

JAERI-Tech
2004-009



JP0450281



高感度 γ 線検出のための機能性色素の開発

(原子力基礎研究 H12-007)

(委託研究)

2004年3月

時田 澄男*・吉田 勝

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2004

編集兼発行 日本原子力研究所

高感度 γ 線検出のための機能性色素の開発
(原子力基礎研究 H12-007)
(委託研究)

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部
時田 澄男*・吉田 勝

(2004 年 1 月 9 日受理)

日本原子力研究所の公募研究「原子力基礎研究」として、「高感度 γ 線検出のための機能性色素の開発」と題して平成 12 年度から 14 年度にかけて行われた研究についてとりまとめた。

本研究の到達目標は、 γ 線によって発色する画期的な色素材料を開発し、センサシステム系に適用すること、ならびにその探索のための分子設計法における基本ガイドラインを確立することであった。

前者の「材料開発」については、11 系列 41 種にわたる物質サーベイを組織的に行うことが出来た。その結果、ベンゾジキサンテン系色素等の構造改変により高感度の検出系を見出すことが出来た。また、酸発生による発色機構とは異なる全く新しいカラーフォーマー(色素前駆体)も開発することが出来、工業所有権の申請に至った。

後者の「分子設計手法」については、 π 系の計算手法である PPP 法を改良し、研究に役立てただけではなく、著書として公表して広く一般の方々の利用に供することができた。さらに、 σ - π 系の計算手法である ZINDO 法についてもパラメータの見直しを行って高精度分子設計のガイドラインの確立に寄与することが出来た。

本研究では、さらに、機能性色素のドシメトリーへの応用を、センサシステム系の構築により実現した。1 cm 溶液セルでは、0.2 Gy (2 cm セル換算 0.1 Gy) $\sim$ 1 kGy にわたる線形応答性を確認した。

本研究は、日本原子力研究所の平成 12-14 年度「原子力基礎研究推進制度」の支援により実施した研究の成果である。

高崎研究所：〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233

* 埼玉大学

Development of Novel Functional Dyes for the Effective Detection of γ -Ray
(JAERI's Nuclear Research Promotion Program, H12-007)
(Contract Research)

Sumio TOKITA* and Masaru YOSHIDA

Department of Material Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received January 9 , 2004)

The academic field of "Functional Dyes" was proposed in Japan and has been widely applied to novel functional materials for electronic industry, however, its application to radiation chemistry is still scarce.

We have found a certain photochromic dye, *benzo[1,2,3-kl:4,5,6-k'l']dixanthene endoperoxide*, to give dramatic change of color in acid conditions. In this research project, we have developed this finding to realize novel dosimetry systems. The findings of this research are as follows:

1. Computer programs for the molecular design of functional materials using quantum chemical method such as PPP or INDO/S molecular orbital calculations were developed.
2. Novel functional materials for the detection of γ -ray were surveyed. Among these, the following series of compound were found to have practical importance.
 - a. Color formers having phenoxazine moieties.
 - b. Color formers having sulfur containing protective groups.
3. Novel sensor systems for γ radiation using functional materials were developed.

Keywords : γ -ray, Dosimetry, Functional Dye, Color Change, Molecular Design,
Molecular Orbital.

This research was supported by the JAERI's Nuclear Research Promotion Program (JANP) in 2000 ~ 2002.

*Saitama University

目 次

1. はじめに	1
2. 到達目標	1
3. 分子設計における研究結果の要約.....	2
4. 機能性色素の探索ならびに機能・性能評価.....	4
5. 酸発生剤の探索方法および結果.....	11
6. センサシステム化の方法および結果.....	16
7. 研究の特色と成果のまとめ.....	26
参考文献	28
付 録 研究成果の一覧	31

Contents

1. Introduction	1
2. Purpose of This Research	1
3. Molecular Design	2
4. Synthesis and Evaluation of Functional Dyes	4
5. Acid Generators	11
6. Development of γ -ray Sensor System	16
7. Conclusion	26
References	28
Appendix List of Publications	31

1. はじめに

機能性色素の研究は日本で萌芽したエレクトロニクス材料を中心に、種々の工業に利用されている。しかし、放射線化学の分野では本格的な利用には至っていない。研究代表者らは、ベンゾジキサンテン系の無色体を酸発生剤の存在下に γ 線照射すると、これまでにない高感度の着色反応を示すことを実験により確認した。本現象は全く新しい放射線のドシメータおよび「可視化」手段への展開の基礎となる重要な材料技術になり得るものと考えた。一方、原子力業界では ICRP-90 の国内法制化や発電プラントの定検短縮など、今後ますます被ばく低減を目的とした放射線管理、測定、対策が必要とされており、このようなニーズに対して従来の測定手段にとらわれない新しいアプローチが望まれている。

本研究では、上記シーズとニーズを鑑み、将来的に原子力関連施設での適用可能な、視覚や光学的な読み取り手段による γ 線の可視化識別や測定への応用展開を前提とし、放射線照射による高感度の着色反応を示す色素材料の提供を目的とした。

2. 到達目標

研究開始時の到達目標としては、酸発生剤および連鎖反応等を利用した新しい γ 線検出用色素の開発に関連して下記を設定した。

(1) γ 線照射により色パラメータの変化を生じる新しい機能色素材料の提案

既存の線量計と比較した場合、化学線量計等と呼ばれているものはおよそ 100 Gy 以上オーダーの高線量に提供可能なものである。TLD やフィルムバッチなど、比較的高感度な測定手段は、読み出しに加熱やフィルム現像といった付加手段が必要であり、可視化手段として発展可能なものではない。本研究での開発目標は、原子力プラントをはじめとする原子力関連施設での種々の放射線管理／施設管理に適用できる素材としての達成レベルとして、集積線量 0.1 Gy (100 mGy) レベルで、色に関するパラメータ変化を、目視あるいは光学的測定手段により検出可能とすることを目標とする。

(2) 機能性色素設計のための基本ガイドラインの確立

新しい機能性色素の開発の指導原理として、実験と経験則に基づく試行錯誤的アプローチにかわる、量子化学に基づく高精度の分子設計手法の確立を目指す。

特に、励起状態を含む系においては、精度の高い定量的な計算方法が確立されていないのが実情であり、この困難なテーマを克服し、基本的ガイドラインとして理論的基礎を確立することを目的とする。

3. 分子設計における研究結果の要約

主として分子軌道法を援用した設計手法が機能性色素の分子設計にどのように役立つかを、計算プログラムの開発とその利用という観点で研究した。

分子軌道法は、大略図 3.1 のように分類できる¹⁾。これらのうち、*ab initio* 法と呼ばれるもっとも近似をすすめた方法が、基底状態における計算の主流となっている²⁾。しかし、色素の物性など、電子吸収スペクトルの予測が中心課題となる分野では、PPP 法または ZINDO 法 (INDO/S 法) と呼ばれる分子軌道法がもっとも実用的であるとされている³⁾。

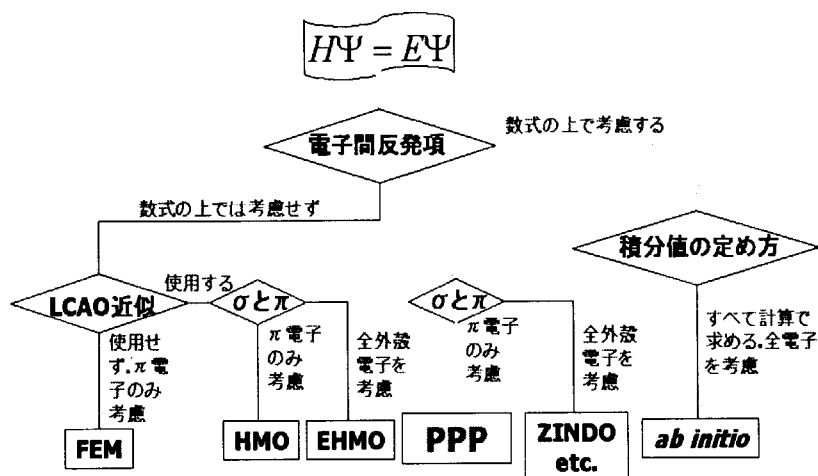


図 3.1 分子軌道法の分類

本研究では、主として PPP 法と ZINDO 法の機能性色素化学への応用について検討した。

3.1 プログラム開発

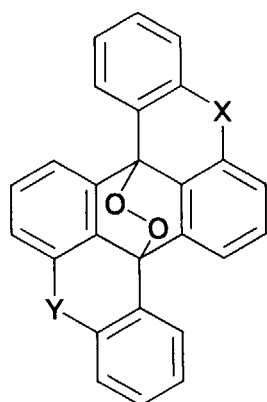
新しい二中心電子反発積分 (New-γ) の考え方⁴⁾ をとり入れた PPP 法プログラムを開発し⁵⁾、公開した⁶⁾。また、New-γ を ZINDO 法にとり入れた新規プログラムも開発した⁷⁾。

3.2 分子設計ガイドラインへの適用

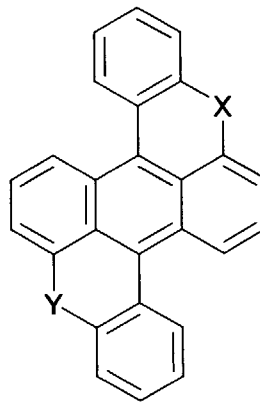
3.2.1 反応性に関する研究

ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド類 (1) の酸触媒脱酸素呈色反応について、主として、AM-1 分子軌道法計算による反応性の予測を行った。すなわち、下記の構造式 (1) において、着色体 (2) を与える反応性の順序は、ヘテロ原子 X,Y の変化が N,N > S,S > O,O の順と予測した⁸⁻¹⁰⁾。実験結果は、この計算の予測を支持するもの

