3・6 放射線化学[†]

今 村 昌

理化学研究所

351 埼玉県和光市広沢2-1

3・6・1 生いたちの記

放射線と物質の相互作用によって引き起こされる化学反応，すなわち放射線化学の研究がわが国で開始されたのは，RI が初めて輸入され，これを用いて放射化学の研究が始まった1950年より少し遅れた1954年であろう。この年はまた初めて，しかも突然に，2億5,000万円の原子力予算が国会で承認された年でもあり，のちに⁶⁰Co γ線線源の一つの型になった，いわゆる Schwarz-Allen 型（井戸型）装置が報告された年でもある。理研（当時は物研）と朝日新聞社との共催で，原子力に関する通俗講演会が共立講堂で開かれたのもこの年である。この翌年，放射線高分子協会や原研高崎研設立の原動力になった「放射線高分子研究懇談会」ができ，高分子に対する放射線の照射効果の研究が本格的に行われることになる。

わが国における高分子に対する放射線照射効果の研究は，1952年 Charlesby の出した最初の論文がきっかけになったように思われる。したがって，わが国の放射線化学は高分子（プラスチックや繊維の改質）から始まったといってよからう。一方，低分子の放射線化学や基礎的な理論の研究は，外国に比べてかなり遅れをとっていた。しかし，1960年ごろまでには多くの大学，研究所に⁶⁰Co 線源や電子加速器が設置され，この分野の研究も急速に進展をみせることになった。これらの研究の発展に伴い，第1回の放射線化学討論会が1958年11月に志田正二教授の肝入りで開催され（東工大），本年度で24回目を迎える。この間，1964年には日本放射線化学会が誕生し，1979年には第6回国際放射線研究会議（Int. Conf. Radiat. Res.）を東京で開催するまでに成長した。

3・6・2 放射線化学の動向の変遷

すでに述べたように，わが国における放射線化学の研究は1950年代の中ごろ，高分子化学，物理の分野からスタートしたわけであるが，1960年に入ると無機，有機化合物の水溶液，比較的簡単な有機化合物（気，液および固相）などのいわゆる低分子化合物の放射線分解の研究がさかんに行われるようになり，生成物の正確な収率（G値）の測定と，それらの結果を用いた反応機作の解明に努力が傾注された。その後，気相では質量分析法，液相や固相についてはパルスラジオリンスや低温マトリックス法が導入され，ESR や吸収スペクトル測定などから反応中間体の性質，構造，およびそれらの素反応がつつぎつつに明らかにされるようになった。

簡単のため，研究対象を低分子と高分子の二つに大別して，わが国で発表されたおおよその論文数を勘定してみよう。論文の総数は1950年代の後半から急激に増加しているが，1960年代の後半をピークとして，そのあとは減少の傾向を示している。ピーク時までのあいだ，高分子関係の論文数は全体の60～70%にも達しているため，この減少は高分子関係の論文数の減少に起因する。一方，低分子関係についてみると，1960年代後半までは高分子関係に負けず劣らずの増加率を示しているが，1970年代に入ると，負にはならないが，かなり増加率は小さくなる。あえて推計を試みるとすれば，現在ではおそらく高分子関係の論文数を凌駕しているのではないだろうか。

このような動向の変遷にはいくつかの理由が挙げられる。その一つは，石油情勢を反映した化学工業の変貌であり，環境問題の深刻化であろう。もう一つの理由としては，放射線化学反応の初期過程がしだいに明らかになり，実験技術が急速に進歩したため，高分子関係の研究者の関心が，より基礎的な面に向けられたことが挙げられる。

[†] Radiation Chemistry. Masashi IMAMURA: Institute of Physical and Chemical Research, 2-1, Hiro-sawa, Wako-shi, Saitama Pref. 351.

いまや放射線化学は、たんに物質に放射線を照射してその分解生成物を調べるという段階から、他の広い化学の分野に電子やイオンラジカルを主体とした多くの知見を供給し得るまでに発展したと考えられる。また同時に、エネルギー開発、環境、生命科学など社会的にも要望の大きい研究分野ともしだいに深く関与するようになってきており、今後もこの趨勢は変わらないであろう。

3・6・3 液体および固体のなかの電子

放射線化学が化学の分野のなかでユニークな存在である一つの重要な理由は、それが電子という最小の還元種を“自由自在”に取り扱えたからであろう。“自由自在”という意味は、それを放射線照射によって容易に作ることができ、水や他の極性液体中では水和電子、溶媒和電子を形成して可視部に強い吸収帯を示すため、その去就を光電分光法によって容易に追跡することができることである。水和電子の存在は1960年初頭、パルスラジオリシス法によってみつけられたが、その後、低温の濃厚アルカリ水やガラス状の有機剛体中に安定に捕捉されることがわかり、にわかにこの分野の研究がわが国でさかに行われるようになった。

