

放射線化学 2012 No. 94

RADIATION CHEMISTRY

日本放射線化学会

JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

<http://www.radiation-chemistry.org/>

巻頭言

新しい研究に踏み込む勇氣

展望・解説

フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡の開発

水溶液生体分子構造に対する放射光励起・液体分子線分光研究(前編)

固体飛跡検出器 CR-39 における重イオン飛跡生成メカニズム研究の現状

とびっくす

関西電子ビーム株式会社電子線照射施設のご紹介

銀活性リン酸塩ガラスを用いた積算型蛍光ガラス線量計のラジオフォトルミネッセンス

連載講座

V. M. ビャーコフ・S. V. ステパノフ 放射線化学の基礎 -放射線分解初期過程- 第 3 回

会員のページ

須郷高信氏, 平成 24 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰受賞

海外レポート

12th International Workshop on Radiation Damage to DNA に参加して
-故 Bernhard 博士と共に-

IPAC'12 参加報告

2012 Gordon Research Conference on Radiation Chemistry 参加報告

Royal Society Discussion Meeting 参加報告

ニュース

国際ワークショップ「原子力における放射線効果」(RENT 2012) 参加報告

日本化学会第 92 回春季年会報告

第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会報告

第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会(放射線効果) 参加報告

第 9 回日本加速器学会年会参加記

第 14 回放射線プロセスシンポジウム体験記

お知らせ

第 55 回放射線化学討論会プログラム

本会記事

賛助会員名簿



巻頭言

- 新しい研究に踏み込む勇氣…………… 加藤 隆二 …… 1

展望・解説

- フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡の開発
…………… 楊 金峰, 成瀬 延康, 室岡 義栄, 菅 晃一, 近藤 孝文, 谷村 克己, 吉田 陽一 …… 3
- 水溶液生体分子構造に対する放射光励起・液体分子線分光研究 (前編)
…………… 鵜飼 正敏, 島田 紘行 …… 13
- 固体飛跡検出器 CR-39 における重イオン飛跡生成メカニズム研究の現状
…………… 小平 聡, 山内 知也 …… 27

とびっくす

- 関西電子ビーム株式会社電子線照射施設のご紹介 …… 隅谷 尚一 …… 41
- 銀活性リン酸塩ガラスを用いた積算型蛍光ガラス線量計のラジオフォトルミネッセンス
…………… 宮本 由香, 大野 建, 竹井 義法, 平澤 一樹, 黒堀 利夫, 山本 幸佳, 南戸 秀仁 …… 47

連載講座

- V. M. ビャーコフ・S. V. ステパノフ 放射線化学の基礎 -放射線分解初期過程- 第3回
…………… 小林 慶規, 岡 壽崇 …… 53

会員のページ

- 須郷高信氏, 平成 24 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰受賞 …… 編集委員会 …… 61

海外レポート

- 12th International Workshop on Radiation Damage to DNA に参加して -故 Bernhard 博士と共に-
…………… 横谷 明德 …… 62
- IPAC'12 参加報告 …… 小柴 裕也 …… 65
- 2012 Gordon Research Conference on Radiation Chemistry 参加報告 …… 近藤 孝文 …… 66
- Royal Society Discussion Meeting 参加報告 …… 熊谷 純 …… 67

ニュース

- 国際ワークショップ「原子力における放射線効果」(RENT 2012) 参加報告
…………… 岡屋 慶子 …… 69
- 日本化学会第 92 回春季年会報告 …… 平岩 郷志 …… 70
- 第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会報告 …… 山脇 正人 …… 70
- 第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会 (放射線効果) 参加報告 …… 泉 佳伸 …… 71
- 第 9 回日本加速器学会年会参加記 …… 菅 晃一 …… 72

第 14 回放射線プロセスシンポジウム体験記 岩撫 暁生 ... 74

お知らせ

第 55 回放射線化学討論会プログラム 越水 正典 ... 76

本会記事

賛助会員名簿



【複写をされる方に】本誌に掲載された著作物を複写する場合は、著作権者から複写権の委託を受けている一般社団法人学術著作権協会 (〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 8F, TEL 03-3475-5618, FAX 03-3475-5619, E-mail: info@jaacc.jp) から許諾を受けてください。ただし、アメリカ合衆国における複写については、Copyright Clearance Center Inc. (222 Rosewood Drive, Danvera, MA01923, USA. TEL (978)750-8400, FAX (978)750-4747; www.copyright.com) へ。

Report of the 92nd CSJ Spring Meeting	Satoshi Hiraiwa	70
Report of the 49th Annual Meeting on Radioisotope and Radiation Research	Masato Yamawaki	70
Report of the 49th Annual Meeting on Radioisotope and Radiation Research (Radiation effect)	Yoshinobu Izumi	71
Report of the 9th annual meeting of particle accelerator society of Japan	Koichi Kan	72
Report of the 14th Radiation Processing Symposium	Akio Iwanade	74

Information

Program of the 55th Annual Meeting of JSRC	Masanori Koshimizu	76
--	--------------------	----

Announcements

Support Members

新しい研究に踏み込む勇氣

日本大学 加藤 隆二



子供の頃、探検といえばなぜかアマゾンとっていた。鬱蒼としたジャングルで未知の生物が潜んでいて、河にはピラニアがいっぱい。そんなイメージが探検であり、探検家というものは知力と体力を駆使して勇氣を振り絞り、そんな未知の世界を切り拓いていく、というものと思っていた。最近、インターネットで世界は狭くなったようである。そこでネットでアマゾン探検について調べてみた。驚いたことにたくさんのアマゾンツアーが企画されている。1週間30万円程度でアマゾンが満喫できるとのこと、まるで学会出張のような気軽さである。内容は、こともあろうにピラニア釣り（釣れるのか？）、ジャングルハイク（え、ハイキング？）といった豪華（？）な内容である。憧れのアマゾンに行くことができることは本当に素晴らしい。でも世界が狭くなって、探検する場所などなくなったかのような気分させられるので、ちょっとさびしくもある。

人工雪の研究で知られる中谷宇吉郎は多くの秀逸な随筆を残している。そのなかに科学研究を、警視庁型とアマゾン型に分類して論じたものがあり、研究を行う者として非常に示唆に富んだ内容となっている（比較科学論、1959年）。岩波文庫の中谷宇吉郎随筆集にも収録されているのでお読みになった方も多いかと思う。その中で、研究のゴールがわかっていて、それを追い詰めていくタイプの研究を警視庁型と呼んでいる。開発目標がはっきりしている製品開発やプロジェクト研究がこれに対応すると思われる。一方、アマゾン型は好奇心ベースで始める研究であり、目標となるゴールはわからない、いやそもそもゴールがないかもしれない、という探索型の研究を指している。もちろんこれらは極端な場合についての表現であり、実際の研究はこの二つの融合であるとされている。大きな発

展を目に見える形にするためには警視庁型の研究が重要であり、どうしても結果を求める世間にはこのタイプの研究だけが重要であると思われる。しかし、新しい研究の芽を育て、新しい研究分野を創造する、つまり追いかける相手を探すためにはアマゾン型の研究が必要であることを伝えたかったのだと思う。

最近、科学研究の在り方について、いろいろなところで活発な議論がされている。大きな研究プロジェクトが数多く行われるようになり、国内の研究環境は、少なくとも平均としては大きく改善され、30年前とは隔世の感がある。しかしよく言われるように、研究費の獲得のため、ゴールを目指すプロジェクト研究だけを続けていいのか、つまり警視庁型研究に偏りすぎてはいないか、ということがしばしば指摘されているように思う。上述の中谷の随筆が書かれてから50年以上がたっている。しかし、その内容は現在の研究状況を考えるうえでも重要であることが実感されると思う。つまり研究活動の普遍的な本質を非常にうまく指摘しているのだろう。自分の好奇心をもとに好きな分野の研究をするアマゾン型研究。なんとなく研究活動の本道であって理想的な研究のような気もする。でも、「そんな浮世離れたことで研究費が稼げるか」と言われることもありそうに思う。また、「あー、そんな風にじっくり研究してみたい」という声も聞こえてきそうである。でもどうしてそんな憧れのアマゾン型研究に取り組めないのだろうか、ちょっと考えてみたい。

研究費がなければ研究ができない、たしかに極論すればそれは事実であろう。どんなレベルの研究でも研究費は必要だ。昨今は外部研究費をとってこることが前提なので、獲得した研究プロジェクトを警視庁的研究として実行するしかない、という言い分には重みがある。でも、追いかける対象は誰が見つけてくるだろう。やはり誰かがアマゾンへ分け入っていく必要があるだろう。現実的にはその道は閉ざされつつあるのかもしれないけれども。

上述のように最近は本物のアマゾン旅行も随分と簡単になってきている。そこで同じようにアマゾン型研究も簡単にできないものか。企画されたツアーのように、研究費を投入してアマゾンに連れて行ってもらってピラニア釣りを楽しむ。こうやってアマゾンを探検した（気持ち）になることはできないか。計画されたアマゾン探検、と言えるかもしれない。挑戦的な課題で研究費を少額でも獲得して、新しい研究を始めることなどがこれに対応するかもしれない。何しろまずアマゾンに行ってみる。これは悪くない。なにしろ憧れのアマゾンに降り立つことはできるのだから。実際に探検の現場に行くことは、探検を始めるためにはとても大事なことであると思う。ある意味でトレーニングにもなり、力をつける良い機会であることは間違いない。そう、あとはツアーをキャンセルしてアマゾンの

密林に踏み込むだけだ。

月並みではあるが、アマゾンの密林に踏み込むにはちょっとした勇気が必要である。探検家というものはこれまでの生活を捨てて、これから何が起こるのかわからない道に入って行くのだから当然だ。研究をするには勇気が必要とされる。こんな当たり前のことを実感することは少なくなってきたのかもしれない。もしかしたら日々の生活が意外と快適なためかもしれない。そう思うと、結局、憧れのアマゾン型研究ができるかどうか、ということはどういうくらい勇気を持てるか、ということなのだろう。

自分は臆病者だけれどもアマゾン探検にどうしても憧れてしまう。アマゾン探検に行ける日を夢見てトレーニングを続けて、もう少しだけ勇気を持ちたいものである。

フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡の開発

大阪大学産業科学研究所

楊 金峰*, 成瀬 延康, 室岡 義栄†, 菅 晃一, 近藤 孝文,
谷村 克己, 吉田 陽一

The direct visualization of fundamental dynamic processes in matter occurring on femtosecond time scales over sub-nanometer (even atomic) spatial dimensions has long been a goal in science. In this paper, the development of a femtosecond time-resolved relativistic transmission electron microscopy (FsTEM) based on a photocathode radio-frequency (RF) gun is reported. The requirements and limitations of the beam parameters used in FsTEM are discussed. Finally, some demonstrations of relativistic ultrafast electron diffraction measurement using the RF gun are presented.

Keywords: time-resolved electron microscopy, ultrafast electron diffraction, femtosecond electron beam, photocathode RF gun, ultrafast dynamics

1 はじめに

物質における多くの高速物理・化学現象(例えば, 固体における構造相転移現象, 分子系における化学反応, 生体系における諸エネルギー変換・情報伝達などの高速現象)は, フェムト秒時間とナノメートル空間のスケールで進行している。これらの構造相転移現象, 化学反応, エネルギー変換・情報伝達機構を解明するに

は, その物質を構成する個々の原子・分子の運動, 変化途中の種々の中間状態に関する詳細な知見が必要である。

物質の高速物理化学変化の諸過程に関する情報は, 主として, フェムト秒超短パルスレーザーを利用した。可視・紫外・赤外領域における光学スペクトルの解析を通じて得られてきた。構造変化の知見を獲得する手法には, SPring-8を始めとする大型放射光施設から発生するピコ秒短パルス X 線を利用した時間分解 X 線回折法と, 加速器から生成されるフェムト秒短パルス電子ビームを利用した高速電子線回折法(Ultrafast Electron Diffraction, UED)¹⁻⁵⁾がある。しかし, フェムト秒レーザー光スペクトル解析法は, エネルギー状態の変化を観測する手法であり, 直接的に構造変化の知見を獲得することができない。高速の X 線や電子線回折法からは周期的格子情報(運動量空間情報)が獲得できるが, その情報は電子ビームを通過する試料の全領域で平均化されたものであり, 実時間・実空間における個々の原子の変位に関する直接的な知見を得ることが難しい。

これらの超高速で進行する構造変化を伴う諸過程を直接的かつ時間分解的に捕える事を可能にする実験手法は, 本稿の主題とする, フェムト秒時間分解電子顕微鏡法である。ここでは, まず, 従来の時間分解電子顕微鏡の開発の現状とその問題点を述べた後, 最近我々がフォトカソード高周波(Radio-Frequency, RF)電子銃を用いて開発しているフェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡装置の概要と特徴を説明する。最後に研究が先行している, RF 電子銃を用いた MeV 電子線回折の研究例を紹介する。

Femtosecond time-resolved MeV electron microscopy
Jinfeng YANG*, Nobuyasu NARUSE, Yoshie MUROOKA†, Koichi KAN, Takafumi KONDOH, Katsumi TANIMURA and Yoichi YOSHIDA
(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University),

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1 大阪大学 産業科学研究所,

TEL: 06-6879-4285, FAX: 06-6879-4287,

E-mail: yang@sanken.osaka-u.ac.jp

† 現在 (独) 理化学研究所単量子操作研究グループ

2 時間分解電子顕微鏡開発の現状

物質の構造に対する直接的な知見を獲得する代表的な手法は、言うまでもなく電子顕微鏡である。電子顕微鏡は、原子レベルでの構造決定を可能にし、沢山の重要な発見を成し遂げ、科学の新しい領域を切り拓いてきた。これに時間分解機能を付加した時間分解電子顕微鏡は、高速で進行するナノスケールでの構造変化を時間分解で直接的に追跡できることから、広い学問分野で大きな注目を集めている。従来の時間分解電子顕微鏡測定法は、定常の電子顕微鏡と高速カメラを組み合わせて構造変化ダイナミクスの知見を獲得する測定手法である。今まで核生成や結晶成長などのダイナミクス研究に利用されている。しかし、カメラのシャッター速度と、シャッターが開いている間に CCD 素子に捕捉される電子数が非常に少ないため、時間分解能は 1 ms 程度まで至っていない状況である。

原子レベルでの構造解析とマクロ秒以下の高時間分解能を両立させたのは、米国 Lawrence Livermore National Laboratory で開発された新しい時間分解電子顕微鏡 (Dynamic transmission electron microscopy, DTEM)^{6,7)} である。DTEM では、従来の電子顕微鏡の熱電子銃やフィールドエミッション (FE) 電子銃の代わりに、フォトカソード直流加速電子銃 (DC 電子銃) を用いた。これらの研究に用いられている電子ビーム源は、ナノ秒紫外レーザーパルス照射によってカソードから発生する光電子パルスを、直流電場を用いて 30 keV–100 keV に加速するナノ秒パルス電子ビームである。パルス当たりの電子数は 10^7 – 10^8 であった。これらの電子線パルスを用いた単一パルス (single-shot) 測定法により、時空間分解能はそれぞれ 10 ns および 10 nm に到達しており、ナノ秒時間領域での構造変化やダイナミクスの解明が可能となっている。しかし、実験室規模の DC 電子銃では、加速電場は 10 MV/m までに制限され、得られる電子のエネルギーは数十から 100 keV 程度である。この制限は、次の二つの問題を原理的に生み出してしまう。

第一は、空間電荷効果による電子線パルス幅とエネルギー分散の増大である。このエネルギー領域では、電子線パルス内での空間電荷効果が極めて大きくなり、単一パルス内に含まれる電子数を 10^4 以下にしない限り、ピコ秒またはフェムト秒の電子線パルスの発生が難しい。この電子数では single-shot の測定ができず、非可逆的相転移現象にも適用できない。パルス当たりの電子数を増やすとピコ秒以下の高時間分解能の

実現が困難になる。高時間分解を得るために、米国の California 工科大学のグループ⁸⁾ は、フェムト秒レーザーパルス励起による MHz 高繰返しシングル電子パルス (パルス当たり 1 個または数個の電子) を発生し、ストロボスコープ法を利用した時間分解電子顕微鏡を提案してきた。この測定法では、ピコ秒またはサブピコ秒の時間分解能を実現したが、レーザー位置やサイズなどの安定性の制限で空間分解能は μm まで至っていない状況である。第二は、測定モードの限界である。電子のエネルギーは低いため、物質内への侵入が表面から数十 nm に限定される。通常の試料に対しては、反射型の回折測定配置を採用せざるを得なくなり、将来的に展開されるべき物質内部の透過原子像イメージング達成への大きな障害になる。

最近、これらの問題を克服するために、RF 電子銃を利用した UED の測定法^{9–15)} が開発されてきた。我々の UED 研究では、RF 電子銃から発生する 1 MeV–3 MeV の相対論的なエネルギー領域でのフェムト秒短パルス電子ビームを利用して、single-shot の測定や透過モードで 100 fs という超高時間分解能を実現し、フェムト秒時間領域での光誘起相転移の追跡が可能となった^{12–15)}。

ここで、我々はフォトカソード RF 電子銃技術とフェムト秒電子線パルス発生を経験を活かして、未だ世界的に実現されていない、フェムト秒時間分解能を有する MeV 超高压透過型電子顕微鏡 (FsTEM) の建設に装置開発目標を置いた。本研究では、時間的には 1 ps 以下、空間的には 10 nm 以下とする時空間分解能を両立させ、超高压電子顕微鏡を小型化することが、最大の達成目標である。

3 フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡装置

図 1 に、我々が開発したフェムト秒時間分解・MeV 電子顕微鏡実証機の写真を示す。本装置は、

1. 相対論的エネルギー領域での低エミッタンス (平行度が高い)・フェムト秒短パルス電子ビームを発生する高精度レーザーフォトカソード RF 電子銃、
2. フェムト秒電子ビームの入射および制御を行う電子レンズ系と、電子顕微鏡イメージ像を高精度で結像可能にする電子レンズを含む結像部 (MeV 電子ビームイメージ光学系)
3. 微弱な MeV 電子ビーム透過像を高感度で測定する検出部
4. フェムト秒電子線パルス発生と試料励起のため

のフェムト秒レーザー

から構成されている。各装置は、企業の市販品ではなく、関連研究者の経験と知恵・努力を結集して独自に開発を続け、完成させたものである。以下、各装置の特徴と性能について紹介する。

3.1 フェムト秒 RF 電子銃

3.1.1 フォトカソード RF 電子銃の特徴と現状

フォトカソード RF 電子銃は、究極の短波長・高干渉性を持つ光を目指す X 線自由電子レーザーや高エネルギー物理における新発見を目指す次世代リニアコライダーなどの大型加速器を実現させるための電子源である。RF 電子銃の特徴として、第一は、空間電荷効果の低減である。高周波空洞内にフォトカソードを取り付け、レーザー励起により光電子を発生する。発生した光電子が広がらないうちに空洞内の 100 MV/m



図 1 フェムト秒時間分解・MeV 電子顕微鏡実証機の写真。

またはそれ以上の高電場で瞬時に相対論的運動エネルギーまで加速する。こうして、空間電荷効果によるエミッタンスとよばれる空間広がりの増大が抑えられ、パルス当たりの電荷量が高く、エミッタンスが小さい電子ビームを発生することが実現できる。第二は、短パルス電子ビームの発生である。RF 電子銃から発生する電子ビームの時間構造はレーザーの時間構造を反映するため、短パルスレーザーを利用すれば簡単に短パルスの電子ビームを得ることができるという利点もある。

本格的なフォトカソード RF 電子銃の研究開発は、1980 年代にスタートした。現在、フォトカソード RF 電子銃は、リニアコライダーや X 線自由電子レーザーなどの先端加速器分野だけではなく、レーザーコンプトン散乱や高速パルスラジオリシスなどのビーム応用分野にも幅広く利用されている^{1-3,16)}。今まで達成された性能を挙げると、以下ようになる。

1. 無酸素銅のカソードにピコ秒レーザーを照射する場合、そのレーザーの時間波形を整形することによりパルス内の空間電荷効果を極限に低減し、パルス当たりの電荷量が 1 nC の時、1.2 mm-mrad の低エミッタンスの電子ビームが実現されている¹⁷⁾。
2. レーザースポット径の制御によりカソードの熱エミッタンス(電荷量が 0 の時のエミッタンス)を改善する方法が確立された。カソードに照射するレーザーのスポット径を 0.2 mm 以下に集光することにより 0.1 mm-mrad の低熱エミッタンスを実現し、電子線回折や電子顕微鏡に適應する極低エミッタンスの電子ビームが発生することが明らかになってきた¹⁸⁻²⁰⁾。
3. さらに、最近では、カソードにフェムト秒のレーザー光パルス照射し、RF によるエネルギー広がりを抑え、電荷量が 1 pC、パルス幅が 100 fs、エネルギー分散が 5×10^{-4} の短パルス高品質電子ビームが発生可能であることがわかった¹³⁾。

3.1.2 必要な電子ビームパラメーター

時間分解電子顕微鏡に適應するフェムト秒短パルス RF 電子銃は、さらに高精度化する必要がある。まず、10 nm の空間分解能を得るために、 1000×1000 pixel の CCD カメラを利用する場合 (10 nm/pixel)、試料表面上の電子ビームの収束サイズは $10 \mu\text{m}$ となる。この

とき, 電子銃から発生する電子ビームの広がり²¹⁾は,

$$\Delta\theta \leq \frac{N_p \cdot \Delta X_{\text{MeV}}}{f_1} \quad (1)$$

となる. ここで, $N_p = 1000$ は水平または垂直方向の CCD のピクセル数, $\Delta x = 10 \text{ nm/pixel}$, f_1 は試料直前のコンデンサーレンズの焦点距離である. $f_1 = 100 \text{ mm}$ とすると, 10 nm の空間分解能を得るために, 電子銃から発生する電子ビームの広がり ($\Delta\theta$) は, 0.1 mrad 以下に抑える必要がある.

次に, 十分な S/N 比を得るために, イメージ測定スクリーン上での回折スポットのサイズとスポット間の距離の比を $1/5$ より小さくしなければならない. すなわち,

$$\Delta x \leq 5f_1 \left(\frac{M\lambda_e}{a} \right) \frac{\Delta a}{a} \quad (2)$$

ここで, Δx は電子銃から発生する電子ビームのサイズ, M は diffraction order, λ_e は電子の波長, a は Bragg plane spacing である. 一般的には, $a = 0.1 \text{ nm} - 0.2 \text{ nm}$, $\Delta a/a = 10\%$. 例えば, 電子ビームエネルギーが 1 MeV の場合 ($\lambda_e \sim 1 \text{ pm}$), $M = 1$, $\Delta x = 500 \mu\text{m}$ 以下となる. 実際には, 下記で述べるように, 熱エミッタンスを低減するためにカソードに照射するレーザーのビーム径が $\Delta x = 200 \mu\text{m}$ 以下に集光する必要がある. 式 (1) と合わせると, エネルギーが 2 MeV の電子ビームを利用して 10 nm の空間分解能を得るために, 電子銃から発生する電子ビームの規格化エミッタンスは,

$$\varepsilon_N = \gamma\beta \cdot \Delta x \Delta\theta \leq 0.1 \text{ mm-mrad} \quad (3)$$

以下に抑える必要がある.

電子ビームエネルギーの分散については, 試料に依存するが, 通常は 10^{-4} であれば, 測定可能と考えられる. また, 電子顕微鏡の必要なビーム強度 (パルス当たりの電子数) は, Rose の法則から計算できる. すなわち, イメージ計測には, 十分な解像度を得るために 1 ピクセル当たり約 100 個の電子の入射が必要である. $1000 \times 1000 \text{ pixel}$ の CCD カメラを利用する場合, single-shot の測定に必要なパルス当たりの電子数は $10^7 - 10^8$ ($1 \text{ pC} - 10 \text{ pC}$) である. この電子数は, 電子線回折の測定に必要な電子数の 100 倍となる.

3.1.3 高精度フェムト秒 RF 電子銃の開発

我々は, 上記で述べた諸電子ビームパラメーターを満たすため, 100 fs またはそれを切る極短パルス RF 電子銃の設計・開発を行った¹³⁾. 図 2 に, 高エネルギー加速器研究開発機構と共同研究で開発した最新型フェ

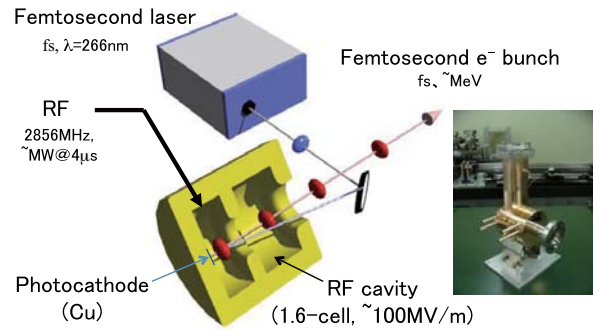


図 2 フェムト秒 RF 電子銃.

ムト秒短パルス RF 電子銃^{18,19)}を示す. 暗電流 (dark current) や, 加速する RF によるエミッタンスとエネルギー分散の増大を極限まで低減するために, 加速空洞の高性能化を目指して, 以下の 5 つの改良を行った.

1. 加速空洞の形状として, 従来の Brookhaven National Laboratory 型形状ではなく, 丸型空洞を採用した. これにより, 最も対称性が良い理想に近い RF 加速電場が実現でき, 加速空洞の Q 値は従来の BNL 型加速空洞の 1.6 倍まで向上した.
2. ハーフセルとフルセルにセル壁面を变形させる新型チューナーを取り付けた. これにより, フ

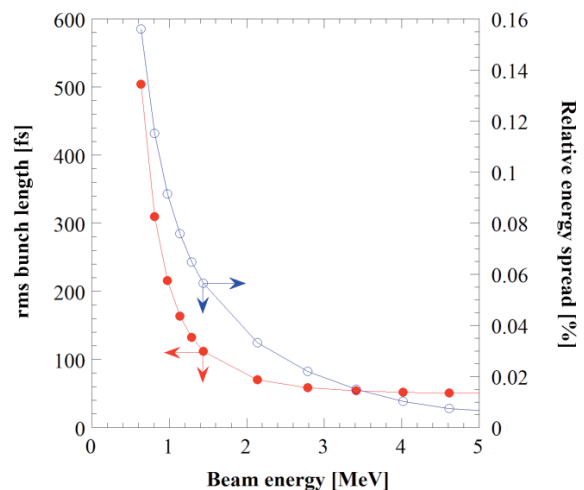


図 3 RF 電子銃から発生する電子ビームのパルス幅, エネルギー分散の電子エネルギー依存性のシミュレーション結果. レーザーのパルス幅は 100 fs であった.

ルセルとハーフセルの RF カップリングの調整を容易にして、加速電場分布のバランスがより高精度で得られるようにした。

3. 従来のハーフセルに設置されたレーザー入射ポートを取り外した。2. と合わせた 2 つの改良によりハーフセルとフルセル内の電場の軸対称性が改善され、電子ビーム品質の向上に期待できる。
4. ハーフセルとカソードプレートに金口ウ付けする構造を採用した。従来の RF 電子銃では、カソードプレートをハーフセルにヘリコフレックスで取り付けため、カソードプレートとハーフセルの間に隙間ができ、放電や暗電流発生の原因となった。金口ウ付けにより、この隙間がなくなり、RF 電子銃からの暗電流を測定限界 (0.1 pC 以下) まで低減することができた。
5. カソードプレートにカソードプラグの挿入機構を設け、フォトカソードの交換が可能になった。これにより、透過型カソードなどの新しいフォトカソードの研究開発にもつなげ、0.1 mm-mrad 以下の低エミッタンス電子ビームの発生に期待できる。

この加速空洞をピークパワー 1 MW–5 MW の RF で駆動した場合、電子ビームの加速エネルギーは 1 MeV–3 MeV であった。図 3 に、RF 電子銃から発生する電子ビームのパルス幅、エネルギー分散の電子エネルギー依存性のシミュレーション結果を示す。電子ビームの加速エネルギーが 1.5 MeV 以上であれば、空間電荷効果によるパルス幅とエネルギー分散の増大が解消でき、レーザーパルス幅とほぼ等しい短パルス電子ビームが発生できることが分かった。一方、電子ビームエネルギーが高すぎると、電子顕微鏡の電子レンズが大きくなり、装置が大型化になってしまう。最適な電子ビームエネルギー範囲は 2 MeV–3 MeV となる。表 1 に、RF 電子銃から発生する電子ビームパラメータの目標値を示す。

表 1 RF 電子銃から発生する電子ビームパラメータの目標値。

Electron energy	1 MeV–3 MeV
Bunch length	100 fs
Norm. emittance	0.1 mm-mrad
Energy spread	10^{-4} (10^{-5} for challenge)
Electron charge	10^6 – 10^8 e ⁻ /bunch (0.1 pC–10 pC)

本研究では、無酸素銅のカソードを利用し、光源として、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの 3 倍波 (266 nm, 時間幅 90 fs) を用いるが、電子ビーム特性の測定ではカソードにダメージを与えない為に、パルス幅を 200 fs まで伸ばした Ti:Sapphire レーザーの UV 光パルスを利用した。パルス当たりの電荷量を変えながら、発生した電子ビームのパルス幅や Transverse (横) と Longitudinal (縦) 方向のエミッタンスを測定し、空間電荷効果によるパルス幅およびエミッタンスの増大を定量的に評価した^{18–20)}。

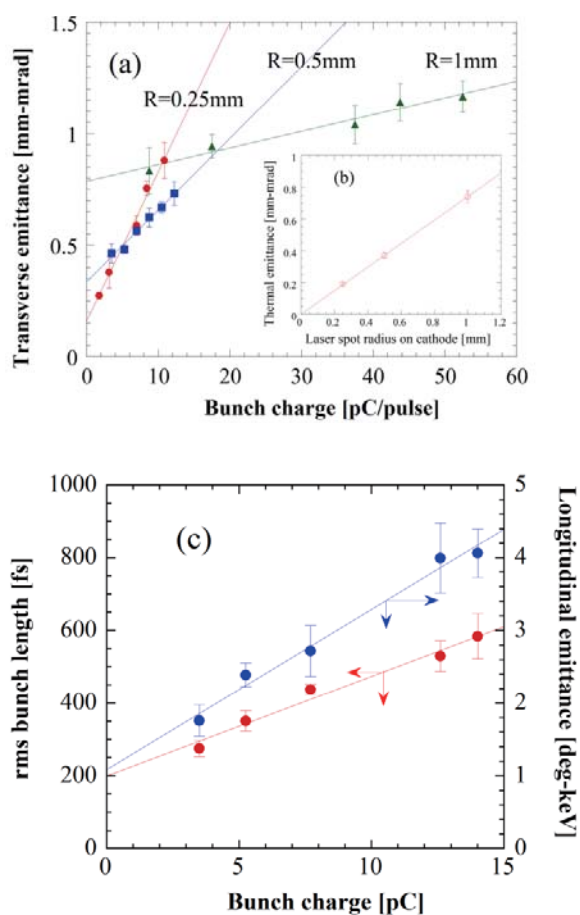


図 4 RF 電子銃から発生した電子ビームの横と縦方向エミッタンス、パルス幅の電荷量に対する依存性の測定結果。ここで、R は入射するレーザーのスポット半径を示す。

図 4 に、パルス幅、エミッタンスと電荷量の依存性を示す。空間電荷効果による電子ビーム横方向エミッタンスの増大は、パルス電荷量が 15 pC 以下では、1 pC 当たり 0.07 mm-mrad であった。低電荷量の時、カソードの熱エミッタンスに支配されている。ま

た, 熱エミッタンスは, カソードに照射するレーザースポット半径 (R) とカソードから発生した光電子の初期運動エネルギー (E_{kin}) の平方根に比例し,

$$\varepsilon_{th} = R \sqrt{\frac{E_{kin}}{m_0 c^2}} \quad (4)$$

となる. ここで, $m_0 c^2 = 0.511$ MeV は電子の静止質量エネルギーである. 図 4(b) に示す線形関係から, 無酸素銅カソードから発生した光電子の初期運動エネルギー $E_{kin} = 0.26$ eV となった. 従って, カソードでのレーザーのスポット半径が 0.1 mm 以下であれば, 設計目標の 0.1 mm-mrad の極低エミッタンスが得られることが分かった.

電子ビームのパルス幅と縦方向エミッタンスにおける空間電荷効果による増大は, 1 pC 当たりそれぞれ 27.4 fs と 0.22 deg-keV であった. RF 電子銃から発生した電子ビームのパルス幅と縦方向のエミッタンスはカソードに照射するレーザーのパルス幅により決められる. この測定では 200 fs のレーザー光パルスを用いたが, 実際の時間分解電子顕微鏡の測定では, カソードにパルス幅 90 fs の UV レーザーを使用する. また, 必要とされる電荷量は高々数 pC である. これらの現実的な条件のもとでは, より短パルス・低エミッタンスの電子ビーム (パルス幅 ~ 100 fs, 横方向エミッタンス 0.1 mm-rad) が得られている.

3.2 MeV 電子ビームイメージ光学系

電子ビーム光学系 (図 5 に示す) は, フェムト秒電子ビームの入射および制御を行う入射電子レンズ系と, 電子顕微鏡透過イメージ像を高精度で結像可能にする結像電子レンズ系から構成されている. 入射電子レンズ系は, 電子ビーム輸送中空間電荷効果によるエミッタンスの増大を補正するソレノイド磁気レンズ, 入射電子ビームを精密で制御するコンデンサ磁気レンズ (CL) 2 台とコンデンサ絞りから構成されている. 電子銃から発生したフェムト秒短パルス電子ビームは, ソレノイドレンズによりエミッタンスの増大を補正され, コンデンサ絞りによるコリメートされた後, CL によって厳密に制御されて試料に小さい収束角 $\Delta\theta$ で入射する. この収束角 $\Delta\theta$ は, 観測されるイメージ像のシャープさを決定する最大要因の一つであり, 典型的な透過型電子顕微鏡では $\Delta\theta = 0.3$ mrad-1 mrad になっている. この特性は, 発生した電子線パルスビームのエミッタンスと CL の特性の両者によって決定される. 我々のフォトカソード RF 電子銃を用いた MeV

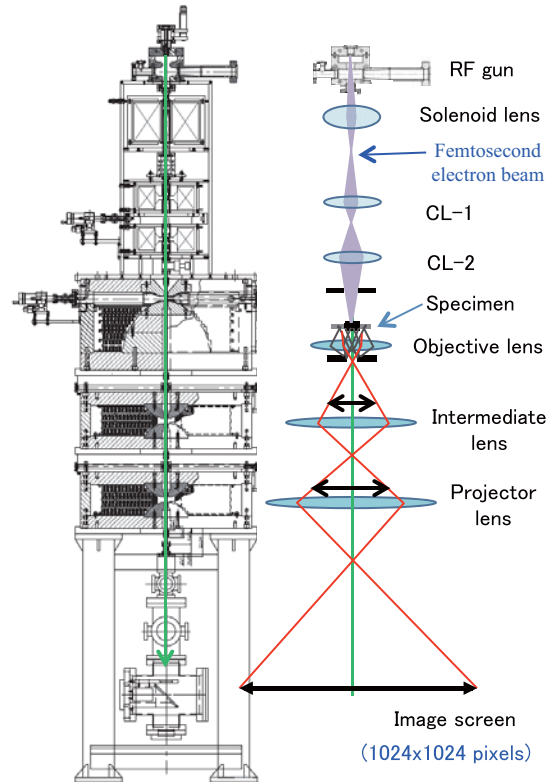


図 5 電子結像部と電子レンズ構成.

電子線回折の実験^{14,15)}では, $\Delta\theta = 0.05$ mrad に実現しており, 本開発目標である $\Delta\theta < 0.1$ mrad を達成する見込みである. 試料での目指すビームサイズは $10 \mu\text{m}$ である.

結像部には, 対物レンズ, 中間レンズと投影レンズの 3 つの強磁場磁気レンズを用いた. 球面収差, 色収差と非点収差を最小化するために, 磁極やヨークの形状を最適化しており, 電子レンズ系として十分な特性が実現されている. 図 6 に対物レンズの設計図, 特性と磁場分布のシミュレーション結果を示す. 対物磁気レンズでは, 上極と下極に非対称の構造を採用し, 最大起磁力が $44,000$ A・ターンである. 磁極は, 鉄とコバルトを 1 対 1 の割合で混合した飽和磁束密度が高いパーメンジュール軟磁性材料を使用しており, 最大磁場強度 2.4 T の発生が可能である. 対物レンズの焦点距離は, 電子ビームエネルギーが 2 MeV の時, $f_o \leq 12$ mm である. 中間磁気レンズと投影磁気レンズの磁極では, それぞれに純鉄とパーメンジュール軟磁性材料を使用した. 表 2 に対物レンズ, 中間レンズと投影レンズの性能を示す. これにより, 本電子顕微鏡のイメージ像拡大倍率は 5,000 倍-75,000 倍となり,

本開発目標である 10 nm 分解能を十分に達成する見込みである。

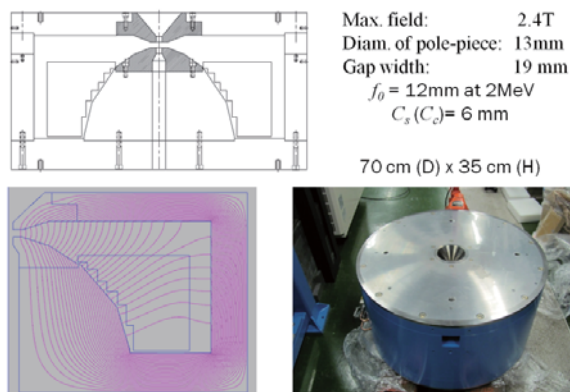


図 6 対物レンズと磁場分布のシミュレーション結果.

表 2 対物レンズ, 中間レンズと投影レンズの特性.

対物レンズ	
磁極材質	パーメンジュール
最大磁場強度	2.4 T
最大起磁力	44 kA・ターン
焦点距離	12 mm 以下
球面収差係数	6 mm 以下
色収差係数	6 mm 以下
中間レンズ	
磁極材質	純鉄
最大磁場強度	1.6 T
最大起磁力	30 kA・ターン
投影レンズ	
磁極材質	パーメンジュール
最大磁場強度	2.2 T
最大起磁力	40 kA・ターン

3.3 MeV 電子ビーム透過像検出器

超高速のイメージ測定には, 検出器そのものの時間分解能に依存しないが, 電子波の高感度検出は極めて重要である. 特に, 非可逆過程への測定を実現するためには, single shot でのイメージを測定する必要がある. それ以外にも, RF 電子銃開発の項で述べたように, 相対論的電子ビームに対しても空間電荷効果は,

パルス幅, エミッタンスおよびエネルギー分散に対して増大効果をもたらすため, 可能な限り少ない電子数での測定が望まれる. そこで, 我々が MeV 電子線回折測定に成功したパルスあたり少数の電子数でも測定可能な TI をドーブした CsI の柱状結晶化素子と浜松フォトニクス社製の Fiber Optic Plate を採用した^{14,15)}. 素子から発生した光は, 厚さが 5 μm のポリマー上でアルミニウム蒸着した 45 度の反射ミラーにより伝搬され, 最後に浜松フォトニクス社製の高解像度 CCD カメラ (ORCA-R2) を用いて測定される. これにより, 電子ビームを通過させ, 反射ミラーにおいて電子ビーム照射による X 線の発生を低減することができた. MeV 電子線回折の測定では, 検出系全体の検出感度として, 3×10^{-3} counts/electron を達成している. 最近, 高感度カメラ (EM-CCD) に置き換えることによって, 検出感度を 10 倍以上に増強し, 電子数 5×10^4 のパルスを用いて単結晶金における MeV 電子線回折の single-shot 測定に成功した.



図 7 フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの構成.

