

# 放射線化学

# 2023 No. 115

## RADIATION CHEMISTRY

### 日本放射線化学会

### JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

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

#### 〈巻頭言〉

新型コロナ流行以降の研究活動

#### 〈展望・解説〉

放射線治療「せめる/まもる」薬剤の探索；輪ゴム DNA の損傷評価

#### 〈とびっくす〉

生物と磁場とラジカル対機構

全フッ素化キュバンの電子捕捉

可視光を吸収する粉末酸硫化物光触媒における光キャリアダイナミクス

Structural investigation of radiation-grafted polymer electrolyte membrane by SANS partial scattering function analysis

#### 〈受賞記事〉

ウラン酸化物の放射線による溶解挙動の研究

超短硬 X 線レーザーによる貴ガスクラスタナーノプラズマの誕生と追跡

#### 〈放射線利用紹介〉

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのご紹介

#### 〈海外レポート〉

コロナ下での IAEA/CRP ミーティング参加報告

#### 〈ニュース〉

The 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2022) 参加報告

第 65 回放射線化学討論会参加報告

#### 〈本会記事〉

#### 〈賛助会員名簿〉





〈巻頭言〉

新型コロナ流行以降の研究活動…………… 藤塚 守 …… 1

〈展望・解説〉

放射線治療「せめる/まもる」薬剤の探索；輪ゴム DNA の損傷評価 …… 余語 克紀 …… 3

〈とびっくす〉

生物と磁場とラジカル対機構 …… ウッドワード ジョナサン, 池谷 阜 …… 11

全フッ素化キュバンの電子捕捉…………… 駒口 健治, 杵山 真史, 秋山 みどり, 岡添 隆 …… 25

可視光を吸収する粉末酸硫化物光触媒における光キャリアダイナミクス  
…………… 松崎 弘幸 …… 31

Structural investigation of radiation-grafted polymer electrolyte membrane by SANS partial scattering function analysis  
…………… 趙 躍, 吉村 公男, 廣木 章博, 前川 康成 …… 37

〈受賞記事〉

ウラン酸化物の放射線による溶解挙動の研究…………… 熊谷 友多 …… 43

超短硬 X 線レーザーによる貴ガスクラスターナノプラズマの誕生と追跡  
…………… 熊谷 嘉晃 …… 51

〈放射線利用紹介〉

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのご紹介…………… 妹尾 与志木 …… 59

〈海外レポート〉

コロナ下での IAEA/CRP ミーティング参加報告…………… 櫻井 庸明 …… 65

〈ニュース〉

The 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2022) 参加報告  
…………… 神戸 正雄 …… 67

第 65 回放射線化学討論会参加報告…………… 後藤 亜希 …… 69

〈本会記事〉

〈賛助会員名簿〉



**Houshasenkagaku (Radiation Chemistry)**  
(115)1–76(2023)

---

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry  
“Radiation Chemistry”  
No.115, April 2023

---

Preface

Research Life after the Outbreak of COVID-19 ····· Mamoru Fujitsuka ··· 1

Reviews

Plasmid DNA assay for studying radioprotector/radiosensitizer candidates  
······ Katsunori Yogo ··· 3

Topics

Biology, Magnetic Fields and the Radical Pair Mechanism  
······ Jonathan Woodward and Noboru Ikeya ··· 11

Electron trapping in perfluorocubane  
······ Kenji Komaguchi, Masafumi Sugiyama, Midori Akiyama and Takashi Okazoe ··· 25

Photocatalytic dynamics in a powdered visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst  
······ Hiroyuki Matsuzaki ··· 31

Structural investigation of radiation-grafted polymer electrolyte membrane by SANS partial scattering  
function analysis  
······ Yue Zhao, Kimio Yoshimura, Hiroki Akihiro and Yasunari Maekawa ··· 37

JSRC Awards

Radiation-Induced Dissolution of Uranium Oxide Materials in Water ····· Yuta Kumagai ··· 43

Following the birth of a nanoplasma created by an ultrashort hard-x-ray laser in noble-gas clusters  
······ Yoshiaki Kumagai ··· 51

Applications

Introduction of SAGA Light Source ····· Yoshiki Seno ··· 59

Overseas

A Report of Participation in a Technical Meeting of a IAEA Coordinated Research Project under  
COVID-19 Situation  
······ Tsuneaki Sakurai ··· 65

News

Report of the 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2022)  
······ Masao Gohdo ··· 67

Report on participation in the 65th Symposium on Radiation Chemistry ······ Aki Goto ··· 69

Announcements

List of Support Members

## 新型コロナウイルス流行以降の研究活動

大阪大学 産業科学研究所

藤塚 守\*



先週（2月中旬）、著者が所属する大学院の修士課程の発表会が対面で行われた。無事発表を終え、現在修士二年生は修士論文を作成する段階となり、指導する立場としてとりあえずホッとしているところである。

今回修士論文発表会に臨んだほとんどの学生は2021年4月に大学院に入学した学生である。2020年初頭から新型コロナが流行したことを考慮すると、彼らは大学四年次の研究室への配属以降ずっと新型コロナ流行下で研究活動をした学生ということになる。すなわちオンラインで授業や雑誌会・セミナーをこなし、また、研究活動も「密」を避けるための自宅待機に加え、感染や濃厚接触による登校停止や研究室の一時的な閉鎖などから、研究に従事する時間を確保することに苦心されたことと思う。学会発表も従来とは異なり、オンライン化により対面での発表経験が乏しかったことは否定できないのではないかと推測している。従ってあらゆる面で新型コロナウイルスの流行に影響を受けた世代ということになるかと思う。

このような状況下において、これらの学生に対し、先生方は従来に劣らない教育や研究指導を行うため多大な尽力をされてこられたと思う。私の所属している大学院においても、その時々々の情勢に応じ、授業や研究室活動の基準を柔軟に変更してきた。もはやあらゆる活動のオンライン化はすべての教員にとって必須の技術となっている。そのような努力もあり、冒頭の修士論文発表についていえば、新型コロナウイルスの流行の影響をもろに受けた学生諸君の発表であるが、過

去の修士論文発表に比肩するレベルに達していたと思う。卒業していく学生が、今後それぞれの分野において諸先輩に劣らず活躍してくれることを願うばかりである。

さて、現段階において第八波はほぼおさまり、現在は小康状態といったところだろうか。種々の活動に対する様々な制限は緩和されつつあり、マスク着用の要請もゆるくなるようである。授業や研究活動でも2023年度は対面での活動が増えるであろうし、多くの学会で対面での発表や懇親会などが以前のように行われるようだ。新型コロナの流行で途絶えがちであった他機関の研究者との往来も復活してきた。一介の研究者としては制限の緩和をうれしく思うとともに、コロナの影響で遅れている活動を取り戻したいと思っている。さて、ここ数年のコロナへの対策により、われわれはネットワークのメリットを大幅に生活・活動にとりこむこととなった。従来対面での開催が当たり前だった会議でも、オンラインで十分役割を果たせることをすべての人が体験した。ネットワークを介した情報共有、安全な大容量ファイルの送付は今となっては当たり前である。在宅勤務による通勤時間の削減および労働時間の効率的な利用や旅費の削減などもネットワーク利用の恩恵の例といえる。さらに海外の研究者のオンラインによる講演会や海外の大学生に対するオンライン授業などが容易になるなど、より活発な活用が増えてきており、もう以前の活動様式には戻れない面がある。その一方において、オンラインを多用することによりコミュニケーションが希薄とならないように心掛けなければならないとも常に感じている。真に新型コロナの流行が収まるかはわからないが、それにより得られた新たな活動方法をいかに活発な研究活動や生産性の向上につなげられるかが問われているのではないかと感じている。新型コロナウイルスの蔓延は間違いなく「禍」であったが「禍を転じて…」である。

Research Life after the Outbreak of COVID-19  
Mamoru FUJITSUKA\* (SANKEN, Osaka University),  
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1  
TEL: 06-6879-8495, FAX: 06-6879-8499,  
E-mail: fuji@sanken.osaka-u.ac.jp





## 放射線治療「せめる/まもる」薬剤の探索：輪ゴム DNA の損傷評価

名古屋大学大学院 医学系研究科総合保健学専攻 余語 克紀\*

Injuries of normal tissues following radiation treatment still prevents the delivery of optimal doses, which is detrimental to treatment outcomes. Radioprotectors for normal tissues and radiosensitizers for cancer targets with few side effects are useful for radiation therapy. It is well known that irradiation of tumors and normal tissue triggers DNA damage in the affected cells. Thus, we investigated whether the candidate reagents affect radiation-induced events at the DNA level, as an essential step for clinical applications. We selected plasmid DNA assays for fast screening radioprotector/radiosensitizer in vitro, as these assays are highly sensitive and allow easy detection of DNA damage. We focus on the effect of gold nanoparticles as a radiosensitizer and amino acids as a radioprotector.

**Keywords:** DNA damage, radioprotector, radiosensitizer, amino acids, nanoparticles

## 1 医学物理で「みる/せめる/まもる」

がんは身近な病気であり、いぜん手強い。現在、日本では2人に1人ががんに罹患し、3人に1人はがんで亡くなる。筆者も身近な人をがんで亡くした苦い経験を持ち、がん研究を始めるきっかけとなった。「がんで悲しい想いをする人をなくしたい」と考え、研究を進めている。がん治療は、高齢化が進むわが国にとって重要な課題である。がん治療の柱として、外科手術や化学療法（抗がん剤治療）と並んで、放射線治療がある。放射線治療の大きな特徴は、機能温存であり、

「見えないメス（放射線）で切らずに、元に戻す」ことが可能な点である。いわゆる高精度な放射線治療の発展にともない、理工系・技術系の専門知識を有した医学物理士が活躍する病院が増えている。筆者は、学部・修士では物理学（原子核物理実験）、博士では生物学（生物物理学）を中心に研究を行い、その経験をベースに医学物理士になった。筆者も医学物理士として、短いながらも臨床で働き、患者治療計画の作成や治療の品質保証に携わった経験を持つ。現在は、後進の医学物理士や診療放射線技師の養成に微力ながらも尽力するとともに、医学物理<sup>1)</sup>の専門家として研究を進めている。現在取り組んでいる主な研究課題は、物理学の専門性を活かした研究として、1) 放射線誘発の発光イメージングの研究（「みる」）、生物学の専門性を活かした研究として、2) 腫瘍の放射線増感作用剤の開発（「せめる」）、医学分野の研究として、3) 正常組織の放射線保護剤の開発（「まもる」）である。がん放射線治療分野で、「みる」「せめる」「まもる」の3つの方向からさまざまな先端的な研究を領域横断的に、積極的に推し進めたいと考えている。

本稿では、「せめる」「まもる」研究を中心に紹介させていただくが、少しだけ「みる」研究もご紹介したい。放射線でがんを治療する際は放射線を当てるべき腫瘍と避けるべき正常組織を区別して、腫瘍に線量を集中させることが治療成否のカギとなる。したがって、治療中の放射線が患者にどれだけ当たっているか、つまり照射線量の分布を可視化し、即時かつ高精度に確認する方法が有用である。そこで、通常は目に見えない放射線を見えるようにしたいと考え、線量分布の可視化にこだわり、見てわかりやすい・簡便・安全な放射線測定ツールの研究開発に取り組んできた<sup>2-7)</sup>。放射線誘発の発光；シンチレーション（蛍光）やチェレンコフ光を利用した。最近では、チェレンコフ光閾値以下でも水の発光が観察され興味深い。

筆者は、患者治療計画の作成や治療の品質保証に携わった経験から、放射線治療では、がん標的の治療効果と正常組織の障害との微妙なバランスを考え、処方線量のさじ加減がポイントであるとの認識にいたった

Plasmid DNA assay for studying radioprotector/radiosensitizer candidates

Katsunori Yogo\* (Nagoya University, Graduate School of Medicine, School of Health Sciences),

〒461-8673 愛知県名古屋市東区大幸南 1-1-20

TEL: 052-719-1103, FAX: 052-719-3172,

E-mail: yogo@met.nagoya-u.ac.jp

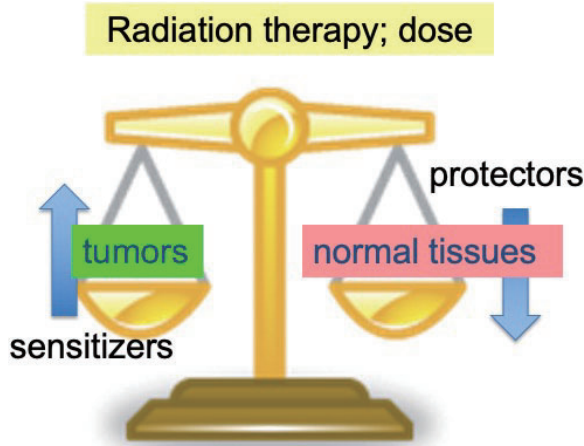


Figure 1. Radioprotectors for normal tissues and radiosensitizers for cancer targets in radiation therapy.

(Fig. 1). 処方線量や照射範囲を小さくするとがん再発のリスクが高まるし、処方線量や照射範囲を大きくすると正常組織の障害が生じる可能性が高まる。現状の放射線治療は、正常組織の耐用線量の上限まで放射線を照射している。高精度な放射線治療が進んだ現在も、腫瘍への投与線量は、いぜん正常組織の障害が制限となり、必ずしも十分な治療効果を得られない場合がある。したがって、もし正常組織の耐用線量を引き上げることができれば、処方する物理線量を上げることができる。また、相補する別の見方として、もしがんのみの放射線感受性を高めることができれば、同じ物理線量でも治療成績の向上を見込むことができる。正常組織の障害を軽減する薬剤として放射線保護剤、腫瘍の放射線感受性を上げる薬剤として放射線増感剤があれば有用であろう。

放射線でがん細胞が死滅するのは、放射線のもつ高いエネルギーががん細胞に吸収され、その結果、発生する活性酸素種 (ROS) によって DNA が損傷を受けることが引き金となる。したがって、がん細胞を効果的に死滅させるためには、放射線誘発の ROS の発生量を修飾可能な薬剤が有用と考えられる。照射技術の進展による物理的な線量の変調に加えて、線量を修飾する薬剤<sup>8)</sup>を併用し、化学的な ROS の“変調”を実現できれば、さらなる治療成績の向上を期待できる。

しかし、放射線生物学の長年の広範な研究にもかかわらず、臨床使用されている放射線保護剤や増感剤は、残念ながらほとんどない<sup>8,9)</sup>。筆者は医学物理士とし

て、放射線保護剤や放射線増感剤の研究が重要であると考え、特に ROS 生成量を修飾する薬剤候補の研究を進めてきた。放射線治療併用の薬剤の開発は長い道のりであり、何段階かの研究のステップを踏む必要がある。臨床試験 (ヒト) に向けて、動物実験や細胞実験での有効性の蓄積が必要となる。まず各種の放射線保護剤/増感剤の候補が、DNA レベルで放射線誘発のイベントに影響を与えるかどうかを明らかにすることは、臨床応用のための重要なステップとなる。DNA 実験は、細胞や動物実験よりも結果が早く得られ、候補薬剤のスクリーニングに適している。本稿では、放射線保護剤/増感剤候補を素早くスクリーニングする手法として、プラスミド DNA アッセイを概説する。また最近の筆者の研究成果を中心に、放射線増感剤としての金ナノ粒子、および放射線保護剤としてのアミノ酸類の可能性を紹介する。

## 2 放射線誘発の「輪ゴム」状 DNA の損傷評価

各種の放射線増感剤/防護剤の候補が、DNA レベルで放射線誘発のイベントに影響を与えるかどうかを明らかにすることは、臨床応用に向け重要なステップとなる。放射線誘発の DNA 損傷を *in vitro* で評価する方法として、プラスミド DNA アッセイが広く行われてきた<sup>10)</sup>。プラスミド DNA を利用するメリットは、DNA 損傷の検出感度が高く、DNA 電気泳動法という比較的簡単な方法で定量化できること、また結果が早く得られることが挙げられる。

プラスミド DNA は、小さなリング状の DNA (~数 kbp) であり、遺伝子組換え技術の中で遺伝子の運び手 (ベクター) として使われてきた。もとは原核生物 (大腸菌など) に寄生する外来の遺伝子である。筆者は、プラスミド DNA に対して、輪ゴムのイメージを持っている。大腸菌から取り出したプラスミド DNA は、輪ゴムがよじれたような超らせん状となっている (Fig. 2)。DNA は二重らせん構造であり、らせんは固有のピッチ (約 10 塩基対で 1 ターン) を持っている。それよりも多く巻かれたり/ほどかれたりすると、ひずみを解消するために「ねじれ」が生じ、超らせん状態 (supercoiled DNA) となる。

プラスミド DNA を、DNA 損傷評価の基質に用いるのは、放射線誘発の小さな傷 (リン酸骨格の切断) を大きな形の変化に増幅してくれるからである。プラスミド DNA に放射線を照射すると、切断なしの場合は超らせん状であるが、一本鎖切断 (SSB) によって開いた環状 (relaxed circular form) に変化する (Fig. 2)。

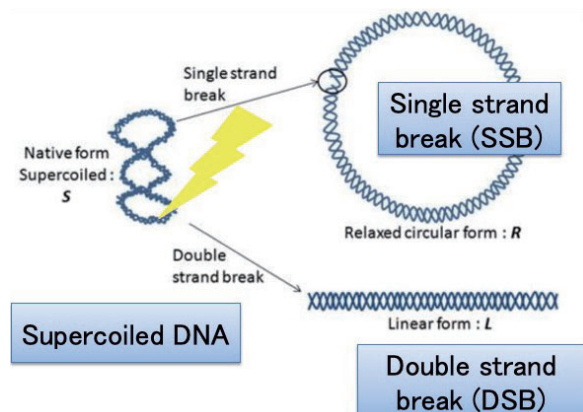


Figure 2. Form changes in plasmid DNA induced by radiation<sup>15)</sup>.

ちょうど、よじれた輪ゴムが開いて輪になるイメージである。さらに、二本鎖切断 (DSB) が生じると直線状 (linear form) になる。これらの形状の変化は大きく、DNA 電気泳動でそれぞれのバンド (超らせん状、環状、直線状) を分離し、定量できる。

DNA 損傷の検出感度は高く、たとえば pBR322 plasmid DNA の場合、約 4,000 bp の一箇所に生じた SSB、もしくは DSB を検出することができる。照射線量に対して、超らせん状 DNA の割合の変化、および直線状 DNA の割合の変化のグラフを作成し、それぞれの直線の傾きから、一本鎖損傷の生成量 (G 値) と二本鎖損傷に対する G 値を求める<sup>10)</sup>。

### 3 放射線増感剤の候補：金ナノ粒子

放射線に対する腫瘍の感受性を上げ、放射線治療効果を高める薬剤を放射線増感剤 (radio sensitizer) と呼ぶ。従来の抗がん剤や分子標的薬と放射線を併用した化学放射線療法もその一例である<sup>3)</sup>。その他の放射線増感剤は、DNA 修復、細胞周期チェックポイントを標的とするなど、さまざまなタイプがある<sup>3)</sup>。本稿では、筆者らが研究を進める金属ナノ粒子の放射線増感剤を取り上げる。

ナノテクノロジーの進展を背景に、金属ナノ粒子が放射線増感剤として注目されている<sup>11,12)</sup>。放射線によるがん細胞の死滅は、放射線のもつ高いエネルギーががん細胞に吸収され、その結果、発生する活性酸素種 (ROS) による DNA 損傷が引き金となる。したがって、がん細胞のみを死滅させるためには、がん細胞の局所に高いエネルギーを落とし、ROS 生成量を増すこ

とが重要になる。高原子番号の金属は放射線をよく吸収し、周囲にエネルギーを与えることが可能である。

すでに酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>)<sup>13)</sup> は、放射線治療併用のナノ薬剤として、臨床使用が 2019 年から欧州で始まっている。局所進行性の軟部肉腫に適用し、Phase III の多施設臨床試験を行った結果、完全奏功した例が見られた<sup>13)</sup>。またガドリニウム (Gd) ナノ粒子<sup>14)</sup>、プラチナ (Pt) ナノ粒子<sup>15)</sup> など、他のナノ粒子薬剤の放射線増感効果もプラスミド DNA アッセイを用いていくつか報告されている。酸化ハフニウムの臨床応用に触発され、さらに候補ナノ薬剤の研究報告が続くと考えられる。

筆者らは、原発巣を放射線の集中照射で制御し、同時に周囲の潜在的な転移巣は、その時発生する散乱線を積極的に利用する方法として金ナノ粒子の併用が有望であること考え研究を進めている。金ナノ粒子は、高線量率小線源治療の  $\gamma$  線 (<sup>192</sup>Ir 平均エネルギー 380 kV) と相互作用し、光電子や Auger 電子を発生させて線量増幅するとともに、活性酸素による間接効果の増強に寄与する。また生体毒性が低く、機能修飾によって腫瘍選択的に集積させて、腫瘍部位の放射線感受性を細胞レベルで高めることが可能となる。従来は、十分な治療効果の増強を得るのに、致死量に近い高濃度の金ナノ粒子を必要とするため、臨床応用には向かないと考えられていた。放射線によるがん細胞の死滅は、DNA 損傷が引き金になる。この問題を克服するため、筆者は、金ナノ粒子にプラス電荷を修飾し、DNA 指向性を持つ金ナノ粒子を開発した (Fig. 3; DNA 標的型 AuNP)。DNA 損傷に対する DNA 標的型金ナノ粒子の増強効果を調べたところ、従来より、200 倍–3,000 倍薄い濃度で十分な DNA 損傷の増強効果 (約 1.5 倍) を得られ、金ナノ粒子の用量を減らすという問題解決のための糸口を得た<sup>16)</sup>。

さらに大変興味深いことに、本来、物理的には効果が得られないはずの高エネルギー X 線 (MV) に対しても同様の増強効果が得られたので紹介する<sup>17)</sup>。

DNA 標的型金ナノ粒子 (+AuNP; 平均粒径 (1.4 ± 0.4) nm) に対して、MV X 線によって誘発されたプラスミド DNA 損傷の放射線増感の効果を調べ、負 (-) に帯電した AuNP (-AuNP; 平均粒径 (2.2 ± 0.5) nm) の効果と比較した (Fig. 3)。DNA 標的型金ナノ粒子は、少量 (64 ng/ml) でも高エネルギー X 線誘発の DNA 損傷 (一本鎖および二本鎖切断) に対して有意な増強効果を示した。線量増強をはかる尺度として、Dose enhancement factor (DEF) を、DNA 損傷 (薬剤あり) / DNA 損傷 (薬剤なし) の比として求めた。DNA

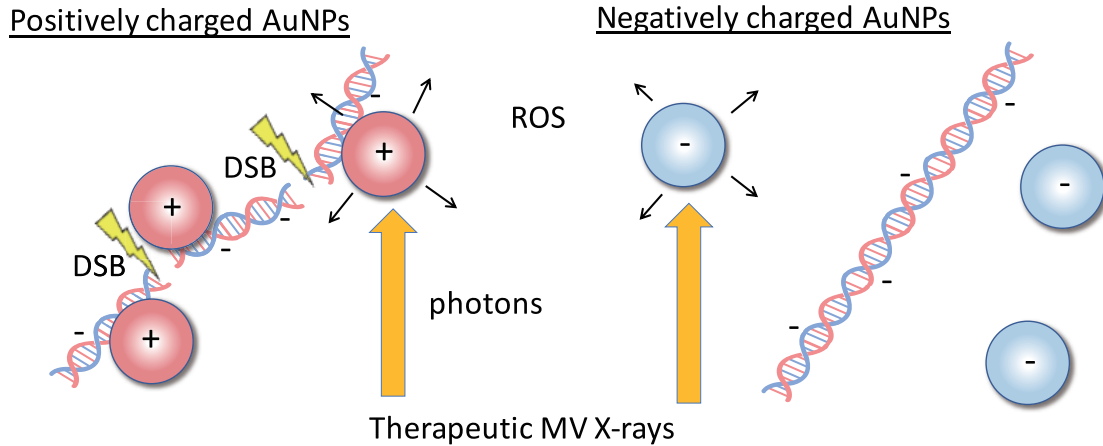


Figure 3. Illustrations of the dose-enhancement mechanism with low concentrations of positively charged gold nanoparticles (+AuNPs) via +AuNP–DNA binding or increasing the local concentration of +AuNPs around DNA.

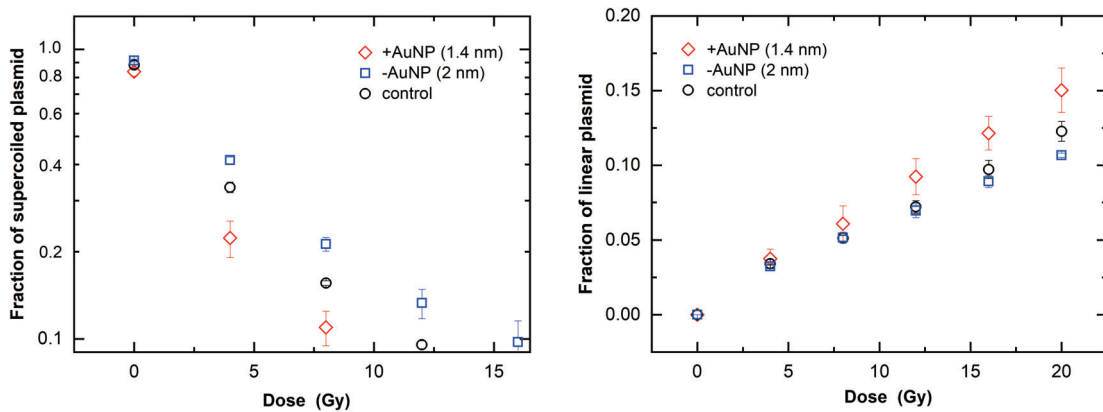


Figure 4. Damage of plasmid DNA irradiated in the presence of gold nanoparticles (AuNPs) as a function of radiation dose irradiated with MV X-rays. Panel A: Supercoiled plasmid fraction as a function of radiation dose. Panel B: Linear plasmid fraction as a function of radiation dose.

標的型金ナノ粒子 (+AuNP) の DEF は、一本鎖切断で  $1.4 \pm 0.2$ 、二本鎖切断で  $1.2 \pm 0.1$  であった (Fig. 4)。一方で、マイナスの金ナノ粒子も、高エネルギー X 線によって生じる活性酸素種 (ROS) は同様に生成していることがわかった。AuNP によって生成された ROS は、ROS 蛍光試薬で測定した。+AuNP がプラスミド DNA 損傷を増強する能力は、ROS 生成の増加によるものと考えられる。-AuNP は同レベルの ROS を生成したが、有意な DNA 損傷の増感を示さなかった。したがって、低濃度の +AuNP による線量増強は、+AuNP の DNA 結合によると考えられた (Fig. 3)。このことは、動的散乱法によって +AuNP の粒径測定を行い、

DNA 添加で粒径の増加が見られた結果からも支持される。低濃度の +AuNP は、-AuNP より強い放射線増感効果を示した。MV X 線と +AuNP を組み合わせることで、治療効果のさらなる改善が期待できる。

高エネルギー X 線 (MV) は現在の放射線治療の主流であり、本提案手法が多くのがん患者へ適応可能であることを示している。同時に、金ナノ粒子表面で活性酸素種 (ROS) が増幅されている (化学効果の) 可能性が示唆され、バルクとは異なる金のナノ粒子としての性質を新たに利用できる可能性があると考えている。今後、がん細胞特異的な +AuNP の開発など、表

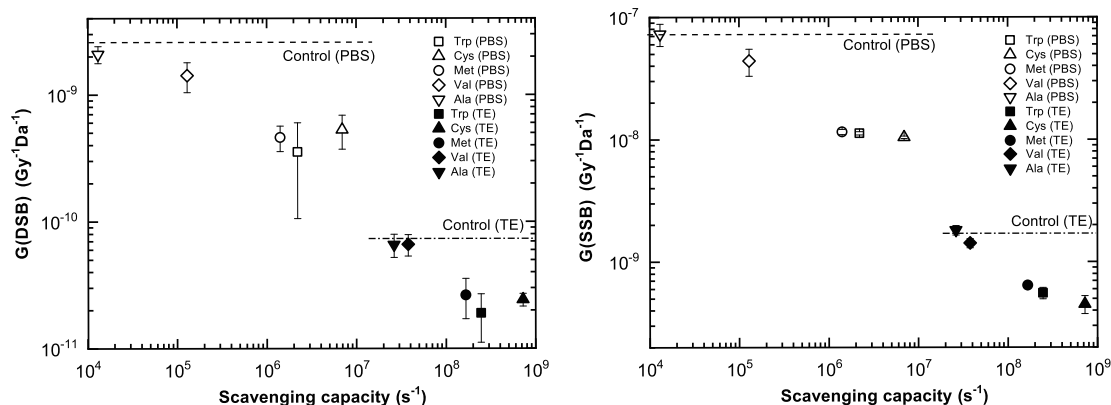


Figure 5. Scavenging capacity and G value of SSB/DSB yields for amino acids. Damage yields are plotted for PBS (open) and TE buffer (solid).

面修飾やドラックデリバリーの最適化により、放射線治療への幅広い応用が可能となると考えられる。今後は、細胞実験、動物実験などを通じてデータの蓄積や効果実証ができるように準備を進めている。また金以外のナノ粒子でも放射線治療併用のナノ薬剤の研究が進んでいるが、筆者らも、より効果の高い金属ナノ粒子の探索を行っている。

#### 4 放射線保護剤の候補：アミノ酸

放射線保護剤 (radioprotector) は、放射線から正常組織を保護する薬剤である<sup>18)</sup>。1948年にアミノ酸の一種、SH基を持つシステインの放射線保護効果が報告されている。しかし、保護効果に必要な量のシステインは、毒性を示し、吐き気や嘔吐の副作用を生じた。システイン以外に有望な保護剤がないか、米国陸軍によって、4,000以上の化合物の放射線保護効果が調べられ、アミフォスチンが有望であった。アミフォスチンはアミノ基を含み、SH基がリン酸で保護された構造を持つ。生体内では代謝され、脱リン酸化されるとSH基が露出する。アミフォスチンは、現在、米国のFDA (食品医薬品局) に承認された唯一の放射線保護剤である<sup>19)</sup>。しかし、その適用は、放射線治療時の口腔乾燥の予防に限られ、適用は広がっていない。放射線保護剤の一番の問題点は副作用と考えられる。副作用が少なく安全な放射線保護剤の開発が待たれる。

重粒子線治療は、頭頸部がんなどに集中して高い線量を投与できる優れたがん治療法である。しかし、唾液が出にくくなるなど辛い副作用が生じることがある。マウスにD体メチオニンを飲ませると、この副作

用が軽減<sup>20)</sup>されることがわかっているが、その効果を及ぼすメカニズムは不明である。特に生体内で多く使われるL体ではなく、D体のみが選択的に効果を発揮する作用機序の解明が、臨床応用に向け切望されている。筆者らは、こうした問題意識を持ち、重粒子線照射によって生じるDNA損傷に対して、D体メチオニンの保護効果を明らかにした<sup>21)</sup>。この研究では、重粒子線照射によって生じたDNA損傷をDNA電気泳動法で高感度に調べ、L体およびD体メチオニンによる保護効果の違いを調べた結果、DNA損傷に対してはL体およびD体メチオニンの保護効果に有意な違いはなく、DNAの保護は放射線によって生じるラジカルの消去作用によることがわかった。これにより、D体およびL体による効果の違いは、唾液腺の組織レベルの選択的動態により生じている可能性が示された。

筆者らは、さらに、重粒子線誘発のDNA損傷に対する保護効果を指標として、「D体メチオニン」以外にも有望なアミノ酸がないかどうか探索した<sup>22)</sup>。その結果、DNA損傷に対して、メチオニン以外の他の代表的なアミノ酸では、「システイン」と「トリプトファン」がメチオニンと同等かそれ以上の放射線保護効果を示し、有望な放射線保護剤の候補と考えられることがわかった (Fig. 5)。また重粒子線誘発のプラスミドDNA損傷の生成量は、アミノ酸のOHラジカルの消去能力の大きさに相関して減少した。したがって、重粒子線誘発のプラスミドDNA損傷に対するアミノ酸の保護効果が、OHラジカルの消去作用で説明できると考えられる。これらの、副作用が少なく安全な放射線保護剤の開発に関する成果は、特に抗がん剤と併用した化学放射線療法において障害が重篤になりやすいという

問題を解決することに寄与すると期待される。現在、放射線保護剤の有望な候補として、さらにアミノ酸誘導体などを探索している。

## 5 課題と展望

本稿では、がん放射線治療と併用する薬剤として、腫瘍の放射線増感作用剤（「せめる」）、正常組織の放射線保護剤（「まもる」）の開発の一端を紹介した。

まず候補薬剤が DNA レベルで放射線誘発の効果を修飾するか、スクリーニングする方法として、プラスミド DNA アッセイによる筆者の研究成果を中心に概説した。

輪ゴム状のプラスミド DNA を用いた DNA 損傷の検出は、容易な方法ながら高感度で、迅速に結果を得ることができる。筆者は、古典的でシンプルな方法ながらパワフルな方法と考えている。一方でいくつかの制限や課題がある。1) プラスミド DNA 濃度は、細胞核内の DNA 濃度よりも ~1,000 倍以上、薄い。放射線誘発の DNA 損傷は間接作用が主体となり、直接作用による DNA 損傷を評価する能力に限られる。2) SSB 検出と比較して DSB 検出に対する感度が低い。3) DNA のリン酸骨格の切断の評価に限られ、損傷の「質」の評価ができていない。生物学実験の手法は日進月歩で進歩しており、今後それらの手法を放射線生物学に取り入れたアップデートも、有用と考えられる。

放射線増感剤の候補として、金ナノ粒子を紹介した。物理的には、kV と MV X 線に対して、効果は 10 倍–100 倍程度異なってもよいはずと予想されるが、DNA 損傷は同程度であった。DNA レベルでは生物学的な効果は関係ないと考えられる。専門外ではあるが、化学的な効果、何かしら「律速」が関係しているのではないかと、筆者は考えている。放射線化学の研究から、放射線照射時に（金属）ナノ粒子表面でどのように活性酸素種（ROS）が生成/増幅されているのか、明らかにすることが有用ではないかと考えられる。これらの研究から、バルクとは異なる、金属のナノ粒子としての性質を新たに利用できる可能性があると考えている。また金以外にも、さらに効果の高いナノ粒子薬剤の共同開発を始めており、放射線ナノメディシンの創出を目指している。

放射線保護剤について、安全性の高いアミノ酸類の研究を紹介した。一方で、細胞は、約 1 M DMSO（ジメチルスルフォキシド）と同程度のラジカルスカベンジャー能を持ち、すでに守られているともいえる。1 M DMSO をプラスミド DNA アッセイに用いた場合、数

100 Gy 照射の損傷を完全に抑えることができる。有効な放射線保護剤の開発に向け、単に、安全かつ高濃度のスカベンジャー以外の、生物学的な効果上積みを持った候補薬剤が必要ではないかと考えている。また保護に対しても、ナノ粒子薬剤の研究を始めている。放射線保護剤は、放射線治療以外にも、宇宙旅行時代を見据えて、ますますニーズは高まっていくのではなかと考えている。

最後に、本稿では、基礎よりの DNA レベルでの研究を紹介した。臨床応用に向け、さらに細胞、動物実験、臨床試験と長い道のりがある。現在、細胞実験での効果検証を始めたところである。医理工連携が重要と言われているが、筆者も物理/生物/医学と渡ってきた経験を活かすべく、医学、理学、工学の各分野の専門家と出会い、共同研究者を少しずつ得て支援の輪が広がってきた。「がんで悲しい想いをする人をなくしたい」という夢へ向け、遅いながらも一步一步、研究を進めている。「みる」「せめる」「まもる」と一見バラバラに見えるそれぞれの研究も、一つに融合していきたいと目論んでいる。もし本稿をきっかけに、議論や共同研究など興味を持ってくださる先生がいらっしゃれば望外の喜びである。

## 〈謝 辞〉

研究の実施にあたり、以下の方々のお世話になりました。ご配慮、感謝申し上げます。

東海大学；村山 千恵子先生、量子科学技術研究開発機構；平山 亮一先生、下川 卓志先生、松本 謙一郎先生、中西 郁夫先生、北里大学；早川 和重先生、石山 博條先生、愛知県がんセンター病院；清水 秀年先生、北川 智基先生、産業技術総合研究所；三澤 雅樹先生、清水 森人先生、広島大学；保田 浩志先生、名古屋大学；高見 誠一先生、亀高 諭先生、古川 高子先生。

本報で紹介した研究の一部は、JSPS 科研費 25870707, 18K07679, 21K07699 による助成、および、放射線災害・医科学研究拠点（広島大学）による支援を受けて実施された。また、当該研究に関連した重粒子線実験は、量子科学技術研究開発機構 HIMAC 共同利用研究として行われた。ナノ粒子の研究成果は産総研一名大アライアンス事業、公益財団法人放射線影響協会の研究奨励助成、公益財団法人立松財団、公益財団法人愛知県がん研究振興会、および一般財団法人田中貴金属記念財団の助成、東海国立大学機構大学横断研究推進プロジェクト、NU 部局横断イノベーション創出プロジェクトによる支援を受けた。

## 〈参考文献〉

- 1) F. M. Khan, J. P. Gibbons, Khan's The Physics of Radiation Therapy, 5th ed., Lippincott Williams & Wilkins, 2014.
- 2) K. Yogo, Y. Tatsuno, H. Souda, A. Matsumura, M. Tsuneda, Y. Hirano, H. Ishiyama, A. Saito, S. Ozawa, Y. Nagata, T. Nakano, K. Hayakawa, T. Kanai, Radiat. Meas., 129 (2019) 106207.
- 3) K. Yogo, Y. Tatsuno, H. Souda, A. Matsumura, M. Tsuneda, Y. Hirano, H. Ishiyama, A. Saito, S. Ozawa, Y. Nagata, T. Nakano, K. Hayakawa, T. Kanai, Radiat. Meas., 133 (2020) 106299.
- 4) K. Yogo, A. Matsushita, Y. Tatsuno, T. Shimo, S. Hirota, M. Nozawa, S. Ozawa, H. Ishiyama, H. Yasuda, Y. Nagata, K. Hayakawa, Sci. Rep., 10 (2020) 3572.
- 5) K. Yogo, Y. Noguchi, K. Okudaira, M. Nozawa, H. Ishiyama, H. Yasuda, H. Okamoto, H. Oguchi, S. Yamamoto, Med. Phys., 48 (2020) 488.
- 6) K. Yogo, M. Tsuneda, R. Horita, H. Souda, A. Matsumura, H. Ishiyama, K. Hayakawa, T. Kanai, S. Yamamoto, J. Radiat. Res., 62 (2021) 825.
- 7) K. Yogo, Y. Tatsuno, T. Shimo, Y. Noguchi, K. Okudaira, M. Nozawa, H. Ishiyama, H. Yasuda, H. Oguchi, S. Yamamoto, J. Instrum., 17 (2022) T07001.
- 8) D. E. Citrin, Hematol. Oncol. Clin. North Am., 33 (2019) 1041.
- 9) D. Citrin, A. P. Cotrim, F. Hyodo, B. J. Baum, M. C. Krishna, J. B. Mitchell, Oncologist, 15 (2010) 360.
- 10) K. T. Butterworth, J. A. Wyer, M. Brennan-Fournet, C. J. Latimer, M. B. Shah, F. J. Currell, D. G. Hirst, Radiat. Res., 170 (2008) 381.
- 11) J. F. Hainfeld, F. A. Dilmanian, D. N. Slatkin, H. M. Smilowitz, J. Pharm. Pharmacol., 60 (2008) 977.
- 12) P. Retif, S. Pinel, M. Toussaint, C. Frochot, R. Chouikrat, T. Bastogne, M. Barberi-Heyob, Theranostics, 5 (2015) 1030.
- 13) S. Bonvalot, P. L. Rutkowski, J. Thariat, S. Carrère, A. Ducassou, M. P. Sunyach, P. Agoston, A. Hong, A. Mervoyer, M. Rastrelli, V. Moreno, R. K. Li, B. Tiangco, A. C. Herraiez, A. Gronchi, L. Mangel, T. Sy-Ortin, P. Hohenberger, T. de Baère, A. Le Cesne, Z. Papai, Lancet Oncol., 20 (2019) 1148.
- 14) T. Schlathölder, P. Eustache, E. Porcel, D. Salado, L. Stefancikova, O. Tillement, F. Lux, P. Mowat, A. K. Biegun, M. J. Goethem, H. Remita, S. Lacombe, Int. J. Nanomedicine, 11 (2016) 1549.
- 15) E. Porcel, O. Tillement, F. Lux, P. Mowat, N. Usami, K. Kobayashi, Y. Furusawa, C. Le Sech, S. Li, S. Lacombe, Nanomedicine, 10 (2014) 1601.
- 16) K. Yogo, M. Misawa, M. Shimizu, H. Shimizu, T. Kitagawa, R. Hirayama, H. Ishiyama, T. Furukawa, H. Yasuda, Int. J. Nanomedicine, 16 (2021) 359.
- 17) K. Yogo, M. Misawa, H. Shimizu, T. Kitagawa, R. Hirayama, H. Ishiyama, H. Yasuda, S. Kametaka, S. Takami, Nanomaterials, 12 (2022) 771.
- 18) E. J. Hall, A. J. Giaccia, Radiobiology for the Radiologist, 7th ed., Lippincott Williams & Wilkins, 2011.
- 19) M. King, S. Joseph, A. Albert, T. V. Thomas, M. R. Nittala, W. C. Woods, S. Vijayakumar, S. Packianathan, Oncology, 98 (2020) 61.
- 20) A. P. Cotrim, M. Yoshikawa, A. N. Sunshine, C. Zheng, A. L. Sowers, A. D. Thetford, J. A. Cook, J. B. Mitchell, B. J. Baum, Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 83 (2012) 1284.
- 21) K. Yogo, C. Murayama, Y. Fujisawa, T. Maeyama, R. Hirayama, Y. Ogawa, K. Matsumoto, I. Nakanishi, H. Yasuda, H. Ishiyama, K. Hayakawa, Radiat. Res., 193 (2020) 513.
- 22) K. Yogo, C. Murayama, R. Hirayama, K. Matsumoto, I. Nakanishi, H. Ishiyama, H. Yasuda, Radiat. Res., 196 (2021) 197.

