



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第2476号
Issue Date	1983-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32639
Type	doctoral thesis
File Information	2476.pdf



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스코ー法ピコ秒パルス ラジオリシス装置	22
2.1	緒言	22
2.2	ストロボ스코ー法ピコ秒パルス 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	ビームプロファイルの測定	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	チエレンコフ光の発生	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によるパルス 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	Run I の結果	132
4.3.2	Run II の結果	133
4.3.3	Run III の結果	134
4.3.4	Run IV 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	カチオンスクベンジャーの 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 Bromo- trichloromethane 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らる上で重要である。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る、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⁵⁾的測定が行える手段として用いられるようになった。放射線化学は放射線と物質の相互作用に始まり、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。⁶⁾ 物理過程は 10^{-18} から 10^{-14} 秒の間におこ
 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
 それを用いてバ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 (エネルギー付与)	10^{-18} ---	高エネルギー電子が分子を通過
	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 (エネルギー移動, 解離, イオン-分子反応)	10^{-12} ---	ラジカルの自己拡散
	10^{-11} ---	水の誘電緩和
	10^{-10} ---	拡散律速反応
化学過程 (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^{-8} ---	一重項励起状態の放射寿命
	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Porter⁷⁾により閃光光分解法がはじめて発表された後約10年間⁶⁾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Sangster⁸⁾はバンデグラフ装置を2.5 MeV, 1 Aで1 μ s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⁾、大阪府中研、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10 psで間隔が350 ps)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20-350 ps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100 ps - 3.5 ns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レーバンド、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 ps³⁵⁾ 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 ps⁴⁰⁾ 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 ESR⁴¹⁾、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。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、電場より遅い結果
 やはりC点に集まる。このことは図1-1bを電子のポ
 テンシャルエネルギーの形に書き直したbを見ればすぐ
 了解される。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
 い電子は加速を受けC点に追いつく。結局最初電

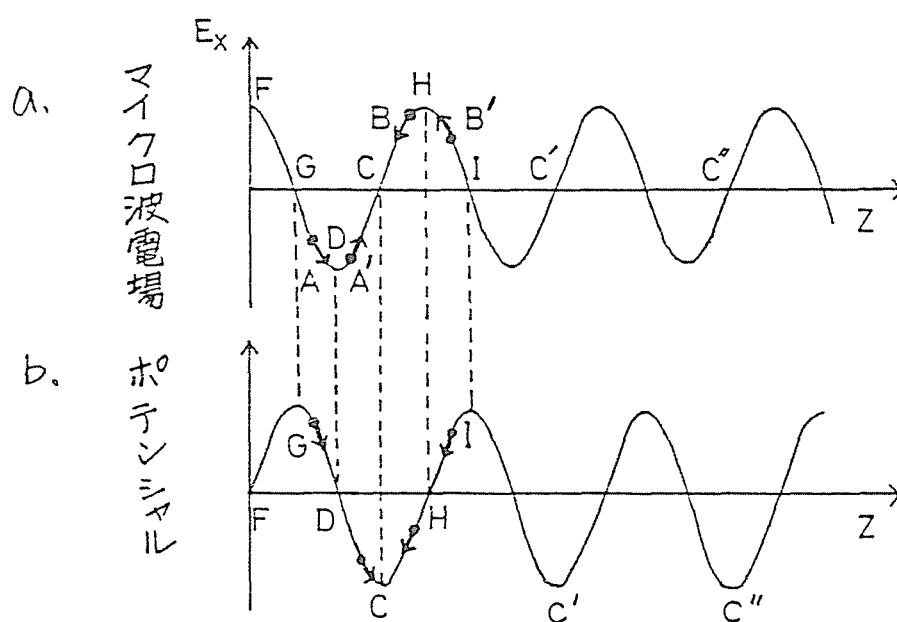


図1-1 加速管における集群作用.

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小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いかに増し、ついには $v_p \sim c$ 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。これにより電子はいかに加速されてくる。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あ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 がいか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 (2855MHz) では 350ps , L -バンド (1300MHz) では 770ps 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直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

ルスを生じることが可能となる。^{27,28)} そのような目的で用いられるフレバントチャーをサブハーモニックフレバントチャーと呼び、加速周波数の $1/n$ (n は通常 6) 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ゝ。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。光学装置は分析光とエレンコフ光の発生、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ら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システムとプログラムについて述べられている。

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られている。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、スクランジャ-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、こ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マニオン間の電荷移動錯体と帰属され、ハロゲン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 泰, 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 Physics, 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 δ 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フェレニユ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：分析用フェレニユフ光の発生、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

イナックトリガー信号の発生を行う。

- 4) ミニコンピュータシステム：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，

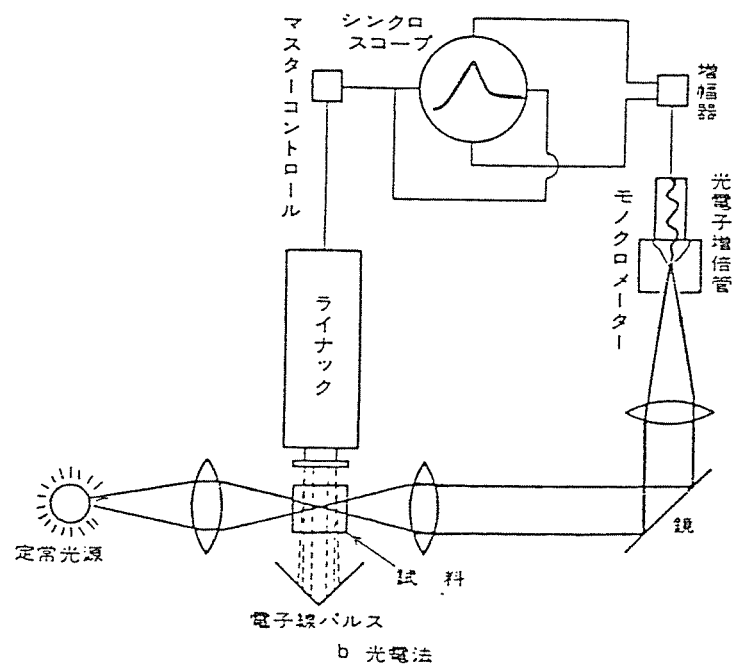
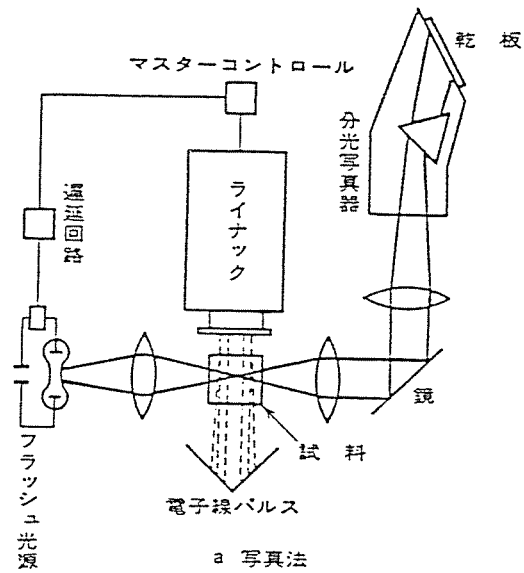


図 2.1 写真法 と 光電法 パルスラジオリシ の標準的な構成 5)

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、通常は数十ナノ秒程度である。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、フェブトロン等であるが、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十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つては、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つ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効な方法である。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

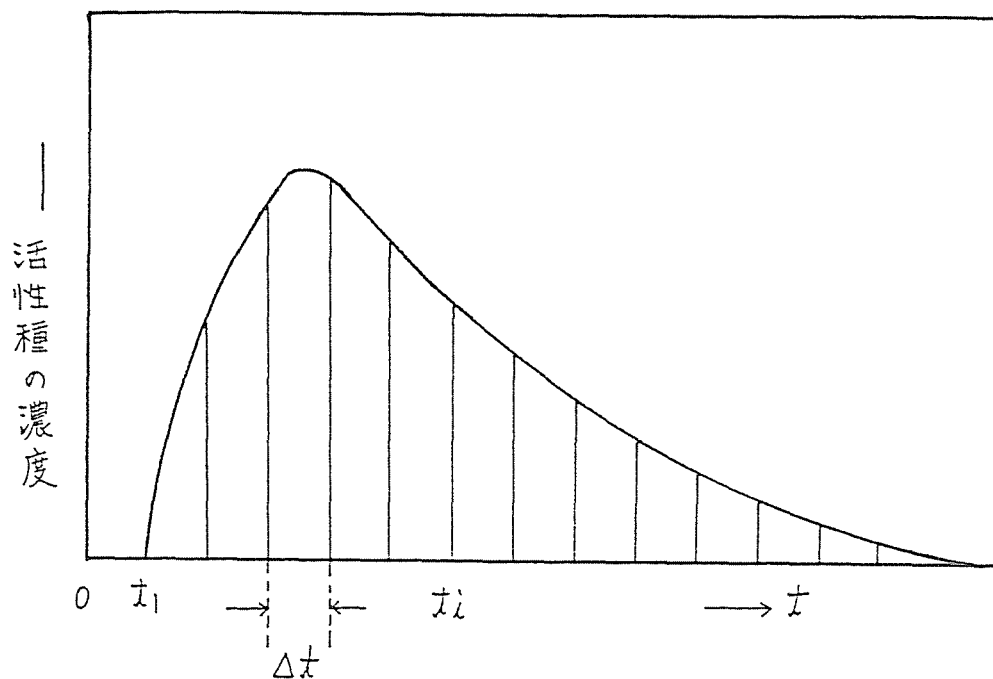


図 2.2 サンプルング方式による波形分割⁸⁾

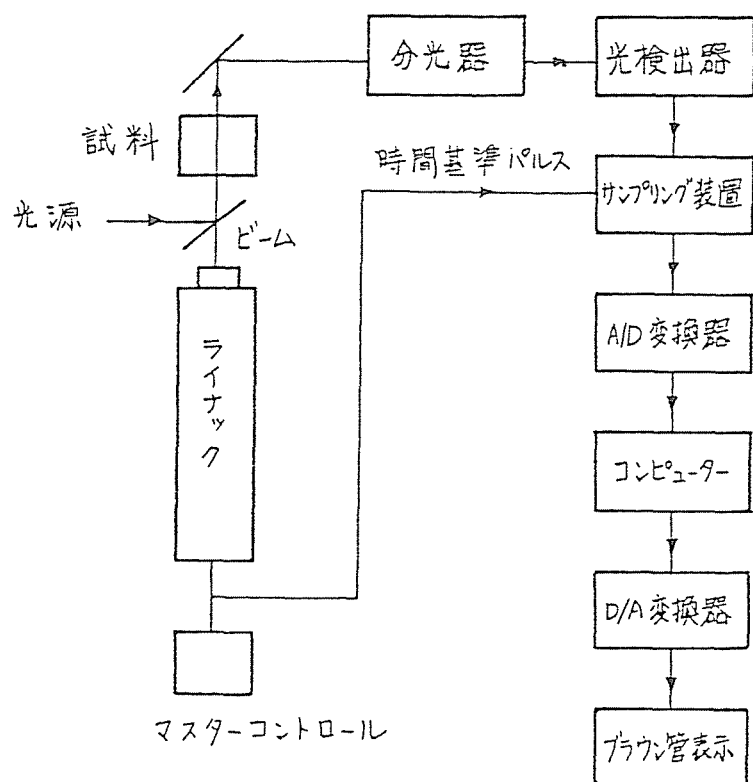


図 2.3 サンプルング方式のブロック図⁸⁾

ではその代りにチエ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
 代りにチエレンコフ光を導く光学系が必要となる。
 チエ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エレンコフ光で、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、いかえると V-状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エレンコフ光は、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
 通過した一連のチエ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
 ルを得ることが出来る。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

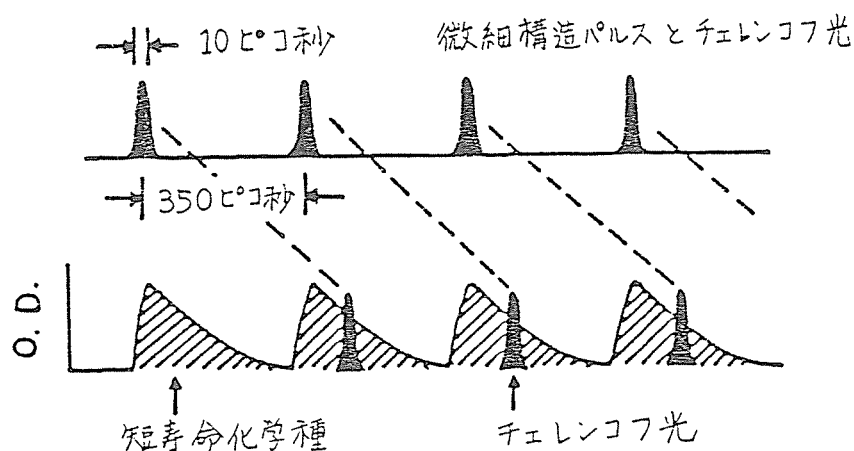


図 2.4 ストロボスコープ法の原理¹²⁾

に測定し得る時間範囲はサブピコ秒の場合パルス照射後 $0 \sim 350 \text{ ps}$ に限定される。従って対象試料としては、活性種のスク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⁽¹⁴⁾によるラジオリシスシステムのブロック図を示す。電子ビーム（破線以示されている）はライナックのドリフトチューブより出たのち 10 cm の空气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も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 9 m 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、テレタイフに出力される。セル中およびセル近辺で発生するバックグラウ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。

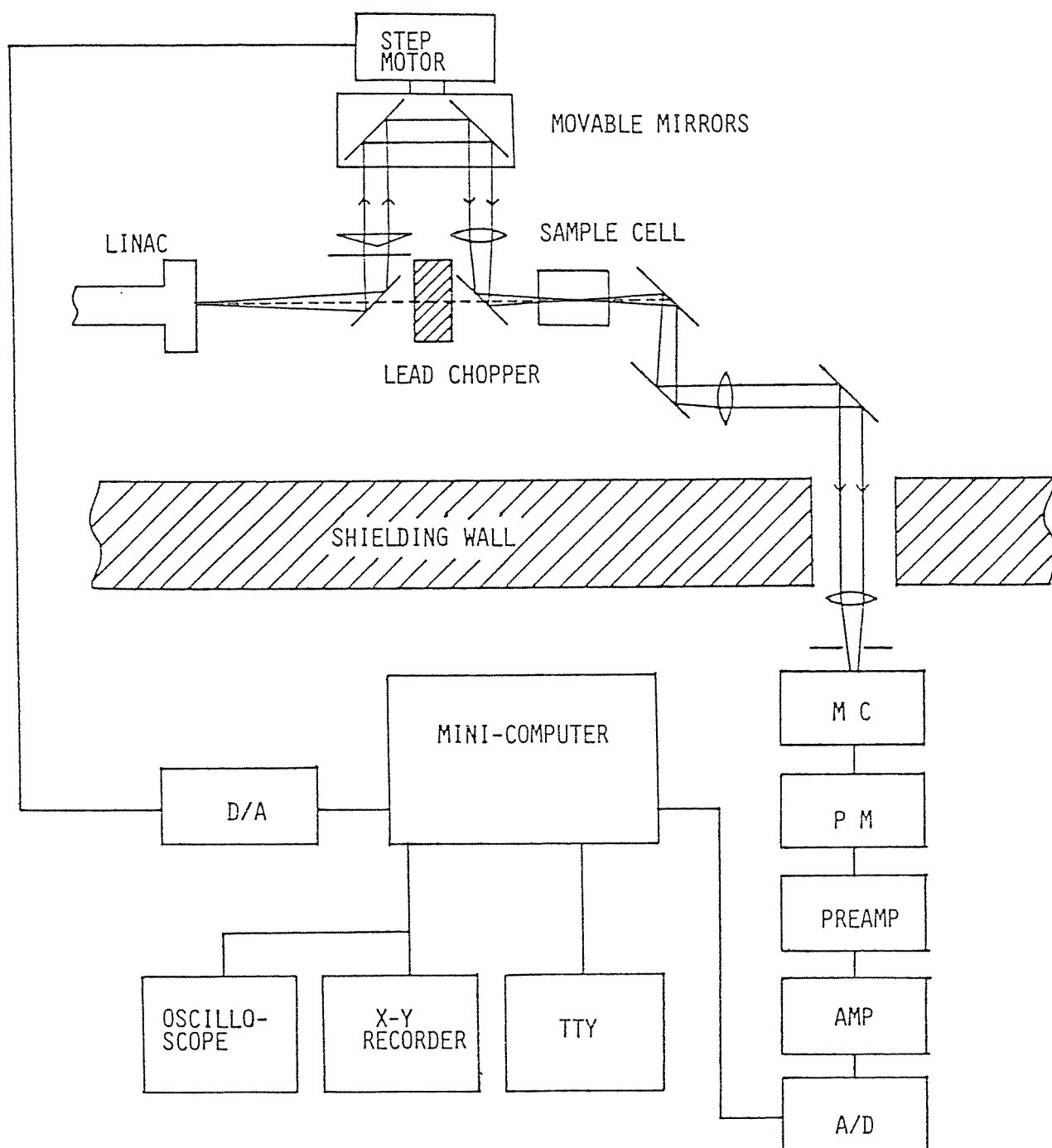


図 2.5 ストロボスコープ法ピコ秒パルスラジオリシスシステムのブロック図

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, スバンド (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, ストラリングコイル, 四重極電磁石, 周波数, 位相。
- b) 誘導部 ; ストラリングコイル, 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ナノ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 μ s	0.01 μ s
最大 (尖頭電流値 1mA 以上)	45 MeV 以上	46 MeV (50mA)	46 MeV
定常 (" 100mA 以上)	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	60 μ A 以上	Center 140 μ A Right 100 μ A Left 90 μ A	4.5 μ A
3. 電子線パルス		同左	
パルス幅	3, 0.5, 0.1 0.01 μ s		
くり返し	10 ~ 200 pps 単パルス		
4. ビーム直径	15 mm ϕ 以下	12 mm ϕ	5 mm ϕ

クライストロン			
形 名	PV-2012W (三菱)	ヒータ電圧	23V $\pm$ 10%
周波数	2,856 MHz	ヒータ電流	23A $\pm$ 10%
尖頭出力	5 MW 以上	帯域幅 (-1dB)	> 20 MHz
平均出力	10 kW 以上	フォーカシング磁電流	
パルス幅	最大 12 μ s	陰極側	60 A
尖頭入力	100 W 以下	グリッド側	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 70 W	グリッド・パルス電圧	
陽極印加パルス電圧	-100 K V	3, 0.5, 0.1 μ s 以上	最大 600 V
グリッド・バイパス電圧	-200 V	0.01 μ s 以上	最大 3.8 kV

タンマン管で保持し、セルの中心部の電子線通過部には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枝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。ビームがニッケル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のわずかな変化に対し、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 ビームプロファイルの測定

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のにつき検討を行った。ガラス板およびリコー感光紙は短時間(50ppsで5~10分)の照射により黒色および紫色の着色を起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は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、リコー感光紙の場合にはテエ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小さくなく、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対し着色(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紙をビームプロファイルの測定に用いた。PVC紙はグラフ用紙を用いて作

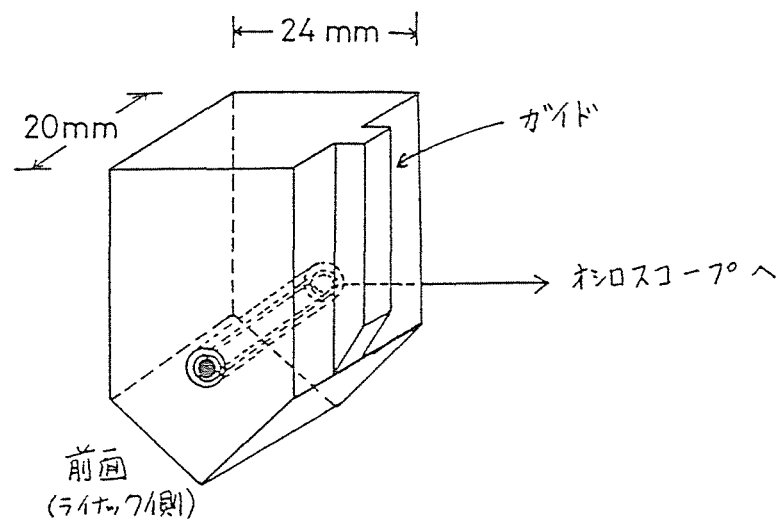


図 2.7 ビームモニター の 概要

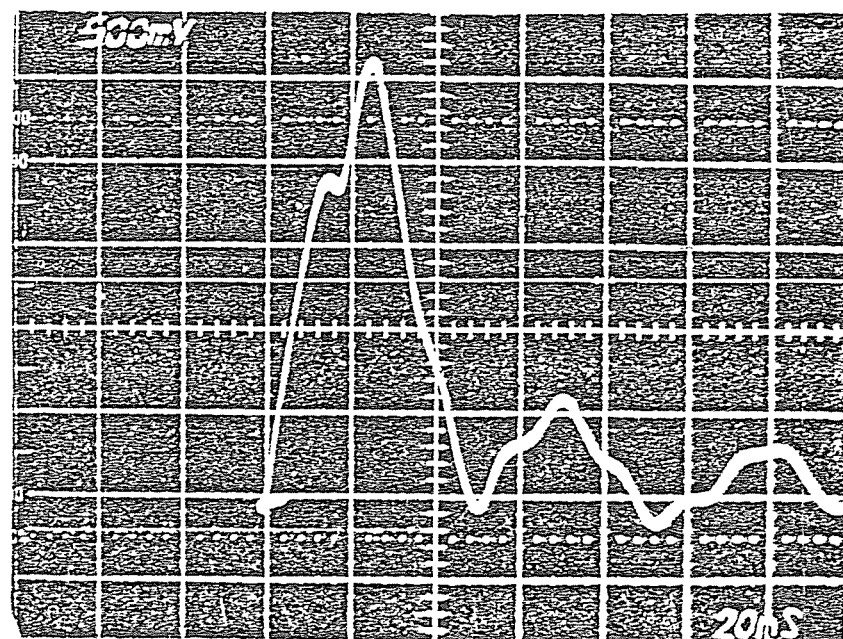


図 2.8 ビームモニター 出力波形

たて軸 500 mV/div , よこ軸 20 ns/div

ることが出来るのでビーム直径を直接読み取ることも可能である。ライタックから a 距離を変化させてビームプロファイ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。

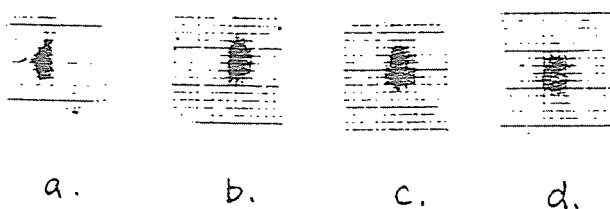


図 2.9 PVC 紙によるビームプロファイルの測定結果

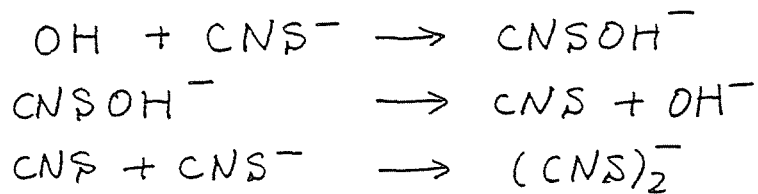
ライタックから a 距離 (cm); $a: 1.5$, $b: 10$,
 $c: 15$, $d: 20$

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おっ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

吸収線量の測定はす) 秒10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 $(\text{CNS})_2^-$ 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。



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

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

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 475 nm における $(\text{CNS})_2^-$ の分子吸光係数である。 $G \times \epsilon$ は $2.06 \times 10^4 \text{ }^{18})$ 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グ波の電場により集積され微細構造パルス列を形成することを利用するため, 微細構造パルス波の測定はストロボス

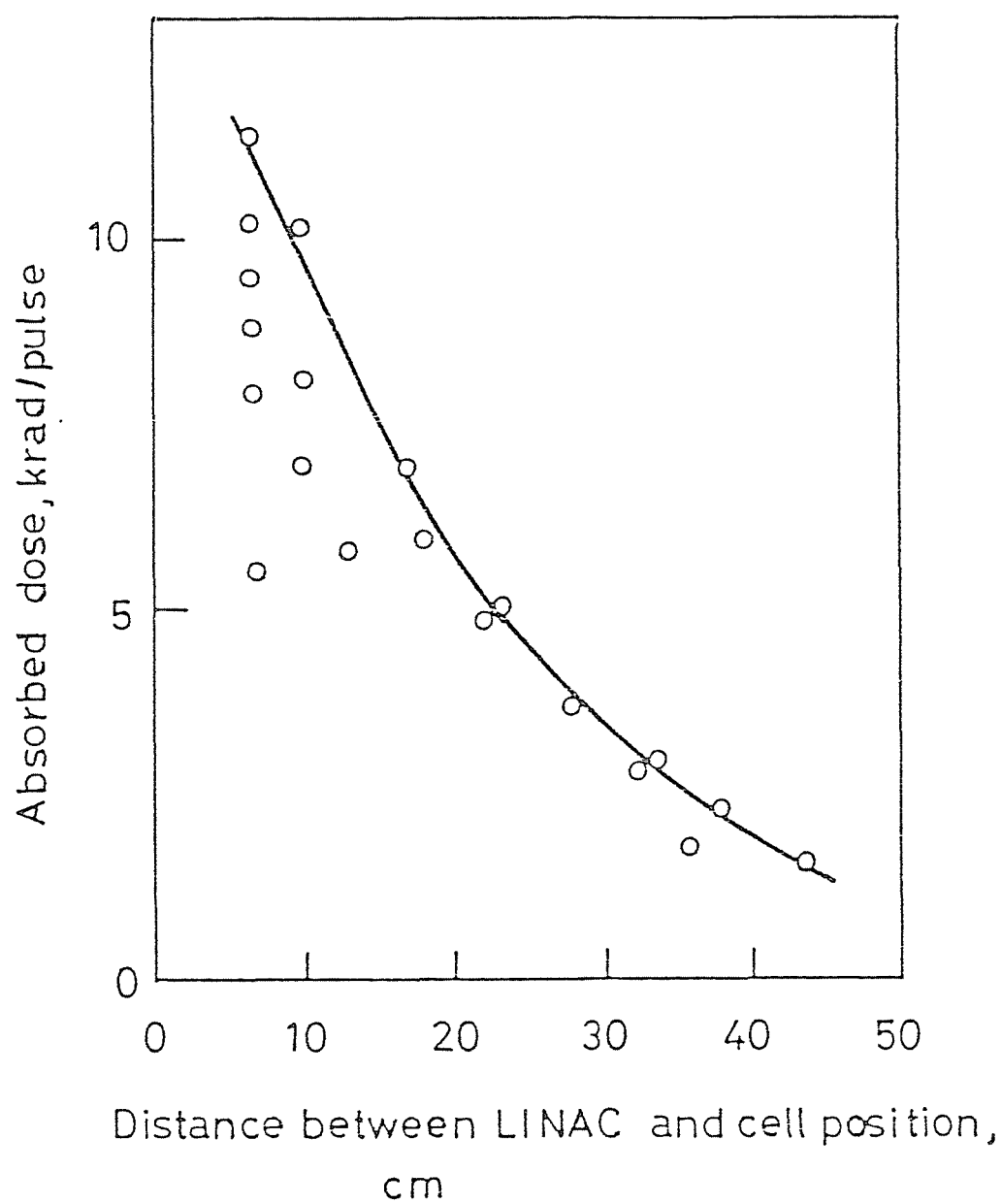


図 2・10 ライナックからの距離による吸収線量の変化

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も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。空気中で発生したテレンユ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。

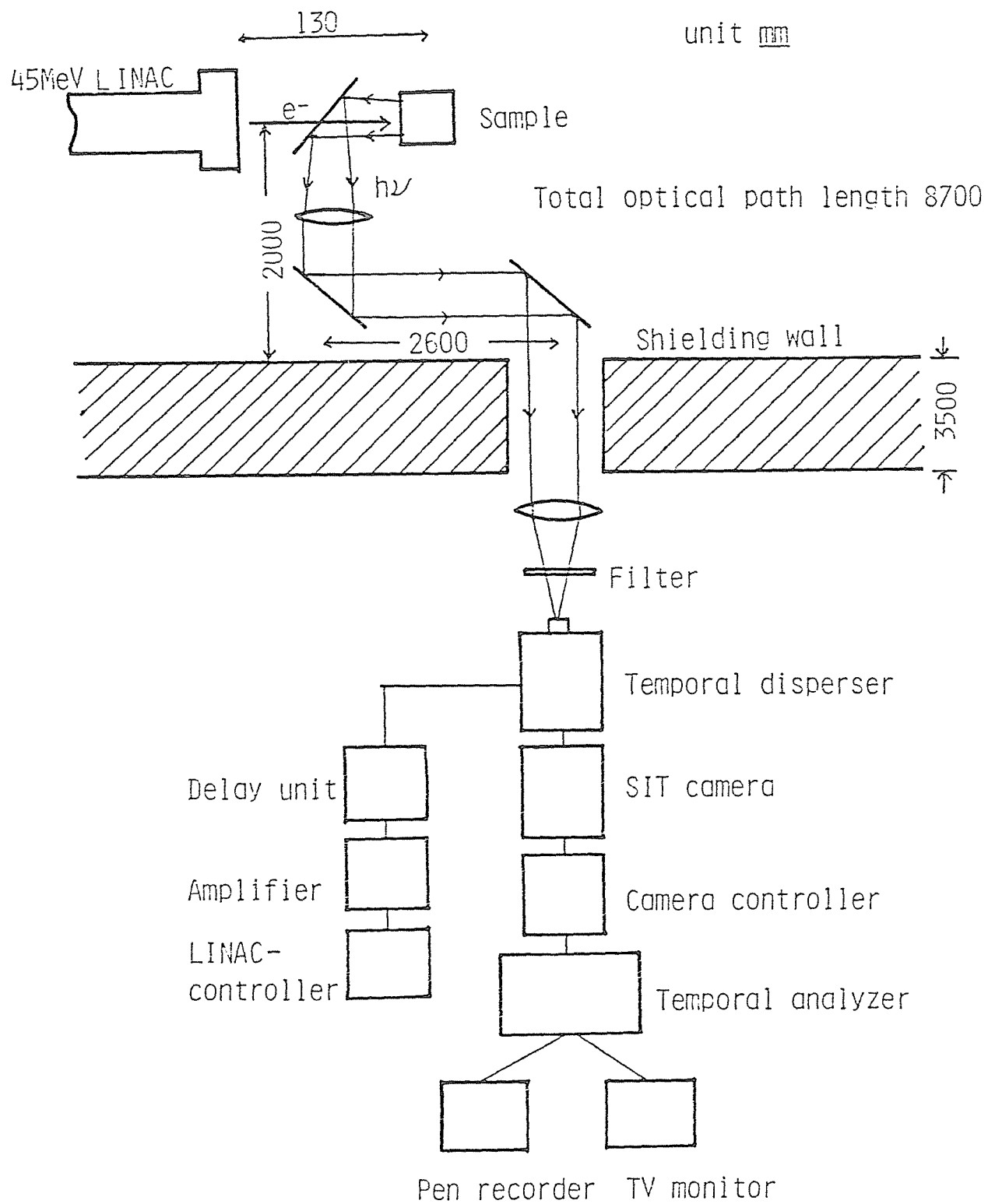


図 2.11 微細構造パルス測定体系

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 ns 秒、すそ幅で約 25 ns 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 833 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器で加速、集束させたのち 20 m 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 10 ps 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 10 ps 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ぬことが示された。

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

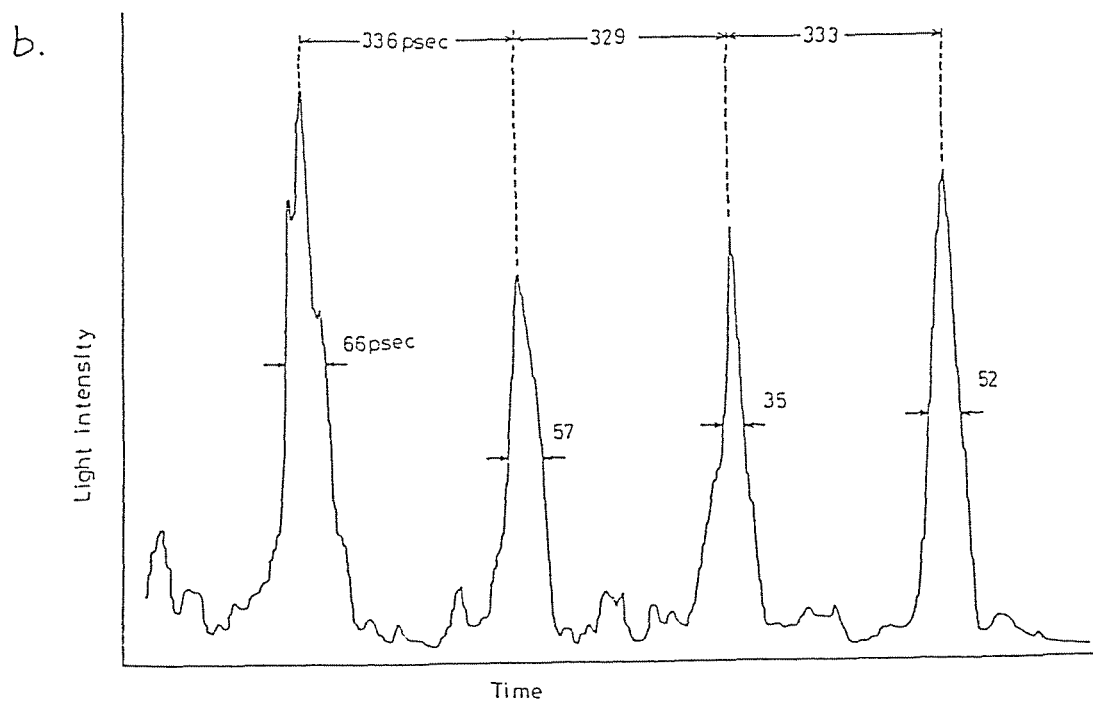
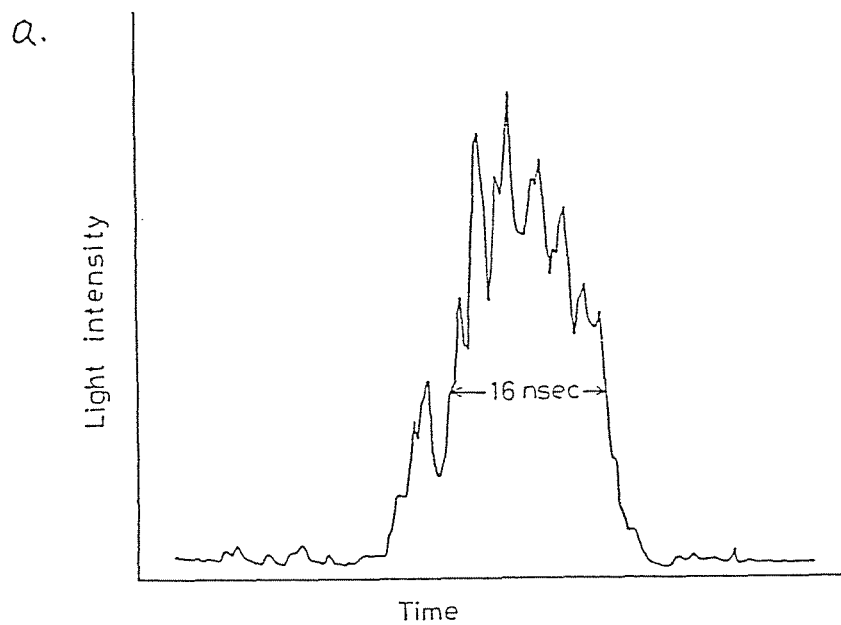
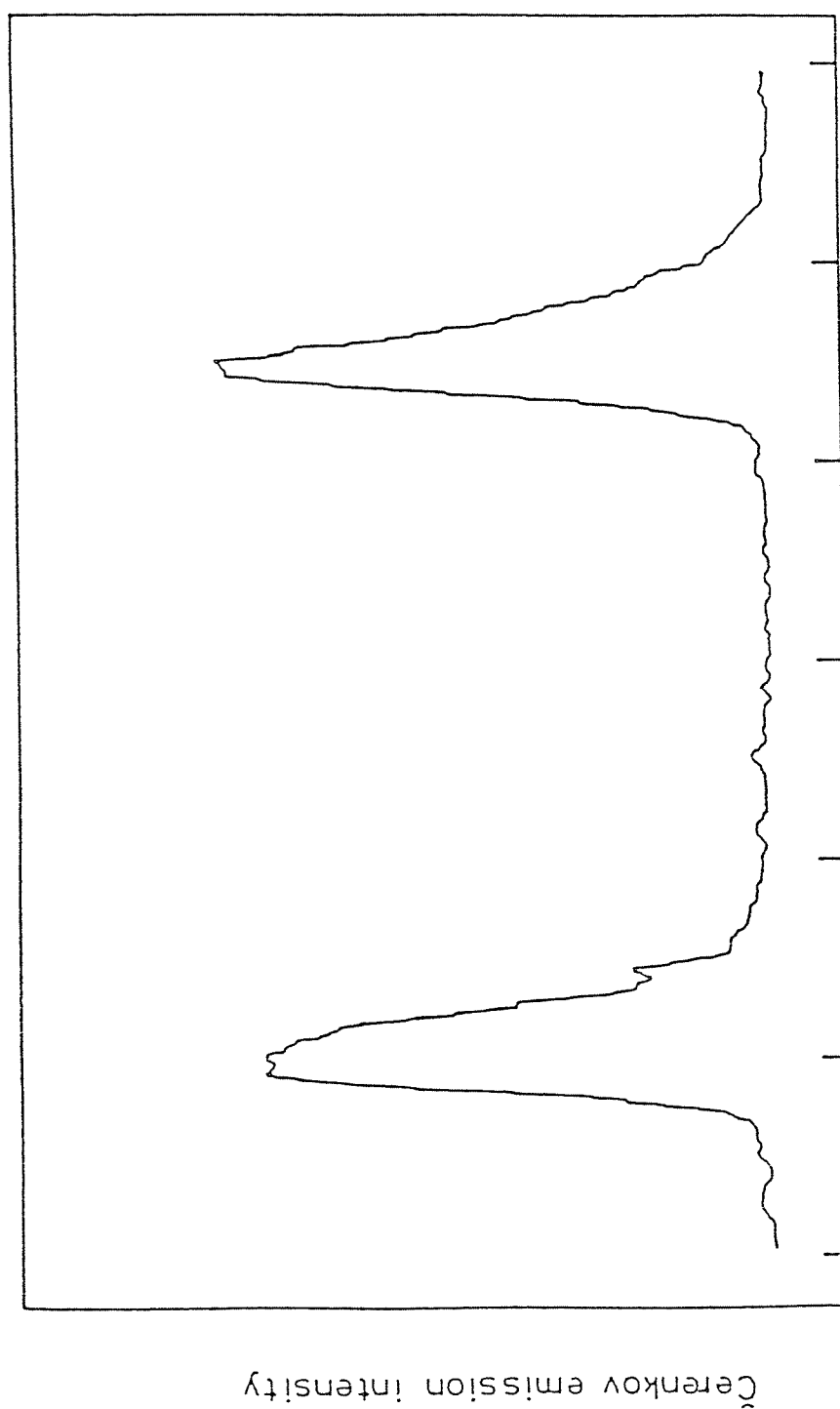


図 2.12 ストリークカメラで観測した微細構造パルス波形
 ストリークスピード, a; 0.166 mm/ns
 b; 8.33 mm/ns



Time, 100 psec/div.

