

2010.2.25

文部科学省「量子ビーム基盤技術開発プログラム」

シンポジウム

「荷電粒子および光子と物質の相互作用」
—基礎研究の現状と応用・社会との接点—

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

簗野嘉彦

hatano.yoshihiko@jaea.go.jp

「概要」

(I) はじめに

- (1) 放射線とは？
- (2) 放射線と物質の相互作用に関する理論の構築と実験研究の進展
- (3) 物質に対する作用は？ 「初期過程」と「基礎過程」
- (4) 「基礎過程」の観測はどのようにして行う？
- (5) 基礎研究の現状は？
どこまで分かっているか？ 今後の課題は？
物理学、化学、生物学、医学、工学、加速器学
- (6) その応用・社会との接点は？

(II) 初期過程

(III) 基礎過程

(IV) 基礎研究のまとめと応用・社会との接点

「参考文献」

- (1)Y. Hatano, Phys. Rep., 313, 109(1999).
- (2)Y. Hatano, J. Electron Spectr. Relat. Phenom., 119, 107(2001).
- (3)Y. Hatano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 76, 853(2003).
- (4)K. Kameta, N. Kouchi, and Y. Hatano, “Landolt-Boernstein”, New Series, Vol. I/17C, ed., Y.Itikawa, Springer-Verlag, Berlin(2003)p.4-1.
- (5)A. Mozumder and Y. Hatano (ed),”Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications.”, Marcel Dekker, New York(2004).
- (6)Y. Hatano, Y. Katsumura, and A. Mozumder (ed),”Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Recent Advances, Applications , and Interfaces.”, Taylor & Francis, Boca Raton(2010), in press.
- (7)Y. Hatano, Radiat. Phys. Chem., 78, 1021(2009).
- (8)Y. Hatano, Adv. At. Mol. Opt. Phys., 43, 231(2003).

- (9)Y. Hatano, S. Shida, and M. Inokuti, J. Chem. Phys., 48, 940(1968).
- (10)M. Ukai, S. Machida, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano, and K. Ito, Phys. Rev. Lett., 74, 239(1995).
- (11)N. Kouchi, M. Ukai, and Y. Hatano, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 30, 2319(1997).

- (12)籾野嘉彦、しょうとつ、2, 3(2005).
- (13)籾野嘉彦、JISTEC Reports, 72, 3(2009); 73, 3(2009).

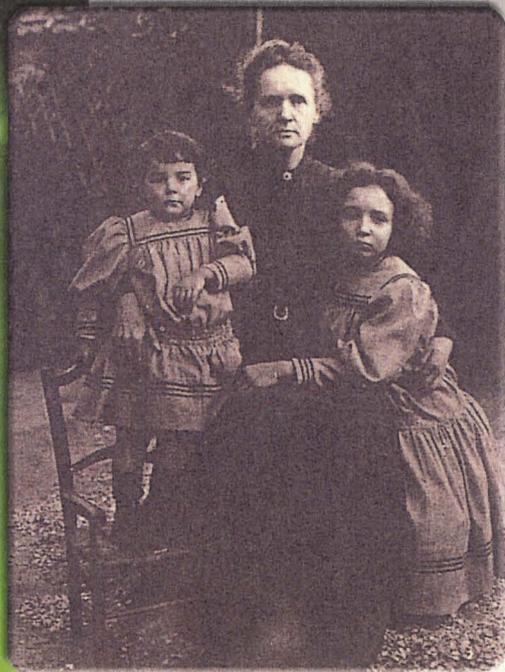
(I) はじめに

(1) 放射線とは？

- (i) **フォトン、光子、電磁波** (ガンマ線、X線、
遠紫外光、シンクロトロン放射光、レーザー光など)
- (ii) **電子** (ベータ線、電子線など)
- (iii) **重荷電粒子** (アルファ線、イオンビームなど)
- (iv) **その他の粒子** (中性子、陽電子、中間子、
ミュオン、ニュートリノなど)

Curie, Roentgen ら以降の

アルファ線、ベータ線、ガンマ線、X線と物質との相互作用に
関する現象論的な研究：透過性、感光現象、誘起電流、飛程、
トラック構造など。



●キュリー夫人と娘たち

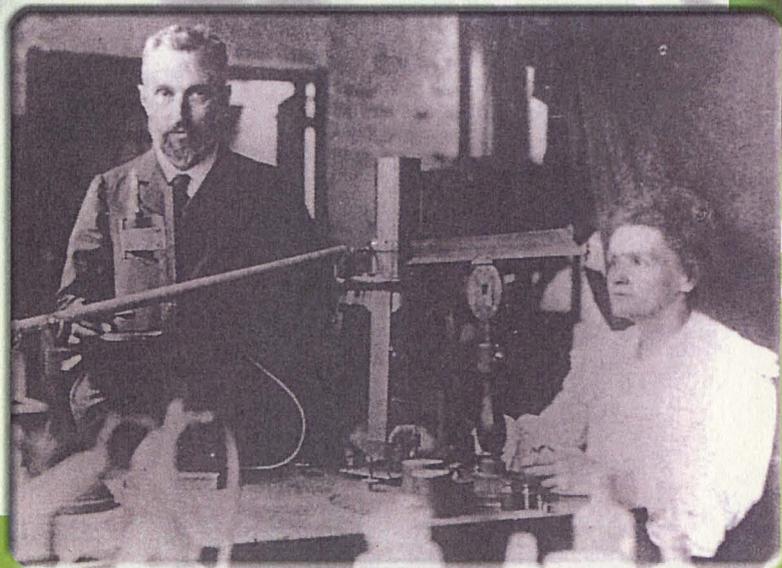
●X線が発見された頃の
手と指輪



●レントゲン博士

放射線計測、てなみた'33?」
JAEA, p.15

●ピエールの発明によるピエゾ電位計で
放射能強度を計るキュリー夫妻



(2)放射線と物質の相互作用に関する理論の構築

新しい研究の展開へ

Platzman, Fano, Inokuti らによる理論研究 (1955-1965)

新しい世界が拓かれ、現在に至っている。

(A)放射線と物質との相互作用を、高エネルギー 粒子と原子・分子・固体等の衝突過程として捉えて、

(B)放射線の種類によらず、その共通点を「二次電子」の生成とし、そのエネルギーを中・高エネルギー、亜励起エネルギーに分類。放射線作用の本質を電子衝突過程として、これにBethe近似を適用。

電子と原子・分子・固体等の衝突過程を、これらに対して白色光が照射されるようなモデルに置き換えて、フォトンの全エネルギー領域または全波長領域におけるフォトンとこれらとの相互作用と考えると、この衝突過程を表式化。

すべての放射線的作用について、その初期過程の統一的な理解へ。

しかし、フォトンが永年にわたって未解明。

実験研究へのインパクトと実験研究の大きな進展

原子衝突研究および原子分子高励起状態研究の活性化 (1970-現在)

* 電子衝突、イオン衝突等のデータからフォトン衝突データの抽出 (Fano-plot or Platzman-plot)

(Poor man's synchrotron 実験、Brion ら)

* 放射線化学実験による「分子超励起状態」重要性の指摘,
「光学近似」による G 値の計算 (Hatano ら)

* 電子・分子衝突 Doppler 分光 (Hatano, Oda, Ito, Kouchi ら)

* シンクロトロン放射光 (SR) 実験へ (1980-現在)

最初のSRパルス実験 (Xe_2^* の衝突脱励起過程, Hatano ら 1980)

幾何異性体 f 分布測定 (Koizumi ら 1985)

(PF の完成 : 1984)

国内外での SR 利用の活性化 (1985-現在)

(3) 物質に対する作用は？

(i) 物質(原子・分子)の電離 (イオン化) と励起

「初期過程」 Primary processes

エネルギー付与スペクトル Energy deposition spectrum

$AB \xrightarrow{\Lambda} AB^+ + e^-$: 電離 (イオン化)

AB^* : 励起

AB^{**} : 超励起

(ii) 電子、イオン、励起原子・分子、フリーラジカルの生成

→ 原子・分子との衝突過程、反応過程

化学結合の切断へ。

「基礎過程」 Fundamental processes

表1 放射線化学反応における主要な反応素過程

<u>物理的過程 (電子・分子衝突)</u>		
AB	$\begin{matrix} \rightarrow AB^+ + e^- \\ \rightarrow AB' \\ \rightarrow AB^* \end{matrix}$	直接イオン化 超励起 (直接励起) 励起
AB'	$\begin{matrix} \rightarrow AB^+ + e^- \\ \rightarrow A + B \\ \rightarrow AB'' \end{matrix}$	自己イオン化 解離 内部転換, その他
AB*	$\rightarrow A^+ + B$	イオン解離
AB* + AB または S	\rightarrow 生成物	イオン分子反応
[AB* + e ⁻]	$\rightarrow AB^*$	} 中和
AB* + e ⁻	$\rightarrow AB^*$	
AB* + S ⁻	\rightarrow 生成物	
e ⁻ + S	$\rightarrow S^-$	電子付着 (捕捉)
e ⁻ + nAB	$\rightarrow e^-_{solv}$	溶媒和
AB*	$\begin{matrix} \rightarrow A + B \\ \rightarrow AB'' \\ \rightarrow BA \\ \rightarrow AB + h\nu \end{matrix}$	解離 内部転換または系間交差 異性化 発光
AB* + S	$\rightarrow AB + S^*$	エネルギー移動
AB* + AB	$\rightarrow (AB)_2^*$	エキシマー生成
2A	$\begin{matrix} \rightarrow A_2 \\ \rightarrow C + D \end{matrix}$	ラジカル再結合 不均等化
A + AB	$\begin{matrix} \rightarrow A_2B \\ \rightarrow A_2 + B \end{matrix}$	付加 引き抜き

物理化学的過程

化学的過程

生物学的・医学的過程

(4) 「基礎過程」の観測は

どのようにして行う？

@いろいろな分光法 (スペクトロスコピー)

反応 (衝突) 粒子、反応分子種 Species

濃度 (密度) の時間分解測定、または

トラップ (凍結) 測定

「パルスラジオリシス法」、「剛性溶媒法」

Pulse-radiolysis method, Rigid-matrix method

光吸収、発光、ESR、電気伝導度、質量分析

@最終生成物分析 (クロマトグラフィー等)

Product-analysis method

(5) 基礎研究の現状は？

どこまで分かっているか？

今後の課題は何か？

物理学、化学、生物学、医学、工学、加速器学

(6) その応用・社会との接点は？

(1) "Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications."

Eds. A. Mozumder and Y. Hatano,
Marcel Dekker, New York (2004).

(2) "Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Recent Advances, Applications, and Interfaces."

Eds. Y. Hatano, Y. Katsumura, and A. Mozumder,
Taylor & Francis, Boca Raton (2010), in press.

.

IAEA-TECDOC-799

Atomic and molecular data for radiotherapy and radiation research

Final report of a co-ordinated research programme



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY

IAEA

May 1995

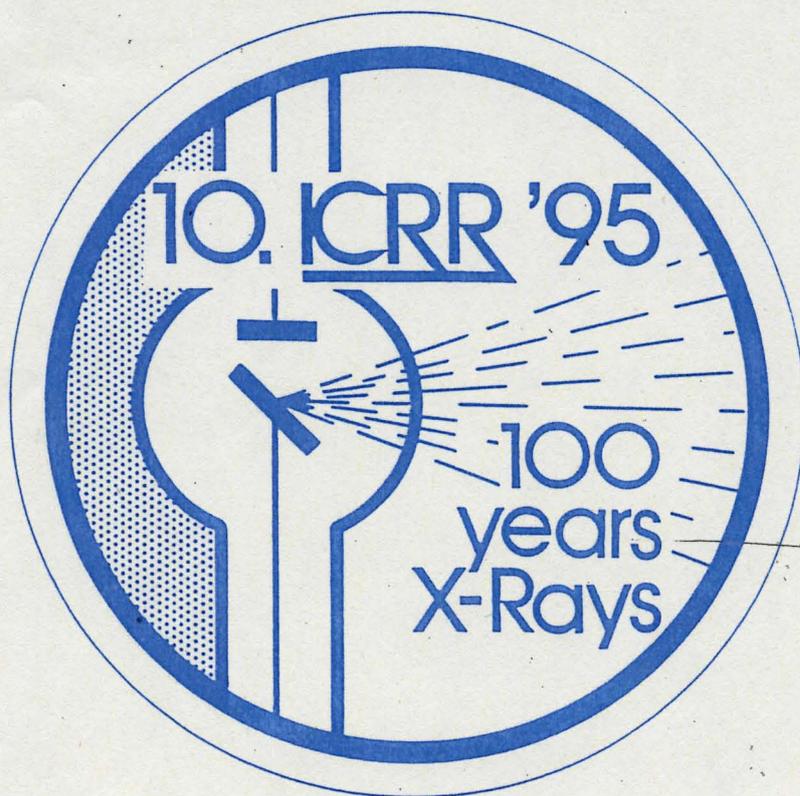
RADIATION RESEARCH 1895 - 1995

Congress Proceedings

Volume 2: Congress Lectures

Edited by

U. Hagen D. Harder H. Jung C. Streffer



**Tenth International Congress
of Radiation Research
Würzburg, Germany
August 27 - September 1, 1995**

APPLICATIONS OF SYNCHROTRON RADIATION TO RADIATION RESEARCH

Yoshihiko Hatano

Department of Chemistry
Tokyo Institute of Technology
Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

INTRODUCTION

Synchrotron radiation (SR) research is of great importance in understanding further radiation physics, chemistry, biology, therapy, and related fields [1-3]. Recent progress in SR research in general has been remarkable and ascribed to dedicated SR facilities newly established in 1980's [4]. The next third-generation SR sources with insertion devices, i.e., undulators and wigglers, are now becoming further available, providing us with SR of extremely high brightness [5].

In this paper, a survey is given of recent advances in the application of SR to radiation research with particular emphasis on its application to further understanding of the interaction of ionizing radiation with matter.

INTERACTION OF PHOTONS WITH MOLECULES AND ITS RELATION TO THE EFFECTS OF IONIZING RADIATION

The absorption of a single photon results in an electronic transition of a molecule from the ground state 0 to a final state j [3, 6]. The transition probability is expressed in terms of the optical oscillator strength f_j .

$$f_j(E_j) = (E_j/R) M_j^2, \quad (1)$$

where E_j , R , and M_j^2 are the transition energy, the Rydberg energy, and the dipole matrix element squared for this transition as measured in atomic units, respectively. A set of E_j and f_j characterizes a discrete spectrum. To discuss a continuous spectrum, one expresses the oscillator-strength distribution as df/dE , which is proportional to the cross section for the absorption of a photon of energy E . The total sum of the oscillator strength including discrete and continuous spectra is equal to the total number Z of electrons in the molecule, viz.,

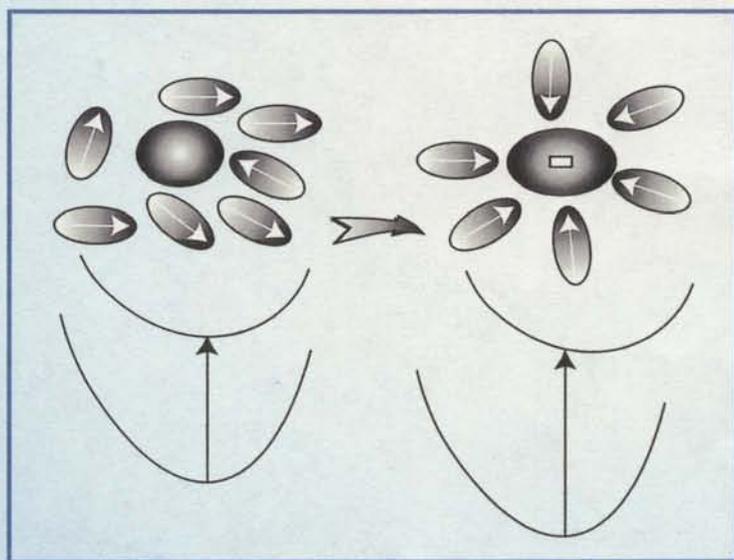
$$\sum_j f_j(E_j) + \int_I^\infty (df/dE)dE = Z, \quad (2)$$

where I represents the (first) ionization potential. Equation (2) is called the Thomas-Kuhn-Reiche (TKR) sum rule.

A decisive step in the physical and physicochemical stages of the

Charged Particle and Photon Interactions with Matter

Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications



edited by

A. Mozumder and Y. Hatano

Marcel Dekker, New York (2004)

(ISBN: 0-8247-4623-6)



”Charged Particle and Photon Interactions
with Matter. Recent Advances, Applications,
and Interfaces.”

eds.,

Y. Hatano, Y. Katsumura, and A. Mozumder,
Taylor & Francis, Boca Raton (2010), in press.

with 1200 pages for 34 chapters.

(II) 初期過程

「荷電粒子およびフォトンのエネルギーは、
どのようにして、どれだけ物質の方へ移るのだ
ろうか？」

「エネルギー付与スペクトル」

物質（原子・分子）の電子状態

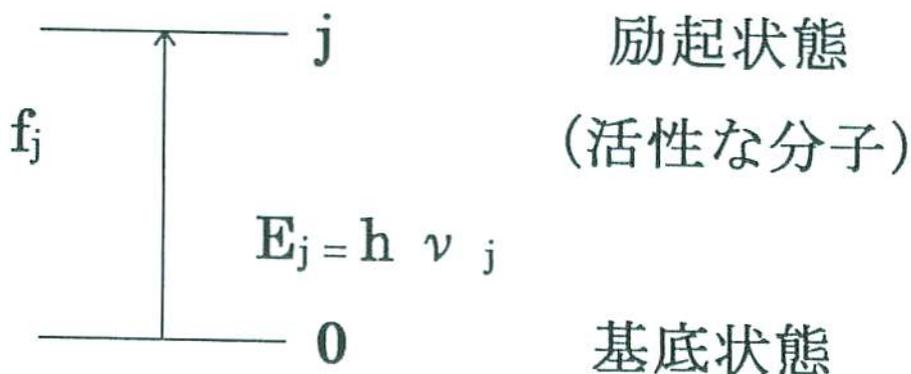
電離・励起・解離へ

光と分子の相互作用

吸収 回折、散乱 (対生成)

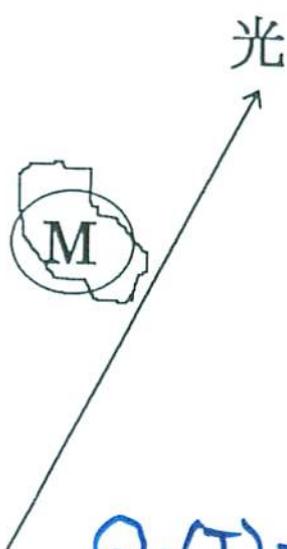
光学的振動子強度 ; f_j

(光吸収断面積に比例)



$$f_j(E_j) = (E_j/R) M_j^2$$

$\sum_j f_j = Z$ (総和則)



H; Z=1, H₂; Z=2

Ne, H₂O, NH₃, CH₄, HF; Z=10

$$Q_j(T) = \frac{4\pi a_0^2 R}{T} M_j^2 \ln \frac{4C_j T}{R}$$

電子, s, p, etc.

Born-Bethe理論
(光学近似)

「初期過程」 Primary processes

エネルギー付与スペクトル Energy deposition spectrum

$AB \xrightarrow{\Lambda} AB^+ + e^-$: 電離 (イオン化)

AB^* : 励起

AB^{**} : 超励起

放射線作用に関する理論的解析から、

「超励起、超励起状態という考え」の提案

R.L.Platzman (1962)

$AB^{**} \rightarrow AB^+ + e^-$: 自動電離

$A + B$: 解離

A, B は “ホット” ?

