

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 16 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560038

研究課題名(和文)高原子番号多価イオンを用いる高効率水の窓X線帯域放射光源の開発

研究課題名(英文)Development of efficient water window x-ray band-emission source by high-Z highly ionized ions

研究代表者

東口 武史(Higashiguchi, Takeshi)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80336289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：高原子番号多価イオンを用いる高効率水の窓X線帯域放射光源の開発を行った。これらの光源は、リソグラフィやバイオイメーシングへの適用を考えているものである。本研究では高い原子番号の元素(重元素)多価イオンから放射される unresolved transition array (UTA) スペクトル構造を最適化し、高出力水の窓軟X線光源を実現するための指針を得ることとした。

研究成果の概要(英文)：We study the efficient EUV & soft x-ray sources for lithography and bio-imaging applications based on laser-produced high-Z ions. In order to produce the high-power emission, the mid-IR laser pulse for high-Z plasmas is one of key technology. Recent progress has been showed the laser development and discuss the experimental data to achieve the lab-scale table-top, efficiency, high-brightness high-Z plasma EUV-soft x-ray sources for in vivo bio-imaging applications.

研究分野：レーザー応用

キーワード：水の窓軟X線光源 重元素 多価イオン レーザー生成プラズマ 軟X線 EUV

1. 研究開始当初の背景

水の窓領域の X 線を用いた生体細胞撮影やタンパク質等の物性構造解析に関する研究が行われている。X 線は体を透過しても骨やがん細胞などは透過しないため、がん細胞の発見などの診断に用いられている。これは、生体の構成要素によって X 線の透過率が違う特性を生かしているからである。X 線顕微鏡は、生体分子を生かしたまま、細胞の反応機構や病気の発生機構やタンパク質の構造異常などを解明することができるため、生命科学の分野から大きな期待が寄せられている。X 線顕微鏡実現されると、脱水することなく、生かしたまま高分解能での観測が可能になる。一方で、水の窓 X 線の明るい小型光源は未だに実現されていないのが現状である。

これまで、水の窓領域の生体観察で強力なツールになっているのはシンクロトロン放射光や超短パルスレーザーの非線形波長変換による高次高調波、レーザー生成窒素プラズマ輝線放射などであるが、1 パルスあたりのエネルギーが小さいため、多重ショットを駆使して試料撮影を行っているのが現状であり、撮影には最短でも 1 分程度を要している。これらの光源装置はいずれも装置規模が大型であり、一方ではレーザー装置の技術が高度なため、広い意味で利用率が低く、大学や研究所での研究室レベルでの X 線光源を所有することは困難な状況にある。卓上型の簡便かつ高輝度の水の窓領域 X 線光源が生命科学や物性研究において要求されているにも関わらず、適切な高効率、高出力かつ簡便な卓上型 X 線光源がないために、大型装置を使わざるを得ず、研究時間と手法が極めて限定されている。

そこで、本研究では高い原子番号の元素(重元素)多価イオンから放射される unresolved transition array (UTA) スペクトル構造を最適化し、高出力水の窓軟 X 線光源を実現するための指針を得ることにした。

2. 研究の目的

高い原子番号の元素の候補として、ビスマスに加えて、ジルコニウムを用いるレーザープラズマ光源方式により、シングルショット撮影に必要な水の窓 X 線放射出力を実現することを目的としている。具体的には、以下のような研究課題を設ける。

(I) 高原子番号 (Zr, W, Pb, Bi) を用いる水の窓 X 線エネルギーを観測し、変換効率を評価する。

(II) 分光計測および放射流体スペクトル解析を行い、光源出力の最適化を図る。

(III) 多層膜鏡を用いる光学系を設計する。

本研究ではミトコンドリア病への変異観察への適用を目指し、これまで実現されていない広帯域高出力水の窓 X 線光源を実現し、光源の放射特性およびフラッシュ撮影への指針を明らかにすることにした。

3. 研究の方法

レーザー生成プラズマ、放電生成希薄プラズマ、電子ビームイオントラップなどの種々の重元素多価イオンプラズマからの放射スペクトルに関する UTA スペクトルのピーク波長の原子番号依存性を系統的に観測し、理論計算と比較することにより、疑似モーズリーの法則のパラメータを明らかにした。その結果、水の窓や炭素の窓の軟 X 線顕微鏡や吸収分光に至る応用に適切な元素の予測ができるようにした。

