ペンタノール中の溶媒和電子のスペクトルの研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野 a

神戸正雄^{a*}、田牧諒哉^a、楊金峰^{a*}

Investigation of the solvated electron in 1-pentanol

Dept. of Advanced Nanofabrication^a

Masao Gohdo^{a*}, Ryoya Tamaki^a, Jinfeng Yang^{a*}

A pulse radiolysis study on the absorption spectra of the solvated electron and the pre-solvated electron in 1pentanol was conducted to understand the nature of photo-absorption of solvated electron. It is still under discussion whether the photo-absorption assigned to the intramolecular excitation in the solvated electron's molecular orbital or assigned to the electronic transition to the solvent conduction band. The experimental results of the photo-excitation experiments on the solvated electron indicated that the photo-absorption of the solvated electron should be assigned to the electronic transition to the solvent conduction band.

アト秒パルスラジオリシスの適用対象の1つ として、極性溶媒のイオン化で必ず生じる溶媒和 電子、および溶媒和前電子の生成過程が実測でき ることが期待される。そこで本研究では、溶媒和 電子・溶媒和前電子の吸収スペクトルを詳細に検 討し、溶媒和電子・溶媒和前電子の光吸収がどの ような遷移に基づく過程であるかを実験的に明 らかにすることを目的とした。

溶媒和電子やその前駆体である溶媒和前電子 のその存在自体は水をはじめ、各種アルコールや テトラヒドロフラン等の様々な溶媒中でよく知 られている。溶媒和電子の生成条件は単純化する と、電子と反応してアニオンラジカルにならず、 溶媒分子に永久双極子があること、と考えること ができる。報告されている溶媒和電子の吸収スペ クトルにはブロードな吸収帯であることや、スペ クトルの幅と極大吸収波長が大きな温度依存性 を示す、また、吸収スペクトルの形状が横軸をエ ネルギーとしてプロットしたときにガウス分布 とらず、極大に対して非対称な形状を示す等の共 通の特徴を持つことが知られている。一方で、溶 媒和電子の吸収スペクトルの解釈、すなわち、光 吸収がどのような遷移に基づくものかについて は、定説が定まっていない。これは、溶媒和前電 子についても同様である。量子化学計算に代表さ れる理論計算も十分に発展しているが、おそらく は溶媒和電子が比較的弱いクーロン相互作用に より形成された分子種であるためか、理論計算に よるアプローチも報告され続けており、定説とな る報告には至っていないように考えられる。

本研究では溶媒和電子・溶媒和前電子の吸収ス ペクトルを実験的に明らかにするために、パルス 放射線で生成させた溶媒和電子を光励起する実 験を行った。これは、溶媒和前電子が溶媒和電子 の励起状態である、とする1つの解釈を積極的な 実験的証明を試みる実験である。換言すれば、溶 媒和電子の光励起により溶媒和前電子が直ちに 生成するのであれば、その光吸収は溶媒和電子の 分子内遷移によるものと結論することができる。 また、溶媒和電子の生成が、装置関数よりも遅い 特定の時定数をもって立ち上がる様子が観測で きるのであれば、光励起された電子は溶媒のつく る伝導帯への遷移であることを示し、従って、伝 導帯準位から溶媒和前電子、または溶媒和電子の 生成が起こることとなると期待される。これは、 放射線によるイオン化後、熱化過程を経て溶媒和 前電子・溶媒和電子が生成する過程と同じ過程で ある。従って、観測される溶媒和電子の生成時定 数は、パルス放射線照射で観測される溶媒和電子 の生成時定数と一致することが予想される。

本研究では、直鎖アルコールである1-ペンタノ ール中の溶媒和電子を研究対象とした。また、大 阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究 施設に設置されたLバンド電子線ライナックを用 いたナノ秒パルスラジオリシス測定を行い、溶媒 電子・溶媒和前電子の過渡吸収を観測した。用い たパルス電子線は25 MeV、8 ns(FWHM)で、吸収 線量は10mmの水に対して~60 Gy/pulseとした。溶 媒和電子の生成過程や、溶媒和前電子を直接観測 するには、低温とした方が有利であるため、測定 は-60℃で行った。溶媒和電子の励起には、ナノ秒 Nd:YAG レーザーの 第2 高 調 波 (532 nm; 7 ns FWHM)を用いた。

Fig.1に測定された1-ペンタノール中の溶媒和 電子・溶媒和前電子の吸収スペクトルを示す。電 子ビーム照射直後は2つの吸収帯が同時に観測さ れ、Fig.1のとおり、スペクトル分離することがで きた。また、532 nm (2.33 eV)励起では溶媒和電子 のみが励起されることもわかる。Fig.2のように、 800 nm (1.55 eV)では溶媒和前電子の急峻な減衰 と、比較的緩やかな溶媒和電子の減衰が観測され た。図示しないが、より短波長側では溶媒和電子 の立ち上がりが観測でき、これは、長波長側で観 測される溶媒和前電子の減衰に対応することが わかった。Fig.2に示すとおり、溶媒和電子を光励 起すると、溶媒和電子の吸収の減少、すなわちブ リーチが観測されるのみで、溶媒和前電子の生成 は観測できなかった。また、ブリーチはレーザー 光パルス幅の7nsFWHMで起こっており、溶媒和 電子の生成過程は寄与していないことがわかる。



Fig.11-ペンタノール中の溶媒和電子・溶媒 和前電子の吸収スペクトル(-60℃)



Fig.21-ペンタノール中の溶媒和電子の過渡 吸収の時間変化(青線:光励起なし;赤線: 532 nm 励起 電子ビーム照射後約 200 ns で 光励起)

これらの実験結果から、観測された溶媒和前電子 は、溶媒和電子の励起では生成しない、つまり、溶 媒和電子の励起状態ではないことがわかった。また、 溶媒和電子の光吸収は分子内遷移ではなく、伝導 帯への遷移と帰属することが妥当と考えられる。ただ し、観測された溶媒和前電子を捕捉電子(trapped electron)と考えた場合についても検討が必要である。 また、同様のコンセプトの実験を報告した Barbara ら の実験結果と、本研究の実験結果に相違があるため、 これらを矛盾なく説明することも必要である。

最後に、L バンドライナックを用いた実験にあたり、 量子ビーム科学研究施設の古川様、福井様には運転にご協力いただきました。感謝申し上げます。

相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた THz放射に関する研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野 a、レーザー研b

楊 金峰 a**、王有為 b、杨子淏 b、张家铭 b、加藤康作 b、中嶋誠 b

Study on THz radiation generation using relativistic femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication, Sanken, Osaka University^a, Institute of Laser Engineering, Osaka University^b

Jinfeng Yang^{a*}, Youwei Wang^b, Zihao Yang^b, Jiaming Zhang^b, Kosaku Kato^b, Makoto Nakajima^b

Sub-terahertz waves in the $0.1 \sim 0.3$ THz range are expected to be utilized for the communication beyond 5G/6G. This study reported a new approach of sub-THz wave generation using relativistic femtosecond electron pulses. We designed a metallic slit array radiator on a silicon dielectric substrate and succeeded to observe a THz wave with a peak frequency of 0.17 THz and a width of 0.13 THz in FWHM. The obtained THz spectrum is in a good agreement with the theoretical estimation.

1. はじめに

Beyond 5G/6Gでは、1THz以下のサブTHz波を利 用した超高速・大容量通信の実現が期待されてい る。本研究では、新しい通信機器の開発とテスト のために、小型で高強度のサブTHz波を発生可能 とする相対論的フェムト秒電子線を用いた新し いTHz波の発生方法を探索し、それを用いて実証 実験を行った。

2. 実験方法と結果

図1にTHz波の発生と測定装置を示す。THz放射 体には、シリコン誘電体上に製作した金属性Slit arrayを用いた。RF電子銃から発生したフェムト秒 電子線パルスをSlit arrayの表面に通過させると、 電子線パルスから発生した電磁場がSlit arrayと相 互作用し、THz波が放出される。発生したTHz波は 真空窓を通過し、マイケルソン干渉計に入射する。 干渉計に設置した可変ミラーを移動しながらボ ロメーターを用いて時間干渉波形を測定し、フー リエ変換によりTHz波のスペクトルを得た。

図2にエネルギーが3.1MeVのフェムト秒電子線 パルスを、周期長が0.2mm、周期数が40のSlitallay

図1 THz 波の発生と測定装置



図 2 本研究で得た THz 波スペクトル

の表面に通過させたとき、測定したTHz波スペクトルを示す。このとき、ピーク周波数が0.17THz、

^{*} J. Yang, 06-6879-4285, yang@sanken.osaka-u.ac.jp

半値全幅が0.13THzのサブTHz波の発生に成功した。また、シミュレーションの値と一致することから、このSlit arrayによるTHz波放射の理論予測が 正しいことを実証した。

