HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の開発とハロメタンの放射線化学初期過程研究への応用
Author(s)	住吉, 孝
Citation	北海道大学. 博士(工学) 乙第2476号
Issue Date	1983-06-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/32639
Type	theses (doctoral)
File Information	2476.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の開発とハロメタンの放射線化学初期過程研究への応用

住　吉　　孝

目次

第1章　序論 …… 5
1・1　本研究の目的 …… 5
1・2　パルスラジオリシスの歴史 …… 9
1・3　ピコ秒電子線パルスの発生 …… 11
1・4　各章の概要 …… 14
参考文献 …… 17

第2章　ストロボスコープ法ピコ秒パルス
ラジオリシス装置 …… 22
2・1　緒言 …… 22
2・2　ストロボスコープ法ピコ秒パルス
ラジオリシスの原理 …… 23
2・3　放射線源 …… 29
2・3・1　ライナック …… 31
2・3・2　ビームモニター …… 33
2・3・3　ビームプロフィールの測定 …… 34
2・3・4　吸収線量の測定 …… 36
2・3・5　微細構造パルスの測定 …… 37
2・4　光学装置 …… 44
2・4・1　チェレンコフ光の発生 …… 44
2・4・2　光学遅延装置 …… 48
2・4・3　A,B,Cモード光の発生 …… 51
2・4・4　光軸調整法 …… 53
2・5　検出装置 …… 56
2・5・1　構成と動作 …… 56
2・5・2　雑音とその対策 …… 63

2・6 電気回路 …… 69
2・6・1 可動ミラー制御回路 …… 69
2・6・2 絞り，フィルターおよび分光器制御回路 …… 73
2・6・3 ライナックトリガー信号 …… 75
2・7 オンラインミニコンピューターシステム …… 79
2・8 結言 …… 82
参考文献 …… 84

第3章 ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の性能 …… 87
3・1 緒言 …… 87
3・2 実験 …… 88
3・2・1 試薬 …… 88
3・2・2 セルおよび循環系 …… 88
3・2・3 データ処理とシミュレーション …… 89
3・3 結果 …… 98
3・3・1 水和電子 …… 98
3・3・2 Br_2^- …… 104
3・4 考察 …… 107
3・4・1 時間分解能 …… 108
3・4・2 測定可能波長領域 …… 111
3・4・3 感度と雑音 …… 113
3・5 結言 …… 116
参考文献 …… 117

第４章　水和電子の初期収率 …… 120
4・1　緒言 …… 120
4・2　実験 …… 124
4・2・1　吸収線量の測定 …… 124
4・2・2　手順 …… 125
4・2・3　シミュレーション …… 129
4・3　結果 …… 132
4・3・1　RunⅠの結果 …… 132
4・3・2　RunⅡの結果 …… 133
4・3・3　RunⅢの結果 …… 134
4・3・4　RunⅣの結果 …… 141
4・4　考察 …… 145
4・5　結言 …… 150
参考文献 …… 151

第５章　ピコ秒パルスラジオリシスによる四塩化炭素中に生成する短寿命化学種の研究 …… 154
5・1　緒言 …… 154
5・2　実験 …… 156
5・3　結果 …… 157
5・3・1　光吸収信号の生成および減衰の観測 …… 157
5・3・2　光吸収スペクトル …… 159
5・3・3　カチオンスキャベンジャーの効果 …… 162
5・4　考察 …… 169
5・4・1　325 nm 吸収バンドの帰属 …… 169

5.4.2 475 nm 吸収バンドの帰属 171
5.5 結言 175
参考文献 177

第6章 Fluorotrichloromethane および Bromotrichloromethane のピコ秒パルスラジオリシスによる研究 181
6.1 緒言 181
6.2 実験 183
6.3 結果 184
6.3.1 動力学トレース 184
6.3.2 ビルドアップスペクトル 184
6.4 考察 189
6.4.1 $CFCl_3$ 中に生成する短寿命化学種 .. 189
6.4.2 $CBrCl_3$ 中に生成する短寿命化学種 .. 191
6.5 結言 195
参考文献 196

第7章 結論 199

謝辞 202

付録1 ピコ秒パルスラジオリシスミニコンプログラム 203
付録2 データ処理プログラム 236
付録3 シミュレーションプログラム 243

第1章　序論

1.1　本研究の目的

高エネルギー電離放射線により照射された物質中に誘起された化学反応の研究は，原子炉および放射線源をつくるときに種々の材料の放射線に対する挙動を知る上で重要である。また放射線の工業的，医学的利用が急速に広まりつつある現代において生体構成物質に対する放射線の作用を明らかにすることは，放射線防護上有用な知見を与える。このような物質に対する放射線照射の研究は近年急速に発展し放射線化学とよばれる分野になった。

放射線化学は光化学と密接な関連があり共通する点も多いが，高エネルギー放射線の特徴は，それがあらゆる物質中にイオン化をひき起こすことであり，これが放射線化学と光化学の違いとなっている。光化学では，エネルギーの吸収は量子化されており，ある狭い範囲の波長の光量子1個が物質中の特定の分子と共鳴的相互作用を行い電子1個のみを励起し多くの場合分子内のある特定の化学結合を切断する。これに対し放射線化学では放射線のエネルギーのほんの一部分だけが相互作用の際に移動し，その作用は通常選択的ではない。電離放射線との相互作用によりはじき出された電子はさらにイオン化をひきおこすことができる。そのため物質に入射した1個の電子は数千個の分子に影響を与えることができる。[1] このような放射線の作用は種々の放射線源と与えられた物質系の条件[2]がそれぞれ独立に変えられ，両

者の多様な条件を組み合わせることにより広汎な条件下で研究することができる。放射線源の条件としては，エネルギー，線量率，LET，照射方法などがあり，これらは初期に生成するイオンや励起種の密度，空間分布などに影響を与える。照射される物質の条件としては，温度，圧力，相の状態，添加物，外部電場，外部磁場などがあり生成した励起種，イオン種およびラジカル種の反応性を変化させることができる。このように実験条件が多様に選択できることが放射線化学の特徴でもある。しかしながら放射線照射により物質中に生成した安定な最終生成物の同定および定量から反応の過程を推測する方法では放射線照射により初期に生成した活性種とその反応性についての詳細で正確な知見を得ることは殆ど不可能である。そのような研究上の困難を補うために種々の方法が用いられてきた。たとえば低温（4あるいは77K）マトリックス中における研究はそのような条件下で凍結状態にあるイオン種の挙動を直接的に示すことができた。[3,4] 近年になるとパルスラジオリシスが特に液相に於て最も直接的に動力学的測定が行える手段として用いられるようになった。[5] 放射線化学は放射線と物質の相互作用にはじまり，ラジカル，イオンおよび励起分子等の不安定化学種の反応による安定化学種の生成に至るきわめて広い時間領域にわたる現象を研究の対象としている。とりわけ初期過程の研究は最も重要な情報を与えるものであり，加速器技術の進歩にともないパルスラジオリシス法の時間分解能はマイクロからナノへ，さらにピコ秒へと高速化したために大きな発展を遂げつつある。放射線化学過程は3つの段階に分けて取

り扱われているが，水の放射線照射により各段階で起こる現象をその内容と時間スケールに分け表1-1に示す。[67] 物理過程は 10^{-18} から 10^{-14} 秒の間における放射線から物質へのエネルギー付与で，イオン化および励起等の過程である。10^{-14} から 10^{-10} 秒にかけての物理化学過程は，最低励起状態への内部転換，2次電子の熱化過程およびイオン－分子反応等を含む。10^{-10} 秒より後の化学過程は直接あるいは間接に放射線照射により生成された活性種が行う化学反応が主要である。従って特に室温液相でのマイクロおよびナノ秒パルスラジオリシスでは主として化学過程の研究が対象となり，物理化学過程の研究を行うためにはピコ秒領域の時間分解能を有するパルスラジオリシスが必要になる。本研究では電子線加速器におけるマイクロ波の集群作用の原理により得られた微細構造電子線パルスを用い，それが空気中で発生するチェレンコフ光を分析光とするストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスシステムを確立しそれを用いてパロメタン中の初期過程の解明を行うことを目的とした。ピコ秒領域の時間分解能を有するパルスラジオリシスは単に放射線によって誘起された化学反応を明らかにするばかりでなく，放射線を手段として，励起，イオン化，電荷移動，エネルギー移動，イオン－分子反応等の化学反応そのものの本質を解明する実験手段となることが期待される。本章では以下にパルスラジオリシスの歴史とピコ秒パルス発生の原理について述べる。

表1-1　水溶液中における放射線化学反応
初期過程のタイムスケール

過程	時間(秒)	現象
物理過程	10^{-18} ---	高エネルギー電子が分子を通過
(エネルギー付与)	10^{-15} ---	垂直電子励起によるエネルギー付与
----------	10^{-14} ---	イオン-分子反応，分子振動
物理化学過程	10^{-12} ---	ラジカルの自己拡散
(エネルギー移動，解離，イオン-分子反応)	10^{-11} ---	水の誘電緩和
----------	10^{-10} ---	拡散律速反応
化学過程	10^{-8} ---	一重項励起状態の放射寿命
(ラジカルおよび分子生成物のバルクへの拡散。均一分布のラジカルと溶質との反応)	10^{-4} ---	ラジカルの均一拡散
	10^{-3} ---	三重項励起状態の放射寿命
	10 ---	大部分の化学反応の終了

1・2 パルスラジオリシスの歴史[5)]

パルスラジオリシスは光化学の有力な研究手段である閃光光分解法を放射線化学の分野に活用発展させたものであるが，1950年にPorter[7)]により閃光光分解法がはじめて発表された後約10年間は行われなかった。これは加速器が開発中であり単パルス操作が行えるものが市販されていなかったためである。加えてそれらは他の目的のために開発されていたので，そのパルス特性が高速化学反応を研究するために適していることはすぐに理解されなかった。この種の装置は大きく，高価である上に多量の放射線しゃへい物が必要であるため，パルスラジオリシスは限られた数の研究室のみに可能であった。Porterの最初の発表以後4年たってからSangster[8)]はバンデグラーフ装置を2.5 MeV，1Aで1μs幅のパルスを出せるように改良した。その後の4年間はいくつかの研究室はパルスラジオリシスの実現を目標とする開発にとりかかり，これらの初期の研究は1960年に報告された。[9-11)] その後この分野の研究は急速に増大しパルスラジオリシスの有用性は一般に認められるようになった。1960年代のパルスラジオリシスの研究はその多くがマイクロ秒程度の幅を有する電子線パルスにより行われ，寿命の比較的長い水和電子，溶媒和電子に関するものが圧倒的に多かった。とくに水和電子については希薄溶液における多種類の溶質との反応速度定数の測定が行われた。[12,13)] 1967年頃よりパルス幅がナノ秒程度の電子線[14,15)]を用いた測定が行われるようになり，スパー内の反応とくに中和反応による励起分子生成過程の研究などが行

われた。ナノ秒パルスラジオリシスでは，やや濃厚な溶液における溶媒和電子の反応を追跡することが可能である。1968年の終り頃までにパルスラジオリシス法による実験を行っていた研究室の数は30に達する。[13] そのうちの大部分はアメリカ(11)，イギリス(6)，カナダ(4)である。日本では1965年に北海道大学において片山ら[16]によりマイクロ秒パルスラジオリシスの実験が開始されて以来，理研[17]，大阪教中研，京大，東大，東工大などでも実験が行われるようになった。NADおよびミセル等の高分子の関与する場合，および77Kにおける水溶液ガラス中における初期過程の研究[18-20]においてはマイクロおよびナノ秒の時間分解能による実験で重要な情報が得られることが示されているがピコ秒領域の研究によらなければ明らかにできないことも多く存在することは1.1において述べた通りである。1968年にHuntとその共同研究者によりピコ秒パルスラジオリシス装置が完成され[21,22] 溶媒和電子の反応性に関する多くの新しい知見が明らかにされ[23,24] ドライ電子[25]およびホール[26]が発見された。彼らの方法はピコ秒パルス列（幅約10psで間隔が350ps）を用いるストロボスコープ法であるために測定可能な時間領域はパルス開始より20-350psに限定されていた。その後ライナックから単一のピコ秒パルスを取り出す方法が確立[27,28]され，Jonahら[29,30]はストロボスコープ法に内在するこれらの制限を取り除くことができたがL-バンドライナックを用いているために微細構造パルス幅が広いので，測定できる時間範囲は100ps—3.5nsであった。これらのストロボスコープ法では速い応答の検出器は必要ではないが光吸収

のみの測定が可能で発光の測定は不可能であった。Beck と Thomas[31,32] はフォトダイオードを用いた高速検出器と L-バンド、ライナックを組合せて有機系における励起状態生成の動力学的測定を発光と吸収の観測により 60 - 770 ps の時間領域で行うことに成功した。単一ピコ秒パルスの発生は東大において S-バンドライナックでも可能となり[33] ストリークカメラによる発光の測定では 30 ps,[34] またフォトダイオードによる光吸収の測定では 80 ps[35] の時間分解能が得られている。北海道大学においては本研究により Hunt らの方式と同じストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置が確立され[36,37], 30 ps 程度の時間分解能により研究が進められている。[38,39] 現在ピコ秒領域の放射線化学的研究は米国アルゴンヌ研究所, 東京大学, 北海道大学において活発に進行中である。パルスラジオリシスの研究において, どのような観測手段を用いるかは, どのような対象を研究するかと同様に重要な課題である。電導度測定法も立上りが 90 ps[40] と進歩し, 吸収, 発光とともにピコ秒領域の現象の観測に用いられる重要な手法となっている。最近この他にも ESR[41], マイクロ波吸収法[42], 光散乱測定[43] 共鳴ラマンスペクトル測定[44], 近赤外(700-1600 nm) 発光測定[45] もパルスラジオリシスの検出手段として用いられるようになり, 反応活性種および励起状態に関するより精密な情報が得られつつある。

1・3 ピコ秒電子線パルスの発生

パルスラジオリシスの時間分解能の向上はライナックによる集群作用を利用した微細構造パルス列の発生あるいはさらに進んで1微細構造パルスの取り

出し法の確立に負う所が大きいので加速管における集群作用について述べる。[46] 電子銃から入射される電子はマイクロ波の位相に関して一様に分布している。今このマイクロ波の位相速度と同じ速度で電子が入射されたものとすると図1-1のAの位相に入射された電子の受ける力は eE_x（eは電子の電荷）であるから，電場が負である GDC にある電子は加速を受け電場より速く進むようになり，時間の経過によりC点に集まろうとする。また電場が正である位相 CHI にある電子は減速を受け，電場より遅れる結果やはりC点に集まる。このことは図1-1のaを電子のポテンシャルエネルギーの形に書き直したbを見れば容易に了解されよう。C点に集まった後も電場より先に進む電子は減速を受けC点に引きもどされ，電場より遅れる電子は加速を受けC点に追いつく。結局最初電

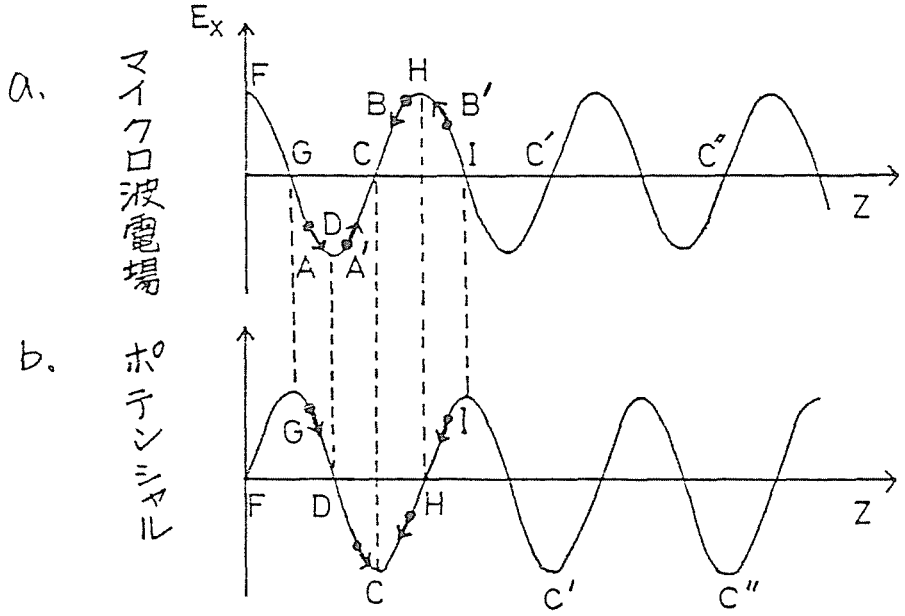


図1-1　加速管における集群作用.

子が電場の各位相に均等に分布していてもある時間の経過の後には位相Cおよびその同等点C′, C″点に集群し，その群は電子の速度のふさな変動に対して安定であると言える。このままでは電子は平均として加速も減速もされないことになってしまうので，加速管の進行方向に沿ってマイクロ波の位相速度をしだいに増し，ついには $v_p \approx c$ になるようにしてやればよい。ただしこのCは真空中の光速を示す。マイクロ波の方が先に進もうとするので電子の位相振動の中心は点Cから Dへと移る。これにより電子はしだいに加速されてくる。集群作用は電子が電場から受ける力によりその速度が増減することを利用しているので電子のエネルギーが 1MeV 以上になると特殊相対論により電子の進行方向に力を加えても，そのエネルギーは増すが速度はあまり増大しない。従ってライナックでは 100kV 程度の電圧で加速された電子が入射する際に加速管の最初の部分で集群作用が起こり，いったん集群された電子は群をくずさずに加速を受ける。加速された電子はすぐ光速に近づくが光速より速くなることはない。つまり加速されるに従って位相振動の振幅が減少してきてある位相振動の中心に集まってくる。すなわち v_p がしだいに大きくなるような加速管では各位相に入った電子をある位相に集めることができる。このようにしてライナックから得られる電子線パルスは加速周波数により S-バンド（2855 MHz）では 350ps，L-バンド（1300 MHz）では 770 ps 間隔の微細構造パルス列より構成されているが，そのパルス幅は周期の数%である。電子線パルスの幅を加速管に入射する前に低い周波数のマイクロ波により あらかじめ 圧縮 すると 単一 微細構造パ

ルスを発生することが可能となる。[27,28] そのような目的で用いられるプレバンチャーをサブハーモニックプレバンチャーと呼び，加速周波数の1/n（nは自然数）の周波数を用いる。

1.4 各章の概要

第2章はストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスの原理および装置の全体の構成と動作が述べられている。装置の構成は光学装置，検出装置，電気回路，ミニコンピューターより成っているが，微弱な吸収信号の観測を長時間安定に行うために機械操作の自動化および遠隔操作が進められた。光学装置の設計にとりライナックより得られるビームの特性が重要であるため，ビームモニター，ビームプロファイルの測定，吸収線量および微細構造パルス波形の測定が行われその特徴が明らかにされた。光学装置は分析光チェレンコフ光の発生，遅延および光軸と電子ビーム軸との一致等を行うため通常のパルスラジオリシスに比較しかなり複雑である。検出装置は放射線照射による雑音および電磁的雑音を最小にするように設置場所の検討が予備的実験結果をもとに行われた。検出装置の構成部品の直線性が調べられ良好な動作領域がそれぞれについて明らかにされた。種々の機械的操作を制御室において行うための電気回路が製作され，その動作が述べられ最後にオンラインミニコンピューターシステムとプログラムについて述べている。

第3章は開発されたストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の主要な性能について述べている。時間分解能，測定可能波長領域，感度等を明

らかにするために水和電子の生成と溶質との反応による減衰および吸収スペクトル，NaBr水溶液中におけるBr_2^-の生成過程の観測が行われ実験結果に基づいて性能が検討されピコ秒領域における微弱信号の観測に対し十分な性能を有することが示された。データ処理およびシミュレーションを行うためのマイクロコンピューター・プログラムが製作され解析に用いられた。

第4章は水和電子の初期収率の測定を行った結果について述べたもので，ピコ秒領域における定量的研究のためには標準的な吸収線量のモニターとして水和電子の吸光度が最も適しているが，ピコ秒領域における水和電子の収率は$G=4.0$とするものと4.8とする実験結果があるのみで，未だに明確ではない。そのためにストロボスコープ法装置を利用したナノ秒パルスラジオリシスにより水和電子の既知のナノ秒の収率との比較よりピコ秒領域の収率を求めた。

第5章は四塩化炭素中に生成する短寿命化学種に関する研究結果を述べたもので，ピコ秒パルスラジオリシスによる動力学的観測およびスペクトルの測定，スキャベンジャーの効果より，従来ナノ秒パルスラジオリシスおよび低温マトリックスの実験より行われていた短寿命化学種の同定を，それらの生成過程を直接観測することにより，より直接的な方法で行ったものである。

第6章においては四塩化炭素のフッ素および臭素置換体であるfluorotrichloromethaneとbromotrichloromethaneのピコ秒パルスラジオリシスの実験結果を述べたもので，四塩化炭素と同様に紫外部の吸収はパルス内に立ち上り，可視部の吸収はパルス後に生成すること

が示された。吸収極大はF<Cl<Brの順に平行にシフトしていることより紫外部の吸収はカチオン，可視部の吸収はカチオンとハロゲンアニオン間の電荷移動錯体と帰属され，ハロメタン中における一般的な初期過程の機構が提案された。

第7章は本研究において得られた結論を述べたものである。

第1章 参考文献

1) J. H. O'Donnell and D. F. Sangster, "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Ltd, (1970);

2) 田畑米穂, "原子力工学シリーズ", 7. 放射線化学" 東京大学出版会 (1978).

3) 志田正二, "分子科学講座 12. 放射線と原子・分子", 志田正二編, 共立出版, (1966), p.178.

4) T. Shida and W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 2369 (1966).

5) J. P. Keene, "Pulse Radiolysis", ed by M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow, and J. M. Baxendale, Academic Press, London, (1965), p. 1.

6) J. W. T. Spinks and R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry", John, Wiley and Sons, New York, (1964).

7) G. Porter, Proc. Roy. Soc., A200, 284 (1950).

8) M. Sangster, Disc. Faraday Soc., 17,112 (1954).

9) M. S. Matheson and L. M. Dorfman, J. Chem. Phys., 32,1870 (1960).

10) R. L. McCarthy and A. MacLachlan, Trans. Faraday Soc., 56, 1187 (1960).

11) J. P. Keene, Nature (London), 188, 843 (1960).

12) M. Anbar, M. Bambeneck, and A. B. Ross, "Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. 1. Hydrated Electron", NSRDS-NBS, No. 43, (1973).

13) 今村 昌, Radioisotopes, 25 51 (1976).

14) J. W. Hunt and J. K. Thomas, Radiat. Res., 32, 149 (1967).

15) J. K. Thomas and R. V. Bensasson, J. Chem. Phys., 46, 4147 (1967).

16) M. Katayama, M. Hatada, K. Hirota, H. Yamazaki, and Y. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 851 (1965).

17) 吉良 爽, 荒井重義, 今村昌, 理化学研究所報告, 47, 139 (1971).

18) M. Aikawa, T. Honna, T. Sumiyoshi, and M. Katayama, Chem. Lett., 247 (1980).

19) M. Aikawa, T. Sumiyoshi, N. Miura, and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2352 (1982).

20) Y. Kondo, M. Aikawa, T. Sumiyoshi, M. Katayama, and J. Kroh, J. Phys. Chem., 84, 2544 (1980).

21) M. J. Bronskill and J. W. Hunt, J. Phys. Chem., 72, 3762 (1968).

22) M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff, and J. W. Hunt, Rev. Sci. Instr., 41, 333 (1970).

23) R. K. Wolff, M. J. Bronskill, and J. W. Hunt, J. Chem. Phys. 53, 4211 (1970).

24) J. W. Hunt, Radiation Chemistry, 10, 20 (1975).

25) K. Y. Lam and J. W Hunt, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 317 (1975).

26) J. W. Hunt, R. K. Wolff, and S. G. Chenery, "Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology", ed by G. E. Adams, E. M. Fielden, and B. D. Michael, Wiley and Institute of Physiscs, London, (1975), p. 109.

27) N. J. Norris and R. K. Hanst, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-16, 323 (1969).

28) G. Mavrogenes, W. Ramler, W. Wesolski, K. Johnson, G. Gliff, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-20, 919 (1973).

29) C. D. Jonah, Rev. Sci. Instr., 46, 62 (1975).

30) C. D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller, and E. J. Hart, J. Phys. Chem., 80, 1267 (1976).

31) G. Beck, Rev. Sci. Instr., 47, 849 (1976).

32) G. Beck and J. K. Thomas, J. Phys. Chem., 76, 856 (1972).

33) Y. Tabata, J. Tanaka, S. Tagawa, Y. Katsumura, T. Ueda, and K. Hasegawa, J. Fac. Engng. Univ. Tokyo, 34b, 619 (1978).

34) Y. Katsumura, S. Tagawa, and Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem., 19, 243 (1982).

35) S. Tagawa, Y. Tabata, H. Kobayashi, and M. Washio, Radiat. Phys. Chem., 19, 193 (1982).

36) 庄吉 孝, 高橋嘉一, 沢村貞史, 片山明石 北海道大学工学部研究報告, 75, 155 (1975).

37) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, K. Takahashi, K. Kuriyama, Y. Kondo, and M. Katayama, Mem. Fac. Engng. Hokkaido Univ., 15, 507 (1981).

38) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, Y. Koshikawa, and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2341 (1982).

39) T. Sumiyoshi, K. Tsugaru, and M. Katayama, Chem. Lett., 1431 (1982).

40) G. Beck, Rad. Res., Proc. Sixth Int. Congress, Tokyo, (1979), p.279.

41) N. C. Verma and R. W. Fessenden, J. Chem. Phys., 65, 2139 (1976).

42) P. P. Infelta, M. P. De Haas , and J. M. Warman, Radiat. Phys. Chem., 10, 353 (1977).

43) G. Beck, J. Kiwi, D. Lindenau, and W. Schnabel, Europ. Polym. J., 10, 1069 (1974).

44) R. F. Dallinges, J. J. Guanci, Jr., W. H. Woodruff, and M. A. J. Rodgers, J. Am. Chem. Soc., 101, 1355 (1979).

45) 田中正子，佐々木晋，片山明石，日本化学会第45春季年会講演予稿集 I，p. 404 (1982).

46) 片山明石，山崎初男，放射線化学，10，54 (1975)

第2章　ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置

2・1　緒言

本章では北大45 MeV Sバンドライナックを用いたストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスの原理および装置の全体の構成と動作について述べる。[1,2] ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスは，これまで行われてきたマイクロ秒[3]およびナノ秒パルスラジオリシス[4]にサンプリング方式を取り入れており，光学装置は遅延装置を含むので，より複雑なものとなる。観測される光吸収信号は電子線微細構造パルス当りに生成する短寿命化学種によるものであり，ナノ秒パルスラジオリシスの信号にくらべ約30分の1程度（11ナノ秒パルスを用いる場合）と微小なため，線源であると同時に分析用チェレンコフ光発生源であるライナックの長時間にわたる安定化，放射線照射による雑音および電磁的雑音の除去，さらに光検出器，増幅器，A/D変換器等の直線性等に対する厳しい要求を満足させなければ精度の高い再現性の良い実験データを得ることは困難である。

装置の内容は大別すると次のようになる。

1) 光学装置：分析光用チェレンコフ光の発生，遅延，集光を行う。
2) 検出装置：光信号の検出と増幅，A/D変換を行う。
3) 電気回路：可動ミラーの移動方向制御および絞り，フィルターおよび分光器波長制御，ラ

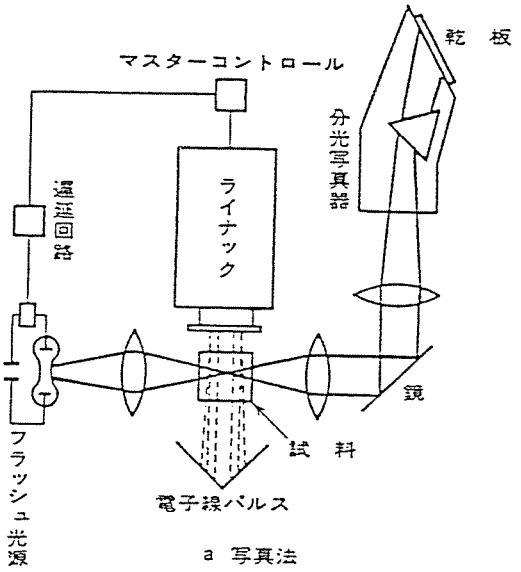
インナックトリガー信号の発生を行う。

4) ミニコンピューターシステム：リアルタイムで光信号の記憶，光吸収信号の算出，平均化，結果の出力および可動ミラーの移動等を行う。

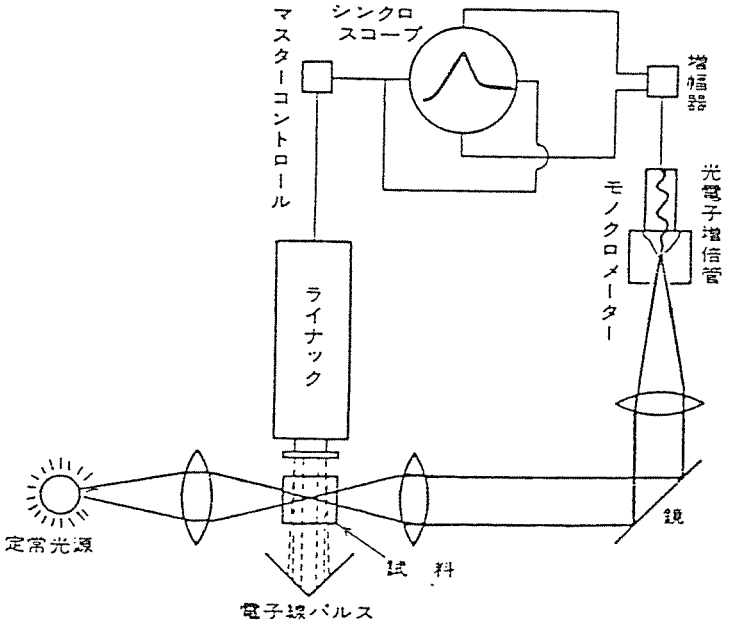
ライナックより得られる電子ビームの性質は光学装置の設計を行うために特に重要であるので，ビーム調整用ビームモニターの製作，ビームプロフィール測定法の検討を行い，吸収線量の測定およびストリークカメラによる微細構造電子線パルスの観測の結果とともに電子ビームの特性を明らかにした。

2・2 ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスの原理

パルスラジオリシスとは，試料の放射線照射により生成した短寿命化学種の生成および減衰を分析光の吸収や発光あるいは電気伝導度などを測定することにより追跡する実験方法の総称である。とくに光学吸収法はスペクトルによる短寿命化学種の同定が可能であるために最も広く用いられてきた。光学吸収法には写真法と光電法とよばれる2つの方法がある。[5,6] 装置の標準的な構成を図2・1に示す。[5] 写真法では放射線パルス照射後の任意の時間に極めて短時間フラッシュ光を試料に当て，それを分光器を通して写真乾板上に焼きつけるので，1回の測定で短寿命化学種の光吸収スペクトルを得ることが可能である。一方光電法では試料に対して常に一定の強度の分析光を当てておきパルス状放射線照射後の短寿命化学種の生成および減衰を分光器を通ったある波長における光透過率の変化により観測するので，



a 写真法



b 光電法

図 2・1　写真法と光電法パルスラジオリシスの標準的な構成[5]

分析光は光電子増倍管等の高速検出器により電気信号に変換されオシロスコープ上に表示される。以上のように写真法の特徴は，1回の測定で全波長領域にわたる光吸収スペクトルを得ることが出来る点にあり，光電法では吸収減衰，すなわち寿命を測定できる点にある。光電法における時間分解能は加速器から得られる放射線パルスの時間幅と，使用できる光検出器の応答時間とによる制限を受け，通常は3ナノ秒程度である。[7] パルスラジオリシスに使用される加速器は線形電子線加速器（ライナック），バンデグラーフ型加速器，フェベトロン等であるが，これらの加速器から得られる放射線パルスの時間幅は通常の方法では電気回路的に1～2ナノ秒が限度と考えられている。[8] 一方検出器としては量子効率が高く，増倍率の大きい光電子増倍管が広く用いられてきたが，その時間分解能は数ナノ秒に限界がある。[9]

近年ピコ秒パルスラジオリシスを可能にするためにライナックおよび光検出器の開発および改良が先端的技術を駆使してなされており，ライナックに関しては，1.3で述べたようにサブハーモニックプレバンチャーの使用によるピコ秒単パルスの取り出し[10]，光検出器に関しては，応答時間約60ピコ秒の光電管検出器[11]の開発などがあげられる。本研究において開発されたピコ秒パルスラジオリシス装置はライナックの大規模な改造を必要とするサブハーモニックプレバンチャーの設置をせず，かつピコ秒の応答を持たない通常の光電子増倍管を検出器として用いてピコ秒領域の研究を可能にするものであり，カナダのトロント大学でHuntら[12]により開始された手法でストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシ

ス（以下ストロボスコープ法と略す）とよばれている。

ストロボスコープ法は，ライナックからの電子ビームには，幅が10ピコ秒程度の微細構造パルスが350ピコ秒（Sバンドの場合）間隔で存在している点に注目し，それをそのまま利用してナノ秒の限界をはじめて突破したもので，すでに述べた写真法および光電法パルスラジオリシスを巧妙に組合せたサンプリング方式の特殊な例として位置づけることができる。

サンプリング方式は同一波形がくり返し発生する場合にのみ可能であり短寿命化学種の寿命よりも短い放射線パルスが必要である。図2.2にサンプリング方式による波形分割の様子を示す。各くり返し波形の開始点を基準として基準よりΔt間隔で時間を分割する。i番目の時刻t_iにおける信号電圧をV_iとする。パルスラジオリシスにあっては，例えば水和電子の生成消滅にともなう光電子増倍管の出力電圧の時間変化に相当する。通常の方法ではパルス照射後のこのV－t曲線を実時間で観測するのであるがサンプリング方式では1番目のパルスで，基準よりt_1の時刻の電圧V_1を測定し，2番目のパルスでt_2の時刻の電圧V_2を測定し，以下同様の測定を行う。各測定電圧V_iは記憶保持され測定が一通り終ってから表示され波形が再現される。測定された信号波形をn個重ね合わせると信号はn倍になり，一方雑音は$\sqrt{n}$倍になるためS/Nが大きくなり，信号が微弱な場合に有力な方法である。サンプリング方式によるパルスラジオリシスのブロック図を図2.3に示す。図2.3の装置はサンプリングのために電子回路を用いているが，ストロボスコープ法

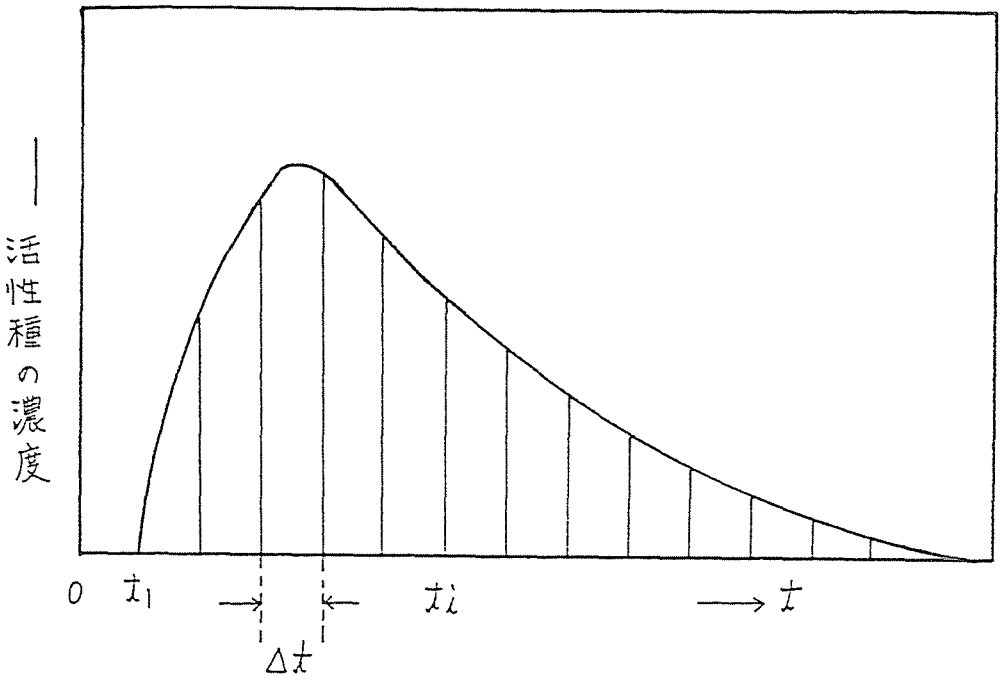


図 2・2　サンプリング方式による波形分割 [8)]

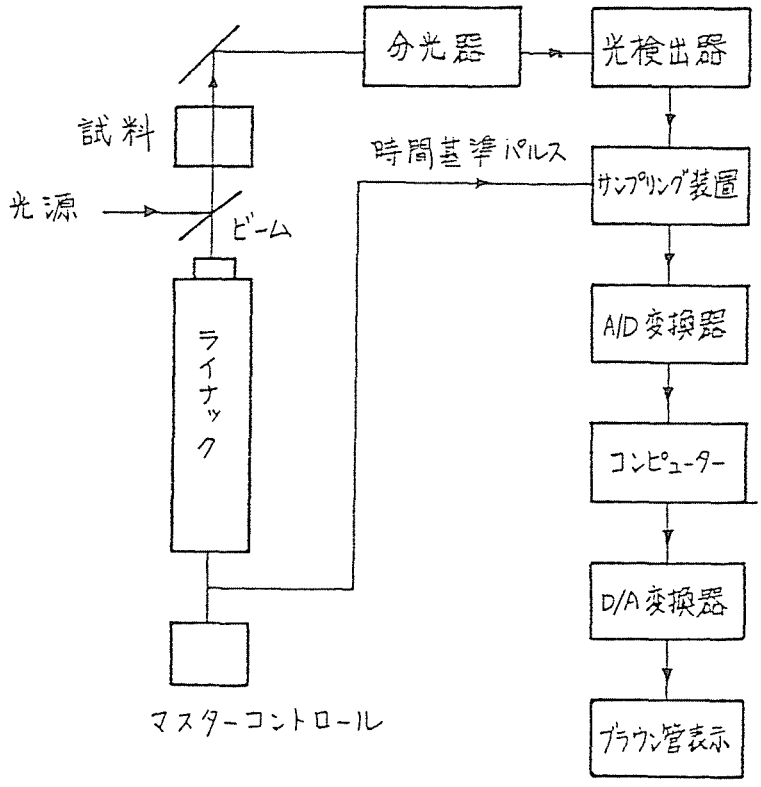


図 2・3　サンプリング方式のブロック図 [8)]

ではその代りにチェレンコフ光を用いたことになる。この場合サンプリング回路は不必要になるが，その代りにチェレンコフ光を導く光学系が必要となる。チェレンコフ光を用いて光吸収を測定する場合の時間関係を図2・4に示す。[12] 上は微細構造パルスとそれと同時に発生したチェレンコフ光で，下は電子線の照射により生成した短寿命化学種の濃度の時間変化，いいかえるとV－t波形が示されている。微細構造パルスと同時に発生したチェレンコフ光は，薄板ミラーを組合せた遅延系により，微細構造パルスより任意の時間だけ遅れて試料に入射する。試料を通過した一連のチェレンコフ光の総和が微細構造パルス照射一定時間後の光吸収シグナルを与える。遅延時間を変えることにより光吸収の時間変化を，また分光器の波長を変えることにより光吸収スペクトルを得ることができる。このようなストロボスコープ法では光検出に特に速い応答を必要としない。ただし微細構造パルス列をそのまま用いるため，容易

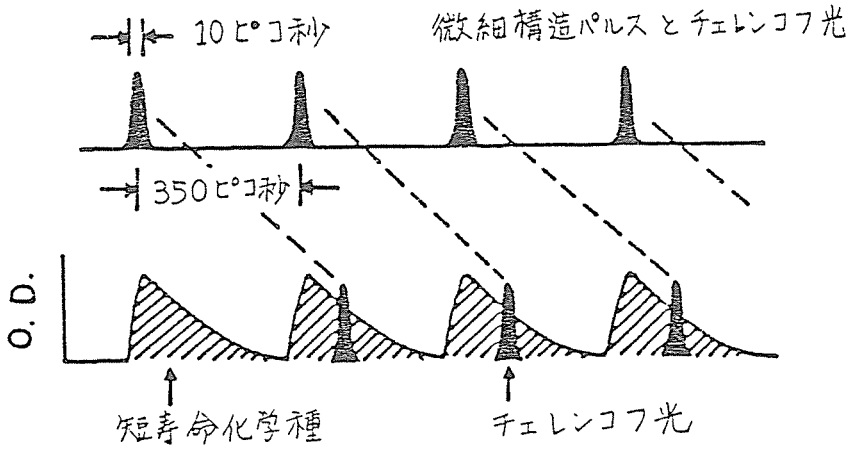


図2・4　ストロボスコープ法の原理[12]

に測定し得る時間範囲はSバンドライナックの場合パルス照射後0～350 ps に限定される。従って対象試料としては，活性種のスキャベンジャーを高濃度で含む溶液系が適しており，[13] 生体反応関連系の研究によく適合している。図2.5にストロボスコープ法パルスラジオリシスシステムのブロック図[14]を示す。電子ビーム（破線で示されている）はライナックのドリフトチューブより出たのち 10 cm の空気中でチェレンコフ光を放出し，2枚の薄板ミラーを貫通し試料セルを照射する。チェレンコフ光はミラーにより構成された遅延系により電子線パルスより任意の時間遅れて試料セルに入射する。分析光は試料セル中に生成した短寿命化学種により吸収された後約9mの光路を経て分光器に導かれ，光電子増倍管により検出される。光信号は，前置増幅器，増幅器を経てA/D変換されミニコンピューターにたくわえられ，算出された光吸収信号はX-Yレコーダー，オシロスコープ，テレタイプに出力される。セル中およびセル近辺で発生するバックグランドのチェレンコフ光の寄与を取り除くために鉛のビームストッパーとアルミニウム製の光チョッパーが同期して回転し3種類の光信号をつくり，それらの加算，減算および除算により吸収%を算出する。

2・3　放射線源

電子ビームの性質はストロボスコープ法にとり特に重要な意味をもつので，ビーム調整法，ビームプロフィールの測定，吸収線量の測定，微細構造パルスの測定などにより調べた。

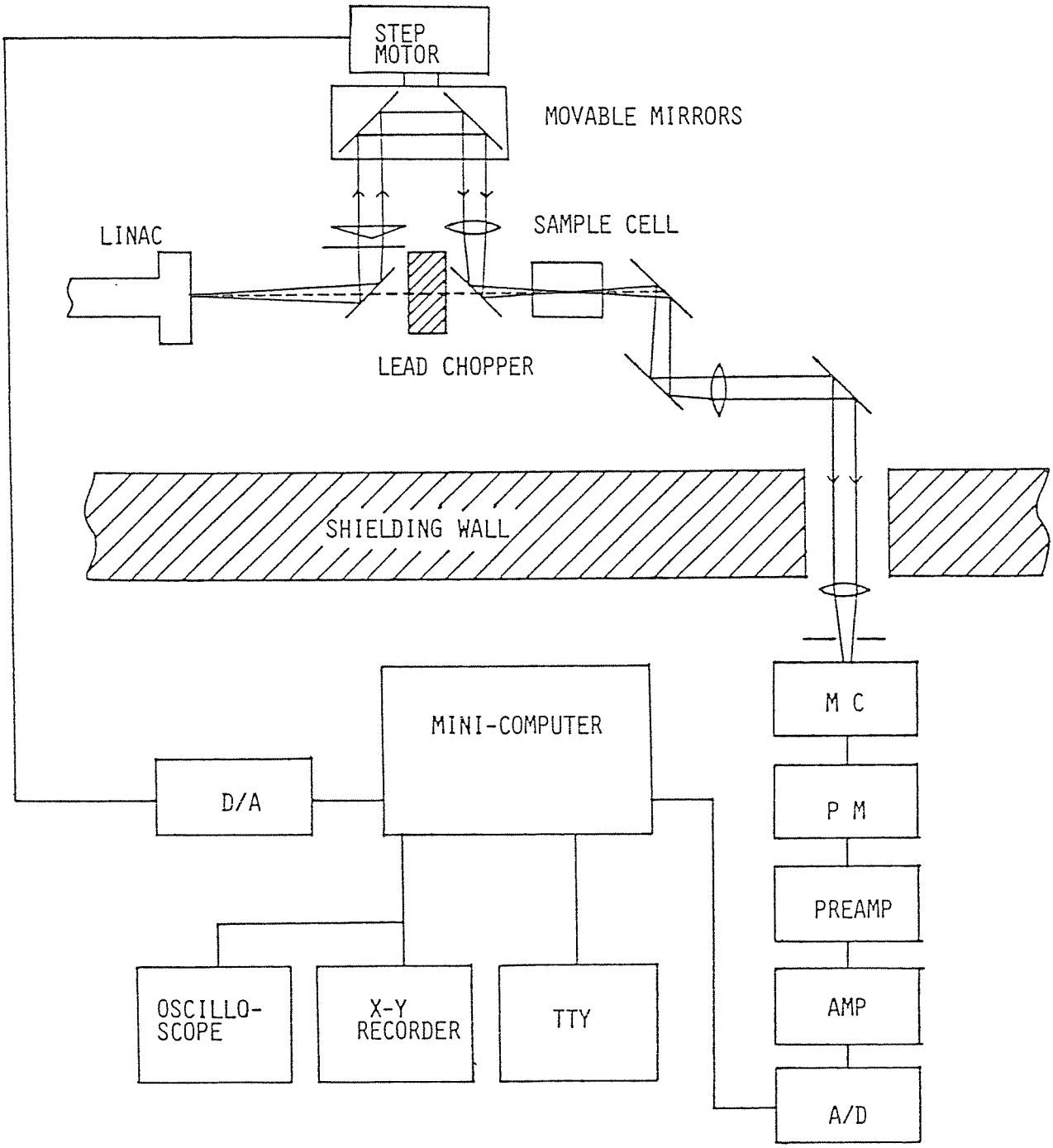


図 2·5　ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスシステムのブロック図

2・3・1　ライナック

北海道大学工学部に設置された三菱電機製 ML-45L 形線形電子線加速装置（以下 45 MeV ライナックと略す）から得られる 10 ns のパルス幅を有する電子線を放射線源として用いた。その仕様と性能および主な構成要素を表 2・1 に示す。[15] 図 2・6 にライナックの構成を示す。[15] ライナックは入射部，加速部および誘導部より構成されている。電子線の加速には，S バンド（2856 MHz）のマイクロ波が用いられ，三段加速により 45 MeV のエネルギーに到達する。ビームの調整に必要なパラメーターは次の通りである。

a) 入射および加速部；パルサー電圧，電子銃グリッド電圧，磁場レンズの電流，ステアリングコイル，四重極電磁石，周波数，位相。

b) 誘導部；ステアリングコイル，四重極電磁石，3 方向偏向電磁石。

以上のような多数のパラメーターの設定によりビーム電流とビーム直径が決定される。ストロボスコープ法では，微細構造パルス当りに生成する短寿命化学種の光吸収を検出するために同一条件下で行われる 1 秒パルスラジオリシスにくらべ信号強度は数十分の 1 に弱まるので，電子ビームを可能な限り細く絞り，吸収線量を上げる必要がある。ビームの調整に対して大きな影響をもつものとして加速管および誘導管内の真空度と加速器周辺の温度変化があげられる。そのために真空度変化の大きい時や昼間と夜間の温度差が大きい冬季間においては実験中しばしばビームの再調整が必要となる。そのたびごとに実験体系を移動し，ファラデーカップを設置してビーム調整をすることは限られたマシンタイムの中では

表 2.1　北海道大学工学部 45 MeV ライナックの性能および主な構成要素

項目	仕様	性能	
1. 電子線エネルギー		3 μs	0.01 μs
最大（尖頭電流値 1mA のとき）	45 MeV 以上	46 MeV (50mA)	46 MeV
定常（〃 100mA のとき）	30 MeV 以上	31.5 MeV (210mA)	46 MeV
2. 電子線電流			
最大尖頭ビーム電流	100 mA 以上		
最大平均ビーム電流	60μA 以上	Center 140μA Right 100μA Left 90μA	4.5μA
3. 電子線パルス			
パルス幅	3, 0.5, 0.1 0.01 μs	同左	
くり返し	10～200 PPS 単パルス		
4. ビーム直径	15mmφ以下	12mmφ	5mmφ

クライストロン			
形名	PV-2012W（三菱）	ヒータ電圧	23V ± 10%
周波数	2,856 MHz	ヒータ電流	23A ± 10%
尖頭出力	5 MW 以上	帯域幅 (-1dB)	＞20 MHz
平均出力	10 KW 以上	フォーカシング励磁電流	
パルス幅	最大 12 μs	陰極側	60 A
尖頭入力	100 W 以下	コレクタ側	140 A
電子銃			
カソード	傍熱形	カット・オフ電圧	140 V
ヒータ	最大 100 W, 通常 70W	グリッド・パルス電圧	
陽極印加パルス電圧	−100 KV	3, 0.5, 0.1 μs のとき	最大 600 V
グリッドバイアス電圧	−200 V	0.01 μs のとき	最大 3.8 kV

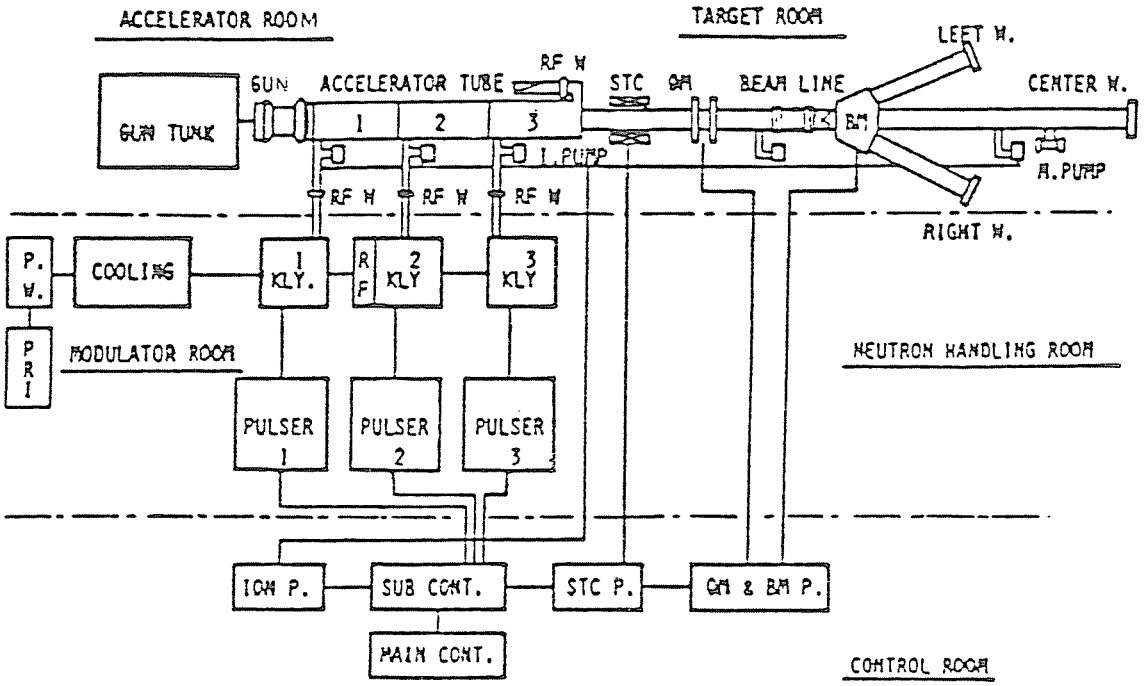


図 2-6　45 MeV ライナックの構成

実際的ではない。そこでセルホルダーに保持可能な大きさのビームモニターを試作した。

2·3·2 ビームモニター

ビームの調整はエミッションモニター，ACCビームモニター，ファラデーカップ等から得られる波形をモニターしながら行われ，マイクロ波はTrans Power一3によりビームローディングの様子をモニターしながら調整される。通常はファラデーカップで電子ビームの平均電流が最大となるように種々のパラメーターの調節が行われるが，先に述べたように実験中にファラデーカップを設置することは実際的ではなく，またファラデーカップのスリットは10mmφでありストロボスコープ法で要求されるビーム径にくらべ大きすぎるので新たにビームモニターを製作した。4mmφ，巾さ30mmの鉄棒を内径5mm，外径7mmの

タンマン管で保持し，セルの中心部の電子線通過部に木製の支持体で固定する構造とし，木製の支持体にはセルの校管固定金具に合うガイドをつけたため位置の再現性はきわめて良い。図2・7にビームモニターの概要を示す。ビームがこの鉄棒に当たると正の電圧信号が得られる。図2・8は500MHzオシロスコープ上で観測された信号で反射によるノイズを含んでいるが，信号のピーク値はライナック調整のための種々のパラメーターのわずかの変化に対し，敏感に変化するため相対的なビーム強度モニターとして充分利用できる。

2・3・3 ビームプロフィールの測定

ライナックからの電子ビームの位置と直径を正確に決定することは光軸の調整を行う上できわめて重要である。放射線は透明な物質を着色する作用があるのでこれを利用し、短時間で着色し、結果が安定に残るものでかつ取扱いが容易なものにつき検討を行った。ガラス板およびリコーピー感光紙は短時間（50ppsで5~10分）の照射により黒色および紫色の変色を起こしビーム位置を明確に決めることができるが，ビームによる着色部分の直径が照射時間に依存し変化する。これらの原因はガラス板の場合には電子線の散乱のためであり，リコーピー感光紙の場合にはチェレンコフ光の照射による着色と考えられる。次にガラス板のように密度が大きくなく，かつ光に対して感光しないPVC紙[16]を用いた場合には照射時間の変化にかかわらず着色(茶色)部分の大きさはほとんど変化しなかった。以上の結果よりPVC紙をビームプロフィールの測定に用いた。PVC紙はグラフ用紙を用いて作

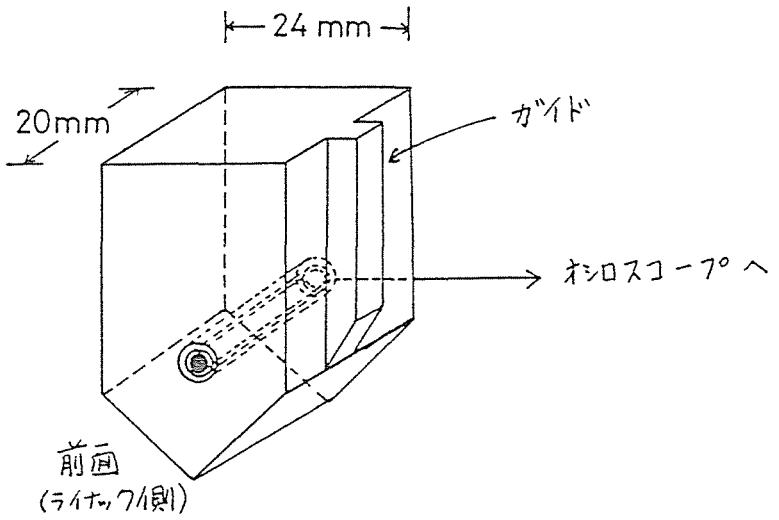


図 2・7　　ビームモニター の概要

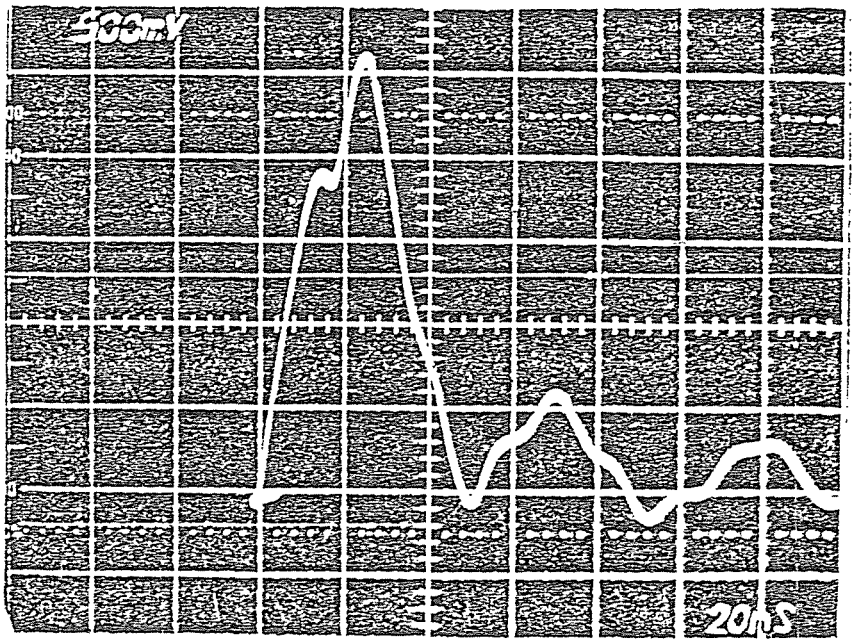


図 2・8　　ビームモニター出力波形

たて軸 500mV/div , よこ軸 20nS/div

ることができるのでビーム直径を直接読み取ることが可能である。ライナックからの距離を変化させてビームプロフィールを測定した例を図2.9に示す。照射は50 ppsで10分間行った。結果は非常に鮮明で，かつ半永久的に保存できる。

a. b. c. d.

図2.9 PVC紙によるビームプロフィールの測定結果
ライナックからの距離(cm)； a：1.5，b：10，
c 15，d：20

PVC紙の製法： 市販のポリビニルクロライドの粉末30gを100 mlのテトラヒドロフランまたはシクロヘキサンに少量ずつ加えて透明になるまでよくかくはんする。この溶液をはけでグラフ用紙にうすくぬりドラフト内で乾燥する。完全に乾いてから適当な大きさに切り使用する。

2・3・4 吸収線量の測定

吸収線量の測定はナノ秒パルスラジオリシス装置[4]を用い，KCNS線量計[17]により行った。KCNS線量計は10^{-1} M KCNS水溶液中におけるOHラジカルとCNS^-との反応で生成する$(CNS)_2^-$アニオンラジカルの吸収ピーク(475 nm)における吸光度から線量を求めるもので次の機構によることが知られている。OHラジカルの生成量は既知で，水和電子の吸収(720 nm

にピークをもつ）による影響を取り除くために，10^{-2}M $NaNO_3$が添加されている。

$$OH + CNS^- \longrightarrow CNSOH^-$$
$$CNSOH^- \longrightarrow CNS + OH^-$$
$$CNS + CNS^- \longrightarrow (CNS)_2^-$$

この線量計はKCNS濃度の変化の影響を受けず長期間安定であり，溶存酸素の効果がないために取り扱いが容易で近年パルスラジオリシスの標準的な線量計として用いられるようになった。吸収線量はラド（rad）を単位として表わされるが，これは1g当り100 ergのエネルギーが与えられた場合に1である。吸収線量は次式より算出される。ここでAはパルス

$$\text{Dose (rad)} = \frac{9.65 \times 10^8 \times A}{G \times \varepsilon \times l}$$

直後の475 nmにおける吸光度，lはセルの光路長，Gは100 eV当りに生成した活性種の数，εは475nmにおける$(CNS)_2^-$の分子吸光係数である。$G \times \varepsilon$は2.06×10^4 [18]であるので次式のようになる。

$$\text{Dose (rad)} = 4.69 \times 10^4 \times A/l$$

ライナックからの距離を変化させて吸収線量を測定した結果を図2-10に示す。吸収線量は距離にほぼ反比例して減少しており，光吸収信号は吸収線量に比例するので，ライナックとセルの間の距離をできるだけ短縮することが必要であることを示している。

2・3・5 微細構造パルスの測定

ストロボスコープ法パルスラジオリシスはライナックから得られる電子線がマイクロ波の電場により集群され微細構造パルス列を形成することを利用するために，微細構造パルス波形の測定はストロボス

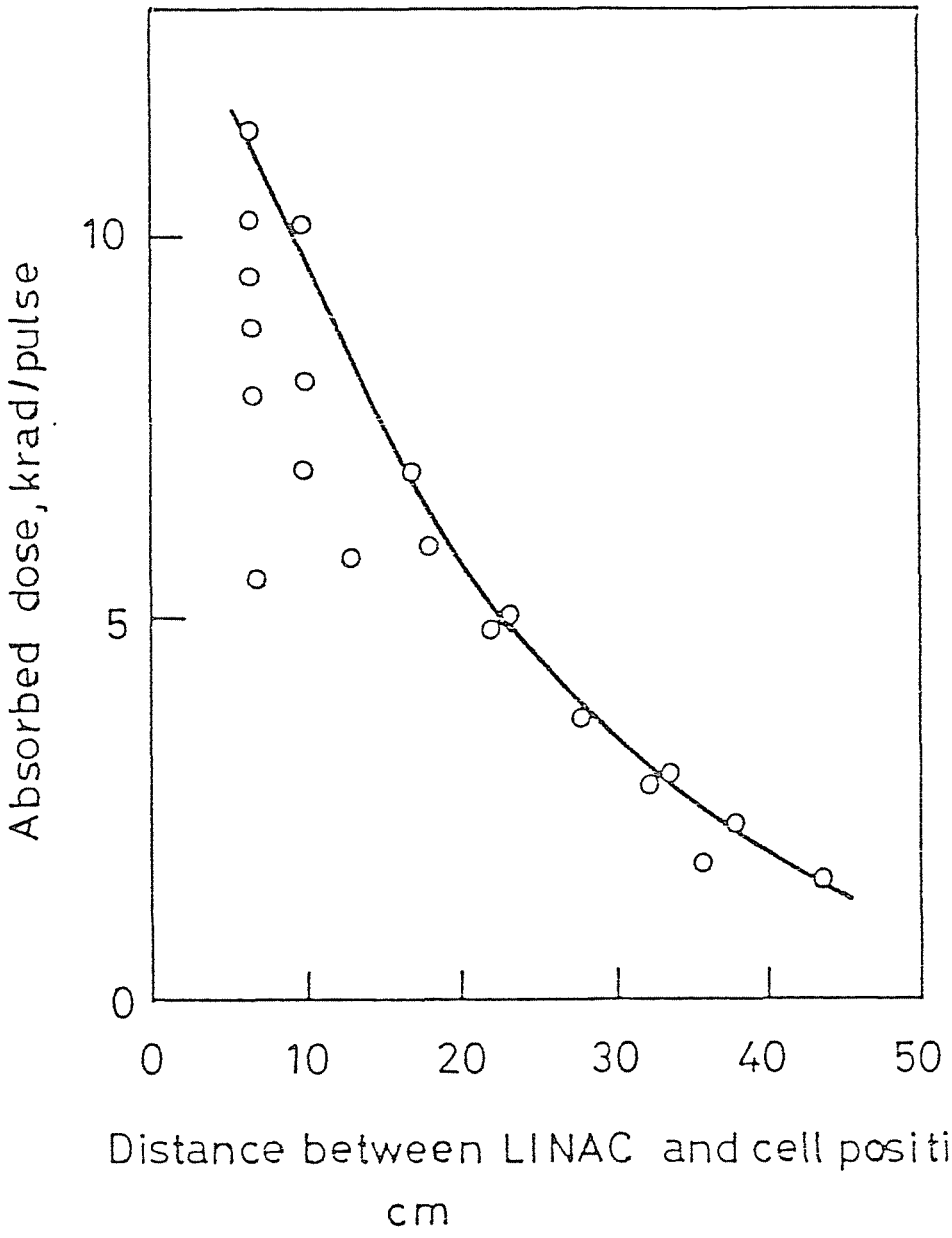


図 2·10　ライナックからの距離による吸収線量の変化

コープ法の時間分解能および感度等の性能を検討するために重要である。さらにマクロパルス波形の測定により微細構造パルスの数を明らかにできるのでエンベロープの測定も行った。ピコ秒領域の光パルスの形状を測定する最も簡単かつ直接の方法は高速分光器とオシロスコープの組合せであるが，これは現在のところ，100ピコ秒程度の時間分解能しかもっていない。それより短い時間分解能を得るためにはストリークカメラを用いるしか方法がない。[19] 図2-11に微細構造パルス測定体系を示す。[20,21] ストリークカメラは浜松テレビ社製のテンポラルデスパーサC979Xを用いた。ストリークスピードは17.2, 8.33, 4.20, 1.98 mm/nsの4段である。エンベロープの測定にはストリークスピードが0.166 mm/nsのC979を使用した。空気中で発生したチェレンコフ光はミラーとレンズにより約9m伝送され，放射線照射による性能の低下を防ぐためにライナックと3.5mの厚さのしゃへい壁により隔てられた別室に設置されたテンポラルデスパーサへ導かれる。テンポラルデスパーサの出力は超高感度撮像管（SIT）を使用した外部同期型テレビカメラにより電気信号に変換された後，画像処理され，TVモニターまたはレコーダーに出力される。電子線パルスと同期してテンポラルデスパーサを作動させるためのトリガー信号は，不要なジッターの増大を避けるため100mの50Ω同軸ケーブルを含む遅延ケーブル系により伝送された。50Ω同軸ケーブルによる遅延時間は次式により計算された。[22]

$$T_c = l / 0.7 \times C$$

ここでlはケーブルの長さ，Cは真空中の光速である。

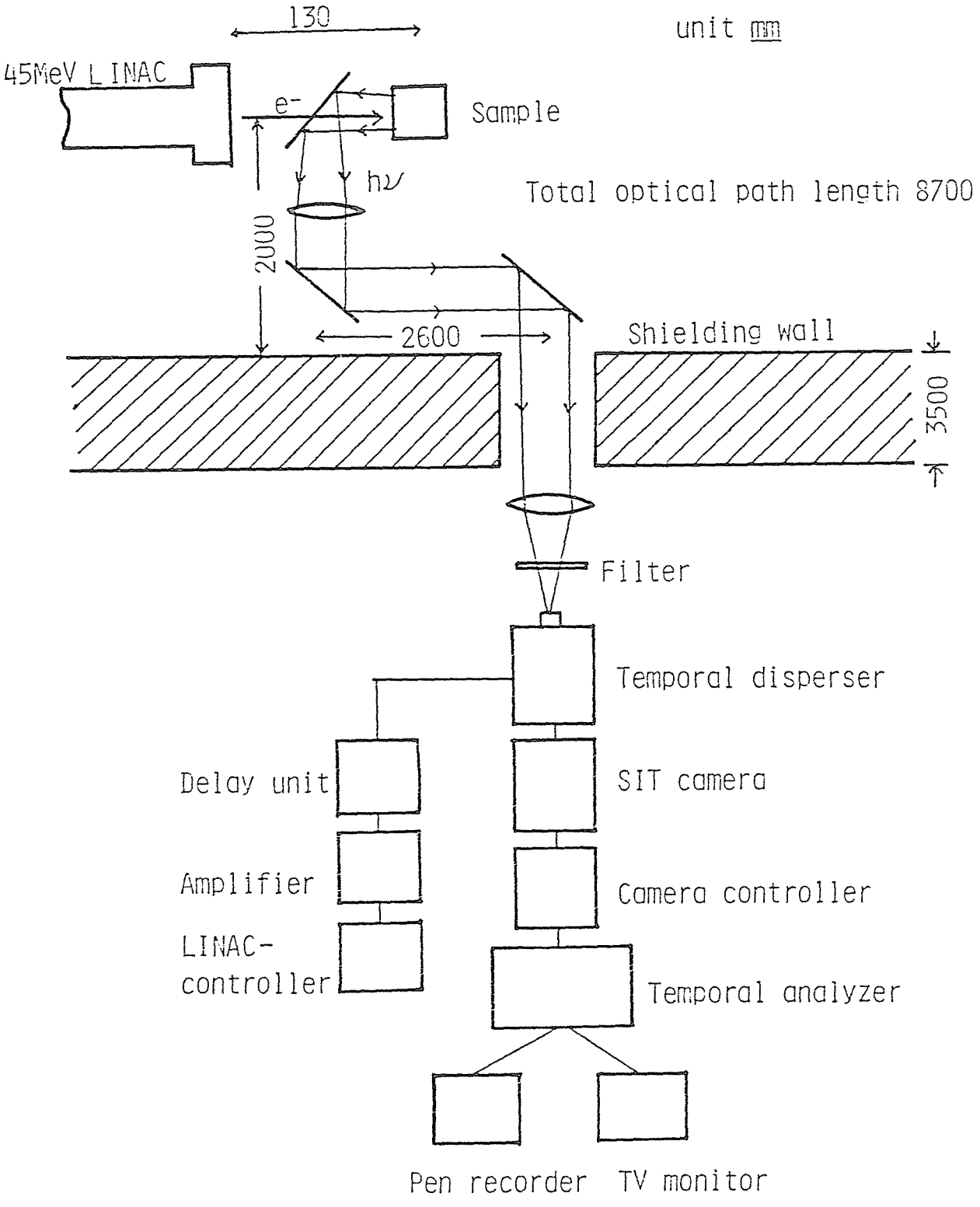
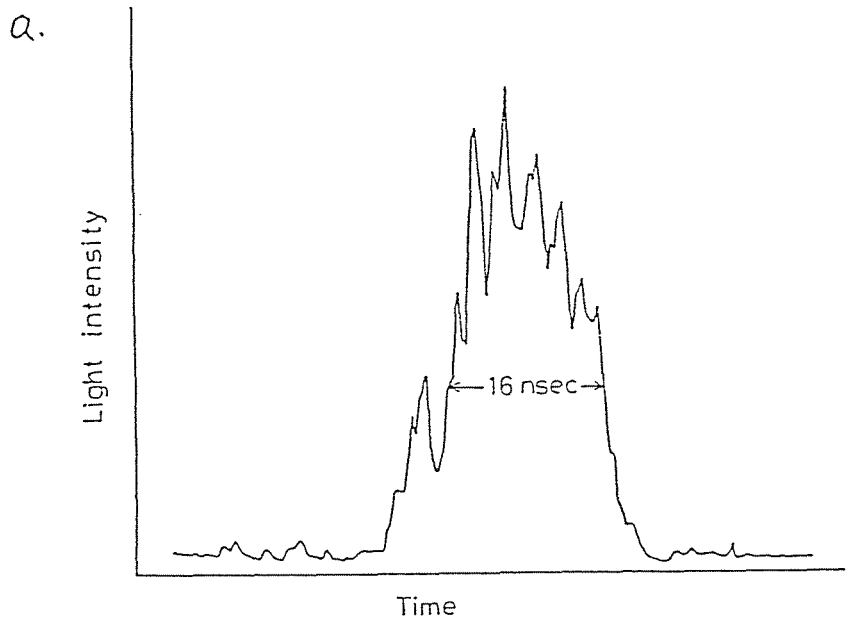


