3. 研究成果報告

C バンド超短パルス電子加速器の建設

産研先進ナノファブリケーション研究分野 [a]、産研量子ビーム科学研究施設 [b]、JASRI[c]

楊金峰 [a*]、堀利彦 [b]、武藤俊哉 [b]、古川和也 [b]、福井宥平 [b]、誉田義英 [b]、細貝知直 [b]、増田剛正 [c]

Development of C-band ultrashort-pulsed electron accelerator

Dept. of Advanced Nanofabrication[a], Research Laboratory for Quantum Beam Science[b], JASRI[c]

Jinfeng Yang[a*], Toshihiko Hori[b], Toshiya Muto[b], Kazuya Furukawa[b], Yuhei Fukui[b], Yoshihide Honda[b], Tomonao Hosokai[b], Takemasa Masuda[c]

A C-band ultrashort-pulsed electron accelerator is being constructed at Research Laboratory for Quantum Beam Science of SANKEN. This accelerator is consisted of a laser photocathode C-band RF gun, a buncher, and a conductive-cooling linear accelerator (linac) which can be operated at 20 K for high accelerating performance (High-Q value). The ultrashort-pulsed electron beam generated by the RF gun will be energy-modulated with the buncher and compressed finally into femtosecond by the linac. The femtosecond-pulsed electron beam will be used for the prodrug development and other new applications.

量子ビーム科学研究施設では、新たにCバンド電子加速器を建設し、フェムト秒超短パルス電子ビームの発生とそれを利用した創薬・がん治療等の新しい応用研究の開拓を進めている。

図1に、Cバンド加速器の構成図を示す。本加速器は、レーザー駆動型CバンドフォトカソードRF電子銃、バンチャーと運転温度が20Kの低温加速管から構成され、量子ビーム科学研究施設ライナック棟地下2階の第1照射室に設置される予定である。クライストロンは地下1階に設置され、クライストロンの出力RFは長さが10数メートルの導波管を経由して加速器本体まで伝搬される。RF電子銃から発生した短パルス電子ビームはバンチャーを用いてエネルギー的に変調され、低温加速管で加速されると同時にベロシティバンチングによるパルス圧縮される。これにより、最大エネルギーが50MeV、パルス幅が100fs以下の高品質短パルス電子ビームを発生する。また、本加速器では、初の試みとして20Kの低温下で運転可能な純銅製加速管を用いた。この加速管のQ値が常温下と比べて5倍も高くなり、低電力RF源の駆動でも高いエネルギー利得を実現可能である。

本年度は、Cバンド加速器の配置とビームラインの設計を行い、クライストロンから加速器までRFを伝搬する導波管の製作を行った。来年度には、Cバンド加速器やクライストロン等の設置やビームラインの建設を行い、ビーム発生の実験準備を進めていく予定である。

なお、本Cバンド加速器の導入は、それらの経費の一部をJST未来社会創造事業（大規模型）「レーザー駆動による量子ビーム加速器の開発と実証」Grant No. JPMJMI17A1よりご支援を戴き実施している。

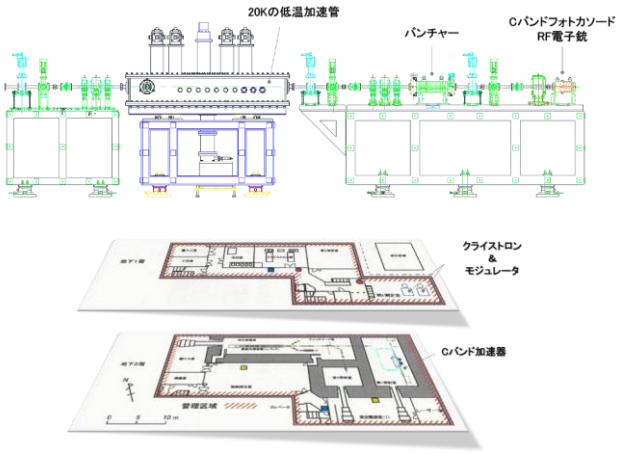

Fig.1 Layout of C-band ultrashort-pulsed electron accelerator.

相対論的電子ビームを用いた体内深部での薬物の活性化

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

山下泰信 [a,b]*、水田好雄 [a,b]、室屋裕佐 [a,b]、皆巳和賢 [a,c]、中野和美 [a]、譽田義英 [a]、楊金峰 [a]
高橋豊 [c]、清水伸一 [c]、小泉雅彦 [a,c]、鈴木孝禎 [a]、細貝知直 [a,b]

Activation of drugs by relativistic electron beams in the deep body

SANKEN, The University of Osaka, Japan[a], RIKEN, SPring-8 center[b]
Graduate School of Medicine, The University of Osaka, Japan[c]

Yasuonbu Yamashita[a,b]*, Yusa Muroya[a,b], Yoshio Mizuta[a,b], Kazumasa Minami[a,c], Kazumi Nakano[a]
Yoshihide Honda[a], Jinfeng Yang[a], Yutaka Takahashi[a], Shin'ichi Shimizu[a], Masahiko Koizumi[a,c],
Takayoshi Suzuki[a], Tomonao Hosokai[a,b]

Cancer-tissue-selective activation of anticancer drugs can mitigate chemotherapy-related side effects. Prodrugs can be converted into active agents by exogenous or endogenous stimuli, enabling spatial control of drug activity within lesions. In this study, we activated prodrugs with relativistic electron beams and evaluated their pharmacological effects.

がん化学療法は放射線療法・外科療法と並ぶがん治療の三本柱の一つだが、正常組織に対する毒性に起因する副作用が大きな課題となる。抗がん剤の活性をがん組織でのみ発現させられれば、副作用を大幅に低減できる。抗がん剤をがん組織で選択的に作用させる代表的手法がプロドラッグ化である。プロドラッグは外因性あるいは内因性の刺激によって活性体へ変換され、病巣局所で薬効を発揮できる。近年、X線を用いて有機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、時空間制御可能なトリガーとして注目を集めている[1]。しかし、X線の組織透過性は十分とは言えず、体内深部でのプロドラッグ活性化は困難である。そこで我々は、高い組織透過性を持つ相対論的電子ビーム（30–300 MeV、ナノ秒パルス）に着目した。本研究では、高周波リニアックおよびレーザー駆動型電子加速器[2]で生成した電子ビームを用い、プロドラッグ活性化の有用性を検証した。

先行研究では、X線照射によりアジド基がアミノ基へ還元されることが示されている（図1）[1]。同様の反応が電子ビームでも進行するかを検討結果、電子ビームはX線よりも高いアジド還元反応性を示した。

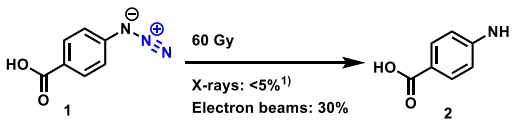

図 1. The reduction of azide **1** by radiation

続いて、抗がん剤ドキソルビシンにアジド基を導入したプロドラッグを合成し、電子ビームによる活性化を評価した。まず、リン酸緩衝液中のプロドラッグに電子ビームを照射すると、ドキソルビシンへの変換が確認された。また、プロドラッグ処理後、子宮頸がん細胞 HeLa および異種移植モデルマウスに電子ビームを照射したところ、細胞増殖および腫瘍増殖が有意に抑制された。また、当該年度は、電子ビーム照射に対する安全性試験をマウスを用いて行った。その結果、電子ビーム照射後のマウスは、コントロール群のマウスに比べ、体重増減の推移に差がないことがわかった。さらに、照射された内臓の病理学的試験の結果、いずれの臓器も放射線障害が観測されず、電子ビームの安全性が確認された。

Reference

1) Geng J. *et al*., *Nat. Chem*. **2021**, *13*, 805-810.
2) Jin Z et al., *Sci. Rep*. **2019**, *9*, 20045.

