

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H00880

研究課題名(和文)パルスラジオリシスによる基礎過程解明を通じたシンチレータ設計指針の確立

研究課題名(英文) Establishing scintillator design guidelines through the investigation of fundamental processes by pulse radiolysis

研究代表者

工藤 久明 (Kudoh, Hisaaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：00334318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シンチレータにおける放射線入射後の励起状態ダイナミクスを、パルスラジオリシス(パルス放射線を用いた過渡吸収分光)により解析した。発光中心を添加したタイプのシンチレータでは、ホストから発光中心へのエネルギー移動過程について焦点を当て、解析を進めた。一方で、発光中心を添加せずとも効率的なシンチレーションの得られる材料においては、励起状態形成初期からの減衰挙動を解析した。これら双方の材料を対象とした研究を進めた結果、シンチレーションに寄与しない励起状態のダイナミクスとして、ナノ秒以内での非常に高速な消光過程が共通して存在し、その寄与はホスト化合物ごとに異なることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で明らかにした、シンチレータにおける励起状態ダイナミクスは、特に消光過程の観測という観点では世界で初めてのものである。これは、放射線物理と物性物理の境界領域における新たな知見である。これは、放射線により形成される電離や励起状態の空間分布を反映したと考えられるものである。シンチレータにおける消光過程を明らかにしたことは、この消光過程の回避を通じた材料設計手段を可能とする。本研究の成果に基づいた材料設計により、より高いシンチレーション収率の材料が実現されれば、核医学装置への搭載や資源探査への利用などにより、人類の厚生や経済活動へと貢献することが可能である。

研究成果の概要(英文)：We have analyzed excited state dynamics in scintillators upon irradiation of ionizing radiation using pulse radiolysis method. In the scintillators having dopants as luminescent centers, we focused on the energy transfer process from the host to the luminescent centers. On the contrary, for scintillators exhibiting efficient scintillation even without dopants, we analyzed the initial dynamics of excited states. As a representative result, we have observed fast decay of excited states within nanosecond, which is attributed to nonradiative relaxation of excited states. The fast nonradiative relaxation was observed in common in many scintillators and its contribution was different in different host compounds.

研究分野：放射線化学

キーワード：シンチレータ 放射線 パルスラジオリシス 時間分解測定

1. 研究開始当初の背景

放射線の入射後、即時(典型的には数十マイクロ秒以内)に蛍光を生じる材料をシンチレータと呼ぶ。適切な光検出器と組み合わせることにより、リアルタイムの放射線検出器であるシンチレーション検出器を構成する。これを図1に模式的に示す。シンチレータにおける最重要の性能指標は発光量である。これはしばしば、付与エネルギー1 MeVあたりのシンチレーション光子数として記載される。この値が大きければ、検出信号が大きくなるためにノイズとの弁別が容易となり、なおかつ、高エネルギー光子のスペクトルを計測する際には、そのエネルギー分解能がよくなる。より発光量が大きく、なおかつ、用途ごとに重要となる他の指標(γ線に対する高い線源弱係数、短い発光寿命、化学的安定性など)に優れた材料の実現に向けて、世界中で研究開発が活発に行われている。なお、現状の光検出素子の性能を鑑みると、**シンチレーション検出器の性能はほぼ全て、シンチレータの性能により決定されている**といえる。

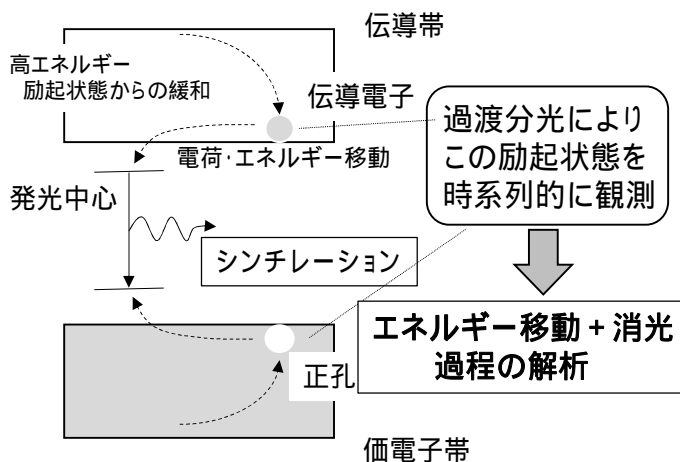


図1 シンチレーション過程の模式図

シンチレーション検出器の用途は多岐に渡る。サーベイメータなどの従来の用途に加え、最近では、医療分野における需要が非常に伸びている。例えば、陽電子放射断層撮影(PET)装置では、最近、消滅ガンマ線の飛行時間を分解する手法による高解像度化が進んでいる。あるいは、X線CT装置開発の分野においても、従来のように、X線強度を電流として計測するのではなく、一つ一つのX線光子を計測することによる高度化が図られている。これらの装置全体の性能のカギを握るのは、シンチレーション検出器の性能である。**優れたシンチレータの開発は、医療診断分野をはじめとする多くの分野における装置性能の飛躍的向上につながる。**