3.4 フェムト秒励起レーザーシステム

フェムト秒電子線パルスの発生と試料の励起には, スペクトラフィジックス社製のフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーを利用した. 図 7 に示すように, このレーザーはパルス幅 80 fs の Ti:Sapphire レーザー発振器 (Tsunami, 中心波長: 800 nm), パルスコンプレッサー内蔵型再生増幅器と波長変換器から構成されている. フェムト秒レーザー発振器は, スペクトラフィジックス社の time-to-lock 方式でピエゾ素子を用いて共振長を調整し, 常に電子ビーム加速用 2856 MHz の RF を

1/36 の周期に分周した周波数 79.3 MHz の RF と時間同期して 79.3 MHz の繰り返しでモードロック発振を行っている．これにより，レーザー発振器からの光パルスと電子ビーム加速用の RF との時間同期ジッターは，時間分解能の目標値である 100 fs が実現可能な 61 fs までに抑えることができた¹²⁾．レーザー発振器からの光パルスは，再生増幅器に導入され，パルス当たり 1 mJ まで増幅される．安定な出力を得るために，再生増幅器は高安定な繰り返し 1 kHz のグリーンレーザー (Empower, 波長: 532 nm, 出力: 10 W) により駆動されている．再生増幅器から出力された光パルス幅は 90 fs である．

RF 電子銃において光電子を発生するには，カソードの仕事関数より高いエネルギーを持つ光が必要である．そこで，再生増幅器から増幅されたフェムト秒光パルスは，非線形結晶 (SHG と THG) 2 個と時間ディレイ調整用のタイムプレートから構成された光波長変換器を用いて Ti:Sapphire レーザーの 3 倍高調波 (UV, 波長: 266 nm) に波長変換され，カソードに照射される．パルス幅の増大を抑えるために，厚さが 1 mm 以下の SHG と THG 非線形結晶を使用した．RF 電子銃は繰り返し 10 Hz のクライストロンから発生した RF により運転されるため，この 10 Hz と完全に同期した光チョッパーを導入し，1 kHz のフェムト秒 UV レーザーパルスに対応する 10 Hz のパルスのみがフォトカソードに照射した．これにより，フェムト秒時間精度を有するレーザー光と RF の同期が実現されている．カソード表面でのレーザービーム径は絞りによりコントロールされている．

以上，フェムト秒 RF 電子銃を用いた時間分解 MeV 電子顕微鏡装置を紹介した．本装置は，今年 7 月に建設されたものである．これから，イメージの測定や時間・空間分解能の評価を行い，結果次第，報告させて頂きたい．

4 フェムト秒時間分解 MeV 電子線回折の研究

以下，装置が完成しすでに実用段階に入っている，同じフェムト秒 RF 電子銃を用いた時間分解 MeV 電子線回折の測定例を紹介したい．データの詳細については引用文献 14 と 15 に参考して頂きたい．

第 3 節に述べたように，RF 電子銃は，空間電荷効果を克服し，100 fs もしくはその以下の超短パルス電子ビームを発生する．最近の UED 研究では RF 電子銃から発生するエネルギーが 1 MeV–3 MeV のフェムト秒短パルス電子ビームを利用して，single-shot の測

定や透過モードで 100 fs という超高時間分解能を実現し，フェムト秒時間領域での光誘起相転移の追跡が可能となった．

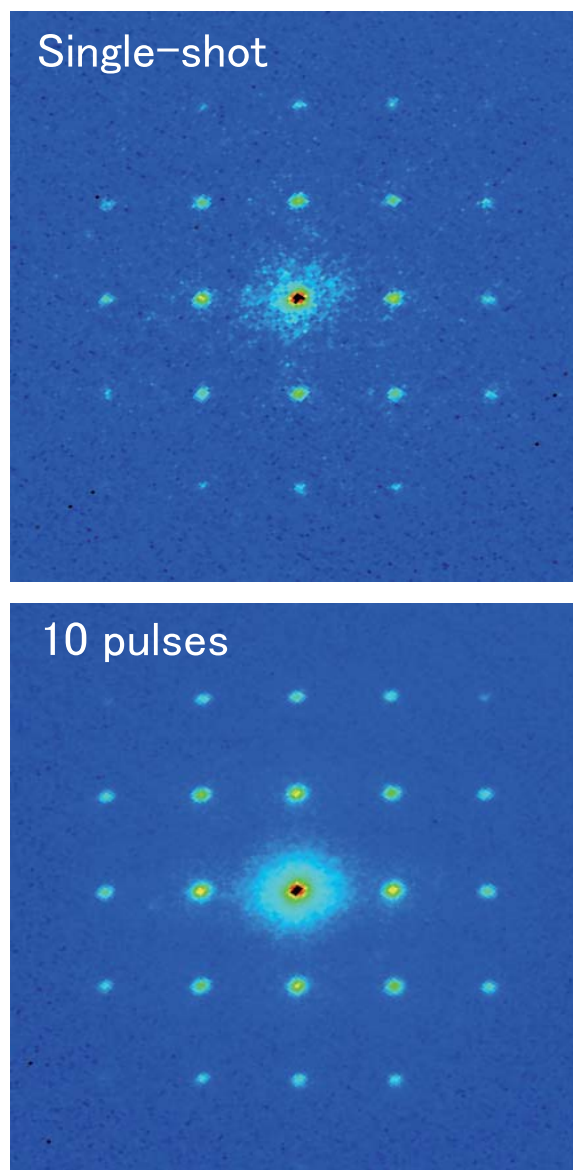


図 8 シングルショットと 20 パルス積算で得られた厚さ 20 nm の金単結晶の回折像．

図 8 に電子エネルギーが 3 MeV, パルスあたりの電子数が 5×10^4 個という測定条件における，シングルショットと 10 パルス積算で得られた厚さ 20 nm の金単結晶の回折像を示す．RF 電子銃からの dark current の影響が殆どなく，シングルショットの測定でも十分明瞭な回折パターンが得られていることが大きな成果である．これは，高精度の RF 電子銃と電子レンズ系

を使用した成果である．このように明瞭かつ広い運動量空間における情報がシングルショットで測定可能となったことは、今まで不可能であった非可逆過程に対する超高速原子ダイナミクスの研究を可能にするという極めて大きな意義がある．また、回折像の明瞭さは、電子ビームの単色性、エミッタンス等のビーム特性と共に、収束角、収差等の電子レンズ系の性能を含めた測定装置全体の特性によってきまる．図 8 に示した金単結晶回折像のゼロ次スポットのシャープさは、電子ビームの試料への収束角が小さく、電子ビームの横方向エミッタンスが小さい証拠となっている．ゼロ次以外の回折スポット幅の評価により、プローブ電子ビームが優れた単色性を有することを示している．

現在、これらの回折像の強度や位置変化を、フェムト秒レーザー励起の直後から、フェムト秒時間分解能で追跡して、光誘起相転移ダイナミクスを行っている．対象例としては、フェムト秒レーザー励起による Al や Au などの金属における溶解という高速非可逆過程の研究、Si 結晶の光誘起過程の研究（例えば、電子系に付与された光エネルギーがどのように格子系に伝達されていくかの解明）がある．時間分解の測定では、100 fs を切る時間分解能を実現し、数 % の回折スポットの強度変化の正確な測定が可能となった．フェムト秒時間分解電子線回折の測定については、引用文献 15 を参考にいただきたい．

上記で述べたように、我々が開発したフェムト秒時間分解 MeV 電子回折測定装置は、(1) シングルショット測定による極めて鮮明な回折像が測定可能、(2) 100 fs 以下の時間分解能での測定が可能、(3) 数 % の強度変化の正確な測定が可能等の多くの点で、現時点で世界最高性能を有している．Au, Al などの金属だけではなく、Si などの半導体や雲母等の完全な絶縁性結晶においても明瞭な回折像が観測できており、その適応範囲は大きく拡大している．

5 まとめ

以上、低エミッタンス・フェムト秒極短パルス RF 電子銃の開発と、それらを用いたフェムト秒時間分解電子線回折からフェムト秒時間分解 MeV 超高压電子顕微鏡までの一連の研究を紹介した．RF 電子銃を用いたフェムト秒時間分解 MeV 電子線回折は、フェムト秒時間領域における光誘起構造相転移ダイナミクスの解明において、強力なツールとなっている．さらに、我々が研究開発を推進しているフェムト秒時間分解電子顕微鏡は、フェムト秒領域の時間分解能と原子レベ

ルの空間分解能を併せ持つ新しい測定ツールであり、実現すれば、今後の超高速構造科学研究を質的に格段に深化させるであろう．これによって、回折像から得られる周期的格子情報（運動量空間情報）と実時間・実空間における個々の原子の変位に関する直接的かつ重要な知見が同時に獲得できる．ナノメートルの空間領域で、フェムト秒時間領域において進む情報を解析すれば、物質における構造相転移の統一的理解、物理化学反応全貌を解明できる．これらの構造変化や反応過程を明らかにすることは、新物質の創製と新機能の開拓への強固な基礎を創出し、ライフサイエンスの発展にも極めて大きな貢献をもたらすであろう．

また、1 MeV 以上の相対論的エネルギー領域で動作する超高压電子顕微鏡は、Å の最高空間分解能、像の鮮鋭度、イオン化損傷の低減、結晶構造因子・結合状態解明の可能性やその場観測の多様性から物理学、生物学、材料科学などの幅広い研究分野において注目されている．しかし、現在の装置は、大型かつ高価であり、大規模の大学や国立研究所などの大型施設でさえも購入や設置が困難である．規模が小さい研究施設や研究室では当然手が届かない．我々が開発したフォトカソード RF 電子銃は、すでに述べたように、僅か 15 cm の長さで、1 MeV-3 MeV まで加速できる．今後、RF 電子銃を改良して分解能を Å にまで高めれば、この RF 電子銃を用いた新しい電子顕微鏡は、電子顕微鏡の性能だけを考えても、小型かつ安価で、一般的な研究施設や研究室でも導入可能である．更に、フェムト秒の高時間分解能が付加されることを考えれば、次世代の電子顕微鏡の誕生と言っても言い過ぎではない、世界中の物質構造科学研究者が待望してやまない「夢の装置」である．

6 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（A））「フェムト秒時間分解電子顕微鏡の基礎研究」によって遂行可能となった．特に本研究の中で、フェムト秒 RF 電子銃の開発は、高エネルギー加速器研究開発機構（KEK）との共同研究の成果であり、浦川順次教授、高富俊和氏を始めとする KEK の数多くの方々にも協力をいただいた．又、装置建設や運転等においては大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設の教員と技術職員の方々にも最大限の協力をいただき、装置立ち上げにおいては大阪大学超高压電子顕微鏡センターの保田英洋教授と独立行政法人産業技術総合研究所（産総研）の黒田隆之助氏に多大な支援を頂

いた。関連する方々に深く感謝したい。

参考文献

- 1) F. Carbone, P. Baum, P. Rudolf, A.H. Zewail, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 035501.
- 2) B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R.E. Jordan, R.J.D. Miller, *Science*, 302 (2003) 1382.
- 3) W.E. King, G.H. Campbell, A. Frank, B. Reed, J.F. Schmerge, B.J. Siwick, B.C. Stuart, P.M. Weber, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 111101.
- 4) J. Cao, Z. Hao, H. Park, C. Tao, D. Kau, and L. Blaszczyk, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1044.
- 5) A.M. Michalik, E. Ya. Sherman, J.E. Sipe, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 054905.
- 6) M.R. Armstrong, K. Boyden, N.D. Browning, G.H. Campbell, J.D. Colvin, W.J. DeHope, A.M. Frank, D.J. Gibson, F.V. Hartemann, J.S. Kim, W.E. King, T. LaGrange, B.J. Pyke, B.W. Reed, R.M. Shuttlesworth, B.C. Stuart, *Ultramicroscopy*, 107 (2007) 356.
- 7) T. LaGrange, M.R. Armstrong, K. Boyden, C.G. Brown, G.H. Campbell, J.D. Colvin, W.J. DeHope, A.M. Frank, D.J. Gibson, F.V. Hartemann, J.S. Kim, W.E. King, B.J. Pyke, B.W. Reed, M.D. Shirk, R.M. Shuttlesworth, B.C. Stuart, B.R. Torralva, N.D. Browning, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 044105.
- 8) V.A. Lobastov, R. Srinivasan, A.H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 (2005) 7069.
- 9) X.J. Wang, D. Xiang, T.J. Kim, H. Ihee, *J. Korean Phys. Soc.*, 48 (2006) 390.
- 10) P. Musumeci, J.T. Moody, C.M. Scoby, *Ultramicroscopy*, 108 (2008) 1450.
- 11) R. Li, C. Tang, Y. Du, W. Huang, Q. Du, J. Shi, L. Yan, X.J. Wang, *Rev. Sci. Instrum.*, 80 (2009) 083303.
- 12) J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 637 (2011) S24.
- 13) J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, *J. Urakawa, Radiat. Phys. Chem.*, 78 (2009) 1106.
- 14) Y. Murooka, N. Naruse, S. Sakakihara, M. Ishimaru, J. Yang, K. Tanimura, *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011) 251903.
- 15) N. Naruse, Y. Murooka, J. Yang, K. Tanimura, *J. Particle Accelerator Society of Japan*, 7 (2011) 261.
- 16) Y. Yoroza, J. Yang, Y. Okada, T. Yanagida, F. Sakai, S. Ito, A. Endo, *Appl. Phys. B*, 76 (2003) 293.
- 17) J. Yang, F. Sakai, T. Yanagida, M. Yoroza, Y. Okada, K. Takasago, A. Endo, A. Yada, M. Washio, *J. Appl. Phys.*, 92 (2002) 1608.
- 18) K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 659 (2011) 44.
- 19) J. Yang, N. Naruse, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, *Proc. IPAC*, 4170 (2012).
- 20) J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Murooka, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 55 (2012) 42.
- 21) J.A. Berger, J.T. Hogan, M.J. Greco, W.A. Schroeder, A.W. Nicholls, N.D. Browning, *Microsc. Microanal.*, 15 (2009) 298.

著者略歴

楊 金峰：大阪大学産業科学研究所 准教授。理学博士。専門：加速器科学，ビーム物理学，放射線化学。学歴：平成 5 年に東京大学大学院工学研究科原子力工学専攻修士課程修了。平成 9 年に東京都立大学大学院理学研究科高エネルギー物理専攻博士課程修了。職歴：昭和 62 年から平成 3 年まで中国科学院上海原子核研究所研究員，平成 9 年より住友重機械工業株式会社技術開発センター研究員，阪大学産業科学研究所助手，助教授を経て平成 18 年より現職。平成 16 年から平成 17 年まで名古屋大学大学院理学研究科物理学教室非常勤講師を兼任。受賞：平成 18 年に財団法人高エネルギー加速器科学研究奨励会西川賞

水溶液生体分子構造に対する放射光励起・
液体分子線分光研究（前編）

東京農工大学大学院 工学研究院

鷓飼 正敏*, 島田 紘行

A new spectroscopic research of radiation induced damage on DNA and its constituent molecules is proposed, which is made possible using a liquid micro-jet technique for bio-solution under vacuum in combination with synchrotron-radiation aided site-selective excitation. We emphasize a view point of time-evolutional production and destruction of irregular chemical species characteristic of time domains after irradiation, which finally result in the alternative processes to give rise to an irreparable damage or to avoid it by a thermodynamical restration. Up to now a method of spectroscopy to identify the initial molecular site of radiation interaction is almost completed.

The former part of the proposal article is presented in this volume. We describe the objectives of the new spectroscopy for observing the early processes of direct radiation effect on DNA leading to damage induction using a site-selective synchrotron-radiation excitation to identify the initial site of radiation interaction. The present status of development is described by presenting the new results of the spectra of X-ray absorption near edge structure and ejected electron energy spectra for liquid water as examples. The forthcoming latter part of this article will discuss the conformational and electronic structure of nucleotides in water solution prior to time evolution.

Keywords: liquid micro jet, thermodynamical repair, DNA, nucleotide, site-selective synchrotron-radiation irradiation

Liquid-Microjet Synchrotron-Radiation Spectroscopy for Biomolecules in Water Solution I

Masatoshi UKAI* and Hiroyuki SHIMADA (*Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology*),

〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16,

TEL: 042-388-7222, FAX: 042-385-6255,

E-mail: ukai3@cc.tuat.ac.jp

1 はじめに

放射線を用いた技術が様々な分野で用いられている。物質の改質（加工，構造鎖の切断・架橋，不純物の打ち込みなど），あるいは，除害，殺菌といった工学技術だけでなく，がん治療や診断などの医学応用にも用いられている。これにともない，放射線による壊質・損傷や修復などについても知識の拡充が望まれている。

物質への放射線効果は，一次放射線，および，二次電子によって誘起された様々な不安定化学種（励起原子・分子，ラジカル，イオン，低エネルギー電子など）と物質のつくる非定常状態が定常状態に回帰する際の時間発展的な緩和現象において現れる。放射線によって与えられたエネルギーは粒子の運動エネルギーとしてだけでなく，不安定化学種の内部エネルギーに様態を変えて時間軸上を輸送され，拡散する。したがって，放射線エネルギーの拡散は時間とともに生成・消滅する不安定化学種として追跡される。このため，放射線化学では緩和現象の追跡を研究の柱の一つにすえ，パルスラジオリシスのような方法を開発してきた。

生体への放射線効果である被曝は細胞液相中における非孤立分子の反応が主となるため，要素還元的に理解することは難しい。また，単純な緩和現象で終了するのではなく，遺伝子への放射線損傷に特徴的であるが，生命活動によって損傷が増殖あるいは消滅するという点が一般の物質に対する放射線効果とは大きく異なる。しかし，放射線相互作用から損傷の定着までの初期過程においては，通常物質と同様の基盤から捉えることができると考えられ，そのようなアプローチが試みられている^{1,2)}。現在，もっとも有効な追跡方法の一つとされているモンテ・カルロ・シミュレーションは³⁾，緩和現象の観点に立った計算機実験であると言えるだろう。しかし，様々な物理的・化学的相互作用

用の集合であるために、放射線エネルギーがどこに付与され、そのうち、どのようなプロセスをたどって DNA に鎖切断や酸化的塩基損傷が発生するかということは、理論的にも実験的にも十分に理解されていないようである。本誌 81 号で紹介された、二次電子の減速過程の最終段階における DNA への解離性電子付着も損傷発生についての仮説の一つである⁴⁾。

私たちは原子力機構との共同研究により、生体分子、特に DNA の損傷に関する時間発展的な分光実験の開発を進めているところであり、最初期過程の分光方法の開発をほぼ終了したところある。本記事ではその現状報告を行う。前編では、主として、目的、原理と方法の開発について、水についての成果を示すことにより述べ^{5,6)}、後半では、新規開発された方法を用いて得られた、DNA 構成要素であるヌクレオチドの結果について述べる^{7,8)}。

2 本研究のねらい

本記事では、DNA、RNA といった遺伝情報物質の放射線損傷における直接効果を観察対象とし、試料として注目するのはこれらの物質の構成単位であるヌクレオチドである。ヌクレオチドは核酸塩基、デオキシリボース (RNA ではリボース)、およびリン酸からなる分子であり、リン酸と糖のエステル結合により DNA の鎖状構造がつくられている。試料分子を含む水溶液分子線に対する軟 X 線領域のシンクロトロン放射光励起による分光実験が本解説の概要である (図 1)。

以下に、本研究に関する若干の知識の整理を行い、そのねらいとするところを示したい。

2.1 初期過程における損傷の定着と修復・回避

被曝を原因とする放射線障害は、線量しきい値をもつ細胞死と、線量しきい値をもたない確率的現象である DNA 損傷とに大別されている⁹⁾。放射線治療の効果の評価、そして二次被曝の見積りといった観点からは前者・後者ともに重要な意味を持つが、原子炉の管理や有人宇宙衛星などで必要とされている低線量リスク防護の観点からは、後者の評価が重要であるとされている。紫外線のような低エネルギー放射線の照射でも DNA 上の近接するチミン、シトシンが共有結合した二量体を作ることが知られており、これが一方の DNA 鎖内で起こると複製が行えなくなり、二重鎖間の架橋として起こると鎖の分離ができなくなる^{9,10)}。前述のように、放射線によるリスク防護に対してはモンテ・カルロ・シミュレーションが有効な再現方法と考

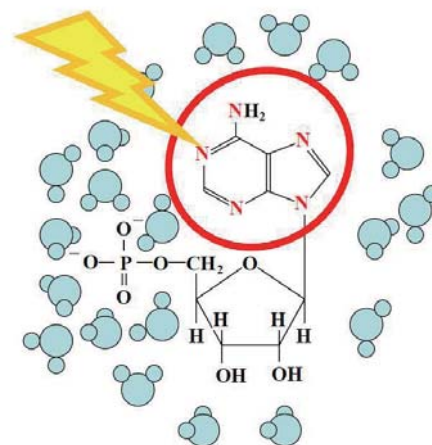


図 1 本研究のねらい：シンクロトロン放射光励起によるヌクレオチドの選択励起。

えられ^{3,11)}、その基礎となる素過程データの重要性が叫ばれている¹²⁾。つまり、このような遺伝情報物質に対する放射線相互作用素過程の洗い出しとその断面積の収集・集積が重要である。

放射線のエネルギーが細胞に付与されてもそのすべてが損傷として定着するわけではない。環境放射線程度の線量で発生する異常分子種(損傷)に対しては、細胞が自己修復作用を発現する。DNA 損傷が発生すると、Fpg、Nth など、修復酵素といわれるタンパク質が発現して DNA 上の構造異常を検出して修復を行うため、損傷の発生を修復酵素の作用により誘発された鎖切断として検出する方法が従来から行われている¹³⁾。DNA の二重鎖のうち一本鎖切断と二本鎖切断とは、それぞれに対して特異的に機能する修復機構が存在する¹⁴⁾。リン酸と糖とからなる二重鎖の親水性により、DNA の周囲には水素結合のネットワークが鞘のように結合しているが、このような二重に規定された DNA の安定構造には自己修復をうながす形状記憶の役割があるかもしれない。また、修復酵素による修復(酵素修復)以外にも、抗酸化作用のある物質や酸化的ラジカルの捕捉剤となるような物質を投入することにより DNA 損傷が低減することが知られており、酵素修復に対して化学修復、あるいは速い修復などと呼ばれている¹⁵⁻¹⁷⁾。つまり修復酵素による修復以前に、細胞が自発的に損傷を修復するメカニズムがあると考えられ、これらの現象はそのメカニズムを強調して見せたものと考えられる。

放射線の与えるエネルギーは熱エネルギーと比較す

ればはるかに大きいですが、一個の細胞全体の温度を検出できるほどに上げるものではない。自発的な損傷修復は、放射線によって誘起された非定常状態が定常状態へと緩和する際に、放射線照射前の定常状態に回帰する可能性があるということであり、照射前とは異なる定常状態が生成したときに、それが損傷として定着したということになるのではないだろうか。このように考えると、放射線による損傷の発生とその回避は、熱力学的な緩和過程における択一的な反応であると推測することができ、上記に述べた放射線照射後の緩和現象における不安定化学種の生成・消滅を時間発展的に追跡することを通じて択一的な反応経路を明らかにすることができると思われる。

2.2 放射線損傷における直接効果

一次放射線、もしくは、二次電子による生体分子へのエネルギー付与によって誘起される放射線効果を直接効果と呼ぶ。これに対して、生体が溶液系であるため、細胞液などへのエネルギー付与を経て生じた粒子種が拡散し細胞内の様々な部位の生体分子との反応がおこる。これを間接効果という¹⁸⁾。放射線のトラックが必ずしも細胞中の特定の分子上を通るとは限らないために、これまでは細胞液へのエネルギー付与によって生じた二次粒子による間接効果が主要な寄与を占めると考えられてきた。間接効果をになう粒子種としては、細胞液中に発生したOHラジカル、一重項酸素分子 $O_2(a^1\Delta_g)$ 、負イオン $O_2^-(X^2\Pi_g)$ 、水和電子などが知られており、特にOHラジカルの反応が重要な寄与を果たすものと理解されている¹⁸⁾。OHとDNAとの反応を考える。OHラジカルは不飽和環状分子である核酸塩基の不飽和結合へのOとHの挿入反応（酸化的損傷）の反応性が高く、たとえば、核酸塩基の一つであるグアニンから8-オキソ-7,8-ジヒドログアニン（8-オキソグアニン）（図2）が生じると、通常のグアニンがシトシンとG-C対を作るのに対して、8-オキソグアニンではアデニンとのG-A対を作るため、遺伝情報の書き換えがおこる。

また、核酸塩基以外の部分とOHラジカルの反応では、リン酸とデオキシリボースの結合部位P-O-CH₂-からのH原子の引き抜きにより、C原子の部分でラジカル化する。これによりO-C結合が弱まり、加水分解により切断される（鎖切断）。しかし、放射線誘起反応の追跡という観点からは、反応の起点となるOHラジカルなどの発生の由来が特定しにくいという困難さがあると考えられる。また、DNAだけでなく生体分子は

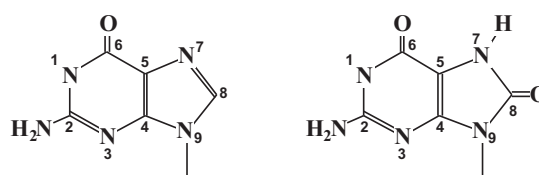


図2 グアニン（左）とその酸化的損傷生成物（8-オキソグアニン；右）。

親水相互作用、および、分子を取り囲む水素結合ネットワークを介して水和外圏のバルクの細胞液に連続するため、直接効果と間接効果の範囲が明確ではないことも注意すべきことである。

ところで、本研究では放射線損傷における直接効果が主題であると述べた。上記に見たようなOHラジカル等の間接効果に関わる二次粒子は、細胞液中を拡散してDNAに到達することになるが、細胞液は純水ではないため、拡散の途中でラジカル捕捉剤としてはたらくような数多くの不純物分子と出会って消滅する。前節で紹介した化学修復の研究は、このような細胞液の性質を促進させて検出したものと言えるだろう。このため、近年の研究では、直接効果の寄与は間接効果の寄与に比して決して少なくなく、実は同程度であるとする報告がなされている²⁾。したがって、DNAへの放射線エネルギー付与を反応の始点としてその後の緩和過程における生成物を時間発展的に追跡することは一つの研究上のアプローチとしてだけでなく、リスク防護の観点からも有意な成果が期待できる。ここで、単色化されたシンクロトロン放射光によるエネルギー選択的励起が有効な方法となると考えられる。

2.3 放射光による放射線初期相互作用のサイト選別

放射線荷電粒子や二次電子との相互作用はパルス電場との相互作用であるため、近似的に白色光照射と同様にとらえられることが、長年、井口らによって提唱されてきた¹⁹⁾。また、それを逆転して利用し、シンクロトロン放射光の利用が普及する前には、高速電子線エネルギー損失分光が真空紫外から軟X線領域における吸収スペクトルを測定するほとんど唯一の手段であった^{20,21)}。

本研究では軟X線シンクロトロン放射光を用いる。籾野の解説にあるように²²⁾、分子の最低イオン化エネルギーは10 eV付近に集中しており、それよりもエネ

ルギーの大きな外殻吸収の領域, すなわち, 真空紫外領域の光に対して, もっとも大きな光吸収断面積をもつ. その際の分子は主として一個の外殻電子のイオン化を起こす. 外殻電子は分子の結合に大きく関与するが, エネルギー的に近接した外殻軌道間には強い相互作用を生じており, どのような結合に関与する電子が放出されたかということが明確になりにくい. たとえば, 有機分子における炭素の sp^3 軌道混成を考えればそれは明らかであろう. 同様に, 異なる元素の組み合わせでできた分子から放出された光電子の由来となる原子を特定することは困難である.

これに対して内殻軌道電子は特定の原子内の原子核近傍に集中して存在し, 周囲の原子の内殻電子の波動関数とは重なりがほとんどないため, 一個の原子内に局在するという見方が成立する. 内殻電子の束縛エネルギーは原子核電荷の引力を直接反映するために元素によって大きく異なり, 放出電子のエネルギー分析を行うことにより元素分析ができる. これが X 線光電子分光法であるが, Siegbahn の提唱した ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 電子分光化学分析) という方法は, X 線による特定の原子に局在する内殻電子という観点をさらに進めて, 化学結合や表面吸着などの周囲環境の静電場が局在する内殻軌道電子のエネルギー状態を変化させる (ケミカルシフト) と考え, 放出電子のエネルギーを分析することにより, このような化学的環境の与えるケミカルシフトを明らかにし, またそのような化学環境にある原子を定量分析する方法である²³⁾. ESCA の登場により, 分子内の特定の “結合サイトを選別” して電子放出を行わせるという, 分子制御の概念がもたらされた. また, X 線に対する内殻吸収において内殻電子が外殻の非占有軌道に励起される際の遷移エネルギーにも類似のケミカルシフトが発生する. 分子の非占有軌道は分子全体に広がって存在しており, 異なるサイトの内殻電子が同一の非占有軌道に励起されるとき, 異なる結合サイトに含まれる原子の有する内殻電子のエネルギーにケミカルシフトが発生するならば, その内殻電子が励起される際の遷移エネルギーにもケミカルシフトは反映する. この特性は X 線領域の単色化シンクロトロン放射光の波長選択性と組み合わせられて “サイト選択的励起” としてクローズアップされており²⁴⁾, このような観点から X 線吸収スペクトルを見る際には単に XAS (X-ray Absorption Spectrum) とはいわず, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, 内殻吸収端近傍 X 線吸収スペクトル) と呼ばれることが多いようである²⁵⁾.

一例を示すと, 次回に詳しく説明するが, 本研究では窒素の K 吸収端付近におけるヌクレオチドの XANES スペクトルが得られた. 窒素原子はヌクレオチド内の核酸塩基部位にのみ存在することから, この XANES は核酸塩基サイトの選択励起に対応するものであり, また, 塩基内の異なる結合サイトに含まれた窒素原子に対するサイト選択励起が見られている^{5,7)}. さらに, DNA の周囲につくられる水素結合ネットワークによる水和構造もまたケミカルシフトの重要な要因となり, 放射線吸収サイトの特定に用いることができると期待される.

本研究では以上のように放射光の波長選択性を駆使したサイト選択励起の観点から, 放射光エネルギーの付与される分子内部位を特定する.

内殻励起を用いる他の理由は, 第一に軟 X 線の物質内への浸透力の強さを利用することである. 上述のように, 分子は真空紫外光に対して大きな光吸収断面積をもつため, この領域の光は, 物質内部, 細胞内部, あるいは, 実験試料の内部にまで浸透せず, 表面付近で吸収されてしまう. 固体表面上に乾燥試料を配置するような実験では, 細胞内の “生きた” 試料に対する研究とはなりにくい. 次節で述べるが, バルクの水中に対象とする分子があるような実験の場合, 小さな相互作用しか示さない X 線の利用は逆にメリットである.

第二には, 物質内に浸透した軟 X 線を内殻電子が吸収すると, 内殻イオン化や内殻励起だけでなく, オージェ効果により, 軟 X 線とほぼ同程度の大きさのエネルギーを持つオージェ電子が放出されることである. このような放射線としては低エネルギーの電子を外側から物質に注入して放射線効果を観測することはオージェ電子放出体の同位元素を用いる方法しかない. 内殻吸収を用いることは選択した原子を随意にオージェ電子放出体に変えてしまう制御技術でもあり, サイト選択された原子の周辺に限定して, いわば δ 線というべき二次電子による放射線効果を誘起する方法は他に存在しない.

内殻電子の放出とともにオージェ電子が放出されると, 分子内に生じた二個の正孔の間に強いクーロン反発力のために, ほとんどの場合, 分子の分解が起こる. このように, 放射線エネルギー付与の時点で, 被照射サイトそのものが天然には存在しない異常構造をもった不安定化学種に変化することも本研究における緩和過程の追跡においてメリットであると考えている.

図 3 には本研究で最終的にねらいとする研究概要の模式図を示した. 放射光, および, 光電子分光によるサイト選択励起は, DNA を構成する元素, 結合サイ

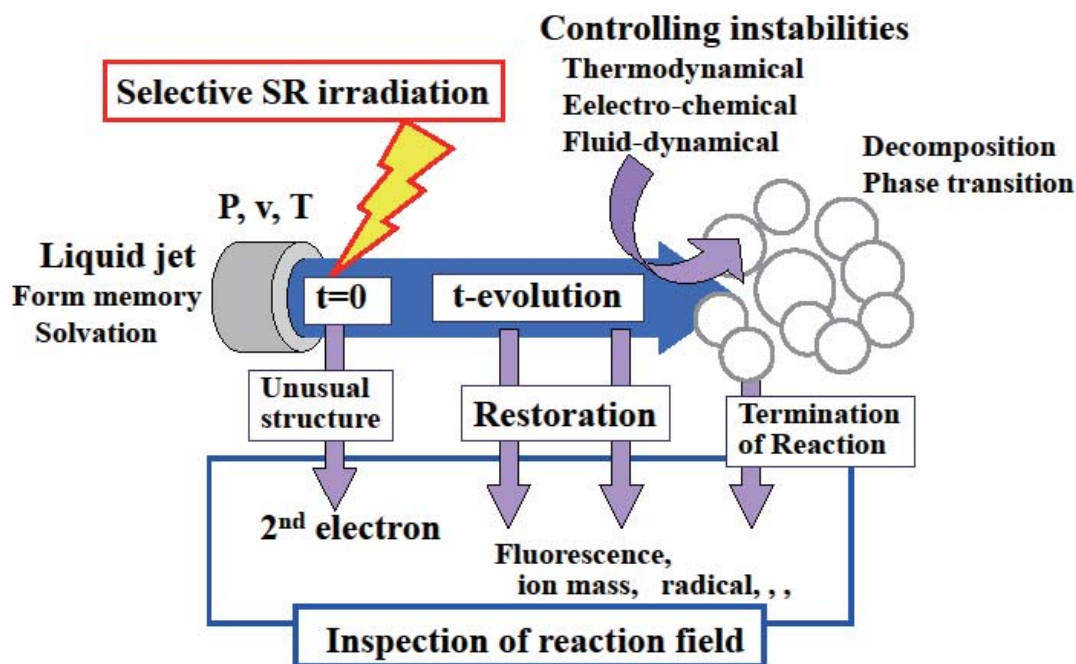


図3 反応時間発展の時間相関分光の模式図。

ト、そして、結合サイトへの水和状態を選別して初期放射線損傷を特定できると考えられる。このようにして特定された分子内サイト上に発生した異常構造（不安定化学種）が時間とともに構造変化する様子を分解断片種からの発光や質量分析、あるいはESRのような方法を用いて追跡する。そのための方法も開発中である。この方法により最終的にDNA上に損傷が定着するか回避されるかまでを追跡することは難しいかもしれない。しかし、上記のような時間領域に特徴的な不安定化学種を時間相関させていくことにより、放射線照射後の緩和過程の詳細についての途中経過を明らかにすることができるものと期待している。また、後述のように、液体試料は真空中では種々の不安定性のため、やがて分解して氷の微粒子となる。これは実験的には液体試料が消滅するという問題であるが、このような相転移を有効に用いることにより時間発展的な不安定化学種の変容を強制的に終始させて固定するという、中間状態の生成物分析に利用できると考えられる。

序に述べたとおり、本記事では以上の基点となる放射光によるDNA構成単位であるヌクレオチドの選択

励起について解説するが、その前に、水溶液下にある細胞環境を模擬的に再現するための試料技術について述べる。

2.4 液体分子線

軟X線に対する光吸収断面積は真空紫外光に比べれば小さいが、その輸送光路は真空である必要がある。光電子分光実験では、主要な情報である光電子のエネルギーの正確な観測のために、高真空中で実験を行う必要がある。しかし、水のような蒸気圧の高い液体を真空中に導入すると、蒸発により装置内の真空が悪化し、さらに、気化熱の放出により試料温度が低下し、固相に相転移してしまう。このような実験上の困難さから、液体についての光電子分光研究はほとんど進んでいない。

液体試料に対する分光試料技術として、近年、液体分子線技術が用いられるようになった。これはもともと、宇宙船内の除湿のために宇宙空間へ排水を行う技術として開発されたものであるが²⁶⁾、Faebelらが分光

試料の発生技術として基礎的な性質を研究することにより²⁷⁻²⁹⁾, 物理化学研究の試料として普及した³⁰⁻³⁵⁾. なお, 噴射直後の液体分子線表面は滑らかな層流となることが知られており, 液体分子線が大強度のレーザー光を通すための光ファイバーとして用いたレーザー微細加工装置も市販されている³⁶⁾.

液体分子線技術では液体試料を細孔から真空中に噴出することにより, 液体表面積を小さくして蒸発を軽減し, 真空槽内の真空度の悪化を防ぐとともに, 液相から固相への相転移も遅延させることができる.

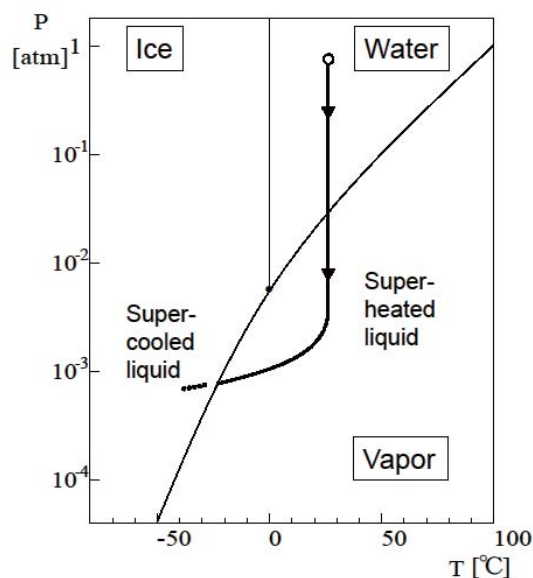


図4 真空中に放出された水の相図上の状態変化.

液体分子線が真空中に放出されてから相図上でたどるであろう経路を図4に示す. 真空中に液体分子線を噴出すると, 外界の急激な圧力低下により, 相図上では断熱的に気相に転移する. 分子線表面から蒸発がおこるが, 液体分子線中にはすべての分子を気化させるに十分な内部エネルギーはないため過熱液体の状態となる. 続いて蒸発熱の放出により分子線は徐々に冷却され, 熱力学的には気相から固相へ相転移するはずである. しかし, 真空中では熱伝導や体積膨張による外界への仕事などによる有効な凝固熱の放出が困難なため, 分子線は過冷却状態になる. さらに真空中での飛行を続けると, 液体分子線は流体力学的不安定性を生じ, 液滴への分解を契機として氷の微粒子として飛散する. 液体分子線は液体表面からの蒸発により冷却される. 真空中への液体分子線試料の単位時間当たり

の噴出量と分子線表面からの蒸発量を比較すれば分子線温度を推測することができる.

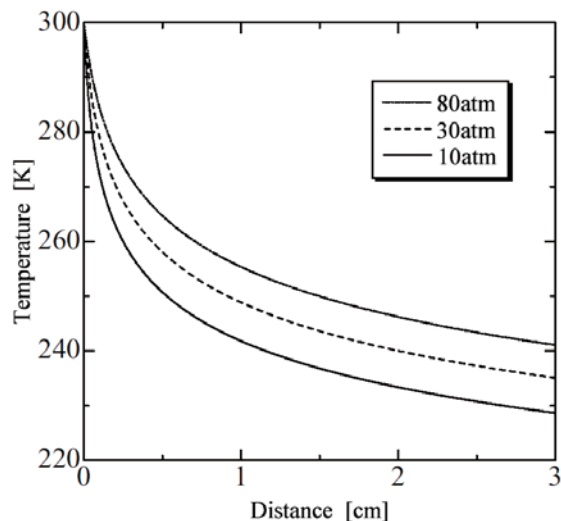


図5 真空中の液体分子線の飛行距離と温度の関係.

図5は, 初期温度 300 K の水試料を, 押し出し圧 10 atm, 30 atm, 80 atm で直径 10 μm の液体分子線ノズルから液体分子線を噴射したときの真空中の飛行距離に対する温度を計算したものである. このような温度の見積もりを行うことにより照射位置を決定するが, より詳細には後述のように実験結果との突合せが必要になる.

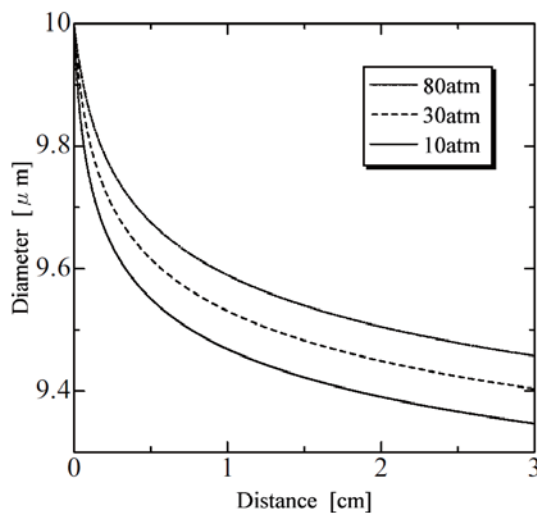


図6 液体分子線の飛行距離と分子線直径の関係.

また、液体試料は蒸発により失われ分子線径が減少する。分子線直径の変化についての計算による見積もりを図6に示す。これは分子線温度の違いによる水の飽和蒸気圧変化を反映し、分子線への照射位置の付近における雰囲気圧力を推定するために用いた。条件は上記の温度変化の場合と同一である。

なお、液体分子線は以上のような熱力学的な変化だけでなく、境界をもたない真空中の局所に高密度の流体を輸送するものであるため、流体力学的な不安定性によって、表面振動や揺らぎが発散的に拡大して分裂する。また、自己電離した水のイオンや電解質溶質に対して、ノズルやそれ以前の輸送経路が電極としてはたらくために発生する電気化学的な不安定性が存在するといわれている。それらの詳細はまだ十分に解明されているとはいいがたいが、分光試料としてはこのような不安定性を制御して防ぐ技術を開発させる必要がある。また前節で述べた反応の時間発展の強制停止の観点からは、不安定性を自在に発生させる技術もまた重要になるだろう。

3 実験方法

実験は西播磨科学公園都市にある SPring-8 大型放射光施設内の日本原子力研究開発機構ビームライン BL23SU の生物分光ステーションにおいて行った^{37,38)}。

アンジュレーターから出射された放射光ビームを不等刻線間隔平面回折格子分光器により単色化し、二段階の再集光光学系により 50 μm 以下のスポットサイズにまで集光して液体分子線に照射した。放射光のエネルギーの較正は、同一のエネルギーにおける気体の酸素分子、および、窒素分子の光吸収スペクトルを測定して既報のものと比較して行った³⁹⁻⁴¹⁾。

液体分子線の光電子分光実験の装置の全体図を図7に示す。本装置は、液体分子線ノズルへの放射光照射を行うための主真空槽(左側)と、静電レンズシステムと静電半球型エネルギー選別器を備えた光電子分光器真空槽(右側)からなる。二つの真空槽は大容量のターボ分子ポンプにより差動排気するとともに、主真空槽には液体窒素クライオパネルを設置した。また、照射後の試料は進行方向下流(主真空槽の下側。図に表示されてはいない。)の液体窒素冷却した廃試料トラップにより真空装置内に固定した。なお、地球磁場等の残留磁場により電子の運動を乱されることを防ぐために、主真空槽、光電子分光器真空槽の内壁に二重の μ -メタルによる磁気シールドを施した⁶⁾。

液体試料には、Milli-Q システムを用いて精製された純水を用い、液体クロマトグラフ用の送液ポンプにより加圧し、直径 10 μm 、および、20 μm の白金製の電子顕微鏡の絞りをノズルとして用いて液体分子線を発生させた⁵⁻⁷⁾。このノズルは主真空槽の XYZ 三軸マニピュレーター上に設置し、出射ノズルからの照射位置を変化させて蒸発による液体分子線試料の温度を実効的に制御した。

放射光照射により液体分子線試料から放出された光電子を静電レンズシステムに通過させ、静電型電子分光器にてエネルギー分析を行い検出した。また、X 線吸収スペクトル(XANES)は、レンズ通過後の電子を、エネルギー分析器を動作させずに通過させて計測する全放出電子収量測定の方法により求めた。

なお、蒸発した水蒸気は電子分光器上に付着して氷の絶縁膜をつくり、電子透過率の低下や電極電位のシフト・揺らぎの発生などの問題を起こすため、静電レンズ系と電子エネルギー分析器の数箇所にヒーターを設置して氷の絶縁膜の発生を防いだ⁶⁾。また、有機分子などの絶縁体試料に対する光電子分光の際には、試料のイオン化による帯電が測定上の問題の一つであり、純水の実験の場合にそれが見られた。そこで、放射光の照射量に対する帯電の程度を、光電子放出量と電子エネルギースペクトルのシフト量から見積もり補正した。

4 測定結果

4.1 水の酸素 K 殻吸収端付近の XANES スペクトル

図8は純水の液体分子線に 530 eV–550 eV の単色化 X 線を照射し、全電子収量を X 線エネルギーの関数として表したものであり、酸素の K 殻軌道電子の励起、イオン化に対応した XANES スペクトルである⁵⁾。この測定には 10 μm のノズルを用いており、押し出し圧は 3.0 MPa である。図8右側の XANES は液体分子線に対する放射光照射位置を 1 mm – 17 mm の範囲で変化させて測定したものであり、一番下側の XANES は液体分子線付近の水蒸気に対するものであり、既報の気体の水のスペクトルにはほぼ一致する^{42,43)}。

気体の XANES には、534 eV、536 eV、537 eV の三つのピークを確認することができるが、これらは、 $1s \rightarrow 4a_1$ 、 $1s \rightarrow 2b_2$ 、 $1s \rightarrow \text{Rydberg } 3p$ の遷移に対応する⁴⁴⁾。一方、液体の XANES では、534.5 eV 付近のピークと、536 eV から立ち上がる幅広いピークが見られた。前者の鋭いピークは気体の 534 eV のピークに対応した内殻励起状態の生成(K 殻吸収共鳴)であり、後者の

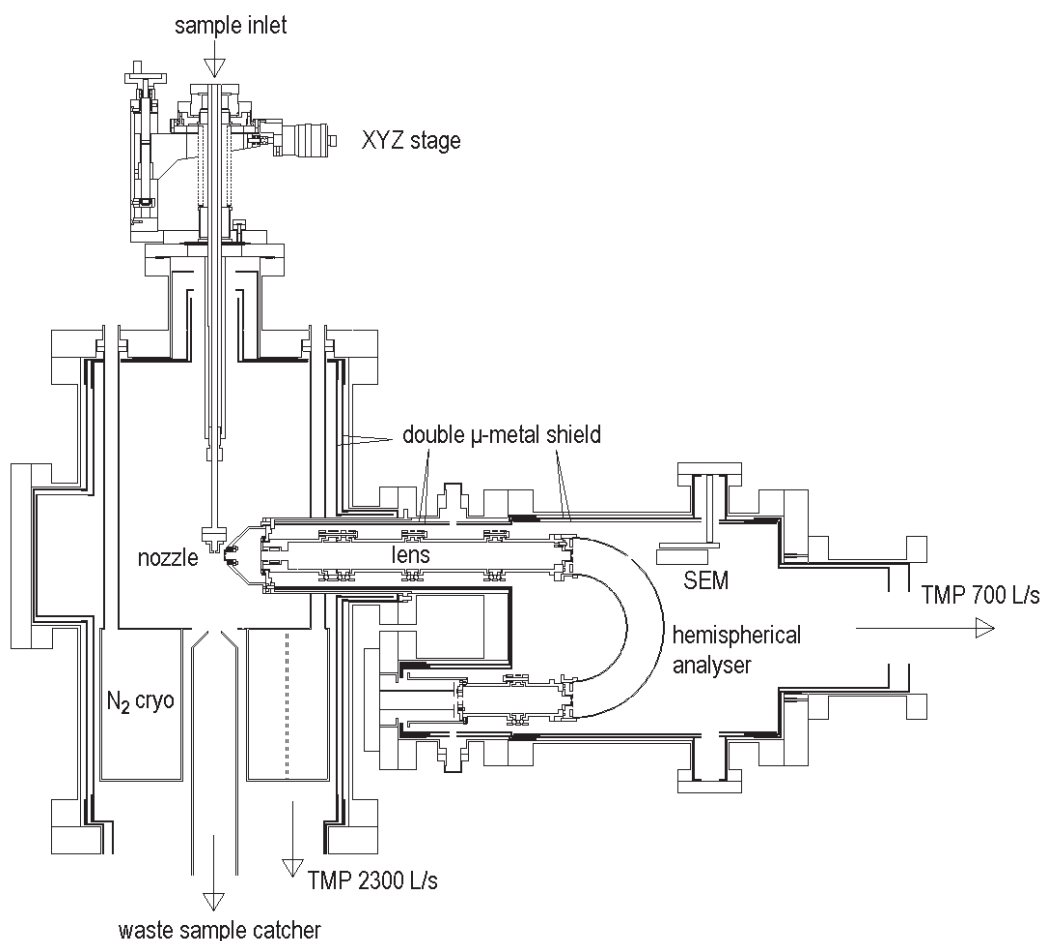


図7 実験装置全体図⁶⁾ .