であった¹¹⁻¹³⁾。



(1)

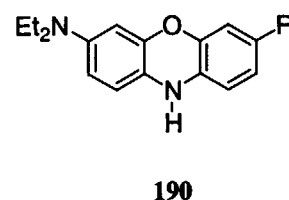


(2)

フェノキサジン (**190**) およびその誘導体について、PPP 分子軌道法によるイオン化ポテンシャル (IP) の計算を行い、これらの酸化のされ易さについて検討した。置換基効果としては、電子供与基が、酸化を促進し、電子求引基は酸化を抑制するという結果が得られた¹⁴⁾。(表 3.1)

表 3.1 フェノキサジン類 **190** の IP (計算値)

No.	-R	IP [eV]
190a	-NEt ₂	10.45
190b	-OH	11.21
190c	-SH	11.27
190d	-OCH ₃	11.36
190e	-Cl	11.60
190f	-CN	11.84



3.2.2 色予測に関する研究

下記の系列の化合物について、色と構造の関係を検討した。ベンゾジキサンテン類¹⁵⁾、縮合多環芳香族¹⁶⁻¹⁸⁾、シアニン類^{19,20)}、*N*-ベンジリデンアニリン類²¹⁾、キノン類^{22,23)}、ジアリールオレフェン類²⁴⁾、ポリエニル陽イオン類²⁵⁾、インジゴ類²⁶⁾、いずれの系列においても、二中心電子反発積分 (γ) のパラメーターとして新しい概念 (New- γ)⁴⁾ を用いると、実測値を正しく予想しうる計算値が得られることが明らかとなった。

4. 機能性色素の探索ならびに機能・性能評価

材料探索として 11 系列 41 種にわたる物質サーベイを行った。各系列について得られた結果の代表例を表 4.1 に示す。

ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド系列では、周辺のヘテロ原子を酸素原子から窒素原子に変更することにより、 γ 線感受性の大幅な向上が見られた。中でも表中の化合物 **1d** は、クロロホルム中、10 Gy の γ 線照射で無色から濃い青色に呈色した。300 Gy 程度までは、色濃度が増大するが、それ以上の大線量照射では退色が見られた。表中の化合物 **1e** は、さらに低線量の 1 Gy でも吸収スペクトルの変化が認められるが、100 Gy 以上では黄色に退色した。(図 4.1)

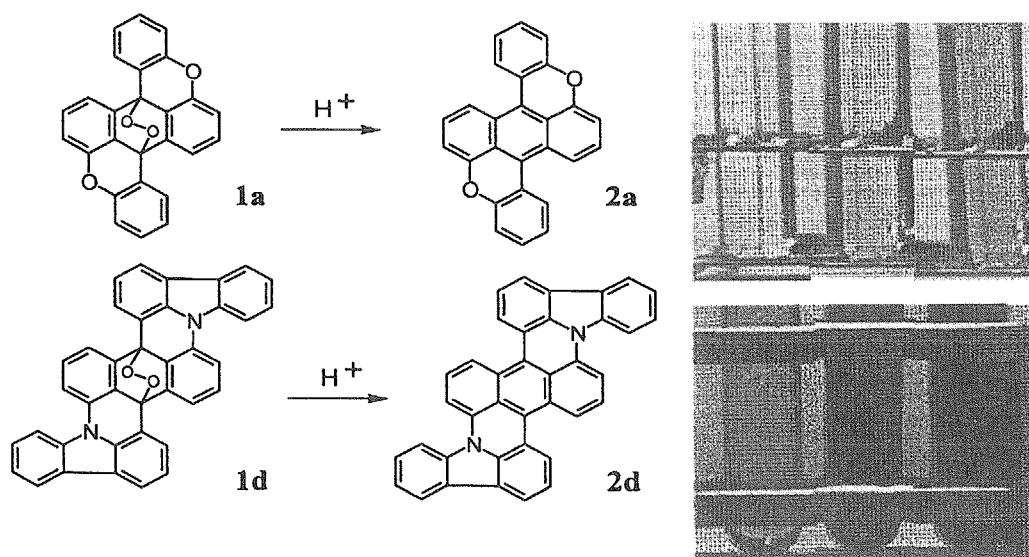
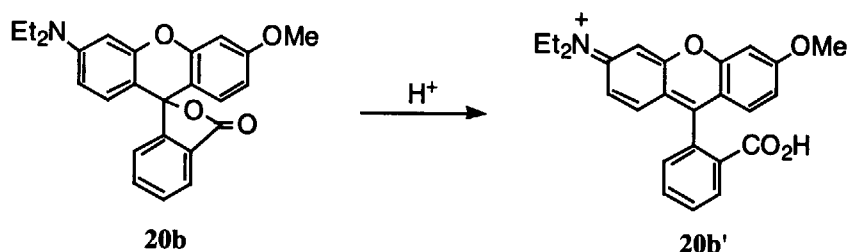


図 4.1 ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド **1a** とその窒素類似体 **1d** の γ 線照射結果（上右図：左から 0, 73, 183 Gy；下右図：左から 0, 10, 100 Gy）

この系列における γ 線感受性の向上は周辺のヘテロ原子へのプロトン化に基づくという計算化学的予測に一致した結果であった。高い感受性を持つ分子では、退色が低線量でも始まってしまう理由は、生成する着色体にもプロトン化が進行して変色するためである。応用展開としては、低線量域では窒素類縁体の高い感度を生かし、高線量域では酸素類縁体の安定発色を生かすという混合系での利用が考えられる。ただし、この反応においてはプロトンが触媒として働くので、呈色の経時変化が伴われるという必然性を含んでいる。すなわち、正確なドシメトリーには適さないという欠点も有している。周辺ヘテロ原子が硫黄である化合物 **1c** は、酸との反応においては、計算化学から予想される反応性を示した

が、 γ 線照射では着色が認められなかった。

フルオラン類は、たとえば、下式に従って、無色体 **20b** がプロトンと反応して着色体 **20b'** に変化する。



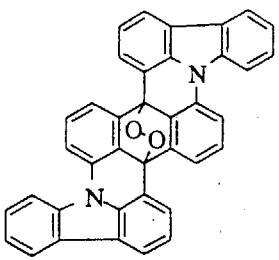
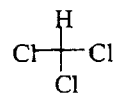
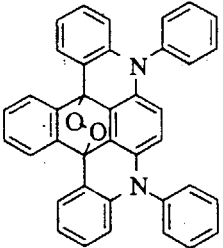
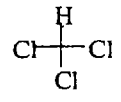
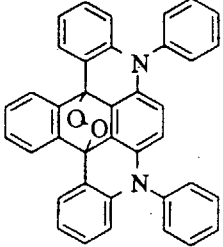
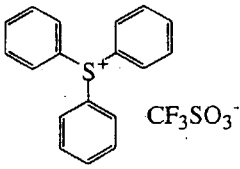
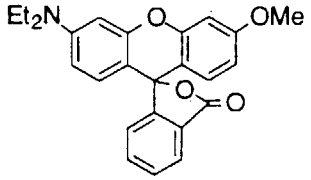
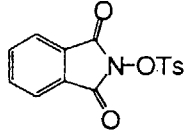
この反応は上述の酸触媒反応とは異なり、ドシメトリーに利用しうる。置換基の電子供与性を高めると着色反応は促進される。ただし、2つのジエチルアミノ基を有する **20a** は酸発生剤を取えて共存させなくても発色する傾向があった。そこでジエチルアミノ基のひとつをメトキシ基に変化させた **20b** を標準試薬として用いて、酸発生剤の効率の点検やセンサシステム系のセンサ部分の構築を行った。溶液系のセンサシステムでは、後述するように、0.2 Gy から 1 kGy までの線形応答性が認められた。

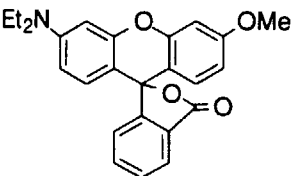
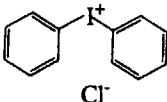
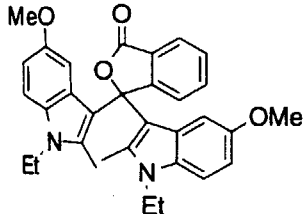
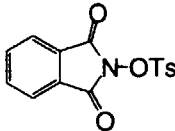
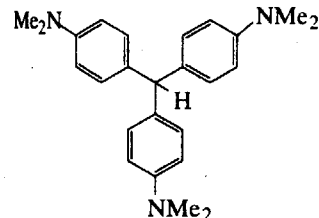
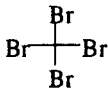
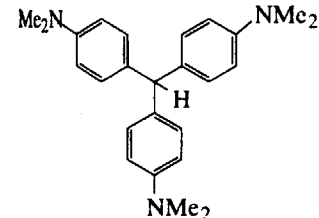
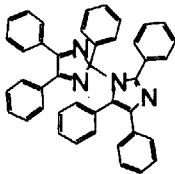
インドリルフタリド類、ロイコクリスタルバイオレット類、トリフェニルカルビノール類における感度に対する置換基効果は、フルオラン類と同様の傾向が見られた。トリフェニルカルビノール類の水酸基をチオール基に変化させると、 γ 線感受性が格段に向上する。これは、硫黄を含む化学結合が高い γ 線感受性を示すというベンゾジキサンテン系での観察結果と一致している。ベンゾジキサンテン類似体では、着色体が分解したのに対し、トリフェニルカルビノールでは、C-S 結合の解裂が着色を著しく促進した。

