方文身す業実化学 2022 NO. 114 RADIATION CHEMISTRY JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

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

〈巻頭言〉					
閑話三題					
〈展望・解説〉					
生命の起源にお	ける放射線の役割				
〈とぴっくす〉					
光化学反応の磁	場効果:励起光に紫外	光を使った場合と加	 牧射線を使った場合	の相違について	
フタロシアニン	イオンビーム注入によ	るダイヤモンド中ク	への Multiple-NV セン	ンターの形成と観測	
SQUID を用いた	アラニンラジカルの放	友射線化学収量の測	定		
放射線環境下で	の腐食データベースの	整備			
超高線量率照射	効果のメカニズム解明	に向けた取り組み			
機械学習を活用	した放射線グラフト重	合率の予測			
〈放射線利用紹介〉					
山形大学医学部	東日本重粒子センター				
〈海外レポート〉					
オンタリオ工科	大学での思い出				
〈お知らせ〉					
IRaP2022 のご算	案内				
〈本会記事〉					
〈替助会旨名簿〉					



Japanese Society of RADIATION CHEMISTRY HOKAER(114)1-70(2022)

放射線化学

2022 No.114

〈巻頭言〉
閑話三題 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
〈展望・解説〉
生命の起源における放射線の役割・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
〈とぴっくす〉
光化学反応の磁場効果:励起光に紫外光を使った場合と放射線を使った場合の相違について、矢後 友暁・・・13
フタロシアニンイオンビーム注入によるダイヤモンド中への Multiple-NV センターの形成と観測 ・・・・・木村 晃介, 加田 渉, 花泉 修, 小野田 忍, 山田 圭介, 大島 武, 寺地 徳之, 磯谷 順一・・・ 19
SQUID を用いたアラニンラジカルの放射線化学収量の測定
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 山口 英俊, 松本 信洋, 高橋 浩之・・・ 27
放射線環境下での腐食データベースの整備・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 端 邦樹, 佐藤 智徳・・・ 33
超高線量率照射効果のメカニズム解明に向けた取り組み ・・・・・・・・・・・・・・・ 小平 聡, 楠本 多聞 ・・・ 39
機械学習を活用した放射線グラフト重合率の予測 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 植木 悠二, 瀬古 典明, 前川 康成・・・ 45
〈放射線利用紹介〉
山形大学医学部東日本重粒子センター 岩井 岳夫, 想田 光, 宮坂 友侑也, Lee SungHyun, 柴 宏博, 佐藤 啓, 根本 建二, 55 金井 貴幸, 勝間田 匡
〈海外レポート〉
オンタリオ工科大学での思い出・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
〈お知らせ〉
IRaP2022 のご案内 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
〈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) (114)1–70(2022)

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry "Radiation Chemistry" No.114, October 2022

Preface
Does this sound like gibberish? It is the source of
Reviews
Roles of Radiation in Origins of Life
Topics
Magnetic Field Effects on Photo-Chemical Reactions Initiated by UV Light and Ionising Radiation
······································
Creation and Observation of Multiple–NV Centers in Diamond by Phthalocyanine Ion Beam Implanta- tion
Kosuke Kimura, Wataru Kada, Osamu Hanaizumi, Shinobu Onoda, 19 Keisuke Yamada, Takeshi Ohshima, Tokuyuki Teraji and Junichi Isoya
Measurement of radiation chemical yield of alanine radicals using SQUID
······································
Establishment of corrosion database under irradiation
Experimental verification of ultra high dose rate irradiation effect
Prediction of radiation-induced graft polymerization yield using machine learning.
Applications
East Japan Heavy Ion Center, Faculty of Medicine, Yamagata University Takeo Iwai, Hikaru Souda, Yuya Miyasaka, SungHyun Lee, Hongbo Chai, Hiraku Sato, Kenji Nemoto, Takeyuki Kanai and Masashi Katsumata
Overseas
Good Memories at the Ontario Tech University · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Information
Announce of IRaP2022 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Announcements
List of Support Members



閑話三題



"sandglass"

学生時代に場末の名画座で観た「ベニスに死す (Morte a Venezia)」の劇中,主人公の Gustav von Aschenbach が,砂時計についての思い出を次のように 語っていました.

"I remember...we once had one of those...in my father's house. The aperture through which the sand runs is so tiny that, at first, it seems as if the level in the upper glass...never changes. To our eyes, it appears that the sand runs out only...only at the end. And until it does, it's not worth thinking about. Till the last moment...when there's no more time...when there's no more time left to think about it."

「気付いたときには、時すでに遅く、砂は何も残っ ていない」—人というものは、自身の「命の砂時計」 中の残砂の高さ(the level in the upper glass)を知りえ ない—これが(主体としての)人間の命の本質的様態 なのでしょう.では、主体を離れた客観的存在につい ては、どうなのでしょう.様々な社会、組織、…それ ら具体例の中で殊更「学会」に着意するのは、我々に とって自然な流れでありましょう.その「命の砂時計」 の様態は、一体どんなものでしょう.その砂のレベル は、やはり不可知なのでしょうか.それを探るための 寄す処(便)を、ここで考えてみたいのです.

"paradigm"

手垢塗れのこの言葉を, 斯様な便の1つとしてと りあげてみます. Thomas S. Kuhn (今年は, 彼の生誕 100周年です)が提示したこの概念は, 彼の意図する ところを甚だしく逸脱して拡大解釈され, 誤解・誤用

Does this sound like gibberish? Keisuke AsAt^{*} (*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University*), 〒980–8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6–6 TEL: 022–795–7219, E-mail: keisuke.asai.c8@tohoku.ac.jp

され続けてきました. そもそも Kuhn は, これを, 極め て限定的な自然科学上の概念として定義—むしろ「創 造」―したのです. ここでは, 提唱者 Kuhn による原 義と議論に則って考えてみましょう. Kuhn によれば, paradigm とは、「科学者集団の成員達が共有している もの」、しかも、「当該成員達だけが共有しているもの」 です. 逆に、「それ以外の点では無関係な人びとの集 りを科学者集団としているもの」は、「彼らが共通の paradigm をもっていること」なのです. Kuhn は、様々 な言い換えとともに、言葉を尽くしてこの概念を説明 しています. その中から, ここでは「paradigm は, あ る集団の成員によって共通して持たれる信念,価値, テクニックなどの全体的構成を示す」という一文を 取り上げておきます. この paradigm は「特定時期の 科学の解釈的基底 (hermeneutic basis)」を包含し、こ れを通して,現行世代は直前の世代から一群の重要概 念を、ある種の「文化」の形で継承します。Kuhnは、 paradigm の諸要素をさらに厳密に解析し、「記号的一 般化 (symbolic generalization)」,「paradigmの形而上的 部分, モデル, または特定のモデルに対する確信」,「価 値」、そして「模範例 (exemplars)」の4つから構成され る (paradigm の展開形としての) "disciplinary matrix" を提示しました. そして, この包括的概念を使って, 科学者集団のもつ context の中でのみ有意なものを 議論しようとしたのです. さらに, この disciplinary matrix の内容を明確化するために、「通約不可能性 (incommensurability)」という用語を数学から借用し, 「ある科学者集団での paradigm の確立は,他の集団と の間の根源的な incommensurability を生む—この二つ は不可分の概念である—」と主張しました.他との間 に、これをもたない科学者集団の raison d'être は、無 きに等しいということになるでしょう.

東北大学浅井 圭介*

さて我々—当学会の成員—は, Kuhn の原義に則っ た paradigm を, hermeneutic basis を, disciplinary matrix を, 共有しているでしょうか. 他分野・他領域との間

放射線化学 第114号(2022)

で incommensurability を保持し得ているでしょうか. このようなスキームで、学会の「命の砂時計」の様態・ 現況を把握し得たら、次に一体何ができるのでしょう か.ここでも、先人の叡智は、我々に深遠な示唆を与 えてくれるようです.

"muddling through"

18世紀のイギリスで生まれたこの言葉は、「遠くの 見通しがつかない中でも、積極的に当面の困難に立 ち向かい、それを切り抜けて大きな成果につなげる」 1) ことを意味します。先が見えない状況下,能力・知 力の限りを尽くして,時宜に即した態勢を整え,臨機 応変に対処しつつ、そのプロセス自体を何ものにも 代え難い楽しみとする―まさにアングロ・サクソン文 化・民族性の強靭さを象徴するものです。この「プロ セス自体に情熱を注ぐ態度」が、混迷を極める状況を 生きるために不可欠だということなのでしょう. 「本 質はプロセスにこそ存在する」のであれば, muddling through—泥に足を取られながら突き進む道程—にお いて、相応しい行き着き先が指し示されていくので しょう、とは言え、ひたすら前進というわけにはいか ず、ある局面で「撤退」を余儀なくされることもあり ましょう. 我々日本人は, 一般にこれを非常に不得手 としています―況して我々は….この手の営為は、人 間の価値観によって形成され、その場その時の context によってダイナミックに動く現象を扱うものです。こ の現象が生起する世界は、当該 context に依存する「解 釈」によって成り立っています. これを相手にする ことは、我々のような自然科学を生業とする者—つま

り、「事象を特定の context から独立させてとらえ、普 遍妥当の原理原則を追究する」者―にとっては至難の 業です. context に応じて場を創造する勝負に, 我々 が勝算を立て得るか…けっこうきついですね. とな れば,我々(のみならず,日本人一般)の取り柄であ る "negative capability"²⁾—我々の (character ではない) personality であり、受け身の能力—まさに「まわりの 影響を受けて自らを変容させていく能力」―を活か して、徹底して muddling through していくしかないで しょう、そうすれば、行き着く先がどこであれ、そこ は、我々成員一人ひとりにとって納得し得る処となる でしょう.もしこのまま、規模において縮小し続ける のであれば、一般的な意味での学会というものを原義 的に形成する「Kürwille(観念的または作為された意 志)」に基礎を置く生き残り策を脱却して、思い切っ て、「Wesenwille (本質的意志)」に基づく愛着的結合 による Gemeinschaft 的集合態に変容させてしまう手 も….ただし、この場合、自らこねた毒饅頭を喰ら わないようにすることが肝要ですが ・・・ いずれにせ よ, 泥だらけになるのであれば, 存亡の機を止揚の解 の導出で乗り越える嚆矢としての役割を果たしたいも のです.

〈参考文献〉

- 1) 中西 輝政,なぜ国家は衰亡するのか,PHP 研究所, 1998.
- 2) 鶴見 俊輔, 関川 夏央, 日本人は何を捨ててきたの か, 筑摩書房, 2011.

展 望・解 説

生命の起源における放射線の役割

Prior to the generation of life on the Earth, bioorganic compounds such as amino acids should have been prebiotically synthesized. There have been proposed several possible sites for the abiotic formation of organic compounds including primitive Earth atmosphere and ice mantles of interstellar dust particles in molecular clouds. In these environments, galactic cosmic rays and other radiation could be important energies for prebiotic synthesis. In addition, enantiomeric excesses of amino acids could have been induced by some asymmetric radiation (*e.g.*, circularly polarized light and spin-polarized particles). In the present paper, I introduce prebiotic synthesis experiments utilizing radiation, and also describe future perspectives.

Keywords: origins of life, radiation, amino acids, enantiomeric excesses, cosmic rays

1 はじめに

生命がどのように誕生したのか.これは宇宙の起源 や知性の起源とならぶ人類に遺された大きな謎であ る.その科学的研究が本格的に始まったのは 1920 年 代である.ロシアの A. Oparin とイギリスの J. Haldane は独立に「生命は単純な物質から複雑な有機物への進 化によって誕生した」とする「化学進化仮説」を発表 した.しかし、当時は非常に長い時間を要したと考え られる化学進化の過程を実験で確かめることは困難と 考えられていた.

状況が変わったのは 1950 年代である。1953 年,シ カゴ大学の学生だった S. L. Miller は,フラスコにメタ ン・アンモニア・水素・水蒸気の混合気体を入れ、その

Roles of Radiation in Origins of Life Kensei Kobayasht* (YOKOHAMA National University), 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5 TEL: 045-339-3938

E-mail: kobayashi-kensei-wv@ynu.ac.jp

横浜国立大学大学院工学研究院 小林憲正*

中で火花放電を行った.フラスコの底の水を取り出し て分析したところグリシン,アラニンなどのアミノ酸 が生成していることがわかった¹⁾.メタンなどの単純 な分子の混合物に火花を飛ばすだけでアミノ酸という 生命に直結する有機分子が生成したということは,化 学進化過程が実証できるということを示す.この論文 を読んだ多くの科学者が生命の起源研究に参入した.

本稿においては、生命の起源にいたる化学進化過程, 特にアミノ酸などの生体有機物の起源や、アミノ酸な どの不斉分子の非対称性に関して放射線が関連するも のを中心に解説し、その重要性と今後の展望について 述べる.

2 Millerの実験と化学進化の古典的シナリオ

Miller の実験は, 原始地球大気中での雷を模擬した ものである. 雷(放電)によって大気中の分子には電 離や励起, さらには解離がおき, それがお互いに反応 することにより新たな分子が生成する. そこで, 他の 科学者たちは原始地球上に存在する他のエネルギーを 用いた実験も行った. なお, 出発材料にメタンやアン モニアを用いたのは, Miller の指導教員であった H. Urey の想定に基づいたものであった.

Table 1 は, 原始地球上で得られるエネルギーとその フラックスをまとめたものである²⁾. 当然ながら, 太 陽からの紫外線³⁾ が最も大きく, これに雷や火山熱⁴⁾, 隕石衝突時の衝撃波⁵⁾ などが続く. それぞれのエネル ギーをメタン・アンモニアを含む混合気体に与えた実 験が行われ, すべてのエネルギーを用いた実験で種々 のアミノ酸の生成が報告された. ただし, 紫外線照射 の場合は, 近紫外線を吸収しやすい硫化水素とエタン を加えている. すべてでアミノ酸の合成が可能という ことは, 想定エネルギーフラックスの大きいもの, つ まり紫外線や雷が化学進化を進める主要エネルギー であり, 地殻放射線の寄与はそれほどでもないことに なる.

Miller らは、火花放電実験を継続し、どのようにしてアミノ酸が生成するのかを調べようとした.放電

放射線化学 第114号(2022)

Table 1.	Energy	sources	for	chemical	evolu-
tion on th	e primiti	ve Earth	. (C	ited from	Ref.47
with modi	fication)				

Energy source	Estimated flux / eV $m^{-2} yr^{-1}$		r^{-1}
	Miller & Urey ²⁾	Other refe	erences
Solar radiation			
Total	$6.8 imes 10^{28}$		
$\lambda < 200 \text{ nm}$	2.2×10^{25}		
$\lambda < 150 \text{ nm}$	9.1×10^{23}		
$\lambda < 110 \text{ nm}$		4.2×10^{22}	Ref.14
Electric discharge	1.0×10^{24}	1.8×10^{22}	Ref.48
Volcanic heat	3.4×10^{22}		
Radioactivity*	2×10^{23}		
Cosmic ray	3.9×10^{20}	1.8×10^{21}	Ref.14
Meteor impacts	1×10^{22}		

*0-1.0 km deep of Earth crust

を始めると、まずシアン化水素(HCN)とアルデヒド (RCHO; R が水素の場合はホルムアルデヒド)の濃度 が上昇する.しばらくすると、それらの濃度が頭打ち になり、アミノ酸の濃度が上昇する.このことから、 すでに有機化学で知られていた「ストレッカー合成」:

 $\begin{aligned} & \text{HCN} + \text{RCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHRCN} \\ & \text{NH}_2\text{CHRCN} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHRCOOH} + \text{NH}_3 \end{aligned}$

により,アミノ酸が生成したのではと Miller らは考 えた⁶⁾. つまり,アミノニトリル NH₂CHRCN が「前 駆体」として合成され,これが加水分解してアミノ酸 NH₂CHRCOOH ができるという機構である.さらに, アミノ酸を作る実験の他,シアン化水素やシアノアセ チレン (CH=CCN) などから核酸塩基 (アデニンやシ トシンなど)を合成する実験,アミノ酸をつなげてペ プチドを作る実験:

$$\label{eq:hardenergy} \begin{split} \mathsf{NH}_2\mathsf{CHR}_1\mathsf{COOH}+\mathsf{NH}_2\mathsf{CHR}_2\mathsf{COOH}\\ &\longrightarrow \mathsf{NH}_2\mathsf{CHR}_1\mathsf{CO}\text{-}\mathsf{NH}\mathsf{CHR}_2\mathsf{COOH} \end{split}$$

などが 1960-70 年代に多数行われたが,いずれも化学 式で表すことができる反応である⁷⁾.本稿では,この ような化学進化シナリオを「古典的シナリオ」とよぶ ことにする.

なお,実は Miller の実験よりも先に生命の起源の実 験的な研究が行われていた.1951年,カリフォルニ ア大学の W. M. Garrison らは二酸化炭素と鉄 (II) イオ ンを溶かした水に,サイクロトロンからのヘリウムイ オンビームを照射した.これは海水中に溶けた放射線 核種からのα線を模擬した実験であり,生成物中にホ ルムアルデヒドとギ酸 HCOOH が検出された⁸⁾. 無機 物のみの出発材料から2種類の有機物が生成したとい う重要な実験であったが,窒素化合物が含まれておら ず,アミノ酸の生成は望めなかった. このため,この 実験は Miller の実験の影に隠れてしまった.

3 弱還元型大気からのアミノ酸生成は可能か

原始地球大気は現在に残っておらず,その組成は不 明である.そこで太陽系の他の天体の大気を参考に原 始地球大気の推定が行われてきた.1950年頃は,木 星・土星大気をモデルとした,メタン・アンモニアを 多く含むとする「強還元型大気説」と火星・金星大気 をモデルとした,二酸化炭素・窒素を主とする「非還 元型大気説」間で論争が続いていた.ユーリーは前者 の陣営の中心人物であった.非還元型大気からはアミ ノ酸などの生成が困難であることから,化学進化実験 は主に強還元型大気説に基づいて行われることが多 かった.

1980 年頃から風向きが変わる.太陽系惑星は微惑 星の衝突合体に基づいて誕生し,原始大気はこの時の 衝突加熱により内部から脱ガスしてきたものとする説 が有力となった⁹.この場合,「強還元型大気説」はあ りえなくなり,二酸化炭素,窒素を主とし,一酸化炭 素などの還元性を有する気体を若干含むような「弱還 元型大気」であった可能性が高いとされる¹⁰.

メタンやアンモニアを含まない大気からのアミノ酸 生成は雷では限定的であることが模擬実験からわかっ た¹¹⁾.一方,紫外線では窒素が解離できないことから, アミノ酸のような含窒素有機物の生成は望めない.つ まり,原始地球大気からはアミノ酸の生成が困難だっ たとみなされるようになった.このため,後述するよ うに生命の材料が地球外から供給されたという考えの 重みが増した.

では、本当に弱還元型大気からはアミノ酸などの生成はできないのであろうか.ここで、それまであまり 重要とみなされなかったエネルギーを再考してみる. まずは宇宙線である.宇宙線のエネルギーフラックス は Table 1 では極めて低いとされており、化学進化で はよりフラックスの高い雷などと比べて無視しうると されてきた^{2,7)}.ただ、Table 1 の Miller と Urey による 宇宙線フラックス²⁾ の根拠は不明である.

私たちは、「弱還元型大気」に宇宙線が入射した時の 反応を模擬した陽子線照射実験(Fig.1)を行った.ま ずは一酸化炭素・窒素・水の混合大気への陽子線照射



Figure 1. Proton irradiation to simulated primitive atmosphere. A gas mixture containing carbon monoxide and nitrogen was irradiated with 2.5 MeV proton from a tandem accelerator (Tokyo Institute of Technology).

を行ったところ,種々のアミノ酸¹²⁾ や核酸塩基のひと つであるウラシル¹³⁾ などの生成が確認できた.火花放 電の場合は,炭素源を一酸化炭素にするとアミノ酸の 収率は激減するが,陽子線照射の場合は一酸化炭素を 用いた場合のグリシンのG値(吸収エネルギー100 eV 当たりの生成分子数)は0.02 と高いエネルギー収率を 示した.さらに,照射する陽子線のエネルギーを変え たり,ヘリウム線や電子線に変えてもこのG値が変わ らないことも確認した(Fig. 2)¹⁴⁾.二酸化炭素を主と し,一酸化炭素を副成分とした混合気体への照射でも アミノ酸¹⁵⁾ やウラシル¹⁶⁾の生成は可能であった.

これまでに述べた実験は,銀河宇宙線を想定したものであった.そのフラックスを計算し直すと,460 J m⁻² yr⁻¹ 2 π ^{-1 14)} となった.これは,紫外線や雷のエネルギーフラックスよりはかなり低いものではあるが,他のエネルギーではアミノ酸の生成があまり期待できないため,原始地球大気中でのアミノ酸生成を考える場合,無視できないことになる.原始地球大気の組成を仮に CO₂:CO:N₂ = 15:1:4 とした時のグリシンの G 値は 0.0065 であった¹⁵⁾ ので,この値を使うと,年間 12 kt のグリシンが生成することになる.

4 地球外でのアミノ酸の生成

地球に飛来する岩石を隕石とよぶ. 隕石の中にはみ かけが黒っぽく,炭素を多く含むものがあり,炭素質 コンドライトと呼ばれている.炭素質コンドライトは



Figure 2. Energy dependence of glycine formation on the total energy deposited in the gases, where a mixture of carbon monoxide (280 Torr), nitrogen (280 Torr) and water (20 Torr–50 Torr) was irradiated. (Cited from Ref. 47 with modification)

水や有機物などの揮発性分子を有していることから, 他の揮発性分子を失った隕石よりも始原的で,初期太 陽系の情報を保持していると考えられている.近年の 日本の小惑星探査ミッション「はやぶさ」「はやぶさ 2」で持ち帰られた試料の分析から,隕石は小惑星由来 であることが明らかになった^{17,18}.

炭素質コンドライト中に含まれる有機物の多くは 溶媒に溶けない不溶性有機物(insoluble organic matter, IOM)であるが,熱水で抽出するとアミノ酸が検出さ れることが知られていた.しかし,それが地球に落 ちてきた後に付着したものかどうかが不明であった. 1969年にオーストラリアのマーチソン村に落下した 隕石はすぐに回収され,クリーンルーム内で注意深く 分析された.その結果,この隕石中には宇宙起源のア ミノ酸が含まれることが確認された¹⁹⁾.宇宙起源と判 断した決め手は,非タンパク質アミノ酸が多く含まれ ていること,そして多くのアミノ酸がラセミ体であっ たことである.後者については後で議論する.

隕石の起源とされる小惑星に関しては、はやぶさ2 が持ち帰ったリュウグウの試料中に多種類のアミノ酸

第114号 (2022)



Figure 3. Formation of organic compounds in an ice mantle of an interstellar dust particle in molecular clouds (Modified Greenberg model).

が存在することが 2022 年に報告された²⁰⁾.また,彗 星中にも多様な有機物が存在することが知られてお り,アミノ酸に関しては探査機スターダストにより ヴィルト第2彗星から持ち帰った試料からのグリシン の検出²¹⁾と,探査機ロゼッタによりチュリュモフ・ゲ ラシメンコ彗星近傍でのグリシンの検出²²⁾が報告さ れている.

隕石などに見られるアミノ酸はどこでどのように して生成したのだろうか.これにはいくつかの説があ り、模擬実験が行われてきた.ここでは分子雲説と小 天体内部説をとりあげる.

分子雲は星間で物質や塵の密度が比較的高い場所 で,そのため星からの光を遮るために黒くみえる (Fig. 3). その内部は極めて低温 (~10 K) であり, 塵の表面に H₂O の他, CO, CO₂, CH₃OH, NH₃ など の分子が凍り付き、「アイスマントル」を形成してい る. これに宇宙線や宇宙線により生じた紫外線が作用 して、より複雑な分子が生成することが期待される²³⁾ われわれは、クライオスタット中で10K-20Kに冷却 した基板に CO, NH₃, H₂O を吹き付けて氷を作成し, これに加速器からの陽子線を照射した(Fig. 4). 基板 上の生成物を取り出し,酸加水分解した後に分析する と,アミノ酸の生成が確認できた²⁴⁾. さらに CH₃OH, NH₃, H₂Oの混合物を液体窒素中で凍結しながら, 放 射線医学総合研究所(現量子科学技術研究開発機構量 子生命・医学部門 放射線医学研究所)の HIMAC から の 290 MeV/u の炭素線を照射する実験も行い、アミノ 酸前駆体(加水分解によりアミノ酸になる物質)が検 出された²⁵⁾.欧米のグループは、同様な氷に紫外線照



Figure 4. Schematic diagram of a proton irradiation to simulated interstellar dust ice mantles in molecular clouds.

射を行い,アミノ酸前駆体が生成したことを報告している^{26,27)}. これらの実験から,分子雲中の星間塵アイスマントル環境でアミノ酸前駆体が生成することが強く示唆された.

分子雲中の塵やガスが重力収縮により集まり, 原始 太陽系が生成したとされる。この時、太陽をとりまく 円盤中で直径 10 km 程度の微惑星が多数生成し、それ らの衝突合体により、惑星が生成したとされる。原始 惑星になりそこなった天体が小惑星や彗星などの「太 陽系小天体」としてアステロイドベルトやエッジワー ス・カイパーベルトなどに多数残存している. 太陽か らある程度離れた小天体中にはH₂O, HCHO, NH₃な どの分子が氷として存在していたが、この氷が小天体 中に含まれる²⁶Al などの放射壊変による熱により融 けて液体となり、この中でさまざまな化学反応が起き たとされ、隕石中に多く存在する IOM もこの時に生 成した可能性がある²⁸⁾. Kebukawa ら²⁹⁾ は, このよう な溶液の加熱により, IOM の他にアミノ酸前駆体も生 成することを見いだした.このような反応は、一般的 に放射壊変による加熱の影響と考えられているが、放 射線が影響している可能性も考えられる³⁰⁾.

5 アミノ酸の不斉の起源

これまで,アミノ酸の起源について述べてきたが, 生命起源研究上での大きな謎のひとつが,アミノ酸の 不斉の起源である.グリシンなどを除き,多くのアミ ノ酸はL体(左手型),D体(右手型)という鏡像異性 体を有する(Fig.5).化学進化模擬実験で生成するア ミノ酸は通常,両者が1:1に混合したラセミ体である が,地球生物がタンパク質の合成に使えるのは基本的 にL体のみである.つまり,生命誕生時にはL体のア ミノ酸のみを選択的に使ったと考えられるのである. その理由としてさまざまな説が唱えられてきた³¹⁾.