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の宇宙機利用に関する基礎的研究

工学研究科 環境エネルギー工学専攻 [a]

秋山 庸子 [a*], 山下 愛未 [a], 真鍋 勇一郎 [a], 佐藤 文信 [a]

Application of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic for Spacecraft Application

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering [a]

Yoko Akiyama[a*], Aimi Yamashita[a], Yuichiro Manabe[a], Fuminobu Sato[a]

Carbon fiber-reinforced plastic (CFRP) is used in spacecraft as an alternative material to metal to reduce the weight of spacecraft. CFRP is a composite material of carbon and resin, and thermosetting plastic is generally used as its resin (CFRTS). This study aims to evaluate the possibility of using CFRP with thermoplastic resin (CFRTP). In this study, we compared the interlaminar shear strength (ILSS) of CFRTS (CFRP with epoxy resin) and CFRTP (CFRP with poluamide6). For use in spacecraft, the material's resistance to the space environment must be determined. The environmental issues that affect CFRPs' ILSS of CFRPs are high temperature range (150K~ 330 K) and space rays. In this study, we irradiated ^{60}Co gamma rays under three conditions, 0,1 and 10MGy to determine the effect of space rays and their secondary radiation. We then added compression force under two temperature conditions, room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature (LNT). In the RT condition, the ILSS values of CFRTS and CFRTP did not show any significant difference. However, in the LNT condition, CFRTP had at least 20% lower ILSS than that of CFRTS under each irradiated condition. This concluded that CFRP with polyamide6 resin alone is not applicable as an alternative to CFRTS.

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、宇宙機の軽量化のために、金属の代替材料として利用されている。CFRPは炭素繊維と樹脂の複合材料であるが、一般的に樹脂は熱硬化性のものが使用されている。しかし、資源の再生再利用や成形性の観点から、樹脂として熱可塑性樹脂を用いた熱可塑CFRP(CFRTP)が注目されている。しかし、CFRTPの宇宙環境下での強度はいまだ詳細な検証がなされておらず、研究が必要である。

本研究では従来宇宙分野で使用されているエポキシを用いたCFRP(以下CFRTS)と、熱可塑樹脂であるポリアミド6を使用したCFRP(以下CFRTP)を用いて材料強度の比較を行う。強度比較は材料内で最も強度に影響する界面破壊を誘起するために、圧縮荷重を印加し層間せん断強度(ILSS)を指標として用いた。また、宇宙環境因子の中でも特に材料に影響を与える、広い温度幅と宇宙放射線を考慮するために、温度条件は室温と液体窒素温度、放射線照射条件は0、1、10 MGyとして、計6つの条件で圧縮試験を行った。

2. 実験方法

両材料において、平織りの炭素繊維20枚にCFRTSはエポキシ、CFRTPはポリアミド6を含侵させ、ホットプレス法で厚さ5 mm の板を作成した。これを幅5 mm 、高さ20 mm に切断し、繊維方向と垂直に両端から2.5 mm のノッチを入れた目違い切り欠き試験片を用意した。両材料とも、炭素含有率が50%になるよう構成して作成した。

各試験片を切り出した後、Co-60線源を用いてガンマ線を照射した。線源から約1 cmの距離で連続照射を行い、吸収線量1 MGy、10 MGyとなるように空気中、室温にて照射を行った。照射後、その試験片に

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

10 mm/min で圧縮荷重を負荷し、炭素繊維と樹脂の層間でせん断破壊を誘起させた。この際、温度による影響を確認するため、室温と液体窒素温度での荷重の印加を行った。液体窒素温度における実験は試験片を液体窒素中に設置し、沸騰が落ち着いてから1分静置したのちに印加した。全条件において1条件のサンプル数はn=5とした。

3. 結果と考察

Fig. 1に室温で荷重を印加した際のILSS、Fig. 2に破壊した試験片の破断面を示す。Fig. 2は上段がCFRTS、下段がCFRTPであり、左から未照射、1MGy、10MGy照射した試験片である。室温でのILSSは、CFRTS、CFRTPの両材料において、照射の有無や、吸収線量の違いによるILSSの有意差は見られなかった。また、材料の樹脂の差による有意差も本実験からは見られなかった。

一方、破断面観察においては、若干の違いが見られた。CFRTSの破断面においては炭素繊維の縫い目に穴が見られ、吸収線量が増加すると穴の大きさが大きくなる傾向がみられた。また、樹脂の付着に関

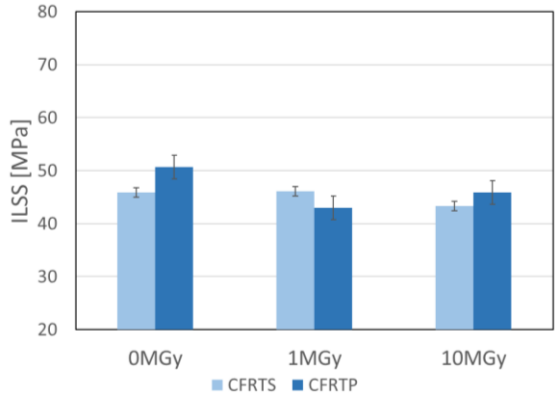

Fig. 1　CFRTS と CFRTP の ILSS（室温）

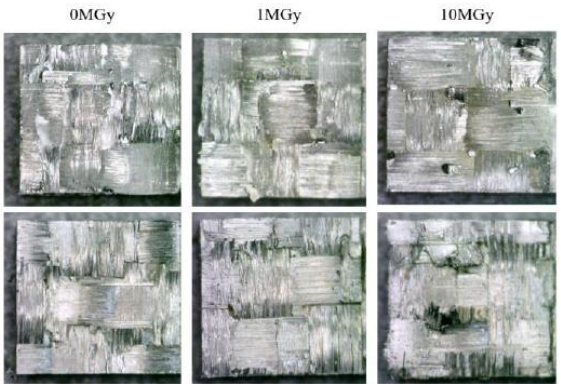

Fig. 2　試験片の破断面

（上段）CFRTS（下段）CFRTP

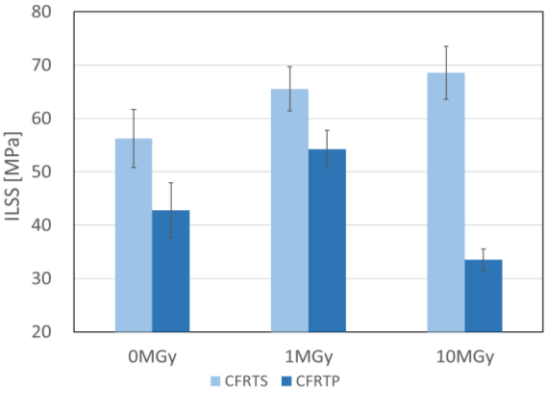

Fig. 3　CFRTS と CFRTP の ILSS

（液体窒素温度）

しては、CFRTPの破断面については、未照射の試験片では樹脂が破断面全体に広く付着しており、凝集破壊が起こったと考えられる。一方、吸収線量が増加すると破断面には炭素繊維がきれいに見える部分と、樹脂が局所的に付着している部分が見られた。これにより、樹脂と炭素繊維の接着強度が弱まり、界面破壊が誘起されたと考えられる。

