平成 25 年 9 月発行

ISSN 2188-0115

放射線化学

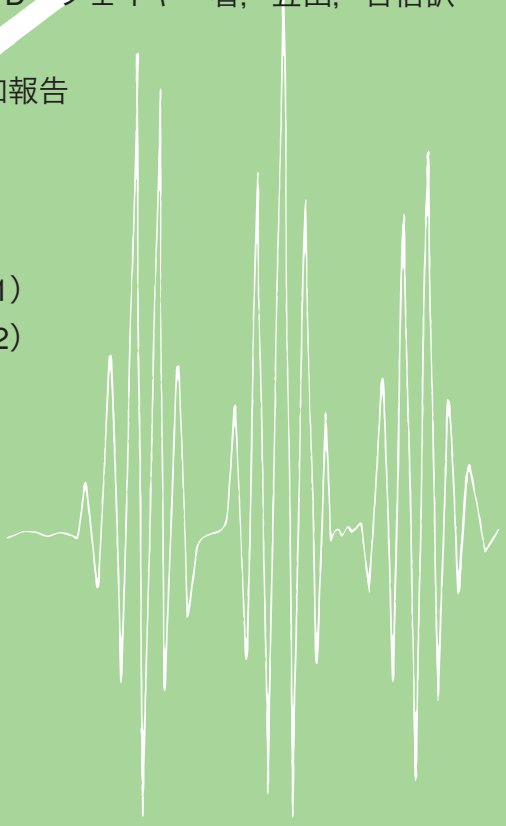
2013 NO. 96

RADIATION CHEMISTRY

日本放射線化学会 JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

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

〈巻頭言〉
量子ビームによるモノづくり
〈特集記事：X 線自由電子レーザー〉
はじめに：X 線自由電子レーザーによる光科学の開拓
SACLA の概要：光源特性と利用実験技術
Coherent Diffraction Imaging and SACLA
フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下のその場 XFEL 回折計測
X 線自由電子レーザーを用いたフェムト秒タンパク質 X 線結晶構造解析
XFEL による希ガス原子の段階的多光子多重イオン化
おわりに：SACLA と XFEL 利用研究の可能性
〈受賞記事〉
希ガス液体の放射線効果
固体シンチレーション機構の探究と新規高性能シンチレータの創出
〈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 5 回
〈書評〉
「絶対微小 日常生活を量子論で理解する」マイケル・D・フェイヤー著，丑田，吉信訳
〈海外レポート〉
The 28th Miller Conference in Radiation Chemistry 参加報告
3rd Asian Congress of Radiation Research 参加報告
ラドテックアジア 2013 報告
〈ニュース〉
第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会 参加報告（1）
第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会 参加報告（2）
〈お知らせ〉
第 56 回放射線化学討論会プログラム
日本放射線化学会各賞選考結果の報告
APSRC2014 のお知らせ
〈本会記事〉
〈賛助会員名簿〉



Japanese Society of RADIATION CHEMISTRY

HOKAER(96)1–96(2013)

放射線化学

2013 No.96

〈巻頭言〉

量子ビームによるモノづくり ····· 玉田 正男 ··· 1

〈特集記事：X 線自由電子レーザー〉

はじめに：X 線自由電子レーザーによる光科学の開拓 ····· 登野 健介 ··· 3

SACLA の概要：光源特性と利用実験技術 ····· 登野 健介 ··· 7

Coherent Diffraction Imaging and SACLA ····· Changyong Song ··· 15

フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下のその場 XFEL 回折計測 ····· 佐野 智一 ··· 23

X 線自由電子レーザーを用いたフェムト秒タンパク質 X 線結晶構造解析
····· 吾郷 日出夫, 平田 邦生, 上野 剛, 山本 雅貴 ··· 29

XFEL による希ガス原子の段階的多光子多重イオン化
····· 福澤 宏宣, 本村 幸治, 永谷 清信, 和田 真一, 八尾 誠, 上田 潔 ··· 37

おわりに：SACLA と XFEL 利用研究の可能性 ····· 登野 健介 ··· 41

〈受賞記事〉

希ガス液体の放射線効果 ····· 月出 章 ··· 45

固体シンチレーション機構の探究と新規高性能シンチレータの創出 ····· 越水 正典 ··· 57

〈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 5 回
····· 小林 慶規, 岡 壽崇 ··· 67

〈書評〉

「絶対微小 日常生活を量子論で理解する」マイケル・D・フェイヤー著，丑田，吉信訳
····· 小林 一雄 ··· 75

〈海外レポート〉

The 28th Miller Conference in Radiation Chemistry 参加報告 ····· 近藤 孝文 ··· 76

3rd Asian Congress of Radiation Research 参加報告 ····· 岡 壽崇 ··· 77

ラドテックアジア 2013 報告 ····· 鷲尾 方一 ··· 78

〈ニュース〉

第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会 参加報告（1） ····· 雨宮 拓也 ··· 80

第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会 参加報告（2） ····· 佐野 陽祐 ··· 81

〈お知らせ〉

第 56 回放射線化学討論会プログラム ····· 林 慎一郎 ··· 82
日本放射線化学会各賞選考結果の報告 ····· 河内 宣之 ··· 88
APSRC2014 のお知らせ ····· 工藤 久明 ··· 89
〈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.

Houshasenkagaku (Radiation Chemistry)
(96)1–96(2013)

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry
"Radiation Chemistry"
No.96, September 2013

Preface

Radiation processing using quantum beams · · · Masao Tamada · · · 1

Feature Articles: X-Ray Free Electron Laser

Introduction: X-Ray Free Electron Laser Opens the Frontier of Photon Science · · · Kensuke Tono · · · 3

SACLA Overview: Performance and Experimental Instruments · · · Kensuke Tono · · · 7

Coherent Diffraction Imaging and SACLA · · · Changyong Song · · · 15

In-situ X-ray Free Electron Laser Diffraction under under femtosecond laser-driven shock compression of solids · · · Tomokazu Sano · · · 23

Femtosecond protein crystallogaphy at SACLA · · · Hideo Ago, Kunio Hirata, Go Ueno and Masaki Yamamoto · · · 29

Sequential multiphoton multiple ionization of rare-gas atoms by X-ray free-electron laser · · · Hironobu Fukuzawa, Koji Motomura, Kiyonobu Nagaya, Shin-ichi Wada, Makoto Yao and Kiyoshi Ueda · · · 37

Conclusions and Future Perspectives: Upgrades of SACLA and Advanced Scientific Applications of XFEL · · · Kensuke Tono · · · 41

JSRC Awards

Radiation Effects in Rare Gas Liquids · · · Akira Hitachi · · · 45

Research on scintillation mechanism in solids and fabrication of novel high-quality scintillation materials · · · Masanori Koshimizu · · · 57

Serial Course

Foundations of Radiation Chemistry –Early Processes of Radiolysis– by V. M. Byakov and S. V. Stepanov, Part 5 · · · Yoshinori Kobayashi and Toshitaka Oka · · · 67

Book Review

Review on "Absolutely Small How Quantum Theory Explains Our Everyday World", Translated by K. Ushida and J. Yoshinobu, Kagakudojin · · · Kazuo Kobayashi · · · 75

Overseas

A report on the 28th Miller Conference in Radiation Chemistry · · · Takafumi Kondoh · · · 76

Report on the 3rd Asian Congress of Radiation Research ····· Toshitaka Oka ··· 77
Report of the 13th International Conference on Radiation Curing in Asia (RadTech Asia 2013)
····· Masakazu Washio ··· 78

News

The 50th Annual Meeting on Radioisotope and Radiation Research (1)
····· Takuya Amemiya ··· 80

The 50th Annual Meeting on Radioisotope and Radiation Research (2) ····· Yosuke Sano ··· 81

Information

Notice of the 56th Radiation Chemistry Symposium ····· Shin-ichiro Hayashi ··· 82

Notice of the Selection Committee for 2012 JSRC Awards ····· Noriyuki Kouchi ··· 88

Announcement of APSRC2014 ····· Hisaaki Kudo ··· 89

Announcements

Support Members

巻　頭　言

量子ビームによるモノづくり

日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所　　玉田 正男

科学技術イノベーション総合戦略が平成 25 年 6 月 7 日に閣議決定され，日本の経済再生に科学技術イノベーションが期待される時代が到来した．この総合戦略では，「科学技術イノベーションが経済社会のニーズに適応し，その成果を還元させて役立っているか．それを常に念頭に置きながら，研究開発活動が進められているか」を再考する必要があると述べている．

高崎量子応用研究所（高崎研）は，昭和 38 年（1963 年）4 月，日本原子力研究所高崎研究所として群馬県高崎市に設置されて以来，半世紀に渡って原子力のエネルギー利用と車の両輪のように進められて来た放射線利用に係わる研究開発とその産業応用を一貫して進めてきた．現在，高崎研はイオンビーム，電子線，ガンマ線の照射施設を有し，量子ビーム利用プラットホームの一端を担う研究所として，産業界との密接な連携のもとに実用化を目指した研究開発に日々取り組んでいる．最近では，高分子の機能化が可能なグラフト重合によりセシウムを吸着除去できるフィルタやイオンビーム育種技術により芳香性の香りの高い清酒が醸造できる酵母が開発されて，技術移転され，製品化に至っている．このような量子ビームによるモノづくりの特長は，量子ビームの試料への照射による高エネルギー付与で形成される活性種に基づくクリーンなプロセスであること，また，これまでの化学的な手法で達成した機能や性能をはるかに凌駕するモノやこれまでに実現できなかった新しい特性を有するモノが開発できることにある．これらの特長を生かして見出されたシーズは，技術移転を推し進める上で従来製品との性能比較において非常に有利であり，量子ビームによるモノづくりの大きなメリットとなっている．

数多く蓄積するこのようなシーズを技術移転するためには，学会や展示会などでのシーズに関する情報の発信，社会の要求を的確に捉えるための情報収集を継続して行かなければならない．その中で，民間企業等から寄せられる技術相談は，多種多様なニーズの宝庫である．技術相談において，解決したい課題として提案されるニーズとシーズとを照らし合わせて行くことにより，技術移転の可能性が見え隠れする．さらに，量子ビームを用いた技術課題の解決策はこれまでにない新しい発想として注目され，ニーズとシーズの出会いが実ることが多い．実用化に進むための第一の障壁として，シーズ志向からニーズ志向への研究開発の転換を意味する「魔の川」は，このような機会があると容易く渡ることができる．民間企業等との共同研究での目標の設定とマイルストーン，短期決戦での検証データなどの迅速な対応が可能となれば，製品としての信頼性や販売可能なコストなどを達成する第二の障壁である「死の谷」を飛び越えることができる．また，技術移転を進める上で，知的財産権である特許は非常に重要である．すでに特許化された技術であれば，保護されている発明の実施許諾となるため特許侵害の危険性を回避した技術移転が可能となる．特許は学会発表や論文投稿を行うことで新規性が喪失してしまうため，原則として学会発表や論文投稿を行う前に出願する必要がある．学会発表や論文投稿を急ぐがあまり，出願の機会を逸すると技術移転の機会が生じた場合，発明は保護されていないため，許可なく自由に使用され，悔しい思いをすることにもなりかねない．第三の障壁は「ダーウィンの海」で，事業化に成功して新製品が開発されても，他企業を相手にした競争が待ち受けており，特に需要が大きく商品価値の高い製品では競合製品の登場は避けられない．したがって，如何に高性能なモノ，量子ビームでしか作製できないモノを開発することがポイントであり，弱肉強食のダーウィンの海を泳ぎ切ることができるかどうかと言うことになる．

以上のことから，新しいシーズの開発は，社会のニーズに適応した研究にとって極めて重要であり，その点からも多様な量子ビームを駆使した研究開発を鋭意進めなければならないと考えている．加えて，研究人材や研究環境の充実も重要であり，研究開発への情熱を維持して，他に追従を許さない研究分野を選択し，社会に役立つ研究をめざしてほしいと願っている．

Radiation processing using quantum beams
Masao Tamada (*Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency*),
〒370–1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL: 027–346–9211, FAX: 027–347–2561,
E-mail: tamada.masao@jaea.go.jp

特 集 記 事

はじめに：X 線自由電子レーザーによる光科学の開拓

公益財団法人高輝度光科学研究センター　登野 健介*

This article briefly introduces SACLA (SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser), describing where x-ray free electron lasers (XFELs) stand in the evolution of synchrotron radiation (SR) sources, background and construction history of XFEL in Japan, and what kind of results XFEL is expected to yield. SACLA offers outstanding performance which is far different from that of the existing SR sources. It provides x-ray pulses with high peak power, nearly full spatial coherence, and femtosecond temporal width. Some examples are given to show how the capabilities of SACLA are utilized in experiments and lead us to discoveries in various fields of science.

Keywords: synchrotron radiation, XFEL, SACLA, photon science

X 線源の進化の歴史で特筆すべき出来事のひとつは，シンクロトロン放射光（以下単に「放射光」と記す）の登場である．現在，放射光は物質・生命科学の幅広い分野で活用され，学術界はもちろん，産業界においても重要な研究開発基盤として認識されている．加速器中の荷電粒子からの放射光は 1940 年代に初めて観測され，1960 年代から実験用の X 線源として用いられるようになる[1,2]．ただ，「第一世代」と呼ばれる当時の光源は，高エネルギー物理学実験用の加速器を副次的に利用したものであった．やがて，放射光の高い輝度や幅広い波長範囲といった有用性が認識され，1970 年代からは放射光利用に特化した加速器が建設されるようになる（第二世代放射光源）．日本においては 1982 年，現在の高エネルギー加速器研究機構に 2.5 GeV 蓄積リング光源（フォトンファクトリー）が建設された[3]．その後，アンジュレーターやウィグラーと呼ばれる挿入光源が開発され，さらに高い輝度の X 線を発生させることが可能となった．現在主流となっている蓄積リングは挿入光源の利用を前提として設計されており，第三世代放射光源と呼ばれている．我が国では 1997 年に SPring-8 が完成し，ヨーロッパの ESRF，アメリカの APS とともに世界を代表する大型第三世代光源として最先端研究の舞台を提供している[4]．

2000 年代に入って X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser，XFEL) の建設がアメリカとヨーロッパで開始された[5,6]．米国の SLAC National Accelerator Laboratory では Linac Coherent Light Source (LCLS) と呼ばれる XFEL 施設が 2009 年に完成し，波長 1.5 Åの XFEL の発振に成功した[7]．ヨーロッパでは，Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) にて European XFEL が建設中である（2015 年運転開始予定）．また，韓国の Pohang Accelerator Laboratory，スイスの Paul Scherrer Institute においても XFEL の建設が進められている（それぞれ 2015 年，2016 年運転開始予定）．

我が国では 2001 年度に，真空封止アンジュレーターを利用した小型 XFEL の開発計画「SPring-8 Compact SASE Source (SCSS)」プロジェクトが理化学研究所において策定された[8]．2005 年度には原理実証のために加速エネルギー 250 MeV のプロトタイプ機（SCSS 試験加速器）の製作が開始される[9]．そして 2006 年度には理化学研究所と高輝度光科学研究センターにより XFEL 計画合同推進本部が組織され，2010 年度までの 5 年間で SACLA (SPring-8 Angstrom Compact

Introduction: X-Ray Free Electron Laser Opens the Frontier of Photon Science

Kensuke Tono* (*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*),
〒679–5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1–1–1 公益財団法人高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室
TEL: 0791–58–0831 内線 3321, FAX: 0791–58–0830,
E-mail: tono@spring8.or.jp

free-electron LAser) が建設された[10]．完成後約 1 年間の調整運転を経て，2012 年 3 月に一般ユーザーへの供用がスタートした．2012 年度には延べ約 3100 時間のユーザー利用実験が実施され，施設側の調整運転を含めた年間総運転時間は約 7000 時間に及んだ．

SACLA の XFEL の主な特徴としては，次の 3 点が挙げられる．

- 30 GW を超える高いピークパワーを有する．
- 空間的コヒーレンスが完全に近い．
- 10 fs 以下の超短時間パルスである．

このような特徴はこれまでの X 線とは一線を画すものであり，XFEL を利用した実験は，既存の X 線分析技術とは本質的に異なるものとなりうる．例えば，高いピークパワーとコヒーレンスを活かすことで，単一パルスの照射によって試料の回折像を記録し，構造を再構成することが可能となる．しかも，フェムト秒領域の超短時間パルスであるため，原子や分子の運動の時間スケールよりもはるかに短い露光時間で測定することができる．このことは，時間的にも空間的にも平均化されていない構造情報が得られることを意味している．したがって，局所的な密度ゆらぎやショットノイズ的なイベントがトリガーとなって進行するような現象であっても測定の対象となり得る．また，測定試料の放射線損傷の問題も，XFEL の特徴を利用して克服することが可能である．従来の X 線源を用いた測定においては，測定中の放射線損傷は本質的に避けることができない．当然のことながら XFEL の場合も損傷は不可避であるが，フェムト秒の露光によって損傷が進む前の試料の姿を捉えることができる．タンパク質結晶構造解析など，これまで試料の損傷に悩まされてきた実験手法において，大きな進展が期待されている．さらに，X 線回折法などの直接的な構造解析法にフェムト秒の時間分解能が与えられれば，分光学的手法が主流となっている高速現象の研究に強力な武器が加わることになる．原子・分子の X 線励起ダイナミクスや X 線光学の研究においても，非線形過程が顕著になる光強度領域において実験が可能になれば，新たな領域に踏み出すことができる．

今回の XFEL 特集記事では，XFEL の特徴を活かした実験事例として，コヒーレント回折イメージング，タンパク質結晶構造解析，時間分解 X 線回折，XFEL 励起反応ダイナミクス追跡を取り上げる．XFEL の黎明期に新たな研究分野を開拓しつつある研究者達の情熱に触れていただきたい．

〈参 考 文 献〉

1) H. Winick (ed), Synchrotron Radiation Research, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
2) J.P. Blewett, J. Synchrotron Rad., 5 (1998) 135.
3) K. Kohra, T. Sasaki, Nucl. Instrum. Methods, 208 (1983) 23.
4) H. Kamitsubo, J. Synchrotron Rad., 5 (1998) 162.
5) J. Arthur, P. Anfinrud, P. Audebert, K. Bane, I. Ben-Zvi, V. Bharadwaj, R. Bionta, P. Bolton, M. Borland, P.H. Bucksbaum, R.C. Cauble, J. Clendenin, M. Cornacchia, G. Decker, P. Den Hartog, S. Dierker, D. Dowell, D. Dungan, P. Emma, I. Evans, G. Faigel, R. Falcone, W.M. Fawley, M. Ferrario, A.S. Fisher, R.R. Freeman, J. Frisch, J. Galayda, J.-C. Gauthier, S. Gierman, E. Gluskin, W. Graves, J. Hajdu, J. Hastings, K. Hodgson, Z. Huang, R. Humphry, P. Ilinski, D. Imre, C. Jacobsen, C.-C. Kao, K.R. Kase, K.-J. Kim, R. Kirby, J. Kirz, L. Klaisner, P. Krejcik, K. Kulander, O.L. Landen, R.W. Lee, C. Lewis, C. Limborg, E.I. Lindau, A. Lumpkin, G. Materlik, S. Mao, J. Miao, S. Mochrie, E. Moog, S. Milton, G. Mulhollan, K. Nelson, W.R. Nelson, R. Neutze, A. Ng, D. Nguyen, H.-D. Nuhn, D.T. Palmer, J.M. Paterson, C. Pellegrini, S. Reiche, M. Renner, D. Riley, C.V. Robinson, S.H. Rokni, S.J. Rose, J. Rosenzweig, R. Ruland, G. Ruocco, D. Saenz, S. Sasaki, D. Sayre, J. Schmerge, D. Schneider, C. Schroeder, L. Serafini, F. Sette, S. Sinha, D. van der Spoel, B. Stephenson, G. Stupakov, M. Sutton, A. Szoke, R. Tatchyn, A. Toor, E. Trakhtenberg, I. Vasserman, N. Vinokurov, X.J. Wang, D. Waltz, J.S. Wark, E. Weckert, Wilson-Squire Group, H. Winick, M. Woodley, A. Wootton, M. Wulff, M. Xie, R. Yotam, L. Young, A. Zewail, Linac Coherent Light Source (LCLS) Conceptual Design Report, SLAC, Stanford, 2002.
http://www-ssrl.slac.stanford.edu/lcls/cdr/
6) M. Altarelli, R. Brinkmann, M. Chergui, W. Decking, B. Dobson, S. Dusterer, G. Grubel, W. Graeff, H. Graafsma, J. Hajdu, J. Marangos, J. Pfluger, H. Redlin, D. Riley, I. Robinson, J. Rossbach, A. Schwarz, K. Tiedtke, T. Tschentscher, I. Vartaniants, H. Wabnitz, H. Weise, R. Wichmann, K. Witte, A. Wolf, M. Wulff, and M. Yurkov (Eds.), XFEL: The European X-Ray Free-Electron Laser, Technical De-

sign Report, DESY, Hamburg, 2006.
7) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, Nature Photonics, 4 (2010) 641.
8) T. Tanaka, T. Shintake (Eds.), SCSS X-FEL Conceptual Design Report, RIKEN Harima Institute, Sayo, 2005.
9) T. Shintake, H. Tanaka, T. Hara, T. Tanaka, K. Togawa, M. Yabashi, Y. Otake, Y. Asano, T. Bizen, T. Fukui, S. Goto, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, T. Inagaki, S. Inoue, M. Ishii, Y. Kim, H. Kimura, M. Kitamura, T. Kobayashi, H. Maesaka, T. Masuda, S. Matsui, T. Matsushita, X. Marechal, M. Nagasono, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, K. Onoe, K. Shirasawa, T. Takagi, S. Takahashi, M. Takeuchi, K. Tamasaku, R. Tanaka, Y. Tanaka, T. Tanikawa, T. Togashi, S. Wu, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, H. Kitamura, T. Ishikawa, Nature Photonics, 2 (2008) 555.
10) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X.M. Marechal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, Nature Photonics, 6 (2008) 540.

特 集 記 事

SACLA の概要：光源特性と利用実験技術

公益財団法人高輝度光科学研究センター　登野 健介*

Since SACLA, an X-ray free-electron-laser (XFEL) facility, started user operation in March 2012, it has been providing unprecedented opportunities for XFEL experiments, in which samples are probed with a coherent X-ray pulse with a temporal width below 10 fs and a peak power above 30 GW. Fundamental instruments for XFEL experiments have been extensively developed at SACLA to cover various fields of science. This article gives an overview of the XFEL and experimental instruments of SACLA.

Keywords: X-ray free electron laser, SACLA, X-ray science

1　はじめに

2011 年の初めに完成した SACLA は，わずか 3 か月という短期間の調整運転を経て，波長 1.2 Åの X 線レーザー発振を実現させた[1,2]．その後も光源と光ビームラインの精密調整が続けられ，2012 年 3 月には供用運転が開始されることとなる．2013 年 8 月現在，供用開始後約 1 年と半年が過ぎ，利用研究の成果も徐々に発表されはじめている[3,4]．

SACLA は 8 GeV 線型加速器を備え，SCSS の思想に基づいたコンパクトな XFEL 光源となっている．欧米の XFEL のおよそ 1/2 から 1/3 の電子加速エネルギーにも関わらず，世界最短波長の 0.6 Åのレーザー発振を記録している．さらに小型という特徴は，安定性にも有利に働く．例えば SACLA の光の強度変動は，XFEL の発振原理に由来する統計的揺らぎのレベルに抑えられている．このような SACLA の優れたパフォーマンスを最大限に活用して研究を行うためには，信頼性の高い利用実験基盤が必要である．光ビームライン，実験ステーション，検出器，データ収集システムといった基盤設備が整備され，XFEL 利用研究の舞台を提供している．

本記事においては，SACLA の XFEL 光源を概説するとともに，ビームラインや実験ステーションなどの XFEL 利用基盤技術を紹介する．

2　XFEL の発生と SACLA の光特性

FEL は，アンジュレーター内を通過する電子ビームを媒質としてレーザー増幅を行う．アンジュレーターは，極性を交互に変えた磁石列を電子ビーム軌道の上下に配置し，交番磁場を発生させる装置である．この交番磁場内を進む電子ビームに光の波長周期の密度変調を与え，発達した放射場（レーザー場）との相乗作用でコヒーレントな電磁放射を促す．このような原理が提案されたのは 1970 年代のことであり[5]，以降，波長の制約がないコヒーレント光源として実現に向けた開発が進められてきた．初期に登場した FEL は光共振器型と呼ばるものであった．これは，アンジュレーターの両側に高反射率ミラーを置いて共振器を構成し，中で光と電子を相互作用させて電子ビームに密度変調を与えるものである．ただし，このような方法で発生させられるレーザーの波長はミラー材質によって制限されてしまう．現状では X 線領域に高反射率ミラーが存在しないため，光共振器型の XFEL の実現は難しい．

共振器を用いない方法のひとつとして，自己増幅自発放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission，SASE) がある[6,7]．この方法は，長いアンジュレーターを利用してシングルパスで XFEL を発振させるもので，既に LCLS と SACLA によって実現されている．アンジュレーター内で蛇行を繰り返す電子ビームは，自分自身

SACLA Overview: Performance and Experimental Instruments
Kensuke Tono* (*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*),
〒679–5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1–1–1 公益財団法人高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室
TEL: 0791–58–0831 内線 3321, FAX: 0791–58–0830,
E-mail: tono@spring8.or.jp

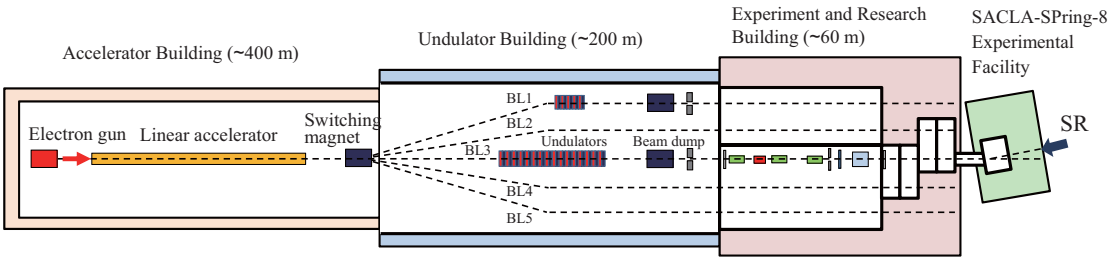


Figure 1　SACLA の模式図.

の出す放射光のポンデラモーティブポテンシャルに捕捉され，進行方向に沿ってエネルギー変調を受ける．このエネルギー変調は電子ビームの密度変調へと変換され，さらに蛇行を繰り返すうちに密度変調が徐々に強調されていく．そして発達した放射場と密度変調電子ビームとのエネルギー交換によって放射場のエネルギーは指数関数的に増大し，レーザー出力が飽和に達する．以上のような SASE 過程では電子ビームの密度揺らぎ（ノイズ）がレーザー増幅の源となっている．したがって，光共振器を用いる場合のようなシングルモードの光を得ることは難しく，マルチモード発振となる．すなわち，SASE 型 FEL のスペクトルはシングルピークではなく，各光学モードに対応したスパイクが連なったものとなる．

より単色性の高い XFEL を発生させる方法も考案されており，代表的なものがシード法である．この方式では，外部から放射場（シード光）を導入して電子ビームの密度変調を促す．シード光として光学レーザーの高次高調波を利用する方法については，既に紫外から軟 X 線領域における原理実証が行われている[8,9]．ただし，硬 X 線領域に至る高次高調波を発生させるのは容易ではない．そこで，アンジュレーターの途中に設置した分光器で SASE 型 FEL を単色化し，シード光として用いる方法（セルフシード法）が有望となっている[10]．既に LCLS において，ダイヤモンド分光結晶を利用したセルフシード方式による狭帯域 XFEL の発振に成功している[11]．現在，SACLA においてもシード型 XFEL の開発が進められている．

SACLA の模式図を図 1 に示す．建屋は加速器棟，光源棟，実験研究棟で構成される．加えて，SACLA-SPring-8 相互利用実験施設が，実験研究棟と SPring-8 蓄積リングに挟まれた位置に建っている．この施設では，SACLA と SPring-8 の両方のビームを利用することができる．加速器棟には約 400 m にわたって線形加速器が収納され，光源棟にはアンジュレーターと光ビームラインのフロントエンドセクションが設置されている．ビームラインは最大 5 本まで設置可能で，加速器最下流部分の振分けマグネットによって電子ビームを各ラインに分配する．現在は硬 X 線 FEL ビームライン (BL3) と広帯域自発放射ビームライン (BL1) の 2 本が稼働中である．以下では BL3 について解説を行う．BL3 の XFEL の主な特性として以下のものが挙げられる．

- 短波長（最短 0.6 Å）
- 高いピークパワー
- 完全に近い空間コヒーレンス
- 短時間パルス

短周期の真空封止アンジュレーター（磁場周期 18 mm）を採用することにより，8 GeV の電子ビームエネルギーで世界最短波長の 0.6 Åの X 線レーザーを供給している．例として光子エネルギー 10 keV（波長 1.2 Å）における特性を表 1 に示す． ピークパワーは 30 GeV を超え，パルス幅は 10 fs を切っている．表中のアンジュレータ偏向定数（K 値）は磁場強度を表すパラメーターで，光子エネルギーを決定する主要パラメーターのひとつである．SACLA のアンジュレータでは，磁極間の距離を調節して K 値を連続的に変化させることができる．このため，光子エネルギーを連続的に変化させることが可能である．例えば電子エネルギー 8 GeV の場合に K 値を 2.1 から 1.1 まで変化させると，光子エネルギーを 10 から 20 keV 超まで走査することができる．電子エネルギーを下げれば，より低いエネルギーの光を供給することも可能である．

図 2 に, 10 keV におけるスペクトルを示す．約 40 eV の半値全幅 (FWHM) のエンベロープ中に多数のスパイク状の微細構造が観測される．上述のように，これらのスパイクは SASE 方式の XFEL では避けられないものである．スパイクの幅は，XFEL のパルス時間幅と関連付けることができる．Inubushi らは，電子バン

Table 1　光子エネルギー 10 keV における BL3 の光特性.

Parameter	Value
Electron beam energy (GeV)	8
Repetition rate (Hz)	60 (maximum)
Undulator deflection parameter (K value)	2.1
Photon energy (keV)	10
Bandwidth	5×10^{-3}
Beam size at EH2 (mm, FWHM)	0.3
Peak power (GW)	> 30
Pulse energy (mJ)	0.3
Pulse duration (fs)	< 10
Photons per pulse	2×10^{11}

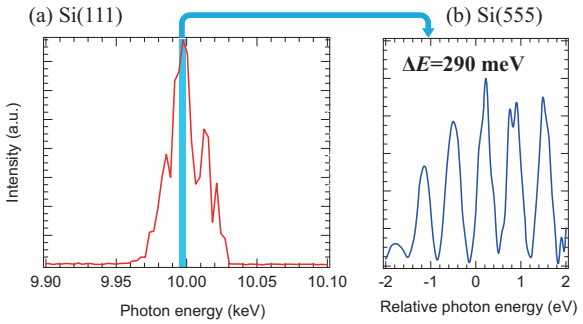


Figure 2　10 keV における XFEL のスペクトル．(a) 全体のエンベロープ．(b) 4 eV の範囲を高分解能モードで測定した場合.

チ長をパラメーターとしたシミュレーションを行い，スペクトルの測定結果と比較して時間幅を見積もった[12]．図 2 のスペクトルの場合は，8.9 fs (FWHM) という値が得られている．電子バンチの圧縮条件を変えることで，ある程度パルス時間幅を変えることが可能である．なお，SASE 型 XFEL ではスペクトルの構造がパルス毎に変動するため，実験をする際には注意が必要である.

3　光ビームライン

SACLA の XFEL を有効に利用して研究を行うためには，信頼性の高い光ビームラインが必要となる．BL3 の光ビームラインは基幹光学系，光診断システム，実験ステーションから構成され，XFEL の加工と輸送，光特性の測定，利用実験環境の提供といった役割を担う．以下に，光ビームラインの主要構成要素について紹介する.

3.1　基幹光学系

基幹光学系は，利用者にとって使いやすいかたちで XFEL の光を届ける役割を担う．すなわち，光源から放射される光から実験に必要な空間領域および周波数成分だけを切り出し，実験ステーションまで輸送するためのシステムである．安全上と実験上の理由から，XFEL と同軸上に伝播してくるガンマ線を分離する必要がある．図 3 に主要光学機器の配置図を示す．スリットは不要な軸外放射を除去し，必要な空間領域の切り出しに用いられる．周波数成分の切り出しには，二結晶分光器または全反射平面ミラーを利用する (図 3(b))．これらの基幹光学系はすべての実験に共通して利用されるため，光学ハッチに集約されている．これにより各実験ハッチ内の常設光学機器を最小限にとどめ，実験用のスペースをなるべく広く確保することができる.

全反射平面ミラーは二枚一組で使用され，光学ハッチには視斜角の異なる二組のミラー対が備えられている．一枚目のミラー（図 3 の M1）で上方に向けて光を反射させ，等しい視斜角をもつ二枚目のミラー (M2a または M2b) で光軸を水平に戻す．全反射条件を満たす光子エネルギーの上限は視斜角とミラー材質によって決まっており，一方のミラー対 (M1 と M2a) の上限は 7.5 keV（視斜角 4 mrad），もう一方のミラー対 (M1 と M2b) の上限は 15 keV（視斜角 2 mrad）である．い

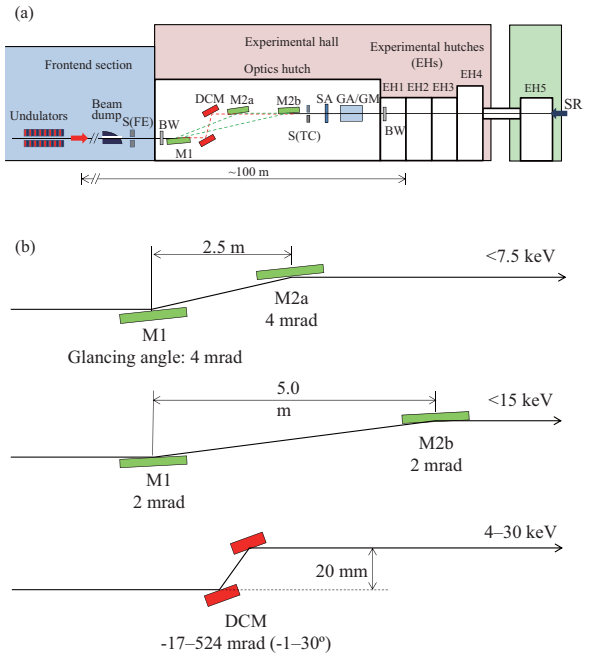


Figure 3　BL3 の基幹光学システム．S (FE)：フロントエンドスリット．BW：ベリリウム光学窓．M1, M2a, M2b：平面ミラー．DCM：二結晶分光器．S (TC)：四象限スリット．SA：強度減衰板．GA/GM：強度減衰用ガスチャンバー/ガスモニター．

ずれのミラーも基板の材質はシリコンであり，反射率を高めるため表面に炭素コーティングが施されている．二結晶分光器は，Si 結晶の Bragg 反射を利用して特定の波長の光だけを透過させる．Si 111 反射を利用する場合，透過光のバンド幅は 10^{-4}（$\Delta E/E$）程度である．利用実験においては，二結晶分光器と全反射平面ミラーのどちらかを選択して利用することができる．どちらを使用する場合でも，出射ビームの位置は波長によらず一定になるように光学系が設計されている．

上で述べた光学機器に加えて，4 象限スリット，真空隔壁用の光学窓，強度減衰器などの機器も光学ハッチ内に設置されている．

3.2　光診断システム

光強度，空間プロファイル，波長などの光特性を定量的に評価することもビームラインの重要な役割である．光診断システムは，光源や光ビームラインの調整はもちろん，利用実験においても重要な役割を果たす．SASE 型 FEL では光特性がパルス毎に変動してしまうため，各パルスについて強度や波長などを実験と並行して記録しておく必要がある．したがって，XFEL の診断は非破壊測定であることが望ましい．

BL3 の診断機器の大部分は光学ハッチ内に集約されており，図 4 に示す配置となっている．以下に主なものを挙げる．

- スクリーンモニター（空間プロファイル測定）
- ビームモニター（強度，位置測定）
- 波長モニター（中心波長測定）
- ガスモニター（強度測定）

これらの診断機器では，光軸上に導入されたダイヤモンド薄膜や希ガスを媒体とし，パルス毎に測定を行う．X 線透過率の高い媒体を用いることで，実質的に非破壊測定となっている．測定が不要の場合は，媒体を光軸より退避させることができる．以下に，ビームモニターの原理と測定データを一例として紹介する．

ビームモニターは，光軸上のダイヤモンド薄膜（厚さ約 15 μm）からの後方散乱 X 線を検出し，XFEL の強度と重心位置を測定する[13]．図 5 に模式図を示す．ダイヤモンド薄膜の上流側に，光軸を囲む形で上下左右に 4 個のフォトダイオードが配置されている．上下左右 4 個のフォトダイオードからの出力を I_U，I_D，I_L，I_R とすると，パルスの強度はこれらの合計に比例

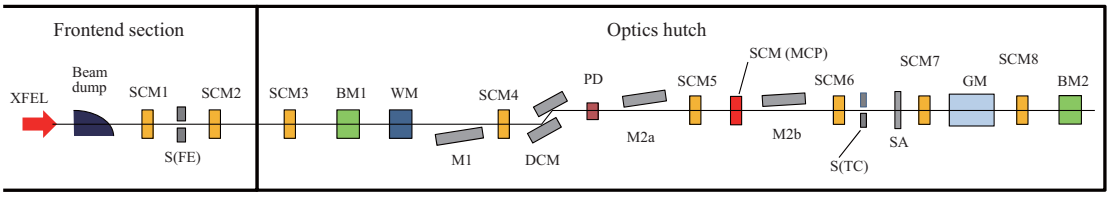


Figure 4　BL3 の光診断システム．SCM：スクリーンモニター．BM：ビームモニター．WM：波長モニター．PD：フォトダイオード．GM：ガスモニター．SCM (MCP)：MCP 付きスクリーンモニター．S (FE)：フロントエンドスリット．S (TC)：四象限スリット．

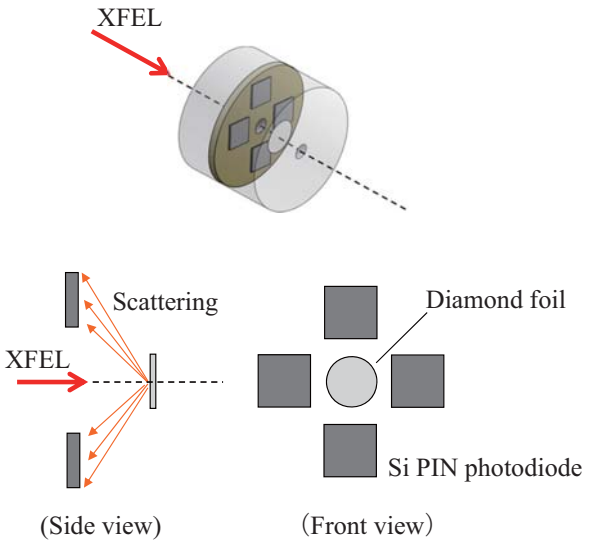


Figure 5　ビームモニターの模式図.

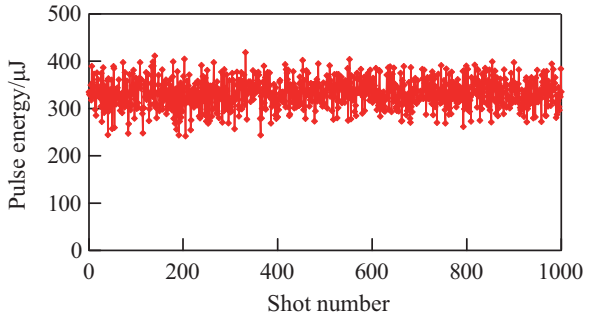


Figure 6　10 keV におけるビームモニターの強度計測データ.

する.

$$I \propto I_U + I_D + I_L + I_R \tag{1}$$

水平および鉛直方向の重心位置の変位 (x, y) については，変位が小さい場合に以下の比例関係が成り立つ.

$$x \propto \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \tag{2}$$

$$y \propto \frac{I_U - I_D}{I_U + I_D} \tag{3}$$

なお，強度については X 線放射計を用いて較正が行われている[14]．図 6 に強度の測定例を示す．基本的に，利用実験中は常に入射光強度がパルス毎に測定され，データベースに記録されている.

3.3　実験ステーション

光ビームラインの終点である実験ステーションは，放射線遮蔽ハッチ（実験ハッチ），ハッチ内部の実験装置群，ハッチ外の実験制御・データ取得 (DAQ; data acquisition) システムによって構成されている．2012 年 3 月の供用開始以来，X 線光学実験，蛋白質結晶構造解析，コヒーレント回折イメージング (CDI)，時間分解 X 線散乱・回折計測，多重イオン化ダイナミクス計測など，実験ステーションを舞台に多様な実験が行われている.

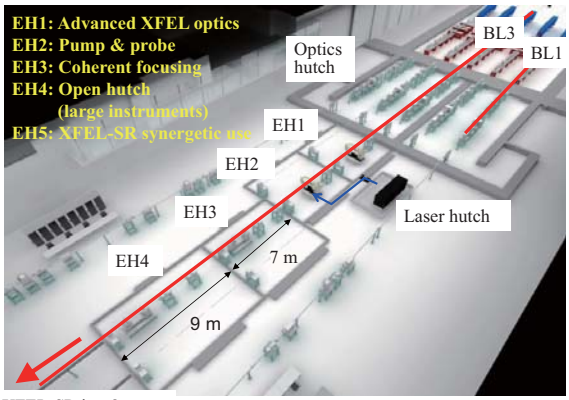


Figure 7　SACLA の実験ホールの鳥瞰図.

図 7 に SACLA の実験ホールの鳥瞰図を示す．ホール内には 4 個の実験ステーションがビームラインに沿って並んでいる．加えて，5 番目のステーションが SACLA–SPring-8 相互利用実験施設に設置されており，SACLA と SPring-8 の両方のビームラインより光が供給される．それぞれの実験ステーションには以下の名称が付けられている.