3. 結論

相対論的フェムト秒電子線パルスと金属性Slit arrayの相互作用により新たなコヒーレント放射 によるTHz波の発生方法を開発した。エネルギー が3.1MeVのフェムト秒電子線パルスを用いて、 0.1~0.3 THzのサブテラヘルツ波の発生に成功し た。また、シミュレーションでは、発生したTHz 波の強度が従来のSmith-Purcell法を比べて、数百 倍強くなることが分かった。今後、電子ビームや 放射体の最適化により、このTHz波光源はBeyond 5G/6Gにおける新しい通信機器の開発に貢献でき ると考えている。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金(基盤 研究(A) 22246127(H22~24), 26246026(H26~28), 17H01060(H29-31), 21H04654(R3-6)と萌芽研究 16K13687(H28~29))の支援を受けて行われた。

ポリヒドロキシスチレン系レジストポリマーの ラジカルカチオンのダイナミクス

産研量子ビーム物質科学分野

岡本一将*、室屋 裕佐、古澤孝弘

Dynamics of radical cation of polyhydroxystyrene-type resist polymers

Dept. of beam materials science, SANKEN

Kazumasa Okamoto^{*}, Yusa Muroya, Takahiro Kozawa

The dynamics of radical cations of resist polymers formed by radiation chemical processes is important for the development of new resist materials in extreme ultraviolet (EUV) and electron beam lithography. Using pulse radiolysis methods and quantum chemical calculations, we have studied the cation dynamics of polyhydroxystyrene-type polymers.

EUV リングラフィ技術は、現在最先端の半導体デ バイス製造で用いられており、今後国内における導 入も予定されている。次世代の EUV 技術に対応し た半導体の微細・高精細化のためには、レジスト材 料の新規開発が重要な課題である。その解決のた めに、EUV や電子線露光により誘起されるレジスト のイオン化に伴う放射線化学反応機構や分子ダイ ナミクスの詳細の解明が必要である。そこで本研究 では、電子線パルスラジオリシス法と量子化学計算 を用いて、ポリヒドロキシスチレンの保護率を変えた ポリマーのイオン化で生成するラジカルカチオン種 の知見について明らかにした。

阪大産研量子ビーム科学研究施設 26 MeV L-バンドライナックからの電子線でサンプルを照射し、 Xe フラッシュランプ光を同時に照射することでナノ 秒パルスラジオリシス実験を行った。サンプルには、 Ar 飽和したポリマー[ポリヒドロキシスチレン(PHS)、 ポリ[(*t*-ブトキシカルボニル)(*t*-BOC)オキシ]スチレン (PTBOCS)および *t*-BOC の保護率を変えた PHS]の シクロへキサン溶液を用いた。

図1にパルスラジオリシス法で得られた100%t-BOC 保護された PTBOCS 溶液の過渡吸収スペクトルを

*K. Okamoto, 06-6879-8502, kazu@sanken.osaka-u.ac.jp

示す。波長 1100 nm をピークに持つ吸収バンドは複数のスチレンユニットに正電荷が非局在化した分子 内ダイマーラジカルカチオン種の電荷共鳴(CR)バンドに帰属される。また、可視波長域の吸収は電子 捕捉剤により減衰が早くなったため、アニオン種と考 えられる。ポリマーの t-BOC 保護率が減少すると、 新たにフェノキシラジカルの吸収が観察され、CR バンドの減衰が早くなり、ヒドロキシル基からの脱プロトン反応がラジカルカチオンの寿命に大きく影響する ことが明らかとなった。



図 1. PTBOCS(100 mM unit) /シクロヘキサノン 溶液で、パルスラジオリシスにより得られた過渡吸 収スペクトル(電子線照射後 50~400 ns 後).

相対論的電子ビームによる抗がん剤プロドラッグの活性化研究

大阪大学産業科学研究所 a、理化学研究所 SPring-8b、大阪大学大学院医学系研究科 c

 ○山下泰信 a,b*、室屋裕佐 a,b、水田好雄 a,b、中野和美 a、皆巳和賢 a,c、Alexei Zhidkova、譽田義英 a、 楊 金峰 a、小泉雅彦 a,c、鈴木孝禎 a、細貝知直 a,b

Activation of prodrugs by relativistic electron beam irradiation

SANKEN, Osaka University, Japan^a, RIKEN, Spring-8 center, Japan^b Graduate School of Medicine, Osaka University, Japan^c

Yasuonbu Yamashita^{a,b*}, Yusa Muroya^{a,b}, Yoshio Mizuta^{a,b} Kazumi Nakano^a, Kazumasa Minami^{a,c}, Alexei Zhidkov^a, Yoshihide Honda^b, Jinfeng Yang^a, Masahiko Koizumi^c, Takayoshi Suzuki^a, Tomonao Hosokai^{a,b}

Cancer tissue-selective control of the activity of anticancer drugs can reduce side effects in chemotherapy. Prodrugs can be converted to active drugs by exogenous or endogenous stimuli to control the activity of the drug in the lesion. In this study, we used relativistic electron beams to activate prodrugs and to evaluate their pharmacological effects.

がん化学療法は、放射線療法、手術療法と並ぶ、 がん治療の柱である。しかし、正常組織への毒性 から生じる副作用が課題である。したがって、抗 がん剤の活性をがん組織選択的に制御できれば、 副作用の軽減につながる。抗がん剤をがん組織選 択的に作用させる戦略の一つとしてプロドラッ グ化が挙げられる。プロドラッグは、外因性また は内因性の刺激によって活性な薬物に変換され、 病巣における薬物の活性を制御できる。最近、X線 を用いて、有機化学反応を制御し、抗がん剤プロ ドラッグを活性化する手法が報告されたことか ら、X線は時空間制御可能なプロドラッグ活性化 トリガーとして注目されている¹⁾。ただし、X線は 組織透過性が不十分で、体内深部でのプロドラッ グを活性化するのは困難である。したがって我々 は、体内深部に到達可能な放射線が、X線を補完 する手法として有用と考え、組織透過性の高い、 相対論的電子ビーム (10-200 MeV, ナノ秒電子パ ルス)に着目した。本研究では、高周波型線形電 子加速器およびレーザー駆動型電子加速器²⁾にて 発生させた電子ビームによるプロドラッグの活 性化とその有用性を検証した。

まず、電子ビーム照射における化学反応性を検討



図1.X線と電子ビーム照射の化学反応性

した。先行研究において、X線照射にて、アジド基が アミノ基に還元できることが報告されていた¹⁾。そこで、 電子ビームにて同様の反応が進行するかを検討した (図1)。その結果、電子ビームは、X線よりもアジド還 元反応における化学反応性が高いことがわかった。 続いて、抗がん剤であるドキソルビシンを基に、アジ ド基を有するプロドラッグを合成し、電子ビーム照射 による活性化を検討した(図2)。まず、プロドラッグの リン酸緩衝溶液に電子ビームを照射したところ、ドキ ソルビシンが生成することを確認した。さらに、プロド ラッグを処理した子宮頸がん細胞HeLaおよび異種移 植モデルマウスに対して電子ビームを照射したところ、 細胞増殖および腫瘍増殖を有意に抑制することがわ かった。

Reference

- Geng J., Zhang Y., Gao Q., Neumann K., Dong H., Porter H., Potter M., Ren H., Argyle D., Bradley M., *Nat. Chem.*, **13**, 805-810 (2021).
- Jin Z., Nakamura H., Pathak N., Sakai Y., Zhidkov A., Sueda K., Kodama R., Hosokai T., *Sci. Rep.*, 9, 20045 (2019).

加速器を用いた材料改質と新規機能性材料創製に関する研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野 a、阪大院工ダイキン協働研究所 b

神戸正雄^a、大島明博^{ab}、楊金峰^{a**}、佐藤数行^b、足達健二^b

Material modification using low energy electron beam

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Daikin Industries Joint Research Laboratory^b,

Masao Godo^{a*}, Akihiro Oshima^{ab}, Jinfeng Yang^{a**}, Kazuyuki Sato^b, Kenji Adachi^b

For modification of various polymeric materials, a high dose radiation by using a low energy electron beam accelerator was used at ISIR, Osaka University. Chemical agents A and B, which have different chemical structures and were applied to the surface of the silicon-based inorganic film used in this study, showed different abrasion resistance when irradiated with electron beams. When chemical agent A was applied, the abrasion resistance improved with irradiation of MGy or more. On the other hand, when chemical agent B was applied, a slight improvement in abrasion resistance was observed in the sample irradiated with several tens of Gy, and the abrasion resistance decreased at higher doses. The above suggests that the molecular structure of the agent contributes to the change in the chemical structure within the molecule (modification/crosslinking) and the improvement of adhesion.