## 〈著者略歴〉

余語 克紀：2009年3月早稲田大学理工学研究科生命理工学専攻博士後期課程修了，博士（理学），医学物理士，2009年学習院大学理学部非常勤講師，2010年東海大学医学部研究員，2012年北里大学大学院医療系研究科特任助教/特任講師，2017年広島がん高精度放射線治療センター医学物理士，2018年4月名古屋大学大学院医学系研究科助教。専門：医学物理，放射線生物，生物物理。





## 生物と磁場とラジカル対機構

東京大学 ウッドワード ジョナサン\*, 池谷 阜

Can biology be influenced by magnetic fields, including those as weak as the Earth's? The answer appears to be yes and the mechanism allowing it is a remarkable mixture of quantum mechanics and chemical kinetics. In this article we introduce the fundamental ideas behind the underlying interaction mechanism, trace the path from its origins in chemistry to its current popularity as an example of quantum biology, highlight some of the pitfalls and missteps along the way and look to future experiments which may demonstrate beyond doubt its role in phenomena such as the magnetic compass ability of animals and beyond.

**Keywords:** magnetic field effects, radical pair mechanism, spin chemistry, cryptochromes, quantum biology

## 1 はじめに

ロードストーン (天然磁石) の発見以来, 人類は磁気の魔術的な性質に興味を惹かれ, 目にみえない磁気が人体に何らかの影響を与えるのではないかと考えを巡らせてきた. しかし, 現代物理学の時代に入ると, この考えは根本的に否定された. 磁場と体内の磁性種 (不対電子) との相互作用エネルギーが熱エネルギー  $kT$  に比べて極めて小さいからである.

ところが1970年代, 電子常磁性共鳴 (EPR) や核磁気共鳴 (NMR) の実験での異常な線強度の観測<sup>1,2)</sup> をきっかけに, 新しい化学反応機構が提唱され, 磁場が化学反応の速度や取量に影響を与えることが予測された. この機構はラジカル対機構 (Radical Pair Mechanism, RPM)<sup>3)</sup> と呼ばれ, 2つのフリーラジカルの (不対) 電子スピンの相関状態にある, いわゆるラジカル対 (Radical Pair, RP) に基づく化学反応機構である. 提

唱後まもなく, 化学反応における磁場効果 (Magnetic Field Effect, MFE) の最初の実験観測が報告され<sup>4,5)</sup>, この観測は電子スピンの化学反応に与える影響を研究する「スピン化学」という学問分野の誕生につながった.

その後, 数十年にわたって RP 反応の MFE が幅広い範囲で研究され, RPM の詳細と関連するさまざまな反応が報告された. 最初の MFE が観測された同時期に, 疫学研究で小児白血病と環境電磁場の関連性が浮上した<sup>6)</sup>. また, これとは独立して, 行動生物学研究で渡り鳥が地磁気を感じて方向情報を抽出することが示唆された<sup>7)</sup>. これら2つの現象において, RPM は根底にある相互作用メカニズムとして提案されたが<sup>8)</sup>, 数十年の間, 科学者の多数派にあまり真剣に受け止められなかった. しかし, ごく最近, 生物に対する微弱な磁場の影響 (特に, 渡り鳥の磁気受容) が認められ始め, 生物学における RPM の重要性に多くの注目が集まっている. これは, 急速に発展している量子生物学という分野で, 古典力学的な領域では不可能な生物学的機能を可能にする量子力学的な現象の代表例の1つとして考えられている<sup>9)</sup>.

本稿では, RPM の理論を紹介し, 生物学的プロセスとの関連性について, 歴史的な観点と将来的な見通しの両方を議論する. RPM が提唱されて以来, RP に基づく反応の普遍性が徐々に明らかになり, 現在では RPM は生物が非常に弱い磁場でさえも影響を受ける可能性を支持する最も説得力のある理論として確立している.

## 2 ラジカル対機構 (RPM) 概説

スピン化学の初期には, 化学反応における MFE の研究は, パルスラジオリシス<sup>10)</sup> や光化学反応<sup>11)</sup> によって生成されるラジカル対 (RP) が大半を占めていた. 前者では, 放射線によって溶媒中に電子と正孔が発生し, 選択された溶質分子に捕獲されてラジカルイオン対が生成する (Fig. 1a). 後者では, 光励起された分子がホモリティック開裂や電子移動によってフリーラジカルのペアを生成する (Fig. 1b). 後者の基本原理は,

Biology, Magnetic Fields and the Radical Pair Mechanism  
Jonathan WOODWARD\* and Noboru IKEYA (*The University of Tokyo*),

〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

TEL: 03-5465-7738, E-mail: jrwoodward@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

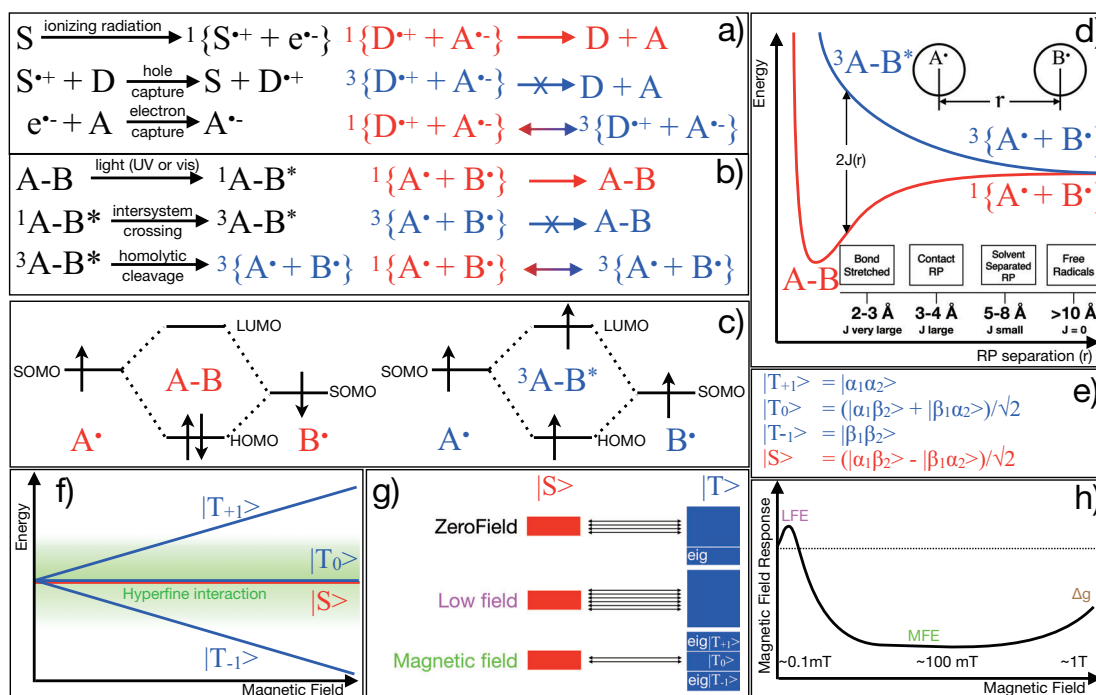


Figure 1. a) Generation, spin-state evolution and reaction of singlet born radical ion pairs by electron and hole capture after irradiation with ionizing radiation. b) Generation, spin-state evolution and reaction of triplet born RPs by homolytic cleavage after molecular photoexcitation and intersystem crossing. c) Energy diagram illustrating bond formation from a singlet RP and high energy excited state formation from a triplet RP. d) The dependence of triplet and singlet state energies with RP separation due to the electron exchange interaction. e) Description of RP spin states in terms of the spin states of the individual electrons. f) Change in energy of RP spin states in a magnetic field due to the anomalous electron Zeeman effect. The green shaded area represents the magnitude of hyperfine couplings. g) Differences in STSSM in different field strengths. Triplet eigenstates cannot undergo STSSM and the triplet state compositions vary at different applied magnetic field strengths. h) Overview of the magnetic field response of RP reactions in different field magnitudes.

フリーラジカルが基底状態の中性分子から生成する場合、前駆体は電子を偶数個持つため、フリーラジカルがペアの状態で生成される仕組みである。この過渡的なRPの生成にはエネルギーが必要であり、多くの場合、光エネルギーで供給される（熱や電気化学的な生成も可能）。いったんフリーラジカルが生成されると、その反応には活性化エネルギー障壁がないため、通常なら拡散律速反応速度で互いに反応する。しかし、このような反応速度を測定すると、拡散律速反応の限界値で計算された速度より4倍も遅くなる。この理由は、フリーラジカル同士が反応するとき、電子スピンの反平行（一重項状態）の場合のみ、2つの不對電子が同じ分子軌道に入り基底状態の一重項分子を形成できるというパウリ原理が働くためである (Fig. 1c)。こ

のスピンの選択的反応の原理は、RP反応におけるMFEを支える2つの基本概念のうちの1つである。

パウリ原理により、RPの反応性はRPの電子スピンの総和で決まる。RPの全電子スピン角運動量は0か1であり、それぞれ一重項 (Singlet) 状態および三重項 (Triplet) 状態と呼ばれる。RPは通常、純粋な一重項または三重項状態で形成されるが、一般にこれらの状態はスピンハミルトニアン固有状態 (eigenstate, eig.) ではなく、2つのラジカルにおける局所場の違いによってコヒーレントな相互変換を起こし始める。局所場の違いは、異なるラジカルの局所的な電子環境（電子のg値に反映される）の違いや、各ラジカル内のスピン活性核近傍と不對電子の超微細結合によって生じる。この一重項-三重項スピン状態混合 (Singlet-Triplet

Spin State Mixing, STSSM) は、ラジカルが空間的に十分に離れていて、ラジカル間の電子-電子交換相互作用 ( $2J(r)$ ) のエネルギーが磁気相互作用の大きさに比べて無視できる大きさになったとき (通常、およそ  $10 \text{ \AA}$  以上の分離の場合) のみ起こる (Fig. 1d)。したがって、空間的に分離した RP は一重項状態と三重項状態の間で振動し、その後の反応性はスピン状態 (遭遇時または電子移動時) に依存する。磁場をかけると、STSSM の範囲と効率が変化し、スピン選択的な反応ステップを経て、反応速度や場合によっては収量が変わる。この磁場に依存する STSSM が、RP 反応における MFE を支える 2 つめの基本概念である。

ここで、Fig. 1e に RP の 4 つの可能なスピン状態を示す。3 つの三重項 ( $T_{+1}, T_0, T_{-1}$ ) 状態と 1 つの一重項 (S) 状態は、測定可能な電子のスピン状態である  $\alpha$  (スピニアップ,  $m_s = +\frac{1}{2}$ ) と  $\beta$  (スピンドアウン,  $m_s = -\frac{1}{2}$ ) で表示される。外部磁場の印加は、その強度によって RP 反応に異なる影響を与える。ゼロ磁場では、RP の三重項状態 (特定の核スピン配置) の一部は、固有状態であるため一重項状態への相互変換を起こさない<sup>12)</sup>。非常に弱い磁場が存在する場合、これらの状態も固有状態でなくなるため、STSSM の範囲が広がり、反応に影響を及ぼす (地磁気と同じ磁場の影響が実験的に観測されている<sup>13)</sup>)。これは低磁場効果 (Low Field Effect, LFE) と呼ばれる<sup>14)</sup>。磁場を大きくすると、異常電子ゼーマン相互作用により、 $T_{+1}$  状態のエネルギーが増加し、 $T_{-1}$  状態のエネルギーが減少する (Fig. 1f)。この  $T_{\pm 1}$  状態と  $S, T_0$  状態のエネルギー分離がラジカルの超微細結合の大きさを超えると、 $T_{\pm 1}$  状態が再び有効な固有状態となり、 $T_{\pm 1} - S$  混合と  $T_{\pm 1} - T_0$  混合が停止する。これが一般に MFE と呼ばれる。さらに磁場を大きくすると、2 つのラジカルの  $g$  値の違いによる局所磁場の違いから、再び  $S - T_0$  混合率が上昇し ( $\Delta g$  機構と呼ばれる)、高磁場では MFE が逆転することがある。Figure 1g および 1h に、上記の議論をまとめた、異なる磁場強度下での STSSM の違いと磁場応答性の違いをそれぞれ示す。

STSSM の時間スケールは、ラジカルの超微細結合の大きさに依存し、一般的な有機ラジカルの RP では数  $10$  ナノ秒から数  $100$  ナノ秒のオーダーである。したがって、反応が磁場応答を示すためには、RP は少なくともこの時間オーダーで STSSM を起こすのに十分に分離した状態を保たなければならない。ただし、RP を形成するパートナー分子は、再遭遇や電子移動 (スピン選択的反應) の可能性を保つために十分に接近している必要もある。これらはいくつかの方法で達

成することができる。公表された例には、2 つのラジカルを (分離したピラジカルとして) つなぎ合わせる方法、粘性溶媒を使用して溶液中のケージ効果を利用する方法、ラジカルイオン対の場合には溶媒の誘電率を利用したラジカル間のクーロン引力を制御する方法、ミセル、ベシクルなどの拘束性の高い反応環境を使用してマイクロリアクターを直接構築する方法などがある<sup>15, 16)</sup>。

コヒーレントな量子力学的過程では、環境とのランダムな相互作用によってデコヒーレンスが生じる場合がある。これは磁気共鳴の用語でいうところのインコヒーレントな電子スピン緩和として知られており、RP のコヒーレントな STSSM から生じる MFE を消滅させる可能性がある。しかし、多くの量子現象と異なり、電子スピンや核スピンは環境との結合が非常に弱いので、このような緩和過程は電子スピンではマイクロ秒、核スピンではミリ秒から数秒の時間スケールで起こる。したがって、RP の寿命が数  $100$  ナノ秒から数マイクロ秒のオーダーであるときに、RP からの最適な MFE が得られることが多い。これは、上述した方法で容易に実現される。

まとめると、過渡的な RP の生成とその後の反応によって、化学反応の速度と収率に測定可能な変化をもたらすことがある。RPM は、熱エネルギーに比べて磁場の相互作用エネルギーが小さいという物理学者の反論を回避することができる。なぜなら、磁場中の電子のエネルギー差が、平衡状態や活性化エネルギーの変化を引き起こすわけではないからである。実際、分離した 2 つのラジカルのエネルギーは磁場によって無視できる程度しか変化しないが、その後の生成物のエネルギーは電子交換相互作用を介して現れるパウリ原理によって著しく変化する。これは電子スピンの量子力学的性質と結果が原因であり、熱力学的な現象ではない。

### 3 生物学関連の磁場効果 (MFE) 研究史

1980 年代から 1990 年代、生物学的に関連した反応において RP の磁場効果を観察したり応用したりする試みが数多く行われた。この年代では、光合成反応中心の研究が盛んに行われ、RP の電子スピン効果を応用した反応中心のメカニズムに関する新しい知見も報告された<sup>17)</sup>。たとえば、天然光合成反応中心は磁場効果を示さないが、順方向電子伝達 (forward electron transfer) を人工的にブロッキングすることで RP の磁場効果を観測できる。したがって、この RP のスピン

ダイナミクスから、光合成反応中心の機能とメカニズムに関する有用な情報を抽出できる。

生物学において、過渡的な RP の生成と反応を期待する最も自然な場所は、おそらく酸化還元酵素である。実際、この時期の研究は、非修飾酵素に関する MFE に焦点を当てたものであった。初期の代表的な観察は、西洋ワサビペルオキシダーゼ (Horseradish Peroxidase)<sup>18)</sup> とエタノールアミンアンモニアラーゼ (Ethanalamine Ammonia Lyase)<sup>19)</sup> で行われた。しかし、これらの研究は、独立した実験によって再現性がないことが証明された<sup>20)</sup>。ATP 合成酵素<sup>21)</sup> や、最近では DNA 合成<sup>23)</sup> に対する MFE や磁気同位体効果 (Magnetic Isotope Effects) も発表されており、また報告された効果のいくつかを再現する試みも発表されている<sup>25)</sup>。さらに最近では、一般的に酸化還元酵素における磁気感受性のある RP が存在する可能性は低いと主張されており<sup>26)</sup>、生化学反応における磁場感受性の可能性について議論した総説がある<sup>27)</sup>。

2000 年に Schulten らによって、鳥類の磁気コンパスにおける磁気感受性の高い RP の役割について説得力のあるモデルが発表されると、生物学的な磁場感受性反応の関心は大きく変化した<sup>26)</sup>。同様の提案<sup>8)</sup> は、1978 年にも、Schulten らによってなされたがほとんど無視された。それまでの間に、鳥の磁気コンパスが、短波長 (青と緑) の光の存在下でのみ機能し、長波長 (赤) の光では機能しない傾斜コンパスであることが実証されていた。そして、この事実は、従来の磁鉄鉱粒子 (マグネタイト) によるメカニズムでは説明がつかないが、光化学的に生成された RP のモデルに非常に適していた。Schulten らの新しい論文<sup>26)</sup> は、生物学者を直接のターゲットとしており、光生成 RP を有する可能性がある候補分子として、当時発見されたクリプトクロム (*Cryptochrome*) を提案した。それ以降、鳥とショウジョウバエ (*Drosophila*) を中心に、クリプトクロム内の磁気感受性 RP に関する理論的・実験的研究と異なる種の動物実験が広範囲に行われた。鳥類の磁気コンパス機能の RP の役割に関する状況証拠の中で、最も重要なものの 1 つは、高周波電磁波を用いた磁気コンパス能力の妨害観察である<sup>27)</sup>。高周波電磁波は、静磁場の非存在下<sup>28)</sup> と存在下<sup>29)</sup> の両方で RP 反応に影響を与えることが実証されており、RP が関与する磁気分光学的情報を得るために使用することができる<sup>30)</sup>。観察された鳥類への高周波の影響を説明する他のメカニズムは現在存在しない。クリプトクロムを用いた RP モデルの詳細については、次節で紹介する。

RPM が端緒となった生物学関連の研究とは別に、生

体系での磁場応答性を調査した研究が数百と報告されている。これらの研究はさまざまな強度や変調周波数の磁場で調査され、研究の多くは地磁気に近い強度の磁場や地磁気を打ち消した (たまた、微弱磁場 (Hypomagnetic Field, HMF) と呼ばれる) 実験で行われている。最近の総説<sup>31)</sup> では、これらの研究の大部分は RPM の枠組みで説明できる可能性があるとして取り上げている。なかでも重要なのは、機能している生体系で、多岐にわたる重要な生物学的応答でシグナル伝達の担い手になる活性酸素種 (reactive oxygen species, ROS) に対する弱磁場の影響を調査する研究である<sup>32)</sup>。RPM は報告された ROS の磁場応答性を説明する物理学的なメカニズムであると有力視され<sup>31)</sup>、RPM と一致する明確な ROS 生成の磁場依存性を示す研究も最近報告されている<sup>33)</sup>。磁場が ROS への応答性に与える影響に焦点を当てた研究では、さまざまな生化学反応系で評価系や分析法が異なり、また大きく異なる実験手法が用いられるため、直接比較することが困難である。そのため、観察結果の矛盾が度々報告されている<sup>32)</sup>。機能している生体系で堅牢な MFE 測定を行う際の問題点は後節でいくつかあげるが、これらの問題は ROS の研究にも頻繁に現れる。しかし、RP 反応は多くの異なる反応過程で ROS の生成につながり、その効果は RP の初期スピン多重度と詳細な反応メカニズムによって大きく異なる可能性がある。したがって、異なるプロセスにおける反応メカニズムの詳細が明らかになれば、RPM は報告されている多様な観測結果を矛盾なく説明できる可能性がある。

生体系における RP の MFE を示唆する他の研究例として、ホタル生物発光のルシフェラーゼ<sup>34)</sup> と脂質過酸化<sup>35)</sup> における MFE が報告されている。

#### 4 クリプトクロムとフラビン補酵素の MFE

生物学における RP に基づく MFE への最近の関心の多くはクリプトクロム仮説が発端であり<sup>26)</sup>、この仮説モデルを論じた優れた総説を利用されたい<sup>34,37)</sup>。クリプトクロムは青色光受容タンパク質で、植物と動物 (ヒトを含む) の両方に存在し、概日リズムを維持・制御するシステムにおいて重要であることが知られている<sup>38)</sup>。クリプトクロムはフラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) 補酵素が青色光を吸収すると、光誘起電子移動により RP を形成する。実際、数多くの MFE が報告されている<sup>31)</sup>。

青色光を吸収する FAD 補酵素とその他のフラビン補酵素 (特にフラビンモノヌクレオチド (FMN)) は、

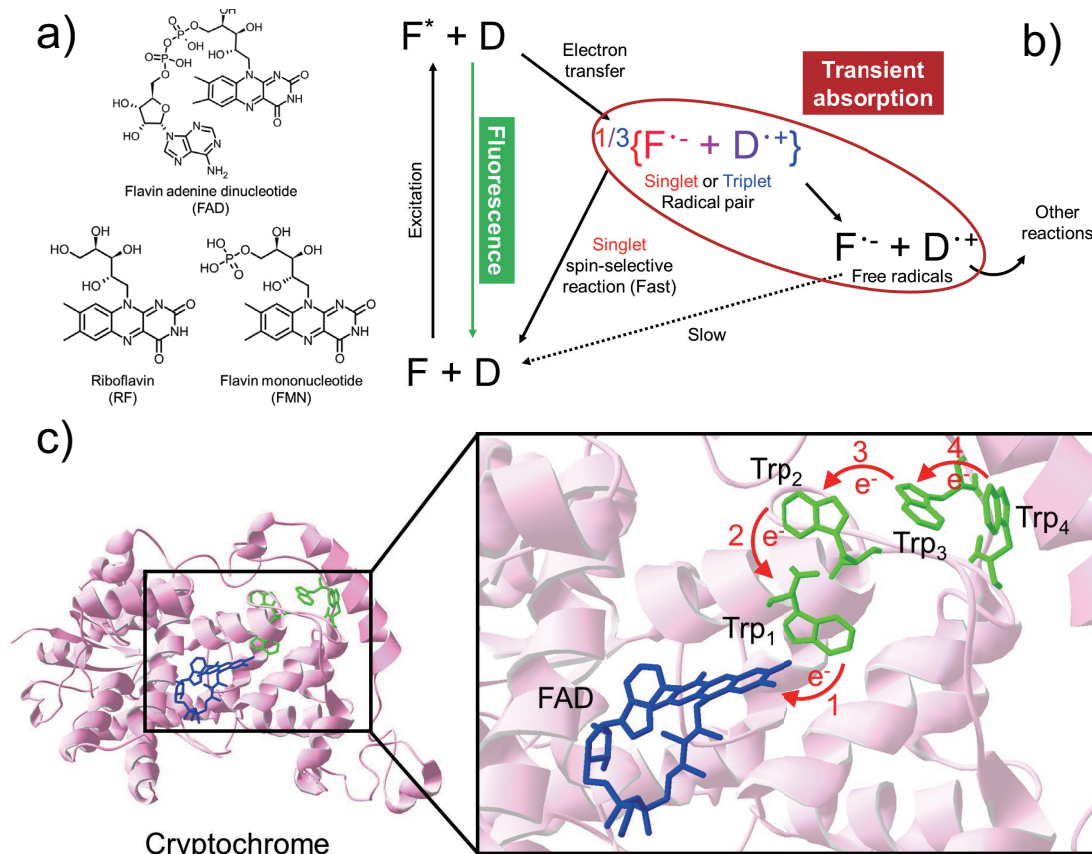


Figure 2. a) Common flavin molecules in biology. b) A simplified general scheme for flavin photochemistry. RPs are generated by electron transfer from a donor (D) to the photoexcited flavin ( $F^*$ ) and reaction takes place selectively from the singlet RP. Both fluorescence and transient absorption can be used to monitor the reaction and its magnetic field sensitivity. c) The electron transfer chain along 4 tryptophan residues in CRY4 results in a well-separated RP.

生物学においてフラビタンパク質に広範囲にわたって存在する (Fig. 2a). 酸性水溶液中の FAD 単体は、アデニン部分からフラビン部分への電子移動により分子内 RP を形成することで、明確な磁場感受性光化学反応を示す<sup>39,40</sup>。一方、FMN、およびリボフラビン (RF) のような他のフラビン補酵素は、適切な電子供与体の存在下で分子間 RP を形成し磁場感受性光化学反応を示す。適切な生物学的電子供与体としては、トリプトファン、およびチロシンアミノ酸残基が挙げられる<sup>41</sup>。Figure 2b に簡略化した一般的なフラビンの RP 反応図を示す。

クリプトクロムの光化学は、多くの植物や動物のさまざまなタイプのクリプトクロムについて *in vitro* で研究されている<sup>42</sup>。現在、CRY4 は渡り鳥の網膜細胞で観察され、渡りの季節に CRY4 の発現が増加するパターンから、渡り鳥の磁気受容の有力候補と考えられ

ている<sup>43</sup>。また、ショウジョウバエ (*Drosophila*) では CRY1 が関与しており、最近の研究では、タンパク質の C 末端だけが生物学的な磁場応答に必要であり、広く受け入れられている結合型 FAD およびトリプトファン鎖が、磁場感受性に必要ない可能性が示唆されている<sup>44,45</sup>。クリプトクロムはどのようにして磁場感受性の高い RP の生成と維持を満たすのだろうか？ その鍵は、光励起された FAD に連鎖的な電子伝達をする、タンパク質中の 3 つまたは 4 つ (クリプトクロムの種類によって異なる) の保存されたトリプトファン残基の鎖にある (Fig. 2c)。これにより、RP 間を 10 Å–25 Å の距離に効果的に分離でき、効率的な STSSM を起こすバランスを保ち、トリプトファン鎖を介した一重項スピン状態選択的な逆反応を可能にする。

動物の磁気受容におけるクリプトクロムの正確な役

割については、まだ多くの疑問が残っている。特に、正常に機能する細胞環境内でクリプトクロムの光化学反応サイクルがどのように進行するのか直接観測した例はまだ存在しない。それ故に、このような観察を可能にする顕微鏡イメージング技術の開発が進められている。

実際の機能している生体系で堅牢な MFE 測定を行う上での最大の問題点は、たいていの MFE は小さいため、生物実験での典型的な評価系の感度が同程度かそれ以下になることである。また、温度や光強度の微小な変化など、他のパラメータを磁場あり・なしの測定条件間で一定に保つためには、非常に精密な実験設計が必要なことである。さらに、問題をより深刻にしているのは、現代科学では再現性よりも新規性を重視することが多く、再現性のある研究はごくわずしか発表されないため、どの研究が信頼できるのか確信が持てないという問題もある。特に、適切な盲検化したプロトコルで調査されていない実験結果が報告される場合には、この問題がさらに深刻化する。弊研究室では、分光学的な直接検出でのリアルタイム磁場変調測定を通して、これらの問題点に対処するための実験アプローチを開発した。

### 5 細胞内での MFE 計測

生物学的反応の微小な磁場誘起変化を測定する問題と、クリプトクロム（および他の）光化学反応サイクルを天然の細胞環境下で観測する必要性が、細胞内小器官を直接観察できる十分な空間分解能を有し、分子の磁場応答性をリアルタイムで観測する顕微鏡ベースの装置開発を進展させてきた。一般的な MFE 測定では、過渡的な RP を直接観測するのに時間分解光吸収分光法が用いられ、一方で、間接的な検出ではあるがより高感度な測定は、適切な反応サイクル条件下で磁場に依存する RP 前駆体濃度の蛍光測定が用いられる（これらの過程は Fig. 2a および 2b に示されている）。現在、過渡吸収<sup>46)</sup>と蛍光法<sup>47)</sup>に基づく顕微鏡が開発され、いずれも生体関連 RP の *in vitro* 研究に応用されている<sup>16,40,48)</sup>。

クリプトクロムは、自然界がフラビン酸化還元反応を利用する一例に過ぎない。フラビンは遊離した状態やタンパク質に結合した状態で細胞内に普遍的（ユビキタス）に内在する。そして、細胞が特定の波長の光にさらされると自家蛍光を発する。弊研究室では、最近、HeLa 細胞（非常によく研究されている不死細胞株）の自家蛍光信号に変調磁場を与えた効果を測定

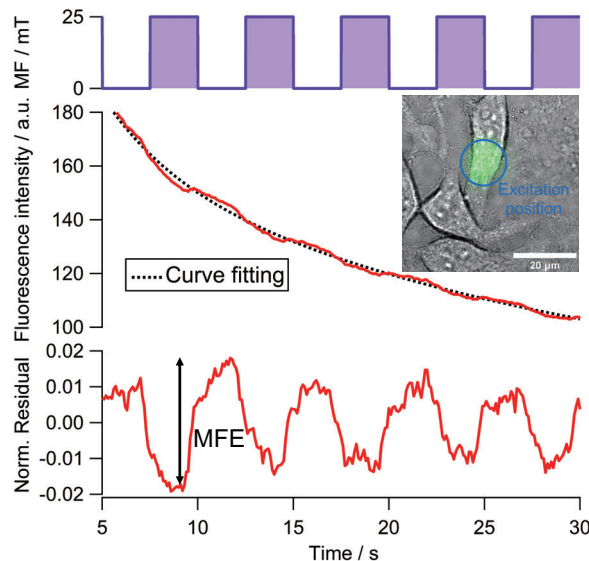


Figure 3. The effect of on/off switching of a 25 mT magnetic field on the autofluorescence of an individual HeLa cell corresponding to the imaging region in the inset image. (For visual guide, the magnetic field response of the fluorescence from 5 seconds after the start of the measurement is shown.)

し、フラビンに基づく RP の生成と一致する、堅牢でリアルタイムな応答を観測した<sup>49)</sup> (Fig. 3)。これは、生きた細胞内での RP に基づく磁場感受性光化学反応を直接測定した初めての実験的証拠である。フラビン自家蛍光は主にミトコンドリアから発生し、フラビンは呼吸に関連する電子輸送連鎖の重要な分子種である。前述したように、生物学に関連した MFE の観測結果が独立して再現されることは極めて重要である。ある研究グループでは、我々の観測を再現しようと試みたが<sup>50)</sup>、残念ながら、測定可能な RP に基づく MFE を生成できない光励起条件を使用していた<sup>51)</sup>。弊研究室は現在、ポンプ・プローブ法と高速スイッチング磁場を組み合わせ、細胞内自家蛍光の根底にある RP ダイナミクスの詳細を提供する新しい技術を開発している。また、今後数年のうちに、生きた細胞内でクリプトクロム光反応における MFE 測定の実現を目指している。

### 6 まとめ

RPM は、磁場の影響を受ける化学反応を記述するメカニズムとして確立され、これまで幅広く検証されて

いる。今日では、RPは生物学的反応を含む多くの反応においてユビキタスに存在する反応中間体であることが認知され始めている。生物に関連した分子から生成するRPによるMFEの観測は数多く存在し、実際の生物学的な磁場応答の実験観察も多数報告されている。その中には、堅牢であり、RPMの観点から説明可能なものもある。最も研究され、最も説得力のある生物学に関連したMFE観察はクリプトクロムであり、多くの動物の磁気コンパス能力の源であることが提案されている。今後の進展には、細胞レベルでRP反応のMFEを直接観測することが必要で、現在可能になってきている。また近い将来、細胞レベルでのMFE測定が量子センシングによって補完される可能性も出てきている。RPは、コヒーレントな量子スピン状態発展によって、熱エネルギーより数桁低い相互作用エネルギーで磁場の影響を受けて化学反応を行うことができる、実に驚くべき反応中間体である。しかし、実際の生物学的反応でのRPの正確な役割や、RPの磁場感受性が生物学的機能にどのように変化をもたらすかについては、まだ多くの未解決問題が残っている。したがって、RPMの生物学的意義はまだ黎明期にあり、今後、多くのエキサイティングな研究成果が期待されるだろう。

## Appendix

### Introduction

Since the discovery of the lodestone, human beings have been fascinated by magnetism and have pondered the question of whether this invisible force might have any effect on the human body. In the era of modern physics, the idea was essentially dismissed on the basis of the negligible energy associated with the interaction of magnetic fields with magnetic species in the body, namely unpaired electrons, relative to the thermal energy,  $kT$ . In the 1970s, however, it was predicted that magnetic fields may be able to influence the rates and/or yields of chemical reactions based on a new mechanism that had recently been developed to explain anomalous line intensities in Electron Paramagnetic Resonance (EPR)<sup>1)</sup> and Nuclear Magnetic Resonance (NMR)<sup>2)</sup> experiments. This mechanism is the Radical Pair Mechanism (RPM)<sup>3)</sup> and is based on the correlation of the electron spins of a pair of free radicals, a so-called radical pair (RP). Shortly thereafter, the first experimental observations of so-called Magnetic Field Effects (MFEs) on chemical reactions were made<sup>4,5)</sup>. This led to

the birth of the field of Spin Chemistry which is concerned with the influence of electron spin on chemical reactivity.

In the ensuing decades, MFEs on RP reactions were studied extensively and the details of the mechanism and a wide range of relevant reactions were presented. Around the same time as the first MFEs were observed, epidemiological studies appeared that drew a link between childhood leukaemia and environmental electromagnetic fields<sup>6)</sup>. In addition, behavioural biological studies suggested that migratory birds could sense and extract directional information from the geomagnetic field<sup>7)</sup>. In both of these cases, the RPM was put forward as a potential mechanism of interaction<sup>8)</sup>, but was not taken too seriously by the scientific majority until decades later. Very recently, the significance of magnetic field RP chemistry in biology has received much attention, as it is considered as one of the key examples of quantum mechanical phenomena enabling biological capabilities impossible in the classical domain - a rapidly growing field referred to as Quantum Biology<sup>9)</sup>.

In this short introduction, the principle of the RPM will be presented and its relevance to biological processes will be discussed, both from a historical and a forward looking perspective. Since the discovery of the RPM, the ubiquity of RP based reactions has been slowly uncovered and the RPM now stands as the most compelling theory of how living organisms may be influenced by even very weak magnetic fields.