このような需要に応えるべく、世界中で、優れた特性を有するシンチレータ開発が進められている。しかしながら**現状では、学理に基づいた研究開発は行われておらず、経験と勘に頼った材料開発が主流**である。そのような状況に対し、本研究では、分光に基づく材料設計指針を得ることを目的とした。

2. 研究の目的

シンチレータの多くでは、ホストとなる絶縁体物質中に、微量の不純物イオン・分子が発光中心として添加されている。このような系でのシンチレーション過程を図1に示す。入射した放射線のエネルギーのほとんどは、当初、ホストとなる絶縁体物質に付与される。ホストでは励起状態(あるいは電子正孔対)が生成する。その後、**ホストから発光中心(発光サイト)に、エネルギーや電荷が移動することにより、シンチレーションが生じる。**この過程が**放射線センサーとしての特性を決定**するにも拘らず、その知見は非常に乏しい。そのため、新規材料開発では、経験知や勘に基づいた試行錯誤が材料設計の現状である。

特に、これまでは、消光過程を論じる研究がほとんど無かった。多くのシンチレータにおいて、発光サイトでの蛍光量子収率は100%に近いにも拘らず、これらの材料でのエネルギー収率は、10%を下回るものがほとんどである。即ち、**エネルギーや電荷移動過程と、消光過程とが競合している。**本研究では、**パルスラジオリシスという、パルス電子線を用いた過渡吸収分光**を用いてホストでの励起状態を捉えることにより、これらの過程を直接的に観測し、この基礎過程を論じる。特に、**圧倒的な寄与を持つ消光の基礎過程を解析し、これを回避する指針を得ることは、当該分野における材料性能の飛躍的向上に不可欠**である。

3. 研究の方法

試料の過渡吸収測定(パルスラジオリシス)は大阪大学産業科学研究所と東京大学原子力専攻において実施した。大阪大学ではナノ秒の時間分解能の測定を行い、東京大学ではピコ秒の時間分解能の測定を行った。ナノ秒時間分解能の測定では、10ナノ秒の電子線パルスを試料に照射し、これと同期させた分析光の強度変化から過渡吸収スペクトルやキネティクスを観察した。こ

の測定システムではキセノンフラッシュランプの白色光を分析光として用いた。フラッシュランプの閃光は瞬間的なので光強度は通常の定常光源よりはるかに高く、放射線で誘起される微弱な吸収信号を取得するのに適している。この閃光は1ミリ秒程度で、測定を行うナノ秒からマイクロ秒のスケールにおいては一定強度の定常光とみなせる。試料を透過した分析光から特定の波長をモノクロメータで切り出し、PINフォトダイオードで電圧に変換し、その時間変化をオシロスコープで観測した。照射の有無による光強度の違いから、特定の波長における過渡吸収の時間変化を得ることができる。異なる波長で同様の測定を繰り返すことにより、任意の時間での過渡吸収スペクトルの情報も得られる。

ピコ秒時間分解能の測定では、7ピコ秒の電子線パルスを試料に照射した。このパルス幅の短い電子線は、フェムト秒レーザーを光陰極に入射することで発生させて、このレーザー光を分岐し、サファイアなどの結晶で散乱させて白色光にしたものを分析光として用いた。この分析光は多波長検出器により同時に検出した。照射の有無による光強度スペクトルの違いから、過渡吸収スペクトルを得ることができる。分析光や検出系のタイミングをピコ秒の時間スケールで遅延発生器により制御することはできないため、分析光の光路上に遅延ステージを設置して光路長を変え、電子線パルスに対する分析光パルスのタイミングを変えた。これにより、過渡吸収スペクトルの時間変化も観測することができる。

4. 研究成果

対象としたシンチレータの一つに、Eu添加SrI₂結晶がある。この系では、非常に高いシンチレーション収率が報告されており、なおかつEu²⁺イオンの5d-4f遷移による発光の観測される系である。この系を対象とした研究成果について紹介する。