熱・触媒プロセスに変わるグリーン/ブループ ロセスとして、電子線(EB)照射によるキュアリン グや各種高分子フィルム/繊維の改質や機能性 付与等の工業プロセスが広く実用化されている。 有機材料に放射線照射を行うと、中間活性種たる ラジカルが誘起され、近傍の分子鎖ラジカルと化 学反応することで架橋/分解反応が起きる。ある いは、誘起されたラジカルにモノマーをグラフト 反応させることにより、機能性を付加できる。

本研究では、岩崎電気製の低エネルギー電子加 速器(EC250/15/180L定格:250kV,10mA)からのEB を用いて、各種有機・無機材料にEB照射を行い、 各種モノマー等をグラフト反応させることによ



Fig.1 Functionalization of polymer materials by low energy and high dose electron beam

る親水あるいは撥水性等の機能付与の検討およ び架橋による素材改質に関する研究を行った。昨 年度に引き続き、シリコン系無機物表面に各種薬 剤を塗布し、塗布膜の架橋ならびに、界面でのグ ラフトによる接着性の改善を検討した。

シリコン系無機物を酸素濃度 100ppm 未満に調整 した窒素雰囲気において EB 照射を 250keV, 3mA, 10m/min, 50kGy/pass の条件で 4MGy まで行った。 照射後、大気中に取り出し、熱処理を行った。

本研究に用いた塗布膜材 A に関しては、MGy 以 上の照射で耐摩耗性が向上した。一方、塗布膜材 B に関しては、数+Gyで照射した試料は、わずかでは あるが耐摩耗性の改善が観察され、それ以上では、 耐摩耗性はていかしてしまった。以上より、薬剤の分 子構造が、分子内の化学構造の変化(改質/架橋) と接着性の改善に寄与することが示唆された。

最後に、本 EB 照射装置は、四国経済産業局から 大阪大学産業科学研究所への無償貸付物品であり、 有機材料への放射線グラフト重合や改質などのため に使用している。この場で関係各位に感謝を申し上 げます。

コバルトからのγ線を用いた新規機能性材料創製に関する研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野 a、阪大工学研究科ダイキン協働研究所 b

神戸正雄^a、大島明博^{ab}、楊金峰^{a**}、佐藤数行^b、足達健二^b

Development of functional materials using y-rays irradiation

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Daikin Industries Joint Research Laboratory^b,

Masao Godo^{a*}, Akihiro Oshima^{ab}, Jinfeng Yang^{a**}, Kazuyuki Sato^b, Kenji Adachi^b

A radiation-induced graft-polymerization was studied for the purpose of improving the formability of the fluorine-based film. The grafting reactions with trapped radicals using various fluorine-based gas monomers (tetrafluoroethylene: TFE, vinylidene fluoride: VDF) were carried out under oxygen-free. In the results of last year's experiment, a sea-island structure was observed after molding when a liquid-phase monomer was grafted onto pellets. However, in this year, it was found that by selecting a gas-phase monomer, the monomer penetrates into the inside of the pellet, enabling uniform molding.

本研究では、フッ素系フィルムの成形性を改善 することを目的として、機能性モノマーのグラフ トの検討を行った。昨年度までは、機能性モノマ ーとして液体のフッ素系モノマーを用いたが、成 形後のSEM観察により、グラフトしたポリマーに よる凝集物が観察されたため、試料内部へのモノ マー拡散性の向上を目的として、本年度は気相の ガスモノマーであるVDFおよびTFEモノマーを用 いた。

SUS製の圧力容器にフッ素系共重合体ペレット を入れ、酸素フリーの窒素微加圧状態でγ線を照 射した後、容器をガスラインに接続しVDFあるい はTFEのモノマーを窒素雰囲気中で充填した。充 填後、各温度で反応させることでグラフトを行っ た。反応後、試料を取り出し、シート状に成形し 各種試験に供した。

Fig.1に成形後のSEM観察写真を示す。未処理 (グラフト処理・照射なし)のペレットをフィルム 化した表面のSEM観察から、針状結晶の様な形態 が観察された。一方、VDFモノマーをグラフトさ せたペレットを成形しフィルム化した試料では、



Fig.1 VDF グラフト後に成形した試料表面 の SEM 写真

未処理の場合に観察された針状結晶形態が見え にくくなっており、グラフトによりモルフォロジ ーの変化が確認できる。TFE/VDFモノマーのどち らのグラフト試料にしても昨年度、液体モノマー のグラフト試料で観察された海島構造は観察で きておらず、成形性が改善したことがわかる。

また、成形後のフィルムの張試験の結果から、 VDFモノマーをグラフト反応させた場合、破断点 応力が増加したことから、グラフトにより強度特 性を改善することができた。

最後に、γ線照射実験にあたり、施設の福井様、 古川様はご協力いただきました。感謝申し上げます。

熱活性化遅延蛍光に基づくポリマードットからの青色ラジオルミネッセンス

産研励起材料化学研究分野 a、産研量子ビーム科学研究施設 b、高等共創研究院 c

浅沼大輝 a、藤乗幸子 b、小阪田泰子 a,c*、藤塚守 a*

Blue-radioluminescence from polymer dots based on thermally activated delayed fluorescence

SANKEN Molecular Excitation Chemistry^a, Research Laboratory for Quantum Beam Science^b, IACS^c

Daiki Asanuma^a, Sachiko Tojo^b, Yasuko Osakada^{a,c*}, Mamoru Fujitsuka^{a*}

We demonstrate that polymer dots doped with thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules clearly exhibit blue radio-luminescence upon hard X-ray and electron beam irradiation, which is a new design for nano-sized scintillators.

熱活性化遅延蛍光 (TADF)分子は、有機発光ダ イオード (OLED)やオプトエレクトロニクスデバイスな どの発光材料の応用で注目されている研究分野であ る。TADF分子は、最低三重項励起状態から最低一 重項励起状態への熱励起による逆項間交差によっ て蛍光を発現する。したがって、TADF分子は、重原 子を使用せずに長いフォトルミネッセンス寿命と高い 量子収率を達成する能力を特徴としている。これによ り、OLED応用に加えて、明るさを活かしたバイオイメ ージングなどの応用も検討され始めている。

最近、TADF分子は固体状態での放射線シンチレ

線シンチレーションおよび放射線検出において重要 な要因となる。しかし、これらのシンチレーション現象 は固体状態でのみ報告されており、イメージングナノ プローブの開発にはナノプローブでのシンチレーショ ンに関するさらなる検討が必要であった。以前、我々 は水溶液中のポリマーナノ粒子 (Pドット)やナノクラス ターなどのナノ材料をイメージングプローブとして使 用した硬X線励起発光について検討した。µsオーダ ーの長寿命のフォトルミネッセンスは効率的なシンチ レーションの重要な要件であると考察したが、そのよ うな発光は金やイリジウムなどの重原子を含むナノ材



Figure 1. (a) Schematic of hard X-ray- and electron beam- excitable P-dots doped with TADF molecules. (b) Chemical structures of PA-TA and MA-TA. (c) PL spectra and photographs of P-dots solutions under room light and 365-nm ultra violet light.

ーションやイメージングにも使用されている。三重項 励起子の長い寿命は、固体状態での効率的な放射 料に限定されていました。そこで、TADF分子を含む ナノプローブがナノ材料中での放射線(硬X線や電 子ビームを含む)のシンチレーターとしても機能する だろうと仮定しました。本研究では、TADF分子をドー プしたPドットを合成し、硬X線および阪大産研 LINACからの電子ビーム励起発光を含む発光特性 を評価した。

青色フォトルミネッセンスを示す TADF 分子である PA-TA および MA-TA をドーピング用分子として選択 した (Fig.1ab)。これらの TADF 分子、ポリ(*n*-ビニルカ ルバゾール) (PVK)および両親媒性 PEG ポリマーを テトラヒドロフランに溶解し、超音波処理下で水に分 散させることで、P-dots を合成した。合成した P-dots の光化学的特性を調べたところ、アルゴン雰囲気下 での発光寿命は、84 μs (PA-TA)、37 μs (MA-TA)で あった。 203 倍と290 倍でした。また、これらの P-dots をフィル ム状に加工し、硬 X 線照射下で青色発光を観察しま した。さらに、阪大産研量子ビーム施設内に設置され た LINAC からの電子ビーム励起による発光も調べた ところ、PA-TA と MA-TA P-dots の発光ピークはそれ ぞれ 456nm と 473nm であった。¹Ir(dfppy)₃ P-dots と の比較も行い、大幅な発光強度の向上と、青色発光 を確認した。²

References

- 1) D. Asamuna: *Nanoscale Adv.* **5** (2023) 3424.
- 2) Z. LIU: Photochem. Photobiol. Sci. Nature 23 (2024) 329.