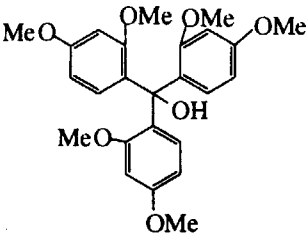
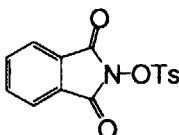
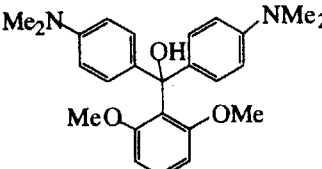
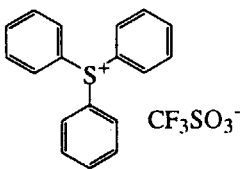
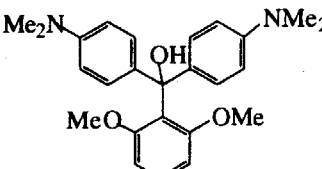
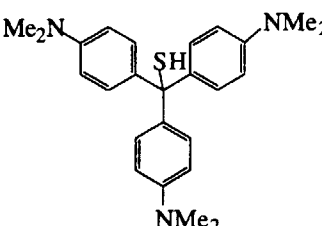
同様のことが、フェノチアジンロイコ系とフェノキサジンロイコ系の比較においても観察された。すなわち、前者の例である化合物 **56** は、 γ 線の照射により分解する傾向が見られたが、後者の例である **188** 等では γ 線照射によりフェノキサジン色素の青色が観察できた。

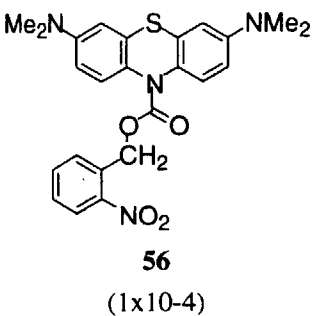
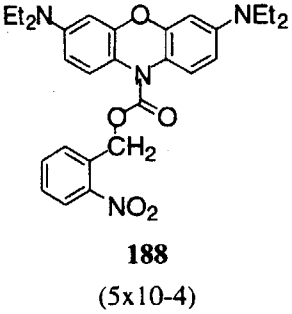
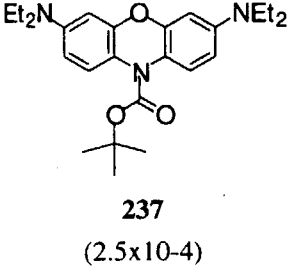
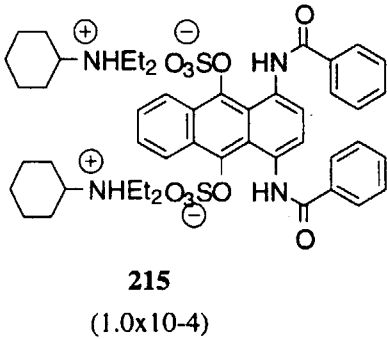
O-S 結合や N-S 結合についても同様に γ 線によって解裂し易いのではないかと想着想で分子設計された化合物が **215** や **232** であり、期待通りの発色を観察することが出来た。このような新規材料の開発の一環として、ラジカル発生剤としてのビスイミダゾールについても検討し、 γ 線検出のために用いることが可能であることを確認した。

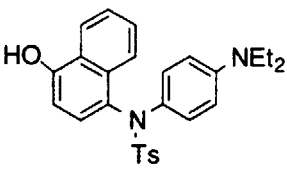
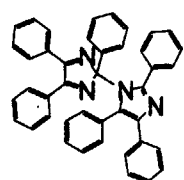
表 4.1 機能性色素の系列と代表例についての評価結果

系列	構造式 化合物番号 (濃度/M)	酸発生剤 (濃度/M)	溶媒 線量域(Gy)	色変化 吸光度変化 (波長)	特徴 (年次報告書 掲載頁)	検討した 化合物数
1. ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド						
			chloroform 0-30	無→緑 0.4 (626 nm)	H12-p.134 10 Gy 以上で 目視で確認可 能。経時変化が みられる。	7 種 1a, 1c, 1d, 1e, 1f, 1h, 1i
	1d (1x10 ⁻⁴ M)	chloroform(106)				
			chloroform 0-5	無→緑 0.22 (637 nm)	H12-p.173 1 Gy 以上で目 視で確認可能	
	1e (1x10 ⁻⁴ M)	chloroform(106)				
			2-methoxy- ethanol 0-900	無→橙 0.55 (446 nm)	H13-p.100 300 Gy で目視 で確認可能。照 射直後は緑色だ が、徐々にジブ ロトン化物の吸 収が増加して溶 液は橙色にな る。	
	1e (1x10 ⁻⁴ M)	149 (1x10 ⁻³ M)				
2. フルオラン						
			2-propanol 0-82	無→橙 0.21 (518 nm)	H12-p.85 フルオラン 20a-fを用いて置 換基効果を検討 し、感度と安定 性より20bを選定 した。	9 種 20a-g, 193, 202
	20b (3.0x10 ⁻⁴)	111a (1.5x10 ⁻²)				

系列	構造式 化合物番号 (濃度/M)	酸発生剤 (濃度/M)	溶媒 線量域(Gy)	色変化 吸光度変化 (波長)	特徴 (年次報告書 掲載頁)	検討した 化合物数
2. フルオラン (続き)						
	 20b (3.0x10-4)	 107 (1.5x10-2)	2-propanol 0-82	無→橙 1.37 (518 nm)	H12-p.211 酸発生剤 107 の 方が 111a より感 度が高いが、熱 安定性が低い。	
3. インドリルフタリド						
	 28 (3.0x10-4)	 111a (1.5x10-2)	acetonitrile 0-82	無→赤 0.19 (528 nm)	H12-p.85	7 種 28, 29, 31-35
4. ロイコクリスタルバイオレット						
	 64 (1x10-3)	 66 (1x10-3) (ラジカル発生剤)	2-propanol 0-80	無→青 0.78 (598 nm)	H12-p.120 ヨードホルム 65 や四塩化炭素 67 も四臭化炭素 66 と同等の色変 化を与える。	1 種 64
	 64 (1x10-3)	 263 (1x10-3) (ラジカル発生剤)	benzene 0-300	無→青 1.1 (606 nm)	H14-6.5章	

系列	構造式 化合物番号 (濃度/M)	酸発生剤 (濃度/M)	溶媒 線量域 (Gy)	色変化 吸光度変化 (波長)	特徴 (年次報告書 掲載頁)	検討した 化合物数
5. トリフェニルカルビノール						
	 40 (3.0×10^{-4})	 111a (1.5×10^{-2})	acetonitrile 0-82	無→紫 0.45 (544 nm)	H12-p.94	4 種 40, 41, 216, 217
	 217 (2.0×10^{-5})	 149 (1×10^{-3})	acetonitrile 0-70	無→青 0.55 (622 nm)	H14-4.3章 高照射線量では吸光度が減少する。	
	 217 (2.0×10^{-5})	不要	acetonitrile 0-70	無→青 0.10 (622 nm)	H14-4.3章 高照射線量では吸光度が減少する。	
6. トリフェニルチオカルビノール						
	 226 (2.0×10^{-5})	不要	acetonitrile 0-10	無→青 0.8 (588 nm)	H14-4.3章 高線量域では吸光度の増加が飽和する。	1 種 226

系列	構造式 化合物番号 (濃度/M)	酸発生剤 (濃度/M)	溶媒 線量域(Gy)	色変化 吸光度変化 (波長)	特徴 (年次報告書 掲載頁)	検討した 化合物数
7. フェノチアジンロイコ体						
	 56 (1x10⁻⁴)	不要	acetonitrile 0-1000	無→黄 0.03 (450 nm)	H12-p.116	2種 56, 60
8. フェノキサジンロイコ体						
	 188 (5x10⁻⁴)	不要	acetonitrile 0-300	無→青 0.1 (644 nm)	H13-p.177	7種 188, 191, 237- 240, 302
	 237 (2.5x10⁻⁴)	不要	acetonitrile 0-700	無→青 2.2 (644 nm)	H14-4.1章	
9. アントラキノンロイコ体						
	 215 (1.0x10⁻⁴)	不要	acetone 0-900	黄→橙 0.4 (484 nm)	H14-4.3章	1種 215

系列	構造式 化合物番号 (濃度/M)	酸発生剤 (濃度/M)	溶媒 線量域 (Gy)	色変化 吸光度変化 (波長)	特徴 (年次報告書 掲載頁)	検討した 化合物数
10. インドフェノールロイコ体						
	 232 (1.0x10 ⁻³)	不要	acetonitrile 0-500	無→青 0.22 (589 nm)	H14-4.4章	1 種 232
11. ビスイミダゾール						
	 263 (1.0x10 ⁻³)	不要	toluene 0-300	無→赤 0.15 (555 nm)	H14-4.5章 室温で放置することにより無色体へと可逆的に変化する。	1 種 263

