

放射線化学

RADIATION CHEMISTRY

日本放射線化学会

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

2017 NO. 104

JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

〈巻頭言〉

放射線化学の進む道

〈展望・解説〉

最先端プラズマバイオ技術

水溶化 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルによる水溶性抗酸化物質の速度論的活性評価

〈とびっくす〉

単結晶ダイヤモンドによる蛍光型の荷電粒子飛跡検出

イオンビーム照射によるフッ素系高分子材料の微細加工

固体飛跡検出器 CR-39 を用いたレーザー加速イオンのエネルギースペクトル及び空間分布の高精度計測

オンライン型トムソンパラボラスベクトロメータによるレーザー加速イオンのリアルタイム計測

〈会員のページ〉

今村昌先生追悼

志田忠正先生の背中と我々「弟子」たち

〈海外レポート〉

Notre Dame Radiation Laboratory 滞在記

〈ニュース〉

SARAC2017 開催報告

茨城大学大学院理工学研究科に量子線科学専攻発足

日本原子力学会「2017 年春の年会」参加報告

〈お知らせ〉

放射線化学賞選考結果の報告

第 60 回放射線化学討論会プログラム

〈本会記事〉

〈賛助会員名簿〉



Japanese Society of
RADIATION CHEMISTRY

HOKAER(104)1-72(2017)

放射線化学

2017 No.104

〈巻頭言〉

- 放射線化学の進む道 吉田 陽一 1

〈展望・解説〉

- 最先端プラズマバイオ技術 堀 勝, 石川 健治, 田中 宏昌, 橋爪 博司, 近藤 隆 3
水溶化 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルによる水溶性抗酸化物質の速度論的活性評価

..... 中西 郁夫 15

〈とびっくす〉

- 単結晶ダイヤモンドによる蛍光型の荷電粒子飛跡検出
..... 春山 盛善, 加藤 実咲, 加田 渉, 花泉 修, 小野田 忍, 大島 武, 寺地 徳之, 磯谷 順一 23
- イオンビーム照射によるフッ素系高分子材料の微細加工 喜多村 茜, 小林 知洋 29
固体飛跡検出器 CR-39 を用いたレーザー加速イオンのエネルギースペクトル及び空間分布の高精度計測
..... 金崎 真聰, 小田 啓二, 山内 知也, 福田 祐仁 35
- オンライン型トムソンパラボラスベクトロメータによるレーザー加速イオンのリアルタイム計測
..... 神野 智史, 福田 祐仁 41

〈会員のページ〉

- 今村昌先生追悼 吉良 爽 47
- 志田忠正先生の背中と我々「弟子」たち 丑田 公規 49

〈海外レポート〉

- Notre Dame Radiation Laboratory 滞在記 岩松 和宏 52

〈ニュース〉

- SARAC2017 開催報告 越水 正典 54
- 茨城大学大学院理工学研究科に量子線科学専攻発足 高妻 孝光 54

日本原子力学会「2017年春の年会」参加報告 横川 智洋 55

〈お知らせ〉

放射線化学賞選考結果の報告 勝村 康介 57

第60回放射線化学討論会プログラム 伊藤 賢志 58

〈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) ^.

Houhasenkagaku (Radiation Chemistry)
(104)1–72(2017)

Biannual Journal of Japanese Society of Radiation Chemistry
“Radiation Chemistry”
No.104, October 2017

Preface

The Path of Radiation Chemistry Yoichi Yoshida ... 1

Reviews

States of the Art Plasma Bio-applications

..... Masaru Hori, Kenji Ishikawa, Hiromasa Tanaka, Hiroshi Hashizume and ... 3
Takashi Kondo
Kinetic Activity Estimation of Water-Soluble Antioxidants Using Water-Solubilized 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) Radical
..... Ikuo Nakanishi ... 15

Topics

Fluorescence nuclear track detection for charged particle using single crystalline diamond

..... Moriyoshi Haruyama, Misaki Kato, Wataru Kada, Osamu Hanaizumi, ... 23
Shinobu Onoda, Takeshi Ohshima, Tokuyuki Teraji and Junichi Isoya

Microfabrication of fluoropolymers using ion beam irradiation

..... Akane Kitamura and Tomohiro Kobayashi ... 29

The precise measurements of energy spectra and spatial distributions of laser-accelerated MeV/n-class ions using CR-39 track detector

..... Masato Kanasaki, Keiji Oda, Tomoya Yamauchi and Yuji Fukuda ... 35

Measurements of laser driven ions by Thomson parabola spectrometer

..... Satoshi Jinno and Yuji Fukuda ... 41

From Members

Memory of Prof. Masahi Imamura. Akira Kira ... 47

Prof. Tadamasa Shida and his pupils following from his behind. Kiminori Ushida ... 49

Overseas

Report of my life and study at Notre Dame Radiation Laboratory ··· Kazuhiro Iwamatsu ··· 52

News

Report of SARAC2017 ······ Masanori Koshimizu ··· 54
Launch of Major in Quantum Beam Science, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki
University

Takamitsu Kohzuma · · · 54

Report of 2017 Annual Meeting of AESJ ······ Tomohiro Toigawa ······ 55

Information

Notification of the Selection Committee for 2016 JSRC Award ······ Yosuke Katsumura ··· 57

Program of the 60th Radiation Chemistry Symposium ······ Kenji Ito ······ 58

Announcements

List of Support Members

卷頭言

放射線化学の進む道

日本放射線化学会会長

吉田 陽一



日本放射線化学会（以下、本会）が1965年に誕生してからすでに50年以上が経過した。放射線化学は放射線と物質の相互作用を理解する上で最も重要な学問分野の一つであり、その探索に多くの研究者が取り組んできた。最近ではこれまでの放射線化学にとどまらず、新しい応用分野にも広がりを見せている。

しかし近年、本会会員数は減少傾向にある。これは団塊の世代の研究者がリタイアを迎えている事情も関係すると思われるが、若い世代が新たなポジションを得られにくい状況も影響している。しかしながら、内閣府の調査では放射線利用の経済規模はおよそ4.4兆円弱（2017年）であり、10年前の調査と比較してもかなりの規模を依然として維持している。「光量子ビーム」は重要な取り組くべき課題と国の方針として謳われている。国際リニアコライダー計画等のビッグプロジェクト等に注目が集まりやすいが、光量子ビームの発展は、その応用を強力に推進することにつながることは必然のことであり、その際、放射線化学は大きな力を発揮する研究分野である。

本会、環境放射能除染学会、日本中性子科学会、日本放射化学会、日本保健物理学会、同位体科学会で“放射線サイエンス連合（仮称）”を設立する方向にある。ここでは、放射線利用についての情報交換をスムーズに行い、かつ、放射線利用をより発展させていくことを目的とし、放射線利用に関わる学会が一緒に協力していくことができるプラットフォーム作りを目指している。その契機として、各学会が合同で放射線サイエンス賞（仮名）を設ける運びとなった。

海外に目を向けてみると、欧米における放射線化学の国際会議は、ICIP（Gordon Research Conference の

後継）と Miller Conference がそれぞれ米国と欧州において隔年で開催されている。また、ICRR, ACRR, APSRC, IRaP, IMRP, Tihany, RadTech 等の会議も健在である。その中で注目されるのは、会議の中で若手研究者を非常に大切にしていることである。

本会も若手研究者の育成の観点から、放射線化学若手の会へのサポートや国際会議の参加者への旅費サポートの事業を行っている。若手の会は、大学院生や若手研究者の努力とそれを支える先生方の支援により、「夏の学校」等を通して若手研究者間の交流が盛んになってきている。旅費のサポートは若手への強力な援助となっている。放射線化学討論会でも若手研究者の発表に対し賞を設けており、積極的な援助を行っている。これらの若手支援を継続的に行っていくことが重要と考えられる。

さらに、開かれた学会を目指して、本会会誌である「放射線化学」誌の1号から最新号までのアーカイブが近々に Web で公開される予定である。これは、先人たちの貴重なデータや業績を有効に活用できることになり、若い研究者にとっても重要な羅針盤になることが期待される。また、より広く本会の研究活動を知ってもらうために、日本アイソトープ協会の Radioisotopes 誌 66巻 10号に「最新放射線化学」として特集が組まれた。これは J-STAGE から閲覧可能となっている。

このような現状で、本会には研究分野の拡大や会員数の減少等への対策が求められている。このため今年度から副会長の増強を行い、これまでの国際交流委員会担当、編集委員会担当、事務局担当に加え、新たに、放射線サイエンス連合担当、研究推進担当をえた5名体制となった。しかしながら、これらはすぐに解決できる問題ではなく、長い期間を見据えて解決すべきことである。会員の皆様にもより積極的な立場からご意見を賜り、ぜひとも本会の発展にご協力をお願いしたい。

The Path of Radiation Chemistry
Yoichi YOSHIDA (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*),
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1
TEL: 06-6879-4284, E-mail: yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

最先端プラズマバイオ技術

名古屋大学

堀 勝*, 石川 健治,

田中 宏昌, 橋爪 博司

富山大学

近藤 隆

In this review article, a progress of emerging plasma medical science, which is a novel interdisciplinary field that combines studies on the plasma science with those on the medical science is introduced. The non-thermal atmospheric pressure plasma has been used for many medical treatments, such as for the cancer, the blood coagulation, and the wound healing. Understanding of the scientific principles governing the plasma medical science leads to the promotion of world innovations not only in the medical field but also in the agricultural one.

Keywords: plasma medicine, plasma agriculture, reactive oxygen species (ROS), plasma activated medium (PAM)

1 はじめに

近年、大気圧の下でガス温度の低い「非平衡大気圧プラズマ（低温大気圧プラズマ）」の生成が可能になり、医療や農業などバイオ応用の研究が世界的な潮流として急伸している。これまでに、多くの報告がなされているが、その中でも 2012 年に Iseki らが培養細胞にプラズマ照射した結果、纖維芽細胞が生存する中、卵巣がん細胞が選択的に死滅されることを発見した成果は、特筆すべき結果である¹⁾。引き続き、2014 年に Tanaka らと Utsumi らは、プラズマを照射した細胞培養液が、がん細胞を正常細胞に対して選択死滅させることを発見し、その有効性を動物レベルでも実証した。このプラズマ照射した培養液はプラズマ活性溶液

(plasma activated medium: PAM) と呼ばれ²⁾、ヒトの葉物耐性卵巣がんをマウス皮下接種した箇所に PAM を投与することで腫瘍増殖の顕著な抑制効果³⁾のみならず、多様ながんにも同様の効果が得られ、PAM のがんの選択死滅に対する普遍的な有効性が示された。このようにプラズマの照射によって合成された PAM の抗腫瘍効果には、プラズマ照射により発生した液相の化学種の関与に起因しており、その全容解明に向けて世界中の科学者が取り組んでいる。

これまで、非平衡プラズマの応用は、主として真空中での薄膜堆積やエッチング、表面改質において、プラズマと固体材料との相互作用を基軸に展開されてきた。一方、バイオ応用の観点では、非平衡大気圧プラズマを用いることによって、プラズマの応用は、水や細胞といった液体や生体に対象が広がっている。ここ数年で、プラズマと液体や生体との相互作用を基にした新たな応用やその機構の解明に対して、国内外でプラズマ診断技術を活用した研究がなされ、プラズマが誘起する液相の活性種の挙動やその生体物質への作用についても理解が進んできた。ここでは、この分野の最近の成果を紹介する。

2 非平衡大気圧プラズマ

2.1 プラズマ生成の原理

大気圧では、多数の粒子衝突周波数が増加し、衝突によって、ガス温度が上昇し、電子の温度と等しくなる、所謂「熱平衡プラズマ」になりやすい。熱平衡プラズマでは、ガス温度は、6000 K 程度まで上昇する。したがって、このガス温度を如何にして、電子の温度よりも低くして、非平衡状態を実現するかが、非平衡大気圧プラズマを生成する上で、大きな鍵となる。まず、プラズマの生成を考えれば、電離（電子とイオン対）反応の連続的な発生（電離増幅、avalanche）が、放電現象の源である (Fig. 1)⁴⁾。

States of the Art Plasma Bio-applications

Masaru Hori*, Kenji ISHIKAWA, Hiromasa TANAKA and Hiroshi HASHIZUME (Nagoya University), Takashi KONDO (Toyama University),
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
TEL:052-789-4420, E-mail: hori@nuee.nagoya-u.ac.jp

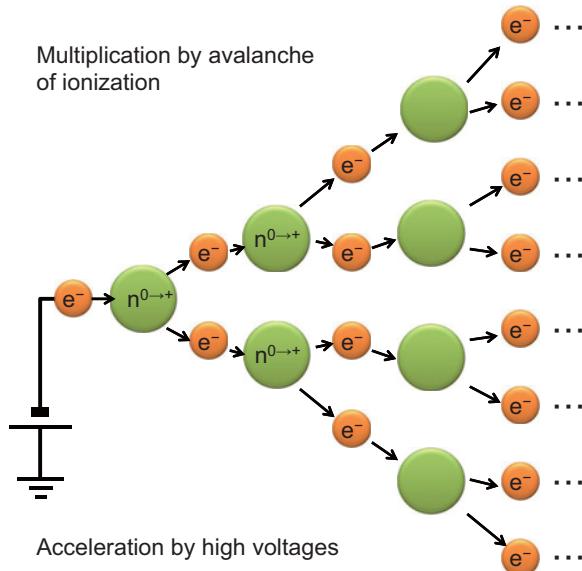


Figure 1. Multiplication of ionization (Avalanche) in application of high electric field⁴⁾. Reprinted with permission from Reviews of Modern Plasma Physics.

高電圧印加によって電子が加速され、電子 (e^-) は電荷中性のガス n に衝突し、反応式で $e^- + n \rightarrow n^+ + e^- + e^-$ となり、電子・イオン (n^+) 対が生成される。ガスへの電子の衝突エネルギーには、ある閾値をもって電離反応は進行するが、他には励起や解離などの電子衝突反応も生じる (Fig. 2)⁴⁾。これはプラズマを生成するガス種を選べば、電子のエネルギーの分布に応じて、多種多様な反応活性種が生成される。電子・イオンの生成のみならず、反応活性な励起種・解離種 (便宜的にラジカルと総称することもある)、紫外線といった光が同時に生成されることになる。ただし、この生成プロセスにおいて、電離、励起、解離などの生成の確率を人為選択的に制御することは不可能である。しかし、圧力やパワーなどプラズマを制御するパラメーターによって、プラズマ中の電子のエネルギー分布を制御することで、電離、励起、解離による粒子の生成をある程度変化させることは可能である。これらの生成した粒子は、一般的には、高いエネルギー状態を有しているため、プラズマと接した表面で種々の化学反応を誘起し、非平衡の化学反応場を作り出すために、マクロな表面の温度は低いまま、イオン、光とラジカルなどの相互作用によって、局所的にホットな反応が進行することで、低温で様々な薄膜の合成や物質の加工を実現することができる。

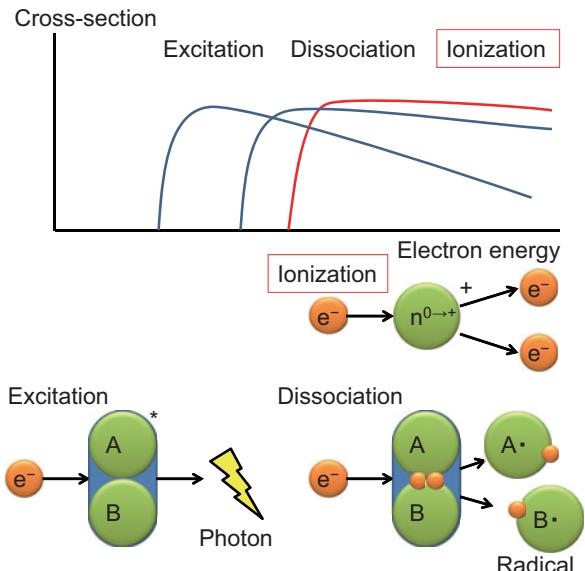


Figure 2. Electron collision processes with atoms and ions⁴⁾. Reprinted with permission from Reviews of Modern Plasma Physics.

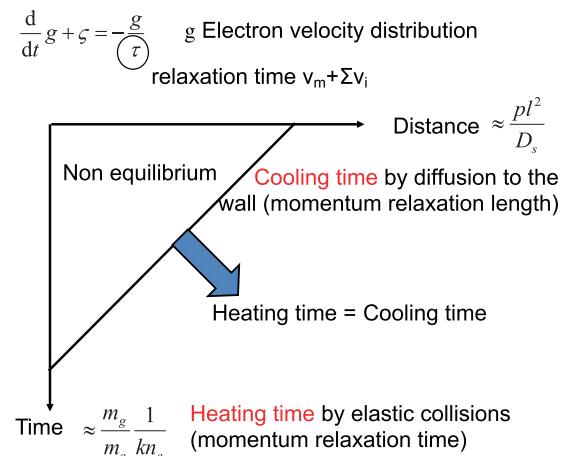


Figure 3. Equilibrium conditions on a balance between thermalization and relaxation of the electronic dynamics⁴⁾. Reprinted with permission from Reviews of Modern Plasma Physics.

現在では、プラズマ生成における非平衡状態を保つために、大気圧下においてガス温度を上げない技術が開発されている。大気圧でガス温度が上がる機構は、生成に投入された電気エネルギーが効率的に消費され、熱的緩和により熱を発生させることにある。大気

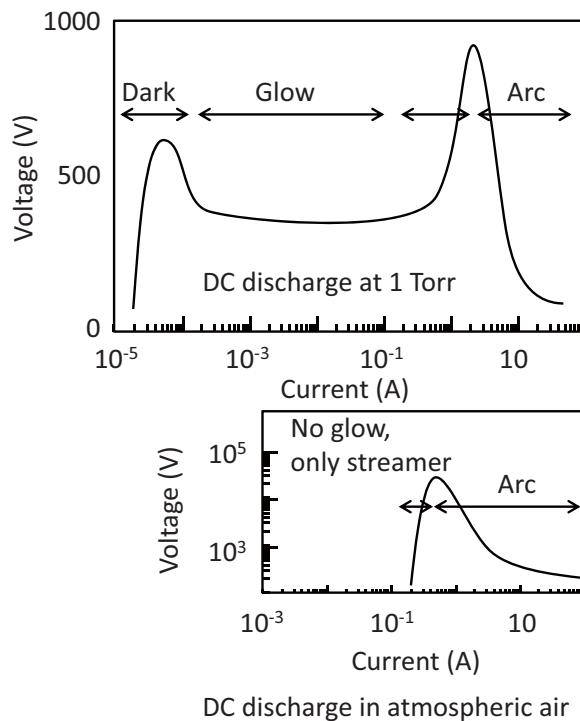


Figure 4. Transitions among the discharge modes appeared in current-voltage characteristics⁵⁾. Reprinted with permission from Reviews of Modern Plasma Physics.

圧といった高い圧力では、粒子間の衝突が頻繁に生じ、その際発生する熱的緩和によってガス温度が上昇する。発生した熱は、系から空間的・時間的に緩和され消えていくので、プラズマ源を覆う周囲の壁や大気へ空間的に熱を移動させる拡散のプロセス、つまり、空間的熱移動 \propto 圧力 \div (拡散距離 \times 特性長の 2 乗) に従うと見なせる (Fig. 3)⁴⁾。一方、プラズマ中で電子衝突によって電子のエネルギーが運動量移行によって加熱され、ガス温度を上げると近似すれば、時間的加熱 \propto ガス質量 \div 電子質量 \div 電子密度に従うと見なせる (Fig. 3)⁴⁾。一旦、加熱されたガスは、統計的に衝突緩和時間 τ でもって緩和すると仮定すれば、熱統計的に速度分布関数 g の時間変化は、 $dg/dt + \xi = -g/\tau$ に従い、時間的に冷却が進む。ここで ξ は衝突項である。このような前提に立脚して、現象を洞察すれば、加熱と冷却の比が(空間的にも時間的にも)、ガス温度を決めるので、この比が調節されればガス温度が上がらない、すなわち、非平衡プラズマを大気圧下で実現することができる。

逆に、古くから大気圧放電で知られるアークプラズ

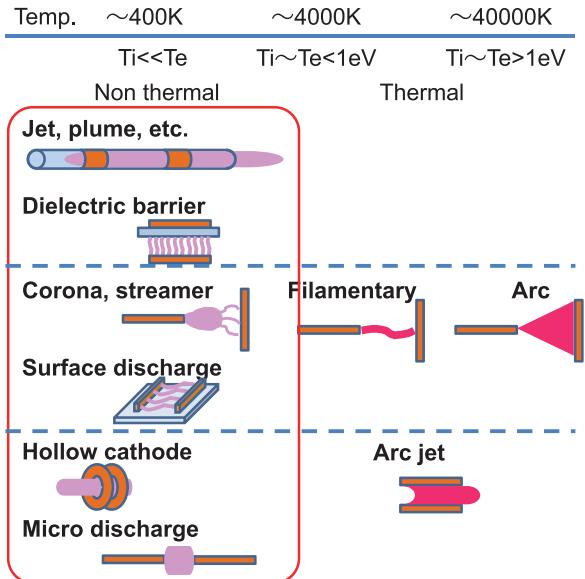


Figure 5. Various kinds of atmospheric pressure plasma sources⁴⁾. Reprinted with permission from Reviews of Modern Plasma Physics.

マでは、電気エネルギーが過剰に入ってガス温度を高くすることで熱電子の効果により熱プラズマとなる。教科書的な説明では、直流で放電させると、その電流 - 電圧の振る舞いから、下記のように、各モードに分類されている。ガス圧が低い場合には、順にタウンゼント放電からグロー放電、アーク放電に遷移していく、大気圧近くの高い圧力では、ストリーマ放電からアーク放電に、いきなり遷移する (Fig. 4)⁵⁾。ただし、このような過剰な電力投入も、例え短時間パルス放電(時間的)やガス流(空間的)冷却によって、非平衡大気圧プラズマを実現させることができる。他にも、このようなアーク移行を防ぐために、誘電体を電極の間に挟んで放電させると、誘電体に蓄積されたチャージによって、プラズマ生成のための電界が打ち消されるために、放電が停止する。この放電の生成と停止によって、プラズマをパルス的に発生させができる(バリア放電)。このバリア放電では、大気圧 He 下で、パルス的な電圧印加を起こすことによって、ガス温度が過度に上昇することを抑制し、ストリーマ放電を実現することができる。現在では、多くの種類のプラズマ源が開発されている (Fig. 5)⁴⁾。

プラズマは、電子やイオンの荷電粒子と中性ガスから構成されることから、それぞれ電子、イオンの温度とガスの温度、さらに電子、イオンの密度とガスの

密度について示される。通常、電子の密度によってプラズマ密度を特徴付けている。大気圧のガス密度が 10^{19} cm^{-3} 程度であるが、% オーダーの 10^{17} cm^{-3} まで電離していれば、非常に高密度のプラズマとして定義される。うっすらと青白く見えるコロナ放電などでは 10^{10} cm^{-3} のレベルである。ここで、非平衡大気圧プラズマ源が実現しているプラズマは、その間に入るレベルである。大気圧ストリーマ放電は使いやすい反面、プラズマ密度は 10^{13} cm^{-3} 程度であり、十分高いとは言えない。そこで、活性種の生成を高くするためにも、プラズマ密度を 10^{15} cm^{-3} 位にまで高い状態にまで得ようとすれば、アーク放電になりやすく、同時にガス温度を高温にする。この克服には、回路的な電流制限やガス流の原理を活用して、ガス温度を下げることで、非平衡性が実現されている。上述のような原理により、現在では、非平衡大気圧プラズマを生成できる装置が多数発表され、プラズマを液体や生体に作用させる研究が急伸している。

2.2 プラズマと液体の相互作用

プラズマバイオ技術の対象は複雑な系であり、プラズマから細胞・組織・生体で生じる複雑な現象を系統的に理解することが必要である。プラズマは、電子に加え、イオン、ラジカル、光を対象に供与し、対象の表面に多様な反応場を及ぼす (Fig. 6)⁶⁾。生体への照

射を考える場合、水の存在が無視できない。プラズマが誘起する化学的な作用は、水を含む液体への作用と見なすことができる。さらに、細胞や組織、器官への影響には、物理的な電流や電(磁)界の作用も考慮しなければならない。液体といえども、細胞培養液には浸透圧や pH 調整のための塩が入っていて、電気伝導性も用いる培養液の特性に応じて大きく変化する。さらに、エネルギー源としての糖や物質源としてのアミノ酸や脂肪酸などを含んでいる。血液ともなれば、血漿成分にタンパクや赤血球、白血球、血小板が含まれている。創傷では、血液の周りに上皮組織が共存することがあり、細胞接着の細胞外マトリクスなどが表面を構成し、それらとの相互作用の上でプラズマが存在する系を理解しなければならない。プラズマ照射自体は、ポリマーのような有機物固体の表面にプラズマを照射しているに過ぎないが、その作用を考えるには、個々の系を精密に計測し、その相互作用を理解して、総合的に体系化することが必要であり、膨大な研究成果の蓄積が必要になっている (Fig. 7)。

この解明には、下記のアプローチが必要である。液相活性種の解析結果には

- (i) プラズマ源の相違
- (ii) 培養液では有機物、無機イオンなど、液体の化学組成

に依存するため、これらの動態を診断して、時々刻々の分析結果の取得が、機構の解明に必要である。例えば、プラズマ照射した純水 (plasma treated water: PTW) については、精力的に分析がなされてきた。2010年に Ikawa らと 2012 年に Tani らが、プラズマ照射した純水中にスーパーオキシドアニオンラジカル ($\text{O}_2^{\cdot-}$) の生成を報告した⁷⁾。2011 年に Shimizu らは PTW 液中に、 NO_2^- , NO_3^- , O_3 の生成を見出し⁸⁾, Sato らは細胞培養液にプラズマを照射して、 H_2O_2 の生成を報告した⁹⁾。ここで、興味深い点は、電離放射線を照射した水中においても、 H^{\cdot} , NO^{\cdot} , $\text{O}^{\cdot\cdot}$, OH^{\cdot} , HO_2^{\cdot} などのラジカルが生成されることが明らかになっており、放射線化学で得られた知見との類似がみられる¹⁰⁾。

液相生成する活性酸素種 (ROS) は、Fricke 法や KI 法などの簡易手法によって、その挙動が可視化することが可能であるが、その化学組成はわからない。電子スピン共鳴 (ESR) スピントラップ法で、液相ラジカルを捕捉して、その活性種の種類の特定や密度、その動態を調べることができる。

プラズマ照射によって発生する ROS には、 H_2O_2 があり、その生成経路として、気相で生成した OH^{\cdot} や

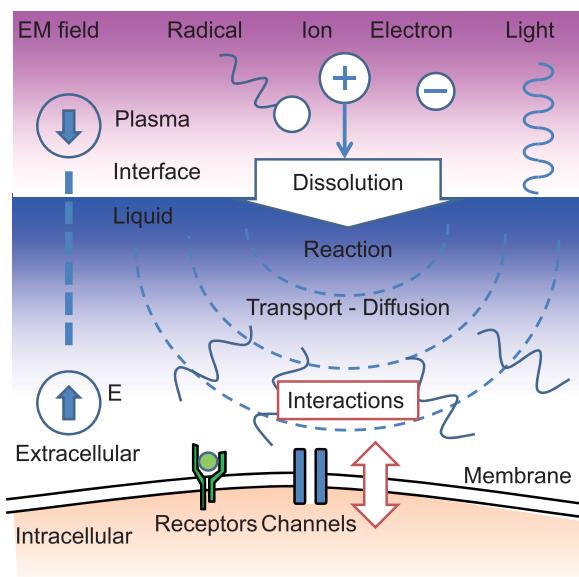


Figure 6. Interactions between non thermal plasma and biological matter⁶⁾.

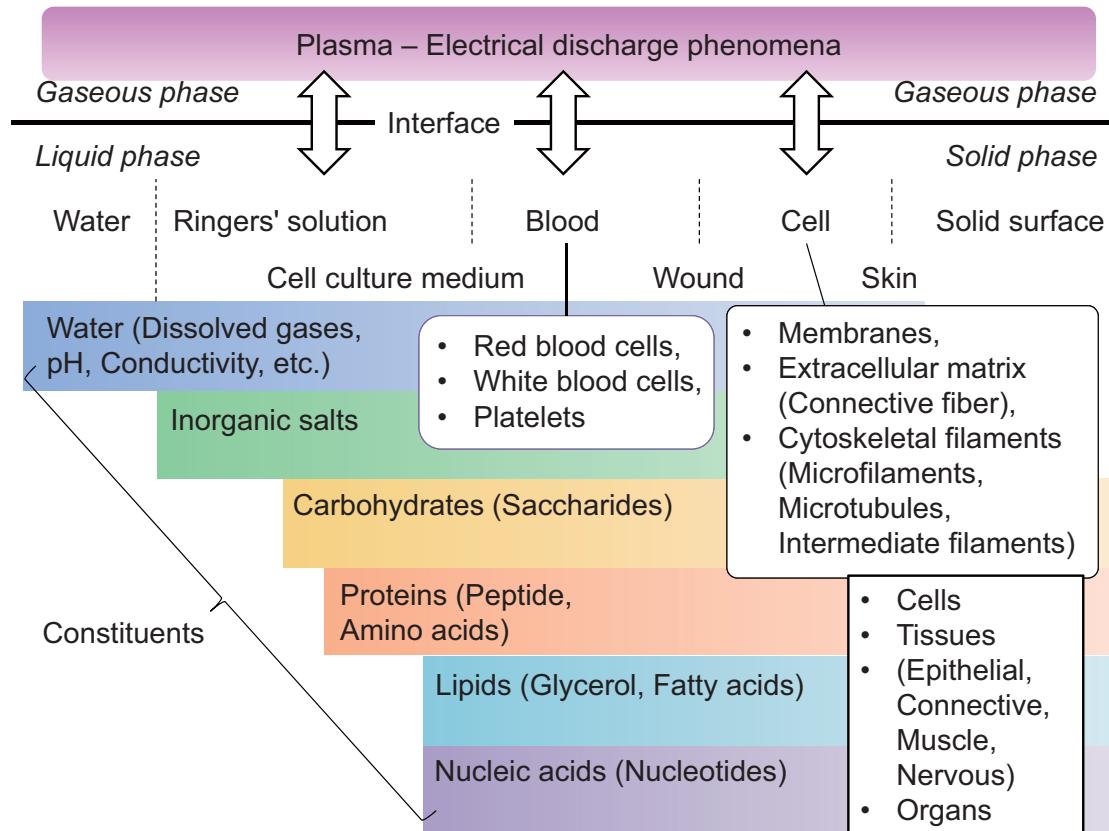


Figure 7. Schematic overview of plasma-liquid interactions.

$\text{O}^{\bullet\bullet}$ が液面に到達して, $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}^{\bullet\bullet} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ などの反応が挙げられる。また真空紫外光 (VUV, $h\nu$) で H_2O の解離, $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^\bullet$ が知られている。液相で H_2O が解離して $\cdot\text{OH}$ が生成すれば、再結合により H_2O_2 は必ず生成する。また、生成した H_2O_2 は VUV の発光で解離される。Ar や He の希ガスを流してプラズマを生成する場合、VUV の発光が大気によって吸収される効果が小さいことから、これらの光は、溶液に照射されるため、溶液の光解離の影響を明らかにすることが必要である。このようなプラズマからの発光の影響については MgF_2 ガラス (波長 > 115 nm 透過) を培養液の上に被せることによって、プラズマからの荷電粒子やラジカルを遮断し、透過した光のみを溶液に照射させて、 $\cdot\text{OH}$ や O_2^- , $\cdot\text{NO}$ の生成を分析することで、その影響が解析されている (Fig. 8)¹¹⁾。また、ジェット型のプラズマを用い、プラズマ源から吹き出した発光部を液相から離した場合と接触した場合を比較することによって、その影響について調べられて

いる。 H_2O に VUV 照射した場合に、化学トレーサーとして溶液の中に導入した、5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) のアダクト、DMPO-OH と DMPO-H の発生が ESR シグナルとして観測され、光解離による溶液での反応を検出することができる。一連の実験において、プラズマ照射した際、DMPO-OH が支配的に見られ、DMPO-H が少ないことは特徴的な現象である。また、 MgF_2 透過窓の有無でプラズマ光の影響を評価すると、DMPO-OH の生成に大差は認められない。しかしながら、 H_2O_2 の生成量を比較すると、プラズマ照射された場合にのみ、多く検出される。少なくとも、 $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^\bullet$ の光解離を生じた $\cdot\text{OH}$ が再結合反応 $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ による生成は支配的でなく、プラズマあるいはプラズマ中で生成された活性種が、溶液中で反応して合成された、酸素原子など化学種が輸送され液面反応で H_2O_2 が生成することが支配的である (Fig. 8)¹¹⁾。現在では、 $\cdot\text{OH}$ の再結合以外の H_2O_2 生成反応が支配的であり、他の活性種の挙動も含めた総合的な理解が必要になっている。

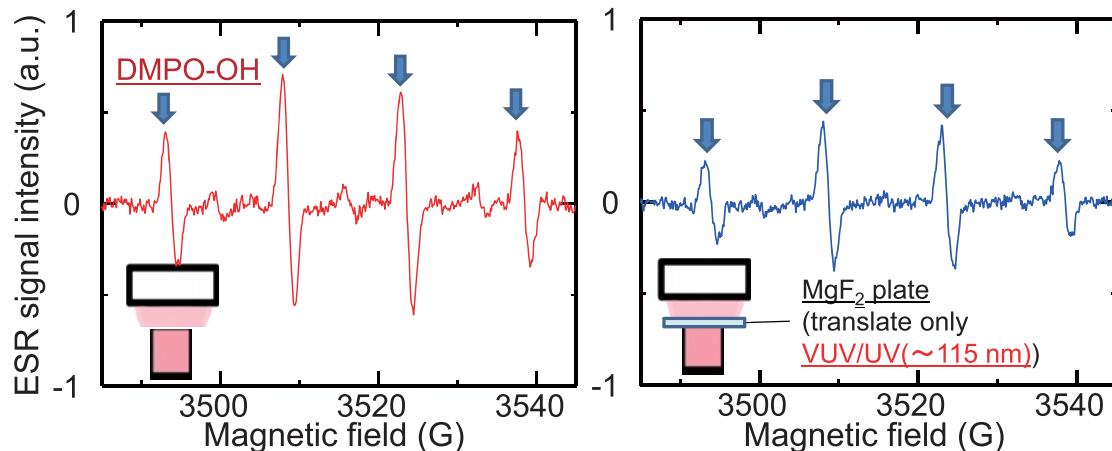


Figure 8. ESR spectra of DMPO-adducts in the water after plasma irradiation with or without VUV lights¹¹⁾. IOP publishing. Reproduced with permission. All right reserved.