### Overview of the Radical Pair Mechanism

In the early era of spin chemistry, the majority of studies of MFEs on chemical reactions involved RPs generated either by pulse radiolysis<sup>10)</sup> or photochemical reaction<sup>11)</sup>. In the former, generation of electrons and holes in a solvent using a pulsed beam of ionizing radiation leads to the formation of radical ion pairs through their capture by selected solute molecules (Fig. 1a). In the latter a photoexcited molecule generates a pair of free radicals, typically by homolytic bond cleavage (Fig. 1b) or electron transfer. The key underlying principle is that when free radicals are generated from neutral ground state molecules, they are generated in pairs, because the precursors possess an even number of electrons. The generation of these transient RPs requires energy, which is most often supplied in the form of electromagnetic radiation (thermal or elec-

trochemical generation is also possible). Once generated, free radicals tend to react with one another at a diffusion controlled rate, as there is no activation energy barrier to their reaction. However, measurement of the rates of such reactions are lower than those calculated at the diffusion controlled limit by a factor of 4. The reason is that when free radicals react together, their reaction is subject to the Pauli principle, which means that only when the electron spins are antiparallel, can the two unpaired electrons enter the same molecular orbital to form a ground state singlet molecule rather than an excited state triplet molecule (Fig. 1c). This principle of spin-selective reaction is one of two fundamental concepts underpinning MFEs on RP reactions.

RP reactivity is thus determined by the total spin of the radical pair, in which the electrons on the two individual radicals are correlated. This can be zero or one, corresponding to singlet (1 state) and triplet (3 states) RPs. RPs are typically formed in a pure singlet or triplet state, but in general, these states are not eigenstates and begin to undergo coherent interconversion, driven by differences in local fields at the two radicals. These differences arise as a result of different local electron environments (reflected in the electrons'  $g$ -values) in dissimilar radicals and through hyperfine coupling of the unpaired electrons to nearby spin active nuclei within each radical. This singlet-triplet spin state mixing (STSSM) can only take place when the radicals are sufficiently spatially separated that the energy of the electron-electron exchange interaction ( $2J(r)$ ) between them has become negligible relative to the size of the magnetic interactions (typically at separations of around 10 Å or greater) (Fig. 1d). Thus a spatially separated RP undergoes an oscillation between singlet and triplet states and its future reactivity depends on its spin-state (upon encounter or electron transfer). The application of a magnetic field alters the extent and efficiency of the STSSM which, through the spin selective steps, alters the rate and in some cases the yield of the reaction. Magnetic field dependent STSSM is the second fundamental concept underpinning MFEs on RP reactions.

Figure 1e shows the four possible spin states of a RP - three triplet ( $T_{+1}$ ,  $T_0$ ,  $T_{-1}$ ) and one singlet (S), written in terms of the two measurable spin states of an electron;  $\alpha$  (spin up,  $m_s = +\frac{1}{2}$ ) and  $\beta$  (spin down,  $m_s = -\frac{1}{2}$ ). The application of an external magnetic field influences the RP reaction differently depending upon the magnitude of the

field. In zero field, some of the triplet states of the RP (with particular nuclear spin configurations) are eigenstates and thus do not undergo interconversion to the singlet state<sup>12</sup>). These states are no longer eigenstates in the presence of even a very weak magnetic field, and so application of such a field leads to an increase in the extent of STSSM with a concomitant effect on the reaction (effects of magnetic fields equal to the geomagnetic field have been observed experimentally<sup>13</sup>). This is known as the Low Field Effect (LFE)<sup>14</sup>). If the magnetic field magnitude is increased further, the energy of the  $T_{+1}$  states increases and the energy of the  $T_{-1}$  state decreases as a result of the anomalous electron Zeeman interaction (Fig. 1f). Once this energy separation of the  $T_{\pm 1}$  states from the S and  $T_0$  states exceeds the magnitude of hyperfine couplings in the radicals,  $T_{\pm 1}$  become effective eigenstates once again and mixing between  $T_{\pm 1}$  and S,  $T_0$  ceases. This is commonly referred to as the MFE. Further increases in field can once again lead to increases in the rate of S -  $T_0$  mixing due to differences in the local fields of the two radicals resulting from differences in their  $g$ -values (referred to as the delta  $g$  mechanism), leading to a reversion of the MFE at high field. The differences in STSSM at different magnetic fields and the overall effect of MFs on RP dependent reactions are illustrated in Figs. 1g and 1h.

The timescale of STSSM depends on the magnitude of hyperfine couplings in the radicals and is of the order of tens to hundreds of nanoseconds for typical organic free radicals. Therefore, for reactions to exhibit appreciable magnetic field responses, the radical pairs must be able to remain sufficiently separated for at least this long to allow STSSM. However the pair members must also remain close enough to maintain the possibility of re-encounter or electron transfer (i.e. the spin-selective reaction). This can be achieved in a number of ways and published examples<sup>15</sup>) include tethering the two radicals together (as a separated biradical), exploiting the cage effect in solution through the use of viscous solvents, by controlling coulombic attraction between the radicals via solvent dielectric in the case of radical ion pairs or by more direct construction of microreactors using micelles, vesicles<sup>16</sup>) or other constraining reaction environments.

As with all coherent quantum mechanical processes, random interactions with the environment can lead to decoherence, referred to in the language of magnetic resonance, as incoherent electron spin relaxation. Such



processes can destroy magnetic field responses arising from coherent STSSM in the RP. Unlike many other quantum phenomena, however, electron and nuclear spins are very weakly coupled to the environment which means that such relaxation processes can be on the timescale of microseconds for electron spins and from milliseconds to seconds for nuclear spins. Therefore, optimum magnetic field responses from RPs tend to be when the lifetime of the RP is on the order of hundreds of nanoseconds to microseconds. This can be readily achieved using some of the methods highlighted above.

In summary then, the generation and subsequent reaction of transient RPs can lead to measurable changes in the rates and yields of chemical reactions. The RPM circumvents the physicists' objection over the small magnetic interaction energy relative to the thermal energy, as it is not the difference in energy of an electron in a magnetic field that leads to a change in equilibrium or an activation energy. Instead, while the energy of two separated radicals changes negligibly in the presence of a magnetic field, the energies of the corresponding products change significantly due to the Pauli principle manifest through the electron exchange interaction - i.e. it is the quantum mechanical properties and consequences of electron spin that are responsible and not thermodynamics.

#### Brief history of MFE studies in biologically relevant systems

There were a number of attempts to observe or exploit MFEs on RPs in biologically-relevant reactions in the 1980s and 1990s. During that period there was intense research on the photosynthetic reaction centre and RP electron spin effects were used to provide new insights into the mechanism (e.g.<sup>17</sup>). While natural reaction centres show no magnetic field sensitivity, artificial blocking of the forward electron transfer allows magnetic field sensitive RPs to be observed, the spin dynamics of which have been exploited to provide useful mechanistic information about the function and mechanism of reaction centres.

The most natural place to expect transient radical pairs in biology is perhaps in redox enzymes and indeed studies in this period focussed on such systems with MFEs reported on unmodified enzymes. The landmark early observations were in Horseradish Peroxidase<sup>18</sup> and

Ethanolamine Ammonia Lyase<sup>19</sup>. These studies, however, proved unreproducible in independent experimental investigations<sup>20</sup>. Magnetic isotope effects and MFEs on enzymatic adenosine triphosphate (ATP) synthesis<sup>21</sup> and more recently DNA synthesis have also been presented<sup>22</sup>, but again attempts to reproduce some of the reported effects have proven problematic<sup>23</sup>. More recently it has also been argued that in general, magnetically sensitive RPs in redox enzymes are unlikely based on experiments on a range of different redox enzymes<sup>24</sup> and the likelihood of magnetic field sensitivity of biochemical reactions in general has been discussed<sup>25</sup>.

The interest in biologically sensitive reactions changed dramatically in 2000 when a paper was published by Schulten and coworkers providing a compelling model for the role of magnetically sensitive RPs in the avian magnetic compass<sup>26</sup>. A similar proposal had been made by Schulten in 1978, which was largely ignored. In the intervening period, the avian magnetic compass had been demonstrated to be an inclination compass that operated only in the presence of short wavelength (green and blue) light and did not function in longer wavelength (red) light, a fact which was difficult to explain by conventional mechanisms involving magnetite particles but fit excellently with the model of a photochemically generated RP. Schulten's new paper was targeted directly at biologists and also proposed the recently discovered cryptochromes as the species potentially responsible for housing the photogenerated RP. Since then, there has been extensive theoretical and experimental work on magnetically sensitive RPs in cryptochrome and animal studies in a range of different species, but with an emphasis on birds and fruit flies (*drosophila*). One of the most important additional pieces of circumstantial evidence for the role of RPs in avian magnetoreception is the observation of the disruption of the magnetic compass ability using radiofrequency radiation<sup>27</sup>. Radiofrequency radiation has been demonstrated to influence RP reactions in both the absence<sup>28</sup> and presence<sup>29</sup> of static magnetic fields and can be used to obtain magnetic spectroscopic information about the RPs involved<sup>30</sup>. No good alternative mechanisms exist that could account for the observed radiofrequency effects on birds. Details of the cryptochrome-based RP model are presented later.

In addition to studies in biologically relevant systems motivated by the RPM, there have been hundreds of

studies reporting magnetic field responses in biological systems at a range of different magnitudes and modulation frequencies. Many of these are for magnetic fields close in magnitude to the geomagnetic field and also experiments in which the geomagnetic field is cancelled (these are often referred to as hypomagnetic fields) and a recent review article covers many of them, arguing that they might be explained in the context of the RPM<sup>31)</sup>. An important sub-group of these studies are those investigating the influence of weak magnetic fields on reactive oxygen species (ROS) in functioning biological systems<sup>32)</sup>, which can mediate many different important biological responses. The RPM has been suggested as a possible mechanism underpinning the observed effects<sup>31)</sup> and there have been some studies that show clear magnetic field dependencies consistent with the RPM[e.g. <sup>33)</sup>]. Studies focussed on magnetic field dependent ROS responses have been performed across many different biological systems, using different types of assay and analysis and very different experimental arrangements. This makes it difficult to compare them directly and the observations are often contradictory<sup>32)</sup>. Some of the challenges associated with making robust MFE measurements in functioning biological systems are highlighted below and these challenges often apply to ROS studies, however, RP reactions can lead to the generation of ROS in a number of different ways and the effects can differ substantially depending on the initial spin multiplicity of the RP and the detailed chemical mechanism. Therefore, the RPM may be capable of explaining the diverse existing observations if more details about the reaction mechanisms in different processes are revealed.

Other notable studies that have suggested the role of RP based MFEs in biology include luciferase in firefly bioluminescence<sup>34)</sup> and MFEs on lipid peroxidation<sup>35)</sup>

#### Cryptochromes and flavin-based RPs

Much of the recent interest in RP based MFEs in biology has stemmed from the cryptochrome hypothesis<sup>26)</sup> and excellent reviews are available discussing this model<sup>34,37)</sup>. Cryptochromes are blue light photoreceptor proteins that exploit a flavin adenine dinucleotide (FAD) cofactor to generate RPs by photoinduced electron transfer. They are found in both plants and animals (including humans) and are known to be important to the systems

that maintain and entrain circadian rhythms<sup>38)</sup>. Indeed there have been a number of MFEs reported thereon<sup>31)</sup>. The blue light absorbing cofactor FAD and other flavins (Fig. 2a) (in particular flavin mononucleotide, FMN) are found extensively in biology in flavoproteins. FAD itself in acidic aqueous solution shows clear magnetic field sensitive photochemistry by forming an intramolecular RP by electron transfer from the adenine moiety to the flavin moiety<sup>39,40)</sup>, while FMN and other flavins like riboflavin generate magnetic field sensitive RPs in the presence of suitable electron donors<sup>41)</sup>. Suitable biological electron donors include tryptophan and tyrosine amino acid residues. A simplified, general flavin RP reaction scheme is presented in Fig. 2b.

Cryptochrome photochemistry has been studied in vitro for a number of different plant and animal cryptochromes<sup>42)</sup>. Currently CRY4 is considered the prime candidate for magnetoreception in migratory birds, based on its observation in retinal cells thereof, with patterns of increased expression during the migratory season<sup>43)</sup>. For *drosophila*, CRY 1 is implicated and recent studies have suggested that only the C-terminus of the protein is necessary for biological MF responses and that magnetosensitivity may not require the widely proposed bound FAD and tryptophan chain<sup>44,45)</sup>. How do cryptochromes meet the criteria for the generation and maintenance of magnetically sensitive RPs? The key lies in a chain of three or four (depending on the particular cryptochrome) conserved tryptophan residues in the protein which are capable of sequential electron transfer to the photoexcited FAD (Fig. 2c). This leads to efficient separation of the radical centres to distances of between 10 Å and 25 Å, which are close to optimal for balancing efficient STSSM and allowing singlet state-selective back reaction through the tryptophan chain.

There remain many questions over the precise role of cryptochrome in animal magnetoreception. In particular, direct observation of the photochemical reaction cycle in an appropriate functioning cellular environment is still lacking. As a result, there has been a move to develop microscopic imaging techniques capable of making such observations.

One of the biggest challenges associated with measuring robust MFEs in real, functional biological systems is that MFEs are often small and similar to or below the sensitivity of typical biological assays. In addition, very care-

ful experimental design is necessary to ensure that other parameters (such as small changes in temperature or light intensity) do not also change between field and no field measurement conditions. Exacerbating the problem, modern science often emphasizes novelty over reproducibility and only very few reproduction studies are published, so it is difficult to be confident over which studies are reliable, especially when many journals allow results to be reported for experiments that are not conducted using appropriately blinded protocols. In response to these challenges, we have developed experimental approaches that try to circumvent these shortcomings through real-time magnetic field modulation measurements with direct spectroscopic detection.

### MFE measurements in cells

Both the issues associated with measuring small magnetic field induced changes in biological responses and the need to observe cryptochrome (and other) photochemical reaction cycles in natural cellular environments has led to the development of microscope based instruments to allow real time monitoring of magnetic field responses on molecules with spatial resolutions sufficient to directly observe subcellular organelles. In conventional MFE measurements, direct observation of transient RPs are typically measured using time-resolved optical absorption spectroscopy, while more sensitive, yet indirect detection can be achieved using fluorescence measurements of the RP precursor, whose concentration becomes magnetic field sensitive under appropriate reaction cycling conditions (these processes are indicated in Figs. 2a and 2b). Microscope based equivalents of both these techniques (transient absorption<sup>46)</sup> and fluorescence<sup>47)</sup> have now been developed and both have been used to study biologically relevant RPs *in vitro*<sup>16,40,48)</sup>.

Cryptochromes are only one example of where nature exploits flavin redox chemistry and free and protein bound flavins are common in cells, giving rise to cellular autofluorescence when cells are exposed to light of an appropriate wavelength. We have recently measured the effect of modulating a magnetic field on the autofluorescence signal of individual native HeLa cells (a very well-studied infinite cell line) and found robust, real-time responses to the magnetic field (Fig. 3), which are consistent with the formation of flavin-based RPs<sup>49)</sup>. This is the first direct measurement of magnetic field dependent RP based pho-

tochemistry taking place in living cells. The flavin signals originate primarily from the mitochondria and flavins are important species in the electron transport chain associated with respiration. As argued earlier, it is important that key observations of biological MFEs are independently reproduced. One study has attempted to reproduce our observations<sup>50)</sup> but unfortunately used an irradiation scheme that is not capable of producing measurable RP based MFEs on the observed signals<sup>51)</sup>. We are currently optimising new techniques exploiting the combination of laser pump-probe methods and rapidly switched magnetic fields to provide details on the RP dynamics underlying the cellular autofluorescence effects. We also anticipate that measurements of MFEs on the cryptochrome photocycle in living cells will also be achieved in the next few years.

### Summary

The RPM is a well established and extensively tested mechanism which leads to magnetic field sensitive chemical reactions. RPs are increasingly understood to be ubiquitous species in a wide range of processes, including many important biological reactions. There have been many observations of MFEs in RPs generated from biologically relevant molecules and there are a large number of reports of experimental observations of real biological magnetic field responses, some of which may prove to be robust and might be explained in terms of this mechanism. The best studied and most compelling biological MFE observations are in the cryptochromes and are proposed as the source of the magnetic compass ability of many animals. For future progress, direct observation of MFEs on RPs in living systems at the cellular level are required and such measurements are now becoming possible and will likely be supplemented by quantum sensing measurements in the near future. RPs are truly remarkable species in their ability to leverage coherent quantum spin-state evolution to allow chemical reactions to be influenced by magnetic fields at interaction energies orders of magnitude below the thermal energy. Nonetheless, there remain many unanswered questions about the precise role of RPs in real biological processes and how their magnetic sensitivity can lead to changes in biological function. Thus their significance in the realm of biology is in its infancy and many exciting future observations are anticipated.

〈参考文献〉

- 1) H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5518.
- 2) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2147; J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, *Z. Naturforsch.*, 22 (1967) 1551; J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, *Z. Naturforsch.*, 22 (1967) 1556.
- 3) G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4552; R. Kaptein, J. L. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1969) 195; R. Kaptein, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1969) 214.
- 4) B. Brocklehurst, R. S. Dixon, E. M. Gardy, V. J. Lopata, M. J. Quinn, A. Singh, F. P. Sargent, *Chem. Phys. Lett.*, 28 (1974) 361.
- 5) R. Z. Sagdeev, Y. N. Molin, K. M. Salikhov, T. V. Leshina, M. A. Kamha, S. M. Shein, *Org. Magn. Reson.*, 5 (1973) 603. A later study found no evidence for these effects: M. Wakasa, H. Hayashi, *Mol. Phys.*, 100 (2002) 1099.
- 6) S. Greenland, A. R. Sheppard, W. T. Kaune, C. Poole, M. A. Kelsh, *Epidemiol.*, 11 (2000) 624; A. Ahlbom, N. Day, M. Feychting, E. Roman, J. Skinner, J. Dockerty, M. Linet, M. McBride, J. Michaelis, J. H. Olsen, T. Tynes, P. K. Verkasalo, *Br. J. Cancer*, 83 (2000) 692.
- 7) W. Wiltschko, R. Wiltschko, *J. Comp. Physiol. A Neuroethol. Sens. Neural. Behav. Physiol.*, 191 (2005) 675.
- 8) K. Schulten, C. E. Swenberg, A. Weller, *Z. fur Phys. Chem.*, 111 (1978) 1.
- 9) Y. Kim, F. Bertagna, E. M. D'Souza, D. J. Heyes, L. O. Johannissen, E. T. Nery, A. Pantelias, A. Sanchez-Pedreño Jimenez, L. Slocombe, M. G. Spencer, J. Al-Khalili, G. S. Engel, S. Hay, S. M. Hingley-Wilson, K. Jeevaratnam, A. R. Jones, D. R. Kattnig, R. Lewis, M. Sacchi, N. S. Scrutton, S. R. P. Silva, J. McFadden, *Quantum Rep.*, 3 (2021) 80; J. Al-Khalili, J. McFadden, *Life on the Edge: The Coming of Age of Quantum Biology*, 1st ed., Bantam Press, London, 2014.
- 10) B. Brocklehurst, *Radiat. Phys. Chem.*, 50 (1997) 213.
- 11) U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 51.
- 12) J. R. Woodward, *Appl. Magn. Reson.*, 54 (2023) 47.
- 13) K. Maeda, K. B. Henbest, F. Cintolesi, I. Kuprov, C. T. Rodgers, P. A. Liddell, D. Gust, C. R. Timmel, P. J. Hore, *Nature*, 453 (2008) 387.
- 14) A. M. Lewis, T. P. Fay, D. E. Manolopoulos, C. Kerpál, S. Richert, C. R. Timmel, *J. Chem. Phys.*, 149 (2018) 034103; T. Miura, *Mol. Phys.*, 118 (2020) e164351.
- 15) S. Nagakura, H. Hayashi, T. Azumi, *Dynamic Spin Chemistry*, 1st ed., Wiley-Kodansha, Tokyo, 1998.
- 16) L. M. Antill, S. Takizawa, S. Murata, J. R. Woodward, *Mol. Phys.*, 117 (2019) 2594.
- 17) A. Ogrodnik, H. W. Krüger, H. Orthuber, R. Haberkorn, M. E. Michel-Beyerle, H. Scheer, *Biophys. J.*, 39 (1982) 91; M. K. Bowman, D. E. Budil, G. L. Closs, A. G. Kostka, C. A. Wraight, J. R. Norris, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 78 (1981) 3305.
- 18) M. B. Taraban, T. V. Leshina, M. A. Anderson, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 5768.
- 19) T. T. Harkins, C. B. Grissom, *Science*, 263 (1994) 958.
- 20) A. R. Jones, N. S. Scrutton, J. R. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 8408; A. R. Jones, S. Hay, J. R. Woodward, N. S. Scrutton, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 15718.
- 21) A. L. Buchachenko, D. A. Kuznetsov, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12868
- 22) S. V. Stovbun, D. V. Zlenko, A. A. Bukhvostov, A. A. Vedenkin, A. A. Skoblin, D. A. Kuznetsov, A. L. Buchachenko, *Sci. Rep.*, 13 (2023) 465.
- 23) D. Crotty, G. Silkstone, S. Poddar, R. Ranson, A. Prina-Mello, M. T. Wilson, J. M. D. Coey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109 (2012) 1437.
- 24) H. L. Messiha, T. Wongnate, P. Chaiyen, A. R. Jones, N. S. Scrutton, *J. R. Soc. Interface*, 12 (2014) 20141155.
- 25) P. J. Hore, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109 (2012) 1357.
- 26) T. Ritz, S. Adem, K. Schulten, *Biophys. J.*, 78 (2000) 707.
- 27) B. Leberecht, D. Kobylkov, T. Karwinkel, S. Döge, L. Burnus, S. Y. Wong, S. Apte, K. Haase, I. Musielak, R. Chetverikova, G. Dautaj, M. Bassetto, M. Winkhofer, P. J. Hore, H. Mouritsen, *J. Comp. Physiol. A Neuroethol. Sens. Neural. Behav. Physiol.*, 208 (2022) 97.
- 28) J. R. Woodward, R. J. Jackson, C. R. Timmel, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.*, 272 (1997) 376; D. V. Stass, J. R. Woodward, C. R. Tim-

- mel, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.*, 329 (2002) 15.
- 29) J. R. Woodward, C. R. Timmel, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Mol. Phys.*, 100 (2002) 1181.
- 30) J. R. Woodward, C. R. Timmel, K. A. McLauchlan, P. J. Hore, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 077602.
- 31) H. Zadeh-Haghighi, C. Simon, *J. R. Soc. Interface*, 19 (2022) 2022032.
- 32) H. Wang, X. Zhang, *Int. J. Mol. Sci.*, 18 (2017) 2175.
- 33) W. Wu, X. Guo, C. Dai, Z. Zhou, H. Sun, Y. Zhong, H. Sheng, C. Zhang, J. Yao, *J. Phys. Chem. B*, 126 (2022) 1895.
- 34) M. Iwasaka, Y. Miyashita, A. G. Barua, S. Kurita, N. Owada, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 07B303.
- 35) C. Sampson, R. H. Keens, D. R. Kattinig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 13526.
- 36) P. J. Hore, H. Mouritsen, *Annu. Rev. Biophys.*, 45 (2016) 299.
- 37) R. Wiltchko, W. Wiltchko, *J. R. Soc. Interface.*, 16 (2019) 20190295
- 38) A. R. Cashmore, J. A. Jarillo, Y. Wu, D. Liu, *Science*, 284 (1999) 760.
- 39) M. Murakami, K. Maeda; T. Arai, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 5793; M. Murakami, K. Maeda; T. Arai, *Chem. Phys. Lett.*, 362 (2002) 123.
- 40) L. M. Antill, J. R. Woodward, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9 (2018) 2691.
- 41) E. W. Evans, C. A. Dodson, K. Maeda, T. Biskup, C. J. Wedge, C. R. Timmel, *Interface Focus*, 3 (2013) 20130037.
- 42) J. Xu, L. E. Jarocho, T. Zollitsch, M. Konowalczyk, K. B. Henbest, S. Richert, M. J. Golesworthy, J. Schmidt, V. Déjean, D. J. C. Sowood, M. Bassett, J. Luo, J. R. Walton, J. Fleming, Y. Wei, T. L. Pitcher, G. Moise, M. Herrmann, H. Yin, H. Wu, R. Bartölke, S. J. Käsehagen, S. Horst, G. Dautaj, P. D. F. Murton, A. S. Gehrckens, Y. Chelliah, J. S. Takahashi, K. W. Koch, S. Weber, I. A. Solov'fyov, C. Xie, S. R. Mackenzie, C. R. Timmel, H. Mouritsen, P. J. Hore, *Nature*, 594 (2021) 535; D. M. W. Sheppard, J. Li, K. B. Henbest, S. R. T. Neil, K. Maeda, J. Storey, E. Schleicher, T. Biskup, R. Rodriguez, S. Weber, P. J. Hore, C. R. Timmel, S. R. Mackenzie, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 42228; K. Maeda, A. J. Robinson, K. B. Henbest, H. J. Hogben, T. Biskup, M. Ahmad, E. Schleicher, S. Weber, C. R. Timmel, P. J. Hore, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 109 (2012) 4774.
- 43) A. Günther, A. Einwich, E. Sjulstok, R. Feederle, P. Bolte, K. W. Koch, I. A. Solov'fyov, H. Mouritsen, *Curr. Biol.*, 28 (2018) 211.
- 44) A. Bradlaugh, A. L. Munro, A. R. Jones, R. A. Baines, *Quantum Rep.*, 3 (2021) 127.
- 45) A. A. Bradlaugh, G. Fedele, A. L. Munro, C. N. Hansen, J. M. Hares, S. Patel, C. P. Kyriacou, A. R. Jones, E. Rosato, R. A. Baines, *Nature*, 615 (2023) 111.
- 46) J. P. Beardmore, L. M. Antill, J. R. Woodward, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 8494.
- 47) C. A. Dodson, C. J. Wedge, M. Murakami, K. Maeda, M. I. Wallacea, P. J. Hore, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 8023.
- 48) P. Chen, Z. Zhang, X. Duan, X. Duan, *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018) 3129; V. Dejean, M. Konowalczyk, J. Gravel, M. J. Golesworthy, C. Gunn, N. Pompe, O. F. V. Elst, K. Tan, M. Oxborrow, D. G. A. L. Aarts, S. R. Mackenzie, C. R. Timmel, *Chem. Sci.*, 11 (2020) 7772; M. Sakurai, Y. Kobori, T. Tachikawa, *J. Phys. Chem. B*, 123 (2019) 10896.
- 49) N. Ikeya, J. R. Woodward, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 118 (2021) e2018043118.
- 50) M. Uzhytchak, B. Smolková, A. Frtús, A. Stupakov, M. Lunova, F. Scollo, M. Hof, P. Jurkiewicz, G. J. Sullivan, A. Dejneka, O. Lunov, *bioRxiv*, (2022) doi: <https://doi.org/10.1101/2022.05.15.491784>.
- 51) J. R. Woodward, N. Ikeya, *bioRxiv*, (2022) doi: <https://doi.org/10.1101/2022.11.09.515724>

## 〈著者略歴〉

ウッドワード ジョナサン：1998年 Oxford 大学博士号取得。同年理化学研究所博士研究員。2000年 Oxford 大学博士研究員。2001年 Leicester 大学准教授。2008年東京工業大学特任准教授。2011年東京大学大学院総合文化研究科准教授。2019年同教授（現職）。

池谷 隼：2017年東京大学大学院総合文化研究科修士課程修了。2022年東京大学大学院総合文化研究科後期課程単位取得退学。同年東京大学大学院総合文化研究科特任研究員（現職）。



## 全フッ素化キュバンの電子捕捉

広島大学大学院 先進理工系科学研究科

駒口 健治\*

東京大学大学院 工学系研究科

枚山 真史

京都大学大学院 工学研究科

秋山 みどり

AGC 株式会社 材料融合研究所/東京大学大学院 工学系研究科

岡添 隆

Perfluorocubane ( $C_8F_8$ ) was synthesized for the first time, August 2022. The news has been attracting great attention in the field of chemistry not only in Japan but also in the world. The success in perfluorination of cubane is an amazing achievement, and what is more significant is an arousing interest in its novel properties that would appear by introducing eight F atoms to cubane. Theoretical studies have expected that  $C_8F_8$  has a relatively large electron affinity accompanied by a deepened energy level of LUMO, and then  $C_8F_8$  can trap one extra electron stably inside the cubed framework after one-electron reduction. In this article, ESR spectra of  $C_8F_8$  radical anion are presented, which were observed at 77 K by matrix isolation technique combined with  $\gamma$ -ray irradiation, and the electronic structure of the anion is explained.

**Keywords:** perfluorocubane, PERFECT method, radical anion, trapped electron, electron spin resonance spectroscopy

## 1 はじめに

2022年8月、米科学雑誌 Science に全フッ素化キュバン ( $C_8F_8$ ) の合成の成功とその基本物性が発表された<sup>1)</sup>. 飽和炭化水素で立方体というユニークな分子構造を有するキュバンの水素をすべてフッ素で置換した  $C_8F_8$  (Fig. 1(a)) は、常温常圧において安定で、分子骨格内に集中する最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) と大きい電子親和力を有し、電子1個を骨格内に捕捉可能であることが理論的に予測されていた<sup>2,3)</sup>. 密度汎関数 (Density Functional Theory, DFT) 法による理論計算 (B3LYP/6-311++G(d,p)) で得られたラジカルアニオンの半占軌道 (Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO) を Fig. 1(b) に示す<sup>4,5)</sup>.

$C_8F_8$  の合成は、キュバンのフッ素化が困難であったため、これまで誰も成功していなかった。従来の

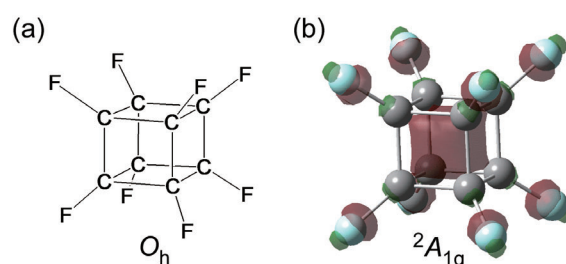


Figure 1. (a) Molecular structure of  $C_8F_8$  ( $O_h$ ), and (b) SOMO ( ${}^2A_{1g}$ , isovalue = 0.06) of  $C_8F_8^{\bullet-}$ , calculated at a B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.

Electron trapping in perfluorocubane

Kenji KOMAGUCHI\* (Hiroshima University), Masafumi SUGIYAMA (The University of Tokyo), Midori AKIYAMA (Kyoto University), Takashi OKAZOE (AGC Inc./The University of Tokyo),

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1丁目4-1

TEL: 082-424-7735, FAX: 082-424-5494,

E-mail: okoma@hiroshima-u.ac.jp

方法では、キュバン分子に F 原子を最高 2 個までしか導入されていなかった。また、未修飾のキュバンをフッ素ガスと反応させるとキュバン骨格が壊れてしまうことが報告されていた。筆者ら（枚山, 秋山, 岡添）は、フッ素源であるフッ素ガスと有機化合物を液相で反応させるフッ素化法（PERFluorination of an Esterified Compound then Thermolysis, PERFECT 法<sup>6)</sup>）に着目し、マイルドな反応条件を採用することで歪みの大きい C-C 結合の開裂を抑えつつ、1 ステップの反応でキュバンの多数の H 原子を F 原子に置換できることを見出した。そして、この反応条件を最適化することで、 $C_8F_8$  の合成に世界で初めて成功した。後で詳しく説明するが、F 原子は電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance, ESR）測定に有利な核種である。したがって、一電子還元で生成するラジカルアニオン ( $C_8F_8^{\bullet-}$ ) は、ESR の絶好の測定対象であり、その電子構造について詳細な情報が得られると期待される。本稿では、放射線照射を利用する低温固相マトリックス単離法により測定された  $C_8F_8^{\bullet-}$  の ESR スペクトルとその電子構造について解説する。

## 2 $C_8F_8$ のキャラクタリゼーション

合成された  $C_8F_8$  については  $^{19}F$ -、 $^{13}C$ -NMR 法や各種分光学的および電気化学的測定法、単結晶構造解析法による丁寧な解析、理論計算法による詳細な調査が行われており、構造パラメーターや電子親和力などが理論的予測と矛盾しないことが確認されている<sup>1)</sup>。

F 原子導入によって、C-C 結合長はどの程度変化するのだろうか。キュバンの C-C 結合長は  $1.572 \text{ \AA}$  であるが、H 原子を 1 つだけ F 原子に変えると、F 原子が導入された炭素を含む C-C 結合は縮んで  $1.560 \text{ \AA}$  となる。ところが、全フッ素化すると C-C 結合は伸長して  $1.570 \text{ \AA}$  となり、未置換のキュバンとほぼ等しくなる。これは、F 原子導入にともなう炭素の  $sp^3$  混成軌道の s 性の増加（Bent's rule）による結合収縮と、C-C を介して隣接する F 原子同士の立体反発による結合伸長の効果が相殺されるためと考えられる<sup>1)</sup>。

## 3 低温マトリックス単離法

マトリックス単離（Matrix Isolation, MI）法とは、分光測定などの対象となる化学種を低温で不活性な固体中にゲストとして希釈・分散（単離）する方法である。ESR 法によるラジカルイオンの研究では、MI 法に放射線照射や紫外線照射を組み合わせる用いることが多い。ESR 測定のための MI 法の詳細については、

文献を参照していただきたい<sup>7-11)</sup>。ここでは、その概略を記す。ESR 法でラジカルアニオンの測定が目的の場合、そのラジカルを生成する分子（通常は、一電子還元される前の親分子）を溶質として、所定の溶媒に溶かす。MI 法では、この溶媒をマトリックスと呼び、ゲストのラジカルアニオンを低温固相中で単離・捕捉する役割を果たす。マトリックスとして用いられる物質は、ゲスト種の性質や分子構造に応じて、有機物や希ガス、固体水素などさまざまである<sup>9,11)</sup>。アニオンラジカルがゲストの場合、マトリックスの電子親和力は溶質分子よりも小さいことが必要条件となる。さらに、マトリックスへの溶質の溶解度や分子構造（たとえば、環状か直鎖状か、分子サイズなど）がゲスト種と類似していることなどもマトリックスを選ぶ判断基準になる。しかし、選択したマトリックスが適切かどうかは、実際に分光測定を行なってみないとわからない。通常、複数の異なるマトリックスを試す。マトリックス効果を確認することは、ラジカルの電子構造に関する情報を得ることにもなり、スペクトルの帰属を正しく行う上で必要である。

調製したマトリックス溶液に低温（77 K または 4 K など）で電離放射線を照射して、溶質由来のラジカルを生成させる。試料に照射された放射線のエネルギーは、多量に存在するマトリックスに吸収され、マトリックス分子のイオン化が起こる。イオン化反応で生成した電子（二次電子）は、電子親和力の大きい溶質に捕捉され、溶質のラジカルアニオンが生成する。一方、正孔はマトリックスに捕捉されて、マトリックス分子に由来するラジカルカチオンを生成し、イオン-分子反応などを経て H 原子などが脱離した中性ラジカルとなる。この状況では、マトリックスに由来するラジカルとゲスト種のラジカルのスペクトルが重なり合っており、ゲスト種の解析に支障が生じる可能性がある。ところが、意外なことにこの問題は回避できる場合が多い。一般に、アニオン分子にはハロゲンが含まれており、ハロゲンによる ESR スペクトルは炭化水素のラジカルに比べて広い磁場範囲に現れる。そのため、両ラジカルの ESR 線形は比較的容易に区別することができる。

## 4 $C_8F_8$ ラジカルアニオンの ESR スペクトル

MI-ESR 法によるラジカルアニオンに関するこれまでの研究例を参考にして、ヘキサメチルエタン（HME）をマトリックスに選んだ。 $C_8F_8$  を約 1 mol% 含む HME に 77 K で  $\gamma$  線（ $^{60}Co$ 、広島大学工学部放



射線総合実験室) を 10 kGy 照射し, 同温度で測定した ESR スペクトルを Fig. 2 に示す. 中央部にマトリックス由来の強い信号が現れるが, スペクトル全体を縦方向に拡大すると, Fig. 2(a) のように約 19 mT の超微細結合定数 (HyperFine Coupling Constant, hfcc) をもつ 9 つの吸収帯が現れた. 中央の吸収帯は, マトリックス由来の信号と重なっている. 分裂幅約 19 mT は, 通常の有機ラジカルでは説明できない大きな hfcc であり, F 核以外に考えられない ( $^{19}\text{F}$ : 核スピン 1/2, 天然存在比 100%). この 9 つのピーク群から, 不對電子と相互作用している F 原子は 8 個であり, それら 8 個は完全に等価であることがわかる. 以上のことから, Fig. 2(a) のスペクトルは  $\text{C}_8\text{F}_8$  のラジカルアニオン ( $\text{C}_8\text{F}_8^{\bullet-}$ ) に帰属される.

DFT 法 (B3LYP/6-311++G(d,p)) による理論計算で求められた F 原子の等方的 hfcc ( $a(^{19}\text{F})$ ) は 19.24 mT であり, 実測値 (19.62 mT) に極めて近い<sup>1)</sup>. この  $a(^{19}\text{F})$  の値から, 8 個の F 原子の 2s 軌道に分布している不對電子密度を求めると, 合計で 9% となる. Figure 2(a) の ESR スペクトルは完全に等方的で, 異方性が消失している. そのため, 残念ながら F 原子 2p 軌道の不對電子密度を求めることはできない. ただし,  $\text{C}_8\text{F}_8^{\bullet-}$  の SOMO は C-F の反結合性  $\sigma$  軌道からなり, この軌道では F 原子よりも C 原子の寄与が大きくなるので, F 原子 2p 軌道の不對電子密度が高くなるとは考えにくい. よって,  $\text{C}_8\text{F}_8^{\bullet-}$  の不對電子は, 主にキュバン骨格に存在していると考えられる.

