平成 29 年 4 月発行

ISSN 2188-0115

放射線化学

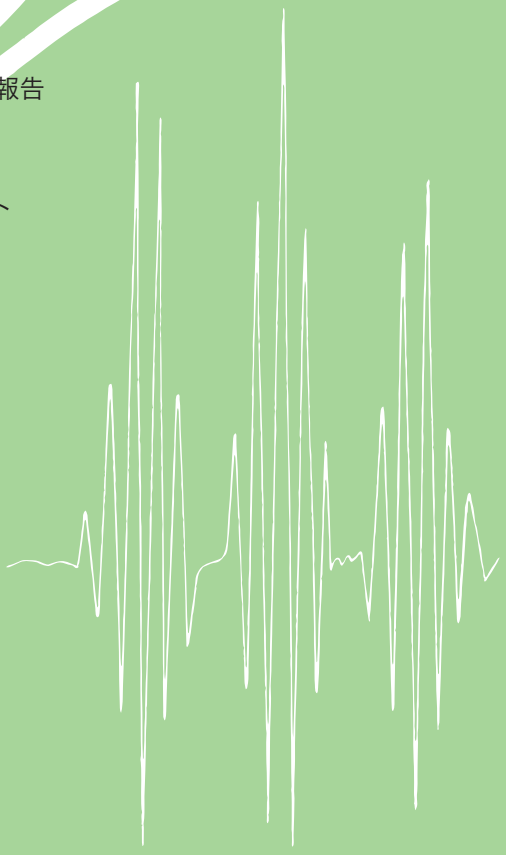
RADIATION CHEMISTRY

2017 NO. 103

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

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

〈巻頭言〉
Radiation, Radial Rays, 輻射, そして放射線
〈展望・解説〉
振動分光法による放射線化学の新展開
〈とぴっくす〉
熱蛍光線量計の諸特性と応用研究の紹介
半導体フォトカソードの産業技術への展開を目指した研究開発と事業化
抗酸化物質エダラボンによる活性酸素除去および DNA 酸化損傷の化学的修復
〈討論会の話題から〉
DNA 損傷誘起ヒストン構造変化
放射線架橋ゼラチンハイドロゲルの開発と機能性足場材料への応用
PADC 飛跡検出器の放射線高感受性部に見られる段階的な損傷形成
新しい放射線グラフト重合法による非対称構造膜の作製
高速重イオン照射に伴う微小液滴からの正負二次イオン質量分析手法の開発
〈会員のページ〉
玉田正男氏, 国際協力の促進への顕著な功績により平成 28 年度外務大臣表彰受賞
今村 昌先生, 志田 忠正先生を偲んで
ある Optimist 氏の感慨と意見
放射線化学における三種の “人器（じんぎ）”
討論会考
〈海外レポート〉
International Conference on Ionizing Processes（ICIP）2016 参加報告
IRaP2016 参加報告
IMRP2016 参加報告記
ノルウェー滞在記 OECD Halden Reactor Project への出向レポート
〈ニュース〉
第 59 回放射線化学討論会参加報告（1 日目）
第 59 回放射線化学討論会参加報告（2 日目）
第 59 回放射線化学討論会参加報告（3 日目）
放射線化学若手の会夏の学校
第 16 回放射線プロセスシンポジウム参加報告
日本原子力学会 2016 年秋の大会参加報告
RadTech Asia 2016 体験記
〈お知らせ〉
第 60 回放射線化学討論会のお知らせ
〈本会記事〉
〈賛助会員名簿〉



Japanese Society of RADIATION CHEMISTRY

HOKAER(103)1–82(2017)

放射線化学

2017 No.103

〈巻頭言〉

Radiation, Radial Rays, 輻射, そして放射線 ····· 関 修平 ··· 1

〈展望・解説〉

振動分光法による放射線化学の新展開 ····· 藤塚 守, 真嶋 哲朗 ··· 3

〈とぴっくす〉

熱蛍光線量計の諸特性と応用研究の紹介 ····· 眞正 浄光, 古場 裕介 ··· 13

半導体フォトカソードの産業技術への展開を目指した研究開発と事業化
····· 西谷 智博 ··· 21

抗酸化物質エダラボンによる活性酸素除去および DNA 酸化損傷の化学的修復
····· 端 邦樹, 林 銘章, 横谷 明徳, 藤井 健太郎, 山下 真一, 室屋 裕佐, 勝村 庸介 ··· 29

〈討論会の話題から〉

DNA 損傷誘起ヒストン構造変化 ····· 泉 雄大 ··· 35

放射線架橋ゼラチンハイドロゲルの開発と機能性足場材料への応用 ····· 大山 智子 ··· 39

PADC 飛跡検出器の放射線高感受性部に見られる段階的な損傷形成
···· 楠本 多聞, 森 豊, 金崎 真聡, 小田 啓二, 山内 知也, 誉田 義英, 藤乗 幸子, ミッシェル フロム, ジョン-エマニュエル グロエ, 小平 聡, 北村 尚, レミ バリオン ··· 41

新しい放射線グラフト重合法による非対称構造膜の作製 ····· 澤田 真一 ··· 47

高速重イオン照射に伴う微小液滴からの正負二次イオン質量分析手法の開発
····· 間嶋 拓也, 北島 謙生, 大西 佳樹, 斉藤 学, 土田 秀次, 伊藤 秋男 ··· 51

〈会員のページ〉

玉田正男氏, 国際協力の促進への顕著な功績により平成 28 年度外務大臣表彰受賞
····· 編集委員会 ··· 55

今村 昌先生, 志田 忠正先生を偲んで ····· 編集委員会委員長 ··· 57

ある Optimist 氏の感慨と意見 ····· 今村 昌 ··· 58

放射線化学における三種の “人器（じんぎ）” ····· 今村 昌 ··· 59

討論会考 ····· 志田 忠正 ··· 60

〈海外レポート〉

International Conference on Ionizing Processes（ICIP）2016 参加報告 ····· 神戸 正雄 ··· 61

IRaP2016 参加報告 ····· 山原 有未 ··· 62

IMRP2016 参加報告記 ····· 植木 悠二 ··· 64

ノルウェー滞在記 OECD Halden Reactor Project への出向レポート ……………… 端 邦樹 … 65

〈ニュース〉

第 59 回放射線化学討論会参加報告（1 日目） ………………………… 幸島 美輝子 … 66

第 59 回放射線化学討論会参加報告（2 日目） ………………………… 金森 航 … 66

第 59 回放射線化学討論会参加報告（3 日目） ………………………… 野田 沙矢佳 … 67

放射線化学若手の会夏の学校 ………………………………………… 誉田 明宏 … 68

第 16 回放射線プロセスシンポジウム参加報告 ………………………… 木下 忍 … 70

日本原子力学会 2016 年秋の大会参加報告 ……………………………… 室屋 裕佐 … 72

RadTech Asia 2016 体験記 …………………………………………… 古谷 昌大 … 73

〈お知らせ〉

第 60 回放射線化学討論会のお知らせ ………………………………… 伊藤 賢志 … 75

〈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)
(103)1–82(2017)

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry
"Radiation Chemistry"
No.103, April 2017

Preface

Ratiation and Radial Rays vs "Fukusha (輻射)" and "Housha-Sen (放射線)"

Shu Seki ··· 1

Reviews

Recent Advances of Radiation Chemistry by Vibration Spectroscopy

Mamoru Fujitsuka and Tetsuro Majima ··· 3

Topics

Introduction of the characteristics and applied studies of thermoluminescence detector

Kiyomitsu Shinsho and Yusuke Koba ··· 13

Electron Beam Source using Semiconductor Photocathodes for Industrial Technologies and its Commercialization

Tomohiro Nishitani ··· 21

Reactivity of an antioxidant, edaravone, with reactive oxygen species and its chemical repair properties against oxidative damage on DNA

Kuniki Hata, Mingzhang Lin, Akinari Yokoya, Kentaro Fujii, Shinichi Yamashita, Yusa Muroya and Yosuke Katsumura ··· 29

Highlights of the 59th Annual Meeting

Secondary structural changes of histone proteins induced by DNA damage

Yudai Izumi ··· 35

Reagent-Free Radiation-Crosslinked Gelatin Hydrogel for Functional Scaffolds

Tomoko G. Oyama ··· 39

Dual stage formation process of the damage in radio-sensitive parts of PADC detector

Tamon Kusumoto, Yutaka Mori, Masato Kanasaki, Keiji Oda, Tomoya Yamauchi, Yoshihide Honda, Sachiko Tojo, Michel Fromm, Jean-Emmanuel Groetz, Satoshi Kodaira, Hisashi Kitamura and Remi Barillon ··· 41

Preparation of an asymmetric membrane by a novel radiation-induced graft polymerization method

Shin-ichi Sawada ··· 47

Development of an experimental system for positive and negative secondary ion mass spectrometry from microdroplets induced by fast heavy ions

.... Takuya Majima, Kensei Kitajima, Yoshiki Oonishi, Manabu Saito, Hidetsugu Tsuchida and Akio Itoh ... 51

From Members

The commendation for Science and Technology by the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology for Dr. Masao Tamada

..... Editorial Committee of JSRC ... 55

Memory of Dr. Masashi Imamura and Dr. Tadamasa Shida

..... Editor-in-chief and Editorial Committee of JSRC ... 57

A prefatory note in the past (volume 19, 1975) ..... Masashi Imamura ... 58

A prefatory note in the past (volume 33, 1982) ..... Masashi Imamura ... 59

A prefatory note in the past (volume 37, 1984) ..... Tadamasa Shida ... 60

Overseas

Report of International Conference on Ionizing Processes (ICIP) 2016 ..... Masao Gohdo ... 61

Report of IRaP2016 ..... Yumi Yamahara ... 62

Report of IMRP2016 ..... Yuji Ueki ... 64

Report on secondment to OECD Halden reactor project in Norway ..... Kuniki Hata ... 65

News

Report of the 59th Annual Meeting of Japanese Society of Radiation Chemistry

..... Mikiko Koushima ... 66

Report of the 59th Annual Meeting of Japanese Society of Radiation Chemistry

..... Wataru Kanamori ... 66

Report of the 59th Annual Meeting of Japanese Society of Radiation Chemistry

..... Sayaka Noda ... 67

Report of JSRC Summer School for Young Scientists ..... Akihiro Konda ... 68

Report of the 16th Symposium on Radiation Processing ..... Shinobu Kinoshita ... 70

Report of 2016 Fall Meeting of AESJ ..... Yusa Muroya ... 72

Report of RadTech Asia 2016 · Masahiro Furutani · · · 73

Information

Announcement of the 60th Annual Meeting of Japanese Society of Radiation Chemistry · Kenji Ito · · · 75

Announcements

List of Support Members

巻　頭　言

Radiation，Radial Rays，輻射，そして放射線

京都大学
関 修平

巻頭言を書きなさいと依頼を受けたものの，何を書くべきか考えあぐねている．中学生の時分から小説家になりたいと願ったことが多くあり，ならばいっそ随想のように書いてみようと思い立ち，筆を進めることにした．

放射線は好きである．ただ，好きである．放射線にまつわる研究を進めていくうちに，より一層，その魅力を感じるようになった．悲しいかな，私の主な研究の場とするところは，だんだんと「放射線化学」のどの文字からも遠ざかり，ついに「化学」の文字すら消えてしまったが（一方で，「分子工学」は日本の物理“化学”研究の総本山であるという自負はあるけれど・・・），放射線に対するより客観的な見方ができるようになったのだと，前向きに捉えておこう．

さて，積年の恋人のような扱いで放射線に関する書き出しで始めたからには，その源をたどってみなくてはなるまいと思い至った．と言っても，単に Röntgen に戻るのでは芸がない．あえて，漢語たる「放射」あるいは「放射線」の言葉の源に思いを馳せてみる．幸いなことに，前々職の大阪大学にて放射線化学会の運営のお手伝いをさせていただいた時分から，なぜか私の研究室の書棚には，「放射線化学」誌の 1 巻から 83 巻（100 巻を除けばおそらく印刷された最後の巻）までが並んでいる．「放射線」の言葉の源に関して何か思い至るかと考えて諸先輩の手による巻頭言を覗いてみたが，誰が “Radiation” あるいは “Radial Ray” に「放射線」の文字を充てたのかに関する記載は見当たらない．さらに辿って，物理学誌・紀要を見てみると，20 世紀初頭の我が国の書籍・書誌には，「放射」よりも「輻射」の文字が多いことにいまさらながら気付く．そういえば，野々宮宗八くんが興味を持っていたのは輻射光線の圧力で，執筆中だった学位論文は Pressure of Radiation なのであった．輻射はそのものずばり車輪の SPOKE を意味している．Röntgen による X-rays が，発見と発表のその年およびその翌年に，すぐさま英訳されて全世界に広がり（たとえば “ON A NEW KIND OF RAYS” Nature, 53 (1896) 274 は原文を見てみると，1896 年 1 月 23 日に発行されている．これは Röntgen の最初の書簡 “Über eine neue Art von Strahlen” からわずか 26 日後なので，如何に当時の研究者の興味を引いたかが如実にわかる．ちなみに，Wikipedia 日本語版によれば，この発行日は 1 月 14 日になっていて，科学者にとっての一次情報の確認の大切さが身に染みる．DNA の構造に関する初出論文も，是非確認されたい．），これを我が国に紹介する過程で，Radial の語源と同じ SPOKE の意味である「輻射」を用いたのは当然の帰結であったろう．当時，Rayleigh 卿や Wien 教授によって議論されていた Black Body Radiation の訳として，「輻射」が残っているのは象徴的かもしれない．Wien が Helmholtz の研究室を卒業し，その後 Aachen 工科大学・Würtzburg 大学・München 大学でそれぞれ Lenard と Röntgen の後任として教授に就任したのは，二人の確執を鑑みると妙な縁でもあるなとつくづく思う．Wien の放射公式と Rayleigh-Jeans の法則を眺めていて，前者が圧倒的に美しいと感じるのに，後者がより多く Feature されるのにはいささか納得がいかないが．

さて，ほぼ時を同じくした Curie 博士による放射性ラジウムの発見（放射能）については，私自身も小学生のころに読んだ伝記の記憶が未だに鮮明である．当時，これがどれくらい強いインパクトを放っていたのかについては推量するしかないが，当時のフランスの物理学会誌が一時期，“Le Radium” と名乗っていたくらいであるから，現代で言えば「放射線化学」誌がた

Ratiation and Radial Rays vs “Fukusha (輻射)” and “Housha-Sen (放射線)”

Shu Seki (*Kyoto University*),
〒615–8510 京都府京都市西京区京都大学桂 A クラスター A4 棟
TEL: 075–383–2572, FAX: 075–383–2572,
E-mail: seki@moleng.kyoto-u.ac.jp

とえば「パルスラジオリシス」に改名するくらいの大事であろう．日本における理化学教育の原点が，初等教育における「キュリー夫人」の伝記の積極的な紹介にあるとすれば（女子教育の観点からも必須の選択肢であるという点は致し方がないけれども・・・），その問題点は明らかで，夫である Pierre Curie の日本人に特異的な過小評価であることは疑いの余地がないだろう．Pierre Curie の著作を紐解けば，Ising・Landau と続く磁性や自発的対称性の破れにつながる現代物理学の多くの側面の始祖となる考え方の提供を行ったことは明らかで，ある意味，「放射能」を発見しただけの夫人とは格が違う気すらする．今更ながら，科学教育リテラシーの観点からは，Marie Curie の生涯と Pierre Curie の業績をきちんと説明し，教えなければフェアではないとつくづく思う．最も悲しい亡くなり方をした科学者を挙げろといわれたら，彼と Lavoisier を挙げるだろうという点で，同情を禁じ得ないことは差し置いても．

こんな時期，我が国の科学者は，当時 1 万キロ近くも離れた東洋の島国で，ほとんど孤軍奮闘していたとも想うことが多い．大阪大学にて前期量子論の講義を受け持っていた際は，大学に入りたての学生に光・放射線・電子・原子・分子についてここで学ぶ意義を伝えるために，Boltzmann の弟子でもあった長岡博士から話を始めたが，菊池正士博士の美しい電子線回折像（“Diffraction of Cathode Rays by Calcite”, Nature, 122 (1928) 726）を見ていると，de Broglie の考え方に実験的証拠を与えた実験が，こんな時期に我が国で行われていたことに驚嘆さえ覚える．

今年（2016 年），縁あって Solvay 会議で講演と議論をおこなう機会を頂戴し，彼の地であるブリュッセルにて 70 年ほど前に交わされた議論を想像しつつ，思ったままにここまで書いてきた．いずれも，「放射線」にかかわる研究であることに目を向けると，放射線物理化学研究は，ほとんどすべての科学研究の現点であったことに必然的に思い至るのではないかしら．

大変難しい問ではあるけれど，「良い研究とは何か？」（良いという言葉にどのような意味を込めるかは人それぞれであるが，素晴らしい，とか楽しい，とか素敵だ，とか Positive な意味を総括して）に対して，今の私ならようやく，単純に「普遍的であること・Universal であること（Comprehensive でも Versatile でも良いけれど）」と答えるようになった．放射線は，科学研究の流れの中で，物理・化学を問わず，もっとも普遍的なツールであり研究対象であり続けてきた．普遍的であることはものすごく難しく，どこまで自分の研究や科学を一般化できるかという点について，深く深く考えなければ到達できない課題でもある．基礎的であることとは，多くの場面で共通の基盤を持つけれど，社会的・実用的であることとはなかなか相いれないのではないかしら．120 年になる（私の大好きな）放射線研究の歴史を見ていると，近年の放射線および放射線化学研究は私にとって，犍陀多の糸のようにも見えてきた．近視眼的な見方で，普遍性を獲得できる可能性のある基礎的な何かを排除すれば，きっと自らも切れてしまうのであろうと，この頃つくづく思う．

展　望・解　説

振動分光法による放射線化学の新展開

大阪大学産業科学研究所　藤塚 守*, 真嶋 哲朗*

Pulse radiolysis has been applied to studies on various reaction intermediates, because wide variety of materials can be selectively oxidized or reduced during pulse radiolysis. In many studies, reaction processes of intermediates generated by pulse radiolysis have been followed by transient absorption spectroscopy. On the other hand, vibrational spectroscopy is expected to provide information on molecular structure of reaction intermediates. From this viewpoint we have tried to apply time-resolved resonant Raman (TR^3) spectroscopy to pulse radiolysis. In the present paper, we will summarize our recent research results based on TR^3 spectroscopy during pulse radiolysis of various materials including basic organic molecules, π-conjugated oligomers, nucleic acid bases, and proteins.

Keywords: vibration spectroscopy, time-resolved resonant Raman, density functional theory, radical ions, radiation chemistry

1　はじめに

放射線化学はサンプルに電子線などの放射線を照射することで反応中間体を生成し，その反応過程を種々の時間分解測定で追跡することで可視化し，得られた情報に基づく新たな反応の開発を実現してきた[1]．特に放射線化学には，酸化還元を選択的に起こすことが可能なこと，他の電気化学や光化学では酸化還元不可能な物質でも酸化還元することなど，他の手法にはないさまざまな特徴があるため，その適用範囲はきわめて広い[2]．さらには近年では、時間分解能にも著しく向上がみられ，サブフェムト秒の時間領域も耳にする状況になってきた．現状では反応中間体の検出は主に過渡吸収測定および時間分解発光測定で行われ，過渡吸収測定の場合には紫外から近赤外領域（1.5 μm 程度）の測定領域が議論されることが多い．この波長領域に現れる吸収および発光は主に電子遷移に帰属されるため，きわめて感度が高く，わずかな測定時間でも有用な測定データが得られることが特徴である．その一方，わずかな構造の変化の検出は不得手な場合もあり，得られた測定データから分子構造について判断がつきかねる場合もある．また，共役系が発展していない分子などの測定にも難点がある．以上のように，反応中間体が構造変化する，または新たに結合を形成するなどの場合には，構造に関する情報をさらに直接的に与える分光法が有効であり，それに該当するものとして，赤外や Raman 分光を含む振動分光法があげられる．

パルスラジオリシスに時間分解赤外分光を適用する研究は，近年，米国 Brookhaven 国立研究所の Wishart 教授らによって精力的に進められている[3,4]．赤外分光の難点の一つは分光に要する高強度の赤外光源を得にくいことにある．この点について彼らは量子カスケードレーザーをプローブ光源とし，高い感度で反応中間体を検出することを実現している．このレーザー光源は高価であること，広い測定範囲をカバーするためには複数のレーザーを用意する必要があることなど難点もある。また，時間分解赤外分光共通の問題であるが，溶媒の吸収により測定領域が限られる点や，CN 結合など強い赤外吸収を持つ分子以外は測定しにくいなどの点も難点としてあげられる．

一方，時間分解 Raman 分光のパルスラジオリシスへの適用は過去において Notre Dame 大で試みられてきたが[5,6]，近年で報告例はない．しかし，時間分解 Raman 分光ではプローブ光が可視光の場合，散乱も可視光領域であるため取り回しが楽なことや，溶媒の影響で測定不能な領域が少ないため全体のスペクトル像が得られること，共鳴効果を用いれば吸収帯に対する選択性が得られること，一般に時間分解能が赤外測定

Recent Advances of Radiation Chemistry by Vibration Spectroscopy
Mamoru Fujitsuka* and Tetsuro Majima* (*ISIR, Osaka University*),
〒567–0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8–1
TEL: 06–6879–8496, FAX: 06–6879–8499,
E-mail: majima@sanken.osaka-u.ac.jp

より優れていること，など種々の利点がある．さらに本稿でも述べるが，以前には理論計算による評価が不可能であった共鳴 Raman 分光も最近の理論により可能になるなど，Raman 分光測定を支える理論面の著しい発展もあり見直される機運にある．

われわれの研究グループでは，上記の点に着目し時間分解 Raman および赤外分光をパルスラジオリシスに適用することを検討し，このうち，時間分解共鳴 Raman（time-resolved resonant Raman: TR^3）により種々成果を得るに至った．本稿ではその結果を紹介するとともに今後の展開について議論する．

2　パルスラジオリシス/TR^3 スペクトル測定装置の開発と性能評価

分子の一電子酸化また還元は大阪大学産業科学研究所に設置されている L バンド LINAC より生じる電子線パルス（28 MeV，8 ns，0.7 kGy per pulse，1 Hz）を照射することで行った．使用する溶媒等の反応条件により酸化または還元を選択できることは過渡吸収測定時と同様である．本研究では電子線パルスの繰り返し照射によるサンプルの劣化を低減するため，内径 2 mm の石英キャピラリ中にサンプル溶液をポンプにより流すことによって，常に新しいサンプル溶液を供給する方法で電子線パルス照射実験を行った．また，溶存酸素の影響をさけるため，サンプルは Ar バブルし Ar 雰囲下で測定した．Raman 励起（プローブ）光源としてはナノ秒 Nd:YAG レーザー（4 ns）を用いた．第二高調波（532 nm）および第三高調波（355 nm）に加え，Raman シフターを用いることで種々の波長（683 nm, 416 nm など）プローブ光を使用可能とした．LINAC からの電子線照射とプローブ光の同期および遅延時間は遅延信号発生器（digital delay generator）で制御した．適当なレンズ系を使用することでサンプルより生じた散乱光を石英ファイバーに集光し照射室外の分光器（1200 g/mm）に導いた後，ICCD 検出器で信号を検出した．ICCD のゲート幅は通常 5 ns 程度であり，1000 回ほどの積算により TR^3 スペクトルを取得した．われわれの論文で報告しているスペクトルは，基底状態の基質および溶媒のスペクトルを差し引いたものである．

本装置の性能評価は，N_2O 飽和 KSCN 水溶液への電子線照射により生成する $(SCN)_2^{\bullet-}$ を検出することで行った．$(SCN)_2^{\bullet-}$ は 480 nm 付近に強い吸収を示すため，532 nm レーザーで TR^3 スペクトルを測定可能である．まず，パルスラジオリシスによる過渡吸収測定を行うと本測定条件下で $(SCN)_2^{\bullet-}$ は 100 ns 程度で生成し，その後マイクロ秒時間領域で減衰することが確認された．次に，パルスラジオリシスにおいてナノ秒レーザーを使用して TR^3 スペクトルを測定したところ 220 cm^{-1}，440 cm^{-1}，650 cm^{-1} にピークが確認され（Fig. 1），これらが S-S 伸縮振動に対応することから $(SCN)_2^{\bullet-}$ の生成が確認できた[7]．さらに振動ピーク強度の時間依存性を検討すると過渡吸収と同様に 100 ns 程度で増加していることから，TR^3 を用いた反応解析が可能であることが実証された．

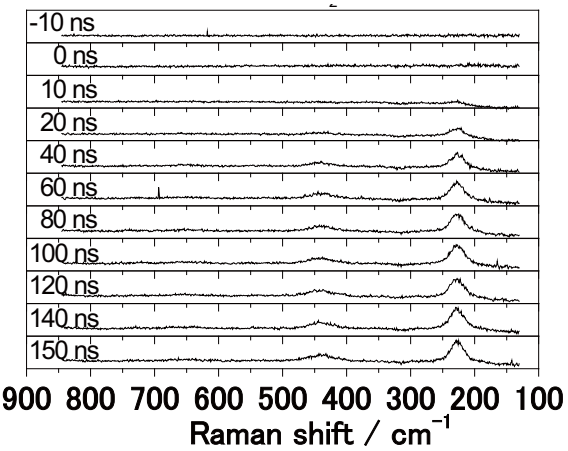


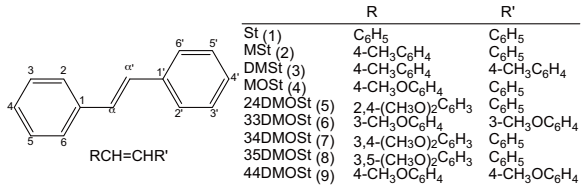
Figure 1.　TR^3 spectra during pulse radiolysis of KSCN (10 mM) in N_2O-saturated water.

3　TR^3 スペクトル測定に基づく機能分子化学の展開

上記に記したように TR^3 測定を可能とした後，われわれのグループは同測定手法を種々の系に適用した．その適用範囲は単純な小分子からタンパクにおよぶ．以下に一連の研究より得られた結果を概観する．

3.1　スチルベンの酸化還元にともなう構造変化（共鳴 Raman スペクトルの評価の確立）

スチルベン（St）は単純な構造の分子であるが，*cis-trans* 異性化などの反応を示すことや poly(*p*-phenylenevinylene)（PPV）の基本骨格であることから多くの研究者の注目を集める分子である．われわれの研究グループもラジカルイオン状態で示す異性化や酸素付加反応に着目し種々のスチルベン誘導体（StD, Fig. 2）について検討を行った[8–10]．StD の反応性および PPV の諸物性において酸化還元状態での電荷分布および構造が重要なことより，TR^3 測定により構造に



	R	R'
St (1)	C_6H_5	C_6H_5
MSt (2)	$4\text{-}CH_3C_6H_4$	C_6H_5
DMSt (3)	$4\text{-}CH_3C_6H_4$	$4\text{-}CH_3C_6H_4$
MOSt (4)	$4\text{-}CH_3OC_6H_4$	C_6H_5
24DMOSt (5)	$2,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$	C_6H_5
33DMOSt (6)	$3\text{-}CH_3OC_6H_4$	$3\text{-}CH_3OC_6H_4$
34DMOSt (7)	$3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$	C_6H_5
35DMOSt (8)	$3,5\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$	C_6H_5
44DMOSt (9)	$4\text{-}CH_3OC_6H_4$	$4\text{-}CH_3OC_6H_4$

Figure 2. Molecular structures of StD. Reprinted with permission from a literature[11]. Copyright (2017) American Chemical Society.

関する知見を検討した[11].

Figure 3 に St および $St^{\bullet-}$ の Raman スペクトルを示す．St は非共鳴状態での測定であるが $St^{\bullet-}$ は共鳴状態での測定であり，いずれも既報のスペクトルと一致している．これらのピークの同定には理論計算が不可欠であるが，一般に広く使用されている Gaussian 09 は非共鳴状態の計算しかサポートしていない．実際，中性状態の St の Raman スペクトルについては Fig. 3 のように非常によい一致が得られているが，$St^{\bullet-}$ については，1579 cm^{-1} のピーク強度を極めて低く見積もるなど，ピークの同定には不適切な結果を与えている．閉殻系の共鳴 Raman の計算方法は以前より方法論が提出されてきたが，近年，Aquino と Schatz により開殻系の共鳴 Raman を計算するための時間依存密度汎関数（TDDFT）法が発表された[12]．われわれのグループもその手法を用い $St^{\bullet-}$ について計算した結果が Fig. 3 の青で示したスペクトルであり，完全ではないが，強度比などを良好に再現することが確認された．同様に $St^{\bullet+}$ についても TR^3 測定により共鳴 Raman スペクトルが得られ，その結果が TDDFT により良好に再現できることを確認した．

Figure 2 に示した StD についても同様に $StD^{\bullet-}$ と $StD^{\bullet+}$ の共鳴 Raman スペクトルの測定に成功し，一連のピークを TDDFT により帰属した結果，以下の特徴が示された．(1) $StD^{\bullet-}$ と $StD^{\bullet+}$ のいずれにおいても中心のエチレン結合が著しい低波数シフトを示す（$StD^{\bullet-}$ と $StD^{\bullet+}$ でそれぞれ 81 cm^{-1}–89 cm^{-1} および 68 cm^{-1}–87 cm^{-1}）．(2) 一電子酸化還元の後においても面外の振動モードが確認されないことより，平面性が保たれている．この点については分子軌道計算より得られた最適化構造においても平面構造が確認されている．(1) について，エチレン結合の低波数シフトは同結合の結合次数の低下を示している．計算より得られた最適化構造においても $StD^{\bullet-}$ と $StD^{\bullet+}$ では StD に比べエチレン結合が 0.030 Å–0.050 Å 伸張することが

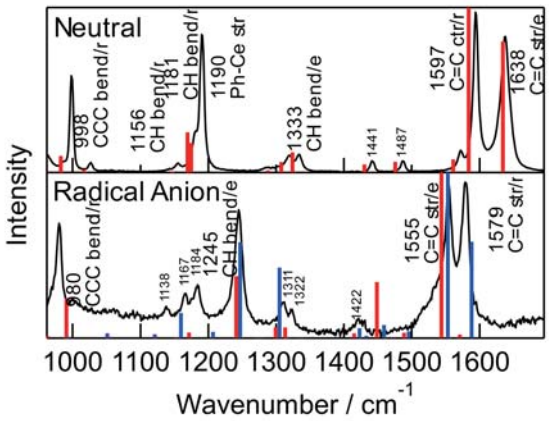


Figure 3. Raman spectra of St and $St^{\bullet-}$. Red and blue bars are theoretically calculated Raman intensities for non-resonance and resonance conditions, respectively. Numbers close to the peaks indicate peak positions. Identifications are also indicated. Reprinted with permission from a literature[11]. Copyright (2017) American Chemical Society.

確認された．このエチレン結合の伸張に対する置換基効果を理解するために，Hammett σ に対しピークシフトの値を Fig. 4 にプロットした．若干の例外がみられるものの，還元に関しては置換基の電子供与性が高くなるにつれ波数シフトが大きくなるのに対し，酸化については波数シフトが小さくなる傾向が確認された．これは，還元については置換基の電子吸引性が高くなれば二重結合性が保たれるのに対し，酸化では逆に二重結合性が損なわれることを考慮すると妥当な結果である．一部の例外的な点も酸化状態のスピン密度を考慮すると妥当であることが確認された．

以上，本研究から TR^3 スペクトル測定により StD の酸化還元にともなう構造変化が評価可能であることが確認されたとともに，TDDFT による TR^3 スペクトルの再現が良好であることから，これまでスペクトルの帰属などの報告例がないような系であっても検討が可能な強力なツールとなることが示された．

3.2 ビフェニル誘導体の一電子還元にともなう構造変化

上述の StD ではラジカルイオン状態においても中性状態と同様に分子の平面性が保たれることが確認されたが，一般にはラジカルイオン生成により構造変化が誘起される場合も多く知られている．その一例とな

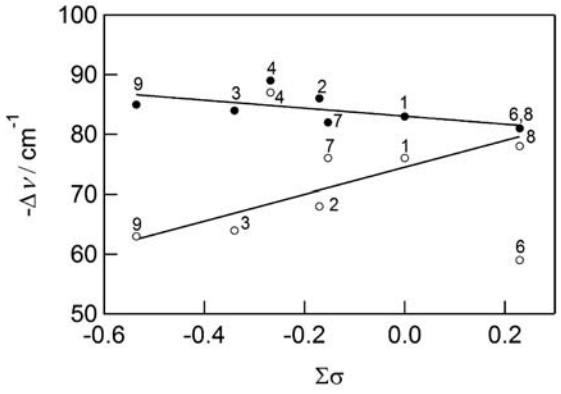


Figure 4. Relation between Raman peaks shift (-Δν) upon oxidation (open circles) or reduction (closed circles) and sum of Hammett's σ. Numbers close to the circles indicate the compounds number indicated in Fig. 2. Reprinted with permission from a literature[11]. Copyright (2017) American Chemical Society.

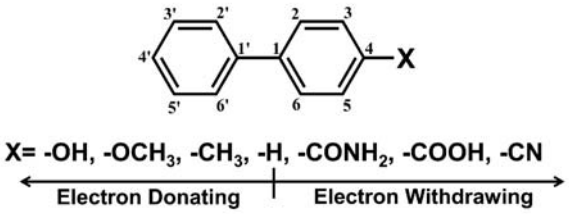


Figure 5. Molecular structures of Bp-X. Reprinted with permission from a literature[13]. Copyright (2017) American Chemical Society.

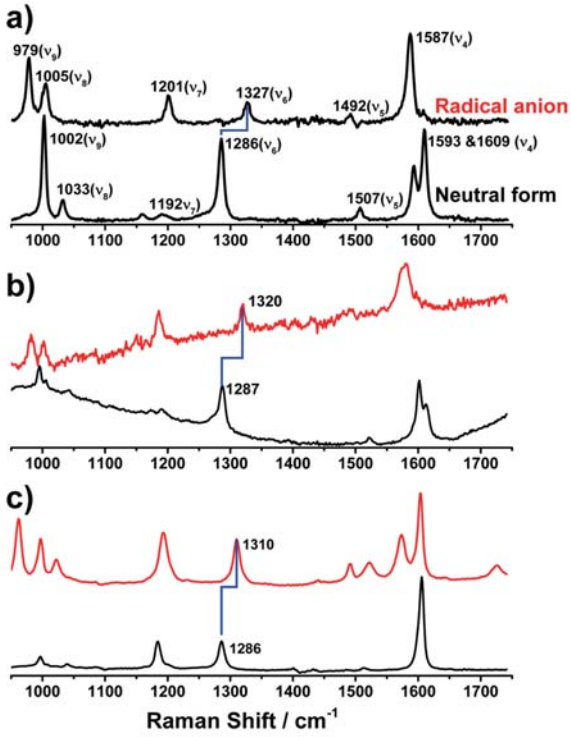


Figure 6. Raman spectra of (a) Bp-H, (b) Bp-OH, and (c) Bp-CN in the neutral (black) and radical anion (red) states. Reprinted with permission from a literature[13]. Copyright (2017) American Chemical Society.

