

# 放射線化学 2015 No. 99

**RADIATION CHEMISTRY**

日本放射線化学会

JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

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

巻頭言

ICRR2015 と放射線化学の将来

受賞記事

Pulse Radiolysis Studies of Water and Alcohols at High Temperatures and Supercritical Conditions

機能分子のパルスラジオリシスの新展開

展望・解説

産総研 S バンド小型リニアックとその応用

宇宙塵計測と微粒子の超高速加速

放射線利用紹介

KEK 低速陽電子実験施設共同利用ステーションの最近の成果と開発状況

第 57 回放射線化学討論会の話から

Excess Electrons in Irradiated Glassy Ionic Liquids

水溶液とゼオライトとの混合物中でのガンマ線照射による 2-chlorophenol の分解

書評

“Applications of EPR in Radiation Chemistry”, Anders Lund and Masaru Shiotani (Eds.)

会員のページ

宮崎哲郎先生のご逝去を悼む

宮崎哲郎先生を偲ぶ

海外レポート

留学体験記

IRaP2014 参加報告

11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry 参加報告

ニュース

日本原子力学会「2014 年秋の大会」参加報告(1)

日本原子力学会「2014 年秋の大会」参加報告(2)

2014 年度放射線化学若手の会「夏の学校」報告

第 9 回高崎量子応用研究シンポジウム参加報告

NPC2014 および RADEM'14 参加報告

お知らせ

第 15 回 ICRR2015 のお知らせ

先端放射線化学シンポジウムおよび夏の学校のご案内

本会記事

賛助会員名簿





## 巻頭言

- ICRR2015 と放射線化学の将来 ..... 田川 精一 ..... 1

## 受賞記事

- Pulse Radiolysis Studies of Water and Alcohols at High Temperatures and Supercritical Conditions  
..... Mingzhang Lin ..... 3

- 機能分子のパルスラジオリシスの新展開 ..... 真嶋 哲朗 ..... 9

## 展望・解説

- 産総研 S バンド小型リニアックとその応用 ..... 平 義隆, 黒田 隆之助 ..... 23

- 宇宙塵計測と微粒子の超高速加速 ..... 柴田 裕実 ..... 33

## 放射線利用紹介

- KEK 低速陽電子実験施設共同利用ステーションの最近の成果と開発状況  
..... 和田 健 ..... 45

## 第 57 回放射線化学討論会の話から

- Excess Electrons in Irradiated Glassy Ionic Liquids  
..... Elizaveta V. Saenko, Ekaterina S. Shiryaeva, Kenji Takahashi, Vladimir I. Feldman ..... 49

- 水溶液とゼオライトとの混合物中でのガンマ線照射による 2-chlorophenol の分解  
..... 熊谷 友多 ..... 53

## 書評

- “Applications of EPR in Radiation Chemistry”, Anders Lund and Masaru Shiotani (Eds.)  
..... 駒口 健治 ..... 57

## 会員のページ

- 宮崎哲郎先生のご逝去を悼む ..... 新坂 恭士 ..... 59

- 宮崎哲郎先生を偲ぶ ..... 熊谷 純 ..... 60

## 海外レポート

- 留学体験記 ..... 澤田 真一 ..... 62

- IRaP2014 参加報告 ..... 竹中 怜, 花崎 祐 ..... 63

- 11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry 参加報告  
..... 山下 琢磨 ..... 64

## ニュース

- 日本原子力学会「2014 年秋の大会」参加報告(1) ..... 永石 隆二 ..... 66

日本原子力学会「2014 年秋の大会」参加報告(2) .....	野澤 一太	66
2014 年度放射線化学若手の会「夏の学校」報告 .....	塚本 淳志	67
第 9 回高崎量子応用研究シンポジウム参加報告 .....	佐伯 誠一	68
NPC2014 および RADEM'14 参加報告 .....	端 邦樹	69
お知らせ		
第 15 回 ICRR2015 のお知らせ .....	吉田 陽一	71
先端放射線化学シンポジウムおよび夏の学校のご案内 .....	越水 正典	72
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)**  
(99)1–79(2015)

---

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry  
“Radiation Chemistry”  
No.99, April 2015

---

Preface

ICRR2015 and Future Prospects of Radiation Chemistry ····· Seiichi Tagawa ··· 1

JSRC Awards

Pulse Radiolysis Studies of Water and Alcohols at High Temperatures and Supercritical Conditions  
····· Mingzhang Lin ··· 3

New Development of Pulse Radiolysis of Functional Molecules ····· Tetsuro Majima ··· 9

Reviews

S-band Compact Electron Linac at AIST and its Application  
····· Yoshitaka Taira and Ryunosuke Kuroda ··· 23

In Situ Measurement of Cosmic Dust and Hypervelocity Dust Acceleration  
····· Hiromi Shibata ··· 33

Applications

Recent results and development status of experiment stations at KEK Slow Positron Facility  
····· Ken Wada ··· 45

Highlights of the 57<sup>th</sup> Annual Meeting

Excess Electrons in Irradiated Glassy Ionic Liquids  
····· Elizaveta V. Saenko, Ekaterina S. Shiryaeva, Kenji Takahashi and Vladimir I. Feldman ··· 49

Degradation of 2-chlorophenol by  $\gamma$ -ray irradiation in zeolite/water mixtures  
····· Yuta Kumagai ··· 53

Book Review

Review on “Applications of EPR in Radiation Chemistry” ····· Kenji Komaguchi ··· 57

From Members

Memory of Prof. Tetsuo Miyazaki ······ Kyoji Shinsaka ··· 59

Memory of Prof. Tetsuo Miyazaki ······ Jun Kumagai ··· 60

Overseas

Experience of staying abroad ······ Shinichi Sawada ··· 62

Report of IRaP2014 ······ Rei Takenaka and Yu Hanazaki ··· 63

Report of the 11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry  
······ Takuma Yamashita ··· 64

News

Report of 2014 Fall Meeting of Atomic Energy Society of Japan (1) ······ Ryuji Nagaishi ··· 66

Report of 2014 Fall Meeting of Atomic Energy Society of Japan (2) ······ Itta Nozawa ··· 66

Report of the Summer School for Young Scientists in Radiation Chemistry  
······ Atsushi Tsukamoto ··· 67

Report of the 9th Takasaki Advanced Radiation Research Symposium ······ Seiichi Saiki ··· 68

Report of NPC2014 and RADEM'14 ······ Kuniki Hata ··· 69

Information

Announcement for 15th International Congress of Radiation Research (ICRR2015)  
······ Yoichi Yoshida ··· 71

Announce on SARAC and summer school ······ Masanori Koshimizu ··· 72

Announcements

List of Support Members

## ICRR2015 と放射線化学の将来

大阪大学大学院工学研究科, 大阪大学産業科学研究所

田川 精一



京都国際会館で5月25日から36年ぶりに日本で開催される第15回 International Congress of Radiation Research (ICRR 2015) は演題数1500, 参加登録も現時点で1700名を超えています。1979年に日本で初めて開催された第6回 ICRR の参加者は1286名でしたが, 放射線化学の分野では当時, 世界最高・最大の会議でしたので中堅の方々は待ちに待った日本開催という熱い雰囲気, 若かった私も東大田畑研の助手として, 勝村, 小林, 上田氏らの仲間と当時の世界最高の時間分解能を持つピコ秒パルスラジオリシスの装置を開発し, ピコ秒の研究を始めたばかりで, 張り切って参加しました。その後, ICRR の重要な分野であった物理と化学の発表はトロントでの第9回 ICRR 以降激減しましたが, 私はその後も継続して ICRR に参加しました。福島第一原子力発電所(福島第一原発)事故後の原子力環境の激変, 量子ビーム等による新しい放射線科学技術の急進展, 来年度の原子力機構の量子ビーム応用関連分野と放医研との統合等の最近の急激な状況変化も踏まえ, 放射線化学の将来を原点に立ち返って考える上で, 今回の ICRR は一つのよい機会になると, 非公式準備会の段階から協力させて頂きました。日本放射線化学会は今年の放射線化学討論会を ICRR 内で行う等, ICRR 開催に鷲尾会長, 吉田副会長を中心に全面協力しています。演題数および参加数は放射線化学としては最も多い ICRR になります。今回は3日間同一会場で連続して, 放射線化学の招待講演, 口頭発表, 放射線化学の国際交流会(ポスターは別会場で3日間行われます)等が行われるので, 密度の高い国際交流ができると思います。また, 福島第一原発事故

等の共通シンポジウムをはじめ, 境界領域のシンポジウム等へも多くの放射線化学研究者が参加していますので, 広がりのある国際交流も行われると思います。

放射線化学会からも, 非常に多くのシンポジウム・招待講演者の提案があり, シンポジウム提案者にはテーマ, 招待講演者の絞り込みで協力して頂きました。今回, ICRR としては初めて, 一般応募者からも口頭発表者を選び, 放射線化学でも15名が選ばれ, 招待講演とあわせて51名, 過去最大の放射線化学の口頭発表が行われます。セッションの絞り込みはシンポジウム提案者の意向を尊重して, 放射線化学の共通基盤となる基礎研究, フェムト秒パルスラジオリシス等の分光研究, 新しい放射線プロセス, 新しい量子ビームの利用・開発, DNA を含む生物系の放射線化学・線量測定, 原子力・福島第一原発事故関係の放射線化学の6つのセッションにまとめさせて頂きました。

大きな装置を必要としない放射線高分子の研究では日本は欧米の研究をすぐ吸収し, 短期間で世界の最先端に立っていましたが, 放射線化学が物理化学の最先端を切り拓いていた1960年から1970年代前半の頃は基礎研究の分野では欧米から大きく遅れていました。1979年の ICRR の頃にはようやく放射線化学の基礎研究分野で最も強力な研究手段であったパルスラジオリシスの装置の性能でも世界の最先端に出た時期で, 放射線化学の基礎研究としてもようやく世界の放射線化学者から重要なパートナーとして認知され, 最先端の装置とデータに関心の強い多くの欧米の指導的な研究者が急に日本を訪れてきた時期でした。あれから36年, 日本は放射線化学の重要拠点になり, 6つのシンポジウムの, 福島第一原発事故関係, 新しい量子ビーム(放射線の最先端の革新的な応用分野の活性化をめざして, 量子ビーム, 量子ビーム工学という言葉)を1980年代に東大の若い仲間と提唱し, その後広く利用されるようになった造語)の利用研究という前回なかったテーマも含め, 多彩な研究テーマの着実な進展によって放射線化学の未来は支えられるのだと期待

ICRR2015 and Future Prospects of Radiation Chemistry  
Seiichi TAGAWA (Graduate School of Engineering, Osaka University / The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University),  
〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8番1号 産研 F154  
TEL: 06-6879-8408, FAX: 06-6876-3287,  
E-mail: tagawa@sanken.osaka-u.ac.jp

しています。

これらの新しい量子ビームの利用を含め、基礎科学、産業応用、世の中に役立つ分野等での継続的な放射線化学の地道で着実な進展が非常に重要だと思います。それと同時に、既に成熟期にある放射線化学から新しい学問分野の創出や産業や世の中に役立つ非常に革新的な大きな技術が生まれるためには、地道で継続的な研究以外に、まったく新しい視点からの研究も必要だと思います。放射線は発見から 100 年以上、放射線が使いやすくなり、高分子架橋などのまったく新しい産業利用が生まれてから、60 年以上経っても、半導体製造というような巨大な世界の基幹産業への電離放射線

の応用が今まさに生まれようとしているなど、電離放射線というのは非常に特異で、未だに新しい応用分野を創出できる非常に強力な手段で、まだまだその能力を完全に制御・活用できていないと思われます。多様な分野での地道な研究は不可欠ですが、それと同時に、多くの方々が時流の研究に乗るだけではなく、最新の科学技術、新概念も含め、必要な基本的な科学技術、概念を駆使して、電離放射線の特徴をうまく活かした独自の新しい視点からの革新的な研究を開始され、それらの中から放射線化学が大きく貢献が出来る新しい学問分野の創出や産業や世の中に役立つ科学技術が出て来ることを期待しています。



# Pulse Radiolysis Studies of Water and Alcohols at High Temperatures and Supercritical Conditions

Sch. Nucl. Sci. Tech., Univ. Sci. & Tech. China / Institute of Nuclear Energy Safety Technology, CAS

Mingzhang Lin\*

In the present article, some studies on the pulse radiolysis of high temperature and supercritical water are summarized. The temperature and density effects on the absorption spectrum of hydrated electron, the yield of water decomposition products, and reaction rate constants are addressed and discussed. Meanwhile, the temperature effects on the absorption spectra of solvated electron at elevated temperatures have been also stated. These investigations are expected to be useful for the modeling of water radiolysis in supercritical water cooled reactors (SCWR) and for a better understanding of fundamental knowledge in radiation chemistry as well.

**Keywords:** pulse radiolysis, supercritical water, temperature effect, density effect, absorption spectrum

## 1 Introduction

Despite of its chemical simplicity, water is one of the most important substances on earth. It covers 71 % of our planet's surface and it is vital for all known forms of life. Radiolysis of water was studied soon after the discovery of natural radioactivity. Early researchers starting with Becquerel observed that radium emanations decompose water into hydrogen and oxygen. Thanks to the development of pulse radiolysis techniques, especially the identification of hydrated electron by Hart and Boag in 1962<sup>1)</sup>, the reaction

mechanism of water radiolysis was then established.

The investigation on water radiolysis is of great interest in biological processes, nuclear power plants, spent fuel reprocessing, nuclear waste repository, etc. Recently, with the development of various technologies, one has been able to investigate water radiolysis under some extreme conditions such as concentrated solutions, high temperature, high pressure, high linear energy transfer (LET), being much closer to some practical applications, especially for the development of advanced nuclear energy systems, where the chemical conditions are usually much more harsh than ever before. Motivated by the R&D needs of supercritical water cooled reactor (SCWR), one of the next generation (GenIV) reactors, we have been involving in the basic studies of water radiolysis at elevated temperatures, especially under supercritical conditions. One of the main purposes is to collect basic data for the computer simulations of water radiolysis in SCWR, so as to have a reasonable water chemistry control at the reactors. As is known, the physico-chemical properties of supercritical water and the water structure (hydrogen bond network) are significantly different from the water at ambient conditions, it is of our great interest to unveil how these changes reflect on the radiolysis of water, such as the yield of water decomposition products, the rate constants, and the properties of chemical species, etc., by using steady irradiation, nanosecond and picosecond pulse radiolysis techniques.

On the other hand, much investigation has been devoted to the pulse radiolysis studies of alcohols, especially the behaviors of solvated electron in those alcohols at elevated temperatures. There are at least two reasons why we are interested in the studies of solvated electrons in high temperature and supercritical alcohols. First, the molecular

---

Pulse Radiolysis Studies of Water and Alcohols at High Temperatures and Supercritical Conditions

Mingzhang Lin\* (Sch. Nucl. Sci. Tech., Univ. Sci. & Tech. China / Institute of Nuclear Energy Safety Technology, CAS),  
96 Jinzhai Road, Hefei, Anhui 230026, China  
TEL&Fax: +86-551-63607732, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

structure of simple alcohols such as methanol is similar to that of water while their supercritical conditions are much milder than water, for example, the critical temperature ( $t_c$ ) and pressure ( $P_c$ ) of methanol are 239.5 °C and 8.1 MPa, but for H<sub>2</sub>O, they are 374 °C and 22.1 MPa, respectively. The investigation is expected to be helpful for a better understanding of the radiolysis of water at elevated temperatures and supercritical water. The second reason is due to the variety and intrinsic properties of alcohols. Structurally, alcohols can have different chain lengths (carbon number) and OH group number. Their polarity (dielectric constant) and viscosity are quite different from those of water and also strongly correlated with the chemical structure. These will eventually affect the solvation processes of electron.

## 2 Experimental

Most experiments were carried out at the University of Tokyo using an electron linear accelerator coupled with a high temperature high pressure irradiation cell (Taiatsu Techno®). Details of the apparatus for nanosecond pulse radiolysis are described elsewhere<sup>2,3</sup>. The solution was loaded into the cell by an HPLC pump. The temperature of the sample solution was monitored by a thermocouple placed inside the cell and the pressure was adjusted with a back-pressure regulator. The picosecond pulse radiolysis experiments were performed using a photocathode type Linac associated with a femtosecond laser as probe (analyzing) light<sup>4</sup>.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Absorption spectrum of hydrated electron at elevated temperatures and supercritical water

Typical temperature dependent absorption spectra of  $e_{aq}^-$  in D<sub>2</sub>O at 25 MPa from room temperature to 380 °C is given in Fig. 1<sup>4</sup>. These absorption spectra are almost the same as those obtained by nanosecond pulse radiolysis. The absorbance decreases with temperature because the water density decreases and the decay of  $e_{aq}^-$  is accelerated with increasing temperature. The fact that  $e_{aq}^-$  does exist in SCW ( $t_c = 374$  °C,  $P_c = 22.1$  MPa) and even persists at densities as low as  $\sim 8 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> indicates that the electron experiences a strong interaction with the neighboring water molecules, implying a dominant role of the short-

range molecular structure in the microscopic description of the electron localization and hydration mechanisms. The plots of absorption maximum ( $E_{max}$ ) vs. temperature show a monotonic decrease up to subcritical temperature at a fixed pressure.

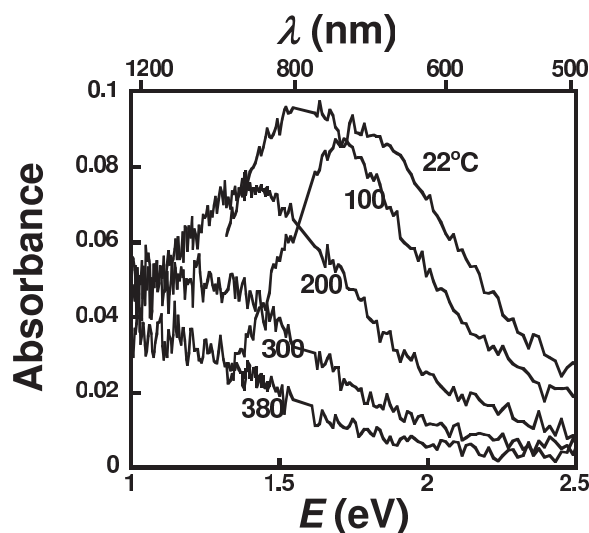


Figure 1. Absorption spectra of hydrated electron obtained by pulse radiolysis of D<sub>2</sub>O from room temperature to supercritical state, recording at 60 ps after the electron beam pulse.

Interestingly, the temperature dependence of  $E_{max}$  in sub- and supercritical D<sub>2</sub>O further reveals that, at a fixed pressure (25 MPa),  $E_{max}$  decreases monotonically with increasing temperature in passing through the liquid-SCW phase transition at  $t_c$ , but exhibits a minimum at a fixed density (0.2 g/cm<sup>3</sup> and 0.65 g/cm<sup>3</sup>) as the water passes above  $t_c$  into SCW. These behaviors can be understood by means of simple microscopic arguments based on the changes that occur in the water properties and water structure (clustering) in the sub- and supercritical water regimes. By comparison with the (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> cluster data obtained at ambient temperature or under cryogenic conditions, the average cluster size in SCW at 400 °C is estimated to be  $\sim 32$  water molecules for  $\rho = 0.65$  g/cm<sup>3</sup> and  $\sim 26$  for  $\rho = 0.2$  g/cm<sup>3</sup>, respectively<sup>5</sup>. Similar phenomena were observed for the solvated electron in sub- and supercritical methanol<sup>6</sup>.

The radical of 4,4'-bipyridyl was also used to probe the local structure of water under sub- and supercritical conditions. The absorption spectra of 4,4'-bpyH• in various

organic solvents with different dielectric constants were measured at ambient conditions. The absorption maximum  $E_{\max}$  varied with the solvents used, due to solvent-solute interactions. The plots of  $E_{\max}$  as a function of the dipolar effect value  $((\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) - (n^2 - 1)/(n^2 + 2))$  ( $\epsilon$  is dielectric constant and  $n$  is refractive index of the solvent) in McRae-Bayliss model<sup>7)</sup> show a fairly good linear relationship. However, similar plots for  $E_{\max}$  of 4,4'-bpyH<sup>•</sup> under sub- and supercritical conditions remarkably deviate from the line. Further analysis exhibits that there is a local density augmentation for supercritical water, as shown in Fig. 2.

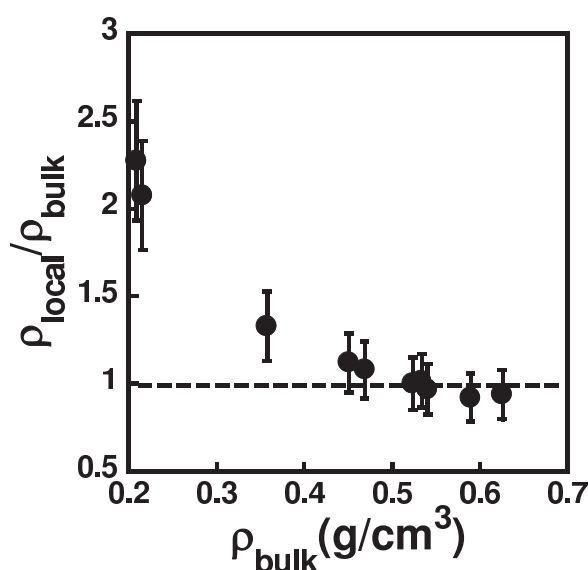


Figure 2. Density enhancement factor as a function of bulk density.

### 3.2 Radiolytic yield of water decomposition products

$G(e_{\text{aq}}^-)$  was measured using two scavenging systems: a) methyl viologen ( $MV^{2+}$ ) in the presence of *tert*-butanol<sup>8)</sup>, and b) 4,4'-bipyridyl (4,4'-bpy) together with *tert*-butanol in alkaline solution ( $\text{pH} > 11$ )<sup>9)</sup>, from 25 °C to 500 °C. For the temperature dependent behaviors at fixed pressure of 25 MPa,  $G(e_{\text{aq}}^-)$  increases with temperature up to 300 °C, and then decreases to a minimum near  $t_c$  before jumping to a high value at 400 °C, and then it decreases again with increasing temperature up to 500 °C. An independent measurement of  $G(e_{\text{sol}}^-)$  in methanol shows a similar tendency<sup>10)</sup>. The sharp change of  $G(e_{\text{sol}}^-)$  at constant pressure is attributed to density effects. In fact, under supercriti-

cal conditions, at a fixed density  $G(e_{\text{aq}}^-)$  decreases with increasing temperature while at a fixed temperature  $G(e_{\text{aq}}^-)$  decreases with increasing water density. Around  $t_c$ , the density effect is the most significant, but it becomes less and less as temperature increases. Picosecond pulse radiolysis has been done to confirm the density effect on  $G(e_{\text{aq}}^-)$ , Fig. 3<sup>4,11)</sup>.

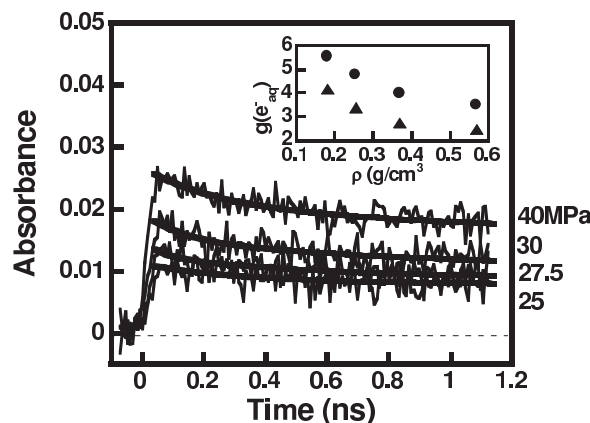


Figure 3. Time profiles for the decay of hydrated electron at 400 °C at different pressures. Inset: yields of hydrated electron at 60 ps and 1 ns as a function of water density.

Two scavenging systems have been used to evaluate  $\{G(e_{\text{aq}}^-) + G(\text{H}^\bullet) + G(\bullet\text{OH})\}$  (denoted as  $G_{\text{sum}}$ ). One is 0.5 mM  $MV^{2+}$  with 0.2 M ethanol, another is 0.5 mM 4,4'-bpy in the presence of 10 mM  $\text{HCOONa}$ . The solutions are deaerated by Ar gas. Ethanol and  $\text{HCOO}^-$  are used to convert OH radical and H atom to ethanol radical and  $\text{COO}^{\bullet-}$  which will subsequently reduce  $MV^{2+}$  and 4,4'-bpy to form  $MV^{\bullet+}$  and 4,4'-bpyH, the same as those produced by  $e_{\text{aq}}^-$ , that is, the total yields of  $MV^{\bullet+}$  or 4,4'-bpyH should be equal to the total yield  $G_{\text{sum}}$ . The tendency is very similar to that of  $G(e_{\text{aq}}^-)$ . An estimation of the yield of  $\text{COO}^{\bullet-}$  up to 400 °C by pulse radiolysis of 10 mM sodium formate in  $\text{N}_2\text{O}$  saturated solution well supported these results<sup>10)</sup>.

The estimation of  $G(\bullet\text{OH})$  has been carried out using an aerated solution of 100 mM  $\text{NaHCO}_3$  or a deaerated solution of 100 mM  $\text{NaHCO}_3$  in the presence of 1 mM  $\text{NaNO}_3$ . In these systems, hydrated electrons are scavenged by  $\text{O}_2$  or  $\text{NO}_3^-$  while the reaction between H atoms and  $\text{HCO}_3^-$  is rather slow. Consequently the yield of  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  would correspond to  $G(\bullet\text{OH})$ . From room temperature to 380 °C, the

pressure is 25 MPa while at 400 °C it is 35 MPa because the solubility of  $\text{NaHCO}_3$  at 400 °C/25 MPa is too low to do the measurements.

It is noted that the measurement of  $G$ -value of water decomposition products is largely related to the concentration of scavenger, or the scavenging time. Since the reaction rate constant is temperature dependent, with a fixed concentration of scavenger, the scavenging time is in fact different for each temperature. Moreover, the spur lifetime (the time required for the changeover from non-homogeneous spur kinetics to homogeneous kinetics in the bulk solution) is an important aspect for the discussion of temperature dependent behaviors of  $G$ -value of water decomposition products. Based on irradiated Fricke dosimeter Monte-Carlo simulations, the spur lifetime was found to decrease monotonically from  $\sim 2.1 \times 10^{-7}$  s at 25 °C to  $\sim 3.5 \times 10^{-8}$  s at 350 °C (with an estimated uncertainty of about  $\pm 10\%$ )<sup>12</sup>.

### 3.3 Reaction rate constants

The measurement of reaction rate constants is rather challenging, not only because there are several tens reactions (they should be well “separated” to determine) but also due to the rapid decay with increasing temperature. Nevertheless, some studies were devoted to reactivity at temperatures higher than 300 °C or even in SCW in the last decade. The results have demonstrated the unusual behaviors of rate constants at elevated temperatures. Some reactions follow well the linear relationship of Arrhenius equation, while many others exhibit non-Arrhenius behavior. As an example, Fig. 4 shows the Arrhenius plots for the reaction of 4,4'-bpy with  $e_{aq}^-$ . At 25 MPa, from room temperature to 350 °C, there is a fairly good linear relationship from which an activation energy of 19.6 kJ/mol is calculated. The inset figure shows the rate constant as a function of water density at 380 °C. Apparently there is a significant density effect on the rate constants.

### 3.4 Behaviors of solvated electron in alcohols at elevated temperatures

Figure 5 shows the transition energy at the absorption maximum plotted as a function of temperature for the solvated electron in some primary alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, and 1-octanol) and four poly-alcohols, ethane-

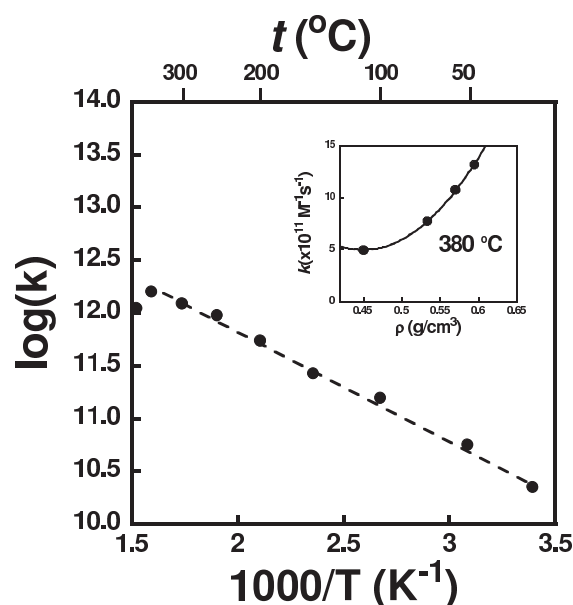


Figure 4. Arrhenius plots for the reaction of 4,4'-bpy with hydrated electron. Inset: Rate constant as a function of density at 380 °C.

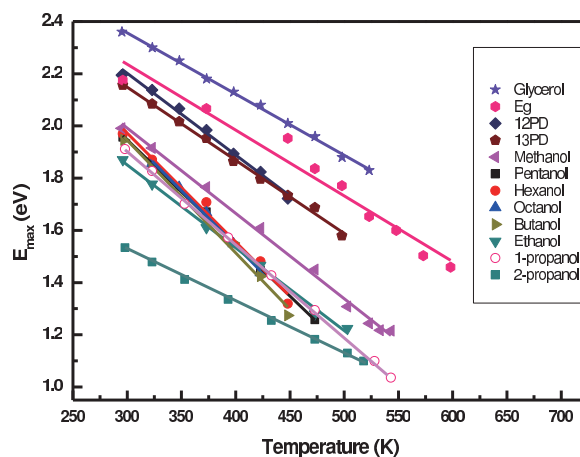


Figure 5. Transition energy at the absorption maximum as a function of temperature for the solvated electron in various alcohols.

1,2-diol (Eg), propane-1,2-diol (12PD), propane-1,3-diol (13PD), and propene-1,2,3-triol (Glycerol) that we investigated in recent years<sup>13–20</sup>. In general, by increasing the temperature, the decays become faster and most of the solvated electrons disappear within the electron pulse due

to the geminate recombination. However, it can be clearly observed that the maximum of the solvated electron absorption band shifts to the longer wavelength with the temperature rise. For the primary alcohols (*n*-alcohols), the temperature coefficient increases with increasing chain length. For the alcohols with same chain length and OH numbers, temperature coefficient is larger for the symmetric alcohols than the asymmetric ones.

Very interestingly, for the solvated electron in poly-ols, the red-shift of the spectrum with increasing temperature corresponds very well with the spectral shift of electron solvation obtained by femtosecond laser photolysis, that is, higher temperature corresponds to shorter time. For example, in the case of glycerol, the spectra at 125, 100, and 75 °C agree fairly well with those at 100 fs, 3 ps, and 20 ps, respectively. The blue shift of the absorption spectrum of the electron during solvation in poly-ols is continuous and can be described by the temperature dependent absorption spectrum of the ground state solvated electron, suggesting that the blue shift is caused mostly by the thermal relaxation of the solvated electron.

#### 4 Summary

Under sub- or supercritical conditions, the radiolytic yields of water decomposition products, the reaction rate constants and the spectral properties of transient species show significant difference from those of water at ambient condition or even at elevated temperatures below 300 °C. These properties are not only dependent on temperature but also greatly affected by water density in SCW, or in other words, they exhibit non-linear behaviors or even non-monotonic function with temperature at a fixed pressure. This would strongly suggest a re-consideration of current model of water radiolysis in nuclear reactors, especially for the future SCW reactors, where the temperature varies from 285 °C at the inlet to more than 550 °C at the outlet. On the other hand, these unusual behaviors are certainly related to the peculiar water properties and water structure of SCW such as dielectric constant, hydrogen bonding network, clustering, and density inhomogeneity, etc. This requires more fundamental studies on temperature effects of the electron solvation processes, the spur reaction processes and other more general chemical interests in these intriguing reaction media.

#### Acknowledgement

The author is very grateful to Prof. Y. Katsumura at the Univ. of Tokyo, Prof. Y. Muroya at Osaka Univ., Prof. M. Mostafavi at the Univ. Paris-Sud, Prof. J. P. Jay-Gerin at Sherbrooke Univ., Prof. Y. Hatano, and Prof. M. Uesaka, for their fruitful collaborations, scientific discussions, and encouragement. I'm also thankful to Dr. G. Wu, Dr. H. He, Dr. H. Fu, Dr. Z. Han, Dr. T. Miyazaki, Dr. S. Yamashita, Dr. Y. Kumagai, Dr. K. Hata, and many other researchers and students who have contributed to those related studies. I'd like to express his sincere thanks to Ms. S. Tokoro and Mr. T. Ueda for their kind helps all along.

#### References

- 1) E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4090; E. J. Hart, J. W. Boag, *Nature*, 197 (1963) 45.
- 2) M. Lin, Y. Muroya, G. Baldacchino, Y. Katsumura, in "Recent Trends in Radiation Chemistry", eds. J. F. Wishart M. Rao, World Scientific Publishing Company, pp.255–277, 2010; M. Lin, Y. Katsumura, in "Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces", eds. Y. Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder, Taylor and Francis Group, pp.401–424, 2011.
- 3) M. Mostafavi, M. Lin, G. Wu, Y. Katsumura, Y. Muroya, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 3123.
- 4) Y. Muroya, M. Lin, V. de Waele, Y. Hatano, Y. Katsumura, M. Mostafavi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 331.
- 5) J. P. Jay-Gerin, M. Lin, Y. Katsumura, H. He, Y. Muroya, *J. Meesungnoen, J. Chem. Phys.*, 129 (2008) 114511.
- 6) Y. Yan, M. Lin, Y. Katsumura, Y. Muroya, S. Yamashita, K. Hata, J. Meesungnoen, J. P. Jay-Gerin, *Can. J. Chem.*, 88 (2010) 1026.
- 7) E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 562.
- 8) M. Lin, Y. Katsumura, Y. Muroya, H. He, G. Wu, Z. Han, T. Miyazaki, H. Kudo, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 8287.
- 9) M. Lin, Y. Katsumura, H. He, Y. Muroya, Z. Han, T. Miyazaki, H. Kudo, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 2847.
- 10) M. Lin, Y. Katsumura, Y. Muroya, H. He, T. Miyazaki, D. Hiroishi, *Radiat. Phys. Chem.*, 77

- (2008) 1208.
- 11) Y. Muroya, S. Sanguanmith, J. Meesungnoen, M. Lin, Y. Yan, Y. Katsumura, J. P. Jay-Gerin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 14325.
- 12) S. Sanguanmith, J. Meesungnoen, Y. Muroya, M. Lin, Y. Katsumura, J. P. Jay-Gerin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 16731.
- 13) M. Mostafavi, M. Lin, H. He, Y. Muroya, Y. Katsumura, *Phys. Lett.*, 384 (2004) 52.
- 14) I. Lampre, M. Lin, H. He, Z. Han, M. Mostafavi, Y. Katsumura, *Chem. Phys. Lett.*, 402 (2005) 192.
- 15) Z. Han, Y. Katsumura, M. Lin, H. He, Y. Muroya, *Chem. Phys. Lett.*, 404 (2005) 267.
- 16) M. Lin, M. Mostafavi, Y. Muroya, Z. Han, I. Lampre, Y. Katsumura, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 11404.
- 17) M. Lin, M. Mostafavi, Y. Muroya, I. Lampre, Y. Katsumura, *Nucl. Sci. Tech.*, 18 (2007) 2.
- 18) Z. Han, Y. Katsumura, M. Lin, H. He, Y. Muroya, H. Kudo, *Radiat. Phys. Chem.*, 77 (2008) 409.
- 19) M. Lin, H. Fu, I. Lampre, V. de Waele, Y. Muroya, Y. Yan, S. Yamashita, Y. Katsumura, M. Mostafavi, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 12193.
- 20) Y. Yan, M. Lin, Y. Katsumura, H. Fu, Y. Muroya., *Radiat. Phys. Chem.*, 79 (2010) 1234.

### Biography

Mingzhang Lin : M. Lin received his B.S. degree in Polymer Physics from the University of Science and Technology of China (USTC) in 1988 and his Ph.D. in Physical Chemistry from the University of Paris-Sud in 1996. He joined the Nuclear Engineering Research Laboratory (now Nuclear Professional School) of the University of Tokyo and worked as postdoc and research fellow from 2000 to 2007. Then he worked as a senior scientist at Japan Atomic Energy Agency before he moved to the USTC in 2012. He is now professor at the USTC and the Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences.

## 機能分子のパルスラジオリシスの新展開

大阪大学産業科学研究所 真嶋 哲朗\*

This article was written in commemoration of the Award from Japanese Society of Radiation Chemistry, towards “New Development of Pulse Radiolysis of Functional Molecules” which was awarded in September 2014. At first, my background as a radiation chemistry researcher and overview of radiation chemistry research in our group are introduced and followed by explaining the recent results obtained after 2009 summarized to 1) properties of radical ions studied by pulse radiolysis, 2) reactivities of radical ions studied by pulse radiolysis, and 3) biological chemistry studied by pulse radiolysis. Pulse radiolysis studies including our results are deeply related to elucidate the properties and reactivities of intermediates during the redox reactions of advanced materials such as charge transport materials, luminescence materials, solar cells, and environmental catalysts, and to clarify the electronic and structural changes of biomolecules, in order to develop the high-performance materials and to understand the biological functions, respectively.