ESR 線形について, さらに説明を加えると, H 原子の 1s 軌道と F 原子の 2s 軌道の不對電子密度が同じ場合, F 原子の等方的 hfcc は H 原子の 30 倍以上大きくなる<sup>12,13)</sup>. このように大きな hfcc が現れるスペクトルでは, 摂動論の高次の効果によるエネルギーシフトが線幅よりも大きくなるためにピークの分裂として確認できるようになる.  $\text{C}_8\text{F}_8^{\bullet-}$  の ESR スペクトルで, 両端の吸収帯 ( $m_1 = \pm 4$ ) 以外は強度の異なる複数のピークに分裂している. 二次の効果によって現れるピークの位置は, 次の式で与えられる<sup>13-15)</sup>. ここで, ピークの現れる磁場を  $H$ , スペクトルの中心磁場を  $H_0$ , 全核スピンを  $I$ , 各  $I$  のスピン磁気量子数を  $m_1$  とする.

$$H = H_0 + a(^{19}\text{F})m_1 + a(^{19}\text{F})^2/(2H_0) \{ I(I+1) - m_1^2 \}$$

ピークのシフト幅を  $\Delta = a(^{19}\text{F})^2/(2H_0)$  として, 実際の数値を使って計算すると 0.565 mT となる. この  $\Delta$  を用いると,  $I = 1$  のピークは  $\Delta$  だけ低磁場側にシフトし,  $I = 2, 3, 4$  のピークはそれぞれ  $5\Delta$ ,  $11\Delta$ ,  $19\Delta$  だけ低磁場側にシフトする (Fig. 2). また, 各ピークの

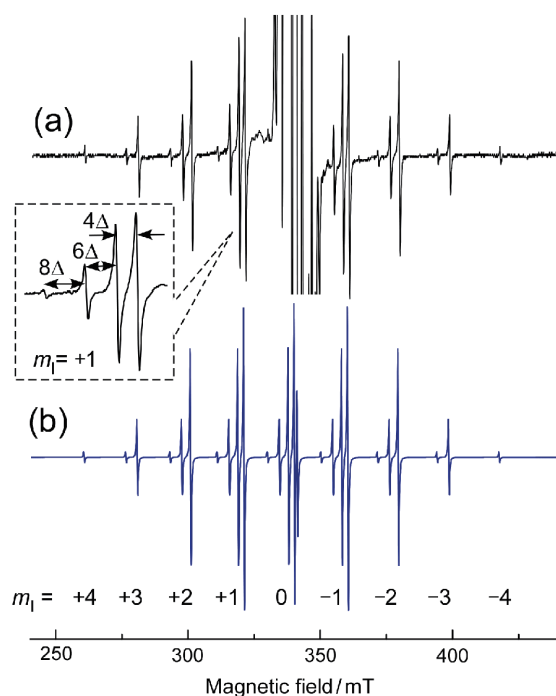


Figure 2. (a) ESR spectrum observed at 77 K for HME matrix containing 1 mol% of  $\text{C}_8\text{F}_8$  after  $\gamma$ -ray irradiation to a dose of 10 kG at 77 K and annealed at 140 K. (b) ESR line shape of best fit for the observed spectrum (a) by taking higher-order effects into account. The inset shows an expansion of the signal band at  $m_1 = +1$ . See details in the text.

強度は, スピン磁気量子数の状態密度であり, たとえば,  $m_1 = +1$  の 4 本に分裂したピークの強度は, 低磁場側から 1:7:20:28 となる. 高次の効果を考慮して得られたスペクトル線形を青線で示した (Fig. 2(b)). 実測値と大変よく一致している. なお, 線形シミュレーションには, 専用のソフトウェア (WINEPR SimFonia, ver. 1.25, Bruker) を用い, 次の等方的 ESR パラメータを用いた,  $g$ -値 = 1.9985,  $a(^{19}\text{F}) = 19.62$  mT (8F), 線幅 = 0.35 mT<sup>1)</sup>.

HME マトリックス中では, 77 K という低温の固体状態であるにも関わらず溶質のアニオンラジカルの ESR スペクトルは, まるで液体状態であるかのような等方的な線形となっている. これは, ゲスト分子が重心移動しないで無秩序に回転していることを示しており, これまでも HME などいくつかのマトリックスを用いた系で報告されている<sup>8,9,16-19)</sup>. hfcc や  $g$ -値

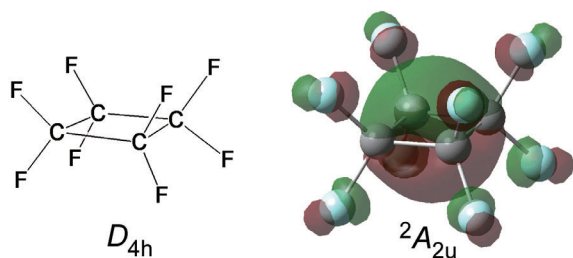


Figure 3. Molecular structure ( $D_{4h}$ ) and SOMO ( ${}^2A_{2u}$ , isovalue = 0.06) of  $c\text{-C}_4\text{F}_8\bullet^-$  calculated at a B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory.

の異方性の消失によって線形が単純になるので解析しやすいというメリットはあるが、運動が止まった状態（静的電子構造）の不对電子分布に関する情報を得ることができないというデメリットもある。

## 5 $c\text{-C}_4\text{F}_8\bullet^-$ との比較

$\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  の不对電子分布を考える上で、同じ四員環構造をもつパーフルオロシクロブタン ( $c\text{-C}_4\text{F}_8$ ) のラジカルアニオンとの比較は興味深い。

### 5.1 分子の構造

DFT 計算によると、 $\text{C}_8\text{F}_8$  の構造対称性 ( $O_h$ ) は、アニオンになっても維持される。C-C 結合はアニオンになると短くなり（対角線の長さは 2.700 Å から 2.674 Å に収縮）、C-F 結合は 0.017 Å 伸長する<sup>3)</sup>。一方、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$  は、ラジカルアニオンになると非平面構造 ( $D_{2d}$ ) から平面構造 ( $D_{4h}$ ) に変化し、さらに  $\text{C}_8\text{F}_8$  と同様に C-C の収縮と C-F の伸長が起こる<sup>3, 18, 19)</sup>。 $c\text{-C}_4\text{F}_8$  の一電子還元による C-F 結合の伸長は、不对電子が反結合性の  $\sigma^*(\text{C-F})$  軌道を占有するためであり、C-C 結合の収縮は、 $\sigma^*(\text{C-F})$  軌道を形成する炭素 2p 軌道が分子面に節をもつ結合性の擬  $\pi$  軌道を形成するためと考えられる (Fig. 3)。 $\text{C}_8\text{F}_8$  の電子捕捉にともなう結合長の変化も同じ理由で生じると考えられる。

### 5.2 g-値

HME マトリックスで観測された  $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  と一連のパーフルオロシクロアルカンのラジカルアニオン ( $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  ( $n = 3\text{--}5$ )) の  $a(^{19}\text{F})$  と g-値を Table 1 にまとめた。g-値はラジカルの電子構造と密接な関係があり、ラジカル固有の値である<sup>13)</sup>。 $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  系の g-値

Table 1. Experimental isotropic  $a(^{19}\text{F})$  and g-values for  $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  and  $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  ( $n = 3\text{--}5$ ) generated in an HME matrix.

	$a(^{19}\text{F})/\text{mT}$	g-values	$T/\text{K}$	ref.
$\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$	19.62	1.9985	77	1
$c\text{-C}_3\text{F}_6\bullet^-$	19.86	2.0027	160	18
$c\text{-C}_4\text{F}_8\bullet^-$	14.77	2.0021	130	16
	14.76	2.0021	163	18
$c\text{-C}_5\text{F}_{10}\bullet^-$	11.79	2.0027	165	18

(2.0021–2.0027) は、自由電子の値 (2.0023) に近く、 $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  は自由電子よりも小さい (1.9985)。g-値が異なる理由については詳細に検討を行う必要があるが、DFT 法による計算結果を参考に定性的な説明をすると、 $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  系では、不对電子が C-F の反結合性軌道（炭素の 2p 軌道）を主に占有していることを反映しており、 $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  では、三重に縮退した SOMO+1 の分子軌道が SOMO とエネルギー的に近い位置にあるために自由電子の g-値よりも小さくなると考えられる<sup>2)</sup>。

### 5.3 F 原子の等方的 hfcc

$c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  ( $n = 3\text{--}5$ ) 系の  $a(^{19}\text{F})$  は、炭素数の増加にともない減少するが、分子内の F 原子の数に応じて  $a(^{19}\text{F})$  の和を求めると、炭素数に関係なくほぼ同じ (118 mT) になる<sup>17–19)</sup>。一方、 $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  の  $a(^{19}\text{F})$  は 19.62 mT であり、三員環の  $c\text{-C}_3\text{F}_6\bullet^-$  と同程度の大きさである。その和は 157 mT になり、 $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  の方が  $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  ( $n = 3\text{--}5$ ) 系よりも約 1.3 倍大きい。これらの数値を単純に解釈すると、 $c\text{-C}_n\text{F}_{2n}\bullet^-$  ( $n = 3\text{--}5$ ) に比べて  $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  では炭素からなる骨格の外側 (F 原子) により多くの不对電子が存在していることになる。しかし、g-値から示唆されるようにこれらアニオンの電子構造は本質的に異なっており、分子の幾何学的構造も異なる。したがって、F 原子の 2s 軌道の不对電子密度だけから、電子構造をこれ以上推察することは難しい。

### 5.4 SOMO

Figure 1 に示した  $\text{C}_8\text{F}_8\bullet^-$  の SOMO は、電子密度の比較的高い領域を表示している（閾値：isovalue = 0.06、一辺が 1 Å の立方体に 1 電子入っているときの値を 1 とする単位系）<sup>5)</sup>。そこで、骨格外側の低密度領域を可視化するため、閾値を下げて表示した SOMO を Fig. 4 に示す。閾値 0.045 では、 $\text{C}_8\text{F}_8$  骨格内部と逆位相の分

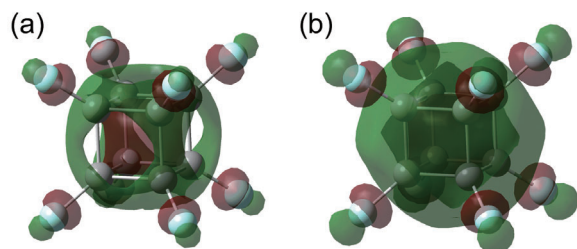


Figure 4. SOMO of  $C_8F_8^{\bullet-}$  in  ${}^2A_{1g}$ , the same as that shown in Fig. 1 (b), drawn with different isovalues, (a) 0.045 and (b) 0.03.

子軌道が C–C 結合に沿いながら骨格の外側を覆っているのがわかる。さらに、閾値 0.03 では、炭素 8 個の 2p 軌道が同位相で骨格の外側全体に広がっている。前にも述べたが、キュバン骨格の面（四員環）の面内に節があり、面の両側は  $\sigma^*(C-F)$  を成す炭素 2p 軌道の結合性擬  $\pi$  軌道で覆われているという点では  $C_8F_8^{\bullet-}$  と  $c-C_4F_8^{\bullet-}$  の SOMO は類似している。平面構造をとる  $c-C_4F_8^{\bullet-}$  では、分子面の上下で対電子分布は等しいが、 $C_8F_8^{\bullet-}$  では、骨格内部で炭素 8 個の  $\sigma^*$  軌道が振幅の干渉を強め合うために、骨格内の電子密度が中心にいくほど高くなる。逆に、C–F 結合はキュバン骨格から放射状に外に向くので、 $\sigma^*$  軌道を形成する C の 2p 軌道が同位相であっても干渉の強め合いには不利となる。キュバン骨格を四員環 6 面が向き合った構造と見なせば、骨格外側の 8 個の炭素 2p 軌道の対電子密度は、1 つの面当たり、 $c-C_4F_8^{\bullet-}$  の片面の 1/6 になるが、骨格内部での位相の振幅の強め合いと放射状に外方向に向く C–F 結合によって、骨格内の対電子密度はさらに高くなり、骨格外はさらに低くなると考えられる。

## 6 おわりに

本稿の執筆は、 $C_8F_8$  の発表から 5 ヶ月が経過したばかりの頃であり、77 K の ESR スペクトルと既報の理論計算結果などを参考にして、その電子構造について説明させていただいた。今後、F 原子の異方性 hfcc や置換基効果などを MI-ESR 法で測定することができれば、 $C_8F_8^{\bullet-}$  の電子構造に関する新しい情報が得られると期待される。炭素の立方体という単純で美しい分子構造に加えて、その骨格内に電子を捕捉というユニークな性質をあわせもつ  $C_8F_8$  は、とても魅力的な分子である。電子アクセプターとしての機能や集合体の基

礎物性、さらにはそれらの応用など、これからの展開に期待したい。

## 〈参考文献〉

- 1) M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe, *Science*, 377 (2022) 756.
- 2) T. Kato, T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 1006.
- 3) K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 983.
- 4) Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 5) GaussView, Version 6. 1. 1, R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- 6) T. Okazoe, *J. Fluorine Chem.*, 174 (2015) 120.
- 7) T. Shida, Y. Nosaka, T. Kato, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 695.
- 8) 長谷川明紀, *放射線化学*, 14 (1979) 2.
- 9) A. Lund, M. Shiotani, *Radical ionic systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- 10) *放射線化学のすすめ*, 日本放射線化学会編, 2006, 学会出版センター.
- 11) A. Lund, M. Shiotani, Chaps 3–5 in: *Applications of EPR in Radiation Research*, Springer, 2014.
- 12) A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev. Lett.*, 6 (1961) 343.
- 13) N. M. Atherton, *ELECTRON SPIN RESONANCE*

Theory and Applications, ELLIS HORWOOD LIMITED, Chichester, 1973.

- 14) R. W. Fessenden, J. Chem. Phys., 37 (1962) 747.
- 15) 桑田 敬治, 伊藤 公一著, 電子スピン共鳴入門, 南江堂, 1980.
- 16) M. Shiotani, F. Williams, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 4006.
- 17) A. Hasegawa, M. Shiotani, F. Williams, Faraday Discuss. Chem. Soc., 63 (1977) 157.
- 18) A. M. ElSohly, G. S. Tschumper, R. A. Crocombe, J. T. Wang, F. Williams, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 10573.
- 19) M. Shiotani, A. Lund, S. Lunell, F. Williams, J. Phys. Chem. A, 111 (2007) 321.

〈著 者 略 歴〉

駒口 健治： 広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授。 研究テーマ：光触媒や光安定剤，高分子劣化に

おける常磁性種の性質，低温マトリックス単離法。 趣味：お魚を見たり，釣ったり，食べたり。

枚山 真史： 東京大学大学院工学系研究科 博士後期課程。 日本学術振興会特別研究員。 研究テーマ：フッ素化キュバンの合成と物性。 趣味：新着論文チェック。

秋山 みどり： 京都大学大学院工学研究科 助教。 研究テーマ：新規含フッ素分子の合成と物性探索。 趣味：バスケットボール (Wリーグ) 観戦，クラフトビール。

岡添 隆： AGC 株式会社 材料融合研究所上席特別研究員 / 東京大学大学院工学系研究科 非常勤講師。 研究テーマ：含フッ素機能材料，含フッ素化合物によるドラッグデリバリー，環境低負荷合成法。 趣味：フルート演奏，クラシック音楽鑑賞，旅行。

## 可視光を吸収する粉末酸硫化物光触媒における光キャリアダイナミクス

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 松崎 弘幸\*

Photocatalytic water splitting to produce  $H_2$ , a clean energy source without  $CO_2$  emissions, has attracted much interest in recent years, and the development of materials that can utilize visible light is being actively pursued worldwide to utilize solar energy with high efficiency. In this paper, transient absorption spectroscopy measurements and theoretical analysis of the measured data for  $Y_2Ti_2O_5S_2$ , a powdered visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst, are performed to obtain quantitative guidelines for improving its solar energy conversion efficiency. As a result, we succeeded in extracting various physical properties including the photocarrier lifetime. Furthermore, we were able to clarify the conditions for improving the solar energy conversion efficiency from the simulation analysis based on the obtained physical properties.

**Keywords:** photocatalytic water splitting, visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst, photocarrier dynamics, transient absorption spectroscopy

## 1 はじめに

地球規模の気候変動問題の解決に向けて、2020年10月、日本政府は2050年までに二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、カーボンニュートラルを目指すことを宣言した<sup>1)</sup>。現在、水力発電、風力発電、太陽光発電、バイオマス燃料等の二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーの利用・実用化に関する研究開発が世界中で加速している。化学エネルギーとして貯蔵・利用可能な水素は、熱エ

ネルギーや電気エネルギーに変換可能であり、また燃焼時に二酸化炭素を排出しないことから、クリーンなエネルギー源として大きな期待が寄せられている。水素は水として地球上に豊富に存在する元素であるが、単体の水素分子は稀少である。そのため、化石資源に依らずに再生可能エネルギーを用いて製造する水素は、「グリーン水素」と呼ばれ注目を集めている。無尽蔵に降り注ぐ太陽エネルギーと半導体光触媒を利用して直接水を分解し水素を製造する人工光合成は、究極の「グリーン水素」製造法であり、現在研究開発が活発に行われている。

太陽エネルギーを利用して、光触媒によって水を分解し水素を生成する研究は、本多-藤嶋効果<sup>2)</sup>の発見以来、これまで盛んに行われてきた<sup>3-8)</sup>。特に、粉末状の光触媒は、塗布によってシート状にすることで安価に大面積化することができ、太陽エネルギーによる大規模な水素製造を可能にする。しかしながら、これまでに開発されてきた光分解可能な酸化チタンなどの光触媒材料は、その大半が紫外光しか利用できず、太陽エネルギーから水分解反応エネルギーへの変換効率 (solar-to-hydrogen energy conversion efficiency, STH) は1%未満と低い値にとどまっている。実用化の目安となるSTH 5%–10%を実現するためには、紫外光のみならず可視光を含むより長波長の光を吸収・利用できる光触媒の開発が必要である。

粉末酸硫化物光触媒  $Y_2Ti_2O_5S_2$  (YTOS) は、バンドギャップエネルギーが $\sim 1.9$  eV (吸収端 650 nm) の半導体であり、2019年に堂免一成東京大学特別教授らによって初めて、1種類で水を水素と酸素に分解 (全分解) できることが報告された<sup>6)</sup>。この光触媒は、20時間にわたって水を水素と酸素に2:1の体積比で持続的に分解することが可能であり、理論上ではSTH 10%以上が期待できる。しかし、現状のSTHは1%以下であり、さらなる光触媒の改良が必要であるが、その指針が明らかではなかった。

本稿では、YTOSのSTHが低い要因を特定するために、同粉末試料について行った、過渡吸収分光測定とその測定データに対する理論解析の結果を紹介する。

Photocarrier dynamics in a powdered visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst

Hiroyuki MATSUZAKI\* (Research Institute for Material and Chemical Measurement, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5

TEL: 029-860-5719, E-mail: hiroyuki-matsuzaki@aist.go.jp

さらに、得られた物性値に基づいて、STHの向上に必要なYTOS粉末試料の定量的な改良の指針を提示する<sup>9)</sup>。

## 2 過渡吸収分光法

光触媒における光化学過程のダイナミクスを計測・解析し理解することは、光水分解反応の高効率化を図る上で重要である。過渡吸収分光法は、超短パルスレーザー光照射によって瞬間的に生じる光励起状態の生成・消滅過程を高い時間分解能で追跡する測定法であり、材料やデバイス中で起こる過渡現象を観測し、その動作機構・反応機構を解明する上で、有効な計測手法である。筆者は、これまでに、数100フェムト秒(fs)からミリ秒(ms)領域までの幅広い時間領域で、過渡吸収(または正反射, 拡散反射)スペクトルおよび時間変化を、紫外から中赤外域の広波長領域で測定可能なシステムを開発・整備し、さまざまな光触媒材料への適用を進めてきた<sup>10-21)</sup>。Figure 1に過渡吸収分光法の測定原理の模式図を示した。過渡吸収分光法を含む時間分解分光法には、大別して2通りの測定方法がある。ひとつは現象の時間全体を直接測定する「直接法」と、もうひとつは高繰り返しパルスレーザー光を用いた「ゲート法」である。ナノ秒(ns)以上の時間領域では、光強度信号の時間変化に計測器が十分追従できるため、直接法が適用される。実際には、定常的な強度を持つ検出光を用い、励起光による瞬間的な検出光強度の時間変化全体をオシロスコープ等で直接的に観測するのが一般的である。一方で、fsからnsにかけての時間領域では、ゲート法が用いられる。これは、計測器を構成する光電変換素子や電気回路の応答がns付近を境として、それより高速な時間領域で追従困難になることが多いのが大きな理由である。ゲート法では、励起光と検出光にパルスレーザー光を用いる。

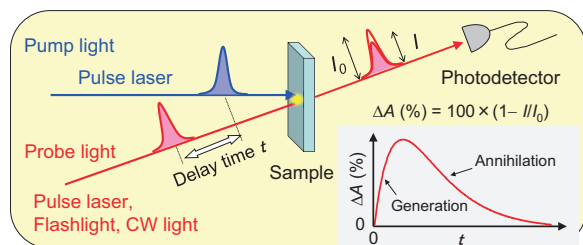


Figure 1. Schematic of the measurement principle of transient absorption spectroscopy.

並進ステージを使用して、励起光または検出光の光路長を変化させ、両者の間の時間差(1 fsは約0.3 μmに相当)を制御し、時間差の関数として検出光強度の変化を測定する。同法では、時間分解能は励起光と検出光のパルス時間幅で決定され、光検出器の応答速度に左右されない点が特徴である。

一般に、粉末試料に光を入射すると、入射した光は試料内部で透過、散乱、反射を繰り返した後、再び試料表面から出射される。これが拡散反射光であり、試料内部を繰り返し通過した光であるため、透過スペクトルと良く似たスペクトル形状を示すことが知られている。本稿では、測定対象試料をCaF<sub>2</sub>セルに封入し、不透明な粉末試料からの拡散反射光を検出する配置で過渡吸収分光測定を行った。この測定配置では、試料を励起していない時の拡散反射した検出光強度をR<sub>0</sub>、励起した時の検出光強度Rとして、吸収変化ΔA(%)は、 $\Delta A(\%) = 100 \times (1 - R/R_0)$ で与えられる。適切な検出光波長では、ΔA(%)は、パルスレーザー光で励起することで試料中に対生成する電子と正孔(以下、総称して光キャリアと呼ぶ)の濃度に比例するとみなすことができ、ΔAの時間変化から光キャリアの濃度の時間変化を観測することができる。光触媒における光キャリアの生成および消滅過程のダイナミクスを詳細に調べるためには、ピコ秒(ps)領域からマイクロ秒(μs)–msまでの幅広い時間領域でシームレスに過渡吸収分光を行うことが有効である。

そこで、本稿では、3 ns以下の時間領域では、検出光として波長5250 nmのフェムト秒パルスレーザー光(パルス時間幅~100 fs)を用いて、上記のゲート法によって過渡吸収測定を行った。この赤外光波長では主に光生成した自由キャリアを検出していると考えられる。一方で、3 ns以上の時間領域では、連続発振の量子カスケードレーザーからの波長5250 nmの光を検出光とし、高速光検出器(HgCdTe半導体検出器帯域80 MHz)と高速オシロスコープ(帯域2 GHz, サンプリングレート5 GSa/s)を用いて、上記の直接法によって、過渡吸収信号の時間変化を3 nsから1 μsまでの範囲で測定した。両方の時間領域の測定で、励起光は共通して波長400 nmのフェムト秒パルスレーザー光(パルス時間幅~100 fs)を用いた。

## 3 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>における光キャリアダイナミクス

Figure 2の左写真は、固相反応で合成された粉末状のYTOSであり、個々の粒子の粒径は、およそ5 μm–10 μmである(Fig. 2右走査電子顕微鏡像を参照)。以

下では、YTOS 粉末試料の過渡吸収分光測定とその測定データに対する理論解析の結果について述べる。光触媒は、光のエネルギーを利用して光触媒内部で光キャリアを対生成させ、光キャリアが表面まで移動することで、光触媒表面に担持された助触媒と呼ばれる活性サイトで特定の反応を起こす。Figure 3 で示すように、光触媒表面で水を分解し水素を生成する反応を高効率で起こすためには、光キャリアが光触媒内部で再結合して消失することなく、水と接触する光触媒表面に到達する必要がある。モットショットキー測定から、YTOS は N 型半導体であることがわかっており、光触媒内部では光を照射しない暗下の状態で、電子が正孔に対して過剰に存在する。そのため、光キャリアのうち正孔は過剰な電子と再結合して、反応前に失われやすく、現状の STH は非常に低い (0.007%)。

光キャリアの再結合過程を詳細に追跡するために、1 ps から 1 μs までの 6 桁にわたる時間幅で、過渡吸収分光法による光キャリア濃度の時間変化をさまざまな励起光密度で測定した。Figure 4 に代表的な励起光密度での測定結果を示す。Figure 4(a) の黒実線は、この

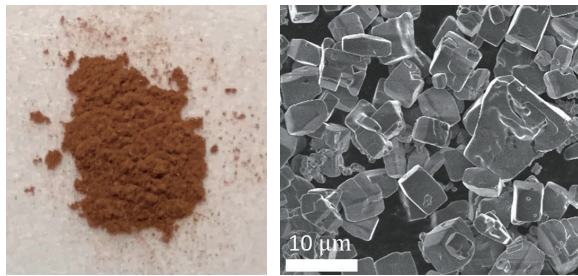


Figure 2. Optical microscope (left) and scanning electron microscope (right) images of  $Y_2Ti_2O_5S_2$  particles.

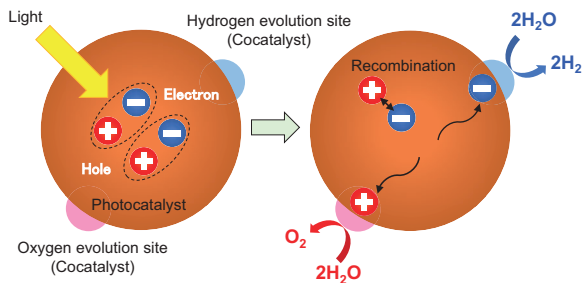


Figure 3. Schematic of photocatalytic water splitting reaction.

ような光キャリア濃度の時間変化に対して、Fig. 4(b) に示す光反応モデルに基づいて数値解析を行った結果である。約 10 ns 以下の光キャリアの減衰は、励起光密度依存性があることから、電子と正孔は二分子的な再

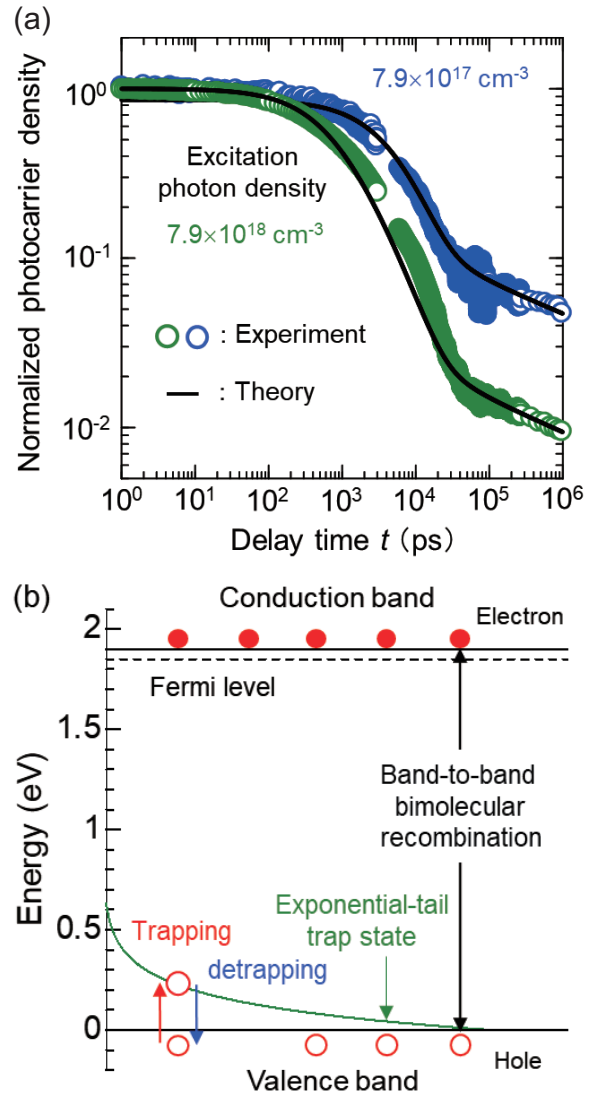


Figure 4. (a) Time profiles of photocarrier density normalized at  $t = 1$  ps for typical excitation photon densities ( $7.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) in  $Y_2Ti_2O_5S_2$ . Pump photon energy is 3.1 eV. Solid lines correspond to the results of theoretical calculation. (b) Proposed model schematic showing exponential-tail trap state of valence band along with band-to-band bimolecular recombination between mobile electrons and mobile holes and trapping/detrapping processes of holes.

Table 1. Evaluated physical property values of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ .

Physical property	Numerical value
Biomolecular recombination rate constant ( $k_r$ )	$1.57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Equilibrium electron density ( $n_{\text{eq}}$ )	$5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Trap density of exponential-tail state of valence band ( $N_t$ )	$5.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Characteristic energy of exponential-tail state of valence band ( $E_0$ )	0.137 eV

結合をしていると考えられる。一方で、約 100 ns より長時間で観測された減衰挙動は、正孔が欠陥にトラップされたために寿命が長くなっていることを示唆している。トラップ状態のエネルギーが価電子帯に近く伝導帯からは離れていると、トラップされている間の再結合は無視できる程小さいために寿命が長くなる。遅いながらも減衰しているのは、脱トラップした正孔と電子との再結合反応によるものである。理論解析の結果、正孔のトラップされた状態と正孔が自由に動ける価電子帯との間の特徴的なエネルギー差は約 0.14 eV であることがわかった。Figure 4 に示すように、数値解析により、異なる励起光強度で観測された ps から  $\mu\text{s}$  にわたる減衰を定量的に再現することができ、電子と正孔の二分子再結合速度定数 ( $k_r$ )、平衡電子濃度 ( $n_{\text{eq}}$ )、およびトラップの状態密度 ( $N_t$ ) およびそのエネルギー分布 ( $E_0$ ) に関する情報を得ることに成功した。詳細は参考文献<sup>9)</sup>を参照いただきたいが、Table 1 に得られた物性値をまとめた。

#### 4 太陽エネルギー変換効率向上への指針

この項では、過渡吸収分光により得られた物性値に基づくシミュレーション解析から、STH 向上に必要な YTOS 粉末試料の定量的な改良の指針を示す。まず、得られた平衡電子濃度  $n_{\text{eq}}$  と二分子再結合速度定数  $k_r$  の値を用いて、標準太陽スペクトル放射照度である  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  の太陽光が照射されている条件での光キャリア寿命  $\tau_{\text{eff}} = (k_r n_{\text{eq}})^{-1}$  を約 12 ns と推定した。光キャリア寿命がわかると、寿命の間にキャリアが移動できる距離である拡散長  $L_D = \sqrt{D\tau_{\text{eff}}}$  を見積もることができる。拡散係数  $D$  はアインシュタインの関係式  $D = \mu k_B T / q$  と電気素量  $q$ 、半導体の典型的な易動度の値  $\mu = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  から推定し、この値と光キャリア寿命を用いて、拡散長を  $L_D \approx 178 \text{ nm}$  と求めた。この拡散長は、YTOS の粒子サイズの  $10 \mu\text{m}$  と比較して 2 桁ほど小さい。ここで粒子を半径  $R$  の球と仮定すると、その内部で一様に生成した光キャリアに

対しては、粒子表面から  $L_D$  までの距離に存在する光キャリアのみ表面に到達できることから、その割合は  $L_D \ll R$  のもとで  $(4\pi R^2 L_D) / [(4\pi R^3) / 3]$  と近似できる。 $L_D \approx 178 \text{ nm}$  と  $R \approx 5 \mu\text{m}$  を用いると、表面に到達できる光キャリアの割合は 10.7 % (=  $100(3L_D/R)$ ) と推定できる。このことは、粒子サイズが拡散長と比較して十分に大きいため、粒子内部で生成した光キャリアの約 10 % しか表面に到達できず、大半が再結合で失われてしまうことを意味している。

このように、表面に到達できる光キャリアの割合は粒子径 ( $2R$ ) に依存する。光触媒表面に到達した光キャリアが全て水分解反応に寄与すると仮定すると、内部量子効率 (internal quantum efficiency, IQE) の上限は表面に到達した光キャリアの割合となる。 $L_D \ll R$  の条件を除いた、一般的な IQE の粒子サイズ依存性については、

$$\text{IQE}(\%) = 100(3L_D/R)[\text{coth}(L_D/R) - L_D/R] \quad (1)$$

という関係式が成り立つ<sup>9)</sup>。(1) 式は、 $L_D/R \ll 1$  の極限で、上記の  $100(3L_D/R)$  を与える。

Figure 5(a) は (1) 式を用いて計算した IQE の粒子サイズ ( $2R$ ) 依存性である。ここで、 $n_{\text{eq}} = 5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $L_D = 178 \text{ nm}$  としている。粒子サイズを現状の  $10 \mu\text{m}$  から  $1 \mu\text{m}$  まで小さくすることにより、IQE は 69.5 % に向上することが明らかになった。詳細は参考文献<sup>9)</sup>に譲るが、IQE と STH の関係から、バンドギャップが  $\sim 1.9 \text{ eV}$  の YTOS では、IQE が 69.5 % となると実用化の目安となる STH 10 % を大きく超える可能性があることがわかった。さらに、 $\tau_{\text{eff}}$  は、ドーピングにより  $n_{\text{eq}}$  を変化させても増大させることができる。Figure 5(b) は (1) 式を用いて計算した IQE の  $n_{\text{eq}}$  依存性である。ここで、 $L_D = \sqrt{D\tau_{\text{eff}}}$ 、 $R = 5 \mu\text{m}$  としている。 $n_{\text{eq}}$  を現状の値 ( $5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) から、その 100 分の 1 に下げることによっても、IQE は 69.5 % に向上し、STH が 10 % を超えることが推定された。一方で、欠陥 (トラップサイト) については、価電子帯から 0.14 eV 以



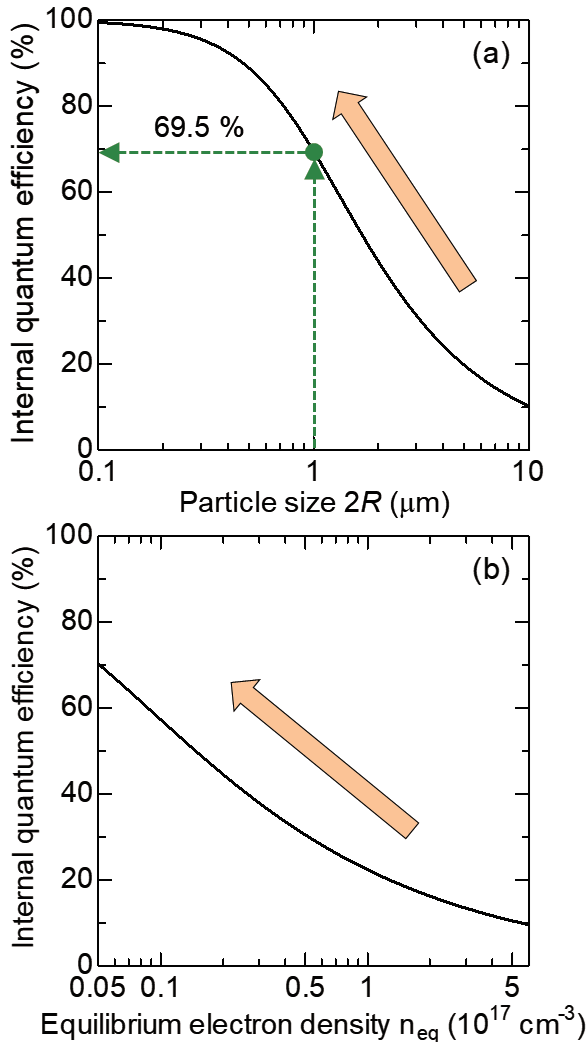


Figure 5. (a) Particle-size ( $2R$ ) and (b) equilibrium-electron-density ( $n_{eq}$ ) dependencies of internal quantum efficiency in  $Y_2Ti_2O_5S_2$  assuming that all photocarriers reaching the photocatalyst surface contribute to the water splitting reaction. Here the particle is assumed to be a sphere of radius  $R$ .

下のエネルギー幅で分布しており、これにトラップされた正孔が電子と再結合して失われる効果は限定的である<sup>9)</sup>。このように、欠陥濃度を減らすよりも、粒子サイズや平衡電子濃度を減らすことで、STHを大きく向上させる余地があることが示された。これを受けて、現在粒子サイズと平衡電子濃度を減少させるための材料合成の方法や条件の検討が進められている。

## 5 まとめと展望

本研究では、可視光応答する粉末酸硫化物光触媒  $Y_2Ti_2O_5S_2$  について、低い太陽エネルギー変換効率の要因を定量的に明らかにし、変換効率向上の指針を得るために、過渡吸収分光測定と測定データの理論解析を行った。次に、得られた光キャリア寿命等の光触媒の物性値に基づいたシミュレーション解析を行うことで、粒子サイズの制御やドーピングによる電子濃度の制御といった方法について、変換効率を向上するための定量的な指針を得ることができ、実用化の目安となる 10% を超えるために必要な条件が明確となった。今後は、本研究で行った物性値の抽出方法とシミュレーション解析の方法を高効率化が期待できる他の粉末光触媒にも適用することで、水から水素をさらに効率よく取り出す新規材料の開発に貢献していきたい。本稿で紹介した研究成果が、高効率固体粉末光触媒の材料開発、ひいては大規模なグリーン水素製造の実現に向けた一助になれば幸いである。

## 〈謝 辞〉

本研究は、Nandal Vikas 博士、東海林 良太博士、関和彦博士（産業技術総合研究所）、古部 昭広教授（徳島大学）、金子 正徳博士、山下 晃一特任教授（横浜市立大学）、Lihua Lin 博士、久富 隆史准教授（信州大学）、堂免 一成教授（信州大学、東京大学）の各氏のご協力の下に行われたものであり、この場を借りて深く感謝申し上げます。また、本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」事業の支援の下、人工光合成化学プロセス技術研究組合（ARPCChem）との共同研究として実施された。

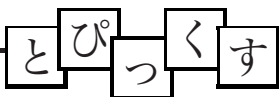
## 〈参 考 文 献〉

- 1) 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略（経済産業省ウェブサイト）  
[https://www.meti.go.jp/policy/energy\\_environment/global\\_warming/ggs/index.html](https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html)
- 2) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 239 (1972) 37.
- 3) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 253.
- 4) Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *Nat. Mater.*, 15 (2016) 611.