EH1　先進オプティクスステーション
EH2　ポンプ・プローブステーション
EH3　コヒーレント集光ステーション
EH4　大型装置ステーション
EH5　XFEL-放射光相互利用ステーション

基本的に，実験ステーションでは可搬の装置が実験ごとに入れ替えられ，多様な実験に対応できるようになっている．前述のように，全ての実験に共通で用いられる基幹光学系や光診断システムは光学ハッチ内に集約され，実験ハッチ内の常設機器は最小限にとどめられている．これにより，なるべく広い実験スペース

を確保することができる．以下では，ポンプ・プローブステーションとコヒーレント集光ステーションを紹介するとともに，DAQ システムを概説する．

3.3.1 ポンプ・プローブステーション (EH2)

ポンプ・プローブステーションでは，XFEL パルスと同期した光学レーザーを利用することができる．例えば，光学レーザーを照射された試料の応答を，X 線回折計測や X 線分光計測などによって追跡する実験が行われている．図 8(a) に光学レーザーの構成図を示す．チタンサファイアレーザーをベースとしたシステムとなっており，モード同期オシレータとチャープパルス増幅器が備えられている．チャープパルス増幅器の出口における典型的な出力は，波長 800 nm（基本波），パルスエネルギー約 5 mJ/pulse，時間幅約 25 fs である．さらに，光パラメトリック増幅器 (OPA) を用いることで，赤外から紫外線領域の光を供給することができる（図 8(b)）．レーザー本体は実験ハッチ外の専用ブースに収納されており（図 7 参照），他のステーションへもレーザー光を供給することが可能である．

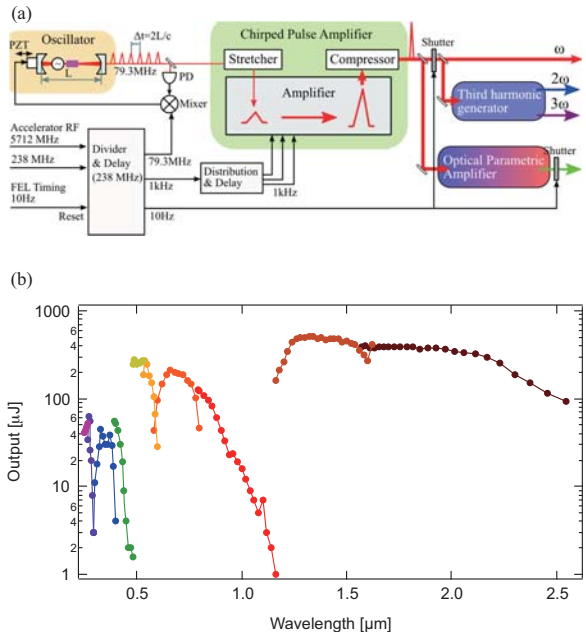


Figure 8　(a) 同期光学レーザーシステムの構成図．(b) OPA の出力曲線．

ポンプ・プローブ計測では，光学レーザーパルスと XFEL パルスの到達時間差（遅延時間）の制御が重要である．基本的に，光学遅延ステージと電気信号によって光学レーザーの出射タイミングを調整し，遅延時間を制御している．ただし，遅延時間に 100 fs 程度のジッターが含まれるため，現状では制御システムの分解能は数百 fs 程度である．さらに高い分解能が必要な場合は，遅延時間を計測して実験データとともに記録しておく必要がある．これにより，データ解析の段階で遅延時間順にデータを並び替えるポストプロセスが可能となる．ポンプ・プローブステーションには，10 fs オーダーの分解能で遅延時間を計測できるモニターが整備されている[15]．

3.3.2 コヒーレント集光ステーション (EH3)

コヒーレント集光ステーションにおいては，XFEL を 1 μm (FWHM) 程度に集光して利用することができる．したがって，高い光子密度が必要な実験が主に行われている．代表的な例を挙げると，コヒーレント X 線回折イメージング，微小蛋白質結晶構造解析，非線型 X 線光学などである．

集光光学系としては，Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーシステムが用いられている[16]．この KB ミラーの表面には，Elastic Emission Machining 法による超精密加工が施されており，コヒーレントな XFEL ビームの波面を乱すことなく集光することができる[17]．図 9 に，集光点におけるビームサイズの測定例を示す．なお，このステーションへは，レーザー専用ブースからレーザー光を導入することも可能である．

3.3.3 DAQ システム

XFEL の利用実験では，単一パルス光で有用なデータを取得するシングルショット計測が主流となっている．露光時間を 10 fs 以下（XFEL のパルス時間幅）に制限することによって，試料中の原子や分子の動きの影響を抑えるためである．また，単一パルスの照射で試料が破壊され，そもそも複数パルスによる計測が不可能な場合も多い．したがって，単一パルスの照射でなるべく高品質のデータを取得し，試料に関する情報を最大限に引き出す必要がある．このような要請に応えるため，シングルショット計測に対応した DAQ システムが整備されている．

SACLA で整備された X 線検出器や画像記録用のカメラなどは，基本的にパルス毎に計測を行うことが可能である．このような測定機器によって取得されたデータはデータベースに記録されており，必要に応じてダウンロードすることができる．また，実験で利用される測定機器だけでなく，ビームラインの光診断システムについても測定データがパルス毎に記録されている．データベース内のすべてのデータに共通のパル

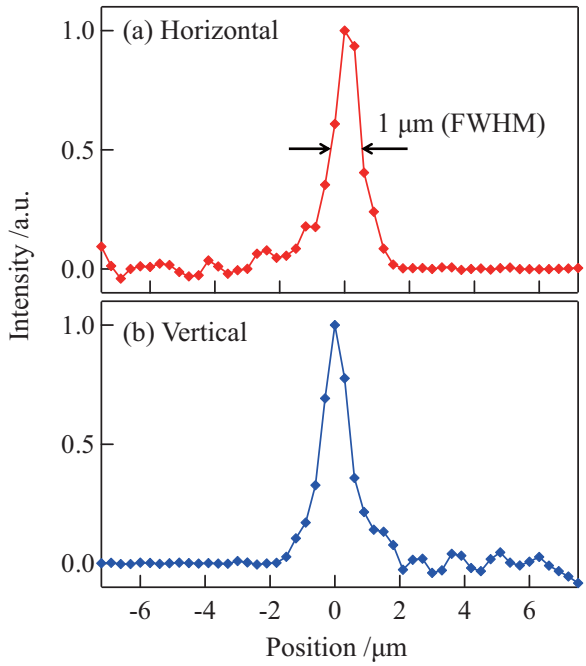


Figure 9　コヒーレント集光装置によって集光された XFEL のビーム形状．ナイフエッジスキャン法によって測定された．

ス番号を付与することで，各種のデータを対応付けられるようになっている．なお，ユーザーの持込み装置で取得したデータを SACLA 側のデータと対応させられるよう，共通のパルス番号を発行する仕組みも整えられている．

4　おわりに

この記事では，SACLA の光源と利用実験設備の現状を簡単に紹介した．SACLA が完成して 2 年以上が経過した現在，利用実験にますます高い精度が求められるようになってきている．このような要請に応えるため，光源と利用実験設備のアップグレードが進められている．加速器および現有ビームラインの性能向上はもちろんのこと，XFEL の単色性を向上させるためのシード技術の開発，大出力レーザーなどの外部光源との同時利用技術の開発などが進行中である．また，2014 年度中の供用開始を目指して，新規のビームライン (BL2) の建設が進められている．現状の利用課題の採択率は概ね 5 割を切っており，ビームタイムの不足が大きな問題となってきているが，BL2 の供用によって，利用機会の大幅な増大が期待される．このビームラインには BL3 で蓄積された技術が取り入れられたうえで，BL3 との差別化が図られるであろう．BL3 は汎用性と拡張性を重視したビームラインであり，様々な分野の先端的な研究に対応することが求められてきた．一方 BL2 においては，いくつかの特定分野における利用目的に沿うように性能を最適化させ，重点的に研究を推進することが可能となる．

なお, BL3 とは波長領域の異なるビームライン (BL1) もすでに稼働しており，利用が本格化されようとしている．現状ではアンジュレーター自発放射のみの利用であるが，軟 X 線領域の FEL を供給するためのアップグレードが進んでいる．これにより，例えば，磁性物質や触媒関連物質などをターゲットとした物性科学，表面科学への応用が広がることが期待できる．使用実績が積み重なった時点で，BL1 も紹介できることを願っている．

〈参 考 文 献〉

1) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X.M. Marechal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, Nature Photonics, 6 (2008) 540.
2) 石川哲也, 登野健介, 矢橋牧名, 富樫 格, 犬伏雄一, 佐藤尭洋, 冨澤宏光, 工藤統吾, 大橋治彦, 木村洋昭, 竹下邦和, 高橋 直, 後藤俊治, 大竹雄次, 安積則義, 青柳秀樹, 安積隆夫, 浅野芳裕, 備前輝彦, 惠郷博文, 深見健司, 花木博文, 原 徹, 長谷川照晃, 細田直康, 稲垣隆宏, 井上 忍, 糸賀俊朗, 小林利明, 近藤力, 前坂比呂和, Xavier Marechal, 松原伸一, 松井佐久夫, 成山展照, 大島 隆, 櫻井辰幸, 清家隆光, 白澤克年, 鈴木伸介, 武部英樹, 田中隆次, 渡川和晃, 張超, 呉 樹奎, 柳田謙一, 新竹 積, 北村英男, 熊谷教

孝, 初井宇記, 亀島 敬, 小野 峻, 桐原陽一, 遠茂谷誠彦, 尾崎恭介, 城地保昌, 徳久淳師, 堀米利夫, 山鹿光裕, 古川行人, 清道明男, 杉本 崇, 広野等子, 大端通, Arnaud Amselem, 田中良太郎, 田中 均, 福井 達, 石井美保, 籠 正裕, 佐治超爾, 増田剛正, 松下智裕, 松本崇博, 山下明広, 三村秀和, 湯本博勝, 小山貴久, 山内和人, 放射光 25 (2012) 53.

3) H. Fukuzawa, S.-K. Son, K. Motomura, S. Mondal, K. Nagaya, S. Wada, X.-J. Liu, R. Feifel, T. Tachibana, Y. Ito, M. Kimura, T. Sakai, K. Matsunami, H. Hayashita, J. Kajikawa, P. Johnsson, M. Siano, E. Kukk, B. Rudek, B. Erk, L. Foucar, E. Robert, C. Miron, K. Tono, Y. Inubushi, T. Hatsui, M. Yabashi, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 173005.
4) K. Tamasaku, M. Nagasono, H. Iwayama, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Tanaka, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Katayama, T. Kameshima, T. Hatsui, M. Yabashi, T. Ishikawa, Phys. Rev. Lett., 111 (2013) 043001.
5) J.M.J. Madey, J. Appl. Phys., 42 (1971) 1906.
6) R. Bonifacio, C. Pellegrini, L.M. Narducci, Optics Commun., 50 (1984) 373.
7) K-J. Kim, Nucl. Instrum. Methods A, 250 (1986) 396.
8) G. Lambert, T. Hara, D. Garzella, T. Tanikawa, M. Labat, B. Carre, H. Kitamura, T. Shintake, M. Bougeard, S. Inoue, Y. Tanaka, P. Salieres, H. Merdji, O. Chubar, O. Gobert, K. Tahara, M.-E. Couprie, Nature Physics, 4 (2008) 296.
9) T. Togashi, E.J. Takahashi, K. Midorikawa, M. Aoyama, K. Yamakawa, T. Sato, A. Iwasaki, S. Owada, T. Okino, K. Yamanouchi, F. Kannari, A. Yagishita, H. Nakano, M.E. Couprie, K. Fukami, T. Hatsui, T. Hara, T. Kameshima, H. Kitamura, N. Kumagai, S. Matsubara, M. Nagasono, H. Ohashi, T. Ohshima, Y. Otake, T. Shintake, K. Tamasaku, H. Tanaka, T. Tanaka, K. Togawa, H. Tomizawa, T. Watanabe, M. Yabashi, T. Ishikawa, Optics Express, 19 (2011) 317.
10) J. Feldhaus, E.L. Saldin, J.R. Schneider, E.A. Schneidmiller, M.V. Yurkov, Optics Comm., 140 (1997) 341.
11) J. Amann, W. Berg, V. Blank, F.-J. Decker, Y. Ding, P. Emma, Y. Feng, J. Frisch, D. Fritz, J. Hastings, Z. Huang, J. Krzywinski, R. Lindberg, H. Loos, A. Lutman, H.-D. Nuhn, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Shu, Y. Shvyd'ko, S. Spampinati, S. Stoupin, S. Terentyev, E. Trakhtenberg, D. Walz, J. Welch, J. Wu, A. Zholents, D. Zhu, Nature Photonics, 6 (2012) 693.
12) Y. Inubushi, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Hatsui, T. Kameshima, K. Togawa, T. Hara, T. Tanaka, H. Tanaka, T. Ishikawa, M. Yabashi, Phys. Rev. Lett., 109 (2012) 144801.
13) K. Tono, T. Kudo, M. Yabashi, T. Tachibana, Y. Feng, D. Fritz, J. Hastings, T. Ishikawa, Rev. Sci. Instrum., 82 (2011) 023108.
14) M. Kato, T. Tanaka, T. Kurosawa, N. Saito, M. Richter, A.A. Sorokin, K. Tiedtke, T. Kudo, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 023503.
15) T. Sato, T. Togashi, K. Tono, Y. Inubushi, H. Tomizawa, YṪanaka, S. Adachi, K. Nakamura, R. Kodama, M. Yabashi, J. Phys. Conf. Series 425 (2013) 092009.
16) H. Yumoto, H. Mimura, T. Koyama, S. Matsuyama, K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Sato, T. Tanaka, T. Kimura, H. Yokoyama, J. Kim, Y. Sano, Y. Hachisu, M. Yabashi, H. Ohashi, H. Ohmori, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Nature Photonics, 7 (2013) 43.
17) H. Mimura, S. Morita, T. Kimura, D. Yamakawa, W. Lin, Y. Uehara, S. Matsuyama, H. Yumoto, H. Ohashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohmori, K. Yamauchi, Rev. Sci. Instrum., 79 (2008) 083104.

特 集 記 事

Coherent Diffraction Imaging and SACLA

RIKEN SPring-8 Center Changyong Song*

The x-ray free electron laser (XFEL) marks a new epoch in the history of x-ray science with new lights of unprecedented characteristics: coherent, intense and short pulses, $\sim 10^{11}$ photons/pulse in ~10 fs. Single-shot diffraction imaging is born as a new paradigm in imaging science with the XFEL, and expects to open unique research areas. We introduce various single-shot coherent diffraction imaging (CDI) experiments at SACLA as well as perspective on emerging science applications and further upgrades.

Keywords: single-shot imaging, femtosecond x-ray laser

1 Introduction

The ability to visualize features normally beyond the limit of the human eye has made microscopy an essential tool for investigating structures from newly introduced systems. As a result, one of the most practical issues with microscopy is in its image resolution, often bounded by the wave property of the light, the Abbe diffraction limit[1]. One rational approach to achieve high-resolution would be then to use a short wavelength. Indeed electron microscopy, with a short wavelength from high-energy electrons, has been favorably employed to demonstrate atomic resolution 3D imaging, but limited to small specimens of less than several hundred nm[2–4]. For samples of a micron or larger in size, however, destructive thin sectioning becomes indispensible.

X-rays have been attracting continued interest in this regard with wavelengths in the atomic scale. X-rays, compared to electrons, penetrate specimens deeper allowing non-invasive imaging of thick specimens. Synchrotrons expand their versatility further with the energy tunability to exploit characteristic absorption edges of atoms. This helps to gain enhanced sensitivity for specific ions, orbitals, spin-polarizations, chemical anisotropy, etc[5–7]. The focusing of x-rays is, however, much more elaborate when compared to the visible light; focusing lenses are readily available with large refraction of visible lights in general. Recent progress in x-ray focusing has achieved sub 10 nm using the K-B mirror, yet the state-of-the-art in resolution[8]. This is in stark contrast with x-ray crystallography, which casually renders atomic scale structures insomuch as specimens are available in sizable crystals. Preparing a large crystal itself, however, often becomes a daunting task; frequently observed in membrane proteins, for instance. With technical challenges present in each different approach, x-ray imaging without using a lens or x-ray crystallography without using crystals would undoubtedly be the best approach, if possible.

2 Coherent diffraction imaging (CDI)

Coherent diffraction imaging, shown in Fig. 1, was introduced to this end. When coherent waves are diffracted by a sample, a characteristic diffraction pattern is formed, which in the far field has a one-to-one correspondence to the sample as a Fourier transform pair[9]. The spatial dimension of the coherence length is required to be much larger than the sample to encompass the whole sample with a well-defined phase reference[10]. It would then be tempting to directly invert the diffraction pattern to acquire a sample image. This is not feasible, however, as the measured data contain only amplitudes without phases, the 'phase-problem'. D. Sayre proposed, in 1952, an idea to retrieve the phase of an x-ray diffraction pattern by fulfill-

Coherent Diffraction Imaging and SACLA
Changyong Song* (*RIKEN SPring-8 Center*),
1–1–1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679–5165, Japan
TEL: 0791–58–1912, FAX: 0791–58–0802 (Ext.7920),
E-mail: cysong@spring8.or.jp

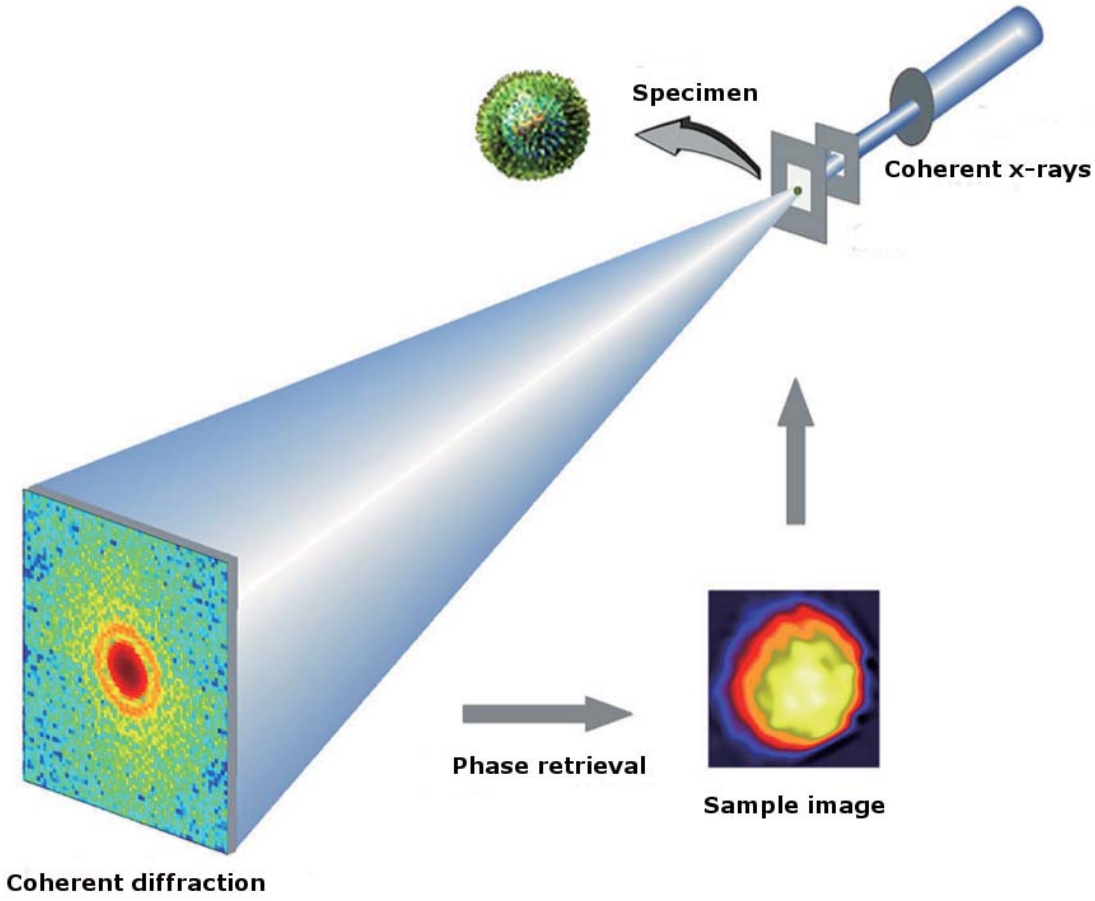


Figure 1 Coherent diffraction imaging. Schematics of coherent diffraction imaging are shown. The sample image is acquired from the measured coherent diffraction pattern via numerical iterative phase retrieval process[28].

ing a certain condition, known as the oversampling condition stating that if the intensity is measured finer than the Bragg sampling frequency, then the phase can possibly be retrieved[11]. A half century later, Miao and coworkers realized the idea experimentally by obtaining an image of a micron sized non-crystalline sample from coherent x-ray diffraction pattern without using lens[12]. Coherent diffraction imaging (CDI) has been actively pursued, since then, to be established as an analytic probe, with various alternative applications being introduced as well: Bragg reflections CDI, Fresnel CDI, ptychography, etc[13–15].

Employed in synchrotron radiation facilities, CDI has been developed extensively to tackle various scientific problems in the last decade[16]. Imaging inorganic nano-structures has been more immediate for performing quantitative and high resolution imaging of porous materials, artificial structures, pressurized materials, etc[17–20]. The interest in high-resolution bio-molecular imaging has refined the technique further to realize single cell imaging, 3D imaging of yeast, chromosome, red blood cell, etc[21–26]. The quest for CDI culminated in single-molecule imaging to acquire atomic structures of single macromolecules without crystals[27]. By evaluating the feasibility, an unstained single virus particle of 150 nm diameter was imaged at 30 nm resolution at SPring-8, yet a record small specimen imaged using synchrotrons[28]. Further realizing that this single virus image was obtained after several hours of x-ray exposure, the critical role of a high flux light source is hardly overemphasized. Single-molecule CDI faces two challenges: producing strong enough diffraction from small biological specimens and improving the resolution beyond the radiation damage

limit[28]. Intense lights with ultrashort pulse width can provide a breakthrough, which has awaited the advent of x-ray free electron laser (XFEL)[29].

3 CDI with the XFEL

SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser (SACLA) was constructed as the second x-ray free electron laser facility in the world following the LCLS (Linac Coherent Light Source) in US[30]. SACLA produces femtosecond short (~10 fs) x-ray laser pulses containing more than 10^{11} photons per pulse. The femtosecond x-ray pulses enable us to acquire signals from samples before the radiation-induced damaged structures appear - "diffraction-before-destruction". Intense x-rays strip off electrons from the atoms in specimens. With the loss of electrons, electric fields become unbalanced and ions experience strong repulsions between them to radically move out of original equilibrated positions rupturing specimens in a process known as Coulomb explosion. The "diffraction-before-destruction" scheme exploits ultrashort-pulsed lights to help the diffracted waves escape the sample before the destruction starts to set in. The sample gets damaged eventually, but the diffraction pattern conveys the undamaged structure.

At SACLA, several new types of experiments were introduced exploring the characteristics of the new light source. In this article, we will introduce applications by focusing our interest on single-shot diffraction imaging, which takes full advantage of the intense, short pulse, x-ray laser. Most of single-shot diffraction experiments, introduced here, unless otherwise mentioned, were carried out on the Multiple Application X-ray Imaging Chamber (MAXIC) installed at EH3 of BL3 at SACLA[31]. The MAXIC is a common platform established to carry out coherent diffraction imaging and scattering experiments with the emphasis on the femtosecond x-ray single-shot diffraction. The MAXIC was built, with high adaptability in mind, to conveniently accommodate various experiments of single-shot imaging, pump-probe imaging, and serial crystallography, etc.

In regard to coherent diffraction imaging, several essential features of the SACLA can be emphasized, distinguished from synchrotron radiation facilities. SACLA is a powerful x-ray source, and it is powerful enough to destroy samples irreversibly. This should not be misunderstood as that the total number of photons from SACLA overwhelms SPring-8. Counting for one second, the total number of photons from SPring-8 surpasses 10^{13}, similar or even slightly higher than those SACLA produces. Instead SACLA delivers such a large number of photons within ~$1/10^{14}$ second, uniquely enabling certain experiments. On the other hand, there are other experiments better suited for synchrotrons, of which specific examples will be provides later. Furthermore, SACLA is an x-ray laser facility producing spatially coherent x-rays. Less than 0.1% of total photons are coherent at SPring-8, whilst it is near complete at SACLA. This implies that experiments contingent on coherent x-rays gain great advantages, well utilizing the unique characteristics of the XFEL. Single-shot coherent diffraction, with the reasons aforementioned, well suited to the XFEL, for instance. With the XFEL applied to single-shot imaging, almost radiation damage free images can be obtained. Also a great number of images can be obtained in a short time span, which opens a new paradigm in imaging science. Imaging of a single virus particle, which took several hours of exposure at SPring-8, was repeated at LCLS but using only a single XFEL pulse[28,32].

4 Femtosecond x-ray single-shot imaging

4.1 Single-particle loading

Single-shot diffraction imaging contingently relies on an efficient single-particle loading scheme, as samples are destroyed by the full power exposure of micro-focus x-ray beam. Various single-particle loaders are introduced, which can be categorized largely into either a fixed or a flying target scheme as shown in Fig. 2. In the fixed target scheme of Fig. 2(a), samples are prepared on thin, x-ray transparent, solid membranes. Single-shot diffraction patterns are acquired by scanning the focused x-ray beam across the membrane. One single-shot exposure usually burns out the membrane by leaving a hole, and the next single-shot exposure is directed to a different region on the membrane controlled by motion stages. With the sample positions not controlled in relation to the x-ray beam position, the occurrence of a sample hit by the x-ray pulse is stochastic[33]. To increase the hit event (or 'hit rate'), the sample number density is adjusted by controlling the concentration of samples dispersed in a solution. In the flying target scheme of Fig. 2(b), samples are aligned to the x-ray

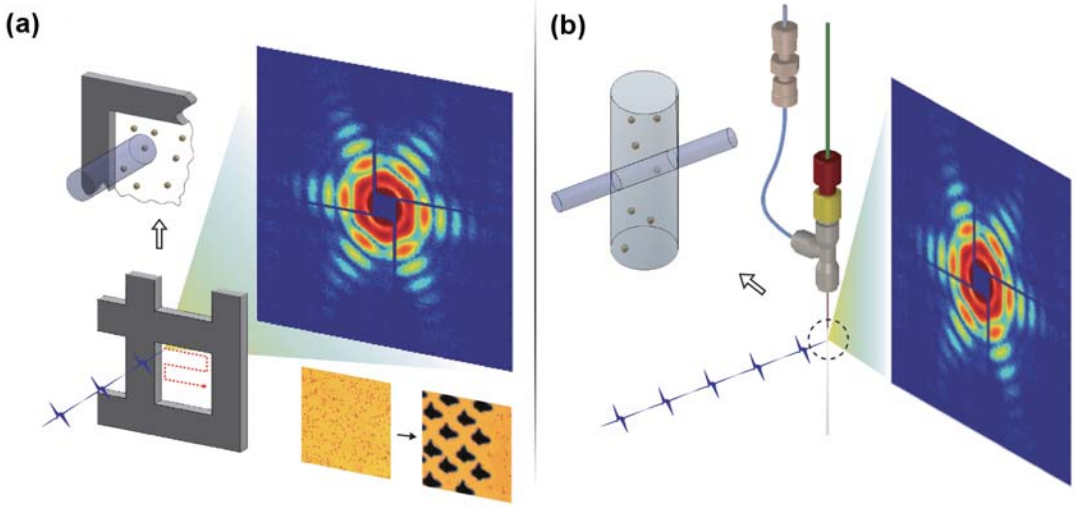


Figure 2 Single particle loading schemes[33]. (a) Fixed target scheme with samples mounted on thin solid membranes are shown. (b) Flying target scheme is shown. The samples are delivered in solution.

focal spot via a focused stream. Using a liquid jet injector, for instance, samples are prepared dispersed in a solution, and that solution is injected into the diffraction chamber. The hit rate depends on a liquid beam diameter, focused x-ray beam size, sample concentrations, etc[33]. An aerosol injector has also been introduced as a flying target loader to deliver the samples through a focused stream of sample flows[34]. The aerosol injector has an advantage of removing any parasitic scattering resulting from the delivery media, but the hit rate is lower.

4.2 Applications of femtosecond single-shot diffraction

XFEL single-shot diffraction finds good applications in investigating nano-structures, biological cells, organelles and macromolecules. Intense x-rays make imaging of small specimens more feasible. Further equipped with femtosecond short pulses, XFEL single-shot diffraction has introduced serial femtosecond crystallography (SFX)[35]. The technique, as an intermediate step toward single molecule imaging, meets the significant demand from protein crystallography to analyze proteins available in small sized crystals such as in vivo protein crystals, membrane proteins, etc. The femtosecond x-ray pulses, greatly relaxing the concern for the radiation-damage, expands the application of crystallography to the room temperature for studying various redox reactions.

Dynamic reactions are prevalent in functional nano-structures, whose details influence device performance, such as electrochemical reactions in battery systems, for instance. In situ single-shot coherent diffractions make snapshot pictures of nano-scale structure. In a similar vein though more sophisticated, pump-probe single-shot diffraction well demonstrates the unique characteristics of XFELs. Ultrafast, intense x-ray pulses conveniently accommodate a few hundred femtosecond temporal and several nanometer spatial resolution pump-probe imaging when combined with femtosecond pump sources such as a femtosecond optical laser. This will open a route to study various transient phenomena under nonequilibrium conditions.

Imaging single biological specimens is of keen interest, especially with the potential to obtain native structures without radiation-induced alterations. As a great number of 2D images can be taken in a short time span, single-shot imaging can be applied to single-particle 3D imaging with individual samples of resembling structures[27], or statistical imaging to study nonidentical samples with common and varying features analyzed with good statistics from many images. The statistical imaging with XFEL single-shot diffraction is pertinent for cellular dynamic imaging, for instance, to track structural alterations in cells after a certain time lapse of controlled treatments.

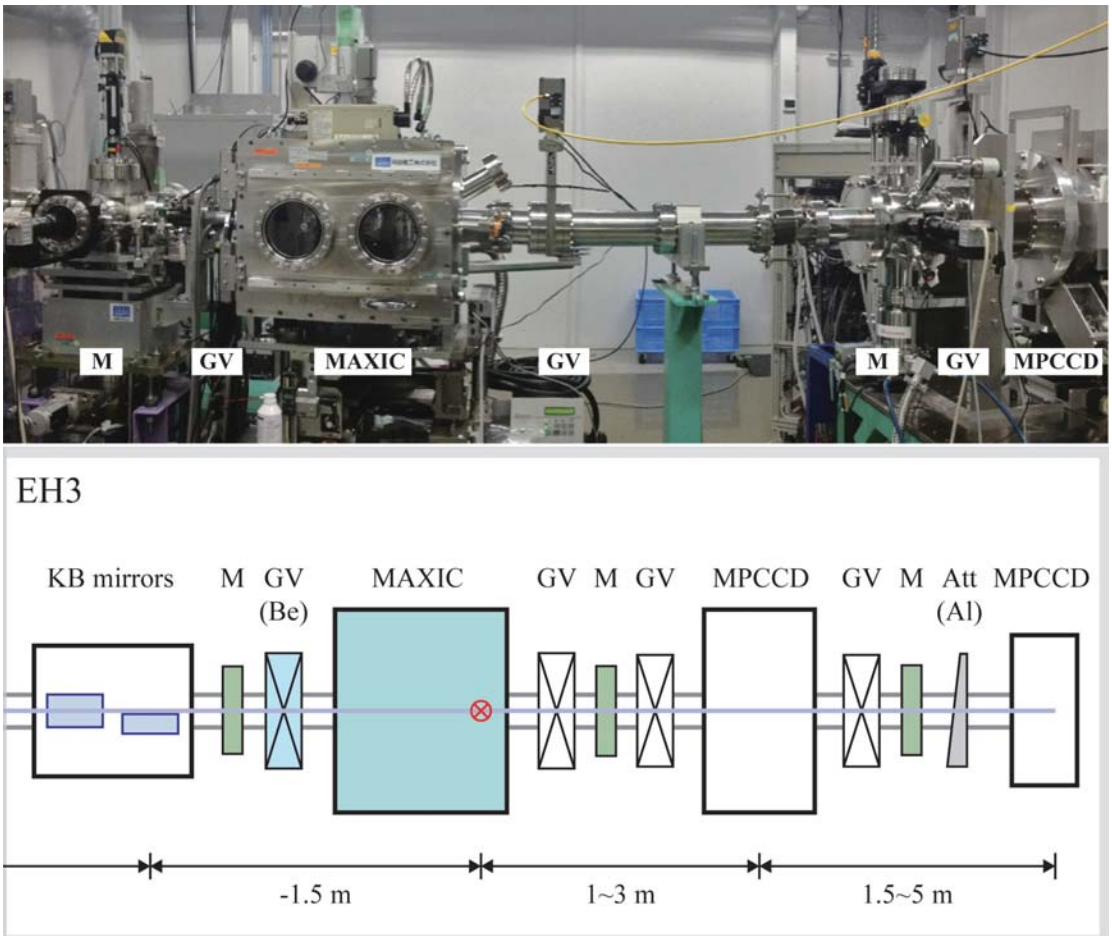


Figure 3 The MAXIC at SACLA. (Top) The MAXIC installed at EH3 of BL3 at SACLA is shown. (Bottom) An installation layout for typical single-shot imaging experiments is depicted.[31)]

5 Single-shot diffraction experiments at SACLA

Various single-shot imaging experiments have been performed at SACLA. Experiments were carried out on the MAXIC by fixing the photon energy at 5.5 keV. Femtosecond x-ray pulses were focused by a pair of K-B mirrors installed at the beamline (EH3 in BL3) to deliver 1 μm focused x-rays at the focal spot, 1.5 m downstream of the second K-B mirror as shown in Fig. 3. Two sets of four-way cross slits using bevel edged 700 μm thick Si slit blades were employed to filter parasitic scattering from the mirror and upstream optical components. These corner slits are a critical component in obtaining high quality diffraction patterns with minimal background noises. The multi-port charge coupled device (MPCCD) detector records speckle patterns. Two MPCCD detectors were installed in tandem to increase the peak dynamic range effectively. Figure 4(a) displays a single-shot coherent diffraction pattern obtained from a colloidal nano-Au particle of 100 nm in diameter using the MAXIC. The sample image, in Fig. 4(b), was obtained by retrieving the phase of the diffraction pattern to display internal density distribution and sample morphology at a resolution better than 10 nm.[31)]

Specimens studied at SACLA include bacteria, cellular organelles, biological macromolecules, etc. Single shot imaging of biological microsponges was realized as the first single-shot imaging of functional biological macromolecules. Imaging living cells is feasible with femtosecond single-shot exposures while specimens are prepared in a hydrated condition. The liquid jet injector provides a natural platform to carry out such experiments. Alternatively

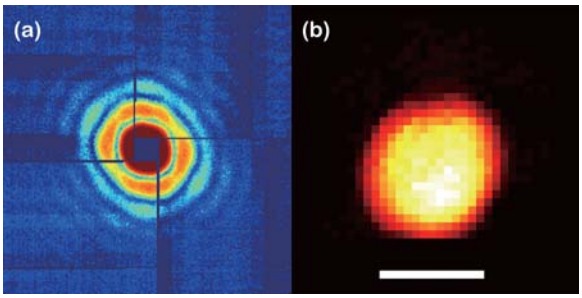


Figure 4 Single-shot imaging at SACLA. (a) The coherent diffraction pattern obtained from a nano-particle via a single-shot exposure is displayed. (b) Reconstructed image displays nano-particle at a resolution better than 10 nm. The scale bar displays 50 nm[31].

samples can be prepared on fixed targets along with the buffer solution by encapsulating samples in solution using another membrane, whose feasibility was proved by imaging of fully hydrated yeast and plankton for the first time at SPring-8[36].

Rendering a 3D structure from single-shot imaging is feasible by acquiring multiple copies of 2D images. Resembling samples are imaged by single-shot exposures whose 2D images deliver samples at different orientations to accommodate a faithful ensemble of a 3D structure. Nano-particles with high symmetry have been imaged at SACLA to successfully render 3D structures at several nm resolution. Its general application to small biological specimens can be made, but still the weak scattering from small biological samples needs to be overcome.

The femtosecond x-ray pulse facilitates ultrafast single-shot pump-probe imaging. Using a femtosecond optical laser as a pumping source, x-ray 3D imaging of phonon excitations in Au particle has been demonstrated at LCLS recently[37]. The experiment demonstrated advantages from short x-ray pulse and coherence in time-resolved imaging. Single-shot pump probe imaging can further unveil transient features during irreversible phase transitions by acquiring structures from single-shot exposures. We have studied nano-scale melting transition at SACLA at better than 10 ps temporal resolution via pump-probe imaging.

Serial femtosecond crystallography (SFX) using XFEL single-shot coherent diffraction attracts surging interest. Small protein crystals, with sizes ranging from several hundred nm to a few μm, are injected into the focused x-ray spot via single-particle loader such as liquid jet injector. A few hundred thousand copies of partial diffraction patterns from many small crystals in random orientation are recorded to unveil atomic structures of proteins. The technique is regularly employed at XFELs expecting to provide a breakthrough for studying proteins, which are not usually formed in sizable crystals.

6 Summary and discussion

Coherent diffraction imaging adapted to XFELs features single-shot diffraction imaging paving new routes to structure investigations. This article was aimed to introduce current research activities of single-shot diffraction at SACLA to address the capabilities available from the new light source. Whilst the XFEL realizes many experiments with intense and short x-ray laser pulse, many imaging projects could be more pertinent in synchrotrons such as 3D tomographic imaging with easier manipulations of samples and x-ray radiation dose. Experiments solely relying on the high photon flux would be more appropriate at advanced synchrotrons with more photon flux currently. The single-shot diffraction research starts to call for upgraded performance of the XFEL machine. Single-molecule 3D imaging would benefit from higher photon flux than currently achieved. A machine operating at a higher repetition rate would expedite data acquisition, of great benefit to the present analysis scheme that requires a few hundred thousand diffraction patterns for one 3D structure to be determined. However, it should be remarked also that this 'wish list' would be better accommodated by combined efforts in advancing analysis techniques, sample handling techniques, experimental schemes and XFELs, all yet in the beginning days of a long exciting journey.

This work is supported by RIKEN and MEXT Priority Strategy Program for X-ray Free Electron Laser. Experiments introduced in this work have been carried out through collaborative research activities. We are thankful to SACLA staff scientists and engineers for the support of the experiments.

References

1) M. Born, E. Wolf, E. Principles of Optics, Sixth ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1980.

2) C.-C. Chen, C. Zhu, E.R. White, C.-Y. Chiu, M.C. Scott, B.C. Regan, L.D. Marks, Y. Huang, J.W. Miao, Nature, 496, (2013) 74.
3) J.C.H. Spence, High-resolution Electron Microscopy, Third ed., Oxford University Press, New York, 2003.
4) J. Frank, Three-Dimensional Electron Microscopy of Macromoleculear Assemblies, Oxford University Press, New York, 2006.
5) H. Ade, H. Stoll, Nat. Mater., 8, (2009) 281.
6) C. Song, R. Bergstrom, D. Ramunno-Johnson, H.D. Jiang, D. Paterson, M.D. de Jonge, I. McNulty, J.Y. Lee, K.L. Wang, J.W. Miao, Phys. Rev. Lett., 100 (2008) 025504.
7) A. Tripathi, J. Mohanty, S.H. Dietze, O.G. Shpyrko, E. Shimpton, E.E. Fullerton, S.S. Kim, I. McNulty, Proc. Natl. Aca. Sci., 108 (2011) 13393.
8) H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Nat. Phys., 6 (2010) 146.
9) J.W. Goodman, Introduction to Fourier Optics, Third ed., Roberts & Company Publisher, Englewood, 2005.
10) K.A. Nugent, Adv. Phys., 59 (2009) 1.
11) D. Sayre, Acta Cryst., 5 (1952) 843.
12) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, D. Sayre, Nature, 400 (1999) 342.
13) M.A. Pfeifer, G.J. Williams, I.A. Vartanyants, R. Harder, I.K. Robinson, Nature, 442 (2006) 63.
14) H.N. Chapman, K.A. Nugent, Nat. Photon., 4 (2010) 833.
15) M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault, P. Schneider, C.M. Kewish, R. Wepf, O. Bunk, F. Pfeiffer, Nature, 467 (2010) 436.
16) J. Miao, R.L. Sandberg, C. Song, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 18 (2012) 399.
17) J. Miao, J.E. Amonette, Y. Nishino, T. Ishikawa, K.O. Hodgson, Phys. Rev. B, 68 (2003) 012201.
18) A, Barty, S. Marchesini, H.N. Chapman, C. Cui, M.R. Howells, D.A. Shapiro, A.M. Minor, J.C.H. Spence, U. Weierstall, J. Ilavsky, A. Noy, S.P. Hau-Riege, A.B. Artyukhin, T. Baumann, T. Willey, J. Stolken, T. van Buuren, J.H. Kinney, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055501.
19) Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, H. Kubo, H. Furukawa, H. Mimura, S. Matsuyama, N. Zettsu, E. Matsubara, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Phys. Rev. B 80 (2009) 054103.
20) H. Jiang, R. Xu, C.-C. Chen, W.G. Yang, J.D. Fan, X.T. Tao, C.Y. Song, Y. Kohnuma, T.Q. Xiao, Y. Wang, Y.W. Fei, T. Ishikawa, W.L. Mao, J.W. Miao, Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 205501.
21) D. Shapiro, P. Thibault, T. Beetz, V. Elser, M. Howells, C. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, H. Miao, A.M. Neiman, D. Sayre, Proc. Natl. Aca. Sci., 102 (2005) 15343.
22) H. Jiang, C.Y. Song, C.-C. Chen, R. Xu, K.S. Raines, B.P. Fahimian, C.H. Lu, T.K. Lee, A. Nakashima, J. Urano, T. Ishikawa, F. Tamanoi, J.W. Miao, Proc. Natl. Aca. Sci., 107 (2010) 11234.
23) Y. Nishino, Y. Takahashi, N. Imamoto, T. Ishikawa, K. Maeshima, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 018101.
24) M.W.M. Jones, G.A. van Riessen, B. Abbey, C.T. Putkunz, M.D. Junker, E. Balauer, D.J. Vine, I. McNulty, B. Chen, B.D. Arhatari, S. Frankland, K.A. Nugent, L. Tilley, A.G. Peele, Sci. Rep., 3 (2013) 2288.
25) A.P. Mancuso, O.M. Yefanov, I.A. Vartanyants, J. Biotechnol., 149 (2010) 229.
26) X. Huang, J. Nelson, J. Kirz, E. Lima, S. Marchesini, H.J. Miao, A.M. Neiman, D. Shapiro, J. Steinbrener, A. Stewart, J.J. Turner, C. Jacobsen, Phys. Rev. Lett., 103 (2009) 198101.
27) K.J. Gaffney, H.N. Chapman, Science, 316 (2007) 1444.
28) C. Song, H.D. Jiang, A. Mancuso, B. Amirbekian, L. Peng, R. Sun, S.S. Shah, Z.H. Zhou, T. Ishikawa, J.W. Miao, Phys. Rev. Lett., 101 (2008) 158101.
29) R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu, Nature, 406 (2000) 752.
30) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X.M. Marechal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka,

T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S.K. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, Nat. Photon., 6 (2012) 540.

31) C. Song, K. Tono, J. Park, T. Ebisu, S. Kim, H. Shimada, S. Kim, M. Gallagher-Jones, D. Nam, T. Sato, T. Togashi, K. Ogawa, Y. Joti, T. Kameshima, S. Ono, T. Hatsui, S. Iwata, M. Yabashi, T. Ishikawa, submitted to J. Appl. Cryst. (2013).

32) M.M. Seibert, T. Ekeberg, F.R.N.C. Maia, M. Svenda, J. Andreasson, O. Jonsson, D. Odic, B. Iwan, A. Rocker, D. Westphal, M. Hantke, D.P. DePonte, A. Barty, J. Schultz, L. Gumprecht, N. Coppola, A. Aquila, M.N. Liang, T.A. White, A. Martin, C. Caleman, S. Stern, C. Abergel, V. Seltzer, J.M. Claverie, C. Bostedt, J.D. Bozek, S. Boutet, A.A. Miahnahri, M. Messerschmidt, J. Krzywinski, G. Williams, K.O. Hodgson, M.J. Bogan, C.Y. Hampton, R.G. Sierra, D. Starodub, I. Andersson, S. Bajt, M. Barthelmess, J.C.H. Spence, P. Fromme, U. Weierstall, R. Kirian, M. Hunter, R.B. Doak, S. Marchesini, S.P. Hau-Riege, M. Frank, R.L. Shoeman, L. Lomb, S.W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, C. Schmidt, L. Foucar, N. Kimmel, P. Holl, B. Rudek, B. Erk, A. Homke, C. Reich, D. Pietschner, G. Weidenspointner, L. Struder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, I. Schlichtling, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.U. Kuhnel, R. Andritschke, C.D. Schroter, F. Krasniqi, M. Bott, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, H.N. Chapman, J. Haidu, Nature, 470 (2011) 78.

33) J. Park, Y. Joti, T. Ishikawa, C. Song, submitted to Appl. Phys. Lett. (2013).

34) M.J. Bogan, W.H. Benner, S. Boutet, U. Rohner, M. Frank, A. Barty, M.M. Seibert, F. Maia, S. Marchesini, S. Bajt, B. Woods, V. Riot, S.P. Hau-Riege, M. Svenda, E. Marklund, E. Spiller, J. Hajdu, H.N. Chapman, Nano Lett., 8 (2008) 310.

35) H.N. Chapman, P. Fromme, A. Barty, T.A. White, R.A. Kirian, A. Aquila, M.S.— Hunter, J. Schulz, D.P. DePonte, U. Weierstall, R.B. Doak, F.R.N.C. Maia, A.V. Martin, I. Schlichting, L. Lomb, N. Coppola, R.L. Shoeman, S.W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, L. Foucar, N. Kimmel, G. Weidenspointner, P. Holl, M.N. Liang, M. Barthelmess, C. Caleman, S. Boutet, M.J. Bogan, J. Krzywinski, C. Bostedt, S. Bajt, L. Gumprecht, B. Rudek, B. Erk, C. Schmidt, A. Homke, C. Reich, D. Pietschner, L. Struder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.U. Kuhnel, M. Messerschmidt, J.D. Bozek, S.P. Hau-Riege, M. Frank, C.Y. Hampton, R.G. Sierra, D. Starodub, G.J. Williams, J. Hajdu, N. Timneanu, M.M. Seibert, J. Andreasson, A. Rocker, O. Jonsson, M. Svenda, S. Stern, K. Nass, R. Andritschke, C.D. Schroter, F. Krasniqi, M. Bott, K.E. Schmidt, X.Y. Wang, I. Grotjohann, J.M. Holton, T.R.M. Barends, R. Neutze, S. Marchesini, R. Fromme, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, I. Andersson, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, J.C.H. Spence, Nature, 470 (2011).

36) D. Nam, J. Park, M. Gallagher-Jones, S. Kim, S. Kim, Y. Kohnuma, H. Naitow, N. Kunishima, T. Yoshida, T. Ishikawa, C. Song, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 098103.

37) J.N. Clark, L. Beitra, G. Xiong, A. Higginbotham, D.M. Fritz, H.T. Lemke, D. Zhu, M. Collet, G.J. Williams, M. Messerschmidt, B. Abbey, R.J. Harder, A.M. Korsunsky, J.S. Wark, I.K. Robinson, Science, 341 (2013) 56.

特 集 記 事

フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下のその場 XFEL 回折計測

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻　佐野 智一*

We have succeeded in quenching metastable high-pressure phases which are not quenchable using conventional compression methods or forming dense lattice defects in solids using femtosecond laser-driven shock wave. In-situ X-ray diffraction (XRD) under femtosecond laser-driven shock compression of solids using X-ray Free Electron Laser (XFEL) is one of the powerful tools to directly image the lattice dynamics to make clear the mechanism. In this report we review the femtosecond laser-driven shock compression of solids and introduce some experiments performed at XFEL facility in Japan "SACLA (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser)."