光源研究を系統的に理解するため、水の窓軟 X 線光源にふさわしい元素のスペクトル構造を異なる光学的厚みの実験により理解することにした。そのため、まずは水の窓軟 X 線の波長域ではないが、波長が $6x$ nm 近傍の Gd 多価イオンプラズマ光源について調べることにした。レーザー生成 Gd 多価イオンプラズマの UTA スペクトルと電子ビームイオントラップ装置による価数分離スペクトルを比較することにより UTA スペクトル構造を理解でき、最適価数を決めることができることを示した。これにより必要なプラズマの温度を決めることができるようになる。また、レーザー波長を変える、つまり光学的厚みを変えることによって、UTA スペクトル構造が大きく変化することも示すことにした。

次に、波長が 2.3-4.4 nm 領域の水の窓軟 X 線光源と軟 X 線顕微鏡についてである。その中で、光源に有望な元素 (Zr, W, Pb, Bi) の多価イオンプラズマスペクトルについて調べた。

4. 研究成果

4.1 UTA スペクトルの原子番号依存性：疑似モーズリーの法則

原子番号が大きい元素の発光スペクトルは多価イオンの状態数が多い準位間の遷移により疑似連続スペクトル (UTA) になる性質があり、高出力光源を実現できる可能性が高い。比較的大きな原子番号の元素のイオンは、内殻励起の電子配置と配置間相互作用の影響が大きくなることがある。我々は、重元素プラズマと適切なレーザー波長を組み合わせることによって、この波長域の多重共鳴線スペクトル構造を改善し、エネルギー変換効率を大きく改善することを進めてきた。UTA スペクトルのピーク波長の原子番号に関する相似則とエネルギー変換効率の相似則から、水の窓軟 X 線顕微鏡において、レーザー生成重元素多価イオンプラズマによるシングルショット光源の実現性について、可能性が出てきている。そこで、異なる波長域における高出力光源で適切な元素を選ぶために、UTA スペクトルのピーク波長の原子番号依存性を明らかにすることにした。

改めてまとめてみると、Sn や Xe の UTA スペクトルのピーク波長はそれぞれ 13.5 nm と 11 nm 近傍である。希土類元素の Gd や Tb では 6.5–6.7 nm の光を放射する。いずれも $n = 4 - n = 4$ ($\Delta n = 0$, n は主量子数) の $4d-4f$ 遷移と $4p-4d$ 遷移による UTA スペクトルである。UTA スペクトルのピーク波長は原子番号に依存することから、この相似則から水の窓軟 X 線領域の放射も可能性があることになる。この波長域は、生きたままの生物細胞を直接観察できるものとして、研究が盛んに行われてきた領域である。入射 (注入) エネルギーから放射エネルギーへの変換効率が高い UTA スペクトル光源を半導体リソグラフィに应用到留まらず、生物顕微鏡に適用できる可能性があるものと考えている。これらのことを考慮すると、UTA スペクトルの放射波長を更に短波長化させることはできないのであろうか、短波長化に必要なプラズマ条件はどのようなものであろうか、短波長化による別の応用はあるのであろうか、などの疑問が出てくる。波長 13.5 nm から 2 nm 領域における UTA 放射や重元素多価イオンプラズマの特性と相似則を明らかにすることにより、更なる短波長での半導体リソグラフィ分野や水の窓軟 X 線生物顕微鏡用光源への期待が高まることになる。

実験を行う前に、重元素による UTA スペクトルのピーク波長について理論的・数値的に検討した。計算は、Cowan コードと呼ばれる原子コードの一つによって計算し、Ru 様イオン、Rh 様イオン、Pd 様イオンおよび Ag 様イオンの $n = 4 - n = 4$ ($\Delta n = 0$) 遷移を評価した。大まかに見ると、原子番号の増加と共に UTA スペクトルのピーク波長は短波長化する。このことを踏まえると、炭素の窓 (4.4–5 nm) 軟 X 線光源には Pt や Au、水の窓軟 X 線光源の 4 nm 領域では Pb や Bi が適している。また、波長が 3 nm の水の窓軟 X 線光源には U が適している。実験室規模で水の窓軟 X 線光源を UTA スペクトルで実現しようとする、非放射性元素で短波長化させることができる Bi はこの波長域に適した元素である。