幅の広いピークはO原子のK殻電子の光イオン化に対応するK殻イオン化断面積のピーク(K殻イオン化ピーク)であり,水分子中のO原子のK殻イオン化閾値はこの二つのピークの間にあると考えられる.量子化学計算によると,液体と気体のXANESの違いは,水素結合による水分子クラスターの外殻電子の非局在的な振る舞いによるものとされている⁴⁵⁾.

4.2 分子線温度と相

図8右側のXANESは液体分子線に対する放射光照射位置を1mm-17mmの範囲で変化させて測定したものであることを述べた.すなわち,この図は液体分子線試料の温度を実質的に変化させて測定したXANESに相当する.温度の見積りのため,図8の左側には前節で示した真空中の水の液体分子線の飛行距離と温

度の関係を示した⁵⁾.

ノズルから1mmおよび2mm下流で測定した液体分子線に対するXANESでは,536eVと537eV付近に気体の水分子の寄与と考えられるピークが重畳していることを確認することができ,この領域では分子線表面からの蒸発が活発に起こっていると考えられる.K殻吸収共鳴ピークにも気体のスペクトルの重畳による低エネルギー側へのシフトが見られている.このときの分子線温度は図8左より270K以上である.また,ノズルから12mmと17mm下流で測定したXANESには,541eV付近に新たなピークが出現するようになる.このようなピークは固体の水に対するXANESに特徴的に見られる強調構造である.このとき,分子線温度は図8左によれば250K以下であり,液体分子線は凝固しつつあるものと考えられる.

以上のXANESの実効的な温度依存性の結果から

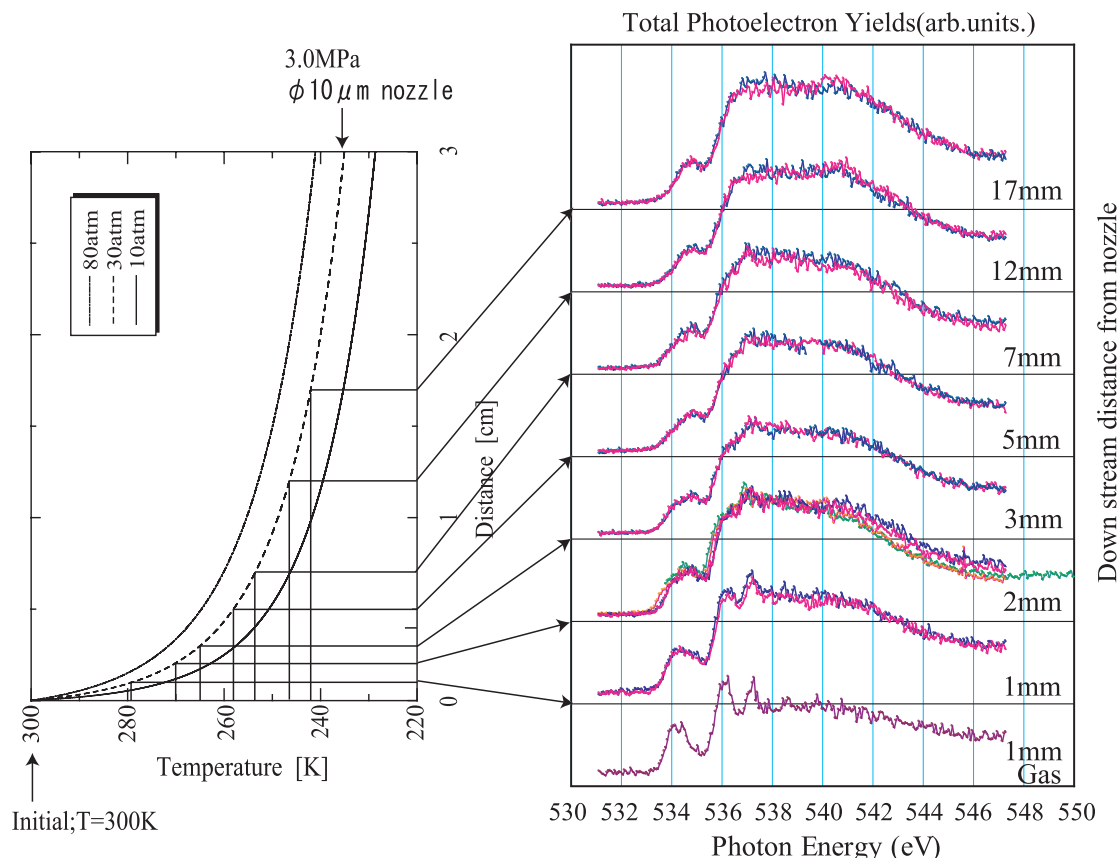


図8 液体分子線のノズルからの飛行距離および温度と XANES の関係⁵⁾。

10 μm 径のノズルを用いて 3.0 MPa の押し出し圧において発生させた液体分子線の場合、ノズルから 3 mm–7 mm 下流では液体状態が保たれ、かつ蒸発分子の寄与も無視できる液体試料が実現できていると判断できる。以下においても、同様な方法により、液体状態が保持されていると判断される液体分子線試料に対して実験を行った⁶⁾。

4.3 水液体分子線からの放出電子スペクトル

水の液体分子線からの放出電子スペクトルを図9に示す⁶⁾。エネルギー 532 eV–549 eV の軟 X 線放射光の照射によって放出された電子の運動エネルギーを 450 eV–530 eV の範囲において分散させ、相対収量を測定したものである。縦軸は、一つのスペクトルだけでなく、異なる X 線エネルギーで測定したスペクトルの間での相対収量をも表す。

これら液体の水からの放出電子スペクトルは、金属表面上に凝結させた氷に対するスペクトルとよく一致

しており⁴⁶⁾、凝縮系の特徴を共有するものと思われる。

また、気体に対する放出電子スペクトルとも類似が見られるが^{23,47)}、気体のスペクトルに比べて、液体の電子スペクトルの全体がわずかに高エネルギー側にシフトしており、電子スペクトルの幅も広い。図9には電子収量の強調構造（ピーク）が電子エネルギー 460 eV, 480 eV, 500 eV の付近に見られるが、これらのピークは X 線のエネルギーを変化させても中心エネルギーに大きな変化は見られない。このことからこれらの電子収量のピークはオージェ遷移によるものと考えられる。これらのオージェ遷移は上記の気体のスペクトルにおける同定結果^{23,47)}を参考にすると、主として、500 eV 付近： $K^{-1}1b_11b_1$ 、480 eV 付近： $K^{-1}2a_1V$ 、460 eV 付近： $K^{-1}2a_12a_1$ であると考えられる⁶⁾。ここで、 K^{-1} 空孔の右に書いた二つの軌道はオージェ遷移に関与して空孔の生じる外殻軌道であり、酸素原子の 2s 軌道に由来する $2a_1$ 軌道のほか、O-H 結合に関与する $1b_1$ 、孤立電子対をつくる $3a_1$ と $1b_2$ の三つの外殻価電子軌道 (V) が相当する。これに対して 500 eV 付近

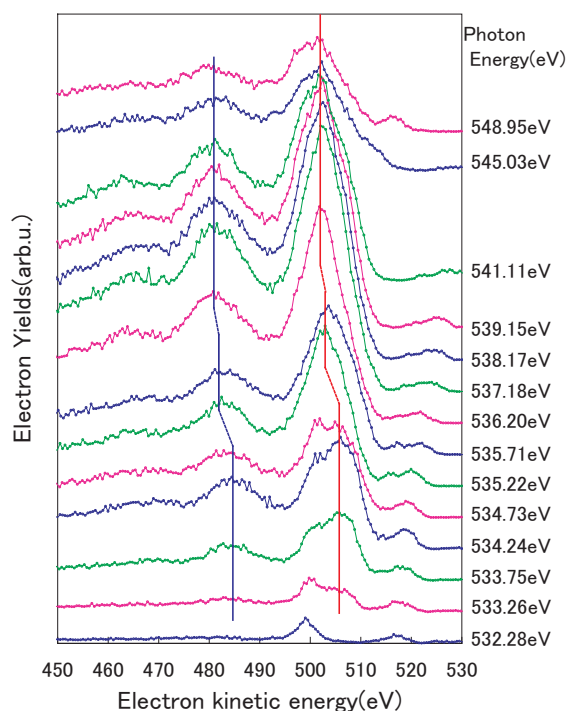


図9 水液体分子線からの放出電子スペクトルの軟 X 線エネルギー依存性⁶⁾。

の $K^{-1}1b_11b_1$ オージェ電子ピークよりも高エネルギー側にも電子収量のピークが見られているが、これらは X 線エネルギーを変化させると、その変化分だけのエネルギーシフトが現われ、外殻光電子放出に対応することがわかる。

図9の放出電子スペクトルの変化について概説する。図8右の XANES では $h\nu=533$ eV 付近から酸素 K 殻軌道電子の X 線吸収に対応する全電子収量の強調が始まる。図9のいちばん下側のスペクトルを測定した $h\nu=532.28$ eV の X 線エネルギーでは酸素 K 殻電子の励起に満たず、電子エネルギー 499 eV、および、516 eV 付近に見られる電子収量ピークは外殻軌道からの光電子放出に対応する。外殻光電子の小さな収量は、この X 線エネルギーでのきわめて小さな外殻軌道のイオン化断面積を反映したものである⁴⁸⁾。

$h\nu=533.26$ eV では酸素 K 殻電子の吸収が起こりはじめており(図8)、図9においても電子エネルギー 485 eV、506 eV 付近にはオージェ電子放出に対応する新たなピークが現われる。 $h\nu=536.20$ eV よりも高エネルギー側ではこれらのピークの中心エネルギーはほぼ一定であるのに対して、 $h\nu=534.73$ eV (K 殻吸

収共鳴) から $h\nu=536.20$ eV (K 殻イオン化ピークの極大値) の領域では、図中の赤と青の縦線で示したようにオージェ電子ピークの中心エネルギーの二段階にわたるシフトがみられた。エネルギーシフト量は全体で 3 eV-4 eV 程度である(表1)。このような内殻吸収領域の低エネルギー末端におけるオージェ電子のエネルギーシフトは、気体や固体でも観測されている内殻励起に特有な現象であり、共鳴オージェシフトと呼ばれている⁴⁹⁾。外殻空孔軌道に励起された電子が分子内にとどまるため内殻イオン化状態とは分子内電場が異なり、電子のエネルギー準位が変化し、それがオージェ電子エネルギーに反映したものである。

なお、液体の水に対するオージェ電子スペクトルは本研究と相前後してドイツのグループによっても測定されており、本研究の結果とよく一致する⁵⁰⁾。

4.4 二次元放出電子スペクトル

X 線エネルギーによる電子スペクトルの変化をより視覚的に分かりやすくあらわすために図10の二次元スペクトルを作成した。この図は、横軸に X 線照射により放出された電子の運動エネルギー、縦軸に入射 X 線エネルギーをとり、電子の収量を色調の等高線変化により表したものである。X 線エネルギー軸の測定点が少ないため、スムージング処理により補間した。比較のため全電子収量測定による XANES も図10左に示した。図10右中に青線で示したように共鳴オージェピークシフトを連続して見ることができる。また、赤線で示したように、電子エネルギー 430 eV-530 eV の範囲における三種類のオージェピークの電子収量 K 殻吸収共鳴や K 殻イオン化ピークにおける電子収量の強調が明瞭である。

図11は図8の液体および気体の XANES に加えて、図8あるいは図9の電子エネルギー 450 eV から 520 eV の範囲における電子収量を積算した部分電子収量と、もっとも収量の大きな $K^{-1}1b_11b_1$ オージェ遷移に対する電子収量を、K 殻吸収共鳴ピークの極大値付近で規格化して示したものである⁶⁾。

部分電子収量および $K^{-1}1b_11b_1$ オージェ電子収量はほぼ一致しているが、これらと全電子収量との間には、K 殻イオン化ピークの立ち上がり領域の差異が生じており、個々のオージェ遷移過程の部分断面積の違いが見えているかのようである。より詳細な測定により明らかにされると期待される。

表 1 オージェ電子ピークの中心エネルギーの軟 X 線エネルギーによる変化。

軟 X 線エネルギー	$K^{-1}1b_11b_1$ (赤線) (eV)	$K^{-1}2s_1V$ (青線) (eV)
536.20 eV ~ 548.95 eV	502.3	481.6
535.22 eV ~ 535.71 eV	503.2	482.8
533.26 eV ~ 534.73 eV	506.0	484.5

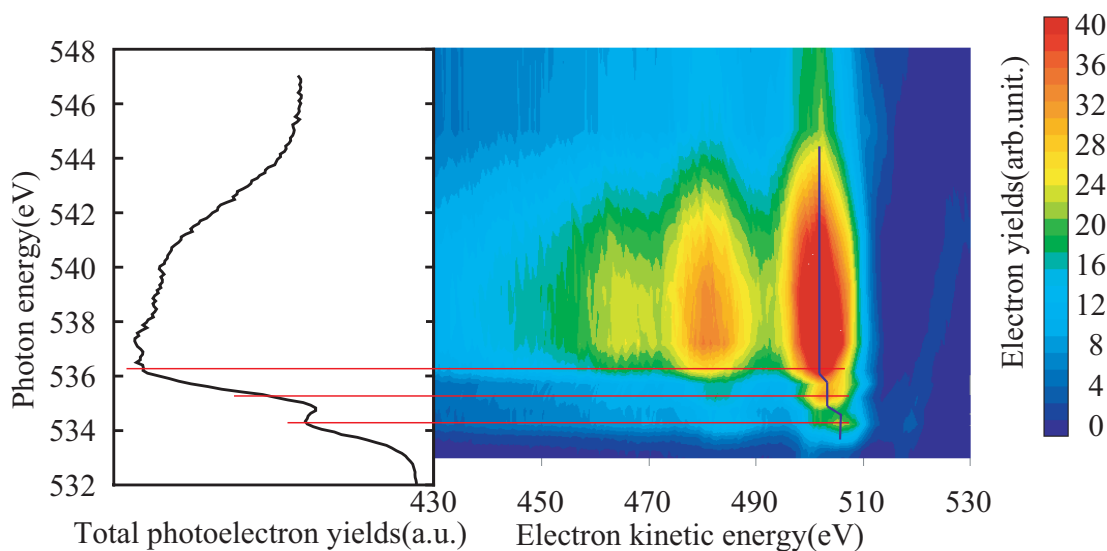


図 10 酸素 K 殻吸収端付近における水の二次元光電子スペクトル。

5 終わりに

以上に述べた結果は DNA やヌクレオチドに対する直接効果の初期過程の研究のための方法論の開発として行ってきたものであるが、水の放射線分解における OH ラジカルの生成のような間接効果の初期過程の研究として、あるいは、モンテ・カルロ・シミュレーションにおける素過程データとしてこれまで用いられてきた気体の水からの放出電子スペクトルや X 線ラマンスペクトルに比較して、より現実的な液体の水についての XANES や放出電子スペクトルの詳細を明らかにしたものとして、意義を認めることもできると考えられる。

以上のように、液体分子線を用いた放射光選択励起の方法はほぼ確立した。後編では DNA の構成単位であるヌクレオチドの X 線吸収スペクトルならびにその構造変化について述べる。

6 謝辞

本研究は科学研究費補助金（課題番号 13304033, 17204035, 21241017），ならびに，原子力機構先端基礎研究センター黎明研究（H20, H21）の援助を受けて行われてきました。また，原子力機構先端基礎研究センターの横谷明德博士，藤井健太郎博士，同機構放射光研究ユニットの齋藤祐児博士らとの共同研究により行われてきたものです（原子力機構専用ビームライン課題：2005B3805, 2006A3804, 2006B3833, 2007A3820, 2007B3810, 2008A3810, 2008B3810, 2009A3810, 2009B3810, 2010A3810, 2010B3810, 2011A3810, 2011B3810/BL23SU）。同ユニットの福田義博氏には実験・保守の上で重要な協力をいただいています。また，農工大の多くの修士課程修了者や，卒業生，在籍者とともに進められて来ました。以上，記して感謝いたします。

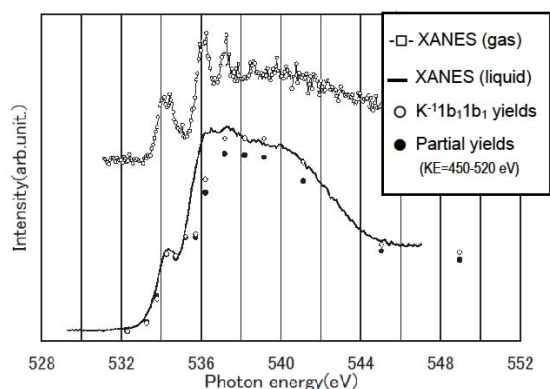


図 11 電子収量の比較⁶⁾。実線：全電子収量 (XANES), ○：K⁻¹b₁b₁ オージェメインピーク電子収量, ●：部分電子収量。上側は気体の水に対する XANES。

参考文献

- 1) 山下真一, 放射線化学, 89 (2010) 2; および 89 号特集記事に現状分析が示されている。
- 2) A. Yokoya, K. Fujii, N. Shikazono, M. Ukai, Spectroscopic study of radiation-induced DNA lesions and their susceptibility to enzymatic repair, in Y. Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder (Eds.), Charged particle and photon interactions with matter-recent advances, applications and interfaces, CRC/Taylor & Francis Group, USA, 2011, pp. 543-574.
- 3) 日本放射線化学会 (Ed), 放射線化学のすすめ, 学会出版センター, 2006.
- 4) 田中大, 星野正光, C. Makochekanawa, 放射線化学, 81 (2006) 40.
- 5) M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Saitoh, Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 1265.
- 6) M. Ukai, A. Yokoya, Y. Nonaka, K. Fujii, Y. Saitoh, Radiat. Phys. Chem., 78 (2009) 1202.
- 7) M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Saitoh, Chem. Phys. Lett., 495 (2010) 90.
- 8) H. Shimada, T. Fikao, T. Minami, I. Sakuma, N. Okuizumi, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda, Y. Saitoh, M. Ukai, to be published.
- 9) 近藤宗平, 分子放射線生物学, 学会出版センター, 1972.
- 10) 松原謙一ほか訳, 第 4 版 ワトソン 遺伝子の分子生

- 物学, トッパン, 2006.
- 11) A. Kling, F. Barãno, M. Nakagawa, L. Távora, P. Vaz (eds.), Advanced Monte Carlo for Radiation Physics, Particle Transport Simulation and Applications, Proceedings of the Monte Carlo Conference, Lisbon, 2000, Springer, Berlin, 2001.
- 12) M. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, P. Limão-Vieira, C. Huerga, M. Téllez, M.J. Hubin-Franskin, K. Nixon, M. Brunger, G. García, J. Phys; Conf. Ser. 194 (2009) 012028.
- 13) B. Sutherland, P. Bennett, O. Sidorkina, J. Laval, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 97 (2000) 103.
- 14) E.C. Friedberg, G.C. Walker, W. Siede, R.D. Wood, R.A. Schultz, T. Ellenberger (eds.), DNA Repair and Mutagenesis, ASM, Washington D.C., 2006.
- 15) P. O'Neill, P.W. Chapman, Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys. Chem. Med., 47 (1985) 71.
- 16) C. Zhao, Y. Shi, W. Wang, W. Lin, B. Fan, Z. Jia, S. Yao, R. Zheng, Radiat. Phys. Chem., 63 (2002) 137.
- 17) Y. Shi, W. Wang, C. Huang, Z. Jia, S. Yao, R. Zheng, Mutagenesis, 23 (2008) 19.
- 18) 山本修 (Ed), 放射線障害の機構, 学会出版センター, 1982.
- 19) 井口道生, 放射線化学, 85 (2008) 45.
- 20) J.W. Gallagher, C.E. Brion, J.A.R. Samson, P.W. Langhoff, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17 (1988) 9.
- 21) C.E. Brion, Comment Atom. Molec. Phys., 16 (1985) 249.
- 22) Y. Hatano, Phys. Rep., 313 (1999) 109.
- 23) K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 5 (1974) 3.
- 24) W. Eberhardt, T.K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S.L. Weng, D. Wesner, Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 1038.
- 25) 市村禎二郎, 旗野嘉彦, 井口洋夫 (eds.), 日本分光学会測定法シリーズ 24, シンクロトロン放射光 - 化学への基礎的応用 -, 学会出版センター, 1991.
- 26) H. Fuchs, H. Legge, Acta Astronautica, 6, (1979) 1213.
- 27) M. Faubel, S. Shlemmer, J.P. Toennies, Z. Phys., D, 10 (1988) 269.
- 28) M. Faubel, B. Steiner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96 (1992) 1167.
- 29) M. Faubel, T. Kisters, Nature, 339 (1989) 527.
- 30) M. Faubel, B. Steiner, J.P. Toennies, J. Chem. Phys., 106 (1997) 9013.

- 31) M. Faubel, B. Steiner, J.P. Toennies, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 95 (1999) 159.
- 32) R. Moberg, F. Bökman, O. Bohman, H. Siegbahn, J. Phys. Chem., 94 (1991) 5226.
- 33) H. Morgner, Surface Investigation, 13 (1998) 463.
- 34) F. Sobott, A. Wattenberg, H.-D. Barth, B. Brutschy, Int. J. Mass Spectrom., 185/186/187 (1999) 271.
- 35) N. Horimoto, J. Kohno, F. Mafuné, T. Kondow, Chem. Phys. Lett., 318 (2000) 536.
- 36) たとえば, <http://www.synova.ch>
- 37) A. Yokoya, T. Sekiguchi, Y. Saitoh, T. Okane, T. Nakatani, T. Shimada, H. Kobayashi, M. Takao, Y. Hayashi, S. Sasaki, Y. Miyahara, T. Harami, T.A. Sasaki. J. Synchrotron Rad., 5 (1998) 10.
- 38) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, A. Yokoya, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, 474 (2001) 253.
- 39) C.T. Chen, F. Sette, Rev. Sci. Instrum., 60 (1989) 1616.
- 40) R.N.S. Sodhi, C.E. Brion, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 34 (1984) 363.
- 41) M. Coreno, M. de Simone, K.C. Prince, R. Richter, M. Vondráček, L. Avaldi, R. Camilloni, Chem. Phys. Lett., 306 (1999) 269.
- 42) K.R. Wilson, B.S. Rude, J. Smith, C. Cappa, D.T. Co, R.D. Schaller, M. Larsson, Rev. Sci. Instrum., 75 (2004) 725.
- 43) S. Kashtanov, A. Augustsson, Y. Luo, J.-H. Guo, C. Sâthe, J.-E. Rubensson, H. Siegbahn, J. Nordgren, H. Ågren, Phys. Rev. B, 69 (2004) 024201.
- 44) J. Schirmer, A.B. Trofimov, K.J. Randall, J. Feldhaus, A.M. Bradshaw, Y. Ma, C.T. Chen, F. Sette, Phys. Rev. A, 47 (1993) 1136.
- 45) Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L.Å. Näslund, T.K. Hirsch, I. Ojamäe, L.G.M. Pettersson, A. Nissen, Science, 304 (2004) 995.
- 46) D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner, D. Menzel, J. Chem. Phys., 93 (1990) 58.
- 47) W.E. Moddeman, T.A. Carlson, M.O. Krause, B.P. Pullen, W.E. Bull, G.K. Schweitzer, J. Chem. Phys., 55 (1971) 2317.
- 48) J. Berkowitz, Atomic and Molecular Photoabsorption: Absolute Total Cross Sections, Academic, London and San Diego, 2002.
- 49) I. Hjelte, M.N. Piancastelli, R.F. Fink, O. Björneholm, M. Bässler, R. Feifel, A. Giertz, H. Wang, K. Wiesner, A. Ausmees, C. Miron, S.L. Sorensen, S. Svensson, Chem. Phys. Lett., 334 (2001) 151.
- 50) B. Winter, U. Hergenhahn, M. Faubel, O. Björneholm, I.V. Hertel, J. Chem. Phys., 127 (2007) 094501.

著者略歴

鶴飼 正敏：1988年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。日本学術振興会特別研究員を経て、1988年東京工業大学理学部助手。1995年東京農工大学工学部助教授。2010年より同大学院工学研究院教授(現職)。理学博士。専門：放射線化学・原子分子物理学。趣味：雑学。

島田 紘行：2006年東京大学大学院総合文化研究科博士後期課程修了。2006年分子科学研究所CREST研究員。2008年東京農工大学工学部特任助教。2011年同大学院工学研究院助教(現職)。学術博士。専門：原子分子物理学・量子エレクトロニクス。趣味等：読書・楽器演奏

固体飛跡検出器 CR-39 における重イオン飛跡 生成メカニズム研究の現状

(独)放射線医学総合研究所研究基盤センター
神戸大学大学院海事科学研究科

小平 聡*
山内 知也

It is well known that CR-39 plastic is the most sensitive nuclear track detector for proton and heavy ions. CR-39 is widely utilized for not only dosimetric fields such as personal neutron dosimetry, environment radiation monitoring, space radiation dosimetry but also various applications such as the spectroscopy of laser-driven ion beams, high energy cosmic ray physics and nuclear physics. However, the primary problems of “how is a nuclear track formed in CR-39?” and “why is CR-39 most sensitive material?” remain without clear explanation. This is reasons why we have no any materials superior than CR-39 since CR-39 was discovered about 40 years ago. In this paper, we summarize the current status of research work on nuclear track formation mechanism through the historical background, detection principle, the physical and chemical properties and the relationship between latent track and radiation induced chemical damage in CR-39.

Keywords: heavy ions, solid state nuclear track detector, polymer, radiation damage, radiation chemical yield, track core radius

Recent research progress on the nuclear track formation mechanism in CR-39 plastics
Satoshi KODAIRA* (National Institute of Radiological Sciences),
Tomoya YAMAUCHI (Kobe University),
〒263-8555 千葉県千葉市稲毛区穴川 4-9-1 (独)放射線医学
総合研究所研究基盤センター,
TEL: 043-206-3479, FAX: 043-206-3514,
E-mail: koda@nirs.go.jp

1 固体飛跡検出器の歴史

1958年にYoung¹⁾によって、フッ化リチウム結晶中の自発核分裂片飛跡がエッチングにより拡大し光学顕微鏡で観察できることが発見され、固体飛跡検出器の幕開けとなった。これとは独立に、1959年にSilkとBarnes²⁾が、雲母に含まれる天然放射性元素から放出される自発核分裂片飛跡の電子顕微鏡観察を発表して以降、Price等^{3,4)}は雲母の薄片を化学エッチング処理し、雲母内に生成した飛跡の諸特性を光学顕微鏡観察により入念に調べ、簡便にして有用なトラック検出器として発展する道を拓いた。1965年にFleischer等⁵⁾は、荷電粒子の通過に伴い固体中に生ずる放射線損傷として残される潜在飛跡は、電離作用による物質の格子欠陥の結果であると主張した。その後、化学エッチング処理により飛跡を拡大して観察するという手法は、対象が鉱物に留まらず、プラスチックやガラスなどの様々な媒体へと応用され、各々の素材特有の性質を示す固体飛跡検出器として確立されていった。この固体中に残される飛跡を利用した放射線検出器は、その検出原理が詳しく研究されるとともに実用化が進められ、1975年にFleischer等により“Nuclear Tracks in Solids”として本に纏められた⁶⁾。我が国における成書としては坂上が著した「粒子トラックとその応用」がある⁷⁾。現在では、固体飛跡検出器は重荷電粒子の検出を目的として、低バックグラウンド(放射線混成場にあっても電子線やガンマ線に不感)で処理が簡単であること、また安価で面積積化が容易であるという性質を持ち、宇宙線物理学や原子核物理学、高強度レーザー駆動イオン加速などの科学研究だけでなく、加速器や原子力関連施設における放射線被ばく管理、宇宙飛行士や放射線治療場における線量計測、あるいはエッチング制御による材料の微細加工技術など、様々な分野に応用されている^{8,9)}。

CR-39 は図 1 のような Allyl Diglicol Carbonate をモノマーとした 3 次元ネットワーク構造をもつ無色透明で非結晶性の熱硬化性の高分子で, 1978 年に Cartwright 等によって固体飛跡検出器として偶然見いだされた¹⁰⁾(CR-39 は商標名で, 物質名としては PADC (Polly Allyl Diglicol Carbonate)). CR-39 はそれまで固体飛跡検出器として用いられてきたセルロースナイトレート (CN)¹¹⁾, ポリカーボネート (PC)¹²⁾, ポリエチレンテレフタレート (PET)¹³⁾ 等のプラスチック検出器に比べて重荷電粒子に対する応答感度が格段に高いポリマーである. CR-39 については, 応答感度を更に高める研究が精力的になされ, 酸化防止剤の極微量添加が材質の安定化に寄与するばかりでなく, 低 Z/β 粒子に対する応答感度を飛躍的に向上させることが明らかにされた^{14,15)}. また, CR-39 をベースにした共重合体では, $Z^*/\beta \sim 4$ の相対論的速度のベリリウム核あるいは 27 MeV のプロトンが検出可能な HARZLAS/TNF-1 が現在最も高感度な CR-39 として知られている¹⁶⁾. 一方で, CR-39 の次に感度が高いポリマーは PC (検出閾値 $Z^*/\beta \sim 55$ ¹²⁾) になるため, CR-39 と PC の間に検出閾値を持つようなポリマーはこれまで存在しなかった. Tsuruta は極端に感度が悪いポリマーである DAP (diallyl phtalate) を CR-39 と共重合させた共重合体検出器を見出した^{17,18)}. CR-39 に対する DAP の共重合割合を調整することにより, 高 Z/β 領域への検出閾値のシフトと応答感度の制御が可能な検出器の開発も進められている¹⁹⁻²²⁾. 従って, CR-39 飛跡検出器のユーザーはその目的に応じて検出器材を選択して使用することになり, 我が国では, 個人被ばく線量計 (中性子検出部)²³⁾ に用いられているほか, CR-39 は個々の飛跡の LET (線エネルギー付与) 情報を得ることができるために, 宇宙放射線線量計測²⁴⁾ に用いられている. また, CR-39 は他のポリマー検出器に比べて, 優れた電荷・質量分解能²⁵⁻²⁷⁾ を有しており, 重イオンのスペクトロスコピーに最適で, 重イオンの核破碎反応断面積の高精度測定²⁸⁾ に利用されているほか, 宇宙線超鉄核の高精度観測²⁹⁾ に期待が寄せられている. ここまでは, 固体飛跡検出器の歴史と CR-39 飛跡検出器の現況について概観してきたが, ここからは純粋な CR-39 つまり PADC で得られたデータを紹介しながら議論を進めて行く.

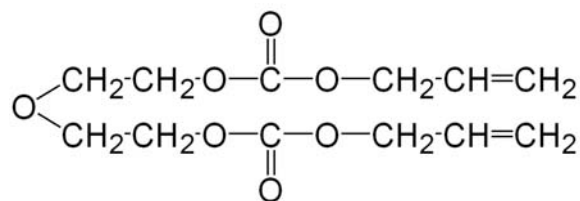


図 1 CR-39 のモノマー構造式.

2 重イオン飛跡検出の物理過程と電離損失モデル

2.1 飛跡生成原理の概要

プラスチックやガラスなどの絶縁体中を重荷電粒子が通過すると, その経路に沿って半径 20 Å 程度の円筒形状に放射線損傷が残され, 潜在飛跡が生ずると考えられている⁶⁾. 図 2 に示すように, 損傷がある程度以上になると, その部分は強アルカリ溶液などによる化学エッチング処理により, 損傷を受けた部分は損傷を受けていない部分よりもずっと速い速度で優先的に浸食される. その結果, 損傷を受けた部分はホイヘンスの原理に従って円錐状に浸食され, 飛跡が拡大し, 検出器表面にはマイクロサイズのエッチピット (etch pit) と呼ばれる円錐状の穴が生じる. 固体飛跡検出器表面に垂直に入射した重荷電粒子により生成されたエッチピットを上面から光学顕微鏡により観察すると, 図 3 のようにエッチピット開口部は円形に, 斜め入射のそれは楕円として認識される. 荷電粒子が通過していない部分の浸食速度はバルクエッチング速度と言い V_b と表記する. 一方, 重イオンの通過経路に沿った浸食速度はトラックエッチング速度と言い V_t と表記し, 放射線損傷の程度, 即ちその経路に沿って付与されたエネルギーに関係した量となる. V_b で V_t を除算したエッチング速度比を, 固体飛跡検出器の飛跡生成感度 (S) と呼び, 式 (1) で定義される.

$$S \equiv \frac{V_t}{V_b} - 1 \quad (1)$$

2.2 飛跡生成の物理過程

重荷電粒子と固体飛跡検出器との相互作用により失われる電離損失量を利用して, 固体飛跡検出器は入射粒子のエネルギーや電荷等を識別することができる. 固体物質中に重荷電粒子が入射すると標的原子が叩き出されるほか, 高密度の電子の励起や電離が引き起

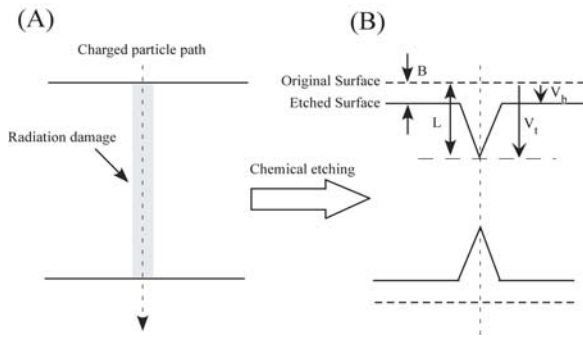


図2 固体飛跡検出器における荷電粒子通過に伴う飛跡生成の様子を検出器断面から模式的に表した図。(A) 荷電粒子の軌跡に沿って放射線損傷を受け潜在飛跡が生ずる。(B) 荷電粒子曝露後の化学エッチング処理によって、固体飛跡検出器の表裏両面から荷電粒子の軌跡に沿って浸食が進み、円錐状の穴(エッチピット)が生ずる。

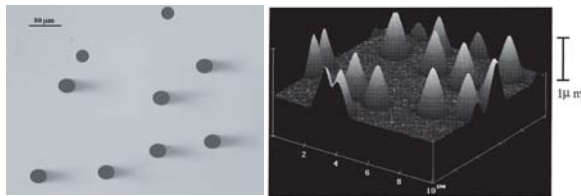


図3 CR-39 に生成したエッチピットの光学顕微鏡画像(左図)と原子間力顕微鏡画像(右図)。左図において、真円に近い形状のエッチピットは CR-39 に対して垂直に入射した 500 MeV/n Fe イオンの飛跡で、開口部が楕円になっている大きい方のエッチピットは CR-39 に対して 60°の角度で入射した 500 MeV/n Fe イオンの飛跡である。右図は、極微量のエッチングにより成長した 490 MeV/n Si イオンによる円錐状エッチピットの深さ情報を反転させて表示している³⁰⁾(安田仲宏氏より提供)。山の頂点が、エッチピットの先端部分に対応する。

こされる。一般には、重荷電粒子の経路に沿ったある体積内に放射線損傷を引き起こし、それがエッチピットの種となる潜在飛跡を作ると考えられている。物質内部で起きる構造変化と飛跡生成機構に関する物理的解釈については諸説が提案されており、1969年に道家³¹⁾によって4つの説(Displacement cascade 説³²⁾、

Electron thermal spike 説³³⁾、Ion explosion 説³⁴⁾、Direct ionization damage 説⁶⁾が詳細に解説されている。固体飛跡検出器はその材質により飛跡生成の仕組みが異なる。Direct ionization damage 説は有機物質中における飛跡生成について良く説明できると考えられているが、高分子中のどの結合が優先的に切断され、結果として飛跡を生成し得るのかははまだ結論は出されていない。「4 CR-39 に形成される潜在飛跡と放射線化学損傷」で紹介するように、高分子を材料とした固体飛跡検出器としては幾つか存在するが、その中で CR-39 は抜きん出た感度を有する材料である。CR-39 は 3 次元ネットワーク構造をもつ高分子であり、放射線反応は結合の切断が支配的で、エネルギーの吸収作用をもつベンゼン環を含まないことが高感度を示す所以であると考えられている³⁵⁾。同じ高分子であっても、その構造によって飛跡生成感度は大きく異なる。高分子の放射線照射効果と潜在飛跡の関係については、「4 CR-39 に形成される潜在飛跡と放射線化学損傷」で詳しく議論する。次節では、飛跡生成感度が従う電離損失モデルについて解説する。

2.3 電離損失モデル

固体飛跡検出器に飛跡が形成されるためには、荷電粒子の通過経路に沿った単位長さ当たりにある一定以上のエネルギーが付与されなければならない。一般に、Bethe-Bloch の式で表されるような全電離損失量 (dE/dx)³⁶⁾ が考えられるが、この指標では飛跡生成の閾値を説明できないことが報告されている³⁷⁾。つまり、阻止能 dE/dx が同じであっても、エネルギーや電荷によって飛跡が生成する場合と生成しない場合が混在する場合がある。Fleischer 等は、荷電粒子の経路に沿った電離損失のみを与える第一イオン化比 (Primary Ionization: dJ/dx) を用いることを提唱し、飛跡生成の閾値を良く説明できることを示した³⁸⁾。しかしながら、 dJ/dx の閾値が一定値として与えられるためには平均イオン化ポテンシャルとして 2 eV というあまりにも低い値を使用しなければならなかった。これは有機物質のイオン化ポテンシャルが 9 eV-15 eV 程度であるのに対して、2 eV という値ではイオン化は不可能であるために不適切であった。更には、この説では荷電粒子の通過に伴い放出される 2 次電子 (δ 線) の放射線損傷への寄与を全て無視することになり不自然である。

そこで、1967年に Katz 等³⁹⁾ は荷電粒子の通過経路を中軸とした円筒を考え、その軸から半径 r だけ

離れた点における δ 線によるエネルギー付与 D_r (径方向線量分布) が飛跡生成に関する最適の変数と考えた. PC や CN を使用した実験から, 半径 r の値としてエッチング溶液が自由に出入りできる最小の大きさをとり, おおよそ 20 \AA とした. 飛跡生成のための $D_{20 \text{ \AA}}$ に閾値が存在し, 尚且つその値は $10^6 \text{ rad} - 10^7 \text{ rad}$ ($10^4 \text{ Gy} - 10^5 \text{ Gy}$) の γ 線照射により有効な放射線損傷が起こり始める線量と一致することを示した.

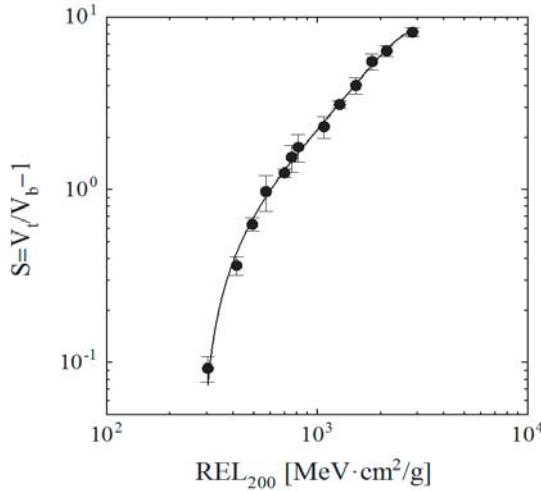


図4 限定電離損失量 REL ($\omega_0=200 \text{ eV}$) に対する CR-39 の飛跡生成感度 (S) の関係. 5次関数を用いた近似曲線 (実線) を得ることで, 未知のイオンに対する REL を求めることができるために, 較正曲線とも呼ばれている.

Katz 等の提案した荷電粒子の通過経路に沿った線量分布は飛跡生成機構を理解する上で非常に重要であるが, その計算は非常に煩雑で, これを飛跡生成感度の指標として実際に飛跡検出器に適用するには扱いにくいものであった. そこで, 計算が平易で実験データを再現し得る量として, 限定エネルギー損失 (Restricted Energy Loss: REL) を 1969 年に Benton 等が提唱した⁴⁰⁾. これは, 荷電粒子によって叩き出された δ 線のうち, エネルギーの高いものは粒子の経路から遠くまで飛び去ってしまい飛跡生成には寄与せず, エネルギーの低いもののみがその経路近傍にエネルギーを付与し, そのエネルギー付与量だけが飛跡生成に関与するという説である. つまり, あるエネルギー以上の δ 線の寄与を除外した限定的な電離損失を考えるというものである. したがって, REL は Bethe-Bloch の式

で表される荷電粒子のエネルギー損失のうち, ある一定エネルギー (ω_0) 以上の δ 線が飛跡近傍から持ち去るエネルギー損失を差し引いた量, 即ちある閾値よりもエネルギーの高い δ 線による寄与を考慮しないエネルギー損失として定義される. ω_0 は実験値と整合するように調整できるパラメータとして取り扱われ, 物質に固有な値として使用される. CR-39 については, 1979 年に Fowler 等が, 高エネルギー宇宙線観測を行ううえで ω_0 の値を 200 eV に設定すると実験値を説明し得ると提案した⁴¹⁾. 現在ではこの 200 eV を実用上の閾値として使用して, 図 4 のように CR-39 の応答関数を求めるのが通例になっている. 最近になって, HIMAC を用いた様々な電荷とエネルギーの重イオンビームと原子間力顕微鏡を用いた飛跡精密計測技術によって, 200 eV というカット値が広いエネルギーのイオンに対してユニバーサルなスケールング・パラメータになっていることが実証されてきている⁴²⁾.