Hydrogen Formation and Superexcited States in the Radiolysis of Liquid Olefins

超励起状態

YOSHIHIKO HATANO AND SHOJI SHIDA

Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan

AND

MITIO INOKUTI

Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois

(Received 31 October 1967)

In a previous paper¹ on the radiolyses of liquid 1-butene and *trans*-2-butene, evidence was presented for a possible role of hot hydrogen atoms in radiation chemistry. Namely, hydrogen formation was interpreted in terms of the hydrogen-atom abstraction reaction by "hot" hydrogen atoms, with kinetic or electronic energies, formed by direct excitation which must at least partially involve *superexcitation*.² The purpose of the present Communication is twofold: firstly to report new data on liquid ethylene and propylene, and secondly to attempt quantitative substantiation of the previous viewpoint.¹

The yield g_s , per 100 eV energy absorbed, of a primary decomposition channel s may be estimated by the optical approximation.³ Namely, g_s is taken as proportional to an effective dipole matrix element squared for s (in atomic units):

$$M_s^2 = \int_{J_s}^{\infty} \phi_s(E) \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE, \quad (1)$$

where E is the excitation energy, R the Rydberg energy, df/dE the differential oscillator strength, $\phi_s(E)$ the probability of decomposition s upon excitation at E , and J_s the threshold excitation energy for s . Utilizing data on ionization, namely the W value (in electron volts) and M_i^2 , the dipole matrix element squared for ionization [defined in a way similar to Eq. (1)], we may write²

$$g_s = (100/W) (M_s^2/M_i^2). \quad (2)$$

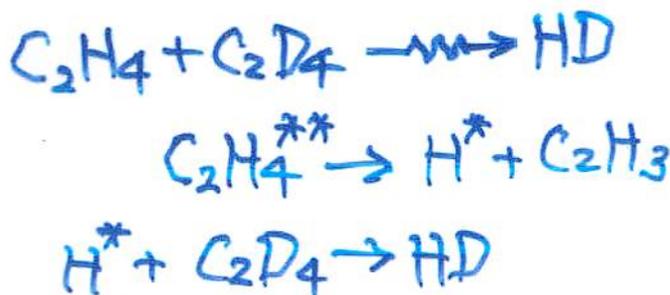
Since $G(H_2)$, the G value for hydrogen formation measured in our experiment,¹ is considered to represent the combined yield of hot hydrogen atoms and molec-

ularly detached hydrogen, we can compare $G(H_2)$ with g_s calculated from Eqs. (1) and (2) taking these two decomposition modes to be the channel s .

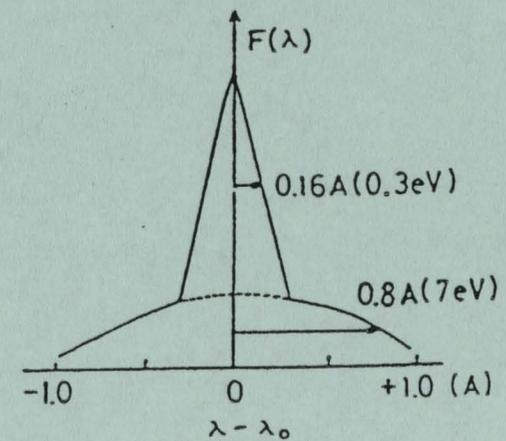
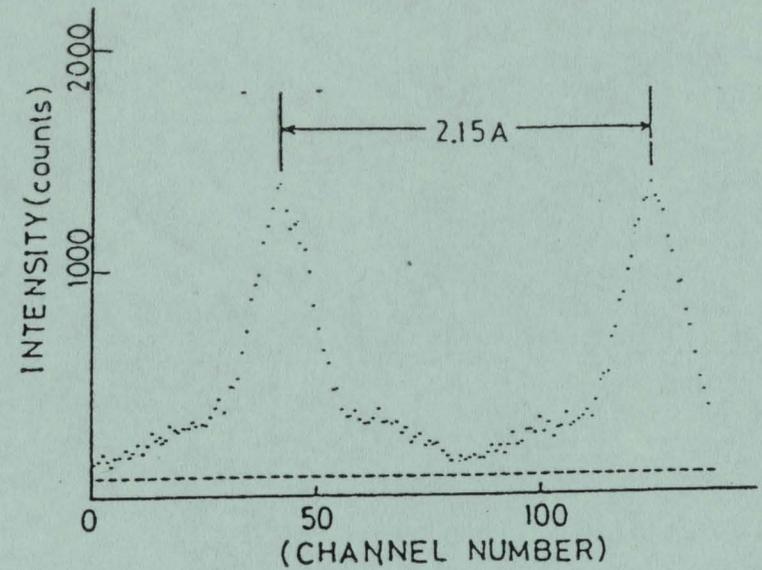
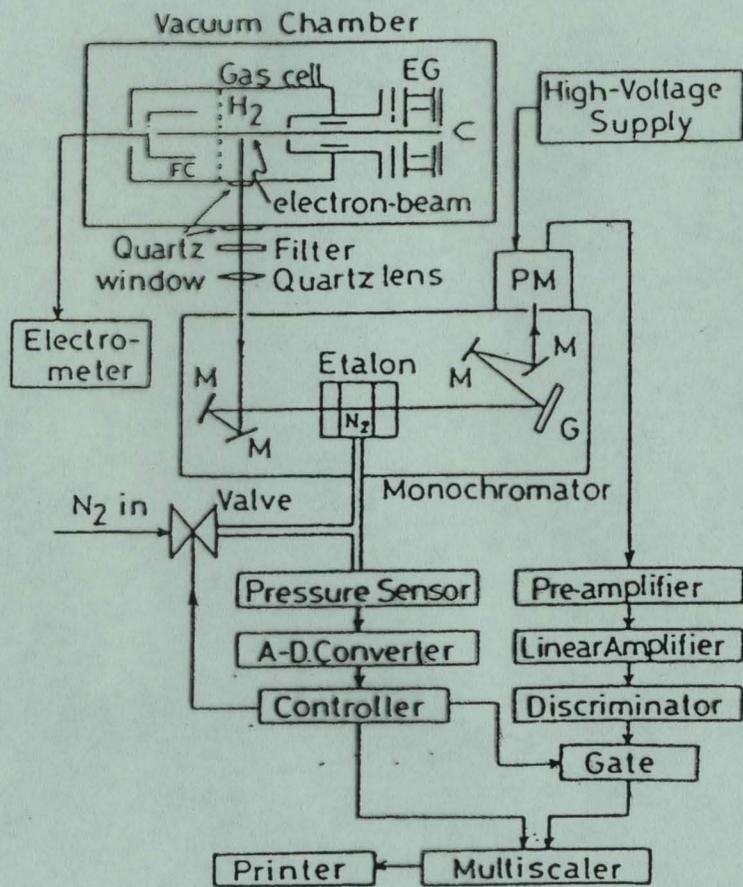
In calculating g_s by numerical integration in Eq. (1) we have utilized the following sources of information. The differential oscillator strength df/dE is deduced from photoabsorption⁴ and electron energy-loss data.⁵ The quantity M_i^2 is taken from ionization cross sections for fast electrons.⁶ The W value is quoted from an experiment,⁷ with the assumption that no artifact disturbing total ionization such as the Jesse effect is operative. As to the probability $\phi_s(E)$ for the decomposition giving a hot hydrogen atom or a hydrogen molecule, lack of directly relevant information forces us to consider a reasonable model. We shall tentatively assume that the above decomposition corresponds to all the pathways, except for ionization, by which superexcited states decay: $\phi_s(E) = 1 - \eta(E)$, $I < E$, where I is the ionization energy; $\eta(E)$ is the probability of ionization upon excitation at E and may be obtained from photon-impact data.⁴ The highly exploratory nature of the model must be emphasized. Firstly, contributions of hot hydrogen atoms from excitation in the region $J_s < E < I$ are not included. The value of J_s is difficult to estimate *a priori*. A reasonable assumption, however, is that J_s is near I , because neutralization (presumably resulting in states below I) has been experimentally found not to contribute appreciably to hydrogen formation.¹ Secondly, other decomposition modes, C-C bond rupture, have been disregarded. Presently available evidence does not seem to allow a conclusive statement as to this point,⁸ although a recent study indicates the predominance of the C-H bond rupture in photolysis of ethylene at 11.6-11.8 eV.¹⁰ Finally, possible influence of th

TABLE I. Comparison of calculated and observed hydrogen yields.

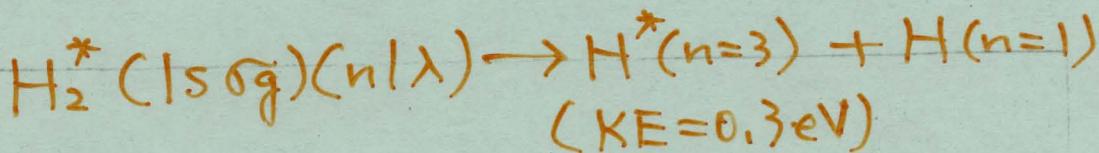
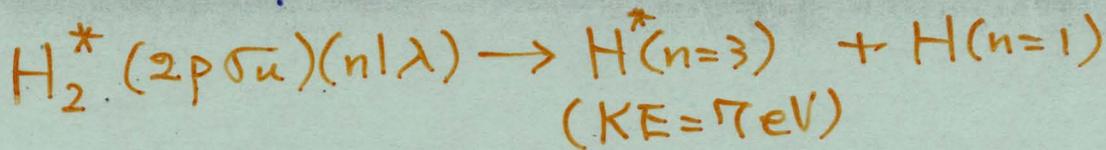
	g_s	$G(H_2)$	$G(H')$
1-C ₂ H ₄	0.7	1.2, 1.0 ^b	1.0 ^a
2-C ₂ H ₄	0.7	0.7 ^a	0.6 ^a
C ₃ H ₆	0.8	0.8 ^a	0.6 ^a
C ₃ H ₄	1.0	1.2 ^a	0.3 ^a
cyclo-C ₄ H ₈	...	1.3 ^d	...



バルマー線異常ドップラープロファイルとその観測装置
(Chem. Phys. (1976))



H₂ superexcited states



Chem. Phys. (1976)

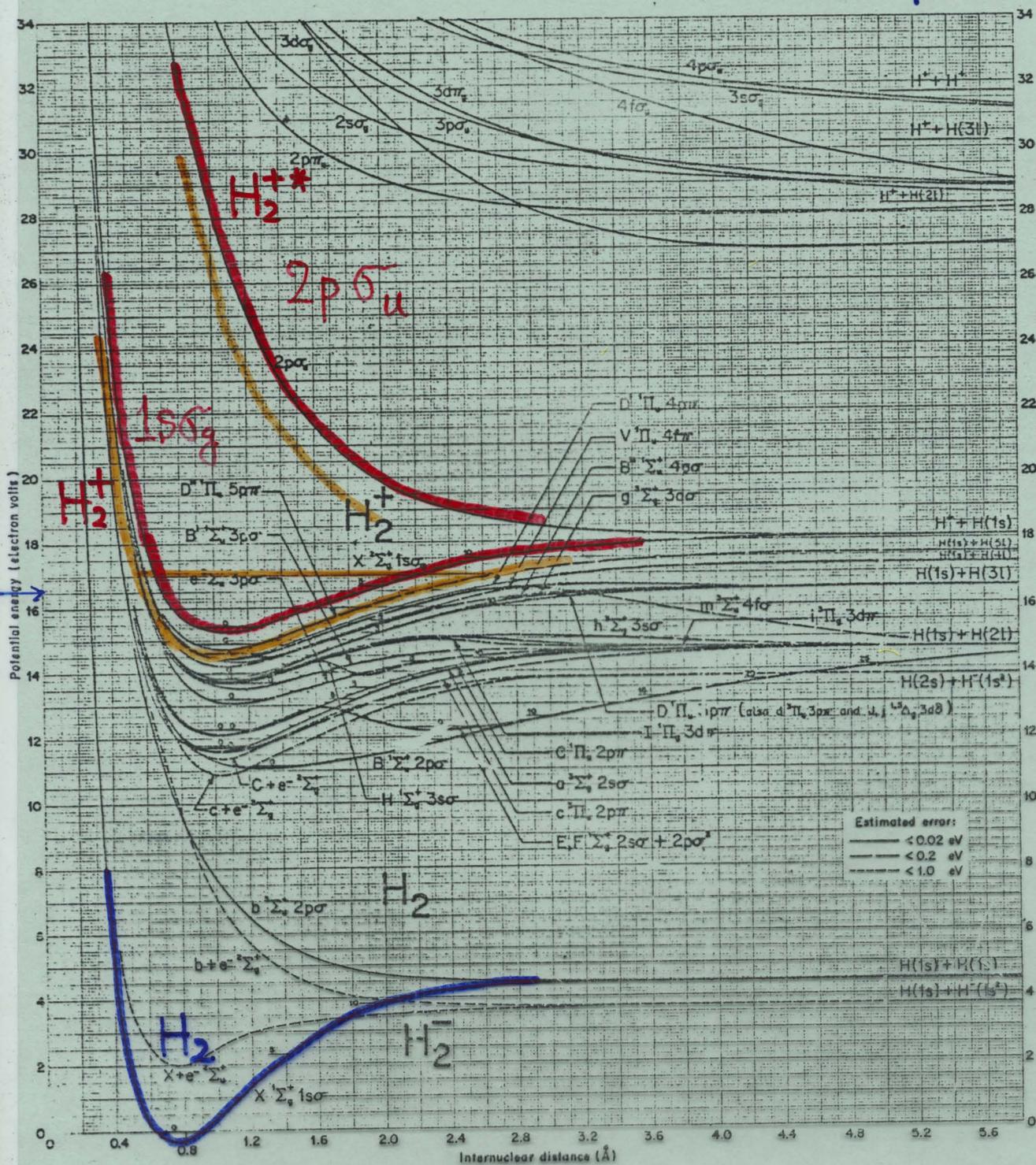
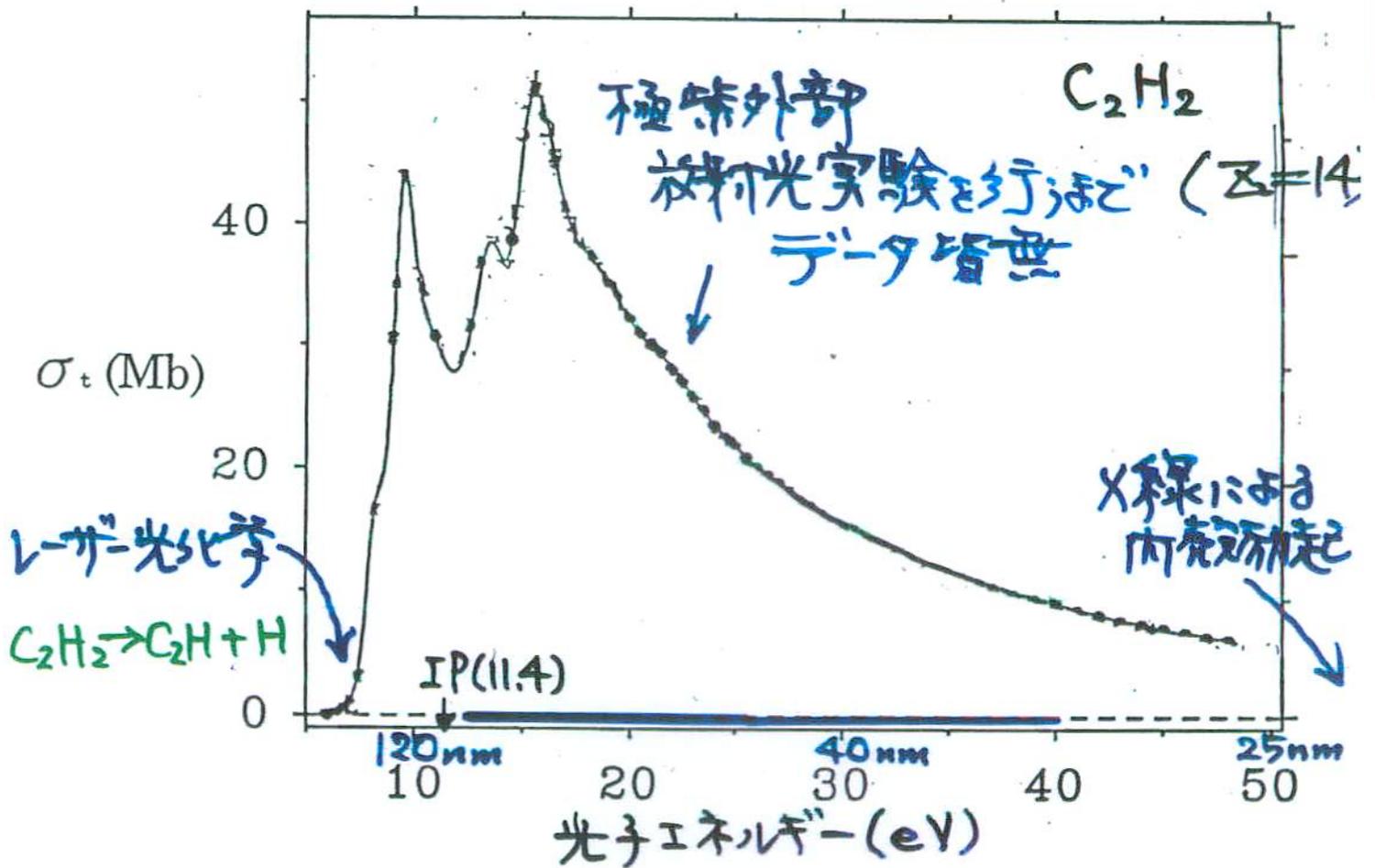


Fig. 2 - Potential-energy curves for H₂⁺, H₂, and H₂^{*}

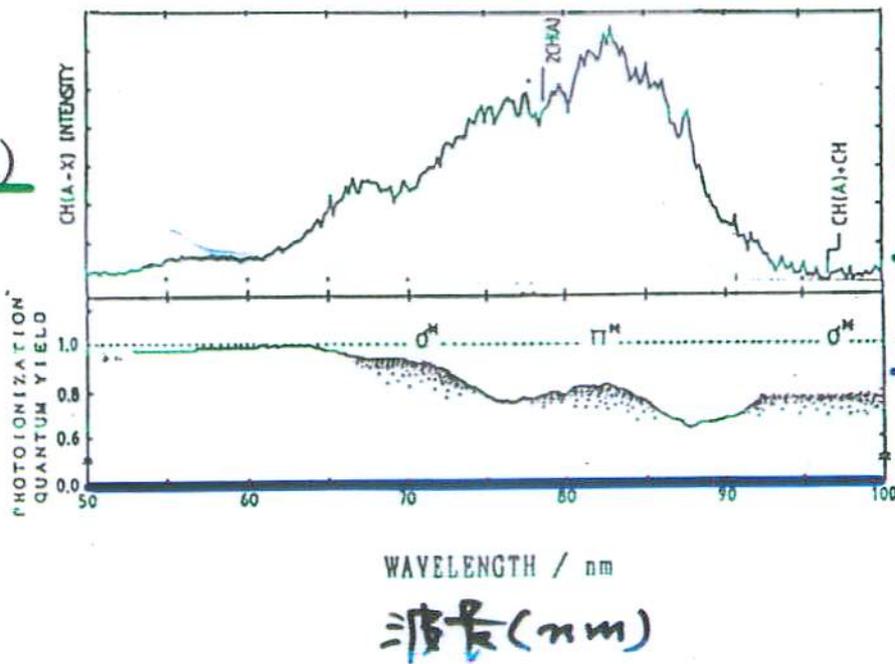
LOCKHEED PALO ALTO TEL. LAB.
 LINDO 5-10-69 / NOV 1976
 T. B. Sharp