図 2·11　微細構造パルス測定体系

図2.12は測定結果を示したものでaはマクロパルスのエンベロープで複雑な時間変化をしており，明確な算定は困難であるが，半値幅は約16ナノ秒，すそ幅で約25ナノ秒である。[注] エンベロープの波形は測定するごとに変化するが半値幅は一定であった。マクロパルスのほぼ中央部における微細構造パルス列のストリーク像（ストリークスピード 8.33 mm/ns）を図2.12 b に示す。観測された4本の微細構造パルスの強度および半値幅は不規則に変化しており，波形も複雑である。多数の測定結果より，微細構造パルスのピーク値，半値幅，波形等の再現性は悪いが，ライナックからの電子線は加速管で加速，集群されたのち 20m の誘導部を走った後も微細構造が，加速に用いるマイクロ波周波数より予想される350ピコ秒にほぼ近い間隔で保持されていることがわかった。図2.13には最も短い時間分解能（ストリークスピード 17.2 mm/ns，時間分解能 10ps以上）で観測した結果を示す。微細構造パルスの半値幅，形は測定ごとに変化するが，多数の波形の半値幅より算出した平均値は 39 ± 5.2 ps であるので，ストリークカメラの 10ps 以上という時間分解能を考慮すると実際には 30 ps 以下と推定される。微細構造パルスの間隔は 360 ± 8.3 ps であり，マイクロ波周波数の値から予想される 350 ps に実験誤差範囲内で一致した。以上の結果よりマクロパルスの形は理想的な矩形ではないので実験データの解析にはパルスの形を考慮しなければならないことが示された。

注) 1981年8月以降は半値幅が約11ナノ秒に短縮するようにライナックの改良が行われた。



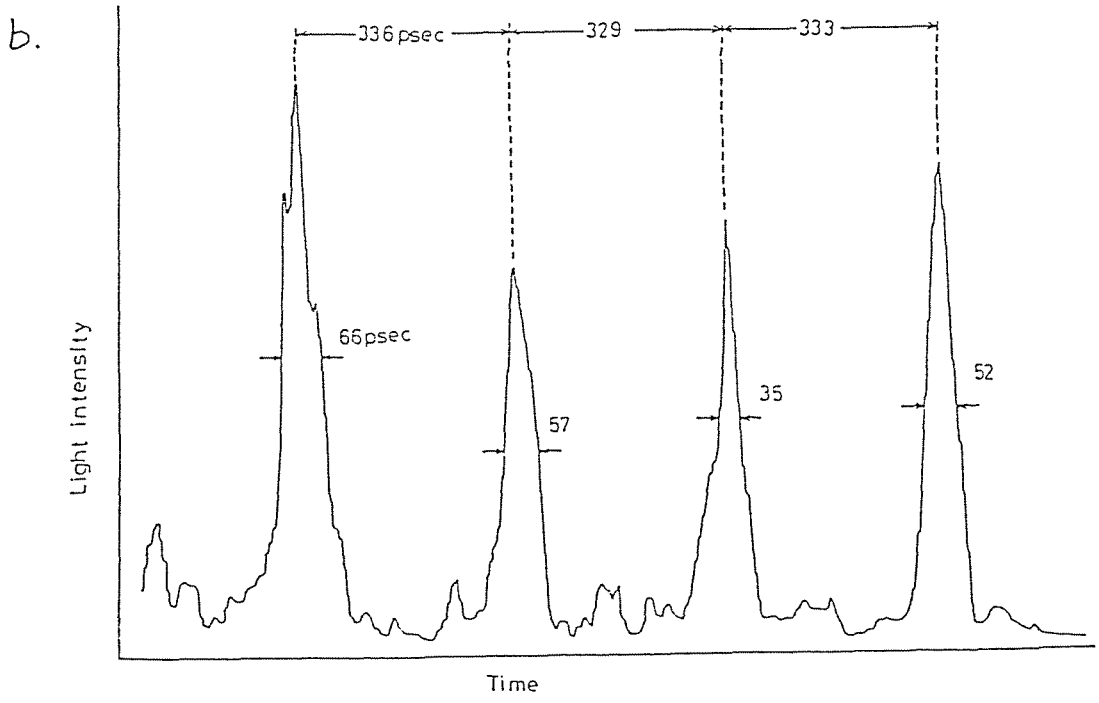


図 2.12　ストリークカメラで観測された微細構造パルス波形

ストリークスピード，a；0.166 mm/ns

b；8.33 mm/ns

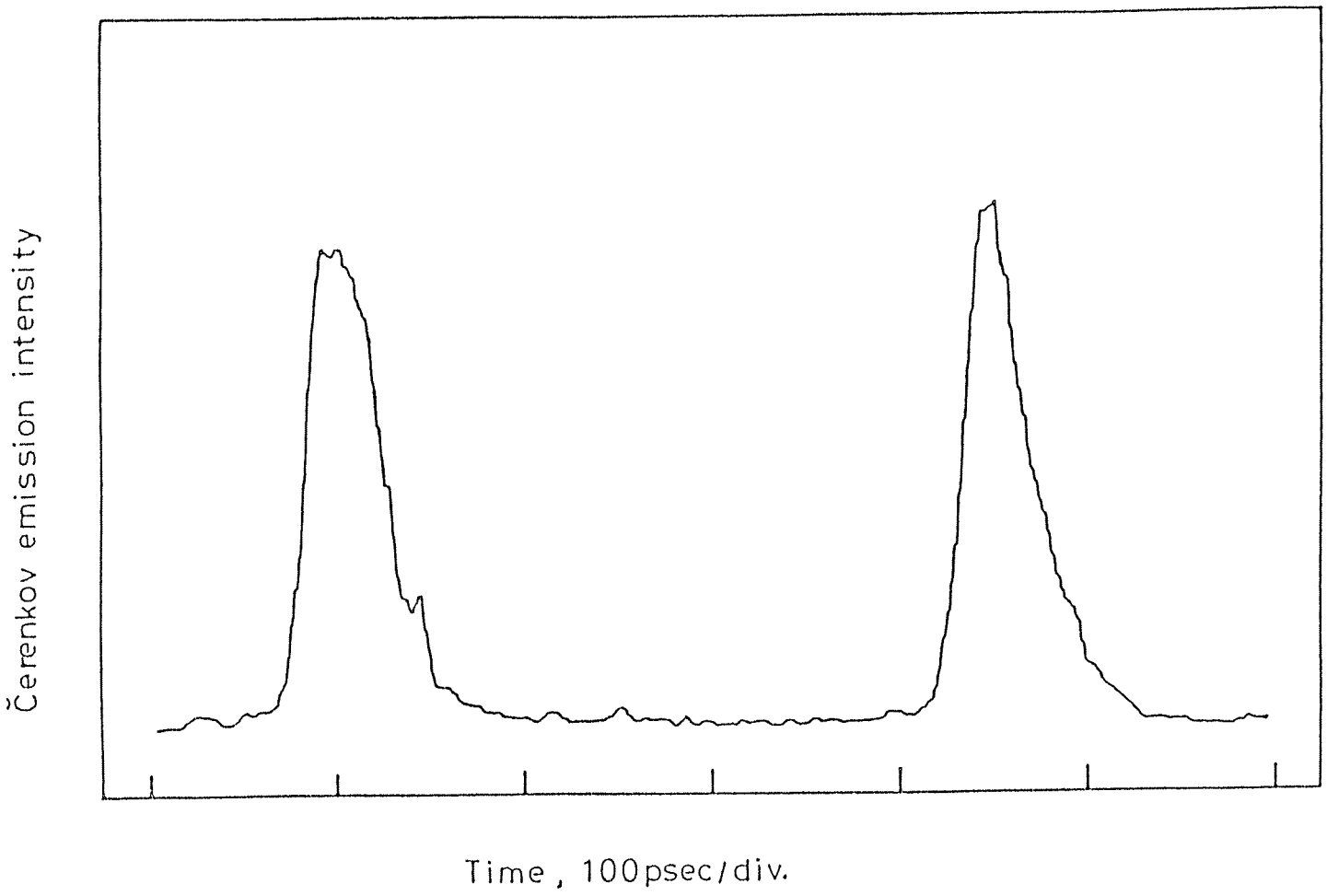


図 2・13　ストリークカメラで観測された微細構造パルス波形
ストリークスピード，17.2 mm / ns

2・4 光学装置

光学系の設計は次に述べる4つの条件を満足するように行われた。

1) 分析光として十分な強度を有するチェレンコフ光の発生とセルへの集光。
2) チェレンコフ光の電子線に対する適度な遅延掃引が可能なこと。
3) セル中およびセルの近傍で発生するバックグランドのチェレンコフ光の寄与をとりのぞき吸収信号を得ること。
4) 光軸調整が容易でかつ短時間に行えること。

本節では上記の条件を満たすために行った理論的および実験的検討結果を述べる。

2・4・1 チェレンコフ光の発生

通常のパルスラジオリシス実験ではキセノンランプを光源として用いるが，ストロボスコープ法では45 MeV 電子線が空気中で発生するチェレンコフ光を分析光として使用することは以前にも述べた。チェレンコフ光は荷電粒子が物質中を通過する際に物質中の光の速度 c/n，ここで c は真空中の光速，n は物質の屈折率である，よりも大きい速度で進む場合に発生する。発生条件は β を真空中の光速に対する荷電粒子の速度の比とすると $\beta n > 1$ と表わされる。[23] 表2・2に種々の物質中におけるチェレンコフ光発生の臨界エネルギー，つまり $\beta n = 1$ のときの β に対応する電子線のエネルギーを示す。[24] 空気は21 MeV 以上のエネルギーをもつ電子線によりチェレンコフ光を発生できるので，これを用いると最も装置

が簡便であり，電子線のエネルギーの損失が少なくてすむ。

チェレンコフ光は電子線の進行方向に対して $n\beta$ で次式により与えられる角度 θ で円錐状に放射される。[23]

$$\cos\theta = 1/n\beta$$

表2・3には種々の媒質中のチェレンコフ光放射角度を10～∞ MeV のエネルギーの電子線を用いた場合について示す。[25] 45 MeV 電子線は空気中で $\theta = 1.2°$ でチェレンコフ光を放出するため比較的集光が容易である。次に発生量について検討しチェレンコフ光発生に必要な空気路長について考察した。チェレンコフ光の発生に関する定量的な取扱いは Frank と Tamm により古典電磁気学に基づいてはじめて行われた。[26] それによると荷電粒子が物質中を距離 dl 進んだ時にチェレンコフ光の放射により失われるエネルギー dW は次式で与えられる。

$$\frac{dW}{dl} = \frac{4\pi^2 z^2 e^2}{c^2} \int \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) \nu \, d\nu \quad \text{ergs/cm} \qquad (2\text{-}1)$$

ここで ze は荷電粒子の電荷，ν は放出される電磁波の振動数，c は真空中の光速である。ν_1 と ν_2 の2つの振動数間で発生するチェレンコフ光は次式で表わされる平均エネルギーをもつとすると，媒質の

$$h\bar{\nu} = h(\nu_1 + \nu_2)/2 \qquad (2\text{-}2)$$

単位長さ当りに発生する平均光子数は次式により与えられる。

$$\frac{1}{h\bar{\nu}}\left(\frac{dW}{dl}\right) = \frac{4\pi^2 z^2 e^2}{h c^2}(\nu_2 - \nu_1)\left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) \quad \text{photons/cm} \qquad (2\text{-}3)$$

空気を媒質とした時に 580 nm の波長において 10 nm バンド幅のチェレンコフ光強度を 45 MeV 電子1個

表 2-2　種々の媒質中におけるチェレンコフ光発生の臨界エネルギー

媒質	屈折率	臨界エネルギー
He	1.000035	61 MeV
Air	1.000277	21 MeV
CO_2	1.000450	16 MeV
Water	1.34	250 keV
Ethanol	1.38	220 keV
	2.2	67 keV

表 2-3　種々の媒質中におけるチェレンコフ光放出角度の電子線エネルギー依存性

Energy of electron (MeV)	β	Cerenkov angle, θ (degree) Air	Methanol	Freon	Water
10	0.99882				41.17
20	0.99969		0.92	1.91	41.23
30	0.99986	1.00	1.40	2.18	41.24
40	0.99992	1.18	1.54	2.27	41.24
45	0.99994	1.20	1.57	2.29	41.24
50	0.99995	1.26	1.60	2.31	41.24
∞	1.00000	1.38	1.70	2.38	41.25

当りについて (2-3)式により計算した結果を図2-14に示す。[25] 1A, 10nsの電子線パルスでは，全光子数は 3.65×10^{8} 個/cmとなる。光電子増倍管のショットノイズの標準偏差[12]を2%吸収シグナルの2%以下にするために必要な光電子数は

$$1/(0.02\times0.02)^{2} = 6.25\times10^{6} \quad 個$$

である。光学系における光の透過率を10%，さらに光電子増倍管の量子効率を2%と仮定すると 3.1×10^{9} 個の光子があれば十分である。これは45MeV電子線パルスが9cmの空気中で発生する光子数に相当する。

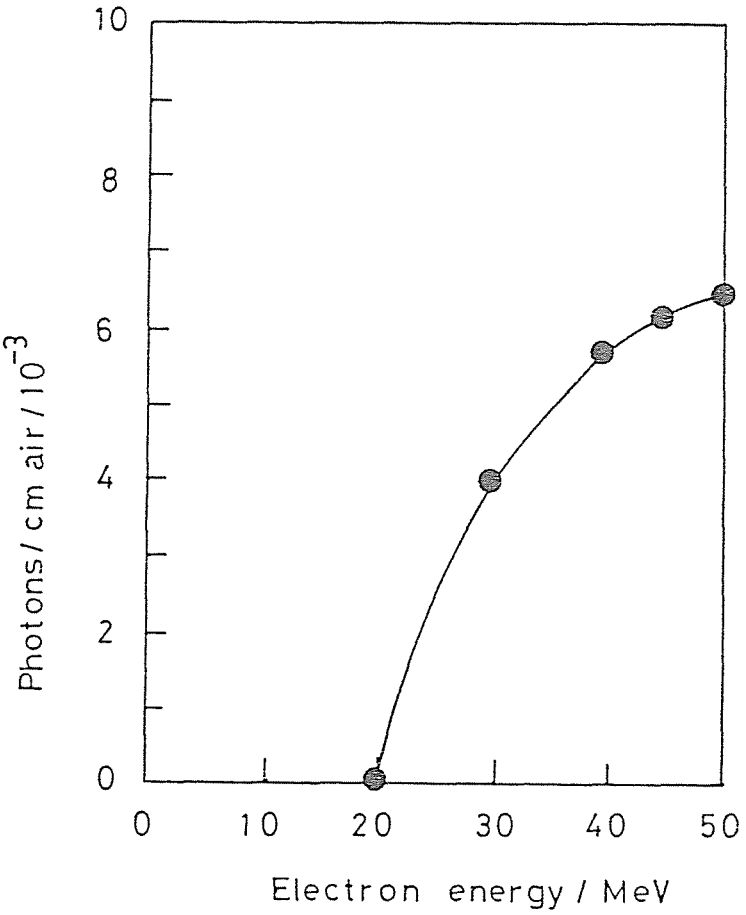


図2-14　空気を媒体とする時の電子エネルギーによるチェレンコフ光強度の変化。580nmにおける10nmバンド幅で計算した。

(2-3)式で示されるように光子数は $1/\lambda^2$ に比例するので，長波長領域では短波長側に比較して発生するチェレンコフ光強度が急激に少くなることが予想される。しかし本研究で用いる光電子増倍管の量子効率は $200 < \lambda < 650\,nm$ の範囲では2%以上であるが，それ以外の領域では極端に低い（例えば 0.1% at 800nm）ので，それをおぎなうために チェレンコフ光発生空気路長を長くすることは 2.3.4 における吸収線量の測定の結果より明らかなように電子線の散乱による線量低下の原因となるので実際的ではない。以上のようにチェレンコフ光発生空気路長は相反する要請，つまり強い分析光の発生と高い吸収線量との妥協により決定される。本研究では，空気路を10 cm とした。

2.4.2 光学遅延装置

図 2.15 に光学遅延装置の概要を示す。チェレンコフ光の遅延は2枚の薄板ミラーと一対の可動ミラーの組合せにより行われる。ライナックと最初の薄板ミラーとの間の 10cm の空気中で発生したチェレンコフ光は薄板ミラーにより 90° 進路を曲げられる。チェレンコフ光は電子線の進行方向に対して 1.2° の角度で発生するので，これを平行化するために円錐型のアキシコンレンズ[12]を用いる。平行化された光は互いに 90° に向い合った一対の可動ミラーにより 180° 進路を曲げられ，凸レンズによりセル中心に集光され，第2の薄板ミラーにより 90° 進路を曲げられ電子線と平行に進む。チェレンコフ光は薄板ミラーと可動ミラーの間の距離だけ電子線より余計に長く飛行するので，試料セルに到達する時には電子線よ

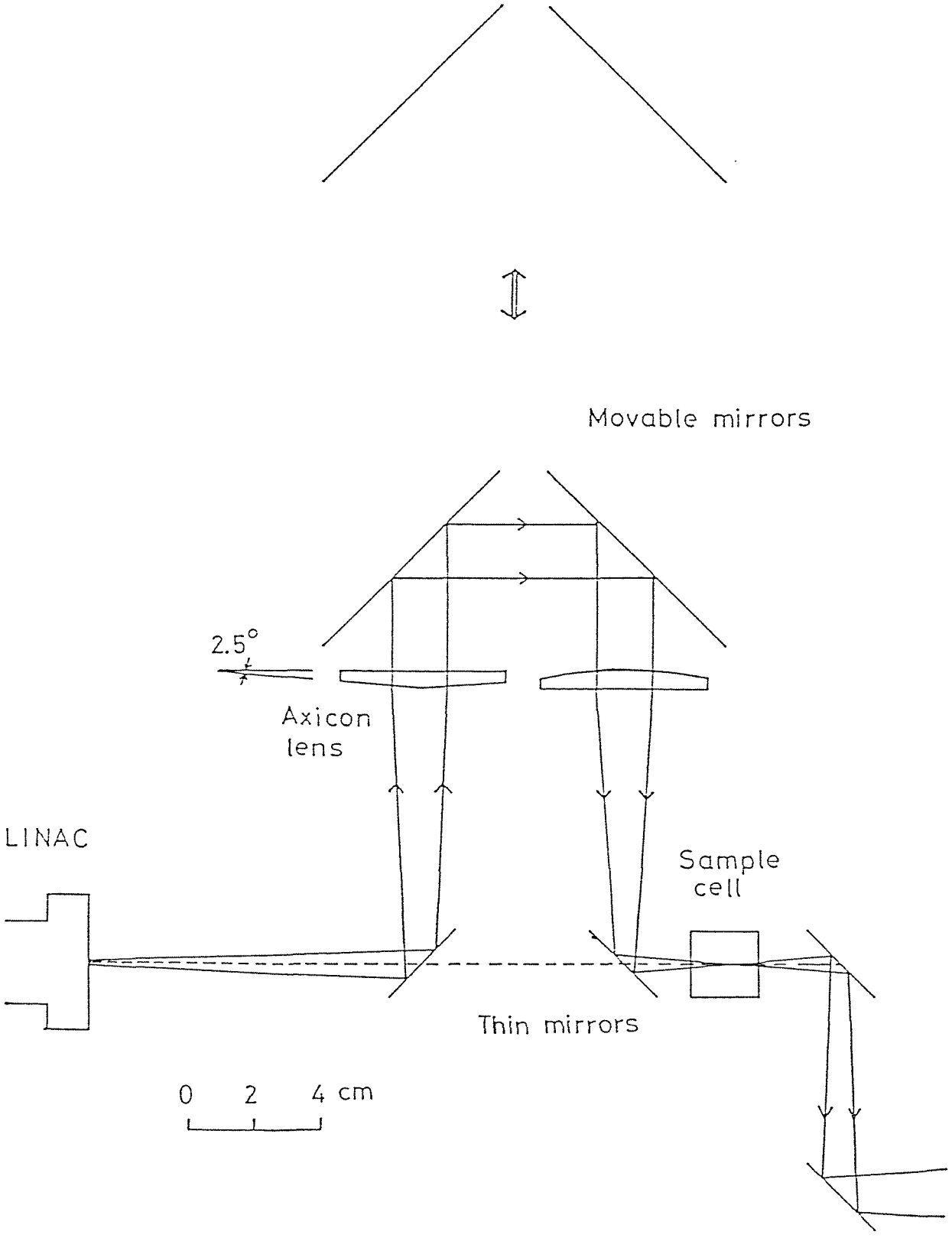


図 2・15　　光学遅延装置の概要

りも 2L/C だけ遅れる。ここでLは薄板ミラーと可動ミラーの間の距離，Cは光速である。後に述べるようにバックグラウンドエレクトロン光の寄与を差し引いて光吸収信号を得るために光チョッパーをアキシコンレンズと可動ミラーの間に入れなければならないので L は最も近くても 131 mm となった。したがって電子線に対する分析光の時間的遅れは最も少い場合に微細構造電子線パルスが2つ通過してから分析光パルスがセルに到達することになる。最も遠い位置は L=271 mm とした。Lの最小，最大に対する遅延時間は次のようになる。

L (mm) : 131 — 271

遅延時間 (ps) : 874 — 1807

可動ミラーの移動はパルスモーター（日本パルスモーター社，PB-70型）の回転運動を直線運動に変換して行われる。可動ミラーの移動方向と移動距離はパルスモーター駆動装置（日本パルスモーター社，PDC-9）に外部パルスを送り制御出来るので，移動方向については可動ミラー支持台に2つのマイクロスイッチをつけRSラッチ回路により自動的に切り換えるようにし，移動距離はミニコンピューターにより一定の数のパルスを送り制御した。最小移動距離は 0.0555 mm (2L) で，時間にすると 0.185 ps の間隔でデータを得ることが可能であるが，装置の時間分解能と時間的制約を考慮して数 ps 間隔でデータを取るのが実際的である。ミラーは放射線照射によるガラスの着色，発光の影響を避けるためにすべてアルミニウム蒸着による表面鏡とした。薄板ミラーは電子ビームの散乱をできるだけ少くするために厚さが 0.13 — 0.17 mm のガラス板で作った。レンズ

は放射線照射による着色が起こらない高純度石英製のものを用いた。試料セル中およびその前後の空気中において，バックグランドのチェレンコフ光が発生することが避けられないので試料セルの直後にミラーを置き電子線と分析光を分離し，バックグランドチェレンコフ光を出来るだけ小さくした。

2・4・3　A，B，Cモード光の発生

光吸収信号を得るために鉄製のビームストッパーとアルミニウム製光チョッパーの回転により3種類の光信号が機械的につくられた。[12] 図2・16にこれらの信号を得る方法を示す。分析光として用いるチェレンコフ光をI_0，試料セルおよびその近辺で発生するバックグランドのチェレンコフ光をI_b，試料セル中に放射線照射により生成した光吸収種による吸収をSとすると，3種類の信号，A，B，Cモード光は次のように表わされる。

Aモード信号：吸収された分だけ弱くなった分析光とバックグランドの合計。

$$A = I_0 + I_b - S$$

Bモード信号：電子ビームは試料セルに入射せず，分析光のみが試料セルを通過。

$$B = I_0$$

Cモード信号：分析光は試料セルに入射せず，電子ビームのみが試料セルを通過。

$$C = I_b$$

吸収信号Sは以上の3種類の信号より次式により算出される。

$$S = B + C - A$$

吸収$\%$はこれを分析光強度Bで除して得られる。

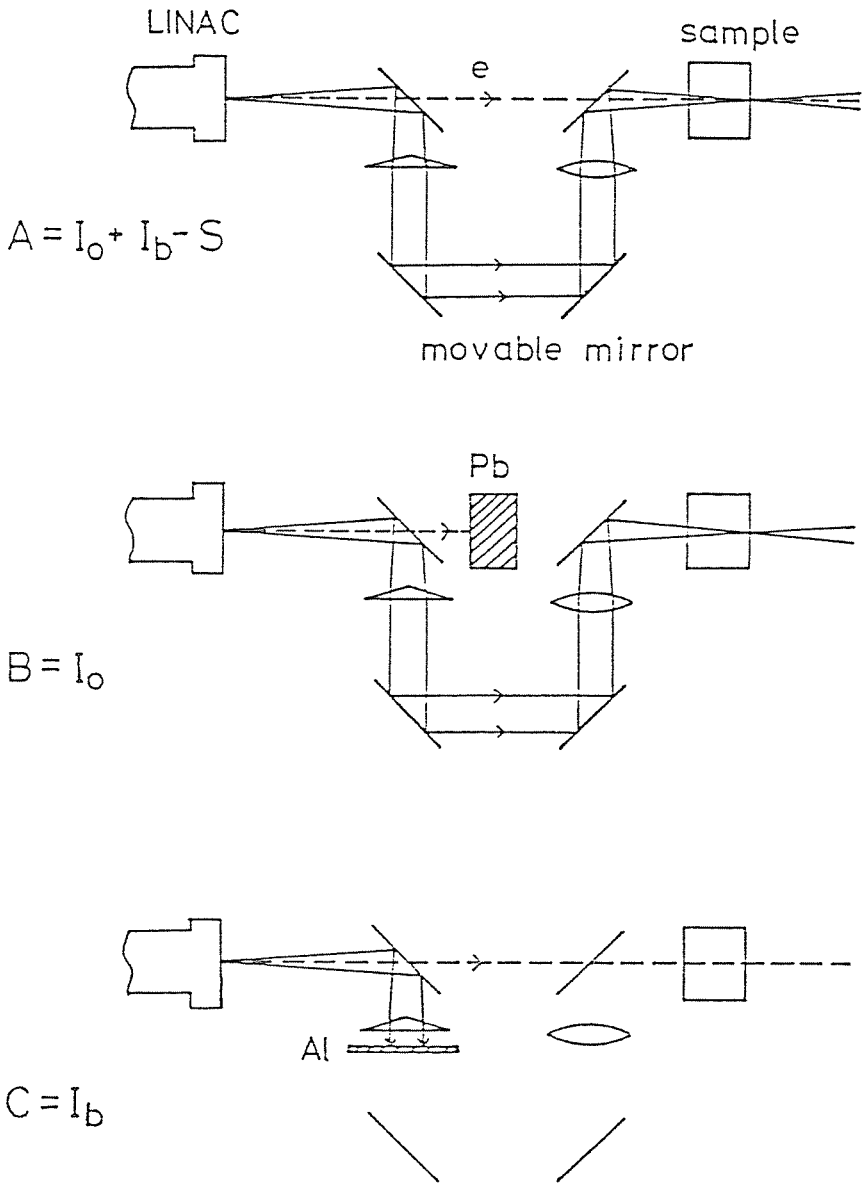


図 2-16　　A, B, C モード 信号 の 発生

$$吸収\ \% = (S/B) \times 100$$

Bモード光のモニターにより遅延掃引時の分析光強度変化の補正ができる。またCモード光のモニターによりライナックの変動による吸収線量の変化の補正が可能である。ビームストッパーと光チョッパーは連動して回転し ---A,B,C,A,B,C,A,---- の順に信号をつくるが，モーターの供給電圧を調整し，電源の周波数と同期した50 Hzで信号を得るようにし電源からの変動を除いた。光チョッパーは厚さ 1 mm，直径 160 mm のアルミ製円盤で，AおよびBモード信号を通すために直径 25 mm の円形の穴が各々2個ずつと，ライナックトリガー信号をつくるためのレーザー光を通す直径 3 mm の穴が6ケ所あけられている。ビームストッパーにはBモードの時に厚さ30mmの鉛の部分とAモードとCモードの時にビームを通すための直径 20 mm の穴が各々2個ずつつけられている。45 MeV 電子ビームの飛程は良く知られた経験式により求められる。[27] 電子に対しては飛程 R を g/cm^2，エネルギー E_0 を MeV 単位で表わすときに次式のようになる。

$$R = 0.542 E_0 - 0.133 \qquad E_0 > 0.8\ MeV$$
$$= 24.257\ g/cm^2$$

ここで鉛の密度は $11.3\ g/cm^3$ であるので厚さに換算すると，$24.257/11.3 = 2.14\ cm$ となる。従って厚さ 30 mm の鉛で 45 MeV 電子ビームは十分阻止できる。

2・4・4 光軸調整法

電子ビームは床面より高さ 150 cm の位置より水平に打ち出されるため光学系を支持するための台車を製作した。ストロボスコープ法では光学装置の位置

の再現性は1mm以下であることが要求されるので，台車はレール上を移動可能な車輪付とし全体を鉄製とした。図2.17に光学装置をのせた台車の概観を示す。光学装置は厚さ20mmの鉄板上に固定される。この鉄板は4隅が独立に上下調節可能であり，水準器を用いて床面に平行に設定される。鉄板上には，光学装置固定用のガイドとネジがあり左右への微調整も可能にした。ストロボスコープ法では分析光用チェレンコフ光を直接近くで見ることができない。

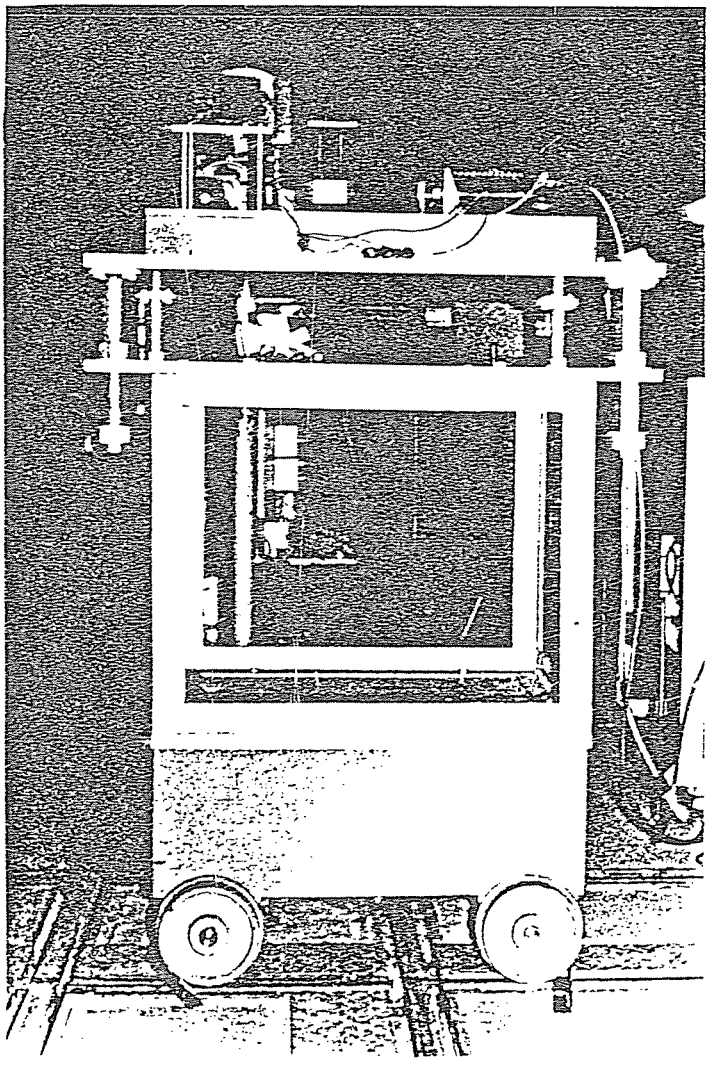


図2.17　光学装置と台車の概観

テレビカメラによる間接的手段は可能であるがそのためにはカメラの広範な位置の移動が可能な大規模なシステムが必要であり現実的ではない。そこで，このような条件とマシンタイムの制約および中性子実験によるビーム出口付近の床面の残存放射能による被曝の軽減を考慮し，光学装置の調整は次に述べる2段階方式を採用した。

第1段階：電子ビームとチェレンコフ光の代りにHe-Neレーザーを用いてレンズ，ミラーの角度，位置の調整をする。

第2段階：ライナックのビーム出口に光学装置を設置しビームモニター(2.3.2)を試料セル中心に設定し，PVC紙(2.3.3)を導板ミラー1，2に置いた中心に3mmの穴のあいたアルミ板にはりつけ，電子ビームが，第1段階でレーザーが通過する位置にくるように，ライナックおよび光学装置の調整を行う。最後にレーザー光を用いて分光器まで光を導くためのミラー，レンズの調整を行う。

このように2段階に分けて調整を行うことにより第1段階はライナックが運転していない日に行うことができるので実験日におけるマシンタイムのロスを少くすることができた。またこのような間接的方法による調整法であっても経験を積むごとに再現性よく分光器までチェレンコフ光を導くことが短時間に可能となった。しかしながらこのような調整には少くとも2-3時間は必要であり，ナノ秒パルスラジオリシスに比較し，実験を開始してからデータを得るまでの時間がはるかに長い。

2・5 検出装置

チェレンコフ光信号はパルス幅が10ns程度であり，また光吸収信号は微細構造パルス当りに生成する短寿命化学種によるものであり微弱であるので，これを検出するための装置にはナノ秒オーダーの時間分解能，すぐれた直線性が要求される。広い波長領域にわたり強度の異なるA，B，Cモード光信号を検出しなければならないため広いダイナミックレンジが必要である。S/N向上のため積算による平均化が有効でありそのためには長時間の測定の間安定であることも重要である。ライナックを使用する実験の場合には放射線照射（制動放射線によるものを含む）による雑音，電子部品の劣化，クライストロンからの電磁ノイズ等にも十分な注意を払わなければならない。

2・5・1 構成と動作

検出装置は絞り，カットオフフィルター（λ<500 nm以下の光を通さないので2次回折光を除くために500 nm以上の波長で測定を行う場合に使用する），分光器，光電子増倍管，前置増幅器，主増幅器，A/D変換器より構成されており図2・18にブロック図を示す。図2・19は光電子増倍管，前置増幅器，主増幅器の出力波形の一例である。

絞りは分光器に入射する光量を調節するためのもので，フィンガー形のスリットをモーターにより移動できるようにしたものを自作した。

フィルターは東芝色ガラスフィルターY-50を用い上記の絞りの開放部の一部に固定した。500 nmよ

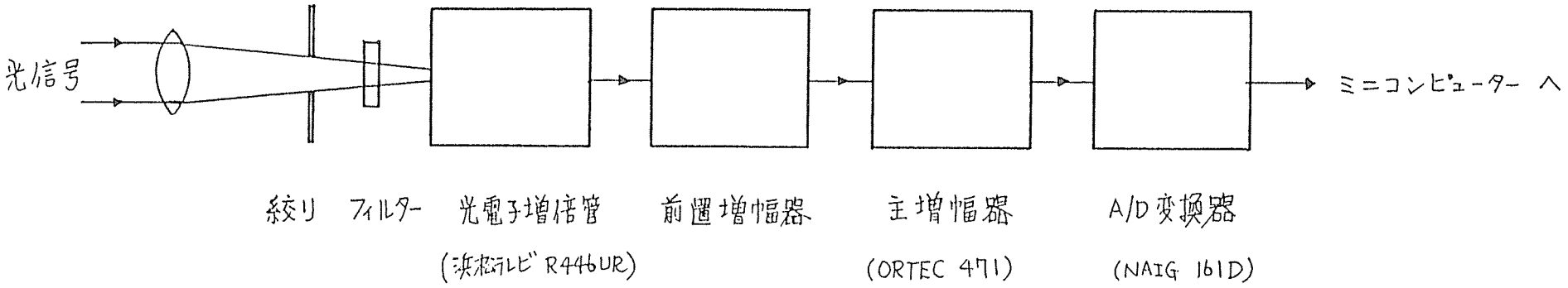
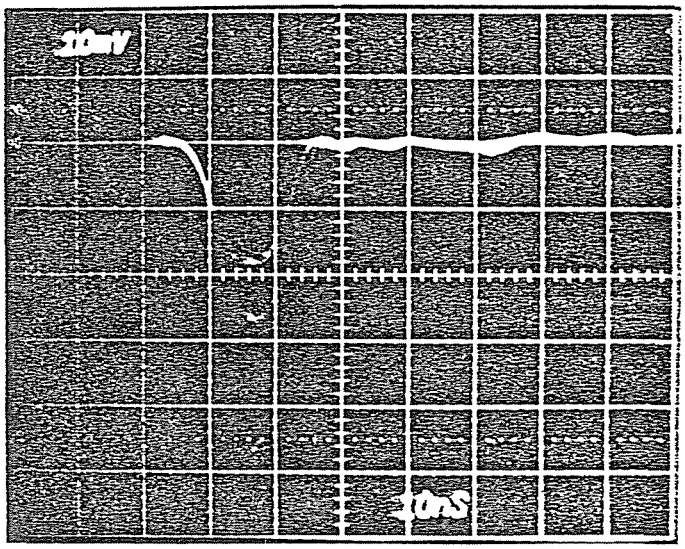
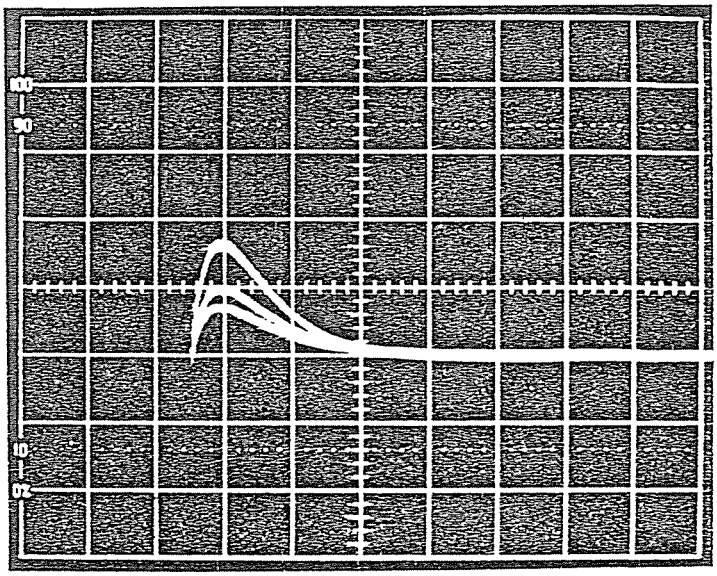


図 2・18　光信号検出装置のブロック図

a.



b.



c.

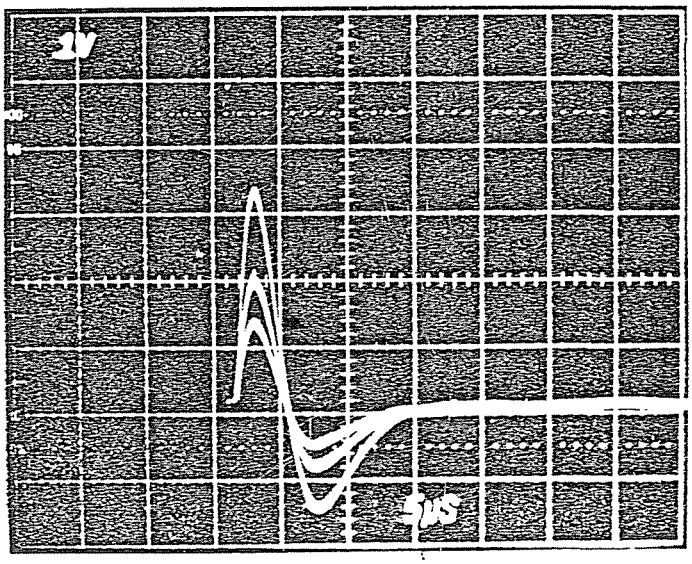


図 2·19　光電子増倍管(a)，前置増幅器(b)，主増幅器(c)の出力信号の波形。大きい方から A，B，C モード信号に相当する。b のたて軸 5mV/div，よこ軸 2μs/div.

りも長波長領域では 2.4.1 で述べたようにチェレンコフ光強度は絞りを必要とするほど強くはないのでフィルターをセットしたままで使用する。

分光器は島津ボシュロム回折格子型強力モノクロメータを使用した。波長範囲は 200－700 と 350－800 nm の2種の回折格子を用いて 200－800 nm の間である。バンド幅はレーザー光による測定の結果, 633 nm において 6nm 以下であった。

光電子増倍管は浜松テレビ社の R446 UR を使用した。光電陰極面はマルチアルカリで 185－900 nm に分光感度波長領域をもち応答時間は公称 2.6 ns である。[9] 光電子増倍管の出力は高速応答および飽和を避けるために通常の 10 段増幅とせずに第6ダイノードより取り出す方法をとった。第7－10ダイノードには逆バイアスをかけ第6ダイノードにおける電子の損失を防いだ。電源には Fluke 社の 415B 高圧電源装置を使用し，－950 V の電圧を印加した。光電子増倍管の光入力に対する出力電流の直線性を2つの方法で調べた。第1の方法は 1M $HClO_4$ 水溶液の 450 nm における A, B, C モード信号を種々の A モード信号強度において測定するやり方で図 2.19 a のように写真で得られた信号強度を比較して行う。水和電子の吸収はほとんど無視できるので直線性が良ければ B+C＝A となる。図 2.20 に A モード信号が 6.75 mA の大きさまでにおける A/(B+C) を示す。これ以上の領域は光強度が十分でなく測定ができなかったが，結果は 6.75 mA まで良好な直線性を保持していることを示している。第2の方法はパルス幅 500 μs の2つのパルスをわずかに時間的にずらして同時に入力し全出力 I_T に対し小さい方の信号入力の I_0 と

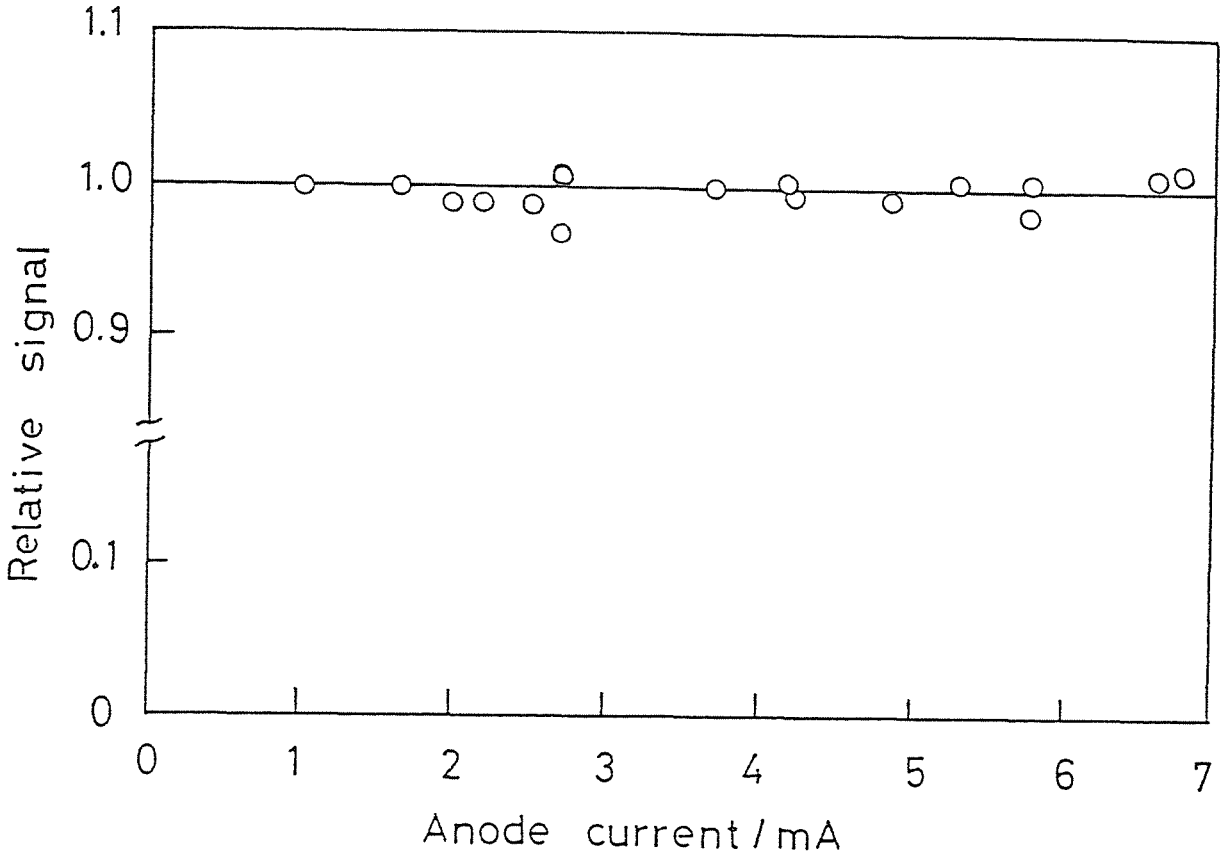


図 2·20　光電子増倍管の直線性 (1)，Aモード信号に対する A/(B+C) の変化.

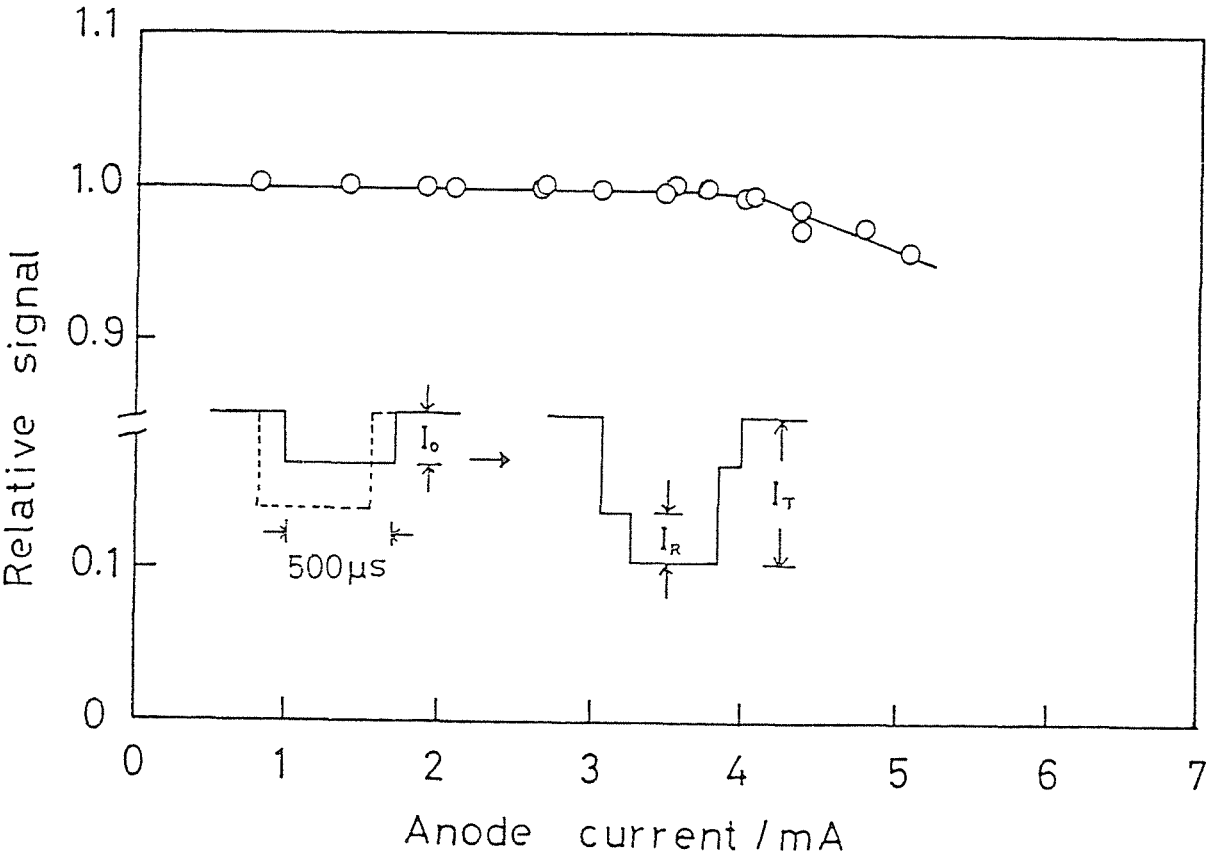


図 2·21　光電子増倍管の直線性 (2)，500μS パルスに対する I_R/I_0 の変化

全出力中の I_R の比が1よりどれだけずれるかを調べるもので，ナノ秒パルスラジオリシス[28]の検出器として用いる場合の性能を検討した。結果は図2・21に示すように4mA程度の I_T に対して I_0 が正しく検出できることが明らかになった。以上の結果よりピコ秒およびナノ秒パルスラジオリシスの実験を行う場合には，それぞれの最大光信号が6.75および4mAを超えないように光量が絞られ，光電子増倍管の直線性の良好な領域が用いられた。

前置増幅器は主増幅器への入力信号の波形成形のために用いられるもので積分回路の一種であり図2・22に回路図を示す。回路はプリント配線とし電源と一体に製作し，ブリーダー回路のすぐ近くに置いた。主増幅器は Ortec社 Spectroscopy amplifier 451 を用いた。図2・23に前置増幅器および主増幅器の直線性を調べた結果を示す。入力はパルス発生器から

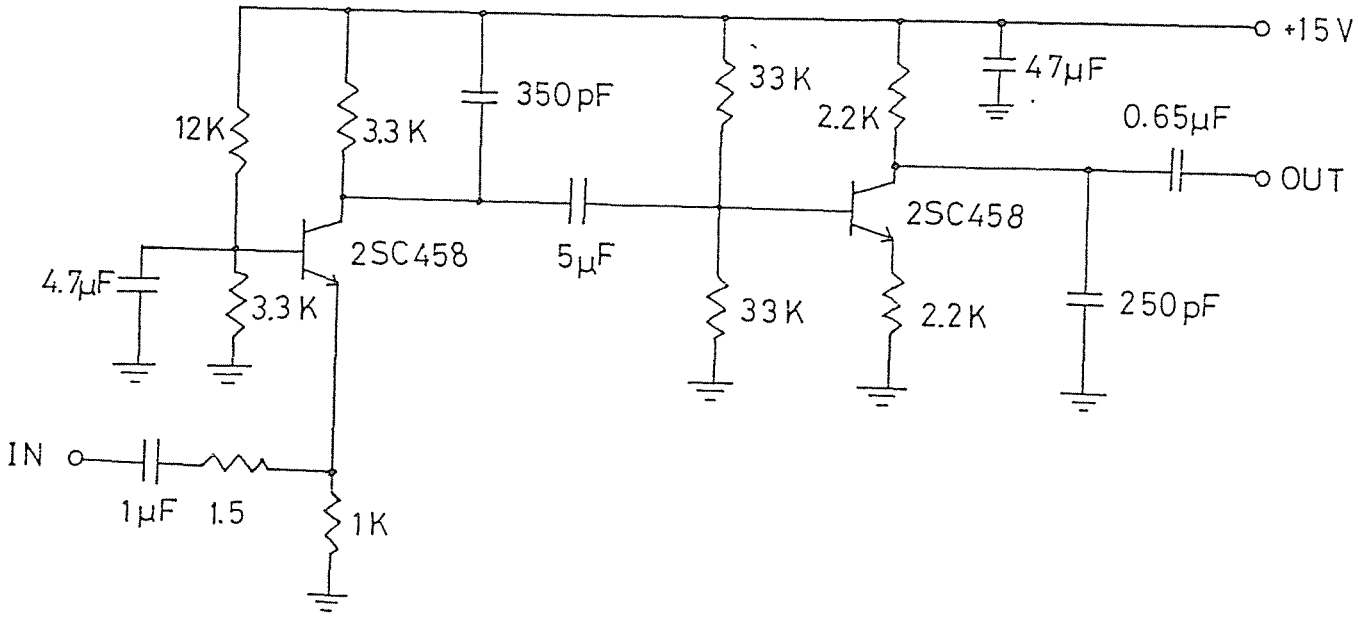


図2・22　前置増幅器の回路図

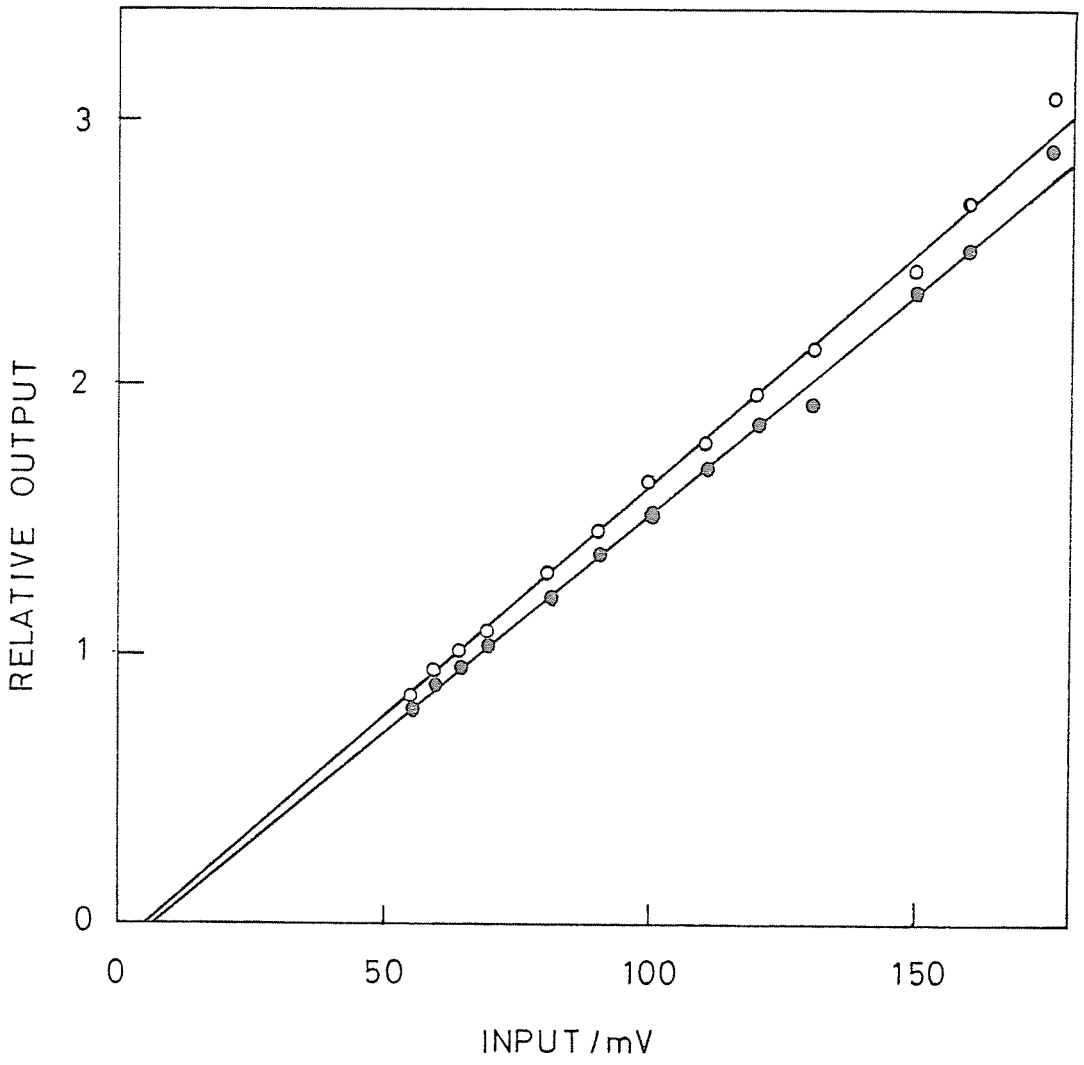


図 2.23　前置増幅器（●）および主増幅器（○）の直線性

の幅が約30nsの信号である。いずれもゼロ点を通らないが良好な直線性を示した。

A/D変換器は信号をミニコンピューターへ入力するために用いるもので，NAIG D-161 1024チャンネルADコンバーターを使用した。図2・24はパルス発生器からの入力に対する出力を測定した結果で，A/D変換器は設計上ゼロを通らないように調整されているので，ミニコンピューターのプログラムでその分の補正をした結果も同時に示した。1V－8Vの入力に対し良好な直線性を有することが示された。

図2・25は前置増幅器，主増幅器，A/D変換器を結線した時に前置増幅器の入力に対するA/D変換器の出力を示したもので良好な直線性が得られた。

2・5・2 雑音とその対策

光検出装置は検出効率を上げるためには光学装置に可能な限り接近して設置する必要があるが，一方放射線のしゃへいと電磁的雑音の減少のためにはラインナックから出来るだけ遠ざけるという相反する要請を満足させなければならない。この問題を解決するために，放射線照および電磁的雑音の影響を調べた。まず光電子増倍管に対する放射線照射の影響を明らかにするために，分光器と光電子増倍管を照射室の光学装置のすぐ近くに設置し，その場合に得られる光電子増倍管の出力波形を，厚さ3.5mのコンクリート壁でしゃへいされた測定室において得られる信号と比較検討した。図2・26は照射室において得られたA，B，C各モード信号とBモードの時に分光器の前面に黒い紙をおいた場合の信号を50Ω負荷で観測した結果である。AモードとCモードの波形

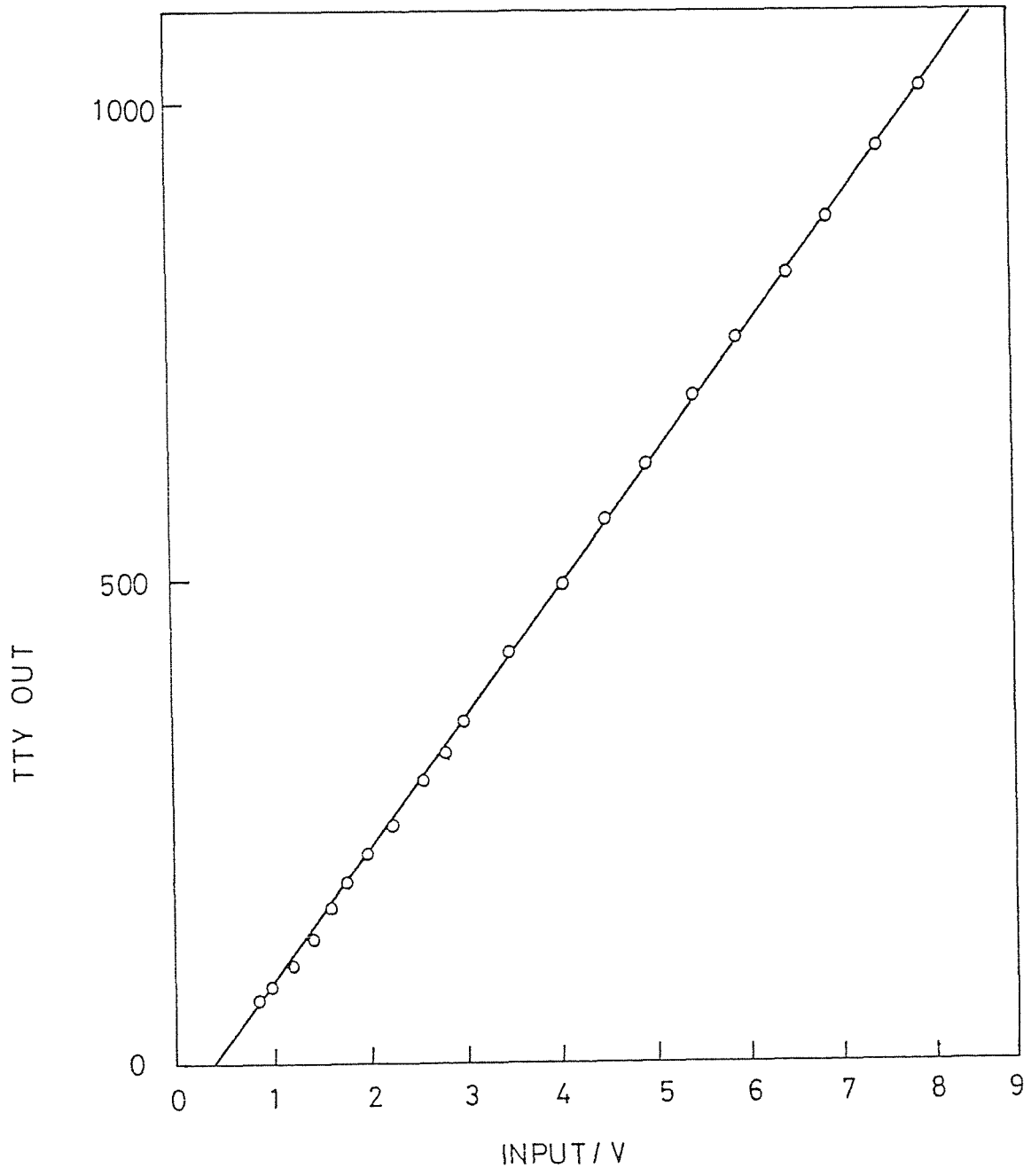


図 2·24　A/D 変換器の直線性

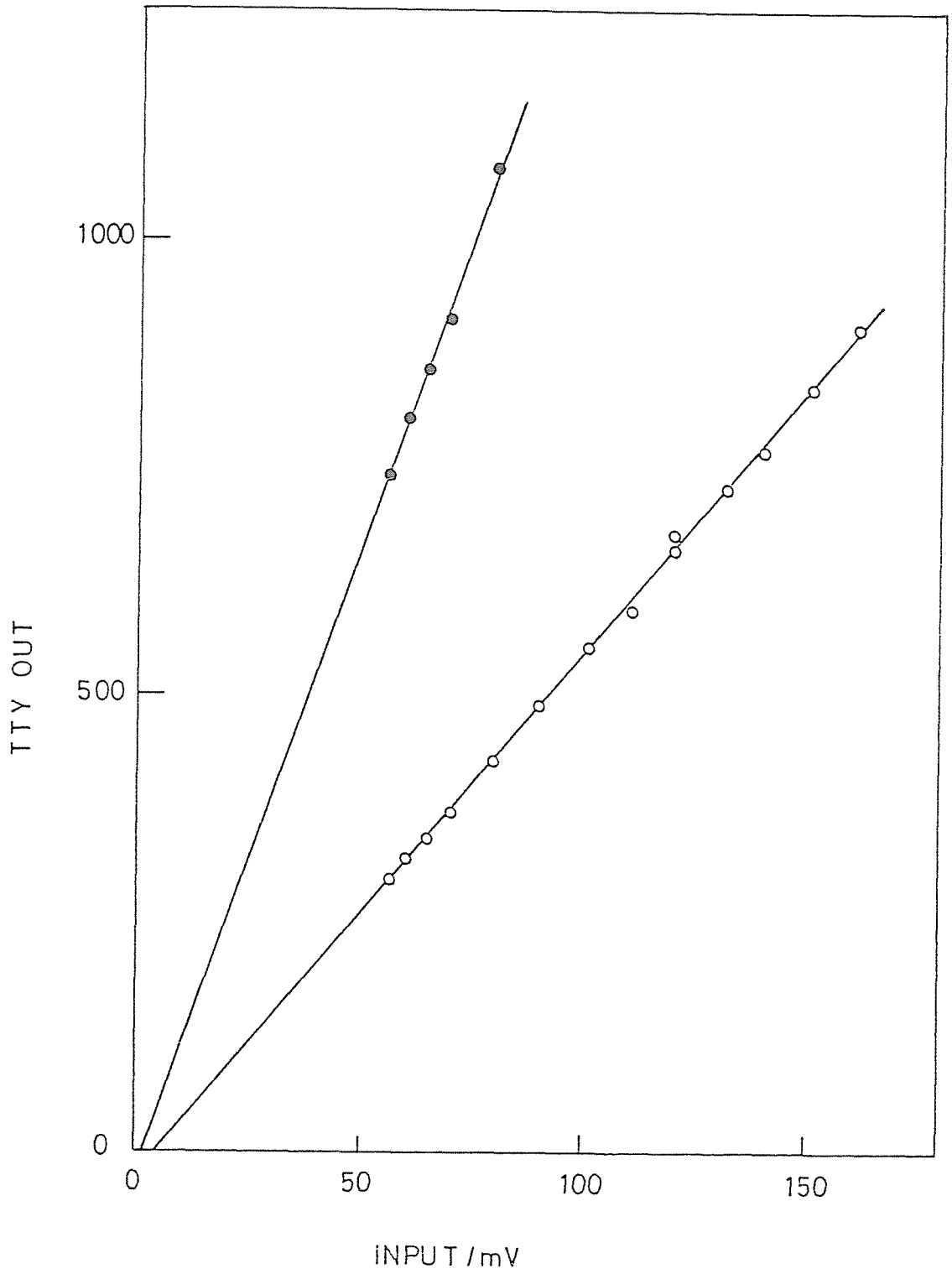


図 2·25　前置増幅器の入力に対するテレタイプ出力，
●；主増幅器の Gain ×500，○；×200

とBモードのものとはかなり異なっており後者の方がより複雑である。またBモードの時に分光器への入力をさえぎった場合の信号はBモードのものと良く似ている。さらに分光器と光電子増倍管を厚さ2mmの鉛板によりしゃへいすると半分に減少することと，光電子増倍管に電圧をかけない時には図2.26 d.の信号は観測されないことより，この信号はBモードにおいて電子ビームを鉛のビームキョッパーで阻止する際に発生する制動放射線が光電子増倍管の陰極面を照射するために発生するものであると考えられる。観測を行った800MHzにおいてはこの雑音とBモード光信号はほぼ等しい強度であり，dのときの信号強度をDとすると，B+C=Aではなく B+C-D=Aが成立している。一方しゃへいされた測定室における観測では，図2.19 aで示したようにA，B，Cモードは同じ波形であり B+C=Aが成立している。信号強度を比較すると照射室では，しゃへいされた測定室よりも10倍以上大きいが，制動放射線による雑音のため正しい吸収信号が得られないことが明らかになった。