図2および図3に、無添加およびEu2%添加SrI₂の、ピコ秒領域での時間分解過渡吸収スペクトルを示す。無添加試料では非常にフラットなスペクトルが観測された。一方で、Eu添加試料では、無添加試料と同様のフラットなスペクトルに加え、480nm付近に新たな吸収帯が観測された。これらのうち、フラットなバンドについては、長波長側でやや速い減衰が観測され、全体的な減衰そのものはEu添加試料でより速くなった。図4および図5には、無添加およびEu2%添加SrI₂の、ピコ秒領域での過渡吸収時間プロファイルを示す。無添加試料およびEu添加試料の双方で、200ps程度の高速な減衰成分と、ナノ秒以上での成分とが確認された。また、高速な減衰成分については、長波長側でより顕著であった。

ピコ秒の結果のうち、無添加試料で観測されたフラットなバンドと、Eu添加試料で観測されたうち、幅広い波長領域に渡るバンドについては、SrI₂中で形成した自己束縛状態による励起状態吸収であると帰属した。なお、200ps程度で生じる高速成分が、長波長側でより顕著であることについては、自己束縛状態の緩和の進行に伴う、吸収帯の短波長シフトであると帰属できる。さらには、Eu添加試料でのより速い減衰、特に、長寿命成分の減衰が全体的に速いという結果については、自己束縛状態からEu²⁺へのエネルギー移動によるものと推察される。

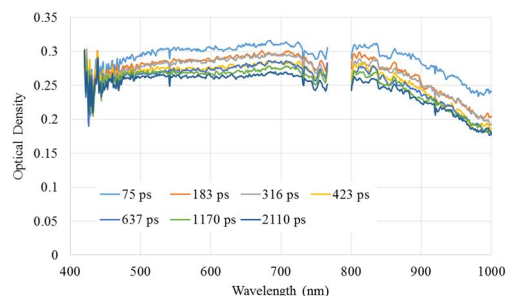


図2 無添加 SrI₂ のピコ秒領域での時間分解過渡吸収スペクトル

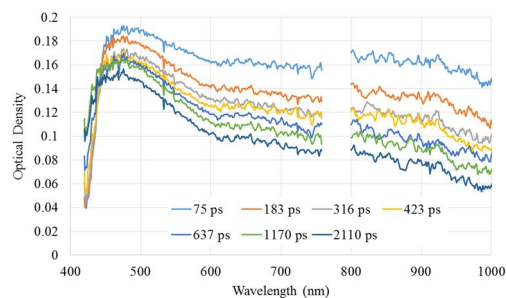


図3 Eu 2% 添加 SrI₂ のピコ秒領域での時間分解過渡吸収スペクトル

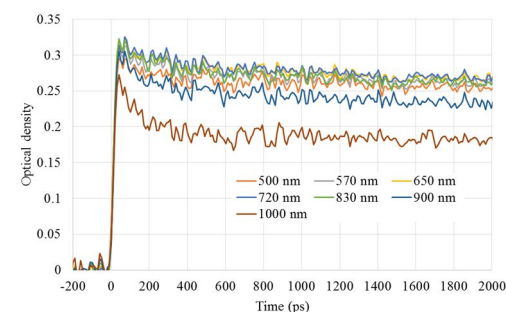


図4 無添加 SrI₂ のピコ秒領域での過渡吸収時間プロファイル

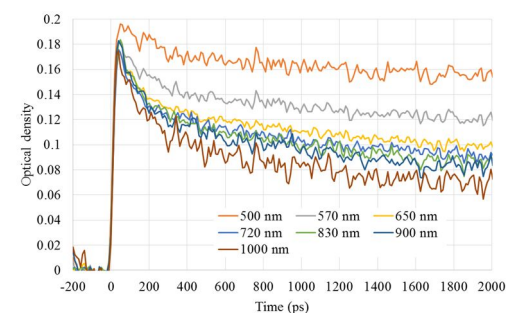


図5 Eu 2% 添加 SrI₂ のピコ秒領域での過渡吸収時間プロファイル

上記のような結果の一方で、発光中心の添加がなくとも高効率のシンチレーションを呈するシンチレータは、自己賦活型であるといわれる。その発光機構としては、自己束縛励起子によるものとされることが多い。一方で、これらのシンチレータの発光量を考慮すると、電子正孔対のうち全てがシンチレーションへと帰結しているわけではないことが明確である。そこで、本研究では、自己束縛励起子形成からシンチレーションに至る緩和過程のうち、どの段階でどの程度の消光が生じているのかを、過渡吸収分光法を用いて明らかにした。