るのが，biphenyl（BpH）であり，溶液中中性状態では *ortho* 位の水素の立体反発により二つの benzene 環がねじれの関係にあるが，ラジカルイオン生成によりキノイド性を持つことより平面構造になる．このような構造変化に対する置換基の効果を検討することを目的として，われわれは Fig. 5 に示した biphenyl 誘導体（Bp-X）についてラジカルアニオン生成にともなう構造変化を TR^3 スペクトル測定により検討した[13]．

Bp-X の DMF 溶液にパルスラジオリシスを適用することで Bp-X$^{\bullet-}$ が生成し，400 nm および 650 nm 近傍に過渡吸収ピークを示すことを確認した．TR^3 スペクトル測定を行うためには Bp-X$^{\bullet-}$ の吸収帯と共鳴するプローブ光を選択することが不可欠であることから，本研究では Raman シフターを用い，355 nm レーザーパルスを 416 nm に変換することで TR^3 スペクトル測定を行った．Figure 6 に代表的な Bp-X の Raman スペクトルと電子線照射後 50 ns 後の TR^3 スペクトルを示した．中性状態の Bp-X の Raman スペクトルを比較するといずれの Bp-X も inter-ring C-C (C1-C1') stretching (ν_6) に対応する振動が 1286 cm^{-1}–1288 cm^{-1} に観察され，置換基効果は確認されなかった．このことは理論計算によって得られた C1-C1' 結合距離（1.48 Å）および二つの benzene 環の二面角（~40°）が置換基に依存しないことに対応している．一方，Bp-X$^{\bullet-}$ 生成によるキノイド化にともない ν_6 が著しい高波数シフト（Δf: 20 cm^{-1}–41 cm^{-1}）を示すことを確認した．前述したように理論計算によると Bp-H$^{\bullet-}$ の二面角は 0° であり，Δf も 41 cm^{-1} であるが，Bp-X$^{\bullet-}$ の二面角は 0.01°–9.2° と若干ねじれており，また，Δf が Bp-H$^{\bullet-}$ よりも小さい値となっている．

Δf を Hammett σ に対してプロットすると（Fig. 7），置換基の電子吸引性および供与性の違いにより Δf は

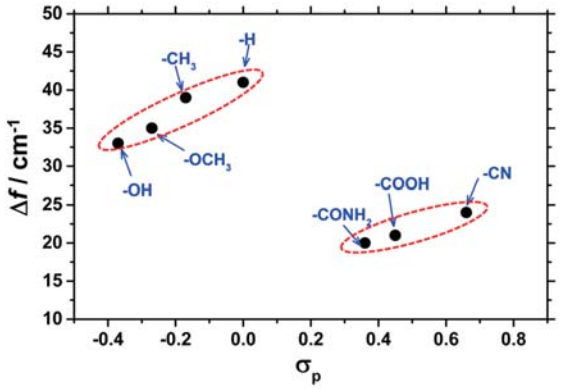


Figure 7. Relation between Δ*f* and Hammett's σ. Reprinted with permission from a literature[13]. Copyright (2017) American Chemical Society.

二つのグループに分かれることを確認した．理論計算によると，Bp-X$^{\bullet-}$ の二面角は Bp-H$^{\bullet-}$ より大きくなり，また，電子吸引性置換基を有する Bp-X$^{\bullet-}$ の C1-C1' 結合距離は Bp-H$^{\bullet-}$ より長いものの，電子供与性置換基では Bp-H$^{\bullet-}$ と同等であった．理論計算および観察された Δ*f* はいずれも置換基の導入により Bp-X$^{\bullet-}$ のキノイド性が低下していることを示し，とくに電子吸引性の置換基においてその程度が大きいことを示している．

さらに，理論計算より得られたスピン密度を検討すると，電子供与性の置換基を導入した場合には無置換のベンゼン環にスピンが局在し，また，電子吸引性の置換基を導入した場合には置換したベンゼン環にスピンが局在化していることを確認した．すなわち，置換基の導入により Bp-X$^{\bullet-}$ の二つのベンゼン環上の電荷に偏りが生じ局在化するため，キノイド性の低下がもたらされていると結論づけられる．

以上のように，非常に単純な分子 Bp-X の一電子酸化還元にともなう電荷分布について，理論的考察に加え，TR^3 スペクトル測定によって直接重要な知見が得られることを本研究は示した．

3.3 二次元状オリゴフルオレンの酸化還元における電荷非局在

上記に比較的小分子の TR^3 スペクトル測定例を示したが，本項では電子伝導ならびに光機能性において注目される π-共役系高分子オリゴマーに関する TR^3 スペクトル測定の例を示す．これらの機能性は一電子酸化還元状態に起因するものが多数あることを考慮すると，酸化還元状態の知見は機能制御において不可欠である．実際のデバイス等に用いられる π-共役高分子についての直接の知見も有用であるが，一般に高分子は不均一性を多々含むため，分子構造に基づく厳密な理解が困難である．これらのことを考慮すると，構造が厳密に指定できるオリゴマーについて検討を行い，得られた情報を高分子の機能の解釈に適用することは有意義であり，また，オリゴマー自身もデバイス等に適用されることから，オリゴマーに関する研究は多くの研究者によって試みられている．

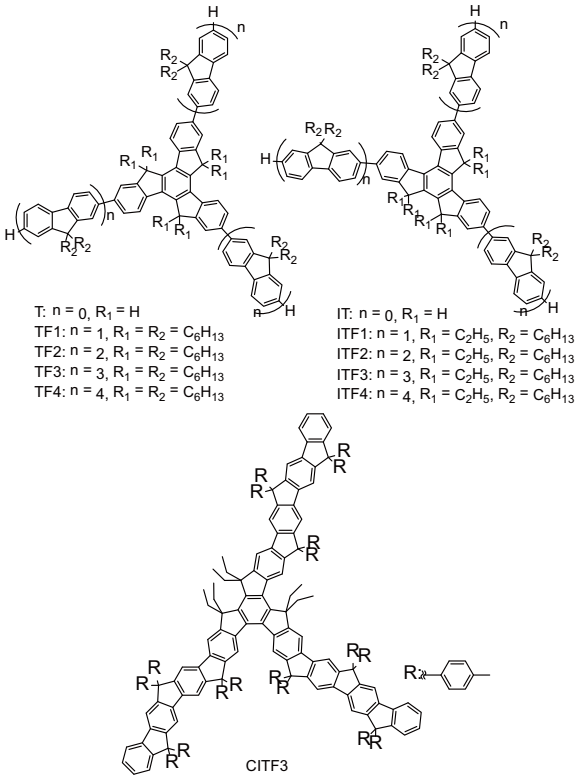


Figure 8. Molecular structures of TFn, ITFn, and CITF3. Reprinted with permission from a literature[15]. Copyright (2017) American Chemical Society.

本稿で検討に用いた分子は，伝導性ならびに発光性の材料として注目されるオリゴフルオレンであり，Fig. 8 に示したように中心部に truxene（T）またはその構造異性体である isotruxene（IT）を用いることで二次元状に π-共役系を拡張した分子である．T と IT は 3 個のフルオレンを重ね合わせた構造に対応することから，オリゴフルオレンの π-共役系の拡張には

適切な化合物である．われわれのグループは TFn および ITFn のラジカルイオン状態の吸収スペクトルを 2013 年に報告した[14]．その際，吸収の帰属を TDDFT を用いた理論計算により行ったが，TFn および ITFn のラジカルイオン生成にともない，フルオレン環間の二面角が小さくなり，分子全体がより平面化することを見出した．オリゴフルオレンの二面角はπ-共役系の拡張と密接な関係があるため，本研究では上記のオリゴフルオレンに加え，縮合型の二次元状オリゴフルオレン（CITFn）のラジカルイオンの TR^3 スペクトルを検討した[15]．

Figure 9 に ITFn および $ITFn^{\bullet+}$ の Raman スペクトルを示す．ITF2 までの分子サイズであれば Gaussian 09 を使用し B3LYP/6-31G(d) で Raman スペクトルを計算することは可能であり，実際測定したスペクトルを再現できる．DCE を溶媒とした ITFn のパルスラジオリシスより得られた TR^3 スペクトルを Fig. 9 に示した．$ITFn^{\bullet+}$ で確認されたスペクトルは若干のピークシフトがみられるものの，中性状態のスペクトルに類似の形状を取っていることが確認された．これは酸化により生じた正電荷が非局在化するため著しい構造変化がおこっていないことに起因する．一番顕著なスペクトル変化は C=C 伸縮（~1600 cm^{-1}）においてみられ，酸化にともない 8 cm^{-1}–11 cm^{-1} 低波数シフトすることが確認された．同様のピークシフトは TFn ならびに CITFn においても確認され，シフトの幅も同程度（CITFn: ~7 cm^{-1}–13 cm^{-1}，TFn: 8 cm^{-1}–13 cm^{-1}）であった．酸化にともなう低波数シフトはπ-共役系のキノイド化を示しており，フルオレン環間をつなぐ結合の二重結合性増加を意味することから，TFn および ITFn については分子の平面化を示す結果となり，上記の理論計算が支持された．

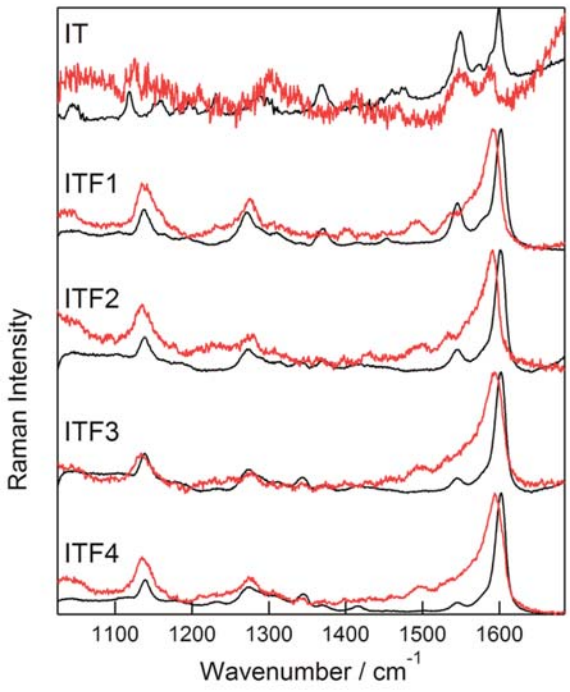


Figure 9. Raman spectra of ITFn (black) and $ITFn^{\bullet+}$ (red). Reprinted with permission from a literature[15]. Copyright (2017) American Chemical Society.

Figure 10 に理論計算より得られた ITF1 および CITF2 の酸化前後の構造変化の詳細を示した．ITF1 および CITF2 は同数のベンゼン環を含んでいることから比較対象として選択した．結合長の変化を定量的に比較するため，結合長変化のヒストグラムを (c), (d) に示したが，これらの分布の平均および標準偏差は両者で一致することからほぼ同等の構造変化が起こることが示され，Raman ピークのシフト値が両者で一致する実験事実が支持された．一方，ラジカルイオン状態の吸収で CITFn のほうが ITFn より長波長側に現れることは，(e), (f) においてみられるように CITFn のほうが二面角が小さいことより，酸化により導入された正電荷がより非局在化しているためと結論づけられる．

ここまで示したように小さな分子のみではなくオリゴマー系においても，理論計算との共用によって電荷分布や電荷の非局在について有用な知見が得られることが示された．

3.4 グアニン酸化にともなう構造変化

DNA の損傷は，活性酸素種により酸化された核酸塩基ラジカルカチオンから進行することが知られている．核酸塩基ラジカルカチオンは周辺の中性核酸塩基または水とプロトン移動することによりラジカル種を生成する．たとえばグアニンラジカルカチオン $G^{\bullet+}$ は水とのプロトン移動によりイミノプロトン（N1-H）を失い中性ラジカル（$G^{\bullet}(-H^{+})$）を生成するが（Fig. 11），その反応性は現在でも議論の対象となっている．したがってわれわれはパルスラジオリシスを用いた過渡吸収測定および TR^3 スペクトル測定より $G^{\bullet+}$ の反応性について検討を行った[16]．

Figure 11 に示したように ammonium persulfate を含む水溶液にパルスラジオリシスを適用することで G の酸化を行った．過渡吸収測定より脱プロトン化は

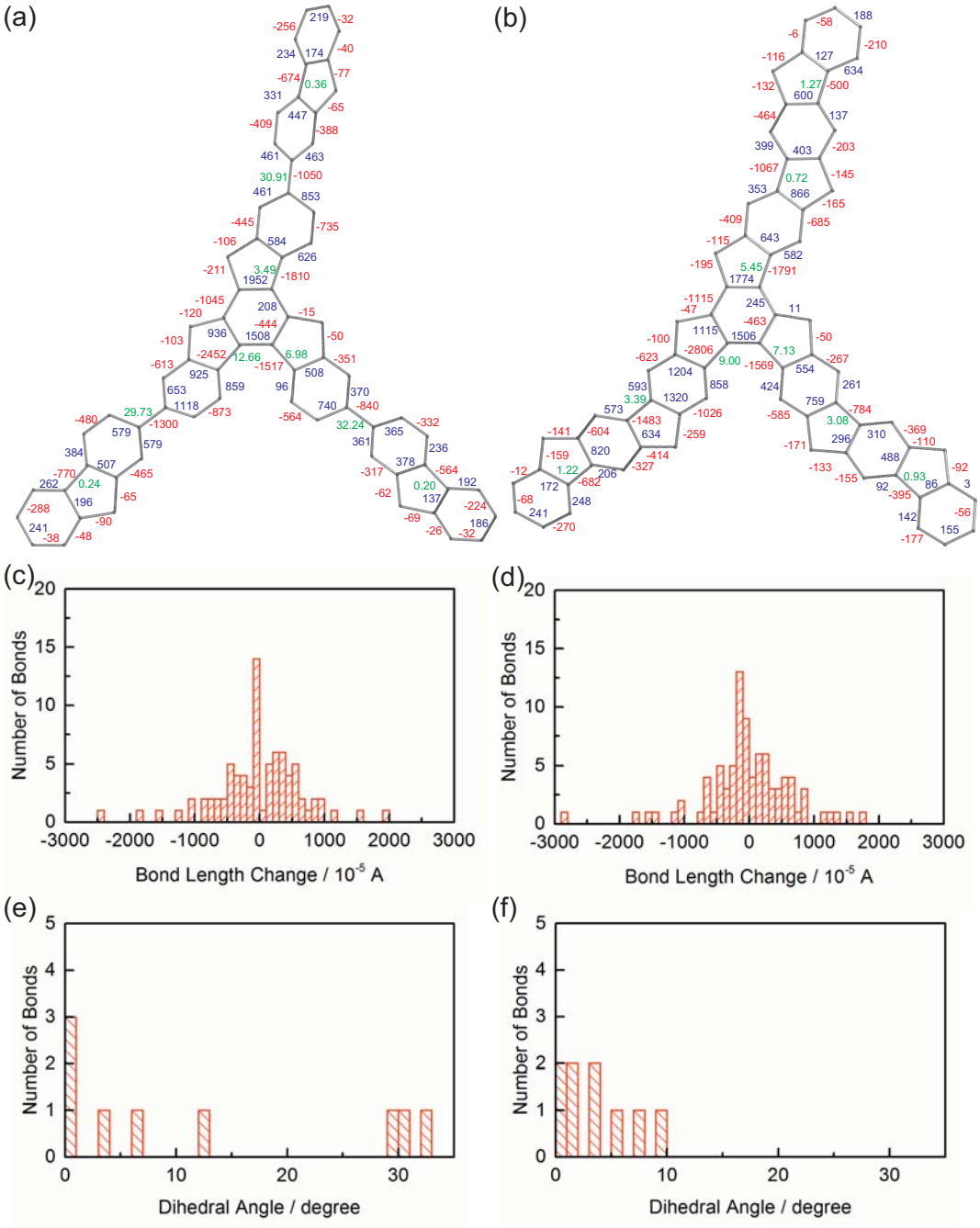


Figure 10. Structural change upon oxidation of ITF1 (a, c, and e) and CITF2 (b, d, and f). In (a) and (b), positive and negative bond length changes upon oxidation are indicated by blue and red numbers close to the bonds (unit: 10^{-5} Å), respectively. (c, d) Distribution of bond length change. (e, f) Distribution of dihedral angle in the oxidized form. Reprinted with permission from a literature[15]. Copyright (2017) American Chemical Society.

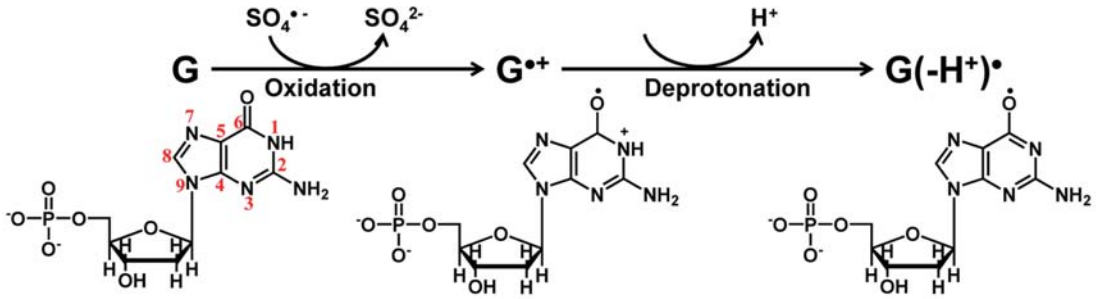


Figure 11. Representative oxidation of G and deprotonation of $G^{\bullet+}$. Reprinted with permission from a literature[16]. Copyright (2017) American Chemical Society.

30 ns 以内に起こることを確認した．さらに 400 nm 付近に吸収生成過程 (8.1×10^6 s^{-1}) が確認され，生成速度の pH 依存性より $G^{\bullet}(-H^+)$ の再プロトン化による G ラジカルカチオン（$(G^{\bullet+})'$）生成であることが示された．本過程を TR^3 スペクトル測定すると電子線パルス照射後 30 ns から 3 μs までほぼ同等のスペクトルが得られたことより，主に $(G^{\bullet+})'$ のスペクトルが得られていると考えられた（Fig. 12）．TR^3 スペクトルで 1688 cm^{-1} 付近の C6=O の伸縮振動強度が著しく低下していること，さらに理論計算より N7 位のプロトン化が優位に起こることが報告されていることより，Fig. 13 の構造を $(G^{\bullet+})'$ として提案した．この帰属については議論[17,18] もあり今後同位元素の効果や TDDFT 計算などを行うことでさらに検討する予定である．

3.5 ミオグロビン heme の一電子還元にともなう構造変化

生体タンパクの機能はタンパク構造変化にともない発現することが一般によく知られており，従来，X 線回折や NMR など種々の測定法により検討されてきた．TR^3 スペクトル測定も高い時間分解能や構造に対する広範な知見が得られることから有用な測定方法となっている．本研究では細胞内において酸素の運搬および貯蔵を受け持つミオグロビン（Mb）の一電子還元にともなう構造変化について検討した．Mb-Fe^{3+}（metMb）を還元すると Mb-Fe^{2+}（deoxyMb）を生成するが，折たたみ構造（folded form）の metMb と deoxyMb の間には著しい構造の違いが報告されている．一方，mebMb と deoxyMb は高濃度の urea や GdHCl 存在下でほどけ構造（unfolded form）になる．本研究では guanidine HCl（GdHCl）を含む溶液に電子線照射することより溶液中のタンパクの heme が一電子還元できることを

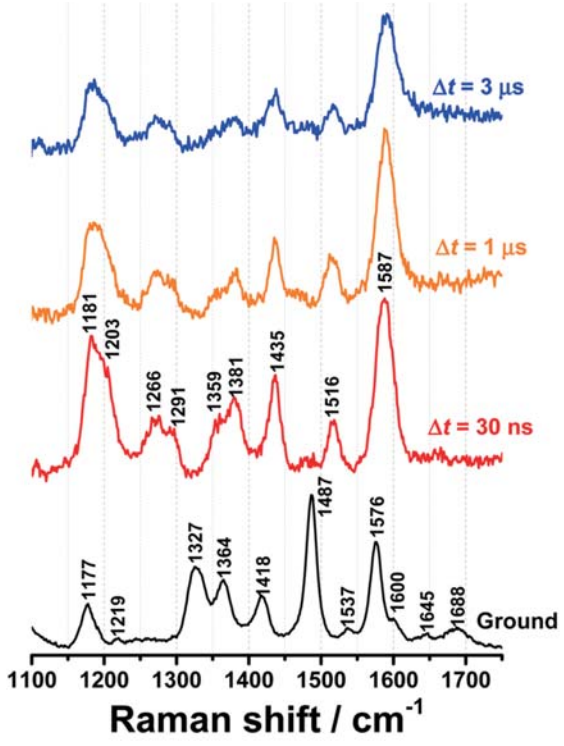


Figure 12. TR^3 spectra of G during pulse radiolysis. Reprinted with permission from a literature[16]. Copyright (2017) American Chemical Society.

利用し，TR^3 に基づき，折たたみ/ほどけ構造の metMb（folded/unfolded metMb）の一電子還元にともなう構造変化の検討を行った[19]．

GdHCl（0.5 M）を含む溶液中の metMb にパルスラジオリシスを適用した場合 folded 構造が保たれるこ

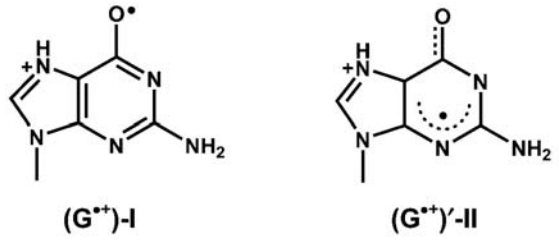


Figure 13. Structures of (G•+)'. Reprinted with permission from a literature[16]. Copyright (2017) American Chemical Society.

とが知られている．この条件下の過渡吸収測定より 30.3 μs の時定数で folded metMb が deoxyMb に還元されることが示された．一方，GdHCl を 2.5 M とすると metMb は unfolded 構造になることが知られており，この条件下で deoxyMb への還元は 8 μs で起こることが確認された．さらに 440 μs の時定数で構造変化にともなう吸収変化が確認された．

Folded metMb の TR^3 スペクトルでは porphyrin breathing に相当する μ_4 が還元にともない 1371 cm^{-1} から 1355 cm^{-1} に低波数シフトすることが確認された．これらのことより還元により heme より H_2O がはずれ 5 配位になることが示されたものの，これ以上の変化がないことより酸化状態の変化にかかわらずタンパクの構造変化が起こっていないことが示された．

一方，unfolded metMb の TR^3 スペクトルは unfolded deoxyMb に類似しており，電子線照射後 10 μs 程度で 1379 cm^{-1} から 1376 cm^{-1} に低波数シフトするものの 500 μs 後には再び 1379 cm^{-1} に戻ることが確認された．初期の構造変化は還元と H_2O の脱離にともなう 5 配位構造の生成に帰属されるが，後半のシフトは Hys または H_2O の配位による 6 配位構造の生成によるものと考えられる．実際の構造の決定には更なる検討が必要であるが，本研究より metMb の酸化還元にともなう構造変化やその時定数など新たな知見が得られた．

以上のように TR^3 スペクトル測定により，Mb の一電子還元にともなう構造変化についての知見を過渡吸収測定との組み合わせにより得ることが出来た．とくに配位構造などは Raman 分光により良好に情報が得られるので，種々の分光法の組み合わせにより総合的な情報が得られることを本研究は示している．

4　まとめと今後の展望

以上，本稿にまとめたように TR^3 スペクトル測定をパルスラジオリシスに適用することで，基本的な小分子から，π-共役系オリゴマー，核酸塩基，さらにはタンパクにいたるまで広い対象について新たな知見を得ることが出来る．このことは振動分光により得られる知見がより分子構造に直接的な内容を含むことに由来するため，今後においても広く使われる分光法になると予想される．プローブ光としてピコ秒レーザーを使用することで時間分解能の向上も可能である．これらの研究において，パルスラジオリシス–過渡吸収測定を含む他の分光法を組み合わせる必要性は述べるまでもない．複数の相補的なデータを総合的に判断することが今後ますます必要になると考えられる．その意味において，Raman と本質的に相補的な赤外分光をパルスラジオリシスに適用した測定系の構築を現在行っている．また，本稿に述べたように，今日における振動分光は理論計算の発展にも支えられていることを考慮する必要がある．このように振動分光法をパルスラジオリシスに適用し，理論計算も合わせて行うことによって，今後ますます多くの分野の研究の発展が期待され，同時により精密な反応化学研究が展開するものと期待される．

〈謝　辞〉

本稿で紹介した研究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ました．また，本研究は Jungkweon Choi 博士（韓国 IBS），Dae Won Cho 教授（韓国 Korea University），藤乗幸子助教および他大学の研究者の方との共同研究の成果であり，ここで深く感謝いたします．これらの研究の一部は文部科学省科学研究費補助金（25220806 および 25288035）の援助により行われました．

〈参 考 文 献〉

1) Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa, CRC Press, Boston, 1991.
2) M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. Lett., 2 (2011) 2965.
3) D. C. Grills, A. R. Cook, E. Fujita, M. W. George, J. M. Preses, J. F. Wishart, Appl. Spectrosc., 64 (2010) 563.
4) D. C. Grills, J. A. Farrington, B. H. Layne, J. M. Pre-

ses, H. J. Bernstein, J. F. Wishart, Rev. Sci. Instum., 86 (2015) 044102.
5) G. N. R. Tripathi, J. Chem. Phys., 74 (1981) 6044.
6) G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 76 (1982) 4289.
7) R. Wilbrandt, N. H. Jensen, P. Pagsberg, A. H. Sillesen, K. B. Hansen, R. E. Hester, Chem. Phys. Lett., 60 (1979) 315.
8) S. Tojo, K. Morishima, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, J. Org. Chem., 60 (1995) 4684.
9) T. Majima, S. Tojo, A. Ishida, S. Takamuku, J. Org. Chem., 61 (1996) 7793.
10) T. Majima, S. Tojo, A. Ishida, S. Takamuku, J. Phys. Chem., 100 (1996) 13615.
11) M. Fujitsuka, D.W. Cho, J. Choi, S. Tojo, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 6816.
12) F. W. Aquino, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 517.
13) J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 851.
14) M. Fujitsuka, S. Tojo, J.-S. Yang, T. Majima, Chem. Phys., 419 (2013) 118.
15) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, J. Choi, H.-H. Huang, J.-S. Yang, T. Majima, J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 2307.
16) J. Choi, C. Yang, M. Fujitsuka, S. Tojo, H. Ihee, T. Majima, J. Phys. Chem. Lett., 6 (2015) 5045.
17) M. D. Sevilla, A. Kumar, A. Adhikary, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 2984.
18) J. Choi, C. Yang, M. Fujitsuka, S. Tojo, H. Ihee, T. Majima, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 2987.
19) J. Choi, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, Int. J. Radiat. Biol., 90 (2014) 459.

〈著 者 略 歴〉

藤塚 守： 平成元年 京都大学工学部石油化学科卒，平成 3 年 同大学院工学研究科分子工学専攻博士前期課程修了，平成 6 年 同後期課程修了（博士（工学)），平成 5 年–8 年 日本学術振興会特別研究員，平成 8 年–13 年 東北大学反応科学研究所助手，平成 13 年–15 年 同多元物質科学研究所助手，平成 15 年–19 年 大阪大学産業科学研究所助教授，平成 19 年より同准教授．専門 放射線化学，光化学．

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 先任研究員，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．

とぴっくす

熱蛍光線量計の諸特性と応用研究の紹介

首都大学東京　眞正 浄光*
量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所　古場 裕介

Thermoluminescence detectors have several characteristic depending on dose, LET, and other factors. When using thermoluminescence detector in dosimetry, we should consider the range of dose and correction factors sufficiently. On the other hand, glow curve of thermoluminescence detector has much interesting information. The slow heating rate method provides highly reproducible glow curves. Thermoluminescence dosimeters still have potential for many applications.

Keywords: thermoluminescence, glow curve, dosimetry, dose dependence, LET dependence

1　はじめに

熱蛍光（Thermoluminescence）は，室温より高い温度で観測されるため日常生活で目にすることはほとんど無く，蛍光（Fluorescence）や燐光（Phosphorescence）をはじめとする発光現象と比して馴染みが薄い．この熱蛍光は，X 線などの励起エネルギーを物質中に蓄積し，二次的に熱を加えると蓄積したエネルギーに比例した光を放つため，放射線検出器として利用されている．小型で，測定可能な線量域が広いため放射線治療などの局所的な線量測定や個人被ばく線量計として用いられている．この現象は今から 350 年程前に，ボイルの法則で知られる Sir Robert Boyle[1] がダイヤモンドを人肌程度の熱で温めた際に放たれる光 “glimmering light（かすかな光）” を発見したのがはじまりとされている．この発見から 290 年ほど経過した 1953 年に F. Daniels[2] らによってはじめて放射線の線量計として用いられた．このグループは，3000 以上もの岩石や鉱物の熱蛍光特性を調べ，その 75 % でこの現象を確認した．普段，目にすることのない熱蛍光であるが，ほとんどの鉱物が有する一般的な物理現象の一つといえる．熱蛍光検出器は，放射線照射によって生成した電子や正孔の捕獲準位（準安定状態）が室温で安定であること，および，二次励起として熱を利用して基底状態へと導く点が他の受動型の放射線検出器と異なる．著者は，特に二次励起の過程を精密に（昇温速度が極めて遅い 0.1 °C s^{-1}）測定することで，特有の情報を取得できる点に興味を持っている．この測定手法によって，生成する多くの捕獲準位の持つ線量や線質に対する特性を個別に評価できるからである．今回は，この特別な測定法による応用研究についていくつか紹介する．

Introduction of the characteristics and applied studies of thermoluminescence detector
Kiyomitsu Shinsho* (*Tokyo Metropolitan University*), Yusuke Koba (*National Institute of Radiological Sciences*),
〒116–8551 東京都荒川区東尾久 7–2–10
TEL: 03–3819–1211, FAX: 03–3819–7382,
E-mail: shinsho@tmu.ac.jp

2　熱蛍光の原理と一般的な特性

2.1　熱蛍光の原理

Figure 1 にエネルギーバンドモデルによる熱蛍光過程を示す．X 線等の放射線が TL 素子に照射されると結晶中に自由電子と正孔が生成される（①）．この電子と正孔は格子欠陥等に関連した準位に捕獲され，室温で準安定な状態となる．捕獲されていた電子が，2 次的な加熱により再び自由電子となり，正孔と再結合する．この再結合時の余剰エネルギーが熱蛍光として放出される（②）．①で生成される電子や正孔は照射された放射線の量に比例するため，③で放出される熱蛍光も同様に放射線の量に比例する．この特性を利用して線量測定が行われている．

2.2　グロー曲線

熱蛍光の測定は，通常グロー曲線を測定する．照射済みの熱蛍光素子を一定の昇温率で加熱したときの熱蛍光素子温度とその温度における熱蛍光量の関係を示したものである．グロー曲線の理論的な解釈は，

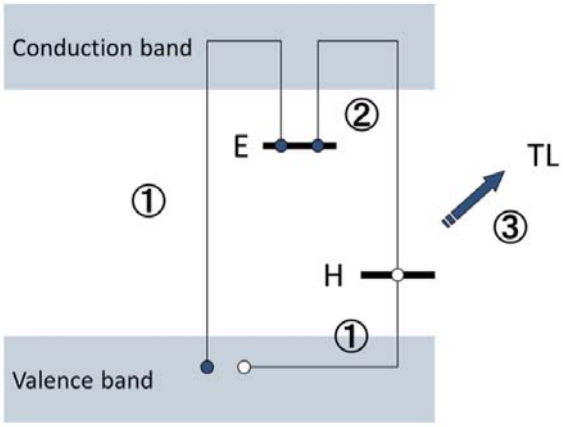


Figure 1. Energy level scheme of thermoluminescence[3]. (E; electron trap, H; hole trap, TL; Thermoluminescence)

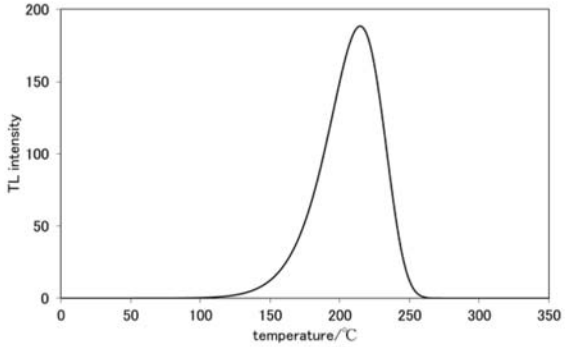


Figure 2. Glow curve by Randall and Wilkins model (First order).

1945 年に Ranadall[4] らによってはじめて提唱された．ここに Randall and Wilkins (First order) model を示す．

$$I(T) = n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\exp\left[-\frac{s}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)\mathrm{d}T'\right]$$

ここで $I(T)$：温度 T での TL 強度，n_0：トラップされている総電子数，s：頻度因子 $(s-1)$，E：トラップ深度 (eV)，k：ボルツマン定数，β：昇温速度，である．

この理論は，一定の昇温速度で加熱を行ったとき，それぞれ一種類の電子・正孔捕獲センターに捕獲された電子と正孔がすべて再結合によって発光に至ることを前提とした最もシンプルな仮定に基づいた理論である．この式を用いたグロー曲線を Fig. 2 に示す．極大値はグローピークと呼ばれ，熱安定性の指標として利用されている．

2.3 フェーディング（Fading）

Figure 2 に示したグローピーク温度が低い場合は，捕獲準位の安定性が低いことを意味するので，熱蛍光を生じさせるために必要な活性化エネルギーは小さくてよい．すなわち，室温でも熱蛍光を生じさせることが可能になる．したがって，線量計として用いる場合には，捕獲した電子や正孔が減少することになるので，測定精度に大きく影響をおよぼす．この特性をフェーディングと呼び，素子の種類によって若干の違いはあるが，一般的な熱蛍光線量計は数 %/月の影響を受ける．

3 熱蛍光体の種類と特性

Table 1 に市販されている熱蛍光線量計の基本特性を示す．熱蛍光線量計は，実効原子番号が人体軟組織（水）とほぼ等しい等価型と非等価型に分類される。等価型は，実効原子番号が 7.8 で，光子エネルギーに対する質量エネルギー吸収係数が水とほぼ等しいためエネルギー依存性が小さい．一方，非等価型は，高感度であるが実効原子番号が高く，特に 100 keV 以下の光子エネルギーに対する質量エネルギー吸収係数が水と大きく異なりエネルギー依存性が大きくなる．

4 熱蛍光体の線量依存性

多くの熱蛍光体は，吸収線量と熱蛍光量が比例関係にあるが，ある吸収線量以上になると熱蛍光量に過応答がみられる．これを超直線性（supralinearity）と呼ぶ．この現象が出現する線量は，素子の種類によって異なる（Table 1 参照）．

4.1 全熱蛍光量の線量依存性

Figure 3 に Al_2O_3:Cr の全熱蛍光強度と線量の関係を示す．およそ 10 Gy までは，比例の関係にあるが，それ以上になると超直線性が出現し，50 Gy では，44 % の過応答がみられる．

4.2 グロー曲線の線量依存性

Figure 4 に BeO:Na のグロー曲線と線量の関係を示す．150 °C の熱蛍光量で規格化した図である．線量が高くなるにしたがい 200 °C 付近の熱蛍光強度が強くなる．これは，このグロー曲線が複数のグロー曲線の

Table 1. Characteristics of commercial thermoluminescence dosimeters[5].

Element	Effective atomic number	Relative intensity (^{60}Co-γ ray)	Aneeling method	Linearity (^{60}Co-γ ray)	Fading
$Li_2B_4O_7$:Cu (National)	7.3	0.8	Infrared flash	10 Gy	10 %/month
BeO: Na (National)	7.9	0.7	450 °C 60 min	0.25 Gy	9 %/month
BeO: Na, Li (National)	7.9	0.7	450 °C 60 min	1.8 Gy	9 %/month
LiF (Harshaw)	8.2	1	400 °C 60 min	4 Gy	5 %/year
MgB_4O_7: Tb (kasei-optonix)	8.4		500 °C 15 min	9 Gy	
Mg_2SiO_4: Tb (kasei-optonix)	11.4	22	500 °C 20 min	0.9 Gy	
$CaSO_4$: Tm (National)	15.4	17	400 °C 5 min	0.9 Gy	1 %/month
CaF_2: Dy (Harshaw)	16.3				7 %/2 week

重なりからなることと，それぞれのグロー曲線の線量に対する熱蛍光効率が異なることを示している．したがって，Fig. 3 で示した超直線性の原因は，複数存在するそれぞれの捕獲準位の捕獲効率や熱蛍光効率のどちらか一方または両方が線量によって異なるためだと考えることができる．

5 熱蛍光体の線質依存性

熱蛍光体を線量計として利用する場合，その蛍光量から線量を導出できる必要がある．一般的に固体検出器の線量に対する応答は放射線の線質に大きく依存す

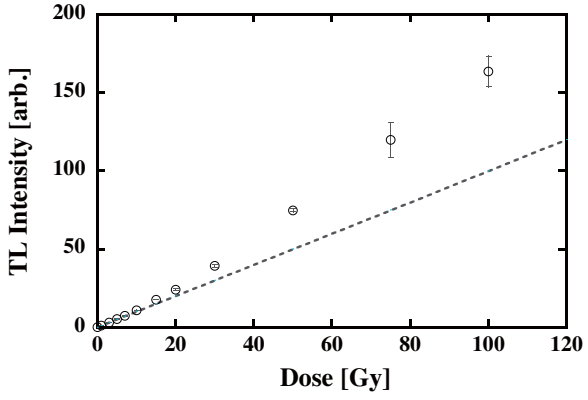


Figure 3. Dose response curve for X-ray induced TL phosphor Al_2O_3:Cr.