図 2.13 ストリークカメラで観測し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エレンコフ光の発生とセルへの集光。
- 2) チエレンコフ光の電子線に対する適度な接近導引が可能なること。
- 3) セル中およびセルの近傍で発生するバックグラウンドのチエ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 チエレンコフ光の発生

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エ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。チエ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 , n 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エ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エ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 $\theta = 1.2^\circ$
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。

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

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

$$h\nu = h(\nu_1 + \nu_2) / 2 \quad (2-2)$$

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。

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

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⁾ 1 A, 10 ns 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

$$1 / (0.02 \times 0.02)^2 = 6.25 \times 10^6 \quad \text{個}$$

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 45 MeV 電子線パルスが 9 cm の空气中で発生する光子数に相当する。

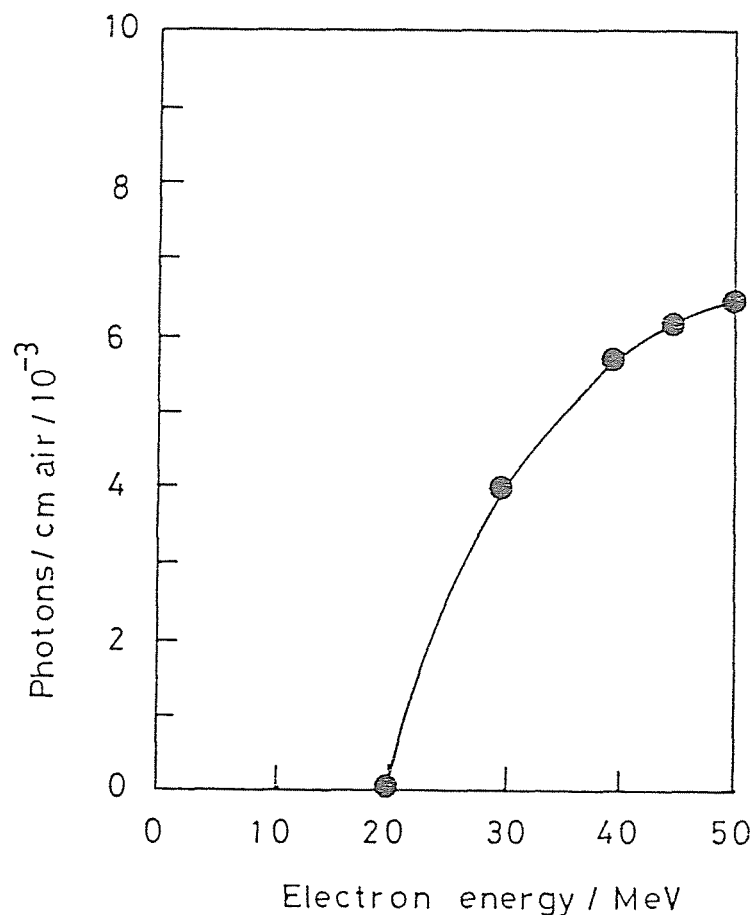


図 2-14 空気を媒体とする時の電子エネルギーによるチレンコフ光強度の変化。580nmにおける 10 nm バンド幅で計算した。

(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エレンコフ光強度が急激に少くなることが予想される。しかしながら本研究で用いる光電子増倍管の量子効率¹¹⁾は $200 < \lambda < 650 \text{ nm}$ 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 800 nm) ので、それをカバーするためにチエ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の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。以上のようにチエ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。チエ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。ライオックと最初の薄板ミラーとの間の 10 cm の空気中で発生したチエレンコフ光は薄板ミラーにより 90° 進路を曲げられる。チエ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。チエ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

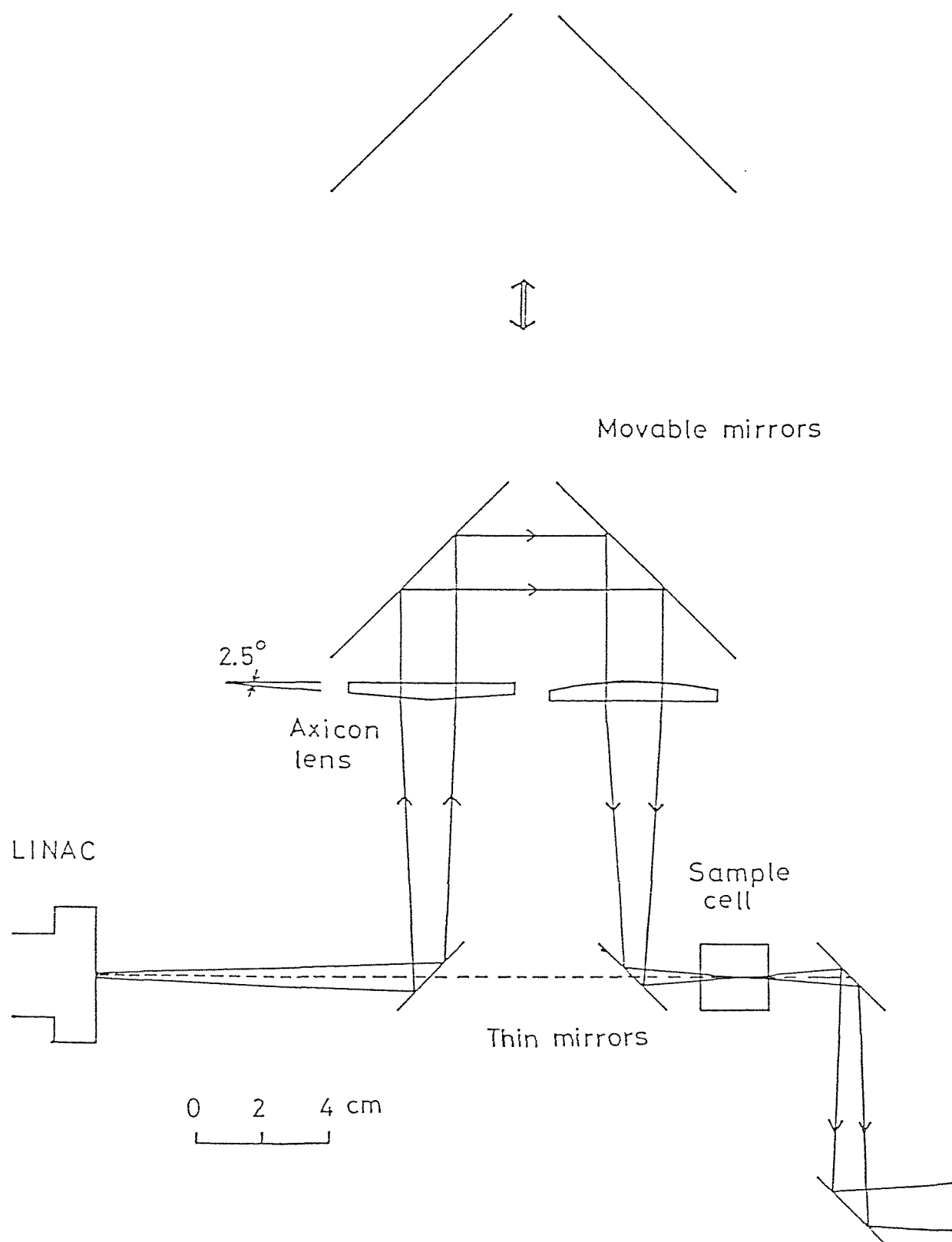


图 2.15 光学延迟装置の概要

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フェーズ光の寄与を差し引いて光吸収信号を得るために光デモッドレーをフキンコンレンズと可動ミラーの間に入れなければならぬので 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な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 $L = 271\text{ mm}$ 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。

$L\text{ (mm)}$	:	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 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もできるだけ少なくするために厚さが $0.13 - 0.17\text{ mm}$ 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了。試料セル中およびその前後の空気中において、バックグラウンドのテ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、バックグラウンドテ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テコ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テレンコフ光を I_0 、試料セルおよびその近辺で発生するバックグラウンドのテレンコフ光を 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ウンドの合計。

$$A = I_0 + I_b - S$$

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 で除いて得られる。

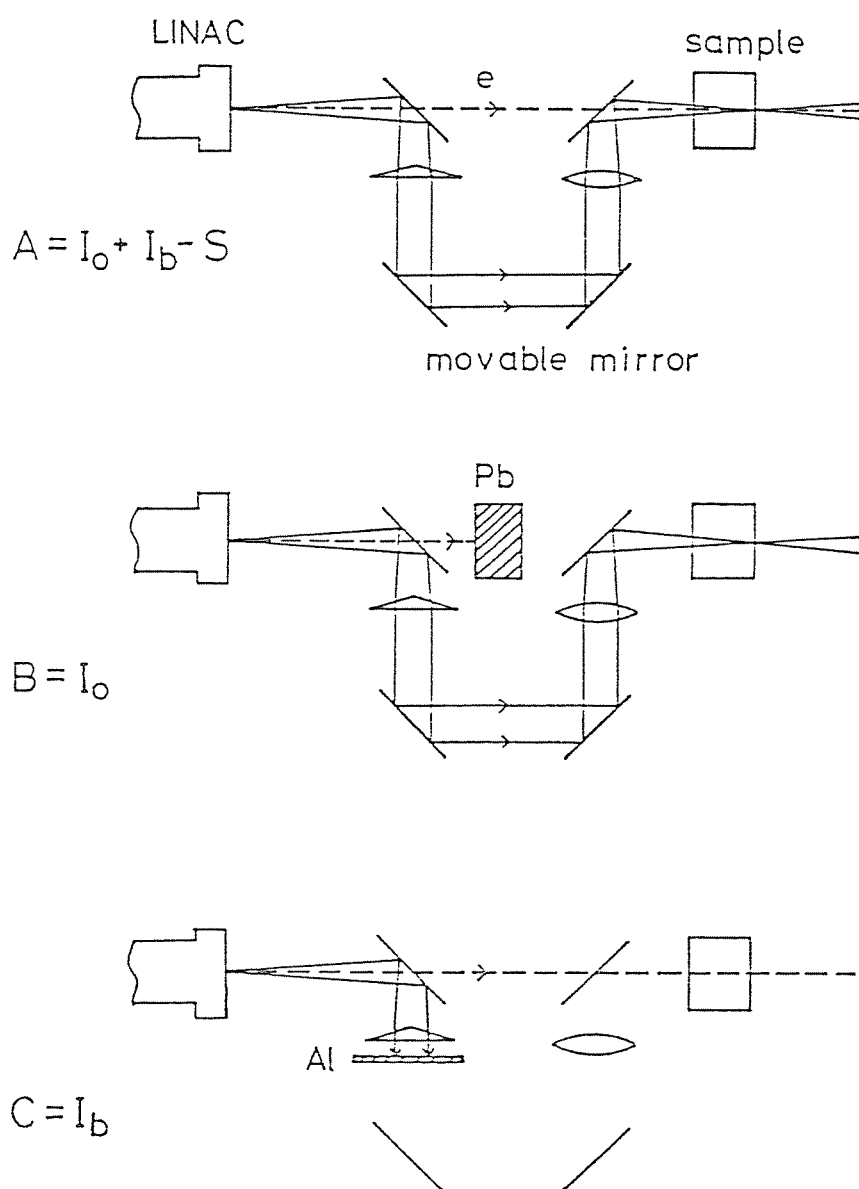


図 2.16 A, B, C モード 信号 の 発生

$$\text{吸収 \%} = (S/B) \times 100$$

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。ビームストッパと光チヨッポ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50Hzで信号を得るようにし電源からの変動を除いた。光チヨッポーは厚さ1mm、直径160mm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25mm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3mmの穴が6ヶ所あけられている。ビームストッパには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20mm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、 ρ 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。

$$R = 0.542 E_0 - 0.133 \quad E_0 > 0.8 \text{ MeV}$$

$$= 24.257 \text{ g/cm}^2$$

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、 $24.257 / 11.3 = 2.14 \text{ cm}$ となる。従って厚さ30mm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150cm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 1 mm 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 20 mm 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エレンコフ光を直接近くで見ることができない。

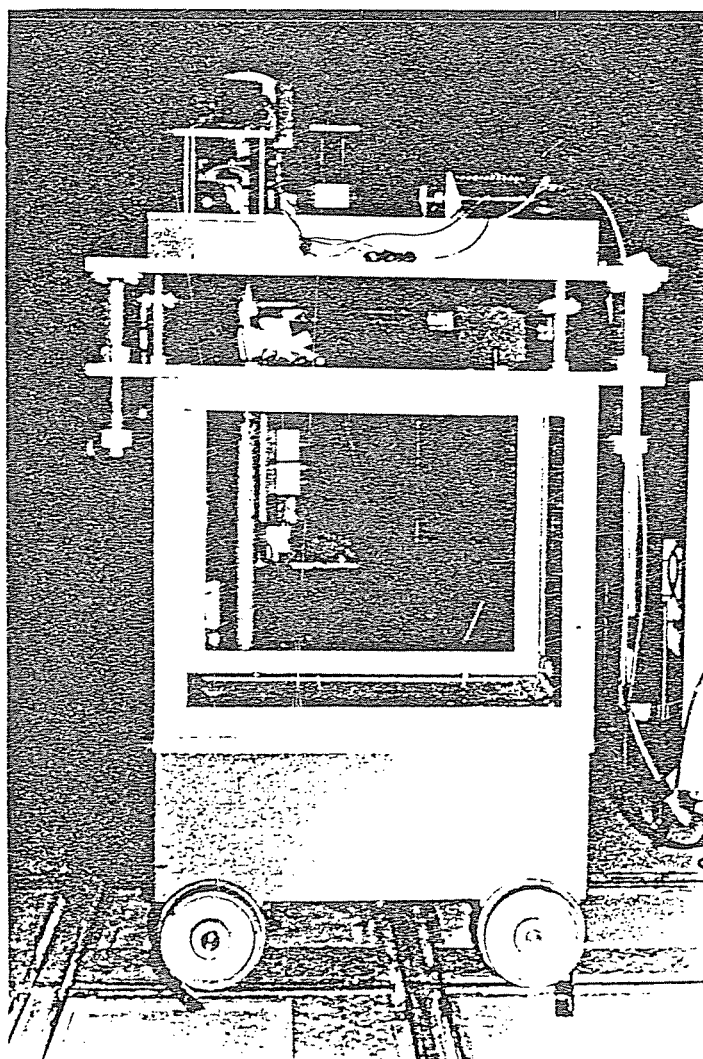


図 2.17 光学装置と台車の概観

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ン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：電子ビームとチエ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)を薄板ミラー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ンのロスを少な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み重ねて再現性よく分光器までチエ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なくとも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

フ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ぬ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(入く500nm以下の光を通さない)ので2次回折光を除くために500nm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。

フィルターは東莞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。500nmより

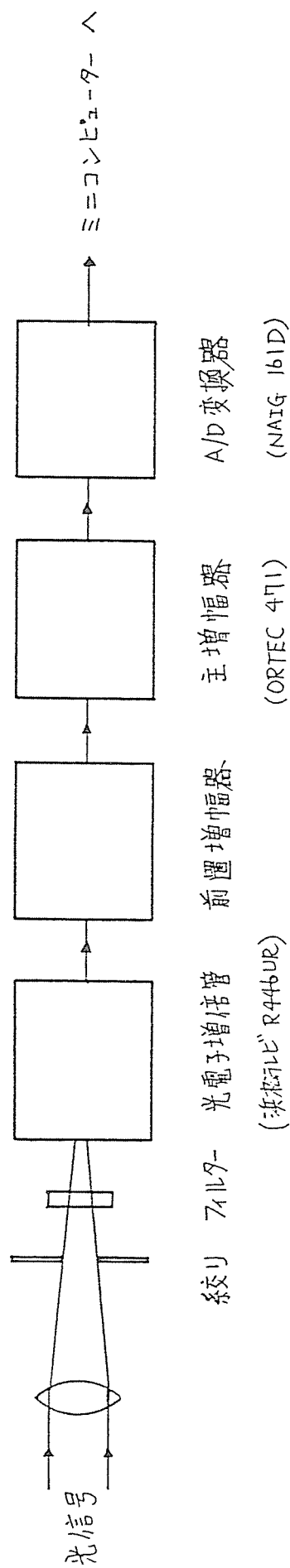
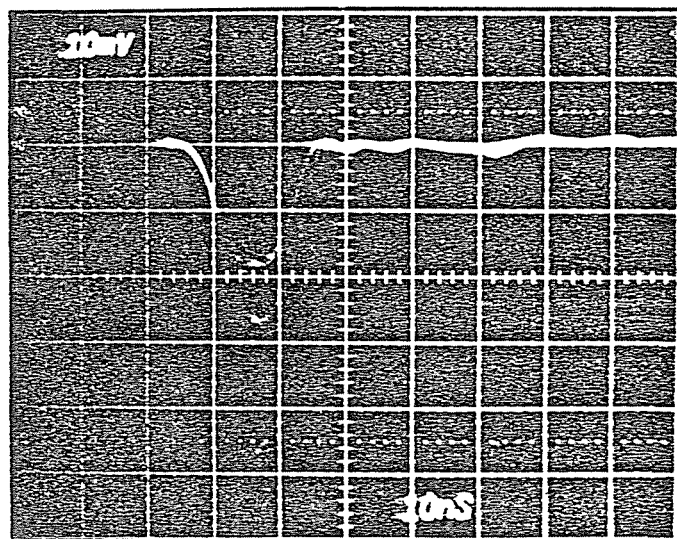
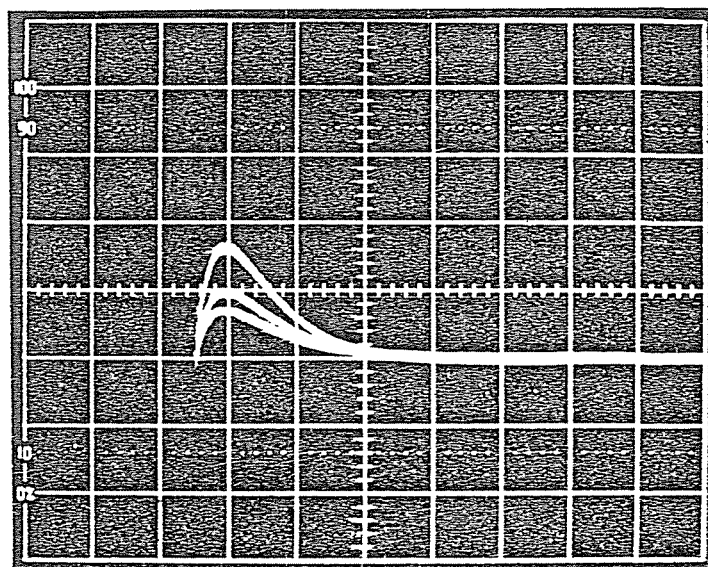


図 2.18 光信号検出装置のブロック図

a.



b.



c.

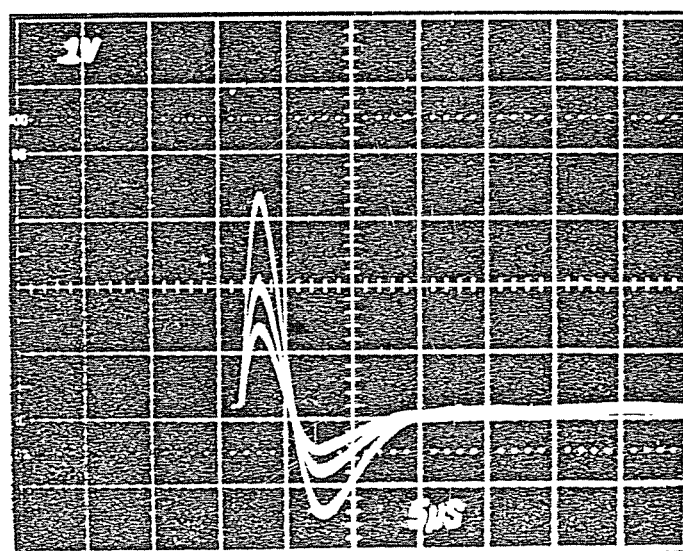


図 2.19 光電子増倍管 (a), 前置増幅器 (b), 主増幅器 (c) の出力信号の波形。大きい方から A, B, C モード信号に相当する。b のたて軸 5mV/div , よこ軸 $2\mu\text{s/div}$.

りも長波長領域では 2.4.1 で述べたようにチエ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を使用する。

分光器は島津ボッシュロム回折格子型強力モノクロマータを使用した。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 6 nm 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 ダイードより取り出す方法をとった。第 7-10 ダイードには逆バイアスをかけ第 6 ダイ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 HClO₄ 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 μ s の 2 つのパルスをお互い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

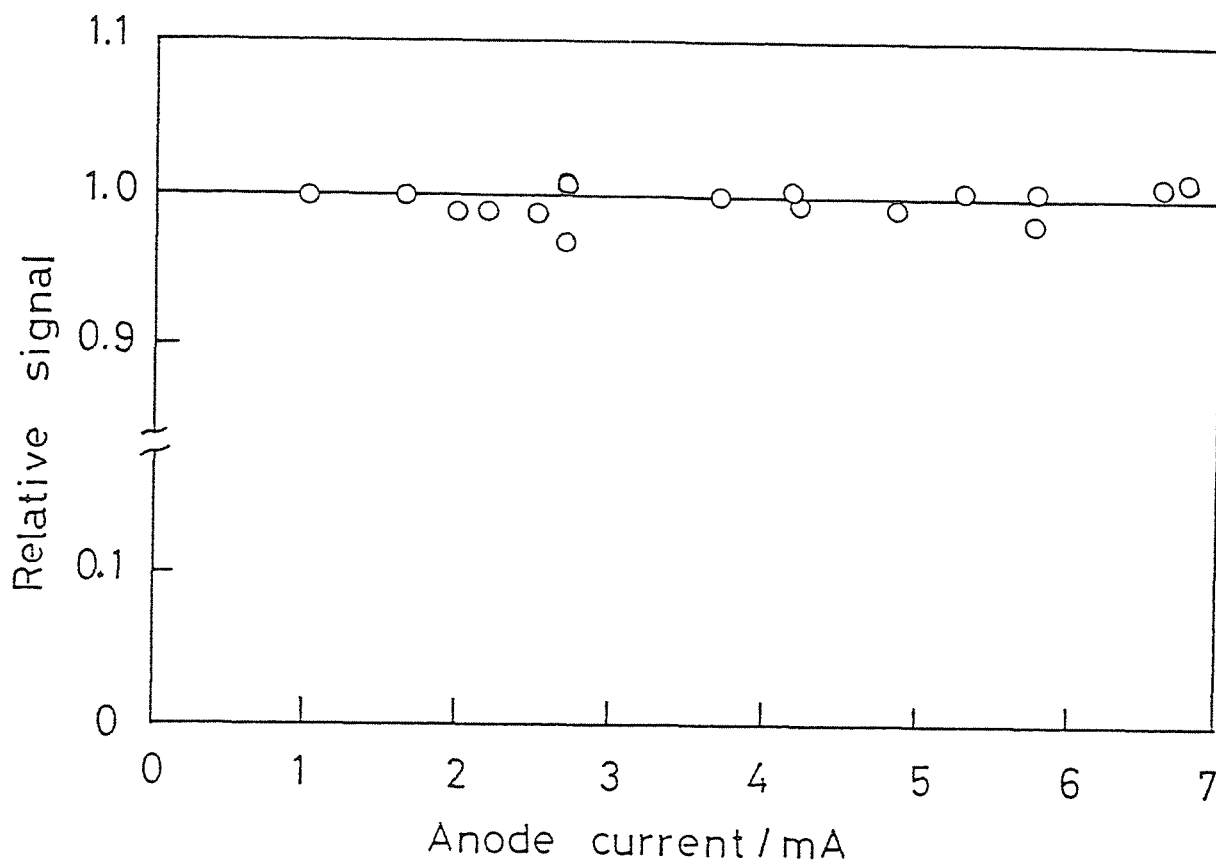


図 2.20 光電子増倍管の直線性 (1), Aモード信号に対する $A/(B+C)$ の変化.

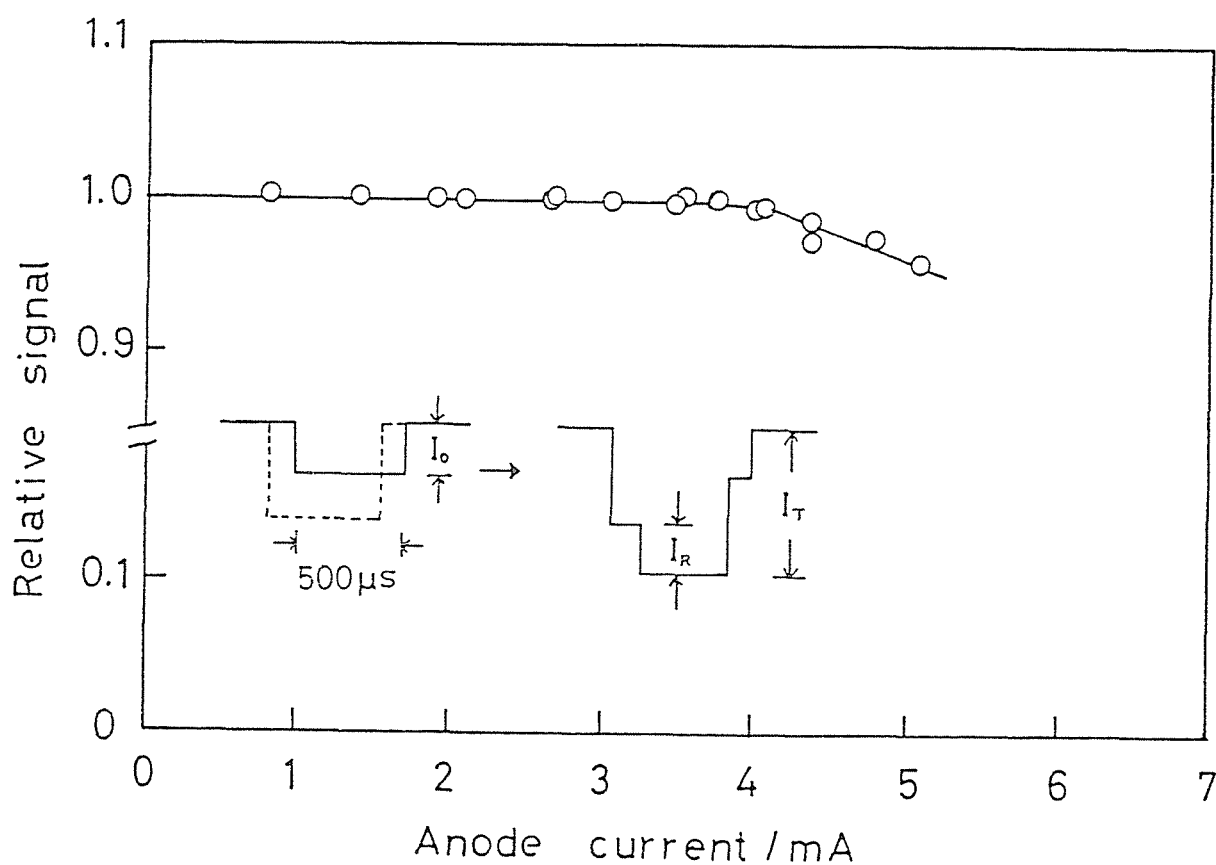


図 2.21 光電子増倍管の直線性 (2), 500 μ s パルスに対する I_R/I_0 の変化

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、それらの最大光信号が 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

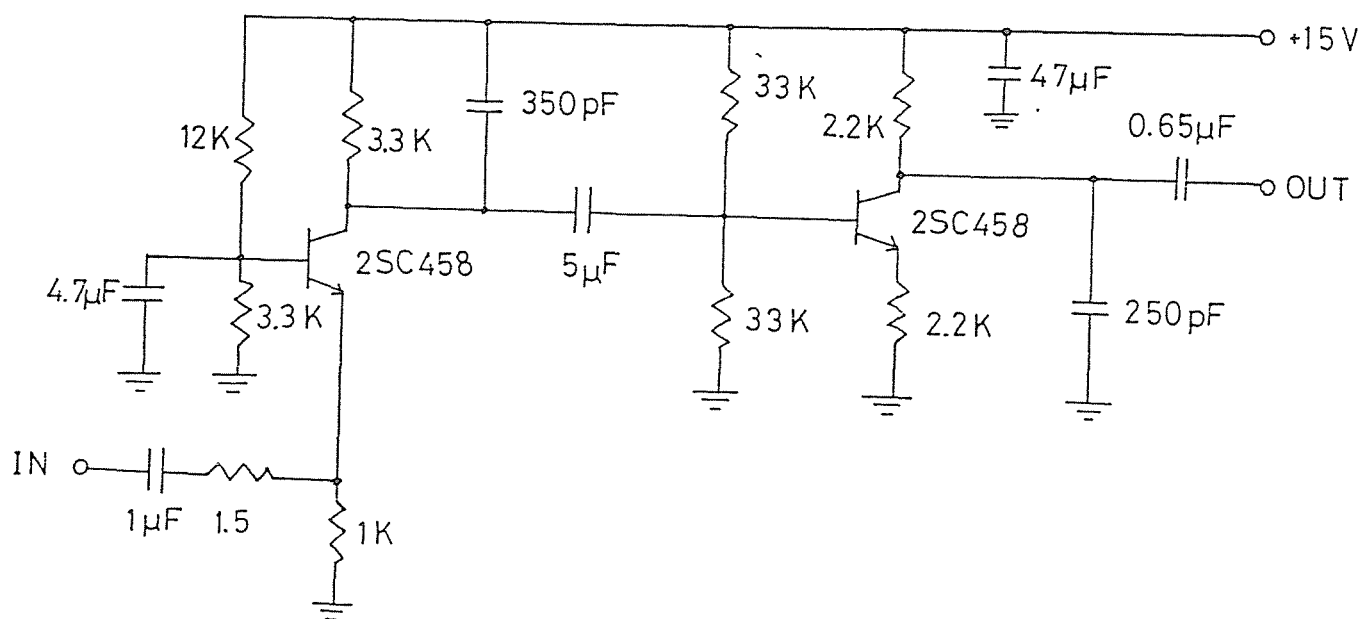


図 2.22 前置増幅器の回路図

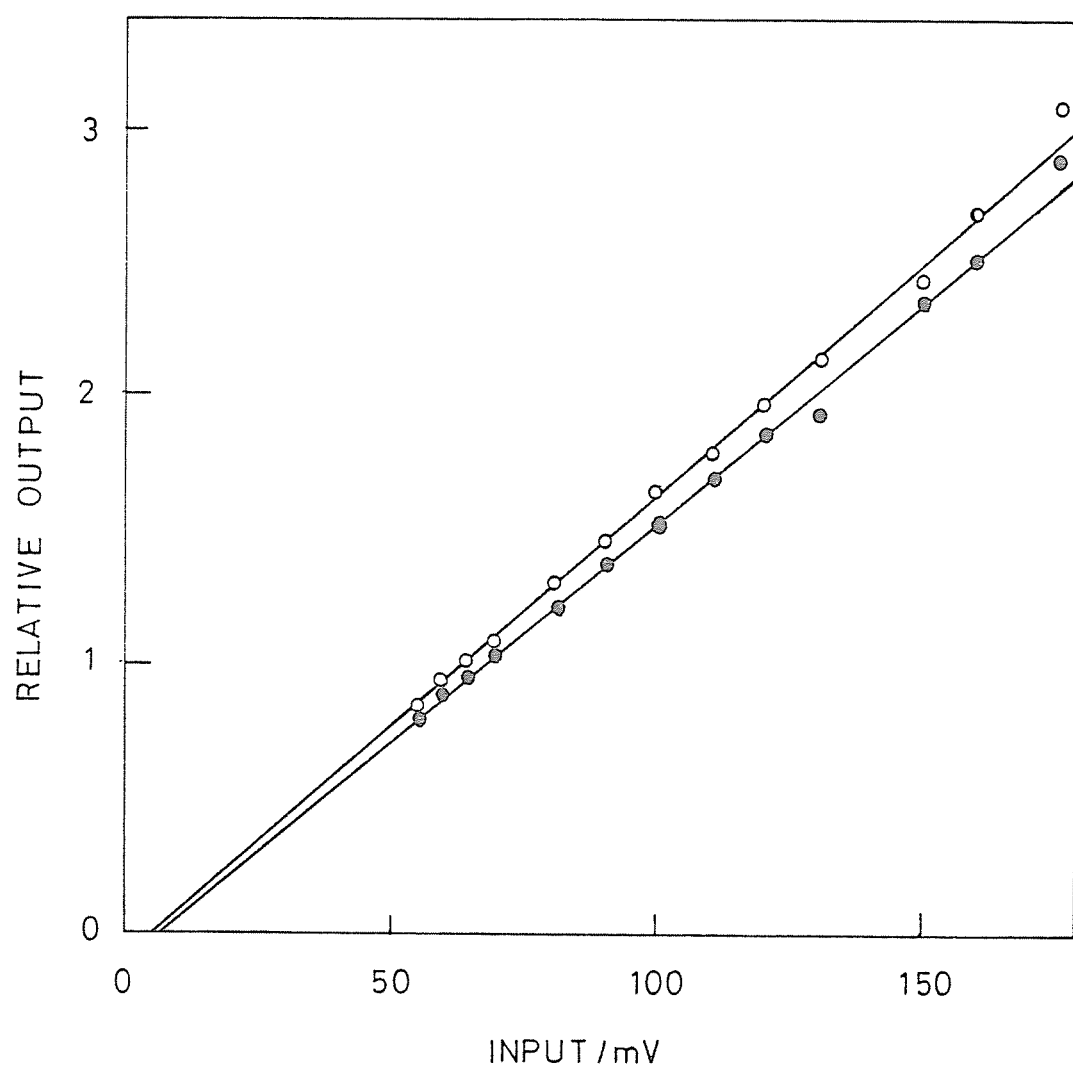


図 2.23 前置増幅器(●) および主増幅器(○) の直線性

の幅が約 30 ns 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ツ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 3.5 m 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 50 Ω 負荷で観測した結果である。A モードと C モードの波形

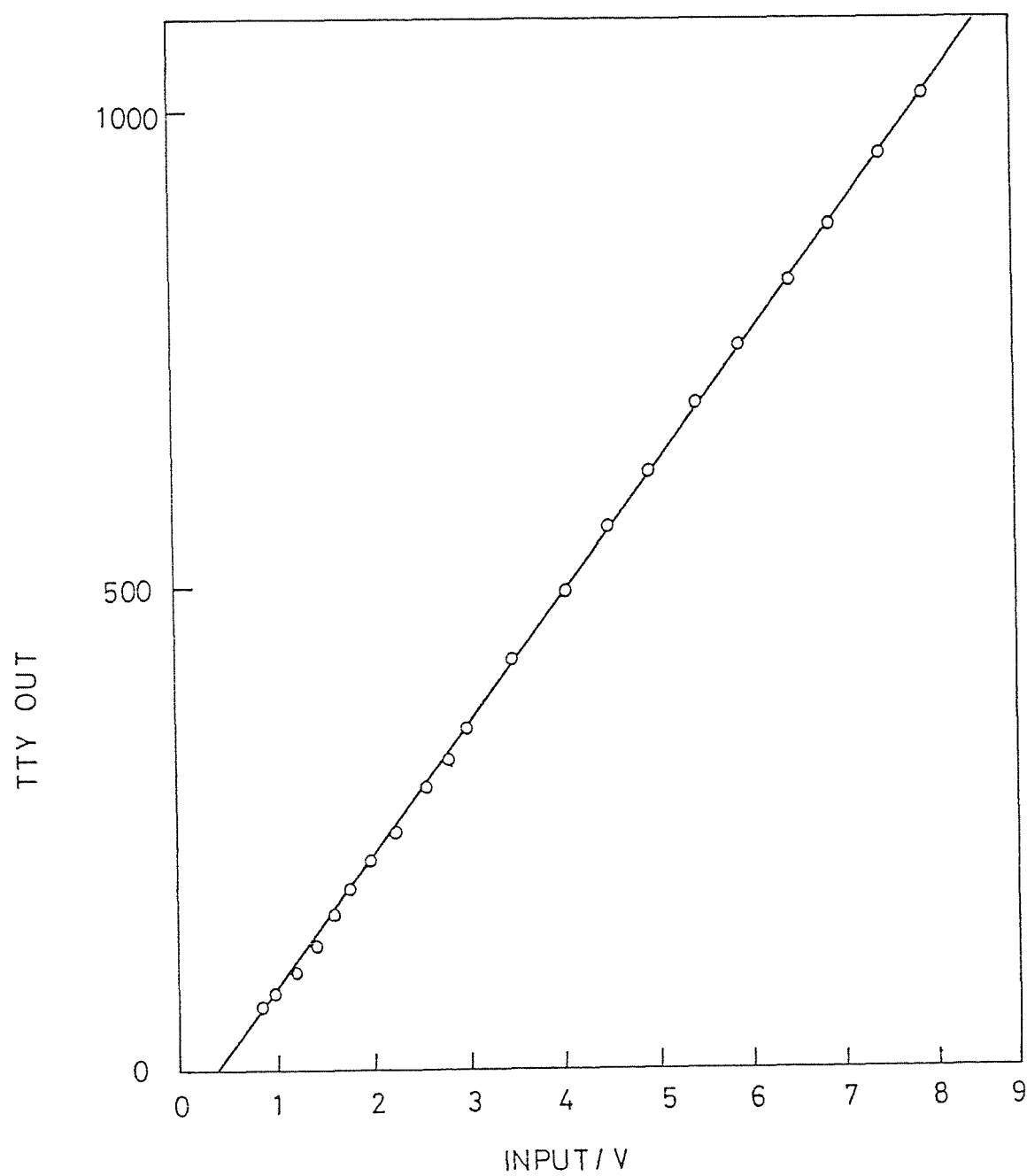


図 2.24 A/D 変換器の直線性

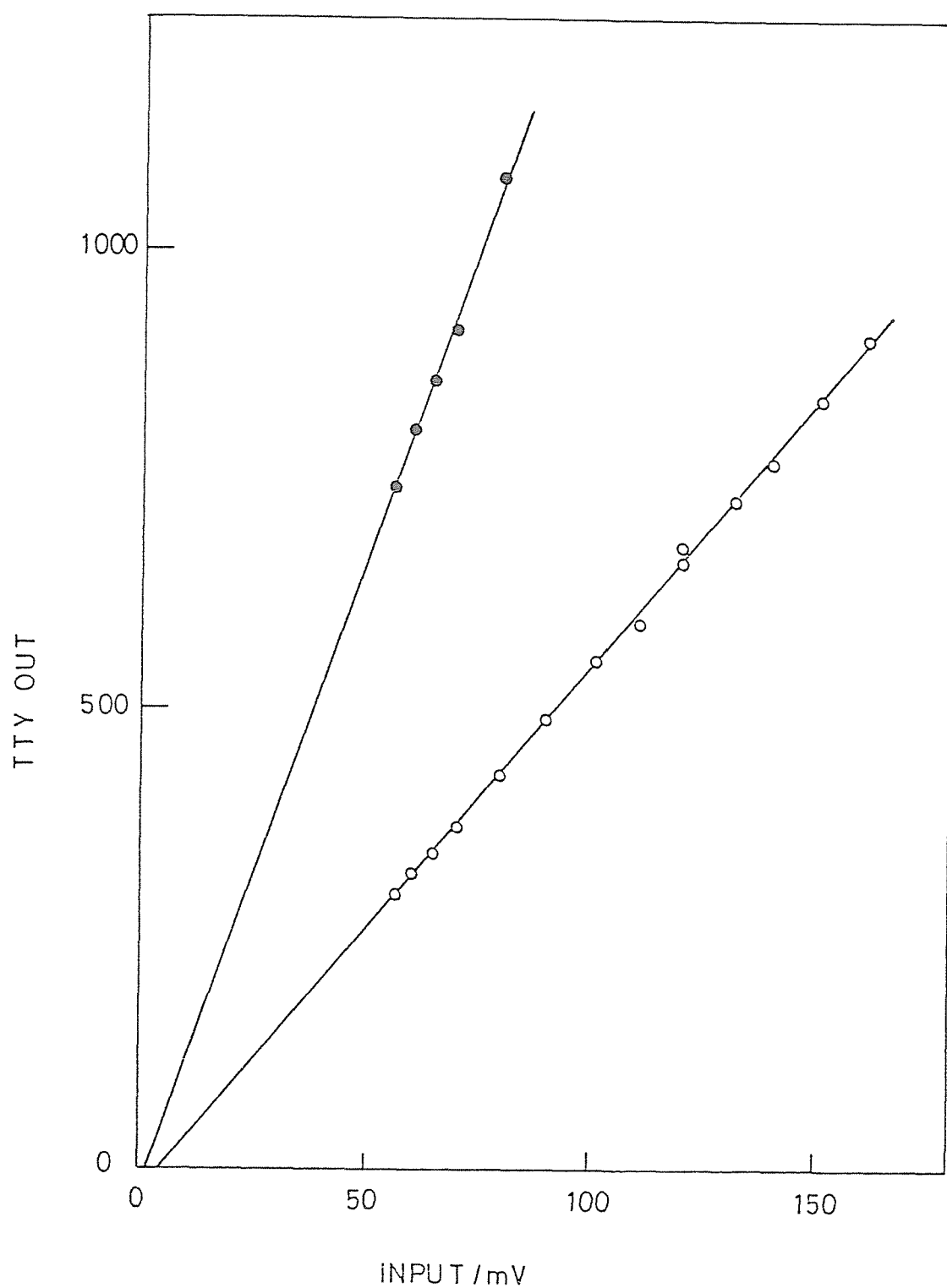


図 2.25 前置増幅器の入力に対するリレー出力,
●; 主増幅器の Gain $\times 500$, ○; $\times 200$

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 $\pm 2\text{mm}$ 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ストップ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 800nm 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 倍以上大きい加、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