次に電磁的雑音の影響を調べた。ライナックの制御室はクライストロン室と隣接しているためにクライストロン発振に伴う雑音が問題となるので，前置増幅器，主増幅器をライナック制御室および測定室の光電子増倍管の近くにおいた場合の出力信号波形を観測した。ライナック制御室において光電子増倍管の出力信号は約30mの長さの電線管中のケーブルで送られてくるため電磁的雑音は全く観測されないが，前置増幅器と主増幅器の出力には大きな雑音が入ることが図2.27 a，bに示されている。一方，ラ

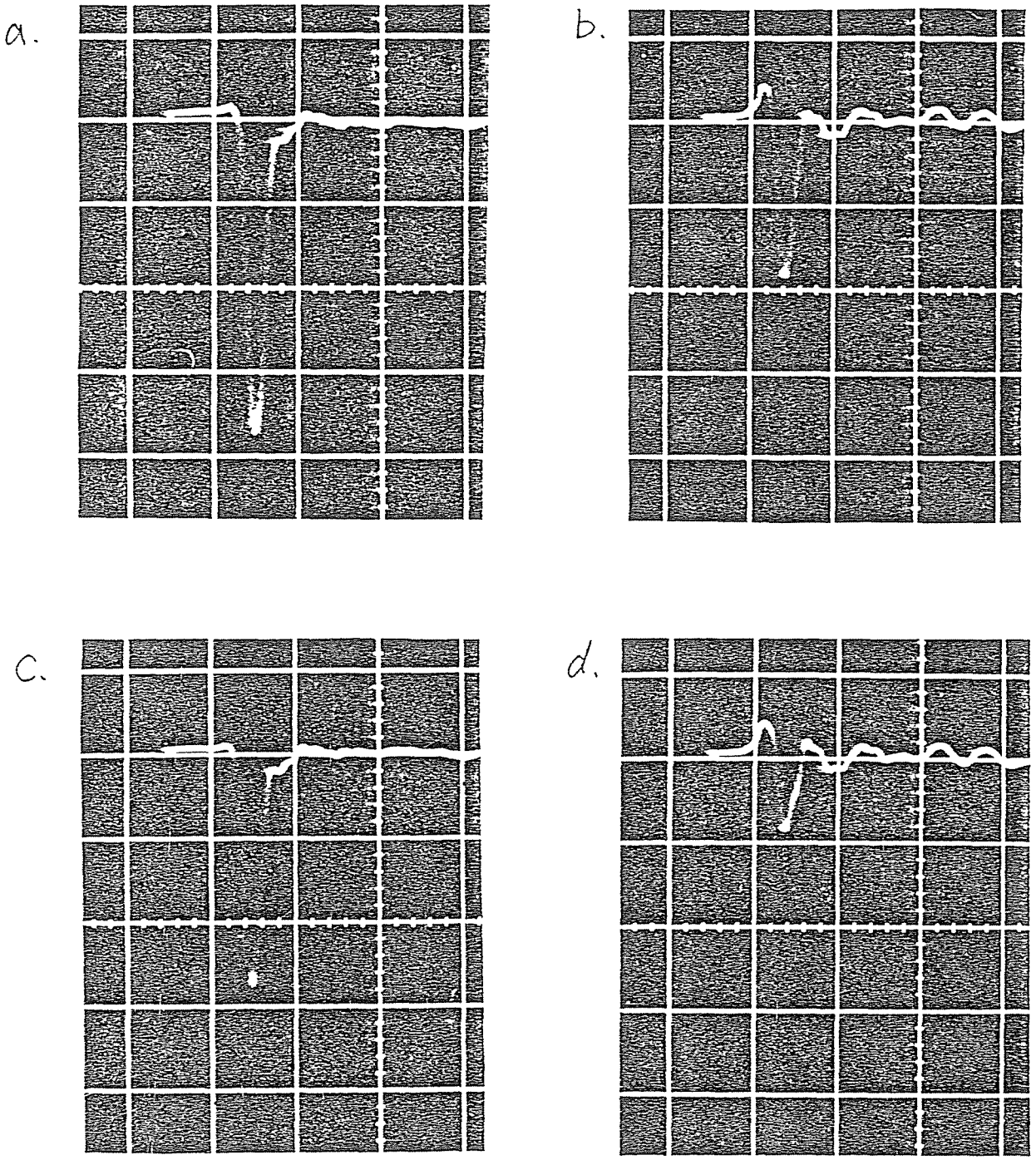


図 2・26　照射室において観測されたチェレンコフ光信号波形
波長；800 nm，　たて軸；50 mV/div，よこ軸；100 ns/div，
a；Aモード，b；Bモード，c；Cモード，d；Bモードにして
分光器を黒い紙でしゃへいした場合の信号

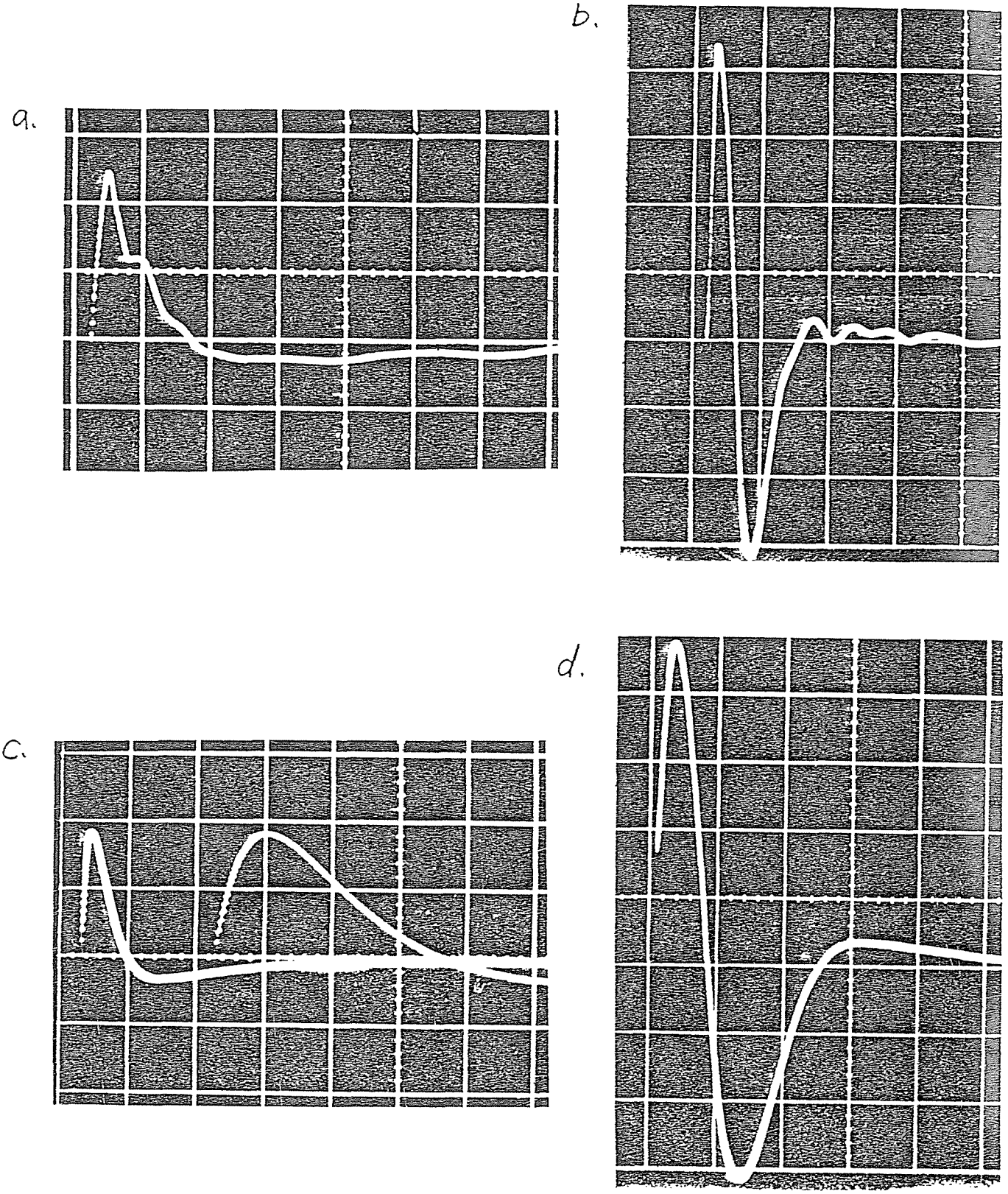


図 2.27　電磁ノイズの影響．　a, b; 制御室, c, d; 測定室
a, c; 前置増幅器出力 , b, d; 主増幅器出力 ,
a; たて軸 20 mV/div , よこ軸 2μs/div, b; 1V/div, 10μs/div ,
c; 20mV/div , 1μs/div, 5μs/div　　d; 1V/div, 5μs/div,

ライナック制御室より約30m離れた位置にある光電子増倍管の近くで観測した場合には，このような電磁的雑音は全く見られなかった（図2.27 c, dに示す）。この雑音はライナックのマイクロ波発振時（SET UP ON）に発生し，電子ビームを発射（BEAM ON）しても全く変化しないことより，制御室に隣接するクライストロン室よりの雑音と推定される。以上の予備的実験の結果より信号の観測を行う場所によっては無視することのできない大きな雑音が入ることが明らかになったので，光電子増倍管，前置増幅器，主増幅器は照射室より厚さ3.5mのコンクリート壁でへだてられた測定室に設置することにした。

2・6 電気回路

ストロボスコープ法の実験においては，可動ミラーの移動および初期位置の決定，分光器の波長走査およびそれに伴う絞りの開閉とフィルターのつけはずし等の機械的操作がくり返し行われるので，これらの機械的操作を自動化あるいは遠隔操作可能にするための電気回路を制作した。これによりライナックをSET UP ONの状態のままで測定条件の調整が行われるのでビームの安定性が良くなり実験時間の短縮が可能となった。同時に照射室への立ち入り時間も大幅に短縮された。上記の電気回路と光チョッパーと同期したライナックのトリガー信号の発生について述べる。

2・6・1 可動ミラー制御回路

光遅延装置の可動ミラーの移動はミニコンピュー

ターによりオンラインで行われる。全体のブロック図を図2・28に示す。ミニコンピューターはある定められた数のA,B,Cモード信号を取り込むごとに，D/A変換器（タケダ理研 TR 760215）を通じて +5V，幅38μSのパルスを指定された数だけ発生する。このパルスはパルス発生器（Hewlett・Packard 214A）の外部トリガーに入り，+10V，幅50μSのパルスを発生させる。このパルスをパルスモーター駆動装置（日本パルスモーター社 PDC-9）の外部入力端子に入れることによりパルスモータ（日本パルスモーター社 PB-70）を回転させることができる。外部入力端子には正転入力と逆転入力の2つがあり，これにより可動ミラーの移動方向を選択できる。2つのマイクロスイッチとリレーによりミラーの移動方向を自動的に切り替えるための可動ミラー制御回路を制作して，パルス発生器とパルスモーター駆動装置の間に入れた。可動ミラー制御回路およびパルスモーター駆動装置の外観を図2・29に示す。マイクロスイッチによって切り替えられた移動方向を保持するためにデジタルIC SN7400を用いたRSラッチ回路[29]を使用した。回路図を図2・30に示す。コネクターCN101が2個のマイクロスイッチに結線されていて，可動ミラーが電子ビームよりの最も近い位置に到達するとマイクロスイッチによりCN101の2と3がショートされリレーが励磁される。その結果コネクターCN102より入力した+10V，幅50μSのパルスはCN103の1より出力されパルスモーターは正転し，ミラーは後退を開始する。次にミラーが電子ビームより最も遠い地点に達すると，CN101の1と3がショートされて，リレーは切れるのでパルスはCN103の2より出力さ

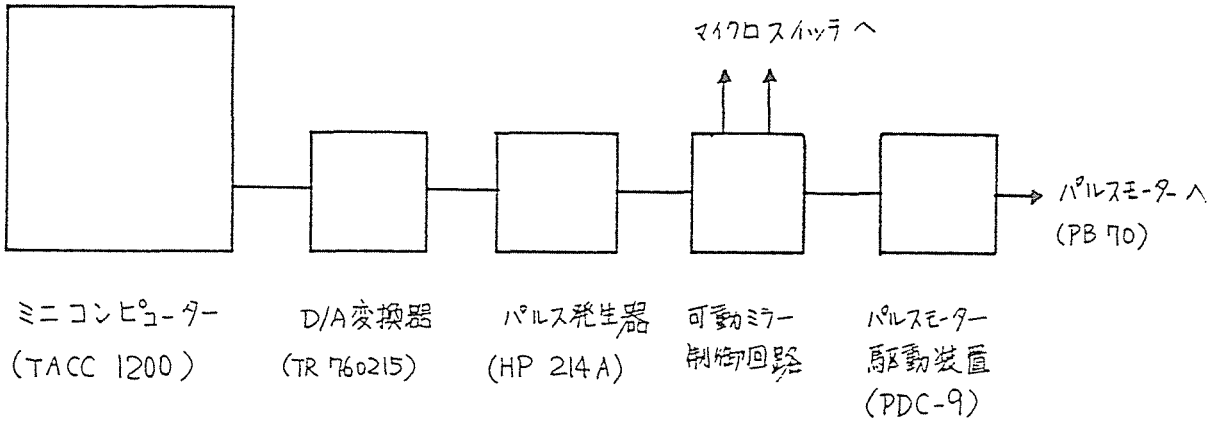


図 2·28　可動ミラー移動制御システムのブロック図

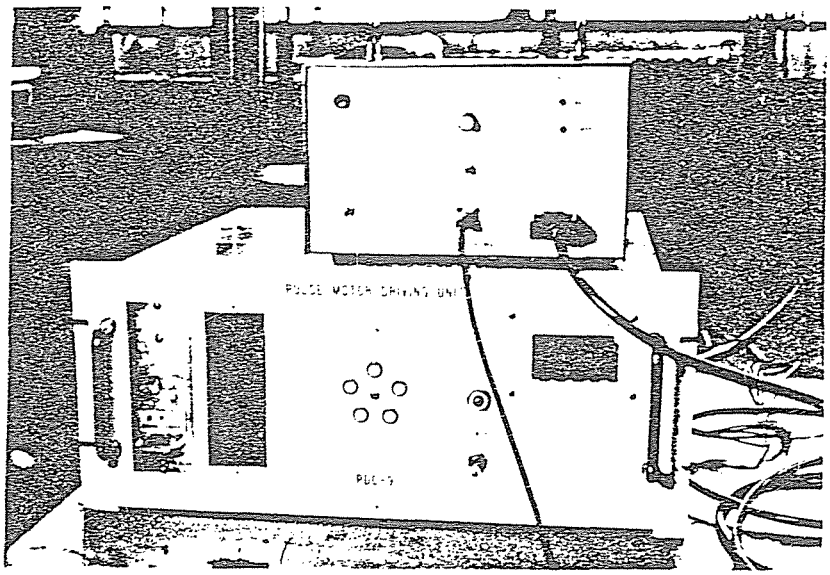


図 2·29　可動ミラー制御回路(上)とパルスモーター駆動装置(下)の外観図

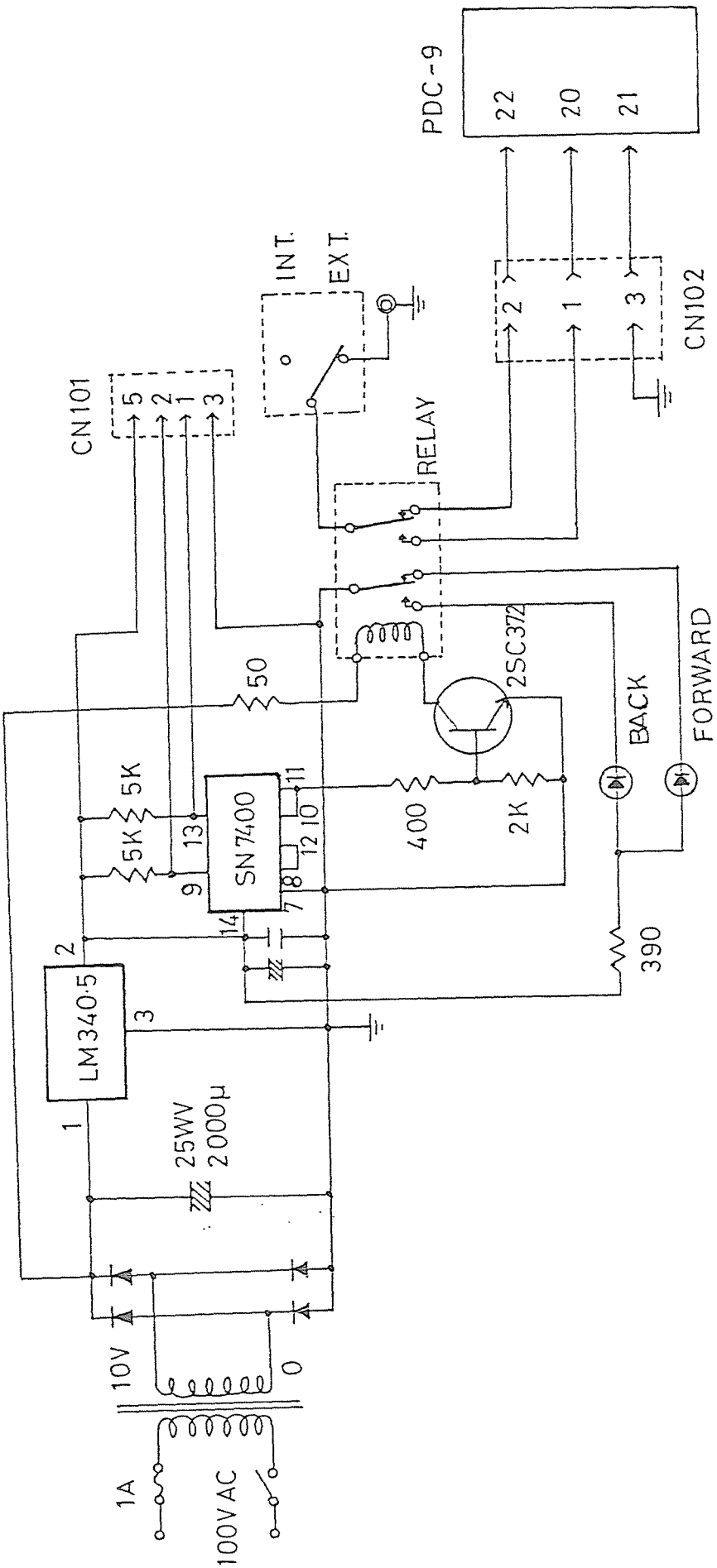


図 2.30　可動ミラー制御回路図

れてミラーは前進を開始する。ミラー位置が中間の場合にはCN101の1および2はオープンになるが，RSラッチ回路により以前の状態が保持される。この回路は雑音に強く光学装置の近くに配置しても全く誤動作はしなかった。

2・6・2 絞り，フィルターおよび分光器制御回路

絞り，フィルターの調整および分光器の波長設定はすべてモーターとギヤーにより行われるので，その電源回路および分光器の波長表示のための回路を制作した。図2・31にその外観を，図2・32には回路図を示す。各モーターの回転方向は6Pスイッチにより切り替えることができかつ発光ダイオード(LED)により表示される。分光器の波長は分光器に取りつけられたポテンショメーターの抵抗変化をデジタルパネルメーター（ディテル社 DM 3100N）により波長に変換し，nm単位で直接表示できるようにした。その場合に回路図中の抵抗XとYの値は次式により計算される。

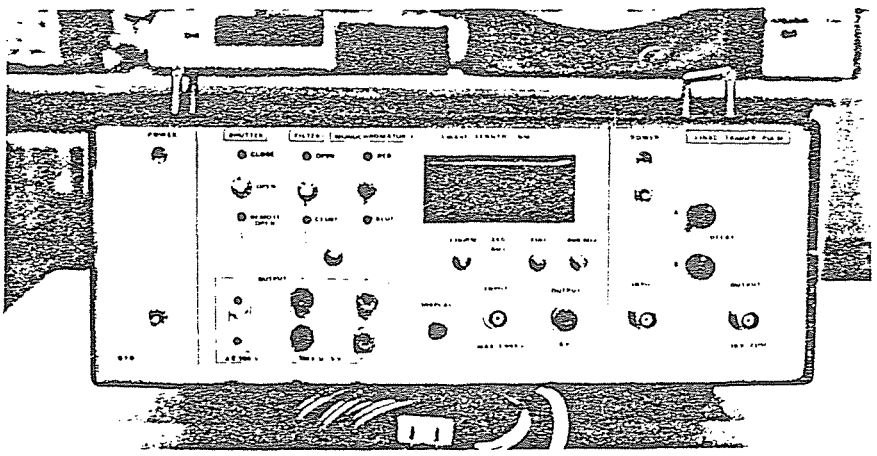


図 2・31 絞り，フィルターおよび分光器制御回路の外観

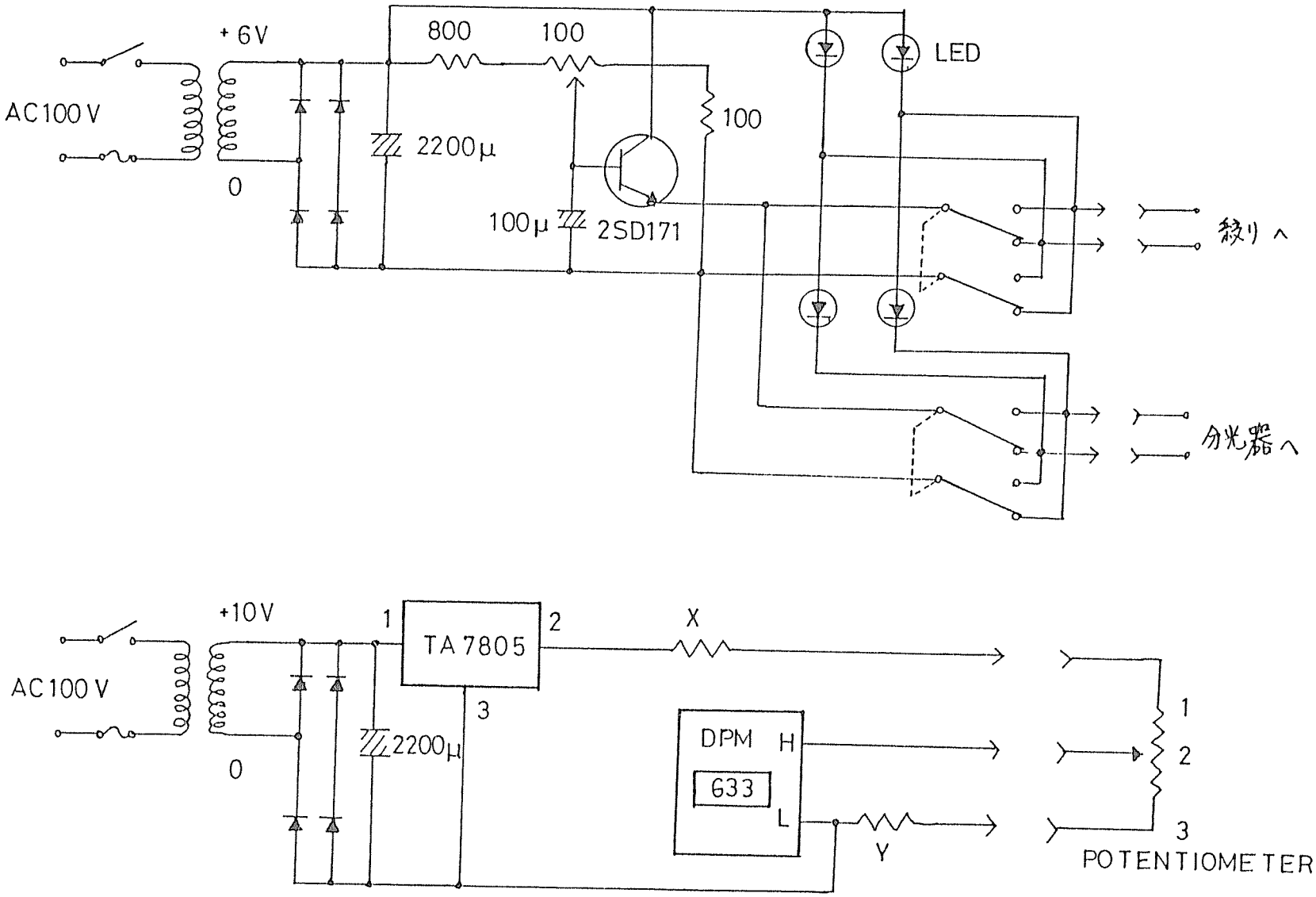


図 2・32　絞り，フィルター および 分光器制御回路図

$$i\ (X+Y+1110)=5$$
$$i\ (Y+1000)=0.800$$
$$i\ (Y+225)=0.350$$

ポテンショメーターの全抵抗値は1.11kΩ，また波長が800nmの時にポテンショメーター端子2-3間の抵抗が1.0kΩ，350nmの時に225Ωであり，iは，ポテンショメーターを流れる電流値である。またデジタルパネルメーターの表示はmV単位なので，800nmの時に800mVの入力となるように式を立てた。上記の連立方程式より $X=9.12$kΩ，$Y=378$Ω が求められた。分光器の波長目盛とデジタルパネルメーターの表示の間の誤差は350－800nmの間において±1nm以下であった。

2・6・3 ライナックトリガー信号

回転するビームストッパーと光チョッパーとに同期してライナックから電子線を発射するために，光チョッパーに直径3mmの穴を6ケ所あけてレーザー光パルスをつくり，それをフォトトランジスターにより電流パルスに変換してライナックトリガー信号をつくった。図2.33にトリガー信号発生の概要を示す。図2.34にブロック図，図2.35にフォトトランジスターを用いたパルス発生回路を示す。He-Neレーザーから633nmの光がチョップされ，フォトトランジスター（東芝 OS14）により，+4V，幅3msのパルスに変換される。このパルスはパルス発生器（タケダ理研）により適度な遅延を受け，+10V，幅2μsのライナックトリガーパルスを発生する。図2.36にビームストッパー，光チョッパーとライナックトリガーパルスの時間関係を示す。

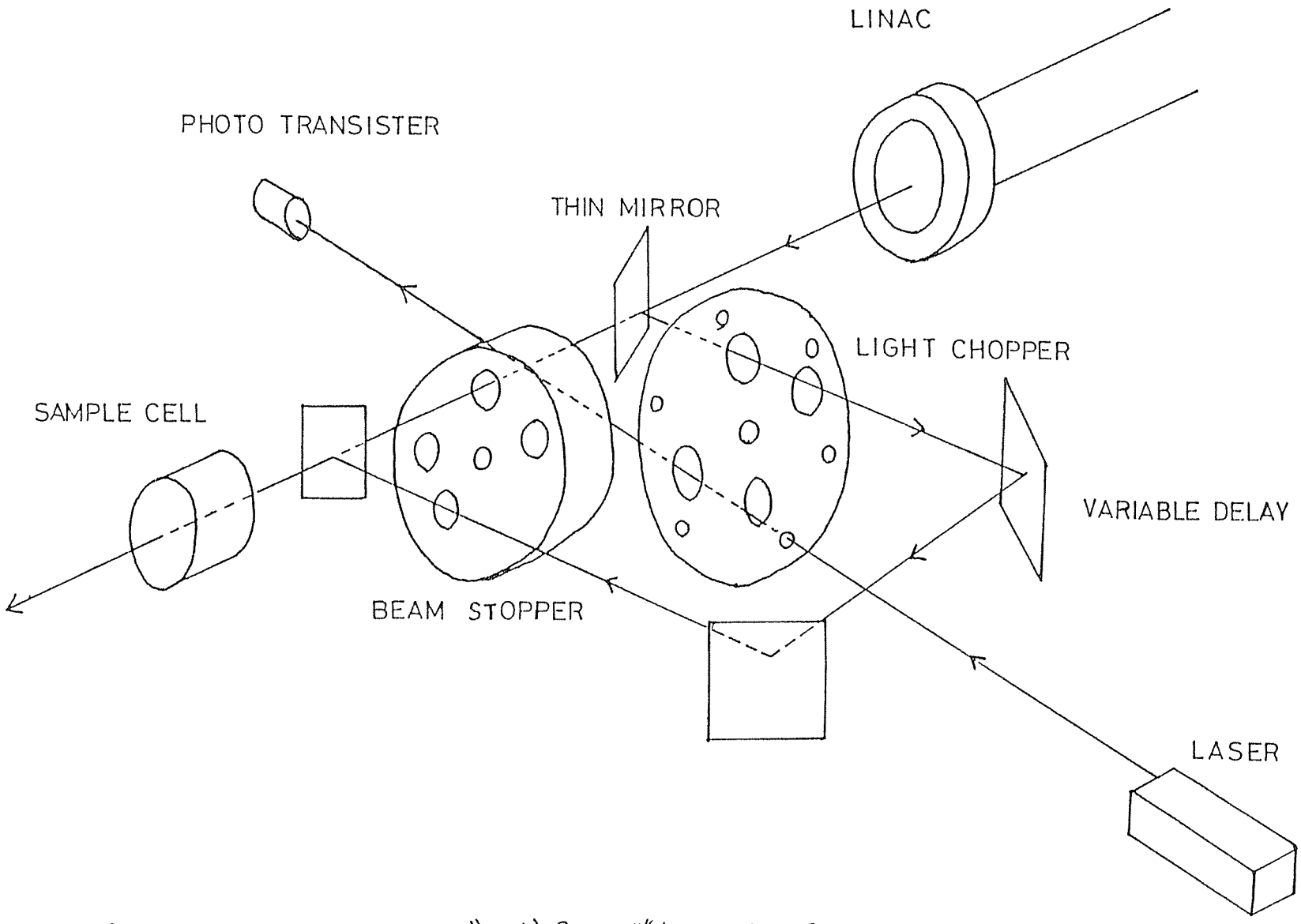


図 2·33　ライナックトリガー信号の発生の概要

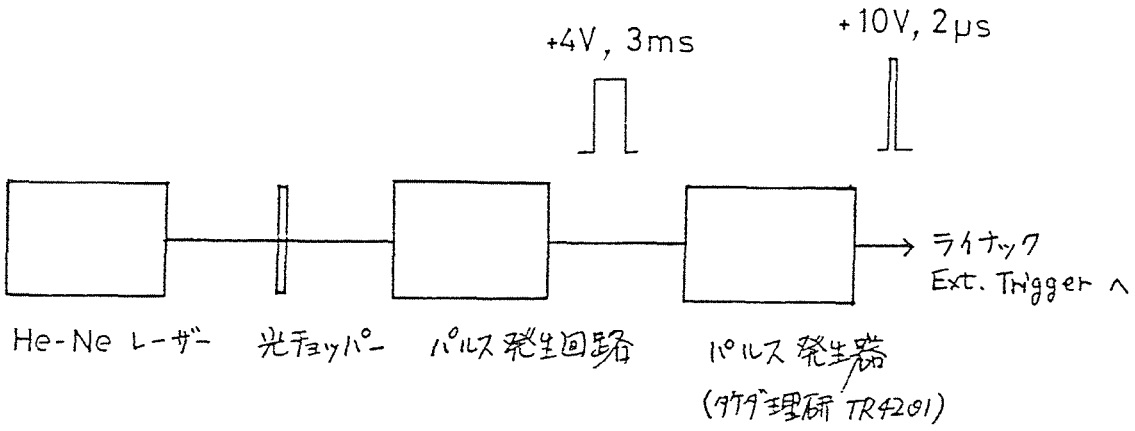


図 2・34　ライナックトリガー信号発生のブロック図

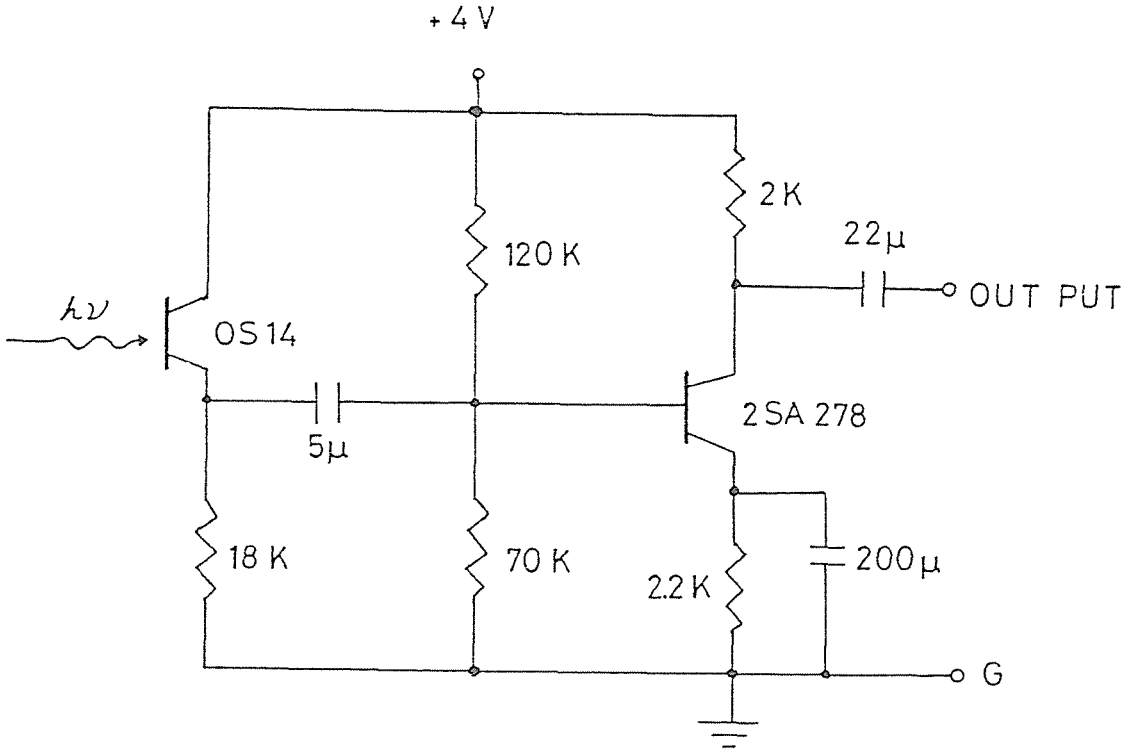


図 2・35　パルス信号発生回路図

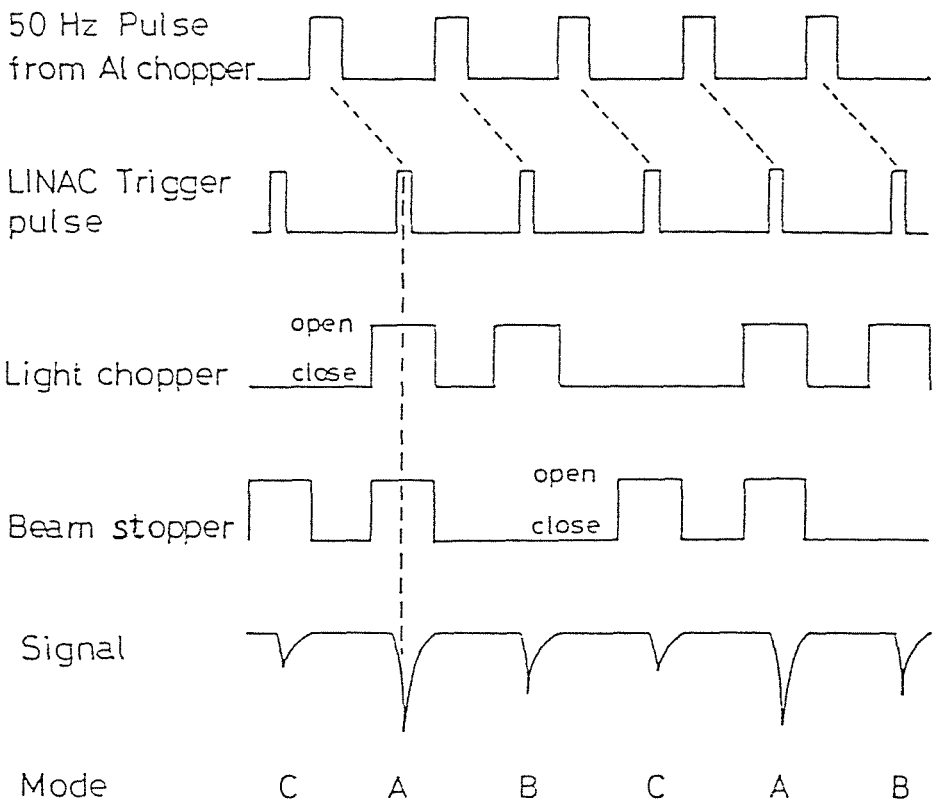


図 2.36　ライナックトリガーパルスと光チョッパーおよびビームストッパーの時間関係

2.7 オンラインミニコンピューターシステム

実験は微弱な信号の観測を行うために長時間にわたる積算によりS/Nの向上をはかる必要がある。そのため実験はリアルタイムのミニコンピューターシステムによりデータの取得，積算が連続的に行われる方式が最も有力である。システムの構成を図2.37，プログラムの概略を図3.38に示す。中心は16 Bitのミニコンピューターでサイクルタイムは1.2μSと十分高速である。多目的入出力制御装置（multi purpose I/O）を通じ，A/D変換器からのデジタル信号の入力およびD/A変換器を通じて±5Vの範囲のアナログ出力が可能である。ミニコンピューターの主な仕事は以下に述べることである。

1) A/D変換された光信号を記憶する。
2) A，B，Cモードの判定を行い，吸収信号S＝B+C−Aの算出および吸収% S/Bを計算する。
3) 信号の積算を行う。
4) パルスモーター駆動のためのパルスをD/A変換器より出力する。
5) 可動ミラーの1掃引終了後，ミラーを初期位置へセットする。
6) データをテレタイプ，X-Yレコーダー，オシロスコープへ出力する。

このほかに，光学系の調整とライナックのビームの変動を調べるために，モードを固定し光信号を測定し，最大，最小，平均値を求めるプログラムも含まれている。2)のA，B，Cモードの判定は，はじめ鉛のビームチョッパー上のマーカーをフォトトランジスターにより検出する方法であったが，放射線照

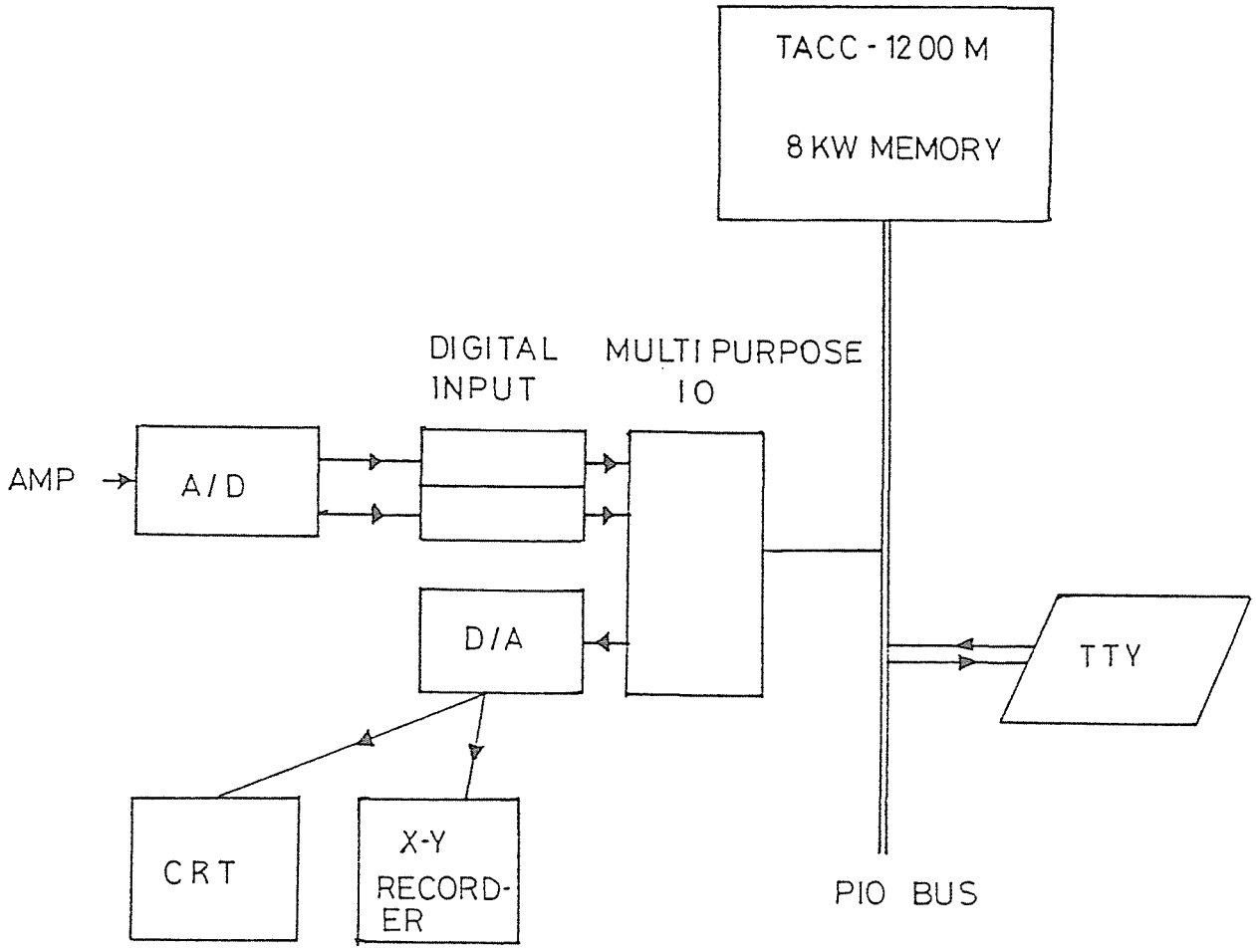


図 2.37　ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス ミニコンピューターシステムの構成

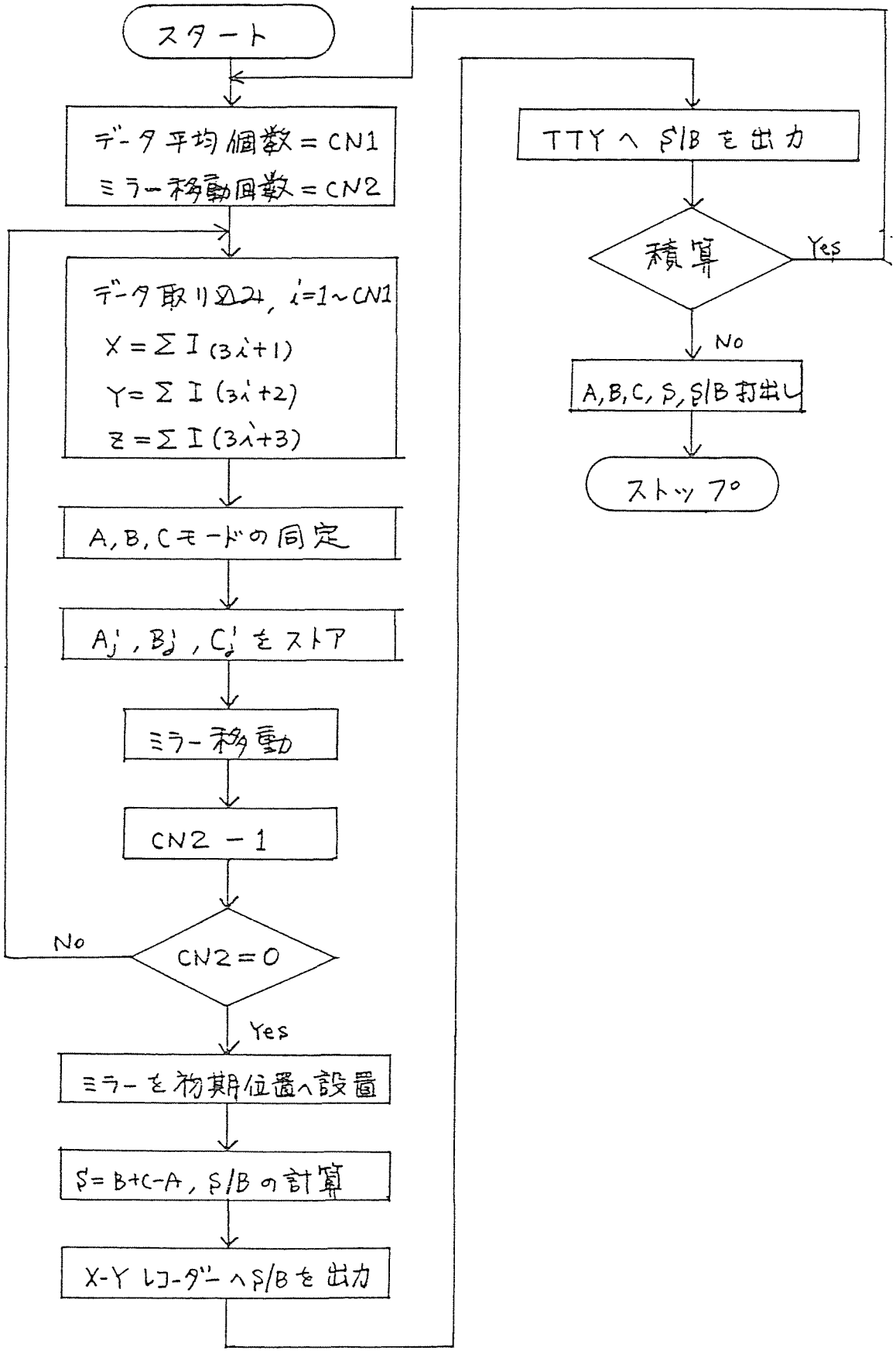


図 2.38　実験のフローチャート

射によりフォトトランジスターの故障がひんぱんに起こるため中止し，プログラムにより判定する方法にした。つまり吸収信号は通常小さいので広い波長領域にわたり A＞B＞C となっているため，Aモード最大あるいはCモード最小のどちらでも判断が可能であるからである。特別な例外として注意しなければならない場合が2つ考えられる。ひとつは純水中の水和電子のように吸収信号の減衰が非常におそい（＞100nS）場合に A≈B＞C となるので，Cモード最小で判断しなければならない。もうひとつは，短波長領域では，A＞B≈C となるので，Aモード最大で判断を行わなければならない。5)の可動ミラーの初期位置への設置は，2.6.1 で述べた可動ミラー制御回路により移動方向が自動的に切り替わるのである一定の数のパルスを送ることにより行うことができる。位置の確認は制御室においてLEDの点燈により行われる。

ミニコンピューターのプログラムは機械語とアセンブリ言語により付録1に示す。

2.8 結言

本章では初めにストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスの原理を述べ，その光学装置がマイクロおよびナノ秒パルスラジオリシスのものに比べはるかに複雑なものであることを示した。ストロボスコープ法装置の設計において電子ビームの性質が特に重要であるので，ビーム調整法，ビームプロフィールの測定，吸収線量の測定の結果を検討した。ストロボスコープ法はライナックからの電子ビームが，微細構造パルスを有することを利用するため，微細

構造パルスの観測を立ち上り 10ps のストリークカメラを用いて行い，電子ビームが 20m の延長管を通行した後でも微細構造が 350ps 間隔で保持されていることを明らかにした。光学装置の設計に当っては，高い吸収線量が得られること，十分な強度の分析光チェレンコフ光が得られること，遅延掃引が可能なこと，光軸調整が容易で短時間で行えること等の要請を満たすように考慮されたことを述べた。光検出装置は効率を考慮すると光学系の近くに設置することが望ましいが，予備的実験の結果，制動放射線による雑音が大きいことが明らかになったため，3.5m のコンクリート壁により，しゃへいされた測定室に設置した。さらにクライストロンよりの電磁的雑音に対策を検討した。光電子増倍管，前置増幅器，主増幅器，A/D 変換器の直線性が調べられた。実験の自動化のために可動ミラー制御回路，絞り，フィルターおよび分光器制御回路，ライナックトリガー信号発生回路等が制作され，その動作が述べられた。最後にオンラインミニコンピューターの役割とそのプログラムの概略が示され，実験のソフトウエアーが検討された。以上述べたようにストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスシステムが多くのきびしい要請を満たすように組立てられたことが示された。

第2章　参考文献

1) 住吉 孝，高橋嘉一，沢村貞史，片山明石
北海道大学工学部研究報告，第75号，p. 155 (1975).

2) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, K. Takahashi, K. Kuriyama, Y. Kondo, and M. Katayama, Memoirs of Faculty of Eng. Hokkaido Univ., 15, 507 (1981).

3) M. Katayama, M. Hatada, K. Hirota, H. Yamazaki, and Y. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 851 (1965).

4) Y. Kondo, M. Aikawa, T. Sumiyoshi, M. Katayama, and J. Kroh, J. Phys. Chem., 84, 2544 (1980).

5) 片山明石，現代化学，9月号，p. 12 (1975).

6) J. P. Keene, "Pulse Radiolysis", ed by M. Ebert, J.P. Keene, A. J. Swallow, and J. H. Baxendale, Academic Press Inc., London, (1965), p. 1.

7) J. W. Hunt and J. K. Thomas, Radiat. Res., 32, 149 (1967).

8) 片山明石，山崎初男，放射線化学，20, 54 (1975).

9) 浜松テレビカタログ.

10) G. Mavrogenes, W. Ramler, W. Wesolowski, K. Johnson, and G. Clifft, 1973 Particle Accelerator Conference, March, 1973, San Francisco, USA.

11) G. Beck and J. K. Thomas, J. Phys. Chem., 76, 3856 (1972).

12) M. J. Bronskill and J. W. Hunt, J. Phys. Chem., 72, 3762 (1968).
M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff, and J. W. Hunt, Rev. Sci. Instr., 41, 333 (1970).

13) R. K. Wolff, J. E. Aldrich, T. L. Penner, and J. W. Hunt, J. Phys. Chem., 79, 210 (1975).

14) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, K. Takahashi, K. Kuriyama, Y. Kondo, and M. Katayama, Proc. 6th Meeting on LINAC in Japan, B-25, p. 182, July, 1981, Sapporo.

15) T. Enoto, H. Tanida, K. Sato, M. Kitaichi, Y. Ozawa, and Y. Ogawa, Proc. 6th Meeting on LINAC in Japan, A-1, p. 1, July, 1981, Sapporo.

16) 庄吉 孝, 片山明石, 未発表データ.

17) E. M. Fielden and N. W. Holm, "Manual on Radiation Dosimetry", ed by N. M. Holm and R. J. Berry, Dekker, New York, (1970), p. 273.

18) G. E. Adams, J. W. Boag and B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., 61, 1674 (1965).

19) 斉藤博, 田中佑一, 塩谷繁雄, "化学総説 No. 24, ナノ・ピコ秒の化学", 日本化学会編 (1979), p. 41.

20) S. Sawamura, T Sumiyoshi, K. Takahashi, Y. Kondo, and M. Katayama, Proc. 1977 LINAC Meeting in Japan, p. 60 (1977).

21) 高橋嘉一，近藤賀計，庄吉 孝，沢村貞史，片山明石，日本化学会北海道支部 1978年 冬季研究発表会講演予稿集 p. 31 (1978).

22) 川又 晃，"パルス回路"，日刊工業新聞社，(1975), p. 202.

23) J. V. Jelley, "Cerenkov Radiation and Its Applications", Pergamon Press, Inc., London, (1958).

24) 高橋嘉一，北海道大学工学部修士論文，(1976).

25) 栗山恵二，北海道大学工学部修士論文，(1977)

26) I. M. Frank and I. G. Tamm, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 14, 109 (1937).

27) 河田燕，"物理工学実験 9. 放射線計測技術"，東京大学出版会，(1978), p. 19.

28) 近藤賀計，北海道大学学位論文，(1980).

29) 岡村迪夫，"解析デジタル回路"，CQ 出版社，(1976), p. 83.

第3章　ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の性能[1-3]

3・1　緒言

本章では開発したストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の性能を調べるために，水和電子の生成過程，溶質との反応による減衰過程，水和電子の光吸収スペクトル，NaBr水溶液中におけるOHラジカルとBr^-との反応によるBr_2^-の生成過程等の測定を行い，時間分解能，測定可能波長領域および感度等の性能について検討した。ストロボスコープ法における時間分解能は通常のパルスラジオリシスの時間分解能を決定する2つの要因のうちのひとつである電子線パルス幅の影響を受けるが，もうひとつの要因である光検出器の応答時間に全く依存しない。しかしながら，その代りにピコ秒領域の測定であるために新しい要因が加わる。すなわち試料中を通過する高エネルギー電子線の速度（45MeV電子線では0.9994c，cは真空中の光速である）と媒体中の光の速度（c/n，nは媒体の屈折率）の差による位相のずれが時間分解能に影響を与えるからである。特に感度を上げるために光路長が2cm以上のセルを使用する場合には，後者の寄与が電子線パルス幅による寄与に比べ無視しえない程度になる。両者の寄与を明らかにするために光路長が1と2cmの場合について，水和電子の生成過程を観測し，信号の立ち上り時間を求めた。測定可能波長領域は，分析光として用いるキセノンランプ光の波長特性および光電子増倍管の陰極感度特性により決まるが，Bモード光が合計7枚のミラー

により検出器へ伝送されるのに対し，Cキード光は，3枚のミラーにより送られるために，短波長領域におけるBキード光の散乱による減少による制約を受ける。検出可能な信号強度は吸収線量が定まれば検出される化学種のG値，吸光係数，セルの光路長により決まるが，通常積算によるS/Nの向上が不可欠なので実際に利用可能なマシンタイムも実質的な因子として考慮に入れなければならない。また信号が微弱であるためにライナックの安定性が特に重要であり温度調節による安定化の効果について実験的に確認した。

3・2 実験

3・2・1 試薬

60%過塩素酸水溶液，硝酸ナトリウム，臭化ナトリウムは和光純薬特級品を用いてそのまま使用した。過塩素酸カドミウムはキシダ化学製のものを用いた。試料はいずれも3回蒸留水を用いて500あないは1000 mlつくられた。3回蒸留水は石英製の連続蒸留装置により第1段は硫酸酸性重クロム酸水溶液より，第2段はアルカリ性過マンガン酸水溶液より，第3段は何も含まない水より蒸留されてつくられた。試料はいずれも実験直前に調製された。

3・2・2 セルおよび循環系

セルは放射線照射による着色を防ぐために，高純度石英製とし，太鼓型のものを用いた。光路長は1.0および2.0 cmの2種作り通常は2.0 cmのものを使用した。試料は放射線による分解と温度上昇を避けるために循環する方式を採用した。そのためにセルの

上下に外径5mmの枝管をつけた。試料の循環系を図3・1に示す。試料は1lのガラス製のリザーバーに入れられ，必要な場合にはアルゴンおよびその他のガスによるバブリングが行われる。リザーバーよりポンプによりセルに試料が送りこまれる。使用したポンプはイワキ マグネットポンプ MD-6-10 および東下理化工業製 フッソベローズポンプ KP-80-C型であり，セルおよびリザーバーとの接続は外径6mmのビニールチューブおよびポリエチレンチューブを用いた。マグネットポンプは回転式であるため，なめらかな流れが得られるが粘性の高い液体の輸送には向かない。一方ベローズポンプは脈流であるが，粘性の大きい液体や比重の重い液体などでも容易に輸送できるので試料に応じて使い分けた。

3・2・3 データ処理とシミュレーション

ミニコンピューターは可動ミラーを0.44mm，光路長にして0.88mm移動するごとにA，B，Cモード信号を一定の数（通常は40ないし50個）だけ記憶してゆく。こうして2.96ps間隔でデータが得られて1掃引が終了するとX-Yレコーダーとテレタイプに吸収信号S/Bが出力される。可動ミラーの移動距離は最大で280mmであるので50個平均のデータを317回とることに相当する1掃引には約16分間かかる。ミニコンピューターは連続したデータの積算は可能であるが容量が8kWと小さいために多数のデータの処理ができない。またライナックの変動等による不良データを取り除くこともできないためにテレタイプに出力されたS/Bをマイクロコンピューターのディスクにファイルし，不良データの除去およ

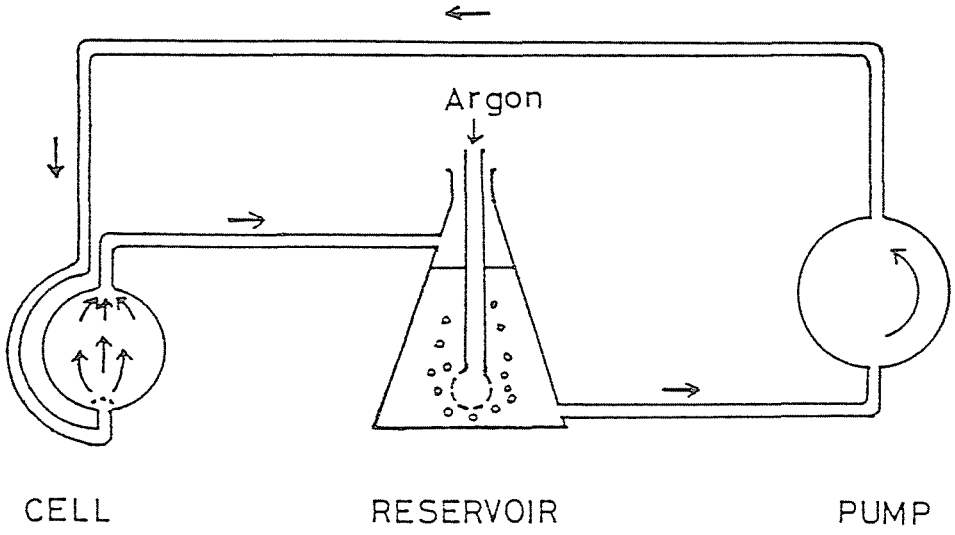


図 3・1　セルおよび試料循環系の概略.

が異なる実験日のデータの平均化等を行った。使用したマイクロコンピューターはソード社のディスクトップコンピューター M223 mark III でメインメモリーは 64kバイトである。350kバイトの容量のフロッピーディスク装置2台とディスプレー，さらに周辺装置としてプリンターとプロッターより全体が構成されている。図3.2は可動ミラーの1掃引後にミニコンピューターよりテレタイプに出力された結果の例である。はじめに吸収パーセントが出力されて，次にA，B，Cの各モード信号と S=(B+C)−A および吸収パーセント S/B が出力される。このように得られたデータを処理するためのプログラムを付録2に示す。データ処理プログラムはBASICでつくられており，以下の処理モードを選択できるようにした。

1) キーボードよりデータの入力.
2) ディスクよりデータの読み出し.
3) データのグラフィックディスプレー.
4) データのデジタルディスプレーと修正.
5) データのプリンター出力.
6) ディスクへデータの書き込み.
7) X-Yプロッターへの出力.
8) 複数のデータの平均化.
9) ディスクファイルの消去.
10) データのスムージング.

データはすべてディスクファイルに格納されるためデータの読み出しが短時間で行えるばかりでなく，その保存も容易である．図3.3はデータ処理中のディスプレー表示の例を示す．0は処理モードの選択であり，必要な処理モードの番号を入力すればよ

** PICO-SECOND PULSE RADIOLYSIS PROGRAM **

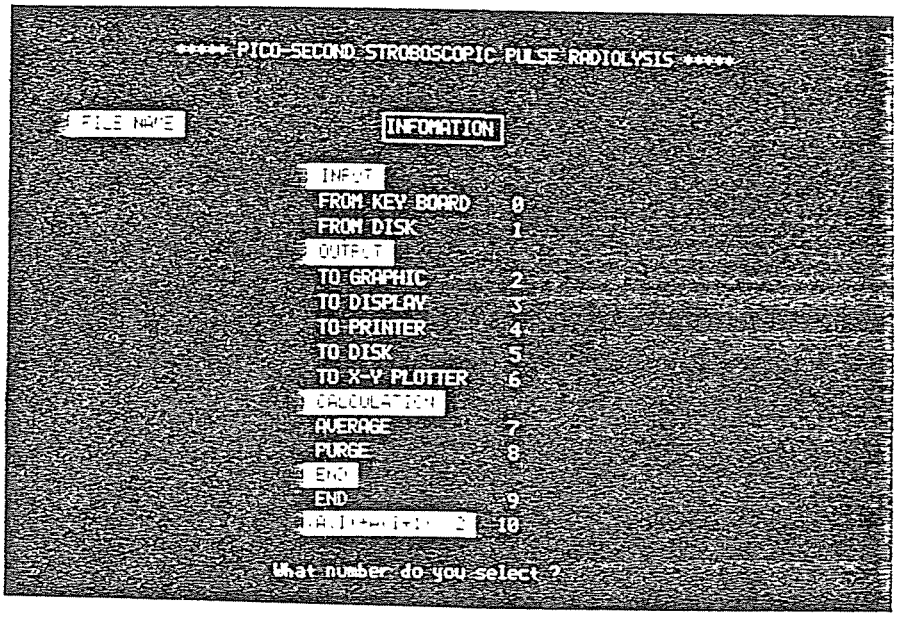
DATE: 1982/4/6
WAVELENGTH: 633 NM
HIGH VOLTAGE: 950 V
GAIN: 1000
SAMPLE: 0.5 M HCLO
MODE: ABC

04.80% 05.68% 07.73% 05.79% 06.81% 05.52% 06.40% 05.36% 06.54% 06.00%
07.13% 06.29% 07.21% 06.64% 06.33% 05.54% 05.31% 05.28% 05.95% 05.74%
05.05% 05.07% 05.18% 05.24% 05.76% 06.01% 05.04% 06.61% 05.20% 05.02%
06.44% 06.30% 05.73% 05.52% 05.09% 04.95% 05.35% 06.00% 04.39% 05.78%
05.25% 05.18% 05.18% 04.46% 05.33% 05.79% 05.42% 05.44% 04.82% 05.47%
04.73% 05.07% 04.74% 06.43% 06.26% 06.33% 06.57% 06.31% 05.77% 08.10%
07.66% 08.01% 07.36% 07.53% 07.37% 07.47% 08.81% 08.95% 06.33% 09.02%
07.38% 09.67% 07.33% 08.36% 08.52% 07.85% 08.75% 08.22% 08.44% 07.12%
07.75% 08.03% 08.14% 07.38% 08.56% 07.11% 07.86% 07.21% 06.73% 07.79%
07.89% 07.33% 06.19% 06.54% 07.58% 06.56% 06.39% 06.84% 06.29% 06.62%
05.65% 05.96% 05.82% 07.08% 06.63% 05.66% 06.54% 06.41% 07.66% 06.50%
05.95% 06.35% 06.09% 06.35% 06.17% 05.43% 04.78% 05.43% 06.76% 06.61%
05.23% 06.40% 05.09% 06.68% 05.74% 05.62% 05.82% 06.39% 05.33% 06.39%
04.95% 05.53% 06.55% 04.86% 06.12% 06.38% 06.16% 06.36% 06.84% 05.92%
05.50% 04.87% 05.87% 06.25% 05.12% 06.75% 06.66% 06.29% 05.29% 04.89%
05.53% 06.62% 05.93% 05.23% 05.28% 05.21% 05.51% 06.17% 06.20% 05.10%
06.25% 05.51% 05.30% 05.26% 05.23% 05.87% 04.41% 06.28% 06.64% 05.63%
05.32% 06.16% 05.65% 04.90% 07.63% 06.18% 06.51% 06.76% 07.94% 08.49%
07.79% 07.54% 08.22% 07.43% 07.33% 06.96% 07.53% 07.32% 07.31% 07.28%
07.77% 09.22% 07.94% 06.78% 08.03% 07.02% 07.14% 08.68% 07.71% 07.68%
07.49% 07.26% 06.83% 07.02% 07.22% 07.42% 07.04% 06.90% 06.74% 06.80%
06.89% 06.70% 07.12% 07.50% 07.59% 07.83% 06.47% 07.26% 05.48% 06.51%
06.56% 06.04% 07.23% 07.55% 06.46% 06.81% 06.28% 06.78% 07.32% 05.84%
05.63% 06.21% 06.10% 07.79% 06.76% 07.00% 06.70% 06.81% 05.93% 06.39%
04.92% 05.37% 06.22% 06.42% 06.37% 06.55% 05.84% 05.75% 06.97% 08.06%
06.08% 06.85% 06.41% 06.30% 06.30% 06.18% 05.47% 06.14% 06.42% 06.99%
06.87% 05.86% 06.36% 06.83% 06.40% 06.49% 04.90% 05.30% 05.64% 05.69%
05.39% 06.03% 06.90% 05.93% 07.50% 06.77% 06.00% 05.83% 06.83% 07.05%
04.94% 07.39% 06.59% 04.70% 05.10% 06.97% 07.68% 06.75% 06.81% 07.70%
06.52% 06.20% 05.77% 06.94% 07.74% 07.61% 08.73% 07.51% 08.17% 08.24%
09.22% 08.20% 08.47% 09.94% 07.20% 07.94% 08.22% 08.44% 08.13% 08.32%
07.45% 06.75% 07.91% 07.69% 07.26% 07.62% 06.98% 07.52%

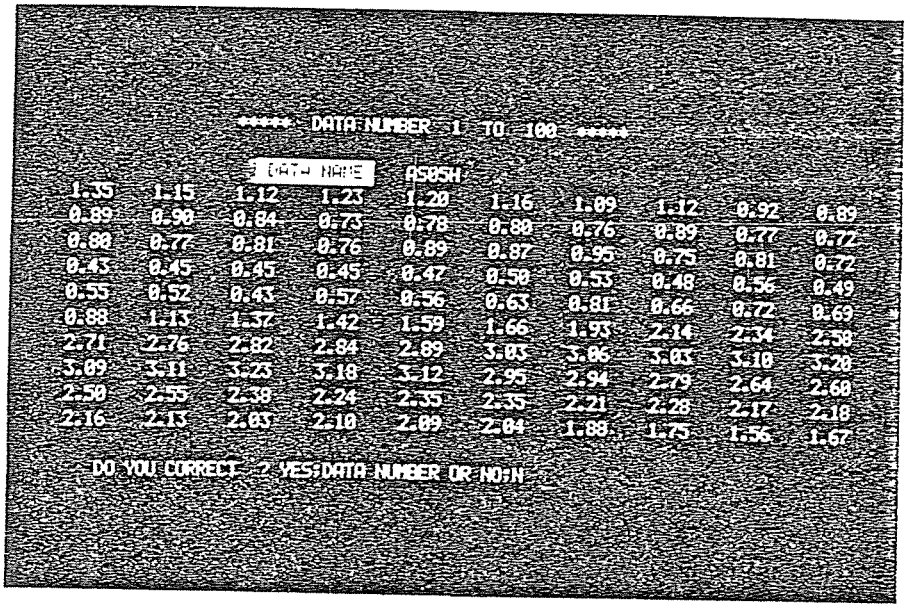
NO	A	B	C	(B+C)-A	S/B
001	0513.34	0338.72	0190.88	0016.26	04.80%
002	0515.04	0344.32	0190.28	0019.56	05.68%
003	0513.12	0348.30	0191.74	0026.92	07.73%
004	0513.90	0342.60	0191.12	0019.82	05.79%
005	0513.02	0345.18	0191.34	0023.50	06.81%
006	0515.36	0343.00	0191.28	0018.92	05.52%
007	0514.96	0346.44	0190.63	0022.16	06.40%
008	0518.48	0346.06			

図 3.2　ミニコンピューターよりテレタイプへの出力の例.

a.



b.



c.