すなわち、プラズマ照射によって H_2O_2 を生成する機構には、 $\text{O}^{\bullet\bullet}$ 原子の共存下では $\cdot\text{OH} + \text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$ から、 $\text{HO}_2\cdot + \text{H}^{\bullet} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ や $\text{HO}_2\cdot + \text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ の反応が $\cdot\text{OH}$ を生成する^{11,12)}。 $\cdot\text{OH}$ 再結合生成や光照射よりも、液面で $\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 、や、励起状態の $\text{O}^{\bullet\bullet}$ が関係して $\text{O}(\text{I}\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ の反応経路が優先する。これらの一連の反応は、気相活性種の組成に依存し、プラズマ源からの距離依存性も踏まえ、プラズマ照射中の ROS の生成機構は判断されるべきである。リン酸緩衝液 (PB) とリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) へのプラズマ照射の効果では、酸素原子を主とするラジカルのみの照射結果で、 H_2O_2 量は Cl^- の存在で減少する。pH 緩衝下では、非常に早い反応で $\cdot\text{OH}$ が $\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HOCl}$ の生成経路を経て、 H_2O_2 と HOCl , ClO^- を生成する¹²⁾。 $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OCl}^-$ は同様の効果を得られそうであるが、 HOCl の生成効果にプラズマの特異性が見られる。すなわち、塩の酸解離の対イオンの存在や寿命の短い励起状態にある化学種の効果を考慮することが必要である。

プラズマの気相中では、希ガスの電離によるプラズマ解析から $\cdot\text{NO}$ が検出される¹³⁾。 $\cdot\text{NO}$ の気相中生成は、Zeldovich 反応で知られる $\text{N}_2 + \text{O}^{\bullet\bullet} \rightarrow \cdot\text{NO} + \text{N}^{\bullet}$ や $\text{N}^{\bullet} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{NO} + \text{O}^{\bullet\bullet}$ が主な反応経路であり、ガス温度が約 1000 K 以下では、前者の反応による $\cdot\text{NO}$ 生成は支配的である。その後、 $\cdot\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$ が生成され、液相の NO_2^- は HNO_2 の溶液中解離により生成される。一方 $\cdot\text{NO}$ の水への溶解は非常に低いので、直接気相中から溶解して液中反応することは考え難く、気相と液相の境界は明確ではないが気液界面近傍

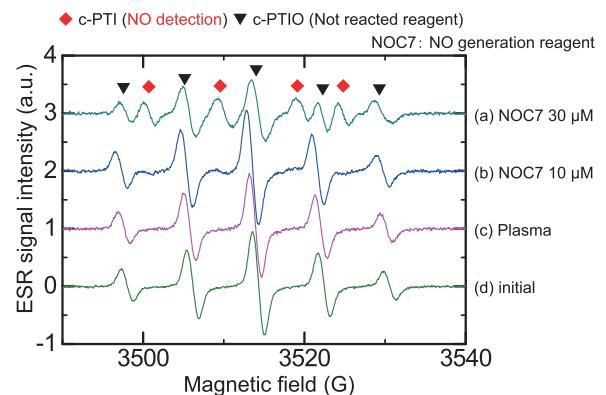


Figure 9. ESR spectra of C-PTIO and NO trapped C-PTI in the plasma irradiated cell-culture media (DMEM)¹¹⁾. IOP publishing. Reproduced with permission. All right reserved.

で、むしろ HNO_2 や HNO_3 を形成して、液相に溶解すると考えられる。 HNO_3 の解離定数は $\text{p}K_a = 1.4$ であり、 HNO_2 は $\text{p}K_a = 3.38$ であるため、pH が中性では NO_2^- が主に存在し、培養液中では NO_3^- が少ないとある。

培養液中の $\cdot\text{NO}$ を、2-(4-carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl imidazoline-loxyl 3-oxide (C-PTIO) によりトラップし、生成した C-PTI を観察することで検出できる (Fig. 9)。意図的に 1-hydroxy-2-oxo-3-(*N*-methyl-3-aminopropyl)-3-methyl-1-triazene (NOC7 : $\cdot\text{NO}$ 発生剤の 1 種) を添加して $\cdot\text{NO}$ を 30 μM 発生させた場合

には C-PTI が確認できるが、プラズマを照射した培地から $\cdot\text{NO}$ は C-PTI の検出以下である (Fig. 9)¹¹⁾。そのため、液相に $\cdot\text{NO}$ 単体はほとんど存在しないことがわかる。

これらのプラズマ照射細胞培養培地の観測結果から、プラズマ照射で液相に生成する活性種の中でも H_2O_2 と NO_2^- が重要であると考えている¹⁴⁾。 H_2O_2 と NO_2^- は、pH 依存で平衡がずれることにより NO_2^- と NO_3^- の比も変わっていく。ただし、緩衝されている培地では、 NO^\bullet と $\text{O}_2^\bullet-$ と ONOO^- が平衡し、 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}=\text{NOOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{O}=\text{NOOH} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2$ を保っている。

これらの生成パスにおいて、光解離の $\cdot\text{OH}$ の再結合で H_2O_2 を生成する経路は無視でき、以下の気相中で H_2O_2 を生成して溶解する経路と、 $\text{O}^\bullet-$ 原子から H_2O_2 を生成する経路が支配的である (Fig. 10)¹¹⁾。培地には、無機イオンをはじめ、单糖 (グルコース), pH 緩衝剤 (重曹), アミノ酸, ビタミン等の 30 種以上の化合物が含まれていて、 $\cdot\text{OH}$ はこれら化合物と反応していると考えられる¹¹⁾。

さらに、プラズマ発光部を照射させた場合には、荷電粒子や励起粒子が影響し、多量の $\cdot\text{OH}$ を生成する。アルコールは $\cdot\text{OH}$ の消去剤でもあるが、ROS の二次反応として生成するアルキルラジカルの発生、 $\text{R-OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ によるメチルラジカルの発生などが観察できる¹⁵⁾。R をアルキルとした場合、鎖長によりメチレンラジカル ($\cdot\text{CH}_2$) やメチンラジカル ($\cdot\text{CH}$) が重畠して検出され、その解析から異なる比率で発生していることがわかる。これより、プラズマ活

性培養液の中での反応機構を明らかにするためには、まず、液相に $\cdot\text{OH}$ の生成が反応の起点として作用し、 $\cdot\text{OH}$ がプラズマのもたらす多様な非平衡化学反応を時間発展的に体系化させていくことが必要である。

3 プラズマ医療

3.1 マイルドプラズマ止血

プラズマを活用した血液凝固技術は、その応用に向けて精力的に研究されている。現在、外科手術の現場では高周波凝固装置が使われる。アルゴンプラズマ凝固装置とも呼ばれ、アーク放電により高温プラズマを生成し、組織の焼灼で、毛細血管を含む間質ごと加熱する。漏出性出血は止血される。この止血方法では深部筋層まで影響は及ばないが、組織表面に炭化した熱傷層を形成し、器官組織は壊死し、炎症反応が引き起こされている。組織面の付着、癒着をもって治癒する。このような組織癒着は、痛みを伴い、二度目以降の手術で癒着剥離をしなければ患部に到達することができず、大きな問題を引き起こしている。

一方、低温プラズマを用いた場合 (マイルドプラズマとも呼ばれる) でも止血効果が見いだされた (Fig. 11)¹⁶⁾。組織表面の温度は、ほぼ体温であり、加熱の効果はない。当初は、プラズマによる血液凝固促進として自然凝固系で活性化する Ca^{2+} の発生や $\cdot\text{NO}$ の効果が考えられていた。現在では、Ikehara らによって血漿ほかタンパク成分 (アルブミンなど) が、プラズマの照射部に液状血液表面に凝集して凝固した膜を形成しながら止血する機構が提唱され、止血機構として有力視

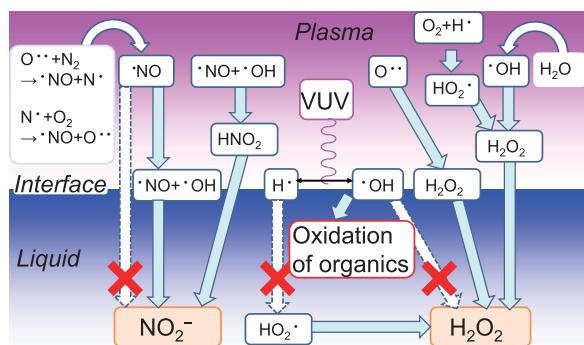


Figure 10. Dominant pathways of chemical reactions with respect to H_2O_2 and NO_2^- ¹¹⁾. IOP publishing. Reproduced with permission. All right reserved.

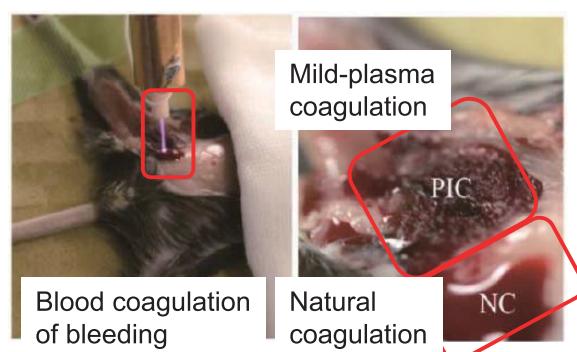


Figure 11. Blood coagulation examples using the mild plasma instrument. Reprinted with permission from Journal of Photopolymer Science and Technology¹⁶⁾.

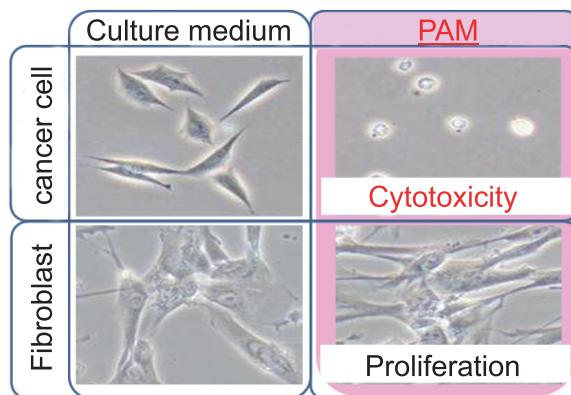


Figure 12. Selective killing of ovarian cancer cells against normal fibroblast cells¹⁾. Reprinted from Appl. Phys. Lett., 100 (2012) 113702, with the permission of AIP Publishing.

されている^{17,18)}。この止血機構では、膜の形成で気中酸素との接触も遮断され、酸素由来に活性化する自然凝固系誘導の炎症反応が低減し、血液溶出した創傷部位の消炎が進むため、瘢痕を残さず、組織癒着も防がれる。

3.2 プラズマがん治療

低温プラズマを、細胞培養するシャーレに直接照射した場合、死滅してしまう領域と死滅しない領域があることが知られていた。接着細胞でありながら、浮遊してしまうことで死滅に至ることから、プラズマによって細胞外マトリクスが破壊することが原因と考えられていた。一方、死滅した細胞がアポトーシスで死滅しているという実験結果も報告されていた (Fig. 12)¹⁾。プラズマの細胞死への影響を調べて行く上で、細胞を導入していない培養液のみにプラズマを照射し、その培養液を細胞に与えた場合でも、がん細胞に選択性の死滅効果が発現することが、名古屋大学より報告された。この効果は、照射後 8 時間程度放置した培養溶液でも発現するが、それ以上、放置した培養液では、効果の発現が観察されないという結果が示された。すなわち、プラズマ照射した培養液の抗腫瘍効果が持続し、8 時間以上経つと自然と抗腫瘍効果が無力化することが明らかになった²⁾。

さらに、名古屋大学では、プラズマ照射した液体を PAM と名付けて、ヒト卵巣がん (NOS2) を播種したマウスに皮下注射で 28 日間の間欠投与をおこない、腫瘍量の経時変化を調べた (Fig. 13)³⁾。その結果、プラ

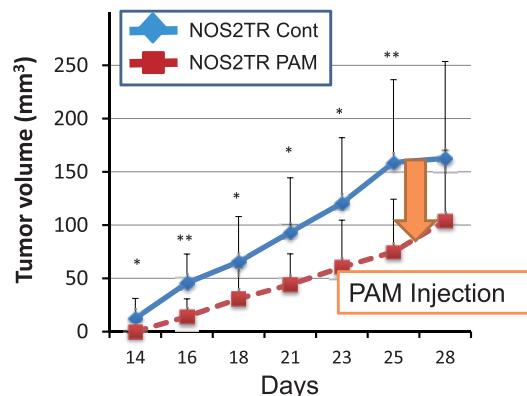
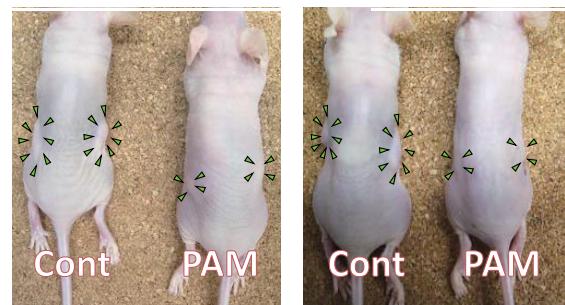


Figure 13. Inhibition of tumor growth by the subcutaneous injection of PAM in mice of xenograft model with parental (NOS2) or chemoresistant cells (NOS2TR)³⁾.

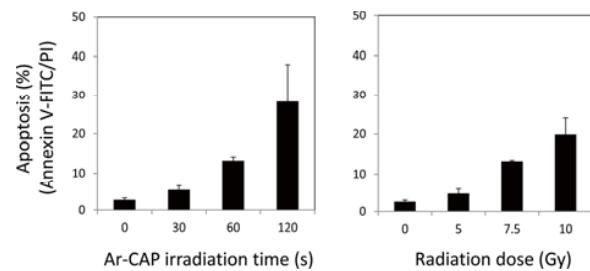


Figure 14. Apoptotic cell death induction after the plasma irradiation compared with the X-ray radiation¹⁵⁾.

ズマ照射しない液体投与群に対して有意に腫瘍容積が小さくなっていた。また、細胞株には抗がん剤投与後に耐性を獲得した細胞 (NOS2TR) にも同様の効果があることが示された (Fig. 13)³⁾。このことは、卵巣がんの外科手術摘出後に投与される抗がん剤の耐性株にも効く可能性を示しており、再発・転移の防止に効果をもつ意味で注目に値する。今後、PAM は、がん細胞

へ特異的に作用するので腹腔内への注射などによる臨床適用される可能性も高い。

一般に、プラズマ照射した溶液には、同一生物効果比較で放射線の約 200 倍とも換算される ROS が発生している (Fig. 14)¹⁵⁾。これらの結果から、プラズマ照射は、生体組織へのフリーラジカル生成を人為的に制御して、酸化ストレスを細胞に与えられる新たな技術となりうることを示唆している。

4 プラズマ農業

4.1 腐敗菌や酵素のプラズマ不活性化

青果物の鮮度維持を向上するために、青果物に発生するカビの不活性化が挙げられる。ミドリカビがプラズマで生成した酸素原子の照射で不活性化することが報告されている¹⁹⁾。ミドリカビは学名 *Penicillium digitatum* と呼ばれ、温州ミカンに播種し繁殖して腐敗を起こす。この不活性化の作用機序として、カビの胞子に対して、物理的に膜の破壊を起こすのか、化学的に細胞膜などが酸化により障害を受けるのか、生体

内の細胞内に致命的な影響を与えるのかが考えられるが、十二分に解明がなされていなかった。プラズマから生成した酸素原子のみを照射して不活性化した胞子の細胞には、胞子壁に物理的な損傷が見られずに細胞内オルガネラが酸化的崩壊していることが顕微鏡で観察された²⁰⁾。この酸化過程は、胞子内部に存在するフ

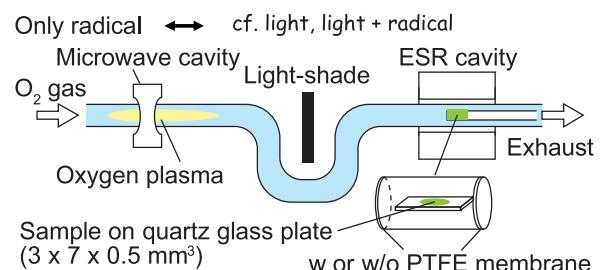


Figure 15. Setup of *in situ* electron spin resonance (ESR) at real time²¹⁾. Reprinted from Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 013704, with the permission of AIP Publishing.

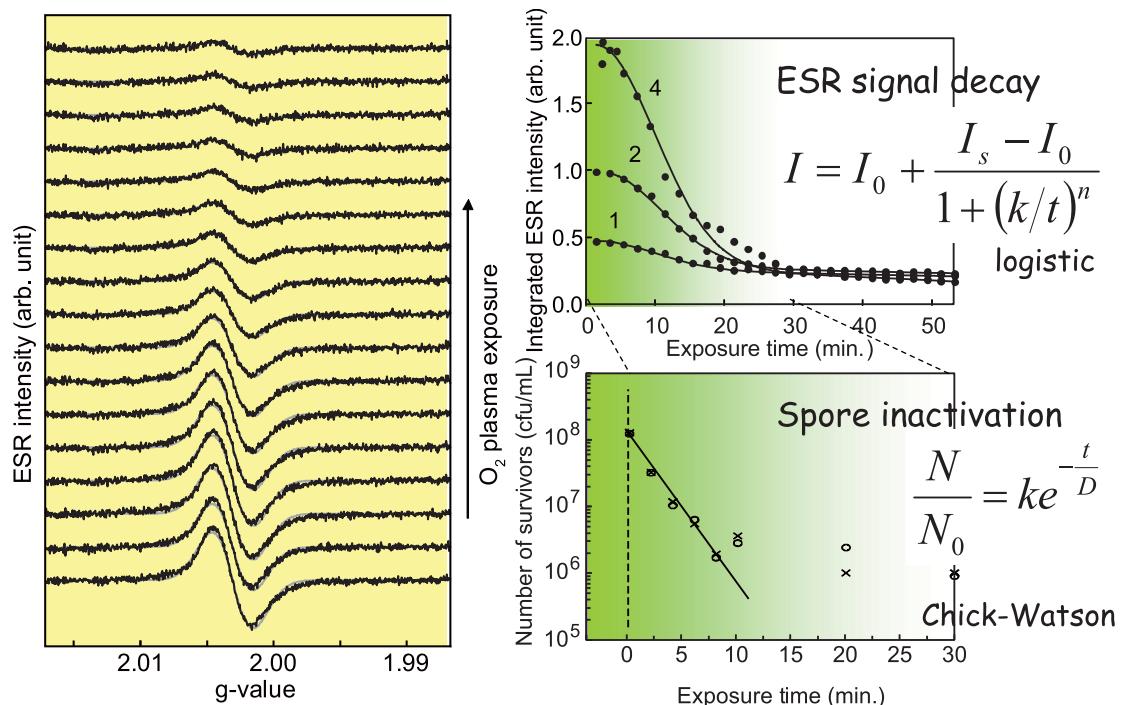


Figure 16. (Left) A series of ESR spectra of *Penicillium digitatum* spores during oxygen plasma discharges. (Right) A dependence of ESR intensities (top) and spore inactivation (bottom) on the irradiation time²¹. Reprinted from Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 013704, with the permission of AIP Publishing.

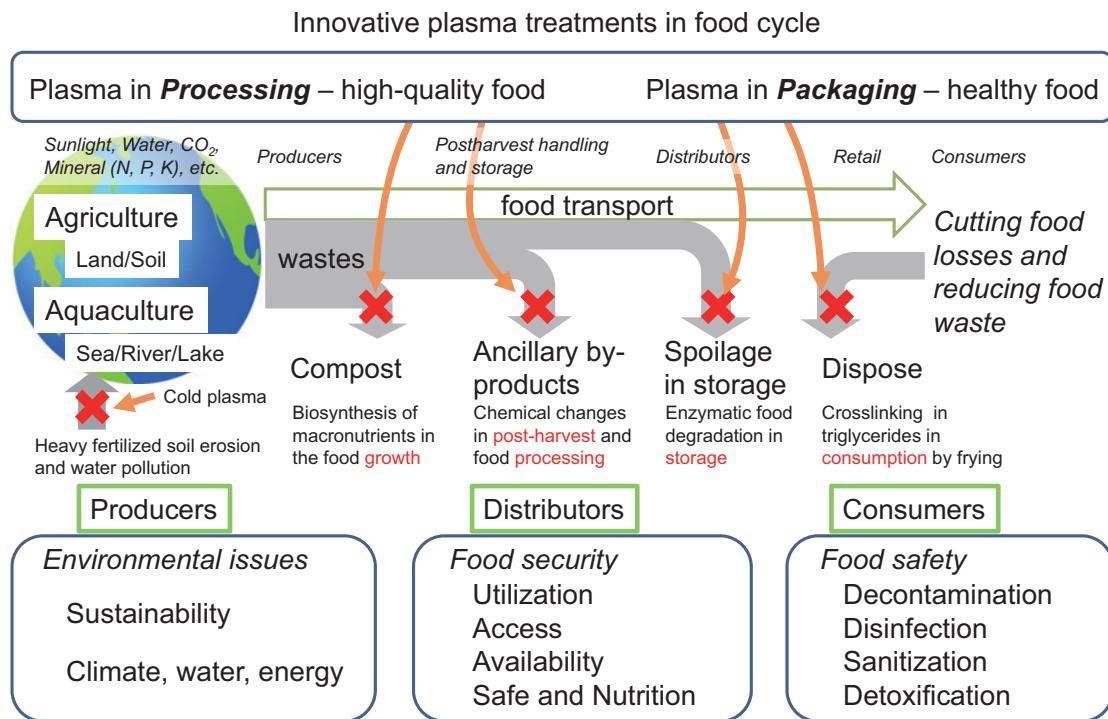


Figure 17. Innovative plasma application targets in the human food cycle, from farmers to customers, for cutting food losses and reducing food waste²³⁾.

リーラジカルの挙動と関係がある。プラズマ照射下のミドリカビをその場観察可能なESR法（リアルタイムESR法）によって調べた（Fig. 15）²¹⁾。胞子は、休眠状態で濃い緑色を呈しており、発芽能力を有している。この胞子から、セミキノン様のラジカル信号（Q[•]）が検出された（Fig. 16 left）²¹⁾。キノンは電子伝達系を担う分子であり、酸化状態の分子の還元に有用である。

次に、胞子に対してプラズマで生成した酸素原子（O(³P)）を照射していくと、Q[•]信号は次第に弱くなり、過酸化ラジカル信号だけが残るように変化した。元のQ[•]信号の低下は、胞子の不活性化と関連している（Fig. 16 right）²¹⁾。つまり、休眠状態の胞子は、酸化ストレス抗力としてQ[•]の消去能による防御機構が作動している。プラズマから発生した酸素原子により、胞子細胞には酸化ストレスが過剰に及ぼされ、胞子壁を通して、細胞内分子に化学的な損傷が生じたと考えられている。

他にも、プラズマの発する紫外線がDNA傷害を与えて、不活性化する機構など、青果物の鮮度維持について多くの報告がある。しかしながら、もしDNA傷害がある場合には、それをヒトが摂取して、安全が確保される否かは今のところ分かっていない。そのため

めにも、殺菌の作用機序については解明が望まれる。

市場で売られる野菜、果物などはビニール袋に入れられているが、この袋に外部から電界を与え、袋の内部にプラズマを発生させることで、殺菌処理を施す方法も開発されてきている²²⁾。薬剤に頼らない殺菌方法であることから魅力的である。食物の腐敗の原因は、微生物が汚染して毒素となる場合もあれば、自然と変敗が進んでいく場合もある。また、うまく酵素が働きタンパク質がアミノ酸に分解されれば「熟成」ともなり得る。プラズマの制御によって、このような生物が有する機能を制御、あるいは強化することができれば、プラズマの食品への新たなイノベーションをもたらすことが期待できる（Fig. 17）²³⁾。

4.2 成長促進

プラズマの農業応用については、静電気の利用にまで遡ると、18世紀には低木に電流を流して生長・開花や電極上に種子を置き発芽・生育の促進がみられたとの報告がある²⁴⁾。最近では岩手大学・Takakiらが、主として電界を生物に応用することで興味深い成果を多く報告している。例えば、電気処理によって、担子菌（きのこなど）で子実体形成の促進、また種子や

液肥、培地の雑菌不活性化に効果的な結果が得られている²⁵⁾。プラズマが、植物の生長を促進するという多くの報告がなされる状況で、その機構は未解明のままである。プラズマ農業を推進する上で、プラズマが誘起する植物等への機構の解明が重要な課題となっている。

プラズマから生体には、主として、酸化ストレスで刺激が与えられる。既に、放射線医学においては、低線量での生物応答に対してホルミシスという言葉がある。薬物投与に対しても用量に対する生体反応は薬理作用と致死作用を有し、いずれもロジスティックやシグモイド曲線となる。低用量では無作用であり、抗体が抗原に反応すれば、薬効が得られる。抗原への効果が間接的に作用する場合には薬理作用にも限界が見られる。同様に、酸化ストレスを用量として見た時に、低い場合には細胞が順応するので、生長促進という形で顕れる可能性がある。しかしながら、この点に関しては科学的な根拠を積み上げが必要である。

プラズマの医療や農業への応用は、古くから信頼性の乏しい報告があったが、この10年間で爆発的に研究論文が急伸し、新たな科学領域を創成するところまでの基盤が構築されようとしている。本分野は、プラズマ、物理、化学、医学、農水産学、薬学などとの融合分野であるとともに、放射線化学との対比を進めることで、両分野のさらなる発展と融合に繋がることが期待されている。本稿では、紙面の都合上、応用分野を全て網羅して紹介することはできなかつたが、魚類や土壤の改良など、様々な分野で興味深い報告がなされている。

5 まとめ

プラズマの農業や医療への最新の応用とその現象への科学的な解明へのアプローチについて研究成果を紹介した。特に、プラズマ医療の成果については、文部科学省新学術領域研究「プラズマ医療科学の創成」(平成24年から28年度)において、組織的に研究が遂行され、我が国が、本分野で世界を先導するまでに至っている。また、多様な分野の研究者が、研究を推進できるプラズマ科学プラットフォームが構築されている。今後は、プラズマが誘起する生体との相互作用の解明とその体系化を進めることにより、プラズマ生命科学という学術領域が構築されることを期待している。

〈謝 辞〉

本原稿をまとめるにあたり、文部科学省新学術領域研究「プラズマ医療科学の創成」、名城大学プラズマバイオ科学研究所センター、名古屋大学工学研究科および医学系研究科のメンバーならびに多数の関係者の方々に感謝の意を表します。本研究の一部は、文部科学省科学研究費新学術領域研究「プラズマ医療科学の創成」の助成を受けたものです。

〈参考文献〉

- 1) S. Iseki, K. Nakamura, M. Hayashi, H. Tanaka, H. Kondo, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa, M. Hori, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 113702.
- 2) H. Tanaka, M. Mizuno, K. Ishikawa, K. Nakamura, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa, M. Hori, *Plasma Med.*, 3 (2011) 265.
- 3) F. Utsumi, H. Kajiyama, K. Nakamura, H. Tanaka, M. Mizuno, K. Ishikawa, H. Kondo, H. Kano, M. Hori, F. Kikkawa, *PLoS ONE*, 6 (2014) e81576.
- 4) H. Tanaka, K. Ishikawa, M. Mizuno, S. Toyokuni, H. Kajiyama, F. Kikkawa, H.-R. Metelmann, M. Hori, *Rev. Mod. Plasma Phys.*, 1 (2017) 3.
- 5) A. Schultz, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26 (1998) 1685.
- 6) K. Ishikawa, T. Kondo, K. Takeda, J.-S. Oh, H. Tanaka, H. Hashizume, H. Kondo, T. Ohta, M. Ito, M. Sekine, M. Hori, *J. Plasma Fusion Res.*, 93 (2016) 246.
- 7) S. Ikawa, K. Kitano, S. Hamaguchi, *Plasma Process Polym.*, 7 (2010) 33.
- 8) T. Shimizu, Y. Iwafuchi, G. E. Morfill, T. Sato, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 24 (2011) 421.
- 9) T. Sato, M. Yokoyama, K. Johkura, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 44 (2011) 372001.
- 10) NIST solution database
(<http://kinetics.nist.gov/solution/>
last accessed on Sep. 8, 2017).
- 11) N. Kurake, H. Tanaka, K. Ishikawa, T. Kondo, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, K. Nakamura, H. Kajiyama, F. Kikkawa, M. Mizuno, M. Hori, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 50 (2017) 155202.
- 12) T. Kobayashi, N. Iwata, J.-S. Oh, H. Hashizume, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hori, M. Ito, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 50 (2017) 155208.

- 13) K. Takeda, K. Ishikawa, H. Tanaka, M. Sekine, M. Hori, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 50 (2017) 195202.
- 14) N. Kurake, H. Tanaka, K. Ishikawa, T. Kondo, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, K. Nakamura, H. Kajiyama, F. Kikkawa, M. Mizuno, M. Hori, *Arch. Biochem. Biophys.*, 605 (2016) 102.
- 15) 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.
- 16) Y. Ikehara, H. Sakakita, N. Shimizu, S. Ikehara, H. Nakanishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 26 (2013) 555.
- 17) K. Miyamoto, S. Ikehara, H. Takei, Y. Akimoto, H. Sakakita, K. Ishikawa, M. Ueda, J. Ikeda, M. Yamagishi, J. Kim, T. Yamaguchi, H. Nakanishi, N. Shimizu, M. Hori, Y. Ikehara, *Arch. Biochem. Biophys.*, 605 (2016) 95.
- 18) S. Ikehara, H. Sakakita, K. Ishikawa, Y. Akimoto, T. Yamaguchi, M. Yamagishi, J. Kim, M. Ueda, J. Ikeda, H. Nakanishi, N. Shimizu, M. Hori, Y. Ikehara, *Plasma Process. Polym.*, 12 (2015) 1348.
- 19) S. Iseki, H. Hashizume, F. Jia, K. Takeda, K. Ishikawa, T. Ohta, M. Ito, M. Hori, *Appl. Phys. Express*, 4 (2011) 116201.
- 20) H. Hashizume, T. Ohta, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hori, M. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54 (2015) 01AG05
- 21) K. Ishikawa, H. Moriyama, H. Tanaka, K. Tamiya, H. Hashizume, T. Ohta, M. Ito, S. Iseki, K. Takeda, H. Kondo, M. Sekine, M. Hori, *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 013704.
- 22) N. Misra, B. K. Tiwari, K. S. M. S. Raghavarao, P. J. Cullen, *Food Eng. Rev.*, 3 (2011) 159.
- 23) M. Hori B. A. Niemira, “8. Plasma agriculture and innovative food cycles”, in *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 50 (2017) 323001.
- 24) T. Shigemitsu, *J. Plasma Fusion Res.*, 75, 659 (1999).
- 25) K. Takaki, N. Yamazaki, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, H. Kofujita, K. Takahasi, M. Narimatsu, K. Nagame, *J. Plasma Fusion Res.*, 8 (2009) 556.

〈著者略歴〉

堀 勝：昭和 61 年 3 月 名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程電子工学専攻修了，工学博士（名古屋大学）。昭和 61 年 4 月（株）東芝総合研究所超 LSI 研究所。平成 4 年 4 月 名古屋大学 助手（工学部），平成 6 年 4 月 名古屋大学 講師（工学部）。平成 8 年 7 月 名古屋大学 助教授（工学部）。平成 9 年 8 月–12 月 英国ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所客員研究員。平成 16 年 4 月–名古屋大学 教授（工学研究科）。平成 21 年 4 月–平成 25 年 3 月 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長。平成 23 年 11 月–NU-SKKU 先進プラズマナノ材料研究所長（韓国）。平成 25 年 8 月–名古屋大学プラズマ医療科学国際イノベーションセンター長。平成 26 年 4 月–名古屋大学未来社会創造機構教授。

展望・解説

水溶化 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカルによる 水溶性抗酸化物質の速度論的活性評価

量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所 中西 郁夫*

A stable radical, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]) has been used as a reactivity model of reactive oxygen species (ROS) to evaluate the activity of antioxidants. However, the insolubility of DPPH[•] in water has precluded its use in aqueous media, particularly in concentrated buffer solutions. In this study, DPPH[•] was successfully solubilized in water by complexation of DPPH[•] with β-cyclodextrin (β-CD). The water-soluble inclusion complex of DPPH[•] with β-CD (DPPH[•]/β-CD), thus obtained, could be efficiently scavenged by water-soluble antioxidants, such as ascorbic acid and Trolox, a water-soluble analog of α-tocopherol (vitamin E). The kinetic analysis of the scavenging reaction of DPPH[•]/β-CD in buffer solutions of various pH values provides fundamental and valuable information about the reactivity of water-soluble antioxidants in biological redox systems as well as a strategy to develop pH-responsive antioxidants.