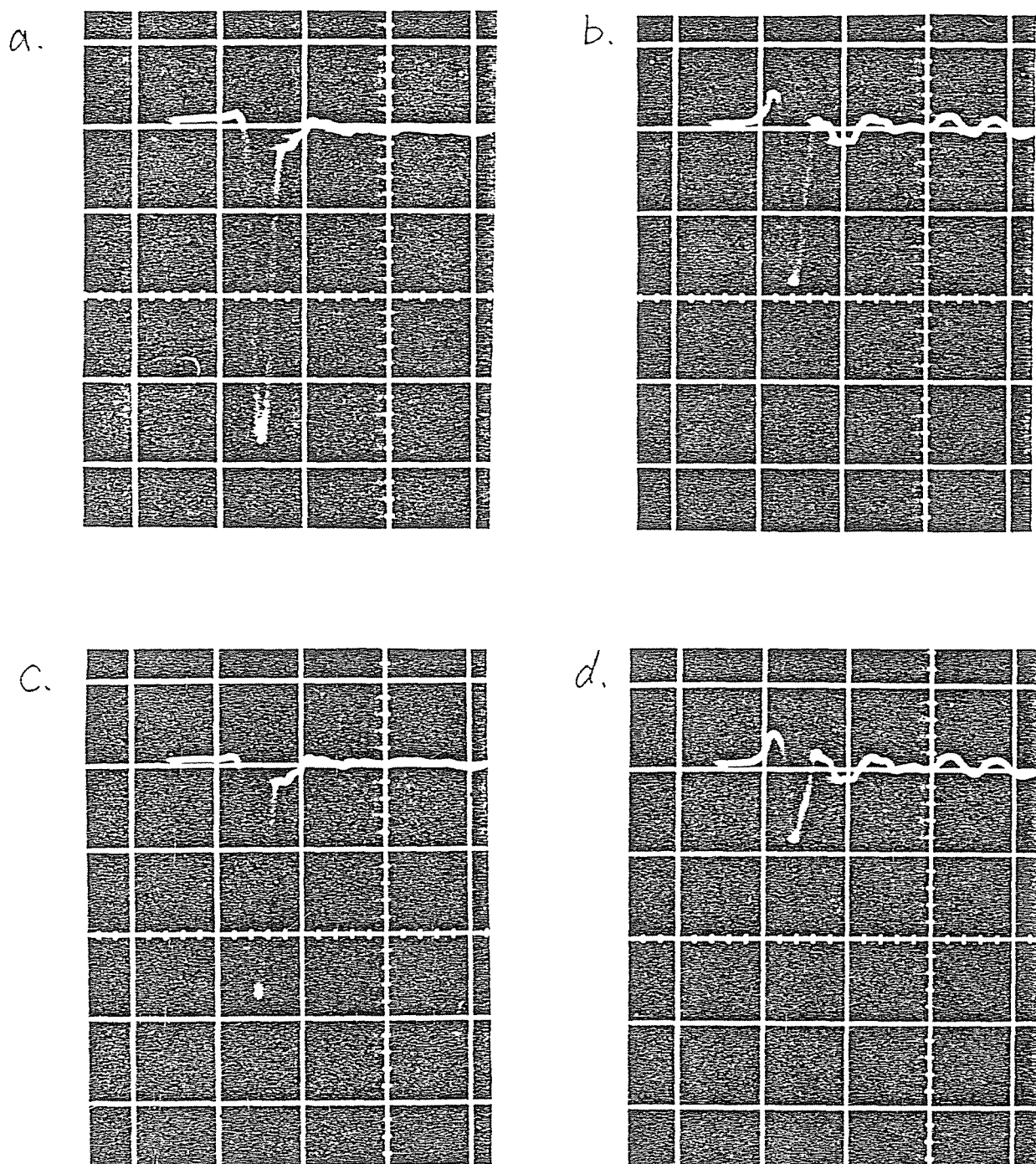


図 2.26 照射室において観測したチレンコフ光信号波形
 波長: 800 nm , 横軸: 50 mV/div , 縦軸: 100 ns/div ,
 a; Aモード, b; Bモード, c; Cモード, d; Bモードにして
 分光器を黒い紙でしゃへいした場合の信号

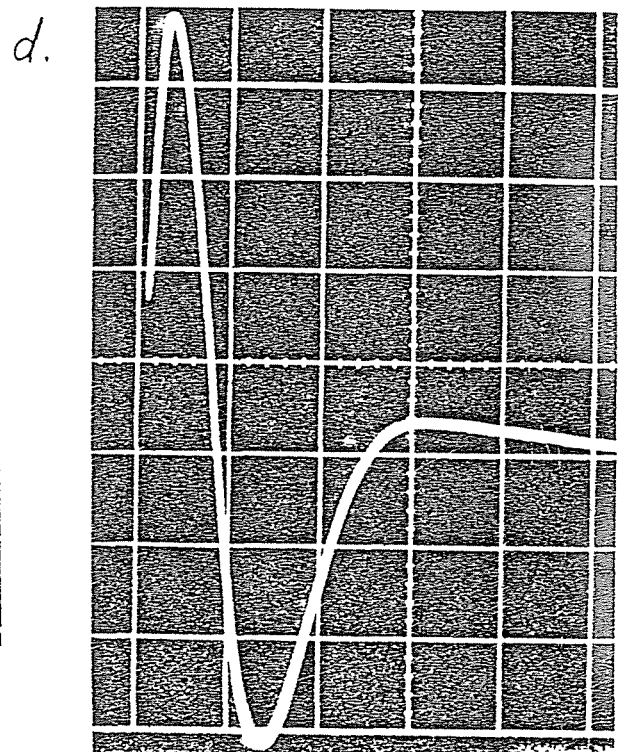
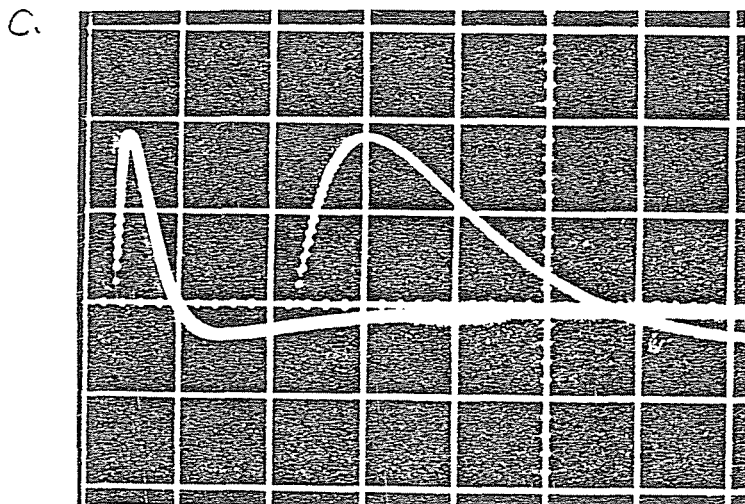
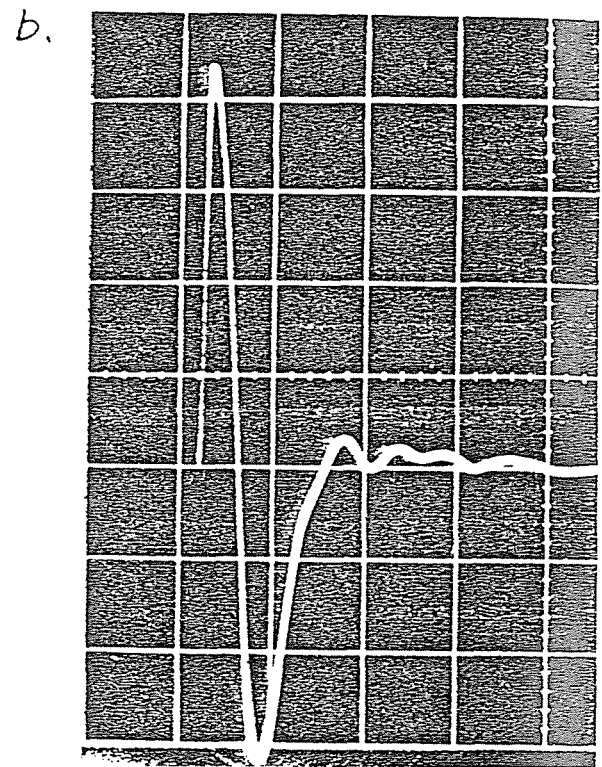
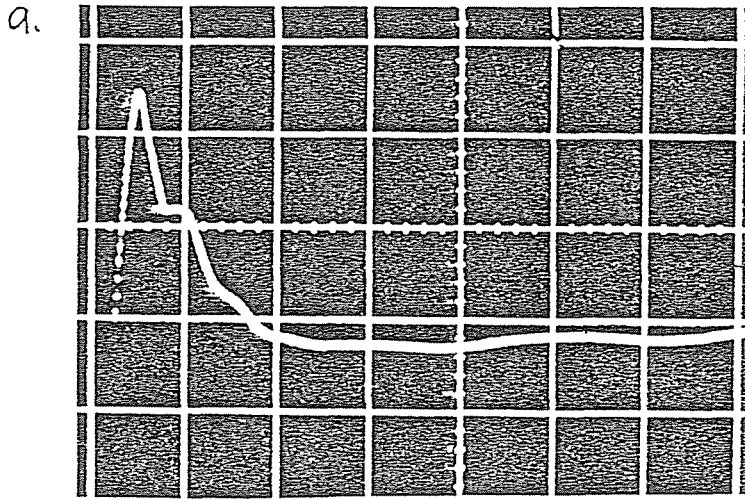


図 2.27 電磁ノイズの影響. a, b; 制御室, c, d; 測定室
 a, c; 前置増幅器出力, b, d; 主増幅器出力,
 a; 縦軸 20 mV/div, 横軸 2 μ s/div, b; 1 V/div, 10 μ s/div,
 c; 20 mV/div, 1 μ s/div, 5 μ s/div d; 1 V/div, 5 μ s/div,

ライナック制御室より約30 m 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3.5 m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テュ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 TR760215)を通じて+5V, 幅 $38\mu\text{s}$ のパルス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 $50\mu\text{s}$ 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ー(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こ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-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-CN102より入力した+10V, 幅 $50\mu\text{s}$ 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

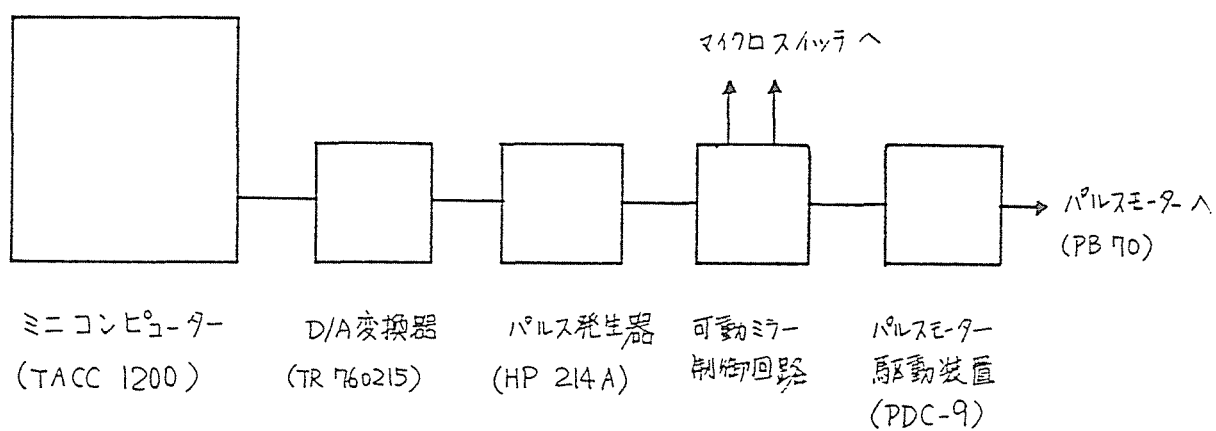


図 2.28 可動ミラー移動制御システムのブロック図

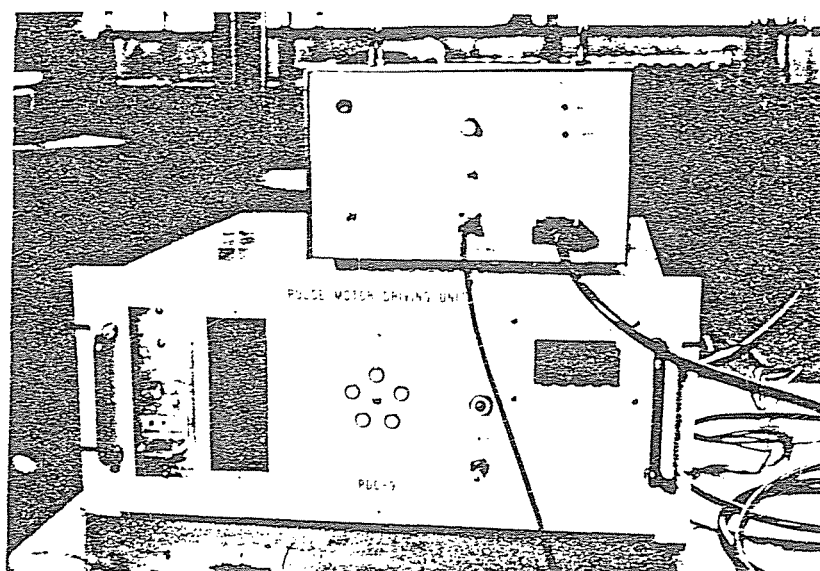


図 2.29 可動ミラー制御回路(上)とパルスモーター駆動装置(下)の外観図

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 にその外観も、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オメーターの抵抗変化をデジタルパネルメーター（デイトル社 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。

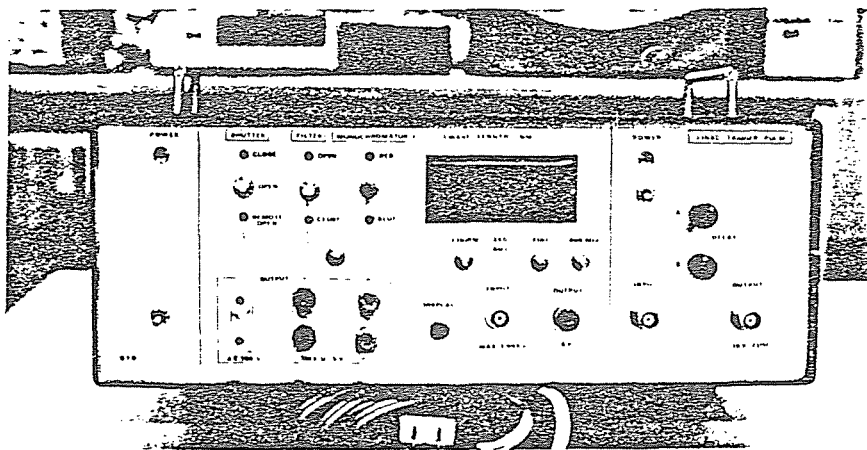


図 2.31 絞り、フィルターおよび分光器制御回路の外観

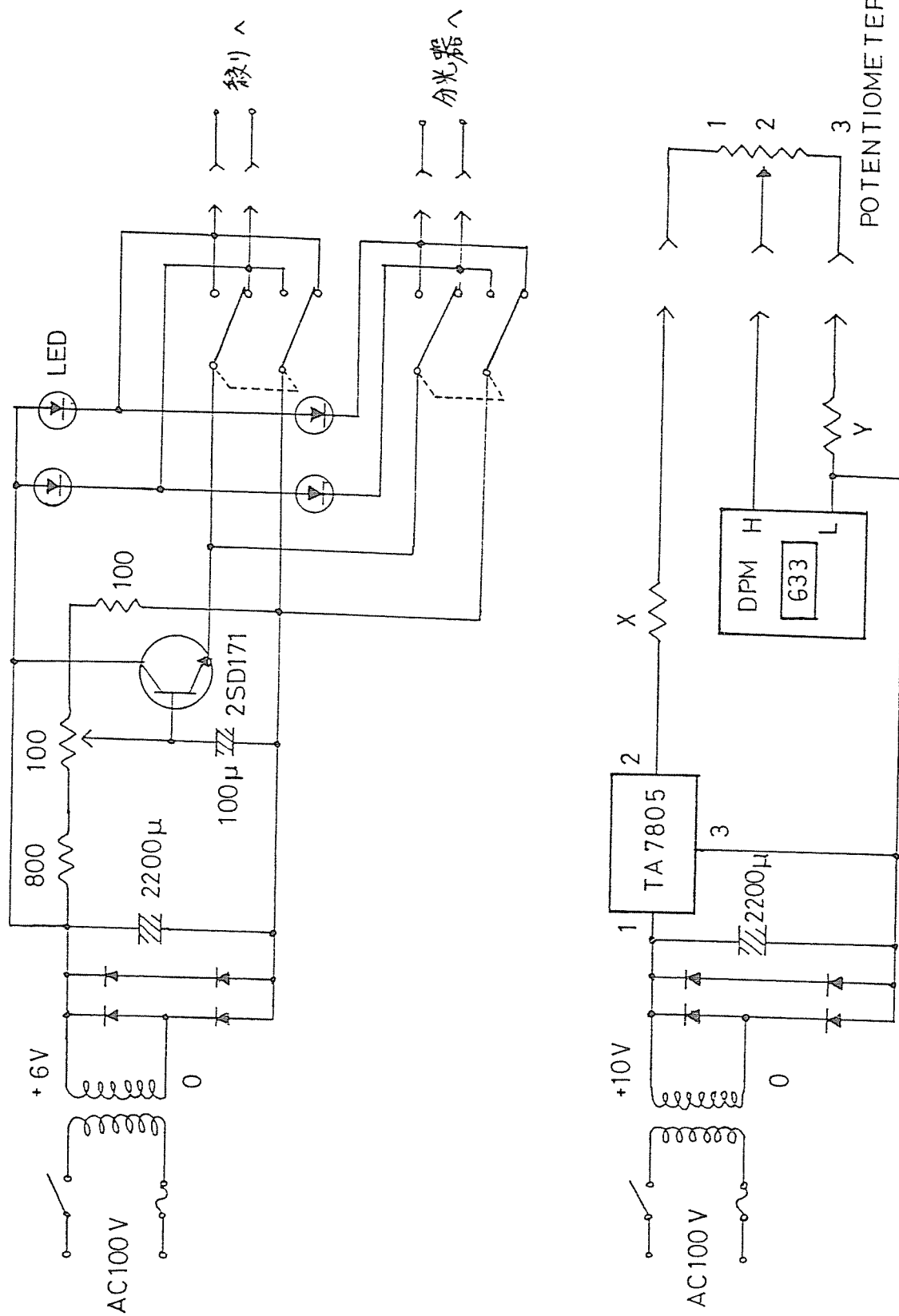


図 2・32 絞リ、フィルタ - および 分光器 制御回路図

$$I(X + Y + 1110) = 5$$

$$I(Y + 1000) = 0.800$$

$$I(Y + 225) = 0.350$$

ポテンシオメーターの全抵抗値は $1.11 \text{ k}\Omega$, また波長が 800 nm の時にポテンシオメーター端子 2-3 間の抵抗が $1.0 \text{ k}\Omega$, 350 nm の時に 225Ω であり, I は, ポテンシオメーターを流れる電流値である。またデジタルポネルメーターの表示は mV 単位なので, 800 nm の時に 800 mV の入力となるように式を立てた。上記の連立方程式より $X = 7.12 \text{ k}\Omega$, $Y = 378 \Omega$ が求められた。分光器の波長目盛とデジタルポネルメーターの表示の間の誤差は $350 - 800 \text{ nm}$ の間において $\pm 1 \text{ nm}$ 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、光チョッパーに直径 3 mm の穴を 6ヶ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 633 nm の光がチョッパーをせり、フォトトランジスター (東芝 OP14) により, $+4 \text{ V}$, 幅 3 ms 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, $+10 \text{ V}$, 幅 $2 \mu\text{s}$ 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。

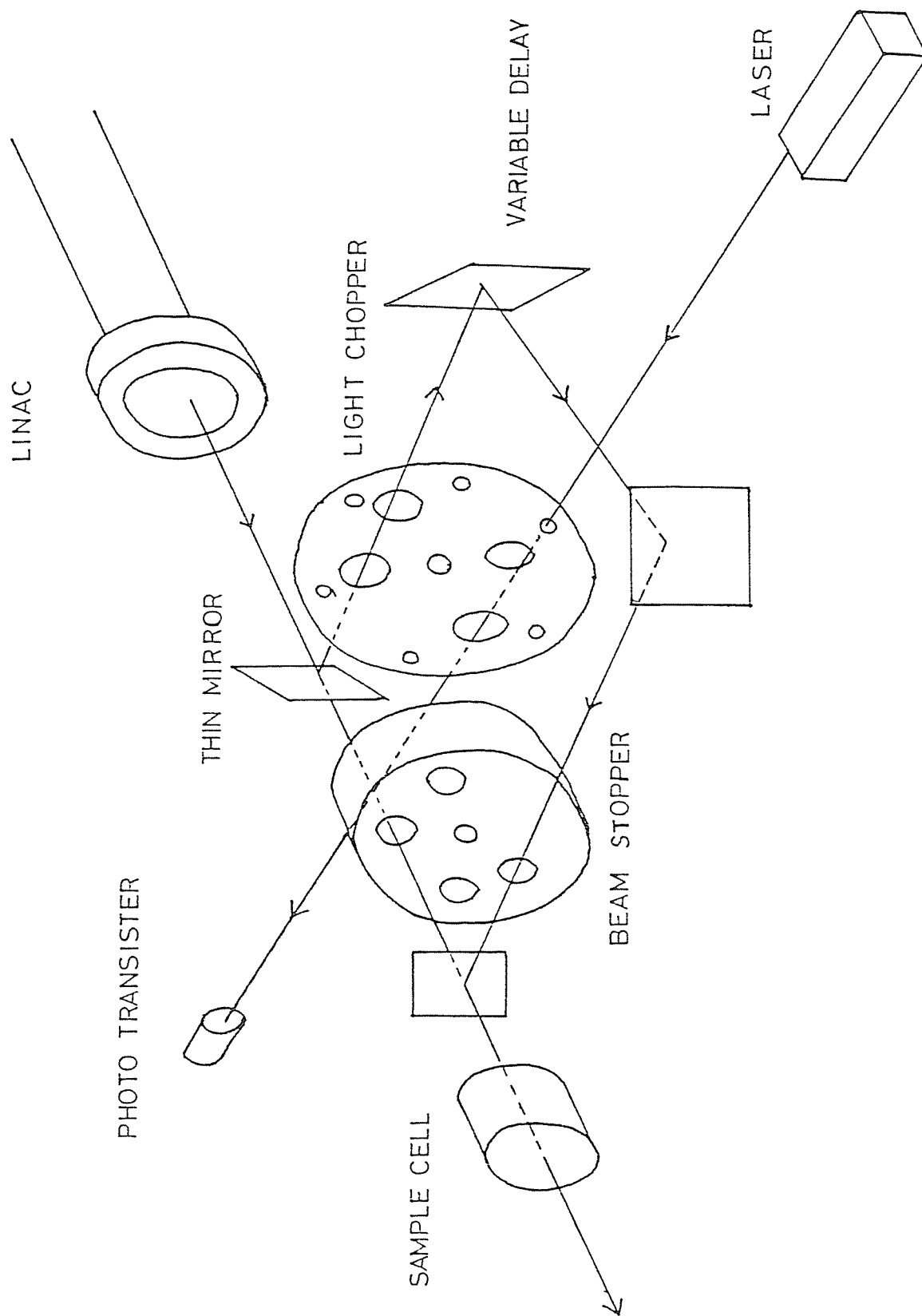


図 2・33 ライトアップトリガー信号の発生 の 概要

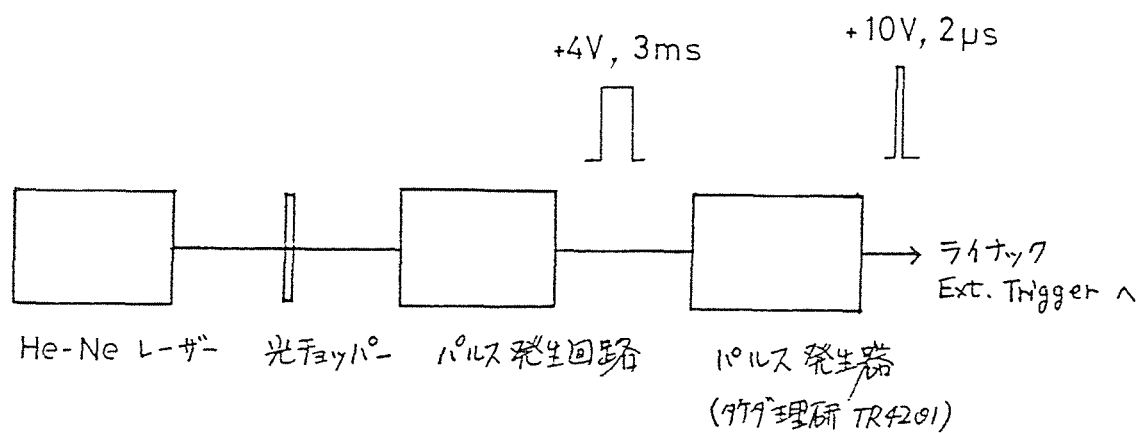


図 2.34 ライナックトリガー信号発生ブロック図

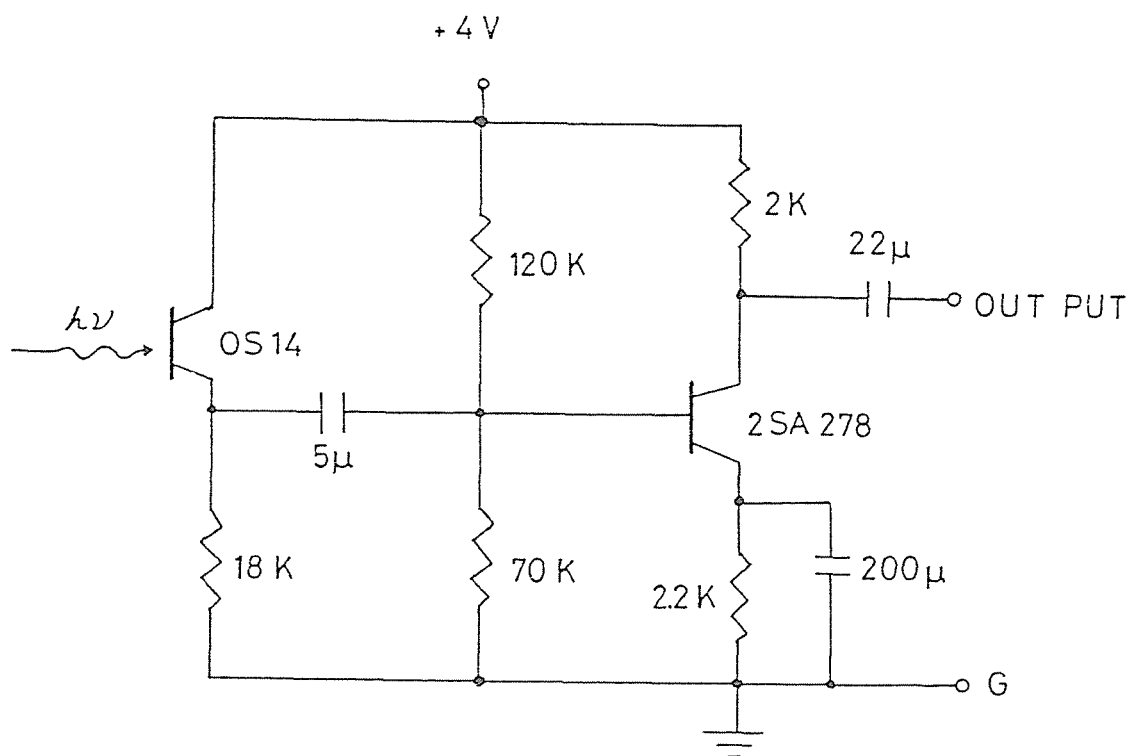


図 2.35 パルス信号発生回路図

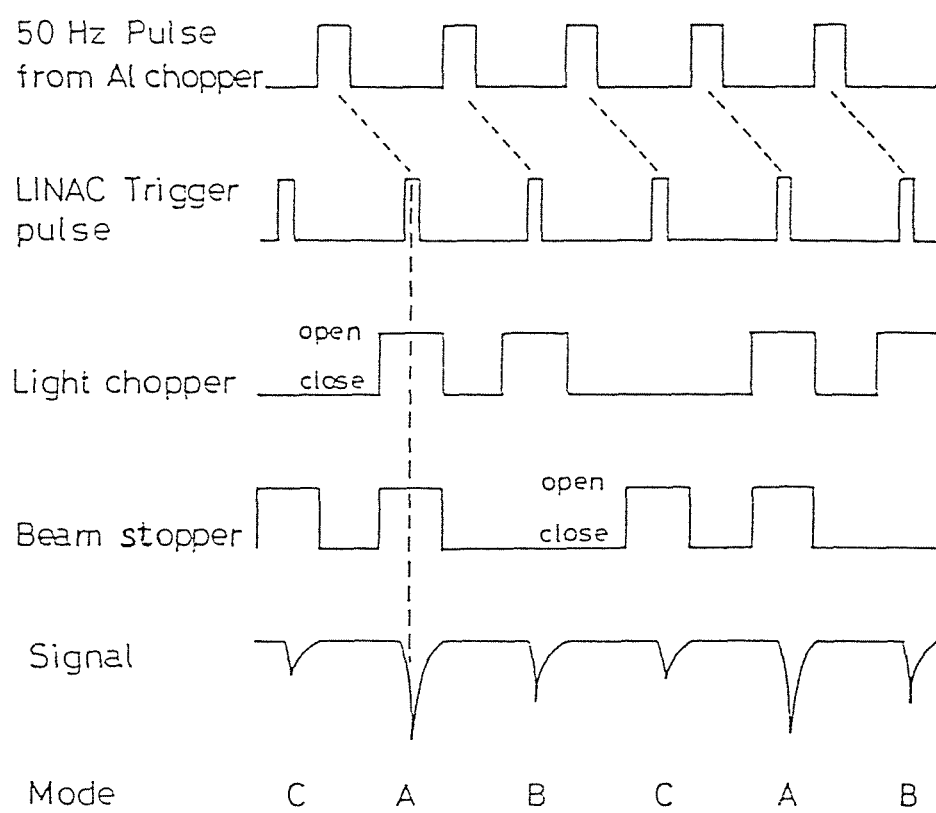


図 2.36 ライトックトリガーパルスと光チョッパーおよびビーム
ストッパーの時間関係

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でサイクルタイムは $1.2\mu s$ 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 $\pm 5V$ 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も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、光学系の調整レライオ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

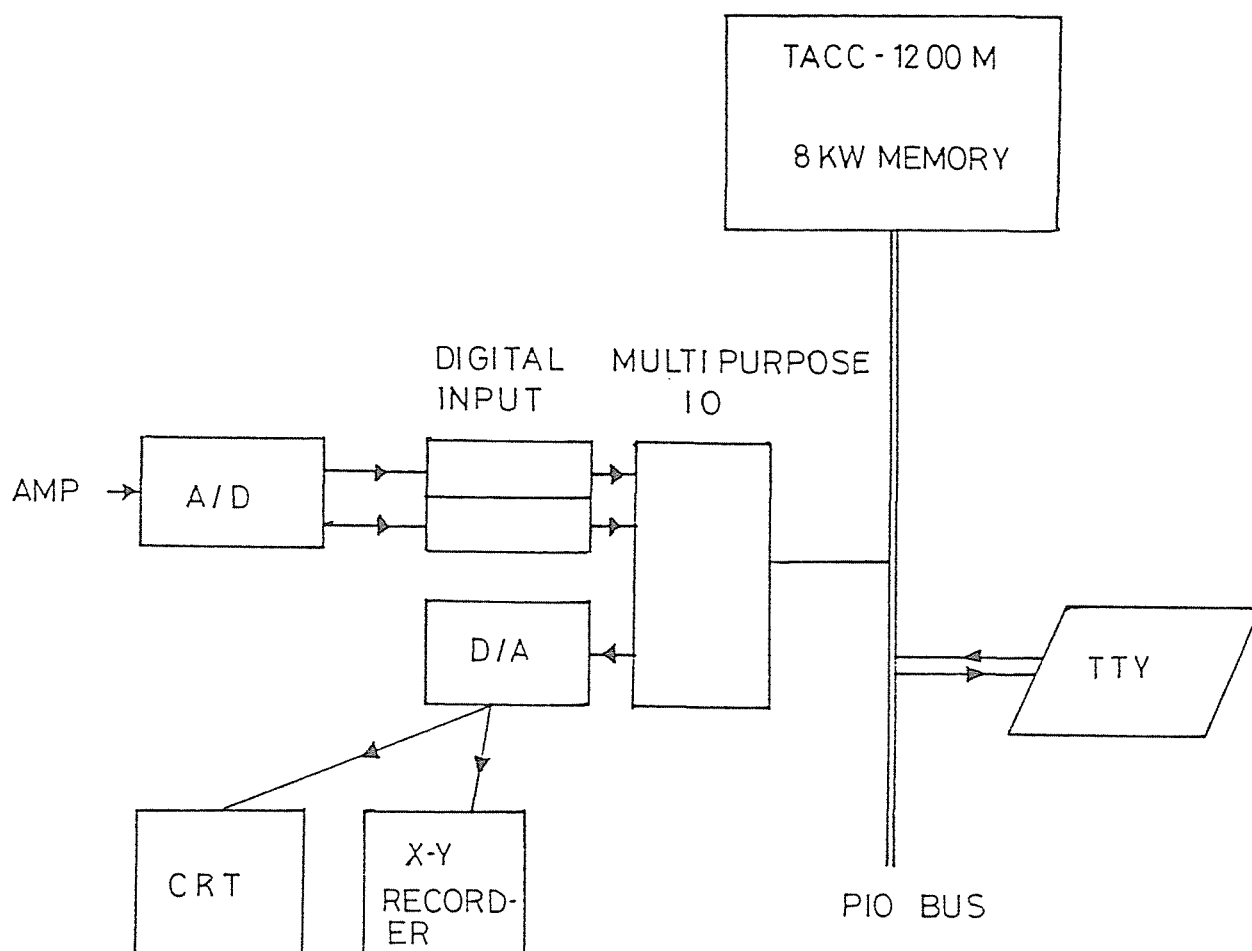


図 2.37 ストロブコーポ法セコ種パルスラジオリシス
ミコンセーターシステムの構成

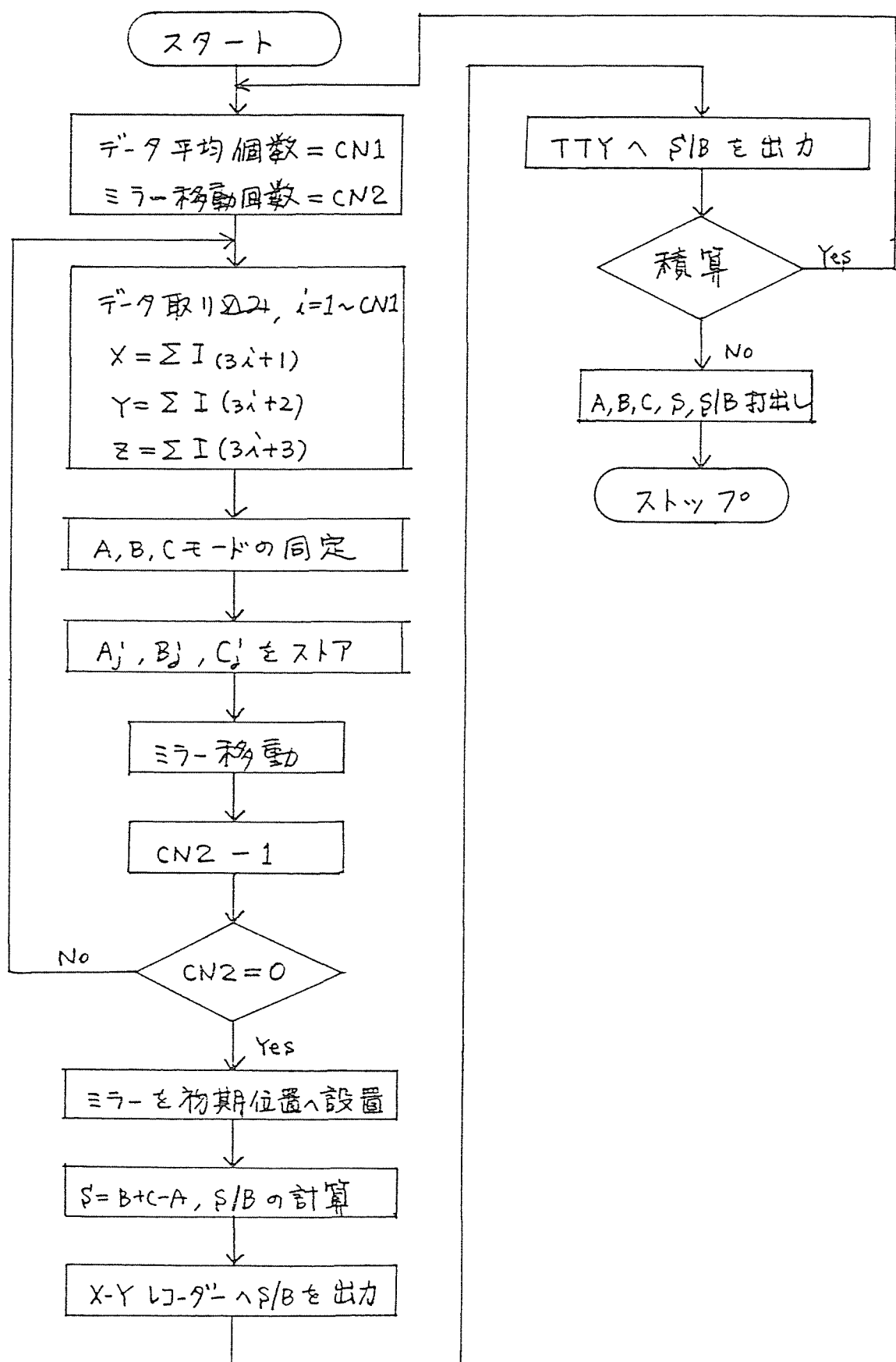


図 2.38 実験のフローチャート

射によりフォトот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大きい ($> 100 \text{ ns}$) 場合には $A \approx B > C$ 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、 $A > B \approx C$ 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の点灯により行われる。

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、ビームプロファイルの測定、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 10 ps のストリークカメラを用いて行い、電子ビームが 20 m の延長管を進行した後でも微細構造が 350 ps 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エ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、3.5 m 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、実験のソフトウェアが検討された。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お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) 佐吉 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) 齊藤 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, 佐吉 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(45 MeV電子線では $0.99994c$, 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干渉レンコフ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、本モード光が合計7枚のミラー

により検出器へ伝送されるのに対し、Cモード光は、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モ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ト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ング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あるいは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込まれる。使用したポンプはイワキマグネットポンプMD-6-10および本下理化学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、あらゆる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モード信号も一定の数(通常は40ないし50個)だけ記憶してゆく。こうして2.96psの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フに吸収信号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フ出力されたS/Bをマイクロコンピュータのディスプレイにフアイルし、不良データの除去およ

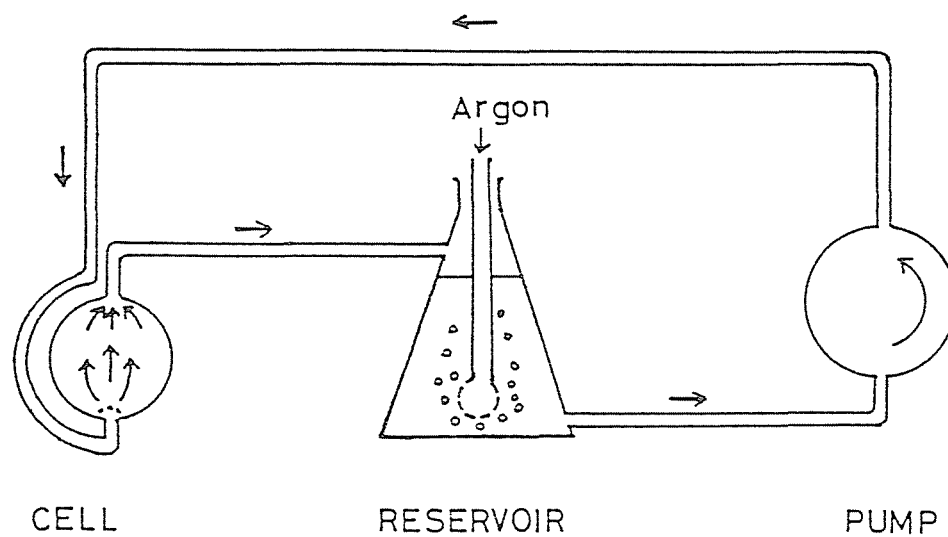


図 3・1 セル および 試料循環系の概略.

