行うことができた．筆者にとっては初めての参加となり，セッション全体を把握し，聞きたい講演を選択することは難しかった．会場によっては満員で立ち聞きをしているところもあれば，席が多く空いていてる時間帯のセッションも見られた．

特別公演は昼ごはんを食べながらのセッションであった．その特別公演の中で，本大会会長である安藤興一氏（放射線医学総合研究所）が放射線生物学において最も重要な発見について10個あげてお話された，また放射線医学総合研究所の辻井博彦氏が放射線治療の歴史についてお話をされ，非常に興味深い内容であった．

懇親会は同様に幕張メッセ国際会議場のコンベンションホールにて行われた．会場は非常に大きく，豪勢な食事をいただいた．また，本大会会長の知人であるタレントの井上　順さんが司会進行を勤め，懇親会の終わりには曲名「お世話になりました」を全員で合唱し，通常の学会の懇親会とは違った盛り上がりを目にすることができた．

（東大院工　原子力国際専攻　博士課程1年
前山拓哉）

第 51 回放射線化学討論会のお知らせ

日　時：平成 20 年 10 月 15 日（水）〜17 日（金）
場　所：産業技術総合研究所　つくば中央第 1 事業所 共用講堂（茨城県つくば市東 1−1−1）
交　通：つくばエクスプレスつくば駅から荒川沖駅行きバス並木二丁目下車　徒歩 10 分
懇親会：ホテルグランド東雲
主　催：日本放射線化学会
共　催：独立行政法人産業技術総合研究所，社団法人日本化学会，社団法人高分子学会，社団法人日本アイソトープ協会，日本加速器学会，ラドテック研究会
協　賛：社団法人日本物理学会

開催要項

テーマ：放射線化学の基礎，応用および関連分野の研究発表を行います。関連分野には，放射光化学，レーザー化学，プラズマ化学，原子分子衝突，加速器科学，陽電子科学などの学際領域に加えて，ナノテクノロジー，高分子科学，分子科学，デバイス物理などと放射線化学との境界領域を含むものとします。詳細は追ってお知らせします。
申込方法：日本放射線化学会および産業技術総合研究所のインターネットホームページ http://unit.aist.go.jp/riif/qrg/jsrc2008 で案内しますので，それに従ってください。
発表申込受付期間：平成 20 年 6 月 16 日（月）〜8 月 1 日（金）
参加登録事前受付期間：平成 20 年 6 月 16 日（月）〜9 月 26 日（金）
討論会開催期間中の参加登録は会場で受付けします。
予稿集原稿締切：平成 20 年 9 月 5 日（金）
参加登録費：一般　4,000 円（講演要旨集代を含む）
学生　3,000 円（講演要旨集代を含む）
ポスター発表：10 月 16 日（木）　予定
懇親会：10 月 16 日（木）会費は 7,000 円（学生 3,000 円）
参加費振込方法：追ってホームページ等の方法で連絡いたします。
問い合わせ先：

産業技術総合研究所　つくば中央第 5 事業所
小林慶規
〒305−8565 茨城県つくば市東 1−1−1
TEL/FAX: 029−861−4628
E-mail: y-kobayashi@aist.go.jp

本　会　記　事

第 87 回日本放射線化学会理事会議事録（案）

日　時：平成 19 年 10 月 10 日（水）18：00〜20：00
場　所：京都大学宇治キャンパス（京都府宇治市五ヶ庄）総合実験研究棟 5 階ブレーンストーミング室
参加者：市川，丑田，河内，勝村，熊谷，小嶋，小林，駒口，坂本，柴田，新坂，砂川，鈴木，高橋，田川，辻，中川（和），中川（清），南波，真嶋，平出，藤原，濱，永石，吉田，鷲尾，岡（計 27 名）

予定議事

0. 第 87 回理事会議事次第
1. 前回議事録（メールにて送付）
2. 平成 19 年度役員名簿
3. 平成 18 年度決算報告　監査結果
4. 平成 19 年度予算案
5. 入退会一覧
6. 学会特別賞　規定確認
7. 若手の会開催報告
8. 編集委員会報告
9. 学会業務の外部委託について（契約書確認）
10. ホームページ担当報告
11. APSRC シンポジウム
12. ASR 開催について