放射線化学討論会で、水和電子のことが本格的に議論されるようになったのは1965年ごろからで、水和電子の構造の理論的な取扱い（名大、東大）はそのころからも国際的なレベルであった。また同時に、水和電子による放射線化学反応機作の説明（大放研、広島大、東ア研、都立大、理研）もさかんに試みられた。低温ガラス溶液中の電子に関する研究は、1967年ごろから急速に進展した（名大、京大炉、京大、北大、理研）。

低温のガラス状マトリックスを用いる電子の物理化学的研究のなかでとくに顕著な成果は、未溶媒和の電子とその溶媒和について重要な知見をもたらした液体ヘリウム温度の実験（京大炉）と、きわめて多くの有機化合物のイオンラジカルの吸収スペクトルに関する研究（理研、京大）である。低温マトリックス中に捕捉されている電子が、同じ系内に存在する溶質へ向かって徐々に長距離移動することは1960年代から観察されていたが、1972年にこの移動がトンネル効果によるものではないかという提案があって以来、この問題は放射線化学の熱い議論の一つになっている（京大炉、北大、名大、化技研、理研）。

炭化水素中では電子の溶媒和は起こらないが、古くから行われた一連の炭化水素の放射線分解反応の研究（東工大）はこれらのなかの電子の反応、易動度に

関して多くの知見が得られている。これと関連して、高密度気体中の電子捕捉反応（東大）やホットH原子の提案（東工大）もユニークな研究成果として挙げられる。

3・6・4 パルスラジオリシス

放射線化学の発展のなかで、電子線パルスを用いて反応中間体の吸収スペクトルと反応速度を測定するパルスラジオリシス法の開発と利用は忘れられないものである。わが国では、1960年代中ごろからパルスラジオリシス法による重合反応の中間体（北大）や、ルミネセンス、水溶液内反応（大放研）の研究が行われていた。1960年代後期には理研バン・デ・グラフが戦列に加わり、有機化合物のカチオンラジカルに関する一連の研究が開始されている。1970年に入ると、コンパクトで強力なフェベトロン電子加速器が数か所に設置され、希ガスを始め各種の気体の反応の研究に利用されるようになった（東工大、原研 高崎研、東大、理研）。

以上の研究に用いられた電子線パルスの幅は μs から ns 程度のものであるが、1970年前後にカナダとアメリカで数十 ps の電子線パルスを用いる方法が創始され、パルスラジオリシスは、10年ぶりで飛躍的に新しい局面を迎えることになった。この方法による最大の成果は、電子の溶媒和過程と未溶媒和電子の反応に関するものである。わが国でも、1970年代中ごろからピコ秒パルスラジオリシス装置が動き出し（東大、阪大産研、北大）、その成果に熱い期待が寄せられている。

加速器の話のついでに、理研サイクロトロンを用いた重イオンによる放射線化学反応の研究にも触れておかねばならない。このサイクロトロンは、1966年の秋から現在まで順調に運転されているが、この当初より、水溶液と二、三の液体有機化合物および低温単結晶に対するきわめて高い LET 効果の先駆的研究が行われている（理研）。高 LET 効果の研究はまた核分裂片を用いても行われた（原研）。

3・6・5 高分子化学

わが国の放射線化学が放射線による高分子の改質に関する研究から端を発したことはすでに述べた。高分子関係の研究の多くのものは、放射線の利用を工業的、企業的なものにしようとする目的で行われたと考えられる。このような観点からすると、原研高崎研を中心にしたエチレン、酢酸ビニル、トリオキサンなど

の放射線重合、耐熱性ポリエチレンの製造およびグラフト反応による繊維の改質に関する研究などが所期の目的にかなったものであろう。これらの研究で得られたいろいろな知見は、また塗料のキュアリングやウッドプラスチック複合材製造にも広く生かされている。

放射線高分子化学に対する当初の期待は、いくつかの因子を抜きにして考えたため、いまから考えるとあまりにもバラ色すぎたともいえよう。それ自体で独立した企業は難しいかもしれないが、一連の工業的過程

のなかで放射線の利用を考えてゆくことは今後ともたいへん重要なことであると筆者は考える。発想の転換も必要であろう。最後に、最近、酵素などの生物活性のあるものを高分子によって固定化して安定化させたり、バイオマス変換の隘路を放射線照射によって切り開く試み（原研高崎研）などが成功裡に行われていることを指摘して、放射線化学のこれからの飛躍と発展、そして他の分野の研究者の理解を期待することにしたい。