

放射線化学

RADIATION CHEMISTRY

日本放射線化学会

JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

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

2024 No. 118

〈巻頭言〉

今こそ考えてみる, 学会誌の機能と役割

〈展望・解説〉

放射線, 低温プラズマおよび超音波によるフリーラジカル生成

〈とびくす〉

高エネルギー荷電粒子による高配向有機ナノ細線構造体の創製と電気伝導機構の解明

放射線検出器の応答メカニズムの解明に向けた PHITS の飛跡構造計算の開発とその応用

〈ニュース〉

2023 年度放射線化学賞選考評

〈受賞記事〉

放射線化学的手法による硫黄-硫黄結合を有する芳香族化合物の一電子還元解離

〈放射線利用紹介〉

NanoTerasu 紹介

〈海外レポート〉

コロラド大学留学リポート

4th International conference on Ionizing Processes 2024 (ICIP2024) 参加記

第 15 回 Tihany Symposium on Radiation Chemistry 参加記

〈会員のページ〉

共同研究者の募集 ~氷の軟 X 線照射による生成物の酸素 K 端 NEXAFS 測定~

〈本会記事〉

〈賛助会員名簿〉



〈巻頭言〉

今こそ考えてみる, 学会誌の機能と役割 伊藤 賢志 ... 1

〈展望・解説〉

放射線, 低温プラズマおよび超音波によるフリーラジカル生成
..... 近藤 隆, 熊谷 純, 安田 啓司, 井上 健一, 橋爪 博司, 田中 宏昌, 石川 健治, 堀 勝 ... 3

〈とびくす〉

高エネルギー荷電粒子による高配向有機ナノ細線構造体の創製と電気伝導機構の解明
..... 信岡 正樹, 坂口 周吾, 河田 実里, 関 修平 ... 13

放射線検出器の応答メカニズムの解明に向けた PHITS の飛跡構造計算の開発とその応用
..... 平田 悠歩, 甲斐 健師, 小川 達彦, 松谷 悠佑, 佐藤 達彦 ... 21

〈ニュース〉

2023 年度放射線化学賞選考評 高橋 憲司 ... 29

〈受賞記事〉

放射線化学的手法による硫黄-硫黄結合を有する芳香族化合物の一電子還元解離
..... 山路 稔 ... 31

〈放射線利用紹介〉

NanoTerasu 紹介 高橋 正光 ... 39

〈海外レポート〉

コロラド大学留学レポート 後藤 亜希 ... 45

4th International conference on Ionizing Processes 2024 (ICIP2024) 参加記
..... 楠本 多聞 ... 48

第 15 回 Tihany Symposium on Radiation Chemistry 参加記 神戸 正雄 ... 49

〈会員のページ〉

共同研究者の募集 ～氷の軟 X 線照射による生成物の酸素 K 端 NEXAFS 測定～
..... 中川 清子 ... 51

〈本会記事〉

〈賛助会員名簿〉



【複写をされる方に】本誌に掲載された著作物を複写する場合は、著作権者から複写権の委託を受けている一般社団法人学術著作権協会（〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 8F, TEL 03-3475-5618, FAX 03-3475-5619, E-mail: info@jaacc.jp）から許諾を受けてください。ただし、アメリカ合衆国における複写については、Copyright Clearance Center Inc. (222 Rosewood Drive, Danvers, MA01923, USA. TEL (978)750-8400, FAX (978)750-4747; www.copyright.com) へ。

Houshasenkagaku (Radiation Chemistry)
(118)1–58(2024)

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry
“Radiation Chemistry”
No.118, October 2024

Preface

Let's remember back the ability and role of this journal ····· Kenji Ito ··· 1

Reviews

Comparison of free radical formation induced by ionizing radiation, low-temperature plasma, and ultrasound
···· Takashi Kondo, Jun Kumagai, Keiji Yasuda, Ken-ichi Inoue, Hiroshi Hashizume, ··· 3
Hiromasa Tanaka, Kenji Ishikawa and Masaru Hori

Topics

Fabrication of highly-oriented organic nanowire structures by high-energy charged particle beams and investigation of their electrical conduction mechanism
···· Masaki Nobuoka, Shugo Sakaguchi, Minori Kawata and Shu Seki ··· 13

Development and application of PHITS track structure calculations to elucidate the response mechanisms of radiation detectors.
···· Yuho Hirata, Takeshi Kai, Tatsuhiko Ogawa, Yuhsuke Matsutani and Tatsuhiko Sato ··· 21

News

Performance review of candidates for the 2023 Radiation Chemistry Prize
···· Kenji Takahashi ··· 29

JSRC Awards

Mesolytic cleavage of S-S bond in radical anions of aromatic compounds studied by γ -ray and pulsed electron radiolysis in organic solution and DFT calculation
···· Minoru Yamaji ··· 31

Applications

Overview of NanoTerasu synchrotron light source ····· Masamitsu Takahashi ··· 39

Overseas

Stay in University of Colorado Boulder ····· Aki Goto ··· 45

Report on 4th International Conference on Ionizing Processes 2024 (ICIP2024)
···· Tamon Kusumoto ··· 48

Report of the 15th Tihany Symposium on Radiation Chemistry ····· Masao Gohdo ··· 49

From Members

Invitation to the project “A NEXAFS study of products in ice film irradiated with monochromic soft X-rays”

..... Seiko Nakagawa ··· 51

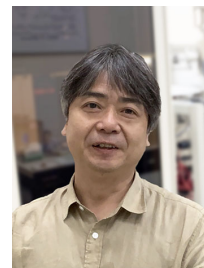
Announcements

List of Support Members

今こそ考えてみる, 学会誌の機能と役割

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門

伊藤 賢志



「よく考えてから行動しなさい」この言葉は多くの方が子供の頃から耳にしてきたことでしょう。しかし、元英国首相ベンジャミン・ディズレーリの「経験は思考から生まれ、思考は行動から生まれる」という真っ向から対立する格言は、特に研究者にとって示唆に富んだ視点を提供してくれます。私たちが研究を進める中で、この「行動から思考が生まれる」というプロセスは不可欠です。純粋で好奇心旺盛な子供たちのように行動を起こし、その結果、特に失敗事例を反省し、分析することで、より深い理解や新たな疑問が浮かび上がります。それがまた次の行動を促し、新しい発見やアイデアに繋がっていくのです。このサイクルこそが、セレンディピティの源、かつ科学的探求の核心であり、研究者の成長を支える原動力となります。

最近、若手研究員とのディスカッションが増えたこともあり、この「行動から思考が生まれる」プロセスに関連して、「言語化」の重要性について改めて気づかされました。研究者同士のコミュニケーションやアイデアの共有において、言語化は欠かせない要素です。自身の考えや発見を適切に言語化することで、論理的思考力を高め、識見を深めるとともに、他者との共感や理解が生まれ、さらに新たなアイデアが生まれる土壌が形成されます。言語化は、単なる情報伝達的手段だけではなく、思考そのものを深化させる手段でもあるのです。

さて、学会誌や学会のあり方について議論が始まっています。情報処理技術とネットワーク機能が高度化する中で、従来型手法の是非が問われています。本誌を企画し、半年ごとに刊行している編集委員会では、定期

的に集まり、掲載記事のアイデアを持ち寄り、放射線化学にまつわる研究動向を踏まえつつ、一つの号にまとめるべき記事を選定し、出稿を依頼するために目当ての研究者に打診します。この一連の作業ではコミュニケーションが重要な役割を果たし、言語と知識の共有が促進されます。つまり、編集委員会の活動は、学会のもつ一つの大きな脳、すなわち学識深化のエンジンとして強力に機能しているのです。

また、学会誌は研究者同士の時空を超えたネットワーク構築にも有用です。論文や記事を通じて研究者たちは互いの研究内容を知り、議論を深めることができ、異なる分野の研究者同士が協力し合い、新たな研究の方向性を見出すことが可能になります。脈々と続いてきた編集活動と研究者たちの知識と経験の集大成として118号を数える本誌は、諸先輩方の研究成果を学び、それを基に新たな研究を展開し、分野を拡張することで、科学の進歩を促進する役割も果たしています。

情報発信のあり方についても、技術革新に応じた「手段と手法」の高度化が必要である一方、「発信のコア」となる知識の深化があつてこそ意味があります。インターネットやデジタル技術の発展により、情報の伝達速度や範囲は飛躍的に向上しました。しかし、どれだけ迅速かつ広範に情報が伝達されても、その中身が伴わなければ意味がありません。学会誌が持つこの素晴らしい可能性を学会メンバーが今一度認識することにより、学会機能の一つとして最大限活用していけるのではないのでしょうか。

経験の蓄積とコミュニケーションの要、あるいは知識と思考の深化エンジンとして、学会誌が持つユニークな機能を今一度見直してみたいかがでしよう。

Let's remember back the ability and role of this journal
Kenji Ito (MCM, NMIJ, AIST),
〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央 5 群
E-mail: k-ito@aist.go.jp

放射線, 低温プラズマおよび超音波によるフリーラジカル生成

名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター

近藤 隆*

名古屋大学 未来材料・システム研究所

熊谷 純

名古屋大学・大学院工学研究科

安田 啓司

名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター

井上 健一, 橋爪 博司, 田中 宏昌, 石川 健治, 堀 勝

Ionizing radiation, ultrasound, and low-temperature plasma are three physical factors which generate free radicals in the liquid phase or ultimately produce reactive oxygen species (ROS) in the cells for their biological action, as summarized. Radiation can induce ROS production in the liquid phase and intracellularly. Ultrasound also induces ROS in the liquid phase, but this is attributed to the occurrence of cavitation, which means more than a specified amount of ultrasound intensity (acoustic pressure). However, intracellular ROS generation due to ultrasound is unlikely due to intracellular viscosity. The low-temperature plasma induces efficiently ROS in aqueous solutions and subsequently introduces ROS intracellularly. Here, the similarities and differences between radiation chemistry, sonochemistry, and plasma chemistry are explained. Further, the evidence for free radical formation in the liquid phase and their role in the biological effects induced by ionizing radiation, ultrasound, and low-temperature plasma are discussed.

Keywords: ionizing radiation, low-temperature plasma, ultrasound, ROS, RNS

Comparison of free radical formation induced by ionizing radiation, low-temperature plasma, and ultrasound

Takashi KONDO* (*Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University*), Jun KUMAGAI (*Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University*), Keiji YASUDA (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*), Ken-ichi INOUE, Hiroshi HASHIZUME, Hiromasa TANAKA, Kenji ISHIKAWA and Masaru HORI (*Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University*),

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL: 052-788-6075, E-mail: kondou.takashi.i2@f.mail.nagoya-u.ac.jp

1 はじめに

近年, 多くの物理的因子が医学の診断・治療に応用されている。特に電磁波放射線である X 線は診断・治療に必須であり, 新たに粒子放射線である陽子, 重粒子, 中性子等もがん治療に利用され, いわゆる難治性がんでは画期的な治療成績をあげている。

プラズマもすでに治療に使われている。胃や鼻腔表面の組織凝固壊死を誘導するアルゴンプラズマを用いた熱凝固装置である。これらは熱プラズマであるが, 近年, 低温大気圧プラズマ (以下低温プラズマ) 技術の発展が目覚ましく, 多くの研究報告がなされ, 医療応用を目指した開発が進められている¹⁾。利用目的も多岐にわたり, 殺菌・滅菌, 細胞増殖制御, 遺伝子導入, 吸入療法, 止血, がん治療, 創傷治療等がある。

超音波は広く診断に利用されてきており, 加えて微小気泡の利用は造影超音波として発展し, 最近では組織の硬さを画像として表すエラストグラフィが臨床利用されている。一方, 治療への応用も進んできた。例をあげると, 理学療法からがんのハイパーサーミア治療へと利用され, その後は集束超音波治療 (High Intensity Focused Ultrasound; HIFU), 低強度パルス超音波 (Low Intensity Pulsed Ultrasound; LIPUS) を用いた治療が注目される²⁾。

これらに共通するのは放射線, 低温プラズマおよび超音波を水に照射すると水中にフリーラジカルが生成することである。しかし, その生成機序は異なり, 生成する活性種の種類も異なる³⁾。本稿では, これらの違いについて比較し, 概説する。

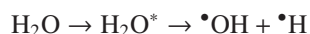
2 放射線によるフリーラジカル生成

放射線が物質中を通過すると、飛跡に沿って不連続にエネルギーを放出する。電磁波である X 線の場合には、物質との相互作用による光電子やコンプトン電子が飛跡を作る。これらの電子は飛跡の中で、電離と励起を不連続に起こす。ここで生じた一次電子は、二次電子にエネルギーを与え、直径約 2 nm の球状の中に 60 eV–80 eV のエネルギーを付与し、いくつかのイオン対（スパー）を作る⁴⁾。生体の約 80 % は水であり、生体では放射線のエネルギーの 8 割が水に吸収され、電離と励起を起こす。ここでの化学反応は Fig. 1 に示したが、初期にはスパー内に $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、水和電子 (e_{aq}^-)、 H_3O^+ が生じ、さらに再結合を含めた反応が起き、 H_2O_2 、 H_2 等が生じる。これらの反応は 10^{-7} 秒という極めて短時間に起こるので、微視的には不連続な反応であっても、系全体としては均一かつ連続的な反応と思われる。

大気下の水が放射線と相互作用した場合、活性窒素 (Reactive nitrogen species; RNS) はほとんど生成しない (Table 1)。放射線は大気中または溶存している N_2 よりもイオン化ポテンシャルが低く量的にも圧倒的に多い H_2O と相互作用する。荷電粒子の場合は直接 H_2O の電子と、 γ 線や X 線の場合は 2 次電子が H_2O の電子と相互作用し、イオン化あるいは励起を起こす。励起の割合は 10 % 程度と思われる。仮に、 N_2 がイオン化されても H_2O のイオン化ポテンシャルの方が低いために H_2O に電荷移動し、 N_2 がラジカルになる機会はない。また、 N_2 の電子親和力はほぼゼロかマイナスで、まず電子を受け取ることはできない。それに比べ O_2 は電子親和力がプラスの値を持ち、電子を受け入れ O_2^- アニオンになる。 N_2 は価電子の σ 、 π 軌道がすべて満たされているので、電子を受け取る傾向も手放す傾向も小さい。したがって、 N_2 は電子親和力が小さいだけでなく、第一イオン化エネルギーも大きいことによって RNS が生成しにくい。

以下に水の放射線分解とその後の代表的反応について記載する。

水分子の励起 (Excitation)



水分子の電離 (Ionization)

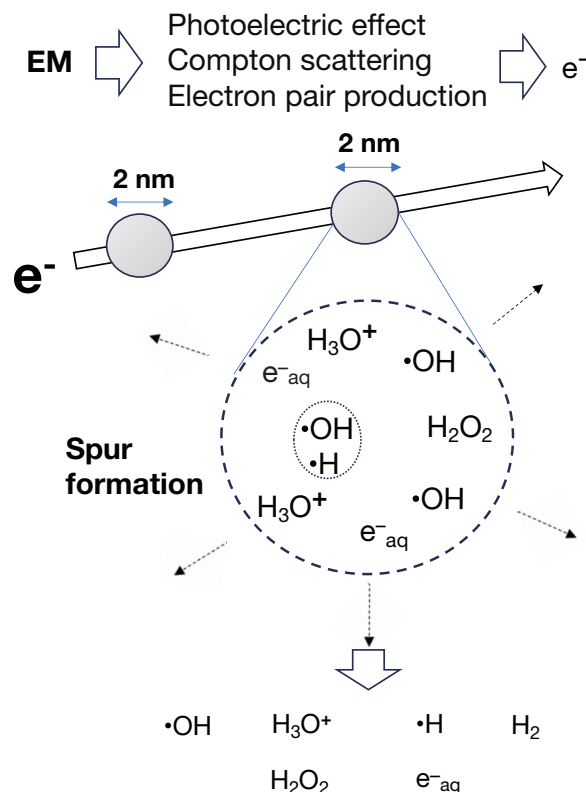
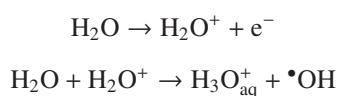
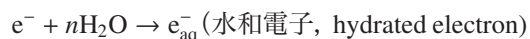
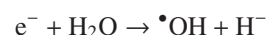
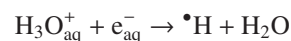


Figure 1. Free radical generation induced by ionizing radiation of photon in water. Electromagnetic wave (EM) induces photoelectric effects, Compton scattering, and electron pair production. Generated electrons and reactive species form “spur” and diffuse to be homogeneous.



イオンやラジカルの再結合 (Recombination of ions and radicals)



酸素があれば

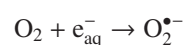


Table 1. Characteristics of ionizing radiation, low-temperature plasma, and ultrasound.

Mode	Ionizing radiation	Low-temperature plasma	Ultrasound
Energy	high (more than 0.1 keV)	low (~1 eV)	very low (less than 10^{-4} eV)
Thermal effect	very small	small	large
Mechanical effect	no	no	large
Reactive species	ROS, e_{aq}^-	ROS, RNS, e_{aq}^- , excited gas	ROS ¹ , RNS ¹
Effect of gases	large effect of oxygen ²	large ³	large ⁴
Reaction in gas phase	no	large	no
Distance dependency	small	large	large
Bio-effects of exposed Solution ⁵	none or small	very large	none or small
Effect of shape of container	none or small	very large	very large
DNA damage			
Solution	DSB<SSB	DSB<SSB	SSB<DSB ⁶
Cell	DSB<<SSB ⁷	0~DSB<<SSB	SSB<DSB

¹ Depend on occurrence of inertial cavitation.

² Oxygen effect and the maximum of oxygen enhancement ratio is 3.

³ RNS formation depends on nitrogen. Formation of ROS is inversely dependent of ionizing energy of gases.

⁴ Cavitation activity depends on the specific heat ratio of gas, γ , which is equal to c_p divided by c_v .

⁵ Plasma-treated solution contains plasma-activated medium (PAM), plasma-activated lactate solution (PAL), plasma-activated water (PAW), etc.

⁶ DSB (double strand break of DNA) is due to mechanical effects of ultrasound, and its yield is superior than SSB (single strand break).

⁷ Ionizing radiation induces ca. 1,000 SSB/cell/Gy and ca. 40 DSB/cell/Gy.

還元性活性種である水和電子や水素原子から $O_2^{\bullet-}$ が生成する。

3 低温プラズマによるフリーラジカル生成

低温プラズマとはおおむね常温常圧で生成するプラズマである。同様の意味で大気圧プラズマ, 低温大気圧プラズマ, 非平衡大気圧プラズマ, 非熱大気圧プラズマと称する場合もある。また, 使用する気体により Ar プラズマや He プラズマと称する場合もある。本条件では高電圧放電によるプラズマで生成した活性種が担体気流で急速に液相面に運ばれ溶液中に活性種が生成する。そのため気液界面の反応が重要であるとともに多量の活性種が生成する (Fig. 2)。

一例として低温アルゴン (Ar) プラズマと放射線

(X 線) の生物効果について, ヒトリンパ腫細胞株 U937 を用いてアポトーシス (細胞死) を指標に両者を比較した⁵⁾。その結果 Ar プラズマ 1 分間の照射では 15 % アポトーシスが誘発された。また, X 線では同様の効果を得るのに吸収線量で 7.5 Gy (J/kg) が必要であった。Ar プラズマと X 線により生成された代表的活性酸素種である OH ラジカルを DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide) をスピン捕捉剤として用い, EPR (Electron Paramagnetic Resonance) -スピン捕捉法で定量的に比較した。Ar プラズマ 1 分間照射時の OH ラジカル量は約 5.8×10^{-5} M であった。また, X 線照射で同様の収率を得るには, 225 Gy を必要とした。したがって, 液中における OH ラジカル生成量を同じ生物学的効果 (アポトーシスが 15 % 生成する条件) で比較すると, X 線より 30 (225/7.5) 倍多

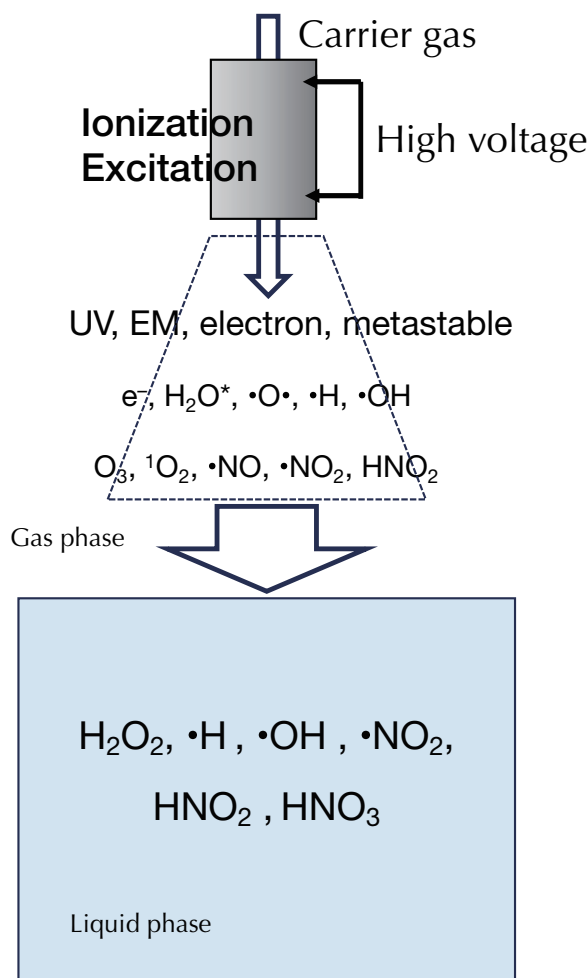


Figure 2. Free radical generation induced by low-temperature plasma. First, low-temperature plasma produces ultraviolet(UV), electromagnetic waves (EM), electrons, meta-stables, and various reactive oxygen and nitrogen species in the gas phase. Second, reactive oxygen and nitrogen species, and these reaction products are formed in the liquid phase.

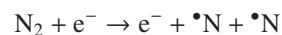
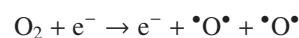
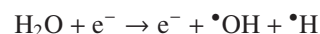
いことになる⁶⁾。同様に He プラズマについて、別なヒト白血病細胞株 Molt-4 細胞を用いても比較したが、この場合には約 24 倍多いとする結果を得た⁷⁾。これらの結果は、低温プラズマは細胞外に多量に OH ラジカルを生成するが、それらのアポトーシスへの寄与は低いといえる。一方で、低温プラズマの短時間照射により、多量の活性酸素種が水溶液中に生成可能なことは、プラズマ活性溶液の作成に効果的といえる。大気圧プラズマでは活性窒素種も生成し、生物学的にも重要な役割を担う。まず、窒素分子と電子との反応によ

り、 $N_2 + e \rightarrow e + N + N$ の反応が起きる。プラズマ領域内では、励起窒素分子 ($N_2(A)$) も生成され、気体の流れで周囲に拡がっていく過程で、酸素分子との反応 ($N_2(A) + O_2 \rightarrow NO + N + O$) で NO と N および O を生成する。さらに、 $N + O_2 \rightarrow NO + O$ でも NO は生成される。このように空気 (N_2 と O_2 の混合条件下) では、 N_2 と水表面上で、プラズマの気相反応により NO が容易に生成され、RNS が生成する。これらの反応経路の温度依存性に強く影響を受けて、ガス温度が 1000K 以上を境にして、温度が高いほど NO の生成は多くなる。解離した原子は、さらに反応 ($N + O_2 \rightarrow NO + O$, $N_2 + O \rightarrow NO + N$, $N + O \rightarrow NO$) し、生成した NO がさらに酸素と反応し、窒素酸化物 (N_2O , NO, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 など) を生成する。NO や NO_2 は OH との反応で、水に溶解しやすい HNO_2 や HNO_3 を生成する。NO はスーパーオキシドとの反応 $NO + O_2^- \rightarrow ONOO^-$ により、細胞毒性の強いパーオキシナイトライトを生成する。以上、活性窒素種の生成は放射線にはない大気圧プラズマの重要な特徴である⁸⁾。

一般的に点線源から放出された放射線は距離の 2 乗に反比例して線量率が下がるが、気体との相互作用は小さくその線量率減少はわずかである。一方、低温プラズマでは気体との相互作用による影響は極めて大きい。Takeda らによれば、低温プラズマによる活性種生成は mm 単位の距離により変化し、プラズマジェット内では OH ラジカルや O 原子は減少し、逆に NO は増加する。さらに、ジェット外では OH ラジカルはさらに減少、消失するが、O 原子の減少程度は緩和される⁹⁾。

以下に低温プラズマを水に照射した際の気相および気液界面での代表的反応について記載する。

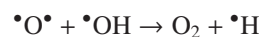
電子と水分子、酸素分子および窒素分子とが反応する。

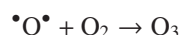


これらの再結合反応

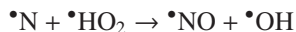
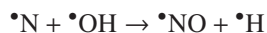


酸素原子との反応

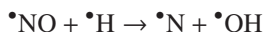




窒素原子との反応が起こる。



一酸化窒素との反応や



酸素分子との反応もある。



以上、低温プラズマの特徴として、多量の活性酸素種を生成するとともに活性窒素種を生成し、生体作用で大きな役割を果たす。

4 超音波によるフリーラジカル生成

超音波の生物影響を担う作用として、熱作用と非熱作用があり、後者はキャビテーション（空洞現象）作用と非キャビテーション作用に分類される。このうちキャビテーションは超音波の生物作用を担う特徴的作用である。これは液体や溶液中に周期的な高圧と低圧の圧力場が生じ、負の圧力が液体を維持するのに必要な力に打ち勝ったときに空洞（cavity）を生じる現象である。キャビテーションは、non-inertial（非慣性型、安定型）キャビテーションと inertial（慣性型、崩壊型、過渡的）キャビテーションとに分けられる。後者の場合、キャビテーション気泡は、周期的に変化する音圧中で断続的に膨張と収縮を繰り返した後、最終的に圧壊する。この圧壊時には、局所的に数千度という高温あるいは数百気圧の高圧が生じる。これらの極限環境は水分子を直接分解し、 $\cdot\text{OH}$ および $\cdot\text{H}$ が生成する^{10,11)}。また、キャビテーション気泡の圧壊は気泡近傍の液体にも影響し、衝撃波を発生させる等、流体力学的機械的作用を発生させる。非キャビテーション作用には、音波の伝播にともなう、放射圧、放射力、放射トルクや音響流があり、超音波作用の特徴である。

超音波による化学反応は、inertial キャビテーション

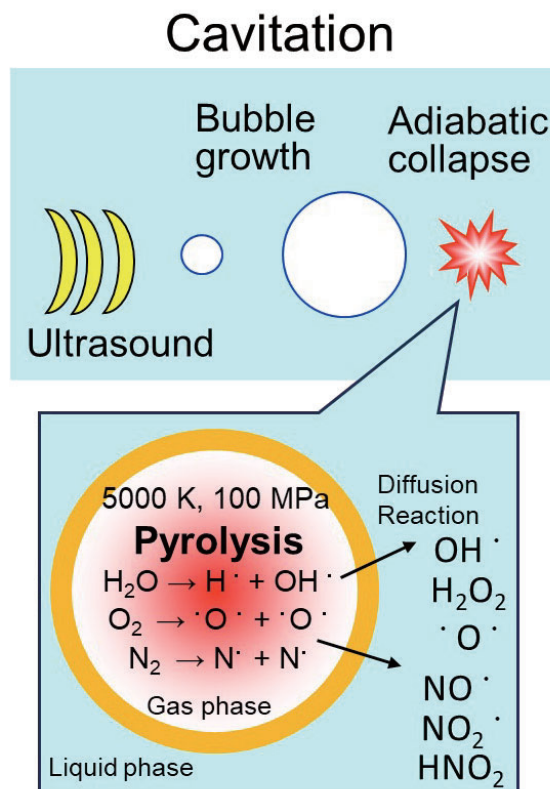


Figure 3. Free radical formation induced by ultrasound is due to inertial cavitation. Chemical reaction occurs in three regions, gas phase inside the bubble, interfacial region, and liquid phase.