**Keywords:** radiation chemistry, pulse radiolysis, functionalized molecules, biomolecules, radical ions

## 1 はじめに

2014年9月に、「機能分子のパルスラジオリシスの新展開」と題する研究を対象に、日本放射線化学会より放射線化学賞を受賞した。賞選考委員の先生方、本学会会長鷲尾方一先生はじめ役員、会員の方々、関係各位、推薦していただいた田川精一先生(本会元会長)

New Development of Pulse Radiolysis of Functional Molecules  
Tetsuro MAJIMA\* (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*),  
〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8番1号  
TEL: 06-6879-8495, FAX: 06-6879-8499,  
E-mail: majima@sanken.osaka-u.ac.jp

にお礼申し上げます。また、私を放射線化学研究分野へ導いていただいた先生方、指導をいただいた諸先生・先輩方、学内外・国内外の共同研究者各位に、心より感謝申し上げます。特に、恩師の櫻井洸先生、高椋節夫先生、荒井重義先生、また共同研究者の藤塚守准教授、はじめ、大阪大学産業科学研究所励起分子化学研究分野および附属量子ビーム科学実験施設の各位には衷心より感謝の意を表します。

この度、受賞記念として本学会から執筆の依頼があったので、私の放射線化学研究経歴と、共同研究者と一緒にやってきた「機能分子のパルスラジオリシスの新展開」について紹介させていただく。

## 2 私の放射線化学研究の経緯と活動状況

私は、1977年4月から1980年までの3年間を大阪大学工学研究科石油化学専攻博士後期課程の学生として大阪大学産業科学研究所櫻井洸先生(元本学会会長)の研究室(放射線応用合成部門)に所属し、光化学と放射線化学の研究を行った。その頃の櫻井研究室には、高椋節夫先生(元本学会会長)が助教授として活動されていた。1980年に同後期課程修了後、1980年-1982年の2年間テキサス大学ダラス校化学科(R. A. Caldwell教授)の研究員として、続いて1982年から理化学研究所の荒井重義先生の研究グループ、高見道生先生の研究グループの研究員として、主にレーザー光化学に関する研究を行った。理化学研究所在職中、1985年-1991年の夏季に西ベルリン・ハーンマイトナー研究所(W. Schnabel教授)、1992年-1993年西独ミュルハイム・マックスプランク研究所(W. E. Krotzbuecher博士)に客員研究員として滞在し、レーザー光化学に関する研究を行った。その後、櫻井洸先生の退官後に教授となっていた高椋節夫先生の研究室(励起分子化学研究分野)に1994年に助教授として採用され(高椋節夫先生の定年退官後の1997年に同研究分野教授に昇任)、それ以来、大阪大学産業科学研究所附属加速器量子ビーム実験室(改組により量子

ビーム科学研究施設)にて稼働中のLバンドライナックからの8ナノ秒電子線パルス照射によるパルスラジオリシスやコバルト60 $\gamma$ 線照射装置を利用した放射線化学に関する研究と、同研究分野にて稼働中のナノ秒、およびフェムト秒レーザーフォトリシス、時空間高分解単一分子蛍光顕微鏡などを使用したレーザー光化学に関する研究を行っている。

本学会での活動としては、私は1994年に本学会に入会し、以来、本学会討論会で研究発表を行い、1997年からは理事、2003年から常任理事を務めている。また、2001年および2011年の本学会討論会の実行委員を務めた。現在の所属の大阪大学産業科学研究所では、1994年から加速器量子ビーム実験室(改組により量子ビーム科学研究施設)の兼任教員、2006年-2008年同実験室長、2013年から同研究施設長として施設の管理運営にもあたっている。この研究施設は大阪大学産業科学研究所に所属する研究者による利用が中心であったが、10年ほど前から、放射線化学研究をより多くの研究者、広範囲の研究分野に普及させることを目的に、学内外の研究者はもちろん、欧米やアジアの研究者と放射線化学に関する共同研究を活発に行うようにした。また、施設の利用者のために、量子ビーム科学研究施設では最先端技術を導入することによって設備の改良、装置の高度化、周辺機器の整備などを行っている。特に、ナノ秒パルスラジオリシス過渡吸収測定装置は1978年に利用を開始した放射線化学研究に有効な装置であるが、継続的に装置の高度化(電子線パルスエネルギーの安定化、光学系・測定系の簡便化、過渡吸収測定感度向上、測定波長広域化、測定温度広域化、サンプル形状の多様化、データ処理の簡便化など)を実現し、現在も第一線の放射線化学研究者の利用に供している。さらに、最近、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光・赤外分光測定系の開発に成功し、過渡ラマン分光や赤外過渡吸収測定による研究を開始し、中間体の振動分光による反応解析という新たな放射線化学研究を可能にした。このように絶え間ない施設の改善・改良、総合的技術革新を基盤にした新たな装置開発が、より高度な放射線化学研究に繋がっており、放射線化学の更なる展開を導くと確信している。なお、2-3年前から、パルスラジオリシス装置建設の機運のある韓国原子力研究所からの要請もあり、先方と大阪大学産業科学研究所との放射線科学に関する学術交流を組織的に進め、共同研究の推進により韓国科学技術分野における放射線科学研究分野を確立することにも協力している。韓国では、様々な物質、材料、生体への放射線照射が広く行われていて産業化されて

いるが、その基礎となる放射線化学研究は重要視されていないようである。韓国だけでなく、まだ放射線化学が確立していない諸外国においても、日本の放射線化学研究者による貢献が望まれている。

### 3 我々の放射線化学研究の概説

我々の研究グループは、放射線および光により誘起される励起分子化学と機能分子化学を基盤として、空間的・時間的に制御した多種多様なビームと、分子・反応場の立体的・電子的・構造的・化学的性質を利用した「ビーム機能化学」という研究分野を切り開くべく、機能分子・機能材料に関する応用を目指した基礎研究を行っている。特に、電子線パルスやレーザーを、機能化学における新局面の打開に積極的に取り入れ、機能分子の放射線化学研究を深耕し、DNA内の電荷移動機構、二酸化チタン光触媒反応における表面・界面電荷移動機構などの研究を行っている。また、パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシスを組み合わせたマルチパルスビーム化学の手法を開発し、短寿命化学種の光化学という新しい研究分野を開拓してきた。最近、短寿命化学種の構造情報を得ることを企図して、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光・赤外分光測定系を開発し、生体系、機能材料系、機能分子・超分子系における短寿命化学種の構造解析による新たな研究成果を報告した。

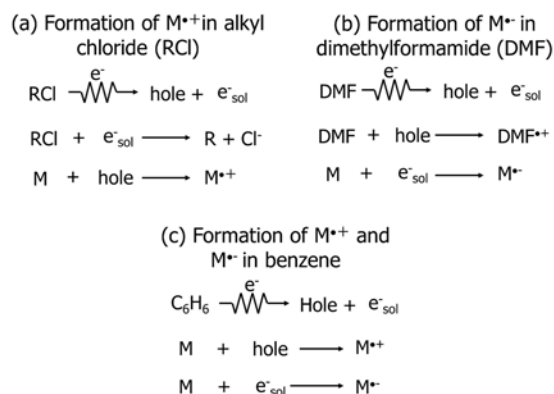
我々は、放射線化学外の多くの研究者が関心を寄せる一般的な研究課題、すなわち有機反応論の中心命題や、タンパク質の構造変化など時代の先端研究課題に挑戦し、パルスラジオリシスを中心とした放射線化学的手法全般を用いて解明してきた。その結果として、化学の基礎と役に立つ研究の両側面を十分に考慮し、独自の研究分野を世界に向けて発信することによって、化学全般における放射線化学への耳目を集める放射線化学の手法が強力な研究手法であることを広範囲な研究分野の研究者へ向けて発信し、放射線化学分野の活性化、外部研究者への放射線化学研究の宣伝、放射線化学研究の位置づけ・意義の向上に努めている。具体的には、放射線化学の専門分野での学術誌ではなく、*J. Am. Chem. Soc.* や *Angew. Chem. Int. Ed.* などの化学全般分野で評価の高い国際学術誌へ受け入れられるような一般的な研究課題にも取り組み、理論的に正確な解析が可能な信頼性の高い実験結果を基にした数多くの論文を発表し、化学一般の多くの研究者に情報発信する研究活動を行っている。また、国際放射線科学会議、ゴードン会議などの放射線化学関係会議での



招待講演はもちろん、様々な国際会議にて我々の放射線化学の研究成果に関する招待講演を行って、放射線化学研究を発信している。

#### 4 機能分子のパルスラジオリシスの新展開

溶液中の放射線化学により、溶媒分子からの強力な酸化還元種をマイクロモル程度に生成させ、その後、あらゆる溶質分子、物質の酸化還元反応を誘起し、それらのラジカルカチオンおよびラジカルアニオンをマイクロモル程度の高濃度に選択的に生成させることが可能である。すなわち、溶液中のパルスラジオリシスにおいては、溶媒が塩化アルキルの場合は溶質のラジカルカチオン、溶媒が塩基性溶媒の場合は溶質のラジカルアニオンを選択的に生成することができる (Scheme 1)。また、溶媒が炭化水素の場合は溶質のラジカルカチオンとラジカルアニオンを同時に生成することができる。したがって、溶質分子のラジカルカチオンおよびラジカルアニオンの性質や、ナノ秒からミリ秒の時間領域の動的挙動・反応性を研究することができる。我々は、様々な機能分子を溶質とする溶液のパルスラジオリシスによって、機能分子のラジカルイオンの性質、反応性などの、「機能分子のラジカルイオンの化学」を研究してきた。これらの研究は酸化還元反応が関係するあらゆる性質、化学反応の解明に深く関係し、例えば、電荷輸送材料・発光材料・太陽電池、環境浄化型光触媒などの先端材料の機能発現や、また生体系の構造変化・機能発現の解明と、更なる機能性向上に密接に関係している。既に本誌において、



Scheme 1. Formation of radical ions of solute (M) during pulse radiolysis of M in (a) alkyl chloride (RCl), (b) *N,N*-dimethylformamide (DMF), and (c) benzene ( $C_6H_6$ ).

「有機ラジカルイオンの光化学」(1995)<sup>1)</sup>、「液相中における有機ラジカルカチオンの蛍光とダイナミクス」(2001)<sup>2)</sup>、「パルスラジオリシスによる DNA 中のホール移動」(2002)<sup>3)</sup>、「放射線化学による反応機構研究の新展開」(2009)<sup>4)</sup>の題目で、我々の研究を紹介した。特に、「放射線化学による反応機構研究の新展開」(2009, 87)では<sup>4)</sup>、それまでの6-7年間の研究成果をまとめ、1) 電荷の非局在化： $[3_n]$ シクロファン<sup>5)</sup>のラジカルカチオンおよびラジカルアニオンにおける、それぞれ、正電荷および負電荷の非局在化、2) 非局在化電荷の励起緩和過程：ナフトレン二量体ラジカルカチオンの光解離反応、3) ラジカルイオン対再結合発光機構、4) 環境浄化光触媒の活性種：二酸化チタン光触媒で生成するヒドロキシラジカルの反応性、について説明した。これらは本受賞研究内容の一部でもあるが、重複を避けるため省略し、本稿では2009年以降に論文発表した研究を、1) パルスラジオリシスによるラジカルイオンの性質に関する研究(4.1節)、2) パルスラジオリシスによるラジカルイオンの反応に関する研究(4.2節)、3) パルスラジオリシスによる生体化学の研究(4.3節)にまとめ、紙面の制約のため、1) および2)を中心に説明する。

#### 4.1 パルスラジオリシスによるラジカルイオンの性質に関する研究

放射線化学(温度可変パルスラジオリシス, 77 K有機ガラス中 $\gamma$ 線照射)の手法を用いて、様々な分子のラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンを選択的に生成させ、その性質を吸収、発光、ラマン分光などで明らかにすることができる。我々は、特に、2つ以上の芳香族基を持つ分子のラジカルイオンにおける、正電荷および負電荷の非局在化について調べている。

##### 4.1.1 シクロファンにおける電荷の非局在化<sup>5-7)</sup>

$[3_n]$ シクロファン<sup>5)</sup>のラジカルイオンの電荷共鳴吸収帯から、2つのベンゼン環への電荷の非局在化による安定化エネルギーを算出したところ、2つのベンゼン環は面-面重なり構造をとり、その距離の減少とともに安定化エネルギーが増加することを見出した。この安定化エネルギーの距離依存性( $\beta$ 値)はラジカルカチオンの場合  $0.83 \text{ \AA}^{-1}$ 、一方、ラジカルアニオンの場合  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  となり、正電荷の非局在化による安定化エネルギーはより強く距離に依存し、負電荷のほうが長距離に非局在化しやすいことがわかった<sup>5)</sup>。

芳香族基の面-面重なり構造の二量体形成によるラジカルアニオンの安定化は種々の芳香族分子におい

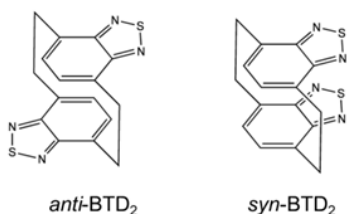


Figure 1. Structures of cyclophanes: *anti*-BTD<sub>2</sub> and *syn*-BTD<sub>2</sub>. Reprinted with permission of The Chemical Society of Japan (Ref. 6).

でも予想される．そこで，電子受容性分子の 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) からなる BTD シクロファン (*anti*-BTD<sub>2</sub> および *syn*-BTD<sub>2</sub>, Fig. 1) のラジカルアニオン (BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup>) における電荷の非局在化を調べた<sup>6)</sup>．*anti*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> では 600 nm および 2640 nm に，*syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> は 580 nm および 1380 nm に，それぞれ局在励起および電荷共鳴の吸収帯が観測され，2 つの BTD 中に負電荷が非局在化して安定化した二量体ラジカルアニオンの生成が確認された (Fig. 2)．負電荷の非局在化による安定化は *anti*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> < *syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> の関係で，BTD 分子の重なりが重要なことを示した．また，分子軌道計算によっても，*syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> では BTD のベンゼン環部位どうしおよび硫黄-硫黄原子間に結合性相互作用があることがわかった．

2 つのベンゼン環が面-面で重なった 2 層シクロファンに続いて，3 つおよび 4 つのベンゼン環が面-面で

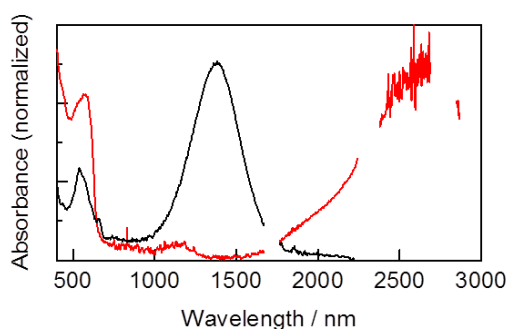


Figure 2. Absorption spectra of BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> observed during  $\gamma$ -radiolysis of BTD<sub>2</sub> in MTHF matrix at 77 K: *syn*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> (black line) and *anti*-BTD<sub>2</sub><sup>•-</sup> (red line). Reprinted with permission of The Chemical Society of Japan (Ref. 6).

重なった多層シクロファンである，メタまたはパラ位をアルキル鎖で結合した [3.3] パラおよびメタシクロファン (*n*LPCP および *n*LMCP, *n* はベンゼン環の数, Fig. 3) のラジカルカチオンにおける正電荷非局在化を調べた<sup>7)</sup>．3LPCP<sup>•+</sup> は 490 および 900 nm に吸収を持ち，それぞれ局所励起および電荷共鳴帯に帰属された (Fig. 4)．同様に 3LMCP<sup>•+</sup> は 1000 nm に電荷共鳴帯を持ち，これらの極大位置は対応する二層シクロファン

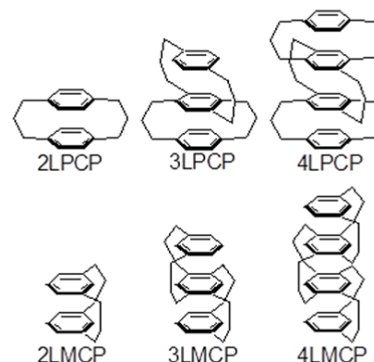


Figure 3. Structures of multi-layered cyclophanes: *n*LPCP and *n*LMCP, *n* denotes the number of benzene rings. Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright (2011) American Chemical Society.

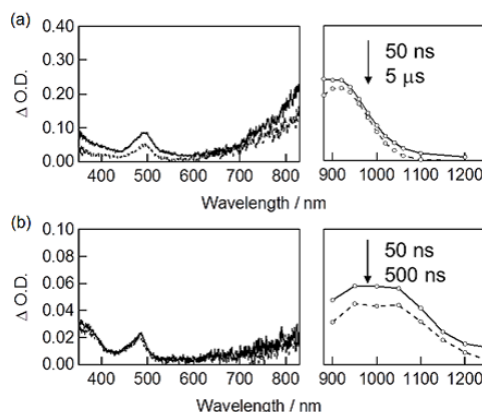


Figure 4. Transient absorption spectral changes observed during pulse radiolysis of (a) 3LPCP and (b) 3LMCP in 1,2-dichloroethane (DCE) at room temperature. Reprinted with permission from Ref. 7. Copyright (2011) American Chemical Society.

の電荷共鳴帯より長波長側にあり，三層シクロファンに正電荷が非局在化していることがわかった．次に，4LPCP<sup>•+</sup> および 4LMCP<sup>•+</sup> の電荷共鳴帯がさらに長波長側 (1300 nm および 1200 nm) に観測され，四層シクロファンに正電荷が非局在化していることがわかった．また，3LCP<sup>•+</sup> の電荷共鳴帯はパルス照射後数マイクロ秒時間領域での立ち上がりと長波長側へ移動した (Fig. 4)．これは，シクロファンにおいてベンゼン環をつなぐアルキル鎖の運動にともなう構造異性体の分布の変化に起因することが分子軌道計算により示された．さらに，四層シクロファンのラジカルカチオンにおいては，正電荷が外側よりも内側のベンゼン環に多く分布するため長寿命化すると説明できる．

#### 4.1.2 環状 $\pi$ -共役オリゴマーにおける電荷の非局在化<sup>8)</sup>

シクロパラフェニレン (CPP, Fig. 5) は代表的な環状  $\pi$ -共役オリゴマーであり，高度にひずんだ構造に特異的な物性を持つことから広く関心を集めている．たとえば CPP の HOMO-LUMO エネルギー差に起因する物性は鎖長の増加にともない高エネルギー化するなど，直線状の  $\pi$ -共役オリゴマーとは逆の傾向を示す．CPP はフラレンなどに対し宿主分子となることから，CPP 類の酸化還元挙動は機能解明に不可欠であり， $[n]$ CPP ( $n = 6, 8, 10, 12$ ) のラジカルイオンの吸収スペクトルを調べた．CPP<sup>•+</sup> は，近赤外ならびに紫外可視領域に吸収を示し，吸収極大は鎖長の増加にともない低エネルギー側に移動し (Fig. 6)，この傾向は中性状態の CPP 類とは逆の傾向であった．時間依存密度汎関数法による理論計算の結果， $C_1$  および  $D_{(n/2)d}$  対称を仮定して得られた CPP<sup>•+</sup> の振動子強度によれば，近赤外領域の極大は HOMO-2 および HOMO-1 から HOMO への遷移，また，紫外可視領域の吸収は主

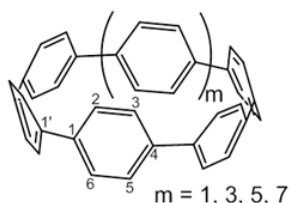


Figure 5. Structures of cycloparaphenylenes:  $[n]$ CPP,  $n = 6 - 12$ . Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright (2014) American Chemical Society.

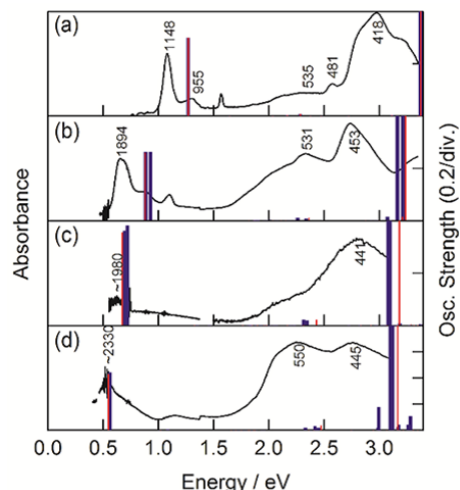


Figure 6. Absorption spectra of  $[n]$ CPPs<sup>•+</sup> observed during  $\gamma$ -radiolysis of  $[n]$ CPPs ( $n = 6$  (a), 8 (b), 10 (c), 12 (d)) in  $n$ -butyl chloride (BuCl) at 77 K. Blue and red lines are calculated values. Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright (2014) American Chemical Society.

に HOMO-1 (HOMO-2) LUMO 遷移，および HOMO LUMO+1 (LUMO+2) 遷移であることが示された．

次に，CPP の 2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) 溶液の 77 K MTHF ガラスの  $\gamma$  線照射による CPP<sup>•-</sup> の吸収スペクトルも，近赤外および紫外可視領域に明瞭な極大を持ち，それぞれが鎖長の増加にともない低エネルギー側に移動した．理論計算の結果，CPP<sup>•-</sup> の近赤外吸収は HOMO LUMO および LUMO+1 遷移，また，紫外可視領域の吸収は HOMO-2 (HOMO-3) HOMO および HOMO-1 LUMO (LUMO+1) 遷移であることが示された．

分子軌道の比較から，中性分子 CPP と CPP<sup>•+</sup> はほぼ同一，CPP<sup>•-</sup> の HOMO と中性分子の LUMO も同一で，CPP<sup>•+(•-)</sup> の近赤外領域の吸収は CPP の HOMO-next HOMO 間および LUMO-next LUMO 間の吸収に起因していることが示された．中性分子のこれらの分子軌道のエネルギー準位と鎖長の関係から，next HOMO-HOMO 間および LUMO-next LUMO 間のエネルギー差は鎖長の増加とともに減少し，そのため CPP<sup>•+(•-)</sup> の吸収が鎖長の増加とともに低エネルギー化することがわかった．

#### 4.1.3 二次元状 $\pi$ -共役オリゴマーにおける電荷の非局在化<sup>9,10)</sup>

ポリフルオレンおよびオリゴフルオレンなどの、芳香族分子が連続的に結合したオリゴマーは、 $\pi$ -共役が拡張した分子であり、光および電子機能材料として注目されている。その内、 $\pi$ -共役が二次元状に拡張した二次元状オリゴマーのラジカルイオンにおける電荷の非局在化について明らかにした。トルキセンまたは

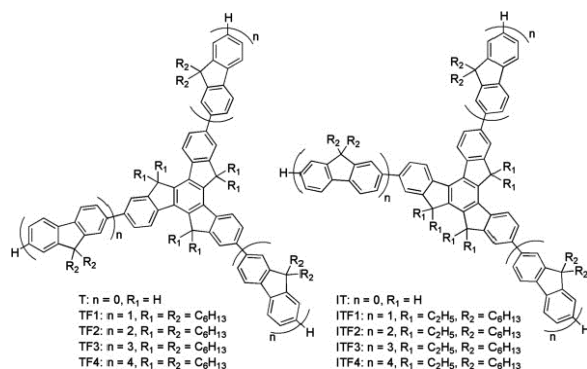


Figure 7. Structures of 2D oligofluorenes:  $TF_n$  and  $ITF_n$ . Reprinted from Ref. 9, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

イソトルキセンを核部位としフルオレンが連結した二次元状オリゴフルオレン ( $TF_n$  および  $ITF_n$ , Fig. 7) のラジカルイオンの紫外可視近赤外領域の吸収を調べた (Fig. 8)<sup>9)</sup>。  $ITF_n^{*\cdot+}$  の場合、核部位の  $IT^{*\cdot+}$  は  $\sim 1550$ , 878, 468, 368 nm に極大を示すが、フルオレンと共役させることにより近赤外領域の吸収は強度を増し、より低エネルギー側に移動した。理論計算 (TDDFT) より、近赤外領域の吸収は HOMO- $n$  ( $n \geq 1$ ) から HOMO への遷移、可視域の吸収極大は HOMO から LUMO への遷移に対応している。一方、 $ITF_n^{*\cdot-}$  の吸収でも同様に近赤外領域にまで及ぶ吸収スペクトルが観測され、近赤外領域の吸収は HOMO から LUMO+ $n$  ( $n \geq 0$ ) への遷移、可視域の吸収は HOMO-1 から HOMO への遷移に対応することが示された。また、 $TF_n^{*\cdot-}$  でも同様の傾向であった。

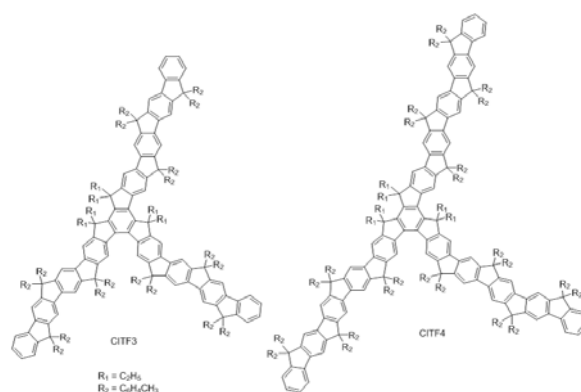


Figure 9. Structures of 2D oligofluorenes:  $CITF_3$  and  $CITF_4$ . Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright (2014) American Chemical Society.

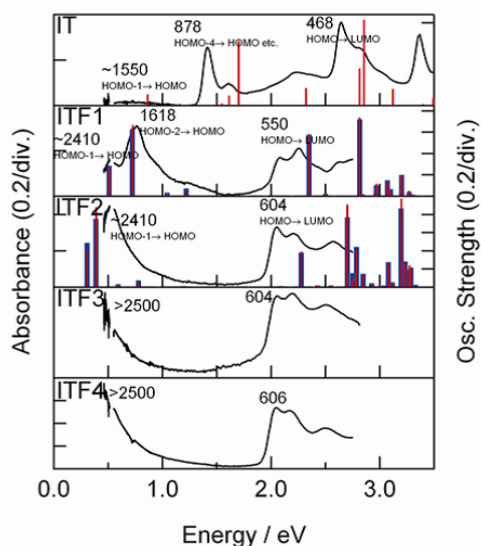


Figure 8. Absorption spectra of  $ITF_n^{*\cdot+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of  $ITF_n$  ( $n = 1-4$ ) in BuCl at 77 K. Reprinted from Ref. 9, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

さらにフルオレンが縮合して連結し、 $\pi$ -共役系が拡大した二次元状オリゴフルオレン ( $CITF_n$ , Fig. 9) の  $CITF_n^{*\cdot+}$  ( $n = 1-3$ ) は、 $1 \mu\text{m}-2 \mu\text{m}$  の近赤外領域と 600 nm 付近の可視域に吸収帯をもち、 $CITF_4^{*\cdot+}$  は 600 nm 付近に吸収を示す (Fig. 10)<sup>10)</sup>。TDDFT 計算より、近赤外領域の吸収は HOMO- $n$  ( $n \geq 1$ ) から HOMO への遷移、可視域の吸収極大は HOMO から LUMO への遷移に対応することがわかった。非縮合の二次元状オリゴフルオレンのラジカルカチオン ( $TF_n^{*\cdot+}$  および  $ITF_n^{*\cdot+}$ ) と比較すると、極大が長波長に移動し、 $\pi$ -共役系がより広範囲に拡張していることがわかった。

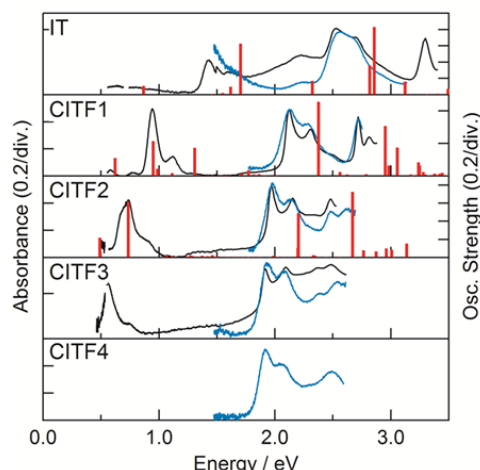


Figure 10. Absorption spectra of  $\text{CITF}_n^{*+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of  $\text{CITF}_n$  ( $n = 1 - 3$ ) in  $\text{BuCl}$  at 77 K. Reprinted with permission from Ref. 10. Copyright (2014) American Chemical Society.

#### 4.1.4 複数のフェニル基を有する炭化水素化合物における電荷の非局在化<sup>11)</sup>

芳香族炭化水素 ( $\text{ArH}$ ) と  $\text{ArH}^{*+}$  の  $\pi$  相互作用による二量体ラジカルカチオン ( $\text{ArH}_2^{*+}$ ) の生成はよく知られているが、 $(\text{ArH})_2^{*-}$  の負電荷非局在化の例は少なく、上述のシクロファンなどに限られていた。これに加え、別の  $(\text{ArH})_2^{*-}$  の例として、ポリフェニルアルカンラジカルアニオン ( $\text{Ph}_n\text{R}^{*-}$ ,  $n = 2-5$ ) における分子内の 2 つのフェニル基間の負電荷の非局在化を明らかにした。1,1-ジフェニルメタン (1,1- $\text{Ph}_2\text{M}$ ) のラジカルアニオン (1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$ ) は 1830 nm に吸収を持ち (Fig. 11), この吸収は、C1 位の 2 つのフェニル基間での負電荷の非局在化による CR 帯に帰属される。この 1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$  の CR 帯はシクロファン<sup>-</sup> のそれよりも長波長側に観測されることから、1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$  の 2 つのフェニル基は 1 つの  $\text{sp}^3$  炭素を介してほぼ直交しているため、その相互作用はシクロファンの 2 つのフェニル基の相互作用よりも弱いことを示す。

1,1,2,2-テトラフェニルエタン (1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$ ) のラジカルアニオン (1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{*-}$ ) では 1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$  とは異なる CR 帯が観測され (Fig. 12), これは 1550 nm (A 帯) と 2200 nm (B 帯) にそれぞれ極大をもつ 2 つの吸収からなっている。1,1-ジフェニル基を有するラジカルアニオンでは A 帯のみが観測され、一方、

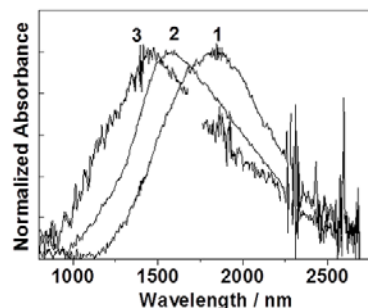


Figure 11. Absorption spectra of  $\text{Ph}_2\text{R}^{*+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of polyphenylalkane ( $\text{Ph}_2\text{R}$ ) in  $\text{MTHF}$  at 77 K: 1= 1,1- $\text{Ph}_2\text{M}^{*-}$ , 2= 1,1- $\text{Ph}_2\text{E}^{*-}$ , and 3= 2,2- $\text{Ph}_2\text{P}^{*-}$ . Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright (2012) American Chemical Society.

1,1,2- $\text{Ph}_3\text{E}^{*-}$ , 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{*-}$ , 1,1,1,2,2- $\text{Ph}_5\text{E}^{*-}$  では A 帯および B 帯が観測され、また、1,1,4,4-テトラフェニルブタン (1,1,4,4- $\text{Ph}_4\text{B}$ ) のラジカルアニオン (1,1,4,4- $\text{Ph}_4\text{B}^{*-}$ ) では B 帯が観測されないことから、A 帯は 1,1-二量体<sup>-</sup>, B 帯は 1,2-二量体<sup>-</sup> と帰属された。1,1-ジフェニルメチル基を持たない 1,2- $\text{Ph}_2\text{E}^{*-}$ , 1,2,3-トリフェニルプロパン (1,2,3- $\text{Ph}_3\text{P}$ ) のラジカルアニオン (1,2,3- $\text{Ph}_3\text{P}^{*-}$ ) では分子内の 2 つのフェニル基間での負電荷の非局在化による CR 帯は観測されなかった。

以上、 $\text{Ph}_n\text{R}^{*-}$  ( $n = 2-5$ ) において、1,1- $\text{Ph}_2$  および 1,2- $\text{Ph}_2$  基中の 2 つのフェニル基に負電荷が非局在化して分子内二量体<sup>-</sup> が生成すること、2 つのフェニル基の

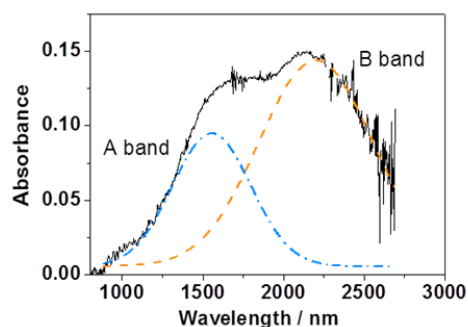


Figure 12. Absorption spectra of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{*+}$  observed during  $\gamma$ -radiolysis of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$  in  $\text{MTHF}$  at 77 K. Reprinted with permission from Ref. 11. Copyright (2012) American Chemical Society.

重なりは小さく安定化エネルギーは面-面重なり構造の場合に比較して小さいこと、面-面重なり構造の負電荷の非局在化において連結基の原子数3の場合に最も安定化する  $n = 3$  則は成立しないこと、がわかった。Ph<sub>n</sub>R<sup>•-</sup> と同様に芳香族基を複数有する Ar<sub>n</sub>R<sup>•-</sup> において、2つの Ar 基に負電荷が非局在化した分子内二量体<sup>•-</sup>が、その安定化エネルギーは小さいものの、生成していることが示唆された。

#### 4.1.5 芳香族化合物ラジカルイオンの構造<sup>12)</sup>

様々な酸化還元反応における中間体であるラジカルイオンおよび関連する短寿命活性種や、生体系、機能材料系、機能分子・超分子系における短寿命化学種の構造情報を得る目的で、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光測定装置を開発した。この装置では、試料溶液のパルスラジオリシスによって生成する活性種が 355 nm–600 nm に吸収をもつ場合、その吸収波長のラマンプロベレーザを照射することによって、

共鳴ラマン散乱光を時間分解測定（10 ナノ秒–ミリ秒領域）ができる。通常のパルスラジオリシスによる過渡吸収測定では、活性種の電子状態の情報が得られるのに対し、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光では活性種の構造情報が直接得られるという特長があり、出発原料の吸収にかかわらず活性種、中間体の特異構造に由来するラマン散乱を検出できるので、反応解析を格段に進展させることに繋がる。この装置を使用した研究は3年前に開始し、まだ端緒についたばかりだが、すでに、様々な芳香族化合物のラジカルイオンの構造変化、一電子還元反応によって誘起される酵素の構造変化などについて報告した。その一端を本稿の4.3節で紹介する。

ここでは本装置を使用して得られた、放射線化学でよく研究されている分子である、パラ位に種々の置換基を持つピフェニル (Bp-X; X= OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, CONH<sub>2</sub>, COOH, CN) のラジカルアニオン (Bp-X<sup>•-</sup>) の構造について説明する<sup>12)</sup>。2つのベンゼン環の間の C1–C1 伸縮帯 ( $\nu_6$ ) は Bp-X では約 1285 cm<sup>-1</sup> にあるが、X が電子供与性または電子受容性の Bp-X<sup>•-</sup> では高波数に移動し (Fig. 13)、その差は X の電子親和力に依存し、Hammett 置換基定数  $\sigma_p$  との関係を示すことを見出した (Fig. 14)。この差異は、Bp-X の2つのベンゼン環はねじれ構造、Bp-X<sup>•-</sup> ではわずかにねじれ構造、Bp-H<sup>•-</sup> では平面構造であることに起因する。また、Bp-X<sup>•-</sup> では、負電荷とスピが一方のベンゼン環 (X が電子供与性のとき置換されていないベンゼン環、X が電子受容性のとき置換されているベンゼン環) に局在化していることが示唆された。

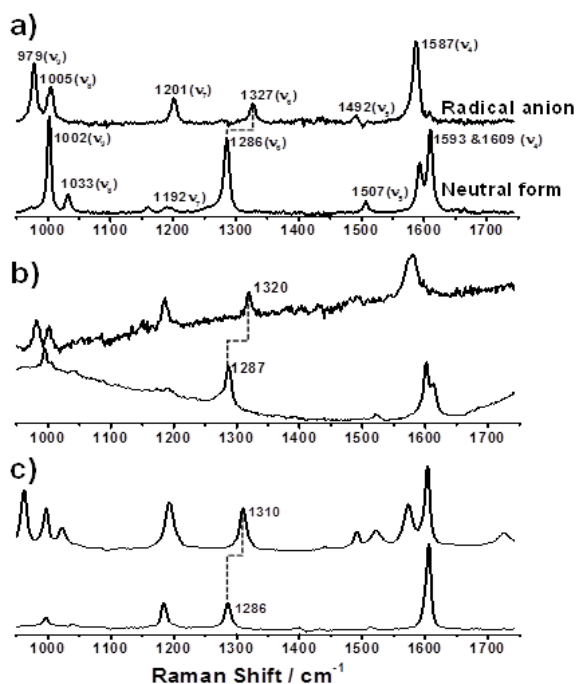


Figure 13. Time-resolved resonance Raman spectra of Bp-X (upper) and Bp-X<sup>•-</sup> (lower) observed at 50 ns after an electron pulse during pulse radiolysis of Bp-H (a), Bp-OH (b), and Bp-CN (c) in DMF. Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright (2015) American Chemical Society.

#### 4.2 パルスラジオリシスによるラジカルイオンの反応に関する研究

パルスラジオリシスの最大の特徴は、電子線パルス照射によって生成させたラジカルイオンの反応性を時間分解スペクトルで直接観測できることである。我々は、温度可変パルスラジオリシスによって、様々なラジカルイオンの反応性について明らかにした。例えば、スチルベンラジカルカチオンの異性化・酸化・二量化、シクロブタン化合物ラジカルカチオンの環開裂、ラジカルカチオンにおける正電荷-スピン分離による反応性加速、芳香族アセチレンのラジカルアニオンの二量化による二量体ラジカルアニオンの生成、芳香族オレフィン二量化によるスピン-正電荷分離型二量体ラジカルカチオンの生成、ラジカルイオン対再結合による発光などである。

4.2.1  $\sigma$  結合解離反応<sup>13-15)</sup>

C-C 結合に複数のフェニル基が置換した  $\text{Ph}_n\text{R}^+$  では、C-C  $\sigma$  結合解離 (メソリシス) が起こり、C ラジカルと C カチオンが生成することは知られているが、 $\text{Ph}_n\text{E}^+$  のメソリシスはこれまで知られていなかった。そこで、1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$  の室温パルスラジオリシスを調べると、1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^+$  の CR 帯の消失とともに、330 および 450 nm に 1,1-ジフェニルメチルラジカル (1,1- $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet$ ) と 1,1-ジフェニルメチルアニオン (1,1- $\text{Ph}_2\text{C}^-$ ) の吸収の生成が観測され (Fig. 15)、メソリシスが起こ

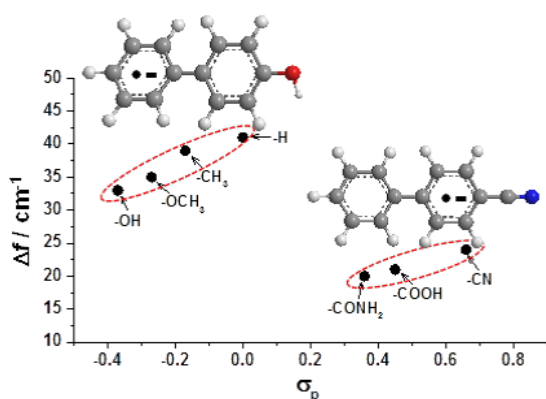


Figure 14. Plots of the frequency difference ( $\Delta f = f_{\text{Bp-X}} - f_{\text{Bp-X}^\bullet}$ ) for the  $\nu_6$  mode against Hammett  $\sigma_p$  constants for Bp-Xs. Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright (2015) American Chemical Society.