Fig. 3に液体窒素温度で荷重を印加した際のILSSを示す。液体窒素温度でのILSSは、CFRTSにおいてはガンマ線吸収線量の増加に伴ってILSSが増加した。一方で、CFRTPは1 MGyの照射ではILSSが増加したものの、10 MGy 照射するとILSSは低下した。また、2種の材料を比較すると、全照射条件においてCFRTPのILSSはCFRTSよりも低い結果になった。その原因として、CFRTSに用いられているエポキシは照射により架橋と切断の両方が起こっており、総合的には適度な切断によって分子の自由度が上がることで、液体窒素温度でも脆化が抑制され、強度が保たれていることがと考えられる。一方でCFRTPは、照射により架橋のみが促進され、10 MGy照射時に過度な架橋が起こっていることで、低温脆化によりILSSの低下が促進されたと考えられる。

4. まとめ

以上の結果より、炭素含有率 55%、樹脂がポリアミド単体の CFRTP は、CFRTS に対し、とくに低温脆化が起こりやすいことから、宇宙機利用のためには適用できないことが確認された。今後は樹脂を複数種類混合させた CFRTP や、炭素含有率を変更した CFRTP を用いて、宇宙機利用が可能な CFRTP について検討する。

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

産研先進ナノファブリケーション研究分野 [a]、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 γ-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]

For modification of various polymeric materials, a high dose radiation by using a low energy electron beam accelerator was used at ISIR, Osaka University. Fluorine-containing organic molecules were sealed in a polyethylene pack, and EB irradiation was performed up to 6 MGy under oxygen-free conditions. After irradiation, the surface of the polyethylene was analyzed by XPS. In the sample irradiated with fluorine-containing organic molecules, signals indicating the presence of fluorine atoms were detected at 684 eV and 688 eV even after GCIB etching, indicating that the fluorine atoms penetrated not only the surface but also the inside of the film. Therefore, it is indicated that fluorine-containing organic molecules are decomposed by EB irradiation, and the fluorine released through the decomposition diffuses from the inner wall surface of the polyethylene pack to the inside, where it reacts chemically with the polyethylene.

低環境負荷な量産プロセスとして、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が広く実用化されている。有機分子に放射線照射を行うと、分子上にフリー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、誘起された捕捉ラジカルに機能性モノマーをグラフト反応させることにより、各種新機能を付加できる。

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、フッ素含有有機分子にEB照射を行い、放射線分解によりフッ素を脱離させ、脱離したフッ素によるフィルムの高機能化の検討を行った。

フッ素含有有機分子をポリエチレン製のポリパックに密封し、酸素吸着剤を用いて酸素濃度を 100ppm 未満に調整した状態で EB 照射を 250keV, 3mA, 20m/min, 25kGy/pass の条件で 6MGy まで行った。照射後、ポリエチレンの袋の内側を XPS で分析し、フッ素化の有無を分析した。

Fig.1 に 6MGy 照射後のポリエチレンフィルムの表面の F1s XPS スペクトルを示す。Fig.1(a)のフッ素含有有機分子を同封せずに照射した試料では、エッチングの有無にかかわらず、フッ素原子の存在は確認できないことがわかる。一方、(b)のフッ素含有有機分子を同封して照射した試料では、エッチングを行ってもフッ素原子の存在を示す信号が、684 eV、688 eV に検出されたことから、表面のみならず、フィルム内部まで浸透していることがわかる。684 eV と 688 eV の 2 つのピークは、低エネルギー側では無機フッ素（フッ化カルシウムなど）を、高エネルギー側では、有機系のフッ素の検出を意味している。

照射によりフッ素含有有機分子から脱離したフッ素が、ポリパック内面の低密度ポリエチレンやフィルム内に混ぜられている、酸化防止剤などの無機の安定剤と化学反応を起こし、内部にまで浸透して存在していることを示唆している。GCIBはエッチングレートの関係で無機物はほとんどスパッタされないので、

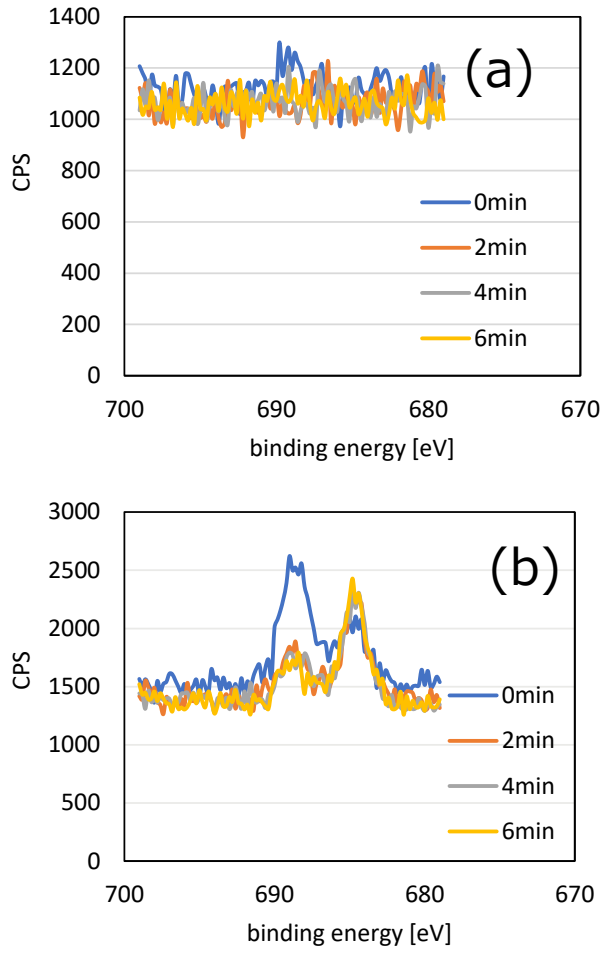

Fig.1 F1s XPS spectra of surface of irradiated polyethylene. (a) 6MGy EB irradiation without fluorine material, (b) 6MGy EB irradiation with fluorine material

低エネルギー成分のピーク強度は、エッチング時間によりほとんど変化せず、フッ素を含む有機物を示す高エネルギー成分のピークが2分以上のエッチングで減少が観察された。以上のことから、フッ素含有有機分子が EB 照射により分解され、分解されて放出されたフッ素がポリパック内壁の表面から内部にかけて拡散し、ポリエチレンと化学反応を起こしている推察できる。

したがって、フッ素含有有機分子と同封して照射を行うことで、特にフッ素モノマーを用いることなく、グラフト反応による機能化ができることを示唆している。

最後に、本 EB 照射装置は、四国経済産業局から阪大産研への無償貸付物品であり、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

産研先進ナノファブリケーション研究分野[a]、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 γ-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]

In this study, we investigated the introduction of branched structures into PTFE by graft reaction to improve mechanical properties, as an alternative to material modification by radiation induced crosslinking of PTFE through high temperature irradiation. PTFE fine powder was placed in a SUS pressure vessel and irradiated with 0.8 kGy of γ-rays in an oxygen-free atmosphere. The vessel was then filled with TFE monomer in a nitrogen atmosphere, grafting was carried out by reacting at 40°C and 60°C. Tensile tests showed that the S-S curve for 100% un-irradiated PTFE and the S-S curve of blended PTFE consists of 50% PTFE-g-PTFE and 50% un-irradiated PTFE was showed roughly the same behavior, and the tensile stress was improved by approximately 20%. Moreover, the blended PTFE had improved tear strength. Thus, by grafting TFE monomer onto PTFE, a branched structure was introduced, improving the mechanical properties.