Keywords: antioxidant, reactive oxygen species, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical, cyclodextrin, kinetics

1 はじめに

放射線がん治療は生活の質 (quality of life, QOL) を下げない治療法であり、米国では外科療法（手術）や化学療法（抗がん剤）を上回る 66 % のがん患者が初回治療として放射線治療を受けている。一方、日本では、

新規患者での適用は 25 % にとどまっているが、放射線治療を受けたがん患者数は 1995 年に比べて 2012 年にはほぼ倍増している¹⁾。しかし、がん組織に放射線を照射すると、周囲の正常組織が炎症や線維化を起こすなどの副作用が現れる。そこで、放射線防護剤を用いてこれらの副作用を軽減できれば、放射線がん治療をさらに高度化できると考えられる。しかし、これまで研究されてきたアミフォスチンやシステアミンなどのアミノチオール系放射線防護剤は、吐き気や低血圧症などの副作用が強いことから臨床現場ではほとんど使用されていない。さらに、がん組織に対しては放射線防護効果を示さず、正常組織のみ選択的に防護できる化合物は、ほとんど報告例がない。

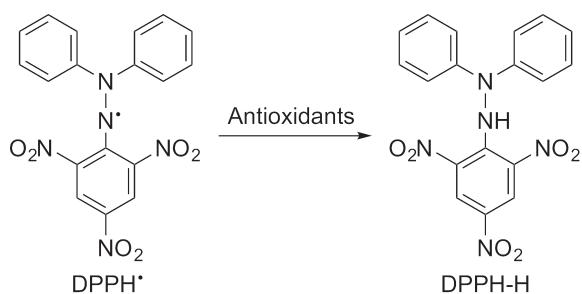
放射線による生体障害の分子機構には、放射線が直接 DNA などの生体分子を電離する直接作用と、水の電離や励起によって生成するヒドロキシルラジカル (•OH) などの活性酸素種 (reactive oxygen species, ROS) が生体分子を酸化する間接作用が知られている。しかし、人体の約 60 % は水であることから、放射線障害の 3 分の 2 は ROS による間接作用が原因であると言われている²⁾。

一方、ビタミン類やフラボノイド類などの抗酸化物質は、ROS や関連するラジカル種に対して非常に優れた消去活性を示すため、放射線防護剤への応用が期待されている。実際、我々は、ラット胸腺細胞に X 線を照射することで誘導されるアポトーシスに対して天然抗酸化物質である (+)-カテキンやカフェイン酸が顕著な抑制効果を示すことを明らかにしている³⁾。しかし、この放射線防護作用の分子機構が ROS の消去によるものであれば、正常組織のみならず、がん組織も防護てしまい、放射線がん治療の効率が低下しかねない。そこで我々は、正常細胞内とがん細胞内における pH の違いに着目し、正常細胞に対してのみ強力な ROS 消去活性を示す抗酸化物質の探索を行っている。すなわち、正常細胞内の pH は 7.4 であるのに対し、がん細胞内の pH は 6.8–7.2 とわずかに低いことが知ら

Kinetic Activity Estimation of Water-Soluble Antioxidants Using Water-Solubilized 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) Radical

Ikuo NAKANISHI* (National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology),

〒263-8555 千葉市稻毛区穴川 4-9-1
TEL: 043-206-3131, FAX: 043-255-6819,
E-mail: nakanishi.ikuo@qst.go.jp



Scheme 1. Reaction of DPPH• with antioxidants.

れている⁴⁾。そこで、pH 7.2 以下では ROS 消去活性が低く、pH 7.4 以上で ROS 消去活性が顕著に向上升するような pH 応答性抗酸化物質があれば、放射線治療時に正常細胞を選択的に防護できると考えられる。

抗酸化物質の ROS 消去活性を評価する際、ROS 自身、特に •OH は極めて活性が高く不安定なため取り扱いが困難である。そこで、古くから 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ラジカル (DPPH•) などの ROS のモデルラジカルが頻用されている⁵⁾。DPPH• は室温でも安定で、その溶液は 520 nm 付近に吸収を持ち、特徴的な紫色を呈している。この溶液に抗酸化物質を加えると、抗酸化物質から DPPH• への水素原子移動または電子-プロトン移動で DPPH-H が生成し (Scheme 1)，520 nm 付近の吸収が減少して溶液の色が黄色に変化する。この変化量や吸光度の経時変化を追跡することにより、抗酸化物質の活性評価が可能となる。しかし、DPPH• は水にまったく溶けないことから、水溶液中で使用する場合にはエタノール (EtOH) などの共溶媒が必要である。その際、溶液の pH を制御するために高濃度の緩衝液を用いると、緩衝塩が析出するという問題があった。そこで我々は DPPH• を水溶液中、特に生理的環境に近い高濃度の緩衝液中 (> 0.1 M) での利用を可能とするために、DPPH• の水溶化を試みた。本稿では、DPPH• の水溶化および得られた水溶化 DPPH• を用いた水溶性抗酸化物質の速度論的活性評価に関する我々の研究を紹介する^{6,7)}。

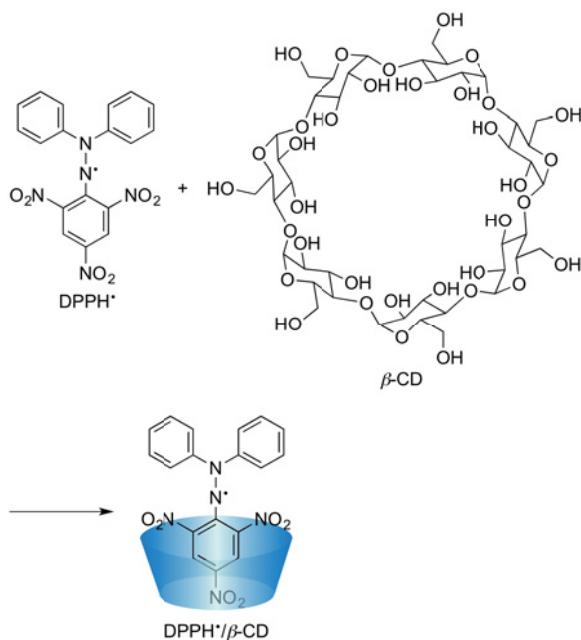
2 DPPH ラジカルの水溶化

我々は以前、水に不溶な C₆₀ フラーレンの水溶液中の酸化還元挙動を調べる目的で、γ-シクロデキストリン (γ-CD) を用いて C₆₀ フラーレンの水溶化を行った⁸⁾。シクロデキストリン (CD) は、6 または 7, 8 分子のグルコースが環状に結合したもので、環のサイズ

によってそれぞれ α-CD, β-CD, γ-CD と呼ばれる。環の内側が脂溶性で、外側が水溶性のため、水に不溶な化合物を環の中に包接させることでこれを水溶化することができる。そこで、CD を用いて DPPH• の水溶化を試みた。

C₆₀ フラーレンを水溶化する際には、C₆₀ フラーレンと γ-CD の固体混合物をボールミルで粉碎混合した後、水を加えることで C₆₀ フラーレンの γ-CD 錯体が溶け出してきた⁸⁾。そこで、DPPH• の場合にも同様にして水溶化を試みた。その結果、β-CD を用いた場合に DPPH• が水に溶け出した。しかし、その水溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、DPPH• の吸収に加え、その分解物と思われる吸収も観測された。これは、ボールミルによる粉碎混合の際に発生する摩擦熱により DPPH• が分解したと考えられる。

次に、DPPH• と β-CD の固体混合物に水を加え、超音波照射を行った。その結果、超音波による水の温度上昇に伴って、DPPH• が溶け出した。この水溶液の紫外可視吸収スペクトルには、DPPH• の分解物は観測されなかった。しかし、超音波照射時間を長くしても、DPPH• の濃度を上げることができなかつた。そこで、超音波よりも水温が重要であると考え、DPPH• (0.17 mmol) と β-CD (0.75 mmol) の固体混合物に沸騰水 (Milli-Q) 25 mL を加え、常温に戻るまで攪拌し



Scheme 2. Solubilization of DPPH• by β-CD.

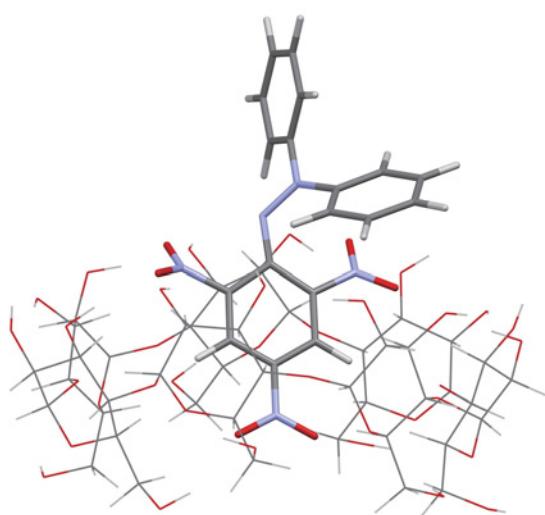


Figure 1. Optimized structure of the inclusion complex of DPPH[•] with β -CD calculated using DFT (camB3LYP/6-31G8(d)/Def2TZV:C-PCM solvation model parameterized for water). Element colors are: red, oxygen; light purple, nitrogen; gray, carbon; light gray, hydrogen.

た。得られた懸濁液を孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過すると、DPPH[•] に特徴的な比較的濃い紫色の水溶液が得られ、 β -CD により DPPH[•] が水溶化された (Scheme 2)。この水溶液は 527 nm に極大吸収を示した。この吸収は、*n*-ヘキサン (509 nm) やメタノール (MeOH) (516 nm), EtOH (517 nm), アセトニトリル (519 nm) などの有機溶媒中よりも顕著に長波長シフトしていることから、DPPH[•] の >N–N[•]–部位は β -CD の外側に出ており、水分子と強く相互作用していることが示唆された。実際、密度汎関数法 (density functional theory, DFT) により DPPH[•] の β -CD 包接錯体 (DPPH[•]/ β -CD) の最適化構造を計算すると、Fig. 1 に示すように、DPPH[•] のピクリル部位が β -CD 内に包接され、>N–N[•]–部位は β -CD の外側に出ている構造が最も安定であることがわかった^{6,7)}。

DPPH[•] の濃度は、エタノール-緩衝液 (1:1 v/v) 中で報告されているモル吸光係数の値 ($\epsilon = 10700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) を用いて計算した⁹⁾。その結果、抗酸化物質の活性評価には十分な濃度に達しているものの、1 % 未満の DPPH[•] しか水溶化されていないことがわかった。これは、 β -CD 自体の水溶性が CD の中でも低いことに加え、DPPH[•] との安定度定数が小さいためであると考えられる。

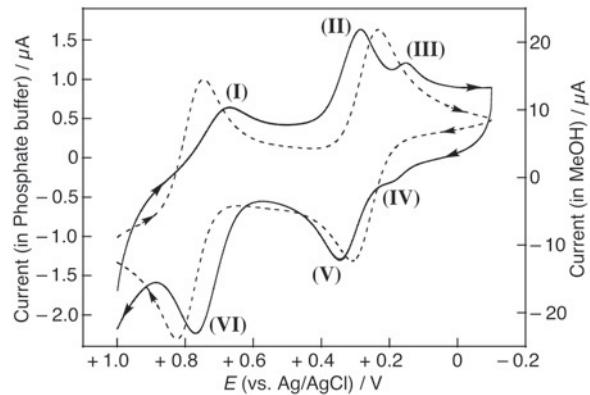


Figure 2. Cyclic voltammograms of DPPH[•]/ β -CD ($7.4 \times 10^{-5} \text{ M}$) in phosphate buffer (0.1 M, pH 7.4) (solid line) and DPPH[•] ($1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$) in MeOH (0.1 M Bu_4NClO_4) (dashed line) at room temperature at scan rate of 0.1 V s^{-1} with glassy carbon working electrode.

Table 1. One-electron redox potentials ($E_{1/2}$) of DPPH[•] in MeOH (0.1 M Bu_4NClO_4) and DPPH[•] solubilized by β -CD in phosphate buffer (PB) (0.1 M, pH 7.4).

Solvent	$E_{1/2}(\text{DPPH}^+/\text{DPPH}^\bullet)/\text{V}$ vs. Ag/AgCl	$E_{1/2}(\text{DPPH}^\bullet/\text{DPPH}^-)/\text{V}$ vs. Ag/AgCl
MeOH	+0.78	+0.27
PB	+0.72	+0.32

えられる。このため、DPPH[•]/ β -CD の単離は難しく、今後の実験では、DPPH[•] を包接していないフリーの β -CD を含む水溶液をそのまま用いた。

3 水溶化 DPPH ラジカルの電気化学的挙動

DPPH[•] は MeOH などの有機溶媒中、可逆的に一電子酸化還元反応を受けることが知られている¹⁰⁾。そこで、DPPH[•] が水溶液中でどのような酸化還元挙動を示すかについて、電気化学的に検討した。リン酸緩衝液 (0.1 M, pH 7.4) 中、水溶化 DPPH[•] のサイクリックボルタモグラムを測定すると、Fig. 2 の実線で示す酸化還元波が得られた。MeOH 中、DPPH[•] は可逆な一電子酸化還元反応を受けるのに対し (Fig. 2 破線)、リン酸緩衝液中では一電子酸化過程が準可逆的となつた (Fig. 2 のピーク I および VI)。これは、DPPH[•] が一電子酸化されて生成したカチオン種 (DPPH⁺) (ピー

ク VI) が、水分子と反応して消費されたことを示唆している (ピーク I)¹¹⁾。一方、一電子還元過程に対しては、リン酸緩衝液中でも MeOH と同様の可逆な酸化還元波が得られた (ピーク II および V)。ピーク III および IV は、DPPH⁺ と水分子との反応生成物による酸化還元波であると考えられる¹¹⁾。また、Fig. 2 から得られた酸化還元電位 (Table 1) から、DPPH[•] は MeOH 中よりもリン酸緩衝液中で一電子酸化還元反応を受けやすいことがわかった。これは一電子酸化還元反応でそれぞれ生成する DPPH⁺ およびアニオン種 (DPPH⁻) が、水分子による溶媒和で安定化されるためであると考えられる。

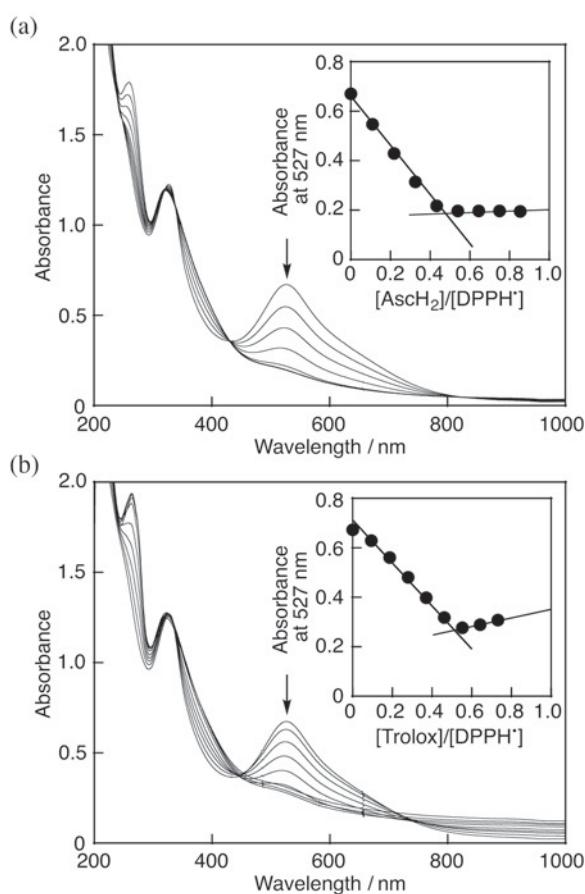
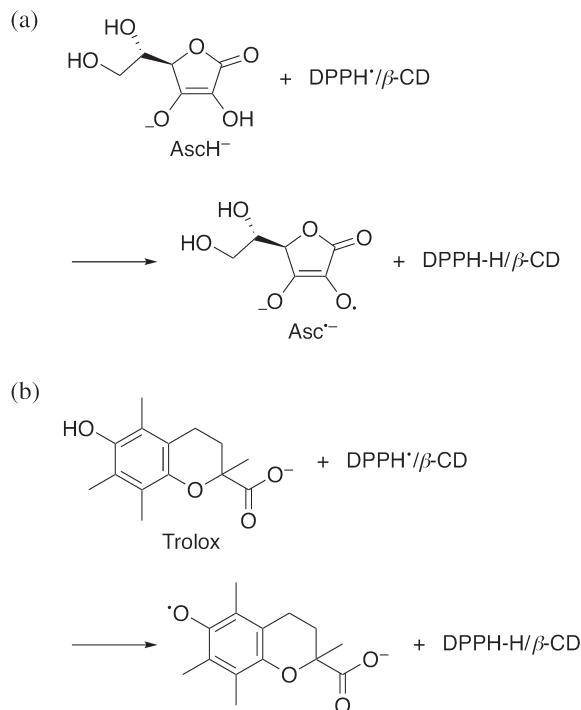


Figure 3. Spectral changes observed upon addition of (a) AscH_2 ($0\text{--}5.4 \times 10^{-5}$ M) or (b) Trolox ($0\text{--}4.6 \times 10^{-5}$ M) to $\text{DPPH}^{\bullet}/\beta\text{-CD}$ (6.3×10^{-5} M) in phosphate buffer (0.1 M, pH 7.4). Insets: plots of the absorbance at 527 nm vs. (a) $[\text{AscH}_2]/[\text{DPPH}^{\bullet}]$ and (b) $[\text{Trolox}]/[\text{DPPH}^{\bullet}]$ ⁶⁾. Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry.

4 水溶化 DPPH ラジカルと水溶性抗酸化物質との反応

リン酸緩衝液 (0.1 M, pH 7.4) 中、 $\text{DPPH}^{\bullet}/\beta\text{-CD}$ に水溶性抗酸化物質であるアスコルビン酸 (AscH_2) を加えると、 DPPH^{\bullet} に由来する 527 nm の吸収が減少した (Fig. 3a)。 AscH_2 の pK_a は 4.1 であることが知られているので、pH 7.4 の緩衝液中では脱プロトン化を受け、アスコルビン酸塩 (AscH^-) として存在している。従って、観測されたスペクトル変化は、 AscH^- が DPPH^{\bullet} を効率良く消去していることを示している (Scheme 3a)。 AscH_2 の代わりにビタミン E (α -トコフェロール) の水溶性誘導体である Trolox を用いた場合にも同様に DPPH^{\bullet} は Trolox によって効率良く消去された (Fig. 3b, Scheme 3b)。スペクトル滴定から、 AscH_2 または Trolox は 2 分子の DPPH^{\bullet} を消去していることがわかった (それぞれ Fig. 3a または 3b の inset)。

次に、これらの抗酸化物質と DPPH^{\bullet} との反応における 527 nm の吸光度の経時変化をストップトフロー法で追跡した (Fig. 4a)。 AscH_2 の濃度が DPPH^{\bullet} 濃度



Scheme 3. Reactions of $\text{DPPH}^{\bullet}/\beta\text{-CD}$ with (a) AscH^- and (b) Trolox.

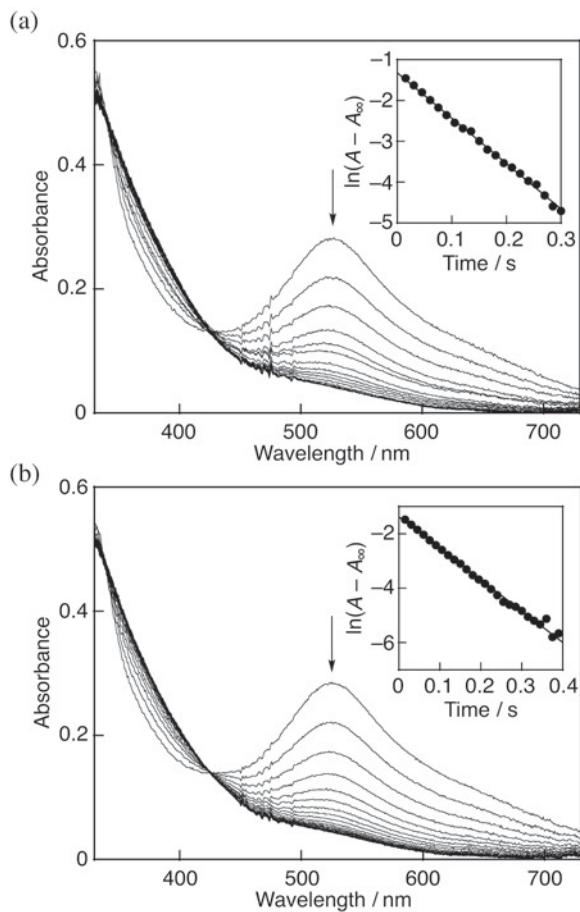


Figure 4. Spectral changes (interval: 25 ms) observed during reactions of (a) AscH_2 (1.4×10^{-3} M) with $\text{DPPH}^{\bullet}/\beta\text{-CD}$ (2.6×10^{-5} M) and (b) Trolox (6.3×10^{-4} M) with $\text{DPPH}^{\bullet}/\beta\text{-CD}$ (3.0×10^{-5} M) in phosphate buffer (0.1 M, pH 7.4) at 298 K. Insets: the first-order plots of the absorbance at 527 nm⁶⁾. Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry.

に対して 10 倍以上の擬一次条件下では、527 nm の吸光度は一次速度式に従って減衰した。527 nm の吸光度変化の対数を時間に対してプロットすると直線が得られ (Fig. 4a の inset)，その傾きから擬一次速度定数 (k_{obs}) を決定した。種々の抗酸化物質濃度に対して k_{obs} 値をプロットすると Fig. 5a に示す原点を通る直線が得られ、その傾きから二次反応速度定数 (k) を $7.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した。一方、リン酸緩衝液の代わりに MeOH 中で AscH_2 と DPPH^{\bullet} との反応を行うと、反応速度は顕著に遅く、 k_{obs} 値は AscH_2 濃度の増加に伴って増加し、やがて一定値に達した。このこと

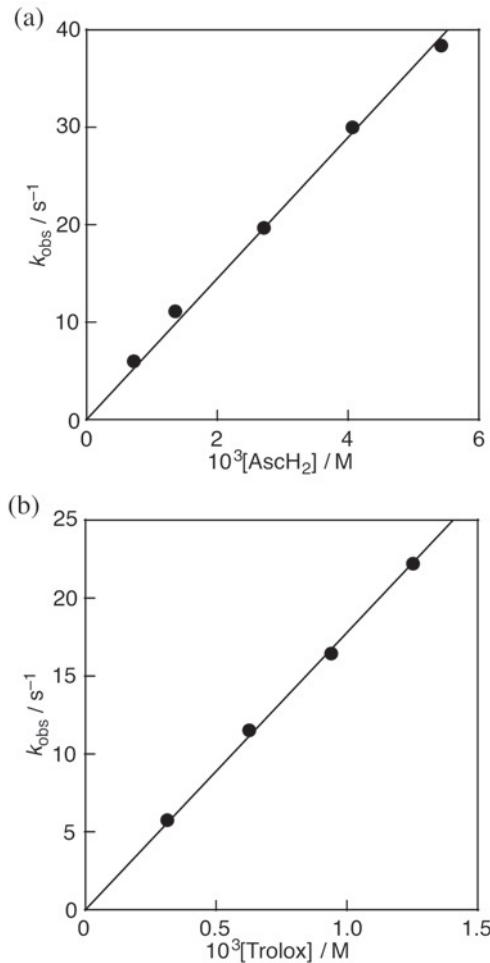


Figure 5. Plots of k_{obs} vs. (a) $[\text{AscH}_2]$ and (b) $[\text{Trolox}]$ ⁶⁾. Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry.

から、MeOH 中では AscH_2 はほとんど脱プロトン化していないため、リン酸緩衝液中に比べて DPPH^{\bullet} 消去活性が顕著に低いことが明らかとなった。Trolox の場合にも同様にしてリン酸緩衝液 (0.1 M, pH 7.4) 中における DPPH^{\bullet} 消去反応の k 値を $1.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した (Fig. 4b と 5b)。この値はエタノールー緩衝液 (pH 7.4) (1:1 v/v) 中で報告されている k 値とよく一致することから⁹⁾、 DPPH^{\bullet} の $>\text{N}-\text{N}^{\bullet}-$ 部位は $\beta\text{-CD}$ の外に出ており、 $\beta\text{-CD}$ は DPPH^{\bullet} の反応性を阻害しないことがわかった。一方、MeOH 中における Trolox による DPPH^{\bullet} 消去反応の k 値は $2.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、Trolox の DPPH^{\bullet} 消去活性は、リン酸緩衝液 (0.1 M, pH 7.4) 中では MeOH 中よりも約 80 倍高いことが明らかとなった。

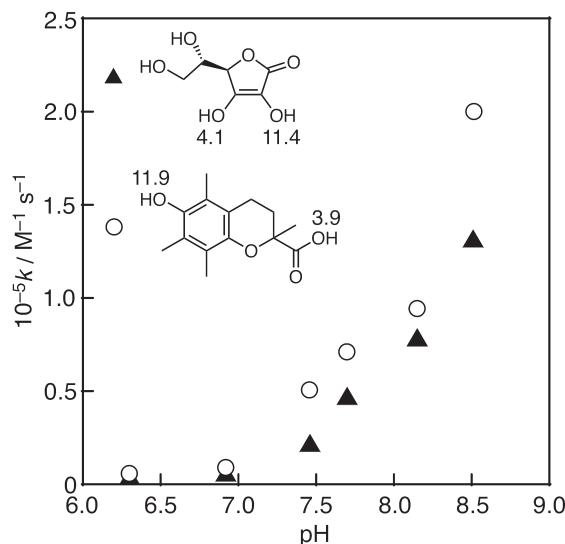


Figure 6. Plots of k vs. pH for AscH_2 (closed triangles) and Trolox (open circles). The numbers beside the chemical structures are pK_a values.

次に、種々の pH における k 値を決定した。結果を Fig. 6 に示す。 AscH_2 および Trolox のいずれの場合にも、pH の上昇に伴って k 値が増大した。 AscH_2 と Trolox で同様の pH 依存性を示すのは、両者の pK_a 値が非常に近いためであると考えられるが (Fig. 6)，詳細な反応機構については現在検討中である。Figure 6 の結果から、 AscH_2 および Trolox は、pH 7.2 以下では DPPH[•] 消去活性が低く、pH 7.4 以上で DPPH[•] 消去活性が顕著に向上去しており、正常組織選択的放射線防護剤として求められる条件を満たしているかのように見える。しかし、pH 7.2 以下でも効率良く DPPH[•] を消去しているため、正常組織を選択的に防護するためには、pH によってさらに大きな k 値の差を示すような化合物の探索または分子設計が必要である。

5 β-CD 誘導体による DPPH ラジカルの水溶化

上述のように、 β -CD はそれ自身の水溶性が他の CD に比べて顕著に低い。このため、DPPH[•] の水溶化収率は 1 % 未満である。そこで β -CD の代わりに水溶性が 30 倍ほど高い 2,6-ジ-O-メチル- β -CD (DM- β -CD) を用いて DPPH[•] の水溶化を試みた⁷⁾。DM- β -CD の水溶性は、温度が高くなるほど低くなることが知られているので、常温の水中で DPPH[•] と DM- β -CD を 2 時間攪拌した。その結果、Fig. 7 に示すように DM- β -CD 濃度の

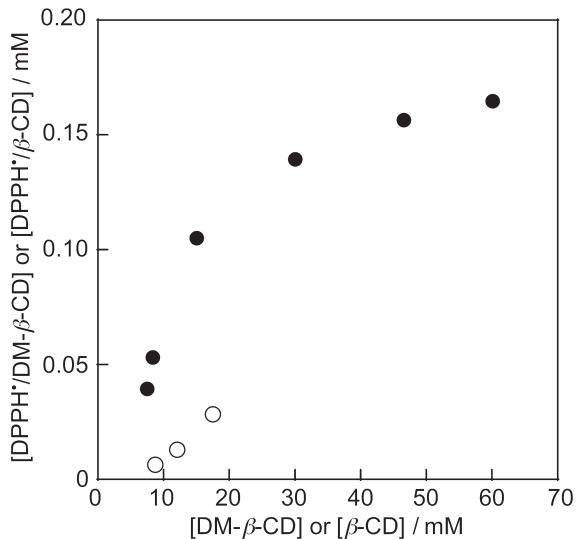


Figure 7. Plots of $[\text{DPPH}^*/\beta\text{-CD}]$ or $[\text{DPPH}^*/\text{DM-}\beta\text{-CD}]$ vs. $[\beta\text{-CD}]$ (open circles) and $[\text{DPPH}^*/\text{DM-}\beta\text{-CD}]$ vs. $[\text{DM-}\beta\text{-CD}]$ (closed circles) 2 h after the reaction of DPPH[•] (3.1×10^{-3} M) in 5 mL water at room temperature⁷⁾. Copyright (2016) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

増加に伴って水溶化された DPPH[•] の濃度が増大し、やがて一定値に達した。DPPH[•] の水溶化率は DM- β -CD を用いることで β -CD の場合よりも顕著に改善した。

次に、リン酸緩衝液 (0.05 M, pH 7.4) 中、DPPH[•]/DM- β -CD と AscH_2 または Trolox との反応を行い、 k 値を決定した。その結果、Table 2 に示すように、DPPH[•]/DM- β -CD を用いた場合の k 値は、同じ条件で決定した DPPH[•]/ β -CD の k 値の約 2 分の 1 となった。これは、DM- β -CD 分子中のメチル基が立体障害となって、水溶性抗酸化物質との反応を阻害したためと考えられる。以上の結果から、水溶性抗酸化物質の活性を正しく評価するためには、DPPH[•]/DM- β -CD よりも DPPH[•]/ β -CD が適していることが明らかとなった。

Table 2. k values for the reactions between water-soluble antioxidants and DPPH[•]/ β -CD or DPPH[•]/DM- β -CD in phosphate buffer (0.05 M, pH 7.4) at 298 K.

CD	k (AscH_2) / $M^{-1} s^{-1}$	k (Trolox) / $M^{-1} s^{-1}$
DM- β -CD	3.7×10^3	1.0×10^4
β -CD	7.9×10^3	2.0×10^4

6 おわりに

本研究により、水に不溶であった DPPH[•] に β-CD をふりかけてお湯を入れるだけで簡単に水溶化できることが明らかとなった。その結果、水溶液中、特に高濃度の緩衝液中でも DPPH[•] を用いて抗酸化物質の活性評価を行うことが可能となった。抗酸化物質によるラジカル消去反応は、溶媒や金属イオンの存在の有無など、反応環境の影響を大きく受けるため¹²⁾、用いる溶媒によらず同一のプローブ DPPH[•] を用いて活性評価ができる意義は極めて大きい。実際、上述のように、AsCH₂ および Trolox のいずれの場合にも、これらの抗酸化物質のラジカル消去活性は MeOH 中とリン酸緩衝液中では大きく異なることが示された。また、抗酸化物質は分子内にフェノール性水酸基を持つものが多く、反応系の pH を精密に制御することでそれらの脱プロトン化による活性への影響を詳細に評価することができる。これは、冒頭で述べた正常細胞選択的放射線防護剤の開発にもつながる可能性がある。一方、現時点では DPPH[•] の水溶化率が極めて低く、DPPH[•]/β-CD を単離できておらず、反応系中に存在するフリーの β-CD が抗酸化物質を包接することで、その活性を阻害する可能性を否めない。我々は、DPPH[•] の •OH による酸化反応による色の変化にも注目し、DPPH[•]/β-CD の放射線線量計への応用についても検討を行っている。しかし、フリーの β-CD が先に •OH と反応するため、高感度な検量線は得られていない。これらの問題点を解消するため、DM-β-CD 以外の立体障害が少なく、水溶性が高い β-CD 誘導体を用いて DPPH[•] の水溶化を検討する必要がある。

〈謝 辞〉

本研究を行うにあたり、密度汎関数計算を担当していただいた大阪大学高等共創研究院の大久保敬教授に心から感謝いたします。また、本研究は JSPS 科研費 26460056 の助成を受けたものです。

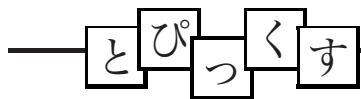
〈参考文献〉

- 1) JASTRO 構造調査, (2012).
- 2) E. J. Hall, A. J. Giaccia, *Radiobiology for the Radio-biologist*, seventh ed., Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, 2012, pp. 3–11.
- 3) E. Sekine-Suzuki, I. Nakanishi, T. Shimokawa, M.

- Ueno, K. Matsumoto, T. Murakami, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 7650.
- 4) P. Vaupel, F. Kallinowski, P. Okunieff, *Cancer Res.*, 49 (1989) 6449.
 - 5) M. S. Blois, *Nature*, 181 (1958) 1199.
 - 6) I. Nakanishi, K. Ohkubo, K. Imai, M. Kamibayashi, Y. Yoshihashi, K. Matsumoto, K. Fukuhara, K. Terada, S. Itoh, T. Ozawa, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 8311.
 - 7) I. Nakanishi, K. Ohkubo, M. Kamibayashi, Y. Ogawa, T. Ozawa, K. Matsumoto, S. Fukuzumi, *ChemistrySelect*, 1 (2016) 3367.
 - 8) I. Nakanishi, S. Fukuzumi, T. Konishi, K. Ohkubo, M. Fujitsuka, O. Ito, N. Miyata, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2372.
 - 9) O. Friaa, D. Brault, *Org. Biomol. Chem.*, 4 (2006) 2417.
 - 10) E. Solon, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1926.
 - 11) Q. Zhuang, F. Scholz, F. Pragst, *Electrochim. Commun.*, 1 (1999) 406.
 - 12) I. Nakanishi, T. Kawashima, K. Ohkubo, H. Kanazawa, K. Inami, M. Mochizuki, K. Fukuhara, H. Okuda, T. Ozawa, S. Itoh, S. Fukuzumi, N. Ikota, *Org. Biomol. Chem.*, 3 (2005) 626.