異なる実験日のデータの平均化等を行った。使用したマイクログ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 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 台とディスクプレー、さらに周辺装置としてプリンターと 플로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よりテレタイプに出力させた結果の例である。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进行处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イ。
- 4) データのデジタルディスプレイと修正。
- 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 フロッッターへの出力。
- 8) 複数のデータの平均化。
- 9) ディスクファイルの消去。
- 10) データのスモーキング。

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イ表示の例を示す。a 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% 05.73%
 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%
 07.33% 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% 07.36% 07.21% 06.73% 07.79%
 07.39% 07.33% 06.19% 06.54% 07.53% 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% 04.73% 05.43% 06.76% 06.61%
 05.23% 06.40% 05.09% 06.63% 05.74% 05.62% 05.82% 06.39% 05.33% 06.39%
 04.95% 05.53% 06.55% 04.86% 06.12% 06.33% 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% 04.39%
 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% 07.23%
 07.77% 09.22% 07.94% 06.78% 08.03% 07.02% 07.14% 08.68% 07.71% 07.63%
 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% 05.34% 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% 06.33% 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% 06.03% 07.45%
 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% 06.93% 07.52%

NO	A	B	C	(B+C)-A	S/B
001	0513.34	0338.72	0190.83	0016.26	04.80%
002	0515.04	0344.32	0190.28	0019.56	05.68%
003	0513.12	0343.30	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 ミニコンピュータよりテライフへの出力の例.

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イ表示である。

図3.4 に半減期が 100 ps 以下, $100\text{ ps} - 1\text{ ns}$, 1 ns 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 100 ps 以下の場合、つまり生成した化学種が 350 ps 以内にほぼ完全に消滅する場合には濃度 h 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 100 ps 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 h に相当するが、ビルドアップ信号 H は h 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 1 ns 以上の場合には H は S に微細構造パルスの数に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 h の変化が S および H に影響を与える。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, 吸収係数, 半減期, マクロパルスの幅がパラメータ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, 吸収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

実際の現象 (濃度変化)

観測される信号

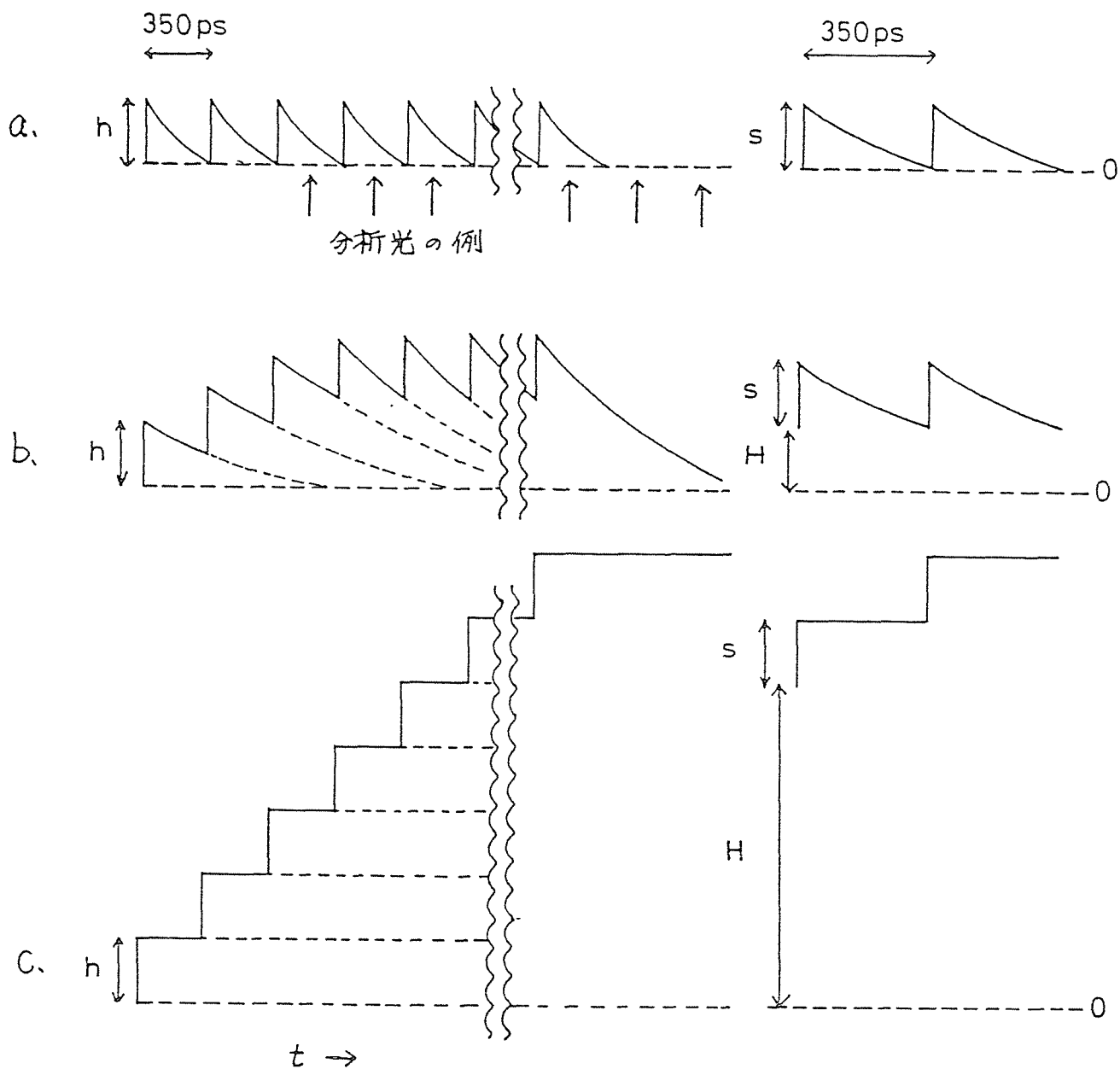


図 3-4 ストロブスコープ法における実際の現象と観測される信号

- a. 半減期が 100ps 以下の場合.
- b. 半減期が $100\text{p} \sim 1\text{ns}$ の場合,
- c. 半減期が 1ns 以上の場合.

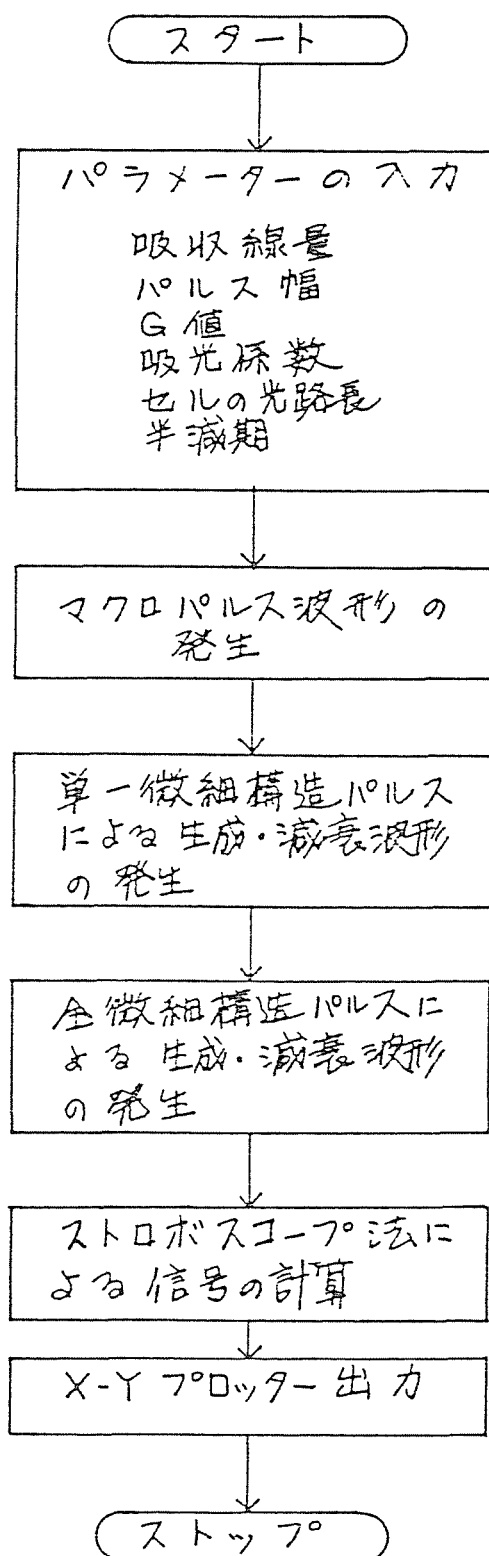


図3.5 シミュレーションのフローチャート

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イ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イ表示を示す。

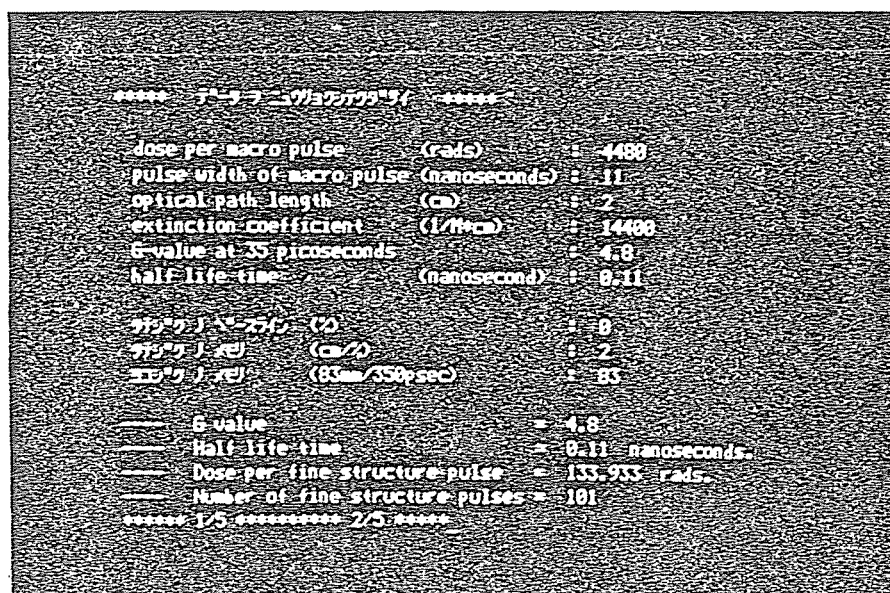
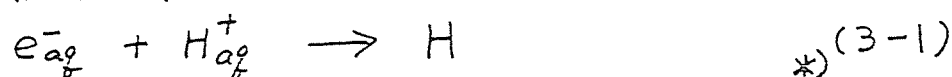


図 3.6 シミュレーション実行中の
ディスプレイ表示。入力データと
プログラムの進行状況が示さ
れている。

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。



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、吸収係数は Hart ら⁹⁾ の発表した値 $\epsilon_{633\text{nm}} = 1.44 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 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 11 ns 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, 1 M のとき 57.5 ps, 1.5 M のとき 40 ps, 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⁾

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

ここで $[\text{S}]$ は H^+ の濃度である。求められた 2次反応速度定数の値は $(1.20 \pm 0.06) \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 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。

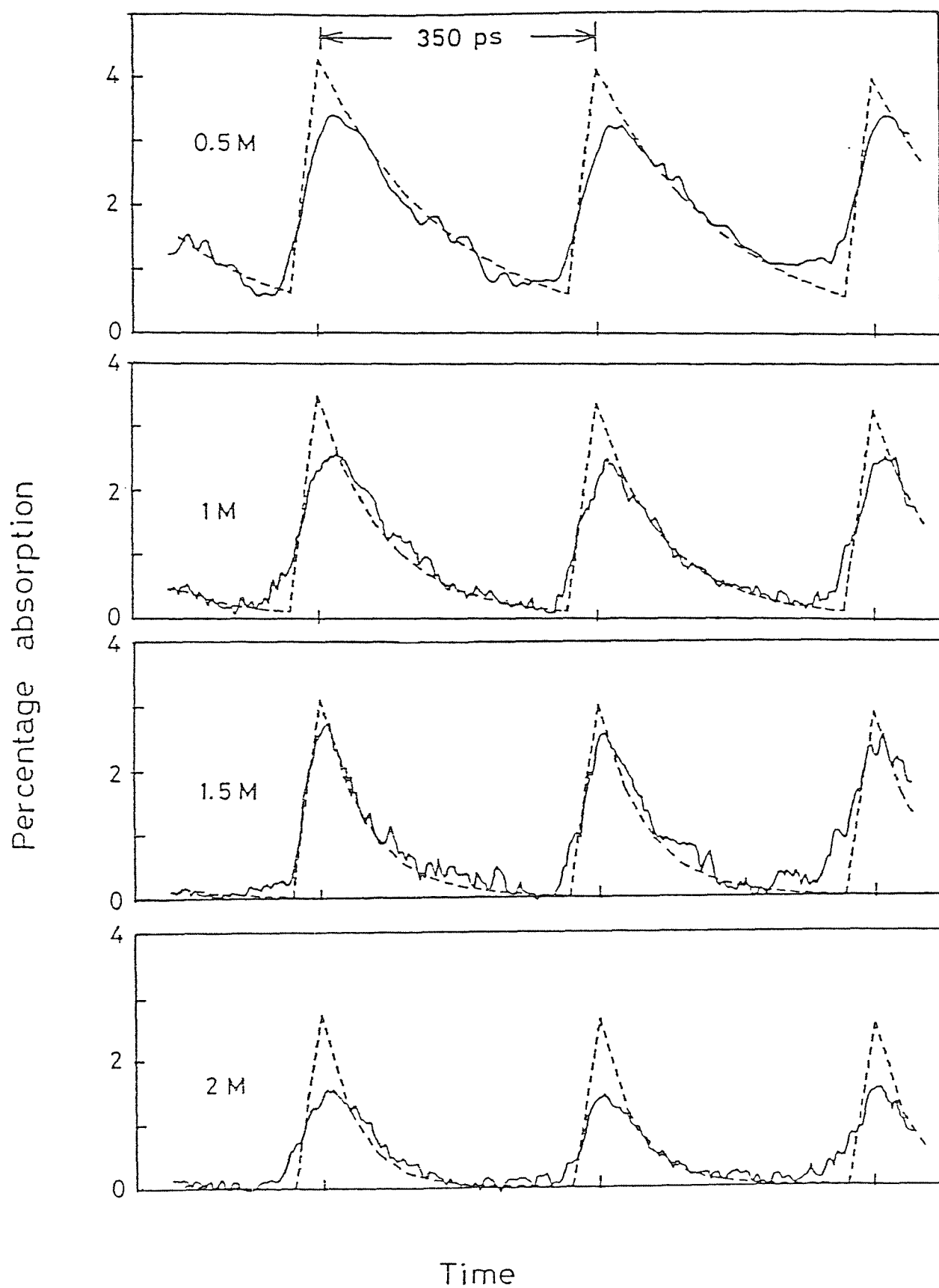


図 3.7 0.5–2.0 M HClO_4 水溶液中における
水和電子の生成と減衰のトレース。
破線はシミュレーションの結果。

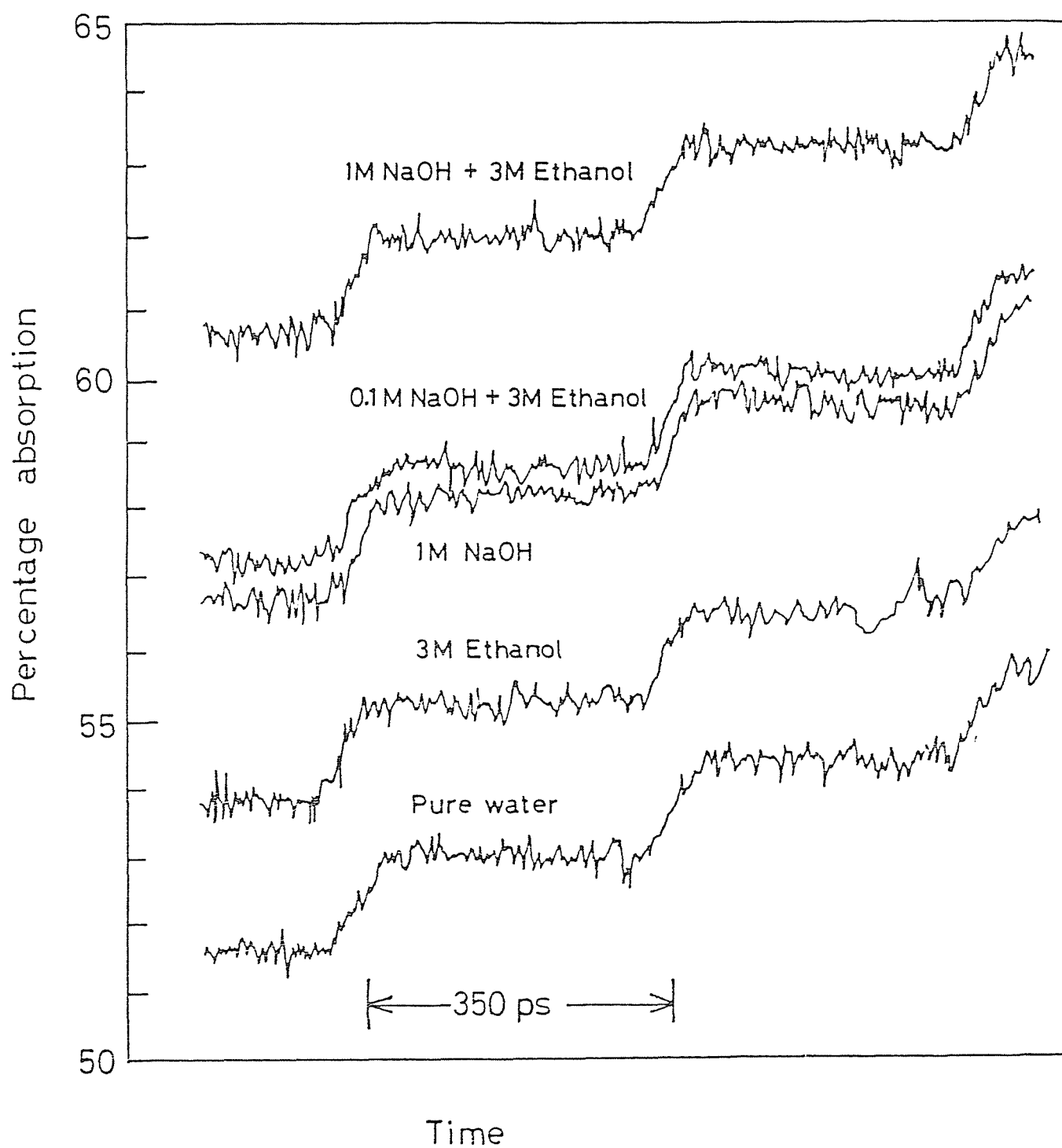
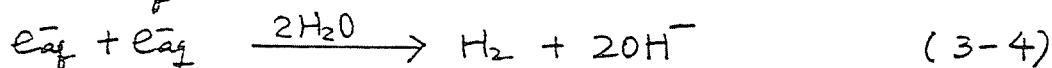
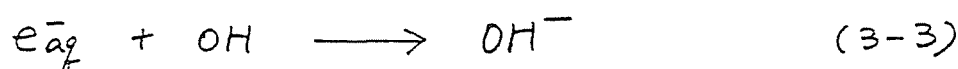


図 3・8 純水，3M エタノール，1M NaOH，0.1M NaOH + 3M エタノール，1M NaOH + 3M エタノール 中における水和電子の生成と減衰のトレース。

エタノールを加えた場合に観測された水素電子の生成と減衰のトレースであり、観測波長は 625 nm 、マウダパルス半値幅は 17 ns であった。水素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。



これらの 2 次反応速度定数は (3-1) 式の場合が $2.0-2.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ¹¹⁾ (3-3) 式では $3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ¹¹⁾ (3-4) 式では $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ¹²⁾ 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) 式の反応がおさめられる。

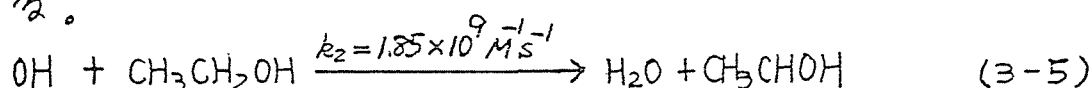


図 3.8 の結果は以上の効果とともに密度の変化による G 値の変化, 吸光係数の変化等による寄与も含まれている。

図 3.9 は 0.5 M および 1.0 M HClO_4 水溶液中における水素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、それ以外の波長領域では分析光干渉エレンコフが弱すぎることで、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素電子の生成と減衰の観測を行った結果を図 3.10 に示す。水素電子の立ち上がり時間 (10-90%) は、1 年間に得られたデータの平均で 1 cm セルの場合には 35 ps , 2 cm セルの場合には 43.5 ps であった。

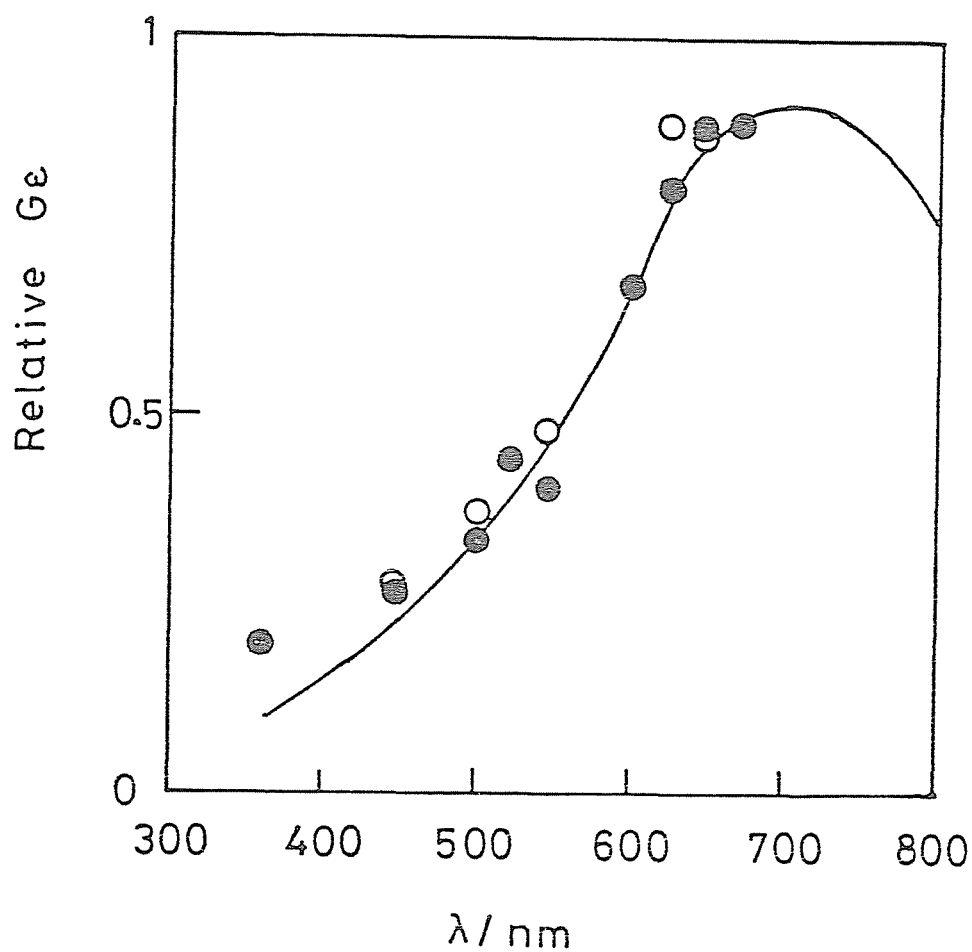


図 3.9 水和電子のスペクトル.
実線はマイクロ秒パルスラジオリシスのもの.⁽²⁾

● ; 1 M HClO₄

○ ; 0.5 M HClO₄

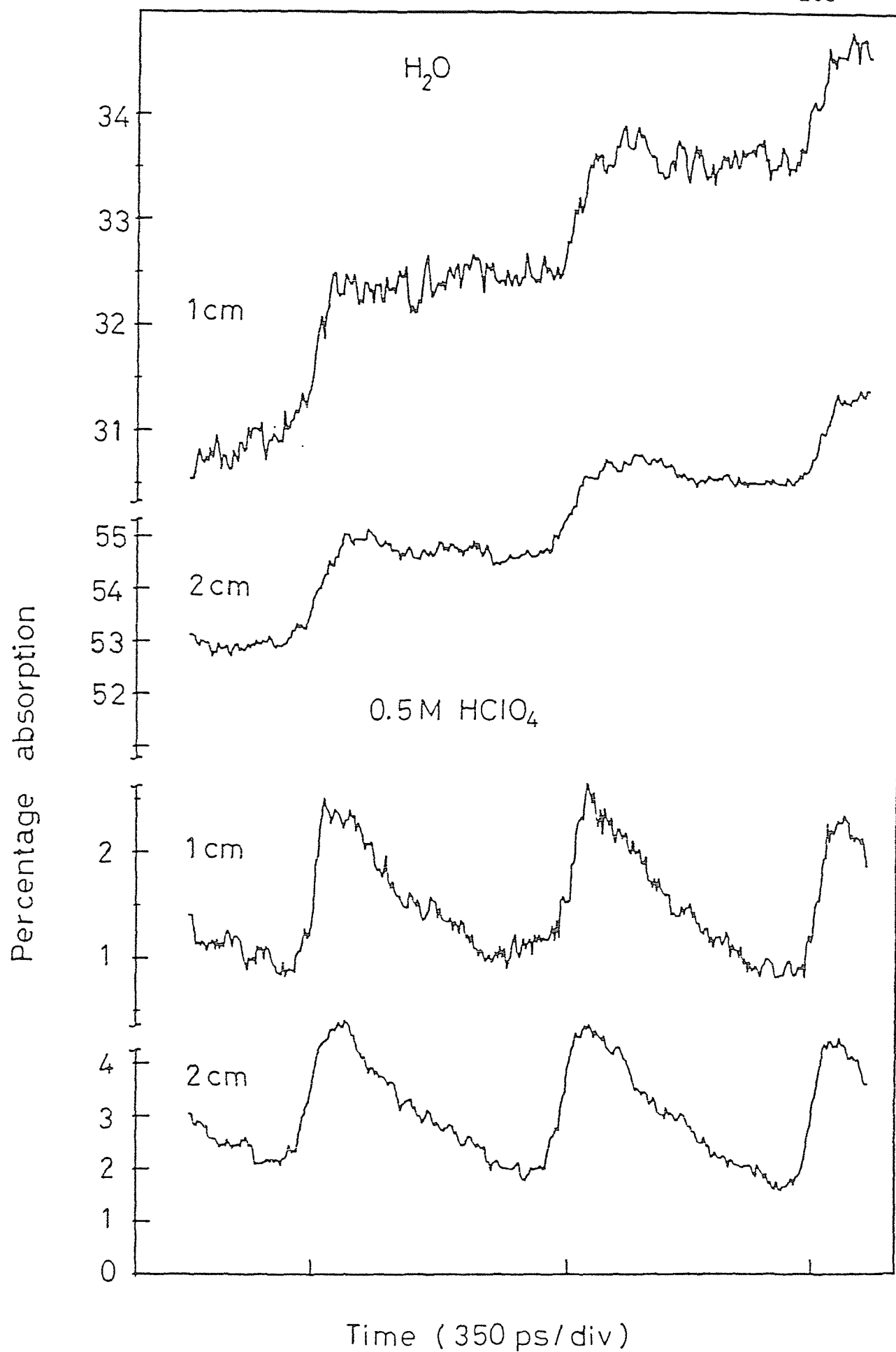


図3・10 セルの光路長の影響. 1および2 cmセル中の水和電子の観測結果.

図 3.11 は, 0.25 M NaNO_3 および $0.2\text{ M Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 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 水溶液中にくらべて著しく減少した。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。

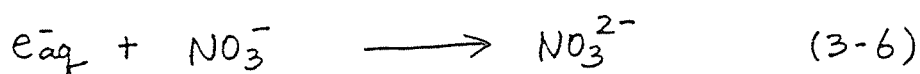
0.25 M NaNO_3

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

$0.2\text{ M Cd}(\text{ClO}_4)_2$

吸収線量 : 5 krad ,
 $E_{633\text{ nm}}$: $1.44 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$,
 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。



得られた二次反応速度定数は, (3-6) 式の場合には 1.1×10^{10} , (3-7) 式の場合には $5 \times 10^{10}\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

3.3.2 Br_2^-

図 3.12 に $0.5 \sim 2.0\text{ M NaBr}$ 水溶液中における Br_2^- の生成過程を, 吸収極大波長 $360\text{ nm}^{13)}$ 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。

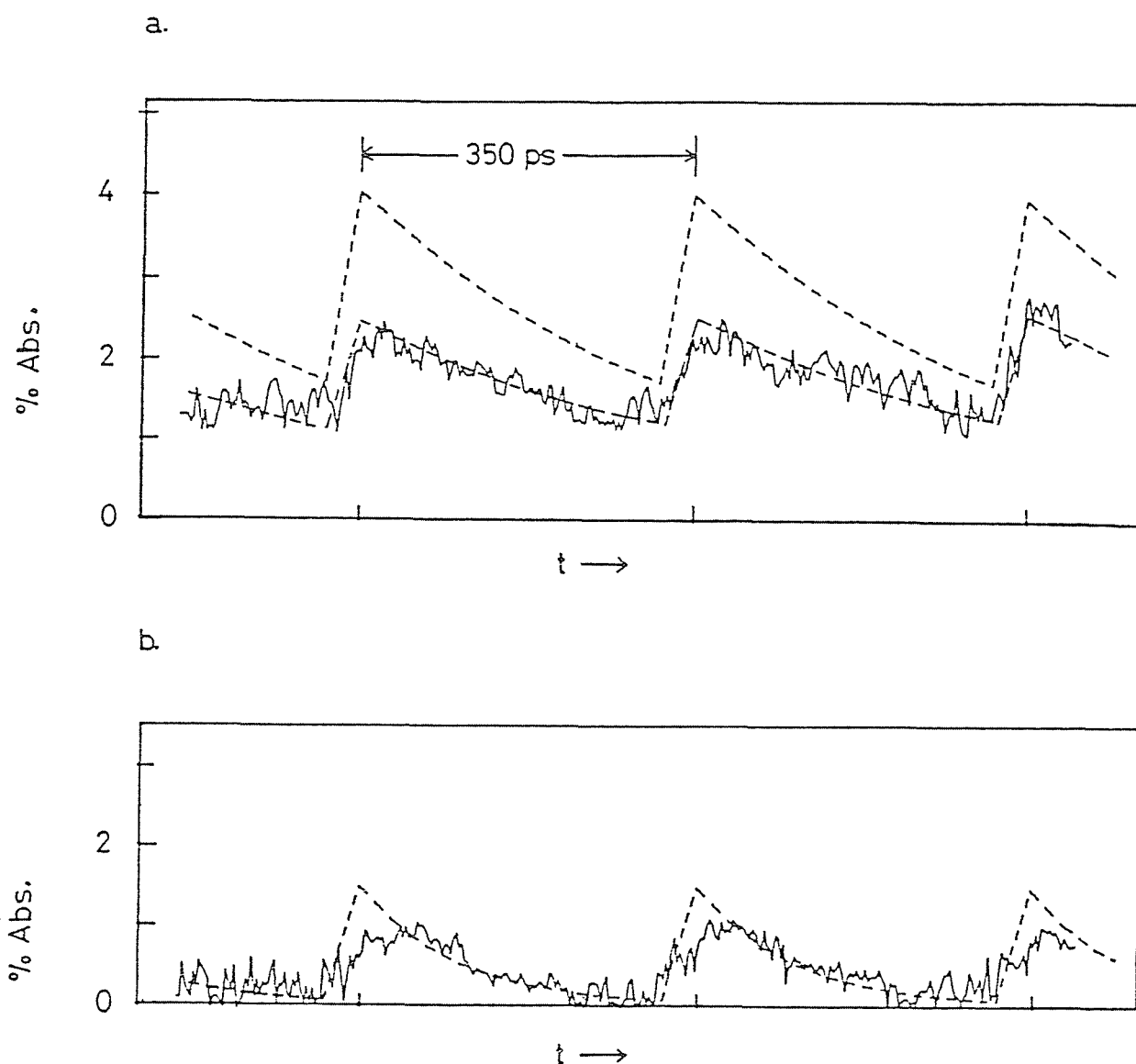


図 3.11 0.25 M NaNO_3 および $0.2\text{ M Cd(ClO}_4)_2$ 水溶液中における水和電子の生成と減衰.

- a. 0.25 M 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. $0.2\text{ M Cd(ClO}_4)_2$ 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.

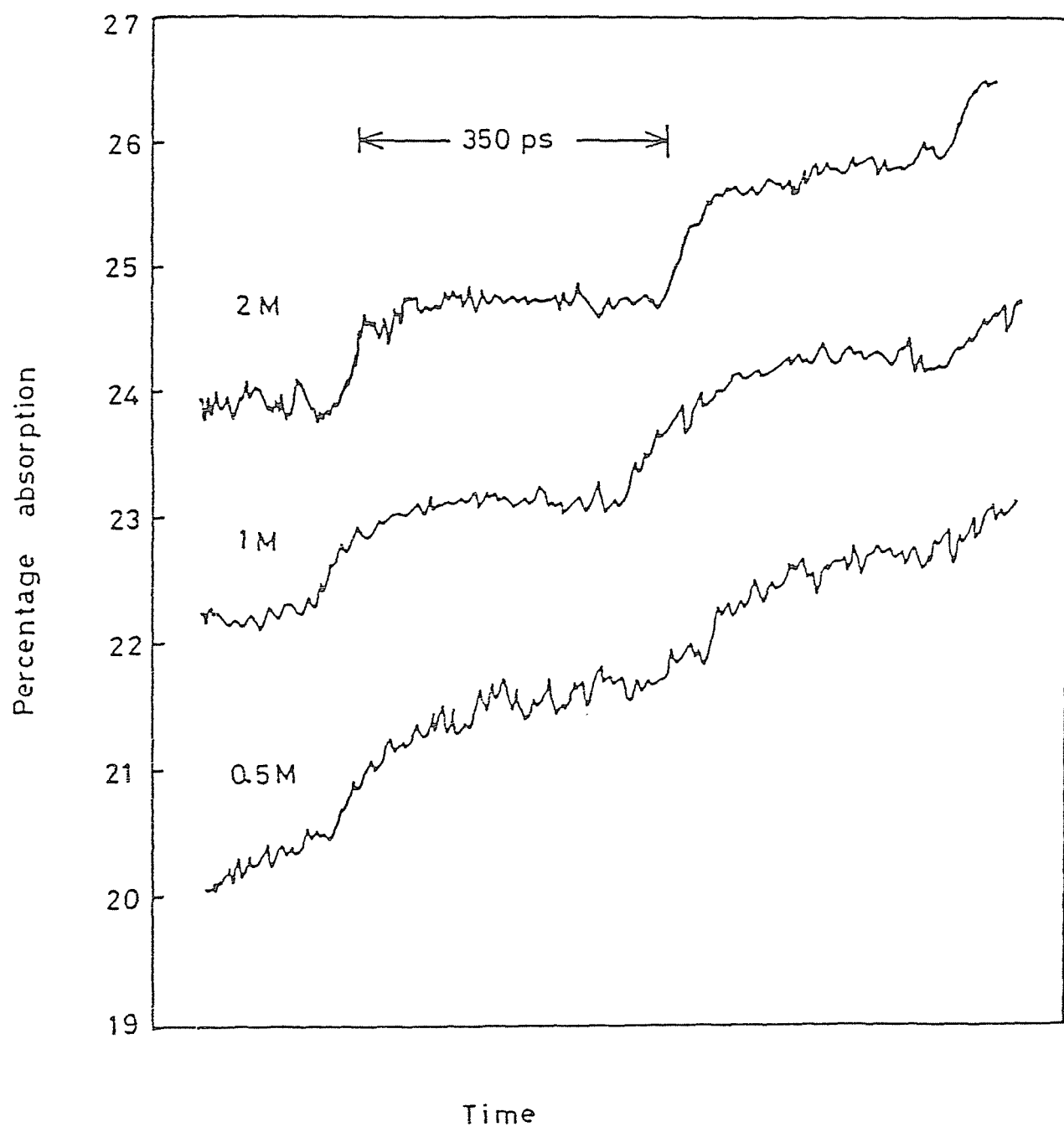
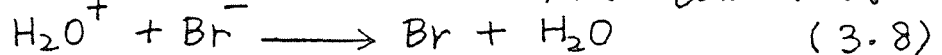
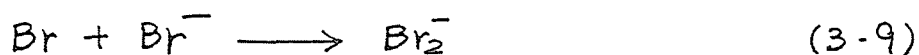


図 3.12 0.5 - 2.0 M NaBr 水溶液中における Br_2^- の生成のトレース, 波長 360 nm.