このことを調べるために、パルス幅の異なるレーザー生成プラズマおよび放電生成プラズマによりスペクトルを観測した。このことにより、光学的厚みの異なる条件でのスペクトルを取得することができるスペクトルを見比べてみると、 $n = 4 - n = 4$ ($\Delta n = 0$) 遷移の UTA スペクトルのピーク波長は同じような振る舞いを示した。

EUV 領域から軟 X 線領域の UTA スペクトルのピーク波長と原子番号の関係を示すのに参考になるのがモーズリーの法則である。特性 X 線の波長の逆数の平方根が特性 X 線を放出する元素の原子番号の一次関数になる関係式になり、特性 X 線の $K\alpha$ 線の波長は軽元素ほど長くなる。 $K\alpha$ 線以外の系列でも、特性 X 線の波長と原子番号の間には同じような関係をもっている。 $n = 4 - n = 4$ ($\Delta n = 0$) 遷

移の UTA スペクトルのピーク波長の関係を図 1 に示す。ここでは、縦軸を UTA スペクトルのピーク波長、横軸を原子番号にして、レーザー生成プラズマと LHD による放電生成プラズマについてプロットしてある。レーザー生成プラズマ光源が多価イオンの生成から消失までの時間積分スペクトルであるのに対し、LHD プラズマは準平衡状態のスペクトルであることから、UTA スペクトルに寄与するイオン価数の分布も異なっており、ピーク波長は若干異なっている。多価イオンの生成条件によって UTA スペクトルのピーク波長は若干異なるものの、ほぼ同じ波長になる。

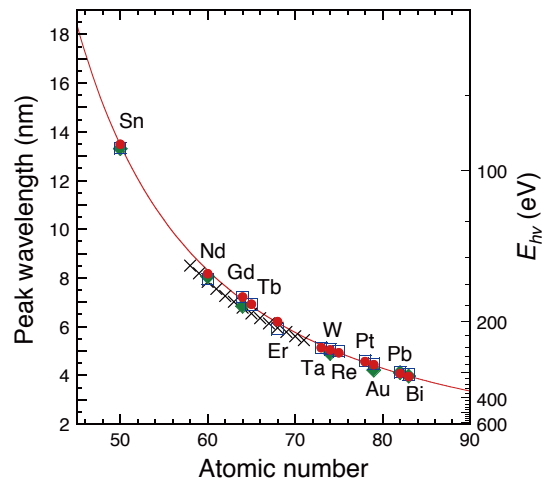


図 1 : UTA スペクトルのピーク波長の原子番号依存性。赤丸は 150 ps のパルス幅のレーザー生成多価イオンプラズマ、青の四角は 10 ns のパルス幅のレーザー生成多価イオンプラズマ、緑の菱形は LHD プラズマ、×は原子コードの GRASP により計算されたピーク波長、赤線は疑似モーズリーの近似曲線。

多価イオンの価数によって UTA スペクトルのピーク波長はずれるが、代表的な UTA スペクトルを対象としてもきれいな曲線に乗る。更に検討するために、原子コード GRASP (general purpose relativistic atomic structure program) を用いた UTA スペクトル計算によるピーク波長もプロットした。いずれも若干のずれが出ているものの、ほぼ一つの曲線に乗った。そこで、パルス幅が $\tau_L = 150$ ps のレーザー生成多価イオンの結果について近似曲線を評価すると、

$$\lambda_{\text{UTA}} = a (Z - s)^b / R_0$$

と書くことができ、疑似モーズリーの法則 (Quasi-Moseley's law) が成り立つことがわかる。近似曲線の係数はそれぞれ $a = 21.86 \pm 12.09$, $b = 1.52 \pm 0.12$, $s = 23.23 \pm 2.87$ となる。ここで、 R_0 はリュードベリ定数である。 s は有効核遮蔽定数であり、 $4d$ 電子に関するスレーターの規則によると $s = 36-39.2$ の範囲をとるため、 s は実験値とずれているが、前述

のように UTA スペクトルのピーク波長は、主となる多価イオンの価数によっても少し変化する。この疑似モーズリーの法則の式により、どの元素がどの波長の UTA スペクトル光源に適しているかをおおまかに判断することができるようになる。