1997年,アミノ酸の不斉の種が宇宙から来た可能性 が示された. Cronin と Pizzarello は,マーチソン隕石 に含まれる一部のアミノ酸にL体のエナンチオ過剰が あることを発表した³²⁾.炭素質コンドライト中のアミ ノ酸に不斉が存在することは他の研究者によっても確 認された³³⁾.ただし,不斉がみつかったのは,イソバ リンのように中心炭素に水素を持たない特殊な非タン パク質アミノ酸に限られている.中心炭素に水素を持 つアミノ酸はラセミ化速度が速いためにエナンチオ過 剰が消滅した可能性も考えられる.

宇宙でアミノ酸の不斉創生が起きるとすると,その 原因は何であろうか.まず注目されたのは,円偏光紫 外線である.中性子星からは極方向に強い円偏光が放 射されている.また,宇宙空間を漂う塵が光散乱を起 こし,円偏光を生じることも知られている.Fukueら は太陽系よりもはるかに大きく広がった右円偏光領 域,左円偏光領域が存在することを見いだした³⁴).

L-アミノ酸と D-アミノ酸の円偏光紫外線の吸光度 に差があるため、一方のアミノ酸が選択的に合成また は分解される可能性が考えられる。そのような模擬実 験も行われている。たとえば、Takanoらは分子雲中に 多く存在する CO、NH₃、H₂O 混合物に Van de Graaff 加速器からの陽子線を照射して「模擬星間有機物」を 合成した。これを加水分解するとアラニンなど多種類 のアミノ酸が生じるが、それらはラセミ体である。こ れにシンクロトロンからの右円偏光紫外線を照射する と D-アラニン過剰が、左円偏光紫外線を照射するとL-



Figure 5. Enantiomers (optical isomers) of α -amino acids.

アラニン過剰が検出された³⁵⁾. 宇宙の円偏光紫外線は 不斉源としてもっともポピュラーなものといえるが, どちら向きの円偏光が当たったかにより L-または D-アミノ酸の過剰が起きるため,地球で L-アミノ酸が選 ばれたのは偶然ともいえる.

これに対して、L-アミノ酸が必然的に選ばれたとす る説もあり、その多くはパリティ非保存則に由来する ものである.たとえば、β壊変時に飛び出してくる電 子は左スピン偏極である.このようなスピン偏極粒子 が円偏光と同じような作用をする可能性が考えられて きた. Gusev らはロシアの閉鎖都市スネジンスクに作 られた⁹⁰Y-⁹⁰Sr 線源(50 Ci)からの大線量のβ線を ラセミ体のアミノ酸(重金属を添加)に照射すると, 生成物の円二色 (circular dichroism, CD) スペクトルか ら小さな不斉が生じた³⁶⁾.この他,宇宙線が分子と衝 突した時に生じるパイ中間子(π)が崩壊して生じる ミュオン (μ⁺, μ⁻) もスピン偏極しており, これが不 斉に関わる可能性も考えられている³⁶⁾.現在, J-PARC の物質・生命科学実験施設(Materials and Life Science Experimental Facility, MLF)を用いてラセミ体アミノ 酸へのミュオン照射実験を行い、不斉創出の可能性を 探っている.

物理的な不斉源により生じるエナンチオ過剰は多く ても1%程度であり,隕石中で見つかっている10% 前後のエナンチオ過剰よりも低い.また,生命の誕生 時にはほぼ100%のエナンチオ過剰が必要とされる. つまり,物理的な非対称性により作った不斉の種は増 幅させる必要がある.その不斉増殖の機構としては, 不斉自己触媒反応が注目されている.これをうまく使 うことによりわずかなエナンチオ過剰をほぼ100%の エナンチオ過剰へと増幅できる可能性が示されてい る³⁷⁾.

6 放射線によるアミノ酸生成反応の特徴

かつて,アミノ酸などの有機物生成における放射 線,特に宇宙線の影響は過小評価されてきた.原始大 気中での化学進化のエネルギーとしては宇宙線のフ ラックスは他のものより低いとされてきた⁷⁾.一方, Greenberg らは分子雲中の星間塵環境での有機物生成 を考える時に,主として宇宙線の作用により生じた紫 外線が重要であり,宇宙線そのものはエネルギーが高 すぎて素通りしてしまうため,有用でないと考えてい た(G. M. Greenberg,私信).宇宙線の効果が広く研究 されてきたのは,いわゆる astrochemistry の分野であ り,宇宙線により分子がイオン化され,さらに他の分 子と反応する過程が詳細に研究されている³⁸⁾.光反応 や、気相での化学反応は多数の素反応の組み合わせで 議論されている.

しかし, 原始地球大気中や分子雲中でのアミノ酸生 成において, 宇宙線 (粒子線照射) が非常に効率的なエ ネルギーであることが模擬実験の結果からわかった. では, 宇宙線によるアミノ酸生成反応の機構はどのよ うなものだろうか. これまで Miller と Urey が提唱し たストレッカー合成説がアミノ酸生成機構として広く 信じられ, 隕石中のアミノ酸 (α-アミノ酸) もストレッ カー合成によると *a priori* に語られてきた³³⁾. もしそ うだとすると, 加水分解前の生成物からアミノニトリ ルが多く検出されるはずである.

そこで、CO、NH₃、H₂O 混合気体(約1気圧)に 陽子線照射して生成した有機物をさまざまな方法で分 析してみた。加水分解前の試料を限外ろ過膜で分離し て高分子画分と低分子画分に分け、それぞれを加水分 解後にアミノ酸分析したところ, 高分子画分からもア ミノ酸が検出され、分子量数千のアミノ酸前駆体が生 成したことが示唆された³⁹⁾. また,熱分解 GC/MS に より分析すると加熱時にイミダゾール、フェナントレ ンなど多様な分子が生成した40). 一方,ストレッカー 合成でのグリシンの前駆体であるアミノアセトニトリ ルは全グリシン前駆体の 0.07 % 未満であることがわ かった³⁹⁾. つまり, 高エネルギー放射線がからむ化学 進化過程は、従来の素反応組み立て型の反応機構では 説明できないような複雑な反応が起きることがわかっ た. その機構としては、粒子線が濃い混合気体に入射 した時にカスケードが生じ,その中で一気に多様な反 応が進んだ後に急冷される。この時に活性化されたイ オンやラジカルが再結合して巨大分子を作る可能性を 考えている.

7 近年の進展と今後の展望

原始大気中での有機物生成のエネルギーとして,主 として(銀河)宇宙線を考えてきた.最近になり,これ に加えて太陽から発生する「太陽エネルギー粒子(solar energetic particles, SEPs)」が注目されている.SEPs は 太陽フレアやコロナ質量放出時に発生する高エネル ギー粒子である.2012年 Maehara らは,ケプラー宇宙 望遠鏡のデータから太陽型の恒星がきわめて大規模な フレア(スーパーフレア)を起こしていることを発見 した⁴¹⁾.従来,太陽型星はスーパーフレアは起こさな いといわれていたが,この考えの見直しが迫られた. さらに一般に若い恒星は活発な活動を起こしフレアの 頻度も高いことが知られている. Airapetian らは初期 地球において高フラックスの SEPs は,大気中で N₂O や HCN を生成し,光量が現在の 70 % ほどだった若 い太陽の下で地球表面が凍結するのを防いだと考え た⁴²⁾.初期太陽の激しい活動は,銀河宇宙線を大きく 上回るフラックスの SEPs を放出し,原始大気中での アミノ酸などの有機物の生成をさらに加速したことが 考えられる⁴³⁾.現在,そのような観点から SEPs の評 価を行っている.また,もし SEPs により大量にアミ ノ酸が生成したならば,その過程で SEPs (数百 MeV のプロトンを含む)と大気との作用により生じたスピ ン偏極ミュオンに由来するアミノ酸の不斉創出が起き た可能性も考えられる.不斉の種は宇宙から届けられ たか,地球で生じたかの論争がまた激しくなりそうで ある.

一方、地球外起源の有機物の地球への伝搬に関して は、隕石よりは宇宙塵によるものが多いと考えられて いる. たとえば, Chyba と Sagan は, 40 億年前には 隕石を大きく上回る年間 10⁸ kg の有機炭素を地球に もたらしたと推算した44).ただ、宇宙塵は現在も地球 に多量に降り注いでいるが、非常に微小なために地球 上で採集したものに含まれるアミノ酸の評価は非常に 難しい、そこで、われわれは地球生物圏に到達する前 の宇宙塵を採集することを計画した。「たんぽぽ計画」 は国際宇宙ステーションの日本実験モジュール「きぼ う」曝露部において、超低密度シリカエアロゲルを用 いて高速で飛来するダストを捕集する「捕集実験」 有機物や微生物を宇宙環境に曝露してその安定性・生 存性を調べる「曝露実験」などを含む複合宇宙実験で ある^{45,46)}. 捕集したダスト中のアミノ酸の分析は現在 進行中であり、その結果はリュウグウのアミノ酸の結 果20) などと併せて宇宙起源のアミノ酸の地球への供 給のシナリオを強化することが期待される.

これまで述べてきたように,化学進化の過程におい て放射線が極めて重要な働きをしてきたことが強く示 唆されている.しかしながら,化学進化研究のコミュ ニティーの中にしめる放射線化学関連の研究者は極め て限られているため,どうしても多人数の分野(たと えば光化学など)の研究者の声が大きくなってしまう 傾向があるのは否めない.また,放射線化学,とりわ け高エネルギー粒子の関与する反応は,古典的シナリ オで考えられているような素反応を積み重ねるような 平衡論的な議論にはなじまない.なぜなら生命とは非 平衡論的な現象であるからである.放射線の関与する 非平衡論的な化学進化過程の解明が必要である.

〈謝辞〉

本稿で紹介した研究の多くは横浜国立大学大学院工 学研究院の小林憲正研究室・癸生川陽子研究室で行 われたものであり,加速器などの施設をもちいた実験 は他の機関との共同研究によるものである.研究室メ ンバーおよび共同研究者の方々に深く感謝する.本研 究の一部は文部科学省科学研究費補助金(17H02991, 19K21895, 20H02014)などの補助により行われたも のである.

〈参考文献〉

- 1) S. L. Miller, Science, 117 (1953) 528.
- 2) S. L. Miller, H. C. Urey, Science, 130 (1959) 130.
- 3) C. Sagan, B. N. Khare, Science, 173 (1971) 417.
- 4) K. Harada, S. W. Fox, Nature, 201 (1964) 335.
- A. Bar-Nun, N. Bar-Nun, S. H. Bauer, C. Sagan, Science, 168 (1970) 470.
- S. L. Miller, J. E. Van Trump, in: Y. Wolmann (Ed.), Origin of Life, D. Reidel Publishing, Dordrecht, 1981, pp. 135–141.
- 7) L. E. オーゲル, S. L. ミラー, 野田 春彦訳, 生命の 起原, 培風館 (1975).
- W. M. Garrison, D. C. Morrison, J. G. Hamilton, A. A. Benson, M. Calvin, Science, 114 (1951) 416.
- 9) T. Matsui, Y. Abe, Nature, 319 (1986), 303.
- D. C. Catling, J. F. Kasting, Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds, Cambridge University Press (2017).
- G. Schlesinger, S. L. Miller, J. Mol. Evol., 19 (1983) 376.
- K. Kobayashi, M. Tsuchiya, T. Oshima, H. Yanagawa, Orig. Life Evol. Biosph., 20 (1990) 99.
- 13) K. Kobayashi, T. Tsuji, Chem. Lett., 26 (1997) 903.
- K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Saito, T. Oshima, Orig. Life Evol. Biosph., 28 (1998) 155.
- K. Kobayashi, T. Sato, S. Kajishima, T. Kaneko, Y. Ishikawa, T. Saito, Adv. Space Res., 19 (1997) 1067.
- 16) S. Miyakawa, H. Yamanashi, K. Kobayashi, H. J. Cleaves, S. L. Miller, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 99 (2002) 14628.
- T. Nakamura, T. Noguchi, M. Tanaka, M. E. Zolensky, M. Kimura, A. Tsuchiyama, A. Nakaato, T. Ogami, H. Ishida, M. Uesugi, T. Yada, K. Shirai, A. Fujimura, R. Okazaki, S. A. Sandford, Y. Ishibashi, M. Abe, T. Okada, M. Ueno, T. Mukai, M. Yoshikawa, J.

- 18) T. Yokoyama, K. Nagashima, I. Nakai, E. D. Young, Y. Abe, J. Aleon, C. M. O'D. Alexander, S. Amari, Y. Amelin, K. Bajo, M. Bizzaarro, A. Bouvier, R. W. Carloson, M. Chausssidon, B.-G. Choi, N. Dauphas, A. M. Davis, T. Di Rocco, W. Fujiya, R. Fukai, I. Gautam, M. K. Haba, Y. Hibiya, H. Hidaka, H. Homma, P. Hoppe, G. R. Huss, K. Ichida, T. Iizuka, T. R. Ireland, A. Ishikawa, M. Ito, S. Itoh, N. Kawasaki, N. T. Kita, K. Kitajima, T. Kleine, S. Komatani, A. N. Krot, M.-C. Liu, Y. Masuda, K. D. McKeegan, M. Morita, K. Motomura, F. Moynier, A. Nguyen, L. Nittler, M. Onose, A, Pack, C. Park, L. Piani, L. Qin, S. S. Russell, N. Sakamoto, M. Schonbachler, L. Tafla, H. Tang, H. Tang, K. Terada, Y. Terada, T. Usui, S. Wada, M. Wadhwa, R. J. Walker, K. Yamashita, Q.-Z. Yin, S. Yoneda, H. Yui, A.-C. Zhang, H. C. Connolly Jr., D. S. Lauretta, T. Nakamura, H. Naraoka, T. Noguchi, R. Okazaki, K. Sakamoto, H. Yabuta, M. Abe, M. Arakawa, A. Fujii, M. Hayakawa, N. Hirata, N. Hirata, R. Honda, C. Honda, S. Hosoda, Y. Iijima, H. Ikeda, M. Ishiguro, Y. Ishihara, T. Iwata, K. Kawahara, S. Kikuchi, K. Kitazato, K. Matsumoto, M. Matuoka, T. Michikami, Y. Mimasu, A. Miura, T. Morota, S. Nakazawa, N. Namiki, H. Noda, R. Noguchi, N. Ogawa, K. Ogawa, T. Okada, C. Okamoto, G. Ono, M. Ozaki, T. Saiki, N. Sakatani, H. Sawada, H. Senshu, Y. Shimaki, K. Shirai, S. Sugita, Y. Takei, H. Takeuchi, S. Tanaka, E. Tatsumi, F. Terui, Y. Tsuda, R. Tsukizaki, K. Wada, S. Watanabe, M. Yamada, T. Yamada, Y. Yamamoto, H. Yano, Y. Yokota, K. Yoshihara, M. Yoshikawa, K. Yoshikawa, S. Furuya, K. Hatakeda, T. Hayashi, Y. Hitomi, K. Kumagai, A. Miyazaki, A. Nakato, M. Nishimura, H. Soejima, A. Suzuki, T. Yada, D. Yamamoto, K. Yogata, M. Yoshitake, S. Tachibana, H. Yurimoto, Science (2022), DOI: 10.1126/science.abn7850.
- 19) K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnamperuma, I. R. Kaplan, C. Moore, Nature, 228 (1970) 923.
- 20) E. Nakamura, K. Kobayashi, R. Tanaka, T. Kunihiro, H. Kotagawa, C. Potiszil, T. Ota, C. Sakaguchi, M. Yamanaka, D. M. Ratnayake, H. Tripathi, R. Kumar, M.-L. Avramescu, H. Tsuchida, Y. Yachi, H. Miura, M. Abe, R. Fukai, S. Furuyua, K. Hatakeda, T. Hayashi, Y. Hitomi, K. Kumagai, A. Miyazaki,

A. Nakato, M. Nishimura, T. Okada, H. Soejima, S. Sugita, A. Suzuki, T. Usui, T. Yada, D. Yamamoto, K. Yogata, M. Yoshitake, M. Arakawa, A. Fujii, M. Hayakawa, N. Hirata, N. Hirata, R. Honda, C. Honda, S. Hosodam Y. Iijima, H. Ikeda, M. Ishiguro, Y. Ishihara, T. Iwata, K. Kawahara, S. Kikuchi, K. Kitazato, K. Matsumoto, M. Matsuoka, T. Michikammi, Y. Mimasu, A. Miura, T. Morota, S. Nakazawa, N. Namiki, H. Noda, R. Noguchi, N. Ogawa, K. Ogawa, C. Okamoto, G. Ono, M. Ozaki, T. Saiki, N. Sakitani, H. Sawada, H. Senshu, Y. Shimaki, K. Shirai, Y. Takei, H. Takeuchi, S. Tanaka, E. Tatsumi, F. Terui, R. Tsukizaki, K. Wada, M. Yamada, T. Yamada, Y. Yamamoto, H. Yano, Y. Yokota, K. Yoshihara, M. Yoshikawa, K. Yoshikawa, M. Fujimoto, S. Watanabe, Y. Tsuda, Proc. Jpn. Acad. Ser. B-Phys. Biol. Sci., 98 (2022) 227.

- 21) J. E. Elsila, D. P. Glavin, J. P. Dworkin, Meteorit. Planet. Sci., 44 (2009) 1323.
- 22) K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, J.-J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochsler, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, H. Cottin, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Haessig, A. Jackel, E. Kopp, A. Korth, L. LeRoy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, T. Owen, H. Reme, M. Rubin, T. Semon, C. Y. Tzou, J. H. Waite, P. Wurz, Sci. Adv., 2 (2016) e1600285.
- J. M. Greenberg, A. Li, Adv. Space Res., 19 (1997) 981.
- 24) T. Kasamatsu, T. Kaneko, T. Saito, K. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70 (1997) 1021.
- 25) K. Kobayashi, T. Ogawa, H. Tonishi, T. Kaneko, Y. Takano, J. Takahashi, T. Saito, Y. Muramatsu, S. Yoshida, Y. Utsumi, Electr. Commun. Jpn., 91 (2008) 293.
- 26) M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, L. J. Allamandora, Nature, 416 (2002) 401.
- 27) G. M. Munos Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. A. Segavia, H. Rosenbauer, W. H. P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg, Nature, 416 (2002) 403.
- 28) Y. Kebukawa, A. L. D. Kilcoyne, G. D. Cody, Astrophys. J., 771 (2013) 19.
- 29) Y. Kebukawa, Q. H. S. Chan, S. Tachibana, K. Kobayashi, M. E. Zolensky, Sci. Adv., 3 (2017) e1602093.

- 30) 浅野 伸哉,依田 功,村松 康司,癸生川 陽子,小 林 憲正,日本地球惑星科学連合 2019 年大会,千 葉,PPS07-P02.
- J. Takahashi, K. Kobayashi, Symmetry, 11 (2019) 919.
- 32) J. R. Cronin, S. Pizzarello, Science, 275 (1997) 951.
- 33) D. P. Glavin, A. S. Burton, J. E. Elsila, J. C. Aponte, J. P. Dworkin, Chem. Rev., 120 (2020) 4660.
- 34) T. Fukue, M. Tamura, R. Kandori, N. Kusakabe, J. H. Hough, J. Bailey, D. C. B. Whittet, P. W. Nakajima, J. Hashimoto, Orig. Life Evol. Biosph., 40 (2010) 335.
- 35) Y. Takano, J. Takahashi, T. Kaneko, K. Marumo, K. Kobayashi, Earth Planet. Sci. Lett., 254 (2007) 106.
- 36) G. A. Gusev, K. Kobayashi, E. V. Moiseenko, N. G. Poluhina, T. Saito, T. Ye, V. A. Tsarev, J. Xu, Y. Huang, G. Zhang, Orig. Life Evol. Biosph., 38 (2008) 509.
- 37) K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, Nature, 378 (1995) 767.
- 38) S. N. Milam, Interstellar Chemical Processes, in: M. Gargaud, W. M. Irvine (Eds.), Encyclopedia of Astrobiology, 2nd ed., Springer, Berlin, 2015, pp. 1225– 1232.
- 39) K. Kobayashi, H. Mita, K. Kanda, H. Shibata, Y. Kebukawa, S. Kuramoto, T. Sato, M. Nakayama, H. Fukuda, Y. Oguri, S. Yoshida, 43rd COSPAR Scientific Assembly (2021), F3.1-0024-21, id 1926.
- 40) Y. Takano, T. Tsuboi, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 77 (2004) 779.
- 41) H. Maehara, T. Shibayama, S. Notsu, Y. Notsu, T. Nagao, S. Kusaba, S. Honda, D. Nogami, K. Shibata, Nature, 485 (2012) 478.
- 42) V. S. Airapetian, A. Glocer, G. Gronoff, E. Hebrard, W. Danchi, Nat. Geosci., 9 (2016) 452.
- V. S. Airapetian, R. Barnes, O. Cohen, G. A. Collinson, W. C. Danchi, C. F. Dong, A. D. Del Genio, G. Gronoff, M. Güdel, K. Herbst, W. G. Henning, C. H. Jackman, M. Jin, C. P. Johnstone, L. Kaltenegger, C. D. Kay, K. Kobayashi, W. Kuang, G. Li, B. J. Lynch, T. Lüftinger, J. G. Luhmann, H. Maehara, M. G. Mlynczak, Y. Notsu, R. M. Ramirez, S. Rugheimer, M. Scheucher, J. E. Schlieder, K. Shibata, C. Sousa-Silva, V. Stamenković, R. J. Strangeway, A. V. Usmanov, P. Vergados, O. P. Verkhoglyadova, A. A. Vidotto, M. Voytek, M. J. Way, G. P. Zank, Y. Yamashiki, Int. J. Astrobiol., 19 (2019) 136.

- 44) C. Chyba, C. Sagan, Nature, 355 (1992) 125.
- 45) A. Yamagishi, S. Yokobori, K. Kobayashi, H. Mita, H. Yabuta, M. Tabata, M. Higashide, H. Yano, Astrobiology, 21 (2021) 1451.
- 46) K. Kobayashi, H. Mita, Y. Kebukawa, K. Nakagawa, T. Kaneko, Y. Obayashi, T. Sato, T. Yokoo, S. Minematsu, H. Fukuda, Y. Oguri, I. Yoda, S. Yoshida, K. Kanda, E. Imai, H. Yano, H. Hashimoto, S. Yokobori, A. Yamagishi, Astrobiology, 21 (2021) 1479.
- 47) K. Kobayashi, T. Saito, in: M. Akaboshi, N. Fujii, R. Navarro-Gonzalez (Eds.), The Role of Radiation in the Origin and Evolution of Life, Kyoto University Press, Kyoto, 2000, pp. 25–37.
- 48) C. Chyba, C. Sagan, Orig. Life Evol. Biosph., 21

(1991) 3.

〈著者略歴〉

小林憲正:昭和52年東京大学理学部化学科卒,昭 和57年同大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了,昭和57年末メリーランド大学化学進化研究所研究 員,昭和61年日本学術振興会特別研究員,昭和62年 横浜国立大学工学部講師,平成3年同助教授,平成 15年横浜国立大学大学院工学研究院教授などを経て, 令和2年より同大学名誉教授.専門:分析化学とアス トロバイオロジー.



光化学反応の磁場効果:励起光に紫外光を使った場合と 放射線を使った場合の相違について

Magnetic field effects on photochemical reactions initiated by UV light and ionising radiation are discussed in terms of spin dynamics in radical pair intermidiates. When photochemical reactions are initiated by radiation, spin quantum coherence in radical pairs is maintained during chemical reactions. In the case of UV excitation, on ther other hand, spin quantum coherence is quenched before recombination reactions due to a long lifetime of radical pairs. This difference gives an opposite magnetic field effect under low magnetic fields only for reactions initiated by radiation.

Keywords: photo-chemical reactions, magnetic Field, radicals, electron spins

1 光化学反応の磁場効果

一部の光化学反応の速度や収率が磁場により変化す ることは 1970 年代より知られている¹⁾.光化学反応 に磁場の効果が表れるためには,(1)反応中間体とし て二つのラジカルが対となったラジカル対が生成する こと,(2)生成したラジカル対の寿命がスピン変換可 能である数ナノ秒から数マイクロ秒であることが必要 である.1970年代から1990年代はじめまでに,さま ざまな光化学反応系の磁場効果が報告され,そのメカ ニズムが活発に議論されてきた.最近では,三重項対 に対する磁場効果²⁾,有機デバイス中の電子-正孔対 の磁場効果³⁾,生体内で起こる光化学反応に対する低

Magnetic Field Effects on Photo-Chemical Reactions Initiated by UV Light and Ionising Radiation

Tomoaki YAGO* (Department of Chemistry, Saitama University),

〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255 TEL: 048-885-3382, FAX: 048-858-9473, E-mail: yago@chem.saitama-u.ac.jp 埼玉大学 大学院理工学研究科 矢後 友暁*

磁場の効果4) などが注目を集めている.

磁場効果を示す光化学反応は、放射線の照射によっ ても引き起こすことができる。励起光に放射線を使っ た場合には、ラジカル対の状態のエネルギーが高くな り,再結合生成物がしばしば励起一重項状態となる. この場合、非常に感度の良い蛍光検出により磁場効果 の研究を行うことが可能となる。励起光に放射線を用 いた蛍光検出の磁場効果は、1970年代よりロシアの研 究グループを中心に研究が進めらてれてきた⁵⁻⁹⁾.こ れらの研究から,光化学反応の磁場効果に関するさま ざまな知見が得られてきた.筆者はこれまで、埼玉大 学で光化学反応に対する磁場効果を励起光に紫外光, 中間体の検出に過渡吸収測定を用いて研究してきた. しかし、国際会議などで発表される放射線励起による 磁場効果の実験結果では,紫外光励起による磁場効果 と異なり、低磁場側に反対向きの磁場効果強く出てお り、うまく理解できなこいとが度々あった、本稿では 紫外光励起による光化学反応の磁場効果と放射線励 起による光化学反応の磁場効果の相違について考察 する.