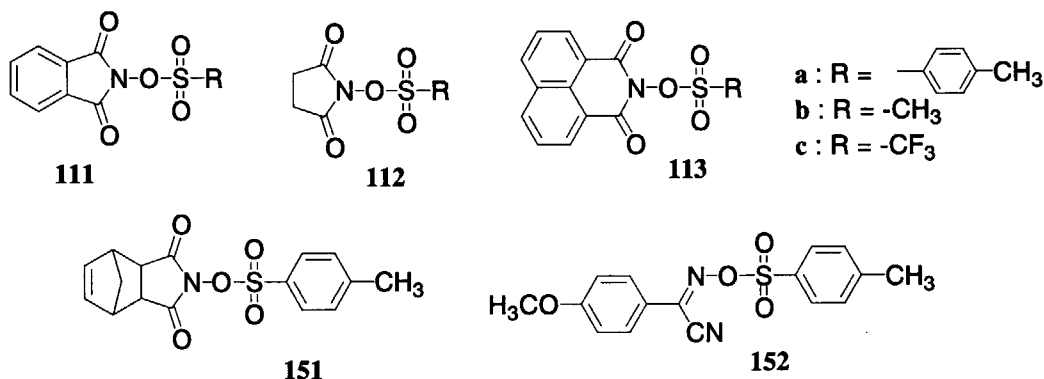
5. 酸発生剤の探索方法および結果

クロロホルムは連鎖反応型の高効率な酸発生剤である²⁷⁾。しかし、 γ 線照射によって発生する酸は気体の塩化水素であるために実用上は種々の問題点が予想される。そこで、揮発性が少ない酸を与える酸発生剤について一連の検討を行った。

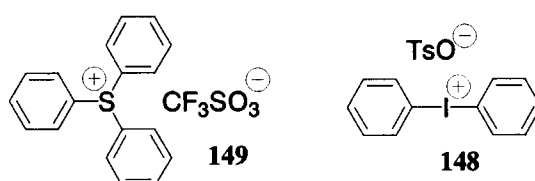
5.1 常温安定型酸発生剤

表題の酸発生剤を探索するため、無水フタル酸のスルホン酸イミド(111-113,151,152)²⁸⁾、オニウム塩(149,148)²⁹⁾、ニトロベンジルアルコールのスルホン酸エステル(114,115)の3系列について比較検討した。

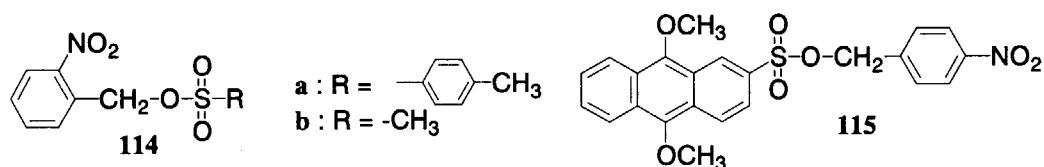
○ イミド化合物 (111 - 113, 151, 152)



○ オニウム塩 (149, 148)



○ ニトロベンジルエステル (114, 115)



別にフルオラン **20b** が酸によって **20b'** に変化する際の吸収スペクトル変化を測定し、酸による **20b** の着色反応の検量線を得た。化合物 **20b** の共存下に各種酸発生剤に γ 線を照射した。このとき発生する酸の量を、生成した着色体 **20b'** の電子吸収スペクトルの吸光度の測定値と先に得た検量線から算出し、G 値を求めた (表 5.1)。

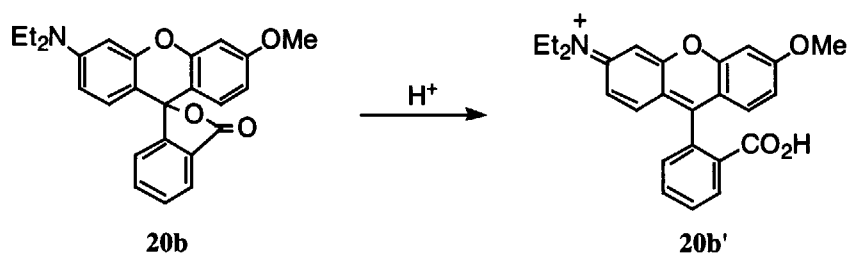


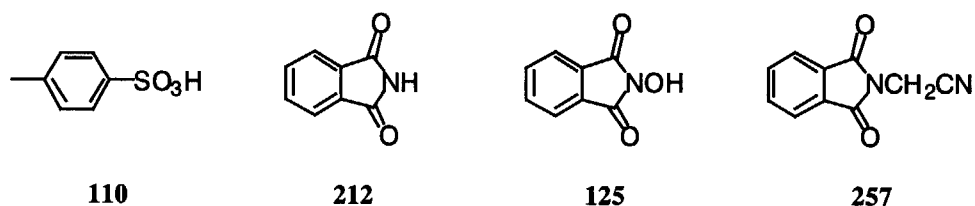
表 5.1 酸発生剤に γ 線照射したときの H^+ 生成 G 値

solvent	acid generator	G-value
2-propanol	111a	2.9
	111b	4.1
	111c	6.9
	112a	4.9×10^{-1}
	112b	2.2×10^{-1}
	151	1.0
	149	2.8
	148	17.8
acetonitrile	111a	1.4
	113a	8.9×10^{-2}
	113b	1.0×10^{-1}
	114a	6.6×10^{-1}
	114b	3.9×10^{-1}
	115	1.4
	152	1.4

酸発生効率は、オニウム塩>イミド化合物>ニトロベンジルエステルの順となった。しかし、最も酸発生効率が高かったオニウム塩は、常温未照射でも無色のフルオラン **20b** をわずかに発色させた。以上から、常温で安定に取り扱える高効率酸発生剤として、*N*-トシ

ルオキシフタルイミド **111a** を選択した。

化合物 **111a** を 2-プロパノールに溶解し、20 - 200 kGy の高線量 γ 線照射し、生成物を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した。2-プロパノール中では、*p*-トルエンスルホン酸 **110** とフタルイミド **212** が主に検出されたのに対し、アセトニトリル中ではこれらに加えて *N*-ヒドロキシフタルイミド **125**、*N*-シアノメチルフタルイミド **257** ならびに微量のトルエンの生成が認められた。



以上のほか、2-プロパノールやエタノール中で γ 線照射したときの分解率が、酢酸エチル、アセトン、トルエン中よりも低いことなどの実験結果を得た。これらの結果に基づき、プロトン性溶媒中では溶媒和電子が存在するために N-O 結合の開裂が優先し、S-O 結合の開裂はおこらないという反応機構を提案した。

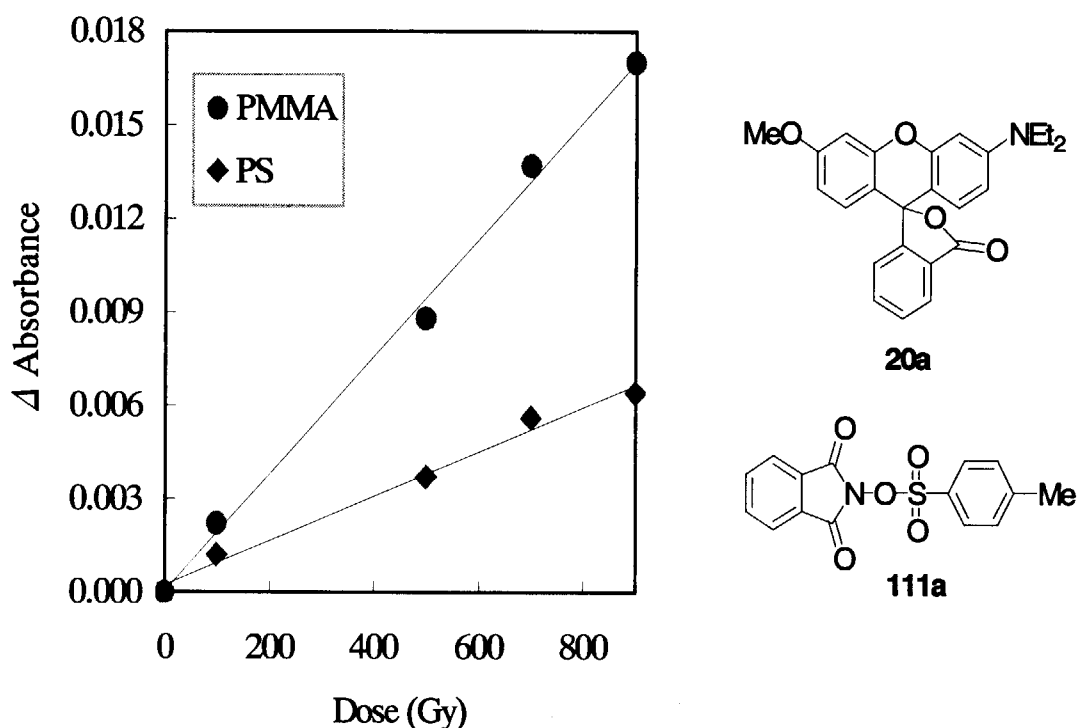


図 5.1 酸発生剤 **111a** 存在下(初濃度 5 wt%)、PMMA または PS 中における **20b** (初濃度 5 wt%) への γ 線照射結果。着色体 **20b'** の吸光度の増加分のプロット。