4.2 重元素による水の窓軟 X 線光源

疑似モーズリーの法則に基づいて、水の窓軟 X 線光源の可能性について触れる。この波長域で重元素多価イオンによる UTA スペクトルをそのまま軟 X 線顕微鏡に適用して、所望の分解能を持たせることができるかどうかについては実験的検証を進めている段階である。

水の窓軟 X 線光源には、図 1 に示したように、Pb や Bi が有力な候補である。このことよって、13.5 nm や 6.x nm の EUV 光源の知見を水の窓から炭素の窓軟 X 線光源に拡張できそうである。水の窓軟 X 線光源をこれまでと同じような実験結果を踏まえると、更なる高強度の炭酸ガスレーザーが必要になる。軟 X 線顕微鏡との接続試験も行っていくために Nd:YAG レーザー生成 Bi プラズマの UTA スペクトルについて調べることにした。

図 2(a) はビスマスプラズマの放射スペクトルのレーザー強度依存性である。4 nm ($n = 4 - n = 4$ ($\Delta n = 0$) 遷移) の放射はレーザー強度の増加と共に発光強度は増加するものの、波長および帯域幅は変化しない。一方、2-2.5 nm ($n = 4 - n = 5$ ($\Delta n = 1$) 遷移) の放射はレーザー強度の増加と共に短波長側に偏移し、発光強度も増加した。図 2(b) は $n = 4 - n = 4$ 遷移および $n = 4 - n = 5$ 遷移のスペクトルのピーク波長の光子エネルギーのレーザー強度依存性である。このように、4 nm ($n = 4 - n = 4$ ($\Delta n = 0$) 遷移) の放射は波長がずれないまま、高変換効率であることが特徴であり、高出力光源と光学系を設計、製作しやすいことを意味している。

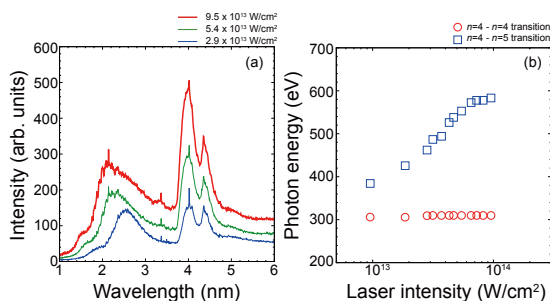


図 2: レーザー生成 Bi プラズマからの (a) UTA スペクトルと (b) ピーク波長のレーザー強度依存性。

4.3 まとめ

レーザー生成重元素多価イオンプラズマ

による UTA スペクトル光源の有効性を示した。TA スペクトル放射はある特定の波長域における共鳴線の集合体であるが故に高出力になる。このことと、疑似モーズリーの法則から、水の窓軟 X 線光源への適用の可能性を明らかにすることができた。

今後、変換効率を更に向上させて行くためには、プラズマの加熱効率を向上させつつ、光学的に薄いプラズマをいかにして生成するかが重要である。そのため、炭酸ガスレーザー生成重元素多価イオンプラズマについても放電装置を併用するなどして、光学的に薄い状態を積極的に生成し、実験データベースを構築していくことも必要である。さらに、原子モデルの構築やコンピューターシミュレーションによる輻射流体数値解析も進めていく必要がある。その後の研究により、Pb や Bi に限らず、原子番号が $Z = 30 - 40$ 付近の元素についても、光源としての可能性はありそうである。しかしながら、NIST のデータベースをみても、未だにデータベースは不足している。

今後は、光源から放射された軟 X 線をトロイダル鏡や多層膜の捕集鏡で集めて、生物サンプルに照射するものとする、反射率と帯域幅が問題になるものと予想されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Colm O’Gorman, Takamitsu Otsuka, Noboru Yugami, Weihua Jiang, Akira Endo, Bowen Li, Thomas Cummins, Pdraig Dunne, Emma Sokell, Gerry O’Sullivan, and Takeshi Higashiguchi, "The effect of viewing angle on the spectral behavior of a Gd plasma source near 6.7 nm," Applied Physics Letters, Vol. 100, pp. 141108-1-141108-4 (2012).
- ② Bowen Li, Takamitsu Otsuka, Takeshi Higashiguchi, Noboru Yugami, Weihua Jiang, Akira Endo, Pdraig Dunne, and Gerry O’Sullivan, "Investigation of Gd and Tb plasmas for beyond extreme ultraviolet lithography based on multilayer mirror performance," Applied Physics Letters, Vol. 101, pp. 013112-1-013112-4 (2012).
- ③ Colm S Harte, Takeshi Higashiguchi, Takamitsu Otsuka, Rebekah D’Arcy, Deirdre Kilbane, and Gerry O’Sullivan, "Analysis of tungsten laser produced plasmas in the extreme ultraviolet (EUV) spectral region," Journal of Physics B, Vol. 45, pp. 205002-1-205002-6 (2012).
- ④ Bowen Li, Takeshi Higashiguchi, Takamitsu Otsuka, Weihua Jiang, Akira Endo, Pdraig Dunne, and Gerry O’Sullivan,