以上のように, CR-39 の飛跡生成感度をスケールする電離損失モデルとしては, 限定電離損失量 REL ($\omega_0=200 \text{ eV}$) が適切であると考えられる. 一方で, この 200 eV というエネルギー閾値は, 放出される δ 線の最大飛程と CR-39 の飛跡生成に関与する分子構造の幾何学的距離に密接に関係していると推察しており, 現在シミュレーションを用いた考察を進めている.

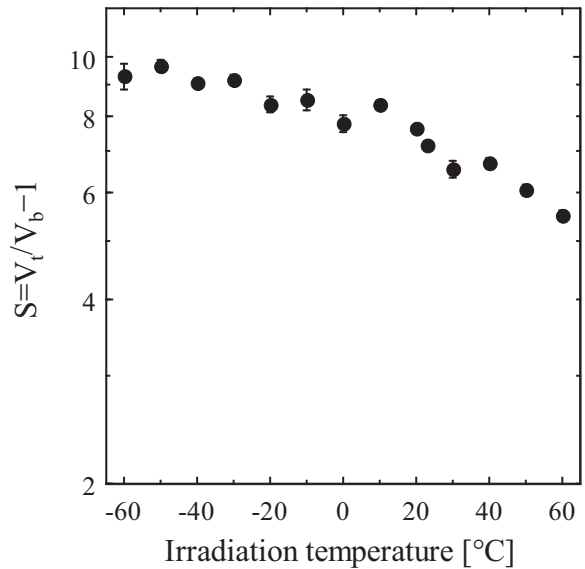


図5 照射時温度 (T) に対する CR-39 の飛跡生成感度 (S) の関係⁴⁸⁾.

3 重イオン照射時環境による飛跡生成感度依存性

これまで重イオン飛跡検出の物理過程と電離損失モデルについて述べてきたが、CR-39 を飛跡検出器として利用する際、イオン照射時の環境（温度や圧力など）が飛跡生成感度に及ぼす影響がしばしば問題となる。これらは本質的には、高分子としての化学的性質や放射線化学作用に密接に関連していると考えられる。特に真空効果については「4.6 真空効果とヒドロキシル基生成の抑制」で詳細を述べる。ここではそれらが検出器に及ぼす影響の物理的性質についてまとめる。

3.1 照射時温度効果

O'Sullivan 等^{43,44)}により固体飛跡検出器の飛跡生成感度が重荷電粒子照射時の温度に大きく影響を受けることが明らかにされて以降、小倉等⁴⁵⁾や Hamasaki 等⁴⁶⁾により照射時温度の感度変動が研究され、潜在飛跡生成時に温度が高くなるほど飛跡生成感度が低下することが報告されている。これを照射時温度効果 RTE (registration temperature effect) と呼んでいる。現象論的には、潜在飛跡生成時の固体飛跡検出器の温度が高い、即ち分子の熱運動が活発化しているために切断された結合が再結合し、飛跡生成感度を低下させるものと解釈される⁴⁷⁾。しかしながら、RTE のおよその傾向はあるものの、固体飛跡検出器の材質や同じ材質でも重合条件によっても RTE の程度は様々である⁴³⁻⁴⁷⁾。CR-39 の RTE については、図 5 のように照射時温度 (T) が高くなるほど飛跡生成感度 S は小さくなる傾向が見られ、 -60°C から -30°C と -30°C から $+60^{\circ}\text{C}$ では S の変動の割合が異なることが示されている⁴⁸⁾。

3.2 照射時圧力効果

Henke 等⁴⁹⁾により、重荷電粒子照射時の大気中での圧力変動による固体飛跡検出器の飛跡生成感度の変動が確認されて以降、様々な実験がなされた結果^{14,50-54)}、重イオン照射時に限らず、有機材質の固体飛跡検出器については酸素が潜在飛跡生成に大きく関与していることが報告されている。大まかには、酸素濃度が少ないほど飛跡生成感度は低下する傾向にあり、これは飛跡生成機構に密接に関係していると考えられる。CR-39 の照射時圧力効果については、図 6 のように、圧力が下がるほど、 S が低下する傾向が見られる、CR-39 中の酸素の消失量に依存していると考えられる。また、圧力が 100 Torr 付近で急激に S の変動傾向

が変わることも示されている。CR-39 内の酸素効果については「4.6 真空効果とヒドロキシル基生成の抑制」で詳しく議論する

3.3 入射角度効果

Hayashi 等⁵⁵⁾は気球実験により相対論的エネルギーにある宇宙線を CR-39 を用いて観測を行った際に、飛跡生成感度が宇宙線重粒子の入射角度に依って大きく変化することを見出した。その後、Doke 等はこの現象を受け入れ、CR-39 を用いた宇宙放射線計測の場では観測された宇宙線の LET に対して入射角の補正パラメータを導入した⁵⁶⁾。藤井はこの入射角度依存性は固体飛跡検出器の表面からの深さ方向に特性が異なっていたためであると指摘したが³⁵⁾、決定的な原因はいまだに明らかとなっていない。一般に、固体飛跡検出器では化学エッチングをした結果、検出器に対してある臨界角^{*1}より浅い角度で入射した粒子の飛跡は消滅して観測されなくなるが、このこととは別に CR-39 においては、図 7 のように、入射角度が浅くなるにつれて S が低下する傾向が見られている⁵⁷⁾。

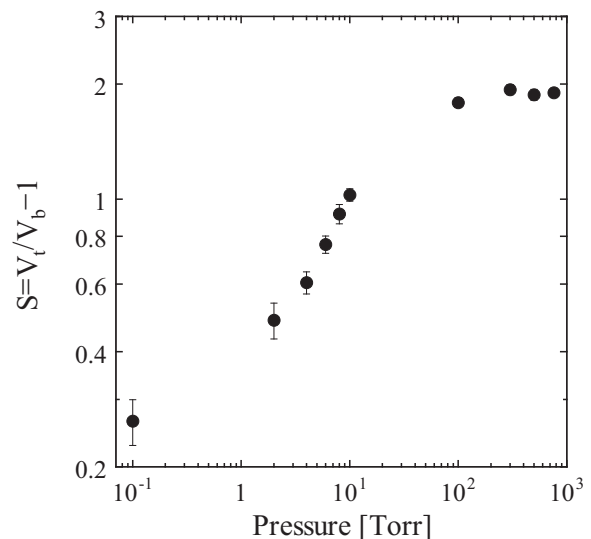


図 6 照射時圧力 (P) を 0.1 Torr–760 Torr まで変化させた時の CR-39 の飛跡生成感度 (S) の変化⁴⁸⁾。

*1 荷電粒子の入射角度がある一定値 θ_c より小さくなるとバルクエッチング速度 (V_b) が飛跡に沿ったトラックエッチング速度 (V_t) よりも先行するため飛跡が形成されない。この角度 $\theta_c (= \sin^{-1} V_b/V_t)$ を臨界角と呼び、その大きさは飛跡生成感度により決定されることがわかる。

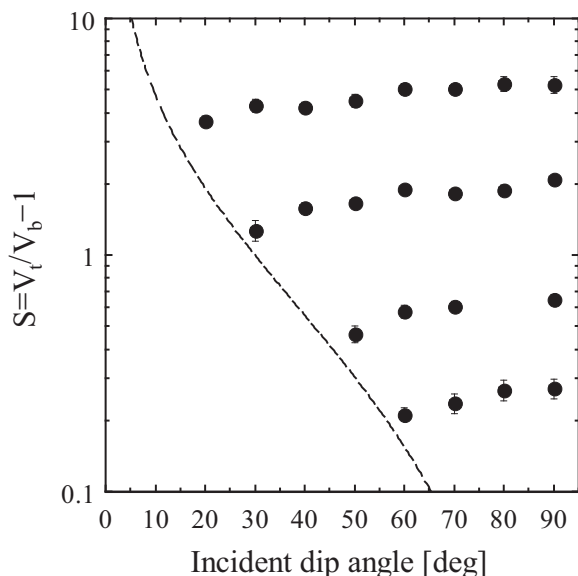


図7 入射角度 (θ) と CR-39 の飛跡生成感度 (S) の関係。破線は臨界角の境界線で、この境界の左側の角度領域では飛跡を生成し得ない。

4 CR-39 に形成される潜在飛跡と放射線化学損傷

これまで CR-39 の重イオン検出器としての性質と物理過程について述べてきたが、ここからは放射線化学損傷の観点から飛跡生成に関わる化学過程について解説する。そのため以下では REL にかえて阻止能を放射線損傷の指標とし議論していく。

4.1 高分子型エッチング検出器の分子構造

CR-39 という名称は一般的に使用されているが、ここでは他の高分子との比較・議論を行うため、物質名称である PADC として以降呼ぶこととする。最も高い検出感度を有する PADC 中に形成する潜在飛跡の特徴を他の高分子中に生じるそれらとの比較において理解できると、これはさらに飛跡記録特性に優れた分子配列を知るための有益な情報になるだろう。PADC の構造式を、数世代前のエッチング型飛跡検出器である PET や PC のそれらとともに図 8 に示す。PADC の繰り返し構造単位の中央にはエーテル結合がある。また、2 つのカーボネートエステル結合がエチレン基を介した対称の位置に存在している。これらは PADC 中で放射線感受性の高い部分である。繰り返し構造の

両端は重合の際に生まれるポリエチレン状の 3 次元ネットワークにつながっている。これは PADC の骨格となっており、耐放射線性が比較的高い部分である。繰り返し構造単位の長さは 2 nm 程度であり、ブラッグピーク近傍のエネルギーであれば、これは炭素イオンのトラックコア半径に匹敵する。ここに言うトラックコアの定義については「4.3 損傷密度とトラックコア半径」で述べる。プロトンの場合にはトラックコアは単一の繰り返し構造内に形成されるが、重イオンの場合には複数の繰り返し構造にまたがって損傷が形成される。PET にはエーテル結合が存在しており、フェニルリングとメチル基がこれに続いている。PC には PADC と同じカーボネートエステル結合が存在し、フェニルリングとメチル基が存在する。PET や PC これらは基本的に直線構造をしており、PADC のような 3 次元ネットワークを持たない。我々の最近の研究によって、これら 3 つの高分子において最も切断されやすい部分はエーテルやエステル、カーボネートエステル結合にある C-O 結合であることが明らかになっている⁵⁸⁻⁶¹⁾。また、C-O 結合が切断された結果として、エチレングリコールが分子フラグメントとしてエッチング溶液中に存在することが質量分析法により確認されている⁶²⁾。特にカーボネートエステルの切断は二酸化炭素の生成を伴うことも明らかになっている⁶³⁻⁶⁷⁾。

4.2 赤外線分光による定性分析と定量分析

高分子材料の分析にはいくつかの手法があるが、我々は汎用の赤外線分光法 (FT-IR) を採用している。同手法を用いて種々の高分子材料に対する照射効果に関する数多くの研究が行われてきている⁶⁸⁻⁸⁰⁾。これは分子の振動スペクトルのうち双極子モーメントに変化が生じるものを見ている (ラマン分光とは相補的な関係にある)。二酸化炭素のような小さな分子であれば、振動準位の遷移だけでなく回転準位の遷移に由来する吸収ピークも明確にあらわれ、そのような分子の回転運動が束縛される高分子中にあるのか、あるいは大気中にあるかについての情報も得られる。表 1 に PADC に見られる吸収帯の波数と帰属を示す。

我々が特に注目しているのはエーテル結合とカーボネートエステル結合である。前者は 3 つの吸収ピークがいわゆる指紋領域 (通常 1300 から 650 cm^{-1} の領域を指す) に現れているが、定量分析のためには他の吸収帯との重なりが比較的少ない 1030 cm^{-1} のピークを利用した。後者のカーボネートエステルに関連するピークとしては、 1260 cm^{-1} の C-O-C 結合と 1745 cm^{-1} の

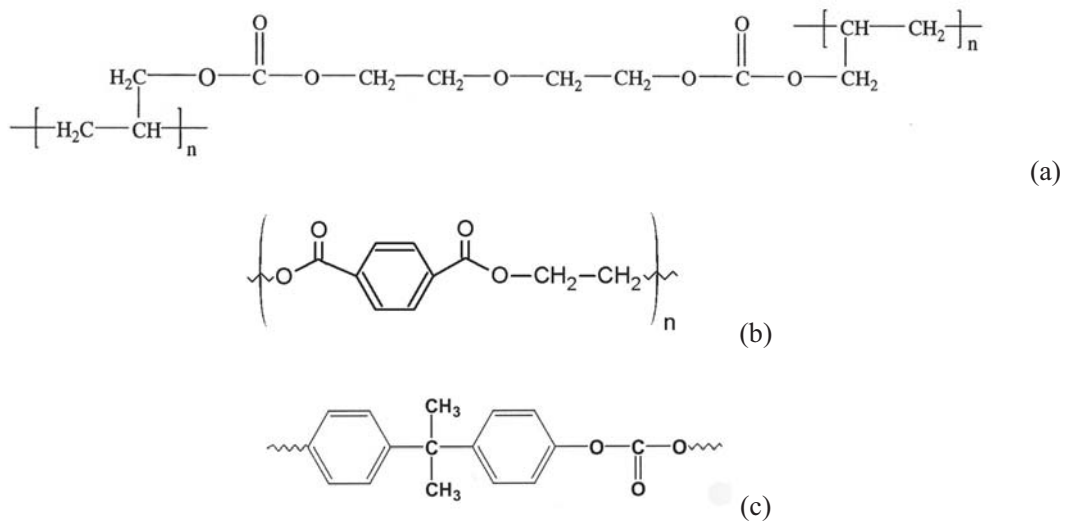
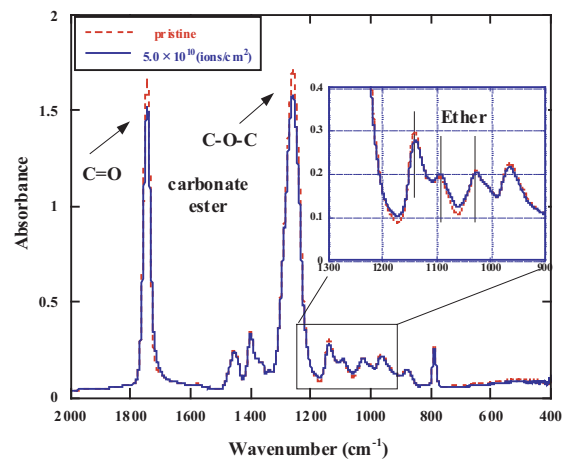


図 8 PADC (a) と PET (b) , PC (c) の繰り返し構造単位 .

表 1 PADC の赤外線吸収帯 .

Wavenumber(cm^{-1})	Group
3460	OH
2962	CH_2
1745	C=O carbonate ester
1458	CH_2
1400	CH_2
1260	C-O-C carbonate ester
1140	C-O-C ester
1100	C-O-C ester
1030	C-O-C ester


 図 9 2.7 μm 厚さの PADC フィルムの Xe イオンを照射する前後の赤外線吸収スペクトル⁵⁹⁾ .

カルボニル結合 (C=O) がある . これらは吸光度が高いので数 μm 厚の PADC フィルムでない限り , 未飽和のピークとして計測することが困難である . ATR 法や錠剤法についても検討を進めたが , 厚さ約 100 μm の PADC を化学エッチングによって 2 μm 程度の薄膜にし , それを試料として利用することにした

照射前後の IR スペクトルを図 9 に示す . 照射したイオンは 200 MeV の Xe イオンであり , フルエンスは 5.0×10^{10} ions/ cm^2 であった . カーボネートエステルを構成する C=O と C-O-C の吸光度が有意に低下している . またエーテルの吸光度も低下している (山が低くなるだけでなく谷が浅くなっているが , 低分子成分の

生成との関係が議論されている . 我々は谷をベースにして正味の吸光度を計測している) . 試料の厚さが全て異なることもあり , 照射前後の正味の吸光度の比率を計測量として利用している . 照射前の吸光度が A_0 であって , 照射後にそれが A に変化したとすれば , 相対吸光度は A/A_0 と表される . 着目している官能基が減少すれば , 相対吸光度は低下する . その低下挙動がフルエンスに対して線形であれば潜在飛跡 (以降 , ト

ラックと呼ぶ)の数の増加がそれに影響しているのであってトラック相互の重なりは事実上無視できると考えてよいだろう。図9に示すように表示しているフルエンス域では相対吸光度はそれに対して直線的に減少している。フルエンスを F とするとき、我々は次のような実験式を導くことが可能であった：

$$A/A_0 = 1 - \sigma_i \cdot F \quad (2)$$

ここに σ_i は実験的に決定される定数であって、面積の次元を有する。これはトラック1本当たりの着目している官能基の除去断面積を表しており、以下では実効的トラックコア断面積として扱う。

トラックの重なりが無視できるときには、相対吸光度は考えている官能基の「生存率」に一致する。この「生存率」は官能基の元の密度を N_0 、照射後のそれを N とすれば、これらの比 N/N_0 によって与えられる。我々は $N/N_0 = A/A_0$ という関係を以下の議論において最大限活用できる。ランベルト・ベールの法則によれば、吸光度は官能基の密度と試料厚さ、そして、官能基のモル吸光係数の積として表される。照射の前後で試料の厚さとモル吸光係数は不変なので、相対吸光度から知ることができるのは密度の変化率である「生存率」である。我々は代表的なエッチング型飛跡検出器である PADC や PC, PET, CN, PI (ポリイミド) に対して、種々のエネルギーを持ったプロトンや重イオンを照射し、様々な官能基に対する実効的トラックコア断面積をデータベースとして確立してきている。

4.3 損傷密度とトラックコア半径

ある官能基について実験的に得られる除去断面積 σ_i と元の密度 N_0 との積は、トラックの単位長さ当りに失われているその官能基の数、すなわち損傷密度を与える。エーテル結合について得られた損傷密度を阻止能の関数として図10に示す。阻止能の増加とともにほぼ単調に損傷密度が高くなっていることが示されている。PADCの繰り返し構造単位の長さは約2nmであるので、1 μ m長さの内には少なくとも500個の構造単位が含まれることになる。ここに示されている損傷密度はこれに対しては十分に密であり、エーテル結合が失われている領域の径方向への広がりを見積もる必要があるだろう。

着目する官能基が失われているとして、2次電子(δ 線)による局所線量分布を参考にすれば、イオンの軌跡により近いものから順番にそれらが失われていると考えることは自然である。こうしてその内側の官能

基が全て失われているような半径をトラックコア半径と定義した。これはある意味の近似であり、例えば、高いエネルギーの δ 線によってイオンの軌跡からかなり離れた位置の官能基が損傷を受けるような場合には訂正を迫られることになる。また分子鎖がトラックに沿って切断・変成している以上、照射後の官能基密度がトラックの近傍においても元の密度 N_0 のままであると考えるのは困難である。このような意味でこれは実効的トラックコア半径であって、照射前の状態を考えたときにイオンの軌跡からどの程度の距離まで着目する官能基に影響を及ぼすかを理解するための指標であると理解している。実効的トラックコア半径の値は実験によって得られる除去断面積から計算される。エーテル結合についての結果を図11に示す。C以上の重イオンではトラックコアは複数の繰り返し構造単位にまたがって広がっていると考えられるが、プロトンとHeイオンの場合には単一の構造単位内におさまっていると見られる。

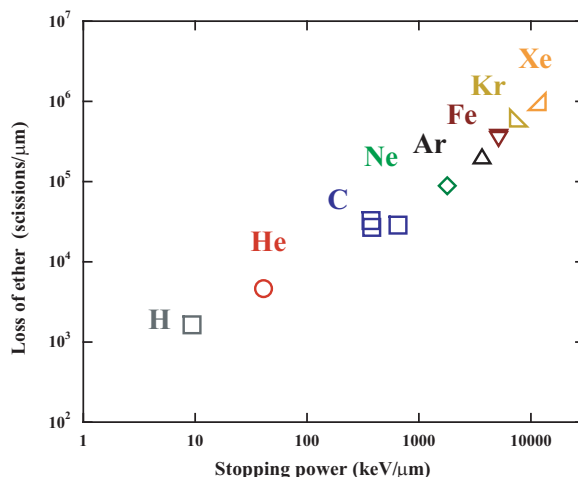


図10 PADC中における阻止能の関数として表したエーテル結合損失の損傷密度⁵⁹⁾。

4.4 他の分析方法との比較

我々はもっぱら赤外線分光法の助けを借りてPADC中の重イオントラックについての分析を進めているが、他の手法による結果についてもまとめておきたい。電気伝導度法は、電極を有する電解溶液を含む2つのセルを、単一あるいは複数のイオントラックを含む高分子フィルムによって隔離した体系において、エッチングによるトラックの開口挙動を電流の変化と

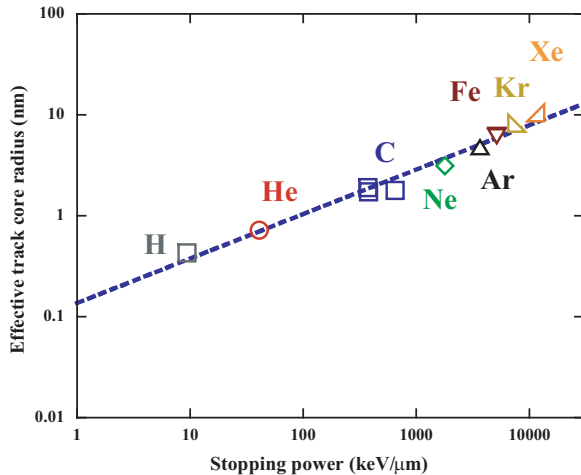


図 11 PADC 中における阻止能の関数として表したエーテル結合損失の実効的トラックコア半径⁵⁹⁾。

して計測し、径方向のトラックエッチング速度を評価する手法である。PET や PC についての研究は数多く報告されているものの、PADC についての研究例は少ない。図 12 中の (1) に示すように、プロトンについての結果が Oganessian らによって報告されている⁸¹⁾。この手法によるコア半径はエッチング速度が周辺よりも有意に高くなっている領域であるとされる。またプロトンのトラックの広がりについて、密度が有意に低下している領域を表す中性子小角散乱法による結果が Lounis-Mokrani らによって同図中の (2) に示すように与えられている⁸²⁾。ESR (電子スピン共鳴法) によって計測したラジカル密度からトラックサイズを評価する試みも行われており⁸³⁾、その結果は同図中 (3) に示している。

我々も独自の試みとして、紫外可視分光スペクトルの照射フルエンス依存性とトラックオーバーラッピングモデルに従ってトラックコア半径を評価してきている (図中 UV 法 (5) と (6))^{84,85)}。高いフルエンスで照射すると PADC 素子は琥珀色に着色することが知られている。UV 法で示される半径は、そのような変色した領域の広がりであると言えるが、本論で紹介している IR 法の結果との比較で言えば、図中に実線で示したようにエーテル結合損失のコア半径とよく一致している。また AFM 法としているのは原子間力顕微鏡による計測結果に基づくものであり、その表面観察は 1 分以内の短時間エッチングにおけるエッチピットの成長挙動からも求められるものである。具体的には横

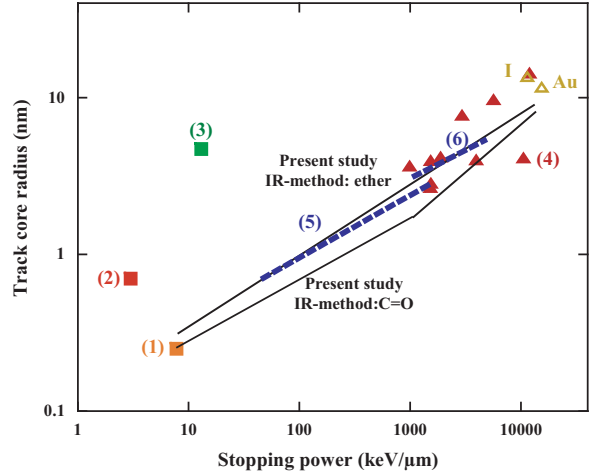


図 12 赤外線吸収スペクトル法 / IR 法を含む、種々の手法で評価された PADC 中トラックコア半径: (1) 電気伝導法⁸¹⁾; (2) 中性子微小角散乱⁸²⁾; (3) 電子スピン共鳴法⁸³⁾; (4) 原子間力顕微鏡 / AFM 法^{84,85)}; (5) 紫外線吸収スペクトル法 / UV 法 (神戸大学タンデム加速器による結果); (6) 紫外線吸収スペクトル法 / UV 法 (HIMAC による結果)。

軸にエッチング時間、縦軸にピット半径をとった成長パターンを直線フィッティングした際の切片がいずれの場合にも原点を通らず正の切片を有するという実験結果に基づいており、その切片の大きさをコア半径とした。この手法ではコア半径は径方向に有意に大きくなっている広がりとして定義されている。幾つかの計測例を除くと、IR 法や UV 法が与える値よりも AFM 法が与える値が大きくなっている。実効的トラック半径ではなくて、実際の損傷の広がりを理解する場合には、このような異なった手法が与える結果を系統的に求めておくことは重要であろう。

4.5 放射線化学収率に見る PADC の特徴

PADC 中の官能基損失の放射線化学収率 (G 値) の特徴は阻止能に対する複雑な依存性であり、特に、ガンマ線やプロトンに対して高い値を持つということである。図 13 に PET と PC, PADC の特性を相互比較するために何れの高分子にも含まれているカルボニル (C=O) の結果を示している。ガンマ線は Co-60 線源を使った実験であり、2 次電子の平均的な LET は 0.4 keV/μm 程度である⁵⁸⁾。PET においては 300 keV/μm 付近の He イオンと C イオンの境界に明

瞭なステップが見られるが、エッチング可能なトラックが形成される閾値がこの阻止能に一致している。トラックコア半径と分子構造との比較によれば、2つ以上のC-O結合の切断がトラックコア内で生じるとなるとそのトラックはエッチング可能になると見られる⁶¹⁾。PCについてはほぼ阻止能依存性が無いと言える。PC中のC=O結合の減少数を計測することができると、ガンマ線からXeイオンまでの広いLET範囲においてGy単位で表される吸収線量を評価できると期待される⁵⁵⁾。PADCについては1000 keV/μmまでは阻止能とともにG値は小さくなり、それ以上の値では再び増加すると読み取れる。まだまだ実験点が少ないことに注意が必要であるが、PETやPCとは異なり、異なるイオン種になると阻止能が同じでもG値が有意に異なることが確認されてきている⁸⁶⁾。HeイオンとCイオン、そしてFeイオンについての最近の計測結果によれば、同一のイオン種では阻止能が小さいほどG値は大きくなる。また、実験条件となった300 keV/μm付近の阻止能においては、Heイオン、Cイオン、Feイオンの順番にG値は大きくなることが確認された。これはガンマ線に対してG値が大きいことと関係していると考えられている。PADC中のカーボネートエステル結合を構成するC=Oは、高エネルギーの電子によっても効率的に損傷されるのであり、阻止能が小さい領域、すなわち高エネルギー領域で生まれる高いエネルギーを持ったδ線によってイオンの軌跡からやや離れたところでもC=Oが損傷を受けている結果であると考えられる。実際に、高いエネルギーの電子に対しては一定の放射線耐性を示すPETやPCではこのような傾向は見られていない。

4.6 真空効果とヒドロキシル基生成の抑制

飛跡生成感度におよぼす真空効果については、真空中におけるヒドロキシル基形成効率の低下が関係していると考えられている。図14は真空中及び大気中で48 MeVのCイオンを照射する前後のPADCの赤外線吸収スペクトルである。示している波数域にはヒドロキシル基の伸縮振動ピークが現れている。真空中ではヒドロキシル基の生成が抑制されている。その一方で、エーテル結合やカーボネートエステル結合の損失については大気中でも真空中でも大差がないことが重イオンに対して示されるようになってきている(ガンマ線照射では大きな差異が見れる)。

以上のようなFT-IRによる分析結果から、我々は図15に示すような重イオントラックの形成モデルを提

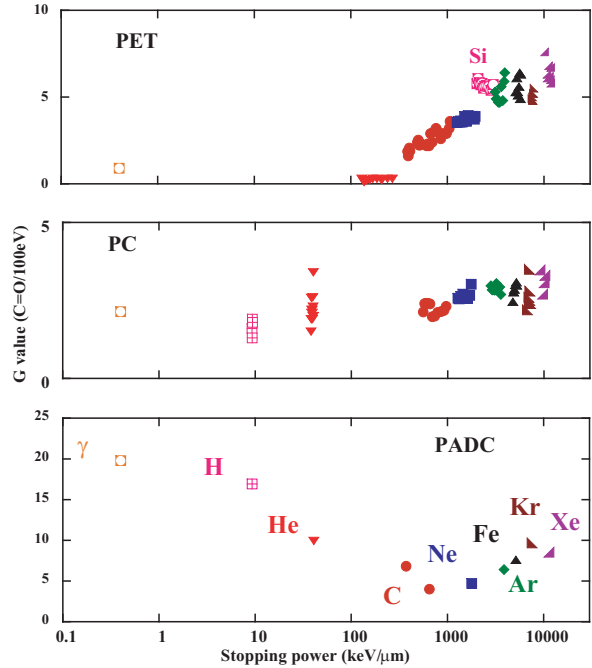


図13 PETとPC, PADC中のC=O結合損失の放射線化学収率⁶¹⁾。

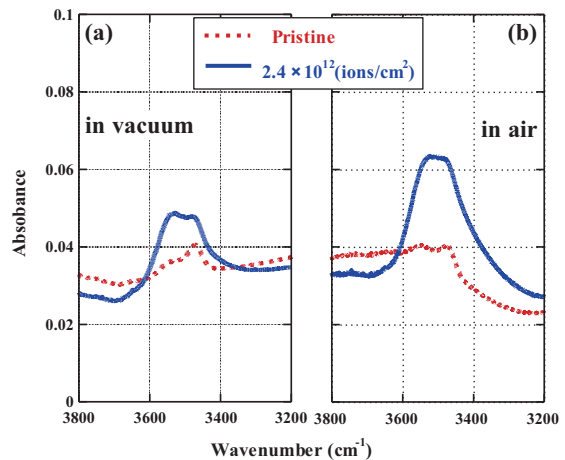


図14 真空中(a)及び大気中(b)において48 MeVの炭素イオンを照射したPADCフィルムの赤外線吸収スペクトルの変化⁸⁷⁾。

案してきている⁸⁷⁾。大気中であっても真空中であってもトラックコア内においてはエーテルやカーボネートエステルが損傷を受ける。その結果、カーボネートエステルからは二酸化炭素が放出され、エーテルとカー

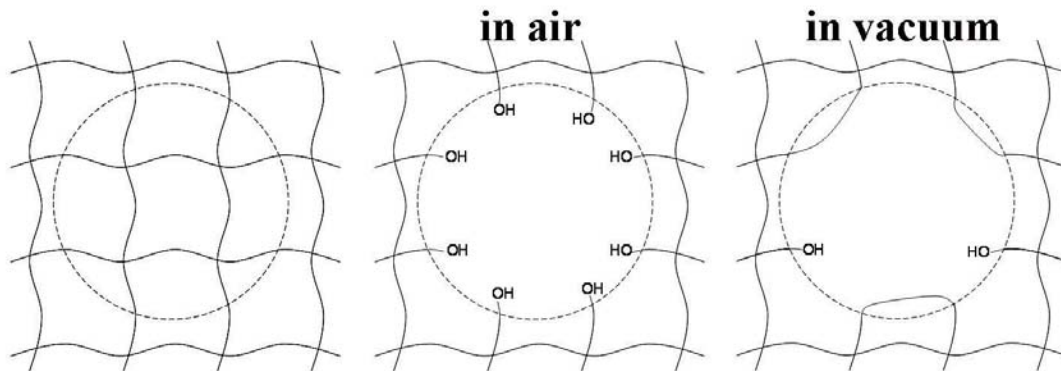


図 15 PADC 検出器中に真空中 (a) 及び大気中 (b) で形成される潜在飛跡の模式図⁸⁷⁾。

ボネートエステルが損傷したためにその間のエチレン状の小さな分子も系外に放出されることになる⁸⁵⁾。このような比較的長い範囲のセグメント化によって元の状態に再結合することは極めて困難である。大気中においては酸素や水分の影響もあり、変成を伴うような再結合も抑制され、ヒドロキシル基を新しい端点とする安定した分子鎖の切断点が生まれる。真空中においては変成を伴う再結合の確率が高くなり、ヒドロキシル基の生成率は低くなる。トラックコア半径は大気中でも真空中でもほとんど同じであるが、親水基であるヒドロキシル基の密度が異なるために真空中で生まれたトラックへのエッチング溶液の侵入速度は大気中で生まれたトラックに比較すると遅くなるだろう。ヒドロキシル基の生成密度を正確に評価し、それを含む端点の構造を詳しく理解することがひとつの研究課題になっている。

5 まとめと今後の展望

固体飛跡検出器の歴史的経緯や検出原理、物理・化学的性質を通じて、CR-39 がなぜ高感度なのか、どのようなメカニズムで飛跡が生成するのか、といった基本的な動作原理を解明する研究の現状について解説を試みた。トラックコア半径と分子構造との比較から、2 つ以上の C-O 結合の切断がトラックコア内で生じるとなるとそのトラックはエッチング可能になるとする仮説を現在様々な材料で検証中である。とりわけ CR-39 は他のポリマーにはない 3 次元ネットワーク構造を持ち、重イオン照射により最も切断されやすい C-O 結合をそのモノマー中心にあるエーテルと 2 つのカーボネートエステルに有しており、その「絶妙の

構造」が最高感度であることに強く関連している。また、ガンマ線(電子)・プロトンと重イオンを用いた総合的な考察から、放射線照射によって引き起こされる全ての化学損傷がエッチピットの成因になるとは限らず、それが飛跡生成の閾値を決める要因となっているものと考えられる。物理計測として用いる飛跡生成感度と電離損失モデルの関係は、CR-39 のモノマー構造の幾何学的距離に依存していると考察を始めているところである。今後、照射時に生成するラジカルの系統的測定や新しい端点として生まれているヒドロキシル基の定性的・定量的分析を進めることで、発見されて以来 40 年近く不明であった CR-39 が高感度である理由付けと、飛跡生成メカニズムの解明を試みたい。この研究が成功すれば、これまでにない超高感度材料や新しい機能性材料をフレキシブルにデザインできるようになるものと期待される。必ずしも放射線化学を主たる専門とはしていない我々が、固体飛跡検出器というひとつの検出器の動作原理を理解するためにこのような研究を進めている。著者らの浅学のために大きな誤解のあることも危惧している。放射線化学や高分子化学などを専門とする違った視点から、さまざまな助言や議論を賜れば幸甚である。

6 謝辞

本研究はさまざまな共同研究者や学生の協力の元で進められている現在進行形の研究であります。中心となって研究を進めている神戸大学海事研究科の学生・院生諸兄に感謝致します。本研究は放射線医学総合研究所の重粒子線がん治療装置 HIMAC における共同利用研究課題の一部として行われました。HIMAC 関係

者各位に感謝致します。

参考文献

- 1) D.A. Young, *Nature*, 182 (1958) 375.
- 2) E.C.H. Silk and R.S. Barnes, *Philos. Mag.*, 4 (1959) 970.
- 3) P.B. Price and R.M. Walker, *Phys. Lett.*, 3 (1962) 113.
- 4) P.B. Price and R.M. Walker, *J. Appl. Phys.*, 33 (1962) 3400.
- 5) R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *J. Geophys. Res.*, 70 (1965) 1497.
- 6) R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids*, University of California Press (1975).
- 7) 坂上正信, 化学の領域選書 6 「粒子トラックとその応用」 南江堂 (1973).
- 8) P.B. Price, *Radiat. Meas.*, 40 (2005) 146.
- 9) Y. Fukuda, A.Ya. Faenov, M. Tampo, T. A. Pikuz, T. Nakamura, M. Kando, Y. Hayashi, A. Yogo, H. Sakaki, T. Kameshima, A. S. Pirozhkov, K. Ogura, M. Mori, T. Zh. Esirkepov, J. Koga, A.S. Boldarev, V.A. Gasilov, A.I. Magunov, T. Yamauchi, R. Kodama, P.R. Bolton, Y. Kato, T. Tajima, H. Daido, S.V. Bulanov, *Phys. Rev. Lett.*, 103 (2009) 165002.
- 10) B.G. Cartwright, E.K. Sirk and P.B. Price, *Nucl. Instr. Meth.*, 153 (1978) 457.
- 11) E.V. Benton, Study of charged particle tracks in cellulose nitrate, USNRDL-TR-68-14 (1968).
- 12) Shi-Lun Guo, J. Drach, P.B. Price, M.H. Salamon, M.L. Tincknell, S.P. Ahlen, G. Tare, *Nucl. Tracks and Radiat. Meas.*, 9 (1984) 183.
- 13) J. Drach, P.B. Price, M.H. Salamon, *Nucl. Instr. Meth. B*, 28 (1987) 49.
- 14) S.W. Barwick, K. Kinoshita, P.B. Price, *Phys. Rev. D* 28 (1983) 2338.
- 15) T. Doke, H. Tawara, T. Hayashi, H. Ichinose, K. Kuwahara, S. Nakamura, S. Orito, K. Ogura, *Nucl. Instr. Meth. B*, 34 (1988) 81.
- 16) K. Ogura, M. Asano, N. Yasuda, M. Yoshida, *Nucl. Instr. Meth. B*, 185 (2001) 222.
- 17) T. Tsuruta, *Radiat. Meas.*, 31 (1999) 99.
- 18) T. Tsuruta, *Radiat. Meas.*, 32 (2000) 289.
- 19) Y. Koguchi, T. Tsuruta, *Radiat. Meas.*, 35 (2005) 171.
- 20) T. Tsuruta, Y. Koguchi, N. Yasuda, *Radiat. Meas.*, 43 (2008) S48.
- 21) S. Kodaira, M. Asaeda, T. Doke, M. Hareyama, N. Hasebe, K. Ogura, N. Yasuda, T. Tsuruta, Y. Kori, *Radiat. Meas.*, 43 (2008) S52.
- 22) S. Kodaira, N. Yasuda, H. Kawashima, M. Kurano, N. Hasebe, T. Doke, S. Ota, T. Tsuruta, H. Hasegawa, S. Sakai, T. Nishi, K. Ogura, *Radiat. Meas.*, 44 (2009) 775.
- 23) E.V. Benton, R.A. Oswald, A.L. Frank, R.V. Wheeler, *Health Phys.*, 40 (1981) 801.
- 24) T. Doke, T. Hayashi, S. Nagaoka, K. Ogura, R. Takeuchi, *Radiat. Meas.*, 24 (1995) 75.
- 25) S. Ota, N. Yasuda, L. Sihver, S. Kodaira, M. Kurano, S. Naka, Y. Ideguchi, E.R. Benton, N. Hasebe, *Nucl. Instr. Meth. B*, 269 (2011) 1382.
- 26) S. Kodaira, S. Naka, N. Yasuda, H. Kawashima, M. Kurano, S. Ota, Y. Ideguchi, N. Hasebe, K. Ogura, *Nucl. Instr. Meth. B*, 274 (2012) 36.
- 27) S. Kodaira, N. Yasuda, N. Hasebe, T. Doke, S. Ota, M. Sato, H. Tawara, K. Ogura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 (2007) 5281.
- 28) A.N. Golovchenko, J. Skvarc, N. Yasuda, M. Giacomelli, S.P. Tretyakova, R. Ilic, R. Bimbot, M. Toulemonde, T. Murakami, *Phys. Rev. C* 66 (2002) 014609.
- 29) S. Kodaira, T. Doke, N. Hasebe, M. Hareyama, T. Miyachi, M. Miyajima, K. Sakurai, S. Ota, M. Sato, Y. Shimizu, M. Takano, S. Torii, N. Yasuda, S. Nakamura, H. Tawara, K. Ogura, S. Mikado, H. Shibuya, K. Nakazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (Suppl. A) (2009) 138.
- 30) M. Yamamoto, N. Yasuda, M. Kurano, T. Kanai, A. Furukawa, N. Ishigure, K. Ogura, *Nucl. Instr. Meth. B*, 152 (1999) 349.
- 31) 道家忠義, *応用物理*, 38 (1969) 1065.
- 32) J.A. Brinkman and N. Amer. *Aviation Rep.*, (1962) SR-6642.
- 33) K.M. Merkle, *Phys. Rev. Lett.*, 9 (1962) 150.
- 34) R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 3645.
- 35) 藤井正美, 宇宙科学研究所報告, 第 22 号 (1984).
- 36) W.H. Bragg, R. Kleeman, *Philos. Mag.*, 10 (1905) 318.
- 37) R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, R.C. Filz, K. Fukui, M.W. Friedlander, E. Holeman, R.S. Rajan, A.S. Tamhane, *Science*, 155 (1967) 187.
- 38) R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *Phys. Rev.*, 156 (1967) 353.