アセチレンの光学的振動子強度分布 (光吸収断面積)

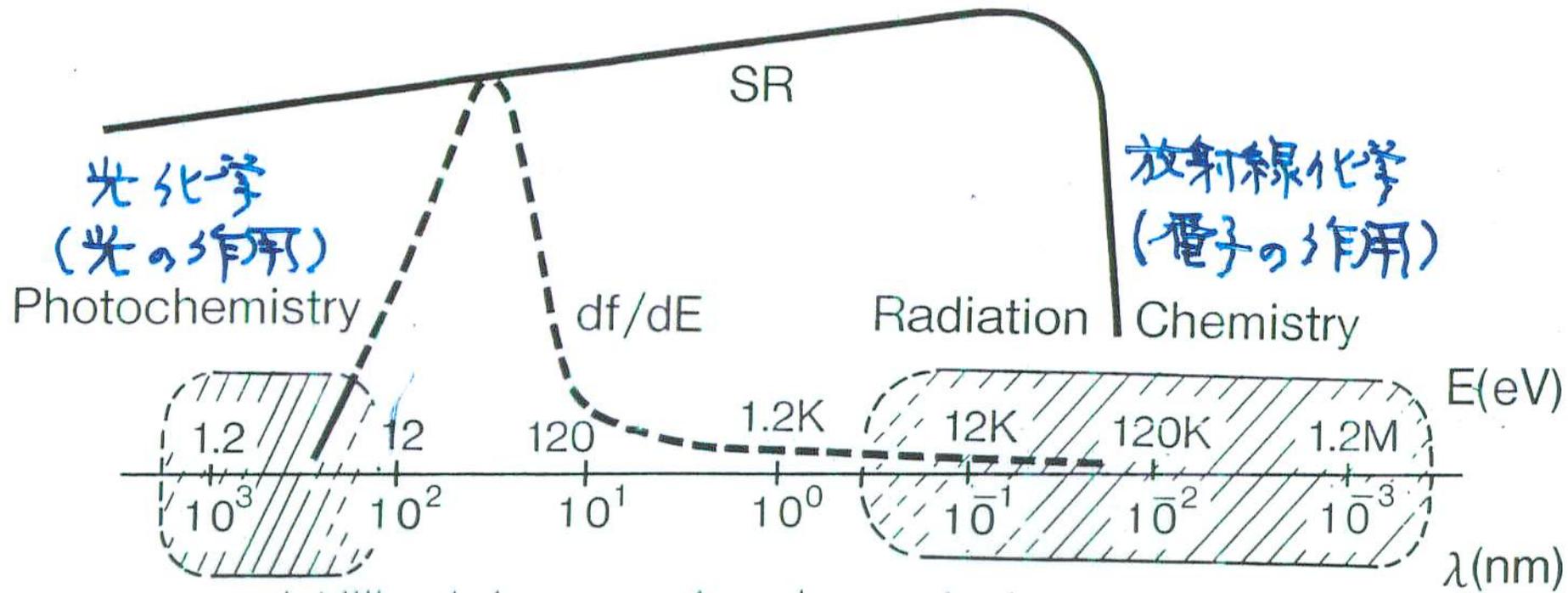
J. Chem. Phys. (1991)

CH(A → X)



解離フラグメントの発光励起スペクトル

J. Chem. Phys. (1991)



光化学
(光の作用)

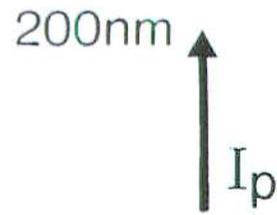
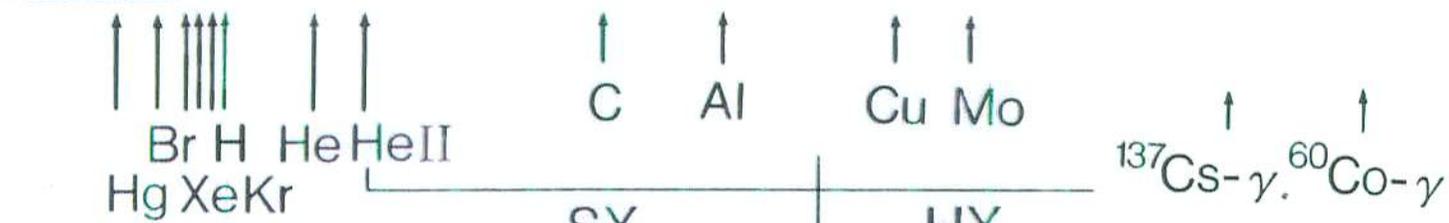
Photochemistry

放射線化学
(電子の作用)

Radiation Chemistry

E(eV)

λ(nm)



極端紫外

真空紫外

電磁波・光子

$$E = h\nu$$

$$c = \nu\lambda$$

$$E \cdot \lambda = 1.24 \times 10^3 \text{ eV} \cdot \text{nm}$$

Phys. Rep., 313, 109-169 (1999)

ISSN 0370-1573

PHYSICS REPORTS

A Review Section of Physics Letters

INTERACTION OF VACUUM ULTRAVIOLET PHOTONS WITH MOLECULES. FORMATION AND DISSOCIATION DYNAMICS OF MOLECULAR SUPEREXCITED STATES

Y. HATANO

Volume 313 Number 3

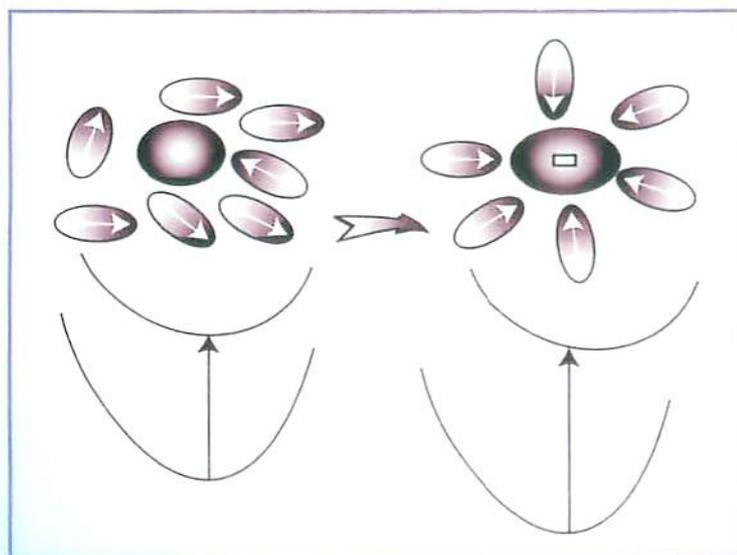
May 1999

NORTH-HOLLAND

<http://www.elsevier.nl/locate/physrep>

Charged Particle and Photon Interactions with Matter

Chemical, Physicochemical, and Biological Consequences with Applications



edited by

A. Mozumder and Y. Hatano

Marcel Dekker, New York (2004)

(ISBN: 0-8247-4623-6)



New
Series

LANDOLT- BORNSTEIN

Numerical Data
and Functional Relationships
in Science and Technology

GROUP I

VOLUME 17

Elementary
Particles,
Nuclei and Atoms

Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions

SUBVOLUME C

Interactions of Photons and Electrons
with Molecules



Springer

TIME-RESOLVED INVESTIGATION OF THE DE-EXCITATION OF XENON EXCIMER BY SF₆ AND N₂ EXCITED WITH SYNCHROTRON RADIATION

Yoshihiko HATANO, Masayoshi OHNO, Noriyuki KOUCHI, Hitoshi KOIZUMI, Atsushi YOKOYAMA
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

Goro ISOYAMA

Synchrotron Radiation Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Midori-cho, Tanashi, Tokyo 188, Japan

and

Hideo KITAMURA and Taizo SASAKI

National Laboratory for High Energy Physics (KEK), Oho-Machi, Ibaraki 305, Japan

Received 7 July 1981; in final form 11 September 1981

An attempt has been made to measure the rate constant for the de-excitation of a state-specified excimer using the pulse character of synchrotron radiation. The rate constants have been obtained for de-excitation of a vibrationally relaxed excimer Xe₂^{*}(0_v⁺; low *v*) by SF₆ and N₂ as 9×10^{-10} and 7×10^{-12} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ respectively.

1. Introduction

Synchrotron radiation (SR) is generally known as a pulsed, stable and tunable source of VUV radiation. These qualities are expected to be useful in studying spectroscopic and dynamic properties of highly excited atoms and molecules. A detailed knowledge of the de-excitation process of excited inert-gas atoms and molecules is very important in understanding the interaction of radiation with matter and various phenomena occurring in ionized gases such as electrical discharges, gas lasers, etc. The investigation has been carried out using mainly electron bombardment [1-3]. Recently, however, several time-resolved measurements have been carried out using the pulse character of SR [4,5]. A reaction scheme actually has become much simpler using SR than electrons. An analysis of the experimental results thus becomes easier, and more reliable.

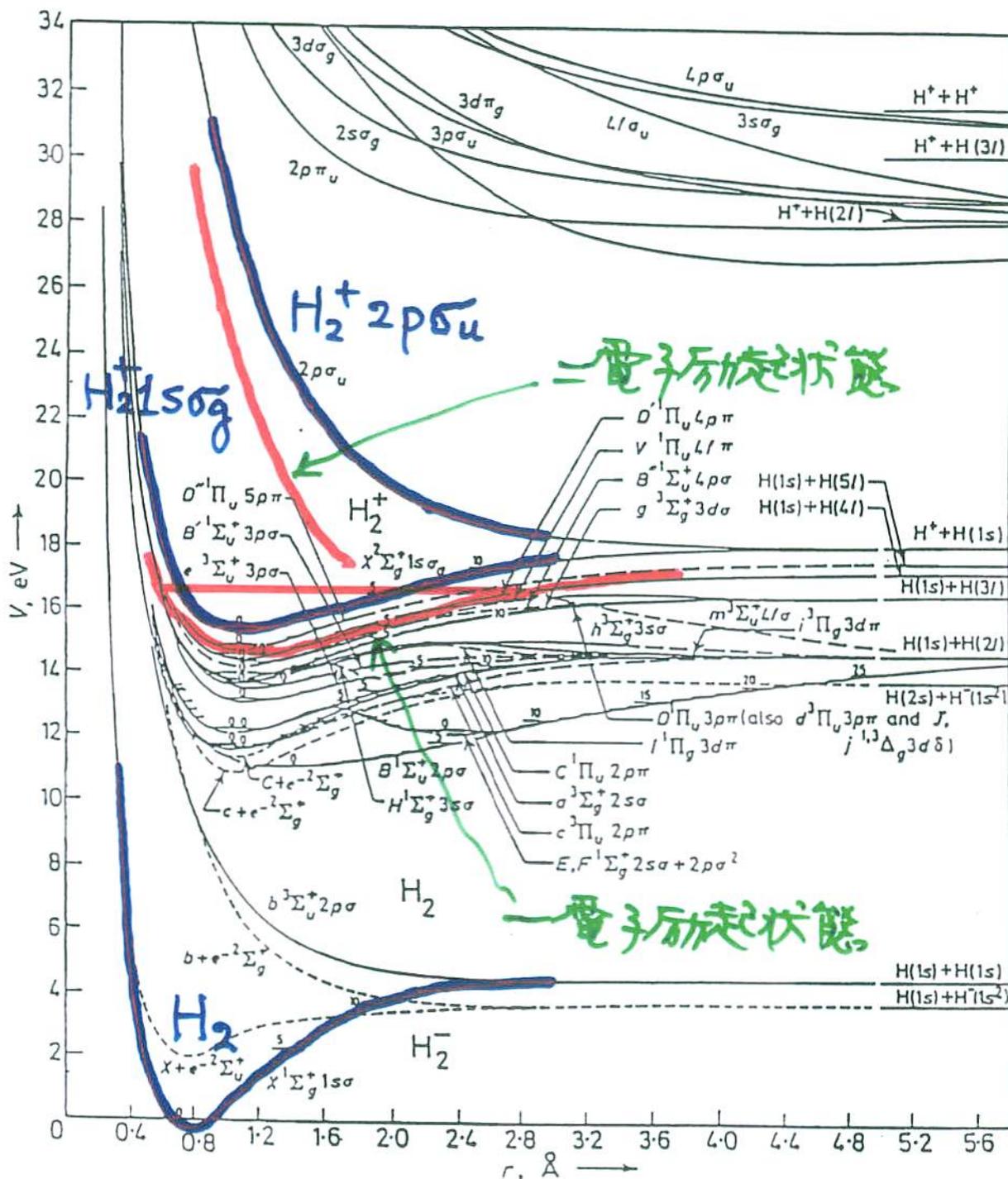
The SOR-RING [6] at SRL-ISSP has recently been successful in single-bunch operation, where the time interval between two pulses is 58 ns [7]. Here we re-

port results from a time-resolved fluorescence study of Xe-SF₆ and Xe-N₂ mixtures. This is the first attempt at using the pulse character of SR from the SOR-RING, which clearly shows for the first time SR is a promising tool for measuring the rate constant for the de-excitation of a state-specified inert-gas excimer by various molecules. Previous studies in other facilities [4,5,8], mainly on the spectroscopy of pure xenon or krypton systems, using SR were helpful for us to choose suitable experimental conditions for studying the de-excitation of excimers by foreign molecules. Excitation energies were chosen in order to populate only vibrationally excited Xe₂^{*}(0_v⁺ and 1_v) directly from Xe₂(0_v⁺), where the overall three-body collision process of excited xenon atoms and other processes to form excimers were negligible. The de-excitation rate constant of vibrationally relaxed Xe₂^{*}(0_v⁺) by SF₆ or N₂ has been obtained from the observed lifetime of the second continuum emission as a function of the pressure of SF₆ or N₂.

H₂分子超励起状態

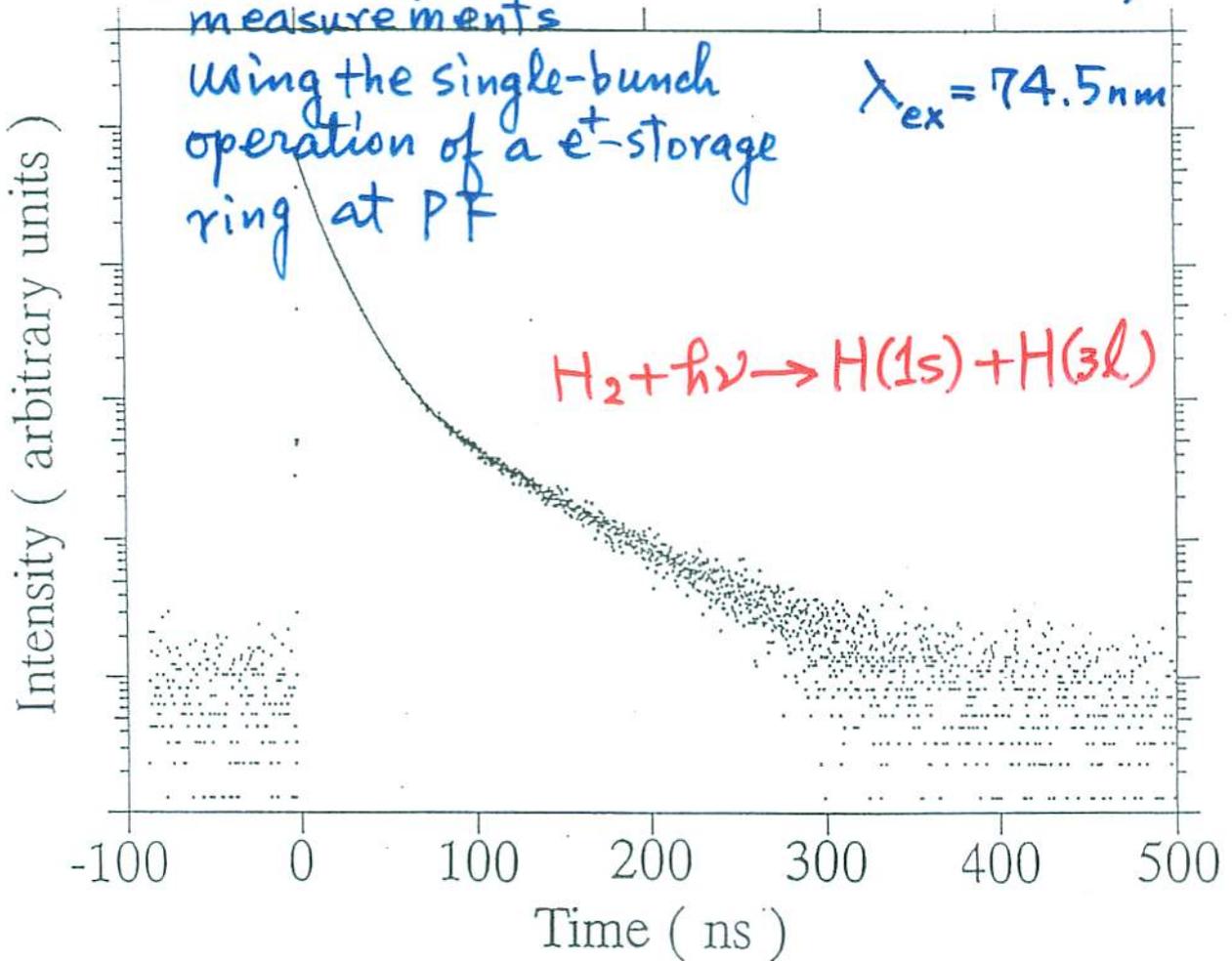
二電子励起状態: $H_2^{**}(2p \sigma u) (nl \lambda) \rightarrow H^*(3) \ 7eV$