代表的なフッ素樹脂のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、酸素不在下の溶融状態での放射線照射により架橋し、力学特性や熱特性が向上することが知られている[1),2)]。本研究では、高温照射によるPTFE の放射線架橋による材料改質を代替するため、グラフト反応により分岐構造を PTFE に導入し、力学特性を改善すること検討した。

SUS 製の圧力容器に PTFE ファインパウダーを入れ、酸素フリーの窒素微加圧状態で量子ビーム施設のコバルト線源からのγ線を 0.8kGy 照射した後、容器をガスラインに接続し TFE のモノマーを窒素雰囲気中で充填した。充填後、40℃、60℃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。

グラフト後の PTFE-g-PTFE の TG-DTA よる熱分析結果から、1%分解開始温度はグラフト率に影響を受けず、0.1%分解開始温度は低下し、未照射のパウダーと同等の値であった。分解開始温度が変化しないので顕著な分子鎖切断はほとんど起きていないと考えられる。

DSC により PTFE パウダーに TFE モノマーを反応温度40℃/60℃で反応させた試料の結晶融点の挙動を調べた結果、結晶融点は、グラフトしてもほとんど変化していないが、ピーク全体がブロード化していることがわかる。PTFE に同種のグラフト鎖を導入しているので、ピーク自体に大きな変化がないと考えられ、架橋による非晶化と異なり、この結果は、グラフト鎖が共有結合でネットワークを形成していないことを意味している。

引張試験から未照射の PTFE100%の SS カーブと、未照射の PTFE ファインパウダーにグラフト率 27%の PTFE-g-PTFE を 50%添加した系の SS カーブが概ね同一挙動を示し、かつ、破断点応力が約 20%向上していた。

引き裂き強度の測定を行った結果を Fig.1 に示す。未照射の PTFE に対し、PTFE-gPTFE のグラフト体を添加した系は、引き裂き強度が向上していることがわかる。この原因として、わずかな主鎖の切断はあるもののパウダーからの成形により、再度、一部低分子化した幹となる PTFE 鎖を含めて、PTFE 鎖とグラフト鎖の複雑な絡み合いが起き、強度ならびに伸び率の向上に寄与したためであると考えられる。

したがって、PTFEにTFEモノマーをグラフト反応させることで分岐構造が導入され、力学特性が改善できた。

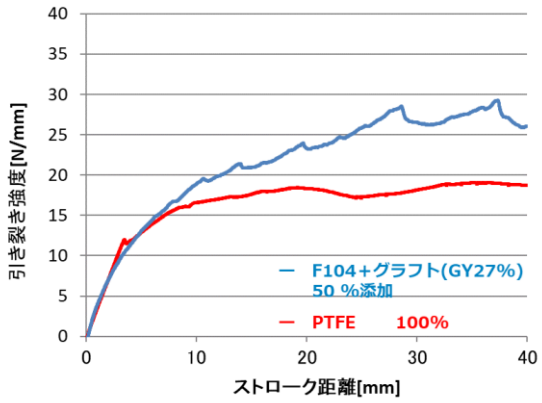

Fig.1 引き裂き試験結果

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。

Reference

1) A. Oshima, et al.: *Radait Phys Chem* **45** (1995) 269
2) A. Oshima, et al.: *Radait Phys Chem* **49** (1997) 279

熱活性化遅延蛍光に基づくポリマードットからの多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]

Zheming Su[a]、藤乗幸子 [b]、小阪田泰子 [a*]、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]

Zheming Su[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 color variation in 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-dots)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料に限定されていた。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た。これまでの研究で、青色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。[1]本年度は、その一般性を検討するために、図1で示した発光色がそれぞれ青、黄、赤色を示すTADF分子での硬X線および電子線によるラジオルミネッセンスについて検討した。

青、黄、赤色のフォトルミネッセンスを示すTADF分子である DMAC-DPS (1)、CzIPN (2)およびoDTBPZ-DPXZ (3)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

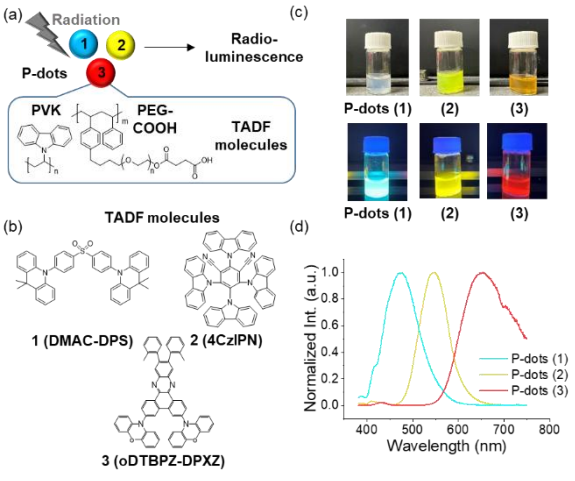

Figure 1. (a) Conceptual diagram of TADF P-dots showing radio-luminescence exhibiting various colors. (b) Chemical structures of TADF molecules used in this study. (c) Photographs of **P-dots (1)**, **P-dots (2)** and **P-dots (3)** under room light (top) and ultra-violet light (365 nm) (bottom). (d) Normalized photoluminescence spectra of **P-dots (1)**, **P-dots (2)** and **P-dots (3)** excited at 355 nm.

散させることで、P-dots(1)、P-dots(2)、P-dots(3)を合成した。

まず、上述の方法で合成した P-dots を含む PVA と PEG からなる高分子フィルムを作製し、硬 X 線照射による発光を測定した (図 2)。P-dots(1)、P-dots(2)、P-dots(3)の硬 X 線励起発光シグナルが観測され、P-dots(1)と P-dots(1)の発光スペクトルを観察した。。発光極大波長は、P-dots(1)と P-dots(2)で、それぞれ 470、533 nm であり、紫外線励起の場合とほぼ同様であった。P-dots(3)はシグナルが弱く、長波長領域での検出器の感度が低いためか、発光スペクトルの記録が困難であった。

次に、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。32MeV のナノ秒電子線を P-dots 溶液に直接照射した(図 3)。4K ビデオカメラと分光器を用いて、電子パルス励起によるラジオ・ルミネッセンスを観測した。発光極大波長は、P-dots(1)、P-dots(2)、P-dots(3)でそれぞれ 465、545、615 nm であり、紫外線励起の場合と同様であった。図 2 の P-dots(3)で観察された低い S/N 比は、硬 X 線励起の場合と同様に、主に UV 励起下での発光の量子収率が本質的に低いことに起因する。この基本的な制限により、全体的な発光強度が低下し、測定の S/N 比が低下していると考えられる。また、440nm 付近の二次ピークについては、PVK から生じたものと考えられる。

以上、本研究では、可視スペクトル全域で発光する TADF 材料をドープした P-dots を開発することにより、青、黄、赤の多色ラジオルミネッセンスの観察に成功した。この成果は、硬 X 線、電子線による励起下で実証された。多色のラジオルミネッセンスを実現する能力は、高精度のバイオイメージングやマルチモーダルセンシングなどの応用に不可欠な空間分解能とスペクトル分解能の向上を可能にするため、極めて重要である。[2]

References

1) D. Asamuna: *Nanoscale Adv.* **5** (2023) 3424.

2) Z. Su: *Phys. Chem. Chem. Phys.* Accepted.

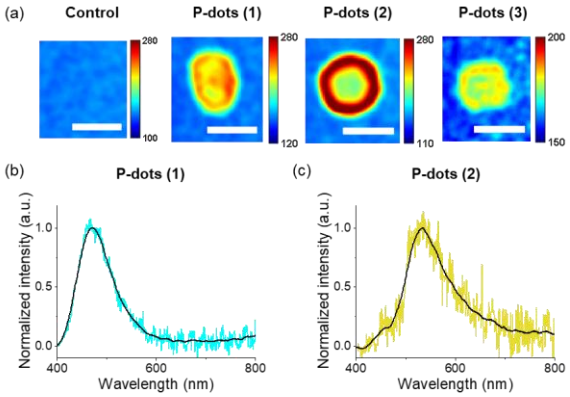

Figure 2. (a) Hard X-ray excited radioluminescence on TADF P-dots film observed by a CCD camera, with the X-ray beam directed toward the P-dots films positioned approximately 30 cm below the X-ray aperture. All scale bars are 10 mm. (b, c) Scintillation emission spectra for **P-dots (1)** (b) and **P-dots (2)** (c), where each film sample was measured three times with an exposure time of 5 seconds per measurement for averaging. X-ray parameters for both experiments: 60 kVp and 40 mA, unfiltered for **P-dots (1)** (b) and **P-dots (2)** (c).