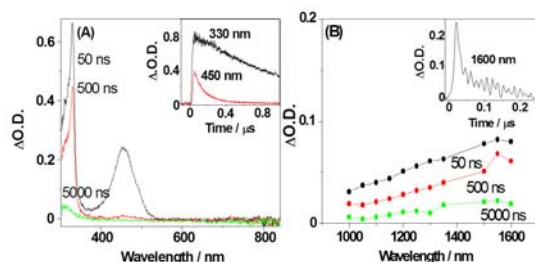
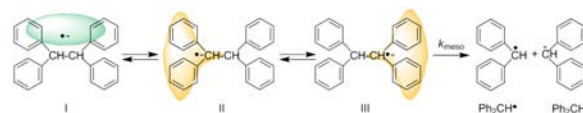


Figure 15. Transient absorption spectra of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{\bullet+}$  observed at 50 ns, 500 ns, and 5  $\mu\text{s}$  after an electron pulse during pulse radiolysis of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}$  in DMF. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright (2013) American Chemical Society.

り、対応する炭素ラジカルと炭素アニオンが生成することを見出した<sup>13)</sup>。1,1,2- $\text{Ph}_3\text{E}^+$  および 1,1,1,2- $\text{Ph}_4\text{E}^+$  は室温でメソリシスを起こさず、一方、 $\text{Ph}_5\text{E}^+$  および  $\text{Ph}_6\text{E}^+$  はメソリシスを起こすことを確認した。なお、 $\text{Ph}_5\text{E}^+$  のメソリシスで選択的に 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$  が生成したことから、負電荷は 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}$  部位よりも 1,1- $\text{Ph}_2\text{C}$  部位へ局在化し、さらに C-C 結合への非局在化によりメソリシスが起こることが示唆された (Scheme 2)。



Scheme 2. Mesolysis mechanism of 1,1,2,2- $\text{Ph}_4\text{E}^{\bullet+}$ . Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright (2013) American Chemical Society.

一方、 $\text{Ph}_n\text{E}^+$  のメソリシスにおいて、1,1,1,2- $\text{Ph}_4\text{E}^+$  や  $\text{Ph}_5\text{E}^+$  では選択的に 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}^+$  が生成することがわかった。ベンゼンラジカルカチオンの正電荷の非局在化は 3 量体や 4 量体でより安定するので、 $\text{Ph}_n\text{E}^+$  では正電荷は 1,1- $\text{Ph}_2\text{C}$  部位よりも 1,1,1- $\text{Ph}_3\text{C}$  部位に非局在化し、さらに C-C 結合にも非局在化してメソリシスが起こることが示唆される。このように、 $\text{Ph}_5\text{E}^+$  と  $\text{Ph}_n\text{E}^+$  のメソリシスの反応機構、生成物の類似点と相違点などを明らかにした。

S-S 結合や Se-Se 結合を持つ芳香族化合物は光照射により励起状態で S-S 結合や Se-Se 結合が解離し、その結果生成する硫黄ラジカルやセレンラジカルは有機合成の開始剤として重要である。芳香族ジスルフィドやジセレニドのラジカルアニオンでも、S-S 結合や Se-Se 結合のメソリシスにより、対応するラジカルとアニオンが生成することを見出した<sup>14,15)</sup>。77 K MTHF ガラス中、ジナフチルジセレニド ( ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$ ) の  $\gamma$  線照射により  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet-}$  が生成し、430 nm 付近に吸収を示す。77 K MTHF ガラスの昇温とともにこの吸収は 550 nm 付近に移動し、さらに昇温を続けると 550 nm の吸収は消失し、新たに 440 nm および 700 nm に吸収を持つ  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^\bullet$  が生成した (Fig. 16(a))。同時に、 ${}^{\alpha}\text{NpSe}^-$  も生成すると予想されるが、その吸収は明確には観測されなかった。室温下  ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  の MTHF 溶液のパルスラジオリシスで、電子線照射後 5 ナノ秒後に 550 nm の吸収とともに 440 nm および 690 nm に  ${}^{\alpha}\text{NpSe}^\bullet$  の吸収が観測され、メソリシスの速度は  $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  であることがわかった (Fig. 16(c))。

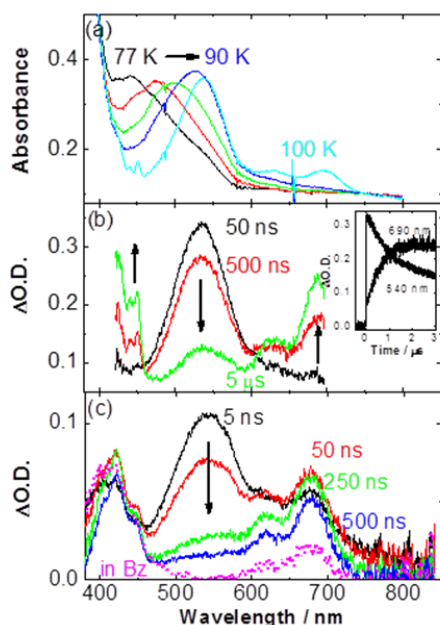


Figure 16. (a) Absorption spectral change upon annealing from 77 to 100 K after  $\gamma$ -radiolysis of  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  in MTHF at 77 K. (b) Transient absorption spectra observed at 50 ns, 500 ns, and 5  $\mu\text{s}$  after an electron pulse during pulse radiolysis of  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  in MTHF at 175 K. Inset shows time traces of the transient absorption at 540 and 690 nm. (c) Transient absorption spectra observed at 5, 50, 250, and 500 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$  in MTHF at 295 K. A reference absorption spectrum of  $^{\alpha}\text{NpSe}^{\bullet}$  in benzene (dotted line). Reprinted from Ref. 15, Copyright (2015), with permission from WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

一方, 175 K のパルスラジオリシスでは, 電子線照射後 50 ナノ秒後に 470 nm–600 nm に吸収が観測され, マイクロ秒時間領域で 690 nm 付近への移動が観測された (Fig. 16(b)). さらに温度効果より,  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$  の構造変化後, メソリシスが起ることがわかった (Fig. 17).

$\text{NpSSNp}^{\bullet}$  のメソリシスによって  $^{\alpha}\text{NpS}^{\bullet}$  と  $^{\alpha}\text{NpS}^{-}$  が生成し ( $1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ), 同様に  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$  のメソリシスによって  $^{\alpha}\text{NpSe}^{\bullet}$  と  $^{\alpha}\text{NpSe}^{-}$  が生成するものの ( $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ), 2 つの速度定数は著しく異なった.  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$  において Np 基の電子が Se–Se 結合に

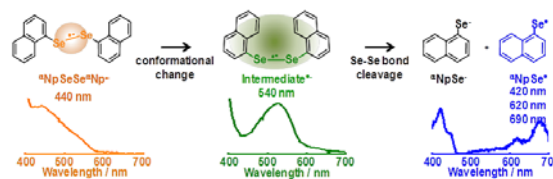


Figure 17. Mesolysis mechanism of  $^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ . Reprinted from Ref. 15, Copyright (2015), with permission from WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

移動し, Se–Se 三電子結合状態となりメソリシスが起これと考えられ, Se–Se 三電子結合は S–S 三電子結合に比較して不安定で, Se–Se 結合のメソリシスがより速く起ることが示唆される.

#### 4.2.2 オレフィン, アセチレンの二量化反応<sup>16,17)</sup>

芳香族オレフィンラジカルカチオンとその中性分子との C–C  $\sigma$  結合生成による, 二量体のラジカルカチオンが, スピンと正電荷が分離した性質を示すことは, 生成物分析に基づく有機反応機構では一般的であるが, その存在を分光学的に初めて観測した. 室温溶液中パルスラジオリシスにより 1,1-ジアニルエチレンの二量体ラジカルカチオン ( $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ ) は, 350 nm に  $\text{An}_2\text{C}^{\bullet}\text{CH}_3$  部位の吸収, 490 nm に  $\text{An}_2\text{C}^+\text{CH}_3$  部位の吸収を示すスピン–正電荷分離型ラジカルカチオンであること, 酸素およびメタノールとの部位選択的な反応性を示すこと, 理論計算により分離型ラジカルカチオンの構造やスピンと電荷の分布状態を明らかにした (Fig. 18)<sup>16)</sup>. さらに, 77 K 塩化ブチルガラス中  $\gamma$  線照

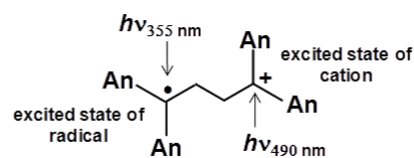


Figure 18. Selective excitation of  $\text{An}_2\text{C}^{\bullet}\text{H}$  and  $\text{An}_2\text{C}^+\text{H}$  sites at 355 nm and 490 nm, respectively, in dimeric radical cation,  $\text{DAE}_2^{\bullet+}$  formed from dimerization of 1,1-bis(4-methoxyphenyl)ethylene radical cation  $\text{DAE}^{\bullet+}$  and  $\text{DAE}$ : An= 4-methoxyphenyl. Reprinted with permission from Ref. 16. Copyright (2010) American Chemical Society.



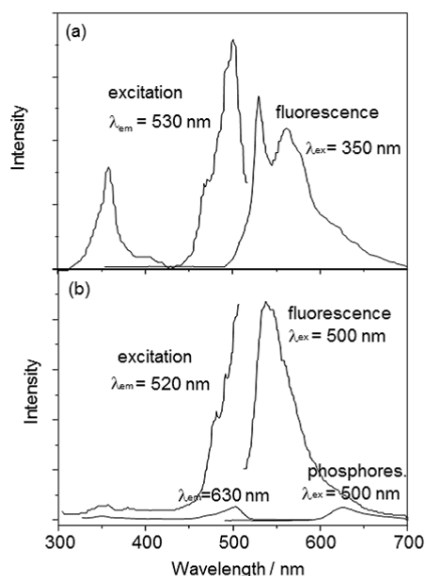


Figure 19. Fluorescence excitation ( $\lambda_{em} = 530$  nm) and emission ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) spectra of  $An_2C\cdot H$  site (a) and fluorescence and phosphorescence excitation ( $\lambda_{em} = 500$  nm) and emission ( $\lambda_{ex} = 520$  and  $630$  nm) spectra of  $An_2C\cdot H$  site (b) of distonic  $DAE_2^{*+}$  at 77 K. Reprinted with permission from Ref. 16. Copyright (2010) American Chemical Society.

射により  $DAE_2^{*+}$  を生成させ、スピンと電荷との相互作用を吸収および発光から明らかにした。

一般的にラジカルカチオン励起状態からの発光は低温下においても稀であり、 $DAE_2^{*+}$  からの発光も観測されない。一方、77 K DCE ガラス中、 $DAE_2^{*+}$  において  $An_2C\cdot CH_3$  および  $An_2C^+CH_3$  部位の選択的励起により、異なる発光が観測された。 $An_2C\cdot CH_3$  部位を 350 nm 光励起すると、533 nm および 560 nm に  $An_2C\cdot CH_3$  部位からの発光が観測され (Fig. 19(a))、 $An_2C^+CH_3$  部位を 500 nm 光励起すると、520 nm および 630 nm に  $An_2C^+CH_3$  部位からの、それぞれ、けい光およびりん光が観測された (Fig. 19(b))。なお、発光量子収率および寿命は  $An_2C\cdot CH_3$  および  $An_2C^+CH_3$  に比較して減少した。 $An_2C\cdot CH_3$  部位の励起により  $An_2C^+CH_3$  部位からの発光が観測されないことから、 $An_2C\cdot CH_3$  励起状態から  $An_2C^+CH_3$  部位へのエネルギー移動は起らず励起エネルギーは比較的各部位に局在化していることが示唆された。したがって、77 K で、 $DAE_2^{*+}$  の励起状態においては、 $An_2C\cdot CH_3$  および  $An_2C^+CH_3$  部位間の電子的相互作用はないか、または

非常に小さいことが明らかとなった。

ジフェニルアセチレンのラジカルアニオンとその中性分子が二量化して、C-C $\sigma$  結合を持つ二量体のラジカルアニオンが生成することを以前見出した。最近、ビス(フェニルエチニル)ベンゼンのラジカルアニオンについて検討し、C-C $\sigma$  結合生成による二量体のラジカルアニオンの生成を見出した<sup>17)</sup>。

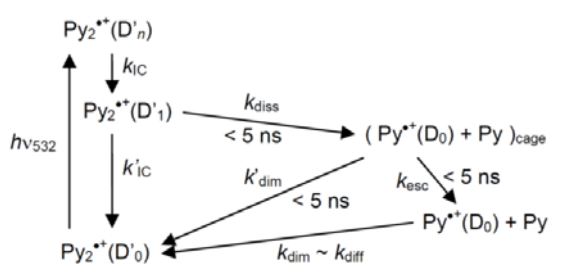
#### 4.2.3 ラジカルイオン対再結合発光<sup>18-20)</sup>

電気化学反応によってラジカルカチオンとラジカルアニオンを生成し、それらが再結合する際に生じる余剰エネルギーが励起エネルギーより高い場合には励起状態が生成し、発光を示す(電気化学発光)ことはよく知られていて、有機発光ダイオードの動作原理として応用されている。我々は、電気化学発光と同様のパルスラジオリシス化学発光について明らかにした。つまり、種々の芳香族化合物 ( $ArR$ ) の非極性溶媒(ベンゼン)中のパルスラジオリシスにより、 $ArR^{*+}$  と  $ArR^{\bullet-}$  とを生成し (Scheme 1)、それらの電荷再結合によって発光する過程の反応機構を調べ、分子内 CT 性の強弱や、電子供与基と電子授与基を結合する連結部位の構造によって発光極大が変化すること明らかにし、発光素子の高効率化および多色化の指針を示した。 $ArR$  として、様々な電子供与基および電子授与基をエチニル基で結合した分子を使用した。この分子における発光部位は quinoline, acridine, cyanoanthracene, pyrene で、電子供与基および電子授与基となっている。この研究はさらに進展し、ビス(フェニルエチニル)ベンゼン位置異性体<sup>18)</sup> あるいは Quinoxaline/ジフェニルフルオレンや *cis*-スチルベン/フルオレン複合体化合物<sup>19)</sup> の非極性溶媒中のパルスラジオリシス発光について明らかにした。また、様々な  $ArH$  の非極性溶媒中のパルスラジオリシス発光について網羅的に調べ、その発光機構を統一的に明らかにした<sup>19)</sup>。

#### 4.2.4 ラジカルイオンの光化学反応<sup>21)</sup>

我々は、パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシス複合照射装置を開発し、パルスラジオリシスによって発生したラジカルイオンなどの反応中間体を選択的に光励起し、ラジカルイオンなどの反応中間体の光励起状態の性質について明らかにしてきた。例えば、スチルベンのラジカルカチオンおよびアニオンやオリゴチオフェンラジカルカチオンの励起状態の寿命とその特有な異性化・二量化・電荷移動、あるいは、アントラセン、フェナジン、アントラキノンなどのラジカルアニオンの励起状態の寿命とその特有な電

子移動などを解明した。さらに、ナフタレン  $\pi$  二量体ラジカルカチオン ( $\text{Nap}_2^{*\cdot}$ ) の吸収にあわせたレーザー照射によって、 $\text{Nap}_2^{*\cdot}$  の励起状態 ( $\text{Nap}_2^{*+}$ ) から  $\text{Nap}^{*\cdot}$  と  $\text{Nap}$  へ解離することを見出した。さらに、ピレン  $\pi$  二量体ラジカルカチオン ( $\text{Py}_2^{*\cdot}$ ) においても、その吸収にあわせた 532 nm レーザー照射によって、 $\text{Py}_2^{*\cdot}$  の励起状態 ( $\text{Py}_2^{*+}$ ) から  $\text{Py}^{*\cdot}$  と  $\text{Py}$  への解離が、解離量子収率  $(2.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$  で起こり  $\text{Nap}_2^{*+}$  の解離に比較して効率が低いこと、を見出した。生成した  $\text{Py}^{*\cdot}$  は  $\text{Py}$  と拡散律速速度で反応して  $\text{Py}_2^{*\cdot}$  を再生すること、 $\text{Py}_2^{*\cdot}$  を高励起状態に励起しても最低励起状態から解離することがわかった (Scheme 3)。



Scheme 3. Photodissociation of pyrene dimer radical cation ( $\text{Py}_2^{*\cdot}(\text{D}'_1)$ ) to  $\text{Py}^{*\cdot}(\text{D}_0)$  and  $\text{Py}$  with excitation at 532 nm and dimerization of  $\text{Py}^{*\cdot}(\text{D}_0)$  and  $\text{Py}$  to  $\text{Py}_2^{*\cdot}(\text{D}'_0)$ . With kind permission from Springer Science+Business Media: Ref. 21.

#### 4.3 パルスラジオリシスによる生体化学の研究<sup>22-26)</sup>

生体系の酸化還元反応では中間に酸化還元種が生成して進行するので、パルスラジオリシスによりそれらの酸化還元種を選択的に生成させ、その動的挙動や構造変化を調べ、酸化還元に関与する生体分子の機能性を明らかにすることができる。我々は、パルスラジオリシスによる DNA およびタンパク質の化学について、特に、DNA 中の電荷移動、DNA 損傷、DNA あるいはタンパク質の動的挙動や構造変化などについて研究してきた。

その一例として、非 B 型 DNA の一つである、G-四重鎖 DNA 中の G-カルテットの正孔捕獲能について調べた。平面構造の G-カルテットの酸化電位は、G, GG, GGG よりも低いため、リボフラビンとの電荷分離を高効率で起こし、また、G-カルテットは DNA 酸化損傷の正孔捕獲部位として高効率に機能することを見出した<sup>22,23)</sup>。また、一電子還元によって誘起される、タ

ンパク質の構造変化について調べた<sup>24)</sup>。高濃度グアニジン塩酸塩存在下、溶媒和電子による還元反応によってグアニジンラジカルが生成し、これから酸化型シトクロム *c* への電子移動が数マイクロ秒で起こり、その後のシトクロム *c* の折り畳みにもなうへムの立体配置変化が広い時間領域で起こることを見出した。

最近、パルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン分光測定装置を使用して、様々な酸化還元酵素の動的挙動や構造変化について研究している。例えば、一電子還元によって誘起される酸化還元酵素の構造変化の例として、6 配位ヘム構造の折り畳み型ミオグロビンを一電子還元すると、5 配位ヘム構造のデオキシミオグロビンに変化すること、ほだけ型ミオグロビンとデオキシミオグロビンともに水分子あるいはヒスチジンが配位して 6 配位ヘム構造となることが示唆された<sup>25)</sup>。また、上述のシトクロム *c* の折り畳みにもなうへムの立体配置変化も調べた。シトクロム *c* の鉄還元とメチオニン (Met)80 の配位が約 2 マイクロ秒で同時に起こること、ヘムへの配位と配位子交換はヘムの初期構造に依存し、5 配位高スピン構造のシトクロム *c* へは Met80 の分子内拡散で Met80 の高速配位が起こり、一方、6 配位低スピン構造のシトクロム *c* への配位子交換は非常に遅いことがわかった<sup>26)</sup>。

#### 5 おわりに

パルスラジオリシスおよび 77 K 有機ガラス中  $\gamma$  線照射の手法を用いれば、任意の分子のラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンを選択的に生成させ、その性質を吸収、発光、ラマン分光などで明らかにすることができる。特に、パルスラジオリシスを用いれば、任意の分子のラジカルイオンの反応性を時間分解スケールで実時間観測することができる。酸化還元反応は科学全体に関わる重要事項であり、パルスラジオリシスの研究は、基礎科学はもちろん、ナノ、環境、エネルギー関連の先端科学研究分野から、生体科学分野までの広い研究領域において、今後も重要な役割を担うと確信している。

本稿では、最近 5-6 年間に我々が行ってきた機能分子のパルスラジオリシスに基づく研究を紹介した。なお、過去 10 数年の我々の放射線化学に関する研究成果をまとめ、最近出版したので参照下されば幸いである<sup>27-29)</sup>。本稿で紹介した研究は、藤塚守准教授をはじめとする大阪大学産業科学研究所励起分子化学研究分野の各位、および他大学の研究者の方々との共同研究の成果であり、ここに深く感謝の意を表す。また、パル

スラジオリシスおよび $\gamma$ 線照射の実験は、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設にて行われた。本研究施設、関係者各位に厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 真嶋哲朗, 放射線化学, 60 (1995) 3.
- 2) 一ノ瀬暢之, 真嶋哲朗, 放射線化学, 72 (2001) 31.
- 3) 川井清彦, 真嶋哲朗, 放射線化学, 73 (2002) 28.
- 4) 藤塚守, 真嶋哲朗, 放射線化学, 87 (2009) 14.
- 5) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima, Chem. Commun., (2009) 1553.
- 6) M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu, Bull. Chem. Soc. Jpn., 83 (2010) 1155.
- 7) M. Fujitsuka, S. Tojo, M. Shibahara, M. Watanabe, T. Shinmyozu, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 115 (2011) 741.
- 8) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima, J. Phys. Chem. Lett., 5 (2014) 2302.
- 9) M. Fujitsuka, S. Tojo, J.-S. Yang, T. Majima, Chem. Phys., 419 (2013) 118; 419 (2013) 274.
- 10) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, J. Choi, H.-H. Huang, J.-S. Yang, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 2307.
- 11) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Org. Chem., 77 (2012) 4932.
- 12) J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 851.
- 13) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Org. Chem., 78 (2013) 1887.
- 14) M. Yamaji, S. Tojo, K. Tahkehiro, S. Tobita, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 13487.
- 15) S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Ouchi, T. Majima, ChemPlusChem, 80 (2015) 68.
- 16) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Org. Chem., 75 (2010) 3618.
- 17) M. Fujitsuka, S. Samori, S. Tojo, M. M. Haley, T. Majima, ChemPlusChem, 77 (2012) 682.
- 18) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Ryhding, A. G. Fix, B. M. Armstrong, M. M. Haley, T. Majima, J. Org. Chem., 74 (2009) 3776.
- 19) Y. Wei, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, J.-S. Lin, C.-T. Chen, T. Majima, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 6698.
- 20) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Photochem. Photobiol. A, 205 (2009) 179.
- 21) S. Samori, M. Fujitsuka, T. Majima, Res. Chem. Intermed., 39 (2013) 449.
- 22) J. Choi, J. Park, A. Tanaka, M. J. Park, Y. J. Jang, M. Fujitsuka, S. K. Kim, T. Majima, Angew. Chem. Int. Ed., 52 (2013) 1134.
- 23) J. Choi, T. Majima, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 5893.
- 24) J. Choi, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 13430.
- 25) J. Choi, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Int. J. Radiat. Biol., 90 (2014) 459.
- 26) J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Mol. BioSyst., 11 (2015) 218.
- 27) M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. Lett., 2 (2011) 2965.
- 28) M. Fujitsuka, T. Majima, Delocalization and migration of excitation energy and charge in supramolecular systems, in: V. Ramamurthy, Y. Inoue (Eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2011, pp.517–545.
- 29) M. Fujitsuka, T. Majima, Fundamental Reaction Mechanisms in Radiation Chemistry and Recent Examples, in: A. Lund, M. Shiotani (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 2014, pp.3–32.

## 著者略歴

真嶋 哲朗：昭和 50 年 大阪大学工学部石油化学科卒，昭和 52 年 同大学院工学研究科石油化学専攻前期課程修了，昭和 55 年 同後期課程修了（工学博士），昭和 55 年–57 年 テキサス大学ダラス校研究員，昭和 57 年 理化学研究所 流動研究員，昭和 58 年 研究員，平成 4 年 前任研究員，平成 6 年 大阪大学産業科学研究所助教授，平成 9 年より同教授。専門 放射線化学，光化学。



## 産総研 S バンド小型リニアックとその応用

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 平 義隆\*, 黒田 隆之助

This article reviews machine status of a S-band compact electron linac at AIST, and radiation sources such as laser Compton scattered (LCS) hard X-rays and terahertz radiations. The LCS hard X-rays can be generated by a collision between energetic electron and high-power Ti:Sa laser beams. The LCS X-rays are tunable in energy, quasi-monochromatic, and highly polarized. Phase-contrast imaging using the LCS X-rays is expected as an useful method for observing the soft tissues. The terahertz radiation can be generated via coherent synchrotron radiation and coherent transition radiation. Scanning transmission imaging using a W-band RF detector demonstrated that the terahertz radiation is the powerful tool for measuring the freshness of a vegetable. Polarization states of a radially polarized coherent transition radiation were measured by using a terahertz camera and a wire-grid linear polarizer. Bow-tie intensity distributions, aligned along the polarization direction, were clearly observed. Radially polarized terahertz radiation becomes a promising tool for high spatial resolution terahertz imaging.

**Keywords:** linear accelerator, laser Compton scattering, hard X-ray, terahertz radiation, coherent radiation

## 1 はじめに

本稿では、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (以下、産総研) の電子線形加速器である S バンド小

型リニアックを用いた光源開発とその応用研究について述べる。

最初に S バンド小型リニアックが産総研に導入された経緯について触れる。詳しくは参考文献<sup>1)</sup>に書かれているのでここでは簡単に述べる。平成 7 年度から平成 16 年度まで、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けた技術研究組合フェムト秒テクノロジー研究機構 (FESTA) と産総研の共同研究によってフェムト秒テクノロジープロジェクトが実施された。S バンド小型リニアックは、このプロジェクトの期間中に FESTA の分散研の一つであった住友重機械工業 (株) を中心に開発されたものである。平成 16 年度のプロジェクト終了後に住友重機械工業 (株) より産総研へと加速器とレーザー装置一式が移管された。

それから 10 年の間に、電子銃の改造やマルチバンチ電子加速のための最適化等加速器自体の改良に加えて、レーザーコンプトン衝突用レーザーの増強を進めつつ高輝度超短パルス電子ビームをベースとする光源開発とその計測技術開発及び応用展開を行ってきた。具体的な研究開発内容は、レーザーコンプトン散乱 (LCS) 硬 X 線の高強度化と医用イメージング等の応用研究の他<sup>2,3)</sup>、テラヘルツ領域におけるコヒーレント放射の発生手法と計測技術開発である<sup>4-8)</sup>。

S バンド小型リニアックは、放射光施設等とは違い共同利用施設として公開されていないが、産総研外部の研究者が利用したい場合には、共同研究契約を締結すれば比較的自由に施設を利用することができる。企業からの問合せや依頼も年間数件程度あり、適宜対応している。最近では、テラヘルツ関連の問合せが多くなっている。

第 2 節では S バンド小型リニアックの装置概要について説明し、第 3 節ではレーザーコンプトン散乱硬 X 線の概要と X 線位相イメージング手法の開発について述べ、第 4 節ではコヒーレントテラヘルツ波の発生とその計測技術開発について述べる。

S-band Compact Electron Linac at AIST and its Application  
Yoshitaka TAIRA\* and Ryunosuke KURODA (National Institute of  
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)),  
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 2  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合セン  
ター 分析計測標準研究部門  
TEL: 029-861-2095, FAX: 029-861-5683,  
E-mail: yoshitaka-taira@aist.go.jp

## 2 Sバンド小型リニアックの装置概要

Sバンド小型リニアックの全体図を Fig. 1 に示し、主な性能を Table 1 に示す。入射器には、 $\text{Ce}_2\text{Te}$  のフォトカソード RF 電子銃を使用し、パルスエネルギー 150  $\mu\text{J}$ 、パルス幅 3 ps の UV レーザーを照射することで高電荷量でマルチバンチの電子ビームを発生することができる。電子銃の後段には、収束用のソレノイド電磁石と長さ 1.5 m の定在波加速管 2 本が設置され、電子ビームを 40 MeV まで加速できる。加速管の後段にあるアクロマティックアーク部は、2 台の 45 度偏向電磁石と 4 台の 4 極電磁石で構成される。このアクロマティックアーク部では、電子ビームのバンチ長をそのままの状態で輸送することもできるが、エネルギー分散を用いた電子ビームのバンチ圧縮を行うことが可能である。

最初に、加速管出口における電子ビームのエネルギー分布が、前方のエネルギーが高く、後方のエネルギー

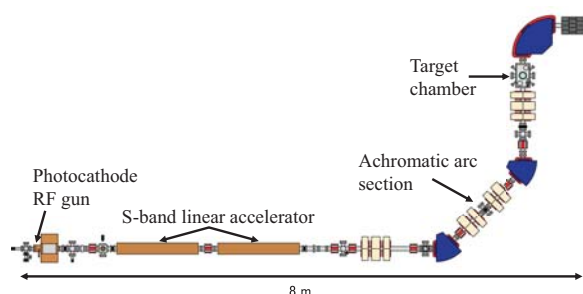


Figure 1. Schematic illustration of the S-band compact electron linac.

Table 1. Parameters of electron beam and Ti:Sa laser<sup>1)</sup>.

Electron beam	Energy	< 42 MeV
	Energy spread	0.2 %
	Charge	1 nC/bunch
	Bunch length (rms)	< 3 ps
	Beam size (rms)	43 $\mu\text{m}$ $\times$ 30 $\mu\text{m}$
	Repetition rate	< 50 Hz
Ti:Sa laser	Wavelength	800 nm
	Pulse energy	140 mJ
	Pulse width (FWHM)	230 fs
	Repetition rate	10 Hz

ギーが低くなるような加速位相で電子を加速する。その電子ビームが 45 度電磁石を通るとエネルギーの高い前方の電子は外側の軌道を通り、エネルギーの低い後方の電子は内側の軌道を通るのでアクロマティックアーク部で前方の電子が後方に移動し、後方の電子が前方に追いつく。このことを利用し、電磁石等の磁場強度を最適にすることでアクロマティックアーク部出口での電子ビームのバンチ長を 1 ps 以下に圧縮することができる。このサブピコ秒電子ビームの発生は、コヒーレントテラヘルツ波の発生において非常に重要である。

アクロマティックアーク部を出た電子ビームは 3 台の 4 極電磁石で収束され、ターゲットチャンバーへと導かれる。このチャンバーにおいて、LCS-硬 X 線を発生する場合は、Ti:Sa レーザーと衝突させ、コヒーレントテラヘルツ波を発生する場合は、電子ビームを誘電体ターゲットに通過させることで遷移放射または回折放射を発生することができる。また、圧縮された電子ビームをターゲットチャンバー直後の 90 度偏向電磁石を通過させると、コヒーレントシンクロトロン放射も発生することができる。最終的に電子ビームは偏向電磁石直後のステンレス製水槽へダンプされる。

## 3 レーザーコンプトン散乱 (LCS) 硬 X 線源

### 3.1 LCS の概要

LCS は、相対論的な運動をしている電子にレーザーを衝突させ、レーザー光子の逆コンプトン散乱によって X 線を発生する手法である。逆コンプトン散乱による高エネルギー光子の発生は、星間空間における高エネルギー電子のエネルギーロスメカニズムを解釈するために、Feenberg らが 1948 年に提唱した<sup>9)</sup>。その現象を加速器で生成される電子ビームに適用し、GeV クラスの高エネルギー X 線が発生可能であると 1963 年に提唱したのは Arutyunian らと Milburn であった<sup>10,11)</sup>。その後、Kunikov らが 1964 年に旧ソ連 Lebedev Physical Institute の 600 MeV シンクロトロンと波長 694 nm のルビーレーザーを用いて、エネルギー 8.3 MeV の LCS-X 線の発生を世界で初めて観測した<sup>12)</sup>。

LCS によって発生する X 線の特徴として、

- エネルギー可変でかつ準単色
- 高い偏光性
- 高い指向性

が挙げられる。特に、エネルギー可変の準単色 X 線源

を LCS で発生できることが大きな特徴である。X 線のエネルギーは、近似的に電子ビームのローレンツ因子 (電子ビームの全エネルギーと静止エネルギーの比) の二乗に比例するため、電子ビームエネルギーが GeV クラスの放射光源加速器を用いることで MeV–GeV 領域の高エネルギー X 線を発生することができ、また、エネルギーが数 10 MeV の線形加速器を用いることで数 10 keV の硬 X 線を発生することが可能である。エネルギー MeV 以上の X 線には、分光器が使用できないためにエネルギー可変かつ準単色のガンマ線を発生できる現在唯一の方法が LCS である。

LCS-X 線の偏光はレーザーの偏光を保存するため、直線偏光及び円偏光の X 線を発生することが可能である。さらに、LCS-X 線の発散角は電子ビームのローレンツ因子に反比例するため、電子ビームのエネルギーが高いほど指向性の高い LCS-X 線を発生することができる。

### 3.2 LCS を用いた硬 X 線源開発の意義と実用例

LCS を用いて、エネルギー数 10 keV の硬 X 線の発生が可能であることはすでに述べたが、超高品質な硬 X 線は放射光施設において供給可能になっている。そのような現状の中、LCS を用いて硬 X 線源を開発する意義としては、やはり放射光源加速器よりも 2 桁以上低いエネルギーの電子ビームを用いて放射光と同程度のエネルギーをもつ X 線を発生できることであろう。低エネルギーの電子を用いるということは、つまり装置の小型化に大きく貢献するということである。実際に、S バンド小型リニアックは約 100 m<sup>2</sup> の装置規模であり、大病院や大学、工場生産ライン等に設置可能な大きさである。

また、LCS-X 線を X 線管球と比べると、LCS-X 線の方がエネルギー拡がり小さくおかつそのエネルギーを連続的に変えられることが大きな利点である。X 線管球は、制動放射 X 線と特性 X 線が混在したエネルギー分布をしているため、準単色の X 線を得ることは困難である。LCS-X 線の準単色性は、医療従事者の被曝量低減やイメージング画像のコントラスト向上に寄与する。

LCS-硬 X 線源の実用化を達成するためには、まずは現状の大きな問題点である圧倒的な強度の低さを改善しなければならない。現状 S バンド小型リニアックで発生可能な硬 X 線の光子数は、全立体角で 10<sup>7</sup> photons/s が最大である (Table 2 参照)。このためイメージングプレートを用いて鮮明な 1 画像を取得するのに 30 分程度かかり、真に実用的な LCS-硬 X 線源

を達成するためには、5 桁程度以上の X 線の強度の向上が必要である。LCS-X 線の光子数を劇的に上げる技術開発が、国内外で行われている。光子数を上げるためには、高い電流量の電子ビームと高いパワーのレーザーを小さいビームサイズに収束し高繰り返しで正面衝突させることが重要である。電子ビームの電流量を上げる方法として、小型の蓄積リングや超伝導加速技術が開発されており、衝突回数を増やすためのマルチバンチ加速等も試みられている。また、ハイパワーレーザーを電子ビームと衝突させるために、衝突点近傍に 2 枚または 4 枚の光共振器を導入する方法が開発されている<sup>13,14)</sup>。

Table 2. Parameters of LCS hard X-rays.