〈著者略歴〉

中西 郁夫：国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所 放射線障害治療研究部 障害分子機構解析研究チーム 主幹研究員。1994 年 大阪府立大学工学部応用化学科卒業。1999 年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程物質・生命工学専攻修了。博士（工学）。1998 年 4 月 日本学術振興会特別研究員 (DC2, PD)。国立医薬品食品衛生研究所有機化学部にて 1999 年 11 月より日本食品衛生協会リサーチレジデンント、2000 年 1 月より科学技術振興事業団科学技術特別研究員。2002 年 4 月 独立行政法人 放射線医学総合研究所研究員、2006 年 4 月 同主任研究員を経て 2016 年 4 月から現職。専門はレドックス化学、電子移動化学、生命物理化学、有機化学、錯体化学。趣味はボディビル、書道、英語学習 (TOEIC 945 点)、テーマパーク散策、イラスト作成 (ロゴデザイン)、ブログ、SNS、合氣道 (初段) など。



単結晶ダイヤモンドによる蛍光型の荷電粒子飛跡検出

群馬大学大学院
春山 盛善, 加藤 実咲, 加田 渉*, 花泉 修
国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構
小野田 忍, 大島 武
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
寺地 徳之
筑波大学
磯谷 順一

A new fluorescent nuclear track detector (FNTD) based on single crystalline diamond was developed for precise visualization of individual tracks of heavy ion particles. Since numerous atomic vacancies are formed in trajectories of charged particles, nitrogen-vacancy (NV) center, pair of nitrogen and atomic vacancy in diamond substrate, is created in the region along the ion tracks. Since the NV center emits bright red fluorescence under green laser excitation at room temperature, it is possible to realize FNTD using single crystalline diamond. In this report, we show several examples of observations of nitrogen and osmium ion tracks visualized by NV centers using home built confocal fluorescent microscope.

Keywords: diamond, NV centers, FNTD, heavy ion track detection

1 まえがき

個々の荷電粒子の飛跡を可視化する固体飛跡検出器 (solid nuclear track detector, SNTD) は、外部電源

や信号処理回路などを必要とせずに放射線の検出や弁別が可能な検出器として古くより開発され、多様な放射線計測場で広く利用されている^{1,2)}。代表的なSNTDとして、ポリ・アリル・ジグリコール・カーボネート (PADC) を用いた検出器が古くから研究されている³⁻⁵⁾。PADCは優れた感度を有するプラスチック材料として知られており、化学エッチャングによって潜在飛跡の可視化が容易に可能である。照射される荷電粒子のイオン種、エネルギーに応じて異なるトラックの特徴量を利用した多用な検出器応用が進められている⁶⁾。他方で、近年、ランダウア社から蛍光欠陥を用いて潜在飛跡を可視化する、蛍光型飛跡検出器 (fluorescence nuclear track detector, FNTD) が報告された^{7,8)}。検出器母材としては炭素とマグネシウムを微量に添加した酸化アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$) が用いられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$ に荷電粒子を照射することで、結晶中の酸素関連欠陥が電離によって生じた電子を捕獲し、蛍光欠陥を形成する。この蛍光欠陥を蛍光顕微鏡によって検出することで、一般的にSNTDよりも高い空間分解能で、荷電粒子飛跡の可視化を行うことが可能である⁹⁾。また、FNTDはエッチャング等の処理が不要であるなどの利点がある。

一方、ダイヤモンド中の窒素・空孔複合欠陥 (nitrogen-vacancy, NV) センターも蛍光欠陥の一種である。NVセンターは格子位置の窒素原子と原子空孔とが隣り合って構成された複合欠陥であり、単一の空孔欠陥が蛍光を通じて認識可能な特徴を有する¹⁰⁾。その観察には、中心波長 (一般的に 532 nm) のレーザー照射を行うことで発生する赤色蛍光 (600 nm–800 nm) を利用する。ダイヤモンド内部に存在するNVセンターはスピニ特性をも有し、単一の原子スケールでの観察操作

Fluorescence nuclear track detection for charged particle using single crystalline diamond
Moriyoshi HARUYAMA, Misaki KATO, Wataru KADA* and Osamu HANAIZUMI (Gunma University), Shinobu ONODA and Takeshi OHSHIMA (National Institutes of Quantum and Radiological Science and Technology), Tokuyuki TERAJI (National Institute for Materials Science), Junichi ISOYA (University of Tsukuba),
〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1
TEL: 0277-30-1793, FAX: 0277-30-1793,
E-mail: kada.wataru@gunma-u.ac.jp

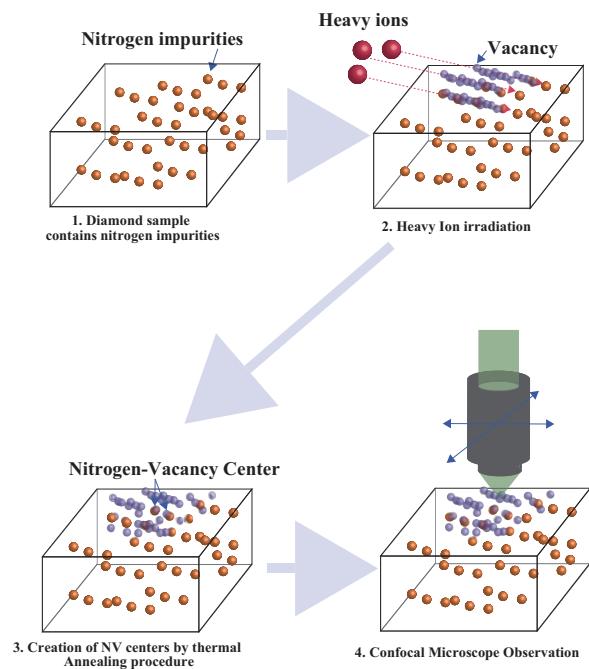


Figure 1. Schematic illustration of fluorescent nuclear track detection based on diamond. Atomic scale defects are created along heavy ion trajectory. These defects are diffused during post annealing process and coupled with nitrogen impurities. Ion tracks are visualized by the distribution of NV centers observed by confocal fluorescent microscope.

が可能であるため、センシング用途への展開が盛んに研究されている。本稿ではダイヤモンドを利用した荷電粒子検出器への応用について述べるが、これ以外にも多様なセンサ用途への応用、とりわけ原子スケールの微小温度センサ、電場センサ、磁場センサ等への応用が期待されている¹¹⁻¹³⁾。このようなNVセンターは荷電粒子の照射により形成可能であることが明らかとなった^{14,15)}。荷電粒子の照射によって材料内部には、原子空孔が飛跡に沿って形成される。これと同時に、原子空孔の分布よりも広い範囲に電離された電子雲が形成される。電子が蛍光欠陥に捕獲されたことを利用する従来のFNTDに対して、ダイヤモンドでは原子空孔が拡散して形成されるNVセンターを利用するところから、原理的に照射領域に集中的に蛍光中心が形成されることが想定される。

これらの特性から、我々はNVセンターの高輝度な発光効率を利用して、ダイヤモンドを利用した荷電粒子飛跡検出を提案し、FNTDへの応用研究に取り組ん

でいる¹⁶⁾。ダイヤモンドを母材とするFNTDを実現するためには、重荷電粒子がダイヤモンド結晶中に形成する原子空孔を熱拡散することで、その近傍に存在する窒素不純物と結合させ、潜在飛跡をNVセンターに変化させる必要がある。既存のFNTDでは材料内部で電離作用により生じた電子正孔対が蛍光中心形成を誘発する。このため、重荷電粒子が誘起する高密度な電荷分布形成条件下においてはしばしば電荷再結合による非線形応答が確認されている¹⁷⁾。これに対して、ダイヤモンドでは照射荷電粒子が引き起こすはじき出し損傷過程によって生じた空孔を熱拡散により窒素と結びつけて蛍光欠陥として検出する。はじき出し損傷の過程は電離作用に比べて反応断面積が小さい。このため、ダイヤモンドは既存のSNTDと比べ、絶対的な検出感度が低いと推定される。しかしながら一方で個々の原子空孔に起因する蛍光欠陥によって荷電粒子飛跡を可視化するという特徴から、ダイヤモンドは個別の原子空孔を検出可能なほどの高い空間分解能を有する飛跡検出器の実現が期待できる。本稿では荷電粒子照射を行ってダイヤモンド内部に形成したNVセンターの観察手法の構築と合わせて荷電粒子飛跡検出の基本的な実証実験結果を示し、その可能性と現在の状況について報告する。

2 実験概要

2.1 ダイヤモンド内部での荷電粒子の飛跡可視化方法

ダイヤモンドを用いた荷電粒子飛跡検出には形成されるNVセンターの分布が重要となる。その原理について、Fig. 1に示しながら、順を追って説明する。まずダイヤモンドに照射された荷電粒子はその飛跡に沿って多量の原子空孔を形成する。照射後に高温の熱処理を施すことで原子空孔が熱拡散し、直近の不純物窒素原子と結びつく。重粒子の照射では飛跡に沿って原子空孔が形成されるため、これらの原子空孔が近傍の窒素原子と結びつくことにより、荷電粒子飛跡に沿ってNVセンターが形成される。このNVセンターの分布をNVセンターの励起に適した532 nmのレーザー光源を用いて可視化することで2次元、3次元的な分布としての飛跡の認識が可能となる。

実験に用いる試料は高温高圧 (high pressure high temperature, HPHT) 法およびマイクロ波プラズマ化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) 法によって合成した単結晶ダイヤモンドが用いられた。基本的な試料にはElementSix社製 Electrical grade 3 mm ×

3 mm × 0.5 mm の単結晶 CVD ダイヤモンド基板を用いた。ダイヤモンド内部で荷電粒子照射により NV センターが形成されるための効率は、試料中に含まれる不純物窒素濃度が強く影響すると推定される。本研究では、試料の不純物窒素濃度について電子スピン共鳴法を用いて測定し、市販 CVD ダイヤモンド試料よりも窒素濃度の高い HPHT 試料を選択的に荷電粒子飛跡検出の用途に応用した。

2.2 重荷電粒子照射および熱処理による NV センターの形成

重荷電粒子の照射実験は国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 TIARA にて実施した。まず、荷電粒子照射により生じる NV センターの観察精度を確認するために、均一に NV センターが存在する標準試料を作製した。タンデム加速器より生じる 10 MeV ^{14}N を試料に均一に照射することで、均一な標準試料が生成された。この際のビームフルエンスとして $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ にて照射した。次いで、飛跡検出用途の確認のために、より高 LET 付与のイオン種を用いた実験を行った。本実験には、AVF サイクロotron 加速器から発生する 490 MeV の Os 荷電

粒子を照射粒子として採用した。モンテカルロ法によるイオン飛程の計算コード SRIM¹⁸⁾ による推定では、490 MeV Os イオンのダイヤモンド中の飛程は 18.2 μm と計算される。これに加えて、原子空孔数ははじき出し閾値を 37.5 eV としたとき、約 3.5×10^4 vacancies/ion である。ダイヤモンドに対する 490 MeV Os 照射フルエンスは約 $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ とした。いずれの試料についても、基本的な熱処理は真空中で 1000 °C で 2 時間とした。

2.3 NV センターの観察

荷電粒子によりダイヤモンド内部に形成された NV センターの観察には、共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (confocal fluorescent laser scanning microscopy, CFM) を利用した。共焦点光学系により、光の回折限界に迫る高い空間分解能の蛍光分布像を得ることが可能である。また本研究では励起光源として波長 532 nm、出力 300 mW の連続発振レーザーを、検出器として赤色光に高い量子効率 (~70 %) を有するアバランシェフォトダイオード (avalanche photo diode, APD) 検出器を用いた自作装置を利用することで、単一の NV センターを検出可能な感度を有する装置を実現した。本 CFM で

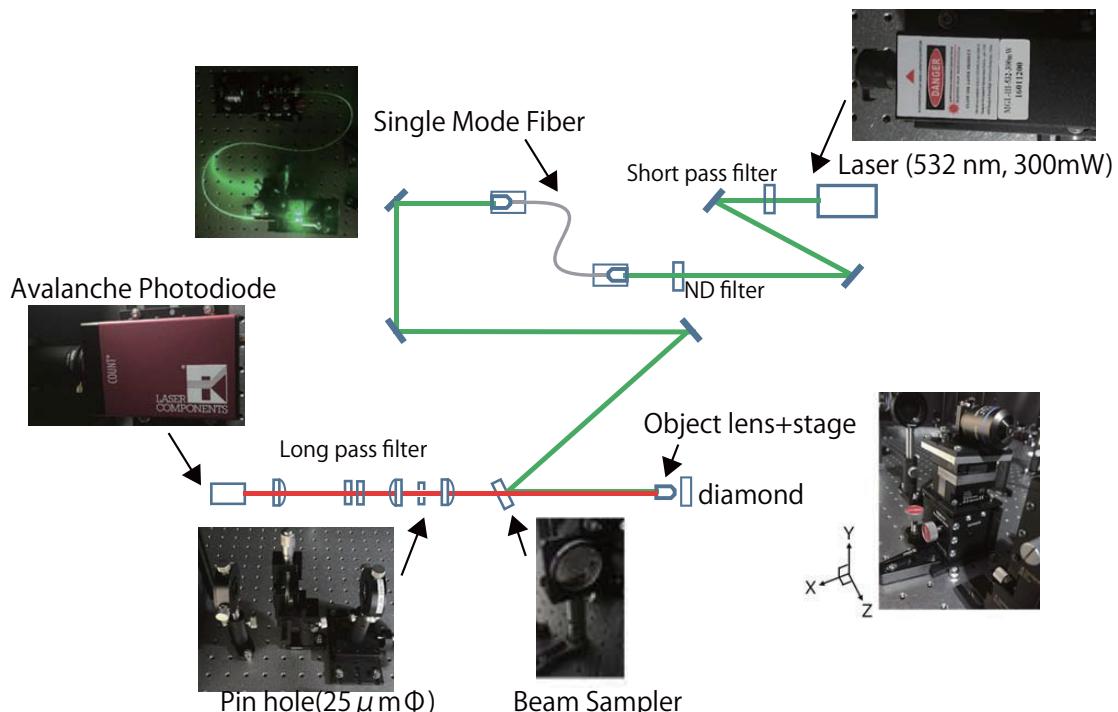


Figure 2. Schematic illustration of home-built confocal microscope. Several pictures of key components are also shown in figure.

は光の回折限界程度の空間分解能で可視化が実現できると考えられる。本研究で使用した CFM の模式図を Fig. 2 に示す。本装置では、連続発振レーザーからの

励起光を偏波保存シングルモードファイバーに通することで迷光をカットし、偏光のそろった理想的なガウシアンビームが形成できる。この励起光がビームサンプラーによって反射され、対物レンズ ($NA = 0.95$) を通してダイヤモンドに照射される。対物レンズは最大走査幅 $100 \mu\text{m}$ の 3 次元ピエゾステージ (PI:P-611.3S) に固定されており、 $1 \text{ nm}/\text{step}$ のステージ走査により XYZ 方向に走査が可能である。これにより、ダイヤモンド内部の NV センターの基板面 (XY) 方向、基板の厚み方向に相当する深さ (Z) 方向の蛍光分布が取得可能である。NV センターから生じた蛍光はビームサンプラーを直進透過した後、1 組のレンズと直径 $25 \mu\text{m}$ のピンホールを経て集光され、励起光をカットするためのロングパスフィルタを通過した後、後段の APD にて検出した。APD と同一の焦点位置にスペクトロメータを設置すれば、フォトルミネセンス (photoluminescence: PL) スペクトルを取得することも可能である。

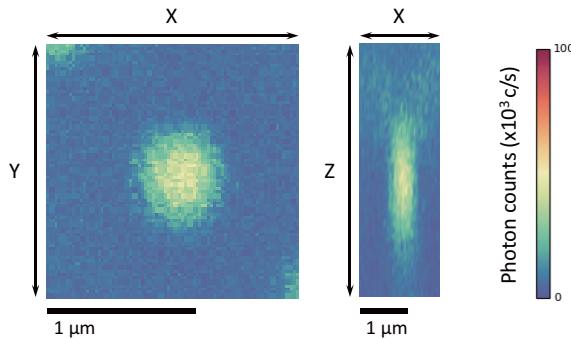


Figure 3. Observation example of a single NV center in a standard specimen using self-made confocal microscope.

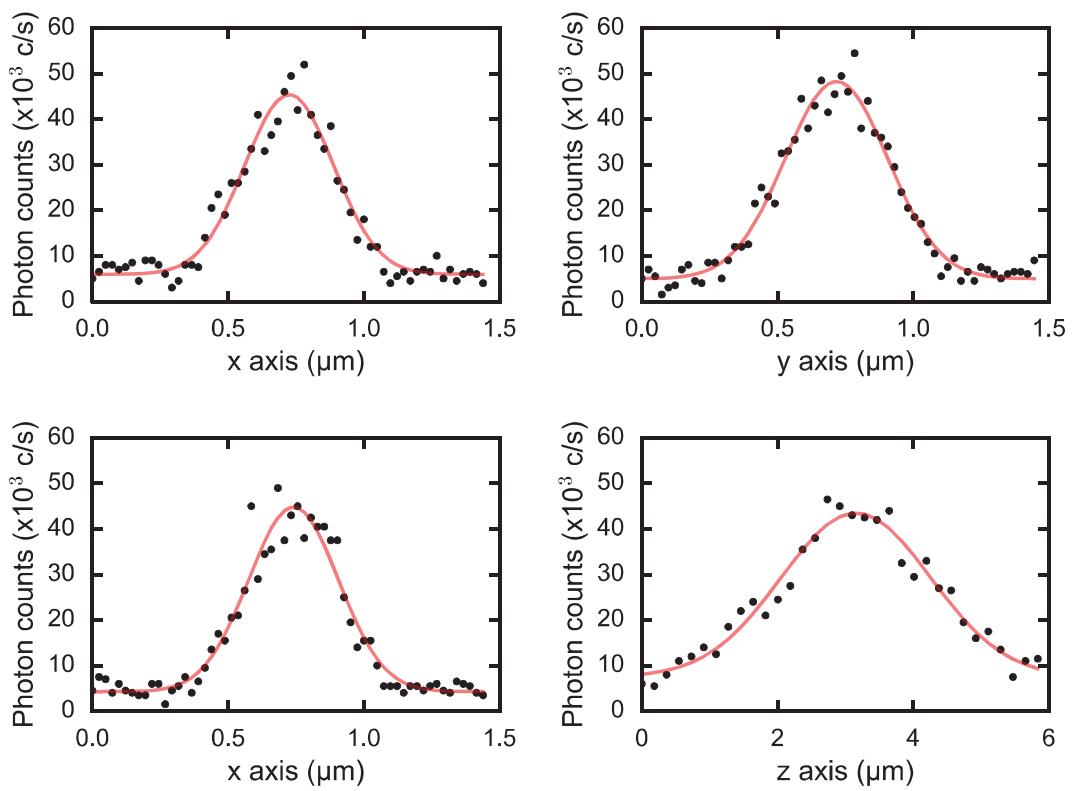


Figure 4. Examples of cross sectional photon intensity distribution of single NV centers obtained in XY scan and XZ scan. The value of full width at half maximum was used for the evaluation of the spatial resolution of confocal microscope.

3 実験結果

3.1 NV センターの形成と観察装置の分解能

本CFMでは、単一のNVセンターを $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 程度のカウントレート（レーザー強度1mWとした場合）で検出することが可能であった。まず標準試料として、 ^{14}N 窒素を均一に照射したCVDダイヤモンド試料（推定窒素不純物濃度1 ppb以下）内部に存在する蛍光スポットの観察例をFig. 3に示す。本例は試料表面の2次元観察像であり、窒素イオンは試料表面に垂直に入射している。試料から得られるPLスペクトルではNVセンター固有のゼロフォノンライン（638 nm）とフォノンサイドバンド（640 nm–800 nm）が検出されており、荷電粒子照射を用いたNVセンターの形成が確認できる。本試料中の単一蛍光スポットの評価例をFig. 4に示す。単一の蛍光スポットの基板平面（XY）像並びに基板奥行き方向の（XZ）像において、スポット径を評価した。本評価では基板奥行き（XZ）方向の分布から評価されるZ方向の半値全幅が約2.5 μm、基板平面（XY）方向の分布から想定される基板平面（XY）方向の半値全幅が約0.4 μmとして評価された。これらの半値全幅から推定される装置の空間分解能は、単一のNVセンターのサイズに対しては極めて大きいが、粒子飛跡全体に対しては十分小さく、NVセンターを用いた粒子線飛跡検出器としては十分機能することが示唆された。

3.2 荷電粒子飛跡の観察

次いで、荷電粒子飛跡検出として、ダイヤモンド表面とほぼ水平に照射したOs荷電粒子飛跡の検出行った。検出には窒素不純物濃度が650 ppbのHPHTダイヤモンドを用いた。Figure 5に基板面に沿っておおよそ水平に照射されたOs飛跡の可視化例を示す。Os飛跡付近では、単一NVセンターの約10倍の高い蛍光強度が観測された。加えて、飛程末端部分に近くなるほどNVセンターの数が多くなっており、このことから飛程内部に生じる欠陥の分布も再現できる可能性が示唆される。さらに、いくつかの粒子の飛跡近傍には、通常の荷電粒子飛跡検出器では検出しがたいノックオン原子のはじき出しに相当する直線的なNVセンターの形成も観測された。以上のことからNVセンターを用いたFNTDによって高解像度の観察が可能なことが明らかとなった（図中の矢印参照）。

同様の実験を前例のCVDダイヤモンド試料（推定窒素不純物濃度1 ppb以下）で実施した場合、飛跡の

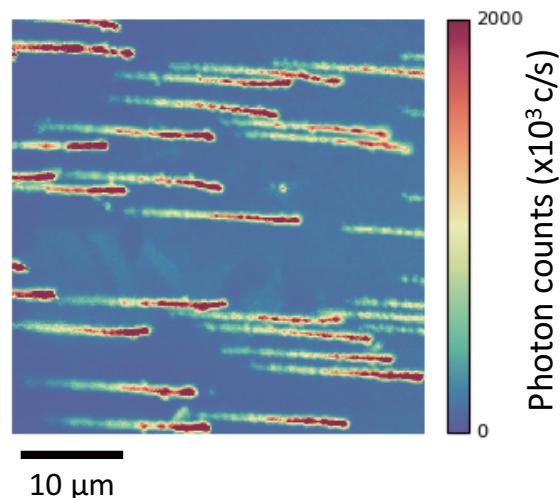


Figure 5. An example of confocal fluorescent microscope image of 490 MeV Os ion tracks in diamond. Os ions are irradiated vertically to the diamond wafer. XZ scan was demonstrated perpendicular to the wafer of diamond where ion trajectories are visualized as horizontal line.

可視化を十分に認めることができなかった。本実験事実は、窒素不純物濃度が飛跡可視化に強く寄与することを示す。窒素不純物濃度を増大させることで、NVセンター形成効率向上が見込める。反面、過大な窒素不純物の混入は結晶成長段階でのダイヤモンド内で荷電粒子照射領域に依存せず、NVセンターが形成されてしまい、粒子飛跡の可視化に結びつきにくい。もしも荷電粒子照射時に形成されたNVセンターと結晶中に既存のNVセンターの判別が困難となり、信号対雑音比（signal to noise, S/N）の低下を招く。従って、S/Nを維持可能な最適な窒素不純物濃度の導出が今後必要である。

4まとめ・今後の展望

本研究では、蛍光型の重粒子線向け固体飛跡検出器として、ダイヤモンド基板を利用した検出原理が利用可能であることを実験的に明らかとした。従来方式と異なり、荷電粒子が導入する欠陥に着目することで、ダイヤモンドに対する重荷電粒子照射後の熱処理によりNVセンターの形成から飛跡の可視化が可能となつた。飛跡の全てを完全に可視化するためには、S/Nを維持する範囲で最適な窒素不純物濃度や熱処理条件等

を探索する必要がある。さらに、現在の NV センターの空間分解能は光の回折限界に支配されている。ここに超空間分解能の光学顕微測定法を用いた蛍光観察が導入できれば、数十 nm 程度のより高精細な空間分解能でブレッガピーク内部の欠陥挙動を可視化できると考えられる。

〈謝 辞〉

本研究における一連の実験において、住友電工の角谷均博士が合成したダイヤモンドを試料として使用させていただいた。また本研究の一部は、科研費・基盤(C) JP26420877 の助成を受けて実施された。ここに感謝申し上げる。

〈参考文献〉

- 1) D. A. Young, Nature 182 (1958) 375.
- 2) R. I. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications, University of California Press, Berkeley, 1975.
- 3) B. G. Cartwright, E. K. Shirk, P. B. Price, Nucl. Instrum. Methods, 153 (1978) 457.
- 4) K. Ogura, T. Hattori, M. Asano, M. Yoshida, H. Omichi, N. Nagaoka, H. Kubota, R. Katakai, H. Hasegawa, Radiat. Meas., 28 (1997) 197.
- 5) J. Stejny, Radiat. Prot. Dosim., 20 (1987) 31.
- 6) A. Thompson, D. O'Sullivan, C. Domingo, Int. J. Radiat. Appl. Instrum., D 12 (1986) 391.
- 7) J. A. Barz, S. Kodaira, M. Kurano, N. Yasuda, M. S. Akselrod, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B - Beam Interact. Mater. Atoms, 335 (2014) 24.
- 8) M. S. Akselrod, G. J. Sykora, Radiat. Meas., 46 (2011) 1671.
- 9) G. M. Akselrod, M. S. Akselrod, E. R. Benton, N. Yasuda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B - Beam Interact. Mater. Atoms, 247 (2006) 295.
- 10) A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, Science, 276 (1997) 2012.
- 11) T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J. L. O'Brien, Nature, 464 (2010) 45.
- 12) R. Svirhagl, K. Chang, M. Loretz, C. L. Degen, Annu. Rev. Phys. Chem., 65 (2014) 83.
- 13) P. Maletinsky, S. Hong, M. S. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, M. Loncar, A. Yacoby, Nat. Nanotechnol., 7 (2012) 320.
- 14) S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev, New J. Phys., 13 (2011) 035024.
- 15) T. Yamamoto, S. Onoda, T. Ohshima, T. Teraji, K. Watanabe, S. Koizumi, T. Umeda, L. P. McGuinness, C. Muller, B. Naydenov, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, M. L. Markham, D. J. Twitchen, J. Wrachtrup, F. Jelezko, J. Isoya, Phys. Rev. B, 90 (2014) 081117(R)-1-6.
- 16) S. Onoda, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Ohshima, Phys. Status Solidi A-Appl. Mat., 212 (2015) 2641.
- 17) R. Chen, P. L. Leung, Radiat. Meas., 33 (2001) 475.
- 18) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, SRIM-2003.20 software, Available from: <http://www.srim.org/>.

〈著者略歴〉

春山 盛善：群馬大学大学院理工学府理工学専攻電子情報・数理領域博士後期課程，国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構大学院課程研究員，専門：ダイヤモンド科学。

加田 渉：群馬大学大学院理工学府電子情報部門 助教（現職），博士（工学），専門：イオンビーム分析，微細加工，放射線計測。

小野田 忍：量子科学技術研究開発機構先端機能材料研究部主幹研究員（現職），博士（工学）。専門：半導体工学，放射線工学。

大島 武：量子科学技術研究開発機構先端機能材料研究部プロジェクトリーダー・上席研究員（現職），博士（工学），専門：半導体工学。

寺地 徳之：物質・材料研究機構機能性材料研究拠点ワイドバンドギャップ材料グループ主幹研究員（現職），博士（工学），専門：半導体工学。

磯谷 順一：筑波大学・知的コミュニティ基盤研究センター名誉教授，博士（理学），専門：磁気共鳴・量子デバイス。



イオンビーム照射によるフッ素系高分子材料の微細加工

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 喜多村 茜*
国立研究開発法人 理化学研究所 小林 知洋

Fluoropolymers have several desirable properties, such as high chemical resistance and biological inertness, but they are susceptible to degradation by radiation. To make microstructures on fluoropolymers, we focused on ion beam irradiation. In this study, we present 3 types of microfabrication technique by using ion implantation and/or proton beam writing. By using ion implantation, PTFE surface was covered with dense micro-protrusions without any templates. A cone structure was produced by proton beam writing. The cone was formed by swelling from the internal PTFE sample with the gas generated by decomposition reactions of PTFE molecules along the ion trajectories. When proton beam writing was performed before ion implantation, patterns with flat surface among dense micro-protrusions were formed.

Keywords: ion beam irradiation, fluoropolymer, micro-fabrication

1 はじめに

フッ素系高分子材料は、酸、アルカリなど各種薬品に対する耐久性や電気絶縁性が高く、あらゆる物質の中でも最も低い表面摩擦係数など、幅広い分野において高い価値のある優れた特性を示す¹⁾。テフロン(デュポン社の商標)として商品化されているポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene, PTFE)は、主鎖を構成する炭素原子が、強固に結合した側鎖のフッ素原子によって緻密に取り囲まれている構造¹⁾であり、フッ素系高分子材料の最も典型的な特長を示

す材料として知られている。一方で、このように高い化学的安定性を有するがゆえに、フッ素系高分子材料は、一般的な微細加工技術であるリソグラフィ法やインプリント法が使えない材料もある²⁾。しかし放射線によって容易に分解される特性を持つことから、シンクロトロン放射光や集束イオンビームなどの放射線を用いた微細加工技術²⁾の研究開発が行われてきた。

我々は、放射線の中でもイオンビームに着目し、イオンビームがもたらす多様な照射効果を駆使した新しい微細加工技術の開発に取り組んできた。本稿では、イオン注入法およびプロトンビーム描画法を用いた3種類の微細加工法について述べる。

2 イオン注入法によるフッ素系高分子材料の微細加工

本節では、所要の形状がくり抜かれた金型、いわゆるテンプレートを用いることなく、イオン注入法のみで芝生状の微小な突起が密集した構造面を作製する技術について述べる。

イオン注入法は、数百 keV のイオンビームを数センチメートル四方に均一にスキャン照射する手法である。理化学研究所の 100 keV イオン注入器を用い、80 keV の N_2^+ イオンビームを PTFE に照射した時の照射量増加に伴う表面形状変化を Fig. 1 に示す³⁻⁵⁾。本研究では照射時間を短縮するため、分子イオンを選択した。Figure 1 の上段はいずれも走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)像であり、下段は各試料の断面形状の模式図である。照射量が 1×10^{15} ions/cm² の時、表面には直径 1 μm 程度の細孔が形成される (Fig. 1(b))。これは、もともと PTFE 試料の全体に散在している低密度な部分が、イオンビームによってエッチングされることで形成されたものであり³⁻⁵⁾、これが最初の形状変化である。細孔が形成された後も引き続き照射を行うと、細孔は孔径方向および深さ方向ともに拡大し、さらに次々と新しい細孔が形成される (Fig. 1(c))。この細孔の拡大と密度

Microfabrication of fluoropolymers using ion beam irradiation
Akane KITAMURA* (Japan Atomic Energy Agency), Tomohiro KOBAYASHI (RIKEN),
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地 4
TEL: 029-282-5395, FAX: 029-282-6716,
E-mail: kitamura.akane@jaea.go.jp

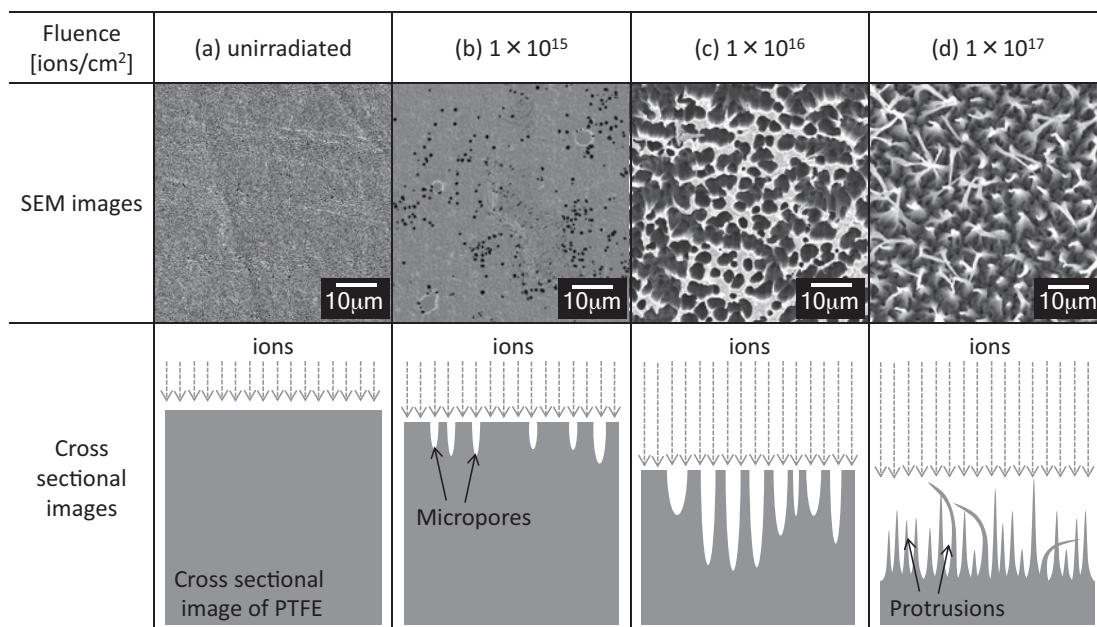


Figure 1. SEM images and cross-sectional images of the unirradiated and irradiated PTFE surfaces.
Reprinted with permission from Ref. 3) and Ref. 5). Copyright Elsevier and Radiation Application Development Association.