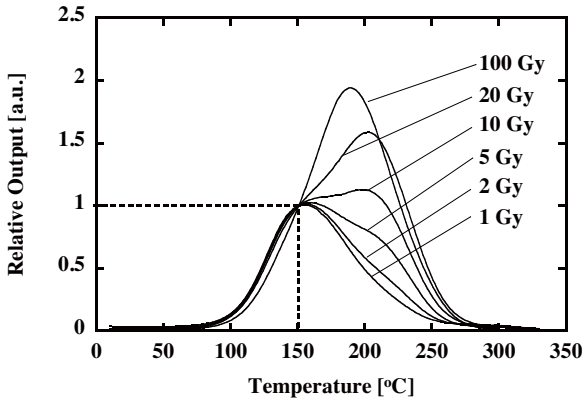


Figure 4. Dose dependent glow curves of BeO:Na TL phosphor BeO:Na.

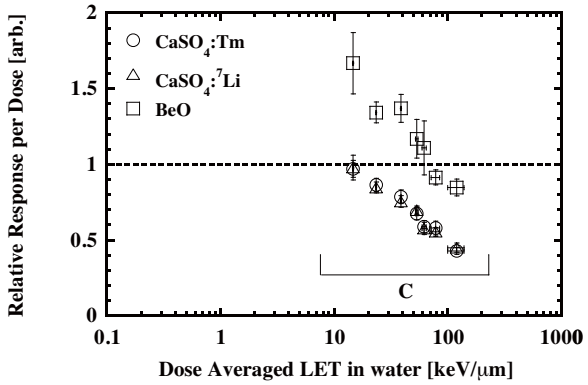


Figure 5. Dependence of LET on relative TL response per unit dose to several phosphors irradiated with carbon ion beam.

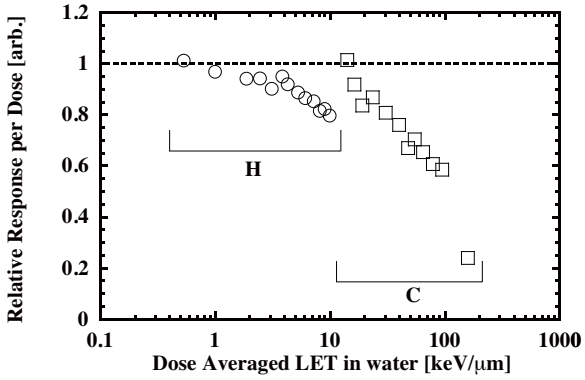


Figure 6. Dependence of LET on relative TL response per unit dose to $Li_3B_7O_{12}$:Cu phosphor irradiated with proton and carbon ion beams.

ることが知られており，熱蛍光線量計もその線質依存性を十分に把握して利用することが重要である．

5.1 光子に対するエネルギー依存性

いくつかの種類の熱蛍光体は光子に対して，特に数 keV から数十 keV の領域の低エネルギー光子に対して，照射線量あたりの発光量が大きくなることが知られている．熱蛍光体の材質の質量エネルギー吸収係数比が, 空気や水に対して大きくなることが要因であり，CaF_2 や $CaSO_4$ などでは数 keV の領域で最大 10 倍程度の感度を示す[6]．一方，LiF や BeO などは水や人体組織に対する質量エネルギー吸収係数比の変化が小さく，組織等価性の高い熱蛍光体として個人被ばく線量の測定に応用されている．このように，熱蛍光体は材質によりエネルギー特性が異なるため，利用する蛍光体を適切に選ぶことが重要である．また，このようなエネルギー依存性の違いを利用することによりエネルギー補償フィルタを利用せずにエネルギー情報を取得することも可能である．

5.2 粒子線に対する LET 依存性

荷電粒子は物質中を通過する際，トラック構造と呼ばれる付与エネルギー密度の異なる構造を形成する．粒子の軌跡中心のコア領域では非常に高い付与エネルギー密度となるため，一般に検出器の応答に影響が生じる．シンチレータや熱蛍光体など電子励起と捕獲準位または発光中心などによって応答を得る検出器ではコア領域における非常に高い励起電子の密度により捕獲準位または発光中心が飽和することにより，クエンチングなどと呼ばれる蛍光効率の低下が見られる．この蛍光効率の低下の程度は粒子線の種類と材質によって大きく異なる．様々な粒子線の蛍光効率に関する近年の報告については T. Berger と M. Hajek によってまとめられている[7]．

我々が放射線医学総合研究所 HIMAC にて荷電粒子を照射した際に得られたいくつかの熱蛍光体の蛍光効率の例を Figs. 5，6 に示す．Figure 5 に炭素線に対する 3 種類の熱蛍光体の蛍光効率を示す．線量平均線エネルギー付与（Dose Averaged LET）が約 10 keV/μm から約 100 keV/μm に高くなると発光効率が半分程度になっていることがわかる．また，Fig. 6 に陽子線と炭素線に対する $Li_3B_7O_{12}$:Cu の蛍光効率を示す．粒子

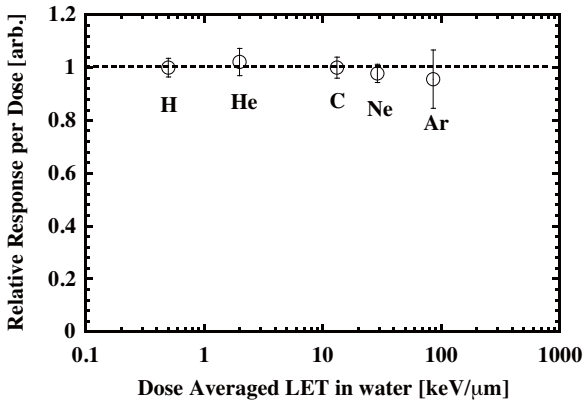


Figure 7. Relative TL response per unit dose to Al_2O_3 TL phosphor irradiated with several charged particle beams (H, He, C, Ne and Ar).

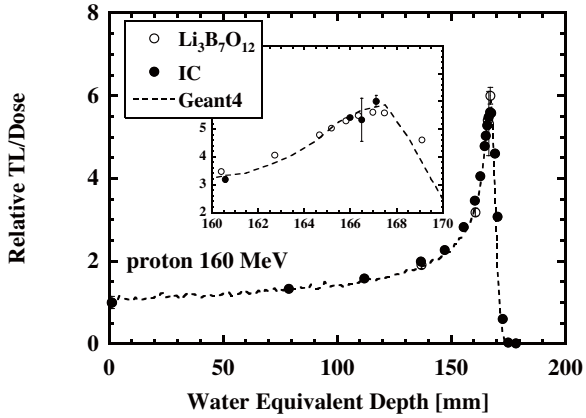


Figure 8. Comparative plots of relative dose distribution of proton beam against water equivalent depth, measured with $Li_3B_7O_{12}$:Cu TL phosphor and with an ionization chamber (IC). A dotted curve denotes a simulation result with Geant4.

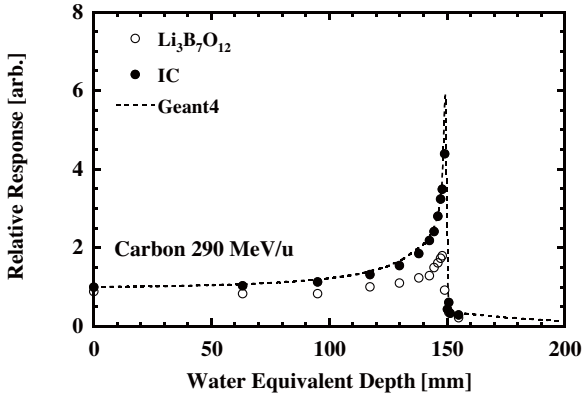


Figure 9. Comparative plots of relative dose distribution of carbon ion beam against water equivalent depth, measured with $Li_3B_7O_{12}$:Cu TL phosphor and with an ionization chamber (IC). A dotted curve denotes a simulation result with Geant4.

線の種類により蛍光効率の低下の程度が大きく異なることがわかる．一方で，熱蛍光体の種類やその Glow ピーク特有の性質として，高い LET 領域の粒子線に対して蛍光効率の低下の程度が小さいもの報告されている[8]．Figure 7 に様々な粒子線に対する Al_2O_3 (Chiba Ceramic Mfg. CO, Ltd. A8) のメインピーク成分の蛍光効率を示す．約 0.5 keV/μm から約 100 keV/μm までの範囲で蛍光効率の変化が 10 % 以下であることがわかる．これらの粒子線に対する熱蛍光体の蛍光効率の変化をマイクロドジメトリックなモデルを利用して説明しようとした報告もあるので参照されたい[9–11]．

6　粒子線治療への応用研究

6.1　粒子線治療における線量分布測定の問題点と熱蛍光線量計の応答

現在，陽子線や炭素線を用いた粒子線治療が進められており，腫瘍への線量集中性が高く，正常組織への影響が小さいなど高い治療効果が期待されている．適切な治療を行うために患者への照射を行う前に様々な方法により線量やその分布の測定が行われている．このような粒子線の線量測定では電離箱線量計が使用されることが一般的となっている．電離箱線量計は高い精度により線量を測定することが可能であるが，線量分布を測定するためにはいくつかの課題がある．1 つの電離箱線量計を用いて測定範囲を走査する方法では測定に非常に多くの時間を要することが問題となり，多列に電離箱線量計を設置する方法では十分な空間分解能を得ることができないことが問題となるなど，日々の粒子線治療の QA（Quality Assurance）業務の負担が大きくなっているのが実態である．

安価で小型化可能な熱蛍光体を利用して粒子線の線量分布が適切に測定できれば有用なツールの一つとなる．さらに近年では 2 次元状に作成した熱蛍光体の蛍光分布を CCD などの 2 次元光検出器を利用して高分解能に線量分布を測定することが可能であり，粒子線の線量分布測定への応用が期待される[12]．しかしながら前述したように蛍光型の線量計の多くが高 LET 領域でのクエンチングを引き起こすため，特に重粒子線ではブラックピーク付近で応答が低下してしまうため適切な線量を評価することが難しい．Figures 8，9 に陽子線，炭素線の水中深度線量分布を熱蛍光線量計と電離箱で測定した例を示す．陽子線に対して熱蛍光線量計は比較的適切な線量分布を測定できているが，炭素線に対してはブラックピーク付近で電離箱線量計の 20 % 程度の応答となっていることがわかる．また，放射線治療では水吸収線量を求めるため，検出器素材の水等価性（組織等価性）も重要視される．

6.2　グロー曲線の LET 依存性を利用した補正法

熱蛍光体の高 LET 領域での蛍光効率の低下を補正することにより，粒子線の線量分布の適切な測定が

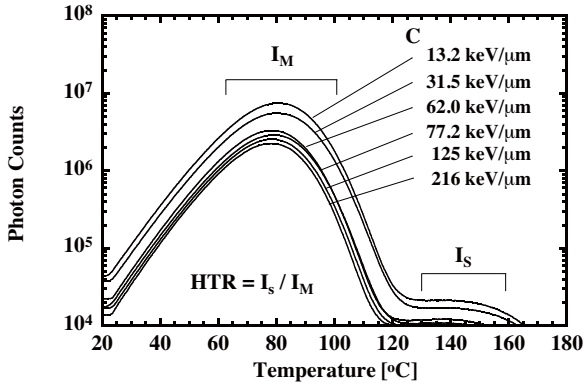


Figure 10. Change in glow curve of $Li_3B_7O_{12}$:Cu phosphor irradiated with carbon ion beam of varying LET.

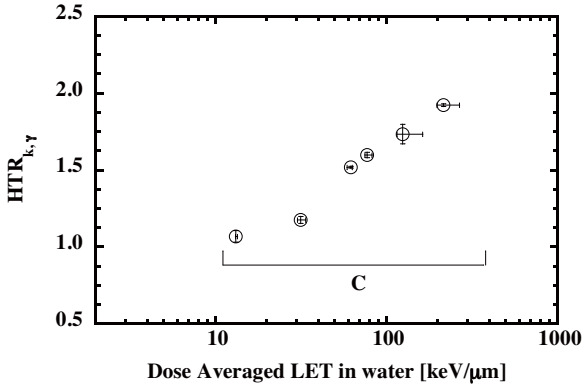


Figure 11. LET dependence of the ratio ($HTR_{k,\gamma}$) between HTRs of $Li_3B_7O_{12}$:Cu irradiated with carbon ion beam and with gamma ray.

可能となると期待される．これまでに熱蛍光体のグロー曲線の形状が LET によって異なることが報告されており，この特性を応用して高 LET 領域の蛍光効率の低下を補正する方法が提案されている[13–15]．この方法では複数のグローピークを持つ熱蛍光に対してのグローピークの発光量比を HTR（High Temperature peak Ratio）として定義し，LET との相関を求めている．この相関を用いて測定した HTR から LET を推測し，蛍光効率を補正するという手法である．我々は組織等価熱蛍光体 $Li_3B_7O_{12}$ に対して本手法を適用し，粒子線の線量分布測定に応用することを検討している．さまざまな LET の炭素線に対する組織等価熱蛍光体 $Li_3B_7O_{12}$ のグロー曲線の測定例を Fig. 10 に示す．Figure 10 中のグロー曲線の高温領域の発光量 I_S とメインピークの発光量 I_M から HTR を算出することができる．ガンマ線を照射した際の HTR と炭素線を照射した際の HTR の比 $HTR_{k,\gamma}$ と LET の関係を Fig. 11 に示す．このように $Li_3B_7O_{12}$ のグロー曲線を解析することにより照射された炭素線の LET を推定することができる可能性があり，高 LET 領域の蛍光効率の低下を補正できると可能性がある[16]．このようなグロー曲線の変化がどのような機構により生じているのかを調べていくことも課題である．

7　まとめ

熱蛍光線量計は線量依存性や線質依存性など様々な特性をもっており，線量測定に利用するためには線量の範囲や補正などを適切に考慮しなければならない．一方、筆者らが行っているような非常に遅い昇温速度でグロー曲線を測定すると，積算型の線量計でありながら多くの情報を得ることができる．古くから利用されている熱蛍光線量計だがまだまだ多くの応用法について可能性を秘めている．

〈参 考 文 献〉

1) R. Boyle, Experiments and Considerations Touching Colours, Royal Society, 413 (1664).
2) F. Daniels, C. A. Boyd, D. F. Saunders, Science, 117 (1953) 343.
3) 眞正浄光, 熱蛍光体による放射線イメージング, 光アライアンス, 24 (2013) 26.
4) J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A184 (1945) 366.
5) 日本医学物理学会編 :外部放射線治療における吸収線量の標準測定法 (標準測定法 01), 通商産業研究社. (2002).
6) P. Christensen, L. Botter-Jensen, B. Majborn, Appl. Radiat. Isot., 33 (1982) 1035.
7) T. Berger, M. Hajek, Radiat. Meas., 43 (2008) 126.
8) Y. Koba, W. Chang, K. Shinsho, S. Yanagisawa, G. Wakabayashi, K. Matsumoto, H. Ushiba, T. Ando, Sensor. Mater., 28 (2016) 882.
9) P. Olko, Radiat. Meas., 41 (2007) S57.
10) P. Olko, P. Bilski, W. Gieszczyk, L. Grzanka, B. Obryk, Radiat. Meas., 46 (2011) 1349.
11) Y. S. Horowitz, O. Avila, M. Rodriguez-Villafuerte, Nucl. Instrum. Meth. B, 184 (2001) 85.
12) K. Shinsho, Y. Kawaji, S. Yanagisawa, K. Otsubo,

Y. Koba, G. Wakabayashi, K. Matsumoto, H. Ushiba, Appl. Radiat. Isot., 111 (2016) 117.
13) T. Berger, M. Hajek, M. Fugger, N. Vana, Radiat. Prot. Dosim., 120 (2006) 361.
14) P. Bilski, Radiat. Meas., 45 (2010) 42.
15) P. Bilski, M. Sądel, J. Swakoń, A. Weber, Radiat. Meas., 71 (2014) 39.
16) W. Chang, Y. Koba, S. Fukuda, G. Wakabayashi, H. Saitoh, K. Shinsho, J. Nucl. Sci. Technol., 53 (2016) 2028.

〈著 者 略 歴〉

眞正 浄光： 平成 18 年 立教大学理学研究科化学専攻 博士課程後期課程修了 博士（理学）取得，平成 18 年 立教大学先端科学計測研究センターポストドクトラルフェロー，平成 21 年 首都大学東京 健康福祉学部 放射線学科 助教，首都大学東京大学院 人間健康科学研究科 放射線科学域 助教，平成 24 年 首都大学東京 健康福祉学部 放射線学科 准教授（現在にいたる），首都大学東京大学院 人間健康科学研究科 放射線科学域 准教授（現在にいたる），専門：放射線化学，放射線計測，趣味：ゴルフ．

古場 裕介： 平成 22 年 九州大学大学院工学府エネルギー量子工学専攻 博士課程後期課程修了 博士（工学）取得，平成 22 年 放射線医学総合研究所 重粒子医科学センター 研究員，平成 26 年 放射線医学総合研究所 医療被ばく研究プロジェクト 研究員，平成 27 年 首都大学東京 客員准教授（現在にいたる），平成 28 年 量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所 放射線防護情報統合センター（現在にいたる），専門：医学物理，放射線計測，線量評価，趣味：ジョギング，キャンプ．

とぴっくす

半導体フォトカソードの産業技術への展開を目指した研究開発と事業化

名古屋大学シンクロトロン光研究センター / Photo electron Soul Inc.
西谷 智博

Photocathodes using III-V semiconductors with a negative electron affinity surface (semiconductor photocathodes) have played important roles as highly spin-polarized electron sources in several fields of fundamental science. Semiconductor photocathodes have become technologically advanced in the field of high-energy accelerators. Semiconductor photocathodes have versatile beam performance in that the beam current and emission area are tunable by adjusting the laser power and size, the beam structure is given a pulse profile by using pulsed laser irradiation, and a spin-polarized electron beam is generated by circularly polarized laser irradiation. Thus, semiconductor photocathodes provide a quality electron source for not only high-energy accelerators but also applications such as electron microscopy, processing, inspection and 3D printing.

Keywords: photocathode, III-V semiconductor, NEA surface

1 はじめに

半導体フォトカソードは，浜松ホトニクス株式会社の光電面技術で代表されるように，半世紀以上に渡り，医学，エネルギー，資源，環境から情報・通信など幅広く実業界の発展に貢献している．また，学術の発展においても，その光電面を用いた光電子増倍管や半導体検出器技術は，3 度のノーベル物理学賞受賞（2002 年受賞のニュートリノ観測装置カミオカンデ，2013 年受賞のヒッグス粒子の発見に貢献した大型ハドロン衝突型加速器，2015 年のニュートリノに質量があることを突き止めたスーパーカミオカンデ）に重要な役割を果たしている．

他方で，電子ビームデバイスとしての半導体フォトカソードは，1990 年代から主に高エネルギー加速器分野でスピン偏極した電子ビームによる素粒子実験[1] や高密度な短パルスビームの電子源として赤外自由電子レーザー発生[2] などに貢献してきた．2005 年以降，電子ビーム源としての半導体フォトカソードは，加速器分野以外への技術応用が開始され，これまでに GaAs 系半導体フォトカソードを用いたスピン偏極低エネルギー電子顕微鏡[3] により，タングステン上のコバルト試料の磁区構造観測に世界で初めて成功している．また，電子顕微鏡内の氷結試料の熱ドリフトや液中試料のブラウン運動など“動く”試料のブレのない撮像を可能にするパルスフォトカソード電子顕微鏡の開発が進んでいる[4]．これまでに，この開発では，InGaN 半導体フォトカソードからのパルス電子ビームにより，意図的に動かした試料ホルダーのブレのないショット撮像に成功している．

半導体フォトカソードは，パルス構造やスピン偏極電子ビームの発生のみならず，放出される電子が室温エネルギーのエネルギー分散を持つことが明らかになり，[5] 冷陰極型のフィールドエミッタと同等かそれ以上の高い単色性を持った高輝度電子源としても有望になっている．このようなスピン偏極やパルスビーム構造，高輝度性などの半導体フォトカソードからの多彩かつ高度な電子ビームの生成は，半導体材料や機能性表面材料，励起光源を用途に合わせて組合せることにより実現可能となる．すなわち，半導体フォトカソードが加速器分野だけでなく，多様な用途の電子ビームの提供により，様々な分野で既存を超える次世代の産業技術を創出することが期待できる．

しかしながら，半導体フォトカソードは，このような高度かつ多彩な性能を持つ一方で，機能性表面として，原子層レベルで形成する負電子親和力表面（Negative Electron Affinity: NEA 表面）を用いているため，その

Electron Beam Source using Semiconductor Photocathodes for Industrial Technologies and its Commercialization
Tomohiro Nishitani (*Nagoya University Synchrotron Radiation Research Center / Photo electron Soul Inc.*),
〒464–8603 愛知県名古屋市千種区不老町
TEL: 052–747–6565, FAX: 052–747–6563,
E-mail: t.nishitani@nusr.nagoya-u.ac.jp

表面の劣化にともない，量子効率が低下するという寿命問題を抱える．それゆえ，その機能性表面の高耐久化，すなわち長時間維持するNEA表面の研究・開発が半導体フォトカソードの産業技術への拡大の鍵を握っている．

2　半導体フォトカソードからの電子放出

半導体フォトカソードは，負の電子親和力表面（NEA表面）を利用している．半導体フォトカソードからの電子ビーム生成は，Fig. 1に示すように，半導体へ励起光を入射し電子を価電子帯から伝導帯へ励起する励起過程，伝導帯へ励起された電子が表面へと拡散する拡散過程，表面まで到達した電子が表面障壁をトンネルし，真空中へ脱出する脱出過程の3ステップモデルで説明できる[6,7]．

半導体フォトカソード上にNEA表面状態を作るために次のようなプロセスが必要である．p型半導体の表面では，フェルミ準位のピンニングによりバンドが低エネルギー側へ曲がるバンドベンディング現象が発生する．それにともない，半導体表面の真空準位はバンドベンディングの量（ϕ_b）だけ押し下げられている状態になる．この半導体にセシウムと酸素を交互に付加させると，表面の真空準位はさらに押し下げられる（押し下げられる量をϕ_dとする）[8]．この時，半導体の表面電子親和力χ_{eff}は式(1)で表され，伝導帯底より真空準位が低いポテンシャルエネルギー状態（$\chi_{eff} < 0$）であるとき，負の表面電子親和力状態が成立する[9]．

$$\chi_{eff} = \chi - \phi_d - \phi_b \tag{1}$$

NEA表面の作成方法は，超高真空中で半導体表面を清浄化した後に，半導体へ光照射しながら，半導体から発生する光電流が最大になるようにセシウム蒸着と酸素を交互に付加する経験的手法（Fig. 2）を用いている．NEA表面状態の良否の判定方法は，入射光子数に対する真空に取り出した電子数の割合（量子効率，Quantum Efficiency）を指標としている．

このような半導体上のNEA表面を構成するセシウムや酸素の結合状態など基礎的理解はまだ十分に得られていない．その表面状態のモデルとして，Fig. 3に

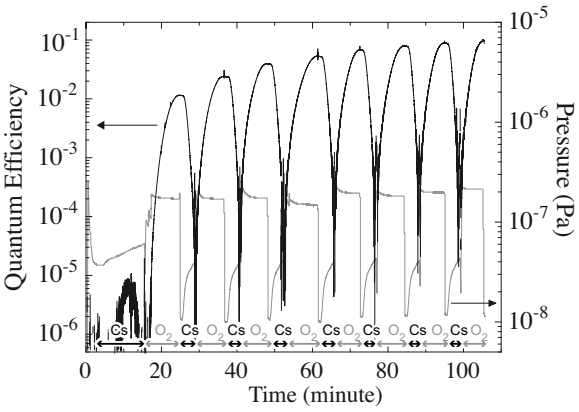


Figure 2.　Time evolution of quantum yield of a GaAs semiconductor during surface treatment by alternatively depositing cesium and oxygen in ultra high vacuum.

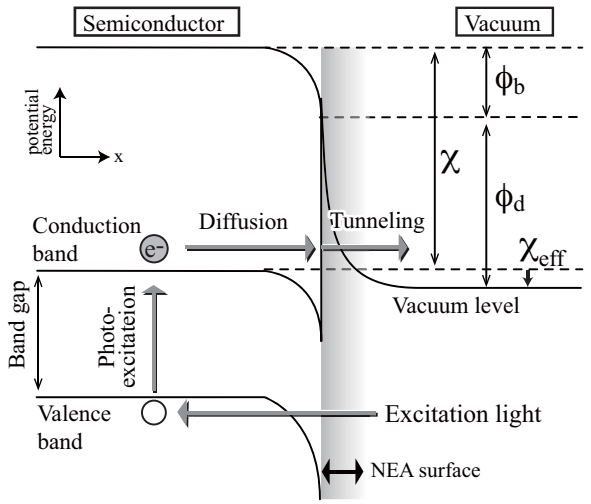


Figure 1.　The potential structure around a surface of a p-type III-V semiconductor with an NEA surface.

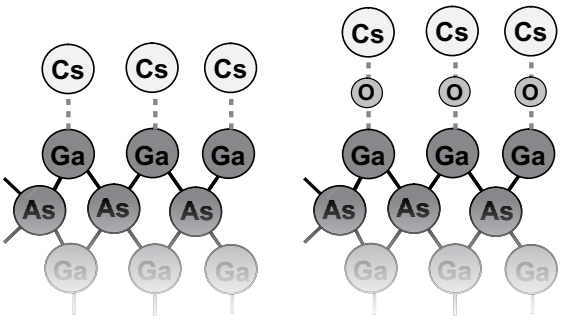


Figure 3.　The NEA-surface diagram on a GaAs semiconductor that assumes electric dipole formed by cesium and gallium atoms.

示すような原子層厚レベルのセシウムとガリウム原子による電気双極子状態（ダイポールモデル）が提案されている[10–12]．既存技術の半導体フォトカソードとして利用される GaAs 系半導体上の NEA 表面は，微量な H_2O，CO_2 等の残留ガスで劣化するため，処理と維持には，超高真空の真空度が必要である[13,14]．

3　材料特性を生かした半導体フォトカソードの NEA 状態の長寿命化

標準的な半導体フォトカソードとして用いられる GaAs 半導体では，超高真空においても H_2O や CO，CO_2 などの残留ガスの吸着により量子効率が劣化する．さらには，残留ガス主成分が水素となる良質な超高真空条件ですら，電子ビームによりイオン化された水素の半導体フォトカソード表面への逆流によって量子効率が劣化することも明らかになっている．ここでは半導体フォトカソードの NEA 表面の寿命問題の本質的な解決策として，半導体材料の特性を生かした長寿命化の取組を紹介する．

半導体フォトカソードの量子効率性能の低下は，表面の劣化にともなう ϕ_d の減少により引き起こされる．半導体フォトカソード上の NEA 状態を長時間維持するためには，表面の劣化を抑制（ϕ_d の減少抑制）する方法だけでなく，小さい電子親和力（χ）を持ち，大きな表面バンドベンディング量（ϕ_b）を実現可能な半導体が NEA 状態（$\chi_{eff} < 0$）の長時間維持に適している．小さい電子親和力を持つ半導体として，既存技術である GaAs 半導体（$\chi = 4.07$ eV）よりも小さい電子親和力を持つ AlGaAs（$\chi = 3.76$ eV，Al 混晶比 = 0.28）を用いた半導体フォトカソードが開発され，GaAs 半導体に比べ 10 倍以上長い寿命を達成している[15]．

一方，大きな表面バンドベンディング量を実現するには，次のように説明できる大きなバンドギャップを持つ半導体が適している．GaAs 半導体では p ドーピングを施すことで半導体内部のフェルミレベルは価電子帯上端の数十 meV 上に形成される．一方で表面に理想的なダングリングボンドが生じると，その表面準位は，結合軌道（伝導帯）と反結合軌道（価電子帯）の中間辺りに存在する．半導体内部のフェルミ準位が，この表面準位にピン止めされるため，表面バンドベンディング量（ϕ_b）は，理想的にはバンドギャップの 1/2 程度になる．それゆえ，大きな表面バンドベンディング量を実現するには，大きなバンドギャップを持つ半導体が適していると考えることが出来る．

筆者は，大きなバンドギャップを持つ半導体として，青色半導体で代表される GaN 系半導体に着目し，p 型ドーピングの GaN，InGaN 半導体を用いたフォトカソードを開発した[16]．Figure 4 および Fig. 5 に示す通り，3×10^{-8} Pa と 5×10^{-9} Pa の 2 つの超高真空条件下で，p-GaAs と p-GaN，p-InGaN 半導体フォトカソードサンプルのそれぞれを表面活性化の処理直後からの量子効率の劣化が測定された．3×10^{-8} Pa におけるそれぞれの寿命は，GaAs で 6 時間，InGaN で 42 時間，GaN で 101 時間であり，バンドギャップが大きくなるにつれ寿命が長くなっている．5×10^{-9} Pa の真空環境での寿命評価にいたっては，GaAs が 30 時間の寿命であるが，InGaN，GaN ともに 300 時間以上に渡り量子効率が劣化していない．これらの実験結果から，GaAs，InGaN，GaN サンプルのバンドギャップの大きさの順で寿命は長く，AlGaAs を用いた半導体フォトカソードに比べても，同等以上の寿命性能を達成している．

4　電子銃装置

これまでの半導体フォトカソードは，スタンフォード線形加速器，ジェファーソン研究所の CEBAF や FEL などの大型の高エネルギー加速器で利用されてきた背景から，半導体フォトカソードを搭載した電子銃は，全長数メートルで総重量数百キログラムと大型装置となり，コンパクト化や低コスト化のインセンティブが小さかった．しかしながら，半導体フォトカソード電子ビーム源の電子顕微鏡技術における有用性が実証され，より幅広い産業技術への展開が期待されるにつれ，その電子銃装置のコンパクト化と低コスト化が課題になっている．

電子銃装置のコンパクト化と低コスト化の鍵は，半導体フォトカソードの高耐久化と半導体フォトカソード上の機能性表面の活性化から電子ビーム生成までのプロセスの簡略化にある．

4.1　半導体フォトカソードの高耐久化による低コスト化

半導体フォトカソードの高耐久化は前節でも述べたとおり，従来技術で用いられる GaAs 半導体に対して GaN 系半導体は同じ真空度中で保持した際に寿命性能が一桁以上高い．このことは電子銃装置における排気ポンプの低コスト化に直結する．GaAs 半導体が 3×10^{-9} Pa の真空下での保持で 30 時間の寿命であるのに対して，InGaN 半導体フォトカソードでは 5×10^{-8} Pa で寿命が 42 時間である．すなわち，GaN 系

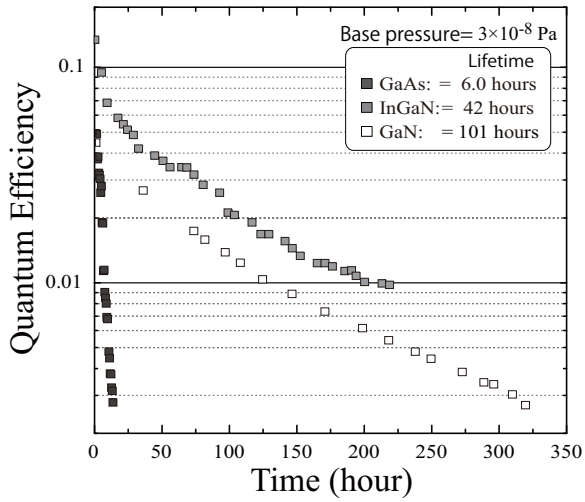


Figure 4. Decrease in quantum yield of photocathodes using GaAs, InGaN and GaN in base pressure of 3×10^{-8} Pa. Lifetimes of GaAs, InGaN and GaN are 6.0 hours, 42 hours and 101 hours respectively.[16,17]

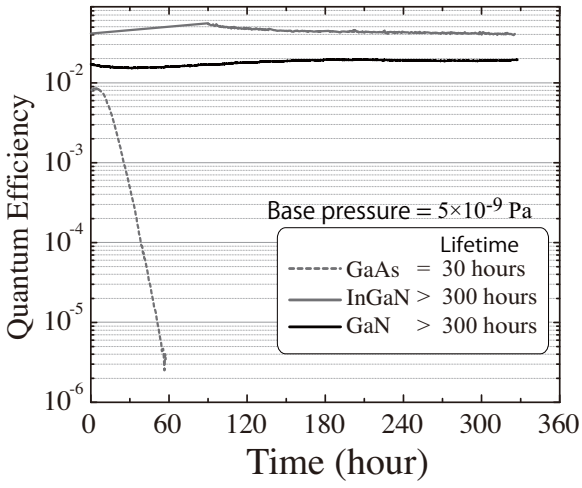


Figure 5. Decrease in quantum yield of photocathodes using GaAs, InGaN and GaN in base pressure of 5×10^{-9} Pa. Lifetime of GaAs is 30 hours. Quantum efficiency of InGaN and GaN are maintained the initial value over 300 hours.[16,17]

半導体フォトカソードを搭載した電子銃装置は，GaAs 半導体フォトカソードよりも一桁低い排気性能で同等の機能性表面の保持能力を有すると言える．ジェファーソン研究所の FEL で用いられる GaAs 半導体フォトカソードの電子銃装置では，10^{-10} Pa オーダーの極高真空を実現しており，平均電流がミリアンペアオーダーの電子ビーム放出で 50 時間以上の寿命を達成している．しかしながら，その極高真空を実現するために，排気性能がおよそ 8000 L/s の真空ポンプシステムを採用しており，真空ポンプだけでも数千万円の金銭的コストがかかっていると推察される．

4.2 半導体フォトカソード上の機能性表面活性化プロセスの簡略化

半導体フォトカソード電子銃では，半導体上に NEA 表面の活性化と表面機能の保持のために超高真空環境が必要条件となる．また，電子銃内で NEA 表面活性化のセシウム蒸着を行うと，電極材そのものの仕事関数を低下させてしまうため，加速電圧印加の際に電界放出暗電流が発生する．それゆえ，従来の半導体フォトカソード電子銃は，機能性表面活性化装置と電子銃装置がゲートバルブを介して分けられており，さらにこれら装置間を半導体フォトカソードが搬送される複数の装置からなるシステム形態をとっている．

このような従来型の半導体フォトカソード電子銃システムでは，NEA 表面活性化時のセシウムが電極に付着することがない他，半導体基板の交換をシステム全体の超高真空を保持したまま行えるメリットを持つ．しかしながら，NEA 表面活性化と電子銃が分けられたシステムでは，それぞれの装置に排気ポンプが必要となるだけでなく，装置間を半導体フォトカソードが搬送されるシステムを含めると，システム全体のサイズは数メートルで重量も数百キログラムにもなる．これを汎用の電子顕微鏡などで利用される熱陰極や電界放出型陰極を搭載した電子銃装置と比べると，コスト・サイズ・重量ともに数倍以上となり，半導体フォトカソードの加速器以外への応用の拡大に対するボトルネックとなっている．

筆者は，半導体フォトカソード電子銃のコンパクト化と低コスト化に向けた解決策として，電子銃が NEA 表面活性化の機能を有し，かつセシウムの蒸着が抑制される電極構造を考案した．このような構造を取り入れ名古屋大学で開発したコンパクト半導体フォトカソード電子銃を Fig. 6 に示す．本電子銃は，暗電流が 1 nA 以下の状態で 50 時間以上安定に 50 keV の電子ビーム生成を実現した．

このようなコンパクト化の取り組みによって，既存の 100 kV クラスの電子顕微鏡への半導体フォトカソード電子銃の搭載が可能となった．名古屋大学理学

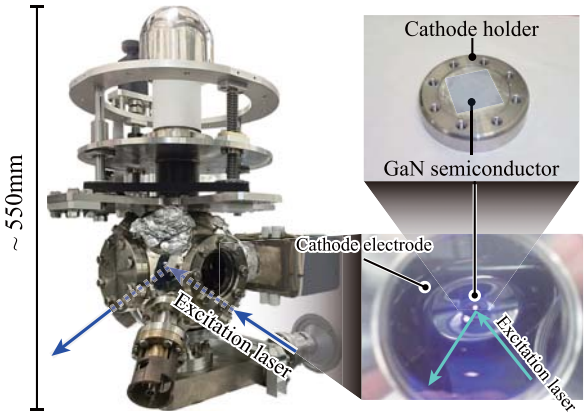


Figure 6. The compact photocathode electron gun developed in Nagoya University.