自己賦活型シンチレータのうち、本研究では、 CdWO_4 (CWO) および $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) について測定を行った。BGO についての過渡吸収時間プロファイルを図 6 に示す。幅広い波長領域で同様の減衰挙動が観測された。ナノ秒領域での減衰が、シンチレーション強度の時間プロファイルにおける減衰と同一の挙動であったため、この吸収は、シンチレーションの起源として提示されている自己束縛励起子に対応するものである。ピコ秒領域においては、300 ps 程度で 30% 程度の吸光度の低下が観測された。これは励起状態の数(濃度)の減少に対応するものである。これに対応する高速なシンチレーション成分は観測されていないため、この減衰成分は消光に帰属される。なお、CWO についても同様の結果が得られた。このことは、ナノ秒以内での高速な消光がシンチレーション収率の制限要因であることが明らかとなった。

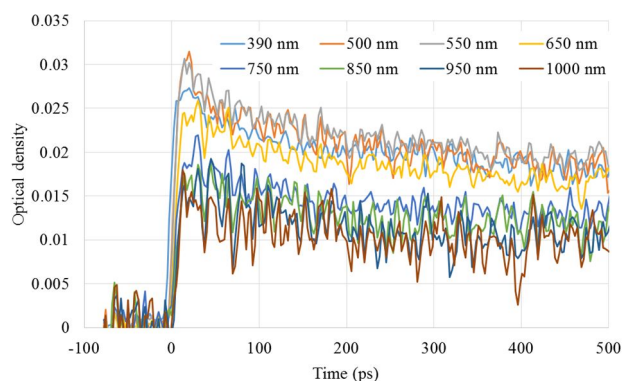


図 6 BGO の過渡吸収時間プロファイル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Koshimizu Masanori, Muroya Yusa, Yamashita Shinichi, Nogami Mitsuhiro, Hitomi Keitaro, Fujimoto Yutaka, Asai Keisuke	4. 巻 32
2. 論文標題 Transient Absorption Spectroscopy of TlBr Crystals Using Pulsed Electron Beams	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 1445 ~ 1445
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18494/SAM.2020.2754	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, H. Yamamoto, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Asai
2. 発表標題 Fast quenching in self-activated scintillators observed by transient absorption spectroscopy
3. 学会等名 8th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, M. Nogami, K. Hitomi, Y. Fujimoto, K. Asai
2. 発表標題 Transient Absorption Spectroscopy of TlBr Crystals Using Pulsed Electron Beams
3. 学会等名 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (IEEE NSS-MIC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 越水正典, 室屋裕佐, 山下真一, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 液体シンチレータの過渡吸収分光
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 越水正典, 室屋裕佐, 山下真一, 柳田健之, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 過渡吸収分光によるシンチレーションダイナミクスの解析
3. 学会等名 高エネルギー加速器研究機構・放射線科学センター第35回 研究会「放射線検出器とその応用」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河村一朗, 越水正典, 山下真一, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 メチルビオローゲン添加ポリビニルアルコールホウ酸におけるX線誘起ラジオクロミズム
3. 学会等名 第63回 放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 越水正典, 室屋裕佐, 山下真一, 野上光博, 人見啓太郎, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 パルスラジオリシスによるTIBrの過渡吸収分光
3. 学会等名 第63回 放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 越水正典, 室屋裕佐, 山下真一, 藤本裕, 浅井圭介
2. 発表標題 パルスラジオリシスによる液体シンチレータの励起状態の研究
3. 学会等名 第63回 放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, H. Yamamoto, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Asai
2 . 発表標題 Initial Relaxation Processes of Excited States in Self-Activated Scintillators Using Transient Absorption Spectroscopy
3 . 学会等名 20th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC 19) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, H. Yamamoto, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Asai
2 . 発表標題 Analysis of Excited State Dynamics in Self-activated Scintillators Using Pulse Radiolysis
3 . 学会等名 20th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-20) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, H. Yamamoto, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Asai
2 . 発表標題 Analysis of the Energy Transfer Processes in Orthosilicate Scintillators Using Transient Absorption Spectroscopy
3 . 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development combined with 4th International Conference on Innovations in Biomaterials, Biomanufacturing, and Biotechnologies (国際学会)
4 . 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	越水 正典 (Koshimizu Masanori) (40374962)	静岡大学・電子工学研究所・教授 (13801)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	室屋 裕佐 (Muroya Yusa) (40334320)	大阪大学・産業科学研究所・准教授 (14401)	
研究分担者	山下 真一 (Yamashita Shinichi) (20511489)	東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関