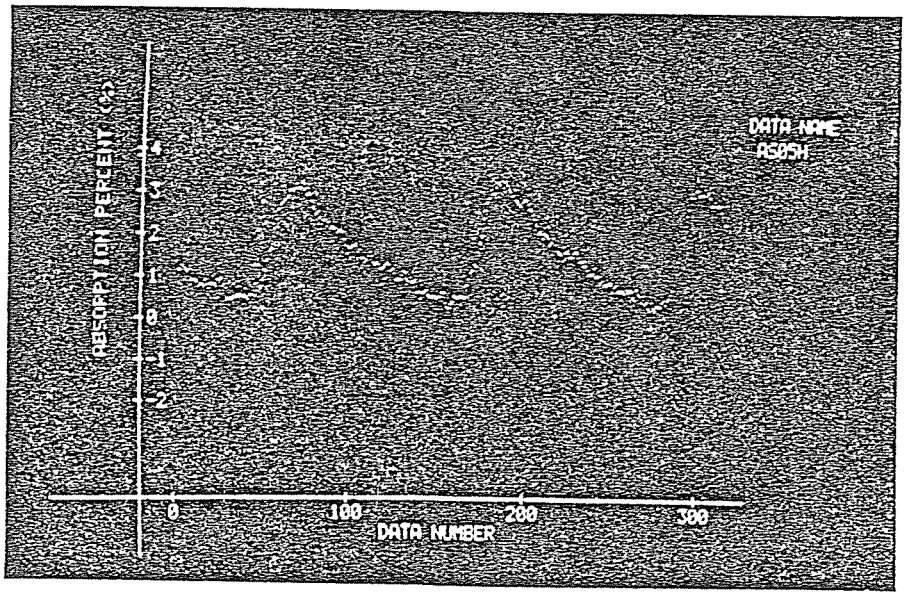


図3.3 データ処理プログラムの実行結果.
a. 処理モードの選択, b. データの入力および表示.
c. データのグラフィックディスプレー表示.

い。 b.はデータの入力と表示であり c はデータのグラフィックディスプレー表示である。

図3.4に半減期が100ps以下，100ps－1ns，1ns以上の場合の光吸収信号の生成、減衰の様子と実際に観測される信号を示す。半減期が100ps以下の場合，つまり生成した化学種が350ps以内にほぼ完全に消滅する場合には濃度nに相当する光吸収信号Sがベースラインから立ち上る。半減期が100psより長い場合には光吸収種のビルドアップがおこり光吸収信号Sはビルドアップ信号Hの上に重なって観測される（bおよびc）。光吸収信号Sは光吸収種の寿命によらず微細構造パルス当りに生成した濃度nに相当するが，ビルドアップ信号Hはnと半減期により変化する 図3.4 cのように光吸収種の寿命が1ns以上の場合にはHはSに微細構造パルスの数を乗じた値に近くなる。このようにストロボスコープ法により得られる信号には，光吸収種の寿命が短い場合には微細構造パルス当りに生成した濃度と半減期に関する情報が含まれており，一方寿命が長い場合にはそれらに加えて微細構造パルスの数，つまりマクロパルスの幅に関する情報も含まれる。図3.4は矩形のマクロパルスについての現象であるが実際に用いたパルスはガウス線型に近いのでnの変化がSおよびHに影響をあたえる。そこで観測された信号の解析は計算機によるシミュレーションで行った。図3.5にフローチャート，付録3にプログラムを示す。吸収線量，G値，セルの光路長，吸光係数，半減期，マクロパルスの幅がパラメーターとして用いられており実験結果と合致する値を求める。たとえば，吸光係数が既知の光吸収種のG値は，セルの光路長と吸収線量が実験的に求

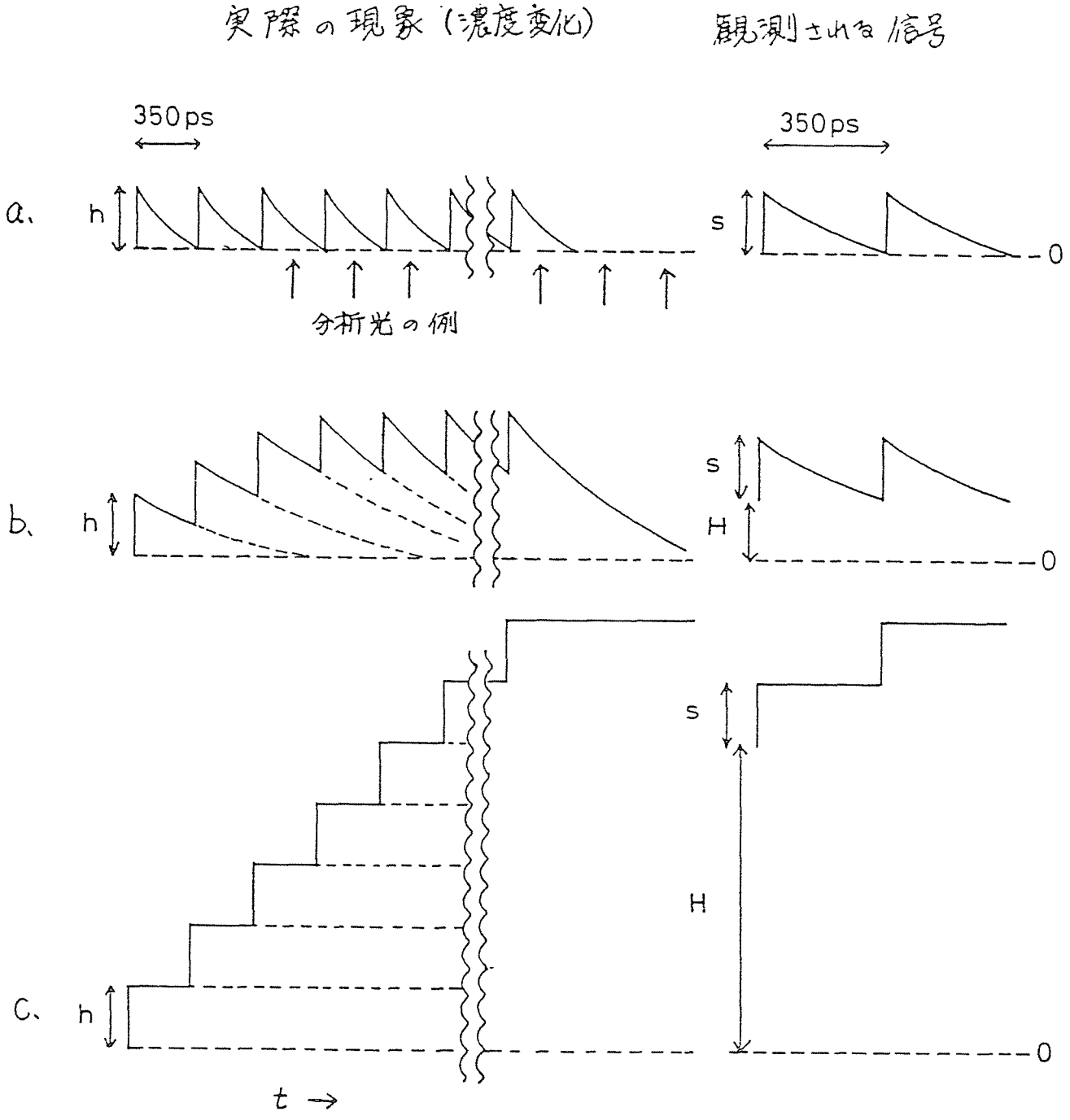


図 3・4　ストロボスコープ法における実際の現象と観測される信号

a、半減期が 100ps 以下の場合。
b、半減期が 100p ～ 1ns の場合。
c、半減期が 1ns 以上の場合。

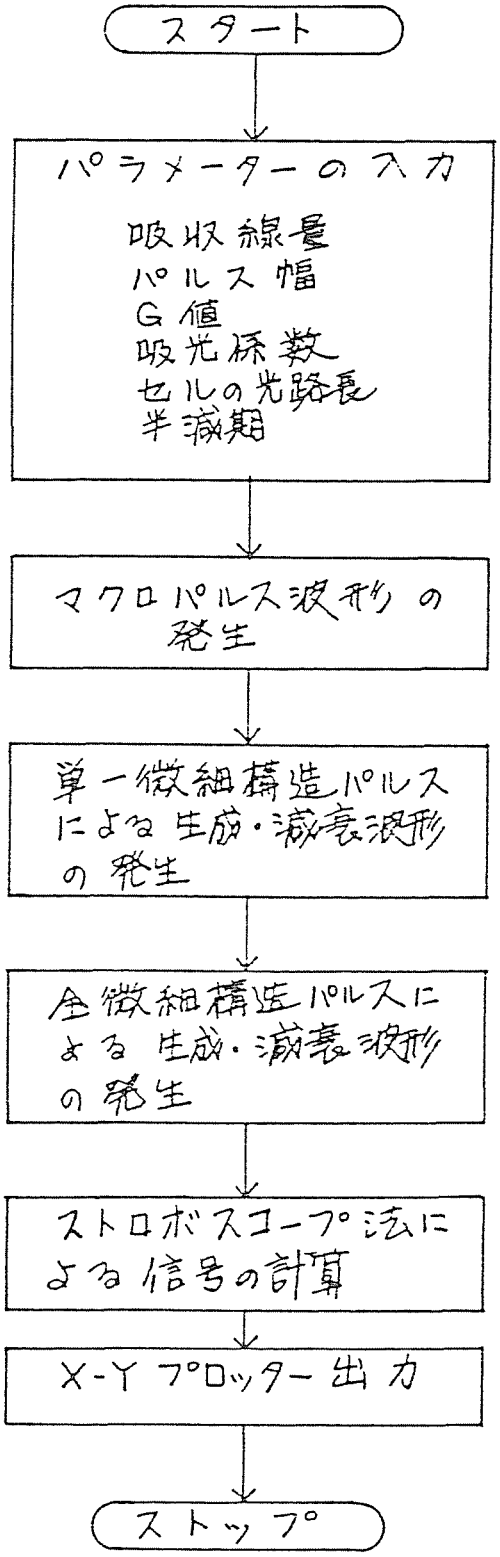


図3.5　シミュレーションのフローチャート

められれば決定される。付録3のシミュレーションプログラムはマクロパルス波形がガウス線型で近似できる場合のものであるがこの他に矩形波パルスによるプログラムも作った。BASICでプログラムを作ったが，ひとつのストロボスコープ法信号を得るのに約15分必要であった。図3.6にシミュレーション実行中のディスプレー表示を示す。

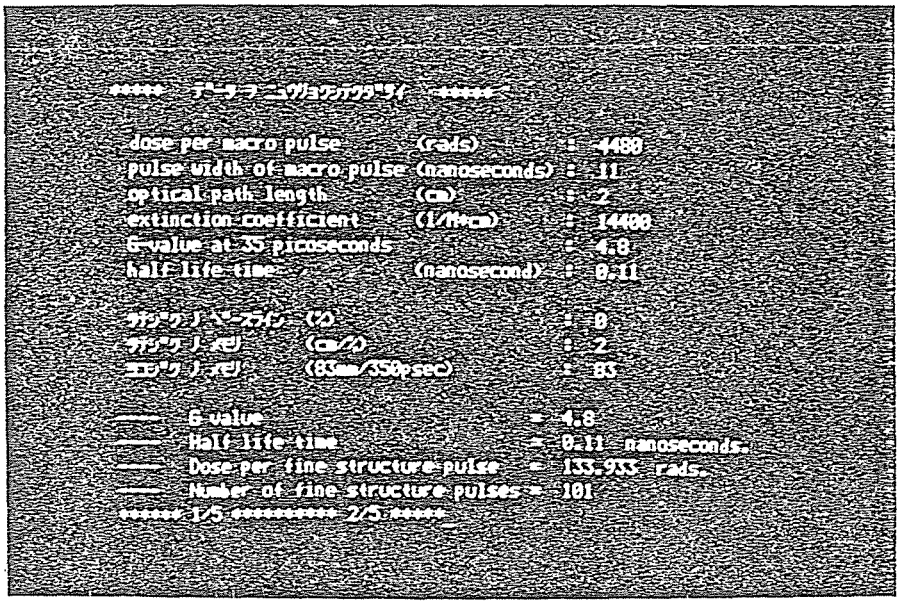


図3.6　シミュレーション実行中のディスプレー表示。入力データとプログラムの進行状況が示されている。

3・3 結果

3・3・1 水和電子

図3・7は 0.5 − 2.0 M $HClO_4$ 水溶液中において観測された水和電子の生成と減衰のトレースである。観測した波長は 633 nm で，水和電子はプロトンと反応して消滅する。

$$e^-_{aq} + H^+_{aq} \longrightarrow H \qquad (3-1)$$

破線はシミュレーションの結果で，吸収線量*)は He-Ne レーザーを分析光として行った純水のナノ秒パルスラジオリシスの結果より パルス後 100 ns の G値を 2.7[7,8] として求められた 5.01 krad/マクロパルスを用い，吸光係数は Hart ら[9]の発表した値 $\varepsilon_{633nm} = 1.44 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$ とした。用いたセルの光路長は2 cm でマクロパルスは半値幅が 11ns のガウシアンとした。以上のパラメーターを固定して G値と半減期を調整しながら最も実験データと合致する値を求めたところ，G = 4.8 であった。半減期は 0.5 M のとき 110 ps，1M のとき 57.5 ps，1.5 M のとき 40ps，2 M のとき 29 ps であった。微細構造パルス当りの水和電子の生成量は 10^{-7} M 以下であるので (3-1)式の反応は擬1次反応であり次式より 2次反応速度定数 k_2 が算出できる。[10]

$$k_2 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}[S]} = \frac{0.693}{\tau_{1/2}[S]} \qquad (3-2)$$

ここで [S] は H^+ の濃度である。求められた2次反応速度定数の値は $(1.20 \pm 0.06) \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ であった。図3・8は純水およびそれに NaOH あるいは

---

*) 吸収線量の測定法の詳細は 次章において述べられている。

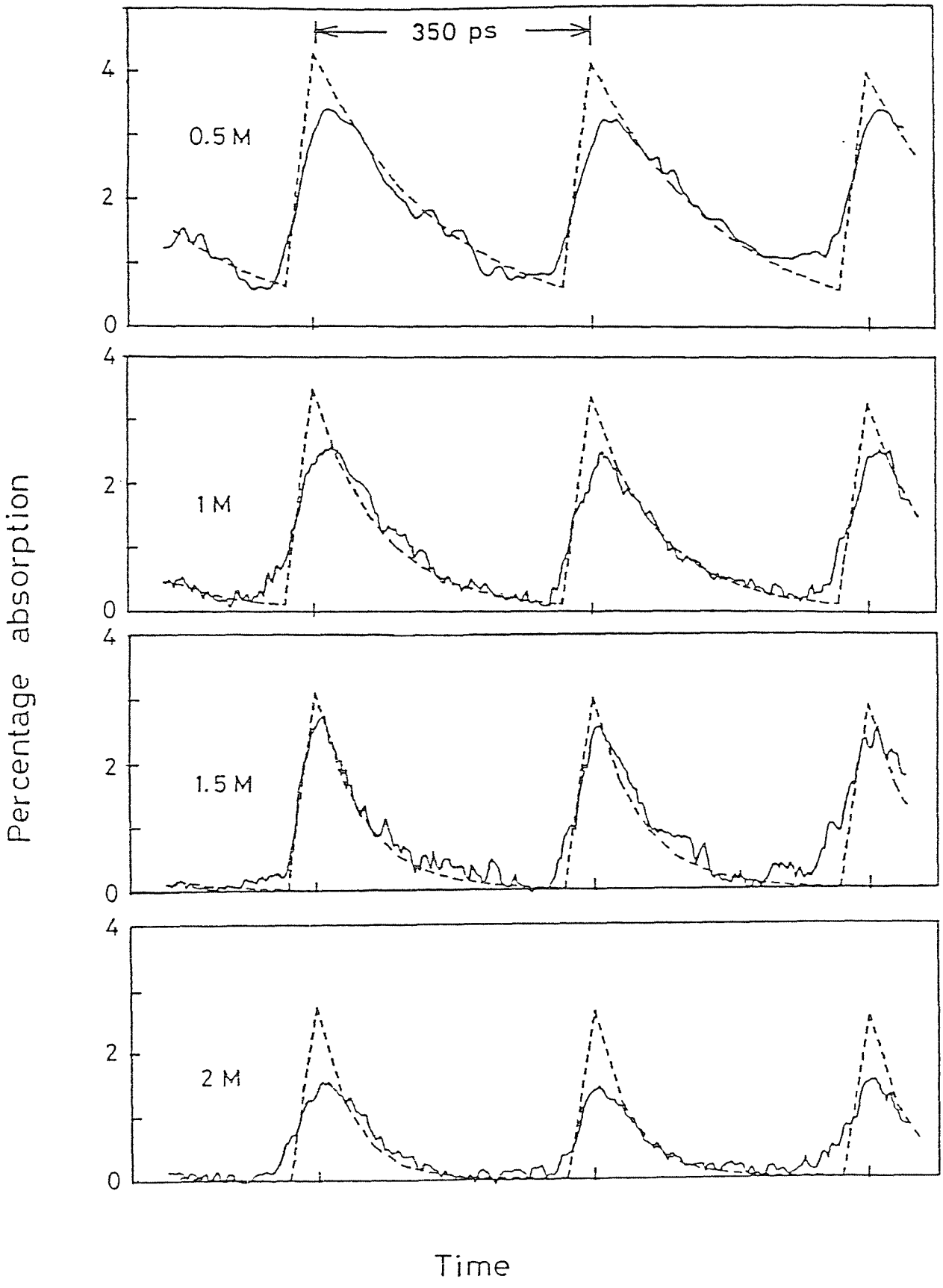


図 3.7　0.5－2.0 M $HClO_4$ 水溶液中における水和電子の生成と減衰のトレース。破線は シミュレーションの結果。

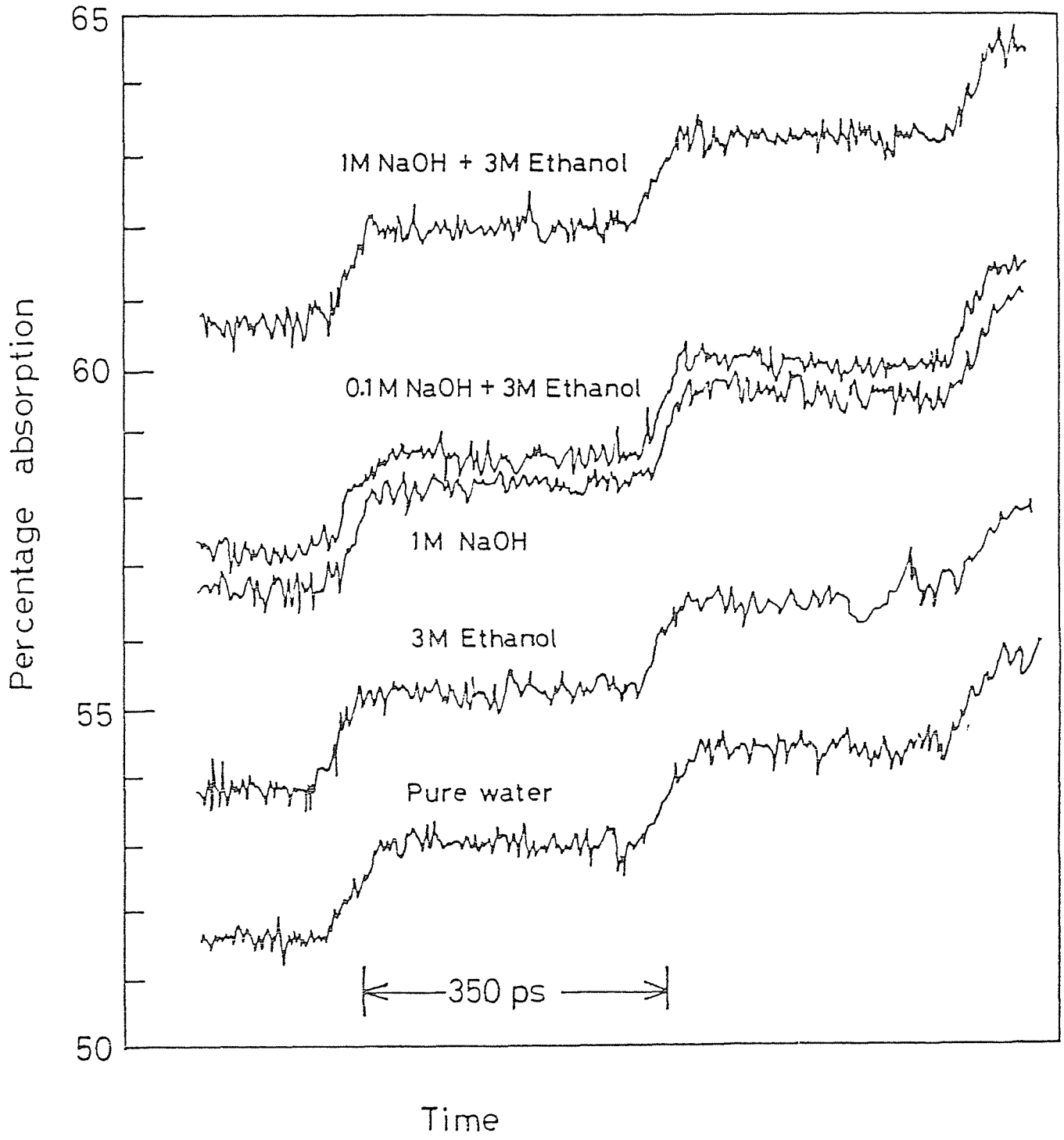


図 3·8　純水，3M エタノール，1M NaOH，0.1M NaOH+3M エタノール，1M NaOH + 3M エタノール 中における水和電子の生成と減衰のトレース。

エタノールを加えた場合に観測された水和電子の生成と減衰のトレースであり，観測波長は 625 nm，マクロパルスの半値幅は 17 ns であった。水和電子は純水中においては (3-1) 式および (3-3), (3-4) 式により反応し消滅する。

$$e^-_{aq} + OH \longrightarrow OH^- \qquad (3-3)$$

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \xrightarrow{2H_2O} H_2 + 2OH^- \qquad (3-4)$$

それぞれの 2 次反応速度定数は (3-1) 式の場合が $2.0-2.3\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$,[11] (3-3) 式では $3\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$,[11] (3-4) 式では $5\times10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$[11] といずれも拡散律速に近い。NaOH を加えると (3-1) の反応が，またエタノールを加えると (3-5) 式の反応により (3-3) 式の反応がおさえられる。

$$OH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{k_2=1.85\times10^{9}\ M^{-1}s^{-1}} H_2O + CH_3\dot{C}HOH \qquad (3-5)$$

図 3.8 の結果は以上の効果とともに密度の変化による G 値の変化，吸光係数の変化等による寄与も含まれている。

図 3.9 は 0.5 M および 1.0 M $HClO_4$ 水溶液中における水和電子のスペクトルである。いずれの場合もパルス直後の最大吸収をとり 600 nm で規格化した。実線は Keene[12] の報告したものである。360 − 675 nm の範囲で測定を行ったが，これ以外の波長領域では分析光モノクロメータが弱すぎること，あるいは吸収信号が小さいために測定はできなかった。

セルの光路長の影響を調べるために，1 cm と 2 cm のセルを用いて，純水および 0.5 M $HClO_4$ 水溶液中における水和電子の生成と減衰の観測を行った結果を図 3.10 に示す。水和電子の立ち上り時間 (10-90 %) は，1 年間に得られたデータの平均で 1 cm セルの場合に 35 ps，2 cm セルの場合に 43.5 ps であった。

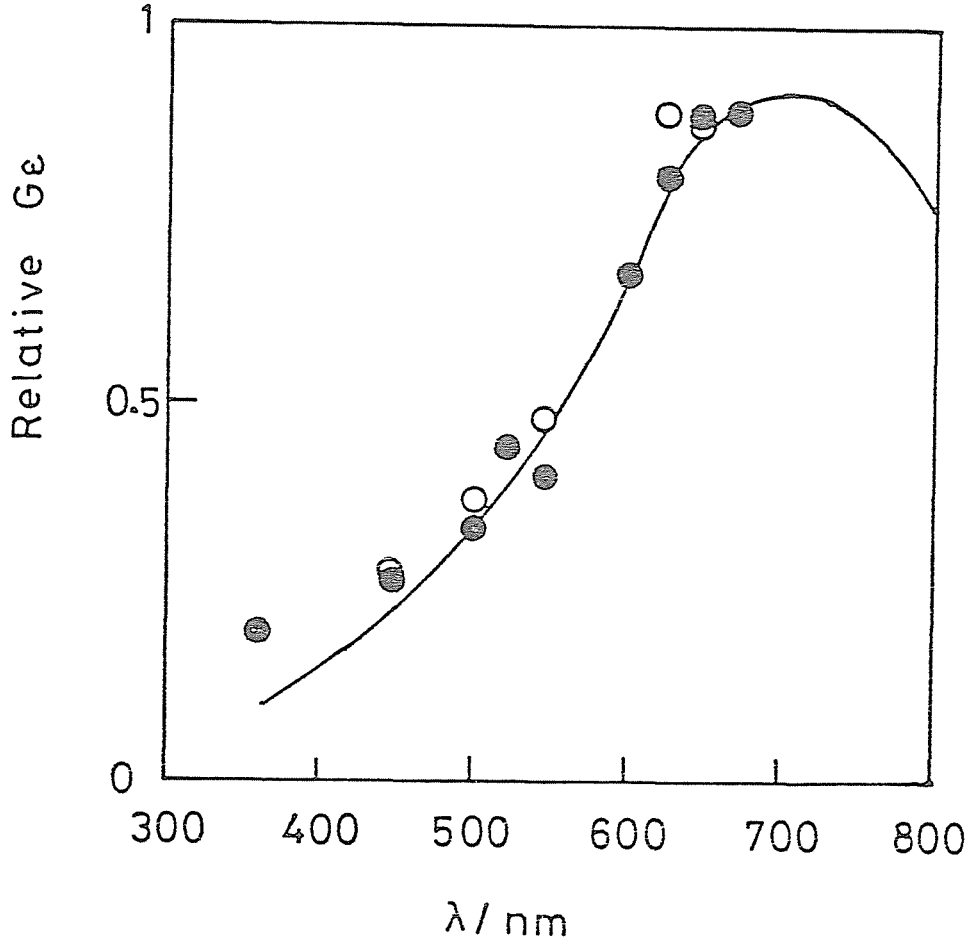


図 3・9　水和電子のスペクトル.
実線はマイクロ秒パルスラジオリシスのもの.[12]

● ; 1 M $HClO_4$

○ ; 0.5 M $HClO_4$

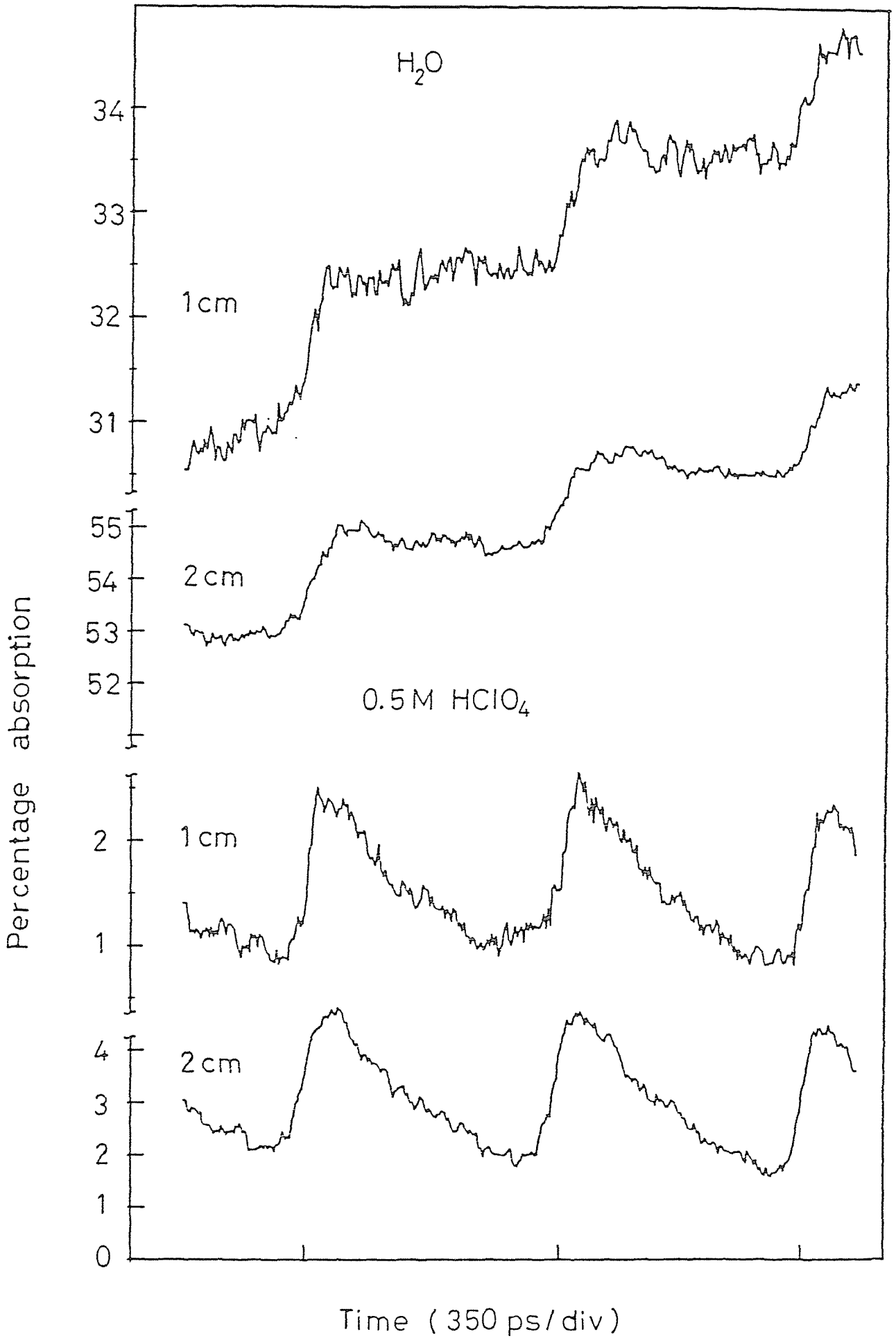


図3·10 セルの光路長の影響. 1および2cmセル中の水和電子の観測結果.

図3.11は，0.25 M $NaNO_3$ および 0.2 M $Cd(ClO_4)_2$ 水溶液中における水和電子の生成と減衰の観測を行った結果である。観測した波長はそれぞれ 625 と 633 nm である。いずれの場合も水和電子の初期収量は $HClO_4$ 水溶液中にくらべ著しく減少した。破線はシミュレーションの結果であるが用いたパラメーターは次の通りである。

0.25 M $NaNO_3$

吸収線量 : 5 krad,
ε_{625nm} : 1.36×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$,
半減期 : 250 ps
G値 : 4.0 および 2.3,

0.2 M $Cd(ClO_4)_2$

吸収線量 : 5 krad,
ε_{633nm} : 1.44×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$,
半減期 : 67 ps,
G値 : 2.5

これらの水溶液中における水和電子の反応は次式で表わされる。

$$e^-_{aq} + NO_3^- \longrightarrow NO_3^{2-} \qquad (3\text{-}6)$$

$$e^-_{aq} + Cd^{2+} \longrightarrow Cd^{+} \qquad (3\text{-}7)$$

得られた2次反応速度定数は，(3-6)式の場合には 1.1×10^{10}，(3-7)式の場合には 5×10^{10} $M^{-1}cm^{-1}$ であった。

3-3-2 Br_2^-

図3.12に 0.5～2.0 M NaBr 水溶液中における Br_2^- の生成過程を，吸収極大波長 360 nm[13] において観測した結果を示す。パルス内に生成する部分とパルス後に生成する部分に分けられるが，前者は NaBr 濃度の増加とともに増加し，後者は減少する。

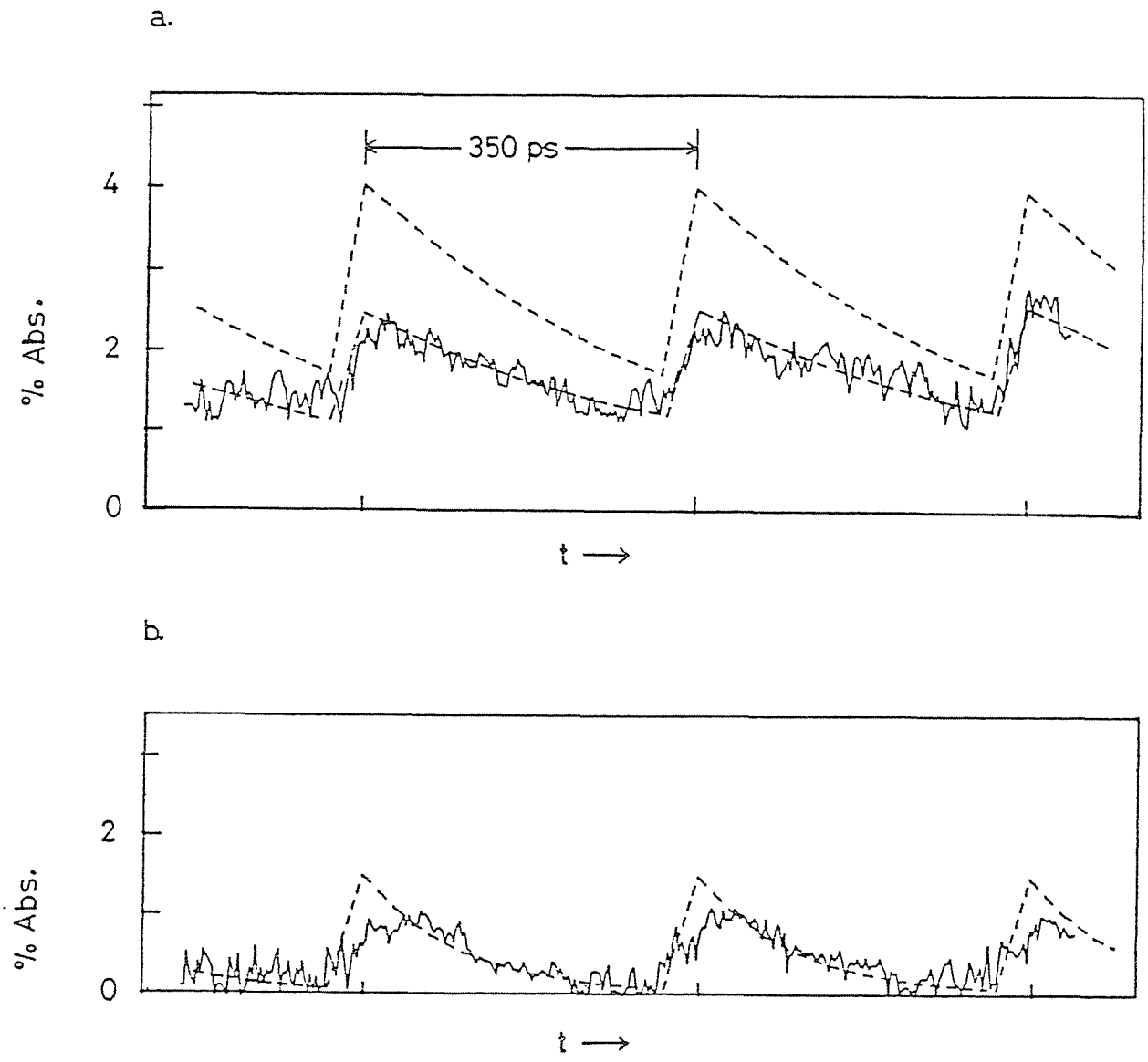


図 3・11　0.25M $NaNO_3$ および 0.2M $Cd(ClO_4)_2$ 水溶液中における水和電子の生成と減衰。

a.　0.25M $NaNO_3$ 水溶液の結果
実線は実験データ，上の破線はドライ電子の反応を考慮しない場合，下の破線は考慮した場合のシミュレーション。

b.　0.2 M $Cd(ClO_4)_2$ 水溶液の結果。
実線は実験データ，波線はドライ電子の反応を考慮したシミュレーション。

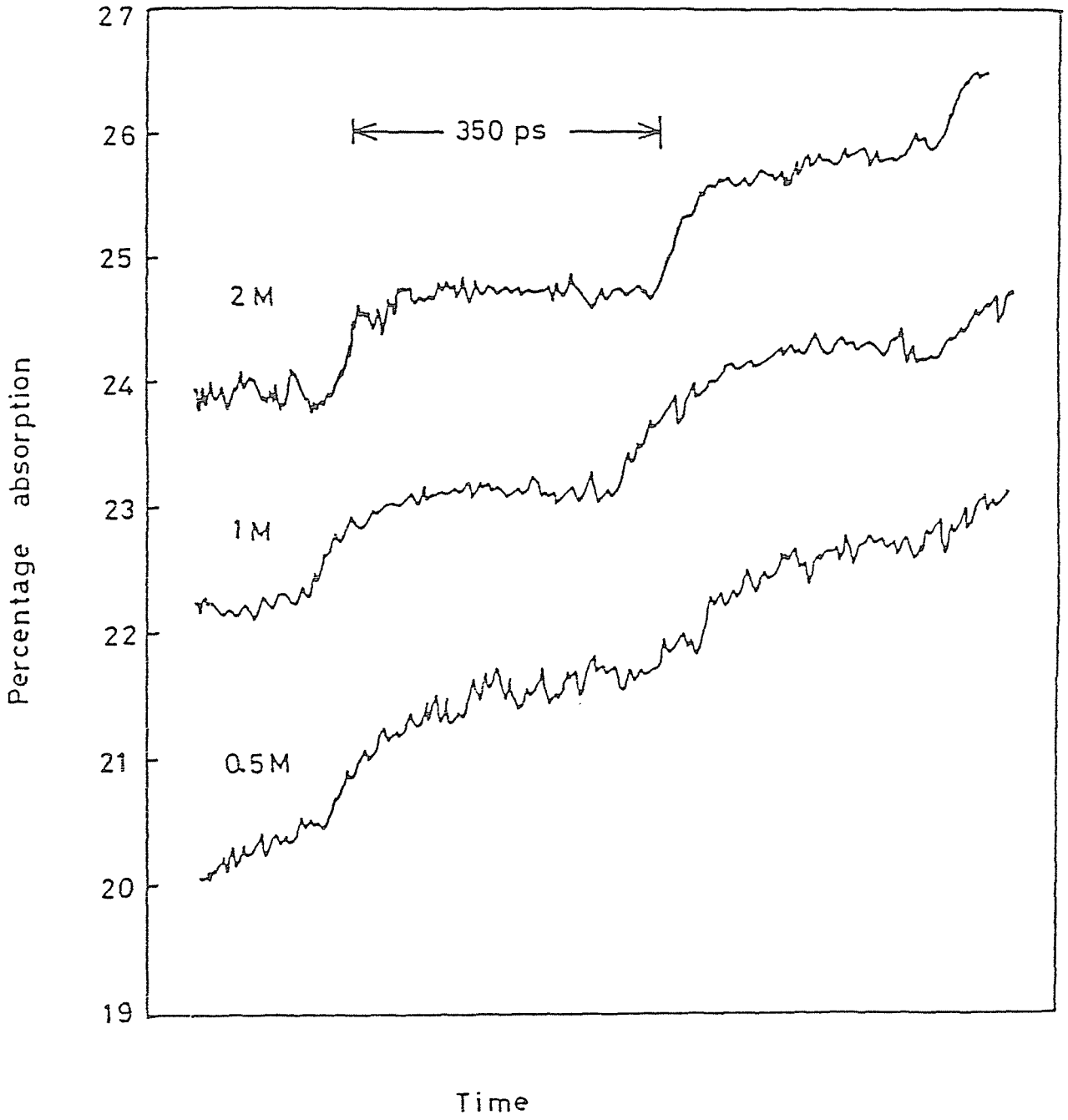


図 3·12　0.5 – 2.0 M NaBr 水溶液中における Br_2^- の生成のトレース，波長 360 nm.

3・4 考察

0.5 - 2.0 M $HClO_4$ 水溶液中で得られた水和電子とプロトンの反応速度定数 $(1.20 \pm 0.06) \times 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ は，Bronskill ら[14]が 0.5 - 5.0 M $HClO_4$ 水溶液中で測定した値 $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ と良く合致した。図3・7の実験結果とシミュレーションの良好な一致は検出系の直線性が良好であり，光学遅延系の調整が正しいことを示している。Bronskill ら[14]の実験は現在まで行われた唯一のストロボスコープ法の例であるが，A, B, C モードより吸収信号を得るためにストレッチャーと差動アンプを用いてアナログ的に処理を行ったために，信号処理系の非直線によるベースラインの傾きが生じた。さらに光学遅延経路を長くすると分析強度減少のために吸収信号が第1ピークにくらべ第2ピークが小さくなった。彼らは $HClO_4$ 溶液における1次の減衰に対しても複雑な補正を必要とした。[14] 本研究で開発された装置は検出系にデジタル処理をとり入れたために直線性がきわめて良く，図3・4に示されたように半減期が 100ps 以下の場合にも，またそれ以上長い場合についても何の補正も必要とせずに精度の良い信号が得られることが，図3・7および3・8の結果により示された。また NaBr 水溶液中における Br_2^- の生成過程は Hunt ら[15]により得られた結果と一致した。Br_2^- の遅い生成は Zehavi と Rabani[13]により OH ラジカルと Br^- の反応によりおこることが調べられているが，Hunt らは，速い生成部分をドライホール，H_2O^+ と Br^- の反応によると示唆している。[15] Br_2^- の生成は (3・8) と (3・9) 式で表わされる。

$$H_2O^+ + Br^- \longrightarrow Br + H_2O \qquad (3・8)$$

$$Br + Br^- \longrightarrow Br_2^- \qquad (3\text{-}9)$$

既報の実験結果を再現した例として図3·11に示されている水和電子の初期収量に対する$NaNO_3$と$Cd(ClO_4)_2$の効果の測定例も上げることができる。実験に用いた濃度では水和電子の初期収量が60～70%に減少することがWolffら[16]により報告されており，シミュレーションに用いたG値（2.3および2.5）がよくこれに対応している。以上述べたように本装置で得られた実験結果は何の補正もせずに既報の実験結果を精度良く再現できることが明らかになった。以下に実験結果より時間分解能，測定可能波長領域，感度，雑音等の特性について考察を行う。

3·4-1 時間分解能

先に述べたようにストロボスコープ法における時間分解能は2つの要因で決まる。第1の要因は微細構造電子線パルスの時間幅で，光吸収種の立ち上り時間を決める。さらに分析光干エレンコフの観測時間幅をも決定する。この微細構造パルスの観測は2·3·5においてストリークカメラにより行われ，その結果39psの半値幅を有することが示された。しかしながら図3·7におけるシミュレーションの結果より水和電子の立ち上りが35ps以下であることが明らかなので，実際の微細構造パルスの幅は観測された値よりもかなり短いと推定される。第2の要因は試料セル中における高速電子線と光の速度の差による位相のずれである。45MeV電子線は試料中できわめてわずかのエネルギーしか失わないために，0.99×C（Cは真空中の光速）以上の速度で進むが，一方光は液体試料中ではC/nの速度でしか進まない。ここでnは水の場合1.33

であるので光は電子線の速度の75%程度で進行することになる。セルの光路長を l とするとこの時間的なずれは次式で表わされる。

$$\Delta t = (n-1)\, l / C \qquad (3\cdot10)$$

従って，セルに同時に入った光はセルを通過したときには電子線に対してセルの光路長1cm当りにつき約10ps遅れることになる。通常の実験では2cmの光路長のセルを用いるため時間差は最大20ps，平均で10psとなり，この分だけ分析光パルスの時間幅を広げたことになり時間分解能は悪くなる。この2つの要因のそれぞれの寄与を1cmと2cmのセルを用いて調べた結果の一例が図3.10である。これより得られた水和電子の立ち上り時間をセルの光路長に対してプロットした結果を図3.13に示す。光路長がゼロの場合には26.5psと推定されるので，これが微細構造パルス幅による寄与と考えられる。光路長が1cm当りにつき8.5ps立ち上り時間が増すとすると上に述べた光路長の寄与にほぼ相当する。ただし，以上の議論は水和電子の生成に要する時間を無視しているためにその寄与をも含んだ立ち上り時間である。水和電子の生成時間は10ps以下[14]ということが知られているが，モードロックレーザー光を用いたピコ秒分解法により $K_4Fe(CN)_6$ の光分解により測定された結果[17]では4psであり，その実験に用いられた時間分解能2psを考慮すると，0次近似としては，微細構造電子線のパルス幅にくらべ無視できる。以上の結果より本装置の時間分解能は1cmセル使用の場合35ps，2cmセル使用の場合43.5psであることが明らかになった。

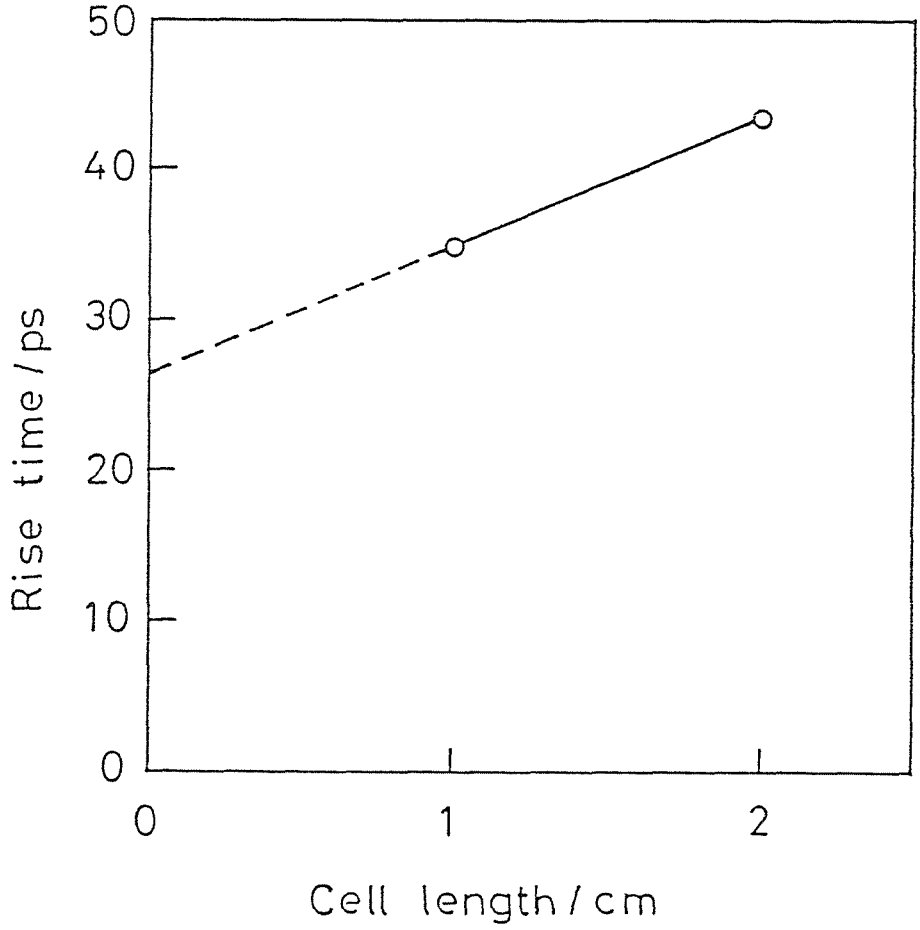


図 3.13　セルの光路長による水和電子の立ち上り時間の変化.

3・4・2　測定可能波長領域

図3.9に示された水和電子の吸収スペクトルより明らかなように長波長側では吸収信号が大きくなるにもかかわらずチェレンコフ光強度が弱いために測定が出来なかった。しかしながらここで言うチェレンコフ光強度は観測された強度であるために検出器の特性にも依ねしたものである。図3.14には，このことを検討するために，用いた光電子増倍管の陰極放射感度[18]，チェレンコフ光強度の波長特性，さらにそれらを乗じた結果を示した。チェレンコフ光は波長の3乗に反比例し短波長側で強い。光電子増倍管は200－650 nmにかけて感度が高い。したがって短波長側へゆくほど光強度の観測値は強く，測定が容易である。点線は実際に観測したチェレンコフ光信号であり計算で得た曲線とほぼ一致しているが，短波長側では弱まっている。これは多数のミラーを使用しているために短波長側では乱反射による損失が大きいためと考えられる。なおたて軸は相対的な値をとり見やすくしてある。以上の結果より光電子増倍管を用いる現在のシステムでは長波長側は675 nm付近が測定の限界である。短波長領域は300 nm付近で，Bモードとcモードがほぼ等しくそれ以下の波長では急激にC/Bが大きくなり実際上測定ができない。したがって測定可能波長領域は300－675 nmである。長波長領域ではPINダイオード[18]のように近赤外光に対し感度の高い検出器を適用することによりさらに測定可能波長領域を拡張することが可能であるが，短波長側ではそのような改良する方向は現在のところ見い出せない。

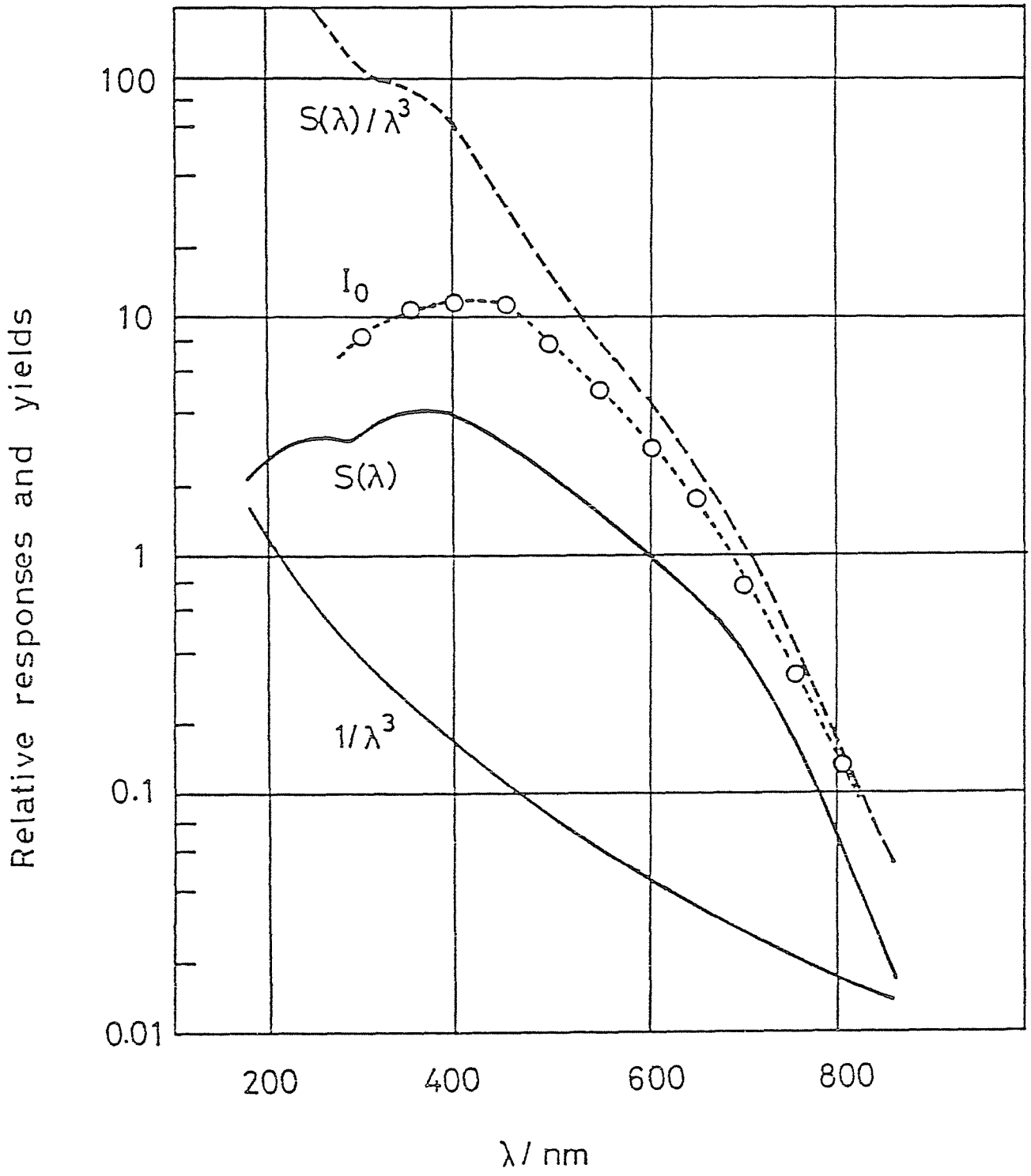


図 3.14　チェレンコフ光信号強度分布

$1/\lambda^3$; チェレンコフ光強度, $S(\lambda)$; 陰極放射感度(R446UR)

$S(\lambda)/\lambda^3$; 予想される信号強度, I_0 ; 実際の信号強度.

3・4・3 感度と雑音

S/N が 10 程度のデータを 2時間程度の実験で得るにはどの程度の信号強度が必要かを検討する。図 3・15 に示すトレースは標準的実験条件；吸収線量 = 5 krad/マクロパルス，パルス幅 = 11 ns，光路長 = 2 cm，において 633 nm で観測された 0.5 M $HClO_4$ 水溶液中の水和電子の生成と減衰のトレースである。吸収信号は約 3% であり実験データの S/N は 3 程度である。図 3・15 にはスムージングと平均化による S/N の向上が示されており スムージングにより S/N は 2倍以上良くなることがわかる。 2時間程度の実験では 5 掃引は十分可能であるので 平均化とスムージングにより S/N は $3\times\left(\frac{5}{\sqrt{5}}\right)\times 2 = 31$ となる。従ってこの様な標準的な条件下では 1% 程度の吸収信号が S/N = 10 で得られることが明らかである。10 % 以下の吸収信号は G 値，吸光係数 ε，吸収線量 D，光路長 l と次の関係にある。[19]

$$OA(\%) = \frac{D \times G \times \varepsilon \times l}{4.19 \times 10^6} \qquad (3・11)$$

ただし D は微細構造パルス当りの平均値である。図 3・15 のデータは $G\times\varepsilon = 69{,}120$ であったので 1% 吸収は $G\times\varepsilon \approx 23{,}000$ に相当する。

図 3・16 はライナックのビーム変動による雑音の例である。1 M $HClO_4$ 水溶液中における水和電子のトレースには 2 カ所に大きな雑音が入っていることが示されている。A, B, C モード信号も合わせて示してあるがこの変動は C モードと関連していることからビーム強度の変動によると考えられる。このようなビームの変動はライナックの冷却水の大きな温度変化に伴うことが明らかにされており，現在ではこれに

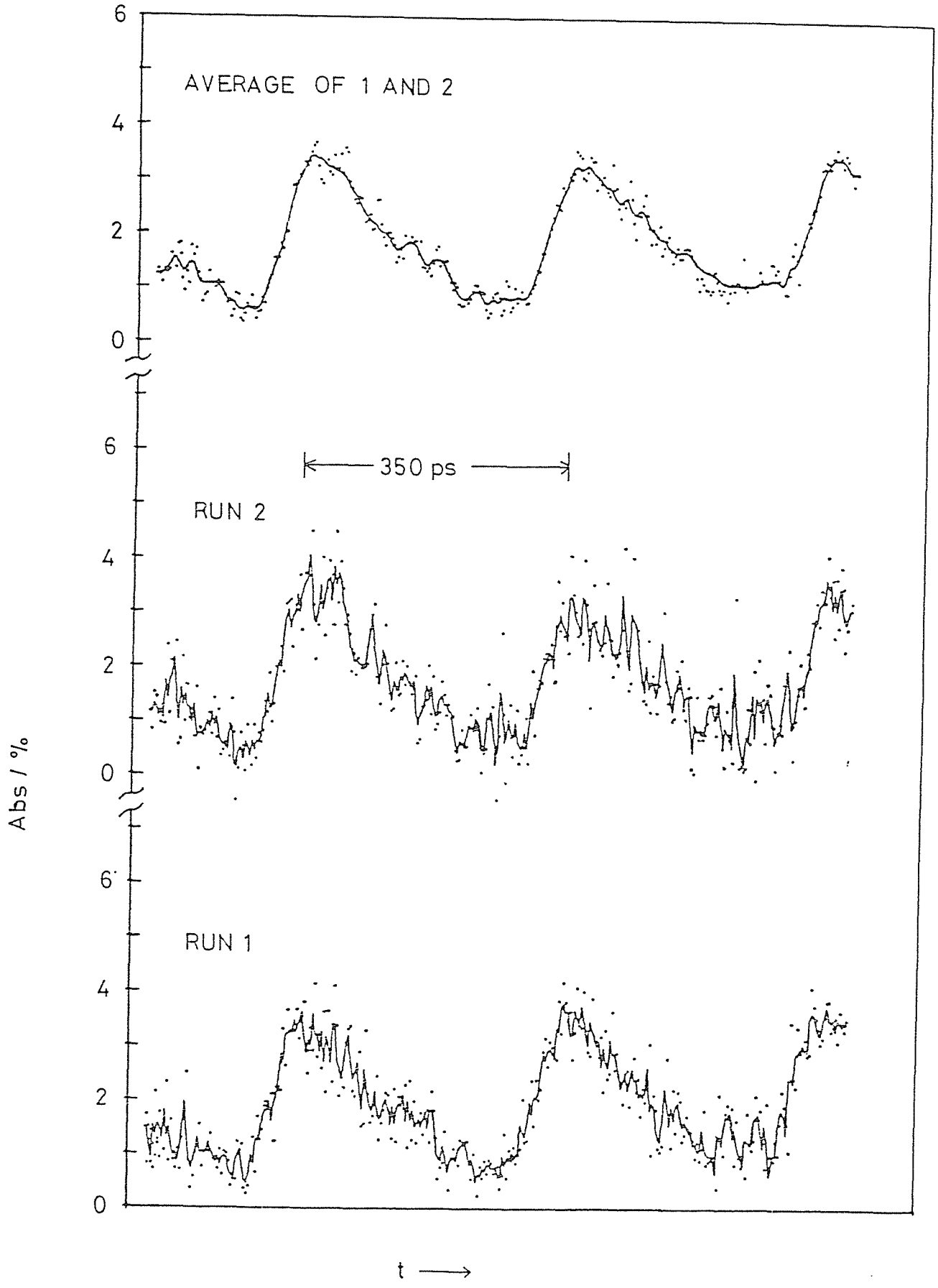


図 3·15　観測された信号に対するスムージングと平均化の効果。　633 nm で観測された水和電子の例。　点はデータ，実線はスムージングの結果。

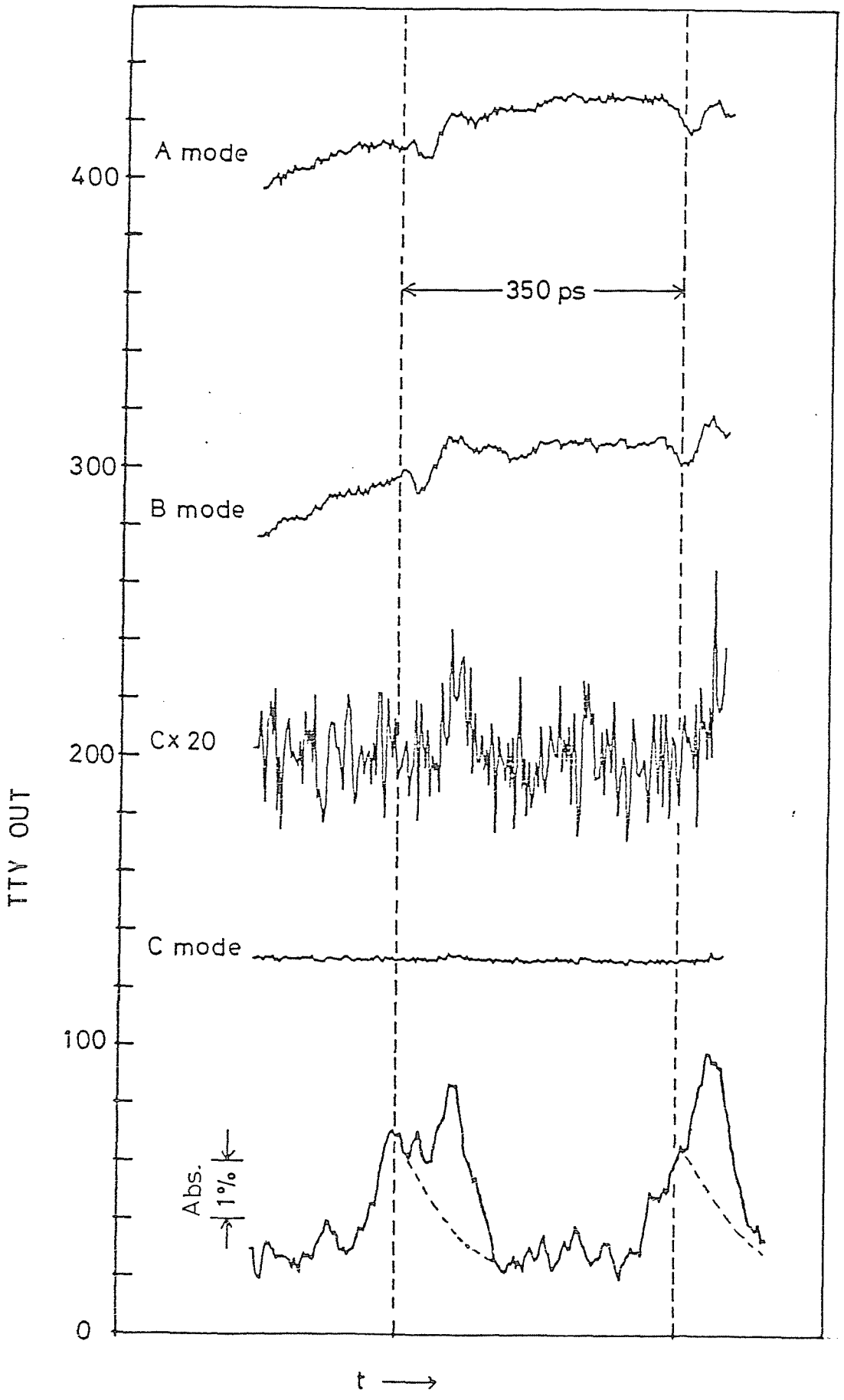


図 3·16　　ライナックの変動による雑音。
1M $HClO_4$ 水溶液中の水和電子の測定結果。
点線はライナックの変動がない場合に予想される信号。

対して十分な対策が行われている。[20]

3.5 結言

本章では開発したストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスの性能を明らかにするための基礎的実験が行われ，いずれも既報の実験結果を何の補正も必要とせずに精度よく再現することが示された。得られた結果より種々の重要な特性が明らかにされた。まず時間分解能はセルの光路長に依存することが示され，1cmセルの場合に35psで2cmセルの場合に43.5psであることが示された。測定可能波長領域はチェレンコフ光と光電子増倍管の特性より300－675nmの範囲であった。通常の実験条件において，1%吸収信号が2時間程度の実験によりS/N≈10で得られることが示された。以上の結果より開発されたストロボスコープ法パルスラジオリシス装置がピコ秒領域の微弱な光吸収信号の観測に対し十分な性能を有することが示された。

第3章　参考文献

1) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, K. Takahashi, K. Kuriyama, Y. Kondo, and M. Katayama, Proc. 6th Meeting on LINAC in Japan, B-25, p. 182, July, 1981, Sapporo.

2) 住吉 孝，沢村貞史，越川善雄，片山明石，応用物理学会 北海道支部 第17回学術講演会 講演予稿集，p.14 (1982).

3) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, Y. Koshikawa, and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2341 (1982).

4) J.E. Aldrich, M. J. Bronskill, R. K. Wolff, and J. W. Hunt, J. Chem. Phys., 55, 530 (1971).

5) 今村昌，吉良爽，荒井重義，"化学総説，No.24，ナノ・ピコ秒の化学"，日本化学会編，学会出版センター，(1979)，p.181.

6) R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. E. Aldrich and J. W. Hunt, J. Phys. Chem., 77, 1350 (1973).

7) E. J. Hart and M. Anbar, "The hydrated electron", Wiley-interface, New York, N. Y.,(1970).

8) I. G. Draganic and Z. D. Draganic, "The Radiation Chemistyy of Water", Academic Press, New York, N.Y., (1971).

9) E. M. Fielden and E. J. Hart, Radiat. Res., 32, 564 (1967).

10) A. Henglein, W. Schnabel, and J. Wendenburg, "Einfuhrung in die Strahlenchemie", Verlag Chemie GmbH (1969);
同訳，相馬純吉，林晃一郎，柏原久二，片山明石，吉田宏，
"基礎放射線化学"，化学同人，(1972)，p.177

11) M. Anbar, M. Bambeneck, and A. B. Ross, "Selected Specific Rates of Reaction of Transient from Water in Aqueous Solution. 1. Hydrated Electron", NSRDS-NBS, No. 43 (1973).

12) J. P. Keene, Radiation Res., 22, 1 (1964).

13) D. Zehavi and J. Rabani, J. Phys. Chem., 76, 312 (1972).

14) M. J. Bronskill, R. K. Wolff, and J. W. Hunt, J. Chem. Phys., 53, 4201 (1970).

15) J. W. Hunt, R. K. Wolff, and S. G. Chenery, "Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology", ed by G. E. Adams, E. M. Fielden, and B. D. Michael, Wiley and Institute of Physics, London (1975), p. 109.

16) R. K. Wolff, M. J. Bronskill, and J. W. Hunt, J. Chem. Phys., 53, 4211 (1970).

17) P. Rentzepis, R. Jones, and J. Jortner, J. Chem. Phys., 59, 766 (1973).

18) 浜松テレビカタログ、

19) E. M. Fielden and N. W. Holm, "Manual on Radiation Dosimetry", ed by N. M. Holm and R. J. Berry, Dekker, New York, (1970), p. 273.

20) T. Enoto, H. Tanida, K. Sato, M. Kitaichi, Y. Ozawa, and Y. Ogawa, Proc. 6th Meeting on LINAC in Japan, A-1, p. 1.July, 1981, Sapporo.