Collision angle	15 degree ( Head-on collision is 0 degree )
Maximum energy	10 keV–40 keV
Energy spread	< 10 %
Intensity	10 <sup>7</sup> photons/s

アメリカの Lyncean Technologies 社<sup>15)</sup> では、小型の電子蓄積リングにレーザー共振器を合わせた LCS-硬 X 線源を販売し、すでに 1 台以上の販売実績がある。この LCS-硬 X 線源は、Compact Light Source<sup>16,17)</sup> とよばれ、長さ 5 m の線形加速器で加速した電子ビームを周長わずか数 m の蓄積リングに周回させて、光共振器に蓄積したレーザーと衝突させて発生させる。光共振器は 4 枚のミラーで構成され、レーザーパワーは 50 kW にも達する。電子ビームのエネルギーは 20 MeV–45 MeV の間で変えることができるため、LCS-硬 X 線のエネルギーは 15 keV–36 keV で変換することができる。LCS-硬 X 線のエネルギー拡がり は 3 % でその光子数は 10<sup>10</sup> photons/s 以上に達する。この装置を用いて、X 線回折<sup>18)</sup> や X 線 CT<sup>17)</sup> への利用が実際に行われている。

国内においても 10<sup>12</sup> photons/s 以上の LCS-X 線源の開発を目標とした研究開発が行われている。これは、文部科学省の「光・量子融合連携研究開発プログラム」の「光・量子ビーム技術の融合・連携促進のための基盤技術開発」の一つである「小型加速器による小型高輝度 X 線源とイメージング基盤技術開発<sup>19)</sup>」として、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) が委託機関として実施しているプロジェクトである。産総研もこのプロジェクトの再委託機関として参画している。この基盤技術開発では、1 MW の蓄積が可能なレーザー光共

振器の開発や、超伝導加速技術及び軽元素への感度が高いタルボ干渉計を用いた位相イメージング法の開発などが行われている。

### 3.3 S バンド小型リニアックの LCS-X 線源

Table 2 に産総研 S バンド小型リニアックで発生可能な LCS-硬 X 線のパラメータを示す。電子ビームのエネルギーを可変にすることで、最大エネルギー 10 keV から 40 keV までの X 線を発生することができる。

### 3.4 X 線の位相イメージング

本項では、S バンド小型リニアックの LCS-硬 X 線を用いて行っている位相イメージングの内容について述べる。位相イメージングに関する詳しい解説は参考文献<sup>20,21)</sup>に掲載されている。

X 線が物質を透過する際には、X 線の減衰と位相シフトが生じる。減衰量から投影像を得る方法は吸収イメージングとよばれ、位相シフト量の投影像を得る方法が位相イメージングとよばれる。

従来のレントゲン撮影などに利用される吸収イメージングでは、X 線減衰量の差からコントラストが得られるため、重元素ほど高いコントラストが得られる。一方で、軽元素から成る生体軟組織に対しては明瞭なコントラストが得られにくい。しかし、位相情報から画像を形成すると軽元素に対しても明瞭なコントラストが得られる。これは、硬 X 線領域において X 線吸収の相互作用断面積に対して X 線の位相シフトの相互作用断面積が約 1000 倍大きいことに由来する<sup>20)</sup>。

X 線の吸収量は高感度な 2 次元検出器を用いれば測定できるが、X 線の位相シフトを直接検出する検出器は存在しない。そこで、位相シフトを強度に変換して測定することが行われている。数種類の位相測定方法があるが、ここでは S バンド小型リニアックで実際に行っている屈折コントラスト法とタルボ干渉法について以下に述べる。

#### 3.4.1 屈折コントラスト法

焦点サイズの小さい LCS-X 線源は比較的良好な空間コヒーレンスを有するため、物質の境界において屈折された X 線が元の光軸からずれて他の X 線と干渉する効果が現れる。つまり屈折率の異なる物質の輪郭部分が強調されてコントラストが向上する。これを LCS-硬 X 線を用いて実証した結果が Fig. 2 である<sup>2)</sup>。LCS-硬 X 線のエネルギーは 30 keV、焦点サイズは 40  $\mu\text{m}$  である。測定サンプルにはラットの腰椎を使用し、X 線の検出にはイメージングプレートを利用し

ている。サンプルからイメージングプレートまでの距離を 40 mm から 750 mm の範囲で変えながら測定し、サンプルからの距離が遠くなることで輪郭が強調されていることが分かる。また、焦点サイズ 5  $\mu\text{m}$ 、管電圧 80 kV のマイクロフォーカス X 線源で測定した結果と比較すると、LCS-X 線源の方がコントラストが約 2 倍高いという結果が得られている。

#### 3.4.2 タルボ干渉法

タルボ干渉計は、2 枚の透過格子がサンプルと検出器の間に設置され、X 線の位相変化を検出して画像化する<sup>21)</sup>。タルボ干渉計を用いた位相イメージングは、東北大学百生教授らの研究によって X 線管球と X 線透過格子で構築したタルボ干渉計を用いてすでに実用的なものが開発されている。実際に、病院で関節リウマチ診断装置が稼働している<sup>22)</sup>。このタルボ干渉計に LCS-X 線を応用すると、その準単色性から X 線管球の場合に比べて高画質の画像が得られると期待される。現在までに S バンド小型リニアックの LCS-硬 X 線源を用いた予備実験を行い、タルボ干渉計の位相イメージングに重要なモアレ縞を測定することに成功している。

## 4 コヒーレントテラヘルツ波源の開発

産総研の S バンド小型リニアックで行っている 2 つ目の光源開発であるテラヘルツ波の発生方法と応用研究について述べる。第 4.1 項ではテラヘルツ波の特徴、第 4.2 項では、超短パルス電子ビームを用いたテラヘルツ帯のコヒーレント放射の発生について述べ、第 4.3 項では、コヒーレントシンクロトロン放射を利用したテラヘルツ波イメージングの内容について述べる。最後の第 4.4 項では、コヒーレント遷移放射の偏光分布の測定結果について説明する。

### 4.1 テラヘルツ波について

テラヘルツ波は、周波数 0.1 THz から 10 THz の範囲の電磁波の事を指し、電波と遠赤外線の境界に位置する。テラヘルツ波は、20 年前まで未踏領域の電磁波とよばれ発生と測定どちらも困難であったが、近年それらの技術が急速に発展してきている。

テラヘルツ波の主な特徴を以下に挙げる。

- 電波のように物質に対する透過性能を有し、厚さ 1 cm 程度の紙やプラスチックは透過する。しかし、水に対する吸収は大きい。
- 光のようにミラーやレンズを用いて反射、集光



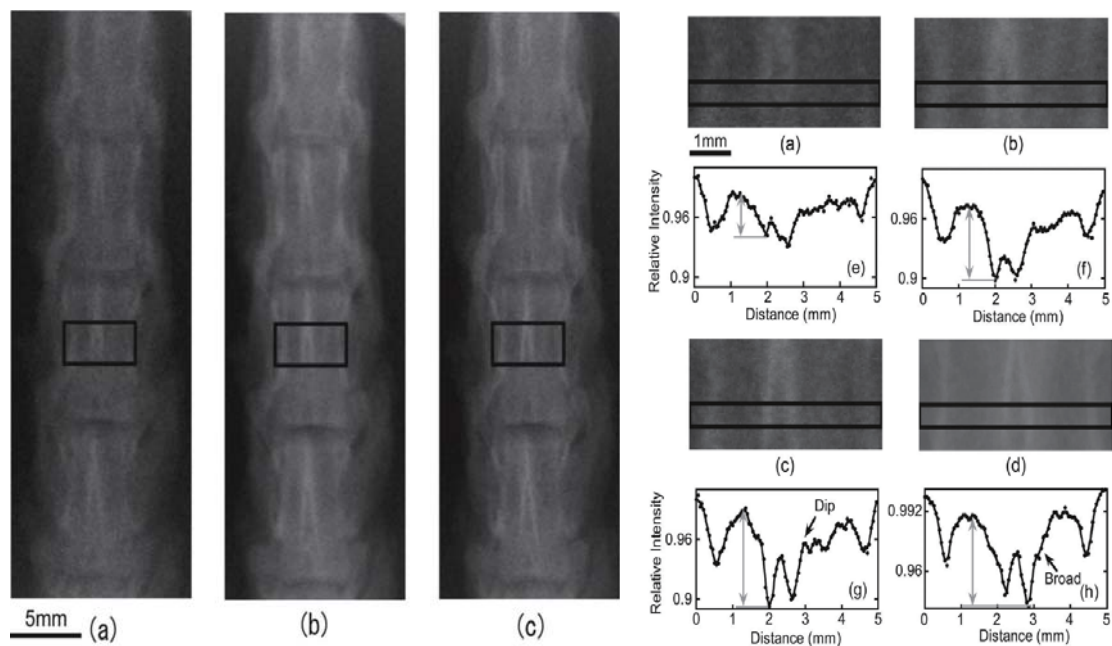


Figure 2. Left: Transmission image of rat lumbar vertebrae. The energy of LCS X-rays was 30 keV. The distance between the rat lumbar vertebrae and an imaging plate was (a): 40 mm, (b): 200 mm, and (c): 750 mm, respectively. Right (a)–(c): Enlarged images taken from the areas marked by rectangles in Figs. 2(a)–(c). (e)–(g): Integrated line profiles over a selected area marked by a rectangle including ten lines in (a)–(c). (d) and (h): Transmission image measured with a conventional microfocus tube and Integrated line profile. Quotation from Ref. 2.

することができる。

- テラヘルツ帯が分子の回転及び振動の周波数に相当するため多くの物資に固有の指紋スペクトルが存在する。

水に対する吸収が大きいため、テラヘルツ波のパワーが低いと大気中を伝送する際に吸収されて測定が困難になる。そのため、窒素雰囲気中で測定することが一般的に行われている。上記の特徴を活かした様々な応用法が提唱され、郵便物内部に隠匿された違法薬物や危険物探知などのホームランドセキュリティー応用から食品内部の異物検査、医薬品の品質検査、皮膚がん診断、大容量通信など、より身近な分野への応用まで多岐にわたる。

テラヘルツ波を発生する方法には、電子加速器を用いる方法やフェムト秒レーザーを用いる方法等がある。電子加速器を用いたテラヘルツ波発生では、自由電子レーザーによる方法が開発されているが、S バンド小型リニアックでは、後述するように超短パルス電子ビームからコヒーレント放射によってテラヘルツ波を発生している。このテラヘルツ波には、ピークパ

ワーが高いという特徴がある。それに対し、フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ波源は、10 年ほど前まではその出力は低かったが最近の技術開発によって、パルスエネルギー 3  $\mu\text{J}$ 、ピークパワー  $\sim 30 \text{ MW}$ 、平均パワー 3 mW の発生も可能になってきている<sup>23)</sup>。

S バンド小型リニアックに限らず、超短パルス電子ビームを用いてコヒーレント放射の研究が盛んに行われている理由として、テラヘルツ応用だけでなく、電子ビーム診断に応用できる点が挙げられる。電子ビームのエネルギーやバンチ長、サイズ、発散角によってコヒーレント放射の空間分布やスペクトル、パワーが決まるため、それらを精密に測定することで電子ビームのエネルギー、バンチ長、サイズ、発散角、位置を非破壊で測定することができる。

#### 4.2 テラヘルツ帯におけるコヒーレント放射の発生

超短パルス電子ビームからテラヘルツ波が発生する原理について説明する。個々の電子から発生する放射の波長に対してバンチ長が十分に短い場合、それぞれの放射が互いに干渉し、コヒーレント放射となる。特

に, 電子バンチがサブピコ秒の超短パルスである時, テラヘルツ帯の電磁波が干渉する. コヒーレント放射の全エネルギー  $W$  は以下のように記述される<sup>24)</sup>.

$$\frac{d^2W}{d\omega d\Omega} = N\{1 + (N-1)f(\omega)\} \frac{d^2W_1}{d\omega d\Omega} \quad (1)$$

ここで,  $\omega$  はコヒーレント放射の角周波数,  $\Omega$  は立体角,  $N$  は電子バンチ内の電子数,  $W_1$  は一つの電子からの放射エネルギー,  $f(\omega)$  はフォームファクターとよばれ,

$$f(\omega) = \exp(-\sigma^2\omega^2) \quad (2)$$

と表記される.  $\sigma$  は電子ビームバンチ長 (rms) である. ここで, enhancement factor を  $1 + (N-1)f(\omega)$  と定義して図示すると Fig. 3 のようになる. 放射の波長がバンチ長に比べて短い場合, フォームファクターは 0 になり, 逆の場合は 1 になるため電子ビームのバンチ長が短いほど高い周波数までのテラヘルツ波が発生する. フォームファクターが 1 の場合, 放射エネルギーは電子数の二乗に比例する. 電子バンチ内の電子数は  $10^{10}$  にも達するため, インコヒーレント放射に対して高出力なコヒーレント放射を発生することができる.

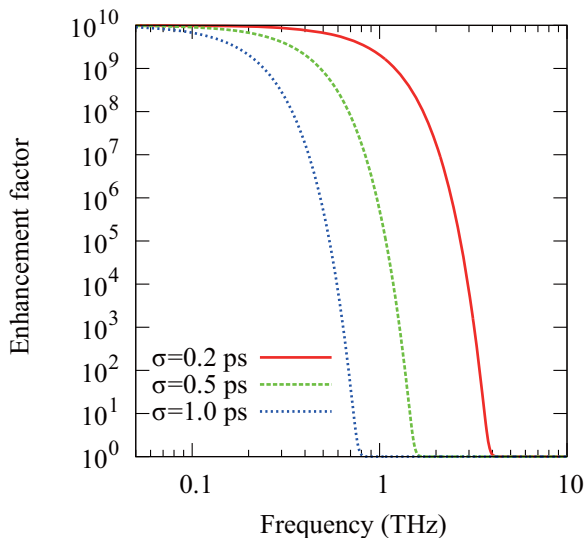


Figure 3. Frequency spectra of enhancement factor depending on the bunch length (rms).

電子ビームから放射を発生させる具体的な方法としては, 電子ビームが誘電率の異なる媒質の境界またはその近傍を通過するときに発生する遷移放射および回折放射, 磁場中を通過するときに接線方向に放射されるシンクロトロン放射, 周期的な構造の極近傍を通

過するときに放射されるスミスパーセル放射などがある.

#### 4.3 コヒーレントシンクロトロン放射を用いた透過イメージング

コヒーレントシンクロトロン放射を用いたテラヘルツイメージングについて述べる. 詳しい実験のセットアップは, 参考文献<sup>6,7)</sup>を参考にして頂きたい. このテラヘルツイメージングでは, サンプルにテラヘルツ波を照射してサンプルを透過したテラヘルツ波の 2 次元電力分布を測定する. 電力測定には中心周波数 0.1 THz の検波器を使用している. その検出領域が 1 mm × 2 mm であるため, サンプルを 2 次元的に走査することでテラヘルツ波の透過電力分布が測定できる. Figure 4 に大きさ 50 mm の野菜を測定した時のテラヘルツ波の透過電力分布を示す. 図中の色が赤いほどテラヘルツ波が透過し, 青いほど透過しにくいことを示している. 野菜の輪郭を明瞭に測定することができている. これは, 水に対するテラヘルツ波の吸収が大きいことを反映していて, 葉脈部分の吸収が特に大きいことも分かる. さらに, 14 時間後にはテラヘルツ波が透過しやすくなり, 野菜の水分が失われていることも捉えることができている. テラヘルツ波を用いることで食品の品質管理 (特に鮮度) に応用できることを示した結果である.

#### 4.4 コヒーレント遷移放射の偏光分布測定

コヒーレント遷移放射の偏光は, 放射状の偏光分布をもつラジアル偏光をしている. ラジアル偏光ビームには, 強収束したときのフォーカスサイズを小さくできるという特徴があり, 可視光領域ではすでに実証されている<sup>25)</sup>. テラヘルツ波は, mm から sub-mm の波長であるためにそのイメージングの分解能が低いという問題がある. しかし, ラジアル偏光テラヘルツ波をイメージングに応用すると, そのフォーカスサイズが直線偏光テラヘルツ波のフォーカスサイズよりも小さくすることができるため, イメージング分解能の向上に寄与する. 本項では, ラジアル偏光テラヘルツ波を発生するために利用している遷移放射について述べ, その偏光状態を測定した結果について説明する.

##### 4.4.1 遷移放射

遷移放射 (transition radiation) は, 誘電率の異なる境界を電子ビームが通過する際に放射される. 誘電率が異なるために電子ビームの電場が変化し, この過程において遷移放射が放出される. 電子ビームが厚さの

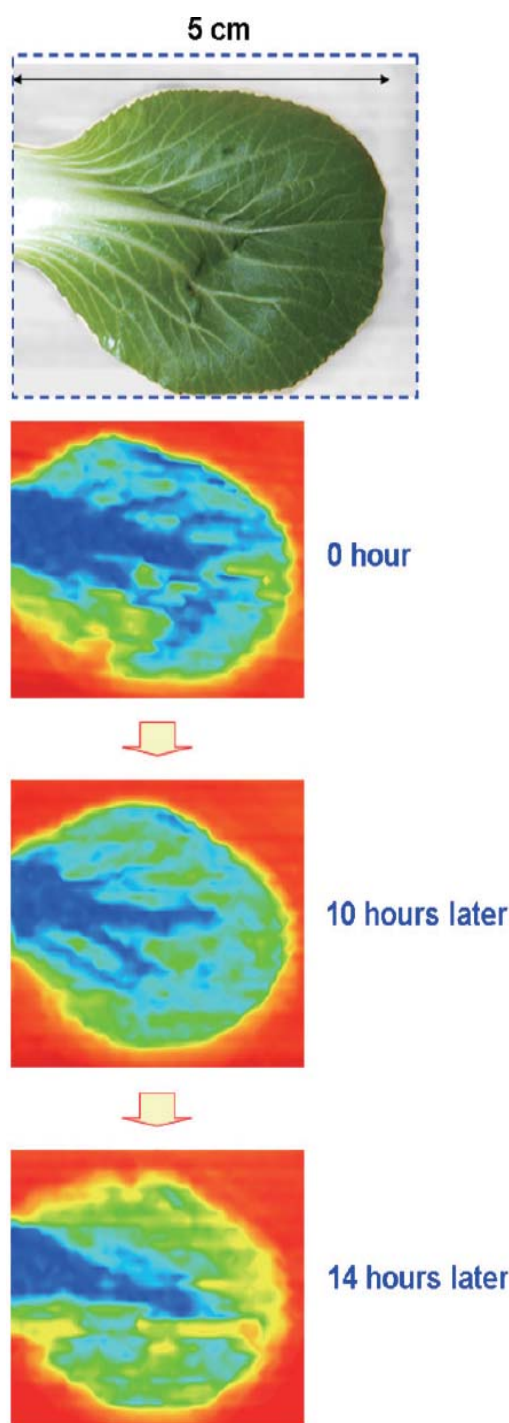


Figure 4. Two-dimensional distribution of the transmitted power of terahertz radiation for a vegetable leaf and its time variation. Quotation from Ref. 7.

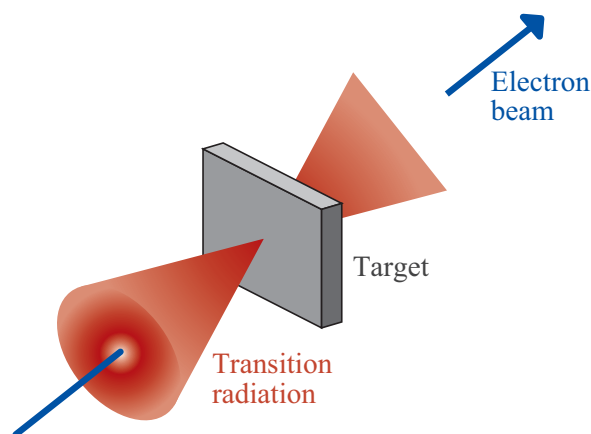


Figure 5. Directions of the transition radiation when the electron beam passes through a dielectric target.

薄い誘電体ターゲットを通過するときには異なる 2 方向に遷移放射が放出される。例えば, Fig. 5 に示すように, 電子ビームが誘電体面に対して垂直に通過する場合, 電子ビームの進行方向とそれに対して 180 度反対方向に遷移放射が発生する。なぜ 2 つの方向に発生するかというと, 前方方向の遷移放射は入射する電子ビーム起因の放射であり, 後方方向の放射は, 誘電率の異なる境界面を鏡に見立てた時の鏡像電子起因の放射と解釈することができる。したがって, 誘電体面を電子ビームの進行方向に対して 45 度傾けた場合は, 鏡像電子は電子ビームの進行方向に対して直角に進行するように見えるため, 遷移放射の放出方向は電子ビームの進行方向とそれに対して 90 度方向に放出される。この現象は, 電子加速器の真空ダクトからコヒーレントテラヘルツ波を取り出す際に非常に役に立つ。

電子ビームが完全導体と真空の境界を通過するときには前方方向に放出される遷移放射のエネルギーは以下の式で記述される<sup>26)</sup>。

$$\frac{d^2 W_1^{\text{TR}}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \beta^2 \sin^2 \theta}{\pi^2 c (1 - \beta^2 \cos^2 \theta)^2} \quad (3)$$

ここで,  $e$  は素電荷,  $\beta$  は電子ビームの速度と光速の比,  $\theta$  は遷移放射の放出角度,  $c$  は光速である。式 (3) から計算される遷移放射の角度分布は, 中心近傍 ( $\theta = 0$ ) の放射エネルギーは 0 で  $\theta = 1/\gamma$  ( $\gamma$  は電子ビームのローレンツ因子) 付近にピークをもつ円環状の角度分布になる。

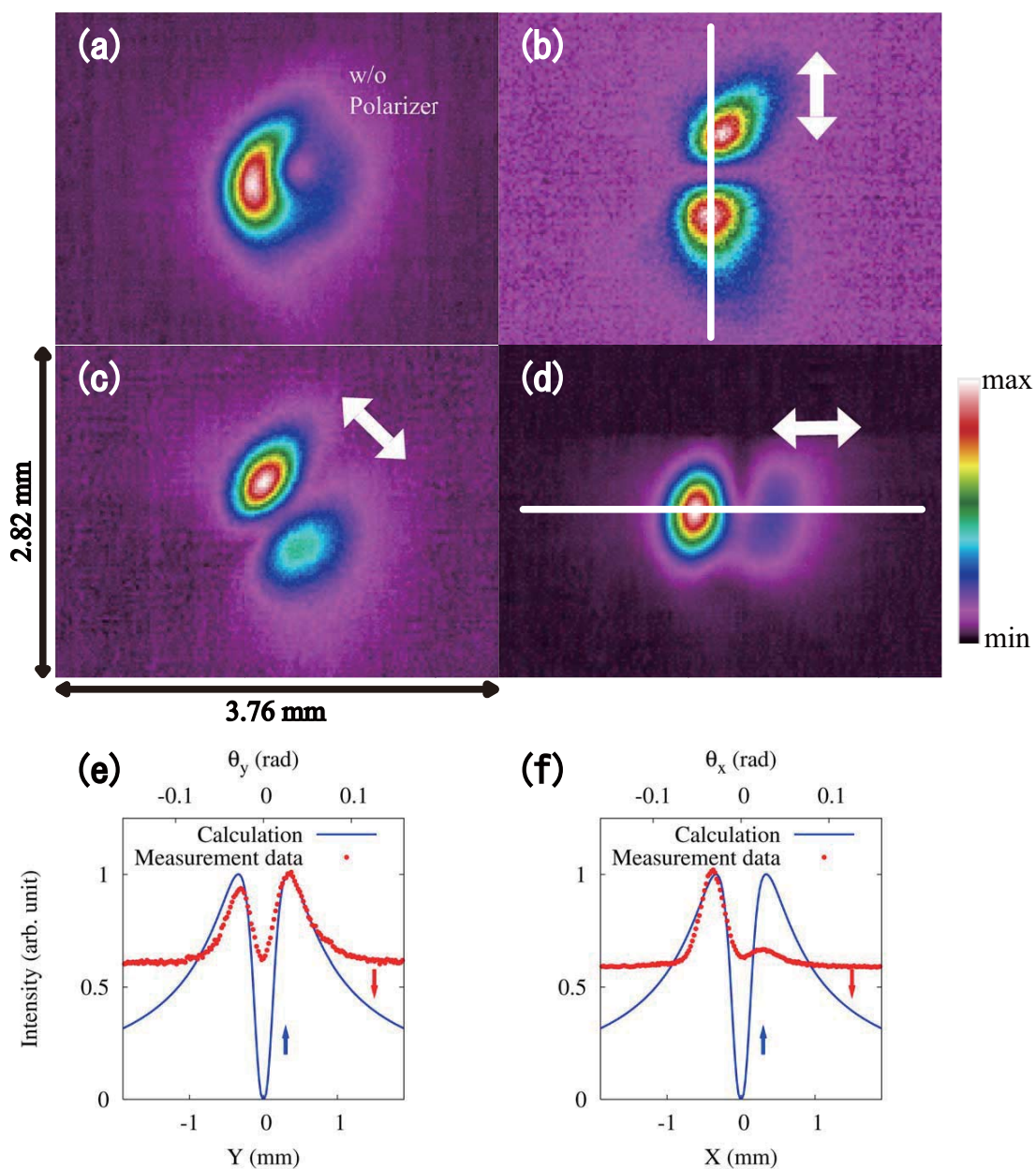


Figure 6. Intensity distribution images of radially polarized CTR measured with the terahertz camera, without the polarizer (a), with the polarizer rotated 0 degree (b), 45 degree (c), and 90 degree (d). The arrows in (b), (c), and (d) express the polarization direction. (e) and (f): The line intensity distributions given in (b) and (d), respectively. The red points are measured data and the blue solid curves are calculated values derived from Eq. (3). Quotation from Ref. 8.

## 4.4.2 コヒーレント遷移放射の偏光分布測定

コヒーレント遷移放射の偏光状態を測定するため、ワイヤグリッドの偏光子とテラヘルツ波の 2 次元プロファイルを測定できるテラヘルツカメラ (IRV-T0831) を用いた。偏光子は、グリッド方向に対して垂直な偏光成分のみを透過する。したがって、偏光状態が放射状でその 2 次元分布が円環状であるコヒーレント遷移放射を測定する時には、双極子放射のようなプロファイルが偏光子の角度に応じて中心軸の周りを回転するように見える。

詳しい実験のセットアップは参考文献<sup>8)</sup>を参考にし、ここでは概要だけ述べる。遷移放射を発生するためのターゲットは、厚さ 50  $\mu\text{m}$ 、大きさ 400  $\text{mm}^2$  のアルミナを用いた。電子ビームの進行方向に対してアルミナ面は垂直になるように設置し、電子ビーム進行方向と同じ方向に放出される遷移放射を軸外し放物面鏡で 90 度方向に反射して大気中に取り出した。それを最終的にレンズを用いてテラヘルツカメラまで導入している。軸外し放物面鏡の中心には直径 10 mm の貫通穴が開いており、電子ビームはその穴を通過する。

Figure 6 にテラヘルツカメラで測定したコヒーレント遷移放射の 2 次元強度分布を示す。この図は、参考文献<sup>8)</sup>から引用している。この参考文献のオンライン版<sup>27)</sup>には偏光子を連続的に回転したときの 2 次元分布をビデオデータにしているのご興味のある方は是非ご覧になって頂きたい。Figure 6 より、予想していた通りに偏光方向に沿った方向でのみテラヘルツ波が観測された。これはコヒーレント遷移放射で発生したテラヘルツ波がラジアル偏光であることの直接的な証拠である。しかし、Fig. 6(a)にあるように、コヒーレント遷移放射のプロファイルはきれいな円環ではない。この原因は、テラヘルツ波の伝送に利用した軸外し放物面鏡に開けた穴の影響であると考えられる。穴の直径は 10 mm なのに対し、放物面鏡に投影したコヒーレント遷移放射の円環の直径は 14 mm である。つまり、両方とも同じくらいの大きさであるため、穴の中心軸と電子ビームの進行方向の軸が僅かにずれると、それに伴ってコヒーレント遷移放射の一部が放物面鏡で反射されずに伝送され、その効果がテラヘルツカメラで観測されたと考えられる。事実、軸外し放物面鏡を使用せずに、コヒーレント遷移放射を測定した場合は、その 2 次元強度分布が綺麗な円環になることが観測されている。

## 5 まとめ

産総研 S バンド小型リニアックの装置概要とレーザーコンプトン散乱硬 X 線源、テラヘルツ波源の開発と応用研究について述べた。

レーザーコンプトン散乱は、実験室規模の装置でエネルギー可変かつ準単色の硬 X 線を発生でき、産総研ではタルボ干渉計を用いた位相イメージングなど医用イメージングへの実用化を目指した技術開発を行っている。強度が非常に低いというのが現状の大きな問題点であるが、国内外でレーザー光共振器など強度向上のための技術開発が行われており、今後の技術革新に期待する。

テラヘルツ波に関しては、未踏領域とよばれていたテラヘルツ波を超短パルス電子ビームのコヒーレント放射によって発生し、イメージング手法などの開発を行っている。また、ラジアル偏光といった特徴的な偏光をもつテラヘルツ波の発生が可能であり、偏光イメージングや偏光状態の解析による電子ビームの非破壊診断の応用も行っている。

S バンド小型リニアックの運転及び維持管理は、筆者の所属するグループの豊川氏、安本氏、田中氏、清氏、小川氏、池浦氏、産総研関係者のご尽力によって成り立っています。深く感謝致します。また、電子加速器及び Ti:Sa レーザーの運転に関して早稲田大学の坂上氏の多大なご協力にも感謝します。タルボ干渉計による位相イメージングは、東北大学の百生教授と Margie Olbinado さんのご協力の下、実施しています。

## 参 考 文 献

- 1) 黒田隆之助, 豊川弘之, 安本正人, 池浦広美, 小池正記, 山田家和勝, 加速器, 5 (2008) 137.
- 2) H. Ikeura-Sekiguchi, R. Kuroda, M. Yasumoto, H. Toyokawa, M. Koike, K. Yamada, F. Sakai, K. Mori, K. Maruyama, H. Oka, T. Kimata, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 131107.
- 3) K. Yamada, R. Kuroda, H. Toyokawa, H. Ikeura-Sekiguchi, M. Yasumoto, M. Koike, F. Sakai, K. Mori, H. Mori, N. Fukuyama, E. Sato, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip., 608 (2009) S7.
- 4) N. Sei, R. Kuroda, M. Yasumoto, H. Toyokawa, H. Ogawa, M. Koike, K. Yamada, J. Appl. Phys., 104 (2008) 114908.
- 5) R. Kuroda, N. Sei, T. Oka, M. Yasumoto, H.

- Toyokawa, H. Ogawa, M. Koike, K. Yamada, F. Sakai, *Radiat. Phys. Chem.*, 77 (2008) 1131.
- 6) R. Kuroda, M. Yasumoto, N. Sei, H. Toyokawa, H. Ikeura-Sekiguchi, H. Ogawa, M. Koike, K. Yamada, *Radiat. Phys. Chem.*, 78 (2009) 1102.
- 7) R. Kuroda, M. Yasumoto, H. Toyokawa, N. Sei, M. Koike, K. Yamada, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 637 (2011) S30.
- 8) Y. Taira, R. Kuroda, M. Kumaki, M. Tanaka, H. Toyokawa, H. Tomizawa, *Vib. Spectrosc.*, 75 (2014) 162.
- 9) E. Feenberg, H. Primakoff, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 449.
- 10) F. R. Arutyunian, V. A. Tumanian, *Phys. Lett.*, 4 (1963) 176.
- 11) R. H. Milburn, *Phys. Rev. Lett.*, 10 (1963) 75.
- 12) O. F. Kulikov, Y. Y. Telnov, E. I. Filippov, M. N. Yaki-menko, *Phys. Lett.*, 13 (1964) 344.
- 13) J. Bonis, R. Chiche, R. Cizeron, M. Cohen, E. Cormier, P. Cornebise, N. Delerue, R. Flaminio, D. Jehanno, F. Labaye, M. Lacroix, R. Marie, B. Mercier, C. Michel, Y. Peinaud, L. Pinard, C. Prevost, V. Soskov, A. Variola, F. Zomer, *J. Instrum.*, 7 (2012) P01017.
- 14) T. Akagi, S. Araki, Y. Funahashi, Y. Honda, H. Kataoka, T. Kon, S. Miyoshi, T. Okugi, T. Omori, K. Sakaue, H. Shimizu, T. Takahashi, R. Tanaka, N. Terunuma, J. Urakawa, M. Washio, H. Yoshitama, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 724 (2013) 63.
- 15) <http://www.lynceantech.com/>
- 16) S. Schlee, F. G. Meinel, M. Becha, J. Herzen, K. Achterhold, G. Potdevin, A. Malecki, S. Adam-Neumair, S. F. Thieme, F. Bamberg, K. Nikolaou, A. Bohla, A. O. Yildirim, R. Loewen, M. Gifford, R. Ruth, O. Eickelberg, M. Reiser, F. Pfeiffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012 Oct 16.
- 17) K. Achterhold, M. Bech, S. Schlee, G. Potdevin, R. Ruth, R. Loewen, F. Pfeiffer, *Sci. Rep.*, 3 (2013) 1313.
- 18) J. Abendroth, M. S. McCormick, T. E. Edwards, B. Staker, R. Loewen, M. Gifford, J. Rifkin, C. Mayer, W. Guo, Y. Zhang, P. Myler, A. Kelley, E. Analau, S. N. Hewitt, A. J. Napuli, P. Kuhn, R. D. Ruth, L. J. Stewart, *J. Struc. Func. Gen.*, 11 (2010) 91.
- 19) <http://nkocbeam.kek.jp/index.html>
- 20) 百生敦, *放射光*, 10 (1997) 273.
- 21) 百生敦, *Isotope News*, 705 (2013) 8.
- 22) A. Momose, W. Yashiro, K. Kido, J. Kiyohara, C. Makifuchi, T. Ito, S. Nagatsuka, C. Honda, D. Noda, T. Hattori, T. Endo, M. Nagashima, J. Tanaka, *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 372 (2014) 20130023.
- 23) H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011) 091106.
- 24) G. L. Carr, M. C. Martin, W. R. McKinney, K. Jordan, G. R. Neil, G. P. Williams, *Nature*, 420 (2002) 153.
- 25) R. Dorn, S. Quabis, G. Leuchs, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 233901-1.
- 26) M. L. Ter-Mikaekian, *High-Energy Electromagnetic Processes in Condensed Media*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 27) <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203114001325/>

## 著 者 略 歴

平 義隆：2012年名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。2012年–現在, 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 研究員。小型電子ビーム源の開発及び超短パルス電子ビーム源を用いた新規量子ビーム源の開発とその計測技術開発を行っている。

黒田 隆之助：2004年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。現在, 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 主任研究員。超短パルス電子ビーム源, X線・テラヘルツ光源開発とその産業利用に向けた応用技術開発を行っている。

## 宇宙塵計測と微粒子の超高速加速

大阪大学産業科学研究所 柴田 裕実\*

In situ measurement of cosmic dust particles in space is important to investigate the origins of dust particles, the solar system and life. We have been developing three types of instruments onboard spacecrafts to measure cosmic dust. 1) a piezoelectric ceramic and polymer film detector, 2) a lightweight and large-area impact ionization detector, and 3) a time-of-flight mass spectrometric dust analyzer with an impact ionization ion source.

To calibrate these developing instruments and to simulate hypervelocity impact phenomena, a microparticle (dust) ion source has been installed to the high voltage terminal of the 3.75 MV single ended Van de Graaff electrostatic accelerator and a beam line for microparticle experiments has been built at High Fluence Irradiation Facility (HIT) of Research Center for Nuclear Science and Technology (Department of Nuclear Professional School, Graduate School of Engineering at present), the University of Tokyo in 1998. Microparticle acceleration has been successful in obtaining expected velocities of 1 km/s–20 km/s or more for micron or submicron sized particles.

**Keywords:** cosmic dust, hypervelocity dust acceleration, piezoelectric detector, impact ionization detector, TOF-MS

## 1 はじめに

微粒子とは、はっきりした定義はないが、クラスター（原子が数個から  $10^5$  個程度）より大きいもので、

直径が  $0.01 \mu\text{m}$ – $100 \mu\text{m}$  くらいのをいい、今はやりのナノ粒子も一部含まれる。そのような微粒子が宇宙から地球へ推定で年間 4 万トンも降り注いでいるという。この量は、6500 万年前に恐竜絶滅のきっかけになったと考えられている  $10 \text{ km}$  級の小惑星や彗星の衝突をも含めて、地球へ降下する宇宙物質の年間総質量の 99.9% を占めている。このような宇宙にある微粒子を宇宙塵あるいは宇宙ダストと呼んでいる。宇宙を飛び交っている  $1 \mu\text{m}$  程度の微粒子は数  $\text{km/s}$  から約  $100 \text{ km/s}$  と広範な速度を持っている。このような宇宙塵が固体に衝突したらどのような現象が起こるのであろう。小惑星や隕石の衝突と同じようなことが小さな領域で起こっているのだろうか。それともイオンビームのとてつもない塊が衝突したのと同じであらうか。まだクラスター衝突の全貌も解明されていない状況では、この問いに答えるのは難しい。宇宙塵の運動エネルギーは数  $100 \text{ GeV}$ –数  $\text{TeV}$  と途方もなく大きく、物質と衝突した際に、その全エネルギーがフェムト秒からナノ秒くらいの極めて短い時間で放出される。例えば、直径  $1 \mu\text{m}$  位の微粒子が  $10 \text{ km/s}$  位の速度で固体に衝突すると固体内に衝撃波が生じ、圧力は  $100$  万気圧以上に、局所温度は  $1$  万度近くに達し、衝突近傍はプラズマ状態になったり、蒸発したりしてクレーター状の衝突痕ができる。そこでは色々な反応が進むと考えられる<sup>1)</sup> が、その詳細についてはまだ十分には理解されていない。このような劇的な衝突は新しい材料の創製や改質が可能になると考えられ、材料科学や物性科学から見ても興味あるテーマを提供するので、その衝突機構の解明が急がれる。

宇宙塵の研究を進めるには地上からの天体観測、探査機による観測と同時に地上の研究室での衝突実験が欠かせない。 $100 \mu\text{m}$  くらいまでの宇宙塵の研究には  $\text{MV}$  級の静電加速器が適しており、超高速に加速した微粒子を用いて探査機に搭載する宇宙塵検出器の開発や衝突科学の研究に利用されている。また、ロケットや地球周辺の人工衛星など人工物の残骸（スペース・

In Situ Measurement of Cosmic Dust and Hypervelocity Dust Acceleration

Hiroshi SHIBATA\* (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*),

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1 大阪大学 産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター

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

E-mail: shibadanuki@mac.com

デブリ)には多くの微粒子が含まれていて、頻繁にスペースシャトルや人工衛星に衝突しており、その衝突痕が確認されている (Fig. 1) . 今日、このスペース・デブリが宇宙探査や宇宙活動などに与える影響が大きな問題となっており、早急な対策が必要になってきている . このデブリの衝突速度が 10 km/s–20 km/s 位であり、静電加速器で加速した微粒子の速度と同じ位なので、地上でシミュレーション実験が行われている .

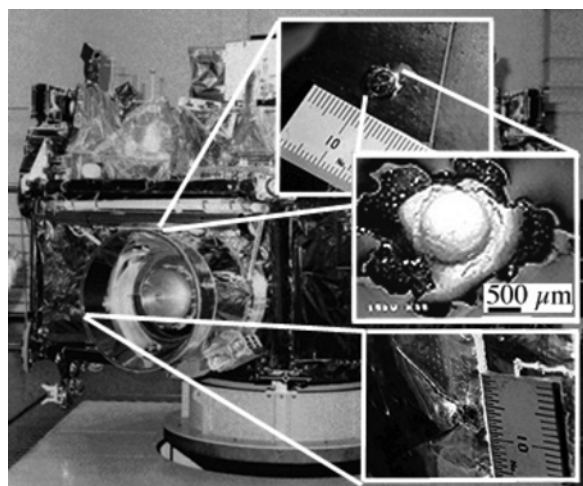


Figure 1. Impact craters created on a surface of the first Japanese retrievable satellite "SFU: Space Flyer Unit". Photo by H.Yano.

以下、2章では宇宙塵とその観測について、3章では日本で唯一稼働している東京大学の静電加速器による微粒子の超高速加速について、4章では探査機に搭載可能な宇宙塵計測器の開発について紹介する .

## 2 宇宙塵とその観測

宇宙塵の解説は参考文献 2) および 3) に詳しく、一部は Web からダウンロードできるので、ここでは宇宙にはどのような種類の宇宙塵があるのかについて簡単に述べる .

宇宙塵研究の歴史は、17 世紀の彗星と流星群の関係 (流星群のほとんどは太陽系地球軌道内に残った彗星の尾の残りである微粒子 (ダストトレイル) と地球が衝突し発光している) についての研究から始まり、黄道光の発見、19 世紀中頃のイギリスの海洋探査船チャレンジャーによる深海底からの球状微粒子 (スフェール) の発見、そして 20 世紀の人工衛星での観測へと引き継がれる . 微粒子観測は、超高速衝突の危険

性評価という観点から、軌道上での最初の科学観測対象の一つとなり、「ジェミニ」、「スカイラブ」、「スペースシャトル」、「ミール宇宙基地」などの有人ミッションにおける計測・捕集実験や、「LDEF」、「EuReCa」、「SFU (Fig. 1)」など無人長期曝露衛星の地上回収後の微小衝突痕検査によって、その物理的・化学的特性が調べられてきた .