2 磁場効果の原理

はじめに、光化学反応の磁場効果について、超微細 相互作用機構に基づき簡単に説明する。多くの光化学 反応は、一重項の基底状態の分子が励起光を吸収する ことから始まる。項間交差が遅い場合には、光化学反 応は励起一重項から進行する。また、項間交差が速い 場合には、励起一重項状態から励起三重項状態が生成 した後、励起三重項状態から反応が進行する。磁場効 果の発現には、系のスピン状態が鍵を握っている。

Figure 1 に励起一重項から反応が進行した場合およ び励起三重項から反応が進行した場合の光化学反応の スキーム図を示す.励起一重項から反応が進行する場 合については,エネルギー準位を光イオン化によるラ ジカルイオン対の生成反応に合わせてある.光化学反 応においては,反応前後でスピン状態が保存される. そのため,励起一重項から反応が進行する場合は一重 項のラジカル対が、励起三重項から反応が進行する場 合は三重項のラジカル対が生成する. ここでは、三重 項ラジカル対がはじめに生成する光化学反応について 説明する. ラジカル対からの再結合反応や逆電子移動 反応においても,反応前後でスピン状態が保持される. そのため、三重項ラジカル対から生成物のスピン状態 が一重項である再結合反応や逆電子移動反応は進行し ない. 一方, 三重項ラジカル対は電子スピンと核スピ ンの磁気的な相互作用(超微細相互作用)などにより 一重項ラジカル対へ変換可能である.したがって、三 重項ラジカル対から再結合反応が進行する場合は,一 重項ラジカル対を経由することになる。ラジカル対に おける一重項-三重項変換および三重項--重項変換 が磁場の効果を受けその速度が増減し、再結合反応の 速度、効率も磁場の効果を受ける、これが磁場効果の 簡単な原理である、磁場効果の向き(生成物の収量の 増減)は、反応前のスピン状態(一重項であるか三重) であるか)と生成物のスピン状態により変化する。た とえば,励起一重項から反応が進行し,再結合生成物 のスピン状態が一重項の場合, 高磁場を印加すること により再結合生成物の収量は増加する.反対に、励起 三重項から反応が進行し,再結合生成物のスピン状態 が一重項の場合, 高磁場を印加することにより再結合 生成物の収量は減少する.



Figure 1. (a) Reaction scheme for photochemical reactions initiated by UV light. (b) Reaction scheme for photochemical reactions initiated by ionising radiation. S, S*, and T* denote singlet ground state, excited singlet state, and excited triplet state, respectively. S^{RP} and T^{RP} represent singlet and triplet radical pairs, respectively.

3 紫外光励起と放射線励起での磁場効果の相違

Figure 2 に紫外光励起と放射線励起の場合に観測される磁場効果を簡単な計算で再現した図を示す.縦軸 が反応生成物の収量を表しており、磁場を印加しない 状態での生成物の収量を1としている.横軸は磁場 である.この計算例では、モデルを簡素化しているた め、磁場効果の大きさ自体は比較、議論できない.し かし、磁場依存性曲線の形状については議論可能であ る.Figure 2 からわかるように、紫外光励起の場合に は、磁場の印加とともに生成物が増加し、ある磁場で その増加が飽和する.一方、放射線励起の場合には、 磁場印加とともに生成物の収量が一度減少する、そ の後、紫外光励起の場合と同様に生成物の収量が増加 し、ある磁場でその増加が飽和する.また、ある磁場



Figure 2. (a) Magnetic field effects on the yield of a photochemical reaction initiated by UV light (Calculations with a two-state model). (b) Magnetic field effects on the yield of a photochemical reaction initiated by ionising radiation (Calculations with a three-state model).

で(Fig. 2(b)では、0.0013 T付近)上に凸の小さな磁場効果が見られることも放射線励起によって観測される磁場効果の特徴である.以上のように、紫外光励起と放射線励起によって観測される光化学反応の磁場効果は、特に低磁場の領域において大きな違いが見られる.4節で述べるように、Fig. 2(a)は2状態モデルにより計算している. とちらの計算においても系の始状態の量を1と考えている.2状態モデルでは1の量が二つの状態に分散するのに対し、3状態モデルでは1の量が3つの状態に分散するのに対し、3状態モデルでは1の量が3つの状態に分散する。そのため、見かけ上の磁場効果の大きさは、2状態モデルの方が大きくなる.しかし、実際の反応系では多くのスピン状態が占有されるため、この差は本質的ではなく、ここでは議論できない.

4 紫外光励起で観測される磁場効果:2状態モデル

ここでは、ラジカル対のスピン変換過程に対する磁 場効果に着目する。簡単のため、励起一重項から反応 が進行し、再結合反応も一重項ラジカル対のみから進 行すると考える.また、一重項のラジカル対の量が再 結合生成物の収量に比例すると仮定する。ラジカル対 のスピン状態は二つのラジカルの不対電子スピンの向 きが異なる一重項 (S^{RP}) と不対電子スピンの向きが そろった三重項 T^{RP} の二つに分類される. さらに, 三 重項は、上向きにスピンの向きがそろった T^{RP} 状態, 下向きにスピンの向きがそろった T_P 状態, 横向き にスピンの向きがそろった T^{RP} 状態の三つのスピン 状態がある.したがって、ラジカル対には S^{RP}, T^{RP}₀, T^{RP}_{+}, T^{RP}_{-} の四つのスピン状態がある。2 状態モデル では, このうち S^{RP} - T_{+}^{RP} または S^{RP} - T_{-}^{RP} の二つのスピ ン状態のみを考える。紫外光励起で観測される磁場 効果はこの2状態モデルで説明できる。2状態モデル では, S^{RP}-T^{RP}₊ または S^{RP}-T^{RP}₋ が超微細相互作用によ り混合している. この混合は, Fig. 3 のように表すこ とができる. Figure 3 では,外部磁場の方向を量子化 軸(z軸)としている。二つの矢印は、ラジカル対を 形成する二つの不対電子スピンを表している。左側の ラジカルは、超微細相互作用をもたずスピン状態が下 向きに固定されている。右側のラジカルは、核スピン と超微細相互作用を持つ. そのため, 外部磁場がない 条件では不対電子スピンが核スピンがつくる磁場によ り x 軸方向に量子化され、歳差運動している. この歳 差運動により,右側の不対電子スピンの向きが上向き と下向きに交互に変化する. その結果, ラジカル対の スピン状態は一重項と三重項をいったりきたりする.



Figure 3. Scheme for spin state mixing in a radical pair based on the two-state model. The left arrow indicates the spin in a radical without hyperfine interactions while the arrows in right box denote the spin in a radical with hyperfine interactions. *B* and *Q* represent an external magnetic field and a magnetic field created by hyperfine interactions, respectively.

この時の,一重項の割合は時間平均すると50%となる.外部磁場を印加すると,右側の不対電子スピンは 徐々に外部磁場方向に量子化され, z軸に対し歳差運 動するようになる.そのため,徐々に一重項 - 三重項 変換が起こらなくなる.外部磁場が超微細相互作用よ り十分大きいときには,はじめのスピン状態が保持さ れるため,一重項のラジカル対の割合が100%とな る.磁場印加とともに,一重項の割合が徐々に増加し, Fig.2(a)のような磁場効果が得られる.しかし,この 2 状態モデルでは,放射線励起の場合に見られるよう な低磁場での生成物の収量の減少は説明できない.

5 放射線励起で観測される磁場効果:3状態モデル

実際に、一つの核スピンをもつラジカル対のスピン ハミルトニアンを詳細に吟味すると、スピン状態間の 混合が S^{RP}-T^{RP} または S^{RP}-T^{RP} では表せず、S^{RP}-T^{RP}-T^{RP} または S^{RP}-T^{RP} では表せず、S^{RP}-T^{RP}-T^{RP} または S^{RP}-T^{RP}-T^{RP} の 3 状態の混合となっている ことがわかる¹⁰⁾. 3 状態混合では、S^{RP}-T^{RP} 混合が重 要となる. Figure 4 に、S^{RP}-T^{RP} 混合の模式図を示す. Figure 3 と同様に二つの矢印は、ラジカル対を形成す る二つの不対電子スピンを表している.一重項は、ど の方向から見ても二つのスピン成分が打ち消された状 態となっている.一方、T^{RP}₀ は、縦方向のスピン成分 は打ち消されているが、横方向にスピン成分を持つ三



Figure 4. Spins in S^{RP} and T_0^{RP} states. Spins rotate along the quantization axis.In S^{RP} , two unpaired spins are completely cancelled and the state have no magnetization. In T_0^{RP} , longitudinal spin components are cancelled whereas the state have a transvers magnetization. In the case that the rotation speeds for the two spins are different, S^{RP} is converted to T_0^{RP} .

重項状態である. もし,二つのスピンの*z*軸方向の歳 差運動の速度に差があれば,S^{RP}が T^{RP} に T^{RP} が S^{RP} に変換される.

磁場がない条件で3状態系のスピンハミルトニア ンを対角化すると、三つの固有状態のうち二つの状 態が全く同じエネルギーを持っているという結果が 得られる.同じエネルギーを持っている二つの状態 は、どちらも S^{RP} と T_0^{RP} 成分を持っている. このこ とから、磁場がない条件では Fig. 4 に示す二つの不対 電子スピンが同じ速度で歳差運動していることが示 唆される. すなわち, 磁場がない条件で S^{RP}-T^{RP}₀ およ び T₀^{RP}-S^{RP} 変換は抑制されている. このスピン状態変 換の抑制は、わずかな磁場を印加した瞬間に二つの状 態にエネルギー差が生じ解除される。その結果、低磁 場で S^{RP}-T^{RP}₀ および T^{RP}₀-S^{RP} 変換が促進され,生成物 の収量の現象が観測される.この効果は、二つのラジ カルの g 値の違いによる磁場効果(Δg 機構)に一見 類似しているが、本質的には全く別の効果である.こ の、 $S^{RP}-T_0^{RP}$ および $T_0^{RP}-S^{RP}$ 変換の促進は、 $S^{RP}-T_+^{RP}$ ま たは S^{RP}-T^{RP} 変換の抑制と競合しており、高磁場では S^{RP}-T^{RP} または S^{RP}-T^{RP} 変換の抑制が優勢となるため、 最終的には生成物の収量の増加が観測される。以上の ように、Fig.2の低磁場での生成物の現象は、ラジカ ル対のスピン状態における3状態混合により説明さ れる.

6 紫外光励起で観測される磁場効果において3状態 モデルが適用されない原因

ラジカル対のスピンハミルトニアンからは、3状態 混合モデルが支持される. それでは, 紫外光励起にお いて、3 状態混合モデルから予測される低磁場での生 成物の収量の減少が観測されない原因はなぜだろう か? 上述したように、3 状態混合においては、不対電 子スピンの歳差速度が保たれている必要性がある.不 対電子スピンの歳差速度は、周囲の磁気的な摂動によ り容易に変化する.低磁場での生成物収量の減少を観 測するためには、不対電子スピンの歳差運動が周囲の 影響により変化してしまう前に再結合反応が起こるこ とが必須となる. 放射線励起の磁場効果測定において は、感度の高い蛍光検出がしばしば用いられる。蛍光 検出の磁場効果測定では再結合反応速度が速く、超微 細相互作用が通常の有機分子より一桁大きい分子が反 応分子として選ばれることが多い。その結果、不対電 子スピンの歳差速度が周囲の影響により変化してしま う前に観測が終了し,低磁場での生成物の収量の減少 が観測できる、このような磁場効果が観測されること は、 蛍光検出の磁場効果測定においては、 ラジカル対 のスピンの量子コヒーレンスが保持されていることを 意味する.

一方,紫外光励起の磁場効果測定では,数十ナノ秒 程度の時間分解能を持つ過渡吸収測定が使われるこ とが多い.これは、過渡吸収がラジカルの吸収を直接 観測できるリーズナブルな方法であるからである。ま た,通常の有機分子を反応分子に用いた場合,ラジカ ル対の寿命が数百ナノ秒から数マイクロ秒である場 合に大きな磁場効果が観測される、過渡吸収による磁 場効果測定では、測定してる間にスピン歳差運動速度 が周囲の影響によりかき乱され、初期の状態が保たれ ていない. そのため、紫外光励起による測定では低磁 場での生成物収量の減少は明瞭に観測されないと考え られる。ナノ秒過渡吸収測定で観測されるラジカルで は、スピンの量子コヒーレンスはもはや保たれていな い。紫外光励起と放射線励起の磁場効果は本質的に異 なる部分はない、しかし、観測する時間領域の相違に より見かけ上大きな違いが現れてしまう.

7 まとめ

本稿では,放射線励起と紫外光励起で観測される光 化学反応の磁場効果について議論した.放射線励起と 蛍光検出を組み合わせることにより, ラジカル対にお いてスピン量子コヒーレンスが保たれた状態を、再結 合生成物の収量をアウトプットとして観測できる.こ のことは、ラジカル対のスピンを用いた量子デバイス が設計可能ではないかと期待させる。実際に、ラジカ ル対のスピンの状態を光学的に超高速で観測できるこ とが報告されている11).一方,電子スピンの量子操作 は、マイクロ波パルスで行うことが一般的であり、現 状その操作に数ナノ秒から数十ナノ秒かかってしま う. ラジカル対のスピンを用いた量子デバイス設計に はスピン操作をコヒーレンスが保たれるピコ秒程度で 行うことが必要である. ピコ秒でのスピン操作を行う 一つの方法は、スピン操作をマイクロ波ではなく可視 光で行うことである。可視光でのスピン操作は、スピ ン-軌道相互作用を増強することにより、 ピコ秒オー ダーで行うことができると考えられる¹²⁾.しかし、こ の場合はスピンー軌道相互作用がスピン緩和も引き起 こしてしまうため、緩和を抑える工夫が必要となる. この分野のさらなる発展に期待している.

〈参考文献〉

- 1) U. E. Steiner, T. Ulrich, Chem. Rev., 89 (1989) 51.
- T. Yago, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 27858.
- T. Ikoma, T. Ogiwara, Y. Takahashi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, Y. Takahashi, T. Suzuki, Y. Wakikawa, Synthetic. Met., 160 (2010) 285.
- J. Xu, L. E. Jarocha, T. Zollitsch, M. Konowalczyk, K. B. Henbest, S. Richert, M. J. Golesworthy, J. Schmidt, V. Déjean, D. J. C. Sowood, M. Bassetto, J. Luo, J. R. Walton, J. Fleming, Y. Wei, T. L. Pitcher, G. Moise, M. Herrmann, H. Yin, H. Wu, R. Bartoelke, S. J. Kae-

sehagen, S. Horst, G. Dautaj, P. D. F. Murton, A. S. Gehrckens, Y. Chelliah, J. S. Takahashi, K.-W. Koch, S. Weber, I. A. Solov'yov, C. Xie, S. R. Mackenzie, C. R. Timmel, H. Mouritsen, P J. Hore, Nature, 594 (2021) 535.

- O. A. Anisimov, V. M. Grigoryants, S. V. Kiyanov, K. M. Salikhov, S. As. Sukhenko, Yu. N. Molin, Theor. Exp. Chem., 18 (1983) 256.
- D. V. Stass, N. N. Lukuzen, B. M. Tadjikov, Yu. N. Molin, Chem. Phys. Lett., 233 (1995) 444.
- V. O. Saik, A. E. Ostafin, S. Lipsky, J. Chem. Phys., 103 (1995) 7347.
- E. V. Kalneus, A. A. Kipriyanov Jr., P. A. Purtov, D. V. Stass, Yu. N. Molin, Appl. Magn. Reson., 30 (2006) 549.
- T. I. Pichugina, D. V. Stass, Appl. Magn. Reson., 38 (2010) 179.
- T. R. Timmel, U. Till, B. Brocklehurst, K. A. McLauchlan, P. J. Hore, Mol. Phys., 95 (1998) 71.
- D. Mims, J. Herpich, N. H. Lukzen, U. E. Steiner, C. Lambert, Science, 374 (2021) 1470.
- 12) S. Bar-Ad, I. Bar-Joseph, Phys. Rev. Lett., 66 (1991) 2491.

〈著者略歴〉

矢後 友暁: 略歴:東北大 (安積研 → 手老研) → ドイ ツ フライブルグ大学 (Kothe 研) → 産総研 (加藤 – 古 部グループ) → 埼玉大 (若狭研).専門:光化学,ス ピン化学. $- \frac{v}{2}$

フタロシアニンイオンビーム注入によるダイヤモンド中への Multiple-NV セン ターの形成と観測

木村 晃介*, 加田 渉, 花泉 修	群馬大学大学院
小野田 忍, 山田 圭介, 大島 武	量子科学技術研究開発機構
寺地 徳之	物質・材料研究機構
磯谷 順一	筑波大学

A Nitrogen Vacancy (NV) center in diamond is known as a solid-state spin qubit at room temperature, and, especially, multiple-NV centers coupled by dipole-dipole interaction has a potential to realize quantum registers. Organic compound ion implantation is attracting attention as technique for creating multiple-NV centers because of its ability to implant nitrogen atoms as close as possible. This paper reported the results of implantation of phthalocyanine ion, which contains eight nitrogen atoms, into diamond, and observation of NV centers by Confocal Fluorescence Microscopy (CFM) and Optical Detected Magnetic Resonance (ODMR) method. Photon counting by CFM and ODMR spectra revealed that four NV centers were successfully created in one fluorescent spot.

Keywords: diamond, NV centers, ion implantation

1 まえがき

ダイヤモンド内の格子欠陥である窒素・空孔(Nitrogen Vacancy: NV)センターの負電荷状態は、基底 三重項状態(S=1)で電子スピンを持ち、スピン状態 の初期化と読み出しが光でできる点、スピン状態を マイクロ波で操作できる点、優れたコヒーレンス時間 を持つ点から,量子センシング^{1,2)}や量子コンピュー ティング³⁻⁵⁾としての応用が期待されている.量子コ ンピューティング分野においては,NVセンター間の 双極子相互作用^{5,6)}や,NVセンターの電子スピンと ¹⁴N/¹⁵N核スピンもしくは近接¹³C核スピンとの相互 作用^{3,7-9)}を用いて量子ビット間の操作を行う.量子 操作可能な量子ビット群は,量子状態を保持し記憶す る量子レジスタを形成する.一般的に量子コンピュー ターは,量子レジスタ内の量子ビットを操作すること によって計算を実行する.また,このような量子レジ スタの形成は,量子センシング分野においても,感度, 周波数分解能を向上させることが可能なため¹⁰⁾,注目 を浴びている.

NV センターで構成される量子レジスタ開発におけ る大きな課題は,多量子ビット化である.多量子ビッ ト化の実現には、複数の NV センターを近接した位 置に形成し、双極子結合させる必要がある.ダイヤ モンド内に NV センターを形成する手法として電子 線照射^{11,12)},イオン注入¹³⁻¹⁵⁾,フェムト秒レーザー照 射¹⁶⁾, プラズマ CVD 合成中に窒素ガスをドープする 手法^{17,18)}などがある。中でも、ナノホールマスク越 しの窒素 (N⁺) イオン注入は, Multiple-NV センター (双極子結合した複数のNV センター)の形成に有望な 手法であると考えられてきた¹⁹⁻²¹⁾. しかし 2016 年に Jakobi らは, 注入する N⁺ イオンのエネルギーと注入 量を最適化し、双極子結合した Triple-NV センター以 上の形成は困難であると結論付けた. Multiple-NV セ ンターを形成するもう1つの有力な手法は、分子イオ ン注入である^{14,22)}. 2013年に Yamamoto らは, 窒素分 子イオン (N⁺)を 20 keV で注入し, 55 kHz の強い双極 子結合を持つ Double-NV センターの形成を報告した. 20 keV で加速された N⁺₂ は,ダイヤモンド表面で 2 つ の窒素原子に分離して内部に注入される。注入された

Creation and Observation of Multiple–NV Centers in Diamond by Phthalocyanine Ion Beam Implantation

Kosuke KIMURA*, Wataru KADA and Osamu HANAIZUMI (Gunma University), Shinobu ONODA, Keisuke YAMADA and Takeshi OHSHIMA (National Institutes for Quantum Science and Technology), Tokuyuki TERAJI (National Institute for Materials Science), Junichi Isoya (University of Tsukuba), 〒370–1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

TEL: 027-346-9186, E-mail: onoda.shinobu@qst.go.jp

原子は空孔を作りながらダイヤモンド内部を進行し, ストラグリングによって決定される位置に停止する. そのため、2つのNVセンターを容易に近接した位置 に形成できる。当初, N3 や N4 といった窒素クラスタ を形成させ、単一分子内の窒素原子の数を増やすこと で、さらなる集積化を目指した。しかし、純粋な窒素 クラスタは化学構造が不安定であり、イオン化が難し いことから、NV センターの形成が困難である。そこ で,我々は窒素クラスタに代わって,窒素を含有する有 機化合物イオンを用いることを提案した²²⁾. 2019年 には、アデニン(C5N5H5)を原料とする有機化合物イ オン (C₅N₄H_n) をダイヤモンドに注入し, 双極子結合 した Triple-NV センターの形成に成功した²²⁾. さらに 2022 年には、C5N4Hn イオンよりも窒素原子数の多い 有機化合物イオンを用いることにより、さらに集積化 された Multiple-NV センターが形成できると考え、フ タロシアニン ($C_{32}N_8H_{18}$) イオンの注入を報告した²³⁾. 本稿では、C32N8H18 イオン注入によって形成された Multiple-NV センターの観測手法について紹介する. 主に共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (confocal laser scanning fluorescence microscopy: CFM) および光検出 磁気共鳴(optical detected magnetic resonance: ODMR) 測定システムの構築について説明する. さらに, これ らの測定システムを用いた Multiple–NV センターの解 析についても, Ref. 23 を引用しながら紹介する.

2 C₃₂N₈H₁₈ イオン注入および NV センターの形成

本節では、 $C_{32}N_8H_{18}$ イオン注入および NV センター の形成について述べる.本実験では $C_{32}N_8H_{18}$ イオン を 284 keV で加速し、ダイヤモンドに注入した.ダ イヤモンド試料は高温高圧 (High Pressure High Temperature: HPHT) 合成したダイヤモンド基板上にプラ ズマ CVD 法を用いて合成した厚み約 30 μ m の高純 度な IIa 型ダイヤモンド薄膜 (12 C 同位体濃縮,窒素 濃度 1 ppb 以下)を使用した.Figure 1(a) に $C_{32}N_8H_{18}$ イオン注入の模式図を示す.284 keV で加速された $C_{32}N_8H_{18}$ イオンはダイヤモンド表面に衝突すると窒 素,炭素,水素原子がそれぞれ7.7 keV, 6.6 keV, 0.6 keV のエネルギーを持つ原子に分解され、空孔を形成しな がらダイヤモンド内を進み、ある程度の拡がりをもっ て停止する.Figure 1(b) に SRIM²⁴⁾の 2 体衝突過程



Figure 1. Overview of implantation experiments. (a) Schematic image of 284 keV $C_{32}N_8H_{18}$ ion implantation. (b) Trajectories of nitrogen ions with energy of 7.7 keV simulated by SRIM. (c) The histogram of implanted nitrogen ions depth.

のシミュレーションによるダイヤモンド内の窒素原 子の飛跡を示す. 7.7 keV のエネルギーで加速した窒 素イオンの注入を 5000 回繰り返し,窒素イオンが停 止した位置の差を算出した.ただし今回はダイヤモ ンドの結晶構造は考慮していない.注入された窒素 イオン間の距離の平均値と標準偏差は (9±4) nm と 求められた.Figure 1(c) には,注入された窒素原子 とダイヤモンド表面との距離のヒストグラムを示す. 縦軸の Occurrence は単位面積あたりの個数に規格化 している.図内の曲線はヒストグラムをガウス関数 $f(x) = A \exp\{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}\}$ でフィッティングした結果であ る ($A = 8.75 \times 10^5$, b = 11.8, c = 4.62).フィッティ ング結果から注入された窒素とダイヤモンド表面との 距離は (11.8±4.62) nm と計算された.

注入された窒素原子は,熱処理によって原子空孔と 結びつくことでNVセンターを形成する.また,熱処 理は,スピンノイズ源となる空孔欠陥を拡散させて取 り除き,ダイヤモンドの結晶構造を回復させる役割も 果たす.本実験では1000℃,2時間真空中でアニール した.次にNVセンターの負電荷の安定化のため,ダ イヤモンド表面の酸素終端処理として酸素環境下にお いて460℃,2時間のアニールを行った後,硝酸と硫 酸を1:3の割合で混合した熱混酸を用いて30分間の 酸処理を行った.

3 Multiple-NV センターの観測に使用する CFM およ び ODMR システムの構築

まず, CFM による NV センターの観察法について述 べる (Fig. 2(a) 参照).励起光として連続発振レーザー (532 nm, 100 mW)を対物レンズ(倍率×50,開口数 (NA) 0.95)を介してダイヤモンドの一点に照射し,ND フィルタを用いて対物レンズ手前において 200 μW に 統一した.対物レンズは操作幅 100 μm の 3 次元ピエ ゾステージに固定されており,上下左右前後に走査が 可能である.励起光によって生じる NV センターから の蛍光は,約 25 μm のピンホールと 647 nm ロングパス フィルタを通過した後,アバランシェフォトダイオー ド (avalanche photo diode: APD)検出器にて検出され た.ピエゾステージを走査させながら蛍光をプロット することで,CFM マップが得られる.Figure 2(b)は, C₃₂N₈H₁₈ イオンを注入したダイヤモンド表面付近の CFM マップである.蛍光スポットが観察され,NV セ ンターの形成が確認できる.

NV センターの蛍光強度については、レーザーの偏 光を調整し、全ての単一NV センターが同程度の蛍光 強度を示すよう調整した.レーザー偏光の調整には、 Fig. 3(a) のように 1/2 波長板を用いて行った.入射光 の偏光方向が、波長板に対して θ の角度で入射し場 合、その偏光方向を 2θ 回転させて出射することがで きる.NV センターの蛍光は配向軸と偏光方向が垂直 のとき最大となり、また NV センターはダイヤモンド 結晶構造に応じて4方位に配向する (Fig. 3(b)) こと から、4 つすべての配向軸とレーザーの偏光方向が等 しい角度となるように波長板を調整した.その結果を Fig. 3(c) に示す.波長板を 10° 回転させた時、4 軸すべ ての NV センターの蛍光強度が 28 kcps 程度となった.

続いて, ODMR 測定システムについて述べる. ODMR 測定は, マイクロ波と外部磁場を用いて対象 電子スピンを共鳴させ, 蛍光強度変化を検出する測定 技術である. Figure 4(a) に, ODMR 測定システムのマ イクロ波印加部の模式図を示す. マイクロ波は, 直 径 30 μm の金ワイヤーをサンプル表面に固定するこ



Figure 2. (a) Schematic illustration of CFM. Some devices have been omitted for the sake of simplicity. (b) Example of a surface CFM map of phthalocyanine-implanted area.



Figure 3. (a) Schematic diagram of adjusting the laser polarization using a half-waveplate. (b) Orientation axes of NV centers. NV centers are oriented in four different directions in diamond. (c) Adjustment of photon counts with half-waveplate.



Figure 4. (a) Schematic diagram of ODMR measurement by applying microwaves to NV center. (b) Example of ODMR Spectra.