一電子励起状態: $H_2^{**}(1s \sigma g) (nl \lambda) \rightarrow \ 0.3eV$



H₂のポテンシャルエネルギー曲線、

Time-dependent Balmer- α intensity measurements



Natural lifetimes of $\text{H}(3l)$

3s 160 ns

3p 5.4 ns

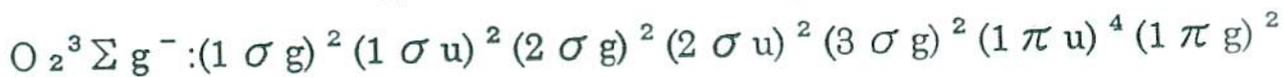
3d 15.6 ns

Three-component deconvolution

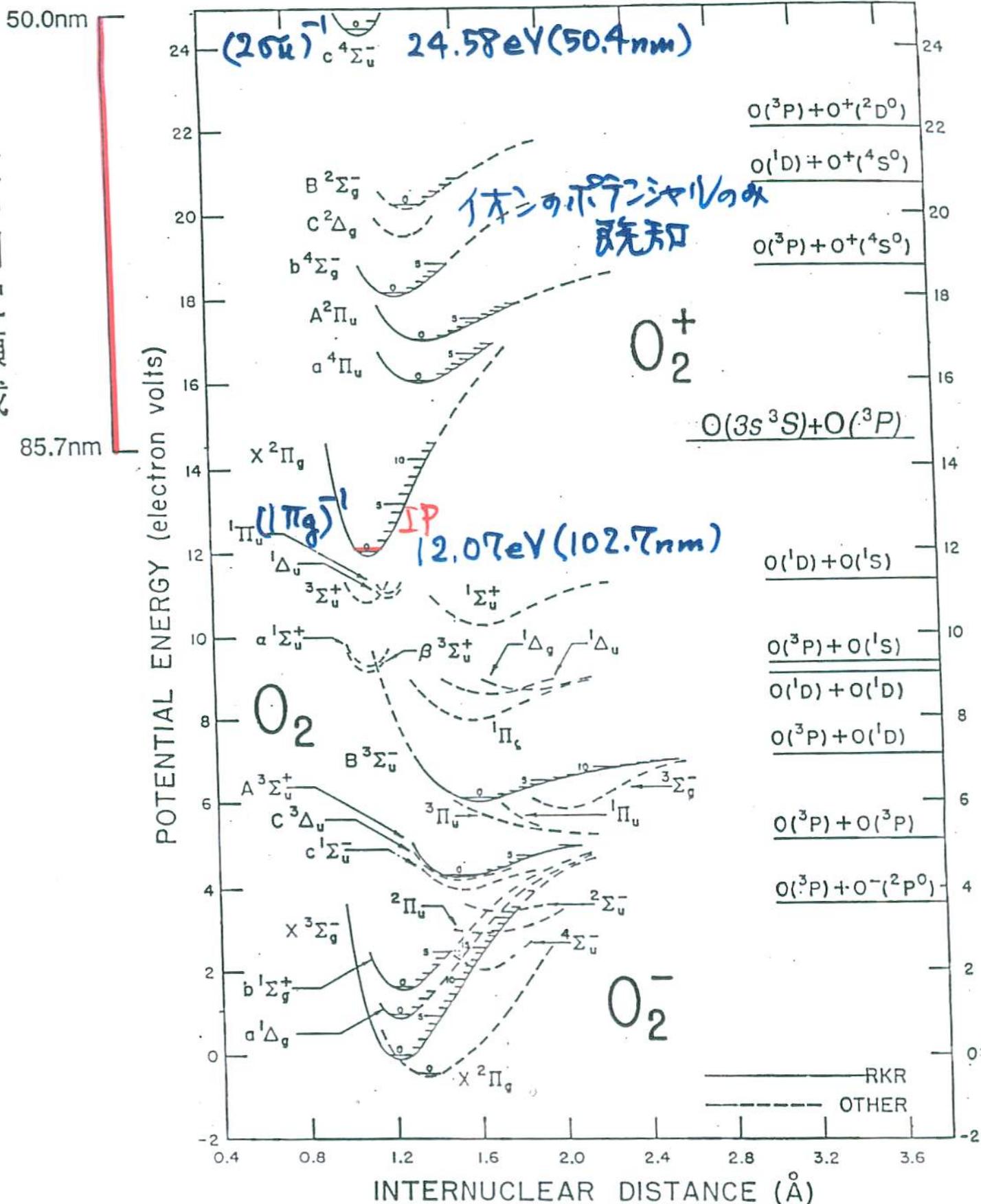
σ_{3s}	σ_{3p}	σ_{3d}	
13 ± 3	51 ± 2	36 ± 1	%

Ly- α

Doubly excited states



本実験の測定領域



O_2, O_2^+, O_2^- のポテンシャル曲線

Cf. Itikawa et al., J. Phys. Chem. Ref. Data (1989)
 Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data (1972)

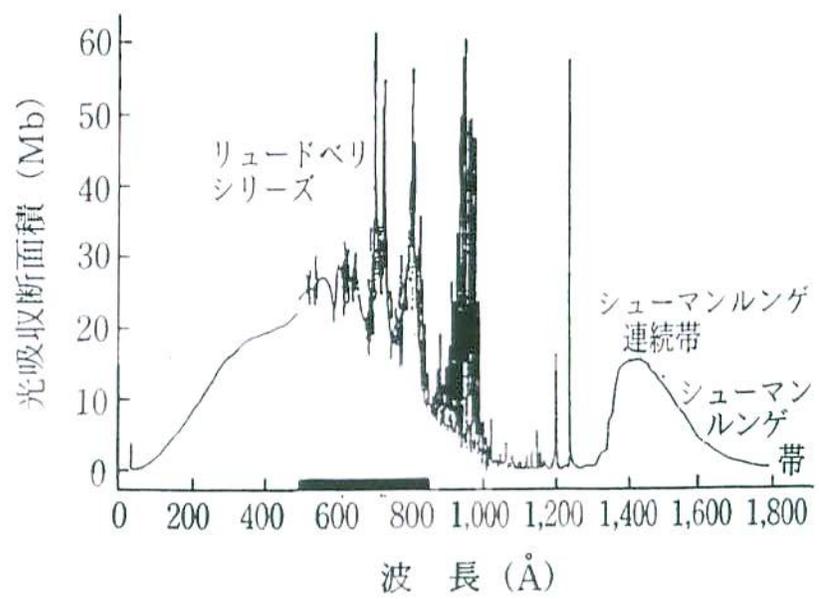


図 12 酸素分子の光吸収断面積

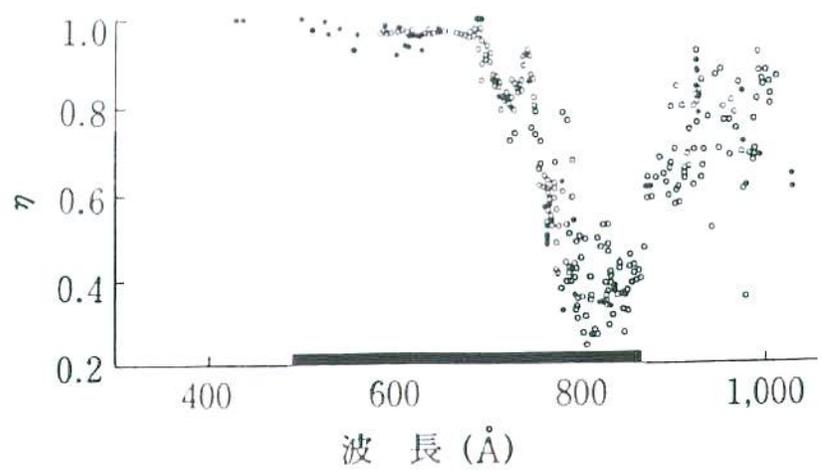


図 13 酸素分子の光イオン化量子収率

O_2

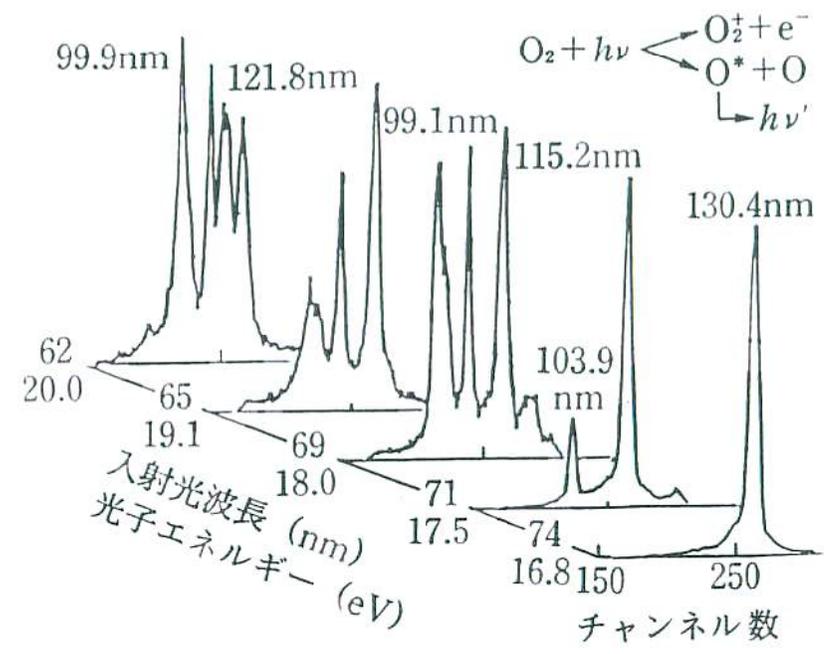
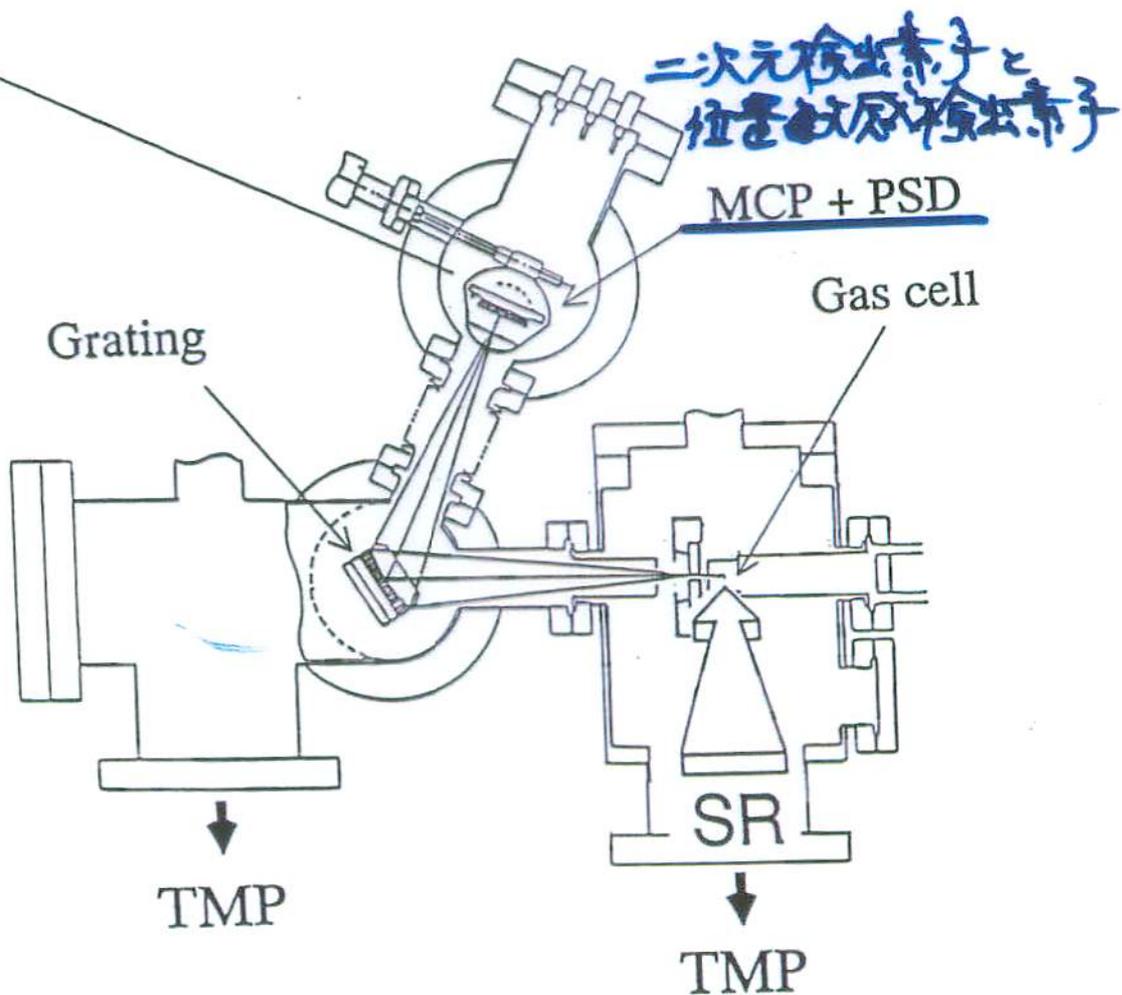
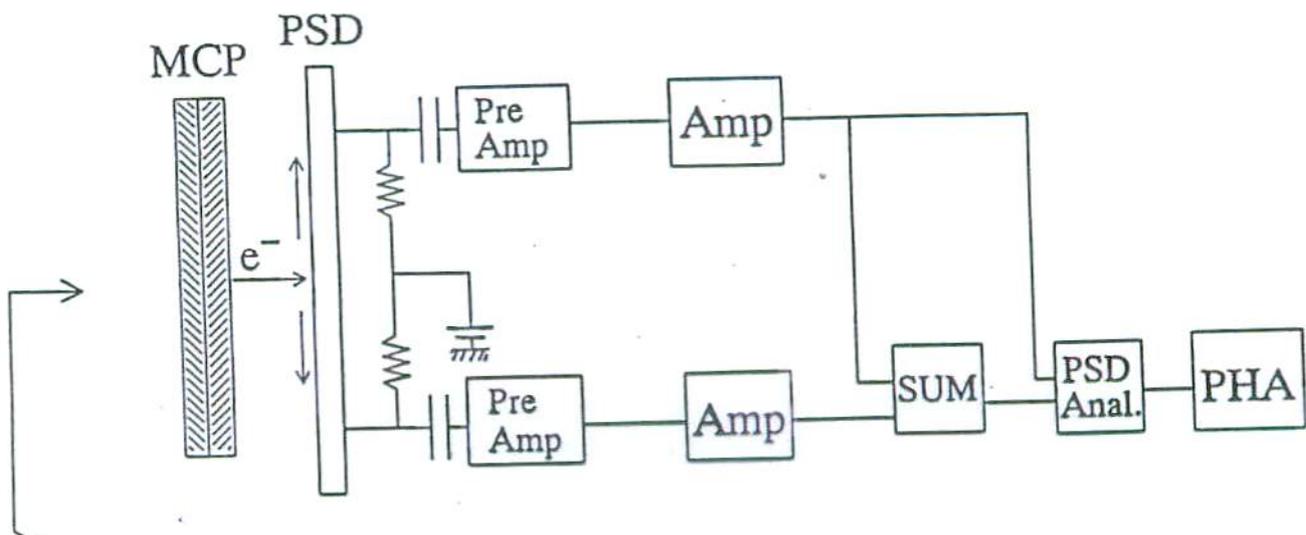


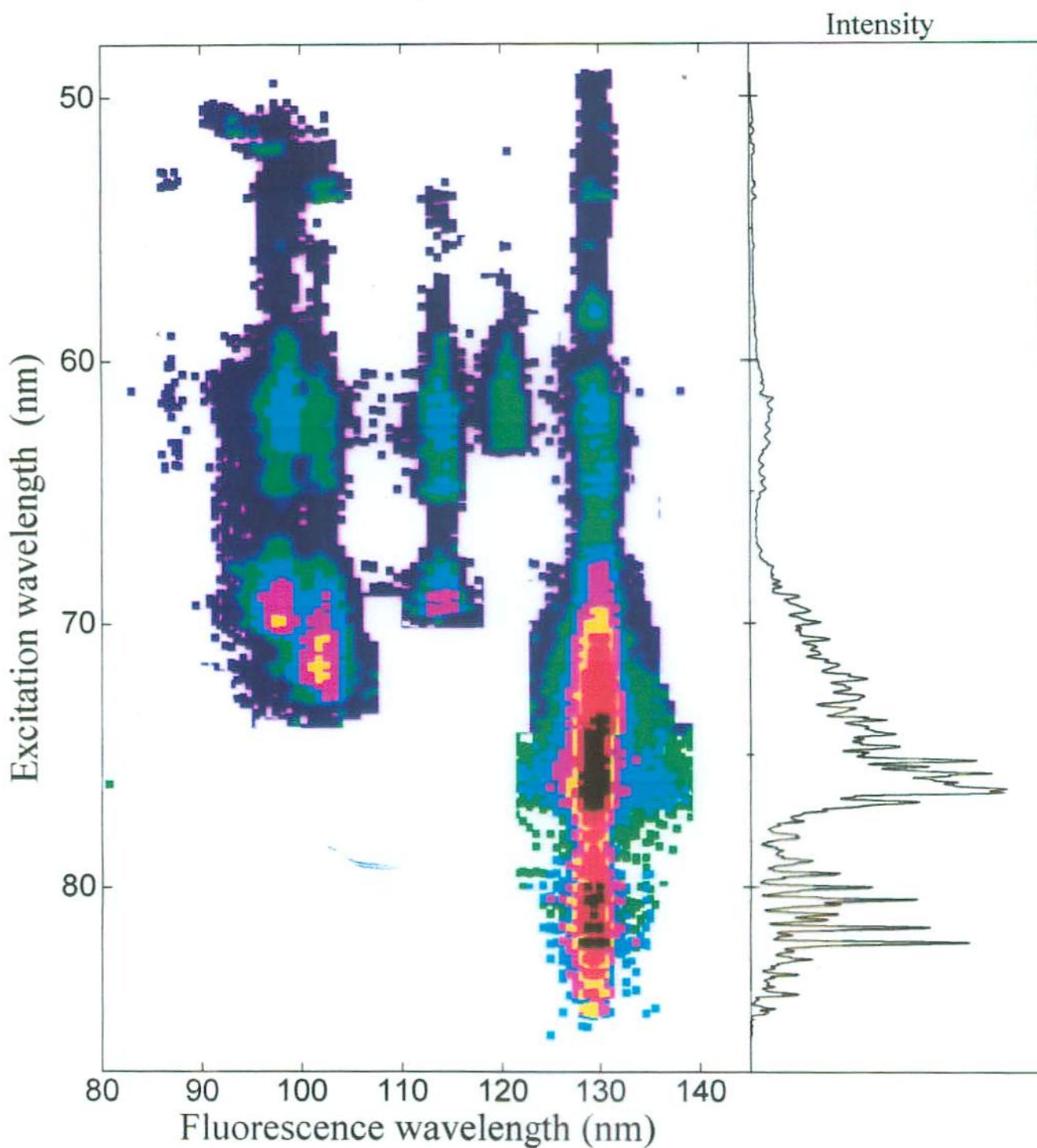
図 14 酸素分子の光解離



分子超励起状態中性解離過程2次元スペクトロスコピーの実験装置

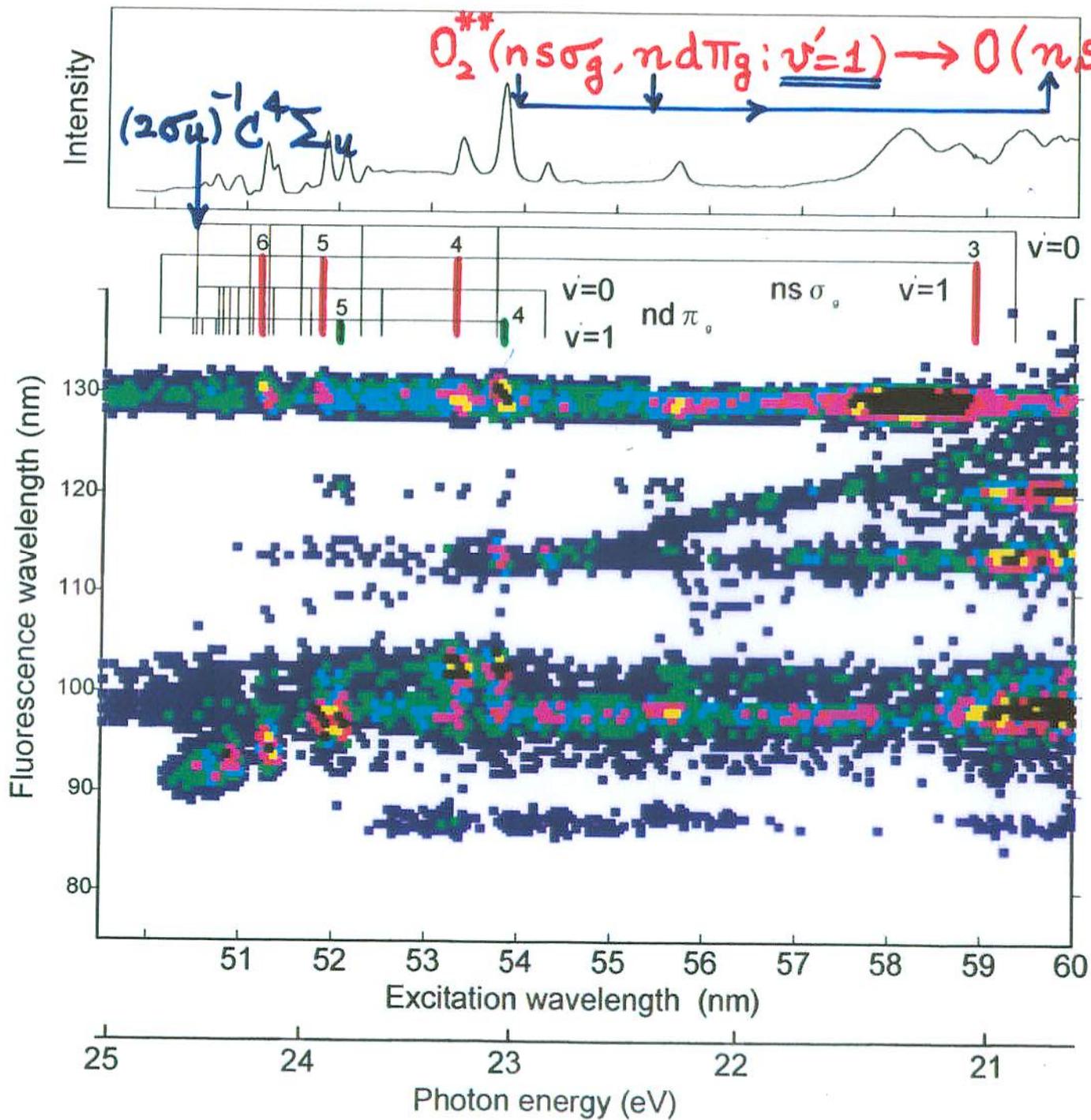
Phys. Rev. Lett. (1995)