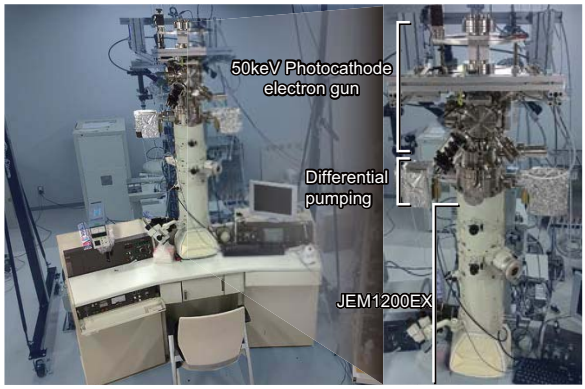


Figure 7. Transmission electron microscope (JEM1200EX) with the compact photocathode electron gun.

研究科生命理学センター所有の電子顕微鏡（日本電子株式会社製 1200EX）の既存の熱陰極電子銃と置換して半導体フォトカソード電子銃を搭載した例を Fig. 7 に示す．

また，Photo electron Soul Inc. から電子顕微鏡のような観測技術だけに留まらず，電子線描画装置や 3 D プリンタなどの加工技術向けをも応用対象とした小型半導体フォトカソード電子銃がリリースされるにいたっている．

5 電子ビーム源の事業化

産業用電子ビーム技術の熱陰極に続き，電界放出型エミッタが登場しておよそ 40 年が経つ．今日における時間分解電子顕微鏡や金属 3 D プリンタなどの目覚しい発展は，多彩な性能を持つ新たな電子ビーム技術の実現とその急速な発展を促している．それゆえ筆者は，研究開発の最大化の方法として，電子ビーム源の事業化に着手した．

ここでは筆者が半導体フォトカソードを用いた電子ビーム源の事業化を目指し，起業するまでに得た機会や経験を述べる．

5.1 研究開発型スタートアップの起業

筆者は，鈴木孝征氏（博士（農学），Photo electron Soul Inc. CEO）と共に電子ビーム源の事業化として名古屋大学発ベンチャー企業である Photo electron Soul Inc. 設立（2015 年 7 月設立）に携わってきた．本企業は，“光電子ビームで未知の世界をみる・つくる” をスローガンとして，電子源素子・電子銃の研究・開発と製造・供給を事業とし，数年という短期間で急成長する研究・開発型のスタートアップを目指している．筆者は，この起業にいたるまでの 3 年間で，当時名古屋大学産学連携部に所属していた鈴木孝征氏と企業へのライセンスを通して，電子ビーム源の産業技術への展開を進めていた．この過程で我々は，産業界へ電子ビーム技術を売り込むにあたって，技術の優位性や革新性だけでは受けいれられないことに気づいた．その原因を深掘りするために参加した NEDO Technology Commercialization Program（TCP）では，技術の事業化の知識や機会が得られただけでなく，起業のきっかけとなった．TCP は，技術を基に起業して事業を大きく拡大させたいと考えている起業家，起業家予備群，起業意識のある研究者等を支援プログラムである．本プログラムは，単に起業家育成のためではなく，事業化までの一連の知識が得られ，投資を呼び込むためのプレゼン技術などの研修も含まれる．そのため，投資家など専門外の方が学術の研究・開発の成果に興味を持ってもらえる技術も修得できる機会にもなると思われる．

我々はこのプログラムを通して，技術の革新性が高いほど，企業がライセンスと同時に，市場規模や成長性，競合他社などの調査，事業モデル策定，試作・製品化や知財戦略などの多くの負担を引き受けなければならないと理解するようになった．特に電子源のような放射線技術は，様々な産業の基盤となっていることから，企業は長期的視点で考えなければならず，新しい技術の導入が容易ではないだけでなく，研究・開発の成果が最大限引き出されるとは限らない．そこで筆者

は，研究・開発の成果の事業化として，鈴木氏と共に起業を選択した．その理由は，ベンチャー企業が既存の企業の新しい技術を導入する際の負担を担うだけでなく，自ら起業することによってこれまでの研究・開発の成果を最大限に引き出せると考えたからである．

5.2 研究開発型大学発ベンチャーによる事業モデル

筆者は，Fig. 8 に示すような、アカデミアと研究開発型ベンチャー企業、製品の製造を担うファウンドリの 3 者で形成される体制の実現を目指している．この体制は、特に放射線を用いた技術のような時間やコストがかかる事業に対して適している．アカデミアは成果やノウハウをベンチャー企業（VB）へライセンスし，VB はマーケティングの結果と照らし合わせながらコア技術がよりインパクトの強い応用先を峻別し，市場へ素早く投入するためにファウンドリと共にコア技術に特化した試作・製品化を行う．アカデミアはロイヤリティとして研究開発の活動へ還元されるだけでなく，VB を介して市場からコア技術の評価が得られ，次なる解決すべき課題や新たな課題を効率的に見いだすことも可能となる．一方で，VB やファウンドリにとっても製品の不具合など修正が発生した場合，アカデミアは様々な分野の研究者や高度な分析技術・機器を持つため，担当の研究者を介した多角的な解決策を素早く打ち出すことが可能である．この体制が機能するためには，アカデミア・VB・ファウンドリの 3 者が接触頻繁であることが不可欠である．例えば大学の研究室ミーティングなどにも VB やファウンドリが参加し，コア技術の理解や市場の動向の共有，製品化の実現性などの議論を日頃の活動として行うことが良いと思われる．

筆者は，投資家などへのプレゼンは，技術の詳細に立ち入り過ぎず，研究・開発の成果を最大限引き出した時どれほど大きな課題が解決されるのか，またその成果がもたらす未来への想像が必要であると考える．一方で，科学に基づく学術研究や基盤研究とその成果の事業化には切り分けとバランスが必要である．

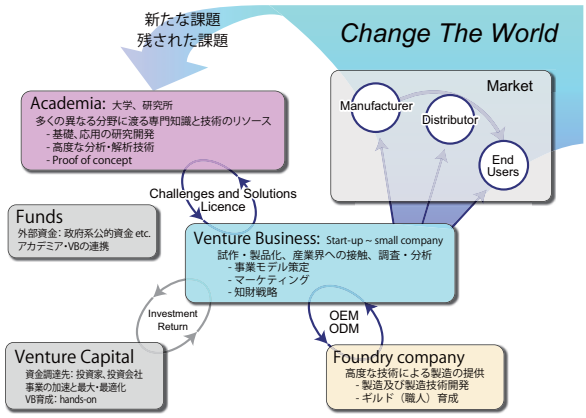


Figure 8. Organizational interactions involving universities, venture companies and foundries that result in successful commercialization of research and technology for survival in competitive markets.

6 終わりに

半導体フォトカソードの研究・開発は，半導体の設計や評価，材料や表面処理，またその周辺を支えるレーザーや電子銃，超高真空の技術要素など，分野を超えた融合領域であり，その技術の向上や現象の解明には，異分野間の連携が必要不可欠である．半導体フォトカソードを用いた電子ビーム源の産業技術への展開は，放射線技術の事業化の一つの良いモデルになることを期待している．

〈謝　辞〉

半導体フォトカソード電子ビーム源技術は，故中西彊教授を中心としたグループが，四半世紀以上，研究・開発に取り組み，その道を切り開いた分野である．本書で紹介した AlGaAs 半導体フォトカソードは，あいちシンクロトロン光研究センターの竹田美和所長と名古屋大学シンクロトロン光研究センターの田渕雅夫教授との共同開発の成果である．GaN 系半導体フォトカソードは，名古屋大学未来材料・システム研究所の天野浩教授と本田善央准教授との共同研究開発による成果である．半導体フォトカソード電子源装置 2 号機は，独立行政法人理化学研究所の仁科加速器センターの延與秀人センター長の協力の元で開発したプロトタイプ電子銃のロードロック式半導体フォトカソード電子銃の設計が活かされている．また，コンパクト半導体フォトカソード電子銃装置は文部科学省“地域イノベーション戦略支援プログラム”の助成を，コンパクトフォトカソード電子銃を搭載した電子顕微鏡は科学技術振興機構（JST）の“先端計測分析技術・機器開発プログラム”の助成を受け開発したものである．

〈参 考 文 献〉

1) SLD Collaboration, Phys. Rev. Lett., 70 (1993) 2515.

2) G. R. Neil, C. L. Bohn, S. V. Benson, G. Biallas, D. Douglas, H. F. Dylla, R. Evans, J. Fugitt, A. Grippo, J. Gubeli, R. Hill, K. Jordan, R. Li, L. Merminga, P. Piot, J. Preble, M. Shinn, T. Siggins, R. Walker, B. Yunn, Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 662.
3) JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム，平成 17 年要素技術開発採択課題：スピン偏極電子源，チームリーダー中西 彊，平成 22 年要素技術開発採択課題：実用三次元スピン回転偏極電子ビーム装置の開発，チームリーダー越川 孝範，
http://www.jst.go.jp/sentan/saitaku/
4) JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム，平成 26 年要素技術開発採択課題：高速 1 ショット観測を実現するフォトカソード電子源の開発，チームリーダー 西谷 智博，
http://www.jst.go.jp/sentan/saitaku/H26y.html
5) D. A. Orlov, U. Weigel, D. Schwalm, A. S. Terekhov, A. Wolf, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip., 532 (2004) 418.
6) W. E. Spicer, A. Herrera-Gomez, Modern theory and applications of photocathodes, SLAC-PUB-6306 (1993).
7) W. E. Spicer, Phys. Rev., 112 (1958) 114.
8) W. E. Spicer, Appl. Phys., 12 (1977) 115.
9) N. Takahashi, S. Tanaka, M. Ichikawa, Y. Q. Cai, M. Kamada, J. Phys. Soc. Jpn., 66 (1997) 2798.
10) C. Y. Su, W. E. Spicer, I. Lindau, J. Appl. Phys., 54 (1983) 1413.
11) A. H. Sommer, H. H. Whitaker, B. F. Williams, Appl. Phys. Lett., 17 (1970) 273.
12) A. Era, M. Tabuchi, T. Nishitani, Y. Takeda, J. Phys. Conf. Ser. 298 (2011) 012012.
13) H. Iijima, M. Kuriki, Y. Masumoto, Proceedings of International Particle Accelerator Conference (2011) 3158.
14) N. Chanlek, J. D. Herbert, R. M. Jones, L. B. Jones, K. J. Middleman, B. L. Militsyn, J. Phys. D: Appl. Phys., 47 (2014) 055110.
15) T. Nishitani, R. Hajima, H. Iijima, R. Nagai, M. Sawamura, N. Kikuzawa, N. Nishimori, E. Minehara, M. Tabuchi, Y. Noritake, H. Hayashitani, Y. Takeda, Proceedings of International Free Electron Laser Conference (2006) 319.
16) T. Nishitani, M. Tabuchi, H. Amano, T. Maekawa, M. Kuwahara, T. Meguro, J. Vac. Sci. Technol. B, 32 (2014) 06F901.
17) EB 技術を利用した材料創製と応用展開，鷲尾方一，前川康成 (Eds.)，シーエムシー (2016).

〈著 者 略 歴〉

西谷 智博：2015 年 名古屋大学 新分野創成研究ユニット ユニットリーダー，兼，Photo electron Soul Inc. 取締役技術担当（ともに現職），2011 年 名古屋大学シンクロトロン光研究センター 特任講師，2009 年 独立行政法人理化学研究所 延與放射線研究室 基礎科学特別研究員，兼，協力研究員，2007 年 独立行政法人理化学研究所 ビームアプリケーションチーム 基礎科学特別研究員，2006 年 独立行政法人日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 博士特別研究員，2004 年 日本原子力研究所 関西研究所 光量子科学研究センター 博士特別研究員.

とぴっくす

抗酸化物質エダラボンによる活性酸素除去および DNA 酸化損傷の化学的修復

日本原子力研究開発機構　端 邦樹*
中国科学技術大学　林 銘章
量子科学技術研究開発機構　横谷 明徳, 藤井 健太郎
東京大学　山下 真一
大阪大学　室屋 裕佐
日本アイソトープ協会　勝村 庸介

Reactivity of edaravone (3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one), which is known to show high antioxidative properties, with oxidative species, such as hydroxyl radical ($^{\bullet}OH$) and azide radical ($N_3^{\bullet}$), was investigated by a pulse radiolysis experiment, and generation behavior of edaravone radicals produced through these reactions were observed. It was shown that OH-adducts are produced by the reaction with $^{\bullet}OH$ in contrast to the other oxidative radicals, which react with edaravone by an electron transfer reaction. Chemical repair properties of edaravone against DNA lesions produced by reactions of DNA with oxidative species were also investigated by a pulse radiolysis experiment with deoxyguanosine monophosphate (dGMP) and a γ-radiolysis experiment with plasmid DNA solutions. It was observed that edaravone reduced dGMP radicals just after produced in a dilute aqueous solution. As a result of the experiment with plasmid DNA solutions, it was also found that edaravone inhibited some base lesions more effectively than single strand breaks. These results show that edaravone may protect living system from oxidative stress, such as radiation, by not only scavenging oxidative species but also reducing precursors of DNA leisons.

Keywords: antioxidant, edaravone, reactive oxygen species, chemical repair, DNA damage

Reactivity of an antioxidant, edaravone, with reactive oxygen species and its chemical repair properties against oxidative damage on DNA

Kuniki Hata* (*Japan Atomic Energy Agency*), Mingzhang Lin (*University of Science and Technology of China*), Akinari Yokoya and Kentaro Fujii (*National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*), Shinichi Yamashita (*The University of Tokyo*), Yusa Muroya (*Osaka University*), Yosuke Katsumura (*Japan Radioisotope Association*),
〒319–1195 茨城県那珂郡東海村白方 2–4
TEL: 029–282–5767, FAX: 029–282–5406,
E-mail: hata.kuniki@jaea.go.jp

1　背景

ほとんどの生物にとって酸素は生存に不可欠な物質だが，生体内で酸素が変化して生じる活性酸素（ROS：Reactive Oxygen Species）はその酸化力の高さから生体に有害な影響を与えることが知られている．ROS は $O_2^{\bullet-}$（スーパーオキシドアニオンラジカル），$^{\bullet}OH$（ヒドロキシルラジカル），H_2O_2（過酸化水素），$^1O_2$（一重項酸素）等に分類される．これらの物質は細胞内の代謝の過程で絶えず発生しており，様々な疾患に関与している．ROS は水の放射線分解でも発生し，放射線による DNA 損傷の間接作用の原因となっている．

抗酸化物質（antioxidant）は ROS が関与する様々な影響を防ぐ目的で使用される物質の総称であり，様々な産業で利用されている．ROS の毒性から生体を防御する目的でも使用されており，食品の健康成分としても知られている．代表的なものにフラボノイド等のポリフェノールやビタミン C として知られるアスコルビン酸等が挙げられる．これらの抗酸化物質は，ROS を水素引抜反応又は電子移動反応によって還元するこ

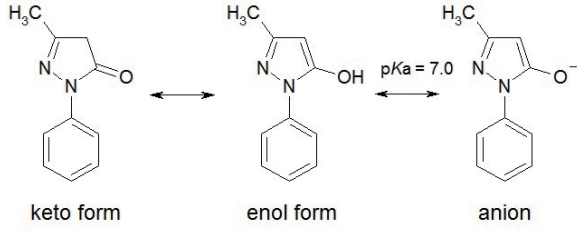


Figure 1. Chemical structures of edaravone in water[6].

とで，ROS による物質の酸化を抑制する．抗酸化物質は，このように ROS を直接除去する働きを示す一方で，ROS によって酸化された物質を還元する働きも示す．よく知られたものとして，脂質過酸化ラジカルの連鎖反応を阻害する働きがある[1]．細胞膜などを構成する脂質（LH）が ROS によって酸化された後に酸素と結合し，生じた脂質過酸化ラジカル（LOO•）が近隣の脂質を酸化することで脂質の過酸化が繰り返される．抗酸化物質は脂質過酸化ラジカルと反応し，これを還元することでその連鎖反応の進行を阻害する．また， DNA の酸化損傷に対する防護効果も期待されており，酸化損傷の初期の段階で生じる DNA 上のラジカルを還元反応によって化学的に修復する働き（chemical repair あるいは fast repair と呼ばれる）が注目されている[2,3]．

筆者らはこれまでにエダラボン（3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one）(Fig. 1) という抗酸化物質について，その抗酸化作用の要である酸化性物質との反応性に関する研究を行ってきた．エダラボンは急性脳梗塞における脳虚血時およびその後血流が再開通した時に発生する ROS を除去する目的で使用される脳保護剤である．ROS との高い反応性から放射線防護効果についても期待され，研究が行われている[4,5]．本稿では，筆者らがこれまでに明らかにしてきたエダラボンと酸化性ラジカルとの反応性について報告し，さらにエダラボンの化学的修復作用について調べた研究成果について述べる．これらの研究を通して明らかにされた，放射線等の酸化ストレスに対するエダラボンの基本的な抗酸化作用について紹介したい．

2 エダラボンと酸化性ラジカルとの反応

Figure 1 に示したように，エダラボンは水に溶解してケト-エノール互変異性を示す．また，pK_a は 7.0 であるため，アルカリ性水溶液中ではアニオンの形をとる．過酸化ラジカルとの反応を観測した既往の研究によって，エダラボンの抗酸化作用は主にアニオン型による電子移動反応によるものであると考えられてきた[7]．本研究では，水の放射線分解によって発生する主要なラジカルである •OH との反応について詳細に調べるため，パルスラジオリシス法を用いて直接的な観測を行った．

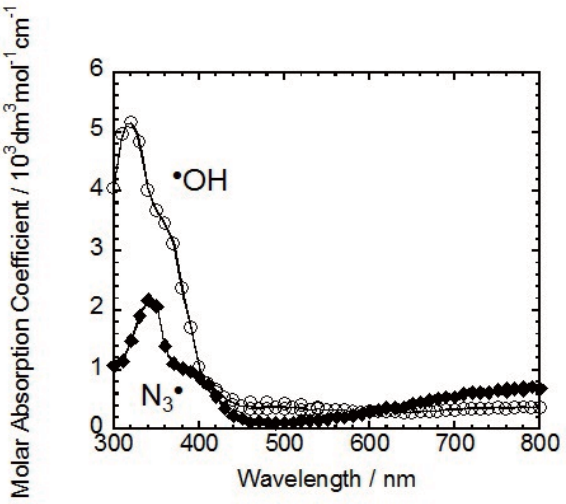


Figure 2. Transitent absorption spectra obtained at 1.5 μs after irradiation of an electron pulse to N_2O-saturated edaravone solutions. Open symbols are the result of a solution containing 1×10^{-3} mol dm^{-3} edaravone, and closed symbols are the result of a solution containing 1×10^{-3} mol dm^3 edaravone and 5×10^{-2} mol dm^{-3} NaN_3. The pH of the solutions is 9.2[8].

試料水溶液を満たした高純度石英セルにパルス幅 10 ns の電子線を照射し，発生するラジカルとエダラボンとの反応を紫外可視分光法により観測した．パルスラジオリシス法での詳細な測定体系および試料の条件については参考文献[6,8] を参照されたい．測定の対象とした酸化性ラジカルは •OH，$N_3^•$，$SO_4^{•-}$，$Br_2^{•-}$ である．$N_3^•$ 以下 3 種類のラジカルは •OH との比較のために用いており，いずれも強い酸化性を示す．•OH は水溶液に N_2O ガスを飽和させてから照射することで選択的に得ることができる[9]．一方，$N_3^•$，$Br_2^{•-}$ は，予め NaN_3 又は NaBr を水溶液に添加してから N_2O ガスを飽和することにより，•OH と N_3^- 又は Br^- との反応から得られる．$SO_4^{•-}$ を得るには $K_2S_2O_8$ およびターシャリーブタノールを添加した水溶液を Ar ガスで飽和す

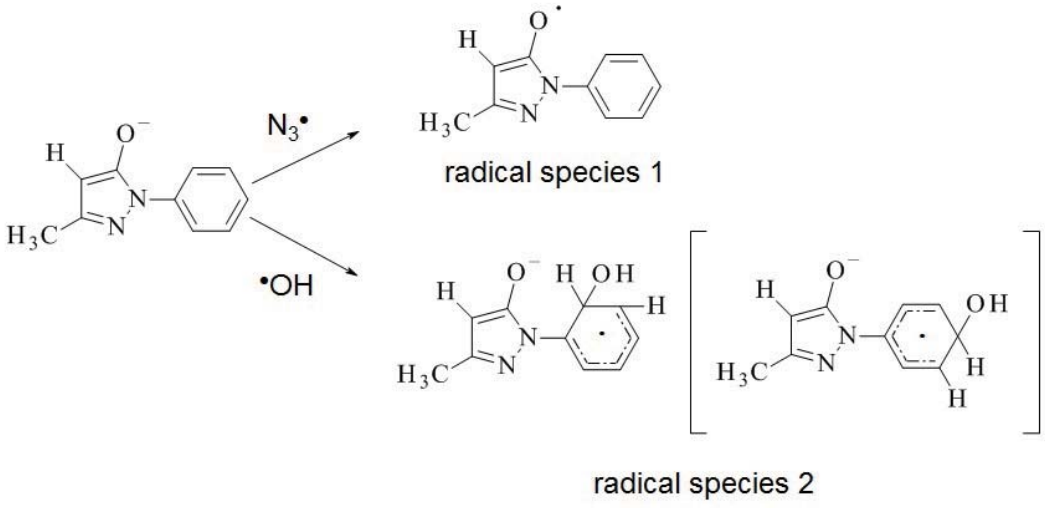


Figure 3.　Possible reactions of edaravone with oxidative radicals[8].

る．これらのラジカルを発生させる詳細な化学反応については参考文献[10] に整理されている．

•OH と $N_3^•$ の結果について，電子線照射後 1.5 μs 経過時の過渡吸収スペクトル（正確には非照射時の吸収スペクトルとの差分）を Fig. 2 に示す[8]．いずれの実験でも照射直後に短寿命（数十 μs）の物質の生成が観測された．これらは酸化性ラジカルによってエダラボンが酸化されることで発生したエダラボンラジカルであると考えられた．•OH 以外の酸化性ラジカルとの反応で生じたエダラボンラジカルの吸収スペクトルはすべて同様の形状を示し，345 nm にピークを持ち 700–800 nm にも緩やかなピークを持つものであった．また，$N_3^•$ との反応速度について pH 依存性を調べたところ，反応速度は高 pH のときほど高くなった．そのため，これらの酸化性ラジカルとの反応は従来考えられてきたアニオン型による電子移動反応であると推測された．一方，•OH との反応では，他の酸化性ラジカルとの反応で得られたエダラボンラジカルのスペクトルとは異なり，320 nm に強いピークを持つスペクトルが得られた．さらに，•OH との反応の速度定数は pH によらず一定であった（$(8.5\pm0.4)\times10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}）．このことから，•OH との反応は他の酸化性ラジカルとの反応とは異った反応，つまりアニオン型による電子移動反応以外の反応であると考えられた．置換基の異なる数種類の誘導体を用いて同様の測定を行ったところ，エダラボンのフェニル基をメチル基で置換した 1,3-dimethyl-2-pyrazolin-5-one の結果からは •OH と $N_3^•$ とで同じ過渡吸収スペクトルが得られた．このことから，エダラボンの •OH 捕捉反応はフェニル基への付加反応が主たるものであると推察された．想定されるエダラボンのラジカル捕捉反応を Fig. 3 に示す[8]．

3　エダラボンの化学的修復作用

エダラボンの化学的修復作用について調べるため，DNA モノマーの 1 つであるデオキシグアノシン一リン酸（dGMP：deoxyguanosine monophosphate）の水溶液を用いたパルスラジオリシス実験を実施した[6]．パルスラジオリシス法により，ROS による酸化で生じた dGMP ラジカル（dGMP•）と抗酸化物質との反応を，過渡吸収スペクトルの変化として観測できる[3]．ここでは，•OH を選択的に発生させるため，照射前に試料に N_2O ガスを飽和させた．2×10^{-3} mol dm^{-3} の dGMP と 1×10^{-4} mol dm^{-3} のエダラボンの混合水溶液に電子線を照射した時の 1 μs 後と 80 μs 後の過渡吸収スペクトルを Fig. 4(a) に示す．比較のため，代表的な抗酸化物質であるアスコルビン酸で同様の測定を行った結果も示す（Fig. 4(b)）．いずれの場合も 1 μs 後に 300 nm 以下にピークを持つ dGMP ラジカルのブロードな吸収が観測された．Figure 4 (b) では，dGMP ラジカルの減衰に伴い 360 nm にピークを持つアスコルビン酸ラジカルの吸収が観測された．一方，エダラボンを用いた実験では，dGMP ラジカルの減衰が見られたものの，350 nm 付近の吸光度は測定した

時間スケールでは変化しなかった．電子移動反応で生じるエダラボンラジカルのモル吸光係数は 345 nm で $(2.60 \pm 0.10) \times 10^3$ dm^3 mol^{-1} cm^{-1} であり[10]，これは dGMP ラジカルの 350 nm 付近のモル吸光係数とほぼ同じである．dGMP ラジカルからエダラボンラジカルへの変化が起こっているため，見かけ上 350 nm 付近の吸光度が変化していないものと考えられた．dGMP ラジカルの減衰挙動から測定されるエダラボン，アスコルビン酸それぞれの dGMP ラジカルとの反応速度定数はともに 4×10^8 dm^3 mol^{-1} s^{-1} 程度であった．ポリフェノールの一種であるルチンやケルセチンと dGMP ラジカルとの反応速度定数はそれぞれ 3.05×10^8 dm^3 mol^{-1} s^{-1}，1.31×10^8 dm^3 mol^{-1} s^{-1} と報告されている[2]．エダラボンはこれら代表的な抗酸化物質と同等以上の反応性を示すことがわかった．

モノマーではなく，実際の二本鎖 DNA を対象とした化学的修復作用の評価も行われている．Anderson らは，フラボノイドを添加したプラスミド DNA 水溶液にガンマ線を照射し，照射によって生じる DNA 損傷の収率を測定することで，フラボノイドによる化学的修復作用を調べている[11]．実験に用いられたプラスミド DNA は環状の二本鎖 DNA であり，スーパーコイルと呼ばれるねじれ構造をとっている．この DNA は一本鎖切断（SSB：Single Strand Break）を生じるとねじれが緩和され，さらに二本鎖切断（DSB：Double Strand Break）を生じると直鎖状 DNA となる．これらの形状の違いは電気泳動法によって容易に分離することができるため，DNA の損傷量の評価にしばしば利用されている．Anderson らは，試料水溶液中のトリス塩酸バッファの濃度をフラボノイドの量に応じて変化させることにより，全ての試料の •OH 捕捉能を一定としたうえで，フラボノイド濃度を変化させて照射を行っている．その結果，高いフラボノイド濃度の条件でより多くの DNA 損傷が抑制され，これはフラボノイドの化学的修復作用によるものと推測された．

筆者らもエダラボンの化学的修復作用の可能性について検討するため，プラスミド DNA 水溶液へのガンマ線照射実験を実施した[6]．Anderson らの手法は，照射下でのトリス塩酸バッファと抗酸化物質の相互作用等，十分に明らかになっていない点もあると考えられた．そこで，可能な限りシンプルな系で測定することを考え，精製した DNA を水分解ラジカルとの反応性が低いリン酸バッファで回収し，それにエダラボンを添加してガンマ線を照射した．詳細な実験条件についてはこれまでの報告を参照されたい[6,12]．照射によって生じた SSB および各種塩基除去修復酵素によって

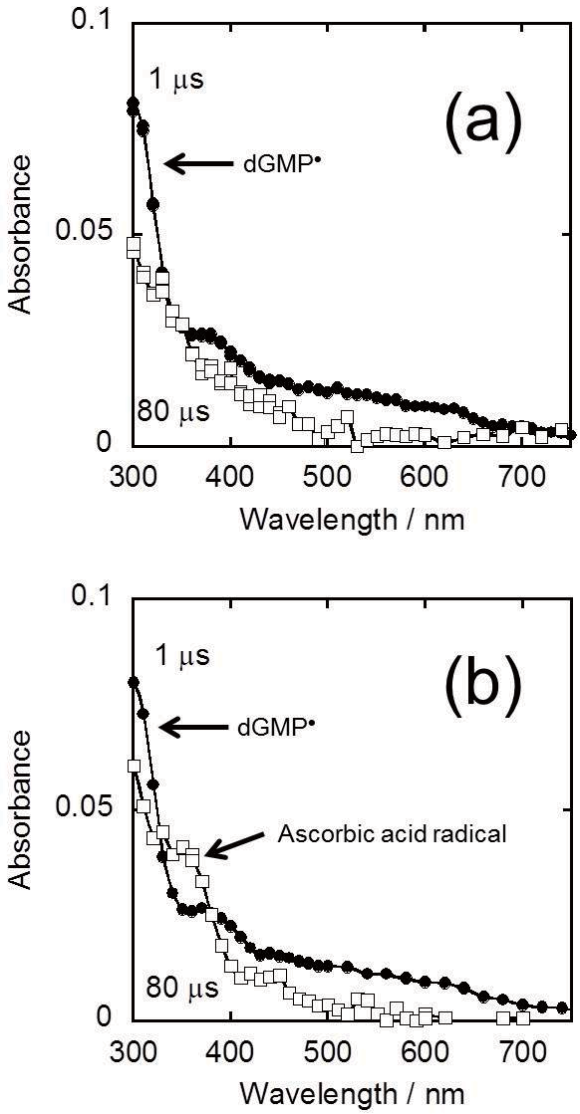


Figure 4. Transitent absorption spectra obtained at 1 μs (closed symbols) and 80 μs (open symbols) after irradiation of an electron pulse to N_2O-saturated aqueous solutions containing 2×10^{-3} mol dm^{-3} dGMP and (a) 1×10^{-4} mol dm^{-3} edaravone and (b) 1×10^{-4} mol dm^{-3} ascorbic acid[6].

検出された塩基損傷の収率をエダラボン濃度毎に取得した．この実験では 3 種類の塩基除去修復酵素を用いている．塩基除去修復酵素は特定の塩基損傷を認識して，その部分を切り離し鎖切断に変換する．それぞれの酵素に認識される塩基損傷の種類についての詳述は割愛するが，大まかに分類すると Endonuclease III（Nth）はピリミジン塩基（チミン，シトシン）の損傷等，

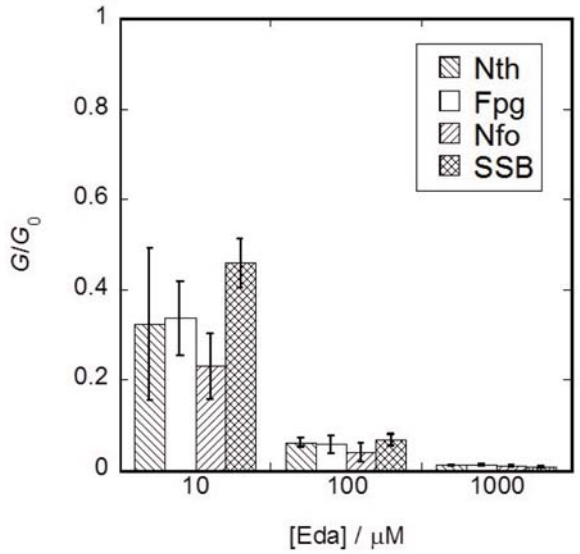


Figure 5. Ratios of the chemical yields of prompt SSBs and of Nth-, Fpg-, Nfo-sensitive sites produced on the DNA in aqueous solution containing edaravone at several concentrations (G) to the chemical yields of the DNA break and the base lesions obtained in the absence of edaravone (G_0).[6)]

Formamidopyrimidine-DNA-glycosylase（Fpg）はプリン塩基（アデニン，グアニン）の損傷等，Endonuclease IV（Nfo）は脱塩基部位（AP サイト）等に作用する．検出されたすべての損傷は，エダラボン濃度の増加に伴い抑制されたが，当然この抑制効果には化学的修復作用だけでなく，エダラボンの •OH 捕捉作用によるものも含まれている．そこで，エダラボンの化学的修復作用について調べるため，エダラボン無添加時の結果に対するエダラボン添加時の結果の比を損傷ごとに求め比較した．結果を Fig. 5 に示す[6)]．エダラボンが •OH 捕捉剤のみとして振る舞うならば，•OH と DNA との反応によって引き起こされるこれらの損傷はエダラボンの添加によって均一に抑制されるはずである．ところが，10 μmol dm^{-3} 添加の結果を見ると，エダラボン添加による損傷の抑制効果は損傷の種類によって異なっていることがわかった．とりわけ，Nfo に認識される種類の損傷が SSB よりも効果的に抑制された．前述のようにエダラボンは dGMP 上のラジカルを化学的に修復する．グアニン上の損傷は主に Fpg に認識されると考えられるが，Fpg や Nth に認識される損傷の実験結果は誤差が大きく，これらの損傷に対するエダラボンの化学的修復効果を明らかにするためには，より詳細な測定や分析を行う必要がある．いずれにしても，このように損傷毎に異なる G/G_0 の値を示すことは，塩基損傷の前駆体をエダラボンが選択的に還元している可能性を示すものであり，エダラボンによる化学的修復作用の存在を示唆している．

4　まとめ

本稿では，抗酸化作用の基礎となる酸化還元反応に基づくエダラボンの化学的な振る舞いについて紹介した．これまでの研究で，エダラボンが •OH と付加反応，それ以外のラジカルとは電子移動反応を示すことが示された．dGMP とも電子移動反応を示し，その反応速度はポリフェノールやアスコルビン酸と同等である．二本鎖 DNA に対する化学的修復作用の存在も示唆された．

実際には抗酸化物質の生体内での振る舞いは複雑であり，たとえばエダラボンはがん抑制遺伝子の働きを抑制する作用等も報告されているため[5)]，酸化性ラジカルとの反応性だけで生体への影響の大小を図ることは難しい．しかし，抗酸化作用の基本は酸化還元反応であり，反応性に関する基礎的なデータの取得，反応機構の解明は，体内での振る舞いを推察するうえでも極めて重要である．また，このような反応性に関する研究データの蓄積により，より高効率の ROS 捕捉剤の開発等への発展も期待される．

〈謝　辞〉

本研究は，東京大学 中川恵一准教授，名古屋市立大学 中川秀彦教授，元日本原子力研究開発機構 漆原あゆみ博士の御協力のもとで進められました．また，ガンマ線や電子線の照射実験に関して，東京大学 上坂充教授，上田徹氏，故広石大介氏にサポートいただきましたこと御礼申し上げます．

〈参 考 文 献〉

1) N. A. Porter, S. E. Caldwell, A. Mills, Lipids, 30 (1995) 277.
2) C. Zhao, Y. Shi, W. Wang, W. Lin, B. Fan, Z. Jia, S. Yao, R. Zheng, Radiat. Phys. Chem., 63 (2002) 137.
3) P. O'Neill, Radiat. Res., 96 (1983) 198.
4) K. Anzai, M. Furuse, A. Yoshida, A. Matsuyama, T. Moritake, K. Tsuboi, N. Ikota, J. Radiat. Res., 45 (2004) 319.

5) N. Sasano, A. Enomoto, Y. Hosoi, Y. Katsumura, Y. Matsumoto, K. Shiraishi, K. Miyagawa, H. Igaki, K. Nakagawa, J. Radiat. Res., 48 (2007) 495.
6) K. Hata, A. Urushibara, S. Yamashita, M. Lin, Y. Muroya, N. Shikazono, A. Yokoya, H. Fu, Y. Katsumura, J. Radiat. Res., 56 (2015) 59.
7) Y. Yamamoto, T. Kuwahara, K. Watanabe, K. Watanabe, Redox Rep., 2 (1996) 333.
8) K. Hata, M. Lin, Y. Katsumura, Y. Muroya, H. Fu, S. Yamashita, H. Nakagawa, J. Radiat. Res., 52 (2011) 15.
9) J. W. T. Spinks, R. J. Woods, An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1990.
10) M. Lin, Y. Katsumura, K. Hata, Y. Muroya, K. Nakagawa, J. Photochem. Photobiol. B, 89 (2007) 36.
11) R. F. Anderson, C. Amarasinghe, L. J. Fisher, W. B. Mak, J. E. Packer, Free Rad. Res., 33 (2000) 91.
12) K. Hata, A. Urushibara, S. Yamashita, N. Shikazono, A. Yokoya, Y. Katsumura, Biochem. Biophys. Res. Commun., 434 (2013) 341.