Figure 2 は地球近傍で採集された宇宙塵の写真で、(a) 深海底堆積物、(b) 南極氷床、(c) 成層圏、(d) 地球低軌道上の回収型衛星より採取されたもので、大きさは直径 10 μm–500 μm 程度で縮尺は全て異なっている . 実際に宇宙を飛び交っている微粒子は右下のようないびつで壊れやすそうなものと推測されるが、壊さずに直接採取することが甚だ難しく、採取されたのは数例にしか過ぎない .

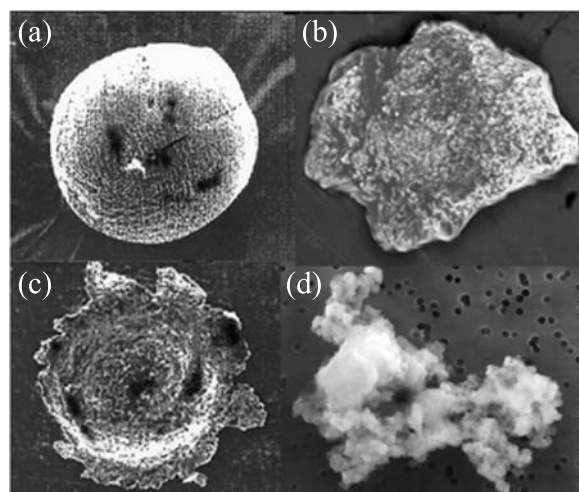


Figure 2. Cosmic dusts collected around the Earth; (a) from the deep sea sediment, (b) from the Antarctic ice, (c) from the stratosphere, and (d) by the LEO (Low Earth Orbit) retrievable satellite. Sizes are from 10 μm to 500 μm in diameter. Photo by H.Yano.

20 世紀後半には、宇宙塵は、惑星探査機による宇宙での計測や理論計算により、Fig. 3 のように多様な起源を持つことがわかってきた . 太陽系内においては彗星、小惑星、固体惑星、固体衛星から放出された微粒子、Poynting-Robertson 効果によって太陽に向かって落ち込む微粒子、太陽光圧によって押し戻されるベータメテオロイド、カイパーベルト天体やオールトの雲を源とする微粒子、そして太陽系外から流入してくる星間塵などがあり、そのフラックスや空間分布は太陽



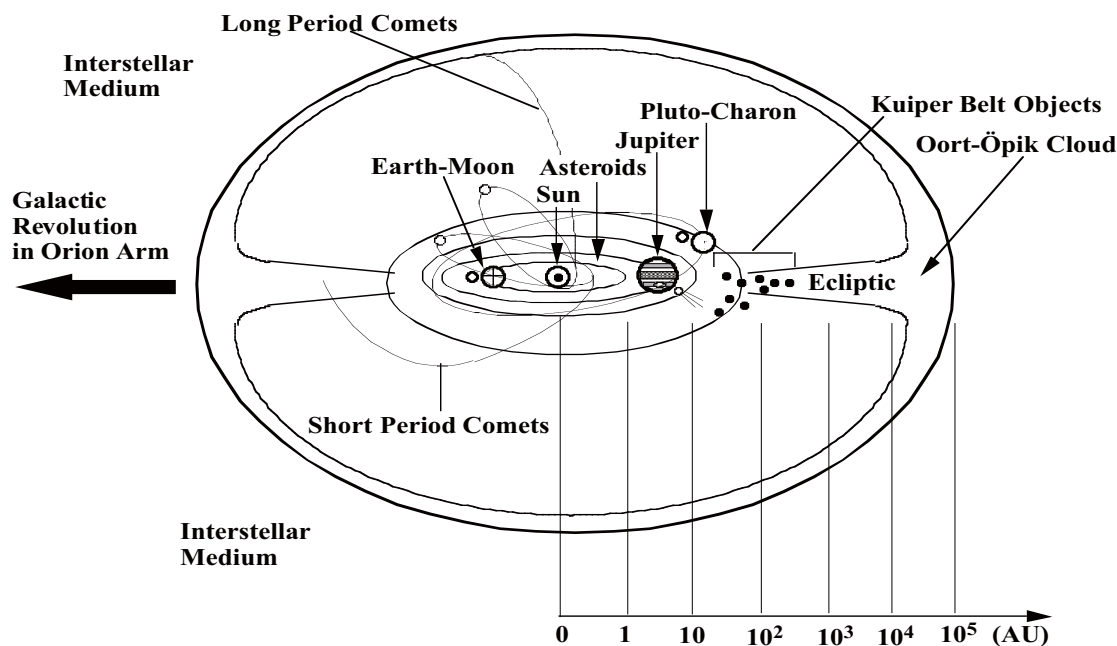


Figure 3. Origins of cosmic dust (© H. Yano).

系の様々な領域で一様でないこともわかってきた。更に、宇宙塵は原始の地球において生命の発生に不可欠な水や有機物をもたらしたという説が次第に有力になっていて、宇宙塵が太陽系のみならず、宇宙の起源と進化、そして生命の起源と進化を研究する際の非常に重要な共通の宇宙物質であると考えられるようになってきた。しかし、宇宙の全体像をつかむには物質科学的な分析データが著しく乏しいのが現状である。

このような状況において、日本の宇宙探査計画の中で宇宙塵の「その場」観測を試みる提案が取り上げられ、国産の火星探査機「のぞみ」や小型ソーラー電力セイル「IKAROS」に宇宙塵観測器が搭載され計測を行った。「のぞみ」には日独で開発した宇宙塵計測器が搭載されていて、1998年7月に打ち上げられ火星周回には失敗したものの、火星への航行中に宇宙塵を観測しデータを送り続けた<sup>4)</sup>。「IKAROS」は金星探査機「あかつき」とともに2010年5月に打ち上げられた惑星間航行を目指す世界初の小型ソーラー電力セイル実証機でセイルにPVDF(ピエゾ効果を持つ高分子材料)宇宙塵計測器が貼り付けられ航行中に宇宙塵計測を行った<sup>5)</sup>。

今後の計画としては、日欧共同水星探査ミッション「BepiColombo」や国際宇宙ステーション(ISS)への宇宙塵計測器や宇宙塵捕集器の搭載が採用され、現在打ち上げあるいは観測に向け準備中である。Bepi-

Colombo ミッションでは日本側探査機「MMO」にPZTピエゾ検出器が搭載され2017年に仏領ギアナから打ち上げ予定で、水星周回軌道上で宇宙塵観測を行う<sup>6)</sup>。国際宇宙ステーション(ISS)へは「たんぼぼ」計画として、エアロジェルを用いた宇宙塵捕集器をISS-JEM(日本実験棟)暴露部に設置し、長期にわたり宇宙塵や微生物を捕獲し、地上に持ち帰り分析を行う予定である<sup>7)</sup>。その他、月探査、小惑星探査に宇宙塵分析器の搭載が検討されるなど、わが国における宇宙塵の研究が新展開を迎えている。

以上のような宇宙塵計測・分析器の開発、較正実験、宇宙開発に適する材料の研究、スペース・デブリの研究などを行うためには地上での超高速微粒子の衝突シミュレーション実験が必要であり、MV級静電加速器を用いた超高速加速の研究が、海外では1960年代から始められたが、日本でも遅ればせながら1980年代後半に開始された。日本では新材料開発を目的に京大工学部で開始され、1998年に漸く超高速宇宙塵の衝突シミュレーション実験が東大で開始された。

### 3 微粒子の超高速加速

微粒子の超高速加速はそれほど一般的ではないので、以下では、現在日本で唯一、微粒子のMV領域での加速および衝突シミュレーション実験を行っている

東京大学工学系研究科原子力専攻重照射研究設備（通称 HIT，茨城県東海村，開始当時は原子力研究総合センター）の微粒子加速システムを紹介する．HIT では 3.75 MV ヴァン・デ・グラーフ静電加速器を用いて微粒子を 3.2 MV で加速し，世界最高速の微粒子を生成した<sup>8)</sup>．この章では世界の微粒子加速器と原理・特徴および加速結果について紹介する．

1960 年に最初の微粒子加速が行われて以来<sup>9)</sup>，世界各地で微粒子加速が行われてきたが，電子線やイオン加速器などに比べれば，その普及は遅々たるものである．1960 年代には TRW，ロッキード等で，また，80 年代には米国で行われたスター・ウォーズのためのプログラム (Strategic Defense Initiative Program) の中に微粒子加速も入っており，ロス・アラモス研究所でも研究が行われた．日本でも 1985 年頃から 1990 年頃にかけて京都大学・工学部のコッククロフト・ウォルトン型静電加速器（重イオンリニアック入射器）やヴァン・デ・グラーフ加速器で炭素微粒子の加速が行われていた<sup>10-17)</sup>．このように微粒子を加速した施設は古くからあるものの，現在でも MV 級の加速を行っている施設は世界で十指に満たない．その中でもマックス・プランク核物理学研究所（ドイツ）<sup>10)</sup> とコロラド大学（アメリカ）<sup>17)</sup> の加速器は宇宙塵計測機器の開発や較正実験専用器として活躍している．最近では材料科学からの注目もあり，微粒子衝突の効果が工学的に利用されるようになれば，微粒子専用の加速器が一気に増える可能性もある．

マイクロサイズの微粒子は静電加速器で加速するのが最も簡単であるが，シングル・エンド器では 5 MV 以上の昇圧は難しい．タンデム型加速器が利用できれば，数 10 MV の加速が可能になるが，荷電変換に難点がある．しかし，微粒子の速度が 1000 km/s 位になると慣性核融合が起こるようになるので<sup>18,19)</sup>，そのような目的としての加速器も考えられており，リニアック，サイクロトロンや最近開発されたデジタル加速器で加速して微粒子の速度を現在の 10 倍以上にしようというアイデアも出されている<sup>20-22)</sup>．Table 1 に 100 kV 以上の静電加速器で微粒子加速をしている国内外の施設を掲げる．

### 3.1 静電加速器による微粒子の加速原理と特徴

静電加速器の加速原理は (1) 式で表わされる．

$$mv^2/2 = QU_{acc} \quad (1)$$

ここで， $m$  は粒子の質量， $v$  は粒子の速度， $Q$  は微粒子に帯電した電荷， $U_{acc}$  は微粒子イオン源と標的間の

電位差（加速電圧）である．

(1) 式のような静電気力を使用した粒子加速器はガス・火薬銃と違って加速速度の制限なしに粒子を加速できることが利点であるが，現在ある加速器では粒子がマイクロサイズ程度の質量のものでないと km/s 領域への加速は困難である．重要な利点としてガス・火薬銃でみられる不純物の混入がなく清浄な環境で加速が行えること，多量の微粒子を個別に加速・識別できるということが挙げられる．欠点としては接触帯電で粒子を帯電させているために導電性粒子しか加速できないという点がある．しかし最近では，導電性高分子のような軽い物質を用いて絶縁体の表面を処理できるようになってきたので，この欠点は克服されたといってもよい．

### 3.2 微粒子超高速加速システム

微粒子超高速加速システムは微粒子イオン源，静電加速器，ビーム計測用ビームライン，衝突実験用チャンパーから成る．HIT ではヴァン・デ・グラーフ加速器の 0°（直線）コースに微粒子ビームラインを設置した．Figure 4 に微粒子ビームラインと微粒子の電荷・速度計測システム及び速度による微粒子選別回路系を示す．

微粒子の形態はアモルファス，多結晶，単結晶と色々あるが，静電加速器で用いられているものは導電性でアモルファスや多結晶のものが多く，最近では高分子やセラミックスなどの絶縁物の周りを金属や導電性高分子で蒸着あるいはコーティングして加速する方法も開発されている<sup>23-25)</sup>．微粒子イオン源は加速器の高電圧部に搭載してあり，直径 0.01  $\mu\text{m}$ –10  $\mu\text{m}$  の導電性微粒子を帯電させ，加速管へと引き出す．イオン源の構造は Fig. 5 のように微粒子を入れておくリザーバ，微粒子を揺動させる舌状電極板 (Tongue) および最終的に微粒子に電荷を与える針状電極 (Needle tip) からなっている．リザーバ (Fig. 5 の舌状電極板の真下にある) に +10 kV–15 kV，舌状電極板に +10 kV–15 kV の高電圧パルス（パルス幅 10 ms，繰り返し 20 Hz）が印加される．そうするとリザーバと舌状電極板間の電界で，少し電荷を得た微粒子は揺さぶられる．これらの一部がリザーバ壁の微小穴を通り，常に高電界がかかっている針状電極のある空間に入り，針状電極に接触するか，近づくかして帯電した後，針とは反対方向へ加速され，加速管へと引き出される．針状電極と標的間の電位差が  $U_{acc}$  となるため，粒子は  $U_{acc}$  の電圧で加速される．使用する微粒子が質量（球径）分布を持っているため，イオン源で帯電される電荷量も分布

Table 1. Microparticle acceleration facilities of various countries.

Facility	Accelerator type	Accelerating voltage Projectile	Period	Main use
Univ. Tokyo → Kyoto Univ. → Osaka Univ. <sup>14)</sup>	Cockcroft-Walton	100 kV Microparticle only	1999–	Space science
Wakasa Wan Energy Research Center (Fukui) <sup>15)</sup>	Cockcroft-Walton	200 kV Microparticle only	2001 <sup>*)</sup> –closed	Material science
Kyoto Univ. <sup>12)</sup>	Cockcroft-Walton	250 kV Ion, Microparticle	1985 <sup>*)</sup> –1990 <sup>*)</sup>	Material science
Kyoto Univ. <sup>12)</sup>	2.0 MV Van de Graaff	1.0 MV Electron, Microparticle	1985 <sup>*)</sup> –1990 <sup>*)</sup>	Material science
Univ. Tokyo • HIT (Tokai-mura, Ibaraki) <sup>8)</sup>	3.75 MV Van de Graaff	3.2 MV Ion, Microparticle	1998–	Space science Material science
Institute of Nuclear Physics, Moscow State University (Russia)	Cockcroft-Walton	400 kV <sup>*)</sup>	2000 <sup>*)</sup> –	Material science
Univ. Kent (Canterbury, UK) <sup>13)</sup>	2.0 MV Van de Graaff	1.8 MV Microparticle only	1974–2001	Space science
Open Univ. (Milton Keynes, UK)	2.0 MV Van de Graaff 2 sets	2.0 MV Microparticle only	2002–	Space science
Max-Planck-Institut für Kernphysik (Heidelberg, Germany) <sup>10)</sup>	2.0 MV Van de Graaff	2.0 MV Microparticle only	1962–	Space science
Concordia College (Moorhead, U.S.A.) <sup>16)</sup>	2.0 MV Van de Graaff	2.0 MV Microparticle only	1975–	Space science
Institute of Nuclear Physics, Moscow State University (Russia)	3.0 MV Van de Graaff	2.0 MV <sup>*)</sup>	2000 <sup>*)</sup> –	Material science
Cororodo Univ. (Boulder, U.S.A.) <sup>17)</sup>	3.0 MV Pelletron	3.0 MV Microparticle only	2011–	Space science
Los Alamos National Laboratory (Los Alamos, U.S.A.) <sup>11)</sup>	6.0 MV Van de Graaff	5.0 MV <sup>*)</sup> Ion, Microparticle	1985–closed	Space science
Stuttgart Univ. (Stuttgart, Germany)	In preparation	Microparticle only	<sup>*)</sup>	Space science

<sup>\*)</sup> Details are unknown.

を持ち、加速後の微粒子も電荷と速度に関して分布を持っている。電荷と速度を測定するために円筒コンデンサー型の荷電粒子モニターを3台用いている。電荷を帯びた粒子がモニターを通過したとき、金属円筒に電荷が誘起され、その電荷量を電荷感応型前置増幅器 (Charge Sensitive Amplifier: CSA) によって測定するとともに、3台のモニターの間飛行時間を測定し速度を算定する。これらのモニターにより1 fC程度までの電荷が計測できる。加速電圧はわかっているので、(1)式により粒子の質量を求めることができる。これらの測定によって必要とする電荷と速度を持った微粒子だけを平行平板型静電偏向器を用いて弁別し、衝突実験用チャンバーに導き、実験に用いる。チャンバーは実際に探査機に搭載する宇宙塵計測器をそのまま真空中に入れ、様々な角度からの照射が可能のように設計されている。現状では加速された粒子の数が少ないので(1分間に数10個位)速度弁別は行わず、全ての

粒子を計測に用いている。

### 3.3 微粒子加速の結果

Figure 6 に銀及び炭素微粒子の加速結果を示す。Figure 6(a) は微粒子の質量と速度の相関を示しており、マックス・プランク核物理研究所及びケント大学 (イギリス) における鉄微粒子の加速結果と共に HIT で得られた結果を示す。質量は測定された電荷と速度の値を(1)式に当てはめて計算された。2 MV–3 MV で加速された微粒子は約 1 km/s–100 km/s の速度を持っていることがわかる。Figure 6(a) は微粒子イオン源で帯電し加速された後、測定された単位質量当たりの電荷 (比電荷) と質量の関係を示す。同じ密度の物質の場合、帯電する電荷量が同じであれば質量が小さい方が大きな速度を持つことになるが、質量が小さいと表面積も小さくなるので、そこに帯電する量も小さくなる。微粒子に帯電する比電荷は微粒子の大きさとイオ

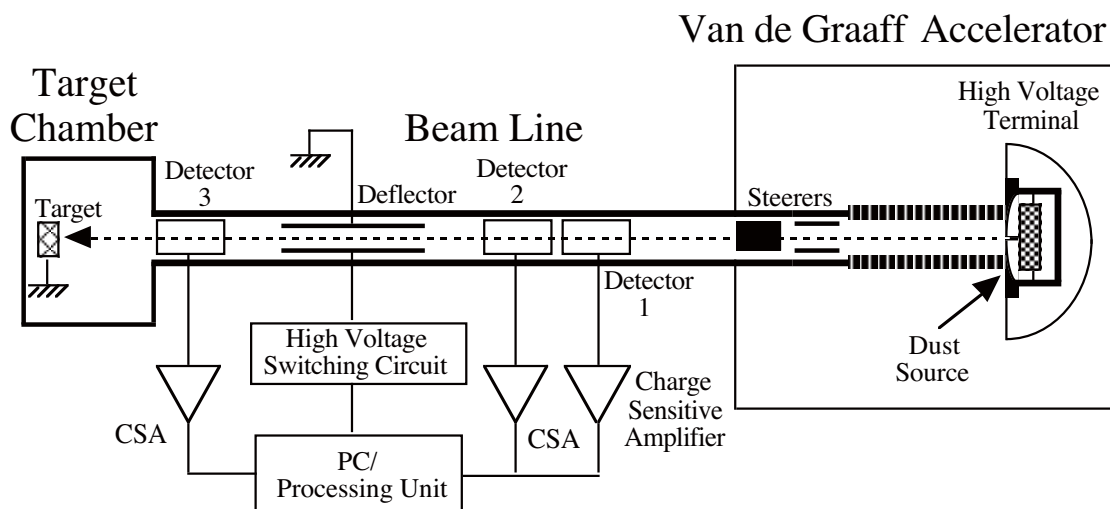


Figure 4. Schematic view of the accelerator system of HIT, the university of Tokyo. Detector 1, 2, and 3 are the cylindrical condenser type charge detectors. CSA is the charge sensitive amplifier.

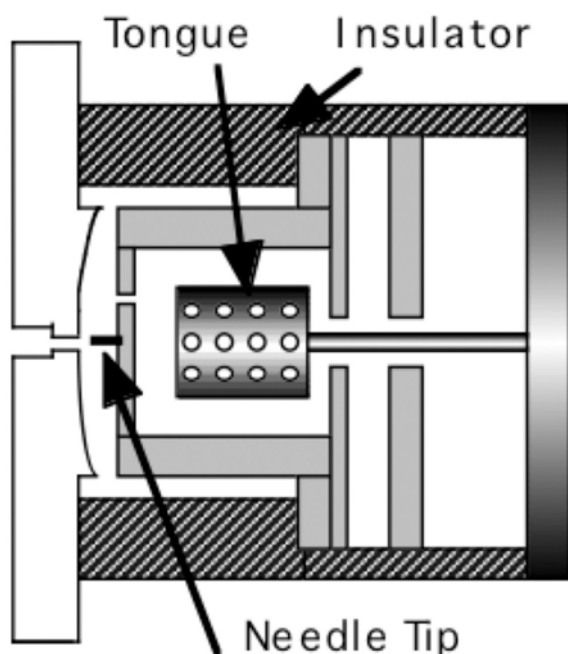


Figure 5. The top view of microparticle ion source/reservoir.

ン源の帯電方法とによって決まると考えられ、微粒子の質量と一定の相関を持っている。ここで用いられたイオン源には先端が半球状（直径数  $\mu\text{m}$ ）の帯電針が使われており、そこに微粒子が接触する（あるいは近

づく）時に誘起される電荷と針先からの強電場による電界放出の釣り合いで帯電電荷量が決まる。加速微粒子の数と電荷量を増やすこと、速度や個数を制御すること、イオン源を長持ちさせることなど、がこれからのイオン源設計の課題である。東大では加速器のタンクを開けずに4種類の微粒子を加速できるようにイオン源を改良したので、同じ種類の微粒子を用いれば少なくともイオン源の寿命（これまでのものは1週間位）は4倍延ばすことができるようになった。最近ではドロプレットやエレクトロ・スプレーを用いた新しい発想の微粒子イオン源が開発されているので<sup>26)</sup>、今後の発展が期待される。

これまでに HIT で加速された微粒子はグラファイト、銀、鉄、ニッケルで直径  $0.01 \mu\text{m}$ – $5 \mu\text{m}$  程度（質量で  $10^{-18} \text{ kg}$ – $10^{-13} \text{ kg}$ ）で、帯電する電荷量は直径約  $1 \mu\text{m}$ （粒子の種類で違うが大体  $10^{-15} \text{ kg}$ ）の微粒子で約  $5 \times 10^{-14} \text{ C}$ （価数  $3 \times 10^5$ ）であり、Fig. 6(a) からわかるように  $3 \text{ MV}$  で加速すると約  $10 \text{ km/s}$  の速度に達する。この時の運動エネルギーは約  $1 \text{ TeV}$  近くになる。

#### 4 探査機に搭載する宇宙塵測定器の開発

宇宙塵の物理・化学計測を宇宙で直接試みようとして計測器が開発され、古くは1962年の「Explorer16」を初めとして、これまでに20機以上の探査機に宇宙塵計測器や質量分析器が搭載されてきた。

宇宙塵を「その場」で観測する装置が搭載されてい

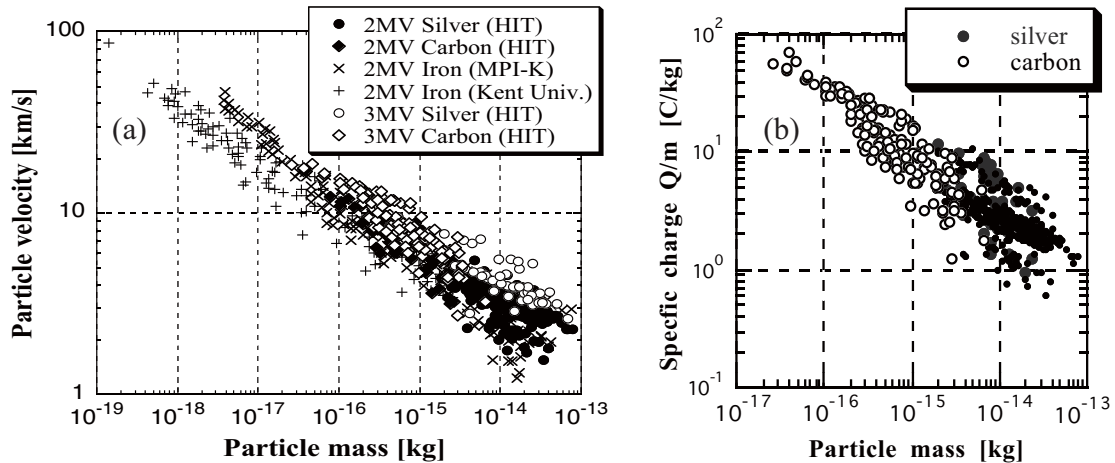


Figure 6. (a) The particle velocity as a function of the particle mass. The experimental results of 3.75 MV Van de Graaff accelerator of HIT and 2 MV Van de Graaff accelerators of Max-Planck-Institut and Kent University. (b) Relation between the specific charge and the mass of accelerated microparticles.

る海外の最近の探査機を挙げておこう。「Cassini」は2004年7月土星の周回軌道に入り、現在も計測を続けていて、土星の輪やエンケラドスで氷微粒子を発見するなど多大な成果を上げているので、ニュースでご存じの方も多いと思う。「STARDAUST」は2004年1月Wild2 彗星の236 km 付近を通過して微粒子をエアロジェル捕集器で集め、2006年1月に試料を持ち帰り、現在も分析が進行中である。「Rosetta」が2014年8月にChuryumov-Gerasimenko 彗星に到着し、「Rosetta」にはCOSIMA というTOF質量分析器が、着陸機「Philae」にはDIM という2種類のダスト測定器が搭載されていて彗星からのダストを計測する。

我が国でも宇宙探査機に搭載可能な小型で軽量な宇宙塵計測・捕集装置の開発を、超高速微粒子を用いて、行っている。その開発においては、宇宙塵が検出器に衝突した時に起こる現象を模擬するために、色々な種類、サイズの微粒子を加速し標的の金属板や検出器である piezo 素子などに衝突させて、誘起される様々な信号（電荷、光、イオン、電子等）を測定し、微粒子の衝突前の持っていた電荷、速度、質量分析による微粒子の化学的成分などの情報を得ている。

探査機に搭載する宇宙塵計測器には、限られた搭載スペース、重量、消費電力等の制約があり、できる限り軽量で単純な検出器構造と単純な電子回路系が要求される。さらに過酷な温度環境、放射線環境、超高真空環境といった極限環境での確実な動作が保証されねばならない。機器開発においては地上の研究室で使用する

測定器とは違った仕様が要求されるが、まずは一般的な機器開発と同じ仕様の試作基板モデル (Bread Board Model: BBM) から初めて、工学モデル (Engineering Model: EM) などを経て打ち上げ用の最も仕様が厳しいモデル (Flight Model: FM) に到達する。

以下に私たちのグループで開発している宇宙塵計測器について少し詳しく紹介する。piezo 圧電素子型宇宙塵計測器、衝突電離型宇宙塵計測器、大口径衝突電離を用いた飛行時間型質量分析器など放射線検出器や質量分析器と似てはいるがひと味違ったものであることに注目して頂きたい。

#### 4.1 piezo 圧電素子を用いた宇宙塵計測器

piezo 圧電素子を用いた宇宙塵計測器には、検出器に PZT (lead zirconate titanate) 圧電セラミックスや PVDF (PolyVinilidene DiFluoride) 高分子フィルムが用いられており、いずれもこれまでに幾つかの探査機に搭載されている。この検出器の特徴としてバイアス電源が不要、検出器形状の自由度の高さ、優れた温度耐性や放射線耐性、廉価な材料・製作費などの利点がある。特に piezo 圧電高分子フィルムは軽量かつ大面積の検出器が作製可能で今後の開発が期待される。

この PZT piezo 圧電素子を用いた宇宙塵計測器 MDM (Mercury Dust Monitor) がヨーロッパの ESA と日本の JAXA との共同水星探査計画 BepiColombo において、JAXA 側の MMO (Mercury Magnetospheric Orbiter) 探査機に搭載される。この計画では ESA 側の

MPO (Mercury Planetary Orbiter) と MMO の 2 機の探査機が 2017 年打ち上げられ、2024 年 1 月に水星周回軌道に入り最低 1 年間の観測を行う予定である。Figure 7 に搭載される MDM の PZT ピエゾ検出器と測定用電子回路の写真を表示する。水星に行くので太陽熱をできるだけ低減するために検出器の表面には太陽光反射用のポリイミド樹脂がコーティングされている。Figure 8 に静電加速器、軽ガス銃、微小ボールの落下試験で得られた PZT ピエゾ検出器の出力（電荷量に対応）と検出器にぶつかる微粒子の運動量との関係を示す<sup>6)</sup>。



Figure 7. Mercury Dust Monitor (MDM) on-board BepiColombo MMO, which is composed of PZT piezo ceramic detector (40 mm × 40 mm × t2 mm × 4 pieces) coated with white paint reflecting the solar light, and electronics.

また PVDF 高分子膜を用いた宇宙塵計測器 ALADDIN (Arrayed Large-Area Dust Detector in INterplanetary space) が小型ソーラー電力セイル「IKAROS」に搭載された。ALADDIN は総面積 0.54 m<sup>2</sup> という宇宙探査史上最大規模の有効検出面積を持つ宇宙塵検出器であり、2010 年 5 月打ち上げられ、既に観測を終えた。1 AU–0.7 AU における航行期間中に宇宙塵観測を行い、現在データを解析中である<sup>5)</sup>。

これらの piezo 圧電素子の評価を行うため、微粒子を加速して衝突させ、粒子速度、質量、圧電信号の関連性を系統的に調べてきた。これまでの実験から、得られる信号強度と衝突粒子の運動量の間 Fig. 8 のような相関関係が見出されているが、微粒子の質量や速度などの情報も得られないか研究中である。

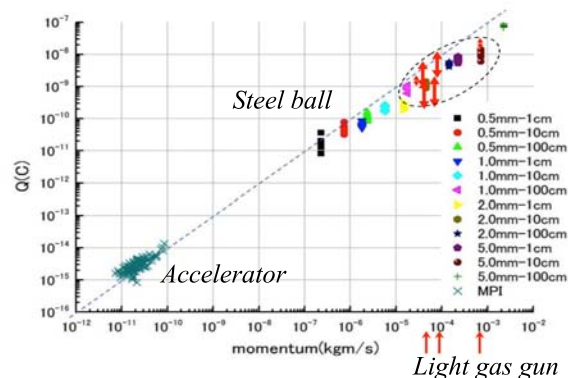


Figure 8. Relation between charges of impact signals obtained from PZT detector and momenta of microparticles accelerated with electrostatic accelerators, a light gas gun and free falls.

## 4.2 衝突電離型宇宙塵計測器

衝突電離型宇宙塵計測器 (Impact Ionization Detector) は、微粒子の金属への衝突による電離現象を用い、衝突で生じるプラズマが発生する波形を解析して宇宙塵の検出器に入射してくる速度や質量を推定するものである。Figure 9 に測定原理を示す。金の板にぶつかった宇宙塵はイオン化され電子やイオンとなって周りの電極やグリッドに流れ込む。それぞれの出力波形を解析することで宇宙塵の速度、質量、電荷等を計測することができる。この方式の宇宙塵計測器をドイツのグループが開発し、日本の探査機である月探査機「ひてん」や火星探査機「のぞみ」<sup>4)</sup> に搭載して宇宙塵の観測に成功した。現在は軽量化、大口径化に向けて開発が進められている。これまでに宇宙塵の検出領域の直径が 5 cm の初代、15 cm の第二代と赤外レーザー照射や加速器を用いた微粒子照射の基礎実験を重ね、直径 30 cm の第三号機に至ってほぼ初期の目的を達成することができ、現在では一辺 30 cm の四角形の大口径衝突電離型宇宙塵計測器<sup>27)</sup> が完成し (Fig. 10)、月探査や宇宙ステーションへの搭載を提案している。

## 4.3 飛行時間型 (TOF) 質量分析法を用いた宇宙塵計測器

飛行時間型質量分析器 (Time-Of-Flight Mass Spectrometer: TOF-MS) は、宇宙塵の質量や速度といった物理量だけでなく、宇宙空間で宇宙塵が固体に高速衝突した時に入射粒子がプラズマ化される現象を

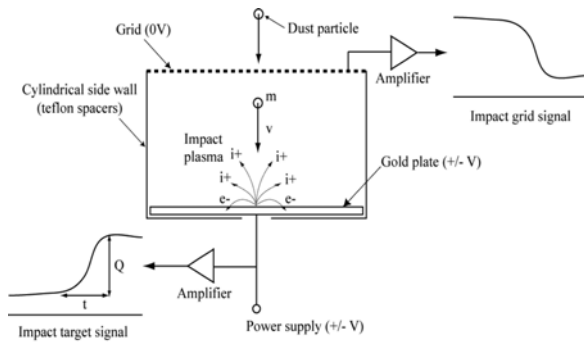


Figure 9. Schematic diagram of an impact ionization type cosmic dust detector<sup>4)</sup>.

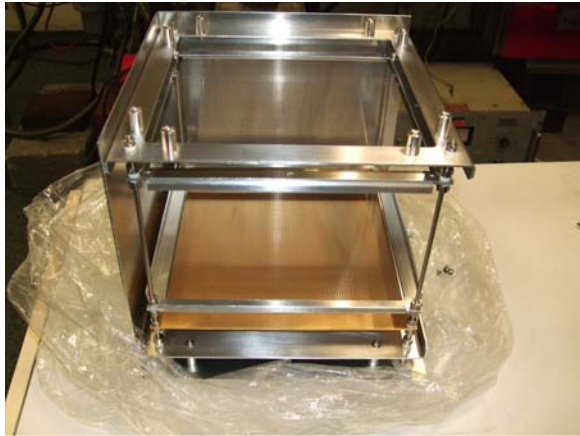


Figure 10. Impact ionization type cosmic dust detector with a large impact area (30 cm × 30 cm).

利用し、そこで発生したイオン（宇宙塵の構成元素）を分析し、その化学組成を推定するものである。私たちが開発している小型で高性能のイオン反射方式飛行時間型質量分析器について少し詳しく紹介する<sup>17)</sup>。この分析器は1986年にハレー彗星探査のために搭載された分析器と同じ原理のものであるが、さらなる小型化、軽量化、高性能化を目指している。実験室での質量分析器と大きく違う点は、宇宙塵がぶつかる標的金属の面積をできるだけ大きくしたいが、大きくすると収束条件が悪くなり、分解能が落ちることである。また標的からのイオンは極力避けたいので金などの貴金属を使う場合が多い。また探査機では高電圧のリソースが限られているため、地上で利用できるような高電

圧を利用することができない点も分解能向上の難点となっている。

Figure 11 に新しい概念で開発した反射型 TOF-MS の概略図と実験に用いた装置を示す。TOF-MS の質量分解能  $R$  は (2) 式のように表される。

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{T}{2\Delta T} \quad (2)$$

ここで  $M$  はイオンの質量、 $T$  は標的から引き出されたイオンの飛行時間、 $\Delta T$  はイオンの初期速度分布による飛行時間の揺らぎで、 $\Delta M$  はその飛行時間の揺らぎによる質量スペクトルの広がりを示す。直線型 TOF-MS ではイオンの持つ初期速度の分布が到達時間に大きく影響するため、質量分解能  $R$  の向上が困難である。自由飛行空間が長くなると、それぞれのイオンの到達時間差が大きくなり分解能が高くなる。これらの短所、長所を考慮したのが反射型 TOF-MS である。



Figure 11. Schematic diagram of a reflection type Time-Of-Flight (TOF) mass spectrometer and a photograph of a prototype instrument.

反射型 TOF-MS はイオンの反射領域を設けることで、分析器本体の大きさを変えずにイオンの飛行距離を長くできる。飛行距離が伸びただけ質量が異なるイオンの到達時間の間隔が大きくなるため、質量分解能は向上する。更にイオン生成時の初期速度のばらつきによって、速度に広がりを持った同じ質量のイオンのうち、速度が速いものは反射領域の奥の方まで進入してその飛行距離が伸びる一方、速度が遅いイオンは反射領域のより手前側で反射するので、初期速度の広がりが相殺され直線型 TOF-MS よりも質量分解能が向上する。この反射領域の電場を平行電場とすることでイオンの持つ初期速度分布による到達時間のばらつきは抑えられるが、衝突生成時に空間的に広がったイオンを十分に収束することはできない (Fig. 12 左)。以前の探査機に搭載された宇宙塵計測器も標的の面からほぼ垂直 ( $\pm 2^\circ$ ) に飛び出したイオンしか検出できていない。しかし、微粒子の入射角度や速度の違いによって生成されるイオンの飛び出す方向や速度が異

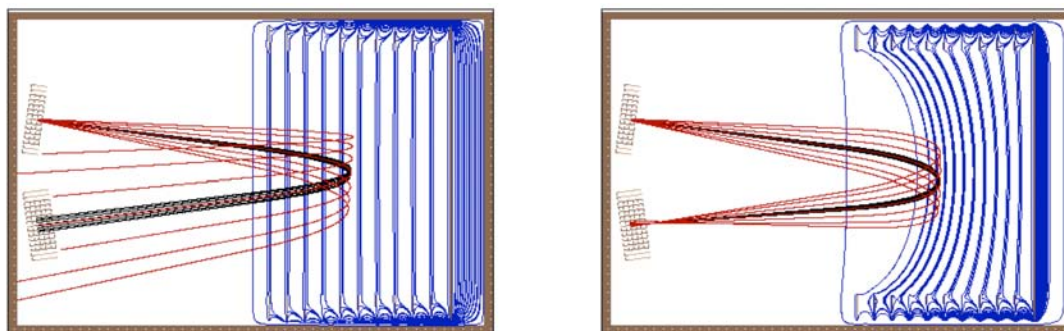


Figure 12. The results of the simulations of particle tracks inside TOF-MS with parallel (left hand side) and curved (right hand side) electric fields.