議事

1. 前回議事録の確認
前回議事録（第 86 回）は既にメールで理事に送付済みであることから，読み上げず了承された。（事務局）
2. 平成 19 年度役員名簿
平成 19 年度役員名簿が紹介され，役員の異動，所属変更等は修正後確認された。（事務局）
会　長：新会長に勝村庸介副会長が就任。
副会長：勝村副会長の後任に鷲尾方一常任理事が就任。
幹　事：市川恒樹幹事の後任に南波秀樹前会長が就任。
顧　問：市川恒樹幹事が顧問に就任。
理　事：新しい理事に関　修平氏が就任。
編集委員会：河内宜之委員長後任に小嶋拓治常任理事が就任。また，新たに高橋憲司理事，近藤孝文氏（阪大産研），古屋謙治氏（九大・総合理工），熊谷　純理事（名大院工），古澤孝弘氏（阪大産研），中川清子理事（都立産技研），青木　康理事（住友重機械）が就任。
3. 平成 18 年度決算報告
平成 18 年度決算報告が報告・了承された。今年の若手の会の開催が 9 月であったことから，若手の会援助金は 9 月に入ってからの払い込みになったが，前年度で決済した。（事務局）
4. 平成 19 年度予算案（事務局）
平成 19 年度予算案が報告・了承された。（事務局）
5. 入退会者一覧
入退会者一覧が紹介された。会誌が電子化されたことに伴う退会者が 1 名いたことが報告された。（事務局）
6. 学会特別賞　受賞規定
日本放射線化学会　特別賞の受賞規定の確認が行われた。（市川恒樹幹事）
7. 若手の会開催報告
今年の若手の会「夏の学校」は東工大　河内・北島研究室が幹事となり，平成 19 年 9 月 12 日（水）〜9 月 14 日（金）に小金井市立清里山荘（山梨県北杜市高根町清里字念場原 3545–1）で開催された。加藤隆二先生（産総研）から「凝縮相中の分子の光イオン化」，伊藤賢志先生（産総研）から「物質中のポジトロニウム消滅の基礎と応用」という講演があったこと，来年度は東京大学勝村研究室が幹事となることが報告された。（報告書作成：東工大　大河君）
8. 編集委員会報告
会誌「放射線化学」第 84 号および第 85 号の報告・紹介が行われた。会誌のダウンロードに関して，パスワードを忘れてしまう，開く度にパスワードを入力する必要がある等の意見が事務局宛にきているので，編集委員会で今後どのような形態でダウンロードするかを検討しているとのことであった。（永石隆二常任理事）
9. 学会業務の外部委託について（契約書確認）
国際文献印刷社との学会業務委託についての契約書の確認を行った。1 年後に再び見直しをすることが

了承された。（事務局）

10. ホームページ担当報告
ホームページの更新状況および会誌ダウンロードの問題について報告された。会誌のダウンロードを今後どのように行うかに関しては，これまでに集まっている会員からの意見を元に，編集委員会（および電子化準備委員会）で検討することとなった。（岡壽崇・ホームページ担当（オブザーバー））

11. APSRC シンポジウム
APSRC シンポジウムは平成 20 年 8 月 29 日（金）〜9 月 1 日（月）に早稲田大学・国際会議場で開催される。平成 19 年 10 月 12 日（金）に組織委員会を発足し，正式に稼働することとなった。組織委員の増強，補助金の申請，広告件数等が報告された。（鷲尾方一常任理事・APSRC 事務局）

12. ASR 開催について
ASR2007 は平成 19 年 11 月 6 日（火）〜9 日（金）に原子力機構・東海で開催されること，proceedings は RPC (Radiation Physics and Chemistry) の特別号として刊行する予定であることが報告された。（勝村庸介副会長）

13. 新旧会長の挨拶
南波会長の挨拶に続き，勝村新会長（予定）の挨拶があった。会員数の増強，他学会との連携，JSPS 海外連携事業等への応募等により，学会の活性化を図りたいとのことであった。

14. 次回の放射線化学討論会
平成 20 年の放射線化学討論会は平成 20 年 10 月 15 日（水）〜17 日（金）に産総研（つくば）で開催する予定であることが報告された。（小林慶規理事）