第4章　水和電子の初期収率

4・1　緒言

短寿命化学種の生成および減衰過程の動力学的観測，さらにスペクトルの観測をピコ秒領域において行うことより初期過程に関する重要な情報が得られるが更に光吸収信号より短寿命化学種の初期収率が算出されるならば定量的な検討を行うことが可能となる。光吸収信号より短寿命化学種の濃度を求めるには，そのものの分子吸光係数が既知であればよい。しかしながら生成した濃度は吸収線量に比例するために放射線化学的収率を求めるには吸収線量を測定しなければならない。放射線化学における収率は光化学における収率とは異なる定義がなされている。光化学では1個の光量子が1個の分子に吸収されて励起状態になるので，物理的初期過程の量子収率（励起分子数／吸収量子数）は1に等しい。また励起分子より生成する光化学反応生成物の量子収率は，けい光放出その他の過程によりエネルギーを失うことがありうるので，通常は1より小さい。したがって光化学では量子収率を測定することにより励起分子の反応の過程を推定できる。放射線化学では，放射線粒子のエネルギーが非常に大きいため若干量のエネルギーを物質に付与して通り抜けてしまうので吸収放射線粒子数を生成物の数に関係づけることはむずかしい。そこで放射線化学における収率を表わすのに Burton[1] により提唱された"G値"つまり吸収線量100eV当りに変

化した分子の数が広く用いられてきた。[2]

$$G = \frac{\text{生成あるいは消滅した分子数}}{\text{eVで表わした吸収放射線エネルギー}} \times 100 \qquad (4\cdot1)$$

一般に100eV当り約3個のイオン対とその倍の6個の励起分子が生成されると言われているので，G値は連鎖反応が起こらないときは10より小さい。[2] パルスラジオリシスの実験より短寿命化学種の吸収パーセントあるいは吸光度が求められるが，濃度cとの関係はBeer-Lambertの法則により次式で与えられる。

$$OD(\text{吸光度}) = \varepsilon c l \qquad (4\cdot2)$$

ここでεは分子吸光係数($M^{-1}cm^{-1}$)，lはセルの光路長(cm)である。G値は(4·1)式より次の様になる。

$$G = \frac{c N_L \times 100}{D_a \rho \times 10^3 \times 6.24 \times 10^{13}} = \frac{c}{D_a \rho} \times 9.66 \times 10^8 \qquad (4\cdot3)$$

ここでN_Lはアボガドロ数，D_aは吸収線量(rad)，ρは試料の密度である。(4·2)式を代入するとG値は次式で表わされる。

$$G = \frac{OD}{D_a \times \rho \times \varepsilon \times l} \times 9.66 \times 10^8 \qquad (4\cdot4)$$

通常の実験においては，lおよびρは既知であり，D_aを何らかの方法で求めることにより吸収信号より得られたODを用いてG値を算出することが可能である。吸収線量の測定法は物理的，化学的な種々の方法が開発されているが，[3] 以下に述べる条件を満たす方法でなければならない。

1) 第2章 図2-10の結果より吸収線量はライナックからの距離により大きく変化するので試料セル位置における正確な吸収線量を測定するためにライナックからの距離を同一にしなければならない。

2) ビームの直径は試料位置で約3mmであるために試料の照射体積は 0.14 cm^3 と小さいので微小部分の吸収線量を測定できる方法であること。
3) 試料が容易に手に入ること。
4) ピコ秒パルスラジオリシスの光学装置をとりはずさずに測定が行えること。

以上の条件を満たす方法としてストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスを用いて He-Ne レーザーを分析光源とするナノ秒パルスラジオリシスによる水和電子の吸収信号より吸収線量を求める方法が考えられる。[3-5] この方法はナノ秒領域における水和電子の既知の収率より吸収線量を求めるもので比較的精度の高いG値に基づいているために正確な吸収線量が求められるが、ピコ秒パルスラジオリシス装置の一部変更を伴うために光学系の調整が必要とされることと、データの取得方法が異なるために測定系の調整も必要とされるために限られた実験時間を考慮すると実際的な方法とは言えない。そこでピコ秒領域における水和電子の収率が精度良く測定されていればストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスにより得られた水和電子の吸収信号より、吸収線量を算出することが、より実際的であり精度も高いと考えられる。しかしながらピコ秒領域において報告されている水和電子のG値は、30ps において 4.0±0.2 とする Wolff ら[5,6] の値と 100ps において 4.6±0.2 とする Jonah ら[7] の値があるのみであるが両者の値は大きく異っている。そこで本章においてはピコ秒領域における水和電子のG値を決定することを目的として、ナノ秒パルスラジオリシスにより得られた水和電子の吸収信号より既知のG値を用いて吸収線量

を求め，次にストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスにより水和電子の吸収信号を測定しパルス後30ps以内における水和電子のG値を決定した。水の放射線分解により生成する水和電子のG値は，溶液のpHおよび放射線照射後経過する時間によっても変化することが知られているが，中性に近い水の100ns後程度であれば G値は2.7[8-11]である。Buxton[12]は5ns幅の電子線を用いて照射後7.5nsにおいて$G(e_{aq}^-)=3.6$と報告している。この値はパルス照射後120nsにおける$G(e_{aq}^-)=2.8$を基準にして計算されたもので2.8に対して余分のe_{aq}^-は半減期7.3nsで一次減衰することが報告されている。ThomasとBensasson ら[13]も3ns幅の電子線を用いた実験で照射後10-15nsにおいて$G(e_{aq}^-)=3.2$という同様の値を報告している。ピコ秒領域においては前述のように4.0と4.6というG値が報告されている。一方凝縮相における放射線照射による不安定化学種の反応は，SamuelとMagee[14]の理論を出発として，いわゆるスパー拡散模型に基づいたいくつかの計算が行われ生成物分析のデータと比較されてきた。Schwarz[15]による計算の結果は初期収率は$G_0(e_{aq}^-)=4.78$，1ns後は3.5，10ns後は3.0，100ns後は2.8という値になっており，ナノ秒より長いところでは実験と一致するがピコ秒領域では4.0とするHuntらの結果と相当異なっている。その他にも理論計算がKuppermann[16]，Balkasら[17]，Freeman[18]などにより行われており前二者はSchwarzのものと類似した結果を与えるが，Freemanのものは異なる結果をもえる。ピコ秒領域における$G(e_{aq}^-)$を確定することは，吸収線量計としての水和電子の有用性を確立するばかりでなく，理論的計算に用いら

れるモデルおよびパラメーターの妥当性の検討にとり重要である。

4・2 実験

定量的データを得るための実験であるのでライナックの調整状態および光学系の調整等の影響が大きいと考えられるので実験は5ヶ月間に4回行われ，比較検討された。同じ日に純水あるいは過塩素酸水溶液中における水和電子の吸収信号のストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス（以下SPRと略す）による観測と，SPR装置の一部を変更してナノ秒パルスラジオリシス（以下nPRと略す）による純水中の水和電子の吸収信号の観測が行われ，後者の結果よりパルス後100nsにおける $G(e^-_{aq})=2.7$ より吸収線量を求め，次にこの吸収線量を用いてSPR信号の計算機によるシミュレーションを行い最も実験データと合致するG値を決定した。電子線と分析光の光軸を一致させるために試料セルの前後に直径3mm以下の穴のあいたスリットをつけた。分子吸光係数εの値の誤差が結果に影響を与えないように，nPRとSPRにおいて同一の波長の光，633nmのHe-Neレーザー光とチェレンコフ光がそれぞれ分析光として用いられた。シミュレーションを行う場合にマクロパルスの波形をパラメーターとして取り入れるためにその観測を行った。

4・2・1 吸収線量の測定

試料は三回蒸留水を用い実験直前に2cmセル中で30分以上アルゴンによりバブリングされるか，または，

第3章図3・1に示された循環系によりリザーバー中でアルゴン飽和されてセルに送り込まれて照射された。図4・1にSPR装置の一部を変更してnPRを行う場合の光学装置と検出装置の概略を示す。He-Neレーザーからの633nmの光は，アルミ製光チョッパーにより幅8msのパルス光となり試料セルを通過する。この光パルスの中心部に同期して電子線パルスが発射され試料を照射する。光吸収信号はカットオフフィルター（500nm），633nmに設定された分光器を通り，光電子増倍管(R446UR)により検出され，直接高速波形記憶装置(岩崎通信機 DM901形デジタルメモリー)に入力され，A/D変換された後に保持される。記憶された波形はD/A変換されてオシロスコープまたはX-Yレコーダーに出力されて解析される。このシステムの時間分解能は電子線パルス幅（約11ns），光電子増倍管の応答時間（2.6ns），波形記憶装置の最短データ取得時間間隔（10ns）などによる影響を受けるので15ns程度と考えられる。図4・2に観測された水和電子の吸収信号の例を示す。パルス後100nsにおける吸光度は $\log(I_0/I')$ により算出されるので，分子吸光係数 $\varepsilon_{633nm} = 14400\ M^{-1}cm^{-1}$ [19]，$l = 2.0\ cm$，$\rho = 1.0\ g/cm^3$ を用いると(4・4)式より吸収線量が求められる。この例では $OD = 0.404$，$Da = 5.0\ krad$ となった。ライナックの初期変動の影響を避けるために，データはマイクロ波投入(set up on)後15分以上たってから取得された。

4・2・2 手順

4回の実験における内容と手順は以下に示す通りである。

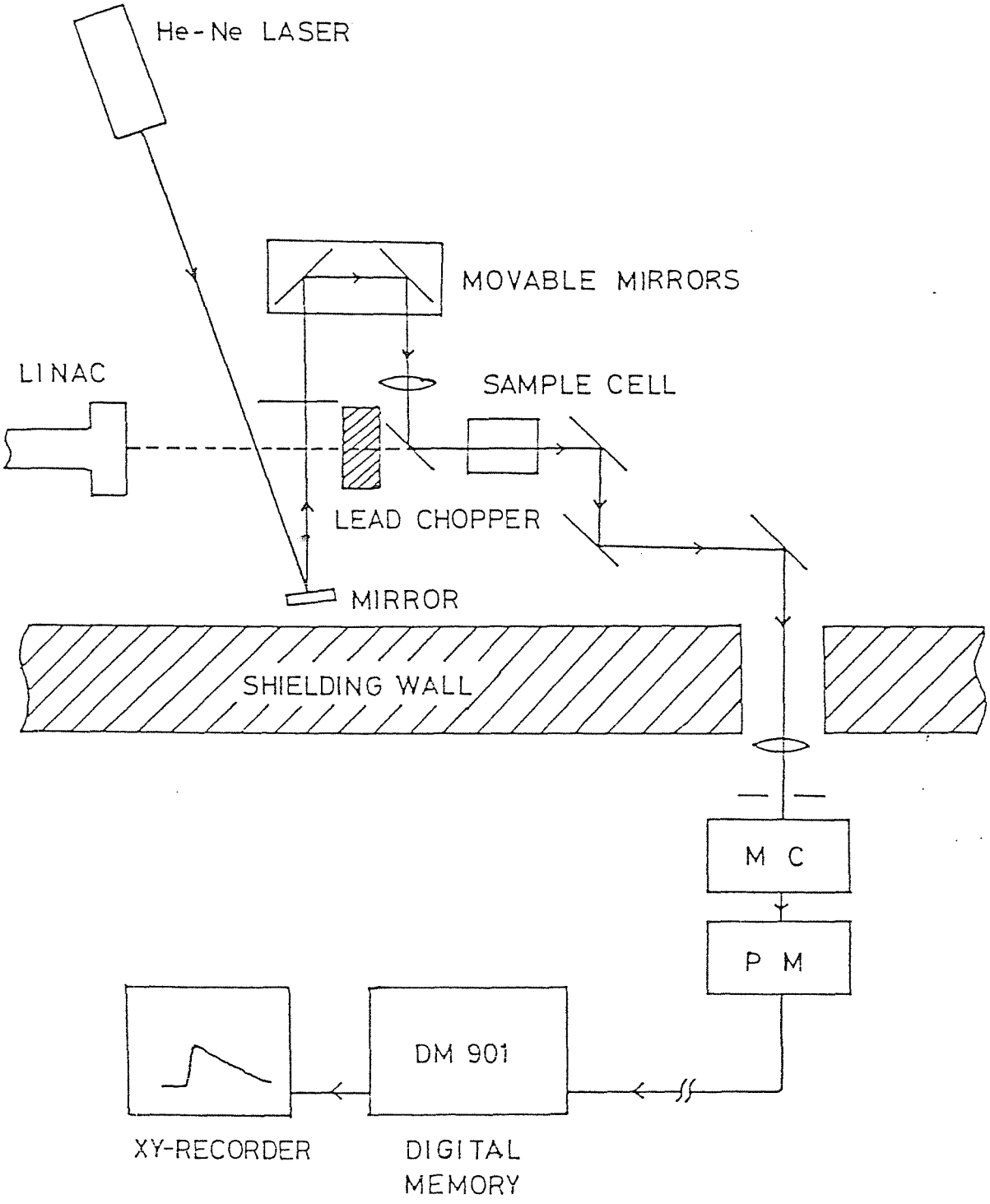


図4·1　吸収線量測定のための1ナノ秒パルスラジオリシス・システムの概略.

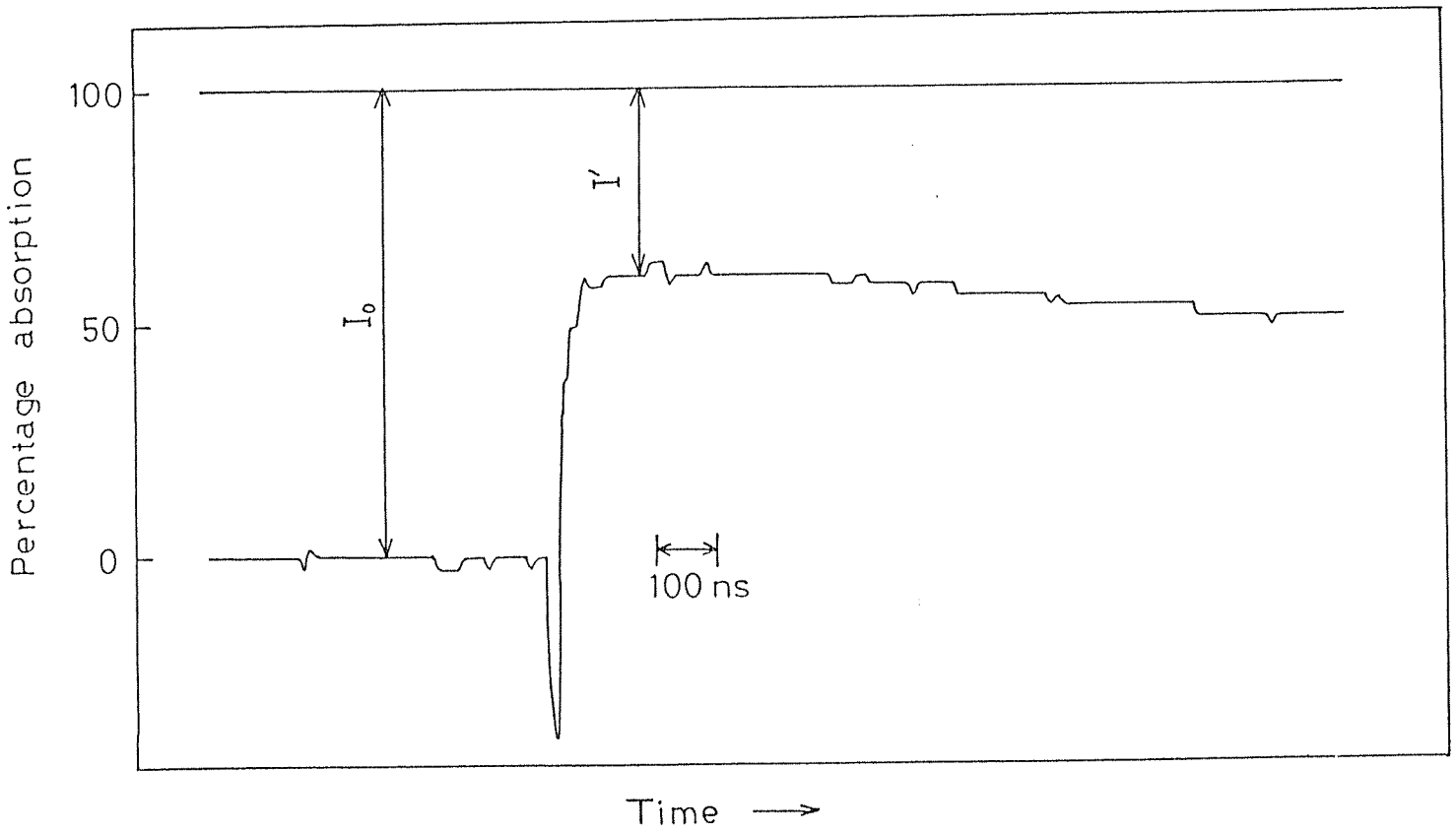


図 4.2　　ナノ秒パルスラジオリシスによる水和電子の吸収信号の観測例.
波長，633 nm ; データ取得間隔，10 ns.

Run Ⅰ.

Ⅰ-1 : 1.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅰ-2 : 1.0 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅰ-3 : 0.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅰ-4 : 吸収線量の測定。
Ⅰ-5 : 吸収線量の測定。

Run Ⅱ.

Ⅱ-1 : 1.0 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅱ-2 : 0.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅱ-3 : 吸収線量の測定。
Ⅱ-4 : 0.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅱ-5 : 0.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅱ-6 : 吸収線量の測定。

Run Ⅲ.

Ⅲ-1 : 0.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅲ-2 : 純水の SPR。
Ⅲ-3 : 吸収線量の測定。
Ⅲ-4 : 吸収線量の測定。

Run Ⅳ.

Ⅳ-1 : 0.5 M $HClO_4$ の SPR。
Ⅳ-2 : 純水の SPR。
Ⅳ-3 : 吸収線量の測定。

長期間にわたる実験結果の変動を見るために 0.5M $HClO_4$ 水溶液が各 Run で用いられた。さらに短期間における変動を調べるために同じ試料が Run Ⅱ で、それぞれ新たに調製されて用いられた。

4.2.3 シミュレーション

SPRにおいて観測される結果は個々の微細構造電子線パルスにより生起された現象そのものではないのでマクロパルスの幅および波形による影響を受けるためにそれらを考慮したシミュレーションを行い微細構造パルス当りに起こる現象の解析を行わなければならない。シミュレーションの詳細はすでに第3章に述べてあるので省略する。ここではマクロパルス波形と補正について述べる。図4.3はマクロパルス波形の観測の結果であり，a,bはBモード，Cモードチェレンコフ光を光電子増倍管により検出し，500 MHz オシロスコープ（Tektronix 7904）により観測したもので破線は半値幅が11 nsのガウス曲線を示している。Cは電子銃エミッションモニターの波形であるが，半値幅11 nsのガウス曲線に良く合致する。以上の結果よりマクロパルスの波形を半値幅11 nsのガウス曲線により近似して微細構造電子線パルスおよびそれが空気中で発生するチェレンコフ光の強度分布を図4.4に示す様に計算に取り入れた。過塩素酸水溶液の比重は次に示す値を用いて計算を行った。0.5M $HClO_4$ (1.0293)[20], 1.0M $HClO_4$ (1.0586), 1.5M $HClO_4$ (1.0879)。微細構造パルス幅を35 psとして時間分解能に対するその他の寄与（たとえば試料中における光と電子線の速度の違い）を無視したが，パルス内における水和電子の H^+ との反応による減衰を考慮して有期信号強度を純水の場合に比較し，それぞれ0.8816（0.5M $HClO_4$），0.785（1.0M $HClO_4$），0.707（1.5M $HClO_4$）倍としてシミュレーションを行った。なおシミュレーションの計算時間短縮のために，CBASICによりコンパイルされたセーブファイルを使用した。

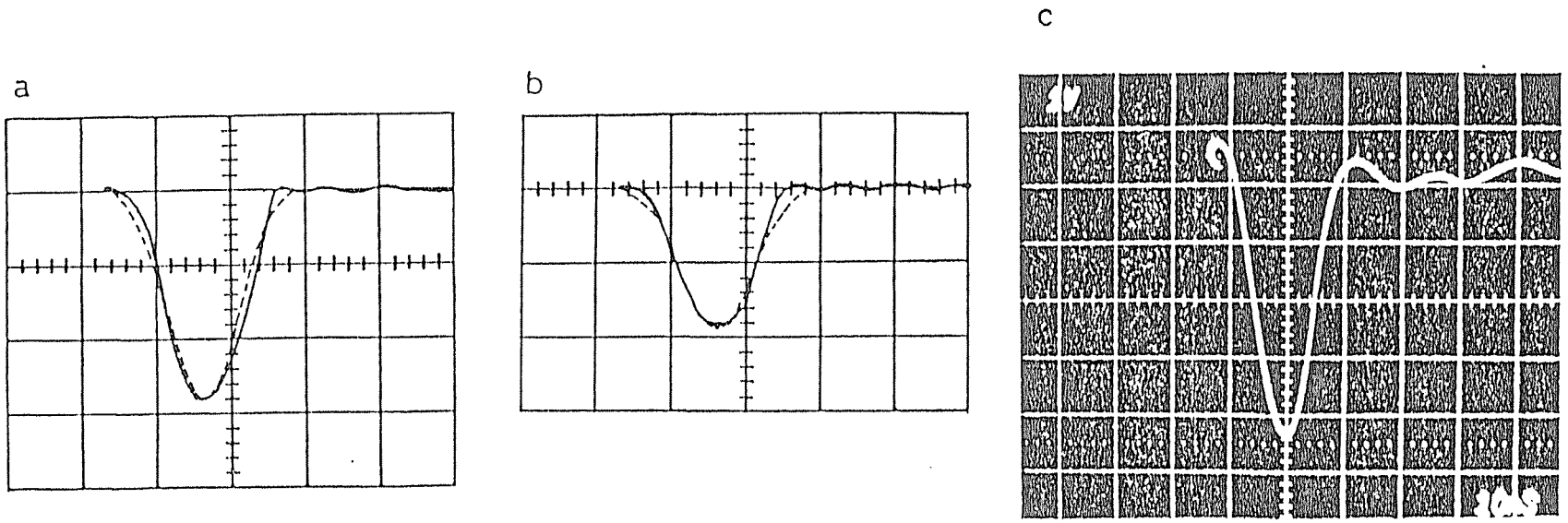


図 4·3　マクロパルス波形の観測

a，Bモード光　；b，Cモード光　；　たて軸 10mV/div，よこ軸 10ns/div，
破線は 半値幅 11ns のガウス曲線。

c，電子銃エミッションモニター波形；　たて軸 1V/div，よこ軸 10ns/div.

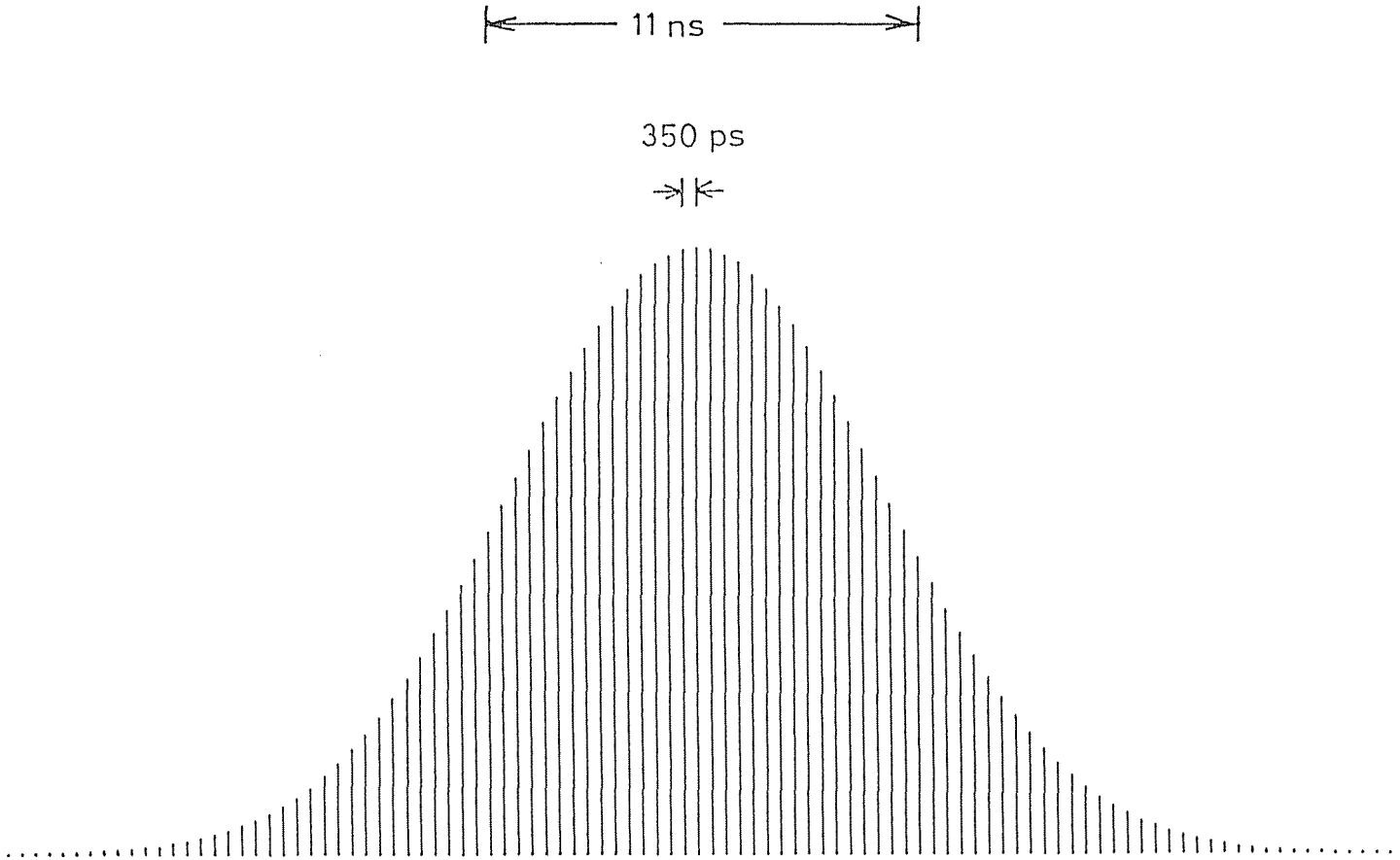


図 4·4　シミュレーションに用いた微細構造電子線パルスとチェレンコフ光の強度分布。

4.3 結果

4.3.1 Run I の結果

表4.1に吸収線量測定の結果を示す。これより得られる吸収線量を標準偏差とともに示すと，I-4の場合は(4.35±0.28) krad，I-5の場合に(5.01±0.16) krad となる。これらの測定にはSPRと光路長は同じであるが異なるセルを用いているためにセルのセルホルダーへの設置時における光軸とビーム軸のわずかなずれが生ずる可能性があるために大きな吸収線量の方がよりSPRの光軸と合っているものとしてシミュレーションに用いた。吸収線量を5.01 krad と

表 4.1 吸収線量の測定の結果 (Run I)

		O.D.	Dose (krad)
I-4	1	0.388	4.81
	2	0.344	4.27
	3	0.332	4.12
	4	0.338	4.20
			4.35 ± 0.28
I-5	1	0.400	5.00
	2	0.420	5.20
	3	0.408	5.06
	4	0.380	4.71
	5	0.410	5.09
			5.01 ± 0.16

して G値を4.0と4.8とした場合のシミュレーションの結果とSPR信号との比較を図4.5に示す。0.5–1.5 M $HClO_4$ のいずれの場合もG=4.0では実験値より小さいがG=4.8では良く合致することが示された。マクロパルスの半値幅の変化による影響を調べるために，10nsとしたときのシミュレーションと12nsとしたときのものを図4.6および4.7に示した。いずれの場合もG=4.8の方がより実験値との一致が良い。

4.3.2 Run II の結果

吸収線量は表4.2に示されたように，II-3の測定では(4.96±0.03) krad，II-6では(5.06±0.08) kradであった。この場合もRun Iのところで述べた理由により5.06 kradを用いてシミュレーションを行った。図4.8にII-2, 4, 5において得られた0.5 M $HClO_4$ のSPR信号とG=4.0, 4.8としてシミュレーションを行った結果を示す。SPR信号の再現性は良好でありG=4.0の場合に良く合致することが明らかである。図4.9は1.0 M $HClO_4$ のSPR信号と0.5 M $HClO_4$ の平均化されたSPR信号とシミュレーションの比較であり，この場合にもG=4.0が良い合致を示した。

4.3.3 Run III の結果

吸収線量は表4.3に示されるように，III-3の測定では(4.59±0.28) krad，III-4では(4.37±0.21) kradであった。この場合も4.59 kradを用いてシミュレーションを行った。図4.10に0.5 M $HClO_4$ のSPR信号とシミュレーションの結果を示す。この場合には，G値は4.8よりも大きい値(5.0~5.2)で良く合致する

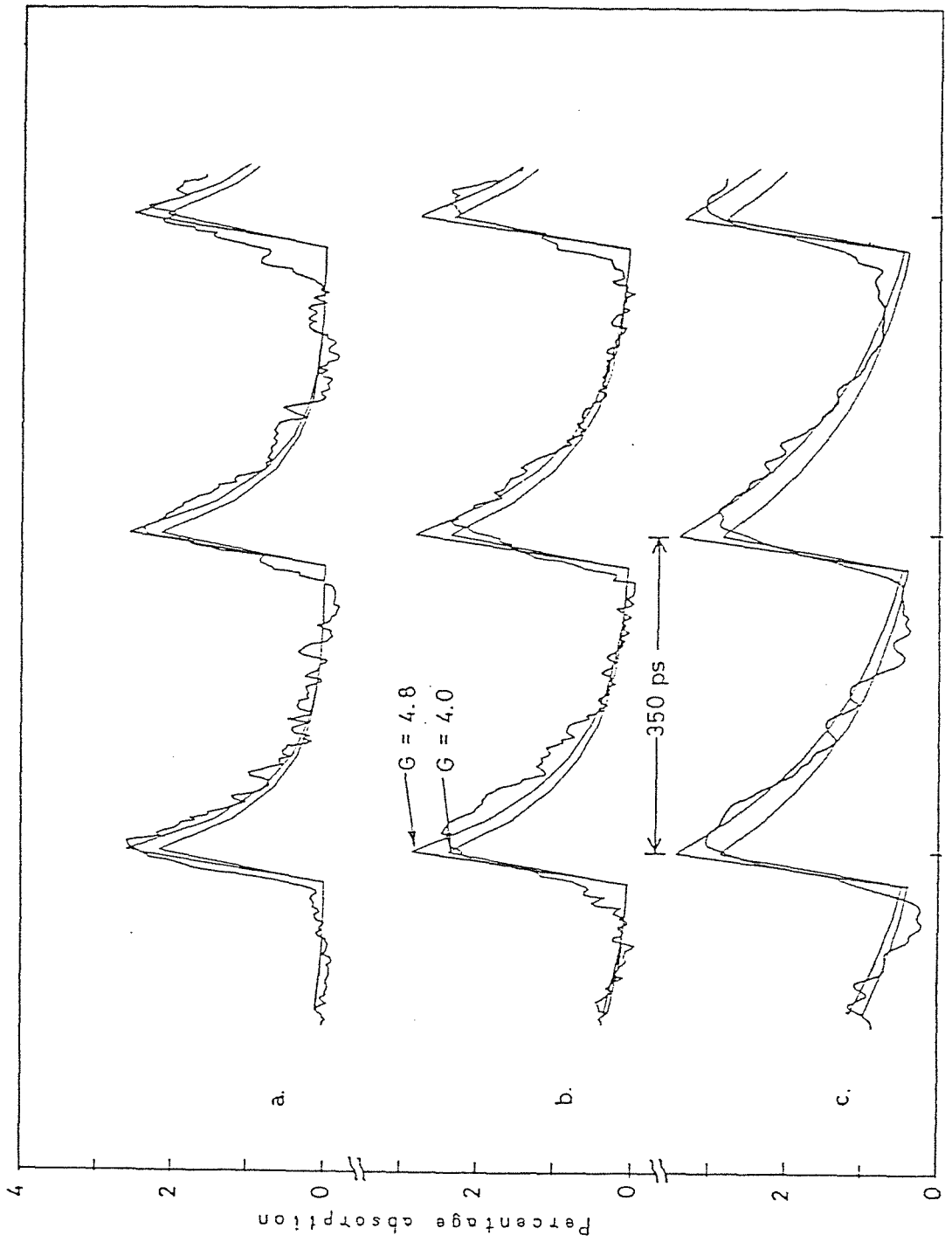


図 4.5　Run I の SPR 信号 と シミュレーション。
a, 1.5M $HClO_4$; b, 1.0M $HClO_4$; c, 0.5M $HClO_4$

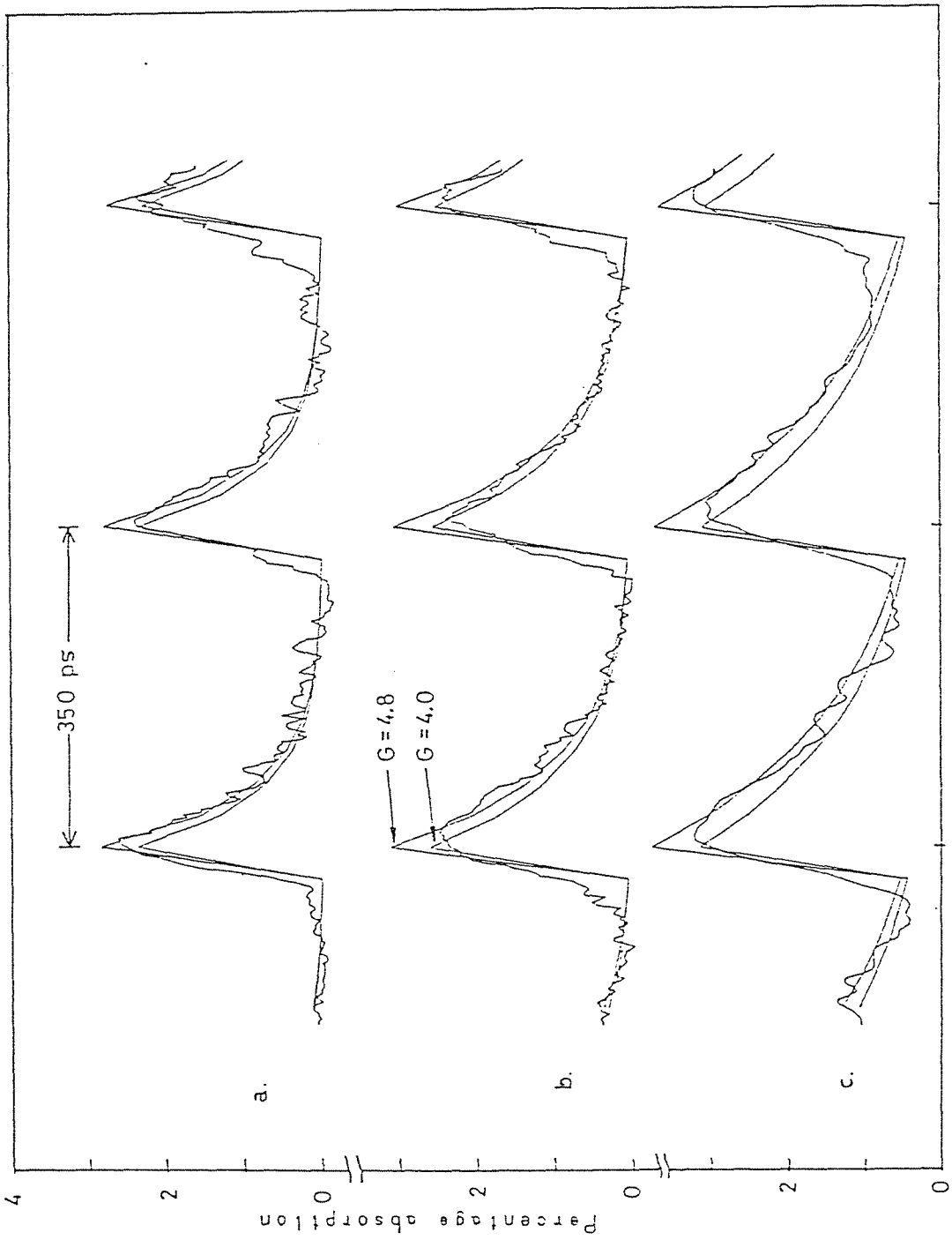


図4.6 パルス幅 10 ns としたときの シミュレーション (Run I).
a, 1.5M $HClO_4$; b, 1.0M $HClO_4$; c, 0.5M $HClO_4$.

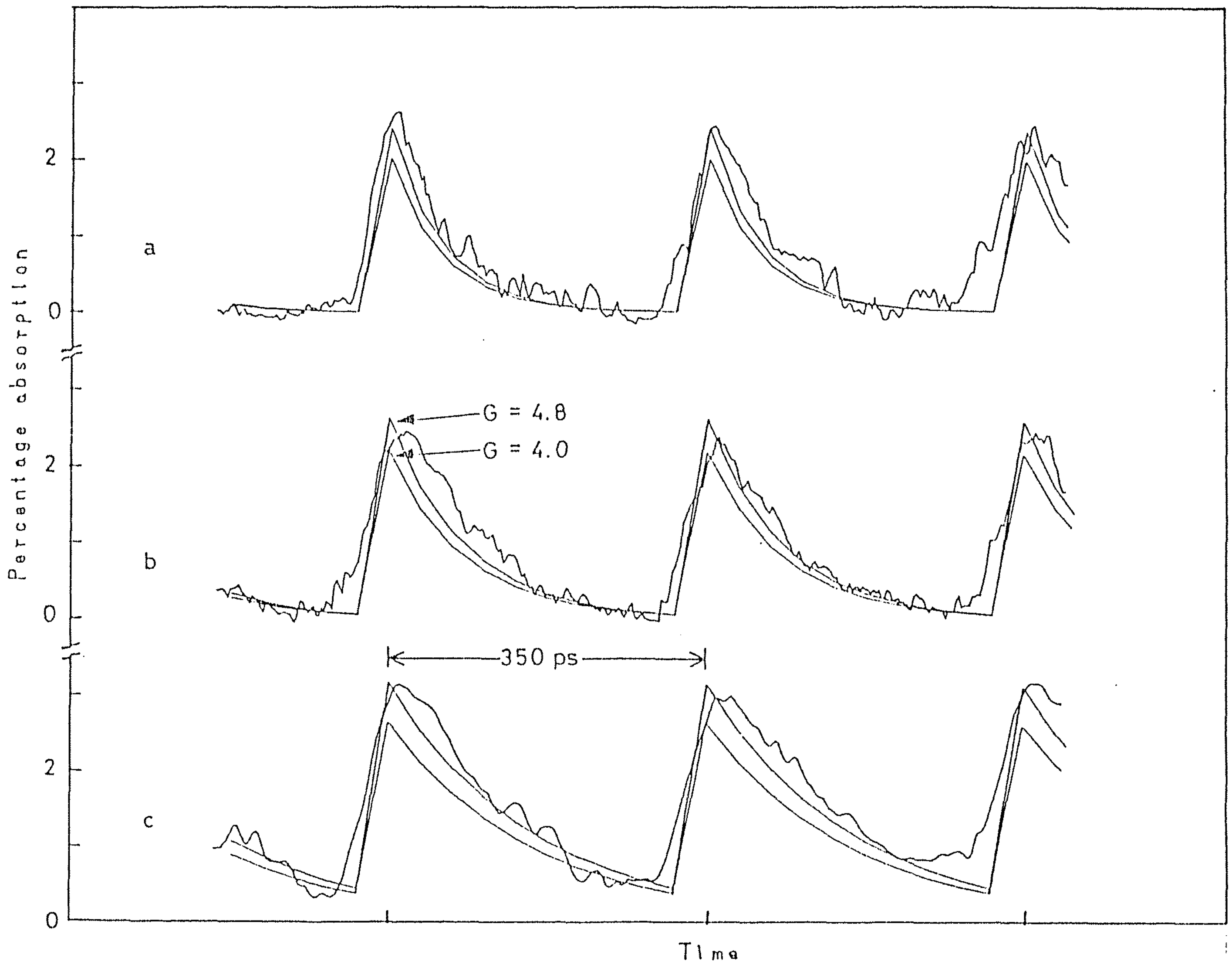


図4・7　パルス幅 12ns としたときのシミュレーション (Run I).
a, 1.5M $HClO_4$; b, 1.0M $HClO_4$; c, 0.5M $HClO_4$.

表 4.2　吸収線量の測定の結果 (RunII)

		Dose (krad)
II-3	1	4.93
	2	4.80
	3	4.95
	4	5.03
	5	4.94
	6	5.14
		4.96 ± 0.03

		Dose (krad)
II-6	1	4.90
	2	5.10
	3	5.01
	4	5.19
	5	5.05
	6	5.05
	7	5.10
	8	5.01
	9	5.15
		5.06 ± 0.08

表 4.3　吸収線量の測定の結果 (RunIII)

		Dose (krad)
III-3	1	4.65
	2	4.97
	3	4.85
	4	4.36
	5	4.75
	6	4.75
	7	4.51
	8	4.31
	9	4.67
	10	4.14
	11	4.30
	12	4.76
		4.59 ± 0.28

		Dose (krad)
III-4	1	4.42
	2	4.37
	3	4.35
	4	4.24
	5	4.36
	6	4.04
	7	4.59
	8	4.08
	9	4.47
	10	4.88
	11	4.36
	12	4.32
		4.37 ± 0.21

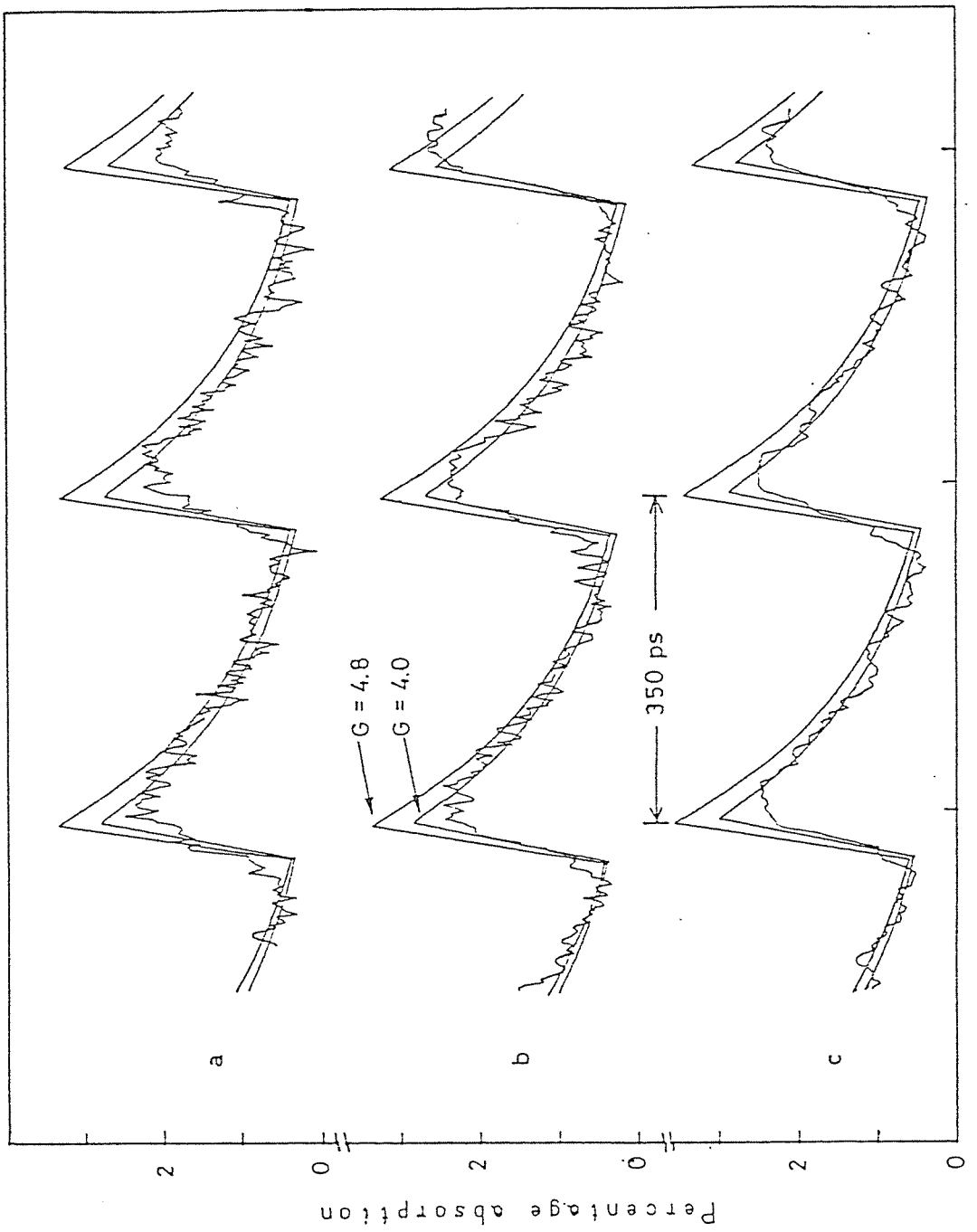


図 4.8 Run II における 0.5 M $HClO_4$ の SPR 信号とシミュレーション。
a, II-2 の SPR 信号; b, II-4 の SPR 信号; c, II-5 の SPR 信号.

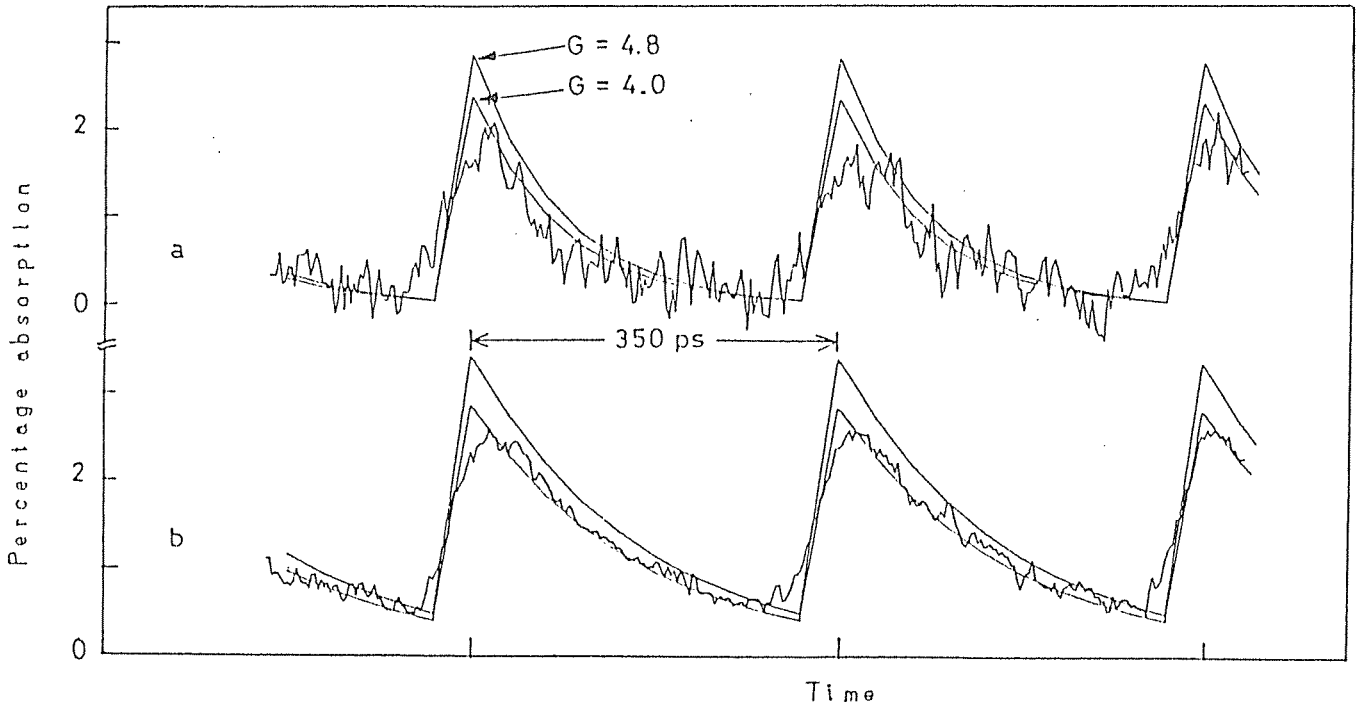


図 4·9　Run II における 1M および 0.5M $HClO_4$ の SPR 信号と
シミュレーション。

a, 1M $HClO_4$ の SPR 信号; b, 0.5M $HClO_4$ の SPR 信号 (II-2, 4, 5 の平均)

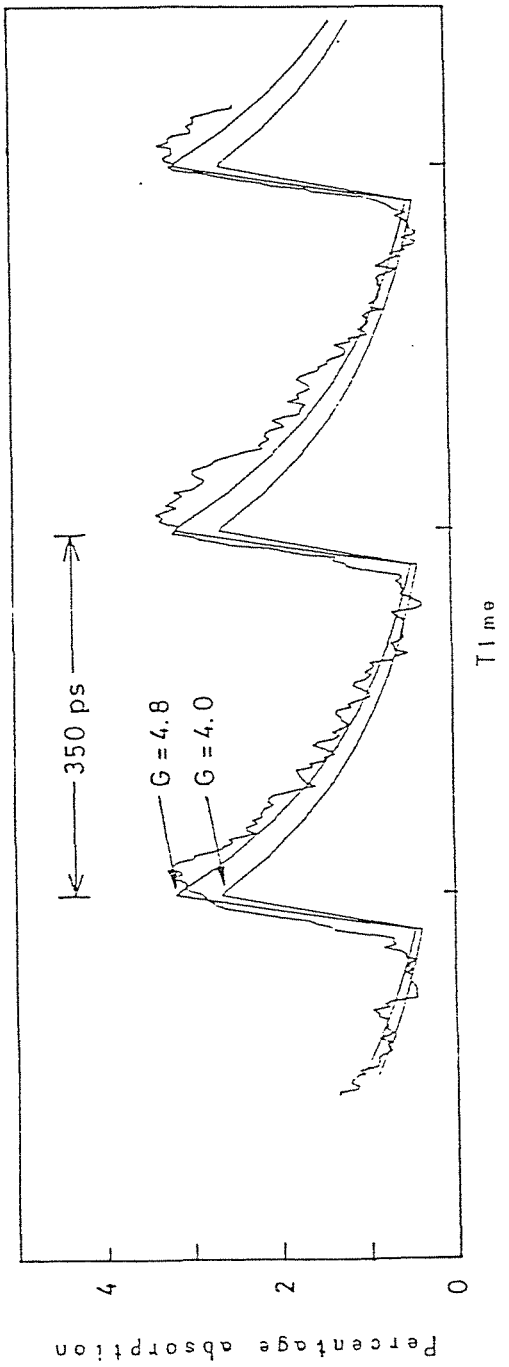


図 4.10　Run III における 0.5M $HClO_4$ の SPR 信号と
シミュレーション。

ように見える。図4.11に純水中において得られた水和電子のSPR信号とシミュレーションを示す。水和電子の半減期を1μsとした。この場合には微細構造パルス当りの光吸収に相当するステップの高さと信号のビルドアップによるベースラインの高さの両者の比較が可能であるが，G=4.8の場合には両者とも良く合致するが G=4.0 ではどちらも合わないことが示された。

4.3.4 Run Ⅳの結果

吸収線量の測定はこの実験においては SPR と同一のセルと循環系を用いて行われた。結果を表4.4に示す。吸収線量は (4.10 ± 0.30) krad と得られたのでこれを用いてシミュレーションを行った。図4.12に 0.5 M $HClO_4$ の SPR 信号とシミュレーションの結果を，図4.13に純水の SPR 信号とシミュレーション

表4.4 吸収線量の測定の結果 (Run Ⅳ)

		Dose (krad)		Dose (krad)
IV-3	1	4.26	10	4.94
	2	4.01	11	4.08
	3	3.98	12	4.11
	4	4.05	13	3.60
	5	4.05	14	4.47
	6	4.14	15	4.05
	7	4.05	16	4.25
	8	4.01	17	3.53
	9	4.09		4.10 ± 0.30

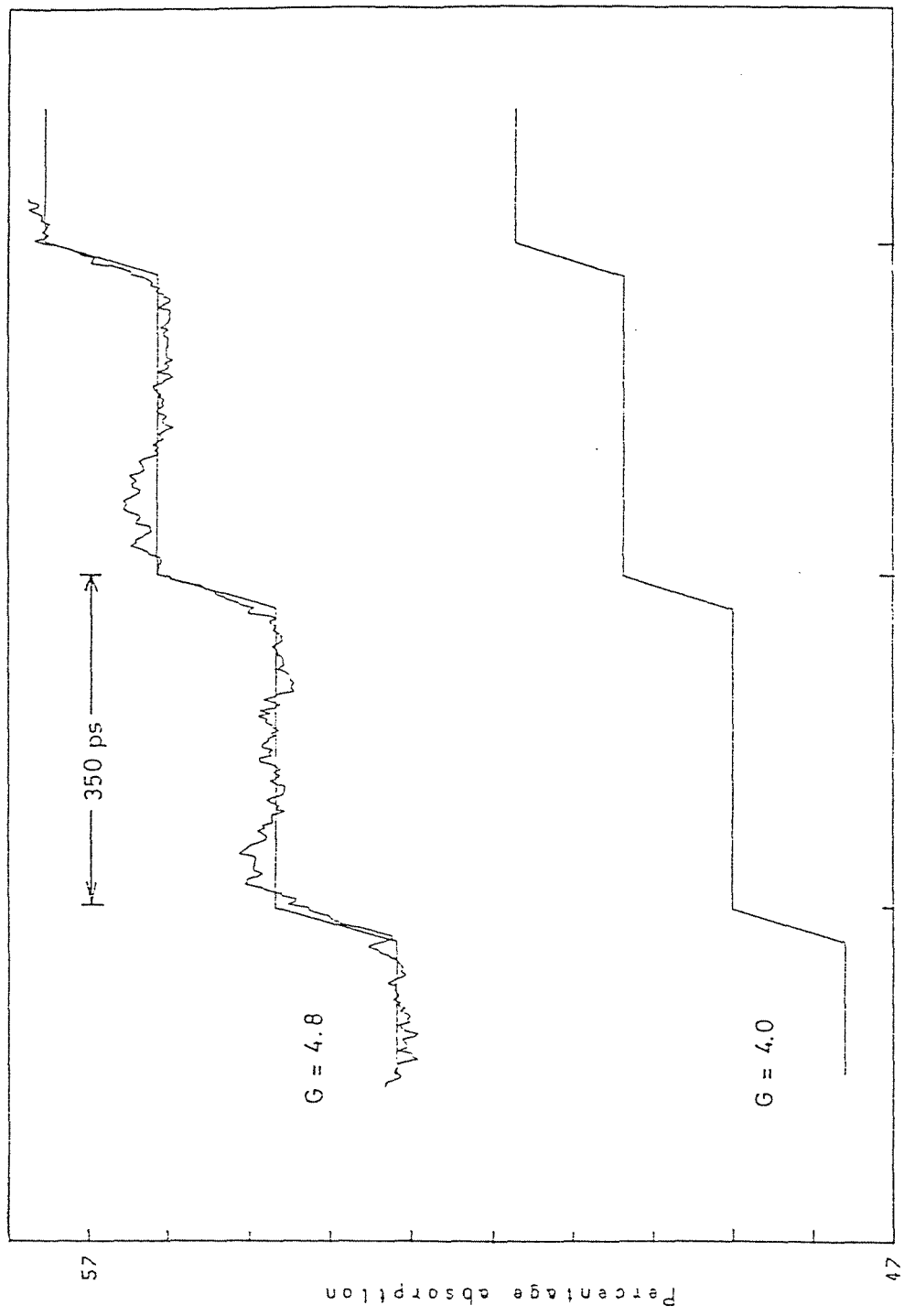


図 4・11　Run III における純水の SPR 信号とシミュレーション.

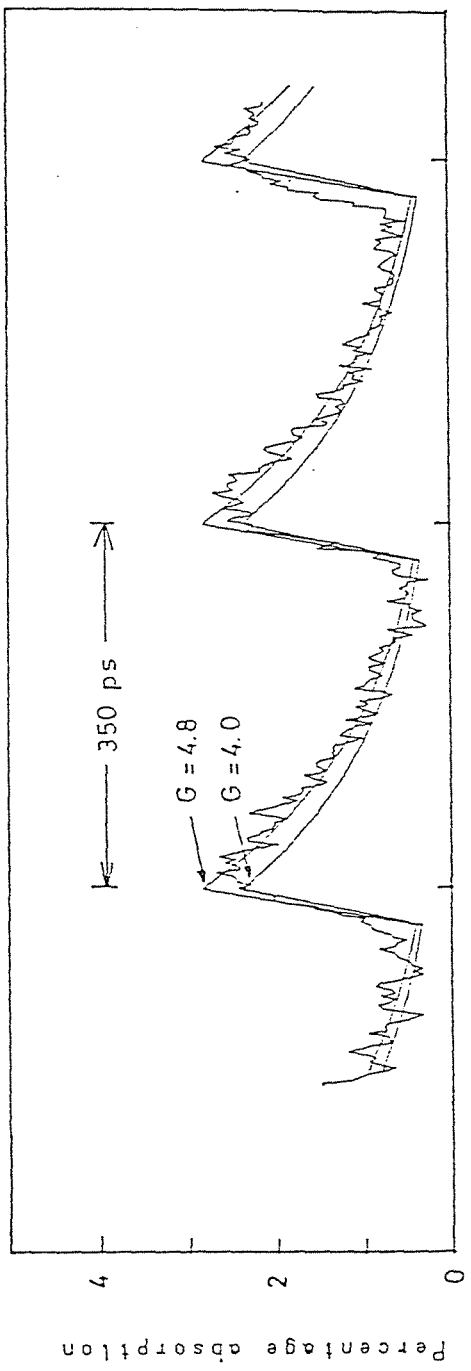


図 4・12　Run IV における 0.5 M $HClO_4$ の SPR 信号とシミュレーション.

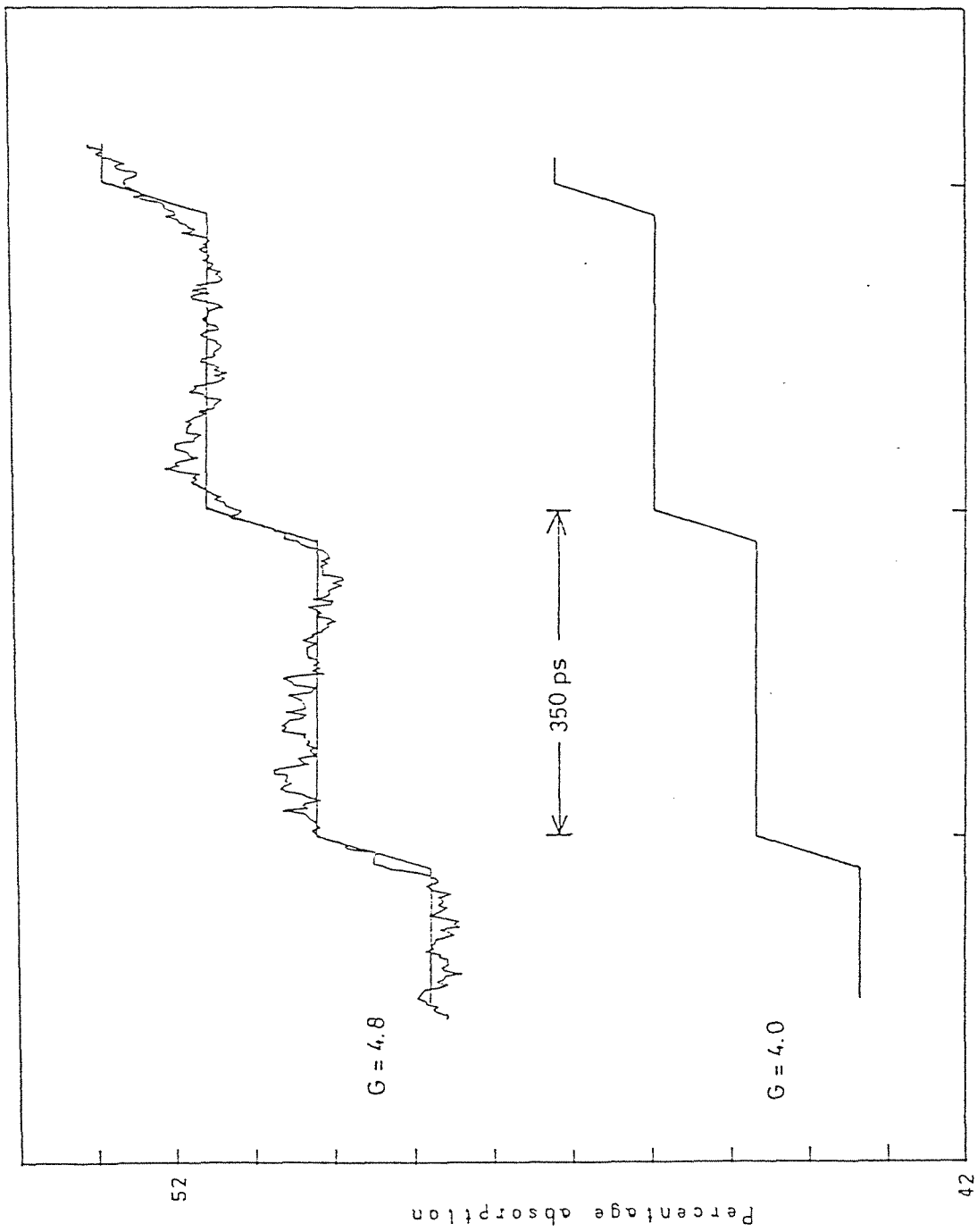


図 4-13　Run IV における純水の SPR 信号とシミュレーション。

の結果を示す。どちらの場合にも G=4.8 のときに良く合致した。

4.4 考察

4回の実験において求められた吸収線量とそれを用いて行った SPR 信号のシミュレーションの結果から得られた水和電子の 30 ps における G 値を表 4.5 に示す。吸収線量はライナックの調整状態と光学系

表 4.5 吸収線量とシミュレーションにより求められた水和電子の G 値

Run	Dose, krad	pure water,	0.5M H^+,	1.0M H^+,	1.5M H^+
Run I	5.01±0.16	—	4.8±0.1	5.0±0.2	4.9±0.1
Run II	5.06±0.08	—	4.1±0.2	4.0±0.2	—
Run III	4.59±0.28	4.8	5.2±0.2	—	—
Run IV	4.10±0.30	4.8	4.8±0.1	—	—

の調整状態により 4.10 − 5.06 krad と変動するが，シミュレーションにより得られた G 値は Run II の小さな値を除いて 4.8±0.2 で一致していると考えられる。Run I における吸収線量，4.35 と 5.01 krad，Run III における 4.37 と 4.59 krad などから SPR セルと異なるセルを用いた場合に光軸とビーム軸とのずれの可能性が考えられるが，このように異なるセルによる吸収線量の測定値のばらつきが大きい場合には最大値をもって光軸の一致が最も良いとした仮定は上記の結果から支持される。Run IV においては SPR セルを用いて吸収線量の測定を行ったので光軸のずれは全

くないと考えられる。SPR信号の観測と吸収線量測定との間には光学系の1部変更が必要なために，最小限1時間程度の時間差があるが，RunIIの結果よりSPR信号および吸収線量のどちらに関しても，再現性良く得られることより1日の実験時間中においてライナックは十分安定であると言える。次にシミュレーションにおいて用いられたパラメーターの影響について検討を行い求められたG値に対してどのように寄与するかを論じる。まずマクロパルスのパルス幅であるがRunIの場合に図4.5-7に示されたようにパルス幅はSPRの信号強度に反比例するので同じ信号を得るにはパルス幅11nsのときにG=4.8であれば10nsではG=4.4，12nsではG=5.2とすると同じ信号強度が得られる。電子銃のエミッション波形およびチェレンコフ光信号の波形の観測からビーム波形はガウス曲線に近似でき半値幅は11nsであることが明らかになったが，これらの測定系の時間分解能は数十ピコ秒と考えられるために，より時間分解能のすぐれた測定によりこれらのパラメーターを精度良く求める必要がある。この様な目的のためにピコ秒の応答を有するストリークカメラによるチェレンコフ光の観測により微細構造パルス数の決定と強度分布を毎回測定することが望ましい。パルス幅測定の誤差を±1ns程度とするとG値は4.8±0.6程度の範囲にあると考えられるが測定系の応答時間を考慮するとパルス幅は11nsよりも短いとするのが常識的であるのでG値は4.6よりも大きい可能性が強い。過塩素酸溶液のシミュレーションにはパルス内の減衰を考慮したが，RunIIIおよびRunIVにおいてはそのような減衰を考慮する必要のない純水のSPR信

号の観測を行い，そのシミュレーションの結果 G=4.8 の時に実験データと最も良く合致することを示した。これは 0.5M $HClO_4$ の結果と一致する G 値を与えることより適度な減衰が用いられたことを示している。純水の SPR 信号には微細構造パルス当りの信号に相当するステップと水和電子の減衰が速いために生じる吸収の蓄積によるベースラインのビルドアップの2つの情報が含まれているためにシミュレーションによる G 値の決定が精度良く行えることが図 4.11, B より明らかである。その他のパラメーター，セルの光路長はいずれも 2.0 cm であり，また吸光係数の値は SPR と nPR で同じ波長を使用したので誤差の原因とはならない。以上の考察より 30ps における水和電子の G 値は 4.8±0.2 あるいは 4.6 以上という結論が導かれる。Run II では例外的に 4.0 という小さい値が得られたが，この原因として推察されるのはパルス幅の広がりである。ライナックのビーム調整において，電子銃ヒーター電流およびグリッドパルス電圧を増大するとエミッション および ビーム電流が増大する。ところでこれを続けてゆくと最初はエミッションの波高のみが増大するがある値以上からは波高は変化せずパルス幅が増大するだけとなる。SPR の実験においては最小のパルス幅で最大のエミッションを得るためにこのような特性点の近くでライナックの調整が行われる。表 4.5 より明らかなように Run II における吸収線量は 5.06 krad と最も大きく従ってライナック調整後の変動によりパルス幅が増大した可能性がある。パルス幅が 11ns でなく 12ns であったと仮定すると Run II における G 値は 4.4 以上となる。本研究で得られた水和電子の G 値を含めて他の研究

著の報告した実験値および理論計算により求められたG値を 10^{-11} — 10^{-8} 秒の領域にわたり図4・14に示した。Wolffら[5,6]の30psで4.0という値を除けば実験値はSchwarz[15]のスパー拡散モデルによる計算値よりもいずれの時間においてもG値が0.3—0.4大きいが傾向は一致しておりスパー内における速い反応をよく表わしている。Schwarz[15]の計算は，初期生成物が e^-_{aq}，$H^\cdot$，$^\cdot OH$，H_3O^+ のみであり，それらは放射線の通り路にそって局所的に濃度の高い領域（いわゆるスパー）にガウス分布しており，拡散のみを考慮し，静電的相互作用，長距離相互作用などを無視するという仮定に基づいており，最終生成物である H_2 や H_2O_2 の収率を最も良く再現するように $G(e^-_{aq})$ が決められているが，水和される以前のいわゆるドライ電子の反応[6,23,24]が考慮されていない等の問題がある。同様の計算がKuppermann[16]およびBalkasら[17]に行われており結果はSchwarzのものに近い。Freeman[18]は $G(e^-)_0 = 4.0$ と仮定しイオンペアーの初期分布を特定なものを用いて再結合は溶媒和の後に起こるとして図のような曲線を得たがこれは実験値および他の理論とかなり異っている。RzadとSchuler[22]は e^-_{aq} の前駆体を $0.5\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ という高い移動度をもつものとしてそれが 2.5×10^{-12} s以内に水和されて通常の値（$0.0018\,V^{-1}s^{-1}$）になるとして計算を行った。現在までのところ 10^{-11} — 10^{-8} の領域において実験値は理論値を上まわっており一致するモデルはないがSchwarzの例に見られるように減衰の傾向は一致している。今後理論的モデルの改良と適度なパラメーターの選択が必要であるとともに実験データの精度の向上と広い時間領域における $G(e^-_{aq})$ の観測が望

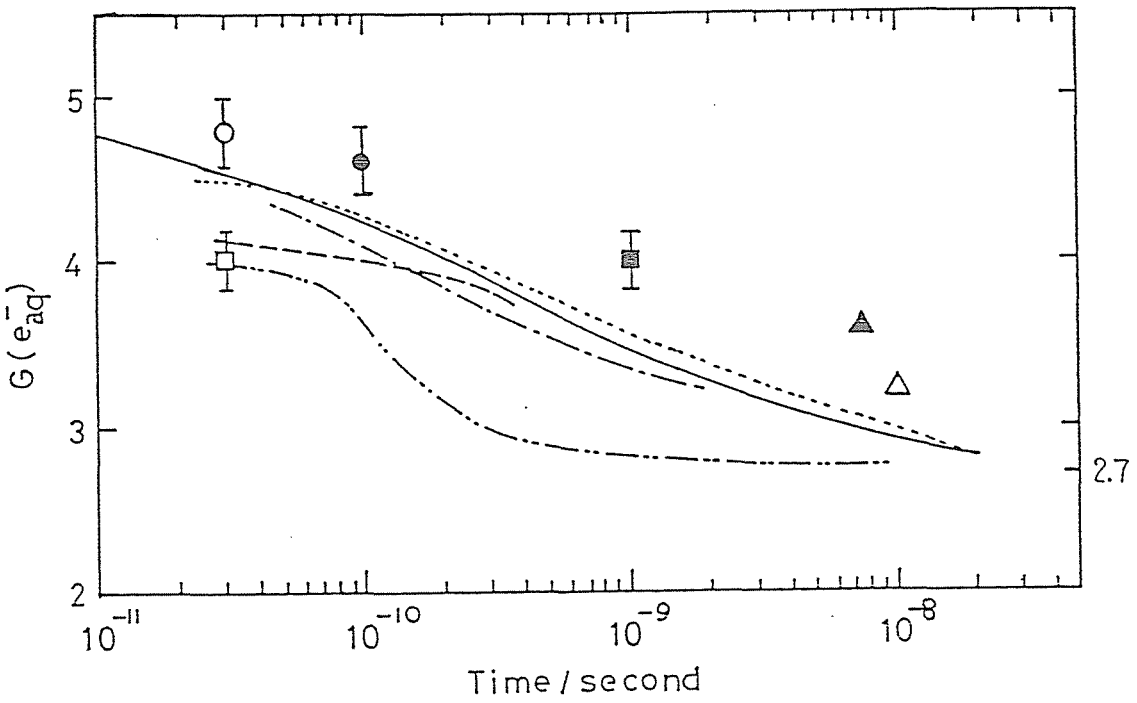


図 4·14　水和電子の G 値の時間変化。

実験値：　○，本研究；　□，Wolff ら[5,6]；
●，Jonah ら[7]；■，Jonah ら[21]；
▲，Buxton[12]；△，Thomas, Bensasson[13]

理論値：(——)，Schwarz[15]；(— — —)，Rzad, Schuler[22]；
(------)，Balkas, Fendler, Schuler[17]；
(—·—)，Kuppermann[16]；(—···—)，Freeman[18]

まとめ

4.5 結言

本章では30psにおける水和電子のG値を決定するためにSPR装置を用いその一部を変更してナノ秒パルスラジオリシスを可能にし，まず100nsにおける既知のG値2.7を用いて吸収線量を求めた。次に過塩素酸水溶液および純水中において観測された水和電子のSPR信号のシミュレーションにより最も良く合致するG値を求めた。シミュレーションにはマクロパルス波形，試料の比重，微細構造パルス内の減衰等を考慮した。5か月間に4回の実験が行われた結果30psにおけるG値として4.8±0.2が得られた。他の研究者による水和電子のG値の実験値を加えて時間変化のスパー拡散モデルによる理論計算との比較の結果は10^{-11}–10^{-8}秒の領域において実験値はいずれの時間においてもG値にして0.3–0.4大きい傾向が見られたが両者ともスパー内における速い反応を明らかに示している点で一致している。ピコ秒領域における水和電子のG値は吸収線量および短寿命化学種の収率を決定する上で重要な基準となるばかりでなく放射線化学物期過程の特徴のひとつであるスパー内反応の実験的・理論的研究にとり重要な情報を与えるものであり今後の研究の発展により，より初期のG値の決定および理論的モデルの改良が期待される。

第4章　参考文献

1) M. Burton, J. Phys. Colloid Chem., 51, 611 (1947).