の増加によって、隣り合う細孔同士が次々と結合していき、残された部分が突起となって残留することで照射面全体が芝生のような突起構造となる (Fig. 1(d)). Figure 2 は、Fig. 1(d) に示した突起構造を斜めから観察した SEM 像である⁶⁾. さらに照射が続くと、突起はそれぞれ入射イオンが持つ電荷のために正に帯電し、帶電した突起が互いに反発することでそれぞれの先端が個別に伸長する³⁾. またこれらの照射面において、フーリエ変換赤外 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 分光法の全反射測定法 (attenuated total reflection, ATR) 測定を行った結果を Fig. 3 に示す. Figure 3(a) と Fig. 3(f) を比較すると、両者のスペクトルには顕著に異なる官能基のピークが見られない. したがって、突起構造面は未照射表面とほぼ類似の結合状態である⁹⁾. なお、いずれの照射も室温で実施しているものの、試料表面はイオンビーム特有の局所的なエネルギー付与により高温状態になっていると考えられる. 試料温度は形状変化に関わる重要なパラメータであるが、イオンビームのエネルギー付与が空間的に不均一であることに加え、試料表面が時々刻々と変化していくこともあり、試料の温度を一意に決めることは不可能である.

PTFE 以外の代表的なフッ素系高分子材料に対して、

同様に 80 keV の N_2^+ イオンを、照射量 1×10^{16} ions/cm² あるいは 1×10^{17} ions/cm² で照射した後の表面 SEM 像を Fig. 4 に示す⁷⁾. フッ素系高分子材料の中でも、PTFE とヘキサフルオロプロピレンの共重合体 (fluorinated-ethylene-propylene, FEP) に芝生状の突起構造が形成されていることがわかる. ペルフルオロアルコシキフッ素樹脂 (ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, PFA), ポリクロロトリフルオロエチレン (polychlorotri-fluoroethylen, CTFE) およびポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride, PVDF) については、照射量 1×10^{17} ions/cm² の段階でもまだ突起構造形成には至っていない. Figure 1 に示した PTFE の突起構造に至る形状変化過程から、照射量が 1×10^{17} ions/cm² より高い値であれば突起が形成されると推測できる. しかし照射時間が数十から数百時間も要することから、PFA や CTFE, PVDF の表面に突起構造を作製することは現実的ではない. したがって、突起構造面を作製するためには PTFE や FEP が望ましい試料であることがわかる. これは、PTFE や FEP が炭素原子とフッ素原子のみで構成されており、試料内部における分子間双方の極性も、PTFE は無く¹⁾, FEP も比較的小さいことから¹⁾, 一度入射イオンによって結合が切断されて分子量が低下したもの

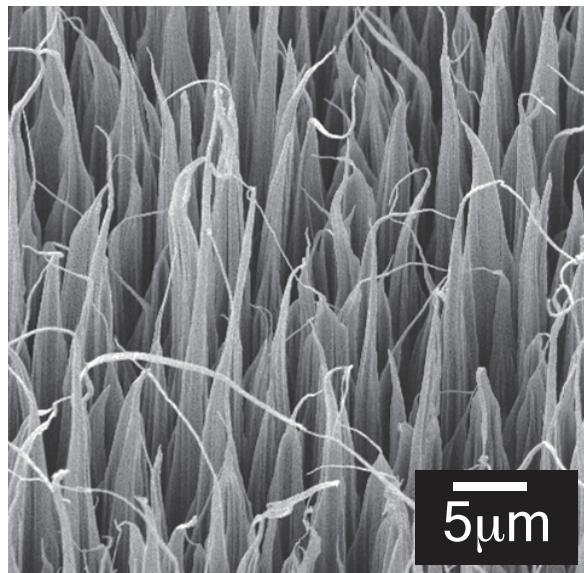


Figure 2. A SEM image of a tilted view of the irradiated PTFE surface with a fluence of 1×10^{17} ions/cm 2 shown in Fig. 1(d). Reprinted with permission from Ref. 6). Copyright Elsevier.

は、近隣の原子と再結合することなく容易にスパッタやエッチングされるためといえる。

突起構造が形成された FEP は、PTFE と同様に炭素原子とフッ素原子のみで構成されているテフロン（デュポン社の商標）である。融点は 260 °C であり、PTFE の融点（327 °C）より若干低い温度で溶融する¹⁾。

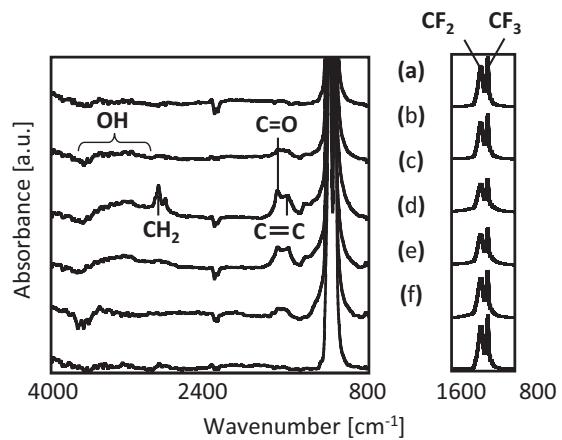


Figure 3. FT-IR spectra of PTFE surfaces N_2^+ irradiated with: (a) none, (b) 1×10^{15} ions/cm 2 , (c) 5×10^{15} ions/cm 2 , (d) 1×10^{16} ions/cm 2 , (e) 5×10^{16} ions/cm 2 , and (f) 1×10^{17} ions/cm 2 . Reprinted with permission from Ref. 9). Copyright the Material Research Society of Japan.

また、白濁した PTFE とは異なり、FEP は光透過性の非常に高い透明な材料である。それ以外の化学的・電気的・機械的な特性は PTFE とほとんど差がない¹⁾。厚さ 100 μm の FEP に対し、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設（TIARA）に設置された 400 kV イオン注入器を用い、80 keV–380 keV で加速させた N_2^+ イオンを、照射量 5×10^{15} ions/cm 2

Fluoro-polymer	PTFE	FEP	PFA	CTFE	PVDF
Molecular structure	$\left[\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & F \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & F \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & CF_3 \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & F \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & OR_f \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} F & F \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & Cl \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} F & H \\ & \\ C-C & - \\ & \\ F & H \end{array} \right]_n$
SEM images of irradiated surfaces					
Fluence [ions/cm 2]	1×10^{17}	1×10^{16}	1×10^{17}	1×10^{17}	1×10^{17}

Figure 4. Molecular structures of PTFE, FEP, PFA, CTFE and PVDF and SEM images of these surfaces irradiated with 80 keV nitrogen ions (Ref. 7)).

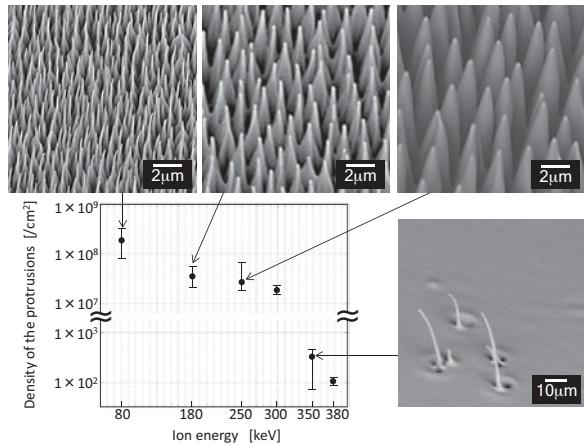


Figure 5. SEM images and density of protrusions on the FEP surfaces irradiated with nitrogen ion beams of various energies. Reprinted with permission from Ref. 8). Copyright Elsevier.

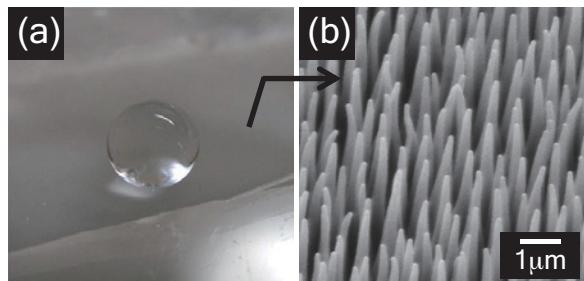


Figure 6. (a) A photograph of a droplet on an irradiated FEP surface with a fluence of 5×10^{15} ions/cm². (b) A SEM image of the irradiated FEP surface shown in Fig. 6(a).

で照射した後の、表面形状および N_2^+ イオンのエネルギーと突起生成密度の関係を Fig. 5 にそれぞれ示す⁸⁾。 N_2^+ イオンのエネルギーが 300 keV を超えると突起生成密度が極端に減少し、表面は芝生状の突起構造ではなく、針状の突起物が点在している形状となっている。照射中の表面に細孔は形成されず、照射領域全面が均一にエッティングされた結果である。点在する針状の突起物は、試料内部に存在していた不純物が、 N_2^+ イオンによってエッティングされずに残留し、その周りがどんどんエッティングされていったことで相対的に高くなつた線状の構造物である⁸⁾。このように、表面全体が均一にエッティングされてしまう条件の N_2^+ イオンビーム

では、PTFE にも FEP にも突起構造面は作製できない。イオン注入法を用いて突起構造面を作製するためには、形状変化の第一段階として「細孔形成」を必要とし、それが生じるビーム条件を選択しなければならない。突起の形状や長さ、生成密度は、イオンビームのエネルギーや電流、照射量、試料の厚さで制御できる⁷⁾。

なお、FEP の突起構造面は、水の接触角が 160° 以上と超撥水性を示す。Figure 6 に示すように、表面上に落下した水滴は球状となって転がり、試料を水中に浸漬させても突起間に水が侵入することはない。

3 プロトンビーム描画法によるフッ素系高分子材料の微細加工

プロトンマイクロビームは、MeV 級の軽イオンビームが試料上で直径 1 μm に集束されているだけでなく、その集束ビームをコンピュータ・プログラムによって任意に走査できる特長がある。この MeV 級の軽イオンマイクロビームを用いる微細加工技術は、プロトンビーム描画 (proton beam writing, PBW) 法と呼ばれる¹⁰⁾。我々は、MeV 級の軽イオンが持つ高い材料透過性と、PBW の自由なビーム走査が可能であるという利点に着目し、PTFE の内部で生じる分解反応を利用した加工技術の研究を行った。本節では PBW によって表面隆起を生じさせる加工法について述べる。

本研究における PBW は、TIARA 施設内の軽イオンマイクロビーム形成装置を用いた 3 MeV のプロトン (H^+) マイクロビームを使用している。SRIM コード¹¹⁾を用いた計算結果によると、3 MeV の H^+ ビームは PTFE 内部の約 88 μm にまで侵入する。我々は、パラメータとして PTFE 試料の厚さ、ビームの走査経路、電流量および照射量を選出し、各パラメータを変化させた時の PTFE の表面形状変化を光学顕微鏡および SEM を使って検討した。それらの結果から得た最も新規性の高い加工法が、ここで述べる頂点を持つ微小構造体の作製である。この手法を用いて作製できる円錐を Fig. 7 に示す^{12,13)}。Figure 7(a) に示した円錐は、500 μm 厚さの PTFE 試料に対し、3 MeV の H^+ マイクロビームをある点から螺旋状に広がるように円状 (直径 50 μm) に走査するだけで作製できる。その円錐は、Fig. 7(b) に示すように多孔質構造である。さらに円錐が形成された下部、つまり H^+ マイクロビームが侵入した PTFE 試料内部も多孔質構造になっている (Fig. 7(c))。これらの観察から、構造体の形成過程は、PTFE 内部に侵入した H^+ イオンがその侵入過程で

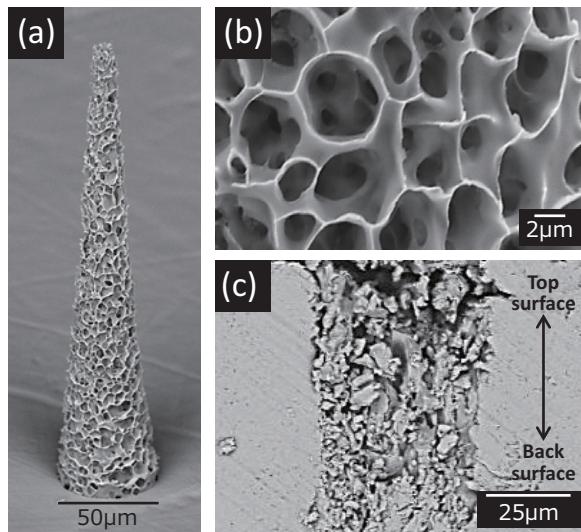


Figure 7. SEM images of PTFE surfaces after spiral scanning from the center with a 3 MeV proton microbeam. (a) Cone structure on the surface. (b) An enlarged image of the surface of the cone in Fig. 4(a). (c) The cross section of its under part, which was the cross-section of the PTFE surface. Reprinted with permission from Ref. 12) and Ref. 13). Copyright the Material Research Society of Japan and Elsevier.

PTFE を分解してガスを発生させ、内部から表面へと向かう方向に PTFE が多孔質状となって体積膨張つまり発泡することで、中心を頂点とした多孔質状の円錐が形成されたと言える^{12,13)}。そのため作製できる構造体は、ビーム走査の起点が頂点となり、走査経路は螺旋状に限る。例としてビームを中心（起点）から正方形となるように螺旋状に描画した場合は、四角錐が作製できる⁵⁾。このように本手法は、表面上に“PTFE 内部から隆起した”微小構造体を作製できるため、シンクロトロン放射光や集束イオンビームを用いた“表面を削り取る”手法²⁾を補間する PTFE の新しい微細加工技術である。

4 プロトンビーム描画法とイオン注入法を組み合わせたフッ素系高分子材料の微細加工

第3節で示したように、3 MeV の H⁺ マイクロビームは PTFE を分解し、侵入した領域の分子量を低下させる。このことから、PBWを行った後にイオン注入法を行うことで、H⁺ マイクロビームが照射された部分を N₂⁺ イオンによって選択的にスパッタできるであろう

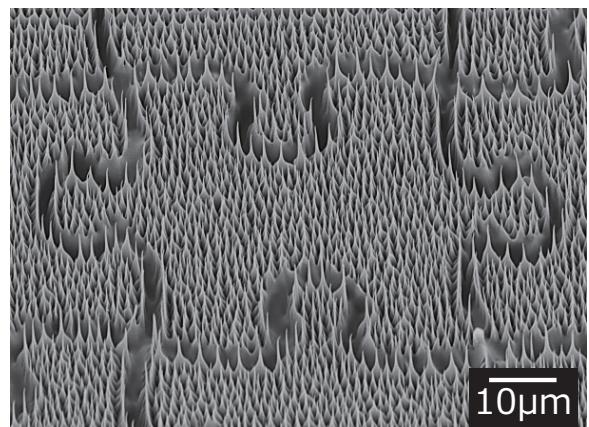


Figure 8. A SEM image of a FEP surface patterned by a 3 MeV proton beam with a fluence of 1.3×10^{12} ions/cm² and subsequent a 300 keV nitrogen ion beam irradiation with a fluence of 2×10^{15} ions/cm². Reprinted with permission from Ref. 14). Copyright the Material Research Society of Japan.

という着想を得た。第3節の研究と同様に、試料の厚さ、ビームの走査経路、電流量および照射量を制御し、得られた結果の中で特徴的な構造の一つを Fig. 8 に示す¹⁴⁾。この構造は、厚さ 100 μm の FEP に対して、始めに 3 MeV の H⁺ マイクロビーム用いてパズル形状を描くように PBW を行う。この PBW を行った FEP 試料に対し、全面を 250 keV の N₂⁺ イオンを用いて照射量 2×10^{15} ions/cm² でイオン注入を行うと得られる。平滑な線が PBW を行った部分であり、H⁺ マイクロビームによって分子量が低下した部分が、その後の N₂⁺ イオン注入によって均一にスパッタされることで平滑になる。それ以外の突起構造の領域は、PBWを行っていない領域であり、第2節で述べたイオン注入のみで生じる突起構造の形状変化過程を経て形成されたものである。

5 おわりに

イオン注入法やプロトンビーム描画法によって、PTFE や FEP といったフッ素系高分子材料に微小な突起構造面や隆起構造物を作製できる。このように PTFE や FEP にイオンビームが照射されると、材料表面では、分子的、熱的、電気的に様々な現象が同時、かつ相互に影響し合う結果として形状が変化していく。そのため、イオンビームが材料に与えるエネルギーの

うち、どれだけの量が分子鎖の切断に消費され、試料の温度上昇に寄与し、表面の形状を変化させていくかという一連のメカニズムを、定量的にシミュレーションすることは現在の技術では困難である。本研究で示した微細加工技術は、特に、物理・化学的变化が複雑に絡み合って時間発展することから、シミュレーションによる再現は極めて難しい。そのことから、イオンビームによる実験は本研究で扱う現象を解き明かすほぼ唯一の方法であり、イオンビームの重要性や特異性を改めて強調する。

〈謝 辞〉

第3節および第4節の研究は、量子科学技術研究開発機構 佐藤隆博上席研究員、江夏昌志技術開発協力員、ならびに群馬大学 神谷富裕教授との共同研究の成果です。この研究は科学研究費補助金(23860036)の助成を受けて行われました。

〈参考文献〉

- 1) 里川孝臣, ふつ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 東京(1990) pp. 33, 81, 147, 214.
- 2) N. Miyoshi, A. Oshima, T. Urakawa, N. Fukutake, H. Nagai, T. Gowa, Y. Takasawa, T. Takahashi, Y. Numata, T. Katoh, E. Katoh, S. Tagawa, M. Washio, Radiat. Phys. Chem., 80 (2011) 230.
- 3) A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 203 (2009) 2406.
- 4) 喜多村茜, 小林知洋, 鈴木晶大, 寺井隆幸, 放射線と産業, 126 (2010) 33.
- 5) 喜多村(小川)茜, 佐藤隆博, 江夏昌志, 小林知洋, 神谷富裕, 放射線と産業, 134 (2013) 37.
- 6) A. Kitamura, T. Kobayashi, T. Meguro, A. Suzuki, T. Terai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 267 (2009) 1638.
- 7) 喜多村茜, 試料の分子構造が及ぼす影響:イオンビーム照射による高分子材料表面の形状制御と生化学・医療分野への応用, 博士論文, 東京大学(2011) 173–187.
- 8) A. Kitamura (Ogawa), T. Kobayashi, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, A. Suzuki, T. Terai, Nucl. Instrum.

Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 307 (2013) 614.

- 9) A. Kitamura, A. Suzuki, T. Terai, T. Kobayashi, T. Meguro, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 33 (2008) 1035.
- 10) N. Uchiya, T. Harada, M. Murai, H. Nishikawa, J. Haga, T. Sato, Y. Ishii, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 260 (2007) 405.
- 11) J. F. Ziegler, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 219–220 (2004) 1027.
- 12) A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 37 (2012) 219.
- 13) A. Kitamura (Ogawa), T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms, 306 (2013) 288.
- 14) A. Kitamura, T. Satoh, M. Koka, T. Kamiya, T. Kobayashi, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 38 (2013) 101.

〈著者略歴〉

喜多村 茜：2015年日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター 燃料・材料工学ディビジョン 照射材料工学研究グループ 研究員，2014年日本原子力研究開発機構 放射線高度利用施設部 ビーム技術開発課 研究員，2011年日本原子力研究開発機構 放射線高度利用施設部 ビーム技術開発課 博士研究員，2011年東京大学大学院 工学系研究科 原子力国際専攻 博士課程修了，2008年独立行政法人理化学研究所 ビームアプリケーションチーム ジュニアリサーチアソシエイト。専門はイオンビーム照射損傷。2015年末から育児休暇を取得し，2017年度から復職。現在研究と育児の両立に奮闘中。

小林 知洋：1999年理化学研究所 専任研究員，1996年東京大学工学部 助手，1993年東京大学工学部原子力工学科卒業，博士(工学)，専門は表面改質・加速器工学。趣味は剣道と釣り。



固体飛跡検出器 CR-39 を用いたレーザー加速イオンの エネルギースペクトル及び空間分布の高精度計測

神戸大学大学院 海事科学研究科
金崎 真聰*, 小田 啓二, 山内 知也
量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所
福田 祐仁

The precise measurements of energy spectra and spatial distributions for the MeV/n-class laser-accelerated ions from CO₂ clusters embedded in H₂ background gas target have been carried out. The obtained energy spectra and spatial distributions with uncertainty 0.1 MeV/n and a few μm , respectively, enable us to discuss the acceleration mechanism of laser-accelerated ions.

Keywords: laser-driven ion acceleration, CR-39, cluster

1 はじめに

高強度レーザーと物質の相互作用を利用したレーザー駆動イオン加速実験が世界各地の高強度レーザー施設において行われている。レーザーによって加速されるイオンは、既存の高周波加速器に比べて、短パルスかつ低エミッタنسであることが特徴としてあげられる^{1,2)}。また、レーザーの集光強度が増大するとともに、加速されるイオンのエネルギーも増加しており、近年では韓国の研究グループが 93 MeV のプロトン加速に成功している³⁾。

レーザー駆動イオン加速では、ターゲットの改良や、レーザーのコントラスト比の改善等によって、より高エネルギーかつ高品質なイオンビームの発生を目指した研究が行われているが、これらを向上させるために

は、加速メカニズムの理解が重要である。加速メカニズムの解明には、particle-in-cell (PIC) シミュレーション等と比較することが出来る程度の高精度のエネルギースペクトルや空間分布を高精度計測が必要とされる。しかし、レーザー駆動イオン加速では、レーザーの強烈な電磁波に加え、高エネルギー電子線や X 線がイオンと同時発生するため、複雑な混成放射線場の中で、イオンの特性評価を行わなければならないという難点があった。

本研究では、レーザー駆動イオン加速実験において、クラスター-ターゲットから発生する比較的低エネルギーのイオンに対して、固体飛跡検出器 CR-39 (電子線や X 線に不感でイオンのみを選択的に計測可能) を用いたエネルギースペクトルおよび空間分布の高精度計測を実施した。その結果、イオンの加速メカニズムを反映していると思われる測定結果を得ることができた。

2 実験

2.1 レーザー駆動イオン加速実験

量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所の高強度レーザー J-KAREN (1 J, 40 fs)⁴⁾ を、水素を背景ガスとする二酸化炭素クラスター⁵⁾ に $1 \times 10^{19} \text{ W/cm}^2$ の強度で集光し、イオン加速実験を行った。

Figure 1(a) にエネルギースペクトルの計測体系を示す。加速されたイオンは、幅 2 mm のスリットおよび永久磁石による磁場を通過後、厚さ 6 μm のアルミニウムフィルターに覆われた二組の CR-39 に入射する。発生する可能性があるイオンはプロトンと炭素および酸素イオンであるが、Fig. 1(b) に示すように、誌面上側にある (i) の CR-39 には、炭素および酸素イオンのみが、誌面下側にある (ii) の CR-39 にはプロトンのみが入射するように CR-39 の設置場所およびフィル

The precise measurements of energy spectra and spatial distributions of laser-accelerated MeV/n-class ions using CR-39 track detector

Masato KANASAKI*, Keiji ODA and Tomoya YAMAUCHI (Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University), Yuji FUKUDA (Kansai Photon Science Institute (KPSI), National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)), 〒658-0022 神戸市東灘区深江南町 5-1-1
TEL: 078-431-4371, E-mail: kanasaki@maritime.kobe-u.ac.jp

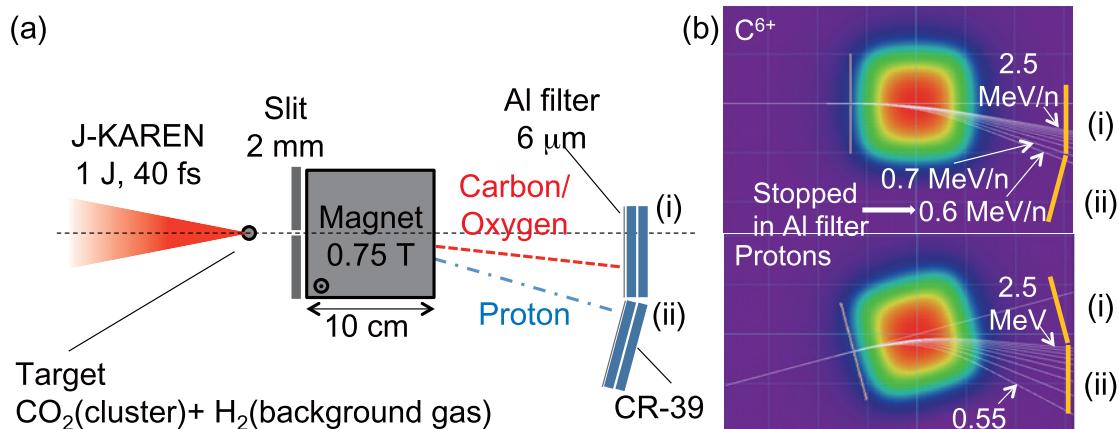


Figure 1. Schematic top view of the energy spectra measurement system of laser-accelerated ions from CO₂ cluster embedded in hydrogen background gas (a), and the trajectories of C⁶⁺ ions and protons (b).

ターの厚みを最適化した。これにより、(i) の CR-39 では 0.7 MeV/n 以上の炭素および酸素イオンが、(ii) の CR-39 では、0.55 MeV–2.5 MeV のプロトンを計測することができる。レーザーを 1000 ショット積算後、CR-39 の解析を行った。

次に、イオンの空間分布測定体系を Fig. 2 に示す。集光点を取り囲むようにレーザー進行方向、および、レーザー軸から 45 度と 90 度の位置に CR-39 を設置し、厚さ 6 μm のアルミニウムフィルターでカバーした。レーザーを 3 ショット積算後、CR-39 の解析を行った。

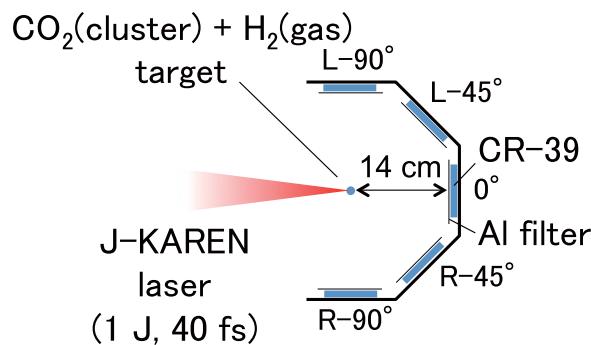


Figure 2. Schematic top view of the spatial distributions measurement system of laser-accelerated ions.

2.2 CR-39 の解析方法

イオン照射後の CR-39 に対し、70 °C に保持した 6 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用いてエッティング処理を施した。エネルギースペクトルの解析においては、炭素および酸素イオンが入射した CR-39 に対して、エッティングと顕微鏡観察を繰り返して、溶出に対してエッチピット径の成長挙動を明らかにする多段階エッティング法^{6,7)}を用い、飛程終端を十分に超えるまでエッティングを施した。溶出厚 G に対してエッチピット径 r_s の二乗をプロットした際、飛程終端を十分に超えた領域では、その傾き dr_s^2/dG が直線となる。直線の傾きを式(1)に代入することで、それぞれのエッチピットを形成したイオンの CR-39 中における飛程 R_0 を算出することが可能である⁷⁾。

$$R_0 = G + \frac{1}{4} \left(\frac{dr_s^2}{dG} \right) - \frac{r_s^2}{\left(\frac{dr_s^2}{dG} \right)} \quad (1)$$

本研究では、レーザー駆動イオン加速実験において得られた炭素および酸素イオンのエッチピットをランダムに選び出し、他段階エッティングによって得られた溶出厚に対して半径の二乗をプロットした時の直線部の傾きを式(1)に代入し、飛程を算出することにより Fig. 3 に示す校正曲線を得た。この校正曲線を用いて、すべてのエッチピットに対し、エネルギーを算出することで、イオン価数の違いによる磁場での偏向度合いの違いを考慮せずに、エネルギースペクトルを求めることが可能となった。ただし、この解析において、炭

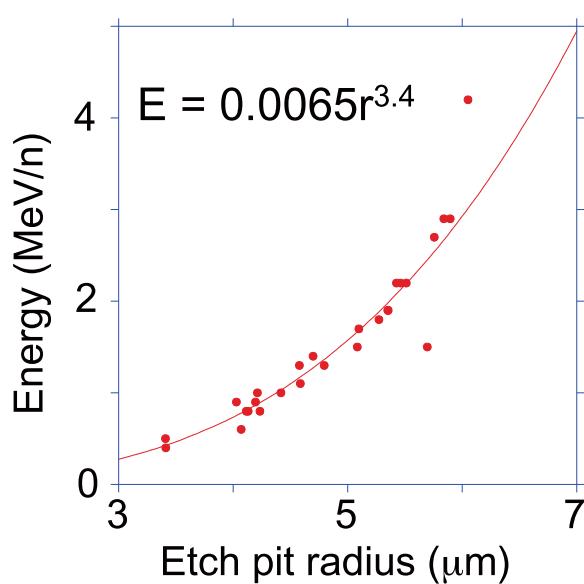


Figure 3. Calibration curve for the carbon ions which obtained by the multi-step etching technique.

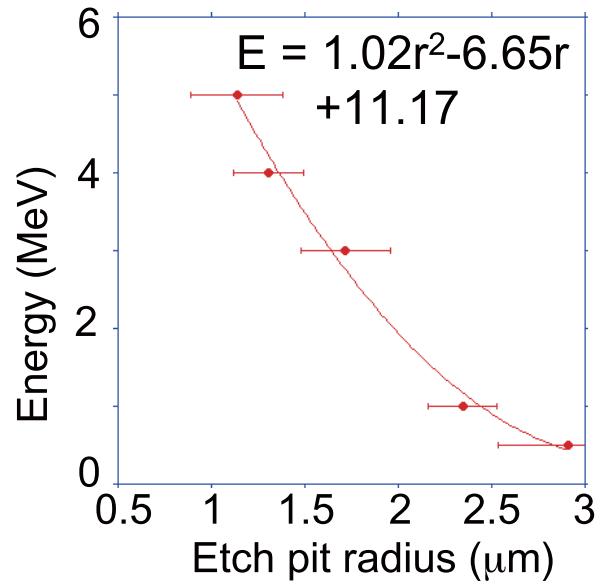


Figure 4. Calibration curve for protons.

素イオンと酸素イオンを区別することはできない。一方で、プロトンが入射した CR-39 については、飛程終端を超えないエッティング量においてエネルギーを算出できるように、あらかじめ、放射線医学総合研究所の HIMAC 中エネルギービーム照射室にて 0.5 MeV, 1 MeV, 3 MeV, 4 MeV, 5 MeV のプロトンを照射し、Fig. 4 に示す校正曲線を得た。Figure 4 では Fig. 3 と異なる傾向が現れているが、炭素および酸素イオンについては、飛程終端を超える部分までエッティングを行っているため、阻止能ではなく入射時のエネルギーがエッチピット系に反映されているが、プロトンについては、阻止能の情報が現れているため、エネルギーが高いプロトンの方が小さいエッチピット径を示している。以上により、エッチピット半径からエネルギーを算出可能となり、エネルギースペクトルを求めた。

3 結果と考察

3.1 エネルギースペクトル

Figure 1(a) の体系によって計測されたプロトンおよび炭素・酸素イオンのエッチピットの分布を Fig. 5 に示す。Figure 5 の顕微鏡画像からもわかるように、(i) のサンプルでは大きめのエッチピット、すなわち、炭素・酸素イオンが入射したことがわかる。一方で、(ii)

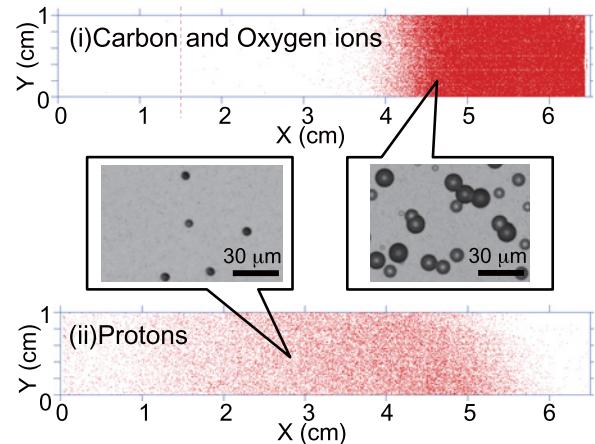


Figure 5. Etch pit distributions and the etch pits images by optical microscope of carbon/oxygen ions on CR-39 (i) and protons on CR-39 (ii).

のサンプルでは (i) に比べて小さなエッチピットが形成されていることからプロトンが入射していることがわかる。

Figure 6 にプロトンおよび炭素・酸素イオンのエネルギースペクトルを示す。プロトンは最大エネルギーが $1.6 \text{ MeV} \pm 0.1 \text{ MeV}$ で、エネルギーが高くなるにつれて徐々に個数が減少している。一方で、炭素・酸素イオンは最大エネルギーが $1.1 \text{ MeV/n} \pm 0.1 \text{ MeV/n}$ で、

最大エネルギー付近において急激に個数が減少していくことがわかった⁸⁾。これを、実験を模擬するように条件を設定した PIC シミュレーション⁹⁾によって得られたエネルギースペクトルは、実験で得られたスペクトルの特徴をよく再現していることが明らかとなった。このことから、クラスターを構成する炭素・酸素イオンは、クーロン爆発によって加速され、背景ガス

に起因するプロトンはクラスターのクーロン爆発に伴って生じる急峻な電場によって加速されていることが示唆された。すなわち、レーザー加速イオンを分解能 0.1 MeV/n で計測したことにより、背景ガスイオンの加速メカニズムについての詳細な議論が可能になったといえる。

3.2 空間分布

Figure 2 に示す体系で得られたサンプルのエッチピットの空間分布を Fig. 7 に示す。レーザー軸に対して、45 度および 90 度方向では、ほぼ一様にエッチピットが分布していることから、クラスターのクーロン爆発によって等方的に加速されたイオンが入射したものと考えられる。一方で、レーザー進行方向の CR-39 にはエッチピットの粗密が現れており、レーザー軸上にエッチピットが密集していることがわかる¹⁰⁾。これは、プラズマ中に生じた電磁場の影響を受け、イオンが加速される際に偏向された結果であることが示唆されるが、その詳細については、今後の課題となっている。

4 おわりに

水素を背景ガスとする二酸化炭素クラスターを用いたイオン加速実験において、固体飛跡検出器 CR-39 によるエネルギースペクトルと空間分布の精密計測を行った。エネルギースペクトルの計測においては、

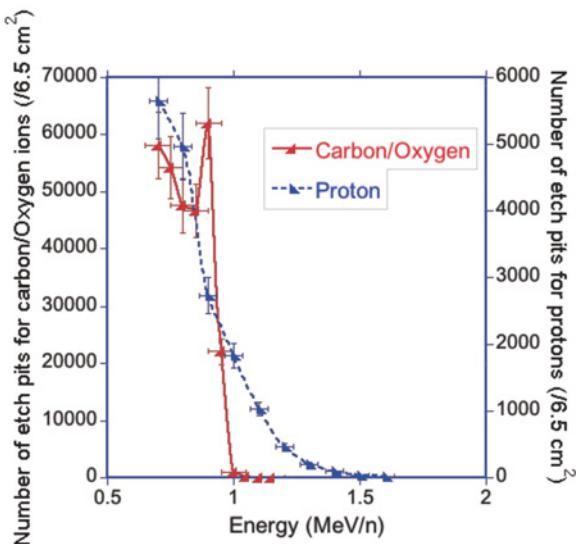


Figure 6. Energy spectra of carbon/oxygen ions and protons.