とによって印加した.NV センターはスピン状態で異 なる蛍光を示す.スピン磁気量子数 $m_s = \pm 1$ の電子 は、一重項状態 (S = 0) を経て蛍光を発さずに基底状 態へ戻る遷移確率が $m_s = 0$ と比較して高い.そのた め、マイクロ波(約 2.87 GHz)を印加して、 $m_s = 0$ から $m_s = \pm 1$ に遷移させると、蛍光強度が減少し、 Fig. 4(b)の上側のスペクトルのように、2.87 GHz 付近 に窪み(ディップ)のあるスペクトルが得られる.さ らに、外部磁場を印加すると、縮退していたスピン 状態がゼーマン分裂し、ディップは2つに分裂する (Fig. 4(b)の下側のスペクトル)、ディップの分裂幅は $2\gamma B_{NV}$ (γ :電子の磁気回転比) であり, NV 軸と平行 な磁場成分 (Fig. 4(a) 中の B_{NV})の強さに比例する. Figure 3 に示した通り, NV センターはダイヤモンド 格子中で4つの方向に配向する. 異なる配向軸を持つ NV センターにおいては, 異なる分裂幅を持つディッ プが観測される.

4 CFM および ODMR 測定による Multiple-NV セン ターの観測

C₃₂N₈H₁₈ イオンを注入した領域に形成されたスポットの蛍光強度にはばらつきがみられる. これはス



Figure 5. CFM maps of fluorescent spots with different photon counts and photon count distributions.



Figure 6. Normalized histogram of photon counts observed by CFM. The solid lines indicate Gaussian fits. The inset shows a magnified figure in the range of 50 kcps–90 kcps. This figure is reprinted from Ref. 23.

ポット内に含まれる NV センターの数が異なること に由来する. 異なる蛍光強度を示す 4 つのスポットを Fig.5 に示す. 図中の CFM マップの大きさは $1 \times 1 \mu m^2$ である. CFM マップ内の × で示した直線方向の蛍光 強度分布から, 蛍光強度の平均とスポット径を評価 した. 曲線はガウス分布でフィッティングした結果で ある. 蛍光強度の高さは, それぞれ (a) 28.7 kcps, (b) 41.6 kcps, (c) 60.4 kcps, (d) 72.0 kcps と求められた. 半 値全幅 (FWHM) から算出されるスポット径は, それ ぞれ (a) 0.24 μ m, (b) 0.24 μ m, (c) 0.22 μ m, (d) 0.16 μ m

径よりも十分に小さいため、スポット径よりも近い距 離で複数のNVセンターが形成されたことが期待でき る. 蛍光強度の高さから、それぞれのスポットには(a) 1個,(b)2個,(c)3個,(d)4個のNVセンターを含 むと考えられる.そこで複数のスポットの蛍光強度を 測定し、ヒストグラムを作成した(Fig. 6, Ref. 23か ら引用).軸のOccurrenceはヒストグラムを測定範囲 で割って、単位面積当たりの個数に規格化している. 緑、青、赤、黒の曲線は、ヒストグラムに対するガウ

と計算された。単一NV センターはこれらのスポット



Figure 7. ODMR spectra of fluorescent spots with different photon counts. The photon counts of the spots are about (a) 27 kcps, (b) 45 kcps, (c) 60 kcps, and (d) 70 kcps, respectively. This figure is reprinted from Ref. 23.

スフィットである.まず, 7.60×10^{-5} cm²の測定領域 から,スポットに単一NV センターを含むスポットの 蛍光強度が得られた.さらに Multiple–NV センターを 含むスポットに対する統計を取るために,測定領域を 5.19×10^{-4} cm² に拡大し, 36 kcps 以上のスポットのみ を選出した.ガウス曲線からスポット内に含まれてい る NV センターの個数が 1つ, 2 つ, 3つ, 4 つと推定 されるスポット蛍光強度は,それぞれ (27±3.8) kcps, (44±3.9) kcps, (60±2.8) kcps, (71±3.7) kcps であった.

ヒストグラムから得られた Multiple-NV センター の蛍光強度が NV センターの数に対応していること を確認するため、いくつかの蛍光スポットで ODMR 測定を行った, Ref. 23 から引用した ODMR スペク トル結果の一例を Fig. 7 に示す.上述したように異 なる配向軸の NV センターは、異なる分裂幅を持つ ディップとして観測されるため、スポット内のNV セ ンターの配向軸の種類をディップの本数から識別で きる. Figure 7(a) は 27 kcps 程度の蛍光強度を持つス ポットの ODMR スペクトルである. 磁場が印加され ているため、ゼーマン分裂が生じ、ディップが2か所 観測され、1つの配向軸を持つ NV センターのスペク トルであることが確認された. Figure 7(b), (c), (d) は それぞれ 45 kcps, 60 kcps, 70 kcps 程度の蛍光強度を 持つスポットの ODMR スペクトルであり, それぞれ 2つ,3つ,4つのNV センターを含む Multiple-NV セ

ンターであると予想される.また,ディップの本数より異なる配向軸の NV センターがそれぞれ2つ,3つ,4つ含まれていることがわかる.

5 まとめおよび今後の展望

本研究では、まず Multiple–NV センターの CFM 観 測および ODMR 測定システムの構築を行った.次に、 構築したシステムを用いて $C_{32}N_8H_{18}$ イオンによる Multiple–NV センターの形成を評価した. $C_{32}N_8H_{18}$ イ オンを注入した領域において NV センターを蛍光ス ポットとして確認できた.測定時、1/2 波長板を用い てすべての単一 NV センターの蛍光強度が均一となる ようレーザーの偏光を調整した.スポットの蛍光強度 と ODMR スペクトル測定を行い、4 つの NV センター を含む蛍光スポットの形成を明らかにした.これは、 2019 年の $C_5N_4H_n$ イオン注入²²⁾ では確認できなかっ た成果である.

今後の展望として第一に,Multiple-NV センター 観測システムのさらなる高度化である.今回用いた ODMR 測定システムでは,スポット内に存在する同軸 配向を持つ NV センターは,同じ周波数をもつため区 別することができない.このような課題を解決するた めには,ナノスケールで変化する傾斜磁場を導入し, 同軸の NV センターに異なる磁場を印加させ ODMR 測定を行う必要がある.アンサンブル NV センターに 傾斜磁場を印加させた報告はいくつかある^{25,26)}.第二 に,Multiple-NV センターのコヒーレンス時間の評価 である.コヒーレンス時間はスピン操作可能な時間を 制限するため,長いことが望まれる.長いコヒーレン ス時間を確保できれば,双極子-双極子相互作用を用 いた NV センター間の操作が可能となる.今回観測さ れた4つの NV センターが長いコヒーレンス時間を持 ち,さらに双極子-双極子相互作用によってコヒーレ ントに結合しているのならば,量子コンピューティン グをはじめ,量子センシングや量子通信といったさま ざまな分野で応用が期待される量子レジスタとなるだ ろう.

〈謝 辞〉

本研究は, JST 次世代研究者挑戦的研究プログ ラム JPMJSP2146, JSPS KAKENHI・No. 21H04646, 20H02187, 20H05661, および JST ムーンショット 型研究開発事業・JPMJMS2062, 文部科学省光・量 子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP)・JP-MXS0118067395, JPMXS011806837, および総務省グ ローバル量子暗号通信網構築のための研究開発 (JP MI00316) の支援を受け実施された. ここに感謝申し 上げる.

〈参考文献〉

- 1) C. L. Degan, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 243111.
- J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, M. D. Lukin, Nature, 455 (2008) 644.
- J. Wrachtrup, S. Ya Kilin, A. P. Nizovtsev, Opt. Spectros., 91 (2001) 429.
- F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, J. Wrachtrup, Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 130501.
- P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Nat. Phys., 6 (2010) 249.
- F. Dolde, I. Jakobi, B. Naydenov, N. Zhao, S. Pezzagna, C. Trautmann, J. Meijer, P. Neumann, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Nat. Phys., 9 (2013) 139.
- 7) M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan,

J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, Science, 316 (2007) 1312.

- T. H. Taminiau, J. J. T. Wagenaar, T. van der Sar F. Jelezko, V. V. Dobrovitski, R. Hanson, Phys. Rev. Lett., 109 (2012) 137602.
- 9) C. E. Bradley, J. Randall, M. H. Abobeih, R. C. Berrevoets, M. J. Degen, M. A. Bakker, M. Markham, D. J. Twitchen, T. H. Taminiau, Phys. Rev. X, 9 (2019) 031045.
- I. Lovchinsky, A. O. Sushkov, E. Urbach, N. P. De Leon, S. Choi, K. De Greve, R. Evans, R. Gertner, E. Bersin, C. Müller, L. Mcguinness, F. Jelezko, R. L. Walsworth, H. Park, M. D. Lukin, Science, 351 (2016) 836.
- A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, Science, 276 (1997) 2012.
- 12) A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, P. Grangier, Eur. Phys. J. D, 18 (2002) 191.
- 13) J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 261909.
- T. Yamamoto, C. Müller, L. P. McGuinness, T. Teraji,
 B. Naydenov, S. Onoda, T. Ohshima, J. Wrachtrup, F. Jelezko, J. Isoya, Phys. Rev. B, 88 (2013) 201201(R).
- S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, J. Meijer, New J. Phys., 12 (2010) 065017.
- 16) Y.-C. Chen, P. S. Salter, S. Knauer, L. Weng, A. C. Frangeskou, C. J. Stephen, S. N. Ishmael, P. R. Dolan, S. Johnson, B. L. Green, G. W. Morley, M. E. Newton, J. G. Rarity, M. J. Booth, J. M. Smith, Nat. Photonics, 11 (2017) 77.
- 17) K. Ohno, F. J. Heremans, L. C. Bassett, B. A. Myers, D. M. Toyli, A. C. Bleszynski Jayich, C. J. Palmstrøm, D. D. Awschalom, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 082413.
- 18) T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, M. Hatano, Y. Sakagawa, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, Y. Suzuki, N. Mizuochi, Appl. Phys. Express, 7 (2014) 055201.
- 19) D. M. Toyli, C. D. Weis, G. D. Fuchs, T. Schenkel, D. D. Awschalom, Nano Lett., 10 (2010) 3168.
- 20) S. Sangtawesin, T. O. Brundage, Z. J. Atkins, J. R. Petta, Appl. Phys. Lett., 105 (2014) 063107
- 21) I. Jakobi, S. A. Momenzadeh, F. Fávaro de Oliveira,

J. Michl, F. Ziem, M. Schreck, P. Neumann, A. Denisenko, J. Wrachtrup, J. Phys. Conf. Ser., 752 (2016) 012001.

- 22) M. Haruyama, S. Onoda, T. Higuchi, W. Kada, A. Chiba, Y. Hirano, T. Teraji, R. Igarashi, S. Kawai, H. Kawarada, Y. Ishii, R. Fukuda, T. Tanii, J. Isoya, T. Ohshima, O. Hanaizumi, Nat. Commun., 10 (2019) 2664.
- 23) K. Kimura, S. Onoda, K. Yamada, W. Kada, T. Teraji, J. Isoya, O. Hanaizumi, T. Ohshima, Appl. Phys. Express, 15 (2022) 066501.
- 24) J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 268 (2010) 1818.
- 25) S. Bodenstedt, I. Jakobi, J. Michi, I. Gerhardt, P. Neumann, J. Wrachtrup, Nano Lett., 18 (2018) 5389.
- 26) H. Zhang, K. Arai, C. Belthangady, J. -C. Jaskula, R. L. Walsworth, npj Quantum Inf., 3 (2017) 31.

〈著者略歴〉

木村 晃介: 群馬大学大学院 理工学府理工学専攻 電子 情報・数理領域 博士後期課程.

加田 渉: 群馬大学大学院 理工学府電子情報部門 准教

授(現職).博士(工学).

花泉 修: 群馬大学大学院 理工学府電子情報部門 教授 (現職). 工学博士.

小野田 忍: 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム 科学部門 高崎量子応用研究所 量子機能創製研究セン ター 上席研究員(現職). 博士(工学).

山田 圭介: 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科 学部門 高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部 イ オン加速器管理課 主任技術員(現職).

大島 武: 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学 部門 高崎量子応用研究所 量子機能創製研究センター センター長(現職). 博士(工学).

寺地 徳之:物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 ワイドバンドギャップ材料グループ 主席研究員(現 職).博士(工学).

磯谷 順一: 筑波大学 図書館情報メディア研究科 名誉教授.博士(理学).



SQUID を用いたアラニンラジカルの放射線化学収量の測定

産業技術総合研究所 東京大学

山口 英俊*,	松本	信洋
	高橋	浩之

Alanine dosimeter is useful for measuring high doses, and the alanine radical signal generated after irradiation is measured using an electron spin resonance spectrometer. Radiation chemical yield, which is the amount of material produced, destroyed, or changed per unit of energy, is defined for the chemical dosimeters but the reported uncertainty of the radiation chemical yield for alanine radicals is more than 10 %. Recently, an effective magnetic moment method was developed to measure the amount of radical atoms and molecules with high precision. In this paper, we report measurement results of the absolute amount of alanine radicals using the effective magnetic moment method with a superconducting quantum interference device to determine the radiation chemical yield with smaller uncertainty.

Keywords: alanine dosimeter, radiation chemical yield, SQUID, magnetic moment, ESR

1 はじめに

アラニン線量計は、その名の通りアミノ酸の一種で あるアラニンを用いて線量測定を行うものである.ア ラニン粉末と樹脂等の母材を混合して固化させたペ レット形状をしており、化学線量計の中でも不確かさ の小さい線量計の1つである.アラニンに放射線が照 射されると、アラニン中に安定なラジカルが発生する ため、そのラジカルの量と吸収線量を結びつけること

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第二

TEL: 029-861-3255, FAX: 029-861-5673,

で線量測定が可能となる.アラニン線量計の特徴とし て,線量測定可能範囲が非常に広い(1 Gy-100 kGy 程 度)こと,信号が非常に安定であること,素子の大き さが直径 5 mm,高さ 3 mm 程度で小型であること,固 体のペレット状であるため扱いやすいこと等があげら れる.アラニン線量計が開発されて以来,アラニンラ ジカルの量を信号として検出するために電子スピン共 鳴(Electron Spin Resonance, ESR)装置が用いられて きた^{1,2)}. ESR の基本方程式に則り,ESR 装置ではマ イクロ波と磁場を用いてアラニンラジカルの信号をマ イクロ波減衰量(または吸収量)として測定している.

化学線量計には放射線化学収量(G 値, 単位:mol-J⁻¹) が定義されている³⁾. 放射線化学収量を明らかにする ことは, 放射線照射後の安定ラジカルを生成する反応 経路や, 異なる化学線量計間の性能の差を理解するこ とに役立つ. アラニンラジカルの放射線化学収量を求 めるためには放射線照射によって発生したアラニンラ ジカル数を測定する必要があるが, これまで先行研究 で報告されてきたアラニンラジカルの放射線化学収量 は ESR 測定や電気泳動等によって測定されており, 不 確かさが 10 % から 30 % 程度と非常に大きいもので あった⁴⁻⁶⁾.

物質量を高精度に測定可能な一次標準直接法として は、重量法、凝固点降下法、電量分析法の3種類の方 法がある.しかし、これらの方法では金属イオンや無 機塩が測定対象となっており、有機物質の場合は高純 度な溶液を用意しなければならず、アラニンラジカル の測定には向いていない.

2012年に、松本らによって4つ目の一次標準直接法 として、"有効磁気モーメント法"が考案された⁷⁾.有 効磁気モーメント法では、超伝導量子干渉計(Superconducting QUantum Interference Device, SQUID)を用 いて測定対象の磁気モーメントを測定することで非破 壊的に物質量を測定することができる.また、SQUID を用いた磁気モーメント標準物質の測定の再現性は 0.1%が達成できると報告されており⁸⁾,高精度な測定 が可能である.本稿では、放射線照射したアラニンの

Measurement of radiation chemical yield of alanine radicals using SQUID

Hidetoshi YAMAGUCHI^{*} and Nobuhiro MATSUMOTO (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*), Hiroyuki TAKAHASHI (*The University of Tokyo*),

E-mail: hidetoshi.yamaguchi@aist.go.jp

磁気モーメントを SQUID で測定することでアラニン ラジカル数を定量し,最終的に放射線化学収量を高精 度に測定した結果について報告する.

2 有効磁気モーメント法

有効磁気モーメント法の測定対象は有機ラジカルや 希土類イオンなどであり,試料に磁場を印加し温度を 変化させて磁気モーメントを測定した時の常磁性物質 の振る舞いを利用している.詳細な原理については文 献⁷⁾を参照していただくこととし,ここでは簡単に説 明する.常磁性物質が磁場環境下にあるとき,その磁 化 *M* は以下のキュリーの法則に従うことが知られて いる.

$$M = C_{\text{Curie}} \frac{H}{T}.$$
 (1)

ここで, *C*_{Curie} はキュリー定数, *T* は温度, *H* は磁場の 大きさである. *C*_{Curie} は

$$C_{\text{Curie}} = \frac{N_{\text{v}}\mu_0\mu_{\text{eff}}^2}{3k_{\text{B}}} \tag{2}$$

で表される. ここで、 N_v は常磁性物質の原子・分子 数 n と体積 v の商で求められる単位体積あたりの 常磁性物質の原子・分子数、 μ_0 は磁気定数、 μ_{eff} は ランデの g 因子 g_J と全角運動量量子数 J を用いて $\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)\mu_B}$ で表すことができる有効磁気 モーメント、 k_B はボルツマン定数である。磁化 M は 磁気モーメント m と体積 v の商に等しいので、式 1,2 より、n は以下のように表すことができる。

$$n = \frac{3k_{\rm B}Tm}{\mu_0\mu_{\rm eff}^2H}.$$
(3)

式 3 中に現れる $T \ge m$ の積は,温度を変化させて磁 気モーメントを測定し,温度の逆数に対して磁気モー メントをプロットしたときの傾きに等しい.ここで $Tm = c_{Curie}$ とすると,式 3 は

$$n = \frac{3k_{\rm B}c_{\rm Curie}}{\mu_0\mu_{\rm eff}^2H} \tag{4}$$

と変形することができる.式4において c_{Curie} 以外は 物理定数や実験の測定条件で決まるため,磁気モーメ ントの温度依存性を測定し, c_{Curie} を求めればラジカル 数を定量することができる.



Figure 1. Magnetic property measurement system used in this study.

3 アラニンラジカルの磁気モーメントの再現性

第1節で述べたように, SQUID を用いた磁気モー メントの再現性は 0.1% 程度になることが報告されて いるが⁸⁾,これは磁気モーメント標準物質であるイッ トリウム・鉄・ガーネット (YIG) 球の測定での再現 性であるため、アラニンラジカルの磁気モーメントの 測定でも同様の再現性を達成できるか検証した. ここ では電子線で 300 kGy 照射されたアラニンペレットを 測定した.再現性の検証のために、Fig.1に示す産業 技術総合研究所ナノプロセシング施設の磁気特性測定 装置 (Quantum Design 社, MPMS-5S) を用いて磁気 モーメントの測定を行った. アラニンラジカルの測定 について, SQUID を用いた測定では式4に基づいてラ ジカル数の絶対定量が可能であるが、ESR と比較する と測定(主に試料空間の温度の調整)に時間がかかる ことがデメリットである.実際の測定では、松本らの 研究と同じように試料の角度 øを 10°ごと回転させて の測定). ここでは φ 依存性の測定の最小値,最大値,



Figure 2. Results of repeated magnetic moment measurements of alanine radicals using SQUID magnetometer. (a) Results of 11 ϕ dependent measurements. (b) Maximum, minimum, and averaged values in the ϕ dependent measurements of (a).

平均値で再現性を評価した.測定条件は磁場5T,試 料空間温度4.2Kとした.アラニンペレットの保持の ために,アルミニウムホルダーにアラニンペレットを 入れ,それを MPMS 用のストローに入れて測定した. 得られた測定点に対してグラブス検定を行い,外れ値 と判断されたものは解析から除外した.

φ 依存性の測定を 11 回繰り返した時の結果を
 Fig. 2(a) に示す。角度が変化すると、アラニンラジカルの磁気モーメントが正弦波のように変化していることがわかる。これは、試料(ストロー)が1 m 超の

第114号 (2022)

ロッドに固定され、ロッドを回転させることで試料の 角度を変えているため、回転にともないわずかに試料 の位置が変化していることが原因であると考えられて いる⁸⁾.

φ 依存性の測定を 11 回繰り返した時の各測定回 における最小値,最大値,平均値をまとめたものを Fig. 2(b) に示す.この結果から得られた磁気モーメン トの再現性はφ依存性の測定の最大値で 0.17%,最小 値で 0.13%,平均値で 0.10% となった.この結果か ら,先行研究における YIG 球の磁気モーメントの再現 性と同等の再現性がアラニンラジカルの測定でも得ら れていることがわかった.

4 吸収線量と磁気モーメントの関係

アラニンラジカルの磁気モーメントが線量に対し てどのように変化するかを導出するため、異なる線量 を照射したアラニン線量計を用意し、その磁気モーメ ントを測定した。照射には量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所のコバルトγ線照射施設を利用 し、0.3 kGy から 101 kGy までの線量を照射した。各 線量を照射したアラニンペレットに対して前節と同様 の φ 依存性の測定を行い, その平均値を用いて検量線 を作成した. SQUID で測定した磁気モーメントの検 量線と比較するために, ESR 装置 (Bruker 社, EMX micro6/1)を用いて照射したアラニンの信号を取得し、 検量線を作成した。ESR 測定では共振器内に Mn²⁺の リファレンス物質を常時固定しており、アラニンの信 号の測定後に Mn²⁺ の信号を測定し,その比を測定し た. 線量が大きくなるとアラニンの信号に Mn²⁺ の信 号が埋もれてしまうため、アラニンの信号から離れた 最も低磁場側に現れる 323.85 mT 付近の Mn²⁺ のピー クを測定した.

SQUID による磁気モーメント測定で得られた検量 線と,ESR 測定で得られた検量線を Fig.3 に示す.ア ラニンの吸収線量が増加するにつれて,SQUID で測定 される磁気モーメントが増加していることがわかる. また,ESR 測定で得られた検量線と SQUID での検量 線は同様の傾向を示している.検量線と測定点の残差 についてそれぞれ解析すると,特に低線量側で ESR よ りも SQUID で残差が大きくなっていた.この原因と して,低線量側ではアラニンラジカルの磁気モーメン トよりも,閉殻電子の反磁性磁気モーメントがやや優 位になってきていることが考えられる.また,Fig.3 中の 101 kGy 照射されたペレットの測定値が 0.3 kGy のペレットの測定値に対して何倍になっているか比較



Figure 3. Calibration curves that express the relationship between the absorbed dose of alanine and the measured value per mass by SQUID and ESR, respectively.

すると, ESR では 187 倍となっているのに対し SQUID では 17 倍であったため,このような感度の小ささも 残差が大きい原因の 1 つであると考えられる.

5 放射線化学収量の測定

アラニンラジカルの放射線化学収量を測定するた め、ここでは 101 kGy 照射されたアラニンペレットの 磁気モーメントを SQUID で測定した.有効磁気モー メント法を用いてアラニンラジカル数を測定するため に、試料空間の温度を 4.2 K から 300 K まで変化させ て磁気モーメントの測定を行った.照射したアラニン の磁気モーメントから,照射前のアラニンの磁気モー メントを除外するために、未照射のアラニンペレット についても同様に磁気モーメントの温度依存性を測定 した.

SQUID で磁気モーメントの温度依存性を測定した 結果を Fig. 4 に示す. Figure 4(a) 中の丸のプロットは 未照射のアラニンペレットをアルミニウムホルダー に入れて測定した結果を表しているが,温度が変化し ても磁気モーメントはほとんど変化していないことが 見て取れる.これは,未照射のアラニンにはアラニン ラジカルがほとんど存在せず,閉殻電子の反磁性磁気 モーメントが現れているからである.三角のプロット は 101 kGy 照射されたアラニンペレットをアルミニ ウムホルダーに入れて測定した時の磁気モーメントが大き



Figure 4. Temperature dependence of magnetic moment measured by SQUID. (a) Magnetic moment plotted against the temperature. Filled circles and filled triangles show the magnetic moment of the unirradiated alanine with aluminum holder (Al) and 101 kGy irradiated alanine with Al, respectively. Filled diamonds are differences between 101 kGy irradiated alanine and unirradiated alanine. (b) Filled diamonds over 80 K in (a) plotted against the inverse of the temperature.

く変化していることがわかる.第2節で述べたよう に,放射線照射されたアラニンではアラニンラジカル が常磁性として振る舞い,キュリーの法則に従った磁 気モーメントが得られている.60K付近に見られる わずかなピークは,試料空間から抜け切ることができ なかった酸素ラジカルの影響であると考えられる.ひ し形のプロットは,101kGy 照射したアラニンの磁気
モーメントから、未照射のアラニンの磁気モーメント を引いた値を示している。放射線照射によって発生し たアラニンラジカルの磁気モーメントはこの差分を とったものであると考え、式4における *c*_{Curie} を導出 するために利用した。

Figure 4(b) に, Fig. 4(a) の 80 K 以上のひし形の プロットについて温度の逆数に対してプロットし たものを示す.また,このデータ点に対して最小二 乗法によるフィッティングを行った直線を赤線とし て示す.この直線の傾きが c_{Curie} となり,その値は (32.81±0.82) $\mu A \cdot m^2 \cdot K$ と求めることができた.

本研究で使用したアラニンペレットの大きさは直径 4.8 mm,高さ 2.8 mmの大きさであったのに対して, 磁気モーメントの標準物質である YIG 球の大きさは 直径 1 mm であった。そのため,直径と高さに対する 補正係数 $k_d \ge k_h$ を導入した。また、アラニンの信号 の減衰を補正する減衰補正係数 k_f も考慮した。求めた c_{Curie} の値を式4に代入し、これらの補正係数を式4に 乗じることで得られる、101 kGyの照射によって発生 したアラニンラジカルの数nは、(1.07±0.03)×10¹⁸ で あった。

放射線化学収量を求めるためには、単位質量あた りのアラニンラジカルの数をアボガドロ定数で除し て物質量を求め、その物質量をアラニンの吸収線量 で除すればよい.最終的に得られた放射線化学収量 は 0.31 µmol·J⁻¹となった.また、得られた放射線化 学収量の不確かさは 3.0 % であった.先行研究にお けるアラニンの放射線化学収量は 0.28 µmol·J⁻¹から 0.36 µmol·J⁻¹までの範囲にあり、本研究で求めた放射 線化学収量とよく一致していた.また、先行研究にお ける放射線化学収量の不確かさは 10 % から 30 % 程 度であったが、本研究では一桁小さい不確かさで放射 線化学収量を測定することができた⁹.