15. 放射線化学討論会の案内
今年の討論会の案内が日経新聞に載ったことが報告された。（柴田常任理事）

日本放射線化学会 平成 19 年度役員名簿（平成 19 年 10 月 11 日現在）

会　　長	勝村　庸介（東大院工）	
副 会 長	河内　宣之（東工大院理工）	鷲尾　方一（早大理工研）
	中川　和道（神大発達）	
常任理事	丑田　公規（理研）	辻　　正治（九大先導研）
	小嶋　拓治（原子力機構・高崎）	永石　隆二（原子力機構・東海）
	坂本　　修（NHV コーポレーション）	真嶋　哲朗（阪大産研）
	柴田　裕実（京大院工）	吉田　陽一（阪大産研）
	住吉　　孝（北大院工）	
理　　事	青木　　康（住友重機械）	新坂　恭士（金沢工大工）
	新井　英彦（放振協）	砂川　武義（福井工大）
	入江せつ子（大阪府大院工）	高橋　憲司（金沢大工）
	河西　俊一（原子力機構・関西）	竹中　康之（北教大）
	工藤　久明（東大院工）	中川　清子（都立産技研）
	熊谷　　純（名大院工）	中村　一隆（東工大セラミック研）
	小林　慶規（産総研）	中山　敏弘（京工繊大工芸）
	駒口　健治（広大院工）	平出　哲也（原子力機構・東海）
	鈴木　信三（京産大理）	藤原　邦夫（イーシーイー）
	関　　修平（阪大院工）	
監　　事	南波　秀樹（原子力機構・高崎）	平岡　賢三（山梨大工）
事 務 局	東京地区（早稲田大学・理工研）	
顧　　問	佐藤　　伸	簑野　嘉彦（原子力機構・先端基礎研）
	田川　精一（阪大産研）	濱　　義昌（早大理工研）
	田畑　米穂（原子力システム研究懇話会）	市川　恒樹（北大院工）
名誉会員	今村　　昌	桜井　　洸
	近藤　正春	団野　皓文
編集委員会	委員長：小嶋　拓治（原子力機構・高崎）	高橋　憲司（金沢大工）
	主　任：永石　隆二（原子力機構・東海）	熊谷　　純（名大院工）
	大島　明博（早大理工研）	中川　清子（都立産業技術センター）
	箱田　照幸（原子力機構・高崎）	古澤　孝弘（阪大産研）
	古屋　謙治（九大院総合理工）	青木　　康（住友重機械）
	近藤　孝文（阪大産研）	
推薦委員会	委員長：市川　恒樹（北大院工）	濱　　義昌（早大理工研）
	田川　精一（阪大産研）	平岡　賢三（山梨大工）
	立矢　正典（産総研）	南波　秀樹（原子力機構・高崎）

日本放射線化学会　平成 19 年度予算案

収入　（単位：円）

項目	平成 19 年度予算案
賛助会員	800,000
個人会員	1,100,000
雑収入	200,000
前年度繰越金	1,564,991
合計	3,664,991

支出

項目	平成 19 年度予算案
通信連絡費	50,000
事務委託費	
年間業務費（国際文献印刷）	650,000
会誌刊行費	1,300,000
会議費	50,000
放射線化学討論会援助	200,000
先端放射線化学シンポジウム援助	75,000
若手の会　夏の学校援助	200,000
学会賞	63,000
企画委員会経費	75,000
将来構想委員会経費	75,000
編集委員会経費	150,000
日本放射線連合会費	50,000
ホームページ運営費	60,000
APSRC 援助	100,000
予備費	100,000
小計	3,198,000
次年度繰越金	466,991
合計	3,664,991

学会基金積立額　3,049,451

日本放射線化学会会員動向（2007 年 9 月 1 日～2007 年 10 月 4 日）

	10 月 4 日	新入会者数（9 月 1 日～10 月 4 日）	退会者数（逝去）
正会員	265	1	7
学生会員	43	3	1
賛助会員	19	2	0
名誉会員	2	0	0
購読団体	2	0	0
合計	331	6	8

※入会申込者を含まない

入会者リスト

会員番号	会員名	所属機関名	会員種別	紹介者	入会日	
633	林　　銘章	日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター	正会員	勝村庸介	2007/9/1	
634	日立電線株式会社	日立電線(株)研究開発本部 材料技術研究開発センタ	賛助会員		2007/9/1	正会員から賛助会員へ（山本康彰氏）
635	田中　真文	神戸大院・人間発達環境 中川研究室	学生会員	中川和道	2007/9/1	
636	岩岡　和輝	放射線医学総合研究所 規制科学総合研究グループ	学生会員		2007/9/1	
637	小林　憲明	山梨大学クリーンエネルギー 研究センター佐藤研究室	学生会員	佐藤哲也	2007/9/18	
638	東電環境 エンジニアリング(株)	東電環境 エンジニアリング(株)	賛助会員		2007/10/2	正会員から賛助会員へ（宮丸邦夫氏）