2) A. Henglein, W. Schnabel, and J. Wendenburg, "Einfuhrung in die Strahlenchemie", Verlag Chemie GmbH,(1969); 同訳, 相馬純吉, 林晃一郎, 柏原久二, 片山明石, 吉田宏, "基礎放射線化学", 化学同人, (1972)

3) "Manual on Radiation Dosimetry". ed by N. W. Holm and R. J. Berry, Marcel Dekker, Inc., New York, (1970).

4) J. W. Hunt, R. K. Wolff, M. J. Bronskill, C. D. Jonah, E. J. Hart, and S. Matheson, J. Phys. Chem., 77, 425 (1973).

5) R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. E. Aldrich, and J. W. Hunt, J. Phys. Chem., 77, 1350 (1973).

6) R. K. Wolff, J. E. Aldrich, T. L. Penner, and J. W. Hunt, J. Phys. Chem., 79, 210 (1975).

7) C. D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller, and E. J. Hart, J. Phys. Chem., 80, 1267 (1976).

8) 片山 明石, 化学と工業, 26, 113 (1973)

9) E. J. Hart and M. Anbar, "The Hydrated Electron", Wiley-Interscience, New York, N.Y., (1970).

10) M. S. Matheson and L. M. Dorfman, "Pulse Radiolysis", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, (1969).

11) I. Draganic and Z. D. Draganic, "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press, Inc., New York, N. Y., (1971).

12) G. V. Buxton, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A., 328, 9 (1971).

13) J. K. Thomas and R. V. Bensasson, J. Chem. Phys., 46, 4147 (1967).

14) A. H. Samuel and J. L. Magee, J. Chem. Phys., 21, 1080 (1953).

15) H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., 73, 1928 (1969).

16) A. Kuppermann, "Radiation Research", ed by Silini, North Holland Publishing Company, (1967), p. 212.

17) T. I. Balkas, J. H. Fendler, and R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 74, 4497 (1970).

18) G. R. Freeman, Adv. Chem. Ser., 82, 339 (1968).

19) E. M. Fielden and E. J. Hart, Radiat. Res., 32, 564 (1967).

20) Merck Index, Merck and Co., Inc., (1976), p.927.

21) C. D. Jonah, E. J. Hart, and M. S. Matheson, J. Phys. Chem., 77, 1838 (1973).

22) S. J. Rzad and R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 77, 1926 (1973).

23) K. Y. Lam and J. W. Hunt, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 7, 317 (1975).

24) W. H. Hamill, J. Phys. Chem., 73, 1341 (1969).

第5章　ピコ秒パルスラジオリシスによる四塩化炭素中に生成する短寿命化学種の研究[1-3]

5.1　緒言

四塩化炭素の放射線化学に関する研究は最近の4半世紀の間に数多くなされてきた。初期の研究においては分子生成物の定量が行われ，脱気された液体四塩化炭素の室温γ線照射により生成する塩素とヘキサクロロエタンのG値（100 eV当りに生成する個数）は等しく0.7－0.8であることが明らかにされた。[4-6] 溶質を加えて照射を行うと非常に高い収率で塩素化物が生成することも同時に明らかにされていたが[5,6]，その後 CCl_3 と Cl ラジカルの収率がスキャベンジャー実験より求められ，$G(CCl_3) = 7.0$ および $7.0 < G(Cl) < 8.3$ という値が得られた。[7] さらに四塩化炭素はイオン化ポテンシャルが11.47 eV[8]と高いために種々の有機分子への正電荷移動が可能であり，一方では効率よく電子を捕捉し，(5-1)の反応により安定化することが知られるようになり，現在までにマトリックス単離法[9,10]およびパルスラジオリシス[11,12]により数多くのカチオン種の光学吸収スペクトルが得られている。純四塩化炭素中および四塩化炭素のアルカンあるいはアルゴンマトリックス中における初期生成物とその反応を解明するために，ナノ秒パルスラジオリシス[13-18]および低温マトリックス単離法[9,19-23]により研究が行われてきた。その結果は320－370 nm

$$CCl_4 + e^- \longrightarrow CCl_3 + Cl^- \qquad (5\text{-}1)$$

および400－500 nmの2つの波長領域に特徴的な吸収バンドが見い出されている。しかしながらこれらのバンドの同定に関しては以下に述べるように意見が分かれているのが現状である。まず紫外領域の吸収に関しては，Louwrier とHamill[19]は77Kにおけるアルカンマトリックス中におけるγ線照射により観測した367 nmバンドをCCl_4^+カチオンと帰属した。Mehnertら[16]はCCl_4の20°Cにおけるナノ秒パルスラジオリシスで340 nmに極大をもつ吸収を観測し同様にCCl_4^+カチオンと帰属した。これに対して，Haら[24]はab initio SCF CIの計算結果に基づき330 nmの吸収をジクロロカルベンラジカル（CCl_2）と同定した。またSuwalski[18]は87-107Kおよび4.2Kにおいてメチルシクロヘキサン中のパルスラジオリシスとγ線照射を行い365 nmの吸収をCCl_3ラジカルとCCl_4^-アニオンから成っていると結論している。次に可視領域の吸収に関してであるが，ShidaとHamillは77Kにおける多結晶CCl_4のγ線照射により観測した400 nmの吸収を正孔と帰属した。[9] AndrewsとProchaska は，[23]アルゴン放電光イオン化後に25Kのアルゴンマトリックス中において425 nmに極大をもつ幅の広い吸収を見い出し，同様な実験における赤外分光により観測されたCCl_4^+カチオンと同じ光分解の挙動を示すことよりCCl_4^+カチオンと帰属した。CooperとThomas[15]により行われた室温ナノ秒パルスラジオリシスの実験では475 nmに極大をもつ吸収が観測され同様にCCl_4^+カチオンと同定された。これに対してアルカンマトリックス中における77Kγ線照射により470 nm付近にLouwrierとHamill[19]により見い出された幅広い吸収バンドと，20°Cにおけるナノ秒パルスラ

ジオリシスにおいて純CCl_4中で観測された480nmの短寿命吸収種[16]は電荷移動錯体（$CCl_4^+ \cdot Cl^-$）と同定された。BühlerとHurni[13,14]は−20°Cにおけるナノ秒パルスラジオリシスにより500nmの吸収バンドを観測し，これを他の型の電荷移動錯体（$CCl_3^+ \cdot Cl^-$）と帰属した。しかしながらGremlichら[25]のab initio configuration calculationの結果はCCl_3^+とCl^-の間のイオンペアーの安定性を示さなかった。このように紫外部の吸収の帰属は，CCl_4^+カチオン，CCl_2ラジカル，CCl_3ラジカル，CCl_4^-アニオンとする意見に分かれており，可視部の吸収も，CCl_4^+カチオン，$(CCl_4^+ \cdot Cl^-)$，$(CCl_3^+ \cdot Cl^-)$，と帰属が行われている。ピコ秒パルスラジオリシスによりこれらの化学種の生成過程を直接観測することによりそれらの同定に関する重要な知見が得られることが予想される。なぜならば，CCl_4^+カチオンは1次過程により生成すると考えられるが$(CCl_4^+ \cdot Cl^-)$，$(CCl_3^+ \cdot Cl^-)$，CCl_2ラジカル等は2次的な過程により生成するからである。本章ではピコ秒パルスラジオリシスにより観測された光吸収信号の生成過程および種々のカチオンスキャベンジャーの効果より短寿命化学種の帰属を行い，四塩化炭素中の放射線化学初期過程の検討を行った。

5.2 実験

四塩化炭素は和光純薬特級試薬をそのまま用いた。ナノ秒パルスラジオリシスの実験においては，無水炭酸カリウムによる乾燥と蒸留による精製が行われたが結果は未処理のresearch grade CCl_4のものと同じであった。[15]また溶存する酸素の影響も無視できる

ことが報告されているので試料の脱気あるいはアルゴンによる飽和は行わなかった。[16] 試料は 150 ml/min の流速で循環された。データの取得法は前章ですでに述べてあるが，2.96 ps 間隔で光学遅延を行い，40–50 ケの A, B, C 各モードの信号を記憶したのちミラーの移動を行った。1 掃引は 317 点のデータより成っているが，多くの波長において動力学データを得るために前半の 150 点の掃引のみでも測定を行った。またビルドアップスペクトルを測定する場合には，可動ミラーを電子ビームに最も近い位置に固定して波長の掃引を行った。

5.3 結果

5.3.1 光吸収信号の生成および減衰の観測

320, 350 および 480 nm において観測された四塩化炭素中に室温で生成した短寿命化学種の光吸収信号の生成と減衰の動力学データを図 5.1 に示す。各トレースは 30 掃引以上の平均であり異なる実験日のデータは吸収線量により補正された。短寿命化学種の減衰がみられるが 350 ps 以内に完了していないために微細構造パルス当りの吸収信号はビルドアップ信号の上に重なっている。図から明らかなように，2 つの異なる生成過程が存在する。320 nm では，電子線パルス内に光吸収化学種の生成が完了し，パルス後に減衰が始まっている。これに対し 480 nm では光吸収化学種の生成はパルス後に開始され 100 ps 程度まで続き，その後減衰する。350 nm ではパルス内の生成とパルス後の減衰が観測され 320 nm のトレースと類似しているがそれに加えゆっくりとした生成が

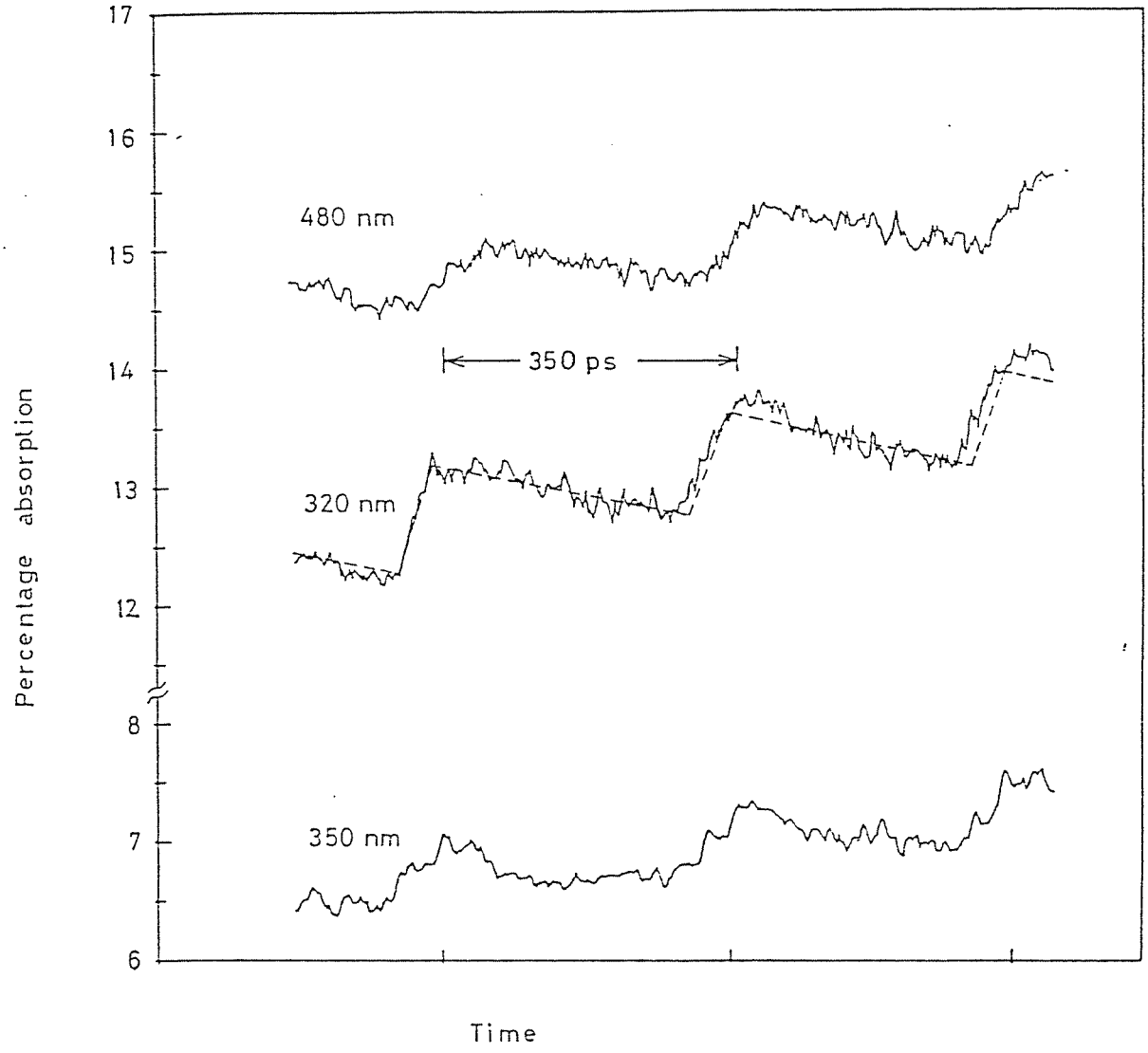


図 5・1　四塩化炭素中における短寿命化学種の生成および減衰の動力学トレース.

存在する。点線はシミュレーションの結果である。吸収線量は 0.5 M $HClO_4$ 水溶液中で観測された水和電子の 625 nm の吸収信号より，$G(e^-_{aq}) = 4.8$ [26], $\varepsilon = 13600\ M^{-1}cm^{-1}$ [27] として求められた 3.5 krad を用い，320 nm における光吸収種の $G\times\varepsilon$ と半減期 $T_{1/2}$ をパラメーターとして実験結果と合致するまでパラメーターの調整を行った。その結果 $G\times\varepsilon = 27600\ M^{-1}cm^{-1}$ および $T_{1/2} = 5.5$ ns の場合に最も良い一致が得られた。ただし信号は1成分のみで減衰は1次に従うと仮定した。

5.3.2 光吸収スペクトル

図5.2にパルス直後およびパルス後 100 ps の時の微細構造パルス当りに生成した光吸収信号のスペクトルを示す。パルス直後には 320 nm 付近に極大をもつ鋭い吸収のみが観測された。100 ps 後には，これに加えて 480 nm 付近に極大をもつ幅広い吸収が観測された。図5.3に光学遅延最小の場合，つまり図5.1の動力学的トレースの左端に相当する，のビルドアップ信号のスペクトルを示す。動力学トレースを得るには数日を要するがビルドアップ信号の測定は1~2時間で可能であるため吸収ピークの波長の決定にはビルドアップ信号を用いるのが好都合である。325 nm に極大をもつ鋭いピークと 475 nm に極大をもつ幅広い吸収が観測された。この場合は図5.2のスペクトルと逆に 475 nm の吸収の方が強度が強くなっている。これは図5.2のデータは微細構造パルス当りの生成量に比例するのに対し，図5.3のビルドアップ信号の場合はそれに加えて光吸収種の寿命にも比例するからであり，可視部の吸収種の方が寿命が長いことを示してる。

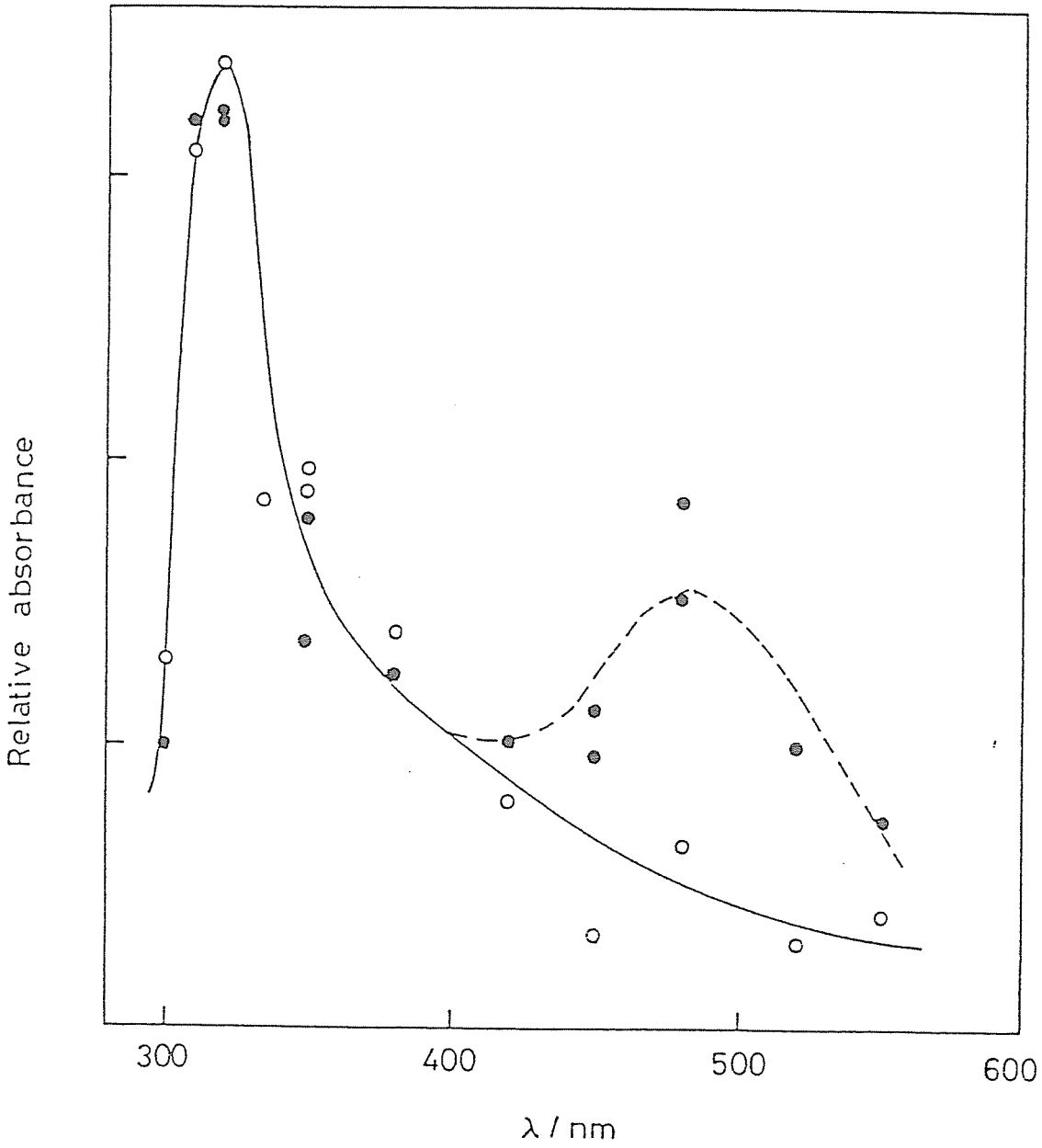


図 5·2　パルス後 および パルス後 100ps における スペクトル
○；パルス後，　●；パルス後 100ps，

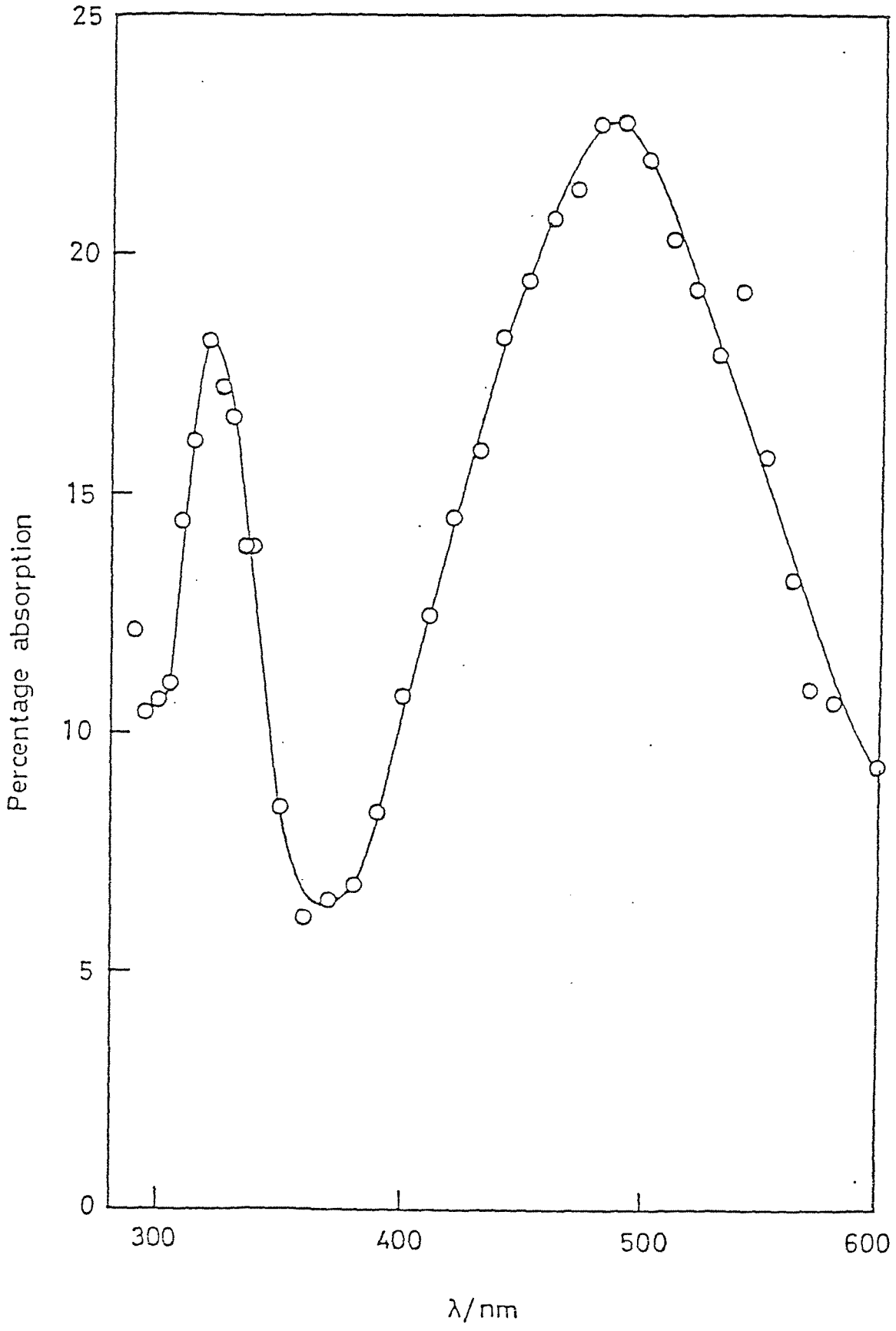


図 5·3　ビルドアップ信号のスペクトル

5.3.3 カチオンスキャベンジャーの効果

四塩化炭素は電子と(5-1)式に従って効率よく反応することが知られているので，四塩化炭素よりもイオン化ポテンシャルの小さな化合物を添加してカチオンスキャベンジャーとしての効果を調べた。スキャベンジャーの濃度はすべて0.5Mとした。表5.1には四塩化炭素と用いたカチオンスキャベンジャーのイオン化ポテンシャルを示す。

表5.1 四塩化炭素およびカチオンスキャベンジャーのイオン化ポテンシャル[16,28]

分子	イオン化ポテンシャル(eV)
CCl_4	11.47
$CHCl_3$	11.40
C_2H_5OH	10.65
2,3-Dimethylbutane	10.55
Cyclopentane	10.53
Hexane	10.27
Cyclohexane	9.88
Benzene	9.24
Cyclohexene	8.94
Toluene	8.84

図5.4に飽和炭化水素（2,3-Dimethylbutane, Cyclopentane, Hexane, Cyclohexane）を添加した場合に観測されたビルドアップ信号のスペクトルを示す。比較のために純CCl_4の結果も再び示した。いずれの場合にも紫外部の吸収バンドがほとんど消滅していなの

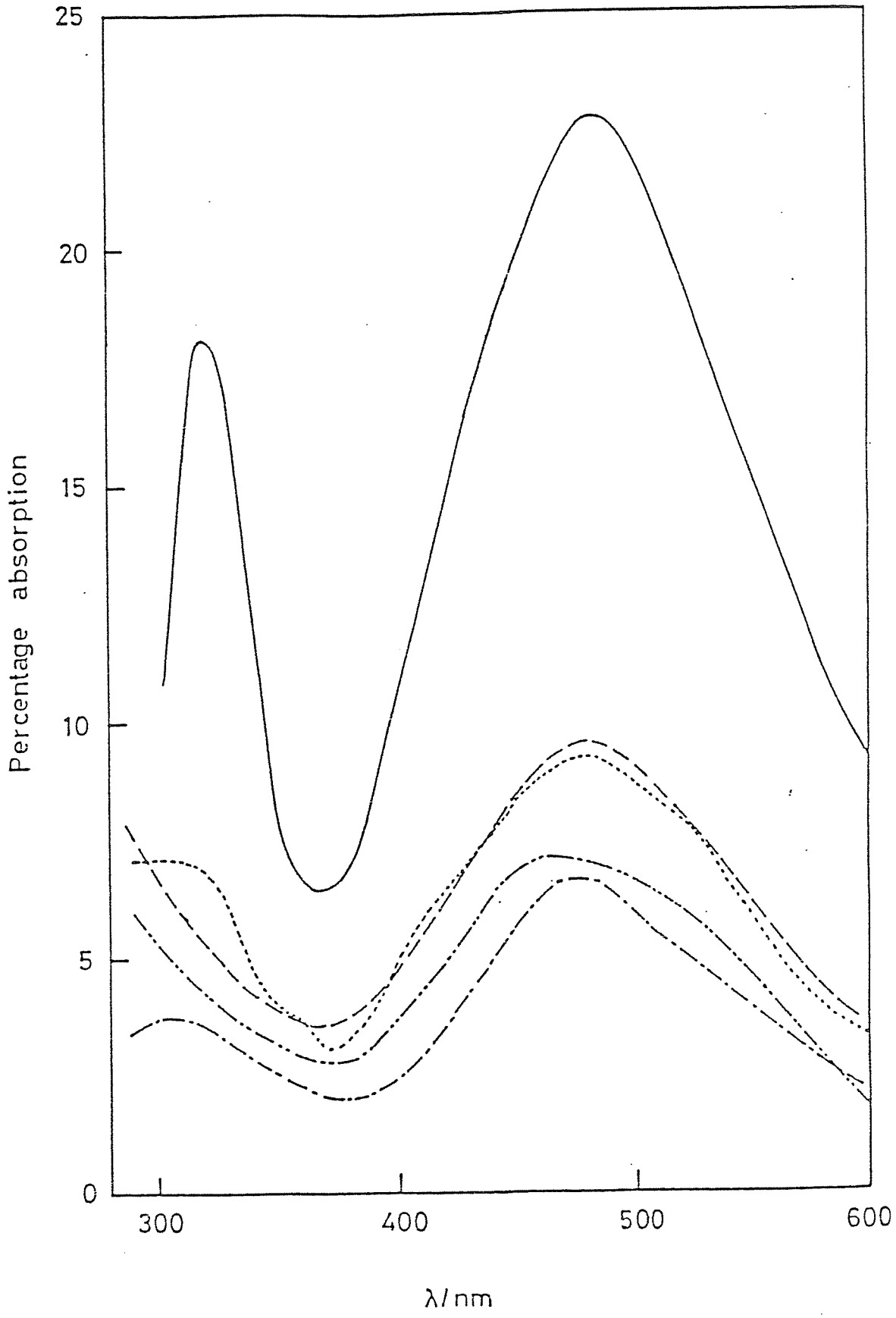


図 5·4　飽和炭化水素の添加効果（濃度 0.5M）.
(——)；純 CCl_4 ,(— — —)；Hexane ,(-----)；Cyclohexane,
(— · — ·)；Cyclopentane, (— · —)；2,3-Dimethylbutane.

に対し可視部の吸収バンドは 1/2 ～ 1/3 程度に減少した。減少の程度は Hexane = Cyclohexane < Cyclopentane < 2,3-Dimethylbutane の順である。図5・5は 0.5M Cyclohexane 溶液中で観測された 320, 350, 480 nm における光吸収信号の動力学的トレースであり図4・1の動力学的トレースにくらべビルドアップ信号もステップの高さもいずれの波長においても半分以下になっている。図5・6は Benzene および Toluene 等の芳香族分子を加えた場合の結果を示したものであり，いずれの場合にも 325 nm に極大を有する吸収バンドは消失しその代りに Benzene では 300 nm, Toluene では 310 nm に極大をもつより強度の大きい吸収バンドが得られた。一方 475 nm に極大を有する吸収は約 2/3 程度までに強度が減少するがピークの位置とスペクトルの形状が変化しているのが認められる。図5・7は 320 nm において観測された Benzene あるいは Toluene 添加の場合の動力学トレースである。いずれの場合にも光吸収種がパルス内に生成することが示されているが，Benzene 添加の場合はパルス後の減衰が純 CCl_4 中よりも速く一方 Toluene 添加の場合にはパルス後の減衰が全くないことが特徴である。図5・8はハロゲン化メタン，アルコール，アルケン分子の添加効果を調べた結果である。$CHCl_3$ は四塩化炭素とのイオン化ポテンシャルの差が小さいが 325 nm および 475 nm バンドをそれぞれ 3/4, 2/3 程度までに減少させた。Cyclohexene は両吸収バンドをほとんど消滅させ弱い吸収を他の波長において示した。エタノールは用いたカチオンスキャベンジャーの中では最も効率よく両吸収バンドを減少させほとんど吸収らしいものは見えない。

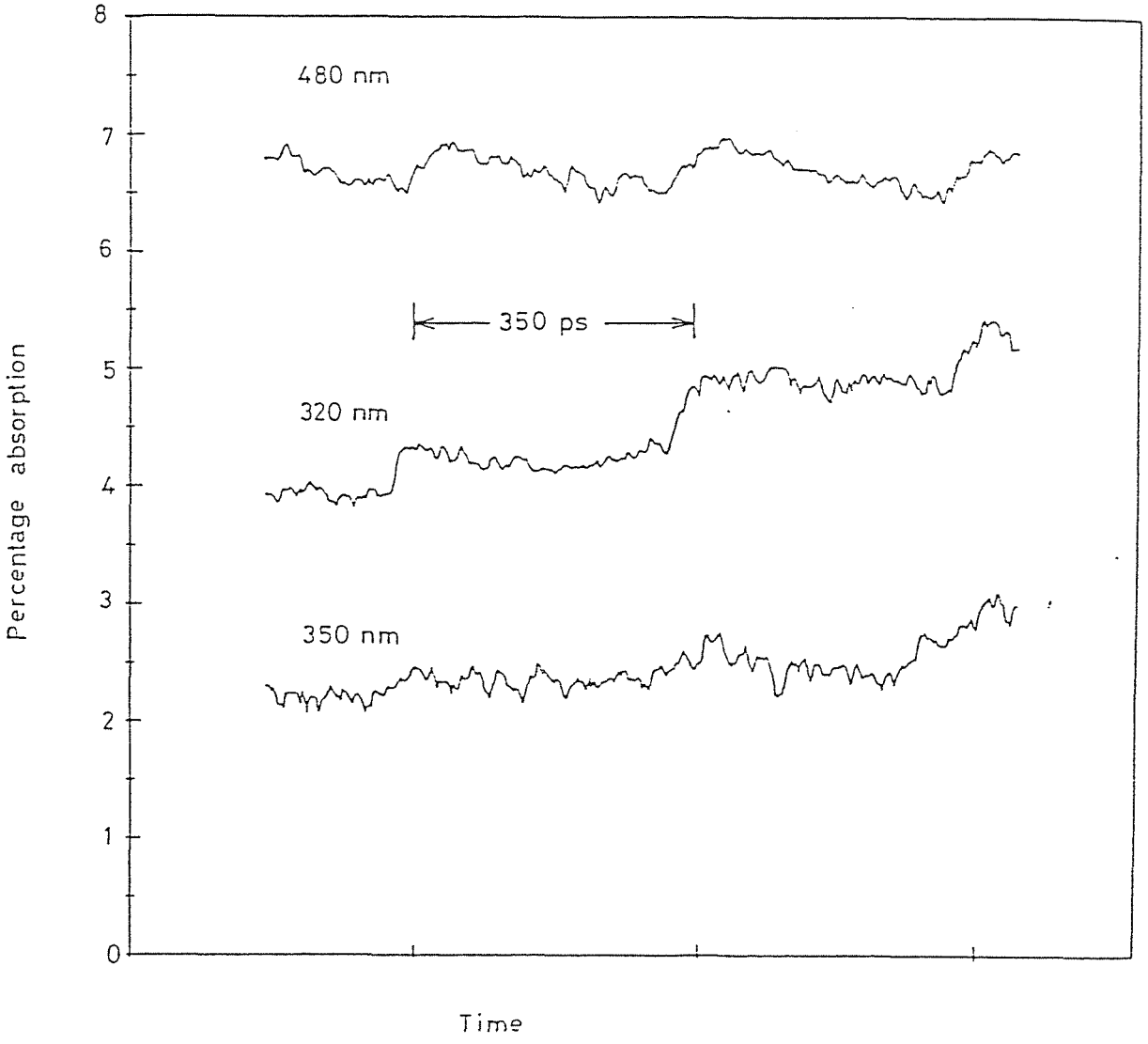


図 5.5　0.5M Cyclohexane in CCl_4 において観測された動力学トレース。

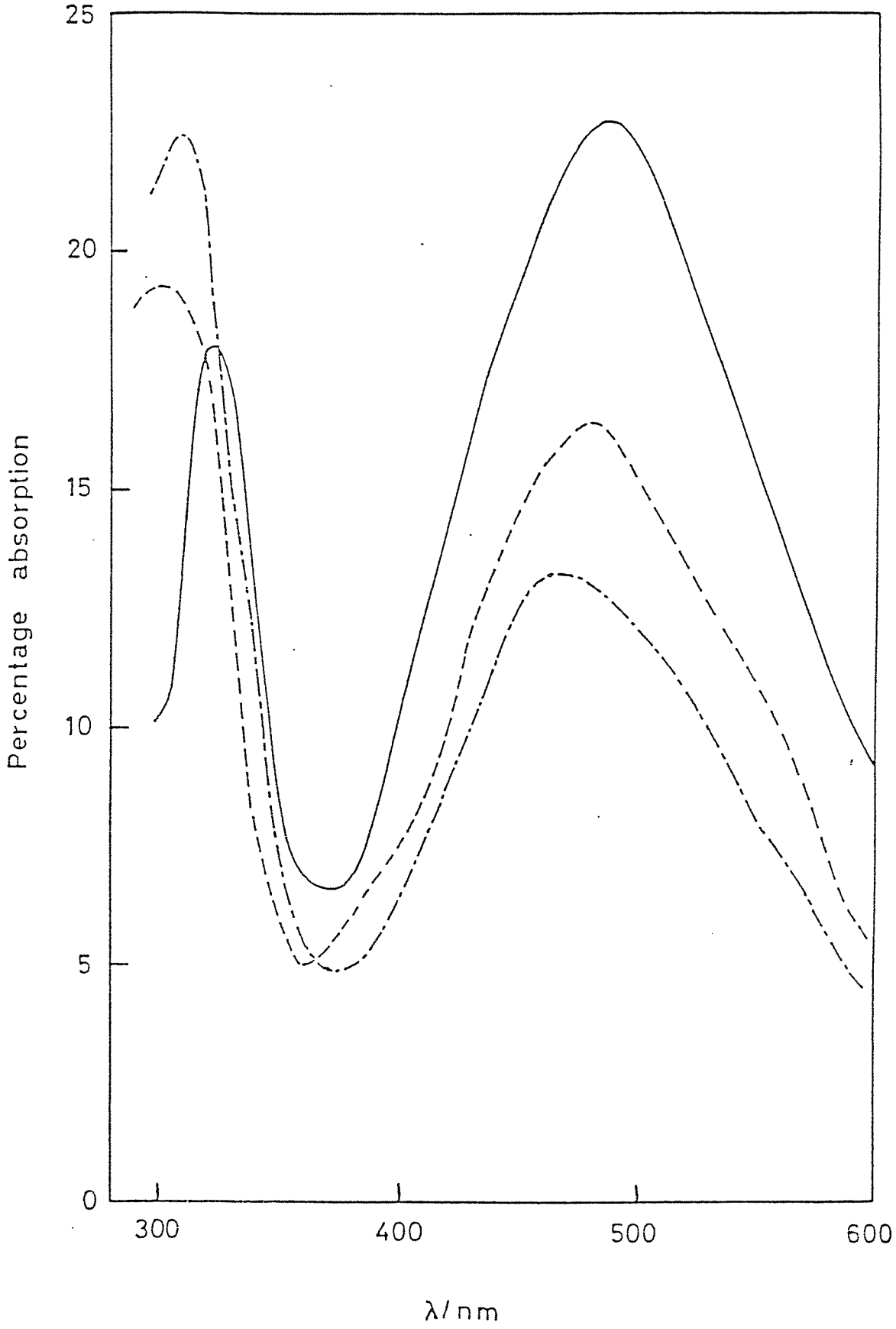


図 5.6　芳香族分子の添加効果（濃度 0.5 M）
（——）；純 CCl_4，（- - - -）；Benzene，（—·—）；Toluene．

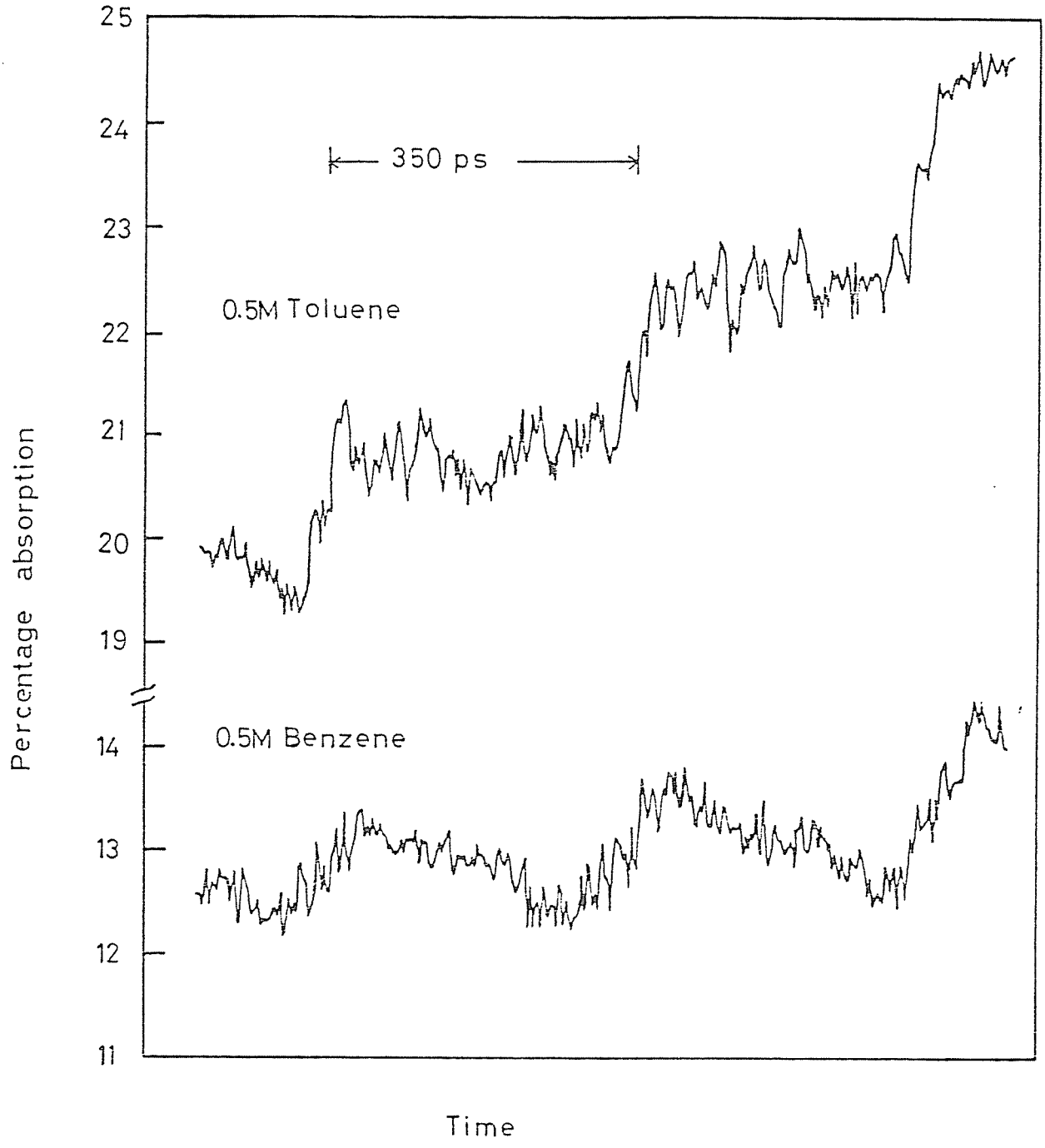


図 5・7　0.5M Benzene および 0.5M Toluene を添加した時の 320nm における動力学トレース.

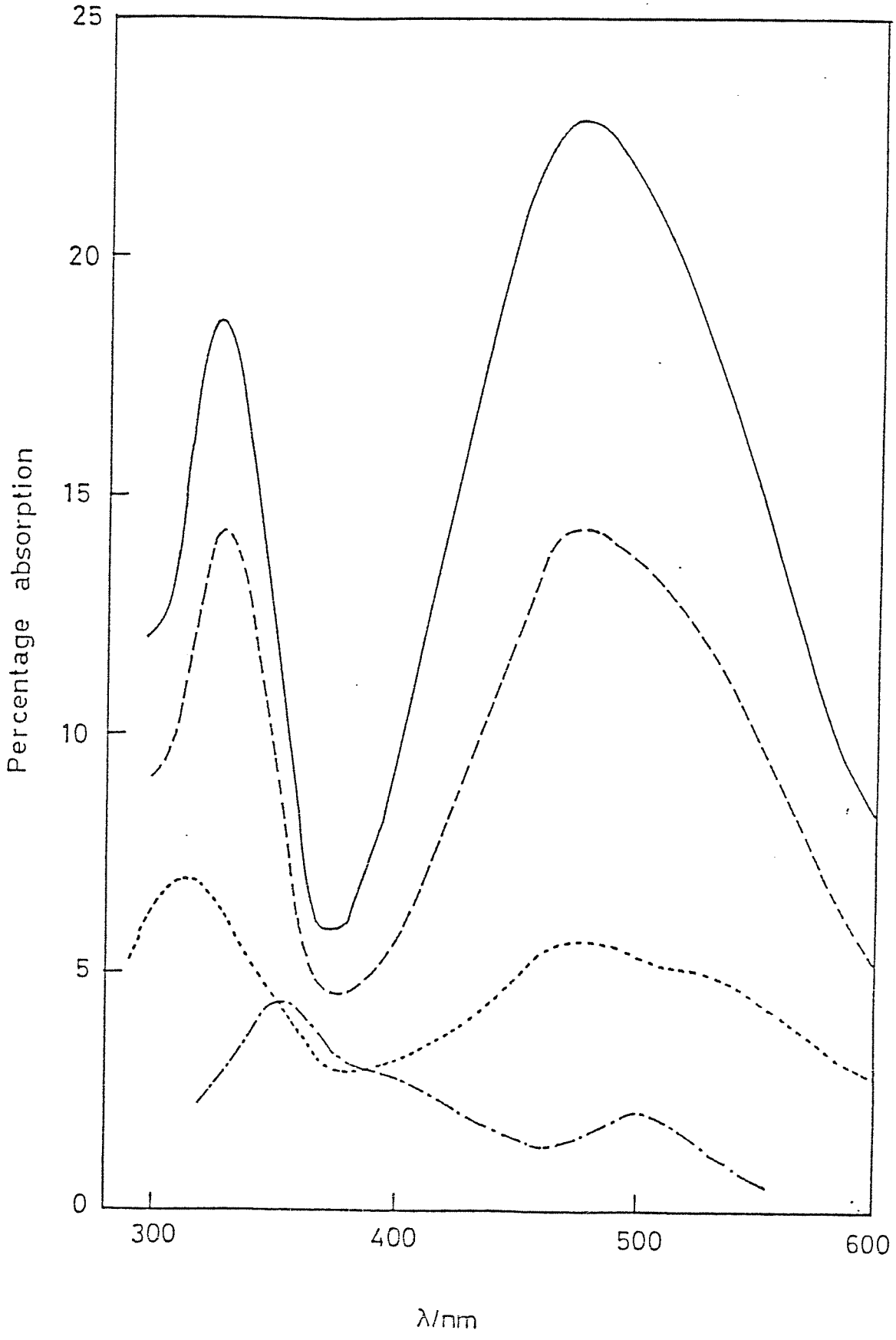


図 5.8　$CHCl_3$, Cyclohexene, C_2H_5OH の添加効果（濃度0.5M
(——)；純 CCl_4, (– – –)；$CHCl_3$, (·····)；Cyclohexene,
(–·––)；C_2H_5OH.

5・4 考察

5・4・1 325 nm 吸収バンドの帰属

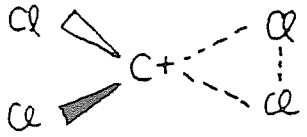
図5・1-3の結果より室温における四塩化炭素の放射線照射により生成する325 nmの鋭い吸収はパルス内に生成し，パルス後半減期5.5 nsで減衰することが示された。従ってこのバンドに対応する化学種は1次過程で生成したものである。このバンドは種々のカチオンスキャベンジャーの添加により著しく減少し $CHCl_3$ 以外ではほとんど見られない。これらの事実より325 nmバンドは放射線照射により生成した CCl_4^+ カチオンと帰属できる。またこの帰属は以前に他の研究者達により報告された実験結果と矛盾しない。Mehnertら[16]はナノ秒パルスラジオリシスの実験により室温四塩化炭素中において340 nmに極大をもつ鋭い吸収を観測し，11種の四塩化炭素よりイオン化ポテンシャルの小さい分子を添加し，その減衰を観測すると同時にBenzeneおよびToluneカチオンの吸収が850－1100 nmの領域に生成することよりこの吸収バンドを CCl_4^+ と帰属している。(5・2)式による電荷移動反応の速度定数はイオン化ポテンシャルの差に依存し $\Delta I = 0.07$ とこの差の小さい $CHCl_3$ は反応が遅い。これは図5・8の結果と合致する。Haら[24]は CCl_2 ラジカルのab initio configuration calculationsを行い330 nmの吸収バンドを帰属している。彼らの帰属はまた次に述べる実験結果に基づいている。つまりこの吸収バンドは遷移イオンや Cl および CCl_3 のような単純なラジカルではなくまた励起状態分子でもないというものである。しかしながら彼らの実験データは発表

$$CCl_4^+ + S \longrightarrow S^+ + CCl_4 \qquad (5\cdot2)$$

されていないためにどのような結果により このような結論を得たのか不明である。Louwrier と Hamill[19] は 77K アルカンマトリックス中における γ 線照射により生成した 367 nm の吸収を CCl_4^+ と帰属した。CCl_4^+ カチオンの帰属は種々の低温マトリックスの実験においても行われており、Shida と Hamill[9] は 77K における多結晶 CCl_4 の γ 線照射により観測された 400 nm の吸収を正孔と帰属したのをはじめ、Andrews と Prochaska[23] は 25K アルゴンマトリックス中における 425nm の吸収を CCl_4^+ カチオンとした。さらに Suwalski[18] はメチルシクロヘキサン中の低温におけるパルスラジオリシスと γ 線照射で観測した 440 nm の吸収を CCl_4^+ カチオンと帰属した。これらの実験では溶質への電荷移動，赤外吸収スペクトル，光ブリーチ等の手法により研究が行われた。このような CCl_4^+ カチオンの吸収ピークが室温純 CCl_4 中における 325 nm からメチルシクロヘキサン中における 440nm へと大きくシフトすることはマトリックスの効果と考えられる。CCl_4^+ のマススペクトルが現在まで観測されていない[29]。これは (5-3) の反応が気相において非常に速いためである

$$CCl_4^+ \longrightarrow CCl_3^+ + Cl \qquad (5\text{-}3)$$

るがマトリックス中においては CCl_4^+ の安定化が起こることが考えられる。[19,23] Prochaska と Andrews は[22] 14K アルゴンマトリックス中にアルゴン放電により生成した CCl_4 からの種々のイオンやラジカルを捕捉した赤外分光学の実験より非対称性の $Cl_2CCl_2^+$ カチオンの存在を示唆した。その構造は 2つの C-Cl 結合は



通常の電子対を含むものであるが，他の2つの結合は電子欠陥型の結合から成るとするものである。

カチオン種の光吸収スペクトルは，もし研究の対象としている分子の構造がイオン化の前後で変らなければ光電子スペクトルの各バンドの第1イオン化ポテンシャルのバンドとのエネルギー差に対応する。[30] 四塩化炭素の気相の光電子分光のデータは 11.69, 12.62, 13.44, 16.58 eV に強いバンドを示す。[31] 最初の3つのバンドは非結合性の Cl の孤立電子対の軌道，最後のものは C-Cl 結合性軌道に帰属されている。第1バンドと結合性軌道とのエネルギー差 5.1 eV は 243 nm に相当する。これは CCl_4^+ カチオンと帰属されたいかなる光吸収スペクトルのバンド (325-440 nm) とも一致しない。従って CCl_4^+ カチオンは Prochaska と Andrews により示唆された様にマトリックス中においては中性分子とはかなり異なる非対称性の構造をとることにより安定化されていると推定される。このようなゆがんだ構造のイオンの基底状態から励起状態への遷移は 243 nm よりもより低いエネルギーで行われるために 325－440 nm に吸収が観測されたと考えられる。

5・4・2 475 nm 吸収バンドの帰属

図5・1に示されるように 475 nm に極大をもつ幅広い吸収はパルス後に生成する。この幅広いバンドは Cooper と Thomas[15] によりナノ秒のパルスラジオリシスにより観測されて後に，Mehnert ら[16] および Bühler と Hurni[13] によっても 475-500 nm に極大をもつことがナノ秒パルスラジオリシスにより示されている。半減期は室温で 15 ns[15]，−22°C で 33 ns[13] と報告さ

れている。図5-1の動力学トレースより480 nmの減衰は320 nm ($t_{1/2}$=5.5 ns)における減衰よりわずかに遅いことが明らかで10～20 ns程度と推定されるので既報の結果と一致する。図5-4, 5-6, 5-8に示されたカチオンスキャベンジャーの効果は, 475 nm吸収種は325 nmにピークをもつカチオン種はほとんど消失するのに比べ2/3～1/3程度に減少するだけであることを明らかにした。このように本研究により明らかにされた475 nmバンドの性質は, パルス後における2次過程で生成する化学種であり, カチオンスキャベンジャーの効果を受けるが325 nmに極大をもつCCl_4^+カチオンほど激しく減少はしないというものである。このような性質の化学種としては Louwrier と Hamill[19] および Mehnert ら[16] により提案された電荷移動錯体 ($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) あるいは Bühler と Hurni[13] により提案された ($CCl_3^+ \cdot Cl^-$) が予想される。Louwrier と Hamill[19] はアルカン中における77 K γ線照射後における367 nm吸収バンドの等温的減衰に伴う470 nm吸収バンドの生成を観測し, 367 nmバンドが470 nmバンドの前駆体であることを示し, 470 nmバンドがN_2O, CO_2 あるいはC_4F_8などの電子スキャベンジャーの添加により減少することよりCl^-の関与もあるものとし ($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) と帰属した。また ($RH^+ \cdot Cl^-$) 型の電荷移動錯体は他のアルキルクロライドを用いた時には470 nmの光吸収が観測されなかったことより否定された。Mehnert ら[16,17] は475 nmに極大をもつ光吸収信号の溶質添加効果より, その寿命は加えた溶質のイオン化ポテンシャル依存性はなく溶媒和特性によるとし, Cooper と Thomas[15] によるCCl_4^+カチオンとする帰属を否定し ($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) と提案した。一方

Bühler と Hurni[13] は −22°C におけるナノ秒パルスラジオリシスで観測された 500 nm に極大を有する吸収は，種々のカチオンスキャベンジャーの添加により，その初期収量が減少するが，寿命には影響を与えないことを示し相当する化学種がカチオン種を先駆体とすることおよび中性的であることを明らかにした。さらに，Cooper と Thomas[15] が Aniline カチオンの生成を観測したのと同様に CCl_4 中において，Aniline，N,N-Dimethylaniline，Cyclohexene 等のカチオン種の生成を，500 nm 吸収の減少とともに観測した。彼らは以上の結果より 500 nm バンドは CCl_4^+ を先駆体とするイオンペアー，($CCl_3^+ \cdot Cl^-$) と帰属した。($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) と帰属しなかったのは，CCl_4^+ が不安定で非常に速く (5.3) 式の反応が起こると仮定したためである。しかしながら 5.4.1 において議論した様に溶液中においては CCl_4^+ カチオンの安定化が十分考えられる。したがって気相では不安定である CCl_4^+ が溶液中では Cl^- と電荷移動錯体あるいはイオンペアーを形成することにより安定化され，観測されたと推定される。以上の結果より本研究で観測された 475 nm の吸収種は ($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) と帰属することができる。

475 nm の吸収種の生成は図 5.1 に示された動力学トレースより，先に CCl_4^+ と帰属を行った 325 nm のバンドの減衰と対応していないことは明らかである。320 nm で観測された動力学トレースは半減期を 5.5 ± 0.5 ns としてシミュレーションを行うと良い一致が得られるのに対し，480 nm における動力学トレースはこの吸収種がパルス後から 100 ps にかけて生成することを示している。したがって ($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) の生成は (5.4) 式で表わされる反応により生成す

$$CCl_4^+ + Cl^- \longrightarrow (CCl_4^+ \cdot Cl^-) \qquad (5\cdot4)$$

るとは考えにくい。しかしながら現在まで得られている実験結果は可視領域の光吸収種はカチオンを先駆体とすることを示していることから(5·4)式の代りに励起カチオン種，CCl_4^{+*} と Cl^- の反応による生成過程，(5·5)式が強く示唆される。

$$CCl_4^{+*} + Cl^- \longrightarrow (CCl_4^+ \cdot Cl^-) \qquad (5\cdot5)$$

励起カチオンの存在は Bredeら[17] によるナノ秒パルスラジオリシスの実験において，CCl_4 からアルカン，さらにアルカンから芳香族分子へと段階的に観測された正電荷移動を説明するために仮定されており，寿命はピコ秒領域と推定されている。

本研究により得られた結果を説明するために，以下の初期過程が提案される。

$$CCl_4 \longrightarrvar{} CCl_4^+(325\,nm),\ CCl_4^{+*},\ e^-,\ CCl_3,\ Cl,\ CCl_3^+,\ Cl^-\ \text{etc.} \qquad (5\cdot6)$$

$$e^- + CCl_4 \longrightarrow CCl_3 + Cl^- \qquad (5\cdot1)$$

$$CCl_4^{+*} + Cl^- \longrightarrow (CCl_4^+ \cdot Cl^-)\ (475\,nm) \qquad (5\cdot5)$$

簡明にするために $CCl_3 + Cl \longrightarrow CCl_4$ 等の観測されなかった反応ははぶいた。

溶質 S の存在下においては以下の反応が予想される。

$$S + CCl_4^{+*} \longrightarrow S^+ + CCl_4 \qquad (5\cdot7)$$

$$S + CCl_4^+ \longrightarrow S^+ + CCl_4 \qquad (5\cdot2)$$

$$S + Cl \longrightarrow (S \cdot Cl) \qquad (5\cdot8)$$

$$S^+ + Cl^- \longrightarrow (S^+ \cdot Cl^-) \qquad (5\cdot9)$$

(5·8)式の例として図5·6に示された Benzene と Toluene の添加効果をあげることができる。Benzene 添加の場合に観測された 300 nm の吸収と Toluene 添加の場合の 310 nm の吸収バンドは水溶液中で観測されている chlorocyclohexadienyl ラジカル[32] と

帰属できる。さらに Benzene 添加時の 480 nm バンド，Toluene 添加時の 470 nm バンドはマイクロ秒領域のパルスラジオリシスにより観測可能な程度に寿命が長いことが知られており，[33,34] 電荷移動錯体，$(Cl \cdot Ar)^+$ と帰属されている。これは (5.2)，(5.8) および (5.9) 式の例である。カチオンスキャベンジャーの種類によっては (5.7) と (5.2) 式の反応の速度の比が異なることも予想されるが，図 5.8 よりエタノールは (5.7) 式の反応を非常に速く行うと考えられる。励起カチオン種の存在とその反応性に関しては更に詳細な研究が必要であるがその寿命からはピコ秒領域の観測手段が必要であることが明らかである。

4.5 結言

本章では四塩化炭素の放射線化学初期過程を明らかにするために，室温におけるピコ秒パルスラジオリシスにより四塩化炭素中に生成する短寿命化学種の生成と減衰の動力学トレースが観測され，325 nm に極大を有する化学種はパルス内に生成し，半減期が 5.5 ns で減衰することが示された。この吸収はアルカン，芳香族化合物，アルケン，アルコール等のカチオンスキャベンジャーの添加により著しく減少することより 1 次過程により生成した CCl_4^+ と帰属された。この帰属は既報のナノ秒パルスラジオリシスのスキャベンジャー効果および低温マトリックスにおける実験結果と矛盾しないことが示された。気相においては非常に不安定で検出されない CCl_4^+ カチオンの溶液中あるいは低温固相中における安定化が光電子分光の結果より算出される カチオンの励起エネル

ギーにより検討された。475 nmに極大を有する光吸収種は，パルス後から100 ps後にかけて生成することより2次過程による生成物であることが明らかにされた。この吸収種はカチオンスキャベンジャーの添加により減少するがその程度は CCl_4^+ カチオンと比較して小さいものであることから，カチオン種を先駆体として有するものと考えられた。ナノ秒パルスラジオリシスにおける既報のスキャベンジャー効果より，この化学種は中性的性格を持つことが示唆されていることなどより 475 nmの光吸収種は電荷移動錯体，($CCl_4^+ \cdot Cl^-$) と帰属された。動力学データを説明するために，四塩化炭素中の初期過程において，励起カチオン，CCl_4^{+*} が関与していることが示唆され，溶質が存在する場合も含めて初期過程が検討された。

第5章　参考文献

1) T. Sumiyoshi, S. Sawamura, Y. Koshikawa, and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2341 (1982).

2) 住吉 孝，片山明石，大阪大学産業科学研究所附属放射線実験所研究会要旨集，p.49 (1981).

3) 住吉 孝，沢村貞史，越川善雄，片山明石，日本化学会第45春季年会講演予稿集，I，p.406 (1982)

4) J. W. Schulte, J. Am. Chem. Soc., 79, 4643 (1957).

5) T. H. Chen, K. Y. Wong, and F. J. Johnston, J. Phys. Chem., 64, 1023 (1960).

6) F. P. Abramson, B. M. Buckhold, and R. F. Firestone, J. Am. Chem. Soc., 84, 2285 (1962).

7) N. E. Bibler, J. Phys. Chem., 75, 24 (1971).

8) F. H. Field and J. L. Franklin, "Electron Impact Phenomena (revised edition)", Academic Press, New York, (1970).

9) T. Shida and W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 2369 (1966)

10) T. Shida and W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 2375 (1966)

11) H. D. Burrows, D. Greatorex, and T. J. Kemp, J. Phys. Chem., 76, 20 (1972).

12) C. Capellos and A. O. Allen, J. Phys. Chem., 73, 3264 (1969).

13) R. E. Bühler and B. Hurni, Helv. Chim. Acta, 61, 90 (1978).

14) B. Hurni and R. E. Bühler, Radiat. Phys. Chem., 15, 231 (1980).

15) R. Cooper and J. K. Thomas, Advan. Chem. Ser., 82, 351 (1968).

16) R. Mehnert, O. Brede, J. Bös, and W. Naumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 992 (1979).

17) O. Brede, J. Bös, and R. Mehnert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 63 (1980).

18) J. P. Suwalski, Radiat. Phys. Chem., 17, 393 (1981).

19) P. W. F. Louwrier and W. H. Hamill, J. Phys. Chem., 73, 1702 (1969).

20) L. Andrews, R. O. Allen, and J. M. Grzybowski, J. Chem. Phys., 61, 2156 (1974).

21) L. Andrews, J. M. Grzybowski, and R. O. Allen, J. Phys. Chem., 79, 904 (1975).

22) F. T. Prochaska and L. Andrews, J. Chem. Phys., 67, 1091 (1977).

23) L. Andrews and F. T. Prochaska, J. Phys. Chem., 83, 368 (1979).

24) T. K. Ha, H. -U, Gremlich, and R. E. Bühler, Chem. Phys. Lett., 65, 16 (1979).

25) H. -U. Gremlich, T. K. Ha, G. Zumofen, and R. E. Bühler, J. Phys. Chem., 85, 1336 (1981).

26) H. A. Schwartz, J. Phys. Chem., 73, 1928 (1969).

27) E. M. Fielden and E. J. Hart, Radiat. Res., 32, 564 (1967).

28) "化学便覧基礎編 II", 日本化学会編, 丸善, (1975).

29) A. S. Werner, B. P. Tsai, and T. Baer, J. Chem. Phys., 60, 3650 (1974).

30) 奥田典夫, "化学総説 No. 16, 電子分光", 日本化学会編, 学会出版センター, (1977), p. 242.

31) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, "Handbook of HeI Photoelectron spectra of Fundamental Organic Molecules", Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York, (1981), p. 92.

32) L. M. Dorfman, I. A. Taub, and R. E. Bühler, J. Chem. Phys., 36, 3051 (1962).

33) R. E. Bühler, T. Gaumann, and E. Ebert, "Pulse Radiolysis", ed by M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow, and J. H. Baxendale, Academic Press, New York, N. Y., (1965), p. 279.

34) R. E. Bühler, Helv. Chim. Acta, 51, 1558 (1968).