〈著 者 略 歴〉

端 邦樹： 2011 年 東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻博士課程修了．博士（工学）．同年 日本原子力研究開発機構入社（現職）．

林 銘章： 1996 年 Universite de Paris-Sud 博士課程修了．2000 年 東京大学大学院工学系研究科博士研究員．2007 年 日本原子力研究開発機構任期付研究員．2012 年 中国科学技術大学教授（現職）．

横谷 明徳： 1991 年 日本原子力研究所入所．1992 年 筑波大学大学院生物科学研究科博士（理学）取得．2000 年 英国医学研究機構（MRC）客員研究員．2004 年 日本原子力研究開発機構研究主幹．2016 年 量子科学技術研究開発機構上席研究員及び茨城大学大学院理工学研究科客員教授（現職）．専門：放射線生物物理．

藤井 健太郎： 2000 年 広島大学大学院理学研究科物性学専攻博士後期過程修了．博士（理学）．同年 日本学術振興会特別研究員．2001 年 日本原子力研究所入所．2016 年 量子科学技術研究開発機構上席研究員（現職）．専門：放射線化学，放射線生物，放射光科学，表面科学．

山下 真一： 2008 年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了．博士（工学）．同年 日本原子力研究開発機構博士研究員，2012 年 東京大学大学院工学系研究科特任助教，2013 年 同助教（現職）．専門：放射線化学，原子力工学．

室屋 裕佐： 2001 年 東京大学大学院工学系研究科助手．2007 年 同助教．同年 博士（工学）取得．2008 年 早稲田大学理工学術院客員講師．2012 年 大阪大学産業科学研究所特任准教授．2013 年 大阪大学産業科学研究所准教授（現職）．

勝村 庸介： 1976 年 東京大学大学院工学系研究科助手．1981 年 博士（工学）取得．1984 年 東京大学大学院工学系研究科助教授．1994 年 同教授．2015 年 日本アイソトープ協会常務理事（現職）．

討論会の話題から

第 59 回放射線化学討論会
DNA 損傷により誘起されるヒストンタンパク質の二次構造変化

広島大学放射光科学研究センター　泉 雄大*

1　緒言

われわれヒトを含む真核生物の DNA は，タンパク質複合体であるコアヒストンに巻き付いて存在している．コアヒストンは，H2A，H2B，H3，H4 と呼ばれるヒストンタンパク質が 2 分子ずつ集まって構成されている．最近の研究で，DNA 損傷修復をはじめとした様々な細胞機能の制御にヒストンの化学修飾（翻訳後修飾と呼ばれる）が重要な役割を果たしていることが明らかになっている．たとえば，最も重篤な DNA 損傷のひとつである二重鎖切断損傷の修復時には，損傷周辺の H2AX（2 %–25 % 含まれる H2A の変異体）のリン酸化をきっかけに，DNA 修復タンパク質が損傷部位に集合，結合することで修復過程が進行することが知られている[1]．しかしながら，修復タンパク質や修飾酵素がどのように損傷部位と非損傷部位を区別しているかは明らかになっていない．筆者らは，細胞が DNA 損傷に応答してヒストンの構造を変化させており，修復タンパク質はそれを目印として損傷部位を識別しているのではないかと考えた．そこで本研究では，X 線照射により DNA を損傷させたヒトがん細胞からヒストンを抽出し，円二色性（Circular Dichroism; CD）スペクトル測定を用いてその構造を調べた[2,3]．

2　CD 測定によるタンパク質の構造解析

CD はアミノ酸や糖などのキラル分子，あるいは，それらが結合したタンパク質や DNA，RNA といった生体高分子が示すことが知られている性質であり，左円偏光に対するモル吸光係数と右円偏光に対するそれの差として定義される．タンパク質中のあるアミノ酸残基がその近傍のアミノ酸残基とともに二次構造，すなわち，α-ヘリックス，β-ストランド，ターン，無秩序（先の 3 つの構造と断定できない部分）構造，を形成すると，これらの残基間の距離が変化したり，残基間で水素結合が形成されるなど，周辺の環境が変化する．このような結合形成や，残基間距離が変化したことによる静電的な相互作用の変化に伴い，そのアミノ酸残基近傍では二次構造形成前とは異なる電子軌道が形成される．また，その変化の具合は形成される二次構造によって異なるため，電子軌道の変化も二次構造ごとに異なる[4]．したがって，電子軌道の状態を反映する電子遷移の変化（たとえば，吸収強度の変化）を観測できれば，形成された二次構造に関する情報を引き出すことができる．CD スペクトル測定は，円偏光を用いてこの変化を観測し，タンパク質の構造情報を得る手法である．

実際のタンパク質は複数種類の二次構造を個別の割合で含んでいるので，それぞれの二次構造形成に起因する電子状態変化とその成分比を反映した CD スペクトルが観測される．すなわち，タンパク質の構造の違いが CD スペクトルの形状の違いとして観測される．したがって，複数のタンパク質の CD スペクトルを測定し，見比べるだけで，それらのタンパク質の構造に違いがあるのかどうかを直ちに判別することができるという利点がある．

3　実験

培養したヒトがん細胞（HeLa-S.FUCCI 細胞）に 40 Gy の X 線を照射し，DNA に損傷を与えた．DNA 修復過程を進行させるため 30 分間培養したのち，Histone Purification Kit（Active Motif）を用いてヒストン

Secondary structural changes of histone proteins induced by DNA damage
Yudai Izumi* (*Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University*),
〒739–0046 広島県東広島市鏡山 2–313
TEL: 082–424–6293, FAX: 082–424–6294,
E-mail: izumi-yudai@hiroshima-u.ac.jp

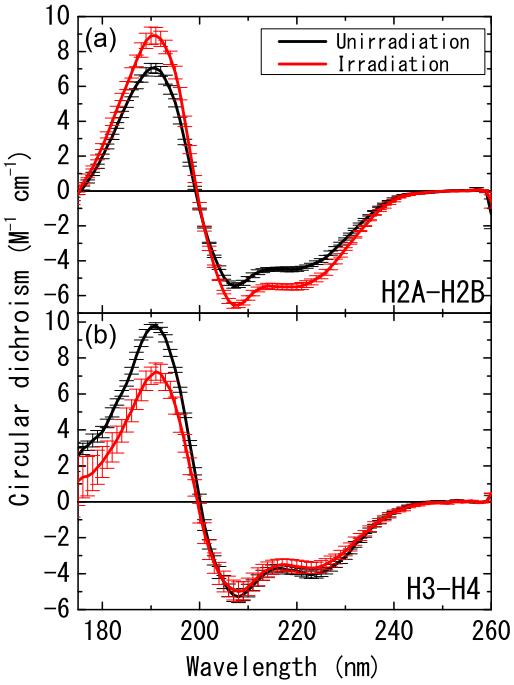


Figure 1. CD spectra of (a) H2A-H2B and (b) H3-H4 extracted from unirradiated (thin line) and irradiated (thick line) cells.

H2A と H2B (H2A-H2B) あるいは H3 と H4 (H3-H4) を抽出した．比較のため，非照射細胞からも同様の方法でヒストンを抽出した．抽出したヒストンを 250 mM NaF を添加した 10 mM Tris-HCl buffer（pH 8.0）に溶解し，試料とした．

CD スペクトル測定は，H2A-H2B についてはフランスの放射光施設 SOLEIL の DISCO ビームライン[5] を，H3-H4 に関しては広島大学の放射光施設 HiSOR BL-12[6] を利用して行った．タンパク質の二次構造解析プログラム SELCON3[7–10] を用いて CD スペクトルから H2A-H2B および H3-H4 の二次構造成分を決定した．

4 結果と考察

Figure 1 に H2A-H2B および H3-H4 の CD スペクトルを示す．全てのスペクトルで，190 nm 付近に正のピーク，208 nm，222 nm 付近に負のピークが確認された．これは，α-ヘリックス構造特有のピークであり，H2A-H2B，H3-H4 が α-ヘリックス構造を多く含んでいることを示す．これは，ヌクレオソーム（コアヒストンと 146-147 塩基対の DNA との複合体）の結晶構造解析の傾向と一致する[11]．照射細胞から抽出した H2A-H2B のピーク強度は，非照射細胞の場合に比べて増大していることが見て取れる（Fig. 1(a)）．他方，照射細胞由来の H3-H4 では，非照射細胞由来と比べて，負のピークは誤差範囲で一致し，正のピークのみ減少するのが見られた（Fig. 1(b)）．CD スペクトルはタンパク質の二次構造の割合を反映する．したがって，この結果は，細胞への X 線照射によって細胞内でヒストンの構造が変化したことを示す．また，H2A-H2B と H3-H4 で異なるスペクトル変化が見られたことから，細胞内で H2A-H2B と H3-H4 にそれぞれ異なる構造変化が生じていることが明らかとなった．これらの変化は，ヒストンに直接 X 線を照射したときに観測される，ヒストンの分解に起因すると思われる CD スペクトル変化[12] とは異なる．したがって，本研究で観測された CD スペクトル変化は，X 線によるヒストンのダメージによるものではなく，細胞が DNA 損傷に応答して，何らかの機能によりヒストンの構造を変化させたために生じたと結論した．

構造変化の詳細を明らかにするために，CD スペクトルから各試料の二次構造成分を決定した．結果を Table 1 に示す．H2A-H2B の細胞照射試料では，非照射試料に比べて α-ヘリックス構造の割合が相対的に増加（47.7 %→63.5 %）した．他方，H3-H4 の場合には，

Table 1. Contents of secondary structures as obtained using the SELCON3 program. (U) and (I) indicate the samples extracted from unirradiated and irradiated cells, respectively.

Structure Content (%)	H2A-H2B (U)	H2A-H2B (I)	H3-H4 (U)	H3-H4 (I)
α-Helix	47.7	63.5	61.6	48.3
β-Strand	10.7	3.3	1.9	8.0
Turn	14.8	19.6	18.2	19.1
Unordered	22.7	14.8	17.8	26.0

H2A-H2B とは逆に，細胞への X 線照射により，α-ヘリックス構造の割合が相対的に減少（61.6 %→48.3 %）するのが確認された．H2A-H2B および H3-H4 で見られた構造変化が一様でなかったことから，細胞内では DNA 損傷に応答して，通常は球形に近い構造をしているコアヒストンに異方性が生じていると考えられる．DNA 修復の完了まで，DNA の転写，複製などの機能が一時的に停止することが知られているが，コアヒストンの異方性がその機能停止に寄与している可能性が考えられる．

5　結言と今後の展望

CD 分光を用いて，DNA 損傷に応答して誘起されるヒストンの二次構造変化を明らかにした．ヒストンの構造変化は，DNA 損傷の修復過程を開始させる積極的な役割を担っていると考えられる．ヒストンの構造変化過程を明らかにするために，個々のヒストンを分離したうえでの CD 測定や，修飾状態の変化などの調査が重要であると考えられる．

〈謝　辞〉

共同研究者の横谷明徳博士，藤井健太郎博士（量研機構），山本悟史氏（茨城大 M2），松尾光一准教授（広島大），Drs. Frank Wien，Matthieu Réfrégiers（Synchrotron SOLEIL），Profs. Chantal Houée-Lévin, Sandrine Lacombe，Dr. Erika Porcel，Mses. Daniela Salado-Leza, Rawand Masoud（パリ南大），Prof. Marie-Anne Hervé du Penhoat（ピエール・マリーキュリー大）に深く感謝いたします．本研究は，日本原子力研究開発機構黎明研究「Initial Processes of Radiation Effects on Genome Stability（代表：M.-A. Hervé du Penhoat）」および科研費若手 B（JP15K16130）の助成を受けて行われました．また，CD スペクトル測定は，SOLEIL（課題番号：20130831, 20140518）および HiSOR（課題番号：13-B-18，14-A-16，15-A-48）で行われました．

〈参 考 文 献〉

1) C. R. Hunt *et al*., Radiat. Res., 179 (2013) 383.
2) Y. Izumi *et al*., Biophys. J., 111 (2016) 69.
3) Y. Izumi *et al*., J. Radiat. Res., 58 (2017) 59.
4) 浜口浩三，武貞啓子，蛋白質の旋光性＜ ORD と CD ＞，学会出版センター，東京，1971.
5) M. Réfrégiers *et al*., J. Synchrotron Rad., 19 (2012) 831.
6) M. Sawada *et al*., J. Phys.: Conf. Ser., 425 (2013) 162010.
7) N. Sreerama *et al*., Protein Sci., 8 (1999) 370.
8) N. Sreerama, R. W. Woody, Anal. Biochem., 287 (2000) 252.
9) K. Matsuo *et al*., J. Biochem., 135 (2004) 405.
10) K. Matsuo *et al*., J. Biochem., 138 (2005) 79.
11) C. A. Davey *et al*., J. Mol. Biol., 319 (2002) 1097.
12) Y. Izumi *et al*., Radiat. Res., 184 (2015) 554.

討論会の話題から

第 59 回放射線化学討論会
放射線架橋ゼラチンハイドロゲルの開発と機能性足場材料への応用

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構　大山 智子*

1　はじめに

生体内環境を模擬した「足場」（細胞や組織を培養する土台）は，先端医療・バイオ研究に欠かせない材料である．特に細胞の接着・増殖・分化等の機能を制御できる機能性足場の開発は，再生医療実現のカギといわれており，生体適合性が高く，かつ，細胞に影響を与える形状や物性を自在に制御した機能性足場の開発が望まれている．

生体内の細胞外マトリクスの主成分であるコラーゲンから得られるゼラチンは，生体内環境を模擬する足場には有力な材料である．しかしながらゼラチンのゾル-ゲル転移温度は培養温度（37 °C）に近いため，そのまま使用することはできない．現状ではホルムアルデヒド等の有毒な架橋剤で不溶化処理されており，細胞毒性が問題になっている．

そこで本研究では，架橋剤等の薬剤を一切用いることなくゼラチンを放射線架橋させ，生体適合性の高いゼラチン足場を作製した．さらに，細胞機能を制御させる機能性足場への応用を検討したので紹介する．

2　放射線架橋ゼラチンハイドロゲルの開発

50 °C で溶解させたゼラチン（豚由来，Type A）水溶液を 20 °C で物理ゲル化したもの（いわゆるゼリー）をサンプルとし，^{60}Co γ 線（10 kGy/h）を空気中で照射した．未照射のゼラチンは温めると溶けてしまうが，10 kGy 以上照射したサンプルは 50 °C に加熱しても形状を保っており，放射線架橋ゼラチンハイドロゲルが得られたことがわかった[1]．未架橋成分を 50 °C 水中で洗い流すと，照射線量やゼラチンの濃度に応じてゲルの硬さが変化することがわかった．

なお，得られたゲルからはアルデヒドや有機酸など細胞毒性を有する成分は検出されず，さらに，生分解性を保っていることも確認された．そこで，このゲル内の水を培地に置換したものを，足場として利用できないか検討した．

3　機能性足場の開発

生体適合性・生分解性に加え，放射線架橋ゼラチンハイドロゲル足場（RX-GS）の大きな特徴は，その硬さを添加剤なしで制御できるということである．

例として，Fig. 1 にゼラチン水溶液 10 wt% で作製した RX-GS のゲル分率と圧縮弾性率を示す．照射線量によって，RX-GS の硬さを軟組織培養に適していると

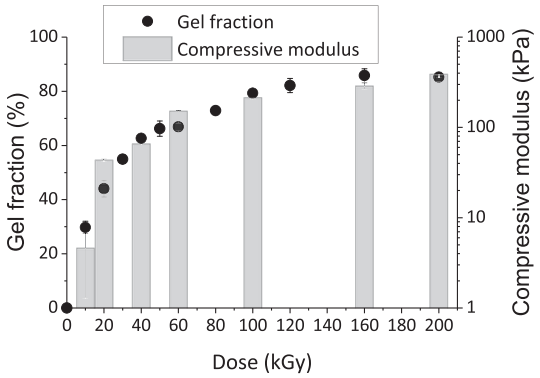


Figure 1.　Gel fraction and compressive modulus of the RX-GS.

Reagent-Free Radiation-Crosslinked Gelatin Hydrogel for Functional Scaffolds

Tomoko G. Oyama* (*National Institutes of Quantum and Radiological Science and Technology*),
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL: 027-346-9209, E-mail: ohyama.tomoko@qst.go.jp

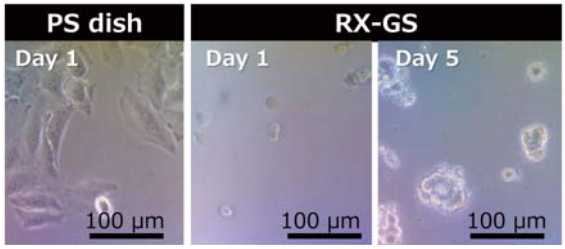


Figure 2. Optical microscope images of HeLa cells cultured on PS dish (left) and on RX-GS with the compressive modulus of approximately 40 kPa (right), respectively.

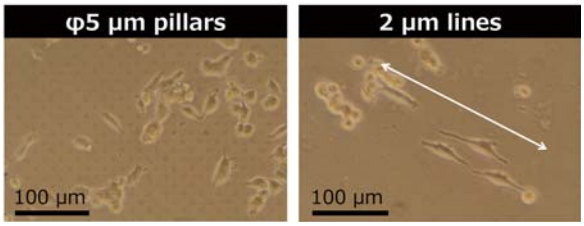


Figure 3. Optical microscope images of HeLa cells cultured on RX-GS with the surface profile of ϕ5 μm pillers (left) and 2 μm 1:1 lines and spaces (right).

いわれる[2]kPa オーダーの広い範囲で制御できることがわかる.

さらに本研究では，細胞の伸展に影響を与えるといわれているマイクロ形状を RX-GS 表面に加工するため,「量子ビームナノインプリント（QB-NIL)」技術を用いた微細加工を検討した．QB-NIL は放射線による架橋・改質と成型を同時に行う技術である[3,4]．ゼラチン水溶液を型（モールド）に流し込んで物理ゲルを作製し，γ 線を照射して架橋・成型を行ったところ，数ミクロンの形状を RX-GS 表面に作製することに成功した.

4 細胞培養試験

RX-GS を用いた細胞培養試験は，モデル細胞である HeLa 細胞（ヒト子宮頸癌由来）を用いて行った．Figure 2 に通常培養に使用されるポリスチレン（PS）ディッシュと，硬さ約 40 kPa に調整した RX-GS を用いて培養した HeLa 細胞の様子を示す.

PS ディッシュ上では細胞は平らに広がっているが，RX-GS 上では丸く，やがてスフェロイド（細胞塊）を形成した．このような 3 次元的な細胞増殖は PS ディッシュなど硬い材料の上では見られない現象である．RX-GS の硬さや性質が生体内環境に近いために，HeLa 細胞の体内での増殖過程を模擬できたと考えられる．また，細胞の形態は RX-GS の硬さに応じて変化することもわかった.

次に，QB-NIL で表面をマイクロ加工した RX-GS 上での HeLa 細胞培養例を示す（Fig. 3）．直径 5 μm のピラーや，幅 2 μm のライン・アンド・スペースなどが RX-GS に形成され，その微細形状に HeLa が応答して仮足（足のような役割を果たす細胞膜の突出）を伸ばしたり，伸展方向を変える様子が見られた.

硬さと微細形状はどちらも細胞に影響を与えるパラメータであり，RX-GS でその両方をすることによって，細胞応答を制御することができると考えられる.

5 まとめ

架橋剤を使わずに，放射線架橋技術によって「溶けないゼラチン」を開発した．架橋密度の制御と QB-NIL 技術によって，硬さや微細形状を制御した機能性足場を開発し，細胞形態や細胞伸展を変化させることに成功した．足場による細胞機能の制御技術は，再生医療研究における分化誘導のカギであり，本研究で開発した RX-GS の今後の応用が期待される.

〈謝　辞〉

実験をサポートいただいた業務補助員の目崎涼子氏に感謝申し上げます．本研究は JSPS 科研費若手研究（B）26790070 の助成を受け実施しました.

〈参 考 文 献〉

1) K. Haema, T. G. Oyama, A. Kimura, M. Taguchi, Radiat. Phys. Chem., 103 (2014) 126.
2) A. J. Engler, S. Sen, H. L. Sweeney, D. E. Discher, Cell, 126 (2006) 677.
3) S. Okubo, N. Nagasawa, A. Kobayashi, T. G. Oyama, M. Taguchi, A. Oshima, S. Tagawa, M. Washio, Appl. Phys. Express, 5 (2012) 027303.
4) 大山智子，第 19 章 “量子ビームナノインプリント” による高分子の改質と微細加工，監修：鷲尾方一，前川康成「EB 技術を利用した材料創製と応用展開」，2016，189–198.

討論会の話題から

第 59 回放射線化学討論会
PADC 飛跡検出器の放射線高感受性部に見られる段階的な損傷形成

神戸大学大学院海事科学研究科，ユベール・キュリアン学際研究所
楠本 多聞
神戸大学大学院海事科学研究科
森 豊, 金崎 真聡, 小田 啓二, 山内 知也*
大阪大学産業科学研究所
誉田 義英, 藤乗 幸子
ブルゴーニュ・フランシュコンテ大学
ミッシェル フロム, ジョン-エマニュエル グロエ
量子科学研究機構 放射線医学総合研究所
小平 聡, 北村 尚
ユベール・キュリアン学際研究所
レミ バリオン

1　はじめに

ポリアリルジグリコールカーボネート（PADC）は，CR-39 という商品名で知られている最も感度の高いエッチング型飛跡検出器である．我々は，PADC 中のイオントラック（潜在飛跡）形成機構を理解するために体系的なイオン照射と赤外線分光分析を進めている[1]．PADC は繰り返し構造の中央にエーテル基，エチレン基を介してその対称的な位置にカーボネートエステル基という非常に放射線感受性の高い部分を有することが大きな特徴である．繰り返し構造の両端は，重合の際に生まれた，ポリエチレン状の 3 次元のネットワークを構成している．これらの部分はエーテル基やカーボネートエステル基と比較して，放射線感受性の低い部分である．PADC 中の三叉路を形成する部分を除いたほとんどの CH 基がメチレン基に属している．本研究ではそれらの一つ一つとメチン基を含めて CH 基と呼ぶ．また，繰り返し構造の長さは約 2 nm である（Fig. 1）．これまでに，1.2 eV/nm–12,000 eV/nm という非常に広い阻止能域で，特定の官能基が失われている径方向の広がり（実効的トラックコア半径）やトラック単位距離当たりの損傷数（損傷密度），放射線化学収率（G 値）などの化学的損傷パラメータを評価してきた[1,2]．Figure 1 に PADC 中のエーテル基およびカルボニル基，CH 基の実効的トラックコア半径と阻止能の関係を示す[3]．エーテル基およびカルボニル基の実効的トラックコア半径は阻止能が 800 eV/nm の前後で最適曲線の勾配が変化している．800 eV/nm でのエーテル基の実効的トラックコア半径は約 2 nm である．これは PADC の繰り返し構造の長さに相当し，エーテル基の損傷の径方向の広がりが 2 つ以上の繰り返し構造におよぶと，損傷がさらに広がりやすくな

Dual stage formation process of the damage in radio-sensitive parts of PADC detector
Tamon Kusumoto (*Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University & Institute Pluridisiplinaire Hubert Curien*), Yutaka Mori, Masato Kanasaki, Keiji Oda and Tomoya Yamauchi* (*Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University*), Yoshihide Honda and Sachiko Tojo (*The Institute of Scientific and Industrial Reseach, Osaka University*), Michel Fromm and Jean-Emmanuel Groetz (*Universite de Bourgogne-Franche-Comte*), Satoshi Kodaira and Hisashi Kitamura (*National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Techology*), Remi Barillon (*Institute Pluridisiplinaire Hubert Curien*),
〒658–0022 兵庫県神戸市東灘区深江南町 5–1–1
TEL: 078–431–6307, FAX: 078–431–6369,,
E-mail: yamauchi@maritime.kobe-u.ac.jp

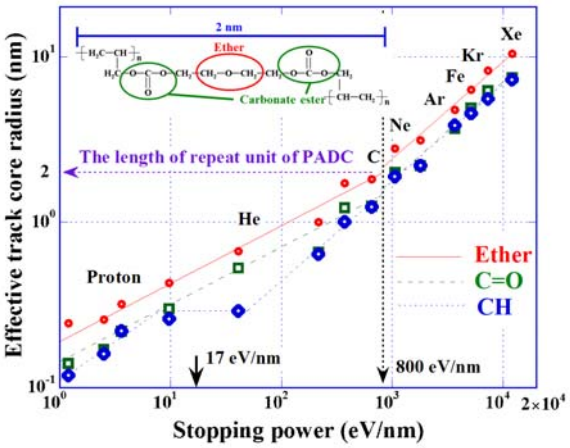


Figure 1. Effective track core radius for loss of ether, C=O and CH as a function of the stopping power[3]. Inset is a repeat unit of PADC. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

ることを示唆している．また，CH 基損失の実効的トラックコア半径は 800 eV/nm 前後で傾向に変化は見られないが，PADC の検出閾値である 17 eV/nm 前後で阻止能に依存しない領域が確認された．これより，検出閾値の前後でトラックの構造が明らかに異なっている事実が初めて実験的に示された．

PADC 中に形成されるイオントラックに関して，これまでに評価した最も小さなエーテル基の損傷密度は 70 MeV のプロトンのものであり，その値は 0.54 scissions/nm である．また，実効的トラックコア半径は 0.21 nm であることから，トラックの径方向については隣接するエーテル基が同時に損傷を受けることはまれであるが，飛跡に沿った損傷の密度は十分に高く，この方向の損傷の重なりを無視できるとは言い難い．PADC の特異な損傷構造を理解するためには，飛跡の径方向だけでなく軸方向にも損傷の密度が低い条件で分析を行う必要がある．PADC の特異な損傷の構造を理解することは，同検出器の感度の高さを分子構造から理解することになると期待される．この目的のために，本研究ではプロトンよりも付与エネルギーが 2 桁低い 28 MeV の電子線に焦点を当て，飛跡方向の損傷の重なりが無視できる低密度の初期電離効果を調べた．

2 実験

全ての吸収ピークで，未飽和の赤外線吸収スペクトルを得るために，厚さ 3 μm 以下の PADC 薄膜を化学エッチング処理により作成した．使用した PADC はフクビ化学社製の公称厚さ 100 μm の BARYOTRAK であり，化学エッチング処理には水酸化カリウム溶液を用いた．また，赤外線の吸収が比較的弱いヒドロキシル基の生成密度を定量的に評価するため，厚さ 15 μm 程度の試料も用意した．

電子線の照射は大阪大学産業科学研究所付属量子ビーム科学研究施設 L-バンドライナックを用いておこなった．電子線のエネルギーは 28 MeV で，ビームの直径は 2 mm であった．吸収線量は三酢酸セルロース（CTA）を用いた線量計である富士フィルム社製の FTR-125 を用いて測定した[4]．PADC 薄膜に付与する単位長さあたりのエネルギーは吸収線量と電流値を用いて 0.03 eV/nm と見積もった．また，モンテカルロ計算コードを用いて，大気やビーム取り出し口に用いられている Ti 窓からの制動放射の影響は無視できることを確認している．

電子線照射前後の赤外線吸収スペクトルは顕微赤外である IRT-5000（日本分光社製）を用いて大気中で測定した．IRT-5000 の測定視野は 50×50 μm^2 ごとに分割されており，ビームスポットの中心付近を選択的に分析することができる．ヒドロキシル基周辺のスペクトル測定には光源と干渉計，検出器と共に試料室も真空排気可能な FT/IR6100S（日本分光社製）を使用した．これにより，大気中の二酸化炭素や水分の影響を排除した．また，測定視野は直径 2 cm であった．

3 結果と考察

Figure 2 にエーテル基，カルボニル基，CH 基それぞれの相対吸光度（左軸）およびヒドロキシル基周辺の吸光度変化（右軸）と照射フルエンスの関係を示す[3]．エーテル基の相対吸光度はフルエンスの増加に伴って一様に減少した．しかし，カルボニル基および CH 基の吸光度の低下は 1.6×10^{15} electrons/cm^2 以下のフルエンス領域では確認されず，同フルエンス以上の領域でのみ減少した．また，1.6×10^{15} electrons/cm^2 以上のフルエンス領域ではヒドロキシル基の生成率が低下している．このように，1.6×10^{15} electrons/cm^2 というフルエンスが電子線照射の場合，特別な意味を持つことは明らかである．同様の傾向がガンマ線や超軟 X 線，波長 222 nm の紫外線でも確認されている[5]．後述す

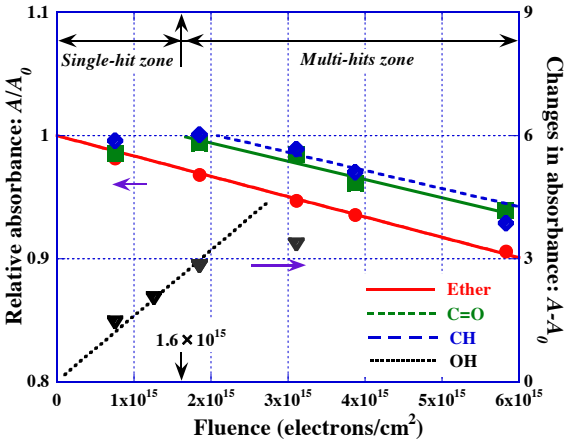


Figure 2. The reduction of the relative absorbance (left axis) and generation of OH groups in PADC (right axis) [3]. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

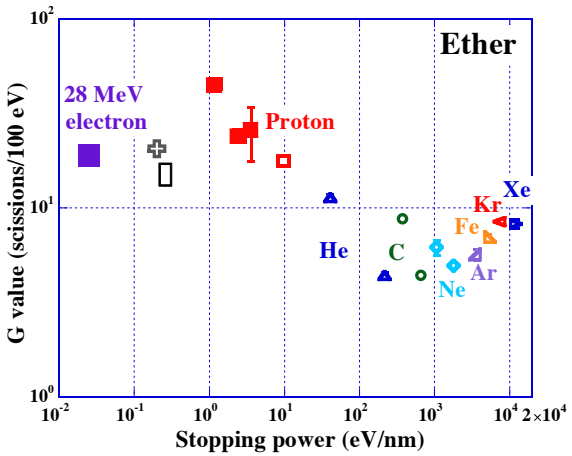


Figure 3. Radiation chemical yield for loss of ether against the stopping power[3]. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

るが，このような 2 段階の損傷プロセスは電子の飛跡の重なりの影響である．そのため，このフルエンスを電子の飛跡による損傷の重なりが始まるクリティカルフルエンスと定義した．以後，クリティカルフルエンス以下の領域を “Single-hit zone”，それ以上の領域を “Multi-hits zone” として議論を進める．

エーテル基は両領域で相対吸光度が線形的に減少している．このため，相対吸光度とフルエンスの関係より，式 (1) を用いて電子の飛跡 1 本あたりの除去断面積を評価した．

$$A/A_0 = 1 - \sigma_i F \qquad (1)$$

トラックサイズは 0.023 nm であり，損傷が複数の繰り返し構造におよぶとは考え難い．またその際の G 値は，電子平衡条件下で得られたガンマ線の G 値よりわずかに小さく，70 MeV のプロトンのそれの半分程度であった（Fig. 3）[3]．損傷密度に着目すると 0.005 scissions/nm であり，プロトンのそれと比べると損傷間の距離は大きく，互いに離れている．プロトンの場合は隣接する複数のエーテル基が空間的に連なった形で損傷を受けるため，たとえ再結合を起こしても元の構造とは異なった編成を受けた構造が生まれやすくなり，結果として高い G 値が実現されていると理解できる．

先述したように，カルボニル基や CH 基の吸光度は “Multi-hits zone” でのみ減少する．過去に我々はトラックの重なりモデルを用いてトラックのコア半径を求めており，その値は赤外線分光を用いて求めたエーテル基のそれと実験誤差の範囲で一致している[6]．このモデルを電子線にも適用し，トラックサイズを求めると 0.045 nm であり，赤外線分光法を用いて求めたエーテル基のそれとオーダーが一致する．この場合のトラックサイズは，幾何学的な意味を持たず，損傷形成の確率として理解するべき値であるが，トラックの重なりモデルを用いることの妥当性をよく表すものである．

ところで，本研究で確認された 2 段階の損傷プロセスは，ヒドロキシル基の生成率が “Multi-hits zone” で低下したことからも説明できる．“Single-hit zone” ではエーテル基が損傷を受け，ヒドロキシル基が新たな端点として生成する．ところが “Multi-hits zone” では 2 本目の電子によりカルボニル基も損傷を受け，“Single-hit zone” で生成したヒドロキシル基と共に系外へ失われる．結果としてヒドロキシル基の生成率が “Multi-hits zone” で低下したと考えられる．

Figure 4 にカルボニル基損失の G 値と阻止能の関係を示す．28 MeV 電子線の G 値は “Single-hit zone” では吸光度に変化が見られなかったため，100 eV あたり 1 以下であると評価した．一方で，“Multi-hits zone” ではガンマ線や 70 MeV のプロトンのそれよりも有意に大きくなった．PADC は，“Single-hit zone” において，エーテル基が損傷を受け変性した状態になっている．そのような場合には，カルボニル基の放射線感受性は元のそれよりもはるかに高くなることを意味して

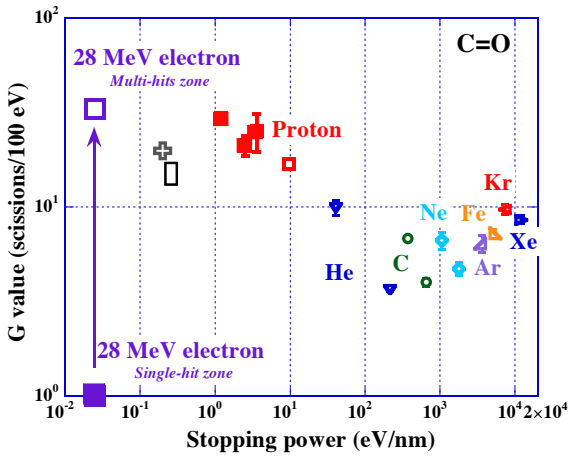


Figure 4. Radiation chemical yield for loss of C=O against the stopping power[3]. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

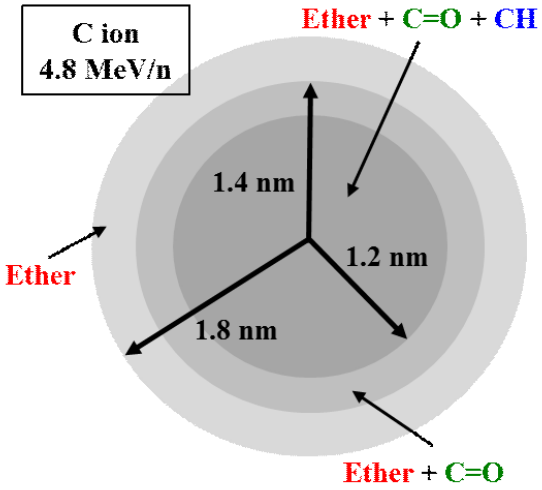


Figure 5. Layer structure of C ion track in PADC with an incident energy of 4.8 MeV/n.