気泡の生成に依存し、この気泡の 1) 中心部高温気相、2) 周囲液相と気相の中間相、および 3) 気泡周囲の液相の 3 領域で進行することが示唆されている (Fig. 3)。また、非揮発性溶質が気泡周囲に集積すれば、2) において直接熱分解され、新しいラジカル種が生成することが報告されている¹²⁻¹⁴⁾。

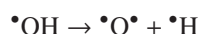
以下に超音波を水に照射した際の気相での代表的反応について記載する。

Inertial キャビテーションにともなう水分子の熱分解 (Pyrolysis) で

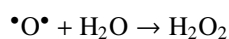
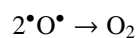
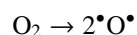


が生成する。その後、これらの再結合反応が起きる

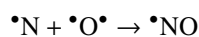
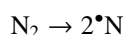




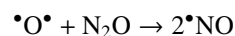
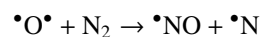
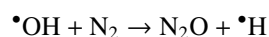
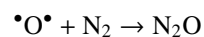
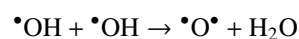
酸素存在下では以下の反応が起こる.



窒素があれば



超音波に特徴的な高温反応場では



の反応もある^{15,16}.

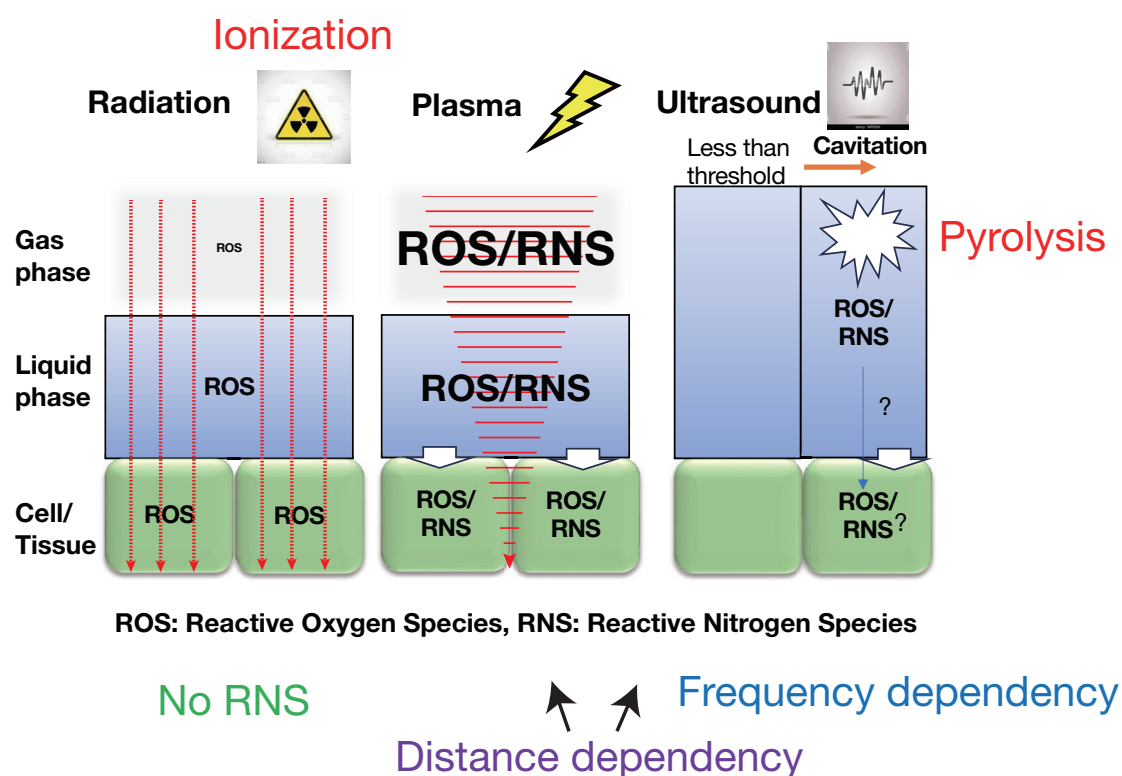


Figure 4. Summary of free radical formation induced by ionizing radiation, low-temperature plasma, and ultrasound. Free radical formation by radiation and plasma is due to ionization and excitation, and pyrolysis plays an important role in ultrasound. Reactive nitrogen species (RNS) are formed in plasma and ultrasound, but not in radiation. Free radical formation by plasma depends on distance quantitatively and qualitatively. Free radical formation by ultrasound is due to the occurrence of inertial cavitation. Therefore, no free radical was observed under the threshold.

5 放射線、低温プラズマおよび超音波によるフリーラジカル生成と生物作用

放射線、低温プラズマおよび超音波の3種の物理的因子の気相、液相および細胞内の活性酸素種の生成とその生物作用について、Fig. 4 および Table 1 にまとめた。

放射線は液相および細胞内で、励起と電離を誘発し、活性酸素種を生成する。

大気圧プラズマの場合には、相対的に多量の活性酸素が液相に生成する。プラズマ照射によって、直接どの程度の活性酸素種が細胞内にできるか今後の検討が必要であるが、多量に生成した活性酸素種の拡散および流入により、細胞内で認められても不思議ではない。大気圧プラズマによる活性酸素種生成能は発生装置、用いる担体気体に依存し、また生成機序も複雑であり、その解明は今後の課題である。

超音波は液相中に活性酸素種を生成するが、これは、キャビテーションの発生に依存するので、一定以上の超音波強度（超音波音圧として表す場合もある）を必要とする。すなわち、キャビテーション発生の音圧しきい値以下では、活性酸素種の生成は認められない。また、この音圧しきい値以上で液相中に活性酸素種が生成する場合でも、細胞組成は液相のそれと異なり、キャビテーションの発生は起こりにくいため、細胞内に活性酸素種が直接生成する可能性は低い。

生物作用を考えると、これら細胞外に生成した活性酸素種は細胞膜に作用し、また、細胞内に生成した活性酸素種はDNAやタンパク質に作用し、細胞の初期応答の原因となる。さらに経時的には細胞内小器官の機能変化を誘導する。特にミトコンドリアの変化は重要であり、二次的な細胞内活性酸素源として働き、その後の生物作用において主要な役割を果たす。たとえば、超音波では機械的作用により、また、熱作用では代謝異常を介してミトコンドリアから細胞内に活性酸素が生じる。このように、細胞内活性酸素生成は、ストレスの種類や付加後の時間によっても生成様式が異なる。今まで、放射線では $\bullet\text{OH}$ が放射線による増殖死の原因とされてきた。しかし、指標を放射線誘発アポトーシスにした場合には、 $\bullet\text{OH}$ が再結合して生成する過酸化水素が重要であることが判明した¹⁷⁾。これらの物理的因子を治療に利用する場合、より精緻な細胞内活性酸素種生成機構の解明とその制御が、今後重要となろう。なお、超音波の生物影響については機械的作用が主であり、これによりDNA損傷とその応答を誘

発することが判明した¹⁸⁾。細胞内活性酸素種と合わせた機序の解明が重要となる。

〈参考文献〉

- 1) K. Ishikawa, K. Takeda, S. Yoshimura, T. Kondo, H. Tanaka, S. Toyokuni, K. Nakamura, H. Kajiyama, M. Mizuno, M. Hori, *Free Radic. Res.*, 57 (2023) 239.
- 2) T. Kondo, Chapter 9. Application of ultrasound in medicine and biotechnology, in: F. Grieser, P.-K. Choi, N. Enomoto, H. Harada, K. Okitsu, K. Yasui (Eds.) *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, Elsevier, Inc, New York, 2015, pp. 207–230.
- 3) M. U. Rehman, P. Jawaaid, H. Uchiyama, T. Kondo, *Arch Biochem Biophys.*, 605 (2016) 19.
- 4) E. J. Hall, A. J. Giaccia, *Radiobiology for the Radiologists 8th edition*, Walter Kluwer, Philadelphia (2019).
- 5) Z. G. Cui, T. Kondo, L. B. Feril Jr., K. Waki, O. Inanami, M. Kuwabara, *Apoptosis* 9 (2004) 757.
- 6) H. Uchiyama, Q. L. Zhao, M. A. Hassan, G. Andocs, N. Nojima, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hori, T. Kondo, *PLoS One* 10(2015)e136956.
- 7) R. Moniruzzaman, M. U. Rehman, Q. L. Zhao, P. Jawaaid, Y. Mitsunashi, S. Imaue, K. Fujiwara, R. Ogawa, K. Tomihara, J.-I. Saitoh, K. Noguchi, T. Kondo, M. Noguchi, *Free Radic. Biol. Med.*, 129 (2018) 537.
- 8) K. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 61 (2022) SA0802.
- 9) K. Takeda, K. Ishikawa, H. Tanaka, M. Sekine, M. Hori, *J. Phys.*, D50 (2017) 195202.
- 10) P. Riesz, T. Kondo, C. Murali Krishna, *Ultrasonics* 28 (1990) 295.
- 11) P. Riesz, T. Kondo, *Free Radic. Biol. Med.*, 13 (1992) 247.
- 12) T. Kondo, C. Murali Krishna, P. Riesz, *Radiat. Res.*, 118 (1989) 211.
- 13) T. Kondo, P. Riesz, *Free Radic. Biol. Med.*, 7 (1989) 259.
- 14) T. Kondo, C. Murali Krishna, P. Riesz, *Int. J. Radiat. Biol.*, 57 (1990) 23.
- 15) V. Misik, P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 17986.
- 16) E. J. Hart, C. H. Fischer, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5989.
- 17) T. Kondo, Chapter 1, The mechanism of radiation induced cell death and its application for cancer therapy, in T. Shimizu, T. Kondo (Eds.) *Cellular Response to*

Physical Stress and Therapeutic Applications, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2013, pp.1.

- 18) Y. Furusawa, M. A. Hassan, Q. L. Zhao, R. Ogawa, Y. Tabuchi, T. Kondo, Ultrason. Sonochem., 21 (2014) 2061.

〈著 者 略 歴〉

近藤 隆：名古屋大学低温プラズマ科学研究センター客員教授。愛知県幸田町出身，福井医科大学医学部助手（この間，米国 NIH 国立がん研究所放射線腫瘍学部門留学），神戸大学医学部講師を経て1997年より富山医科薬科大学医学部放射線基礎医学講座教授，その後統合により富山大学大学院医学薬学研究部教授，2015年同学長補佐，2019年同特別研究教授，2022年より現職。日本ハイパーサーミア学会阿部賞，アジアハイパーサーミア腫瘍学学会賞，日本超音波医学会菊池賞，同松尾賞，日本放射線影響学会賞，放射線影響研究功績賞，日本ソノケミストリー学会賞，同功績賞等受賞。

熊谷 純：名古屋大学未来材料・システム研究所准教授，北海道函館市出身。1995年米国ヒューストン大学博士研究員，1997年日本原子力研究所先端基礎研究センター博士研究員，1998年名古屋大学工学研究科助手，2001年同講師，2004年同助教授，2007年同准教授，2013年同エコトピア科学研究所准教授，2015年より現職。専門：放射線化学。趣味：音楽鑑賞。

安田 啓司：名古屋大学大学院工学研究科准教授。1997年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了，名古屋大学大学院工学研究科助手を経て，2008年より，現職。2014年永井科学技術財団学術賞等受賞，2023年環境大臣表彰者 地域環境保全功労者表彰。専門：超音波工学，化学工学。趣味：ウォーキング。

井上 健一：名古屋大学低温プラズマ科学研究センター研究員。1993年東京都生まれ，2018年–2019年民間企業勤務の後，2022年東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程修了，同大学にて学振特別研究員（PD）を経て，2023年より現職。専門：プラズマを用いた材料表面改質プロセス研究。

橋爪 博司：名古屋大学低温プラズマ科学研究センター

特任講師。2001年名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程修了（修士（農学）），2011年名古屋市立大学薬学研究科博士後期課程修了（博士（薬学）），名城大学理工学部博士研究員，2014年名古屋大学特任助教，2022年より現職。専門：低温プラズマの農業応用研究。

田中 宏昌：名古屋大学低温プラズマ科学研究センター教授。1976年愛知県幸田町生まれ，1999年東京大学理学部物理学科卒業，2004年同大学院理学系研究科物理学専攻博士後期課程修了（博士（理学）），2004年米国カリフォルニア大学アーヴァイン校イ研究室，2010年カナダトロント大学ブーンおよびモファット研究室，ポストドクトラル研究員，2011年名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター研究員，2014年同未来社会創造機構特任講師，2017年特任准教授，2019年同低温プラズマ科学研究センター准教授，2019年教授，現職にいたる。第23回プラズマ材料科学賞奨励部門賞，Young Scientist Award，The 10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2015)，第8回わかしゃち奨励賞優秀賞，Plasma Science Award，11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology，25th Symposium on Plasma Science for Materials。専門：プラズマ生命科学。

石川 健治：名古屋大学低温プラズマ科学研究センター教授。民間企業の研究所勤務を経て，2006年東北大学より博士（工学），2009年より名古屋大学プラズマナノ工学研究センター特任准教授，2018年に九州大学プラズマナノ界面工学センター特任教授を経て，2021年より現職。専門：プラズマプロセッシングにおけるプラズマと表面の相互作用，プラズマ誘起ラジカル電子スピン共鳴による検出，第11回プラズマエレクトロニクス賞等受賞。

堀 勝：名古屋大学低温プラズマ科学研究センター特任教授。1958年岐阜県岐阜市生まれ。1981年早稲田大学理工学部電子通信学科卒，1983年同大学理工学研究科修士課程修了，1986年名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻博士課程修了（工学博士），1986年（株）東芝総合研究所，1992年名古屋大学助手，1994年講師，1996年助教授，1997年ケンブリッジ大学客員研究員，2004年教授，2009年名古屋大学工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター長，

2013 年同大学プラズマ医療科学国際イノベーションセンター長、2019 年同大学低温プラズマ科学研究センター長、2024 年より現職。文部科学大臣表彰・科学技術賞（2010 年）、産学官連携功労者科学技術政策担当大臣賞（2011 年）、プラズマ材料科学賞（12 年）、応用物理学会フェロー表彰（2012 年）、The Plasma Medicine Award（2018 年）、K-T Rie Award（2019 年）、AAPPS-

DPP Plasma Innovation Prize（2020 年）、DPS Nishizawa Award（2021 年）、Reactive Plasma Award（2022 年）、紫綬褒章（2022 年）、中日文化賞（2023 年）、応用物理学会業績賞（2024 年）等。専門：低温プラズマ科学とその応用、趣味：スキー、園芸。

高エネルギー荷電粒子による高配向有機ナノ細線構造体の創製と
電気伝導機構の解明

京都大学大学院工学研究科

信岡 正樹*, 坂口 周吾, 河田 実里,
関 修平

Today, with the development of microfabrication technology, the need for structural dimensional control has come to be emphasized. Organic nanostructures are no exception. In this paper, we describe in detail the creation of organic 1D nanostructures: oriented assemblies of nanowires using energetic charged particles and the evaluation of their electrical properties. The high electrical conductivity, which is unique among organic materials, and the charge transport in the nanowire extension direction are discussed.

Keywords: High-energy charged particles, Nanowire, Organic device, Charge transport

1 はじめに

微細加工技術における空間制御は今や数ナノメートルオーダーの世界に到達しており、原理的に最小限界ともいえる単分子デバイスの提案にいたっている。“どれほど小さい”材料を“いかに精密に”集積するか、が今もってなおマテリアルサイエンスの一つの命題であり、今日のデジタル社会はその技術革新に裏打ちされている。一方で、今日の集積回路（IC）製造では「ムーアの法則」が破綻する物理的な集積限界が議論されるようになり、2次元集積構造から3次元集積構造への転換が企図されている。微細加工限界の到達のその先で、構造次元制御により集積限界を打破する次

世代ICの目論見であり、現在、実用に向けた研究・開発が日々なされている。一方、新しい材料による電子デバイスの構築を模索する向きもある。たとえば、従来のシリコン（Si）に代わる、SiCやGaNを用いたパワー半導体では低電力損失・高耐電圧により大幅なエネルギー効率の向上が実現され、これらの市場規模は拡大の一途をたどっている。有機デバイス開発においても、低コスト、フレキシブル性、材料選択性、などの優位性を超え、機能面において無機材料を代替するものが見出されつつある。有機ELディスプレイはすでに我々の実生活に定着し、有機電界効果トランジスタ（OFET）や有機薄膜太陽電池（OPV）が実装に向けて追従する。次世代電子デバイスにおいて、“3次元集積”と“材料選択”の重要性を踏まえ、本稿では、放射線の一つである高エネルギーイオンビームを用いた“有機材料”の“高次元集積化”の可能性について論じる。加えて、電子デバイスへの展開を見据え、電気特性評価に基づく電子物性測定についても詳説する。

我々の研究グループは、高エネルギー荷電粒子を用いた有機ナノワイヤ作製技術を広く展開してきた。2022年にも本会誌で紹介したが¹⁾、改めてこれまでの軌跡を簡潔にまとめる。高分子薄膜・有機薄膜にMeV-GeVオーダーの高エネルギー荷電粒子（重粒子線、特にSwift Heavy Ionに分類される）を照射することでナノワイヤを得る一連の手法をそれぞれ単一粒子ナノ加工法（Single-Particle Nanofabrication Technique, SPNT）²⁻⁴⁾、単一粒子誘発線形固相重合法（Single-particle Triggered Linear Polymerization, STLiP）⁵⁻⁸⁾として報告した（Fig. 1）。荷電粒子の飛跡に沿った1次元円筒状空間（イオントラック）において、粒子から付与されたエネルギーにより化学反応（ここでは重合・架橋反応）を誘起することで、薄膜中に不溶性ゲル状の1次元ナノ構造体が形成される。その後、未照射・未反応部位を除去する（wet or dry process, Fig. 1）ことで、1次元ナノ構造体をナノワイヤとして単離できる。ここで、ナノワイヤ長は原料薄膜の膜厚に一致し、照

Fabrication of highly-oriented organic nanowire structures by high-energy charged particle beams and investigation of their electrical conduction mechanism

Masaki NOBUOKA*, Shugo SAKAGUCHI, Minori KAWATA and Shu SEKI (Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University),

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

TEL: 075-383-2573, E-mail: nobuoka.masaki.36e@st.kyoto-u.ac.jp

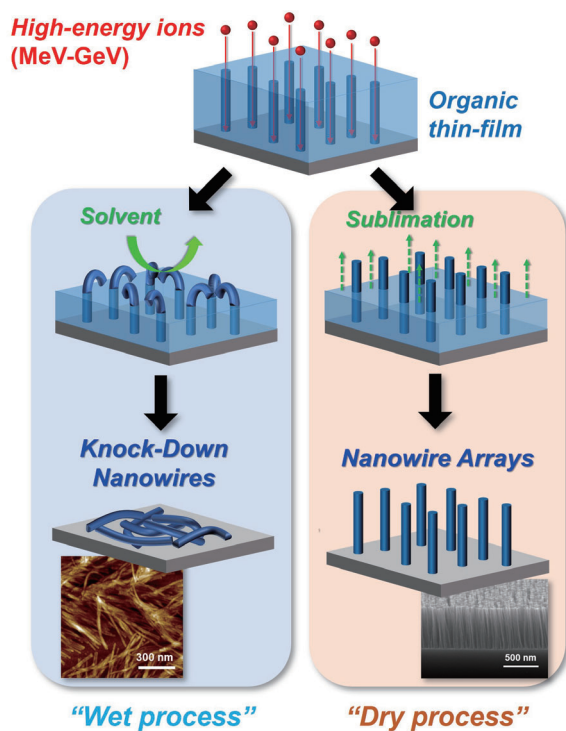


Figure 1. Schematic illustration of organic nanowire fabrication method via irradiation of high-energy charged particles: SPNT/STLiP protocol. The nanowire fabrication uses two types of development methods (wet- and/or dry-process). These development methods form separate nanowire assemblies, corresponding to lying nanowires (atomic force microscopy (AFM) image) and vertically oriented nanowires (scanning electron microscopy (SEM) image), respectively.

射粒子のフルエンスがナノワイヤの数密度に完全に対応する。これらの構造パラメータが容易に調整できることは、ナノ構造の精密制御という点において大きな利点であり、後述する高次元構造制御の基盤となっている。

2 実験・結果

量子科学技術研究開発機構・高崎量子技術基盤研究所のAVFサイクロトロンにより生成された450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ ビームを使用した。支持基板上有機化合物(フラーレン, C_{60} ; チタニルフタロシアニン, TiOPc)を真空蒸着法により成膜した後、高真空下 ($\sim 10^{-4}$ Pa)

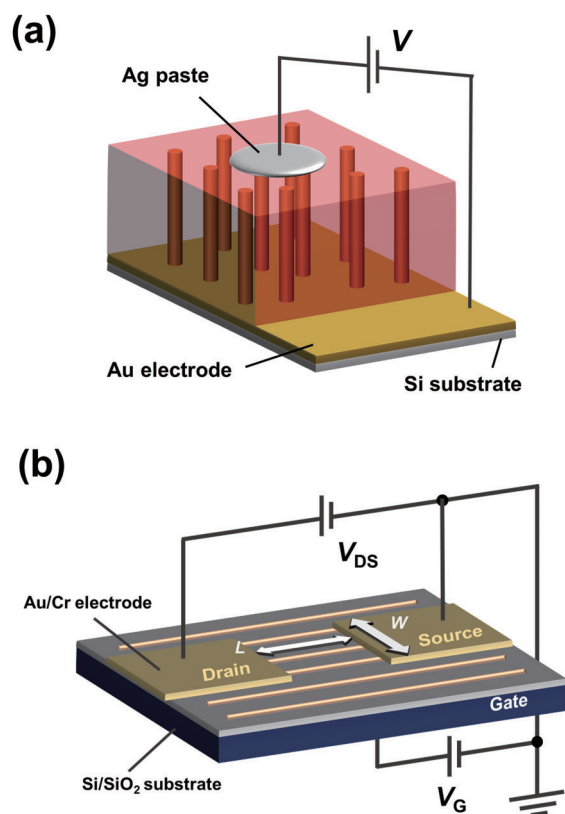


Figure 2. Schematic illustration of the organic nanowire devices. (a) The vertical device of irradiated organic films. (b) The lateral device as the back-gated FET configuration.