また、以上の実験結果をふまえて、常温安定型のポリマー分散膜として、ポリメチルメタアクリレート (PMMA) または、ポリスチレン (PS) 中に **20b** と **111a** を共存させたキャスト膜を作成し、 γ 線照射実験を行った (図 5.1)。

吸光度変化は溶液系の 10 分の 1 程度であったが、100 - 900 Gy の範囲での線形性が観察できた。

5.2 熱安定性に優れた酸発生剤

トリスルホニルオキシベンゼン系酸発生剤 5 種 (**185a-e**) を合成し、オニウム塩 (**184**, **148**) と熱安定性や酸発生効率を比較した。

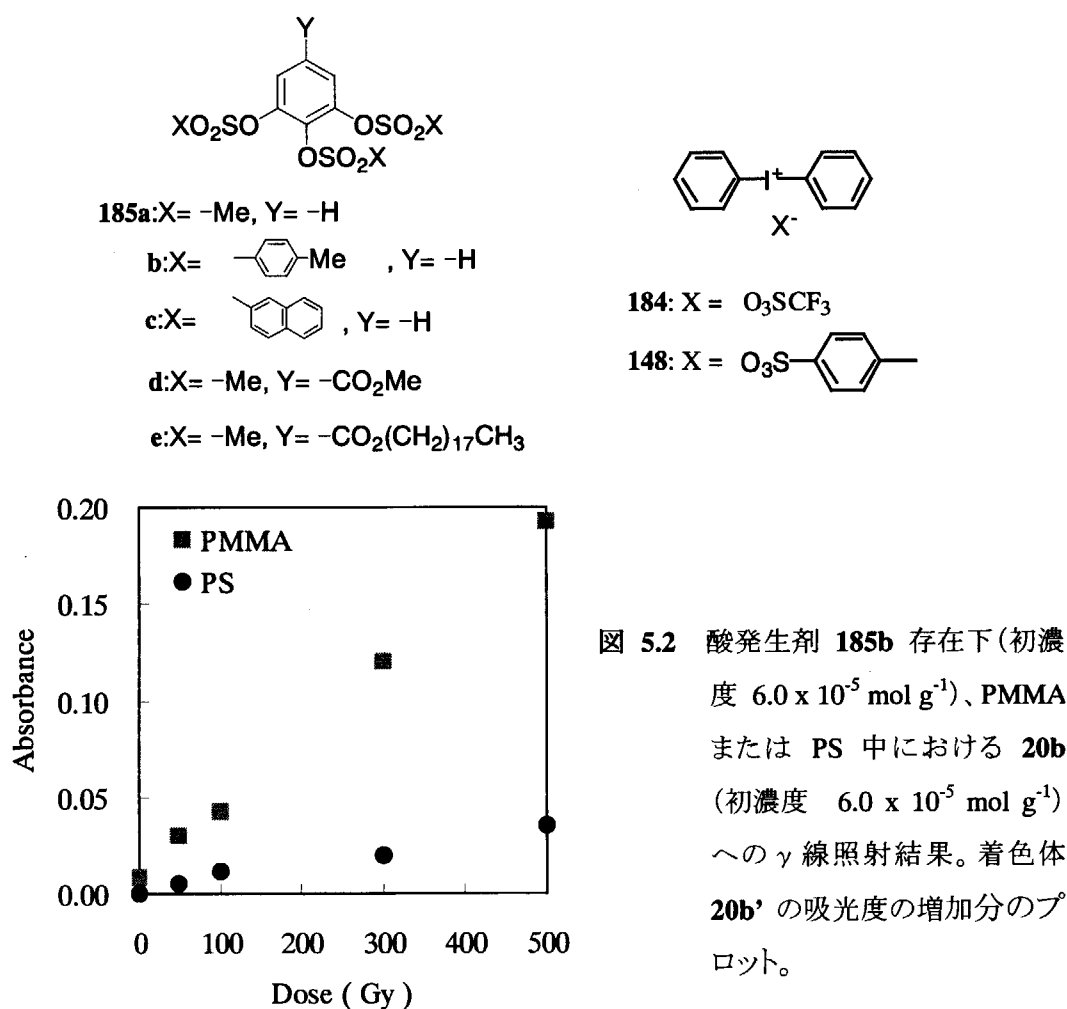


図 5.2 酸発生剤 **185b** 存在下 (初濃度 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$)、PMMA または PS 中における **20b** (初濃度 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$) への γ 線照射結果。着色体 **20b'** の吸光度の増加分のプロット。

酸発生効率では、オニウム塩が優れていたが、60° C での加熱試験では **185a,b,c** が優れていた。化合物 **185** の系列では、酸発生効率が良いものは、**185a** と **185b** であった。この 2 種の酸発生剤のうち、ポリメチルメタアクリレート (PMMA) との相溶性の良いものは **185b** であった。これらの実験結果から、 γ 線検知用のポリマー薄膜として、PMMA-**185b**-**20b** の組

み合わせを選択した。 γ 線照射により **20b** は酸と反応して赤色に変色して **20b'**の吸収を与えた (図 5.2, 5.3)。

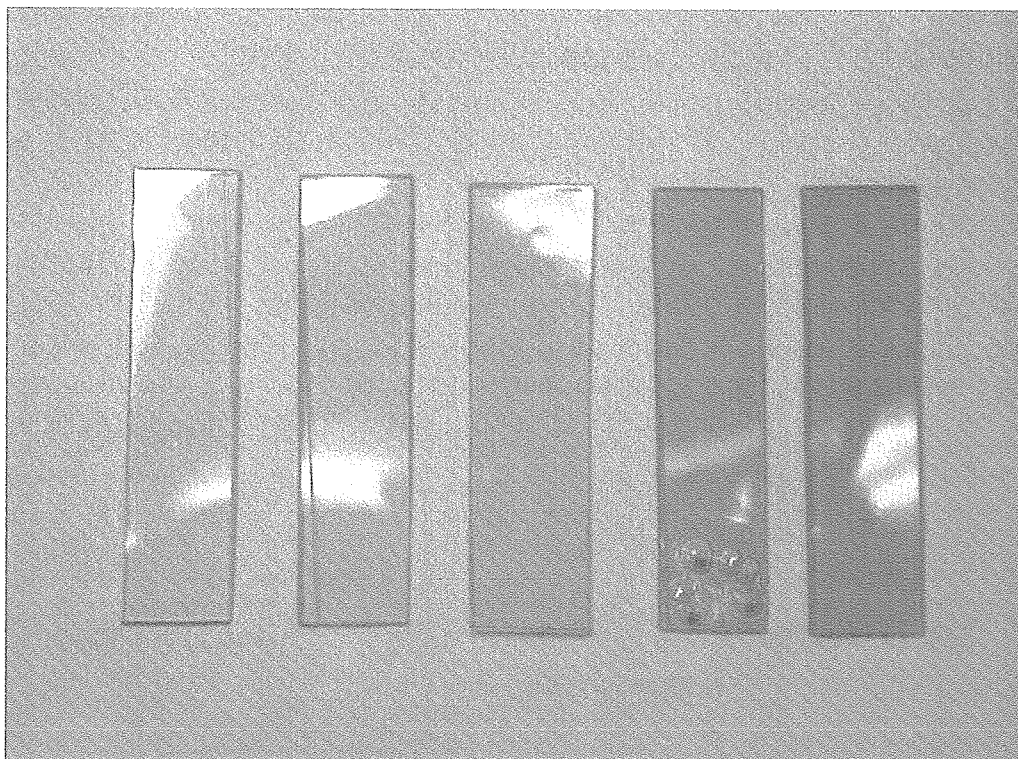
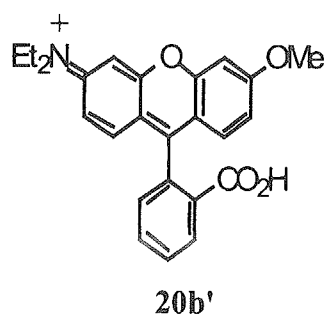
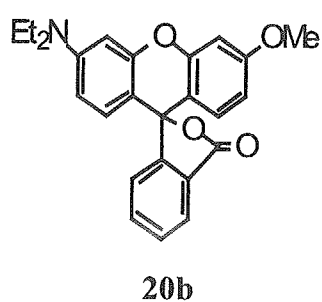


図 5.3 酸発生剤 **185b** 存在下(初濃度 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$)、PMMA 中における **20b** (初濃度 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$)への γ 線照射結果。着色体 **20b'**の生成による変化。



6. センサシステム化の方法および結果

6.1 概念検討

γ 線検出用の機能性色素開発と並行し、これらを放射線検知素材として用いた放射線センサシステム化についての概念検討を行った。最終的には、 γ 線検出用の色素を樹脂に固定した固体センサとし、これを様々な形で利用することが考えられる。

シール状にして測定対象物に貼り付け、目視あるいは携帯型読み出し装置で着色度合を読み取る方式、ICチップ等の中に埋め込んだ形での線量計等、あるいは図 6.1 に示したような、ファイバ先端にピグテール等の形態で機能性色素を装着した、ファイバ伝送型のオンラインドシメトリシステムを検討した。

図示したシステムは読み出し部と信号処理部が分離できるため、テーブルトップ型測定装置としての小型・フレキシブルな設置、あるいは多数点の遠隔監視システムなどに展開ができるため、種々の放射線モニタリングや狭隘部分への挿入測定、一般産業での放射線照射利用など、集積線量分布計測などへの適用が考えられる。