続いて、これらの硬 X 線および電子線励起での発光 を調べた。合成した PA-TA と MA-TA P-dots におい て、硬 X 線照射による発光強度は、それぞれ水の

核融合炉用超電導磁石絶縁材料の照射効果に関する研究

―製造法による機械的強度の違い―

工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 a

秋山庸子^a*

Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet – Difference in Mechanical Strength by Manufacturing Method –

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering^a

Yoko Akiyama ^a*

Insulating materials used in superconducting magnets for fusion reactors are exposed to radiation at the cryogenic temperature of liquid helium temperature (LHeT). In ITER, an experimental nuclear fusion reactor, uses glass fiber reinforced plastic (GFRP), which is a 3:2 mixture of epoxy resin (EP) and cyanate ester (CE) with excellent radiation resistance, as an insulating material that can maintain mechanical strength and insulation performance under such an environment. However, this composition was determined through strength tests at room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature (LNT). In this study, the interlaminar shear strength (ILSS) of GFRPs manufactured by different methods was measured at RT, LNT, and LHeT before and after γ -ray irradiation. The results suggest that differences in manufacturing methods do not have a significant effect on ILSS, but the molecular structure of the hardener has a significant effect on ILSS.

1. はじめに

核融合炉用超電導磁石に使用される絶縁材料は, 液体へリウム温度(LHeT)の極低温下で放射線に曝 される.そのため,核融合実験炉ITERでは,このよう な環境下でも機械的強度や絶縁性能を維持できる 絶縁材料として,エポキシ樹脂(EP)と耐放射線性に 優れたシアネートエステル(CE)を3:2で混合した樹脂 をマトリックスとして採用している.しかし,この組成比 は実環境である液体へリウム温度ではなく,室温や 液体窒素温度での強度試験を通して決定された値 であり,液体へリウム温度での強度の検証が必要で ある.

これまでの研究で、CE:EPの樹脂組成の異なるガラ ス繊維強化樹脂(GFRP)を作製し、γ線照射・未照 射試料を、室温、液体窒素温度、液体へリウム温度 で層間せん断強度(ILSS)を測定した.その結果、室 温照射後のGFRPのILSSの温度依存性は、CEを含 むものと含まないもので明らかに異なること、CE含有 量によってその温度依存性が変化することが明らかになった.今年度は、GFRPの製造方法がILSSに与える影響を調べるため、ITERで用いられる真空含侵法と、一般のGFRPの製造に広く用いられているプリプレグ法で製造した樹脂の比較を行った.

2. 実験方法

真空含侵法のサンプルについては、EP(ビスフェノ ールA型エポキシ樹脂, JER828、三菱ケミカル株式 会社)とCE(Primaset® LeCy, Lonza)の混合樹脂を、 CEが0,40 wt%となるように調製し、積層したガラスク ロスに真空含浸させ、加熱・硬化させることにより GFRPを作製した.なお、EPのみの樹脂については、 硬化剤としてポリエーテルアミンを使用した.一方、

^{*} Y. Akiyama, 06-6879-7897, yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp

プリプレグ法のサンプルについては,昌立工業㈱と 利昌工業㈱によって作製された試験片を用いた.こ の際,真空含侵法と全く同じ原料では粘性率が低く 成形が難しかったため,成形が難しかったため,EPと CEの各樹脂としては同じものを用いたが,CEとEPの 混合樹脂(CEEP)には硬化促進剤としてオクタン酸 亜鉛,EPのみの樹脂についてはトリメリット酸無水物 を硬化剤として用いた.これらの2つの異なる製造方 法で作製したGFRPを目違い切り欠き試験片に加工 し,⁶⁰Co線源を用いて室温,空気中でγ線を照射し た後,室温,液体窒素温度,液体へリウム温度で ILSS試験を実施した.

3. 結果と考察

まずCEEPの結果をFig.1(a)(b)に示す。真空含侵 法で作製したCEEPについては,照射の有無にかか わらず,ILSSが液体窒素温度で極大値を取る傾向 が確認されていたが,プリプレグ法でも同様の傾向が 確認された.また,10 MGyで極低温におけるILSSの 増加が見られる傾向も一致していた.

一方,真空含侵法で作製したEPと硬化剤のみの 樹脂について,実験結果をFig.2(a)(b)に示す.真空 含侵法で作製したサンプルは,照射前はILSSが液 体窒素温度で極大値を取り,照射後は液体へリウム 温度で最大値を取ることが確認されていたが,プリプ レグ法で作製したサンプルは,照射の有無にかかわ らず,ILSSが液体窒素温度で極大値を取るという, CEEPに近い傾向を示した.これは,主剤の化学構造 のみならず,硬化剤の化学構造が直鎖状であるか, あるいは芳香環等の環状構造を持つものであるかと いうことも,照射によるILSSの温度依存性に影響する 可能性を示している.

4. まとめ

照射前後のCEEPのILSSの温度依存性の傾向は, 製造法に依存せず再現性が確認された.一方でエ ポキシ樹脂のみの場合は,主剤の構造のみならず, 硬化剤の構造が照射前後のILSSの温度依存性に大 きな影響を与えることが示唆された.



真空含侵法, (b)プリプレグ法



 Fig.2 EP と硬化剤のみの樹脂のガンマ線照射

 前後の ILSS, (a)真空含侵法, (b)プリプレグ法

L バンドライナックを用いた超高線量率電子線照射の殺細胞効果

大阪大学大学院医学系研究科 保健学専攻 a、重粒子線治療学寄附講座 b 、産業科学研究所c

皆巳 和賢 a*、八木 雅史 b、清水 伸一 b、水田 好雄^c、山下 泰信^c、中野 和美^c、室屋 裕佐^c、 誉田 義英^c、細貝 知直^c

Cell-killing effect of ultra-high dose rate electron irradiation using L-band linac.

Osaka university graduate school of medicine division health sciences ^a, Dept. of heavy particle therapy^b, SANKEN^c

Kazumasa Minami^{a*}, Masashi Yagi^b, Shinichi Shimizu^b, Yoshio Mizuta^c, Yasunobu Yamashita^c, Kazumi Nakano^c, Yusa Muroya^c, Yooshihide Honda^c, Tomonao Hosokai^c

The behavior of cells irradiated at ultra-high dose rates has attracted much attention. In particular, the phenomenon called "sparing effect," in which the cytotoxic effect of radiation on cells is attenuated, has the potential to be a new radiotherapeutic strategy due to the difference in the response of cancer and normal cells to radiation. However, the sparing effect itself is not easily observed in cell experiments, and the mechanism of the phenomenon is often unclear. We have established the world's first ultra-high dose rate irradiation system for three different types of radiation (electron, proton, and carbon beam). We have already succeeded in observing the sparing effect with carbon and proton beams. In this project, we started experiments to compare the cellular response after ultra-high dose rate irradiation with that after electron beam irradiation. The achievement of this study was the establishment of a cell experiment system with an ultra-high dose rate with electron beams, and the drawing of a cell survival curves.