で $^{129}\text{Xe}^{23+}$ ビームを照射した。照射面内密度(フルエンス)は $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ – $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の範囲で任意に設定した。有機ナノワイヤの (i) 3次元集積, および (ii) 2次元集積, について述べていく。まず, それぞれの電気特性評価デバイスの模式図を Fig. 2 に示しておく。(i) 3次元集積 (Fig. 2(a)) に関しては, 表面を金 (Au, 50 nm) 蒸着した Si 基板を支持基板として, C_{60} 薄膜 (400 nm) を製膜した後, 試料面に対して垂直にイオンビーム照射した。ここで, dry process 法によるナノワイヤ単離を行うと, 上部電極を配置する際, ナノワイヤ同士の隙間に金属が侵入し導通を引き起こした。そのため, ナノワイヤは単離せず薄膜中に埋まった状態で上部に銀 (Ag) ペーストを塗布した。Ag ペーストは一定面積になるよう調整した。上部・下部の平行平板電極間に直流電圧を印加する二端子電気伝導度測定 (以後, すべて真空中) を行ったところ, イオンビーム照射後試料に明確な電気伝導性を観測し

た (Fig. 3(a)). また, 照射フルエンスの増加に伴い電流値も増加した. ここで, Fig. 3(b) に示すように, 印加電圧 +1 V 時のフルエンスに対する微分コンダクタンスをプロットすることで完全な線形を示した. これはナノワイヤが並列伝導パスとして働いていることを如実に表している. C_{60} ナノワイヤの半径は約 6.6 nm であるが⁸⁾, 10^{11} cm^{-2} 以上の高フルエンスではイオントラック同士のオーバーラップを考慮する必要がある. イオンビームの流束 (フラックス) が一定であるとした場合, ポアソン分布を用いてイオントラック断面による被覆率を算出すると, $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で 1.4 %, $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ で 12.8 %, $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で 74.6 % となる. コンダクタンス G は式 (1) で表される.

$$G = \frac{\sigma A}{l} \quad (1)$$

ここで, σ : 電気伝導度, A : 断面積, l : 長さである. l に相当するナノワイヤ長は一定値であるため, Fig. 3(b) のようにコンダクタンスがフルエンスに対して比例関係となるには, σ が一定かつ A が被覆率で置き換え可能であることが必要である. 特に, 前者は, イオンビーム照射に伴って形成される C_{60} 重合・架橋ゲルにおける伝導機構がそのモルフォロジーによらず等価であることを示唆している.

さて, STLiP 法は, 有機ナノ構造体で簡便に異種材料接合: ヘテロ接合系を作製できるというおそらく唯一無二の特徴を備えている^{1,8,9)}. 二層膜 (TiOPc : 600 nm, C_{60} : 600 nm) を作製し, イオンビーム照射後, 電気特性評価を行った (Fig. 4). ここで C_{60} と TiOPc はそれぞれ代表的な n 型・p 型有機半導体である. 我々はすでに同様の系でコンダクティブ AFM (C-AFM) 法による非接触電流特性評価を行っていたが^{1,8)}, 今回改めて接触プローブ法でも実施した. 電流が一定方向にのみ流れる整流作用が観測されたことから, 連結部における pn 接合界面でのキャリアの授受が効率的に

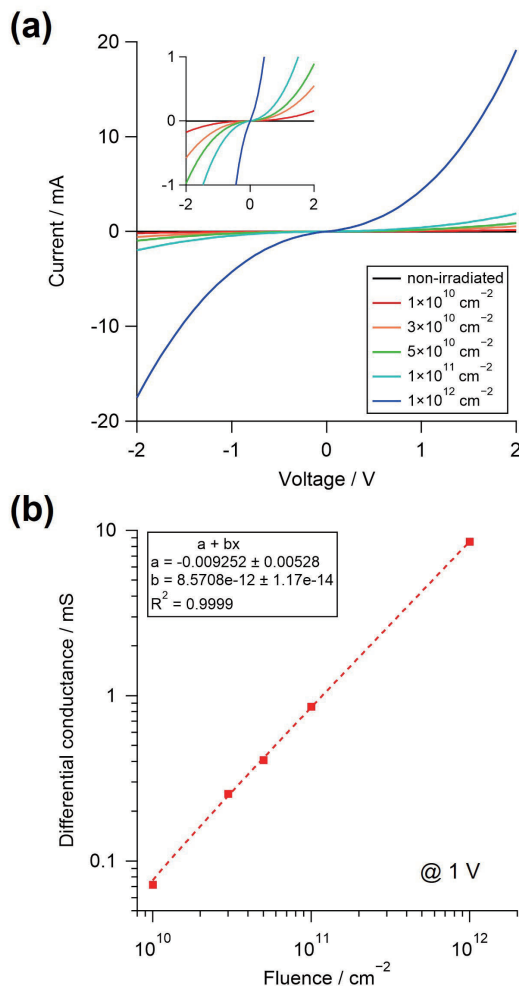


Figure 3. Current-voltage (I - V) characteristics of C_{60} nanowire vertical devices. (a) I - V curves for non-irradiated and/or various irradiation fluences. The inset shows an enlarged image. (b) Differential conductance at applied voltage +1 V, relative to the fluence.

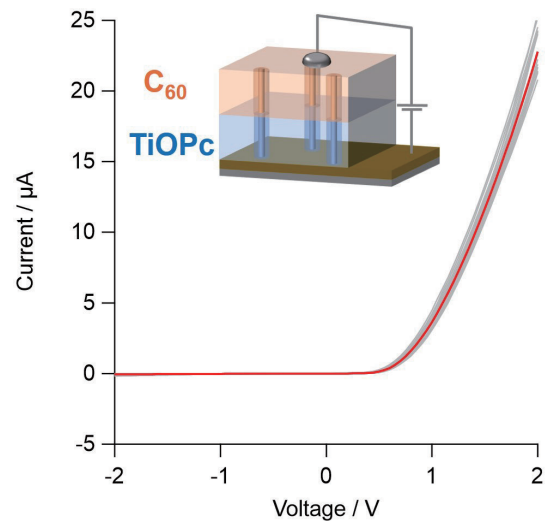


Figure 4. Current-voltage (I - V) characteristics of TiOPc - C_{60} hetero-nanowire vertical devices. I - V curves of this system at the fluence of $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. I - V curves show 20 measurements and their averages.

行われていることがうかがえる。今回の結果は元の分子の電子的性質を維持していることを示しており、分子構造はある程度保持したままイオンビームによる重合・架橋反応が進行したと考えられる。

次に、Fig. 2(b) に示した (ii) 2次元集積：横型デバイスについて説明する。デバイス作製について、まず、Pドープ Si/SiO₂ 基板 (n 型) 上に C₆₀ (200 nm) を製膜し、試料面に対して水平にイオンビームを照射した後、*o*-dichlorobenzene でナノワイヤを単離した。この手法で得られるナノワイヤは、その長さがイオンの飛跡に並ぶ数 10 μm に達するだけでなく (厳密には飛跡とナノワイヤ長は一致しない)、面内でイオン入射方向に配列した水平アレイ構造をとる (Fig. 5)。ちなみに、C₆₀ 以外の原料で作製するとナノワイヤ同士の絡み合いが多く配向性が保持されない、ナノワイヤの切断が多くみられる、といった問題があった。水平配向を維持するには単離時の溶媒の表面張力に耐えうるナノワイヤとしての剛直性が必要だと考えられる。また、水平配向 C₆₀ ナノワイヤの半径は $(4.6 \pm 0.3) \text{ nm}$ であり、上述

した垂直配向時の $(6.6 \pm 0.6) \text{ nm}$ よりも小さい。これは、イオンビームの線エネルギー付与 (LET) が侵入深さに依存するためであり、SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) シミュレーションによると、450 MeV ¹²⁹Xe²³⁺ に関しては 10 μm までは約 14100 eV nm^{-1} でほぼ一定であるが、その後は減衰していき飛程 40 μm

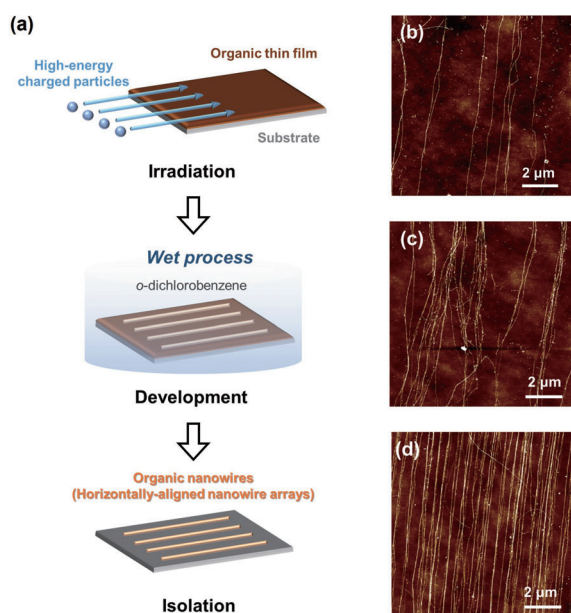


Figure 5. Fabrication of horizontally-aligned C₆₀ nanowire arrays by high-energy charged particle irradiation. (a) Schematic illustration of horizontally-aligned nanowire arrays via STLiP method. AFM images of horizontally-aligned nanowire arrays at the fluence of (b) $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, (c) $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, and (d) $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectively.

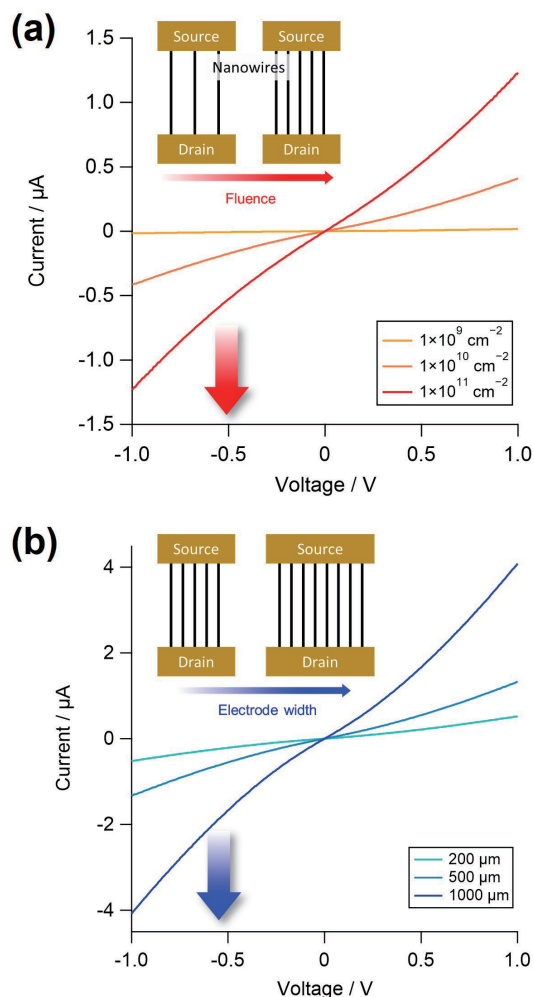


Figure 6. Evaluation of electrical conductivity of horizontally-aligned nanowires. (a) I - V characteristics ($V_G = 0$) *vs.* V_{DS} , with $W = 200 \mu\text{m}$ fixed, at the fluence of $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, and $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectively. (b) I - V characteristics ($V_G = 0$) *vs.* V_{DS} , at the fluence of $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ fixed, with $W = 200 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$, and $1000 \mu\text{m}$, respectively. In both (a) and (b), the figures on insets represent schematic diagrams of the measurement conditions.

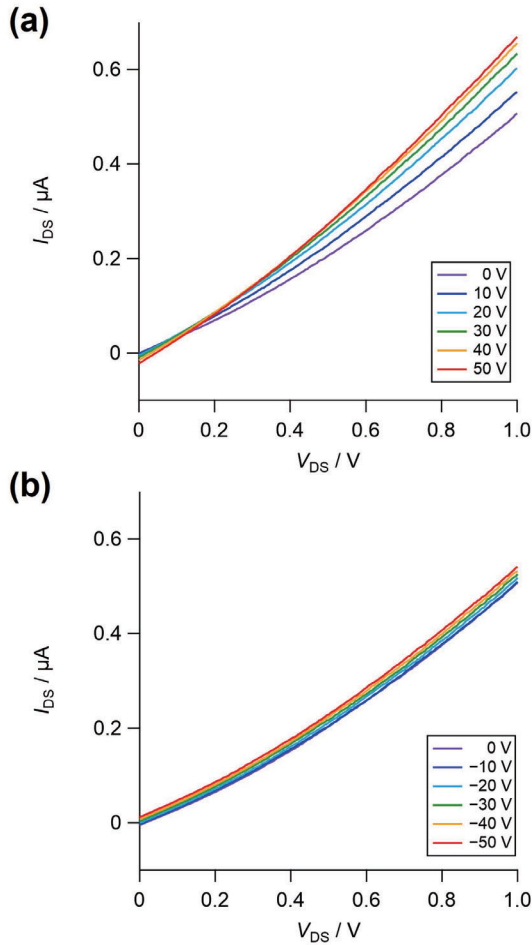


Figure 7. FET characteristics of C_{60} nanowires. I - V characteristics (I_{DS} vs. V_{DS}) at (a) $V_G = 0$ to 50 V and (b) $V_G = 0$ V to -50 V in a step of 10 V. These measurements were fixed for $W = 200 \mu m$ and $f = 1 \times 10^{10} cm^{-2}$.

程で0となる。このことから、水平配向ナノワイヤで観測されたナノワイヤ半径は統計的に減少したと考えられる。

続いて、単離した水平配向ナノワイヤアレイ上にフォトリソグラフィによって金電極 (50 nm) をソース・ドレイン電極として作製した (Fig. 2(b)). このとき、電極間ギャップ (L) を $5 \mu m$ に固定し、電極幅 (W) を $200 \mu m$, $500 \mu m$, $1000 \mu m$ とした。 $W = 200 \mu m$ に固定し、ドレイン・ソース電圧 (V_{DS}) に対する電流・電圧特性 (ゲート電圧: $V_G = 0$) を照射フルエンス (f) に応じて測定した (Fig. 6(a)). 同様に、 $f = 1 \times 10^{10} cm^{-2}$ の時の W 依存測定を Fig. 6(b) に示す。いずれも本質的に示す結果は同じであるが、Fig. 3 で述べたように、

伝導パスとなるナノワイヤの本数が電極幅に対して増加するほど電流値も上昇する。ところで、Fig. 6 は Fig. 3(b) と比較して線形性が悪くなるが、これはイオンビーム照射角が完全に水平になっておらず (完全に 0° にするのは技術的に難しい)、試料ごとの均一性が保証されていないためと考えられる。そこで、低フルエンス ($f = 1 \times 10^9 cm^{-2}$, $W = 100 \mu m$) 試料で、走査型電子顕微鏡 (SEM) からドレイン・ソース電極間を架橋しているナノワイヤの本数を直接数え上げ、 C_{60} ナノワイヤ 1 本あたりの電気抵抗率を算出することにした。得られた C_{60} ナノワイヤの電気抵抗は $1.1 \times 10^{10} \Omega$ であり、上述のナノワイヤ半径を用いることで電気抵抗率 (ρ) が $0.15 \Omega m$ と見積もられた。この値はシリコンより 4 桁程度小さく、ゲルマニウム (Ge) とほぼ同程度である。また、真空蒸着法で作製した C_{60} 薄膜の電気抵抗率はおおよそ $10^8 \Omega m$ – $10^{14} \Omega m$ のため¹⁰⁾、イオンビーム照射により絶縁体から半導体領域に転移したといえる。紫外光または電子線照射によりポリマー化した C_{60} 薄膜の電気抵抗率がそれぞれ $30 \Omega m$, および $0.07 \Omega m$ である¹¹⁾ ことから、イオンビーム照射による重合反応は電子線重合と同等であると考えられる。この差は C_{60} 分子の重合形式によるものであり、前者は [2+2] 環化反応を介したピーナツ型、後者がダンベル型に相当する。

次に、 C_{60} 水平配向ナノワイヤの電界効果トランジスタ (FET) 特性を調査した。ゲート電圧 (V_G) を $0 V \pm 50 V$, と走査印加した際のそれぞれのドレイン・ソース電流 (I_{DS}) 応答を Fig. 7 に示す。いずれも $0 < V_{DS} < 1$ では FET 特性における非飽和領域の挙動を示したが、Fig. 7(a) に示すように $V_G > 0$ で明確な差がみられた。これは、 C_{60} ナノワイヤのキャリアが電子である直接的な証拠である。先述したように C_{60} は n 型 (電子アクセプター) の有機半導体であり、必ずしも一致するわけではないが、n 型 FET 特性を示したことから整合性が取れる。一方、今回の測定では I - V 曲線における飽和領域は観測できなかった。この要因の一つとして、基板とナノワイヤの接触抵抗の存在が推測される。そこで、我々が展開する時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 法^{12–14)} によって微分電気伝導度の非接触評価を実施した。この手法は、電気伝導度測定として主流なプローブ法とは異なり、マイクロ波をプローブ波として照射することでサンプル中のキャリア移動度を非接触で測定できる。Figure 8 に示すように、ナノワイヤアレイの配向に対して異方伝導性がみられ、ナノワイヤの 1 次元方向に対するキャリアの移動効率が非常に高いことを示した。

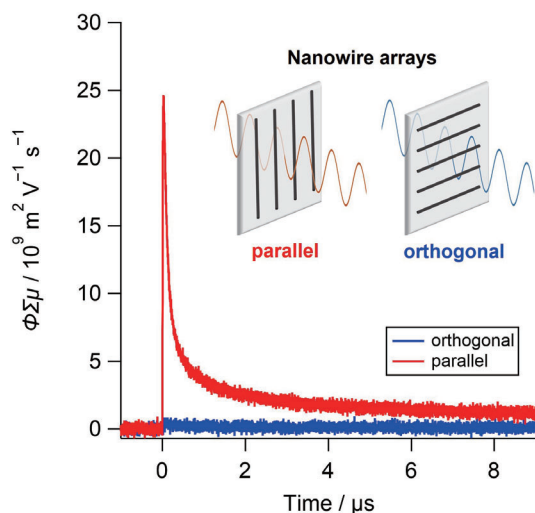


Figure 8. Non-contact electrical conduction measurement of nanowires by TRMC method. Flash-photolysis(FP)-TRMC profiles ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$, photon intensity = 10 mJ cm^{-2}) of C_{60} nanowire arrays (red: parallel and blue: orthogonal). The inset illustration represents TRMC measurement for horizontally-aligned nanowire arrays. Polarized microwaves were injected with electric field oscillation directions parallel or perpendicular along the nanowire arrays. These measurements were fixed for $W = 200 \text{ }\mu\text{m}$ and $f = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. ϕ and μ represent charge separation efficiency and carrier mobility, respectively.

最後に横型デバイスについて、50 K–300 K で温度変調して電気伝導度を測定した (Fig. 9)。Figure 9(a) に示すように、温度の低下とともに抵抗が増加する一般的なアモルファス有機半導体の挙動であった。実際、本手法の有機ナノワイヤは形成原理上、原料分子が化学結合することで形成したオリゴマーが複雑に絡み合っているため、結晶性は低くアモルファスであると考えられる。よってキャリアの伝導機構はホッピング伝導が優勢であると推測される。この仮定のもと、最近接ホッピング (Nearest neighbor hopping, NNH) モデルによるアレニウスプロットを施すと、比較的高温領域 (200 K–300 K) ではホッピング伝導の温度依存性を近似できた一方で、低温領域 (50–200 K) では線形から外れた。低温ではフォノンの寄与が極めて小さくなり局在中心間のトンネル効果が有利となる広域ホッピング (Variable range hopping, VRH) (式 (2)) が現れ

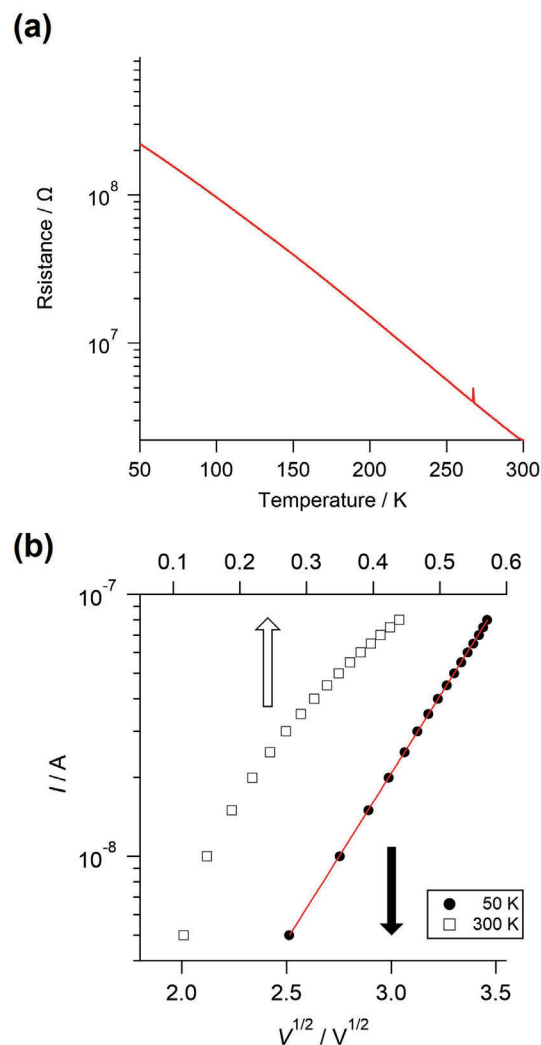


Figure 9. Temperature-dependent electrical properties of C_{60} nanowires. (a) Resistance of C_{60} nanowires plotted against temperature (50–300 K). The nanowires were fabricated by irradiation at the fluence of $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. The electrode width $W = 200 \text{ }\mu\text{m}$. (b) I_{DS} vs. V_{DS} plots at 50 K and 300 K.

る^{15,16)}.

$$G = G_0 \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{n}} \right\} \quad (2)$$

ここで、 $n = d + 1$ であり、 d は次元パラメータである。 C_{60} ナノワイヤの直径は $\sim 10 \text{ nm}$ であり、量子的に 1 次元方向に電子運動の制限される領域であるため、 $d = 1$ として改めてプロットしたが、低温領域での線形性が確認できなかった。 $d = 2, 3$ でも低温領域の線形性は

記述できなかったが、高温領域の線形性が上昇したことから、C₆₀ ナノワイヤの伝導次元性は1次元ではなく3次元であることが示唆された。完全な1次元伝導を実現するにはホッピング電子の平均自由行程より直径の小さいナノワイヤの形成が必要だろう。さて、低温領域について、温度低下とともに非オーミックな挙動を示したことから、ホッピング伝導に要するエネルギーの供給源が熱ではなく電場である、電界駆動ホッピング伝導であることが示唆された。単結晶では、規則的な配列と不整・トラップの不在からキャリア移動度 (μ) に電場 (E) 依存がないのに対して、多結晶・アモルファスでは束縛開放に電場が駆動力となる。このとき、 \sqrt{E} に対して $\log \mu$ が線形となることが知られており、今回の系においても低温領域で非常によい線形性を示した (Fig. 9(b))。つまり、C₆₀ ナノワイヤの伝導機構は、低温領域、高温領域においてそれぞれ電界駆動ホッピング、熱駆動ホッピングが支配的であると考えられる。

3 おわりに

STLiP 法で作製した有機ナノワイヤは量子細線に分類できる構造を持つことから効率的な電荷輸送パスとして期待でき、本研究はその可能性に迫った。高エネルギー荷電粒子の高い直進性と線エネルギー付与をもとに、2次元、および3次元集積構造の作製に成功した。3次元集積縦型デバイスでは、ナノワイヤの定量的な電気伝導性を観測し、ヘテロ接合系におけるダイオード特性をみた。一方、2次元集積横型デバイスではC₆₀ ナノワイヤの詳細な電気伝導機構を検討した。C₆₀ ナノワイヤの半導体領域に達する高い電気伝導性は、電子線照射と同様の高エネルギーイオンビームが誘起する放射線化学反応による特異なC₆₀の重合形式によるものであると示唆された。また、元の分子特性を反映した(電子)キャリア特性を有していたことから、STLiP法での重合反応における原料分子構造の保持が期待できる。一方、温度変調電気特性評価では、C₆₀ ナノワイヤの伝導次元性は3次元的であり、量子細線に相当する構造をもつものの完全な1次元伝導にはいたっていないと考えられる。今後は、C₆₀以外のナノワイヤでも電気特性評価を行うとともに、有機材料における量子1次元構造を利用した電子相転移現象へ挑戦していきたい。

〈謝 辞〉

本研究の実施にあたり、量子科学技術研究開発機構・高崎量子技術基盤研究所の出崎亮博士、八巻徹也博士にサイクロトロン利用で多大なご協力を賜りました。この場を借りて深く御礼申し上げます。また、本研究の一部はJSPS 科研費 19KK0134, 22K19061, 23KJ1261, ならびに MEXT 科研費 20H05862, 20H05867 の助成を受けて行われました。

〈参 考 文 献〉

- 1) 信岡 正樹, 神谷 昂志, 関 修平, 放射線化学, 113 (2022) 79.
- 2) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, H. Shibata, Adv. Mater., 13 (2001) 1663.
- 3) H. L. Cheng, M. T. Tang, W. Tuchinda, K. Enomoto, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, A. Saeki, T. Sakurai, M. Omichi, D. Sakamaki, S. Seki, Adv. Mater. Interfaces, 2 (2015) 1400450.
- 4) W. Tuchinda, K. Enomoto, T. Sakurai, V. S. Padalkar, H. L. Cheng, M. T. Tang, A. Horio, D. Sakamaki, M. Omichi, A. Saeki, K. Kikuchi, Y. Hori, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, S. Seki, ACS Sens., 1 (2016) 766.
- 5) A. Horio, T. Sakurai, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, Nanoscale, 8 (2016) 14925.
- 6) S. Sakaguchi, T. Sakurai, J. Ma, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, J. Phys. Chem. B 122 (2018) 8614.
- 7) T. Sakurai, S. Sakaguchi, Y. Takeshita, K. Kayama, A. Horio, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saitoh, G.B.V.S. Lakshmi, D.K. Avasthi, S. Seki, ACS Appl. Nano Mater. 3 (2020) 6043.
- 8) K. Kamiya, K. Kayama, M. Nobuoka, S. Sakaguchi, T. Sakurai, M. Kawata, Y. Tsutsui, M. Suda, A. Idesaki, H. Koshikawa, M. Sugimoto, G.B.V.S. Lakshmi, D.K. Avasthi, S. Seki, Nat. Commun. 12 (2021) 4025.
- 9) M. Nobuoka, K. Kamiya, S. Sakaguchi, A. Idesaki, T. Yamaki, T. Sakurai, S. Seki, J. Photopolym. Sci. Technol. 34 (2021) 167.
- 10) T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto, Solid State Commun. 84 (1992) 827.