このため、本研究ではこのファイバ伝送型によるセンサシステムをひな型として検討を行うものとした。

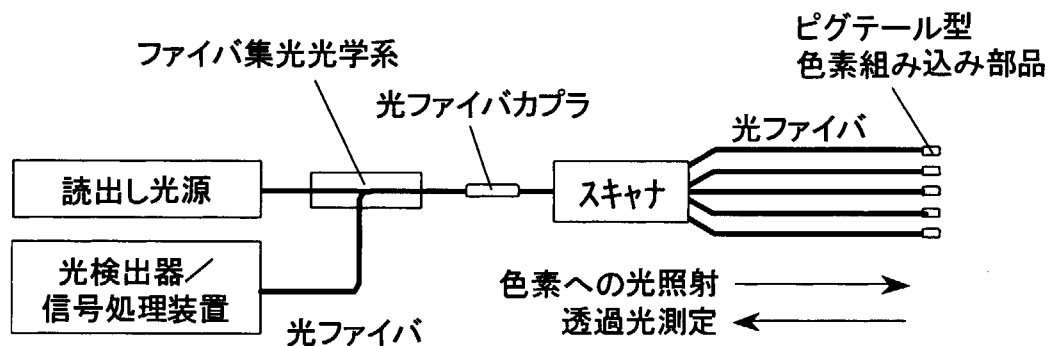
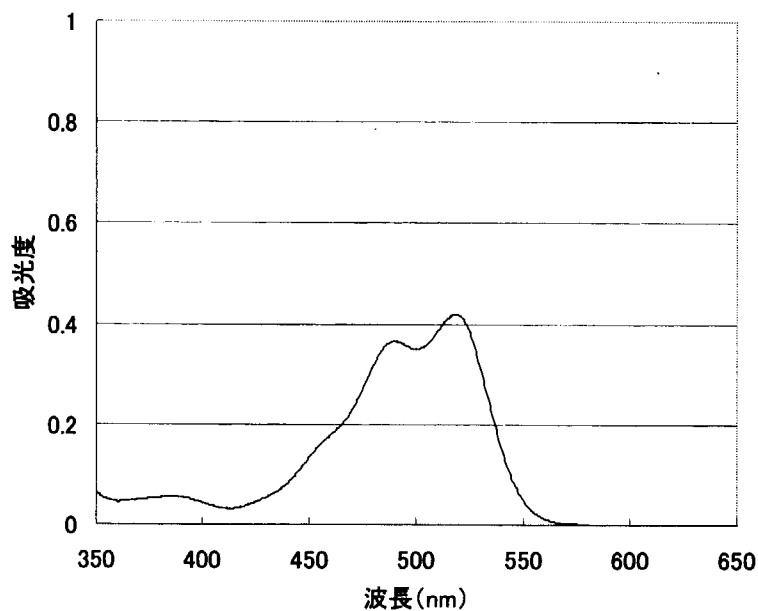


図 6.1 オンラインドシメトリシステム化の概念

6.2 センサシステムの基本検討

前述のひな型の具体化検討にあたっては、この時点で比較的安定に調製が可能な機能性色素を候補として検討した結果、フルオラン色素（フルオラン **20b** : 3.0×10^{-4} M、*N*-tosyloxypthalimide: 1.5×10^{-3} M、2-プロパノール）を用いることとした。

この色素の γ 線照射時の吸収スペクトルを図 6.2 に示す。

図 6.2 フルオラン色素の γ 線照射時の吸収スペクトル

この色素を前提として光ファイバ伝送による、機能性色素の吸光度測定のための成立性検証のため、図 6.3 に示す検証用の測定体系を検討、製作した。

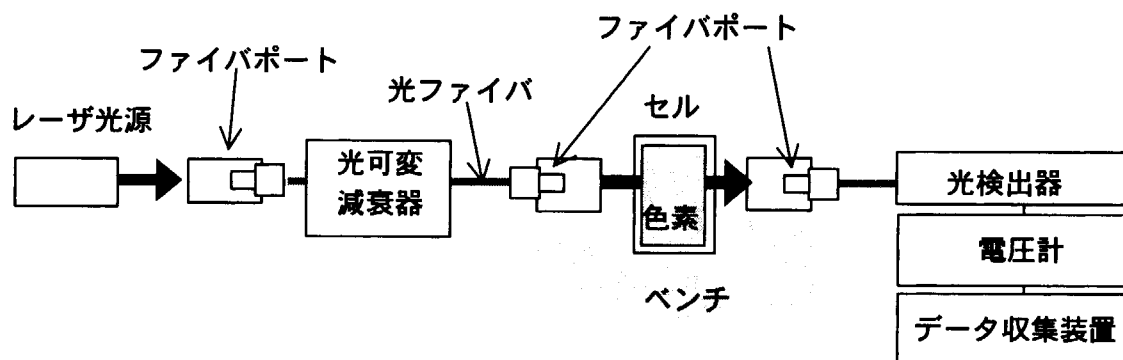
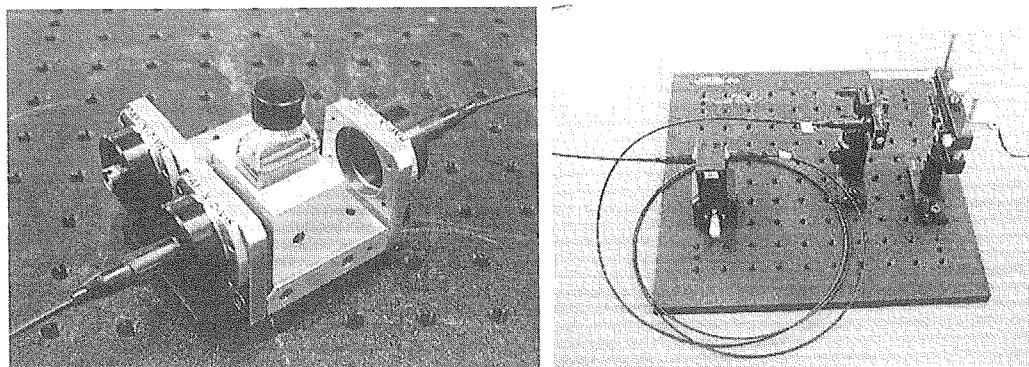


図 6.3 検証用測定体系の構成

光源については、フルオラン色素が 518 nm に吸収ピークを持つことに加え、色素耐久性という観点ではピーク波長から若干ずらした波長の光が好ましいことを考慮して、532 nm の発振波長を持つダイオード励起 Nd:VY0₄ グリーンレーザ (3 mW、ビーム径 1 mm ϕ) を用いた。光検出には光電子増倍管 (PMT: HAMAMATSU R647P) を用い、電流出力を抵抗負荷で電圧変化した上で、データ収集装置で 1 ms 毎に AD 変換して記録した。光伝送に

は、光の入出射効率の高いコア径 0.98 mmφ の大口径プラスチックファイバ（全長 9 m）を用いた。図 6.4 には製作した装置の概観を示す。



1) 色素セルと光ファイバポート

2) レーザ光源／光可変減衰器

図 6.4 検証用測定体系の概観

6.3 成立性評価

製作したシステムの検出限界を確認した上で、これを用いて色素（溶液系）をセルに封入して照射したサンプルを用いた測定評価試験を行った。

6.3.1 検出限界値の検討

機能性色素は、照射線量に応じて特定波長帯の吸収率が高くなるため、照射後の透過光量は未照射時に対して低下していくことになる。この場合の検出限界値は、未照射時からの変化量の検出限界に相当する。ここで雑音成分としては、未照射時におけるレーザー光のゆらぎと検出器のホワイトノイズの重畳成分を考えればよい。

試作した測定体系ではレーザー光源自体の不安定性による脈動等が観測されたが、これを将来的に解消することを前提として、平均化処理をした上での雑音成分を評価した。

その結果、未照射時の透過光計測における雑音成分の標準偏差は信号強度に対して 0.0016 %、変化量として検出可能な光量変化は約 0.007 %、吸光度換算値では $3.0\text{E-}5$ であり、高精度分光計の検出下限界値とほぼ同等の性能が得られる見通しを得た。

6.3.2 溶液状色素による照射評価試験

前節で述べた溶液状のフルオラン色素を封入セル（10 mm と 20 mm の 2 種）に充填し、照射による光透過強度の変化を測定した。測定は 2 種類各 1 つの色素に対して、線量を増やしながら都度、光透過強度を測定していった。

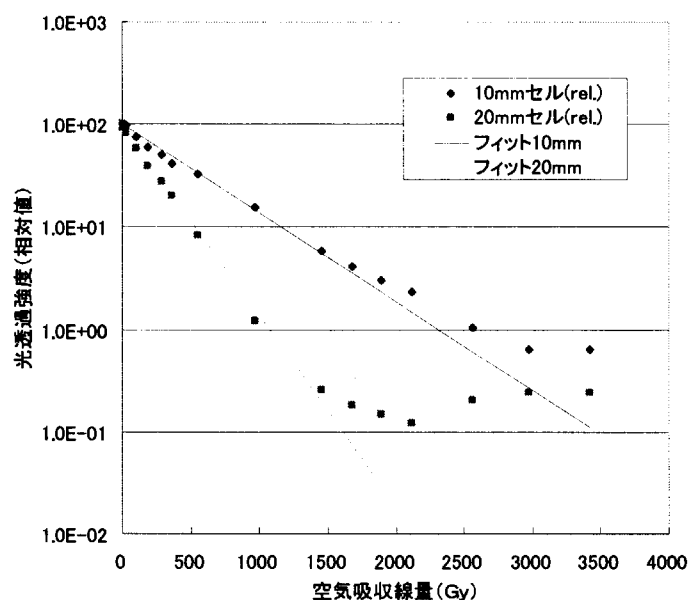


図 6.5 溶液状色素の照射測定結果

図 6.5 から明らかなように 1450 Gy までの領域では直線性がほぼ保たれているが、それ以上の領域では飽和現象が生じている。このため、測定範囲の上限は光検出器の光強度低下による原因ではなく、色素の使用限界から決められることとなった。