6 まとめと今後の課題

本稿では、放射線照射によって発生するアラニンラ ジカルの磁気モーメントが SQUID を用いて測定でき、 アラニンラジカル数を定量することで放射線化学収量 の測定に利用した結果について紹介した. SQUID を 用いた有効磁気モーメント法により、先行研究よりも 小さい不確かさで放射線化学収量を測定できることが 明らかとなった.ここまでの研究では、101 kGy 照射 されたアラニンの放射線化学収量しか求められていな いが、アラニンの検量線が示すようにアラニンラジカ ルの放射線化学収量は線量に依存して変化することが 予想される.また,本稿で述べたように,SQUID はア ラニンラジカル数の絶対定量が可能であるが感度が低 い,ESR はアラニンラジカル数の絶対定量は難しいが 感度が高いといった特徴があるので,相補するように 用途を使い分け,今後は他の線量点においてもアラニ ンラジカルの放射線化学収量を測定し,幅広い線量範 囲におけるアラニンの放射線化学収量を測定する予定 である.

〈謝辞〉

本研究の一部は量子科学技術研究開発機構の施設 共用制度を利用して実施されました.また,本研究 の一部は,文部科学省「ナノテクノロジープラット フォーム」事業(課題番号 JPMXP09F21009310, JP-MXP09F21009291)の支援を受けて,産業技術総合研 究所ナノプロセシング施設において実施されました. 本研究は JSPS 科研費 JP21H01972 の助成を受けたも のです.

〈参考文献〉

- W. W. Bradshaw, D. G. Cadena, G. W. Crawford, H. A. W. Spetzler, Radiat. Res., 17 (1962) 11.
- D. F. Regulla, U. Deffner, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33 (1982) 1101.
- International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU), ICRU Report No. 85: Fundamental quantities and units for ionizing radiation (2011).
- Z. Stuglik, J. Sadlo, Appl. Radiat. Isot., 47 (1996) 1219.
- K. Nakagawa, S. S. Eaton, G. R. Eaton, Appl. Radiat. Isot., 44 (1993) 73.
- P. P. Pańta, G. Strzelczak-Burlińska, Z. Tomasiński, Int. J. Radiat. Appl. Instrum., 40 (1989) 971.
- 7) N. Matsumoto, K. Kato, Metrologia, 49 (2012) 530.
- N. Matsumoto, C. L. Dennis, R. D. Shull, IEEE Trans. Magn., 55 (2019) 1.
- H. Yamaguchi, N. Matsumoto, H. Takahashi, Radiat. Meas., 154 (2022) 106754.

〈著者略歴〉

山口 英俊: 産業技術総合研究所 計量標準総合セン ター 分析計測標準研究部門 放射線標準研究グループ

第114号(2022)

研究員(現職). 専門:放射線計測,線量測定,化学線 量計.

松本 信洋: 産業技術総合研究所 計量標準総合セン ター物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究グルー

プ 主任研究員(現職). 専門:分析化学.

高橋 浩之:東京大学大学院 工学系研究科 総合研究機 構 教授(現職).専門:放射線計測. 日本原子力研究開発機構

放射線環境下での腐食データベースの整備

端邦樹*, 佐藤 智徳

The corrosion database, which includes the corrosion data (corrosion rate and corrosion potential) under irradiation and the radiolysis data relating to corrosion, was created for the evaluation of the corrosive environment in the contaminated water in primary containment vessels at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F). This database enabled the analytical estimation of the effects of impurities in the contaminated water on the generation behavior of oxidative species produced by water radiolysis, such as hydrogen peroxide (H_2O_2). The relationship between concentrations of these oxidants and corrosion rate or corrosion potential under irradiation was also described.

Keywords: database, corrosion, irradiation, radiolysis

1 はじめに

東京電力福島第一原子力発電所(以下, 1F という) の格納容器内の汚染水は高い放射線場に曝されてい る.汚染水は,運転中の冷却水で使用される純度の高 い水とは異なり,燃料から溶出した化学種,鋼材から 溶出したイオン種,中性子吸収材として添加したホウ 酸等多くの不純物の影響を受けていると考えられる. また,1F格納容器内の線量率は数 Gy/h から数+ Gy/h の範囲と考えられ,kGy/sオーダーを対象とする軽水 炉内やμGy/hオーダーを対象とする地層処分環境とは 線量率が大きく異なっている.温度も通常の軽水炉内 の環境とは異なり,室温付近となっている.本研究で は,1Fの廃止措置作業の円滑化に資することを目的 として,このような1F特有の放射線環境下での腐食 トラブルの発生の可能性の評価や対策等を議論するう

Establishment of corrosion database under irradiation Kuniki HATA* and Tomonori SATO (*Japan Atomic Energy Agency*),

TEL: 029-282-6778, E-mail: hata.kuniki@jaea.go.jp

放射線化学 第114号(2022)

えで有用な放射線環境下での腐食データベースを整備 した.その詳しい情報は参考文献¹⁾を参照していただ きたい.本稿では、本研究の一部として行った照射下 腐食環境の特徴である放射線分解(ラジオリシス)の データセットの整備、および腐食試験や電気化学試験 のデータベースの整備の概要を紹介する.

2 データ収集・整理

2.1 ラジオリシスデータセット

水のラジオリシスでは、放射線の飛跡に沿って付与 されたエネルギーによって水分子が電離または励起 し、発生したラジカル等の化学種同士の反応やそれ らの拡散を経て、化学種が系内に均一に分布する.そ の後、さらに化学反応が進行することで、水素(H₂)、 酸素(O₂)、過酸化水素(H₂O₂)といった生成物が生 じる.この化学反応はナノ秒からマイクロ秒の時間ス ケールで起こり、かつ 30 個以上の化学反応が関与す る複雑な反応である.原子炉水化学等の分野でラジオ リシスを取り扱う場合には、化学種が均一に分布した 状態を仮定し、それ以前の化学反応の結果であるプラ イマリ収率(g値)を初期条件として設定したうえで、 H₂,O₂,H₂O₂の生成量等について解析的な評価を行 う.ラジオリシス解析における各化学種の濃度の時間 変化は式(1)によって記述することができる.

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = g_i D - \sum k_{ij} c_i c_j + \sum k_{kl} c_k c_l \tag{1}$$

第一項はg値と線量率の積であり,不均一な初期過程 を経て得られる化学種の単位時間当たりの生成・分解 量である。第二・第三項はその後の 30 個以上の化学 反応に基づく化学種の分解・生成速度を表している。 手計算で解くのは困難であり,計算機を用いて全ての 化学種について逐次的に計算を行うことになる。

純水のラジオリシスにおける各反応および反応速度 定数は,原子炉水化学における需要から詳細に調べら れており,1994年のカナダの AECL の Elliot らによ るレポートにおいて,室温から 300 ℃ 以上の高温ま

^{〒319-1195} 茨城県那珂郡東海村白方 2-4



Figure 1. An example of radiolysis simulation (a result of $[HCO_3^-]$ -dependency)¹⁾.

Table 1. Radiolysis dataset for impurities, which may exist in PCVs in 1F.

Impurities	Radiolysis dataset		
Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻	Ref. 5)		
HCO_3^-	Ref. 6)		
Iron (Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	Ref. 7)		

での反応を対象にまとめられている²⁾. その後の新た な知見を加えた改訂版が 2009 年に発表された³⁾. ま た, 2008 年にはロシアの Ershov らのグループが室温 の水を対象としたデータセットを報告している⁴⁾. こ のデータセットは過酸化水素存在下で実験データと の比較により検証がなされたものである. その他, 原 子炉の冷却水中の腐食電位の評価のため, 各プラント メーカー等が独自のラジオリシスデータセットを使用 している. 稼働中の原子炉においても 1F の格納容器 内部においても, ラジオリシス影響を評価する主な動 機のひとつが構造材料の腐食環境の評価である. 特に ラジオリシスにより発生する酸化剤である過酸化水素 の挙動が重要となる.

1Fの汚染水は原子炉の冷却水のような管理された 水ではなく、事故直後の緊急冷却のための海水注入、 その後の淡水注入、地下水の流入等を経験しており、 多量の不純物を含む.また、燃料デブリからの溶出物 や構造材からの溶出物等も不純物源となる.過酸化水 素の生成量等の構造材料周辺の水質を把握するうえで は、これら不純物のラジオリシスへの影響を考慮する 必要がある.海水成分としては、塩化物イオン (Cl⁻) や臭化物イオン (Br⁻) が挙げられる.また、一定量の 硫酸イオン (SO₄²⁻) も含まれる.海水成分以外では、



Figure 2. A chain reaction for decomposition of H_2O_2 and H_2 in water radiolysis.

地下水や大気中の二酸化炭素由来の炭酸水素イオン (HCO₇),再臨界防止のための中性子吸収剤として添 加された五ホウ酸ナトリウム (Na₂B₁₀O₆),構造材料の 腐食により溶出する鉄分等が挙げられる。これらの化 学種と水のラジオリシスで生じる水分解活性種との反 応に係るデータセットは既往研究により整理されてい る. 今回調査した文献情報を Table 1 にまとめた⁵⁻⁷⁾. ホウ酸に関しては、十分なデータセットが整備されて いないが、そもそも照射下での反応性が低い(主要な 水分解活性種である OH ラジカルや水和電子との反応 性が低い)ことが知られている.これら化学種のラジ オリシスへの影響を確認したラジオリシス解析結果の 一例 (HCO₃ の結果) を Fig. 1 に示す¹⁾. 脱酸素下で H₂O₂等の水分解生成物の濃度の低減が確認できるが、 HCO₂濃度が増加するとH₂O₂等の化学種濃度が増加 し、脱酸素による水分解生成物の抑制効果が見られな くなった.これは,水のラジオリシスにおいて H₂ と H₂O₂ が水に変化する Fig. 2 の連鎖反応で中心的な役 割を果たす水素原子(H)やOH ラジカルが不純物に 捕捉されることで、この連鎖反応が阻害される(H2と

H₂O₂の分解が抑制される)ためであると考えられる.

2.2 放射線環境下腐食速度データベース

放射線環境下では 2.1 で説明したラジオリシスによ り,非照射下とは異なる腐食挙動を示す.本項では, 1F内の照射下腐食環境の評価に役立てるため,腐食試 験や電気化学試験のデータベースを整備した概要を紹 介する.

これまでにさまざまな照射下腐食試験が行われてい るが、本稿では 1F の廃止措置への活用を念頭に置い ている点から、比較的低線量率(ガンマ線, 0.1 kGy/h-10 kGy/h 程度)かつ低温(<80 °C)のデータに絞り、腐 食速度に関する文献として 8 報を抽出した⁸⁻¹⁵⁾.抽出 した照射下腐食試験の試験条件の範囲を Table 2 に示 す.試験溶液は人工海水(10 倍濃縮-2 万倍希釈)、実 地下水、NaCl 水溶液およびその他添加物(ホウ酸、硫 酸イオン等)水溶液等さまざまである。雰囲気は、大 気環境, N₂ 飽和および Ar 飽和であった. 試験片は純 鉄, 原子炉圧力容器鋼 (SQV2 A 等), 炭素鋼 (SGV480 等) 等が使用された. これらの試験データから,

- ・照射下では非照射下より腐食速度が高くなる傾向があること
- 照射下での腐食速度は塩化物イオン濃度, pH に よって大きく変化すること
- 濃厚な塩化物環境を除き、照射下での腐食速度
 に対する鋼種の影響は小さいこと
- 希薄な塩化物環境では、中性近傍の pH で照射 下での腐食速度が極小値を示すこと
- N₂ 飽和条件の方が Ar 飽和条件より照射下での 腐食速度が大きくなる傾向があること
- 中性・常温溶液中では、非照射下と同様の酸化
 剤(O₂ と H₂O₂)濃度と腐食速度の相関が成り
 立つこと

Table 2	The range of 19	99 data of c	corrosion r	ate obtained	hv	corrosion	tests under	irradiation.
10010 2.	Inc runge of 12		10110010111	ale obtained	<u> </u>	COLLOBION	conto anaci	manual on.
	0				~			

Item	Types or data range				
	Pure iron, SA738B, SGV480,				
Test specimen (material)	SS400, SM400B, SQV2A,				
	X65, ACM sensor (carbon steel-Ag)				
Atmosphere	Ar, N ₂ , air				
	Artificial seawater (10-times concentration-20,000-times dilution),				
	ground water, NaCl (1×10^{-3} mol/L–5 mol/L),				
Solution	NaCl + HCl, NaCl + NaOH, NaCl + H ₃ BO ₃ ,				
	$NaCl + Na_2SO_4$, $NaCl + Ca(OH)_2$,				
	gas phase (relative humidity: 60 %-100 %)				
pH	2.67–11.82				
$[H_2O_2]$ (ppm)	0–2.75				
Temperature (°C)	Room temperature, 25, 40, 50, 80				
Absorbed dose rate (kGy/h)	Unirradiated (0), irradiated (0.001–45)				
Condition of immersion	Full-immersed, half-immersed, gas phase,				
	put on a wet paper towel with distilled water				
Immersion time (h)	25–2160				
Irradiation time (h)	Unirradiated (0), irradiated (72–2160)				
Corrosion rate (mm/year)	0.001–1.664				

等の知見が得られている.

放射線照射による腐食速度への影響のまとめるため、上述の文献データに加え、1Fで想定すべき半浸漬



Figure 3. A relationship between absorbed dose rate and corrosion rate of carbon steels immersed in solutions at nearly neutral pH¹).

条件(試験片の一部が溶液から外に出ている状態)や 大気腐食条件等の試験データを本研究において新たに 追加し、線量率と腐食速度の関係を整理した。1Fの廃 止措置を進める上で特に重要となる中性近傍の pH 環 境での結果を Fig. 3 に示す¹⁾. 図に使用したデータの pHの範囲は 5-10 とした. また, ほとんどの腐食試験 において Cl⁻ が添加されているが,この図では Cl⁻ 濃 度の区別は行っていない. 図の直線は既往文献データ および全浸漬での腐食試験結果に基づき引いた線であ るが、おおむね腐食速度はこの直線以下であること、 半浸漬条件ではこの直線を超えて腐食速度が大きくな る傾向があることが示された. ここでの半浸漬条件の 腐食速度とは喫水部のみの腐食速度を示している。半 浸漬条件では, 喫水部の水の濡れ上がり部において腐 食速度が加速されること、および腐食速度が水膜厚さ に依存することが知られている。半浸漬条件での高い 腐食速度は,照射影響に加え,この水膜効果が上乗せ されている.

fable 3.	The range of 62 data of	corrosion potential	l obtained by immersion	tests under irradiation.
----------	-------------------------	---------------------	-------------------------	--------------------------

Item	Types or data range		
Test specimen (material)	Pure iron, carbon steel, PCV-A, PCV-B, PCV-C, SA738B, SS400, Stellite-6, A516 Gr. 70, 316LSS, 600 alloy, platinum		
Atmosphere	Ar, air		
Solution	Artificial seawater (1.0–20,000-times dilution), NaCl (1×10^{-3}) , sodium borate, NaCl + Na ₂ B ₄ O ₇		
рН	5.9–12.9		
[H ₂ O ₂] (ppm)	0–16.44		
Temperature (°C)	Room temperature,50		
Absorbed dose rate (kGy/h)	Unirradiated (0), irradiated (0.42-36)		
Condition of immersion	Full-immersed		
Immersion time (h)	11.4–2160		
Irradiation time (h)	Unirradiated (0), irradiated (10.1–2160)		
Corrosion potential (V)	-0.551-+0.86, -0.99-+0.05 vs. Ir		

2.3 腐食電位データベース

本データベースが対象とする線量率,温度等の条件 での鉄鋼材料等の腐食電位に関するデータを既報の 文献や学会の講演集から収集・整理した^{8,16-22)}.抽出 した試験条件の範囲を Table 3 に示す.これらの試験 データから,

- 線量率が高くなると腐食電位が貴化する傾向が あること
- 比較的高い pH 条件 (10.6 や 12.9) における照射
 下の腐食電位は、比較的低い pH 条件 (7.9-8.5)
 での腐食電位より貴化する傾向があること
- pHによる腐食電位の変化には、ラジオリシスによる酸化剤生成量のpH依存性に加え、材料の表面状態(高pHでは不働態化する)の変化が影響していること

と推察された.

3 おわりに

本稿では、文部科学省「平成 31 年度国家課題対応型 研究開発推進事業 英知を結集した原子力科学技術・人 材育成推進事業 放射線環境下での腐食データベースの 構築」において、JAEA、大阪府立大学、QST、東京工 業大学、東北大学、東京大学が実施した放射線環境下 での腐食データベース構築の成果の一部を紹介した. この事業では、今回紹介した内容の他にも、ホウ酸塩 により不働態化した炭素鋼の照射下腐食に関する試験 データの取得や、1Fの廃止措置工程を俯瞰した時の腐 食に係る課題をまとめた調査表の作成等の活動を行っ ている. ご興味のある方はぜひ参考文献¹⁾を参照いた だきたい.また、誌面の都合上データベースとしてま とめた図表のすべてを掲載するわけにもいかず、ほん のエッセンスのみの紹介にとどめたこと、ご理解いた だきたい.

40年にわたり廃止措置を安全かつ継続的に進めるた めには,経年的に劣化が進む構造材料の腐食挙動を正 確に把握し,適切な対策を講じることが重要となる. 本研究では,その一助となるよう,1Fにおいて想定さ れる範囲を充分に包含した環境条件でのラジオリシス データおよび腐食影響データの整理およびデータベー ス化を行った.今後,1Fにおいて腐食に影響するよ うな水質の変化が生じたり,腐食に起因した事象が発 生したりした際に,いち早く原因分析や対策に役立て ていけるよう継続的にデータベースのアップデートを 図っていく所存である.

〈謝辞〉

本報告は, 文部科学省「平成 31 年度国家課題対応型 研究開発推進事業 英知を結集した原子力科学技術・人 材育成推進事業 放射線環境下での腐食データベースの 構築」にて得られた成果の一部である.

事業の遂行にご尽力いただいた,井上博之准教授 (大阪府立大学),田口光正博士,清藤一氏 (QST),多 田英司教授 (東京工業大学),阿部博志准教授,秋山 英二教授 (東北大学),鈴木 俊一教授 (東京大学),加 治芳行博士,上野文義博士 (JAEA)には,この場を 借りてお礼を申し上げます.

〈参考文献〉

- 佐藤 智徳,端 邦樹,加治 芳行,上野 文義,井上 博 之,田口 光正,清藤一,多田 英司,阿部 博志,秋山 英二,鈴木 俊一,JAEA-Review,2021-001 (2021).
- A. J. Elliot, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-11073 (1994).
- A. J. Elliot, D. M. Bartels, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-153-127160-450-001 (2009).
- B. G. Ershov, A.V. Gordeev, Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 928.
- K. Hata, T. Satoh, T. Motooka, F. Ueno, S. Hanawa, S. Kasahara, T. Tsukada, J. Nucl. Sci. Technol., 53 (2016) 1183.
- Z. Cai, X. Li, Y. Katsumura, O. Urabe, Nucl. Technol., 136 (2001) 231.
- P. Lorenzetto, E. Bjergbakke, B. Hickel, Fusion Eng. Des., 17 (1991) 265.
- 谷口 直樹,山口 誠,建石 剛,人工海水中における 炭素鋼の不足に及ぼすγ線線量率の影響,第58回 材料と環境討論会講演集,2011,A-102.
- 9) 井手原 龍一,井上 博之,小島 崇夫,岩瀬 彰宏,ガ ンマ線照射下での鉄の全面腐食挙動への溶液 pH の影響,第 59 回 材料と環境討論会講演集,2012, A-208.
- 10) 安倍 弘,佐野 雄一,竹内 正行,星 真之,坂内 信 之,荻野 英樹,青瀬 晋一,放射線環境下における 塩化物を含む溶液中での炭素鋼の腐食挙動,日本 原子力学会 2013 年春の年会予稿集,2013, B-12.
- 11) 井上博之,井手原龍一,小島崇夫,岩瀬彰宏,塩 化物水溶液中での鉄の全面腐食へのガンマ線照射

の影響,第60回材料と環境討論会講演集,2013, A-112.

- J. Nakano, Y. Kaji, M. Yamamoto, T. Tsukada, J. Nucl. Sci. Technol., 51 (2014) 977.
- 13)神田泰寛,井上博之,小島崇夫,岩瀬彰宏,窒素 ガスで脱気された希薄な塩化物水溶液中でのガン マ線照射による酸化性化学種の生成と鉄の放射線 腐食への影響,第61回材料と環境討論会講演集, 2014, B-202.
- 14) 井上博之,端邦樹,井手原龍一,小島崇夫,笠原 茂樹,塚田隆,岩瀬彰宏,海水を起源とする水溶液 中での鋼の放射線腐食における臭化物イオン存在 の重要性,材料と環境2014講演集,2014,D-311.
- 15)本岡隆文,米川夏津夫,上野文義,中性塩化物水 溶液の炭素鋼の腐食挙動に対する線量率の影響, 材料と環境 2015 講演集, 2015, A-307.
- 16) K. Daub, X. Zhang, J. J. Noël, J. C. Wren, Electrochim. Acta, 55 (2010) 2767.
- 17)谷口 直樹,山口 真,内藤守正,建石 剛,人工海水中 における炭素鋼の腐食に及ぼすγ線照射の影響, 第57回 材料と環境討論会講演集,2010,A-304.
- 18) Q. W. Knapp, J. C. Wren, Electrochim. Acta, 80 (2012) 90.
- 19) M. Behazin, J. J. Noël, J. C. Wren, Electrochim. Acta, 134 (2014) 399.
- 20) 井手原 龍一,井上 博之,小島 崇夫,岩瀬 彰宏, 鉄の放射線腐食への溶液 pH の影響と機構の検討,

日本材料学会腐食防食部門委員会第 300 回例会資料, 2014, 1.

- 21) C. Kato, T. Satoh, J. Nakano, F. Ueno, I. Yamagishi, Corrosion of the Stainless Steel in the Zeolite Containing Diluted Artificial Seawater under Gamma-Ray Irradiation, in Proceedings of the Nuclear Plant Chemistry Conference, Sapporo, Japan, Oct. 26-31, 2014.
- 22) A. Y. Musa, J. C. Wren, Corrosion Sci., 109 (2016) 1.

〈著者略歴〉

端邦樹:2011年3月東京大学大学院工学系研究科原 子力国際専攻博士後期課程修了博士(工学).2011年 4月日本原子力研究開発機構安全研究センターに所属 (現職).放射線化学,原子炉水化学を専門とし,福島 第一電子力発電所内の汚染水の放射線分解などに関す る研究を行う.また,原子炉圧力容器の照射脆化に関 する研究にも従事している.

佐藤 智徳: 2005 年 3 月 東北大学大学院工学研究科量 子エネルギー工学専攻 博士後期課程修了 博士 (工学). 2005 年 4 月 日本原子力研究所(現:日本原子力研究 開発機構)に所属(現職).原子炉水化学,腐食を専門 とし,福島第一電子力発電所内の構造材の放射線下腐 食などに関する研究を行う.また,軽水炉の冷却水に よる材料の腐食,応力腐食割れに関する研究にも従事 している. 超高線量率照射効果のメカニズム解明に向けた取り組み

The radiotherapy performed at ultra-high dose rate over 40 Gy/s, so called FLASH radiotherapy, has attracted great interests due to its therapeutic advantage. The killing effect to tumors is maintained while the damage to surrounding normal tissues is minimized as compared to the conventional dose rate of < 0.1 Gy/s. The specific point is that the ultra high dose rate irradiation spares healthy tissues. The FLASH effect has been actively investigated in radiobiological studies with electrons, protons and heavy ions. One of key points for the mechanism is in the chemical reactions occurred in tissues. The sparing effect is related to yields of water radiolysis products, which contributes to the indirect action onto the DNA strand break. In this review, we introduce our experimental verification of ultra high dose rate irradiation effect in water by proton and carbon ion irradiation.

Keywords: FLASH, dose rate effect, radiolysis, radical

1 はじめに

超高線量率放射線治療(FLASH)は周囲の正常組織 へのダメージを抑えつつがん治療を行うことを目的 とした,新たな放射線治療法として近年注目を浴び ている.瞬間的に高線量を照射する様子から"フラッ シュ"と呼ばれており,その線量率は40 Gy/s 程度以 上とされている^{1,2}).高線量率照射によって細胞への ダメージが軽減される効果(以後,スペア効果)につ いては,1960年代に既に報告されており³),特に放射 線感受性は酸素濃度に依存して変化することが知ら

Experimental verification of ultra high dose rate irradiation effect

Satoshi Kodaira^{*} and Tamon Kusumoto (*National Institutes for Quantum Science and Technology*),

〒263-8555 千葉県千葉市稲毛区穴川 4-9-1

TEL: 043-206-3479, E-mail: kodaira.satoshi@qst.go.jp

放射線化学 第114号(2022)

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 小平 聡*, 楠本 多聞

れていた^{4,5)}.近年の加速器技術の発達が主な要因と 思われるが、線量率効果に関する研究は、2014年の Favaudon 等の in vivo 研究²⁾ に端を発して再注目を浴 び,急速に世界中で研究が進められるようになった. 特に 2018 年頃より FLASH に関する論文数が急増し ている。これまでの報告は主に電子線によるものが 主であったが⁶⁾,最近は陽子線や重粒子線に関する研 究⁷⁻¹⁰⁾ が増加している. FLASH 照射によるスペア効 果で放射線誘発毒性が低減される一方で、腫瘍への殺 傷効果は維持されるとの理解がなされている11). これ が本当だとすれば放射線治療にともなう副作用が軽 減され生活の質を更に高めるものと期待される。細胞 やマウスを用いた生物実験でスペア効果が確認され ている一方で^{1,8)},認められない生物実験データもあ り^{12,13)}, FLASH 照射によるスペア効果の真偽につい てはまさに議論が進行中である.幾つか解説論文が出 版されているので, FLASH 談義は文献¹⁴⁻¹⁶⁾を参照さ れたい.

原理的な部分を明らかにするための理論モデルや シミュレーション研究^{17,18)}も着実に進められている. Pratx 等が行った拡散の計算では線量率上昇に伴い酸 素濃度が低下すると試算されている¹⁹⁾. Abolfath 等が 行った Geant4-DNA による計算ではトラック間で生成 される活性酸素種の生成量の低下(それにともなう 非活性酸素種の増加)や他の分解生成物の反応によ る低酸素化がスペア効果に関係していると指摘して いる²⁰⁾. 放射線照射によって生成する水の放射線分 解生成物と周囲の酸素との二次反応によって消費さ れ, DNA 損傷固定に必要な酸素が不足したことがス ペア効果をもたらしたと解釈される。また、多岐にわ たる細胞実験条件から,照射環境の酸素濃度がスペア 効果に大きな影響を及ぼしていることが示唆されて いる¹⁴⁾、特に粒子線の細胞致死効果を考えた場合、ブ ラッグピーク近傍では直接作用が支配的であり、 プラ トー領域での間接作用に線量率効果が有意に働いてい るとすれば、より優れた治療効果(がん殺傷効果と副 作用の比)が期待される.