- 5) Z. Wang, Y. Inoue, T. Hisatomi, R. Ishikawa, Q. Wang, T. Takata, S. Chen, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Nat. Catal.*, 1 (2018) 756.
- 6) Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata, K. Domen, *Nat. Mater.*, 18 (2019) 827.
- 7) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, 581 (2020) 411.
- 8) H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, 598 (2021) 304.
- 9) V. Nandal, R. Shoji, H. Matsuzaki, A. Furube, L. Lin, T. Hisatomi, M. Kaneko, K. Yamashita, K. Domen, K. Seki, *Nat. Commun.*, 12 (2021) 7055.
- 10) R. B. Singh, H. Matsuzaki, Y. Suzuki, K. Seki, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Domen, A. Furube, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 17324.
- 11) Y. Suzuki, A. Furube, R.B. Singh, H. Matsuzaki, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Domen, K. Seki, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 5364.
- 12) Y. Suzuki, R. B. Singh, H. Matsuzaki, A. Furube, G. Ma, T. Hisatomi, K. Domen, K. Seki, *Chem. Phys.*, 476 (2016) 9.
- 13) J. Liu, T. Hisatomi, D. H. K. Murthy, M. Zhong, M. Nakabayashi, T. Higashi, Y. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Seki, A. Furube, N. Shibata, M. Katayama, T. Minegishi, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8 (2017) 375.
- 14) Y. Suzuki, D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, A. Furube, Q. Wang, T. Hisatomi, K. Domen, K. Seki, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 19044.
- 15) G. Ma, Y. Kuang, D. H. K. Murthy, T. Hisatomi, J. Seo, S. Chen, H. Matsuzaki, Y. Suzuki, M. Katayama, T. Minegishi, K. Seki, A. Furube, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 13492.
- 16) D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, Q. Wang, Y. Suzuki, K. Seki, T. Hisatomi, T. Yamada, A. Kudo, K. Domen, A. Furube, *Sustainable Energy Fuels*, 3 (2019) 208.
- 17) D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, Z. Wang, Y. Suzuki, T. Hisatomi, K. Seki, Y. Inoue, A. Kudo, K. Domen, A. Furube, *Chem. Sci.*, 10 (2019) 5353.
- 18) D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, J. Liu, Y. Suzuki, T. Hisatomi, K. Domen, A. Furube, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 14246.
- 19) C. M. Pelicano, M. Saruyama, R. Takahata, R. Sato, Y. Kitahama, H. Matsuzaki, T. Yamada, T. Hisatomi, K. Domen, T. Teranishi, *Adv. Funct. Mater.*, 32 (2022) 2202987.
- 20) T. Higashi, H. Nishiyama, V. Nandal, Y. Pihosh, Y. Kawase, R. Shoji, M. Nakabayashi, Y. Sasaki, N. Shibata, H. Matsuzaki, K. Seki, K. Takanabe, K. Domen, *Energy Environ. Sci.*, 15 (2022) 4761.
- 21) H. Yoshida, Z. Pan, R. Shoji, V. Nandal, H. Matsuzaki, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *J. Mater. Chem. A*, 10 (2022) 24552.

#### 〈著 者 略 歴〉

松崎 弘幸：2004年東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻博士課程修了，博士（科学）取得，同年 JST-CREST 博士研究員，産業技術総合研究所 産総研特別研究員，2005年東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻助手，2007年同大助教，2011年産業技術総合研究所研究員，2013年主任研究員，2020年4月国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門 研究グループ長（現在にいたる）。専門：光物性物理学，光化学，超短パルスレーザー光を用いた新規分光法の開発とこれを用いた光機能性材料の反応・動作機構の解明。



# Structural investigation of radiation-grafted polymer electrolyte membrane by SANS partial scattering function analysis

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構  
趙 躍\*, 吉村 公男, 廣木 章博, 前川 康成

Radiation-grafted polymer electrolyte membranes (PEMs) are a promising alternative to the benchmark material Nafion® used for electrochemical devices like electro-dialysis and fuel cells. To facilitate their applications, thorough understanding of the structure of this type PEMs is crucial. In this report, we introduced the partial scattering function (PSF) analysis through the contrast variation small-angle neutron scattering technique to quantitatively elucidate the hierarchical structure of the radiation-grafted PEM, made of poly(styrene sulfonic acid) grafting onto poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) base films, from micro-/nano- meter scale to molecular level. The analysis on PSF self-terms gave the exact structure of individual components and that on cross-terms explored the correlation between two components to establish their locations. The results provided mechanistic insights into membrane conductivity and structure correlations.

**Keywords:** contrast variation small-angle neutron scattering, partial scattering function, radiation-grafted polymer electrolyte membrane

## 1 Introduction

Radiation-induced grafting polymerization is used in the manufacture of many products, such as diaphragms for button batteries and ion exchange membranes for salt production. Recently, this technique has been used

to fabricate polymer electrolyte membranes (PEMs) for applications in fuel cells and other electrochemical devices. It allows for imparting new functionalities by graft polymers containing ionic groups and maintaining the excellent mechanical/thermal properties of the base polymer. Among extensively studied base polymers, partially fluorinated poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) has been identified as a good candidate due to its outstanding thermal/mechanical properties and high resistance to radiation. The fabrication of ETFE-based PEM includes radiation-induced grafting monomers onto ETFE base films followed by ionization<sup>1,2)</sup>. The resultant PEMs such as poly(styrenesulfonic acid)-grafted ETFE (ETFE-g-PSSA) were found to have initially comparable fuel cell performance to the benchmark material, Nafion®<sup>2)</sup>. However, challenges still remain for ETFE-g-PSSA PEMs such as the low proton conductivity under reduced relative humidity and long-term stability. To overcome these obstacles, we have to understand the structure-property relationships of the membrane<sup>1-3)</sup>.

It is well known that in a hydrated ETFE-g-PSSA PEM, the sulfonic acid groups on the graft polymer absorb water and form ion-conducting nano-channels through which protons migrate and the conductivity is generated. These hydrophilic channels are embedded in but microphase segregated from the hydrophobic base polymer matrix. The morphology, size and connectivity of hydrophilic channels and hydrophobic base polymer domains severely influence PEM conductivity and stability, respectively. To elucidate these structures, the scattering techniques such as small-angle X-ray scattering (SAXS) and small-angle neutron scattering (SANS) are regarded as a powerful tool due to the high space resolution covering wide length scales from micro-/nano- meter down to molecular level. Note that the scattering power of the element is proportional to its electron density for X-ray, while for neutrons it varies irregu-

Structural investigation of radiation-grafted polymer electrolyte membrane by SANS partial scattering function analysis  
Yue ZHAO\*, Kimio YOSHIMURA, Hiroki AKIHIRO and Yasunari MAEKAWA (*National Institutes for Quantum Science and Technology*),  
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233  
TEL: 027-346-9100, FAX: 027-346-9385,  
E-mail: zhao.yue@qst.go.jp

larly with the atomic number. As a result, neutrons might be more efficient to explore water channels in the hydrated PEMs than X-ray<sup>4-8)</sup>. In conventional scattering analysis, a scattering intensity profile,  $I(q)$ , is plotted as a function of the scattering vector,  $q$ . The typical SANS  $I(q)$  profile of ETFE-g-PSSA PEMs usually shows two scattering characteristics: a broad peak in the low- $q$  range at  $0.1 < q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ , corresponding to the microphase separation between graft polymer domains and base polymer matrix due to their immiscibility; and a second peak in the high- $q$  range at  $1.5 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ , so-called the “ionomer peak”, associating with hydrophilic water domains and channels. To analyze  $I(q)$ , the proper structure model is usually presumed to describe the typical structure pattern of a system without assigning components. Since the  $I(q)$  profile contains the scattering contributions from all the components, i.e., hydrophobic polymer, hydrophilic polymer, and water, one may neither separately identify the structure of each component nor offer the location assignment. To solve this problem, we recently developed partial scattering function (PSF) analysis by the quantitative decomposition of intensity profiles through contrast-variation SANS (CV-SANS) method<sup>4-6)</sup>. This benefits from the unique possibility of neutron scattering that uses isotope labeling with deuterium, i.e., the coherent scattering length of the hydrogen ( $-3.74 \text{ fm}$ ) is much different from deuterium ( $6.67 \text{ fm}$ ). Therefore, contrast variation can be performed based on the hydrogen/deuterium replacement with neutrons as a probe.

In this article, we introduce the PSF analysis through CV-SANS to determine the detailed structure of ETFE-g-PSSA PEMs. The unique capability that PSF analysis provides to understanding structure correlations can result into new insights on the role of the polymer micro-/nano-structure and water in the emergence of the ion conduction.

## 2 Theoretical decomposition of scattering intensities into PSFs by CV-SANS

We consider a general PEM composed of three components 1, 2, and 3, being the hydrophobic polymer, the hydrophilic polymer with ionic groups, and absorbed water, respectively. Thus,  $I(q)$  can be split into three PSF self-

terms,  $S_{ii}$ , based on the incompressibility hypothesis,

$$I(q) = (b_1 - b_2)(b_1 - b_3)S_{11}(q) + (b_2 - b_1)(b_2 - b_3)S_{22}(q) + (b_3 - b_1)(b_3 - b_2)S_{33}(q) \quad (1)$$

where  $b_i$  is the scattering length density (SLD) of the  $i$  component.  $S_{ii}$  is defined as,

$$S_{ii}(q) = \frac{1}{V} \left\{ \iint \delta\phi_i(\vec{r}) \delta\phi_i(\vec{r}') \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] d\vec{r} d\vec{r}' \right\} \quad (2)$$

where  $V$  is the scattering volume and  $\delta\phi_i(\vec{r})$  is the fluctuation of the volume fraction of the  $i$  component at position  $\vec{r}$ .  $S_{ii}$  is the Fourier transform of the autocorrelation function of  $\delta\phi_i(\vec{r})$  and therefore gives the structural information.

CV-SANS experiments are performed with  $m$  different contrasts by using  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  mixtures, the obtained  $I(q)$ s are a group of linear equations of Eq. (1), expressed as below,

$$\begin{pmatrix} I_1(q) \\ \vdots \\ I_m(q) \end{pmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{pmatrix} S_{11}(q) \\ S_{22}(q) \\ S_{33}(q) \end{pmatrix} \quad (3)$$

where  $\mathbf{M}$  is the coefficient matrix as expressed below,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} {}^1\Delta_{12} & {}^1\Delta_{13} & {}^1\Delta_{21} & {}^1\Delta_{23} & {}^1\Delta_{31} & {}^1\Delta_{32} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ {}^m\Delta_{12} & {}^m\Delta_{13} & {}^m\Delta_{21} & {}^m\Delta_{23} & {}^m\Delta_{31} & {}^m\Delta_{32} \end{pmatrix} \quad (4)$$

where  ${}^m\Delta_{ij} = {}^m(b_i - b_j)$  is the SLD difference between  $i$  and  $j$  in  $m$ -th measurement. Note that the change in the SLD of polymers in CV-SANS experiments is negligible, therefore,  $b_1$  and  $b_2$  are constants, which can be theoretically calculated by their chemical structure and mass density.<sup>7)</sup> On the contrary,  $b_3$  for water component varies as a function of volume fraction of  $\text{D}_2\text{O}$  ( $f_{\text{D}_2\text{O}}$ ) in water mixtures given below,

$$b_3 = b_{\text{D}_2\text{O}}f_{\text{D}_2\text{O}} + b_{\text{H}_2\text{O}}(1 - f_{\text{D}_2\text{O}}) \quad (5)$$

with  $b_{\text{D}_2\text{O}}$  and  $b_{\text{H}_2\text{O}}$  being the SLD of  $\text{D}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  being  $6.34$  and  $-0.56$  ( $\times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), respectively. Thus  $S_{11}(q)$ ,  $S_{22}(q)$  and  $S_{33}(q)$  on the right side of Eq. (3) can be mathematically determined through the series of  $I(q)$ <sup>4-6)</sup>. The PSF cross-term  $S_{ij}$  ( $i \neq j$ ) can be expressed by  $S_{ii}$  using relationships of  $S_{12} = \frac{1}{2}(S_{33} - S_{11} - S_{22})$ ,  $S_{23} = \frac{1}{2}(S_{11} - S_{22} - S_{33})$ ,  $S_{13} = \frac{1}{2}(S_{22} - S_{11} - S_{33})$ .

$S_{ii}$  reflects the structure of the  $i$  component, and is always positive. Whereas  $S_{ij}$  indicates the interaction be-

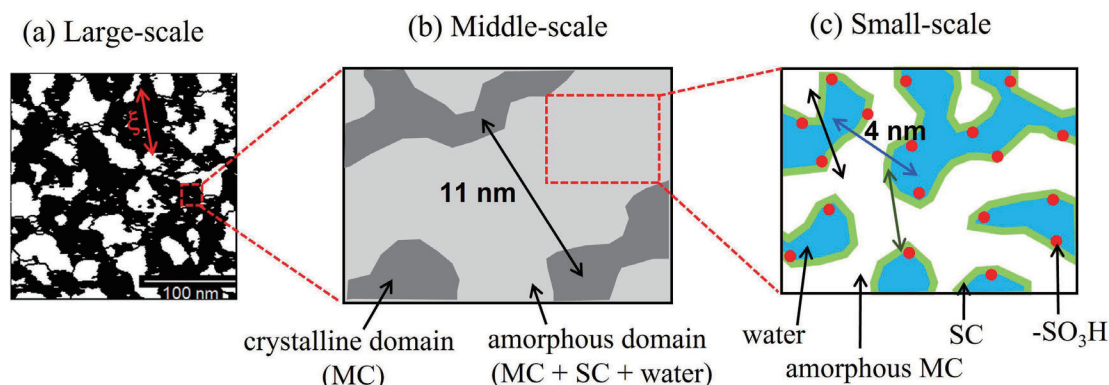


Figure 1. Schematic of the hierarchical structure of individual components in the fully hydrated Nafion membrane. Reprinted with permission from *Macromolecules* 2021, 54, 4128–4135. Copyright [2021] American Chemical Society.

tween the  $i$  and  $j$  components, i.e., the positive and negative signs mean attractive and repulsive interactions, respectively. Therefore,  $S_{ij}$  may give the relative positions of the  $i$  and  $j$  components.

### 3 PSF analysis on PEMs

To certify the validity of PSF analysis on PEMs, we first applied it to elucidate the structure of the benchmark PEM, Nafion® (NR-212, DuPont). The hydrated Nafion membrane is composed of hydrophobic tetrafluoroethylene-like main-chain (MC), the hydrophilic perfluoroalkyl ether sulfonic acid side-chain (SC), and water, in accordance with components 1–3 defined in section 2, respectively. Using the abovementioned decomposition method, both  $S_{ii}$  and  $S_{ij}$  were calculated through CV-SANS results as detailed in Ref. 5). The structure determination was based on the best-fitting of structure models to  $S_{ii}$ , including the Debye-Bueche (DB) model describing the structure heterogeneity in small- $q$  region, and the Teubner-Strey (TS) model describing bicontinuous-shaped morphology in the middle- and high- $q$  regions. The analysis on  $S_{ij}$  showed interactions between MC and SC, and between SC and water are repulsive, but that between SC and water is always attractive.

PSF analysis allowed us, for the first time, to visualize the structure pattern of individual components in Nafion as illustrated in Fig. 1. In the large scale, structural heterogeneity with a size of  $> 65$  nm was found in the MC and SC domains but not in water domains. In the middle scale,

bicontinuous-like structure of crystalline and amorphous phases with a mean separation distance of 11 nm was observed. In the small scale, bicontinuous-like structure of SC domains and water domains existed in the amorphous phase with a mean separation distance of about 4 nm.

The successful demonstration of Nafion structure substantially increased the impact of the PSF analysis. Following the strategy, we applied the analysis to radiation grafted ETFE-g-PSSA PEM with an ion exchange capacity (IEC) of 2.0 mmol/g<sup>6</sup>). The components 1–3 represent ETFE base polymer (BP,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ), PSSA graft polymer (GP,  $-\text{C}_8\text{H}_7-\text{SO}_3\text{H}$ ), and water, respectively. CV-SANS measurements were performed on KWS-2 SANS diffractometer operated by Juelich Centre for Neutron Science at the neutron source Heinz Maier-Leibnitz (FRM II reactor), and the fully hydrated ETFE-g-PSSA PEMs were prepared in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  mixtures with different  $f_{\text{D}_2\text{O}}$  ranging from 0 to 100 %<sup>8</sup>).  $I(q)$  profiles at representative  $f_{\text{D}_2\text{O}}$  are shown in Fig. 2. Superior to the conventional SANS measurement in that only a single profile usually being measured, i.e.,  $I(q)$  at  $f_{\text{D}_2\text{O}} = 100$  % shown in Fig. 2, unable to distinguish a system composed of two or more components, CV-SANS clearly provides a measure. According to Babinet's principle, if the system is made of two components, contrast variation will change the absolute intensity but not the shape of the scattering profiles<sup>7</sup>). Figure 2 confirmed that the hydrated ETFE-g-PSSA PEM is not a "two-component" system, and hence it is better to be described by the three-component model proposed in Section

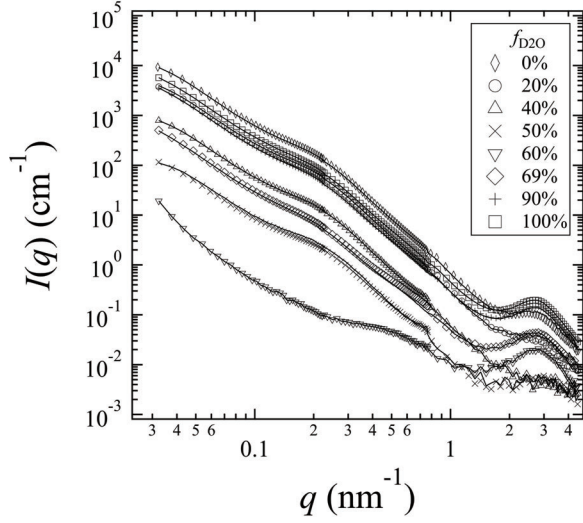


Figure 2. CV-SANS  $I(q)$  profiles of fully hydrated ETFE-g-PSSA PEMs at representative  $f_{D_2O}$ . Adapted with permission from *Macromolecules* 2022, 55, 7100–7109. Copyright [2022] American Chemical Society.

2. The decomposition of CV-SANS data gave  $S_{ii}$  and  $S_{ij}$ , which were plotted in Figs. 3(a) and 3(b), respectively.

$S_{ii}$  in Figure 3(a) shows a clear upturn with a power-law exponent of  $-2.4$  in Region I ( $q < 0.12 \text{ nm}^{-1}$ ), a shoulder-like scattering maximum with a center position at  $q_1 = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  in Region II ( $0.12 < q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$ ), and a peak with a center position at  $q_2 = 2.7 \text{ nm}^{-1}$  for  $S_{22}$  and  $S_{33}$  in Region III ( $q > 1.5 \text{ nm}^{-1}$ ). Note that  $S_{11}$  in Region III is flat, revealing BP is structureless at this length scale.

To interpret structures, several structural models were proposed to fit  $S_{ii}$ . In Region I, the mass fractal (MF) structure model,  $S_{MF}(q) \sim q^{-D_f}$ , with  $D_f$  being the fractal dimension, was used to describe densely packed GP nanodomains in the BP matrix. This is based on the microphase separation between BP and GP during the graft polymerization resulting in the aggregation of individual GP domains. In Region II, Guinier-exponential (GE) function,

$$S_{GE}(p) \sim \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + B \left\{ \frac{\left[ \text{erf}\left(\frac{kqR_g}{\sqrt{6}}\right) \right]^3}{q} \right\}^P,$$

was used to describe the irregular shaped individual GP domains, where  $R_g$  is the particle's radius of gyration, erf

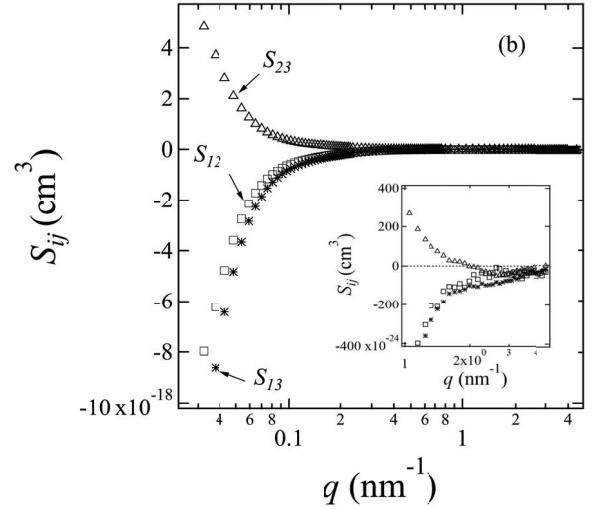
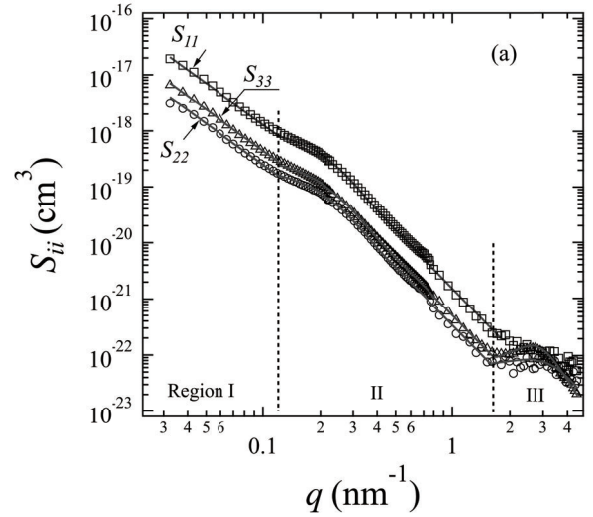


Figure 3. (a)  $S_{ii}$  of the fully hydrated ETFE-g-PSSA PEMs (symbols) and the best-fitted results (solid lines). (b)  $S_{ij}$  of the fully hydrated ETFE-g-PSSA PEMs. Enlarged plot in the inset. Adapted with permission from *Macromolecules* 2022, 55, 7100–7109. Copyright [2022] American Chemical Society.

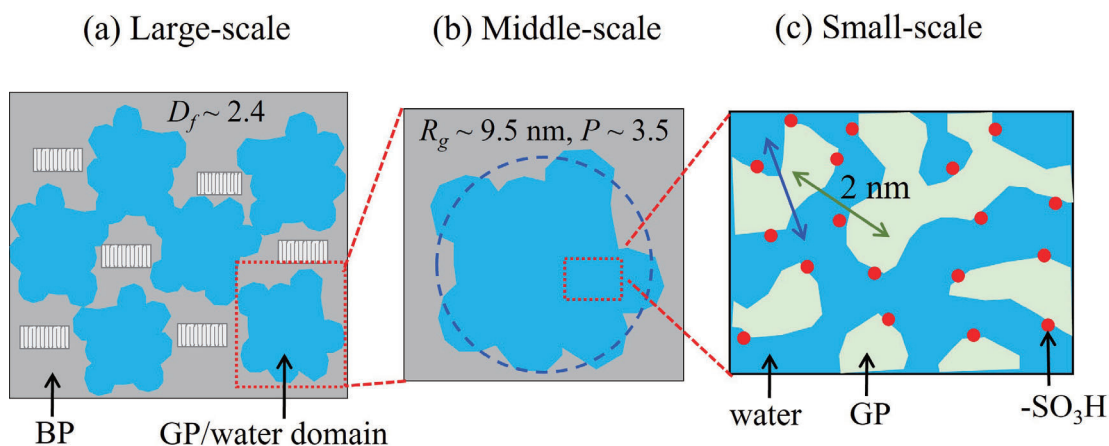
is the error function,  $k$  is an empirical constant of 1.06, and  $P(3 < P < 4)$  is the particle's surface fractal dimension, and  $B$  is a constant prefactor. In Region III, TS model,

$$S_{TS}(q) \sim \frac{8\pi d^4}{\varepsilon[16\pi^4 + 8d^2\pi^2(\varepsilon^{-2} + q^2)^2]},$$

was used to fit  $S_{22}$  and  $S_{33}$ , describing bicontinuous-shaped local morphology of the GP and water domains, with  $d$  and  $\varepsilon$  being the mean distance between two

Table 1. Best-fitting parameters by MF, GE, and TS structural models. Adapted with permission from *Macromolecules* 2022, 55, 7100–7109. Copyright [2022] American Chemical Society.

Models	MF Model	GE Model		TS Model	
$S_{ii}$	$D_f$	$R_g(\text{nm})$	$P$	$d(\text{nm})$	$\varepsilon(\text{nm})$
$S_{11}$	$2.4 \pm 0.1$	$9.5 \pm 0.2$	$3.50 \pm 0.05$	-	-
$S_{22}$	$2.4 \pm 0.1$	$9.5 \pm 0.2$	$3.50 \pm 0.05$	$1.9 \pm 0.1$	$0.47 \pm 0.02$
$S_{33}$	$2.4 \pm 0.1$	$9.5 \pm 0.2$	$3.50 \pm 0.05$	$2.0 \pm 0.1$	$0.58 \pm 0.02$

Figure 4. Schematic of the hierarchical structure of individual components in the fully hydrated ETFE-g-PSSA PEMs. Adapted with permission from *Macromolecules* 2022, 55, 7100–7109. Copyright [2022] American Chemical Society.

domains and the dispersion of  $d$ , respectively. These structural models provided adequate fits to the data as shown in solid lines in Fig. 3(a). The detailed structure evolution can be found in Ref. 6), and the fitting parameters are listed in Table 1.

Figure 3(b) shows that  $S_{12}$  and  $S_{13}$  are negative, suggesting that BP domains tend to phase-separate from either GP or water domains. Therefore, the incorporation of GP domains in the BP matrix adds its structural pattern to the original BP matrix. It explained why  $S_{11}$  showed the same MF structure and GE structure features as  $S_{22}$ . On the other hand,  $S_{23}$  is found to be positive at  $q < 2 \text{ nm}^{-1}$ , indicating the attraction between GP and water, and hence GP and water domains must be closely attached through sulfonic acid groups and move coordinately at the length scale  $> 3 \text{ nm}$ . Thus, water domains form aggregates in the same way as GP domains, giving the same MF structure and GE structure as GP. It was surprising to find that

$S_{23}$  becomes negative at  $q > 2 \text{ nm}^{-1}$  in Region III, suggesting a repulsion between GP and water at the molecular length level  $< 3 \text{ nm}$ . This result is rather different from Nafion where an attractive interaction between side-chain and water exists from microscopic scale to molecular levels. This structure difference results in a much higher hydration number (number of water molecules per  $\text{SO}_3\text{H}$ ) for Nafion being  $\sim 23$  than that for ETFE-g-PSSA PEMs being  $\sim 11$  under the same hydrated condition. It is believed to be the main reason for the low swelling but high conductivity of ETFE-g-PSSA PEM under fully hydrated conditions.

We summarized the results and constructed the entire structure pattern of ETFE-g-PSSA PEMs in Fig. 4. In the large scale, aggregates of GP/water domains in a mass fractal structure with a fractal dimension of 2.4 were formed and well phase-separated with the ETFE BP matrix. In the middle scale, the individual GP/water domain made of homogeneously incorporated GP and water with

an average size of  $R_g = 9.5$  nm was observed. In the small scale, both GP and water showed a bicontinuous-like local structure, indicating the formation of a well-connected ion channel network, a key structural factor for the high membrane conductivity that was claimed in Nafion membranes.

#### 4 Conclusion and future perspectives

We developed PSF analysis through CV-SANS experiments to gain quantitative knowledge of the role of each component in the entire structure of fully hydrated PEMs. The method was successfully verified in the benchmark material Nafion, and then applied to the radiation-grafted ETFE-g-PSSA PEMs. PSF self-terms analysis revealed the detailed structure of individual components, whereas the cross-terms gave the interactions among components. PSF analysis provides mechanistic insights concerning multiple length scale structural correlations. In particular, the structural guidelines at the molecular level in turn can help in the design of high-performing PEMs for a wide range of energy conversion applications.

#### 〈参 考 文 献〉

- 1) M. M. Nasef, Chem. Rev., 114 (2014) 12278.
- 2) J. A. Horsfall, K. V. Lovell, Fuel Cells, 1 (2001) 186.
- 3) S. A. Gürsel, L. Gubler, B. Gupta, G. G. Scherer, Fuel Cells I, Springer, Berlin, 2008.
- 4) H. Endo, D. Schwahn, H. Colfen, J. Chem. Phys., 120 (2004) 9410.
- 5) Y. Zhao, K. Yoshimura, T. Motegi, A. Hiroki, A. Radulescu, Y. Maekawa, Macromolecules, 54 (2021) 4128.
- 6) Y. Zhao, K. Yoshimura, S. Sawada, T. Motegi, A. Hiroki, A. Radulescu, Y. Maekawa, Macromolecules, 55 (2022) 7100.
- 7) R. J. Roe, Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science, Oxford University Press, New York, 2000.
- 8) A. Radulescu, V. Pipich, H. Frielinghaus, M. S. Appavou, J. Phys.: Conf. Ser., 351 (2012) 012026.

#### 〈著 者 略 歴〉

趙 躍：2003 年中国科学技術大学化学材料科学学院化学物理系博士課程修了，2010 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，ナノ構造制御高分子材料プロジェクトリーダー（現職）。専門：高分子物理化学，小角散乱技術。

吉村 公男：2009 年群馬大学大学院ナノ材料システム工学専攻博士後期課程修了，2016 年量子科学技術研究開発機構入社，主幹研究員。専門：有機合成化学，高分子機能材料。

廣木 章博：2001 年群馬大学大学院工学研究科物質工学専攻博士後期課程修了，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，主幹研究員。専門：放射線化学，高分子機能材料。

前川 康成：1991 年東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻博士課程修了，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，2005 年グループリーダー，2022 年所長（現職）。専門：放射線化学，高分子機能材料。



## ウラン酸化物の放射線による溶解挙動の研究

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター 化学・環境・放射線ディビジョン  
原子力化学研究グループ  
熊谷 友多\*

Oxidation and dissolution of uranium oxide materials have been a subject of numerous studies as a basis of the geological disposal technology for spent nuclear fuel. The understandings obtained by these studies provide useful suggestions for research and development regarding the retrieval and storage of nuclear fuel debris generated by a nuclear severe accident. Here, these research backgrounds of oxidative dissolution of uranium oxides are briefly reviewed and some studies relating to radiation-induced reactions will be introduced.

## 1 はじめに

2022年9月に「ウラン酸化物の放射線による溶解挙動の研究」に対して、放射線化学賞を賜った。筆者の尊敬する諸先輩方が受賞されるのを目にしてきただけに、大変光栄であり、また身の引き締まる思いを感じた。まずは、この研究を進める上でご協力いただいた共同研究者や同僚に、さまざまな形でご支援、ご指導いただいた先生方、先輩方に感謝申し上げる。また、振り返ると、この度の受賞に結び付いた研究は、所属原子力機構で内部公募の形式を取る萌芽研究開発制度で研究予算を得て、ちょうど10年前の2013年に着手したものであった。この制度は所属原子力機構への寄付金を原資とするもので、寄付を下された皆様には、

この研究を進めるきっかけを与えていただいたことを御礼申し上げたい。

今回受賞の対象となった研究の内容については、詳しくは拙著論文<sup>1-3)</sup>にまとめており、また概要については、すでに2022年の第65回放射線化学討論会における受賞講演の要旨に記載したので、そちらを参照していただきたい。本稿では関連研究について少し広く取り上げて、筆者の研究の背景や意義について述べてみたいと思う。

## 2 二酸化ウランの酸化溶解反応と直接処分技術開発

二酸化ウラン ( $\text{UO}_2$ ) は多くの軽水炉で使われている核燃料の化学形である。 $\text{UO}_2$  は4価のウラン U(IV) で構成され、水への溶解度は中性付近の pH (4-10) では  $< 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  と低いが、酸化されて化学形が変化すると溶けやすくなる。たとえば、6価ウラン U(VI) の化合物である  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  では  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  程度まで溶解度が増加する<sup>4)</sup>。この溶解度の増加は、U(VI) がウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) として水に溶解するためであり、炭酸(水素)イオン ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) のように  $\text{UO}_2^{2+}$  と水溶性の錯体を形成する溶質が含まれている場合、さらに溶解度は高くなる。水の放射線分解では、ヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) や過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) といった酸化剤が生成するため、水中の  $\text{UO}_2$  に放射線を照射すると酸化溶解反応が起きる。

この  $\text{UO}_2$  の酸化溶解反応は、使用済核燃料の地層処分を背景として研究されてきた。核燃料として利用されるウラン自体は、天然ウランの99.3%を占める U-238 で約45億年、存在比0.7%の U-235 で約7億年の非常に長い半減期を持つため、比放射能は低い。原子炉で燃料として利用されることで、Cs-137 といった放射性の核分裂生成物や、ウランが中性子を捕獲することでプルトニウムやアメリシウム等のアクチノイド元素が生成し、使用済核燃料は高い放射能を持つようになる。そのため、使用済核燃料が地層処分され、地

Radiation-Induced Dissolution of Uranium Oxide Materials in Water

Yuta KUMAGAI\* (Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Science Research Institute, Nuclear Science and Engineering Center, Chemistry, Environment, and Radiation Division, Research Group for Nuclear Chemistry),

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

TEL: 029-282-5268, E-mail: kumagai.yuta@jaea.go.jp

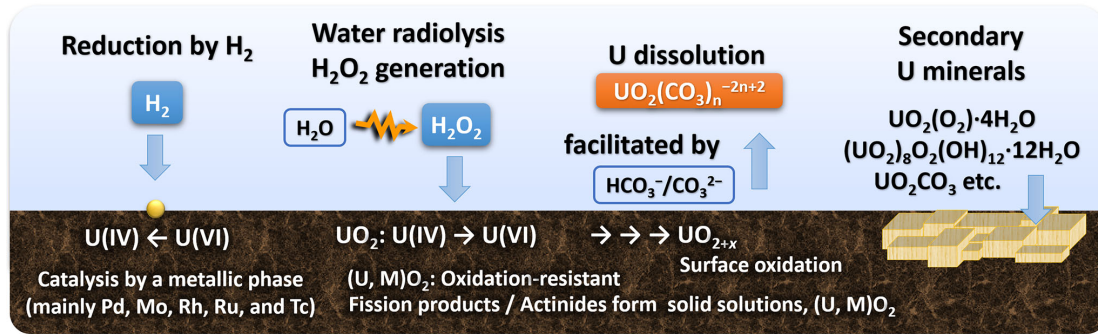


Figure 1. Various reactions having impacts on the oxidative dissolution of spent nuclear fuel under the geological repository condition.