いる．本研究で得られた結果はこれまでに報告されていた，トラックの層構造を理解する上で非常に重要な結果である．Figure 5 に C イオンの層構造を示す．トラックの中心付近ではエーテル基，カルボニル基，CH 基といった PADC を構成する全ての官能基が系外へ失われている．その外側にはエーテル基とカルボニル基のみ，さらにその外側はエーテル基のみが失われている領域が広がっている．トラックの中心付近では 2 次電子の密度が非常に高いので，飛跡の重なりが起こりやすい．よって，カルボニル基や CH 基に損傷が起こるが，最も外側の部分では 2 次電子の飛跡の重なりが起こりにくいため，エーテル基のみが損傷を受けていると考えられる．今後，2 次電子の飛跡に着目した研究を展開していくことが非常に重要である．

4　まとめと今後の展開

PADC 薄膜に 28 MeV 電子線および軟 X 線を照射し，実効的なトラックサイズや G 値等の化学的損傷パラメータを評価した．エーテル基の相対吸光度はフルエンスの増加に伴って線形的に減少したが，カルボニル基およびメチン基のそれは 1.6×10^{15}electrons/cm^2 以上の領域でのみ減少した．また，照射後に新たな端点として生成するヒドロキシル基の生成率も同フルエンス以上の領域で減少することも確認した．同様の傾向が超軟 X 線照射時にも確認された．28 MeV 電子線照射時のエーテル基損失の G 値はガンマ線のそれとほぼ同程度であり，70 MeV のプロトンの半分程度であった．これはプロトンの飛跡に沿った損傷が元の構造に戻る再結合を抑制していることを示唆する結果であった．ところで，カルボニル基損失の G 値は‘“Single-hit zone” では 100 eV 当たり 1 以下であったが，“Multi-hits zone” でのそれは 70 MeV のプロトンやガンマ線よりも大きくなった．カルボニル基の損傷は電子の飛跡が重なった場合にのみ起こるとして，トラックの重なりモデルを用いて求めたトラックサイズは，赤外線分光より求めたエーテル基のそれとオーダーが一致した．これにより，カルボニル基の損失は隣接するエーテル基が損失を受けている場合にのみ起こることが示された．以上の結果から，PADC 中の特異な層構造を理解することができるようになった．

現在，我々はストラスブール大学（仏）と共同で，モンテカルロシミュレーションのひとつである Geant4-DNA を用いた研究を進めている．Geant4-DNA の最大の特徴は電子のカットオフエネルギーの下限値が 7.4 eV に設定されているところである．同コードを用いると，トラック近傍の低エネルギー 2 次電子をより詳細に追跡することが可能となる．今後 2 次電子の密度に焦点を当てた分析を行い，検出閾値との関係を明らかにしようと考えている．イオントラックと検出閾値の関係を明らかにすることで，PADC よりもさらに高感度の高分子系飛跡検出器の開発研究を進めたい．

〈謝　辞〉

大阪大学産業科学研究所にて行われた実験は文部科学省 物質・デバイス領域共同研究拠点から支援を受けて行われました．ご支援をいただいた皆様に感謝の意を表します．

〈参 考 文 献〉

1) Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, Y. Maeda, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, R. Barillon., Radiat. Meas., 46 (2011) 1147.
2) T. Kusumoto, Y. Mori, M. Kanasaki, R. Ikenaga, K. Oda, S. Kodaira, H. Kitamura, R. Barillon, T. Yamauchi, Radiat. Meas., 87 (2016) 35.
3) T. Kusumoto, Y. Mori, M. Kanasaki, K. Oda, S. Kodaira, Y. Honda, S. Tojo, R. Barillon, T. Yamauchi, JPS Conf. Proc., 11 (2016) 010001.
4) K. Oda, K. Yoshida, T. Yamauchi, Y. Honda, T. Ikeda, S. Tagawa, Radiat. Meas., 28 (1997) 85.
5) A. Sakamoto, Y. Mori, M. Kanasaki, T. Yamauchi, K. Oda, Review of the Faculty of Maritime Sciences, Kobe University, 7 (2010) 87.
6) T. Yamauchi, Radiat. Meas., 36 (2003) 73.

討論会の話題から

第 59 回放射線化学討論会
新しい放射線グラフト重合法による非対称構造膜の作製

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構　澤田 真一*

1　はじめに

バイポーラ膜とは，カチオン交換層とアニオン交換層からなる高分子膜である．この膜の特徴は，両交換層の界面で水解離（$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$）または水生成（$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$）が起こることである．水解離反応を活用した技術としては，中性塩から酸・アルカリを生成するためのバイポーラ膜電気透析がある[1]．一方，水生成反応の活用技術として，バイポーラ膜を用いた自己加湿型燃料電池が最近提案されている[2]．従来のバイポーラ膜は，別個のカチオン交換膜とアニオン交換膜を貼合して作製されることから，高温での使用時，カチオン/アニオン交換膜の接着性は弱化し，場合によっては両者が剥離してしまう．そのため，両交換膜の接着性向上を目的とした研究開発が盛んに行われている[3,4]．

カチオン交換膜やアニオン交換膜の作製法の一つとして，放射線グラフト重合法がある．この手法では，基材高分子膜への放射線照射によるラジカル生成後，照射膜を適当なモノマー溶液に浸漬する．モノマーは膜内に浸透しながらラジカルを起点としてグラフト重合される．グラフト鎖の導入領域は膜の両表面から内部へと拡大し，やがて膜全体を均一に占める．所定の化学反応でグラフト膜にカチオン交換基またはアニオン交換基を付与すれば，それぞれカチオン交換膜とアニオン交換膜を得られる．

以上の背景をふまえて著者は，従来の放射線グラフト重合法とは違い，基材高分子膜の両面から各々異なるモノマーを同時にグラフト重合するという新しい手法（放射線非対称グラフト重合法）を駆使し，新規バイポーラ膜の創出を試みた．本手法では，基材膜内部で異種グラフト領域を直接接触させて二層構造を形成し，二層のそれぞれにカチオン，アニオン交換基を付与する．グラフト重合時，一方には親水性，他方には疎水性のモノマーと溶媒を用い，膜内部で両グラフト領域の相分離をうながす．これによってカチオン/アニオン交換層を明確に分離できると考えた．本新規バイポーラ膜では，両交換層を構成するグラフト鎖は全て基材高分子主鎖に共有結合されているので，従来膜のようなカチオン/アニオン交換膜の剥離分解は原理的におこらない．さらに，両交換層は接着剤などを介さず直接接合されるため，界面での水解離・水生成抵抗の大幅な減少を期待できる．

2　実験

Figure 1 にバイポーラ膜の作製手順を示す．はじめに，基材膜であるエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）に対し，Ar 雰囲気下で γ 線を 15 kGy 照射した．照射膜を空気中に曝露してから 2 室型セルの中央に配置した．セルの左室にスチレンスルホン酸ナトリウム（SSS）とアクリル酸（AA）の混合水溶液，右室にクロロメチルスチレン（CMS）のキシレン溶液を注入した．セルを 60 °C の恒温槽内に 6 時間保置し，膜の左側から SSS と AA，右側から CMS をグラフト重合した．得られた非対称グラフト膜をトルエン中，および純水中で 6 時間ずつ浸漬して洗浄した．非対称グラフト膜のスルホン酸基（SSS ユニット）とカルボキシ基（AA ユニット）の量は，それぞれ水酸化ナトリウムと塩酸を用いた中和滴定法で求めた．次に，グラフト膜をトリメチルアミン（TMA）水溶液に 8 時間浸漬することで CMS ユニットを 4 級化し，バイポーラ膜を得た．4 級アンモニウム塩基（アニオン交換基）の量は，塩酸を用いた中和滴定法で求めた．

Preparation of an asymmetric membrane by a novel radiation-induced graft polymerization method
Shin-ichi Sawada* (*National Institutes of Quantum and Radiological Science and Technology*),
〒370–1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL: 027–346–9384, E-mail: sawada.shinnichi@qst.go.jp

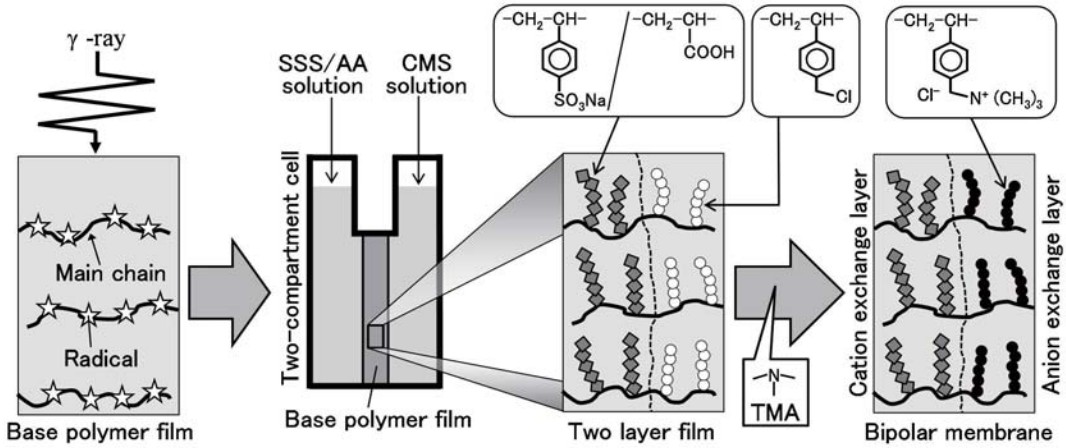


Figure 1. Scheme for preparation of a bipolar membrane by radiation-induced asymmetric grafting technique.

バイポーラ膜の構造は，走査型電子顕微鏡（SEM）観察，およびエネルギー分散型 X 線分析（EDX）法で調べた．

3 結果と考察

非対称グラフト重合前後の膜重量から算出したグラフト率は 50.7 % であった．膜厚は基材膜の 50 μm から 60 μm に増加したことから，グラフト重合の進行が確認された．グラフト後の 4 級化反応により得られたバイポーラ膜の断面の SEM 画像，および EDX による硫黄原子（S）と塩素原子（Cl）の分布を Fig. 2 に示す．S はスルホン酸基（カチオン交換基）のみ，Cl は 4 級アンモニウム塩基（アニオン交換基）のみに含まれるため，両者の分布領域はそれぞれカチオン交換層とアニオン交換層に一致する．Figure 2 より，カチオン交換層とアニオン交換層は明確に分離して形成されることがわかった．放射線非対称グラフト重合法により，基材高分子膜内で異種グラフト領域からなる二層構造を形成することに初めて成功した．SSS/AA と CMS の溶媒として，相溶性が極めて低い水とキシレンを用いたため，両グラフト領域の相分離を促し，明確な二層構造を現出できたと考えられる．

アニオン交換層の厚さは約 48 μm であるのに対し，カチオン交換層の厚さは約 19 μm と半分以下に過ぎない．このことは，SSS/AA と CMS モノマーのグラフト重合速度の違いから説明できる．疎水性の CMS モノマーと比較して，親水性の SSS/AA モノマーが疎水性の基材 ETFE 膜に浸透する速度は遅く，グラフト鎖の導入に時間を要するため，結果として SSS/AA グラフト層は狭くなったと解釈できる．カチオン交換基とアニオン交換基の対イオンが Na^+ と Cl^- のときのバイポーラ膜の含水率は 35.5 % であった．スルホン酸基，カルボキシ基，4 級アンモニウム塩基の密度は，それぞれ 0.29 mmol/g，0.98 mmol/g，0.43 mmol/g であった．今後，作製したバイポーラ膜を用いて電気透析試験や無加湿下での燃料電池試験を実施する予定である．ま

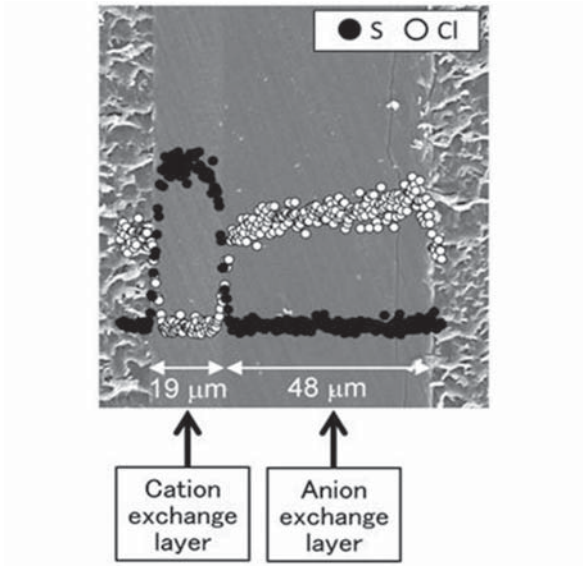


Figure 2. Cross-sectional SEM image and distribution of sulfur and chlorine in the transverse plane of the bipolar membrane measured by EDX.

た並行して，グラフト重合条件（モノマーや溶媒の種類，反応の温度や時間）がバイポーラ膜の構造や特性におよぼす影響を詳細に調べ，基材膜内で二種の異なるグラフト領域が形成するメカニズムを解明したい．

4　まとめ

放射線非対称グラフト重合法により，カチオン交換層とアニオン交換層が直接接合された新規バイポーラ膜を作製した．この膜では，両交換層界面における水解離・水生成の抵抗の低減が見込まれる．そのため今後の課題として，電気透析試験や燃料電池試験を実施し，バイポーラ膜の実用性を評価する予定である．放射線非対称グラフト重合法の用途は，バイポーラ膜の作製に限定されない．適当なグラフトモノマーを選択すれば，異なる二種の機能層をもつ多様な膜を創出する可能性を本手法は秘めている．

〈参 考 文 献〉

1) X. Tongwen, Resour. Conserv. Recy., 37 (2002) 1.
2) X. Peng, S. Xu, P. C. Lu, N. Sui, Y. Djilali, J. Xiang, J. Power Sources, 299 (2015) 273.
3) 河島稔，岸野剛之，山本貢，有富俊男，バイポーラ膜及びその製造方法，特開 2009-39694，2009 年 2 月 26 日.
4) 西尾和範，水口和夫，河島稔，有富俊男，バイポーラ膜及びその製造方法，特開 2010-132829，2010 年 6 月 17 日.

討論会の話題から

第 59 回放射線化学討論会
高速重イオン照射に伴う微小液滴からの正負二次イオン質量分析手法の開発

京都大学大学院工学研究科
間嶋 拓也*, 北島 謙生, 大西 佳樹, 斉藤 学, 土田 秀次, 伊藤 秋男

1　はじめに

高エネルギーの荷電粒子が液体中を通過すると，液体中の分子は電離・励起され，それに引き続き様々な物理化学的な反応が誘起される．特に，炭素イオンなどの重イオンが照射された場合，飛跡近傍の局所的な領域に高いエネルギーが付与されるため，多重電離・励起された分子が高密度で生成される．これにより，多重分解に伴う解離片を含む複雑なラジカル種やイオン種が反応中間体として生成されると考えらえる．その原子・分子レベルでの反応メカニズムの解明は，生体への放射線影響を含む，様々な放射線作用の初期過程を理解するための基礎として重要である．液体中での放射線化学過程の研究は古くから行われており，これまでに多くの知見が蓄積されているが，従来の手法だけでは，複雑な分子種を網羅的に分析するには限界があると考える．そこで本研究では，生成イオン種の分析に質量分析法の適用が有効と考え，それを実現するための新たな実験装置の開発を行った[1]．

質量分析の測定は，高真空環境で行う必要がある．しかし，水などの液体試料は高い蒸気圧を持ち，真空環境を悪化させるため，通常の方法では真空環境下での照射は困難である．本研究では，微小な液滴を標的として用いることにより真空環境の悪化を抑え，真空槽内での液体標的の取り扱いを実現した．開発した実験システムでは，大気圧下で生成した微小液滴を高真空槽内にビーム状に導入し，加速器からのイオンビームと交差させた．さらに，重イオン照射に伴って表面から放出される正負二次イオンの質量分析を行うため，飛行時間測定システムを導入した．二次イオンの情報から，トラック近傍で初期に生成される各種イオン種の情報が得られると期待できる．我々のグループでは，過去に液体分子線からの二次イオン質量分析に成功しているが[2]，それと比較すると，測定領域の真空度の改善による測定精度の向上という技術的な利点がある．本発表では，エタノール液滴に対して行った最初の測定結果について報告した．

2　実験方法

実験は，京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センターの 2 MV タンデム型ペレトロン加速器を用いて行った．装置の概略を Fig. 1 に示す．大気圧下で生成したマイクロメートルオーダーのエタノール液滴を真空槽内に導入し，加速器から引き出したイオンビームと交差させた．液滴の生成手法としては，今回の測定では，真空槽に吸引させた液体分子線の分裂現象を利用した方法[3] を用いたが，導入液滴の数量と安定性の向上，サイズ制御とその評価方法の確立を目指して，現在も幾つかの方法を試験し，改良を続けている．入射イオンビームは，1 MeV の H^+ と 2 MeV の C^{2+} を用いた．また衝突領域の真空度は，多段の差動排気により，液滴導入時でも 10^{-4}〜10^{-3} Pa の高真空に保たれている．

まず，1 MeV H^+ を照射し，前方方向に散乱した H^+ を半導体検出器（SSD）で検出し，そのエネルギースペクトルを測定した．液滴透過に伴うエネルギー損失量から，液滴のサイズを評価した．次に，2 MeV の C^{2+}

Development of an experimental system for positive and negative secondary ion mass spectrometry from microdroplets induced by fast heavy ions
Takuya Majima*, Kensei Kitajima, Yoshiki Oonishi, Manabu Saito, Hidetsugu Tsuchida and Akio Itoh (*Kyoto University*),
〒611–0011 京都府宇治市五ヶ庄
TEL: 0774–38–3972, E-mail: majima@nucleng.kyoto-u.ac.jp

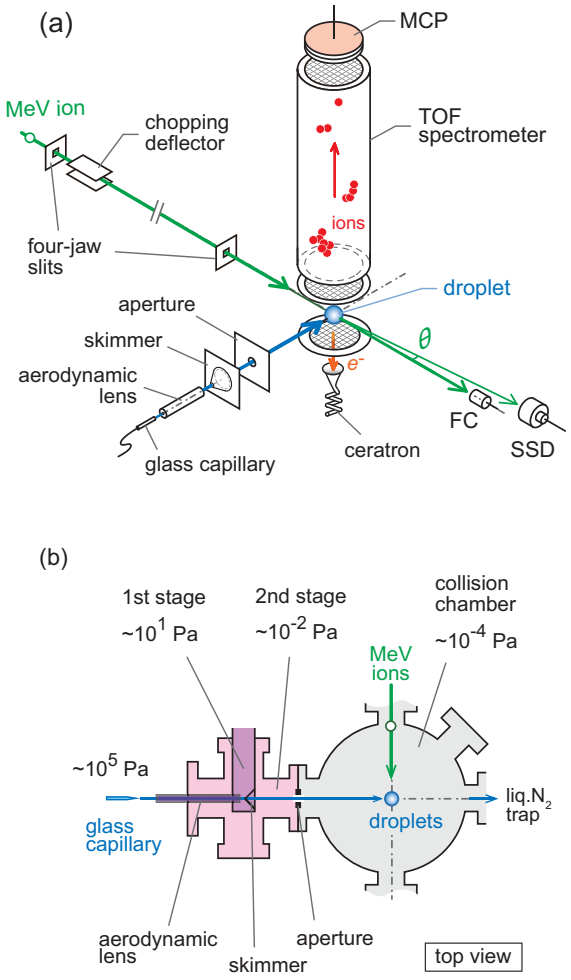


Figure 1. (a) 実験セットアップ全体の概略図と，(b) 大気圧下で生成した微小液滴を高真空チャンバーへ輸送するための差動排気システムの概略図[1]．Published under licence in Journal of Physics: Conference Series by IOP Publishing Ltd.

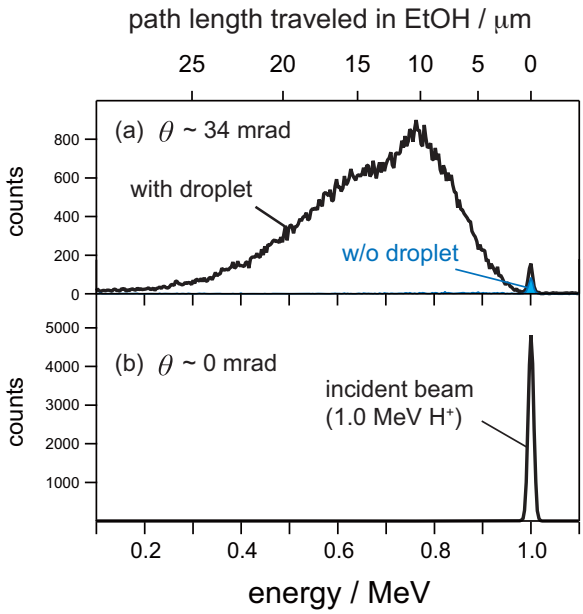


Figure 2. 1 MeV H^+ イオンを入射したときの，(a) 前方散乱（θ = 34 mrad）されたイオンのエネルギースペクトルと，(b) 入射イオンを直接測定したときのエネルギースペクトル[1]．(a) では，液滴標的を導入していない条件でのスペクトルも重ねて比較している．Published under licence in Journal of Physics: Conference Series by IOP Publishing Ltd.

の衝突によって液滴表面から放出された二次イオンを鉛直方向に引き出し，飛行時間測定法によってその質量分析を行った．引き出し電場の極性を変えることにより，正もしくは負の二次イオンの測定を個別に行った．別々に測定した正負二次イオンの強度を規格化するため，ビームライン下流に設置したファラデーカップ（FC）によって入射イオンビームの総量をモニターした．飛行時間測定は，以下の 2 種類の測定モードで行った．ひとつはビームチョッピングモードであり，ビームラインに設置されている静電ディフレクタを用いて入射イオンビームをパルス化し，そのパルス化と同期した信号を飛行時間測定のトリガー信号として用いた．もう一つは，二次電子トリガーモードであり，衝突によって放出された二次電子を飛行時間分析管とは反対方向に引き出して検出し，これを飛行時間測定のトリガー信号として用いた．なお後者のモードの適用は，正イオンの分析の場合に限られる．

二次電子トリガーモードでは，二次電子の検出信号処理におけるパルス波高の検出しきい値を変化させることにより，液滴表面からの二次イオンと，蒸発した気相分子からの生成イオンの寄与を分けて評価した．二次電子検出における出力パルス信号の高さは，同時に検出される電子の個数の増加に伴って高くなる．すなわち，1 回の衝突で放出される電子の個数が多いイベントほど波高が高くなる．蒸発した気相分子との衝突では 1 電子電離が主要なイベントである一方，液滴との衝突では複数の電子が同時に放出されると考えられる．したがって，波高しきい値を上げることにより，気相分子との衝突イベントを排除し，液滴由来の成分を強調させることができた．

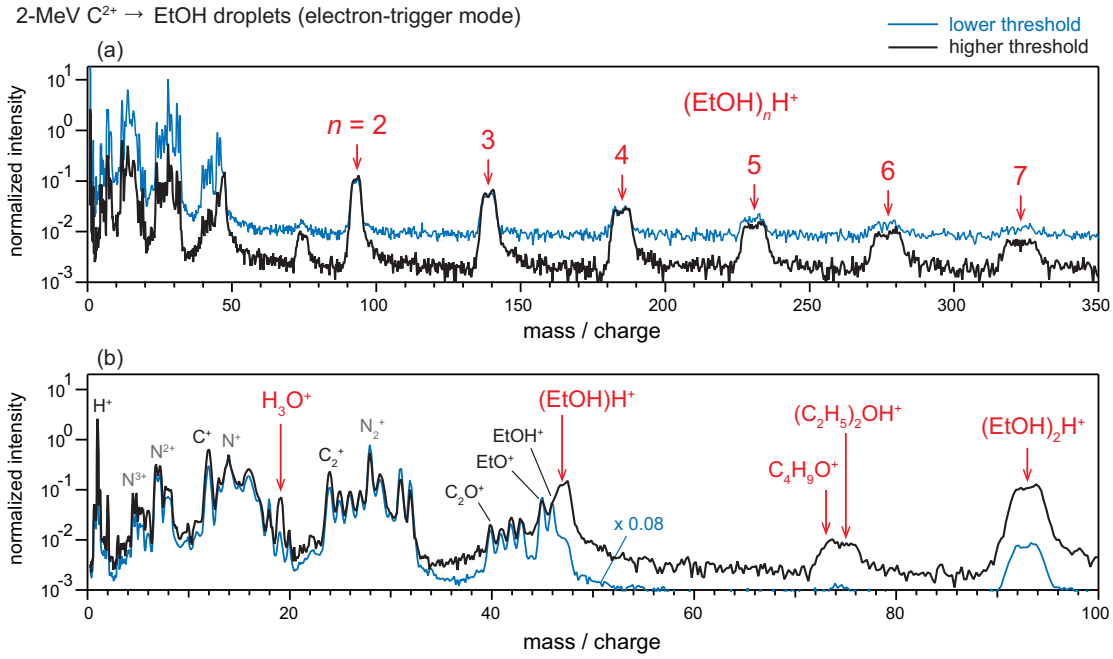


Figure 3. 2 MeV C^{2+} イオンの衝突によってエタノール液滴から放出された二次イオンの質量スペクトル．測定は二次電子トリガー法で行い，2 つの異なる波高しきい値の結果を示している．(b) は低質量側の拡大図で，スペクトル形状を比較するために縦方向にシフトさせている[1]．
Published under licence in Journal of Physics: Conference Series by IOP Publishing Ltd.

3 結果・考察

1 MeV H^+ イオンをエタノール液滴に照射した場合の，前方散乱イオンのエネルギースペクトルを図 2 に示す．エネルギー損失の無視できる鋭いピークと，数百 keV 程度の幅をもつ太いピークを持つスペクトルが得られた．前者は残留気体や蒸発した気相のエタノール分子との散乱によるものであり，後者は入射イオンが液滴内部を透過したことによってその運動エネルギーの一部を失ったことによるものである．グラフの上軸には，SRIM2008[4] の飛程データから求めた，各エネルギー損失量に対応するエタノール中の透過距離を示している．これより，約 25 μm 以下の液滴が導入されていることがわかった．

次に飛行時間スペクトルの測定例として，正の二次イオンに対する質量スペクトルを Fig. 3 に示す．ここに示したものは，二次電子トリガーモードで測定したものであり，2 つの異なる波高しきい値で測定した結果を重ねて比較している．低質量側には，主に，エタノール分子の解離イオンが見えている．液滴取り込み時に，大気も共に吸引されるため，大気由来の窒素や酸素分子からの解離イオンも含まれている．高質量側には，プロトン付加したエタノールクラスターイオン $(EtOH)_nH^+$ のシリーズが検出されている．クラスターイオンは，放出時に持っている運動エネルギーのために飛行時間がばらつき，ピーク幅が大きく広がっている．ピーク幅から計算すると，約 1 eV 程度の運動エネルギーで放出されていることがわかった．波高しきい値を高く設定すると，低質量側のイオンのピーク強度は大きく減衰するのに対し，クラスターのピーク強度はほとんど変化していないことがわかる．ベースラインも下がったことによって，クラスターのピークはより明瞭になり，質量数 75 付近に埋もれていた新たなピークも現れた．したがって，これらの高質量側のイオンは液滴由来の生成イオンであることがわかる．

Figure 3(b) は，質量数が 100 以下の領域を拡大したものである．ただし，ピーク形状を詳細に比較するため，高しきい値で設定したスペクトルを 0.08 倍し，重ねてプロットしている．エタノール分子イオン $EtOH^+$ より低質量側のピーク形状は概ね一致しており，しきい値を上げたときに，どれも同程度の比率で減衰したことがわかる．すなわち，低質量側の生成イオン種

は，ほとんどが気相分子由来であると考えられる．ただし，スペクトル形状を注意深く比較すると，H_3O^+ のピークは，しきい値を上げたときの減衰が少ないことに気が付く．したがって，この H_3O^+ は，液滴由来のイオンを検出しているとものと考えられる．また，気相分子から大量に生成される $EtOH^+$ のピークに埋もれてピークを成していなかった，プロトン付加エタノールイオン $(EtOH)H^+$ も，しきい値を上げることにより強く現れた．また，質量数 75 付近のピークは，ピーク形状やピーク位置を詳細に分析した結果，プロトン付加したジエチルエーテル $(C_2H_5)_2OH^+$ と，そこから水素分子が脱離したイオンの，2 つのピークから構成されていると同定した．これらのイオンは，重イオン衝突によって液滴中で誘起された反応によって生成されたものと考えられる．反応機構の考察については，文献 1 を参照いただきたい．

負イオンについても同様に飛行時間スペクトルを得た．負イオンの場合は二次電子トリガーモードが適用できないが，気相分子からの寄与が元々少ないため，チョッピングモードでも液滴由来の低質量の生成イオンを十分に判別することができた．また高質量側には，プロトン脱離したエタノールクラスターイオン $(EtOH)_n(C_2H_5O)^-$ のシリーズが検出された．これらの負イオン種の生成過程や正イオンとの比較などの詳細については，近日投稿予定の論文の中で議論する予定である[5]．

4　まとめ

高速重イオンの照射に伴って生成されるイオン種の網羅的な分析を目的に，飛行時間質量分析法を用いた新たな測定システムを開発した．高真空槽内に導入したマイクロメートルオーダーのサイズのエタノール液滴に，2 MeV C^{2+} を照射し，衝突によって表面から放出された正負の解離・反応生成物イオンとプロトン付加・脱離したクラスターイオンの検出に成功した．

〈謝　辞〉

実験システムの立ち上げにおいて，当時学生の西尾達哉氏，技術職員の内藤正裕氏，佐々木善孝氏にご協力いただきました．液滴の生成・導入に関しては，学習院大学の河野淳也教授にご助言いただきました．また本研究は，豊田理化学研究所平成 25 年度豊田理研スカラーの助成を受けました．この場をお借りして感謝申し上げます．

〈参 考 文 献〉

1) T. Majima, K. Kitajima, T. Nishio, H. Tsuchida, A. Itoh, J. Phys.: Conf. Ser., 635 (2015) 012021.
2) M. Kaneda, M. Shimizu, T. Hayakawa, Y. Iriki, H. Tsuchida, A. Itoh, J. Chem. Phys., 132 (2010) 144502.
3) A. Gañán-Calvo, Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 285.
4) J. F. Ziegler, J. P. Biersakc, M. D. Ziegler, SRIM2008, available from http://www.srim.org.
5) K. Kitajima, M. Majima, Y. Oonishi, M. Saito, H. Tsuchida, in preparation.

玉田正男氏，国際協力の促進への顕著な功績により 平成 28 年度外務大臣表彰受賞

本会会員の玉田正男氏（国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構：QST）が原子力の平和的利用に関する国際協力の促進への功績により，平成 28 年度外務大臣表彰を受賞した．本表彰は，「国際関係の分野で活躍し，日本と諸外国との友好親善関係の増進への多大な貢献で，特に顕著であった個人および団体の功績を称え，その活動に対する一層の理解と支持を国民にお願いすること」を目的としている．2016 年 7 月 20 日（水），飯倉公館（港区麻布台）において表彰式が開催され，玉田氏をはじめ国内在住の表彰式出席者に対し岸田文雄外務大臣から表彰状が授与された．今年度の表彰者は，個人 142 名，団体 31 件であり，うち個人表彰 25 件，団体表彰 7 件が該当する国内在住表彰者の功績は，諸外国との相互理解の促進 13 件，国際協力の推進または促進 10 件，日本文化の普及 4 件，文化交流の促進 3 件，学術交流の促進と日本語教育の推進が各 1 件であった．

玉田氏は，我が国を代表する高分子の放射線加工の専門家として，2007 年 4 月より，IAEA/RCA（原子力科学技術に関する研究，開発および習得のための地域協力協定）の工業利用プロジェクトのナショナル・プロジェクト・コーディネーターを務めている．現在，日本の参加する RCA プロジェクトは，工業利用（1 件），食品と農業（2 件），医療・健康（6 件），資源・環境（2 件）であり，外務省が委嘱する国内対応委員（国内の IAEA/RCA プロジェクト担当者）が参集し，プロジェクトの進捗成果を報告することで，外務省，文科省とも情報共有をはかっている．RCA は 1972 年にアジア・太平洋地域の 10 ヶ国が原子力科学と技術に関する協力協定を締結後，IAEA の資金で活動が始まり，日本は 1978 年に加盟している．

写真． 高崎量子応用研究所で開催された IAEA/RCA 最終成果評価会議．

玉田氏の工業利用プロジェクトでは，2013 年から進められてきた「工業応用と環境保全に向けた高度グラフト材料の開発のための放射線加工」プロジェクトの最終成果評価会議が 2016 年 11 月 28 日（月）–12 月 2 日（金）に高崎量子応用研究所，QST で開催された．本会議には IAEA とバングラデシュ，中国，インド，インドネシア，日本，韓国，ラオス，マレーシア，ミャンマー，ネパール，パキスタン，フィリピン，スリランカ，タイ，ベトナムの 15 カ国が参加した．本プロジェクトの成果として，高反応効率を達成可能なエマルショングラフト重合によるバイオディーゼル合成用触媒の創製や高性能の砒素捕集材を廃鉱山排水の砒素処理技術（10 m^3/日）が IAEA から高く評価された．その他，本プロジェクトに関連して IAEA 本部で開催された放射線加工に関連した放射線教育やグラフト重合プロトコール作成等に関する技術会合に出席するとともに，IAEA が「産業における原子力 –開発のための放射線技術–」として企画した科学フォーラムで招待講演を行っている．これらの放射線利用に関連した活動が原子力の平和的利用の促進や先進技術の普及・途上

国の人材育成への貢献として極めて重要であることから，国際協力の促進への顕著な功績として認められ，今回の外務大臣表彰受賞にいたった．

写真．表彰式後のレセプション会場にて岸田文雄外務大臣（右）とともに．

高分子の放射線加工技術であるグラフト重合など日本の放射線化学の応用が放射線利用として国際協力の促進とさらなる社会経済的な貢献に繋がるよう，量子ビーム技術研究の今後の展開に期待したい．

(日本放射線化学会　編集委員会)

今村 昌先生，志田 忠正先生を偲んで

今村 昌先生，志田 忠正先生がご逝去されました．謹んで哀悼の意を表します．お二人とご面識のある方々はすでに 50 歳前後以上だと思います．私自身は現在 56 歳で，大学院で今村先生の講義を受けることができた最後の世代です．大学，大学院といろいろな講義を受けてきましたが，その中で記憶に残る，非常に価値ある講義でした．私自身も恥ずかしながら，今現在，大学院で講義を担当していますが，今村先生の講義は今の私の講義のやり方にも影響を与えています．今村昌先生，志田 忠正先生のご業績やお人柄などは次号で記事の掲載を予定しておりますので，その記事をお読み頂きたいと思います．今号では，過去の会誌「放射線化学」で，今村 昌先生がご執筆された 19 号，33 号の巻頭言，志田 忠正先生がご執筆された 37 号の巻頭言を再掲載させて頂きます．当時の状況，お二人のお人柄を思い出して頂けましたら幸いです．また，若い方々には，当時の放射線化学の状況とともに，今村 昌先生，志田 忠正先生の志を少しでも受け継いでいくことが出来る助けとなると幸いです．

(日本放射線化学会　編集委員会委員長)

ある Optimist 氏の感慨と意見

本会副会長：理化学研究所主任研究員（当時）
今村 昌

（私にはとても巻頭言を書くほどの識見はなさそうなので，窮余の一策としてある optimist 氏にご登場願うことにする。彼はいつもバラ色の夢を見つづけている放射線化学者である）．

このところ，政治や社会のみならず科学の世界においても本質的な変革といい，perturbation といいまことに大きい．人類滅亡論までがとび出す仕末であるが，何億年かにわたって生きのび，進化してきた人類は，どんな時でもその優れた平衡感覚によって姿勢制御を行い，危機を乗り越えて行くであろう—と彼 optimist 氏はかたく信じている．（誰でも多かれ少なかれそうであろう）．彼が現在の専門に入った動機もまったく optimistic なものであったが，その創設に野次馬根性を発揮した放射線化学会も齢（よわい）10 年を迎えようとしている．

さて，学問でも人生でも，はたまた新幹線でも，10 年となると一つの区切りである．Optimist 氏といえど，ときには考え込まざるをえない．次の 10 年をどうしたらよいだろうか？ 10 年前の放射線化学は pulse と水和電子を中心とした花ぞのであった．当時彼には “さて次には・・・” という夢があった．残念ながらこの夢はいまだにほとんど夢のままであり，かえって公害の罪状で化学の人気は凋落し，石油不足で脚光を浴びる筈の原子力にも「核アレルギー」という宿痾がある．一方学会の会員の平均年令は上昇の一途を辿りつづけている．だが optimist 氏にとってはもっと本質的なことで気にかかることがある．

たとえば，本誌前号（No.18，p.14）に志田忠正氏は G. W Robinson の次の一節を引用されている．“While radiation chemistry data *proliferate the literature*, what is really needed does not exist”．いささか “頭にくる” 言葉であるが，inferiority complex をもつほどのことはない．同じようなことは常々いろんな人達から聞かされ，多少不感症気味でさえある．これらのほとんどは誤解と認識不足に基づくものであるが，積極的に誤解を解き認識を改めさせる努力をしなかったのは放射線化学者であった．同じく本誌前号（p.31）で佐藤伸氏は “（年会の発表を聞いた）化学者は放射線とは化学反応の研究に何といろいろ応用できるのかと驚いたに違いない” と想像し，“何と欲の深い学問なのだろう” と慨嘆（？）されている．これがこの学問の性格なのであろう．

放射線化学には，放射線と物質の相互作用を明らかにするという本質的な面と，その結果を利用して，広い学問分野により確かなデータを提供するという二つの面のあることは改めて言うまでもないことであり，これが役に立たないなどとは誰も思っていない．放射線化学者が，また彼らのデータが正当な評価を受け，その真価を悟った新進気鋭の士を加えて会員の平均年令を下げるためには，放射線化学のこの現実と性格をもう一度考え直さねばなるまい．——これが optimist 氏の現在の基本的な考えである．