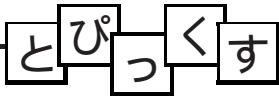
- 39) E.J. Kobetich and R. Katz, *Phys. Rev.*, 170 (1968) 391.
- 40) E.V. Benton and W.D. Nix, *Nucl. Instr. Meth.*, 67 (1969) 343.
- 41) P.H. Fowler, S. Amin, V.M. Clapham, D.L. Henshaw, *Proc. of the 16th Int. Cosmic Ray Conf.*, 11 (1979) 97.
- 42) S. Kodaira, N. Yasuda, T. Konishi, H. Kitamura, M. Kurano, H. Kawashima, Y. Uchihori, K. Ogura, E.R. Benton, Submitted to *Radiat. Meas.*
- 43) D. O'Sullivan and A. Thompson, *Nucl. Tracks*, 4 (1980) 271.
- 44) D. O'Sullivan, A. Thompson, J.A. Adams, L.P. Beahm, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 8 (1984) 143.
- 45) 小倉紘一, 尾形正広, 白井幸一, 玉井英次, *放射線*, 10 (1983) 101.
- 46) R. Hamasaki, T. Hayashi and T. Doke, *Nucl. Tracks*, 9 (1984) 149.
- 47) P.Yu. Apel, A.YU. Didyk, B.I. Fursov, L.I. Kravets, V.G. Nesterov, L.I. Samoilo, G.S. Zhdanov, *Radiat Meas.* 28 (1997) 19.
- 48) S. Kodaira, N. Yasuda, H. Tawara, K. Ogura, T. Doke, N. Hasebe, T. Yamauchi, *Nucl. Instr. Meth. B*, 267 (2009) 1817.
- 49) R.P. Henke, E.V. Benton and H.H. Heckman, *Radiat. Eff.*, 3 (1970) 43.
- 50) G. Somogyi, in: *Proc. 11th Int. Conf. Solid State Nuclear Track Detectors*, 1981, p.101.
- 51) M. Fujii, I. Csige and G. Somogyi, *Proc. of the 20th Int. Cosmic Ray Conf.*, 2 (1987) 414.
- 52) J. Drach, M. Solarz, REN Guoxiao, P.B. Price, *Nucl. Instr. Meth. B*, 28 (1987) 364.
- 53) I. Csige, I. Hunyadi, J. Charvat, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 19 (1991) 151.
- 54) T. Yamauchi, K. Oda and H. Miyake, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 20 (1992) 615.
- 55) T. Hayashi and T. Doke, *Nucl. Instr. Meth.*, 174 (1980) 349.
- 56) T. Doke, T. Hayashi, M. Kobayashi, A. Watanabe, *Radiat. Meas.*, 28 (1997) 445.
- 57) N. Yasuda, D.H. Zhang, S. Kodaira, Y. Koguchi, S. Takebayashi, W. Shinozaki, S. Fujisaki, N. Juto, I. Kobayashi, M. Kurano, D. Shu, H. Kawashima, *Radiat. Meas.*, 43 (2008) S269.
- 58) Y. Mori, T. Ikeda, T. Yamauchi, A. Sakamoto, H. Chikada, Y. Honda, K. Oda, *Radiat. Meas.*, 44 (2009) 211.
- 59) Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, Y. Maeda, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, R. Barillon, *Radiat. Meas.*, 46 (2011) 1147.
- 60) T. Yamauchi, Y. Mori, K. Oda, S. Kodaira, N. Yasuda, R. Barillon, *KEK Proceedings-2010 RADIATION DETECTORS AND THEIR USES* (2010), p.1.
- 61) T. Yamauchi, Y. Mori, A. Morimoto, M. Kanasaki, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, R. Barillon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 (2012) 056301.
- 62) S. Kodaira, D. Nanjo, H. Kawashima, N. Yasuda, T. Konishi, M. Kurano, H. Kitamura, Y. Uchihori, S. Naka, S. Ota, Y. Ideguchi, N. Hasebe, Y. Mori, T. Yamauchi, *Nucl. Instr. Meth. B*, 286 (2012) 229.
- 63) T. Yamauchi, *Radiat. Meas.*, 36 (2003) 73.
- 64) T. Yamauchi, H. Nakai, Y. Somaki, K. Oda, *Radiat. Meas.*, 36 (2003) 99.
- 65) T. Yamauchi, R. Barillon, E. Balanzat, T. Asuka, K. Izumi, T. Masutani, K. Oda, *Radiat. Meas.*, 40 (2005) 224.
- 66) T. Yamauchi, Y. Mori, K. Oda, N. Yasuda, H. Kitamura, R. Barillon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 3606.
- 67) T. Yamauchi, S. Watanabe, A. Seto, K. Oda, N. Yasuda, R. Barillon, *Radiat. Meas.*, 43 (2008) S106.
- 68) E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, *Nucl. Instr. Meth. B*, 105 (1995) 46.
- 69) R. Barillon and T. Yamauchi, *Nucl. Instr. Meth. B*, 208 (2003) 336.
- 70) C. Gagnadre, J. L. Decossas, and J. C. Vareille, *Nucl. Instr. Meth. B*, 73 (1993) 48.
- 71) C. Darraud, B. Bennamane, C. Gagnadre, J.L. Decossas, J.C. Vareille, *Polymer*, 35 (1994) 2447.
- 72) Y. Wang, Y. Jin, Z. Zhu, C. Liu, Y. Sun, Z. Wang, M. Hou, X. Chen, C. Zhang, J. Liu, B. Li, *Nucl. Instr. Meth. B*, 164 (2000) 420.
- 73) Z. Zhu, Y. Sun, C. Liu, J. Liu, Y. Jin, *Nucl. Instr. Meth. B*, 193 (2002) 271.
- 74) F. Dehaye, E. Balanzat, E. Ferain, R. Legras, *Nucl. Instr. Meth. B*, 209 (2003) 103.
- 75) Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Jin, J. Liu, M. Hou, Q. Zhang, *Nucl. Instr. Meth. B*, 209 (2003) 188.
- 76) Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, J. Liu, Y. Jin, M. Hou, Y. Wang, J. Duan, *Nucl. Instr. Meth. B*, 212 (2003) 211.
- 77) R. Kumar, H.S. Virk, K.C. Verma, U. De, A. Saha, R. Prasad, *Nucl. Instr. Meth. B*, 251 (2006) 163.
- 78) S. Singh and S. Prasher, *Nucl. Instr. Meth. B*, 244

- (2006) 252.
- 79) L. Singh, and K. S. Samra, Nucl. Instr. Meth. B, 263 (2007) 485.
- 80) A.O. Delgado, M.A. Rizzutto, M.H. Tabacniks, N. Added, D. Fink, Nucl. Instr. Meth. B, 267 (2009) 1546.
- 81) V.R. Oganesyan, V.V. Trofimov, S. Gaillard, M. Fromm, M. Danziger, D. Hermsdorf, O.L. Orelovitch, Nucl. Instr. Meth. B236 (2005) 289.
- 82) Z. Lounis-Mokrani, A. Badreddine, D. Mebhah, D. Imatoukene, M. Fromm, M. Allab, Radiat. Meas., 43 (2008) S41.
- 83) S. Bohlke, and D. Hermsdorf, Radiat. Meas., 43 (2008) S65.
- 84) T. Yamauchi, D. Mineyama, H. Nakai, K. Oda, N. Yasuda, Nucl. Instr. Meth. B, 208 (2003) 149.
- 85) T. Yamauchi, N. Yasuda, T. Asuka, K. Izumi, T. Masutani, K. Oda, R. Barillon, Nucl. Instr. Meth. B, 236 (2005) 318.
- 86) Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, A. Hattori, Y. Matai, K. Matsukawa, K. Oda, S. Kodaira, H. Kitamura, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, R. Barillon, Appl. Phys. Express 5 (2011) 086401.
- 87) Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, A. Hattori, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, R. Barillon, Radiat. Meas. (in press) [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.07.013>].

著者略歴

小平 聡：（独）放射線医学総合研究所研究基盤センター研究員。2003年早稲田大学理工学部応用物理学科卒。2007年同大学院理工学研究科物理学及応用物理学専攻修了。博士（理学）。2006年より早稲田大学理工学術院助手，放射線医学総合研究所博士研究員，日本学術振興会特別研究員（PD）を経て，2011年より現職。専門は放射線物理学，放射線計測学，宇宙放射線物理学。最近の趣味は料理。

山内 知也：神戸大学大学院海事科学研究科教授。1985年大阪大学工学部卒。1988年同大学院工学研究科博士後期課程中途退学。博士（工学）。1988年より神戸商船大学助手，同大助教授，神戸大学助教授を経て，2007年より現職。専門は放射線計測学，放射線物理学，放射線化学。趣味は絵画鑑賞。



関西電子ビーム株式会社電子線照射施設のご紹介

関西電子ビーム株式会社 隅谷 尚一*

The electron beam irradiation facility of Kansai Electron Beam Co., Ltd. which was established in 2008 with the main financial contribution of Kansai Electric Power Co., Inc. began operations in September 2011. This facility has the electron accelerator with the energy of 10 MeV which is the world's largest energy for commercial use, and is entrusted with modification of materials such as plastics and fibers, and sterilization of medical equipments, pharmaceutical products and containers. In addition, this facility has a role of "Creating and fostering of new industry" in the Fukui Prefecture's "Energy R&D Centralization Plan".

Keywords: Electron beam, Sterilization, Reforming

1 はじめに

関西電子ビーム株式会社（以下「関西電子ビーム」という）は、関西電力株式会社を中心となって設立した会社であり、商業用として世界最大加速エネルギーである 10 MeV の電子線照射施設を所有している。この施設は、平成 23 年 9 月より操業開始しており、また、福井県が進める「エネルギー研究開発拠点化計画」の取組みの一つとして、福井県内外の企業や研究機関との共同研究ならびに研究会活動を通じた交流も実施している。

電子線照射は、高分子材料などの改質による高機能化や、医療機器、医薬品容器、衛生用品等の滅菌など、様々な製品に利用されている。そこで、本誌では、最初にさまざまな滅菌方法における電子線照射の位置付けを紹介した後、関西電子ビーム電子線照射施設の特徴、施設を利用した産官学研究開発について紹介する。

2 滅菌方法における電子線滅菌の位置付け

使い捨て（ディスポーザブル）医療機器等に使用する滅菌にはさまざまな方法があるが、電子線滅菌、ガンマ線滅菌、酸化エチレンガス（EOG：ethylene oxide gas）滅菌、高圧蒸気滅菌が主たるものである¹⁾。

なお、電子線滅菌が実用化されたのは、1956 年米国でエチコン社が腸線縫合糸の滅菌に電子線照射装置を利用してからである。わが国では、1970 年代から一部の医療機器としてディスポーザブル注射器等から徐々に放射線滅菌が採用され、1980 年代から大規模の⁶⁰Co ガンマ線施設が、1990 年代から大規模の電子線照射施設が建設された。

国内の滅菌医療機器の各滅菌法の割合は、放射線滅菌（電子線滅菌、ガンマ線滅菌）が約 60%、EOG 滅菌が約 30%、高圧蒸気滅菌が約 10% との統計資料²⁾が示されているが、売上げベースでは EOG 滅菌の方が放射線滅菌より割合が多いという統計資料もある。しかし、EOG 滅菌については EOG が発ガン性物質であることや処理時間がかかること、無菌検査が必要であることから、徐々に利用割合が減少している。また、地方自治体（東京都、愛知県、大阪府等）が条例により大気への排出を規制しており、環境規制も厳しくなってきたこと、最近では女性労働者基準の対象物質にも指定されている。

電子線滅菌は、最終梱包のまま滅菌ができ、確実性・信頼性の高い滅菌方法であるため、利用割合が増加している。また、大手の医療機器製造会社の一部では自社製品を滅菌するため、関西電子ビームと同じ 10 MeV 電子線照射装置を採用するなど、処理時間が短くできる電子線滅菌が増加傾向にあり、その透過能力の高さから、従来滅菌処理できなかった医療機器の滅菌にも適用が広がってきている。

また、放射線滅菌の施設は、規模が大きく、放射線取扱主任者の有資格者も必要となる。大手の医療機器製造会社の一部ではガンマ線照射施設や電子線照射施設を自ら所有して運営しているものの、一般的には、

Electron Beam Irradiation of Kansai Electron Beam Co.,Ltd.
Naokazu SUMITANI* (Kansai Electron Beam Co.,Ltd),
〒919-1122 福井県三方郡美浜町松原 1 号東河原 3 番 3,
TEL: 0770-32-3371, FAX: 0770-32-3374,
E-mail: sumitani.naokazu@kbeam.co.jp

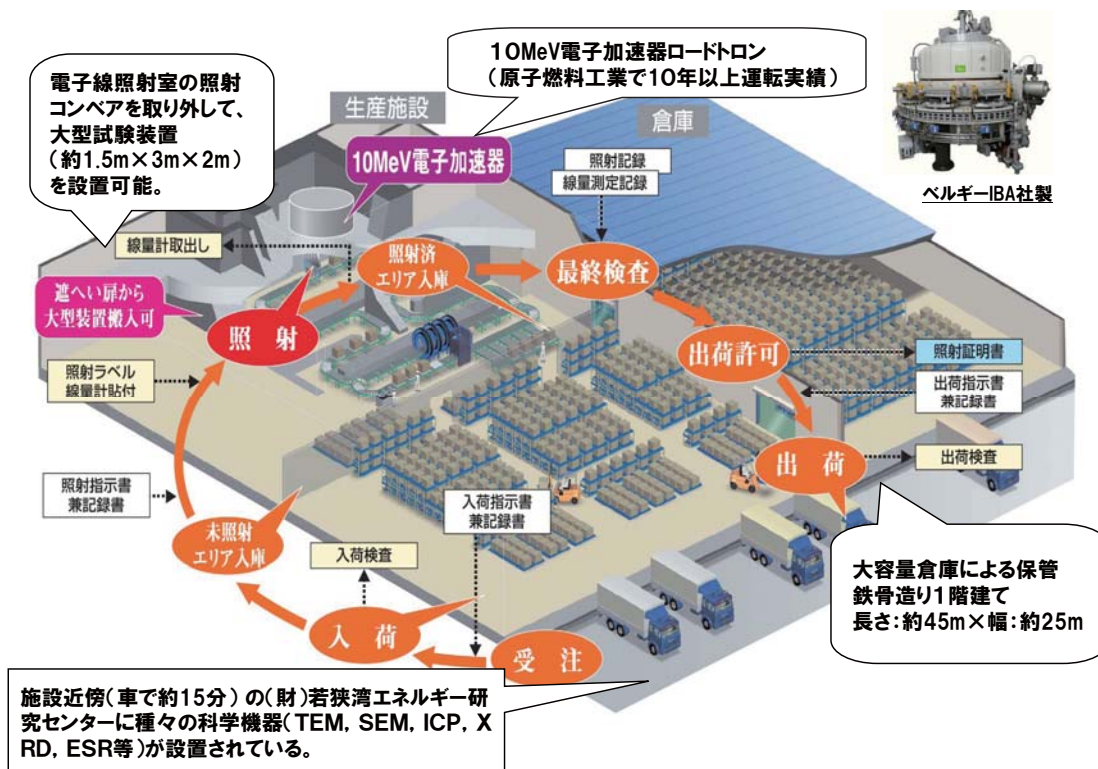


図1 関西電子ビーム電子線照射施設

処理量や運用管理面等を考慮すると、アウトソーシングの方がコスト面を含めて有利と考えられる。

程度の梱包容器の照射が可能となる。ちなみに、電子線はガンマ線と比べ線量率が高く、短時間で照射を完了することができる。

3 電子線照射施設の特徴

関西電子ビーム電子線照射施設³⁾を図1に示す。

3.2 製品の搬出入

3.1 電子線照射装置

図1に示す施設の主要部である電子線照射装置は、商業レベルでは、10 MeVを超える電子加速器は製造されておらず、そのため世界最大となる10 MeV電子加速器を採用している。

搬出入においては、一般的にはトラック輸送が主流であり、図1に示すように、大型トラックの寄付けを容易とした物流センターのようなトラックヤードが設置されており、複数台のトラックから同時に搬出入できる。搬出入管理では被照射物の保管管理において、未照射と照射済を明確に区分し、混在させないことが品質管理上重要である。このため、物理的に保管エリアを区分するとともに全体を管理する操業管理システムと連携した保管管理システムにより、保管場所のアドレス管理、入出荷日時管理などを行い、高効率かつ高信頼性を確保する。

ここで、種々のエネルギーの電子線と⁶⁰Coガンマ線、X線の透過力の違いを図2に示す。電子線の透過力は、深度線量分布曲線で示される。電子線は表面から内部に進むにつれ散乱電子の寄与により線量は増加し、線量ピークを示してから徐々に減少する。10 MeV電子の有効飛程は、4.0 g/cm²程度であり、両面照射により8.6 g/cm²程度までの厚さの製品を有効に照射することができる。医療機器(ディスプレイ製品)の平均密度を0.2 g/cm³とすると両面照射で約40 cm

3.3 搬送コンベアシステム

搬送コンベアシステムは、図1に示すように照射室内で被照射物に効率良く電子線を照射し、搬出するた

めのシステムである。被照射物に与える線量は、電子加速器の出力とコンベア速度により制御される。

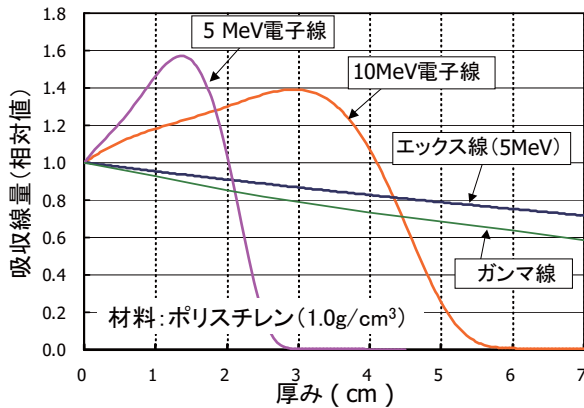


図2 各放射線の透過性能

3.4 大型遮へい扉及び施設の安全対策

照射室外から研究用大型試験装置を容易に搬入できるよう、開口部約 2.0 m × 2.0 m の物品搬入用大型遮へい扉を設置している。この大型遮へい扉は、厚さ約 1.5 m、重さ約 33 トンである。

なお、施設の安全対策として、運転中に照射室外を法令で定める線量率以下となるように遮へいされており、電子線照射装置を安全に自動停止できるようにインターロックを用いた安全システムにより、装置や周辺環境を安全に保護している。

4 施設を利用した産学官研究開発

関西電子ビームは、福井県が進める「エネルギー研究開発拠点化計画」の取組みの一つとして、福井県の主要産業である化学、繊維、伝統工芸及び原子力のそれぞれの分野において、図3に示すとおり、産学官研究開発⁴⁾にも取り組んでいる。

なお、研究開発は、平成24年度も継続あるいは新規研究について取り組んでおり、また、各企業や機関からの個別依頼により、図3に示す以外の材料開発等の研究も多数実施しているが、本誌では、平成23年度産学官研究開発の中からその一部を以下に紹介する。

【平成23年度研究開発】	
化学	<ul style="list-style-type: none"> 「クラゲとキトサンを活用したハイドロゲル材の工業技術開発」 〔関西電子ビーム、日華化学、海月研究所、セーレン、福井県立大学〕 「色の変化で放射線の累積被ばく量が分かる「ラジカル捕集膜」の研究開発」 〔NUCLEAR TECHNOLOGY、産業総合技術研究所、横浜国立大学、関西電子ビーム、福井工業大学〕 「自治体排出廃プラスチック再利用のための改質と用途開発」 〔ミヤケエ、関西電子ビーム〕
繊維	<ul style="list-style-type: none"> 「自動車部品向け新領域適用複合材料の研究・調査」 〔サイカイ オープンクス、関西電子ビーム、福井大学、福井県工業技術センター〕 「e-テキスタイルへの電子線滅菌処理に関する研究」 〔クラセ、福井大学、福井県工業技術センター、関西電子ビーム〕
伝統工芸	<ul style="list-style-type: none"> 「端材を利用した環境に優しい新素材による若狭塗箸の開発」 〔若狭塗センター、関西電子ビーム、福井大学〕
原子力	<ul style="list-style-type: none"> 「電子加速器を利用した水化学試験装置の実用化開発」 〔梓和エンジニアリング、関西電子ビーム、東京大学、電力中央研究所〕

(注)下線が代表企業。上記は関西電子ビーム共同研究で参加している研究・調査を記載。

図3 平成23年度産学官研究開発

4.1 クラゲとキトサンを活用したハイドロゲル材の開発

原子力発電所の発電の妨げになるクラゲ（特にエチゼンクラゲ）と越前ガニ等の甲殻類から作製できるキトサンを活用した製品を開発することは、資源の有効利用につながる。そこで、クラゲとキトサンの両方を有効活用した、10 MeV 電子線照射によるハイドロゲル材の開発を、図4に示すとおり平成22年度に基礎開発をして、平成23年度から主に美容マスクを目指した工業技術化開発を実施している。将来的には創傷被覆材としての利用も検討している。

電子線による橋かけ技術を活用したものであるが、その特徴としては、開始剤は不要、ピュアーでクリーン、橋かけと滅菌が同時に可能、加熱が不要（省エネルギー）、原材料の形状保持、処理が簡単等である。また、クラゲからのコラーゲン成分、カニの甲羅等から作製できるキトサンの抗菌力による美容マスクにとって有益な成分が混入しており、これまでに細胞毒物試験等の安全試験で確認して、平成24年度にパッチ試験等の安全性確認を実施して工業技術開発を完了する予定である。

4.2 端材を利用した新素材による若狭塗箸の開発

福井県の伝統工芸である若狭塗箸の生産において発生する端材等を活用し、環境負荷低減を図るとともに、10 MeV 電子線照射により、塗料と素材との密着性を向上させ、新素材の若狭塗箸として開発する。平成22年度に基礎開発が完了し、平成23年度には商品

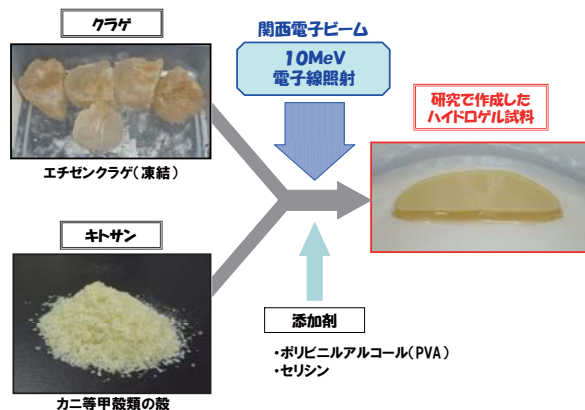


図4 ハイドロゲル材(基礎開発時)

開発(代表企業:株式会社若狭塗センター)を行うため、図5に示すとおり、実用化研究を実施した。

本研究開発は電子線照射によるグラフト重合を活用したものであり、福井県では、これまで繊維分野において新機能を追加するためのグラフト重合に関する研究開発が多数実施されており、それらの技術を伝統工芸品に展開したものである。



図5 端材を利用した新素材による若狭塗箸の開発

4.3 電子加速器を利用した水化学試験装置の開発

電子加速器を利用した水化学試験装置⁵⁾は、図6に装置の概要を示すが、軽水型原子炉施設の炉心を模擬することができる。本技術は、原子力発電所の被ばく

低減、構成材料及び燃料健全性の維持・向上ならびに放射性廃棄物発生量低減のための水化学研究への利用を目指すことを目的としている。電子加速器を利用する利点としては、費用、期間、許認可手続き、放射化、放射性廃棄物等の問題で実機の原子炉や実験用原子炉を使用して実施できない研究に対応可能なことである。

平成23年度に基礎開発、平成24年度実用化研究において、技術課題であった主要部分である压力容器を設計するためのデータについて、試験照射を関西電子ビームで実施して、解析・評価を東京大学が担当して取り組み成果を得た。今後は、一般財団法人電力中央研究所が中心となって、放射線分解と環境変化(H_2O_2 , O_2),高放射線下での腐食電位モニタ(ECPモニタ)確認等の研究開発として利用が期待されている。

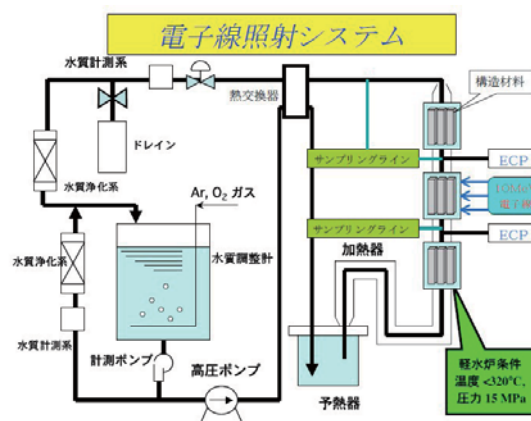


図6 水化学試験装置概念

5 おわりに

電子線滅菌の需要は、今後も医療機器を中心に堅実に増加すると予想される。また、医療機器以外の分野でも、滅菌処理で他の製品と品質レベルの差を付けることにより製品価値を高めることができるため、梱包材料・容器、理化学機器、衛生用品、化粧品関連等への利用もさらに広がっていくと思われる。

また、本誌では研究開発として材料改質の分野を紹介したが、この分野は1960年代のポリエチレンの放射線による橋かけによる耐熱性の改善から始まり、電線被覆材の耐熱性の改善、自動車タイヤの加工、発泡材・熱収縮材の製造、フッ素樹脂の微粒化による耐摩耗材の製造、半導体の特性改善など幅広く行われてい

る⁶⁾。橋かけ技術では、創傷被覆材のように、材料改質分野と滅菌分野にまたがるものもある。最新では、この分野がほとんど研究開発されており、新規の開発すべきニーズ・シ - ズがほとんどなくなった旨発言されている方もいる。しかし、原子力政策大綱には、放射線の利用を図る研究開発は、「学術の進歩や産業の振興をもたらすので、今後とも多様な研究開発を進めていくことが適切である」⁷⁾と記載されており、電子線を含む材料改質の分野は今後も研究開発が進展し、さらに多くの工業分野で放射線を利用した新製品開発が期待される。また、最近ではCO₂低減を考慮して、化学触媒等の化学物質を利用せず、電子線照射を有効利用することや、本誌で紹介した天然素材から化粧品等を製造、また、新エネルギーとしてバイオエタノールに電子線照射を利用することも注目されている。

農業分野の放射線滅菌として、海外の施設で良く利用されているのが食品照射であるが、わが国では残念ながら馬鈴薯の芽止めだけに留まっているのが現状である。今後、食品安全性の向上や、一般の方々の放射線利用の理解促進のために、食品照射の議論が広がることを望まれる。

最後に、電子線照射を利用した技術（電子ビームテクノロジー）は、安全・安心な滅菌分野への利用の促

進に役立てるとともに、更なる研究開発を通じて材料改質分野における新製品・新技術を開発することにより、わが国の技術向上維持につながる「明日への架け橋」になることを期待している。

参考文献

- 1) 隅谷尚一, 原子力利用の一つである「放射線滅菌」について, 日本原子力学会誌, 53 (2011) 102.
- 2) (財)原子力研究バックエンド推進センター, 新技術振興渡辺記念会 平成 18 年度科学技術調査研究助成「放射線利用の経済効果と新量子ビームに関する調査研究報告書」, 2008.
- 3) 戸羽豊, 竹地寛志, 福井県における受託照射用 10MeV 電子線照射施設の建設, 放射線と産業, 120 (2008) 27.
- 4) 隅谷尚一, 電子線照射サービスの開始について, 第 14 回放射線プロセスシンポジウム講演要旨・ポスター発表要旨集 (2012) 3.
- 5) 隅谷尚一, 村田隆志, 勝村庸介, 室屋裕佐, 電子加速器を利用した水化学試験装置の基礎技術開発, 原子力学会 2011 年 秋の大会予稿集 (2011) 447.
- 6) 幕内恵三, ポリマーの放射線加工, 第 2 版, 22, 2005.
- 7) 原子力委員会, 原子力政策大綱 (2005) 41.

銀活性リン酸塩ガラスを用いた積算型蛍光ガラス線量計 のラジオフォトルミネッセンス

金沢工業大学, 千代田テクノロ
金沢工業大学
金沢大学
千代田テクノロ
金沢工業大学

宮本 由香
大野 建, 竹井 義法, 平澤 一樹
黒堀 利夫
山本 幸佳
南戸 秀仁*

Radiophotoluminescent (RPL) glass dosimeter is one of accumulation type solid state dosimeter, which is based on luminescent phenomenon of an Ag^+ activated phosphate glass exposed to ionizing radiation. The RPL centers caused by exposure to ionizing radiation never disappear by the readout operation, and can be read out repeatedly. The goal of the study is to clarify the RPL emission mechanism for the performance gain of the glass dosimeter. In this study, we evaluate the excitation and emission properties of RPL in Ag^+ activated phosphate glass and discuss the mechanism of RPL which is based on RPL excitation and emission properties and the optical absorption behavior.

Keywords: radiophotoluminescence, phosphate glass, accumulative-type dosimeter, ionizing radiation

1 緒言

放射線の計測器には、アクティブ型と個人被ばく線量計のような積算の線量を測定するパッシブ型に分

類される。後者の線量計としては、熱ルミネッセンス (Thermoluminescence) 現象を利用した TLD (Thermoluminescent Dosimeter) が古くから用いられてきたが、その後、光刺激ルミネッセンス (Optically Stimulated Luminescence: 略して OSL) 現象を利用したクイクセルバッジ¹⁾ やラジオフォトルミネッセンス (Radiophotoluminescence: 略して RPL) 現象を利用したガラス線量計²⁾ が開発され、現在、原子力施設や病院の放射線科等で働く作業従事者の個人被ばく線量管理に広く用いられている。特に、発光中心として Ag を微量にドーブした (銀活性) リン酸塩ガラスの RPL 現象を利用した蛍光ガラス線量計は、微弱な放射線に対して高感度で、記憶された放射線の情報が安定してガラス内に記憶されるため、個人被ばく線量のモニタリングのみならず最近では環境の微弱放射線モニタリング等に広く用いられている。

ガラス線量計に関する研究の背景としては、銀活性リン酸塩ガラスの RPL とドーブした Ag およびガラス内の格子欠陥の関係について、横田らの報告³⁾ が最初であり、彼らは、格子欠陥および Ag をはじめとする不純物の ESR 測定をベースに蛍光ガラスの RPL について議論を展開し、ドーブした Ag が RPL に関係することを報告している。一方、線量計への実用化に関しては、Shulmann⁴⁾ や Piesch⁵⁾ の報告がある。彼らの報告をもとに、蛍光ガラス線量計の RPL 読み出し法などが確立され、現在の実用化に至っている。しかし、RPL には発光寿命の異なる複数の成分が存在し、約 1 から 2 μs の比較的寿命の長い成分のみの発光を検出するいわゆる時間分解計測の必要があることから、呼出し光源として N_2 パルスレーザーを用いる必要があることおよび放射線照射により形成された発光中心の安定化のために RPL 読み出し前にプレヒートが必要で

Radiophotoluminescence in the Accumulative-type Solid State Dosimeter using Ag^+ -activated Phosphate Glass
Yuka MIYAMOTO (Kanazawa Institute of Technology, Chiyoda Technol Corporation), Masaru OHNO, Yoshinori TAKEI and Kazuki HIRASAWA (Kanazawa Institute of Technology), Toshio KUROBORI (Kanazawa University), Takayoshi YAMAMOTO (Chiyoda Technol Corporation), Hidehito NANTO* (Kanazawa Institute of Technology),
〒924-0838 白山市八束穂 3-1 金沢工業大学 高材センター,
TEL: 076-274-9261, FAX: 076-274-9251,
E-mail: hnanto@neptune.kanazawa-it.ac.jp

表 1 X 線および α 線照射した銀活性リン酸塩ガラスのブルー発光 (450 nm) およびイエロー発光 (560 nm) の発光寿命 .

Irradiated	Excitation [nm]	Emission [nm]	Lifetime [ns]	Quantum Efficiency [%]
X-ray	340	450	2.08	43
			6.57	57
		560	7.28	15
			2180	85
α -ray	340	450	4.8	75
		560	6.37	15
			2500	85

あることなど, いまだ解決すべき課題が残っており⁶⁾, 詳細な RPL 励起・発光特性メカニズムを解明することは, 上記の課題を解決する上でも重要となる. 本稿では, 銀活性リン酸塩ガラスの RPL 現象のメカニズムを中心に, RPL 現象における X 線や α 線等の放射線やフェムト秒レーザー光照射効果等の光学的特性についての実験およびこれらの実験の結果に基づいて検討した RPL のメカニズムについて報告をする.

2 銀活性リン酸塩ガラスの RPL 特性

試料には蛍光ガラス線量計 (GD-450) に用いられている銀活性リン酸塩ガラス (AGC テクノグラス社製) を使用した. また, このガラスには, 0.17 wt% ドープした銀が Ag^{1+} イオンの形で含まれている.

図 1 に X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスの RPL スペクトルおよびその励起スペクトルを示す. 図から, RPL 発光が約 460 nm (ブルー発光) および 560 nm (イエロー発光) の波長にピークをもつ 2 つの発光帯から成ることが分かる. 光学的特性の測定の詳細については参考文献を参照されたい^{6,7)}. これまでの報告では, X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスからの RPL 発光は単一の発光帯であると考えられていたが, 発光帯を分離することで, ブルーとイエローの 2 つの発光帯が存在することを明らかにできた. 一方, RPL の励起帯は, 約 307 nm と 350 nm にピークをもつ 2 つの励起帯から成ることが分かる. 図 2 に異なる線量の X 線を照射した銀活性リン酸塩ガラスからの RPL 発光の様態を示す. RPL 発光強度が X 線吸収線量の増加とともに増えることを確認しており, この結果から Ag^{1+} をドープした銀活性リン酸塩ガラスの RPL が放射線量測定に利用できることが分かる.

また, α 線を照射した場合には, ブルー発光が顕著

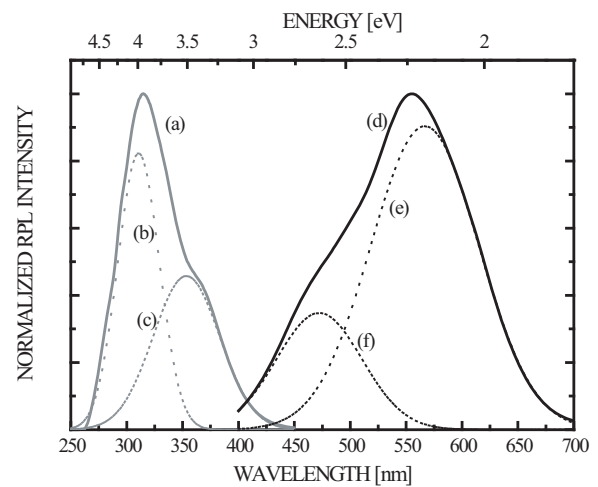


図 1 X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスの典型的な RPL スペクトルとその励起スペクトル (X 線照射は管電圧 30 kV, 管電流 20 mA で動作させた Cu ターゲットの X 線管を使用, スペクトルは HITACHI F-4500 蛍光分光光度計を用いて測定). (a): X 線照射後の銀活性リン酸塩ガラスの励起スペクトル. (b), (c): (a) のスペクトルを, ガウシアン分布をもとに成分分離した結果. (d) X 線照射後の銀活性リン酸塩ガラスの RPL スペクトル. (e), (f): (d) のスペクトルを, ガウシアン分布をもとに成分分離した結果.

になることも判明した (図 3 参照). これは LET 効果と思われるが, なぜ α 線照射によりブルー発光が顕著になるかを明らかにすることは今後の課題ではあるが, 少なくとも照射する放射線の LET の違いにより RPL スペクトルが異なることは, 今後, 蛍光ガラス線量計を用いた放射線種の判別に利用が可能であること

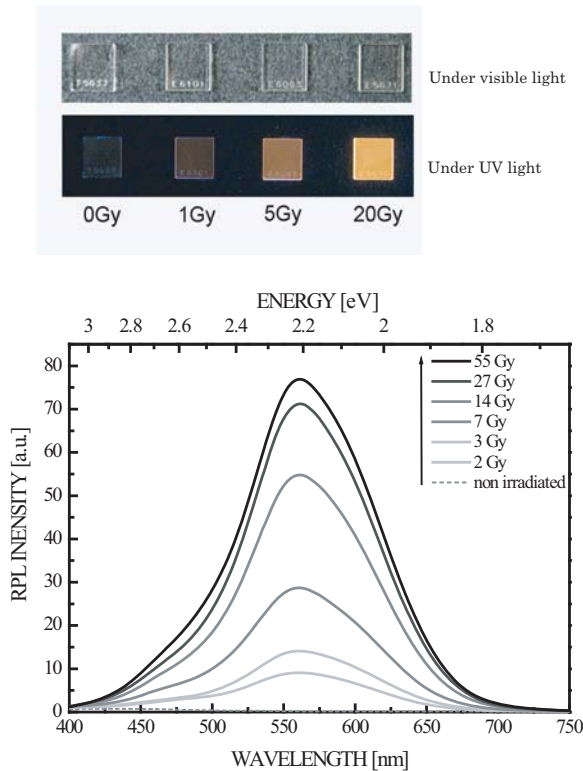


図2 異なる線量の X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスからの RPL 発光の様子。発光の写真(上図)と放射線量に対する RPL スペクトルの変化(下図)。

を示唆するものである。

なお、ブルーおよびイエロー発光の寿命を観測した結果を表 1 に示す。表よりブルー発光の寿命はナノ秒と早く、一方イエロー発光の寿命は、マイクロ秒とブルーに比べて寿命が長いことが分かった。

これまで、銀活性リン酸塩ガラスの蛍光は、500 nm から 700 nm のブロードなスペクトルと考えられていたため、個人被ばく線量モニタリングの現場における RPL の測定には、約 337 nm の N₂ パルスレーザー光励起で生じる約 600 nm より長波長の発光を時間分解(マイクロ秒の成分のみをモニタリング)することで線量評価を行っている。また、RPL を読みだす前に、約 100°C でのプレヒートによる発光中心の安定化が行われている。これは、放射線照射後、RPL 強度が安定せず、時間とともに増加する現象(ビルドアップ効果⁸⁾)のためである。この現象を確認するため X 線照射後、放置時間に伴う RPL スペクトルの変化を図 4 に様子を示す。図から、X 線照射後の時間の経過とともに、RPL 強度、特に、560 nm にピークを持つイエロー発光

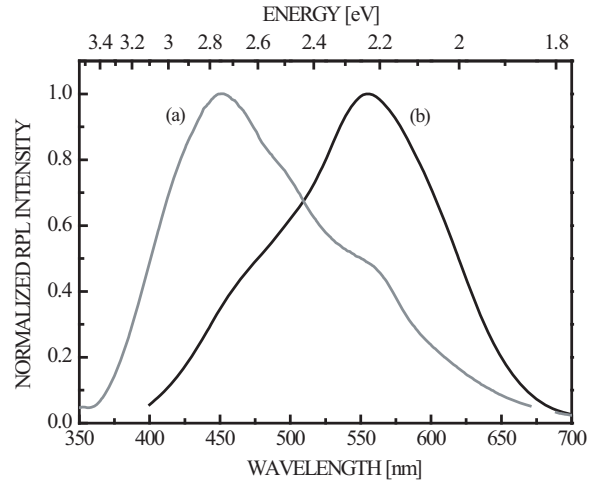


図3 α 線照射および X 線照射して観測した RPL スペクトルの比較。(a) α 線照射後の RPL スペクトル、(b) X 線照射後の RPL スペクトル。

が増加しているのがわかる(ブルー発光は変化なし)。

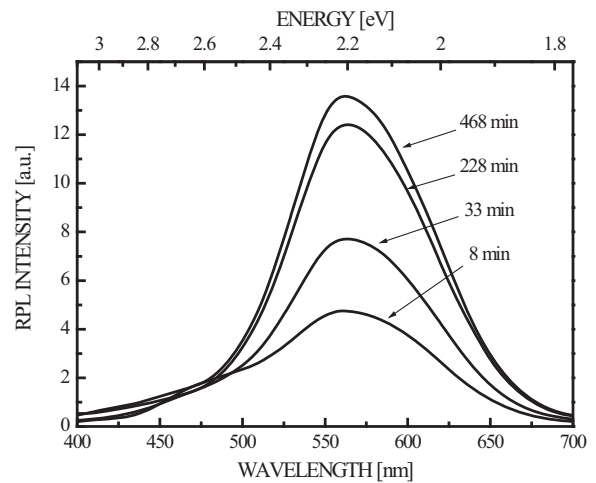


図4 X 線照射後の経過時間に対する RPL スペクトルの変化。

以上の結果を踏まえ、2つの RPL ピークの起源(発光メカニズム)を明らかにする目的で、X 線照射後の光吸収スペクトル、励起帯を変化させたときの RPL スペクトルおよびフェムト秒レーザー光照射による Ag¹⁺ の還元効果の結果を以下に示し、RPL のメカニズムについて議論する。

3 RPL メカニズム

図 5 に X 線照射前に観測されるフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。銀活性リン酸塩ガラスには、銀が Ag^{1+} の形でドーブされており、図で、約 300 nm の波長に観測されている PL は、 Ag^{1+} に起因するものと考えられる⁹⁾。一方、RPL に関しては、これまでに詳細なメカニズムについての報告はないが、放射線照射により生成された電子およびホールを Ag^{1+} が捕えることにより生成されと思われる Ag^0 (電子を捕獲)、 Ag^{2+} (ホールを捕獲) およびそれらとガラスの格子欠陥が会合した複合中心が関与していることが予想できる。

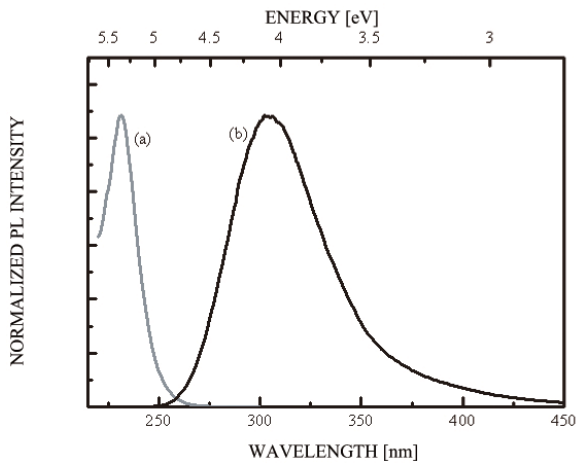


図 5 X 照射していないガラスの典型的な PL スペクトルとその励起スペクトル。(a): 励起スペクトル (受光波長: 308 nm)。(b): フォトルミネッセンススペクトル (励起波長: 232 nm)。

図 6 に、X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスの光吸収スペクトル (a) および異なる励起波長で励起して測定した RPL スペクトルを示す。ここで (b) は 308 nm 光で励起して測定した RPL スペクトル、(c) および (d) はそれぞれ 270 nm および 345 nm 光で励起して測定した RPL スペクトル、(e) は RPL の 560 nm を受光したときの励起スペクトル、(f) は RPL の 460 nm を受光したときの励起スペクトルである。図から、308 nm 光で励起した際に観測される RPL スペクトル (b) が主にイエロー発光成分であること、一方、270 nm と 345 nm 光で励起した RPL スペクトルにおいてはブルー発光が顕著であることから、308 nm 付近に存在す

る吸収帯が 560 nm にピークを持つイエロー RPL に寄与すること、一方、270 nm および 345 nm 付近に存在する吸収帯が 460 nm のブルー RPL に寄与することが期待できる。

下間らは、 Ag^{1+} をドーブしたガラスにフェムト秒レーザー光を照射すると、 Ag^{1+} が還元され、 Ag^0 が形成されることを報告している¹⁰⁾。そこで、著者らが分離した 2 つの RPL 発光帯と、RPL 発光中心の候補と考えられる Ag^0 と Ag^{2+} との関係を調べるために、銀活性リン酸塩ガラスにフェムト秒レーザーを照射し、 Ag^{1+} を還元し Ag^0 を形成させ、その蛍光スペクトルを測定した。フェムト秒レーザー光照射には、チタンサファイアレーザー (Coherent Co. Ltd) を用いた。照射条件は波長 800 nm、周波数 250 kHz、照射時間 120 fs/1 pulse、出力 750 mW で設定した。レーザー光の集光に使用した対物レンズは 20 倍である。フェムト秒レーザー光を 100 μm 間隔で照射した。図 7 はフェムト秒レーザー光照射後の銀活性リン酸塩ガラスを蛍光顕微鏡観察した写真像である。可視光の下で観察すると (左図) レーザー光の焦点の周囲に Ag の析出物のようなものが確認できた。紫外線光の下では、レーザー光焦点の周囲が蛍光を呈した。この蛍光スペ