Figure 1. A schematic view of forming 7OH-C3CA due to the reaction of C3CA with hydroxyl radicals²⁴⁾. There are two pathways for the stabilization: Pathway A is via disproportionation and Pathway B is via elimination depending on the surrounding oxygen.

このようなことから,間接作用と密接に関係する水 の放射線分解生成物の放射線化学的収率の線量率依存 性を実験的に調べることは FLASH 照射効果のメカニ ズムを紐解くうえで重要であると考え,我々は水溶液 中のラジカル反応を利用した放射線化学実験を進めて いる.本トピックでは,まず手始めに実施したクマリ ン-3-カルボン酸(C3CA)を用いた実験結果について 紹介する.

2 実験体系

2.1 C3CA 蛍光プローブ

OH ラジカルを捕捉して蛍光を呈するクマリン-3-カルボン酸(coumarin-3-carboxylic acid: C3CA, 純度 >98 % 富士フィルム和光純薬)を用いた. C3CA を pH6.8 の 66 mM リン酸緩衝液(富士フィルム和光純 薬)に溶解させ水溶液とした. C3CA は反応率約 5 % で OH ラジカルと反応し, 蛍光性の7 ヒドロキシクマリ ン-3-カルボン酸(7-hydroxy-coumarin-3-carboxylic acid:

40

7OH-C3CA)を生成する^{21,22)}. C3CAとOHラジカル の反応経路を Fig. 1 に示す²³⁾. OH ラジカル捕捉後の 不均化反応で 7OH-C3CA を生成する経路 A と、周囲 に存在する酸素が介在して 70H-C3CA を生成する経 路 B の二通りがある.両者の比は概ね 1:1 である²³⁾. また、C3CAの反応速度定数は $k = 6.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ で あることから,水の放射線分解生成物と酸素との二次 反応 $(H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}, e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ 等) 後の状態 を観察することになる. 経路 A は周囲の酸素状態には 依存しない.もし FLASH 照射による低酸素下があれ ば,経路Bが遮断されるので,結果として70H-C3CA 収率は酸素濃度に依存して変化すると考えられる.ま た、水溶液濃度を調整することによって、ラジカルの 捕捉時間を調節することができる。本研究では20mM から 0.2 mM の試料を用意した. これは捕捉時間 7 ns から1µsに相当するので、トラック内反応が終了す る 100 ns 付近までの反応状態を調べることができる. いわゆる酸素モニターでのバルクな酸素濃度測定と は時空間のスケールが異なり、トラック近傍で起きた

100 ns 付近の時間スケールでの二次反応から,低酸素 化状態を調べることができると考えられる.

7OH-C3CA を 370 nm で励起すると 410 nm の蛍光 を呈するが, C3CA の自家蛍光や異性体からの蛍光が バックグラウンドになるため, 高速液体クロマトグラ フィ (Prominence-I/島津製作所, カラム Hypersil GOLD C18/Thermofisher) により 7OH-C3CA を分離してから 蛍光検出器 (RF-20A/島津製作所) で蛍光強度を定量 分析した.

2.2 照射実験

(国研)量子科学技術研究開発機構のサイクロト ロン AVF-930 からの陽子線と重粒子線がん治療装置 HIMAC からの炭素線を用いた.陽子線のエネルギー は 30 MeV, 60 MeV の 2 種類,炭素線は 140 MeV/n とした.照射線量率は 0.02 Gy/s (CONV 条件)から 150 Gy/s (FLASH 条件)まで変化させ,照射線量は 10 Gy から 80 Gy までの範囲とした.照射線量はマー カス電離箱を用いて定量化し,並行平板電離箱ビーム モニタで照射制御を行った.

各濃度の C3CA 溶液を入れた 200 µL PCR チューブ を照射対象とし,(1) 大気条件と(2) 低酸素条件の二 通りの雰囲気で照射を行った.低酸素条件(酸素濃度 5 µM)は,試料中の溶存酸素をアルゴンガスにより 置換することによって作成した.アルゴンガス置換時 間に対する水溶液内の溶存酸素量の変化の実測から, 10 分以上のバブリングで低酸素条件が達成された.

3 結果と考察

Figure 2 は陽子線 30 MeV 照射による照射線量と 7OH-C3CA 濃度(1.4 mM C3CA 水溶液)の関係を線量 率毎に表したものである. 照射線量に対する線形性が 確認できるが,線量率に対してその傾きが緩やかにな る傾向となった. これは炭素線でも同様の傾向であっ た. これは線量率上昇にともなって 7OH-C3CA の生 成量が低下していることを表しており,それは線量率 を横軸にとると明確になる.

Figure 3 は線量率に対する 7OH-C3CA (20 mM C3CA 水溶液)の放射線化学的収率 (G 値)の変化を各ビーム に対して得たものである.陽子線・炭素線共に,線量 率の増加にともなって,G 値は単調に減少し,10 Gy/s 以上で横ばいとなった.これは Figure 1 で示した経路 B の遮断割合が線量率増加にともなって上昇したこと を表しており,水溶液中で低酸素化が起きたことを示 唆するものである²⁴⁾.なお,陽子線に比べて炭素線の



Figure 2. Irradiated dose dependency of molar concentration of 7OH-C3CA produced in C3CA solution (1.4 mM) due to proton 30 MeV irradiation²⁴).



Figure 3. Changes in *G* values of 7OH-C3CA as a function of the dose rate of 30 and 60 MeV protons and 140 MeV/u C ions²⁵⁾.

収率が小さいのはトラックに沿った電離密度が高いた めの再結合効果によるものである.この系の確からし さを確認するため,アルゴンガス置換した C3CA 水溶 液(20 mM)に陽子線 30 MeV を CONV 線量率で照射 した場合との比較を行った.

Figure 4 は大気条件と低酸素条件での照射線量に対 する 7OH-C3CA 濃度の比較を示しており,低酸素条件



Figure 4. Comparison of molar concentration of 7OH-C3CA produced in C3CA solution (20 mM) under the oxygenated condition with those under the de-oxygenated condition irradiated by 30 MeV protons²⁵⁾.



Figure 5. Relative *G* values of 7OH-C3CA as a function of the dose rate. The ratio of the *G* value under the oxygenated condition to the deoxygenated condition is also shown in the right side²⁵.

下での 7OH-C3CA 生成量は大気条件に比べて低下した. さらに, 7OH-C3CA 相対収率の線量率依存性と低酸素・大気条件の比を比較したものを Figure 5 に示す.

CONV 条件での収率で規格化しており,その相対収率は線量率上昇とともに低下し,10 Gy/s 以上の高線量率で横ばいとなった。収率の最大低下率は65%程度であった。Fig.5の別枠に示した低酸素条件/大気条

件の比からその低下率は 35 % 程度であり,トラック 近傍で周囲の酸素が消費されたことによる低酸素化は 54 % 程度の寄与と推定される.したがって,高線量率 照射によって水溶液中の酸素濃度が低下したというこ とだけでは説明できない.他の寄与の可能性として, 近接するトラック間でのラジカル同士の再結合(特に $^{\circ}$ OH + $^{\circ}$ OH \rightarrow H₂O₂)による効果が示唆される.本結 果の詳細は²⁵⁾を参照されたい.

4 まとめと今後の展望

照射線量率を 40 Gy/s 以上の極端に高く照射する超 高線量率放射線治療の照射効果について,分子レベル での解明を目指して,陽子線・炭素線照射による水の 放射線分解生成物の収率と線量率の関係を定量評価 した.C3CA 蛍光プローブの OH ラジカル捕捉による 7OH-C3CA の収率は,線量率増加に伴い連続的に減少 し,10 Gy/s 以上で 65 % 程度の低下率で横ばいとな り,水溶液中で低酸素化が起きていることが示唆され た.低酸素条件での実験では,35 % 程度の収率減少に とどまった.低酸素化の寄与はある程度認められたも のの,ラジカル同士の再結合による寄与を検討する必 要がある.今後,電子線も含めた治療で使われる放射 線を用いた系統的な測定を進めるとともに,酸素消費 に深く関連する水和電子や再結合効果の指標となる過 酸化水素の収率測定を進める予定である.

〈謝 辞〉

サイクロトロン・HIMAC 実験にあたりオペレータ・ 関係者,また共同研究者の皆様に感謝を申し上げます. 本研究の一部は,科研費・基盤研究(B)(H21H02874), 日仏二国間交流事業(120223212),京都大学化学研究 所国際共同利用・共同研究のサポートをいただいてお ります.

〈参考文献〉

- I. Lohse, S. Lang, J. Hrbacek, S. Scheidegger, S. Bodis, N. S. Macedo, J. Feng, U. M. Lütolf, K. Zaugg, Radiother. Oncol., 101 (2011) 226.
- V. Favaudon, L. Caplier, V. Monceau, F. Pouzoulet, M. Sayarath, C. Fouillade, M.-F. Poupon, I. Brito, P. Hupé, J. Bourhis, J. Hall, J.-J, Fontaine, M.-C. Vozenin, Sci. Transl. Med., 6 (2014) 245ra93.
- 3) D. L. Dewey, J. W. Boag, Nature, 183 (1959) 1450.
- 4) S. Hornsey, T. Alper, Nature, 210 (1966) 212.

- C. C. Ling, H. B. Michaels, E. R. Epp, E. C. Peterson, Radiat. Res., 76 (1978) 522.
- M. Durante, E. Brauer-Krisch, M. Hill, Br. J. Radiol., 91 (2018) 20170628.
- M. Buonanno, V. Grilj, D. J. Brenner, Radiother. Oncol., 139 (2019) 51.
- A. Patriarca, C. Fouillade, M. Auger, F. Martin, F. Pouzoulet, C. Nauraye, S. Heinrich, V. Facaudon, S. Meyroneinc, R. Dendale, A. Mazal, P. Poortmans, P. Verrelle, L. De Marzi, Int. J. Radiat. Oncol., 102 (2018) 619.
- 9) T. Tessonnier, S. Mein, D.W.M. Walsh, N. Schuhmacher, H. Liew, R. Cee, M. Galonska, S. Scheloske, C. Schomers, U. Weber, S. Brons, J. Debus, T. Haberer, A. Abdollahi, A. Mairani, I. Dokic, Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 111 (2021) 1011.
- U. A. Weber, E. Scifoni, M. Durante, Med. Phys., 49 (2022) 1974.
- P. Montay-Gruel, A. Bouchet, M. Jaccard, D. Patin, R. Serduc, W. Aim, K. Petersson, B. Petit, C. Bailat, J. Bourhis, E. Bräuer-Krisch, M.-C. Vozenin, Radiother. Oncol., 129 (2018), 582.
- 12) S. Auer, V. Hable, C. Greubel, G.A. Drexler, T. E. Schmid, C. Belka, G. Dollinger, A. A. Friedl, Radiat. Oncol., 6 (2011) 139.
- M. Tashiro, Y. Yoshida, T. Oike, M. Nakao, K. Yusa, Y. Hirota, T. Ohno, Anticancer Res., 42 (2022) 2469.
- 14) M.-C. Vozenin, J.H. Hendry, C.L. Limoli, Clin. Oncol., 31 (2019) 407.
- 15) J. D. Wilson, E. M. Hammond, G. S. Higgins, K. Petersson, Front. Oncol., 9 (2020) 1563.
- 16) B. Lin, F. Gao, Y. Yang, D. Wu, Y. Zhang, G. Feng, T. Dai, X. Du, Front. Oncol., 11 (2021) 644400.
- J. Ramon-Méndez, N. Domínguez-Kondo, J. Schuemann, A. McNamara, E. Moreno-Barbosa, B. Faddegon, Radiat. Res., 194 (2020) 351.
- D. Boscolo, M. Krämer, M. C. Fuss, M. Durante, E. Scifoni, Int. J. Mol. Sci., 21 (2020) 424.
- 19) G. Pratx, D. S. Kapp, Phys. Med. Biol., 64 (2019) 185005.
- 20) R. Abolfath, D. Grosshans, R. Mohan, Med. Phys., 47 (2020) 6551.
- S. Yamashita, Y. Katsumura, M. Lin, Y. Muroya, T. Miyazaki, T. Murakami, Radiat. Phys. Chem. 77 (2008) 439.

- 22) G. Baldacchino, T. Maeyama, S. Yamashita , M. Taguchi, A. Kimura, T. Katsumura, T. Murakami, Chem. Phys. Lett., 468 (2009) 275.
- 23) S. Yamashita, G. Baldacchino, T. Maeyama, M. Taguchi, Y. Muroya, M. Lin, A. Kimura, T. Murakami, Y. Katsumura, Free Radical Res., 46 (2012) 861.
- 24) T. Kusumoto, H. Kitamura, S. Hojo, T. Konishi, S. Kodaira, RSC Adv., 10 (2020) 38709.
- 25) T. Kusumoto, T. Inaniwa, K. Mizushima, S. Sato, S. Hojo, H. Kitamura, T. Konishi, S. Kodaira, Radiat. Res., 198 (2022) 255.

〈著者略歴〉

小平 聡: (国研) 量子科学技術研究開発機構 放射線医 学研究所 計測・線量評価部 放射線計測グループリー ダー. 2003 年早稲田大学理工学部応用物理学科卒. 2007 年同大大学院理工学研究科物理学及応用物理学 専攻修了. 博士(理学). 2006 年より早稲田大学理工 学研究所助手,放射線医学総合研究所博士研究員,日 本学術振興会特別研究員(PD),放射線医学総合研究 所研究員・主任研究員,量子科学技術研究開発機構主 幹研究員・可究統括を経て,2021 年より現職. 専門は 放射線物理学で,放射線計測技術を駆使し,治療から 宇宙にわたるさまざまな応用・融合研究(物理×化学 ×生物)を進めている. 最近の趣味は失われた体力増 強のための街角散歩(月平均歩行距離 300 km).

楠本 多聞: (国研)量子科学技術研究開発機構 放射 線医学研究所 計測・線量評価部 放射線計測グループ 主任研究員.2017年ストラスブール大学,2018年神 戸大学を博士共同指導システム(コチュテル)で修了 し,博士号を得る(工学・物理化学).2018年より量 子科学技術研究開発機構博士研究員,研究員を経て現 職.放射線化学・物理が専門で,固体中の潜在飛跡生 成メカニズムや超高線量率放射線がん治療のメカニズ ムの解明に向けて実験とシミュレーションの両輪で研 究を進めつつ,標的アイソトープ治療に資する線量計 測・評価技術の開発,最近は in vitro 実験にも取り組 んでおり,放射線研究領域の制覇を目論んでいる.趣 味はテコンドーで,2024年パリ五輪出場を目指してい る.最近は新型コロナウイルスの終息を願う毎日を過 ごしている. 機械学習を活用した放射線グラフト重合率の予測

Conventional polymer material development relies on inefficient trial-and-error experiments based on the experience and intuition of researchers. Therefore, the development of new polymer materials requires an enormous amount of time and high costs. Furthermore, conventional polymer material development has problems such as the difficulty of responding immediately to increasingly sophisticated and diverse social demands. As a solution to these problems, the use of materials informatics (MI), which incorporates data science such as artificial intelligence (AI) and machine learning into the traditional empirical experimental science, has recently become a promising approach. This article reports on the development of an AI model that can instantly predict the grafting yields based solely on the chemical and physical features of the monomers used in the radiation-induced graft polymerization, as an example of polymer material development utilizing machine learning.

Keywords: radiation-induced graft polymerization, machine learning, grafting yield, prediction

1 はじめに

安価で加工しやすいプラスチックのような高分子材 料は、私たちの暮らしに必要不可欠な材料であり、新 しい機能を持つ高分子材料の発見・開発が社会や産業 の発展に大きく寄与してきた.高分子材料の機能は、 原料となる薬品(モノマー)の種類や組成、反応条件 などの様々なパラメーター(因子)が複雑に絡み合う

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

放射線化学 第114号(2022)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 植木 悠二*, 瀬古 典明, 前川 康成

ことにより発現するが、それらパラメーターの組み合 わせは無限に存在する。そのため従来型の高分子材料 開発では、研究者や熟練技術者の「経験や勘」、ある いは「偶然」を頼りに、非常に多くのパラメーターを 組み合わせた地道な検討が繰り返し行われてきた。し かし、このような非効率的な試行錯誤をともなう材料 開発では、非常に長い開発期間と多大な研究費が必要 となる.また、求められる機能や性能が高度化・多様 化する現在において,所望の機能を発現させる最適解 (最適組成比や最適実験条件など)を経験や勘だけを 頼りに見つけ出すことは、ますます困難な状況となり つつある. さらに, 近年では製品のライフサイクルは 短縮化する傾向にあり、これまでの「実験至上主義」 的な方法論では材料開発スピードが追いつかないこと も事実である. それゆえ, 所望する機能・性能を有す る高分子材料を正確かつ迅速に開発する新しい技術や 方法論の確立が切望されている.

上記の問題を解決する手段として,近年,従来の経験 的な実験科学に人工知能(artificial intelligence, AI)や 機械学習(machine learning)などのデータ科学を取り 入れた「マテリアルズ・インフォマティクス(materials informatics, MI)」が注目されている. AI は入力された データに潜む法則性(ルール)やパターンを高速に見 つけ出すことができるため,実験結果の事前予測や最 適解の提案が可能となる.そのため AI の活用は,試 行錯誤的な実験工程を不要とする低コストで迅速性の ある効率的な材料開発が可能となるだけでなく,これ まで研究者が見逃していた有益な科学的知見の発見や 新規材料の創製に繋がるものとして期待されている¹⁾.

これまでにも MI の活用により, リチウム超イオン 伝導体²⁾, 超長寿命リチウムイオン電池³⁾, 超低熱伝 導物質⁴⁾, 金属ガラス⁵⁾, 熱電変換材料⁶⁾ など幾つかの 革新的材料や, 新規合成経路⁷⁾ が発見されている.ま た, MI は, リチウムイオン電池の寿命⁸⁾, 触媒反応の 収率⁹⁾, NMR の化学シフト値¹⁰⁾ など, 様々な予測に も利用されている.

一方で,画像認識,機械翻訳,囲碁・将棋 AI などの

Prediction of radiation-induced graft polymerization yield using machine learning.

Yuji UEKI*, Noriaki SEKO and Yasunari MAEKAWA (National Institutes for Quantum Science and Technology),

TEL: 027-346-9202, E-mail: ueki.yuji@qst.go.jp



Figure 1. Schematic diagram of radiation-induced graft polymerization.

ビッグデータを活用する機械学習のひとつである深層 学習(deep learning)は、すでに人間を凌駕した存在に なっており、社会に普及している。そのため、材料開 発分野においても、AI にデータを入力すれば、自動的 に所望の機能を有した新素材を創製してくれる「魔法 の杖」が存在しているかのようなイメージがあるが、 実際はそのような万能 AI はまだ存在していない。特 に高分子材料開発では、

- 材料データの収集に多大なコストがかかる.
- 予測したい性能や特性が多岐にわたる.
- 画一的な実験手法が確立していない.

などの理由から機械学習に使用できるデータ数はたっ たの10件–100件程度という場合が多く,現状の高分 子材料開発分野のMIでは,「極めて少ないデータ数を もとに,如何にして高精度に材料物性を予測して,所 望の機能を有した新高分子材料を開発するか」という パラドキシカルな挑戦となっている.そのため,予測 したい目的に無関係なデータだけを AI に学習させて も,作成された AI モデルは誤った予測をするだけで ある.

現状,完全に「経験や勘」を排除したデータを用いて AIモデルを作成することは不可能であり,研究者の専 門知識をもとに,あらかじめ山を張って(適切な事前 知識を与えて)データを準備しなければならない.つ まり,AIや機械学習は,あくまでも研究者をアシスト する補助ツールであり,高分子材料分野の MI におい ては,専門知識を持った研究者が,どのようなデータ を用いて,どのような結果を得たいか,その結果をど のように評価するか,何をもってゴールとするか等, 課題設定や事前のルール設定を的確に行いながら材料 開発を進める必要がある.

筆者らは、効率的な高分子材料の加工技術のひとつ である放射線グラフト重合を活用した材料開発を進め ている^{11,12)}.放射線グラフト重合の概略をFig.1に示 す.この放射線グラフト重合は、ポリエチレンなどの 汎用高分子材料(基材)に電子線やガンマ線などの放 射線を照射した後、その基材をモノマー溶液に浸すだ けで、モノマーの機能が付与された新しい機能性高分 子材料が創製可能な技術である.この技術では、使用 するモノマーの種類により簡単に所望の機能を付与す ることができる.さらに、基材に既製の汎用品を使用 することができるため、材料開発を一からする手間が なく、材料開発期間の短縮化が可能となる.

これらの利点を生かし,筆者らは近年,比較的短い 期間において超強塩基性領域において機能する金属吸 着材¹³⁾,環境水に含まれる放射性セシウム除去材¹⁴⁾, 燃料電池自動車用高分子電解質膜¹⁵⁾などの開発に成 功してきた.しかし,社会環境が大きく変化する現状 において,材料開発競争は激化の一途を辿っており, 今後も高い産業競争力を維持・強化していくためには, 放射線グラフト重合研究においても AI や MI の利活 用は必須な状況となりつつある.

本稿では,放射線グラフト重合研究における機械学 習の有効性検証のファースト・ステップとして,グラ フト重合反応に使用するモノマーの物性情報のみから グラフト重合率を瞬時に予測できる AI モデルの作成 を試みたのでその結果について報告する¹⁶.

2 実験

2.1 データ収集

2.1.1 放射線グラフト重合

機械学習とは、端的にいえば機械(コンピューター) が既知データを学習することにより、その既知データ に潜む規則性や判断基準などのパターンを表す関数モ デルを導出し、その関数モデルを用いて未知データに 対する予測を行う手法のことである.なお、機械学習 では、予測したいデータ・値を「目的変数」、目的変

放射線化学

数を説明するために使用するデータ・値を「説明変数 (または、記述子)」と呼ぶ.機械学習において、最も 単純な説明変数が1種類の関数モデルは、y = ax + bの関数で表すことができ、このとき y 項は目的変数、 x 項は説明変数となる. つまり、既知データにより導 出した関数モデル y = ax + b は、説明変数 x によっ て特徴づけられており、この関数モデルの x 項に未知 データの説明変数 x_i を入力すれば、未知データにおけ る目的変数 y_i を予測することができることとなる.ま た、説明変数が複数になれば関数モデルは多項式化し ($y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + b$)、より複雑な数式とな る.本研究では、予測したい目的変数をグラフト重合 反応における反応率(グラフト重合率)と定義し、説 明変数にはモノマーの物性情報として分子量や体積な どいくつかの特徴量を用いた.

また,機械学習の方法としては,入力データ(説明 変数)に対する正解情報を与えることで,未知試料の 説明変数から目的変数を予測する「教師あり学習」と, 正解情報を与えずに目的変数を予測する「教師なし学 習」がある.本研究では,一般的に学習精度が高く, 学習速度も早いといった利点を有する「教師あり学習」 により,目的変数である「グラフト重合率」を予測す る AI モデルの作成を試みた.

機械学習では、最初に機械に学習させるためのト レーニングデータ(または、学習データ、教師データ と呼ぶ)と、テストデータを準備する必要がある.ト レーニングデータとテストデータは共に、「入力デー タ(説明変数)」と「正解情報(目的変数)」をペアに したデータ群のことであり、トレーニングデータは説 明変数と目的変数との間に潜む法則性を表すモデル関 数(AIモデル)を導出するために使用し、一方、テス トデータは得られたモデル関数の妥当性を評価するた めに使用する.

本研究では, 正解情報となるグラフト重合率(目的 変数)は実際にグラフト重合実験により取得し, 説明 変数となるモノマーの物性情報は2.1.2 目に示す量子 化学計算より導出した.得られたトレーニングデータ を機械に学習させることにより,グラフト重合率とモ ノマーの物性情報との間に潜む法則性を表すモデル関 数(AIモデル)が自動的に作成される.このようにし て作成した AIモデルに,グラフト重合率を予測した い未知モノマーの説明変数(テストデータの説明変数) を入力すると,そのグラフト重合率を予測することが できる.未知モノマーの予測グラフト重合率が十分に 優れていれば,AIモデルの作成は終了し,不十分であ れば,AIを再度作成するために実験データを追加する



Figure 2. Simple analytical flow chart from data collection to the evaluation of predictive modeling and testing of the predictive model. (Reprinted some modifications from Ref. 16, with the permission of Elsevier publishing.)

などの処置をして予測性能の向上を図ることとなる.

本研究ではメタクリル酸エステル系モノマーを用い た電子線エマルショングラフト重合反応をモデル反応 として設定し,機械学習を利用して本重合反応の反応 率(グラフト重合率)を予測する AI モデルの作成に 取り組んだ. Figure 2 に,データ収集から予測モデル の評価,テストまでの簡単な分析フローチャートを示 す.本研究では,分子構造の異なる 49 種類のメタク リル酸エステル系モノマーを用い,そのうち,41 種類 をトレーニングデータ,残りの 8 種類をテストデータ とした.目的変数であるグラフト重合率は,下記に示 す電子線エマルショングラフト重合反応実験により取 得した.

基材となるポリエチレン製不織布 (サイズ:3×3 cm²) に,窒素雰囲気下において電子線を 50 kGy 照射した. その後,照射したポリエチレン製不織布を,各種メタ クリル酸エステル系モノマーを含むエマルション水溶 液(組成:5 wt% モノマー, 0.5 wt% 界面活性剤(Tween 20),94.5 wt% 水)に浸漬し,反応温度 40 ℃ にて1時 間加熱し,グラフト重合反応を実施した.本研究では, 各種メタクリル酸エステル系モノマーにおいて,それ ぞれ5回の実験を実施した.目的変数であるグラフト 重合率は,グラフト重合反応前後の基材の重量増加百 分率から算出した.

2.1.2 量子化学計算によるモノマー物性情報の数値化

メタクリル酸エステル系モノマーを機械学習させる ためには、モノマーの分子構造や物性情報を数値化し

第114号 (2022)

たデータとして取り扱う必要がある.本研究では,説 明変数として用いる各種メタクリル酸エステル系モ ノマーの物性情報は量子化学計算(計算ソフトウェ ア:Spartan'18,計算手法:密度汎関数法,基底関数: ω B97X-D/6-31G*)により数値化した.