- " XUV spectra of laser-produced zirconium plasma," Journal of Physics B, Vol. 45, pp. 245004-1-245004-6 (2012).
- ⑤ Bowen Li, Takeshi Higashiguchi, Takamitsu Otsuka, Weihua Jiang, Akira Endo, Pdraig Dunne, and Gerry O'Sullivan, "'Water window" sources: selection based on the interplay of spectral properties and multilayer reflection bandwidth," Applied Physics Letters, Vol. 102, pp. 041117-1-041117-4 (2013).
- ⑥ Takeshi Higashiguchi, Bowen Li, Yuhei Suzuki, Masato Kawasaki, Hayato Ohashi, Shuichi Torii, Daisuke Nakamura, Akihiko Takahashi, Tatsuo Okada, Weihua Jiang, Taisuke Miura, Akira Endo, Pdraig Dunne, Gerry O'Sullivan, and Tetsuya Makimura, "Characteristics of extreme ultraviolet emission from mid-infrared laser-produced rare-earth Gd plasmas," Optics Express, Vol. 21, pp. 31837-31845 (2013).
- ⑦ Hayato Ohashi, Takeshi Higashiguchi, Bowen Li, Yuhei Suzuki, Masato Kawasaki, Tatsuhiko Kanehara, Yuya Aida, Shuichi Torii, Tetsuya Makimura, Weihua Jiang, Pdraig Dunne, Gerry O'Sullivan, and Nobuyuki Nakamura, "Tuning extreme ultraviolet emission for optimum coupling with multilayer mirrors for future lithography through control of ionic charge states," Optics Express, Vol. 21, pp. 31837-31845 (2013).
- ⑧ Hayato Ohashi, Takeshi Higashiguchi, Yuhei Suzuki, Goki Arai, Yukitoshi Otani, Toyohiko Yatagai, Bowen Li, Pdraig Dunne, Gerry O'Sullivan, Weihua Jiang, Akira Endo, Hiroyuki A. Sakaue, Daiji Kato, Izumi Murakami, Naoki Tamura, Shigeru Sudo, Fumihiko Koike, and Chihiro Suzuki, "Quasi-Moseley's law for strong narrow bandwidth soft x-ray sources containing higher charge-state ions," Applied Physics Letters, Vol. 104, pp. 234107-1-234107-5 (2014).
- ⑨ Thanh-Hung Dinh, Yuhei Suzuki, Ryouichi Hirose, Hiroyuki Hara, Hayato Ohashi, Pdraig Dunne, Gerry O'Sullivan, Atsushi Sunahara, and Takeshi Higashiguchi, "Development of a volume-limited dot target for a high brightness extreme ultraviolet microplasma source," Review of Scientific Instruments, Vol. 85, pp. 116104-1-116104-3 (2014).
- [学会発表] (計 13 件)
- ① Takeshi Higashiguchi, "Fundamental Property of 6.X-nm EUV Emission," 2012 International Workshop on EUV Lithography, P23 (S4-2), Sheraton Maui Resort, Maui, Hawaii USA (2012.6.6) [Invited].
- ② Takamitsu Otsuka, Takeshi Higashiguchi, Noboru Yugami, Weihua Jiang, Akira Endo, Bowen Li, Pdraig Dunne, and Gerry O'Sullivan, "Fundamental Property of 6.X-nm EUV Emission," The 11th International Conference on X-ray Microscopy (XRM2012), TUE-P10, The Hope Hotel (Shanghai, China) (2012.8.7).
- ③ 東口 武史, 「レーザー生成プラズマ極端紫外 (EUV) 光源の放射特性」, 2012 International Wo2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会シンポジウム「高強度 XUV~X 線ビームの発生とその応用」, 11p-F6-5, 愛媛大学城北地区 (愛媛県松山市) (2012.9.11) [Invited].
- ④ 東口 武史, 廣瀬 僚一, 鈴木 悠平, 川崎 将人, 砂原 淳, 遠藤 彰, 「高輝度 EUV 光源用ドットターゲットの開発」, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会, 18p-A13-10, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府田辺市) (2013.9.18).
- ⑤ 東口 武史, 鈴木 悠平, 川崎 将人, 大谷 幸利, 谷田貝 豊彦, Bowen Li, Pdraig Dunne, Gerry O'sullivan, 「水の窓・炭素の窓領域のレーザー生成プラズマ軟 X 線光源の放射特性」, 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会, 18p-A13-11, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府田辺市) (2013.9.18).
- ⑥ 東口 武史, 「重元素プラズマによる短波長光源」, レーザー学会, 第 450 回研究会「レーザー・ビーム・パルスパワー技術による Beyond EUV 光源」, RTM-13-50, 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都新宿区) (2013.10.22).
- ⑦ Takeshi Higashiguchi *et al.*, "Efficient Light Sources at BEUV & Water Window Soft X-ray Wavelengths," 2013 International Workshop on EUV and Soft X-Ray Sources, S41 (Invited), University College Dublin, Dublin, Ireland (2013.11.5).
- ⑧ 東口 武史, 鈴木 悠平, 川崎 将人, 大橋 隼人, 中村 大輔, 高橋 昭彦, 岡田 龍雄, 鳥井 周一, 牧村 哲也, 「炭酸ガスレーザー生成希土類プラズマ光源の放射特性」, レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会 第 34 回年次大会, 20pIII-7, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市) (2014.1.20).
- ⑨ 大橋 隼人, 鈴木 悠平, 川崎 将人, 荒居 剛己, 東口 武史, 大谷 幸利, 谷田貝 豊彦, 鈴木 千尋, 村上 泉, 田村 直樹, 須藤 滋, 小池 文博, Gerry O'Sullivan, 「水の窓軟 X 線光源としての重元素希薄プラズマの放射特性」, 第 61 回応用物理学関係連合講演会, 18p-F1-11, 青山学