3.4 考察

0.5-2.0 M HClO₄ 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 $(1.20 \pm 0.06) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ は, Bronskill ら⁽¹⁴⁾ が 0.5-5.0 M HClO₄ 水溶液中 で測定した値 $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 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解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 HClO₄ 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も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 100 ps 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 Br₂⁻ の生成過程は Hunt ら⁽¹⁵⁾ により得られた結果と一致した。Br₂⁻ 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, 速い生成部分もドライホール, H₂O⁺ と Br⁻ の反応によると示唆している。⁽¹⁵⁾ Br₂⁻ の生成は (3.8) と (3.9) 式で表わされる。





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 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 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。さらに分析光チ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 においてストリーフカメラにより行われ, その結果 39 ps 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 35 ps 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。45 MeV 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, $0.99 \times c$ (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。

$$\Delta t = (n-1) l / c \quad (3.10)$$

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 l cm 当りにつき約 10 ps 遅れることになる。通常の実験では 2 cm の光路長のセルを用いるため時間差は最大 20 ps, 平均で 10 ps 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影響を 1 cm と 2 cm 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 26.5 ps 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 1 cm 当りにつき 8.5 ps 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 10 ps 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 4 ps であり、その実験に用いられた時間分解能 2 ps 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比べ無視できる。以上の結果より本装置の時間分解能は 1 cm セル使用の場合 35 ps, 2 cm セル使用の場合 43.5 ps であることが明らかになった。

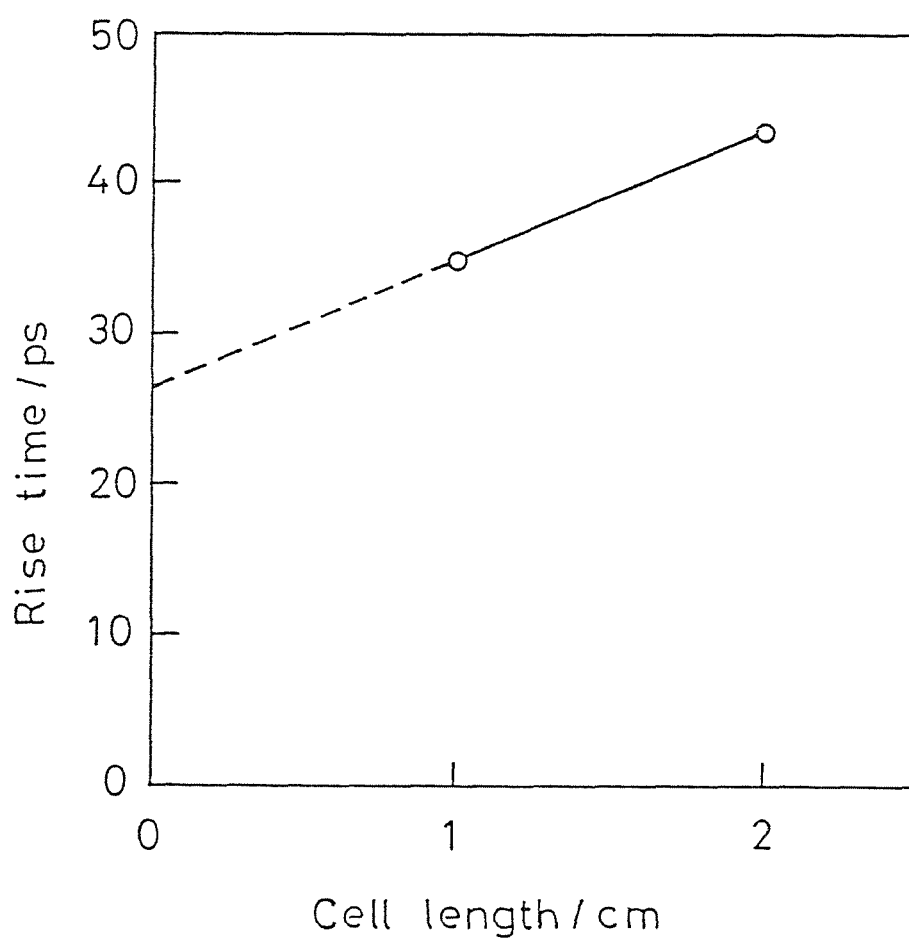


図 3.13 セルの光路長による水和電子の立ち上り時間の変化。

3.4.2 測定可能波長領域

図3.9に示した水和電子の吸収スペクトルより明らかの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エ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も言うチエ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存したものである。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⁾、チエ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。チエ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エ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と考えられる。なおたゞ軸は相対的な値もとりに見やすくしてある。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が大きくなり實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。

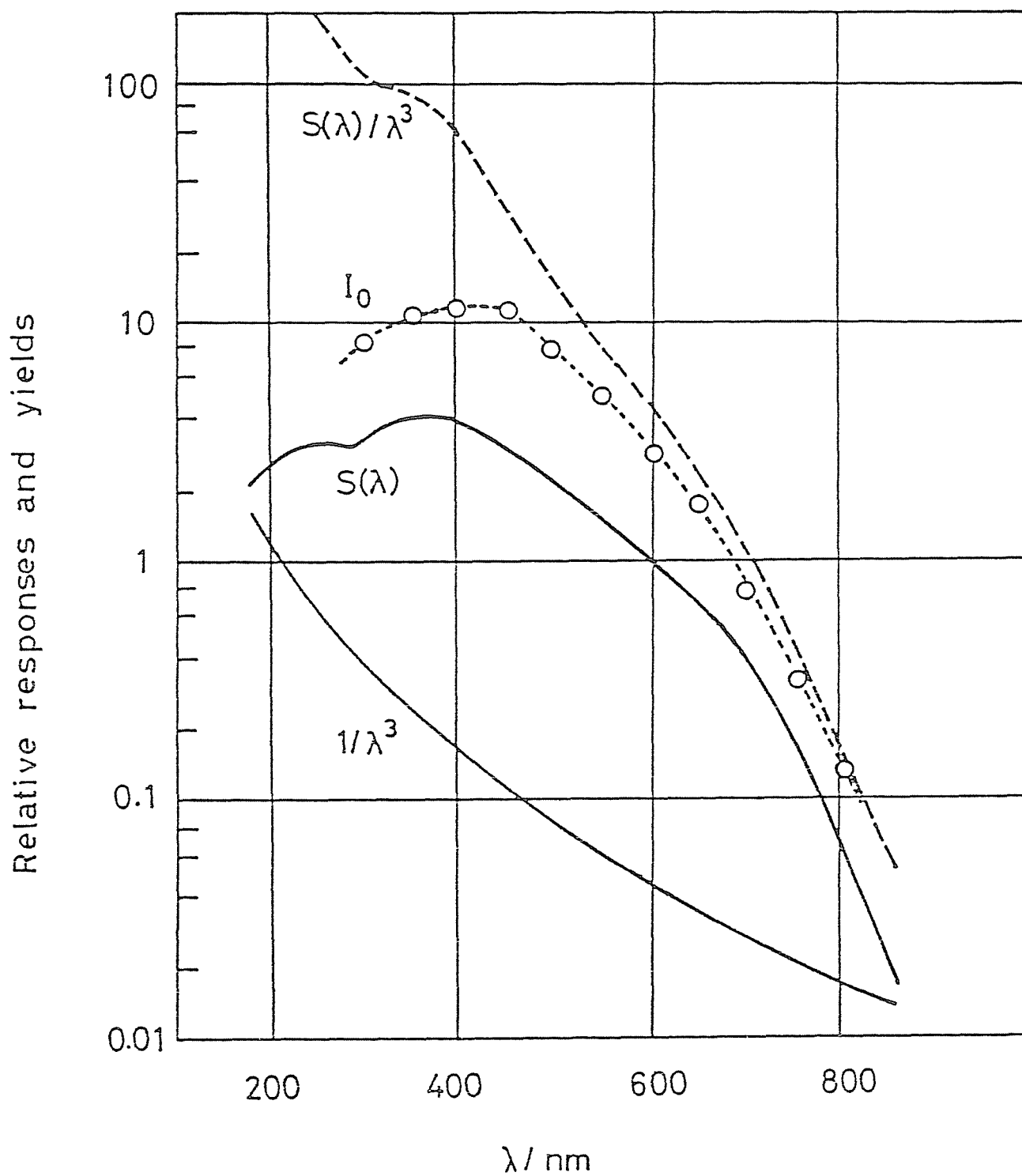


図 3.14 チェレンコフ光信号強度分布

$1/\lambda^3$; 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 HClO₄ 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⁾

$$OA(\%) = \frac{D \times G \times \epsilon \times l}{4.19 \times 10^6} \quad (3.11)$$

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 $G \times \epsilon = 69,120$ であったので 1% 吸収は $G \times \epsilon \approx 23,000$ 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 HClO₄ 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 モードと関係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

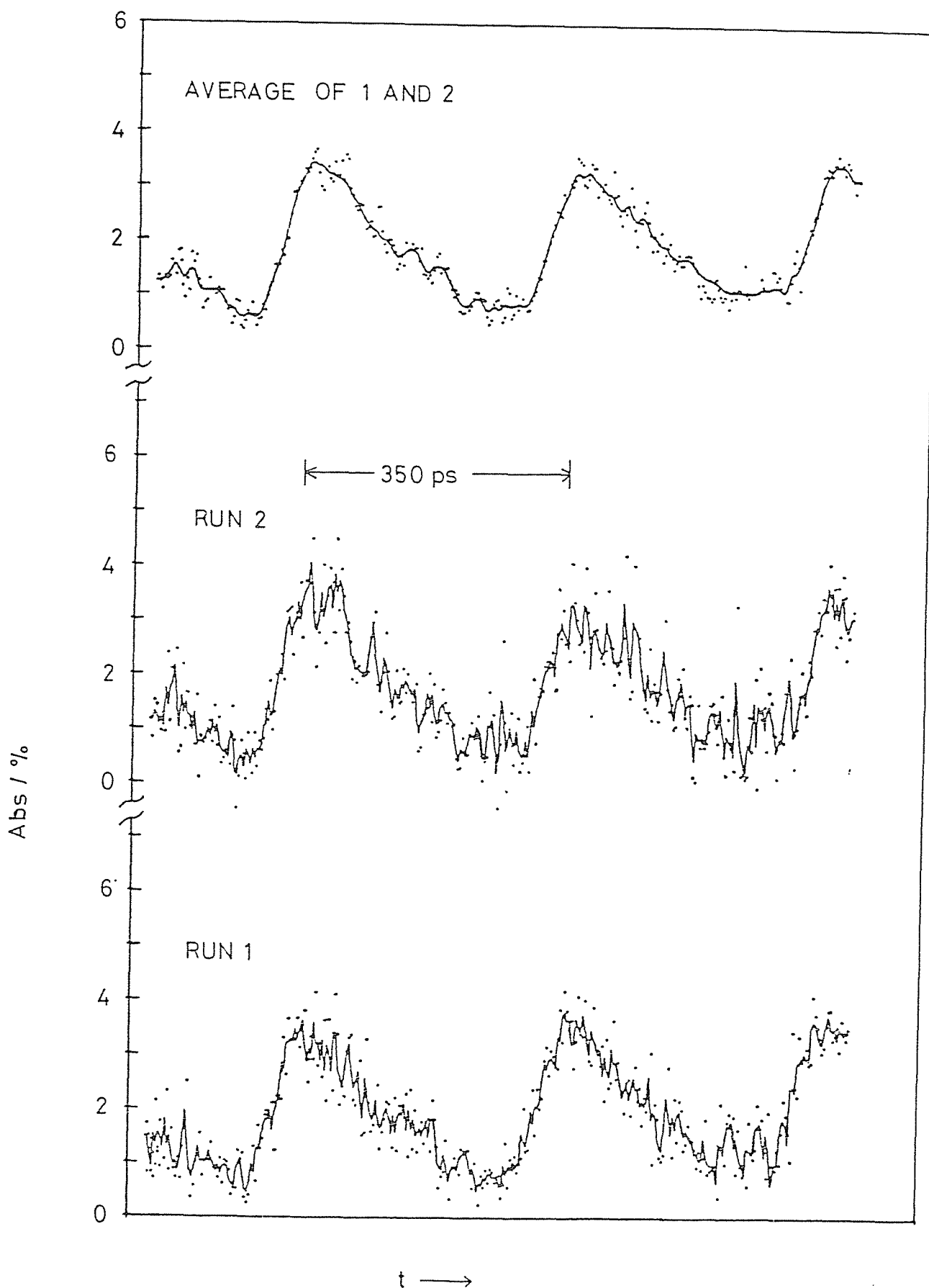


図 3.15 観測された信号に対するスレージングと平均化の効果。 633 nm で観測された水と電子の例。 点はデータ、実線はスレージングの結果。

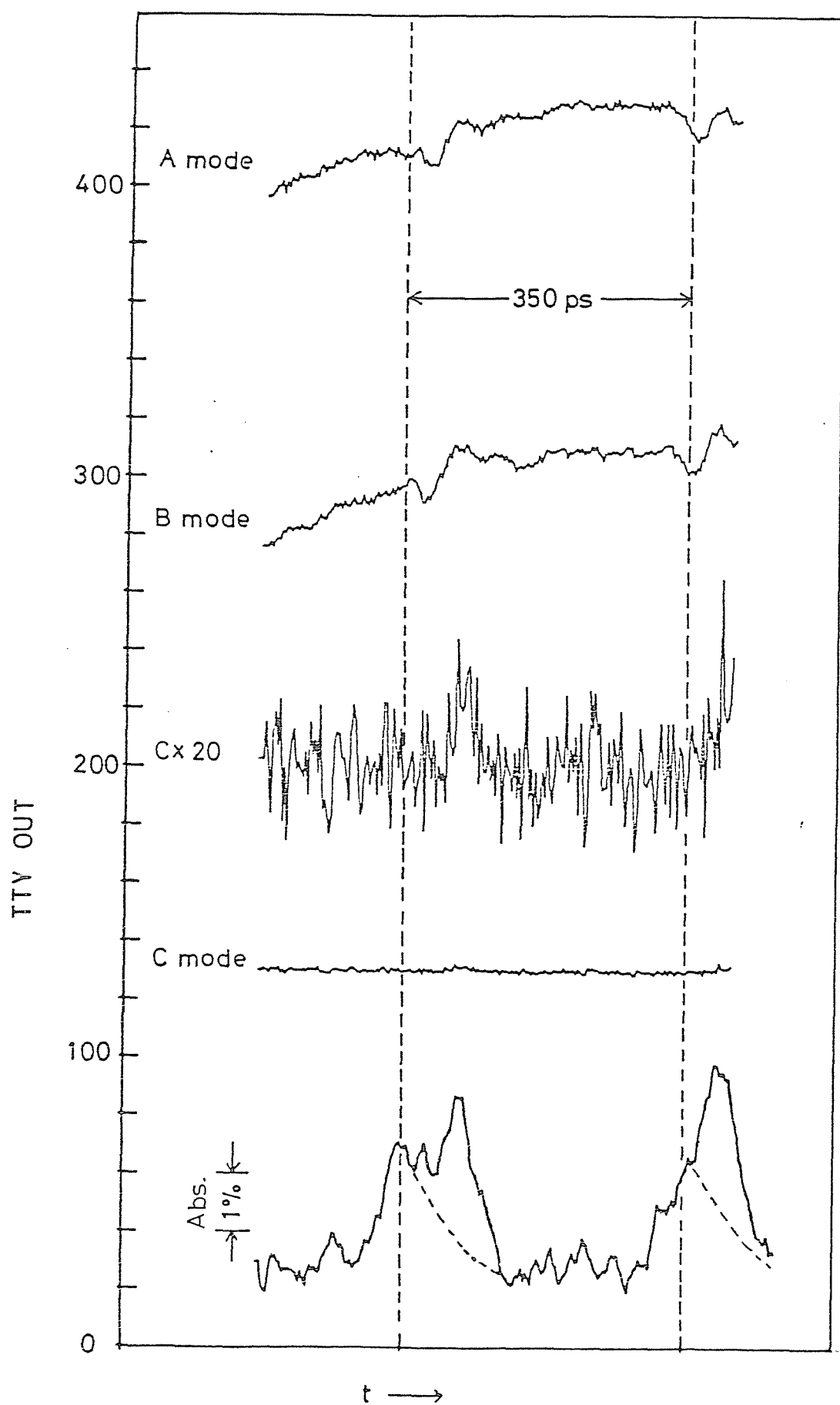


図 3.16

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。また時間分解能はセルの光路長に依存することが示され、1 cmセルの場合に35 psで2 cmセルの場合に43.5 ps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300-675 nm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 $S/N \approx 10$ 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, 1)-7.07秒の化学", 日本化学会編, 学会出版セ4-(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 Chemistry 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, "Einführung in die Strahlenchemie", Verlag Chemie GmbH (1969);
同記, 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、その分子の分子吸収係数が既知であればよい。しかしながら生成した濃度の吸収線量に比例するため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 Burton¹⁾ により提唱された "G 値" つまり吸収線量 100 eV 当りに変

化した分子の数が広く用いられてきた。²⁾

$$G = \frac{\text{生成あるいは消滅した分子数}}{\text{eV で表わした吸収放射線エネルギー}} \times 100 \quad (4.1)$$

一般に 100 eV 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。

$$OD (\text{吸光度}) = \epsilon C l \quad (4.2)$$

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。

$$G = \frac{C N_A \times 100}{D_a \rho \times 10^3 \times 6.24 \times 10^{13}} = \frac{C}{D_a \rho} \times 9.66 \times 10^8 \quad (4.3)$$

ここで N_A 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。

$$G = \frac{OD}{D_a \times \rho \times \epsilon \times l} \times 9.66 \times 10^8 \quad (4.4)$$

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よ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、より实际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も目的として、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とナノ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 30 ps 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から知られているが、中性に近い水の 100 ns 後程度であれば G 値は $2.7^{8-11)}$ である。

Buxton¹²⁾ は 5 ns 幅の電子線を用いて照射後 7.5 ns 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 120 ns 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 7.3 ns で一次減衰することから報告されている。Thomas と Bensasson ら¹³⁾ は 3 ns 幅の電子線を用いた実験で照射後 10-15 ns 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 Magee¹⁴⁾ の理論を出発として、いわゆるスピン拡散モデル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せられてきた。Schwarz¹⁵⁾ による計算の結果は初期収率は $G_0(e_{aq}^-) = 4.78$ 、1 ns 後は 3.5、10 ns 後は 3.0、100 ns 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 らの結果と相違している。その他にも理論計算が Kuppermann¹⁶⁾、Balkas ら¹⁷⁾、Freeman¹⁸⁾ 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与える。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、理論的計算に用いる

れるモデルおよびパラメータ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タフ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ヵ月間に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による1ナノ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。分子吸収係数 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レーザー光とフェレニ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せた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、アルミ製光テューブにより幅8msec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 $\epsilon_{633nm} = 14400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁽¹⁹⁾、 $l = 2.0 \text{ cm}$ 、 $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$ 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 $OD = 0.404$ 、 $D_a = 5.0 \text{ krad}$ となった。ライナックの初期変動の影響を避けるために、データはマイワロ波投入(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。

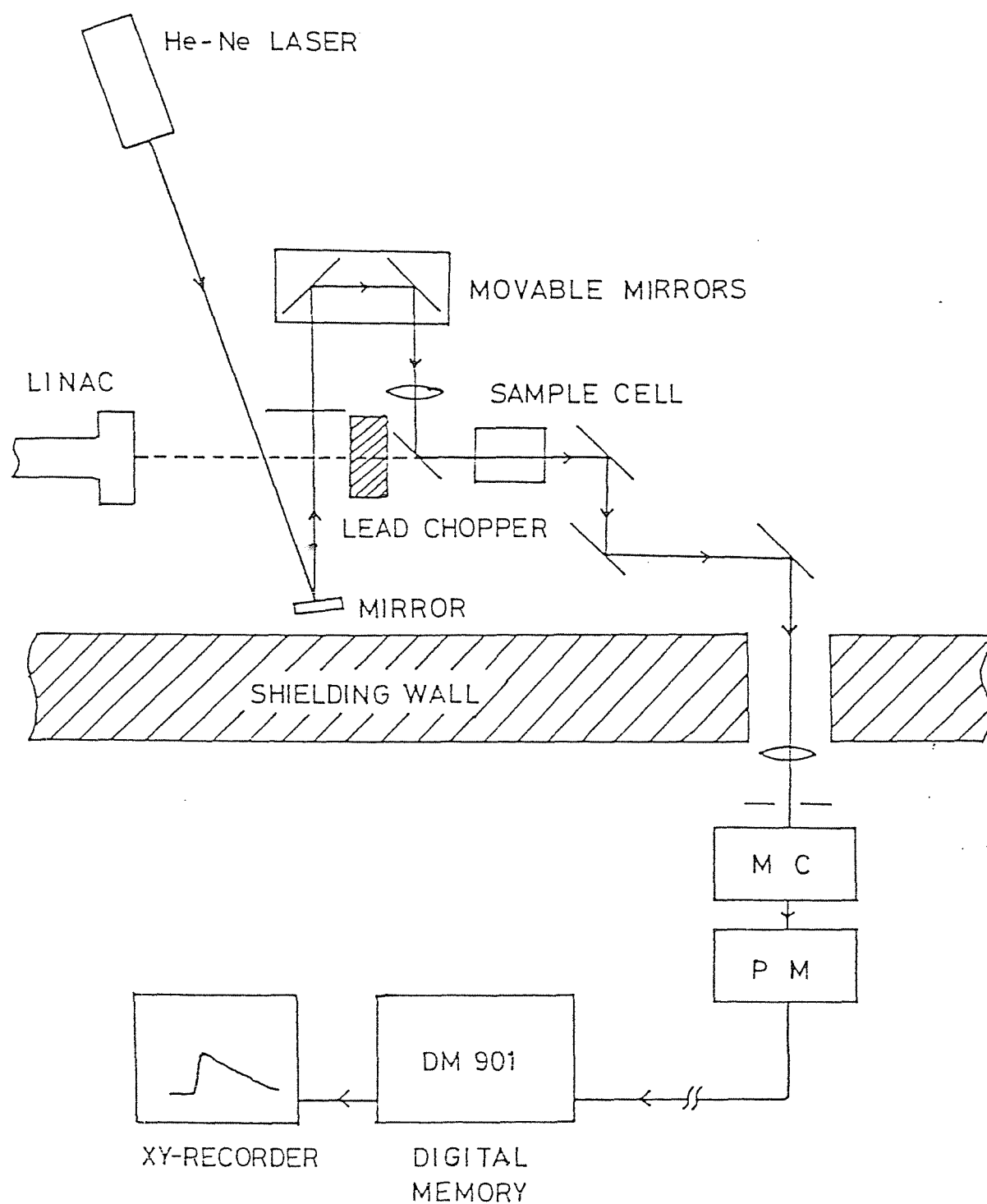


図4.1 吸収線量測定のためのナノ秒パルス
ラジオリスシステムの概略。

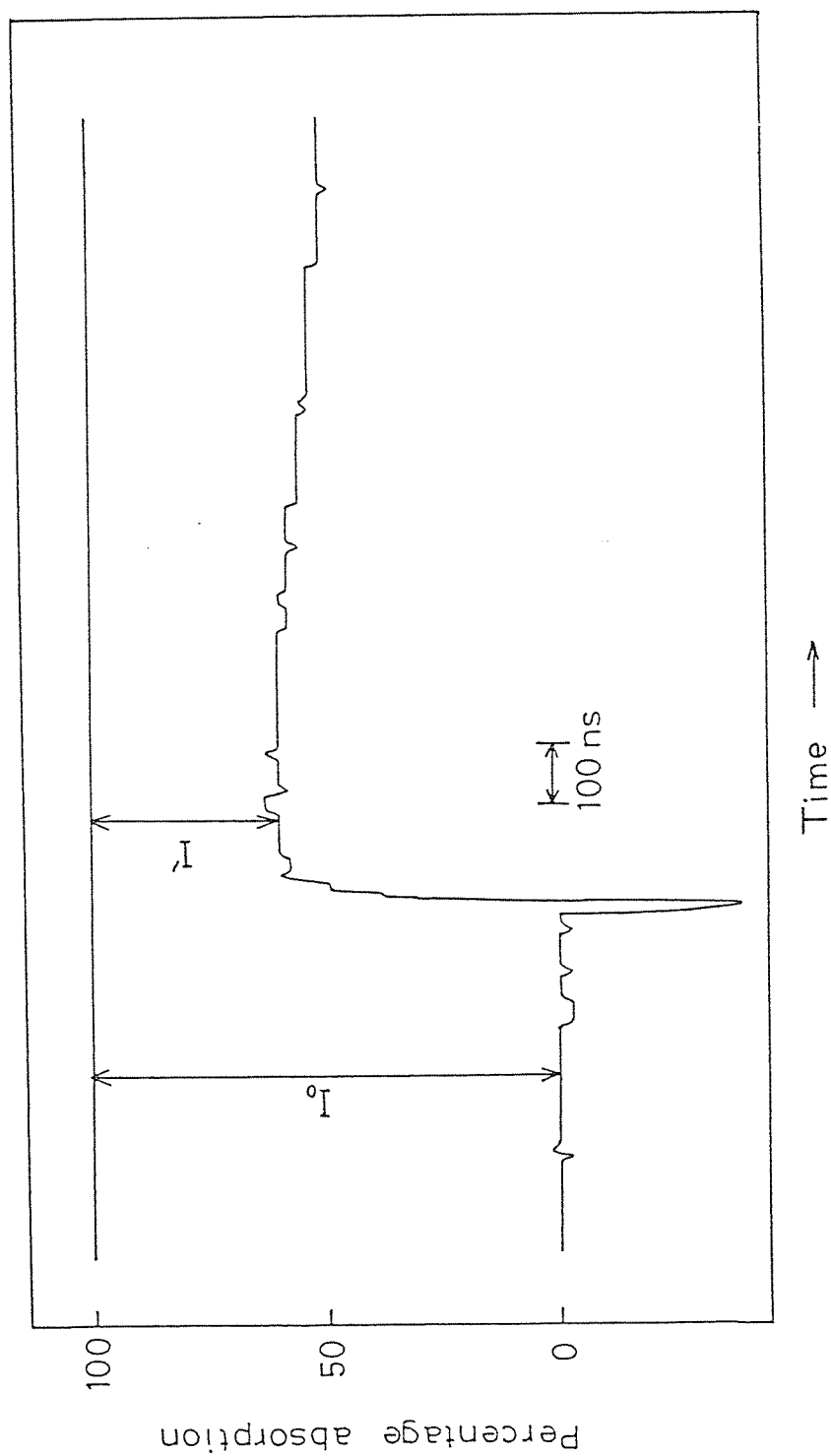


図 4.2 ナノ秒パルスラジオリシスによる水和電子の吸収信号の観測例。
波長, 633 nm ; データ取得間隔, 10 ns.

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 0.5 M 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、それを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モードチエ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エ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。
 0.5 M $HClO_4$ (1.0293)²⁰⁾, 1.0 M $HClO_4$ (1.0586), 1.5 M $HClO_4$ (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考慮(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初期信号強度も純水の場合に比較し、それを用いて0.8816 (0.5 M $HClO_4$), 0.785 (1.0 M $HClO_4$), 0.707 (1.5 M $HClO_4$) 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フファイルを使用した。

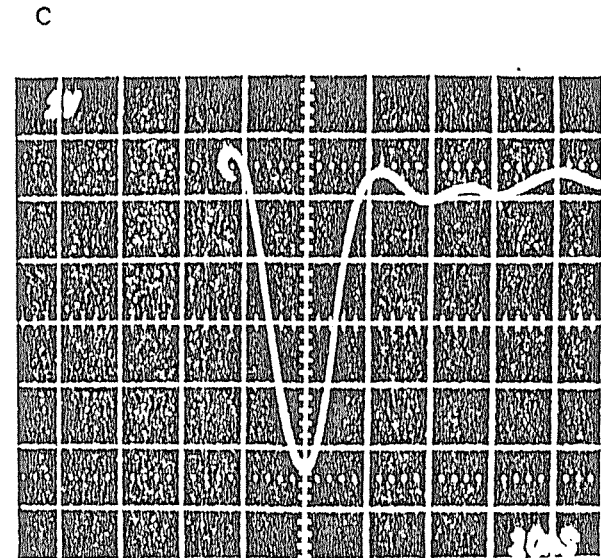
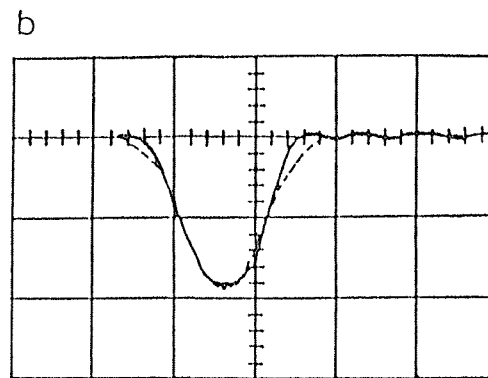
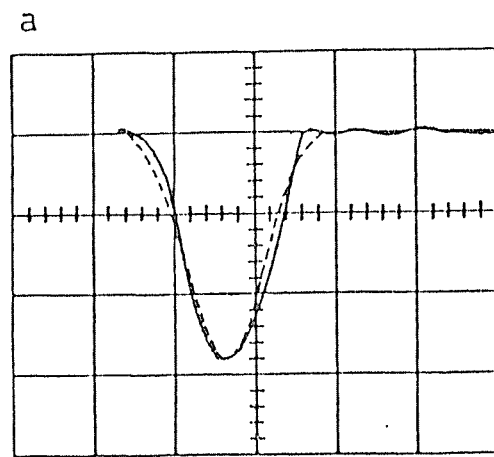


図 4.3 マクロパルス波形の観測

a, Bモード光 ; b, Cモード光 ; 縦軸 10mV/div , 横軸 10ns/div ,
破折線は半値幅 11ns のガウス曲線。

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

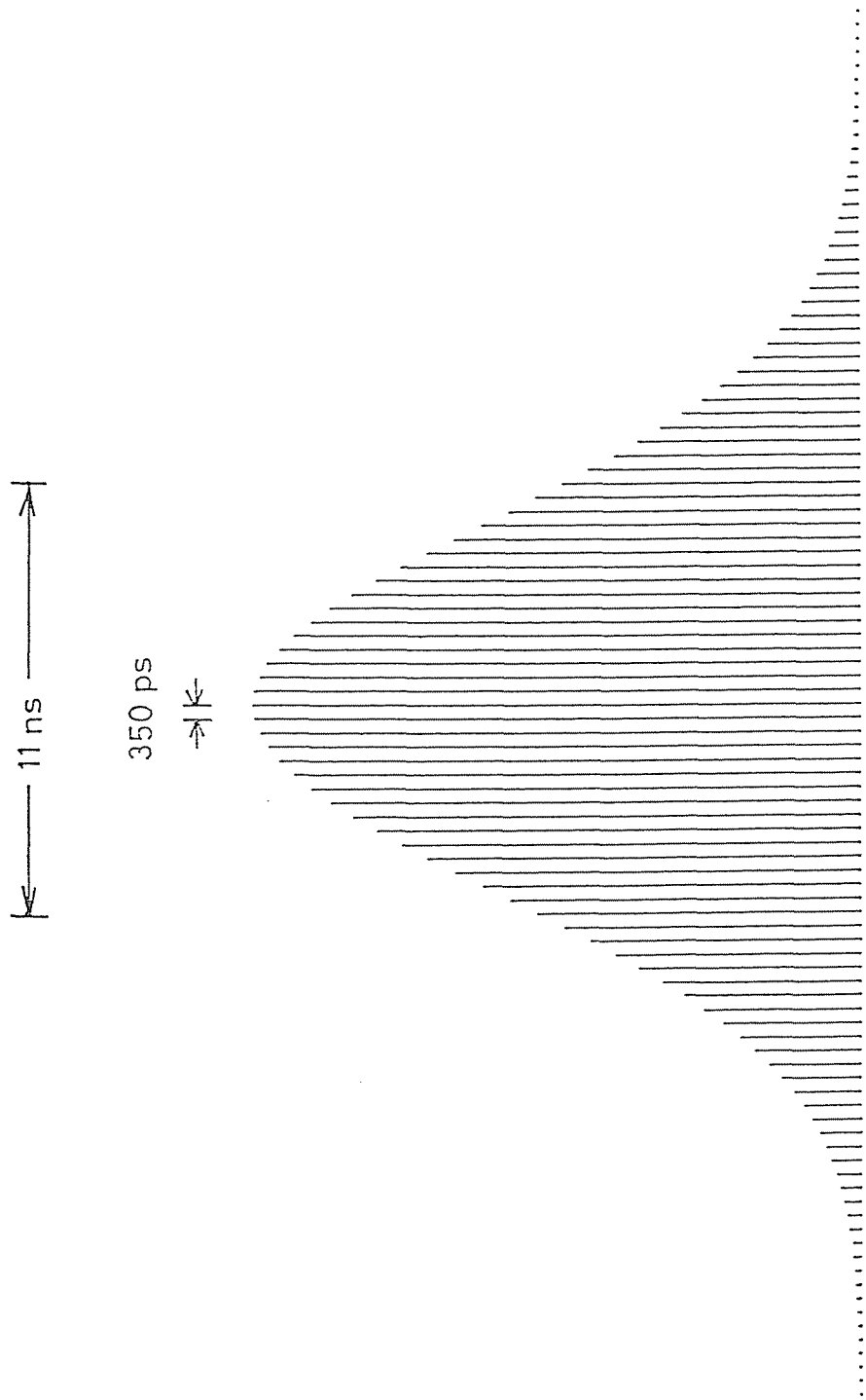


図 4.4 シミュレーションに用いた微細構造電子線ノイズとフェリット光の強度分布。

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。二つより得らる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 の場合は (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ずれかながれが生ずる可能性があるために大きな吸収線量のほうがより 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 HClO₄ 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加えられた。マイクロ秒の半値幅の変化による影響を調べるために、10 ns としたときのシミュレーションと 12 ns 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 HClO₄ 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 HClO₄ の SPR 信号と 0.5 M HClO₄ 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 a 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 HClO₄ 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

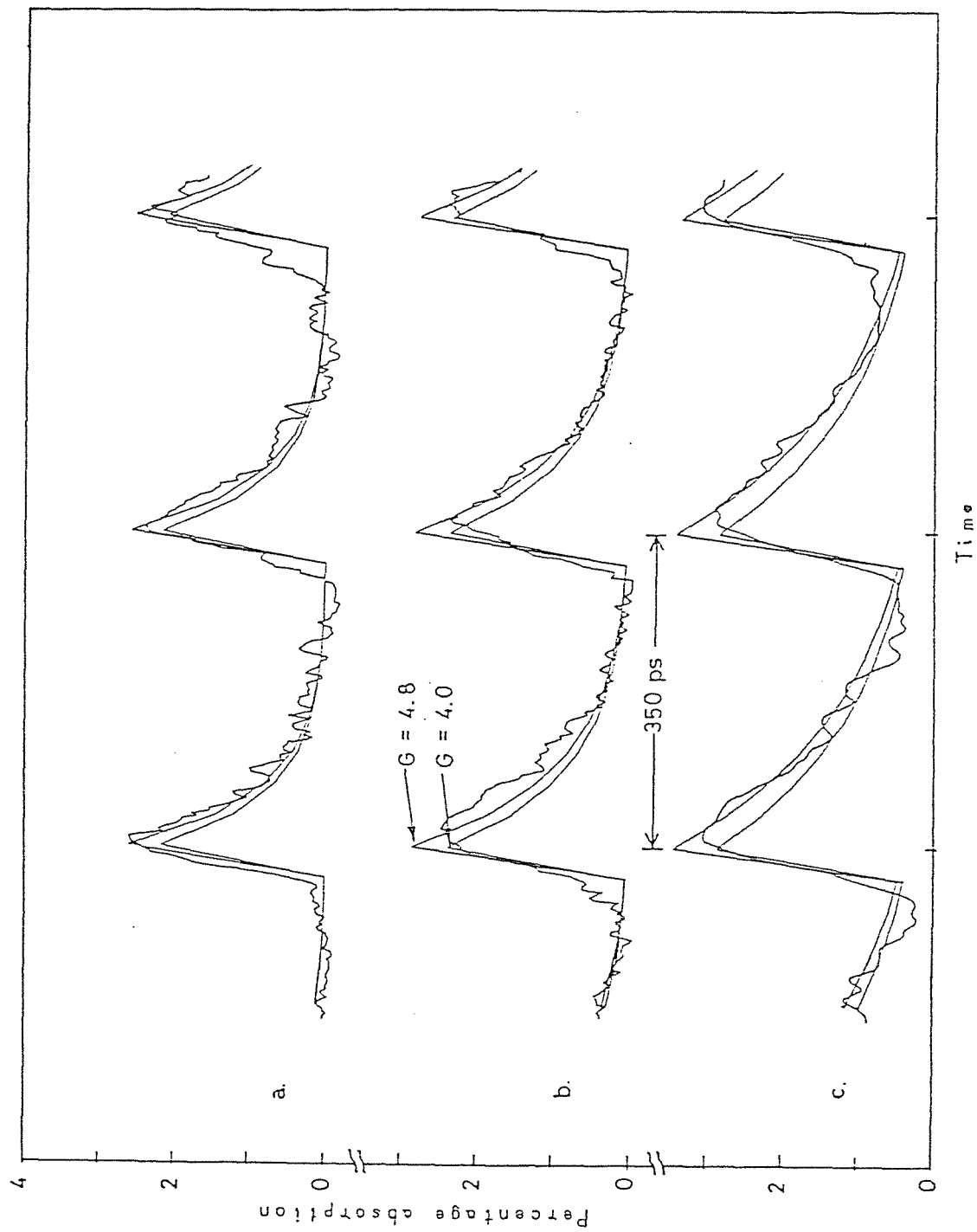


図4.5 Run I の SPR 信号のシミュレーション。
 a, 1.5M HClO_4 ; b, 1.0M HClO_4 ; c, 0.5M HClO_4

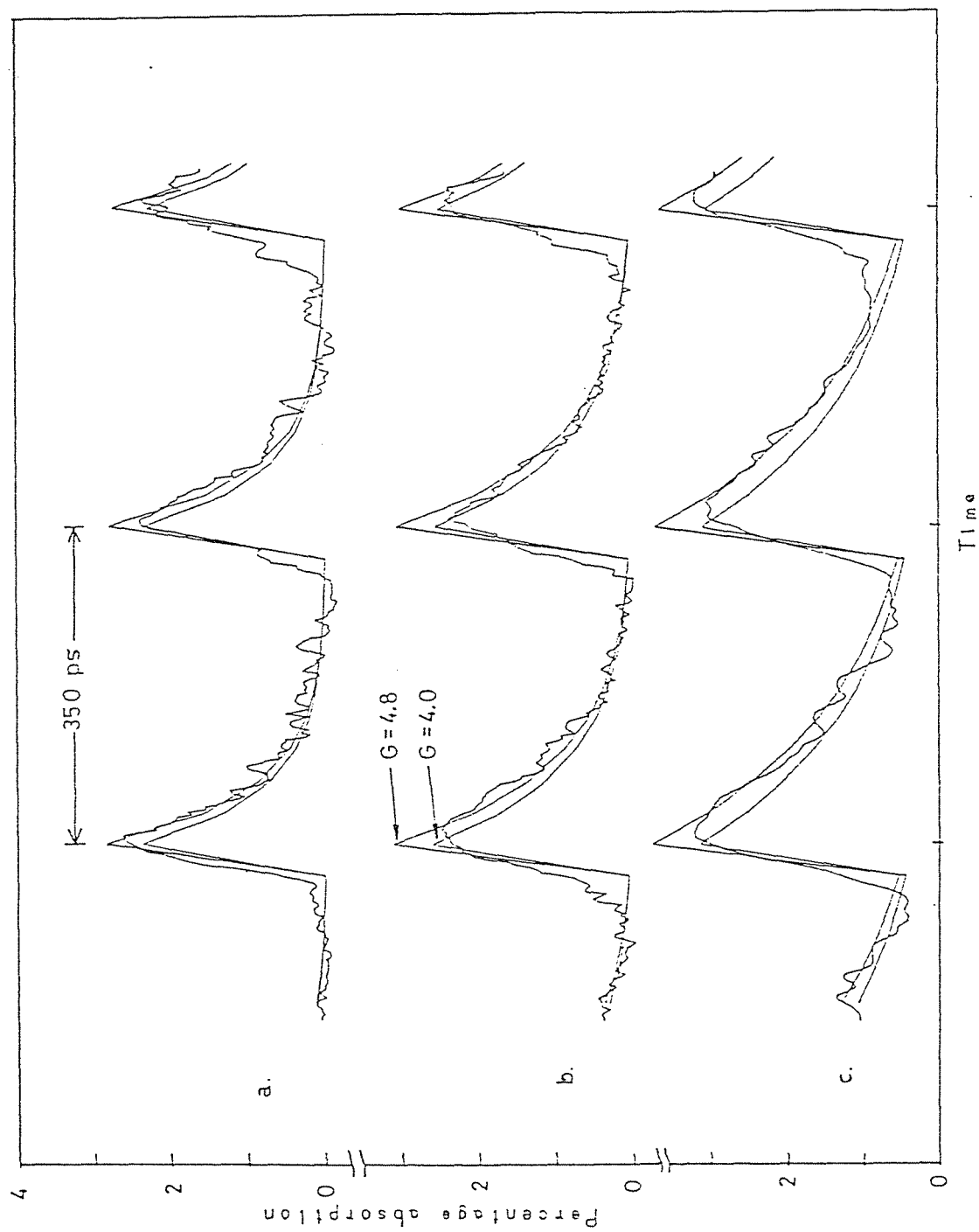


図4・6 パルス幅 10 ns としたときの シミュレーション (Run I).
 a, 1.5M HClO₄; b, 1.0M HClO₄; c, 0.5M HClO₄.

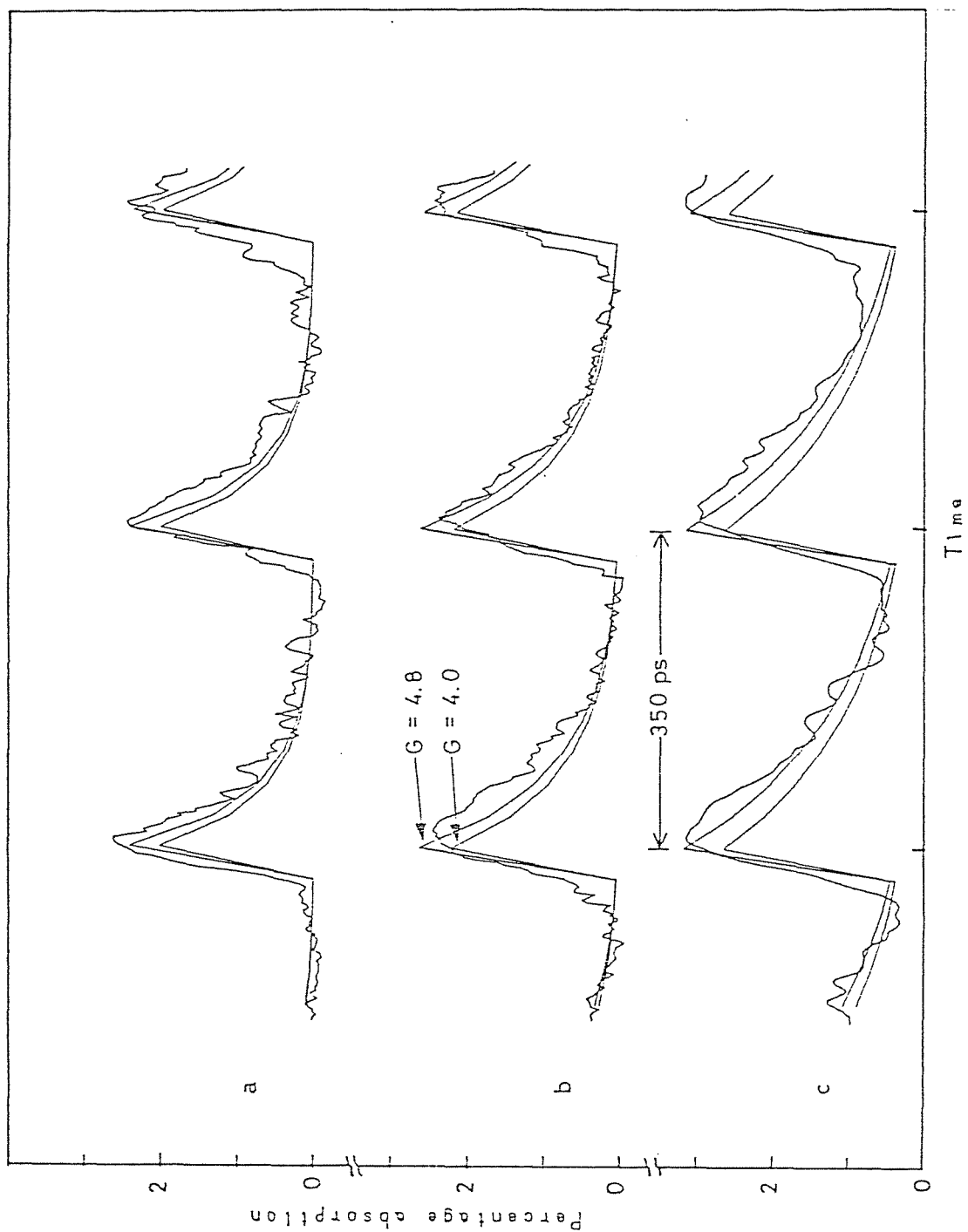


図 4.7 1.0 M 水素過산화物の ESR 信号 (Run I).
 a, 1.5 M H₂O₂; b, 1.0 M H₂O₂; c, 0.5 M H₂O₂.