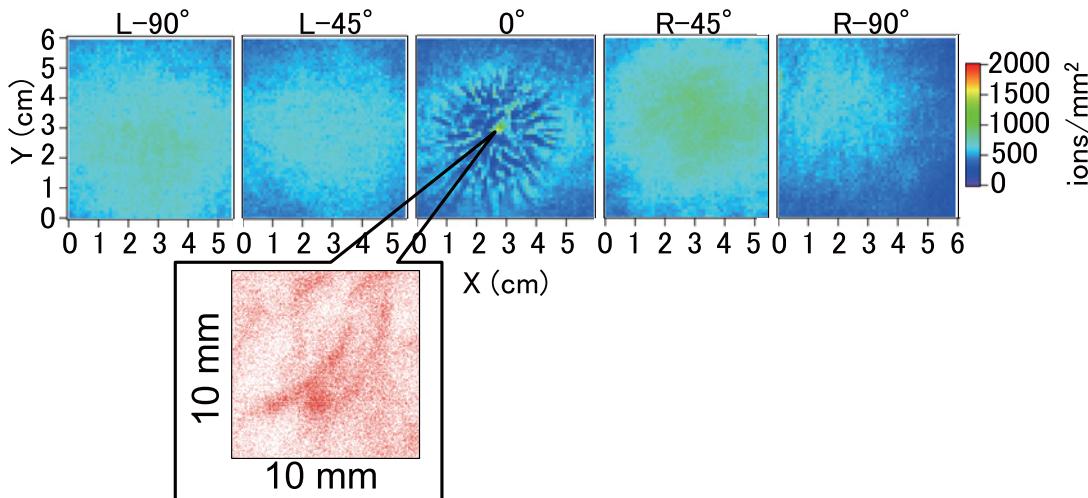


Figure 7. Spatial distributions of etch pits on CR-39. Inhomogeneous distributions are appeared on the laser propagation direction, and there is a dense existence of etch pits on laser axis.

0.1 MeV/n という分解能で、プロトンと炭素および酸素イオンを分離して計測することに初めて成功した。その結果、背景ガスイオンであるプロトンが、クラスターのクーロン爆発によって生じる電場で加速されていることが示唆された。また、空間分布の計測では、レーザー軸方向にエッチャピットの粗密が観測され、イオンが加速される際にプラズマ中に生じた電磁場の影響を受けていることが示唆された。

以上のように、固体飛跡検出器 CR-39 を用いたイオンの高精度計測により、イオンが加速された際の状況を反映したと考えられるエネルギースペクトルおよびイオンの空間分布が得られた。この手法をさらに発展させることで、より高エネルギーかつ高品質なイオンビームの発生のためのイオン加速手法開発に寄与できるものと考えている。

〈謝 辞〉

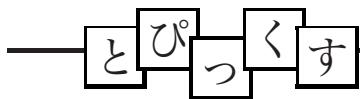
本研究は、日本学術振興会「最先端・次世代研究開発支援プログラム」、および、「科学研究費基盤研究(A)」の支援を受けて実施された。

〈参考文献〉

- 1) A. Macchi, M. Borghesi, M. Passoni, Rev. Mod. Phys., 85 (2013) 751.
- 2) H. Daido, M. Nishiuchi, A. S. Pirozhkov, Rep. Prog. Phys., 75 (2012) 056401.
- 3) I. J. Kim, K. H. Pae, I. W. Choi, C. L. Lee, H. T. Kim, H. Singhal, J. H. Sung, S. K. Lee, H. W. Lee, P. V. Nickles, T. M. Jeong, C. M. Kim, C. H. Nam, Phys., Plasmas, 23 (2016) 070701.
- 4) H. Kiriyama, M. Mori, Y. Nakai, T. Shimomura, H. Sasao, M. Tanaka, Y. Ochi, M. Tanoue, H. Okada, S. Kondo, S. Kanazawa, A. Sagisaka, I. Daito, D. Wakai, F. Sasao, M. Suzuki, H. Kotakai, K. Kondo, A. Sugiyama, S. Bulanov, P. R. Bolton, H. Daido, S. Kawanishi, J. L. Collier, C. Hernandez-Gomez, C. J. Hooker, K. Ertel, T. Kimura, T. Tajima, Appl. Opt., 49 (2010) 2105.
- 5) S. Jinno, Y. Fukuda, H. Sakaki, A. Yogo, M. Kanasaki, K. Kondo, A. Ya. Faenov, I. Yu. Skobelev, T. A. Pikuz, A. S. Boldarev, V. A. Gasilov, Opt. Express, 21 (2013) 20656.
- 6) K. Oda, I. Csige, R. P. Henke, E. V. Benton, Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Nucl. Tracks Radiat. Meas., 20 (1992) 505.
- 7) 金崎真聰, 福田祐仁, 柳泰直, 西内満美子, 近藤公伯, 倉島俊, 神谷富裕, 服部篤人, 小田啓二, 山内知也, プラズマ核融合学会誌, 88 (2012) 261.
- 8) M. Kanasaki, S. Jinno, H. Sakaki, K. Kondo, L. Oda, T. Yamauchi, Y. Fukuda, Plasma Phys. Control Fusion, 58 (2016) 034013.
- 9) Y. Kishimoto, T. Masaki, J. Plasma. Phys., 72 (2006) 971.
- 10) M. Kanasaki, S. Jinno, H. Sakaki, A. Ya. Faenov, T. A. Pikuz, M. Nishiuchi, H. Kiriyama, M. Kando, A. Sugiyama, K. Kondo, R. Matsui, Y. Kishimoto, K. Morishima, Y. Watanabe, C. Scullion, A. G. Smyth, A. Alejo, D. Doria, S. Kar, M. Borghesi, K. Oda, T. Yamauchi, Y. Fukuda, Radiat. Meas., 83 (2015) 12.

〈著者略歴〉

金崎 真聰：神戸大学大学院海事科学研究科海洋安全システム科学講座、助教。2014年神戸大学大学院海事科学研究科博士課程後期課程修了、博士（工学）。2014年5月より日本原子力研究開発機構（現、量子科学技術研究開発機構）関西光科学研究所特定課題推進員を経て、2015年7月より現職。



オンライン型トムソンパラボラスペクトロメータによる レーザー加速イオンのリアルタイム計測

東京大学大学院 工学系研究科 原子力専攻 神野 智史*
量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所 福田 祐仁

A Thomson parabola spectrometer for on-line ion detection was constructed to apply to laser driven ion acceleration experiments using cluster targets. We have demonstrated the energy analysis of ions accelerated by the Coulomb explosion of the CO₂ clusters using the present apparatus at the J-KAREN laser facility of the National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology. The maximum energy of the detected ions was 2.5 MeV/q, which was corresponding to about 0.9 MeV/u in converting to energy per nucleon. This result is consistent with the results obtained using CR-39. It was shown that the present apparatus is very useful for searching optimal experimental parameters and measuring ion energy owing to the characteristic of on-line ion detection.

Keywords: laser driven ion acceleration, Thomson parabola spectrometer

1 はじめに

レーザー駆動イオン加速は従来型の加速器で作られる電場を凌駕する 100 GV/m という加速電場を発生できるために、コンパクトかつ低コストに加速器を構築できる可能性を秘めているとして、10 年以上注目を集めている^{1,2)}。

近年のレーザー技術の向上により、PW クラスのレー

ザー^{3,4)}が登場し、これを用いることで 100 MeV/u 以上のイオン発生が予測されており、工学および医学応用に貢献することが期待されている。このような高エネルギーイオン加速を実現するために、高強度レーザーの開発はもちろん、ターゲット開発の研究も進められている。イオンのエネルギースペクトルや指向性はいくつかの実験条件に依存している。たとえば、レーザーのメインパルスよりも時間的に前に存在する自然放出光成分の割合（いわゆるコントラスト比）、ターゲットの厚みや密度などである。これらの実験条件を変えて、高効率な加速条件を見いだしていくことが今後とも重要である。実際のレーザー駆動イオン加速実験においては、数十 MeV 級の白色のエネルギースペクトルを有する多種のイオンが発生する。このようなイオンのエネルギースペクトル計測には、Radiochromic film (RCF)⁵⁻⁷⁾ や CR-39⁸⁾ を積層したスタッカ検出器、飛行時間型エネルギー分析器⁹⁾、トムソンパラボラスペクトロメータ¹⁰⁻¹⁵⁾ 等が相補的に使用されている。一般的にはイオンにのみに感度がある CR-39 が使用されるが、実験条件毎にエッチングや計数処理をオフラインで行わなければならず、解析に時間がかかるため、イオン加速研究の進展の妨げとなっていた。そこで、我々は、実験条件を次々と変えてイオン加速の最適条件を迅速に探索できるように、イオン検出部に蛍光板付き MCP を用いて、オンラインでイオン種とエネルギースペクトルを取得可能なトムソンパラボラスペクトロメータを開発した。

2 トムソンパラボラスペクトロメータの原理

トムソンパラボラスペクトロメータ¹⁶⁾は、静電場と静磁場を用いて、荷電粒子の質量電荷比とエネルギーによって進行方向を偏向させる装置である。従って、多種類のイオンに対して、そのエネルギースペクトルを得ることができる。

イオン光学的には、Fig 1 に示すように、電場で各イ

Measurements of laser driven ions by Thomson parabola spectrometer
Satoshi JINNO* (Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo), Yuji FUKUDA (Kansai Photon Science Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology),
〒319-1188 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-22
TEL: 029-283-2374, E-mail: jinno@tokai.t.u-tokyo.ac.jp

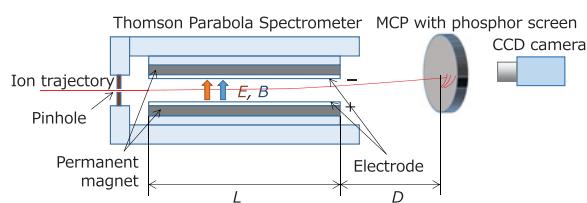


Figure 1. Schematic view of real-time Thomson parabola spectrometer.

オンのエネルギーを、磁場で質量電荷比を弁別する。即ち、電場を E 、磁場を B 、その長さを L 、ドリフト空間の長さを D とし、粒子の電荷を q 、質量を M 、エネルギーを E_k とし、検出面を (x, y) とすれば

$$x = \frac{qE}{2E_k} L \left(\frac{1}{2} L + D \right), \quad (1)$$

$$y = \frac{qB}{\sqrt{2ME_k}} L \left(\frac{1}{2} L + D \right) \quad (2)$$

であるから、

$$y^2 = \frac{q}{M} \frac{B^2 LD}{E} x \quad (3)$$

という放物線が得られる。原点はエネルギーが無限大の位置になるが、光や中性粒子が、検出器の原点に来るので、これを頼りに原点を決定することができる。実際に用いられたトムソンパラボラスペクトロメータのパラメータは、 $E = 400 \text{ V/mm}$ 、 $B = 0.165 \text{ T}$ 、 $L = 100 \text{ mm}$ 、 $D = 261.25 \text{ mm}$ である。本研究では、リアルタイム性を持たせるために、検出面に蛍光板付き MCP を設置し、イオンによる光点を CCD カメラにより撮影した。蛍光板付き MCP では、比較的低エネルギーの数 MeV/u のイオンの計測が可能である。スペクトロメータは 2 軸の回転ステージに乗っており、アライメントを微調整することができる。ピンホールの前面には放射線シールドのための厚さ 3 mm のステンレス板と厚さ 5 mm のポリエチレン板が取り付けられている。我々は本装置を比較的小型に作製し、シールド部、分析部、検出部に分割して持ち運びできるようにした。そのため、様々な施設に持ち込んで、使用できるところに特徴がある。

3 レーザー駆動イオン加速実験

我々は、クラスター ターゲットを用いたレーザー駆動イオン加速実験を推進している。クラスター ター

ゲットを用いたイオン加速研究では、たとえば、CO₂ クラスターとヘリウムの混合ターゲットを用いて、レーザー駆動イオン加速実験を行ったところ、磁気渦の効果¹⁷⁾ により最大加速エネルギーが従来方法のおよそ 10 倍という著しい増加が実証されている⁸⁾。ここでは、オンライン型トムソンパラボラスペクトロメータの動作試験を行うため、クラスターのクーロン爆発によって等方的に生成する数 MeV/u のイオン検出を試みた。

Figure 2 に実験体系を示す。レーザーは量子科学技術研究開発機構の J-KAREN レーザー¹⁸⁾を用いた。スポット径は約 20 μm、集光強度は $1 \times 10^{19} \text{ W/cm}^2$ である。このレーザーをクラスター ターゲットに照射し、そこから加速されたイオンをオンライン型トムソンパラボラスペクトロメータを用いてイオンの質量電荷比とエネルギーとに分離した。Figure 2 に示されたとおり、トムソンパラボラスペクトロメータはレーザー軸に対して、60 度の角度で設置した。

ターゲットは H₂ (70 %) と CO₂ (30 %) の 6 MPa の混合ガスを使用した。この混合ガスを特殊なノズル¹⁹⁾から噴射することで CO₂ クラスターが生成される。クラスター サイズをミー散乱を利用して計測したところ、直径 250 nm であった^{20,21)}。

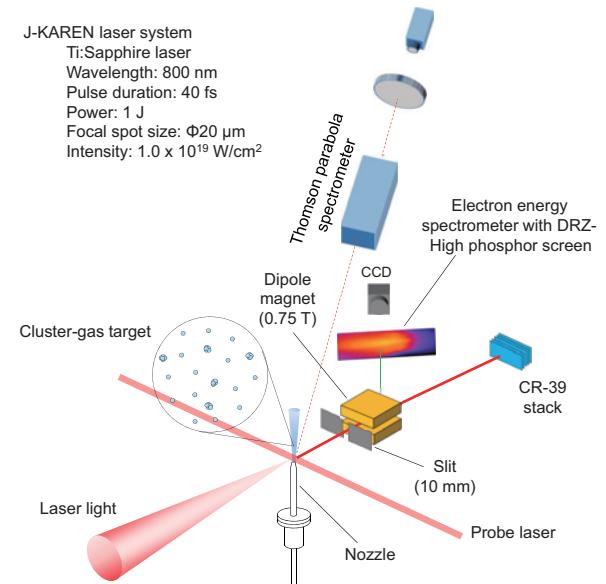


Figure 2. Experimental system.

4 イオン計測結果

撮影された画像は LabVIEW にプログラムを組んで解析した。Figure 3 は実際の解析画面を示す。電場と磁場のパラメータや幾何的な配置等を入力しておくと、得られた画像からエネルギースペクトルを出力できるようになっている。画像の自動取り込みを実装していないので、リアルタイム解析に至っていないが、オンラインで解析することができ、実験中に結果を確認できる。

加速されたイオンをトムソンパラボラスペクトロメータを用いて分離した 2 次元マップに、それぞれのイオン種とエネルギーを重ねた結果を Fig. 4 に示す。この図からもわかるとおり、検出面に到達したイオンはエネルギー E_k に依存して、放物線を描く。検出される可能性のあるイオンとしては、ターゲットを構成している原子から C^{q+} , O^{q+} および H^+ である。結果として、 O^{6+} までははつきりと判別できる。 C^{5+} ($M/q = 2.4$) あるいは O^{7+} ($m/q = 2.29$) に関しては位置分解能が不十分なため分離できていないが、検出が認められるため、片方または両方のイオンが発生し

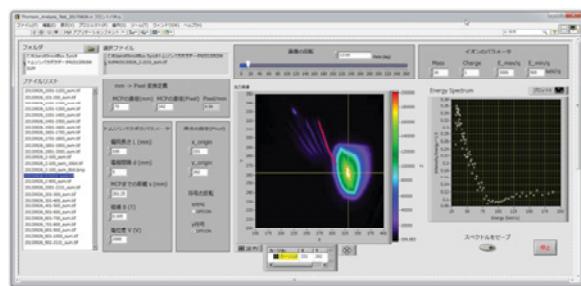


Figure 3. Analysis screen.

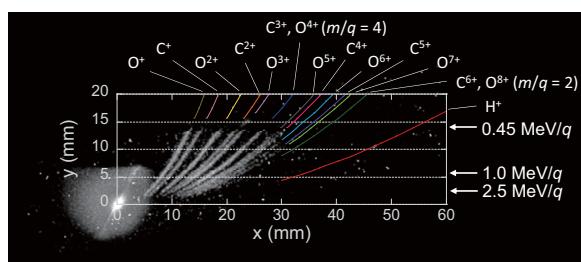


Figure 4. Results of identification of ion species and energies in acquired image.

ていると考えられる。裸のイオンである C^{6+} と O^{8+} は検出されなかった。水素イオンに関しては、本装置の観測範囲である 0.45 MeV 以上では観測されなかった。検出できているイオンに関して、最大のエネルギーは概ね 2.5 MeV/ q である。最大エネルギーについて、CR-39 により測定した結果と比較するために、核子あたりのエネルギーに変換すると、約 0.9 MeV/u となる。この結果は CR-39 により測定した結果^{22,23)}と矛盾がない。

5 まとめと展望

以上のように、オンラインイオン検出のためのトムソンパラボラスペクトロメータを構築し、クラスターをターゲットとしたレーザー駆動イオン加速実験に適用した。本装置を用いて得られた結果は、CR-39 を用いて得られた結果と矛盾がなく、MeV 級イオンのオンライン検出に有用であることが示せた。

また、本装置の特徴として比較的小型にできていることがあげられる。この特徴を活かして、様々な高強度レーザー施設に、本装置を持ち込み、利用することができます。既に、台湾国立中央大学にて、実験室宇宙物理の研究のひとつである無衝突衝撃波加速の実証実験に利用された。比較的低エネルギーのイオン ($\lesssim 10$ MeV/u) に限定されるが、本装置を用いることで、レーザー駆動イオン加速研究が進展すると期待している。

〈謝 辞〉

本研究は、日本学術振興会「最先端・次世代研究開発支援プログラム」、および、「科学研究費基盤研究 (A)」の支援を受けて実施された。

〈参考文献〉

- 1) H. Daido, M. Nishiuchi, A. S. Pirozhkov, Rep. Prog. Phys., 75 (2012) 056401.
- 2) A. Macchi, M. Borghesi, M. Passoni, Rev. Mod. Phys., 85 (2013) 751.
- 3) C. Danson, D. Hillier, N. Hopps, D. Neely, High Power Laser Sci. Eng. 3, (2015) e3.
- 4) H. Kiriyama, M. Mori, A. S. Pirozhkov, K. Ogura, A. Sagisaka, A. Kon, T. Z. Esirkepov, Y. Hayashi, H. Kotaki, M. Kanasaki, H. Sakaki, Y. Fukuda, J. Koga, M. Nishiuchi, M. Kando, S. V. Bulanov, K. Kondo, P. R. Bolton, O. Slezak, D. Vojna, M. Sawicka-Chyla, V.

- Jambunathan, A. Lucianetti, T. Mocek, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 21, (2015) 1601118.
- 5) F. Nürnberg, M. Schollmeier, E. Brambrink, A. Blažević, D. C. Carroll, K. Flippo, D. C. Gautier, M. Geißel, K. Harres, B. M. Hegelich, O. Lundh, K. Markey, P. McKenna, D. Neely, J. Schreiber, M. Roth, Rev. Sci. Instrum., 80 (2009) 033301.
- 6) D. Kirby, S. Green, F. Fiorini, D. Parker, L. Romagnani, D. Doria, S. Kar, C. Lewis, M. Borghesi, H. Palmans, Laser Part. Beams, 29 (2011) 231.
- 7) L. Romagnani, M. Borghesi, C. A. Cecchetti, S. Kar, P. Antici, P. Audebert, S. Bandhupadhyay, F. Ceccherini, T. Cowan, J. Fuchs, M. Galimberti, L. A. Gizzi, T. Grismayer, R. Heathcote, R. Jung, T.V. Liseykina, A. Macchi, P. Mora, D. Neely, M. Notley, J. Osterholtz, C. A. Pipahl, G. Pretzler, A. Schiavi, G. Schurtz, T. Toncian, P. A. Wilson, O. Willi, Laser Part. Beams, 26 (2008) 241.
- 8) Y. Fukuda, A. Ya. Faenov, M. Tampo, T. A. Pikuz, T. Nakamura, M. Kando, Y. Hayashi, A. Yogo, H. Sakaki, T. Kameshima, A. S. Pirozhkov, K. Ogura, M. Mori, T. Zh. Esirkepov, J. Koga, A. S. Boldarev, V. A. Gasilov, A. I. Magunov, T. Yamauchi, R. Kodama, P. R. Bolton, Y. Kato, T. Tajima, H. Daido, S. V. Bulanov, Phys. Rev. Lett., 103 (2009) 165002.
- 9) L. A. Gizzi, C. Altana, F. Brandi, P. Cirrone, G. Cristoforetti, A. Fazzi, P. Ferrara, L. Fulgentini, D. Giove, P. Koester, L. Labate, G. Lanzalone, P. Longrillo, D. Mascali, A. Muoio, D. Palla, F. Schillaci, S. Sinigardi, S. Tudisco, G. Turchetti, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip., 829 (2016) 144.
- 10) S. Sakabe, T. Mochizuki, T. Yamanaka, C. Yamanaka, Rev. Sci. Instrum., 51 (1980) 1314.
- 11) M. J. Rhee, R. F. Schneider, D. J. Weidman, Rev. Sci. Instrum., 58 (1987) 240.
- 12) M.-F. Lu, C.-Z. Liu, S.-Z. Yang, Rev. Sci. Instrum., 68 (1997) 3738.
- 13) W. Mróz, P. Norek, A. Prokopiuk, P. Parys, M. Pfeifer, L. Laska, M. P. Stöckli, D. Fry, K. Kasuya, Rev. Sci. Instrum., 71 (2000) 1417.
- 14) K. Harres, M. Schollmeier, E. Brambrink, P. Audebert, A. Blažević, K. Flippo, D. C. Gautier, M. Geißel, B. M. Hegelich, F. Nürnberg, J. Schreiber, H. Wahl, M. Roth, Rev. Sci. Instrum., 79 (2008) 093306.
- 15) H. Sakaki, M. Kanasaki, Y. Fukuda, M. Nishiuchi, T. Hori, A. Yogo, S. Jinno, K. Niita, Rev. Sci. Instrum., 84 (2013) 013301.
- 16) J. J. Thomson, Philos. Mag. Ser. 6, 21 (1911) 225.
- 17) T. Nakamura, S. V. Bulanov, T. Zh. Esirkepov, M. Kando, Phys. Rev. Lett., 105 (2010) 135002.
- 18) H. Kiriyama, M. Mori, Y. Nakai, T. Shimomura, H. Sasao, M. Tanoue, S. Kanazawa, D. Wakai, F. Sasao, H. Okada, I. Daito, M. Suzuki, S. Kondo, K. Kondo, A. Sugiyama, P. R. Bolton, A. Yokoyama, H. Daido, S. Kawanishi, T. Kimura, T. Tajima, Opt. Lett., 35 (2010) 1497.
- 19) A. S. Boldarev, V. A. Gasilov, A. Ya. Faenov, Y. Fukuda, K. Yamakawa, Rev. Sci. Instrum., 77 (2006) 083112.
- 20) S. Jinno, Y. Fukuda, H. Sakaki, A. Yogo, M. Kanasaki, K. Kondo, A. Ya. Faenov, I. Yu. Skobelev, T. A. Pikuz, A. S. Boldarev, V. A. Gasilov, Appl. Phys. Lett., 102 (2013) 164103.
- 21) S. Jinno, Y. Fukuda, H. Sakaki, A. Yogo, M. Kanasaki, K. Kondo, A. Ya. Faenov, I. Yu. Skobelev, T. A. Pikuz, A. S. Boldarev, V. A. Gasilov, Opt. Express, 21 (2013) 20656.
- 22) M. Kanasaki, S. Jinno, H. Sakaki, A. Ya. Faenov, T. A. Pikuz, M. Nishiuchi, H. Kiriyama, M. Kando, A. Sugiyama, K. Kondo, R. Matsui, Y. Kishimoto, K. Morishima, Y. Watanabe, C. Scullion, A. G. Smyth, A. Alejo, D. Doria, S. Kar, M. Borghesi, K. Oda, T. Yamauchi, Y. Fukuda, Radiat. Meas., 83 (2015) 12.
- 23) M. Kanasaki, S. Jinno, H. Sakaki, K. Kondo, K. Oda, T. Yamauchi, Y. Fukuda, Plasma Phys. Control. Fusion, 58 (2016) 034013.

〈著者略歴〉

神野智史：2007年3月 東京都立大学大学院理学研究科博士課程修了，博士（理学）。2007年4月 千葉大学工学部共生応用化学科産学官連携研究員。2010年1月 立教大学理学部先端科学計測研究センター「ポストドクトラルフェロー」。2011年7月 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門特定課題推進員。2014年4月 東京大学大学院工学系研究科原子力専攻助教。

福田祐仁：1993年3月 慶應義塾大学理工学部化学科卒業。1998年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学）。科学技術振興事業団

博士研究員などを経て、2001年3月 日本原子力研究所
所博士研究員、2013年7月 日本原子力研究開発機構
研究主幹、2016年4月より量子科学技術研究開発機構
上席研究員。

今村昌先生追悼

今村昌先生が2017年1月30日に逝去された。享年92歳。1980-82年度の日本放射線化学会会長である。容姿端麗、酒豪で同時に甘党でもあった。最後の別れの時、家族が棺の中に置いたのは、酒ではなく、晩年最も好んだとう言うチョコレートであった。

今村先生は、阪大の千谷利三門下で、大阪市立大学を経て理研に入り、ボストン大学のリヒテン教授の下に留学の後、1966年から若手の新進気鋭の主任研究員として放射線化学研究室を主宰することになった。この研究室は、1960年に設立され、最初は千谷利三先生が、1963年からは物理の篠原健一先生が主任研究員を務められ、初期の放射線化学会の事務局が置かれていた研究室であった。日本では光化学が化学の中でようやく市民権を得た頃で、放射線化学はまだ搖籃期であった。光化学の方は光化学討論会という形で同好会的な運営をしていたのに対し、後輩の放射線化学は、日本放射線化学会を設立し、1966年には会誌の第1号を発行するなど、着々と態勢を整えつつあった。

私が1966年に理研のこの研究室に入った時、理研は駒込から和光への引っ越しの最中であった。私の最初の仕事は、フラッシュ・フォトリシスの装置の製作と、和光に建設されるヴァン・デ・グラフを用いたパルス・ラジオリシス装置の建設であった。普通の大学の研究室ではフラッシュ・フォトリシスでさえ高嶺の花なのに、その数十倍の予算が必要なパルス・ラジオリシスなどは考えることも出来ない時代であった。和光移転に伴いさらに、共同利用機器として1万キュリーのコバルト60照射装置が設置され、また新サイクロトロンの粒子線も利用できるという申し分のない研究環境が整いつつあった。放射線化学研究室は「金が無い、装置がない」という弁解は出来ないところであった。

今村先生は、ご自身は多様な線源を持つメリットを活かした「LET (Linear Energy Transfer) 効果」の研究をなさりながら、室員の力量に応じて、自由な課題で勝手に研究をすすめることを認め、なおかつ、そのための予算を確保する努力を惜しまれなかった。印象に残る一例は、志田忠正さんの低温マトリクスを利用した分子イオンのスペクトルの集大成である。今村先生は要請に応じて、当時家が一軒買えるくらいの値段のCaryの分光光度計を買い与えたが、論文の共著者になっていない。そのような度量の大きさが、研究室か

ら高い水準の成果がでた大きな要因の一つだと思う。高額な機器は共同利用を名目とする最大公約数的な決定がされていたこの時代にあって、先生は主任研究員の大きな権限を非常に効果的に行使されたと思う。

和光に移って大型装置が稼働し始めてからのおよそ10年間が放射線化学研究室の黄金時代で、今にして思えば、我々は今村先生の寛大な大きな掌の上で元気いっぱい暴れまわっていたと言えよう。大学の研究室との交流も活発で、元気な若い人が大勢出入りして、研究室に活気を与えていた。さらに、このような交流は、少し大げさに言えば、日本の放射線化学の発展に貢献したところがあったと思う。たとえば東大の田畠研との共同研究は、後に東大がLINACによる高性能パルス・ラジオリシスを建設する礎となつた、などである。

北大の吉田宏教授が、1979年の放射線化学誌に、放射線化学の動向についての統計を発表された中に、1974年から79年までの今村の論文数は日本で2番目であるとの記載がある。最盛期はこの前から始まっていたことや、先生が共著者になつていない論文もあつたことなどを考えると、研究室としての実際の成果は、この目安の示すところよりもっと高いと言えるであろう。

今村研の論文は、世界の一流誌への掲載が多かつたことも付言しておきたい。理研では、当時日本では一般的でなかつた外国雑誌への投稿料の支払いが認められていたこともあるって、今村研では外国の雑誌に投稿するのは当たり前であった。今村先生は、論文の英語についても一家言あり、その集大成として「化学英語論文を書くための11章」という本を1987年に出版されている。

1978年に理研の太陽光エネルギー・プロジェクトがスタートしたが、先生はこれに積極的に参加するべく舵を切り、研究室は放射線化学研究室の看板を掲げながら、太陽光プロジェクトの化学系中核研究室となつた。理研の方針によって、先生の退職を機に、研究室は太陽光エネルギー化学変換グループを取り込んで、それが主で放射線化学が従の構造に再編成されてしまう。

先生は主任研究員会議議長（簡単に言うと研究者のトップ）を何度も務められ、激しい変化の時代を切り

抜けるために苦労をされていた。理研の外では、上述のように放射線化学会の会長をなさり、また1979年に日本で行われた第6回ICRR (International Congress of Radiation Research) 総会の会計担当委員をなさった。ICRRは放射線関係の広い分野を網羅しているのであるが、そこで放射線化学を代表する一人として、会の運営において大活躍なされたことを今も鮮やかに思い

出す。

先生の法名は釋常照（本願寺派の法名は「釋」+漢字二文字）。光化学、放射線化学の研究者にはふさわしいと思い、お坊さんに伺ったところ、特に昔のお仕事を勘案してはいないとのことであった。人徳が滲み出たのであろうか。

(元理化学研究所 吉良爽)

志田忠正先生の背中と我々「弟子」たち

1981年暮れ、4年生のときに初めて連れて行ってもらった理研で、志田さん（「先生」より、理研風にこう呼ばれるのを好まれた。）と2人で実験をした。私は液体He温度での γ 線照射によるESR、彼はCary 14で吸収スペクトル測定。夕方、駅前の「あづま」での食事時、何も言わないでも瓶ビールを2本注文され、ふたりの前に一本ずつ置いて「酌をし合うような水臭いことはやめよう。アメリカ式だ。」と言われた。帰路、道端の自販機で夜用に缶ビールをまた買い、バンデ棟に戻って遅くまで仕事をした。私は外来宿舎だった独身寮に行ったが、志田さんは、時間がもったいないとそのままソファで休まれた。自転車を押す中野和城さんに案内されて、星空を見上げグランド脇から独身寮に向かったが、「志田さん、すごいですね。だって休まないんだもの。」と言われた。理研時代の野生の志田さんをちょっと見たような気がして、この出張だけでも十分に教育的だった。

そして今年3月7日、届いた正式の訃報は、葬儀も全部済んでからだったが、偶然、めったに行かない理研の和光で受けとった。たまらず、東俊行さんの研究室の久間晋さんのところに行って思いを打ち明けた。彼は最後のほうの弟子で、じかに接触した機会は少ないのだけど分かってもらえる。彼から連絡が回り、すぐ仙台理研の保科宏道さんからメールが来た。こうして「弟子たち」は、年が離れていても絆を感じている。

その日から2か月足らず、4月29日に追悼の同窓会が京都で開かれて旧知の面々が参集した。昨年7月に癌が見つかってから3月2日に亡くなるまで、事実は伏せられていたが、驚いたのは、その間の日記のような小冊子（遺稿集）が全員に配布されたことである。そこには志田さんの敬愛する先生方をはじめ「この世」との学術的かつ文化的な交流、様々な思い、最後の学会の出席の様子などが書かれていた。おしつけがましい教条は少しもなく、隨筆のような流れである。原稿を託された加藤立久さんによると、配布リストまで用意しておられたとのこと。几帳面な科学者の、科学者としてのあっぱれな最期を見て、身が震え手本にしたいとさえ思った。今もデスク脇に置きながら時々志田さんと話しているような気になる。なんだかんだと相変わらず導いてもらう「先生」であることには変わり