下水と接触する状況になると、水の放射線分解によって酸化反応が進み、母材の  $\text{UO}_2$  が地下水に溶け出すことになる。

使用済核燃料の直接処分は、燃料再処理後のガラス固化した高レベル放射性廃棄物の地層処分とコンセプトは同様であり、処分後すぐに使用済核燃料が地下水と接触するわけではない。どちらの処分概念でも、地下深部に処分場を建設して、廃棄体を埋設処分することになっているが、廃棄体はキャニスターやオーバーバックと呼ばれる金属製容器に格納され、さらにその外側に核種の移行を抑制するためにベントナイト等の緩衝材が配置される。これらは人口バリアと呼ばれ、使用済核燃料を閉じ込めて、地下環境に放射性核種が拡散することを防ぐための措置である。そのため、使用済核燃料が地下水と接触するのは、金属製容器が腐食等により閉じ込め機能を喪失した後であり、地層処分の安全性を評価するための解析における保守的な設定でも、地下水との接触は処分後 1000 年後を想定する場合が多い<sup>5)</sup>。

この金属製容器による閉じ込め期間は、単純に  $10^3$  年– $10^4$  年の期間に渡って放射性核種の放出を阻止するというだけでなく、使用済核燃料に含まれる放射能の減衰を待つ猶予期間としての効果がある。原子炉から取り出したばかりの使用済核燃料は非常に放射能が高く、炉型や燃焼度による違いはあるが  $10^{13}$  Bq/kg 程度になる。しかし、その放射能の大部分はあまり半減期の長くない核分裂生成物、たとえば Cs-137 (半減期 30.1 年) や Sr-90 (半減期 28.79 年) によるもので、 $10^3$  年の時点では無視できる水準まで減衰する。核分裂生成物の減衰後は Am-241 (半減期 432.2 年) の寄与が大きくなるが、半減期からわかるように  $10^4$  年まで経過すると減衰により無視できるようになる。そのた

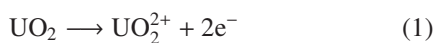
め、放射線に起因する  $\text{UO}_2$  の酸化溶解の速度も大きく低減され、評価モデルにより異なるが  $10^4$  年– $10^6$  年程度で  $\text{UO}_2$  母材の溶解と放射性核種の放出挙動に対して、放射線分解は考慮すべき影響を持たなくなると推定されている<sup>6)</sup>。

使用済核燃料の溶解挙動に対して放射線が影響を持つのは、地下水との接触から放射能の減衰までの  $10^3$  年– $10^6$  年と考えることができるが、この期間は多くの安全解析で公衆被ばく線量が最大となることが予想されている時期と重なる。公衆被ばく線量は、地層処分の安全性を判断するための重要な指標の一つである。この期間における放射線分解が使用済核燃料の溶解に与える影響については、いくつかの評価モデルにおいて考慮されており、溶解速度を 2 桁程度高める効果が想定されている<sup>7,8)</sup>。さらに、カナダの直接処分の安全解析では、燃料溶解速度の設定値に対する感度解析が行われ、燃料溶解速度を 10 倍に設定することで公衆被ばく線量も 1 桁程度上昇することが報告されている<sup>8)</sup>。したがって、使用済核燃料の直接処分の安全性を評価する上で、水の放射線分解は無視できない影響を持つ現象の一つである。

安全解析に反映するため、放射線による  $\text{UO}_2$  の酸化溶解に対する反応モデルが作られているが、そのメカニズムは単純ではない。固液の界面反応であるため固体側、溶液側の条件に依存する。これまでに報告されている影響を Fig. 1 に模式的に示した<sup>4,9,10)</sup>。本稿では筆者の研究と関連する  $\text{UO}_2$  の酸化状態と溶液条件の影響について述べることにし、それ以上については、先に引用した総説等を参照していただきたい。

### 3 二酸化ウランの酸化状態の影響

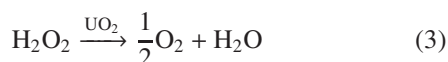
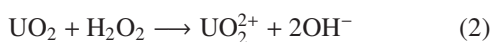
$\text{UO}_2$  の酸化による溶解反応を単純な反応式にすれば、次式ようになる。



実際には  $\text{UO}_2$  が 2 電子酸化を受けて  $\text{UO}_2^{2+}$  に変化するまでに、中間的な酸化状態を取る。ウランは溶液中では 4 価もしくは 6 価が安定であり、固体では 5 価の化合物も知られ<sup>11)</sup>、ウラン酸化物だけでも  $\text{UO}_2$  から  $\text{U}_3\text{O}_8$  の間に、 $\text{U}_4\text{O}_9$  や  $\text{U}_3\text{O}_7$ 、また  $\text{UO}_2$  の過定比状態 ( $\text{UO}_{2+x}$ ) や  $\text{U}_4\text{O}_9$  の亜定比状態 ( $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ ) 等の酸化状態を取る<sup>12)</sup>。そのため、 $\text{UO}_2$  表面の反応挙動は、表面の酸化状態に依存する。

$\text{UO}_2$  を電極として、水中で電位を掛けて酸化溶解に伴う電流を測定すると、時間とともに電流値が減少し、 $\text{U(VI)}$  が表面に蓄積することで表面酸化層 (< 10 nm 程度) が形成され、それ以上の酸化反応が減速されることが報告されている<sup>4)</sup>。表面酸化の進展については X 線光電子分光法により分析されており、 $\text{UO}_2^{2+}$  の溶解にいたる前に  $\text{O/U} = 2.3$  程度まで酸化が進む。表面酸化層の形成は、酸化反応と溶解反応との速度論的な関係に依存し、溶液中に  $\text{U(VI)}$  の溶出を促進する  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  が溶存している場合には表面酸化層の形成は抑制される。これらの知見から、 $\text{UO}_2$  の酸化溶解反応を腐食反応としてモデル化し、溶液中の酸化還元電位から  $\text{UO}_2$  の酸化溶解の速度を評価することができる<sup>10)</sup>。

水の放射線分解による酸化溶解反応は、電気化学モデルによる評価よりも複雑になる。水の放射線分解では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化反応が  $\text{UO}_2$  の溶解に大きな寄与を持つ。照射下での溶液中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は、放射線の LET・線種、溶質の組成等に依存するが、地層処分想定される条件では  $\text{UO}_2$  の酸化溶解に対する  $\text{H}_2\text{O}_2$  の寄与は 99% 以上と評価されている<sup>14)</sup>。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の  $\text{UO}_2$  表面での反応は、酸化還元反応と触媒的な分解反応が競争関係にある。



そのため、放射線誘起反応の解析では、反応 (3) の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の触媒的な分解を考慮する必要がある。水の放射線分解と溶液中の反応に  $\text{UO}_2$  の表面反応を組み合わせた反応モデルが用いられてきた<sup>9)</sup>。一方で、この

放射線反応モデルでは、電気化学モデルの知見が反映されず、 $\text{UO}_2$  表面酸化の影響は考慮されてこなかった。反応 (2) の  $\text{UO}_2$  の酸化については、実験値に基づいて反応速度は  $7.33 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$  とされ、反応分岐比も反応 (2) が 80%、反応 (3) が 20% で一定として扱われていた。

この電気化学モデルと放射線反応モデルの不整合に疑問を感じ、筆者らは  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応に対する表面酸化状態の影響を研究した。 $\text{O/U}$  比が 2.0 の  $\text{UO}_2$  を調製し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応挙動を測定することで、反応 (2) の速度が表面酸化の進展とともに減少することを明らかにした<sup>2)</sup>。これにより、放射線誘起反応の解析においても表面酸化による反応挙動の変化を考慮する必要があることを示すことができた。また反応 (2) と (3) の分岐比についても研究し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度依存性があることを示した<sup>15)</sup>。反応分岐比についての研究では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度に対する依存性から、表面 OH ラジカルや  $\text{U(V)}$  サイトのような反応の中間状態が存在することも提案した。今後より信頼性の高い解析モデルを構築する上では、 $\text{UO}_2$  表面での微視的な反応メカニズムを確立することは不可欠であろうと考えている。

### 4 二酸化ウランの酸化溶解に対する溶液条件の影響

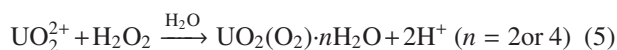
$\text{UO}_2$  の酸化溶解反応は固液の界面での反応であるため、溶液条件にも強く依存する。最も理解が進んでいるのは、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  についてである。多くの研究が直接処分を背景として進められてきたため、溶液条件としては地下水が想定される。地下水中の溶質は地層環境の影響を受けるが、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  は普遍的に存在する<sup>16)</sup>。 $\text{UO}_2$  の酸化溶解において、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  には前述のとおり、 $\text{UO}_2^{2+}$  と水溶性錯体を形成して溶解度を高める効果がある。



溶解速度に対しても大きな影響があり、 $\text{UO}_2$  電極を用いた酸化溶解電流の測定では、 $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  の  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  により電流値が 2 桁上昇することが報告されている<sup>4)</sup>。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化溶解反応においても、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  による反応速度の増加が報告されている<sup>17)</sup>。 $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液を用いた場合においても、 $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  の  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  により反応速度は一定となり、それ以上の  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2^{2-}$  添加が速度に影響しないことから、律速段階は反応 (2) の酸化と考えられている。この  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は放射線分解で想定される濃度と比較してかなり高いため、地下環境

での放射線による  $\text{UO}_2$  の溶解では酸化が律速と考えられている。

$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  を含まない場合には、酸化の進展によって  $\text{UO}_2$  の表面に  $\text{U(VI)}$  の化合物が二次鉱物として生成するため、反応挙動は極めて複雑になる。 $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化の場合、 $\text{UO}_2$  表面には過酸化ウラニルの層が成長する<sup>18)</sup>。



$\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が低い場合には、りん酸イオン、ケイ酸イオンやアルカリ/アルカリ土類イオンとの反応により、多様な鉱物が生成する可能性がある<sup>19)</sup>。

$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  の他に研究が進んでいる溶質としては、溶存水素 ( $\text{H}_2$ ) と 2 価鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) がある。どちらも地層処分環境での反応に関与する可能性が高いため、研究の対象とされてきた。使用済核燃料と地下水との接触が起こる時点では、金属製容器の腐食が進んでおり、周辺の水質が変化していると考えられる。使用済核燃料を格納する容器が鉄鋼製であれば、鉄の嫌気性腐食で  $\text{H}_2$  と  $\text{Fe}^{2+}$  が発生する。これらは還元剤として反応するため、溶液の酸化還元電位を下げ、 $\text{UO}_2$  の溶解反応を抑制する効果が知られている。そのため、 $\text{H}_2$  や  $\text{Fe}^{2+}$  の反応を考慮すると、還元反応の速度が  $\text{H}_2\text{O}_2$  等による酸化の速度を超えるため、 $\text{UO}_2$  の酸化溶解は進展しないと評価も報告されている<sup>9)</sup>。

このような研究の進展を踏まえて、筆者が着目したのは有機酸の影響である。炭酸塩水溶液の放射線分解は、やはり地層処分を背景として研究されており、不活性雰囲気でもギ酸やシュウ酸が生成することがわかっている<sup>20)</sup>。また深地層環境においても、 $1 \text{ mgC dm}^{-3}$ – $10 \text{ mgC dm}^{-3}$  程度の有機物は溶存し<sup>21)</sup>、メタンの溶存が確認される場合もある<sup>22)</sup>。このような水質条件で放射線分解が起きれば、種々の有機酸が生成することが予想される。そこで、フタル酸をモデル物質として  $\text{UO}_2$  の溶解反応への影響を研究し、ガンマ線照射による酸化溶解は抑制されることを明らかにした<sup>3)</sup>。一方で、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による反応の場合、フタル酸は  $\text{UO}_2$  表面に吸着するが、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の表面酸化反応には有意な影響は認められなかった。酸化ジルコニウム表面での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反応では、Tris(hydroxymethyl)aminomethane の酸化によるホルムアルデヒドの生成が報告されており<sup>23)</sup>、有機物の表面吸着の構造等も反応に影響する可能性が示唆される。この研究については、地下環境で放射線によって生成する有機酸の性状も詳しくわかっていないのが現状であるが、近年の直接処分に関する研究では、より現実的な安全解析を目指して還元性地

下水中の使用済核燃料の経年変化挙動が注目されており<sup>24)</sup>、その一環として今後も取り組んでいきたいと考えている。

## 5 燃料デブリの酸化溶解に関する研究

ウラン酸化物の酸化溶解に関する研究は、使用済核燃料の直接処分を背景として進められてきたことを述べたが、その知見は原子炉の過酷事故により生じる燃料デブリの経年変化挙動を理解する上でも重要である。燃料デブリは過酷事故で溶融した燃料が、周囲の金属材料と高温で反応し、不均質な混合物として冷え固まったものである。燃料デブリは事故のために閉じ込め機能が失われ、冷却水に曝露されることになるが、冷却期間のある処分時の使用済核燃料とは異なり、放射線が極めて高い。そのため、放射線分解による反応の進行も速いと想定される。

燃料デブリの組成は原子炉型や事故進展に依存して多様であり、放射線による化学変化の評価は挑戦的な課題である。例として、筆者らの研究で用いた模擬燃料デブリの分析で観測された主要な固相を Table 1 に示す<sup>25,26)</sup>。相組成は出発物質や加熱処理時の温度、雰囲気、処理時間に依存して変化する<sup>27)</sup>。これらの固相が放射線に対してどのように応答するのかは、未解明な部分が多く残されている。しかし、燃料デブリが酸化反応の影響を受けるとウラン含有相が変質し、 $\text{U(VI)}$  を含む化合物が表面に形成されることは、Chernobyl 原子力発電所事故で生成した燃料デブリの分析で報告されている<sup>28,29)</sup>。Chernobyl 事故では溶融した燃料が溶岩状となって流出し、原子炉の構造材や遮蔽体として使われていたケイ酸塩鉱物と高温で反応し、ケイ酸ガラスの母材の中にさまざまな固相が包含された燃料デブリが形成された。内容物には、燃料成分であるウラン酸化物相や、燃料被覆管のジルコニウム ( $\text{Zr}$ ) との反応で形成されるウランとジルコニウムの酸化物固溶体 ( $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ )、遮蔽体中のケイ素を取り込んだジルコン相 ( $(\text{Zr}, \text{U})\text{SiO}_4$ )、ステンレス鋼成分からなる金属相などが観察されている。

事故後の Chernobyl 原子力発電所から採取された燃料デブリ試料を用いた浸漬試験では、ウラニル化合物の形成やアクチノイド元素の顕著な溶出が観測され、Chernobyl の燃料デブリについては、化学的な安定性が使用済核燃料と比べても低いことが報告されている<sup>30)</sup>。この報告では、母材の変質や放射性核種の溶出が起こりやすい原因として、 $\text{U}_4\text{O}_9$  相や  $\text{U}_3\text{O}_8$  相が試験に用いた燃料デブリ試料に含まれていたことを議論し

Table 1. Major phases in simulated fuel debris samples synthesized from  $\text{UO}_2$ , Zr, and stainless steel<sup>30,32)</sup>.

$\text{UO}_2$	One of the starting materials, remaining unreacted.
$\text{UO}_2(\text{s.s.})$	Solid solutions of $\text{UO}_2$ with Zr and/or Fe formed by the pyrochemical treatment.
$\text{U}_3\text{O}_8$	A uranium oxide with higher oxidation state than $\text{UO}_2$ .
$(\text{Fe,Cr})\text{UO}_4$	Uranates containing Fe and Cr, a U(V) compound.
Spinel oxides	Oxides of Fe, Cr, and Ni having the spinel structure produced by oxidation of stainless steel.
m-ZrO <sub>2</sub>	A Zr oxide (monoclinic).
t-ZrO <sub>2</sub>	A Zr oxide (tetragonal), formation of solid solution with U is expected.

ている。筆者らの  $\text{U}_3\text{O}_8$  の酸化溶解挙動に関する研究でも、ウランの溶出量が  $\text{UO}_2$  と比較して増加することは認められており<sup>31)</sup>、高酸化状態のウラン酸化物相の含有は燃料デブリの化学的安定性を損なう可能性があると考えられる。

一方で、筆者らの  $(\text{U, Zr})\text{O}_2$  に関する研究では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化に対して高い安定性が確認された<sup>1)</sup>。燃料デブリで観測される固相の中でも  $(\text{U, Zr})\text{O}_2$  は典型的な成分であり、Three Mile Island (TMI) 原子力発電所事故の燃料デブリでも形成が報告されている。そこで、燃料デブリの放射線による化学変化の基礎として、 $(\text{U, Zr})\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応について研究し、 $\text{UO}_2$  相へのジルコニウムの固溶は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化を抑制する効果があることを示すことができた<sup>1)</sup>。 $\text{UO}_2$  相への異種金属元素の固溶が酸化溶解反応に影響することは、使用済核燃料に関する研究で知られている。たとえば、3 価希土類元素のガドリニウム (Gd) を添加した  $\text{UO}_2$  では  $\text{H}_2\text{O}_2$  による酸化溶解反応が抑制され、8% の Gd 添加によりウランの溶出が 1 桁低くなることが報告されている<sup>32)</sup>。固溶体形成による酸化溶解に対する安定化は、どこまで一般化できるかはわからないが、筆者らの研究の結果も、既往研究で報告されている傾向と一致するものである。

筆者らの模擬燃料デブリを用いた研究でも、相組成の影響として同様の傾向が見られている<sup>25)</sup>。U と Zr に加えて、ステンレス鋼成分の Fe、クロム (Cr)、ニッケル (Ni) を含む模擬デブリを作成し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液への浸漬を行った結果、 $\text{UO}_2$  相へのジルコニウムの固溶化によって、ウランの溶出や、U(VI) 変質相の形成が抑制されることが観測された。また、定量的な評価は難しかったが、 $\text{U}_3\text{O}_8$  相を含む模擬デブリではウランの溶出が多い傾向も観測された。燃料デブリの組成は極めて複雑であるが、どのような固相が生成したかという点が、照射下での安定性を支配するものと考えら

れる。

## 6 今後の研究について

ウラン酸化物の放射線による溶液中の反応について、いくつかの観点から研究に取り組んできたが、今後の研究において最も重要な課題となるのは、還元性地下水条件での  $\text{UO}_2$  の反応挙動であると考えられる。還元雰囲気では、水の放射線分解による  $\text{UO}_2$  の酸化溶解は抑制されると期待できるため、酸化溶解の影響を考慮することで保守的な評価が可能であるとの議論がある。しかし、放射線による反応は、筆者の研究で検討した有機酸の生成など<sup>3)</sup>、地下水の液性に影響する可能性がある。そのため、放射線の影響を酸化に限定せずに、地層処分条件において幅広くさまざまな反応について検討しておく必要があると考えている。地層処分は超長期の現象を扱うため、地下環境における核燃料の経年変化について、科学的な根拠に基づいて、より現実的な評価モデルを構築することが、処分技術の信頼性を担保するためには必要であり、ひいてはその社会的受容性を高めることにつながると期待される。燃料デブリに関しても、廃炉工程のその先を見据えれば、地層処分についても選択肢のひとつとして検討されるはずであり、地下環境における放射線反応についての精緻な理解は、重要な基礎となると考えている。

## 〈謝 辞〉

本研究の端緒は冒頭に述べたとおり、所属内での公募予算に提案を行ったことである。研究課題名は「燃料デブリ溶出挙動評価に向けた U-Zr 酸化物固溶体の放射線誘起水溶化反応の研究」であった。当然のことだが、ウランを含む試料は市販されていないので、自前で用意する必要があった。この研究を始めるにあた

り核燃料の専門家として協力を快諾いただき、実験試料を合成して下さった高野 公秀博士（原子力機構）には大変感謝している。また、筆者はこの研究を始めるまで、非密封の放射性物質を使った実験は経験がなく、核燃料物質の取扱いや管理についてもまったくの素人であった。当時の上司であった木村 貴海博士（原子力機構）や、放射性物質を使った実験のいろはを教えてもらった青柳 登博士（原子力機構）には、研究を進める上で大変お世話になった。

研究を取りまとめるのにかなり時間を要したが、なんとか論文投稿までこぎつけると、当時の上司の渡邊 雅之博士（原子力機構）から、アカデミアに縁遠くとも東京電力福島第一原子力発電所事故に関心を寄せる方々にとって重要な知見があると評価していただき、プレスリリースを勧めて下さった。この話を頂戴した時の筆者の本心をあけすけに書いてしまえば、「面倒くさい」であった。そう思いつつも取り組んでみると、思ったとおり難物であった。研究の中身をわかりやすく説明して差し上げるというのは、研究者にとってはお馴染みの試練である。苦労はしたのだが、やってみると業界紙などに取り上げてもらえ、その後の研究評価の際にも活躍し、大変有難い経験であった。難航したプレスリリースの手続きに最後まで伴走いただいた渡邊博士に感謝申し上げる。

燃料デブリに関する研究を進めている最中であったが、所属の人材育成制度「原子力留学」を利用して、海外の研究室に1年間滞在して、新しい環境で研究に取り組む機会を得た。そこで、燃料デブリに関する研究を進める中で参考にしていた、Mats Jonsson 教授（KTH, Sweden）の研究室を訪問することにした。この訪問が筆者のウラン酸化物についての研究を広げていく契機になったのは間違いない。振り返ってみると、KTH 滞在中は自由にやらせてもらったものどと感じ、筆者を客員研究員として受け入れてくれた Jonsson 教授には大変感謝している。今回の受賞は Jonsson 教授の厚意なくしてはあり得なかったであろう。また筆者の原子力留学を強く後押ししていただいた、山本 正弘博士（原子力機構）にも御礼申し上げたい。若手研究者の方々には、新型コロナの影響でなかなか難しい状況が続いてはいるが、是非海外での研究を経験されることをお勧めする。それと同時に、筆者がスウェーデン滞在を満喫している間、地球の反対側で所属グループの運営を切り盛りしていただいた渡邊博士、青柳博士、明石 優佳里氏（原子力機構・当時）に感謝申し上げる。小さな研究グループであったため、1名減員の影響は甚大で、大変苦労をお掛けしたと伺っている。

最後に、筆者のこれまでの研究や現在進めている仕事は、いずれも放射線分解に関するもので、修士・博士課程を通じて東京大学勝村研究室で培った素養の上に積み上げてきたものである。学生時代に大変お世話になった恩師の勝村 庸介先生（東大・当時）、室屋 裕佐先生（東大・当時）、林 銘章先生（東大・当時）、山下 真一先生（東大）に心から感謝申し上げる。

#### 〈参 考 文 献〉

- 1) Y. Kumagai, M. Takano, M. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, 497 (2017) 54.
- 2) Y. Kumagai, A. B. Fidalgo, M. Jonsson, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 9919.
- 3) Y. Kumagai, M. Jonsson, *Dalton Trans.*, 49 (2020) 1907.
- 4) D. W. Shoesmith, *J. Nucl. Mater.*, 282 (2000) 1.
- 5) SKB, TR-11-01 (2011) Svensk Kärnbränslehantering AB.
- 6) D. W. Shoesmith, NWMO TR 2007-03 (2007) Nuclear Waste Management Organization of Canada.
- 7) Nagra, Project Opalinus Clay Safety Report, Technical Report 02-05 (2002) National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste in Switzerland.
- 8) NWMO, TR-2012-16 (2012) Nuclear Waste Management Organization of Canada.
- 9) M. Jonsson, F. Nielsen, O. Roth, E. Ekeröth, S. Nilsson, M. M. Hossain, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 7087.
- 10) T. E. Eriksen, D. W. Shoesmith, M. Jonsson, *J. Nucl. Mater.*, 420 (2012) 409.
- 11) D. Akiyama, R. Kusaka, Y. Kumagai, M. Nakada, M. Watanabe, Y. Okamoto, T. Nagai, N. Sato, A. Kirishima, *J. Nucl. Mater.*, 568 (2022) 153847.
- 12) Y. S. Kim, *J. Nucl. Mater.*, 279 (2000) 173.
- 13) S. Sunder, D. W. Shoesmith, H. Christensen, N. H. Miller, *J. Nucl. Mater.*, 190 (1992) 78.
- 14) E. Ekeröth, O. Roth, M. Jonsson, *J. Nucl. Mater.*, 335 (2006) 38.
- 15) A. B. Fidalgo, Y. Kumagai, M. Jonsson, *J. Coord. Chem.*, 71 (2018) 1799.
- 16) M. Yui, H. Sasamoto, R. C. Arthur, JNC TN 8400 99-030 (1999) Japan Nuclear Cycle Development Institute.
- 17) M. M. Hossain, E. Ekeröth, M. Jonsson, *J. Nucl. Mater.*, 358 (2006) 202.

- 18) C. Corbel, G. Sathonnay, S. Guilbert, F. Garrido, M. F. Barthe, C. Jegou, *J. Nucl. Mater.*, 248 (2006) 1.
- 19) P. C. Burns, R. C. Ewing, A. Navrotsky, *Science*, 335 (2012) 1184.
- 20) Z. Cai, X. Li, Y. Katsumura, O. Urabe, *Nucl. Technol.*, 136 (2001) 231.
- 21) D. C. Gooddy, K. Hinsby, Organic quality of groundwaters, in: W. M. Edmunds, P. Shand(eds.), *Natural groundwater quality*. Oxford, Blackwell, 2008, pp. 59–70.
- 22) W. G. Darling, D. C. Gooddy, *Chem. Geol.*, 229 (2006) 293.
- 23) C. M. Lousada, M. Jonsson, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 11202.
- 24) B. Pastina, J. A. LaVerne, *Appl. Sci.*, 11 (2021) 8566.
- 25) Y. Kumagai, R. Kusaka, M. Nakada, M. Watanabe, D. Akiyama, A. Kirishima, N. Sato, T. Sasaki, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 59 (2022) 961.
- 26) R. Kusaka, Y. Kumagai, M. Watanabe, T. Sasaki, D. Akiyama, N. Sato, A. Kirishima, *J. Nucl. Sci. Technol.* (in press).
- 27) A. Kirishima, D. Akiyama, Y. Kumagai, R. Kusaka, M. Nakada, M. Watanabe, T. Sasaki, N. Sato, *J. Nucl. Mater.*, 567 (2022) 153842.
- 28) B. E. Burakov, E. B. Anderson, E.E. Strykanova, *MRS Online Proc. Libr.*, 465 (1997) 1309.
- 29) B. Zubekhina, B. Burakov, E. Silanteva, Y. Petrov, V. Yapaskurt, D. Danilovich, *Sustainability*, 13 (2021) 1073.
- 30) A. A. Shiryaev, I. E. Vlasova, B. E. Burakov, B. I. Ogorodnikov, V. O. Yapaskurt, A. A. Averin, A. V. Pakhnevich, Y. V. Zubavichus, *Prog. Nucl. Energy*, 92 (2016) 104.
- 31) J. McGrady, Y. Kumagai, M. Watanabe, A. Kirishima, D. Akiyama, A. Kitamura, S. Kimuro, *RSC Adv.*, 46 (2021) 28940.
- 32) A. B. Fidalgo, M. Jonsson, *J. Nucl. Mater.*, 514 (2019) 216.

〈著者略歴〉

熊谷 友多：2007年東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻修士課程修了。2007年原子力機構研究職員。2011年東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻博士課程修了。博士（工学）。2011年原子力機構研究員。2018年同研究副主幹。2022年同研究主幹。現在にいたる。原子炉過酷事故や核燃料再処理、放射性廃棄物処分に関連する放射線効果の研究に携わっている。





## 超短硬 X 線レーザーによる貴ガスクラスタナーノプラズマの誕生と追跡

東京農工大学 熊谷 嘉晃

To study the nanoplasma formation process in nanoparticles induced by a hard-x-ray laser pulse, we have measured time-of-flight spectrum of ion fragments for noble-gas clusters irradiated with an x-ray free electron laser (XFEL) pulse. By tracking the real-space dynamics of electrons, atoms and ions with the dedicated molecular dynamics simulation tool, we have revealed the contributions of radiation-induced chemical reactions for the formation of XFEL-induced nanoplasma. Furthermore we have probed the formation and disintegration processes of the XFEL-induced nanoplasma by using a near infrared laser pulse. We have revealed that the ultrafast population followed by a slower depopulation of highly excited states of atomic fragments plays a key role of charge redistribution and energy transfer in the formation of the XFEL-induced nanoplasma.

**Keywords:** nanoplasma, hard x-ray laser, time-resolved ion spectroscopy, noble-gas cluster, molecular dynamics simulation

## 1 はじめに

わずか数十フェムト秒の超短パルスな X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser; XFEL)<sup>1,2)</sup> は、第三世代シンクロトン放射光の 100 億 ( $10^{10}$  倍)<sup>3)</sup> ものピーク輝度をもつ。これらの超短パルス性と高輝度性により、XFEL 利用研究は非線形 X 線光学現象の解明<sup>4-6)</sup> という基礎物理のみならず、ナノメートルサイズの物質 (ナノ粒子) の未知構造決定<sup>7-9)</sup> や光誘起反

応の実時間追跡<sup>10-12)</sup> をはじめとした未踏領域へとその裾野を広げつつけている。

超短パルスかつ高強度な硬 X 線と物質との相互作用、およびその誘起化学反応を解明することは、XFEL 利用研究をさらなる領域へと展開していくうえで、きわめて重要である<sup>13,14)</sup>。ファンデルワールス相互作用によって原子が凝集した貴ガスクラスタナーノプラズマは、光と物質の相互作用およびその後続化学反応を明らかにするうえで、理想的な系のひとつである<sup>15,16)</sup>。その理由として、真空下で生じた貴ガスクラスタナーノプラズマは周辺媒質へエネルギーを散逸しないうえに、そのサイズが数原子レベルからバルクサイズまで制御可能な点が挙げられる。

ナノメートルサイズの貴ガスクラスタナーノプラズマに対して X 線レーザーをパルス照射するとナノプラズマ形成が誘起される<sup>17,18)</sup>。貴ガス原子の内殻光イオン化とそれに後続したオージェカスケードにともない放出された二次電子は、クラスタナーノプラズマを構成する貴ガス原子と非弾性散乱し、それらを衝突イオン化する。一部の二次電子が飛び去りクラスタナーノプラズマが正に帯電すると、多重電離したクラスタナーノプラズマの深いクーロンポテンシャルが非弾性散乱によって運動エネルギーを失った二次電子を擬自由電子として捕らえる。結果として、多重電離したクラスタナーノプラズマと擬自由電子がナノメートルサイズの空間に局在化するナノプラズマが形成される。X 線レーザー照射により誘起されるこのナノプラズマ形成は重元素を含むあらゆるナノ粒子で起こり得るため、XFEL 利用研究を生命科学、材料工学をはじめとした多様な分野へと展開していくうえで、そのメカニズムの解明が望まれている。

貴ガスクラスタナーノプラズマへ近赤外 (Near-infrared; NIR) や極紫外波長領域の高強度なフェムト秒レーザーを照射した場合も、ナノプラズマ形成が誘起される<sup>15,16)</sup>。これらの波長領域においては、その光イオン化のプロセスそのものは違えど、光電子がクラスタナーノプラズマの多重電離を促し、ナノプラズマ形成を引き起こす。一方で、X 線レーザーを照射した場合は、光電子だけでなくオージェ電子、あるいは衝突イオン化で生じた二次電

Following the birth of a nanoplasma created by an ultrashort hard-x-ray laser in noble-gas clusters

Yoshiaki KUMAGAI (Tokyo University of Agriculture and Technology),

〒184-8588 東京都小金井市中町二丁目 24-16

TEL: 042-388-7807, FAX: 042-388-7117,

E-mail: kumagai@go.tuat.ac.jp

子がナノプラズマ形成における主要な役割を果たす。すなわち、X線レーザーによって誘起されるナノプラズマ形成は、二次電子と原子・分子との衝突過程に支配されたきわめて間接的なものであり、まさに放射線作用のひとつだといえる。

硬X線レーザーによるナノプラズマ形成過程において注意したい点として、オージェカスケードでは高価数のイオンが生じるのに対して、二次電子による衝突イオン化ではせいぜい1価・2価程度のイオンしか生じないことが挙げられる。つまり、ナノプラズマ形成における初期段階では、イオンの価数分布に偏りが生じ、この価数分布の偏りを緩和するようにナノプラズマ内において電荷の再分配が進むのである。この電荷再分配と競合して、擬自由電子から原子・イオン系へのエネルギー移行が進み、ナノプラズマは熱平衡へと達する。これらの電荷再分配とエネルギー移行の詳細について明らかにすることが硬X線レーザーによるナノプラズマ形成メカニズムの解明には不可欠である。

レーザー光のパルス照射によって誘起されたナノプラズマは、クーロン爆発<sup>19)</sup>あるいは流体力学的膨張<sup>20)</sup>によって、電子およびフラグメントイオンを放出し、崩壊する。膨張しつつあるナノプラズマでは、二次電子の放出だけでなく、電子-イオン再結合反応も起こる<sup>15,16)</sup>。このようなナノプラズマの崩壊過程は、ピコ秒程度の時間分解能をもつ時分割計測によって、実時間追跡されてきた<sup>21,22)</sup>。一方で、硬X線レーザーによるナノプラズマ形成は、オージェカスケードと同程度の時間スケールで進行すると期待される。つまり、硬X線レーザーによるナノプラズマ誕生の瞬間を捉えるためには、フェムト秒の時間分解能をもつ時分割計測が不可欠である。

レーザーパルスが真空下の貴ガスクラスターへと与えたエネルギーは、原子の電離、荷電粒子の運動エネルギー、発光として散逸される。XFELのパルス照射にともない貴ガスクラスターから放出される荷電粒子の運動エネルギー分布や発光スペクトルを計測することで、XFEL誘起反応が追跡できると期待される。我々は、硬X線レーザー照射により誘起されるナノプラズマ形成現象の解明を目指し、貴ガスクラスターへのXFELのパルス照射にともない生じるフラグメントイオンの飛行時間 (Time-of-flight; TOF) スペクトルを計測した。また、電子・原子核の実空間ダイナミクスを分子動力学 (Molecular dynamics; MD) 計算によって追跡することで、XFEL照射によって誘起される放射線化学反応の寄与を明らかにした。さらに、フェムト秒の時間分解能をもつ時分割計測によって、XFEL

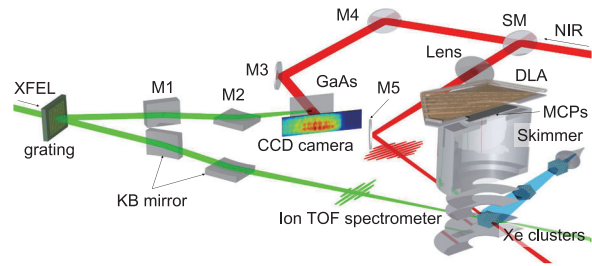


Figure 1. Schematic picture of the time-resolved ion time-of-flight spectroscopy based on XFEL-pump-NIR-probe method. The details are given in the main text. Reprinted from Ref. 24).

誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階を実時間追跡した。

## 2 時分割イオン飛行時間スペクトル計測

実験は、日本のXFEL施設SACLA<sup>2)</sup>の硬X線ビームラインBL3<sup>23)</sup>にて行った。実験装置の概略<sup>24)</sup>をFig. 1に示す。超音速ジェット法によってパルス分子線として導入した貴ガスクラスターに対して、光子エネルギー5.5 keVのXFELを $\sim 1 \mu\text{m}$  (FWHM)まで集光し、パルス照射した。XFELのパルス幅は10 fs (FWHM)以下である<sup>25)</sup>。本実験では、平均クラスターサイズ1000のアルゴンクラスター ( $\text{Ar}_{1000}$ ) および5000のキセノンクラスター ( $\text{Xe}_{5000}$ ) を標的とした。平均クラスターサイズはスケージング則<sup>26)</sup>にもとづき見積った。貴ガスクラスターへのXFELのパルス照射によって生じるフラグメントイオンのTOFスペクトルを、位置敏感検出器を備えたイオンスペクトロメータを用いて測定した<sup>24,27)</sup>。

プローブ光として波長800 nmのNIRレーザーを200  $\mu\text{m}$  (FWHM)まで集光し、 $1^\circ$ 以下の角度でXFELと交差させた。NIRレーザーのパルス幅は $\sim 30$  fs (FWHM)、その強度は $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ だった。XFELポンプ-NIRプローブ法にもとづく時分割計測の時間分解能は、レーザーのパルス幅だけでなく、ポンプ・プローブパルスの到達時間差のゆらぎによって制限される。SACLAでは、ポンプ・プローブパルスの反応点への到達時間差をショット毎に計測することで、時間分解能をレーザーのパルス幅程度まで向上させることができる<sup>28)</sup>。その他の実験装置の詳細については文献<sup>24,27)</sup>を参照されたい。

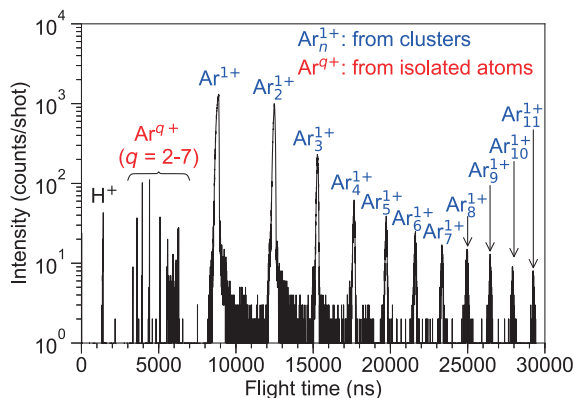


Figure 2. Ion time-of-flight (TOF) spectrum of Ar1000 irradiated with XFEL pulses (5.5 keV,  $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ ). Blue and red symbols indicate the peaks of singly charged oligomers ( $\text{Ar}_n^{1+}$ ), and highly charged monomers ( $\text{Ar}^{q+}$ ) ions, respectively. Reprinted from Ref. 29).

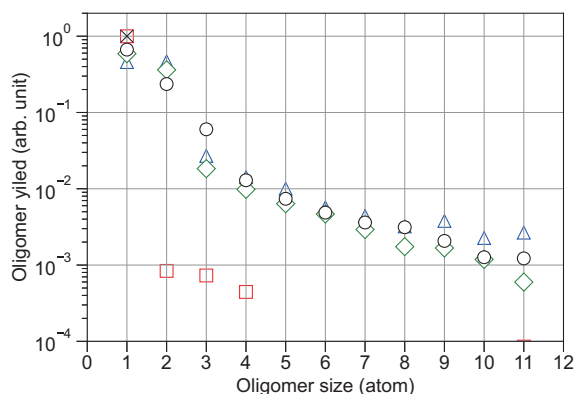


Figure 3.  $\text{Ar}_n^{1+}$  ion yield of  $\text{Ar}_{1000}$  as a function of the oligomer size. Experimental results ( $\circ$ ). Simulation results of XMDYN: previous model<sup>18,30</sup> ( $\times$ ), van der Waals bonding added ( $\square$ ), van der Waals bonding and oligomer formation added ( $\triangle$ ), and van der Waals bonding, oligomer formation and charge transfer added ( $\diamond$ ).