Keywords: XFEL, time-resolved XRD, femtosecond laser, laser driven-shock, shock compression of solids

1 はじめに

固体の衝撃圧縮あるいは高速変形は，自動車・航空機・ロケット・高速飛翔体の衝突[1]，物質合成[2,3]，高強度化[4,5] といった材料科学・工学分野や，地球形成過程[6]，生命の起源[7] といった地球惑星科学分野，慣性閉じ込め核融合[8,9] のような高エネルギー密度科学分野のように，広い分野で重要であり，古くからの研究課題である[10,11]．

筆者らは物質の表面機能化を目的として，レーザー衝撃圧縮法を適用している．将来の産業応用を見据えて，大がかりではなくテーブルトップで高繰り返しであり，高強度を達成出来るフェムト秒レーザーを用いている[12]．高強度フェムト秒レーザーを固体に照射すると，固体がアブレーションされ気体あるいはプラズマに遷移する．この時の急激な体積膨張の反作用によって固体表面に衝撃波が駆動され，固体内部を伝播する．この衝撃波の影響を受けた領域の結晶構造や微細構造を調べると，従来の圧縮法では見られないいくつかの特徴が見られる．例えば，フェムト秒レーザー照射後の鉄中に，従来の圧縮法では残存しない[13] 高圧状態で安定な hcp 構造の存在が確認されている[14,15]．また，フェムト秒レーザーを照射したシリコン中に準安定高圧構造[16,17] や高密度の格子欠陥[18] が存在することや，フェムト秒レーザー照射によってグラファイトが六方晶ダイヤモンドに変化すること[19] も報告されている．

衝撃圧縮下の格子ダイナミクスの直接計測[20–25] や第一原理計算[26–31] によって，衝撃誘起弾塑性転移や構造相転移の機構解明が進んでいるが，これらはナノ秒レーザーやプレートインパクト等従来法によって衝撃駆動された場合のものである．フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮の場合，衝撃波の立ち上がり時間，衝撃波形の計測[32–39]，シミュレーション[40–43] に関する報告はあるが，固体のフェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下の格子ダイナミクス計測に関する報告は未だ無い．物質の格子ダイナミクスを直接描画するには，X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) が最適な手法の一つである．従って，フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下のその場 XRD を実施すればこれまで見えなかった様々な現象が見えることが予想される．ところが，フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下の金属の歪み速度は 10^9/s オーダーという超高速であるとの報告があり[38]，またフェムト秒レーザー衝撃圧縮下で起こる現象は物質の初期状態に大きく依存するため，マルチショットの積算では無くシングルショットでの計測が不可欠であ

In-situ X-ray Free Electron Laser Diffraction under under femtosecond laser-driven shock compression of solids
Tomokazu Sano* (*Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University*),
〒565–0871 大阪府吹田市山田丘 2–1 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻
TEL: 06–6879–7537, E-mail: sano@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

る．すなわち，超高速現象を捉えることの出来る超短パルス性と，シングルショットで十分な信号を得ることの出来る高輝度性の両方を兼ね備えたX線光源がこれまで無かったため，フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下の直接計測が成されなかったのである．

これらの条件を満たすX線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser: XFEL) が2010年に初めて発振した[44]．2011年に理化学研究所播磨研究所にXFEL実験施設が完成し，SACLA (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) と命名され[45]，ユーザー実験が2012年前期より開始された．筆者らは，このXFELをプローブ光として用いてフェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下の格子ダイナミクスを計測するという実験内容で課題申請したところ，幸いにも重点戦略課題として採択され，実験を開始することが出来た．本稿では，固体のフェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮を簡単に解説し，SACLAにおけるフェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下の時間分解X線回折実験の取り組みを紹介する．SACLAでの実験はまだ緒に就いたばかりで，お見せ出来るほどのデータが無く，またデータの解釈も途上であることをご容赦願いたい．

2　固体のフェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮

圧力，密度，温度の極限状態で物質を創成し，また観察する為，長年にわたってナノ秒パルスレーザー駆動衝撃波が研究されてきた[46]．金属のナノ秒レーザーアブレーションとフェムト秒レーザーアブレーションとの決定的な相違点は，レーザーパルスとアブレーションプラズマとの相互作用の有無である．ナノ秒レーザーの場合，レーザーエネルギーを吸収したアブレーションプラズマからの圧力負荷の為，時間的衝撃波プロファイルは比較的長くなる．また，アブレーションプラズマからの放射によるターゲットの加熱の影響も無視できない．一方フェムト秒レーザーアブレーションの場合，アブレーションはレーザーパルス完了後に起こる為，フェムト秒レーザー駆動衝撃波は，フェムト秒レーザー－金属相互作用によってのみ特徴づけられる．固体の薄層が100–1000 eVまで急速に加熱されるとき，熱伝導によって駆動された超音波heat waveが乱されていないターゲット内を伝播する．加熱された物質の厚さが増加するとheat waveは減速する．同時に，加熱された物質の真空中への流体力学的膨張が始まる．Heat frontが音速に近づいた時，衝撃波頭がheat frontに追いつき，衝撃波が先行する[47]．高強度フェムト秒レーザーを固体表面に照射することによって，熱膨張が起こるよりかなり先に格子が加熱されるので，吸収領域に1 TPa程度の衝撃圧力が生成される．このような状況では，レーザー強度にも依存するが，heat waveより数ピコ秒後に発生した衝撃波は，音速以上の速度でheat waveを追いかけ，100–200 nm辺りで追い越す[48]．下に述べる圧力誘起相転移は，この衝撃波によるものである．

時間分解能がサブピコ秒の周波数領域干渉計[49]を用いた計測やシミュレーションによって，10^{14} W/cm^{2}のオーダーのフェムト秒レーザー照射に対して衝撃波の10–90% 立上時間は数psであり，レーザー強度にもよるがピーク圧力は100 GPaに達することが報告されている[32–43]．また，従来の衝撃圧縮法と比べて降伏応力が上昇することがシミュレーションから予測されている[43]．

常温常圧下でbcc構造の鉄のα相は，910 °C以上でfcc構造のγ相に，13 GPa以上でhcp構造のϵ相に変態する[50,51]．従来法で鉄を13 GPa以上に圧縮すると，圧縮下ではhcp構造として存在し圧力解放後はbcc構造に戻り，hcp構造は残存しない．フェムト秒レーザー（波長800 nm，パルス幅120 fs，レーザー強度1.3×10^{14} W/cm^2）を，アルゴン雰囲気中で多結晶鉄表面上に集光照射したところ，粒サイズが数ナノメートル程度のhcp構造の結晶粒が，レーザーショット後の溝の底部から深さ4 μm辺りに点在していることがわかった[14,15]．また，fcc構造も存在することが確認された．衝撃波頭内部の温度計算[52]の結果，hcp構造は衝撃圧縮そのものによって誘起され，fcc構造はα–ϵ相転移の中間介在相として誘起されることが示唆された．

炭素の低圧安定相はグラファイトであり，高圧安定相は立方晶ダイヤモンドである．高圧準安定相として六方晶ダイヤモンドがあり，天然には隕石孔にのみ存在する[53]．フェムト秒レーザーを高配向性グラファイトに照射し，照射後に残存する結晶構造を調べた．レーザー強度2.2×10^{15} W/cm^{2}で照射した場合，グラファイトの(100)面と(101)面のピークが新しく表れ，また六方晶ダイヤモンドの(002)面，(101)面のピークが現れた．このことは，フェムト秒レーザー照射によって塑性変形が起こりグラファイトの配向性が乱れたことと，フェムト秒レーザー駆動衝撃波の圧力はグラファイトからダイヤモンドへの相転移圧力を超えたが，圧力保持時間が短いため立方晶ダイヤモンドにはならず六方晶ダイヤモンドになったことを意味する[19]．

常温常圧でダイヤモンド構造のシリコンは，11 GPa

以上で高圧相に構造相転移し，多くの高圧相，準安定構造を持つ[54]．シリコン単結晶にフェムト秒レーザーを照射し結晶構造を解析したところ，通常の圧縮法では残存しない高圧安定相である β–Sn 構造が存在すること[16]，圧力解放速度が大きい時のみ出現する準安定構造である Si–VIII 相も存在しその粒サイズはサブミクロンであること[17]，非常に高密度の転位が絡み合って存在すること[18]がわかった．

このように，フェムト秒レーザー駆動衝撃波は固体に対して従来法とは異なる影響を及ぼすことが示されている．フェムト秒レーザー駆動衝撃波の特性はここ数年よく調べられるようになってきているが，物質応答に関する知見は未だ少なく，弾塑性転移，構造相転移といった格子ダイナミクスに関する知見は実験的には未だ無い．また，我々が発見したフェムト秒レーザー駆動衝撃誘起高圧相凍結現象の機構も未解明である．

3　フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下のその場 XFEL 回折測定

フェムト秒レーザー駆動衝撃圧縮下の格子ダイナミクスを調べるために，フェムト秒レーザーをポンプ光，XFEL をプローブ光として，その場 XRD 計測を行った．大きな動機の一つとして，フェムト秒レーザー駆動衝撃誘起高圧相凍結機構の解明がある．ここでは，ターゲットとして鉄を用いた実験を紹介する．鉄は工業的に重要かつ不可欠な物質であるだけでなく，全地球質量の約 30% を占める地球核の主要元素であるため，地球物理学の観点からも非常に興味深い物質である．純度 99.99% の多結晶鉄を真空度 10^{-2}–10^{-3} Pa の炉内で室温から 1 時間で 100 °C まで昇温し 2 時間保持し，そこから 3 時間で 850 °C まで昇温し 1 時間保持し，その後室温まで炉冷した．その後コロイダルシリカで研磨し表面を平滑化した．電子線後方散乱回折法によって平均粒径を測定したところ，63 μm であった．圧力発生用ポンプレーザーとして，高強度フェムト秒レーザー（コヒレント社製 Hidra-100：波長 800 nm，パルス幅 40 fs，パルスエネルギー 100 mJ）を用いた．フェムト秒レーザーのバックグランドとして存在するナノ秒プレパルスによる先駆加熱の影響を低減するため，コントラスト比を 10^6:1 にしてある．焦点距離 150 mm の平凸レンズでターゲット上に約 500 μm に集光した．プローブ光として用いた XFEL の波長は 10 keV，パルス幅は 10 fs であった．単色化していないピンクビーム（エネルギー幅 50 eV）を用いた．検出器としては理研が開発した 2 次元検出器 MultiPort Charged Coupled Device (MPCCD)[55] を用いた．実験セットアップの模式図を図 1(a) に示す．XFEL に対するターゲット表面の傾角を 20 deg とした．ポンプレーザーはターゲット表面に対して垂直に入射した．回折計の回転中心にポンプレーザーのスポットと XFEL があうようにセッティングし，ポンプレーザーの遅延光路を用いてタイミング調整を行った．タイミング一致精度は ±10 ps であり，ジッターは 1 ps 以内である．MPCCD の検出面中心が常に回折計の回転中心を向くように設置した．回転中心から検出面中心までの距離を 150 mm とし，XFEL に対する角度を 36 deg とした．ポンプレーザーをショットしていない，すなわち pre-shot 状態の MPCCD 像を図 1(b) に示す．図中の上方向が高角側となる．図中に示されるパターンは，鉄の常温常圧相である bcc 構造の 110 面（2θ = 35.62 deg）の回折パターンである．ポンプレーザーとプローブ XFEL との遅延時間を，10 ps – 13 ns の間で変化させた．1 ショットのポンプレーザーに対して 1 ショットのプローブ XFEL でイメージングを実施した．

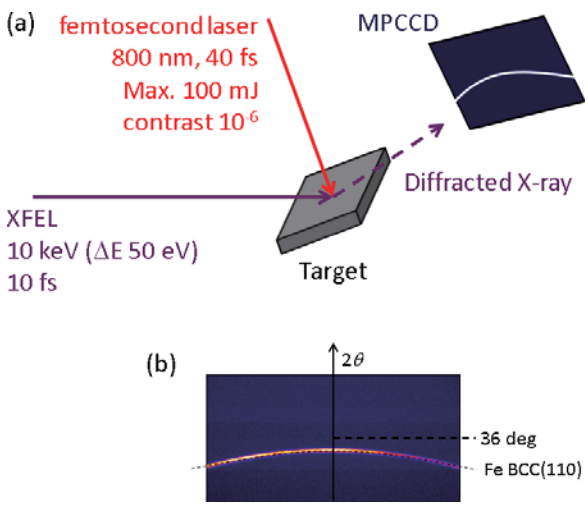


Figure 1　(a) 実験セットアップの模式図と (b) 典型的な MPCCD 像

いくつかの遅延時間に対する MPCCD 像を図 2 に示す．10 ps では bcc110 のパターン以外は見えず，50 ps から bcc110 のパターンの高角側に 2θ 方向に幅の広いパターン（ハローパターンと言う）が出現したことから，衝撃波はレーザー入射後 10 ps から 50 ps の間に駆動されたことがわかる．この新しいハローパターンは時間の経過につれて bcc110 パターンに近づきながら 150 ps まで存在した．150 ps 以降はパターンの幅が

狭くなり，1 ns まで存在した．2 ns 以降 bcc110 以外のパターンは確認されなかった．この新しいパターンが高圧相の hcp 構造なのか，高温相の fcc 構造なのか，あるいは母相の bcc 構造なのか，現在考察中である．一つの考え方として，hcp 構造あるいは fcc 構造であればこの角度領域に複数のパターンが出現するはずであるが，ここでは一つのパターンしか見えていないことから，bcc 構造と考えることが出来る．通常の衝撃圧縮下では，鉄の bcc 構造は 13 GPa から hcp 構造に相転移し始め，20 GPa で相転移が完了する．すなわち，20 GPa 以上では bcc 構造は存在せず，hcp 構造のみ存在する．衝撃圧縮下での 20 GPa における bcc110 の面間隔は 1.9643 Åであり，これは $2\theta = 36.80$ deg に相当する．図 2 で確認される bcc110 より高角側に見えるパターンの角度位置はこれより大きく，すなわち 20 GPa より高圧が負荷されていると考えられる．この解釈が正しいかどうか，さらに考察を深めなければならない．

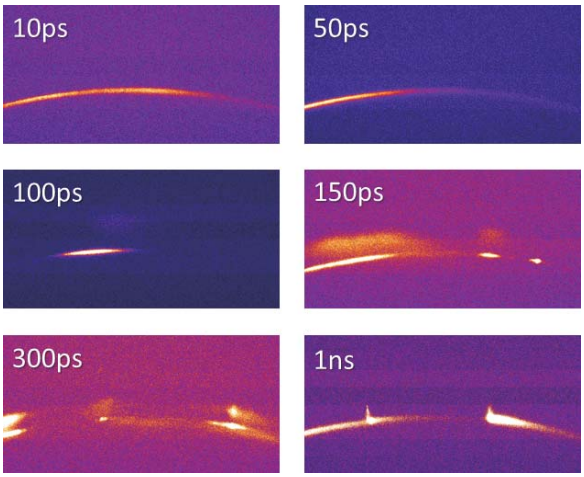


Figure 2　いくつかの遅延時間に対する MPCCD 像

4　おわりに

SACLA でのフェムト秒レーザーポンプ・XFEL プローブ回折実験はまだ緒に就いたばかりで，ここでご紹介出来るほどきれいなデータは無く，またデータの解釈もまだ出来ていないことをご容赦願いたい．しかしながら，これまで誰も見たことの無い高速の格子ダイナミクスを直接計測することが出来，予想していなかったデータを得ることが出来た．ポンプ光とプローブ光のいずれもパルス幅がピコ秒以下であり，また衝撃立ち上がり時間がピコ秒オーダーであり，さらにここで紹介した衝撃誘起相転移機構は無拡散型であるため本質的に音速で現象が進行する，すなわちピコ秒オーダーで変化が起こるため，これらフェムト秒レーザーと XFEL の組み合わせは非常になじみが良い．この実験が進むことによって，物質強度の本質が明らかとなり，究極の高強度材料開発につながると期待している．

ここで紹介した SACLA の実験内容は，下記の方々との共同研究によるものである．ここに謝意を表す．大阪大学 尾崎典雅氏，松岡健之氏，細貝知直氏，兒玉了祐氏，籔内俊毅氏，田中和夫氏，寺井智之氏，島根大学 荒河一渡氏，愛媛大学 丹下慶範氏，広島大学 関根利守氏，佐藤友子氏，熊本大学 真下茂氏，高輝度光科学研究センター 富樫格氏，登野健介氏，理研播磨研究所 犬伏雄一氏，佐藤尭洋氏，小川奏氏，矢橋牧名氏，物質・材料研究機構 坂田修身氏，株式会社東芝 佐野雄二氏．また，SACLA での実験は，SACLA エンジニアリングスタッフの皆様，ならびに徹夜の実験も厭わない 大阪大学 松田朋己君，浦西宏幸君，中塚和樹君，近藤良彦君，柏原亮太君，佐藤友哉君，池谷正太郎君，松山法央君，山下真直君，白石亮平君ら多くの学生達の協力無くして成り立たない．ここに謝意を表す．SACLA での実験は，文部科学省 X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題の一環として実施している．

〈参 考 文 献〉

1) R. Kinslow, High-velocity impact phenomena, Academic Press, New York and London, 1970.
2) P.S. DeCarli, J.C. Jamieson, Science 133 (1961) 1821.
3) G.E. Duvall, R.A. Graham, Rev. Mod. Phys. 49 (1977) 523.
4) B.P. Fairand, B.A. Wilcox, W.J. Gallagher, D.N. Williams, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3893.
5) Y. Sano, N. Mukai, K. Okazaki, M. Obata, Nucl. Instrum. Meth. B 121 (1997) 432.
6) N.H. Sleep, K.J. Zahnle, J.F. Kasting, N.J. Morowitz, Nature 342 (1989) 139.
7) Y. Furukawa, T. Sekine, M. Oba, T. Kakegawa, H. Nakazawa, Nat. Geosci. 2 (2009) 62.
8) R.P. Drake, High-Energy-Density Physics: Fundamentals, Inertial Fusion, and Experimental Astrophysics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
9) S.H. Glenzer, B.J. MacGowan, P. Michel, N.B.

Meezan, L.J. Suter, S.N. Dixit, J.L. Kline, G.A. Kyrala, D.K. Bradley, D.A. Callahan, E.L. Dewald, L. Divol, E. Dzenitis, M.J. Edwards, A.V. Hamza, C.A. Haynam, D.E. Hinkel, D.H. Kalantar, J.D. Kilkenny, O.L. Landen, J.D. Lindl, S. LePape, J.D. Moody, A. Nikroo, T. Parham, M.B. Schneider, R.P.J. Town, P. Wegner, K. Widmann, P. Whitman, B.K.F. Young, B. Van Wonterghem, L.J. Atherton, E.I. Moses, Science 327 (2010) 1228.

10) W.J.M. Rankine, Trans. R. Soc. London 160 (1870) 277.
11) H. Hugoniot, J. Ec. Polytech. (Paris) 58 (1889) 1.
12) D. Stricland, G. Mourou, Opt. Commun. 56 (1985) 219.
13) C.S. Smith, Trans. TMS-AIME 212 (1958) 574.
14) T. Sano, H. Mori, E. Ohmura, I. Miyamoto, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3498.
15) T. Sano, H. Mori, O. Sakata, E. Ohmura, I. Miyamoto, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, Appl. Surf. Sci. 247 (2005) 571.
16) M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, A. Hirose, Adv. Mat. Res. 26-28 (2007) 1291.
17) M. Tsujino, T. Sano, O. Sakata, N. Ozaki, S. Kimura, S. Takeda, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, K.F. Kobayashi, A. Hirose, J. Appl. Phys. 110 (2011) 126103.
18) M. Tsujino, T. Sano, T. Ogura, M. Okoshi, N. Inoue, N. Ozaki, R. Kodama, K.F. Kobayashi, A. Hirose, Appl. Phys. Express 5 (2012) 022703.
19) T. Sano, K. Takahashi, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, K.F. Kobayashi, A. Hirose, J. Phys. Conf. Ser. 165 (2009) 012019.
20) D.H. Kalantar, J.F. Belak, G.W. Collins, J.D. Colvin, H.M. Davies, J.H. Eggert, T.C. Germann, J. Hawreliak, B.L. Holian, K. Kadau, P.S. Lomdahl, H.E. Lorenzana, M.A. Meyers, K. Rosolankova, M.S. Schneider, J. Sheppard, J.S. Stölken, J.S. Wark, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 075502.
21) B. Yaakobi, T.R. Boehly, D.D. Meyerhofer, T.J.B. Collins, B.A. Remington, P.G. Allen, S.M. Pollaine, H.E. Lorenzana, J.H. Eggert, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 075501.
22) J. Hawreliak, J.D. Colvin, J.H. Eggert, D.H. Kalantar, H.E. Lorenzana, J.S. Stölken, H.M. Davies, T.C. Germann, B.L. Holian, K. Kadau, P.S. Lomdahl, A. Higginbotham, K. Rosolankova, J. Sheppard, J.S. Wark, Phys. Rev. B 74 (2006) 184107.
23) J.A. Hawreliak, D.H. Kalantar, J.S. Stölken, B.A. Remington, H.E. Lorenzana, J.S. Wark, Phys. Rev. B 78 (2008) 220101.
24) J.A. Hawreliak, B. El-Dasher, H. Lorenzana, G. Kimminau, A. Higginbotham, B. Nagler, S.M. Vinko,W.J. Murphy, T. Whitcher, J.S. Wark, Phys. Rev. B 83 (2011) 144114.
25) M.J. Suggit, A. Higginbotham, J.A. Hawreliak, G. Mogni, G. Kimminau, P. Dunne, A.J. Comley, N. Park, B.A. Remington, J.S. Wark, Nature Communications 3 (2012) 1224.
26) K. Kadau, T.C. Germann, P.S. Lomdahl, B.L. Holian, Science 296 (2002) 1681.
27) E.M. Bringa, A. Caro, Y.Wang, M. Victoria, J.M. McNaney, B.A. Remington, R.F. Smith, B.R. Torralva, H.V. Swygenhoven, Science 309 (2005) 1838.
28) K. Kadau, T.C. Germann, P.S. Lomdahl, B.L. Holian, Phys. Rev. B 72 (2005) 064120.
29) E.M. Bringa, K. Rosolankova, R.E. Rudd, B.A. Remington, J.S. Wark, M. Duchaieau, D.H. Kalantar, J. Hawreliak, J. Belak, Nat. Mater. 5 (2006) 805.
30) K. Kadau, T.C. Germann, P.S. Lomdahl, R.C. Albers, J.S. Wark, A. Higginbotham, B.L. Holian, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 135701.
31) N. Gunkelmann, E.M. Bringa, K. Kang, G.J. Ackland, C.J. Ruestes, H.M. Urbassek, Phys. Rev. B 86 (2012) 144111.
32) R. Evans, A.D. Badger, F. Falliès, M. Mahdieh, T.A. Hall, P. Audeberg, J.-P. Geindre, J.-C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon, A. Antonetti, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3359.
33) K.T. Gahagan, D.S. Moore, D.J. Funk, R.L. Rabie, S.J. Buelow, J.W. Nicholson, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3205.
34) D.J. Funk, D.S. Moore, K.T. Gahagan, S.J. Buelow, J.H. Reho, G.L. Fisher, R.L. Rabie, Phys. Rev. B, 64 (2001) 115114.
35) S.D. McGrane, D.S. Moore, D.J. Funk, R.L. Rabie, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3919.
36) L. Huang, Y. Yang, Y.Wang, Z. Zheng,W. Su, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 045502.
37) M.B. Agranat, S.I. Anisimov, S.I. Ashitkov, V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, P.S. Komarov, A.V. Ovchinnikov, V.E. Fortov, V.A. Khokhlov, V.V. She-

pelev, JETP Lett. 91 (2010) 471.
38) S.I. Ashitkov, M.B. Agranat, G.I. Kanel', P.S. Komarov, V.E. Fortov, JETP Lett. 92 (2010) 516.
39) V.H. Whitley, S.D. McGrane, D.E. Eakins, C.A. Bolme, D.S. Moore, J.F. Bingert, J. Appl. Phys. 109 (2011) 013505.
40) J.P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, T. de Rességuier, P. Combis, J.P. Colombier, M. Nivard, A. Claverie, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 065402.
41) V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, JETP Lett. 92 (2010) 521.
42) V.V. Zhakhovsky, M.M. Budzevich, N.A. Inogamov, I.I. Oleynik, C.T. White, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 135502.
43) B.J. Demaske, V.V. Zhakhovsky, N.A. Inogamov, I.I. Oleynik, Phys. Rev. B 87 (2013) 054109.
44) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, Nat. Photon. 4 (2010) 641.
45) H. Tanaka, M. Yabashi et al., Nat. Photon 6 (2012) 540.
46) L.R. Veeser, J.C. Solem, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1391.
47) R. Pakula, R. Sigel, Phys. Fluids 28 (1985) 232.
48) A. Ng, A. Forsman, P. Celliers, Phys. Rev. E 51 (1995) 5208.
49) E. Tokunaga, A. Terasaki, T. Kobayashi, Opt. Lett. 17 (1992) 1131.
50) S. Minshall, Phys. Rev. 98 (1955) 271.
51) D. Bancroft, E.L. Peterson, S. Minshall, J. Appl. Phys. 27 (1956) 291.
52) T. Sano, Y. Sano, J. Appl. Phys. 90 (2001) 3754.
53) F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov, Carbon 34 (1996) 141.
54) A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R.J. Needs, Rev. Mod. Phys. 75 (2003) 863.
55) Instructions of MPCCD detector specification and data format, `http://xfel.riken.jp/users/mpccd_detector/instructions_ver1.12.pdf`

特 集 記 事

X 線自由電子レーザーを用いたフェムト秒タンパク質 X 線結晶構造解析

理化学研究所 放射光科学総合研究センター
吾郷 日出夫*, 平田 邦生, 上野 剛, 山本 雅貴

Femtosecond protein crystallography (FSC) is a new method of protein crystallography whose light source is X-ray free electron laser (XFEL). The FSC is now going to change protein crystallography in quality and efficiency. Especially the FSC applied to the large crystal with the size normal for data collection at conventional synchrotron beam line can depict high resolution electron density map of molecule before X-ray irradiation degrades the molecular structure, namely the radiation damage. This is due to the ultra intense and ultra short pulse of XFEL, and it can not be achieved by the use of synchrotron X-ray which needs much longer exposure time to take a diffraction image. This manuscript is a brief introduction of the FSC at the Japanese XFEL facility “SACLA (The SPring-8 Ångström Compact Laser)”.

Keywords: X-ray free electron laser, Protein crystallography, Radiation damage, Femtosecond crystallography

1 はじめに

光源の進歩がタンパク質 X 線結晶構造解析の革新をもたらしてきた中で，米国の Linac Coherent Light Source (LCLS) [1] と日本の SPring-8 Ångström Compact Laser（SACLA） [2] の二つの施設で，全く新しい X 線源として X 線自由電子レーザー（XFEL）が利用できるようになった．この新しい光源 XFEL によって，これまでの放射光 X 線では到達できなかった全く新しい質の生体高分子の構造研究が出来る可能性が広がった．無損傷高分解能 X 線結晶構造解析と超高速時分割結晶構造解析である．何れの構造解析も，XFEL がフェムト秒の発光時間を持つ大強度パルス光である性質を生かし，観察する対象の動きを止めて観察する事が基本になっているので，一括してフェムト秒タンパク質 X 線結晶構造解析 [3] と呼ぶ事が相応しい．本稿では，フェムト秒タンパク質 X 線結晶構造解析の中でも，タンパク質機能解析の質的転換を目指す無損傷高分解能 X 線結晶構造解析を中心に紹介する．

2 タンパク質機能解析のための結晶構造解析

「高い結晶学的分解能」かつ「X 線照射による放射線損傷の無い構造」という二点は，タンパク質の機能解析に役に立つ結晶構造解析に求められる要件の中で重要である．高分解能 X 線結晶構造解析によって初めてタンパク質が働く仕組みの理解に不可欠なサブÅの空間分解能が得られる．また，X 線による放射線損傷は構造解析の結果に曖昧さを持ち込む為である．しかし，これ迄の放射光 X 線では，高分解能の回折強度データを測定するために X 線量を増やすと放射線損傷が進むというジレンマがあった．SACLA の大強度極短パルス XFEL 光によって，X 線による放射線損傷が起こる前の構造を高い分解能で結晶構造解析できる可能性が出てきた．

2.1 放射線損傷の問題

現在の X 線結晶構造解析では，極低温に冷却しても試料の放射線損傷は不可避であった．非常に有名な放射線損傷である酸性アミノ酸残基のカルボキシル側鎖の脱炭酸やジスルフィド結合の切断は，放射光 X 線を使った通常の X 線結晶構造解析で使われる

Femtosecond protein crystallogaphy at SACLA
Hideo Ago*, Kunio Hirata, Go Ueno and Masaki Yamamoto (*RIKEN SPring-8 Center*),
〒679–5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1–1–1 独立行政法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター ビームライン基盤研究部 生命系放射光利用システム開発ユニット
TEL: 0791-58-2839, FAX: 0791-58-2834,
E-mail: ago@spring8.or.jp

2×10^{16} photons/mm^2(@13.08 keV) 程度の X 線光子で十分起こる [4]. また，金属イオン結合タンパク質では金属イオンの還元がより少ない X 線光子で起こる．金属イオンを活性中心に持つ光化学系 II は，光合成で光エネルギーを生体エネルギーへ変換する膜タンパク質である．活性中心のマンガンカルシウムクラスター (Mn_4CaO_5) のマンガンイオンは，X 線照射によって即座に還元が始まり，2.5×10^{16} photons/mm^2 (@13.3 keV) 程の線量でおよそ 8 割が還元される [5]．サイエンス誌は，2011 年の 10 大発見の一つに，光化学系 II の 1.9 Å 分解能の結晶構造解析を選んだ [6]．この解析で示されたマンガンカルシウムクラスターには，通常よりも 0.2 Åから 0.3 Å長い原子間距離で周辺のマンガンイオンと結びついている酸素が含まれていた．この特殊な結合の酸素が近傍の水分子と反応して酸素分子が生成すると考えられている．その一方で，マンガンイオンの X 線による還元が通常より長い原子間距離に影響していると主張する向きもある．マンガンイオンの還元は，必ずしもマンガンカルシウムクラスターの構造変化を意味する訳ではないが，X 線結晶構造が，還元されたマンガンイオンを含む平均構造である事も間違いない [5]．分解能高く構造解析された精度の高い結晶構造であっても，放射線を受ける前の状態を反映する正確な構造であるかどうかについて議論が続いている．

2.2 高分解能構造解析の必要性

タンパク質の働きは構造の変化と密接に関係しているので [7]，高い空間分解能の構造決定はタンパク質の機能を理解する良い情報源である．上述の光化学系 II は，活性中心の原子間距離のサブÅの違いがタンパク質の機能に関係する重要事項として議論されている一例である．一般的な酵素反応でも，基質を選択的に認識する構造，基質を結合した構造，反応中間体に対してより強い親和性を持ち反応の活性化エネルギーを低下させる構造など多種多様かつ微小な構造変化があり，これらの構造変化が一連のものとしてよどみなく進行する事で，酵素は生体内という温和な環境で正確に生体反応を触媒している．この機能発現に関わる構造変化で，水素結合が重要な役割を担っている．一つの水素結合の結合エネルギーはそれほど大きくなく容易に切り離せるが，一方では数が揃うとタンパク質の立体構造を維持できる程の強さを示す．また水素結合で対を成す 2 つの官能基の間の距離と角度には一定の制約がある．この様な水素結合の性質が，基質の選択的認識やタンパク質構造の柔軟な調節を可能にしている．酵素の基質結合部位にある官能基は，酵素反応にとって都合の良い方位の基質と強く結合するように配置されている．また，酵素は分子間や分子内の水素結合を組換えて，触媒に必要な構造変化を実現している．水素結合の強度がサブÅの構造変化に依存している事を踏まえると，タンパク質の機能発現の仕組みを考えるには，サブÅの空間分解能を持つ高分解能結晶構造解析が不可欠である．

2.3 高分解能解析と結晶の大きさ

高分解能結晶構造解析には大きな結晶の利用が有利である．結晶が X 線を回折するとき，各々の単位胞からの回折 X 線は同位相である．第 3 節で示す同位相の電子の組からの X 線の強度と電子の数の関係のように，単位胞の集まりである結晶からの回折 X 線強度は，理想的には X 線と相互作用する単位胞の数の二乗に比例し，より高い分解能まで回折点を観測できる可能性が高くなる．8 万個を超えるタンパク質 X 線結晶構造解析の結果をみると，結晶の単位胞の体積が大きくなると，X 線結晶構造解析の分解能が低下する傾向がある．構造解析された結晶の 3 割を占める単位胞の体積が百万立方Å（3 辺の格子定数が 100 Å）以上の結晶は，2.0 Å分解能より高い分解能の構造解析の可能性が低下する．タンパク質に非共有結合で結合する水分子を含めたタンパク質の精密構造解析では，2.0 Å分解能より高い分解能が望ましい．この反比例関係の理由がいかなるものであるにしろ，X 線と相互作用する単位胞の数が多くなる大きな結晶を使う事が，高分解能構造解析に有利である事は言うまでもない．

3 X 線結晶構造解析の光源としての XFEL

タンパク質 X 線結晶構造解析の光源として XFEL を使う場合，次のような特徴がある．

1. 露光時間が極端に短くなり，ほとんど CH 伸縮振動の時間スケールで一枚の回折写真を撮影できる．SACLA は同位相の電子の小さな塊から同位相の極短パルス X 線を作る装置で，これまでの放射光施設に比べ遥かに高輝度の X 線が利用できる．同位相の X 線は電場振幅 (A_E) を足し合わせる事ができるので，X 線の強度 ($I = (n \times A_E)^2$) は X 線の発生元である電子の数 (n) の二乗に比例する．一方，これ迄の X 線源は，電子の位相がそろっていないため X 線の強度 ($I = n \times A_E^2$) は電子の数に比例する．SACLA の電子バンチの継続時間は 20 フェムト秒で，XFEL の 1 パルスの発光時間はこれより更に短

く数フェムト秒である[2]．この 1 パルスに，第三世代放射光施設 SPring-8 のタンパク質 X 線結晶構造解析用のビームラインの 1 秒間の露光で得られる光子数に匹敵する X 線光子が含まれる[8]．タンパク質 X 線結晶構造解析を目的に，我々が SACLA で開発している回折計の試料位置で，10 keV の XFEL 1 パルスの光子数は 10^{10} 光子の半ばである．

2. 結晶構造解析に必要な回折点の全回折強度の求め方が放射光 X 線 と異なる．回折点（k）の全回折強度 I(k) は，結晶内の電子密度図の計算に必要な回折構造因子 $\boldsymbol{F}$(k) と I(k)=|$\boldsymbol{F}$(k)|^2 の関係にあり，何らかの方法で回折構造因子の位相情報を求め $\boldsymbol{F}$(k) を求めると．結晶内の任意の場所 r の電子密度 $\rho(r)$ をフーリエ変換 $\rho(r) = \int \boldsymbol{F}(\mathrm{k})e^{-2\pi i\mathrm{k}\cdot r}d\mathrm{k}$ によって計算出来るので，目的とする分解能の範囲内の各々の回折点の全反射強度を正確に測定する事が X 線結晶構造解析では重要である．

   回折が起こる方向は結晶と入射 X 線の相対的な位置関係で決まるが，実際の回折点は結晶のモザイク度，X 線の発散角やエネルギー幅を反映した一定の広がりをその回折方向の周辺に持つ．このため，この広がりを含めた回折点の X 線強度全体である全回折強度を記録する目的で，通常は X 線を照射しながら結晶を回転させて回折写真を撮影する．しかし，X 線パルスの発光時間が数フェムト秒の SACLA では，露光の間に結晶を回転させられないので，結晶の回転方向の回折点の広がりに対応する X 線強度を記録できないため，SPring-8 と同様のエネルギー分解能を仮定すると，回折点の強度は全回折強度の一部（部分回折強度）に留まる．実際には，SPring-8 の標準的なモノクロメータのエネルギー分解能 $\Delta E/E = 10^{-4}$–10^{-5}[9] に比べると単色性は低く 50 eV (FWHM @ 10 keV) 程度のエネルギー幅がある[2]．このエネルギー幅と結晶のモザイク度との兼ね合いで，全回折強度が記録される回折点が含まれる可能性もある．今のところ放射光 X 線を使った回折実験に比する正確さで全回折強度を求める計算プログラムは無く，また開発に必要な計算アルゴリズムは複雑になると予想される．より正確な結晶構造解析を目指し，新しい計算プログラムの開発を進めなければならない．

3. 一回の照射で分子を破壊する SACLA の XFEL パルスを光源として使うには，効率よく結晶を交換する工夫が必要になる．従来の放射光 X 線結晶構造解析で放射線損傷の抑制に有効な結晶冷却が SACLA では役に立たない．計算機シミュレーションでは，XFEL パルスが一つの原子から同時に複数の光電子をたたき出して生じる正に強く帯電した原子間の強い反発力で分子が壊れるクーロン爆発が予想されている[10]．SACLA を使った実験でも，K 殻の 2 つの電子が両方とも無くなったクリプトン原子の観測に成功している[11]．さらに，照射部位の急激な温度上昇による放射線損傷の加速も予想される．1 パルス照射で結晶に強い損傷が起こるため，パルス毎に新しい結晶を準備する必要がある．

4　タンパク質結晶構造解析への XFEL の応用

「フェムト秒で回折写真が記録できる」という特徴を生かした新しい X 線結晶構造解析「フェムト秒タンパク質結晶構造解析」の可能性がある．光でさえ 1.5 μm 程しか進まない 5 フェムト秒の露光時間の間では，タンパク質の構造に影響する放射線損傷も含めて，ほぼすべてのものを静止させて観測できる．放射光 X 線では，放射線損傷を抑制するため結晶を 100 K 以下に冷却した測定が一般的である．結晶を冷却する必要が無いフェムト秒結晶構造解析では，タンパク質が機能している環境により近い温度で構造解析ができる．さらに，フェムト秒の露光時間で回折写真を撮影すると，より高分解能な回折写真を撮影できる可能性すらある．10^{11} photons/(μm^2 sec) 程の放射光 X 線を光源とし 1 秒露光で回折写真を記録すると，1 秒毎に回折点の数が減るほどの強い放射線損傷が起こる結晶がある．1 秒の露光時間の間に放射線損傷で回折能が低下している場合，より短い時間で撮影する事で分解能を向上させられる．このようにフェムト秒タンパク質結晶構造解析には，様々な利点が期待される．

4.1　無損傷高分解能 X 線結晶構造解析

我々は，SACLA を使ったフェムト秒タンパク質結晶構造解析の一つとして，高分解能解析に有利な大きな結晶と無損傷回折写真が撮影できる大強度極短パルス XFEL 光を組合せ，超分子複合体の無損傷高分解能 X 線結晶構造解析を可能にする回折計システムを開発している（図 1）．通常の放射光 X 線結晶構造解析で用いる大きさの結晶を 100 K 程度に冷却して使うこの回折計システムでは，1 パルス照射毎に結晶を交換する

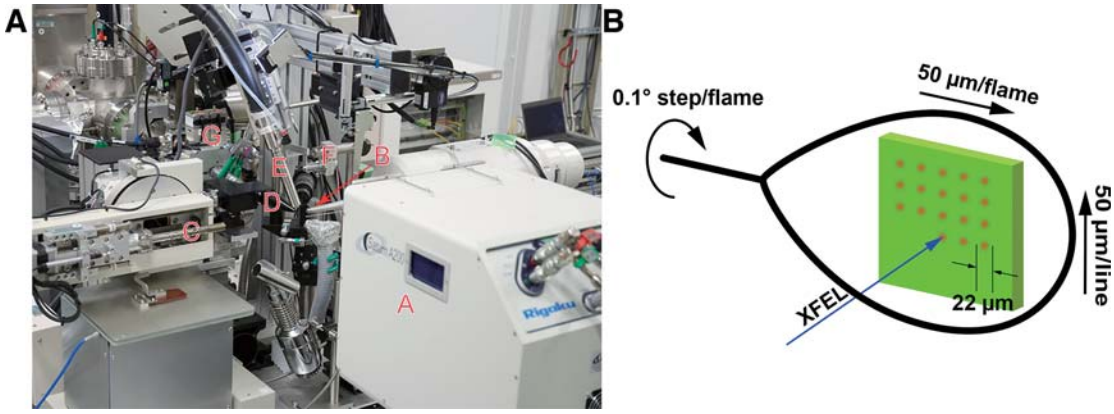


Figure 1　無損傷高分解能 X 線結晶構造解析用回折計．(A) SACLA の実験ハッチ EH3 に設置した回折計を構成する主要な装置．A: 二次元 CCD 検出器，B: 試料ゴニオメーター，C: 自動サンプルチェンジャー，D: 結晶観察用同軸 CCD 顕微鏡とコリメータ，E: クライオ冷却装置，F: クライオループ取り外し装置，G: 四象限スリット．矢印の先にクライオループにマウントした結晶をセットする．(B) クライオループにマウントした結晶から無損傷回折写真を撮影するコンセプト．

のではなく，結晶上の露光点を変え X 線パルスの通過経路が重ならないようにして無損傷回折写真を測定する．標準的な結晶では，SACLA の超高輝度 XFEL パルス (3.5×10^{10} photons/(μm^2 pulse)) の一回照射でビーム経路の周辺約 10 μm は回折点の数が減少した．これは放射線損傷によって結晶の基本的な性質である並進対称性が低下した事を示している．多くの研究が行われてきた放射光 X 線と異なり，XFEL による放射線損傷のメカニズムは明らかではないため，結晶の並進対称性に対する影響が小さい放射線損傷が起こる可能性もゼロではない．そこで我々の回折強度測定では，念のため十分大きなビーム経路の間隔を設定し 50 μm としている．

X 線結晶構造解析に必要な全回折強度は，一定の広がりがある回折点を複数の静止回折写真でサンプリングして計算する．照射と照射の間に結晶を 0.1 度回転してサンプリングした部分回折強度の和を近似的な全回折強度としている（図 1）．近似的な全回折強度ではあるが，タンパク質に含まれる金属イオンの異常散乱シグナルを検出できる精度がある．異常散乱シグナルはタンパク質分子の回折強度に比べて非常に小さな値にすぎないため，回折強度データの精度の指標として用いる事ができる．

この回折計を使い測定したウシ心筋由来チトクロム酸化酵素の放射線損傷の無い回折強度データから計算した電子密度図（図 2）では，アミノ酸残基や補因子であるヘムだけでなく，水素結合でタンパク質表面に結合する水和水も明瞭に観察できる．タンパク質分子表面の水和水を詳細に観察するためには，十分な S/N がある 2.0 Å分解能以上の回折強度データが必要である．この点からも，我々の回折計システムで測定したデータは，サブÅの空間分解能で構造を議論できる精度を持っている事が判る．

チトクロム酸化酵素の高分解能回折強度データを使い構造解析を行うと，回折強度データの放射線損傷の程度を見積もる事が出来る．チトクロム酸化酵素の酸素還元中心にはヘム鉄（Fe_{a3}）と 3 つのヒスチジン残基の側鎖に結合した銅イオン（Cu_B）がある（図 2）．この 2 つの金属イオンの間の空間が酸素の還元部位である．酸素が十分有る環境でチトクロム酸化酵素を精製した時，O_2^{2-} が結合していると考えられている．X 線を照射すると，光電効果によって生成した水和電子による O_2^{2-} の還元が進み，酸素原子間の結合が切れた分子種の割合が結晶内で増加して電子密度が伸びる．放射光 X 線で測定した回折強度データを使って，2 つの金属イオンの間の電子密度を良く説明できる原子間距離を構造精密化プログラム REFMAC [12] で求めると 1.7 Åであった [13]．この O_2^{2-} の原子間距離を指標として SACLA で測定した回折強度データの放射線損傷の程度を見積もる事が出来る．チトクロム酸化酵素にはこれ以外にも X 線照射による影響が観測されており，これらの評価を含め，現在，我々が開発した測定方法

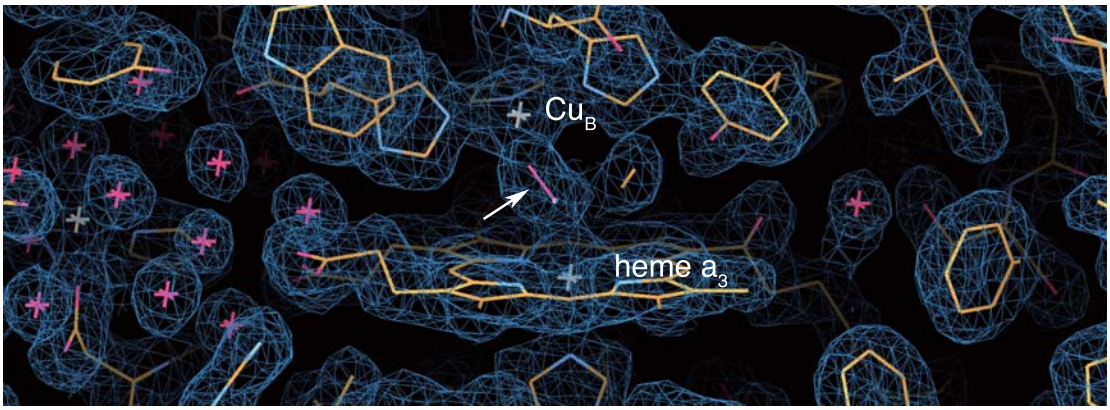


Figure 2　チトクロム酸化酵素の活性中心付近の電子密度図．ヘム a_3 と Cu_B の間の空間で酸素が還元される．この電子密度図では矢印で示す O_2^{2-} が結合している．

で求めた電子密度が，X 線照射の影響を受ける前の結晶構造を反映しているかについて総合的に検討を進めている．

4.2　シリアルフェムト秒結晶構造解析

XFEL のフェムト秒の露光時間を生かした極めて特徴的なタンパク質結晶の交換方法によって，タンパク質結晶構造解析の効率の飛躍的な向上を目指す方法がシリアルフェムト秒結晶構造解析である．水溶液や流動性のある脂質に分散した微小なタンパク質結晶を液体流もしくは液滴として細いノズルから吐出し，この結晶からの回折写真を撮影する．この方法の利点は以下のような点である．(1) 毎回新しい結晶からデータを収集するので，X 線照射による放射線損傷が以後の測定に影響しない．(2) 結晶が流れているので酵素反応の動的解析で使われるストップトフロー等の実験手法と組み合わせ，タンパク質の超高速時分割結晶構造解析に対応可能である．(3) 手間暇のかかる作業である数百 μm の大きさの良質なタンパク質結晶を作る条件検討をする必要がなく，構造解析の時間短縮ができる．特に結晶化が難しい膜タンパク質の結晶構造解析の効率化で期待される．

一方，結晶の大きさに制限があるシリアルフェムト秒結晶構造解析の難点は，大きな格子定数を持つ結晶の高分解能構造解析が難しいと思われる点である．第 2.3 節で述べたように，結晶が小さいにもかかわらず結晶格子が大きい時，X 線と相互作用する単位胞の数が少ないため，回折 X 線の強度が弱くなる．これまでに LCLS のシリアルフェムト秒結晶構造解析で 3 つのタンパク質の構造解析が行われた[14–16]．これらの中で，タンパク質の精密解析が可能な 2 Åより高い分解能で構造解析されたのは，単位胞体積が百万立方Å以下の結晶で，放射光 X 線を使った結果と符合している．タンパク質の効率的な解析だけでなく，タンパク質の機能解析につながる時分割解析でも可能性をもつ方法であるだけに，大きなタンパク質でも十分な高分解能構造解析ができるよう XFEL のパルスフラックスの一層の向上を期待したい．

5　終わりに

XFEL の大強度極短パルス X 線をタンパク質の結晶構造解析で使いこなすための技術開発はまさに日進月歩で，7 月にハワイで開催されたアメリカ結晶学会年会や札幌で開かれた第 7 回国際構造ゲノム会議－構造生命科学でも幾つかの重要な進歩が報告されたと聞いている．放射光 X 線の利用が構造解析できるタンパク質の範囲を大きく押し広げ，多様な種類のタンパク質の構造をみる事ができるようになったように，全く新しい質の光源である XFEL の登場は，放射線損傷の影響を全く受けていない高分解能構造や超高速時分割結晶構造解析など，新しいタンパク質 X 線結晶構造解析を開拓できる時代の到来を予感させる．

〈参 考 文 献〉

1) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A.

Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, Nat. photon., 4 (2010) 641.

2) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Maréchal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, Nat. photon., 6 (2012) 540.

3) I. Schlichting, J. Miao, Curr. Opin. Struct. Biol., 22 (2012) 613.

4) W. P. Burmeister, Acta. Cryst., D56 (2000) 328.

5) J. Yano, J. Kern, K.-D. Irrgang, M. J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Sauer, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, Proc. Natl. Acad. USA, 102 (2005) 12047.

6) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, Nature, 473 (2011) 55.

7) A. Fersht, Conformational Change, Allosteric Regulation, Motors, and Work, in: M. R. Julet, G. L. Hadler (Eds.), Structure and Mechanism in Protein Science, Fifth ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2003, pp. 289–323.

8) http://biosync.sbkb.org.

9) 山崎裕史，後藤俊治, 第六章　光のエネルギーを切り出す（X 線編）, 大橋治彦，平野馨一 (編), 放射光ビームライン光学技術入門　初めて放射光を使う利用者のために, 日本放射光学会, 東京, 2008, pp. 130–150.

10) R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu, Nature, 406 (2000) 752.

11) K. Tamasaku, M. Nagasono, H. Iwayama E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Tanaka, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Katayama, T. Kameshima, T. Hatsui, M. Yabashi, T. Ishikawa, Phys. Rev. lett., 111 (2013) 043001.

12) G. N. Murshudov, A. A. Vagin, E. J. Dodson, Acta Cryst. D53, (1997) 240.

13) H. Aoyama, K. Muramoto, K. Shinzawa-Itoh, K. Hirata, E. Yamashita, T. Tsukihara, T. Ogura, S. Yoshikawa. Proc. Natal. Acad. USA, 106 (2009) 2165.

14) S. Boutet, L. Lomb, G. J. Williams, T. R. M. Barends, A. Aquila, R. Bruce Doak, U. Weierstall, D. P. DePonte, J. Steinbrener, R. L. Shoeman, M. Messerschmidt, A. Barty, T. A. White, S. Kassemeyer, R. A. Kirian, M. Marvin Seibert, P. A. Montanez, C. Kenney, R. Herbst, P. Hart, J. Pines, G. Haller, S. M. Gruner, H. T. Philipp, M. W. Tate, M. Hromalik, L. J. Koerner, N. van Bakel, J. Morse, W. Ghonsalves, D. Arnlund, M. J. Bogan, C. Caleman, R. Fromme, C. Y. Hampton, M. S. Hunter, L. C. Johansson, G. Katona, C. Kupitz, M. Liang, A. V. Martin, K. Nass, L. Redecke, F. Stellato, N. Timneanu, D. Wang, N. A. Zatsepin, D. Schafer, J. Defever, R. Neutze, P. Fromme, J. C. H. Spence, H. N. Chapman, I. Schlichting, Science, 337 (2012) 362.

15) L. Redecke, K. Nass, D. P. DePonte, T. A. White, D. Rehders, A. Barty, F. Stellato, M. Liang, T. R. M. Barends, S. Boutet, G. J. Williams, M. Messerschmidt, M. Marvin Seibert, A. Aquila, D. Arnlund, S. Bajt, T. Barth, M. J. Bogan, C. Caleman, T.-C. Chao, R. Bruce Doak, H. Fleckenstein, M. Frank, R. Fromme, L. Galli, I. Grotjohann, M. S. Hunter, L. C. Johansson, S. Kassemeyer, G. Katona, R. A. Kirian, R. Koopmann, C. Kupitz, L. Lomb, A. V. Martin, S. Mogk, R. Neutze, R. L. Shoeman, J. Steinbrener, N. Timneanu, D. Wang, U. Weierstall, N. A. Zatsepin, J. C. H. Spence, P. Fromme, I. Schlichting, M. Duszenko, C. Betzel, H. N. Chapman, Science, 339 (2013) 227.

16) J. Kern, R. Alonso-Mori, R. Tran, J. Hattne, R. J. Gildea, N. Echols, C. Glöckner, J. Hellmich, H. Laksmono, R. G. Sierra, B. Lassalle-Kaiser, S. Koroidov, A. Lampe, G. Han, S. Gul, D. DiFiore, D. Milathianaki, A. R. Fry, A. Miahnahri, D. W. Schafer, M. Messerschmidt, M. Marvin Seibert, J. E. Koglin, D. Sokaras, T.-C. Weng, J. Sellberg, M. J. Latimer, R. W. Grosse-Kunstleve, P. H. Zwart, W. E. White, P.

Glatzel, P. D. Adams, M. J. Bogan, G. J. Williams, S. Boutet, J. Messinger, A. Zouni, N. K. Sauter, V. K. Yachandra, U. Bergmann, J. Yano, Science, 340 (2013) 491.

特 集 記 事

XFEL による希ガス原子の段階的多光子多重イオン化

東北大学 多元物質科学研究所　福澤 宏宣*, 本村 幸治
京都大学大学院 理学研究科　永谷 清信
広島大学大学院 理学研究科　和田 真一
京都大学大学院 理学研究科　八尾 誠
東北大学 多元物質科学研究所　上田 潔

We have investigated multiphoton multiple ionization of argon and xenon atoms by 5 keV and 5.5 keV X-ray free-electron laser (XFEL) pulses provided by a new XFEL facility, the SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser (SACLA). We have identified that highly charged xenon ions with the charge states of up to +22 and +26 are produced at 5 keV and 5.5 keV, respectively. Understanding of ionization dynamics of heavy atoms exposed to high-intensity hard-X-ray beams provides useful input for future molecular imaging experiments using XFELs.

Keywords: X-ray free-electron laser, sequential multiphoton multiple ionization

1　はじめに

自己増幅自発放射（Self-Amplified Spontaneous Emission; SASE）型の自由電子レーザー（FEL）の発展に伴い，極短波長領域でのレーザー光を利用することが可能となり，その波長領域はついに X 線領域まで到達した．米国の X 線自由電子レーザー（XFEL）施設 Linac Coherent Light Source (LCLS) に続き，日本にも XFEL 施設 SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser (SACLA) が完成し[1]，非常に強力な極短 X 線パルスが利用可能となった．この XFEL パルスを利用すると，例えば化学変化において超高速で起こる個々の原子の動きのように，これまで見えなかった超微細，超高速な現象が見えるようになると期待されているが，これを実現するためには非常に強力な X 線パルスが原子によって散乱される様子を正しく記述することが必要である．しかし，このような強力 X 線はこれまで存在しなかったため，強力 X 線パルスの散乱を記述するための原子データを得ることが急務となっている．本稿では我々のグループが SACLA で行った，希ガス原子に XFEL を照射し，多光子多重イオン化過程を観測した研究[2,3]を紹介する．

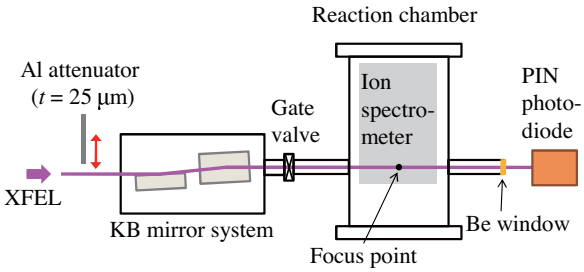


Figure 1　実験装置配置の概略図.

Sequential multiphoton multiple ionization of rare-gas atoms by X-ray free-electron laser

Hironobu Fukuzawa* and Koji Motomura (*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*), Kiyonobu Nagaya (*Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University*), Shin-ichi Wada (*Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University*), Makoto Yao (*Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University*), Kiyoshi Ueda (*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*),
〒980–8577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 東北大学 多元物質科学研究所
TEL: 022–217–5383, FAX: 022–217–5380,
E-mail: fukuzawa@tagen.tohoku.ac.jp

2　実験方法

実験は SACLA のビームライン BL3，実験ハッチ EH3 で行った．装置配置の概略を図 1 に示す．ビームラインに常設の Kirkpatrick-Baez（KB）ミラー集光系[4]により 1 μm 程度に集光した XFEL 光を，超音速分子線として真空中に導入した試料ガスに照射し，生成したイオンを飛行時間型質量分析器で検出した．質量分析器はディレイライン型位置敏感検出器（RoentDek HEX80）を備えている．イオン検出信号はパルス波形のまま高速デジタイザ（Acqiris DC282）で取り込み，ソフトウェア処理によりパルス検出時間を求め，飛行時間と検出位置を算出する[5]．イオン質量分析において，飛行時間だけでなく検出位置情報も用いることで質量分解能を向上させている[3]．反応領域を通過した XFEL 光はベリリウム窓を通して大気中に引き出し，PIN フォトダイオードで検出することで光強度データ相対値を各 XFEL パルスごとに得た．イオン収量の強度依存性を広範囲に取得する測定では，KB ミラー集光系の上流にアルミ箔を挿入することで XFEL 光の強度を減衰させた．

図 2 に 5.5 keV の XFEL を照射して観測されたキセノン原子の飛行時間質量スペクトルを示す．最大で +26 価もの多価キセノン原子イオンが，同位体を分離して観測されていることが分かる．

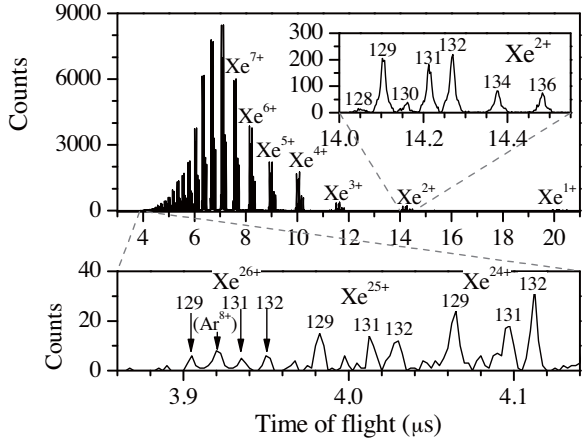


Figure 2　キセノン原子に 5.5 keV の集光 XFEL を照射して得られた飛行時間質量スペクトル．

3　結果と考察

3.1　アルゴン原子の 2 光子多重イオン化

図 3(a) に 5.5 keV の XFEL を照射して得られたアルゴン原子イオンの価数分布を示す．最大で +10 価のアルゴン原子イオンが観測された．アルゴン原子に K 殻イオン化しきい値（3.2 keV）よりも高エネルギーの X 線を照射すると，K 殻イオン化に引き続きおこるオージェ過程により価数が上昇する．例えば，K 殻イオン化の後に $KL_{2,3}M$ オージェ過程が起こると，続いて起こる $L_{2,3}MM$ オージェ過程により Ar^{3+} が生成し，$KL_{2,3}L_{2,3}$ が起きた場合には $L_{2,3}MM$ オージェ過程が 2 回起こり，Ar^{4+} が生成する[6]．しかし，1 光子の X 線吸収によって +10 価ものアルゴン原子イオンを生成することはない．

イオン収量が XFEL 光の強度に対してどのような依存性を持つか見てみよう．図 3(b) には Ar^{3+}，Ar^{4+}，Ar^{8+} および Ar^{9+} の収量を XFEL 光のピークフルエンスに対してプロットした．1 光子吸収によって生成する Ar^{3+} と Ar^{4+} の収量はピークフルエンスに対して 1 次の依存性を示すが，Ar^{8+} と Ar^{9+} の収量はピークフルエンスに対して 2 次の依存性を示すことが分かる．このことは，Ar^{8+} と Ar^{9+} は 2 光子吸収によって生成していることを示している．

なお，Ar^{3+} と Ar^{4+} の収量と Ar^{8+} と Ar^{9+} の収量の比から，1 光子過程に対して 2 光子過程がどれだけ寄

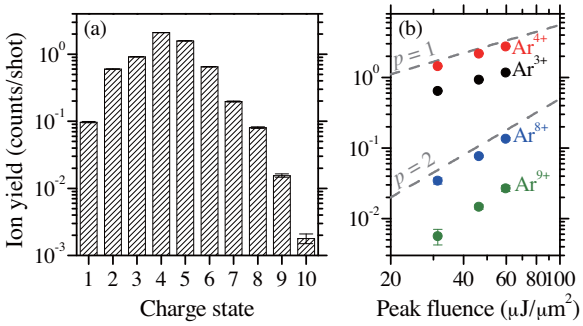


Figure 3　アルゴン原子に 5.5 keV の XFEL 光を照射した実験結果．(a) 価数分布．XFEL 光のピークフルエンスは平均 47 μJ/μm^2．(b) イオン収量のフルエンス依存性．‘p = 1’ および ‘p = 2’ とラベルした破線は，ピークフルエンスに対して 1 次および 2 次の依存性を持つ線を目安として表示したものである．

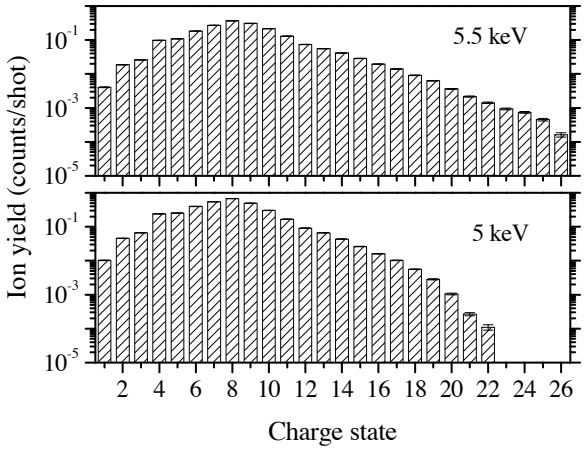


Figure 4　キセノン原子に 5 keV および 5.5 keV の XFEL 光を照射して得られた価数分布．XFEL 光のピークフルエンスはいずれも平均 47 μJ/μm^2．

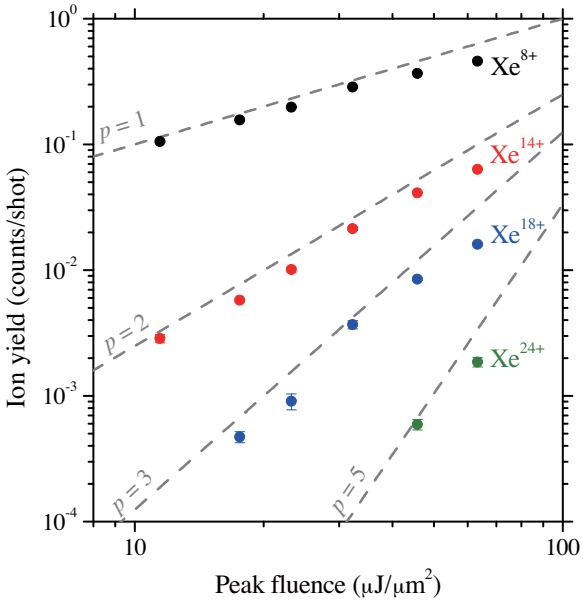


Figure 5　キセノン原子イオン収量のフルエンス依存性．XFEL の光子エネルギーは 5.5 keV．ピークフルエンスに対して 1，2，3，5 次の依存性を持つ線を目安として表示した．

与しているかを相対的に見積もることができる．このイオン収量比を本実験結果を良く再現する理論計算の結果と比較することで，XFEL パルスのピークフルエンス絶対値を決定することが可能となる[2,3]．本稿中で示すピークフルエンス絶対値はすべてこのようにして決定したものである．

3.2　キセノン原子の多光子多重イオン化

次に，X 線と強く相互作用する重原子の代表として，キセノン原子を試料とする．キセノン原子の L 殻吸収端は 5 keV 付近であり，本研究で用いる光子エネルギーでの光吸収断面積はアルゴン原子と比べると 1 桁程度大きく，より多くの光子を吸収することが期待される．図 4 に 5 keV および 5.5 keV の XFEL 光照射により得られるキセノン原子イオンの価数分布を示す．5.5 keV では前述したように，最大で +26 価もの多価イオンが観測された．キセノン原子に 5.5 keV の X 線を照射すると，L 殻の電子が光電子として放出されたのち，オージェカスケードにより電子が次々と放出される．本実験の結果は，XFEL パルスを照射されたキセノン原子が，X 線吸収による光イオン化とオージェカスケードを，10 fs 程度の XFEL のパルス幅の時間内に複数回繰り返して，最大で 26 個の電子を放出したことを示している．

キセノン原子についてもイオン収量が XFEL 光の強度に対してどのような依存性を持つか見てみよう．図 5 に Xe^{8+}，Xe^{14+}，Xe^{18+} および Xe^{24+} の収量を，XFEL 光のピークフルエンスに対してプロットした．広範囲のピークフルエンス領域を得るため，KB ミラーの上流にアルミ箔を挿入し，XFEL 光強度を減衰させた測定も行った．図 5 に示したそれぞれのイオンは，ピークフルエンスに対して異なる依存性を示しており，それぞれ異なる数の光子が関与していると考えられる．まず，1 光子吸収で生成する Xe^{8+} に注目してみよう．低ピークフルエンス領域では 1 次の依存性を示しているが，高ピークフルエンス側では傾きが小さくなってきている．これはイオン化が飽和してきていることを示している．Xe^{14+} と Xe^{18+} はイオン化の飽和が起こるよりも低いピークフルエンス領域ではそれぞれ 2 次および 3 次の依存性を示している．これは Xe^{14+} と Xe^{18+} はそれぞれ 2 光子過程および 3 光子過程で生成していることを示している．一方で Xe^{24+} はイオン化の飽和が起こる領域でしか観測されていない．このため，図 5 だけからでは Xe^{24+} 生成のために何個の光子が関与しているかを判別することが難しい．本実験結果を良く再現する理論計算から，+24 価以上のキセノン原子イオンは光イオン化とオージェカスケードを 5 回繰り返して生成することが示されている[2]．

光子エネルギー 5 keV では観測されたイオンの価数は最大で +22 価であった（図 4）．5.5 keV では +23 価までのキセノン原子イオンの L 殻電子を 1 光子でイオン化することが可能であるのに対して，5 keV では +11 価までのキセノン原子イオンしか 1 光子 L 殻イオン化ができない．このため 5 keV では 5.5 keV ほど価数が上昇しないが，それでも +22 価まで価数が上昇するのは共鳴状態を経由することでイオン化が促進しているためだと考えられる[3]．このような過程も 10 fs 程度の XFEL のパルス幅の時間内に進行している．

4　まとめと展望

本研究から，SACLA の強力な X 線パルスを照射された重原子では，SACLA の 10 fs のパルス幅の間に，X 線吸収により複数のオージェ電子を放出する過程を何度も繰り返して，急激にイオン化が進行することが明らかになった．このことは，SACLA の非常に強力な X 線パルスを用いた構造解析では，このような重原子の動的な過程を正確に記述することが不可欠であることを意味する．本稿では詳細は省いたが，我々は強力 X 線パルスを照射された重原子の挙動を理論的に記述することにも成功している[2]．本研究により，SACLA を用いた未知の物質の構造決定や構造の超高速変化を追跡する際に必要となる重要な知見の一つが得られた．

〈謝　辞〉

本研究は文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題，科研費，理化学研究所の SACLA 利用装置提案課題の支援を受け行われました．参考文献[2,3] の共著者の皆様，SACLA のスタッフの皆様に感謝いたします．

〈参 考 文 献〉

1) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X.M. Maréchal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, Nat. Photonics, 6 (2012) 540.
2) H. Fukuzawa, S.-K. Son, K. Motomura, S. Mondal, K. Nagaya, S. Wada, X.-J. Liu, R. Feifel, T. Tachibana, Y. Ito, M. Kimura, T. Sakai, K. Matsunami, H. Hayashita, J. Kajikawa, P. Johnsson, M. Siano, E. Kukk, B. Rudek, B. Erk, L. Foucar, E. Robert, C. Miron, K. Tono, Y. Inubushi, T. Hatsui, M. Yabashi, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 173005.
3) K. Motomura, H. Fukuzawa, S.-K. Son, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, M. Kimura, K. Nagaya, T. Sakai, K. Matsunami, S. Wada, H. Hayashita, J. Kajikawa, X.-J. Liu, R. Feifel, P. Johnsson, M. Siano, E. Kukk, B. Rudek, B. Erk, L. Foucar, E. Robert, C. Miron, K. Tono, Y. Inubushi, T. Hatsui, M. Yabashi, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 46 (2013) 164024.
4) H. Yumoto, H. Mimura, T. Koyama, S. Matsuyama, K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Sato, T. Tanaka, T. Kimura, H. Yokoyama, J. Kim, Y. Sano, Y. Hachisu, M. Yabashi, H. Ohashi, H. Ohmori, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Nat. Photonics, 7 (2013) 43.
5) K. Motomura, L. Foucar, A. Czasch, N. Saito, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, G. Prümper, K. Ueda, M. Okunishi, K. Shimada, T. Harada, M. Toyoda, M. Yanagihara, M. Yamamoto, H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, A. Rudenko, J. Ullrich, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 606 (2009) 770.
6) K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita, M. Ukai, H. Maezawa, T. Hayaishi, T. Sasaki, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 24 (1991) 605.

特 集 記 事

おわりに：SACLA と XFEL 利用研究の可能性

公益財団法人高輝度光科学研究センター　登野 健介*

Recent researches with XFELs indicate the future development of XFEL science and give rise to demands on new challenges for XFEL facilities. Several upgrade plans are now in progress at SACLA; e.g., construction of new beamlines, enhancement of stability, intensity, and temporal coherence. This article gives a short summary describing advanced scientific applications of XFELs and the upgrade of SACLA.

Keywords: perspectives, application, SACLA, XFEL

放射光の発見以来飛躍的な進化を遂げてきた X 線科学は，SPring-8 をはじめとする第三世代放射光源の登場を経て成熟の域に達してきた．ただ，放射光の登場前後では大きな飛躍があったものの，それ以降の発展は，本質的な部分での進歩というよりは量的なものであった．すなわち，第一世代から第三世代光源への進化の過程でもたらされたものは，多くの場合，計測の精密化，高分解能化，高速化である．これに対し，フェムト秒の露光時間で試料をコヒーレントに照射できる XFEL は，質的に異なる研究手法を生み出すポテンシャルを秘めている．生物科学や物質・材料科学における分析技術の革新は言うまでもなく，基礎物理学や宇宙・惑星科学といった分野においても XFEL の活用が広がっていくであろう．例えば，これまで光学レーザーの独壇場であった量子光学の研究が，X 線領域においても進められるようになってきている．また，衝撃圧縮などによって生まれた超高圧状態の科学も，XFEL をプローブとして利用することの有効性が認識され始めてきた．米国 LCLS と SACLA において XFEL の利用研究が始まって数年が経過し，実際に今後の大きな発展を予感させる利用成果が出ている[1–11]．

初めのうちこそ未知の部分が多かった SACLA の XFEL も，今では光特性の解明が進み，高い精度で利用実験のデザインができるようになってきた．また，現状の光源の限界と可能性を知ることで多くの課題が明らかになり，今後の施設のアップグレードの方向性も見えてきている[12]．シード化，出力増強，多色同時発振，長波長領域の FEL 生成といった光の品質を高めるものから，新しいビームラインの建設によって利用機会の拡大を図るものなど，すでに進行中の計画も多い[12]．また，パルス圧縮によってテラワット領域のピークパワーとアト秒領域の時間幅を持つ XFEL を生成する手法が考案されており，実現に向けて開発が進められている[13]．これらのアップグレードによって利用研究の精度が向上することはもちろん，新しい応用の可能性が拓けることは間違いない．

このように XFEL 光源および利用研究はいまだ進化の途上であり，XFEL 科学の拡がりは未知数のままである．海外で進行中の XFEL 計画の動向も含め，今後の XFEL 科学の発展に注目していただきたい．SACLA に関しては，論文，Web，講習会，シンポジウムなどを通じて最新情報を入手することができる．特に SACLA のホームページには利用研究課題の申請に関する情報が掲載されており，利用を検討されている方は一読されることをお勧めする[14]．

今回の特集では，SACLA の多くの利用研究例のうち，ごく一部しか紹介することができなかった．今後さらに利用事例が蓄積された段階で，改めて研究成果を紹介する機会が得られることを願っている．本特集記事が，放射線化学会の会員の皆様に SACLA の利用を検討していただく契機になれば幸いである．最後に，紙面の上の研究紹介だけでは，現場に渦巻く熱気を伝えるには不十分ではなかったかと危惧している．興味を持たれた方は是非 SACLA を訪れて，施設

Conclusions and Future Perspectives: Upgrades of SACLA and Advanced Scientific Applications of XFEL
Kensuke Tono* (*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*),
〒679–5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1–1–1 公益財団法人高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室
TEL: 0791-58-0831 内線 3321, FAX: 0791-58-0830,
E-mail: tono@spring8.or.jp

スタッフおよびユーザーと研究現場の興奮を共有していただきたい．特に未踏の領域に挑む意欲のある若い研究者や学生の方々の来訪を歓迎している．

〈参 考 文 献〉

1) L. Young, E.P. Kanter, B. Krassig, Y. Li, A.M. March, S.T. Pratt, R. Santra, S.H. Southworth, N. Rohringer, L.F. DiMauro, G. Doumy, C.A. Roedig, N. Berrah, L. Fang, M. Hoener, P.H. Bucksbaum, J.P. Cryan, S. Ghimire, J.M. Glownia, D.A. Reis, J.D. Bozek, C. Bostedt, M. Messerschmidt, Nature, 466 (2010) 56.
2) H.N. Chapman, P. Fromme, A. Barty, T.A. White, R.A. Kirian, A. Aquila, M.S. Hunter, J. Schulz, D.P. DePonte, U. Weierstall, R.B. Doak, F.R.N.C. Maia, A.V. Martin, I. Schlichting, L. Lomb, N. Coppola, R.L. Shoeman, S.W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, L. Foucar, N. Kimmel, G. Weidenspointner, P. Holl, M. Liang, M. Barthelmess, C. Caleman, S. Boutet, M. J. Bogan, J. Krzywinski, C. Bostedt, S. Bajt, L. Gumprecht, B. Rudek, B. Erk, C. Schmidt, A. Homke, C. Reich, D. Pietschner, L. Struder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kuhnel, M. Messerschmidt, J.D. Bozek, S.P. Hau-Riege, M. Frank, C.Y. Hampton, R.G. Sierra, D. Starodub, G. J. Williams, J. Hajdu, N. Timneanu, M.M. Seibert, J. Andreasson, A. Rocker, O. Jonsson, M. Svenda, S. Stern, K. Nass, R. Andritschke, C.-D. Schroter, F. Krasniqi, M. Bott, K.E. Schmidt, X. Wang, I. Grotjohann, J. M. Holton, T.R.M. Barends, R. Neutze, S. Marchesini, R. Fromme, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, I. Andersson, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, J.C.H. Spence, Nature, 470 (2011) 73.
3) M.M. Seibert, T. Ekeberg, F.R.N.C. Maia, M. Svenda, J. Andreasson, O. Jonsson, D. Odic, B. Iwan, A. Rocker, D. Westphal, M. Hantke, D.P. DePonte, A. Barty, J. Schulz, L. Gumprecht, N. Coppola, A. Aquila, M. Liang, T.A. White, A. Martin, C. Caleman, S. Stern, C. Abergel, V. Seltzer, J.-M. Claverie, C. Bostedt, J.D. Bozek, S. Boutet, A.A. Miahnahri, M. Messerschmidt, J. Krzywinski, G. Williams, K.O. Hodgson, M.J. Bogan, C.Y. Hampton, R.G. Sierra, D. Starodub, I. Andersson, S. Bajt, M. Barthelmess, J.C.H. Spence, P. Fromme, U. Weierstall, R. Kirian, M. Hunter, R.B. Doak, S. Marchesini, S.P. Hau-Riege, M. Frank, R.L. Shoeman, L. Lomb, S.W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, C. Schmidt, L. Foucar, N. Kimmel, P. Holl, B. Rudek, B. Erk, A. Homke, C. Reich, D. Pietschner, G. Weidenspointner, L. Struder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, I. Schlichting, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kuhnel, R. Andritschke, C.-D. Schroter, F. Krasniqi, M. Bott, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, H.N. Chapman, J. Hajdu, Nature, 470 (2011) 78.
4) N. Rohringer, D. Ryan, R.A. London, M. Purvis, F. Albert, J. Dunn, J.D. Bozek, C. Bostedt, A. Graf, R. Hill, S.P. Hau-Riege, J.J. Rocca, Nature, 481 (2012) 488.
5) S.M. Vinko, O. Ciricosta, B.I. Cho, K. Engelhorn, H.-K. Chung, C.R.D. Brown, T. Burian, J. Chalupsky, R.W. Falcone, C. Graves, V. Hajkova, A. Higginbotham, L. Juha, J. Krzywinski, H.J. Lee, M. Messerschmidt, C.D. Murphy, Y. Ping, A. Scherz, W. Schlotter, S. Toleikis, J.J. Turner, L. Vysin, T. Wang, B. Wu, U. Zastrau, D. Zhu, R.W. Lee, P.A. Heimann, B. Nagler, J.S. Wark, Nature, 482 (2012) 59.
6) N.D. Loh, C.Y. Hampton, A.V. Martin, D. Starodub, R.G. Sierra, A. Barty, A. Aquila, J. Schulz, L. Lomb, J. Steinbrener, R.L. Shoeman, S. Kassemeyer, C. Bostedt, J. Bozek, S.W. Epp, B. Erk, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, B. Rudek, L. Foucar, N. Kimmel, G. Weidenspointner, G. Hauser, P. Holl, E. Pedersoli, M. Liang, M.M. Hunter, L. Gumprecht, N. Coppola, C. Wunderer, H. Graafsma, F.R.N.C. Maia, T. Ekeberg, M. Hantke, H. Fleckenstein, H. Hirsemann, K. Nass, T.A. White, H.J. Tobias, G.R. Farquar, W.H. Benner, S.P. Hau-Riege, C. Reich, A. Hartmann, H. Soltau, S. Marchesini, S. Bajt, M. Barthelmess, P. Bucksbaum, K.O. Hodgson, L. Struder, J. Ullrich, M. Frank, I. Schlichting, H.N. Chapman, M.J. Bogan, Nature, 486 (2012) 513.
7) S. Boutet, L. Lomb, G.J. Williams, T.R.M. Barends, A. Aquila, R.B. Doak, U. Weierstall, D.P. DePonte, J. Steinbrener, R.L. Shoeman, M. Messerschmidt, A. Barty, T.A. White, S. Kassemeyer, R.A. Kirian, M.M. Seibert, P.A. Montanez, C. Kenney, R. Herbst, P. Hart, J. Pines, G. Haller, S.M. Gruner, H.T. Philipp, M.W. Tate, M. Hromalik, L.J. Koerner, N. van Bakel, J.

Morse, W. Ghonsalves, D. Arnlund, M.J. Bogan, C. Caleman, R. Fromme, C.Y. Hampton, M.S. Hunter, L.C. Johansson, G. Katona, C. Kupitz, M. Liang, A.V. Martin, K. Nass, L. Redecke, F. Stellato, N. Timneanu, D. Wang, N.A. Zatsepin, D. Schafer, J. Defever, R. Neutze, P. Fromme, J.C.H. Spence, H.N. Chapman, I. Schlichting, Science, 337 (2012) 362.

8) T.E. Glover, D.M. Fritz, M. Cammarata, T.K. Allison, S. Coh, J.M. Feldkamp, H. Lemke, D. Zhu, Y. Feng, R.N. Coffee, M. Fuchs, S. Ghimire, J. Chen, S. Shwartz, D.A. Reis, S.E. Harris, J.B. Hastings, Nature, 488 (2012) 603.
9) S. Bernitt, G.V. Brown, J.K. Rudolph, R. Steinbrugge, A. Graf, M. Leutenegger, S.W. Epp, S. Eberle, K. Kubicek, V. Mackel, M.C. Simon, E. Trabert, E.W. Magee, C. Beilmann, N. Hell, S. Schippers, A. Muller, S.M. Kahn, A. Surzhykov, Z. Harman, C.H. Keitel, J. Clementson, F.S. Porter, W. Schlotter, J.J. Turner, J. Ullrich, P. Beiersdorfer, J.R.C. Lopez-Urrutia, Nature, 492 (2012) 225.
10) H. Fukuzawa, S.-K. Son, K. Motomura, S. Mondal, K. Nagaya, S. Wada, X.-J. Liu, R. Feifel, T. Tachibana, Y. Ito, M. Kimura, T. Sakai, K. Matsunami, H. Hayashita, J. Kajikawa, P. Johnsson, M. Siano, E. Kukk, B. Rudek, B. Erk, L. Foucar, E. Robert, C. Miron, K. Tono, Y. Inubushi, T. Hatsui, M. Yabashi, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 173005.
11) K. Tamasaku, M. Nagasono, H. Iwayama, E. Shigemasa, Y. Inubushi, T. Tanaka, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Katayama, T. Kameshima, T. Hatsui, M. Yabashi, T. Ishikawa, Phys. Rev. Lett., 111 (2013) 043001.
12) 田中 均, X 線自由電子レーザー概論, 高エネルギー加速器セミナー OHO'13 受講用テキスト, 高エネルギー加速器科学研究奨励会, つくば, 2013, http://accwww2.kek.jp/oho/OHO13/text.html.
13) T. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 084801.
14) SACLA のホームページ, http://xfel.riken.jp/

受 賞 記 事

希ガス液体の放射線効果

高知大学　月出 章

The response of rare-gas liquids to ionizing radiation is described. High-excitation-density quenching, Penning ionization and photoionization are treated. A term ‘electronic LET’ is introduced for the study of radiation effects in very-slow-ion collisions in dark matter detectors.

Keywords: rare gas liquid, dark matter, quenching, LET, photoionization

1　はじめに

希ガス液体は組成が単純で様々の放射線効果の研究に適している．ここでは重い希ガスである Ar と Xe について述べる．文中で $e = 1$ とした単位系の使用や，「励起」を電離を含めた広い意味で用いることがある．希ガスは原子最外殻に安定な閉殻の s^2p^6 の電子配列を持つ．凝縮相はファン・デル・ワールス集合体で，帯間エネルギー E_g の大きな絶縁体である[1]．希ガス凝縮相には伝導帯が存在し，電子易動度は大きい．一方，陽イオンは直ちに自縛され，その動きは遅い．また，励起分子は真空紫外域で発光する．液体 Ar や Xe の放射線に対する応答は分子性液体とはかなり異なっている．これは，振動・回転によるエネルギー散逸の機構がないこと，三重項状態が準安定状態でないことなどによる．一方これらの条件により，α 線や重粒子線に対しても光学近似がかなり有効であり理論的な扱いがし易くなる．

液体 Ar や Xe は原子番号 Z が大きく，密度が高い．大きさに制限がなく，恒久的な放射線損傷が生じない．電子易動度が大きく，電離と発光，さらに比例蛍光が利用できるなど，放射線検出器として優れた特性を持っている．素粒子実験などの検出器への利用や PET の開発が進められている．近年，優れた粒子弁別性の特徴を生かし，宇宙暗黒物質探索のための検出器素材として実用化が進んでいる．カロリーメータ，3 次元画像検出器などの素粒子実験用検出器，γ カメラなど，検出器への応用については文献[2–4] 等を参照されたい．

Radiation Effects in Rare Gas Liquids
Akira Hitachi (*Kochi Medical School*),
〒783–8505 高知県南国市岡豊町小蓮 高知大学 医学部
TEL: 088–880–2578, FAX: 088–880–2291,
E-mail: jm-hitachia@kochi-u.ac.jp

2　発光と電離

図 1 に固体の Ar のエネルギー準位と発光スペクトルを示す. 液体 Ar もこれとほぼ同じで，液体 Xe も基

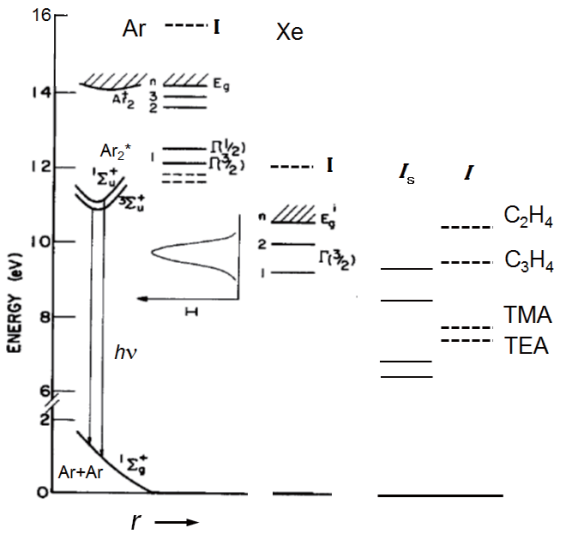


Figure 1　固体 Ar のエネルギー準位と発光スペクトル（液体 Ar もほぼ同様）．点線は気体の状態を示す．中央に液体 Ar 中の Xe の準位を示す．右に分子の気体の電離電位 I（点線）と液体 Ar 中の電離電位 I_s（実線）を示す（第 5.2 節参照）．記号については本文参照．

Table 1　液体 Ar と Xe の諸特性[4]．記号の意味については本文参照．( ) 内の数値は固体の値．

	単位	液体 Ar	液体 Xe	備考
I	eV	15.76	12.13	気体
E_g	eV	(14.3)	9.2	
W	eV	23.6	15.6	
N_{ex}/N_i		0.21	0.06, 0.13	
電子易動度	$cm^2/(V\,s)$	475	1900	三重点
発光波長	nm	127	178	
三重点	K	84	161	
密度	g/cm^3	1.40	2.94	沸点
誘電率		1.52	1.94	

本的に同様である．伝導帯に疑似自由電子を生じる（以下，単に電離と呼ぶ）エネルギー E_g は気相の電離電位 I より小さい．最低励起準位のエネルギー E_1 が大きく，I に近いのが希ガスの特徴で，凝縮相ではその傾向が強くなり，E_1 は E_g の 8 割以上にもなる．放射線が照射されるとイオン R^+ と，励起子 R^*, R^{**} が生じる[1]．高いエネルギー状態の励起子 R^{**} は R_2^{**} などを経て速やかに R^* に緩和する．励起子 R^* は直ちに，

$$R^* + R + R \longrightarrow R_2^* + R \tag{1}$$

と自縛し励起分子 R_2^* を形成する．式 1 は気体との類似で 3 体衝突とするが，凝縮相ではフォノンが 3 つ目の R の役を担うとしてもよい．励起分子は基底状態に遷移するさい発光する．

$$R_2^* \longrightarrow R + R + h\nu \tag{2}$$

イオンは自縛

$$R^+ + R + R \longrightarrow R_2^+ + R \tag{3}$$

や電子との再結合，

$$R_2^+ + e^- \longrightarrow R_2^{**} \tag{4}$$
$$R_2^+ + e^- \longrightarrow R^{**} + R \tag{5}$$

などを経て緩和し，やはり励起分子 R_2^* から発光する．

R_2^* からの発光スペクトルは気相・液相・固相であまり変化しない．真空紫外発光は励起分子の $^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_u^+$ 状態から基底状態 $^1\Sigma_g^+$ への遷移であるが，$^1\Sigma_g^+$ は図 1 のように，遷移の起こる原子間距離では斥力型のポテンシャルなので，10–15 nm ほどの幅をもった構造のないスペクトルになる．また，無輻射的に基底状態に脱励起する過程はなく，真空紫外発光の量子効率 ϕ_{vuv} は 1 である．

電子・イオン対 1 つを生成するのに必要な平均のエネルギー W 値は，エネルギーバランスの式より[5]，入射粒子のエネルギーを T_0 とすると，

$$W = T_0/N_i = \bar{E}_g + \bar{E}_{ex}(N_{ex}/N_i) + \bar{\epsilon} \tag{6}$$

で与えられる．ここで $\bar{E}_g$ と $\bar{E}_{ex}$ はそれぞれ電離と励起に費やされる平均のエネルギー，$\bar{\epsilon}$ は亜励起電子の平均のエネルギーである．液体では I の代わりに E_g でよく，励起状態と電離の数の比 N_{ex}/N_i も気体での値 0.4 に比べ 0.05–0.2 程度と小さく，液体の W 値は気体と比べ小さい（表 1）．

電離種も励起種も電離と発光のどちらかに寄与するので，電離収量 Q と光量 S の間には相補的な関係，

$$Q + aS = \text{const.} \tag{7}$$

がある．ここで a は定数である．式 7 は，$e = 1$ とした単位系を採り，$Q_\infty = N_i$ より，生成される電子と光子の数を数える．再結合を逃れる電子の割合を χ とすると電場 $\mathcal{E}$ のないときとあるときで[6]，

$$N_i(1-\chi) + N_{ex} = S_0' \quad \text{for} \quad \mathcal{E} = 0 \tag{8}$$
$$N_i + N_{ex} = Q + S \quad \text{for} \quad \mathcal{E} \neq 0 \tag{9}$$

となる．ここで，S_0' は電場のないときの光子数である．N_{ex}/N_i や χ を求めるには，S/S_0' と Q/Q_∞ を縦軸と横軸にとる．

$$\frac{S}{S_0'} = \frac{1 + N_{ex}/N_i - Q/Q_\infty}{1 + N_{ex}/N_i - \chi} \tag{10}$$

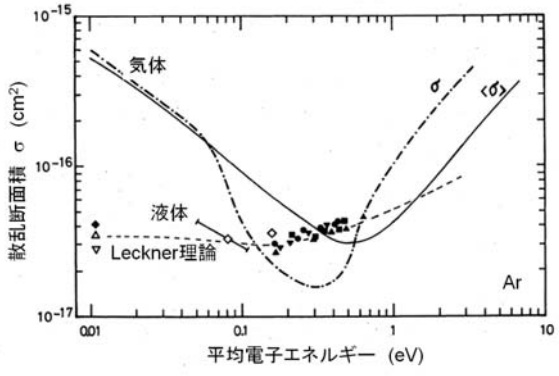


Figure 2　液体 Ar 中の電子の散乱断面積[7]．破線は Lekner 理論．点は実験値．実線（平均）と一点鎖線（単一エネルギー）は気体の断面積を示す．

なお，S，S_0' は式 8，式 9 では生成する光子数であるが，式 10 では S/S_0' と比になっているので測定される光量としてよい．

希ガスは気相では電離箱や比例計数管用素材として用いるとき，PR ガスに示されるように，メタンや窒素のような分子を混入する．これは Ramsauer 極小の位置まで電子温度を下げ，電子の移動速度を速くすることによる．しかし，図 2 に示すように，液体では顕著な Ramsauer 極小はなく[7]，分子混入の効果は低い電場では小さい[8]．また気相と同様に液相でも高電圧を加えると電子及び光の比例増殖が起こる．このとき，気体と違って内部消滅ガスは必要なく，純粋希ガスのままで良い．ただし，液体で比例計数管として安定的に働かせるのは難しい．