退会者リスト

会員番号	会員名	所属所属機関名	会員種別	退会理由	退会日
155	佐藤　章一	(財)環境科学技術研究所	正会員	理事長	2007/9/28
160	沢井　　健		正会員		2007/9/28
167	柴崎　芳夫		正会員	学会誌電子化に伴い退会希望	2007/9/28
247	常田　　聡	早稲田大学　理工学部	正会員		2007/9/11
400	山岡　仁史	滋賀県立大学　工学部材料 科学科	正会員	定年退職により退会希望	2007/9/28
446	藤田　矩彦	大阪国際大学	正会員		2007/9/11
553	垣木　智行	早稲田大学　理工学総合研 究センター	学生会員	大学院卒業のため	2007/9/20
591	宮丸　邦夫	東電環境エンジニアリング 株式会社	正会員	賛助会員へ移行	2007/10/2

平成 19 年度　日本放射線化学賛助会員

岩崎電気(株)

原子燃料工業(株)

(株)コーガアイソトープ
http://www.koga-isotope.co.jp

四国電力(株)

住友スリーエム(株)

住友電気工業(株)
http://www.sei.co.jp/

大日本インキ化学工業(株)

東京電力(株)
http://www.tepco.co.jp/

東北電力(株)

(株)NHV コーポレーション
http://www.nhv.jp/

日本原子力研究開発機構
http://www.jaea.go.jp

ビームオペレーション(株)

古河電気工業(株)
http://www.furukawa.co.jp/index.htm

(財)放射線利用振興協会

ラジエ工業(株)
http://www.radia-ind.co.jp

マイクロ電子(株)

レーベン館(株)

日立電線(株)

東電環境エンジニアリング(株)

日本放射線化学会入会申込書

□ 正 会 員
□ 学生会員

申込書提出日	平成　　年　　月　　日
申込者氏名	㊞

ふりがな	専　　攻	生年月日
氏　名		年　月　日

勤務先または学校名
同所在地
□□□-□□□□

（電話　　）
（FAX　　）
（E-mail　　）

現住所
□□□-□□□□

（電話　　）

	学校名	学部・学科名	卒業・修了・中退年月
学歴			年　月

職業または身分*

紹介者**

* 職業または身分はできるだけ具体的にご記入ください.

** 紹介者が特にいない場合は，入会の動機をご記入ください.

*** 送付先：〈jsrc-post@bunken.co.jp〉
〒169-0075 東京都新宿区高田馬場 4-4-19
(株)国際文献印刷社内　日本放射線化学会
TEL: 03-5389-6317　FAX: 03-3368-2822

放射線化学　第 85 号
平成 20 年 3 月 30 日　発行
発行所　日本放射線化学会
〈jsrc-post@bunken.co.jp〉
〒169–0075 東京都新宿区高田馬場 4–4–19
(株)国際文献印刷社内　日本放射線化学会
TEL: 03–5389–6317　FAX: 03–3368–2822
編集委員長　小嶋拓治
編 集 委 員　永石隆二　大島明博
箱田照幸　近藤孝文
中川清子　古屋謙治
高橋憲司　熊谷　純
古澤孝弘　青木　康
郵便振替口座　長野 00540–9–34599
日本放射線化学会
発行人　鷲 尾 方 一
印刷所　(株)国際文献印刷社

放射線の照射と利用法の普及

(財)放射線利用振興協会

RADA

Radiation Application Development Association

活動しています

技術誌「放射線と産業」の刊行
放射線プロセスシンポジウムの開催
研究委員会及び関連学協会活動への協力

試験照射や線量評価を行います

ガンマ線・電子線照射（高崎事業所）

ISO-9001 の認証取得（平成 13 年 4 月）

人工衛星部品などの耐放射線性試験
高分子材料・半導体の改質・改善
アラニン線量計による線量評価

中性子照射（東海事業所）

シリコン結晶へのドーピング

本部・東海事業所
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
TEL 029(282)9533, 9535　FAX 029(283)1182

高崎事業所
〒370-1207 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL 027(346)1639, 1625　FAX 027(346)1195

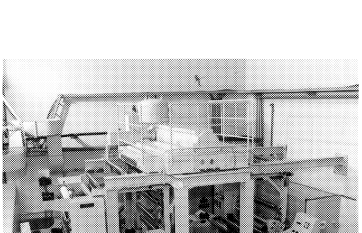
国際原子力技術協力センター
〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
TEL 029(282)6709, 6571　FAX 029(283)6571