広くて複雑な放射線化学の成果を世に知らしめるためには，とくに物理学，物理化学の造詣と，放射線化学特有の専門語と背景を一般共通語で話す努力をすることが何よりも必要である．他の分野の人達に，ある時は Koran のように聞えるかも知れない議論をしても，わかってもらえると思う方が間違いであろう．われわれはいままで，あまりにも身勝手な言葉を用い過ぎなかっただろうか．自己満足にひたり過ぎはしなかっただろうか．効果的な説得には深く，広い，共通の background がなくてはならない．

さほど長くない歴史の学問には，どうしても謙譲と忍耐と勉強が宿命的に必要である．バラエティに富んだ美しい花は，このような土壌の上でしか暗乱たりえないであろう．理屈はぬきにして，このいくらか閉鎖的な社会から一歩も二歩もふみ出そうではないか．比較的高度生長を遂げた過去 10 年につづいて，実質的な生長を目指す時期が始まろうとしているのだ．——optimist 氏はパイプをくゆらしながら青い冬空をゆく白い雲を眺め，再びバラ色の夢を描こうとしている．

（19 号（1975 年）巻頭言，再掲）

放射線化学における三種の “人器（じんぎ）”

理化学研究所主任研究員（当時）
今村 昌

昭和 56 年から，本会の第 12 代目の会長を仰せつかつたのであるが，いまや世を挙げて，均衡を失つたもろもろのことが問い直しの対象になりつつあり，ここで緊揮一番しなければ，多くの恩師と先輩の積年の努力が水泡に帰すおそれなきにしもあらずの感がある．政府と直結したような理研では，とくにその感が強いのかも知れないが，このようなことを背景にして私見を述べさせて頂きたい．

まず表題の「人器（じんぎ）」であるが，皇統は三種の「神器」によつて継承されるが，われわれには「神器」はなく，time-dependent な「人器」があるだけである．放射線化学における三種の「人器」として，私は「ピコ秒パルスの装置」と「シンクロトロン放射光施設」，それに「重イオン加速器」を挙げたい．

放射線化学には二つの側面がある．第一は，放射線と物質の相互作用の物理化学的な面を明らかにすること，第二は，その独特な現象と生成物を分子構造と化学反応の研究にうまく取り入れることである．上に挙げた三つの巨大な「人器」は，この第一の側面の研究に決定的な貢献をなしうるものである．第一の側面が明らかにならない限り，第二の側面の研究は，ときには理解し難いものになるのは止むを得ない帰結である．

よく引き合いに出される光化学では，その基本的な初期過程が放射線化学とは比較にならない位よく判っている．光化学により魅力を感じたり，すっかりシフトしてしまう放射線化学者は多いが，その逆は（初期の頃を除いて）必ずしも同じでないことに注意しなければならない．

わが国には現在，東大と阪大に最新鋭のピコ秒パルスラジオリシスの装置が動いており，近いうちに高エネルギー物理学研究所に画期的な放射光施設が完成する．また理研では，重イオンリニアックの完成にひきつづき，高エネルギー重イオン加速用の 4-セクターリングサイクロトロンの建設が進行している．世界的に見ると，これは大変な出来事である．われわれは，これらの有効な利用法を真剣に考え，放射線化学の “自前” の論理をうち立てなければならない．

放射線化学的手法が有利な基本的現象は沢山ある．液相については，電子の抜けたあとのホールの正体と反応，イオン–分子反応，励起状態の生成過程とその性質等々，これらはいずれもまだ推測の域を出ていないことの方が多いのではなかろうか．これらの本質を明らかにすることが，放射線化学を本物にする唯一の道である．このためには，三種の「人器」を効果的に利用するのが最も直接的であろう．

このような大型の装置施設を用いる実験には大変な労力を必要とする．小綺麗に，恰好よく，といったスタイルを好みとする人達には絶望的な実験の場である．これらの装置を作られ，管理しておられる方々に，放射線化学のユニークな研究の場を提供して頂くことをお願いするとともに，放射線化学にとっては，わが国が世界に類をみない優位に立っていることを認識し，これを最高度に活用する具体的計画をつくることを提案したい．

すでにピコ秒パルスでは，東大では田畑教授ら，阪大では桜井，川西両教授らが大変なお骨折りをして下さっている．完成間近い放射光施設については，簇野，山岡，増田，入江助教授といった第一級の研究者が指導的役割りを果して下さっている．これらの方々の努力に，われわれは只乗りするだけでなく，積極的に応えなければならない．また理研では，加速器利用の体制について検討が進められており，これについても意見を寄せていただきたいと思っている．

前号の巻頭言で田畑教授が述べておられるように，原子力委員会の放射線利用専門部会で放射線化学の将来構想が検討されたが，画期的な応用研究は着実な基礎研究からという “総論” が確認されている．だからといって，いわゆる基礎研究を今まで通り続けておればよいというほど事態は楽観的ではない．「総論賛成，各論反対」という常套句がある．「各論」について，明確なわれわれ自身の考え方を表明し，実行しなければならない時期であることは確実である．

以上述べた私見と提案について，率直なご意見を聞かせて頂ければ，会長としての責任と義務の半分は果したことになるのではないかと思っている．

（33 号（1982 年）巻頭言，再掲）

討論会考

京都大学理学部化学教室 放射線化学研究室（当時）
志田 忠正

日本化学会の欧文誌の編集に携ったりした経験から日本人が英語の穿索をすることの空しさについては重々承知のつもりであるがここでは敢えてわれわれの討論会の英訳を試み，それをきっかけにして考えを巡らすことにする。

海外からの問合せなどに対しては私自身は本会の討論会のことを Japanese Symposiumon Radiation Chemistry とか何とか応えてお茶をにごしているが辞書によると Symposium とは皆で一杯やるということに源を発するそうである。討論会には懇親会がつきものであるから上の訳はその点では誤りは無さそうである。一方で漢語の討論を直接，英語と結びつけようとすると，少くとも私自身の小容量のメモリーには，discussion とか debate とかいった中学で習った単語しかない．そこで改めてこの 2 つの言葉を当って見ると前者はバラバラに解体してつぶさに調べること，後者は相手とけんかをしてでもその正体をばらすこと，とどちらにしるあまり穏便な言葉ではないようである。

つまらない語源穿索はほどほどにして短刀直入に意見を述べたい．そのための導入：われわれは小国なりとも一国を宣言した学会を構成し，その主な活動として年一回の討論会と年二回の会誌発行を行っている。そしてそれがほほすべてである。ところで討論会に問題は無いか？．会誌に問題はないか？ 無関心な大衆に街頭アンケートをとる愚かさ，自分自身という霧の中で自分を見つけようとする愚かさのいずれでもない試みをと考えて私が心を許す，放射線化学を生業としない私の友人にこの問題をぶつつけて見た．

即座に返ってきた返事は「放射線化学討論会は固定化していて面白くない，だけど放射線化学会誌は結構有用である．むしろ関心をもつ周辺の素人にも馴じめる教科書が欲しいぐらいである・・・」と，この挑戦状，いやいや有難い忠告に会員諸氏の猛然たる反発があるや無しや。

私自身の意見はこうである：討論会は皆で一杯やるだけの会では，勿論，ない．やっぱり本来，緊張をはらむ集会であろう。そのためにはけんかするに値する内容と，けんかのための努力と，整然としたけんかのルール（日本人は verbal にけんかすることが下手というのが当っているのかどうか？）と，けんかの後の爽やかさと，そしてそれらがすべて揃った後に生れる創造があって初めて学会を呼称する集団の活動と言える筈だということである．そしてこれらのことは私自身に向けて最も強く address されるべきことと思っている．

ただ，しかし農耕民族の子孫としてのわれわれにとって西欧型の討論が窮極のお手本であるかどうかということについては私にも自信はない。特に西欧と違ってポストドクトラル制の無い我が国において，離陸前の院生などが討論壇上に立つことも必然である現状において，討論会が一種の教育の場であることも認め無いわけにはいかない。それについては先導するものが科学者としての役割を全うする他に，思慮深く，温い思いやりを具えることが要求されるものと思う。この点についても実は私自身に対して最も強く address されるべきことと思っている．

（37 号（1984 年）巻頭言，再掲）

International Conference on Ionizing Processes（ICIP）2016 参加報告

昨年の秋に行われた ICIP 2016 に参加したので報告する．会議は米国ニューヨーク州ロングアイランドに於いて，ブルックヘブン国立研究所（Brookhaven National Laboratory, BNL）と宿泊先のホテルを会場として 10 月 10 日–14 日の会期で行われた．尚，この会議は昨年 Gordon Research Conference (GRC) 事務局により継続拒否を受けた GRC on Radiation Chemistry の代わりとして，件のコミュニティが急遽準備した会議である．

ICIP って何？

まず，会議の成立の経緯について知るところを紹介しておく．GRC on Radiation Chemistry 最後の開催となった 2014 年，GRC 閉会後 3 ヶ月を経過した 10 月の終わりに GRC 理事会から 2 年後の会議の継続不採択の報が入る．次回の議長の説明では，問題はここ数回の会議の質や参加者の満足度ではなく，参加人数の推移であった．140 名以上の参加を通常としたい GRC にとって，参加者が多くても 100 名程度という会議は行うに能わず，というわけである．この知らせはコミュニティに衝撃を持って受け止められ，すぐさま不採択となった会議で議長となるはずであった BNL の Wishart 博士が中心となり，これに代わる会議をとりあえず，GRC が行われるはずだった 2016 年に催す運びとなった．スポンサーを失った為，事務手続きをはじめとする多くの点で非常な苦労をなされ，その献身的な尽力には参加者の感謝の念は深いものであった．

N.Y. Cheesecake

日本ではよく見かける N.Y. Cheesecake は，主として濃厚なチーズケーキである，が，N.Y. 周辺で私は見掛けたことが実はない．ICIP 2016 は，この N.Y. Cheesecake であった．とにかく濃厚．芳醇さを感じさせる部分もあるが，単に濃厚なだけの部分もあることも多かった．5 日間毎日チーズケーキではさすがに胃がもたれるとかもたれないとか・・・．BNL の協賛があったこともあり，標準的な DOE（United States Department of Energy）フォーマットの会議となった．即ち，会議は大体 8 時半–17 時まで．この間休憩は昼食休憩の 45 分間のみ．夜は宿泊先のホテルで，主

写真．バンケット：議長の Wishart 博士@ Long Island Aquarium．写っているブルーの明るい窓は水槽で，たしかピラニアだったか各種イソギンチャクのものだったか・・・．

に宿泊者が一緒に食事をとった後に，一室で 19 時 15 分–21 時 15 分までイブニングセッションがあった．三食昼寝付きのかつてとは大違いである．結構疲れる日程，であった．とはいえ，日により午後は BNL 内のラボツアーや，ポスターセッションがあり，5 日間は日替わりのスケジュールで規則的でもなかった．エクスカーション代わりのラボツアーは National Synchrotron Light Source II（NSLS-II），Center for Functional Nanomaterials（CFN），および，Accelerator Center for Energy Research（ACER）を紹介された．放射線化学者にとっては ACER 内のパルスラジオリシス等の装置がある picosecond Laser-Electron Accelerator Facility（LEAF）や 2 MeV electron Van de Graaff は直接関連があり興味深かった．CFN は各種分析機器と実験用ベンチを集めた建物で，BNL 外部のユーザーが研究を提案し，採択された場合，CFN に数週間程度滞在しながら研究を推進するというタイプのものであった．言ってみれば良さそうな研究テーマに実験する場所と装置を提供する貸しスペース的なもので，多目的型国立研究所としての特徴を活かした新しい方式のようには感じられた．NSLS-II は稼働し始めてそれほど経っていないため，一部のビームラインは未だ建設中であったが，放射光施設の有用性を再確認させられるような案内であった．会議参加者の宿泊先のホテルの横には，同ホテルの経営する水族館があり，夕食やバンケットは水族館の水槽のとなりでとるという，なかなか珍し

い経験であった．

会議は全体として盛況で，放射線化学のマニアックな研究例から放射性廃棄物処理の計画とそれに関わる研究等，トピックは様々であったが，研究を先導する研究者の講演を聞き充実した時間を過ごすことができた．研究を先導する研究者とは，現在 PI（principal investigator）として活躍している研究者だけでなく，今後研究を牽引していくと期待される若手研究者を含んだものである．今回の会議では，それぞれの研究者と交流を深める十分な時間がプログラム上なかったのが非常に残念であったが，少ない時間の中で知己との久しぶりの交流を個人的には楽しんできた．

北米の放射線化学コミュニティの事

次回のミーティングのためのミーティング，チェアーズミーティングにも僭越ながら参加する機会を得てきた．このミーティングは GRC での議長経験者等が招かれた．私が招待されたのはアジアからの参加者が少なかったことも一因である．議題はもちろん，これからの放射線化学コミュニティの継続の必要性と，次の会議をどうするか，である．ICIP 会議のコミュニティは日本放射線化学会と似ており，放射線を使ったサイエンス全般であれば何でも発表でき，また，特定の応用的見地の達成目的を持っていない，比較的ゆるいカテゴリーの欧州，北米，亜細亜を主とした国際的コミュニティである点に特徴がある．従って，様々な専門の研究者が全世界から集まり，多角的な見地からの議論が期待できる点がよいことである．一方で，特定の専門に極まっていない点で，人を集めるのにも昨今の放射線化学の世界的な研究者の数や研究拠点の減少から苦労している現状がある．このコミュニティがどうあるべきか，という点については議論が尽きないものの，とりあえず 2 年後に，同様の会議を催すことは結論された．現在決まっているのは，メリーランド州立大学の Mohamad 教授を議長として 2018 年の 7 月中旬–下旬あたりにメリーランド界隈で会議を行うことである．ちなみに，メリーランドには NIST（National Institute of Standards and Technology）もある．会議の名称についても，今回の ICIP とは限らない，とのことである．

次回の会議も放射線化学全般に関する世界中の研究者の集まる会議として意義のあるものとなると期待している．こういった会議は，議論を通じてその人を知り，また，別の見地からの意見を聞くことで，自分の研究を知り直す機会にもなる．また，日本の会議だけでは見掛けない研究も知るよい機会でもある．是非，次回の会議への参加を検討されることをお勧めする．

写真．滞在先のホテルから：ホテルは Long Island の Riverhead にあり，Long Island 島の東側，North Fork と South Fork の境目にある．ホテルは入江に面しており，写真は会議中の，とある日の夕日である．

(大阪大学　　神戸 正雄)

IRaP2016 参加報告

平成 28 年 9 月 25 日–30 日にフランスのコートダジュールにて，20 ヶ国から 135 名の研究者が参集し，Ionizing Radiation and Polymers 2016（IRaP2016）が盛大に開催された．今回で 12 回目を数える IRaP は，1994 年にフランスで開催されて以来，2 年に 1 度開催されており，放射線に関わる化学者，物理学者，生物学者，技術者の知識交流の場として重要な地位を確立している国際学会である．電子線，γ 線，粒子線，プラズマを用いた高分子の放射線化学反応の初期過程，放射線加工，照射装置などの多岐にわたるテーマのセッションが行なわれた．

学会はトゥーロン・イェール空港から 7 km に位置する Belambra Club で行なわれた．海沿いにあるホテルだったため，敷地から見える地中海沿岸らしい輝く太陽とそれに照らされる透き通った海（写真 1）がとても美しかった．

写真 1.　コートダジュールの海.

口頭発表では，16 のセッションにおいて 21 件の招待講演と 40 件の発表があり，筆者にとっても多くの見識を得る機会となった．また，1 つ目のセッションの前に，多くの功績を残されながらも早世された Natacha Betz 博士を偲ぶプログラムが組まれていたことが特徴的であった．Betz 博士は IRaP の創設メンバーの一員で，高分子に対する重粒子線の照射効果で多くの成果を残した．中でも特に，PVdF に対するスチレンの放射線グラフト重合におけるグラフト領域の分布の研究が印象深かった．これは，重粒子線とγ線でグラフト重合を行った PVdF について，スチレンがグラフト重合した領域を WAXS（Wide Angle X-ray Diffraction）と SEM（Scanning Electron Microscope）で測定したもので，グラフト重合がそれぞれイオンビーム通過領域と基材のアモルファス領域に集中していたことを示すものである．現在筆者が取り組む研究に関連が深く，Betz 博士の努力の上に自分たちの研究がなされていると思うととても感慨深かった．

また，今年で退官される Janusz M. Rosiak 教授に捧ぐ特別セッションも IRaP2016 の特徴的なセッションであり，Rosiak 教授の友人や同僚たちからハイドロゲルの発展についての講演があった．はじめは創傷の被覆剤などに用いられていたハイドロゲルは今やナノスケールで制御可能であり，今後の様々な医療応用が期待されている．特に，ハイドロゲルベースのハイブリッド人工臓器について，小説であったような技術が実現しつつあることに感嘆した．日本からも「高分子と放射線の相互作用」のセッションにて吉田陽一教授による「フェムト秒パルスラジオリシスを利用した放射線化学反応の初期過程における電子の挙動」に関する発表をはじめとして岡壽崇氏，伊藤政幸氏，工藤久明氏，前川康成氏，佐伯誠一氏，保坂勇志氏と大変多くの先生方からの発表があった．

ポスターセッションは 3 日目と 4 日目の夜に開催され，両日合わせて 64 件の発表があった．会場を見渡した印象としては，医療分野への応用を目標に放射線を用いてゲルやフィルムを作製した研究が多いように感じた．

エクスカージョンでは船で 20 分のポルクロル島へ赴いた．ポルクロル島は中世の趣を残す建物群とブーゲンビリヤやミモザなどの花で溢れる自然豊かな町であった．特に，2015 年にヨーロッパで一番美しいビーチに選ばれたノートルダムビーチはエメラルドグリーンの海と白い砂浜のコントラストが大変美しかった．

写真 2.　集合写真.

IRaP2016 に参加して，同じ分野を研究する仲間と交流を深めることが出来た．特に，ポスターセッションの際に，同じ材料を用いている研究者から重合後の分子量の同定法を伺うことができ，筆者が今後の研究を進める上で大きな成果であった．次回の IRaP は 2018 年の秋ごろにロシアのモスクワで開催予定である．興味がある方は是非参加してはいかがだろうか．

(早稲田大学　　山原 有未)

IMRP2016 参加報告記

平成 28 年 11 月 7 日から 11 日にかけて，カナダのバンクーバーにある The Westin Bayshore Vancouver にて，IMRP2016（18th International Meeting on Radiation Processing）が iia（International Irradiation Association）主催のもと，盛大に開催された．本会議は，放射線照射装置・技術の開発，放射線を利用した材料開発・環境保全・医療応用・食品照射，並びにそれらの産業応用に関する会議であり，欧米とアジアを中心に世界各地で基本的に隔年で開催されている．第 1 回の IMRP1976 から数えて 40 周年となる記念会議であり，91 件の口頭発表，72 件のポスター発表，26 社の企業展示が行われ，世界 43 ヵ国から 375 名が参加した．

表．講演者の国籍と各国の講演者数．

地域	参加国（人数）
アジア	イスラエル（1），インド（2），韓国（7），タイ（1），中国（11），日本（6），パキスタン（2），フィリピン（1）
アフリカ	南アフリカ（1）
ヨーロッパ	アイルランド（2），イギリス（5），イタリア（2），オーストリア（2），スイス（1），スウェーデン（1），デンマーク（2），ドイツ（2），トルコ（1），フランス（5），ベルギー（2），ポーランド（5），ルーマニア（2），ロシア（5）
北アメリカ	アメリカ（44），カナダ（12），メキシコ（4）
南アメリカ	アルゼンチン（1），ブラジル（4）
オセアニア	オーストラリア（2），ニュージーランド（1）

講演者の国籍，および講演内容の内訳を表に示す．講演者としてはアメリカ（44 名）が最も多く，次いで開催国のカナダ（12 名），中国（11 人）の順となった．日本からは鵜飼光子氏，瀬古典明氏，高橋憲司氏，保科宏行氏，吉田陽一氏，植木悠二（筆者）の 6 名が最新の研究内容を報告した．

7 日夜に Welcome Reception が催され，翌 8 日に iia の John Masefield 会長の挨拶で開会した．8 日前半部においては，“Radiation Technology’s Global Role in Healthcare and Development” と題して，照射技術・医療・食品照射・環境保全などに関する 7 つの基調講演が行われた．

8 日後半部においては，ポスター発表が行われた．本会議では，従来の紙ポスターではなく，近年の学会で散見される電子ポスター（e-Poster）形式での発表であった．会場に 10 台のモニター（約 50 インチ）が並び，各モニター毎に 6 人–8 人の講演者が持ち時間 15 分で順次研究紹介を行った．e-Poster 初体験の筆者としては，複数の発表が同時進行しているため他者の発表を聴講しにくい，発表者とのディスカッション時間が極めて少ないなど，マイナス面が多い印象を受けた．今後は e-Poster 形式での発表機会も増えてくるのかもしれないが，筆者自身としては，従来の紙媒体ポスターのように，ゆっくりとディスカッションを深められる形式に戻してもらいたいと思った．

9 日以降は 3 会場にて，6 つの分野，18 のセッションにわかれて講演が行われ，各会場で活発な議論が行われた．講演内容としては，ポスター発表を含め，食品照射関連が 41 件と最も多く，次いで材料開発関連（32 件），医療応用関連（28 件）の順となった．他に，γ 線照射技術関連（15 件），電子線・X 線照射技術関連（16 件），線量測定・予測関連（16 件），その他（15 件）の発表があった．

10 日午後の Closing Session では，2016 Laureate Award（Scientific Laureate: M. I. Al-Sheikhly，Business Laureate: Z. Xianghua）や Poster Award（L. V. Abad，B. McEvoy，W. Wangsgard）などの各賞が発表された．

11 日には Post-Conference Activities として，施設見学とワークショップが開催された．施設見学では，世界最大級のサイクロトロンを有する TRIUMF 研究所（ブリティッシュコロンビア大学）と北米にて電子線照射サービスを展開する Iotron Industries Canada， Inc. の 2 施設を訪問した．ワークショップでは，“The Security of Gamma Irradiation Facilities used for Industrial and Research Irradiation and Sterilisation” と題して，放射線防護に関する講義が行われ，約 60 人の参加者がグループディスカッションなどを通し，放射線防護に関する理解をより一層深めた．

筆者は本会議に参加したことにより，世界における放射線研究の最新トレンドを肌で感じることができ，

短い期間ではあったが有意義な時間を過ごすことができた．次回の第 19 回 IMRP は，2019 年の秋頃にフランスの Strasbourg で開催予定であり，放射線研究に興味のある方は，是非参加してみてはいかがだろうか．

(量子科学技術研究開発機構　植木 悠二)

ノルウェー滞在記 OECD Halden Reactor Project への出向レポート

平成 27 年 5 月から OECD/NEA の下で実施されている国際協力プロジェクトである Halden Reactor Project（HRP）へ出向となり，約 1 年半の間ノルウェー南部の町ハルデンに滞在した．HRP ではノルウェーのエネルギー技術研究所（IFE: Institutt for Energiteknikk）所有のハルデン炉（HBWR: Halden Boiling Water Reactor）を利用した，原子炉燃料や炉内構造材料の照射研究が行われている．筆者は滞在中 IFE に籍を置き，そこで実施されているステンレス材料の照射誘起応力腐食割れ（IASCC: Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking）の機構解明のための試験に従事した．

IASCC は中性子照射の影響がステンレス鋼に蓄積された結果発生する応力腐食割れである．商用炉では BWR の制御棒部材や炉心シュラウド，PWR の炉内構造物中のボルト等で発生した事例があり，軽水炉の高経年化対策の重要な課題の 1 つとなっている．応力腐食割れは材料要因，応力要因，環境要因の 3 つが重なり合うことで生じると考えられている．環境要因としては水の放射線分解によって生成する過酸化水素等の影響が考えられており，IASCC の研究には照射下試験が極めて重要なものとなっている．

筆者は 2011 年に JAEA に入社して以来，炉内構造材料や水化学に関する研究を行ってきたが，照射下試験に携わるのは今回が初めてであった．ハルデン炉では燃料や材料の照射下での挙動をリアルタイムに観測することが可能となっているが，そこには長年蓄積された技術やノウハウが詰め込まれており，1 つ 1 つの工夫に大変感銘を受け，刺激的な日々を送らせていただいた．

私生活でも充実した毎日だった．ハルデンはノルウェーの南東に位置する人口約 3 万人の町であり，郊外には豊かな自然が広がっていた．夏は貝採り，秋（8 月頃には秋の気配が漂い出す）はきのこ狩りに興じた．特にきのこ狩りは面白く，ノルウェーでは森はみんなのものであるため，自由気ままに森に入り，宝探し気分で楽しんだ．日本では毒きのこに分類されているきのこでも食菌扱いされているものや，日本では食菌だけどもヨーロッパでは食用としないものもあった．また，よく加熱すれば食べられるようになるグレーゾーンきのこもあった．いくつか挑戦したが，今こうして無事でいられることに感謝したい．

滞在中は IFE の Torill M. Karlsen 博士をはじめ多くの職員の方々にご指導いただいた．この場を借りてお礼申し上げるとともに，研究活動を通して今後もよい関係を続けていけることを願っている．

写真．ノルウェー国旗と桜（宿舎の裏手にあった丘の上の公園で撮影）．

(日本原子力研究開発機構　端 邦樹)

ニュース

第 59 回放射線化学討論会参加報告（1 日目）

第 59 回放射線化学討論会は，量子科学技術研究開発機構の高崎量子応用研究所にて平成 28 年 9 月 20 日（火）から 22 日までの 3 日間の日程で開催された．討論会初日となる 20 日は，13 時より本年度討論会実行委員長を務めてくださった前川康成先生による開会挨拶ののち，3 つのセッションにて計 11 件の口頭発表と 1 件の特別講演が行われ，その後理事会が執り行われた．

まず 2 つのセッションにおいて，6 件の報告がなされた．最初のセッションでは，北里大院医療系の余語氏らにより重粒子線による DNA 損傷に対するメチオニンの防護効果，広大放射光の泉氏らにより DNA 損傷により誘起されるヒストンタンパク質の二次構造変化，名大未来研の熊谷氏らにより長寿命ラジカルからみた放射線バイスタンダー効果の細胞種依存症が報告された．続いてのセッションでは，量研機構の大山氏らにより放射線架橋ゼラチンハイドロゲルの開発と機能性足場材料への応用，早大理工研の山原氏らにより医療デバイス応用に向けた温度応答性膜の放射線滅菌適性評価が報告された．なおこのセッションにおいて，筆者もガラスキャピラリー光学系によるマイクロ励起光ピンポイント照射法の開発：ビームプロファイル測定について報告させていただいた．

続いて FNCA 日本アドバイザーの南波秀樹先生によりアジア原子力協力フォーラム（FNCA）における放射線利用開発プロジェクトについての特別講演が行われ，FNCA 内での日本の位置づけ，放射線利用開発分野として放射線育種，バイオ肥料，電子加速器利用，放射線治療の 4 つのプロジェクトによる活動の紹介をいただき，大変有意義な議論が交わされていた．

3 つ目のセッションでは，福井工大の砂川氏らにより PVA-KI 系におけるゲルインジケータの開発，量研機構の廣木氏らにより電子線架橋ヒドロキシプロピルセルロースゲルを用いて作製したポリマーゲル線量計材料の高感度化，柴田合成の小山氏らにより放射線治療におけるポリマーゲル線量計の実用化に向けた開発，（株）千代田テクノルの柳田氏らにより蛍光ガラス線量計の LET 依存性，神大院海事の楠本氏らにより PADC 飛跡検出器の放射線高感受性が報告された．

討論会初日には，先述の通り 11 件の口頭発表と 1 件の特別講演が行われ，さまざまな分野の研究成果を知ることができた．筆者は物理の人間かつ学部生であるため，当初知見のない放射線化学分野の討論会に参加することを不安に感じていたが，筆者が関わるピンポイント照射というテーマにおいて，放射線化学分野の方々と多くの議論ができたこと，そして今後さらなる応用に向けたアドバイスをいただき，非常に有意義な時間を過ごすことができた．最後に，このような機会を設けてくださった，量研機構の前川先生と田口先生をはじめとする実行委員の皆様，そして多くの先生方，学生方に深く感謝したい．

(東邦大学　　幸島 美輝子)

第 59 回放射線化学討論会参加報告（2 日目）

討論会 2 日目は午前中の 2 つのセッションで 10 件の口頭発表が行われた．前半のセッションでは，高密度ポリエチレンの放射線劣化（バール＝ローガン氏），PEFC 用微細加工型電解質膜の作成（漆畑諒氏），放射線グラフト重合法による非対称構造膜の創製（澤田真一氏），放射線グラフト型アニオン伝導電解質膜の開発および水加ヒドラジン燃料電池への応用（吉村公男氏）などが報告された．後半のセッションでは，パルスラジオリシス実験とスパー計算による NaCl 水溶液の放射線分解（山下真一氏），絶縁物材料の損傷挙動（上田大介氏），ポジトロニウムを用いた室温イオン液体表面（平出哲也氏），高耐アルカリ性セシウム特異吸着剤としての界面合成フェロシアン化ニッケル（市川恒樹氏），かご型シルセスキオサンに包接された水素原子の脱離挙動（駒口健治氏）などが報告された．筆者もこのセッションにおいて高温高圧条件下における

二水和電子反応の反応速度定数について報告した．どの発表においても質疑応答が活発に行われていた．

総会と昼食をはさんだ後，午後から 2 つの特別講演が行われた．まず，量子科学技術研究機構（以下，量研機構）の伊藤久義氏が高崎量子応用研究所（以下，高崎研）における量子ビーム科学研究の展開について講演された．新法人への移行にともなう高崎研の新しい研究組織・運営体制についてや，各分野における研究展開，高崎研のリソースを用いてどのようなことができるのか，あるいは，今後どのようなことに取り組んでいくのかについて学ぶことができた．次に，量研機構・放射線医学総合研究所（以下，放医研）の島田義也氏が，放医研における研究について講演された．DNA 損傷などの基礎的な内容を説明なさった後，放射線影響の LET 依存性や，放射線発がんと自然発がんは区別がつくのか等の話があった．がんは今後何らかの形で自身とも関わりがある可能性が高く，大変興味深かった．

特別講演の後，高崎研内の別会場（生命科学研究棟）に移動し，ポスターセッションが行われた．計 41 件のポスター発表があり，前後半に分かれて 1 時間ずつの説明時間が与えられた．前半は山下真一氏の報告が印象的であった．水素のプライマリ収量に関する報告，γ 線では $NaNO_3$ 濃度依存性，重粒子線では LET 依存性に関する内容であった．自身の研究とも関連性がある内容で非常に興味深かった．後半には，放射線分解によるヒドロキシラジカルの生成密度に関する報告（小川幸大氏），Ag 添加混合リン酸ガラスのラジオフォトルミネッセンス特性に関する報告（田中宏典氏），添加剤による EUV 用化学増幅型レジストの感度向上に関する報告（藤井槙哉氏）を紹介していただいた．会場は終始，活気で溢れており，多くの議論が交わされていた．

写真 1.　ポスターセッションの様子

ポスター発表の後，高崎駅方面の別会場（アルコバレーノ）へ移動して懇親会が開催された．立食のバイキング形式でおいしい料理とお酒が振舞われた．筆者は昨年の若手の会で知り合った友人もすでにいたが，懇親会を通じて新たな人と交流することができた．多くの人と親睦を深め，新たな刺激を受けることができ，非常に有意義な時間を過ごすことができた．また，懇親会中に多くの先生方が，「放射線化学会の人はいい人が多く，素晴らしい学会である．」とおっしゃっていた．実際に参加している先生方は皆さん仲が良く，良い人間関係が肌で感じられた．

3 日目の閉会式で発表された若手優秀講演賞をいただけたこともあり，筆者にとって貴重な経験となった．このような機会を与えてくださった先生方および，学会を主催していただいた関係者の方々に厚く御礼申し上げます．

(大阪大学　　金森 航)

第 59 回放射線化学討論会参加報告（3 日目）

討論会 3 日目は，午前 9 時から午後 1 時 45 分まで開催され，計 13 件の口頭発表が行われた．セッションは午前に 3 つ，午後に 1 つあった．

1 つ目のセッションでは，まず，福井工大の砂川氏らにより，高気圧マイクロ波放電法により生成した Ar プラズマを用いてヨウ素化合物（KI）を分解し，ヨウ素（I_2）を単離・捕集する技術が発表された．次いで京大院工の間嶋氏らにより，高真空内に導入した微小液滴に MeV イオンビームを照射し，生成・放出される二次イオンの質量分析を行うための新たな実験システムについての報告があった．今回はその手法を利用した分析の最初の例として，エタノール液滴から放出され

る正負二次イオンの測定結果および，その生成過程について紹介された．量研機構・高崎研の千葉氏らからは，既設の Cs スパッタ―負イオン源を用いることで電子付着方式によるフラーレン負イオン生成法を考案し，従来の 1000 倍以上のビーム強度を実現したことが報告された．続いて，日本原子力研究開発機構の甲斐氏らより，電子線トラックエンドの放射線最初期過程についての理解のための取り組みが発表された．一次電子線だけでなく電離により生じた二次電子も含めた減速過程を動力学計算し，その結果を水和前電子の生成過程理解に向けた新たな知見として報告された．

2 つ目のセッションでは，まず東北大院工の越水氏らより，パルスラジオリシスによる過渡吸収分光で $Ce:Gd_2SiO_5$ シンチレータのホスト結晶から発光中心へのエネルギー移動過程について調べた結果が報告された．続いて，阪大産研の藤塚氏らにより，時間分解共鳴ラマン測定法のパルスラジオリシスへの適用の検討が報告された．今回は，スチルベンラジカルイオン分子構造の置換基依存性について報告された．北大院工の岡本氏らより，ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルベンゼンのパルスラジオリシスで観測したラジカルイオン種のダイナミクスについて報告された．

3 つ目のセッションでは阪大産研の方々の発表が続いた．まず神戸氏らより，アト秒パルスラジオリシスの実現に向けた取り組みが紹介された，時間分解能向上などのパルスラジオリシスの高度化および測定手法の開発について報告された．続いて近藤氏らより，ビフェニルドデカン溶液のパルスラジオリシスについての発表があった．ドデカン中のジェミネートイオン再結合と，ビフェニルが存在する場合の電子付着に関して報告された．室屋氏らは，高温アルカリ条件の水の放射線分解反応の初期過程を，ピコ秒パルスラジオリシスおよび，スパー拡散モデル計算により分析した成果を報告された．

最後に，午後に行われた 4 つ目のセッションについて報告する．まず京大工の関氏らが，高エネルギー単一粒子を用いた材料形成について報告した．高分子架橋反応を利用した SPNT（Single Particle Nanofabrication Technique：単一粒子ナノ加工）法ならびに STLiP（Single Particle Triggered Linear Polymerization：一次元固相重合）法の機能性，機能複合化の状況について報告された．量研機構・放医研の小平氏らの発表では，蛍光飛跡検出器上に細胞を培養することで，イオントラック計測技術と放射線生物の実験とを組み合わせることが報告された．そして本討論会の最後の発表として，金沢大の大道氏らは，高分子–架橋剤混合薄膜を利用したイオントラック可視化技術について，高分子の分子量や種類のイオントラック発現性へおよぼす影響が報告された．

(東北大学　野田 沙矢佳)

放射線化学若手の会夏の学校

2016 年度の放射線化若手の会「夏の学校」は 10 月 3 日から 5 日にかけての 3 日間，神奈川県足柄郡の箱根ホテル小涌園で行われました．会の運営は，大阪大学産業科学研究所の古澤研究室が担当いたしました．放射線化学を扱っている 5 大学 6 研究室の教員や学生 17 名が参加し，講演やポスター発表，レクリエーションなどのプログラムの中で，若手研究者同士が議論や交流を通じて親睦を深めることが出来ました．本年は講師として大阪市立大学の堀邊英夫先生と北里大学の丑田公規先生に講義をしていただきました．放射線化学の基礎から放射線の応用まで幅広くご教授いただき，普段自分の研究分野で狭くなりがちな視野を見直すすばらしい機会となりました．

1 日目は参加受付後，各自部屋に荷物を置き 18 時から開校式を行い，夏の学校がスタートしました．その後，夕食をはさみ，各研究室の代表による研究室紹介を行いました．各研究室の特色を研究概要や研究生活，構成メンバーなどの観点から，ユーモアを交えた発表が続き，程よいアイスブレイクとなりました．

2 日目の午前中は，堀邊英夫先生の講義をお聞きしました．「水素ラジカルと高分子材料との化学反応性」というタイトルでお話していただきました．半導体製造プロセスなどで広く応用されているリソグラフィ工程におけるレジスト除去に関するお話で，環境負荷の