第6章 Fluorotrichloromethane および Bromotrichloromethane のピコ秒パルスラジオリシスによる研究[1,2]

6.1 緒言

前章において四塩化炭素中に生成する短寿命化学種の動力学トレースおよび光吸収スペクトルの測定により吸収種の同定と初期過程の検討を行ったが，本章では四塩化炭素のフッ素および臭素置換体のピコ秒パルスラジオリシスによる研究を行い短寿命化学種の性質を明らかにし四塩化炭素の結果と比較を行う。fluorotrichloromethane ($CFCl_3$) はイオン化ポテンシャルが 11.78 eV[3,4] と CCl_4 (11.47eV) よりも高く，正電荷移動による溶質カチオンの生成に近年しばしば用いられるようになった。Shida ら[5-7]は $CFCl_3$ をマトリックスとして用いて種々のオレフィン，ジエンカチオンラジカルおよびピリジンカチオンの ESR および光吸収による研究を行なった。特に $CFCl_3$ は ESR の研究に有力であるが，その理由は (6.1) の反応

$$CFCl_3 + e^- \longrightarrow CFCl_2 + Cl^- \qquad (6\text{-}1)$$

で生じた $CFCl_2$ のスペクトルがフッ素の超微細結合テンソルの大きな異方性により，広い磁場範囲に拡がるため，[8] 溶質カチオンのスペクトルにほとんど妨害を与えないためであるが，さらに，77K から $CFCl_3$ の融点 162K までの昇温に伴うスペクトルの変化より，溶質カチオンの分子運動，イオン分子反応を観測できる点もあげられる。[5] また $CFCl_3$ と $CFBr_2CFBr_2$ ($I_p = 11.40$ eV[9]) の 1:1 混合物[10] を

マトリックスとして，アルケン，ピリジン，ピリミジンなどのカチオンについて，光吸収およびESRによる研究が行われている。[9,11,12] このようにCFCl$_3$は通常の方法では検出が困難なカチオン種の生成とその構造および反応性の研究にとり重要な溶媒として認められるようになった。しかしながらCFCl$_3$カチオンに関する研究はほとんどなく，3-methylpentane中において77K，γ線照射により生成した430 nmに極大を有する吸収が観測されている報告[13]と25Kアルゴンマトリックス中に捕捉されたアルゴン放電生成物中に観測された325および405 nmに極大を有する光吸収スペクトルが報告されているのみである。[14]

CBrCl$_3$は気相において光励起により容易にCCl$_3$ラジカルとBrラジカルに解離することよりCCl$_3$ラジカルと種々のアルカンおよびアルキルハライドとの反応の研究に用いられてきた。[15,16] 気相における確立された反応機構[17]は以下の通りである。

$$CBrCl_3 + h\nu \longrightarrow CCl_3^{\bullet} + Br^{\bullet} \qquad (6\cdot2)$$

$$CCl_3^{\bullet} + RH \longrightarrow CCl_3H + R^{\bullet} \qquad (6\cdot3)$$

$$Br^{\bullet} + RH \longrightarrow HBr + R^{\bullet} \qquad (6\cdot4)$$

$$R^{\bullet} + CCl_3Br \longrightarrow RBr + CCl_3^{\bullet} \qquad (6\cdot5)$$

$$CCl_3^{\bullet} + HBr \longrightarrow CCl_3H + Br^{\bullet} \qquad (6\cdot6)$$

$$2CCl_3^{\bullet} \longrightarrow C_2Cl_6 \qquad (6\cdot7)$$

主生成物はchloroform, alkylbromide, hexachloroethaneである。一方放射線照射の研究においては77K, 3-methylpentane中のγ線照射により485 nmに極大を有する光吸収[13]および77K, 3-methylheptane中のγ線照射により340-380 nmと480 nmに極大を有する光吸収[18]とが報告されておりまた25Kアルゴンマトリックス中において450 nmに極大を有する光吸収[14]が報告され

ている。しかしながら $CFCl_3$ および $CBrCl_3$ より生成するラジカルのような光吸収種に関しては CCl_4 に比較し詳細な検討がなされておらず帰属も確立していない。さらに低温マトリックス中の実験は報告されているが純液体中における放射線化学研究は行われていない。本章では $CFCl_3$ および $CBrCl_3$ 中に生成する短寿命化学種に関する動力学的データとスペクトルを四塩化炭素に用いた手法により得ることを試み初期過程の検討を行う。

6.2 実験

$CFCl_3$ および $CBrCl_3$ はどちらも東京化成特級品で純度は99%以上であり，ガスクロマトグラフィーにより確認した。四塩化炭素の例もあり，また同様なピコ秒領域の実験であるので不純物の影響はほとんどないと考えられるから精製せずそのまま用いた。$CFCl_3$ の沸点は24°Cと低く室温の実験では気泡が出来やすいこと，$CBrCl_3$ の比重が2.0と大きいために，マグネットポンプでは試料の循環が不可能であるために，ベローズポンプを使用した。動力学データは2.96ps間隔で200点掃引して得られた。$CBrCl_3$ は1掃引終了後は黄色に着色し550nm以下の波長ではBモード光が極度に減少し光吸収信号の測定が困難であるために1掃引ごとに試料500gを交換した。$CFCl_3$ の場合は各波長ごとに新しい試料を250ml交換した。データは平均化とスムージングによりS/Nの向上を行った。ビルドアップスペクトルの測定は可動ミラーを電子ビームに最も近づけて行ない各波長で各モード信号を250ケずつ平均して算出した。実験は室温で行った。

6・3 結果

6・3・1 動力学トレース

図6・1に$CFCl_3$中において305, 330, 430および480 nmにおいて観測された光吸収信号の生成と減衰のトレースを示す。305と330 nmではパルス内に光吸収信号が立ち上りパルス後にわずかに減少している。これに対し430と480 nmにおいては光吸収信号はパルス後に生成が始まり約100 μs以上も続き，その後減少している。図6・2は$CBrCl_3$中において観測された光吸収信号の生成と減衰のトレースであり波長は，375, 500および610 nmである。この場合にも$CFCl_3$の結果と同様に紫外部の吸収はパルス内に立ち上り，可視部の吸収はパルス後に生成することが明らかになった。$CFCl_3$および$CBrCl_3$中の光吸収化学種の寿命は図5・1に示されたCCl_4中の光吸収化学種の寿命5.5 μsに近いことが明白である。

6・3・2 ビルドアップスペクトル

遅延時間を最小にした場合に得られたビルドアップスペクトルを図6・3に示す。$CBrCl_3$では330 nm以下の測定は試料自身の吸収のため出来なかった。$CFCl_3$中では305 nmに極大を有する鋭い吸収バンドと430 nmに極大を有する幅広い吸収バンドが観測された。$CBrCl_3$中では360 nmに極大を有する鋭く小さな光吸収バンドと520 nmに極大を有する幅広い吸収バンドが観測された。図6・4は0.5M CCl_4または0.5M $CBrCl_3$を含む$CFCl_3$溶液の放射線照射により得られたビルドアップスペクトルである。純$CFCl_3$中のビルドアップスペクトルを比較のために示してある。

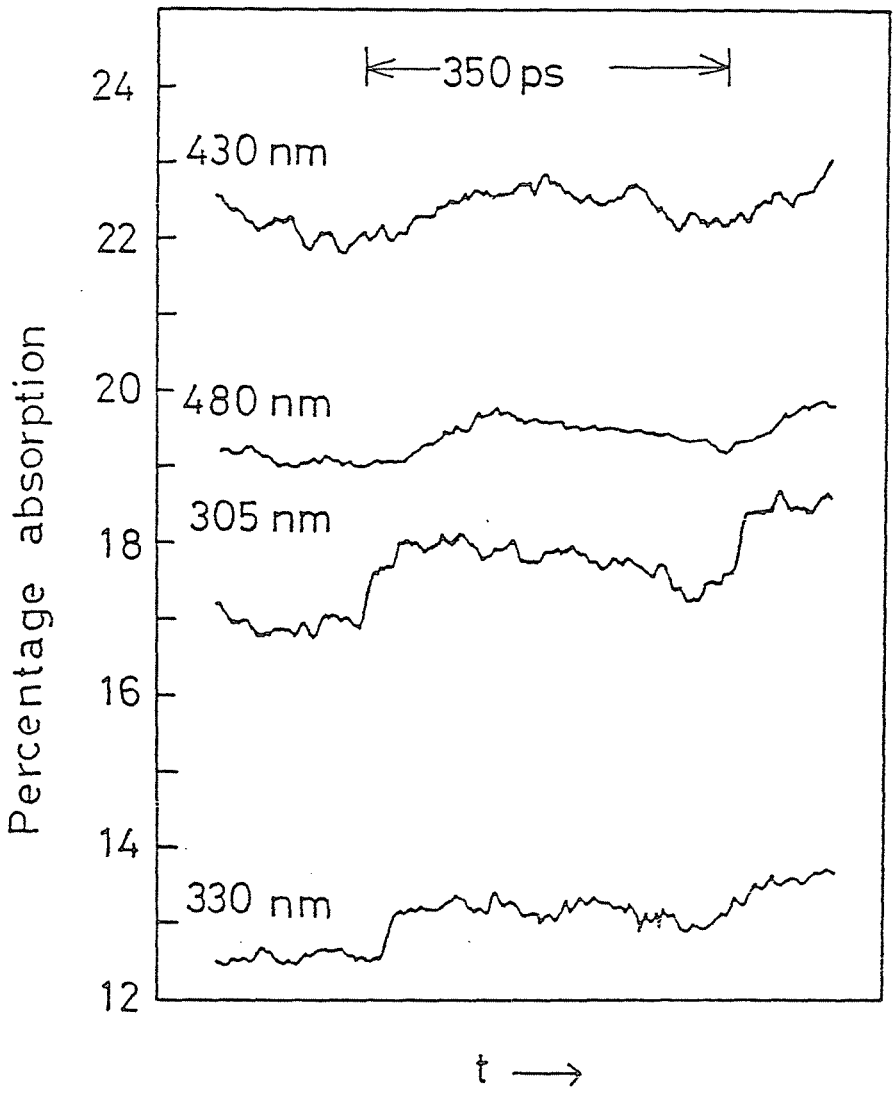


図 6·1　　fluorotrichloromethane 中において観測された光吸収信号の生成と減衰の動力学トレース。

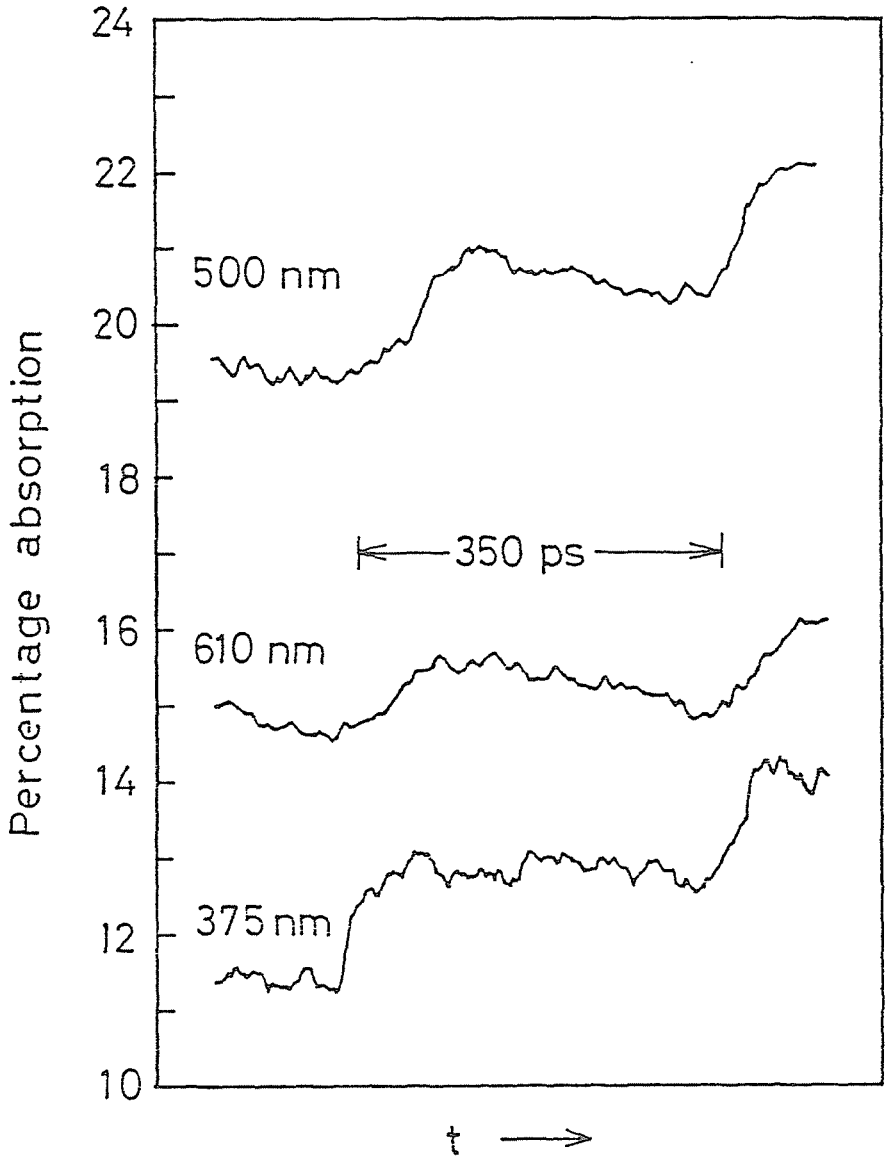


図 6·2　bromotrichloromethane 中において観測された光吸収信号の生成と減衰の動力学トレース.

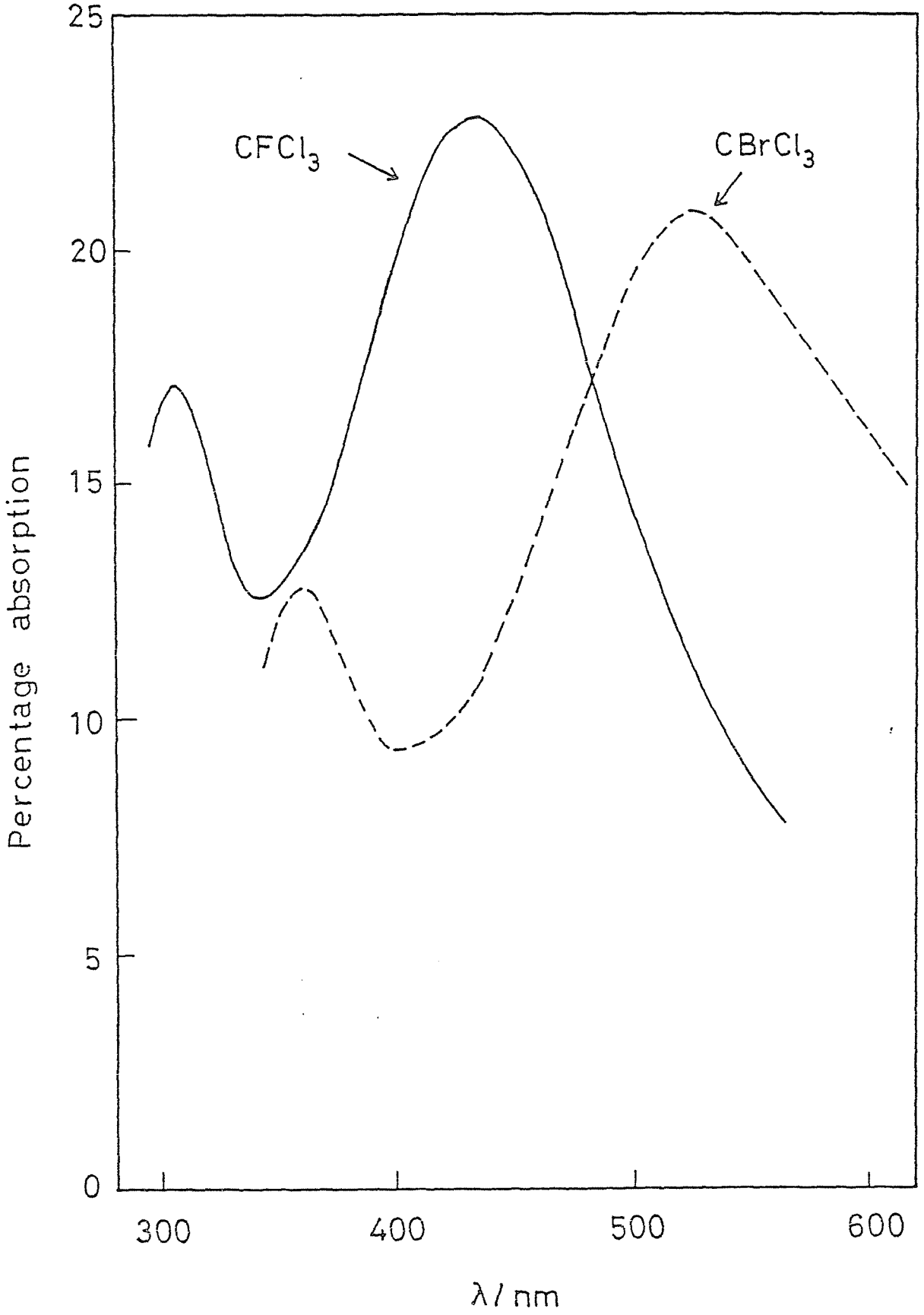


図6.3　$CFCl_3$ および $CBrCl_3$ 中において観測されたビルドアップスペクトル.

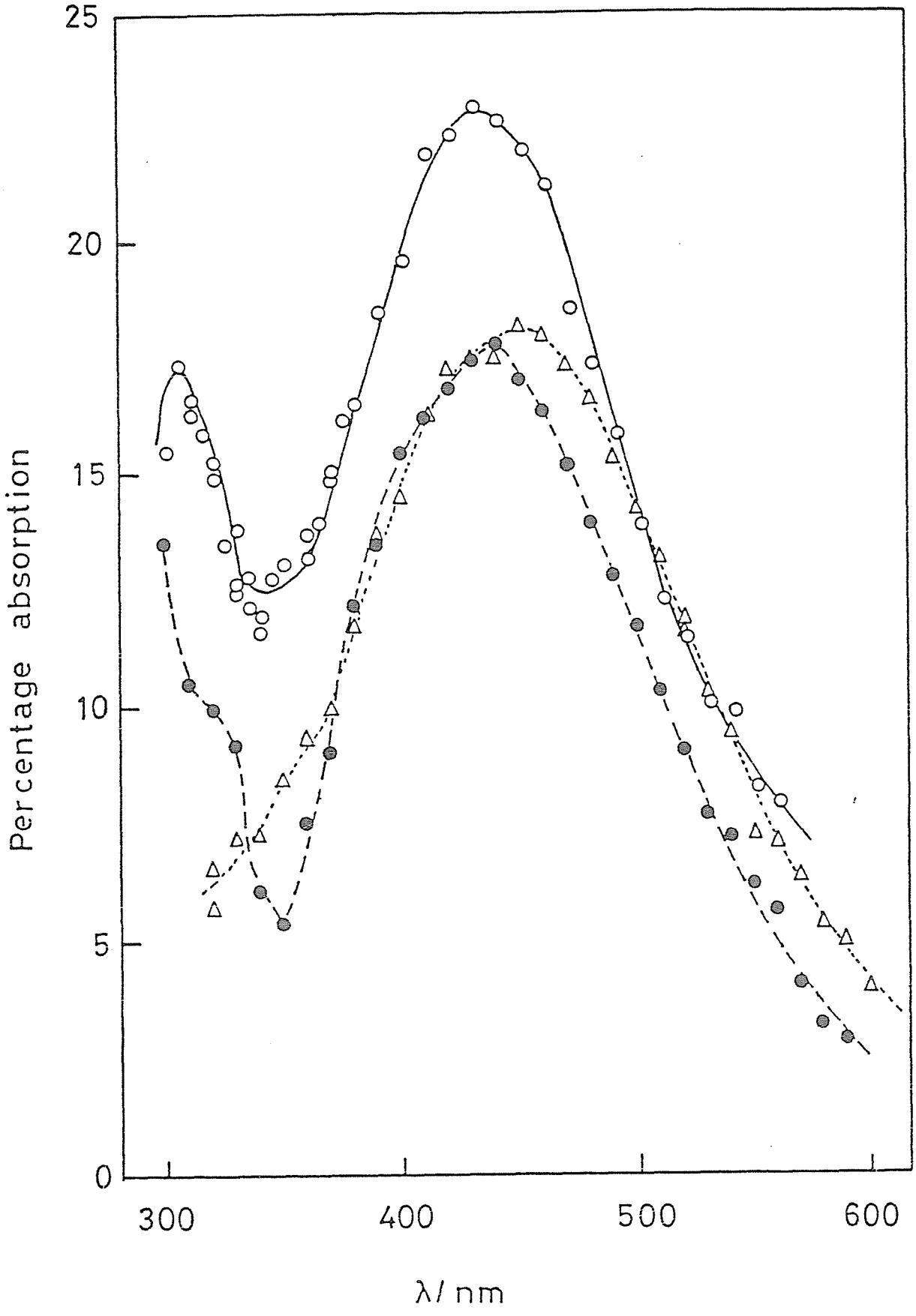


図 6.4　0.5M CCl_4 および 0.5M $CBrCl_3$ の $CFCl_3$ 溶液中で得られたビルドアップスペクトル，

(o—o)；純 $CFCl_3$，(●---●)；0.5M CCl_4，(△····△)；0.5M $CBrCl_3$

0.5M CCl_4 を加えた場合には純 $CFCl_3$ 中で観測された 305 nm の吸収バンドは消失し 325 nm に吸収の肩が観測された。430 nm に極大を有する吸収バンドは強度が 4/5 程度に減少した。0.5M $CBrCl_3$ を加えた場合には同様に 305 nm の吸収は大幅に減少し 360 nm 付近に肩が観測された。430 nm の吸収バンドは 3/4 程度に減少したが吸収極大波長が 450 nm と 20nm シフトした。

6・4 考察

6・4・1 $CFCl_3$ 中に生成する短寿命化学種

$CFCl_3$ を低温マトリックスとして行われた実験において溶質のカチオンラジカルの生成が ESR あるいは分光学的手法により確認されていることより[5-7]、放射線照射により以下の反応が主要であることが知られている。[5-7] S は溶質である。

$$CFCl_3 \rightsquigarrow CFCl_3^+ + e^- \quad (6\cdot8)$$

$$CFCl_3^+ + S \longrightarrow CFCl_3 + S^+ \quad (6\cdot9)$$

$$e^- + CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl^- \quad (6\cdot1)$$

77K において観測された光吸収スペクトルによれば純 $CFCl_3$ は 300 nm に極大を有する吸収バンドを示すが pyridine を添加した場合に観測される pyridine カチオンの吸収に比較し強度は小さい。[7] 従って溶質カチオンの生成により 300nm に極大を有する吸収バンドがどのような影響を受けるのかは明らかではないが、本研究により明らかに図 6・1 に示された結果より この光吸収種はパルス内に生成すること、図 6・4 に示されるように $CFCl_3$ よりもイオン化ポテンシャルの低い CCl_4, $CBCl_3$ を 0.5M 加えることに

より，305 nmを極大とする純$CFCl_3$中で観測されたビルドアップ信号は大きく減少し，0.5M CCl_4を加えた場合には第5章においてCCl_4^+カチオンに帰属された325 nmの波長に肩が出現することより，これらの300 nm付近に極大を有する光吸収種は$CFCl_3^+$カチオンと帰属できる。430 nmに極大を有する幅広い吸収種はパルス後に生成が始まり約100 ps後まで続く。これは純CCl_4中において観測された475 nmの吸収バンドと同様の生成過程であり，カチオンの吸収と同様に極大波長が短波長側にシフトしていることより，2次過程により生成した$(CFCl_3^+ \cdot Cl^-)$で示される電荷移動錯体と考えられる。その生成過程は$CFCl_3^+$カチオンの減衰に良く対応していないことより励起$CFCl_3^+$カチオンの存在が強く示唆される。$(CFCl_3^+ \cdot Cl^-)$の生成の機構は(6·10)式よりも(6·11)式の寄与が大きいと考えられる。

$$CFCl_3^+ + Cl^- \longrightarrow (CFCl_3^+ \cdot Cl^-) \quad (6\text{-}10)$$

$$CFCl_3^{+*} + Cl^- \longrightarrow (CFCl_3^+ \cdot Cl^-) \quad (6\text{-}11)$$

図6.4の結果では0.5M CCl_4の添加により430 nmの吸収はわずかに減少するがスペクトルに大きなシフトは見られない。これは(6·12)式の電荷移動反応にくらべ(6·13)式の電荷移動反応が遅いことを示しており，(6-14)式の反応がほとんど起っていないことを

$$CFCl_3^+ + CCl_4 \longrightarrow CFCl_3 + CCl_4^+ \quad (6\text{-}12)$$

$$CFCl_3^{+*} + CCl_4 \longrightarrow CFCl_3 + CCl_4^{+*} \quad (6\text{-}13)$$

$$CCl_4^{+*} + Cl^- \longrightarrow (CCl_4^+ \cdot Cl^-)\ (475\text{nm}) \quad (6\text{-}14)$$

意味している。以上の議論から305 nmに極大を有する吸収種は$CFCl_3^+$カチオン，430 nmに極大を有する吸収種は電荷移動錯体$(CFCl_3^+ \cdot Cl^-)$と帰属されたが，低温マトリックス中で行われた既報の結果では，前に述

べた 77K 純 $CFCl_3$ 中の 300 nm 付近に極大を有する光吸収[7]および 77K 3-methylpentane 中において観測された 430 nm の光吸収[13]など本研究の結果と良く一致している。しかし，Andrews と Prochaska[14]が $CFCl_3$ を含むアルゴンの放電光イオン化とそれに続く 25K アルゴンマトリックス生成による吸収スペクトルの観測を行った結果は 325 および 405 nm に極大を有するバンドが存在することを示した。彼らは同じ系の赤外吸収スペクトル[19]の実験における光ブリーチの結果との一致から 325nm の吸収を $CFCl_3^-$ アニオン，405 nm の吸収を $CFCl_3^+$ カチオンと帰属している。アルゴンマトリックス中における光吸収スペクトルの極大波長は CCl_4 の場合と同様に室温ピコ秒パルスラジオリシスの結果とかなり異っているがこの点に関しては $CBrCl_3$ についても同じなので後でまとめて検討を行う。

6.4.2 $CBrCl_3$ 中に生成する短寿命化学種

図 6.2 の結果より $CBrCl_3$ 中においても，CCl_4 および $CFCl_3$ 中と同様に紫外部の光吸収種はパルス内に生成すること，可視部の光吸収種はパルス後に生成がはじまり約 100 ps 後まで続くことが示された。図 6.3 のビルドアップスペクトル測定の結果より吸収極大は 360 と 520 nm である。360 nm に極大を有する吸収種は CCl_4 および $CFCl_3$ の実験結果の類推により $CBrCl_3^+$ カチオンと帰属できる。表 6.1 には $CFCl_3$，CCl_4，$CBrCl_3$ 中で観測された光吸収種の吸収極大波長，C-X（X はハロゲン）の結合エネルギー[20]および ハロゲン原子の電子親和力[21]を示す。紫外部の吸収極大は F < Cl < Br の順に長波長側へシフトしておりこの事実も親カチオンの存在を支持するものである。

表 6·1　$CXCl_3$ (X=F, Cl, Br) 中において観測された吸収極大波長, C-X の結合エネルギー[20] および X の電子親和力[21]

分子 ＼ 波長領域	吸収極大, nm UV	Vis	C-X の結合エネルギー, kcal/mol	X の電子親和力, kcal/mol
$CFCl_3$	305	430	105.4	79.5
CCl_4	325	475	78.5	83.3
$CBrCl_3$	360	520	65.9	77.6

もし, Ha ら[22] が CCl_4 中の 330 nm の光吸収種に関して ab initio configuration calculation の結果より主張しているように紫外部の光吸収種が CCl_2 ラジカルであるとし, さらにそのようなハロゲン原子が 2 つ解離する反応が他のハロメタン中でも起こるとするならば, 表 6·1 の C-X の結合エネルギーの値から, $CFCl_3$ からは CFCl ラジカルそして $CBrCl_3$ からは CCl_4 と同様に CCl_2 ラジカルが期待されるために CCl_4 と $CBrCl_3$ 中で観測される紫外部の吸収極大は同じでなければならない。実験結果はそのような反応の存在に対し明らかに否定的である。

520 nm の吸収種についても CCl_4 と $CFCl_3$ の実験結果の類推から $CBrCl_3^+$ とハロゲンアニオンとの電荷移動錯体と帰属できる。この場合の対アニオンは Cl^- か Br^- であるが, 表 6·1 よりアニオンの安定性を電子親和力で比較すると Cl^- の方が 5.7 kcal/mol 安定であるが, C-X の結合エネルギーでは C-Br 結合の方が 12.6 kcal/mol だけ C-Cl 結合より弱い。以上のことから対アニオンとして Br^- が有力であるが, これを実験的に支持するものとして以下の 2 点があげられる。ひとつは, 照射による試料の着色(黄)が速いことより Br_2 の生成が高収率で起っていると考えられることである。もうひとつは図 6·4 に示され

た $CFCl_3$ に 0.5 M $CBrCl_3$ を添加した結果である。($CFCl_3^+ \cdot Cl^-$) に帰属された 430 nm の吸収は $CBrCl_3$ 添加により強度が 4/5 程度に減少するとともに極大波長は 450 nm にシフトし，より幅広くなる。この実験結果は (6-15) 式による Cl^- の生成では説明することが出来ず (6-16) 式による Br^- の生成とそれに引き続いて起こる ($CFCl_3^+ \cdot Br^-$) の生成により可能である。

$$CBrCl_3 + e^- \longrightarrow CBrCl_2 + Cl^- \quad (6\text{-}15)$$

$$CBrCl_3 + e^- \longrightarrow CCl_3 + Br^- \quad (6\text{-}16)$$

$$CFCl_3^{+*} + Br^- \longrightarrow (CFCl_3^+ \cdot Br^-) \quad (6\text{-}17)$$

以上の結果より 520 nm の吸収種は ($CBrCl_3^+ \cdot Cl^-$) と帰属できる。$CBrCl_3$ 中の初期過程における主な反応は次のように表わされる。

$$CBrCl_3 \rightsquigarrow CBrCl_3^+ (360\,nm), CBrCl_3^{+*}, e^-, \quad (6\text{-}18)$$

$$CBrCl_3 + e^- \longrightarrow CCl_3 + Br^- \quad (6\text{-}16)$$

$$CBrCl_3^{+*} + Br^- \longrightarrow (CBrCl_3^+ \cdot Br^-)\ (520\,nm) \quad (6\text{-}19)$$

低温マトリックス中における実験結果との比較については $CFCl_3$ の場合に関してすでに触れたが，ここで $CFCl_3$, CCl_4, $CBrCl_3$ について概観してみることが理解の助けになると考えられるので表 6.2 に 3-methylpentane,[13] 3-methylheptane[18] およびアルゴンマトリックス中[14] において観測された吸収極大を示す。3-methylpentane および 3-methylheptane 中における 77 K γ線照射により得られた結果は本研究の結果と良く一致しているが，アルゴン放電によりアルゴンマトリックス中に 25 K で安定化された化学種の吸収極大は大きくずれている。また赤外吸収スペクトル[19] による研究結果では 405, 425, 450 nm の吸収種は親カチオンと帰属されている。

表 6.2　低温マトリックス中において観測された $CFCl_3$, CCl_4, $CBrCl_3$ から生成した光吸収の極大波長。

分子 ＼ マトリックス	3-methylpentane[13]	3-methylheptane[18]	アルゴン[14]
$CFCl_3$	430 nm	430	325, 405
CCl_4	480	480	425
$CBrCl_3$	485	380, 480	450

この結論が正しいとすると，25K アルゴンマトリックス中における $CXCl_3^+$ カチオンは構造的に 77K 以上のものとは大きく異なり安定化されるために，吸収極大が長波長側にシフトするものと考えざるを得ない。パルスラジオリシスによる低温における吸収スペクトルの測定がこのような問題の解明に有益な情報を与えるものと期待される。

以上の結果明らかにされたハロメタン中の初期過程は多くの共通な反応を含むことから，次の一般的な機構が提案される。

$$CXCl_3 \longrightarrow\!\!\!\!\sim\!\!\!\!\sim\!\!\!\!\longrightarrow CXCl_3^+ \text{(紫外部吸収種)},\ CXCl_3^{+*},\ e^-,\ CXCl_2,\ CCl_3,\ Cl,\ X,\ Cl_3^+ \text{ etc.} \quad (6\text{-}20)$$

$$e^- + CXCl_3 \longrightarrow CXCl_2 + Cl^- \quad (6\text{-}21)$$

$$\searrow\ CCl_3 + X^- \quad (6\text{-}22)$$

$$CXCl_3^{+*} + Cl^- \longrightarrow (CXCl_3^+ \cdot Cl^-) \text{ (可視部吸収種)} \quad (6\text{-}23)$$

$$CXCl_3^{+*} + X^- \longrightarrow (CXCl_3^+ \cdot X^-) \text{ (〃)} \quad (6\text{-}24)$$

このほかにラジカルやイオンの再結合反応，

$$CXCl_3^+ + e^- \longrightarrow CXCl_3 \quad (6\text{-}25)$$

$$CXCl_2 + Cl \longrightarrow CXCl_3 \quad (6\text{-}26)$$

$$CCl_3 + X \longrightarrow CXCl_3 \quad (6\text{-}27)$$

溶質が存在する時の電荷移動反応，

$$CXCl_3^{+*} + S \longrightarrow CXCl_3 + S^+ \quad (6\cdot28)$$

$$CXCl_3^{+} + S \longrightarrow CXCl_3 + S^+ \quad (6\cdot29)$$

が含まれる。本研究の結果は (6·20)～(6·24) の反応により説明されているが，ここに示された他の反応の寄与を調べ初期過程をさらに明らかにするためには，光学的手法のみばかりでなく，伝導法やESR等の測定がピコ秒領域で行われることが望まれる。

5·5 結言

本章においては $CFCl_3$ および $CBrCl_3$ 中に生成する短寿命化学種がピコ秒パルスラジオリシスにより研究された。$CFCl_3$ 中では 305 と 430 nm に極大を有する光吸収が観測され，305 nm の吸収信号はパルス内に立ち上り，パルス後に減衰すること，430 nm の吸収信号はパルス後に生成し 100 ps まで続くことが明らかになり前者は $CFCl_3^+$ カチオン，後者は電荷移動錯体 ($CFCl_3^+ \cdot Cl^-$) と帰属された。$CBrCl_3$ 中では 360 nm と 520 nm に極大を有する吸収スペクトルが観測され前者は $CBrCl_3^+$ カチオン，後者は ($CBrCl_3^+ \cdot Br^-$) と帰属された。これらの帰属は CCl_4 の場合も含めて C-X 結合エネルギーの順序から予想される結果より CCl_2 ラジカルではないことや，0.5M CCl_4 in $CFCl_3$ および 0.5M $CBrCl_3$ in $CFCl_3$ のスペクトル測定の結果などより支持される。ハロメタンの初期過程が一般的な機構で提案された。

第6章 参考文献

1) T. Sumiyoshi, K. Tsugaru, and M. Katayama, Chem. Lett., 1431 (1982).

2) 住吉 孝, 津軽一範, 片山 明石, 日本化学会北海道支部 1982年夏季研究発表会講演予稿集, p.2 (1982)

3) J. Doucet, P. Suvageau, and C. Sandorfy, J. Chem. Phys., 58, 3708 (1973).

4) T. Cvitas, H. Gusten, and L. Klasinc, J. Chem. Phys., 67, 2687 (1977).

5) T. Shida, Y. Egawa, H. Kubodera, and T. Kato, J. Chem. Phys., 73, 5963 (1980).

6) Y. Takemura and T. Shida, J. Chem. Phys., 73, 4133 (1980).

7) T. Shida and T. Kato, Chem. Phys. Lett., 68, 106 (1979).

8) M. Iwasaki, K. Toriyama, and B. Eda, J. Chem. Phys., 42, 63 (1965).

9) T. Shida, Y. Nosaka, and T. Kato, J. Phys. Chem., 82, 695 (1978).

10) A. Grimson and G. A. Simpson, J. Phys. Chem., 72, 1176 (1968).

11) T. Shida and S. Iwata, J. Am. Chem. Soc., 95, 3473 (1973).

12) J. T. Wang and F. Williams, J. Phys. Chem., 84, 3156 (1980).

13) J. P. Guarino and W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 86, 777 (1964).

14) L. Andrews and F. T. Prochaska, J. Phys. Chem., 83, 368 (1979).

15) McGrath and Tedder, Bull. Soc. Chim. Belges, 71, 772 (1962).

16) J. M. Tedder and R. A. Watson, Trans. Faraday Soc., 64, 1304 (1968).

17) J. M. Tedder and R. A Watson, Trans. Faraday Soc., 62, 1215 (1966).

18) R. W. F. Louwrier and W. H. Hamill, J. Phys. Chem., 73, 1702 (1969).

19) F. T. Prochaska and L. Andrews, J. Chem. Phys., 68, 5568 (1978).

20) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Cornell University Press, New York, (1960), p. 85.

21) G. C. Pimentel and R. D. Spratley, 同訳 千原秀昭, 大西俊一, "化学結合 – その量子論的理解", 東京化学同人, p. 55 (1974).

22) T. K. Ha, H. -U. Gremlich, and R. E. Buhler, Chem. Phys. Lett., 65, 16 (1979).

第7章 結論

本研究においては，ライナックから得られる電子ビームが加速管における集群作用のために幅20ps以下，間隔が350ps（Sバンドマイクロ波使用）の微細構造パルス列から成っていることを利用しそれらが空気中で発生する同じ時間幅で同じ時間間隔を有するチェレンコフ光を分析光とするストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスシステムが確立され放射線化学初期過程の研究に用いられた。以下に本研究の成果を要約して述べる。

第1章 放射線化学反応の特徴は放射線と物質の相互作用にはじまりラジカルおよびイオン等の不安定化学種の反応による安定化学種の生成に到るきわめて広い時間領域にわたる現象を研究の対象としていることより時間分解能のよりすぐれたパルスラジオリシス法による研究が最も直接的で重要な知見を与えることが示され本研究の目的がピコ秒パルスラジオリシスシステムの確立とそれを用いた初期過程の研究であることが述べられた。パルスラジオリシスの発展の歴史とピコ秒電子線パルス発生の原理も述べられている。

第2章 ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の詳細が述べられている。まずストロボスコープ法の原理が述べられ，次にライナックから得られるビームのモニター法，性質などが検討され，装置の構成および各部の動作・性能が，光学装置，検出装置，電気回路，ミニコンピューターシステムの各部について述べられており，微細信号検出のための

雑音対策，直線性などが十分検討された。

第3章　開発されたストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスシステムの性能が明らかにされた。時間分解分解能は微細構造パルスの幅とセルの光路長に依存するが水和電子の吸収の立ち上りによる観測では1cmセルの場合に35ps，2cmセルの場合に43.5psであった。測定可能波長領域はチェレンコフ光と光電子増倍管の特性により制限を受けるので300－675nmの範囲であった。得られた光吸収信号のS/Nより開発されたシステムはピコ秒領域の微細な信号の観測に対して十分な性能を有することが示された。

第4章　水和電子の30psにおけるG値が測定された。精度の良い実験を行うためにストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の一部を変更してナノ秒パルスラジオリシスが行われ100nPにおけるG値2.7を用いてシミュレーションにより30psにおけるG値が4.8±0.2と求められた。ピコ秒領域における収率の決定は実験的・理論的研究において重要な情報を与えるものでありシミュレーションにおける種々のパラメーターの検討が行われG値に対する影響が述べられた。

第5章　四塩化炭素の放射線化学初期過程が研究された。室温液体四塩化炭素中に生成する短寿命化学種の生成と減衰の動力学トレースおよびスペクトルの観測が行われ，325nmに極大を有する化学種はパルス内に生成し半減期が5.5nsであり，カチオンスキャベンジャーの添加により著しく減少することより CCl_4^+ と帰属された。475nmに極大を有する光吸収種はパルス後から100psにかけて生成することより2次過程による生成物であることと，カチオンスキャ

ベンジャーの添加により減少する程度が CCl_4 に比較してかさいことよりカチオン種を先駆体とする中性的性格をもつことが明らかにされ（$CCl_4^+ \cdot Cl^-$）の構造を有する電荷移動錯体と帰属された。

第6章　$CFCl_3$ および $CBrCl_3$ 中に生成する短寿命化学種のピコ秒パルスラジオリシスによる観測が行われ，$CFCl_3$ 中では 305 と 430 nm，$CBrCl_3$ 中では 360 と 520 nm に極大を有する吸収スペクトルが得られた。いずれの場合にも紫外部の吸収はパルス内に生成し可視部の吸収はパルス後に生成が始まり 100p 程度まで続くことが明らかにされた。CCl_4 の結果との比較より吸収極大波長が F < Cl < Br とシフトしていること，C-X 結合エネルギーの序列等の考察から前者は $CFCl_3^+$ と $CBrCl_3^+$ のカチオンに帰属され後者は（$CFCl_3^+ \cdot Cl^-$）および（$CBrCl_3^+ \cdot Br^-$）の構造を有する電荷移動錯体と帰属された。動力学データよりハロメタン中の初期過程に励起カチオンの関与が強く示唆されて，それを考慮した初期過程の機構が提案された。

謝辞

本研究の遂行に当り，終始懇切なる御指導ならびに御援助を頂いた北海道大学工学部原子工学科放射体応用学講座片山明石教授に心より感謝いたします。

本研究に御助言を頂いた同講座沢村貞史助教授および田中正子助手ならびにトロント大学 J.W.Hunt 博士に対し感謝の意を表します。

ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシス装置の光学系の製作に協力された島津製作所 神谷忠氏およびライナックの運転，調整ならびに安定化に協力された北海道大学工学部瞬間強力パルス状放射線発生装置研究室榎戸武揚助教授，谷田弘明，佐藤孝一両技官の方々に感謝します。