表 4.2 吸収線量の測定の結果 (Run II)

		Dose (krad)			Dose (krad)
II-3	1	4.93	II-6	1	4.90
	2	4.80		2	5.10
	3	4.95		3	5.01
	4	5.03		4	5.19
	5	4.94		5	5.05
	6	5.14		6	5.05
		4.96 ± 0.03		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 (Run III)

		Dose (krad)			Dose (krad)
III-3	1	4.65	III-4	1	4.42
	2	4.97		2	4.37
	3	4.85		3	4.35
	4	4.36		4	4.24
	5	4.75		5	4.36
	6	4.75		6	4.04
	7	4.51		7	4.59
	8	4.31		8	4.08
	9	4.67		9	4.47
	10	4.14		10	4.88
	11	4.30		11	4.36
	12	4.76		12	4.32
		4.59 ± 0.28			4.37 ± 0.21

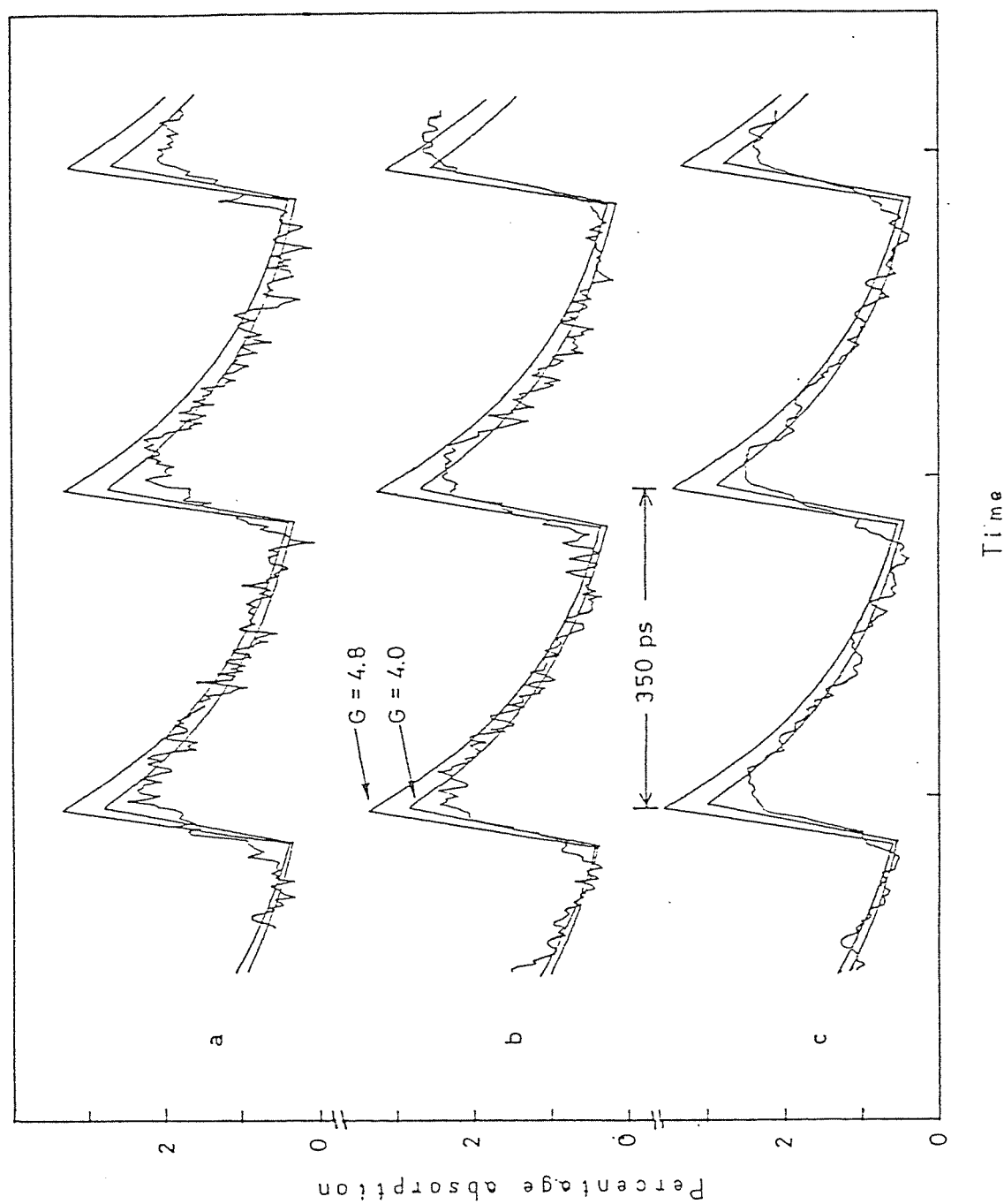


図 4.8 Run II における 0.5 M HClO_4 の SPR 信号とシミュレーション。
 a, II-2 の SPR 信号 ; b, II-4 の SPR 信号 ; c, II-5 の SPR 信号.

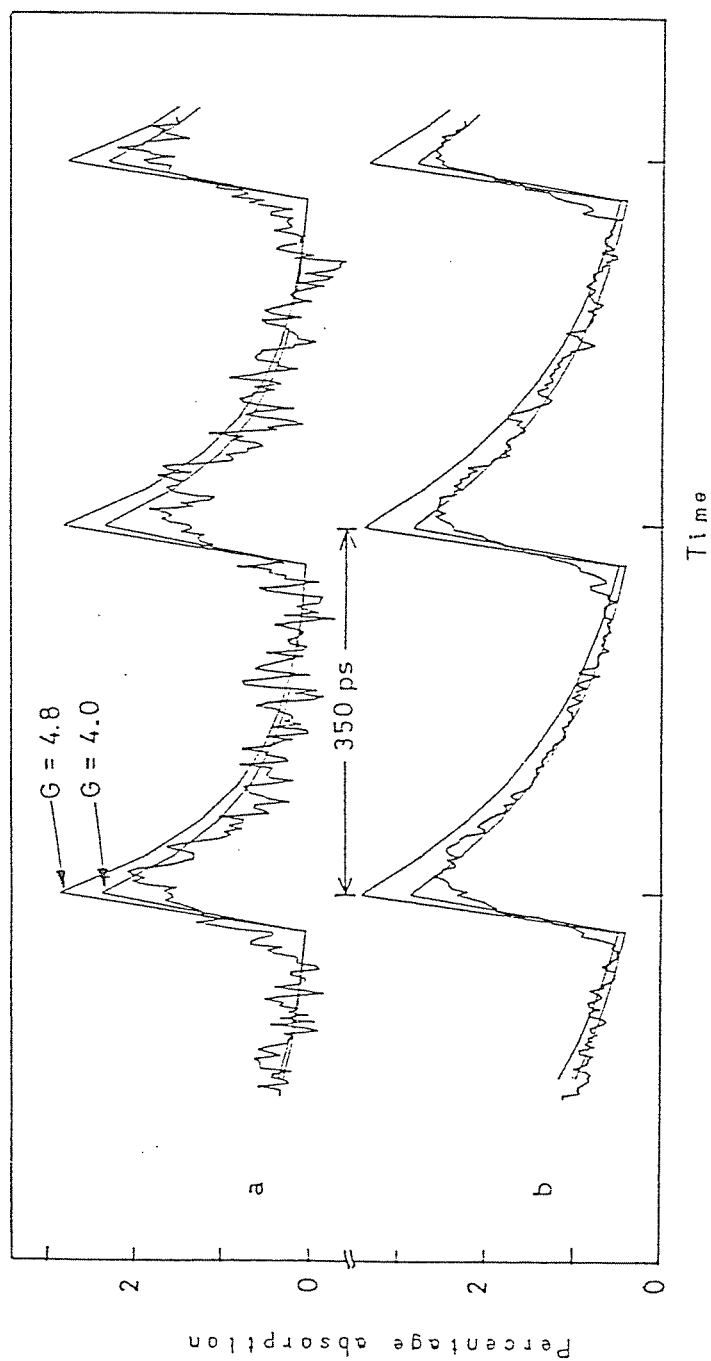


図 4.9 Run II における 1M および 0.5M HClO₄ の ESR 信号と
 励起エネルギー.

a, 1M HClO₄ の ESR 信号; b, 0.5M HClO₄ の ESR 信号 (II-2, 4.5 の平均)

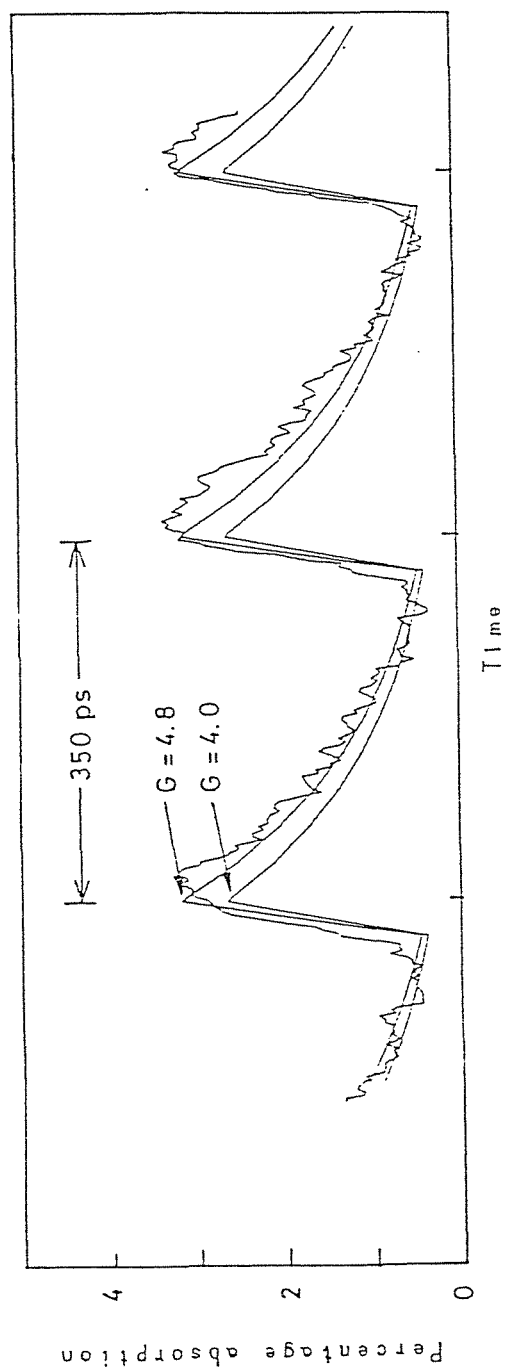


図 4.10 Run III における 0.5M HClO₄ の SPR 信号と
シミュレーション。

さうに見える。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 $1\mu\text{s}$ とした。この場合には微細構造にルース当りの光吸収に相当するスラック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 $G=4.0$ ではどちらも合致し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 0.5M 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

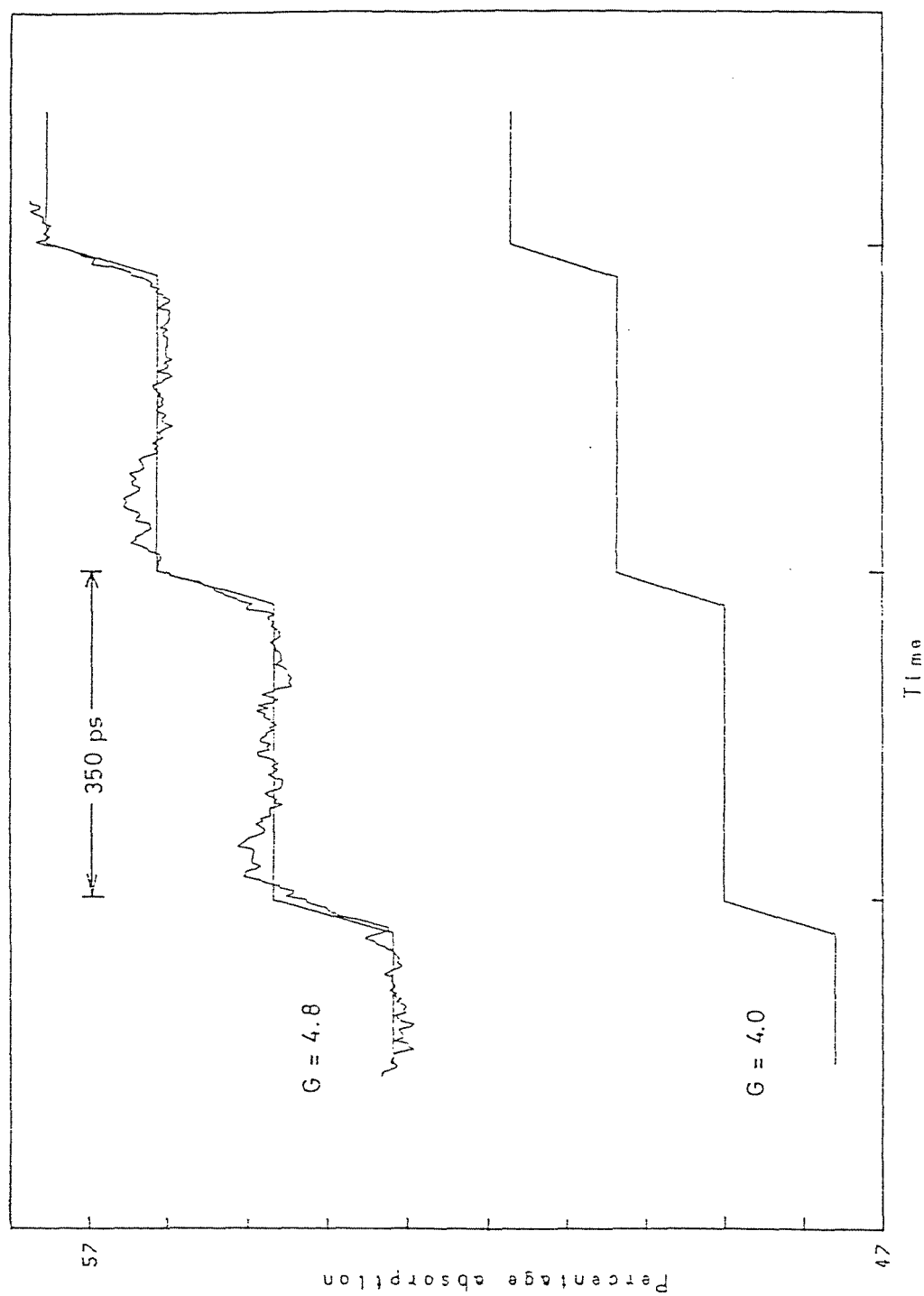


図 4.11 Run III における純水の SPR 信号とシミュレーション.

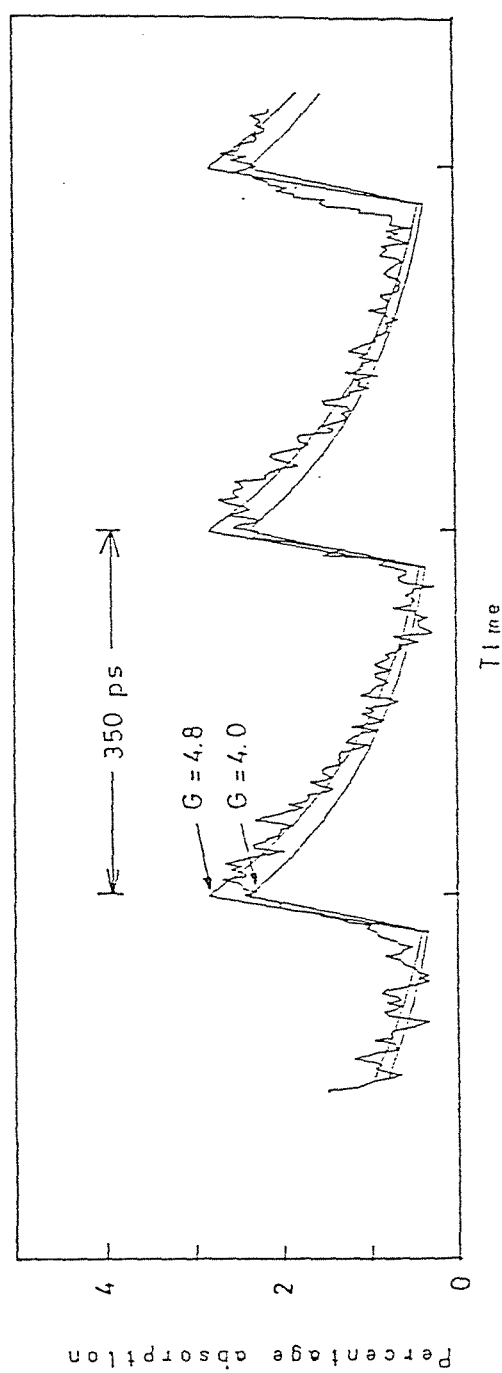


図 4.12 Run IV における 0.5 M HClO₄ の SPR 信号とシミュレーション.

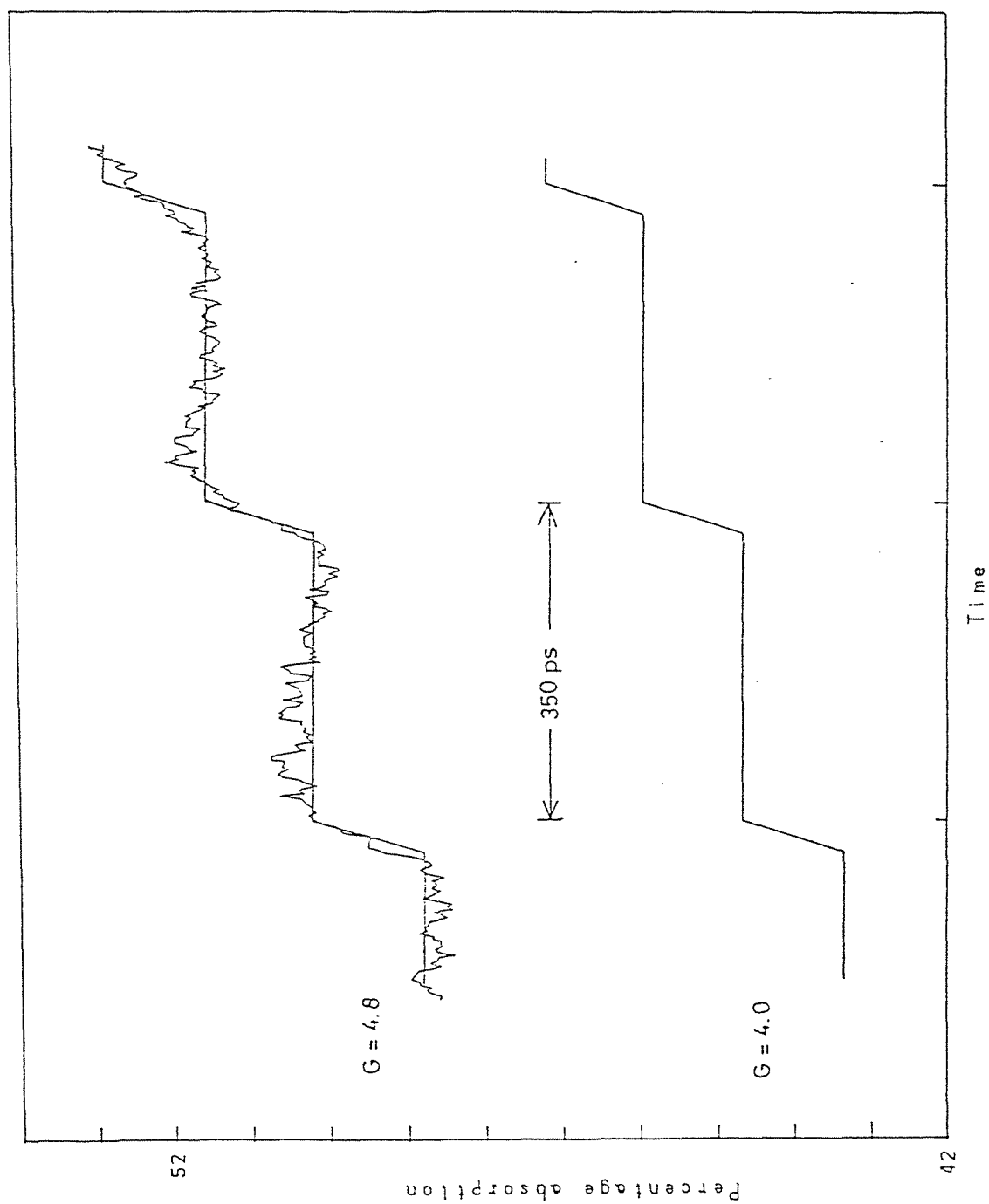


図 4-13 Run IV における純水の SPR 信号とシールド-イオン。

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、Run II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答えるかを論じる。まずマクロパルスのパルス幅であるがRun Iの場合に図4.5-7に示し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フェルシ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ナノ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フェルシ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 ± 1 ns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4.0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、Run IIIおよびRun IV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 $G=4.8$ の時に臭酸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ラックと水和電子の減衰が遅いためにより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、また吸収係数の値は SPR と nPR で同じ波長を使用したのが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や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 $11 ns$ でなく $12 ns$ が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

者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 30 ps で 4.0 という値を除けば実験値は Schwarz¹⁵⁾ 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。Schwarz¹⁵⁾ の計算は、初期生成物が e_{aq}^- , $H\cdot$, $\cdot OH$, H_3O^+ の4であり、それは放射線の通り路によ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4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ッグ電子の反応^{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 Kuppermann¹⁶⁾ および Balkas ら¹⁷⁾ に行われており結果は Schwarz のものに近い。

Freeman¹⁸⁾ は $G(e^-)_0 = 4.0$ と仮定しイオンペア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行われるとして図 4.15 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 Schuler²²⁾ は e_{aq}^- の前駆体を $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度をもつものとしてそれが $2.5 \times 10^{-12} \text{ s}$ 以内に水和されて通常 α 値 ($0.0018 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 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

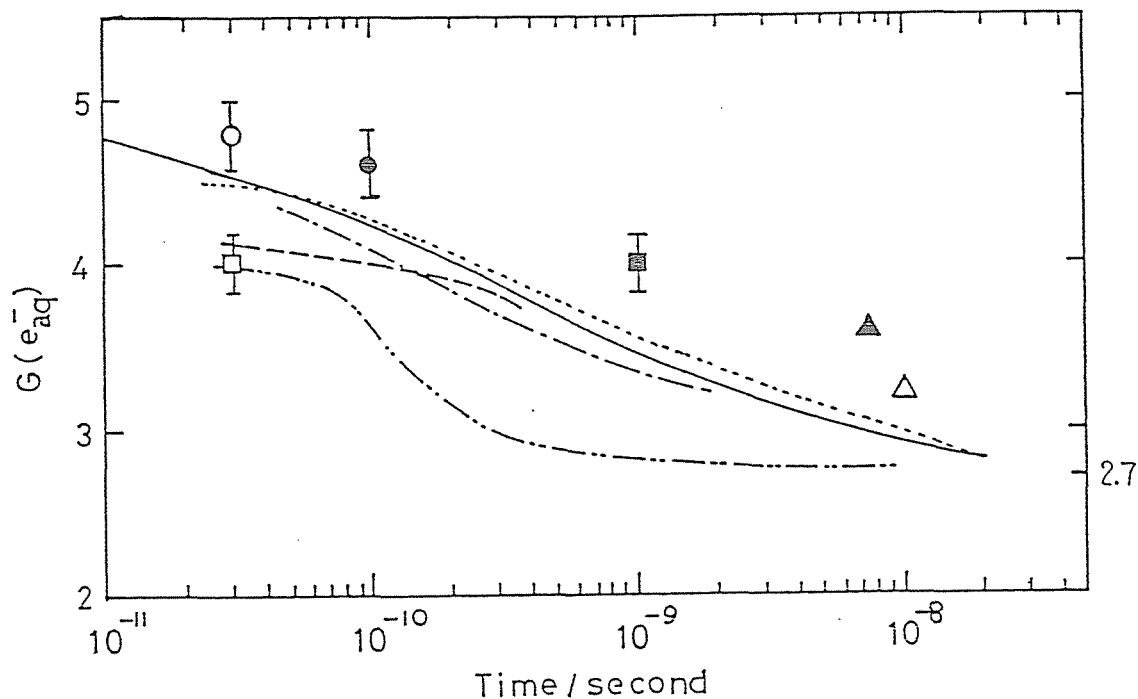


図 4.14 水和電子の G 値の時間変化。

実験値： ○，本研究；□，Wolff^{5,6)}；
 ●，Jonah¹⁷⁾；■，Jonah²¹⁾；
 ▲，Buxton¹²⁾；△，Thomas, Bensasson¹³⁾

理論値：(—)，Schwarz¹⁵⁾；(---)，Rzad, Schuler²²⁾；
 (.....)，Balkas, Fendler, Schuler¹⁷⁾；
 (-.-)，Kuppermann¹⁶⁾；(— — —)，Freeman¹⁸⁾

まいる

4.5 結言

本章では 30 ps 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 100 ns 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 30 ps 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ポ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 値として 0.3–0.4 大きい傾向が見られたが両者ともスポ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初期過程の特徴のひとつであるスポー内反応の実験的・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, "Einführung in die Strahlenchemie", Verlag Chemie GmbH, (1969); 同訳, 祖馬純吉, 杯晃一郎, 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. Rzađ 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、脱気させ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合物が生成することも同時に明らかにされたが^{5,6)} その後 CCl_3 と Cl ラジカルの収率がスクベンジャー実験より求められ、 $G(\text{CCl}_3) = 7.0$ および $7.0 < G(\text{Cl}) < 8.3$ 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、一方向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

$$\text{CCl}_4 + e^- \longrightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}^- \quad (5-1)$$

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

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 Hamill¹⁹⁾ は 77 K 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, Ha²⁴⁾ 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 SuwalSKI¹⁸⁾ は 87–107 K および 4.2 K 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 77 K 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 25 K 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 Thomas¹⁵⁾ 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 77 K γ 線照射により 470 nm 付近に Louwrier と Hamill¹⁹⁾ 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

ジョリシスにおいて純 CCl_4 中で観測された 480 nm の短寿命吸収種¹⁶⁾ は電荷移動錯体 ($\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$) 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 500 nm の吸収バンドを観測し、これを他の型の電荷移動錯体 ($\text{CCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$) 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、($\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$)、($\text{CCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$) 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 ($\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$)、($\text{CCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$)、 CCl_2 ラジカル等は二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ク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⁾ また濃化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れなかった。¹⁶⁾ 試料は 150 ml/min の流速で循環させた。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 ㄱの A, B, C 各モード信号を記憶したのちミラーの移動も行った。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か 350 ps 以内に完了してゐ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、これに加えゆっくりとした生成が

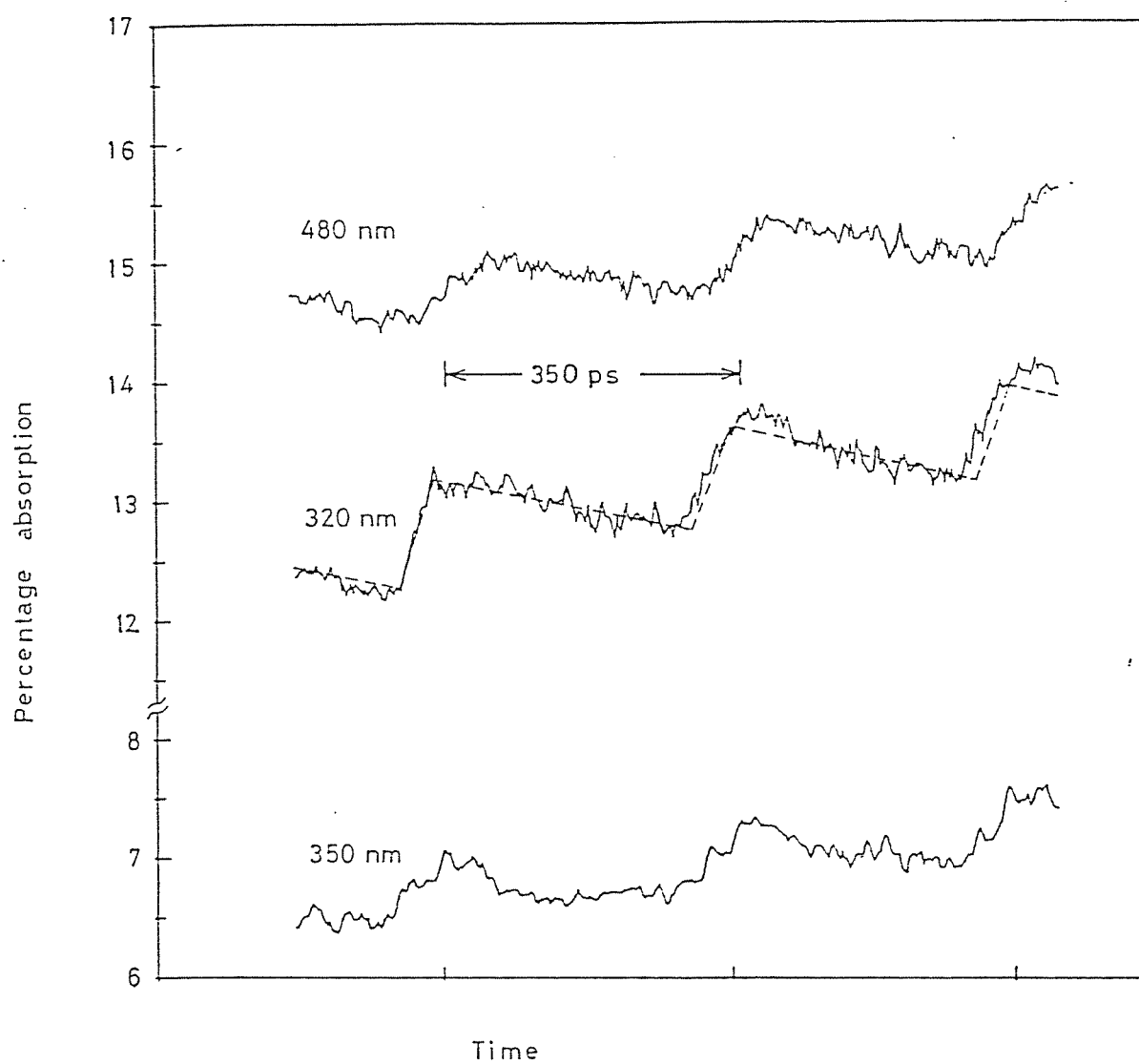


図 5・1 四塩化炭素中における短寿命化学種の生成および減衰の動力学トレース.

存在する。点線はシミュレーションの結果である。吸収総量は 0.5 M H_2O_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, $G(\text{e}^-_{\text{aq}}) = 4.8^{26)}$, $\epsilon = 13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ $^{27)}$ 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 $G \times \epsilon$ と半減期 $\tau_{1/2}$ 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 $G \times \epsilon = 27600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ および $\tau_{1/2} = 5.5 \text{ ns}$ 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, 二れに加えて 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。二れは図 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いる。

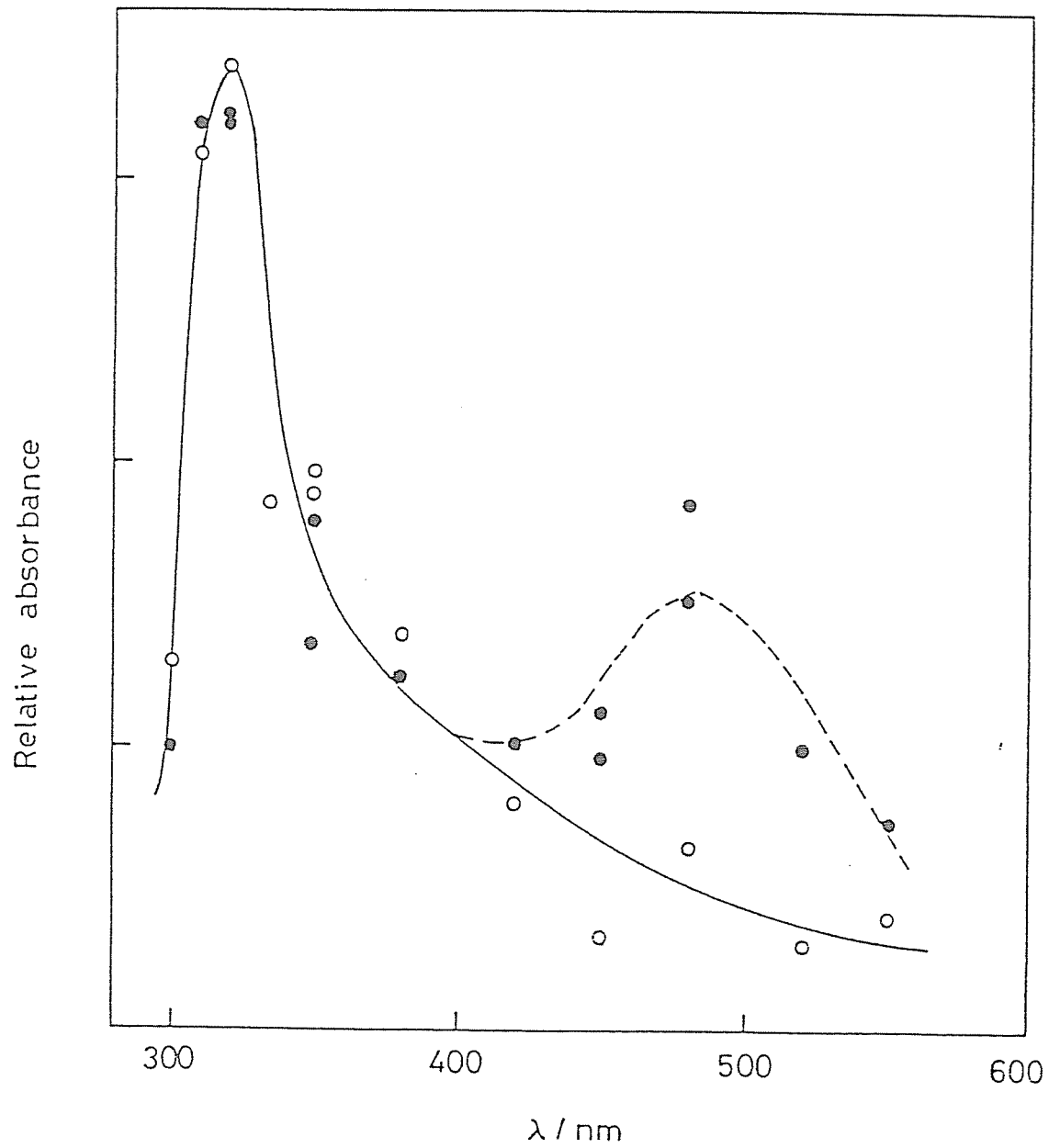


図 5.2 パルス後およびパルス後 100ps におけるスペクトル。
○; パルス後, ●; パルス後 100ps,

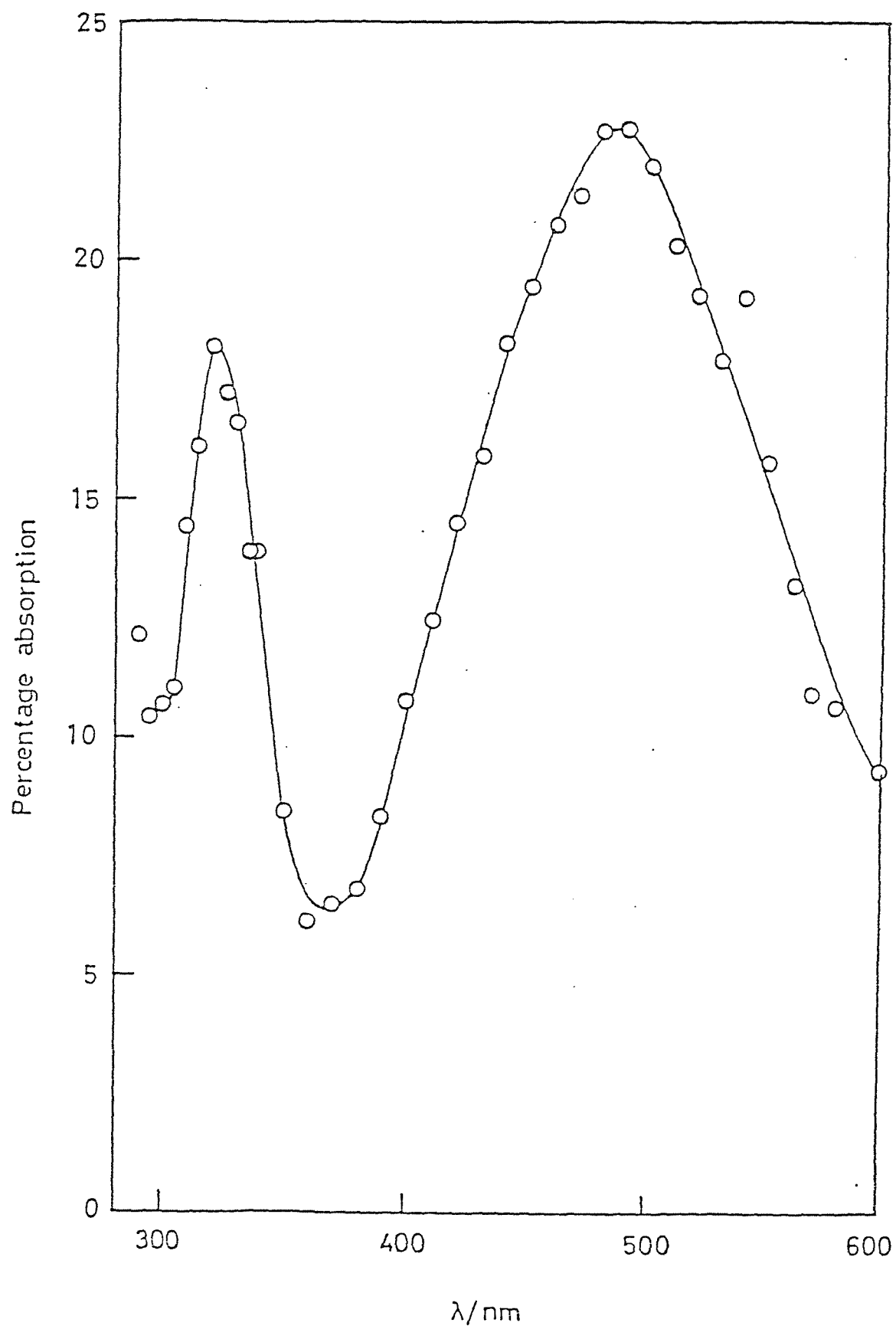


図 5.3 ビルドアップ信号のスペクトル

5.3.3 カチオンスク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クャベンジャーとしての効果を調べた。スク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ク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ク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
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	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るの

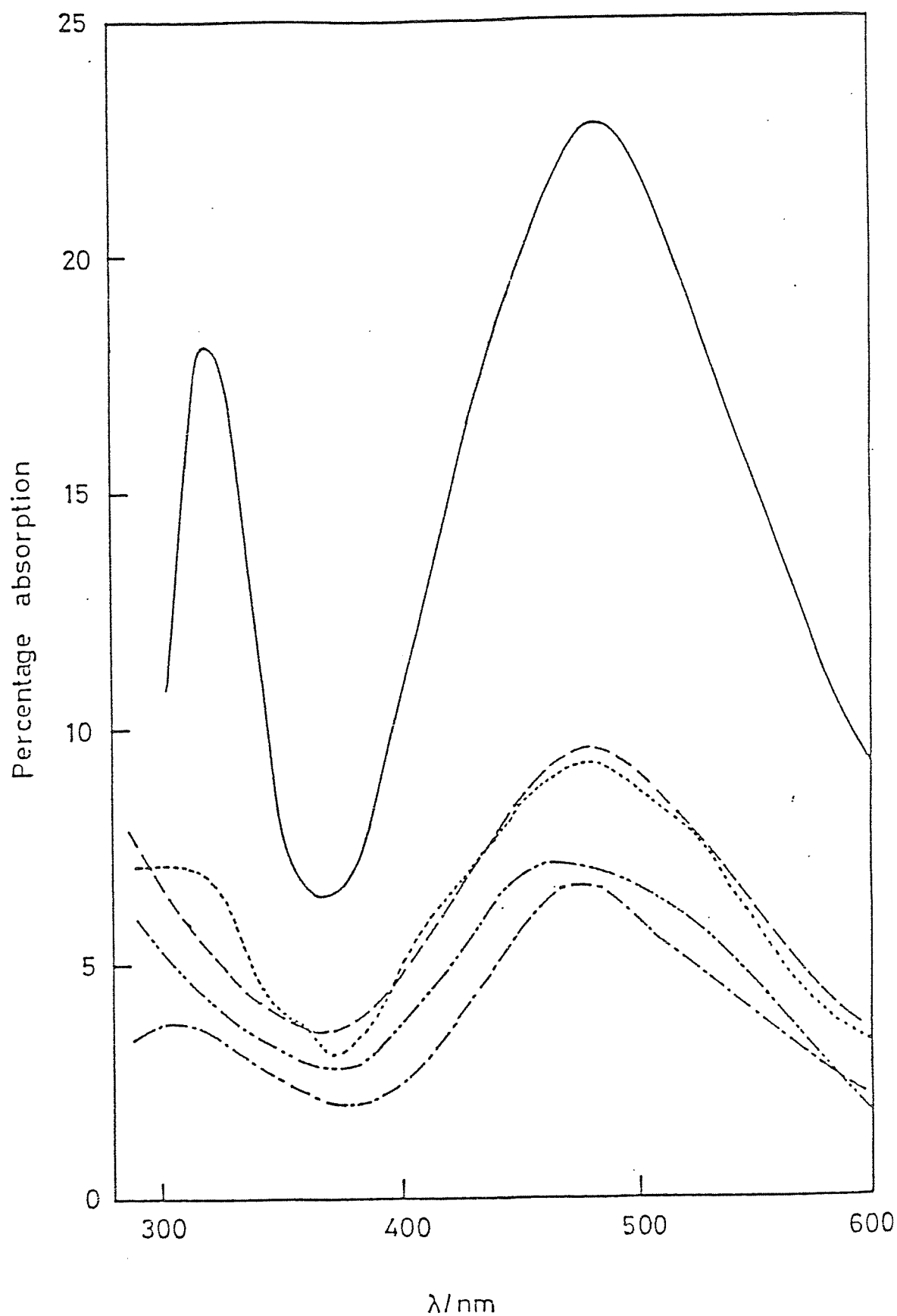


図 5.4 飽和炭化水素の添加効果 (濃度 0.5M).