- 11) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, T. Hara, J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 343.
- 12) 佐伯 昭紀, 関 修平, 田川 精一, 放射線化学, 81 (2006) 29.
- 13) S. Seki, T. Fukumatsu, A. Saeki, 高分子論文集, 68 (2011) 53.
- 14) S. Seki, A. Saeki, T. Sakurai, D. Sakamaki, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 11093.
- 15) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Phys., 69 (1978) 5098.
- 16) R. Colson, P. Nagels, J. Non-Cryst. Solids, 129 (1980) 35.

〈著 者 略 歴〉

信岡 正樹：京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
博士後期課程, 日本学術振興会・特別研究員 (DC2).

坂口 周吾：京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
博士後期課程修了, 博士 (工学).

河田 実里：京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
修士課程修了.

関 修平：京都大学大学院工学研究科分子工学専攻教
授 (現職).

放射線検出器の応答メカニズムの解明に向けた PHITS の
飛跡構造計算の開発とその応用日本原子力研究開発機構
北海道大学
日本原子力研究開発機構平田 悠歩*, 甲斐 健師, 小川 達彦
松谷 悠佑
佐藤 達彦

This article focuses on evaluating the response of radiation detectors using Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS). In the PHITS code, track-structure mode is implemented, which enables the simulation of a high spatial-resolution radiation track, applicable to non-linear detector studies. The newly developed electron track structure mode for arbitrary targets (ETSART) allows the simulations of atomic interactions e.g., ionization and excitation processes, in various materials. The review presents the effectiveness of ETSART in analyzing detectors by reproducing the quenching phenomenon of a phosphor. The simulation mode in PHITS would promote the theoretical analysis and development of radiation detectors, with future plans to expand its application to various detector types and materials.

Keywords: Particle and Heavy Ion Transport code System, radiation detector, track-structure mode, quenching effect

1 はじめに

放射線は、医療、産業、基礎研究などの幅広い分野で広く利用されており、放射線検出器による放射線量の正確な評価は安全な放射線利用にとって重要である。放射線検出器は放射線による付与エネルギーに比例し

た大きさの信号を出力することで、線量の計測を可能にする。しかし、放射線の種類によっては、付与エネルギーと検出器の出力の比例関係が非線形となり、検出器の性能を低下させる問題が生じる。たとえば、重粒子線などの放射線に対する検出器出力が低下する現象は、半導体検出器のパルス波高欠損^{1,2)}や蛍光体検出器の消光現象³⁻⁵⁾として多くの研究で報告されている。このような問題を解決するためには、どのようなメカニズムで検出器出力が変化するかを、理論的に解析することが重要である。検出器出力を理論的に解析するためには、放射線が入射してから検出器が信号を出力するまでの過程を再現できるシミュレーションコードが必要である。

日本原子力研究開発機構では、モンテカルロ法を用いた放射線輸送計算コード PHITS (Particle and Heavy Ion Transport code System)^{6,7)}の開発が進められている。PHITS は、任意の三次元空間における放射線輸送計算が可能であり、放射線検出器の検出効率計算などにも応用されてきた^{8,9)}。PHITS には、高い空間分解能で放射線の挙動を追跡することが可能な飛跡構造解析モードが実装されている¹⁰⁻¹²⁾。この機能では、入射した放射線が引き起こす個々の原子相互作用(電離・励起など)をシミュレートし、検出器応答に直接関連する励起電子の生成も模擬できるため、検出器応答の理論的な解析に有用である。

飛跡構造解析モードには放射線の種類や評価する物質ごとにいくつかのモードが存在する。イオン線に対する汎用飛跡構造解析モード ITSART (Ion Track Structure model for Arbitrary Radiation and Targets)¹³⁾は任意の物質において任意のイオン線の飛跡構造の解析が可能である。一方で、電子線に対しては液相水や半導体 Si など対象となる物質が限定された特殊モードも実装されている。これらの電子線飛跡構造解析モードは実験値に基づくエネルギー損失関数に基づ

Development and application of PHITS track structure calculations to elucidate the response mechanisms of radiation detectors.

Yuho HIRATA*, Takeshi KAI and Tatsuhiko OGAWA (Japan Atomic Energy Agency), Yuhsuke MATSUTANI (Hokkaido University), Tatsuhiko SATO (Japan Atomic Energy Agency), 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4 TEL: 029-282-6025, E-mail: hirata.yuho@jaea.go.jp

く断面積を使用しているため電子励起や振動励起を含む相互作用過程を高い精度で再現できるが、物質固有のエネルギー損失関数が必要なため適用範囲が特定の物質に限定されている。放射線検出器に使用される物質は多岐にわたり、新たな検出器材料も日々提案されているため、物質固有のエネルギー損失関数を準備することは困難といえる。そこで、我々は任意の物質で利用可能な電子線飛跡構造解析モード ETSART (Electron Track Structure mode for ARbitrary Targets) を開発した¹⁴⁾。

本解説では、PHITS を用いてさまざまな放射線検出器の応答評価を行うために必要な新機能 ETSART について紹介する。さらに、イオン線を照射した際の蛍光体の消光現象について ETSART と ITSART を組み合わせたシミュレーションにより再現した例¹⁵⁾を紹介する。

2 検出器応答を評価するための飛跡構造解析モードの開発

飛跡構造解析モードを開発するには電子が物質中で引き起こすさまざまな相互作用の断面積が個別に必要な。電子が引き起こす原子との相互作用は、エネルギー付与をとみなわない弾性散乱と、エネルギー付与をとみなう非弾性散乱に大別される。非弾性散乱はさらに、電離、電子励起、振動励起に分類される。ETSART を開発するためにはさまざまな物質に対するこれらの断面積を計算する必要がある。

まず、電離の断面積の計算方法を紹介する。電離断面積は衝突理論で利用されている Relative Binary-Encounter-Bethe (RBEB) モデルを用いて計算した¹⁶⁾。RBEB モデルでは電子のエネルギーが E の場合の電離断面積 $\sigma(E)$ は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{4\pi a_0^2 \alpha^4 n}{\frac{2B}{mc^2} (\beta_t^2 + \beta_b^2 + \beta_u^2)} \\ & \left\{ \frac{1}{2} \left[\ln \left(\frac{\beta_t^2}{1 - \beta_t^2} \right) - \beta_t^2 - \ln \left(\frac{2B}{mc^2} \right) \right] \left(1 - \frac{1}{t^2} \right) \right. \\ & + 1 - \frac{1}{t} - \frac{\ln t}{t+1} \frac{\left(1 + \frac{2E}{mc^2} \right)}{\left(1 + \frac{E}{2mc^2} \right)^2} \\ & \left. + \frac{\left(\frac{B}{mc^2} \right)^2}{\left(1 + \frac{E}{2mc^2} \right)^2} \frac{t-1}{2} \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、

$$t = \frac{E}{B}$$

$$\beta_t^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{E}{mc^2} \right)}, \beta_b^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{B}{mc^2} \right)}, \beta_u^2 = \frac{1}{\left(1 + \frac{U}{mc^2} \right)}.$$

また、 B は電離する軌道電子の束縛エネルギー、 U は軌道電子の運動エネルギー、 n は軌道電子数、 a_0 はボーア半径、 α は微細構造定数で $\alpha = 7.3 \times 10^{-3}$ 、 m は電子質量、 c は光速である。

さらに、電離により発生した二次電子の運動エネルギー W は、式 2 から決定できる¹⁶⁾。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dW} = & \frac{4\pi a_0^2 \alpha^4 n}{\frac{2B}{mc^2} (\beta_t^2 + \beta_b^2 + \beta_u^2)} \left\{ \frac{-1}{t+1} \left(\frac{1}{w+1} + \frac{1}{t-w} \right) \frac{1 + \frac{2t}{mc^2}}{\left(1 + \frac{t}{2mc^2} \right)^2} \right. \\ & + \left(\left(\frac{1}{w+1} \right)^2 + \left(\frac{1}{t-w} \right)^2 + \frac{b_p^2}{\left(1 + \frac{t}{2mc^2} \right)^2} \right) \\ & \left. + \left[\left(\frac{1}{w+1} \right)^3 + \left(\frac{1}{t-w} \right)^3 \right] \left[\ln \left(\frac{\beta_t^2}{1 - \beta_t^2} \right) - \beta_t^2 - \ln \left(\frac{2B}{mc^2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、

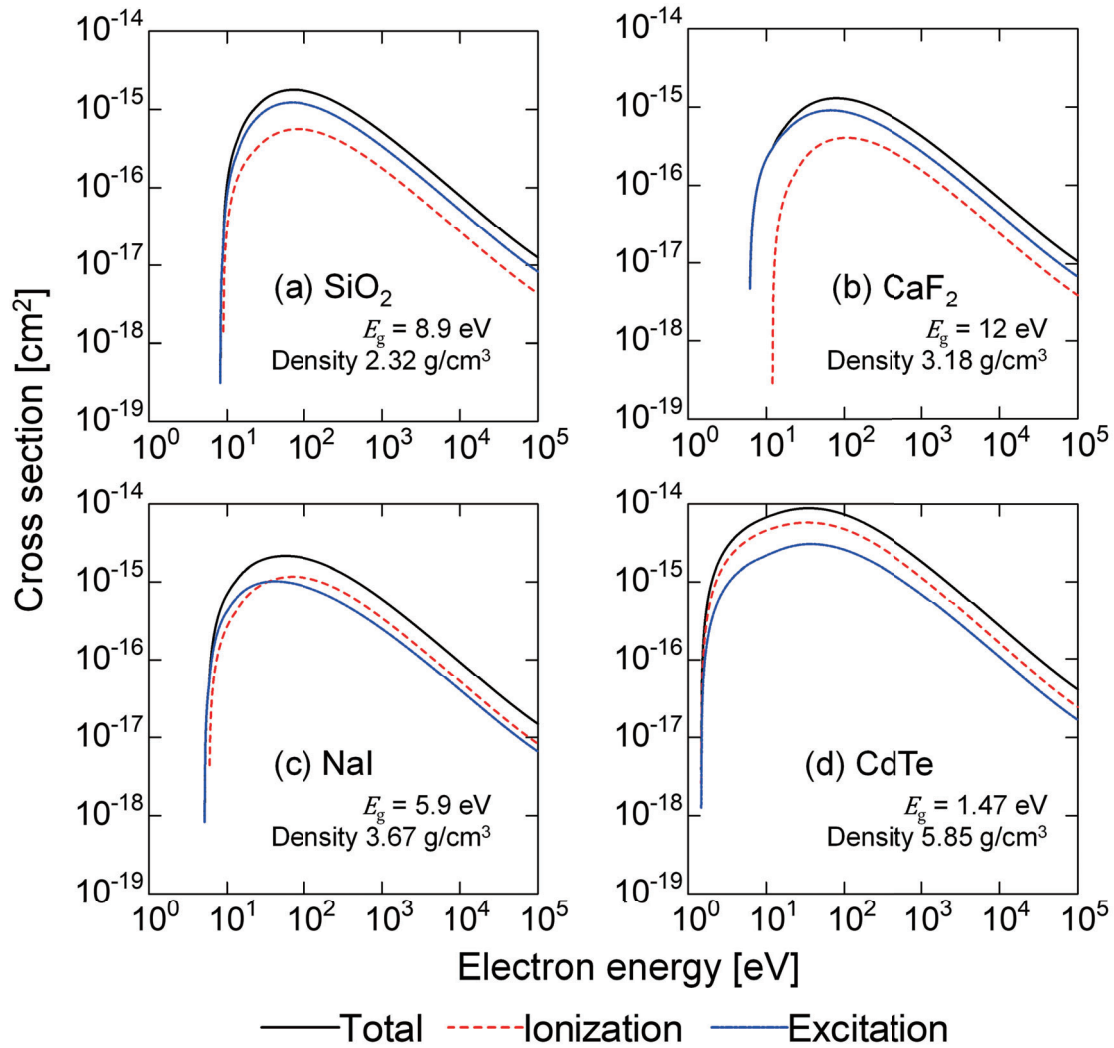
$$w = \frac{W}{B}.$$

式 (1), (2) が計算できれば、入射粒子の電離確率や電離した際に遷移するエネルギーを決定できるため、電離相互作用の再現が可能となる。式 (1), (2) では、変数として束縛エネルギー B 、運動エネルギー U 、軌道電子数 n が必要となる。原子番号 1 の水素から原子番号 100 のフェルミウムに対しては原子データライブラリ (EADL) にこれらの値が含まれている¹⁷⁾。EADL の値を参照することで任意の物質の電離断面積が計算可能となった。なお、ETSART では、内殻電子が電離した場合に、緩和過程によりオーজে電子や特性 X 線を生成する過程も考慮している。

次に励起反応の断面積の計算方法を紹介する。励起反応のうち電子励起には電子を集団で励起するプラズモン励起と、基底状態の電子を励起準位に遷移する電子遷移という 2 つの主要な励起反応がある。プラズモン励起により誘発されるプラズモン振動のエネルギーであるプラズモンエネルギー E_p は式 (3) で計算できる。

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_V}{m}} \quad (3)$$

ここで e は電気素量、 m は電子の質量、 N_V は振動に関与する電子密度である。これまでに、プラズモンエネルギー E_p を電離断面積における束縛エネルギーの代わりに使用することでプラズモン励起の断面積が計算できることがわかっている¹²⁾。そこで、ETSART の断

Figure 1. Inelastic cross-sections for (a) SiO_2 , (b) CaF_2 , (c) NaI , and (d) CdTe .

面積計算手法においても式 (1), (2) の束縛エネルギーに E_p を用いることでプラズモン励起の断面積を計算した。電子遷移の断面積も電子が励起準位に遷移するために必要なバンドギャップエネルギー E_g を束縛エネルギーとして式 (1), (2) を用いて計算した。振動励起の断面積は物質の結晶構造などに依存しているため、断面積の計算にはエネルギー損失関数が必要となる。また、振動励起は数 eV 以下の励起を引き起こさない低いエネルギーの電子との相互作用を議論する際に重要であり、検出器物質で使用される物質では断面積も比較的小さいため、ETSART では無視した。

最後に、弾性散乱の断面積の計算方法を示す。弾性散乱は主にターゲット物質中の電子との散乱であり、電子密度から計算が可能である。ETSART では PHITS

で従来から使用されている Moliere モデル¹⁸⁾ で計算した。

以上の断面積計算手法により、ETSART では任意の物質の相互作用ごとの断面積を、組成、密度そしてバンドギャップエネルギーから計算することが可能になった。この断面積計算手法により計算した二酸化ケイ素 (SiO_2)、フッ化カルシウム (CaF_2)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、テルル化カドミウム (CdTe) の電離および励起断面積を Fig. 1 に示す。バンドギャップエネルギーが小さい物質ほどより低エネルギーまで断面積が広がっている。一方で、断面積の絶対値は物質の密度が高いほど大きくなっている。このように、放射線検出器に使用されるさまざまな物質の電離・励起断面積が計算できた。なお、この断面積計算手法の妥当性は、

半導体 Si の断面積についてエネルギー損失関数を使用して計算された結果と比較することで検証されている¹⁴⁾。

ETSART による計算例として、 SiO_2 における励起電子の生成分布を Fig. 2 に示す。Figure 2(a) では 4 keV

の電子線が SiO_2 の内部に広がり励起電子を生成する様子がナノスケールサイズで示されている。また、Fig. 2(b) では任意の荷電粒子用の飛跡構造解析モード ITSART と組み合わせることで、1 MeV の陽子が

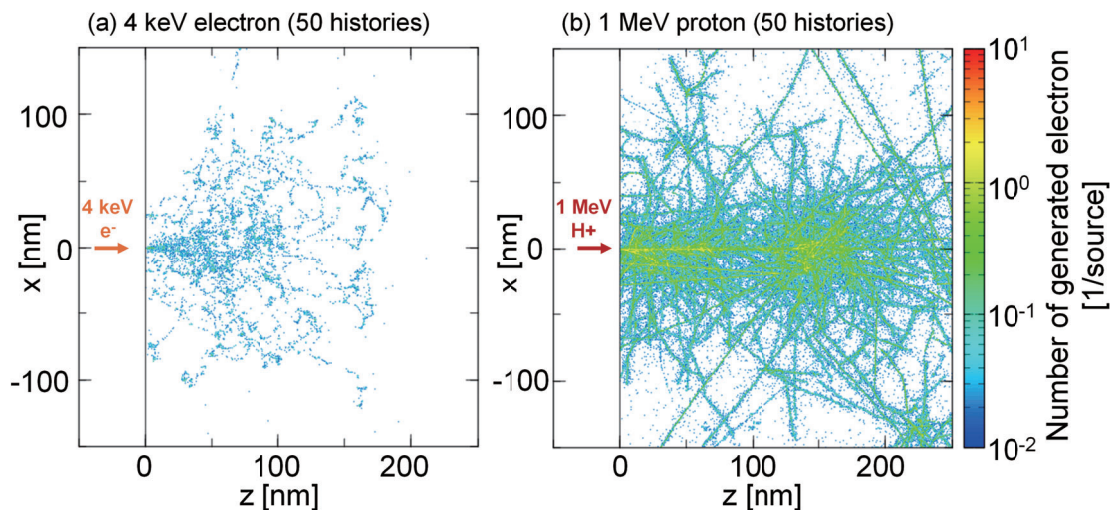


Figure 2. Spatial distribution of excited electrons in SiO_2 when bombarded with (a) 4 keV electron beams and (b) 1 MeV proton beams.

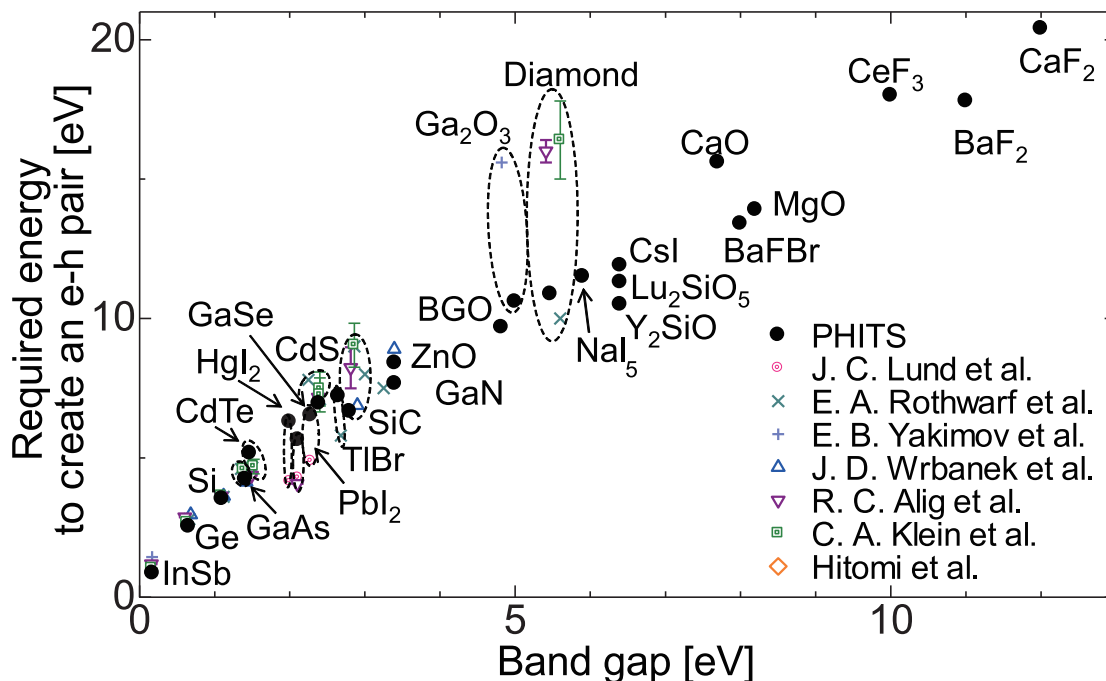


Figure 3. The relationship between ϵ values and bandgap energies. The ϵ values derived by the PHITS simulation were compared to the corresponding experimental values¹⁹⁻²⁵⁾.

SiO₂ で励起電子を生成する様子を示すことができた。ETSART では電離・励起反応を明示的に模擬することで、電子線により発生した励起電子数を見積もることができる。これにより、励起電子の空間的な発生分布を計算することが可能となった。

Figure 3 には、一つの電子正孔対を生成するのに必要なエネルギー (ϵ 値) と物質のバンドギャップエネルギーの関係を示す。 ϵ 値は主に半導体検出器の性能を表す基本的な物理量として使用される。 ϵ 値は一般的にバンドギャップエネルギーよりも高くなる。これは、放射線によるエネルギーの一部が電子正孔対の生成以外の振動励起過程などに使われるためだと考えられる。ETSART では振動励起を模擬していないが、電子の運動エネルギーがバンドギャップを下回った時点で輸送計算を停止しており、この余剰エネルギーが振動励起による損失に相当すると考えられる。ETSART を用いて計算された ϵ 値は、5 eV 以下のバンドギャップを持つ物質に対する実験値¹⁹⁻²⁵⁾ を概ね再現した。一方で、高いバンドギャップエネルギーでは報告されている実験値との乖離が見られたが、高いバンドギャップエネルギーの ϵ 値は実験結果もばらつきがみられている。現状のモデルでは、分子は単純な原子の集まりとして定義されており、化学的な原子間の結合状態を考慮しなかったため最外殻電子の束縛エネルギーが実際と異なる可能性も考えられる。また、電

子遷移の断面積はバンドギャップエネルギーを束縛エネルギーとしたシンプルなモデルで計算しており、複雑な励起過程を考慮していない。今後、このような細かな物性値も考慮できるようになれば、ETSART の計算精度はより向上すると考えられる。

ETSART の開発により、検出器応答の評価において重要な励起電子数の生成をナノスケールで評価することが可能となった。これにより、検出器に放射線が入射してから発光や電気信号に変換される一つ手前の励起電子の生成までをシミュレーションで再現できるようになった。

3 飛跡構造解析計算を用いた検出器応答の評価

次に、開発した ETSART を組み込んだ PHITS を用いて、実際の検出器の応答を解析した。ここでは、イオン線を照射した際に発生する蛍光体の消光現象の解析例を示す。筆者はこれまでに BaFBr:Eu²⁶⁾ と光ファイバーを用いた検出器の開発を進めてきた^{27,28)}。この検出器に対してヘリウム線や炭素線などのイオン線を照射すると、高い線エネルギー付与 (LET) 領域でエネルギー付与量当たりの発光量が低下する消光現象が先行研究にて観測された。この消光現象に対して、発光量の減衰を予測する理論モデルが提案されているが²⁹⁾、さまざまなイオン線に対して LET と消光現象

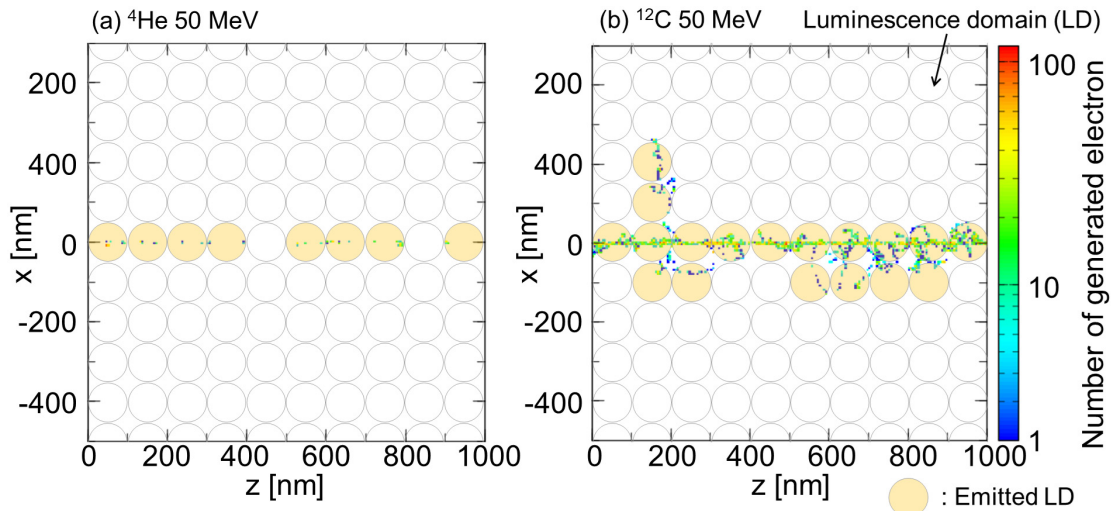


Figure 4. Example of a calculation model for luminescence intensity. The left panel shows generated electron distribution from a ⁴He ion beam (50 MeV, low-energy deposition), and the right panel from a ¹²C ion beam (50 MeV, high-energy deposition). Small dots mark the generated point of excited electrons, and colored circle is the emitted luminescence domains.