非常に高い線量率で照射された細胞の挙動が注 目されている。特にsparing effectと呼ばれる、細胞に おける放射線の殺細胞効果が減弱する現象は、が ん細胞と正常細胞の放射線に対する応答の違いに より、新たな放射線治療戦略となり得る可能性を秘め ている。しかしながら、sparing effect自体の観察が細 胞実験で容易でなく、現象メカニズムも不明なことが 多い為、研究が進まない側面もある。我々は、世界 で初めて同一照射系を用いた超高線量率照射シス テムを異なる3線質(電子線、陽子線、炭素線)それ ぞれで確立した。既に、炭素線と陽子線ではsparing effectを観察することに成功した。本課題では、これま で得られた超高線量率照射後の細胞応答を電子線 照射と比較検討することを目的として実験を開始した。

本実験の細胞は、HSGc-C5(ヒト唾液腺がん細胞株)、Nuli-1(ヒト細気管支上皮細胞株)、HDF(ヒト皮 膚線維芽細胞株)の3種に対して、25MV電子線を超 高線量率(>10⁸ Gy/s)で照射した。照射線量は、1,2, 4, 8, 10, 14 Gyとし、照射後colony formation assayに て細胞生残率を評価した。その結果は、図1の通りに なる。



本研究課題では、これから通常線量率で照射され た細胞の生残率曲線と本結果を比較することで、超 高線量率電子線照射の効果を検証していく。

L バンドライナックを用いた FLASH 効果探索のための超高線量率電子線照射場の構築

大阪大学大学院医学系研究科重粒子線治療学^a、大阪大学産業科学研究所^b、大阪大学大学院医学系研究科保健学専攻^c、大阪大学大学院医学系研究科放射線治療学^d

八木雅史 a**、水田好雄 b、 誉田義英 b、 室屋裕佐 b、 皆巳和賢 c、 細貝知直 c、 清水伸一 a、 小川和彦 d

Ultra-high dose-rate electron irradiation field for searching FLASH effect using L-band linac

Dept. of Carbon Ion Radiotherapy, Osaka University Graduate School of Medicine ^a, Sanken, Osaka University ^b, Division of Health Sciences, Osaka University Graduate School of Medicine ^c, Dept. of Radiation Oncology, Osaka University Graduate School of Medicine ^d

Masashi Yagi^{a*}, Mizuta Yoshio^b, Yoshihide Honda^b, Yusa Muroya^b, Kazumasa Minami^c, Tomonao Hosokai^b, Shinichi Shimizu^a, Kazuhiko Ogawa^d

The FLASH effect has been attracting attention in recent years. However, the mechanism of the FLASH effect is currently unknown. In Japan, there are few facilities that can perform ultra-high dose rate irradiation experiments, and various experiments to elucidate the FLASH effect have not yet been performed. The purpose of this study is to construct an irradiation system for biological experiments using L-band linac in order to investigate the effect of beam structure on the FLASH effect. We found that the physical characteristics of the constructed irradiation system could be used for biological experiments.

放射線治療は手術、薬物療法と並ぶがんの3大治 療法の1つである。がんに放射線をあてて治療し、臓 器の機能と形態の温存を可能とする。X線、電子線、 陽子線、重粒子線などが使用される。放射線の電離 作用により細胞内のDNAを切断してがん細胞に損傷 を与える。

近年FLASH効果が注目されている(1)。FLASH効 果とはFLASH効果はある閾線量率及び投与線量以 上にて生じる抗腫瘍効果を維持し、正常組織への損 傷を減らす効果をいう。複数の線質及び生物で FLASH効果が確認されており、FLASH効果により投 与線量の増加や副作用の低減が見込まれている。 放射線治療はがんと正常臓器の放射線に対する損 傷の差を利用しているため、FLASH効果の利用によ る放射線治療の治療効果の向上が期待されている。

現時点でFLASH効果の機序は分かっていない。 本邦では超高線量率照射実験が可能な装置がほと んどなく(2)、FLASH効果解明のための様々な実験 ができていないのが実情である。本研究ではFLASH 効果におけるビーム構造の影響を調べるために、L バンドライナックを用いた生物実験用照射システムを 構築することを目的とした。

本研究は①電子線ビームサイズの測定、②平坦分 布を得るためのモンテカルロシミュレーション、③生 物実験用照射系での線量測定(図1)の3ステップで 行った。電子線ビームサイズの測定にはGafChromic Film (EBT3)を使用し、EPSON GTX830でスキャンし たフィルムをImageJを用いて解析した。モンテカルロ シミュレーションにはPHITSを使用した。絶対線量の 測定にはKSCN水溶液を用いたパルスラジオリシス 計測系を使用した。

フィルムで得られた画像に対してガウス分布でフィ ッティングを行い、電子線ビームサイズを半値幅16 mmとしてモンテカルロシミュレーションの入力値とし た(図2a)。モンテカルロシミュレーションにより照射野 領域±8 mmは平坦度±3%以内と推定された(図2b)。

^{*} M. Yagi, 06-6879-3482, m.yagi@radonc.med.osaka-u.ac.jp

細胞照射位置での線量プロファイルを示す(図2c)。 ビームの平坦度は細胞照射領域内で±12.5%程度と なった。

1パルスあたりの線量率がFLASH効果に関与して いる可能性が考えられている。本研究で使用した超 高線量率電子線の1パルスあたりの線量率は6.20× 10⁸ Gy/sであり、これは他の研究で使用されている電 子線照射システムと比べても類をみない高さの線量 率である。10⁶ Gy/sを超えたあたりからFLASH効果の 観測が報告されているため、構築した照射系を利用 した生物実験の結果が待たれる。

またFLASH効果を起こすには大線量(10 Gy以上) が必要とされおり、大線量を短時間で照射できるどう かも重要となっている。構築した照射系では3.95 Gy を超えると複数パルスを用いた照射が必要となる。繰 り返し周波数が3 Hzであるため総照射時間が長くな る。1パルスあたりの線量率の高さか大線量を短時間 に照射するかのどちらがFLASH効果に関係している かが、構築した照射系から判明する可能性がある。

構築した生物実験用電子線照射システムを用いて 生物実験を実施した。結果は同報告書に掲載されて いる(阪大・皆巳ら)ため、そちらを参照されたい。今 後Sバンドライナックにおいても生物実験用照射シス テムを構築し、ビームのパルス幅の違いがFLASH効 果に及ぼす影響を評価する予定である。



図1 測定系。フィルム③の位置が細胞照射位置。



図2 a) 電子線ビームサイズ。b) モンテカルロシミュ レーションによる照射野領域の推定。c) 細胞照射位 置での線量プロファイル。

Reference

V. Favaudon: *Sci. Transl. Med.* 6 (2014) 245ra93.
 M. Yagi: *Anticancer Res.* 43 (2023) 581.

COMET Phase-I 用の Slow Control System で用いるバッファの放射性耐性評価

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻青木研究室^a

蔭山裕士 a**、吉田学立 a、上野一樹 a

Evaluation of the radiation hardness of a buffer module for the Slow-Control system in COMET Phase-I

Graduate School of Science, Dept. of Physics^a

Yuto Kageyama^{a*}, Hisataka Yoshida^a, Kazuki Ueno^a

COMET Phase-I is an elementary particle physics experiment designed to search for the very rare decay process, μ -e conversion, which is strongly suppressed in the Standard Model. The preparation of the detector and electronics for COMET Phase-I is currently ongoing. To operate all instruments, including the detector and electronics, stably, the Slow-Control System (SCS), which monitors environmental information such as atmospheric pressure, is very important. Some sensors for the SCS are located several tens of meters away from the detector to avoid radiation damage. A buffer that raises the sensor signal voltage, which decreases with the distance, is being considered, and its gamma-ray tolerance was evaluated.

素粒子物理における物理現象は標準模型によっ て概ね矛盾なく説明が可能であるが、一方でまだよく わかっていない現象も多く、新しい物理法則が存在 すると考えられている。そうした謎に迫る実験の1つと して我々はCOMET Phase-I実験を推進している。こ の実験は、素粒子ミューオンが非常に稀に電子に化 けるような反応(µ-e転換過程)を探索するものであり、 非常に稀であるが故、世界最大級強度のミューオン を利用する。現在、この実験の準備を進めているとこ ろであり、検出器や信号処理のための電子回路基板 の開発、評価、実機建設等を行っている。こうした装 置を実験期間中安定に動作させるためには、気圧や 温度等の環境情報を常に監視する必要があり、その ようなシステム(Slow-Control System(SCS))の構築も 並行して進めている。しかし上記の通り最大級強度 のビームを用いるため、検出器周りで発生するガンマ 線等の放射線量は非常に高くなることが予想されて おり、SCS用センサーは放射線耐性が必須であり、さ らにセンサーのデータ取得、処理用PC等は放射線 の影響が少なくなるよう数10mセンサーから離したと ころに設置する必要がある。一方、このように距離を 離すと、センサー信号は減衰してしまうという問題が 生じる。そこで、我々は信号用バッファモジュールを センサー付近に設置し、この問題の解決を図ってい る。当然ながら、このバッファモジュールも放射線耐 性を有する必要があるため、本研究ではその耐性の 評価を行った。既に耐性を評価済である温度・湿度・ 気圧センサー(Bosch BME280)と選定したバッファ (Texas Instruments P82B715)を接続し、外部PCから アクセスすることでデータ取得を行った。図1のように、 1 kGyの照射に達しても問題なくデータを取得するこ とができた。今後はこのバッファを用いた実機SCSモ ジュールの開発を進める予定である。