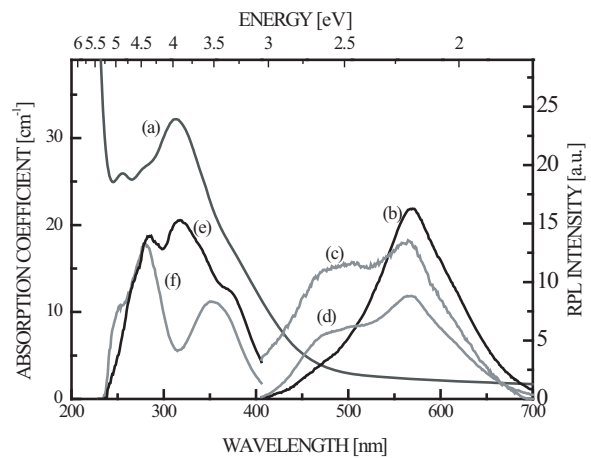


図 6 X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスの光吸収スペクトル (a) および異なる励起波長で励起して測定した RPL スペクトル (b は 308 nm 光で励起して測定した RPL スペクトル、c および e は 270 nm、345 nm 光で励起して測定した RPL スペクトル) とその励起スペクトル (d は 560 nm で検出した RPL に対する励起スペクトル、e は 460 nm で検出した RPL に対する励起スペクトル)。

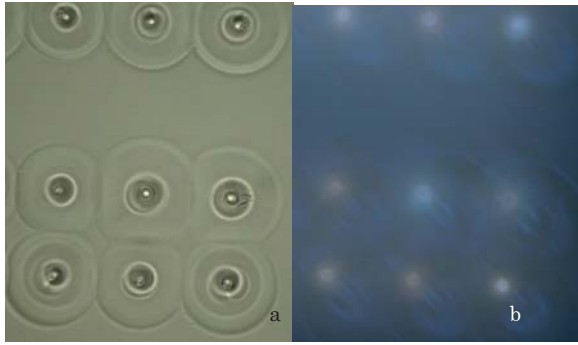


図7 フェムト秒レーザー光を照射した銀活性リン酸塩ガラスの顕微鏡像。(a): フェムト秒レーザー光照射後の蛍光顕微鏡像(可視光下)。(b): フェムト秒レーザー光照射後の蛍光顕微鏡像(紫外光下)。

クトルの測定結果を図8に示す。図から、フェムト秒レーザー光照射によりガラス中の Ag^{1+} イオンを Ag^0 イオンに還元させた銀活性リン酸塩ガラスでは、波長約 425 nm にピークを持つブルー発光が顕著となることわかる。この結果は、波長 460 nm にピークを持つ RPL ブルー発光が Ag^0 イオンに起因することを強く示唆するものである。

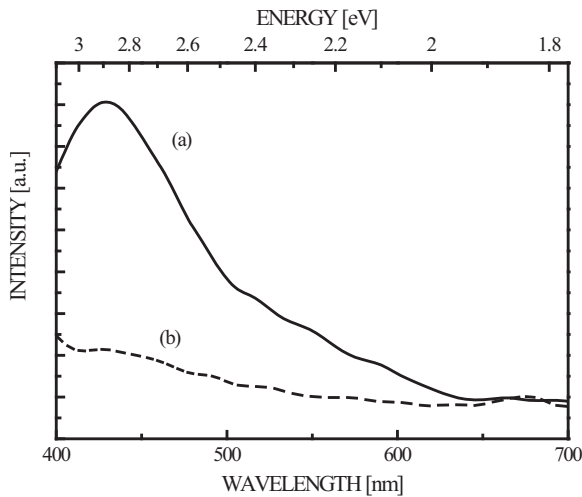


図8 フェムト秒レーザー光照射により Ag^{1+} が還元され Ag^0 が析出した場所からの蛍光。(a): フェムト秒レーザー光照射後。(b): フェムト秒レーザー光照射前。

以上より、X線照射された銀活性リン酸塩ガラスにおいて観測される2つのRPLピーク(約460 nm およ

び 560 nm の波長にそれぞれピークを示すブルー発光とイエロー発光)は、それぞれ、ブルー発光が約 345 nm に吸収帯を持つ Ag^0 に、またイエロー発光が約 308 nm に吸収帯を持つ Ag^{2+} にそれぞれ起因すると考えるのが妥当であると思われる。図9に、 Ag^{1+} が放射線照射により生成された電子とホールを捕獲し、 Ag^0 および Ag^{2+} が生成される様子を示す。なお、イエロー発光のビルドアップ効果は、放射線により生成されたホールが、いったんガラスの格子欠陥である PO_4 に捕獲され、その後時間の経過とともに Ag^+ に移動し、最終的に Ag^{2+} が生成される ($Ag^{1+} + hPO_4 \rightarrow Ag^{2+}$)¹¹⁾ ため生じると考えれば説明がつく。

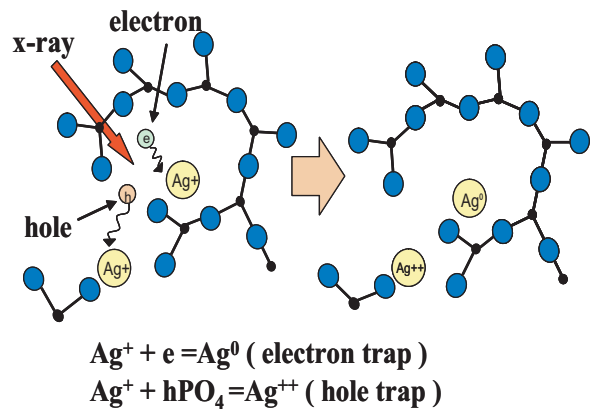


図9 X線照射により生成される Ag^0 および Ag^{2+} の生成プロセス。放射線照射により生成された電子は Ag^{1+} に捕えられて Ag^0 を形成する。一方、放射線照射により生成されたホールは、一旦、ガラスの格子欠陥である PO_3 に捕獲され、その後、近傍にある Ag^{1+} に移動し、最終的には Ag^{2+} が形成される。

図10に、銀活性リン酸塩ガラスのRPLのメカニズムを説明するためのエネルギーバンド図を示す。このバンド図を使って、銀活性リン酸塩ガラスのRPLプロセスを説明すると以下ようになる。すなわち、X線を照射する前の銀活性リン酸塩ガラスは、約 232 nm の波長の光により励起すると、約 308 nm のフォトルミネッセンスを呈する。これはドーブされた Ag^{1+} に起因する発光と考えられる。X線照射により生成された電子・ホール対は、それぞれ Ag^{1+} に捕獲されて、電子を捕獲することで Ag^0 を、また、ホール捕獲することで Ag^{2+} を生成する。それゆえ、 Ag^0 と Ag^{2+} が放射線の情報を記憶する発光中心として働く。このような状態のガラスに呼び出し光である紫外線を照射しガラ

スを励起することで、あらかじめ照射した放射線量に比例した RPL が観測される。なお、イエロー RPL 発光 (560 nm) は、 Ag^{2+} に起因し、一方、ブルー RPL 発光は、 Ag^0 に起因すると考えることで、銀活性リン酸塩ガラスにおける RPL 発光が説明できると考えられる。

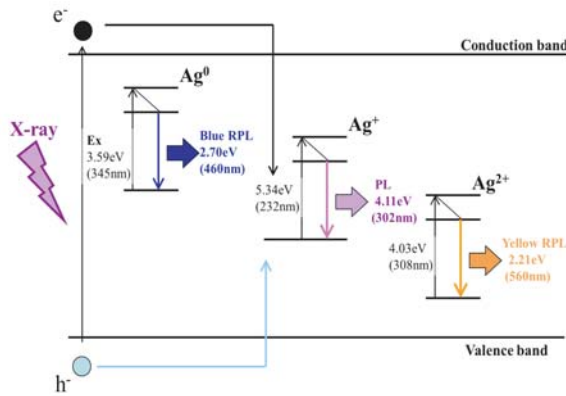


図 10 銀活性リン酸塩ガラスの RPL を説明するためのエネルギーバンド図。

4 おわりに

以上、本稿では、現在、個人被ばく線量計として用いられている銀活性リン酸塩ガラスのラジオフォトルミネッセンスのメカニズム解明を目的に行った実験についてその結果を示すとともに、その結果をもとに提案した RPL メカニズムについて言及をした。ガラス線量計は、個人被ばく線量計としてだけでなく、最近では、環境放射線モニタリング分野への応用^{12,13)}も検討をされており、今後、益々、極微量の放射線モニタリング用の積分型線量計として重要となると考えられる。著者らは、昨年の東日本大地震に伴い発生した福島原発事故で発生した放射能汚染に対し、特に、原子炉周辺等の過酷な環境における放射線モニタリングや除染状況の把握のための放射線モニタリングおよび現場で作業に従事する技術者の被ばく管理業務等に利用が可能なコンパクトで簡易なガラス線量計を用いた線量評価システムの開発にも着手している。また、今後は、ガラス線量計を用いた放射線種判別についても検討をしていく所存である。

5 謝辞

本研究を遂行するにあたり、特に、フェムト秒レーザー照射の実験にご協力を頂いた京都大学坂倉政明博士、三浦清貴教授および平尾一之教授に、また、 α 線照射にご協力いただいた東北大学柳田健之准教授、吉川彰教授に感謝の意を表します。また、本研究の一部は JST 研究成果展開事業重点開発領域「放射線計測領域」プログラムの研究助成を受けて行われたことを記し、ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) http://www.nagase-landauer.co.jp/product/radiation_pers/index.html
- 2) http://www.c-technol.co.jp/detail_pages2/0361glass_1.html
- 3) 横田良助, 応用物理, 38 (1969) 1077.
- 4) J. H. Shulmann, W. Shurcliff, R. J. Ginther and F. H. Attix, *Nucleonics*, 11 (1953) 52.
- 5) E. Piesch, B. Burgkhardt, *RADIOPROTECTION*, 29 (1994) 39.
- 6) 宮本由香, 木下和哉, 小山眞, 竹井義法, 南戸秀仁, 黒堀利夫, 坂倉政明, 下間晴彦, 三浦清貴, 平尾一之, *RADIOISOTOPES*, 58 (2009) 591.
- 7) Y. Miyamoto, T. Yamamoto, K. Kinoshita, S. Koyama, Y. Takei, H. Nanto, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura and K. Hirao, *Radiat. Meas.*, 45 (2010) 546.
- 8) 大森隆雄, 長田正省, *東芝レビュー*, 34 (1979) 161.
- 9) T. Kurobori, W. Zheng, Y. Miyamoto, H. Nanto and T. Yamamoto, *Opt. Mater.*, 32 (2010) 1231.
- 10) Y. Shimotsuma, K. Hirao, P. G. Kazansky, and J. Qiu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 4735.
- 11) 池上 徹, *放射線*, 17 (1991) 10.
- 12) S. Koyama, Y. Miyamoto, A. Fujiwara, H. Kobayashi, K. Aisawa, H. Komori, Y. Takei, H. Nanto, T. Kurobori, H. Kakimoto, M. Sasakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao and T. Yamamoto, *Sensors and Materials*, 22 (2010) 377.
- 13) H. Nanto, Y. Takei, and Y. Miyamoto, *Environmental Monitoring*, (2011) 121.

V. M. ビャーコフ・S. V. ステパノフ 放射線化学の基礎 –放射線分解初期過程– 第3回

産業技術総合研究所
大阪大学

小林 慶規*
岡 壽崇

Contents of the lecture note by Prof. V. M. Byakov and Dr. S. V. Stepanov (Institute of Theoretical and Experimental Physics, Russia) are described in a series of articles. The third article concerns the track structure of fast electrons. Translation into the Japanese language is based on the arrangement between the Japanese Society of Radiation Chemistry and National Research Nuclear University “MEPhI”, The Russian Federation.

Keywords: radiation chemistry, radiolysis, early process

ロシア連邦理論実験物理学研究所の V. M. ビャーコフ教授, S. V. ステパノフ博士の講義録を連載講座として紹介する。連載第3回は, 高速電子のトラック構造について説明する。(全5回の連載を予定)

1 高速電子のトラック構造

1.1 スパー, プロップ, イオン化円柱構造

前回導いた以下の式

$$\frac{(dW/dx)|_{\delta}}{dW/dx} = \frac{\ln(2m_e v^2 / \epsilon_{\delta})}{\ln(2m_e v^2 / \langle I \rangle)} \approx \frac{1}{2}$$

から, 媒質に入射した高速電子は, 自身がもつ初期運動エネルギーの約半分を比較的小さい正面衝突によって失い, 1 keV 以上の非常に大きなエネルギーの電子をたたき出す。δ 電子と呼ばれるこれらの二次電子は,

一次電子から分かれた「枝状」の軌跡を描く。電子の運動エネルギーの残りの半分は, 分子との非常に多くのすべるような衝突に使われる。このとき, 1 回の衝突で失われるエネルギーの平均は, $W_{sp} \approx K \approx 30\text{--}100\text{ eV}$ であり, その内部に数個(1–5 個)のイオン・電子対を含む複数の球状のナノ領域が生成する。これらのコンパクトなナノ領域は, スパーと呼ばれている。スパーの半径 a_{sp} は, 熱化過程が終了した後の「スパー電子」の空間分布の分散の平方根で与えられ, その大きさは非電離電子のエネルギー損失から見積もることができる。液体の水では, $a_{sp} \approx 30\text{ \AA}$ である。一次粒子エネルギー W が大きい場合(より正確には, $W > W_{cyl}$ の場合。 W_{cyl} はイオン化による円柱構造の形成が始まるエネルギーで, $W_{cyl} \approx 3\text{ keV}$), 2 つの連続的なイオン化事象の間の平均距離 $l_i(W)$ はスパーの大きさ $2a_{sp}$ より大きくなる(図1)。このため, 互いに十分離れたスパー群が形成される。また, $l_i(W)$ が電子の輸送距離 $l_{tr}(W)$ より小さいことから, 高エネルギー電子の運動はほぼ直線的となる。輸送距離 $l_{tr}(W)$ は, 電子がその速度ベクトルの方向を 90° 変えるまでに行うある特定の向きの平均的な変位である。

より低い電子エネルギー ($W_{bl} < W < W_{cyl}$) では, $l_i(W) < 2a_{sp} < l_{tr}(W)$ となり, スパーは円柱形のトラックを形成して, 重なるようになる。さらに電子のエネルギーが低下して, プロップの形成エネルギー W_{bl} ($\sim 500\text{ eV}$) より低くなると, 電子の運動は拡散的になる(定量的な考察はあとで行う)。トラックの末端部分であるプロップでは, 弾性衝突および周囲の分子のイオン化により頻りに電子の運動量の向きが変化し, イオン化密度が最も高くなる。一つのイオン・電子対の形成のための平均エネルギーを $W_{iep} \approx 16\text{--}22\text{ eV}$ とすれば, プロップの形成エネルギー $W_{bl} \sim 500\text{ eV}$ をこの値で割ることにより, プロップの中の一般的なイオン・電子対の数 n_0 が $n_0 = W_{bl}/W_{iep} \approx 30$ と求められ

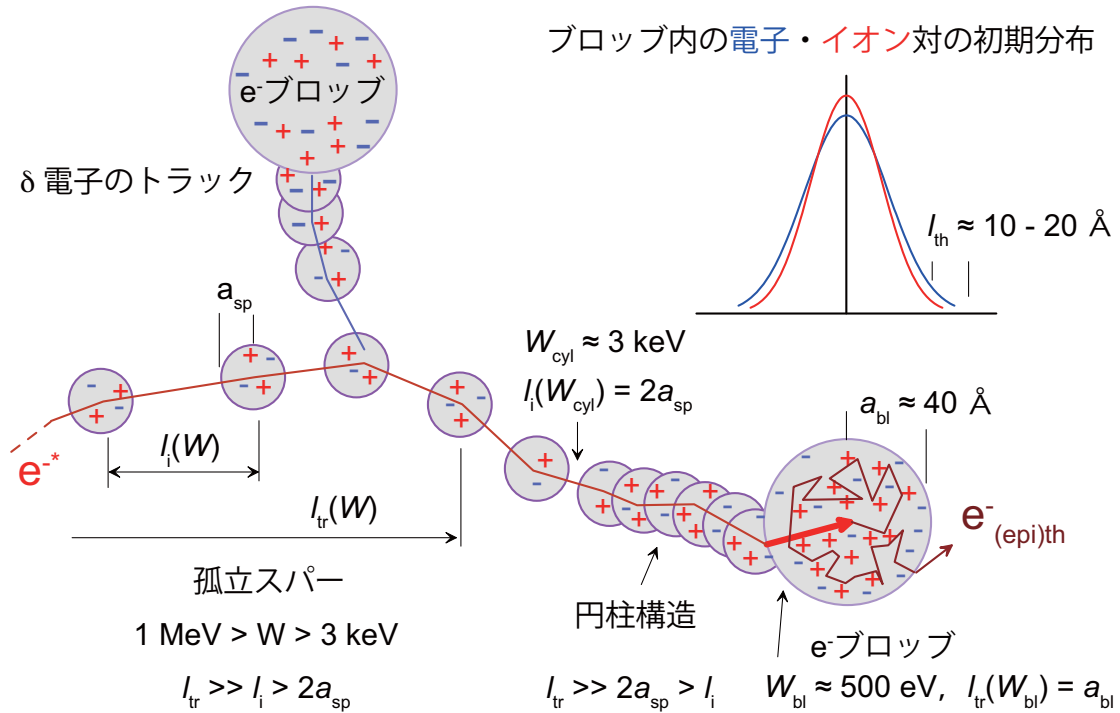


図1 高速電子トラックの模式図．水中での初期エネルギー 1 MeV 程度の電子の典型的な飛跡は約 1 mm であるが，トラックの形成時間は大体 10 ps である．

る．ブロップの中のイオン・電子対は，半径 a_{bl} の球に含まれていると考えることができる．最終的に電子のエネルギーがイオン化のしきい値より低くなると，エネルギー損失速度は二けた低下する．関連するパラメータの典型的な数値を得るために，次のセクションで我々は $l_i(W)$ と $l_{tr}(W)$ の見積もりを行う．

いろいろなタイプの放射線に対して，スパー，ブロップ，短いトラックの形成に使われるエネルギーの相対的な分布は異なっている． ^{60}Co の γ 線照射の場合（電子の生成に使われる平均エネルギーは 0.44 MeV である），24% のエネルギーが短い円柱形トラックの形成で失われ，スパーとブロップの形成には，それぞれ，64% および 12% のエネルギーが消費される（図 2）．このように，50 keV 以上のエネルギーをもつ電子によって作られるイオンの大部分は，円柱形トラックではなく，孤立した球状のスパーとブロップ内で生成する．

重い粒子（反跳陽子， α 粒子，分裂片）のトラックは，高速電子のトラックと同様の構造的な要素で特徴づけられる．重い粒子の衝突で失われる平均エネルギーは，ずっと大きなイオン化能力をもつ高速電子の場合とほぼ同じである．このため，重い粒子のトラッ

クの円柱形部分に生じるイオンの量は球状のスパーとブロップ内の陽イオンの数よりずっと多くなる．約 1 MeV の高速電子のトラックでは大部分（80%）のイオンがスパー内で生成するが， α 粒子のトラックでは状況は逆になる．十分によい近似で， α 粒子と分裂片のトラックは連続的な「円柱」とみなすことができ，これに沿って，イオンの密度はゆるやかに変化する．

計算結果によれば，重い粒子のトラックは，正イオンで形成された半径約 1.5 nm のコアとその周りを取りまく二次電子で形成された密度のずっと低い殻で構成されている．非常にイオン化を起こしやすい粒子の全エネルギーの約 70% はトラックのコアで吸収される．分裂片のトラックは同軸円筒（コアと殻）を思い出させるが，イオン化能力の小さい粒子のトラックは，非常に複雑な形状となる．

1.2 分子との弾性散乱および輸送距離

質量 m の荷電粒子が質量 M の分子からなる媒質中を高速で運動していて，分子と弾性散乱衝突するとしよう．一回の衝突で荷電粒子が失うエネルギーは，散

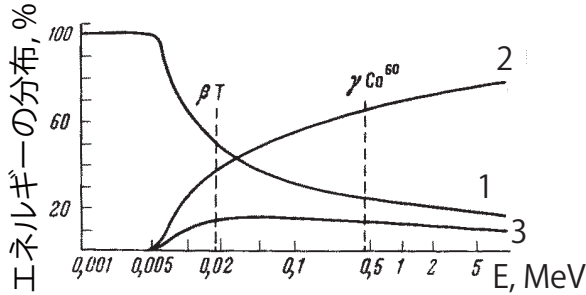


図2 短いトラック(1), スパー(2), プロトン(3)に与えられるエネルギーの割合(パーセント).¹⁾

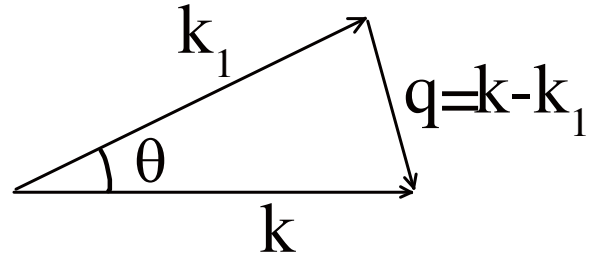


図3 粒子の衝突過程の運動学. $\hbar\mathbf{k}$ と $\hbar\mathbf{k}_1$ は衝突前と衝突後の粒子の運動量. $\hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}_1$ は渡される運動量. θ は散乱角.

乱角について平均すれば, $2mW/M$ となる^{*2}. さらに, 弾性衝突による線エネルギー損失は,

$$-\frac{dW}{dx}\Big|_{\text{el}} = \frac{2m}{M} W \sigma_{\text{tr}}(W) n_0 \quad (1)$$

となる. ここで, $\sigma_{\text{tr}}(W)$ は, 運動量移行断面積, すなわち, 輸送断面積である. σ_{tr} は分子の大きさより大きくなることはないので, 弾性損失の大きさはたかだか $\approx \frac{m}{M} \frac{W}{R_{\text{WS}}}$ である.

$$-\frac{dW}{dx}\Big|_{\text{el}} \leq \frac{m}{M} \frac{W}{R_{\text{WS}}}$$

ここで, R_{WS} は分子のウィグナー・サイツセル半径(水では, $R_{\text{WS}}=1.92 \text{ \AA}$) で, 相当する体積 $1/n = 4\pi R_{\text{WS}}^3/3$ は一つの分子が占める平均体積を与える.

$\frac{dW}{dx}\Big|_{\text{el}}$ を計算するためには, 最初に輸送距離 $l_{\text{tr}}(W) = 1/n\sigma_{\text{tr}}(W)$ を求める必要がある. 分子に対する散乱粒子の輸送断面積 σ_{tr} のエネルギー依存性を求めるために, 分子を同じ Z 個の電子を含む原子とみなして, ボルン近似を使うことにする.

エネルギー $W = \hbar^2 k^2/2m$ と運動量 $\hbar\mathbf{k}$ をもつ粒子の運動量が, 弾性散乱によって, $-\hbar\mathbf{k}_1 = -\hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}$ になったとすれば, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$ であるので, 分子に与えられた運動量は $\mathbf{q} = 2\mathbf{k} \sin(\theta/2)$ である(図3). ボルン近似では, 散乱強度は飛行する粒子と媒質原子の間の相互作用エネルギー $U(\mathbf{r})$ のフーリエ変換で与えられる.

^{*2} 散乱角 θ で平均化する前のエネルギー損失は, $\frac{4mW}{M}(1 - \cos \theta)$ で与えられる.

$$f_{\text{B}}(\mathbf{q}) = -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r, \quad U(\mathbf{r}) = \int \frac{e\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2)$$

ここで, $\rho(\mathbf{r}) = Ze\delta(\mathbf{r}') - \rho_e(\mathbf{r}')$ は原子内の電荷密度分布, $\rho_e(\mathbf{r}')$ は原子内の電子密度である. ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ を振幅の式に代入すると, 次の関係を使うことにより, \mathbf{r} についての積分ができる.

$$\int \frac{\exp[-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r = \frac{4\pi}{q^2}$$

こうすると, $f_{\text{B}}(\mathbf{q})$ を原子の電荷密度のフーリエ変換を使って次のように表すことができる.

$$f_{\text{B}}(\mathbf{q}) = -\frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{\rho(\mathbf{q})}{q^2}, \quad \rho(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (3)$$

a を原子の特徴的な大きさとしよう. q の大きい場合と小さい場合の f_{B} の漸近式は, それぞれ, e^{-iqr} を $\mathbf{q}\mathbf{r}$ の級数で展開した式および速く振動する積分 $\int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho_e(\mathbf{r}) d^3r$ を無視した式から得られる.

$$\begin{aligned} f_{\text{B}}(q \ll 1/a) &= -\frac{m}{m_e} \frac{\langle r^2 \rangle}{3a_{\text{B}}} \left(1 - \frac{q^2 \langle r^4 \rangle}{20 \langle r^2 \rangle} \right) \\ f_{\text{B}}(q \gg 1/a) &= \frac{m}{m_e} \frac{2Z}{q^2 a_{\text{B}}} = \frac{Z a_{\text{B}} R_{\text{y}}}{2W \sin^2(\theta/2)} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで, $\langle r^n \rangle = \int d^3r \cdot r^n \rho(\mathbf{r})$ である.

角度 θ_* = $\frac{1}{k} \sqrt{\frac{20 \langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle}}$ の大きさによって, 二つの場合が生じる. $\theta < \theta_*$ では, 一次粒子は, 基本的に電子によって散乱され, 大きな角度 $\theta > \theta_*$ では, 原子核によりラザフォード散乱される. ボルン近似が適用できるためには, 角度 $\theta_* \propto (ka)^{-1}$ が小さい必要がある. こ

での目的には、大きな角度と小さな角度での散乱式の和をとれば十分である。

$$\begin{aligned} \sigma_{tr}(W) &= \int |f_B(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta \\ &\approx \int_0^{\theta_*} |f_B(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta \\ &\quad + \int_{\theta_*}^{\pi} |f_B(\theta)|^2 (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta \\ &= \pi |f_B(0)|^2 (1 - 2 \cos \theta_* + \cos^2 \theta_*) \\ &\quad - 4\pi \left(\frac{Z a_B R y}{W} \right)^2 \ln \sin \frac{\theta_*}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

体積 $4\pi a^3/3$ の原子内で電子の密度分布が均一であると考えれば、 $\langle r^2 \rangle = 3Za^2/5$, $\langle r^4 \rangle = 3Za^4/7$ なので、

$$|f_B(0)|^2 = \frac{Z^2 a^4 m^2}{25 a_B^2 m_e^2} \quad \text{ただし,} \quad \theta_* = \frac{a_B}{a} \sqrt{\frac{28 R y m_e}{W m}}$$

となる。角度 θ_* が小さいことを考慮して、 θ_* の展開式で主要項だけを残すと、

$$\sigma_{tr}(W) \approx 2\pi a_B^2 Z^2 \left(\frac{R y}{W} \right)^2 \left[\frac{98}{25} + \ln \left(\frac{a^2 W m}{7 a_B^2 R y m_e} \right) \right] \quad (6)$$

を得る^{*3}。

l_{tr} の W 依存性は、1 keV 以下では、主として電子による小角弾性散乱によって決められる。より高いエネルギーでは、原子核によるラザフォード散乱が優勢となる。輸送断面積がわかれば、弾性衝突の線エネルギー損失と輸送距離

$$l_{tr}(W) = \frac{1}{n\sigma_{tr}(W)} \quad (7)$$

を求めることができる。

l_{tr} のエネルギー依存性が図4に示されている。低エネルギー領域 (< 100 eV) では、 σ_{tr} は分子の幾何学的な大きさよりわずかに大きいだけである。この場合、輸送距離は大きさ R_{WS} に制限される(図4)。粒子波のドブロイ波長 $\lambda = \hbar/p = \hbar/\sqrt{2mW} = a_B \sqrt{Ry/W}$ が R_{WS} より大きくなると思われるさらに低いエネルギー (< 1 eV) では、 l_{tr} は λ に等しいとみなせる。

1.3 ブロップパラメータの決定

電子は、エネルギーが低下して 1 keV を下回るようになると、より強く散乱されるようになり、その運動

^{*3} トーマス・フェルミのモデルによれば $\langle r^n \rangle \propto Z^{1-n/3}$ となるが、これを用いても、 σ_{tr} の主要項は $\sigma_{tr} \propto Z^2$ で変わらない。

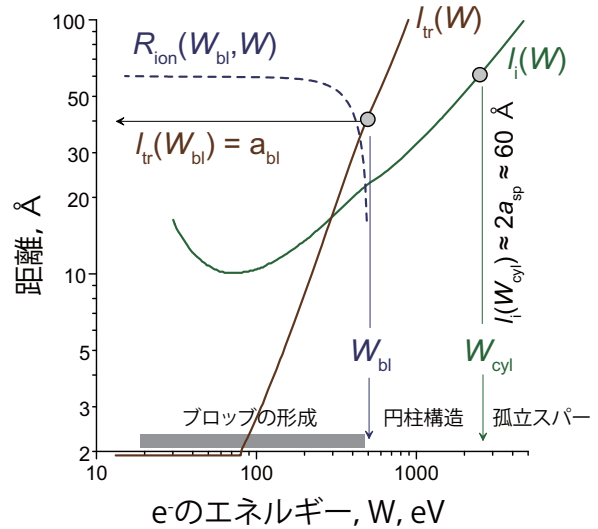


図4 液体の水中におけるスパー形成に導くイオン化事象間の $l_i(W) = \frac{W_{sp}}{|-dW/dx|_{ion}}$, 輸送距離 $l_{tr}(W)$, 減速過程における陽電子の空間変位 $R_{ion}(W_{bl}, W)$ の散乱電子エネルギー W 依存性。ここでは、 $W_{sp} = 40$ eV であり、これは二つのイオン・電子対の形成に相当する。この図は、ブロップパラメータ W_{bl} と a_{bl} の関係 $l_{tr}(W_{bl}) = a_{bl}$, $R_{ion}^2 = 2a_{bl}^2$ での方程式の解を示している。

は拡散の特徴をもつようになる。このような状況は、電子がイオン化を起こしてから次のイオン化までに運動する平均距離が輸送距離 l_{tr} より小さくなったときに出現する。

今後のために、自由走行距離 $l_S = 1/n\sigma_S$ を導く必要がある。ここで、 σ_S は電子の原子による散乱の全断面積である。(5)の結果を用いて、 σ_S を近似的に計算すると

$$\begin{aligned} \sigma_S(W) &= 2\pi |f_B(0)|^2 (1 - \cos \theta_*) \\ &\quad + \pi \left(\frac{Z a_B R y}{W} \right)^2 \left(\frac{1}{\sin^2(\theta_*/2)} - 1 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。定義から、 l_{tr} と l_S の間には、 $l_{tr} = l_S \sigma_S / \sigma_{tr}$ という関係がある。しかし、この関係を純粋に幾何学的な考察から得ることは、非等方的な散乱における輸送距離の物理的な意味をはっきりさせる上で有益である。

粒子が軸 z に沿って運動していて、距離 l_S だけ運動したのち、角度 θ_1 および ϕ_1 で散乱されるものとしよう(図5の平面は方位角がゼロになるように選ばれている)。散乱角が θ_2 および ϕ_2 である二回目の

散乱ののち、粒子は図の平面外に飛び出す。粒子自身の最初の運動方向における平均変位 l_{tr} を計算しよう。この変位が、点 0 と 1 の間では、 l_s に等しく、区間 1-2 では、 $l_s \cos \theta_1$ に等しいことは明らかである。区間 2-3 では、 $l_s \cos \alpha$ となる。 $\cos \alpha$ は、立体幾何学で知られた三角角の余弦定理から求めることができ $l_s \cos \alpha = l_s(\cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_2 \cos \phi_2 \sin \theta_1)$ となる。二番目の項の前の符号は角度 ϕ_2 をどこからとるかによってのみ決まる。等方的な媒質でそれぞれの散乱が先行する散乱に影響されないとみなせば、方位角 (ϕ_1, ϕ_2, \dots) の分布は一様となるはずである。したがって、 ϕ_2 についての平均化により、 $\cos \phi_2$ を含む二番目の項はなくなる。こうして、二回の「衝突」後の ϕ_1 と ϕ_2 について平均化された z 軸方向の変位は

$$l_s + l_s \cos \theta_1 + l_s \cos \theta_1 \cos \theta_2 \quad (9)$$

となる。

区間 3-4 の l_{tr} への寄与を計算するには、軸 z を点 2 を通るように平行移動し、さらに、 z 軸の回りに図を回転させ、区間 2-3 が図の平面上にくるようにする必要がある。こうして得られる区間 3-4 の l_{tr} に対する寄与を ϕ_3 について平均化すると、 $l_s \cos \alpha \cos \theta_3$ になり、さらに、 α を角度 θ_1 と θ_2 に変換し θ_3 について平均化すると、 $l_s \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3$ となるのが容易にわかる。

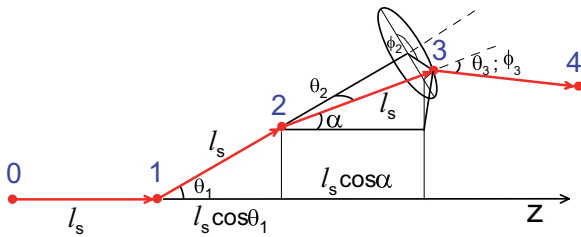


図 5 最初の散乱事象後の粒子の運動の軌跡。

このようにして得られる式において、すべての衝突が等価であるとみなして (つまり、 $\overline{\cos \theta_i} \equiv \overline{\cos \theta}$ 。上につけた線は角度の重み関数 $|f_B(\theta)|^2$ による平均を意味する。(5) 参照)), すべての角 θ_i について平均化すると

$$l_{tr} = l_s(1 + \overline{\cos \theta} + \overline{(\cos \theta)^2} + \dots) = \frac{l_s}{1 - \overline{\cos \theta}} \equiv l_s \frac{\sigma_S}{\sigma_{tr}} \quad (10)$$

となる。これから、輸送距離は無限回の散乱後の粒子の最初の速度方向に沿った変位であることがわかる。しかしながら、粒子の速度ベクトルの方向の無秩序化

は、最初の n 回程度の衝突で事実上達成されている^{*4}。

こうして、もし粒子が数回の散乱の結果およそ l_{tr} だけ変位したならば、その速度の方向はばらばらになる。つまり、 l_{tr} は粒子の拡散係数に関する有効自由走行距離である。実際 k 回のこのような一連の衝突ののち、平均自乗変位は kl_{tr}^2 となる。粒子の運動を通常の拡散の式で書き表すことができるとすれば、平均自乗変位は、 $6Dt$ となる。ここで、 $t = k\tau \approx kl_{tr}/v$ で、 τ は減速中の粒子の速度 v の方向をばらばらにする二つの連続した「衝突」の間の平均時間である。したがって、

$$D(W) \approx l_{tr}v/6$$

これから得られる次の式

$$d(r^2) = 6Ddt = l_{tr}vdt = l_{tr}dx = l_{tr} \frac{dW}{|dW/dx|_{ion}} \quad (11)$$

を最初のエネルギー W_i から最後のエネルギー W_f まで積分すれば、粒子がエネルギー W_i から W_f まで減速される際の平均自乗空間変位 (R_{ion}^2) が次のように表せる。

$$R_{ion}^2(W_i, W_f) = \int_{W_f}^{W_i} l_{tr}(W) \frac{dW}{|dW/dx|_{ion}} \quad (12)$$

この段階で、我々はより厳密に末端ブロップを定義し、それによって、ブロップ形成に使われるエネルギー W_{bl} とその「半径」 a_{bl} を見積もることができる。ブロップがイオン化の円柱構造のあとで始まるトラックの末端部分の構造的な要素であることを思い出そう (図 6)。ブロップは球対称なイオン・電子対の空間分布で特徴づけられ、その特徴的な大きさは (13)–(16) で決定される (ブロップ形成前の電離粒子の熱化段階は関係しない)。ブロップを形成する電子のエネルギーを W_{bl} としよう。このとき、電子はブロップの境界にあって、その運動量はブロップの中心を向いている。この瞬間 ($W_i = W_{bl}$) からイオン化による減速の終わ

*4 n は例えば次の条件から見積もることができる。散乱角の値が独立でばらばらであるとみなせば、 n 回の衝突後に生じる不確定性 δl_{tr} (l_{tr} の分散の平方根) は、(10) によれば、 $\delta l_{tr} = l_s(1 + 2x + \dots + nx^{n-1})\delta x = l_s \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{(1-x)^2} \delta x \approx l_s \frac{\delta x}{(1-x)^2}$ となる。ここで、 $x = \overline{\cos \theta}$ 、 $\delta x = \sqrt{\overline{\cos^2 \theta} - (\overline{\cos \theta})^2}$ である ($\overline{\cos^2 \theta}$ の大きさは、輸送断面積の計算と同じようにして求めることができる)。(n+1) 番目とその後のすべての衝突からの l_{tr} への寄与 δl_{tr} を同一視すれば、 $l_s x^{n+1}(1+x+\dots) = l_s \frac{x^{n+1}}{1-x}$ なので、 n についての次の関係を得ることができる。 $\frac{\delta x}{(1-x)^2} = \frac{x^{n+1}}{1-x}$ 、つまり $n = \frac{\ln[\delta x/(1-x)]}{\ln x} - 1$ 。

り ($W_f \approx Ry$) までの間の電子の空間変位 $R_{ion}(W_{bl}, Ry)$ は (12) によって与えられる。

左上: プロップ形成の開始 $W = W_{bl}$
 左下: 円柱構造 $l_{tr} > 2a_{sp} > l_i$
 中央下: 末端プロップ $a_{bl} > l_i, l_{tr}$
 右下: 非電離電子 $W < Ry$

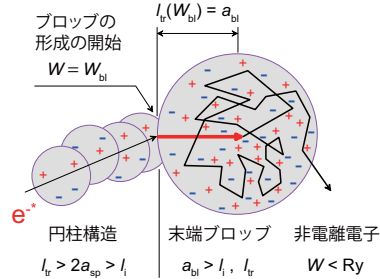


図6 プロップの模式的な表示．一次電子の運動はエネルギーに依存する「ジャンプ」長 $l_{tr}(W)$ をもつ偶然的な迷走である．また、この図は、プロップパラメータを決定する (13) と (16) の結論を説明している．

さらに、プロップの球対称の条件を次のように利用することができる．プロップの形成の開始時には、電子の速度はある決まった方向を向いている．このような電子の輸送距離を $l_{tr}(W_{bl})$ とすれば、 $l_{tr}(W_{bl})$ だけ飛躍したのち、電子の速度の方向はばらばらになる．このときのエネルギーを $W_{bl} - \Delta$ としよう．この時点から、最初の電子の等方的な拡散が始まるとみなすことができる．もし、続いて起こる(球対称の)拡散の「にじみ」の途中でその空間分布関数が $l_{tr}(W_{bl})$ の一部をうめつくすならば、電子の空間分布は球対称になるだろう．最初の電子のエネルギーが十分大きい場合は、このようにならないことは明らかである．このようにならない電子の最大エネルギーを我々はプロップ形成エネルギー W_{bl} と呼ぶ．(12) を考慮して、 W_{bl} を決定する条件を次のように書くことができる．

$$l_{tr}(W_{bl}) = R_{ion}(W_{bl} - \Delta, Ry) \quad (13)$$

さらに、プロップの半径は関係式 (12) で決定される輸送距離そのものとみなすことができる．

$$a_{bl} = l_{tr}(W_{bl}) = R_{ion}(W_{bl} - \Delta, Ry) \quad (14)$$

今考えている程度のエネルギーをもった電子の運動は飛躍の長さが変化していく拡散として記述できるので、 $R_{ion}(W_{bl}, Ry)$ と $R_{ion}(W_{bl} - \Delta, Ry)$ は次のように互いに関連していることがわかる．

$$R_{ion}^2(W_{bl}, Ry) = l_{tr}^2(W_{bl}) + R_{ion}^2(W_{bl} - \Delta, Ry) \quad (15)$$

これから

$$R_{ion}^2(W_{bl}, Ry) = 2a_{bl}^2 \quad (16)$$

(13) と (16) の解として得られる R_{ion} , W_{bl} そして a_{bl} の数値が、水の場合について、図4に示されている． $W_{bl} \approx 500$ eV および $a_{bl} \approx 40$ Å が式を満足することがわかる． a_{bl}^2 の物理的意味は、イオン化による減速過程におけるエネルギー 500 eV の電子のプロップ中心からの平均自乗変位である．このため、プロップ中のイオン・電子対の初期分布をガウス分布 $\frac{\exp(-r^2/a_{bl}^2)}{\pi^{3/2}a_{bl}^3}$ で表すことは自然である^{*5}．

その後のプロップ内電子の熱化過程における飛行は、周囲のイオンからのクーロン引力に強く影響される．その結果、トラック電子の擬似平衡分布は実際上イオンの空間分布と同じになる(状況はプラズマの擬似中性条件と類似している)．クーロン引力のもう一つの効果はプロップの拡大が両極性拡散的になるということである．これは、プロップの「にじみ出し」を特徴づける拡散係数がイオンの拡散係数の実質的に二倍になるということである．とはいっても、プロップの拡散による広がりは十分遅い過程である．これらの効果は以下で考察される．

1.4 プロップ中の電子とイオンの分布の擬似中性条件

与えられたイオンの空間分布のもとで、電子は短時間で自分の位置を調整することができるため、プロップ内で電子とイオンの擬似平衡分布が達成される．このとき、プロップ内のイオンと電子の分布が互いにどのくらい違うか、つまり、擬似中性条件がどの程度実現されるのか、調べてみよう．

熱化の最終段階におけるプロップ内のイオンと電子の空間分布は、ガウス関数で近似できる．

$$n_0 G_i(r) = n_0 \frac{\exp(-r^2/a_i^2)}{\pi^{3/2}a_i^3}, \quad n_0 G_e(r) = n_0 \frac{\exp(-r^2/a_e^2)}{\pi^{3/2}a_e^3} \quad (17)$$

ここで、 n_0 は、プロップ内の電子・イオン対の数である．トラック内の電子とイオン間の強い静電引力のため、差 $\Delta a = a_e - a_i$ はプロップの半径 $a_{bl} \approx a_i \approx a_e$ に

*5 厳密にいうと、パラメータ a_{bl} と W_{bl} は媒質によって変化するが、(イオン化による減速と散乱を決定するパラメータである)イオン化ポテンシャルと平均電子密度が種々の液体であまり変わらないならば、プロップのパラメータも大きくは変化しないとみなせる．

比べて十分小さいと考えられる。しかしながら、電子は移動度ははるかに大きいことから、その分布がイオンの分布と比べていくらか広くなることは明らかである。ここで、差 $a_e - a_i$ を求めよう。

ポアソンの方程式

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(r) = \frac{4\pi en_0}{\epsilon} (G_i - G_e), \operatorname{div}(\dots) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \dots) \quad (18)$$

を積分して、液体中の電子とイオンによってつくられる電場の強度 $\mathbf{E}(r)$ が得られる。

$$\mathbf{E}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{en_0}{\epsilon r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \int_{(r/a_e)^2}^{(r/a_i)^2} \sqrt{x} \exp(-x) dx$$

$$\xrightarrow{\Delta a \ll a_{bl}} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{en_0}{\epsilon a_{bl}^2} \frac{\Delta a}{a_{bl}} \frac{\mathbf{r}}{a_{bl}} \exp\left(-\frac{r^2}{a_{bl}^2}\right) \quad (19)$$

擬似平衡では、電流はいたるところでゼロでなくてはならない。しかし、粒子の空間分布を記述する正確な関数の代わりに近似関数（ガウス関数）を用いているため、電流ゼロの条件はある特定の r の値、たとえば、 $r = a_{bl}$ においてのみ満足させることができる。

$$c_e \mu_e \mathbf{E}(a_{bl}) + D_e \nabla c_e(a_{bl}) = 0, \quad c_e(a_{bl}) = n_0 G_e(a_{bl}) \quad (20)$$

T はボルツマン定数を乗じた絶対温度で、移動度 μ_e はアインシュタインの関係 $\mu_e = e D_e T$ により拡散係数と関係づけられる。この式から、 $a_e - a_i \ll a_{bl}$ の極限での差 $a_e - a_i$ を求めよう。(17) と (19) を用いて、

$$\nabla c_e(a_{bl}) = -\frac{2c_e(a_{bl})}{a_{bl}} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$\mathbf{E}(a_{bl}) = \frac{4}{\sqrt{\pi} e} \cdot \frac{en_0 \Delta a}{\epsilon a_{bl}^3} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$e = 2.718 \dots \quad (21)$$

が得られる。これらを (20) に代入すると、

$$\Delta a \approx \frac{2.4 a_{bl}^2}{n_0 r_c}, \quad r_c = \frac{e^2}{\epsilon T} \quad (22)$$

となる。この関係は、数値として、 $\Delta a = 1 \text{ \AA}$ を与える ($n_0 \approx 30$, $a_{bl} \approx 40 \text{ \AA}$ である。 n_0 と a_{bl} の見積もりについてはこの章の始めで述べた)。

ブロップのイオン・電子対がつくる静電ポテンシャルは、(19) の電場 $\mathbf{E}(r) = -\nabla \phi(r)$ から容易に計算することができる。

$$\phi(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{en_0}{\epsilon a_{bl}} \frac{\Delta a}{a_{bl}} \exp(-r^2/a_{bl}^2) = \frac{e}{\epsilon r_c} \exp(1 - r^2/a_{bl}^2) \quad (23)$$

ブロップ中の陽電子のポテンシャルエネルギーは正であり、ブロップから外へ押し出されることが明らかである。ブロップ内 ($r \leq a_{bl}$) でのポテンシャルエネルギーは、温度と同程度である。

ブロップ内電場は、(21) と (22) から見積もることができる。電場は一センチメートルあたり数十キロボルトである。このため、試料にこの程度の外部電場が加えられると、粒子の分布は数オングストローム変位する。

1.5 両極性拡散によるブロップの膨張

イオン・電子再結合を無視したとしても、ブロップ内の電子とイオンの拡散は両者の間の強い静電的な相互作用に影響される。ブロップ内の電場 ($-\nabla \phi$) は電子のブロップ外への拡散を抑制するだけでなく、同時に、陽イオンの拡散係数を二倍に増加させる。ブロップ粒子の共同拡散の方程式は以下のように書き下せる。

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(-D_i \nabla c_i - e c_i \frac{D_i}{T} \nabla \phi \right)$$

$$\frac{\partial c_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(-D_e \nabla c_e + e c_e \frac{D_e}{T} \nabla \phi \right) \quad (24)$$

ここで、 c_e と c_i は電子とイオンの濃度、 D_e と D_i はそれぞれの拡散係数である。前と同じように、初期条件として、ガウス分布を用いる。我々の目的は、(24) と静電ポテンシャル $\phi(r)$ に対するポアソン方程式

$$\Delta \phi = -\frac{4\pi e}{\epsilon} (c_i - c_e) \quad (25)$$

に基づいて、ブロップ膨張の速度論を見出すことにあたる。電子はきわめて動きやすく ($D_e \gg D_i$)、短時間でイオンの分布に対応した配置をとることができる。そのため、 $\partial c_e / \partial t \approx 0$ となり、これは

$$\frac{c_e e}{T} \nabla \phi \approx \nabla c_e \quad (26)$$

を与える。前と同じ理由（擬似中性化条件）により、電子とイオンの空間分布は互いに類似している ($c_i - c_e \ll c_i$)、

$$\frac{c_i e}{T} \nabla \phi \approx \leftarrow \frac{c_e e}{T} \nabla \phi \approx \nabla c_e \implies \approx \nabla c_i \quad (27)$$

となる。このため、電子に対する (24) の右辺におい

て, カッコ内の項は (符号が異なるため) 消去され, イオンに対する式の右辺においては, カッコ内の項は (符号が同じため) 二倍となる. こうして, プロップ内のイオンの運動は, 通常の拡散方程式にしたがうが, 拡散係数は二倍になる.