Phys. Rev. Lett. (1995)



O₂分子超励起状態の中性解離過程の

2次元スペクトロスコピー

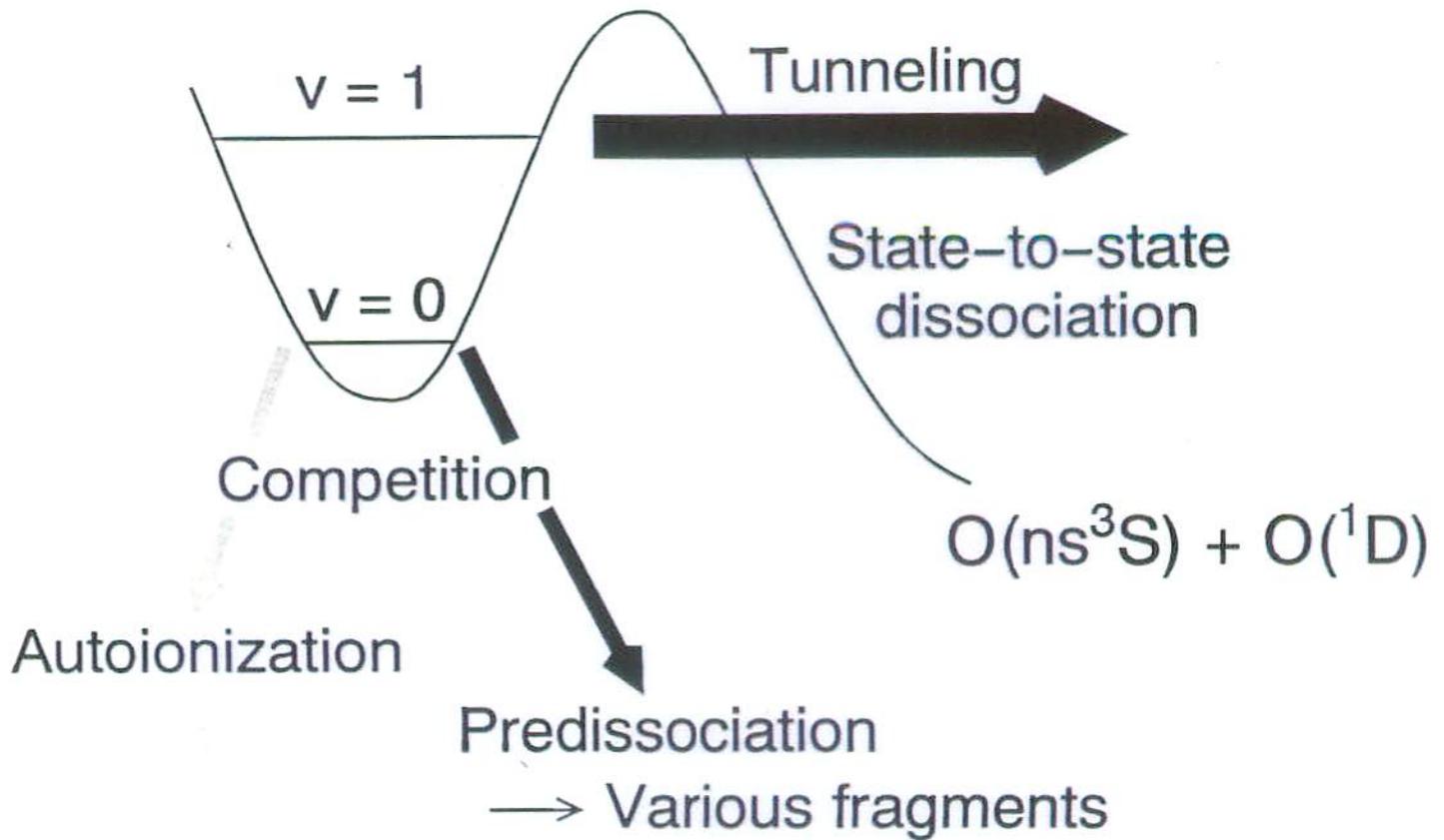


- $3s^3S \Rightarrow ^3P$
- $3s^1P^0 \Rightarrow ^1S$
- $3s^1D^0 \Rightarrow ^1D$
- $4s^3S \Rightarrow ^3P$
- $3d^3D^0 \Rightarrow ^3P$
- $3s^1P^0 \Rightarrow ^1D$
- $3s^3D^0 \Rightarrow ^3P$
- $5s^3S \Rightarrow ^3P$
- $6s^3S \Rightarrow ^3P$
- $7s^3S \Rightarrow ^3P$
- $3s^3P^0 \Rightarrow ^3P$

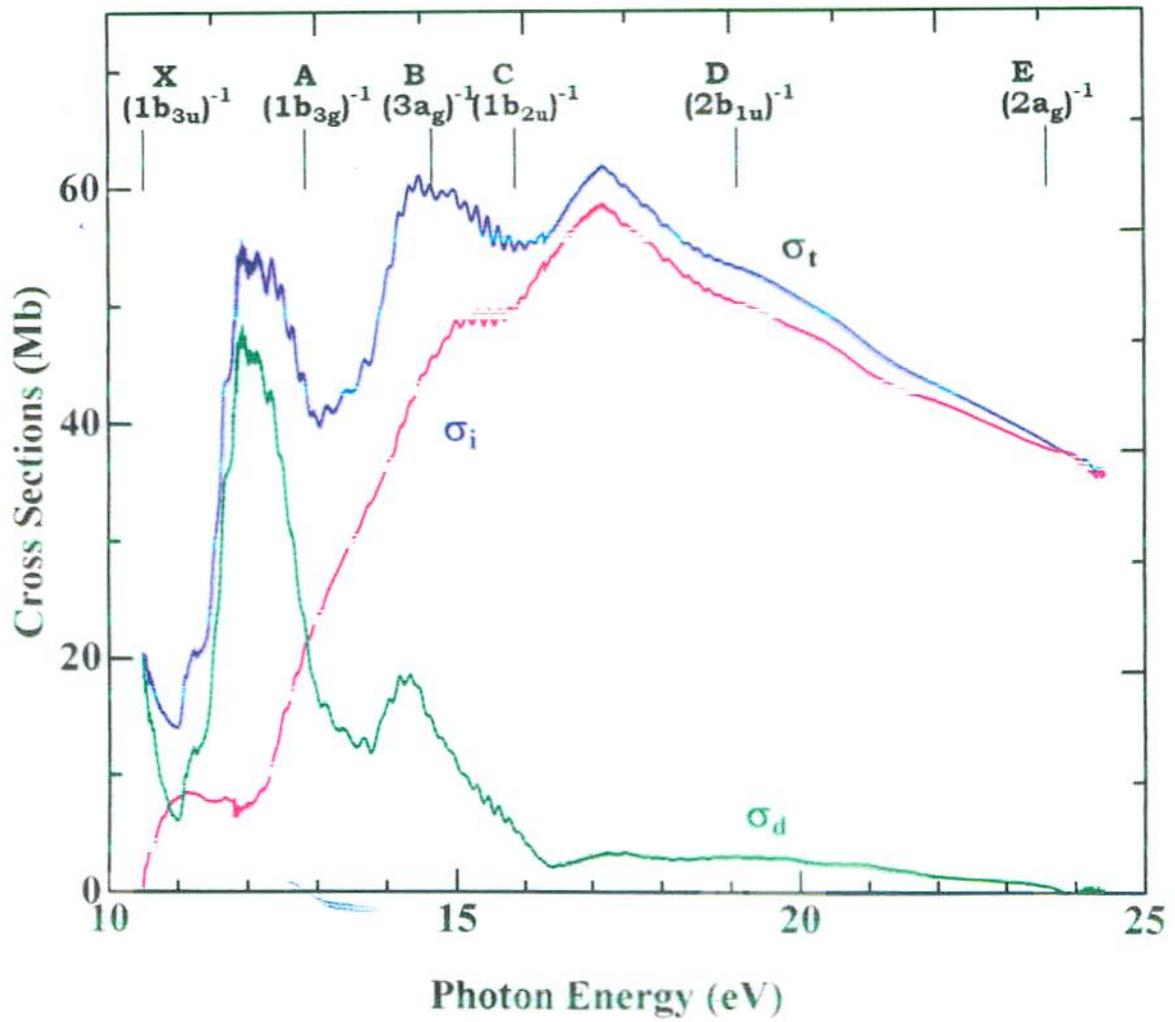
Phys. Rev. Lett. (1995)

Tunneling Predissociation

☆ $(c^4 \Sigma_u^-) ns \sigma_g$ or $nd \pi_g$



Among them
the $O(3s' ^1D \Rightarrow ^1D)$ fluorescence
is especially enhanced.



J. Electr. Spectr. Related Phenom.
(1999)

3D 2D XY S

- Mesh
- Contour
- Vector
- Scatter
- Shade
- Boundary

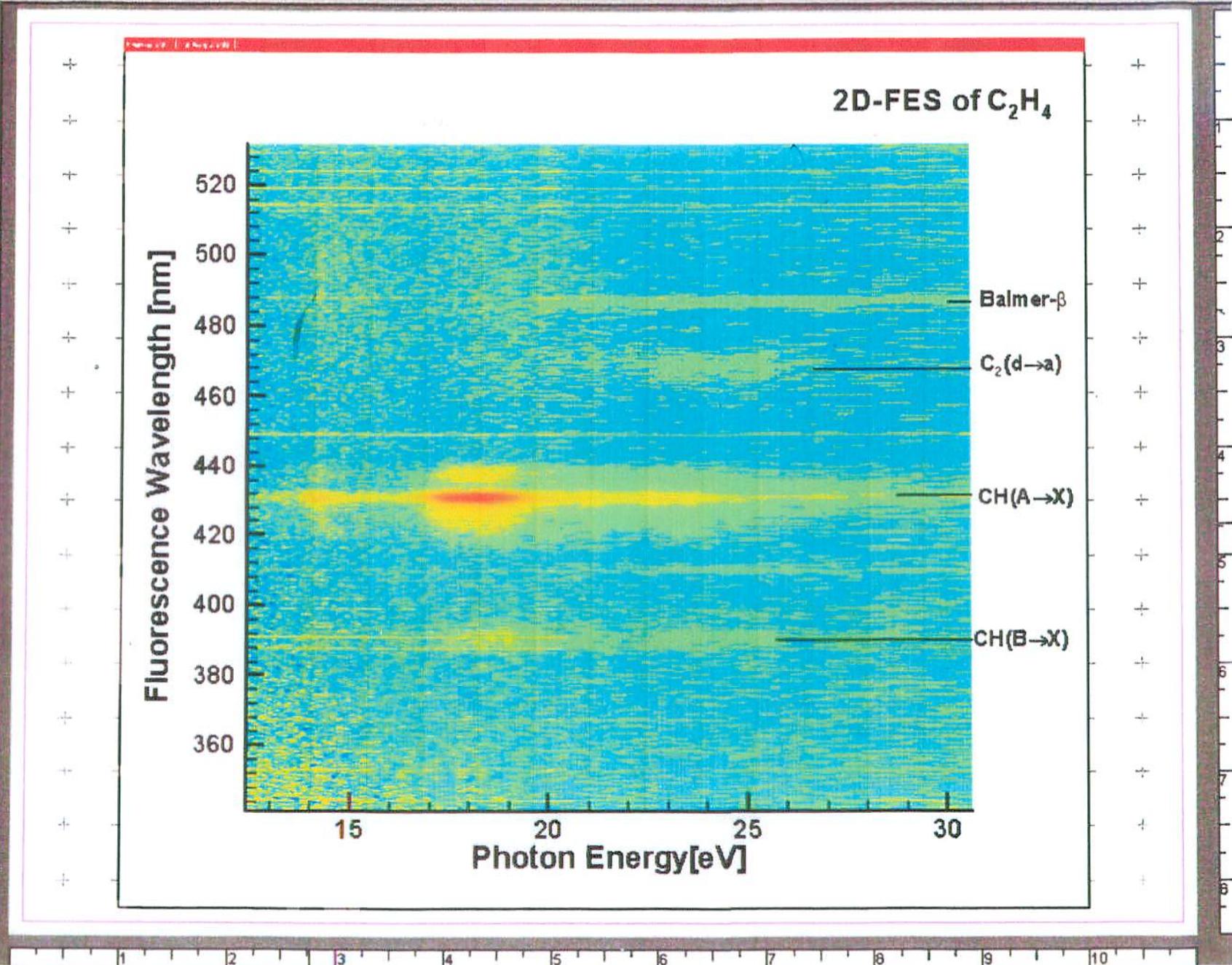
Redraw All Redraw

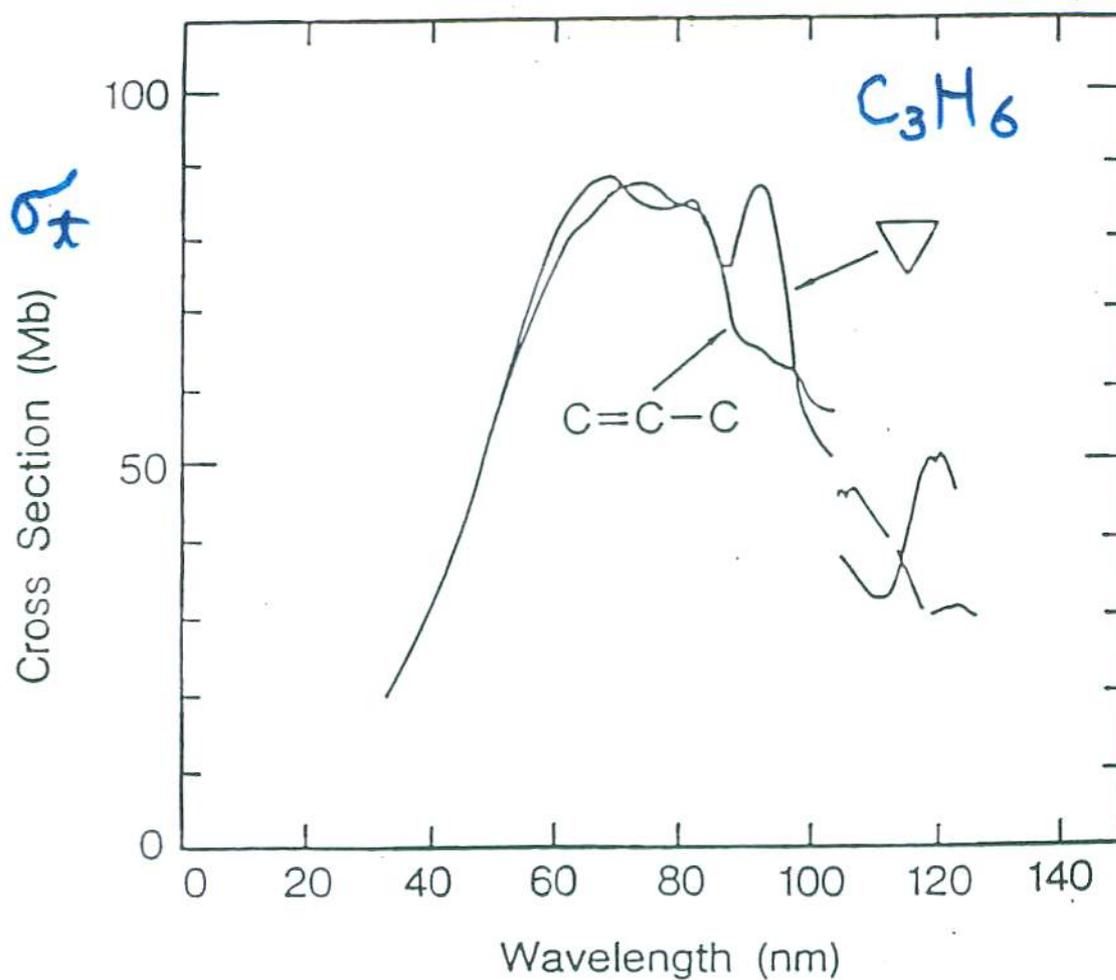
Quick Edit...

Tools

Plot Attributes...