線形応答領域から求めたフィッティング式の勾配（線量と光透過光強度との換算係数）を得ることで最低検出下限の線量を求めた。その結果、透過距離が長くより高感度の 20 mm セルでは 2.3 Gy、レーザの安定化の達成を前提として評価すると 0.016 Gy となり、約 2 桁半程度の線量計測が可能であることを示唆する結果を得た。

以上の結果より、特定色素に特化したレーザを用い、透過光強度測定による線量計測の基本的成立性を示すことができた。

6.4 反射型測定体系の一次試作

検証用測定系では光伝送路に往路と復路の両方が必要であったが、実用的な観点からは往路と復路を共通化できれば簡素なシステムにできる。このため、実用的な測定系として、透過光を反射させることで往路と復路を共通にした「反射型計測システム」への改良検討を実施した。

反射型システムではビームスプリッタと反射ミラーを用い、光ファイバを経由して色素に照射されるレーザ光を、色素サンプルを一旦透過したあとに反射、色素サンプルに再入射させ、光経路を逆進することで光伝送経路を 1 本化するようにした。この反射型計測システムの基本構成を図 6.6 に示す。

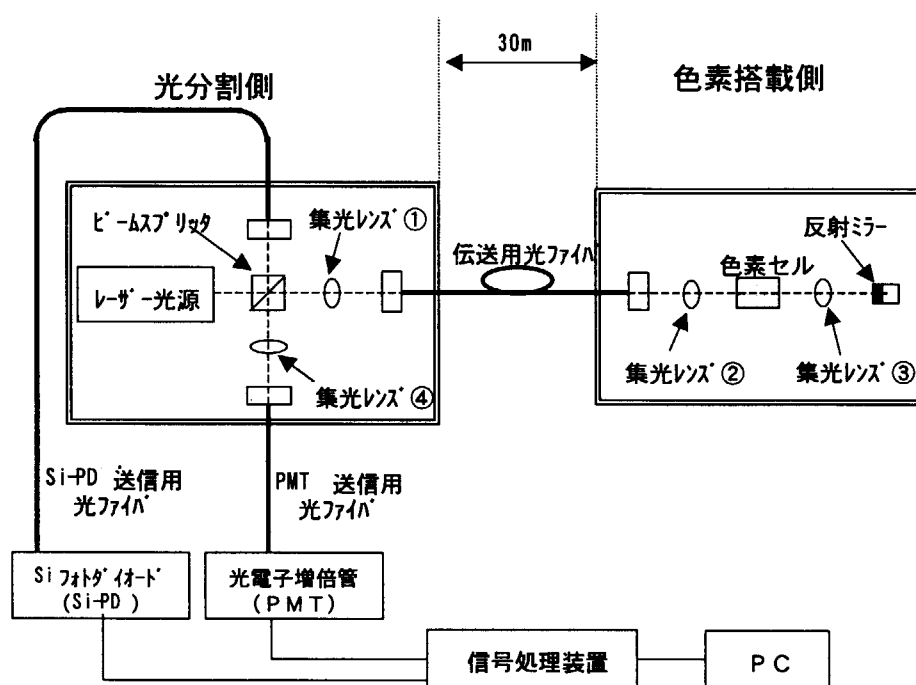


図 6.6 反射型計測システムの基本構成

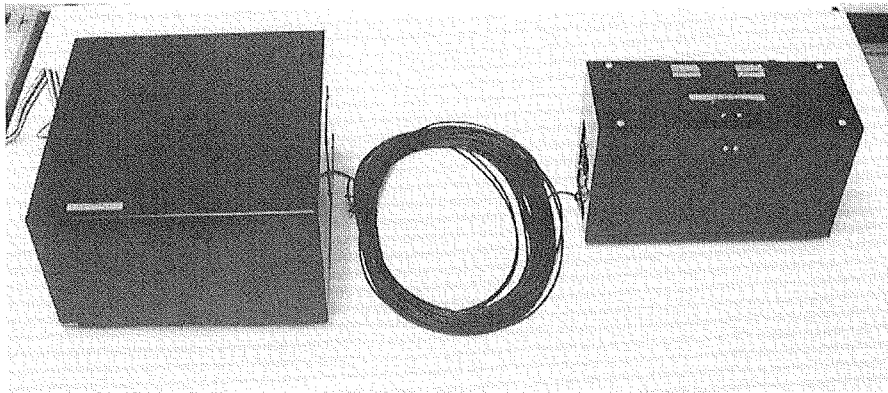
この反射型システムは、長さ 30 m の伝送用光ファイバ（コア径 $50\mu\text{m}$ マルチモード石英ファイバ）で、レーザー光源・ビームスプリッタ等から成る光分割側、機能性色素を組み込む色素搭載側を接続している。

レーザー光源は検証用測定体系と同様ダイオード励起 Nd:YVO₄ グリーンレーザーであるが、より安定性の高い電源分離型を用いた。また、光パワーの変動補償のために Si フォトダイオードを追加し、レーザー出射光のパワー変動をモニターすることで、その影響を除外できるようにした。

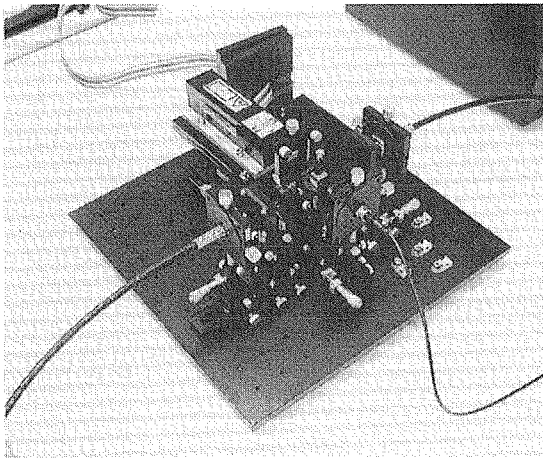
さらに往路と復路を共通化したために、余分な反射によるバックグラウンド光を抑制するために、ファイバ両端面、ビームスプリッタ、集光レンズ①～④、及び色素を封入するセルのすべてに反射防止用コーティングを施した。

また、概観を図 6.7 に示す。図 6.7 (a) は全体概観を示している。光分割側／色素搭載側それぞれは遮光ボックスで全体を覆い、外乱光が入り込まないようにしている。

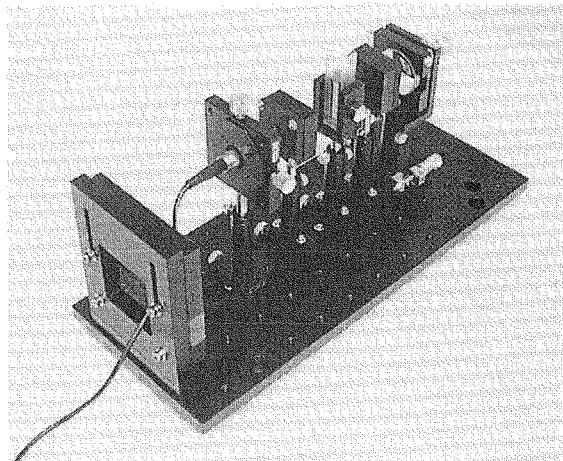
図 6.7 の (b)、(c) は光分割側、色素搭載側の遮光ボックス内部を示したものである。



a) 全体概観



b) 光分割側



c) 色素搭載側

図 6.7 反射型計測システムの概観

6.5 反射型測定体系の試験結果

6.5.1 検出下限値の確認

反射型では透過型に比べて S/N が低下するために必要な性能が得られるかどうかの確認を行った。成立性検証と同様、未照射の色素装填時の雑音の標準偏差を測定した結果 0.018 % を得た。成立性検証の測定系に比べ S/N が落ちるため標準偏差は大きくなってはいるが、吸光度換算では 0.0003 となり、充分実用的な性能であるといえる。

6.5.2 溶液状色素による照射評価試験

成立性検証と同様に、溶液状のフルオラン色素を 10 mm 幅のセルに封入し、これを γ 線照射して測定した評価結果を図 6.8 に示す。同一色素を順次線量を加えていき、その都度