3　発光の時間依存性

電子線，α 線，核分裂片の照射による液体 Xe 発光の時間減衰曲線を図 3 に示す[9]．真空紫外光は波長変換剤 POPOP (*p-bis*[2-(5-phenyloxazolyl)]benzene)（発光寿命 ~1.5 ns）によって可視光に変換された．電子線と重粒子線では様子が著しく異なる．α 線および核分裂片では励起分子の一重項状態 ($^1\Sigma_u^+$) と三重項状態 ($^3\Sigma_u^+$) の 2 つの成分（τ_S, τ_T）が観測される（表 2）．電子線は限られた時間範囲では見かけ上，より長い減衰成分を示す．しかし，外部電場を加えると電子線の発光も重粒子線の発光と同様の 2 成分になる[10]．このことから電子線による発光の主な減衰成分は再結合光であることがわかる．また，立上りを見ると電子線励起では，重粒子線に比べ遅い．希ガス凝縮相では回転や振動状態のような有効にエネルギーを失う機構がなく，熱電子化時間（τ_{th}）は液体 Xe では 6.5 ns にも達する[11]．この τ_{th} が発光の立上りに現れる．熱電子化距離も著しく長く，電子線でも再結合は Onsager 理論では説明されない．短い時間範囲（30–150 ns）の観測では見かけ上，指数型の減衰で示される．より長い成分を観測すると発光強度は $1/\sqrt{S} - t$ プロットで直線となり[9,12]，再結合は均一的なものになる．一方，LET（linear energy transfer，線エネルギー付与）の高い重粒子線では電子は熱電子化することなく再結合する．高 LET の重粒子線の飛跡は円筒状で陽イオンが中心軸状に密に分布し，それにより円筒状の強い電場が生じる．電子はこの電場により再結合すると考えられる[13]．

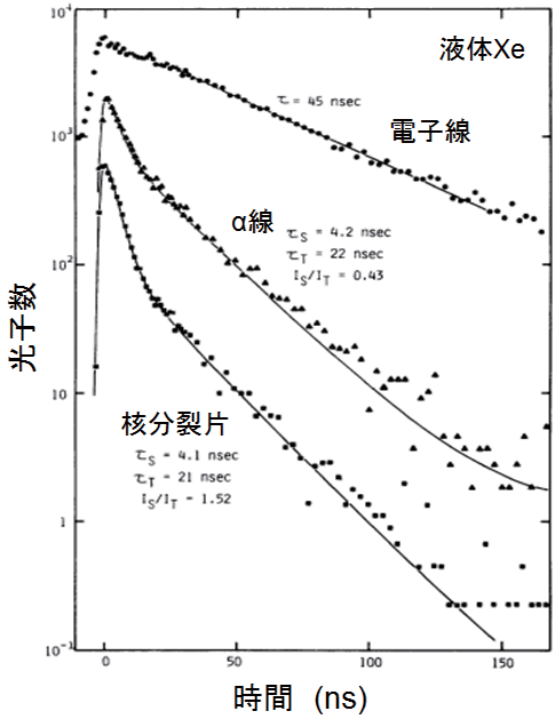


Figure 3　液体 Xe の発光の時間減衰[9]．値は表 2 を参照．

液体 Ar では τ_{th} ~0.9 ns と Xe に比べると速く，装置の時間分解能（~0.7 ns）に近いので，電子線でも τ_{th} は立上り時間には顕著に現れない．再結合時間 τ_{rec} も速くなり，発光の減衰曲線には現れなくなる．電子線による発光の時間減衰は重粒子線と同じ励起分子の 2 つの時間成分が観測され，粒子による違いはその強度比（一重項三重項強度比，S/T 比）になる（表 2）．

Table 2　発光の速い成分 (S) と遅い成分 (T) の寿命 (ns) と強度比 S/T[9]．上段：液体 Ar，下段：液体 Xe．再結合時間 (τ_{rec}) は見かけの値．

液体	入射粒子	τ_S	τ_T	τ_{rec}	S/T
Ar	電子線	6	1590		0.3
	α 線	7.1	1660		1.3
	核分裂片	6.8	1550		3
Xe	電子線			45	
	α 線	4.2	22		0.45
	核分裂片	4.1	21		1.6

S/T 比の LET 依存性は，有機の分子性液体とは逆の傾向を示す．有機シンチレータでは放射線によって生成するのは一重項である．低 LET では電子は親イオンと再結合する（geminate recombination）ので一重項のままである．三重項は高 LET の均一的再結合（homogeneous recombination）や一重項同士の衝突，

$$S + S \rightleftharpoons T + T \tag{11}$$

$$S + S \longrightarrow T + S_0 \tag{12}$$

によって生成すると考えられる．

Ar や Xe のように重い原子では，全軌道角運動量 L の左肩にスピン多重度 $(2S+1)$ を記す Russell-Saunders の記述（LS 結合）が適切でなくなる．表 2 に示すように，三重項の寿命は Xe では準安定状態のそれではない．しかし，放射線によって直接生成されるのは大部分が一重項である．式 11 では高 LET で状態数の比 S/T=1/3 が期待され，また，式 12 はエネルギー的に成立しない（図 1）．希ガスでは，低 LET では熱電子が長く存在するので，S と T のエネルギー差が k_BT（k_B：ボルツマン定数，T：温度）より少し大きい程度であれば，

$$S + e^- \longrightarrow T + e^- \tag{13}$$

の電子との衝突で，低 LET で三重項が増えると考えられる[9]．

4　光量と LET

様々の放射線に対する液体 Ar の発光効率（単位エネルギー当たりの光量）を図 4 に示す．Birks の式[14]のように単純な阻止能の関数とはならない．相対論的重粒子（~1 GeV/n；丸印）では Ne 粒子から La 粒子まで Z の広い範囲 (LET の広い範囲) に渡って発光効率は一定となる．高 LET の重粒子線の飛跡は円筒状にイオンが密に分布し，それによる電場は半径方向に対数で表されるため，再結合を逃れる電子は存在しない．この発光効率を 1 とする．低 LET 側での発光効率は，式 8 を $N_i + N_{ex}$ で割って

$$\frac{1 + N_{ex}/N_i - \chi}{1 + N_{ex}/N_i} \tag{14}$$

で与えられる．χ は LET の単純な関数ではない．電場を掛けると電子は収集されるので，電離と発光の和（式 7）を取ると，電子線や相対論的 H 粒子や He 粒子では図 4 に示すように効率は 1 になる．高 LET 側の α 線や核分裂片では高密度励起により消光が起こり，発光効率は 1 より小さくなる．高 LET 側のそれを消光因子 q と呼ぶ．

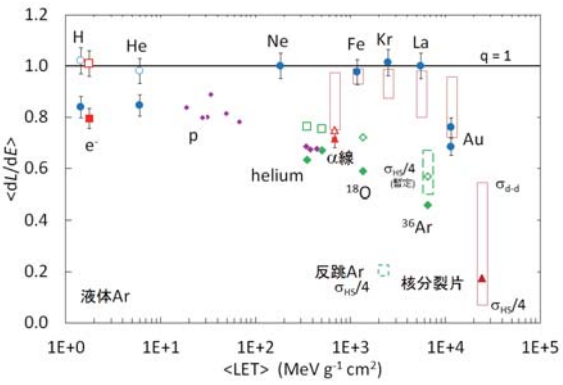


Figure 4　液体 Ar 発光効率の LET 依存性[9]．白抜記号は発光と電離の和を示す．高 LET 側の縦長の箱型は消光の理論値で，実線の上端は断面積 $\sigma_{d\text{-}d}$ を下端は $\sigma_{HS}/4$ を使用した．点線は $\sigma_{HS}/4$ の値．（第 4.1 節参照）．

4.1　飛跡構造と消光因子

重粒子線による飛跡は同心円筒状の芯部 (core) と周辺部 (penumbra) とに分けられる[15,16]．入射粒子の運動エネルギー T_0 は芯部 T_c と周辺部 T_p とに分配される．速度 v の高速荷電粒子が電子の遠方を掠めて通過すると，その電場により電子にエネルギーが与えられる．最も近づくときの距離 b を衝突係数と呼ぶ．芯部の初期半径 a_0 として，電子に与えられるエネルギーが E_1 となる b_c と取ることができる．不確定性原理から Bohr の条件で

$$b_c = \hbar v/2E_1 \tag{15}$$

となる．ここで $\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったものである．相対論的重粒子に対しては a_0 は Fermi の条件で与えられる．近い衝突 (b が小) では剛体球と見做した弾性散乱近似で，最大エネルギー $4m_eE/M_A$ の電子（δ 線）が放出される．ここで m_e は電子の，M_A は原子の質量である．この δ 線により周辺部が形成される．周辺部の半径は δ 線の最大飛程で与えられる．この両者のエネルギー T_c と T_p はほぼ等しい．さらに，芯部には δ 線がこの半径 a_0 内に残すエネルギーが加わる．α 線の b_c は原子間距離よりも小さくなってしまうため a_0 として原子間距離をとった．核分裂片は励起種密度が原子密度を越えないように a_0 を決定した，さらに δ 線の飛程が短いので $T_0 = T_c$ となる．芯部の励起密度を半径 r の関数として図 5 に示す．半径方向の分布はガウス関数とした．

消光は励起密度の高い芯部で起こり，その消光因子を q_c とすると，発光に使われるエネルギー T_s は

$$T_s = qT_0 = q_cT_c + T_p \tag{16}$$

となる[13]．図 4 に示すように Au 粒子と α 線の q はほぼ同じである．消光が単に励起密度で決まると仮定すると，Au 粒子で消光が観測されるとすれば α 線の芯部は全消光（q_c=0) で（図 5)，$q \sim T_p/T_0$ ~0.3 となり，実験結果と矛盾する．したがって，動的な扱いが必要となる．

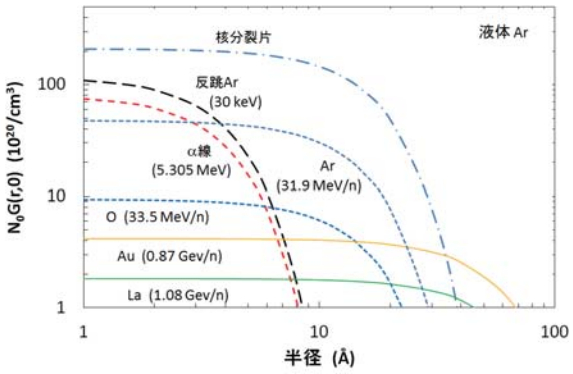


Figure 5　液体 Ar に入射した重粒子の円筒状飛跡芯部に生じる励起種の半径方向の初期分布[13].

R_2^* の寿命は LET に依らないので，R_2^* は消光には関与していない．消光の機構として自由励起子同士の衝突

$$R^* + R^* \longrightarrow R^+ + R + e^-(KE) \tag{17}$$

で生じた電子が再結合する前に運動エネルギー KE を失えば，最初にあった光子 2 つ分のエネルギーが 1 つ分になる．自由励起子 (添字 1) と自縛励起子 (励起分子，添字 2) の速度方程式はそれぞれ，

$$\partial n_1/\partial t = D_1\nabla^2 n_1 - kn_1^2 - n_1/\tau_{tp} \tag{18}$$
$$\partial n_2/\partial t = n_1/\tau_{tp} - A_2n_2 \tag{19}$$

となる．ここで n は励起子密度，D は拡散定数，k は式 17 の反応速度定数で，A_2 は発光の崩壊定数，$\tau_{tp} \sim 1$ ps は自縛時間である．励起分子は消光には関与していないので，式 19 でその拡散は入っていない．さらに，τ_{tp} は発光時間に比べはるかに速いので，第 2 項は無視できる．式 18 で消滅を免れ生き残る励起子を時間で積分することによって芯部での消光因子 q_c を得る．

飛跡芯部の励起種の分布は半径方向 r にガウス関数で

$$G(r,t) = (\pi a_t^2)^{-1}\exp(-r^2/a_t^2) \tag{20}$$
$$a_t^2 = a_0^2 + 4Dt \tag{21}$$

時間 t と共に広がっていくとした（図 5)．また D ~1 cm^2/s である．$k = \sigma v$ で断面積 σ として双極子-双極子相互作用による $\sigma_{d\text{-}d}$ と剛体球の σ_{HS} を仮定して計算した．自由励起子の質量を ~m_e とすると v ~10^7 cm/s となり $\sigma_{d\text{-}d}$ ~2.5 Å^2 と σ_{HS}~170 Å^2 を得る（第 5.1 節参照)．結果を図 4 に示す．$\sigma_{HS}/4$ で実験値と近い結果が得られた．相対論的重粒子に対する LET 依存性は，La 粒子から Au 粒子で急に変化する実験値に比べて緩やかな変化となっている．しかし全体的には，自由変数を使っていないことを考えると，様々の粒子に対してエネルギーと LET の広範囲に渡って良く一致している．

4.2　消光の電場効果

比例蛍光を起こすよりはるかに低い電場 で重粒子線による発光量の増加が観測されることがある．これは電場による消光の回復と解釈される[17–19]．高 LET の重粒子線に対しては $\chi = 0$ となる．消光があるとき，電離収量 Q と光子数 S の関係は式 8，式 9 を変形して，

$$q_0(N_i + N_{ex}) = S_0' \qquad \text{for } \mathcal{E} = 0 \tag{22}$$
$$q(N_i + N_{ex}) = Q + S \qquad \text{for } \mathcal{E} \neq 0 \tag{23}$$

となる．ここで，$eN_i = Q_\infty$ で $e = 1$ とした．q_0, q はそれぞれ，電場のないときとあるときの消光因子である．消光のないときに期待される光子数 $S_0 = N_i + N_{ex} =$

S'_0/q_0 より，

$$q = \frac{S}{S_0} + \frac{Q}{Q_\infty}\frac{1}{1+N_{ex}/N_i} \tag{24}$$

$$= q_0\frac{S}{S'_0} + \frac{Q}{Q_\infty}\frac{1}{1+N_{ex}/N_i} \tag{25}$$

を得る．

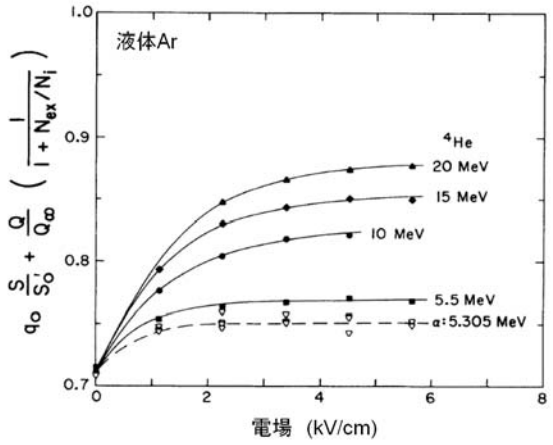


Figure 6　消光の電場依存性[18]．縦軸は電荷と光量の和信号（Q+aS）を示す．S'_0 は零電場での光量．q_0 ~0.7 と仮定した．$Q_\infty = eN_i$.

式 25 を 5–20 MeV の He 粒子に対して図 6 に示す[18]．縦軸は電荷と発光の和の信号で消光 q を示す．$q_0 \sim 0.7$ と仮定した．q の増加は低い電場で起こり，やがて飽和する傾向が得られた．同様の結果は 30–35 MeV/n の O 粒子と Ar 粒子でも観測された[19]．外部電場により電子と陽イオンの分布が引き離される方向に働き，結果的に励起密度が低下し消光が弱くなると考えられる．しかし完全な消光の回復 (q=1) にはなっていない．

5　エネルギー移行

5.1　衝突

液体 Ar に Xe を添加するとペニング電離が起こり電離収量が増加する．その反応速度定数 k と寿命 τ の積 $k\tau$ として固体（20 K）[20] で 4×10^{-20}cm^3，液体（90 K）[21] で 7.2×10^{-21}cm^3 と測定された．しかし，フランク-コンドンの原理を考えると，Ar_2^* ではエネルギー的に無理がある (図 1)．自由励起子 Ar^* の寿命 τ_{ex} は ~1 ps と非常に短く，k は固体で 4×10^{-8} cm^3/s，液体で 7×10^{-9} cm^3/s と非常に大きくなる．この大きな反応速度定数を説明することは難しい．しかし，$k = \sigma v$ であるから衝突速度 v が速くなれば，普通の断面積 σ でも大きな k が得られる．温度 T での平均速度 v は

$$v = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu_m}} \tag{26}$$

で与えられる．ここで μ_m は換算質量である．Ar，Xe 凝縮相中の自由励起子は Wannier 型であるから，質量が電子質量 m_e ほどの粒子と考えると v は 10^6 cm/s の桁になり，

$$Ar^* + Xe \longrightarrow Ar + Xe^+ + e^- \tag{27}$$

で説明される．液体，固体とも $\sigma_{d\text{-}d}$ を使うと実験値と同程度の断面積が得られた[22]．一方，固体の Xe-C_6H_6 の脱励起反応では，$\sigma_{d\text{-}d}$ の値では小さすぎ，電子交換型の σ_{HS} が良い結果を与えた．双極子–双極子相互作用は遠距離なので[23]，原子同士の衝突では $\sigma_{d\text{-}d} >> \sigma_{HS}$ である．しかし，自由励起子が関与すると v が速くなり $\sigma_{d\text{-}d}$ は速度依存性のため小さくなる．第 4.1 節の自由励起子同士の衝突 $R^* + R^*$ ではこの傾向が強くなる．

一方，励起分子 R_2^* の衝突脱励起では固体，液体に応じて Dexter や Forster などの通常の理論で説明がつく[22]．

また，ペニング電離の測定で，液体 Ar の N_{ex}/N_i 値は 0.19 と測定され，固体の振動子強度を用いた光学近似による計算値 0.21 と一致した[21]．しかし，液体 Xe の N_{ex}/N_i は表 1 に示すように，光学近似による値は 0.06 で，式 10 などによる実験値 0.13 とは差がある．

5.2　光電離

第 4 節で述べたように，重粒子線による照射では飛跡芯部の電離密度が高くなり，電荷再結合が非常に強くなる．そのため，実用的な電場では生成された電子のごく一部しか収集できない．再結合は強い発光を生じるが，発光の測定は位置，壁の反射能，光電子増倍管の量子効率などの影響を受け易い．そこで重粒子の検出に考案されたのが光電離検出器である[24,25]．液体 Ar あるいは Xe への添加物濃度が数 ppm と非常に低いとき，衝突は無視できる．飛跡に沿って生成した真空紫外光は添加された分子 M に吸収され光電離を起こす．

$$R_2^* \longrightarrow R + R + h\nu$$
$$h\nu + M \longrightarrow M^+ + e^- \tag{28}$$

この過程を利用し，電離を検出器の広い範囲で起こさせ，電離密度を下げることによって電子を集め易く

する．

重粒子線に対する電離収量 $Q(\mathcal{E})$ は次式で与えられる[26]．

$$Q(\mathcal{E}) = Q_\alpha(\mathcal{E})+\eta'[qN_i-Q_\alpha(\mathcal{E})]Y_\beta(\mathcal{E})+\eta' qN_{ex}Y_\beta(\mathcal{E}) \quad (29)$$

ここで $e = 1$ とおいた．また，$Q_\alpha(\mathcal{E})$ は純粋希ガス液体での電離収量で，α 線にたいしては，図 7 に示すように対数-対数でプロットするとほぼ直線となる．$Y_\beta(\mathcal{E})$ は孤立系の電子-イオン対の電離収率であるが，電子線のそれで代用する．$\eta' = g\phi_{vuv}\phi$ は見かけの電離効率で，g は検出器内で吸収される光子数の割合，ϕ は添加分子の光電離量子効率である．ϕ_{vuv} は Ar, Xe では 1 である．第 1 項は直接電離による寄与を，第 2 項は再結合光による寄与を，第 3 項は励起光による寄与を示す．液体 Xe に TMA (trimethylamine)，TEA (triethylamine) を添加したときの，α 線による電離収率 Q/Q_∞ の電場依存性を図 7 に示す[26]．実用的な数 kV/cm の電場で電離収量は 5–10 倍に増加した．

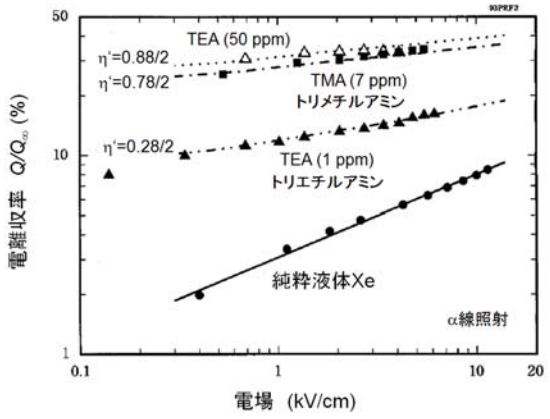


Figure 7　分子を添加された液体 Xe 中の α 線による電離収率の電場依存性[26]．$Q_\infty = eN_i$．η' の 1/2 は α 線は飛程が短く発光のほぼ半分は壁に吸収されることによる．

光電離検出器は電離収量を増加させるだけでなく，エネルギー分解能も向上させる．液体 Ar に 80 ppm のアレンを添加し 30 MeV/n の O 粒子に対して 0.37% FWHM という非常に良い分解能が得られている[18]．これは純粋 Ar の値より 1 桁よい．

パルス法を用いると入射粒子の 1 つ 1 つについて電離収率が測定される．α 線を使うと光子数が分かるので添加分子の ϕ が得られる．ここで言う光電離量子効率 ϕ は光子を吸収し，添加分子の電子を伝導帯の疑似自由電子にする量子効率である．

媒質中の分子の電離電位 I_s は気相中の電離電位 I に比べて小さい[16)27]．

$$I_s = I + P_+ + V_0 \quad (30)$$

ここで P_+ は陽イオンの分極エネルギーで，

$$P_+ = -\left(1-\frac{1}{\epsilon_\infty}\right)\frac{e^2}{2R_M} \quad (31)$$

で示される．ここで，ϵ_∞ は誘電率，R_M は分子の占める球の半径である．また，V_0 は伝導帯の底の真空に対するエネルギーである，

図 8 にエチレン，アレン，TMA，TEA に対する ϕ を示す．横軸は余剰エネルギー $h\nu - I_s$ である．エチレンを除いて，光子のエネルギーが電離の閾値に近いとき ϕ が大きく，1 に近いことが分かる．これは気体と逆の傾向である．これは重い希ガスによる籠効果[27] により解離などが抑えられたと推定される[26]．エチレンは一部の光が $h\nu < I_s$ となり，吸収されても電離に寄与しないと考えられる．

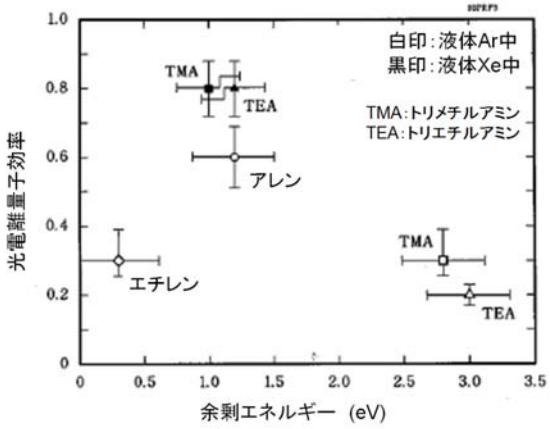


Figure 8　液体希ガス中の分子の光電離量子効率[26]．横軸は $h\nu - I_s$．

6　屈折率と減衰長

発光を利用した位置感応型検出器を作る上で，屈折率や散乱長，減衰長の情報は欠かせない．希ガス液体は低温であり，その発光は真空紫外域にあるので屈折率を実験的に得るには困難が伴う．共鳴線から離れた

波長領域では屈折率 n は分散関係から近似的に，

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \approx \frac{4\pi N e^2}{3m_e} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \tag{32}$$

で与えられる．ここで，N は原子の数密度，ω は問題とする角振動数，ω_i と f_i は i 番目の共鳴線の角振動数と振動子強度である．固体と液体の Xe に対して，i として $\Gamma(3/2)$ と $\Gamma(1/2)$ の主量子数 $n = 1$ 自由励起子の波長を採り，残りの寄与（第 3 項）は気体の場合と同じと仮定した[28]．可視光域では第 3 項の寄与が圧倒的であるが，真空紫外域では第 1 項，第 2 項の寄与が大きくなり，励起子準位の情報の重要性を示す．液体 Xe に対する 170 K での理論値は 1.68 で，下記の装置による測定値 1.69 とよく一致した[29]．他の測定値は三重点付近で 1.56–1.70 である．最近のプリズム型セルを用いた測定では ~1.64 が報告されている[30]．

光源からの距離 x の関数として光量 L を測定すると，概ね指数関数 $L_0 e^{-x/x_0}$ で減衰する．減衰長 x_0 は吸収や散乱によって決まる．空気中の ^{137}Cs γ 線のように，散乱の寄与が大きい均質媒体中の放射線強度 L は，ビルドアップ係数 $B(x/x_0)$ を導入すると[31]，

$$L = L_0 B(x/x_0) \cdot e^{-x/x_0} \tag{33}$$

で近似される．散乱のため見かけの減衰長が長くなり，強度が 1/e になる距離は x_0 の数倍にもなる．光の場合も散乱や壁の反射などがあると同様のことが起こる．検出器開発の分野では，吸収が無視できるときに，光源と光検出器とを結ぶ領域より外に出て行った光が再び戻って来ないときに測定される減衰長を便宜的に「散乱長」と呼ぶ．

屈折率と散乱長の測定装置の例を図 9 に示す[29]．光源として α 線を使用している．液面での全反射を考慮に入れ，液面の関数として光量を測定すると屈折率と散乱長が得られる．線源は 2 ヶ所の位置を取ることができる．また壁の反射や散乱による影響を抑えるため多くの絞りを使用している．液体 Xe の発光波長における散乱長として 36 cm の値を得た．他の測定値は ~40–60 cm となっている[4]．この散乱長はレイリー散乱によるもの考えられる[32]．

希ガス液体は，図 1 に示すように自分自身では真空紫外発光を吸収しない．不純物吸収の主なものは水で，40 ppb で 3–5 m の減衰長が報告されている[4]．

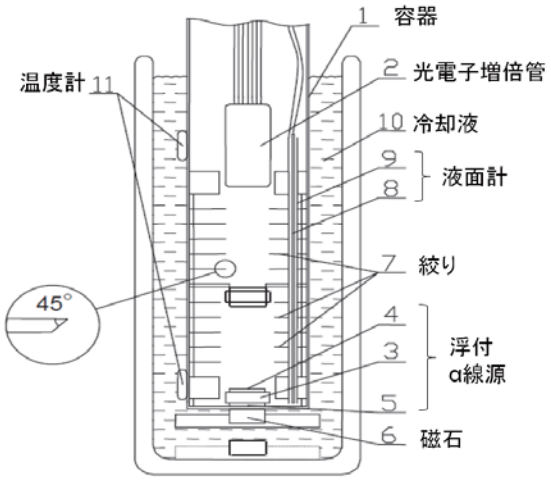


Figure 9　液体 Xe の屈折率と散乱長の測定装置[29]．

7　エネルギー分解能

電離箱のエネルギー分解能 ΔE（FWHM:半値全幅）は次式で与えられる．

$$\Delta E = 2.35\sqrt{FEW} \tag{34}$$

ここで，F は Fano 因子と呼ばれ，一般に 1 より小さい．すなわち，分解能はポアソン統計で予想されるものより良くなる．その主な理由は入射粒子のエネルギーが決まっているため，電離と励起の生成過程が独立でないことによる．Fano 因子は励起数 N_{ex} と電離数 N_i への配分，および電離と励起でのエネルギー損失の揺らぎの 3 つの寄与からなる[33]．気体 Ar では F=0.19 である．

液体 Ar や Xe では N_{ex}/N_i が気体の半分以下になるため，Fano 因子はさらに小さくなり，液体 Ar で 0.1，液体 Xe で 0.05 程度と計算される．液体 Xe では Ge 半導体並の分解能が得られると予想された[33]．しかし，予想される分解は得られていない．それどころか測定値はポアソン統計で予想されるものより数倍も悪い．第 5.2 節の光電離や，式 7 で示されるように電離と発光の和の信号を取ると，分解能は単独の場合よりも良くなるが[3]，ポアソン統計の値にはまだ届かない[34]．

8　暗黒物質探索

1933 年 Zwicky は銀河団の動きを観測し，赤方偏移から得られる速度が Virial 定理によるものよりはるか

に速いと発表し，見えない質量の存在を予言した[35]．宇宙の構成物質のうち普通の物質はごく僅かで，その大部分は暗黒物質と暗黒エネルギーであると考えられている．暗黒物質は普通の物質の 5 倍も存在するとされている．暗黒物質が何かを知るためには直接探索が必要である．銀河の星やガスの運動を観測すると，銀河は暗黒物質によって包み込まれていることが分かる．太陽系も銀河系の自転に乗っているので，暗黒物質は 270 km/s ほどの速度で地球に衝突する．最も有力な暗黒物質の候補は WIMPs (Weakly Interacting Massive Particles) である．直接探索では地中深くに検出器を設置し，弾性散乱による数十 keV かそれ以下の低速の反跳核を検出する[3,4,36–38]．その信号がどのようなものかや，背景雑音の大部分を占める γ 線との粒子弁別が重要である．希ガス液体は，電離と発光の両方を使えることや電子線と重粒子線で発光波形が異なり，粒子弁別に特に優れている．また，密度が高く大きさに制限がないので (露出)=(質量)×(測定時間) を大きくすることができる．

ここで，衝突速度 v が水素の軌道電子の速度 $v_0 = e^2/\hbar \approx c/137$ より遅い低速の衝突を考える (c は光速)．低速の重粒子線と物質との相互作用では原子核との散乱が無視できず，全阻止能 $S_T = -dE/dx$ は電子的阻止能 S_e と核的阻止能 S_n の和になる．すなわち，

$$S_T = S_e + S_n \tag{35}$$

この簡単な関係のために問題が複雑になる．低速粒子の衝突に対する代表的な阻止能理論である LSS 理論では[39]，S_e はトーマス-フェルミ模型で記述され，電子は自由電子ガスとして取り扱われる．S_e は

$$S_e = \left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)_\epsilon = k\epsilon^{1/2} \tag{36}$$

で与えられる (図 10)．入射粒子 (Z_1) と標的原子 (Z_2) で k が決まり，$Z_1 = Z_2$ のとき $k = 0.133 Z_2^{2/3} A_2^{-1/2}$ で 0.1–0.2 の値を取る．ブラッグ曲線の極大を越えた先の止まりがけで，S_e は $\sqrt{E}$，すなわち速度 v に比例する．

一方，S_n は基本的には遮蔽されたラザフォード散乱で記述される．入射粒子と標的原子の核間のクーロン力のポテンシャル $U(r)$ は

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \phi(r/a) \tag{37}$$

で与えられ，$\phi(r/a)$ が遮蔽を表す（a は遮蔽距離）．S_n のエネルギー依存性を図 10 の実線で示す．LSS 理論では，この 1 つの図ですべての入射粒子と標的原子の阻止能が得られる．

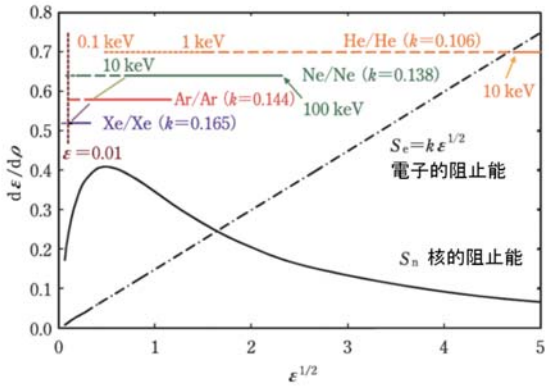


Figure 10　希ガスの反跳核の電子的阻止能 S_e と核的阻止能 S_n．無次元化されたエネルギー ϵ と飛程 ρ で表されている．希ガスに対して通常のエネルギー尺度（keV）を上方の線で示す．ブラッグピークは図のはるか右になる．

放射線による効果は物質にどのようにエネルギーが付与されるかが重要なので，線エネルギー付与 (LET) がよく用いられる[16]．高速の粒子に対しては単に LET $= -dE/dx$ である．阻止能は入射粒子から見た概念であり，LET は標的物質の概念である．電離・発光・消光は電子的過程であるから，電子的エネルギー付与の空間分布を考える．低速重粒子の衝突に対して電子的 LET (LET_{el}) という概念を導入する．S_e は入射粒子の電子的エネルギーの失い方を記述する．2 次粒子がどうなるかには関与しない．一方，LET_{el} は 2 次粒子（イオンや δ 線）による寄与も含めた，物質に付与される単位長さ当たりの電子的エネルギーである．2 次イオンもエネルギーが大きければ電子や原子にエネルギーを与える．すべてのカスケードが終わって後で，電子励起に費やされるエネルギー η の割合 η/E を核的消光因子 (q_{nc}) あるいは Lindhard 因子と呼ぶ．q_{nc} の値は，入射粒子と標的原子の Z が同じ場合は，Lindhard 等によって計算され[40]，簡略化された式も与えられている[36]．Si や Ge 半導体では反跳イオンの電離収量は q_{nc} で概ね説明される．しかし，希ガス液体を含むシンチレータの発光効率は q_{nc} よりも小さい．この差は高励起密度による電子的消光（q_{el}，第 4.1 節）による[41]．

いま，エネルギー E_0 の反跳核が物質に入射し，ΔE を物質に与え，エネルギー E_1 になったとする．飛程

の変化 R_0 から R_1 に対して，電子的エネルギーも η_0 から η_1 に変化する．したがって，単位長さ当たりの物質に付与される電子的エネルギーは，

$$\mathrm{LET_{el}} = -\frac{\mathrm{d}(qE)}{\mathrm{d}R} = -\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}R} \approx -\frac{\Delta\eta}{\Delta R} = -\frac{\eta_1 - \eta_0}{R_1 - R_0} \qquad (38)$$

で与えられる．暗黒物質の入射方向を測定する実験（CYGNUS などを参照[42]）では，式 38 で R として深さ（projection range）をとる[43]．光量や電離収量の測定の多くは平均値を測るので，実用的には $\mathrm{LET_{el}}$ も単純な近似としては平均の値，

$$< \mathrm{LET_{el}} >= -\eta/R = -q_{\mathrm{nc}}E/R \qquad (39)$$

を用いても良い．図 11 に Xe の反跳核に対する阻止能と電子的 LET の関係を示す．

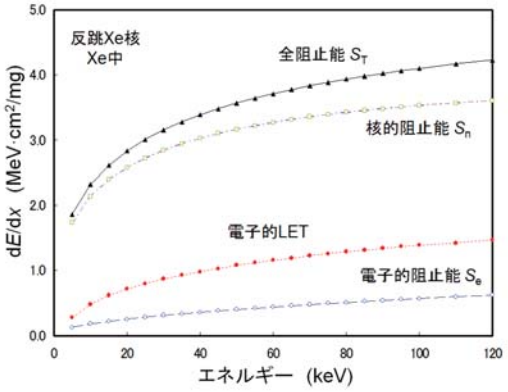


Figure 11　Xe 中の反跳 Xe 核の阻止能と電子的 LET.

希ガスに対しては，阻止能や q_{nc} の理論値の精度は気体中と液体中の差より悪いので，液体の値は気体の値で近似できる．図 5 に $\mathrm{LET_{el}}$ から得た 30 keV の反跳 Ar 核の芯部の励起分布を示す．$\mathrm{LET_{el}}$ は平均値 $\eta/R = q_{\mathrm{nc}}E/R$ を使い，$q_{\mathrm{nc}} = 0.35$ を用いた．また反跳核では δ 線の飛程が非常に短いので電子的エネルギー（$T_0 = 0.35 \times 30$ keV）は全て芯部に付与されるとした（$T_0 = T_{\mathrm{c}}$）．反跳核の電子励起分布は α 線に似ている．電子的 LET を用いると希ガスに限らず多くの検出器媒体に対して，α 線が良い指標になることが分かる[38]．ただし，α 線に比べ反跳核の飛跡は著しく短い．液体 Ar 中に入射した α 線では $T_{\mathrm{c}}/T_0 = 0.72$ と計算され[13]，実験値 $q = 0.71$ から式 16 は $0.71 = 0.72q_{\mathrm{c}} + 0.28$ となり，$q_{\mathrm{c}} = 0.60$ を得る．反跳 Ar 核に対してこの q_{c} を用いると，$T_{\mathrm{s}} = q_{\mathrm{c}}T_{\mathrm{c}} = qT_0$ より，$q = q_{\mathrm{c}} = q_{\mathrm{el}} = 0.60$ と推定される．また，図 5 に示した反跳 Ar 核の飛跡芯部の励起分布と $\sigma_{\mathrm{HS}}/4$ を使って，第 4.1 節の計算をすると，$q_{\mathrm{el}} = 0.58$ となり推定値とよく合う，30 keV の反跳 Ar 核の全消光因子 q_{T} は $q_{\mathrm{nc}} \cdot q_{\mathrm{el}} = 0.35 \times 0.58 = 0.20$ と評価される．実験値は一般に ^{57}Co の 122 keV γ 線の発光効率 L_γ を基準とする．反跳核/ガンマ線比の実験値は ~0.25 程度である[44)45)]．$L_\gamma \sim 0.8$ と仮定すると両者はよく一致する．

液体 Xe の反跳核に対する同様の推定結果を，様々のグループによる実験値と共に図 12 に示す[4]．理論値は Lindhard 等の q_{nc} 値（実線）[40] と，それに高密度励起による消光を考慮した q_{T} 値（破線）[41] を示す．理論と実験との比較では L_γ の値が必要になるが，その精度は十分でない．また，実験値は 20 keV 以下では測定による差が大きい．

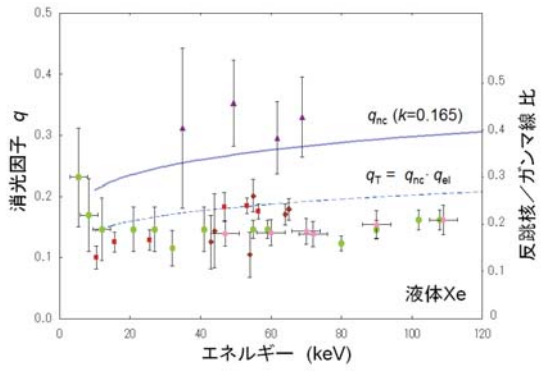


Figure 12　液体 Xe 中の反跳 Xe 核の消光因子の測定値と理論との比較[4]．右軸は 122 keV γ 線に対する発光効率．

LSS 理論が基にしているトーマス–フェルミ模型は $\epsilon < 0.01$ (Xe で <10 keV) で，S_{e} と S_{n} を分けて取り扱うほとんどの阻止能理論と同様に，近似が悪くなる．より低いエネルギー領域の衝突では，入射粒子と標的原子が作る分子軌道（MO）を介した散乱角 $\theta > 0$ での寄与が無視できなくなる．分子軌道理論は主に内殻励起の研究に発展したが，阻止能理論への応用はなされていない．さらに，低速になるとエネルギーバランス（式 6）が高速粒子と同じで良いかも問題となる[46]．

国内での希ガス液体の暗黒物質探索への応用は，液体 Xe の発光を用いる神岡宇宙素粒子研究施設の XMASS が稼働中である[47]．世界的に見ると，希ガス液体の検出器の主流は γ 線と反跳核での S/Q 比の違いを利用する．しかし直接 Q を測定するのは難しいので，XEXON100 に代表されるように，2 相型検出器と

する．これは発光 $S1$ は直接観測するが，Q は電場により電子を上方の気相に引き出し，そこで比例蛍光 $S2$ を起こさせる[37]．$S2$ が電荷信号に相当し $S1/S2$ 比をとる．液相部分は 3 次元画像検出器（TPC）となっている．

9　あとがき

本稿で述べた研究の多くは西暦 2000 年以前のものである．しかし，その基礎的な成果は近年 PET や巨大加速器周辺の検出器等の研究開発に応用されている．特に第 8 節で述べた暗黒物質の直接探索では，液体 Xe が注目され大型検出器が開発されている．そこでは，10 keV 以下の超低速重粒子の阻止能や W 値・電離収率などの基礎的ながら未開発の分野の発展も必要とされている．暗黒物質の探索では希ガスに限らず固体シンチレータや気体電離型検出器が研究開発されている．中でも，入射方向感応型の気体 3 次元画像検出器の研究開発には放射線化学の知識が要求されるが，放射線化学分野の研究者の参入はほとんどない．

〈謝　辞〉

本稿で紹介した実験の多くは道家忠義教授を中心とするグループで行われた．また，ノートルダム大学放射線研究所とコインブラ大学 LIP 研究所での研究も含む．著者は電子の散乱断面積に関する実験には直接携わっていないが，その重要性から記述した．研究を遂行するにあたり，非常に多くの皆様の協力と支援を頂くことができました．お世話になった先生，先輩，同僚，後輩の方々に深く感謝します．個々の人たちへの謝辞は紙面の関係で割愛させて頂きます．なお，液体希ガス関連の論文には名を連ねてはない，浜田哲夫教授，T.A. King 教授，R.W. Fessenden 教授の貴重な指導と助言に感謝します．自由励起子の反応に関する理論の研究は故船橋興一博士との度重なる議論なしではなし得なかった．

〈参 考 文 献〉

1) N. Schwentner, E.-E. Koch, J. Jortner, Electronic Excitations in Condensed Rare Gases, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 107, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
2) M. I. Lopes, V. Chepel, Rare Gas Liquefied Detectors, in W. F. Schmidt, E. Illenberger (Eds.) Electronic Excitations in Liquefied Rare Gases, Am. Sci. Pub. 2005, Chap. 11. pp. 331-388.
3) E. Aprile, T. Doke, Rev. Mod. Phys. 82 (2010) 2053.
4) S. Suzuki, A. Hitachi, Applications of Rare Gas Liquids for Radiation Detectors, in Y. Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder (Eds.), Charged Particle and Photon Interactions with Matter, CRC Press, Boca Raton, 2011, Chap. 31, pp. 879-922, and references therein.
5) R. L. Platzman, Intn. J. App. Rad. Iso., 10 (1961) 116.
6) T. Doke, A. Hitachi, J. Kikuchi, K. Masuda, S. Tamada, A. Mozumder, E. Shibamura, T. Takahashi, Chem. Phys. Lett. 115 (1985) 164.
7) E. Shibamura, T. Takahashi, S. Kubota, T. Doke, Phys. Rev. A 20 (1979) 2547.
8) 中村聡, 酒井洋輔, 田頭博昭, 電気論 A, 107 (1987) 543.
9) A. Hitachi, T. Takahashi, N. Funayama, K. Masuda, J. Kikuchi, T. Doke, Phys. Rev. B, 27 (1983) 5279.
10) S. Kubota, M. Hishida, M. Suzuki, J-z. Ruan (Gen), Phys. Rev. B. 20 (1979) 3486.
11) U. Sowada, Phys. Rev. B, 25 (1982) 3434.
12) S. Kubota, M. Hishida, J-z. Ruan (Gen), J. Phys. C. 11 (1978) 2645.
13) A. Hitachi, T. Doke, A. Mozumder, Phys. Rev. B, 46 (1992) 11463.
14) J. B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting. Oxford, Pergamnon,1964.
15) A. Mozumder, Fundamentals of Radiation Chemistry, Academic Press, San Diego, 1999.
16) 日本放射線化学会編, 放射線化学のすすめ. 学会出版センター, 東京, 2006.
17) A. Hitachi, A. Yunoki, T. Doke, T. Takahashi, Phys. Rev. A 35 (1987) 3956.
18) A. Hitachi, J. A. LaVerne, T. Doke, Phys. Rev. B 46 (1992) 540.
19) J. A. LaVerne, A. Hitachi, J. J. Kolata, T. Doke, Phys. Rev. B 54 (1996) 15724.
20) Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.-E. Koch, M. Skibowski, W. Steinmann, J. Chem. Phys. 62 (1975) 650.
21) S. Kubota, A. Nakamoto, T. Takahashi, S. Konno, T. Hamada, M. Miyajima, A. Hitachi, E. Shibamura, T. Doke, Phys. Rev. B 13 (1976) 1649.
22) A. Hitachi, J. Chem. Phys. 80 (1984) 745, and references therein.
23) T. Watanabe, K. Katsuura, J. Chem. Phys. 47 (1967)

800.
24) D. F. Anderson, Nucl. Instr. Meth. A, 242 (1986) 254; D. F. Anderson, Nucl. Instr. Meth. A, 245 (1986) 361.
25) S. Suzuki, T. Doke, A. Hitachi, A. Yunoki, K. Masuda, T. Takahashi, Nucl. Instr. Meth. A, 245 (1986) 78; S. Suzuki, T. Doke, A. Hitachi, J. Kikuchi, A. Yunoki, K. Masuda, Nucl. Instr. Meth. A, 245 (1986) 366.
26) A. Hitachi, H. Ichinose, J. Kikuchi, T. Doke, K. Masuda, E. Shibamura, Phys. Rev. B, 55 (1997) 5742.
27) 小泉均, 放射光, 7 (1994) 328.
28) A. Hitachi, V. Chepel, M. I. Lopes, V. N. Solovov, J. Chem. Phys, 123 (2005) 234508.
29) V. N. Solovov, V. Chepel, M. I. Lopes, A. Hitachi, R. F. Marques, A. J. P. L. Policarpo, Nucl. Instr. Meth. A 516 (2004) 462.
30) S. Nakamura, Y. Ozaki, K. Saito, S. Sasaki, T. Sato, H. Tawara, T. Nagase, M. Nakahata, H. Hagiwara, T. Haruyama, Proceedings of Workshop on Ionization and Scintillation Counters and Their Uses, (2007) 27.
31) アイソトープ手帳, 11 版，日本アイソトープ協会, (2011).
32) G. M. Seidel, R. E. Lanou, W. Yao, Nucl. Instr. Meth. A 489 (2002) 189.
33) T. Doke, A. Hitachi, S. Kubata, A. Nakamoto, T. Takahashi, Nucl. Instr. Meth. 134 (1976) 353.
34) E. Shibamura, K. Masuda, T. Doke, A. Hitachi, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 1897.
35) F. Zwicky, Helv. Phys. Acta. 6 (1933) 110.
36) J. D. Lewin, P. F. Smith, Astopart. Phys. 6 (1996) 87.
37) 鈴木聡, 物理学会誌, 53 (1998) 181.
38) 月出章, 応用物理, 77 (2008) 390.
39) J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33 no.14, (1963) 1.
40) J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P. V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33 no.10, (1963) 1.
41) A. Hitachi, Astropart. Phys. 24 (2005) 247.
42) 中村輝石, 身内健太郎, 高エネルギーニュース, 31 (2012) 287.
43) A. Hitachi, Rad. Phys. Chem. 77 (2008) 1311.
44) R. Brunetti, E. Calligarich, M. Cambiaghi, F. Carbonara, A. Cocco, C. De Vecchi, R. Dolfini, A. Ereditato, G. Fiorillo, L. Grandi, G. Mangano, A. Menegolli, C. Montanari, M. Prata, A. Rappoldi, G. L. Raselli, M. Roncadelli, M. Rossella, C. Rubbia, R. Santorelli, C. Vignoli, New. Ast. Rev. 49 (2005) 265.
45) D. Gastler, E. Kearns, A. Hime, L. C. Stonehill, S. Seibert, J. Klein, W. H. Lippincott, D. N. McKinsey, J. A. Nikkel, Phys. Rev. C 85 (2012) 065811.
46) O. Guillaudin, J. Billard, G. Bosson, O. Bourrion, T. Lamy, F. Mayet, D. Santos, P. Sortais, EAS Pub Ser 53 (2012) 119.
47) 小林兼好, 平出克樹, 高エネルギーニュース, 31 (2012) 279.