大きい薬剤を使わずにレジストを除去するために，水素ラジカルをレジストに照射することでレジストを除去する方法などについてご講義いただきました．講義中，講義後において活発な質疑応答が行われ，より理解を深めることにつながったと思います．

午後からは，参加者の交流会として，いくつかのゲームを行いました．交流を深めるという観点から，コミュニケーションが重要となるゲームを行い，大学や研究室に関係なく楽しく交流を行いました．その後，自由時間をはさみ，ポスターセッションを行いました．より深くディスカッションを行えるよう，前半・後半の 2 部制で行いました．また，ポスターをホワイトボードに貼ることで，ホワイトボードを使ったディスカッションできるようにしました．全部で 12 件の発表が行われ，セッションの時間が過ぎても熱い議論が交わされました．ポスターセッション後，宿舎に戻り，お酒を飲みながら懇親会を行いました．学生や教員の垣根無く研究や就職，今後の展望についてなど多くの話題で夜遅くまで語り合い，参加者同士の親睦を深めることが出来ました．

最終日は北里大学の丑田公規先生の講義をお聞きしました．「放射線化学で何を学ぶか」というタイトルでご講義いただきました．講義では，普段当たり前のものと考えて使っていた吸収線量や LET，G 値などに対してきちんと考える機会となるようなもので，ひいては自分の研究を一から見直す機会となるものでした．

その後，閉校式を行いました．東京大学の于 暠さん「フラボノイドの放射線防護効果に対する糖転移の影響」が最優秀ポスター賞，早稲田大学の三上翔平さん「DDS 構築へ向けた pH 応答膜の作製」および筆者の「ポリメタクリル酸メチルの溶解挙動の主鎖分解後の分子量依存性」が優秀ポスター賞を受賞しました．以上で全日程を終えました．

夏の学校の運営において，日本放射線化学会からは運営費援助などの多大なご指導，ご援助をいただきました．ここに厚く御礼申し上げます．ご多忙な中，夏の学校の講師を快く引き受けていただきました堀邊英夫先生，丑田公規先生にも深く感謝しております．

今年度は B4，M1 の学生に多く参加していただき，非常に活気のある夏の学校になりました．また，若手の会周知のため，会場で撮影した写真を Google drive 上に掲載しました．
(https://drive.google.com/drive/folders/0B3oACSX9jnW9VGt0RVZwODYzbDg?usp=sharing)

来年度の若手の会「夏の学校の運営は」，早稲田大学の鷲尾研究室にお願いすることになりました．今年参加できなかった大学の方や，今まで参加できなかった大学の方も奮ってご参加ください．来年度はより活発な若手の会となることを願っております．最後になりましたが，今回の若手の会にご参加いただきました皆様に厚く御礼申し上げます．

写真 1.　集合写真

(大阪大学　　誉田 明宏)

第 16 回放射線プロセスシンポジウム参加報告

2016 年 11 月 8–9 日に東京大学弥生講堂にて第 16 回放射線プロセスシンポジウムが開催された．本シンポジウムは「各種産業における放射線利用に関する最近の研究成果の講演とポスター発表，並びに情報交換を行うことにより，放射線の産業利用の普及啓発を図り，明日の科学技術の振興に役立てること」を目的として，1985 年（昭和 60 年）に第 1 回が開催されて以来ほぼ隔年で開催されている．また，本シンポジウムは前回より放射線プロセスシンポジウム実行委員会が主催者となっている．

今回のシンポジウムでは，セッションとして「線源・照射施設」「高分子材料」「照射利用」「放射線教育と食品照射」「RI 利用・医学」と特別講演の 2 講演を含む 7 つが設けられ，合計 22 講演が行われた．また，第 11 回から開催されているポスター発表も 35 件あった．

写真 1.　講演風景

実行委員会委員長の鷲尾方一氏（早稲田大）から開会挨拶があり，早速 1 日目のセッション 1「線源・照射技術」で X 線，電子線，中性子線，レーザー線源に関する 4 講演が行われ．田辺英二氏（(株）アキュセラ）は「小型加速器によるがん治療とインフラ診断」と題して小型 X 線ビーム発生器によるがん治療装置の開発状況や，橋梁およびコンクリート構造物などの診断実験状況について，続いて西谷智博氏（名古屋大，(株）Photo electron Soul）からは「フォトカソード技術を用いた強力な電子線発生装置の開発」と題して GaAs 系半導体フォトカソードを用いた小型電子銃とそれを電子顕微鏡に搭載した事例の紹介があった．大竹淑恵氏（理化学研究所）からは「加速器利用による小型中性子源とその応用」と題して理研小型中性子源システム（RANS）とその応用例が，長谷川氏（量子科学技術研究開発機構，以下 QST）からは「高強度レーザーを利用したコンクリートの遠隔・高速検査技術の開発」と題して高強度レーザーによるコンクリートの遠隔検査の実験状況が，それぞれ紹介された．

昼食を挟んでポスター発表が行われた．ポスターの内容は素材，線量測定などの基礎からグラフト重合，架橋などの応用技術およびその分野も医療，食品，バイオ，農業，工業利用などと非常に幅広く，どれも興味深く会場一杯に参加者が集まり時間を忘れるくらい熱心な議論がされた（写真 2）．後述するポスター賞の選考も同時に行われた．

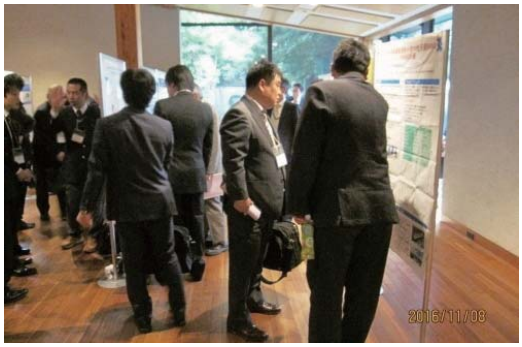


写真 2.　ポスター発表風景

セッション 2 では特別講演 1 として鳥居祥二氏（早稲田大）から「国際宇宙ステーションにおける宇宙科学観測」と題した講演が行われた．国際宇宙ステーション（ISS）日本実験棟「きぼう」船外実験プラットフォームに 2015 年 8 月に設置された CALET（Calorimetric Electron Telescope）による，高エネルギー宇宙線の研究の状況が紹介された．

セッション 3「高分子材料」ではまず，西川信也氏（住友電気工業（株））が「放射線架橋プロセスの現状と最新トピックス」と題し，製品化されている放射線架橋電線，ケーブル，熱収縮チューブ，さらには新たな適用として高温での変形が少ないプラスチック光学部品の開発を紹介した．藤原邦夫氏（(株）環境浄化研究所）は「放射線グラフト重合だから作成できる高機能な吸着剤」と題し，固相抽出材料の説明とそれを使用した廃 Nd 磁石合金からの Nd と Dy の分離回収について紹介した．永谷剛氏（塩事業センター・海水総

合研究所）は「電子線グラフト重合法を用いたイオン交換膜の開発」と題し，塩製造技術高度化研究開発事業として海水の濃縮に使用されるイオン交換膜の電子線グラフト重合法での開発概要が紹介された．渡邊健夫氏（兵庫県立大）からは「EUV レジスト材料の最前線」と題し，兵庫県立大のニュースバル放射光施設による研究開発を中心に，業界全体の EUV レジストの研究開発状況について紹介された．

講演終了から会場を移し，懇親会が開催された．懇親会は岡田理事長（放射線利用振興協会）による「エイ・エイ・オー」の乾杯の発声からスタートし，料理や美酒を堪能しながら名刺交換や意見交換がされ，非常になごやかな会となり，1 日目が終了した．

第 2 日目はセッション 4「照射利用」の 3 講演からスタートした．岡村光恭氏（MGS アドバンストファイバー（株））の「離陸する電子線利用炭化ケイ素連続繊維」では，エンジン内部部品としてセラミック複合材の強化繊維が採用され始めている SiC について，長壽研氏（日本電気硝子（株））の「放射線照射による無着色ガラスの開発」では，医薬容器用ガラスに放射線滅菌のために放射線照射しても着色を抑制するガラスの開発について，紹介された．廣庭隆行氏（(株）コーガアイソトープ）の「γ 線滅菌の医薬品・化粧品への応用」では，ろ過滅菌しにくい医薬品や化粧品でも防腐剤フリーで最終滅菌を行う事例が出てきていることを受け，医薬品・化粧品の樹脂製品の着色や臭い発生などの問題や成分そのものの分解等の問題対策について紹介された．

続いてセッション 5 の特別講演 2 では中西友子氏（東京大）より「福島原発事故が与えた農業への影響」と題し，2011 年の福島第一原発事故直後から東京の弥生キャンパス内の研究室と，圃場・牧場・演習林などの付属施設に属する教員 40 人–50 人がグループを作って，復興支援のための研究をスタートした成果が紹介された．

その後，初日のポスター発表の表彰式が開催され，計 6 件が選出された．最優秀賞は大山氏（QST）ほかの「量子ビーム技術を駆使した機能性バイオデバイスの開発」，優秀賞 3 件は平野氏（QST）ほかの「MeV 級 C_{60} ビームの生成」，泉氏（(株）関電工）ほかの「耐放射線性アラミド構造材料の開発」，垣谷氏（東京大）ほかの「イオンビーム照射した炭素担体と白金ナノ微粒子触媒の界面状態分析」，奨励賞は栗田氏（QST）ほかの「チェレンコフ光で植物体内の放射性セシウム動態を見る」，協賛団体の放射線照射工業連絡協議会奨励賞は横田氏（早稲田大）ほかの「放射線グラフト重合法を利用した高分子アクチュエーターの開発」であった．

昼食後，セッション 6「放射線教育と食品照射」がスタートした．福島原発事故発生当時，放射線に関する学習が小・中学校で取り扱われていなかったので，教員も含め児童・生徒たちは放射線の知識がなかった．こうした状況で，勉強したいとの教員も含め児童・生徒たちの強い要望からスタートした放射線教育の現状について，佐々木清氏（福島県環境創造センター）の「放射線教育 5 年間の歩みとコミュタン学習プログラムの実際」と題した講演で紹介された．小林泰彦氏（QST）の「放射線作用の本質的な特徴とは？」では，放射線を社会に浸透させるための現状と考え方，さらに生物作用についての話がされた．千葉悦子氏（食のコミュニケーション円卓会議）の「食品照射の体験実験と家庭科教育」では，90 種類以上の食品について 2006 年の発足から行ってきている食品照射の体験実験や調理実習による学生の感想などが紹介された．等々力節子氏（農業・食品産業技術，総合研究機構）の「食品照射の最近の動向」では，食品照射の実用化動向と今後の技術的展望が紹介された．

最後のセッション 7「RI 利用・医学」では 5 つの講演があった．新村俊幸氏（日本放射性医薬品協会）の「核医学診断の最前線」では，微量の放射線を放出する放射性医薬品を体内に投与して身体の状態を画像や数値で捉えるインビボ検査と，採取した血液や尿などの試料を試験管内で試薬と反応させてホルモンなどの微量物質を測定するインビトロ検査の概要が紹介された．山谷泰賀氏（QST）からは「次世代検出器が切り拓く未来 PET 機器開発」と題し，最近の 2 つの開発品が紹介された．筒井弘一氏（バイエル薬品（株））からは「α 核種 ^{223}Ra の臨床応用」と題して骨転移の治療薬として開発された ^{223}Ra について紹介された．石岡典子氏（QST）からは「α 放射体，^{211}At のがん治療への応用」と題し，加速器で作ることができる α 放射体 ^{211}At を利用した治療薬の開発状況が紹介された．熊田博明氏（筑波大）の「ホウ素中性子捕捉療法（BNCT）の確立に向けた研究開発」では，未だ治療法が確立されていない悪性脳腫瘍などの難治性がんや再発がんなどに対する治療法として注目されている BNCT の開発状況が紹介された．

最後に田中淳氏（QST）による閉会の挨拶により，第 16 回放射線プロセスシンポジウムは終了した．2 日間

でのべ 220 名の参加者があり，本シンポジウムの目的は十分達成されたと感じた．通例だと次回は 2018 年に開催となるので，放射線に関わっている読者の皆様にも是非何らかの形で参加いただき，更なる明日の科学技術の振興に本シンポジウムが役立っていくことを期待する．

(株式会社 アイ・エレクトロンビーム　木下 忍)

日本原子力学会 2016 年秋の大会参加報告

平成 28 年 9 月 7 日–9 日に，福岡県久留米市の久留米シティプラザにて開催された，日本原子力学会 2016 年秋の大会に参加したので報告する．毎年，春と秋の 2 回開かれており，比較的規模の大きな学会である．(1) 総論，(2) 放射線工学と加速器・ビーム科学，(3) 核分裂工学，(4) 核燃料サイクルと材料，(5) 核融合工学，(6) 保健物理と環境科学の 6 つの大分類に分かれ，15 のパラレルセッション会場において 750 件近くの発表がなされた．

筆者は主に原子炉水化学・放射線化学分野に関わるセッションに参加しているが，今回は午前中に一般セッションが 10 件，午後に企画セッションとして 5 件の発表が組まれた．福島第一原子力発電所の事故から 5 年余りが経ち，廃炉に向けた動きが加速しているが，当該分野でも廃炉措置や廃棄物処理等のバックエンドに関わる講演が多くなされている．午前中のセッションではまず 1F の使用済み燃料体管理に関する報告がなされた．1F 4 号機の使用済み燃料は，海水注入や瓦礫混入の履歴を持つことから，海水成分の移行挙動や燃料の腐食への影響，最適な保管手法も含めて長期健全性の詳細な検討がなされているようである．また，避けては通れない海水のラジオリシス研究についても，濃厚系でのプライマリ収量見積もりが行われていた．放射能除去技術についても，SARRY や MRRS を始めとする核種除去設備は既に稼働中であるが，更にトリチウム除去についても開発が進み，Kurion 社では化学交換電界複合法を用いたプロトタイプなプラントが構築されたようである．一方で，既設炉における水化学基盤技術の高度化についても講演がなされた．特に，通常稼働時における腐食緩和と被ばく低減は，限りなくゼロに近付けることが究極であり，絶えず改善が望まれる課題である．被ばく低減については亜鉛注入，腐食緩和については貴金属注入（特にオンライン注入）が注目されているが，より効果の高い注入条件や化学形態の探索が進められていた．特に貴金属はナノ粒子形態で注入するが，ナノ粒子生成自体にもビームを利用しており，放射線化学的にもバルク中の素過程から界面上の効果発現まで非常に興味深いテーマである．構造材料の応力腐食割れについても報告があった．690 合金は PWR 実機でも用いられ，SCC 発生例がないほど耐腐食性に優れる材料であるが，冷間加工が施され且つ過大な動的ひずみが加わるような条件下では，き裂進展が見られるようである．このような深層防護の視点に立つ研究の充実が今後極めて重要になると感じた．

午後は，水化学部会とバックエンド部会・核燃料部会の共催で，「福島第一原子力発電事故廃止措置の現状と今後の取り組み」と題した合同企画セッションが開かれた．1F に関わるテーマは相変わらず関心が高いようで，会場は立ち見も出ていた．まず汚染水対策の現状について東電 HD・白木氏より全体説明がなされた．「汚染源を取り除く，汚染源に水を近付けない，汚染水を漏らさない」の 3 つの基本方針の下，SARRY を中心としたセシウム・ストロンチウム除去設備，MRRS を中心とした多核種除去設備が稼働を続けると共に，来る燃料取り出しに向けたマイルストーンの確定作業も進められているようである．日立 GE・三宅氏からはサブドレン水の処理状況についての説明があった．地下水のバイパスや汲み上げによってある程度の地下水の水位低下は認められるが，海側・陸側と遮水壁の設置によって更に地下水流入の低減を図る必要があるとのことである．プラント周辺の水回は徐々に整備され，燃料取り出しや廃棄物処理といった次のステップに移りつつあると思われるが，これに関する講演も 3 件あった．IRID/東芝の田嶋氏からは，燃料取り出し時の空気混入（酸素混入）により懸念される圧力容器・格納容器の腐食に関して，常時還元雰囲気に保つための手法（防錆剤添加）や，それに伴う水処理設備への

影響評価に関する講演がなされた．IRID/JAEA の宮元氏からは，事故廃棄物の保管から処理処分までを含めた一連の取り扱いに関する講演がなされた．事前のインベントリ評価の高精度化から，廃棄物の分類設定，廃棄方法に至るまで，枠組みの整備が進められているようである．最後に IRID/JAEA の高野氏より，燃料デブリの性状把握研究に関する講演がなされた．燃料デブリは未だその姿を見ていないが，$(U, Zr)O_2$ や SUS，B_4C といった様々な構成成分や，想定される環境（保持温度や冷却条件等）から実験室規模で模擬デブリを再現し，組成や相，性質（特に硬さ）といった性状予測データの蓄積が行われているようである．更に，その後の保管時を想定し，水も共存する場合の物理的・化学的環境の予測も進められていた．2 時間足らずのセッションではあったが，廃炉措置に関わる情報が凝縮された極めて意義深いセッションであった．

今回発表はなされなかったが，現在，既設炉の再稼働も徐々に行われつつある．廃炉措置に比べれば大きな注目を集めるものではないであろうが，長期間停止後の再稼働は海外も含めて初めてとなることから，水化学研究の視点では，起動後の水質変動把握と制御を追求する上で非常に重要な局面を迎えている．今後，新たな知見の蓄積が期待されると共に，これに関する精力的な議論が始まることも期待したい．

(大阪大学　　室屋 裕佐)

RadTech Asia 2016 体験記

晴れわたる秋空のもと，2016 年 10 月 24 日（月）から 27 日（木）まで，ヒルトン東京お台場で RadTech Asia 2016 が開催されました．お台場は東京の名所・主要観光地の一つであり，様々なショッピング施設や科学館，飲食店が点在するため日中は多くの観光客で賑わいます．また，レインボーブリッジをはじめとする東京の美しい夜景を望むことのできるデートスポットでもあります．したがって，独り身研究者の筆者にとっては非常に近寄り難い場所であったのですが，いざ訪れてみるとそれなりに心が躍り，やはり国際学会の会場としてはこれくらい華やかな方がよいのかもしれないと当日思い直しました．

初日の夜には，同ホテルにて Get Together Party が催されました．2 日目午前中には，Opening Ceremony 後に Area Overview の発表が 5 件あり，北米・中国・韓国・日本・ヨーロッパのそれぞれの技術動向を効率良く知ることができました．午後からは，2014 年にノーベル物理学賞を受賞された名古屋大学教授・天野浩先生による Keynote Lecture がありました．UV や DUV を発する LED および LD 技術についてのご講演で，大勢の聴衆が熱心に耳を傾けました．

本学会には「Innovation Challenges with New UV/EB Technologies」という副題が付いており，UV および EB 技術を中心としたチャレンジングな内容の研究発表が数多くなされました．聴講することにより放射線・光化学の基礎的なところを勉強できたり，新しい素材や装置，測定法について見聞を深めたりすることができました．LED 技術，3-D プリンティング，プリンティッド・エレクトロニクス，微細加工技術といった最新トレンドごとにセッションが分かれており，各自思い思いに聴講していました．2 日目午後から 4 日目にかけて，67 件の英語口頭発表と 15 件の日本語口頭発表があり，連日活発な議論が交わされました．合間にはちょうど良いタイミングで Coffee Break が入り，研究者どうし，あるいは産学間での交流が自然とできていたように思います．また，Exhibition として 39 企業が展示ブースを設け，各社製品のアピールを熱心に行なっていました．

3 日目午後には 36 件の英語ポスター発表があり，会場は熱気に包まれました．研究者に交じって学生も多数発表していましたが，彼らにとって非常に良い経験になったことと思います．なお，大山智子氏（量子科学技術研究開発機構）はじめ 4 名の方がポスター賞を受賞されました．筆者自身は，最終日の午後に口頭発表を行ないました（英語での発表は今回が人生初経験でした）．アニオン UV 硬化向けに分子設計した，システインを出発原料とする硬化剤についての発表でした．拙い英語であったのにもかかわらず，20 名近くの方が最後まで聞いてくださり嬉しく思いました．システインは天然アミノ酸の一種であり，こういった非石

油系の原料による機能材料の研究は，グリーンケミストリー（カーボン・ニュートラル）の観点から今後重要になると考えています．本学会中に，同様の考えを持つ国内外の研究者と交流できたことは収穫でした．

聴いて，(飲んで,) 話して–Closing Remarks まであっという間に時間が過ぎたという印象です．のべ 11 ヵ国から 700 余名が参加した本学会は大盛況のうちに幕を閉じました．筆者も大きな満足感と，自身の発表に対する反省と，「次は嫁とお台場に来たいな」という淡い希望とを抱き帰路につきました．

(東京理科大学　古谷 昌大)

第 60 回放射線化学討論会のお知らせ

■日程
平成 29 年 9 月 27 日（水）–29 日（金）

■場所
産業技術総合研究所つくばセンター 共用講堂
茨城県つくば市東 1–1–1 中央第 1
http://www.aist.go.jp/

■主催
日本放射線化学会

■共催
国立研究開発法人産業技術総合研究所
日本陽電子科学会ほか

■開催概要
日本放射線化学会は，放射線化学に関する物理・化学およびその他の分野の研究者相互の連絡をはかり，放射線化学の基礎的ならびに応用的研究の発展に寄与することを目的に活動しています．標記討論会は，本学会の年会に位置づけられ，放射線化学の基礎，応用に加え，レーザー化学，プラズマ科学，原子分子衝突，加速器科学、陽電子科学などの学際領域や高分子科学，分子生物学，デバイス物理などとの境界領域に関連する研究発表を行います．

■申し込み方法
後日案内する公式ホームページよりお申し込みください．

■参加および講演申込
平成 29 年 6 月中旬開始予定

■問い合わせ先
第 60 回放射線化学討論会 実行委員会
E-mail：60AMRC@aist.go.jp

詳細は公式ホームページ上にて順次更新いたします．

(産業技術総合研究所　伊藤 賢志)

本　会　記　事

第 105 回 日本放射線化学会 理事会議事録

日時　平成 28 年 9 月 20 日（火）18:00–20:00

場所　量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 総合管理棟 第 3 会議室

出席者　小嶋拓治（量研機構・高崎），鷲尾方一（早大理工研），平出哲也（原子力機構），吉田陽一（阪大），真嶋哲朗（阪大），伊藤賢志（産総研），前川康成（量研機構・高崎），砂川武義（福井工大），中川清子（都立産技研），駒口健治（広大院工），林慎一郎（広島国際大），菊間博之（極東産業），田口光正（量研機構・高崎），岡壽崇（東北大高教機構），越水正典（東北大院工），室屋裕佐（阪大，古澤孝弘代理），田川精一（阪大），南波秀樹（放振協），山路稔（群大院理工），伴弘司（KEK）

議題

1. 前回（第 104 回理事会）議事録（案）（事務局 吉田）
   第 104 回理事会の議事録が確認された．

2. 平成 28 年度役員名簿（事務局 吉田）
   - 伴弘司 氏（KEK）の理事会への加入が提案され，これが承認された．
   - 浅井理事（東北大）の体調不良による役職の越水理事（東北大）への交代が依頼され，承認された．
   - 名誉会員の現況を確認することとした．

3. 入退会一覧（事務局 吉田）
   入退会者一覧について確認した．

4. 平成 27 年度事業報告と会計報告案（事務局 吉田）
   事務委託費の前年度積み残し分を，前年度会計に記載する点を変更して，承認された．

5. 平成 28 年度事業計画と会計予算案（事務局 吉田）
   次年度の放射線化学討論会は産総研（伊藤理事が担当）で開催することが決定した．次年度の開催地に関して検討が行われ，調整を進めることとした．

6. 平成 28 年度賛助会員名簿（事務局 吉田）
   組織の改組に伴い，原子力機構はそのまま賛助会員として残留し，量研機構を新規入会としたい旨，報告があった．

7. 企画委員会報告（越水理事）
   来年 3 月に，ESR をテーマとした先端放射線化学シンポジウムを計画している．

8. 国際交流委員会報告（鷲尾理事）
   ICIP2016 についてアナウンスと現時点での各国参加者についての報告があった．

9. 編集委員会報告（平出理事）
   - 編集委員を 2 名増員し，新たに林委員（広島国際大）と加藤委員（産総研）が加わることが報告された．また，委員の任期を長くすることが要望された．
   - 次号ではリソグラフィーに関する特集を組む予定である．

10. 学会賞に関して
    - 前回は応募がなかったため，学会賞は授与されなかった．
    - 次年度は早めに推薦委員等の推薦組織に活動して頂き，何名かの推薦を得た上で，学会賞の応募〆切のある 11 月を迎えられるようにしたい．（小嶋会長）
    - 候補者のリストアップのあり方について議論があり，また，推薦委員会の継続もしくは廃止についても検討することとなった．
    - 放射線化学会は文部科学大臣表彰の推薦団

体の一つであるため，推薦委員会には学会賞だけでなく，文部科学大臣表彰等の賞に関しても積極的に推薦して欲しい，との要望があった．（平出理事）

11. 夏の学校に関して（事務局 吉田）
- 今年度の若手の会は 20 名程度が参加する見込みであるとの報告があった．（室屋先生）
- 若手の会に参加する組織が限られているので，多くの大学・研究所・企業から参加できるように理事のご協力を頂きたい旨，要望があった．（鷲尾理事）
- 幹事の引き継ぎがうまく言っていないケースもあるようなので対処が必要であるとの指摘があった．（吉田理事）

12. RI 誌特集号に関して（事務局 吉田）
現在 30 稿中 20 稿が脱稿しており，査読中である旨，報告があった．脱稿していない執筆者はすぐに原稿を提出して欲しい．11 月中旬に RI 誌の編集員会への中間報告を予定しており，校正または最終稿の確認のタイミングで原稿の修正は可能である旨，説明があった．執筆時期と出版時期があまりにも間隔が空くとデータや内容が古くなるので，原稿を出さない執筆者の原稿は諦めるべきであるとの意見があり，そうするつもりである旨，回答があった．（真嶋理事，鷲尾理事）

13. 学生会員に関して（事務局 吉田）
小嶋会長から学生会員を増員する手立てとして新規入会した学生会員に会誌 100 号を 1 部進呈すること，そして学生会費に関して以下の案が提出され，議論された．
- 案 1：学部学生，修士学生，博士学生すべての年次について会費免除
- 案 2：学部学生，修士学生の会費免除，博士学生は会費 1500 円
- 案 3：学部学生は会費免除，修士学生，博士学生は会費 1500 円

会誌 100 号の進呈については了承された．検討課題として，以下の意見が出された．
- 会費の徴収等の対応
- 博士課程に進むときに会費を払うかどうかを決めて判断させるのが良いのではないか．
- 無料会員にサービスを提供するのは，会費を払っている会員に対する不利益になる可能性がある．特に会費を公費で支払っている場合があり，それに対する説明責任が生じる．
- 以前は，学会誌は大事な情報源であり，学会の重要なサービスであったが，今は状況が異なる．
- 学会として学生対象に賞を設けているが，無料会員に対してサービス過剰ではないか．
- 学生に対する国際学会の旅費援助等は意義のあることであり，それが学会勧誘へ繋がる．
- 討論会の参加登録費を会員，非会員で差をつけることで，学生会員の増加につながる．
- 当面は，現状を維持するが，以上に点を踏まえて早急に検討を進めることとした．

14. 賛助会員に関して（小嶋会長）
賛助会員に対するメリットとして，今回は討論会の広告料に差をつけ，放射線化学会の web ページ上で賛助会員の web ページに対するリンクを貼った．

15. 放射線化学討論会の予稿の電子化に関して（事務局 吉田）
現在，山下編集主任（東大）が，予稿を収集中である．今後，放射線化学討論会の要旨の電子ファイルは毎年事務局で管理することとした．

16. 学会誌バックナンバーの電子化に関して（事務局 吉田）
学会誌バックナンバーを電子化する企画があり，コストの概算が報告された．原本保存の場合と原本破棄の場合で大きな価格差が有るが，失敗した場合は取り返しがつかないので，原本保存で行いたいと提案があり，承認された．

以上

本 会 記 事

平成 28 年度役員等名簿（平成 29 年 4 月 19 日現在）

会長	小嶋 拓治（量研機構・高崎）	
副会長	鷲尾 方一（早大理工研） 吉田 陽一（阪大産研）	平出 哲也（原子力機構・東海）
常任理事	錦見 敏朗（NHV コーポレーション） 河内 宣之（東工大院理工） 丑田 公規（北里大理） 伊藤 賢志（産総研） 浅井 圭介（東北大院工）	辻 正治（九大炭素資源センター） 永石 隆二（原子力機構・東海） 真嶋 哲朗（阪大産研） 前川 康成（量研機構・高崎） 高橋 憲司（金沢大工）
理事	青木 康（住友重機械） 長島 章（放振協） 小泉 均（北大院工） 小嶋 崇夫（大阪府大） 工藤 久明（東大院工） 熊谷 純（名大） 鈴木 信三（京産大理） 関 修平（京大院工） 堀邊 英夫（大阪市大院工） 林 慎一郎（広島国際大） 田中 真人（産総研） 岡 壽崇（東北大高教機構） 古澤 孝弘（阪大産研）	砂川 武義（福井工大） 竹中 康之（北教大） 中村 一隆（東工大セラミック研） 中川 清子（都立産技研） 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） 菊間 博之（極東産業） 田口 光正（量研機構・高崎） 越水 正典（東北大院工） 伴 弘司（高エネルギー加速器研）
監事	勝村 庸介（日本アイソト - プ協会）	平岡 賢三（山梨大工）
事務局	吉田 陽一（阪大産研）	楊 金峰（阪大産研）
顧問	佐藤 伸 田川 精一（阪大産研） 田畑 米穂（原子力システム研究懇話会） 市川 恒樹（北大院工）	旗野 嘉彦 濱 義昌（早大理工研） 南波 秀樹（放振協） 中川 和道（阪大産研）
名誉会員	近藤 正春	
編集委員会	委員長：平出 哲也（原子力機構・東海） 主任：山下 真一（東大院工） 岡本 一将（北大院工） 甲斐 健師（原子力機構・東海） 加藤 昌弘（産総研） 菅 晃一（阪大産研） 佐伯 誠一（量研機構・高崎） 端 邦樹（原子力機構・東海）	林 慎一郎（広島国際大） 伊藤 賢志（産総研） 岡 壽崇（東北大高教機構） 田中 真人（産総研） 藤井 健太郎（量研機構・東海） 椎名 孝行（千代田テクノル） 竹内 夕桐子（極東産業）
企画委員会	委員長：越水 正典（東北大院工） 青木 康（住友重機械） 小泉 均（北大院工） 駒口 健治（広大院工） 佐藤 哲也（山梨大） 砂川 武義（福井工大）	田口 光正（量研機構・高崎） 辻 正治（九大炭素資源センター） 藤井 健太郎（量研機構・東海） 室屋 裕佐（阪大産研） 楊 金峰（阪大産研）
国際交流委員会	委員長：鷲尾 方一（早大理工研） 室屋 裕佐（阪大産研） 田口 光正（量研機構・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（放振協）	濱 義昌（早大理工研） 平岡 賢三（山梨大工） 柴田 裕実（阪大産研）

本 会 記 事

平成 28 年度会計中間報告（平成 29 年 3 月 15 日現在）

収入の部　　（単位：円）

項目	28 年度予算案	28 年度中間	内容等
賛助会員（17 社 32 口）	170,000	320,000	10,000 × 30 口（15 社）入金確認，2 社 2 口は 2 年分未納（計 40,000）
個人正会員（196 名） 学生会員（7 名）	969,500 –	606,500 4,500	個人正会員 入金金額 605,500 学生会員 入金金額 4,500 会員数（正：196 名（終身会員を除く），学生：7 名） 未納者（正：81 名，学生：3 名） 未納金額累積合計 834,000
雑収入（利息等）	150,000	2,977 18	著作権料 受取利息（国際文献分 5，事務局分 13）
第 59 回 放射線化学討論会 補助金 剰余金返金	–	157,675	H28.10.20 入金確認（差引後手数料 540）
積立基金からの繰り込み	–	–	
前年度繰越金	1,459,318	–	
合計	2,748,818	1,091,670	

支出の部

項目	28 年度予算案	28 年度中間	内容等
通信連絡費	20,000	–	
振込手数料	–	2,592	国際文献社分 0，事務局分 2,592
事務委託費 　年間業務費	 700,000	 498,600	H28.9–11 月分まで（421,998），執行済 H28.12–H29.2 月分まで（76,602），執行済
会議費	15,000	–	
放射線化学討論会援助	400,000	200,000	第 59 回放射線化学討論会（200,000），執行済 第 60 回放射線化学討論会，未執行
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	300,000	150,000	H28 年度分（150,000），執行済 H29 年度分，未執行
学会賞	100,000	–	
企画委員会経費	75,000	–	
国際交流委員会経費	75,000	–	未執行（ACRR 学生への補助を予定）
編集委員会経費	200,000	–	執行予定
日本放射線研究連合負担金	50,000	50,000	執行済
ホームページ運営費	115,000	104,838	H27 年度分 Web 管理費（50,000），執行済 H28 年度分 Web 管理費（50,000），執行済 H28 年度分 HP ドメイン更新料（1,598），執行済 H28 年度分レンタルサーバー代（3,240），執行済
会誌デジタル化事業	250,000	–	未執行
予備費	200,000	–	
次年度繰越金	148,818	–	
合計	2,748,818	1,006,030	

本 会 記 事

平成 28 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	720	菅 晃一	大阪大学 産業科学研究所	吉田 陽一
正会員	721	大山 智子	量子科学技術研究開発機構	田口 光正
正会員	722	澤田 真一	量子科学技術研究開発機構	
正会員	726	土田 秀次	京都大学大学院 工学研究科 附属量子理工学教育研究センター	小嶋 拓治
学生会員	717	松原 充芳	東邦大学 理学部物理学科	池田 時浩
学生会員	718	幸島 美輝子	東邦大学 理学部物理学科	池田 時浩
学生会員	723	于 暠	東京大学大学院 工学系研究科	山下 真一
学生会員	724	誉田 明宏	大阪大学 産業科学研究所	古澤 孝弘
賛助会員	719	株式会社千代田テクノル		小嶋 拓治
賛助会員	725	いいえんじ合同会社		鷲尾 方一

退会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会日
正会員	125	合田 一夫	明星大学 理工学部物理学科	2016/10/24
正会員	184	菅原 孝一	産業技術総合研究所 材料・化学領域	2016/10/24
正会員	523	中井 康二	NHV コーポレーション EB 加工事業部	2016/11/10
正会員	675	市川 有二郎	千葉県環境研究センター 大気騒音振動研究室	2016/11/8

逝去

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	
名誉会員	161	団野 皓文		
名誉会員	654	今村 昌		

平成 28 年度 日本放射線化学会賛助会員

住友電気工業（株）
http://www.sei.co.jp

ビームオペレーション（株）
http://www.beamope.co.jp

レーベン館（株）
http://www.leben.jp

（株）イー・シー・イー
http://www.ece-ebara.com

極東産業（株）
http://www.kyokuto-sangyo.co.jp

岩崎電気（株）
http://www.iwasaki.co.jp

量子科学技術研究開発機構
http://www.qst.go.jp

（株）イング
http://www.ing-co.jp

（株）千代田テクノル
http://www.c-technol.co.jp

（株）NHV コーポレーション
http://www.nhv.jp

（一財）放射線利用振興協会
http://www.rada.or.jp

（株）環境浄化研究所
http://www.kjk-jp.com

（有）イーオーアール
http://www.eor.jp

ヨシザワ LA（株）
http://www.yoshizawa-la.co.jp

日本原子力研究開発機構
http://www.jaea.go.jp

東邦金属（株）
http://www.tohokinzoku.co.jp

（公財）日本アイソトープ協会
http://www.jrias.or.jp

いいえんじ合同会社
http://iieng.jp

放射線化学　第 103 号〈WEB 版〉

平成 29 年 4 月 30 日　発　行
発 行 所　　日 本 放 射 線 化 学 会

〒567–0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8–1
国立大学法人 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
ナノ極限ファブリケーション研究分野
（吉田陽一研究室）
e-mail: jsrc@sanken.osaka-u.ac.jp
TEL: 06–6879–4285, FAX: 06–6879–4287

編集委員長　平 出　哲 也
編 集 委 員　山 下　真 一
岡 本　一 将　甲 斐　健 師
加 藤　昌 弘　菅　　晃 一
佐 伯　誠 一　端　　邦 樹
林　慎 一 郎　椎 名　孝 行
竹内 夕桐子　伊 藤　賢 志
田 中　真 人　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　小 嶋　拓 治