NHV Corporation

電子線照射装置

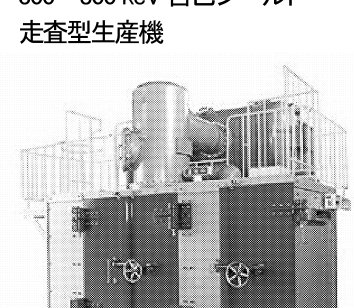
低エネルギー用

150～300 keV エリアビーム型



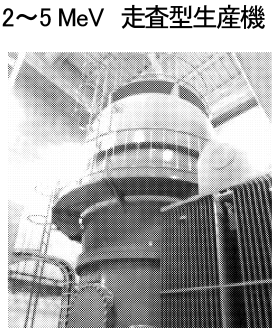
中エネルギー用

300～800 keV 自己シールド
走査型生産機



高エネルギー用

2～5 MeV　走査型生産機



電線・化学・鉄鋼・自動車・医療器具・印刷など低エネルギー(150 keV)から中高エネルギー(5 MeV)まで幅広い分野で利用されています。生産現場の専用ラインに、先端技術の研究開発に、あらゆる用途にお応えします。

御利用ください　EB委託加工

京都 EBセンター

前橋 EBセンター

さまざまな用途に対応するEB装置を備えて、電子線加工サービスを行っております。
電子線を利用した製品の委託加工、製品開発、あるいは電子線加工利用のための基本検討などに御利用いただけます。

株式会社 NHVコーポレーション
http://www.nhv.jp

営業部（京都）:
〒615-8686 京都市右京区梅津高畝町 47 番地
TEL: (075) 864-6831　FAX: (075) 882-1301

営業部（東京）:
〒101-0024　東京都千代田区神田和泉町1（神田和泉町ビル内）
TEL: (03) 5821-5909　FAX: (03) 5821-0380

EB最先端を目指して

岩崎電気の電子線照射装置

“プラスチックフィルムの架橋、印刷・コーティングのキュアに”

▲EZCure Ⅰ

低加速電圧EB装置

EZ Cure シリーズ

型式：EZ110／60～165／10000

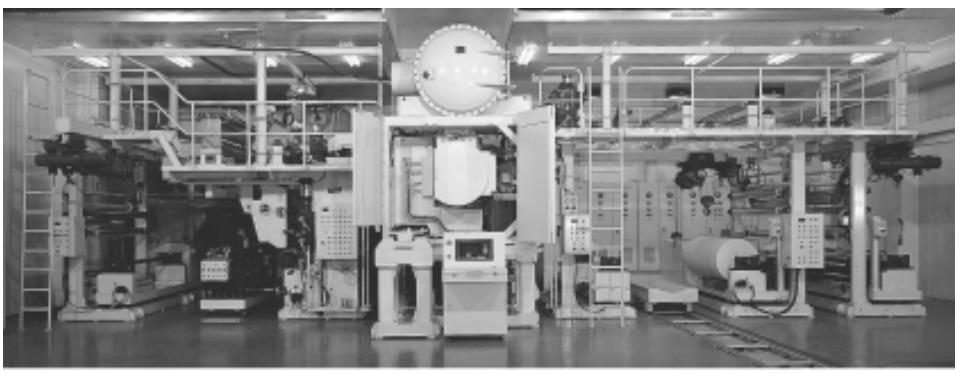
〈仕様〉
加速電圧：100～110kV
※125kVオプションあり
処理能力：10,000kGy・m/min（at110kV）
処 理 幅：600mm～1,650mm

▲EZCure DF

【弊社EBの特徴】
★常温、瞬時処理が可能。（熱ダメージを防ぎます。）
★ 隠蔽性の高いものでも内部まで処理可能。
★エネルギー効率が高く省エネルギー。
★セルフシールド構造。
★広幅（2m以上）対応可能。
★加速電圧300kV仕様まで幅広くラインナップ。

【EBの主な用途】
★改質・架橋による機能性フィルムの製造。
★無溶剤印刷、コーティングのキュア。
★印刷インキ、ラミネート接着剤の高速乾燥。
★グラフト重合による素材の機能性アップ。
★食品、医薬品用包装材料、容器の殺菌・滅菌。

実験用の小型EBから、
生産用の大型EBシステムまで、
ニーズに応じて設計製作



国内最大級！ 加速電圧300kV　照射巾165cm　EBシステム
各種テスト照射・委託照射を随時承っております。

岩崎電気株式会社
（EB装置製造販売）
製造本部　EB推進室
〒361-0021　埼玉県行田市富士見町1-20
TEL：048-554-1316　FAX：048-554-3959
http://www.iwasaki.co.jp/

（EB照射サービス）
株式会社　アイ・エレクトロンビーム
〒361-0016　埼玉県行田市藤原町1-30-10
TEL：048-553-5931　FAX：048-553-5844
http://www.elebeam.com/