図1 照射結果。センサーデータ(温度:青、気 圧:黒、湿度:赤)がガンマ線量(桃)と関係なく取 得できていることがわかる。

^{*} Y. Kageyama, 06-6850-6739, y-kageyama@epp.phys.sci.osaka-u.ac.jp

高強度赤外光照射による物質創成と新規物性発現

永井正也 a, 誉田義英 b,

a大阪大学基礎工学研究科, b, °大阪大学産業科学研究所

我々はイットリア部分安定化ジルコニアに4 THz のフォノンに共鳴した THz 光を照射することで、 単斜晶へのマルテンサイト変態を起こすことを初めて明確にした。また Si 基板上に作成した VO2薄 膜においては、金属絶縁体相転移温度近傍でメタマテリアル的にふるまい、電場増強に由来する信号 を観測した。

【研究目的】

電子メタデバイスは、電磁波のサブ波長操作を利用しており、これにより従来の材料では不可能だっ た機能を示すことができる。例えば、ダイオードやトランジスタの高出力高速動作化に貢献すること が期待される。現在までさまざまな手法でメタ構造が作製されているが、簡便な手法として材料の自 己組織化的な挙動用いればいいのではないかと考えた。そのため、金属-絶縁体相転移(MIT)を示す 強相関電子系材料である VO2に注目した。VO2では、熱や光、電場などの僅かな外部刺激によって金 属絶縁体転移が起こる。この臨界温度近傍では、絶縁体相と金属相との相分離が起こり、自己組織化 された金属構造が形成される。したがって VO2金属相を不均一にナノスケールで空間分布させること で、Si デバイスに組み込むことができる。本研究では高強度 THz パルス光を照射することで Si のア バランシェ効果と VO2金属ナノ不均一構造のギャップアンテナ構造が相互作用し、非線形な電場増強 が生じることを検証する。

【実施内容】

Si 基板(n-type, P doped、抵抗値: 1-10 Ω·cm)上に VO2 薄膜を作製し、大阪大学産業科学研究所量 子ビーム科学研究施設 L バンド電子ライナックをベースにした THz-FEL を用い、高強度 THz 波 に照射による非線形応答性を系統的に評価した。THz 照射後に現れる電流変化を伝導度の増加とし て検出した。この信号は温度とともに徐々に大きくなり、50~60°C での VO2の相転移付近で信号強 度が最大となる。これは相転移温度近傍で生じた VO2 金属相の不均一空間分布に起因すると考えら れる。

【代表的な研究成果】

M. Nagai, Y. Higashitani, M. Ashida, K. Kusakabe, H. Niioka, A. N. Hattori, H. Tanaka, G. Isoyama, and N. Ozaki, Terahertz-induced martensitic transformation in partially stabilized zirconia, Communications Physics, 6 88 (2023).

テラヘルツ FEL をもちいた非線形光学応答の研究

中嶋誠 a, 王 有為 a, 加藤康作 a, 誉田義英 b, 磯山悟朗 b

a大阪大学レーザー科学研究所,b大阪大学産業科学研究所

テラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)照射による非線形光学応答の探索を行い、本研究では、半導体をはじめとする固体試料において、テラヘルツ自由電子レーザーを照射することによって生じるアブレーションや微細周期構造生成の観測に成功した。テラヘルツ波を螺旋位相差版によりボルテックスビームに変換し、そのパルスによってアブレーションを生じさせることで渦巻き状の構造が得られることが分かった。

【研究目的】

これまでに我々はテラヘルツ自由電子レーザー励起によって、光記録材料に用いられる GST 試料に 照射することによって、テラヘルツ波によるアブレーションが生じることを世界に先駆けて報告した。 その際に、偏光方向に依存した微細周期表面構造(LIPSS)が生じることも報告しており、従来のガ ウシアンパルスによるものから、ボルテックスビームに変換することによって、LIPSS が現れる様子 がどのように変化するかを調べた。

【実施内容】

テラヘルツ自由電子レーザーの出射口に、螺旋位相差版を設置することにより、ボルテックスビーム に変換した。ビームパターンの確認により中心部に特異点が見えており、ボルテックスビームに変換 されていることが確認された。GST 試料に照射することにより、アブレーションが生じることも確認 した。ボルテックスビームによって誘起されるトルクによって、アブレーションのパターンが螺旋状 に変化することが確認された。ボルテックスビームの螺旋の向きを逆向きにすることにより、パター ンも逆向きになることが確認された。世界的にみても、テラヘルツ自由電子レーザーにて、ボルテッ クスビームに変換し、アブレーション実験を実施した初めての成果となる。

【代表的な研究成果】

(優秀発表賞を受賞) 2023 年度レーザー学会 関西支部、中国・四国支部連合 若手学術交流研究会,"テラヘルツ自由電子レーザー誘起による 2 タイプ表面微細周期構造の生成",王有為,楊 子淏,加藤康作, Verdad C. Agulto, 牧野孝太郎, 磯山悟朗, 中嶋誠.

シンチレーションの前駆励起状態のパルスラジオリシスによる観測

越水正典^a, 室屋裕佐^b

a静岡大学電子工学研究所, b大阪大学産業科学研究所

液体シンチレータにおけるエネルギー移動過程において、電荷再結合は溶媒のみで生じ、溶質となる 蛍光体分子への逐次電荷移動による再結合は生じないとするのが定説である。本研究では、アニオン やカチオン補足剤を添加した液体シンチレータにおいて、溶質分子のカチオンラジカルに帰属される 過渡吸収帯を発見し、電荷移動過程も同様に生じることを明らかにした。

【研究目的】

シンチレータにおける低いシンチレーション収率は、多くの場合、ホスト(溶媒)から発光中心(蛍 光分子)への低いエネルギー移動効率に起因する。有機溶媒に対して DPO や POPOP などの第一・ 第二溶質を添加した一般的な液体シンチレータにおいて、シンチレーション収率を限定するのは第一 溶質へのエネルギー移動効率である。従来、このエネルギー移動過程は、トルエンの電離・再結合後 の共鳴エネルギー移動だとされてきた。一方で、ポリスチレンをベースとしたプラスチックシンチレ ータにおいては、ホストポリマーから第一溶質へのエネルギー移動過程として、逐次電荷移動の寄与 を指摘する研究報告も存在する。そこで、電子構造の類似した液体シンチレータにおいても同様の過 程が生じているのか、カチオン捕捉剤としてトリエチルアミン(TEA)を添加した液体シンチレータ

について、パルスラジオリシスにより中間化学種 の分析を行った。

【実施内容】

DPOのシクロヘキサン溶液を試料とし、TEAの 添加の有無での過渡吸収スペクトルを測定した。 測定には、大阪大学産業科学研究所の測定系を用 いた。時間分解過渡吸収スペクトルを図1に示す。 700 nm 付近の吸収帯が TEA 無添加の試料で観測 されたが、TEA 添加試料ではこの吸収帯は観測さ れなかった。このことから、この吸収帯は DPO の カチオンラジカルに帰属され、DPO への電荷移動 過程が存在することが明らかとなった。

【代表的な研究成果】

越水正典,室屋裕佐、「パルスラジオリシスによ る液体シンチレータにおける電荷移動過程の解 析」、第66回放射線化学討論会、2023年9月28 ~29日、名古屋大学東山キャンパス、名古屋



図1 TEA 無添加および添加した DPO のシク ロヘキサン溶液の時間分解過渡吸収スペクトル

パルスラジオリシス法を用いた非均質反応場等での過渡現象に関する研究 ~水の分解ラジカルの反応の塩効果の解明と評価~

永石隆二^a,桑野涼^a,伊藤辰也^a,神戸正雄^b,楊金峰^b

a日本原子力研究開発機構 廃炉環境国際共同研究センター, b大阪大学 産業科学研究所

福島第 1 原発事故では冷却水に使われた海水中のハロゲン化物が水の放射線分解に影響を及ぼすため、汚染水中の生成物や溶存種の挙動を従来の均一反応計算で解析することは極めて困難である。従って、分解生成物の収量(G値)や放射線誘起反応の塩濃度依存性(塩効果)の評価・解明が急務である。そこで本研究では、電子線パルスによる照射(パルスラジオリシス法)を行い、近年照射容器等に使われている耐放射線性樹脂(Kapton, PEEK)が水の放射線分解に及ぼす影響を調べた。