本研究で使用した説明変数を Table 1 に示す.本研 究では、モノマーの分子量や体積などの基本的な物性 情報(11 種類:①–①)だけを説明変数として機械学 習させた場合、予測精度の高い AI モデルを作成する ことができなかった.

そこで筆者らのこれまでの化学的知見に基づき, グ ラフト重合反応に寄与する可能性がある説明変数の選 定を試みた.具体的には,基本的な物性情報(11 種類) に加え,各モノマーの共通部分構造であるメタクリル 酸基を構成する11 個の原子(炭素原子:4個,水素原 子:5個,酸素原子:2個)の電荷(11 種類:⁽²⁾-⁽²⁾), 各原子のNMR化学シフト(11 種類:⁽²⁾-⁽²⁾),および, メタクリル酸基のFT-IRスペクトルの波数とその強度 (16 種類:⁽³⁾-⁽³⁾)の合計49 種類の物性情報を説明変 数として選定した.メタクリル酸基を構成する各原子 のナンバリング,および,FT-IRスペクトルの種類は, Fig.3のように定義した.また,FT-IRスペクトルにお いて, "v"と"i"はそれぞれ波数と強度を意味し,たと えば C1=C2 二重結合における伸縮振動の波数と強度 は,それぞれ「 $v_{C1=C2,str.}$ 」と表記した.

2.2 データセット構築と説明変数選択

機械学習に用いるデータセットは、2.1.1 目におい て取得した目的変数であるグラフト重合率,および, 2.1.2 目において量子化学計算により算出した各種説 明変数により構築した.機械学習では、データセット 内に相関関係の高い説明変数ペアがある場合、回帰分 析が不安定になる (多重共線性問題) ため, 高相関関係 にある説明変数ペアの一方の説明変数を予め除外する などの前処理が必要となる. 各説明変数クラス内にお ける説明変数の相関プロットを作成したところ、いく つかの説明変数ペアにおいて、強い相関関係があるこ とがわかった.そこで本研究では,説明変数間の相関 係数の絶対値が 0.7 以上(|相関係数|>0.7)の説明変 数ペアのうち、グラフト重合率に対する相関係数が低 い説明変数を除外することにより説明変数の削減を実 施した、その結果、全49種類の説明変数のうち28種 類の説明変数が残り、この28種類の説明変数を機械 学習のためのデータセットとして採用した(Table 1, Highly correlated pair processing 参照). 28 種類の説明 変数の内訳は、モノマーの物性情報が3種類(④, ⑨



Figure 3. Atomic positions and FT-IR vibrational parameters for the methacrylate ester monomers. (Reprinted from Ref. 16, with the permission of Elsevier publishing.)

, ①),原子電荷が6種類(⑭, ⑮, ①, ②, ②, ②),
NMR化学シフトが6種類(②, ③, ③, ③, ③, ③, ③)
, そしてFT-IRスペクトルが13種類(④, ⑤, ⑤,
⑦, ⑨, ④, ④, ④, ④, ⊕, ⊕, ⊕, ④)である.

2.3 機械学習

機械学習では、一般的に AI モデルの説明可能性と その予測性能はトレードオフの関係にあり、AI モデル の説明可能性の観点からブラックボックス型 AI モデ ルとホワイトボックス型 AI モデルに大別される.ブ ラックボックス型 AI モデルは、高精度な予測が可能 であるが、その反面、学習過程が複雑であり、どの説 明変数が予測結果に寄与するのかを人間が理解するこ とは難しく、「理由は気にしないので、とにかく予測精 度を高くしたい」という局面には適している.一方、 ホワイトボックス型 AI モデルは、ブラックボックス 型 AI モデルと比較すると予測精度は低い傾向にある が、その反面、AI モデル間の説明変数と目的変数の関 係を比較的理解しやすいため、「説明変数の値が増減 したときに、予測結果がどの程度増減するのか知りた

Selection method of explanatory variable	Original	Highly correlated pair processing	AIC	BIC	LASSO
Total parameters of	49	28	24	18	26
explanatory variables					
Basic property	11	3	3	3	3
① Molecular weight	\checkmark				
② E _{HOMO}	\checkmark				
③ E _{LUMO}	\checkmark				
④ Dipole moment	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
⑤ Molecular surface area	\checkmark				
6 Molecular volume	<i>√</i>				
(1) Ovality	<i>√</i>				
Log P value	V	,	,	,	/
(9) Polarizability	V	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
	×	/	/	/	/
U Hardness		~	\checkmark	\checkmark	~
Atomic charge	11	6	4	3	6
C1 NBO charge	\checkmark				
(3) C2 NBO charge	<i>√</i>				
(C3 NBO charge	<i>√</i>	√	~	,	√ ,
15 C4 NBO charge	<i>✓</i>	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
HI NBO charge	V	,			/
() H2 NBO charge	×	\checkmark			\checkmark
() H3 NBO charge	× /				
@ H5 NBO charge		/	/	/	/
@ 01 NBO charge		~	v	v	· /
2 O2 NBO charge		v ./	1	1	ý
A STAR L'S			•		-
Atomic NMR shift		0	0	Э	5
CI NMR shift	× /	/	/	/	/
(a) C2 NMR shift		V /	~	V	× /
© C3 NMR shift	· · ·	v ./	×	./	./
@ H1 NMR shift	1	·	, 	, ,	v
8 H2 NMR shift	, ,	v	v	v	
@ H3 NMR shift	1				
⁽⁰⁾ H4 NMR shift	1				
③ H5 NMR shift	~				
③ O1 NMR shift	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
③ O2 NMR shift	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
FT-IR frequency and intensity	16	13	11	7	12
(1) VC1=C2 str	\checkmark	√ 	\checkmark	~	\checkmark
(3) $i_{C1=C2,str}$	\checkmark	1			\checkmark
3 V _{C2-C4.str}	\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark
③ i _{C2-C4.str.}	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
3 v _{C4=O1,str} .	\checkmark				
𝗐 i _{C4=O1,tr.}	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
④ i _{C4-O2,str.}	\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark
⊕ v _{H1−C1−H2,sym. str.}	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
⊕ i _{H1−C1−H2,sym. str.}	\checkmark				
⊕ v _{H1−C1−H2,asym. str.}	\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark
⊕ i _{H1−C1−H2,asym. str.}	\checkmark				
46 VH1-C1-H2,ben.	\checkmark	\checkmark			
$\textcircled{1}_{\text{H1-C1-H2,ben.}}$	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
49 iH1_C1_H2 wag	\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark

Table 1. Selection methods and results for explanatory variables.

い,または,どの説明変数が予測結果に重要な因子で あるのかを知りたい」という局面に適している.本研 究では,作成した AI モデルの化学的妥当性を検証す るといった観点から,ホワイトボックス型 AI モデル の作成を試みた.

機械学習には、統計解析向けのプログラミング言語 である「R言語」を使用した.グラフト重合率の予測 モデル(AIモデル)の作成には、200種類以上の機械 学習手法を簡単なプログラミングで扱える caret パッ ケージを利用した.本研究では機械学習手法として、 ホワイトボックス型 AI モデルが作成可能な線形重回 帰(multiple linear regression)、決定木(decision tree)、 および、2種類のアンサンブル学習(ランダムフォレ スト(random forest)と勾配ブースティング(extreme gradient boosting))を採用した.

線形重回帰は、作成した AI モデルが数式化されてい るため視覚的に理解しやすいといったメリットがある が、トレーニングデータに外れ値が含まれていると予 測精度が著しく低下するといったデメリットがある. 決定木は,ある閾値を基準にデータを非線形に分割・ 分析することが可能な手法であり、外れ値を含むよう なデータに対して有効であるが、決定木単体(1本の 決定木)では比較的予測精度が低い傾向にある。この 決定木の予測精度が低いといった欠点を補う手法とし て、アンサンブル学習がある.アンサンブル学習のひ とつであるランダムフォレストは、ランダムに抽出し たトレーニングデータから数百~数千の少しずつ異な る決定木を作り出し、それら決定木の予測結果を平均 化して,最も高かったものを最終的に AI モデルとし て出力する手法である. 勾配ブースティングは, 最初 に1本の決定木を作り、その決定木の誤りを数百-数 千回逐次的に修正して,最終的な AI モデルを出力す る手法である。ランダムフォレスト、勾配ブースティ ングのいずれの手法においても, 作成される AI モデ ルは非線形モデルであるため数式化できないといった デメリットがあるが、トレーニングデータ内に外れ値 が含まれていても安定的に高い予測精度を維持できる (堅牢なモデル)といったメリットがある.

本研究では、線形重回帰には caret パッケージに実 装されているアルゴリズム「glmnet」を、決定木には 「rpart2」、ランダムフォレストには「rf」、勾配ブースティ ングには「xgbTree」を使用した. 各 AI モデルの挙動を 設定・制御するためのハイパーパラメータ探索は 10 分 割交差検証により実施した. 作成した AI モデルの予 測精度は、決定係数 (coefficient of determination, R^2) と二乗平均平方根誤差 (root mean square error, RMSE) により評価した.

3 結果と考察

3.1 線形重回帰によるグラフト重合率予測モデルの 作成

AI モデルの予測精度は、機械学習に用いるアルゴ リズムの種類により大きく変化することが知られてい る.ここでは、線形重回帰により予測モデルを作成し た結果を示す.2.2 項で選定した 28 種類の説明変数 を用いて線形重回帰モデルを作成した結果を Fig. 4A に示す.青プロットがトレーニングデータの結果であ り、赤プロットがテストデータの結果である.X軸は AI モデルにより算出した予測グラフト重合率であり, Y 軸は実測により得た実測グラフト重合率である.グ ラフ上の破線上にデータがプロットされた場合、予測 値と実測値が完全に一致していることを意味し、破線 から離れるほど予測誤差が大きいことを意味する.

Figure 4A に示すように,全 28 種類の説明変数を用 いた線形重回帰モデルは,トレーニングデータとテス トデータともに予測誤差が大きく,十分な予測精度を 持つ AI モデルではなかった.特に,未知モノマーに 対する予測誤差が大きくなり,汎化性能(未知データ に対応する能力)が低い AI モデルであった.この低 汎化性能の原因としては,説明変数 28 種類すべてを 使用することにより,グラフト重合反応に対する寄与 度が少ない説明変数が AI モデルに組み込まれたため であると考えられる.そこで,線形重回帰モデルの汎 化性能向上を目指し,寄与度が少ない説明変数を除外 した AI モデルの作成を試みた.

線形重回帰では、より多くの説明変数を用いて作成 された多項式 AI モデルは、より複雑な関数となり、ト レーニングデータによく適合する傾向にあるが、その 一方で未知モノマーの予測精度は低くなり、また、AI モデルの説明・解釈も複雑化する. AI モデル説明性の 観点から、より簡単な AI モデルが好まれることは一 般的にも当然である. しかしながら、説明変数の取捨 選択を研究者自身が行うと、恣意的な説明変数選択と なる可能性がある.

このような問題を解決する手法として,統計学的に 説明変数を取捨選択する赤池情報量規準(Akaike's Information Criterion, AIC)やベイズ情報量規準(Bayesian information criterion, BIC),あるいは,数理的な正則化 手法により説明変数選択をするL1正則化(least absolute shrinkage and selection operator, LASSO)がある. 本稿では,AIC, BIC, LASSO については詳細に解説



Figure 4. Comparison of explanatory variable selection criteria in multiple linear regression. (A) Multiple linear regression without explanatory variable selection criteria. (B) Multiple linear regression with AIC. (C) Multiple linear regression with BIC. (D) Multiple linear regression with LASSO. (Reprinted from Ref. 16, with the permission of Elsevier publishing.)

しないが、いずれの手法においても「モデルの複雑さ と、データとの適合度とのバランスを取る」ように数 理的判断規準により説明変数が自動的に選択されるた め、恣意性のない AI モデルが作成可能となる。

さらにいえば、アルゴリズムの種類と同様に、説明変 数選択手法の違いにより AI モデルの予測精度は変化 するため、本研究では線形重回帰における説明変数選 択手法の効果についても検討した. Table 4A に AIC, BIC, LASSO による説明変数選択結果を、Fig. 4B, C, D に各種説明変数選択処理後の AI モデルによるグラ

Figure 4 に示すように、線形重回帰/AIC モデルと線 形重回帰/BIC モデルでは、説明変数 28 種類を用いた



Figure 5. Predicted versus observed grafting yields plot; (A) decision tree, (B) random forest, and (C) extreme gradient boosting. (Reprinted some modifications from Ref. 16, with the permission of Elsevier publishing.)

線形重回帰モデルと同様に予測誤差が大きく,予測 精度の向上を図ることができなかった.一方,線形重 回帰/LASSO モデルでは,テストデータに対する二乗 平均平方根誤差(RMSE = 79.62)が大きく改善され, AI モデルの汎化性能が向上した.しかしながら,線 形重回帰/LASSO モデルにおいても依然として予測誤 差は大きく,十分な予測 AI モデルではないことがわ かった.

3.2 決定木,および,アンサンブル学習によるグラフ ト重合率予測モデルの作成

3.1 項の結果から、グラフト重合率予測において線 形重回帰では予測精度の高い AI モデルが作成できな いことがわかった.そこで次に、非線形分析に対応可 能な決定木、および、2 種類のアンサンブル学習(ラ ンダムフォレストと勾配ブースティング)によりグラ フト重合率予測モデルの作成を試みた.ここでは特別 な説明変数選択処理は実施せずに、2.2 項で選定した 28 種類の説明変数を用いて各種 AI モデルを作成した (Table 1, Highly correlated pair processing 参照).

Figure 5A は決定木モデルの予測結果であり,予想 通りに決定木モデルの予測精度は低い値となった. 一方,アンサンブル学習であるランダムフォレスト (Fig. 5B)と勾配ブースティング(Fig. 5C)の予測結 果は,線形重回帰モデルと比較すると,予測誤差が低 くなり,高精度なグラフト重合率予測を実現できるこ とがわかった.特に勾配ブースティングモデルにおい ては,反応成績の知られていない未知モノマーの物性 情報を入力するだけで,高い精度でそのグラフト重合 率を瞬時に予測することに成功した(テストデータ: R² = 0.71, RMSE = 41.51). この際の未知モノマーに 対する RMSE 値は,線形重回帰/LASSO モデルの約半 分の値となり, AI モデルの汎化性能は大幅に改善され た.これは,アンサンブル学習の「外れ値やノイズに 対して影響を受け難く,安定な予測ができる」といっ た特徴を反映した結果に由来するものと推察される. つまり,本研究ではトレーニングデータに用いたモノ マー数が 41 種類と少ないスモールデータ分析である ため,データの偏りや外れ値が発生しやすく,故に, 外れ値の影響を受けやすい線形重回帰分析よりも,よ り外れ値耐性の高いアンサンブル学習が最適な学習ア ルゴリズムとして選定されたものと推察される.

機械学習では作成した AI モデルを解析することに より,どの説明変数がグラフト重合率を支配する重要 な反応因子となるのかを客観的に評価することができ る.そこで,作成した勾配ブースティング AI モデル を解析し,予測グラフト重合率に及ぼすモノマーの物 性情報の影響度を検討した.Figure 6 には,勾配ブー スティング AI モデルにおける重要説明変数トップ 10 を示す.ここでは,相対重要度の数値が大きい説明変 数ほど,より重要な説明変数であることを意味する.

Figure 6 に示すように AI モデルを構成する 28 種類 の説明変数のうち、「⑨ モノマーの分極率」と、モノ マーの置換基近傍にある「⑬ 酸素原子(O2)の NMR 化学シフト」がグラフト重合反応の鍵となる重要説 明変数であることを発見した.一方、機械学習は入力 データに潜む規則性を見つけ出すものであり、重要説 明変数として選択された説明変数に対しては、別途、 化学的にその妥当性を検討する必要がある.説明変数 「⑨ モノマーの分極率」は、モノマーの分子構造全体に



Figure 6. The top 10 most important explanatory variables in the predictive Extreme gradient boosting model. (Reprinted some modifications from Ref. 16, with the permission of Elsevier publishing.)

起因する説明変数であり,分子構造の異なるモノマー を対象としてグラフト重合率予測モデルを作成してい る本研究においては,「⑨モノマーの分極率」が最重 要説明変数として選択されることは化学的な解釈から も妥当な結果である.

一方, 説明変数「③酸素原子 (O2)の NMR 化学シフ ト」が2番目に重要度の高い説明変数として選択され た要因は、置換基の影響が「③酸素原子(O2)のNMR 化学シフト」に反映されたためであると考察できる. つまり、置換基の最近傍に存在する「酸素原子(O2)」 は、他の原子よりも置換基の影響を受けやすい状態に あるため、置換基構造の違いが酸素原子の物理的・化 学的な特性変化を顕在化させたものと推察される。こ のように、置換基最近傍に存在する酸素原子が置換基 の影響を受けやすいといった考察は、一般的な化学的 解釈と良く一致しており,これもまた化学的に妥当性 のある説明変数選定であると理解できる。特に、この 「酸素原子の NMR 化学シフト」は、これまで研究者が 見逃していた有益な科学的知見であり、まさに機械学 習の活用なしでは発見できなかった結果である。この ような機械学習の利活用が「新たな知の創造」や「基 礎研究の深化・発展」に繋がるものと期待できる.

4 まとめと今後の展望

本稿では、高分子材料開発における機械学習の活用 例として、グラフト重合反応に使用するモノマーの 物性情報のみからグラフト重合率を瞬時に予測可能 な AI モデル作成について紹介した.本研究では、ト レーニングデータに用いたモノマー数が 41 種類と少

第114号 (2022)

ないスモールデータ分析であったものの、アンサンブ ル学習のひとつである勾配ブースティングを適用する ことにより未知モノマー (テストデータ) に対して高 い予測精度を示す AI モデルを作成することに成功し た. また, 作成した AI モデルの解析により, これまで 研究者が着目していない説明変数である「酸素原子の NMR 化学シフト」がグラフト重合反応に寄与してい ることを見出すことができた.これらの結果は、放射 線グラフト重合に対する機械学習の有用性を示すもの である.今回創出した AI モデルを活用,並びに,アッ プデートすることにより, 試行錯誤をともなう繰り返 し実験は不要となり,数年単位が当然だった材料開発 の短期化とそれにともなう開発コストの削減が実現で きるものと期待される.今後は,異なる分子構造のモ ノマーの物性情報を AI モデルに学習させることによ る予測精度の向上と、放射線重合だけでなく広範な高 分子重合反応への適用を図るとともに,材料合成に必 須な放射線の照射線量,モノマー濃度,重合反応温度, 重合反応時間などの諸条件を考慮した AI モデルの作 成に展開し,最適なグラフト重合反応の合成条件の提 案を可能とする技術の構築に繋げたいと考えている.

〈謝辞〉

本研究は JSPS 科研費 JP20K12488 および QST アラ イアンス事業「先端高分子機能性材料アライアンス」 の一環として実施したものです.

〈参考文献〉

- F. Strieth-Kalthoff, F. Sandfort, M. H. S. Segler, F. Glorius, Chem. Soc. Rev., 49 (2020) 6154.
- Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder, Chem. Mater., 24 (2012) 15.
- M. Nishijima, T. Ootani, Y. Kamimura, T. Sueki, S. Esaki, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, K. Ohira, Y. Koyama, I. Tanaka, Nat. Commun., 5 (2014) 4553.
- A. Seko, A. Togo, H. Hayashi, K. Tsuda, L. Chaput, I. Tanaka, Phys. Rev. Lett., 115 (2015) 205901.
- F. Ren, L. Ward, T. Williams, K. J. Laws, C. Wolverton, J. Hattrick-Simpers, A. Mehta, Sci. Adv., 4 (2018) eaaq1566.
- Z. Hou, Y. Takagiwa, Y. Shinohara, Y. Xu, K. Tsuda, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (2019) 11545.
- J. M. Granda, L. Donina, V. Dragone, D. -L. Long, L. Cronin, Nature, 559 (2018) 377.

- K. A. Severson, P. M. Attia, N. Jin, N. Perkins, B. Jiang, Z. Yang, M. H. Chen, M. Aykol, P. K. Herring, D. Fraggedakis, M. Z. Bazant, S. J. Harris, W. C. Chueh, R. D. Braatz, Nat. Energy, 4 (2019) 383.
- 9) A. Yada, K. Nagata, Y. Ando, T. Matsumura, S. Ichinoseki, K. Sato, Chem. Lett., 47 (2018) 284.
- K. Ito, Y. Obuchi, E. Chikayama, Y. Date, J. Kikuchi, Chem. Sci., 9 (2018) 8213.
- M. Tamada, Radiation Processing of Polymers and Its Applications, in: H. Kudo (Eds.), Radiation Applications, Springer, Singapore, 2018, pp. 63–80.
- 斎藤 恭一,藤原 邦夫,須郷 高信,グラフト重合による吸着材開発の物語,丸善出版,2019.
- 13) Y. Ueki, N. Seko, ACS Omega, 5 (2020) 2947.
- 14) N. Seko, H. Hoshina, N. Kasai, T. Shibata, S. Saiki, Y. Ueki, Radiat. Phys. Chem., 143 (2018) 33.
- 15) A. M. A. Mahmoud, K. Yoshimura, Y. Maekawa, J. Membr. Sci., 620 (2021) 118844.
- 16) Y. Ueki, N. Seko, Y. Maekawa, Appl. Mater. Today, 25 (2021) 101158.

〈著者略歴〉

植木 悠二: 2006 年 群馬大学大学院工学研究科博士後 期課程修了. 2006 年 日本原子力研究開発機構(現量 子科学技術研究開発機構)入社. 2022 年より上席研究 員(現職). 博士(工学). 専門は放射線高分子化学.

瀬古 典明: 1996 年 神奈川大学大学院工学研究科修 士課程修了. 1996 年 日本原子力研究所(現量子科学 技術研究開発機構)入所. 2010 年よりグループリー ダー, 2016 年よりプロジェクトリーダー(現職). 博 士(工学). 専門は放射線高分子化学.

前川康成: 1991年東京大学院工系研究科合成化専 攻博士課程修了. 1991年–1992年 IBM Almaden Research Center 博士研究員. 1992年–1993年 University of Wisconsin (Madison)博士研究員. 1994年–1998年 日立製作所日立研究所研究員. 1998年日本原子力研 究所(現量子科学技術研究開発機構)入所. 2022年よ り同研究所所長(現職).博士(工学).専門は放射線 化学,高分子化学.

放射線利用紹介

山形大学医学部東日本重粒子センター

山形大学大学院 医学系研究科

岩井 岳夫*, 想田 光, 宮坂 友侑也, Lee SungHyun, 柴 宏博, 佐藤 啓, 根本 建二 _{東京女子医科大学}

金井 貴幸

加速器エンジニアリング株式会社

勝間田 匡

1 はじめに

重粒子線治療は、水素より重い原子核を高速に加速 し、身体の外から腫瘍に向けて照射する放射線治療の 一種である.照射粒子は国内外で¹²Cが最も一般的に 臨床利用されている。世界で広く実施されている陽子 線治療と同様、ブラッグピークを腫瘍体積に合わせる ことで、良好な線量分布を得られることが第一の利点 である。陽子線との比較では体内での直進性に優れて いるため、側方の線量分布の点で優位である。加えて、 高い LET により細胞殺傷効果が非常に大きく,X線 の 1/2-1/3 の吸収線量で同等の生物学的効果が得られ ることが第二の利点であり,陽子線と異なる特長であ る。これにより治療効果の細胞周期依存性が小さくな り、照射回数を少なくすることが可能である。またラ ジカルを介さない直接作用が支配的になり、低酸素状 態になっていて有効なラジカルが生成しづらく、放射 線抵抗性を示す腫瘍にも有効であるといわれている. 一方、ブラッグピークを体内の深部に形成するために は、光速の7割程度まで加速することが必要になるた め、荷電粒子の曲げにくさを表す磁気剛性が大きく、 装置の小型化が本質的に困難である。これは装置の価 格を押し上げ、装置単体に加え、強固な遮蔽を施した

〒990-9585 山形県山形市飯田西 2-2-2

建屋も必要になるため総額として,約150億円前後が 必要とされる.このため世界で広く普及しているとは いい難く,稼働中の重粒子線治療施設は世界で15に も満たず,うち半数は日本国内にある.臨床利用が最 も進んでいるのも日本であり,前立腺癌,頭頸部腫瘍, 膵癌,肝細胞癌,肝内胆管癌,大腸癌術後局所再発, 子宮頸部腺癌については既に公的な医療保険によりカ バーされており,300万円以上が必要とされた時代に 比べて患者の経済的負担も罹患部位によってはかなり 抑えられるようになってきている.

山形大学医学部では、前述の放射線生物学的な第二 の利点に早くから注目し、2004年に重粒子線治療施 設建設に向けた活動を開始した.群馬大学に先を越 されることにはなったが、当時の結城学長および嘉山 学長特別補佐らの積極的な活動により, 文部科学省の 補助金・地元自治体からの援助・法人および個人から の寄付・財政投融資からの融資により資金調達の目途 がつき、2015年度から建設プロジェクトが実質的に スタートした.治療装置は株式会社東芝(現:東芝エ ネルギーシステムズ株式会社)が受注し,2021年に 全ての装置の納入が完了した。センターとしての大き な特徴は、設置面積を小さくして大学病院に隣接した 場所に設置し,渡り廊下で直接接続したことである. Figure 1 に渡り廊下を含む建屋全景を示す. これによ り、多種多様な診療機能をもつ大学病院の一つの治療 選択肢として重粒子線治療を患者に提供できるように なった。また、他の疾病を持つ患者に対してトータル ケアを提供できることも強みであると考えている。加 えて, 放射線治療科以外の科と密に連携して新たな治 療を生み出すという点においても、この配置は効率的 である.

East Japan Heavy Ion Center, Faculty of Medicine, Yamagata University

Takeo Iwai^{*}, Hikaru Souda, Yuya Miyasaka, SungHyun Lee, Hongbo Chai, Hiraku Sato and Kenji Nemoto (*Graduate School* of Medical Science, Yamagata University), Takeyuki Kanai (Tokyo Woman's Medical University), Masashi Katsumata (Accelerator Engineering Corporation),

TEL: 023-627-5401, FAX: 023-628-5019, E-mail: iwai@med.id.yamagata-u.ac.jp

E man. Trai e med.id. Jumugata dide.jp



Figure 1. Building of East Japan Heavy Ion Center, Faculty of Medicine, Yamagata University including a bridge connected to University hospital.