- Snap to Grid
- Snap to Paper





J. Chem. Phys. (1985)

Sum of dipole oscillator strength distributions of C_3H_6

Wavelength (nm)	Cyclopropane	Propylene
Below I_p	0.746	0.507
$I_p - 105$	0.715	0.666
105 - 35	11.744	12.176
35 >		10.251
Total	<u>23.46</u>	<u>23.60</u>
Z		<u>24</u>

超励起状態の生成とその主要な緩和過程

$AB + \text{energy } (> \text{IP}) \rightarrow AB^{++} e^{-}$: 直接イオン化

$\rightarrow AB^{**}$: 超励起

AB^{**} (超励起状態) $\rightarrow AB^{++} e^{-}$: 自動イオン化

$\rightarrow A^{*} + B$: 解離

分子超励起状態とは？

イオン化ポテンシャル(IP)を越えるエネルギーを振動(回転)励起、2電子励起、または、内殻励起の形で保有した、分子の高 Rydberg 状態。(高励起 non-Rydberg 状態の場合もある)

その解離過程は？

低い励起状態のものとは著しく異なる。

★ 解離断片が大きな並進エネルギー、内部エネルギーを保有

★ 二重、三重結合の切断

分子は著しく電離しにくい

将来への課題と展望

- (1) 非発光解離断片の観測。
- (2) 回転状態を識別した分光。超励起状態の解離寿命の観測。
- (3) 光学的禁制状態。 コインシデンス EELS 分光。
- (4) 新理論の開発。
振動子強度分布の理論 (時間依存密度汎関数法)。
BO 近似の破綻。
- (5) 凝縮相へのアプローチ。
分子間力の効果 (クラスター)。
液・固相でのイオン化量子収率の測定。
- (6) 大きい分子、高分子等。

(III) 基礎過程の概観

表1 放射線化学反応における主要な反応素過程

物理的過程 (電子・分子衝突)		物理化学的過程	
AB	<ul style="list-style-type: none"> $\rightarrow AB^+ + e^-$ $\rightarrow AB'$ $\rightarrow AB^*$ 	<ul style="list-style-type: none"> 直接イオン化 超励起 (直接励起) 励起 	} 中和
AB'	<ul style="list-style-type: none"> $\rightarrow AB^+ + e^-$ $\rightarrow A + B$ $\rightarrow AB''$ 	<ul style="list-style-type: none"> 自己イオン化 解離 内部転換, その他 	
AB*	$\rightarrow A^+ + B$	イオン解離	
AB* + AB または S	\rightarrow 生成物	イオン分子反応	
[AB* + e ⁻]	$\rightarrow AB^*$	電子・イオン初期再結合	
AB* + e ⁻	$\rightarrow AB^*$	電子・イオン再結合	
AB* + S ⁻	\rightarrow 生成物	イオン・イオン再結合	
e ⁻ + S	$\rightarrow S^-$	電子付着 (捕捉)	
e ⁻ + nAB	$\rightarrow e^-_{solv}$	溶媒和	
AB*	<ul style="list-style-type: none"> $\rightarrow A + B$ $\rightarrow AB''$ $\rightarrow BA$ $\rightarrow AB + h\nu$ 	<ul style="list-style-type: none"> 解離 内部転換または系間交差 異性化 発光 	
AB* + S	$\rightarrow AB + S^*$	エネルギー移動	
AB* + AB	$\rightarrow (AB)_2^*$	エキシマー生成	
2A	<ul style="list-style-type: none"> $\rightarrow A_2$ $\rightarrow C + D$ 	<ul style="list-style-type: none"> ラジカル再結合 不均等化 	} 化学的過程
A + AB	<ul style="list-style-type: none"> $\rightarrow A_2B$ $\rightarrow A_2 + B$ 	<ul style="list-style-type: none"> 付加 引き抜き 	

生物学的・医学的過程

Electron-Ion Recombination

1) 2-body recombination in crossed beams

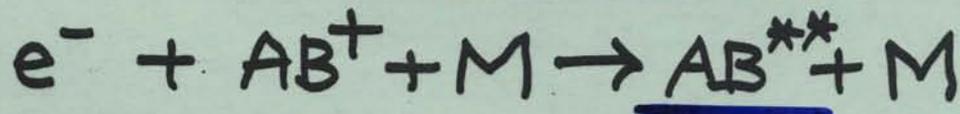
Dynamics of superexcited states



- pulsed or flowing afterglow
- merged beam
- cooler ring

2) Recombination in bulk gases

Collisional de-excitation of superexcited states

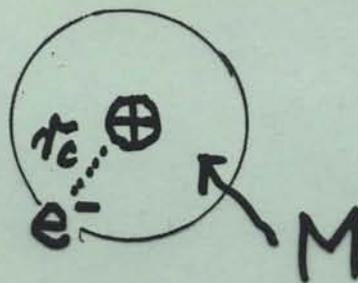


- pulse radiolysis

3) Recombination in dense gases, liquids, and solids

Langevin-Harper-Bates theory

Debye-Onsager-Smoluckowski theory



$$r_c \approx 10^2 \text{ \AA}$$

Tezuka et al.,
 Radiat. Phys. Chem. (1983)

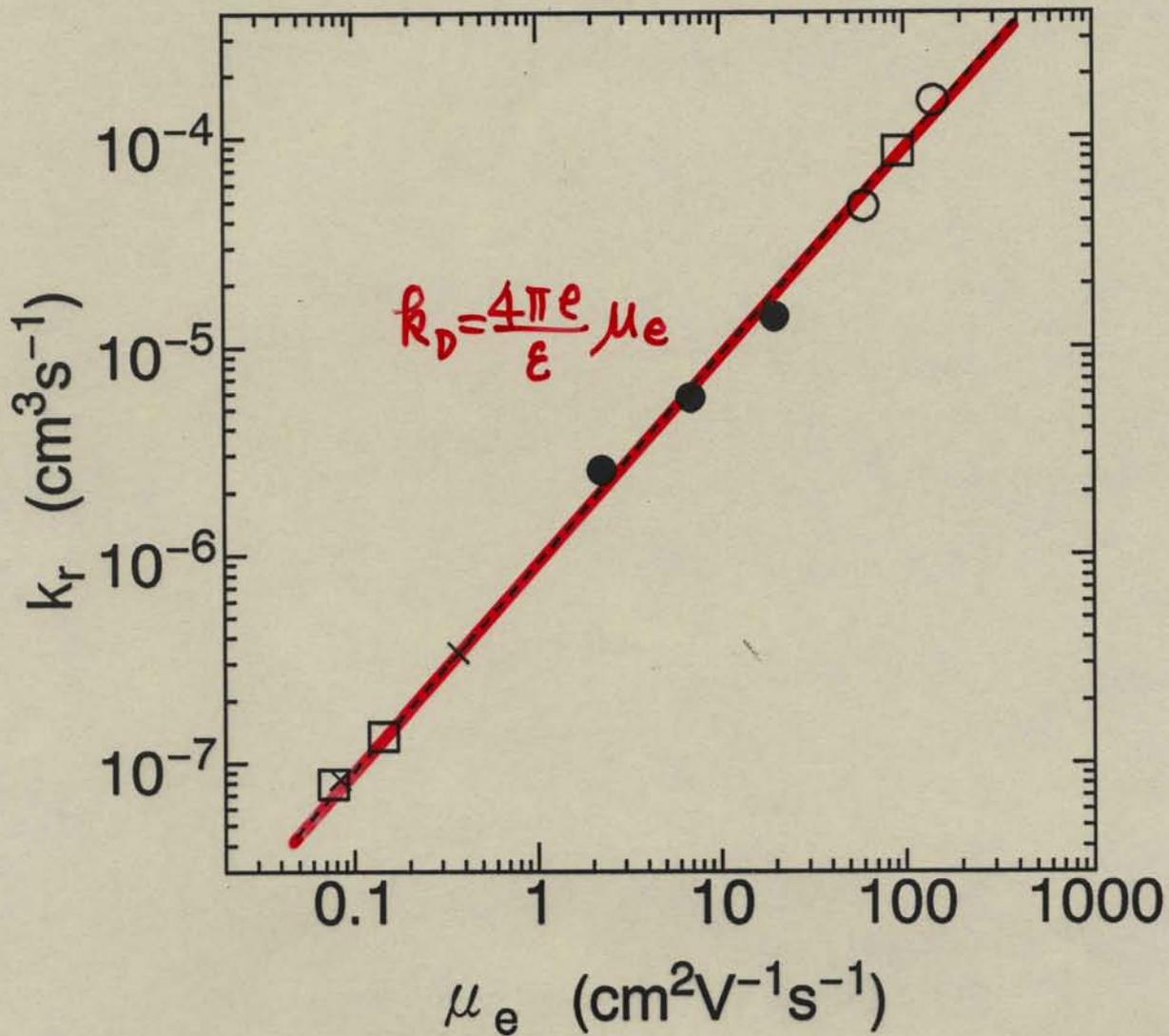


Fig.1. Variation of k_r with electron mobility μ_e less than $\sim 150 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ in nonpolar condensed media..

n-Pentane, n-hexane, TMS, □, ref. [24]; n-hexane, cyclohexane, ×, ref. [37]; neopentane-n-hexane mixtures, ●, ref. [27]; liquid and solid neopentane, ○, ref. [28].

□: Allen & Holroyd, ×: Baxendale et al.
 ○, ●: Our results.

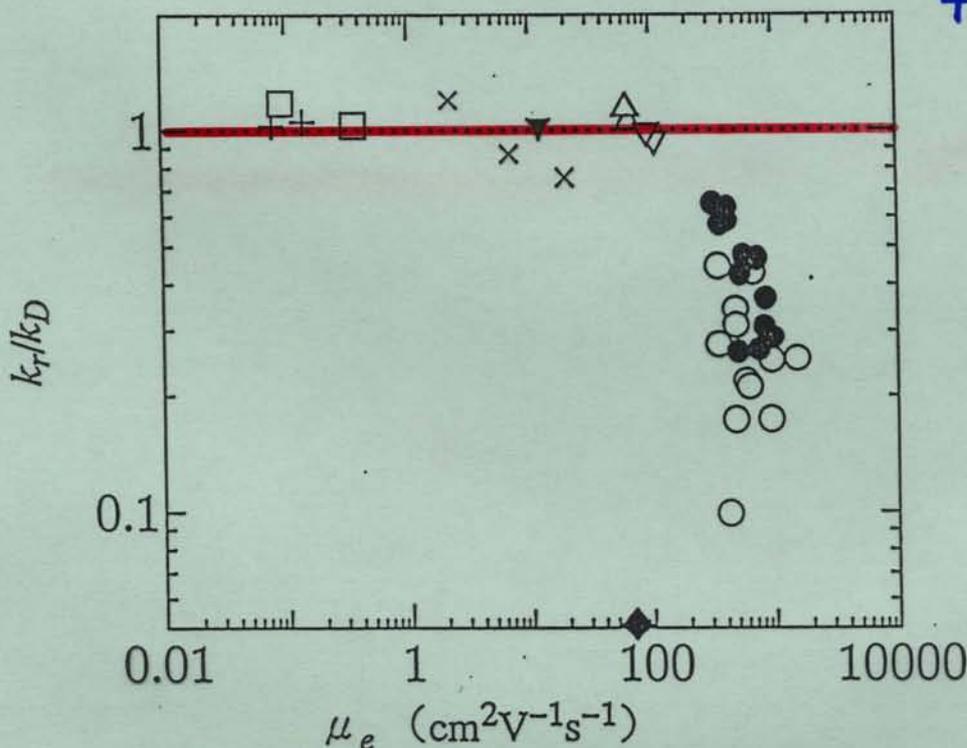
"Linking the Gaseous & Condensed
Phases of Matter ; The Behavior
of Slow Electrons"
NATO-ASI, Plenum (1994)

ELECTRON-ION RECOMBINATION
IN DENSE MOLECULAR MEDIA

Yoshihiko Hatano

Department of Chemistry
Tokyo Institute of Technology
Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

The Breakdown of the Debye-Onsager
theory



New theories for $k_r \ll k_D$

1) Warman (1983)

A semi-empirical treatment taking both the diffusion-controlled and the electron-energy-exchange controlled recombination processes into account.

2) Morgan (1985, 6)

A molecular dynamics simulation.

3) Tachiya (1986 ~)

A Monte Carlo simulation with the parameter l/a .

4) Lopez-Quintela et al. (1988)

A fractal treatment.

5) Kitahara et al. (1988, 9)

A gas kinetic approach.

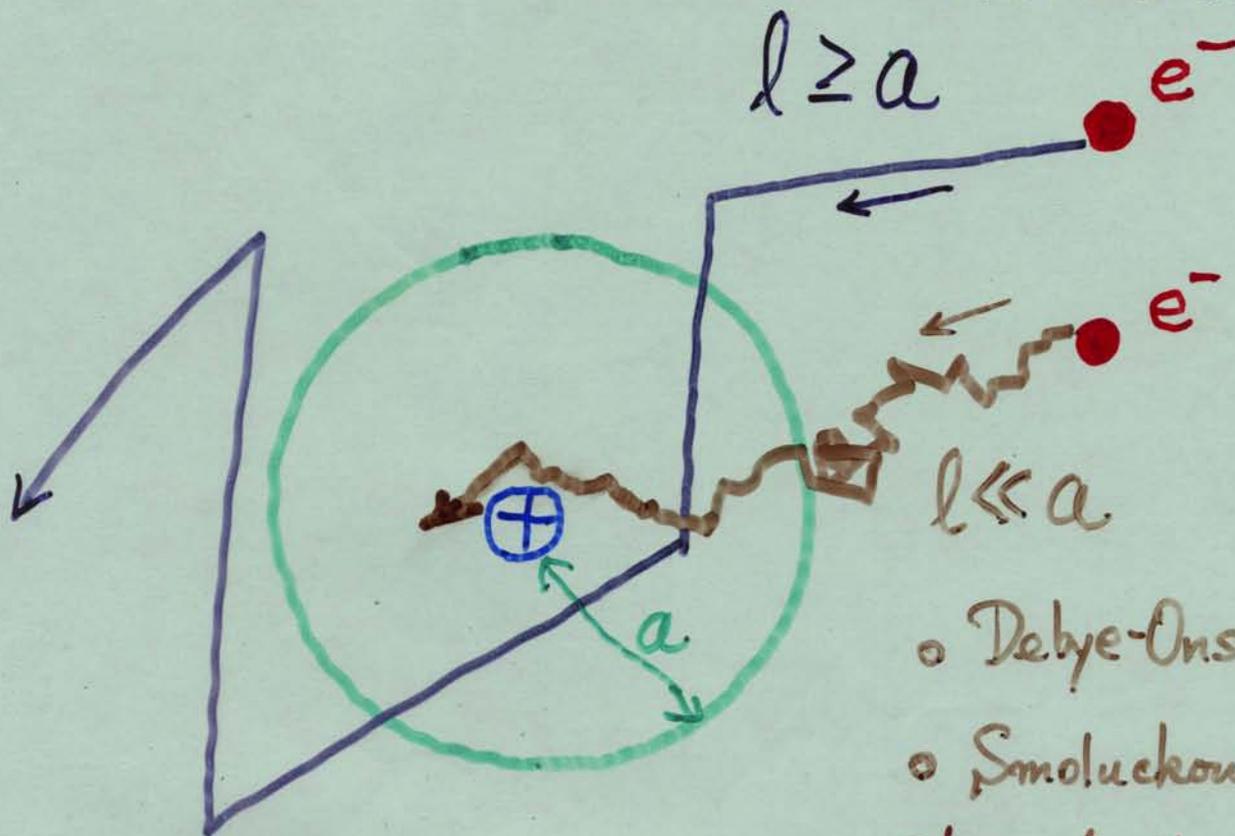
6) Sceats (1989)

An approach based on the Fokker-Planck equation.

7) Mozumder (1989, 1990)

A fractal treatment

- e^- energy-exchange controlled (Warman)
- MD simulation (Morgan)
- Kramers-Tachiya
- Fokker-Planck (Sceats)
- Fractal (L-Q, Mozumder)



- Debye-Onsager
- Smoluckowski
- Langevin-Hassel-Debye-Bates

Tachiya's theory

- (Space criterion
- (Energy criterion

Experiments

- (Electric field
- (Molecular impurity

II. 新しい研究成果の意義と波及効果

「基礎」

(1) 新しい研究領域「分子高励起状態の分光とダイナミクス」を確立。

(2) 光と分子の相互作用の全容を初めて解明。

(Landolt-Boernstein に新しく設けられた「光と分子の相互作用」の章の執筆を依頼された。(ref.179)

(3) 気相素反応過程研究へのインパクト。(Penning イオン化、電子付着過程等の反応中間体に関する直接的知見を与えた。)

(4) 新しい量子化学へのインパクト。

(i) 多くの分子軌道が重畳した高励起状態、多電子励起状態を取り扱う新しい理論の誕生への寄与。

(ii) 化学結合切断(解離)に関する新しい理論の誕生への寄与。

(BO 近似の破綻への対処、半古典論から完全量子論へ)

(5) 凝縮相イオン反応研究へのインパクト。

(i) 拡散理論および Debye-Onsager 理論の破綻を発見。

(ii) 凝縮相反応機構の見直しと新しい理論(フラクタル理論等)誕生への寄与。

「応用」

物質の多くの電離現象(放射線、プラズマ、上層大気、環境、宇宙、天体等)基礎過程の解明に対して直接的な知見を与えるとともに多くの共同研究を行った。

- (1) プラズマプロセッシング(CVD,エッチング)基礎過程の解明と新しい反応条件選択への寄与。(シラン、メタンプラズマ等)
- (2) 新型レーザー開発への寄与。
- (3) 新型テレビ(プラズマ)開発への寄与。
- (4) オーロラの基礎過程等、上層大気、すい星、惑星間空間における原子分子過程解明への寄与。
- (5) 新しい素粒子検出器、人工衛星搭載検出器開発への寄与。
- (6) 放射線による DNA 二重らせん構造同時切断機構の基礎過程解明への寄与。
 - (i) 重イオンビームによるがん治療におけるビーム条件最適化
 - (ii) 人および生物の放射線障害機構の分子レベルでの解明

Km
10⁴

]