の関係を原理的に再現できておらず²⁷⁾, 消光現象を予測するモデルの精度は不十分といえる。そこで, より原理的かつ正確に消光現象を予測し評価するモデルを確立するためには消光現象の発生メカニズムを解析する必要がある。

蛍光体は放射線により発生した励起電子が不純物や欠陥などの発光中心で脱励起する際に発光している³⁰⁾。消光現象は一つの発光中心の周辺に高密度で励起電子が発生した結果, 発光をともなわずに熱などの形でエネルギーを放出し, 結果として放射線によるエネルギー付与量当たりの発光量が低下すると考えられる³¹⁾。PHITSでは飛跡構造解析を行うことで, 励起電子が生成するまでの過程は追跡できるが, 励起電子が発光に変換する過程は模擬できない。そこで, PHITSの計算結果から蛍光体の発光量を予測するためのモデルを考案した¹⁵⁾。

考案したモデルでは, 蛍光体が任意の大きさの発光ドメインで構成された球体であると仮定した (Fig. 4)。各発光ドメインには一つの発光中心が含まれ, 一つの励起電子が生成されるとその発光ドメイン内の発光中心は飽和する。飛跡構造解析モードを用いれば, 粒子線が生成する励起電子の空間分布を計算できるため, このモデルにより粒子線による発光量の算出が可能である。なお, PHITSではLattice機能によりナノメートルスケールの微小な繰り返し構造を任意の体系中に

設定できるため, 発光ドメインを容易に設定することができる。

Figure 5に195 nmの発光ドメイン直径で計算した (a) ^4He および (b) ^{12}C の深部線量分布を示す。Figure 5に示すように, 我々の計算結果は実験値を再現することに成功している。発光ドメインは一つの発光中心を含むため, その直径は発光中心が均等に分布している場合の発光中心同士の距離となる。BaFBr:Euにおけるトラップ中心の密度は, 10^{15} cm^{-3} のオーダーであると報告されており^{32,33)}, 発光中心の距離は60 nm–200 nm程度であるため, 設定した発光ドメインの直径は妥当な大きさであると考えている。PHITSによる推定結果は, 異なるイオン線によるさまざまな条件下での測定値を再現することができた。これは, 仮定した励起電子が発光にいたる過程の妥当性を示した結果といえる。また, 消光現象が依存する主要なパラメータとして発光中心間の距離が重要であることも示された。これは, 蛍光体の添加物濃度を向上させることにより消光現象を抑制できる可能性があることを示唆している。この情報は今後の検出器開発において, 消光現象が起こりにくい蛍光体を開発する上で役立つと考えられる。このように, PHITSを用いた飛跡構造解析は放射線検出器の応答メカニズムを原理的に解析することが可能であり, 検出器開発において有用である。

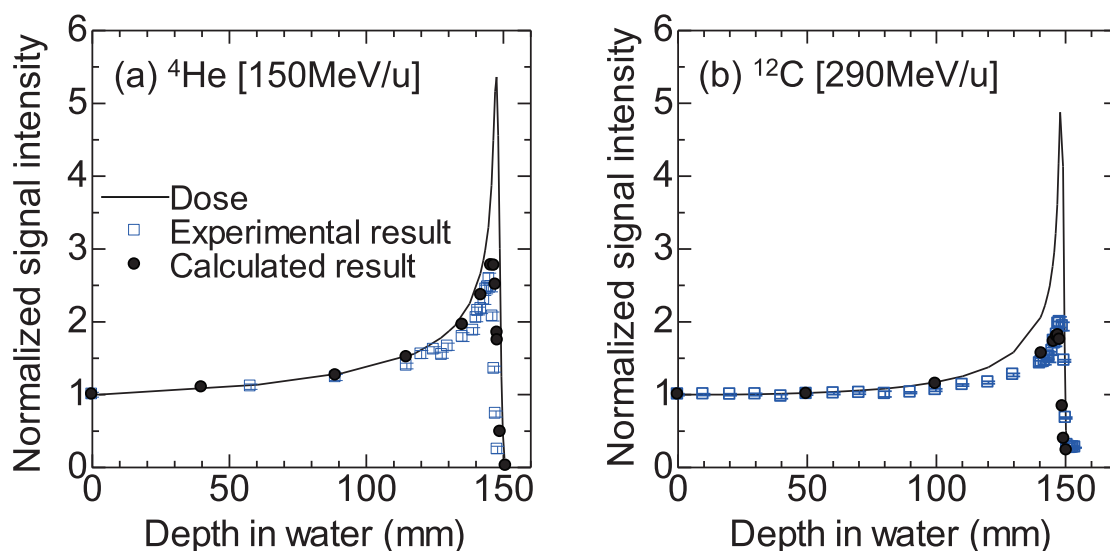


Figure 5. (a) Dose distribution of 150 MeV/u ^4He and (b) 290 MeV/u ^{12}C in BaFBr:Eu when the LD diameter was set to 80 nm. Circles: physical doses; triangles: experimental values; squares: simulated values in this work.

4 まとめと展望

本解説では、放射線が放射線検出器において検出されるまでの過程をシミュレーションで解析するためのツールとして、飛跡構造解析モードの開発とその応用例を紹介した。PHITS の飛跡構造解析モードは、放射線検出器の応答予測にとどまらず、物質の放射線による損傷評価など幅広い解析に応用できる可能性を秘めている。本解説では、蛍光体の応答予測について述べたが、今後は半導体検出器やガス検出器など異なるタイプの検出器の応答を、実験と併せて解析していく予定である。さらに現在の ETSART は検出器物質として固体を対象としたモデルを採用しているが、今後は気体や液体などにも対応できるようにモデルを改良し、シミュレーションによる評価の幅を広げることを目指している。

〈参考文献〉

- 1) T. Kitahara, H. Geissel, Y. Laichter, P. Armbruster, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 196 (1982) 153.
- 2) E. L. Haines, A. B. Whitehead, Rev. Sci. Instrum., 37 (1966) 190.
- 3) A. Nohtomi, T. Sakae, T. Terunuma, Y. Tsunashima, K. Hosono, Y. Hayakawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip., 511 (2003) 382.
- 4) Y. Hirata, K. Watanabe, A. Uritani, A. Yamazaki, Y. Koba, N. Matsufuji, J. Radiat. Prot. Res., 41 (2016) 228.
- 5) H. Yasuda, I. Kobayashi, Radiat. Prot. Dosim., 95 (2001) 339.
- 6) T. Sato, Y. Iwamoto, S. Hashimoto, T. Ogawa, T. Furuta, S. Abe, T. Kai, P. E. Tsai, N. Matsuda, H. Iwase, N. Shigyo, L. Sihver, K. Niita, J. Nucl. Sci. Technol., 55 (2018) 684.
- 7) Y. Iwamoto, T. Sato, S. Hashimoto, T. Ogawa, T. Furuta, S. Abe, T. Kai, N. Matsuda, R. Hosoyamada, K. Niita, J. Nucl. Sci. Technol., 54 (2017) 617.
- 8) Y. Hirata, T. Sato, K. Watanabe, T. Ogawa, A. Parisi, A. Uritani, J. Nucl. Sci. Technol., 59 (2022) 915.
- 9) T. Ogawa, T. Yamaki, T. Sato, PLoS One, 13 (2018) 1.
- 10) Y. Matsuya, T. Kai, T. Sato, T. Ogawa, Y. Hirata, Y. Yoshii, A. Parisi, T. Liamsuwan, Int. J. Radiat. Biol., 98 (2022) 148.
- 11) T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii, R. Watanabe, Radiat. Phys. Chem., 115 (2015) 1.
- 12) Y. Hirata, T. Kai, T. Ogawa, Y. Matsuya, T. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 61 (2022) 106004.
- 13) T. Ogawa, Y. Hirata, Y. Matsuya, T. Kai, Sci Rep, 11 (2021) 1.
- 14) Y. Hirata, T. Kai, T. Ogawa, Y. Matsuya, T. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) 106001.
- 15) Y. Hirata, T. Kai, T. Ogawa, Y. Matsuya, T. Sato, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 547 (2024) 165183.
- 16) Y. K. Kim, J. P. Santos, F. Parente, Phys. Rev. A, 62 (2000) 052710.
- 17) S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield, J. H. Hubbell, Tables and graphs of atomic subshell and relaxation data derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1–100 (Livermore, CA (United States), 1991) Vol. 30.
- 18) G. Moliere, J. Phys. Sci., 3 (1948) 78.
- 19) A. Rothwarf, J. Appl. Phys., 44 (1973) 752.
- 20) J. C. Lund, K. S. Shah, M. R. Squillante, F. Sinclair, IEEE Trans. Nucl. Sci., 35 (1988) 89.
- 21) E. B. Yakimov, A. Y. Polyakov, I. V. Shchemerov, N. B. Smirnov, A. A. Vasilev, P. S. Vergeles, E. E. Yakimov, A. V. Chernykh, F. Ren, S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett., 118 (2021) 202106.
- 22) C. A. Klein, J. Appl. Phys., 39 (1968) 2029.
- 23) R. C. Alig, S. Bloom, Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 1522.
- 24) J. D. Wrbanek, S. Y. Wrbanek, G. C. Fralick, L. Chen, Report No. NASA/TM 214674 (2007).
- 25) K. Hitomi, T. Onodera, S. Y. Kim, T. Shoji, K. Ishii, IEEE Trans. Nucl. Sci., 62 (2015) 1251.
- 26) Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. M. Shionoya, Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 178.
- 27) Y. Hirata, K. Watanabe, S. Yoshihashi, A. Uritani, Y. Koba, N. Matsufuji, T. Yanagida, T. Toshito, K. Fukuda, Sen. Mater., 29 (2017) 1455.
- 28) Y. Hirata, K. Watanabe, A. Uritani, A. Yamazaki, Y. Koba, N. Matsufuji, T. Yanagida, K. Fukuda, Radiat. Meas., 106 (2017) 246.
- 29) J. B. Birks, Proc. Phys. Soc. Sec. A, 64 (1951) 874.
- 30) T. Yanagida, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) 010508.
- 31) Y. Hirata, T. Sato, K. Watanabe, T. Ogawa, A. Parisi, A. Uritani, J. Nucl. Sci. Technol., 59 (2022) 915.

- 32) F. K. Koschnick, J. M. Spaeth, R. S. Eachus, J. Phys.: Condes. Matter 4 (1992) 8919.
- 33) H. Von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, J. Appl. Phys., 64 (1988) 1405.

〈著 者 略 歴〉

平田 悠歩：2020 年名古屋大学大学院工学研究科総合エネルギー工学専攻博士後期課程修了。2020 年国立研究開発法人日本原子力研究開発機構博士研究員。2023 年同機構研究員（現職）。博士（工学）。専門：放射線計測，原子力工学，量子ビーム科学，光工学。

甲斐 健師：2005 年宮崎大学大学院物質エネルギー工学専攻博士後期課程修了。2005 年大阪大学レーザーエネルギー学研究センター特任研究員。2008 年日本原子力研究開発機構特定課題推進員。2011 年同機構博士研究員。2014 年同機構研究員。2015 年同機構研究副主幹。2020 年同機構研究主幹（現職）。博士（工学）。専門：原子分子物理，放射線物理。

小川 達彦：2012 年東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻博士後期課程修了。2012 年国立研究開発法人日本原子力研究開発機構博士研究員。2015 年同機構研究員。2020 年同機構研究副主幹（現職）。博士（工学）。専門：放射線物理，原子核物理，宇宙線。

松谷 悠佑：2018 年国立大学法人北海道大学大学院保健科学研究院保健科学専攻博士後期課程修了。2018 年国立研究開発法人日本原子力研究開発機構博士研究員。2021 年同機構研究員。2022 年北海道大学大学院保健科学研究院講師（現職）。2023 年国立研究開発法人日本原子力機構クロスアポイントメント職員。博士（保健学）。専門：放射線生物，放射線物理，放射線生物物理，放射線治療。

佐藤 達彦：2001 年国立大学法人京都大学工学研究科原子核工学博士後期課程修了。2001 年日本原子力研究所研究員。2005 年国立研究開発法人日本原子力研究開発機構研究員。2020 年同機構研究主席（現職）。博士（工学）。専門：宇宙線，放射線生物，放射線物理。

2023 年度放射線化学賞選考評

1 2023 年度放射線化学賞受賞候補者の
業績審査について（その 1）

1.1 審査対象者

山路 稔 氏（群馬大学大学院理工学府）

1.2 研究業績題目

放射線化学的手法による硫黄—硫黄結合を有する芳香族化合物の一電子還元解離

1.3 対象論文

Minoru Yamaji, Sachiko Tojo, Tetsuro Majima, Mamoru Fujitsuka, Mesolysis of an asymmetric diphenyldisulfide radical anion studied by γ -ray and pulsed-electron radiolyses, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25 (2023) 9152–9157. (2023 PCCP HOT Article 選出論文)

1.4 審査結果

2023 年度放射線化学賞の受賞がふさわしい

1.5 選考理由

硫黄—硫黄（S-S）結合は、生体内のペプチドやタンパクの三次元構造において重要な役割を担っている。動的共有結合性（DCC）を有する芳香族化合物が一電子還元されるとその結合は開裂し、チールラジカルとチールアニオンが生成するという反応は、メゾリシス（mesolysis）と呼ばれているが、この反応機構として、芳香族化合物に電子付着が起きると同時に S-S 結合開裂が起きる協奏的機構、芳香族化合物ラジカルアニオンの形成を経て S-S 結合解離が進行する段階的解離機構の 2 つが提唱されている。ここで、S 原子上にフェニル基を有するジフェニルジスルフィド（DPDS）の mesolysis については電気化学・放射線化学的手法を用いて多くの研究がなされてきた。一方、フェニル基のパラ位に異なる置換基を有する DPDS は有機合成が難しく、その mesolysis で生じるチールラジカルおよびチールアニオンがどちらの置換基か解明されておらず、生成種と置換基の化学的性質や電子構造との関連性、および反応機構への影響の解明は、前述の生体内化学反応におよぶ広範な DCC の本質に迫る研究とい

える。

山路氏の研究成果は、放射線化学的手法により、パラ位に異なる置換基を有する DPDS の合成に成功し、その mesolysis における置換基効果を解明していることである。特に、DPDS 類の 2-メチルテトラヒドロフラン（MTHF）溶液の 77 K マトリックスに γ 線照射を行い、DPDS 類のラジカルアニオンを発生させつつ昇温による mesolysis を分光学的に計測し、段階的解離機構で説明できることを見出したことと、DPDS 類の MTHF 溶液の温度可変ナノ秒電子線パルスラジオリシスを行い、DPDS 類ラジカルアニオンの結合解離速度（チールラジカル生成速度）から mesolysis の Arrhenius パラメータ（活性化エネルギーと頻度因子）を決定し、パラ位が同じ置換基のフェニル基の場合の Arrhenius パラメータと比較することにより、mesolysis に対して異なる置換基による電子的な効果を見出している。

これらの成果は、放射線化学の基礎分野において特筆すべきものである。よって 2023 年度放射線化学賞に値するものと判断される。

2 2023 年度放射線化学賞受賞候補者の
業績審査について（その 2）^{*1}

2.1 審査対象者

2.1 審査対象者

駒口 健治 氏（広島大学大学院先進理工系科学研究科）

2.2 研究業績題目

2.2 研究業績題目

全フッ素化キュバンラジカルアニオンの電子スピン共鳴法による観測

2.3 対象論文

2.3 対象論文

Masafumi Sugiyama, Midori Akiyama, Yuki Yonezawa, Kenji Komaguchi, Masahiro Higashi, Kyoko Nozaki, Takashi Okazoe, Electron in a cube: Synthesis and characterization of perfluorocubane as an electron acceptor, *Science*, 377 (2022) 756–759.

^{*1} 編集注：駒口氏による受賞記事は次号（119 号）に掲載予定。

2.4 審査結果

2.4 審査結果

2023 年度放射線化学賞の受賞がふさわしい

2.5 選考理由

2.5 選考理由

秋山博士（京都大学）らによって世界で初めて合成された全フッ素化キュバンのラジカルアニオンの不對電子は、キュバン骨格内に捕捉されると理論予測されていた。この特異な電子構造は、飽和炭化水素の骨格内に電子が集中的に存在する電子構造への基礎科学的な興味に加えて、新しい概念の非共役系電子アクセプターとしての応用への可能性を秘めている。しかし、全フッ素化キュバンを化学的に一電子還元すると、F 原子の解離等が起りやすいため、ラジカルアニオンの分光測定は困難を極めていた。

駒口氏は、これまでのマトリックス単離法に関する知識と経験を駆使し、テトラメチルエタンをマトリックスとして、77 K で ^{60}Co 線源の γ 線照射による初期イオン化反応を利用し、全フッ素化キュバンのラジカ

ルアニオンを生成し、その ESR 測定に成功した。77 K におけるスペクトルは、8 個の等価な F 原子による等方的な線形を示しており、この観測によってキュバン骨格内に電子が捕捉されていることの決定的な証左となった。また、超微細構造の高次の効果によるピーク分裂を考慮して線形フィッティングを行い、F 核の等方的超微細結合定数として 19.62 mT を決定し、不對電子の 9.1 % が F 原子 8 個の 2s 軌道に存在する s 軌道型・球面調和関数型の電子であることを示した。

この結果は、従来の原子核電荷を基にした電子の軌道エネルギーと運動量に関する量子力学的なアプローチに対して、電荷を“点”から“面”へと変化させても、同様の空間対称性で議論できることを示しており、新たな電子軌道の混成様式を創造できる可能性を示した極めて印象深い研究成果である。その成果が、放射線化学的マトリクス法によってもたらされたことも極めて印象深い。

よって、本研究は 2023 年度放射線化学賞に値するものと判断される。

(2023 年度放射線化学賞選考委員長 高橋 憲司)

放射線化学的手法による硫黄－硫黄結合を有する
芳香族化合物の一電子還元解離

群馬大学大学院理工学府 山路 稔*

Sulfur-sulfur bond plays an important role in tertiary structure of polypeptides and proteins. Disulfide compounds (RSSR, R= alkyl and aryl) behave as a radiation protection agent in biological systems as well as cystine and related compounds. Pulse radiolysis studies of these compounds in aqueous solution have been focused on the formation and decay of the transient disulfide radical anion (RSSR^{•-}) with a characteristic optical absorption in the visible wavelength region. Decay processes of radical ions are named as ‘mesolysis’ where two mechanisms are proposed: Concerted and stepwise. In our research, by means of pulsed electron radiolysis of aromatic disulfides in organic solvents, optical spectroscopic and kinetic approaches were carried out to unveil the mechanism and the chemical features of the mesolysis processes.

Keywords: pulsed electron radiolysis, transient absorption spectroscopy, diaryldisulfide, quantum chemical calculation

1 はじめに

有機化学反応中に生成されるラジカルイオンや中性ラジカルなどの化学種中間体の役割を明らかにすることは、反応機構を理解する上で重要である^{1,2)}。電子受容体を用いた光誘起電子移動と電気化学的酸化還元は芳香族炭化水素のラジカルイオンを形成する

ための典型的な手段である³⁻⁵⁾。しかし芳香族炭化水素 (aromatic hydrocarbon, AHC) のラジカルアニオンの形成はその高い還元電位のためにそれらの方法では容易には還元は行われない。一方、水および有機溶媒の放射線分解法を用いると、溶質に対して溶媒由来の強力な酸化剤と還元剤を生成し、溶質のラジカルイオンを得ることが可能となる⁶⁻¹²⁾。そのため溶液中の放射線分解はラジカルカチオンとラジカルアニオンを生成するための有用な手段の1つである。さらにパルス放射線分解法はピコ秒およびナノ秒の過渡吸収測定が可能であり、化学種中間体の生成と減衰の速度論的および反応機構を考察する上で重要なテクニックの1つである^{10,13,14)}。N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) は2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) と並んで溶質分子のラジカルアニオンを生成するための放射線分解に使用される典型的な溶媒である^{15,16)}。MTHF および DMF 中の芳香族炭化水素のパルス放射線分解による芳香族炭化水素ラジカルアニオン (AHC^{•-}) の生成過程は式 (1) および式 (2) で示される^{17,18)}。



ここで S は溶媒である DMF または MTHF, e_s^- は溶媒和電子を表す。

一方、タンパクやペプチド化合物の三次元立体構造を実現させている硫黄－硫黄 (S-S) 結合は生体内で大変重要な σ -結合の1つである¹⁹⁾。ジスルフィド化合物は生体内で放射線防御システムの一部として機能しており^{20,21)}、S-S 結合を有するシスチンやその類縁 (ジスルフィド) 化合物の水溶液中のラジカルイオンについて放射線化学的な研究が行われていた²²⁻²⁸⁾。ジスルフィド化合物のラジカルアニオンは可視光波長領域に特徴的な光吸収帯を示し、S-S 結合の解離にともないラジカルとアニオンに分解することが知られてい

Mesolytic cleavage of S-S bond in radical anions of aromatic compounds studied by γ -ray and pulsed electron radiolysis in organic solution and DFT calculation

Minoru YAMAJI* (Graduate School of Science and Engineering, Gunma University),

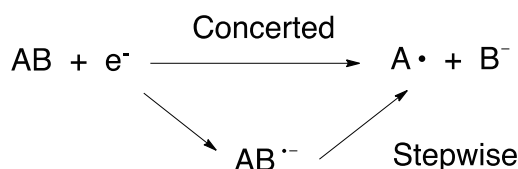
〒373-0057 群馬県太田市本町 29-1

TEL: 0276-50-2338, E-mail: yamaji@gunma-u.ac.jp

た²⁹⁻³²⁾。ラジカルイオンの分解過程は「メゾリシス」と呼ばれている。一般的にメゾリシスの分解機構として協奏的および段階的の2つの解離機構が提案されている。例として2つのクロモファーAとBが σ -結合で結合されている化合物ABが一電子還元された時のメゾリシス反応機構をScheme 1に示す。

化合物ABが一電子還元されたと同時にラジカルとアニオンが発生する協奏的 (concerted) 機構と、還元により生成したABのラジカルアニオン ($AB^{\bullet-}$) を経由してラジカルとアニオンが発生する段階的 (stepwise) 機構が理解できる。一電子還元後のABの σ -結合の電子配置は結合性の σ 軌道と反結合性の σ^* 軌道が3つの電子で占拠された状態、 $\sigma(2)\sigma^*(1)$ で表せる³³⁾。還元後反結合性が増加するため、一電子還元により σ 結合の解離によるメゾリシス過程が進行すると考えられる。

本研究では有機溶媒中のジアリルジスルフィドのラジカルアニオンのメゾリシス機構を低温での剛性溶媒中の γ 線照射法と電子パルス放射線分解法を用いて明らかにすることを目的とした。以下の実験結果の前半部では、メゾリシス過程の具体的な解析法について



Scheme 1. Two mesolysis mechanisms on one-electron reductive decomposition of AB. Reproduced from Ref. 38) with permission from the PCCP Owner Societies.

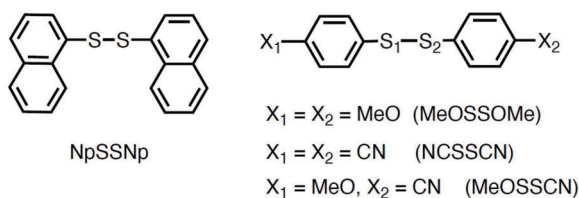


Figure 1. Molecular structures and abbreviations of diaryldisulfides used in this work.

ジナフチルジスルフィドを例に報告する。後半では電子供与性および電子受容性の置換基を考慮したジフェニルジスルフィド類のメゾリシス過程の実験結果を示し、メゾリシスによるS-S結合解離過程の化学的性質について解説する。

2 実験

用いたジアリルジスルフィドの分子構造と略称をFig. 1に示す。試料濃度は 3.0 mmol dm^{-3} とし、溶液は真空ラインで脱気した。放射線照射施設は大阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設のコバルト60 γ 線照射装置とL-バンドライナック電子加速装置を用いた。温度変化はクライオスタット装置を用いた。

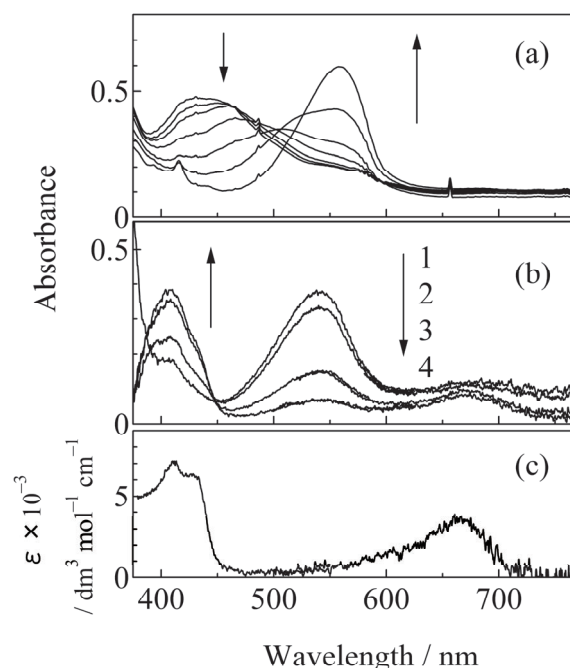


Figure 2. (a) Absorption spectra upon annealing from 77 K to 100 K after γ -radiolysis of a MTHF rigid glass of NpSSNp for 30 min at 77 K. (b) Transient absorption spectra observed at 50 ns (1), 100 ns (2), 500 ns (3) and 1 μ s (4) after an electron pulse during the pulse radiolysis of NpSSNp in DMF at 293 K. (c) A reference absorption spectrum of NpS $^\bullet$ in acetonitrile. Reprinted with permission from Ref. 34). Copyright 2024 American Chemical Society.