(—); 純 CCl_4 , (---); Hexane, (-----); Cyclohexane, (----); Cyclopentane, (— · —); 2,3-Dimethylbutane.

に対し可視部の吸収バンドは $1/2 \sim 1/3$ 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 0.5 M 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づ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的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はヒドロゲン化ナタン、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。エタールは用いたカチオンスクヤ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。

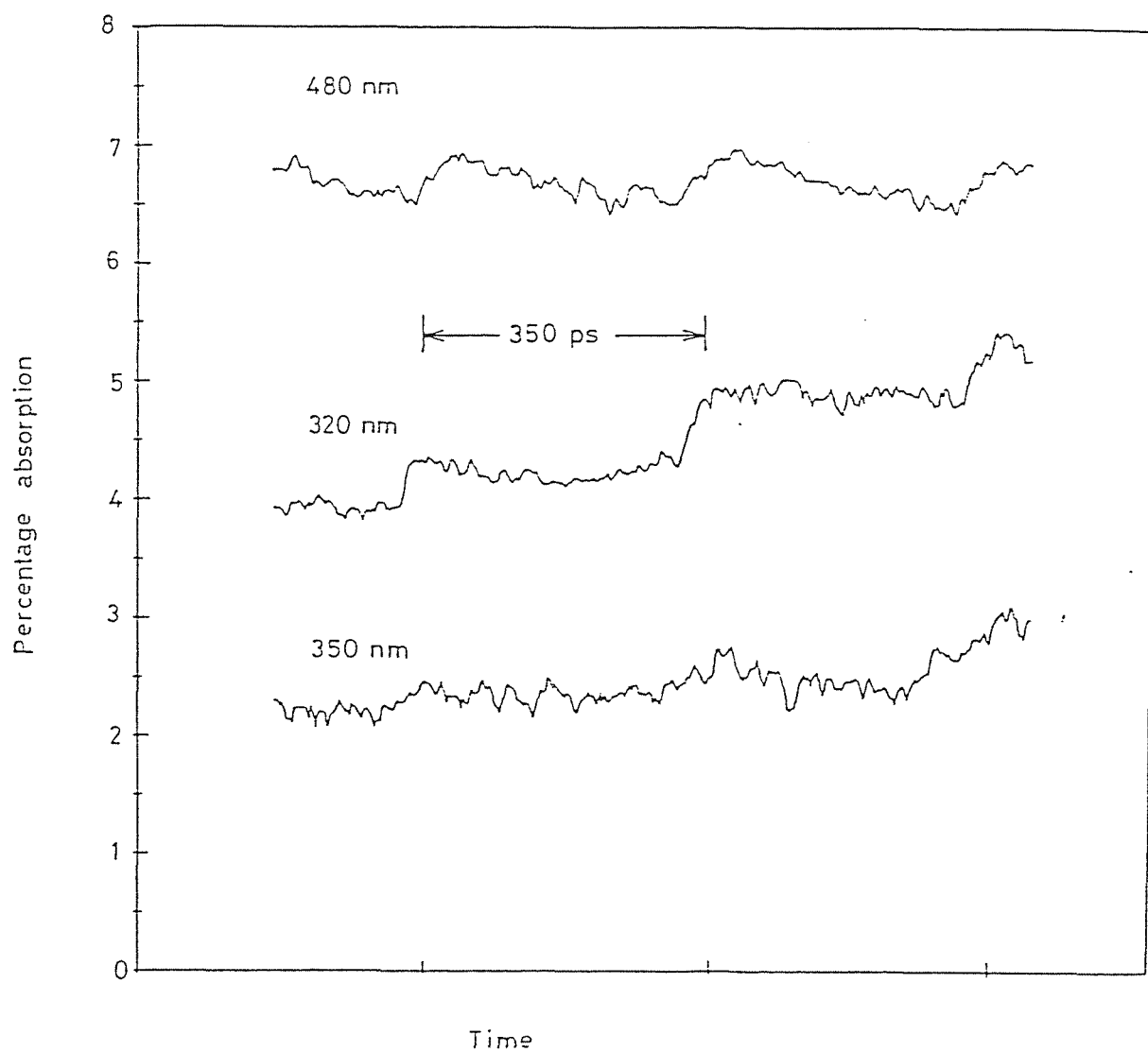


図 5.5 0.5M Cyclohexane in CCl_4 において観測された動力学トレース。

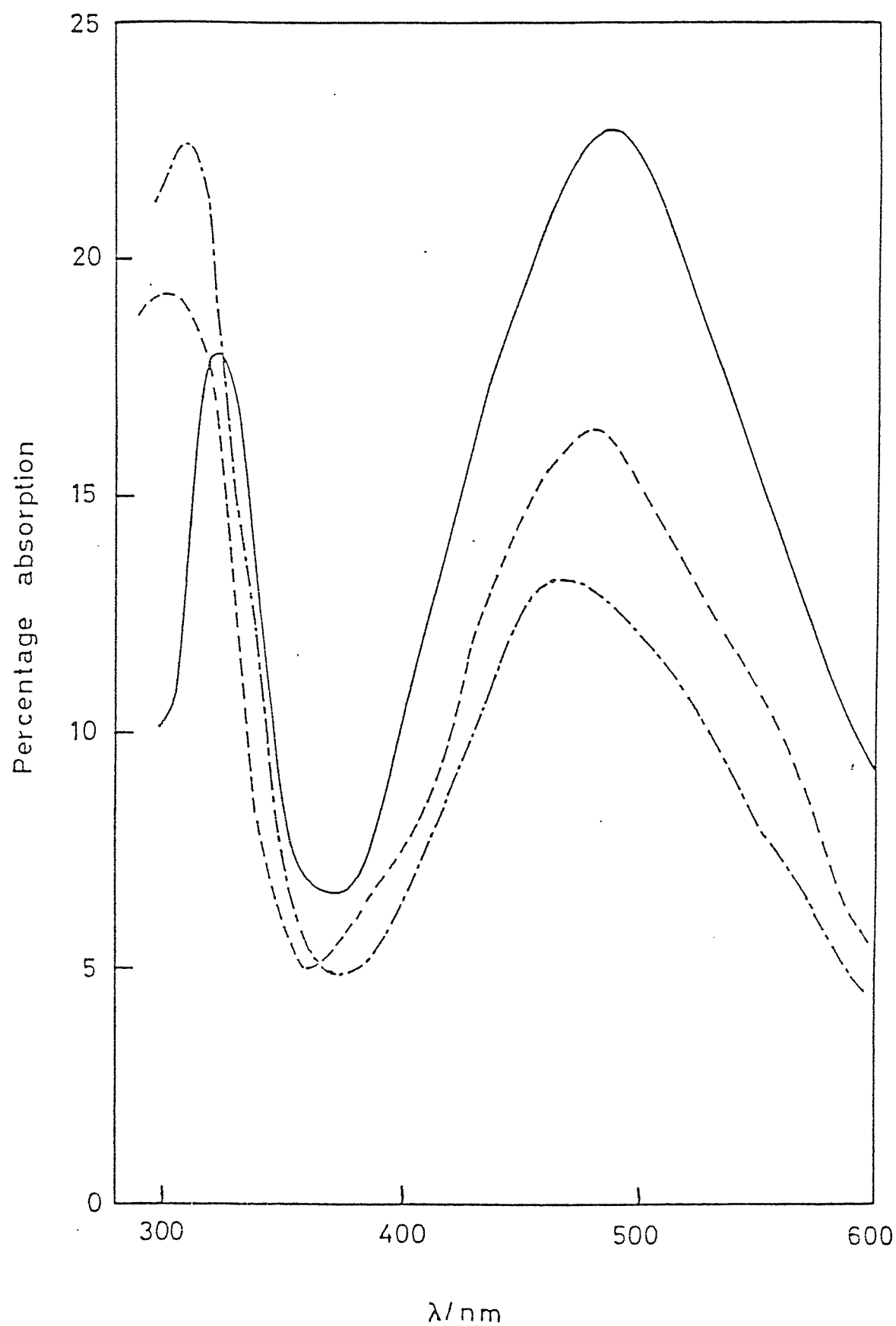


図 5.6 芳香族分子の添加効果 (濃度 0.5 M)

(—) ; 純 CCl_4 , (---) ; Benzene, (-.-.) ; Toluene .

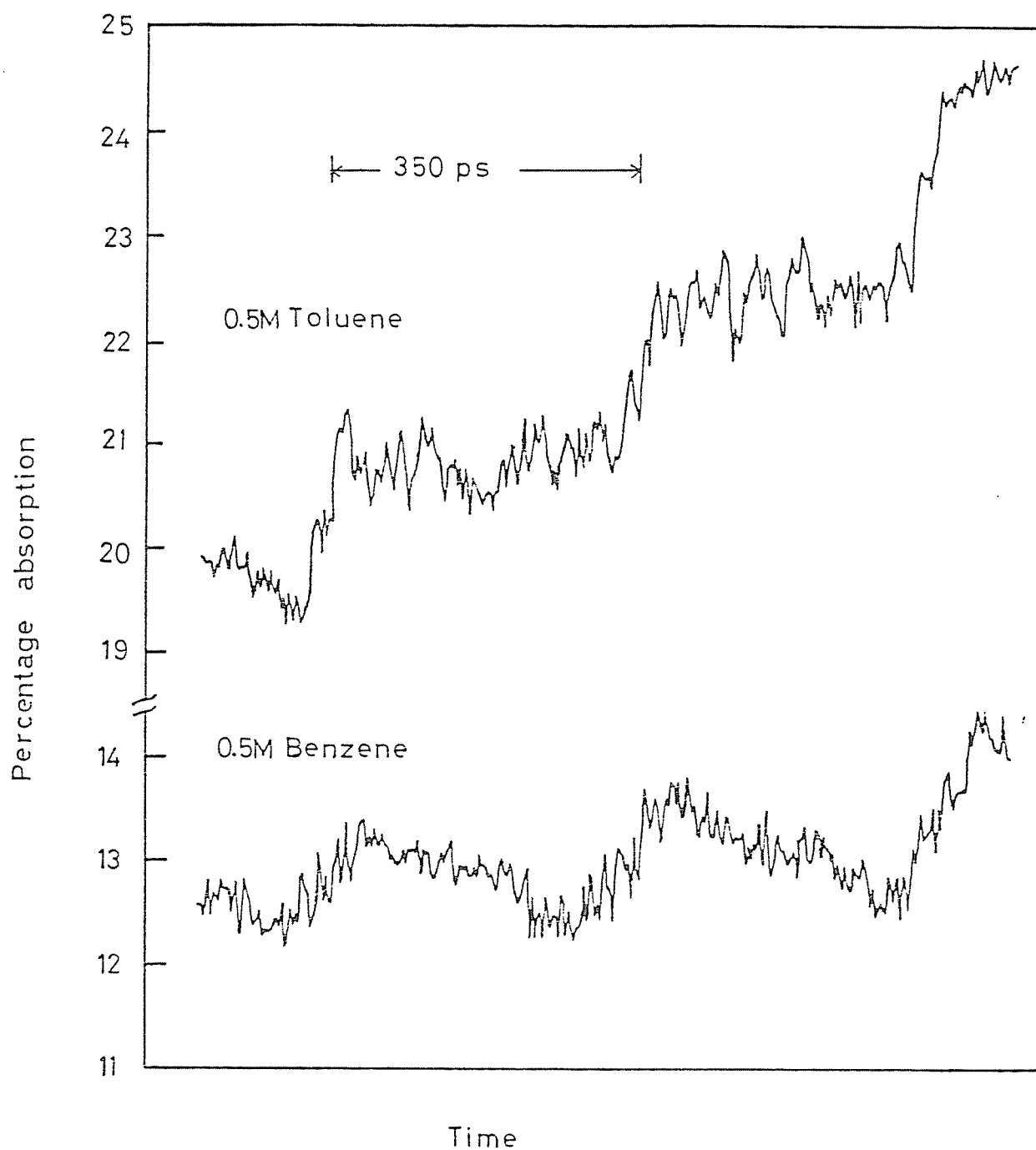


図 5.7 0.5M Benzene および 0.5M Toluene を添加した
時、320 nm における動力学トレース。

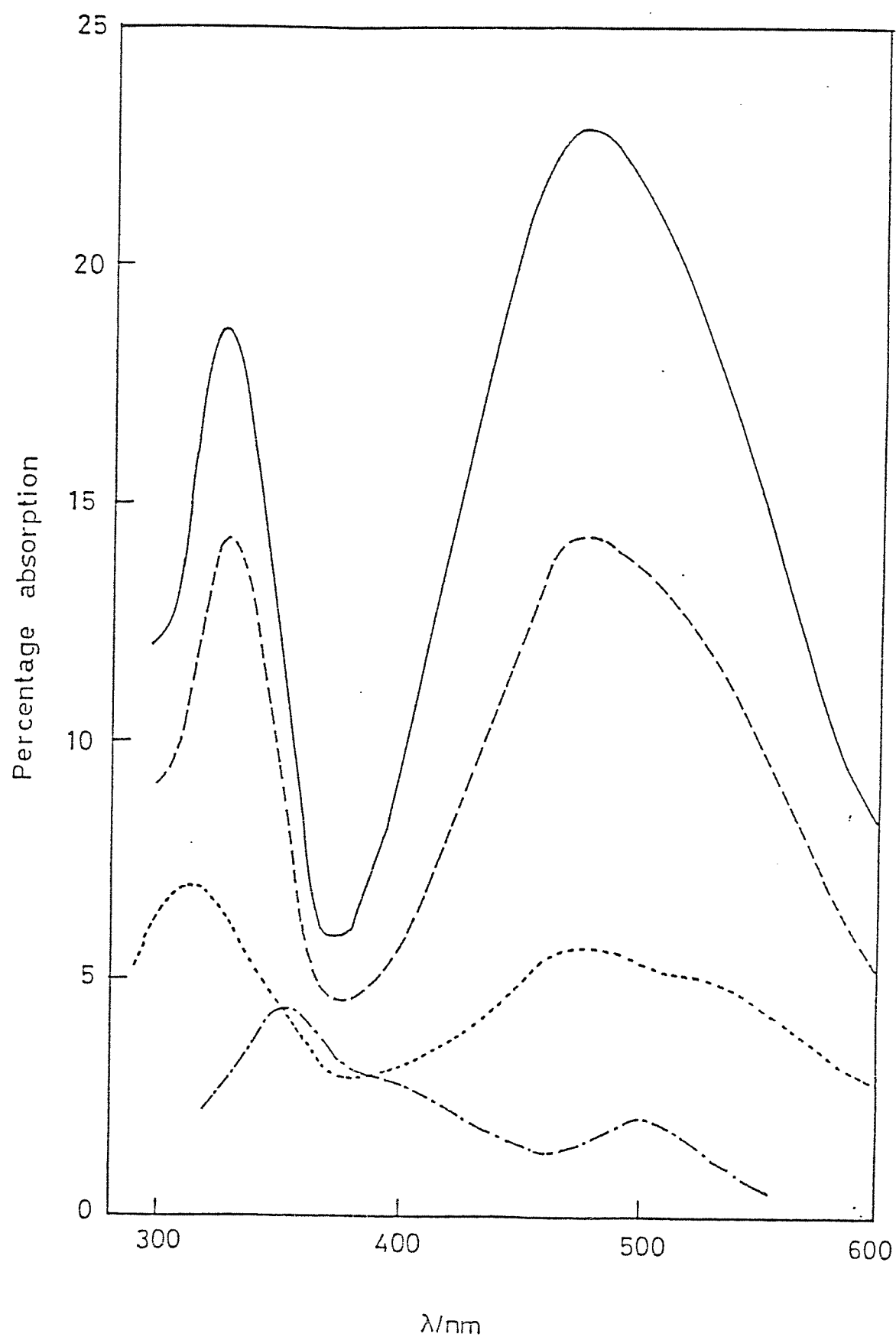
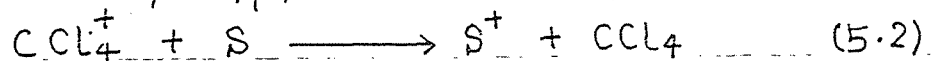


図 5.8 CHCl_3 , Cyclohexene, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の添加効果 (濃度 $0.5M$)
 (—); 純 CCl_4 , (---); CHCl_3 , (-----); Cyclohexene,
 (-·-·-); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

5.4 考察

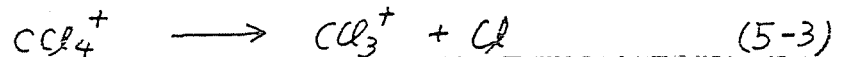
5.4.1 325 nm 吸収バンドの帰属

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、パルス後半減衰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、17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Toluene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

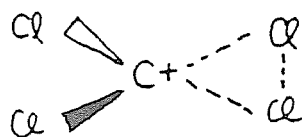


荷移動反応の速度定数はイオン化ポテンシャルの差に依存し $\Delta I=0.07$ とこの差の小さい CHCl_3 は反応が遅い。これは図5.8の結果と合致する。Haら²⁴⁾は CCl_2 ラジカルのab initio configuration calculationsを行い330 nmの吸収バンドを帰属している。彼らの帰属はまた次に述べる実験結果に基づいている。つまりこの吸収バンドは遷移イオンや Cl あるいは CCl_3 のような単純なラジカルではなくまた励起状態分子でもないというものである。しかしながら彼らの実験データは発表

されていなければ、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 Hamill¹⁹⁾ 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 Hamill⁹⁾ 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 の吸収を正しく帰属したのをはじめ、Andrews と Prochaska²³⁾ は 25K アルゴンマトリックス中における 425 nm の吸収を CCl_4^+ カチオンとした。さらに Suwalski¹⁸⁾ は、 γ -トルシクロヘキサン中の低温における 1 μ l スラジオリシス 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 440 nm 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はいない。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



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的実験より非対称性の $\text{Cl}_2\text{CCl}_2^+$ 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^+ カチオンに帰属したいくつかの光吸収スペクトルのバンド (325-440 nm) と一致しない。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。

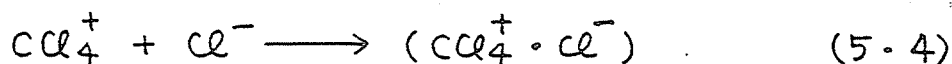
5.4.2 475 nm 吸収バンドの帰属

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 Thomas¹⁵⁾ 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 Hunni¹³⁾ 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 ns¹⁵⁾, -22°C で 33 ns¹³⁾ と報告さ

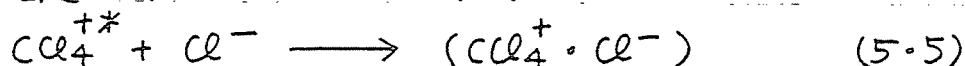
れている。図5.1の動力学トレースより480 nmの減衰は320 nm ($\tau_{1/2}=5.5$ ns)における減衰よりややおかに遅いことが明らかで10~20 ns程度と推定されるので既報の結果と一致する。図5.4, 5.6, 5.8に示されたカチオンスクャベンジャーの効果は、475 nm吸収種は325 nmにピークをもつカチオン種はほとんど消失する α に比べ $2/3-1/3$ 程度に減少するだけであることを明らかにした。このように本研究により明らかにされた475 nmバンドの性質は、パルス後における2次過程で生成する化学種であり、カチオンスクャベンジャーの効果を受けながら325 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 Hamill¹⁹⁾ および Mehnertら¹⁶⁾ により提案された電荷移動錯体 ($\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$) あるいは Bühler と Hurni¹³⁾ により提案された ($\text{CCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$) が予想される。Louwrier と Hamill¹⁹⁾ はアルカン中における177 Kと緑照射後における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 などの電子スク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($\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$)と帰属した。また($\text{RH}^+ \cdot \text{Cl}^-$)型の電荷移動錯体は他のアルキルフ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 Thomas¹⁵⁾ による CCl_4^+ カチオンとする帰属を否定し($\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-$)と提案した。一方

Bühler と Hurni¹³⁾ 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 Thomas¹⁵⁾ 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、 $(\text{CCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ と帰属した。 $(\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-)$ 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 $(\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-)$ と帰属することができると推定される。

475 nm の吸収種の生成は図 5.1 に示し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 $5.5 \pm 0.5\text{ ns}$ 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 $(\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-)$ の生成は (5.4) 式で表わされる反応により生成す

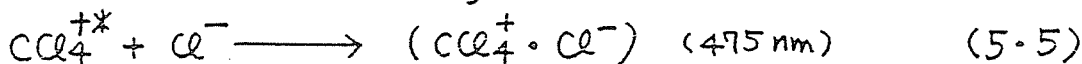
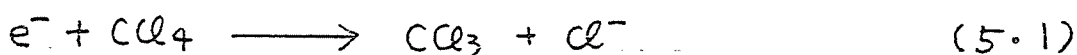
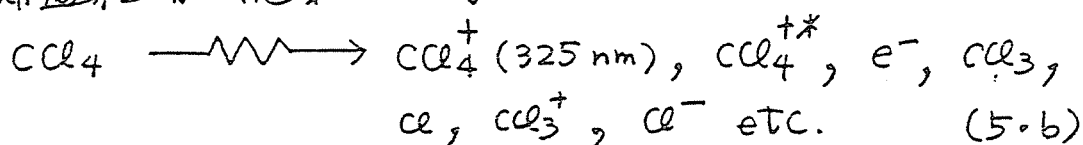


るとは考えにくい。しかしながら現在まで得られている実験結果は可視領域の光吸収種はカチオンを先駆体とすることを示していることから (5.4) 式の代りに励起カチオン種, CCl_4^{+*} と Cl^- の反応による生成過程, (5.5) 式が強く示唆される。



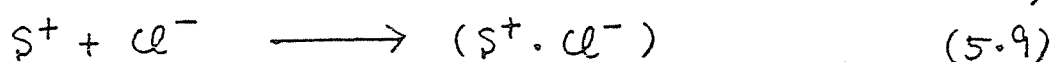
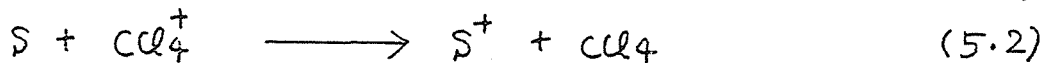
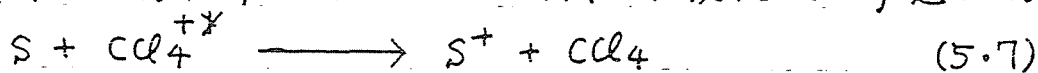
励起カチオンの存在は Brede ら¹⁷⁾ によるナノ秒パルスラジオリシスの実験において, CCl_4 からアルカン, さらにアルカンから芳香族分子へと段階的に観測された正電荷移動を説明するため仮定されており, 寿命はピコ秒領域と推定されている。

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。



簡明にするために $\text{CCl}_3 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_4$ 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。



(5.8) 式の例として図 5.6 に示した Benzene と Toluene の添加効果をおげることができる。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, (C₆H₆·A⁺) 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くと考えられる。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 CCl₄⁺ 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 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 CCl₄⁺ 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

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、カチオン種を先駆種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、 $(\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-)$ と帰属された。動力学データを説明するため、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果驗所研究会要旨集, 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. Greatedorex, 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, (A75).
- 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

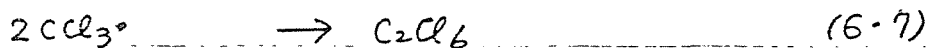
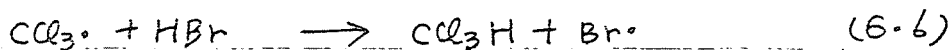
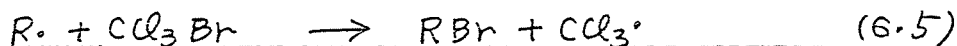
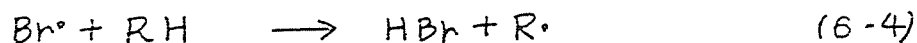
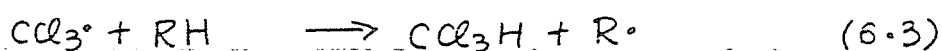
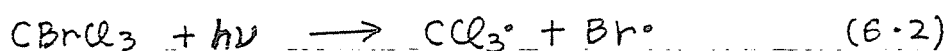
前章において四塩化炭素中に生成する短寿命化学種の動力学トレース および光吸収スペクトルの測定により、吸収種の同定と初期過程の検討を行ったが、本章では四塩化炭素のフッ素および臭素置換体のピコ秒パルスラジオリシスによる研究を行い、短寿命化学種の性質を明らかにし、四塩化炭素の結果と比較を行う。fluorotrichloromethane (CFCl_3) はイオン化ポテンシヤルが 11.78 eV ^{3,4)} と CCl_4 (11.47 eV) よりも高く、正電荷移動による溶質カチオン⁹の生成に近年しばしば用いられるようになった。Shida ら⁵⁻⁷⁾ は CFCl_3 をマトリックスとして用いて種々のオレフィン、ジエンカチオンラジカルおよびヒリジンカチオンの 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

$$\text{CFCl}_3 + e^- \longrightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}^- \quad (6.1)$$

で生じた CFCl_2 のスペクトルがフッ素の超微細結合定数の大きな異方性により、広い磁場範囲に広がったため、⁸⁾ 溶質カチオンのスペクトルにはほとんど妨害を与えないためであるが、さらに、 177 K から CFCl_3 の融点 162 K 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、イオン分子反応も観測できる点もあげられる。⁵⁾ また CFCl_3 と $\text{CFBr}_2\text{CFBr}_2$ ($I_p = 11.40 \text{ eV}$ ⁹⁾) の 1:1 混合物¹⁰⁾ を

マトリックスとして, アルゲン, ビリジレ, ビ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た。^{9, 11, 12)} このようにCFCl₃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CFCl₃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せ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⁾

CBrCl₃は気相において光励起により容易に (Cl₃ラジカルとBrラジカルに解離することより Cl₃ラジカルと種々のアルカンおよびアルキルヒド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。



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 より生成するこ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はいない。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、マグネティックポンプでは試料の循環が不可能であるために、バ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500 μg を交換した。 CFCl_3 の場合は各波長ごとに新しい試料を250 μL 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ヶ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 ps 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に示した CCl_4 中の光吸収化学種の寿命 5.5 ns 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 0.5 M CCl_4 または 0.5 M 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と比較のために示している。

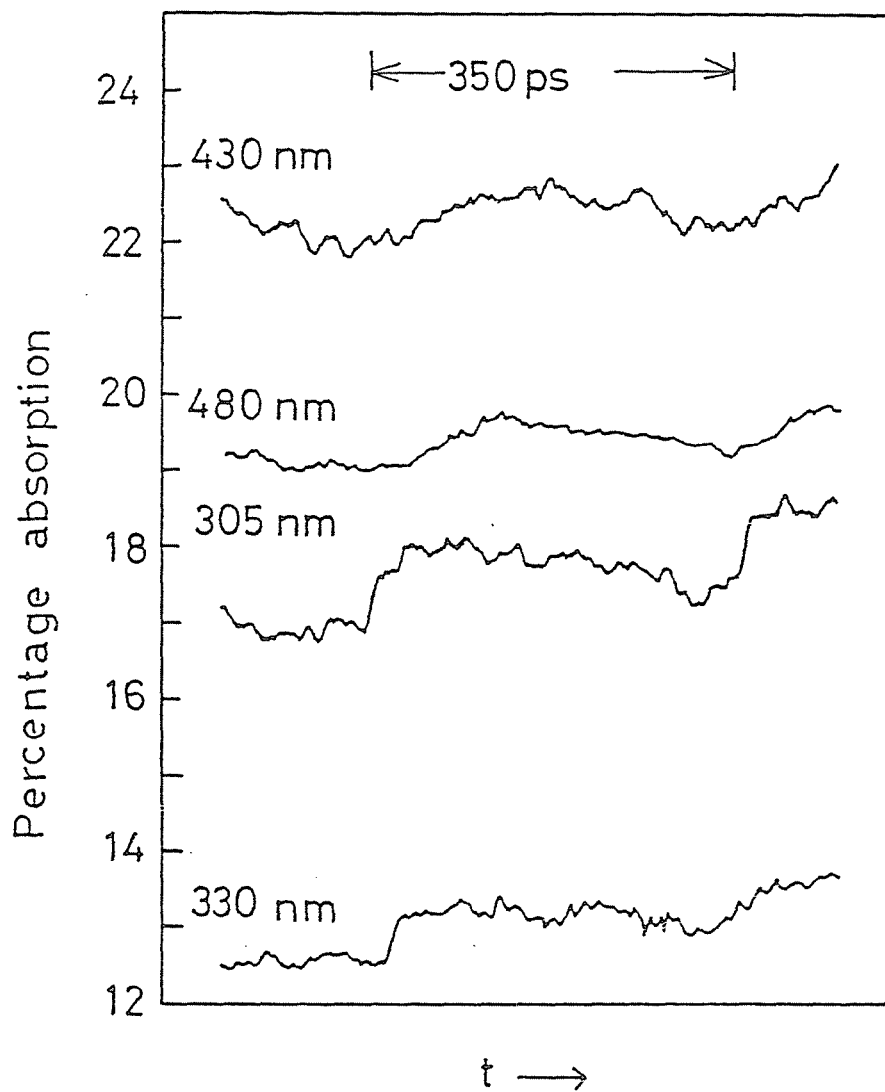


図 6・1 fluorotrichloromethane 中において観測された光吸収/信号の生成と減衰の動力学トレース。

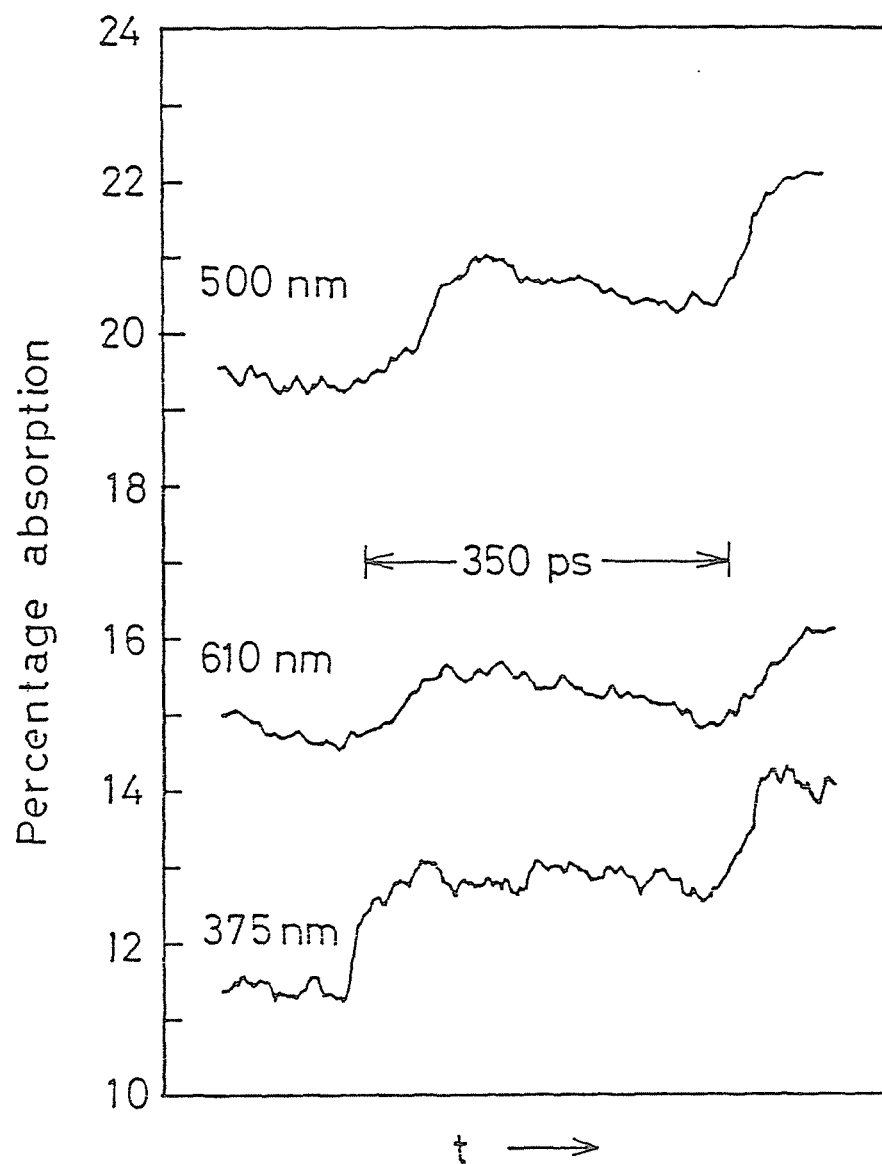


図 6.2 bromotrichloromethane 中において観測された光吸収信号の生成と減衰の動力学トレース.

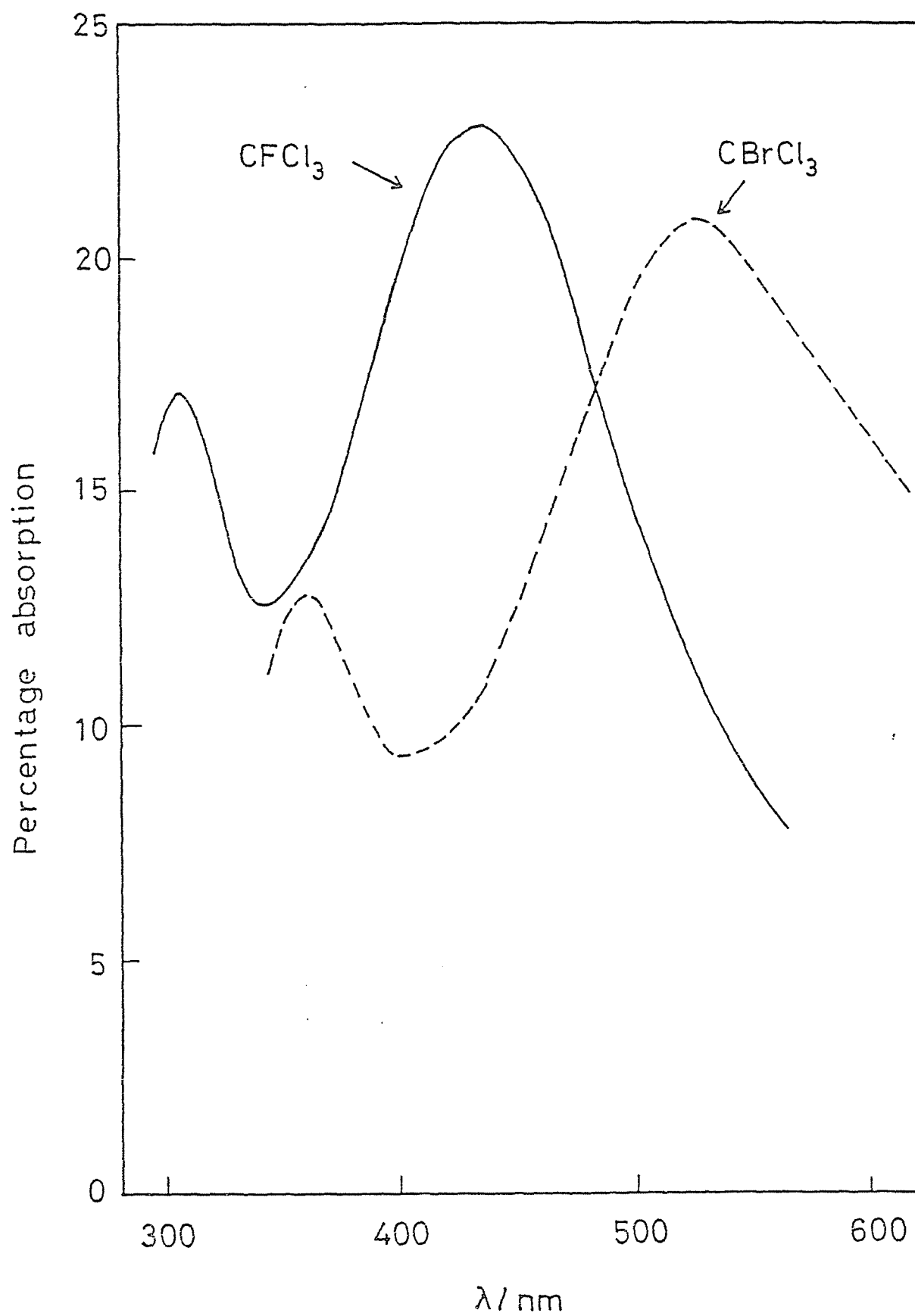


図6.3 CFCl_3 および CBrCl_3 中において観測されたビルドアップスペクトル.