がない。

同窓会はしめやかに進行され、喧嘩相手（？）もしくは相方の赤坂一之先生のスピーチが寂しげだった。もともと「放射線化学研究室」と銘打たれた波多野博行教授の研究室（志田助教授、赤坂助手、六鹿宗治助手）だったが、雰囲気の良い、アカデミズムにあふれた研究室だったことを思い出す。数えてみれば志田さんの弟子と言えそうな博士だけでも、学会で活躍している人間は30名ほどになる。私は上から3番目くらい。多くの弟子の活躍の場は分子科学会で、期待される若い人たちが多数いる。修士課程の途中でも、学部卒でも分子研に技官ポストがあれば「僕のところなんかに居ないで環境の良いところに行きなさい」と中途退学を奨められた。その弟子たちは、なべて異なる分野で活躍し、研究内容が重なる人物はほとんどない。日本化学会の賞を受賞したメンバーもいるが、推薦はしてくれても、政治力など絶対に行使してくれないので、自分のことは自分でするし、閥もないし、志田さんのデッドコピーは一人もいない。私はそうなる危険性がありそうだったので、早々に放り出してくださった。他の一門の方々からは、勘ぐられ誤解されそうな話だが、例えば、近年私が5年で60件くらい公募に応募している時期に、同門の人と最終候補になって失敗したことを報告したら「なんだ同士討ちか」とケロッと言われた。もちろん長年の付き合いで、私もその言葉を痛快に思い、勇気づけられた。

そのバラバラな弟子たちが参集すると楽しい。今回も一次会が終わって、年齢の近い10名ほどで、つまる話を続けた。トーンは全く大学院生当時のままなのに、教授が3人、准教授が4人で、今の日本のアカデミズムを支えている面々だ。みな志田さんの弟子というだけで、志田研で過ごした日々と教育内容に裏打ちされた似た者同士の一体感がある。

例えば、我々志田研の学生はゼミで量子力学の問題集をよくやっていた。例えば1983年頃、志田さんが新刊（Johnson & Pedersen, Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics）を全部コピーして、問題だけを切り抜いて貼りなおした冊子を自ら作成され、1年間で全問を学生7人で分担した。（冊子とレジュメは今も宝物）毎週2問ずつ2コマで14問担当したのだけど、下調べとレジュメづくりに徹夜する

こともしばしば。隨時ではあるが、後輩たちも同じ本をやっていたようだ。常に「基礎的な勉強は怠るな。」という口癖の教えは我々の身に染みていて、現在の原動力でもある。志田さん自身の「基礎的な勉強」の成果としては、英訳もされた岩波講座の「化学結合」がある。

志田さんと放射線化学の関係は、もう誰も覚えていないかもしれない。それはそれでいいと思うのだが、もう一人志田先生（元東工大の志田正二先生：この方は逆に京大理学部化学のご出身）が居られて、よく混同されたらしい。お二人が並んで話しながら仲良く歩いている珍しいシーンを1984年の東工大の討論会時に見たが、その懇親会で佐藤伸先生の狂言回しでマイクが回って、学会のこれからが議論された。そこで放射線化学における理研（当時は太陽エネルギー研究に移行していた）の役割、というような話になって、今村昌先生から志田さんにマイクが回った。「理研の先輩として今村さんに言いますが..」などと口走ったので、その場にいた波多野先生が誤解して立腹され、発言を引き取られた。理研は「一日でも早く入所したら先輩」だったので、お二人ともちつとも気にせず「？」の様子だったが、志田さんはその理研の雰囲気を愛していた。2000年に木村一字さんをホストに討論会を理研で開催したときに、義理堅く今村さん、吉良さん、渡部力さんと一緒に懇親会に顔を出しされたのをご記憶かもしれない。2010年5月に駒込理研の最後の建物（旧43号館）のお別れセレモニーにお誘いしたときにも来てくださいって、ぽつねんと時間と空間を味わってくださった。その日、志田ファンを自認される元電話交換手のYさん（理研のアイドル）に誘われて3人で食事もした。先生に恩返しする機会があまりなかったことを今も後悔しているが、この日は少しばかりそうになった。なお、理研時代のエピソードは理研OB会誌第54号（2002年）にユーモアたっぷりにまとめられている。

私は放射線化学の基礎理論は大学院の講義で志田さんに習った。まだきちんとした教育体系ができていなかつたと思うのだが、新実験科学講座の執筆時期とも重なり、非常にわかりやすかった。夏の学校などで他の先生方の講義を受けたこともあるが（申し訳ないが）理解は群を抜いていた。例えば、ハワイのIUPACで米国側の理論研究者から溶媒和電子がs型とp型だなんて発表があったときにも、反射的に「それはboundか？ continuumか？」などという質問を出された。井

口道夫先生との交流も続いていたから、放射線化学そのものに興味を失ったわけではなかったが、放射線化学討論会には参加されなくなった。

それは一言でいえば「センスのずれ」だったと思っている。要するに学会の内容が興味から外れたということだろう。数々の研究者がマトリックス法に追従するようになって、評価が高くなってきても、志田さんはお構いなしで、むしろ居心地が悪そうだった。例えば、私はESRを担当したが、志田さん自身はESRは専門外だし、不真面目なへなちょこ院生丑田とのタッグでは、名工試の岩崎万千雄先生のプロフェッショナルで精緻なアプローチにはついていけず、よく立ち往生した。でも、その頃はすでに志田さんは別の方向を目指していたように思う。

自分が火をつけたマトリックス法に、他の人が乗り込んで、先生の理想や美学と違う状況が「学会の振興」として、称賛と引き換えに協調を要求されることに戸惑っておられた。量子化学の神髄を解明する仕事や、一目で新しいということが分かる仕事を目指しておられたから、細かい解析や議論を進めること、そのものは自分の仕事だとは思っておられなかつたし、「論文になる」ラジカルイオン種の拡大再生産にも興味がなかった。教授に就任されたころにはCryo-chemistry（低温化学）を目指すとはっきり言っておられたが、ご定年までその長い道のりの傍ら、加藤さん、百瀬孝昌さん、若林知成さんの活躍も含め、フラーレンのラジカルイオンや、基底四重項分子など、レベルの高い成果だけを重ねていかれたから、その選択に間違いはなかつた、と思っている。

Elsevierから出したラジカルイオンの吸収スペクトルのデータ集も所蔵のデータの1/3か1/4しか収録されていない。すべての吸収スペクトルは長波長から順次光ブリーチされ、電荷の再結合が励起されてイオンラジカルが消滅するまでの実験が済んでいたから、不完全なところやスペクトル変化の怪しい点が少しでもあるデータはキャビネットの中で眠って終わってしまった。ときどき外部の方が議論をして、箇をつけようと意気揚々とデータを持ってきていたが、キャビネットに同じものがあると、「出すつもりはないけど、構わずどうぞ」などと「親切に」言われてしまつて帰って行ったものだ。志田さんとして誠意を尽くしても、欲も惡意もない孤高の「サイエンス至上主義」は、ある意味常識はずれで、多くの人に利己主義と誤解されたかもしれない。そうであれば残念な話である。

定年後、山田財団のお役目の他、神奈川大と神奈川工大で教鞭をとられ、厚木にもお気に入りの定宿があつたが、第2の人生は少し自由で快適であったようである。関東はもちろん各地の研究会や学会に出向かれ、亡くなる半年前までお元気だった。自由で神出鬼没だったので、熊本の大震のときに屋根の上を走りまわっていたという晩年の宮本武蔵みたいになるのかな、と楽しみにしていたのに、病が見つかるとその事実を公表されず、出羽三山の入定僧のようにそつと自宅で亡くなる道を選ばれた。遺稿集は一番の朋友の吉良さんの訪問（2月8日）で締めくくられている。亡くなるまでお酒は辞めず、ワインを飲みたいだけ嗜んでおられたのは、どう考えても志田さんらしい。

志田さんの趣味は、中西悟堂仕込みのバードウォッキングで、ご自宅の庭に訪れる鳥たちをはじめ、周囲の山々など京都岩倉の自然を愛しておられた。遺稿集には「行く川の流れ」を見つめた鴨長明とご自分を重ねられたくだりもあるが、その姿は、高楊枝をくわえた侍だったのか、花鳥風月を見つめた吟遊詩人だった

のか、経文を手放さない修行僧だったのか、近くにいた「弟子」たちは、学生でもスタッフでも志田さんについていくのに七転八倒（苦労）していた。でも、年月が経過していく間にかそれを消化して同じことを実践している人もいる。「おいおい、君たちを弟子だと思ったことは一度もないよ。」と化けて出そう-出てきてほしいが、私が志田研を離れるときには「ぜひ、これからも、大切な友人で。」としんみり言われたこともある。そういうフランクでフラットな対応とサイエンスへの姿勢に我々は強く影響を受けている。「じゃあ」と志田さんはいつもの通り、手をあげ、くるりと背中を見てあの世に向けて去って行かれたように思う。何かいい仕事をして、報告したかったのだが、もう届かない。背中が見えなくなった今、私たちは私たち独自の道を行かねばならないと戸惑うが、「なんだ、そんなことか。」という、いつものセリフが聞こえる気がする。先生、本当に有難うございました。

（北里大学理学部 丑田 公規）

Notre Dame Radiation Laboratory 滞在記

アメリカ、ノートルダム大学内にある Notre Dame Radiation Laboratory (以下、NDRL) において Prof. Jay A. LaVerne の下でポスドクとして滞在し始めて 2 年ほど経過しました。ノートルダム大学はインディアナ州北部にある私立大学で、アメリカンフットボールの強豪校の一つとして有名です。9月初旬から始まるフットボールシーズンには、Game day と呼ばれる週末に試合観戦やスタジアム外で Tail gate party を楽しむ人々で賑わいます。キャンパス内のフットボールスタジアムが 80,000 人収容であったり、キャンパスを端から端まで歩くには約 30 分かかったり、バーガーやスナック菓子の袋の大きさに至るまで全てが規格外の大きさで、筆者がこちらに来て間もなかった頃はいつも驚かされました。

NDRL はアメリカのエネルギー省 (DOE: Department of Energy) の管轄下にありますが、ノートルダム大学構内に存在するため、大学所有の施設も利用して研究を進められます。大学構内の共用実験室では、時間単位の使用料を支払うことで、XPS, Raman 分光, SEM, TEM などの維持管理が必要な高価な測定装置を使用でき、常駐スタッフがメンテナンスを含め対応する仕組みがあります。これは大学内に所在する大きな利点だと感じています。NDRL 内には放射線化学分野で著名な教授陣が小さな建物に密に在籍しており、放射線化学者には非常に刺激的な場所となっています。週に一度、Informal radiation chemistry seminar と称した会が催され、NDRL 内のグループの垣根を超えて最新の研究成果について活発に議論を行っています。

NDRL 内の実験施設としては、コバルト 60 ガンマ線照射施設、LINAC, Van de Graaff, レーザーフォトリシス装置など、放射線化学に関する様々な実験装置が所狭しと配置されています。NDRL に隣接した物理学科の建屋にあるイオン加速器を使用した実験も可能です。昨年、アルゴンヌ国立研究所から加速器を受け継ぎ、2018 年には加速器 4 台体制でイオンビームを供給できるようになります。また NDRL の特徴として、glass shop, machine shop, electric shop がそれぞれガラス細工、機械工作、電気回路などを担当し、専属のスタッフがついています。欲しいものをラフに伝えれば、市販品のクオリティに仕上がって出てきますし、使用後の改良も細かい調整まで行ってもらえます。

筆者がよくお世話になる glass shop のスタッフの方はガラス工芸家でもあり、自宅に作業場を持ち、コンテストに作品を出品する技量の持ち主です。他に stock room では、スタッフの方の管理の下、當時液体窒素を使用できる形になっていますし、窒素、アルゴン、ヘリウム、亜酸化窒素など、放射線化学実験に必須のガスボンベのストックも常備されています。また、実験室の消耗品の購入が可能で、ストックがない場合でも欲しいものを伝えるだけで発注が可能な仕組みになっています。よく言われることですが、分業が徹底されており、研究者は実験に集中できる体制になっています。実験作業の観点では、建屋内の各実験室に供給されている超純水や圧縮空気は、蛇口を捻れば出て来る構造となっているため、非常に使い勝手が良いと感じます。超純水の抵抗値を蛇口付近でモニタリングできるなど、異常があってもすぐ把握できるように細かい配慮もされています。



写真 1. Notre Dame Radiation Laboratory の外観

Prof. Jay A. LaVerne のグループは水溶液単体の放射線分解はもちろんのこと、金属酸化物と水溶液の界面の反応、金属酸化物自体の放射線による影響、有機物の放射線分解など多岐にわたっています。これらのうち、筆者は金属酸化物と水溶液の界面における反応、

海外レポート

特に過酸化水素の分解に焦点を当てて液相固相の両面から研究を進めています。実験室には GC, HPLC, IC, UV-VIS, IR, TPD, BET などの分析装置があり、ほぼ自由に使える状態となっていて、非常に実験を進めやすい環境です。Prof. Jay A. LaVerne とのディスカッションを通して学ぶことが多く、アドバイスをいただきながら実験を行う日々です。自分の成果が放射線化学の発展に少しでも寄与できればと願いつつ、研究に精進していきます。

ところで、アメリカはとんでもない肥満大国だと思われる方もいるかもしれません、大学内の人間に

限っては構内でジムワークやランニングに勤しむ健康志向な人を多く見かけます。筆者も昼休みのサッカーに勤しんでおり、太るどころか渡米前より 10 kg の減量に成功しました。また、週末は子供達のサッカーコーチとして試合の指揮を執りに出かけたり、ラボの同僚と我が家で irregular party と称した飲み会をしたりと、現地の人間との交流も深めています。もし機会がありましたら、研究のみならずアメリカの空気を感じにノートルダムにいらしてはいかがでしょうか？

(University of Notre Dame 岩松 和宏)

SARAC2017 開催報告

2017年2月28日に、大阪大学産業科学研究所の講堂において、SARAC2017を開催した。今回のシンポジウムでは、電子スピン共鳴(ESR)をテーマとし、多様な系を対象に研究されている(主に)若手の研究者の方々にご講演いただいた。放射線化学におけるESR利用の歴史は古く、現在でも基盤的な解析技術として頻繁に利用されているものの、多様な物質系を対象としたESRという形での横断的な取り扱いは、最近見られなかった。シンポジウムにてご講演いただいた内容の範囲として、放射線照射効果の基礎的な解析から、食品照射の痕跡の検知における利用、あるいは線量・年代測定などの多様な分野におけるESRの利用におよぶ、多岐に渡る分野をカバーしていただいた。年度末の多忙な時期にも拘らず、29名の方にご参加いただいた。当日、講師としてご講演いただいた先生方は、年度末にも拘らずご快諾いただき、非常に興味深いご講演をいただいたことを、深く感謝申し上げる。より具体的な内容としては、下記に講演者とご講演題目とを記載する。

- 山沖留美(大阪薬科大)「ESRによる照射食品・医薬品原料の検知技術開発」
- 宗野雅代(京都工芸繊維大)「高分子劣化挙動

のESRによる研究」

- 小林一雄(阪大)「ESR法によるテロメア配列DNAの脱プロトン部位の同定」
- 熊谷友多(原子力機構)「水溶性芳香族塩素化合物のゼオライトへの吸着と放射線による分解反応」
- 熊田高之(原子力機構)「放射線を用いた極低温化学反応の研究と核スピン偏極試料の作成」
- 小野田忍(量研機構)「ダイヤモンド中における単一電子スピンの光検出磁気共鳴測定」
- 駒口健治(広島大)「放射線照射を用いる低温固相マトリックス単離ESR法とその応用」
- 島田愛子(JEOL RESONANCE)「ESR年代測定と応用」
- 豊田新(岡山理科大)「歯のエナメルを用いたESR生体線量計測」
- 岡壽崇(東北大)「ヒト乳歯のESR測定による外部被ばく線量推定の取り組み」
- 熊谷祐穂(東北大)「強磁性共鳴による生物起源ナノ磁石の検出とその地球惑星科学への応用」

(東北大学 越水正典)

茨城大学大学院理工学研究科に量子線科学専攻発足

平成28年4月1日に茨城大学大学院理工学研究科に「量子線科学専攻」が新設されました。量子線科学専攻はこれまで設置されていた応用粒子科学専攻(博士前期課程25名、博士後期課程9名)を前期課程102名、後期課程20名と大幅に拡張・強化いたしました。



写真：量子線科学専攻設置記念、および茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター10周年を記念した国際シンポジウム(平成28年11月水戸)。

ニ ュ 一 ス

量子線科学専攻では、環境放射線科学コース、物質量子科学コース、化学・生命コース、ビームライン科学コースの4つのコースがあり、以下のような教育を行っています。

1. 環境放射線科学コースは放射線リスクコミュニケーションにも対応でき、環境レベル・低線量放射線の測定と生体影響・がんリスクに関する専門知識を持たせます。
2. 物質量子科学コースは物理学、材料科学に関する専門分野の知識と技能を備えるとともに、中性子線をはじめとする量子線を研究・開発のための道具として活用・駆使できる専門知識を持たせます。
3. 化学・生命コースは化学、生命科学に関する専門分野の知識と技能を備えるとともに、中性子線をはじめとする量子線を研究・開発のための道具として活用・駆使できる専門知識を持たせます。
4. ビームライン科学コースは中性子ビームをはじめとする量子ビーム(X線、電子線)の制御・計測と、新しい金属材料・高分子材料の開発やタンパク質の構造解析への応用分野に関する知識を持たせます。

本専攻の教育は、従来の大学院とは異なり、研究室外での実験・実習を重視しています。つまり、本学が位置している地の利を生かして、近隣にあるJ-PARC、JAEA、KEK等の先端研機関や茨城県と連携した実習教育を修士研究だけでなく、教育カリキュラムの中に大幅に取り入れており、先端的な分析装置や解析装置の使用経験を持たせている点が特徴です。また、現

在、ドイツのユーリッヒ研究所、カナダのトライアンフ研究所、韓国のKAERI等の世界最先端の研究所と学術交流協定を締結し、大学院生、若手研究者を派遣し、教育研究の充実を図っているところです。また、KEK、JAEAとはクロスアポイントメント教員を、そして、国際的研究機関から客員教授を招聘し、大学院における教育を更に充実させています。

本専攻で扱う量子線は中性子線、ミュオン、X線、電子線、陽子線、そしてレーザー光など幅広いのですが、大学院生は、どのコースを選択しても中性子線を1度は経験したことがある点も特徴の1つです。また、専攻所属の大学院生はJAEAにおいて、本格的な放射線計測実習を受講し、放射線計測の素養を有することができる点も、他大学にはない特徴となっています。

このような背景のもと、本専攻の修了生は生物学、物理学、化学・生命工学、加速器科学それぞれの分野における専門知識を持ちながら、量子線をツールとして利用できる能力をもつことができるようになっています。

また、多様な大学院生を受け入れるために、入学機会は、4月と9月の年2回あり、優秀な学生は期間を短縮して修了し、博士課程に進学することができるようになっています。

どうか、皆様におかれましては、本専攻のパンフレットやホームページをご覧頂き、本専攻の教育研究活動にご理解ご支援くださいましたら、幸いに存じます。

ホームページ <http://www.quantum.ibaraki.ac.jp/>

(茨城大学 高妻 孝光)

日本原子力学会「2017年春の年会」参加報告

2017年3月27日から29日までの3日間の日程で東海大学湘南キャンパスにて日本原子力学会「2017年春の年会」が開催された。例年通り、(1)総論、(2)放射線工学と加速器・ビーム科学、(3)核分裂工学、(4)核燃料サイクルと材料、(5)核融合工学と(6)保険物理と環境工学の6つの大分類にわかれ、13の会場でのべ628件の発表がなされた。ここでは、そのうち筆者

が参加した「水化学」と「燃料再処理」、「放射性廃棄物処理」セッションについて、いくつかの講演を取り上げながら報告する。

水化学関連の研究発表9件のうち、ラジオリシスに関する発表が5件あり、さらにそのうち3件がパルスラジオリシスに関する発表であった。原子力機構の永石氏からは塩化物イオンが溶存する水溶液系の放射線

ニ ュ 一 ス

分解について報告があった。水和電子等の還元種と、OHラジカル等の酸化種のそれぞれの立場から、塩化物イオンの直接イオン化収量を導出することで、物質収支が一致することが示された。東京大学の山下氏からも塩化物イオン水溶液系の放射線分解についての報告があった。運命論ではなく、決定論的な計算手法に基づいて、スパー拡散モデルが検証され、次亜塩素酸ラジカルの消滅機構について議論された。大阪大学の室屋氏からは高温水中の電子の溶媒和過程について報告があった。これまで進められてきたアルコールで得られた知見を水へと拡張したもので、捕捉剤を用いて得られる C_{37} を基に溶媒和過程について考察がなされた。

燃料再処理および放射性廃棄物処理のセッションでは、高レベル放射性廃液から、マイナーアクチノイドやレアアース、あるいは長寿命核分裂生成物を分離するための吸着材や抽出剤の開発、ならびに分離手法やプロセス構築に関する発表が行われた。その中で、筆者を含め数件程度ではあるが、放射線分解関連の発表もあった。件数としては少ないものの、分離対象元素が放射性核種であるために、吸着剤や抽出剤の放射線分解に関する研究は、この分野において注目度の高いトピックスであることを認識した。手前味噌ながら、筆者はマイナーアクチノイド抽出剤として開発されたニトリロトリアセトアミド系化合物のガンマ線分解量およびその分解生成物収量について報告させていただいた。原子力機構の竹内氏からは、マイナーアクチノイドとレアアース分離用の抽出剤である N,N,N',N' -テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン

(TPDN) を含浸させた吸着材にガンマ線を照射した際の分離性能変化について報告があった。AmとEuの分配係数の大小関係が放射線分解によって一時的に逆転する結果が示され、Euを吸着する TPDN の分解生成物の存在が示唆された。他の講演でも、耐放射線性能評価の一環として、主にガンマ線を用いた実験結果などが示されていた。基本的に結果に対する考察や議論は、放射線による性能劣化を分離プロセスとして許容できるかどうかに焦点が当てられており、劣化の原因となる放射線効果に関する議論は未だほとんどなされていないという印象を受けた。ここでは、筆者が参加した再処理に関するセッションについて取り上げたが、放射線化学の知見の応用先はまだまだ眠っていると改めて感じた。

最後に、今回の原子力学会では、学生ポスターセッションが非常に盛況していたので、そのことについても触れておく。ポスターセッションを運営する学生連絡会の担当者の方によると、ポスター数は49件と、例年の倍以上の応募があったそうである。これまで本会とは独立していたポスターセッションへの参加申込を、今回から本会への参加申込時に一括で行えるようにシステム変更したことが功を奏したことであった。会場には、審査員の方だけでなく、多数の方が訪れ、各々白熱した議論を繰り広げていた。今後、原子力学会へ参加される際には、ポスターセッションへの参加も是非検討されることをお勧めする。もちろん発表は学生しか出来ないが。

(国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 横川智洋)

放射線化学賞選考結果の報告

2016年度放射線化学賞の公募は2016年11月末日に締め切られた。授賞規程によれば、放射線化学賞選考委員会は、正会員の中から、会長により指名された委員長と委員長により委嘱を受けた委員若干名をもって構成する事となっている。これに従い、委員長は選考委員を4名依頼し、審査を行った。選考結果は平成29年3月16日の放射線化学会の第106回理事会に答申し、授賞者が決定した。

放射線化学賞

藤塚 守氏（大阪大学産業科学研究所 准教授）

研究業績

振動分光の放射線化学への適用による反応中間体構造ダイナミクスの解明

Studies on Structural Dynamics of Reaction Intermediates by Vibrational Spectroscopy

対象論文

Detection of Structural Changes upon One-Electron Oxidation and Reduction of Stilbene Derivatives by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 6816–6822 (2015).

参考論文1: Intermolecular and Intramolecular Electron Transfer Processes from Excited Naphthalene Diimide Radical Anions, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 7271–7282 (2015).

参考論文2: Radical Ions of Cycloparaphenylenes: Size Dependence Contrary to the Neutral Molecules, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2302–2305 (2014).

選考理由

対象論文では、パルスラジオリシスと時間分解ラマン測定により、酸化または還元されたスチルベン誘導体の中心エチル結合の結合定数とラマンピーク位置の相関を、量子化学計算と比較することにより、置換

基の分子構造に及ぼす影響を明らかにした。この論文での手法は、その後スチルベン等の有機化合物以外にも共役系高分子や核酸などの生体高分子、タンパクにも対象を拡大して適用し、本手法の広範な適用範囲を示している。これにより、振動分光の放射線化学における有用性を実証したものである。

参考論文1では、パルスラジオリシス法で生成した pyromellitimide アニオンから naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxydiimide に電子移動によりアニオンを選択的に生成したのち、これをレーザー照射で励起状態に変換し、この励起状態から種々のアクセプターへの電子移動を測定し、マーカス理論を適用して解析している。参考論文2では、BuCl と MTHF の剛体マトリックスを用い、 γ 線照射により各種シクロパラフェニレンから生成するカチオンとアニオンのスペクトルの環サイズ依存性を測定し、DFT 計算結果との相関を見て、ラジカルイオンの電子遷移の特徴を明らかにした。

このように、藤塚守氏は振動分光、中間体のレーザー照射による励起状態、などの手法をもちいて、誘起反応の観測により、種々の放射線反応、とりわけ新機能性材料開発に深く関わる電子移動や関連する生成イオン、その励起状態の挙動などを対象とした反応研究を進めてきた。さまざまな対象を取り上げ、系統的に試料を準備して実験を実施して、説得性のある結果を得るとともに、量子化学計算に基づく解析と比較し、反応機構を明らかにしている。これらの成果は、放射線化学分野の振動分光の手法が、材料科学や生体高分子も含むような生物科学のような広い範囲の分野に大きく寄与することを、実践して見せ、放射線化学分野の成果として誇るべきものと判断した。

また、藤塚守氏のこれまでの成果が高い評価を得ていることは、審査の厳しい著名な雑誌に多数の論文を刊行していることからも明らかである。

以上より、藤塚守氏に放射線化学賞を授与するにふさわしいと判断され、理事会に答申され、授賞が決定した。

(日本アイソトープ協会 勝村 康介)

お知らせ

第 60 回放射線化学討論会プログラム

【日程】2017年9月27日（水）-29日（金）

【場所】国立研究開発法人 産業技術総合研究所

【会場】つくば中央第一事業所 共用講堂

【主催】日本放射線化学会

【共催】産業技術総合研究所、日本陽電子科学会、日本
加速器学会、日本放射光学会、日本放射線影響
学会、日本放射化学会、日本原子力学会

【協賛】日本化学会、高分子学会、日本アイソトープ協
会、応用物理学会

【テーマ】放射線化学の基礎、応用及び関連分野の研究発
表を行う。関連分野には、放射光化学、レーザー
化学、プラズマ科学、原子分子衝突、加速器科
学、陽電子科学などの学際領域に加えて、ナノ
テクノロジー、高分子科学、分子科学、デバイ
ス物理などと放射線化学との境界領域を含む。

【事務局】産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門
伊藤 賢志

〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第五
60AMRC@aist.go.jp

【講演時間】質疑応答：5 分含

特別（1件）：45 分、招待（5件）：35 分

受賞（1件）：35 分、シンポジウム（4件）：35 分

依頼（6件）：25 分、一般（25件）：15 分

【ポスター】（33件）：

1日目 9月27日（水）17:00-19:00

【プログラム】

（「※」は若手口頭発表賞候補者）

9月27日（水）[1日目]

共用講堂 2階大会議室

開会のあいさつ（9:50）

＜特別講演＞

（10:00-10:45）

座長：伊藤 賢志（産総研）

I-01 光電変換ナノ材料における光誘起電荷分離ダイ
ナミクス
古部 昭広（徳島大理工、産総研）

＜招待講演 1＞

（10:45-11:20）

座長：伊藤 賢志（産総研）

I-02 放射光 SAXS によるナノサイズ相空間内におけ
る液晶相転移と配向挙動

○竹下 宏樹（滋賀県大）、稻畠 哲（滋賀県大）、
徳満 勝久（滋賀県大）、竹中 克彦（長岡技科大）、
塙見 友雄（長岡技科大）

（休憩 10 分）

口頭発表 1

（11:30-12:30）

座長：山脇 正人（産総研）

I-0-01 取り消し

I-0-02 ※ボース・AINSHUTAIN 凝縮実現を目指し
たポジトロニウム冷却

○周 健治（東大理）、村吉 謙之（東大理）、石田
明（東大理）、難波 俊雄（東大素セ）、浅井 祥仁
(東大理)、吉岡 孝高（東大工）、五神 真（東大
理）、大島 永康（産総研）、オローク ブライアン
(産総研)、鈴木 良一（産総研）、藤野 茂（九大
GIC）

I-0-03 高密度ポジトロニウム生成のための陽電子ビー
ム高輝度化法の研究

○大島 永康（産総研）、葛谷 佳広（京大原子炉）、
オローク ブライアン（産総研）、満汐 孝治（産
総研）、鈴木 良一（産総研）、木野村 淳（京大原
子炉）、周 健治（東大理）、石田 明（東大理）、難
波 俊雄（東大素セ）、浅井 祥仁（東大理）

I-0-04 ※ Mechanically fatigued stainless steel studied by
positron lifetime spectroscopy

○ Mao Wenfeng（産総研）、オローク ブライア
ン（産総研）、大島 永康（産総研）、原田 祥久（産
総研）、名越 貴志（産総研）

（昼食 60 分）

＜依頼講演 1＞

（13:30-13:55）

座長：甲斐 健師（原子力機構）

I-03 CR-39 を用いたレーザー加速 MeV 級イオンの
高精度計測

お 知 ら せ

金崎 真聰 (神大院海事)

<依頼講演 2> (13:55–14:20)
座長：甲斐 健師 (原子力機構)

I-04 真空内微小液滴への重イオン照射：反応生成物
イオンの質量分析的研究
間嶋 拓也 (京大院工)

(休憩 10 分)

<依頼講演 3> (14:30–14:55)
座長：藤井 健太郎 (量研)

I-05 放射光円二色性分光によるメチル化ヒストン
H3 の構造解析
泉 雄大 (広大放射光セ)

<依頼講演 4> (14:55–15:20)
座長：神戸 正雄 (阪大産研)

I-06 生物ホモキラリティと自然界の対称性の破れ
高橋 淳一 (横国大院工)

(休憩 10 分)

口頭発表 2 (15:30–16:15)
座長：山本 洋輝 (阪大産研)

1-O-05 ※ DMFC 用有機/無機ハイブリッド電解質膜の
開発
○川中一平 (早大理工研), 西留 武宏 (早大理工
研), 山本 裕貴 (早大理工研), 田倉 貴史 (早大
理工研), 大島 明博 (阪大院工), 鶯尾 方一 (早
大理工研)

1-O-05 ※電子線グラフト重合法とゾルゲル法による有
機無機ハイブリッド電解質膜の研究
○西留 武宏 (早大理工研), 川中一平 (早大理工
研), 山本 裕貴 (早大理工研), 田倉 貴史 (早大
理工研), 大島 明博 (阪大院工), 鶯尾 方一 (早
大理工研)

1-O-07 ※超短パルス電子ビーム発生・計測の現状
○野澤 一太 (阪大産研), 菅 晃一 (阪大産研),
楊 金峰 (阪大産研), 近藤 孝文 (阪大産研), 神
戸 正雄 (阪大産研), 吉田 陽一 (阪大産研)

口頭発表 3 (16:15–17:00)
座長：大島 永康 (産総研)

1-O-08 ※主鎖分解型レジスト溶解挙動の分子量依存性
○菅田 明宏 (阪大産研), 山本 洋輝 (阪大産研),
吉武 秀介 (NuFlare Tech.), 古澤 孝弘 (阪大産研)

1-O-09 ※ガラスキャピラリー光学系による細胞照射用
マイクロレーザービームの開発：ミクロンオーダー
照射距離でのプロファイル測定
○佐藤 謙太 (東邦大物理), 池田 時浩 (理研仁
科センター), 廣瀬 寛士 (東邦大物理), 松原 充
芳 (東邦大物理), 増山 貴文 (東邦大物理), 篠
輪 達哉 (東邦大物理), 金衛国 (東邦大物理)

1-O-10 ※ガラスキャピラリー光学系によるマイクロ励
起光ピンポイント照射法の開発：ビームパワー
密度分布測定
○廣瀬 寛士 (東邦大物理), 池田 時浩 (理研仁
科センター), 佐藤 謙太 (東邦大物理), 松原 充
芳 (東邦大物理), 増山 貴文 (東邦大物理), 篠
輪 達哉 (東邦大物理), 金衛国 (東邦大物理)

ポスター発表 (17:00–19:00)
—共用講堂 1 階 ホワイエ—

9月 28 日 (木) [2 日目]
共用講堂 2 階大会議室

口頭発表 4 (9:00–09:45)
座長：熊谷 純 (名大未来研)

2-O-01 新規サブナノ秒過渡吸収測定技術の開発と電荷
分離過程観測への応用
○加藤 隆二 (日大工), 中川 達央 (ユニソク),
末延 知義 (阪大院工)

2-O-02 パイボウル分子スマネンのラジカルイオンの電
子遷移の検討
○藤塚 守 (阪大産研), 藤乗 幸子 (阪大産研),
雨夜 敷 (阪大院工), 平尾 俊一 (阪大院工), 真
嶋 哲朗 (阪大産研)

2-O-03 ※抗酸化剤 MG-Rutin の放射線防護効果：パル
スラジオリシス法によるラジカル捕捉と化学回
復の観測
○于 嵩 (東大院工), 山下 真一 (東大院工), 横
谷 明徳 (量研), 藤井 健太郎 (量研), 上坂 充
(東大院工)

口頭発表 5 (9:45–10:30)
座長：中川 清子 (都産技研)

お 知 ら せ

2-O-04 ※ Ultrafast chemistry of radical ions following ionization of liquid water
○ Jun Ma (Kyoto Univ.), Mehran Mostafavi (Univ. Paris-Sud), Hans Jakob Wörner (ETH Zürich), Shu Seki (Kyoto Univ.)