3 結果と考察

3.1 ジナフチルジスルフィド (NpSSNp) のメゾリシス過程³⁴⁾

NpSSNp のラジカルアニオンが生成しているかどうか、また生成後の化学変化を吸収測定により追跡した。Figure 2 は 77 K での γ 線照射後のアニール時の吸収スペクトル変化、および室温での電子線パルス照射後の過渡吸収変化を示す。

Figure 2(a) では 77 K から昇温するにつれて 540 nm 付近に吸収が現れる。この吸収帯は室温で電子線パルス照射 50 ns 後にも観測された (Fig. 2(b))。反応式 (1) および (2) に従い、この吸収帯は NpSSNp のラジカルアニオン (NpSSNp $^{\bullet-}$) と同定される。NpSSNp $^{\bullet-}$ の吸収は 293 K で $2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の速度で減衰する一方、450 nm 付近の吸収が $2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の速度で増加した。Figure 2(b) に示す電子線パルス照射 1 μs 後の吸収スペクトルは、Fig. 2(c) に示すナフチルチイルラジカル $^{\bullet-}$ の吸収に一致した。以上の観測より、NpSSNp の一電子還元反応により生成した NpSSNp $^{\bullet-}$ は S-S 結合の解離を起こし、ナフチルチイルラジカルとナフタレンチ

オレートアニオンが生成したと解釈される。つまり、NpSSNp の還元反応による S-S 結合解離は stepwise 機構で進行することがわかった。

NpSSNp $^{\bullet-}$ の減衰の速度 k_d を 160 K から 293 K の温度領域で決定し、アレニウス解析を行った。Figure 3 に k_d のアレニウスプロットを示す。プロットは直線を示したので k_d は式 (3) を用いて表される。

$$\ln k_d = \ln A - \Delta E_a (RT)^{-1} \quad (3)$$

ここで A と ΔE_a は NpSSNp $^{\bullet-}$ の S-S 結合が解離するときの頻度因子と活性化エネルギーを示す。プロットが示す直線の切片と傾きから ΔE_a と A の値はそれぞれ $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $3.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と決定された。

ジスルフィドのラジカルアニオンの S-S 結合解離によるメゾリシスに関する理論計算を用いた多くの研究が報告されている^{31,33,35-37)}。NpSSNp $^{\bullet-}$ のエネルギーポテンシャル ΔE^{RA} は NpSSNp $^{\bullet-}$ の S-S 結合解離エネルギー (bond dissociation energy, BDE^{RA}) を用いて式 (4) のモースポテンシャルで表される。

$$\Delta E^{\text{RA}} = BDE^{\text{RA}} (1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 \quad (4)$$

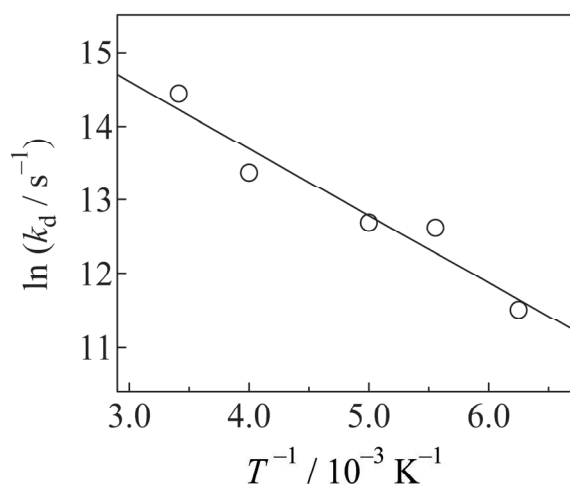


Figure 3. Arrhenius plots of the decay rates, k_d of NpSSNp $^{\bullet-}$ obtained during the pulse radiolysis of NpSSNp in MTHF in the temperature range of 160 K–293 K. Reprinted with permission from Ref. 34). Copyright 2024 American Chemical Society.

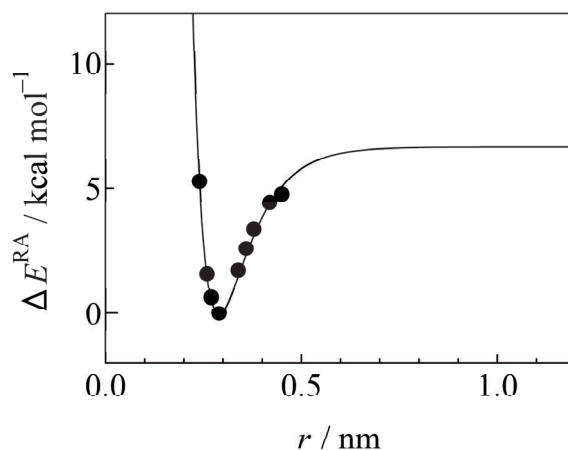
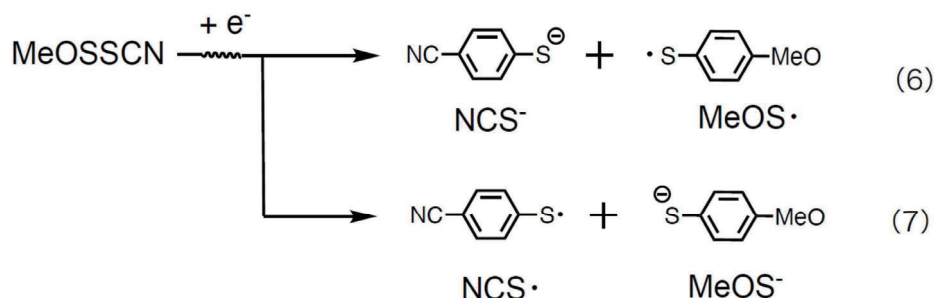


Figure 4. An energy profile for the S-S bond cleavage in NpSSNp $^{\bullet-}$ as a function of the S-S bond distance, r . The solid curve was drawn by eq. (3) using $BDE^{\text{RA}} = 6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\beta = 12.8 \text{ nm}^{-1}$. The data points (\bullet) refer to the corresponding stationary-point calculations at the B3LYP/6-31G(d) level. Reprinted with permission from Ref. 34). Copyright 2024 American Chemical Society.



Scheme 2. Plausible mesolytic processes of MeOSSCN radical anion.

ここで β , r および r_e はモース定数, S-S 結合距離, および $\text{NpSSNp}^{\bullet-}$ が最適化された構造時に対して真空中で汎関数密度法 (DTF; B3LYP/6-31G(d) レベル) を用いて計算された S-S 結合の距離 (0.290 nm) である. Figure 4 に $\text{NpSSNp}^{\bullet-}$ の計算されたエネルギーポテンシャル ΔE^{RA} を示す.

S-S 結合の距離 r に対して計算された真空中の ΔE^{RA} 値は $BDE^{\text{RA}} = 6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $\beta = 12.8 \text{ nm}^{-1}$ のとき式 (4) を用いて再現できることがわかった. 一方, 親分子のラジカルアニオン (RA), 生成するラジカル (Rad) およびアニオン (Ani) の生成熱 ΔH_f を用いると BDE^{RA} は式 (5) で表せる.

$$\Delta H_f(\text{RA}) = \Delta H_f(\text{Rad}) + \Delta H_f(\text{Ani}) - BDE^{\text{RA}}(\text{S-S}) \quad (5)$$

THF 溶媒を考慮した UCAM-B3LYP/6-31G(g,p) を用いた量子化学計算結果から RA, Rad および Ani の ΔH_f 値を計算し, 式 (5) を用いると $\text{NpSSNp}^{\bullet-}$ の BDE^{RA} 値は $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ と算出された. この値は式 (4) のシミュレーションで得られた真空中の BDE^{RA} 値 ($6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) に近い.

3.2 異なる置換基を有するジフェニルジスルフィドのメゾリシス過程³⁸⁾

本研究で用いたパラ位に異なる置換基を有する MeOSSCN のラジカルアニオンのメゾリシスの反応式は Scheme 2 の式 (6) または (7) の 2 通りの場合が考えられる. つまり, 電子が MeOSSCN に付着することで S-S 結合解離後に発生するフェニチルアニオンの置換基はどちらであるか? が問題である. Figure 5 は X_1SSX_2 の DMF 溶液に 295 K で電子線パルス照射後に観測された過渡吸収スペクトルを示す.

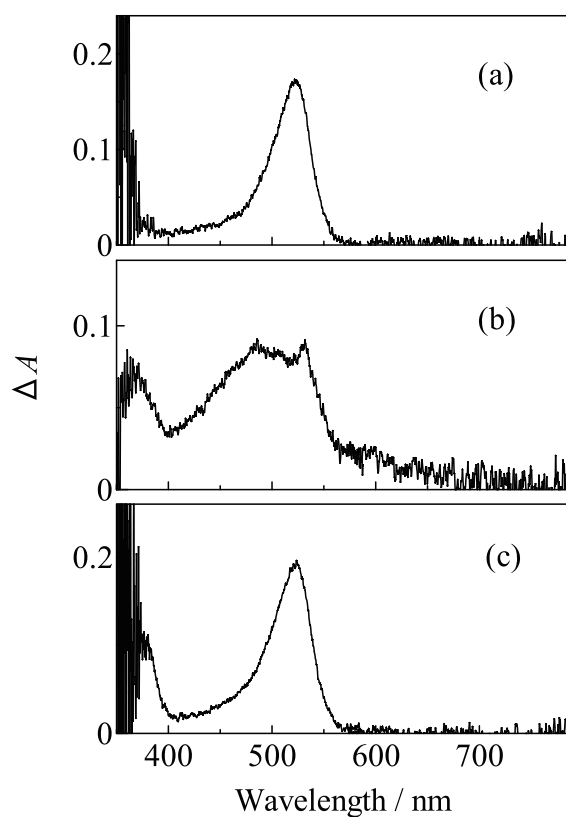


Figure 5. Transient absorption spectra at 500 ns upon pulsed-electron radiolysis of MeOSSMe (a), NCSSCN (b) and MeOSSCN (c) in MTHF at 295 K. Reproduced from Ref. 38) with permission from the PCCP Owner Societies.

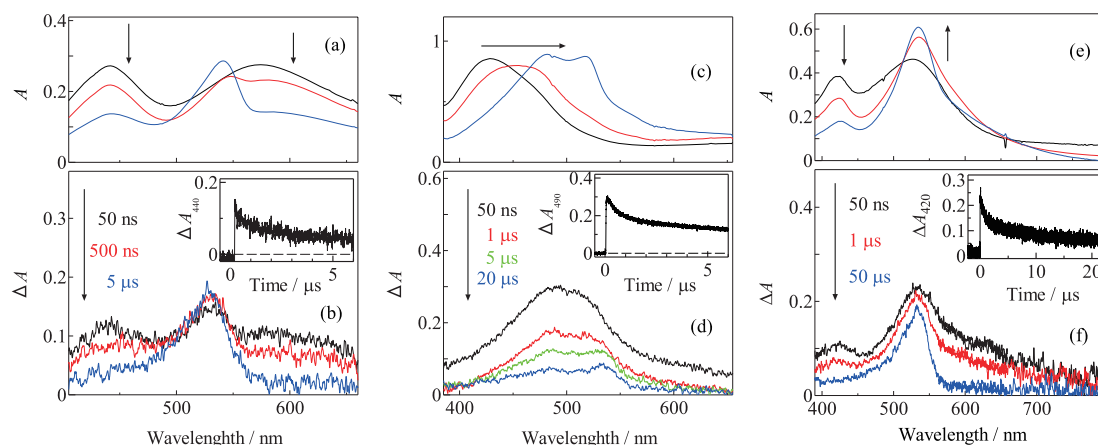


Figure 6. Absorption spectral changes upon annealing from 77 K (black line) to 100 K (blue line) via the intermediate temperature (red line) after γ -ray irradiation of MTHF solution of MeOSSOMe (a), NCSSCN (c) and MeOSSCN (e) at 77 K. Transient absorption spectra upon pulsed-electron radiolysis of MTHF solution of MeOSSOMe at 200 K (b), NCSSCN at 180 K (d) and MeOSSCN (f) at 180 K. The insets are temporal absorbance change for the corresponding radical anion of MeOSSOMe at 440 nm (b), NCSSCN at 490 nm (d) and MeOSSCN at 420 nm (f). Reproduced from Ref. 38) with permission from the PCCP Owner Societies.

Table 1. Arrhenius parameters for the mesolysis processes, bond dissociation energies (BDE), the S-S bond length, and charge distribution on S atoms in $\text{XSSX}^{\bullet-}$. Reproduced from Ref. 38) with permission from the PCCP Owner Societies.

$\text{XSSX}^{\bullet-}$	A/s^{-1}	$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$	$BDE^{\text{RA}}/\text{kcal mol}^{-1}$	S-S Bond Length/nm	Charge Distribution	
					S_1	S_2
MeOSSOMe	1.1×10^8	2.6	6.8	0.3053	-0.400	-0.399
NCSSCN	3.4×10^7	1.1	18.8	0.2949	-0.314	-0.311
MeOSSCN	5.5×10^{12}	4.8	$2.5^b(25.5)^c$	0.3024	-0.319	-0.397

a) The index of S atom for MeOSSOMe and NCSSCN is alternative, and that for MeOSSCN is as shown in Fig. 1

b) BDE for forming $\text{MeOS}^{\bullet}/\text{NCS}^{\bullet-}$ pair.

c) BDE for forming $\text{MeOS}^{\bullet}/\text{NCS}^{\bullet}$ pair.

Figure 5(a) および (b) の吸収スペクトルはそれぞれメトキシフェニルチイルラジカルおよびシアノフェニルチイルラジカルのものである。Figure 5(c) の吸収スペクトルは Fig. 5(a) の吸収スペクトルに類似しているので、MeOSSCN ラジカルアニオン ($\text{MeOSSCN}^{\bullet-}$) のメゾリシスで発生したのはメトキシフェニルチイルラジカルであると解釈できる。つまり $\text{MeOSSCN}^{\bullet-}$ のメゾリシスは Scheme 2 で示した式 (6) に従うことがわかった。

X_1SSX_2 の MTHF 溶液に 77 K で γ 線照射後アニーリング時、および低温で X_1SSX_2 の MTHF 溶液に電子線パルス照射した際に観測される吸収スペクトル変化

を Fig. 6 に示す。77 K で観測された吸収スペクトルは昇温につれて X_1SSX_2 のメゾリシスで発生するフェニルチイルラジカル誘導体の特徴的な吸収スペクトル (Fig. 5 を参照) に移行する。これは 77 K で観測された吸収スペクトルはフェニルチイルラジカル誘導体の反応前駆体、すなわち X_1SSX_2 のラジカルアニオンによるものであることを意味する。同様に低温溶液でも、ラジカルアニオンからフェニルチイルラジカル誘導体の吸収スペクトルへ変化する様子が観測される。これらの観測から X_1SSX_2 ラジカルアニオン ($\text{X}_1\text{SSX}_2^{\bullet-}$) のメゾリシス機構は段階的であることがわかった。

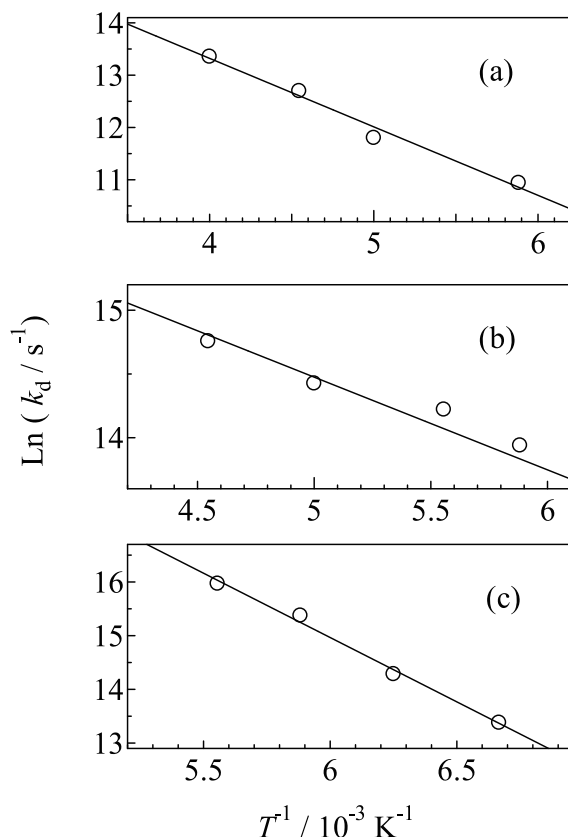


Figure 7. Arrhenius plots of the decay rates, k_d , for the radical anion of MeOSSOME (a), CNCSSCN (b), and MeOSSCN (c). Reproduced from Ref. 38) with permission from the PCCP Owner Societies.

$X_1SSX_2^{\bullet-}$ の吸収の減衰速度 k_d のアレニウスプロットを Fig. 7 に示す。プロットは直線を示したので、 k_d は式 (3) を用いて表される。プロットが示す直線の切片と傾きから A と ΔE_a の値を決定し、Table 1 に示した。MeOSSOME $^{\bullet-}$ と NCSSCN $^{\bullet-}$ の ΔE_a と A の値はそれぞれ近い値であるが、MeOSSCN $^{\bullet-}$ の ΔE_a 値はその他の XSSX の 2 倍–3 倍大きい。また、MeOSSCN $^{\bullet-}$ の A の値のオーダーは他の XSSX $^{\bullet-}$ の 4–5 ほど大きい。 A の値は S-S 結合の伸縮振動に由来すると考えられる。電子供与性と授与性の両方の置換基を有する MeOSSCN $^{\bullet-}$ では電荷移動 (CT) 性を有しており、CT 性が S-S 結合の速い伸縮振動を誘起していると考えられる。

量子化学計算を用いて $X_1SSX_2^{\bullet-}$ のメゾリシスの特徴を考察した。UB3LYP/6-31G(d) のレベルで $X_1SSX_2^{\bullet-}$ 、生成するフェニルチイルラジカル類およびアニオン類の生成熱 ΔH_f を計算し、式 (5) を用いて $X_1SSX_2^{\bullet-}$ の S-S 結合エネルギー BDE^{RA} を決定した。得られた値を Table 1 に示した。試しに式 (7) でメゾリシスが起きた場合の BDE^{RA} 値は、実際に起きる場合 (式 (6)) の 10 倍大きく、 BDE^{RA} の観点からも、解離反応が起きにくいことがわかった。また、MeOSSCN $^{\bullet-}$ の CT 性は S-S 結合長と S 原子上の電子分布にも影響していることがわかった。DFT 計算で得られた S-S 結合長と S 原子上の電子分布を Table 1 に示す。CT 性を有する MeOSSCN $^{\bullet-}$ の S-S 結合長は、電子供与性の置換基を有する MeOSSOME $^{\bullet-}$ の結合長より短く、電子吸引性の置換基を有する NCSSCN $^{\bullet-}$ の結合長より長いことがわかった。また等価な置換基を有する XSSX $^{\bullet-}$ では S-S 結合上の電荷分布は等しいが、MeOSSCN $^{\bullet-}$ では電子吸引基側の S 原子上に電荷が偏って分布している。このために MeOSSCN $^{\bullet-}$ が CT 性を有することが理解できる。

4 結論

γ 線照射による低温剛性溶媒法と電子線パルスラジオリシス法を用いて、ジアリルジスルフィド化合物の一電子還元反応は親分子のラジカルアニオンの形成を経由して S-S 結合が段階的に解離するメゾリシス機構であることが判明した。解離反応の速度は温度に依存するアレニウス式で表され、活性化エネルギーとアレニウスの頻度因子を決定した。S-S 結合エネルギーを量子化学計算で見積もり、メゾリシス過程はラジカルアニオンの S-S 結合距離をパラメータとするモースポテンシャルで表すことができる。

〈謝 辞〉

この研究は大阪大学産業科学研究所 真嶋 哲郎教授、藤塚 守教授、藤乗 幸子助教との共同研究である。メゾリシス反応測定は大阪大学産業科学研究所の放射線施設 (コバルト 60 および L-バンドライナック加速器) を利用して行われた。量子ビーム科学研究施設の管理・運営のスタッフの協力に感謝します。

〈参考文献〉

- 1) A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 363.
- 2) M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 2965.
- 3) M. A. Fox, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 253.
- 4) M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 425.
- 5) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 401.
- 6) S. Tojo, K. Morishima, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, *J. Org. Chem.*, 60 (1995) 4684.
- 7) T. Majima, S. Tojo, A. Ishida, S. Takamuku, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 7793.
- 8) S. Tojo, S. Yasui, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Org. Chem.*, 71 (2006) 8227.
- 9) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Org. Chem.*, 75 (2010) 3618.
- 10) M. Fujitsuka, S. Samori, S. Tojo, M. M. Haley, T. Majima, *ChemPlusChem*, 77 (2012) 682.
- 11) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Org. Chem.*, 77 (2012) 4932.
- 12) S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Org. Chem.*, 78 (2013) 1887.
- 13) A. Saeki, T. Kozawa, Y. Ohnishi, S. Tagawa, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 1229.
- 14) S. Higashino, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Kozawa, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 8069.
- 15) R. V. Bensasson, E. J. Land, T. G. Truscott, *Flash Photolysis and Pulse Radiolysis in Biology and Medicine: Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine*, Pergamon Press Inc., New York, 1983.
- 16) T. J. Chaw, *Organic Structure Design*, CRC Press Boca Raton, FL, 2014.
- 17) T. Ichikawa, H. Yoshida, K. Hayashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 9 (1972) 538.
- 18) E. Hayon, N. Hayashi, T. Ibata, N.N. Lichtin, A. Matsumoto, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2267.
- 19) E. E. Conn, P. K. Stumpf, G. Bruening, R. H. Doi, *Outlines of Biochemistry*, Wiley, 1987.
- 20) M. Faraggi, M. H. Klapper, L. M. Dorfman, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 508.
- 21) L. G. Froni, R. L. Willson, *Biochem. J.*, 240 (1986) 897.
- 22) R. Braams, *Radiat. Res.*, 21 (1966) 319.
- 23) G. E. Adams, G. S. McNaughton, B. D. Michael, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968).
- 24) G. E. Adams, R.C. Armstrong, A. Charlesby, B. D. Michael, R. L. Willson, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 732.
- 25) J. P. Barton, J. E. Packer, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 2 (1970).
- 26) J. W. Purde, H. A. Gillis, N. V. Klassen, *Chem. Commun.*, (1971) 1163.
- 27) M. Z. Hoffman, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7950.
- 28) M. Z. Hoffman, E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 77 (1974).
- 29) V. Favaudon, H. Tourbez, C. Houée-Levin, J.-M. Lhoste, *Biochem.*, 29 (1990) 10978.
- 30) S. P. Mezyk, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13970.
- 31) F. Maran, D. D. M. Wayner, M. S. Workentin, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 36 (2001) 85.
- 32) C. Lu, G. Bucher, W. Sander, *ChemPhysChem*, 5 (2004) 399.
- 33) M. Göbl, M. Bonifacic, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5984.
- 34) M. Yamaji, S. Tojo, K. Takehira, S. Tobita, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 13487.
- 35) S. Antonello, K. Daasbjerg, H. Jensen, F. Taddei, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 14905.
- 36) E. D. German, A. M. Kuznetsov, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 3668.
- 37) R. Benassi, G. L. Fiandri, F. Taddaei, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 418 (1997) 127.
- 38) M. Yamaji, S. Tojo, T. Majima, M. Fujitsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25 (2023) 9152.