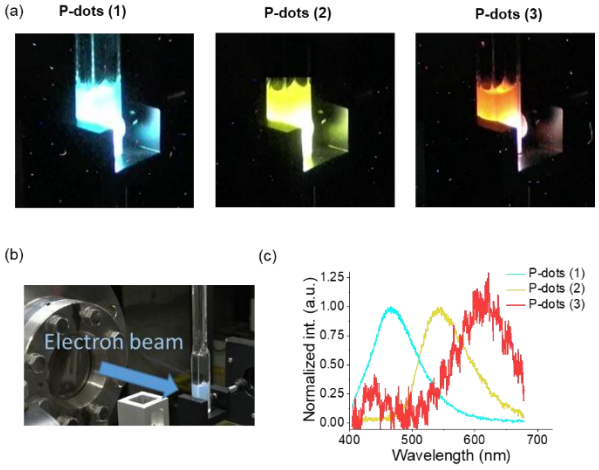

Figure 3. Radio luminescence of P-dots observed by electron beam irradiation. (a) Photographs for **P-dots (1)**, **P-dots (2)**, and **P-dots (3)**. (b) The experimental setup photograph. (c) Radio-luminescence spectra for **P-dots (1)** (sky blue), **P-dots (2)** (yellow), and **P-dots (3)** (red).

ラジオクロミック線量計のガンマ線に対する特性評価

京都大学複合原子力科学研究所[a]、京都大学大学院工学研究科[b]、埼玉大学大学院理工学研究科[c]

櫻井良憲[a*]、成田亮介[b]、神戸正雄[c]

Characterization of radiochromic dosimeters for gamma rays

KRUNS[a], Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.[b], Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ.[c]

Yoshinori Sakurai[a*], Ryosuke Narita[b], Masao Godo[c]

Radiochromic gel dosimeters are attractive for quality assurance in boron neutron capture therapy because they can hold multidimensional dose distribution information, can easily provide specificity for all dose-components, and the structure as the dosimeter measurement system and the chemical dosimeter itself is very simple. In this study, preliminary experiments were performed for the estimation of the time-dependent change in dose rate distribution in the radiochromic gel dosimeter, using a Cobalt-60 gamma-ray source. From the experiment results, the feasibility for the estimation of the time-dependent change in dose rate distribution using radiochromic gel dosimeter was confirmed.

我々は、硼素中性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy; BNCT)のさらなる発展のために線量評価技術の高度化に取り組んでいる。その一環として、ゲル線量計等の化学線量計を用いた評価手法の開発に取り組んでいる。ゲル線量計は生体組織に近い材料で作られており、任意の形状に成形可能である。ゲル線量計で作成したファントムにより三次元的な線量分布評価が可能となる。様々な種類のゲル線量計の中でも、特に光CTなどで読み取り可能な「ラジオクロミックゲル線量計」に注目している。

空間情報を保持でき、かつ、測定が比較的簡便なラジオクロミックゲル線量計を適用することで、硼素中性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy; BNCT)における三次元線量分布の品質保証のための評価システムの構築が可能になると考えている[1,2]。BNCT用照射システムによってはビーム強度の時間的変動が起こりうる[3]。そこで、ラジオクロミックゲル線量計を用いた線量率分布の経時的変化評価の実現可能性についても検討している。最終的には、ラジオクロミックゲル線量計を用いた多次元で簡便な線量分布評価手法の開発を目指している。

本研究では、コバルト60ガンマ線源を使用して、ラジオクロミックゲル線量計を用いた線量率分布の経時的変化評価の実現可能性に関する予備実験を行った。図1に実験体系の一例を示す。ラジオクロミック色素としてロイコクリスタルバイオレット(LCV)を用いたゲル線量計を作成した。内寸が10×10×0.5 cm^3、または10×10×1.0 cm^3の板状のゲル線量計を複数枚用意した。積層した板状ゲル線量計を20×20×20 cm^3の水ファントム内に配置した。ファントムの側面に面光源とカメラを対向に配置し、照射中のゲル線量計の着色の経時的変化を記録した。

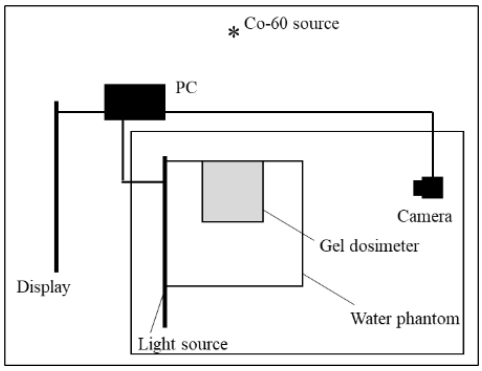

図1　実験体系の一例

* Y. Sakurai, 072-451-2306, sakurai.yoshinori.8n@kyoto-u.ac.jp

実験結果の一例として、ガンマ線照射中にカメラにより取得した撮影画像を図2に示す。着色変化率から評価した一層目のゲル線量計の空間平均の線量率はほぼ一定であり、線源強度から算出したファントム前表面の水吸収線量率と近い数値であった。照射後10分間において化学的な反応遅延による線量増加は確認されなかった。

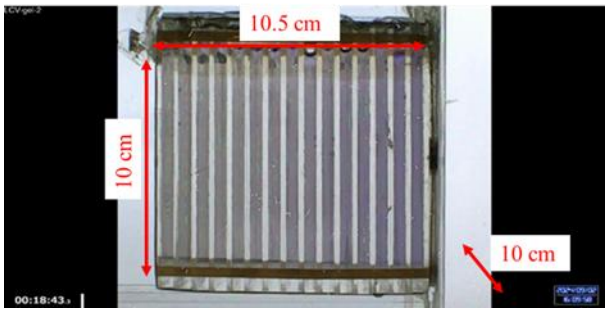

図2　ガンマ線照射中の撮影画像の一例

本研究で行ったガンマ線照射実験の結果から、ラジオクロミックゲル線量計を用いた線量率分布の経時的変化評価の実現可能性を確認することができた。

ガンマ線照射実験にあたり、量子ビーム科学研究施設施設の福井宥平氏、古川和弥氏、楊金峰先生にご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

Reference

1) R. Narita and Y. Sakurai: *J. Phys.: Conf. Ser.* **2630** (2023) 012016.
2) R. Narita *et al.*: *J. Phys.: Conf. Ser.* **2799** (2024) 012009.
3) S. Nakamura *et al.*: *Sci. Rep.* **14** (2024) 11253.