【研究目的】

福島第1原発事故では冷却水に「海水」が使われ、その塩分が放射線分解による水素発生や腐食に 重大な影響を及ぼすため、分解生成物(ラジカル・分子)の収量や反応の塩濃度依存性(塩効果)を 解明し、科学的に合理性を有した解析・評価を実現することが急務である。その一環として本課題で は、放射線誘起の反応速度の塩濃度(イオン強度)補正を実現するために、線形加速器(LINAC)の 電子線を用いたパルスラジオリシス法による過渡反応データ取得を行っているが、今年度は、近年照 射容器等に使われている耐放射線性樹脂(Kapton, PEEK)が水の放射線分解に及ぼす影響を調べた。

【実施内容】

これまで,海水に異なる濃度で溶存する2つのハロゲン化物イオン(X:Cl,Br)が水の分解生成物の水酸化ラジカル(·OH)と2段階で反応することを実証し,海水中の水の分解収量等を評価した。 一方,Co-60 ガンマ線等によって定常照射後の生成物分析で分子生成物の塩効果を評価してきたが, 照射容器の一部/全部にKaptonやPEEKの耐放射線性樹脂を用いると,水溶液試料に接する樹脂 が·OHと相互作用する可能性が見出された。近年これらの樹脂が照射容器等として,水等の液体試料 に接触して使われることがあるため,これを明らかにすることは実験化学的に極めて重要である。

パルスラジオリシス法で上記相互作用について調べた結果として、水溶液を入れる空間と樹脂フィ

ルムを交互に積み重ねた試料の過渡吸収を観測した 例を図1に示す。空間に水があると,水和電子(eaq⁻) の吸収が観測されたが,それを除いて,水の有無によ らず,図1の樹脂の活性状態と考えられる吸収が観測 された。この活性状態は二つあり,上記の樹脂と·OH の相互作用が図中の水色の範囲と推定されることか ら,この相互作用の際の樹脂は,非照射下と異なり, 放射線照射下特有の状態であることが分かった。

【代表的な研究成果】

耐放射線性樹脂の水の放射線分解に及ぼす影響





溶液中の放射線誘起化学反応に対する磁場効果

若狭雅信 a, 楊金峰 b, 神戸正雄 b a埼玉大学理工学研究科, b產業科学研究所

溶液に対し放射線照射照射するとイオン化が起こり、過剰電子とラジカルカチオンが生じる。これら はそれぞれラジカルである。このジェミネートペアの反応ダイナミクスに対する外部磁場による変化、 つまり、磁場効果を測定することで、これまであまり検討がされてこなかったイオン化におけるラジ カル対のスピン相関に関する基礎研究を行った。

【研究目的】

放射線誘起化学反応ではイオン化に始まる化学反応が特徴的で顕著な化学反応である。比較的誘電 率の小さな溶液中では、イオン化で生じたカチオンラジカルと過剰電子のペア、すなわちジェミネー トペアの再結合により相当量のイオンラジカルが消失する。ここで、このジェミネートイオン再結合 反応の生成物、特に励起状態の生成が顕著となるがイオン対のスピン相関がどの程度保たれているか、 という情報は十分に明らかとなっていない。放射線化学初期過程の解明には、ラジカル対のスピン相 関時間や、再結合過程におけるスピン状態の理解が重要である。そこで、外部磁場の印加により、こ のジェミネートイオン再結合過程に摂動を与え、中間体のダイナミクスや量、あるいは、生成物の量 に対する磁場効果 (MFEs) を観測し、放射線化学初期過程におけるスピンダイナミクスを解明する。

【実施内容】

無極性溶媒の飽和炭化水素である mドデカン、デカリン (*cis trans* 混合物)、スクワランについて それぞれ磁場を印加し、または、無磁場においてナノ秒パルスラジオリシス測定を行った。それぞれ の溶媒中で生じる、励起状態、ラジカルカチオン、および、過剰電子を観測し、MFE の大きさを相 対収量 (R(B)) として評価した。ここで、B テスラ (T)の磁場下においては、R(B) = R(BT) / R(0T)である。また、パルスラジオリシス測定は吸光度(*Abs.*)が得られるため、評価対象の過渡種が観測 できる波長を選択することで、R(B) = Abs.(BT) / Abs. (0T)とできる。

【代表的な研究成果】

特になし。

ガンマ線エネルギーの化学エネルギーへの変換 ~金属共存下における二酸化炭素・水の分解反応促進~

大塚哲平 a, 藤乗幸子 b, 臼井利明 a

a近畿大学理工学部・エネルギー物質学科,b大阪大学産業科学研究所

炭酸水に Ni 棒を共存させた状態でγ線を照射することで、炭酸水の放射線分解による CH4 の生成促進 を確認した。

【研究目的】

放射性廃棄物体から発生する放射線エネルギーを化学エネルギーに変換し、生成物質を利活用できれば、 放射性廃棄物の社会受容性向上に貢献できるのではないかと考えられる。本研究では、水(H₂O)に高圧で CO₂を溶解させた炭酸水にγ線を照射することによる、H₂O と CO₂の放射線分解と再結合に伴う CH₄生成 (メタネーション)を実証することを目的とした。ただ、γ線は透過力が大きいため、炭酸水との相互作 用は起こりにくい。そこで、γ線と金属の相互作用で生じた低エネルギー二次電子[1]や触媒効果が炭酸水 の放射線分解に伴う CH₄生成挙動に及ぼす影響を調べた。

【実施内容】

図1に γ 線照射の概念図を示す。ステンレス容器(内径 32 mm×150 mm)に石英ガラス製試験管(内径 28 mm×135 mm)を挿入し、Ni棒(ϕ 1 mm×50 mm)を密に配置した。水を50 mL 注水し、脱気処理を5分間行った後、CO₂を 0.6 MPa で 30 分間加圧し炭酸水を作製した。また比較として、Ni 棒を配置せずに、炭酸水

(80 mL)のみの試験体も作製した。

阪大産研量子ビーム科学研究施設にて ${}^{60}Co$ 線源 (64.55 TBq) を 用いて、照射距離 10 cm、照射時間 6 時間として γ 線照射 実験を行った。照射線量は 11.8 kGy となった。

照射後、容器内のガス成分をガスクロマトグラフィによ り定量した。

図2にNi棒を共存させた炭酸水にγ線照射した後のガス成分のクロマトグラムを示す。COおよびCH4のピークが新たに確認された。これらは、炭酸水中のCO2の放射線分解と、H2OとCO2の放射線分解に伴う化学反応により生じたものと考えられる。炭酸水のみにγ線照射した場合に比べると、Ni棒を共存させた炭酸水の単位体積あたりのCH4生成量は7%増加した。

【代表的な研究成果】

日本原子力学会 2023 年秋の大会, 1B02, 名古屋大学, 2023 年 9 月 6 日 日本原子力学会 2024 年春の年会, 3E05, 近畿大学, 2024 年 3 月 28 日







図2 γ線照射後のガス成分のピーク

電子スピン共鳴(ESR)法による y 線照射効果の研究

谷篤史^a,藤乗幸子^b,磯谷舟佑^a,梶田侑弥^c

a神戸大学人間発達環境学研究科,b產業科学研究所,c京都大学理学研究科

ケイ酸をホスト分子とするかご構造にゲスト分子としてイソプロピルアミンを包接したシリカクラ スレートを合成し、それに 77 K でγ線を照射し、電子スピン共鳴(ESR)法を用いて測定したとこ ろ、主に水素原子と(CH₃)₂C·(NH₂)ラジカルが観測された.230 K 付近で温度を保持して観測したと ころ、水素原子の減少量と(CH₃)₂C·(NH₂) ラジカルの増加量が同程度であったため、イソプロピルア ミンシリカクラスレート内で水素原子がイソプロピルアミンから水素を引き抜く反応が示唆された.

【研究目的】

千葉石とは、ケイ酸(SiO₂)をホスト分子とするかご構造に炭化水素などのガス分子をゲスト分子 として包接した化合物であるシリカクラスレートの一種である.千葉石内の有機ラジカルを用いて、 千葉石の ESR 年代測定が可能かについて検討を行ったところ、有機ラジカル種とゲスト分子の間で 水素引抜反応が起こることが示唆された. ESR 年代測定に必要な総被曝線量の評価には千葉石構造 におけるラジカル種の挙動を調べる必要があり、そのためにはゲスト分子の組成を制御したシリカク ラスレートが必要となる.

本研究では、イソプロピルアミンを包接した千葉石と同様の結晶構造を持つシリカクラスレートを 合成し、y線照射をすることによりラジカルを生成し、シリカクラスレート内での温度変化によるラ ジカル種の挙動を調べた.

【実施内容】

オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) と水を混合し,加 水分解させてオルトケイ酸溶液を作製した.これにイソプ ロピルアミン水溶液を混ぜ,テフロン内筒耐圧容器に入れ て 180 °C で約 1.5 か月静置した.合成された試料を 77 K でγ線照射し,120 K と 360 K で ESR 測定をしたところ, 主に水素原子と(CH₃)₂C·(NH₂)ラジカルが観察された.