〈著者略歴〉

山路 稔：1990 年早稲田大学大学院物理学及応用物理専攻修了（理学博士）1989 年–1991 年早稲田大学理工学研究所助手，1991 年–2001 年群馬大学工学部助手，2001 年–現在，群馬大学大学院理工学府准教授。

3 GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu の紹介

量子科学技術研究開発機構 NanoTerasu センター 高橋 正光*

1 はじめに

仙台で2024年4月から運用を開始した3GeV 高輝度放射光施設 NanoTerasu は、国内で初めて、世界的にもまだ4例目でしかないマルチベンドアクロマートラティス (MBA) を実装した第四世代の放射光光源である。国内の放射光施設としては、ちょうど10番目の施設となる。軽元素を感度良く観察できる高輝度な軟X線に特長を持つこの施設は、物質の構造解析ばかりでなく、物質の機能に影響を与える電子状態の可視化が可能で、触媒化学や生命科学、磁性・スピントロニクス材料、高分子材料など、学術研究から産業利用まで、広範な分野での利用が可能である。東北大学青葉山新キャンパスの一角に位置し、仙台駅から地下鉄で9分という便利な立地であるとともに、産官学の研究施設が集積するリサーチコンプレックスの中核となることが期待されている。

NanoTerasu の建設は、それぞれの役割・財源分担があらかじめ決められた「官民地域パートナーシップ」という新しい枠組みのもとで、2019年から5年かけて進められた。加速器の整備は国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 (QST) が担い、基本建屋、用地整備は、光科学イノベーションセンター (PhoSIC) を代表機関とし、宮城県、仙台市、東北大学、東経連からなる民地域パートナーが担当した。ビームラインについては、第一期として整備された10本のうち、国が3本、パートナーが7本を分担した。2023年5月には、特定先端大型研究施設の共用の促進に関する法律 (共用法) が一部改正されることにより、SPring-8 や J-PARC 等と同様の特定大型研究施設として NanoTerasu が位

置づけられるとともに、2024年4月、高輝度光科学研究センター (JASRI) が登録施設利用促進機関に選定され、NanoTerasu の利用促進業務を実施することになった。これらを受け、NanoTerasu は、施設設置者であり国の主体である QST に、JASRI, PhoSIC を加えた3機関の共同で運営されている。さらに、施設運営の計画、安全施設管理、情報セキュリティ・データマネジメント、広報といった施設としての一元的な対応が求められる事項を処理するため、共通事項を審議する NanoTerasu 運営会議と、共通事項の調整や共通的な事務の執行を行う NanoTerasu 総括事務局が設置されている。

2 NanoTerasu の加速器

NanoTerasu の加速器は、Fig. 1 に示すように、電子ビームの入射器である線型加速器と、電子ビームを一定エネルギーで周回させる蓄積リングから構成される。線型加速器は全長110m、蓄積リングは周長349mで、これらを納める建屋全体としても東西250m、南北170m程度のコンパクトな設計になっている。

線型加速器の電子源には、Fig. 2(a) に示す新開発の50 kV 透明グリッド熱カソード電子源¹⁾が用いられている。これにより生成した高品質な電子ビームは、後段の主加速部に供給され、3 GeV まで加速される。主加速部には、Fig. 2(b) に示すような SACLA で開発された5.7 GHz のCバンド加速管を採用することで37.5 MV/m という大きな電場勾配を実現し、Sバンド加速管が用いられている海外の同種の施設に比べて入射器の全長を3分の1近くまでコンパクト化することに成功している。線型加速器は、将来、軟X線 FEL への拡張が可能な設計となっている。

蓄積リングの主要パラメータを Table 1 に示す。第四世代の4ベンドアクロマートラティスを採用することにより、光子エネルギー1 keV の軟X線領域において、コヒーレント率約0.1に相当する水平電子ビーム

Overview of NanoTerasu synchrotron light source
Masamitsu TAKAHASHI* (NanoTerasu Center, National Institutes for Quantum Science and Technology),
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-901
TEL: 022-785-9453, E-mail: takahashi.masamitsu@qst.go.jp

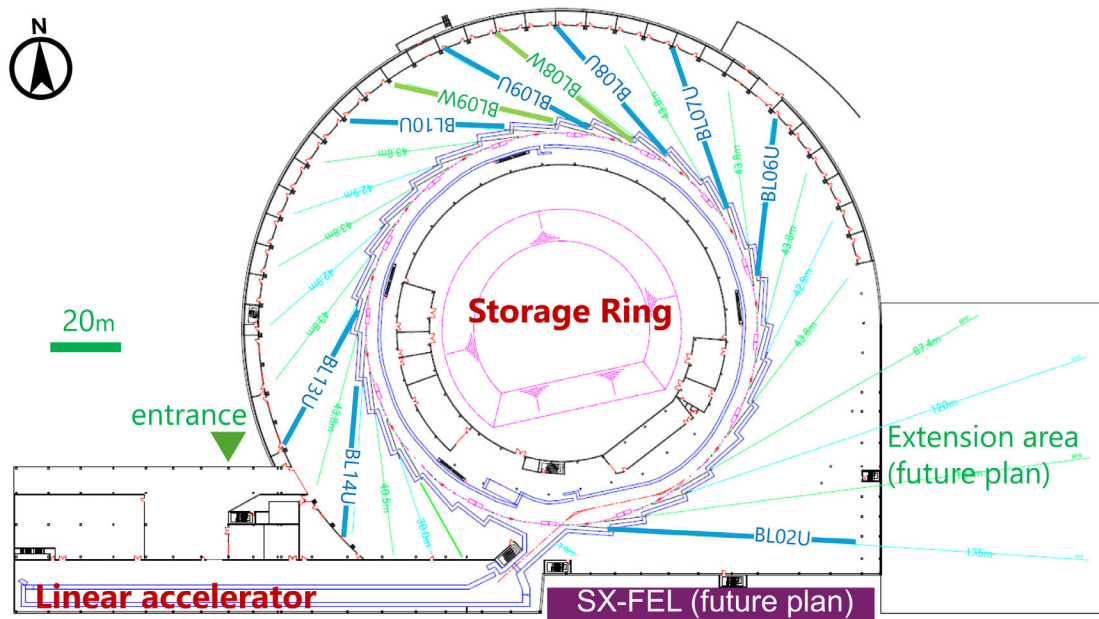


Figure 1. Plan view of NanoTerasu. The facility is as large as a baseball park, being approximately $250 \times 170 \text{ m}^2$.

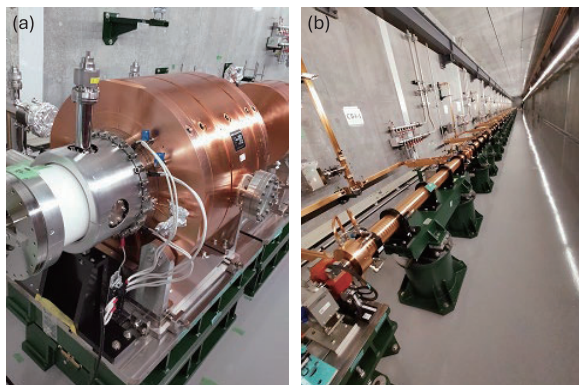


Figure 2. Linear accelerator of NanoTerasu. (a) Transparent-grid thermal-cathode electron gun. (b) C-band acceleration tubes.

エミッタンス 1.14 nm rad を実現している。

NanoTerasu の蓄積リングのラティスは、16 個の同一のセルから構成される。Figure 3 に示した単一のセルには、4 台の偏向電磁石、10 台の四極電磁石、10 台の六極電磁石が $50 \mu\text{m}$ 以下の精度で設置されている。周長 349 m という限られたスペースに多数のコンポーネントを配置する必要があるため、偏向電磁石は、収束

Table 1. Designed and measured beam parameters for the storage ring.

Parameter	Designed	Measured
Horizontal emittance	1.14 nm rad	1.14 nm rad^*
Vertical emittance	0.01 nm rad	0.02 nm rad
Coupling constant	1 %	2.1 %
Energy spread	0.084 %	0.097 %

^{*)}Designed value

機能を組み込んだ B-Q 複合型電磁石が使われている。

各セルには、長さ 1.6 m の短直線部と、 5.4 m の長直線部が設けられており、それぞれ多極ウィグラー、アンジュレーターが設置される。NanoTerasu の多極ウィグラーはおおよそ 2 keV – 30 keV の光子エネルギーの幅広いスペクトル分布を持つ光源で、同じく白色光源である SPring-8 の偏向磁石光源と比べて、 2 keV – 10 keV 程度の領域で 10 倍程度の光子フラックス密度を発生させる。一方、アンジュレーター光源は、軟 X 線–テングダー X 線領域の高輝度コヒーレント光を供給する。短直線部、長直線部は 16 箇所ずつ存在するが、短直

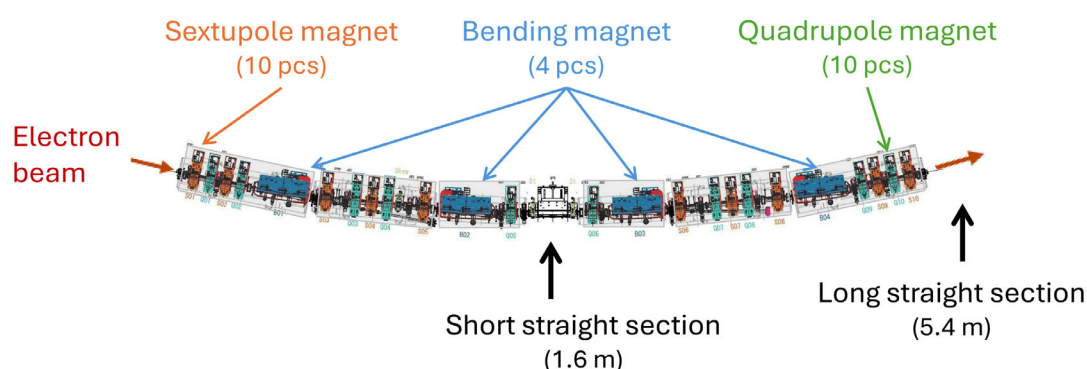


Figure 3. Single unit cell of the four-bend achromat lattice of NanoTerasu. The storage ring consists of 16 cells.

線部、長直線部各 2 箇所は、電子入射部や電子ビームのモニター、波加速空洞用のスペースとして使われており、ビームラインの建設に用いることはできない。したがって、NanoTerasu のビームラインの最大本数は 28 本である。

3 NanoTerasu のビームライン

NanoTerasu のビームラインには、利用制度の異なる 2 種類のビームラインがある。10 本のビームラインのうち 7 本は、PhoSIC によって整備・運用されるコアリションビームラインで、施設の組織的利用を予定する産業界や学術機関等が建設資金を出資し、申請から利用まで短期間で、機動的に成果専有利用できるしくみのビームラインである。他の 3 本は、QST によって整備され、共用法に基づき JASRI によって運用される共用ビームラインで、課題申請と成果公開を原則に誰もが利用可能である。これら二つの利用制度のもとで、シーズの発掘とその応用展開のサイクルを回し、NanoTerasu を中核とするイノベーションエコシステムを形成することが企図されている。

3.1 コアリションビームライン

コアリションビームラインの特徴を Table 2 に示す。軟 X 線 3 本、硬 X 線 4 本からなるコアリションビームラインのラインナップは、下は 50 eV から上は 30 keV まで広いエネルギー範囲をカバーする、これにより、NanoTerasu の強みであるテンダー X 線領域を使った硫黄の情報の可視化ですでに成果を上げるとともに、Fe, Co, Ni, Pd などの産業的に重要な元素を軟 X 線、テンダー X 線の双方で分析することができるようになっている。また、二次電池の研究開発に欠かすことのできない Li の吸収端も利用できる。

NanoTerasu の最大の特長である機能の可視化のためには、BL10U, BL14U が利用可能である。BL10U における 3.5 keV のテンダー X 線を用いたタイコグラフィ計測では、当該光子エネルギー領域における 40 倍の輝度により、テストチャートを用いた評価で従来の 2.5 倍に相当する 20 nm の空間分解能を得られることが確認されるとともに、硫黄を含む高分子粒子を含む実試料を用いた分析においても、50 nm を下回る空間分解能での観察が可能になっている²⁾。BL07U

Table 2. Lineup of coalition beamlines.

BL No.	Purpose	Light source	Energy [keV]
07U	Soft X-ray electronic structure analysis	APPLE-II	0.05–1.0
08U	Soft X-ray <i>operando</i> spectroscopy	APPLE-II	0.18–2.0
14U	Soft X-ray imaging	twin helical	0.2–1.4
08W	Integrated analysis of chemical state and nano/local structure	Multipole wiggler	2.1–13
09U	X-ray <i>operando</i> spectroscopy	In-vacuum plane undulator	5–15
09W	X-ray multiscale structure analysis	Multipole wiggler	4–30
10U	X-ray coherent imaging	In-vacuum plane undulator	2.1–15

では、軟 X 線による発光分光が可能で、水の価電子を観測することによって水素結合の実体を観測し、水の構造の問題に直接的な答えを与えることができる。BL08U では、雰囲気 X 線光電子分光法によるオペランド計測が可能である。触媒の化学状態やその表面に存在する反応中間体を特定し、工業的に重要なメタノール合成反応などの反応機構を解明することが期待されている。

3.2 共用ビームライン

NanoTerasu が強みとする軟 X 線の主要な利用分野は、物質の電子状態を調べるための分光学的研究である。軟 X 線を励起光とする分光の手法には、測定の対象とする物質の応答により、代表的な 3 種類がある。NanoTerasu 共用ビームラインのラインナップは、これら 3 つの代表的な分光手法に対応し、物質の電子状態の包括的な研究をカバーするものとなっている。

Table 3 に共用ビームラインの一覧を示す。BL02U³⁾ で提供される共鳴 X 線非弾性散乱 (Resonant Inelastic X-Ray Spectroscopy, RIXS) は、軟 X 線を共鳴条件で物質に照射した際、散乱前後でのエネルギー変化を観測することによって、固体中の磁気励起やフォノン、分

子系の振動励起などを含む物質中の低エネルギー励起を直接的に観測する手法である。励起・プローブともに光を利用するため、試料の状態や外場の存在下による影響を受けにくく、測定の対象が幅広い特長を有する。このような強力な分光手法であることを反映して、近年、RIXS のビームラインは、世界中でエネルギー分解能競争が繰り広げられている。イギリスの DLS における $E/\Delta E = 35000$ 、アメリカ合衆国の NSLS-II における $E/\Delta E = 42000$ などが現時点で世界の高分解能データである。これに対し、NanoTerasu の BL02U では、立ち上げ調整中ではあるが、 $E/\Delta E = 58000$ の世界最高値を実測しており、 $E/\Delta E > 1 \times 10^5$ を目指している状況である。

BL06U は、ナノ集光角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photo-Electron Spectroscopy, ARPES) を目的とする軟 X 線光電子分光ビームラインである⁴⁾。本ビームラインでは、集光軟 X 線ビームを用い、スピン分解された固体のバンド構造をエネルギー分解能 1 meV (50 eV) で計測することをねらいとしている。微小ビームスポットを生かすことで、微小な試料等の測定対象物質範囲の大幅な拡大が見込まれるとともに、空間的に不均一な電子状態を持つ物質群や微小デ

Table 3. Lineup of public beamlines.

BL No.	Purpose	Light source	Energy [keV]
02U	Resonant inelastic X-ray scattering	APPLE-II	0.2–2.0
06U	Angle-resolved photoemission spectroscopy	APPLE-II	0.05–1.0
13U	Soft X-ray magnetic circular dichroism	four-segmented APPLE-II	0.18–3.0

バイスの動作時の局所的な電子状態の情報を得ることが可能となる。本ビームラインでは、30 nm 以下のナノ集光ビームと 1 μm サイズの集光ビームを利用する 2 つのブランチが整備されるが、2025 年 3 月の共用開始時点では、後者が先行して利用に供される予定である。

BL13U 軟 X 線ナノ吸収分光ビームライン⁵⁾は、X 線磁気円二色性 (XMCD)、X 線磁気線二色性 (XMLD) 等によるダイナミクス計測およびイメージング計測を目的とする。ダイナミクス計測では、高輝度光源の活用による微小領域の吸収測定を行うほか、X 線強磁性共鳴法 (XFMR) によって GHz 領域のダイナミクス測定を実現する。また、イメージング計測では、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) による 10 nm–20 nm の空間分解能を達成する。本ビームラインの最大の特徴である分割型 APPLE-II アンジュレータの採用により、偏光制御の自由度が高く、広いエネルギー領域で円偏光が利用できる。

4 NanoTerasu の立ち上げ及び運用状況

NanoTerasu の建設中は、新型コロナウイルスの世界的流行や、半導体等の部品不足など、さまざまな混乱要因があったにもかかわらず、建設および立ち上げ・調整は全体的に遅れが蓄積することではなく、むしろ計画を前倒しする形で進んだ。加速器の調整運転は、2023 年 4 月 17 日に始まった。線型加速器の調整はきわめて順調に進み、運転を開始してわずか 10 日後の 4 月 27 日には、3 GeV までの電子ビーム加速に成功した。続いて、蓄積リングに初めて電子を入射した 6 月 8 日には、高周波加速空洞を動作させない状態で、電子が 300 周以上周回したことが確認された。これは、蓄積リングのコンポーネントが高い精度で設置されていたことを反映している。さらに 6 月 16 日には、高周波加速空洞を動作させて電子ビームの蓄積に成功し、モニター用に蓄積リング内に取り付けられた 3 極ウィグラーからの放射光発生が確認された。

このように加速器の調整が迅速に進んだことにより、12 月 7 日にはビームラインに初めて放射光を導入するファーストビームを達成し、予定通り 2024 年 4 月 1 日から運用を開始することができた。4 月 9 日からは 7 本のコアリションビームラインにおけるユーザー利用が始まっている。ユーザー運転時の蓄積電流値は、当初の予定であった 42 mA を 4 倍近く上回

る 160 mA でスタートし、8 月 1 日時点で 200 mA でのビーム提供が行われている。トップアップ運転により、ビーム強度の変動は 0.5 % 以下である。

Table 1 に示すように、電子ビームエミッタンスをはじめ、蓄積リングの電子ビームのパラメーターは、ほぼ設計値どおりの値が実測されている。4 月から 6 月末までの 3 か月間で、46 日のユーザー運転が行われ、そのうち加速器トラブルによりビームが提供できなかった時間を除く稼働率は、99.5 % であった。これは SPring-8 等の既存の放射光施設と比較しても遜色のないきわめて安定した運用実績である。今後も、安定運用を継続すべく、装置の維持管理体制の向上に努めていくことが重要と考えている。

すでに利用が始まっているコアリションビームラインでは、具体的な利用成果もすでに出始めている²⁾。一方、共用ビームラインは、2025 年 3 月からの共用開始に向け、試験的共用によるビームラインや実験装置の最終調整中である。課題募集は 9 月末ないし 10 月早々の開始を予定している。課題応募を含めた利用に向けた最新の情報は、NanoTerasu のポータルサイト⁶⁾で入手可能である。

〈謝 辞〉

本稿の執筆にあたりご助言・ご協力をいただきました、QST・NanoTerasu センターの西森 信行・加速器グループリーダー、堀場 弘司・ビームライングループリーダー、PhoSIC の高田 昌樹理事長、中村 哲也ビームライン部長に厚く御礼申し上げます。また、NanoTerasu の設計・製作・整備・調整を通じて、SPring-8/SACLA をはじめとする放射光施設の多くの方々、放射光コミュニティの方々には、多大なご支援、ご協力をいただいておりますことに、深く感謝の念を表します。

〈参 考 文 献〉

- 1) T. Asaka, N. Nishimori, T. Inagaki, Y. Otake, H. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 60 (2021) 017001.
- 2) N. Ishiguro, F. Kaneko, M. Abe, Y. Takayama, J. Yoshida, T. Hoshino, S. Takazawa, H. Uematsu, Y. Sasaki, N. Okawa, K. Takahashi, H. Takizawa, H. Kishimoto, Y. Takahashi, Appl. Phys. Exp., 17 (2024) 052006.
- 3) J. Miyawaki, K. Fujii, T. Imazono, K. Horiba, Y. Oht-

- subo, N. Inami, T. Nakatani, K. Inaba, A. Agui, H. Kimura, M. Takahasi, J. Phys.: Conf. Ser., 2380 (2022) 012030.
- 4) K. Horiba, T. Imazono, H. Iwasawa, K. Fujii, J. Miyawaki, Y. Ohtsubo, N. Inami, T. Nakatani, K. Inaba, A. Agui, H. Kimura, M. Takahasi, J. Phys.: Conf. Ser., 2380 (2022) 012034.
- 5) Y. Ohtsubo, T. Ueno, H. Iwasawa, J. Miyawaki, K. Horiba, K. Inaba, A. Agui, N. Inami, T. Nakatani, T. Imazono, K. Fujii, H. Kimura, M. Takahasi, J. Phys.: Conf. Ser., 2380 (2022) 012037.
- 6) <https://nanoterasu.jp/>.

コロラド大学留学レポート

1 はじめに

2023年3月1日から2024年4月30日までの1年2か月間、科研費国際共同研究強化Aの支援を受け、米国コロラド大学ボルダー校に、客員研究員として研究滞在させていただいた。そもそも研究留学どころか、海外で1か月以上暮らすこと自体が初めてであったこともあり、もちろんその当時は大変なことも度々あったはずであるものの、今思えば研究や日常生活の全てが新鮮で面白く、学びの多いひとときであった。本レポートではその一端を、読者の皆様と共有させていただきたい。



写真 1. 積雪のあるロッキー山脈。
右側がコロラド大学ボルダー校。

なお、コロラド州ボルダー市は、ロッキー山脈の麓にある人口約10万人の都市である（写真1）。標高が1,606 m（Wikipediaによる）と、とにかく高い。高地トレーニングの聖地であり、マラソン日本代表選手の合宿先として、よく使われていると聞く。著者は普段登山などしないため、「ボルダーに行ったら歩くだけで息が切れるのかな・・・」と心配していたものの、さすがにそれほどきつくはなく、むしろ湿度が低くて天気がいいため（『地球の歩き方』によると、年間晴天日が300日以上とのこと）、快適に散歩やサイクリングを楽しめた。ボルダー在住の皆さんは健康意識が高いようで、日常的にランニング、サイクリング、ハイキ

ングをする方が多かった。ハイキングにいたっては、犬まで（場所によってはリードを外して）楽しんでいた。市民の皆さんの健康意識は数値にも反映されているようで、コロラド州の肥満率は全米で最下位、という統計データもある（2023年）。「米国滞在に関心があるものの、健康だけは損ないたくない」といった日本の皆さんに、是非ともおすすめしたい場所である。どれだけ見ても見飽きない魅力をもつ、プレーリードッグも歓迎してくれるはずである（写真2）。



写真 2. 大学キャンパス近くのプレーリードッグ。運がよければ1つの穴から6-7匹顔を出すことも。



写真 3. 通勤路の積雪。

とはいえ、何事も一長一短。コロラド・ボルダーの冬は極めて寒い。日本の本州でぬくぬくと育った著者にとっては、なかなか厳しいものがあつた。毎日徒歩 20 分で研究室に行くのだが（写真 3）、手袋を二重につけても指先が冷たく痺れ、暖房の効いた大学に着くと、血管内の血が急に流れ始めるような感覚を受ける。積雪が酷いときは、通勤路を歩くだけで、文字通り体の半分が雪に埋まることもあつた。2024 年 1 月には、気温 -23°C を経験した。息をするだけで喉と鼻がシャリシャリする気温である。自然の美しさや、自然と共生する人たちや動物たちの姿に癒されたのと同時に、自然の厳しさに心身ともに鍛えさせて貰った時間であつたように思う。

2 研究生活

さて本題の研究であるが³、Aerospace Engineering Sciences 専攻の Timothy K. Minton 教授の元、低地球軌道（low Earth orbit, LEO）と呼ばれる宇宙空間に存在する原子状酸素（atomic oxygen, AO）の、宇宙用材料への照射影響や、材料表面での散乱挙動に関わる研究をさせていただいた。LEO では、残留大気の主成分である AO と人工衛星が、衛星の周回速度である 8 km/s を相対速度として常時衝突している。これは並進エネルギー 5 eV で AO が衛星表面材と衝突することを意味し、熱制御や構造用途で用いられる有機材は表面を酸化、浸食されてしまう。また近年、超低地球軌道（very low Earth orbit, VLEO）と呼ばれる高度 300 km 以下の衛星利用に、注目が集まっている。VLEO は、高解像度の地球観測を、低輸送コスト、低宇宙環境リスク（宇宙放射線、デブリ由来）で実現可能である点が期待されている、いわば、「地球観測の最後のフロンティア領域」となっている。しかし、VLEO は大気密度が従来の衛星高度と比べ桁違いに高いがために（たとえば高度 300 km–150 km は、400 km と比べて 10 倍–1,000 倍の大気密度と推定される）、その主成分である AO による材料の深刻な損傷が懸念されるのに加え、大気抗力（大気ドラッグ）と呼ばれる大気が衛星を押し戻す力（の内、ガス衝突方向の成分、分力）も大きく、衛星の高度維持に要する推進システムの要求（推進剤や電力など）が高い。大気抗力は、大気の衛星材料表面での散乱され方のみによって決まる物理量である。し

たがって、VLEO での大気抗力を精度よく推定するには、ガスの散乱挙動を実験的に導出することが不可欠となる。

Minton 教授の研究室では、回転機構付きの質量分析計が取り付けられたレーザーデトネーション装置（世界で唯一無二）が運用されており、材料表面への AO の照射と、材料表面で散乱された AO などガスの飛行時間分布を、ガスの入射角と散乱角を変えて取得できる。著者は滞在期間中、当該装置を使用して宇宙用材料への AO 照射と AO 散乱実験、さらには AO 照射表面の種々の分析をさせていただいた。結果的に、材料表面での AO のふるまいとそれに関わる物理化学、また、材料表面状態（モルフォロジーや組成）が散乱挙動へ与える影響を、「身をもって」学ぶことができた。あえて身をもって、を強調して書いたが、散乱実験はとても時間が掛かる。飛行時間分布スペクトルを、入射角、散乱角を変えながら必要な散乱成分に対して取得する必要があるのだが、一旦ビームを止めてしまうと同様のビームを再現することが困難といった理由で、装置を立ち上げると一通り必要なデータを取りきるまで実験が続く。12 時間以上のデータ取得を、多いときは 2 日に 1 回実施し続ける、そういった数か月間があつた。体力的には消耗した部分もあつたが（挙句の果てに、視界に稲妻が数分間見えるという体験をした。閃輝暗点というそう）、取得できるデータはいつも興味深いもので、時間と労力を投じたからこそ理解が深められたと思う。

以上のような経験を通し、米国ではよりよい成果取得に向け、地道な実験をこつこつと、金銭的・人的リソースをしっかりと割いてとても丁寧に実施していることがわかり、よい刺激をいただいた。また、「百聞は一見に如かず」、「一見は一動に如かず」というのを、日々感じ学ばせていただいた。散乱実験については、渡航前に論文で読んでいたものの、実際に見るとプロセスや必要な機器が思いの外多く、またそれらに関わる物理も把握できていないことが度々あり、論文のみからでは学びきれていない、ということを実感した。また見るのと自身で手足を動かしてやってみるのとでは、大きな解離があるというのも、複雑な実験を（母国語でない英語で教わりながら）実施する過程で痛感した。「何かを学ぶには、聞くより見るより動くべし！」というのは古今東西共通の真理であるようにも思うた

め、今後それを肝に銘じて研究に取り組みたい。

3 日常生活

コロラド・ボルダーでの日常生活についても少し触れたい。まず、著者が滞在した期間は、まさに「物価高・円安」であった。カフェでラテとクロワッサンを頼むと 2,000 円の世界である。また、ボルダーは「家賃高」も著しく、1LDK・光熱費抜きで月 35 万円-43 万円支払っていた。ことあるごとに脳内で円換算していると、何一つ楽しめなくなってくる。比較的短期の海外滞在であれば、お金のことは一旦忘れて（もしくは考えすぎず）目の前のことに集中するのがよいと思う。そして、帰国後冷静に見つめ直した上で（この文章を執筆する中で著者が思い出しているように）、一層がんばって働くのが望ましい姿勢ではないだろうか。