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \approx 2D_i \Delta c_i \quad (28)$$

この現象は両極性拡散と呼ばれている. また, $D_{\text{amb}} = 2D_i$ は, 両極性拡散係数と呼ばれている. このうち, 半分はイオンの通常の拡散の寄与によるものであり, 残りの半分はイオンの動きを速めるイオンとプロップ内電子間の内部電場の影響による.

参考文献

- 1) A. Mozumder, "Fundamentals of Radiation Chemistry", Academic Press, San Diego (1999).

原著者プロフィール

フセヴォロド・ミハイロヴィッチ・ビャーコフ:
Vsevolod Mikhailovich Byakov. 1954年モスクワ大学 (Lomonosov Moscow State University) 卒業. 大学では, 理論物理学者テルレツキー (著書「相対性理論のパラドックス」(東京図書) で日本でも知られている) の研究室で宇宙線の起源に関する研究を行った. 大学卒業後, ESRの創始者であるザボイスキーの招きで, 理論実験物理学研究所 (Institute of Theoretical and Experimental Physics, ITEP) に入所 (母方の祖父が勤務していた化学工場でザボイスキー家の人々と一緒にいたこと). 原子炉 (均一型軽水炉) 関連の物理化学過程や排ガス中の硫黄, 窒素酸化物の放射線除去などの研究を実施. 1973年には, 水および分子性物質中において, 放射線分解による水素生成とポジトロニウム形成が共通の機構で生じることを提唱した. 地球における石炭や石油の生成における放射線の役割についての研究も行っている. 現在, ITEP 相談役, ロシア化学技術大学 (D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia) 教授. 主な研究分野は, 放射線化学, 宇宙物理学.

セルゲイ・フセヴォロドヴィッチ・ステパノフ:
Sergey Vsevolodovich Stepanov. 1983年, モスクワ金属工業大学 (Moscow Institute of Steel and Alloys) 卒

業, 1987年, "Spin dynamics of the polarized short-lived beta-active nuclei. Beta-NMR spectroscopy" の研究で ITEP から Ph. D. 取得. 2005年, "Positrons in molecular media: theoretical grounds of positron annihilation spectroscopy" の研究で, 博士学位取得. 現在, ITEP の原子スケール研究センターの副センター長. モスクワ大学主任研究員と国立核研究大学 (National Research Nuclear University "MEPhI") の准教授を兼任. 主な研究分野は, 原子核プローブによるスピンドYNAMIX, ポジトロニウム化学.



図7 原著者近影. 左: ビャーコフ氏, 右: ステパノフ氏.

著者略歴

小林 慶規: 1976年 東京大学工学部卒業, 1981年 東京大学大学院工学系研究科修了, 工学博士. 通商産業省工業技術院 化学技術研究所, 1997年 物質工学工業技術研究所 研究室長, 2001年 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 研究室長, 現在, 産業技術総合研究所 計測標準研究部門, 計量標準管理センター室長. 専門: 材料分析, 放射線化学, 陽電子科学. 趣味: ランニング, 将棋ほか.

岡 壽崇: 1998年 早稲田大学理工学部卒業, 2003年 早稲田大学大学院理工学研究科単位取得退学, 博士 (理学). 早稲田大学, 産業技術総合研究所, 千葉大学大学院, 日本原子力研究開発機構を経て, 現在, 大阪大学 ナノテクノロジー設備供用拠点 特任助教. 専門: 高分子物性, 放射線化学, ナノテクノロジー科学. 趣味: ウィンタースポーツ, ラグビー観戦ほか.

須郷高信氏，平成 24 年度科学技術分野 の文部科学大臣表彰受賞

本会会員の須郷高信氏（（株）環境浄化研究所社長，前日本原子力研究所高崎研究所）が，平成 24 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰（技術部門）を受賞した。受賞対象の業績は「放射線グラフト重合技術を用いた環境浄化製品の開発」である。

文部科学省では，科学技術に関する研究開発，理解増進等において顕著な成果を収めた者について，科学技術賞等の各種文部科学大臣表彰を行っている。科学技術賞には，開発部門，研究部門，技術部門等がある。技術部門は，中小企業，地場産業等において，地域経済の発展に寄与する優れた技術を開発した者を対象としており，平成 24 年度は須郷氏を含む 14 件に授賞された。

須郷氏は放射線グラフト重合法の可能性を見出し，ライフワークとして 40 年以上研究活動に携わり，数々の顕著な業績を挙げて来た。

放射線グラフト重合法は，繊維，不織布，フィルム，多孔性中空糸膜など，さまざまな形状の高分子素材に容易に機能を付与できるという特徴を有している。須郷氏の業績により，放射線照射過程と重合反応過程を工業的に分離できるようになり，電池メーカーや水処理プラントメーカーが，放射線照射設備を保有しなくとも

電池用隔膜やイオン交換不織布などの機能素材の製造が可能となった。また，連続グラフト重合技術を確立し，大量生産も可能となり，ボタン電池用隔膜やクリーンルーム用空気清浄フィルタが事業化された。

本成果は様々な形状及び機能を有する機能性材料の創成に活かされ，海水中からの希少金属の回収，抗菌・抗ウイルス対策，高選択性の放射性セシウム除去材の提案による放射能汚染対策に寄与している。

とくに，最近では東京電力福島第一原子力発電所事故に迅速に対応し，放射線グラフト重合技術を利用して海水中のセシウムとヨウ素に対応する繊維状吸着材料の合成技術を直ちに確立し，実海域に設置する準備を進めている。大気中の放射性ヨウ素吸着膜については，マスクとして自衛隊に寄贈し，使用されたそうである。

須郷氏は放射線グラフト重合技術を利用し，積極的に社会貢献を行っている。これらの業績が高く評価され，平成 21 年度には，日本放射線化学会賞技術賞を受賞している。「くらしを変える，産業をつくる」放射線化学を具現した例と言えよう。

（日本放射線化学会 編集委員会）

12th International Workshop on Radiation Damage to DNA に 参加して –故 Bernhard 博士と共に–

今回はチェコのプラハにおいて6月2日–7日の6日間に渡り開催され、117人の参加者により口頭発表、ポスター発表それぞれ合わせて102件の発表が行われた。本印象記では、読者に特に興味ある分野としての化学及び物理学的視点から見た私の印象を記すと同時に、本ワークショップの直前に急逝したオーガナイザーの一人でもある米国・ロチェスター大学の Prof. William A. Bernhard を偲ぶ章を最後に記す。



写真1 プラハの街の風景

1 DNA 損傷の物理化学的過程に関する研究

DNA 損傷生成に関する物理化学的過程に関する最近の動向については、初日に米国オークランド大学の Dr. A. Adhikary によりレビューされた。彼は Dr. M. D. Sevilla のラボのスタッフで、細胞内のような高スキャベンジング環境では水の放射線分解で生じた OH ラジカル等の多くが DNA に到達する前にタンパク質、グルタチオン等で捕捉されてしまい、結果として間接効果が抑えられ直接効果タイプの損傷が全損傷のうちの 50% 程度にまで達する事を解説した。また直接効果や間接効果のメカニズムの解明に向け Norrish 型光化学反応及び量子化学計算により、部位選択的に生起させた DNA ラジカル過程に基礎を置く最近のラジカル化学における進展が紹介された。一方、電子付着により誘発される DNA 損傷機構についての発表が多数あった。低速電子の分子への結合(付着)による化学結合解離(dissociative electron attachment, DEA)は、すべての放射線のトラックエンドで起こり

える普遍的な現象であることから低線量の影響を評価する上でも無視できない要素とされ、従来からカナダのシャープルック大学の L. Sanche 達のグループを中心に精力的に研究が行われてきた。今回も、同グループを含めた複数のグループから低速電子付着による DNA 損傷についていくつもの講演があり、さらにこの現象に関する量子化学的シミュレーションまで発表され、いまだにこの領域が活発に研究されていることが出席者に印象付けられた。一方、DNA 分子上の電子・正孔移動による損傷の生成メカニズムや DNA と DNA に強固に吸着した水分子との間に生じる電荷移動などについても発表があった。Bernhard 研究室の P. J. Black は古典的な EPR を用いながらも、試料を特定の配列のオリゴヌクレオチドを用いることで AT 対が長く続く DNA 鎖状では電荷移動の結果チミンあるいはシトシンに電子がトラップされることを見出した。またチェコ物理研究所の I. Kratochvílová は理論的な計算により電荷移動をシミュレートし、ミスマッチ配列や脱塩基(AP)サイトなど DNA 上の異常な構造により電荷移動が大きく阻害されることを報告した。これらの研究の多くで、阪大産研の真嶋等の光受容体修飾オリゴ DNA を用いたホール移動に関する先駆的な研究が引用されていたことは、ここで特に記しておきたい。Monte Carlo 法によるトラック構造と DNA 損傷の関連についての研究分野については、東カロライナ大学の M. Dingfelder が専門でない研究者にもわかりやすいレビューをしていたが、より詳細な DNA 鎖切断機構については、DNA 鎖切断の原因となるデオキシリボースのイオン化効果についてフランスの CNRS-UPMC の M.-A. Hervé du Penhat 等が理論と実験を直接比較する内容の発表が印象に残った。彼らは、光電効果により生じた 2 価のデオキシリボース正イオンとその後の分子崩壊過程を実験及び ab initio MD 計算により調べており、両者が良く一致する事を報告していた。彼らの最新の成果が Phys. Rev. Lett. に掲載されていることからわかるように、今後このような理論と実験を両面から進める研究がさらに増えて行くことが期待される。Hervé du Penhat のグループと私たち原子力機構のチームは共同で、水を周囲に配し、より生体に近いデオキシリボース薄膜を試料として用い、脱離イオン分析実験を SPring-8 で、またその理論

解析をフランスで相互に展開する予定である(2012年度, 原子力機構国際黎明研究採択課題)。

2 生体レベル及び分子生物学的レベルにおける研究

DNA 損傷の酵素修復については, DNA と修復タンパク質がそれぞれ 1 分子同士が反応している様子を, 新規蛍光プローブ観測法により可視化することに成功した成果が米国・パーモント大学の S. Wallece によって発表されるなど, 技術革新による 1 分子計測が今後も大きく進展する気配を感じた。Wallece 等はピンと張った DNA ワイヤーに量子ドットでラベルした塩基除去修復タンパク質 (Fpg) を結合させ, この量子ドットの DNA ワイヤー上での運動をビデオ撮影したものである。DNA の分子軸方向に二重らせんに沿った回転運動をしながら行き来をする量子ドットの映像は, 聴衆の目をくぎ付けにした。彼らは単にビデオを撮るだけでなく, 変異した酵素 (mutant Fpg) も作成し, その分子ワイヤー上の運動の周波数解析を行い, 拡散運動の速い成分と遅い成分を分離して議論していた。この 10 年来の重要なテーマである DNA 上の複雑損傷 (クラスター損傷) については, この領域を主導するオックスフォード大学の P. O'Neill 等のグループ, フランス・CNRS の E. Sage 及びカナダ・アルバータ大学の M. Weinfeld 等が, それぞれクラスター損傷に対する生体応答を様々な角度から考察しておりこの分野が成熟の域に達した印象を受けた。これ以外に印象に残った発表は, 今回のワークショップ主催者であるチェコ・原子核物理研究所の M. Davidcova が, チェコ共和国の Dolní Běžany において建設中のレーザー駆動を基礎とする新しい超光源施設 (ELI) におけるビームラインを用いた DNA 損傷研究の展望である。超短パルス, 超高フラックスを利用した新しいサイエンスを開拓する意気込みが, EU の中でもこれまでそれほど目立たなかった国 (と言っては失礼かもしれないが) から提案されたことは, 少々意外であったと同時にとても興味をひかれた。もちろん日本を含め, 欧州や米国には自由電子レーザーの施設が建設中であるが, これらの云わば“高嶺の花”を利用しようとする DNA 損傷研究者はそれほど多くは無い。それをチェコがやってのけてくれるのであれば痛快であり, 是非将来 (EU 以外にも開放されるとのことなので) この施設で実験をしてみたいと思った人は, 私以外にも多かったのではないかと思う。

3 日本からの contributions

本ワークショップには日本からも, 私を含めて原子力機構から 7 名の参加があった他, 広島大学, 長崎大学, 佐賀大学, 大阪府立大学, 東京農工大学, 電中研, 放医研等, 多くの研究グループからの参加があり, それぞれが口頭発表やポスター発表で積極的に世界の研究者と議論をしている様子が印象的であった。そのような中でも今回, 茨城大学と原子力機構との間の総合原子科学プログラムによる修士課程 (2 年次) の学生 3 名が参加し, ポスター発表を行った。最初こそ緊張している様子の彼らであったが次第にワークショップの雰囲気にもなじみ, 朝はプラハのクラシックな街をジョギングしたり, またポスター発表の時間帯には仲良くなった若手の外国人研究者を別の学生のポスターに (客として) 連れてくるなどという, たくましい行動も見られた。原子力機構では, 次世代の若手研究者の育成の観点から機構が認定した特別研究生には海外出張も認めるという画期的な方針を昨年度より実施している。自身の所属機関に言及するのは多分に気が引けるが, 優秀であれば学生であっても海外出張を支援する制度をいち早く開始したことは, 今後の人材育成に大きく貢献すると期待される。

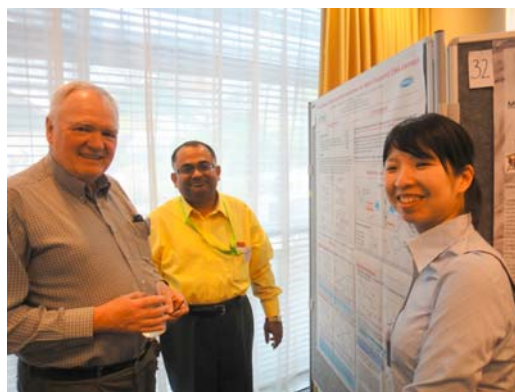


写真 2 ポスター会場にて

4 故 Prof. William A. Bernhard を偲んで・・・

本ワークショップをその設立当初から牽引してきたのは, ロチェスター大学の Prof. William A. Bernhard である (以下, 親しみと敬意を込め, 生前そうしてきたように Bill と呼ぶ)。彼はその生涯を DNA 損傷生成の物理化学的初期過程の研究に捧げてきたが, 69 歳

という若さでその生涯を閉じた。僅か数ヶ月の闘病生活においても、学生やポストドクを自宅に呼び、なんと最期の日の4日前まで精力的にゼミを行っていたそうである。しかし今回のワークショップまであと1ヵ月もない5月9日に、家族や孫、多くの友人に囲まれて、彼の愛した残りの研究テーマを携えて天上に昇って行ってしまった。ワークショップの冒頭に主催者の M. Davidkova らによる追悼講演があり、彼のこれまでの足跡が紹介された。

私は個人的にも、Bill から少なからず研究面においてサポートしてもらった。今回のワークショップでも発表しているのであるが、私たちは SPring-8 の軟 X 線のビームラインに EPR 装置を直接接続し、これを用いて内殻イオン化に伴い生成する DNA 不対電子を観測している。放射光と EPR の組み合わせによる DNA 分子ラジカルの観測というこのユニークな研究の原点は、伊藤隆東大名誉教授と Bill がそのアイデアを温めた 1993 年頃に遡る。私を含め 3 人（高倉かほる先生 (ICU)、渡邊立子博士 (原研) いずれも当時) がチームを作って 94 年の早春に雪深い口チェスターに Bill を訪ね、EPR の基礎を学ぶ機会を得た。Bill を含めラボのスタッフに 1 週間に渡り EPR の実習をさせてもらったのであるが、私にとっては初めて海外の研究室の日常に触れる事ができ貴重な経験であった。理由は忘れてしまったが彼のラボで何かのお祝いがあった時の、デリバリーのピザを頬張りながらのガッツポーズは、私にとって良い意味での典型的アメリカ人研究者の姿として目に焼き付いている。休日には広大な庭(というより山一つ)のある自宅にも招いて頂き、30 分の散歩コースを愛犬と共に雪の中を歩いた事もあった。

Bill は EPR を使った DNA ラジカルの先駆的な業績をいくつもあげる同時に、最近では HPLC や生化学的手法も併用しながら DNA 損傷生成の物理化学的初期過程の研究成果も発信してきた¹⁾。しかし彼を良く知る人々は、彼の研究に対する情熱だけではなく、彼の優しさやユーモアにも魅了されたことに異議を唱えないであろう。彼のラボで Ph.D を取得した学生やポストドクの多くがその後もこの分野に残っており、優秀な

指導者でもあった。Bill のラボから発表される実験結果は、私たちが日本で行っている実験と一見矛盾していることが多かった。彼はそれを、「パズルの謎解きだ！楽しもう！」と、国際会議でも多くの時間を私との議論に割き様々な suggestion や二つの結果の矛盾を埋めるための実験のアイデアを与えてくれた。しかし楽しみにしていた彼との議論も、昨年ワルシャワで開催された ICRR が最後となってしまった。私は、これからもパズルのピースを埋め続けるつもりである。それが Bill に対して、私ができる唯一の恩返しである。

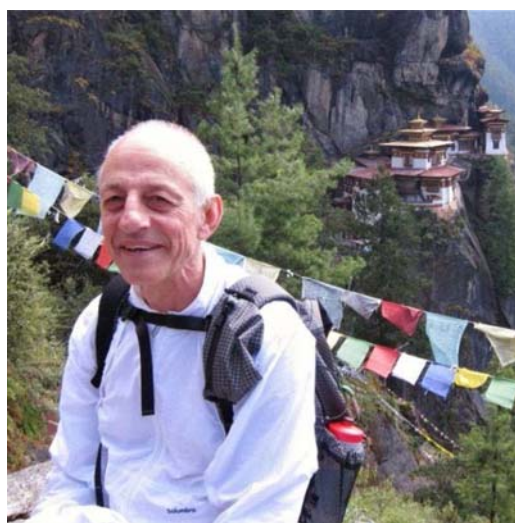


写真3 元気な頃の Bernhard 教授

参考文献

- 1) W. A. Bernhard and D. M. Close, DNA damage dedicates the biological consequences of ionizing irradiation: The chemical pathways, in: A. Mozumder and Y. Hatano (Eds.), Charged particle and photon interaction with matter, Chemical, physicochemical, and biological consequences with applications. Marcel Dekker, New York, 2004, pp.431-470.

(日本原子力研究開発機構 横谷 明徳)

IPAC'12 参加報告

平成 24 年 5 月 20 日から 25 日にかけてアメリカ・ニューオーリンズで開催された国際加速器会議, International Particle Accelerator Conference 2012 (IPAC'12) に参加させてもらったので, 会議の様子や講演などについて報告したい。IPAC は一昨年に第 1 回が日本の京都で, 昨年の第 2 回がスペインのサンセバスチャンで開催され, 今回は初のアメリカでの開催となった。

この会議では, 世界中から加速器に携わるあらゆる分野の研究者, 技術者が集い, ポスターセッションや口頭発表などを介して情報交換を行った。筆者の印象では CERN (欧州原子核研究機構), SLAC 国立加速器研究所からの研究者が特に多かったように感じた。しかし中国やインドからの参加者も多く見受けられ, アジアにおける加速器研究が拡大しつつあることを実感した。学生の筆者にとっては初の国際学会であり, 世界中にこれだけ多くの人々が加速器に関連した研究を行なっていることに圧倒されたとともに, 大きな刺激となった。



写真1 オープニングセレモニーの様子。

会議は初日の日曜日に Student Poster Session が行われ, 月曜日から金曜日にかけては Invited Oral Presentation, Contributed Oral Presentation, Poster Session 等が行われた。筆者は Student Poster Session と Poster Session で発表させてもらった。会議のスタッフの方が自分の発表に興味を持ってくれ, 激励してくれたことが非常に嬉しかったのを覚えている。中には「こんなのできっこない」といった意見もあり, 今後はこのような意見を覆す結果を出さなければいけないと思っ

た。ポスターセッションの会場では企業のブースも設けられており, 日本の企業では TOSHIBA が出展していた。

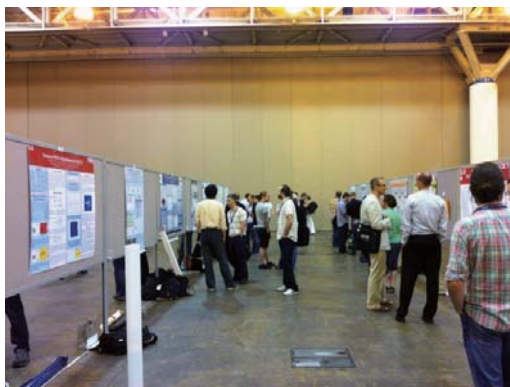


写真2 ポスターセッションの様子。

筆者は特に短バンチに関する研究を行っていたため, 同じように短バンチを実現している研究発表や短バンチからのコヒーレント放射でテラヘルツ波を生成している研究発表に興味を抱いた。バンチ長が数十フェムトと非常に短いバンチ長を実現しているチームも見られた。また X 線源としての応用や医療応用に関する興味深い研究発表も多く見られた。Invited Oral Presentation や Contributed Oral Presentation では次世代の X 線源として期待されている XFEL (X-ray Free Electron Laser) や世界の ERL (Energy Recovery Linac) の現状など加速器業界の中でも最先端の議論がなされたようである。

学会の 5 日目の午後には Banquet が盛大に行われた。ニューオーリンズはジャズ発祥の地として有名であり, Banquet では本場のジャズの生演奏を聞きながら参加者は食事とワインを楽しんだ。

今回の学会ではとにかくその規模の大きさに驚かされたとともに, 加速器科学の分野は物理学の中でも大きなウェイトを占めていることを実感し, 社会が発展していく上で必要不可欠なものであると感じた。次回の IPAC'13 は中国の上海で開催されるので新たな結果を手にして是非とも参加したい次第である。

(早大理工研 小柴 裕也)

2012 Gordon Research Conference on Radiation Chemistry 参加報告

2012年7月29日から8月3日までの6日間、アメリカ東部ニューハンプシャー州アンドーバーにて2012 Gordon Research Conference (以下GRC) on Radiation Chemistryが、William A. BernhardをChairとして企画されたが、この会議の前に亡くなられたので、Jay A. LaverneをVice Chairとして行われた。GRCは、1931年John Hopkins大学のNeil E. Gordon教授により開始された歴史と権威のある国際科学会議群の総称であり、会議は生物学、化学、物理学など多くの分野にわたり、近年では200以上の会議が開催され、米国だけでなく欧州、アジアなど世界中の科学者が参加している。未発表の研究や最先端の研究の自由な議論や意見の交換を主目的とするために、通常の国際会議のような要旨集は無く、会議の写真や録音なども禁じられている。GRC on Radiation Chemistryは、1953年から始まった物理学、化学、生物学、産業における放射線プロセスに焦点を当てた会議であり、米国を中心に、カナダ、欧州、アジアなどから約110名が参加し、2件の基調講演、20件の招待講演、6件の若手研究者講演、75件のポスター発表が行われた。



写真1 会議会場に向かう人達

7月29日午後ボストン空港近くのホテルからバスで2時間半ほどでProctor Academyに到着した。到着すると全員が、夏休みのために学生が不在となった学生寮に入寮した。学生寮はきれいに片づけられており、部屋にはベッドと机とチェストがあるのみで、トイレとシャワーも共用だったが、さすがにインターネット環境は整備されていた。筆者が特に驚いたのは部屋の

鍵が渡されなかったことで、部屋は基本的に開けっ放しだった。また周囲には森と湖しかなく、ガソリンスタンドに併設したコンビニが唯一歩いて行ける売店だった。更に言うと、観光できるような場所も車で数時間移動する必要がある、安全で静かな環境以外に本当に何も無く、食事やアルコールを飲むのにも集まる必要があり、議論するしかない環境が用意されていた。

朝、食堂で朝食をとり9時から12時半までが午前中のセッション、その後食堂でランチを食べて、午後は4時までフリータイム。4時から6時までポスターセッションがあり、その後ディナーを食べて、7時半から9時半まで夜のセッション、さらにポスター会場に戻ってアルコールも飲みながら夜遅くまで議論が続いた。今回の各セッションのテーマは、エネルギー吸収から損傷に至るまで、トラック構造と低エネルギー電子線、若手研究者発表、DNAとタンパク質、産業と医療応用のための放射線架橋高分子、宇宙放射線化学と生物学、放射線事故後の線量評価、ナノ粒子と表面界面、原子力と廃棄物処理であり、各セッションで世界最先端の研究者が発表し、熱心な議論がなされた。日本からは、阪大の田川先生、真嶋先生、吉田先生のグループ、金沢大から高橋先生のグループ、北大の渡辺先生のグループが参加した。特に阪大の樋川さんは若手研究者アワードに応募し、フェムト秒パルスラジオリシスによるアルコール中の電子の溶媒和過程の研究を口頭発表する栄誉を得た。ロシアのFeldman先生、BNLのWishart先生らと熱い議論がなされた。筆者はフェムト秒パルスラジオリシスによるドデカン中の放射線化学初期過程の最新の成果をポスター発表し、アメリカBNLのグループ、ノートルダム大のBartels先生、フランスのCEAのグループの研究者と議論することができて非常に有意義だった。特に、アメリカBNLで仕事をされている日本人の神戸先生と知り合い、イオン液体の放射線化学からパルスラジオリシスの装置開発に至るまで議論することができて大変有意義だった。神戸先生には、午後のフリータイムに近くの湖までショートドライブに連れて行っていただき、この地方の街の雰囲気を感じて楽しい時間を過ごした。

最後に驚いた事を少し書くと、GRCでは次回のChairを投票で決めるが、今回のChairが候補者数名

をノミネートし、会議参加者全員、当然筆者にも投票権が与えられ、その投票により決められた。こんなことは初めてで、日本では考えられない事であり、アメリカの精神の一部を垣間見た気がして大変に驚いた。

GRC は議論が活発で語学的にかなりしんどい会議ではあるが、私もいつか口頭発表して議論を尽くしたいと思いました。

(大阪大学 産業科学研究所 近藤 孝文)

Royal Society Discussion Meeting 参加報告

2012 年 2 月 9-11 日にイギリス・ロンドン郊外の Buckinghamshire の Kavli Royal Society International Centre で開催された The Royal Society Discussion Meeting とその Satellite Meeting に参加したので、報告する。

The Royal Society Discussion Meeting (RSDM) は、イギリスにいる研究者が co-organiser に入れば外国人研究者でも国際会議の開催申請ができる。申請が通ると Royal Society のスタッフがプログラムの作成から参加者への案内など会の運営をすべて担当してくれるため、organisers も discussion に集中して参加できる点が素晴らしい。今回の RSDM は、T. Oka (U. Chicago), M. Larsson (Stockholm U.), S. Miller (U. College London), and S. Schelmmmer (U. Köln) の 4 名が organiser となって“Chemistry, astronomy and physics of H_3^+ ”という題目で開催された。Prof. T. Oka は 2000 年より 6 年ごとに H_3^+ に関する RSDM を開催しており、今回は 2006 年に続いて 3 回目の開催となる。筆者の研究は H_3^+ ではなく H_6^+ であるが、新しい水素イオン分子の研究として発表の機会を与えて頂いた。



写真1 Chicheley Hall. 宿泊・食事・懇親会がここで行われた。



写真2 Wolfson Centre. 古い建築物との調和を保ちながら会議用の最新設備が整っていた。

会場の Kavli Centre はロンドンの北西約 80 km に位置し、周囲を畑に囲まれた中にぽつんと存在していた。その中には、18 世紀前半に建築された Chicheley Hall (写真1) と、Wolfson Centre (写真2) があり、前者は参加者の宿泊・食事・懇親会に、後者は会議に使用された。早期の気温が -10°C 位で雪がちらつく中、欧米を中心に約 100 人の研究者が集まった。この中に Oka, Amano (U. Waterloo), Goto (Max-Planck Inst.), 筆者(名大)の 4 名の日本人研究者がいたが、日本の研究機関から参加したのは筆者だけであった。

H_3^+ は 1911 年に J.J. Thomson によって発見され、1980 年に T. Oka がその赤外吸収スペクトルを観測したのちに、星間の H_3^+ が 1996 年に検出され、その後銀河中心、dense & diffuse cloud にも H_3^+ が存在することが明らかになった。宇宙放射線が H_3^+ の生成に寄与している他、 H_3^+ が C や O の酸化剤として働き、様々な炭化水素分子生成に寄与していることが明らかになってきた。従って、 H_3^+ に関する研究は物理・化学の実験・理論の基礎研究がベースとなって、様々な環境の

宇宙空間における生成原子・分子の物理状態及びその反応の探求という天文学へ展開されている。会議は、 H_3^+ の分光学と理論、 H_3^+ の化学反応、 H_3^+ の電子付着解離機構、宇宙線のベストプローブとしての H_3^+ 、銀河中心、星間分子の化学反応、惑星電離圏の7つのセッションから構成され、天文学・物理学・化学・理論科学の研究者が一堂に会して議論を行う密度の濃い会議となった。宇宙線が原子や分子と相互作用した後の反応を探るって、これってまさに「放射線化学」でしょうと思いながら、一方でこのような研究は最近の放射線化学討論会で聞かれなくなったなと思いつつ、多くの最新研究を拝聴した。

筆者の H_6^+ に関しては、最初はあまり興味を持たれなかったが、このような水素分子イオンが存在することを初めて知った方も多く、ディスカッションを通じて理解して下さる方が少しずつ増えていった。ショックだったのは、「ESR って何？」という質問を複数の方から受けた事。確かにこの場で発表された他の殆どの実験・観測は赤外分光を用いたものであるが、 H_6^+ のように対称性の高い開殻分子の場合はESRはとても高感度で優れた分析手段であり、このことをもっとアピールせねばと思った次第である。著者個人の興味としては、米国のL.B. Knightのグループが固体Neマトリクス中で振動基底状態の H_2^+ と H_4^+ のESRスペクトルの観測に成功したことである。 H_2^+ は H_2 とイオン分子反応して H_3^+ とHになるため、気相以外で H_2^+ が観

測されたことはなかった。また、 H_4^+ は著者等も照射固体パラ水素中に生成していないかサーベイした化学種であったが観測されなかったものである。Neマトリクスと H_2 の適度な濃度比がこの H_4^+ の発見をもたらしたようである。

初日の夜にはJ.J. Thomson H_3^+ Centennial Dinner が開催され、H. Kragh (Aarhus U., Denmark) が“A Controversial Molecule: The Early History of H_3^+ and H_3 ”と題して講演を行い、1895年に既に三原子分子について議論されていたこと、Bohrがco-linearな三水素原子分子を提案していたこと、1911年のJ.J. Thomsonによる H_3^+ の発見もその後14年かけてようやくそれが確かであると確かめられたこと、その間には H_2 に α 線を当てると体積が収縮するので $3 H_2 \rightarrow 2 H_3$ という反応が起こって H_3 という三原子水素分子ができていたという報告があったことなど、分子科学の黎明期を知ることができた。

最終日(土)はSatellite Meetingであったが、筆者の所属専攻の修士論文発表会が翌週月曜の朝から始まるため、午前中のセッションまで参加して後ろ髪を引かれる思いで会場を後にした。ロンドン市内は殆ど何も見ることができなかったが、ヒースロー空港のあちこちにロンドン五輪のマスコットが掲げてあった。次回の H_3^+ のRSDM開催は6年後の2018年とのこと。是非次回も参加したい。

(名古屋大学大学院工学研究科 熊谷 純)

国際ワークショップ「原子力における放射線効果」 (RENT 2012) 参加報告

国際ワークショップ「原子力における放射線効果」(2nd International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology, RENT 2012)は、東京大学グローバルCOEプログラム「世界を先導する原子力教育研究イニシアチブ」の主催で、2月28、29日の二日間にわたり東京大学弥生講堂一条ホールにおいて開催されました。昨年に引き続き2回目の開催ということもあり、二年連続で参加された方も多く、参加者は総勢約70名と盛況でした。海外からの参加も16名と多く、その内訳もカナダ(4名)、フランス(3名)、アメリカ(3名)、イギリス(2名)など日本を含め9ヶ国と国際色に富んでいました。会期中には24件の口頭発表が6つのセッションに分けて行われました。

初日は実行委員長の勝村庸介教授(東京大)の開会宣言から始まり、午前にセッション1「H₂ in nuclear power plants」と関村直人教授(東京大)による特別講演「Overview of the accident in Fukushima Daiichi nuclear power plant」、午後にはセッション2「H₂ and H₂O₂ behaviors (1)」、セッション3「H₂ and H₂O₂ behaviors (2)」、セッション4「H₂ relevant to accident」が行われました。



写真1 勝村教授による開会宣言の様子

2日目は午前にセッション5「Radiation chemistry of ionic liquids」とJacqueline Belloni教授(パリ南大)による特別講演「The scientific personality of Maria Sklodowska-Curie」、午後にはセッション6「Progress in radiolysis of water」が行われました。セッション後の

質疑応答では熱い討論が交わされ、予定された時間では足りないほどで、休憩時間にも積極的な意見交換が行われていたのが印象的でした。

初日の夜には東大本郷キャンパス内にある松本楼にてバンケットが行われ、参加者の方々は食事をしながら交流を深めることができました。

ポスター発表は計25件あり、両日の昼休みの時間がポスターセッションに割り当てられました。セッション以外の休憩時間にもポスターを前に多くのディスカッションが行われていました。

全てのセッションの終了後にJames F. Wishart氏(ブルックヘブン国立研)とJay A. LaVerne教授(ノートルダム大)による講評とポスター賞発表と閉会式が行われました。当初は上位5名にポスター賞が贈られる予定でしたが、素晴らしいポスターが多数あったため6名(山下真一氏、Tap Tran Duy氏、樋川智洋氏、Safia Tabassum氏、Clara J. Wren教授、端邦樹氏)にポスター賞が授与されました。



写真2 集合写真

個人的には、本ワークショップにスタッフとして参加させていただいたことにより、様々な国の研究者の方と間近で接する機会を持ってただけでなく、それぞれの国でどのような放射線研究が行われているか知ることができ、見識を広げるととても良い機会になりました。

(東京大学大学院工学系研究科 岡屋 慶子)

日本化学会第 92 回春季年会報告

日本化学会第 92 回春季年会が 2012 年 3 月 25 日(日)–28 日(水), 慶応義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパスにて開催された。「放射線化学」セッションは「物理化学–反応」の内に行われ, 27 日の午後開催された。

放射線化学セッションでは, 放射線化学における初期過程や重合反応などの解明に加え, 応用面を期待した研究発表が行われるなど多岐にわたった内容が活発に議論されていた。当セッションにおいては, 東大勝村研究室, JAEA 田口グループ, 名古屋大学熊谷研究室, 福井工業大学砂川研究室, 阪大吉田研究室および古澤研究室, 早稲田大学鷲尾研究室とアクティブな研究グループが一堂に会したのとなり, 計 9 件の非常に興味深い発表会であった。

勝村研からは, 水の放射線分解時におけるその初期過程への知見や OH ラジカルの時間挙動についての発表が行われた。田口グループからは, 電子線及び重イオンビームを使用し, 溶媒ラジカルのマレイミド付加反応の効率が放射線重合に及ぼす影響について発表がなされた。熊谷研からは, ドナー細胞に UVA を照射した際のメラニン誘導機構に関する知見について発表が行われた。砂川研では, 原子力プラントの高経年化技術評価を念頭にマイクロ波誘電吸収法により非破壊的なケーブル劣化診断手法の開発について発表が行われた。吉田研からは二件の発表が行われた。一件は次世代半導体加工における更なる微細加工において必要となるジュミネートペアの空間分布や添加剤との反応性解明の為, フェムト秒パルスラジオリシスを用いてのドデカン中での超高速電荷移動についての発表がなされた。もう一件は, 水の放射線化学においてフェムト秒パルスラジオリシス法による水和電子の生成過程

の観測, 及びドライ電子と水和電子の拡散と反応のダイナミクスについての発表であった。古澤研からは, パルスラジオリシス法により, S-アデノシルメチオニン (SAM) の水和電子による還元後の解裂過程を通じた SAM 酵素の反応機構について発表が行われた。自身の属す鷲尾研からは二件の発表を行った。一件は量子ビームを活用しメタノールクロスオーバー抑制を目的とした, メッシュ構造を持った電解質膜の作製についての発表を行った。

筆者自身は, 「電子線グラフト重合法による傾斜薄膜 PEM の作製」と題し, 応用面において放射線を利用した固体高分子形燃料電池のプロトン伝導性電解質膜 (PEM) の作製について発表を行った。本研究では PEM において「薄膜化」「傾斜化」という二つに着目し, その両立による高性能化を期した。今回, 超低エネルギー電子線加速器 (大阪大学設置) を利用させていただき, 傾斜薄膜 PEM の作製を成功させ, 従来よりも高い発電性能を実現させた。質疑内容としては, 実用化や発電性能向上の為の方策について議論が集中した。例としてその一つには, 更なる薄膜化による可能性などがあった。先の研究により得ていたデータ等により, 一時的な発電性能に固執せず長期安定性や燃料の効率的利用を加味した場合, 薄膜化にも最適値が存在するという見解を示すことができた。

短い討論時間ではあったが, 応用面への意識や期待の高まりを感じることができ, 当年会での発表を通じ更なる研究意欲を掻き立てられた。他の研究発表においても活発な質疑応答がなされており講演時間を超えた場面も見受けられ, 日本化学会春季年会の大いなる充実を肌で感じることもあった。

(早稲田大学 理工総合研究所 平岩 郷志)

第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会報告

2012 年 7 月 9 日から 11 日にかけて, 第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会が東京大学弥生講堂で開催されました。そこで, 今回参加させていただきました研究発表会についての感想等を報告させていただきたいと思います。

この研究発表会は昨年までお台場の日本科学未来館で開催されていましたが, 今年度は東京大学農学部にて開催とのことで, 現在私が所属しておりますつくばの産総研で生活しておりますと中々お目にかからない学生方を大量にお目にかかることができ, 若さをいた

だけた気がします。

さて今回、私は7月10日の‘陽電子消滅セッション’で研究発表をさせていただきました。その‘陽電子消滅セッション’では研究発表会の全口頭発表件数129件のうち25件と、放射線研究の中でも一大分野として非常に注目されている研究分野であることが伺えます。私は昨年度も本研究会に参加させていただき、同報告書を執筆させていただきましたが、今回も感じたこととしまして、多数あるアイソトープの中で、主に ^{22}Na を用いた陽電子消滅研究が2割程度を占めているということは、やはりすごいことのように思いました。一方で、発表者や共同研究者を見ますと大学や公的研究機関がほとんどであり、民間企業からの発表がまだまだ少ない(陽電子消滅セッションにおける民間企業発表1件、共同発表者を含む3件)という印象がありますので、私の今後の期待としましては民間企業との共同研究及び研究発表が一層活性化されることを期待しております。