院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市) (2013.3.18).

- ⑩ 鈴木 悠平, 大橋 隼人, 荒居 剛己, 東口 武史, 「レーザー生成プラズマ UTA 放射光源の原子番号依存性」, 第 61 回応用物理学関係連合講演会, 18p-F1-13, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市) (2013.3.18).
- ⑪ 東口 武史, 「重元素による高効率 EUV・軟 X 線プラズマ光源とその応用」, 「プラズマ科学のフロンティア」研究会, 依頼講演, 核融合科学研究所 (岐阜県土岐市) (2014.8.6).
- ⑫ Gerry O'Sullivan, Pdraig Dunne, Paddy Hayden, Bowen Li, Ragava Lokasani, Elaine Long, Hayato Ohashi, Fergal O'Reilly, John Sheil, Emma Sokell, Chihiro Suzuki, Elgiva White, and Takeshi Higashiguchi, "Sources for Water Window Imaging," 2014 International Workshop on EUV and Soft X-Ray Sources, S64 (Invited Review Talk), University College Dublin, Dublin, Ireland (2014.11.5).
- ⑬ Takeshi Higashiguchi, "Recent progress in Utsunomiya University: Development of compact, 10-Hz short pulse CO₂ laser system for EUV & soft x-ray sources," ISCA Japan-Ireland Workshop on extreme ultraviolet source development for lithography, surface morphology and biological imaging, 9:00, University College Dublin, Dublin, Ireland (2014.11.7).

[図書] (計 1 件)

- ① Takeshi Higashiguchi, B. Li, R D'Arcy, P. Dunne, and Gerry O'Sullivan, "Extreme Ultraviolet Emission from Multi-Charged State Ions in Potassium Plasmas," From the book: Short Wavelength Laboratory Sources: Principles and Practices, Print ISBN: 978-1-84973-456-1, PDF eISBN: 978-1-84973-501-8, DOI: 10.1039/9781849735018-00109 (Royal Society of Chemistry 2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.ee.utsunomiya-u.ac.jp/~photonics/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東口 武史 (HIGASHIGUCHI TAKESHI)

宇都宮大学・工学研究科・准教授

研究者番号 : 80336289