放射性廃棄物からのエネルギー生産に関する放射線化学研究

中部大学応用生物学部 [a]、大阪大学産業科学研究所量子ビーム物質科学研究分野 [b]

堤内　要 [a*]、吉田真琴 [a]、上田朋幸 [a]、室屋裕佐 [b]

Research on Radiation Chemistry for Energy Production from Radioactive Waste

College of Bioscience and Biotechnology, Chubu University[a], Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University[b]

Kaname Tsutsumiuchi[a*], Makoto Yoshida[a], Tomoyuki Ueda[a b], Yusa Muroya[b]

Iron oxide particles were prepared using the co-precipitation method with $FeCl_2$ and $FeCl_3$. The particles were fractionated with nylon mesh (pore size 46 μm) and filter papers (pore size 6, 3, 1 μm). The iron concentrations of iron oxide particle aqueous dispersions were adjusted to 1-150 mg/mL. The irradiation experiments were carried out for 1 hour under an argon atmosphere at the research laboratory for quantum beam science at Osaka University. The amount of hydrogen produced from a 10-mL dispersion at dose 1.04 kGy was measured by GC with a pulsed discharge detector. The divalent iron concentration of test solutions was determined by the *o*-phenanthroline spectrophotometric method. The test solutions were divided into two portions. One portion was measured directly to determine Fe^{II}, and another was measured after Fe^{III} was reduced to Fe^{II} with hydroxylamine. As a result, iron oxide particles preferred reduction of Fe^{III} to Fe^{II} under high Fe concentration. On the other hand, the particle size did not bring a significant difference.

我々は2020-2022年にかけて科研費挑戦的研究（萌芽）として行われた「放射性廃棄物からのエネルギー生産」に関する研究で、酸化鉄粒子分散液の鉄濃度を100 mg/mL以上とすると放射線照射時に還元反応が起こることを見出した。しかし、酸化鉄粒子の二価鉄（Fe^{II}）の割合を分散液の鉄濃度に対してプロットしたところ、その挙動は非線形であり、合理的に説明するにはデータが不足していることが懸念された。また、当時は酸化鉄粒子の粒子径について、分級などの操作を行っていなかったため、2024年度は酸化鉄粒子を分級して粒子径の影響がどのように認められるかについて検討した。

酸化鉄粒子の調製は塩化鉄（II）($FeCl_2$) と塩化鉄（III）($FeCl_3$)を用いた共沈法により行った。得られた酸化鉄分散液は孔径 46 μm のナイロンメッシュシートに通し、さらに 6, 3, 1 μm の定性濾紙を用いて分級した。その後、分級した酸化鉄分散液の粒子径を測定したところ、6-46 μm の粒子径と期待されていた画分は粒径 1.96±0.29 μm、3-6 μm の粒子径と期待されていた画分は粒径 3.32±0.29 μm、1-3 μm の粒子径と期待されていた画分は粒径 1.89±0.22 μm、1 μm 以下の粒子径と期待されていた画分は粒径 1.77±0.29 μm と予想と異なる値を示した。期待通りではなかったものの粒子径の異なる酸化鉄分散液が用意できたため、それらの鉄濃度を約150, 100, 50 mg/mL として大阪大学産業科学研究所量子ビーム物質科学研究施設において^{60}Cのγ線を照射した。なお照射線量は Fricke 総量計にて1.04 kGy と測定された。γ線照射後酸化鉄粒子のFe^{II}を*o*-フェナントロリン法で定量したところ、いずれの粒子径、鉄濃度の試料においてFe^{II} 濃度の増加が認められた。ただし、以前の実験と同様に鉄濃度に対して線形な挙動を示しておらず、更なる実験の必要性を感じている。一方、試料瓶のヘッドスペースにおける水素濃度を測定したところ、いずれの分散液も水素発生量の低下が認められ、その水素発生量は酸化鉄分散液の鉄濃度が高くなるほど低くなった。このことから、酸化鉄の還元反応も鉄濃度の上昇に伴い、効率よく進んでいる可能性は残っていると推測している。なお、今回の鉄分散液に関しては、酸化鉄粒子の粒子径と

堤内　要; 0568-51-6295; tsutsu@fsc.chubu.ac.jp

Fe^{II} 濃度増加量や水素発生量に対して明確な相関は見いだせなかった。

結論として、2024年度の実験では酸化鉄粒子分散液の鉄濃度が50 mg/mL 以上であれば、γ線照射に伴う還元反応が進行することが改めて確認できた。一方、粒子径や鉄濃度に対する還元反応の影響に関しては、明らかな傾向を認めることができず、今後の課題となった。

課題番号：20241261

スピロピランのラジオクロミズム反応に関する定量的研究

山路　稔[a]，藤塚　守[b]，小阪田泰子[b]，藤乗幸子[b]
[a]群馬大学大学院理工学府，[b]大阪大学産業科学研究所

フォトクロミズムを示すことで知られているスピロピランは有機溶媒中の放射線照射により生成するラジカルイオンがクロミズム反応（ラジオクロミズム）を示すことを見出している．今年度はラジオクロミズムで生成する化合物の単離と化学的性質の探索を行った．

【研究目的と実施内容】スピロピラン（SP）は溶液中の光照射によりメロシアニン(MC)へのフォトクロミズム反応を示す化合物として知られている。我々は有機溶媒中での電子線パルス照射により生成した SP のラジカルイオンが MC のラジカルイオンへ変化するラジオクロミズム反応を見出している（成果 6)。今年度は SP（Chart 1）のラジカルイオンをジクロロエタンおよび 2-メチルテトラヒドロフラン中, ^{60}Co によるガンマ線照射により生成する MC のラジカルイオンを単離し，その化学的特性の探索を目的とした。ジクロロエタンおよび 2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF)中でガンマ線照射後にえられた溶液の吸収スペクトルは，電子線パルス照射実験で得られた MC ラジカルカチオンのものはピーク波長がほぼ同じであったが，MTHF 中のものは DMF 中の電子線パルス照射実験で得られた MC ラジカルアニオンのものとは異なったため, DMF を用いて再実験を行う．

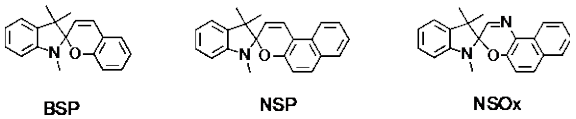

Chart 1. Molecular structures and abbreviations of spiropyrans used in this work.

【代表的な研究成果】

1）山路　稔，パルス電子線および量子化学計算によるスピロピランのラジオクロミズムの研究，量子ビーム科学研究施設成果報告会，2024 年 4 月，阪大産研.

2）山路　稔，フォトクロミズム分子のラジカルイオンの反応性の研究，第 12 回物質デバイス共同研究活動拠点報告会，2024 年 5 月，東工大.

3）山路　稔，第 6 回物質・デバイス共同研究賞受賞，フォトクロミズム分子のラジカルイオンの反応性の研究，2024 年 5 月，東京

4）山路　稔，小阪田泰子，藤乗幸子，藤塚　守，電子線パルスラジオリシス法によるスピロピラン類のラジカルイオンの反応性の研究，第 67 回放射線化学討論会，2024 年 9 月，広島.

5）山路　稔，日本放射線化学会令和 5 年度放射線化学賞受賞，パルスラジオリシス法を用いたメゾリシス過程の反応機構の研究，2024 年 9 月，広島.

6）M. Yamaji, Y. Osakada, S. Tojo and M. Fujitsuka, Radiochromism of spiropyran via the radical ions studied by pulsed electron radiolysis and DFT calculation, *Rad. Phys. Chem.* **227** (2025) 112393.

7) M. Yamaji, S. Tojo, Y. Osakada and M. Fujitsuka, Pulse radiolysis studies of open-formed diarylethenes in organic solvent: Does the radiochromism proceed in radical ions and triplet state? *Chem. Phys. Lett.* **865** (2025) 141945.