昨年も‘陽電子消滅セッション’で参加させていただき、スピン偏極陽電子研究、マイクロ陽電子ビーム及びこれを応用した陽電子寿命イメージング等の測定手段の研究等、大変印象深いものでしたが、今回特に印象残った発表としましては、民間企業からの唯一の発表であった、東洋精鋼株式会社の発表でした。この会社は産総研の我々のグループと共同研究している企業であり、ショットピーニングという金属材料の表面加工を専門とする企業であります。その品質確認をする手法として陽電子消滅法を利用したいということで共同研究を行っています。今回の発表内容では陽電子消滅を用いたショットピーニング材の品質確認の議論だけでなく、独自に研究を進めた、陽電子消滅研究に

おける新しい知見ともなりうる非常に興味深い内容でもあり、東洋精鋼株式会社の研究に対する熱意に大変感心させられました。

ところで、私の研究としましては、現在金属系陽電子寿命標準物質の開発と陽電子寿命検査装置の開発を行っております。今回紹介させていただきました東洋精鋼株式会社との共同研究や、陽電子寿命検査装置の開発を通して陽電子消滅研究の普及と発展に貢献していきたいと考えております。

陽電子消滅セッション以外の今回の研究発表会の印象としては、やはり‘東電福島第一原発事故関連’です。今回から新しく‘東電福島第一原発事故関連セッション’が設けられ、環境・生態、食品・被ばく線量、除染技術、 γ 線測定、 β 線・放射線管理の5区分で計32件の口頭発表が行われました。昨今、脱原発や原発再稼働問題が騒がれていますように、現在日本のエネルギー問題は非常に重要な時期に直面しており、原子力発電に対する決断が今後の日本の将来を大きく左右することと思います。そこで、今回新しく設けられた“東電福島第一原発事故関連セッション”には非常に期待しております。ここでの議論を通じて原発問題がトレードオフされ、今後のエネルギー問題に役立たされることを期待しております。このような研究発表会の場が一層広まり、活性化されていきますよう期待しております。

最後になりますが、このような素晴らしい発表会を開催して頂きました、日本アイソトープ協会様、運営委員、幹事の方々に感謝致します。今後も本研究会に参加させていただきたいと思っております。

(独立行政法人産業技術総合研究所 山脇 正人)

第49回アイソトープ・放射線研究発表会 (放射線効果)参加報告

放射線効果のセッションは、7/9(月)の10時-12時20分に、セイホクギャラリーで行われ、合計9件の口頭発表があった。内訳は大別すると、パルスラジオリシス1件、フッ素系高分子2件、食品照射、殺菌等4件、イオンビーム2件である。

早稲田大の坂本らからの Photonic Crystal Fiber

(PCF)を用いた Super Continuum (SC) 光をプローブとしたパルスラジオリシスに関する発表では、SC光の様々なパラメータを測定し、従来はナノ秒、ピコ秒でXeランプとSC光を使い分けていたものが、両方の時間領域でSC光が適用出来る様になってきた事、passの回数を増大させることによってODを増大さ

せ、吸光係数の小さな系にも適用可能性がある事が示された。同じく早稲田大の小林らによる透明フッ素樹脂モールドに関する発表では、架橋と加工を一段で行えるプロセスで、今後の進展に期待したい。

阪大の山沖らからの照射生薬の ESR 特性に関する発表では、糖の成分、含有量との相関が取られたが、糖の含有量に応じて ESR シグナル強度が上がっており、糖の含有量が少ない場合には、他の成分との相関を取る必要があるとの指摘がフロアからあった。また、ESR シグナルについての同定がなされていないため、低温照射とその後の昇温など、フロアからコメント、質問があった。北海道教育大の岸田らの食品中に誘導されるラジカルの保存中の減衰に関する発表では、黒コショウ、コーヒー豆、朝鮮人参などが試料として選定され、ESR の減衰から短寿命成分と長寿命成分に分けられていたが、試料を照射後に粉碎して ESR に供しているため、粉碎によって現れるラジカルを差し引いて議論する必要があり、この点は考えて実験されていた。保存中の減衰を論じるのであれば、保存温度はさまざまであるので、アレニウスプロットに乗せ

るなどのアプローチがあっても良いのではないだろうか。

都産技セの関口らからの食品添加物の照射履歴の検知に関する発表では、有機酸カルシウムについて詳細に検討された結果が示された。クエン酸カルシウムでは数カ月わたって ESR シグナルが減衰しない長寿命成分があり、検知の観点からは強いアドヴァンテージを示している。一方、炭酸カルシウムでは結晶形が多いために非常に複雑になるが、一応照射の有無の識別は出来そうであった。

阪府大の古田らからの *Cronobacter sakazakii* に対する放射線殺菌効果に関する発表では、髄膜炎や腸炎を引き起こす *Cronobacter sakazakii* が乾燥に非常に強く、乾燥体が高い耐放射線性を示すが、トレハロースの含有量等を調査した。トレハロースは水酸基に富み、ラジカルスカルベンジャーとして働く。香辛料中の *Cronobacter sakazakii* についての放射線殺菌効果のデータが示された。

(福井大学 泉佳伸)

第 9 回日本加速器学会年会参加記

平成 24 年 8 月 8 日-11 日に大阪大学豊中キャンパスで第 9 回日本加速器学会年会が開催されたので、簡単に報告する。例年、3 日間で発表と施設見学が行われるが、今回は 3 日間の発表と 4 日目半日の施設見学としてプログラムが組まれた。年会の口頭発表は 2 カ所の会場（大阪大学会館講堂および共通教育講義棟大講義室）で行われ、ポスター発表は共通教育講義棟廊下で行われた。また、企業展示では、大阪大学会館アセンブリーホールおよび共通教育棟ロビーにブースが出展され、50 社近くの展示が行われた。参加者は、企業展示の方も含めると約 400 名前後の参加があった。会期中の口頭発表はほとんどがパラレルセッションであり、筆者は講堂にいたることが多かったため、口頭発表については、主に講堂での発表について報告する。

第 1 日目は、9:50 から 19:10 まで、途中でポスターセッションを挟んで開催された。講堂では、午前中に合同セッションがあり、ILC (International Linear Collider) のための超伝導加速器の運転、理研 RIBF (RI Beam Factory) による重イオンビーム加速、X 線自由電

子レーザー施設 SACLA (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) の現状、電子・陽電子ビーム輝度を高める超伝導磁石、可搬型 X 線源について報告され、加速粒子はイオン・電子ビームの両方について装置の規模も様々な報告があった。午後の最初のセッションは、電子加速器であった。電子加速器による宇宙線観測用望遠鏡のエネルギー較正、SuperKEKB のリング設計や入射器のアップグレード、電子加速器の医療応用、ニュースバルにおける電子ビーム入射の高効率化について報告され、素粒子物理のための電子ビーム開発のみならず医療応用やビーム制御について幅広い報告があった。午後の 2 番目のセッションは、電子加速器、放射光・FEL (Free Electron Laser)・ERL (Energy Recovery Linac) であった。加速位相を独立して調整できる ITC (Independently Tunable Cells) 高周波電子銃の開発、特殊な金属 Ir₅Ce の光カソード、SACLA における X 線収量の電子ビームによる依存性について報告があった。筆者も光カソードを用いた短パルス電子ビーム発生の研究をしており、金属カソードの物性評

価および高効率化，電子ビームの時間構造により X 線の収量が異なるという報告を興味深く拝聴した．その後，2 時間程度のポスターセッションが共通教育講義棟廊下で行われた．140 件前後のポスター発表があり，イオン・電子ビームの磁石の測定や開発，ビームモニター開発，全般的な制御系の開発について報告された．特別講演では，「極端パルス加速器開発と科学・産業への応用展開」というタイトルで田川精一先生（阪大産研）が講演された．半導体の現在よりも微細な加工実現のために，極端パルス加速器を用いたナノ空間反応の解明について講演くださり，非常に感銘を受けた．



写真 1 大阪大学会館講堂の様子



写真 2 共通教育講義棟大講義室の様子

第 2 日目は 8:50 から 18:20 まで開催された．午前中に放射光・FEL・ERL のセッションがあった．SACLA の運転や X 線強度安定化，THz-FEL 強度の評価，東北放射光計画，可変偏光アンジュレーターについて報告があった．午後に，技術研修会，受賞講演が行われた．技術研修会では，KEKB と SuperKEKB のビームモニターについて報告があった．具体例も踏まえて，何種類ものモニターが紹介された．その後，2 時間程度

のポスターセッションが行われた．2 日目も，140 件前後のポスター発表があり，ビームトラッキングシミュレーション，ERL のための NEA (Negative Electron Affinity) -GaAs 光カソード開発，中部シンクロトロン施設，ファイバレーザの加速器の応用，SAGA-LS (SAGA Light Source) レーザコンプトンガンマ線源等について様々な報告があり，活発な議論がなされていた．その後の受賞講演では，パルス 6 極電磁石による入射方式，超伝導 ECR (Electron Cyclotron Resonance) イオン源，電子陽電子リニアコライダー用加速空洞の研究，アンジュレータ用 In-situ 高精度磁場測定装置について講演があった．この日に，年会の懇親会が構内の「宙(そら)」にて行われた．今回は大阪で行ったこともあり，大阪の交野市にある山野酒造の吟醸酒が提供された．懇親会でも活発な議論が交わされ，2 日目のプログラムが終了した．



写真 3 ポスター発表の様子



写真 4 懇親会の様子

第 3 日目は，8:50 から 17:30 まで開催された．午前中に放射光・FEL・ERL，加速器技術 / 制御のセッションがあった．SPring-8 蓄積リングの局所的な長直線部

ラティス改造，制御系の整備による加速器のデータ収集・制御，放射性同位元素を用いない新しい光子誘起陽電子消滅寿命測定法について報告があった．この日も午後技術研修会があった．J-PARC のビームモニターとして，ビーム強度・位置・ロスなどについて計測できるさまざまなモニターが紹介された．その後，加速器応用・産業利用のセッションがあった．高沿面耐電圧セラミックス，BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) 施設，常電導もしくは超伝導高周波電子顕微鏡の開発について報告があった．高沿面耐電圧セラミックスの開発についての報告では，高電界をかけても放電しにくい材料設計のために，敢えて沿面に導電性物質を付着させることにより，チャージアップと放電発生を防ぐことができるという興味深い結果が紹介された．最後に，加速器土木・放射線防護のセッ

ションがあった．ILC 施設設計，東日本大震災以降の KEKB リングの周長変動，研削面上設置架台による装置の振動結果などの報告があり，加速器の部品のみではなく，部品を納める施設設計の重要性について改めて考えさせられた．最後に，閉会式が行われ，発表についてのプログラムがすべて終了した．

第 4 日目は，午前中に施設見学として，大阪府立大学中百舌鳥キャンパスおよび大阪大学吹田キャンパスで行われた．いずれの見学コースにも多数の見学者が訪れ，活発な議論が交わされ，第 9 回日本加速器学会年会が終了した．最後に，今回の年会は，日本加速器学会，大阪府立大学，大阪大学の協力を得て，例年通り無事に開催できたことに，参加者および関係者に深く感謝したい．

(大阪大学産業科学研究所 菅 晃一)

第 14 回放射線プロセスシンポジウム体験記

平成 24 年 6 月 28 日，29 日に第 14 回放射線プロセスシンポジウムが開催された．2 年に 1 回開催されている本シンポジウムは，本来，昨年開催されるはずであった．しかし，3 月 11 日の東日本大震災と福島第一原発事故の影響を受けて，昨年は開催が見送られた．およそ 3 年ぶりの本シンポジウムでは，会場を前回までの日本科学未来館から，東京大学弥生講堂へ移して開催された．



写真 1 会場の弥生講堂

本シンポジウムは，実行委員会委員長勝村庸介教授 (東大) による開催の挨拶から始まり，全 10 セッショ

ン，24 人の演者が講演に熱弁をふるった．

特に，高エネルギー加速器研究機構の早野仁司氏による特別講演「国際リニアコライダー計画の全容」は，現在注目されているスイス CERN の LHC を用いた電子・陽電子衝突実験によるヒッグス粒子の生成に続く研究として，今後より一層の発展と日本への誘致の期待がもたれた．新播磨病院の近藤威氏の「ガンマナイフなどの従来法の進化」では，ガンマナイフの全てがスウェーデンで製造されていることなどが紹介され，身近な技術ながら今までよく知らなかったことを再認識することができた．

講演の他にポスターセッションがあり，会場ではポスターの前で活発な議論が行われていた．36 件のポスター発表の中から 5 名に対してポスター賞が贈られた．最優秀賞は，大島康裕氏 (原子力機構) 「3-[¹⁸F]Fluoro- α -Methyl-D-Tyrosine (D-[¹⁸F]FAMT) の PET 用新規アミノ酸トレーサーとしての生物学的評価」が受賞した．大島氏は，生体に存在しない D 体のアミノ酸を ¹⁸F で標識したトレーサーを利用することによって，正常組織への親和性を抑え，癌組織への集積効率を高められることを示した．他に優秀賞は，佐伯誠一氏 (原子力機構)，喜多村 (小川) 茜氏 (原子力機構)，尹永根氏 (原子力機構)，奨励賞は，平山雄祥

氏（千葉大工）がそれぞれ受賞した。受賞発表の5件中3件が福島原発事故対策に関する研究内容であり、放射線研究者の迅速な対応が窺われた。



写真2 授賞式の様子

今後の放射線研究には、リニアコライダー計画のように新しい未来を築く一方で、福島原発事故の対策への取り組みが求められていく。放射線研究は、時代のニーズを受け、ますます発展していくことが期待される。各分野の研究者たちが研鑽を高めあい、己の課題に取り組んでいることが感じられるシンポジウムであった。

（日本原子力研究開発機構 岩撫 暁生）

第 55 回放射線化学討論会プログラム

日時：平成 24 年 9 月 26 日（水）-28 日（金）

場所：モンタナリゾート岩沼

（宮城県岩沼市北長谷字切通 1-1）

<http://www.dhs-montana.com/>

仙台駅および仙台空港からの送迎バスを予定

主催：日本放射線化学会

【テーマ】

放射線化学の基礎，応用及び関連分野の研究発表を行います．関連分野には，放射光化学，レーザー化学，プラズマ科学，原子分子衝突，加速器科学，陽電子科学などの学際領域に加えて，ナノテクノロジー，高分子科学，分子科学，デバイス物理などと放射線化学との境界領域を含むものとします．

【参加費】

一般：25,000 円

（参加費：5,000 円，一日目宿泊費：9,000 円，

二日目宿泊費：11,000 円（懇親会費 2,000 円込み）

学生：21,000 円

（参加費：3,000 円，一日目宿泊費：8,000 円，

二日目宿泊費：10,000 円（懇親会費 2,000 円込み）

なお，1 日のみ，2 日のみの参加の場合：

参加費 + 該当日の宿泊費

【事務局】

東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻

越水 正典

〒980-8579

仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp

【プログラム】

9 月 26 日（水）【第 1 日目】

開会の挨拶（14:40～14:50）

口頭発表 1（14:50～15:50）

座長：高橋 憲司（金沢大院自然科学）

10-01 フェムト秒パルスラジオリシスの開発現状

楊金峰，近藤孝文，菅晃一，樋川智洋，法澤公寛，

小方厚，吉田陽一

（阪大産研）

10-02 高温水の放射線化学反応初期過程：水素の発生機構

室屋裕佐¹，勝村庸介²，林銘章³，Sunuchakan Sanguanmith⁴，Jintana Meesungnoen⁴，Jean-Paul Jay-Gerin⁴，古澤孝弘¹

（1：阪大産研，2：東大院工，3：中国科学技術大学）

10-03 Evaluation of primary yield of water decomposition induced by $^{10}\text{B}(n, \gamma)^7\text{Li}$ reaction using Monte Carlo simulation

Phantira Lertnasiat¹，Yosuke Katsumura¹，Jintana Meesungnoen²，Jean-Paul Jay-Gerin²，Satou Mukai³，Ryuji Umehara⁴，Yuichi Shimizu⁴，Masaru Suzuki³

（1：The University of Tokyo，2：The University of Sherbrook，3：NDC，4：MHI）

10-04 水中における自由電子の衝突イベント及び軌道の時間発展計算

甲斐健師¹，横谷明德¹，鷗飼正敏²，藤井健太郎¹，樋口真理子¹，渡邊立子¹

（1：原子力機構，2：東京農工大）

休憩（15:50～16:10）

口頭発表 2（16:10～17:10）

座長：砂川 正義（福井工大）

10-05 水-ゼオライト混合物の γ 線照射による過酸化水素の生成と分解

熊谷友多，木村敦，永石隆二，田口光正，間柄正明

（原子力機構）

10-06 電子線照射による Si モードのフッ素化とフッ素化モードによる難剥離材料に対するナノインプリント

小林亜暢¹，日名田暢¹，大久保聡¹，大山（五輪）智子^{1,2}，長澤尚胤²，田口光正²，大島明博³，田川精一^{1,3}，鷲尾方一¹

（1：早大理工研，2：原子力機構，3：阪大産研）

10-07 高速炭素クラスターイオン照射によるサファイアからの発光測定

柴田裕実¹，斎藤勇一²，千葉敦也²，鳴海一雅²，山田圭介²，田口光正²

（1：京大院工，2：原子力機構）

10-08 高速荷電粒子による多機能 1 次元ナノ構造体の

お知らせ

形成

関修平¹, 麻野敦資¹, 丸井裕美¹, 崔旭鎮¹, 諏訪翔太郎¹, 佐伯昭紀¹, 高野勝昌^{1,3}, 佃諭志², 田中俊一郎², 杉本雅樹²

(1: 阪大院工, 2: 東北大多元研, 3: 原子力機構)

夕食 (18:00 ~ 19:00)

理事会 (19:00 ~)

9月27日(木)【第2日目】

口頭発表3 (9:30 ~ 10:15)

座長: 室屋 裕佐 (阪大産研)

20-01 パルスラジオリシス法を用いた芳香族化合物の一電子還元種の炭素-炭素結合解離による分解反応機構の研究

山路稔¹, 木村巧², 藤乗幸子², 藤塚守², 真嶋哲朗²

(1: 群馬大院工, 2: 阪大産研)

20-02 フェムト秒パルスラジオリシスによるドデカン中のジェミネートイオン再結合と超高速電荷移動過程の研究

近藤孝文, 楊金峰, 法澤公寛, 菅晃一, 樋川智洋, 井河原大樹, 小林仁, 小方厚, 田川精一, 吉田陽一 (阪大産研)

20-03 フェムト秒パルスラジオリシス法によるアルコール中の電子の溶媒和過程の研究

樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 古澤孝弘, 吉田陽一

(阪大産研)

休憩 (10:15 ~ 10:35)

口頭発表4 (10:35 ~ 11:20)

座長: 山路 稔 (群馬大院工)

20-04 イオン液体中での過剰電子の溶媒和ダイナミクス

高橋憲司¹, 近藤孝文², 法澤公寛², 吉田陽一²
(1: 金沢大院自然科学, 2: 阪大産研)

20-05 低温ガラス状アルコール中での溶媒和電子生成過程の研究

法澤公寛, 樋川智洋, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 吉田陽一

(阪大産研)

20-06 パルスラジオリシス法を用いたスーパーオキサイドおよび一酸化窒素に反応する転写因子に関

する研究

藤川麻由, 小林一雄, 古澤孝弘
(阪大産研)

休憩 (11:20 ~ 11:30)

日本放射線化学会総会 (11:30 ~ 12:00)

昼食 (12:00 ~ 13:30)

須郷高信先生 文部科学大臣賞受賞記念特別セッション (13:30 ~ 16:10)

座長: 中川 和道 (神戸大院人間発達環境)

2S-01 グラフト重合技術の基礎研究から企業化まで
須郷高信

(環境浄化研究所) (講演 30分 + 質疑 10分)

2S-02 プラントメーカーにおけるグラフト事業化

藤原邦夫

(環境浄化研究所・千葉大学) (講演 25分 + 質疑 10分)

休憩 (14:45 ~ 15:00)

2S-03 グラフト技術を活用したバイオディーゼル燃料用触媒の開発

瀬古典明

(原子力機構) (講演 25分 + 質疑 10分)

2S-04 放射線グラフト重合法と燃料電池用高分子電解質膜の開発: 経緯と新しい展開

八巻徹也

(原子力機構) (講演 25分 + 質疑 10分)

休憩 (16:10 ~ 16:30)

ポスター発表 (16:30 ~ 18:30)

パンケット (19:00 ~ 21:00)

ポスター会場にてフリーディスカッション (21:00 ~)

9月28日(金)【第3日目】

口頭発表5 (9:30 ~ 10:30)

座長: 柴田 裕実 (京大院工)

30-01 アミノ酸固体の真空紫外線励起発光スペクトルと照射効果

中川和道, 谷川能章, 田邊真依子, 泉雄大

(神戸大院人間発達環境)

30-02 C_{3v}分子の立体解離ダイナミクス (NH₃ vs. NF₃)

~傘は開くか閉じるか? ~

お知らせ

吉田啓晃^{1,2}, 中村圭¹, 平谷篤也^{1,2}

(1: 広大院理, 2: 広大放射光)

3O-03 水溶液アデニンヌクレオチドの軟 X 線吸収スペクトルの pH 依存性と構造変化

島田紘行¹, 深尾太志¹, 南寛威¹, 佐久間一郎¹, 奥泉直人¹, 横谷明德², 藤井健太郎², 福田義博², 斎藤祐児², 鶴飼正敏¹

(1: 東京農工大, 2: 原子力機構)

3O-04 S-アデノシルメチオニン (SAM) の還元的開裂反応における中間体: ラジカル SAM 酵素の反応機構解明にむけて

小林一雄, 古澤孝弘, 伊藤寛人, 中井忠志, 谷澤克行, 岡島俊英

(阪大産研)

休憩 (10:30 ~ 10:50)

口頭発表 6 (10:50 ~ 11:35)

座長: 木野 康志 (東北大院理)

3O-05 陽電子消滅法によるイオン液体の研究

平出哲也^{1,2}, 岡壽崇³

(1: 原子力機構, 2: 茨城大院, 3: 阪大産研)

3O-06 水処理用分離膜の溶質分離性能と陽電子消滅による微視的構造

伊藤賢志, 陳 喆, 周 炜, 大島永康, 柳下宏, 鈴木良一, 小林慶規

(産総研)

3O-07 Investigation of NAFION[®] Thin Films by Positron Annihilation Spectroscopy and Other Techniques

Hamdy F. M. Mohamed¹, S. Kuroda¹, Y. Kobayashi², N. Oshima³, R. Suzuki³, and A. Ohira^{1,4}

(1: Fuel Cell Cutting-Edge Center (FC-Cubic), 2: NMIJ, AIST 3: RIIF, AIST, 4: Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, AIST)

閉会の挨拶 (11:35 ~ 11:45)

ポスター発表

9月27日(木) 16:30~17:30:

奇数番号ポスターのコアタイム

9月27日(木) 17:30~18:30:

偶数番号ポスターのコアタイム

2P-01 放射線重合反応における溶媒効果 (1)

中川清子¹, 田口光正², 木村敦²

(1: 都産技研, 2: 原子力機構)

2P-02 ポリマーゲル線量計における無機塩の効果 (2)

林慎一郎¹, 川村拓², 笛吹修治¹, 富永孝宏¹

(1: 広島国際大, 2: 茨城県立医療大)

2P-03 ヒドロキシプロピルセルロースを母材とするゲル線量計の開発

~ 線質効果およびゲルマトリクス中での放射線化学反応 ~

山下真一¹, 廣木章博¹, 長澤尚胤¹, 村上健², 田口光正¹

(1: 原子力機構, 2: 放医研)

2P-04 電子線照射ポリエチレン不織布の保管条件がグラフト重合率に与える影響

岡屋慶子^{1,2}, 佐伯誠一², 瀬古典明², 工藤久明¹, 勝村庸介¹

(1: 東大院工, 2: 原子力機構)

2P-05 Fluorinated polymer-based graft-type polymer electrolyte membrane: Relative humidity dependence of properties for fuel cell applications

Tap Tran Duy^{1,2}, Shin-ichi Sawada¹, Shin Hasegawa¹, Yosuke Katsumura², Yasunari Maekawa¹

(1: Japan Atomic Energy Agency, 2: The University of Tokyo)

2P-06 Investigation on Etching Characteristics of Ion-Track Membranes of Poly(vinylidene fluoride) by SEM Observation

Nunung Nuryanthi¹, Tetsuya Yamaki², Hiroshi Koshikawa², Masaharu Asano², Shin-ichi Sawada², Shin Hasegawa², Yasunari Maekawa², Yosuke Katsumura¹

(1: The University of Tokyo, 2: Japan Atomic Energy Agency)

2P-07 イオン液体を利用した多糖類ゲルの創製

田口光正, 木村敦, 長澤尚胤

(原子力機構)

2P-08 放射線グラフト膜が 95°C という低温で分解?

澤田真一¹, 八巻徹也¹, 浅野雅春¹, 佐藤哲², 山田理恵², 前川康成¹

(1: 原子力機構, 2: 東北電子産業)

2P-09 マイクロ波検出技術を用いた低圧ケーブルの経年劣化測定技術の研究

砂川武義¹, 山本幸¹, 佐伯昭紀², 関修平², 工藤久明³

(1: 福井工大, 2: 阪大院工, 3: 東大院工)

お知らせ

- 2P-10 電子線リソグラフィ用レジストにおけるラインエッジラフネスのプロセス依存性
山崎智陽, 山本洋揮, 古澤孝弘
(阪大産研)
- 2P-11 次世代リソグラフィ用レジストの現像過程の解明
山本洋揮^{1,2}, 古澤孝弘^{1,2}, 田川精一^{1,2}
(1: 阪大産研, 2: CREST-JST)
- 2P-12 塩素系電子線レジストの初期過程の解明に関するパルスラジオリシス
坂本瑞樹¹, 保坂勇志¹, 川内洋平¹, 坂上和之¹, 大島明博², 大山(五輪)智子³, 田川精一^{1,2,4}, 鷲尾方一¹
(1: 早大理工研, 2: 阪大産研, 3: 原子力機構, 4: CREST)
- 2P-13 超臨界ピコ秒パルスラジオリシスの改良
室屋裕佐¹, 勝村庸介², 林銘章³, Jean-Paul Jay-Gerin⁴, 古澤孝弘¹
(1: 阪大産研, 2: 東大院工, 3: 中国科学技術大学, 4: Sherbrooke 大学)
- 2P-14 パルス回転と圧縮による等価速度分光法パルスラジオリシスの進展
近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 樋川智洋, 法澤公寛, 小林仁, 小方厚, 吉田陽一
(阪大産研)
- 2P-15 重イオンパルス照射による水分解
~臭化物イオンをプローブとした OH ラジカル収率評価~
岩松和宏^{1,2}, 田口光正², 須郷由美², 倉島俊², 山下真一², 勝村庸介¹
(1: 東大院工, 2: 原子力機構)
- 2P-16 172 nm 真空紫外線を照射した固相アラニンの分解反応の時間追跡
谷川能章¹, 桃木洋平¹, 中川和道¹, 泉雄大²
(1: 神戸大院人間発達環境, 2: JASRI)
- 2P-17 Cs₂ZnCl₄ 単結晶の X 線検出特性と発光特性
矢羽々夏奈¹, 越水正典¹, 柳田健之², 藤本裕³, 春木理恵⁴, 錦戸文彦⁵, 岸本俊二⁶, 浅井圭介¹
(1: 東北大院工, 2: 九州工大, 3: 東北大金研, 4: 原子力機構, 5: 放医研, 6: KEK)
- 2P-18 ジフルオロベンゼン構造異性体のイオン対解離ダイナミクスの違い
~オルト vs. メタ vs. パラ~
岡本整¹, 関口雷太¹, 吉田啓晃^{1,2}, 平谷篤也^{1,2}
(1: 広大院理, 2: 広大放射光)
- 2P-19 電気化学還元と光励起を組み合わせた励起状態化学種の反応制御
冨将司, 高橋憲司
(金沢大院自然科学)
- 2P-20 プラズマで生じる化学活性種と水界面での反応
黒澤知里, 高橋憲司
(金沢大学院自然科学)
- 2P-21 ペロブスカイト型マンガン酸化物 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ における X 線照射効果
横谷昌樹, 越水正典, 浅井圭介
(東北大院工)
- 2P-22 ナノ秒パルスレーザー照射によるイオン液体中での半導体サブマイクロ球形粒子の生成
西田真麻¹, 高橋憲司²
(1: 金沢大院自然科学, 2: 金沢大理工研究域)
- 2P-23 微小試料に対応した真空紫外円二色性計測装置のオフライン評価
田中真人¹, 中川和道²
(1: 産総研, 2: 神戸大院人間発達環境)
- 2P-24 産総研 S バンド小型リニアックを用いた光子誘起陽電子消滅寿命測定法の開発
平義隆¹, 黒田隆之助¹, 田中真人¹, 熊木雅史², 大島永康¹, ブライアンオローク¹, 豊川弘之¹
(1: 産総研, 2: 早大)
- 2P-25 陽電子寿命測定による低温固体 n-ヘプタン中での捕捉電子束縛エネルギーの解析
中村省吾¹, 二瓶英和¹, 木野康志¹, 関根勉²
(1: 東北大院理, 2: 東北大高教セ)
- 2P-26 Ar ガス中における陽電子消滅率の時間依存性
佐野陽祐¹, 二瓶英和¹, 木野康志¹, 関根勉²
(1: 東北大院理, 2: 東北大高教セ)
- 2P-27 陽電子アルカリ金属原子の結合状態の理論計算
木野康志, 入澤歩
(東北大院理)
- 2P-28 陽電子消滅による Na_xCoO₂ の構造解析
鈴木健太, 越水正典, 浅井圭介
(東北大院工)

(東北大学 越水 正典)

本 会 記 事

第 96 回 日本放射線化学会 理事会議事録（案）

日時 平成 24 年 3 月 28 日（水）
場所 東工大 大岡山キャンパス 南 3 号館 2 階 S323 講義室

出席者 中川会長，河内，小林，小嶋（拓），錦見，柴田，永石，吉田，勝村，青木，工藤，熊谷，伊藤，関，堀邊，浅井，砂川，中川（清），山路，田川，平出（事務局），岡（事務局）

議題

1. 前回（第 95 回理事会）議事録（案）確認（事務局）
承認された。
2. 平成 23 年度役員名簿（事務局）
事務局が慣例的に東海地区（原子力機構）となっているが，担当者の名前を明記したい．平出哲也（原子力機構・東海），岡 壽崇（原子力機構・東海）とする。
3. 平成 23 年度賛助会員名簿（事務局）
賛助会員が減少しているという報告があった。
4. 平成 23 年度予算執行状況（事務局）
熊谷理事より討論会の際の余剰金を寄付金として振り込んで貰った，繰越金の中に国際交流委員会のお金が含まれている，等の報告があった．国際交流委員会の吉田理事より，若手の支援の枠がないので剰余金や寄付金を回して貰いたい，との要請があった．（詳細は国際交流委員会報告を参照して下さい．）
5. 入退会一覧（事務局）
今年度は入会者の方が退会者よりも多いことが報告された。
6. 会費滞納者の扱いについて
会員除名処分に関して，除名とは会員記録の抹

消であり，再度加入しても，過去の会員歴は復活させないという案が説明された．また，滞納者には会誌のパスワードを送るのをやめてはどうか，郵便が届いていない人がどれくらいいるのか，除名すると会員数が減ってしまうのではないかと，まずは会員資格（メーリングリスト等）を止めた後に除名という流れにしてはどうか，というコメントがあった。

7. ホームページ担当報告
過去の学会誌の電子化してホームページで公開するためにどれくらいの予算が必要かを調べることにした．著作権に関するクレームが著者からついた場合は，その都度対応してはどうか，というコメントがあった．また，学会のメールアドレスを作成できるので，討論会等でメールアドレスが必要な場合は事務局に相談することとなった。
 8. シンポジウム，研究会準備状況
企画委員会の柴田理事より，9 月に京都で半日程度のシンポジウムをやりたいと考えている，との報告があった。
 9. 平成 23 年 9 月放射線化学討論会準備状況，夏の学校，その他
事務局より第 55 回放射線化学討論会の準備状況についての報告があった．須郷会員が文部科学大臣表彰を受賞することになったので，関連研究のセッションを作っても良いかもしれない，とのコメントがあった。
- 砂川理事より，夏の学校は現在準備中であり，決まり次第アナウンスする予定であると報告があった。

本 会 記 事

10. 各委員会報告

国際交流委員会

2012年10月に開催されるAPSRCへの若手支援を行う予定である、前回の剰余金が28万円あるが十分ではないので寄付金を若手支援に充てたいと思っている、との報告があり、阪大からの寄付金7万円を国際交流委員会の繰越金に繰り込むこととなった。また、名大からの寄付金は学会企画運営費繰越金に繰り込む、ということになった。

外国人研究者との交流会を持ったところ、討論会には興味があるが学会活動には興味がないことがわかった。外国人会員が帰国した場合は海外会員という身分となり、制限付きではあるが会員サービスを受けられるようにしてはどうか。また、海外の著名な研究者にも海外特別会員として学会のメンバーになって貰うのはどうか。という提案があった。このためには学会の規約を更新する必要があるので、今後、検討していくこととなった。

編集委員会

会誌93号と現状についての報告があった。

学会各賞の見直しについて

会長が委嘱したメンバーで検討し、現在4つ存在する賞を、学会賞(基礎, 応用)と進歩賞(基礎, 応用)の2つにまとめてはどうか、ということとなった。細部はこれから決め、9月の総会で諮ることとなった。

これまでは学会への貢献度を在籍何年ということで評価していたが年限は完全に撤廃してしまうのか、学会賞の在籍20年を0年にするのは極端ではないか、学会貢献賞を作ってはどうか、等のコメントがあった。

11. 各大学の報告

特になし

12. 今後の討論会について

2013年は原子力機構・東海が担当する方向で検討することとなった。2014年度は東大がやりたいと考えていると勝村理事より申し出があった。2014年はAPSRCが、2015年はICRRが日本で開催されるので、討論会との関連を考える必要があるとのコメントがあった。

13. 放射線化学討論会報告

吉田理事より、第54回放射線化学討論会の報告があった。

14. その他

田川顧問より組織委員として、2015年5月24日-5月28日京都開催のICRR(第15回国際放射線研究会議, 15th International Congress of Radiation Research)についての現状報告があった。2015年の準備は早いうちから行うため、組織委員会(コアメンバー)が日本放射線腫瘍学会, 日本放射線影響学会で承認され, メンテマ, プログラム委員会や実行委員会等の役割・コアメンバーの人選, 主催・共催団体, 財政確保(約1.3億円), 予算申請, コンベンション会社の選定等, 会議の骨格を決める作業を行っている。組織委員会・実行委員会等の拡充はこれから行う。日本放射線化学会には医学・生物・物理とのジョイントセッションを多く取り入れることと魅力的な外国人の招待講演者を呼ぶことで, アジアを含む多くの外国人参加者を呼べるような魅力的なものにして欲しい, という要望があり, さらに, 放射線化学討論会を中止・ICRRの前後に開催・マージして同時期に開催する, 等を検討する必要がある, との報告もあった。

注: この放射線化学会理事会の後, 6月にICRR2015組織委員会から日本学術会議への共同主催への申請に関し, JARR参加団体に依頼があり, 中川会長は放射線化学会も日本学術会議(申請中)を含む主催6団体の一つになることを了承し, 日本学術会議共同主催申請ための資料を送付した。

開催時期: 2015年5月24日(日)-5月28日(木)[5日間]

主催: 公益財団法人日本放射線腫瘍学会, 日本放射線影響学会, 一般社団法人日本保健物理学会, 日本放射線化学会, 一般社団法人日本医学物理学会, 日本学術会議(希望)

共催: 日本放射線腫瘍学会生物部会, 日本放射線化学会, 日本応用物理学会放射線分科会, 日本環境放射能研究会(以上希望段階)

後援: 文部科学省, 厚生労働省, 内閣府, 京都府, 京都市(以上希望段階)

母体団体: 国際放射線研究連合(IARR: International Association for Radiation Research)

本 会 記 事

平成 23 年度役員名簿（平成 24 年 4 月 1 日現在）

会長	中川 和道（神大院人間発達環境）	
副会長	河内 宣之（東工大理工） 平出 哲也（原子力機構・東海）	鷲尾 方一（早大理工研） 小林 慶規（産総研）
常任理事	丑田 公規（北里大） 小嶋 拓治（原子力機構・高崎） 錦見 敏朗（NHV コーポレーション） 柴田 裕実（京大院工） 住吉 孝（北大院工）	辻 正治（九大先導研） 永石 隆二（原子力機構・東海） 真嶋 哲朗（阪大産研） 吉田 陽一（阪大産研） 勝村 庸介（東大院工）
理事	青木 康（住友重機械） 長島 章（放振協） 小嶋 崇夫（大阪府大） 依頼中（原子力機構・関西） 工藤 久明（東大院工） 熊谷 純（名大院工） 伊藤 賢志（産総研） 関 修平（阪大院工） 鈴木 信三（京産大理） 堀邊 英夫（金沢工大） 浅井 圭介（東北大院工）	砂川 武義（福井工大） 高橋 憲司（金沢大工） 竹中 康之（北教大） 中川 清子（都立産技研） 中村 一隆（東工大セラミック研） 駒口 健治（広大院工） 藤原 邦夫（千葉大工） 依頼中（京都工芸繊維大学） 泉 佳伸（福井大） 山路 稔（群馬大院工）
監事	南波 秀樹（原子力機構・東海）	平岡 賢三（山梨大工）
事務局	平出 哲也（原子力機構・東海）	岡 壽崇（早大理工研）
顧問	佐藤 伸 田川 精一（阪大産研） 田畑 米穂（原子力システム研究懇話会）	籾野 嘉彦 濱 義昌（早大理工研） 市川 恒樹（北大院工）
名誉会員	今村 昌 団野 皓文	近藤 正春
編集委員会	委員長：小林 慶規（産総研） 主任：工藤 久明（東大院工） 越水 正典（東北大院工） 松本 裕之（岩崎電気） 山本 洋揮（阪大産研） 伊藤 賢志（産総研）	泉 佳伸（福井大） 熊田 高之（原子力機構・関西） 廣木 章博（原子力機構・高崎） 藤井 健太郎（原子力機構・東海） 永石 隆二（原子力機構・東海） 岡 壽崇（早大理工研）
企画委員会	委員長：柴田 裕実（京大院工） 小泉 均（北大院工） 駒口 健治（広大院工） 砂川 武義（福井工大） 辻 正治（九大先導研） 楊 金峰（阪大産研）	青木 康（住友重機械） 越水 正典（東北大院工） 佐藤 哲也（山梨大） 田口 光正（原子力機構・高崎） 室屋 裕佐（東大院工）
国際交流委員会	委員長：吉田 陽一（阪大産研） 室屋 裕佐（東大院工） 田口 光正（原子力機構・高崎）	泉 佳伸（福井大） 林 銘章（原子力機構・東海）
推薦委員会	田川 精一（阪大産研） 立矢 正典（産総研） 南波 秀樹（原子力機構・東海）	濱 義昌（早大理工研） 平岡 賢三（山梨大工）

本 会 記 事

平成 23 年度会計中間報告（平成 24 年 3 月 14 日現在）

収入の部

（単位：円）

項目	23 年度予算案	23 年度中間	内容等
賛助会員（13 社 42 口）	420,000	420,000	10,000×42 口
個人正会員（223 名）	934,000	742,500	4,000 × 163 名 = 652,000 過年度分（60,500） 未納 60 名
学生会員（31 名）		19,500	1,500 × 10 名 = 15,000 過年度分（4,500）未納 21 名
要旨集 CD 販売	0		
雑収入（利息等）	150,000	238 22,990 70,063	国際文献分（203）事務局分（35） 著作権料 寄付金（阪大産研討論会）
戻入金	0		
補助金			
積立基金からの繰り込み	0	0	
前年度繰越金	2,588,094	2,588,094	
合計	4,092,094	3,863,385	

支出の部

項目	23 年度予算案	23 年度中間	内容等
通信連絡費	20,000	780	切手代（780）
振込手数料		2,520	
事務委託費 年間業務費	700,000	561,738	7-8 月（106,865）, 9-12 月（454,873）
会誌 原稿料	150,000	38,000	
会議費	15,000	6,880	理事会軽食代 + お茶代
放射線化学討論会援助	200,000		
先端放射線化学シンポジウム援助	100,000		
若手の会夏の学校援助	150,000		
学会賞	100,000	24,024	
企画委員会経費	75,000		
国際交流委員会経費	75,000	17,992	弁当代等
編集委員会経費	200,000		
日本放射線研究連合負担金	50,000		
ホームページ運営費	60,000		
予備費	200,000	4,100	WEB サーバー + ドメイン年間使用料
小計	2,095,000	656,034	
繰越金	1,997,094	3,207,351	
合計	4,092,094	3,869,385	

本 会 記 事

平成 23 年度 入退会希望者一覧

入会

会員種別	会員番号	会員名	所属所属機関名	紹介者
正会員	667	山本 洋揮	大阪大学産業科学研究所	田川 精一
正会員	668	浅井 圭介	東北大学大学院 工学研究科 応用化学専攻	越水 正典
正会員	671	黒田 隆之助	(独)産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 光量子 G	田中 真人
学生会員	672	Phantira Lertnaisat	東京大学	勝村 庸介
学生会員	673	Chen Zhe	産業技術総合研究所	楊 金峰
正会員	674	松本 裕之	岩崎電気株式会社 研究開発部	小島 拓治

退会

会員種別	会員番号	会員名	所属所属機関名	退会予定日
正会員	67	岡崎 清		2012/8/31
正会員	111	木下 忍	岩崎電気(株)技術研究所	2012/8/31
学生会員	501	中山 公志	Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry	2012/8/31
学生会員	515	中山 大	学校法人重里学園専修学校	
学生会員	646	翠川 匡道	東京大学大学院	

平成 23 年度 日本放射線化学会賛助会員

(株) アイ・エレクトロン
ビーム

(株) NHV コーポレーション
<http://www.nhv.jp>

(株) イー・シーイー

(株) 環境浄化研究所

(独) 日本原子力研究開発機構
<http://www.jaea.go.jp>

四国電力(株)

ビームオペレーション(株)

住友電気工業(株)
<http://www.sei.co.jp>

(財) 放射線利用振興協会

ラジエ工業(株)
<http://www.radia-ind.co.jp>

マイクロ電子(株)

レーベン館(株)

DIC グラフィックス(株)

放射線化学 第94号

平成24年9月30日発行

発行所 日本放射線化学会

<hirade.tetsuya@jaea.go.jp>

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

平出哲也(日本原子力研究開発機構・東海)

TEL: 029-282-6552, FAX: 029-282-6716

編集委員長 小林 慶規

編集委員 工藤 久明

廣木 章博 熊田 高之

山本 洋揮 越水 正典

泉 佳伸 松本 裕之

藤井 健太郎 永石 隆二

伊藤 賢志 岡 壽崇

郵便振替口座

長野 00540-9-34599

日本放射線化学会

発行人 中川 和道