写真 4. ロッキー山脈国立公園。

言語や文化の違いも興味深かった。英語生活は徐々に慣れていったものの、否定で聞かれて同意する際に (Don't you ~? / Didn't you ~?), No といえるようになるために 1 か月要したり（日本語のように Yes といってしまうと、想定外の方向に話が展開する）、「はあ? (Huh?)」と聞き返されるのに慣れるのに半年要したり（最初の半年はいちいち緊張が走っていた）、馴染みのない単位が日常的に使われておりその程度が想像しづらい (°F, oz, lb, feet, mile) など、習慣が身に着くのに時間がかかる部分も多々あった。とはいえ、日本の学校教育では学びきれなかったさまざまな表現・言い回しを知り、そのニュアンスを理解し使えるようになる過程自体が面白かったように思う。文化の面では、コロラドは国立公園や州立公園が多いこともあり、季節

によって趣が変わる大自然の中で休日を楽しむ人々が多かったように思う。著者も、ロッキー山脈国立公園、メサ・ヴェルデ国立公園、グレート・サンド・デューンズ国立公園などに足を運び、美しい自然や動物たちを眺めることができた（写真 4）。また、同僚間だけではなく街中などでも「Hi, how are you?」と気軽に挨拶し合う文化は、（そして場合によっては、たとえ初対面であってもその後少々の日常会話を楽しめる文化は、）新鮮で心地よく魅力的に映った。こういったコミュニケーション文化は、多民族国家で平穏に生き抜くための知恵、技術であるのかもしれない。空気を読む文化が根強く浸透している日本でも、「おはようございます。調子はどうですか?」という何気ない会話の積み重ねで、業務や研究が円滑に進む部分もあると思う。挨拶に限ったことではないが、“米国かぶれ”が多かれ少なかれ残っているうちに、米国で得られたよい文化・習慣を日本での日常生活に取り入れていきたい。

4 おわりに

コロラド大学ボルダー校への研究滞在では、学びの多く有意義で、貴重なひとときであった。本リポートが、海外研究滞中に少しでも興味がある方がそれへの第一歩を踏み出す勇気に繋がれば幸甚である。コロラド大学の Minton 教授には、本滞在を快く受入れ、多くの面白い実験・評価の機会をいただき、また宇宙材料研究の重要性・奥深い面白さを教えていただいた。研究室や共用実験施設の皆さんには、実験や測定手順を基礎から丁寧に教えていただき、多くの会話を通して異文化の面白さを教えていただいた。現地の日本人の方々にも、日常生活で多くの支援をいただいた。JAXA 研究開発部門の山中 U 長、谷島 U 長、木本領域主幹、宮崎領域主幹をはじめ、材料領域のメンバーや研究推進部の皆さんのご支援・ご協力なしでは、コロラドで 1 年以上も勉強させていただくことはできなかった。東大・山下先生には、本滞在のきっかけとなる科研費申請の際、大変丁寧に添削をいただいた。家族を含め、その他支援してくださった皆さんにこの場をお借りして深く感謝申し上げる。最後に、本滞在中について文書として残す機会をいただき、日本放射線化学会編集委員会の皆様に御礼申し上げる。

(宇宙航空研究開発機構 後藤 亜希)

4th International conference on Ionizing Processes 2024 (ICIP2024) 参加記

2024年8月11日-15日の会期で行われた ICIP2024 に参加してきました。場所は放射線化学の聖地ともいえる University of Notre Dame (米国) でした。日本からの参加者は4名でした(米国の研究機関に所属する日本人の方が参加されていたため、数え方は色々あるかもしれません)。ICIP2024 の二週間後には同じ放射線化学を専門とする国際会議 Tihany Symposium on Radiation Chemistry の開催がハンガリーで予定されていることもあり、欧州からの参加者は数えるほどでした。会議自体の全体の参加者数は80人ほどで、やや寂しい印象でした。

University of Notre Dame ですが、South Bend 国際空港から車で20分くらいの場所にあります。公共交通機関で行けなくもないですが、タクシーかレンタカーを使うのがオススメです(UBER 超便利!)。日本から行くのであれば、Chicago から South Bend に行くのが一般的な方法になるんじゃないかと思います。ちなみに Chicago から South Bend って時差あるんですよ。なんかおかしいなーって思ってたら、Holmbeck さん(Greg) が教えてくれました(彼、めっちゃナイスガイ)。現地はといいますと、やはり物価高と円安の影響を受けて、ホテルが高い高い……。円安は少し収まった印象ですが、それでもなかなかです。大学付近のホテルは手が出なかったため、会場から車で10分程度離れた場所にあるホテルを予約することにしました。米国のホテルって、大体ワッフル焼けるんですけど、あれ結構好きなんですよねー!!!

さて、会議に話を戻しましょう。初日の Welcome Reception の前には若手研究者と学生が集まってそれぞれの研究を紹介するワークショップが開催されていました。若手研究者間の共同研究が生まれるというの狙いがあるようです。こういったワークショップはかなりいいものだなと思いました。自分も呼んでもらったので参加しようと思っていたんですが、完全に寝坊しました。自分の研究紹介の時間を過ぎたタイミングで起床し、慌てて主催者に連絡し、最後の最後に発表を回してもらってなんとかセーフ(いや、アウト)。時差ボケおそろしや〜。とはいえ、悪い

事ばかりではなく、主催してくれたポスドクと話す機会ができ、かなり仲が深まりました。雨降って地固まるって感じですかね? 雨降らずに固まらせることを、次回の目的にしてみたいと思います。

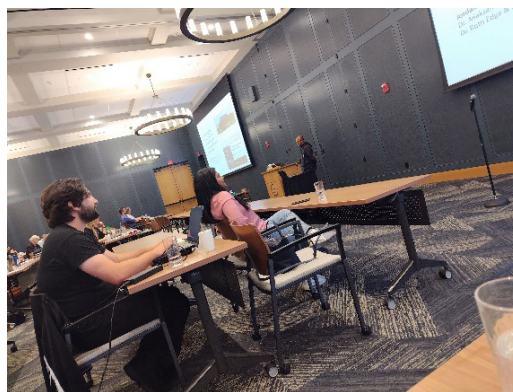


写真 1. 会場の様子。若手、もしくは学生の参加者が多く、積極的な議論が行われていました。

二日目からは、正式に会議が始まりました(写真1)。学生やポスドクの参加者が多い事もあり、Early Career Researcher セッションが多く組まれていました。プレゼンテーションのレベルが高く、学びが多かったです。欧米ではプレゼンテーションに関する授業があったりもするようです。一度、プレゼンテーションに関する講義を受けてみたいとも思いましたし、日本人の若手研究者や学生にとっては有益だと感じました。さて、自分はありがたいことに招待講演者として呼んでもらいました。FLASHに関する講演をしました。最近では水の放射線分解生成物の収率の線量率依存性を評価するだけでなく、プラスミドDNAを使った実験にも取り組んでいます。これらの結果を紹介すると共に、化学過程における反応がどのように生物効果に影響を与えるのかを議論しました。会場からはシミュレーションとの整合性に関する質問が出ました。シミュレーションの開発を目的とした共同研究を進めていくための議論を発表後にできたことは良かったです。

会期中には Notre Dame 大学の Radiation Laboratory の見学がありました。論文で読んでいた装置を間近に見ることができて感激しました。特に静電加速器が目を引きつけていました（写真2）。また、ツアーでは St. Joseph を訪問しました。Michigan 湖の周辺をゆっくり散歩しながら参加者らと雑談をしたりしながら過ごしました。この頃には日本人のお二人はクーラー等でダメージを受け、体調がすごく悪そうでした。

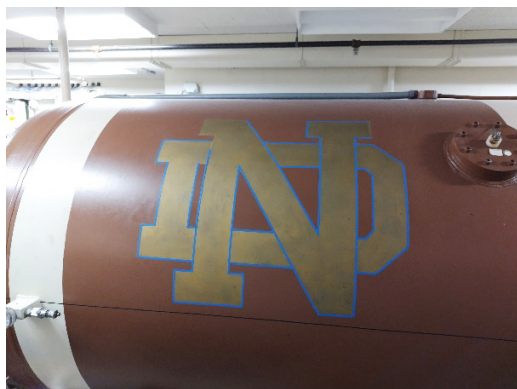


写真 2. アメフトボールを模した加速器。写真では見にくいですが、選手のサインがされていました。

ICIP は基本的に米国内で開催されるため、同国内から多くの参加者が期待できます。しかしながら、本年の会議では Tihany Symposium と会期が近かったこともあり、欧州およびアジアからの参加者がほとんどいない状況でした。そのため、国際会議というよりは、米国内の国内会議に参加したというのが率直な感想です。難しい点多々あるとは思いますが、より多くの参加者が見込めるように開催していただきたいと思います。また、アジアにおいても Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry 等を通じて放射線化学を盛り上げていくことも必要なのではないかと考えさせられました。その中で、日本が存在感を示すことができれば、素晴らしい事なのではないかと思います。自分も、国内外問わず共同研究ネットワークを拡大し、存在感を出していければと思います。

ICIP ですが、今回は New Mexico 州にて 2026 年秋ごろの開催予定です。都合のつく方は参加してみてもどうでしょうか？

(量子科学技術研究開発機構 楠本 多聞)

第 15 回 Tihany Symposium on Radiation Chemistry 参加記

2024 年 8 月 23 日-28 日の会期で第 15 回 Tihany Symposium on Radiation Chemistry がハンガリー、エゲル (Eger) にて行われた。Tihany Symposium on Radiation Chemistry は基本的に 4 年周期でハンガリーの Tihany 半島周辺で開催される放射線化学の国際会議で、最初の開催は 1962 年の放射線化学関連の国際会議の中でも歴史の長いものである。私は前回、前々回に引き続き、3 回目の参加となった。COVID19 の影響により、前回 (2019 年 5 月) からは 5 年目での開催であったが、ホストしているハンガリーの面々はみなさん元気な様子であった。みなさんとは、長年この会議を Chair として主催してきた Erzsébet Takács 博士や、

László Wojnárovits 博士、前回から Chair として活躍している Renáta Homlok 博士や Krisztina Kovács 博士である。会議の参加者は 80 数名で、東欧諸国を中心に、西欧、北米、南米、アジアからの参加者であった。本邦からは名古屋大学、日本原子力研究開発機構、量子科学技術研究開発機構、大阪大学 (私) からの 4 名の参加であった。また、世界情勢、特にロシア-ウクライナ間の状況や、イスラエルを取り巻く状況は、当該諸国からの参加を難しくしていた。また、直近の会期で米国にて行われた第 4 回 International Conference on Ionizing Processes 2024 (ICIP2024) の影響もあったものと思われる。私自身も、Tihany Symposium への参加

を決めていたため、他の事情も勘案して ICIP への参加を残念ながら見送った。

さて、会議の様子であるが、各セッションは fundamental processes in radiation chemistry, application-polymers, environmental protection (2 セッション), energy saving, biopolymers, biopolymers, food irradiation, nanomaterials であった。また、László Wojnárovits 博士の 80 歳記念セッションも 2 セッション組み込まれていた。セッション名からはあまり感じられないかもしれないが、前回と比較すると環境系の報告、特に水処理の報告が増えたように思われる。また、放射線化学反応自体を調べ上げた報告はそれほど多くなかった。また、ポリマー、およびバイオポリマーに関する応用は一部では活発で、企業のバックアップもされているものもあった。基礎研究としては米国、フランス、日本で行われた研究結果が多く、つまり、利用できる装置が整っていることに起因するものと思われる。装置に関連して、加速器等の新設の報告はなかった。

ところで、今回会議が行われたエゲルは有名な保養地で、温泉でも有名らしい。会場のホテルにも温泉プールがあり、無料で利用できた。とはいえ、真面目に会議に出ていたため、セッションとの時間の兼ね合いで私自身は残念ながら？ 体験できなかった。この Tihany Symposium は毎回アットホームな雰囲気での会議で、今回は特にホストは毎晩アクティビティを用意してくれていた。徒歩 20 分ほどにあるハンガリー産のワインを出すバーが 20 件ほど集まったエリアで結構な時間まで楽しんだ。このワインツアー？ は半分以上の参加者が参加したいのではないだろうか。また、別の日はホテル併設のバーを貸切り、ボーリングとピ

リヤードを見たりやったりしながら交友を深める機会を得た。エクスカーションは近くの古城見学であったが、会議中に体調を崩したこともあり、残念ながら参加せずに部屋で休まざるを得ない状況になったのは実に残念であった。会議の最後、カンファレンスディナーの後は、ヨーロッパの国際会議ではおなじみのダンスタイムであった。

この会議の特徴は、他ではなかなか会うことのあまりない東欧諸国の方の研究を聞いたり、関連研究者と知り合ったりすることができる点ではないかと思う。また、先述のとおり、アットホームな雰囲気、忙しすぎない日程であるため、この点でもある意味リラックスして参加できるのではないかと思われるので、参加したことのない方は、是非一度参加してみることをお勧めする。次回開催は 4 年後で、バラトン湖周辺での開催となる見込みである。



写真．ハンガリーはどこでも広く平ら。手前は向日葵畑、奥は葡萄畑。空港と会場間の送迎バスの車窓から。

(埼玉大学大学院理工学研究科 神戸 正雄)

共同研究者の募集 ～氷の軟 X 線照射による生成物の 酸素 K 端 NEXAFS 測定～

筆者らは、アラニン線量計を用いて軟 X 線照射によるエネルギー付与を詳細に調べ、表面近傍で高密度に生成したラジカルが再結合により消失し、単位線量あたりのラジカル生成量が減少することを見出した¹⁾。これは、軟 X 線照射が、局所の高エネルギー付与であることを示唆する。ガンマ線照射とは異なり、軟 X 線照射においては、光電効果により内殻電子とオージェ電子が放出され、エネルギーのより低い光電子に変換されることが高エネルギー付与の原因と推測される。

光電子によるエネルギー付与の効果の詳細を考察するためには、酸素原子の殻のみを考慮すればよい水分子への軟 X 線照射における X 線エネルギーの影響を検討することが極めて重要である。Huart らは、安息香酸水溶液に 215 eV, 350 eV, 400 eV, 1280 eV の各エネルギーの軟 X 線を照射し、ヒドロキシ安息香酸の生成量から OH ラジカル生成量を見積もった。その結果、1280 eV の X 線照射で OH ラジカル生成量が最小になり、シミュレーションの結果とほぼ一致することを見出した²⁾。しかし、Rajpal らによると、OH ラジカル三分子から生成する HO₂ は、800 eV および 900 eV の軟 X 線照射で確認できなかった³⁾。一方、Laffon らは、20 K で氷薄膜に 3 eV-900 eV の白色光を照射し、酸素 K 端の NEXAFS を測定することで、OH ラジカル (吸収エネルギー: 526 eV), H₂O₂ (533 eV), HO₂ (529 eV), 酸素 (531 eV) の 4 種の生成物を同時に観測することに成功している⁴⁾。

筆者らは、X 線エネルギーの影響を検討するため、氷薄膜に単色軟 X 線を照射し、酸素 K 端の NEXAFS 測定で、氷から生成する生成物の生成比を調べる実験 (図 1) を計画している。溶存酸素を脱気した超純水の蒸気を真空チャンバー内の金蒸着銅板 (20 K に冷却した試料ホルダー受けの端) に吹き付け、氷薄膜を作成する。氷薄膜に単色軟 X 線を照射後、酸素 K 端の NEXAFS を測定する。照射 X 線のエネルギーによる生成比の変化、昇温による変化等を調べる。実験は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (KEK-PF) の BL-13 を利用し、バリアブルリークバルブの上流側 (真空チャンバー、試料ホルダー受け、マ

ニピレータ、試料冷却システム、NEXAFS 測定用マルチチャンネルプレート等) は、PF 所有の装置を使用させていただく。なお、BL-13 の装置担当者とはすでに打ち合わせを行い、了解を得ており、2025 年度開始の実験課題として申請予定である。

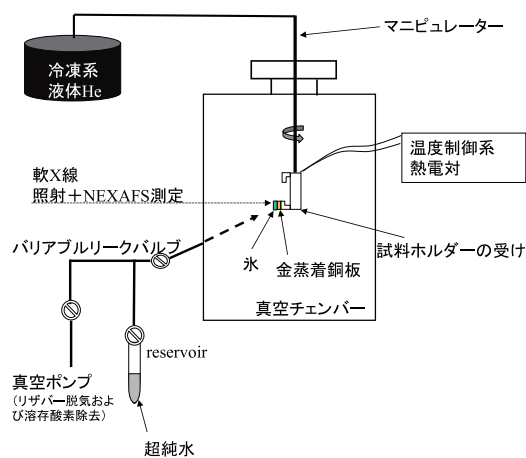


図 1. Experimental apparatus.

さらに、PF では新たなビーム開発が進んでおり、下記のような研究展開が考えられる。

1. BL-11 に建設中の 2 ビーム (4 keV-13 keV および 0.05 keV-1.7 keV) 利用による、照射中のラジカル生成の直接観測
2. OH ラジカルによるハロゲン化物イオン (X⁻) の酸化で生成する X₂ および X₃ の昇温による変化 (+ OH ラジカルとの相対比較)
3. メタノール膜中に生成する CH₃O ラジカルから CH₂OH ラジカルへの昇温による変化の直接観測
4. Hybrid リングが建設されればパルス放射光を利用した、溶液系での時間分解測定が可能

一方で、筆者は 2025 年 3 月末で定年・再雇用職員となるため、科研費含め研究業務の主担をするな、といわれており、中心となって研究を進めていただける研究者を募集中である。PF でのマシンタイムは年に

8 回程度であり，エフォートは 5 %–10 % 程度である．興味をお持ちの方および学生を紹介いただける方は，中川 清子（nakagawa.seiko@iri-tokyo.jp）または横谷 明德（yokoya.akinari@qst.go.jp）までご連絡いただきたい．

- 1) S. Nakagawa, A. Yokoya, M. Ohara, N. Usami, M. Asada, M. Fujiwara, T. Nakamura, K. Ishikawa, *Radiat. Phys. Chem.* 214 (2024) 111304.
- 2) L. Huart, C. Nicolas, J. A. Kaddissy, J.-M. Guigner, A. Touati, M.-F. Politis, P. Mercere, B. Gervais, J.-

P. Renault, M.-A. H. Penhoat, *J. Phys. Chem. A*, 124 (2020) 1896.

- 3) A. Rajpal, L. Huart, C. Nicolas, C. Chevallard, J.-M. Guigner, P. Dasilva, P. Mercere, B. Gervais, M.-A. H. Penhoat, J.-P. Renault, *J. Phys. Chem. B*, 127 (2023) 4277.
- 4) C. Laffon, S. Lacombe, F. Boumel, Ph. Parent, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 204714.

(東京都立産業技術研究センター 中川 清子)

本 会 記 事

第 120 回日本放射線化学会 理事会議事録

日時 令和 6 年 4 月 5 日 (月) 18:00-

場所 オンライン (Zoom)

出席者 青木 昭二 (イー・シー・イー), 浅井 圭介 (東北大院工), 池田 時浩 (理研), 岡 壽崇 (原子力機構), 奥村 康之 (NHV コーポレーション), 勝村 庸介 (原子力システム研究懇話会), 熊谷 純 (名大), 砂川 武義 (福井工大), 関 修平 (京大院工), 高橋 憲司 (金沢大), 田川 精一 (阪大産研), 田口 光正 (量研), 辻 正治 (九大), 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), 真嶋 哲朗 (阪大産研), 室屋 裕佐 (阪大産研), 山下 真一 (東大), 山路 稔 (群馬大院工), 楊 金峰 (阪大産研), 鷲尾 方一 (早大理工学術院), 越水 正典 (静大電子研)

議題

1. 前回 (第 119 回理事会) 議事録 (案) (事務局)
 - 第 119 回理事会の議事録が確認された (事務局).
2. 令和 5 年度役員等名簿 (事務局)
 - 令和 5 年度の新役員等名簿が承認された (事務局). 斎藤恭一氏 (早大理工総研) の退任が承認された (事務局).
3. 令和 5 年度賛助会員名簿 (事務局)
 - 令和 5 年度賛助会員名簿が紹介された (事務局).
4. 予算執行状況 (事務局)
 - 予算執行状況が紹介された (事務局).
5. 入退会者一覧 (事務局)
 - 入退会者一覧が示され, 4 名 (正会員 3, 学生会員 1) の入会, 4 名 (正会員 4) の退会, 3 名 (正会員 1, 学生会員 2) の除名, 正会

員 1 名の物故が報告された (事務局). 正会員 2 名の退会が承認された (事務局).

6. 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).
7. 令和 5 年度学会スケジュール (事務局)
 - 令和 5 年度学会スケジュールが報告された (事務局).
8. 第 66 回放射線化学討論会決算報告
 - 第 66 回放射線化学討論会の決算について報告がなされた (熊谷氏).
9. 第 67 回放射線化学討論会開催予定の報告
 - 第 67 回放射線化学討論会について, 広島大学での開催予定について, 概要が報告された (林氏).
10. 放射線化学賞
 - 放射線化学賞の受賞候補として推薦された 2 件の選考について, 選考委員長から 2 件とも受賞に値する業績であることが報告された (高橋会長). これら 2 件の受賞について承認された.
11. その他
 - 学会誌へのアクセスのパスワードについて, My ページへの記載の可能性についての提議があった. また, そもそもパスワードが必要なのかについての議論があった. さらに, 郵送によるパスワードおよび会費請求の手法や往復はがきを用いた総会出欠連絡, あるいは業務委託の要否など, 運営方法の改革についての多くの提言があった.

以上

本 会 記 事

令和6年度役員等名簿（令和6年10月8日現在）

会長	高橋 憲司（金沢大工）	
副会長	砂川 武義（福井工大） 前川 康成（量研・高崎） 中川 清子（都立産技研） 浅井 圭介（東北大院工）	研究推進担当 応用研究推進担当 サイエンス連合担当 事務局担当
常任理事	奥村 康之（NHV コーポレーション） 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（東京科学大） 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）	駒口 健治（広大院工） 青木 昭二（イー・シー・イー） 泉 佳伸（福井大） 山路 稔（群馬大院理工） 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） 山沖 留美（大阪薬大）
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（阪大工・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）	旗野 嘉彦 南波 秀樹 中川 和道（神戸大）
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（埼玉大院理工） 佐伯 誠一（量研・高崎） 樋川 智洋（原子力機構・東海） 加藤 昌弘（産総研）	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） 青木 祐太郎（福井工大）
企画継承委員会	委員長：越水 正典（静大電子研） 駒口 健治（広大院工） 柴田裕実（神戸大） 中川和道（神戸大）	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 5 年度会計決算報告書（令和 6 年 8 月 31 日現在）

収入の部

（単位：円）

項目	R5 年度予算案	R5 年度決算	内容等
賛助会員（14 社 24 口）	240,000	230,000	R5 年度契約数 24 口（14 社），未納 1 口
個人会員（163 名） 正会員（142 名） 学生会員（6 名）	715,000 16,500	660,000 4,500	正会員 142 名（未納 31 名：累計 367,000 円） 学生会員 6 名（未納 4 名：累計 25,500 円）
雑収入（利息等）	5,000	308,673	著作権料 109,510 円 熊谷先生より第 66 回討論会剰余金返還 199,016 円 受取利息（国際文献分 103 円，事務局分：44 円）
積立基金からの繰り込み	－	－	
前年度繰越金	2,177,123	2,177,123	
合計	3,153,623	3,380,296	

支出の部

項目	R5 年度予算案	R5 年度決算	内容等
通信連絡費	20,000	1,110	レターパック
振込手数料	－	3,995	国際文献社分 165 円，事務局分 3,830 円
事務委託費 年間業務費	700,000	604,957	R5.6-8 月分 71,475 円 R5.9-11 月分 392,660 円 R5.12-R6.2 月分 70,356 円 R6.3-5 月分 70,466 円
会議費	22,110	23,375	Zoom（Standard Pro プラン）1 年契約
放射線化学討論会援助	200,000	200,000	第 66 回放射線化学討論会：200,000 円
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	－	
学会賞	100,000	－	学会賞楯（昇栄産業）3 名分
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	59,400	Dropbox 利用料金（59,400 円）
日本放射線研究連合負担金	50,000	50,000	R4 年度会費：50,000 円
日本化学連合 化学系学協会 連絡会会費	10,000	10,000	R5 年度会費：10,000 円
ホームページ運営費	60,000	7,265	ドメイン利用料金 2,249 円 レンタルサーバー利用料金 5,016 円
予備費	200,000	－	
次年度繰越金	1,882,110	2,420,194	
合計	3,153,623	3,380,296	

本 会 記 事

令和5年度入退会者一覧

入会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	紹介者
正会員	767	佐藤 健	東京大学工学系研究科	
正会員	768	千田 充久	一般財団法人放射線利用振興協会	澤井 友次
正会員	769	小畑 結衣	東京大学工学系研究科, 原子力専攻	山下 真一
正会員	770	北村 剛将	日本原子力研究開発機構	岡 壽崇

退会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	退会日
正会員	146	斎藤 恭一	早稲田大学理工学術院 鷲尾研究室気付	2024/8/31
正会員	218	竹中 康之	北海道教育大学 教育学部函館校	2023/10/30
正会員	460	高柳 敏幸	埼玉大学理学部基礎化学科	2024/8/31
正会員	483	川井 清彦	大阪大学産業科学研究所 真嶋研究室	2023/12/4
正会員	549	山脇 正人	産業技術総合研究所 つくば中央第5事業所 計測標準研究部門	2023/10/10

令和6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118号〈WEB版〉

令和6年10月31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 高橋 憲司