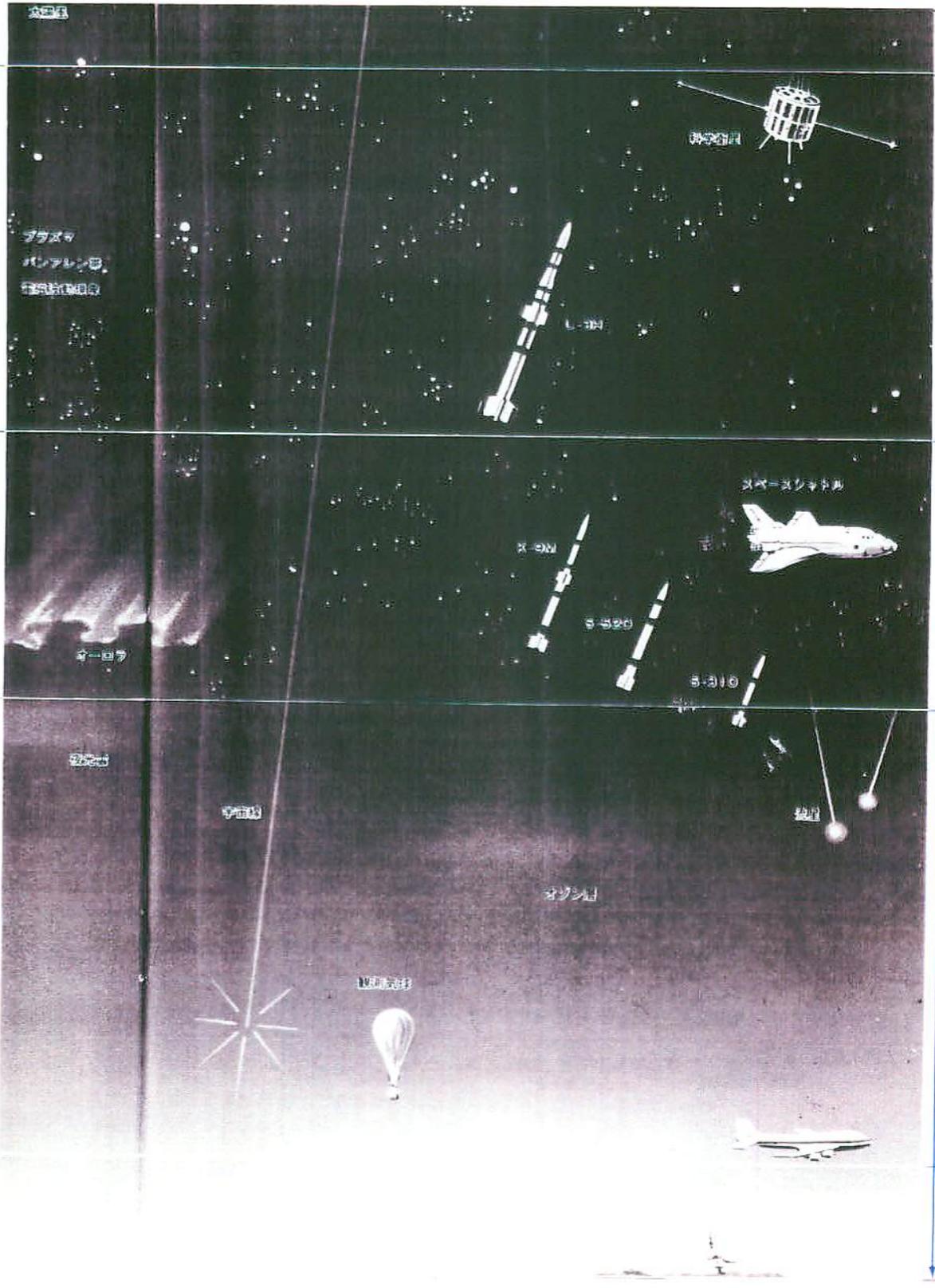
10³

100

50

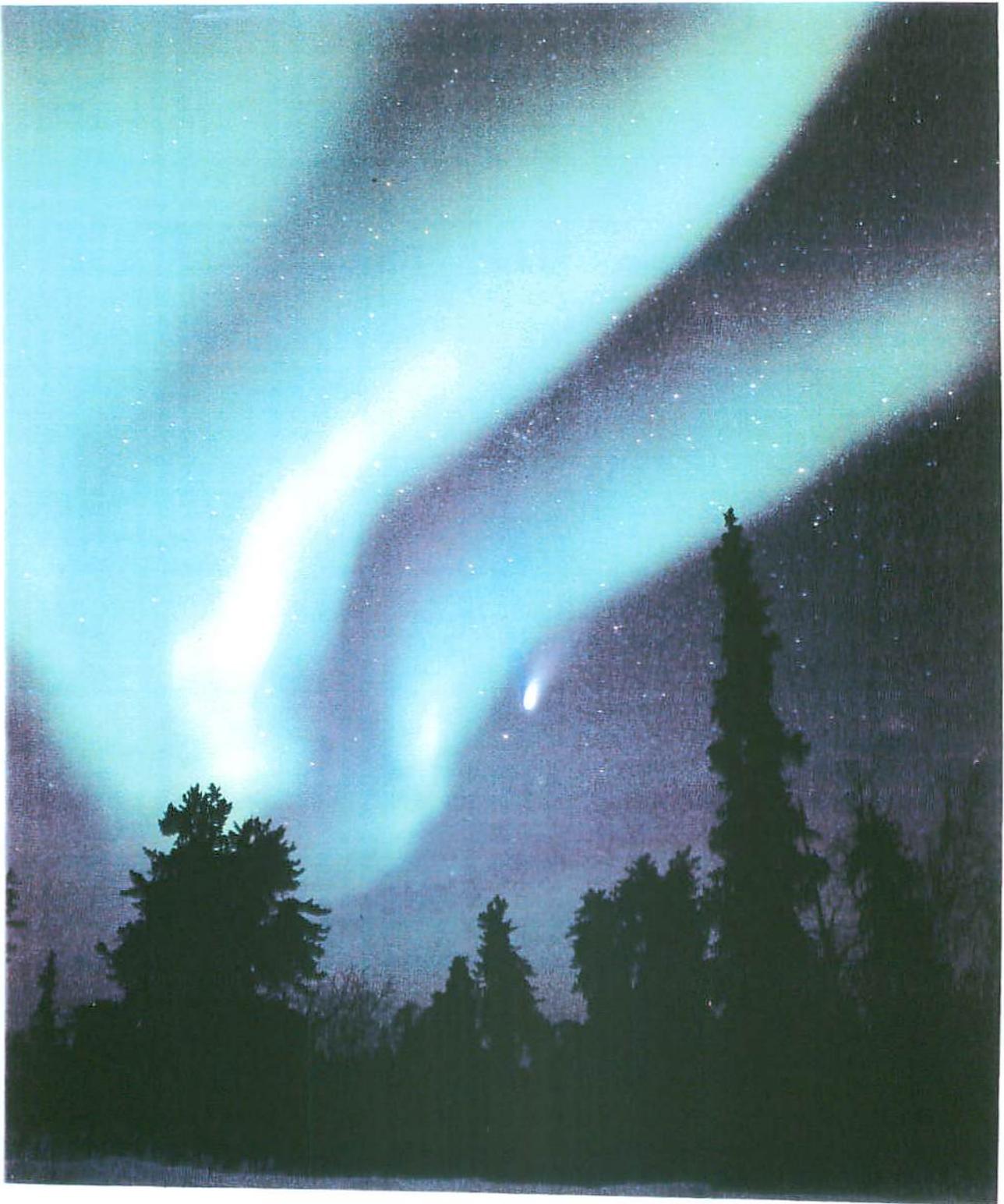
10

0



宇宙科学研究所

↑ 255&EILUC<<E&W. ↑ HIS SIDE UP. ↑ FACE SUPERIEURE. ↑

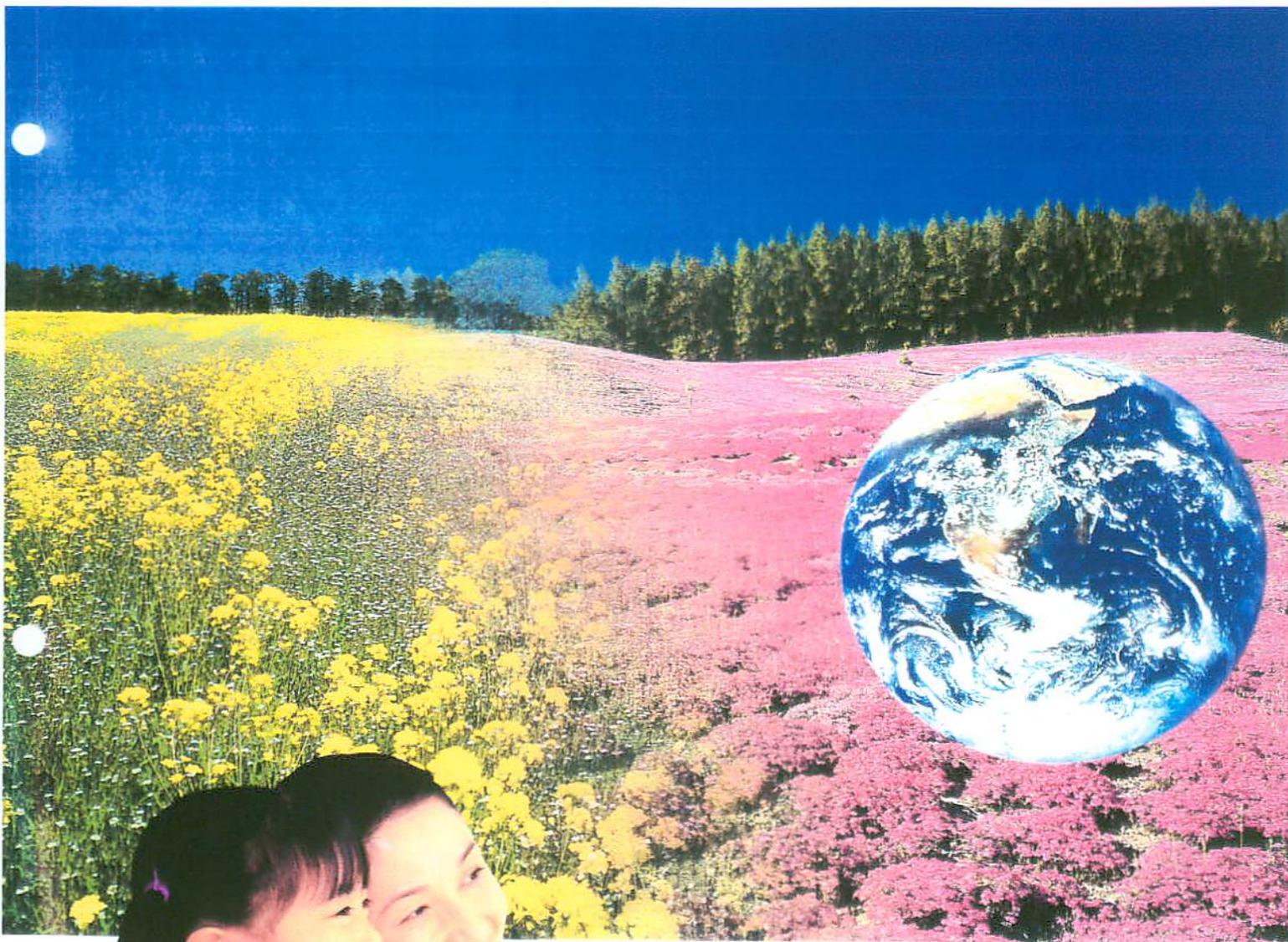


電子デバイス製造プロセスで使用するエッチングガスの 代替ガス・システム及び代替プロセスの研究開発

—地球温暖化防止のために—

Research and Development of Alternative Gas System and Alternative Process Technology
for Etching Gases Used in the Manufacture of Electronic Devices

— A Sensible Step to Help Prevent Global Warming —



NEDO

新エネルギー・産業技術総合開発機構
電子・情報技術開発室

Electronic and Information Technology
Development Department
New Energy and Industrial Technology
Development Organization

目 標

地球温暖化効果の少ないIC製造手法の開発
—ドライエッチング工程において—

- ①PFCガス使用量の削減(目標値80%)
- ②省エネルギー(目標値50%)
(比較基準年:1995年)

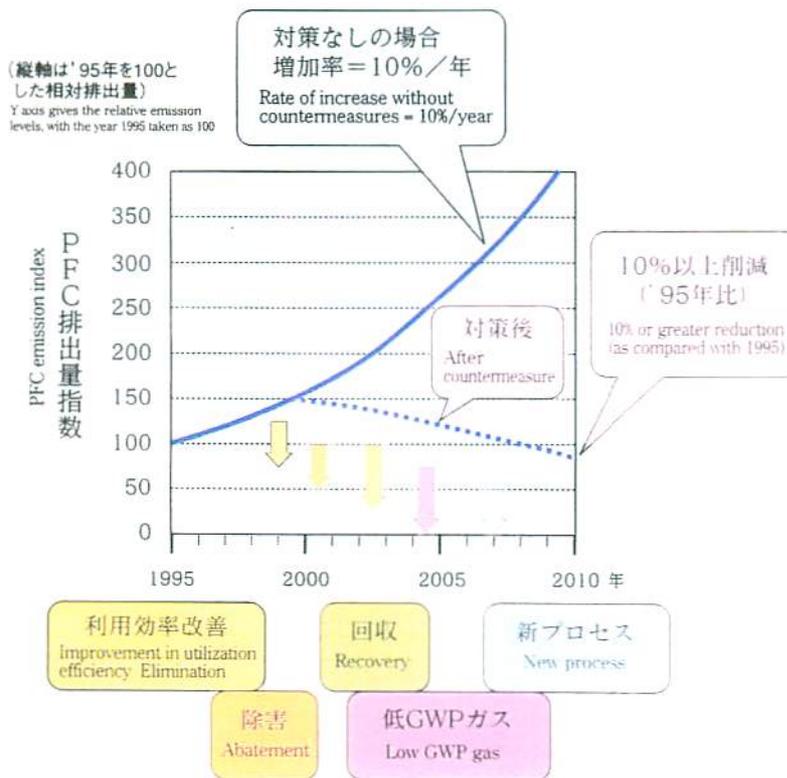
Targets

Development of an IC manufacturing process with a small global warming potential - Dry-etching Process-

- 1 Reduction in PFC gas consumption (target reduction: 80%)
- 2 Energy saving (target rate of saving: 50%)
(Basis of comparison: 1995)

PFC排出量の削減目標

PFC Emission Reduction Targets



(出典)「電子産業におけるHFC等の排出抑制・削減対策に係る自主行動計画」
(平成11年12月改定:(社)日本電子機械工業会)

Source: Voluntary Action Program for HFC emission and consumption reduction measures in the electronics industry (Revised: December 1999: Japan Electronic Equipment Manufacturers Association)

半導体産業の急成長は、同時にPFC排出量の急増をも引き起こし、毎年10%の率で増加していくと見込まれています。NEDOでは半導体メーカーや大学研究者の協力を得て、これを2010年においても1995年レベルに比べて10%以上削減できるエッチング技術の研究開発を行っています。

The rapid growth of the semiconductor industry has been paralleled by an increase in PFC emission levels. Without any measures to control PFC emissions, their presence in the atmospheres would increase at a rate of 10% a year. With the cooperation of semiconductor manufacturers and university researchers, NEDO is engaged in a research and development project designed for new etching technology capable of reducing emission levels by 2010 by 10% or more as compared with the 1995 level.



PFC等の地球温暖化係数と大気寿命

Global Warming Potential and Life Time in Atmosphere

ガス Gas	地球温暖化係数(GWP) Global Warming Potential(GWP)	大気寿命 Life time(years)
CF ₄ *	6,500	50,000
C ₂ F ₆	9,200	10,000
C ₃ F ₈	7,000	2,600
c-C ₄ F ₈ *	8,700	3,200
CHF ₃ *	11,700	264
(CO ₂)	1	50~200

(注1) GWP値は大気放出100年後の温室効果をCO₂比で示しています。

(注2) 出典はIPCC(気候変動に関する政府間パネル)報告('94年)です。

(注3) *印は本プロジェクトで削減対象としたPFCガスを示します。

Note 1: The GWP value gives the global warming effect of the gas after 100 years of its release into the atmosphere as compared with CO₂.

Note 2: Source: IPCC Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC) Report (1994)

Note 3: PFC gases marked with an asterisk (*) are candidates for reduction under this project.

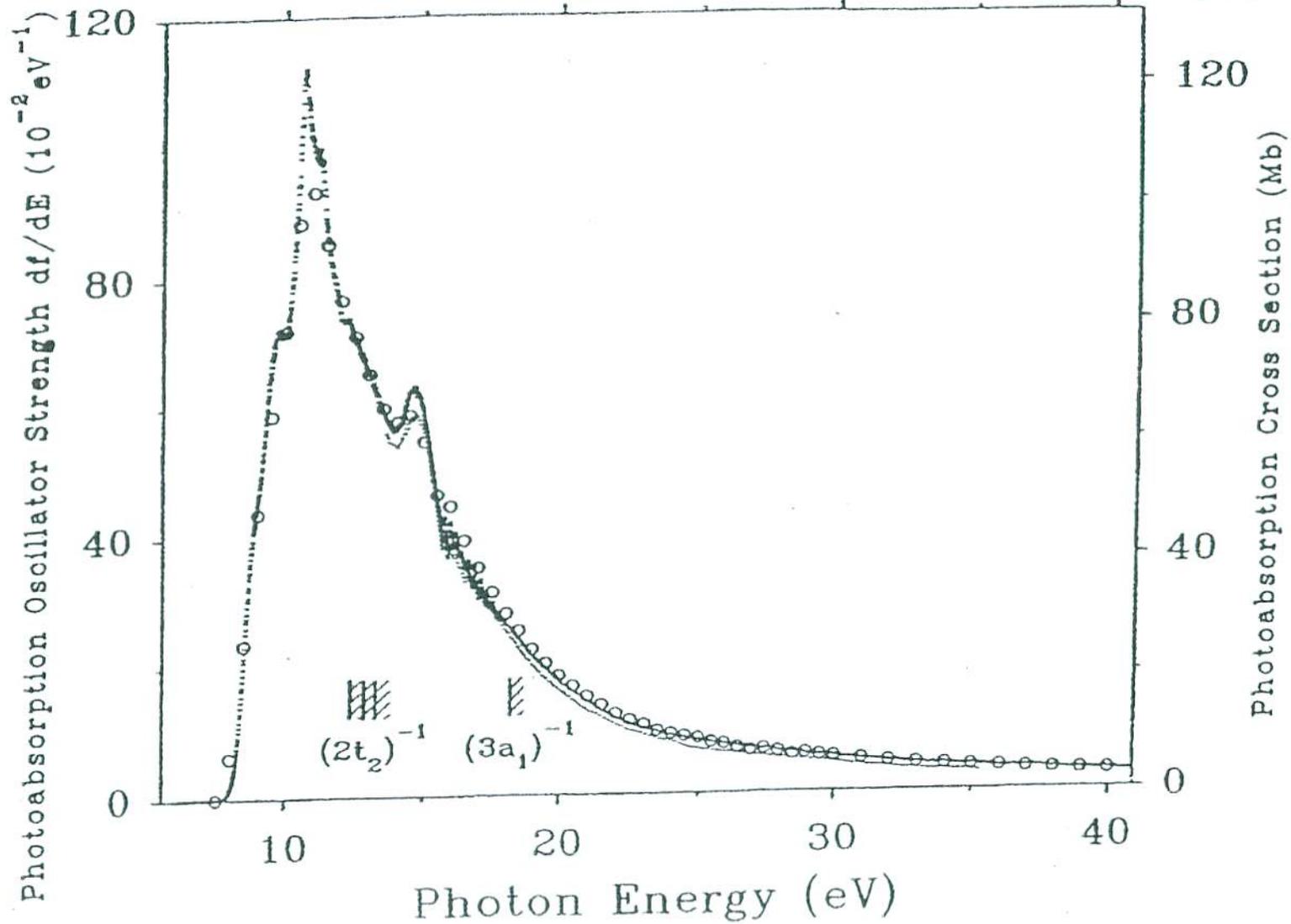
PFCとは?

PFCとはPerFluoro-Carbonの略で左表に示すようなフッ素と炭素の化合物です。代替フロンとして開発されたもので、塩素を含まないためにオゾン層を破壊することはありませんが、温暖化効果が大きいためCOP3で削減対象物質に指定されました。(CHF₃はHydroFluoro-Carbon)。

Definition of PFC

PFC stands for per-fluoro-carbons. These are the compounds shown in the table on the left that contain of fluorine and carbon only. PFCs have been developed as alternatives to ozone-destroying chlorofluorocarbons. As PFCs contain no chlorine atoms they do not destroy the ozone layer. They, however, have a high global warming potential and have therefore been designated at the COP3 as substances requiring reduction.