なるので、質量分解能を高くするためにはイオンの時間的収束だけでなく、空間的収束を可能とする方式が必要となる。TOF-MS 内でのイオンの軌道シミュレーション計算により、反射領域の電場を曲面とすることでイオンの時間的・空間的収束が可能となり飛躍的に質量分解能を高くできることが分かった (Fig. 12 右)。この計算では 1000 以上の質量分解能を可能とする光学系があることが示されている。

実験の結果、質量分解能は衝突微粒子の物性、速度の違いや標的物質との組み合わせによって多少幅があるが、直線型の場合、 $R = 20$  程度であったが平行電場反射型では 70 以上が得られた。また、曲面電場反射型では炭素微粒子の衝突実験において 200 以上の質量分解能が得られている。この値は 1986 年にハレー彗星を対象とした宇宙塵計測器の質量分解能以上のものになった<sup>28)</sup>。今後は標的面積を大きくし、かつ、コンパクトな TOF-MS の開発を目指していく。

#### 4.4 宇宙塵捕集器

上記に挙げたものの他、比較的遅い衝突速度(10 km/s 程度まで)の宇宙塵を非破壊捕集して地球に持ち帰ることができる捕集剤をテストしている。捕集剤には極低密度素材エアロジェル(シリカゲル)が世界的に用いられており、日本では KEK の素粒子実験計測用に開発された材料を「たんぼぼ」計画<sup>7)</sup>で使用している。

さらに、衝突発光による軌道・物理情報と分光による大まかな組成情報をリアルタイムで取得しつつ、衝突物を捕集することができれば格段に宇宙塵情報を得ることができるので、フォトマルと捕集材を組み合わせたハイブリッド型宇宙塵捕集・計測器の開発も始めている。

#### 5 おわりに

地球近傍から深宇宙という太陽系の隅々まで探査機が飛行する時代になって、宇宙塵が果たしてきた役割が次第に明らかになりつつある。太陽系が誕生した頃の情報がその小さな物質中に秘められていて、太陽系の起源や生命の起源が解明される日もそう遠くないかもしれない。そうした物質を宇宙の「その場」で計測することは必然の成り行きであり、初期の科学衛星に宇宙塵・デブリ検出器が搭載されていたことからその重要性がうかがわれる。現在では多くの惑星・小惑星探査機に宇宙塵計測器が搭載されていて、その開発やキャリブレーション試験を行うのに、地上でも宇宙で飛び交う宇宙塵と同じ位の速度の微粒子を作り出すことは絶対不可欠な要素であり、静電加速器を用いた微粒子の超高速加速の研究の進展を期待する。日本では 1998 年に東大で最初の加速が行われてから宇宙・惑星科学のみならず物質科学でも利用されてきた。宇宙塵測定器ではピエゾ効果を利用した検出器、衝突電離を利用した検出器、宇宙塵の化学組成を調べる飛行時間型質量分析器と幅広い開発研究が行われてきて、その中には既に宇宙に行ったものもあれば、これから旅立つものもある。これからは日本から宇宙へ宇宙塵観測器を積んだ探査機がたくさん打ち上げられんことを願いつつ筆を置く。

#### 6 謝辞

長年にわたり本研究に共同研究者として携わって頂いた皆様に感謝いたします。小林紘一、岩井岳夫、尾亦孝男、濱邊好美、佐々木 晶、中村真季、工藤久明(東



京大学), 長谷川直, 奥平恭子, 矢野創, 藤原顕 (宇宙科学研究所), 村永和哉, 平井隆之, 大橋英雄 (東京水産大学, 東京海洋大学), 永島敦, 蔵座元英, 大西俊之, 藤井雅之, 宮地孝, 長谷部信行 (早稲田大学), 河村亨, 野上謙一 (獨協医科大学), 小林正規 (千葉工業大学), 河内祐也, 篠原悠紀, 武智誠次, 南繁行 (大阪市大), 木村宏 (神戸大), 池田卓也 (京大), Ralf Srama, Eberhard Grün (Max-Planck-Institute for Nuclear Physics) (所属・氏名は参加当時)

### 参考文献

- 1) J. Kissel, F. R. Krueger, Appl. Phys. A, 42 (1987) 69.
- 2) 佐々木晶, 山本哲夫, 他, 日本惑星科学会誌, 6 (1997) 291.
- 3) 向井正, 日本プラズマ核融合学会誌 82 (2006) 77. [http://www.jspf.or.jp/Journal/PDF\\_JSPF/jspf2006\\_02/jspf2006\\_02-77.pdf](http://www.jspf.or.jp/Journal/PDF_JSPF/jspf2006_02/jspf2006_02-77.pdf)
- 4) E. Igenbergs, S. Sasaki, R. Munzenmayer et al., Earth Planets Space, 50 (1998) 241.
- 5) H. Yano, M. Tanaka, C. Okamoto, T. Hirai, N. Ogawa, S. Hasegawa, T. Iwai, K. Okudaira, Abstract of the 42nd-Lunar and Planetary Science Conference, Houston, TX, U.S.A., (2011).
- 6) K. Nogami, M. Fujii, H. Ohashi, T. Miyachi, S. Sasaki, S. Hasegawa, H. Yano, H. Shibata, T. Iwai, S. Minami, S. Takechi, E. Gruen, R. Srama, Planet. Space Sci., 58 (2010) 108.
- 7) 山岸明彦, 日本惑星科学会誌, 20 (2011) 117.
- 8) H. Shibata, K. Kobayashi, T. Iwai, Y. Hamabe, S. Sasaki, S. Hasegawa, H. Yano, A. Fujiwara, H. Ohashi, T. Kawamura, K. Nogami, Radat. Phys. Chem., 60 (2001) 277.
- 9) H. Shelton, C. D. Hendricks Jr., R. F. Wuerker, J. Appl. Phys., 31 (1960) 1243.
- 10) H. Fechtig, E. Grün, J. Kissel, Laboratory simulation, in: J. A. M. McDonnell (Ed.) "Cosmic Dust", Wiley-Interscience Publications, (1978) 607.
- 11) P. W. Keaton, G. C. Idzorek, L. J. Rowton, Sr., J. D. Seagrave, G. L. Stradling, S. D. Bergeson, M. T. Collopy, H. L. Curling Jr., D. B. McColl, J. D. Smith, Int. J. Impact Eng., 10 (1990) 295.
- 12) 福澤文男, 応用物理, 60 (1991) 21.
- 13) M. J. Burchell, Cole, J. A. M. McDonnell, J. C. Zarnecki, Meas. Sci. Technol., 10 (1999) 41.
- 14) S. Hasegawa, Y. Hamabe, H. Yano, A. Fujiwara, S. Sasaki, H. Ohashi, T. Kawamura, K. Nogami, K. Kobayashi, T. Iwai, H. Shibata, Int. J. Impact Eng., 26 (2001) 299.
- 15) Y. Enokido, M. Kondo, J. Goto, J. Nucl. Sci. Tech., 35 (1998) 82.
- 16) H. L. K. Manning, J. M. Gregorie, Int. J. Impact Eng., 33 (2006) 402.
- 17) A. Shu, A. Collette, K. Drake et al., Rev. Sci. Instrum., 83 (2012) 075108.
- 18) E. R. Harisson, Nature, 291 (1981) 472.
- 19) R. Timmermann, R. Plaga, Phys. Rev. A, 44 (1991) 4412.
- 20) A. E. Pozwolski, Nucl. Instrum. Meth. A, 356 (1995) 153.
- 21) A. E. Pozwolski, Nucl. Instrum. Meth. A, 385 (1997) 191.
- 22) T. Iwashita, T. Adachi, K. Takayama et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams, 14 (2011) 071301.
- 23) M. J. Burchell, M. J. Cole, S. F. Lascelles, M. A. Khan, C. Barthet, S. A. Wilson, D. B. Cairns, S. P. Armes, J. Phys. D-Appl. Phys., 32 (1999) 1719.
- 24) M. J. Burchell, M. Willis, S. P. Armes, M. A. Khan, M. J. Percy, C. Perruchot, Planet. Space Sci., 50 (2002) 1025.
- 25) M. Stübig, G. Schäfer, T. Ho, R. Srama, E. Grün, Planet. Space Sci., 49 (2001) 853.
- 26) J. D. Kerby, R. Terik Daly, D. E. Austin, Earth Planets Space, 65 (2013) 157.
- 27) T. Hirai, H. Ohashi, S. Sasaki, H. Shibata, K. Nogami, T. Iwai, R. Srama, Advances in Geosciences, 19 (2010) 295.
- 28) Y. Hamabe, S. Sasaki, H. Ohashi, T. Kawamura, K. Nogami, H. Yano, S. Hasegawa, H. Shibata, Proc. Meteoroids 2001 Conf., ESA SP-495 (2001) 621.

### 著者略歴

柴田 裕実: 大阪大学産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター・特任研究員(非常勤)。電気通信大学物理工学科卒業, 東京工業大学大学院原子核工学専攻博士課程修了。理化学研究所流動研究員, 東京大学原子力研究総合センター重照射管理部門教務職員, 助手, 助教授, 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻助教授, 准教授を経て2013年3月定年退職。学生時代から原子・分子過程を基礎としたmeVからGeVまでの幅広いエネルギー領域での放射線物理・化学を,

主にイオンビーム，電子ビーム，放射光など加速器を利用した研究を行ってきた．最近では静電加速器を用いた微粒子加速に関する研究，ダストやクラスターイオンが関わる惑星・宇宙科学，宇宙での生命の起源などの研究を行っている．現在は 2017 年に打ち上げら

れる日欧共同水星探査プロジェクト BepiColombo の日本側衛星に搭載されるダスト計測の責任者として力を注いでいる．趣味はアマチュア無線，街（特に歴史ある街）のぶらぶら歩き．

KEK 低速陽電子実験施設  
共同利用ステーションの最近の成果と開発状況

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 和田 健

## 1 緒言

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設では、大強度のエネルギー可変単色陽電子ビーム (低速陽電子ビーム) を共同利用に供している<sup>1-3)</sup>。近年、全反射高速陽電子回折 (total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD) 実験ステーションの整備が進み<sup>4)</sup>、従来他の手法では詳細が不明であったいくつかの表面および表面近傍の原子配置が TRHEPD によって初めて明らかになるなど、共同利用の魅力的な成果が上がっている<sup>5-9)</sup>。その他、ポジトロニウム負イオンの光脱離<sup>10)</sup> およびそれを利用したエネルギー可変ポジトロニウムビーム生成の成功<sup>11)</sup> や、従来の装置を改良して時間分解能が向上したポジトロニウム飛行時間 (Ps-TOF) 測定<sup>12,13)</sup> など、ユニークな実験が行なわれている。

当施設における近年の共同利用の成果については、最近、「陽電子科学」において報告した<sup>14)</sup>。本稿では、その内容と一部重複するが、共同利用に公開されている Ps-TOF と TRHEPD 実験ステーションにおける成果を中心に、簡単に施設利用の成果と開発状況について紹介する。さらに詳しい内容については、上記文献<sup>14)</sup> や本稿の引用文献を参照されたい。

## 2 KEK 低速陽電子実験施設の最近の共同利用の成果

KEK の低速陽電子実験施設では、専用リニアック (55 MeV, 600 W 運転) により、パルス幅 1 ns–10 ns で

可変のショートパルスモード ( $\sim 10^6$  slow- $e^+$ /s) と、パルス幅  $\sim 1$   $\mu$ s のロングパルスモード ( $\sim 10^7$  slow- $e^+$ /sec) の低速陽電子ビームを共同利用実験に供している。いずれのモードも繰り返しは最大 50 Hz である。

時間分解能が問題となる Ps-TOF 実験や、パルスレーザーとのマッチングが必要となるポジトロニウム負イオン実験には、ショートパルスモードのビームが用いられている。このうち、Ps-TOF 実験装置が共同利用に公開されているので、以下で Ps-TOF 実験の最近の成果を紹介する。

低速陽電子ビームを物質に入射すると、熱化した後に一部が表面で 1 個の電子と結合して Ps になり、真空中に放出される。合成スピンの 1 のオルト-ポジトロニウム (*o*-Ps) の真空中の寿命は 142 ns である。約 10 ns 幅のパルス陽電子ビームを用いて Ps を生成し、試料位置から数 cm の位置に設置した鉛スリットの前を通る時に消滅した *o*-Ps からの消滅  $\gamma$  線を検出すると、その時間分布から Ps 放出エネルギーの分布を知ることができる。最近、東京理科大学の長嶋グループの尽力により、時間分解能が以前の 23 ns から 10 ns に向上した<sup>12,15)</sup>。

金属表面にアルカリ金属等を蒸着した場合の仕事関数に対する表面の電気 2 重層の寄与は、電子と陽電子で逆符号なことはよく知られている<sup>12)</sup>。W 表面でのポジトロニウム負イオン (1 個の陽電子と 2 個の電子の束縛状態) の生成が Na 蒸着によって劇的に増大する<sup>16)</sup> が、その理由を解明する上で、陽電子と電子の数が 1 個ずつの Ps の生成に対する Na 蒸着の効果を調べることは興味深い。蒸着による表面の電気 2 重層の変化は Ps の生成に影響しないだろうという単純な予想に反して、その生成率が大幅に増加し、表面まで戻った陽電子の大部分が Ps として放出されることが長嶋グループによって見出された<sup>12)</sup>。この現象の発見は、金属表面をカバーする 2 次元電子気体と陽電子の相互作用の問題として意義深い。また、陽電子を入射する

Recent results and development status of experiment stations at KEK Slow Positron Facility  
Ken WADA (Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)),  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 PF  
TEL: 029-864-5661, E-mail: ken.wada@kek.jp

金属を高温にすると、表面からの Ps 放出量が増加することは以前から知られていたが、その理由は、表面状態にトラップされた陽電子の熱励起によるものと解釈されていた。しかし、Ps-TOF 装置によって生成する Ps のエネルギー分布を測定したところ、5 eV を最大エネルギーとする放出過程の Ps が増加した。これは明らかに熱励起によるものではない。この機構の解明についても、新しいテーマとして期待が大きい。

ビーム強度は必要だがその時間構造は問題とならない TRHEPD 実験には、ロングパルスモードのビームが用いられている。あらゆる物質で電子の結晶ポテンシャルエネルギーは負だが、陽電子の場合は逆の正であるため、ある臨界視射角以下で入射した陽電子は全反射する（電子では全反射は起こらない）。全反射条件で陽電子は物質最表面のみから反射するため、物質最表面原子層の構造解析を高精度で行なうことが可能である。たとえば Si に対して 10 keV の陽電子を入射した場合、臨界視射角は  $2^\circ$  だが、TRHEPD 実験では  $6^\circ$  程度以下の視射角で実験を行うので、 $2^\circ$  という臨界角は実用的に十分に大きい角度である。さらに臨界角を越えた視射角で入射すると、視射角に応じて陽電子はバルクに入っていくため、最表面原子層よりも下の層の原子配置の情報も得ることができる。

TRHEPD は、以前は反射高速電子線回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) の陽電子版という意味である、反射高速陽電子回折 (reflection high-energy positron diffraction, RHEPD) とよばれていた。最初の RHEPD 装置は、日本原子力研究開発機構 (JAEA) の河裾厚男らによって  $^{22}\text{Na}$  ベースの低速陽電子ビームにより実現化され開発が進んだ<sup>17,18)</sup> が、KEK の低速陽電子実験施設のビーム強度が 2010 年に 1 桁増大した後、同年に RHEPD 装置を JAEA から KEK に移設し<sup>2)</sup>、 $^{22}\text{Na}$  ベースのシステムと比較して、60 倍程度強い回折強度が得られるようになった<sup>4)</sup>。これにより、以前はたとえば Si(111)- $7 \times 7$  表面からの回折実験においてバックグラウンドに埋もれてみえなかった  $7 \times 7$  超構造に由来する分数次の回折スポットが明瞭にみえるようになり、全反射条件で観測された回折パターンが、予測されていたように実際に最表面原子層のみからの反射によるものであることが確認された<sup>7,8)</sup>。KEK 低速陽電子実験施設の高強度ビームにより RHEPD 実験が次の段階に進んだことから、その全反射条件での測定が可能という特徴を前面に押し出して、RHEPD にかえて全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) とよぶことにした。“TRHEPD” は「トレプト」と読む。

JAEA 河裾グループの望月 (現 KEK) らは、Ge(001) 表面に白金を蒸着して発現するナノワイヤの原子構造を確定した<sup>5)</sup>。最表面の一次元構造は蒸着した白金原子ではなく Ge が直線的に配列したことによるもので、白金原子はその下の表面原子第 1 層と第 3 層にもぐり込んでいることを明らかにした。また、この表面系の 100 K 付近における相転移前後の表面デバイ温度の確定にも成功した。たとえば STM では、最表面下層まで含めた詳細な構造や原子の種類が判別できないため、約 10 年にわたりこの構造については議論が続いていた。

河裾グループの深谷らは、Ag(111) 表面上に形成されたシリセンの構造の詳細を確定した<sup>6)</sup>。シリセンは Si が 2 次元的に格子を組んだグラフェン状の物質である。TRHEPD 実験により、理論計算で予測された、グラフェンとは異なる屈曲構造が確認され、その原子配置の詳細が TRHEPD により初めて明らかとなった。

まだ詳細が確定していない表面は世の中に豊富に存在し、かつ、触媒や次世代電子デバイス等の開発現場において、物質最表面および表面直下の原子構造の詳細な情報がますます重要となってきている。当施設では、論文執筆中のものも含め、複数の表面および表面近傍の原子配置を現在も確定しつつある。今後ますます TRHEPD の共同利用が増えていくものと思われるが、表面および表面近傍の構造解析でお困りの方は、共同利用に是非お申し込みを頂きたい。(共同利用申し込み方法については本稿末尾に記した。)

### 3 パルスストレッチセクションの開発の現状と今後可能となる陽電子消滅実験

前節で紹介した成果は、パルス、あるいは大強度という当施設のビームの特徴をいかしたものである。低速陽電子ビームの利用法としてより一般的な陽電子消滅実験の実施は、パルスであることから、そのままではパイルアップの問題があって困難である。

現在、1  $\mu\text{s}$  のパルス幅 (ロングパルスモード) を 10 ms 程度まで広げるパルスストレッチセクションの開発が進行中である。パルスストレッチが可能となれば、陽電子消滅  $\gamma$  線同時計数ドップラー広がり測定を開始したい。たとえば、金属中の不純物ナノクラスター析出物、格子欠陥、高分子材料の空孔、試料界面などの情報を得るための化学分析が可能となり、表面研究、薄膜研究、イオン照射試料などの表面からの深さに依存した性質の研究分野での進展が見込まれる。

低速陽電子ビームのパルスストレッチは、10 eV 程

度の低エネルギーの低速陽電子ビームですすでに産総研で実現しているが、KEK では、これを 5 keV で行なえるようにする。当施設では、透過型リモデレータとよばれる、陽電子に対する仕事関数が負の W や Ni 薄膜を用いたビーム輝度増強が行なわれている。5 keV という数字は、この輝度増強に必要となる入射エネルギーであり、測定チャンパー等を接地電位のままで輝度増強ビームを使用できるメリットがある。当施設では、20 ms 間隔でやってくる陽電子パルスをいったんペニングトラップに溜め込み、出口のトラップ電極の電位はそのままに、トラップ電位を少しずつ上げていき、トラップした陽電子を徐々に下流側にこぼしていく方式をとる。出口のトラップ電極の電位を少しずつ下げる方式と比較して、エネルギーのより揃ったパルスストレッチビームが得られる予定である。すでに新たな配管と長さ 6 m の電極や新規のコイルなどの導入が完了しており、従来のパルスビームを使った実験は以前と同様にできている。来年度頭にはパルスストレッチの試験を行い、共同利用に供していきたいと考えている。

パルスストレッチができるようになると、さらにそれを高い繰り返し周波数で再バンチすること（高レート短パルス化）が可能となり、高効率の陽電子寿命測定が実現できる。陽電子はたとえば絶縁体中に打ち込まれると、その多くが熱化後に Ps を形成し、空孔にトラップされ、その寿命を測定することで空孔サイズを評価することができる。この手法はこれまで、特に直径 0.1 nm から 1 nm 程度の空孔サイズ評価に長年用いられてきたが、同じ空孔サイズであれば、空孔壁面の種類によらず Ps のピックオフ消滅率はかわらないということが暗黙の前提となっていた。最近、その前提の根拠となる、Ps の 1 回衝突あたりのピックオフ消滅確率がこれまで測定された全ての気体原子分子に対してほとんど変わらないという知見が得られた<sup>19)</sup>。また、0.1 nm から数 100 nm 程度までの大きな空孔サイズ評価にも使える理論の整備も進んでいる<sup>20)</sup>。

#### 4 まとめ

KEK 低速陽電子実験施設では、加速器ベースの高強度パルス低速陽電子ビームの共同利用が行なわれている。Ps-TOF 実験では、金属表面をカバーする 2 次元電子気体と陽電子の相互作用の新たな問題を提起する成果が上がっている。TRHEPD 実験では、他の手法ではわからなかった表面および表面近傍の構造が明らかになっており、今後さらに共同利用が広がることが期

待される。また、より一般的な陽電子消滅実験を効率的に行なえるよう、パルスストレッチセクションの導入を進めている。

#### 謝辞

KEK 低速陽電子実験施設の運営にあたって、東京理科大学の長嶋グループや日本原子力研究機構の河裾グループの皆様をはじめとする共同利用ユーザーの方々には一方ならぬご協力を頂きました。KEK 放射光科学実験施設 (PF)、KEK 加速器研究施設入射器グループ、KEK 放射線科学センターの皆様には、施設運営の全般にわたってサポートを頂きました。

本稿に関する研究の一部は、公益財団法人東レ科学振興会東レ科学技術研究助成、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)、日本学術振興会科学研究費助成事業基盤 (S) 24221007 の助成を受けたものです。

#### 共同利用の申込について

KEK 低速陽電子実験施設の 2015 年度後期 (10 月から 3 月) 開始の共同利用は、2015 年 5 月上旬締切で、KEK フォトンファクトリーを通じて共同利用の申請が可能です。詳細は当施設のホームページ (<http://pfwww.kek.jp/slowpos/>) をご覧の上、筆者までご連絡下さい。現在共同利用に供しているビームラインおよび装置は、以下の通りです。下記以外での利用についてもご相談に応じます。

- SPF-A3: 全反射陽電子回折装置
- SPF-B1: 低速陽電子ビーム汎用ステーション (ポジトロニウム負イオン実験で使用)
- SPF-B2: ポジトロニウム飛行時間 (Ps-TOF) 測定装置、他

#### 参考文献

- 1) 兵頭俊夫, 和田健, 「加速器」, 8 (2011) 3.
- 2) K. Wada, T. Hyodo, A. Yagishita, M. Ikeda, S. Ohsawa, T. Shidara, K. Michishio, T. Tachibana, Y. Nagashima, Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, Eur. Phys. J. D, 66 (2012) 108.
- 3) K. Wada, T. Hyodo, T. Kosuge, Y. Saito, M. Ikeda, S. Ohsawa, T. Shidara, K. Michishio, T. Tachibana, H. Terabe, Y. Nagashima, Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, A. Kawasuso, J. Phys.: Conf. Ser., 443

- (2013) 012082.
- 4) M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, T. Shidara, T. Hyodo, *Eur. Phys. J. D*, 68 (2014) 165.
- 5) I. Mochizuki, Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Yaji, A. Harasawa, I. Matsuda, K. Wada, T. Hyodo, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 245438.
- 6) Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, A. Kawasuso, *Phys. Rev. B*, 88 (2013) 205413.
- 7) Y. Fukaya, M. Maekawa, A. Kawasuso, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya, T. Hyodo, *Appl. Phys. Express*, 7 (2014) 056601.
- 8) T. Hyodo, Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Shidara, A. Ichimiya, A. Kawasuso, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 505 (2014) 012001.
- 9) Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, A. Kawasuso, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 505 (2014) 012005.
- 10) K. Michishio, T. Tachibana, H. Terabe, K. Wada, T. Kuga, A. Yagishita, T. Hyodo, Y. Nagashima, *Phys. Rev. Lett.*, 106 (2011) 153401.
- 11) K. Michishio, T. Tachibana, R. H. Suzuki, K. Wada, A. Yagishita, T. Hyodo, Y. Nagashima, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 254102.
- 12) H. Terabe, S. Iida, K. Wada, T. Hyodo, A. Yagishita, Y. Nagashima, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 443 (2013) 012075.
- 13) Y. Nagashima, K. Michishio, H. Terabe, R. H. Suzuki, S. Iida, T. Yamashita, R. Kimura, T. Tachibana, I. Mochizuki, K. Wada, A. Yagishita, T. Hyodo, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 505 (2014) 012037.
- 14) 和田 健, *陽電子科学*, 3 (2014) 11.
- 15) K. Ito, R. S. Yu, K. Sato, K. Hirata, Y. Kobayashi, T. Kurihara, M. Egami, H. Arao, A. Nakashima, M. Komatsu, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 094307.
- 16) Y. Nagashima, T. Hakodate, A. Miyamoto, K. Michishio, *New J. Phys.*, 10 (2008) 123029.
- 17) A. Kawasuso, S. Okada, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 2695.
- 18) A. Kawasuso, T. Ishimoto, M. Maekawa, Y. Fukaya, K. Hayashi, A. Ichimiya, *Rev. Sci. Instrum.*, 75 (2004) 4585.
- 19) K. Wada, F. Saito, N. Shinohara, T. Hyodo, *Eur. Phys. J. D*, 66 (2012) 108.
- 20) K. Wada, T. Hyodo, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 443 (2013) 012004, and references therein.

## Excess Electrons in Irradiated Glassy Ionic Liquids

Lomonosov Moscow State University

Elizaveta V. Saenko\*, Ekaterina S. Shiryaeva

Kanazawa University

Kenji Takahashi

Lomonosov Moscow State University

Vladimir I. Feldman

### 1 Introduction

The investigation of trapping and transport of excess electrons generated by light or ionizing radiation in ionic liquids (IL) is important for better understanding of the structure, dynamics and electronic properties of these unusual media and, in particular, of their radiation chemistry and photochemistry. The fate of excess electrons in ILs was extensively studied by pulse radiolysis and flash photolysis using optical absorption spectroscopy<sup>1-5</sup>); however, it is still under discussion. Meanwhile, early EPR studies on the irradiated glassy ILs at low temperatures did not provide an unequivocal sign of the electron trapping in this media<sup>6-9</sup>). Recently we presented first EPR evidence of physically trapped electron in a pyrrolidinium-type ionic liquid at low temperature<sup>10</sup>). Here we report a study on stabilization of excess electrons in a number of ionic liquids of different composition irradiated at low temperature.

### 2 Experimental

N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ( $P_{14}^+NTf_2^-$ ), N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ( $P_{13}^+NTf_2^-$ ) and N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ( $PP_{13}^+NTf_2^-$ ) (Kanto Chemical Co., Inc) were used without additional purification.

ILs were placed into SK-4B glass ampoules (optically transparent at  $\lambda > 370$  nm), which gave no background EPR signal after irradiation. Then the samples were degassed at the temperature of 363 K and irradiated with X-rays (maximum energy 33 keV) at 77 K. EPR spectra were measured at 77 K using an X-band (9.4 GHz) spectrometer with 100 kHz high-frequency modulation manufactured by SPIN (St. Petersburg, Russia).

Optical absorption spectra were measured using a Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 9 (wavelength range of 190 nm–900 nm) equipped with a Dewar vacuum flask made of optical quartz.

A high pressure arc mercury lamp (250 W) equipped with a series of filters was used for photobleaching experiments.

### 3 Results and Discussion

EPR spectra of the irradiated samples of  $P_{14}^+NTf_2^-$ ,  $P_{13}^+NTf_2^-$  and  $PP_{13}^+NTf_2^-$  reveal superposition of a broad multiplet signal and a narrow singlet signal ( $\Delta B \sim 0.5$  mT) (Fig. 1).

---

Excess Electrons in Irradiated Glassy Ionic Liquids  
Elizaveta V. Saenko\* Ekaterina S. Shiryaeva (*Lomonosov Moscow State University*), Kenji TAKAHASHI (*Kanazawa University*), Vladimir I. Feldman (*Lomonosov Moscow State University*),

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie gory Moscow 119991 Russia  
TEL: +7-926-394-5430, E-mail: saenko@rad.chem.msu.ru

The narrow singlet signal shows a strong saturation upon increasing the microwave power level and becomes almost invisible at the value of 0.5 mW. Such a saturation behavior is a typical characteristic of the signals of trapped electrons in low-temperature organic glasses<sup>11</sup>. Increasing the irradiation time leads to decreasing of relative intensity of the singlet signal in the EPR spectra. This effect known as “dose saturation” is also a typical feature for stabilized electrons in organic glasses. The intensity of the singlet signal gradually decreases at 77 K during several hours.

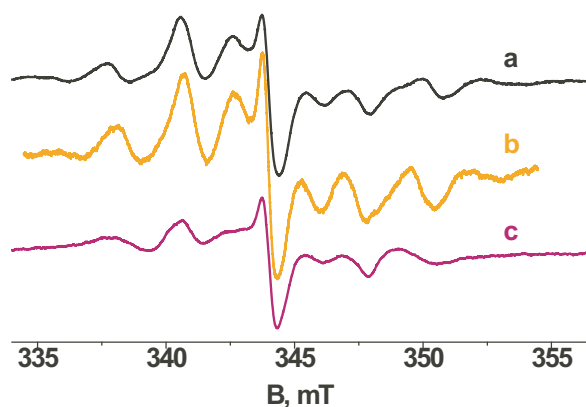


Figure 1. EPR spectra of ionic liquids irradiated with X-rays at 77 K: a)  $P_{13}^+NTf_2^-$ ; b)  $P_{14}^+NTf_2^-$ ; c)  $PP_{13}^+NTf_2^-$ . Microwave power level was 0.005 mW.

The optical spectra of irradiated ILs in the visible region reveal an absorption band with  $\lambda \approx 500$  nm (Fig. 2).

Photolysis of  $P_{13}^+NTf_2^-$  with the light at  $\lambda > 700$  nm during 10 min results in decay of the narrow singlet signal in the EPR spectrum (Fig. 3). At the same time, intensity ratio of the components in the EPR spectrum is changing slightly and the absorption in the visible region gradually decreases (Fig. 2). Subsequent photolysis at  $\lambda > 700$  nm during 30 min results in decay of singlet signal in the EPR spectrum and further decrease in the intensity of the absorption band.

Difference EPR spectrum (Fig. 4) shows that the bleached species is characterized by a narrow singlet signal. Similar results were obtained for  $P_{14}^+NTf_2^-$  and  $PP_{13}^+NTf_2^-$ . Taking into account our findings on the saturation behavior of the narrow singlet signal, “dose

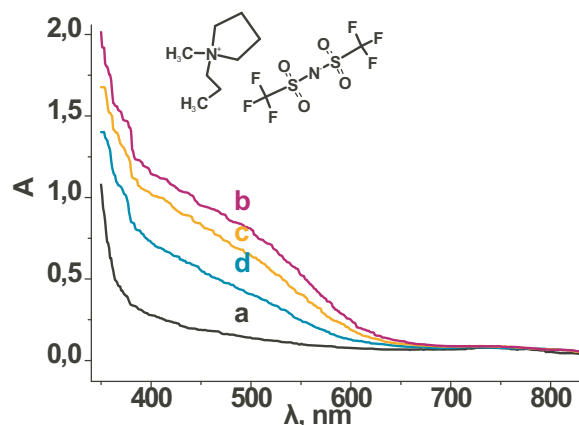


Figure 2. Optical absorption spectra of  $P_{13}^+NTf_2^-$  at 77 K: a) initial; b) after irradiation with X-rays for 5 min; c) after photolysis with  $\lambda > 700$  nm for 10 min; d) after photolysis with  $\lambda > 700$  nm for 40 min.

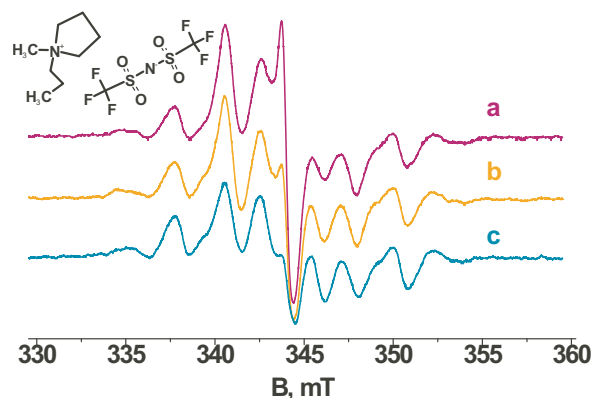


Figure 3. EPR spectra of  $P_{13}^+NTf_2^-$  at 77 K: a) after irradiation with X-rays for 5 min; b) after photolysis with  $\lambda > 700$  nm for 10 min; c) after photolysis with  $\lambda > 700$  nm for 40 min. Microwave power level was 0.005 mW.

saturation” and decay of the singlet signal at 77 K, it is quite logical to attribute the singlet signal to a physically trapped (or solvated) electron.

It is worth noting that solvated electrons in room temperature ionic liquids exhibit absorption bands in the near IR region (1000 nm–1400 nm)<sup>1,3–5</sup>. Taking into account this observation, the absorption band at  $\lambda_{\max} \approx 500$  nm observed in our study could be hardly attributed to a stabi-



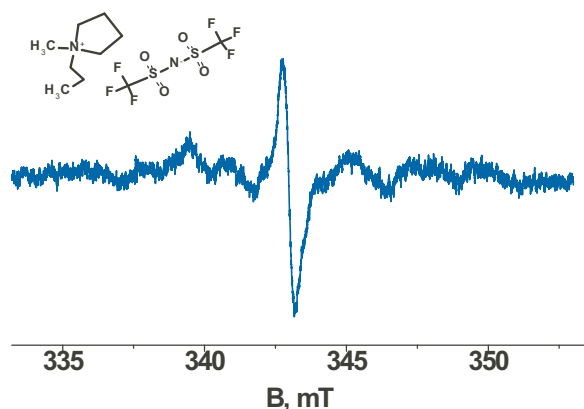


Figure 4. Difference EPR spectrum of photolyzed species.

lized electron, even assuming a reasonable blue shift of the absorption band with decreasing the temperature. Thus, the absorption band with the  $\lambda_{\max} \approx 500$  nm may be presumably attributed to a “hole” species.

A decay of singlet signal attributed to the trapped electron and decrease of the absorption band under photolysis may be explained by the recombination of trapped electron and the “hole” species. Weak lines in the difference EPR spectrum may be attributed to the “hole” species disappearing together with the trapped electron. It should be noted that it is still unclear, where the excess electron comes from - either from cation or from anion. Thus, the nature of the primary “hole” species is still under discussion. Generally, it could be a N-centered neutral radical from anion or radical dication from the cation. Meanwhile, at this stage, our EPR data do not provide definite identification because of poor intensity and broadening of the corresponding signal.

The slow kinetics of trapped electron decay at 77 K is in agreement with the assumption of recombination of electron with “hole” species through the tunneling mechanism<sup>12</sup>.

Regarding the detailed structure of “physically trapped” electron in ILs, we may notice that it is still not fully understood and it may be substantially different from those of electrons observed in molecular liquids and glasses, taking into account the theoretical findings on this issue<sup>13–16</sup>. It is worth noting that the signals of trapped electrons in molecular low temperature glasses usually exhibit g-values very close to that of free electron ( $g_e = 2.0023$ ) or slightly below it. Meanwhile, the g-value of the singlet signal in EPR

spectrum attributed to the trapped electron ( $g = 2.004$ )<sup>11</sup> is somewhat higher than  $g_e$ . This may be an indication of specific character of the electron wave function in the species observed in ILs.

#### 4 Conclusions

Our investigations demonstrate the EPR evidence of physically trapped electron in pyrrolidinium- and piperidinium-type glassy ionic liquids at low temperature. These species decay slowly even at 77 K and can be easily photobleached with visible and near IR light (presumably, due to recombination with “hole” species).

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 14-03-31978).

#### References

- 1) J. F. Wishart, P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 7261.
- 2) J. F. Wishart, I. Lall-Ramnarine, R. Raju, A. Scumpia, S. Bellevue, R. Ragbir, R. Engel, *Radiat. Phys. Chem.*, 72 (2005) 99.
- 3) T. Kondoh, A. Asano, J. Yang, K. Norizawa, K. Takahashi, M. Taguchi, R. Nagaishi, R. Katoh, Y. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, 78 (2009) 1157.
- 4) K. Takahashi, T. Sato, Y. Katsumura, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, R. Katoh, *Radiat. Phys. Chem.*, 77 (2008) 1239.
- 5) J. F. Wishart, A. M. Funston, T. Szreder, A. R. Cook, M. Gohdo, *Faraday Discuss*, 154 (2012) 353.
- 6) I. A. Shkrob, T. W. Marin, S. D. Chemerisov, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 3872.
- 7) I. A. Shkrob, T. W. Marin, S. D. Chemerisov, J. L. Hatcher, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 3889.
- 8) I. A. Shkrob, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 5582.
- 9) I. A. Shkrob, S. D. Chemerisov, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 11786.
- 10) E. V. Saenko, K. Takahashi, V. I. Feldman, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 2896.
- 11) J. Lin, K. Tsuji, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2776.
- 12) R. F. Khairutdinov, K. I. Zamaraev, *Top. Curr. Chem.*, 163 (1992) 1.
- 13) C. J. Margulis, H. V. R. Annapureddy, P. M. De Bi-

- ase, D. Coker, J. Kohanoff, M. G. Del Popolo, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 20186.
- 14) Z. P. Wang, L. Zhang, X. H. Chen, R. I. Cukier, Y. X. Bu, J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 8222.
- 15) Z. P. Wang, L. Zhang, R. I. Cukier, Y. X. Bu, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 1854.
- 16) F. M. Domenech, B. FritzPatrick, A. T. Healy, D. A. Blank, J. Chem. Phys., 137 (2012) 034512.