実験に協力された高橋嘉一，栗山恵二，近藤賀計，越川善雄，津軽一篤の諸氏に感謝の意を表します。

付録 1. ピコ秒パルスラジオリシスミニコンプログラム

```
                        PICOSECOND PULSE RADIOLYSIS
                000002          .LOC    2
00002 002003            JMP     @.+1
00003 002000            STAR1
                000004          .LOC    4
00004 002005            JMP     @.+1
00005 001630            STAR2
                000006          .LOC    6
00006 002007            JMP     @.+1
00007 002140            STAR3
                000010          .LOC    10
00010 002011            JMP     @.+1
00011 002330            STAR4
                000012          .LOC    12
00012 002013            JMP     @.+1
00013 002377            STAR5
                000014          .LOC    14
00014 002015            JMP     @.+1
00015 002717            STAR6
                000016          .LOC    16
00016 002017            JMP     @.+1
00017 001740            RECOR
                        ;CONSTANTS
                000012          .RDX    10
00040 000001 C1:        1
00041 000002 C2:        2
00042 000003 C3:        3
00043 000004 C4:        4
00044 000005 C5:        5
00045 000006 C6:        6
00046 000007 C7:        7
00047 000010 C8:        8
00050 000011 C9:        9
00051 000012 C10:       10
00052 000020 C16:       16
00053 000021 C17:       17
00054 000022 C18:       18
00055 000024 C20:       20
00056 000034 C28:       28
00057 000035 C29:       29
00060 000036 C30:       30
00061 000041 C33:       33
00062 000042 C34:       34
00063 000043 C35:       35
00064 000044 C36:       36
00065 000050 C40:       40
00066 000107 C71:       71
00067 000123 C83:       83
00070 000132 C90:       90
00071 000142 C98:       98
00072 000144 C100:      100
00073 000475 C120:      317
00074 000454 C300:      300
00075 000620 C400:      400
00076 000764 C500:      500
00077 001440 C800:      800
00100 001750 C1000:     1000
```

```
                000010          .RDX    8
00101 000000 CNT1:    0
00102 000000 CNT2:    0
00103 000000 CNT3:    0
00104 000000 CNT4:    0
00105 000000 CNT5:    0
00106 000000 CNT6:    0
00107 000000 CNT11:   0
00110 000000 CNT12:   0
00111 000000 CNT13:   0
00112 000000 CNT14:   0
00113 000000 CNT15:   0
00114 000000 CNT16:   0
00115 000000 SAV1:    0
00116 000000 SAV2:    0
00117 000000 SAV3:    0
00120 000000 SAV4:    0
00121 000000 SAV5:    0
00122 000000 SAV6:    0
00123 000000 SAV7:    0
00124 000000 SAV10:   0
00125 000000 SAV11:   0
00126 000000 SAV12:   0
00127 000000 SAV13:   0
00130 000000 SAV14:   0
00131 000016 C14:     14
00132 000014 C12:     12
00133 000017 C15:     15
00134 000000 CST1:    0
00135 000000 CST2:    0
00136 000000 CST3:    0
00137 000000 CST4:    0
00140 000000 CST5:    0
00141 000000 CST6:    0
00142 000000 CST7:    0
00143 000000 CST10:   0
00144 000000 CST11:   0
00145 000000 CST12:   0
00146 000000 CST13:   0
00147 000000 CST14:   0
00150 000000 CST15:   0
00151 000000 CST16:   0
00152 000000 CST17:   0
00153 000000 CST20:   0
00154 000000 CST21:   0
00155 000000 CSTA:    0
00156 000000 CSTB:    0
00157 000000 CSTC:    0
00160 000000 CSTD:    0
00161 016150 .ADV:    ADV
00162 000000 STR1:    0
00163 000000 STR2:    0
00164 000000 STR3:    0
00165 000000 STR4:    0
00166 000000 STR5:    0
00167 000000 STR6:    0
00170 000000 FUC1:    0
00171 000000 FUC2:    0
```

```
00172 000040 C32:     32
00173 000002 WOR1:    2
00174 000000 WOR2:    0
00175 000000 WOR3:    0
00176 000000 WOR4:    0
00177 000000 MAX:     0
00200 000000 MIN:     0
00201 000000 NUM1:    0
00202 000000 .KAZ:    0
00203 000000 .HAB:    0
00204 000000 .AID1:   0
00205 000000 .AID2:   0
00206 000101 AA:      "A
00207 000102 BB:      "B
00210 000103 CC:      "C
00211 000040 SPA:     "
00212 000040 D40:     "
00213 000045 D45:     "%
00214 000055 D55:     "-
00215 000056 D.:      ".
00216 000060 ZERO:    "0
00217 005015 CRLF:    5015
00220 004000 D1000:   4000
00221 005000 D1200:   5000
00222 005400 D1300:   5400
00223 000177 D177:    177
00224 001777 D1777:   1777
00225 003777 D3777:   3777
00226 007777 D7777:   7777
00227 000020 KAZU:    20
00230 000010 HABA:    10
00231 003700 TAKAS:   3700
00232 007000 AIDA:    7000
00233 000000 .ZERO:   0
00234 003023 .MULT:   .MPYU
00235 003037 .DIVD:   .DIVI
00236 002744 .TTI:    .TTII
00237 002751 .TTO:    .TTOO
00240 002737 .TAB:    TAB-1
00241 003060 .MSG1:   MSG1
00242 003204 .TLT1:   TLT1
00243 003241 .TLT2:   TLT2
00244 000400 .SUB1:   SUB1
00245 000443 .SUB2:   SUB2
00246 000474 .SUB3:   SUB3
00247 000554 .SUB4:   SUB4
00250 000620 .SUB5:   SUB5
00251 000654 .SUB6:   SUB6
00252 001015 .SUB7:   SUB7
00253 001067 .SUBA:   SUBA
00254 001232 .SUBB:   SUBB
00255 001310 .SU11:   SU11
00256 001363 .SU12:   SU12
00257 001445 .SU13:   SU13
00260 001502 .SU14:   SU14
00261 001517 .SU15:   SU15
00262 001547 .SU16:   SU16
```

```
00263 002755 .HEN:    HEN
00264 002765 .TOR:    TOR
00265 003777 .ARE1:   ARE1-1
00266 004453 .ARE2:   ARE2-1
00267 005127 .ARE3:   ARE3-1
00270 005603 .AREA:   AREA-1
00271 006567 .AREB:   AREB-1
00272 007553 .AREC:   AREC-1
00273 010537 .AREP:   AREP-1
00174 011523 .ARES:   ARES-1
00274 011523 .ARES:   ARES-1
00275 012507 .AREX:   AREX-1
00276 013473 .AREN:   AREN-1
00277
00300
00301
00302 000507 .S31:    S31
00303 000515 .S32:    S32
00304 000517 .S33:    S33
00305 000521 .S34:    S34
00306 000525 .S35:    S35
00307 001035 .S71:    S71
00310 001412 .S121:   S121
00311 001446 .S131:   S131
00312 001312 .S111:   S111
00313
00314
00315 002437 .J51:    J51
00316 002766 .JT1:    JT1
00317 000000 SRT:     0
00320 000042 D :      "
00321 000055 D-:      "-
00322 000056 D.:      ".
00323
00324
00325
00326
00327
00330
00331
00332
00333 001730 .VA1:    VA1
00334 000561 .VA2:    VA2
00335
00336
00337
00340 000000 SNT1:    0
00341 000000 SNT2:    0
00342 001652 .FAST:   FAST
00343 001640 .STA7:   STAR7
00344
00345 001620 .VB1:    VB1
00346 000714 .VB2:    VB2
00347
00350
00351
00352
00353
```

```
00354
00355
00356
00357
00360 003566 .MOTO:  MOTOE
00361 003545 .KASA:  KASAN
00362 003575 .KAS:   KAS
00363 003535 .XCLE:  XCLEA
00364 003562 .OUTX:  OUTX
00365
00366
00367 001741 .XOUI:  XOUT
00370 003500 .J70:   J70
00371 077777 BIG1:   77777
00372 000000 .BASE:  BASEL
00373 002751 .TTOX:  TTOXT
00374 001627 SIZKA:  NOOUT
00375 003530 .RKAI:  REKAI
00376 003505 .AIZU:  AIZU
00377 002343 .WORK:  WORK
                ;  SUB1:  MESSAGE PRINT
      000400            .LOC    400
00400 054134 SUB1:   STA     3,CST1
00401 020217         LDA     0,CRLF
00402 006237         JSR     @.TTO
00403 101300         MOVS    0,0
00404 006237         JSR     @.TTO
00405 020045         LDA     0,C6
00406 040107         STA     0,CNT11
00407 020062         LDA     0,C34
00410 040110         STA     0,CNT12
00411 030241         LDA     2,.MSG1
00412 000403         JMP     .+3
00413 020051 S11:    LDA     0,C10
00414 040110         STA     0,CNT12
00415 021000         LDA     0,0,2
00416 006237         JSR     @.TTO
00417 101300         MOVS    0,0
00420 006237         JSR     @.TTO
00421 151400         INC     2,2
00422 014110         DSZ     CNT12
00423 000772         JMP     .-6
00424 014107         DSZ     CNT11
00425 000402         JMP     .+2
00426 000414         JMP     S12
00427 020051         LDA     0,C10
00430 040111         STA     0,CNT13
00431 006236         JSR     @.TTI
00432 006237         JSR     @.TTO
00433 014111         DSZ     CNT13
00434 000775         JMP     .-3
00435 020217         LDA     0,CRLF
00436 006237         JSR     @.TTO
00437 101300         MOVS    0,0
00440 006237         JSR     @.TTO
00441 000752         JMP     S11
00442 002134 S12:    JMP     @CST1
```

```
                        ; SUB2:   DATA AREA CLEAR
00443 054135 SUB2:      STA     3,CST2
00444 020270            LDA     0,.AREA
00445 040020            STA     0,20
00446 020271            LDA     0,.AREB
00447 040021            STA     0,21
00450 020272            LDA     0,.AREC
00451 040022            STA     0,22
00452 020273            LDA     0,.AREP
00453 040023            STA     0,23
00454 000402            JMP     .+2
00455 000401            JMP     .+1
00456 000402            JMP     .+2
00457 000401            JMP     .+1
00460 020076            LDA     0,C500
00461 040107            STA     0,CNT11
00462 102400            SUB     0,0
00463 042020            STA     0,@20
00464 042021            STA     0,@21
00465 042022            STA     0,@22
00466 042023            STA     0,@23
00467 000401            JMP     .+1
00470 000401            JMP     .+1
00471 014107            DSZ     CNT11
00472 000771            JMP     .-7
00473 002135            JMP     @CST2
                        ;  SUB3:   DATA TORIKOMI
00474 054136 SUB3:      STA     3,CST3
00475 020270            LDA     0,.AREA
00476 040020            STA     0,20
00477 020271            LDA     0,.AREB
00500 040021            STA     0,21
00501 020272            LDA     0,.AREC
00502 040022            STA     0,22
00503 020273            LDA     0,.AREP
00504 040026            STA     0,26
00505 020073            LDA     0,C120
00506 040105            STA     0,CNT5
00507 020265 S31:       LDA     0,.ARE1
00510 040023            STA     0,23
00511 020266            LDA     0,.ARE2
00512 040024            STA     0,24
00513 020267            LDA     0,.ARE3
00514 040025            STA     0,25
00515 020060 S32:       LDA     0,C30
00516 040101            STA     0,CNT1
00517 020072 S33:       LDA     0,C100
00520 040107            STA     0,CNT11
00521 102400 S34:       SUB     0,0
00522 040162            STA     0,STR1
00523 040163            STA     0,STR2
00524 040164            STA     0,STR3
00525 020042 S35:       LDA     0,C3
00526 040102            STA     0,CNT2
00527 006264            JSR     @.TOR
00530 020102            LDA     0,CNT2
00531 030041            LDA     2,C2
00532 142415            SUB#    2,0,SNR
```

```
00533 000407           JMP     Y1
00534 142512           SUBL#   2,0,SZC
00535 000411           JMP     Z1
00536 020162 X1:       LDA     0,STR1
00537 107000           ADD     0,1
00540 044162           STA     1,STR1
00541 000410           JMP     .+10
00542 020163 Y1:       LDA     0,STR2
00543 107000           ADD     0,1
00544 044163           STA     1,STR2
00545 000404           JMP     .+4
00546 020164 Z1:       LDA     0,STR3
00547 107000           ADD     0,1
00550 044164           STA     1,STR3
00551 014102           DSZ     CNT2
00552 002316           JMP     @.JT1
00553 002136           JMP     @CST3
                  ; SUB4:  COMPUTE HEIKIN
00554 054137 SUB4:     STA     3,CST4
00555 030060           LDA     2,C30
00556 006235           JSR     @.DIVD
00557 044120           STA     1,SAV4
00560 002333           JMP     @.VA1
00561 030051 VA2:      LDA     2,C10
00562 006234           JSR     @.MULT
00563 030060           LDA     2,C30
00564 006235           JSR     @.DIVD
00565 044122           STA     1,SAV6
00566 020042           LDA     0,C3
00567 040112           STA     0,CNT14
00570 034240           LDA     3,.TAB
00571 024120           LDA     1,SAV4
00572 020216           LDA     0,ZERO
00573 031402           LDA     2,2,3
00574 054154           STA     3,CST21
00575 006263           JSR     @.HEN
00576 034154           LDA     3,CST21
00577 175400           INC     3,3
00600 014112           DSZ     CNT14
00601 000771           JMP     .-7
00602 020216           LDA     0,ZERO
00603 123000           ADD     1,0
00604 006237           JSR     @.TTO
00605 020215           LDA     0,D.
00606 006237           JSR     @.TTO
00607 020216           LDA     0,ZERO
00610 024121           LDA     1,SAV5
00611 123000           ADD     1,0
00612 006237           JSR     @.TTO
00613 020216           LDA     0,ZERO
00614 024122           LDA     1,SAV6
00615 123000           ADD     1,0
00616 006237           JSR     @.TTO
00617 002137           JMP     @CST4
```

```
                        ; SUB5: DECIDE MAX AND MIN
00620 054140 SUB5:      STA     3,CST5
00621 020056            LDA     0,C28
00622 040107            STA     0,CNT11
00623 026027            LDA     1,@27
00624 032027            LDA     2,@27
00625 146033            ADCZ#   2,1,SNC
00626 000404            JMP     .+4
00627 044177            STA     1,MAX
00630 050200            STA     2,MIN
00631 000403            JMP     .+3
00632 050177            STA     2,MAX
00633 044200            STA     1,MIN
00634 026027 S51:       LDA     1,@27
00635 030177            LDA     2,MAX
00636 146033            ADCZ#   2,1,SNC
00637 000403            JMP     .+3
00640 044177            STA     1,MAX
00641 000410            JMP     .+10
00642 050177            STA     2,MAX
00643 030200            LDA     2,MIN
00644 146033            ADCZ#   2,1,SNC
00645 000403            JMP     .+3
00646 050200            STA     2,MIN
00647 000402            JMP     .+2
00650 044200            STA     1,MIN
00651 014107            DSZ     CNT11
00652 000762            JMP     S51
00653 002140            JMP     @CST5

                        ; SUB6: COMPUTE GOSA AND WRITE MAX,MIN & GOSA
00654 054141 SUB6:      STA     3,CST6
00655 024177            LDA     1,MAX
00656 030200            LDA     2,MIN
00657 146400            SUB     2,1
00660 125120            MOVZL   1,1
00661 044120            STA     1,SAV4
00662 024177            LDA     1,MAX
00663 030200            LDA     2,MIN
00664 147000            ADD     2,1
00665 044121            STA     1,SAV5
00666 020044            LDA     0,C5
00667 040104            STA     0,CNT4
00670 020273            LDA     0,.AREP
00671 040023            STA     0,23
00672 040024            STA     0,24
00673 024120            LDA     1,SAV4
00674 030121            LDA     2,SAV5
00675 006235            JSR     @.DIVD
00676 046023            SAT     1,@23
00677 014104            DSZ     CNT4
00700 000402            JMP     .+2
00701 000407            JMP     .+7
00702 105000            MOV     0,1
00703 030051            LDA     2,C10
00704 006234            JSR     @.MULT
00705 030121            LDA     2,SAV5
00706 006235            JSR     @.DIVD
00707 000767            JMP     .-11
00710 026024            LDA     1,@24
00711 030072            LDA     2,C100
```

```
00712 006234          JSR     @.MULT
00713 002345          JMP     @.VB1
00714 024115 VB2:     LDA     1,SAV1
00715 030116          LDA     2,SAV2
00716 133000          ADD     1,2
00717 026024          LDA     1,@24
00720 147000          ADD     2,1
00721 044117          STA     1,SAV3
00722 020042          LDA     0,C3
00723 040101          STA     0,CNT1
00724 020045 S61:     LDA     0,C6
00725 040102          STA     0,CNT2
00726 020211          LDA     0,SPA
00727 006237          JSR     @.ITO
00730 014102          DSZ     CNT2
00731 000776          JMP     .-2
00732 014101          DSZ     CNT1
00733 000402          JMP     .+2
00734 000425          JMP     S62
00735 020041          LDA     0,C2
00736 024101          LDA     1,CNT1
00737 106423          SUBZ    0,1,SNC
00740 000403          JMP     .+3
00741 024177          LDA     1,MAX
00742 000402          JMP     .+2
00743 024200          LDA     1,MIN
00744 020043          LDA     0,C4
00745 040103          STA     0,CNT3
00746 020240          LDA     0,.TAB
00747 040025          STA     0,25
00750 020216          LDA     0,ZERO
00751 032025          LDA     2,@25
00752 006263          JSR     @.HEN
00753 014103          DSZ     CNT3
00754 000774          JMP     .-4
00755 020216          LDA     0,ZERO
00756 123000          ADD     1,0
00757 006237          JSR     @.TTO
00760 000744          JMP     S61
00761 020041 S62:     LDA     0,C2
00762 040104          STA     0,CNT4
00763 034240          LDA     3,.TAB
00764 024117          LDA     1,SAV3
00765 020216          LDA     0,ZERO
00766 031403          LDA     2,3,3
00767 054154          STA     3,CST21
00770 006263          JSR     @.HEN
00771 034154          LDA     3,CST21
00772 175400          INC     3,3
00773 014104          DSZ     CNT4
00774 000771          JMP     .-7
00775 020216          LDA     0,ZERO
00776 123000          ADD     1,0
00777 006237          JSR     @.TTO
01000 020215          LDA     0,D.
01001 006237          JSR     @.TTO
01002 020041          LDA     0,C2
01003 040101          STA     0,CNT1
```

```
01004 020216           LDA     0,ZERO
01005 026024           LDA     1,@24
01006 123000           ADD     1,0
01007 006237           JSR     @.TTO
01010 014101           DSZ     CNT1
01011 000773           JMP     .-5
01012 020213           LDA     0,D45
01013 006237           JSR     @.TTO
01014 002141           JMP     @CST6
                  ; SUB7:  TITLE & POINT NUMBER PRINT
01015 054142 SUB7:     STA     3,CST7
01016 021000           LDA     0,0,2
01017 006237           JSR     @.TTO
01020 101300           MOVS    0,0
01021 006237           JSR     @.TTO
01022 151400           INC     2,2
01023 014101           DSZ     CNT1
01024 000772           JMP     .-6
01025 020066           LDA     0,C71
01026 040102           STA     0,CNT2
01027 020214           LDA     0,D55
01030 006237           JSR     @.TTO
01031 014102           DSZ     CNT2
01032 000776           JMP     .-2
01033 102400           SUB     0,0
01034 040201           STA     0,NUM1
01035 020217 S71:      LDA     0,CRLF
01036 006237           JSR     @.TTO
01037 101300           MOVS    0,0
01040 006237           JSR     @.TTO
01041 020201           LDA     0,NUM1
01042 101400           INC     0,0
01043 040201           STA     0,NUM1
01044 020211           LDA     0,SPA
01045 006237           JSR     @.TTO
01046 006237           JSR     @.TTO
01047 020041           LDA     0,C2
01050 040102           STA     0,CNT2
01051 034240           LDA     3,.TAB
01052 024201           LDA     1,NUM1
01053 020216           LDA     0,ZERO
01054 031403           LDA     2,3,3
01055 054154           STA     3,CST21
01056 006263           JSR     @.HEN
01057 034154           LDA     3,CST21
01060 175400           INC     3,3
01061 014102           DSZ     CNT2
01062 000771           JMP     .-7
01063 020216           LDA     0,ZERO
01064 123000           ADD     1,0
01065 006237           JSR     @.TTO
01066 002142           JMP     @CST7
```

```
                                ; SUBA:  COMPUTE S & S/B AND PRINT THEM

01067 054143 SUBA:    STA     3,CST10
01070 044164          STA     1,STR3
01071 024116          LDA     1,SAV2
01072 030051          LDA     2,C10
01073 006235          JSR     @.DIVD
01074 030044          LDA     2,C5
01075 142512          SUBL#   2,0,SZC
01076 000402          JMP     .+2
01077 125400          INC     1,1
01100 044116          STA     1,SAV2
01101 024164          LDA     1,STR3
01102 030116          LDA     2,SAV2
01103 006235          JSR     @.DIVD
01104 044120          STA     1,SAV4
01105 105000          MOV     0,1
01106 030051          LDA     2,C10
01107 006234          JSR     @.MULT
01110 030116          LDA     2,SAV2
01111 006235          JSR     @.DIVD
01112 044121          STA     1,SAV5
01113 105000          MOV     0,1
01114 030051          LDA     2,C10
01115 006234          JSR     @.MULT
01116 030116          LDA     2,SAV2
01117 006235          JSR     @.DIVD
01120 044122          STA     1,SAV6
01121 105000          MOV     0,1
01122 030051          LDA     2,C10
01123 006234          JSR     @.MULT
01124 030116          LDA     2,SAV2
01125 006235          JSR     @.DIVD
01126 044124          STA     1,SAV10
01127 105000          MOV     0,1
01130 030051          LDA     2,C10
01131 006234          JSR     @.MULT
01132 030116          LDA     2,SAV2
01133 006235          JSR     @.DIVD
01134 030044          LDA     2,C5
01135 146512          SUBL#   2,1,SZC
01136 000437          JMP     .MIN4
01137 030124          LDA     2,SAV10
01140 151400          INC     2,2
01141 024051          LDA     1,C10
01142 146033          ADCZ#   2,1,SNC
01143 000403          JMP     .+3
01144 050124          STA     2,SAV10
01145 000430          JMP     .MIN4
01146 132400          SUB     1,2
01147 050124          STA     2,SAV10
01150 030122          LDA     2,SAV6
01151 151400          INC     2,2
01152 024051          LDA     1,C10
01153 146033          ADCZ#   2,1,SNC
01154 000403          JMP     .+3
01155 050122          STA     2,SAV6
01156 000417          JMP     .MIN4
01157 132400          SUB     1,2
01160 050122          STA     2,SAV6
01161 030121          LDA     2,SAV5
01162 151400          INC     2,2
```

```
01163 024051          LDA     1,C10
01164 146033          ADCZ#   2,1,SNC
01165 000403          JMP     .+3
01166 050121          STA     2,SAV5
01167 000406          JMP     .MIN4
01170 132400          SUB     1,2
01171 050121          STA     2,SAV5
01172 030120          LDA     2,SAV4
01173 151400          INC     2,2
01174 050120          STA     2,SAV4
01175 024120 .MIN4:   LDA     1,SAV4
01176 030051          LDA     2,C10
01177 006234          JSR     @.MULT
01200 030121          LDA     2,SAV5
01201 147000          ADD     2,1
01202 044121          STA     1,SAV5
01203 034240          LDA     3,.TAB
01204 024121          LDA     1,SAV5
01205 020216          LDA     0,ZERO
01206 031404          LDA     2,4,3
01207 054154          STA     3,CST21
01210 006263          JSR     @.HEN
01211 034154          LDA     3,CST21
01212 020216          LDA     0,ZERO
01213 123000          ADD     1,0
01214 006237          JSR     @.TTO
01215 020215          LDA     0,D.
01216 006237          JSR     @.TTO
01217 020216          LDA     0,ZERO
01220 024122          LDA     1,SAV6
01221 123000          ADD     1,0
01222 006237          JSR     @.TTO
01223 020216          LDA     0,ZERO
01224 024124          LDA     1,SAV10
01225 123000          ADD     1,0
01226 006237          JSR     @.TTO
01227 020213          LDA     0,D45
01230 006237          JSR     @.TTO
01231 002143          JMP     @CST10
```

```
                        ; SUBB:  CLEAR LARGE AND SMALL DATA
01232 054156 SUBB:      STA     3,CSTB
01233 020071            LDA     0,C98
01234 040111            STA     0,CNT13
01235 026027            LDA     1,@27
01236 032027            LDA     2,@27
01237 146033            ADCZ#   2,1,SNC
01240 000404            JMP     .+4
01241 044177            STA     1,MAX
01242 050200            STA     2,MIN
01243 000403            JMP     .+3
01244 050177            STA     2,MAX
01245 044200            STA     1,MIN
01246 026027 SB1:       LDA     1,@27
01247 010173            ISZ     WOR1
01250 030177            LDA     2,MAX
01251 146033            ADCZ#   2,1,SNC
01252 000411            JMP     .+11
01253 044177            STA     1,MAX
01254 020173            LDA     0,WOR1
01255 040174            STA     0,WOR2
01256 020072            LDA     0,C100
01257 034173            LDA     3,WOR1
01260 162415            SUB#    3,0,SNR
01261 000426            JMP     SB2
01262 000764            JMP     SB1
01263 050177            STA     2,MAX
01264 125015            MOV#    1,1,SNR
01265 020072            LDA     0,C100
01266 034173            LDA     3,WOR1
01267 162415            SUB#    3,0,SNR
01270 000417            JMP     SB2
01271 000755            JMP     SB1
01272 030200            LDA     2,MIN
01273 146033            ADCZ#   2,1,SNC
01274 000403            JMP     .+3
01275 050200            STA     2,MIN
01276 000404            JMP     .+4
01277 044200            STA     1,MIN
01300 020173            LDA     0,WOR1
01301 040175            STA     0,WOR3
01302 020072            LDA     0,C100
01303 034173            LDA     3,WOR1
01304 162415            SUB#    3,0,SNR
01305 000402            JMP     SB2
01306 000740            JMP     SB1
01307 002156 SB2:       JMP     @CSTB
```

```
                        ; SU11
01310 054144 SU11:      STA     3,CST11
01311 006244            JSR     @.SUB1
01312 006236 S111:      JSR     @.TTI
01313 006237            JSR     @.TTO
01314 024223            LDA     1,D177
01315 123400            AND     1,0
01316 040167            STA     0,STR6
01317 024210            LDA     1,CC
01320 122415            SUB#    1,0,SNR
01321 000426            JMP     CC1
01322 024207            LDA     1,BB
01323 122415            SUB#    1,0,SNR
01324 000407            JMP     BB1
01325 024206            LDA     1,AA
01326 122415            SUB#    1,0,SNR
01327 000402            JMP     AA1
01330 000762            JMP     S111
01331 020270 AA1:       LDA     0,.AREA
01332 000402            JMP     .+2
01333 020271 BB1:       LDA     0,.AREB
01334 040020            STA     0,20
01335 040026            STA     0,26
01336 020073            LDA     0,C120
01337 040105            STA     0,CNT5
01340 102400            SUB     0,0
01341 042020            STA     0,@20
01342 014105            DSZ     CNT5
01343 000776            JMP     .-2
01344 020073            LDA     0,C120
01345 040105            STA     0,CNT5
01346 000414            JMP     .+14
01347 020272 CC1:       LDA     0,.AREC
01350 040020            STA     0,20
01351 040026            STA     0,26
01352 020073            LDA     0,C120
01353 040105            STA     0,CNT5
01354 102400            SUB     0,0
01355 042020            STA     0,@20
01356 014105            DSZ     CNT5
01357 000776            JMP     .-2
01360 020073            LDA     0,C120
01361 040105            STA     0,CNT5
01362 002144            JMP     @CST11
                        ;SU12
01363 054145 SU12:      STA     3,CST12
01364 020217            LDA     0,CRLF
01365 006237            JSR     @.TTO
01366 101300            MOVS    0,0
01367 006237            JSR     @.TTO
01370 020057            LDA     0,C29
01371 040101            STA     0,CNT1
01372 030242            LDA     2,.TLT1
01373 021000            LDA     0,0,2
01374 006237            JSR     @.TTO
01375 101300            MOVS    0,0
01376 006237            JSR     @.TTO
01377 151400            INC     2,2
01400 014101            DSZ     CNT1
01401 000772            JMP     .-6
```

```
01402 020066          LDA     0,C71
01403 040102          STA     0,CNT2
01404 020214          LDA     0,D55
01405 006237          JSR     @.TTO
01406 014102          DSZ     CNT2
01407 000776          JMP     .-2
01410 102400          SUB     0,0
01411 040201          STA     0,NUM1
01412 020217 S121:    LDA     0,CRLF
01413 006237          JSR     @.TTO
01414 101300          MOVS    0,0
01415 006237          JSR     @.TTO
01416 020201          LDA     0,NUM1
01417 101400          INC     0,0
01420 040201          STA     0,NUM1
01421 020211          LDA     0,SPA
01422 006237          JSR     @.TTO
01423 006237          JSR     @.TTO
01424 020041          LDA     0,C2
01425 040102          STA     0,CNT2
01426 034240          LDA     3,.TAB
01427 024201          LDA     1,NUM1
01430 020216          LDA     0,ZERO
01431 031403          LDA     2,3,3
01432 054154          STA     3,CST21
01433 006263          JSR     @.HEN
01434 034154          LDA     3,CST21
01435 175400          INC     3,3
01436 014102          DSZ     CNT2
01437 000771          JMP     .-7
01440 020216          LDA     0,ZERO
01441 123000          ADD     1,0
01442 006237          JSR     @.TTO
01443 006237          JSR     @.TTO
01444 002145          JMP     @CST12
                    ; SU13
01445 054145 SU13:    STA     3,CST13
01446 020265 S131:    LDA     0,.ARE1
01447 040020          STA     0,20
01450 020060          LDA     0,C30
01451 040107          STA     0,CNT11
01452 102400          SUB     0,0
01453 042020          STA     0,@20
01454 014107          DSZ     CNT11
01455 000776          JMP     .-2
01456 020265          LDA     0,.ARE1
01457 040020          STA     0,20
01460 020060          LDA     0,C30
01461 040110          STA     0,CNT12
01462 006264          JSR     @.TOR
01463 046020          STA     1,@20
01464 014110          DSZ     CNT12
01465 002316          JMP     @.JT1
01466 062677          IORST
01467 020265          LDA     0,.ARE1
01470 040024          STA     0,24
01471 020060 S132:    LDA     0,C30
01472 040111          STA     0,CNT13
01473 126400          SUB     1,1
01474 032024          LDA     2,@24
```

```
01475 147000            ADD     2,1
01476 014111            DSZ     CNT13
01477 000775            JMP     .-3
01500 046026            STA     1,@26
01501 002146            JMP     @CST13
                  ; SU14
01502 054147 SU14:      STA     3,CST14
01503 020047            LDA     0,C8
01504 040107            STA     0,CNT11
01505 020211            LDA     0,SPA
01506 006237            JSR     @.TTO
01507 014107            DSZ     CNT11
01510 000776            JMP     .-2
01511 006247            JSR     @.SUB4
01512 020265            LDA     0,.ARE1
01513 040027            STA     0,27
01514 006250            JSR     @.SUB5
01515 006251            JSR     @.SUB6
01516 002147            JMP     @CST14
                  ; SU15: PULSE MOTOR DRIVE PULSE
01517 054150 SU15:      STA     3,CST15
01520 020220 S151:      LDA     0,D1000
01521 061044            DOA     0,44
01522 020227            LDA     0,KAZU
01523 040202            STA     0,.KAZ
01524 024231            LDA     1,TAKAS
01525 030233            LDA     2,.ZERO
01526 020230 S152:      LDA     0,HABA
01527 040203            STA     0,.HAB
01530 020040            LDA     0,C1
01531 040205            STA     0,.AID2
01532 066344            DOBP    1,44
01533 014203            DSZ     .HAB
01534 000777            JMP     .-1
01535 072344            DOBP    2,44
01536 020232            LDA     0,AIDA
01537 040204            STA     0,.AID1
01540 014204            DSZ     .AID1
01541 000777            JMP     .-1
01542 014205            DSZ     .AID2
01543 000772            JMP     .-6
01544 014202            DSZ     .KAZ
01545 000761            JMP     S152
01546 002150            JMP     @CST15
                  ; SU16
01547 054151 SU16:      STA     3,CST16
01550 020272            LDA     0,.AREC
01551 040020            STA     0,20
01552 040021            STA     0,21
01553 020073            LDA     0,C120
01554 040101            STA     0,CNT1
01555 020051            LDA     0,C10
01556 040102            STA     0,CNT2
01557 126400            SUB     1,1
01560 044162            STA     1,STR1
01561 044163            STA     1,STR2
01562 026020            LDA     1,@20
01563 030051            LDA     2,C10
01564 006235            JSR     @.DIVD
01565 030162            LDA     2,STR1
```

```
01566 133000          ADD     1,2
01567 050162          STA     2,STR1
01570 030163          LDA     2,STR2
01571 030163          ADD     0,2
01572 050163          STA     2,STR2
01573 014102          DSZ     CNT2
01574 000766          JMP     .-12
01575 024163          LDA     1,STR2
01576 030051          LDA     2,C10
01577 006235          JSR     @.DIVD
01600 030162          LDA     2,STR1
01601 133000          ADD     1,2
01602 050162          STA     2,STR1
01603 030044          LDA     2,C5
01604 142032          ADCZ#   2,0,SZC
01605 000404          JMP     .+4
01606 030162          LDA     2,STR1
01607 151400          INC     2,2
01610 000402          JMP     .+2
01611 030162          LDA     2,STR1
01612 052021          STA     2,@21
01623 014101          DSZ     CNT1
01614 000776          JMP     .-2
01615 002151          JMP     @CST16
01616
01617
01620 044115 VB1:     STA     1,SAV1
01621 026024          LDA     1,@24
01622 030051          LDA     2,C10
01623 006234          JSR     @.MULT
01624 044116          STA     1,SAV2
01625 002346          JMP     @.VB2
01626
01627 001400 NOOUT:   JMP     0,3
01630 024374 STAR2:   LDA     1,SIZKA
01631 044237          STA     1,.TTO
01632 002013          JMP     @STAR5
01633
01634
01635
01636
01637
01640 020270 STAR7:   LDA     0,.AREA
01641 040020          STA     0,20
01642 020271          LDA     0,.AREB
01643 040021          STA     0,21
01644 020272          LDA     0,.AREC
01645 040022          STA     0,22
01646 020051          LDA     0,C10
01647 040340          STA     0,SNT1
01650 020073          LDA     0,C120
01651 040341          STA     0,SNT2
01652 026020 FAST:    LDA     1,@20
01653 044115          STA     1,SAV1
01654 026021          LDA     1,@21
01655 044116          STA     1,SAV2
01656 026022          LDA     1,@22
01657 044117          STA     1,SAV3
01660 020117          LDA     0,SAV3
01661 024116          LDA     1,SAV2
01662 030115          LDA     2,SAV1
01663 123000          ADD     1,0
01664 142512          SUBL#   2,0,SZC
01665 000406          JMP     .+6
01666 142400          SUB     2,0
```

```
01667 040123          STA     0,SAV7
01670 020212          LDA     0,D40
01671 006237          JSR     @.TTO
01672 000405          JMP     .+5
01673 112400          SUB     0,2
01674 040123          STA     0,SAV7
01675 020214          LDA     0,D55
01676 006237          JSR     @.TTO
01677 024123          LDA     1,SAV7
01700 006253          JSR     SUBA
01701 014341          DSZ     SNT2
01702 000402          JMP     .+2
01703 000412          JMP     .+12
01704 014340          DSZ     SNT1
01705 002342          JMP     @.FAST
01706 020217          LDA     0,CRLF
01707 006237          JSR     @.TTO
01710 101300          MOVS    0,0
01711 006237          JSR     @.TTO
01712 020051          LDA     0,C10
01713 040340          STA     0,SNT1
01714 002342          JMP     @.FAST
01715 002013          JMP     @STAR5
01716
                ; VA1
01730 105000 VA1:     MOV     0,1
01731 030051          LDA     2,C10
01732 006234          JSR     @.MULT
01733 030060          LDA     2,C30
01734 006235          JSR     @.DIVD
01735 044121          STA     1,SAV5
01736 105000          MOV     0,1
01737 002334          JMP     @.VA2
                ; RECOR : RECORDER OUT +-5V AS +-50%
01740 020273 RECOR:   LDA     0,.AREF
01741 040020 XOUT:    STA     0,20
01742 020073          LDA     0,C120
01743 040101          STA     0,CNT1
01744 020072          LDA     0,C100
01745 040104          STA     0,CNT4
01746 020220          LDA     0,D1000
01747 061044          DOA     0,44
01750 024372          LDA     1,.BASE
01751 066344          DOBP    1,44
01752 030371          LDA     2,BIG1
01753 050103          STA     2,CNT3
01754 014103          DSZ     CNT3
01755 000777          JMP     .-1
01756 014104          DSZ     CNT4
01757 000773          JMP     .-5
01760 020042          LDA     0,C3
01761 040102          STA     0,CNT2
01762 032020          LDA     2,@20
01763 072344          DOBP    2,44
01764 020371          LDA     0,BIG1
01765 040105          STA     0,CNT5
01766 014105          DSZ     CNT5
01767 000777          JMP     .-1
01770 014102          DSZ     CNT2
01771 000773          JMP     .-5
01772 014101          DSZ     CNT1
01773 000765          JMP     .-13
01774 014107          DSZ     CNT11
01775 002017          JMP     @RECOR
01776 002377          JMP     @.WORK
```

```
02000 006255 STAR1:  JSR     @.SU11
02001 006256         JSR     @.SU12
02002 006257         JSR     @.SU13
02003 006260         JSR     @.SU14
02004 006261         JSR     @.SU15
02005 014105         DSZ     CNT5
02006 002310         JMP     @.S121
02007 020217         LDA     0,CRLF
02010 006237         JSR     @,TTO
02011 101300         MOVS    0,0
02012 006237         JSR     @.TTO
02013 020066         LDA     0,C71
02014 040101         STA     0,CNT1
02015 020214         LDA     0,D55
02016 006237         JSR     @.TTO
02017 014101         DSZ     CNT1
02020 000776         JMP     .-2
02021 020217         LDA     0,CRLF
02022 006237         JSR     @.TTO
02023 101300         MOVS    0,0
02024 006237         JSR     @.TTO
02025 020167         LDA     0,STR6
02026 024210         LDA     1,CC
02027 122414         SUB#    1,0,SZR
02030 000402         JMP     .+2
02031 006262         JSR     @.SU16
02032 063077         HALT
02033 006244 STARA:  JSR     @.SUB1
02034 020042         LDA     0,C3
02035 040103         STA     0,CNT3
02036 006236         JSR     @.TTI
02037 006237         JSR     @.TTO
02040 014103         DSZ     CNT3
02041 000775         JMP     .-3
02042 020217         LDA     0,CRLF
02043 006237         JSR     @.TTO
02044 101300         MOVS    0,0
02045 006237         JSR     @.TTO
02046 006245         JSR     @.SUB2
02047 006246         JSR     @.SUB3
02050 020162         LDA     0,STR1
02051 024163         LDA     1,STR2
02052 030164         LDA     2,STR3
02053 122512         SUBL#   1,0,SZC
02054 000404         JMP     .+4
02055 142512         SUBL#   2,0,SZC
02056 000414         JMP     .+14
02057 000407         JMP     .+7
02060 146512         SUBL#   2,1,SZC
02061 000411         JMP     .+11
02062 042025         STA     0,@25
02063 046023         STA     1,@23
02064 052024         STA     2,@24
02065 000410         JMP     .+10
02066 042023         STA     0,@23
02067 046024         STA     1,@24
02070 052025         STA     2,@25
02071 000404         JMP     .+4
02072 042024         STA     0,@24
```

```
02073 046025        STA     1,@25
02074 052023        STA     2,@23
02075 014101        DSZ     CNT1
02076 002305        JMP     @.S34
02077 020060        LDA     0,C30
02100 040103        STA     0,CNT3
02101 020265        LDA     0,.ARE1
02102 040023        STA     0,23
02103 020266        LDA     0,.ARE2
02104 040024        STA     0,24
02105 020267        LDA     0,.ARE3
02106 040025        STA     0,25
02107 126400        SUB     1,1
02110 032023        LDA     2,@23
02111 147000        ADD     2,1
02112 014103        DSZ     CNT3
02113 000775        JMP     .-3
02114 046020        STA     1,@20
02115 020060        LDA     0,C30
02116 040103        STA     0,CNT3
02117 126400        SUB     1,1
02120 032024        LDA     2,@24
02121 147000        ADD     2,1
02122 014103        DSZ     CNT3
02123 000775        JMP     .-3
02124 046021        STA     1,@21
02125 020060        LDA     0,C30
02126 040103        STA     0,CNT3
02127 126400        SUB     1,1
02130 032025        LDA     2,@25
02131 147000        ADD     2,1
02132 014103        DSZ     CNT3
02133 000775        JMP     .-3
02134 046022        STA     1,@22
02135 014105        DSZ     CNT5
02136 002302        JMP     @.S31
02137 063077        HALT
```

```
02140 006244 STAR3:  JSR     @.SUB1
02141 020042         LDA     0,C3
02142 040111         STA     0,CNT13
02143 006236         JSR     @.TTI
02144 006237         JSR     @.TTO
02145 014111         DSZ     CNT13
02146 000775         JMP     .-3
02147 020217         LDA     0,CRLF
02150 006237         JSR     @.TTO
02151 101300         MOVS    0,0
02152 006237         JSR     @.TTO
02153 006245         JSR     @.SUB2
02154 006246         JSR     @.SUB3
02155 020162         LDA     0,STR1
02156 024163         LDA     1,STR2
02157 030164         LDA     2,STR3
02160 122512         SUBL#   1,0,SZC
02161 000404         JMP     .+4
02162 142512         SUBL#   2,0,SZC
02163 000414         JMP     .+14
02164 000407         JMP     .+7
02165 146512         SUBL#   2,1,SZC
02166 000411         JMP     .+11
02167 042025         STA     0,@25
02170 046023         STA     1,@23
02171 052024         STA     2,@24
02172 000410         JMP     .+10
02173 042023         STA     0,@23
02174 046024         STA     1,@24
02175 052025         STA     2,@25
02176 000404         JMP     .+4
02177 042024         STA     0,@24
02200 046025         STA     1,@25
02201 052023         STA     2,@23
02202 014107         DSZ     CNT11
02203 002305         JMP     @.S34
02204 020063         LDA     0,C35
02205 040110         STA     0,CNT12
02206 020265 J31:    LDA     0,.ARE1
02207 040027         STA     0,27
02210 006254         JSR     @.SUBB
02211 020265         LDA     0,.ARE1
02212 030174         LDA     2,WOR2
02213 034175         LDA     3,WOR3
02214 113000         ADD     0,2
02215 117000         ADD     0,3
02216 102400         SUB     0,0
02217 041000         STA     0,0,2
02220 041400         STA     0,0,3
02221 020041         LDA     0,C2
02222 040173         STA     0,WOR1
02223 014110         DSZ     CNT12
02224 000762         JMP     J31
02225 020063         LDA     0,C35
02226 040110         STA     0,CNT12
02227 020266 J32:    LDA     0,.ARE2
02230 040027         STA     0,27
02231 006254         JSR     @.SUBB
02232 020266         LDA     0,.ARE2
02233 030174         LDA     2,WOR2
```

```
02234 034175          LDA     3,WOR3
02235 113000          ADD     0,2
02236 117000          ADD     0,3
02237 102400          SUB     0,0
02240 041000          STA     0,0,2
02241 041400          STA     0,0,3
02242 020041          LDA     0,C2
02243 040173          STA     0,WOR1
02244 014110          DSZ     CNT12
02245 000762          JMP     J32
02246 020063          LDA     0,C35
02247 040110          STA     0,CNT12
02250 020267 J33:     LDA     0,.ARE3
02251 040027          STA     0,27
02252 006254          JSR     @.SUBB
02253 020267          LDA     0,.ARE3
02254 030174          LDA     2,WOR2
02255 034175          LDA     3,WOR3
02256 113000          ADD     0,2
02257 117000          ADD     0,3
02260 102400          SUB     0,0
02261 041000          STA     0,0,2
02262 041400          STA     0,0,3
02263 020041          LDA     0,C2
02264 040173          STA     0,WOR1
02265 014110          DSZ     CNT12
02266 000762          JMP     J33
02267 020072          LDA     0,C100
02270 040103          STA     0,CNT3
02271 020265          LDA     0,.ARE1
02272 040023          STA     0,23
02273 020266          LDA     0,.ARE2
02274 040024          STA     0,24
02275 020267          LDA     0,.ARE3
02276 040025          STA     0,25
02277 126400          SUB     1,1
02300 032023          LDA     2,@23
02301 147000          ADD     2,1
02302 014103          DSZ     CNT3
02303 000775          JMP     .-3
02304 046020          STA     1,@20
02305 020072          LDA     0,C100
02306 040103          STA     0,CNT3
02307 126400          SUB     1,1
02310 032024          LDA     2,@24
02311 147000          ADD     2,1
02312 014103          DSZ     CNT3
02313 000775          JMP     .-3
02314 046021          STA     1,@21
02315 020072          LDA     0,C100
02316 040103          STA     0,CNT3
02317 126400          SUB     1,1
02320 032025          LDA     2,@25
02321 147000          ADD     2,1
02322 014103          DSZ     CNT3
02323 000775          JMP     .-3
02324 046022          STA     1,@22
02325 014105          DSZ     CNT5
02326 002304          JMP     @.S33
02327 063077          HALT
```

```
                        ; STAR4
02330 006244 STAR4:  JSR     @.SUB1
02331 020042         LDA     0,C3
02332 040103         STA     0,CNT3
02333 006236         JSR     @.TTI
02334 006237         JSR     @.TTO
02335 014103         DSZ     CNT3
02336 000775         JMP     .-3
02337 020217         LDA     0,CRLF
02340 006237         JSR     @.TTO
02341 101300         MOVS    0,0
02342 006237         JSR     @.TTO
02343 006245 WORK:   JSR     @.SUB2
02344 006246         JSR     @.SUB3
02345 014101         DSZ     CNT1
02346 002306         JMP     @.S35
02347 020162         LDA     0,STR1
02350 024163         LDA     1,STR2
02351 030164         LDA     2,STR3
02352 122512         SUBL#   1,0,SZC
02353 000404         JMP     .+4
02354 146512         SUBL#   2,1,SZC
02355 000414         JMP     .+14
02356 000407         JMP     .+7
02357 142513         SUBL#   2,0,SNC
02360 000405         JMP     .+5
02361 042022         STA     0,@22
02362 046020         STA     1,@20
02363 052021         STA     2,@21
02364 000410         JMP     .+10
02365 042020         STA     0,@20
02366 046021         STA     1,@21
02367 052022         STA     2,@22
02370 000404         JMP     .+4
02371 042021         STA     0,@21
02372 046022         STA     1,@22
02373 052020         STA     2,@20
02374 014105         DSZ     CNT5
02375 002370         JMP     @.J70
02376 002360         JMP     @.MOTO
```

```
02377 020217 STAR5:  LDA     0,CRLF
02400 006237         JSR     @.TTO
02401 101300         MOVS    0,0
02402 006237         JSR     @.TTO
02403 006237         JSR     @.TTO
02404 020274         LDA     0,.ARES
02405 040020         STA     0,20
02406 020273         LDA     0,.AREP
02407 040021         STA     0,21
02410 020073         LDA     0,C120
02411 040101         STA     0,CNT1
02412 102400         SUB     0,0
02413 042020         STA     0,@20
02414 042021         STA     0,@21
02415 014101         DSZ     CNT1
02416 000775         JMP     .-3
02417 020274         LDA     0,.ARES
02420 040026         STA     0,26
02421 020273         LDA     0,.AREP
02422 040027         STA     0,27
02423 020073         LDA     0,C120
02424 040105         STA     0,CNT5
02425 020270         LDA     0,.AREA
02426 040020         STA     0,20
02427 020271         LDA     0,.AREB
02430 040021         STA     0,21
02431 020272         LDA     0,.AREC
02432 040022         STA     0,22
02433 020061         LDA     0,C33
02434 040101         STA     0,CNT1
02435 030243         LDA     2,.TLT2
02436 006252         JSR     @.SUB7
02437 020042 J51:    LDA     0,C3
02440 040101         STA     0,CNT1
02441 020101 J52:    LDA     0,CNT1
02442 024041         LDA     1,C2
02443 122032         ADCZ#   1,0,SZC
02444 000406         JMP     BB2
02445 122415         SUB#    1,0,SNR
02446 000407         JMP     BB2
02447 026022         LDA     1,@22
02450 044117         STA     1,SAV3
02451 000406         JMP     .+6
02452 026020 BB2:    LDA     1,@20
02453 044115         STA     1,SAV1
02454 000403         JMP     .+3
02455 026021 BB2:    LDA     1,@21
02456 044116         STA     1,SAV2
02457 020044         LDA     0,C5
02460 040102         STA     0,CNT2
02461 020212         LDA     0,D40
02462 006237         JSR     @.TTO
02463 014102         DSZ     CNT2
02464 000776         JMP     .-2
02465 030060         LDA     2,C30
02466 006235         JSR     @.DIVD
02467 044120         STA     1,SAV4
02470 105000         MOV     0,1
02471 030051         LDA     2,C10
02472 006234         JSR     @.MULT
```

```
02473 030060          LDA     2,C30
02474 006235          JSR     @.DIVD
02475 044121          STA     1,SAV5
02476 105000          MOV     0,1
02477 030051          LDA     2,C10
02500 006234          JSR     @.MULT
02501 030060          LDA     2,C30
02502 006235          JSR     @.DIVD
02503 044122          STA     1,SAV6
02504 020042          LDA     0,C3
02505 040104          STA     0,CNT4
02506 034240          LDA     3,.TAB
02507 024120          LDA     1,SAV4
02510 020216          LDA     0,ZERO
02511 031402          LDA     2,2,3
02512 054154          STA     3,CST21
02513 006263          JSR     @.HEN
02514 034154          LDA     3,CST21
02515 175400          INC     3,3
02516 014104          DSZ     CNT4
02517 000771          JMP     .-7
02520 020216          LDA     0,ZERO
02521 123000          ADD     1,0
02522 006237          JSR     @.TTO
02523 020215          LDA     0,D.
02524 006237          JSR     @.TTO
02525 020216          LDA     0,ZERO
02526 024121          LDA     1,SAV5
02527 123000          ADD     1,0
02530 006237          JSR     @.TTO
02531 020216          LDA     0,ZERO
02532 024122          LDA     1,SAV6
02533 123000          ADD     1,0
02534 006237          JSR     @.TTO
02535 014101          DSZ     CNT1
02536 000703          JMP     J52
02537 020117          LDA     0,SAV3
02540 024116          LDA     1,SAV2
02541 030115          LDA     2,SAV1
02542 123000          ADD     1,0
02543 142512          SUBL#   2,0,SZC
02544 000405          JMP     .MIN1
02545 142400          SUB     2,0
02546 040123          STA     0,SAV7
02547 042026          STA     0,@26
02550 000423          JMP     .MIN3
02551 142400 .MIN1:   SUB     2,0
02552 040123          STA     0,SAV7
02553 105000          MOV     0,1
02554 030226          LDA     2,D7777
02555 147400          AND     2,1
02556 046026          STA     1,@26
02557 100400          NEG     0,0
02560 040164          STA     0,STR3
02561 020043          LDA     0,C4
02562 040103          STA     0,CNT3
02563 020212          LDA     0,D40
02564 006237          JSR     @.TTO
02565 014103          DSZ     CNT3
02566 000776          JMP     .-2
```

```
02567 020214           LDA     0,D55
02570 006237           JSR     @.TTO
02571 024164           LDA     1,STR3
02572 000410           JMP     .+10
02573 020044 .MIN3:    LDA     0,C5
02574 040103           STA     0,CNT3
02575 020212           LDA     0,D40
02576 006237           JSR     @.TTO
02577 014103           DSZ     CNT3
02600 000776           JMP     .-2
02601 024123           LDA     1,SAV7
02602 006247           JSR     @.SUB4
02603 024123           LDA     1,SAV7
02604 125112           MOVL#   1,1,SZC
02605 000410           JMP     .MIN2
02606 020044           LDA     0,C5
02607 040102           STA     0,CNT2
02610 020212           LDA     0,D40
02611 006237           JSR     @.TTO
02612 014102           DSZ     CNT2
02613 000776           JMP     .-2
02614 000412           JMP     .+12
02615 124400 .MIN2:    NEG     1,1
02616 020043           LDA     0,C4
02617 040102           STA     0,CNT2
02620 020212           LDA     0,D40
02621 006237           JSR     @.TTO
02622 014102           DSZ     CNT2
02623 000776           JMP     .-2
02624 020214           LDA     0,D55
02625 006237           JSR     @.TTO
02626 006253           JSR     @.SUBA
02627 024121           LDA     1,SAV5
02630 030065           LDA     2,C40
02631 006234           JSR     @.MULT
02632 044165           STA     1,STR4
02633 024122           LDA     1,SAV6
02634 030043           LDA     2,C4
02635 030043           JSR     @.MULT
02636 044166           STA     1,STR5
02637 024124           LDA     1,SAV10
02640 030043           LDA     2,C4
02641 006234           JSR     @.MULT
02642 030047           LDA     2,C8
02643 146512           SUBL#   2,1,SZC
02644 000422           JMP     .+22
02645 030052           LDA     2,C16
02646 146512           SUBL#   2,1,SZC
02647 000415           JMP     .+15
02650 030056           LDA     2,C28
02651 146512           SUBL#   2,1,SZC
02652 000410           JMP     .+10
02653 030064           LDA     2,C36
02654 146512           SUBL#   2,1,SZC
02655 000403           JMP     .+3
02656 030043           LDA     2,C4
02657 000410           JMP     .+10
02660 030042           LDA     2,C3
02661 000406           JMP     .+6
02662 030041           LDA     2,C2
```

```
02663 000404            JMP     .+4
02664 030040            LDA     2,C1
02665 000402            JMP     .+2
02666 152400            SUB     2,2
02667 020165            LDA     0,STR4
02670 024166            LDA     1,STR5
02671 107000            ADD     0,1
02672 133000            ADD     1,2
02673 024372            LDA     1,.BASE
02674 133000            ADD     1,2
02675 024123            LDA     1,SAV7
02676 125112            MOVL#   1,1,SZC
02677 000402            JMP     .+2
02700 000404            JMP     .+4
02701 150400            NEG     2,2
02702 024226            LDA     1,D7777
02703 133400            AND     1,2
02704 052027            STA     2,@27
02705 014105            DSZ     CNT5
02706 002307            JMP     @.S71
02707 024373            LDA     1,.TTOX
02710 044237            STA     1,.TTO
02711 002361            JMP     @.KASA
02712
02713
02714
02715
02716
02717 020273 STAR6:     LDA     0,.AREP
02720 040020            STA     0,20
02721 020073            LDA     0,C120
02722 040101            STA     0,CNT1
02723 020060            LDA     0,C30
02724 040102            STA     0,CNT2
02725 020220            LDA     0,D1000
02726 061044            DOA     0,44
02727 024220            LDA     1,D1000
02730 066344            DOBP    1,44
02731 014102            DSZ     CNT2
02732 000777            JMP     .-1
02733 032020            LDA     2,@20
02734 072344            DOBP    2,44
02735 014101            DSZ     CNT1
02736 000775            JMP     .-3
02737 000760            JMP     .-20
```

```
                        ; CONSTANT SUBROUTIN
02740 023420 TAB:    23420
02741 001750         1750
02742 000144         144
02743 000012         12
02744 060110 .TTII:  NIOS    TTI
02745 063510         SKPBZ   TTI
02746 000777         JMP     .-1
02747 060410         DIA     0,TTI
02750 001400         JMP     0,3
02751 063511 .TTOO:  SKPBZ   TTO
02752 000777         JMP     .-1
02753 061111         DOAS    0,TTO
02754 001400         JMP     0,3
02755 054155 HEN:    STA     3,CSTA
02756 146512         SUBL#   2,1,SZC
02757 000404         JMP     .+4
02760 146400         SUB     2,1
02761 101400         INC     0,0
02762 000774         JMP     .-4
02763 006237         JSR     @.TTO
02764 002155         JMP     @CSTA
02765 054156 TOR:    STA     3,CSTB
02766 062677 JT1:    IORST
02767 024222         LDA     1,D1300
02770 065144         DOAS    1,44
02771 125300         MOVS    1,1
02772 065344         DOAP    1,44
02773 065444         DIB     1,44
02774 030043         LDA     2,C4
02775 147415         AND#    2,1,SNR
02776 000771         JMP     .-7
02777 020221         LDA     0,D1200
03000 061144         DOAS    0,44
03001 101300         MOVS    0,0
03002 061344         DOAP    0,44
03003 061444         DIB     0,44
03004 030042         LDA     2,C3
03005 147700         ANDS    2,1
03006 123000         ADD     1,0
03007 100000         COM     0,0
03010 024224         LDA     1,D1777
03011 107400         AND     0,1
03012 030056         LDA     2,C28
03013 147000         ADD     2,1
03014 030053         LDA     2,C17
03015 006234         JSR     @.MULT
03016 030054         LDA     2,C18
03017 006235         JSR     @.DIVD
03020 030067         LDA     2,C83
03021 147000         ADD     2,1
03022 002156         JMP     @CSTB
03023 102460 .MPYU:  SUBC    0,0
03024 054411 .MPYA:  STA     3,CB03
03025 034411         LDA     3,CB20
03026 125203 .CB99:  MOVR    1,1,SNC
03027 101201         MOVR    0,0,SKP
03030 143220         ADDZR   2,0
03031 175404         INC     3,3,SZR
03032 000774         JMP     .CB99
```

```
03033 125260           MOVCR    1,1
03034 002401           JMP      @CB03
03035 000000 CB03:     0
03036 177760 CB20:     -20
03037 102400 .DIVI:    SUB      0,0
03040 054416 .DIVU:    STA      3,CC03
03041 142432           SUBZ#    2,0,SZC
03042 000412           JMP      .CC99
03043 034414           LDA      3,CC20
03044 125120           MOVZL    1,1
03045 101100 .CC98:    MOVL     0,0
03046 142412           SUB#     2,0,SZC
03047 142400           SUB      2,0
03050 125100           MOVL     1,1
03051 175404           INC      3,3,SZR
03052 000773           JMP      .CC98
03053 176441           SUBO     3,3,SKP
03054 176420 .CC99:    SUBZ     3,3
03055 002401           JMP      @CC03
03056 000000 CC03:     0
03057 177760 CC20:     -20
03060 005015 MSG1:     .TXT/<15><12>
03061 025012 <12>*
03062 020052 *
03063 044520 PI
03064 047503 CO
03065 051455 -S
03066 041505 EC
03067 047117 ON
03070 020104 D
03071 052520 PU
03072 051514 LS
03073 020105 E
03074 040522 RA
03075 044504 DI
03076 046117 OL
03077 051531 YS
03100 051511 IS
03101 050040  P
03102 047522 RO
03103 051107 GR
03104 046501 AM
03105 025040  *
03106 006452 *<15>
03107 005012 <12><12>
03110 020040
03111 020040
03112 020040
03113 020040
03114 020040
03115 020040
03116 042040  D
03117 052101 AT
03120 035105 E:
03121 000040  /
03122 020040 MSG2:     .TXT/
03123 020040
03124 020040
03125 053440  W
03126 053101 AV
```

```
03127 046105 EL
03130 047105 EN
03131 052107 GT
03132 035110 H:
03133 000040  /
03134 020040 MSG3:    .TXT/
03135 020040
03136 044040  H
03137 043511 IG
03140 020110 H
03141 047526 VO
03142 052114 LT
03143 043501 AG
03144 035105 E:
03145 000040  /
03146 020040 MSG4:    .TXT/
03147 020040
03150 020040
03151 020040
03152 020040
03153 020040
03154 043440  G
03155 044501 AI
03156 035116 N:
03157 000040  /
03160 020040 MSG5:    .TXT/
03161 020040
03162 020040
03163 020040
03164 020040
03165 051440  S
03166 043511 IG
03167 040516 NA
03170 035114 L:
03171 000040  /
03172 020040 MSG6:    .TXT/
03173 020040
03174 020040
03175 020040
03176 020040
03177 020040
03200 046440  M
03201 042117 OD
03202 035105 E:
03203 000040  /
03204 005015 TLT1:    .TXT/<15><12>
03205 020040
03206 047516 NO
03207 020040
03210 020040
03211 020040
03212 020040
03213 044040  H
03214 044505 EI
03215 044513 KI
03216 020116 N
03217 020040
03220 020040
03221 020040
03222 040515 MA
```

```
03223 020130 X
03224 020040
03225 020040
03226 020040
03227 046440  M
03230 047111 IN
03231 020040
03232 020040
03233 020040
03234 020040
03235 047507 GO
03236 040523 SA
03237 006440  <15>
03240 000012 <12>/
03241 005015 TLT2:    .TXT/<15><12>
03242 020040
03243 047516 NO
03244 020040
03245 020040
03246 020040
03247 020101 A
03250 020040
03251 020040
03252 020040
03253 020040
03254 020040
03255 020102 B
03256 020040
03257 020040
03260 020040
03261 020040
03262 020040
03263 020103 C
03264 020040
03265 020040
03266 020040
03267 020040
03270 020040
03271 041050 (B
03272 041453 +C
03273 026451 )-
03274 020101 A
03275 020040
03276 020040
03277 027523 S/
03300 006502 B<15>
03301 000012 <12>/
```

```
03500 006261 J70:    JSR     @.SU15
03501 002303         JMP     @.S32
03504
03505 020217 AIZU:   LDA     0,CRLF
03506 006237         JSR     @.TTO
03507 101300         MOVS    0,0
03510 006237         JSR     @.TTO
03511 020041         LDA     0,C2
03512 040102         STA     0,CNT2
03513 020066         LDA     0,C71
03514 040101         STA     0,CNT1
03515 020214         LDA     0,D55
03516 006237         JSR     @.TTO
03517 014101         DSZ     CNT1
03520 000776         JMP     .-2
03521 020217         LDA     0,CRLF
03522 006237         JSR     @.TTO
03523 101300         MOVS    0,0
03524 006237         JSR     @.TTO
03525 014102         DSZ     CNT2
03526 000765         JMP     .-13
03527 002375         JMP     @.RKAI
03530 020041 REKAI:  LDA     0,C2
03531 040107         STA     0,CNT11
03532 002005         JMP     @STAR2
03533
03534
03535 020275 XCLEA:  LDA     0,.AREX
03536 040024         STA     0,24
03537 020076         LDA     0,C500
03540 040107         STA     0,CNT11
03541 102400         SUB     0,0
03542 042024         STA     0,@24
03543 014107         DSZ     CNT11
03544 000776         JMP     .-2
03545 020076 KASAN:  LDA     0,C500
03546 040107         STA     0,CNT11
03547 020275         LDA     0,.AREX
03550 040025         STA     0,25
03551 040026         STA     0,26
03552 020273         LDA     0,.AREP
03553 040024         STA     0,24
03554 022024         LDA     0,@24
03555 026025         LDA     1,@25
03556 006362         JSR     @.KAS
03557 046026         STA     1,@26
03560 014107         DSZ     CNT11
03561 000773         JMP     .-5
03562 020041 OUTX:   LDA     0,C2
03563 040107         STA     0,CNT11
03564 020275         LDA     0,.AREX
03565 002367         JMP     @.XOUT
03566 020073 MOTOE:  LDA     0,C120
03567 040105         STA     0,CNT5
03570 006261         JSR     @.SU15
03571 014105         DSZ     CNT5
03572 000776         JMP     .-2
03573 002376         JMP     @.AIZU
03574
03575 107000 KAS:    ADD     0,1
03576 020226         LDA     0,D7777
03577 107400         AND     0,1
03600 001400         JMP     0,3
03601 063077         HALT
```

```
03602 000000
03603 000000
03604 000000
03605 020276          LDA     0,C500
03606 040107          STA     0,CNT11
03607 020275          LDA     0,.AREX
03610 040025          STA     0,25
03611 040026          STA     0,26
03612 020273          LDA     0,AREP
03613 040024          STA     0,24
03614 022024          LDA     0,@24
03615 022025          LDA     0,@25
03616 106400          SUB     0,1
03617 020226          LDA     0,D7777
03620 107400          AND     0,1
03621 046026          STA     1,@26
03622 014107          DSZ     CNT11
03623 000771          JMP     .-7
03624 063077          HALT
```

付録2. データ処理プログラム

```
10      /[illegible]
20        DIM A(320) , W0(320) , D$(23) , E$(11)
100     /[illegible]
110       FOR I = 1 TO 10
120         PRINT CHR$(7)
130       NEXT I
200     /[illegible]
210       PRINT CLEAR
220       PRINT CURSOR(0,19) ; "DATA NAME " ; Z1$
230       PRINT CURSOR(10,22) ; "***** PICO-SECOND STROBOSCOPIC " ;
240       PRINT "PULSE RADIOLYSIS *****"
250       FOR I = 30 TO 40
260         PRINT CURSOR(I,20) ; CHR$(144)
270       NEXT I
280       PRINT CURSOR(29,19) ; CHR$(145) ; "INFOMATION" ; CHR$(145)
290       FOR I = 30 TO 40
300         PRINT CURSOR(I,18) ; CHR$(128)
310       NEXT I
320       PRINT CURSOR(20,17) ; "   [illegible]   "
330       PRINT CURSOR(23,16) ; " FROM KEY BOARD     0"
340       PRINT CURSOR(23,15) ; " FROM DISK          1"
350       PRINT CURSOR(20,14) ; "   [illegible]   "
360       PRINT CURSOR(23,13) ; " TO GRAPHIC         2"
370       PRINT CURSOR(23,12) ; " TO DISPLAY         3"
380       PRINT CURSOR(23,11) ; " TO PRINTER         4"
390       PRINT CURSOR(23,10) ; " TO DISK            5"
400       PRINT CURSOR(23,9) ; " TO X-Y PLOTTER     6"
410       PRINT CURSOR(20,8) ; "   [illegible]   "
420       PRINT CURSOR(23,7) ; " AVERAGE            7"
430       PRINT CURSOR(23,6) ; " PURGE              8"
440       PRINT CURSOR(20,5) ; "   [illegible]   "
450       PRINT CURSOR(23,4) ; " END                9"
455       PRINT CURSOR(20,3) ; "   [illegible] 10"
460       PRINT CURSOR(20,2) ;
     :    INPUT "What number do you select ? " , X4
470       IF X4 = 0 THEN
     :      GOSUB  1000
480       IF X4 = 1 THEN
     :      GOSUB  1500
490       IF X4 = 2 THEN
     :      GOSUB  2300
500       IF X4 = 3 THEN
     :      GOSUB  2500
510       IF X4 = 4 THEN
     :      GOSUB  3000
520       IF X4 = 5 THEN
     :      GOSUB  3500
530       IF X4 = 6 THEN
     :      GOSUB  4000
540       IF X4 = 7 THEN
     :      GOSUB  4500
550       IF X4 = 8 THEN
     :      GOSUB  5500
555       IF X4 = 10 THEN
     :      GOSUB  6000
560       IF X4 = 9 THEN GOTO  6500
570       GOTO  100
1000    /[illegible]
1010      PRINT CLEAR
1015      PRINT CURSOR(5,20) ; "[illegible]"
1020      PRINT CURSOR(18,18) ;
     :    INPUT "[illegible] " , Z1$
1030      FOR K = 0 TO 320 STEP 100
```

```
1040        PRINT CLEAR
1050        PRINT CURSOR(18,21) ; "DATA NAME  " ; Z1$
1060        PRINT CURSOR(18,23) ; "*****  DATA NUMBER " ; K+1 ; " TO " ; K+100 ;
" *****"
1070        IF K = 300 THEN
              PRINT CURSOR(18,23) ; "*****  DATA NUMBER " ; K+1 ; " TO " ; K+20
; " *****"
1080        FOR I = 0 TO 9
1090          FOR J = 0 TO 9
1100            IF K+I*10+J+1 > 320 THEN
                  GOSUB  5000
                  GOTO  1171
1110            PRINT CURSOR(20,1) ; "DATA NUMBER (" ; K+I*10+J+1 ;
                INPUT ")= " ; A(K+I*10+J+1)
1120            PRINT  USING "###.##" ; CURSOR(J*8,20-I) ; A(K+I*10+J+1)
1130            PRINT CURSOR(20,1) ; "                                    "
1140          NEXT J
1150        NEXT I
1160        GOSUB  5000
1170      NEXT K
1171      LET Z9$ = Z1$
          LET Z1$ = "MEMO1"
1172      GOSUB  5540
1173      GOSUB  3530
1175      PRINT "    **********  DATA was filed as < " ; Z1$ ; " >. **********"
1176      LET Z1$ = Z9$
1179      GOSUB  2300
1180      RETURN
1500  /[illegible]
1510      PRINT CLEAR
1515      PRINT CURSOR(5,20) ; "[illegible]"
1520      PRINT CURSOR(18,18) ;
          INPUT "[illegible] " , Z1$
1530      LET Z0$ = "1:"+Z1$
1540      RECORDSIZE #1 , C(0)
1550      OPEN Z0$ AS FILE 1
1560      FOR I = 1 TO 320
1570        GET #1 RECORD I
1580        LET A(I) = C
1590      NEXT I
1600      CLOSE 1
1610      RETURN
2000  /[illegible]
2010      PRINT CLEAR
2020      CALL #11 , 0 , 0
2030      FOR I1 = 2 TO 12 STEP 10
2040        CALL #11 , 1
2050        CALL #11 , 6 , 50 , 0 , 250
2060        CALL #11 , 5 , 0 , 30 , 400
2070        IF I1 = 2 THEN
              LET E$ = "50"
              CALL #11 , 5 , 47 , 130 , 5
              CALL #11 , 9 , 55 , 127 , 0 , E$
            ELSE
              LET E$ = "10"
              CALL #11 , 5 , 47 , 150 , 5
              CALL #11 , 9 , 55 , 147 , 0 , E$
2080        IF I1 = 2 THEN
              LET E$ = "10"
              CALL #11 , 5 , 47 , 50 , 5
              CALL #11 , 9 , 55 , 47 , 0 , E$
            ELSE
              LET E$ = "5"
              CALL #11 , 5 , 47 , 90 , 5
              CALL #11 , 9 , 55 , 87 , 0 , E$
2090        IF I1 = 2 THEN
```

```
      :       LET E$ = "100"
      :       CALL #11 , 5 , 47 , 230 , 5
      :       CALL #11 , 9 , 55 , 227 , 0 , E$
      :     ELSE
      :       LET E$ = "15"
      :       CALL #11 , 5 , 47 , 210 , 5
      :       CALL #11 , 9 , 55 , 207 , 0 , E$
2095          CALL #11 , 6 , 70 , 28 , 5
      :       CALL #11 , 6 , 170 , 28 , 5
      :       CALL #11 , 6 , 270 , 28 , 5
      :       CALL #11 , 6 , 370 , 28 , 5
2096          CALL #11 , 9 , 68 , 20 , 0 , "0"
      :       CALL #11 , 9 , 162 , 20 , 0 , "100"
      :       CALL #11 , 9 , 262 , 20 , 0 , "200"
      :       CALL #11 , 9 , 362 , 20 , 0 , "300"
2100          LET E$ = "DATA NUMBER"
      :       CALL #11 , 9 , 190 , 10 , 0 , E$
2110          LET D$ = "ABSORPTION PERCENT (%) "
      :       CALL #11 , 9 , 30 , 100 , 1 , D$
2120          FOR I = 1 TO 317
2130            LET X = I+70
2140            LET Y = 60+INT(A(I)*I1)
2150            CALL #11 , 3 , X , Y
2160          NEXT I
2170          SLEEP 5
2180        NEXT I1
2190        CALL #11 , 0 , 5
2200        RETURN
2300  /[illegible] -- New Sub Program --
2310        PRINT CLEAR
2320        CALL #11 , 0 , 0
      :     CALL #11 , 1
2330        CALL #11 , 5 , 0 , 30 , 400
2340        CALL #11 , 6 , 50 , 0 , 250
2344        CALL #11 , 9 , 400 , 212 , 0 , "DATA NAME
2345        CALL #11 , 9 , 410 , 200 , 0 , Z1$
2350        LET A9 = 0
      :     FOR I = 1 TO 317
      :       LET A9 = A(I)+A9
      :     NEXT I
      :     LET A9 = A9/317
2360        FOR I = 1 TO 7
      :       LET Z7 = INT(A9+4-I)
      :       LET Y9 = 150+(Z7-A9)*20
      :       CALL #11 , 5 , 47 , Y9 , 5
      :       LET Z8$ = NUM$(Z7)
      :       LET Y9 = Y9-3
      :       CALL #11 , 9 , 55 , Y9 , 0 , Z8$
      :     NEXT I
2370        CALL #11 , 6 , 70 , 28 , 5
      :     CALL #11 , 6 , 170 , 28 , 5
      :     CALL #11 , 6 , 270 , 28 , 5
      :     CALL #11 , 6 , 370 , 28 , 5
2380        CALL #11 , 9 , 68 , 20 , 0 , "0"
      :     CALL #11 , 9 , 162 , 20 , 0 , "100"
      :     CALL #11 , 9 , 262 , 20 , 0 , "200"
      :     CALL #11 , 9 , 362 , 20 , 0 , "300"
2390        LET E$ = "DATA NUMBER"
      :     CALL #11 , 9 , 190 , 10 , 0 , E$
2400        LET D$ = "ABSORPTION PERCENT (%) "
      :     CALL #11 , 9 , 30 , 100 , 1 , D$
2410        FOR I = 1 TO 317
      :       LET Y9 = 150+(A(I)-A9)*20
      :       LET X9 = I+70
      :       CALL #11 , 3 , X9 , Y9
      :     NEXT I
```

```
2470      SLEEP 5
2480      CALL #11 , 0 , 5
2490      RETURN
2495      GOSUB  2300
2500  /[illegible]
2510    FOR K = 0 TO 320 STEP 100
2520        PRINT CLEAR
2530      PRINT CURSOR(18,21) ; "  [illegible]    " ; Z1$
2540        PRINT CURSOR(18,23) ; "*****  DATA NUMBER " ; K+1 ;
          :     PRINT " TO " ; K+100 ; " *****"
2550        IF K = 300 THEN
          :       PRINT CURSOR(18,23) ; "*****  DATA NUMBER " ; K+1 ;
          :         PRINT " TO " ; K+20 ; " *****"
2560      FOR I = 0 TO 9
2570          FOR J = 0 TO 9
2580            IF K+I*10+J+1 > 320 THEN
          :           GOSUB  5000
          :           GOTO  2641
2590            PRINT  USING "###.##" ; CURSOR(J*8,20-I) ; A(K+I*10+J+1)
2600          PRINT CURSOR(20,1) ; "
2610          NEXT J
2620        NEXT I
2630        GOSUB  5000
2640      NEXT K
2641      LET Z9$ = Z1$
        :   LET Z1$ = "MEMO2"
2642      GOSUB  5540
2643      GOSUB  3530
2645      PRINT " ********  DATA was filed as < " ; Z1$ ; " >.  *********"
2647      LET Z1$ = Z9$
2650      RETURN
3000  /[illegible]
3010      OPEN "SOUTA" AS FILE 1
3020      PRINT #1
3030      PRINT #1
3040      PRINT #1 , "[illegible] " , Z1$
3050      PRINT #1
3060      FOR L = 1 TO 320 STEP 10
3070        IF L = 101 THEN
          :     PRINT #1
          :     ELSE
          :       IF L = 201 THEN
          :         PRINT #1
          :       ELSE
          :         IF L = 301 THEN
          :           PRINT #1
3080        PRINT #1 , "      " ;
3090        PRINT #1 USING "###.## ###.## ###.## ###.## ###.## ###.## ###.## ##
.## ###.## ###.##" , A(L) , A(L+1) , A(L+2) , A(L+3) , A(L+4) , A(L+5) , A(L+6)
, A(L+7) , A(L+8) , A(L+9)
3100      NEXT L
3110      PRINT #1
3120      CLOSE 1
3130      RETURN
3500  /[illegible]
3510      PRINT CLEAR
3515      PRINT CURSOR(5,20) ; "[illegible]"
3516      PRINT CURSOR(5,19) ; " DATA NAME " ; Z1$
3520      PRINT CURSOR(18,18) ;
        ;   INPUT "[illegible] " , Z1$
3530      LET Z0$ = "1:"+Z1$
3535      PRINT " *****  Data was filed < " ; Z1$ ; " >  *****"
3540      RECORDSIZE #3 , B(0)
3550      OPEN Z0$ AS FILE 3 RECORD CONTENTS 320
3560      FOR I = 1 TO 320
3570        LET B = A(I)
```

```
3580        PUT #3 RECORD I
3590      NEXT I
3600      CLOSE 3
3610      RETURN
4000  /[illegible]
4010      OPEN "SOUTB" AS FILE 2
4020      PRINT CLEAR
4030      INPUT "[illegible] 0  [illegible] 1  [illegible] 2   ? " , P1
4040      IF P1 = 0 THEN
            GOSUB  4100
          ELSE
            IF P1 = 1 THEN
              GOSUB  4200
            ELSE
              IF P1 = 2 THEN
                GOSUB  4400
              ELSE
                GOTO  4030
4050      PRINT CLEAR
4060      INPUT "[illegible] 0  [illegible] 1  ? " , P2
4061      PRINT " "
4070      IF P2 = 0 THEN GOTO  4030
          ELSE
            IF P2 = 1 THEN GOTO  4080
            ELSE
              GOTO  4060
4080      CLOSE 2
4090      RETURN
4100  /[illegible]
4110      PRINT #2 , "L0"
4120      PRINT #2 , "H"
4130      PRINT #2 , "M200,100"
4140      PRINT #2 , "X1,833,4"
4150      PRINT #2 , "M200,100"
4160      PRINT #2 , "X0,200,12"
4170      PRINT #2 , "H"
4180      RETURN
4200  /[illegible]
4210      INPUT "   [illegible] = " , P7
4220      INPUT "   [illegible] = " , P9
4225      INPUT "   [illegible] = " , P6
4230      INPUT "   [illegible] 0  [illegible] 1  ? " , P8
4235      PRINT #2 , "L0"
4240      PRINT #2 , "H"
4250      LET X1 = 200+436-50+P6*100
4260      LET Y1 = INT(A(1)*100*P7+100-P9*100*P7)
4270      PRINT #2 , "M" , X1 , "," , Y1
4280      FOR I = 1 TO 317
4290        LET X1 = INT(I*7+P6*100)+200+436-50
4300        LET Y1 = INT(A(I)*100*P7+100-P9*100*P7)
4310        IF P8 = 0 THEN GOTO  4340
          ELSE
            IF P8 = 1 THEN GOTO  4320
            ELSE
              GOTO  4230
4320      PRINT #2 , "D" , X1 , "," , Y1
4330        GOTO  4360
4340        PRINT #2 , "M" , X1 , "," , Y1
4350        PRINT #2 , "N1"
4360      NEXT I
4370      PRINT #2 , "H"
4380      RETURN
4400  /[illegible]
4410      GOSUB  4100
4420      GOSUB  4200
4430      RETURN
```

```
4500  /■■■■■■■■■■
4510      PRINT CLEAR
4520      INPUT "********** AVERAGED DATA NUMBER = " ; V1 ;
      :   LET V2 = V1
4530      FOR I = 1 TO 320
4540        LET W0(I) = 0
4550      NEXT I
4560      INPUT "   FILE NAME  ? " , Z1$
4570      GOSUB  1530
4580      FOR I = 1 TO 320
4590        LET W0(I) = W0(I)+A(I)
4600      NEXT I
4610      LET V1 = V1-1
4620      IF V1 = 0 THEN GOTO  4630
      :   ELSE
      :     GOTO 4560
4630      FOR I = 1 TO 320
4640        LET A(I) = W0(I)/V2
4650      NEXT I
4659      GOSUB 2300
4660      RETURN
5000  /■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■
5001      LET J9 = A(K+1)
      :   LET J8 = A(K+1)
      :   LET J6 = K+1
      :   LET J5 = K+1
5002      IF K = 300 THEN GOTO  5006
5003      FOR J7 = 2 TO 100
      :     IF A(K+J7) > J9 THEN
      :       LET J9 = A(K+J7)
      :       LET J6 = K+J7
      :     ELSE
      :       IF A(K+J7) < J8 THEN
      :         LET J8 = A(K+J7)
      :         LET J5 = K+J7
5004      NEXT J7
5005      GOTO  5008
5006      FOR J7 = 2 TO 17
      :     IF A(K+J7) > J9 THEN
      :       LET J9 = A(K+J7)
      :       LET J6 = K+J7
      :     ELSE
      :       IF A(K+J7) < J8 THEN
      :         LET J8 = A(K+J7)
      :         LET J5 = K+J7
5007      NEXT J7
5008      PRINT CURSOR(60,5) ; "                    "
      :   PRINT CURSOR(60,4) ; "                    "
5009      PRINT CURSOR(50,5) ; "** Max. = " ; J9 ;
      :   PRINT " (" ; J6 ; ")"
      :   PRINT CURSOR(50,4) ; "** Min. = " ; J8 ;
      :   PRINT " (" ; J5 ; ")"
5010      PRINT CURSOR(5,9) ;
      :   INPUT "DO YOU CORRECT ? YES;Data number OR NO;N  " , Z$
5020      IF Z$ = "N" THEN
      :     RETURN
5030      LET X = VAL(Z$)
      :   IF ERR = 18 THEN
      :     PRINT CURSOR(5,9) ; "                                    " ;
      :     PRINT "                                    "
      :     RESUME  5010
5040      PRINT CURSOR(7,7) ; "OLD A(" ; X ; ")= " ; A(X)
5050      PRINT CURSOR(7,6) ; "NEW A(" ; X ; ")= " ;
      :   INPUT " " , A(X)
5060      LET X1 = X-1
5070      LET J1 = X1-INT(X1/10)*10
```

```
5080      LET I1 = INT((X1-INT(X1/100)*100-J1)/10)
5090      LET K1 = INT(X1/100)*100
5100      IF K1 = K THEN
          :   PRINT USING "###.##" ; CURSOR(J1*8,20-I1) ; A(X)
5110      PRINT CURSOR(5,9) ; "
5120      PRINT CURSOR(5,8) ; "
5130      PRINT CURSOR(7,7) ; "
5140      PRINT CURSOR(7,6) ; "
5150      GOTO  5000
5500  /[illegible]
5510      PRINT CLEAR
5515      PRINT " DATA NAME  " ; Z1$
5520      PRINT "[illegible] "
5530      INPUT "  File name  ? " , Z1$
5540      LET Z0$ = "1:"+Z1$
5550      PURGE Z0$
5560      PRINT "***************  PURGE COMPLETE  ***********************"
5565      PRINT " "
5566      PRINT " **********  PURGED FILE is  < " ; Z1$ ; " >.  **********"
5567      PRINT " "
5570      SLEEP 1
5580      RETURN
6000  / [illegible]
6010      FOR I = 1 TO 316
          :     LET A(I) = (A(I)+A(I+1))/2
          :     LET A(I+1) = A(I)
          :   NEXT I
          :   GOSUB  2300
          :   RETURN
6500      END
```

付録 3.　シミュレーションプログラム

```
 10    /
 20    /     ******  PROGRAM NAME    *** (SPRSIM )  **********
 25    /
 30    /       ------- 1981-7-14 -------
 40    /
 50    /    ************************************************************************
 60    /    *       PICOSECOND PULSE RADIOLYSIS DATA ANALYSIS PROGRAM               *
 70    /    ************************************************************************
 80        DATA 4.116 , 0.11 , 0
 81        DATA 4.939 , 0.11 , 0
 82        DATA 4.232 , 0.0575 , -4
 83        DATA 5.078 , 0.0575 , -4
 84        DATA 4.348 , 0.04 , -8
 85        DATA 5.217 , 0.04 , -8
 90    /
100    /-------------------------------------------------------------------------
110        DIM Y1(1000) , Y2(1000) , Y3(1000) , Y4(30) , D2(100)
140        PRINT
150        PRINT
160        PRINT
170        PRINT
180        PRINT '*****    ﾃﾞｰﾀ ﾖﾐｺﾐｼﾃｸﾀﾞｻｲ    *****'
190        PRINT
200    /
201    /-------------------------------------------------------------------------
210        LET C2 = 0
215    / ｶｲｽｳ
220        LET P3 = 6
229    /-------------------------------------------------------------------------
230    /
240        INPUT "  dose per macro pulse       (rads)          :  " , D1
250        INPUT "  Pulse width of macro Pulse (nanoseconds)   :  " , W1
260        INPUT "  optical path length        (cm)            :  " , L1
270        INPUT "  extinction coefficient     (1/M*cm)        :  " , E1
280        INPUT "  G-value at 35 picoseconds                  :  " , G0
290        INPUT "  half life time             (nanosecond)    :  " , T1
300    /
301        PRINT
310    /
320    /  *****  ﾚｺｰﾀﾞｰ ｽｹｰﾙ  *****
330        INPUT '  ﾀﾃｼﾞｸ ﾉ ﾍﾞｰｽﾗｲﾝ  (%)                      :  ' , Y9
340        INPUT '  ﾀﾃｼﾞｸ ﾉ ﾒﾓﾘ       (cm/%)                    :  ' , Y0
350        INPUT '  ﾖｺｼﾞｸ ﾉ ﾒﾓﾘ       (83mm/350Psec)            :  ' , X0
360    /
361        LET S = (W1*W1/4)/(2*LN(2))
362        DEF FNF(X) = EXP(-1*X*X/2/S)
363        LET N1 = 0
364        FOR I = 0 TO 100
365          LET X = (I-50)*0.35
366          LET N1 = N1+FNF(X)
367        NEXT I
368        DEF FNF2(X) = FNF(X)/N1
370        PRINT
380    /
390    /
400        LET F1 = 101
410        FOR I = 0 TO 100
     :       LET X = (I-50)*0.35
```

```
:     LET D2(I) = D1*FNF2(X)
:   NEXT I
 420    READ G0 , T1 , Y9
 430    OPEN "SOUTA" AS FILE 1
 440    PRINT #1
 450    PRINT #1
 460    PRINT #1 , "     ***** DATA *****      "
 470    PRINT #1 , "  dose per macro pulse          :" ; D1 ; " rads."
 480    PRINT #1 , "  Pulse width of macro Pulse    :" ; W1 ;" nanoseconds."
 490    PRINT #1 , "  number of fine structure Pulse:" ; F1
 500    PRINT #1 , "  dose per fine structure Pulse :" ; D2(50) ; " rads.(MAX)
"
 510    PRINT #1 , "  optical path length           :" ; L1 ; " cm."
 520    PRINT #1 , "  extinction coefficient        :" ; E1 ; " 1/M*cm."
 530    PRINT #1 , "  half life time                :" ; T1 ; "  nanosecond."
 540    PRINT #1 , "  G-value                       :" ; G0
 550    CLOSE 1
 560  /
 561  /------  ALL CLEAR ------------------------------------------------
 570    FOR I = 0 TO 1000
 580      LET Y1(I) = 0
:       LET Y2(I) = 0
:       LET Y3(I) = 0
 590    NEXT I
 600    FOR I = 0 TO 30
 610      LET Y4(I) = 0
 620    NEXT I
 625  /---------------------------------------------------------------------
 640  /
 650    PRINT " ----   G value                          = " ; G0
 660    PRINT " ----   Half life time                   = " ; T1 ; " nanosecon
s."
 670    PRINT " ----   Dose per fine structure Pulse    = " ; D2(50) ; " rads."
 680    PRINT " ----   Number of fine structure Pulses = " ; F1
 681  /
 685  /------ DECAY DURING A FINE STRUCTURE PULSE ------------------------
 690    LET Y1(0) = G0*E1*L1/0.965E 9
 700    LET K1 = 0.693/T1
 710    LET Y1(0) = Y1(0)*EXP(-K1*0.02)
 712  /---------------------------------------------------------------------
 720  /
 730    PRINT " ****** 1/5 *****" ;
 740  /
 750  /------ DECAY PER FINE STRUCTURE PULSE ------------------------------
 760    FOR I = 0 TO 1000
 770      LET T2 = I*0.035
 780      LET Y1(I) = Y1(0)*EXP(-K1*T2)
 790    NEXT I
 791  /---------------------------------------------------------------------
 800  /
 810    PRINT "***** 2/5 *****" ;
 820  /
 830  /------ DECAY WITH ALL FINE STRUCTURE PULSE -------------------------
 840    FOR J = 0 TO F1-1
 850      FOR I = 0 TO 1000-10*J
 860        LET Y2(I+10*J) = D2(J)*Y1(I)+Y2(I+10*J)
 870      NEXT I
 880    NEXT J
 881  /---------------------------------------------------------------------
 890  /
 900    PRINT "***** 3/5 *****" ;
 910  /
 920  /--------   OD to OA%  ------------------------------------------------
 940    FOR I = 0 TO 1000
 950      LET Y3(I) = 100*(1-10^(-Y2(I)))
 960    NEXT I
```

```
961   /-------------------------------------------------------------------
970   /
980      LET A = 7
990      PRINT "***** 4/5 *****" ; CHR$(A) ;
1000  /
1010  /
1020     GOTO  1460
1021  /
1030     INPUT " --- REAL STREAK IMAGE --- PRINT;0  PLOT;1  SKIP;2    ?" , M
1040     IF M = 1 THEN GOTO  1210
1041     LET M1 = M-1
1042     IF M1 = 1 THEN GOTO  1440
1050  /
1051  /------ PRINT ------------------------------------------------------
1060     OPEN "SOUTA " AS FILE 1
1080     PRINT #1
1110     FOR L = 0 TO 1000 STEP 10
1120       LET L1 = L/10
1130       PRINT #1 USING "##  ##.### ##.### ##.### ##.### ##.### ##.### ##.###
##.### ##.### ##.###" , L1+1 , Y3(L) , Y3(L+1) , Y3(L+2) , Y3(L+3) , Y3(L+4) ,
Y3(L+5) , Y3(L+6) , Y3(L+7) , Y3(L+8) , Y3(L+9)
1140     NEXT L
1150     CLOSE 1
1151  /-------------------------------------------------------------------
1160  /
1161     GOTO  1030
1200  /
1201  /------ PLOT AXIS -----------------------------------------------------
1210     OPEN "SOUTB" AS FILE 2
1220     PRINT #2 , "H"
1230     PRINT #2 , "M200,50"
1240     PRINT #2 , "X1,600,6"
1250     PRINT #2 , "M200,50"
1260     PRINT #2 , "X0,250,10"
1270     PRINT #2 , "S6"
1280     PRINT #2 , "M100,20"
1290     PRINT #2 , "P0"
1300     PRINT #2 , "M60,1270"
1310     PRINT #2 , "P50"
1320     PRINT #2 , "M20,2510"
1330     PRINT #2 , "P100"
1340     PRINT #2 , "M260,50"
1341  /-------------------------------------------------------------------
1350  /
1351  /------ PLOT -------------------------------------------------------
1360     FOR I = 0 TO 559
1370       LET X1 = INT(I*6)+260
1380       LET Y1 = INT(Y3(I)*2500/100)+50
1390       PRINT #2 , "D" , X1 , "," , Y1
1400     NEXT I
1410     PRINT #2 , "H"
1420     CLOSE 2
1421  /-------------------------------------------------------------------
1430  /
1439     GOTO  1522
1440  /------ REAL SPR SIGNAL --------------------------------------------
1460     FOR I = 0 TO 29
1470       LET Y4(I) = 0
1480       FOR J = 25 TO 10*(F1-1)+25 STEP 10
1490         LET Y4(I) = Y4(I)+Y3(I+J)
1500       NEXT J
1510       LET Y4(I) = Y4(I)/F1
1520     NEXT I
1521  /-------------------------------------------------------------------
1522     FOR I = 0 TO 29
1523       LET Y4(I) = 0
```

```
1524        FOR J = 25 TO 10*(F1-4)+25 STEP 10
1525          LET J1 = INT((J-25)/10)
1526          LET Y4(I) = Y4(I)+D2(J1)*Y3(I+J)
1527        NEXT J
1528        LET Y4(I) = Y4(I)/D1
1529      NEXT I
1530  /
1540      PRINT "***** 5/5 *******"
1550  /
1560      PRINT "          Initial Percentage absorption  = " ; Y4(0) , " % "
1570      PRINT "          1st step Percentage absorption = " ; Y4(5) , " % "
1580      PRINT "          2nd step Percentage absorption = " ; Y4(15) , " %"
1590      PRINT
1600  /
1610      OPEN "SOUTB" AS FILE 2
1611  / PRINT #2 , "L1"
1612  /     PRINT #2 , "B20"
1613  /   GOTO  1910
1620      PRINT #2 , "L0"
1630      PRINT #2 , "H"
1640  /
1650      LET C2 = C2+1
1660      IF C2 = 1 THEN GOTO  1720
1665      GOTO 1910
1670  /
1690      INPUT " Do you draw X,Y axies ? Yes;0 ,or No;1    ?" , Q1
1700      IF Q1 = 1 THEN GOTO  1910
1710  /
1720      PRINT #2 , "M200,100"
1730      PRINT #2 , "X1,833,4"
1740      PRINT #2 , "M200,100"
1750      PRINT #2 , "X0,200,12"
1760      PRINT #2 , "M80,1000"
1770      PRINT #2 , "S5"
1780      PRINT #2 , "Q1"
1790      PRINT #2 , "PPercentage absorption"
1800      PRINT #2 , "M1800,0"
1810      PRINT #2 , "Q0"
1820      PRINT #2 , "PTime"
1830      GOTO  1840
1840      PRINT #2 , "S4"
1850      PRINT #2 , "M120,80"
1860      PRINT #2 , "P0"
1870      PRINT #2 , "M120,2100"
1880      PRINT #2 , "P10"
1890      PRINT #2 , "H"
1900  /
1910      LET X1 = 200+417
1920      LET Y1 = INT(Y4(0)*100*Y0+100-Y9*100*Y0)
1930  /
1940      IF Y1 < 100 THEN GOTO  2260
      :   ELSE
      :     GOTO  1960
1950  /
1960      PRINT #2 , "M" , X1 , "," , Y1
1970      FOR I = 1 TO 29
1980        LET X1 = INT(I*83+200+417)
1990        LET Y1 = INT(Y4(I)*100*Y0+100-Y9*100*Y0)
2000        PRINT #2 , "D" , X1 , "," , Y1
2010      NEXT I
2020      PRINT #2 , "H"
2030  /
2031      GOTO  2130
2050      INPUT "  DOTTED LINE;0, or GO TO END;1    ? " , M5
2060      IF M5 = 1 THEN GOTO  2300
2070  /
```

```
2080      PRINT #2 , "L1"
2090      PRINT #2 , "B20"
2100      GOTO  1910
2110      CLOSE 2
2120   /
2130   /------------------- Valiables ---------------------------------
2140   /
2150   /
2170   /    LET W1 = W1+1
2180   /
2190   /-----------------------------------------------------------------
2200   /
2210      LET P3 = P3-1
2220      IF P3 = 0 THEN GOTO  2300
2225      GOTO  400
2240   /
2250   /
2260      INPUT '  ***  ﾀﾃｼﾞｸ ﾉ ﾍﾞｰｽﾗｲﾝ ﾖ ｻｹﾞﾃｸﾀﾞｻｲ  (%)    :' , Y9
2270      GOTO  1920
2280   /
2290   /
2300      CLOSE 2
2340      END
```