さらに、水素原子に対して 225-240 K で等温アニーリン グ実験を行ったところ、水素原子は一次反応での減少を示 し(図 1)、その活性化エネルギーは 65 ± 4 kJ/mol であっ た.また、アニーリング実験における水素原子の減少量と (CH₃)₂C·(NH₂) ラジカルの増加量が同程度であったため、

シリカクラスレート内で水素原子がイソプロピルアミンか



図1 225-240 K での等温アニーリ ング実験における水素原子量の変化

ら水素原子を引き抜き,水素分子と(CH₃)₂C·(NH₂)ラジカルが生成している可能性が示唆された.

【代表的な研究成果】

Tamai, N., Isogai, S., Yokoyama, Y., Tani, A. (2024) Hydrogen atom in y-irradiated synthetic isopropylamine silica clathrate. *Radiat. Phys. Chem.* in press.

テラヘルツ自由電子レーザーを用いた短パルスレーザー励起半導体 表面キャリアダイナミクスの研究

川瀬啓悟^a, 誉田義英^b

a量子科学技術研究開発機構量子技術基盤研究部門,b大阪大学産業科学研究所

テラヘルツ自由電子レーザーとフェムト秒レーザーとを組み合わせることで、光励起半導体キャリアダイナミクスをマイクロ秒オーダーにわたって計測する。フェムト秒レーザーで半導体ウェハ上に高密度キャリアを励起し、テラヘルツ自由電子レーザーのパルス列によりそのダイナミクスをプローブする。本研究課題においては特に、不純物を含まない GaAs と Si, Ge の三種類の半導体試料に対して、光励起高密度キャリアによるテラヘルツパルスの反射応答とその時間発展を計測した。

【研究目的】

不純物を含まない半導体の多くは中赤外からテラヘルツ領域の電磁波に対して、よい透過特性を示 す。一方、それらの半導体は、可視から近赤外領域の光でバンドギャップを超えることが可能で、高 強度パルスを照射することにより、テラヘルツ領域の電磁波に対する高反射特性を付与できる。そこ で本研究では、テラヘルツ自由電子レーザー(THzFEL)とフェムト秒レーザーとを組み合わせることによる光 励起半導体キャリアダイナミクスのマイクロ秒オーダーにわたる計測研究を目的としている。

【実施内容】

大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設のLバンド電子線形加速器による高強度の THzFEL とフェムト秒チタンサファイアレーザーを用いて、不純物を含まない GaAs ウェハ(厚さ 0.5 mm)による THz パルス列からの単一パルスの取り出しの研究を実施し、高エネルギー単一 THz パルスの取り出しを確認した。

また、Ge、Si ウェハ(ともに厚さ 0.5 mm)と合わせて、半導体表面に光励起した高密度キャリア の時間発展を THz パルスの反射と透過特性を計測することによる、キャリアダイナミクスの研究を 実施した。直接遷移型半導体である GaAs は間接遷移型半導体である Ge、Si と比べて 1 桁以上速 い励起キャリアの緩和時間を示している。その詳細を調査・研究することが今後の課題である。

【代表的な研究成果】

本研究は、Keigo Kawase and Goro Isoyama, "High-intensity single-pulse extraction using a laser-activated GaAs reflective switch for a terahertz free-electron laser", Nucl. Instrum. And Meth. in Phys. Res. A 1056, 168618 (2023)として学術雑誌上に発表されている。

坂田洞察 a, 大和田明歩 a, 室屋裕佐 b, 沼川愉里加 a, 酒井剛 a, 中尾純 a 山口光 a, 水田好雄 b, 細貝知直 b, 西尾禎治 a a大阪大学医学系研究科, b大阪大学産業科学研究所

本研究は放射線照射時に入射方向に対し平行な磁場を印加した際に発生する細胞の放射線増感作用 のメカニズム解明の為に、放射線の水分解を介し生成される OH ラジカルの受ける磁場効果を実験的 に明らかにする取り組みである。本研究の成果により、電子線照射中に磁場を印加する事で、DNA 損 傷の原因となる OH ラジカルの収量が増加することを世界で初めて見出した。

【研究目的】

2019 年、平行磁場印加による放射線感受性の増感という新しい現象が発見された。有望な仮説の 一つとして、 放射線分解によって誘発された化学種が平行磁場の効果によって細胞殺傷能力の増強 を促している事が考えられる。OH ラジカルペアは結合し過酸化水素が合成されるが、磁場中では OH ラジカルペアがスピンの偏極を受け三重項を取ることからこの結合が阻害される。

本研究では、パルスラジオリシスの手法を用い、電子線照射中の磁場印加によって OH ラジカルの 収量が変化するかを確認する。

【実施内容】

産業科学研究所のLバンドライナックを用い、パルスラジオリシス実験を行なった。ナノ秒パルス シングルショットモードで約28 MeV に加速した電子を、KSCN 主体の水溶液に照射した。照射軸上 に600 mT の平行磁場を発生させられる永久磁石を設置し、照射ビーム軸上に白色解析光を照射する。 OH ラジカルを前駆体とする(SCN)²ラジカルの吸収波長472 nm の光の吸収を測定する事で、OH ラ ジカルの量を推定した。本研究では、KSCN 溶液の濃度依存性、Sバンドライナックを用いたピコ秒 パルスラジオリシスも実施した。

【代表的な研究成果】

昨年度、本研究を通し、磁場を印加する事で、放射線に誘 発される OH ラジカルの収量が増加する事を見出した。本年 度は磁場強度依存性を調べた。また、OH ラジカル収量の時 間特性を調べる為、試料の濃度を変化させ OH ラジカルと試 料の反応速度をコントロールした。図1に磁場印加前後の OH ラジカルの増加率を示す。増加率は磁場強度に従って増 加する。試料の濃度依存性に関しては、系統的な変化が見て 取れず、さらなる検証が必要と考える。本研究の成果は国際 学会[1]と修士論文[2]として発表した。



 A. Owada, D. Sakata, Y. Muroya et al. "Investigation of longitudinal magnetic field effects on OH radical" 2nd International Congress on Radiological Physics and Technology, April, 13-16, 2023, Yokohama, Japan

[2] 令和5年度 大阪大学大学院医学系研究科保健学専攻 修士論文 「高線量率電子線における外部 静磁場下ヒドロキシルラジカル反応の検証」大和田明歩

遠赤外・テラヘルツ自由電子レーザーを用いた新機能物質材料の創成

入澤明典 a, 田中慎一郎 b

a立命館大学 SR センター, b受入研究所名大阪大学産業科学研究所

THz-FEL を用いて半導体表面処理を行い、誘起される周期構造の発現機構解明と新機能の開発を行った。プログラム制御によりレーザーパルスを様々な条件で照射し、大面積の試料作製と放射光を用いた分光測定により物性の解明を試みた。

【研究目的】

遠赤外光・テラヘルツ波はちょうど光と電波の中間に位置し、基礎から応用まで広い範囲で利用される電磁波領域である。物質科学の分野では分光法に用いられ、分子の回転・振動や固体の格子振動、フェルミ準位付近の自由電子励起など、プローブ光源として活用される。一方で、特に高輝度の自由電子レーザー(THz-FEL)では、分子振動励起や固体の電子励起を伴うポンプ光源としても利用できるため、世界的に注目されている。本研究では、THz-FELを用いて非線形応答領域での不可逆的固体励起現象による物性変化をテラヘルツ領域で発現し、その機構解明と新機能材料の開発を目的とする。

【実施内容】

半導体固体試料にTHz-FELを 照射し、物質改変をおこなった。 THz-FELを外部からプログラム制 御する制御系統を用い、ビームタ イミングと同期した FEL 照射およ び計測をおこなった。試料は半導 体 Si、イタリアとのプロジェクトで共 同研究中である表面処理した金 属などであるが、これらは THz 波 長領域の FEL による特有の照射 効果が知られている物質であ る。これらの FEL 照射実験を行 った試料は立命館大学 SR セン



図2 Si ウエハの XAFS スペクトル

ターで赤外顕微分光、XAFS、光電子分光などの手法を用いて現在物性評価を行っている。

による周期構造

作成した THz-FEL

図 1

【代表的な研究成果】

入澤明典:「大阪大学 遠赤外・テラヘルツ自由電子レーザーを用いた利用研究」,放射光,日本放射光学 会,34(3),(2021), pp. 163-174.

Siウエハに