〈著 者 略 歴〉

月出 章： 1972 年茨城大学卒．80 年早稲田大学理工学研究科修了．理学博士．マンチェスター大学，ノートルダム大学放射線研究所，コインブラ大学 LIP 研究所で客員研究員，博士研究員，招待研究員．理化学研究所・早稲田大学理工学研究所で流動研究員・研究嘱託員など．平成 3 年より高知医科大学（現高知大学医学部）教務職員および助手．現在, 高知大学再雇用教務補佐員．専門：放射線，原子衝突，超音波によるバビネの原理の検証など．趣味：ダイビング，写真，読書．

受 賞 記 事

固体シンチレーション機構の探究と新規高性能シンチレータの創出

東北大学大学院 工学研究科応用化学専攻　越水 正典*

Development of novel scintillation materials and analysis of luminescence and scintillation processes are described. In particular, scintillation materials having nanostructures and scintillation processes at high LET are focused. In addition, various spectroscopic measurements on scintillation materials are briefly introduced. Finally, future prospects for utilizing the knowledge on scintillation processes for design of novel scintillation materials are discussed.

Keywords: scintillator, organic-inorganic hybrid materials, quantum confinement, nanostructure, linear energy transfer

1　はじめに

シンチレータとは，放射線検出に用いる蛍光体であり，入射放射線のエネルギーを紫外光や可視光（場合によっては赤外光）へと変換する材料である．図 1 に検出器の概要を示す．適切な光検出素子との組み合わせにより，シンチレーション検出器が構成される．ここで重要なことは，検出信号には，シンチレーションの時間プロファイルが反映されるということである．即ち，用いるシンチレータ材料に応じて，検出信号特性が，ひいては検出器としての性能が大幅に異なりうる．

シンチレータ材料に求められる性能は，その用途により異なる．主要な性能因子は次の通りである．

- 発光量
- シンチレーションの減衰時定数
- 検出対象とする放射線との相互作用確率

発光量は，多くの場合，γ 線での 1 MeV 当たりの発光光子数として表記される．発光量が多いほど，検出信号の波高が大きくなり，ノイズに対して強くなる．また，入射放射線のスペクトロスコピーを行う際には，そのエネルギー分解能は，一般に，発光量が多いほど高い傾向にある．一方，減衰時定数は，シンチレーション検出器の不感時間を左右する．そのため，高計数率では，減衰時定数の大きい材料を用いた場合，数え落としが生じる．また，同じ発光量であれば，減衰時定数が小さいほど，単位時間当たりの発光量が大きくなるため，検出信号波高が高くなる．さらに，減衰時定数が短いと，一般に，放射線到達時刻決定の時間分解能も高くなる．検出対象とする放射線との相互作用確率は，検出効率を決定する因子である．どのような組成の材料が望ましいのかについては，対象により

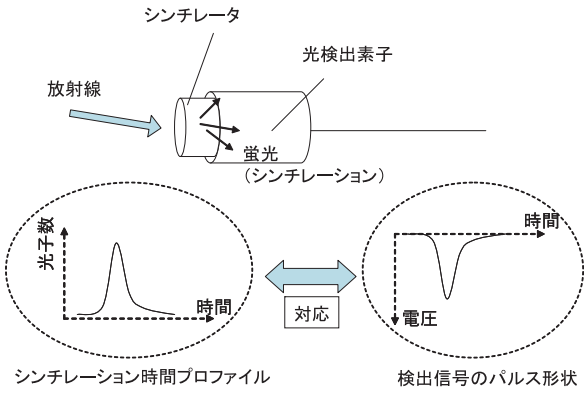


Figure 1　シンチレーション検出器の模式図

Research on scintillation mechanism in solids and fabrication of novel high-quality scintillation materials
Masanori Koshimizu* (*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University*),
〒980–8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6–6–07 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻
TEL: 022-795-7219, FAX: 022-795-7219,
E-mail: koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp

異なる．X 線やγ線などの高エネルギー光子の場合には，高い原子番号の元素を多く含有するほど，相互作用確率が高くなる．電子線や高エネルギーイオンの阻止能も同様である．一方，熱中性子に関しては状況が異なる．熱中性子そのものには電離能がないため，その検出のためには，^{10}B や ^{6}Li との核反応を利用し，荷電粒子へと変換する必要がある．即ち，熱中性子を検出対象とする場合には，これらの原子核の含有濃度が相互作用確率を左右する．

1.1　シンチレーションに至る過程

シンチレーションに至る大まかな過程は，以下に述べる点においては，ある程度の同意が得られていると言ってよい．その過程を，時系列的に図 2 に示す．初めに，放射線が電子系にエネルギーを付与する．この電子励起過程では，価電子のみでなく内殻にも正孔が生じる．ほとんどの物質では，内殻正孔は速やかにオージェ過程により消失し，オージェ電子や特性 X 線を生じる．これらの過程を繰り返し，価電子励起のみが生じる．その後，この価電子励起のエネルギーの一部（いわゆる過剰エネルギー）は，格子系へと散逸する．同じ程度，あるいはより遅い時間スケールで，エネルギー移動が生じる．例えば，不純物元素を発光中心として利用するシンチレータ材料の場合，ホストマトリクスでの励起エネルギーが発光中心へと移動する．その後，放射遷移（発光を伴う脱励起）あるいは無放射遷移（発光を伴わない脱励起）により，基底状態へと戻る．これがシンチレータにおける緩和過程の全貌である．放射線化学の読者の皆様には，発光（あるいはシンチレーション）を生成物として見立てると，放射線化学反応と類似のプロセスであることが容易に理解していただけるものと思われる．

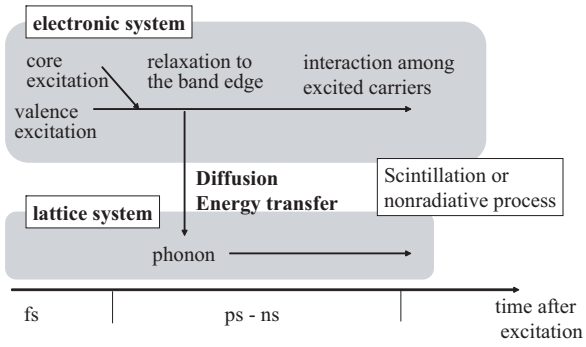


Figure 2　シンチレーション過程の概略

シンチレータ材料開発において，このシンチレーション過程を全て理解し，制御して材料設計を行うことが理想であることは言うまでもない．しかしながら，実情はこの理想とは程遠い．実際のところ，シンチレータ材料開発において，最も重視されるのは，光励起下での発光収率の高い（と期待される）材料を用いることである．Eu^{2+} や Ce^{3+} などの希土類発光中心を用いた材料であれば，この点で優秀であることが，レーザー結晶への応用研究などを通じて実証されているため，多くの材料において利用されている．一方，シンチレーションにおいて最も重要なエネルギー移動過程は，その時間スケールが，遅いものでナノ秒程度，速いものではピコ秒オーダーであると想定され，その解析が困難であることも相まって，その制御は未だに困難な課題である．

基礎過程を考慮する重要性は，高 LET でのシンチレーションを考慮する際にさらに高まる．放射線化学反応収率や活性種ダイナミクスの LET 依存性と同様に，シンチレーションにおける発光量や減衰挙動にも LET 依存性が存在する．多くの場合，発光量は高 LET で低下し，減衰も速くなることが多い．これらは，励起状態間相互作用による無放射失活過程の促進として，現象論的に理解することが可能である．しかしながら，どのような材料で，どのような LET 依存性が存在し，あるいは LET 依存性を制御するためにどのような材料特性に注目すればよいのかについて，ほとんど理解が得られていないのが現状である．

1.2　本稿の構成

前節で述べた不明点などを鑑み，筆者らが取ったアプローチは次の 2 つである．

- シンチレータ材料を構成しうる材料概念を拡張する
- 高 LET でのシンチレーション特性の解析を分光学に基づいて進める

前節で述べたように，シンチレーション過程についての理解が不足するため，狭い範囲の材料を対象とした開発が進められてきた感は否めない．筆者らは，材料科学において一大潮流を築いてきた研究対象である，ナノ材料を用いる材料開発に取り組んだ．ナノ材料を用いる利点や，具体的な材料とその性能については次節で述べる．一方，シンチレータ研究の立場からは未踏領域であった，高 LET におけるシンチレーション特性の分光学的解析について，励起状態間相互作用の様相を明らかにすることを目標として取り組んできた．

その結果については第 3 節で述べる．

2　ナノ材料を用いた新規シンチレーション材料の開発

本節では，主に，高速応答性の必要な分野で利用されるシンチレータ材料の開発を念頭に置いている．即ち，シンチレーションの減衰時定数の小さい材料を開発することを目的とする．その上で，ナノ材料を用いる利点は，次の 2 点にある．

1. 半導体からの自由励起子発光が利用可能である．一般的に，直接遷移型半導体の自由励起子発光の寿命は，サブナノ秒からナノ秒の範囲である．そのため，この発光は，高速シンチレータ材料開発において有用である．しかし，いくつかのバルク半導体でのシンチレーション特性の研究では，極低温では良好な性質が得られる一方で，室温では発光量が非常に小さいことが示された．これは，室温においては，励起子が熱的に解離するためである．本研究では，半導体ナノ構造中の構築により，この困難を克服する．半導体ナノ構造中の励起子では，量子サイズ効果のために，その束縛エネルギーが大幅に増大し，室温においても安定に存在することが可能となる．さらには，振動子強度などの特性も量子サイズ効果の影響を受ける．これらの効果により，室温において高速かつ高効率の励起子発光を得ることが可能となる．
2. プラスチックと酸化物とのナノハイブリッド材料形成により，プラスチックシンチレータの検出効率を劇的に向上させることが可能である．このアプローチでは，図 3 に示すように，シンチレータ材料は 2 つの部位に分離される．一つはプラスチックシンチレータドメインであり，発光機能を担う．もう一つは酸化物ドメインであり，検出対象の放射線との相互作用機能を担う．このようにして，プラスチックシンチレータの高速応答性を保持しながら，なおかつ検出対象の放射線との相互作用確率を高めることが可能となる．さらに，ナノメートルスケールのドメイン構造とすることにより，シンチレーション光に対する透明性を確保することが可能となる．

上記の 1. の利点では，半導体ナノ構造が透明マトリクスに含有された系が候補材料となる．このうち，光物性の観点から最も研究されてきたのは，薄膜系材料である．しかしながら，シンチレータへの利用を考えると，典型的な薄膜系材料では放射線との相互作用確率が低く，実用的な検出効率を得ることが困難である．また，ガラス中の半導体超微粒子なども，頻繁に合成され，研究対象となってきた．しかし，シンチレータとしての利用を想定すると，ガラス中で生じる励起状態が，ガラス中の局在中心で無放射遷移する確率が高いため，適切な材料とはいえない．これらの要素を考慮し，結晶中に半導体ナノ構造を含有する系を対象とした．

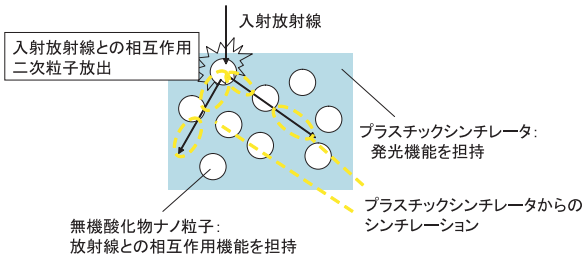


Figure 3　プラスチックと酸化物とのハイブリッド材料で想定するシンチレーション過程の概略

一方，上記 2. の利点を活用するためには，ナノメートルスケールでのハイブリッド作製がカギとなる．そのために，本研究ではゾルゲル法という溶液ベースの手法を用いて材料作製を行った．これは，ナノハイブリッド作製における有力な手法の一つではあるものの，他にも有力な手法が存在するため，現状では他の手法での開発も含めて試行錯誤を続けている．

2.1　量子井戸構造を用いたシンチレータ材料開発

本研究では，有機無機ペロブスカイト型化合物を利用した．この化合物は，多重量子井戸構造を自己組織的に形成する．この量子井戸構造は，無機化合物で形成される井戸層と，有機化合物で形成されるバリア層から構成される．この化合物の構造を図 4 に示す．筆者らは，この化合物の単結晶が，井戸層での励起子発光に基づく高速シンチレータ材料として有用であることを見出した[1–4]．

筆者らはこれまでに，異なるアミンを有機層に導入した当該化合物群を合成し，そのシンチレーション特性を調査してきた．異なるアミンを導入した化合物では，そのシンチレーション特性が顕著に異なった．中でも，フェネチルアミンを導入した化合物の単結晶

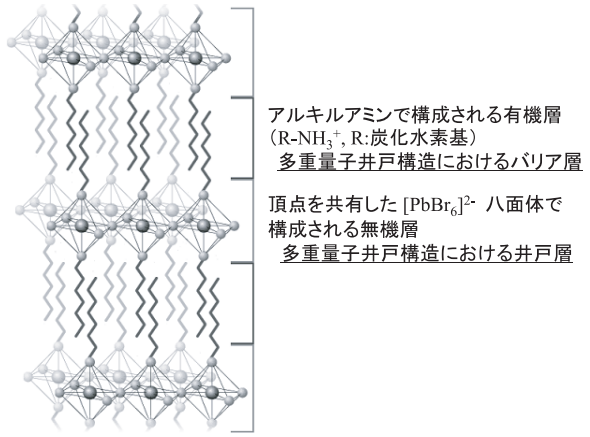


Figure 4　有機無機ペロブスカイト型化合物の構造の模式図

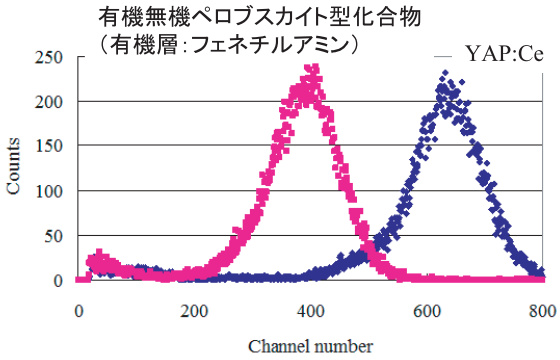


Figure 5　67.4 keV の X 線に対する波高スペクトル

では，最も高い性能が得られた．図 5 に，67.4 keV の X 線の検出信号波高スペクトルを示す．この図の横軸は，図 1 で示した検出信号の電荷を積分したものに相当し，発光量に比例する．YAP:Ce とのピークチャンネルの値の比較より，この化合物単結晶の発光量が 13,000 光子/MeV であることが明らかとなった．これは，希土類発光中心を用いた結晶の値（典型的には数万光子/MeV）という値よりも下回っているものの，励起子発光に基づくシンチレータ材料では，断然トップの数値である．加えて，シンチレーション減衰挙動を観測したところ，減衰の主成分は 8 ns の時定数を有していた．これは，希土類発光中心での典型的な値（数十 ns）よりもはるかに小さい．これらの結果から，量子井戸構造を用いた高速応答シンチレータ材料の開発に成功したといえる．現在，この化合物の単結晶について，高エネルギー X 線の高計数率測定用途への応用に向けた研究を進めている．

2.2　半導体ナノ粒子を用いたシンチレータ材料開発

ナノ粒子が結晶中に含有されている系として，本研究では CsCl:Pb 単結晶を用いた．この結晶では，図 6 に模式的に示すように，適切なアニール処理により，$CsPbCl_3$ 状の半導体ナノ粒子を単結晶中に形成することが知られている．これは，比較的低温では Pb^{2+} イオンが過飽和であり，徐々に析出することを利用したものである．このことを利用して，半導体ナノ粒子からの発光を利用した高速応答シンチレータ材料開発に成功した[5,6]．

表 1 に，ナノ粒子の形成した CsCl:Pb（10 at%）単結晶のシンチレーション減衰挙動における，各成分の減衰時定数と相対強度を示す．ナノ粒子の析出した試料では，サブナノ秒のシンチレーション成分が確認された．特に，ナノ粒子の発光波長付近である 413 nm のバンドパスフィルターを透過したシンチレーションでは，ナノ粒子の励起子発光に帰属されるサブナノ秒の成分が強く観測された．この結果から，半導体ナノ粒子を用いるシンチレータ材料開発により，サブナノ秒の減衰時定数を有する超高速シンチレータ材料開発が可能であることが示された．

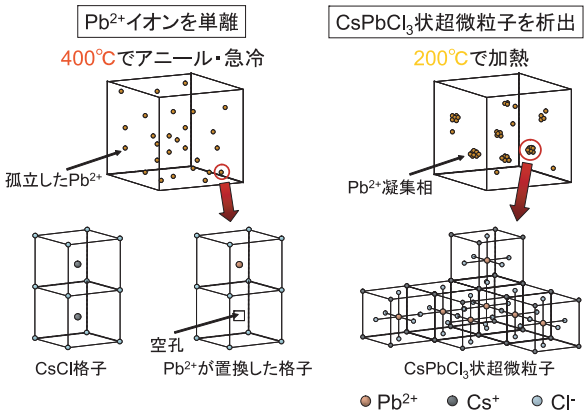


Figure 6　CsCl:Pb 結晶中での $CsPbCl_3$ 状ナノ粒子析出の模式図

2.3　有機無機ハイブリッドナノ材料を用いたシンチレータ材料開発

図 3 に示すシンチレーション過程に基づく，2 種類のナノハイブリッドシンチレータ材料の開発に成功し

Table 1　CsCl:Pb 結晶でのシンチレーション減衰挙動の各成分

		1st	2nd	3rd
CsCl:Pb 10 at% with nanocrystals	lifetime	0.42 ns	2.0 ns	18.0 ns
	intensity	27%	62%	11%
CsCl:Pb 10 at% with nanocrystals filtered at 413 nm	lifetime	0.37 ns	2.1 ns	31.5 ns
	intensity	50%	24%	26%
CsCl:Pb 10 at% with isolated Pb^{2+} ions	lifetime		1.7 ns	17.0 ns
	intensity		86%	14%

た．一つは熱中性子検出用であり，もう一つは高エネルギー X 線検出用である．中性子検出用の場合には，ホウケイ酸ガラスとプラスチックとのナノハイブリッド材料を開発した．また，高エネルギー X 線検出用の材料では，高い原子番号の元素の酸化物を用いた．いずれの材料についても，ゾルゲル法という手法を用いた．この手法は，溶液中の反応によりガラスや酸化物を作製する方法である．酸化物を構成する金属のアルコキシドや塩を原料として，脱水縮重合により酸化物が得られる．この手法では，反応が 100 °C 以下の低温で進行するため，有機物の導入が可能となる．さらに，反応当初に生成する酸化物の一次粒子の粒径は数–数十 nm であるため，有機無機ハイブリッド材料の作製が可能となる．本研究では，中性子用と高エネルギー X 線用のいずれにおいても，亀裂がなく，透明な材料の形成に成功した．

熱中性子用材料では，従来の中性子検出用プラスチックシンチレータである BC-454 よりも，ホウ素含有量を大幅に向上させることに成功した[7]．図 7 は，ハイブリッドシンチレータと BC-454 のシンチレーションスペクトルである．ホウ素と熱中性子との核反応によって生じるアルファ線を模擬し，1.5 MeV の He^+ イオンビーム照射下でスペクトルを計測した．その結果，BC-454 を凌駕する発光量が得られた．同様の結果が，高エネルギー X 線検出用材料で，Hf と Si の複合酸化物ナノ粒子を含有した有機無機ハイブリッドシンチレータでも得られており[8]，本手法の有効性が実証された．

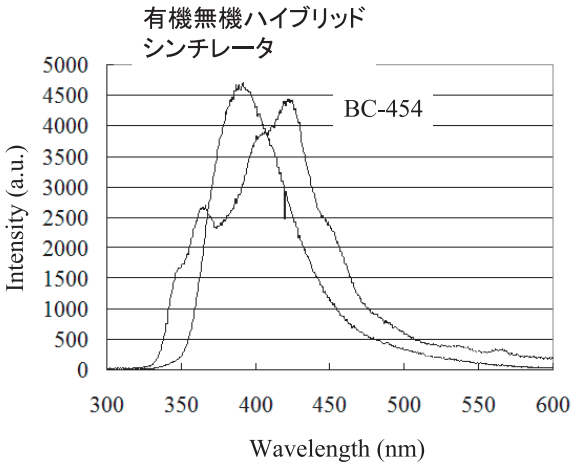


Figure 7　1.5 MeV He^+ 照射下での有機無機ハイブリッドシンチレータと BC-454 のシンチレーションスペクトル

3　高 LET でのシンチレーション挙動の解析

シンチレーションにおける LET 効果の検証は，ほとんどの場合，現象論的に行われてきたに過ぎない．特に重イオンの領域ではその傾向が顕著である．これは，測定そのものが困難であることと，放射線分野と物性物理との境界領域での研究者人口が少なく，手薄な分野であったためであると思われる．そのような状況の中，理化学研究所の木村一宇博士のグループは，絶縁体結晶を対象とした分光研究を進めており，非常に興味深い結果を報告してきた[9–13]．これは，彼らのグループが，100 ps 以下の時間分解能での発光測定を可能としたことにも拠る．2002 年頃より，筆者らのグループとの共同研究を開始し，多様な物質についてデータを取得した．残念ながら，その全てについて論じるスペースはなく，また結論も決定的なものではない．しかしながら，特に重イオン照射の場合に，非常に特異的な励起状態間相互作用の様相が垣間見えたこ

とは間違いがないと考えている．

本節の実験について，軽イオンを対象とした測定では，東京大学の重照射研究施設（HIT）を用い，モノクロメータと CCD を用いてスペクトルを測定した．一方，重イオンを対象とした時間分解スペクトルの取得においては，理化学研究所の重イオンリニアックを用いた．その測定系を図 8 に示す．Fast secondary electron detector (FASD) を用いて単一イオンが試料に入射した信号を得，試料から放出される単一光子の信号との時間差を測定し，各波長における発光強度の減衰曲線を測定する．様々な波長において減衰曲線を測定することにより，時間分解発光スペクトルを得る．この測定系の時間分解能は 80 ps 程度であった．

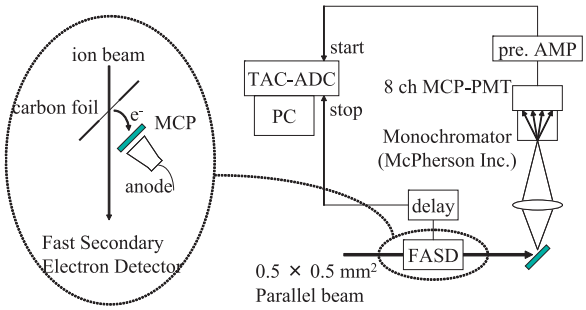


Figure 8　重イオン照射下時間分解発光分光測定系の模式図

3.1　半導体材料

半導体における励起キャリア間相互作用の様相は，高強度レーザーを用いてよく研究されており，キャリア密度が高いときに，電子正孔プラズマが生じることが明らかとなっている．本研究では，光励起での既往研究例の多い直接遷移型半導体である GaAs[14,15] と CdS[16] とを対象とした．

本研究では，励起キャリアの拡散過程のモデルを提示し，その有効性を検証した．TRIM コードを用いて LET を求め，イオンによって励起されたキャリアの平均エネルギーを考慮し，W 値（電子－正孔対を一つ生成するのに消費されるエネルギー）を求め，単位飛跡当たりに生成される電子－正孔対の数を求めた．次に，励起後の時間の関数として，キャリアの平均エネルギーと密度を求めた．励起キャリアのエネルギー分布がボルツマン分布であると仮定し，キャリアの平均エネルギーを計算した結果，励起後 1–2 ps 後には格子温度付近まで熱化することが分かった．また，拡散係数は，Einstein の関係式や，移動度とフォノン散乱頻度との関係を用いることによって求めた．キャリア密度は，キャリアが，半径が拡散距離に等しい円筒中に一様に分布しているとして求めた．計算されたキャリア密度は，電子－正孔プラズマを形成する閾値となるモット密度を大幅に上回っているため，各イオンの飛跡近傍において，輻射再結合時には，電子－正孔プラズマが形成されると期待される．

図 9 に，1.0 MeV H^+ 照射下，20 K における GaAs のシンチレーションスペクトルを示す．自由励起子や浅い束縛準位によると思われる 1.515 eV のピークに加え，1.497 eV と 1.460 eV に発光ピークが観測された．1.497 eV のピークは，上に示す拡散過程の解析結果より，またピーク位置より，電子－正孔プラズマの自発放出によるものであると考えられる．この実験で得られたピーク形状は，単一の密度，温度を用いた理論式では表されなかった．これは，輻射再結合時においても，拡散によるキャリア密度の減少が無視できないためであると考えられる．還元バンドギャップがキャリア密度の減少関数であることを考慮すると，ピークの高エネルギー側をキャリア密度が小さい場合の形状で，低エネルギー側を密度が大きい場合の形状で表されると考えられる．この解析法により求められたキャリア密度は，拡散過程の計算結果と非常によく一致した．

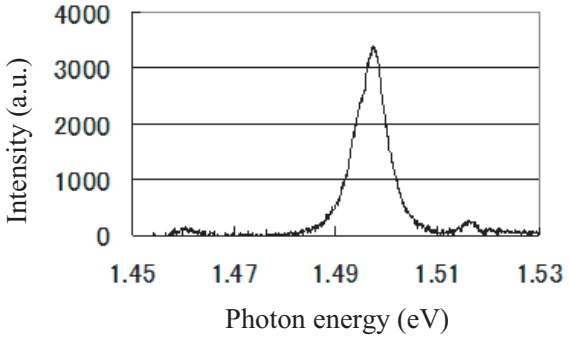


Figure 9　1.0 MeV H^+ 照射下　20 K における GaAs のシンチレーションスペクトル

CdS についても，時間分解スペクトルについて，同様の解析を行った．励起後 0–1.2 ps における CdS の 6 K での発光スペクトルを図 10 に示す．理論式を用いたフィッティングの結果，得られたキャリア密度は，拡散過程の解析結果とよく一致した．

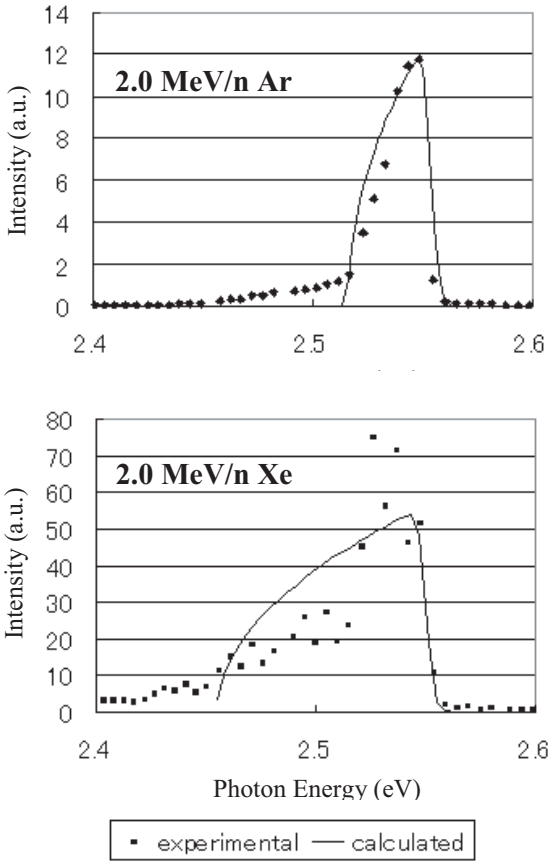


Figure 10　励起後 0–1.2 ps における 6 K での CdS のシンチレーションスペクトル

3.2　絶縁体材料

半導体材料の場合とは対照的に，絶縁体材料についての高密度励起状態の研究例はほとんどない．これは，絶縁体のバンドギャップエネルギーが大きいため，通常の紫外・可視波長域のレーザーでは一光子吸収が生じないためである．絶縁体材料では更なる困難が生じる．半導体の場合，格子系はある意味での「熱浴」としてのみ機能するものであった．一方，絶縁体の場合には，励起状態の存在が，その周辺の格子を大きく歪ませ，それによってより安定な励起状態が形成される．このような，励起子や正孔の自己束縛が生じる系であるため，特にスペクトルの解釈は困難となる．本研究では，よりバンドギャップエネルギーに近い真空紫外領域でのスペクトルを取得することにより，やや浅い自己束縛状態での励起状態間相互作用の様相を解析した．

図 11 に，6 K における MgO の時間分解シンチレーションスペクトルを示す．2.0 MeV/n N イオンの場合には 162 nm に自由励起子発光が見られるが，励起密度の増大とともに強度が減少し，Xe 照射の場合には全く見られなくなっている．この自由励起子発光の消光は，高密度プラズマ中における静電遮蔽によって説明することが可能である．一方，180 nm の発光帯については，その寿命が短いことや，発光強度の励起密度依存性を考慮すると，非常に高密度な電子－正孔プラズマに類似した状態からの発光であると考えられる．また，この発光帯のストークスシフトについては，励起キャリア間相互作用のみでは説明できないほどの大きさであり，何らかの格子緩和を伴っていると考えられる．

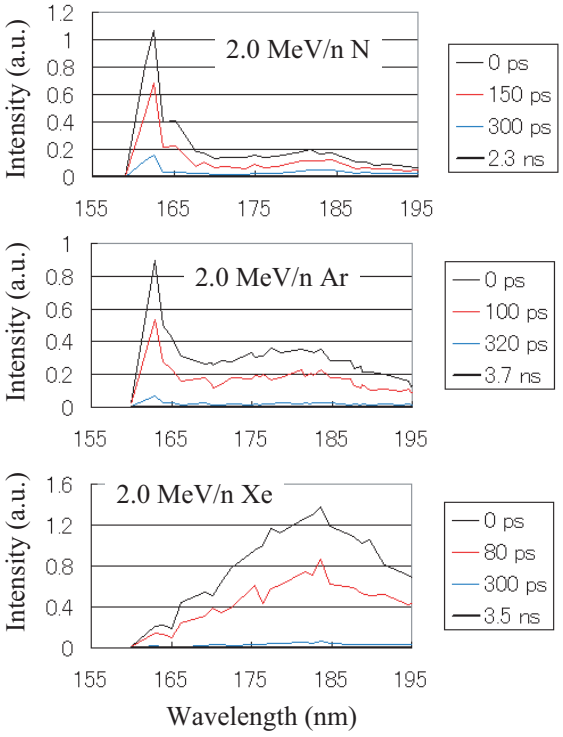


Figure 11　6 K における MgO の時間分解シンチレーションスペクトル

一方，3.3 K において 2.0 MeV/n の Xe によって照射されたアルミナの時間分解シンチレーションスペクトルを図 12 に示す．170 nm 付近に高速な発光帯が出現した．この発光帯の減衰曲線は 2 成分で構成されており，100 ps 程度の高速成分と，1 ns 以上の低速成分とに分けられた．この高速成分は，より励起密度の低い場合には観測されなかった．また，発光帯強度が励起

密度に対して線形以上の増加速度を示したため，この高速発光成分についても，電子－正孔プラズマに類似した高密度励起状態からの発光であり，何らかの格子緩和を伴っていると考えられる．

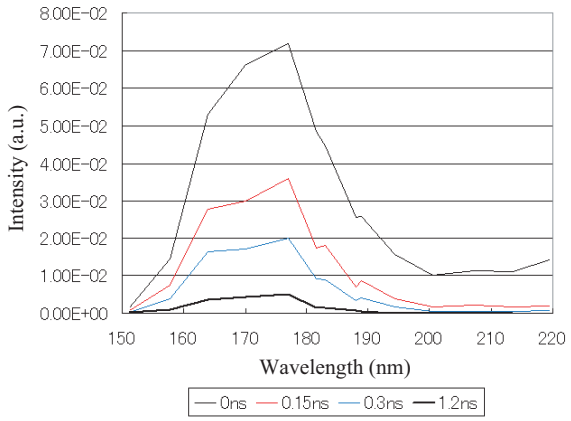


Figure 12　3.3 K において 2.0 MeV/n の Xe によって照射されたアルミナの時間分解シンチレーションスペクトル

これら双方の結果から，絶縁体における高密度励起状態の様相として，電子正孔プラズマに類似しながら，格子緩和を伴った状態が出現したと考えられる．これは，励起状態のエネルギー構造や，それらの空間的ダイナミクスが，低 LET の場合とは顕著に異なる主要な要因であるといえる．さらに重要なのは，最も高い LET では，発光を促進する何らかの機構が働いていることが強く示唆されたことである．もし励起状態間にコヒーレンスが保たれながら発光したと仮定すると，この発光は超放射（複数の原子や分子のコヒーレントな励起状態からの発光）に類似した機構によるものである可能性がある．現時点では可能性の指摘に留まるが，今後の解析でより決定的な議論を行いたい．

4　最近取り組んでいる各種分光

上述の分光以外にも，最近では各地の放射線発生施設を利用した分光を行っている．例えば，絶縁体結晶を対象とした場合には，その結晶中に一光子励起によって励起状態を形成するには，真空紫外光が必要となる．そのため，真空紫外分光にも取り組んでおり，分子科学研究所の UVSOR を用いた実験を進めている．例えば，筆者らの開発した絶縁体結晶の発光の起源の同定[17–19] や，共同研究先の開発した材料におけるシンチレーション成分の同定[20,21] に利用してきた．現在までに膨大な数のシンチレータ材料について，真空紫外励起による分光を行ってきており，それらの系統的な解析を通じて，エネルギー移動過程についての知見を得たい．

さらに，LET 効果の検証の観点からは，(n,α) 反応で生じる α 線の LET 程度での，低 LET 放射線に対する応答との相違を解析することが，中性子検出用シンチレータ材料開発やその高度利用の観点からは重要となる．そこで，日本原子力研究開発機構の TIARA の AVF サイクロトロンからのパルスイオンビームを用い，田口光正博士と木村敦博士，倉島俊博士と共同で，シンチレーション特性の LET 依存性の評価を進めている．この結果についても，近日報告が可能となると考えている．

5　今後の展望

本稿で述べた，シンチレータ材料開発と，シンチレーション基礎過程の研究との間で，相互のフィードバックを通じ，より良い材料の設計指針を得ることが期待される．現状ではこの段階まで到達していない．また，シンチレーション過程の解析においては，更なる分光研究や，現状とは異なるアプローチも必要であると考えられる．今後 10 年ほどの間に，シンチレーション基礎過程の解析手法と材料設計へのフィードバックの手法とを確立し，経験知に依存するのでなく，学理に基づいた材料設計を手がけたい．

〈謝　辞〉

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻の浅井圭介教授には，東京大学在学中には指導教官として，東北大学に着任後には上司として，研究全般の進め方やテーマ選びについて，詳細な指導を頂きました．大変ありがとうございます．今後も，より多くの成果を挙げられるように努力いたします．東京大学大学院工学系研究科の勝村庸介教授には，博士課程在学中の短期間，研究室に所属させていただき，お世話になりました．主に高 LET での電子励起状態のダイナミクスについて，放射線化学討論会などでコメントを頂戴し，イオンビームを利用する他の分野に興味を持つことの重要さを教えていただきました．東京大学の石榑顕吉名誉教授には，修士 1 年までの間，ご指導頂きました．学生に気さくに接していただいた雰囲気は，非常に強く印象に残っています．また，東京大学の松浦千尋元助手および広石大介助手には，実験遂行上におい

て困ったことが生じると，頻繁に相談に乗っていただきました．また，東京大学原子力研究総合センターの伊藤泰男教授（当時）には，卒論生の頃からご指導いただき，在学中の予備審査もご担当頂きました．本稿では，ご指導いただいた陽電子消滅に関する成果を述べることができず，申し訳ございません．東京大学大学院工学系研究科の工藤久明准教授には，学位論文の審査に携わっていただき，詳細なご指摘を頂戴しました．大阪大学産業科学研究所の室屋裕佐准教授，東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の山下真一助教と藤原健助教には，電子線ライナックでの実験でご助力いただきました．京都大学大学院工学研究科の柴田裕実前准教授（現大阪大学産業科学研究所）には，東京大学原子力研究総合センター（当時）の重照射研究設備（HIT）の管理部長でいらした時から，イオンビーム照射下における測定について多くのアドバイスを頂きました．東京大学大学院工学系研究科原子力専攻，HIT の岩井岳夫助教（当時）には，卒論生の当時より，技術上のアドバイスのみならず，東海村における生活全般にいたるまで，大変お世話になりました．尾亦孝男技術職員には，バンデグラフ型加速器の運転方法について詳細に指導いただきました．東京大学大学院総合文化研究科の澁谷憲悟助教には，後輩であるにもかかわらず，有機無機ペロブスカイト型化合物の合成について教えていただきました．ありがとうございました．今後，もう一度，共に研究をできる機会が持てることを切望します．

理化学研究所ビーム分配技術開発室（当時）の木村一宇博士からは，イオン照射下における時間分解発光測定についてお誘いをいただき，今日まで共同で研究を遂行させていただき，ありがとうございます．全てが手作りの測定系において，世界最高の時間分解能を実現された技術力と忍耐力には大変な敬意を抱いております．絶縁体の高密度励起効果の探究は，技術上のみならず考察の上でも大変な困難がありますが，トラック形成過程の謎の中心にたどり着けるよう，今後とも努力いたします．新規に開発したシンチレータ材料の高エネルギー X 線検出特性の評価につきましては，高エネルギー加速器研究機構の岸本俊二准教授，日本原子力研究開発機構の春木理恵博士，放射線医学総合研究所の錦戸文彦博士と共同で行いました．パルスイオンビームを用いた研究については，日本原子力研究開発機構の田口光正博士，木村敦博士，倉島俊博士と共同で研究を進めています．また，新規材料の分光に関しましては，九州工業大学の柳田健之准教授と藤本裕博士との共同で行っています．また，本研究は科学研究費や JST 先端計測プロジェクトからの補助と，東京大学大学院工学系研究科原子力専攻，高エネルギー加速器研究機構，理化学研究所，日本原子力研究開発機構，分子科学研究所の各種加速器施設の共同利用により成し遂げられました．

〈参 考 文 献〉

1) K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, K. Asai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 194 (2002) 207.
2) K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, H. Shibata, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 4370.
3) K. Shibuya, M. Koshimizu, H. Murakami, Y. Muroya, Y. Katsumura, K. Asai, Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) L1333.
4) S. Kishimoto, K. Shibuya, F. Nishikido, M. Koshimizu, R. Haruki, Y. Yoda, Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 261901.
5) 越水正典, 渡邉翔太郎, 澁谷憲悟, 浅井圭介, 応用物理, 77 (2008) 681.
6) M. Koshimizu, S. Watanabe, K. Shibuya, Y. Muroya, K. Asai, Radiat. Phys. Chem., 78 (2009) 1026.
7) M. Koshimizu, H. Kitajima, T. Iwai, K. Asai, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 5717.
8) Y. Sun, M. Koshimizu, R. Haruki, F. Nishikido, S. Kishimoto, K. Asai, submitted to Appl. Phys. Lett.
9) K. Kimura, J. Wada, Phys. Rev. B, 48 (1993) 15535.
10) K. Kimura, W. Hong, Phys. Rev. B, 58 (1998) 6981.
11) K. Kimura, J. Kaneko, S. Sharma, W. Hong, N. Itoh, Phys. Rev. B, 60 (1999) 12626.
12) K. Kimura, S. Sharma, A.I. Popov, Radiat. Meas., 34 (2001) 99.
13) K. Kimura, S. Sharma, A.I. Popov, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 191 (2002) 48.
14) M. Koshimizu, K. Asai, H. Shibata, J. Lumin., 94-95 (2001) 407.
15) 越水正典, 浅井圭介, 放射線化学, 71 (2001) 22.
16) M. Koshimizu, K. Asai, K. Kimura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 212 (2003) 376.
17) K. Onodera, M. Koshimizu, K. Asai, Radiat. Phys. Chem., 78 (2009) 1031.
18) M. Koshimizu, K. Onodera, F. Nishikido, R. Haruki, K. Shibuya, S. Kishimoto, K. Asai, J. Appl. Phys. 111 (2012) 024906.
19) 矢羽々夏奈, 越水正典, 柳田健之, 藤本裕, 春木理恵, 錦戸文彦, 岸本俊二, 浅井圭介, 放射線化学, 95

(2013) 27.
20) M. Koshimizu, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yamazaki, K. Watanabe, A. Uritani, K. Fukuda, N. Kawaguchi, S. Kishimoto, K. Asai, Appl. Phys. Express, 6 (2013) 062601.
21) H. Masai, T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, T. Yoko, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 191906.

〈著 者 略 歴〉

越水 正典： 平成 11 年 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻修士課程修了， 平成 15 年 同中途退学，平成 14 年 日本学術振興会特別研究員，平成 16 年 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻助手，平成 19 年 同助教， 平成 23 年 同准教授.