### 3 硬 XFEL 照射により誘起される放射線化学反応

ここでは、XFEL 照射によって誘起される放射線化学反応<sup>29)</sup>について述べる。平均ピークフルエンス  $\sim 4.1 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$  の XFEL を  $\text{Ar}_{1000}$  へパルス照射した際に得られるイオン TOF スペクトルを Fig. 2 に示す。一価のオリゴマーフラグメントイオン  $\text{Ar}_n^{1+}$  ( $n = 1-14$ ) と多価のモノマーイオン  $\text{Ar}^{q+}$  ( $q = 2-7$ ) に由来したピークが観測された。  $\text{Ar}_n^{1+}$  イオンのピークには幅があり、ナノプラズマの膨張にともない大きな運動量をもって放出されたことがわかる。一方、  $\text{Ar}^{q+}$  イオンは運動量をほとんどもたず、鋭いピークとして観測された。クラスターを形成しなかった孤立アルゴン原子の内殻イオン化とオージェカスケードによって、これらの  $\text{Ar}^{q+}$  イオンが生じていた。ここで、多重電離したクラスターから  $\text{Ar}^{q+}$  イオンが放出されなかったという事実は、オージェカスケードによって生じた電荷がナノプラズマの膨張よりもはるかに早くクラスター全体へと分配されたことを意味している。

我々は、X 線レーザーの照射により誘起される電子・原子核の実空間ダイナミクスを、MD 計算ツール (XMDYN<sup>30)</sup>) を用いて追跡した。XMDYN では、原子ないしはイオンと X 線との相互作用 (X 線吸収断面積、弾性 X 線散乱断面積、コンプトン散乱断面積) だけでなく、内殻空孔生成に後続した蛍光収率、オージェ過程の分岐比を Hartree-Fock-Slater 法にもとづく

ab initio 計算 (XATOM<sup>31)</sup>) によって求める。これらの原子パラメーターにもとづくモンテカルロ法によって、標的ナノ粒子の X 線誘起過程を数値計算する。そして、中性原子、イオン、電子を位置・速度ベクトルおよび電荷・質量が定義された古典的な粒子として、その実空間ダイナミクスを MD 計算により追跡する。XMDYN には、電子衝突イオン化および電子-イオン再結合反応も組み込まれている。

XFEL 照射によって生じる主要なフラグメントイオンがオリゴマーである点に着目する。  $\text{Ar}_{1000}$  への XFEL パルス照射により得られる  $\text{Ar}_n^{1+}$  イオンの収量をフラグメントサイズの関数として Fig. 3 に示す。従来の XMDYN モデル<sup>18,30)</sup> には、原子間相互作用や原子-イオン間相互作用などの化学結合の形成を促す相互作用が組みこまれていなかった。そのため、従来の XMDYN モデルでは、  $\text{Ar}^{1+}$  イオンしか生じない ( $\times$ )。そこで、アルゴン原子間の結合力として、Lennard Jones ポテンシャル<sup>32)</sup> にもとづくファンデルワールス相互作用を導入すると、  $\text{Ar}_n^{1+}$  ( $n = 2-4$ ) が生じた ( $\square$ )。しかし、より大きなオリゴマーフラグメントイオン、  $\text{Ar}_n^{1+}$  ( $n > 4$ ) を生成するためには、ファンデルワールス相互作用のみでは不十分だった。つまり、XFEL 誘起ナノプラズマ中においてオリゴマーフラグメントイオンを形成するうえでは、クラスター形成に寄与する貴ガス原子間のファンデルワールス相互作用だけではなく、

XFEL 照射にともない生じたイオンと中性原子間の相互作用によって誘起される化学結合の形成が不可欠であることが明らかにされた。つまり、オリゴマーフラグメントイオン収量のフラグメントサイズ依存性は、まさに硬 XFEL 照射によって放射線化学反応が誘起された証拠である。

原子-イオン間の相互作用として Morse ポテンシャル<sup>33-35</sup>) を導入し、イオンとその周辺原子間の化学結合形成を促した。二量体のイオンにおいては、原子-イオン間相互作用によって  $\sim 1.4$  eV もの結合エネルギーをもつ化学結合が形成される。三量体以上のオリゴマーイオン形成には、イオン-中性原子間の誘電分極に由来した浅い相互作用ポテンシャル<sup>32</sup>) が寄与する。これらの原子-イオン間相互作用を導入した結果、 $\text{Ar}_n^{1+}$  ( $n > 4$ ) が生じた ( $\Delta$ )。さらに、フラグメントイオンから中性フラグメントへの電荷移行を導入することで、実験結果とのよりよい一致がみられた ( $\diamond$ )。

XMDYN 計算において、XFEL のピークフルエンスを増加させていくとオリゴマーフラグメントイオンの断片化が促進される<sup>36</sup>)。本実験における平均ピークフルエンスは、一般的な XFEL 強度<sup>18</sup>) よりも一桁程度低い。このような比較的低強度なピークフルエンス領域においては、XFEL 誘起ダイナミクスに対して化学結合形成の寄与が相対的に大きくなることが明らかになった。これは、XFEL 誘起化学反応ダイナミクスをピークフルエンスによって制御できること、すなわち化学反応のツールとして XFEL が活用できる可能性を示唆している。

#### 4 XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間

NIR レーザーをプローブ光として用いた時分割計測により、XFEL 誘起ナノプラズマ誕生の瞬間を捉えた結果<sup>24</sup>) について紹介する。Xe<sub>5000</sub> を標的として、XFEL パルスに対する NIR パルスの到達時間差 (遅延時間) の関数としてプロットした Xe<sup>1+</sup> および Xe<sup>2+</sup> イオンの収量を Fig. 4(a) に示す。Xe<sup>2+</sup> イオンの収量は遅延時間に対して徐々に増加し、 $\sim 800$  fs 付近で最大となる。この Xe<sup>2+</sup> イオン収量のゆるやかな増加は、XFEL 誘起ナノプラズマの NIR プローブパルスによる表面プラズモン共鳴<sup>16,37</sup>) に由来する。

均一な電子密度をもつナノプラズマの表面プラズモン共鳴は、Ditmire ら<sup>37</sup>) によって、以下のように説明されている。レーザー電場からナノプラズマへのエネルギー吸収効率は、ナノプラズマの電子密度  $n_e$  に依存する。 $n_e \gg 3n_{\text{crit}}$  の場合、高密度の電子に遮蔽され、

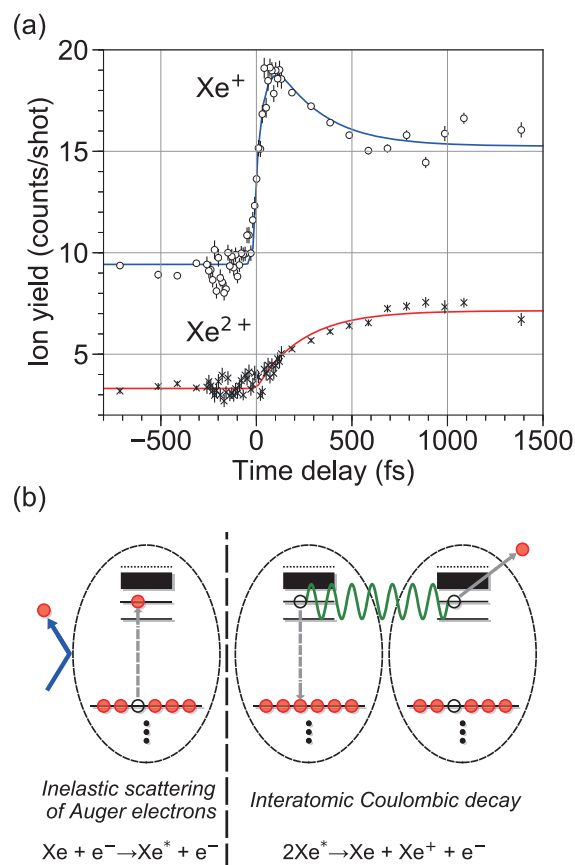


Figure 4. (a) Xe<sup>1+</sup> and Xe<sup>2+</sup> yields of Xe<sub>5000</sub> as a function of the time delay of the NIR-probe pulse with respect to the XFEL-pump pulse. The average peak fluence of XFELs is  $\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ . The experimental Xe<sup>1+</sup> and Xe<sup>2+</sup> yields are given by circles and crosses, respectively. The solid curves show results of the theoretical modeling. (b) Schematic diagrams for the inelastic scattering of Auger electrons and the interatomic Coulombic decay. Reprinted from Ref. 24).

プラズマ内部におけるレーザー電場はプラズマ外部よりも弱くなり、エネルギー吸収は起こらない。ここで、 $n_{\text{crit}} = m_e \omega^2 / 4\pi e^2$  である。ただし、 $\omega$ : レーザー周波数、 $m_e$ : 電子の質量、 $e$ : 電気素量である。一方、 $n_e$  が共鳴条件 ( $n_e = 3n_{\text{crit}}$ ) を満たすと、表面プラズモン共鳴によって擬自由電子はレーザー電場から効率的にエネルギーを吸収する。

XFEL の平均ピークフルエンス ( $\sim 30 \mu\text{J}/\mu\text{m}^2$ )、キセノン原子の光イオン化断面積<sup>38,39</sup>)、オージェ過程の分

岐比<sup>40,41)</sup>から、XFEL 照射直後のナノプラズマの電子密度は  $8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  程度だと見積もられる。波長 800 nm のレーザー光における  $n_{\text{crit}}$  は  $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であり、XFEL 誘起ナノプラズマ形成直後に NIR レーザーを照射しても表面プラズモン共鳴は起きない。XFEL 誘起ナノプラズマの電子密度は、熱電子放出<sup>18)</sup>、電子-イオン再結合<sup>21,22)</sup> およびプラズマ膨張にともない、徐々に減少していく。電子密度の減少にともない NIR レーザーからのエネルギー吸収効率は増加し、結果として、 $\text{Xe}^{2+}$  イオン収量は遅延時間に対してゆるやかに増加する。

プラズマ膨張にともなう電子密度の減少に由来した  $\text{Xe}^{2+}$  イオン収量の増加と比べて、 $\text{Xe}^{1+}$  イオンの収量は急峻に増加している。そのため、この  $\text{Xe}^{1+}$  イオン収量の遅延時間依存性は、XFEL 誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階で起こる反応過程を反映していると期待される。我々は、この急峻な  $\text{Xe}^{1+}$  イオン収量の増加は、NIR プローブレザーによる高励起原子の光イオン化<sup>21)</sup> に由来すると仮定した。励起原子は、膨張しつつあるナノプラズマ内で起こる電子-イオン再結合<sup>22)</sup> によっても生成するが、観測された  $\text{Xe}^{1+}$  イオン収量の増加はナノプラズマ膨張の時間スケールよりもはるかに早い。そこで、我々は、オージェ電子とクラスター内原子との非弾性散乱による中性励起過程 (Fig. 4(b) 左) に由来して、励起キセノン原子 ( $\text{Xe}^*$ ) が生じると仮定した。

次に、急峻な収量増加に後続した  $\text{Xe}^{1+}$  のゆるやかな収量減少、すなわち  $\text{Xe}^*$  数の減少について考える。この減少は、Interatomic Coulombic decay (ICD)<sup>43)</sup> に代表される励起原子間の電子相関過程に由来すると予想される。ICD では、二つの励起原子間における非輻射的なエネルギー交換が生じ、一つの励起原子はイオン化し、もう一方の励起原子は基底電子状態へ脱励起する<sup>43-46)</sup> (Fig. 4(b) 右)。 $5.0^{13} \text{ W/cm}^2$  の NIR レーザーでは、基底電子状態のキセノン原子をイオン化するのは難しく、 $\text{Xe}^*$  の減少にともなって  $\text{Xe}^+$  イオンの収量も減少していく。

オージェ電子とクラスター内原子との非弾性散乱による  $\text{Xe}^*$  の生成、および原子間電子相関に由来した  $\text{Xe}^*$  の脱励起の時定数を明らかにすべく、連立速度方程式にもとづいたモデル計算によって、 $\text{Xe}^{1+} \cdot \text{Xe}^{2+}$  イオン収量の遅延時間依存性を再現した。モデル計算の詳細は文献<sup>24)</sup> を参照されたい。モデル計算の結果 (Fig. 4(a) 実線) より、 $\text{Xe}^*$  はわずか 12 fs の時定数で生成することが示され、 $\text{Xe}^*$  生成はオージェカスケードの間に起こると理解できる。また、 $\text{Xe}^*$  脱励起の時

定数は 250 fs であった。実験および理論計算<sup>44-46)</sup> において、貴ガスクラスターにおける ICD の時定数は数百 fs 程度だと明らかにされており、 $\text{Xe}^*$  脱励起は ICD に由来している可能性が高い。

XFEL 照射後、わずか ~10 fs というごく短い時間領域において二次電子とクラスター内原子の非弾性散乱に由来して  $\text{Xe}^*$  が生じるのみならず、その後数百 fs の時定数をもつ原子間電子相関に由来して  $\text{Xe}^*$  が脱励起するという事実は、励起原子の生成・失活が XFEL 誘起ナノプラズマ形成の初期段階における電荷再分配およびエネルギー移行に大きく寄与している可能性を示唆している。

## 5 まとめ・今後の展望

硬 X 線レーザーの照射により誘起されるナノプラズマ形成現象の解明を目指し、貴ガスクラスターへの XFEL パルス照射によって放出されるフラグメントイオンの TOF スペクトルを計測した。XMDYN の数値計算結果との比較から、一般的な XFEL よりも一桁程度低いピークフルエンス領域では、XFEL 誘起ナノプラズマ形成に対する放射線誘起化学反応の寄与が大きくなることを明らかにした<sup>29)</sup>。さらに、フェムト秒の時間分解能をもつ時分割計測によって、XFEL 誘起ナノプラズマ形成のごく初期段階における  $\text{Xe}^*$  の生成・失活の寄与を明らかにした<sup>24)</sup>。

我々は、XFEL 照射により誘起される反応過程そのものに着目してきた。しかし、XFEL はナノ粒子の未知構造決定<sup>7-9)</sup> や光誘起反応の実時間追跡<sup>10-12)</sup> などを実現する強力なプローブレザー光でもある。たとえば、軟 X 線波長領域の XFEL を用いた過渡軟 X 線吸収分光により、水中で生じた水分子イオンから周辺水分子への高速なプロトン脱離過程の観測が達成されている<sup>12)</sup>。XFEL 利用研究は生命科学、材料工学のみならず放射線化学分野をもますます発展させていくと高く期待される。

## 〈謝 辞〉

この度、受賞対象となった研究成果は東北大学多元物質科学研究所の上田 潔教授が牽引してきた国際共同研究グループのもとで得られた。上田 潔教授をはじめ、引用文献<sup>24,29)</sup> の共著者の方々に御礼を申しあげる。とくに、XMDYN 数値計算結果を提供くださった CFEL DESY の Robin Santra 教授のグループ、連立速度方程式によるモデル計算結果を提供してくだ

さった Aleksander I. Kuleff 教授らに御礼申しあげる。また、京都大学大学院理学研究科故八尾 誠教授に感謝申しあげる。

当該研究は、文部科学省 X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題などの援助のもと、実施された。ここに感謝申しあげる。

最後に、当該研究成果を放射線化学賞へ推薦してくださった東京農工大学の鶴飼正敏教授に厚く御礼申しあげる。

#### 〈参考文献〉

- 1) P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, *Nat. Photonics*, 4 (2010) 641.
- 2) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Marechal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, N. Kumagai, *Nat. Photonics*, 6 (2012) 540.
- 3) J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.*, 118 (2017) 024801.
- 4) L. Young, E. P. Kanter, B. Krässig, Y. Li, A. M. March, S. T. Pratt, R. Santra, S. H. Southworth, N. Rohringer, L. F. DiMauro, G. Doumy, C. A. Roedig, N. Berrah, L. Fang, M. Hoener, P. H. Bucksbaum, J. P. Cryan, S. Ghimire, J. M. Glowia, D. A. Reis, J. D. Bozek, C. Bostedt, M. Messerschmidt, *Nature*, 466 (2010) 56.
- 5) S. M. Vinko, O. Ciricosta, B. I. Cho, K. Engelhorn, H.-K. Chung, C. R. D. Brown, T. Burian, J. Chalupský, R. W. Falcone, C. Graves, V. Hájková, A. Higginbotham, L. Juha, J. Krzywinski, H. J. Lee, M. Messerschmidt, C. D. Murphy, Y. Ping, A. Scherz, W. F. Schlotter, S. Toileikis, J. J. Turner, L. Vysin, T. Wang, B. Wu, U. Zastra, D. Zhu, R. W. Lee, P. A. Heimann, B. Nagler, J. S. Wark, *Nature*, 482 (2012) 59.
- 6) H. Yoneda, Y. Inubushi, K. Nagamine, Y. Michine, H. Ohashi, H. Yumoto, K. Yamauchi, H. Mimura, H. Kitamura, T. Katayama, T. Ishikawa, M. Yabashi, *Nature*, 524 (2015) 446.
- 7) H. N. Chapman, P. Fromme, A. Barty, T. A. White, R. A. Kirian, A. Aquila, M. S. Hunter, J. Schulz, D. P. DePonte, U. Weierstall, R. B. Doak, F. R. N. C. Maia, A. V. Martin, I. Schlichting, L. Lomb, N. Coppola, R. L. Shoeman, S. W. Epp, R. Hartmann, R. Daniel, A. Rudenko, L. Foucar, N. Kimmel, G. Weidenspointner, P. Holl, M. Liang, M. Barthelmess, C. Caleman, S. Boutet, M. J. Bogan, J. Krzywinski, C. Bostedt, S. Bajt, L. Gumprecht, B. Rudek, B. Erk, C. Schmidt, A. Hömke, C. Reich, D. Pietschner, L. Strüder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kühnel, M. Messerschmidt, J. D. Bozek, S. P. Hau-Riege, M. Frank, C. Y. Hampton, R. G. Sierra, D. Starodub, G. J. Williams, J. Hajdu, N. Timneanu, M. M. Seibert, J. Andreasson, A. Rocker, O. Jönsson, M. Svenda, S. Stern, K. Nass, R. Andritschke, C.-D. Schröter, F. Krasniqi, M. Bott, K. E. Schmidt, X. Wang, I. Grotjohann, J. M. Holton, T. R. M. Barends, R. Neutze, S. Marchesini, R. Fromme, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, I. Andersson, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, J. C. H. Spence, *Nature*, 470 (2011) 73.
- 8) M. M. Seibert, T. Ekeberg, F. R. N. C. Maia, M. Svenda, J. Andreasson, O. Jonsson, D. Odić, B. Iwan, A. Rocker, D. Westphal, M. Hantke, D. P. DePonte, A. Barty, J. Schulz, L. Gumprecht, N. Coppola, A. Aquila, M. Liang, T. A. White, A. Martin, C. Caleman, S. Stern, C. Abergel, V. Seltzer, J.-M. Claverie, C. Bostedt, J. D. Bozek, S. Boutet, A. A. Miahnahri, M. Messerschmidt, J. Krzywinski, G. Williams, K. O. Hodgson, M. J. Bogan, C. Y. Hampton, R. G. Sierra,

- D. Starodub, I. Andersson, S. Bajt, M. Barthelmess, J. C. H. Spence, P. Fromme, U. Weierstall, R. Kirian, M. Hunter, R. B. Doak, S. Marchesini, S. P. Hau-Riege, M. Frank, R. L. Shoeman, L. Lomb, S. W. Epp, R. Hartmann, D. Rolles, A. Rudenko, C. Schmidt, L. Foucar, N. Kimmel, P. Holl, B. Rudek, B. Erk, A. Homke, C. Reich, D. Pietschner, G. Weidenspointner, L. Struder, G. Hauser, H. Gorke, J. Ullrich, I. Schlichting, S. Herrmann, G. Schaller, F. Schopper, H. Soltau, K.-U. Kuhnel, R. Andritschke, C.-D. Schroter, F. Krasniqi, M. Bott, S. Schorb, D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, H. Hirsemann, G. Potdevin, H. Graafsma, B. Nilsson, H. N. Chapman, J. Hajdu, *Nature*, 470 (2011) 78.
- 9) L. Redecke, K. Nass, D. P. DePonte, T. A. White, D. Rehders, A. Barty, F. Stellato, M. Liang, T. R. M. Barends, S. Boutet, G. J. Williams, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, A. Aquila, D. Arnlund, S. Bajt, T. Barth, M. J. Bogan, C. Caleman, T.-C. Chao, R. B. Doak, H. Fleckenstein, M. Frank, R. Fromme, L. Galli, I. Grotjohann, M. S. Hunter, L. C. Johansson, S. Kassemeyer, G. Katona, R. A. Kirian, R. Koopmann, C. Kupitz, L. Lomb, A. V. Martin, S. Mogk, R. Neutze, R. L. Shoeman, J. Steinbrener, N. Timneanu, D. Wang, U. Weierstall, N. A. Zatsepin, J. C. H. Spence, P. Fromme, I. Schlichting, M. Duszynko, C. Betzel, H. N. Chapman, *Science*, 339 (2013) 227.
- 10) W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubiček, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vankó, T.-C. Weng, D. Zhu, K. J. Gaffney, *Nature*, 509 (2014) 345.
- 11) P. Wernet, K. Kunnus, I. Josefsson, I. Rajkovic, W. Quevedo, M. Beye, S. Schreck, S. Grubel, M. Scholz, D. Nordlund, W. Zhang, R. W. Hartsock, W. F. Schlotter, J. J. Turner, B. Kennedy, F. Hennies, F. M. F. de Groot, K. J. Gaffney, S. Techert, M. Odelius, A. Fohlisch, *Nature*, 520 (2015) 78.
- 12) Z.-H. Loh, G. Doumy, C. Arnold, L. Kjellsson, S. H. Southworth, A. A. Haddad, Y. Kumagai, M.-F. Tu, P. J. Ho, A. M. March, R. D. Schaller, M. S. B. M. Yusof, T. Debnath, M. Simon, R. Welsch, L. Inhester, K. Khalili, K. Nanda, A. I. Krylov, S. Moeller, G. Coslovich, J. Koralek, M. P. Minitti, W. F. Schlotter, J.-E. Rubensson, R. Santra, L. Young, *Science*, 367 (2020) 179.
- 13) E. A. Seddon, J. A. Clarke, D. J. Dunning, C. Masciovecchio, C. J. Milne, F. Parmigiani, D. Rugg, J. C. H. Spence, N. R. Thompson, K. Ueda, S. M. Vinko, J. S. Wark, W. Wurth, *Rep. Prog. Phys.*, 80 (2017) 115901.
- 14) L. Young, K. Ueda, M. Gühr, P. H. Bucksbaum, M. Simon, S. Mukamel, N. Rohringer, K. C. Prince, C. Masciovecchio, M. Meyer, A. Rudenko, D. Rolles, C. Bostedt, M. Fuchs, D. A. Reis, R. Santra, H. Kapteyn, M. Murnane, H. Ibrahim, F. Légaré, M. Vrakking, M. Isinger, D. Kroon, M. Gisselbrecht, A. L'Huillier, H. J. Wörner, S. R. Leone, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 51 (2018) 032003.
- 15) U. Saalman, C. Siedschlag, J. M. Rost, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39 (2006) R39.
- 16) T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, E. Suraud, *Rev. Mod. Phys.*, 82 (2010) 1793.
- 17) H. Thomas, A. Helal, K. Hoffmann, N. Kandadai, J. Keto, J. Andreasson, B. Iwan, M. Seibert, N. Timneanu, J. Hajdu, M. Adolph, T. Gorkhover, D. Rupp, S. Schorb, T. Möller, G. Doumy, L. F. DiMauro, M. Hoener, B. Murphy, N. Berrah, M. Messerschmidt, J. Bozek, C. Bostedt, T. Ditmire, *Phys. Rev. Lett.*, 108 (2012) 133401.
- 18) T. Tachibana, Z. Jurek, H. Fukuzawa, K. Motomura, K. Nagaya, S. Wada, P. Johnsson, M. Siano, S. Mondal, Y. Ito, M. Kimura, T. Sakai, K. Matsunami, H. Hayashita, J. Kajikawa, X.-J. Liu, E. Robert, C. Miron, R. Feifel, J. P. Marangos, K. Tono, Y. Inubushi, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, M. Yao, R. Santra, K. Ueda, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 10977.
- 19) I. Last, J. Jortner, *Phys. Rev. A*, 62 (2000) 013201.
- 20) M. Rusek, A. Orłowski, *Phys. Rev. A*, 71 (2005) 043202.
- 21) B. Schütte, F. Campi, M. Arbeiter, T. Fennel, M. J. J. Vrakking, A. Rouzée, *Phys. Rev. Lett.*, 112 (2014) 253401.
- 22) Y. Kumagai, Z. Jurek, W. Xu, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S.-i. Wada, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, T. Sakai, K. Matsunami, T. Nishiyama, T. Umemoto, C. Nicolas, C. Miron, T. Togashi, K. Ogawa, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, K. Ueda, *Phys. Rev. A*,

- 101 (2020) 023412.
- 23) M. Yabashi, H. Tanaka, T. Tanaka, H. Tomizawa, T. Togashi, M. Nagasono, T. Ishikawa, J. R. Harries, Y. Hikosaka, A. Hishikawa, K. Nagaya, N. Saito, E. Shigemasa, K. Yamanouchi, K. Ueda, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 46 (2013) 164001.
- 24) Y. Kumagai, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, Y. Ito, T. Takashi, Y. Sakakibara, D. You, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, T. Umemoto, K. Kariyazono, E. Kukk, K. Kooser, C. Nicolas, C. Miron, T. Asavei, L. Neagu, M. S. Schöffler, G. Kastirke, X.-j. Liu, S. Owada, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, N. V. Golubev, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. I. Kuleff, K. Ueda, *Phys. Rev. X*, 8 (2018) 031034.
- 25) Y. Inubushi, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Hatsui, T. Kameshima, K. Togawa, T. Hara, T. Tanaka, H. Tanaka, H. Ishikawa, M. Yabashi, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012) 144801.
- 26) O. F. Hagen, *Surf. Sci.*, 106 (1981) 101.
- 27) H. Fukuzawa, K. Nagaya, K. Ueda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 907 (2018) 116.
- 28) T. Katayama, S. Owada, T. Togashi, K. Ogawa, P. Karvinen, I. Vartiainen, A. Eronen, C. David, T. Sato, K. Nakajima, Y. Joti, H. Yumoto, H. Ohashi, M. Yabashi, *Struct. Dyn.*, 3 (2016) 034301.
- 29) Y. Kumagai, Z. Jurek, W. Xu, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, T. Sakai, K. Matsunami, T. Nishiyama, T. Umemoto, C. Nicolas, C. Miron, T. Togashi, K. Ogawa, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.*, 120 (2018) 223201.
- 30) Z. Jurek, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, *J. Appl. Crystallogr.*, 49 (2016) 1048.
- 31) S.-K. Son, L. Young, R. Santra, *Phys. Rev. A*, 83 (2011) 033402.
- 32) E. E. Polymeropoulos, S. Löffler, J. Brickmann, P. Chemie, T. Hochschule, *Z. Naturforsch. A*, 40 (1985) 516.
- 33) W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 402.
- 34) F. X. Gadea, I. Paidarová, *Chem. Phys.*, 209 (1996) 281.
- 35) A. Wüest, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 638.
- 36) Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.120.223201>.
- 37) T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, M. D. Perry, *Phys. Rev. A*, 53 (1996) 3379.
- 38) J. H. Scofield, Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV., Report UCRL-51326, Lawrence Livermore Laboratory, United States, (1973).
- 39) B. Henke, E. Gullikson, J. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 (1993) 181.
- 40) A. G. Kochur, A. I. Dudenko, V. L. Sukhorukov, I. D. Petrov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27 (1994) 1709.
- 41) A. G. Kochur, V. L. Sukhorukov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29 (1996) 3587.
- 42) B. Schütte, M. Arbeiter, A. Mermillod-Blondin, M. J. J. Vrakking, A. Rouzée, T. Fennel, *Phys. Rev. Lett.*, 116 (2016) 033001.
- 43) L. S. Cederbaum, J. Zobeley, F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 4778.
- 44) A. I. Kuleff, K. Gokhberg, S. Kopelke, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.*, 105 (2010) 043004.
- 45) P. V. Demekhin, K. Gokhberg, G. Jabbari, S. Kopelke, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 46 (2013) 021001.
- 46) B. Schütte, M. Arbeiter, T. Fennel, G. Jabbari, A. I. Kuleff, M. J. J. Vrakking, A. Rouzee, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 8596.

## 〈著者略歴〉

熊谷 嘉晃：2014年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了，博士（理学）。2012年4月日本学術振興会特別研究員，2014年4月より東北大学多元物質科学研究所産学官連携研究員（2016年4月から助教），2017年4月よりアルゴンヌ国立研究所（米国）博士研究員，2019年2月より東京農工大学生体医用システム工学科助教（現職）。



## 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのご紹介

公益財団法人佐賀県産業振興機構 九州シンクロトロン光研究センター  
妹尾 与志木\*

### 1 はじめに

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（英語名：SAGA Light Source, 以後 SAGA-LS と略記）<sup>1)</sup>は、佐賀県が鳥栖市に設置したシンクロトロン光を研究の手段とする研究施設です。2006年2月より利用者を受け入れる活動を開始しています。Figure 1 にビームライン配置を含む施設の概要を示します。ビームラインには、施設側が直接管理運営する県有ビームライン7本と、年間契約を結んだ特定の機関が独自の方法で管理・運営を行っている4本の他機関ビームラインとがあります。Table 1 に県有ビームラインの概略を示します。

現在日本には、建設中を含めて9機関が同様なシンクロトロン光研究施設を設置・運営しています。Table 2 にその一覧を示します。Table 2 からわかる通り施設の多くが国の研究機関や大学によって運営されている中で SAGA-LS は佐賀県という地方自治体によって運営されている非常に稀な施設です。また SAGA-LS の設立が企画されたときに定められた設立のねらいを Table 3 に示しますが、その第一番目が地域産業の振興です。産業応用が主目的として設立されたシンクロトロン光研究施設は SAGA-LS が日本で最初だと言えます。設立の経緯なども含めて施設をご紹介したいと考えます。

### 2 建設の経緯

地方に研究と産業の拠点を作ろうとした初期の動きに、1980年に当時の通産省が打ち出した「テクノポリス構想」<sup>2,3)</sup>があります。産学と住が有機的に結びつ

いた地方都市を作り出そうとの構想で、全国に17拠点が指定されました。その中の6拠点が九州にあり、そのうちのひとつが福岡県と佐賀県の県境をまたいだ久留米・鳥栖地域です。もう一つの動きが、1992年に出された九州北部学術研究都市構想（アジアス九州）<sup>4)</sup>で、福岡県と佐賀県が文化・学術研究の集積地を作ろうとしたものです。7拠点が指定されており、そこにも久留米・鳥栖地域が入っています。

SAGA-LS の構想がきちんと書面に現れるのは、1997年3月に提出された「佐賀県科学技術振興ビジョン」の提言書<sup>5)</sup>においてです。これは、当時の佐賀県科学技術会議（座長：佐古宣道佐賀大学学長）がまとめたもので、「地域の発展と県民生活の質の向上に資する佐賀県ならではの科学技術の振興」を目的とした提言が行われており、非常に多様な計画の中に、【佐賀大学や佐賀医科大学の研究機能を活用した拠点のイメージ】の施設・設備として「小型放射光（シンクロトロン光）研究施設等」が出てきます。この時点の構想は、放射線利用に関連付けた保健・医療・福祉分野などが主な利用分野とされており、SAGA-LS を含めた現状のシンクロトロン光研究施設とはかなり異なっています。1999年5月に佐賀県が制定した「シンクロトロン光応用研究施設基本計画」<sup>6)</sup>において、具体的な施設の描像が現れてきます。主な応用分野として現在ではほとんど使用されていない半導体リソグラフィーの技術が挙がるなど、時代の変化に影響されている部分はありますが、Table 3 に示す「施設のねらい」は本計画書に初めて明記されているものです。本計画書が SAGA-LS の具体的な出発点と言えるでしょう。

テクノポリス構想などの動きが SAGA-LS 設立に直接的に繋がっていたわけではないことにも触れておきます。テクノポリス法案は1998年には廃案になっています<sup>3)</sup>、1997年時点での SAGA-LS の立地候補地は鳥栖市ではなく佐賀市でした<sup>5)</sup>。佐賀市も九州北部学術研究都市構想の一拠点ではありましたが<sup>4)</sup>、鳥栖市への計画変更は県の保有する土地の関係が理由だったようです。しかしながら、たとえば、世界最大のシ

Introduction of SAGA Light Source  
Yoshiki SENO\* (SAGA Light Source, Saga Industrial Promotion Organization),  
〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘8丁目7番地  
TEL: 0924-83-5017, E-mail: seno@saga-ls.jp

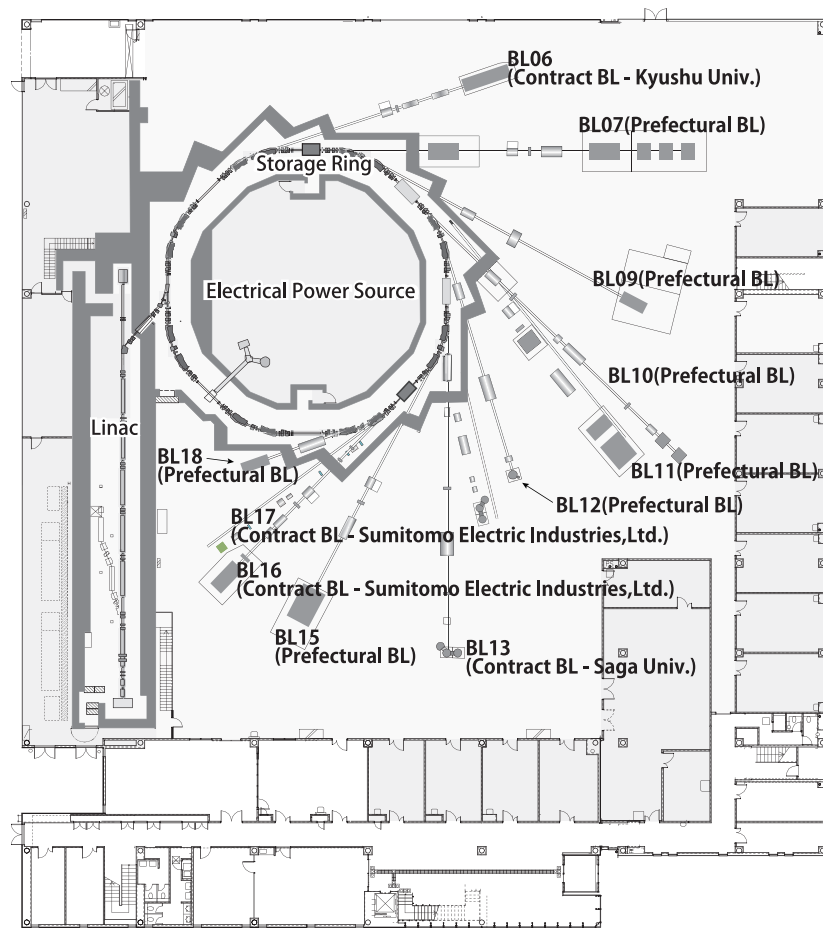


Figure 1. Outline of SAGA-LS facility.

シンクロtron光研究施設である SPring-8 が立地している播磨科学公園都市の原点は西播磨テクノポリス計画<sup>2)</sup> だったと考えられます。紆余曲折はあれ、構想の趣旨が今に活かされている例は存在しています。鳥栖市には SAGA-LS 以外に産業技術総合研究所の主要拠点である同九州センター<sup>7)</sup> と炭素イオンを加速し人体に照射してがんを治療する九州国際重粒子線がん治療センター<sup>8)</sup> が設置されています。科学技術を積極的に活用しようとする気風がこのような結果を生んだとも言えるのではないのでしょうか。

### 3 地域産業への貢献

SAGA-LS が地域の産業と向き合った経緯は、初期の利用実績から辿ることができます。Figure 2 は県有ビームラインが利用者の利用に供された全時間を示すグラフですが、その中で佐賀県内の企業、公的試験研

究機関（公設試）、大学が利用した時間を色付けしてあります。開所後の数年間は、県の公設試の研究に積極的に利用していただいています。蛍光 X 線分析を利用して、お茶、イカ、たまねぎなどに微量に含まれる金属元素の種類と量を計測し、産地や生誕地の把握、有機栽培の特徴把握などが行われています<sup>9)</sup>。もう一つの例は X 線照射による突然変異育種で、佐賀県農業試験研究センターと佐賀県果樹試験場に利用例があり<sup>10)</sup>、現在も同様な試みが継続されています。一方、県内の企業については、LIGA 技術を応用した微細加工の試みはあるものの利用は限定的でした。

2019 年度より産業利用コーディネーターの役職を設け、県内の企業を中心とした産業との接点を探す業務を行っています。現在 3 名のスタッフが活動しています。SAGA-LS のスタッフではありませんが、シンクロtron光利用の可能性の有無に関わらず、各企業

Table 1. Prefectural beamlines in SAGA-LS.

Beamline	Light Source	Photon Energy	Examples of Experimental Method
BL07	Superconducting Wiggler	5 keV–35 keV (White X-ray with the peak in 8 keV)	*X-ray Imaging (CT) *X-ray Diffraction *X-ray Absorption Spectroscopy
BL09	Bending Magnet	5 keV–20 keV (White X-ray with the peak in 5 keV)	*X-ray Topography *Irradiation (Mutation breeding, Micro-fabrication)
BL10	Undulator (Apple II Type)	40 eV–900 eV	*Angle-resolved Photoemission Spectroscopy
BL11	Bending Magnet	2.1 keV–23 keV	*X-ray Absorption Spectroscopy *Small-angle and Wide-angle X-ray Scattering
BL12	Bending Magnet	40 eV–1500 eV	*X-ray Absorption Spectroscopy *X-ray Photoelectron Spectroscopy
BL15	Bending Magnet	3.5 keV–23 keV	*X-ray Diffraction *X-ray Reflectivity *X-ray Absorption Spectroscopy
BL18	Bending Magnet	92 eV	*EUV Reflectance and Transmittance measurement

Table 2. Synchrotron radiation facilities in Japan.

Ring Name	In-service start	Establishment	Stored Electron		Ring Length
			(GeV)	(mA)	(m)
Photon Factory	1982	High Energy Accelerator Research Organization	2.5	450	187
PF-AR (Advances Ring)	1987	High Energy Accelerator Research Organization	6.5	60	377
UVSOR-III	1983	National Institutes of Natural Sciences	0.75	300	53.2
HiSOR	1996	Hiroshima Univ.	0.7	350	21.96
Ritsumeikan Univ. SR	1996	Ritsumeikan Univ.	0.575	300	3.14
SPring-8	1997	Institute of Physical and Chemical Research	8	100	1435.95
New SUBARU	2000	Hyogo Prefectural Univ.	1.0	300	118.73
SAGA-LS	2006	Saga Prefecture	1.4	300	75.6
AichiSR	2013	Aichi Science and Technology Foundation	1.2	300	72
Nano Terasu (under construction)	2024 (scheduled)	National Institutes for Quantum Science and Technology	3	400	349

や公設試が抱える技術的な問題点のご相談に乗り、工業技術センターなど他の機関へのつながりも含めて課題解決に貢献しているのが特徴です。シンクロトロン光の利用が有効に活かせる例は多くはありませんが、Fig. 2 に示すように同役職の設置に呼応して県内企業の利用例も増えています。包括利用という県内企業向けの制度も同時期に作りまし、企業の課題解決ニーズに基づいて、SAGA-LS 内の研究員が実験計画の策定、実施、報告書作成までを行うことが出来る制度です。近年は地域産業貢献にいろいろな手法を駆使して

います。

#### 4 全国の施設の一つとして

上述のような地域への貢献の活動の土台は、全国から利用に来られる利用者の皆様の研究活動の蓄積です。この土台部分を強固にするためには、利用者の方々に SAGA-LS を研究の場として選んでいただけるための施設としての魅力を伸ばさせていくことが重要です。そのことは全国の施設それぞれが役割分担を意識することにもつながるはずです。

Table 3. The aim of SAGA-LS settled in 1999<sup>6)</sup>.

1.	Encouragement for local Industry and Creation of new Industry
2.	Gathering many Brains
3.	Creation of Industry-Academia Collaboration base
4.	Human resource Development for the Science and Technology
5.	Public Relations for Science and Technology

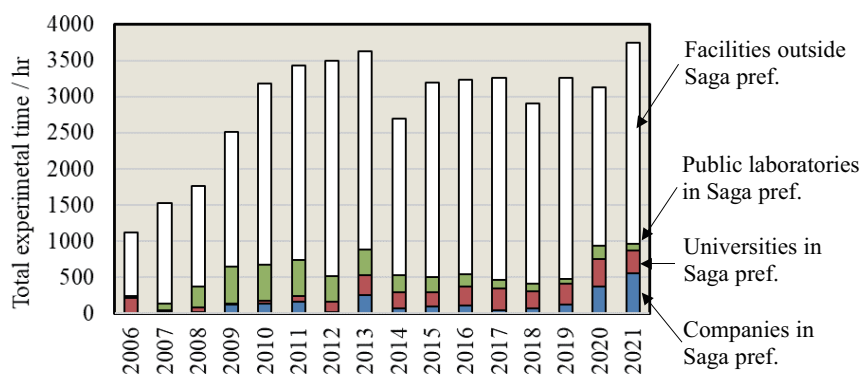


Figure 2. Total experimental time of prefectural beamlines in SAGA-LS. Colored column shows the time used by facilities in Saga prefecture.