2 重粒子線治療装置

重粒子線治療装置は、イオン源および入射器、シン クロトロン加速器, ビーム輸送装置, 照射装置, 位置 決め装置などで構成されるのが一般的である. これら についての詳しい解説は、先行施設である神奈川県立 がんセンター重粒子線治療施設 i-ROCK を解説した参 考文献¹⁾を参照いただきたい。山形大学医学部東日本 重粒子センターでは, i-ROCK と同じ東芝製装置を採 用したためかなりの部分が共通であるが、ビームを照 射する角度を自由に設定できる回転ガントリーを装備 したことが大きな特徴である.炭素線治療用回転ガン トリーは国内では QST 病院に次いで 2 機目となるが, QST 病院に比べて大幅な小型化が図られている.ま た,加速器を地下に配置,治療室を2階に配置する立 体構造を重粒子線治療施設としては世界で初めて採用 し、大空間を必要とする回転ガントリーを装備しなが らも世界最小の設置面積を実現している²⁾.以下,そ れぞれの構成要素について先行施設との違いに絞って 記述する。

2.1 イオン源および入射器

イオン源および入射器に関しては、国内においては 群馬大学以降ほぼ同じ仕様になっており、永久磁石型 ECR イオン源+ RFQ 線形加速器+ IH 線形加速器の 構成である。当センターでは長期の安定性・メンテナ ンス性の向上を目的として、従来の真空管方式の高周 波増幅器を一部半導体式増幅器に置き換えている²⁾. ECR イオン源で発生させた C⁴⁺ イオンは 2 段の線形 加速器で 4 MeV/u まで加速され, ビームストリッパー で C⁶⁺ に変換して主加速器であるシンクロトロンに入 射される.

2.2 シンクロトロン加速器

シンクロトロンは i-ROCK と同様,周長約 63 m の ものを使用しており,二極電磁石などの基本的な構成 要素は同一である.改良点は,二極電磁石の磁極間隙 を短くして磁場あたりの消費電力を低減させた省エネ ルギーモデルになっている点である²⁾.また,QST病 院や i-ROCK で採用された延長フラットトップ運転で 治療を実施することを前提とした設計思想を採用し, 電源製作とピーク電力のコストを重視したため,加減 速は先行施設よりも緩やかな設定(加速に 1.5 秒程度, 減速に 3 秒程度)になっている.

2.3 ビーム輸送装置

ビーム輸送装置は地下の加速器で発生させたビーム をいったん90°C上方に振り上げ,2階で再度水平に 戻して2つの治療室(固定照射室および回転ガント リー照射室)にビームを導く.回転ガントリーで角度 毎のビーム品質を一定に保つことを目的として,途中 にエミッタンス補償装置を設置してXY方向のエミッ タンスを対称化している^{3,4}).

2.4 照射装置

照射装置は QST 病院新治療研究棟や i-ROCK 同様, スキャニング方式を採用している.スキャニング電磁 石でビームにつける傾きと、スキャニング電磁石-アイ ソセンター間の距離で照射野の大きさが幾何学的に決 定されるが、当センターでは新たに開発されたスキャ ニング電磁石により,照射野の大きさを変えることな く従来9m必要であった距離を3.5mまで短縮でき た.これにより建物レイアウトがコンパクトになると 同時に、2.6 で述べる回転ガントリー装置の小型化に つながった.また、ビームの深さ方向の調節は従来機 のように物理的なレンジシフターを設置せず、加速器 の出射エネルギーとミニリッジフィルターのみで飛程 の調整を行っている. 飛程は 0.5 mm 刻みで 300 mm まで変化させることが可能であるが、その分出射可能 エネルギーとしては 600 段を準備する必要があり、こ れまでの治療施設に比べて格段に多くなっている.

また,呼吸性移動をする胸腹部の臓器に対しては, 標的が設定範囲内に来た時だけビームを ON する呼吸 同期照射ができるようになっている. 呼吸性移動のモ ニターには,体表面の移動量をレーザーで検出する外 部呼吸同期,X線透視で埋め込みマーカーの移動を検 出する内部呼吸同期,およびX線透視でマーカーでは なく特徴臓器の移動を検出するマーカーレス内部呼吸 同期の3種類が可能になっており,ケースバイケース で使いわける.

2.5 位置決め装置

患者は固定具で寝台に固定された状態で,7軸のロ ボットアーム寝台で治療位置まで搬送される.診療 放射線技師が目視で位置合わせをした後,2方向斜め X線撮影により骨構造が毎回サブミリ単位で同じ位置 になるよう位置決めを行う.ただ実際の標的は骨構造 に対して場合によっては数 cm 変位することが知られ ているので,腫瘍で照合を行う腫瘍照合のシステム導 入を現在検討中である.

2.6 回転ガントリー

回転ガントリーは、円筒構造の回転体にビーム輸送 装置を取り付け、円筒を軸回転させることでビーム輸 送装置を回転させてビームの照射方向を自由に変更さ せるための装置である.これがない場合は最適な照射 角度を作るために、患者が寝台の上で傾けられた状態 で一定時間耐える必要が生じ、高齢の患者にとっては かなりの負担になる場合がある.また,病院側でも傾 けた角度ごとに CT や MRI を撮影するなど準備の作業 量も増えるので、ガントリーがあることの方が望まし い. このガントリーは X 線による放射線治療でも、陽 子線治療でも,基本的に全ての治療施設に装備されて いるが、炭素線においては装置が巨大化かつ大幅なコ ストアップにつながることから敬遠され、常伝導電磁 石タイプのハイデルベルク大と, 超伝導電磁石タイプ の QST 病院 2 ヶ所しかなかった.本学としては、今 後世界に重粒子線治療が普及していくためには、先陣 を切って普及型回転ガントリーを導入することが必要 と考え、導入に踏み切った.メーカーの方でも前述の 小型化スキャニング技術を生かして新しいコンパクト ガントリーの設計が進行し、当センターにおいて初め て実現した。その後同型の回転ガントリーがソウルの 延世大学に2台、プサンのソウル国立大学病院施設に 1台導入することが決まり、当センターの回転ガント リー導入が業界における一つの流れを作れたと考えて いる.

当センターの回転ガントリーは、先行のQSTモデ ルよりも小型化されている。Figure 2 に本体部分の全 景を示す。QSTモデルではスキャニング電磁石がビー ム輸送系の途中にあったため、下流側の超伝導電磁石 が大口径になる分磁場強度を高くするのが難しかっ



Figure 2. Rotaging ganrty. The pink cylindrical structure attached with beam transport rotates to set any beam angle.

たが、山形モデルではスキャニング電磁石がビーム輸送系の終端に変わったため小口径の強い磁場(3.5 T) で輸送することができるようになり、ビームの曲率 半径は2mを下回るほどになった。超伝導電磁石は 90°偏向しつつ四極電磁石で収束する機能結合型電磁 石を3ユニット装備している。回転体の回転半径は約 6mでQST病院とほぼ同等だが、胴の長さが約8mで QST病院の約2/3に短縮している⁵⁾. Figure 3 に回転 ガントリー照射室を示す.

3 センターの現状と展望

2020年から本格的な調整運転を開始し,2021年1月 には固定照射室で前立腺癌治療に使用するビームデー タ取得が完了し,同年2月25日に前立腺癌の治療を 開始した.この数ヶ月後に回転ガントリー照射室の治 療開始を計画していたが,各角度で治療に使用できる ビーム品質を担保するのに想定以上に時間を要したこ とから,回転ガントリー照射室のメーカーからの引き 渡しが遅れ,治療は2022年3月開始になった.原稿 執筆段階で治療可能な部位は前立腺癌(固定照射室), 頭頸部癌,大腸癌骨盤内術後局所再発,骨軟部頭頸部 腫瘍(以上回転ガントリー照射室)である.前述の呼 吸同期照射が必要な胸腹部については現在準備作業を 継続中であるが,2022年10月頃には治療を開始し, これにより全ての重粒子線治療対象部位が治療可能な 状態にすることを目指している.

前立腺癌の治療開始から約1年半が経過したが、山 形県内から想定以上の治療申し込みがあり、保険診療 を開始した令和3年度は県内外合わせて330人の治療 を完了した.令和4年度も引き続き多くの申込を受け 付けている.一方、山形県外からの申込が20%以下 にとどまっており、県外からの患者を増やすことが安 定的運用のための大きな課題となっている.

4 おわりに

当センターでは、ビームを利用可能な部屋は水平 ビームで治療を行う固定照射室と、ビームの角度を自 由に変えられる回転ガントリー照射室2室のみで、実 験用ポートは特に備えていないが、治療寝台に載せら れるような小型の体系への照射は可能な場合もある.



Figure 3. Rotating Gantry irradiation room. Patients are handled with the robotic arm couch to the irradiation position precisely.

利用に関する詳細は筆者までお問合せ願いたい.

〈謝 辞〉

当センターの建設にあたり,さまざまな面でご支援 いただきました国立研究開発法人量子科学技術研究開 発機構の皆様に深く感謝いたします.また,建屋設計 を担当した株式会社日本設計,施工を担当した株式会 社竹中工務店,装置の設計製作を担当した東芝エネル ギーシステムズ株式会社,コミッショニングでご支援 いただいた株式会社ビードットメディカル,および各 関連会社の皆様に心より感謝申し上げます.

〈参考文献〉

 竹下英里,草野陽介,山田聰,中山優子,古川卓 司,水島康太,原洋介,早乙女直也,丹正亮平, 皿谷 有一, 野田 耕司, 放射線化学, 101 (2016) 23.

- 2) 想田 光, 岩井 岳夫, 金井 貴幸, 宮坂 友侑也, 佐藤 啓, 根本 建二, 上野 義之, 嘉山 孝正, 加速器, 17 (2020) 144.
- T. Furukawa, K. Noda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip., 565 (2006) 430.
- 4) Y. Iwata, T. Fujimoto, S. Matsuba, T. Fujita, S. Sato, T. Furukawa, Y. Hara, K. Mizushima, Y. Saraya, R. Tansho, N. Saotome, T. Shirai, K. Noda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip., 834 (2016) 71.
- S. Takayama, T. Yazawa, M. Asano, M. Misawa, Y. Nagamoto, S. Amano, T. Orikasa, Y. Hirata, T. Kanai, S. H. Lee, H. Souda, T. Iwai, IEEE Trans. Appl. Supercond., 32 (2022) 4401204.

海外レポー

オンタリオ工科大学での思い出

2021年9月から2022年2月末までカナダ,Ontario Tech University (オンタリオ工科大学)のGlenn Harvel 先生の研究室に博士研究員として約半年間滞在した. 原子炉デザインが専門のHarvel 先生の下,Small Modular Reactor (SMR)について炉熱の産業における熱プ ロセスへの応用利用についての研究調査を主のテーマ として取り組んだ.

従来の発電用原子炉より小型で安全性の高いタイ プであり、次世代原子炉のカテゴリの一つとして世界 中で注目されており、オンタリオ工科大学のすぐ近く にあるダーリントンに GE 日立製 SMR の建設が決定 されている。原子炉熱の応用利用の実績は、スイスの ベッナウ原子力発電所(稼働している世界最古の商用 炉)が地域電熱併供給を行っている。カザフスタンの アクタウ地域では高速炉からの熱を利用して淡水を製 造していた実績がある. 日本では日本原子力研究開発 機構が高温ガス炉からの 900 度以上の熱によってヨウ 素と硫黄を利用した水の熱化学分解による水素製造技 術(IS プロセス)の研究開発が進められている。日本 での SMR の需要はこういった応用利用にあると考え, 多種熱プロセスへの熱供給による経済性や環境性につ いて代替可能性を探ることなどは重要ではないかと考 える.



写真. トロント郊外の日本居酒屋風 バーにて研究室の院生と筆者(右下).

カナダへ行く際に最も心配であったのが新型コロナ ウイルス感染症であった.筆者の渡航日はちょうど東 京パラリンピックが終了した直後だったため,機内は カナダに帰国するオリンピックアスリートとマスコミ で満席だった.新型コロナウイルス感染症の影響で入 国制限の厳しい時期で,ワーキングホリデーのビザの 取得でもカナダからの正式なジョブオファーレターが 必要で,出国時に2回のワクチン接種済みであること (日本では職域接種の2回目が始まったころ),出国 48時間以内の PCR 検査陰性証明書を取得している必 要があった.カナダ入国後の隔離措置は緩和された直 後であったために,指定施設での隔離(宿泊代2000ド ル自腹)は回避することができた.



写真.フライドポテトにグレイビー ソースとチーズカードをかけたカナダ のファーストフード,"プーティン".

オンタリオ工科大学はオンタリオ州トロントから車 で40分ほどのオシャワ市にある.学生の授業は全て 遠隔授業だったため大学は終始閑散としていた.筆者 は特に制約を受けなかったため,毎日研究室,実験室 に行くことができた.大学院生の実験を手伝うことも 週に何回かあり,特に日本で取り組んでいるゲル線量 計の研究開発の経験が生きた場面も多かった.筆者と 年代の近い彼らとの交流は非常に良い刺激を受けた. 筆者の英語力不足からディスカッションの内容の理解

第114号 (2022)

海外レポー

に時間がかかり,自分の意見を逃してしまうことがよ くあったが,後から質問すると親切に教えてくれて, 非常に助かった.

 \vdash

本来1年間の予定だったのが、急遽母校に呼び戻さ れる形になり、結果半年間となった。日本帰国直後に 待機施設へ3日間滞在することになり、16時頃に成田 空港に到着したが待機施設(和光市)へ着いたときは 日付が変わっていた。廊下にも出ることは禁止されて いて、ある意味貴重な経験ができた。 最後になるが、コロナ禍の大変な時期だったにも関 わらず親切丁寧に指導いただいた Harvel 先生に感謝 し、研究室の院生の皆さんと共にカナダでの生活をサ ポートして頂いたことにお礼を申し上げる. Harvel 先 生とは今後も共同で研究をすることを約束した. この 機会と経験を大切に、今後の研究活動を行っていきた いと思う.

(福井工業大学 青木 祐太郎)

お 知 ら せ

IRaP2022 のご案内

14th Ionizing Radiation and Polymers symposium (IRaP2022)は、隔年で開催される放射線の係る産業 と学術、および、その交流を目的とした国際会議です。 1994年に初回がフランスで CEA の N. Betz 博士と A. Le Moël 博士を中心として開催されました。会議名に もある通り、高分子化合物を主な対象としている点と、 産業と学術の橋渡しを当初よりの目的としている点に 特徴があります。高分子化合物に対する放射線化学反 応の基礎過程から、放射線重合、放射線加工、放射線 照射装置等のセッションがあり、また、別の視点から は、化学、物理学、生物学、医学、ナノテク、宇宙にお ける応用等が含まれています。最新の研究開発成果、 情報交換の場としてご活用いただけますようご案内申 し上げます.

- 日時: 2022年9月26日(月)-9月29日(木)
- 開催地:オンライン開催
- •参加登録締切:2022年9月16日(金)
- 発表申込締切: 2022 年 8 月 26 日 (金)
- プロシーディングス投稿締切:
 2022 年 12 月 31 日(土)
 (Radiation Physics & Chemistry 誌 Special Issue)

• Website : https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/IRaP2020/index.html

(大阪大学産業科学研究所 吉田 陽一)



第116回日本放射線化学会理事会議事録

- 日時 令和4年4月6日(水)18:00-
- 場所 オンライン (Zoom)
- 出席者 中川 清子 (都産技研), 吉田 陽一 (阪大産研), 平出 哲也 (原子力機構), 前川 康成 (量研), 高 橋 憲司(金沢大工),浅井 圭介(東北大院工), 辻 正治 (九大),河内 宣之 (東工大院理工), 丑 田 公規(北里大理), 堀邊 英夫(大阪公立大), 室屋 裕佐 (阪大産研),田口光正 (量研),鷲尾 方一(早大理工学術院),小泉均(北大院工), 工藤 久明 (東大院工), 駒口 健治 (広大院工), 熊谷 純(名大),鈴木 信三(京産大理), 青木 昭 二 (イー・シー・イー),泉佳伸(福井大),林慎 一郎(広島国際大),山路稔(群馬大院工),岡 壽崇(原子力機構),廣木章博(量研),楊金峰 (阪大産研),山下 真一 (東大),池田 時浩 (理 研),山沖留美(大阪薬大),田川精一(阪大産 研),南波秀樹(量研),市川恒樹(北大院工), 越水 正典(静大電子研)

議題

- 前回(第115回理事会)議事録(案)(事務局)
 第115回理事会の議事録が確認された。
- 2. 令和3年度役員等名簿(事務局)
 - 令和3年度の新役員等名簿が承認された (事務局).事務局が静大電子研に移動する こととなった.
- 3. 令和3年度賛助会員名簿(事務局)
 - 令和3年度賛助会員名簿が紹介された.
- 4. 予算執行状況(事務局)
 - •予算執行状況が紹介された.
- 5. 入退会者一覧(事務局)
 - 入退会者一覧が示され、9名(正会員2,学 生会員7)の入会と6名(名誉会員1,終身 正会員1,正会員3,学生会員1)の退会が

報告された.学生会員1名の入会が承認さ れた.

- 6. 会員内訳(事務局)
 - 会員について, 会員内訳が報告された.
- 7. 編集委員会報告(平出副会長)
 - 編集委員会から113号は4月末発行予定と 報告があった。
- 8. 企画継承委員会報告(越水氏)
 - 企画継承委員会から、時期は未定であるものの座談会を実施予定である旨の報告があった。
- 9. 国際交流委員会報告(室屋氏)
 - 国際交流委員会から、現段階ではコロナ禍のため特段の活動を予定していない旨の報告があった。
- 10. 放射線化学討論会報告(越水氏)
 - 放射線化学討論会について、第65回放射線化学討論会は、9月10日-12日にハイブリッド開催を予定との報告があった。外部の有料会場を使用する際のキャンセル料への手当や、ハイブリッド開催で必要な機材の購入、あるいは対面での学会の若手への重要性について意見が出た。
- 11. 夏の学校(越水氏)
 - •夏の学校について,対面で実施することが 重要であり,2022年には対面実施ができそ うであれば実施する旨の報告があった.
- 12. 放射線化学賞について(市川氏)
 - 放射線化学賞について、2021年度放射線化
 学賞審査結果の報告があり、授賞がふさわ

しいという審査結果が承認され,3名の授 賞が決定した.

- 13. 大阪公立大の発足について(堀邊氏)
 - 4月から発足した大阪公立大についてのア ナウンスがあった。

14. 関連分野の国際会議について(吉田副会長)

今後予定されている,関連分野の国際会議
 についてのアナウンスがあった。

以上

本会記事

令和4年度役員等名簿(令和4年9月11日現在)

会長	中川 清子(都立産技研) サイエンス連合担当兼			
副会長	吉田 陽一(阪大産研)	国際会議推進担当		
	平出 哲也(原子力機構・東海)	編集委員会担当		
	前川 康成(量研・高崎)	応用研究推進担当		
	高橋 憲司(金沢大工))	研究推進担当		
	浅井 圭介(東北大院工)	事務局担当		
常任理事	奥村 康之(NHV コーポレーション)	↓ 正治 (九大)		
	河内 宣之(東工大院理工)	永石 降二(原子力機構・東海)		
	田 公規(北里大理)	真嶋 哲朗(阪大産研)		
	伊藤賢志(産総研)	堀邊 英夫(大阪公立大)		
	室屋 裕佐(阪大産研)	田口光正(量研・高崎)		
	▲▲▲ 「「」」(「」) 「「」」(「」」)(「」」)(「」) 「」」)(「」」)(「」			
	熊谷 純(名大)			
J	中村一降(東工大セラミック研)	竹中康之(北教大)		
	翁木 信三(京産大理)	駒口 健治 (広大院工)		
	関修平(京大院工)	斎藤恭一(早大理工総研)		
	林慎一郎(広島国際大)	青木昭二(イー・シー・イー)		
	田中真人(産総研)	泉佳伸(福井大)		
	岡 壽崇(原子力機構・東海)	山路稔(群馬大院工)		
	古澤 孝弘(阪大産研)	加藤 隆二(日本大)		
	越水 正典(静大電子研)	菊間博之(いいえんじ)		
	楊 金峰(阪大産研)	廣木 章博(量研・高崎)		
	間嶋 拓也(京大院工)	山下真一(東大院工)		
	山沖 留美(大阪薬大)	池田 時浩(理研)		
監事	勝村 庸介(原子力システム研究懇話会)	平岡 賢三(山梨大工)		
顧問	田川 精一(阪大産研)	籏野 嘉彦		
	市川 恒樹(北大院工)	南波 秀樹		
	小嶋 拓治(ビームオペレーション)	中川 和道(阪大産研)		
名誉会員				
編集委員会	委員長:田口 光正(量研・高崎)	山下 真一(東大院工)		
	主任:林 慎一郎(広島国際大)	伊藤 賢志(産総研)		
	熊谷 純(名大)	岡 壽崇(原子力機構・東海)		
	増田 明彦(産総研)	田中 真人(産総研)		
	神戸 正雄(阪大産研)	藤井 健太郎(量研・関西(仙台))		
	佐伯 誠一(量研・高崎)	宇部 道子(千代田テクノル)		
	樋川 智洋(原子力機構・東海)	竹内 夕桐子(ブリッジス)		
	加藤 昌弘(産総研)	青木 祐太郎(福井工大)		
企画継承委員会	委員長:越水 正典(静大電子研)	須郷 由実(量研・高崎)		
	駒口 健治(広大院工)	藤井 健太郎(量研・関西(仙台))		
	柴田 裕実(阪大産研)	室屋 裕佐(阪大産研)		
	中川 和道(阪大産研)			
国際交流委員会	委員長:室屋 裕佐(阪大産研)	泉 佳伸(福井大)		
	田口 光正(量研・高崎)	林 銘章(中国科技大)		
	楊 金峰(阪大産研)			
事務局	浅井 圭介(東北大院工)	越水 正典(静大電子研)		
本会記事

令和3年度会計決算報告書(令和4年8月31日現在)

収入の部

(単位:円)

項目	R3年度予算案	R3 年度決算	内容等
賛助会員 (14 社 24 口)	240,000	240,000	R3 年度契約数 24 口(14 社)
個人会員(168 名)			
正会員(152 名)	770.000	747,000	正会員 152 名(未納 27 名:累計 327,000 円)
学生会員(16 名)	13,500	16,500	学生会員 16 名(未納 6 名:累計 30,000 円)
雑収入(利息等)	5,000	106,321	著作権料 106,321 円
			受取利息(国際文献分5円,事務局分:2円)
積立基金からの繰り込み	-	-	
前年度繰越金	1,765,237	1,765,237	
合計	2,793,737	2,875,060	

支出の部

項目	R3 年度予算案	R3 年度決算	内容等
通信連絡費	20,000	1,110	レターパック
振込手数料	_	3,495	国際文献社分 165 円,事務局分 3,330 円
事務委託費			R3.6-8月分 87,520円
年間業務費	700,000	628,448	R3.9-11 月分 395,257 円
			R3.12-R4.2 月分 72,915 円
			R4.3-5月分72,756円
会議費	22,110	22,110	Zoom (Standard Pro プラン)1 年契約
放射線化学討論会援助	200,000	-	
先端放射線化学	100,000	-	
シンポジウム補助			
若手の会 夏の学校補助	70,000	-	R3 年度分 未執行
学会賞	100,000	-	
企画継承委員会経費	75,000	-	
国際交流委員会経費	75,000	-	
編集委員会経費	200,000	75,500	Dropbox 利用料金(49,500 円)
			J-Stage 搭載準備作業謝金(26,000 円)
日本放射線研究連合負担金	50,000	50,000	2021 年度会費:50,000 円
日本化学連合	10,000	10,000	2022 年度会費:10,000 円
化学系学協会 連絡会会費			
ホームページ運営費	60,000	5,808	ドメイン利用料金 1,848 円
			レンタルサーバー利用料金 3,960 円
予備費	200,000	-	
次年度繰越金	911,627	2,078,589	
合計	2,793,737	796,471	

本会記事

令和3年度入退会者一覧

入会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	紹介者
正会員	765	向井 中	奈良県警	堀邊 英夫
正会員	766	熊谷 嘉晃	東京農工大学	鵜飼 正敏
学生会員	767	小野 敬祐	東邦大学	池田 時浩
学生会員	768	坂口 周悟	京都大学	関 修平
学生会員	769	河田 実里	京都大学	関 修平
学生会員	770	信岡 正樹	京都大学	関 修平
学生会員	771	小野 源弥	大阪大学大学院	清野 智史
学生会員	772	細見 奎輔	名古屋大学	熊谷 純
学生会員	773	田牧 諒哉	大阪大学	神戸 正雄
学生会員	774	稲吉 琴子	東邦大学理学部量子エレクトロニクス教室	池田 時浩

退会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会日
終身正会員	181	新坂 恭士	金沢工業大学数理工教育研究センター	2022/2/8
正会員	233	玉田 正男	放射線利用振興協会	2021/10/24
正会員	254	藤乗 幸子	大阪大学産業科学研究所	2021/10/22
正会員	348	幕内 恵三		2021/10/21
正会員	443	小嶋 崇夫	大阪公立大学研究推進機構放射線研究センター	2022/7/14
正会員	463	伊藤 寿	公益財団法人環境科学技術研究所	2022/8/31
正会員	642	松本 加奈江	岩崎電気株式会社製造本部 光源開発部 開発課	2022/8/31
正会員	731	澤井 友次	一般社団法人放射線利用振興協会 東海事業所	2022/8/31
学生会員	757	小野 敬祐	東邦大学	2022/3/31
学生会員	761	小野 源弥	大阪大学大学院	2022/8/31
学生会員	762	細見 奎輔	名古屋大学	2022/8/31

住友電気工業(株) http://sumitomoelectric.com/jp

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

(株) イー・シー・イー http://www.ece.ebara.com

ヨシザワ LA(株) http://www.yoshizawa-la.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) ブリッジス http://bridges-jp.com

岩崎電気(株) http://www.iwasaki.co.jp

東邦金属(株) http://www.tohokinzoku.co.jp

(公社) 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://www.iieng.jp

放射線化学 第114号 〈	WEB 版〉
令和4年10月31日 発行所 日本放	卷 行 射 線 化 学 会
〒432-801 国立大学治 越水研究室 e-mail: offi TEL: 053-	1 静岡県浜松市中区城北 3-5-1 云人 静岡大学 電子工学研究所 至内 ce.jsrc@gmail.com 478-1329
編 集 委 員 編 集 委	長 平出 哲也 員 田口 光正
	青木 祐太郎 伊藤 賢志
	宇部 道子 岡 壽 崇
	加藤 昌弘 熊 谷 純
	神戸 正雄 佐伯 誠一
	竹内 夕桐子 田中 真人
	樋 川 智 洋 林 慎 一 郎
	藤井 健太郎 増田 明彦
	山下 真一
郵便振替口	1座 長野 00540-9-34599
発行人 中川 清	日本放射線化学会