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 5 回

産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
小林 慶規*
東北大学高等教育開発推進センター/東北大学大学院理学研究科
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 fifth article concerns the formation, relaxation and chemical properties of excited molecules. 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 5 回は，放射線分解中間体である励起分子の生成，緩和，化学的性質について説明する．（全 7 回の連載を予定．第 5 回–第 7 回は 1 つの章を 3 回に分けて掲載．）

1　放射線分解中間体と放射線化学素過程

すでに述べたように，高速の荷電粒子による物質の物理化学的変化は，入射粒子による電子のイオン化および励起によって開始される．$\leq 10^{-15}$ s というきわめて短い時間の経過後，初期生成活性状態のうちの最も不安定なもの（たとえば，凝縮物質を問題にするならば，プラズモン）の崩壊が起こる．このあと，すべての物質において普遍的な一連の化学活性第一世代生成物（P_1）が生成する．これらは，種々の励起分子，イオンラジカルそして非電離電子であり，過剰なポテンシャルあるいは運動エネルギーをもっているため，反応性が高く，短寿命である．これらの生成物およびさらにそれから派生する活性種（次世代の生成物 P_2，P_3，...）は，互いに，あるいは，マトリックス物質およびそこに含まれている添加物と反応して，安定な放射線分解最終生成物となる．個別の中間体の反応を「素過程」と呼ぶ．放射線分解で生成する中間体の性質は，その生成方法によらない．中間体自身は，通常の化学過程（熱化学過程）に関与することもできる（中間体は濃度が低いため，その観測は困難である）．

この章では，主な種類の一次生成物，中間体さらにこれらが関与する物理化学過程の一般的な特徴について述べる．

1.1　励起分子

物質を構成する原子および分子の励起は，放射線と物質との主要な相互作用の一つである．励起は，一つ以上の電子がその基底準位から分子，原子あるいはイオンの第一イオン化ポテンシャルより低い別の準位へ遷移する過程である．それゆえ，励起される原子や分子自身は，分解することなく，そのまま保たれる．電子励起のエネルギーが分子の第一イオン化ポテンシャルをこえていれば，超励起状態と呼ばれる状態が生じる（原子の場合の同様な状態には，自動イオン化状態という名称がつけられている）．超励起状態は，二

Foundations of Radiation Chemistry –Early Processes of Radiolysis– by V. M. Byakov and S. V. Stepanov, Part 5
Yoshinori Kobayashi* (*Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*), Toshitaka Oka (*Center of the Advancement of Higher Education / Graduate School of Science, Tohoku University*),
〒305–8568 茨城県つくば市梅園 1–1–1 産業技術総合研究所 つくば中央第二事業所
TEL: 029–861–4886, FAX: 029–861–5683,
E-mail: y-kobayashi@aist.go.jp

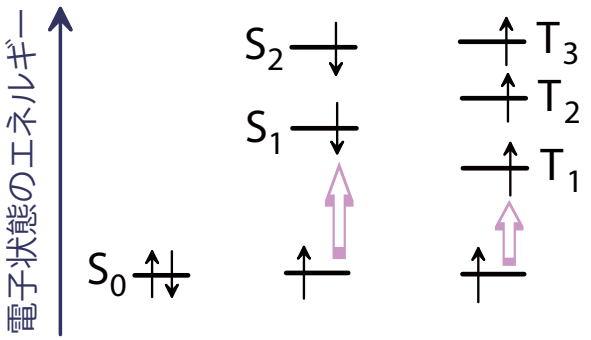


Figure 1　分子の電子状態と電子スピン配列のエネルギーダイアグラム．

つの電子の同時励起または原子内電子の高い分子軌道への遷移により生じる．

分子の電子励起の結果，二つの不対電子が別々の軌道に入った状態が形成される．これらの電子のスピンは，反平行配列（一重項状態）あるいは平行配列（三重項状態）のどちらかをとる（図 1）．

励起分子 M の記号は小さい星印で，M* などとして示す．超励起状態の記号は，小さい星二つで，M** などとなる．スピン多重度は，左側に相当する数字で示す（^{1}M* と ^{3}M* は，それぞれ，励起分子の一重項および三重項励起状態である）．[*1]

分子の種々の電子状態の表現に，しばしば，これらの状態のエネルギー準位ダイアグラムが用いられる．図 1 に，その例が示されている．この図では，一重項状態（S_0，S_1，S_2，...）と三重項状態（T_1，T_2，T_3，...）がエネルギーの増加する順に示されている（S_0 は一重項基底状態）．T_0 という状態は（酸素のようないくつかの常磁性分子を除いて）存在しない．しばしば，T_1 状態は S_0 と S_1 の間の位置を占める（図 1）．いくつかの分子の一重項励起状態と三重項励起状態の例を図 2 に示す．

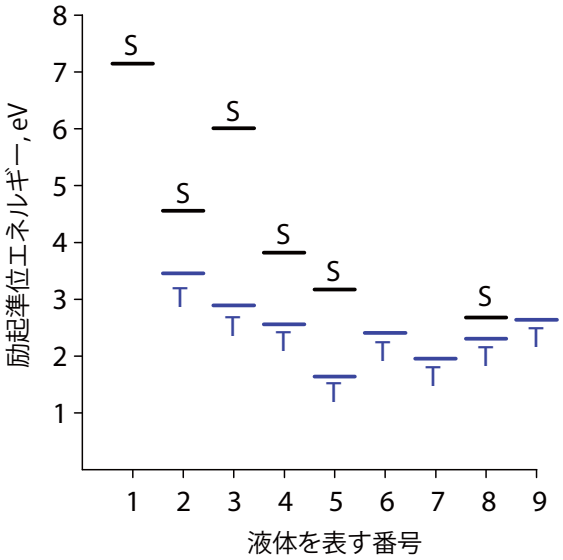


Figure 2　いくつかの分子の一重項（S）および三重項（T）励起エネルギー準位．1：ヘキサン，2：ベンゼン，3：2–ブテン，4：ナフタレン，5：アントラセン，6：シス–スチルベン，7：トランス–スチルベン，8：ジアセチル，9：ターフェニル．

放射線分解で生じる励起分子は，種々の電子状態（S_i，T_i）をとるだけでなく，それぞれの電子状態とともに，さまざまな振動状態もとる．振動準位は，ふつう記号 ν_0，ν_1，ν_2 などで表示される．電子励起状態に結びついた振動準位を，電子基底状態の振動準位と区別するために，通常，文字 ν に細い線をつけて，ν_0'，ν_1'，... のようにする（図 3 参照）．

1.1.1　励起状態形成の基本経路

1. 分子 M の直接励起

$$\mathrm{M} \rightsquigarrow \mathrm{M}^* \qquad (1)$$

光化学的な励起では，最も低い電子励起状態への遷移が起こるが，放射線化学的励起過程では，ふつう，高い励起状態や超励起状態（基底状態に比べて，10 eV–30 eV エネルギーが高い）が形成される．たとえば，*n*-ヘプタンをエネルギー 70 eV の電子線で照射した場合，エネルギーの約半分が励起に使われる．このうち，75% が超励起状態の生成によって失われ，残りの 25% だけが分子の第一イオン化より低い準位への励起に使われる（$I_1(n\text{-}C_7H_{16}) \approx 9.2$ eV）．

2. 陽イオン・電子対と陽イオン・陰イオン対の中性化

$$\mathrm{A}^+ + \mathrm{e}^- \left(\mathrm{e}^-_{\mathrm{solv}}\right) \rightarrow \mathrm{A}^* \qquad (2)$$

$$\mathrm{A}^+ + \mathrm{B}^- \rightarrow \mathrm{A}^* + \mathrm{B} \qquad (3)$$

反応 (3) において，ふつう，陰イオンから陽イ

[*1] 多重度（ラテン語で，「たび重なる」を意味する multiplex から）は，原子あるいは分子の全スピンの可能な空間的な配列数で，s をスピン量子数とすると，多重度=$2s+1$ となる．

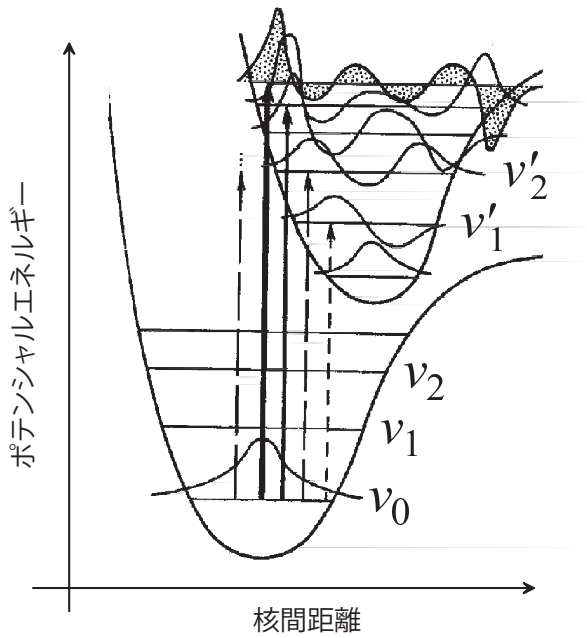


Figure 3　フランク・コンドンの原理の量子力学的な説明．図は，基底状態と第一電子励起状態における二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線を示している．励起状態のエネルギー曲線は，励起電子の空間分布が広がっているために，核間距離が大きくなっている．このため，太い直線で示されているような，振動励起状態への垂直遷移の可能性が最も高くなる．

オンへの電子移動と陽イオンへの励起の局在化が起こる．この場合，励起エネルギーは，大きな値（8 eV）にも達する中性化のエネルギーで決まる．このため，中性化により，高い励起状態が生じることがある．陽イオンと電子の中性化では，陽イオンと陰イオンによる中性化より，大きなエネルギーが発生する．非極性物質（炭化水素）では，イオンの溶媒和エネルギーが小さいので，極性媒質より中性化で生じるエネルギーが大きい．

3. 励起マトリックス分子 M^* からのエネルギー移動による添加物分子 S の間接的な励起

$$M^* + S \rightarrow M + S^* \qquad (4)$$

4. イオン化が可能なほど高くないエネルギーをもったホット電子と溶質分子 S との相互作用．S の電子励起エネルギーが溶媒分子 M の電子励起のしきい値より低い場合に，起こる．

$$e^{-*} + S \rightarrow S^* + e^- \qquad (5)$$

ハイゼンベルクの不確定性原理 $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$ から，一つの原子あるいは分子から別の原子あるいは分子へのエネルギー移動に必要な時間の下限を見積もることができる．分子内の電子の結合エネルギー程度のエネルギー ΔE の移動には，電子の振動の周期と同程度の時間が必要であり，10^{-16} s–10^{-15} s である．一方，原子の変位を伴うすべての分子内の変化，つまり，結合の伸直は，その速度が原子の慣性と原子間に作用する力によって制限されるため，結合の基準振動の周期と同程度の時間を要求する．多くの種類の分子振動（結合の伸縮，直線分子の屈曲など）において，その周期は比較的狭い時間範囲 10^{-14} s–2×10^{-13} s にある．したがって，分子内の電子遷移の際，原子核の運動エネルギーと位置は実際上変化しない．この法則は，**フランク・コンドンの原理**として知られ，振動準位への励起は分子の基底状態とほぼ同じ核間距離で行われる．これから，遷移は二つのポテンシャルエネルギー表面をつなぐ垂直の直線で示すことができる．図 3 において，最も確率の高い遷移が太線で示されている．この遷移は，最も低い振動状態（$v = 0$）が最大の重なりをもつ励起状態へと起こる．

実際，高速の荷電粒子の影響下での電子の「垂直」遷移は，励起についてだけでなく，分子のイオン化の際にも起こる．このため，電子衝撃法で測定されたイオン化ポテンシャルは，しばしば，「垂直」イオン化ポテンシャルと呼ばれる．

1.1.2　分子の電子活性化におけるスピン多重度の保存

電場と磁場の性質と強さは，座標系によって異なることが知られている．たとえば，ある座標系で磁場が存在しなくても他の座標系では磁場が存在するということがあり得る．速度 v で運動している電荷とともに運動している座標系で磁場が存在しない場合，$v << c$（c は光の速度）であれば，静止系での磁場は，

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c} \qquad (6)$$

となる．これに対し，$v << c$ であれば，電場 **E** は，どちらの座標系でも実質的に同じである．

H がゼロでないことと関連して，一つの問題が生じる．電子がイオン化あるいは励起に十分なエネルギーを受け取った場合，その磁気モーメントの向きが変化

することはないのだろうか？

以下に述べるように，原子からの電子のたたき出し（イオン化）に十分な力が作用したとしても，電子の磁気モーメントの方向が大きく変化することはない．このため，イオン化あるいは励起軌道への遷移によって，電子のスピンは変わらないとみなすことができる．

電子が小さな磁気モーメント $\mathbf{M}$ をもっているとして，$\mathbf{M}$ の向きを変えるのに十分な力が作用できるかを調べてみよう．電場が電子に時間 t だけ作用すれば，電子はエネルギー $(eEt)^2/(2m)$ を獲得する．イオン化あるいは励起の際に電子には $\mathrm{Ry} = me^4/\hbar^2$ 程度のエネルギーが伝えられる．こうして，積 Et は $me/\hbar$ 程度になる．原子の外殻電子の平均速度は $e^2/\hbar$ である．飛行しているイオン化粒子の電場 E が電子の磁気モーメントに作用することによってもたらされる力のモーメントの平均値は，

$$\frac{e^2}{c\hbar}E\frac{e\hbar}{mc} = \frac{e^3E}{mc^2} \tag{7}$$

程度である．電子のスピンの向きが角度 π 変化するには，力は角運動量を $\hbar$ 程度変化させなければならない．このために必要な時間 T は関係式

$$T\frac{e^3E}{mc^2} \sim \hbar \quad \text{つまり} \quad T \sim \frac{\hbar mc^2}{e^3E} \tag{8}$$

から求められる．こうして，

$$\frac{t}{T} \sim \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 = \alpha^2 \sim 10^{-4} \tag{9}$$

となる．ここで，$\alpha = 1/137$ は微細構造定数である．この関係は，イオン化および励起過程において，電子のスピンの方向が（反対向きに）変化する確率が非常に小さいことを意味している．

実際上すべての分子がいくつかの例外を除いて一重項基底状態，つまり，電子のスピンが完全に対になっている状態にあるため，上の結果から分子の電子活性化で得られる自由イオン・電子対あるいは互いに結合したイオン・電子対，励起分子などの生成物もまた一重項状態で生成することになる．

1.1.3 励起状態の緩和

励起状態の変化は，いわゆるヤブロンスキスキームによって明瞭に表される（図 4）[*2]．$S_0 \to S_4$ は高い励起状態への遷移を示している．後者の準位からの特徴的な過程として，内部転換がある．これは，同じ多重度をもったより低い励起状態への無放射遷移，すなわち，一重項–一重項（図 4 における $S_4 \to S_1$）および三重項–三重項という変化である．高い状態から低い状態への内部転換は，速い過程であり，その継続時間は $\sim 10^{-13}$–10^{-12} s である．反対に，より低い励起状態から基底状態への内部転換（$S_1 \to S_0$）は，ずっとゆっくりとしか起こらない．

励起エネルギー失活の別の過程は，系間交差（intersystem crossing）である．これは一重項励起状態からより低い三重項状態への遷移で，図 4 の $S_1 \to T_1$ に相当する．異なる多重度をもつ状態間の変化であるため，系間交差は確率が低い．そのため，S_1 の寿命は長い．

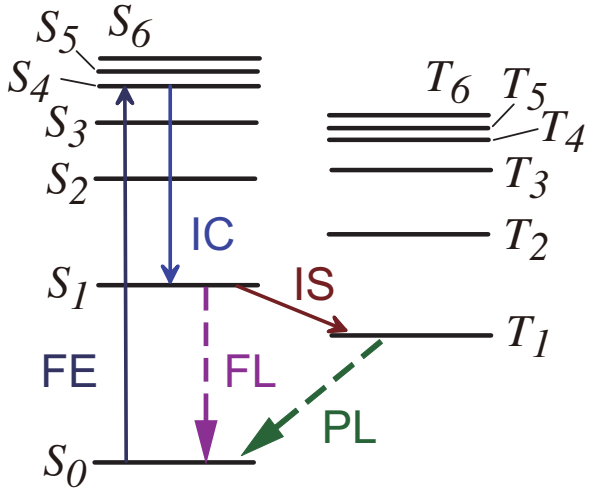


Figure 4　エネルギー準位のヤブロンスキダイアグラム．FE：一次励起，IC：内部転換，IS：系間交差，FL：蛍光，PL：りん光．

次に重要なエネルギー損失経路は解離である．

$$\mathrm{M}^* \to \mathrm{M}_1^* + \mathrm{M}_2^* \tag{10}$$

この場合，励起エネルギーと結合の解離エネルギーの差が励起分子破片（原子，ラジカルなど）の運動エネルギーとして現れる．これらの「ホット」な破片の反応性は，熱エネルギー粒子と比べて高い．たとえば，気相中の励起酸素原子の室温における次の反応

$$\mathrm{O}^* + \mathrm{H}_2 \to \mathrm{OH} + \mathrm{H} \tag{11}$$

の速度は，基底状態の酸素原子が関与する同じ反応の 10^4 倍も大きい．水素の「ホット」原子 H^* は，有機化

[*2] アレクサンドル・ヤブロンスキ（1898-1980）：ポーランドの物理学者．

合物の放射線分解における H_2 の生成において重要である．

励起分子の解離にともなって，重い粒子から軽い粒子（H 原子）が飛び出す場合，過剰エネルギー $\Delta E = E_1^* - D$（E_1^*：分子の最低励起準位，D：分子の解離エネルギー）の大部分は軽い粒子の方が受け取る．軽い粒子（H 原子）の運動エネルギーは，ΔE の減少とともに小さくなる．このため，解離で生成する水素原子の反応による生成物も変化する．

励起分子の解離生成物は，その多重度に依存する．一重項励起分子からは，原則として分子生成物が生じる．三重項励起分子は，通常，フリーラジカルに分解する．

$$\text{c-}C_6H_{12}^{s} \xrightarrow{10^{-9}\ \text{s}} H_2 + C_6H_{10}$$

$$\text{c-}C_6H_{12}^{t} \xrightarrow{10^{-4}\ \text{s}} H + C_6^{\bullet}H_{11}$$

気相中の種々の飽和炭化水素の光分解の実験は，一重項励起分子の崩壊の基本的経路が水素分子の脱離であることを示した．これらの実験は，凝縮相における飽和炭化水素の放射線分解が三つの基本的な過程で起こることを間接的に示している．

$$RH \rightarrow \begin{cases} R + H \\ R' + R'' \\ M' + H_2 \end{cases}$$

最後の反応は，一重項励起分子によって生じる．

この他のエネルギー損失のルートは

- 分子間衝突による脱活性化
  電子励起エネルギーの移動（衝突によるエネルギーの散逸）
- 振動緩和
  励起粒子の振動エネルギーの衝突相手粒子の運動エネルギーへの変化．振動緩和によるエネルギー損失過程は，凝縮相で特に有効である．
- 異性化反応
  模式的に以下のように示される過程．

$$ABC \rightarrow ACB$$

- 無放射失活

$$M^* + M \rightarrow M + M$$

- 光子放出による失活
  1) 蛍光（持続時間 ~10^{-9} s–10^{-8} s），2) りん光（持続時間は，数秒まで）

$$M^* \rightarrow M + h\nu$$

蛍光の機構は，図 5 に，模式的に示されている．光子の吸収により，分子は，S_0 状態から S_1 状態に遷移する．その結果，原子振動も励起される．周囲の分子が比較的小さな振動エネルギーの一部をたやすく受け取ることができるため，気体，溶媒，固体では媒質との衝突によって，振動状態が変化し，励起分子は，階段を下りるように次第に低い振動準位へと移っていく．分子が自身の最も低い振動状態に達すると，次のような現象が起こり得る．第一に，溶媒が電子のエネルギーをもちさることによる励起分子の失活．このためには，溶媒分子のエネルギー準位が励起された分子のエネルギーと一致していることが必要である．この条件が満足されれば，溶媒への共鳴エネルギー移動が生じ，その後，このエネルギーは熱運動として失われる．第二の特に重要な失活の経路は，低い電子励起状態 S_1 からの蛍光である．この場合，分子は光子の放出によりエネルギーを失い，より低い電子状態に遷移する．このような遷移で放出される放射は蛍光と呼ばれる．蛍光遷移の確率は，周囲の媒質へのエネルギー移動を含む無放射失活と発光の競争によって決まる．

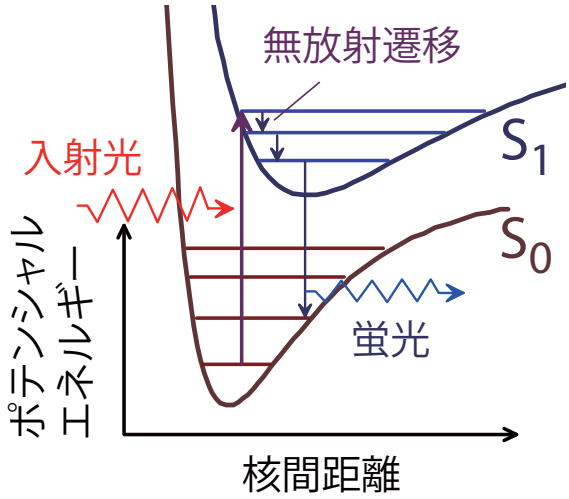


Figure 5　蛍光過程と吸収および蛍光スペクトルの「鏡像関係」．蛍光スペクトルは長波長側にシフトすることがわかる．

超励起分子 AB^{**} の寿命は 10^{-14} s–10^{-12} s であり，次のような変化を受ける．

- 自動イオン化（遅延イオン化）

$$AB^{**} \rightarrow AB^{+} + e^{-} \tag{12}$$

- 電子励起破片への崩壊

$$AB^{**} \rightarrow A^{*} + B^{*} \tag{13}$$

- 中性ラジカルへの崩壊

$$AB^{**} \rightarrow R_1 + R_2 \tag{14}$$

- 分子生成物への崩壊

$$AB^{**} \rightarrow Pr_1 + Pr_2 \tag{15}$$

- イオン対の形成

$$AB^{**} \rightarrow A^{+} + B^{-} \tag{16}$$

全イオン化過程における超励起状態の自動イオン化の寄与は，直接イオン化と同程度である．

1.1.4 励起分子の変化と有機化合物の耐放射線性

イオンと励起分子の収率の比を実験的に求めることは，今のところ，困難と考えられている．水素の場合のモデル計算でのこの収率の比は，1:1 である．励起分子がどのように変化するかによって，少なくともいくつかの化合物の放射線分解が大きく影響されると考えることができる．

ベーテの理論から，原子（あるいは分子）がエネルギー E_j の j 番目の状態に励起される確率は，f_j/E_j に比例する．ここで，f_j は基底状態から j 番目の状態への遷移の振動子強度である．$1/E_j$ という因子により価電子の励起が有利と考えられるが，しかし，実際は，j の増加とともに分子の f_j も増加する場合があり，高い準位の遷移が多く生じる．たとえば，n–ヘプタン中のベンゼンでは，$f_1 \approx 10^{-3}$（$\lambda_1 \approx 2000$ Å），$f_2 \approx 0.1$（$\lambda_2 \approx 2100$ Å），$f_3 \approx 0.79$（$\lambda_3 \approx 1900$ Å）である．こうして，励起分子のかなりの部分ははじめから高い準位にある．高い励起状態にある分子の割合は，励起エネルギーが第一イオン化ポテンシャルより大きい「超励起状態」によってさらに増大するが，それでも，電子が分子から引き離されることはない．

多くの励起分子において，過剰電子エネルギーは，互いに重なりあったポテンシャル曲面をもつ電子および振動エネルギー状態のおかげで，原子核の振動エネルギーに容易に変換される．ポテンシャル曲面の重なった部分において，光の放射を伴わないより高い電子励起状態からより低い状態への遷移が可能であり，過剰エネルギーは振動エネルギーに転換される．「内部転換」と呼ばれるこの過程では，強く励起された分子はいくつかの段階をへて低い励起状態へと変化する．このとき，10^{-13}–10^{-12} s の時間にわたって，多重度が保存される（つまり，高い一重項状態から低い一重項状態へ，あるいは，高い三重項状態から低い三重項状態へと変化が起こる）．

上記の過程において個々の結合に蓄えられた振動エネルギーによって，分子の解離が起こり得る．液体では，次の事情のため振動によってもたらされる崩壊の効率が大きく低下する．液体では，強く励起された分子から周囲の分子への振動エネルギーの移動が起こり，室温に相当する 10^{13} s^{-1} の程度の衝突頻度では，内部転換で生じた振動エネルギーは即座に再分配される．したがって，一次励起を受けた分子に振動エネルギーが蓄えられることはほとんどない．

高い励起状態からの分子の分解確率は，内部転換による無放射遷移の確率と比べて小さく，解離は低い励起状態から生じる．このような低い準位が存在するならば，放射線分解の生成物と効率は分子の最初の最低励起準位 E_1^* とこの分子の解離エネルギー D のエネルギー差 ΔE によって決まる．$\Delta E = E_1^* - D < 0$ では，低い励起状態からの解離は起こりにくく，この物質は高い耐放射線性をもつことになる（V. V. ヴォエヴォツキーと Yu. N. モーリン，1962）．

励起脂肪族炭化水素分子の解離の際，高いエネルギー準位からの遷移により，多くのエネルギーが放出される（図 2）．エネルギーの大部分は，最も軽いフラグメントである水素原子に与えられる．これによって，重いフラグメントとの再結合が回避され，分子状水素の収率が高くなる（$H + RH \rightarrow H_2 + R$）．

反対に，$\Delta E = E_1^* - D \sim 0$ となる芳香族分子からは，「ホット」原子は発生せず，解離水素原子は生じないことになる．上に述べた仮説によれば，多くの共役結合をもつ分子は全く放射線による分解を受けないことになる．実際には，全く分解がおこらないということはないが，収率は小さい．

このように単純な考えで何故芳香族化合物の放射線分解で生成する水素分子が比較的少なく，脂肪族化合物では多いのかが説明できる．例として図 6 にシクロヘキサンへのベンゼンの添加による水素の収率の減少が示されている．変化の非直線的な特徴から，ベンゼンが放射線分解からシクロヘキサンを防御することがわかる．芳香族物質は単にそれ自身が高い耐放射線性を有するだけでなく，別の物質に混合されると防御作用を示すのである．

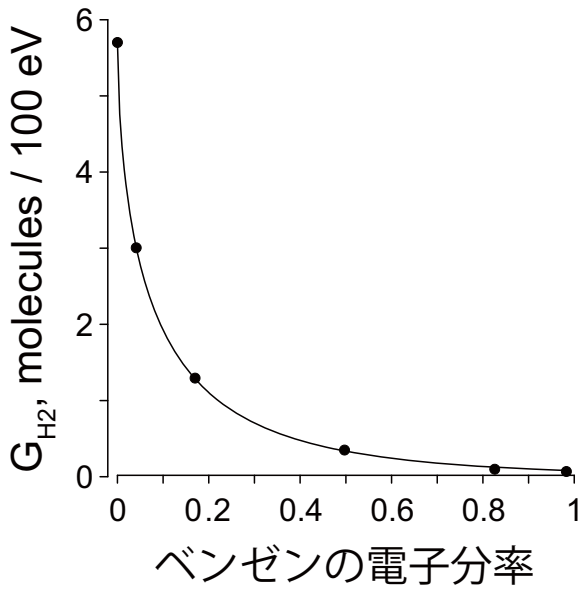


Figure 6　シクロヘキサン–ベンゼン混合物中におけるベンゼンの電子分率の増加に伴う分子状水素の収率の減少（Patric W. N., Burton, M., J. Phys. Chem., V. 58, p. 424, 1954）.

1.1.5　励起分子の化学的性質

分子の化学的性質は，本質的に最も弱い結合に関与する電子に依存する．基底状態においてこれらの電子は対になっており，このため，二つの分子が接近すると，系のポテンシャルエネルギーは，通常，電子殻の反発により増大する．それゆえ，反応を生じさせる（系の新しい配置を可能にする）には，上記の反発を克服するのに十分なエネルギーを与える必要がある．

励起状態分子は，次の理由で反応性が大きくなる．

1. 励起された電子と軌道に残った電子は対になっていない．このため，不対電子をもつ分子（ラジカル）の不対電子軌道が励起分子の不対電子軌道と重なり合えば，容易に結合が形成される．
2. 励起電子が存在する軌道は，より大きな空間領域を占める．そのため，電子の結合は弱く，近くに存在する求電子試薬分子の攻撃を受けやすい．
3. 電子励起により化学結合が弱くなる．励起分子では非励起分子に比べて原子核間の結合が弱く，衝突により，励起分子は非励起分子に比べてはるかに容易に分解する．

多原子分子において，非局在化した π 軌道電子が励起されるかあるいは励起により結合電子が π 軌道に行き着くと，二つあるいはそれ以上の原子の間で電子分布の再配列が起こる．このような励起が温度上昇によって生じることはほとんどない．したがって，照射によって，反応が引きおこされるだけでなく，その生成物も通常の反応によるものとは異なってくる．

励起分子が基底状態にある分子より反応しやすいということは，励起された一重項分子についてだけでなく，三重項分子に対しても正しい．三重項状態は，一重項状態と比べて，およそ百万倍，照射に伴う脱活性化が起こりにくいという特徴がある．

電子励起によって生じるもう一つの興味深い現象は，芳香族化合物の酸性および塩基性の変化である．これらの化合物の酸性および塩基性は，芳香環内の電子分布に大きく依存し，電子吸引性あるいは供与性の置換基の導入によって変化することが知られている．芳香族分子が励起されると，置換基を導入した場合よりも大きな電子分布の変化が生じるため，その酸性や塩基性も変化する．酸分子が励起されると陽子を与えやすくなることから，より酸性が強くなると予想される．また，塩基分子が励起されると，陽子と結合しにくくなり，その結果，塩基性が弱くなると考えられる．

励起分子のイオン化ポテンシャル I_1^* は，非励起分子のイオン化ポテンシャル I_1 より励起エネルギー E^* だけ小さい．

$$I_1^* = I_1 - E^*$$

反対に，電子親和力 EA は，励起エネルギーの分だけ大きくなる．

$$EA^* = EA + E^*$$

電気陰性度は I_1 と EA の和の半分であり，基底状態および励起状態の分子に対して同じである．

$$EN = \frac{I_1 + EA}{2} = EN^*$$

〈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の時期があったとのこと）．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ダイナミクス，ポジトロニウム化学．

Figure 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–2012 年 産業技術総合研究所計測標準研究部門研究室長，現在，計測フロンティア研究部門上級主任研究員，2013 年–東北大学金属材料研究所非常勤講師．専門：材料分析，放射線化学，陽電子科学．趣味：軽いランニング，将棋．

岡 壽崇： 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，日本原子力研究開発機構，早稲田大学，大阪大学を経て，現在，東北大学高等教育開発推進センター/東北大学大学院理学研究科助教．専門：高分子物性，量子ビームを用いた材料分析．趣味：ウインタースポーツ，ラグビー観戦ほか．

書　評

「絶対微小 日常生活を量子論で理解する」
マイケル・D・フェイヤー著，丑田，吉信訳

量子力学は，放射線化学会のほとんどの人が学生の時にそれを理解しようと，あるいは講義の際に多くの学生に理解させようと苦労してきたことと思う．特に放射線化学の分野では，イオン化・励起等の原子分子の振る舞いを明らかにする領域から，その応用領域として材料系や筆者が対象としている生体系まで，量子力学の概念は必要であることは言うまでもない．

量子力学を理解する大きな壁は高度な数学を用いること，そして量子力学で使う概念がわたしたちの目に見える世界で通る常識とは非常に違っている点に挙げられる．その観点から数式を使わずに書かれた本は古くから多く出版されている．例えばブルーバックス「量子力学の世界」片山泰久著，講談社，1967 があり，現在読み返してみても量子力学の奥底にある面白さに感動する．それに対して本著「絶対微小」“Absolutely Small” はこれまでに書かれたものとは全くスタイルが異なる本であることを強調したい．第 1 章–第 3 章まで導入部分として古典力学に基づく現象，サイズ，波動について書かれており，古典力学と比較しながら量子力学とは起きる確率の分布状態を算出し，それを理解できるようにする理論と結論している．第 4 章–第 6 章では，光電効果，光は波動なのか粒子なのか，ハイゼンベルグの不確定性原理，第 7 章–第 9 章の光子・電子の説明から井戸型ポテンシャルと水素原子と量子力学の最初の導入部分へと続く．ここでは量子論の概念がかなり丁寧に述べられている．第 6 章の光子の大きさからハイゼンベルグの不確定性原理にいたる説明のところで書かれている運動量固有状態の記述は，筆者がこの本の中でこんな表現があったのかと改めて認識した部分である．この本の後半は量子力学から化学の世界へと導いており，軌道や結合の概念を説明している．著者の M. Fayer の研究分野がレーザーを用いた分子（低分子から蛋白質まで）のダイナミックスと，筆者と研究分野が比較的近いせいか難なく読むことができた．またこの本の大きな特徴として，この本のタイトルとして「日常生活を量子論で理解する」とあるように，日常生活で見られる現象を量子論で説明している．例えば，この本の最初の文章「なぜサクランボは赤く，ブルーベリーは青いのか」という問いが本文中で何度も繰り返されており，また二酸化炭素の温室効果やトランス脂肪酸は有害であるといった話題も書かれている．

どちらかと言えばこの本は量子力学・量子化学の入門書というよりも，これから化学を学ぶ学生の大学初年度向けの副読本という感じである．また化学式の苦手な文系の化学の教科書にも使えるのではないかと思う．

翻訳書は，よく英語を直訳しているため，読者がその内容を理解できず，少し立ち止まって考えてしまう場合が多くみられる．しかしながら本書は全くそれを感じさせずに，一気に読める内容になっており，訳者の丑田先生らの努力がうかがえる．また同時にこれほど分厚い著書を翻訳し，出版までの大変な時間と労力に対して頭が下がる．

放射線化学はその研究の性質上，あるいは投稿した雑誌のレフリーからのきびしいコメントをもらった際に日々の勉強不足を実感し，もう一度ここの部分を勉強し直してみようとか，思うのは筆者だけではないと思う．ここで紹介した本以外にも放射線化学会の先生の執筆された本として「物質科学のための量子力学」市川恒樹著，三共出版，2002 がある．この本は講義のプリントを基に執筆されたものであるが，例題・演習が末尾にあり，分かりやすい説明と具体的な課題が明確に述べられている点で，これも薦めたい本である．

書籍情報：単行本:403 ページ，化学同人 (2013/6/28), ISBN-10:4759815465

(大阪大学 産業科学研究所　　小林 一雄)

海外レポート

The 28th Miller Conference in Radiation Chemistry 参加報告

2013 年 3 月 14 日から 19 日までの 6 日間，イスラエルの死海湖畔にて The 28th Miller Conference in Radiation Chemistry が，Sara Goldstein と Israel Zilbermann を Chair として行われた．Miller Conference は，1959 年から隔年でイギリスやその他ヨーロッパ各国で開催され，教育と放射線化学の促進を目的として行われている歴史と権威のある放射線化学の国際会議で，欧州だけでなく，米国，アジアなど世界中の科学者が参加した．今回は死海の湖畔が会場として選ばれ，最先端の研究が報告され，議論や意見の交換がなされた．ヨーロッパを中心に，北米，アジアなどから約 90 名が参加し，42 件の口頭発表，5 件の若手研究者講演，31 件のポスター発表が行われた．ナノ粒子，固液界面の放射線化学，水素発生，放射線化学初期過程，グラフェンやレスベラトロールなどの新しく脚光を浴びている物質の放射線化学などについての報告がなされ，熱心な議論がなされた．

日本からは，大阪大学の吉田グループのみが参加した．今回は開催地がイスラエルということもあり，治安が悪い，爆弾テロが多い，情勢の悪いシリアが近いなど，様々な話がなされた．我々は行くと決めて「爆発するなら皆一緒だ」とか「いつもより高額の海外旅行保険に入ったから大丈夫」とブラックジョークを言いながら不安のままイスラエルに到着した．到着すると，ユダヤ教徒独特の衣装とあごひげ，読めないヘブライ文字以外他の国際会議と変わりなく，一切問題は無かった．会場はガードマンが居て立ち入りが制限された地区にあるリゾートホテルで，安全面・衛生面共に全く問題なかった．また死海ということで会議出席者の多くは水着を持って来ており，湖水が目に入ると激痛になるので多少の緊張感を伴いながら，筆者も同様に死海に浮かぶ体験をした．

17 日は一日エクスカーションで，エルサレムに行った．エルサレムは山の上の高原にあり，更に小雨が降ってとても寒かった．会場が暑かったのでそのギャップに驚き，寒い思いをした．エルサレムは，数えきれないほど他国の侵略を受けた街で，戦争で生命線となる水道と数千年前からある地下道を歩いた．ユダヤ教の聖地である「嘆きの壁」と旧市街を歩いてキリスト教の聖地である「イエスキリストの墓」を訪れた．こういった宗教の聖地を訪れる時は，とても緊張し，また複雑な気持ちになる．我々のように観光で来ている人の隣で，真剣に祈る人，涙を流す人が居るわけで，記念写真など撮っていいのだろうか？ 信者の気持ちを逆撫でしないか？ と複雑な気持ちになった．ヨーロッパとは違った，長い歴史を感じ，帰りのバスで死海の渓谷を通った時も，ローマの軍勢やイエスキリストもここを通ったと思うと非常に感慨深かった．

筆者は，15 日にフェムト秒パルスラジオリシスによるドデカンラジカルカチオンの研究の最新の成果をポスター発表した．ドデカン中の放射線化学初期過程についてロシアのモスクワ大学の Feldman 先生，フランスの CEA の J. P. Renault 先生とアメリカのノートルダム大学 J. LaVerne 先生と議論できてとても有意義だった．また，イオン液体についてアメリカの BNL の J. Wishart 先生が講演され，溶媒和過程について議論することができ有意義だった．

Photo 1　会議会場の様子

Photo 2　エクスカーションの様子

(大阪大学 産業科学研究所　　近藤 孝文)

海外レポート

3rd Asian Congress of Radiation Research 参加報告

平成 25 年 5 月 10 日–13 日に北京で開催された 3rd Asian Congress of Radiation Research（ACRR2013）に参加した．本会議はアジア放射線研究連合（Asian Association for Radiation Research）が 4 年に 1 度主催する放射線研究に関する会議であり，2005 年（広島，日本），2009 年（ソウル，韓国）に次ぐ 3 回目の会議であった．参加者は約 250 人で，そのほとんどがホスト国の中国から，あとは日本やインド，韓国，英国，カザフスタン等からの参加であった．

北京には成田空港から 3 時間半のフライトで到着した．若干心配していた例の微粒子は前日までの雨で全て下に落ちたのか，北京の天気は快晴であった．会期中は連日の真夏日であったが湿度が低いためか日本ほど暑さを不快に感じなかった．空港から約 50 分タクシーで移動して今回の滞在先のホテルに到着，チェックイン後，すぐにホテルに隣接している北京国際会議中心（Beijing International Convention Center）で会議のレジストレーションを行った．夕食までに少しだけ時間があったので，ホテルから歩いて行ける距離にあった北京国家体育場（オリンピックスタジアム，通称「鳥巣」）を見学した．夕食時には，本会の日本からの参加者である田川先生・吉田先生・楊先生・室屋先生（阪大），勝村先生（東大），鷲尾先生（早大），岡（東北大）の 7 名が勢揃いした．

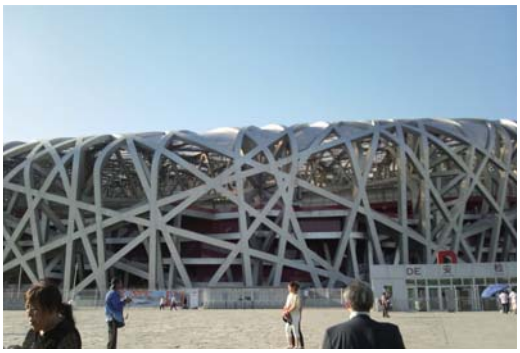


Photo 1　鳥巣

初日は Opening ceremony の後，放射線化学（田川先生）・放射線影響・放射線防護・放射線治療に関する基調講演が夕方までびっしりと詰まっていた．2 日目午前中の放射線化学のセッションでは，鷲尾先生，吉田先生，Maolin Zhai 先生（北京大）や Mingzhang Lin 先生（中国科技大）らの，基礎から応用に渡る幅広い範囲の講演を拝聴した．一口に「放射線化学」といっても非常に学際的な学問分野であることを改めて感じた．実質的に 2 日半の会期，さらにパラレルセッションで会場が 3 つに分かれてしまったこともありそれほど多くの講演を聴くことはできなかったのが残念だったが，コーヒーブレイクや食事時間に放射線影響についての話を聴くことができ有意義な学会であった．

本誌第 95 号 49 ページの「勝村庸介氏，岡 壽崇氏，AARR Award 授賞」で紹介された通り，勝村先生と岡はそれぞれ AARR Award と AARR Young Scientist Award を受賞することになっていた．授賞式および受賞スピーチは最終日午前中の Closing ceremony の前に予定されていた．受賞スピーチが初めてだったため，5 分という限られた時間内にどれだけの情報を詰め込むか，構成はどうか，内容に不備はないか等，ホテルの部屋に戻るとそればかり考えていた．数 10 回の推敲の後，結局は関係者に対する謝辞に時間を割き，あとはこれまでやってきた研究を紹介するという，典型的なスピーチに落ち着いた．

Photo 2　授賞式の記念写真

会議の翌日には原子力機構 先端基礎研 放射線作用基礎過程研究グループで 1 年間同室であった Jing Peng 先生（北京大）の招きで Zhai 先生の研究室を訪問し，勝村先生，室屋先生と岡の 3 人がセミナーで講演した．生体高分子損傷に関する講演をしたところたくさん質問をしてもらい恐縮だった．講演後に ^{60}Co の γ 線照射装置を見学し，昼食をとった後に帰国した．

次回（2017 年）の ACRR はカザフスタンの首都アスタナで開催予定とのことである．次回も参加したいが，4 年後のことよりもまずは 2 年後の 2015 年に京都で開催される 15th International Congress of Radiation Research（ICRR2015）を是非成功させたい．

(東北大学　　岡 壽崇)

ラドテックアジア 2013 報告

ラドテックアジアは Radiation Process に関連する科学技術と産業応用に関連した講演及び展示会を含んだ総合的な国際会議であり，今回で 13 回目となる．過去，東大名誉教授の田畑米穂先生を中心にはじめられた 1986 年に東京で開催された CRCA（紫外線・電子線硬化技術国際会議）をその第一回目と位置付けられており，その後，日本，中国，マレーシアなどで開催が行われてきた．2000 年代に入り，2001 年に中国昆明で，2003 年には横浜で，2005 年には上海，2007 年にマレーシアの Kuantan でそれぞれラドテックの国際会議が開催されてきた．2009 年は日本において開催予定であったが，第 12 回のラドテックは折からのリーマンショックの影響を受けて延期せざるを得なくなり，それから 2 年遅れて 2011 年に横浜で開催された．今回のラドテックアジア 2013 はこれに引き続く第 13 回の大会であり，中国上海の上海光大会展中心国際大酒店（写真 1）にて，5 月 20 日から 24 日にかけて開催される運びとなった．

Photo 1　会場となった上海光大会展中心国際大酒店

会期については，日本の発想とは少し異なる形をとっていた．すなわち，研究発表会は 5 月 21 日から 23 日にかけて行われ，展示会は 5 月 22 日に開会し，5 月 24 日に終了する形となっていた．また，さらに 5 月 20 日には中国国内のラドテックチャイナのドメスティックミーティングが開催されるなど，一週間にわたってイベントが続く形となっていた．また更に，ラドテックチャイナは今年発足 20 周年を迎え，今回のラドテックアジアの開催前日（5 月 20 日）に，研究会と 20 周年の記念イベントが行われ，当初より出席した筆者にとっても得難い経験をすることとなった．また筆者は今回，ラドテックのアジア地区の組織である，ラドテックアジアオルガニゼーションの副会長となっているため，ラドテックアジア 2013 の Co-Chair の立場での参加となっていた．

さて，実際の学会の概要であるが，これが中国ということなのかもしれないが，当方は 21 日のラドテックアジア国際会議の出席が目的で渡航したが，飛行機の都合等で 19 日午後に現地に入った．この日の夕刻にラドテックチャイナの会長，USTC（中国科学技術大学）の Shi 教授から連絡が入り，20 日に開催のラドテックチャイナ設立 20 周年記念イベントに参加し，ラドテックアジアの代表（その時点では筆者は副会長，Shi 教授がラドテックアジア組織の会長）として挨拶を行うよう要請があった．想定外のイベントに少々驚かされたが，記念イベントに参加し，ラドテックチャイナの歴史に触れることができた．

またこの日の午後にはラドテックインターナショナルの委員会が開催され，ラドテックノースアメリカ代表（David Harbourne 氏），ラドテックヨーロッパ代表（David Helsby 氏）及び，Shi 教授，ラドテックジャパン会長（折笠輝雄氏）及び筆者が会合に参加して，組織運営についての議論が行われた．特に各地区の開催時期について，相互に調整が必要であることで意見の一致を見た．Minute については，後日 Harbourne 氏が作成し，各メンバーに配布することとなった．

Photo 2　ラドテックアジア国際会議開催セレモニーの様子

5 月 21 日は朝 8 時半からラドテックアジア 2013 の公式セレモニーが開催された（写真 2）．Nie 教授（北京化工大学）の司会で，中国側主催者，Harbourne 氏，Helsby 氏，折笠氏，そしてラドテックアジアの副会長として，鷲尾より，それぞれ開会に際しての挨拶を行った．その後，プレナリーセッションに入り，各ラ

ドテックより市場動向や最新技術についての紹介が行われた．

午後は 2 会場に分かれ，テクニカルセッションが開催された．ここでは UV 装置の最新情報や開始剤の進展など，具体的テーマで突っ込んだ議論が行われていた．なお，筆者の個人的感想になるかもしれないが，中国の研究者の英語能力の進歩と，講演内容の充実には，かなり驚かされた．以前は英語にならない英語，サイエンスにならない講演などが多々見受けられたのだが，今回は英語もパワーポイントも非常にわかりやすく仕上げられていたと同時に，講演の内容も相当に考え抜かれたものになっていた．正直，この人々と真正面から勝負するとなると，人の数が相当脅威になると感じざるを得なかった．逆に彼らを仲間に引き入れることの重要性を実感した学会でもあった．

なお，以下に本学会の参加者等及び展示会についてデータを示しておきたい．

参加者は約 400 名で，中国国内を中心に 190 の研究組織，会社からの参加があったとのこと．参加者の国籍は中国を中心に，日本，韓国，シンガポール，インド，マレーシア，アメリカ，ドイツ，イタリア，オーストリア，スイス，イギリス，香港，台湾などであり，ペーパーの数は 84 件（口頭発表 63 件，ポスター発表 21 件）であった．

また，展示会は中国における第 5 回の国際展示会として同じホテルで 5 月 22 日–24 日にかけて開催された．展示は 3000 m^2 の広さを持つ会場でおこなわれ，62 組織（会社及び大学）から，会期中に 2,300 人の参加者があったとのことである．展示会では 5 月 22 日朝，会場入り口でオープニングセレモニーが盛大に行われ，鷲尾も開会挨拶及びテープカットに一役買った（写真 3）．

Photo 3　展示会開催セレモニーの様子

(早稲田大学　　鷲尾 方一)

第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会 参加報告（1）

2013 年 7 月 3 日から 5 日にかけて東京大学弥生講堂（写真 1）で開催された，第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会について報告させていただきます．