2-O-05 水の放射線分解の再考：水素分子生成 G 値
○熊谷 純（名大未来研），芳賀 和子（太平洋コンサルタント），小川 彰一（太平洋コンサルタント）

2-O-06 PR 法による高温での $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ 反応の速度定数測定
室屋 裕佐（阪大産研），山下 真一（東大院工），パンティラ ラートナイト（東大院工），スヌチャカン サングアンミス（シャーブルック大医），ジンタナ メーグンスノエン（シャーブルック大医），ジャンポール ジエイジエラン（シャーブルック大医），○勝村 康介（日本アイソトープ協会）
(休憩 10 分)

<招待講演 2 > (10:40–11:15)
座長：山下 真一（東大院工）

I-07 水溶化有機ラジカルによる水溶性抗酸化物質の速度論的活性評価
中西 郁夫（量研・放医研）
(休憩 10 分)

総会 (11:25–11:55)

<放射線化学賞 受賞講演> (11:55–12:30)
座長：吉田 陽一（阪大産研）

A-01 振動分光の放射線化学への適用による反応中間体構造ダイナミクスの解明
藤塚 守（阪大産研）
(昼食 60 分)

<依頼講演 5 > (13:30–13:55)
座長：山下 真一（東大院工）

I-08 高出力紫外線 LED を用いたヒドロキシルラジカルの反応速度定数計測法の開発
竹田 一彦（広大院生物圈）

<依頼講演 6 > (13:55–14:20)
座長：山下 真一（東大院工）

I-09 イオン液体と低温大気圧プラズマによる植物バイオマスの有効活用
○黒田 浩介（金沢大理工），石島 達夫（金沢大理工），高橋 憲司（金沢大理工）

(休憩 10 分)

特別シンポジウム「つくばエリア連携プロジェクト」
(14:30–17:00)
進行：田中 真人・増田 明彦（産総研）

I-10 つくば産学官連携による次世代がん治療：BNCT の確立に向けた研究開発
○熊田 博明（筑波大），内藤 富士雄（KEK），栗原 俊一（KEK），長谷川 和男（原子力機構），榮武二（筑波大），高田 健太（筑波大），櫻井 英幸（筑波大），松村 明（筑波大）

I-11 構造材料研究における中性子散乱の利用
友田 陽（物材機構，産総研）

I-12 エキゾチックプラズマ：次世代のプラズマ材料科学に向けて—極低温環境プラズマ & 超臨界流体中プラズマー
○寺嶋 和夫（東大院新領域，産総研・OIL），伊藤 剛仁（東大院新領域），榎原 敦貴（東大院新領域）

I-13 大出力レーザーの産業利用と新たな量子ビーム計測技術への展望
○栗田 隆史（浜ホト），弘中 陽一郎（阪大），三浦 永祐（産総研），渡利 威士（浜ホト），黒田 隆之助（産総研），重森 啓介（阪大），宮西 宏併（阪大），松岡 健之（阪大），尾崎 典雅（阪大），兒玉 了祐（阪大），関根 尊史（浜ホト），水田 好雄（浜ホト），壁谷 悠希（浜ホト），加藤 義則（浜ホト），栗田 典夫（浜ホト）

懇親会 (18:00–19:45)
—ホテル グランド東雲—

9月29日（金）[3日目]
共用講堂 2階大会議室

<招待講演 3 > (9:00–9:35)

お知らせ

座長：越水 正典（東北大）

(休憩 15 分)

I-14 Sm イオンのラジオフォトルミネッセンスとマイクロドシメトリへの応用検討

○岡田 豪（奈良先端大），河野 直樹（奈良先端大），河口 範明（奈良先端大），Safa Kasap（サスカチュワーン大），柳田 健之（奈良先端大）

<招待講演 4 > (9:35–10:10)
座長：越水 正典（東北大）

I-15 イオントラックを用いた線量計測技術とその応用
小平 聰（量研放医研）

(休憩 15 分)

口頭発表 6 (10:25–11:40)
座長：近藤 孝文（阪大産研）

3-O-01 PVA-KI 系ゲルインジケータの陽子線照射効果に関する研究

○砂川 武義（福井工大），Glenn Harve（オンタリオ工科大），青木祐太郎（福井工大），梅田昌幸（福井工大），速水醇一（京大名誉），田口光正（量研），長澤尚胤（量研），畠下昌範（若狭湾エネ研），久米恭（若狭湾エネ研），佐倉俊治（ニュークリアテクノ）

3-O-02 フェロシアン化遷移金属の選択的セシウムイオン吸着機構

○市川 恒樹（北大・国環研），山田一夫（国環研），大迫政浩（国環研）

3-O-03 放射性セシウム汚染廃棄物の超減容化のためのイオン交換クロマトグラフィー

○市川 恒樹（北大・国環研），山田一夫（国環研），大迫政浩（国環研）

3-O-04 小型加速器中性子分析施設の設計

○木野 幸一（産総研，ISMA），O'Rourke Brian（産総研，ISMA），小川博嗣（産総研，ISMA），大島永康（産総研，ISMA），豊川弘之（産総研，ISMA），鈴木良一（産総研，ISMA），清紀弘（産総研，ISMA），黒田 隆之助（産総研，ISMA），田中真人（産総研，ISMA），藤原健（産総研，ISMA），満汐孝治（産総研，ISMA），渡津章（産総研，ISMA），林崎規託（東工大，産総研，ISMA），宍戸玉緒（ISMA）

<招待講演 5 >

(11:40–12:15)

座長：加藤 昌弘（産総研）

I-16 放射能測定の精度管理と放射能標準
柚木 彰（産総研）

(昼食 75 分)

口頭発表 7

(13:30–14:45)

座長：黒田 隆之助（産総研）

3-O-05 溶液中の放射線誘起化学反応機構解明

○神戸 正雄（阪大産研），近藤 孝文（阪大産研），菅 晃一（阪大産研），楊 金峰（阪大産研），吉田 陽一（阪大産研）

3-O-06 ピコ秒パルスラジオリシス法による高温水中の電子溶媒和過程の研究

○室屋 裕佐（阪大産研），金森 航（阪大産研），勝村 庸介（日本アイソトープ協会・東大院工），山下 真一（東大院工），古澤 孝弘（阪大産研）

3-O-07 フェムト秒パルスラジオリシスによるイオン化後のアルカン中の過剰電子ダイナミクス

○近藤 孝文（阪大産研），神戸 正雄（阪大産研），法澤 公寛（阪大産研），菅 晃一（阪大産研），楊 金峰（阪大産研），田川 精一（阪大産研），吉田 陽一（阪大産研）

3-O-08 電子線誘起によるニトロフェニル SAM の極性変化を用いたブロック共重合体のラメラ配向制御

○山本 洋揮（阪大産研），Guy Dawson（バーミンガム大学），Alex P. G. Robinson（バーミンガム大学），古澤 孝弘（阪大産研）

3-O-09 放射線グラフト型アニオン伝導電解質膜の燃料電池特性と階層構造の関係

○吉村 公男（量研），ユハンチュル（量研），趙 耀（量研），廣木 章博（量研），猪谷 秀幸（ダイハツ工業），岸山佳央（ダイハツ工業），山口 進（ダイハツ工業），田中 裕久（関学理工），前川 康成（量研）

若手発表賞 授賞式

閉会挨拶

お 知 ら せ

ポスター発表（「※」は若手ポスター発表賞候補者）

（9月27日（水）17:00-19:00）

共用講堂1階ホワイエ

P-1 ※蛍光スイッチング特性を備えたジアリールエテン化合物のX線照射による異性化挙動

○浅井 康平（東北大院工），生方 俊（横国大院工），越水 正典（東北大院工），藤本 裕（東北大院工），浅井 圭介（東北大院工）

P-2 $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応による水分解と acid spike 効果

ムハマド マイナルイスラム（シャーブルック大医），ヴァナヤ カニケ（シャーブルック大医），ジンタナ メーグンスノエン（シャーブルック大医），パンティラ ラートナイサット（東大院工），
○勝村 庸介（日本アイソトープ協会），ジャンポール ジェイジエラン（シャーブルック大医）

P-3 RIベース低速パルス化陽電子による陽電子寿命運動量相関測定

伊藤 賢志（産総研）

P-4 ※銀添加リン酸塩ガラスが生じるラジオフォトルミネッセンスの温度依存性

○川本 弘樹（東北大工），藤本 裕（東北大工），越水 正典（東北大工），岡田 豪（奈良先端大院），柳田 健之（奈良先端大院），浅井 圭介（東北大工）

P-5 加速器BNCT施設における中性子スペクトルフルエンス評価

○増田 明彦（産総研），松本 哲郎（産総研），熊田 博明（筑波大），高田 健太（筑波大），大西 貴博（筑波大），原野 英樹（産総研），榮 武二（筑波大）

P-6 ※新規輝尽蛍光材料 CsCaCl_3 においてX線照射により形成される準安定電荷捕獲状態の解明

○野田 沙矢佳（東北大院工），藤本 裕（東北大院工），越水 正典（東北大院工），浅井 圭介（東北大院工）

P-7 ハロン 2402 含有アルコール溶液中に放射線照

射で生成する Br^- からの Br_2^- 生成過程の検討

○中川 清子（都産技研），山下 真一（東大院工），
勝村 庸介（アイソトープ協会）

P-8 重イオン照射によりメタノール中に生成するラジカル比における重水素置換効果

○中川 清子（都産技研），村上 健（量研・放医研）

P-9 水晶体被ばく線量評価に用いる線量当量換算係

数のモンテカルロシミュレーションによる導出

○加藤 昌弘（産総研），黒澤 忠弘（産総研），谷

内 一史（日立ハイテクノロジーズ）

P-10 自己賦活型シンチレータにおけるLET効果

○越水 正典（東北大院工），倉島 俊（量研），木村 敦（量研），田口 光正（量研），柳田 健之（奈良先端大），藤本 裕（東北大院工），浅井 圭介（東北大院工）

P-11 ※放射線グラフト重合法を用いた、アミド系モノマーグラフト重合纖維による緑茶抽出液中からのカテキンの吸着

○松浦 佑樹（千葉大工），川村 龍之介（千葉大工），藤原 邦夫（環境浄化研），須郷 高信（環境浄化研），河合（野間） 繁子（千葉大工），梅野 太輔（千葉大工），斎藤 恭一（千葉大工），矢島 由莉佳（キリン），日置 淳平（キリン），若林 英行（キリン）

P-12 フッ素化スルホン酸アイオノマー側鎖モデル化

合物の γ 線分解試験

○山口 真（FC-Cubic），大平 佳代（FC-Cubic）

P-13 ※Well型Glass GEMを用いた陽子線の線量分布イメージング

○藤原 健（産総研），古場 祐介（量研・放医研），三津谷 有貴（東大工），高橋 浩之（東大工），豊川 弘之（産総研）

P-14 ※RF-Deflectorを用いた電子ビームの3次元分布計測

お 知 ら せ

○佐々木智則（早大理工研），中里佑介（早大理工研），坂上和之（早大高等研），鷺尾方一（早大理工研）

P-15 ※放射線グラフト重合法を用いた地下水からのヒ素除去のための含水酸化セリウム担持纖維の作製

○早川里奈（千葉大工），成毛翔子（千葉大工），藤原邦夫（環境浄化研），須郷高信（環境浄化研），小島隆（千葉大工），河合（野間）繁子（千葉大工），梅野太輔（千葉大工），斎藤恭一（千葉大工）

P-16 ※パルスラジオリシスを用いたポリ α アリルオキシメチルアクリル酸メチルの放射線化学反応初期過程の研究

○齊藤悠太郎（早大理工研），内田朋哉（早大理工研），保坂勇志（量研），近藤孝文（阪大産研），吉田陽一（阪大産研），鷺尾方一（早大理工研）

P-17 重粒子線による水の放射線分解：トラック内で H_2 生成

○山下真一（東大院工），藤枝美菜（東大院工），Yu Hao（東大院工），木村敦（量研），田口光正（量研），勝村庸介（アイソトープ協会）

P-18 細胞内抗酸化性を向上する低線量放射線バイストンダー効果

○熊谷純（名大未来研），大橋茜音（名大院工），菫子野元郎（奈良県立医大RI）

P-19 ※京大原子炉低速陽電子ビームの高輝度化に関する研究報告

○葛谷佳広（京大原子炉），大島永康（産総研），木野村淳（京大原子炉），藪内敦（京大原子炉）

P-20 ※ポリスチレンのフェニルトリメトキシシラン溶液のパルスラジオリシス

○堀成生（北大院工），岡本一将（北大院工），山本洋揮（阪大産研），古澤孝弘（阪大産研），藤吉亮子（北大院工），梅垣菊男（北大院工）

P-21 ※Pd担持グラフト纖維による有機ハロゲン化

合物の分解

○岩崎正樹（千葉大工），原孝住（千葉大工），島津省吾（千葉大工），藤原邦夫（環境浄化研），須郷高信（環境浄化研），河合（野間）繁子（千葉大工），梅野太輔（千葉大工），斎藤恭一（千葉大工）

P-22 生薬含有固形製剤における電子線照射効果

○山沖留美（大阪薬大），木村捷二郎（大阪薬大），太田雅壽（新潟大）

P-23 レーザー加工の高度化のための真空紫外領域における透過吸収・エリプソメトリ測定装置の開発

○田中真人（産総研，OIL），高鍋彰文（産総研），瀧谷達則（産総研），黒田隆之助（産総研，OIL）

P-24 ※放射線グラフト重合による4-ビニルイミダゾリウム-スチレングラフト鎖を有するアニオン伝導電解質膜の合成とその特性

○竹内航太（郡大院），吉村公男（量研），廣木章博（量研），前川康成（量研）

P-25 ※低エネルギー電子のカルボニル基やエーテル基を含む单量体への影響

○楠本多聞（神大院海事，ユベールキュリアン学際研），ピエールクロウティエ（シャーブルック大），ミッシェルフロム（フランシュコンテ大），アンドリューAバス（シャーブルック大），レオンサンシェ（シャーブルック大），山内知也（神大院海事）

P-26 PHITSにおける低エネルギー電子・陽電子の飛跡構造計算機能

○甲斐健師（原子力機構），小川達彦（原子力機構），安部晋一郎（原子力機構），佐藤達彦（原子力機構）

P-27 水中でエネルギー付与された電子の動的挙動

○甲斐健師（原子力機構），樋川智洋（原子力機構），鵜飼正敏（農工大），藤井健太郎（量研），渡邊立子（量研），横谷明徳（量研）

お 知 ら せ

P-28 ※放射線乳化グラフト重合法を適用したアニオニン交換纖維におけるタンパク質吸着量の線量依存性

○板橋 長史 (千葉大工), 松崎 優香 (千葉大工), 工藤 大樹 (千葉大工), 河合 (野間) 繁子 (千葉大工), 梅野 太輔 (千葉大工), 斎藤 恭一 (千葉大工)

P-29 ※高エネルギー荷電粒子照射が誘起する固相重合反応を用いた垂直配向有機ナノワイヤの形成

○香山 一登 (京大院工), 櫻井 庸明 (京大院工), 杉本 雅樹 (量研), 八巻 徹也 (量研), 関 修平 (京大院工)

P-30 産総研低速陽電子ビーム利用施設の近況と開発状況

○満沢 孝治 (産総研), オローク ブライアン (産総研), 小林 慶規 (産総研), 大平 俊行 (産総研), 鈴木 良一 (産総研), 大島 永康 (産総研)

P-31 ※フェムト秒電子線回折によるタンパク質結晶構造解析への試み

○浅川 稔 (阪大産研), 野澤 一太 (阪大産研), 近藤 孝文 (阪大産研), 神戸 正雄 (阪大産研), 菅 晃一 (阪大産研), 楊 金峰 (阪大産研), 吉田 陽一 (阪大産研)

P-32 陽電子ビーム計測用液体試料ホルダーの開発

○オローク ブライアン (産総研), 大島 永康 (産総研), 佐々木 裕次 (東大)

P-33 高強度小型中性子源のための電子ビームターゲット構造の最適化

○小川 博嗣 (産総研, ISMA), 木野 幸一 (産総研, ISMA), 大島 永康 (産総研, ISMA), 豊川 弘之 (産総研, ISMA), O'Rourke Brian (産総研, ISMA), 鈴木 良一 (産総研, ISMA), 清紀 弘 (産総研, ISMA), 黒田 隆之助 (産総研, ISMA), 田中 真人 (産総研, ISMA), 藤原 健 (産総研, ISMA), 満沢 孝治 (産総研, ISMA), 渡津 章 (産総研, ISMA), 林崎 規託 (東工大, 産総研, ISMA)

(産総研 伊藤 賢志)

本会記事

第 106 回 日本放射線化学会 理事会議事録

日時 平成 29 年 3 月 16 日 (木) 17:30–20:00
場所 早稲田大学・西早稲田キャンパス (旧理工キャンパス) 55 号館 S 棟 4 階 10 号会議室
出席者 小嶋拓治 (量研・高崎), 鶯尾方一 (早大・理工研), 平出哲也 (原子力機構), 吉田陽一 (阪大), 真嶋哲朗 (阪大), 伊藤賢志 (産総研), 前川康成 (量研・高崎), 中川清子 (都立産技研), 菊間博之 (極東産業), 田口光正 (量研・高崎), 岡壽崇 (東北大高教機構), 山路稔 (群大院理工), 熊谷純 (名大), 堀邊英夫 (大阪市大), 勝村庸介 (アイソトープ協会), (オブザーバー) 近藤孝文 (阪大)

議題

1. 前回 (第 105 回理事会) 議事録 (案) (事務局 吉田)
第 105 回理事会の議事録が確認された.
2. 平成 28 年度役員名簿 (事務局 吉田)
 - 名誉会員に変更があった.
3. 平成 28 年度賛助会員名簿 (事務局 吉田)
 - 現在 17 会員.
 - 原子力機構の組織再編と量研の発足に伴い, 現賛助会員は量研が引き継いだ. 原子力機構にも賛助会員をお願いするよう働きかけることとした.
4. 入退会一覧 (事務局 吉田)
 - 入退会者一覧について確認した. 入会 10 件 (正会員 4, 学生会員 4, 賛助会員 2) が承認され, 退会 4 件 (正会員 4 件) が報告された. 今村先生ご逝去も報告された.
 - 理事会資料に記載されている「仮会員」について質問があった (伊藤理事). 入会申込書受理後, 初回会費を振込むまでの人々が仮会員と呼称されていた経緯があるが, 規約上では, その呼称は使われていないので, 今

後, 使用しないこととした旨, 説明された (事務局 吉田). また, 退会については, 会費滞納をチェックすることが確認された.

- 退会者には, 終身会員の制度を周知するよう要請があり, 今後は退会希望者全員に案内することが確認された.

5. 編集委員会報告 (平出委員長)

- 103 号 4 月末発行見込み. 巻頭言は, 関先生, 志田先生, 今村先生の追悼記事は次号に掲載予定. 本号では, 訃報の掲載を検討する.
- 104 号, 105 号は 4 月下旬の編集委員会で検討する.
- 編集委員を 1~2 名増員を検討中. また, 一人にかかる負担を軽減し, 多くの専門分野の領域をカバーできるように, 任期を延長 (2 年 → 4 年) する予定である.
- 学会誌への投稿に関して, 他の論文記事等の転載がある場合は, 著作権に関する許諾を必ず取るようにする. 今後, 編集委員が投稿者にチェックを入れる.
- 討論会要旨集の電子化は, すでに 40 周年の時に一度まとめている. それ以降については, 現在まとめる作業が進んでいる.

6. 國際交流委員会報告 (鶯尾委員長)

- ACRR2017@カザフスタンの Section 7 で, 放射線化学会がプレナリー・セッションを企画する方向で進めたい. プレナリー・トークは阪大・吉田先生にお願いする事が承認された.
- ACRR2017 への若手参加の援助をお願いしたい旨が報告され, 承認された. ただし支援額は, 学会運営を圧迫しない範囲内で, 会長, 事務局と相談の上決定することとした.

本会記事

7. 企画委員会報告（事務局 吉田（越水委員長欠席のため））

- 2月28日にESRをテーマとした先端放射線化学シンポジウム（SARAC）と阪大産研量子ビーム科学研究施設報告会が連日で実施された（事務局吉田、小嶋会長）。
- 各参加者が相互に乗り入れて参加者の増員（相乗効果）を期待したが、予想以上の効果が見られなかった。外部・会員へのアナウンスが遅れた点や、別の会議や修論・卒論等の行事とのバッティングがあったことが原因である。しかしながら、共催で企画することにより、参加者が所属組織への許可がとりやすくなることの意見もあり、今後、日時の設定やアナウンス等、改善を図ることとした（小嶋会長、真嶋理事、熊谷理事、平出理事、堀邊理事）。

8. 第60回放射線化学討論会準備状況報告（伊藤理事）

- 開催日が9月27日-29日の3日間に決定した。特集セッションとして、つくばエリアのPJからトピックスを募って発表してもらうことを考えている。招待・特別講演については、座長を中堅若手に依頼し、各座長がセッションの企画も担当することも考えている。
- 次回開催 金沢大学は難しい見込み（事務局吉田）。大阪市大が開催可能か検討する（堀邊理事）。実施可能なら阪大はサポートする（吉田副会長）。

9. 若手の会夏の学校準備状況報告（鷺尾副会長）

- 討論会の前後、筑波山近辺で開催を検討中。早稲田大学鷺尾研が幹事担当。

10. 放射線化学賞について（小嶋会長・勝村監事）

- 選考委員会の組織を含め、勝村先生に選考委員長をお願いした（小嶋会長）。
- 選考委員会では、藤塚守先生（阪大産研）を選出した。パルスラジオリシス、振動分光、レーザー照射などを用いた放射線化学反応の研究で、広く物理化学の分野に影響力のある研究業績が認められた（勝村監事）。理

事会にて受賞が承認された。

- 選考の過程で、1つの論文で評価する（規約）のは極めて厳しかった（勝村監事）。
- 奨励賞がなくなり、若手の応募がしつぶくなつたとの意見があつたが、それを補うために、国際会議等で若手を対象としたアワードを出している。
- 学会への貢献は不問となり、積分ではなく微分なので若手もその方がやりやすいだろう（平出副会長）。

11. RI誌特集号について（事務局吉田）

- 全原稿査読が終わって、アイソトープ協会に提出した。（事務局吉田）
- 分量が多いので2冊に分ける予定。入手方法は、Webからのダウンロード（無料）と冊子の入手（有料）。（勝村監事（アイソトープ協会））

12. アイソトープ協会との協力（事務局吉田）

- RI協会の研究発表会は、今年前年に比べて参加者が減少、放射線関連の学会の規模が年々縮小しているのが原因と思われる。参加者の増員を目的としたシンポジウムの企画を検討中。（勝村監事）
- この状況に放射線化学会はどうに対処すべきかを考える必要がある。企画委員会の仕事かも知れないが、会員が他の学会で積極的に発表して仲間を増やすことが1つの方策と考えられる。推進するために補助を出すことを考えてもよいのではないか。（真嶋理事）
- 過去に、RI研究発表会で陽電子消滅と放射線化学の両方のセッションで、本来は両方の分野の方々に聞いて頂きたい内容を、それぞれの分野の切り口で、(1) (2)として発表したことがある。私は普段陽電子消滅分野で発表しているが放射線化学に密接に関連している内容が多く、放射線化学でも発表したいといつも思っている。（平出副会長）
- 放射線研究連合の活動に積極参加する事も放射線関連学会としての勢力・魅力を向上させるのに効果があるのでないか。以

本会記事

前には、応物の放射線分科会との合同セッションの話もあった。

- 同じところに集まつても、セッションを分けては他分野との交流は期待できない。プログラムを工夫する必要がある。(中川理事)

13. 学会 HP デザインの刷新 (事務局 吉田 (伴理事欠席のため))

- 学会 HP のデザインが古いで刷新はどうか、特に小さい文字は見難いので、改善してほしいという要望が伴理事よりあつた。しかし、現在の事務局担当者では技術的に難しい。(事務局 吉田)
- 制作してから 16 年経って古いで更新すべき。(岡理事)
- 費用削減の観点から、学生に整備依頼をするのはどうか。その他、安い外注先を事務局でも検討する。

14. 学会運営費 (事務局 吉田)

- 毎年 20–30 万円の赤字が続いているおり、あと数年で積立基金に手を付けるところまで行く見込み。対処方法としては、支出を抑えるか収入を増やすかのどちらかだが、会費は上げたばかりなので、なるべく会費は据え置きにしたい。事務業務委託費が支出の約半分を占めているので、中味を精査して

減額の交渉をすることは考えられる。また昨今、若手の会は研究室からサポートを受けている場合もあるので、補助の減額も検討する。(事務局 吉田)

- 討論会の参加費を増額し、学会に入れるという方法がある(1000 円増額で 200 名参加なら 20 万円になる)。(真嶋理事)
- 次回討論会(つくば)では要旨集掲載の広告費などで補助 0 円にする事を検討中。しかし、準備として前渡金は必要なので、予算には計上しておいてほしい。(伊藤理事)
- 学会運営ということなら、学会誌の冊子化(復活)で、広告料を取ることも考えられるが、この方策は間違うと大赤字につながるリスクがある。
- 日本化学会でも同様のことが議論されていて、海外会員を増員、中高生の会員を募る、贊助会員を増員し辞めないように注意する、などの案が出されている。また 3 年に 1 回の国際会議 Pacific Chemistry が大きな黒字を出すので何とか持っているようである。(田口理事)
- 要旨集に企業広告を冊子化するという手もある。結構好評で陽電子ではうまくいっている。(伊藤理事、平出副会長)

以上

本会記事

平成 29 年度役員等名簿（平成 29 年 10 月 1 日現在）

会長	吉田 陽一（阪大産研）	
副会長	鷲尾 方一（早大理工研） 平出 哲也（原子力機構・東海） 前川 康成（量研・高崎） 中川 清子（都立産技研） 高橋 憲司（金沢大工）	国際交流委員会担当 編集委員会担当 事務局担当 放射線サイエンス連合担当 研究推進担当
常任理事	錦見 敏朗（NHV コーポレーション） 河内 宣之（東工大院理工） 丑田 公規（北里大理） 伊藤 賢志（産総研） 浅井 圭介（東北大院工） 青木 康（住友重機械）	辻 正治（九大炭素資源センター） 永石 隆二（原子力機構・東海） 真嶋 哲朗（阪大産研） 堀邊 英夫（大阪市大院工） 田口 光正（量研・高崎）
理事	澤井 友次（放振協） 小泉 均（北大院工） 小嶋 崇夫（大阪府大） 工藤 久明（東大院工） 熊谷 純（名大未来研） 鈴木 信三（京産大理） 関 修平（京大院工） 林 慎一郎（広島国際大） 田中 真人（産総研） 岡 壽崇（東北大高教機構） 古澤 孝弘（阪大産研） 越水 正典（東北大院工） 楊 金峰（阪大産研）	砂川 武義（福井工大） 竹中 康之（北教大） 中村 一隆（東工大セラミック研） 駒口 健治（広大院工） 斎藤 恒一（千葉大工） 青木 昭二（イー・シー・イー） 泉 佳伸（福井大） 山路 稔（群馬大院工） 加藤 隆二（日本大） 菊間 博之（いいえんじ） 廣木 章博（量研・高崎） 伴 弘司（高エネルギー加速器研） 山下 真一（東大院工）
監事	勝村 康介（日本アイソトープ協会）	平岡 賢三（山梨大工）
事務局	前川 康成（量研・高崎）	廣木 章博（量研・高崎）
顧問	佐藤 伸 田川 精一（阪大産研） 田畠 米穂（原子力システム研究懇話会） 市川 恒樹（北大院工） 小嶋 拓治（量研・高崎）	旗野 嘉彦 濱 義昌（早大理工研） 南波 秀樹（放振協） 中川 和道（阪大産研）
名誉会員	近藤 正春	
編集委員会	委員長：平出 哲也（原子力機構・東海） 主任：山下 真一（東大院工） 岡本 一将（北大院工） 甲斐 健師（原子力機構・東海） 加藤 昌弘（産総研） 菅 晃一（阪大産研） 佐伯 誠一（量研・高崎） 端 邦樹（原子力機構・東海）	林 慎一郎（広島国際大） 伊藤 賢志（産総研） 岡 壽崇（東北大高教機構） 田中 真人（産総研） 藤井 健太郎（量研・東海） 椎名 孝行（千代田テクノル） 竹内 夕桐子（極東産業）
企画委員会	委員長：越水 正典（東北大院工） 青木 康（住友重機械） 駒口 健治（広大院工）	須郷 由実（量研・高崎） 藤井 健太郎（量研・東海） 室屋 裕佐（阪大産研）
国際交流委員会	委員長：鷲尾 方一（早大理工研） 室屋 裕佐（阪大産研） 田口 光正（量研・高崎）	泉 佳伸（福井大） 林 銘章（中国科技大） 楊 金峰（阪大産研）

本会記事

平成 28 年度会計決算報告（平成 29 年 9 月 1 日現在）

収入の部

(単位：円)

項目	28 年度予算案	28 年度決算	内容等
賛助会員（17 社 32 口）	170,000	320,000	2016 年度契約数 32 口（17 社），※未納 2 口（2 社） × 2 年（40,000 円）
個人正会員（190 名）	950,000	769,000	正会員 入金額 769,000 円（含過年度分）[未納 666,500 円]
学生会員（13 名）	19,500	7,500	学生会員 入金額 7,500 円 [未納 9,000 円]（内預り 金 3,000 円）
終身正会員寄付金	—	—	
雑収入（利息等）	150,000	2,977 34	著作権料 受取利息（国際文献分 11 円，事務局分 23 円）
第 59 回 放射線化学討論会 補助金 剰余金返金	—	157,675	
補助金	—	—	
積立基金からの繰り込み	—	—	
前年度繰越金	1,458,886	1,458,886	
合計	2,748,386	2,716,072	

支出の部

項目	28 年度予算案	28 年度決算	内容等
通信連絡費	20,000	7,088	切手代・郵送料・レターパック代
振込手数料	—	4,320	国際文献社分 0 円，事務局分 4,320 円
事務委託費		421,998	国際文献社 (H28.9-H28.11)
年間業務費	700,000	76,602 74,131	国際文献社 (H28.12-H29.2) 国際文献社 (H29.3-H29.5)
会議費	15,000	11,061	第 59 回 放射線化学討論会理事会 8,901 円，H29.3 理事会 3,160 円
放射線化学討論会援助	400,000	400,000	第 59 回 放射線化学討論会 200,000 円援助 執行済 第 60 回 放射線化学討論会 200,000 円援助 執行済
先端放射線化学 シンポジウム援助	100,000	—	
若手の会夏の学校援助	300,000	220,000	H27 年度分 150,000 円 執行済 H28 年度分 70,000 円 執行済
学会賞	100,000	—	H28 年度内に請求書不着のため次年度繰越
企画委員会経費	75,000	—	
国際交流委員会経費	75,000	50,000	JSRC Young Scientist Award for ACRR2017
編集委員会経費	200,000	200,000	
日本放射線研究連合負担金	50,000	50,000	
ホームページ運営費	115,000	104,838	レンタルサーバー代 3,240 円，HP ドメイン更新料 1,598 円 Web 管理者謝金:H27 年度分，H28 年度分，各 50,000 円
雑費	—	5,730	第 59 回 放射線化学討論会 証書ファイル 10 冊
会誌デジタル化事業	250,000	278,924	
予備費	200,000	—	
小計	2,600,000	1,904,692	
次年度繰越金	148,386	811,380	
合計	2,748,386	2,716,072	

本会記事

平成28年度入退会希望者一覧

入会

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	紹介者
正会員	731	澤井 友次	一般社団法人放射線利用振興協会 東海事業所	
正会員	729	山沖 瑞実	大阪薬科大学	小嶋拓治, 吉田陽一
学生会員	727	佐藤 謙太	東邦大学理学部物理学科量子エレクトロニクス教室	池田 時浩
学生会員	728	廣瀬 寛士	東邦大学理学部物理学科量子エレクトロニクス教室	池田 時浩
学生会員	730	葛谷 佳広	京都大学原子炉研究所	
学生会員	732	仮屋 深央	大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻	室屋裕佐
学生会員	733	山田 徹平	大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻	室屋裕佐
学生会員	735	楠本 多聞	神戸大学大学院海事科学研究科海事科学専攻	山内知也

逝去

会員種別	会員番号	会員名	所属機関名	
名誉会員	236	団野 翔文		前号記載の会員番号を訂正

平成 29 年度 日本放射線化学会贊助会員

住友電氣工業（株）
<http://www.sei.co.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>

レーベン館（株）
<http://www.leben.jp>

(株) 環境浄化研究所
<http://www.kjk-jp.com>

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

(有) イーオーアール
<http://www.eor.jp>

極東産業（株）
<http://www.kyokuto-sangyo.co.jp>

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

岩崎電氣（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>

(公財) 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://iieng.jp>

放射線化学 第 104 号 〈WEB 版〉

平成 29 年 10 月 31 日 発 行

発 行 所 日 本 放 射 線 化 学 会

〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

国 立 研 究 開 発 法 人 量 子 科 学 技 術 研 究 開 発 機 構

高 崎 量 子 応 用 研 究 所 先 端 機能 材 料 研 究 部

e-mail: jsrcc@qst.go.jp

TEL: 027-346-9410, FAX: 027-346-9443

編 集 委 員 長 平 出 哲 也

編 集 委 員 山 下 真 一

岡 本 一 将 甲 斐 健 師

加 藤 昌 弘 菅 晃 一

佐 伯 誠 一 端 邦 樹

林 慎 一 郎 椎 名 孝 行

竹 内 夕 桐 子 伊 藤 賢 志

田 中 真 人 藤 井 健 太 郎

岡 壽 崇

郵便振替口座

長野 00540-9-34599

日本放射線化学会

発 行 人 吉 田 陽 一