SiH₄



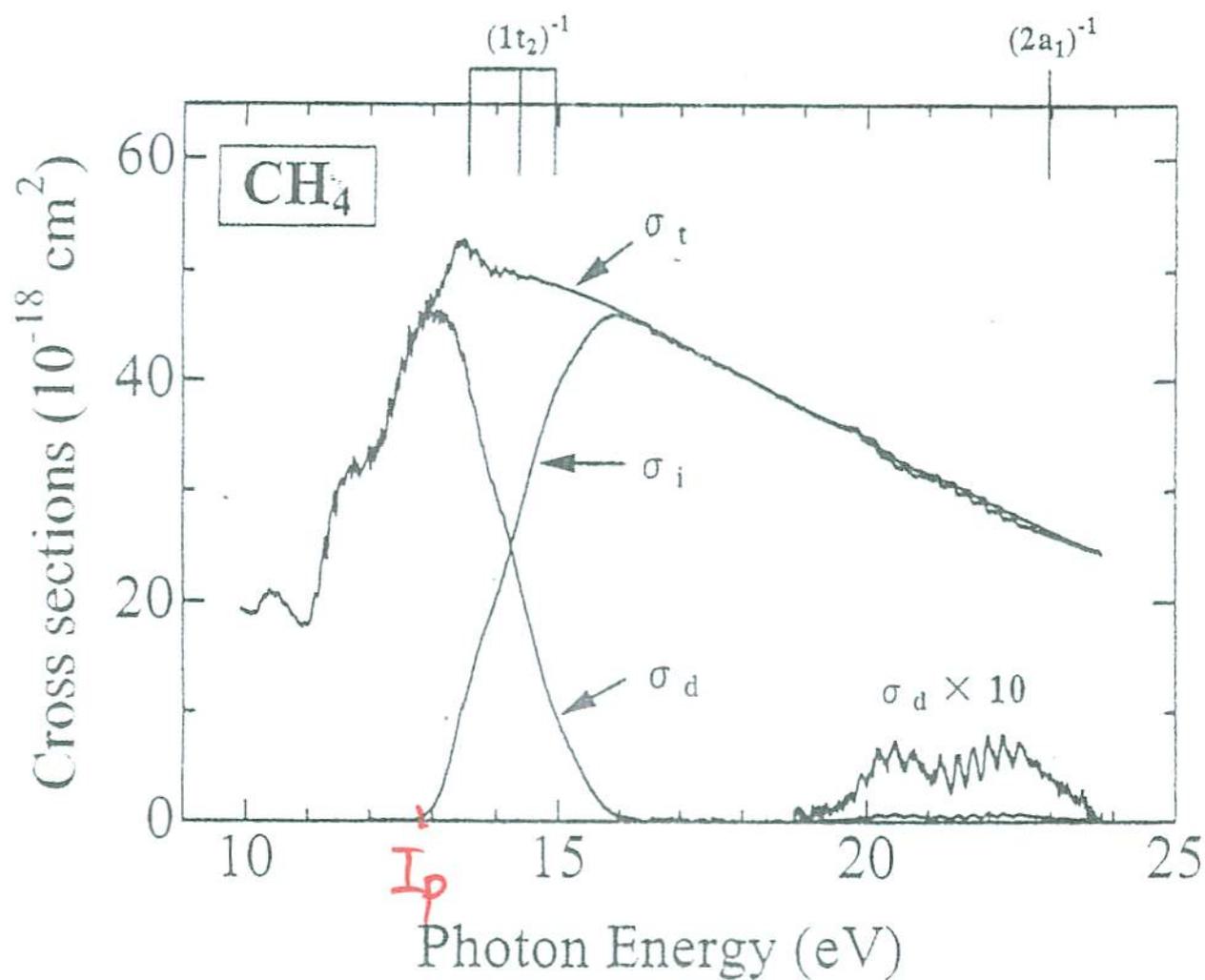
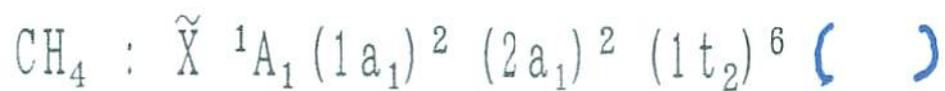
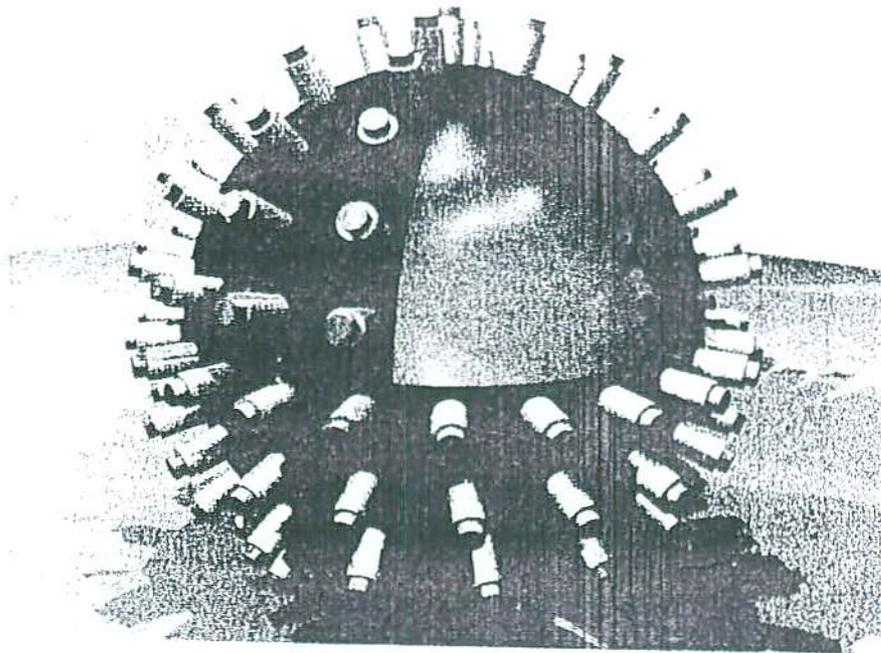


Fig.2 K.Kameta et al.



XMASS

液体Xe

10t(直径2m)

$Xe^* \rightarrow h\nu$
(175nm)

図13 計画中の XMASS 実験概念図。有効質量10トンの液体キセノンを貯めた容器の表面に光電子増倍管を取り付け、シンチレーション光を読み出す。

スーパーカミオカンデ

地下1000m
 5×10^4 t 水
千エV:27光
 1×10^4 本
光電子増倍管
(直径50cm)

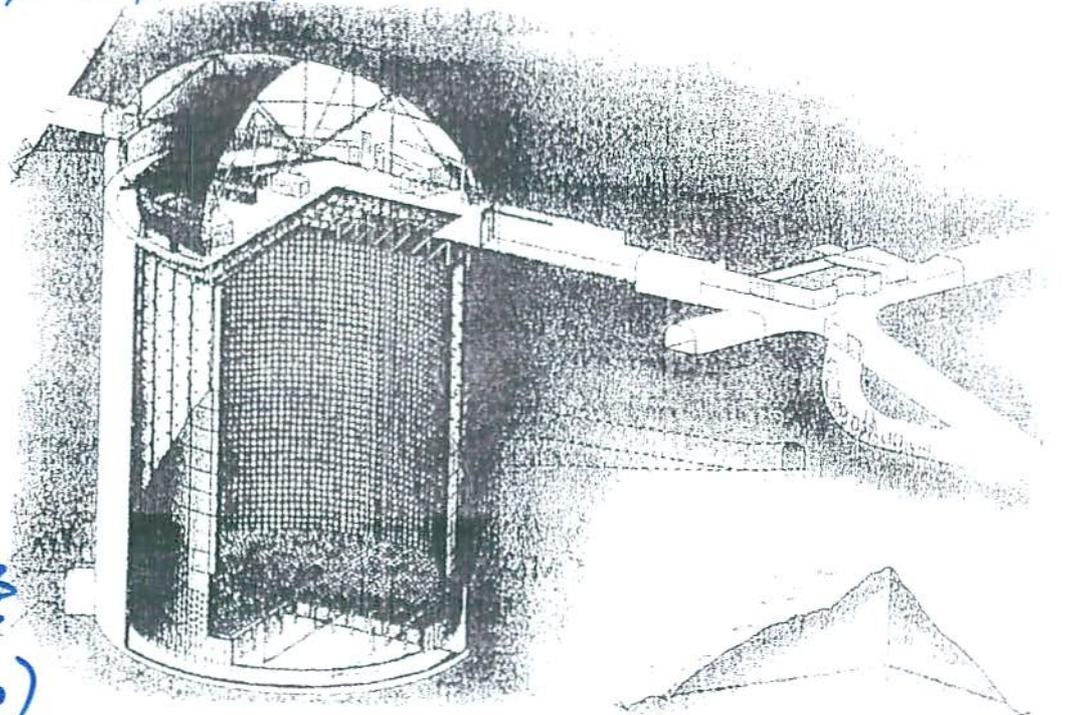


図4 スーパーカミオカンデの概念図

IAEA-TECDOC-799

Atomic and molecular data for radiotherapy and radiation research

Final report of a co-ordinated research programme



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY

IAEA

May 1995

重粒子線によるがん治療は.....

放射線医学総合研究所

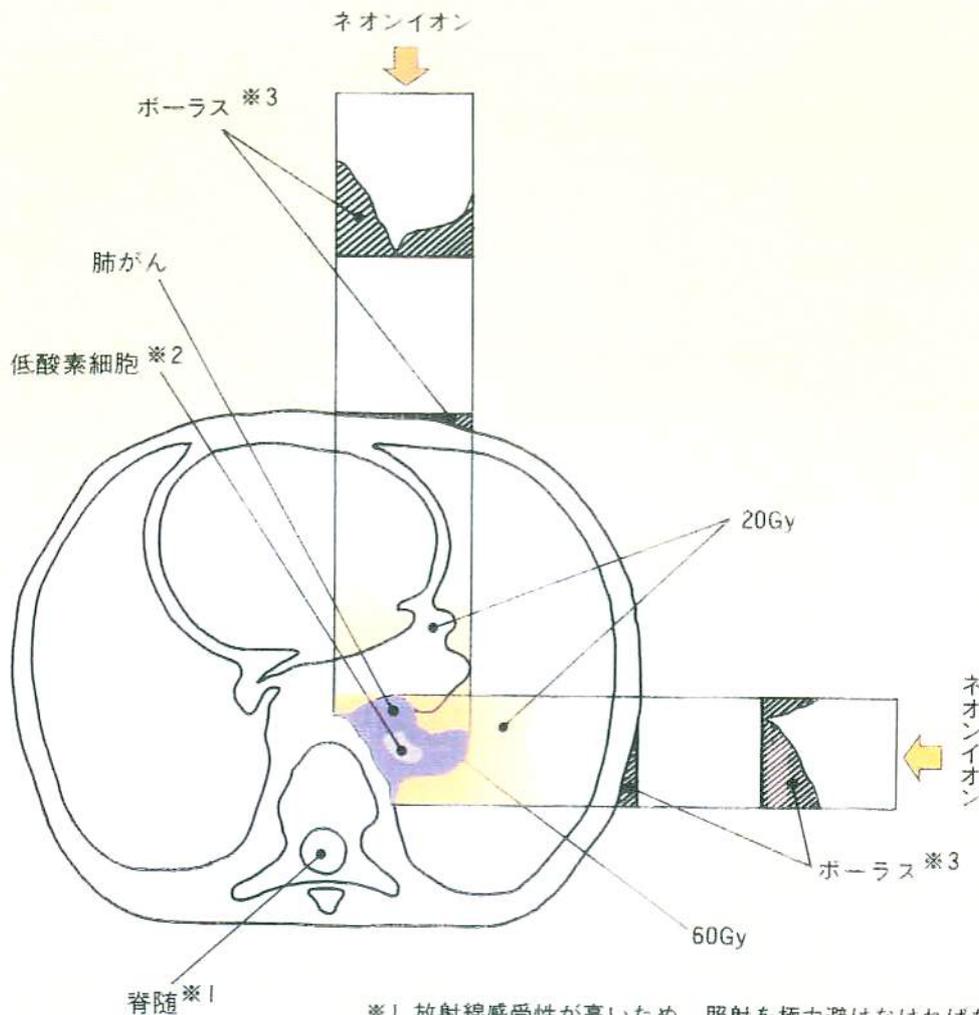
がん細胞に集中して照射できます。

重粒子線はエネルギーの強弱に応じてある深さで急に強くなりますが、重粒子線のピークをがんに合わせて、正常細胞への影響は最少限に抑えられます。

がん細胞の殺傷能力が高い理想の放射線です。

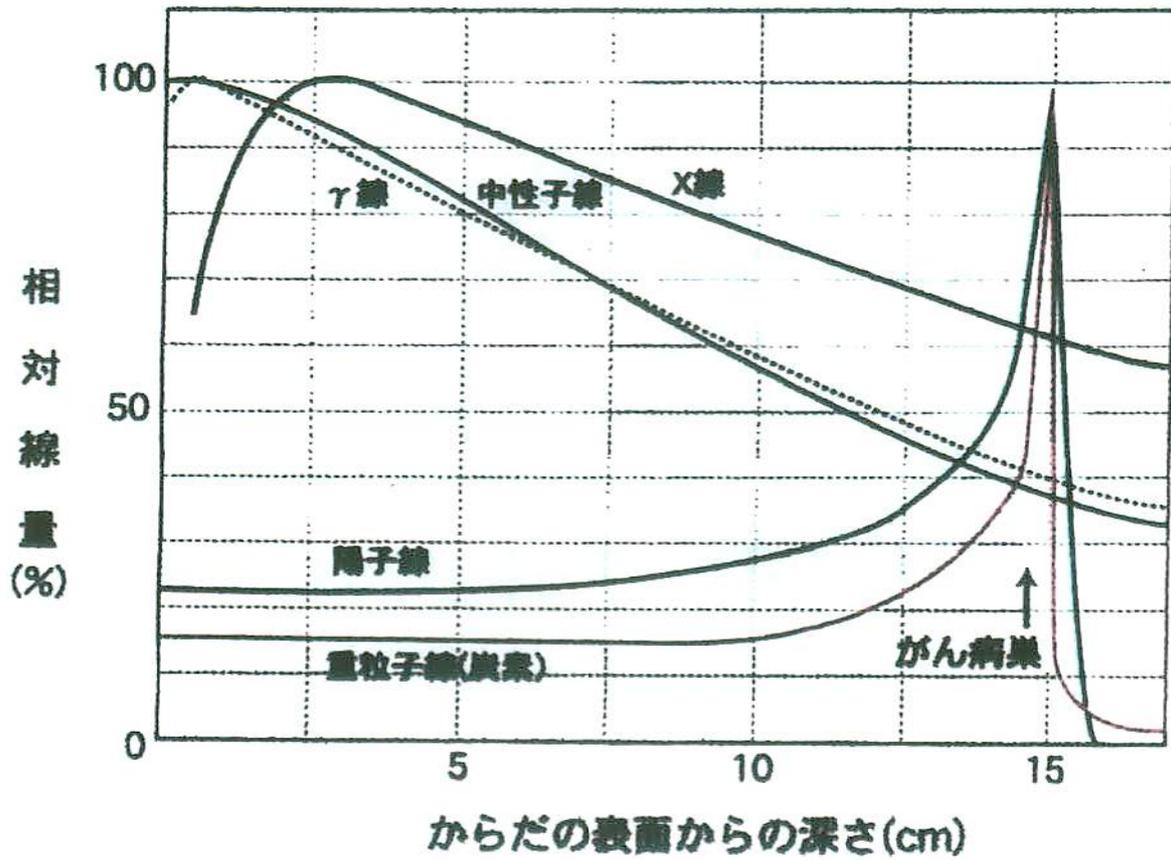
生物効果が高く、酸素が無くても効果がでる重粒子線は、がん細胞を殺傷する能力が強いため、局所進行がんや、従来の放射線ではビクとしなかった酸素濃度の低いがんに対してもよく効きます。

■ネオンイオン水平垂直2門照射



- ※1 放射線感受性が高いため、照射を極力避けなければならない臓器
- ※2 がん細胞のうち、放射線感受性が低く従来の放射線（X線、γ線）で殺傷することが困難であった細胞
- ※3 放射線線量分布をがんの形に合わせて調整するための補正材

■各種放射線の生体内における線量分布



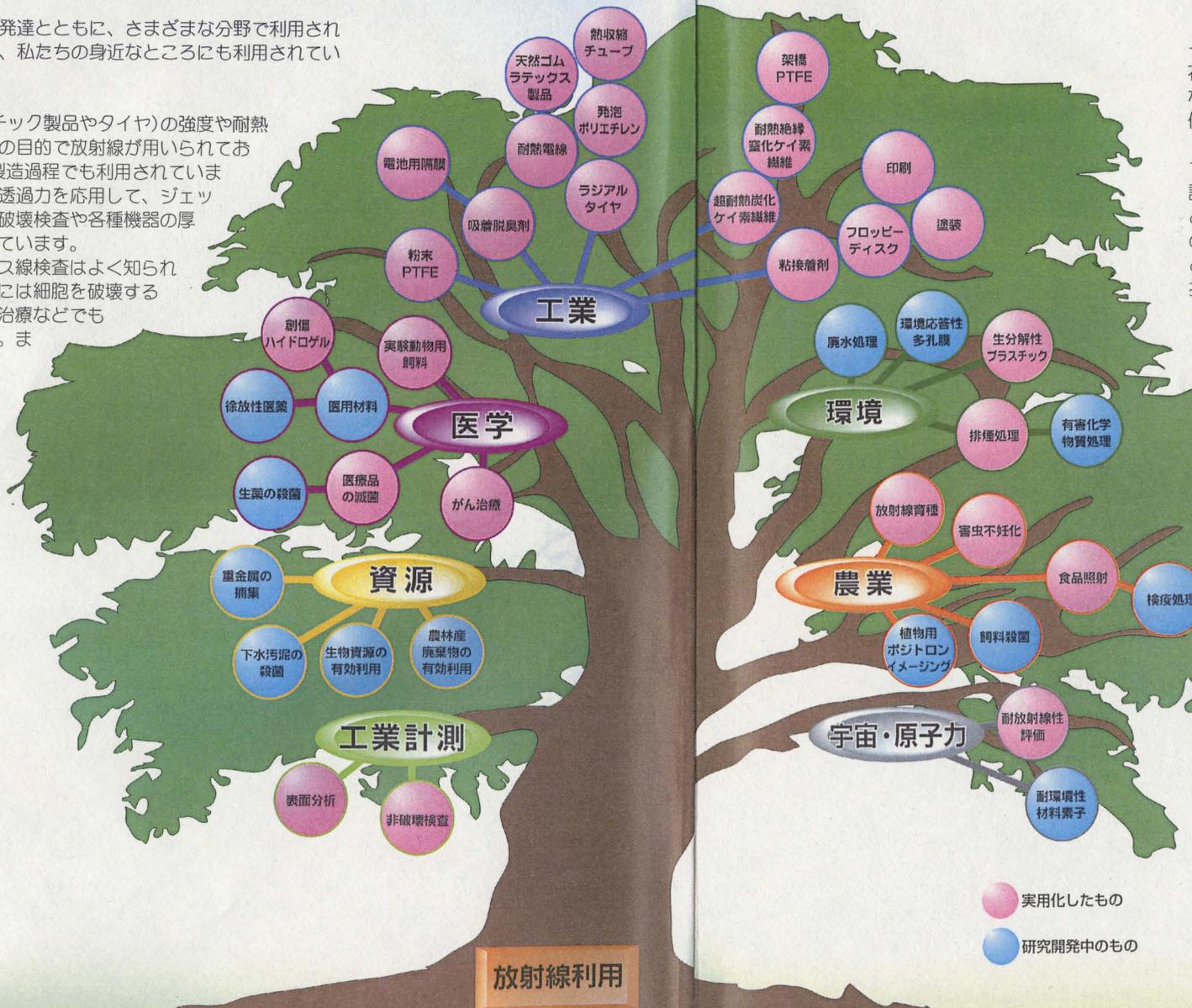
放医研

放射線のいろいろな利用

放射線は、技術の発達とともに、さまざまな分野で利用されてきました。そして、私たちの身近なところにも利用されています。

工業製品(プラスチック製品やタイヤ)の強度や耐熱性を向上させるなどの目的で放射線が用いられており、OA製品などの製造過程でも利用されています。また、放射線の透過力を応用して、ジェットエンジンなどの非破壊検査や各種機器の厚みの測定に用いられています。

医療では、エックス線検査はよく知られていますが、放射線には細胞を破壊する能力があり、がんの治療などでも実用化されています。また、医療用具の滅菌などにも用いられています。



農業では、常陸大宮市にあるガンマーフィールドは、放射線を当てることによって稲や花、果物などの品種改良を行っている代表的な施設です。また、害虫の駆除や食品の殺菌、保存のためにも利用されています。

考古学の分野では、遺跡の出土品に含まれている炭素14という放射性物質の減り具合を調べることによって、その年代を特定することができます。また、サケやマスなどの魚類の行動調査や警察の犯罪捜査、酸性雨の原因となっている大気中の亜硫酸ガスを除去する技術にも活かされています。

JAEA 高崎

基礎的成果の応用・利用の現状は？

特に最近、大きく進歩・発展

イオン、電子、励起分子、フリーラジカルの反応の
積極的な利用

(ナノテク、バイオ、環境、エネルギー、情報など)

- 新物質創製、物質の改質・改良、
希少元素の収集・回収、環境改善の技術、
炉材料改良・開発、放射線防護・安全技術、
放射線・新粒子検出器開発、
放射線影響解析、放射線診断、画像技術、放射線治療
滅菌・殺菌、食品照射・処理、品種改良。

- プラズマ現象の理解と制御
核融合、上層大気、宇宙・天体、新電子材料開発、
TV、新型レーザー等

cf., "Charged Particle and Photon Interactions with Matter"
(2010) and (2004).