現在のところ、私たちは、SAGA-LS 施設の魅力を以下のように意識しています。

1. 幅広のビームが利用できること（活用：X 線トポグラフィ、X 線イメージング）
2. 白色光が容易に利用できること（活用：イメージングなどのほか、照射効果による突然変異育種や微細加工など）
3. 軟 X 線領域やテング X 線領域が使いやすいこと（活用：X 線吸収分光法など）

該当するビームラインの一つが BL09 です<sup>11)</sup>。白色光照射を念頭に置いて設計されたビームラインで 395 mm 幅の白色光が使用できるほか、単色器を X 線軌道に挿入することで 128 mm 幅の単色光を実験ハッチ内で使用できます。次世代半導体材料の結晶欠陥観察に広く使われています。もう一つのビームラインが BL07 で<sup>12)</sup>、吸収コントラストや位相コントラストによるさまざまな CT 像取得、またマイクロ CT 像（最小画素サイズ：0.65  $\mu\text{m}$ （可視光レンズ利用時））の取得、さらに時間変化観察など、多くのイメージング実験手段を用意しています。想定している試料は生体や農産物などが主で、白色光を用いた高速 CT 観察など

も準備を進めています。Figure 3 に一つだけ観察例をご紹介します。佐賀県の特産品「神埼そうめん」の茹でる過程を吸収コントラストで追跡したもので、茹で上げて常温の水に静置した後液体窒素で急冷し、その後液体窒素を吹き付けて温度コントロールを行いながら CT 観察を行った結果です。乾麺の空隙が水分で詰まっていく過程が観察されています。

Table 2 に示すように、現在シンクロトロン光研究施設は全国に存在しており、それぞれが施設の強みを持っています。利用者の皆様に相補的にこれらを使いこなしていただくことが施設発展の大きな要素と考えます。

## 5 今後に向けて

シンクロトロン光研究施設のような一見基礎研究向きの研究施設でも、昨今は産業貢献への必要性が非常に強調されるようになりました。SAGA-LS はその役割を担う先駆的な施設です。産業を担っている方々の顔が非常に見やすい地方の施設である利点を活かし、施設の研究員が産業に対して研究の提案を行い推進する活動を開始しています。佐賀県の特産品である神埼

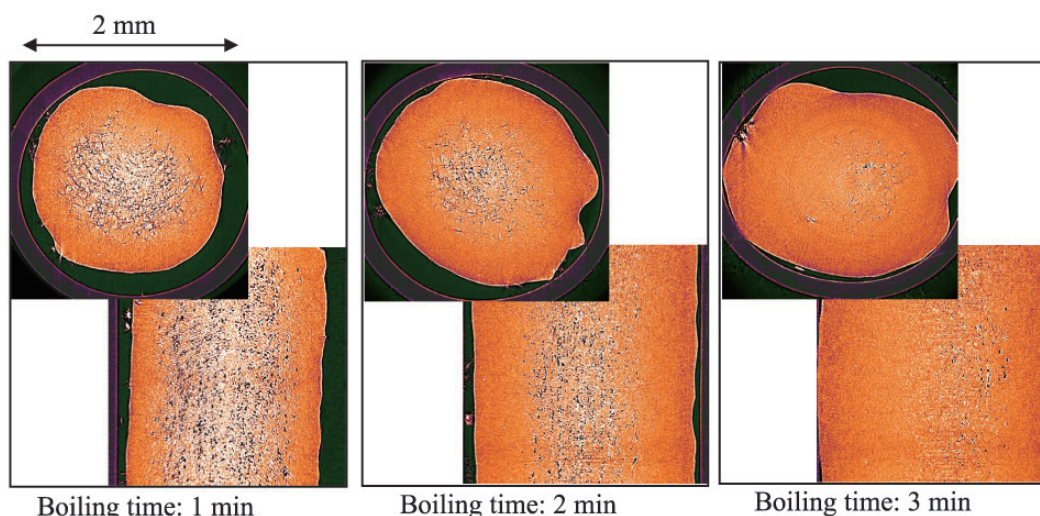


Figure 3. X-ray imaging results of “Kanzaki Soumen (noodle)” after boiled and left in room temperature water for 10 minutes. Observation was done under temperature controlled by nitrogen gas after dipped in liquid nitrogen for 5 min.

そうめんの協同組合と組んで行っているそうめんの解析<sup>13)</sup>や、佐賀県林業試験場が60年余りをかけて開発したサガンスギの強度の解析などがあります。2023年度には利用制度の改定を行い、佐賀県の施設としての特色をより鮮明に打ち出す予定にしています。

SAGA-LSは日本語の名称には九州が冠されており、設立時には九州全体への貢献が意図されていました。佐賀県立の施設ですのでまずは佐賀県内への貢献が最優先ですが、九州全体への波及効果をねらう活動も考えていきます。Table 3に示すSAGA-LSの施設のねらいの中には、人材育成や科学技術への啓発の活動も含まれています。幸いなことにSAGA-LSには佐賀大学、九州大学が施設内でビームラインを運営されており非常に近い間柄にあります。これらの機関のご協力もいただきながらこれらの活動も進めて行こうと思います。

学術成果を通じた科学技術の産業への貢献は古くから存在する、しかも現在でも大きな重要性を持つ課題です。佐賀県あるいは九州という地方からの発信の形で、そのような貢献活動の一端を今後も担い続けていきたいと考えています。

#### 〈参考文献〉

1) <http://www.saga-ls.jp/main.php/>

- 2) 衣笠 達夫, 西播磨テクノポリス計画の建設プログラム, オペレーションズ・リサーチ, 31 (1986) 100.
- 3) 坂口 桂子, ポスト産業社会におけるテクノポリス政策—久留米市を中心として, 社会学研究年報, 28 (2000) 43.
- 4) サイエンスフロンティア九州構想 報告書, 平成24年3月, 福岡県・佐賀県, 社団法人九州経済連合会, 九州大学・佐賀大学 ILC 推進会議.
- 5) 佐賀県科学技術振興ビジョン, 平成9年3月, 佐賀県科学技術会議.
- 6) シンクロトン光応用研究施設整備基本計画, 平成11年5月, 佐賀県.
- 7) <https://www.aist.go.jp/kyushu/>
- 8) <https://www.saga-himat.jp/>
- 9) 佐賀県試験研究機関 シンクロトン放射光利活用発表会報告書, 2012年3月26日, <https://www.saga-ls.jp/main.php/469.html>
- 10) 第12回九州シンクロトン光研究センター研究成果報告会実施報告書, 2018年8月1日, <https://www.saga-ls.jp/main.php/1599.html>
- 11) K. Ishiji, K. Kobayashi, M. Hidaka, H. Taguchi, K. Sakamoto, K. Konishi, A. Shima, T. Okajima, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 1041 (2022) 16736.
- 12) A. Yoneyama, S. Takeya, T. T. Lwin, D. Takamatsu, R. Baba, K. Konishi, R. Fujita, K. Kobayashi, A. Shima,

M. Kawamoto, H. Setoyama, K. Ishiji, Y. Seno, J.  
Synchrotron Radiat., 28 (2021) 1966.

13) 安田 みどり, 米山 明男, 竹谷 敏, 田端 正明, 川崎 美

紅, 江原 徳美, 廣沢 一郎, 妹尾 与志木, 日本食品科  
学工学会誌, 70 (2023) 147.

## コロナ下での IAEA/CRP ミーティング参加報告

国際原子力機構 (IAEA) では、各国の関連研究者で構成される CRP (Coordinated Research Project) と呼ばれる数年間単位のプロジェクトが定期的に企画・実行される。著者が参加している CRP は、“Enhancing the Beneficial Effects of Radiation Processing in Nanotechnology” というプロジェクトであり、2017 年 10 月に IAEA 本部で開催された技術会合 “Radiation-driven Processes in Nanoscience/Nanotechnology” で集積された知見をもとに企画されたものであった。この会合に参加された量子科学技術研究開発機構の玉田 正男先生が、当時京都大学で関 修平先生の研究室で粒子線照射による有機ナノワイヤの研究に従事していた筆者に本 CRP への応募を打診してくださり、IAEA への申請書の提出と採択を経て、2019 年 1 月に参加が決定したという経緯がある。本 CRP への参加国はブラジル、エジプト、フランス、インド、インドネシア、イタリア、日本、カザフスタン、マレーシア、モロッコ、フィリピン、ポーランド、ポルトガル、韓国、ロシア、セルビア、スウェーデン、タイ、トルコ、英国、ベトナムであり、各国から 1 名 (ないし一部は 2 名) の研究者 (合計 20 名強) が参加している。初回の RCM (Research Coordination Meeting) は 2019 年 3 月にウィーンの IAEA 本部で実施され、2020 年の第 2 回 RCM は世界がコロナ禍に見舞われたことで延期されたが、状況が長引く中で 2021 年 9 月にやむなくオンラインで行われた。しかし各国の時差の問題を考慮し 1 日 4 時間しか開催できず、不十分なものであったのは否めない。

上述の経緯の後、今回報告する 2022 年 8 月 29 日から 9 月 2 日の 5 日間の技術会合がウィーンの IAEA 本部で開催された。欧州ではコロナ対策の緩和の後であるが、日本においては未だに「海外からの帰国時には、現地出国前 72 時間以内の PCR 検査証明書の提出が義務」である時期であった (なお、この直後の 9 月 7 日に必須ではなくなる)。およそ 3 年半ぶりにウィーンを訪れて最も感じたことは、円安が著しく進んでおり、ユーロ表示の商品が何もかも高価だということであった。消費者目線では、日本のおかれている状況が如何に厳しいかということを感じた。しかし、ウィーンの公共交通機関については料金も安く便利である (たとえば 1 週間乗り放題券が 17.1 €)。空港からウィーン中心部、さらに IAEA 本部までも含め、S バーンと

呼ばれる国鉄近郊路線網と U バーンと呼ばれる地下鉄網を使えば、1 回の乗り換えで 1 時間以内にすべてがあるという便利な立地である。しばしばドイツ語表記のみの看板等があるのは困るときもあったが、総じてシステムはわかりやすく、事前にウェブサイト等で予習すると万全である。コロナに関していえば、街の雰囲気からは「既に過ぎ去った」イベントとして扱われていると感じた。空港には多数居たマスク姿の人々は街ではごく少数であり、日本から訪れた身としては出国前検査もあるので、感染を考えると怖くも感じた。しかし、腹を括って今回の滞在を満喫することにした。

IAEA 本部の建物と空をバックに各国の国旗が並ぶ中庭からの眺めは、筆者が個人的に好きな風景である。ここを通ってある建物に入り、部屋に向かった。今回は小さめの会議室でスクリーンに向かって発表する場合がほとんどであったが、最終日に他の会合と合同で行われた話し合いでは、迫力のある大きな部屋を利用した。1、2 日目は各国の研究者の研究発表と質疑応答が、3、4 日目は報告書作成がメインの仕事になるが、報告書にはそれぞれの研究から分野を大別し、どのような背景やトレンドが世界の関連研究にあるかまとめたり、CRP 内の研究者同士の共同研究状況の報告をしたり、短期間で進めるにはかなりタフな場合もあり、1 日目から毎日のように分担執筆の宿題が出て、夜に作業をすることも多い。しかし、研究だけでなく、各国の研究者のいい回しや書き方など勉強になる部分が多く、しばらく国際交流から疎遠な時期が続いていた筆者には刺激的であった。

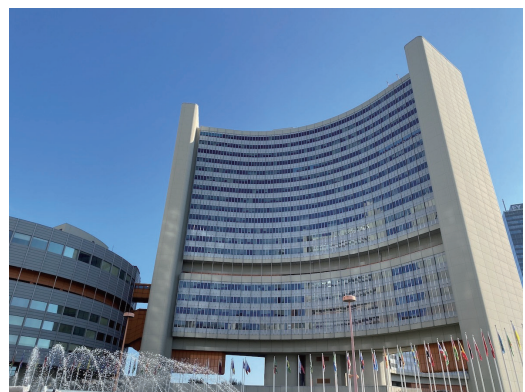


写真 1. IAEA 本部中庭からの風景。

各国の研究の内容は、放射線とナノテクノロジーというタイトルがカバーする範囲が広く、非常に多岐に渡っている。使用する放射線の種類として、ガンマ線と電子線が大半であり、粒子線やX線も多少いるといった分布である。材料開発のために放射線をツールとして使う人が多かったが、加速器の立ち上げに関わっている方もおり、お互いの専門をすり合わせて意思疎通を測るのは未だに簡単ではないが、連日話をするので非常に勉強になる。放射線の用途としては、放射線還元によるナノ粒子の作製や酸化グラフェンの還元体作製、イオントラック膜の作製、グラフト重合や高分子のゲル化等の結合形成反応、多糖類の結合開裂、といったものもあれば、殺菌で用いる等のより産業に即した研究もあり、各国あるいは所属研究機関の事情などを感じるシーンもあった。関連して、国の経済事情も考慮され、CRPではIAEAから研究者に研究費の支援がある場合もあるとのことであった。日本は該当しなかったが、支援を受けている国の研究者は、報告義務も多い一方、より国の発展に直結する産業応用に近い研究をしている傾向も納得できた。やはり世界のさまざまな国の人と接することは、新しい視点や気づかなかった考え方を知る機会が多いものである。



写真 2. ある日のミーティング風景。

今回、3年半ぶりの対面での再会のケースも多く(筆者は全員そうであった)、非常にポジティブな空気が流れていた。初日と最終日は握手のラッシュである。日本では見られない陽気な雰囲気もまた気分が良い。また、マスクをしている人はほぼおらず、していたとしても、発言するときにマスクをずらすことが多く(!)、欧米系の人々は目を隠す・アジア系の人々は口を隠す、というどこかで読んだ話を思い出した。休憩

時間にモロッコの方はフランスの方とフランス語で話し、ブラジルの方はポルトガルの方とポルトガル語で話す姿が印象的であった。言語がそうなった経緯は植民地時代の悲しい歴史も含むが、今を生きている人にとっては共通の母国語は距離を縮めるのだろう、と感じた。昼食はIAEAの食堂でとるが、さまざまな地域の料理の選択肢があり、ここで好きなものを選び、他の研究者と話しながら食べるのが楽しみであった。話す内容は、各国の大学や研究所の事情など、雑談が多かった。



写真 3. 集合写真。

帰国の2日前の朝、事前に調べていた、ホテルの近所のプレハブ小屋のような場所で、PCR検査を受けた。日本で受けたときよりも鼻腔への綿棒の入りか明らかに浅く、これで適切なのか不安ではあったが、数時間後に結果がメール通知され陰性であったのを確認し、残りの2日間を安堵して過ごせると開放感が一段階上がったのを覚えている。事前通知がなかったが、初日夕方に飲み物とスナックが振る舞われる簡単な立食懇親会があり、その際はいろいろと覚悟をしたが、とにかく結果オーライである。これから世界のコロナ禍はどうなっていくか予想がつかないが、対面での人と人の密な国際交流経験が人生を豊かにすることはあるというのを実感し、次の会議も何とか参加したいと思う次第である。メンバーとの共同研究もわずかではあるが開始しており、また、メンバーで教科書を執筆する企画もあがっている。それらに自分も貢献したいと思うばかりである。

以上、とりとめのない自分語りに終始してしまい恐縮であるが、何かIAEA/CRPの情報になれば幸いである。

(京都工芸繊維大学 櫻井 庸明)



## The 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2022) 参加報告

2022年9月26日(月)から9月29日(木)の4日間の日程でThe 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP2022)がオンラインシンポジウムとして行われた。今回は大阪大学産業科学研究所の吉田陽一教授がシンポジウムの議長、同、田川精一特任教授、早稲田大学の鷲尾方一教授、量子科学技術研究開発機構の前川康成博士の3名が副議長として開催された。主催は当会、大阪大学産業科学研究所、およびInternational Irradiation Association (iia)が共催である。参加報告、とはいいながら、今回は現地実行委員会の一員として、私はホスト側として参加した。

IRaPシンポジウムはその名の通り、ポリマーに電離放射線が絡められた事象全般を対象とする国際会議である。基本的には2年に一度、近年は大陸を変えつつ世界各地で開催される、という方針である。また、IRaPシンポジウムを起案したフランスのN. Betz博士、A. Le Moël博士と彼らの同僚たちにより、電離放射線を用いたポリマーに関する科学的または技術的知識の国際的な交換の場を、大学等のアカデミックな研究者だけでなく、工業利用を目指した企業からの研究者の双方に提供することを目的に始められ、革新的な応用についても大いに奨励しようという意図もあった、ということである。本会議は、通例通りの2年周期の2020年に奈良で開催される予定であったが、COVID-19感染拡大に伴う渡航制限等のため、1年延期し、さらにこの状況が続いたため、再延期され、結局本年2022年に開催される運びとなった。また、準備時点でのCOVID-19関連の見通し等が不明瞭であったため、とにかく開催する、ということ優先してオンライン開催となった。

今回の主なトピックスは、(1) Fundamentals on ionizing radiations interactions with polymers, (2) Polymer ageing: Defect creation, chemical structure modifications, properties modifications, (3) Ionizing radiations for polymer-based medical and pharmaceutical devices, (4) Design of new material using ionizing radiations / Polymer nanostructuring, (5) Crosslinking and formation of gels, (6) Biopolymers, (7) Polymer curing and surface treatment, (8) Instruments and installation for irradiation, (9) Industrial applicationであった。基調講演5件、招

待講演8件、一般講演13件、若手研究者の講演5件の計31件の口頭発表と18件のポスター発表があった。これらに加えて、故Silverman先生、故田畑米穂先生の追悼セッションが行われた。世界各地、24カ国より139名の参加登録があった。日本開催であったため30%が日本から、次いでブラジル、米国からの参加者が多かった。とはいえ、「ヨーロッパ」として考えれば、欧州からの参加者が日本に次ぐ数である。元々フランス発祥の国際会議であり、参加者が多いことが予想されたため、主催国は日本であるが、日本時間の21時から4-5時間、という日程で、これは欧州の日中、南北アメリカ大陸の朝から、という時間帯である。

参加報告、とはいいながら、先述の通り私はホスト側として参加した。今後国際会議におけるオンライン開催という形式が受け入れられていくのか、廃れていくのかは不明瞭であるが、2020年代初頭の世界的特殊事情により否応なく、文句ばかり言われながらもそれなりにひろく普及したこの時期の記録、として紙幅をいただくことをお許し願いたい。今回のオンライン会議で用いたプラットフォームは、口頭発表にはZoom(アメリカ発のZoomビデオコミュニケーションズ社が提供するWeb会議サービス)を用いた。口頭発表者のPC/Macの画面を参加者に共有して発表する、昨今ではいつもの方法である。同様のWeb会議サービスは他にもいくつもあるが、一部地域からの接続ができないもの(webex, google meet)を除外し、参加者がそれなりに使ったことのあるもの、という観点からZoomを採用した。一方、ポスター発表に関してはGather.town(以下Gather)(やはりアメリカ発のGather Presence社の提供するメタバース)を利用した。

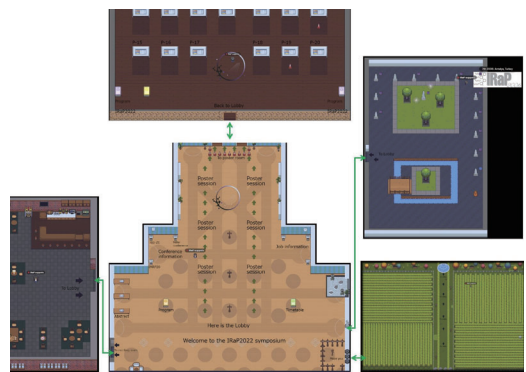
Gatherはここ数年の放射線化学関連学会でもポスター発表に使われていたこと、また、さまざまな空間を提供でき、さらに参加者同士の「立ち話」ができる点が特に優れているため採用した。私にとっても、本年2月のthe Miller Online Workshop on Radiation Chemistryが最初で、さらに、7月のthe 3rd International Conference on Ionizing Processes (ICIP2022)では発表もしており、各個別の部屋を割り当てる形式(Zoomのブレイクアウトルーム等)よりも世間話や個人的な挨拶等ができるプラットフォームという認識があっ

た。写真は今回作ったメタバース（仮想空間）である。ポスター参加者はアバター（図中の IRaP supports 表記のあるキャラクター）を各自操り、いくつかの部屋や部屋内での場所に移動し、コンテンツを閲覧したり参加者と議論する。ドット絵で表現された、ある意味一昔前以上のインターフェースではあるが、その単純で難しい操作を必要としない点は初めてのユーザーにとってもよい点であろうと思われる。各部屋に設置されたポスターや掲示版（他の国際会議の告知、ポスドク募集の情報）、アブストラクト集、タイムテーブルや、前回までの IRaP の多少の情報等を見ることができるようになっていた。いわゆる暇つぶし（？）的なコンテンツとして奈良の Live カメラを枯山水の石灯笼に仕込んでいたり、ポスター終了後はコーン畑を corn maze に仕立てたり、と、一応のホスト側としての工夫はしてあった（気づいて貰えていないとは思いますがある種のサブ要素なのでそれでよい）。とはいえ、メタバースとは結局、「場」であり、ホスト側でできることは交流の「場」の提供であり、楽しんでいただけたかどうかは参加者の交流度合いが重要である。

参加者間の交流が十分にできない、と全体的に不評ぎみのオンライン会議ではあるが、世界情勢や経済的理由でそれなりに普及していく可能性も十分に考えられる。今回の IRaP2022 のようなオンライン会議におけるひとつの、個人的には最大のデメリットは、オンラインプラットフォームに付いてこない・これない人の存在、と感じた。つまり、プラットフォームの使い方あるいはパソコンの使い方が障害、ストレスとなって参加しない、という方々の存在である。確かに、開催地が魅力的であれば、万難排して参加するという方もおられるであろうとは思いますが、オンライン会議にその魅力は存在しない。現場に行けばなんとかなる、のは、オンライン会議でも実は一緒なので、是非ともご参加いただきたい。使い方がわからない、という方に対するケアが実際にはあまりできないのも問題であるが、なんとかオンラインの現地にさえ行けば助力は得られるものである、と申し添えたい。今回に関しても、現地、または事前に使い方等に関連

するサポートは数名（学生とアクティブな退職者）にしており、一応使い方等はちゃんとわかっていたものと理解している。もっとも、メタバースでの過ごし方、については教えるようなものではなく、慣れていただくしかない、というのも現状であるが、それは環境の違う現地でも同様と思っている。いずれにしても、助力していただける方はたくさんいるので、是非アクティブにオンライン会議方式等にも積極的にご参加いただき、どんどん慣れていっていただきたいと願う次第である。なお、メタバースならでの「特別」があった方が魅力的ではないか、という考えもあるかと思うが、客寄せ効果はあるはずだが、参加に至る技術的ハードルが十分に低くない、というのが現状ではなかろうかと思っているし、かなり一部にしか受けない、故の発展途上ではないか、と思っている。

会議の内容に関しては、Radiation Physics and Chemistry 誌上で Virtual special issue としてプロシーディングが掲載される予定であるので、そちらをご参照いただきたい。なお、アブストラクトは公開してないが、プログラム等については IRaP2022 ウェブページに掲載したままで、Gather 上の空間もとりあえずはポスター会場には入れないがそのまま保持しているので、参考までにアクセスしたい、という方がおられましたら是非ご一報を。



写真． IRaP2022 ポスター会場（Gather.town）

（大阪大学産業科学研究所 神戸 正雄）

## 第 65 回放射線化学討論会参加報告

第 65 回放射線化学討論会は、2022 年 9 月 10 日 (土) から 12 日 (月) までの 3 日間、静岡県浜松市クリエート浜松特別会議室で開催された。新型コロナウイルスの流行以来 3 年ぶりの現地開催ということで、口頭発表やポスター発表以外の時間帯も、議論や近況報告で盛り上がっていた。なお、本討論会はオンラインでも参加および発表が可能な、ハイブリッド形式で開催された。本討論会の実行委員会の先生方にとって、ハイブリッド形式での開催に関わる企画、準備、運営はご負担が大きかったものと想像する。ご多忙の中ご尽力いただいた先生方にこの場をもって感謝申し上げると同時に、来年度こそは新型コロナの流行が落ち着き、現地のみで開催できることを祈るばかりである。

さて本討論会は、一般講演 (口頭発表) 16 件、招待講演 4 件、受賞講演 3 件、ポスター発表 12 件が行われた。研究背景や意義が掴み易い発表も徐々に増えてきたこともあり (筆者は今回が 4 回目の参加)、いずれの発表も興味深く拝聴した。特に受賞講演、招待講演では、これまでの先生方のご研究の全体像、成果、工夫についてわかりやすく解説いただき、大変勉強になった。以降では、印象に残った講演について複数紹介する。著者は、大学および大学院修士課程で高分子化学を主に学び、現在も高分子材料に関する研究を行っているため、有機化学・高分子化学・生物化学に関連した講演の紹介が多くなっている。その点ご容赦いただければ幸甚である。

木村 敦氏 (QST) らは、脳内に集積せず腎排泄が可能な MRI 造影剤の開発を目的とし、 $\gamma$  線架橋ゼラチンゲルの化学構造を特定した。また、5 nm–20 nm と狭い粒径分布をもつ Ga 担持ナノ粒子を作製し、優れた MRI 造影能に加え、脳脊髄液への移行が少ない (つまり安全性が高い) ことを *in vivo* で実証した。創薬には膨大な時間を要するものと考えられるが、放射線を活用したナノ粒子のサイズと機能の制御技術は、医療技術の課題解決において一翼を担うものと考えられる。

杉田 亮平氏 (名大アイソトープ総合センター) らは、植物内での元素の動き (輸送、分配、蓄積など) を可視化することを目的とし、リアルタイム RI イメージングシステム (RRIS) を開発した。ここでは植物に RI を吸収させ、シンチレータで RI から放出される放射線を可視光に変換し、それを CCD カメラで観察す

る。植物が成長する際の養分の分配や、元素ごとに異なる輸送スピードが「2次元の動画」としてわかりやすく示されていた。植物内での元素のふるまいが把握できれば、高効率な農業生産の実現に加え、気候変動などで食糧問題が生じている地域に対しても何らかの解決策が提示できるものと考えられる。

関 修平氏 (京大院工) は、イオンビームとの反応を生じさせ、反応していない分子を昇華して除去することで得られる「直立型ナノワイヤー」の研究について報告した。イオンビームによる重合反応の特徴を有効活用することで、アスペクト比 100 以上かつ均一性の高い構造を短時間で得るというのは、その概念やアイデアだけでも大変興味深く感じる。また、プレゼンの際に直立型・非直立型ナノワイヤーの電子顕微鏡像を複数紹介いただいたが、動物の毛や植物の葉など自然界で見られる秩序構造と同じような美しさを感じた。論理回路への適用の話も出ていたが、このユニークなナノワイヤーはさまざまな産業分野での応用が期待できるものと考えられる。

川本 弘樹氏 (東北大院工) らは、ラジオフォトルミネッセンス (RPL) 線量計の高感度化を目的とし、異なるアルカリ金属を含む銀添加リン酸塩ガラスの RPL 中心形成量を、電子スピン共鳴 (ESR) 測定にて定量的に評価した。 $\text{Ag}^{2+}$  の形成量が  $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Li} < \text{Na}$ 、 $\text{Ag}_2^+$  の形成量が  $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na}$  の順となることがわかり、これらの成果は RPL 線量計の設計の最適化に繋がるものと考えられる。筆者にとって ESR を用いた評価はなかなか踏み込みづらい領域であるが、その有用性について勉強になった。

丸 征那氏 (早大理工総研) らは、極短パルスレーザーによる透明誘電体材料 (ガラスなど) の微細加工技術の高精度・高品質化を目的とし、レーザー照射時の圧力波の伝播をポンプ・プローブイメージングにより観察した。第 1 から第 3 の圧力波が深さ方向に伝播する様子を観察でき、レーザー加工時の負荷の特徴が定量的に捉えられたものと考えられる。観察装置を工夫しながら開発されており、今後も興味深いデータが得られそうで楽しみである。

なお筆者らは、原子状酸素 (Atomic Oxygen, AO) により高分子材料上に生じるナノスケールの構造に対して、高分子の高次構造が与える影響の理解を目的

とし、温度制御下での AO 照射や陽電子消滅寿命測定 (PALS) 法での評価結果を報告した。放射線と高分子の相互作用を基にしたコメントなどを頂戴し、研究を展開していく上で参考になった。数 eV 程度といったイオンビームと比べると低いエネルギーをもつ AO ならではの高分子との相互作用を、宇宙開発に加えさまざまな産業分野で活用できる将来を目指し、まずは基礎的な反応についての不明事象を一つ一つ明らかにしていきたい。今後も放射線化学討論会などの機会で議論をさせていただければ幸いある。

本放射線化学討論会では多くの先生方、研究者の皆様と議論でき、大変充実したひとときであった。多くの興味深い講演を拝聴し勉強になっただけでなく、よい刺激を受けることができた。本討論会に関わる全ての皆様に感謝申し上げる。また、参加報告という貴重な機会を賜り、本討論会のことを改めて振り返ることができた。実行委員会の先生方に重ねて謝意を表し、結びとする。

(宇宙航空研究開発機構 後藤 亜希)

# 本 会 記 事

## 第 117 回 日本放射線化学会 理事会議事録

日時 令和 4 年 9 月 10 日 (土) 18:00-

場所 クリエイト浜松+オンライン (Zoom)

出席者 青木 昭二 (イー・シー・イー), 池田 時浩 (理研), 伊藤 賢志 (産総研), 岡 壽崇 (原子力機構), 勝村 庸介 (原子力システム研究懇話会), 熊谷 純 (名大), 小泉 均 (北大), 駒口 健治 (広大院工), 田川 精一 (阪大産研), 田口 光正 (量研), 田中 真人 (産総研), 中川 清子 (都産技研), 南波 秀樹, 林 慎一郎 (広島国際大), 平出 哲也 (原子力機構), 廣木 章博 (量研), 前川 康成 (量研), 間嶋 拓也 (京大), 室屋 裕佐 (阪大産研), 山沖 留美 (大阪医薬大薬), 山下 真一 (東大), 吉田 陽一 (阪大産研), 鷺尾 方一 (早大理工学術院), 越水 正典 (静大電子研)

### 議題

1. 前回 (第 116 回理事会) 議事録 (案) (事務局)
  - 第 116 回理事会の議事録が確認された (事務局).
2. 令和 4 年度役員等名簿 (事務局)
  - 令和 4 年度の役員等名簿が承認された (中川会長, 事務局). 新編集委員長に田口 光正氏 (量研・高崎) が就任し, 編集委員会主任に林 慎一郎氏 (広島国際大) が就任した.
3. 令和 4 年度賛助会員名簿 (事務局)
  - 令和 4 年度賛助会員名簿が紹介された (事務局).
4. 令和 3 年度事業報告 (事務局)
  - 令和 3 年度事業について, 第 64 回放射線化学討論会および会誌 (110 号, 111 号) 発行が報告された (事務局).
5. 令和 3 年度会計報告 (事務局)
  - 令和 3 年度会計について, 決算報告がなされ, 承認された. なお, 会計監査が済み次第, 会員に連絡することとした (事務局).
6. 令和 4 年度事業計画と予算案 (事務局)
  - 令和 4 年度の事業計画と予算案が報告された.
  - 第 65 回放射線化学討論会は, 2022 年 9 月に静岡大担当で開催している. (事務局).
  - 協賛事業として, 例年通り, アイソトープ・放射線研究発表会やラドテック研究会等を予定している (事務局).
7. 入退会者一覧 (事務局)
  - 入退会者一覧が紹介された (事務局).
8. 会員内訳 (事務局)
  - 会員について, 会員内訳が報告された (事務局).
  - 3 年以上会費を滞納している会員について, 国際文献からの督促のみでなく, 事務局からコンタクトを取ることにする (事務局).
9. 令和 4 年度学会スケジュール (事務局)
  - 令和 4 年度学会スケジュールが報告された (事務局).
10. その他
  - 2022 年 9 月 26~29 日に開催される IRaP2022 について, 吉田副会長から案内があった.

以上

# 本 会 記 事

令和4年度役員等名簿（令和5年4月3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） 平出 哲也（原子力機構・東海） 前川 康成（量研・高崎） 高橋 憲司（金沢大工） 浅井 圭介（東北大院工）	国際会議推進担当 編集委員会担当 応用研究推進担当 研究推進担当 事務局担当
常任理事	奥村 康之（NHV コーポレーション） 河内 宣之（東工大院理工） 丑田 公規（北里大理） 伊藤 賢志（産総研） 室屋 裕佐（阪大産研） 鷲尾 方一（早大理工学術院）	辻 正治（九大） 永石 隆二（原子力機構・東海） 真嶋 哲朗（阪大産研） 堀邊 英夫（大阪公立大） 田口 光正（量研・高崎）
理事	熊谷 純（名大） 中村 一隆（東工大セラミック研） 鈴木 信三（京産大理） 関 修平（京大院工） 林 慎一郎（広島国際大） 田中 真人（産総研） 岡 壽崇（原子力機構・東海） 古澤 孝弘（阪大産研） 越水 正典（静大電子研） 楊 金峰（阪大産研） 間嶋 拓也（京大院工） 山沖 留美（大阪薬大）	砂川 武義（福井工大） 竹中 康之（北教大） 駒口 健治（広大院工） 斎藤 恭一（早大理工総研） 青木 昭二（イー・シー・イー） 泉 佳伸（福井大） 山路 稔（群馬大院工） 加藤 隆二（日本大） 菊間 博之（いいえんじ） 廣木 章博（量研・高崎） 山下 真一（東大院工） 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） 市川 恒樹（北大院工） 小嶋 拓治（ビームオペレーション）	籾野 嘉彦 南波 秀樹 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） 主任：林 慎一郎（広島国際大） 熊谷 純（名大） 増田 明彦（産総研） 神戸 正雄（阪大産研） 佐伯 誠一（量研・高崎） 樋川 智洋（原子力機構・東海） 青木 祐太郎（福井工大）	山下 真一（東大院工） 伊藤 賢志（産総研） 岡 壽崇（原子力機構・東海） 田中 真人（産総研） 藤井 健太郎（量研・関西（仙台）） 宇部 道子（千代田テクノル） 竹内 夕桐子（ブリッジス）
企画委員会	委員長：越水 正典（静大電子研） 駒口 健治（広大院工） 柴田 裕実（阪大産研） 中川 和道（阪大産研）	須郷 由実（量研・高崎） 藤井 健太郎（量研・関西（仙台）） 室屋 裕佐（阪大産研）
国際交流委員会	委員長：室屋 裕佐（阪大産研） 田口 光正（量研・高崎） 楊 金峰（阪大産研）	泉 佳伸（福井大） 林 銘章（中国科技大）
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4年度会計中間報告（令和5年3月24日現在）

収入の部

（単位：円）

項目	R4 年度予算案	R4 年度中間	内容等
賛助会員（14社24口）	240,000	240,000	24口（14社）入金確認 R4年度契約数24口（14社）
個人会員（163名）			R5.3.24現在
正会員（154名）	770,000	565,000	正会員148名（未納50名：累計487,000円）
学生会員（9名）	13,500	3,000	学生会員13名（未納13名：累計46,500円）
雑収入（利息等）	5,000	106,190	著作権料106,186円 受取利息（国際文献分4円）
寄付金	-	-	
前年度繰越金	2,078,589		
合計	3,107,089	1,036,818	

支出の部

項目	R4 年度予算案	R4 年度中間	内容等
通信連絡費	20,000	-	
振込手数料	-	3,235	国際文献社分165円，事務局分3,070円
事務委託費 年間業務費	700,000	536,634	R4.6-8月分87,414円 R4.9-11月分379,656円 R4.12-R5.2月分69,564円
会議費	22,110	-	
放射線化学討論会援助	200,000	-	第65回放射線化学討論会：16,388円 第66回放射線化学討論会：未執行
先端放射線化学 シンポジウム補助	100,000	-	
若手の会 夏の学校補助	70,000	-	R4年度分 未執行
学会賞	100,000	99,000	R3年度放射線化学賞（3名）
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	49,500	Dropbox 利用料金（49,500円）
日本放射線研究連合負担金	50,000	50,000	R4年度会費（R4.11.14支払）
日本化学連合 化学系学協会 連絡会会費	10,000	-	R5年度会費：未執行（4月予定）
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	1,224,979		
合計	3,107,089	760,565	

## 本 会 記 事

### 令和4年度入退会希望者一覧

#### 入会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	紹介者または入会動機
正会員	765	井上 典洋	日立造船株式会社	学会誌の購読のため
学生会員	766	水野 るり恵	東京大学	櫻井 博儀

#### 退会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会日
正会員	101	河合 潤	京都大学大学院	2022/9/20
正会員	337	藤原 邦夫	環境浄化研究所	2019/3/5



令和5年度 日本放射線化学会賛助会員

---

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

(株) NHV コーポレーション  
<http://www.nhv.jp>

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

(一財) 放射線利用振興協会  
<http://www.rada.or.jp>

(株) イー・シー・イー  
<http://www.ece.ebara.com>

(株) ブリッジス  
<http://bridges-jp.com>

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

岩崎電気 (株)  
<http://www.iwasaki.co.jp>

量子科学技術研究開発機構  
<http://www.qst.go.jp>

東邦金属 (株)  
<http://www.tohokinzoku.co.jp>

(株) イング  
<http://www.ing-co.jp>

(公社) 日本アイソトープ協会  
<http://www.jrias.or.jp>

(株) 千代田テクノル  
<http://www.c-technol.co.jp>

いいえんじ合同会社  
<http://www.iieng.jp>

---

放射線化学 第115号〈WEB版〉

令和5年4月30日 発行

発行所 日本放射線化学会

〒432-8011 静岡県浜松市中区城北 3-5-1

国立大学法人 静岡大学 電子工学研究所  
越水研究室内

e-mail: office.jsrc@gmail.com

TEL: 053-478-1329

編集委員長 田口 光正

編集委員 林 慎一郎

青木 祐太郎 伊藤 賢志

宇部 道子 岡 壽崇

熊谷 純 神戸 正雄

佐伯 誠一 竹内 夕桐子

田中 真人 樋川 智洋

藤井 健太郎 増田 明彦

山下 真一

郵便振替口座

長野 00540-9-34599

日本放射線化学会

発行人 中川 清子