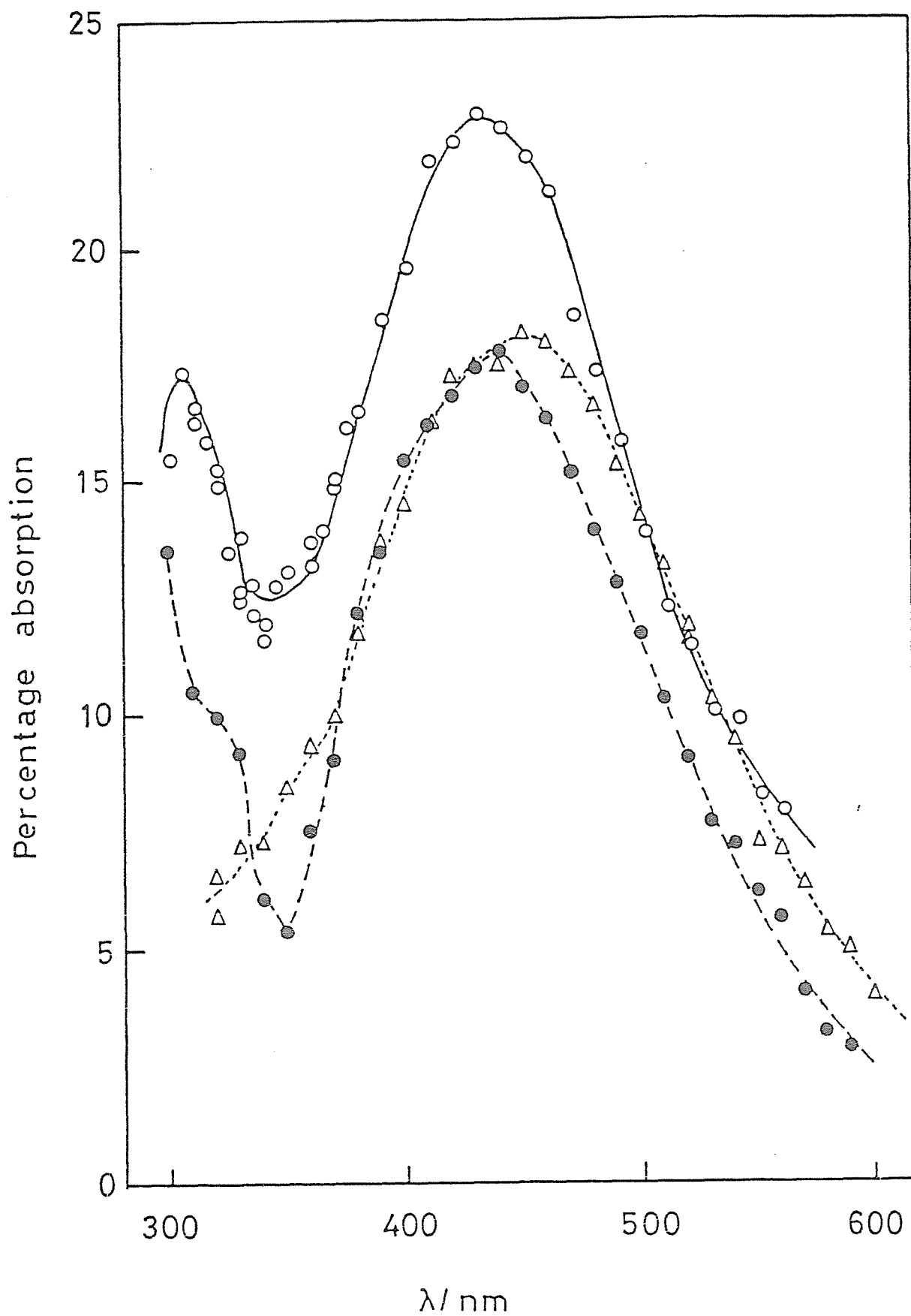


図 6.4 $0.5M CCl_4$ および $0.5M CBrCl_3$ の $CFCl_3$ 溶液中で得られた ビルドアップ スペクトル,

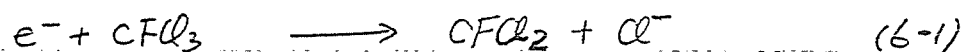
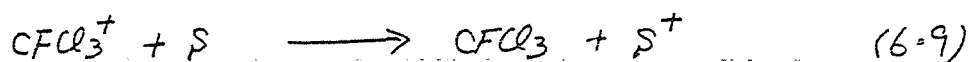
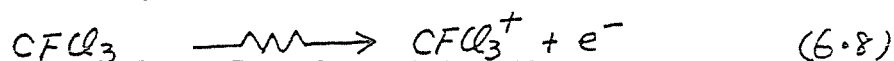
(○—○); 純 $CFCl_3$, (●---●); $0.5M CCl_4$, (△····△); $0.5M CBrCl_3$

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 20 nm ずつ離れた。

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。



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この 300 nm 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 に示した結果よりこの光吸収種はホー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 , CBrCl_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, 0.5 M 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 $(\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ 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ることより励起 CFCl_3^+ カチオンの存在が強く示唆される。 $(\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ の生成機構は(6.10)式よりも(6.11)式の寄与が大きいと考えられる。

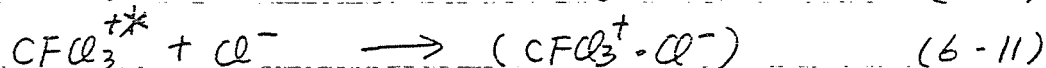
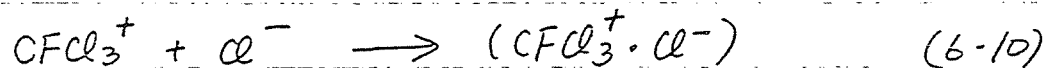
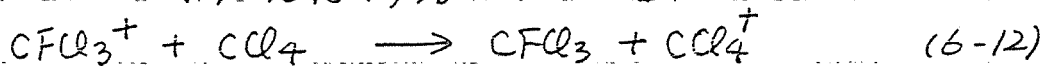
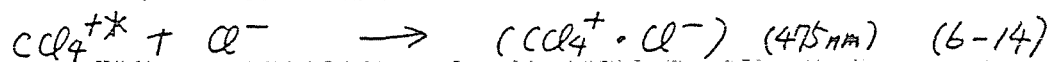


図6.4の結果では0.5 M CCl_4 の添加により430 nm の吸収はわずかに減少するがスเปクトルに大きなシフトは見られない。これは(6.12)式の電荷移動反応に比べ(6.13)式の電荷移動反応が遅いことを示して



おり, (6.14)式の反応がほとんど起っていないことを



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 $(\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ 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 Prochaska¹⁴⁾ 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ングの結果との一致から 325 nm 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と, 可視部の光吸収種はパルス後に生成かはにより約 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 $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ 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⁾

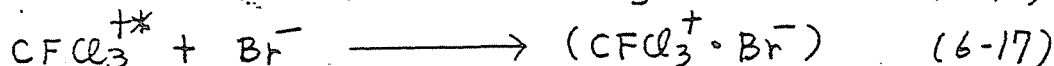
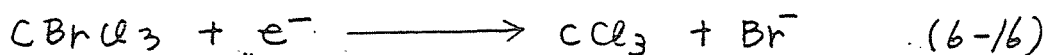
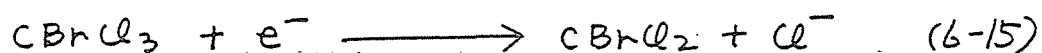
分子	波長領域	吸収極大, nm		$C-X$ の結合 エネルギー, kcal/mol	X の電子親和力, kcal/mol
		UV	Vis		
$CFCl_3$		305	430	105.4	79.5
CCl_4		325	475	78.5	83.3
$CBrCl_3$		360	520	65.9	77.6

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タン中에서도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 $CFCl$ ラジカルとして $CBrCl_3$ 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。実験結果はどのような反応の存在に対し明らかに否定的である。

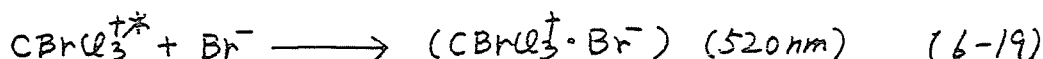
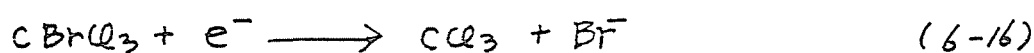
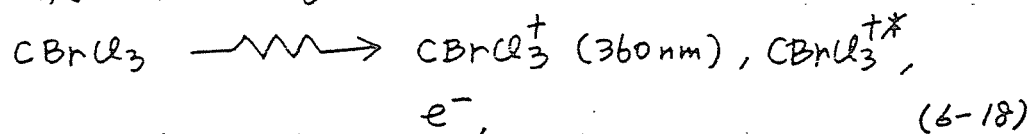
520 nm の吸収種についても CCl_4 と $CFCl_3$ の実験結果の類推から $CBrCl_3$ とハロゲンアニオンとの電荷移動錯体と帰属できる。この場合の対アニオンは Cl^- か Br^- であるが, 表 6.1 よりアニオンの安定性を電子親和力で比較すると Cl^- の方が 5.7 kcal/mol 安定であるが, $C-X$ の結合エネルギーでは $C-Br$ 結合の方が 12.6 kcal/mol だけ $C-Cl$ 結合より弱い。以上のことから対アニオンとして Br^- が有力であるが, これを実験的に支持するものとして以下の 2 点があげられる。ひとつは, 照射による試料の着色(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。

$(\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ に帰属せられた 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る $(\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Br}^-)$ の生成により可能である。



以上の結果より 520 nm の吸収種は $(\text{CBrCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ 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。



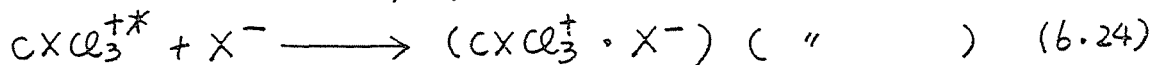
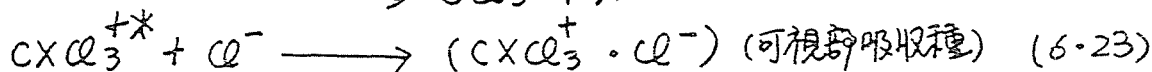
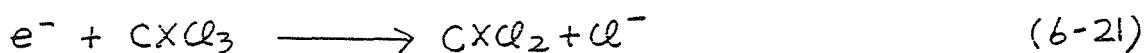
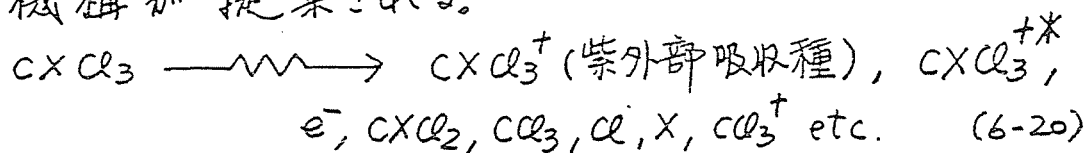
低温マトリックス中における実験結果との比較については CFCl_3 の場合に関してすでに触れたが、ここで CFCl_3 , CCl_4 , CBrCl_3 について概観して置くことが理解の助けになると考えられるので表 6.2 に 3-methylpentane,¹³⁾ 3-methylheptane¹⁸⁾ およびアルゴンマトリックス中¹⁴⁾ において観測された吸収極大を示す。3-methylpentane および 3-methylheptane 中における 77 K の線照射により得られた結果は本研究の結果と良く一致しているが、アルゴン放電によりアルゴンマトリックス中に 25 K で安定化され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
CFCl₃, CCl₄, CBrCl₃ から生成した光吸収の極大
波長。

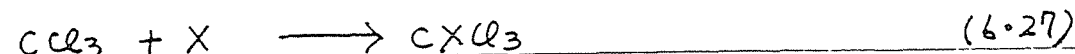
マトリックス 分子	3-methylpentane ¹³⁾	3-methylheptane ¹⁸⁾	アルゴン ¹⁴⁾
CFCl ₃	430 nm	430	325, 405
CCl ₄	480	480	425
CBrCl ₃	485	380, 480	450

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 CXCl₃⁺ 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。ポ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。

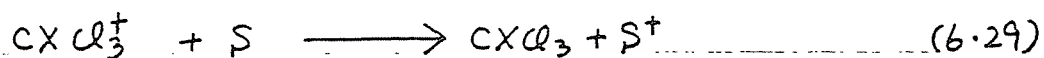
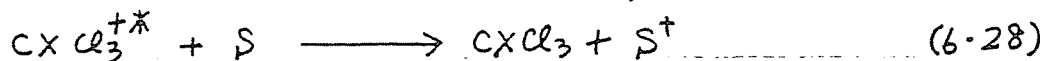
以上の結果明らかにされたハロゲンタン中の初期過程は多くの共通な反応を含むことから, 次の一般的な機構が提案される。



このほかにラジカルやイオンの再結合反応,



溶質が存在する時 α 電荷移動反応,



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、二に示された他の反応の寄与を調べる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 EPR 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 ($\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$) 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 ($\text{CBrCl}_3^+ \cdot \text{Br}^-$) 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) 佐吉 孝, 津輕 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20 pps以下、間隔が350 pps (p-バルドマイクロ波使用) 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が同じ時間間隔を有するテ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、ミニコンピュートシステム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 35 ps, 2cm セルの場合に 43.5 ps であった。測定可能波長領域はフェレニウム光と光電子増倍管の特性により制限を受けるので 300-675 nm 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 30 ps 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 100 ns における G 値 2.7 を用いてシミュレーションにより 30 ps 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, 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。475 nm に極大を有する光吸収種はパルス後から 100 ps にかけて生成することより二次過程による生成物であることと, カチオンスキャ

ベンジヤーの添加により減少する程度が CCl_4 に比較して小さいことよりカチオン種を光駆逐体とする中性的性格をもつことが明らかにされ $(\text{CCl}_4^+ \cdot \text{Cl}^-)$ 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 $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ とニフトしていること、 C-X 結合エネルギーの系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 $(\text{CFCl}_3^+ \cdot \text{Cl}^-)$ および $(\text{CBrCl}_3^+ \cdot \text{Br}^-)$ 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ゲ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カ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、津軽一範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
000002	002003	JMP	a.+1
000003	002000	STAR1	
	000004	.LOC	4
000004	002005	JMP	a.+1
000005	001630	STAR2	
	000006	.LOC	6
000006	002007	JMP	a.+1
000007	002140	STAR3	
	000010	.LOC	10
000010	002011	JMP	a.+1
000011	002330	STAR4	
	000012	.LOC	12
000012	002013	JMP	a.+1
000013	002377	STAR5	
	000014	.LOC	14
000014	002015	JMP	a.+1
000015	002717	STAR6	
	000016	.LOC	16
000016	002017	JMP	a.+1
000017	001740	RECOR	
;CONSTANTS			
	000012	.RDX	10
000040	000001	C1:	1
000041	000002	C2:	2
000042	000003	C3:	3
000043	000004	C4:	4
000044	000005	C5:	5
000045	000006	C6:	6
000046	000007	C7:	7
000047	000010	C8:	8
000050	000011	C9:	9
000051	000012	C10:	10
000052	000020	C16:	16
000053	000021	C17:	17
000054	000022	C18:	18
000055	000024	C20:	20
000056	000034	C28:	28
000057	000035	C29:	29
000060	000036	C30:	30
000061	000041	C33:	33
000062	000042	C34:	34
000063	000043	C35:	35
000064	000044	C36:	36
000065	000050	C40:	40
000066	000107	C71:	71
000067	000123	C83:	83
000070	000132	C90:	90
000071	000142	C98:	98
000072	000144	C100:	100
000073	000475	C120:	317
000074	000454	C300:	300
000075	000620	C400:	400
000076	000764	C500:	500
000077	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 CSTE:	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	.TTU:	.TTUU
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	.UA1:	UA1
	00334	000561	.UA2:	UA2
	00335			
	00336			
	00337			
	00340	000000	SNT1:	0
	00341	000000	SNT2:	0
	00342	001652	.FAST:	FAST
	00343	001640	.STA7:	STAR7
	00344			
	00345	001620	.UB1:	UB1
	00346	000714	.UB2:	UB2
	00347			
	00350			
	00351			
	00352			
	00353			

	00354			
	00355			
	00356			
	00357			
	00360	003566	.MOTO:	MOTOE
	00361	003545	.KASA:	KASAN
	00362	003575	.KAS:	KAS
	00363	003535	.XCLE:	XCLEAR
	00364	003562	.OUTX:	OUTX
	00365			
	00366			
	00367	001741	.XOUT:	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	0,020
00464	042021	STA	0,021
00465	042022	STA	0,022
00466	042023	STA	0,023
00467	000401	JMP	.+1
00470	000401	JMP	.+1
00471	014107	DSZ	CNT11
00472	000771	JMP	.-7
00473	002135	JMP	0CST2
		; 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	0,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	@DIUD
00557	044120	STA	1,SAU4
00560	002333	JMP	@UA1
00561	030051	UA2: LDA	2,C10
00562	006234	JSR	@MULT
00563	030060	LDA	2,C30
00564	006235	JSR	@DIUD
00565	044122	STA	1,SAU6
00566	020042	LDA	0,C3
00567	040112	STA	0,CNT14
00570	034240	LDA	3,.TAB
00571	024120	LDA	1,SAU4
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	@TT0
00605	020215	LDA	0,D.
00606	006237	JSR	@TT0
00607	020216	LDA	0,ZERO
00610	024121	LDA	1,SAU5
00611	123000	ADD	1,0
00612	006237	JSR	@TT0
00613	020216	LDA	0,ZERO
00614	024122	LDA	1,SAU6
00615	123000	ADD	1,0
00616	006237	JSR	@TT0
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	1,027
00624	032027		LDA	2,027
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	1,027
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 & GOSE

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	@,DIUD
00676	046023		SAT	1,023
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	@,DIUD
00707	000767		JMP	.,-11
00710	026024		LDA	1,024
00711	030072		LDA	2,C100

	00712	006234		JSR	a. MULT
	00713	002345		JMP	a. UB1
	00714	024115	UB2:	LDA	1, SAV1
	00715	030116		LDA	2, SAV2
	00716	133000		ADD	1, 2
	00717	026024		LDA	1, a24
	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	a. JTO
	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
C	00740	000403		JMP	.-3
	00741	024177		LDA	1, MAX
	00742	000402		JMP	.-2
S	00743	024200		LDA	1, MIN
	00744	020043		LDA	0, C4
	00745	040103		STA	0, CNT3
C	00746	020240		LDA	0, .TAB
	00747	040025		STA	0, 25
	00750	020216		LDA	0, ZERO
	00751	032025		LDA	2, a25
	00752	006263		JSR	a. HEN
	00753	014103		DSZ	CNT3
	00754	000774		JMP	.-4
	00755	020216		LDA	0, ZERO
	00756	123000		ADD	1, 0
	00757	006237		JSR	a. 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	a. 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	a. TTO
	01000	020215		LDA	0, D.
	01001	006237		JSR	a. TTO
	01002	020041		LDA	0, C2
	01003	040101		STA	0, CNT1

	01004	020216	LDA	0,ZERO
	01005	026024	LDA	1,024
	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
O	01041	020201	LDA	0,NUM1
	01042	101400	INC	0,0
	01043	040201	STA	0,NUM1
O	01044	020211	LDA	0,SPA
	01045	006237	JSR	@.TTO
	01046	006237	JSR	@.TTO
O	01047	020041	LDA	0,C2
	01050	040102	STA	0,CNT2
	01051	034240	LDA	3,.TAB
O	01052	024201	LDA	1,NUM1
	01053	020216	LDA	0,ZERO
	01054	031403	LDA	2,3,3
C	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
T	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,SAU2
01072	030051		LDA	2,C10
01073	006235		JSR	0,DIUD
01074	030044		LDA	2,C5
01075	142512		SUBL#	2,0,SZC
01076	000402		JMP	.+2
01077	125400		INC	1,1
01100	044116		STA	1,SAU2
01101	024164		LDA	1,STR3
01102	030116		LDA	2,SAU2
01103	006235		JSR	0,DIUD
01104	044120		STA	1,SAU4
01105	105000		MOV	0,1
01106	030051		LDA	2,C10
01107	006234		JSR	0,MULT
01110	030116		LDA	2,SAU2
01111	006235		JSR	0,DIUD
01112	044121		STA	1,SAU5
01113	105000		MOV	0,1
01114	030051		LDA	2,C10
01115	006234		JSR	0,MULT
01116	030116		LDA	2,SAU2
01117	006235		JSR	0,DIUD
01120	044122		STA	1,SAU6
01121	105000		MOV	0,1
01122	030051		LDA	2,C10
01123	006234		JSR	0,MULT
01124	030116		LDA	2,SAU2
01125	006235		JSR	0,DIUD
01126	044124		STA	1,SAU10
01127	105000		MOV	0,1
01130	030051		LDA	2,C10
01131	006234		JSR	0,MULT
01132	030116		LDA	2,SAU2
01133	006235		JSR	0,DIUD
01134	030044		LDA	2,C5
01135	146512		SUBL#	2,1,SZC
01136	000437		JMP	.MIN4
01137	030124		LDA	2,SAU10
01140	151400		INC	2,2
01141	024051		LDA	1,C10
01142	146033		ADCZ#	2,1,SNC
01143	000403		JMP	.+3
01144	050124		STA	2,SAU10
01145	000430		JMP	.MIN4
01146	132400		SUB	1,2
01147	050124		STA	2,SAU10
01150	030122		LDA	2,SAU6
01151	151400		INC	2,2
01152	024051		LDA	1,C10
01153	146033		ADCZ#	2,1,SNC
01154	000403		JMP	.+3
01155	050122		STA	2,SAU6
01156	000417		JMP	.MIN4
01157	132400		SUB	1,2
01160	050122		STA	2,SAU6
01161	030121		LDA	2,SAU5
01162	151400		INC	2,2

01163	024051	LDA	1,C10
01164	146033	ADCZ#	2,1,SNC
01165	000403	JMP	.+3
01166	050121	STA	2,SAU5
01167	000406	JMP	.MIN4
01170	132400	SUB	1,2
01171	050121	STA	2,SAU5
01172	030120	LDA	2,SAU4
01173	151400	INC	2,2
01174	050120	STA	2,SAU4
01175	024120	.MIN4: LDA	1,SAU4
01176	030051	LDA	2,C10
01177	006234	JSR	0,MULT
01200	030121	LDA	2,SAU5
01201	147000	ADD	2,1
01202	044121	STA	1,SAU5
01203	034240	LDA	3,.TAB
01204	024121	LDA	1,SAU5
01205	020216	LDA	0,ZERO
01206	031404	LDA	2,4,3
01207	054154	STA	3,CST21
01210	006263	JSR	0,HEN
01211	034154	LDA	3,CST21
01212	020216	LDA	0,ZERO
01213	123000	ADD	1,0
01214	006237	JSR	0.TTO
01215	020215	LDA	0,D.
01216	006237	JSR	0.TTO
01217	020216	LDA	0,ZERO
01220	024122	LDA	1,SAU6
01221	123000	ADD	1,0
01222	006237	JSR	0.TTO
01223	020216	LDA	0,ZERO
01224	024124	LDA	1,SAU10
01225	123000	ADD	1,0
01226	006237	JSR	0.TTO
01227	020213	LDA	0,D45
01230	006237	JSR	0.TTO
01231	002143	JMP	0CST10

```

; 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 1,027
01236 032027 LDA 2,027
01237 146033 ADCZ# 2,1,SNR
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 1,027
01247 010173 ISZ WOR1
01250 030177 LDA 2,MAX
01251 146033 ADCZ# 2,1,SNR
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,SNR
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 0,CSTB

```

; SU11					
01310	054144	SU11:	STA	3,CST11	
01311	006244		JSR	a.SUB1	
01312	006236	S111:	JSR	a.TTI	
01313	006237		JSR	a.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	0,020	
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	0,020	
01356	014105		DSZ	CNT5	
01357	000776		JMP	.-2	
01360	020073		LDA	0,C120	
01361	040105		STA	0,CNT5	
01362	002144		JMP	0CST11	
; SU12					
01363	054145	SU12:	STA	3,CST12	
01364	020217		LDA	0,CRLF	
01365	006237		JSR	a.TTO	
01366	101300		MOVS	0,0	
01367	006237		JSR	a.TTO	
01370	020057		LDA	0,C29	
01371	040101		STA	0,CNT1	
01372	030242		LDA	2,.TCT1	
01373	021000		LDA	0,0,2	
01374	006237		JSR	a.TTO	
01375	101300		MOVS	0,0	
01376	006237		JSR	a.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	0,020
	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	1,020
	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	2,024

	01475	147000		ADD	2,1
	01476	014111		DSZ	CNT13
	01477	000775		JMP	.-3
	01500	046026		STA	1,026
	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	@.TTD
	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	1,020
	01563	030051		LDA	2,C10
	01564	006235		JSR	@.DIUD
	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	@DIUD
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	2,021
01623	014101	DSZ	CNT1
01614	000776	JMP	.-2
01615	002151	JMP	@CST16
01616			
01617			
01620	044115 UB1:	STA	1,SAU1
01621	026024	LDA	1,024
01622	030051	LDA	2,C10
01623	006234	JSR	@MULT
01624	044116	STA	1,SAU2
01625	002346	JMP	@UB2
01626			
01627	001400 NOOUT:	JMP	0,3
01630	024374 STAR2:	LDA	1,SIZKA
01631	044237	STA	1,.TT0
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	1,020
01653	044115	STA	1,SAU1
01654	026021	LDA	1,021
01655	044116	STA	1,SAU2
01656	026022	LDA	1,022
01657	044117	STA	1,SAU3
01660	020117	LDA	0,SAU3
01661	024116	LDA	1,SAU2
01662	030115	LDA	2,SAU1
01663	123000	ADD	1,0
01664	142512	SUBL#	2,0,SZC
01665	000406	JMP	.+6
01666	142400	SUB	2,0

01667	040123	STA	0,SAU7
01670	020212	LDA	0,D40
01671	006237	JSR	0,TT0
01672	000405	JMP	.+5
01673	112400	SUB	0,2
01674	040123	STA	0,SAU7
01675	020214	LDA	0,D55
01676	006237	JSR	0,TT0
01677	024123	LDA	1,SAU7
01700	006253	JSR	SUBA
01701	014341	DSZ	SNT2
01702	000402	JMP	.+2
01703	000412	JMP	.+12
01704	014340	DSZ	SNT1
01705	002342	JMP	0,FAST
01706	020217	LDA	0,CRLF
01707	006237	JSR	0,TT0
01710	101300	MOVS	0,0
01711	006237	JSR	0,TT0
01712	020051	LDA	0,C10
01713	040340	STA	0,SNT1
01714	002342	JMP	0,FAST
01715	002013	JMP	0,STAR5
01716			

; UA1				
01730	105000	UA1:	MOV	0,1
01731	030051		LDA	2,C10
01732	006234		JSR	0,MULT
01733	030060		LDA	2,C30
01734	006235		JSR	0,DIUD
01735	044121		STA	1,SAU5
01736	105000		MOV	0,1
01737	002334		JMP	0,UA2

; 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		DOR	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	2,020
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	0,RECOR
01776	002377		JMP	0,WORK

02000	006255	STAR1:	JSR	0, SU11
02001	006256		JSR	0, SU12
02002	006257		JSR	0, SU13
02003	006260		JSR	0, SU14
02004	006261		JSR	0, SU15
02005	014105		DSZ	CNT5
02006	002310		JMP	0, S121
02007	020217		LDA	0, CRLF
02010	006237		JSR	0, T10
02011	101300		MOVS	0, 0
02012	006237		JSR	0, T10
02013	020066		LDA	0, C71
02014	040101		STA	0, CNT1
02015	020214		LDA	0, D55
02016	006237		JSR	0, T10
02017	014101		DSZ	CNT1
02020	000776		JMP	.-2
02021	020217		LDA	0, CRLF
02022	006237		JSR	0, T10
02023	101300		MOVS	0, 0
02024	006237		JSR	0, T10
02025	020167		LDA	0, STR6
02026	024210		LDA	1, CC
02027	122414		SUB#	1, 0, SZR
02030	000402		JMP	.-2
02031	006262		JSR	0, SU16
02032	063077		HALT	
02033	006244	STARA:	JSR	0, SUB1
02034	020042		LDA	0, C3
02035	040103		STA	0, CNT3
02036	006236		JSR	0, T11
02037	006237		JSR	0, T10
02040	014103		DSZ	CNT3
02041	000775		JMP	.-3
02042	020217		LDA	0, CRLF
02043	006237		JSR	0, T10
02044	101300		MOVS	0, 0
02045	006237		JSR	0, T10
02046	006245		JSR	0, SUB2
02047	006246		JSR	0, 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, 025
02063	046023		STA	1, 023
02064	052024		STA	2, 024
02065	000410		JMP	.-10
02066	042023		STA	0, 023
02067	046024		STA	1, 024
02070	052025		STA	2, 025
02071	000404		JMP	.-4
02072	042024		STA	0, 024

02073	046025	STA	1,025
02074	052023	STA	2,023
02075	014101	DSZ	CNT1
02076	002305	JMP	@.534
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	2,023
02111	147000	ADD	2,1
02112	014103	DSZ	CNT3
02113	000775	JMP	.-3
02114	046020	STA	1,020
02115	020060	LDA	0,C30
02116	040103	STA	0,CNT3
02117	126400	SUB	1,1
02120	032024	LDA	2,024
02121	147000	ADD	2,1
02122	014103	DSZ	CNT3
02123	000775	JMP	.-3
02124	046021	STA	1,021
02125	020060	LDA	0,C30
02126	040103	STA	0,CNT3
02127	126400	SUB	1,1
02130	032025	LDA	2,025
02131	147000	ADD	2,1
02132	014103	DSZ	CNT3
02133	000775	JMP	.-3
02134	046022	STA	1,022
02135	014105	DSZ	CNT5
02136	002302	JMP	@.531
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	0,025
	02170	046023		STA	1,023
	02171	052024		STA	2,024
	02172	000410		JMP	.+10
	02173	042023		STA	0,023
	02174	046024		STA	1,024
	02175	052025		STA	2,025
	02176	000404		JMP	.+4
	02177	042024		STA	0,024
	02200	046025		STA	1,025
	02201	052023		STA	2,023
	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	0,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	2,023
02301	147000	ADD	2,1
02302	014103	DSZ	CNT3
02303	000775	JMP	,-3
02304	046020	STA	1,020
02305	020072	LDA	0,C100
02306	040103	STA	0,CNT3
02307	126400	SUB	1,1
02310	032024	LDA	2,024
02311	147000	ADD	2,1
02312	014103	DSZ	CNT3
02313	000775	JMP	,-3
02314	046021	STA	1,021
02315	020072	LDA	0,C100
02316	040103	STA	0,CNT3
02317	126400	SUB	1,1
02320	032025	LDA	2,025
02321	147000	ADD	2,1
02322	014103	DSZ	CNT3
02323	000775	JMP	,-3
02324	046022	STA	1,022
02325	014105	DSZ	CNT5
02326	002304	JMP	0,S33
02327	063077	HALT	

		; STAR4	
02330	006244	STAR4:	JSR @.SUB1
02331	020042		LDA @,C3
02332	040103		STA @,CNT3
02333	006236		JSR @.TTI
02334	006237		JSR @.TTO
02335	014103		DSZ CNT3
02336	000775		JMP .-3
02337	020217		LDA @,CRLF
02340	006237		JSR @.TTO
02341	101300		MOVS @,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 @,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 @,Q22
02362	046020		STA 1,Q20
02363	052021		STA 2,Q21
02364	000410		JMP .+10
02365	042020		STA @,Q20
02366	046021		STA 1,Q21
02367	052022		STA 2,Q22
02370	000404		JMP .+4
02371	042021		STA @,Q21
02372	046022		STA 1,Q22
02373	052020		STA 2,Q20
02374	014105		DSZ CNT5
02375	002370		JMP @.J70
02376	002360		JMP @.MOTO

	02377	020217	STAR5:	LDA	0,CRLF
	02400	006237		JSR	0,TTO
	02401	101300		MOVS	0,0
	02402	006237		JSR	0,TTO
	02403	006237		JSR	0,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	0,020
	02414	042021		STA	0,021
	02415	014101		DSZ	CNT1
	02416	000725		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	0,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	1,022
	02450	044117		STA	1,SAU3
	02451	000406		JMP	..+6
	02452	026020	BB2:	LDA	1,020
	02453	044115		STA	1,SAU1
	02454	000403		JMP	..+3
	02455	026021	BB2:	LDA	1,021
	02456	044116		STA	1,SAU2
	02457	020044		LDA	0,C5
	02460	040102		STA	0,CNT2
	02461	020212		LDA	0,D40
	02462	006237		JSR	0,TTO
	02463	014102		DSZ	CNT2
	02464	000726		JMP	.-2
	02465	030060		LDA	2,C30
	02466	006235		JSR	0,DIV0
	02467	044120		STA	1,SAU4
	02470	105000		MOV	0,1
	02471	030051		LDA	2,C10
	02472	006234		JSR	0,MULT

02473	030060	LDA	2,C30
02474	006235	JSR	@.DIUD
02475	044121	STA	1,SAU5
02476	105000	MOV	0,1
02477	030051	LDA	2,C10
02500	006234	JSR	@.MULT
02501	030060	LDA	2,C30
02502	006235	JSR	@.DIUD
02503	044122	STA	1,SAU6
02504	020042	LDA	0,C3
02505	040104	STA	0,CNT4
02506	034240	LDA	3,.TAB
02507	024120	LDA	1,SAU4
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,SAU5
02527	123000	ADD	1,0
02530	006237	JSR	@.TTO
02531	020216	LDA	0,ZERO
02532	024122	LDA	1,SAU6
02533	123000	ADD	1,0
02534	006237	JSR	@.TTO
02535	014101	DSZ	CNT1
02536	000703	JMP	J52
02537	020117	LDA	0,SAU3
02540	024116	LDA	1,SAU2
02541	030115	LDA	2,SAU1
02542	123000	ADD	1,0
02543	142512	SUBL#	2,0,SZC
02544	000405	JMP	.MIN1
02545	142400	SUB	2,0
02546	040123	STA	0,SAU7
02547	042026	STA	0,Q26
02550	000423	JMP	.MIN3
02551	142400	.MIN1: SUB	2,0
02552	040123	STA	0,SAU7
02553	105000	MOV	0,1
02554	030226	LDA	2,D7777
02555	147400	AND	2,1
02556	046026	STA	1,Q26
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	0,TT0
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	0,TT0
02577	014103	DSZ	CNT3
02600	000776	JMP	.-2
02601	024123	LDA	1,SAU7
02602	006247	JSR	0,SUB4
02603	024123	LDA	1,SAU7
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	0,TT0
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	0,TT0
02622	014102	DSZ	CNT2
02623	000776	JMP	.-2
02624	020214	LDA	0,D55
02625	006237	JSR	0,TT0
02626	006253	JSR	0,SUBA
02627	024121	LDA	1,SAU5
02630	030065	LDA	2,C40
02631	006234	JSR	0,MULT
02632	044165	STA	1,STR4
02633	024122	LDA	1,SAU6
02634	030043	LDA	2,C4
02635	030043	JSR	0,MULT
02636	044166	STA	1,STR5
02637	024124	LDA	1,SAU10
02640	030043	LDA	2,C4
02641	006234	JSR	0,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,SAU7
02676	125112	MOUL#	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	2,027
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	2,020
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	.TT00:	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 0,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		DOAF 1,44
02773	065444		DIB 1,44
02774	030043		LDA 2,C4
02775	147415		AND# 2,1,5NR
02776	000771		JMP .-7
02777	020221		LDA 0,D1200
03000	061144		DOAS 0,44
03001	101300		MOVS 0,0
03002	061344		DOAF 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 0,MULT
03016	030054		LDA 2,C18
03017	006235		JSR 0,DIUD
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 1,1,5NC
03027	101201		MOVR 0,0,SKP
03030	143220		ADDZR 2,0
03031	175404		INC 3,3,SZR
03032	000774		JMP .CB99

03033	125260		MOUCR	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		MOUZL	1,1
03045	101100	.CC98:	MOUL	0,0
03046	142412		SUB#	2,0,SZC
03047	142400		SUB	2,0
03050	125100		MOUL	1,1
03051	175404		INC	3,3,SZR
03052	000773		JMP	.CC98
03053	176441		SUB0	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	FI		
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	NA

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 E<15>
03301 000012 <12>/

03500	006261	J70:	JSR	@.SU15
03501	002303		JMP	@.532
03504				
03505	020217	AIZU:	LDA	@.CRLF
03506	006237		JSR	@.TTO
03507	101300		MOVS	@.0
03510	006237		JSR	@.TTO
03511	020041		LDA	@.C2
03512	040102		STA	@.CNT2
03513	020066		LDA	@.C71
03514	040101		STA	@.CNT1
03515	020214		LDA	@.D55
03516	006237		JSR	@.TTO
03517	014101		DSZ	CNT1
03520	000776		JMP	.-2
03521	020217		LDA	@.CRLF
03522	006237		JSR	@.TTO
03523	101300		MOVS	@.0
03524	006237		JSR	@.TTO
03525	014102		DSZ	CNT2
03526	000765		JMP	.-13
03527	002375		JMP	@.RKAI
03530	020041	REKAI:	LDA	@.C2
03531	040107		STA	@.CNT11
03532	002005		JMP	@STAR2
03533				
03534				
03535	020275	XCLEA:	LDA	@.AREX
03536	040024		STA	@.24
03537	020076		LDA	@.C500
03540	040107		STA	@.CNT11
03541	102400		SUB	@.0
03542	042024		STA	@.024
03543	014107		DSZ	CNT11
03544	000776		JMP	.-2
03545	020076	KASAN:	LDA	@.C500
03546	040107		STA	@.CNT11
03547	020275		LDA	@.AREX
03550	040025		STA	@.25
03551	040026		STA	@.26
03552	020273		LDA	@.AREP
03553	040024		STA	@.24
03554	022024		LDA	@.024
03555	026025		LDA	1.025
03556	006362		JSR	@.KAS
03557	046026		STA	1.026
03560	014107		DSZ	CNT11
03561	000773		JMP	.-5
03562	020041	OUTX:	LDA	@.C2
03563	040107		STA	@.CNT11
03564	020275		LDA	@.AREX
03565	002367		JMP	@.XOUT
03566	020073	MOTDE:	LDA	@.C120
03567	040105		STA	@.CNT5
03570	006261		JSR	@.SU15
03571	014105		DSZ	CNT5
03572	000776		JMP	.-2
03573	002376		JMP	@.AIZU
03574				
03575	107000	KAS:	ADD	@.1
03576	020226		LDA	@.07777
03577	107400		AND	@.1
03600	001400		JMP	@.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	0,024
03615	022025	LDA	0,025
03616	100400	SUB	0,1
03617	020226	LDA	0,D7777
03620	107400	AND	0,1
03621	040026	STA	1,026
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  /***** 2005-11-10 *****/
20  DIM A(320), W0(320), D$(23), E$(11)
100 /****
110  FOR I = 1 TO 10
120    PRINT CHR$(7)
130  NEXT I
200 /****
210  PRINT CLEAR
220  PRINT CURSOR(0,19); "DATA NAME "; Z1$
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); "  "
330  PRINT CURSOR(23,16); " FROM KEY BOARD      0"
340  PRINT CURSOR(23,15); " FROM DISK          1"
350  PRINT CURSOR(20,14); "  "
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); "  "
420  PRINT CURSOR(23,7); " AVERAGE          7"
430  PRINT CURSOR(23,6); " PURGE             8"
440  PRINT CURSOR(20,5); "  "
450  PRINT CURSOR(23,4); " END              9"
455  PRINT CURSOR(20,3); " ***** 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 /****
1010 PRINT CLEAR
1015 PRINT CURSOR(5,20); "*****"
1020 PRINT CURSOR(18,18);
: INPUT "DATA NAME ", 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+200
; " *****"
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$ = "MEM01"
1172          GOSUB 5540
1173          GOSUB 3530
1175          PRINT " ***** DATA was filed as < " ; Z1$ ; " >. *****"
1176          LET Z1$ = Z9$
1179          GOSUB 2300
1180          RETURN
1500 /1120 1120 1120 1120
1510      PRINT CLEAR
1515      PRINT CURSOR(5,20) ; "1120 1120 1120 1120"
1520      PRINT CURSOR(18,18) ;
:      INPUT "1120 1120 1120 1120 " , 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 /1120 1120 1120 1120
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

```



```

2470     SLEEP 5
2480     CALL #11 , 0 , 5
2490     RETURN
2495     GOSUB 2300
2500 /*****
2510     FOR K = 0 TO 320 STEP 100
2520         PRINT CLEAR
2530         PRINT CURSOR(18,21) ; "      " ; 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$ = "MEM02"
2642     GOSUB 5540
2643     GOSUB 3530
2645     PRINT " ***** DATA was filed as < " ; Z1$ ; " >. *****"
2647     LET Z1$ = Z9$
2650     RETURN
3000 /*****
3010     OPEN "SOUTA" AS FILE 1
3020     PRINT #1
3030     PRINT #1
3040     PRINT #1 , "      " , 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 /*****
3510     PRINT CLEAR
3515     PRINT CURSOR(5,20) ; "      "
3516     PRINT CURSOR(5,19) ; " DATA NAME " ; Z1$
3520     PRINT CURSOR(18,18) ;
          INPUT "      " , 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 1
3590      NEXT I
3600      CLOSE 3
3610      RETURN
4000 /*****
4010      OPEN "SOUTB" AS FILE 2
4020      PRINT CLEAR
4030      INPUT "TYPE 0 FOR 1 2 3 ? " , 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 "TYPE 0 FOR 1 2 3 ? " , 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 /*****
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 /*****
4210      INPUT "TYPE 0 FOR 1 2 3 ? " , P7
4220      INPUT "TYPE 0 FOR 1 2 3 ? " , P9
4225      INPUT "TYPE 0 FOR 1 2 3 ? " , P6
4230      INPUT "TYPE 0 FOR 1 2 3 ? " , 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 /*****
4410      GOSUB 4100
4420      GOSUB 4200
4430      RETURN

```

```

4500 /PRINT CLEAR
4510 PRINT CLEAR
4520 INPUT "***** AVERAGED DATA NUMBER = " ; U1 ;
: LET U2 = U1
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 U1 = U1 - 1
4620 IF U1 = 0 THEN GOTO 4630
: ELSE
: GOTO 4560
4630 FOR I = 1 TO 320
4640 LET A(I) = W0(I) / U2
4650 NEXT I
4659 GOSUB 2300
4660 RETURN
5000 /PRINT CLEAR
5001 LET J9 = A(K+1)
: LET J8 = A(K+12)
: 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 / PRINT
5510 PRINT CLEAR
5515 PRINT " DATA NAME " ; Z1$
5520 PRINT " PRINT "
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 / FOR I=1 TO 316
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 '***** データをキュリオクシテクトサイ *****'
190 PRINT
200 /
201 /
210 LET C2 = 0
215 / カスタム
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 / ***** レコーダ"-スケール *****
330 INPUT " タテシ"ク リ ハ"-スライシ (cm) : " , Y9
340 INPUT " タテシ"ク リ メリ (cm/% ) : " , Y0
350 INPUT " ヨコシ"ク リ メリ (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   /----- ALL CLEAR -----/
561   /
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 ; " nanosecond
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 OAZ -----/
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*(I-1)+25 STEP 10
1490             LET Y4(I) = Y4(I)+Y3(I+J)
1500         NEXT J
1510         LET Y4(I) = Y4(I)/I
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 axes ? 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 , "M00,1000"
1770     PRINT #2 , "S5"
1780     PRINT #2 , "Q1"
1790     PRINT #2 , "PPercentage absorption"
1800     PRINT #2 , "M100,0"
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      /----- Variables -----
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 ' *** タチシ"ク リ へ"ースライン ヲ カケ"チクダ"タイ (%) : ' , Y9
2270      GOTO 1920
2280      /
2290      /
2300      CLOSE 2
2340      END

```