第 57 回放射線化学討論会 (APSRC2014)  
水溶液とゼオライトとの混合物中での  
ガンマ線照射による 2-chlorophenol の分解

独立行政法人日本原子力研究開発機構 熊谷 友多\*

1 はじめに

放射線がイオン化・励起を通じて物質を分解する作用は放射線の基本的な性質であり、これを有害物質の分解に応用することはシンプルな発想である。そのため、各種の有機物の放射線による分解反応が研究され、環境分野における放射線利用技術の開発が行われてきた<sup>1)</sup>。特に、水の放射線分解ではヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) に代表される高活性なラジカル種が生成されることがよく知られており、水中の有機物の分解への応用が検討されてきた<sup>2)</sup>。

物質の分解が目的とするならば、線量やその空間分布の高度な制御の必要性は低く、ガンマ線を用いることも可能である。そのため、使用済み核燃料に含まれるセシウムなどの発熱性核種を線源として活用できる可能性がある。将来の核燃料サイクルでは核分裂生成物を相互に分離し、発熱性核種を線源として利用することが検討されている。放射線の分解作用を利用した環境技術は放射線核種の有効利用にも貢献すると期待できる。

しかし、様々な有機物の分解技術が存在する中で、放射線を用いる手法が普及しているとはいえない。放射線利用を考える場合、分解対象とする物質は安価な技術では処理困難な難分解性の有機物となる。しかし、難分解性有機物の処理についても促進酸化法と呼ばれる各種物理化学的な方法が開発されている。その中でも、オゾンや過酸化水素、紫外線照射を用いた技術が有望と考えられている<sup>3)</sup>。各種の促進酸化法では

水中の有機物の酸化に  $\cdot\text{OH}$  などの酸化性ラジカルによる反応を利用する。そのため素反応過程は放射線による方法と共通する部分が多く、反応特性が類似するために対象物質や適応可能な水質などでの差別化は難しいと考えられる。そのため、実用技術として放射線核種の有効利用に展開するためには、処理コストでの優位性が求められ、反応効率の向上が課題となる。

そこで、本研究ではゼオライトを吸着剤として、ゼオライトの細孔内を反応場として利用することを提案する。ゼオライトの吸着作用を利用することで、低濃度の物質を局部的に濃縮する効果や、フロープロセスでは照射野に対象物質を保持する効果により、分解効率の向上が期待できる。今回は、ゼオライトの併用による反応効率向上の可能性を検討するため、水溶性有機物のモデル化合物として 2-chlorophenol (2-ClPh) を対象として、ガンマ線照射による分解反応に対するゼオライトの添加効果を調べた。

2 実験

実験には和光純薬製の Na 置換モルデナイト型 (NaMOR)、および東ソー製の Na 置換 A 型 (NaA)、Na 置換 X 型 (NaX) のゼオライトを用いた。水溶液の調製には和光純薬製 2-ClPh (98%)、硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 99.5%)、ほう酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 99.5%) および水酸化ナトリウム (NaOH, 50% 水溶液) を用いた。

照射試料はゼオライトと 2-ClPh 水溶液との混合物である。試料は空気溶存状態で照射した。照射実験は日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所の  $^{60}\text{Co}$  照射施設を利用し、室温で行った。照射後に混合物試料から上澄液を分取し、親水性 PTFE フィルターでろ過した後、DIONEX 製イオンクロマトグラフ IC1000 を用いて  $\text{Cl}^-$  の分析を、日立製 L-2000 series HPLC を用いて 2-ClPh の分析を行った。照射時の線量は二ク

Degradation of 2-chlorophenol by  $\gamma$ -ray irradiation in zeolite/water mixtures

Yuta KUMAGAI\* (Japan Atomic Energy Agency),

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

TEL: 029-282-5788, E-mail: kumagai.yuta@jaea.go.jp

ロム酸線量計で測定した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 ゼオライト種間の比較

まず、吸着剤として用いるゼオライトを選定するため、各種ゼオライトの添加効果の比較を行った。ゼオライトと 2-CIPh 水溶液とを固液比 3/7 で混合した試料をガンマ線で照射し、分解生成物として塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) を分析した<sup>4)</sup>。試料調製に用いた 2-CIPh 水溶液の濃度は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  である。Figure 1 に  $\text{Cl}^-$  濃度の測定結果を吸収線量に対して示す。ゼオライト混合物中でもガンマ線照射により 2-CIPh が分解し、 $\text{Cl}^-$  が生成することが確認された。

これらのゼオライトでは、水溶液中での  $\text{Cl}^-$  の吸着が無視できることを確認しており、 $\text{Cl}^-$  は 2-CIPh 分解反応の定量的な指標とすることができる。水溶液のみを照射した結果と比較して、NaA と NaX では  $\text{Cl}^-$  生成濃度が低下する結果となったが、NaMOR では増加した。この結果から、各種ゼオライト間で添加効果に差異はあるが、NaMOR では 2-CIPh の分解効率を向上させる可能性があることが分かる。そこで、以降の実験で用いるゼオライトとして NaMOR を選定した。

#### 3.2 水溶液 pH の影響

ゼオライト/水混合物中での 2-CIPh の分解に適した照射条件を検討するため、まず水溶液の pH の影響について調べた。水溶液の pH が異なる試料での 2-CIPh の分解および  $\text{Cl}^-$  生成挙動を Fig. 2 に示す。試料調製に用いた水溶液の 2-CIPh 濃度は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  であり、pH 調整のため  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  添加した。また、試料の固液比は 4/6 である。試料の pH 調整は NaMOR の前処理によって行った。混合物の pH が 5.7 の試料の調製に用いた NaMOR は、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  を  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  含む水溶液で前処理した。一方で、pH8.6 の試料に用いた NaMOR は、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  を  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $\text{NaOH}$  を  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  含む水溶液で前処理した。前処理では、カラム状にした NaMOR に処理液を流し、溶出液の pH がそれぞれ 6 および 9 となるまで通液した。その後、純水で洗浄し、 $400^\circ\text{C}$  で 8 時間以上加熱乾燥し、塩化ナトリウム飽和水溶液を用いて湿度 75 % に保持したデシケーター内で吸湿させた。

まず、 $\text{Cl}^-$  生成挙動を比較すると、pH8.6 の試料に比べ、pH5.7 の試料で  $\text{Cl}^-$  生成濃度が高いことが分かる。また、2-CIPh 濃度を比較すると、pH5.7 の試料では未

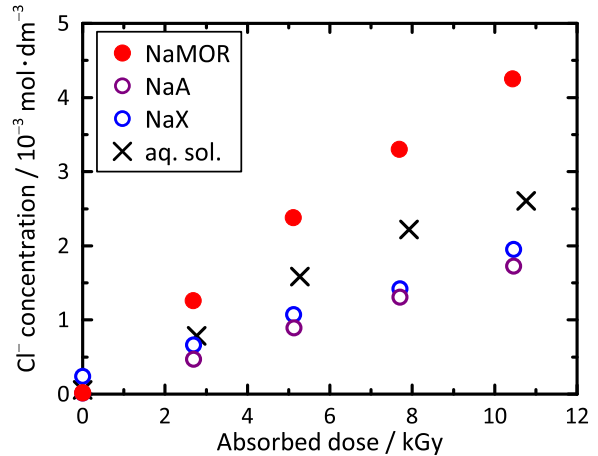


Figure 1. Concentrations of  $\text{Cl}^-$  produced by irradiation of the mixtures of aqueous 2-CIPh solution with different types of zeolites.

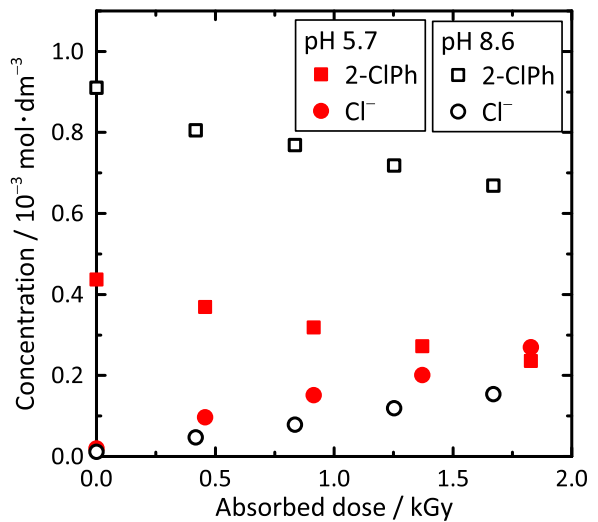


Figure 2. Concentrations of 2-CIPh and  $\text{Cl}^-$  in the irradiated mixtures at pH5.7 and 8.6.

照射の試料で  $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  まで低下しているのに対して、pH8.6 では  $9.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  であった。未照射試料での濃度変化は 2-CIPh の NaMOR への吸着によると考えられる。吸着挙動の差は、2-CIPh の pKa が 8.56 であり、水溶液中での酸解離状態が異なるためと考えられる。この結果から、pH5.7 では 2-CIPh の NaMOR への吸着に適した条件となっており、NaMOR 上で吸着状態の 2-CIPh の分解反応が誘起されたと示唆される。一方で、pH8.6 では吸着量が低く、NaMOR

上での反応効率が低かったと解釈できる。

### 3.3 2-CIPh 濃度の影響

次に、2-CIPh の濃度と分解効率との関係を調べた。NaMOR への 2-CIPh の吸着濃度が反応効率に影響する可能性が示唆されたため、未照射試料で水溶液中の 2-CIPh 濃度を測定した。未照射試料での 2-CIPh 濃度と、濃度減少から計算した吸着濃度を Fig. 3 に示す。Figure 3 の横軸は試料調製に用いた水溶液の 2-CIPh 濃度である。試料の固液比は 4/6、pH は 5.7 である。これらの混合物試料での照射による  $\text{Cl}^-$  の生成挙動を Fig. 4 に示す。Figure 4 には比較のため、水溶液試料での結果も示した。水溶液試料の調製では、混合物試料で水溶液中に残った 2-CIPh の吸着平衡濃度に対応するように、2-CIPh 濃度を調節した。

まず、Fig. 3 より、水溶液中の濃度の増加とともに 2-CIPh の吸着濃度が単調に増加することが分かる。また、Fig 4 に示す照射実験の結果から、混合物試料と水溶液試料のどちらも、2-CIPh の濃度の増加により  $\text{Cl}^-$  生成濃度も高くなることが分かる。各 2-CIPh 濃度では、いずれも混合物での  $\text{Cl}^-$  の生成濃度が対照とした水溶液試料よりも高くなった。この結果は、2-CIPh 濃度の増加により、水溶液中での分解効率も増加したが、同様に吸着した 2-CIPh 濃度も増加し、NaMOR 上での分解反応の効率も向上したと解釈できる。

### 3.4 $\text{Cl}^-$ 生成収量の比較

分解効率を放射線化学収量によって比較するために、混合物および水溶液試料での  $\text{Cl}^-$  生成収量を評

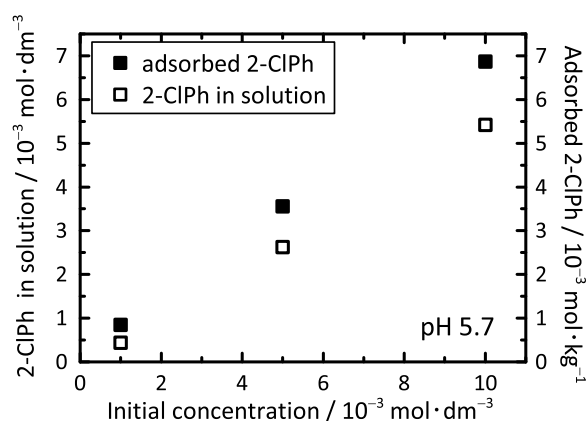


Figure 3. Concentrations of 2-CIPh dissolved in solution and adsorbed on NaMOR at equilibrium in mixtures at solid/liquid ratio of 4/6.

価した。そのために、 $\text{Cl}^-$  生成量と吸収エネルギーとの関係を求めた。水溶液中の 2-CIPh 濃度が  $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の試料で得られた実験結果 (Fig. 4(a)) から求めた  $\text{Cl}^-$  生成量と吸収エネルギーとの関係を Fig. 5 に示す。混合物試料の照射では、水溶液と NaMOR のどちらにも放射線が吸収されるため、吸収エネルギーの計算では混合物全体での吸収量を求めた<sup>5)</sup>。 $\text{Cl}^-$  生成量は濃度と水溶液の添加量から求めた。 $\text{Cl}^-$  生成量と吸収エネルギーとの関係から、 $\text{Cl}^-$  生成収量を線形回帰の傾きとして求めた。得られた収量を Table 1 に示す。

$\text{Cl}^-$  生成量と吸収エネルギーとの関係を取ると、Fig. 5 のように、混合物試料と水溶液試料との差はほとんど認められなくなる。混合物試料では  $\text{Cl}^-$  の生成濃度は高いが、試料に含まれる水溶液量が少ないため

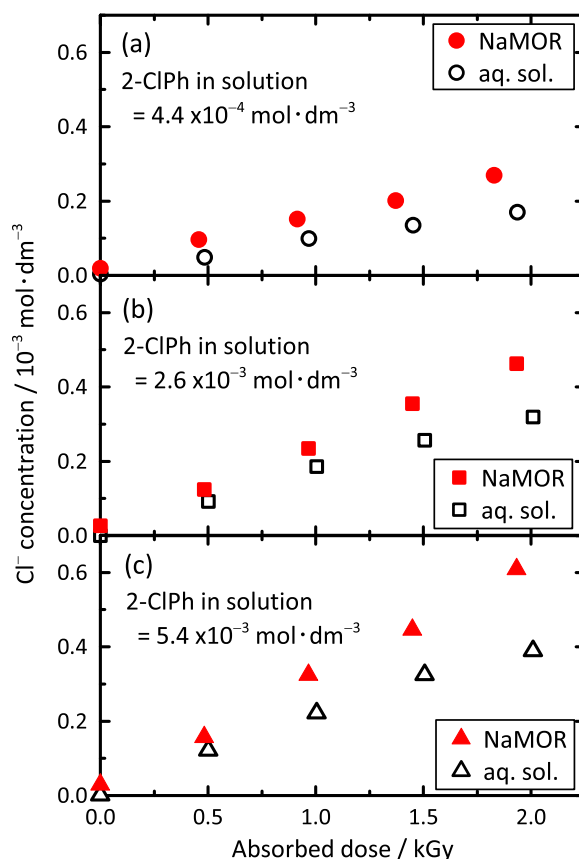


Figure 4. Concentrations of  $\text{Cl}^-$  produced by the irradiation of mixtures and of aqueous solutions containing 2-CIPh at (a)  $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , (b)  $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , and (c)  $5.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

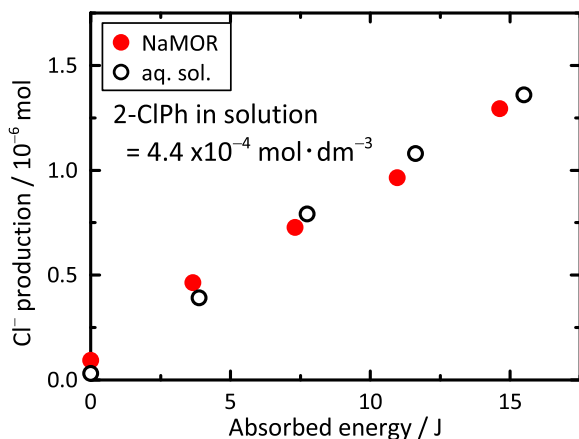


Figure 5. Amount of  $\text{Cl}^-$  produced by irradiation in the mixture and in the aqueous solution containing 2-CIPh at  $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Table 1. Yields of  $\text{Cl}^-$  in aqueous solution and in NaMOR mixture /  $10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$ .

	2-CIPh in solution / $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$		
	0.44	2.6	5.4
aq. sol.	$0.86 \pm 0.04$	$1.6 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.2$
NaMOR	$0.79 \pm 0.04$	$1.4 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.1$

である。混合物と水溶液中での  $\text{Cl}^-$  生成収量を比較すると、Table 1 に示すように、有意差とはいえないが、水溶液に比べて混合物での収量が 10 % 程度低い傾向にある。したがって、 $\text{Cl}^-$  生成濃度の増加から、NaMOR 上での 2-CIPh の分解反応が誘起されたと考えられるが、その反応の効率は吸着平衡にある水溶液中での反応に比べて同程度か低いと考えられる。この結果から、NaMOR の添加により反応を顕著に促進させる触媒のような効果は期待できない。しかし、吸着性能のより優れた材料を吸着剤として用いて、高い吸着濃度が得られれば、低濃度の物質の分解効率を向上させる反応場となる可能性は考えられる。

#### 4 まとめ

2-CIPh 水溶液の放射線分解に対するゼオライトの添加効果を  $\text{Cl}^-$  生成を指標として調べ、ゼオライトを吸着剤として併用することにより、放射線による水中の有機物の分解効率を向上させる可能性を検討した。まず、A 型、X 型およびモルデナイト型を比較した結果、

2-CIPh の分解にはモルデナイト型の NaMOR が適していることが分かった。次に、NaMOR を用いて分解反応に対する pH の影響を調べた。pH5.7 と pH8.7 とを比較した結果、pH5.7 では 2-CIPh の吸着が顕著に観測され、照射による  $\text{Cl}^-$  生成濃度も高いことが分かった。さらに、混合物中での分解反応に対する 2-CIPh 濃度の影響を調べた。その結果、2-CIPh 濃度の増加により、NaMOR 上の 2-CIPh 吸着濃度が単調に増加するとともに、 $\text{Cl}^-$  生成反応の効率が向上することが分かった。また、吸着平衡に対応する濃度の水溶液のみを照射した結果と比べて、混合物では  $\text{Cl}^-$  生成濃度が高いことが分かった。これらの結果は、NaMOR 上で吸着した 2-CIPh の分解反応が誘起され、その効率は吸着濃度に依存することを示唆する。しかし、放射線化学収量を用いて  $\text{Cl}^-$  生成効率を比較した場合、混合物での収量は水溶液よりも 10 % 程度低い傾向が観測された。したがって、NaMOR 上での反応は、吸着平衡にある水溶液中での反応よりも効率が低いと考えられる。そのため、ゼオライトを反応場として効果的に利用するためには、吸着性能の優れた材料を用いる必要があると考えられる。

#### 謝辞

本研究の実施にあたり、日本原子力研究開発機構の木村 敦博士、田口 光正博士には実験に献身的な協力を賜りました。ここに感謝申し上げます。本研究は JSPS 科研費 22760677 の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- 1) K. Hirota, Applications of Ionizing Radiation to Environmental Conservation, in: Y. Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder (Eds.), Charged Particle and Photon Interactions with Matter; Recent advances, applications, and interfaces, CRC Press, Taylor & Frances Group, Boca Raton, 2010, pp.923–942.
- 2) N. Getoff, Radiat. Phys. Chem., 65 (2002) 437.
- 3) M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Appl. Catal. B-Environ., 47 (2004) 219.
- 4) S. Schmid, P. Krajnik, R. M. Quint, S. Solar, Radiat. Phys. Chem., 50 (1997) 493.
- 5) Y. Kumagai, A. Kimura, M. Taguchi, R. Nagaishi, I. Yamagishi, T. Kimura, J. Nucl. Sci. Technol., 50 (2013) 130.

## “Applications of EPR in Radiation Chemistry”, Anders Lund and Masaru Shiotani (Eds.)

本書は、放射線照射によって引き起こされる化学反応とその生成物について、電子スピン共鳴(EPR)法による最近の研究成果の集大成である。常磁性種をキーワードとして、液体、固体、生物系、高分子、半導体材料の基礎から応用にわたる広い分野がカバーされている。編者のLund先生と塩谷先生は、40年来の研究パートナーであり友人でもある。おふたりの研究への変わらぬ情熱に各分野の研究者が応えることで本書は世に送り出された。

筆者が学生として低温固相マトリックス単離EPR法に取り組んでいたときの参考書として、「Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa 編, CRC Handbook of Radiation Chemistry, CRC Press, 1991」を挙げるができる。それからの20数年間、放射線化学の分野は発展し続けている。それにともない、EPR法の測定技術や周辺装置も大幅に進歩し、活躍の場も広がっている。以下に本書の構成を記す。8つのPartからなり、各Partはさらに複数のChapter(全18)からなる。執筆者は全43名にのぼる。

- Part I: Elementary radiation processes (*in situ* and low temperature radiolysis, quantum solids)
  - Part II: Solid state radiation chemistry (crystalline, amorphous and heterogeneous systems)
  - Part III: Biochemistry, biophysics and biology applications (radicals in biomaterials, spin trapping, free-radical-induced DNA damage)
  - Part IV: Materials science (polymeric and electronic materials, materials for treatment of nuclear waste, irradiated food)
  - Part V: Radiation metrology (EPR-dosimetry, retrospective and medical applications)
  - Part VI: Geological dating
  - Part VII: Advanced techniques (PELDOR, ESE and ENDOR spectroscopy, matrix isolation)
  - Part VIII: Theoretical tools (density-functional calculations, spectrum simulations)
- Part I, II: パルスラジオリシスによる $\pi$ 電子系化合物の構造変化および反応性, 有機リン化合

物やフルオロカーボンへの放射線照射で生成する各種常磁性種, 固体水素中の $H_2^+$ ラジカル, ショ糖単結晶への放射線照射で生じる常磁性種について、構造や反応性、分子運動(構造変化)が紹介されている。これらはいずれも固体状態の試料で、超微細結合定数やg値の異方性パラメータの丁寧な解析により、EPRならではの分子レベルの詳細な知見が得られている。また、電子-核二重共鳴(ENDOR)などの多重共鳴法の応用やEPRおよびIR法によるその場観測を目的としたクライオスタットの開発とその測定結果が紹介されている。

- Part III: DNAへの放射線照射にともなう電荷分離とそれに続く反応, 生成するラジカル種を同定するためのHPLCを利用するスピントラップによる方法論とその結果が紹介されている。
- Part IV, V: 放射線照射による重合開始反応, 被照射半導体材料(シリコンカーバイド(SiC)や窒化物(GaN, AlN)), 被照射イオン液体, アラニンをはじめとするEPR線量計材料の特性が詳細に紹介されている。
- Part VI: 太古の堆積岩中と隕石に含まれている不溶性有機物のEPR線形は異なり, さらに堆積岩の線形は年代によっても異なること, 炭素量に対する水素同位体(H/D)やヘテロ原子の含まれる割合について調査した結果をみると, 火星の石をEPR測定してみたくなる。
- Part VII: 高LET放射線照射により生成する不均一エネルギー付与領域(トラック)内の常磁性種の空間分布に関するパルスEPR研究や光検出EPR法によるイオンペアの再結合反応に関する研究の成果が紹介されている。
- Part VIII: 最近のEPR研究では, 密度汎関数法等の理論的手法がよく用いられる。これに対応して, EPRパラメータの理論的評価やEPRおよびENDORの線形シミュレーション法による解析例, ソフトウェアの入手先が紹介されている。

各Chapterには、丁寧な導入部に参考文献が多く引用されており、これまでに放射線化学の発展を支えてこられた方々の膨大な研究成果やその歴史を紐解くこ

---

---

書

ともできる。EPR が専門でない方は、スペクトルの説明や線形解析の記述を飛ばしてもかまわない。まずは、関心のある Chapter に目を通すと、他の Chapter との繋がりもみえてくるし、新しい研究テーマのヒントが見つかるかもしれない。放射線化学や EPR を専門とする研究者にはもちろん、初心者や少しでも興味を

---

---

評

お持ちの方にも是非お薦めしたい一冊である。

書籍情報：単行本: 773 ページ，Springer (2014/11/6)，  
ISBN 978-3-319-09215-7

(広島大院工 駒口 健治)



## 宮崎哲郎先生のご逝去を悼む

宮崎哲郎(てつお)先生は平成27年3月11日、3年7ヶ月に渡る前立腺がんとの闘病の末、安らかに逝去されました。享年75歳です。宮崎先生は昭和15年1月26日京都府に生まれ、昭和37年3月早稲田大学第一理工学部を卒業、同39年3月東京工業大学大学院修士課程を修了、同42年3月同博士課程を修了、同42年4月名古屋大学助手(当時、九里善一郎教授・笛木賢二助教授の講座、両先生とも故人)、同54年6月同講師、同58年8月同助教授を経て、平成8年4月同教授に就任されました。放射線化学講座を担当され、教育・研究の35年間の勤務を、平成15年3月定年により終えられ、平成15年4月名古屋大学名誉教授の称号を授与されました。

私が宮崎先生と初めてお会いしたのは、昭和40年4月です。それは、私が東工大応用物理学科の佐藤伸先生(現、東京工業大学名誉教授)の卒業研究を終え、佐藤先生の師である化学科の志田正二先生(平成13年11月逝去、享年89歳)の研究室の修士課程1年に進学した時でした。当時、志田研究室の博士課程1年に、篠野嘉彦さん(現、東京工業大学名誉教授)と2年に宮崎哲郎さんがおりました。日本放射線化学会設立時に一緒に入会したと記憶しています。

私が宮崎さんと身近に過ごすことができたのは、宮崎さんが博士課程を終える2年間の短い期間でしたが「研究をするということがどういう意味をもっていて、研究をどのように進めるのか」ということに大変大きな影響を受けました。自分の得た実験データを徹底的に検討し、そこから独自の物語を紡ぎ出して行くという印象を受けました。

当時、志田研究室には手製のガラス製ガスクロマトグラフやテプラーポンプ・ヒックマンポンプ付きの各自手製のガラス製真空装置がありました。それらを使い、気体・液体炭化水素の $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線照射による分解生成物の定量分析によって、炭化水素放射線分解初期過程の研究がされていました。篠野さんは不飽和炭化水素のブテンを対象に、宮崎さんは飽和炭化水素のペンタンを対象に実験していました。博士課程の両先輩が志田研究室の車の両輪の如く学会で発表、論文投稿と

活躍され、志田研究室を牽引していた感があります。

それらの研究で注目されていたのが「生成物の水素」でした。篠野さんの研究は、その後、炭化水素の放射線分解に「超励起状態」が関与していることの実験的発見へと続きました。宮崎さんの研究は名古屋大学に移られてから、77Kでの炭化水素混合系の $\gamma$ 線照射に変わりました。そこで生成するH原子による、溶質炭化水素からの高選択的「トンネル水素引き抜き反応」の発見へとつながります。両先輩の研究のキーワードは「水素生成」でした。それについての両先輩の卓越した研究取り組みにより、科学的に重要な発見がなされ、見事な成果となりました。

宮崎先生は、日本放射線化学会設立40周年を記念する会誌第80号(2005)p.15の記念特集Iに、次のように述べられています。「そもそも研究とは、30年くらいの単位で構築するものであり、ちょうど、自ら種子をまいて木を育てることである。実験事実の観察は科学研究の基であるから、研究者は学生などの他人にまかせるのではなく自分自身で実験を行い、得られた結果を自分の頭で考えて新しいテーマ(あるいは事実)を発見し、自分の考えに自信をもってこれを育てることが大切である。さらに、他分野の人たちとも積極的に交流(あるいは共同)して、自分のテーマを幅広く展開する。(後略)」。東京工業大学における短かな交流に始まり、名古屋大学に奉職されてからは時折の学会での発表や快談を通して宮崎先生のことを知るほどに、宮崎先生ご自身が、この40周年記念特集記事に述べられた通りに生きておられると感じました。

宮崎先生は名古屋大学では熊谷純先生という良き同志・研究者を得られ、ますます多くの貴重な成果を上げられました。真に宮崎先生はご自分に託された人生を立派に歩き貫き、後顧に憂いを残さず、今や全くの自由の身となる新たな旅立ちをされたのだと思います。宮崎先生ありがとうございました。

ご遺族のお悲しみが速やかに癒されますよう切にお祈り申し上げます。

(金沢工業大学 新坂 恭士)

## 宮崎哲郎先生を偲ぶ

名古屋大学名誉教授の宮崎哲郎先生におかれましては、前立腺がんのため 2015 年 3 月 11 日に逝去されました。ご遺族の皆様には謹んでお悔やみ申し上げます。

宮崎先生は 1967 年 3 月に東京工業大学博士課程を修了され、同年 4 月に名古屋大学九里研究室の助手に着任されました。そこから約 20 年にわたって炭化水素の放射線化学、とりわけ生成した水素原子の水素引き抜き反応による炭化水素ラジカル生成に関して、その高選択性に関する研究を続けてこられました。しかし、この炭化水素系では肝心の水素原子を観測できないため、宮崎先生は照射固体水素中に生成した水素原子の反応挙動の研究に転換され、固体 HD を照射後に数時間のうちに H 原子が増加して D 原子が減衰していく挙動を捕まえます。これは  $\text{HD} + \text{D} \rightarrow \text{D}_2 + \text{H}$  の反応が進行したことを示していますが、この反応の活性化エネルギー ( $E/k_B$ ) は約 5000 K で、熱活性反応で進むならば  $10^{500}$  年かかると見積もられ、宮崎先生は世界で初めてほぼ 100% トンネル機構で進行した水素引き抜き反応の反応速度を求めたことになりました。このことは反応速度論の発展に大きく寄与することとなり、多くの反応速度論の教科書で宮崎先生のご業績が紹介されております。その後、照射固体  $\text{H}_2$  中での水素原子の拡散は、 $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$  の化学反応の繰り返しによる「トンネル反応拡散」であるとの新しいメカニズムを提唱されますが、量子固体研究で有名な Kagan 等は 2 つの  $\text{H}_2$  分子と 1 つの H 原子の三体間の物理交換によって H 原子が拡散するという物理モデルを提唱し、退職されるまでこの論争は続きました。最終的に、原子力機構の熊田高之氏が圧縮固体水素中での H 原子の減衰速度が圧縮前と変わらないことより物理拡散モデルを否定し、宮崎先生の提唱されたトンネル反応拡散モデルが正しいことが証明されました。1990 年代半ばには水素分子 2 つの核スピンを反平行に揃えて磁性をなくしたパラ水素をマトリクスとして用いるようになり、固体中の高分解 ESR 分光の先駆けとなりました。これらの研究成果が認められ、原子・分子移行トンネル反応の素過程の重点領域研究の代表者、そして特定領域研究 (A)「多自由度系としての原子集団及び原子のトンネル現象」の代表者となって国内外の低温化学をリードしていく立場に立たれま

した。本会の市川先生・塩谷先生・平岡先生・真嶋先生をはじめとする多くの会員の方にもこの重点領域研究に入って頂きました。また、物理の著名な先生もメンバーに入っており、化学反応と物性の深遠な世界がトンネル現象を介して融合していくこととなりました。99 年には第 3 回低温科学国際会議を名大で開催できましたが、この会議の Proceedings が Springer 社の目にとまり、2003 年に宮崎先生の編集で“Atom Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology”という本を出版することが出来ました。トンネル現象は核の  $\alpha$  崩壊の研究から始まり、その後トンネルダイオードに代表される電子のトンネル、そして宮崎先生が原子のトンネリングの時代を開拓・発展されたと思っております。

宮崎先生は 95 年度-99 年度まで日本原子力研究所先端基礎研究センターの原子トンネル反応研究グループのグループリーダーとしても活躍され、筆者は 97 年 4 月より 1 年間同グループの博士研究員としてお世話になりました。名大で教室主任を担当される傍ら月に 1 度-2 度は名古屋から東海村までこられて大変忙しく過ごされておりました。宮崎先生は日曜日に温泉に入るのを楽しみにされておりましたので、平日の疲れを温泉で癒やしているのと思いきや、温泉につかりながら次の研究のアイデアをいつも考えておられました。毎週月曜日の朝 9 時に外線からの電話が鳴ると、宮崎さんのアイデアを受け止める役に関して熊田さんとジャンケンしていたのを思い出します。筆者は 98 年より名古屋大学の宮崎研の助手に採用して頂き、その後 5 年間宮崎先生と共に研究と教育に当たりました。宮崎先生は研究に関しては一切妥協することなく、学生に厳しく実験指導に当たる先生でした。学生が考察をぶつけようとしても、生データが手元でない状況では決して議論しませんでした。「このハゲ茶瓶！」と文句を言う学生もおりましたが、目の前の実験結果をつぶさに検証することを優先する真摯な姿勢は徐々に理解され、毎年の同窓会で卒業生達は懐かしく話を咲かせております。

名大をご退職後は、鈴鹿国定公園内の三重県菟野町に住居を移されました。ご自宅の土地で猿や鹿と格闘しながら様々な野菜を育てる傍ら、温泉学会に入会して大深度温泉に着目されました。「タオル一本で研究

が出来る」と仰りながら、その温泉の成分を分析して日本の各平野の地質史や古代地球環境に関する深い知見を与えました。その後、スウェーデン在住のお孫さんが夏休みに菰野町の小学校でお世話になることをきっかけに、2009年から2つの小学校で小学5、6年生を対象に放射線化学反応による発光実験や捕捉電子の呈色、そして液体窒素を使った体験実験を行うようになり、2011年8月に末期の前立腺がんであることがわかってからも、体調を整えて計6年間この活動を継続されました。この行事はとても好評でしたが、宮崎先生が大事にされたのは「科学に感動する」体験を小学校高学年の時期にしてもらったことでした。子供達にとっては知ることよりも感じるの方が大切であり、科学や自然の美しさをしっかり見て感じて、不思議なことに目を見張る感性を身につけてもらうことがとても大事である。そのことが将来単に理科好きになるだけでなく、問題を見出してどう解決していくか考える原動力になるということを、宮崎先生は子供達にそして教育に携わる我々にも伝えたかったのだと思います。亡くなる前に、宮崎先生はこの体験実験と犬のチョコちゃんの散歩のことを気にされていたとのご遺族のお話でしたが、この体験実験は、僭越ながら筆

者が引き継がせて頂くことになりました。

これまで身体を張って研究者のあるべき姿を見せてくださった宮崎先生に深くお礼申し上げますと共に、教え子達の研究の発展を遠くより見守って頂きたいと心より願う次第です。



写真 1. 原子トンネル反応研究の進展に感謝して、LHe を運んだリヤカーと軽トラックの上で記念撮影。2003年3月末。

(名古屋大学エコトピア科学研究所 熊谷 純)

## 留学体験記

筆者は原子力留学制度を利用して、2013年10月から2014年9月までの1年間、イタリア共和国の国立膜技術研究所に留学しました。滞在したのはイタリア南部の Calabria 州にある Rende という小さな町でした。膜技術研究所は Calabria 大学のキャンパス内に位置しており、筆者は研究所から徒歩15分の場所にあるアパートで妻と長男と共に居住しました。

筆者は Alberto Figoli 博士の指導の下、熱誘起相分離 (thermally-induced phase separation, TIPS) 法によるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 多孔膜の作製と膜の構造・特性の解析を行いました。TIPS 法は、(i) PVDF 粉末を適当な溶媒に高温で溶かすことによる均一溶液の調製、(ii) ガラス基板上への溶液の塗布、(iii) 冷却と乾燥による溶液の固化 (薄膜への変化)、(iv) アルコール中における基板からの薄膜の剥離・回収、という手順で行います。筆者の研究のポイントは、(i) において、これまで使われてこなかったクリーンな新規溶媒を用いたことです。はじめの頃は、作製した膜の機械的強度が非常に弱く、回収する際に膜が分解してしまいました。この結果について Figoli 博士らと議論し、(ii) のガラス基板の温度が高いことが原因ではないかと推測しました。そこでガラス基板の温度を室温程度に低く設定し、(iii) の溶液の冷却速度を速めたところ、十分な強度をもつ薄膜を作製できるようになりました。次に、電子顕微鏡によって PVDF 膜の形状を観察し、また空孔率、空孔サイズの分布、機械的強度、表面の接触角度などの膜特性を測定しました。これらの結果から、得られた PVDF 多孔膜は、さまざまな膜分離プロセスへの実用性を有することが明らかになりました。1年間という比較的短い留学期間でしたが、周囲の研究員に大いに助けられたこともあって豊富なデータを得られ、この成果を論文にまとめて投稿できることになりました。

研究に関して筆者が最もお世話になったのは、当時博士課程の学生だった Claudia です。彼女は、筆者が行ったほぼ全ての実験に関して、試料の作製や装置の扱い方を教えてくれ、また得られたデータを一緒に考察してくれました。他の研究員も皆とても親切で、何か分からないことがあれば、すぐに相談に乗ってくれました。

研究員たちとはプライベートにおいても親密な交流がありました。Claudia は寿司が好きらしく、そのため筆者の家族と共に何度か中華・和食レストランに足を運びました。また夏に一度、筆者家族は Claudia の実家に招かれ、海水浴とバーベキューを楽しみました。研究員のなかで最も仲がよかったのは Diego です。彼は筆者とは別のグループに所属していましたが、研究所主催の立食パーティーで会話したのをきっかけに親しくなりました。Diego は日本のアニメや漫画が好きで、もともと日本に興味があったとのことでした。留学が終了するまでの間、筆者と Diego は週末になれば (たまに平日も)、一緒に食事をしたり映画を見に行ったり、夏になれば海水浴をしたり、あるいはブラジルワールドカップのイタリア戦をスポーツパーで観戦したり、親密な友達付き合いをしました。また、2歳の息子がベビーチェアから床に転落して右腕を骨折するというハプニングがありましたが、そのときは Diego が筆者家族を病院まで連れて行き、医者のお話イタリア語を英語に通訳してくれ、そのおかげでスムーズに診察を受けることができました。Diego には本当に本当にお世話になりました。



写真 1. 休暇中に家族で訪れたローマのコロッセオにて。

1年間の留学中、中・長期の休暇をとる機会は3回ありました。1つ目は年末年始、だいたいクリスマスから1月6日までの間、2つ目は4月の復活祭前後の1週間、3つ目は約3週間の夏休みです。これらの休暇を利用して、筆者は家族とともにイタリア国内を旅行しました。ローマ、フィレンツェ、ベネチア、ミラノ、ナポリ、ペローナ、シチリア島、青の洞窟のある

カプリ島, アマルフィ海岸, ポンペイ遺跡, シエナ, アルベロベッロ, マテーラなど, 数多くの観光名所を訪れることができました。

研究においてもプライベートにおいても非常に充実した体験ができた実感しています。このような素晴

らしい留学の機会を与えて下さった原子力機構に深く感謝します。

(日本原子力研究開発機構 澤田 真一)

## IRaP2014 参加報告

平成 26 年 10 月 6 日から 10 日にかけて, 韓国・済州島で Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2014) が開催された。本稿では, その際の会議や講演の様子について報告する。IRaP は今回が 11 回目の開催で, 今回は本会議初めてのアジア圏である韓国・済州島 KAL ホテルにて開催される運びとなった。本会議には, 世界中から放射線化学の専門家が集い, ポスターセッションや口頭発表を介して, 期間中絶えることなく放射線化学の議論が交わされた。本レポートでは, 日程上, 特に発表が集中している 10 月 6 日・7 日について報告する。

10 月 6 日は, セッション A「Fundamentals of Polymer Radiation Processing」と, セッション B「Effect of Radiation on Polymer properties」についての口頭発表, 夕食後にはポスターセッションが行われた。

セッションの初日から活発な議論が行われ, コーヒーブレイク中にも, 各所で議論が行われている様子が見られた。セッション A では, 筆者の所属する研究室の鷲尾教授の発表が行われた。重イオンビームを用いた燃料電池用の電解質膜の開発についての発表をされた。ビームの特性を利用して, 電解質膜の官能基の分布に傾斜を付けることで, 電解質膜の性能が向上する事が発表された。セッションの初日から活発な議論が行われ, コーヒーブレイク中にも, 各所で議論が行われている様子が見られた。筆者(竹中)もポスターセッションにて, 電子ビームグラフト重合を利用したフッ素系高分子アクチュエータの開発研究について発表を行い, 恐れ多くも Poster Award を頂いた。拙い英語ではあったが, 一線で活躍する研究者の方々に聞いていただき, 質問のほか研究についてのアドバイスもいただいた。この発表・議論を通して, 現状や今後の課題について再確認・発見をすることができ, 研究に対するモチベーションがより向上した。