課題番号：20241255

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、シンチレーション収率を比較した。

【研究目的と実施内容】

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、昨年度、パルスラジオリシスにより中間化学種の分析を行った。今年度には、TEA を添加した液体シンチレータの特性を解析した。また、アニオン捕捉剤として N_2O を添加した系も対象とした。

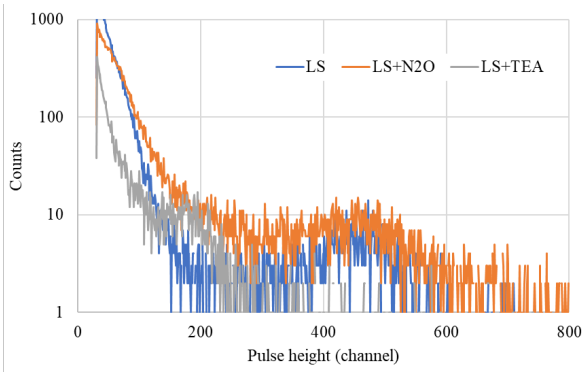

図 1　無添加、TEA 添加、および N_2O 添加液体シンチレータの波高スペクトル

液体シンチレータを石英セルに入れて光電子増倍管に取り付け、シンチレーション検出器を構成した。これに対して、^{241}Am からの 59.5 keV のガンマ線を照射し、その検出信号の波高スペクトルを測定した。これを図 1 に示す。無添加および N_2O 添加の液体シンチレータでは、ピークチャンネルに変化はなく、TEA 添加液体シンチレータではピークチャンネルが 40%程度まで低下した。このことは、カチオン捕捉により阻害されるシンチレーション過程があることを示唆するものである。

【代表的な研究成果】

M. Koshimizu, “Development of novel organic–inorganic hybrid scintillators”, 10th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications ICOOPMA 2024, 2024 年 6 月 23～28 日, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic.

課題番号：20241256

電子スピン共鳴(ESR)法によるγ線照射効果の研究

谷篤史[a]，藤乗幸子[b]，磯谷舟佑[a]，旦和真[c]
[a]神戸大学人間発達環境学研究科，[b]大阪大学産業科学研究所，[c]神戸大学国際人間科学科

シリカから形成されるケージの中にエチルアミンとエタノールが包接されたシリカクラスレートを合成し，77 K でγ線照射をし，電子スピン共鳴法（ESR）を用いて測定をしたところ，水素原子と$(CH_3)(CH\cdot)(NH_2)$ラジカルと$(CH_3)(CH\cdot)(OH)$ラジカルが観測された．280 K 付近で温度を保持して ESR 観察をしたところ，今回合成したシリカクラスレート内で$(CH_3)(CH\cdot)(OH)$ラジカルとエタノール間での水素原子引抜反応が起こっていることが示唆された．

【研究目的と実施内容】

千葉石とは，シリカ（SiO_2）から形成されるケージの中にガス分子が包接された化合物で，シリカクラスレートの一種である．千葉石には，メタンやエタン，プロパン，イソブタンが包接されており，γ線照射することによりラジカル化する．Yokoyama et al. (2023) により，77 K でγ線照射をした千葉石を 240 K 付近で保持することで，有機ラジカル種とイソブタンの間で水素原子引抜反応が起こると示唆されたが，天然の千葉石は複数種のガスが包接されているため，個々のゲスト分子とラジカル間の反応について詳細には分からない．そのため，ゲスト分子を限定したシリカクラスレートが必要になる．本研究では，千葉石と同様の結晶構造をもつ，エチルアミンとエタノールを包接したシリカクラスレートを合成し，γ線照射により生成するラジカルの観察とそれらの反応について調べた．

オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）と水を混合して，加水分解させてオルトケイ酸水溶液を作製し，これにエチルアミン水溶液を混ぜ，テフロン内筒耐圧容器に入れて 190°C で約 2 ヶ月静置してシリカクラスレートの合成を行った．

合成試料を 77 K でγ線照射し，ESR 観察を行ったところ水素原子と$(CH_3)(CH\cdot)(NH_2)$ラジカルと$(CH_3)(CH\cdot)(OH)$ラジカルが観測された．さらに，270-290 K で等温アニーリング実験を行ったところ，$(CH_3)(CH\cdot)(OH)$ラジカルは一次反応的な減少を示し（図 1），その活性化エネルギーは 53.1±0.6 kJ/mol であった．また，同時に$(CH_3)(CH\cdot)(NH_2)$ラジカルは増加していることから，今回合成したシリカクラスレート内で$(CH_3)(CH\cdot)(OH)$ラジカルとエチルアミン間で水素原子引抜反応が起こり，エタノールと$(CH_3)(CH\cdot)(NH_2)$ラジカルが生成している可能性が考えられた．

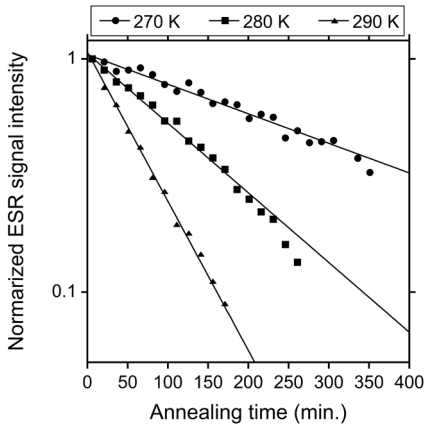

図 1　270-290 K での等温アニーリング実験における$(CH_3)(CH\cdot)(OH)$ラジカル量の変化．

【代表的な研究成果】

Isogai, S., Masuda, K., Dan, K., Tani, A., Tojo, S. “Electron spin resonance study on hydrogen abstraction reactions of radiation-induced radicals in synthetic silica clathrate including ethylamine and ethanol.” *Atoms*, in 2nd review.

課題番号：20241275

ガンマ線エネルギーの化学エネルギーへの変換
～炭酸水の放射線分解および再結合によるメタネーションの実証～

大塚哲平[a]，藤乗幸子[b]，臼井利明 1[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

さまざまな金属を共存させた炭酸水および炭酸塩含有酢酸水溶液のガンマ線照射実験によりメタンを生成することに成功した。

【研究目的と実施内容】

高レベル放射性廃棄物体の中間貯蔵の期間中、廃棄物体から発生する放射線（主にγ線）はコンクリートなどによって遮蔽されるので、放射線エネルギーは遮蔽物の熱として廃棄され続ける。この放射線エネルギーを化学エネルギーへ変換し、有効活用することができれば、高レベル放射性廃棄物の社会受容性の向上に繋がることが期待される。本研究では、γ線と物質の相互作用により発生する低エネルギー二次電子に着目し、様々な条件下でメタン生成反応（γ線メタネーション反応）を調べた。

Ni 棒（φ1 mm×40 mm）または Ni 粉末（粒径 12 μm）を密に充填した 0.6 MPa の炭酸水、および炭酸塩（$NaHCO_3$, $NiCO_3$, $PbCO_3$）を溶解させた酢酸水溶液を石英製試験管に入れたあと、ステンレス容器内に密閉し、照射体試料とした。大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設にてペンシル型の ^{60}Co 線源（56.58 TBq）を用いて、γ線照射実験を行った。照射線量が 5.0 ~ 54 kGy となるように線源と照射体の距離と照射時間を変えて実験を行った。γ線照射実験後、ステンレス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。

表 1 に本年度得られた主な実験結果を示す。炭酸水のγ線照射では、比表面積が大きな Ni 粉末を用いることにより、CH_4 生成量の若干の増加が確認された。炭酸塩を含む酢酸水溶液へのγ線照射の場合、CH_4 生成量は炭酸水の場合に比べて 3 桁～4 桁大きかった。とくに、$NaHCO_3$ と酢酸水溶液との組合せがもっとも良く、溶液内の酢酸モル濃度に対して 0.31%の収率で CH_4 を生成することができた。このことから、炭酸塩含有酢酸水溶液のγ線メタネーション反応では、相互作用で発生した低エネルギー電子によって、C-H または O-H の結合切断と CH_4 への再結合がどのように有効に作用するのかを明らかにしていく必要があることがわかった。