Photo 1　会場となった弥生講堂

発表会では，153 件の口頭発表と 31 件のポスター発表が行われました．一番大きな会場である一条ホールでは，3 日間を通じて「福島第一原発事故関連」のセッションが開かれ，β 線・γ 線測定，食品・線量測定，環境・生態，除染技術の 4 つの区分で計 34 件の口頭発表が行われました．また，同会場で行われた 3 つの特別講演，2 つのパネル討論においても 1 つずつ福島第一原発からの放射線物質の放出が取り上げられており，この問題に対する取り組みについて見識を広げる良い機会となりました．中でも印象に残ったのは，2 日目に行われたパネル討論「福島第一原子力発電所事故により放出された放射性ヨウ素の環境分布の再構築と被曝線量評価に向けて」です．東京大学の鶴田治雄氏，松崎浩之氏，JAEA の茅野政道氏からそれぞれ空間線量モニタリングデータ，土壌サンプル，シミュレーションによる放射性ヨウ素の拡散の検討・評価について，放医研の栗原治氏から初期内部被曝線量について，長崎大学の長瀧重信氏からは放射性ヨウ素と甲状腺についての発表が行われたのち，聴衆を含めた質疑応答・意見交換が行われました．このパネル討論で私が感じたことは，分野を超えた研究者の交流の必要性です．パネル討論の中で意見が出たように，最終的には，放射性ヨウ素の環境拡散の情報と確認された内部被曝の情報を統合し，それをもとに被曝推計を行ったり，事故の影響評価に生かすことが求められていると思います．そのためには，今後，原子力や環境，医学の研究者が知恵や知見を共有していくことが不可欠であり，今回のようなセッションがそのきっかけになることを期待しています．

ところで私は現在，溶融塩の放射線分解というテーマで研究を行っており，今回の発表会で口頭発表をさせて頂きました．私にとって初めての外部発表ということもあり大変緊張しましたが，質疑を通じて今後の研究への糸口を得ることができ，大変有意義な経験でした．私も参加した「放射線効果」のセッションは初日の午前中に弥生講堂内の会議室で開かれ，9 件の口頭発表（パルスラジオリシス：4 件，高分子への照射効果：3 件，シミュレーション：2 件）が行われました．パルスラジオリシスの発表は高温水・超臨界水，高分子ヒドロゲル，高濃度 NaBr 水溶液，溶融塩を対象としたものでした．高濃度 NaBr 水溶液の報告は Br^- をプローブとした OH ラジカルの挙動解明を意図したものであり，シミュレーションによる発表（スパー反応）と連動して行われ，大変珍しかったように思います．高温水・超臨界水，高分子ヒドロゲルではピコ秒での現象について報告がされました．ピコ秒パルスラジオリシス実験に必要なフェムト・ピコ秒レーザーが小型化してきているという話を聞いており，今後，高速反応をターゲットとした研究が多くなるのではないかと思いました．高分子への照射効果では，宇宙空間での利用を想定した真空中でのポリイミドフィルムのイオン照射効果や，強誘電ポリマーへの電子線照射による電気的特性の発現などが報告されました．基礎現象の追求という側面が強かったパルスラジオリシスの発表に対して，高分子への照射効果の発表では実用を意識したものが多く，この分野のカバー範囲の広さを実感しました．「放射線効果」のセッションの発表は，東京大学勝村研，早稲田大学鷲尾研，大阪大学産業技術研究所からの発表であり，9 件中 7 件が学生による発表でした．来年以降，このセッションへの参加者が増加・多様化し，より活発なものになっていくことを願っています．

(東大院工　雨宮 拓也)

第 50 回アイソトープ・放射線研究発表会 参加報告（2）

7 月 3 日から 5 日にかけて,「第 50 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．今回は，第 50 回という記念すべき年にあたり，第 50 回記念特別セッションが設けられ，元日本アイソトープ協会常任理事の池田長生先生の講演および，ノーベル物理学賞受賞者の小林誠先生の講演がありました．今回参加した研究発表会についての感想等をご報告します．

「陽電子消滅セッション」は，7 月 4 日に行われました．会場のセイホクギャラリーは，開放的で木のぬくもりが感じられるシックな建物で，弥生キャンパスの新緑に包まれ，東京の真ん中にいる事を忘れさせてくれました．会場内は，開始時刻からたくさんの陽電子研究者でほぼ満員でした．研究発表会全体で 153 件の口頭発表がありましたが，そのうちの 26 件が陽電子セッションでした．本会の開催時期が各種学会の端境期である事，多くの学協会が共催・協賛し放射線にまつわる様々な分野の話が聞ける事，私の専門である陽電子科学の研究者が一堂に会す事などから，毎年参加しています．また，学生の参加登録料が無料である事も大きな魅力の一つです．あと，申し込みと要旨の締め切りがもう少し遅ければ，完璧なのですが．

今年私は，「AMOC 法による Ar ガス中での Ps 生成過程の研究」のタイトルで口頭発表しました．AMOC 法とは，Age-Momentum Correlation 法の略称で，消滅 γ 線のエネルギーと消滅時刻を同時に測定する手法です．Ar ガス中で消滅した陽電子の消滅 γ 線を解析し，低エネルギーでの原子分子相互作用の素過程の解明を目指しています．希ガス中の陽電子消滅寿命の研究は古くから行われてきましたが，我々は，寿命と同時に各消滅時刻での消滅 γ 線のドップラー拡がりを観測し，陽電子の減速過程，ポジトロニウム（Ps）生成過程の詳細を初めて明らかにしました．意気込んで発表しましたが，反応は今一つでした．プレゼンテーションにまだまだ課題があるようです．我々と全く違う手法ですが，東京理科大の長嶋先生を中心とするグループにより，磁場の影響を一切受けない環境下での低速陽電子–Ar 散乱全断面積の測定についての発表がありました．従来，陽電子ビームによる全散乱断面積測定では，統計を上げるためビーム軸に沿って磁場を掛けていたが，断面積を過小評価する恐れがありました．彼らの実験はこの点を改善し，より正確な値を得る事ができました．全断面積は，陽電子と物質との相互作用を知る上で重要な基礎データです．今後，精密な理論計算や，我々の陽電子消滅実験との比較が行われます．また，高エネルギー加速器研究機構のグループからは，陽電子ビームの技術を活かして，中性粒子であるポジトロニウムビームの開発や，反射高速陽電子回折などの新しい研究の発表がありました．京大原子炉では陽電子ビーム施設が計画されており，高輝度の陽電子ビームによる新しい研究が期待されます．

陽電子以外のセッションで眼を引いたのは，前年度より開設された,「東電福島第一原発事故関連」のセッションでした．23 件の口頭発表が行われた他，パネル討論やポスター発表もありました．放射性物質による環境や人体への影響について老若男女問わず注目されていることが伺えます．なかでも，土壌中にはたくさんの放射性 Cs が存在し，土壌中に含まれる放射性 Cs の除染が社会的な問題になっています．しかし，土壌中には様々な鉱物が含まれることや，同じ鉱物中においても Cs の吸着するサイトが何種類か存在するため，Cs と特異的に吸着するサイトの特定が困難です．現状では全ての鉱物がまとめて除去されており，非効率な除染作業が行われています．この問題について，東京学芸大の佐藤先生を中心とするグループが陽電子消滅セッション内で行った発表が印象に残っております．同グループは，土壌中に含まれる放射性 Cs の吸着サイトの原因として考えられている，無機層状化合物スメクタイト粘土鉱物中で AMOC 計測を行っていました．陽電子の消滅 γ 線から，土壌鉱物中の空隙の大きさと空隙近傍の元素情報をもとめ，層間に別の層が挿入された局所構造に Cs が吸着することを突き止めていました．

陽電子を使った研究は，原子分子衝突等の基礎分野から，非破壊内部空孔測定や物質の表面構造の測定等の社会的な必要性のある応用分野まで，研究テーマが多岐にわたっています．この研究発表会を通じて，陽電子は，新たな研究分野を開拓する可能性を秘めているということを再認識しました．私自身も，陽電子の新たな一面を見出し，新たな研究分野を切り開ければと考えております．

(東北大院理　佐野 陽祐)

第 56 回放射線化学討論会プログラム

【日　程】平成 25 年 9 月 27 日（金）–29 日（日）
【場　所】広島大学学士会館（東広島キャンパス）
（広島県東広島市鏡山 1 丁目 2-2）
http://www.hiroshima-u.ac.jp/top/access/higashihiroshima/index.html
【主　催】日本放射線化学会
【共　催】日本化学会
【開催概要】日本放射線化学会は，放射線化学に関する物理・化学及びその他の分野の研究者相互の連絡をはかり，放射線化学の基礎的ならびに応用的研究の発展に寄与することを目的に活動しており，標記討論会は，本学会の年会に位置づけられるもので，放射線化学の基礎，応用及び関連分野の研究発表を主として行います．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，放射線化学との境界領域を含むものとします．
【事務局】広島国際大学保健医療学部診療放射線学科
林 慎一郎
〒739–2695 広島県東広島市黒瀬学園台 555–36
Tel: 0823–70–4587, Fax: 0823–70–4542
E-mail: jsrc56@hs.hirokoku-u.ac.jp
URL：http://www.hirokoku.jp/hr/jsrc56/index.html
運営・実行・プログラム委員会
林 慎一郎（広国大），吉田 啓晃（広大院理），駒口 健治（広大院工）

【プログラム】
9 月 27 日（金）【第 1 日目】
学士会館 2F レセプションホール

開会の挨拶（9:55 〜 10:00）

口頭発表 1（10:00 〜 11:00）
座長：大島明博（早大理工・阪大産研）

1O-01　水中におけるフェムト秒オーダーでの電離電子のダイナミクス
○甲斐健師 [1], 横谷明徳 [1], 鵜飼正敏 [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）

1O-02　超臨界水の放射線分解反応初期過程
○室屋裕佐 [1], 勝村庸介 [2], 林銘章 [3], Jean-Paul Jay-Gerin[4], 古澤孝弘 [1]（1: 阪大産研, 2: 東大院工, 3: 中国科技大, 4: シャーブルック大）

1O-03　海水相当の高濃度 NaCl 水溶液中でのスパー内反応
○端邦樹 [1], 塙悟史 [1], 笠原茂樹 [1], 塚田隆 [1], 室屋裕佐 [2], 山下真一 [3], 勝村庸介 [3]（1: 原子力機構, 2: 阪大産研, 3: 東大院工）

1O-04　Formation of H_2, O_2 and H_2O_2 in the Water Radiolysis under Boiling Condition
○楊爽 [1], 勝村庸介 [1], 松浦千尋 [2], 広石大介 [1], Phantira Lertnaisat[1], 山下真一 [1], 岩松和宏 [1]（1: 東大院工, 2: 科学技術社会研究所）

=== 休憩（15 分）===

口頭発表 2（11:15 〜 12:00）
座長：近藤孝文（阪大産研）

1O-05　パルスラジオリシス法で見る一酸化窒素と金属タンパク質との反応
○藤川麻由, 小林一雄, 古澤孝弘（阪大産研）

1O-06　塩化リチウム‐塩化カリウム混合溶融塩の放射線分解
○雨宮拓也，山下真一，広石大介，勝村庸介（東大院工）

1O-07　臭化物イオン水溶液の放射線分解：反応機構とモル吸光係数の再評価
○ 前橋佑樹 [1], 岩松和宏 [1,2], 山下真一 [1], 田口光正 [2], 勝村庸介 [1]（1: 東大院工, 2: 原子力機構）

=== 昼食（60 分）===

口頭発表 3（13:00 〜 14:00）
座長：室屋裕佐（阪大産研）

1O-08　エタノール中の溶媒和電子生成過程の温度依存性
○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）

1O-09　フェムト秒パルスラジオリシス法を用いたアルコール中の電子の溶媒和過程における反応性の研究
○樋川智洋, 法澤公寛, 近藤孝文, 神戸正雄, 菅晃

一, 楊金峰, 小方厚, 吉田陽一（阪大産研）

1O-10　紫外フェムト秒パルスラジオリシスの開発とドデカンアルキルラジカルの観測
○近藤孝文, 室屋裕佐, 井河原大樹, 樋川智洋, 法澤公寛, 神戸正雄, 菅晃一, 楊金峰, 柴田裕実, 小林仁, 小方厚, 田川精一, 吉田陽一（阪大産研）

1O-11　パルスラジオリシスによるポリスチレンの放射線化学初期過程の研究
○神戸正雄, 井河原大樹, 近藤孝文, 菅晃一, 楊金峰, 榎本智至, 大島明博, 遠藤政孝, 田川精一, 吉田陽一（阪大産研）

=== 休憩（15 分）===

口頭発表 4（14:15 〜 15:00）
座長：平出哲也（原子力機構）

1O-12　アト秒パルスラジオリシス実現に向けた超短パルス電子ビーム発生
○野澤一太, 菅晃一, 楊金峰, 小方厚, 近藤孝文, 神戸正雄, 法澤公寛, 小林仁, 吉田陽一（阪大産研）

1O-13　極短バンチ生成用 RF-Gun の現状
○小柴裕也 [1], 水柿将貴 [1], 坂上和之 [1], 鷲尾方一 [1], 黒田隆之助 [2], 高富俊和 [3], 浦川順治 [3]（1: 早大理工研, 2: 産総研, 3: 高エネ研）

1O-14　カプトン中陽電子寿命の電場効果
酒井弘明 [1]，峯井俊太郎 [1]，○平出哲也 [1,2]，大島永康 [3]，小林慶規 [3]，木野村淳 [3]，鈴木良一 [3]（1: 茨城大, 2: 原子力機構, 3: 産総研）

=== 休憩（15 分）===

口頭発表 5（15:15 〜 16:00）
座長：山本洋揮（阪大産研）

1O-15　高分子レジスト材料のフェムト秒パルスラジオリシス
○井河原大樹, 神戸正雄, 近藤孝文, 田川精一, 樋川智洋, 榎本智至, 楊金峰, 法澤公寛, 菅晃一, 小方厚, 吉田陽一（阪大産研）

1O-16　パルスラジオリシス法によるポジ型塩素系電子線レジストの反応機構の研究
○保坂勇志 [1], 坂本瑞樹 [1], 大山智子 [2], 榎本智至 [3], 大島明博 [3], 鷲尾方一 [1], 田川精一 [3]（1: 早大, 2: 原子力機構, 3: 阪大産研）

1O-17　微細加工に伴う ZEP レジストの自由体積変化
○大島明博 [1,2], 日名田暢 [1], 岡壽崇 [3], オロークブライアン [4], 鈴木良一 [4], 大島永康 [4], 鷲尾方一 [1], 田川精一 [2]（1: 早大理工研, 2: 阪大産研, 3: 東北大院理, 4: 産総研）

=== 休憩（15 分）===

口頭発表 6（16:15 〜 17:00）
座長：神戸正雄（阪大産研）

1O-18　主鎖分解型電子線レジストにおけるラフネス形成機構に関する研究
○山崎智陽, 山本洋揮, 古澤孝弘（阪大産研）

1O-19　立体規則性が異なる PMMA のレジスト性能に関する研究
○中村紘貴 [1], 大山智子 [2], 大島明博 [1,3], 田川精一 [3], 鷲尾方一 [1]（1: 早大理工研, 2: 原子力機構, 3: 阪大産研）

1O-20　Photocatalyzed Self-Cleaning Cotton Fabric with TiO_2 Nanoparticles Covalently Immobilized by Radiation Induced Graft Polymerization
○ Jingye LI, Ming YU, Ziqiang WANG, Linfan LI（Shanghai Institute of Applied Physics）

理事会（17:30〜）
学士会館 2F

9 月 28 日（土）【第 2 日目】
学士会館 2F レセプションホール

口頭発表 7（9:00 〜 10:00）
座長：前山拓哉（理研）

2O-01　放射線橋かけセルロース誘導体ヒドロゲル中での放射線化学反応
○山下真一 [1]，MA Jun[2]，MARIGNIER Jean-Louis[2]，廣木章博 [3]，田口光正 [3]，MOSTAFAVI Mehran[2]，勝村庸介 [1]（1: 東大院工, 2: パリ南大物理, 3: 原子力機構）

2O-02　ヒドロキシプロピルセルロースを母材とする

ポリマーゲル線量計の開発～重粒子線治療での利用を目指して～
○廣木章博 [1], 田口光正 [1], 山下真一 [2], 村上健 [3]
(1: 原子力機構, 2: 東大院工, 3: 放医研)

2O-03　イオン液体中の天然多糖類の放射線架橋に関する研究
○木村敦, 長澤尚胤, 田口光正（原子力機構）

2O-04　炭素線照射におけるゲル線量計の LET 依存性
○前山拓哉 [1], 福西暢尚 [1], 石川顕一 [1,2], 深作和明 [1,3], 古田琢哉 [1], 高木周 [1,2], 野田茂穂 [1], 姫野龍太郎 [1], 福田茂一 [4]（1: 理研, 2: 東大院工, 3: 碑文谷病院脳神経外科, 4) 放医研）

=== 休憩（15 分）===

口頭発表 8（10:15 ～ 11:15）
座長：廣木章博（原子力機構）

2O-05　放射能汚染焼却灰中の水溶性放射性セシウム固定化剤の開発
○市川恒樹 [1,2], 山田一夫 [2], 大迫政浩 [2]（1: 北大, 2: 国環研）

2O-06　Effect of Hydrogen injection in PWRs
○ Phantira Lertnaisat, Yosuke Katsumura, Satou Mukai, Ryuji Umehara, Yuichi Shimizu, Masaru Suzuki（東大院工）

2O-07　セシウム用吸着材の量産化技術の開発
○保科宏行, 笠井昇, 植木悠二, 佐伯誠一, 柴田卓弥, 岩撫暁生, 瀬古典明（原子力機構）

2O-08　水溶液-ゼオライト混合系での照射による過酸化水素分解挙動の反応解析–1. 過酸化水素のゼオライトへの吸着と放射線分解–
○熊谷友多（原子力機構）

=== 休憩（15 分）===

総会（11:30～12:00）
学士会館 2F レセプションホール

=== 昼食（60 分）===

受賞講演 1（13:00～13:40）
座長：平出哲也（原子力機構）
奨励賞：「固体シンチレーション機構の探求と新規高性能シンチレータの創出」
越水正典（東北大）

受賞講演 2（13:40～14:20）
座長：河内宣之（東工大）
学会賞：「希ガス液体の放射線効果の研究」
月出章（高知大）

=== 休憩（10 分）===

依頼講演 1（14:30～15:20）
座長：富永孝宏（広国大）

2I-01　兵庫県立粒子線医療センターの現状と粒子線治療の普及について
須賀大作（兵庫県立粒子線医療センター／ひょうご粒子線メディカルサポート）

=== 休憩（10 分）===

依頼講演 2（15:30～16:20）
座長：笛吹修治（広国大）

2I-02　加速器 BNCT 時代を見据えての基礎・臨床研究の展開
鈴木実（京都大学原子炉実験所附属粒子線腫瘍学研究センター）

ポスター発表（16:30～18:10)
学士会館 2F ロビー

懇親会 (19:00～)
HAKUWA ホテル

9 月 29 日（日）【第 3 日目】
学士会館 2F レセプションホール

口頭発表 9（9:00 ～ 10:00）
座長：駒口健治（広大院工）

3O-01　ポリ (4-ヒドロキシスチレン) のラジカルカチオンの脱プロトン反応
○須佐俊彦 [1], 岡本一将 [1], 石田拓也 [1], 山本洋揮 [2], 古澤孝弘 [2], 藤吉亮子 [1], 住吉孝 [1]（1: 北大院工, 2: 阪大産研）

3O-02　導電性高分子 (PEDOT/PSS) の電子線照射効果

○日名田暢, 大島明博, 鷲尾方一（早稲田大学理工学研究所）

3O-03　ポリチオフェン誘導体の導電性状態の安定性
○小泉均, 青山嘉憲, 畠山耕治, 向井拓馬（北大院工）

3O-04　放射線照射したポリエチレン不織布中のラジカル減衰挙動
○佐伯誠一[1], 岡屋慶子[1], 瀬古典明[1], 工藤久明[2], 勝村庸介[2]（1: 原子力機構, 2: 東大院工）

口頭発表 10（10:00 ～ 10:30）
座長：越水正典（東北大院工）

3O-05　高速炭素クラスターイオン照射によるアルミナからの発光過程の研究
○柴田裕実[1], 斎藤勇一[2], 千葉敦也[2], 山田圭介[2], 鳴海一雅[2], 的場史郎[2], 田口光正[2]（1: 阪大産研, 2: 原子力機構）

3O-06　EHD 液体 Novec7600 中の電気伝導
○伊藤健吾（帝京大学医療共通教育センター）

=== 休憩（15 分）===

口頭発表 11（10:45 ～ 12:00）
座長：吉田啓晃（広大院理）

3O-07　窒素 K 吸収端近傍 X 線吸収スペクトルの pH 依存性にみる水溶液ヌクレオチドの構造変化
○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]，横谷明徳[2]，藤井健太郎[2]，福田義博[2]，斎藤祐児[2]，鵜飼正敏[1]（1: 農工大学, 2: 原子力機構）

3O-08　軟 X 線分光による電子状態分析：有機溶媒中の水の相互作用による液体構造と電子状態変化
○徳島高[1], 堀川裕加[1], 貞包浩一朗[2], 高橋修[3], 辛埴[1,4]（1: 理研/SPring-8, 2: 立命館大理工, 3: 広大 ISSD, 4: 東大物性研）

3O-09　放射光真空紫外円二色性を用いた糖類の溶液構造解析
○松尾光一[1], 生天目博文[1], 谷口雅樹[1], 月向邦彦[2]（1: 広大放射光, 2: 広大サステナ）

3O-10　アミノ酸全 20 種核酸塩基全 5 種の広域光吸収スペクトル測定完結計画
桃木洋平[1], 石山公啓[1], 武中駿[1], 谷川能章[1], 岸為良[2], ○中川和道[1,2]（1: 神戸大院人間発達環境, 2: 神戸大発達科学）

3O-11　真空紫外線照射を停止した後も持続する反応を考慮した化学進化量子効率の決定
○石山公啓, 谷川能章, 中川和道（神戸大院人間発達環境）

若手ポスター賞授賞式（12:00～12:10）

閉会の挨拶（12:10～12:15）

ポスター発表
9 月 28 日（土）【第 2 日目】
学士会館 2F ロビー

16:30～17:20：奇数番号ポスターのコアタイム
17:20～18:10：偶数番号ポスターのコアタイム

P-01　マイクロ波バブルプラズマによるリグニンモデル分子の反応
○山瀬亮, 黒澤知里, 加賀俊樹, 古澤和才, 福村洋平, 石島達夫, 高橋憲司（金沢大理工）

P-02　マイクロ波バブルプラズマにより生成する OH ラジカルの反応
○加賀俊樹, 山瀬亮, 黒澤知里, 古澤和才, 福村洋平, 石島達夫, 高橋憲司（金沢大理工）

P-03　Inter-comparison of Primary G-values, and reaction sets and rates constant of water radiolysis for computer simulation
○ Phantira Lertnaisat, Yosuke Katsumura, Satou Mukai, Ryuji Umehara, Yuichi Shimizu, Masaru Suzuki（東大院工）

P-04　Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の合成とその成長
○吉田友紀[1], 竹村晃一[2], 池堂浩史[2], 辻正治[3]（1: 九大統合新領域, 2: 九大総理工, 3: 九大先導研）

P-05　低エネルギー電子線照射によるスチレン・マレイミド共重合体の合成
○中川清子, 関口正之, 柚木俊二（都立産業技術研究センター）

P-06　ヒトテロメア配列を持つ Quadruplex におけるグアニンカチオンラジカルの脱プロトン過程
○小林一雄, 古澤孝弘（阪大産研）

P-07　ポリ (4-ヒドロキシスチレン)(PHS) 濃厚溶液の脱プロトン反応の粘度効果
○石田拓也[1], 岡本一将[1], 山本洋揮[2], 古澤孝弘[2], 藤吉亮子[1], 住吉孝[1]（1: 北大院工, 2: 阪大産研）

P-08　リチウムガラスシンチレータの発光ダイナミクスの LET 依存性
○越水正典[1]，藤本裕[2]，柳田健之[2]，渡辺賢一[3]，岩松和宏[4]，木村敦[5]，倉島俊[5]，田口光正[5]，浅井圭介[1]（1: 東北大院工, 2: 九工大, 3: 名大院工, 4: 東大院工, 5: 原子力機構）

P-09　電子ビームグラフト法を用いたフッ素系高分子アクチュエータの開発
○竹中怜[1], 日名田暢[1], 大島明博[1], 柏倉美紀[2], 北島彰[2], 鷲尾方一[1]（1: 早大理工, 2: 阪大ナノテクノロジー設備供用拠点）

P-10　極端紫外光リソグラフィ用化学増幅型レジストの溶解過程に関する研究
○光安将騎，山本洋揮，古澤孝弘（阪大産研）

P-11　化学増幅レジストモデル溶液のパルスラジオリシス
○岡本一将[1], 山本洋揮[2], 古澤孝弘[2], 藤吉亮子[1], 住吉孝[1]（1: 北大院工, 2: 阪大産研）

P-12　軟 X 線による水和デオキシリボースの分解過程
○藤井健太郎, 泉雄大, 成田あゆみ, 横谷明徳（原子力機構）

P-13　実機適用型 Q-band マイクロ波誘電吸測定装置を用いた低圧ケーブルの経年劣化測定技術研究
○砂川武義[1], 山本幸[1], 治部仁之[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）

P-14　エキシマーランプによる窒素酸化物の分解・浄化プロセスに関する研究
○辻正治[1], 宇都慶子[1], 服部真史[1], 川瀬極[2], 加茂直大[2]（1: 九大先導研, 2: 九大院総理工）

P-15　量子ビームを用いたポリ乳酸微細加工体の作製
○大山智子[1], 日名田暢[2], 長澤尚胤[1], 大島明博[2,3], 鷲尾方一[2], 田川精一[3], 田口光正[1]（1: 原子力機構, 2: 早大理工, 3: 阪大産研）

P-16　真空内の液滴標的への高速イオンビーム照射および二次イオン質量分析システムの開発
○西尾達哉[1]，間嶋拓也[1]，北島謙生[1]，今井誠[1]，柴田裕実[2]，土田秀次[1]，伊藤秋男[1]（1: 京大院工, 2: 阪大産研）

P-17　DNA 及び DNA 関連分子の K 殻イオン化閾値領域における不対電子生成
○岡壽崇[1]，横谷明徳[2]，藤井健太郎[2]，鵜飼正敏[3]（1: 東北大, 2: 原子力機構, 3: 農工大）

P-18　ポリ（3-アルキルチオフェン）およびポリ（3-アルコキシチオフェン）の光劣化
○太田広樹[1], 五十嵐美野莉[2], 小泉均[3]（1: 北大院総化, 2: 北大工, 3: 北大院工）

P-19　ベンゾキノンの光化学反応の軟 X 線発光による観測
○山本一文[1], 吉田啓晃[1], 有高諒一[1], 堀川裕加[2], 徳島高[2], 平谷篤也[1]（1: 広大院理, 2: 理研播磨研）

P-20　軟 X 線励起フルオロベンゼンの解離反応における F 原子位置および数依存性
○岡本整[1], 吉田啓晃[1,2], 平谷篤也[1,2]（1: 広大院理, 2: 広大放射光）

P-21　水溶液-ゼオライト混合系での照射による過酸化水素分解挙動の反応解析-2. 水素発生と気泡形成の影響-
○熊谷友多（原子力機構）

P-22　MeV 重イオン衝突における多原子分子の多重電離–解離過程の相関測定
○吉田慎太郎[1]，間嶋拓也[1]，浅井達也[1]，今井誠[1]，柴田裕実[2]，土田秀次[1]，伊藤秋男[1]（1: 京大院工, 2: 阪大産研）

P-23　ダブルデッカーパルスラジオリシスの開発と応用
○菅晃一, 楊金峰, 小方厚, 近藤孝文, 神戸正雄, 野澤一太, 樋川智洋, 法澤公寛, 小林仁, 吉田陽一（阪大産研）

P-24　草木系汚染廃棄物の減容化への取り組み
○佐伯誠一, 保科宏行, 柴田卓弥, 植木悠二, 笠井昇, 瀬古典明（原子力機構）

P-25　早稲田大学パルスラジオリシスシステムの現状及び評価
○坂本瑞樹, 保坂勇志, 川内洋平, 坂上和之, 鷲尾方一（早大理工研）

P-26　卓上型真空紫外円二色性計測装置の開発と生体分子構造解析
○田中真人[1], 郡司康弘[2], 中川和道[3]（1: 産総研・計測フロンティア, 2: 東海大・総合理工学, 3: 神戸大・発達科学）

P-27　ヒスチジン薄膜の窒素 K 殻自然円二色性スペクトル
○泉雄大[1], 田中真人[2], 谷川能章[3], 桃木洋平[3], 岩井美樹[3], 武中駿[3], 石山公啓[3], 黒木美沙[3], 室隆桂之[4], 中川和道[3]（1: JAEA, 2: AIST, 3: 神戸大, 4: JASRI）

P-28　国民的素養としての放射線教育プログラム開発の現状
○武中駿[1], 中川和道[1], 足利裕人[2], 竹谷篤[3]（1: 神戸大院人間発達環境, 2: 鳥取環境大, 3: 理研）

P-29　包接型ラジオクロミックゲル検出器の開発
○笛吹修治, 吉岡宗徳, 林慎一郎, 富永孝宏（広国大）

P-30　重イオン照射によりメタノール中に生成するラジカル比の検討（1）○中川清子[1], 村上健[2]（1: 都産技研, 2: 放医研）

P-31　有機溶媒中のカゴ型シルセスキオキサンからの水素原子脱離挙動
○岡山竜大[1], 前田哲爾[2], 駒口健治[1], 今榮一郎[1], 播磨裕[1]（1: 広大院工, 2: 広大工）

P-32　長寿命ラジカルから評価したヒト細胞及びげっ歯類細胞の培地移動バイスタンダー効果の比較
加藤邦幸[1], 菓子野元郎[2], ○熊谷純[1]（1: 名大院工, 2: 大分大医）

(広島国際大学　林 慎一郎)

日本放射線化学会各賞選考結果の報告

2012 年度日本放射線化学会賞などの公募は 2012 年 12 月 31 日に締め切られた．規定に従うと，会長を委員長とし，委員長により委嘱を受けた理事若干名により選考委員会を構成することになっている．今回は，中川和道氏（神戸大学）と小林慶規氏（産総研）に委員を委嘱した（順不同）．選考結果を理事会に答申し，2013 年 3 月 25 日開催の理事会にて受賞者が決定された．

- 日本放射線化学会賞
  月出 章氏（高知大学医療学系）
- 日本放射線化学会奨励賞
  越水正典氏（東北大学工学研究科応用化学専攻）

以下において選考経過を述べる．

■日本放射線化学会賞

月出 章氏の研究業績は，「希ガス液体の放射線効果の研究」である．ここでいう放射線効果とは，放射線化学の中心的課題である LET 効果のことである．同氏は長年にわたり，希ガス液体を用いる放射線検出器（シンチレータ）の開発を目的として，LET 効果の研究に邁進した．その研究は実験と理論の両方を含んでいる．数けたにも及ぶ広い LET の領域にわたり，単位エネルギー付与あたりのシンチレーション収率を研究の対象にしたことは特筆に値する．さらに LET 効果を理解するために，シンチレーションの消光過程を電子–正イオン再結合過程，電子の熱平衡化過程，エネルギー移動過程，及び電離と励起密度の観点から論じたことは高く評価される．例えば，1983 年に Physical Review B に掲載された同氏が筆頭著者である論文 “Effect of ionization density on the time dependence of luminescence from liquid argon and xenon” の引用件数は 110 を超えている．同氏のこの分野における貢献の大きさを如実に示していると思われる．

また月出氏の研究成果は宇宙暗黒物質の探索に寄与している．すなわち暗黒物質の検出器として希ガス液体検出器が有力視されているが，その開発には，同氏の研究成果が，重要な役割を果たしている．長年にわたる同氏の研究成果が，放射線化学の枠内を超えて，このような形で他分野に大きな波及効果をもたらすことは，注目すべきことである．

以上のことより，月出氏の業績は，日本放射線化学会賞にふさわしいと判断され，理事会にて授賞が決定された．

■日本放射線化学会奨励賞

越水正典氏の業績は「固体シンチレーション機構の探求と新規高性能シンチレータの創出」である．同氏は，この 10 数年において，新しいシンチレータの開発を手掛けている．評価すべきはその発想である．すなわち材料科学，光物性，放射線物理・化学の基盤に立った開発を目指しており，試行錯誤的なアプローチによる開発手法とは一線を画そうとの意図が評価された．新しい観点として，

1a) Low-dimensional quantum confinement の効果（低次元にすると束縛エネルギーが上昇する）
1b) 無機・有機ハイブリッド構造
1c) 半導体ナノ結晶
2) LET 効果の基礎過程の解明

がある．2009 年に報告されたように，CsCl 中の $CsPbCl_3$ 半導体ナノ結晶からのシンチレーションの初観測に成功したことなど，越水氏は新しい発想に基づく組織的なシンチレータ開発研究により，着実に成果を上げつつある（Fast scintillation processes in CsCl crystals comprising semiconductor nanocrystals, M. Koshimizu *et al.*, Radiat. Phys. Chem., **78**, 1026 (2009)）．新規高性能シンチレータの創出に結びつくことを予感させる勢いがあり，越水氏の業績は日本放射線化学会奨励賞にふさわしいと判断され，理事会にて授賞が決定された．

(東京工業大学理工学研究科化学専攻　河内 宣之)

APSRC2014 のお知らせ

2014 年 9 月 8 日（月）から 9 月 11 日（木）（予定）にかけて，第 5 回アジア太平洋放射線化学シンポジウム（APSRC2014）が東京・東大・弥生講堂にて開催される予定である．

詳細は，2013 年 9 月の第 56 回放射線化学討論会の折りや，本誌次号（2014 年 3 月発行予定の第 97 号）などでお伝えする．

ウェブサイトを，http://www.nuclear.jp/˜apsrc2014/に開設し（随時更新予定），APSRC2014 事務局としての集合メールアドレスを，apsrc2014@nuclear.jp に開設したので，活用いただきたい．1st Circular も近日中に準備する予定である．

APSRC は 2006 年に中国で第 1 回が開催され，中国，日本，インドの 3 か国の順に開催され，次回は通算で第 5 回，日本では 2008 年の早稲田大学に次いで 2 回目の開催となる．

開催方法としての新しい試みは，本会の 2014 年の第 57 回放射線化学討論会と同時並行開催とすることである．

会員諸兄姉の御知恵を拝借したいと考えている．なにとぞご協力賜りたい．

(東京大学大学院工学系研究科　　工藤 久明)

本　会　記　事

第 98 回 日本放射線化学会 理事会議事録（案）

日時　平成 25 年 3 月 25 日（水）18:00–20:30
場所　東京工業大学 大岡山キャンパス 本館 1 階 48 号室
出席者　河内会長, 小林, 藤原, 田川, 勝村, 小嶋（拓）, 伊藤, 浅井, 山路, 中川（清）, 伊藤, 錦見, 平出（事務局）, 岡（事務局）
議題

1. 平成 27 年開催の ICRR について（河内会長）
   - 6 月 8 日に組織委員会が開かれプログラム委員会が組まれるので，その辺を目処に放射線化学会からプログラム案を出したい．積極的に案を出すと，採択してくれるだろう．（田川）
   - プログラム案の作成の音頭は吉田副会長にお願いする．プログラムの提案は田川先生か吉田先生に行う．（河内）
   - 会員全員にアナウンスをしたいので，案内文を吉田先生に作って頂く．（平出）

2. 前回議事録確認（事務局　平出）
   第 97 回理事会の議事録を確認した．

3. 平成 24 年度役員名簿確認（事務局　平出）
   役員名簿を確認した．

4. 平成 24 年度賛助会員名簿確認（事務局　平出）
   賛助会員が減少傾向であることが報告された．

5. 平成 24 年会計中間報告（平成 25 年 3 月 15 日現在）（事務局　平出）
   (a) 学生会員から正会員への移行がきちんとなされておらず，いつまでも学生会員で登録されている場合がある．学生にも正会員用の請求書を送り，学生であるという証拠を提出した会員は学生会員会費分を徴収することにしたところ，正会員が増加した．
   (b) 次回の総会に向けて，賛助会員費を変更することにしたい．賛助会員がメリットを感じるような体制にしたい．また以下のような意見があった．
      - 学会全体として何かの特徴を出す，例えば一般向けにサービスを行ってたくさんの人が参加するということを示す，というような取り組みが必要ではないか．（平出）
      - 賛助会員ではなく法人会員という名前にし，例えば学会などの参加費が必要になるイベントに対しては 2 人までは無料にする，というようなことを行っている学会もある．（小嶋）
      - 会則を変更することになるので，ワーキンググループを作って議論したい．会長と事務局でメンバーを選定する．（河内）
      - 中堅の先生にお願いした方がいいアイディアが出るのではないか．（田川）

6. 入退会一覧の確認（事務局　平出）
   入退会者のリストを確認した．

7. 会費滞納者の確認（事務局　平出）
   会費滞納者のリストを確認した．各大学や研究所毎の滞納者リストを作り，理事に送付して対応して貰うことになった．

8. 国際会議，シンポジウム，研究会準備状況
   (a) 企画委員会
   平成 24 年度の先端放射線化学セミナーの報告があった．また，平成 25 年 5 月 8 日に阪大産研で研究会を行うことが報告された．
   このような会を催した場合は，かならず Web やメールでアナウンスをし，場合に

よっては報告書を会誌に掲載する，ということを行いたい．（平出）

(b) APSRC-2014
勝村理事より，平成 26 年度は APSRC と討論会をジョイントで行うこと，会期は平成 26 年 9 月頃を予定していること，今年の 9 月頃に大まかな案を提案する予定であることが報告された．

9. 平成 25 年度放射線化学討論会の準備状況
広島国際大学主催で平成 25 年 9 月 27 日（金）–29 日（日）に開催する予定であることが報告された．

10. 若手の会 夏の学校について
阪大吉田研が幹事であることが確認された．

11. 編集委員会報告（小林）
(a) 95 号，96 号の状況，委員の交代の報告があり，委員の交代が了承された．
役員名簿には各委員会委員の名前も掲載されているが，委員会委員は役員ではないために別リストにすべきである，という意見が会長から出された．（今後，役員等名簿として示すことにした．）
(b) 著作権規程の変更（制定）が了承された．
小嶋理事より，著者の権利についての質問があった．過去の記事の取り扱いについて，HP などで特にアナウンスする必要はないとの見解が会長より出された．

12. 国際交流委員会報告（事務局　平出）
委員会の活動報告があった．

13. 各大学，研究機関近況報告
勝村理事より，原子力機構・高崎研から山下真一氏が東京大学の助教として着任したことが報告された．

14. 第 55 回放射線化学討論会報告（浅井）
第 55 回放射線化学討論会の報告があった．

15. 放射線化学会各賞選考結果の報告（河内会長）
学会各賞の選考結果の報告があり，了承された．

16. 放射線化学会各賞の見直し（河内会長）
- 会員条項（年数）を削るというような小手先の対処は良くない，前回の理事会でも結論が出なかったので委員会のメンバーを一新して再度検討してはどうか．（会長）
- 改訂後の賞を本当に受賞できるかどうかを心配する若手会員が多いのではないか．（小林）などの意見があり，土曜日に本件のみを継続して議論する臨時の理事会を開いて審議するために事務局がスケジュール調整を行うこととなった．（臨時理事会での継続審議の内容については以下を参照）

放射線化学会各賞の見直しに関する臨時理事会

日時　平成 25 年 4 月 27 日（土）14:00–
場所　東京大学 本郷キャンパス 8 号館 222 室
出席者　河内会長，中川（和），鷲尾，勝村，田川，関，浅井，山路，小嶋（崇），丑田，熊谷，吉田，伊藤，平出（事務局），岡（事務局）

学会賞の見直しのための委員会から出された新しい賞の案が大筋で了承され，今後の手続きについて，以下のように行うこととした．

- 引き続き中川前会長を中心に見直しの委員会で検討する．
- 理事会での了解は得られたので，次の総会で承認を得られるように準備を行う．
- 賞の名前は「日本放射線化学会 放射線化学賞」とする．
- 受賞資格は「本学会会員（賛助会員を含む）」とする．
- 推薦書の提出期限は 12 月末ではなく 11 月末にする．
- 推薦者は「受賞対象を客観的に評価できるものが望ましい」とし，その客観性は選考委員会で評価する．
- 選考が終わった時点で選考委員の名前は開示するが，選考経過は開示しない．
- 本日の意見をまとめて中川案の最終版をつくり，理事会メンバーに配布し、前もって議論してから 9 月の理事会に臨む．

本 会 記 事

平成 24 年度役員等名簿（平成 25 年 4 月 1 日現在）

会長	河内 宣之 （東工大院理工）	
副会長	吉田 陽一 （阪大産研） 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 （阪大産研） 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） 中川 和道 （神大院人間発達環境） 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） 林 慎一郎 （広島国際大）	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） 加藤 隆二 （日本大）
監事	市川 恒樹 （北大院工）	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（東北大高教セ）
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）	簇野 嘉彦 濱 義昌 （早大理工研） 南波 秀樹 （原子力機構・東海）
名誉会員	今村 昌 団野 皓文	近藤 正春
編集委員会	委員長：高橋 憲司 （金沢大工） 主任：工藤 久明 （東大院工） 越水 正典 （東北大院工） 武井 太郎 （アイ・エレクトロンビーム） 山本 洋揮 （阪大産研） 岡 壽崇 （東北大高教セ）	泉 佳伸 （福井大） 熊田 高之 （原子力機構・関西） 木村 敦 （原子力機構・高崎） 藤井 健太郎 （原子力機構・東海） 伊藤 賢志 （産総研）
企画委員会	委員長：柴田 裕実 （阪大産研） 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 （阪大産研）
国際交流委員会	委員長：吉田 陽一（阪大産研） 室屋 裕佐（阪大産研） 田口 光正（原子力機構・高崎）	泉 佳伸（福井大） 林 銘章（中国科技大） 楊 金峰 （阪大産研）
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 24 年度会計中間報告（平成 25 年 3 月 15 日現在）

収入の部　　（単位：円）

項目	24 年度予算案	24 年度中間	内容等
賛助会員（13 社 42 口）	420,000	320,000	10,000×32 口　未納 10 口（2 社）
個人正会員　　(219 名) 学生会員　　(31 名)	922,500	889,500	正会員　入金金額　876,000 学生会員 入金金額　13,500 会員数（正：242 名，学生：8 名） 未納者（正：71 名　学生：2 名） 未納金額累積合計　794,500
要旨集 CD 販売	0	6,000	
雑収入（利息等）	150,000	419 650	国際文献分（232），事務局分（187） 著作権料
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	2,312,352	2,312,352	
合計	3,804,852	3,522,921	

支出の部

項目	24 年度予算案	24 年度中間	内容等
通信連絡費	20,000	1,020	切手代
振込手数料		2,415	
事務委託費 　年間業務費	700,000	538,561	(7-8 月）86,266　(9-12 月) 451,315 送料 980
会誌 　原稿料	150,000	18,000	
会議費	15,000		
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		
企画委員会経費	75,000		
将来構想委員会経費	75,000		
編集委員会経費	200,000	200,000	
日本放射線研究連合負担金	50,000	50,000	
ホームページ運営費	60,000		
予備費	200,000		
小計	2,095,000	814,096	
年度後半繰越金	1,709,852	2,708,825	
合計	3,804,852	3,522,921	

本 会 記 事

平成 24 年度 入退会希望者一覧

入会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	紹介者
正会員	680	小平 聡	（独）放射線医学総合研究所	越水 正典
正会員	684	神戸 正雄	大阪大学 産業科学研究所	吉田 陽一
学生会員	676	西田 真麻	金沢大学大学院 自然科学研究科 物質工学専攻	高橋 憲司
学生会員	679	峯井 俊太郎	茨城大学	平出 哲也
学生会員	681	岩松 和宏	東京大学大学院 工学系研究科 原子力国際専攻	平出 哲也
学生会員	682	西川 剛史	早稲田大学 鷲尾研究室	鷲尾 方一
学生会員	683	花崎 祐	早稲田大学 鷲尾研究室	鷲尾 方一

退会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会（予定）日
正会員	225	田中 進	日本アドバンストテクノロジー株式会社	2012/9/21
正会員	273	中村 宏樹	国立交通大学（台湾 新設）	2012/9/18
正会員	358	松岡 伸吾	日本原燃（株）安全技術室	2012/12/28
賛助会員	607	四国電力株式会社	四国電力株式会社 原子力部	2013/1/17
学生会員	677	土田 亮太	早稲田大学大学院 先進理工学研究科	2013/1/31
正会員	282	西本 清一	京都大学大学院 工学研究科	2013/8/31
正会員	343	細野 雅一	日本原子力研究開発機構 高崎研究所	2013/8/31
学生会員	666	加藤 信哉	大阪市立大学大学院 医学研究科	2013/8/31

平成 24 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
http://www.elebeam.com

（株）イー・シーイー

（独）日本原子力研究開発機構
http://www.jaea.go.jp

住友電気工業（株）
http://www.sei.co.jp

ラジエ工業（株）
http://www.radia-ind.co.jp

レーベン館（株）

（株）NHV コーポレーション
http://www.nhv.jp

（株）環境浄化研究所

ビームオペレーション（株）

（財）放射線利用振興協会

マイクロ電子（株）

DIC グラフィックス（株）

放射線化学　第 96 号

平成 25 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　高 橋　憲 司
編 集 委 員　工 藤　久 明
木 村　　敦　熊 田　高 之
山 本　洋 揮　越 水　正 典
泉　　佳 伸　武 井　太 郎
藤井 健太郎　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　河 内　宣 之