10 月 7 日には前日のセッション B の続きから始まり, セッション C「Preparation of Absorbents by Radiation and Applications」, セッション D「Radiation Curing of Polymers」, セッション E「Surface Treatment of Radiation」, セッション F「Radiation Sterilization of Polymer Medical Products」の 4 つが行われた。セッション B の講演が全日程の全講演のうちの四分の一を占めており, 高分子における放射線の照射効果の研究がいかにも注目を集めているかということを感じることが出来た。この日朝 9 時から休憩等をはさんで 20 時まで講演が行われ, 4 日間の中で一番内容の濃い一日であったと思う。セッション E では阪大の田川先生より半導体作製応用へ向けた EB, EUV リソグラフィの講演行われた。また, 筆者が最も印象に残った講演は, ドイツの Frank-Holm Roegner 氏による「電子線による架橋を用いた古文書の保存, 安定法」であった。電子線架橋の技術が古文書保存に使われていること自体が目から鱗であり, 多数の古文書を保存している我が国でも導入を検討する価値があると感じた。

ほとんど全ての講演において, 終了後に活発な意見交換が行われた。そのためセッションの終了時間が 30 分近くずれ込むことがしばしばであったが, 非常に活気のある素晴らしい会議であったといえるであろう。

筆者(花崎)は午前中のセッション B でポリイミドフィルムに対する重イオンビームの照射効果について講演した。拙い英語での講演にもかかわらず, 予想以上に多くの方から英語で質問を頂き, 応答に四苦八苦しながらも有意義なディスカッションをすることが出来た。

会議は 10 月 9 日の最終日の午前に全ての講演が終了した。その後, 次回の IRaP2016 はフランスのコート・ダジュールで開催されることがアナウンスされた。

また、今年の5月に京都にてICRR2015が開催される旨が鷲尾教授と、阪大の吉田教授よりアナウンスされた。筆者（花崎）はこのIRaP2014が初めての海外での国際学会であった。様々な国の研究者達が一同に会し、熱い議論（時にはやや険悪な雰囲気になることもあったが）を繰り広げている姿は新鮮であり、刺激的であった。4泊5日という比較的短い時間ではあったが、多くのものを得ることが出来た。また自分の英語力の乏しさを痛感した次第である。また、筆者（花崎）は海外旅行の経験がほとんどなく、行くまではいろいろ不安が募っていたが、主催者側のきめ細かい配慮により、4日間非常に快適に過ごすことができた。この場を借りて御礼申し上げたい。



写真 1. 集合写真

(早大理工研 竹中 怜, 花崎 祐)

## 11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry 参加報告

2014年11月9日-14日に、インド・ゴアで開催された国際会議 11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (PPC-11) に参加した。この会議は、陽電子・ポジトロニウム化学の最新的话题を実験・理論研究の両面から議論する場として、3年に1度開かれている。今回の会議では、26ヶ国から多数の研究者が参加していた。開催地であるインドからの参加が多いなか、日本からも多くの参加・発表があった。各国の発表件数を表1に示す。

表 1. 各国の発表件数（発表者の所属国で計算）

参加国	総数	口頭	ポスター
インド	37	20	17
日本	17	11	6
ロシア	7	6	1
アメリカ	5	3	2
イギリス	5	5	0
ドイツ	5	4	1
イタリア	3	3	0
フランス	3	2	1
ポーランド	3	3	0
その他	24		

電子の反粒子である陽電子は、対消滅に伴う $\gamma$ 線を用いることでサブナノサイズの物質研究を非破壊で行うことができる。この対消滅は、陽電子と物質、あるいは陽電子・電子の束縛状態であるポジトロニウム(Ps)と物質の間の化学的な相互作用に敏感である。今回の会議でも、ポリマーやナノ構造体、薄膜から金属、半導体、生体分子にいたるまで、様々な応用的研究が報告された。基礎研究の報告も多くなされた。陽電子散乱に関する実験・理論研究や、反水素の重力作用の検証、ポジトロニウムの多体効果の理論研究など、その内容も多岐にわたり、基礎・応用、理論・実験の両面に充実していたという印象を受けた。研究分野の近さから、筆者が興味を持ったのは、A. Deller 先生と D. B. Cassidy 先生の励起 Ps に関する研究、O. Morandi 先生、P.-A. Hervieux 先生、G. Manfredi 先生のシリカ空孔中におけるポジトロニウムのボース・アインシュタイン凝縮に関する研究、Hasi Ray 先生の陽電子・ポジトロニウム・ミュオニウム-原子衝突の理論計算であった。

筆者は基礎研究のセッションにおいて“High-precision calculation of loosely bound states of  $\text{LiPs}^+$  and  $\text{NaPs}^+$ ”というタイトルで口頭発表の機会を得た。 $\text{LiPs}^+$  と  $\text{NaPs}^+$  は総じて「陽電子アルカリ原子」とよばれ、陽電子をアルカリ原子が束縛した系である。この系では、アルカリ原子の価電子と陽電子がポジト

ロニウムとなってアルカリイオンの周りを取り囲み、Ps ハローを形成する。その束縛エネルギーは非常に小さく、高精度な量子力学的三体計算が必要となる。今回の発表では、相対論を考慮した高精度な有効ポテンシャルを用い、陽電子アルカリ原子の相対論効果まで評価した最近の計算について報告した。精密計算の結果、リチウムやナトリウムといった軽元素であっても、陽電子アルカリ原子では相対論効果が束縛エネルギーに大きく現れることが明らかになり、Ps 形成による非相対論的引力の低減が大きく寄与していることを指摘した。

発表後のコーヒーブレイクやランチタイムの際、多くの先生方からご質問やご意見を頂けたことが何より嬉しかった。陽電子アルカリ原子に関しては、理論研究は多く行われているが、実験はまだ計画段階である。今回は、実験家の先生にも興味を持っていただき、非常に価値のある議論をすることができたと思っている。

最後に、ゴアのビーチ近くで撮った集合写真を掲載する。この写真からもわかるように、会場がリゾート

地ということもあり、リラックスした雰囲気でも多くの人と交流を持つことができた。また、常にあたたかな（少し暑い）気候で環境としても申し分のない場所であった。

次回の PPC はポーランドで開催されるとのアナウンスがあった。非常に実りある国際会議だったので、次回も是非参加したい。



写真 1. 集合写真

(東北大学大学院理学研究科 山下 琢磨)

## 日本原子力学会「2014年秋の大会」参加報告(1)

平成 26 年 9 月 8 日-10 日に京都大学の吉田キャンパスで日本原子力学会「2014 年秋の大会」が開催された。筆者は、放射性廃棄物処理、水化学等のセッションに参加したので、以下に報告する。時を同じくして、9 月 8 日-11 日に東京大学で開催された APSRC2014 と日程がほとんど重なってしまったわけであるが、放射性廃棄物処理のセッションでの博士号取得間近の学生の発表(核種分離)のサポート、私自身の発表(吸着材開発)および座長(Cs, Sr 分離)、さらに原子炉化学、放射線化学、腐食化学、水質管理のセッションでの共同研究者の発表のサポート(被ばく低減・放射線化学)等と、あれこれと対応する必要があったため、残念ながら(?)原子力学会を優先した。

原子力学会の私の関与する分野では福島第一原子力発電所事故(2011 年秋の大会)以降、民間、研究機関を問わず、「事故対策の最前線」といった現実的な研究開発の成果が(年を経て中心的な課題は徐々に変わっているものの)主要となっているが、今回はいつも増して、その印象を強く受けた。

さて、今回参加したセッションを簡単に紹介すると、放射性廃棄物処理では、まず、高レベル放射性廃液(high level liquid waste, HLLW)と低レベル放射性廃液(low level liquid waste, LLLW)といった、主に高濃度硝酸水溶液中の放射性物質の吸着材/分離剤、ならびに分離手法・プロセスに関する発表が行われ、引き続き、事故時の汚染水処理技術の開発として、主に Sr 除去を目指した吸着材(チタンケイ酸塩)、多核種

除去システム(高濃度塩中)等に関する発表、処理後の廃棄物処分技術の開発として、焼却・減容化に伴う Cs の挙動、ガラス固化、ガラス溶融炉の高度化等に関する発表が行われた。

また、水化学(部会)のセッションである、原子炉化学、放射線化学、腐食化学、水質管理では、再処理施設材として開発された高耐食性ステンレス材料(SUS310EHP)の腐食特性(高濃度硝酸)に関する発表、事故時の原子炉プラント材料として被覆管(ジルカロイ-4)、燃料部材、容器用鋼の腐食(海水塩分、100℃未満)に関する発表、ならびに平常時の冷却系材料への放射性物質蓄積に伴う被ばくの低減化技術(水素注入系での蓄積機構解明、分散剤の適用)に関する発表等が行われた。

いずれのセッションにおいてもいえることだが、ほとんどの発表者が放射線研究(特に水の放射線分解に関する)の専門家でないせいか、放射線効果を取り扱う場合、現象論データを提示するのみで種類や条件の違いについて何の説明・議論もないこと、無理に説明しようとして昔の知見を誤って使用すること等が、昔と変わらず散見された。学会が終わった後に、民間(メーカー、ユーザー)、研究機関のさまざまな方面から相談、打ち合わせ、コメント等の依頼を受けたことからしても、今後も実効性、安全性等の観点から注視していく必要があることを、福島第一原発事故以降にあって改めて感じた。

(日本原子力研究開発機構 永石 隆二)

## 日本原子力学会「2014年秋の大会」参加報告(2)

平成 26 年 9 月 8 日(月)から 10 日(水)にかけて京都大学吉田キャンパスにて日本原子力学会「2014 年秋の大会」が開催された。簡単ではあるが、筆者が出席した加速器・ビーム科学部会での講演等に関して以下に報告する。例年通り、加速器・ビーム科学部会は会期中 3 日間の内の 2 日間(9 月 8 日-9 月 9 日)で開催され、加速器・ビーム加速技術からビーム利用・ターゲットに至るまで、加速器・ビーム科学に関する幅広い分野から 31 件の報告がなされた。

初日のセッションは 10:35 から 18:15 までの間で催され、「加速器・ビーム科学部会」第 32 回全体会議と加速器・ビーム科学部会企画セッションを挟む形で行われた。企画セッションの題目は「ミュオンと原子力」であり、三宅康博先生(J-PARC センター)、永嶺謙忠先生(理研/UCRS)、佐藤 朗先生(阪大)からご講演頂いた。ミュオンの発生原理から応用研究まで内容は多岐にわたり、スーパーカミオカンデ・ミュオン原子・核廃棄物処理などに関して、ミュオ



ンの利用に馴染みのない筆者にもわかるよう丁寧に解説頂いた。初日の一般講演は3つのセッションに分けられており、「ビーム計測/放射光, レーザー」, 「ビーム利用・ターゲット」, 「医療用原子炉・加速器」の各内容について報告があった。「ビーム計測/放射光, レーザー」のセッションでは, 短パルス電子ビーム計測, UVSOR におけるレーザー逆コンプトン散乱によるガンマ線発生の現状報告, 光吸収から蒸気リチウムのモル吸光係数を求める計測手法の原理実証などについての講演がなされた。「ビーム利用・ターゲット」に関しては, 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC2014) と同日程であったため, 放射線化学に関する講演は例年よりも少なかったものの, 福島第一原子力発電所事故に関連して, マイクロPIXE (particle induced X-Ray emission) 分析を用いた土壌の元素分析に関する報告などがなされた。「医療用原子炉・加速器」では, ホウ素中性子捕捉療法 (boron neutron capture therapy, BNCT) などの放射線治療に関する報告が多くなされた。京都大学のサイクロトロンベースの BNCT が治験に利用されるようになって以

降, 実用化を目的とした加速器ベースの医療応用に関する研究が増えているように思う。

二日目は 14:40 から 18:15 まで加速器・ビーム加速技術(電子ビーム・イオンビーム)に関するセッションが催された。本セッションでは, 福島第一原子力発電所事故以降より注目を集めている加速器駆動核変換システム用加速器のビームトリップ頻度や京都大学の小型テラヘルツ自由電子レーザーシステムのシケインの設計について数値計算による評価について報告があった。一方で, 超伝導スポーク空洞や無冷媒超伝導加速空洞, 高線返し常伝導 RF (radio-frequency) 電子銃など, 加速空洞・電子銃の開発・製作に関する講演がなされた。

今回, 日本原子力学会「2014 年秋の大会」にて, 加速器・ビーム科学に関する多くの公演を拝聴し, 筆者としてはきわめて学ぶことの多い2日間であった。最後に日本原子力学会の関係各位に感謝申し上げ, 本文の結びとさせて頂きたいと思う。

(大阪大学産業科学研究所 野澤 一太)

## 2014 年度放射線化学若手の会「夏の学校」報告

2014 年度の放射線化学若手の会「夏の学校」は 9 月 22 日(月)~9 月 24 日(水)の日程で, 早稲田大学鷲尾研究室の主催で開催されました。

放射線化学若手の会は, 放射線化学に関連する研究をしている(あるいは興味がある), 「我こそは若手である」という人の集まりで, 若手研究者の交流や勉強会などを通して, 放射線化学研究の発展を目指すことを目的とし 1978 年より開催されており, 今年で 38 回目を迎えます。本年度は静岡県御前崎市ロッシングハウスいそかぜ西館を会場として 38 名が参加しました。参加校は大阪大学(吉田研究室), 神戸大学(中川研究室), 東京大学(勝村研究室), 東北大学(浅井研究室), 日本原子力研究開発機構, 住友重機械工業株式会社, 極東産業株式会社, 極東ゴム株式会社, 早稲田大学(鷲尾研究室)でした。また, 大阪大学産業科学研究所 吉田陽一先生と, 早稲田大学理工学術院総合研究所 鷲尾方一先生をお招きしてご講義頂きました。初日は夕方に集合して開校式を行った後, 懇親会を兼ねて研究室・会社紹介を行うことで交流を深めました。



写真 1. 講義の様子。

2 日目は午前中に吉田先生と鷲尾先生に講義を行って頂きました。吉田先生には「量子ビーム科学の基礎 ジェミネートイオン再結合完全征服」で, 初期過程について, 特にジェミネートイオン再結合について説明頂き, さらにその測定方法であるパルスラジオリシスについてご講義頂きました。また, 鷲尾先生には

「放射線の基礎及び、加速器の基礎と応用、放射線プロセス、先端加速器」という題目で、放射線の基礎から、様々な加速器の原理について触れた後に、その応用例としてペットボトルの滅菌や医療応用例等についてご説明頂きました。午後は、高松公民館においてレクリエーションを行いました。バスケットボールやドッジボール、相撲など様々な競技を行い、親睦を深めました。夕食はバーベキューを行い、一緒に食材を焼いたり、お酒を飲んだりして各々交流を深めました。その後、宿でポスターセッションを行いました。それぞれ興味のあるポスターに関して、発表者と盛んな議論を行っており、有意義な時間となりました。また、参加者に投票をお願いし、前橋佑樹氏の「塩化リチウム・塩化カリウム混合溶解塩の放射線分解」が最優秀ポスターに選ばれました。

3日目は中部電力株式会社浜岡原子力発電所の見学を行いました。見学では、主に地震や津波対策に関連した施設や、設備を見せて頂きました。安全のために能動的に二重三重の対策を講じている事が分かりました。その後、掛川グランドホテルへ移動して食事と閉校式を行い解散しました。

以上のように、今年度も放射線化学若手の会「夏の学校」を無事終える事ができました。ご講義頂いた、

吉田先生と鷲尾先生には様々な知見を与えて頂きました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。また、見学に際しては、中部電力株式会社の大橋様や小野様、杉山様にお世話になりました。ご厚意に感謝いたします。今回の放射線化学若手の会「夏の学校」では学生のみでなく社会人の方々にも多く参加して頂き、お互いに普段接しない人や知識に触れることができたことで有意義な会になったと考えています。今後も放射線化学若手の会が発展していくことを願います。



写真 2. 集合写真。

(早大理工研 塚本 淳志)

## 第9回高崎量子応用研究シンポジウム参加報告

平成26年10月9日-10日にかけて、群馬県高崎市・高崎シティギャラリーにて、第9回高崎量子応用研究シンポジウムが開催された。本シンポジウムでは、高崎量子応用研究所にあるイオン照射研究施設(TIARA)や電子線および $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線照射施設等を利用した最新の研究開発成果が発表され、量子ビーム応用研究の推進と照射施設の有効利用を目的として毎年開催されている。本年は口頭発表19件、ポスター発表154件が行われ、参加人数は2日間で延べ496人であった。

1日目(9日)午前10時より、南波秀樹原子力機構理事による開会の挨拶でシンポジウムが開始された。「宇宙・原子力・エネルギー」セッションにおいては、「薄膜フレキシブル高効率多接合太陽電池の開発と宇宙応用」、「量子ビームを駆使した燃料電池用グラフト

電解質膜の構造・機能解析」、「東京電力福島第一原発の廃止措置に向けた材料の劣化に係る課題」、「水素爆発防止を目的とした簡便な水素捕集システムの開発」の発表があった。宇宙や原子炉のような放射線環境下における材料劣化模擬試験において、高崎研にある照射施設は現在でも有効に利用されていると感じた。

1日目午後においては、「陽電子ビーム利用研究の現状と展望」と題して、兵頭俊夫氏(高エネルギー加速器研究機構)による特別講演が行われた。「陽電子ビームとは何か」から、国内外における陽電子ビーム開発の現状、陽電子ビームを利用した最近の成果まで解説され、物質最表面の構造解析に有用な全反射高速陽電子回折法について紹介があった。また、高強度低速陽電子ビームの大型施設の提案に関する話題もあり、量

子ビーム界の新しい広がりに触れる機会となった。

続いて、「計測・基盤技術」セッションにおいて、「スピン偏極陽電子ビームによる金属表面スピン蓄積効果の研究」、「高速  $C_{60}$  イオンを用いた透過型二次イオン質量分析」、「サイクロトロンアクセプトランス計測技術の開発」に関する発表があり、陽電子ビームや重イオンビーム技術の高度化により、分析技術の進化への大きな期待を感じた。

2日目(10日)午前においては、「高崎研が取り組む国際協力」と題した特別セッションが設けられた。町末男氏(原子力機構)より、高崎研が取り組んできた幅広い国際協力に関する基調講演があり、続いて放射線化学基礎研究分野(勝村庸介氏(東京大学))、高分子の放射線加工分野(玉田正男氏(原子力機構))、イオンビーム育種分野(田中淳氏(原子力機構))、半導体への照射効果研究分野(大島武氏(原子力機構))についてのレビューがあった。さらに、パネルディスカッションを通して、人材・方向性・発展性に関する意見交換があり、今後の国際協力のあり方を俯瞰的に、多角的に見つめ直す良い機会であったと思う。

2日目午後には、「環境・資源・高機能材料」セッションにおいて、「単一粒子ナノ加工法を利用した高機能性ナノワイヤの形成」、「イオン照射を用いた SiC ナノチューブの微細組織観察」、「放射線グラフト重合技術を用いたレアメタル捕集材料の開発」に関する発表があり、続いて「医療応用・バイオ技術」セッションにおいて、「バイスタンダー効果の線量応答と分子機構」、「がん診断を目的とする Br-76 標識薬剤の開発」、「植物研究を目的とした最先端放射線イメージング技

術の開発」、「植物試料を対象とした Micro-PIXE による多元素分布解析」に関する発表があった。当然のことかと思うが、放射線を使用するというだけのオリジナリティではなく、放射線により生じる他には無い効果や機能を活かした研究が光っている、と強く感じる。放射線によって生じる現象を明らかにする放射線化学は、放射線利用の礎であり、新たな可能性を開く鍵である、と思った次第である。

ポスター発表については、1日目・2日目共に行われ、その分野は基礎から応用、化学・生物・物理と多岐にわたっている。情報収集に来ている企業研究者の姿も見えた。本会議は、量子ビームによる研究開発の一端に触れる良い機会であり、また本報告では書き表せないが、放射線利用の広がりを感じ、楽しむことのできる機会でもある。



写真 1. ポスター会場の様子。

(日本原子力研究開発機構 佐伯 誠一)

## NPC2014 および RADEM'14 参加報告

平成 26 年 10 月 26 日から 31 日までの 6 日間の日程で Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC2014) が札幌で開催された。この国際会議は 2 年に 1 度各国の持ち回りで開かれており、2010 年はカナダのケベック、2012 年はフランスのパリで行われている。会場となったロイトン札幌ホテルは大通公園や北海道庁旧本庁舎の近くに建てられており、札幌の風情を味わうにも絶好のロケーションであった。会場のホテル外観および入口に掲示されていた立看板を写真 1 に示す。本

会議は 10 月 30 日まで行われ、最終日となる 31 日にはオプションツアーおよび Radiolysis, Electrochemistry & Materials Performance Workshop (RADEM'14) が開かれた。

NPC2014 の参加者の内訳を表 1 に示す。参加者は過去 10 年で最多となる 358 名であった。日本の参加者が 190 人と最も多かったものの、アメリカ、フランスを始め 26 ヶ国もの国からの参加があった。



写真 1. 会場となったロイトン札幌ホテル外観と立看板

表 1. 各国の参加者

参加国	人数 / 名
日本	190
アメリカ	27
フランス	23
韓国	21
イギリス	19
カナダ	9
スウェーデン	9
スイス	9
中国	9
台湾	8
その他	34

今回の NPC では福島第一原子力発電所事故関連の特別セッションが設けられた。口頭発表，ポスター発表合わせて 234 件あった発表のうち 45 件が福島事故関連の発表であった。事故から 3 年が経過したことで，福島事故関連の研究に関してさまざまな成果が得られてきている印象を受けた。2 日目の特別セッションでは，東京電力による事故概要についての発表や原子力学会事故調による活動報告など，事故およびその

後の対策を概観した内容の発表があった。また，アメリカの CANegin & Associates の Negin 氏からは TMI-2 事故時の復旧に関する総括的な報告があり，会場の関心を集めた。今回の会議が原子力事故に着目した内容であったということから，事故時のヨウ素挙動に関する発表も何件か寄せられた。最近の水化学ではあまり取り上げられていなかったテーマのように筆者は記憶しており，今回の会議のユニークな点であったと思う。バンケットは 29 日の夜にホテル内の会場で開かれた。余興では和太鼓演奏が披露され，参加者による和太鼓体験も行われた。31 日のオプションツアーでは北海道電力の泊原子力発電所において実施されている安全性向上対策（防潮堤の建設等）の見学，JSW 日本製鋼所室蘭製作所において大型製品の機械加工や日本刀の製作作業の見学が行われたということだが，並行して開かれた RADEM への参加のため，筆者はツアーに参加していない。

RADEM は NPC に併設して開かれる専門家会議として定着しており，今回で 10 回目の開催となる。原子力水化学分野における放射線分解モデルと電気化学的腐食電位モデルの理解を深めることを目的として開かれているワークショップであり，NPC と比べて基礎研究的な内容となっている。参加者数は 90 人，発表件数は 7 ヶ国から 18 件に上った。こちらの会議でも海水放射線分解や水素発生挙動等，福島事故関連の研究発表が数件みられた。

NPC の Closing Ceremony で次回開催のアナウンスが行われた。次回はイギリスのブライトンで 2016 年 10 月に開催される予定である。また，アジアにおける水化学の国際会議 Symposium on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia-2015 が 2015 年 9 月にインドのアヌプランで開催される。NPC のアジア版ともいえる会議であり，そちらも合わせて紹介させていただきたい。

(日本原子力研究開発機構 端 邦樹)

## 第 15 回 ICRR2015 のお知らせ

第 15 回 International Congress of Radiation Research (ICRR2015) (2015 年 5 月 25 日-29 日, 京都国際会議場, <http://www.congre.co.jp/icrr2015/>) が目前に迫ってまいりました。最終プログラムはすでに発表されていますが, 9 個あるパラレルセッション (Track 1-9) のうち, Track 6 が放射線化学関連の内容で占められています。放射線化学の基礎から応用にいたる内容で, 福島関連のセッションも設けられました。従来の ICRR では, 口頭発表のすべてが招待講演となっておりますが, 今回は一般申し込みの中から口頭発表が行われるようになりました。

5 月 26 日のランチタイムに日本放射線化学会国際交流委員会主催の “International Research Cooperation Network Meeting for Radiation Chemistry” が開かれます。日本放射線化学会における海外研究者との交流の取り組みの紹介や, これからの放射線化学関係の国際会議のアナウンスがなされます。軽食が準備されますので, 積極的なご参加をお待ちしております。

また, 5 月 27 日の 18:00 より “ICRR2015 International Exchange Meeting for Young Investigators” (<http://icrr2015-younginvestigator.jpn.org/>) が開催されます。これは, 若手研究者・学生と海外著名研究者との交流を深めるイベントで, ICRR2015 若手国際交流会が主催いたします。催し物や食事も準備されておりますので, 本学会からも積極的に参加いただけますようお願いいたします。

今回の ICRR2015 は, 本年度の放射線化学討論会が合流するため, 若手研究者・学生の参加を支援するため JSRC Young Scientist Award for 15th International Congress of Radiation Research を設けました。この賞では, ICRR2015 が行う若手支援とは別に, 本学会が独自に行うものです。5 月 27 日の 11:10-12:00 に C1 会場において表彰式を行う予定です。

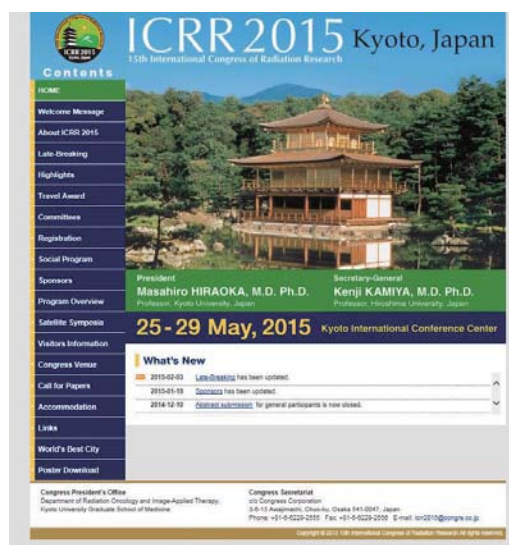


写真 1. ICRR2015 のホームページ。

(大阪大学 産業科学研究所 吉田 陽一)

## 先端放射線化学シンポジウムおよび夏の学校のご案内

2015年9月29日-10月1日の日程で、先端放射線化学シンポジウム(SARAC)を開催します。今年度は、放射線化学討論会をICRRのセッションの一部として開催するため、秋季に討論会が開催されません。そのため、今回のSARACでは、会期中に総会を行うことといたします。また、今回のSARACでは、放射線化学夏の学校と同時並行して行うことといたします。参加者の皆さんには、夏の学校での研究室間交流の雰囲気を感じていただきたいと思います。会員の皆様、奮ってご参加ください。

日時 2015年9月29日(火)午前-10月1日(木)  
午前

場所 箱根ホテル小湧園(講演会場,夕食),B&Bパ  
ンション箱根(宿泊)  
参加費 一般:6,000円,学生:3,000円  
宿泊費 一泊二食10,000円  
事務局 東北大学大学院 工学研究科 応用化学専攻  
浅井研究室 越水 正典  
koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp

申込の詳細などにつきましては、6月末を目処に、  
会員の皆様にお知らせいたします。詳しくは、事務局  
までお問い合わせください。

(東北大学 越水 正典)

# 本 会 記 事

## 第 101 回 日本放射線化学会 理事会議事録 (案)

日時 平成 26 年 9 月 8 日 (月) 18:40-

場所 東京大学本郷キャンパス 工学部 8 号館 502 号室

出席者 鷲尾会長, 中川 (和), 中川 (清), 柴田, 田川, 真嶋, 砂川, 駒口, 熊谷, 錦見, 伊藤, 勝村, 吉田, 工藤, 青木, 田中, 前川, 平出 (事務局), 岡 (事務局)

### 議題

#### 1. 前回議事録確認 (事務局 平出)

事前にメールで配布済の前回議事録を確認した。「放射線化学会賞」を「放射線化学賞」に変更する。

#### 2. 平成 25 年度事業報告 (事務局 平出)

平成 25 年度の事業報告があった。

- 若手の会担当の鷲尾研から, 参加者が少ないので是非参加して欲しいとの要望があった。
- 会誌発行  
第 97 号 (平成 26 年 3 月 31 日), 第 98 号 (平成 26 年 10 月 31 日) の発行の予定である。
- 協賛会議の確認
  - 高崎量子応用研究シンポジウム
  - 放射線利用総合シンポジウム
  - アイソトープ・放射線研究発表会 (平成 25 年 7 月)
  - アジア太平洋環境化学シンポジウム

#### 3. 平成 25 年度決算報告 (事務局 平出)

決算報告を確認した。APSRC に 10 万円を予備費として追加する (合計 30 万円)。

#### 4. 入退会者リスト (事務局 平出)

入退会者を確認した。賛助会員が増加したが, 除名者が多い。

#### 5. 平成 26 年度予算案 (事務局 平出)

平成 26 年度予算案を確認し了承された。予算

案について,

- ICRR の若手援助はどの予算から出すのか。(吉田)
  - 放射線化学討論会援助金 20 万円は秋の総会付きの研究会に使うのか。(鷲尾)
- などの質問があった。

#### 6. 平成 26 年度事業計画 (事務局 平出)

平成 26 年度の事業計画を確認した。

- ICRR
- ラドテック
- 高崎量子応用研究シンポジウム
- SARAC (秋頃) + 総会 (+ 若手の会?)
- 会誌第 99 号 (平成 27 年 3 月), 第 100 号 (平成 27 年 9 月)

#### 7. 平成 26 年度役員名簿 (事務局 平出)

- 小林副会長 (産総研) が退任し, 伊藤理事 (産総研) が新たに常任理事に選出された。
- 田中真人氏 (産総研) が新たに理事に選出された。
- 小嶋常任理事 (原子量機構・高崎) が退任し, 前川康成氏 (原子力機構・高崎) が新たに理事に選出された。
- 岡 壽崇氏 (東北大・高教機構) が新たに理事に選出された。

#### 8. 会則の改正

会則の改定について, 以下のようなコメントがあり,

- 賛助会員費を 3 万円に増額すると, 一口の賛助会員が退会する可能性がある。増額をしないということにはできないか。また, 賛助会員に増額が可能かを確認する。(鷲尾)
- 増額の相談は賛助会員にしていないので, 暫定期間をおくのがよい。(田川)

賛助会員は「一口以上 (一口あたり 1 万円)」と

## 本 会 記 事

する、会則に改定においては条数を増やすのではなく 8 の 2 として追記することとした。さらに、

- 会費の増額については会員には総会で初めてアナウンスをするので、突然増額するのはどうか。会計見直しの報告なども必要ではないか。(真嶋)

という意見があり、総会において来年度から増額したいという旨を会長からのお願いとしてアナウンスすることとなった。

### 9. 編集委員会報告(駒口理事)

- 第 98 号は 10 月 25 日頃に公開見込み。
- 第 99 号の編集委員会を 9 月 8 日(日)に開催した。委員の交代が報告された。
- 過去の記事で図が間違っていた件を報告した。
- 転載許可証の発行者を編集委員長から会長名義に変更したい。
- 会誌の発行は、奇数号を 4 月末、偶数号を 10 月末に変更したい。
- 100 号発行のための特別予算を組むこととなった。

などの報告があった。

### 10. 国際交流委員会報告(吉田)

- APSRC2014 で会員募集のチラシを配布した。
- ICRR の若手援助のアナウンスを 1 月頃に行い、3 万円×10 名の補助を予定。
- ICRR と第 58 回放射線化学討論会は同時開催。

などの報告があった。また、

- インドのアラビン・ダックマールも昔同じようなことを企画したことがある。独自の

Web サイトを作るなどしてもいいのではないか。(勝村)

- 海外の日本人も登録すれば無料で会誌を読めるようになるのか。(真嶋)

などの意見があった。

### 11. 企画委員会報告(柴田)

先端放射線化学セミナーは平成 27 年 4 月頃に計画をしている、との報告があった。

### 12. 平成 27 年度の総会(事務局 平出) 秋に行うとなった。

### 13. その他(事務局 平出)

- 国際文献の委託契約、すでにメールで送信済み。
- 会員情報の管理(国際文献社が無料で提供するシステムを用いて自分で管理が可能になる。)

などの報告があった。また、

- 会誌を他の学会と相互で読めるようなシステムを作ってはどうか。ホームページでリンクをするなど。どういう方法があるかを検討してはどうか。(中川(和))
- 春の理事会は日本化学会の開催時期に合わせて行うということになっていたが、なぜ今はそうっていないのか。(真嶋)
- 理事会でも何度も皆さんに日本化学会に参加してくださいとアナウンスをしてきたが、実際には 4-5 グループしか参加しなくなったので、理事会を一緒にするのは現実的に無理になっていた。(鷲尾)

などのコメントがあり、次回の春の理事会は日本化学会の会期中に行うこととなった。



# 本 会 記 事

平成 26 年度役員等名簿（平成 27 年 4 月 1 日現在）

会長	鷲尾 方一（早大理工研）	
副会長	勝村 庸介（日本アイソトープ協会） 平出 哲也（原子力機構・東海）	吉田 陽一（阪大産研）
常任理事	丑田 公規（北里大理） 錦見 敏朗（NHV コーポレーション） 柴田 裕実（阪大産研） 河内 宣之（東工大院理工） 伊藤 賢志（産総研）	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
理事	青木 康（住友重機械） 長島 章（放振協） 小嶋 崇夫（大阪府大） 工藤 久明（東大院工） 熊谷 純（名大） 前川 康成（原子力機構・高崎） 関 修平（京大院工） 鈴木 信三（京産大理） 堀邊 英夫（大阪市大院工） 浅井 圭介（東北大院工） 林 慎一郎（広島国際大） 田中 真人（産総研）	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） 泉 佳伸（福井大） 山路 稔（群馬大院工） 加藤 隆二（日本大） 小泉 均（北大院工） 岡 壽崇（東北大高教機構）
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（東北大高教機構）
顧問	佐藤 伸 田川 精一（阪大産研） 田畑 米穂（原子力システム研究懇話会）	籾野 嘉彦 濱 義昌（早大理工研） 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：駒口 健治（広大院工） 越水 正典（東北大院工） 武井 太郎（岩崎電気） 菅 晃一（阪大産研） 藤井 健太郎（原子力機構・東海）	熊谷 友多（原子力機構・東海） 端 邦樹（原子力機構・東海） 木村 敦（原子力機構・高崎） 田中 真人（産総研） 伊藤 賢志（産総研） 岡 壽崇（東北大高教機構）
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 26 年度会計中間報告（平成 27 年 3 月 26 日現在）

収入の部

（単位：円）

項目	26 年度予算案	26 年度中間	内容等
賛助会員（14 社 37 口）	370,000	270,000	10,000×27 口（12 社）
個人正会員（210 名）	852,000	601,000	正会員 入金金額 598,000 学生会員 入金金額 3,000 会員数（正：195 名（終身会員を除く）, 学生：8 名） 未納者（正：61 名, 学生：6 名） 未納金額累積合計 466,000
学生会員（8 名）			
要旨集 CD 販売	0		
雑収入（利息等）	150,000	352 25,091	国際文献分（143）, 事務局分（209） 寄付：24,000, 分配使用料：1,091
		166,000	終身会員寄付金
		147,332	前渡金（APSRC）
戻入金	0		
補助金	0		
積立基金からの繰り込み	0		
前年度繰越金	1,917,805	1,917,805	
合計	3,289,805	3,127,580	

支出の部

項目	26 年度予算案	26 年度中間	内容等
通信連絡費	20,000	1,590	切手代
振込手数料		2,700	
事務委託費 年間業務費	700,000	504,338	（7-8 月）81,743 ,（9-12 月）422,595
会誌 原稿料	350,000	18,000	
会議費	15,000	4,000	理事会軽食代
放射線化学討論会援助	200,000		
先端放射線化学シンポジウム援助	100,000		
若手の会夏の学校援助	150,000		
学会賞	100,000	163,158	放射線化学賞盾代（48,600）, 委員会経費（114,558）
企画委員会経費	75,000		
国際交流委員会経費	75,000		弁当代
編集委員会経費	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	65,000	4,309	WEB サーバー + ドメイン年間使用料
予備費	250,000		
小計	2,350,000	822,955	
年度後半繰越金	939,805	2,304,625	
合計	3,289,805	3,127,580	

# 本 会 記 事

## 平成 26 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	697	斉藤 敏夫	ラジエ工業株式会社	渡辺 宏
賛助会員	696	岩崎電気株式会社	岩崎電気株式会社	

### 退会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会日
正会員	7	新井 英彦	(財)放射線利用振興協会 高崎事業所	2014/11/5
正会員	429	渡辺 宏	ラジエ工業株式会社	2014/8/31
正会員	579	立川 貴士	大阪大学産業科学研究所	2014/9/30
正会員	598	村松 一郎	DIC 株式会社 千葉工場	2014/9/30
正会員	656	清藤 一	(独)日本原子力研究開発機構	2014/8/31
賛助会員	603	(株)アイ・エレクトロンビーム	(株)アイ・エレクトロンビーム	2014/9/12
賛助会員	610	DIC グラフィックス株式会社	DIC グラフィックス株式会社	2014/8/31
賛助会員	618	ラジエ工業株式会社	ラジエ工業株式会社	2013/8/31
賛助会員	614	(独)日本原子力研究開発機構	(独)日本原子力研究開発機構	2012/8/31

### 逝去

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会日
正会員	375	宮崎 哲郎	名古屋大学大学院工学研究科 名誉教授	2015/3/11

平成 26 年度 日本放射線化学会賛助会員

---

岩崎電気 (株)

<http://www.iwasaki.co.jp>

(株) NHV コーポレーション

<http://www.nhv.jp>

(株) イー・シーイー

<http://www.ece-ebara.com>

(株) 環境浄化研究所

<http://www.kjk-jp.com>

ビームオペレーション (株)

<http://www.beamope.co.jp>

住友電気工業 (株)

<http://www.sei.co.jp>

(財) 放射線利用振興協会

<http://www.rada.or.jp>

レーベン館 (株)

<http://www.leben.jp>

(有) イーオーアール

<http://www.eor.jp>

極東産業 (株)

<http://www.kyokuto-sangyo.co.jp>

ヨシザワ LA (株)

<http://www.yoshizawa-la.co.jp>

メック (株)

<http://www.mec-co.com>

---

放射線化学 第99号

平成27年4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 駒口 健治

木村 敦 熊谷 友多

端 邦樹 菅 晃一

越水 正典 武井 太郎

田中 真人 伊藤 賢志

藤井 健太郎 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 鷲尾 方一