表 1　溶媒および共存試料別の CH_4 生成量

溶媒	共存試料	CH_4 生成量 ($\mu mol/m^3$)
炭酸水	ー	6×10^2
炭酸水	Ni 棒	6×10^2
炭酸水	Ni 粉末	9×10^2
水	$NaHCO_3$	0
酢酸	$NaHCO_3$	3×10^6
酢酸	$NiCO_3$	3×10^5
酢酸	$PbCO_3$	6×10^5

【代表的な研究成果】

[1] 臼井利明、大塚哲平、藤乗幸子，H2-CO2 混合ガスまたは炭酸水へのγ線照射によるメタン生成に及ぼす共存物質の効果，日本原子力学会 2024 年 春の大会 3E05 近畿大学 2024 年 3 月 28 日

課題番号：20241254

高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成機構

山内知也 [a]，藤乗幸子 [b]，小日向大輔 [a]，貞光俊斗 [a]，山田怜央 [a]，勢一隼人 [a]，木本敦 [a]，金崎真聡 [a]
[a] 神戸大学大学院海事科学研究科，[b] 大阪大学産業科学研究所

ポリアリルジグリコールカーボネート(PADC)薄膜にガンマ線照射によって生成するヒドロキシル基密度を赤外線分光法によって評価した(吸収線量:30 - 200 kGy、線量率: 0.44, 0.91, 4.5, 8.2, 8.8 Gy/s)。PADC 検出器のバルクエッチング速度がヒドロキシル基生成密度の指数関数として記述できることを明らかにした。

【研究目的と実施内容】

PADC 検出器は高感度エッチング型飛跡検出器であり、国際宇宙ステーションにおける宇宙線線量計測やレーザープラズマの診断等に利用されている。我々は PADC 中に形成されるイオントラックの構造と形成機構についての理解から、より優れた記録特性を有する検出器開発に資することのできる基礎的知見を得ようとしている。PADC のエッチング特性がイオントラックに沿って形成されるヒドロキシル基密度によって支配されており、それは照射誘起酸化反応によって生まれる。本研究では、ガンマ線照射を行うことで、PADC 中に生まれるラジカルと大気から供給される酸素との反応に関する知見を得ることを目的とする。

トラックエッチング速度が大きい Xe イオンのエッチピットは円柱形状を持ち、その開口部半径は溶出厚に一致する。ガンマ線照射を行うと溶存酸素が一気に消費されるが、表面近傍では大気からの酸素が供給され放射線損傷が効率的に生まれ、バルクエッチング速度は高くなる。結果、ワインボトルのような異なる半径の円柱を繋いだ形状のエッチピットが生まれる（図１）。深部を”Neck”、表面近傍を”Body”とすれば、Neck は真空中照射と同条件であり、Body にはそこに酸化効果が加味される。我々は双方において、同一線量率であれば、バルクエッチング速度が吸収線量の指数関数として記述されることを見いだした。さらに薄膜を使った分析で（酸素が十分に供給される）、バルクエッチング速度がヒドロキシル基の生成密度の指数関数として一元的に記述されることを明らかにした。現在、実験例を増やしているところであるが、得られた諸関係からバルクエッチング速度からヒドロキシル基生成密度を評価することも可能となりつつある。これにより：１）ヒドロキシル基生成過程における酸素の役割を明らかにし、PADC が高い感度を有する理由を解明する糸口を得た。さらに、２）トラックエッチング速度から潜在飛跡に沿ったヒドロキシル基生成密度を評価することの妥当性を示す根拠を得た。

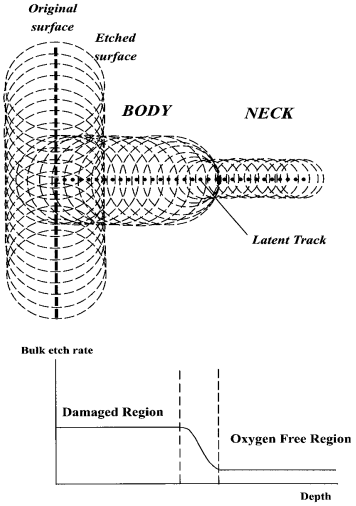

図１　ボトル型エッチピット模式図。

【代表的な研究成果】

山田怜央他”Xe イオン照射 PADC 検出器のバルクエッチング特性に及ぼすガンマ線照射効果”第 37 回固体飛跡検出器研究会（神戸大学、2025.3.26-27）

課題番号：20241260

ガンマ線照射を用いたタンパク質–金属間相互作用の電子スピン共鳴分光

大道英二[a]，中山真生人[a]，藤乗幸子[b]
[a]神戸大学大学院理学研究科，[b]大阪大学産業科学研究所

アミロイドβと鉄イオンの結合状態を明らかにするため、鉄イオンの存在下でアミロイドβ試料に対してガンマ照射を行い、得られた試料に対して電子スピン共鳴測定を行った。

【研究目的と実施内容】

痴呆症の約 70%程度を占めるといわれているアルツハイマー病の原因物質とされるアミロイドβは脳内で金属イオンと結合し、触媒反応を介して神経毒性を有する活性酸素を産生していると考えられている。そのためアミロイドβと金属イオンの結合状態を調べることはアルツハイマー病の発症メカニズムを解明する上で重要である。

アミロイドβと金属イオンの結合状態を調べる上で不対電子をプローブに用いる電子スピン共鳴（ESR）は強力な実験手法である。実際、アミロイドβと銅イオンの結合サイトについては過去に ESR 測定の報告が行われており、結合状態についてはある程度コンセンサスが得られている。一方、脳内に豊富に存在していると考えられている鉄イオンについては、その結合サイトが未だ未解明となっている。これは鉄イオンが 2 価の状態で結合しているため、ESR 測定に対して不活性であることが大きな原因となっている。そこで、本研究ではアミロイドβと鉄イオンが結合した状態の試料に対して、低温下でガンマ線照射を行うことにより結合状態を保持したまま鉄イオンの価数を 3 価に変換する。このようにして得られた試料に対して ESR 測定を行い、鉄イオンの局所構造に関する知見を得ることを目的としている。

予備的な実験では、還元雰囲気下で 2 価の鉄イオンを含む溶液試料を石英管に封入し、ガンマ線照射の効果を調べた。その結果、未照射試料では予想される通り、鉄イオンは ESR 不活性な状態にあり、ESR 信号は検出されなかった。一方、照射済試料ではガンマ線照射によって生成されたラジカル信号に加え、低スピン状態によるものと思われる 3 価の鉄イオンに由来する信号が観測された。この結果から、ガンマ線照射により実際に溶液中の鉄イオンが ESR 活性な状態に変化し、観測できることが分かった。

続いて、アミロイドβを含む溶液試料に対して鉄イオンを結合させ、凍結後にガンマ線照射を行った。アミロイドβの有無による鉄イオンの信号変化を検出するため、アイロイドβと鉄イオンの比をいくつか変えて測定を行ったが、現状では信号が小さく明瞭な差異を見出すところには至っていない。今後は ESR 測定の条件やアミロイドβと鉄イオンの濃度といった試料作製条件を変えるなどして測定の最適化を行い、アミロイドβと鉄イオンの結合状態を明らかにしたいと考えている。

【代表的な研究成果】

中山真生人他, 第 63 回電子スピンサイエンス学会年会ポスター講演,「ガンマ線照射を用いたアミロイドβと鉄イオンの結合状態の研究」2024.11.2

中山真生人他, 2024 年度神戸大学若手フロンティア研究会ポスター講演,「アルツハイマー病の謎を追うーアミロイドβと鉄の結合状態解析ー」 2024.12.24