光透過強度を測定することで、一つの色素センサに対する照射応答を得た。

これから同一種類の溶液状フルオラン色素を用いて検証用測定系で測定した図 6.5 とほぼ同等の応答が得られていることがわかる。

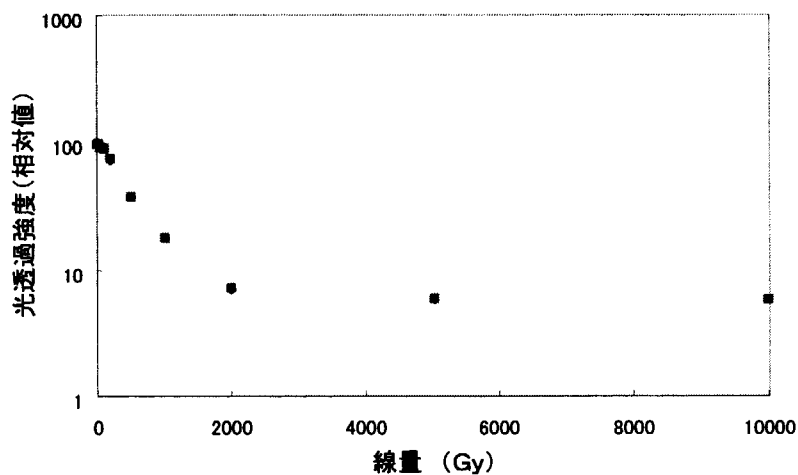


図 6.8 反射型計測システムによる測定結果

この試験で得られた線形応答領域から求めた検出下限の線量は約 0.2 Gy となる。また、測定上限はセル内の機能性色素の分解による飽和で決まり約 1000 Gy である。

検出下限については透過距離の長い 20 mm セルでは更に 2 倍有利となり、20 mm セルの溶液状のフルオラン色素を用いることで 0.1~1000 Gy の 4 桁の測定性能を実現することができる目処を得た。

6.6 機能性色素のドシメータとしての評価

6.6.1 線量率依存性

機能性色素のドシメータとしての適用性をはかるためには、感度の他に周囲環境因子による影響を評価しておく必要がある。代表として反射型システムに組み込んだフルオラン色素（容量 10 ml、ガラス試験管に封止）を用いて、線量率特性についての予備的評価を行った。Co-60 による γ 線線量率を 600 Gy/h、60 Gy/h、12 Gy/h の 3 条件として照射して測定した吸光度の変化を図 6.9 に示す。

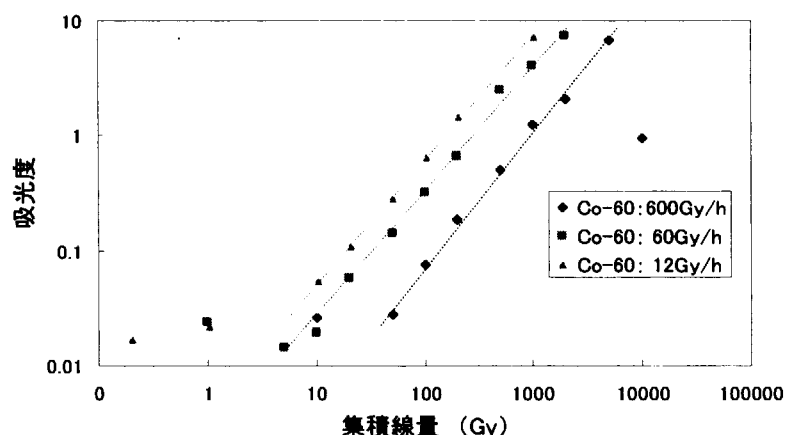


図 6.9 フルオラン溶液サンプルの線量率依存性

化学反応のモデルから予測されるとおり、明らかな線量率依存性が観測されていることがわかる。しかしながら、線量率依存性については以下に示すように、あらかじめ線量率依存性の校正を行うことで補正が可能である。

- ・機能性色素をドシメータとして用いる場合には、あらかじめ基準となる線量率で集積線量と吸光度の校正を行い基準検量線を作成する。
- ・3つ以上の線量率について検量線を作成し、見かけ上の算出線量 D_x から真の線量 D に補正するための補正係数の関数 $F(D_x)$ を求めておく。
- ・測定時には、照射時間 T を把握し、観測された光透過強度の変化を基準検量線にあてはめ、みかけの線量 G を算出する。
- ・みかけの線量率 $D_x = G/T$ をもとめ、補正係数 $F(D_x)$ を求める。
- ・最終的に必要な真の線量は $D = G \cdot F(D_x)$ として求めることができる。

6.6.2 その他の評価項目

線量率依存性のほかに、保存温度の影響、保存期間中の室内光の影響、常温放置による変質などの効果についても簡単な評価試験により評価した。その結果、温度や光により着色反応が促進されることが確認され、未照射色素については冷暗所での保存、並びに保存有効期限などの設定が必要であるとの結論に達した。今後実用化にあたってはサンプル調製のプロセス条件などの最適化と管理も必須であると思われる。

6.7 実用型システムへの改良

これまでの試作評価結果をもとに、センサシステムのハードウェアについては、これを実用的な形態での測定システムとするべく改良設計、製作を行った。

これまでの検討により、透過光が極めて微弱なレベルになる以前に、色素のほうが適用限界を迎えることが判ったため、光検出器にはさほど微弱な光量検出能力は求められず、

むしろ低ノイズ、高安定動作が必要であることが判った。このため、レーザパワーモニター、反射光検出用のいずれにも Si フォトダイオード (HAMAMATSU S-5821) を用い、定常雑音と検出器側の脈動成分をさらに低減してシステムの安定化を計った。

また、搭載する色素についても、実用化の観点から液体に加えて樹脂による固体化を想定し、これを装着できるようなフレキシブルかつ小型の構造を設計した。加えて、レーザ光源のパワードリフト等の補正についても PC のデータ収集ソフトウェア上で自動で行なうようにした。

図 6.10 に実用型システムの概観を示す。

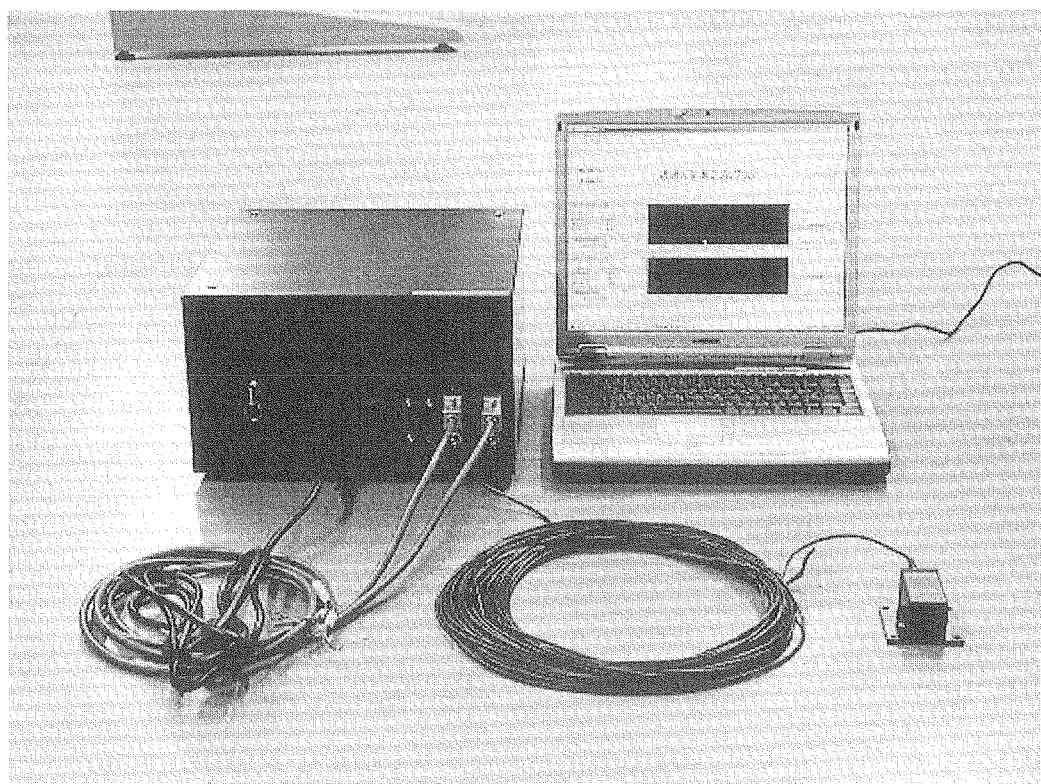


図 6.10 実用型システムの概観

左上の黒いボックスにレーザ光源、光検出器を組み込んでいる。右下の小型のケースが色素搭載部（センサ）であり、樹脂化色素を設置する台及び反射ミラーなどの伝送光の折り返しに必要な光学素子を組み込んでいる。光分割側のサイズは $30\text{ cm} \times 30\text{ cm} \times \text{H } 17\text{ cm}$ 、色素搭載側のサイズは $5\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times \text{H } 3.8\text{ cm}$ であり、光ファイバ（長さ 30 m ）で接続する。測定データは PC に取り込み、レーザパワーの補正や集積線量の算出などを行う。

反射型の測定体系の成立性は既に前回の試作で検証済みであるが、ここでは光検出器を Si フォトダイオードに変えているため、再度雑音の測定により検出下限値を確認した。

これまでと同様、1 ms サンプリング、1000 回の平均化処理を行った場合の Si フォトダイオード出力信号の標準偏差は 1E-4 % であり、前回試作の PMT（光電子増倍管）を用いた場合よりもさらに 1 桁小さく抑制できていることを確認した。

レーザパワー補正では、色素透過光の検出器出力 V_m とパワーモニタ用の検出器出力 V_r の比率演算 (V_m/V_r) が加わり、その比率はおよそ 5 となる。このため、誤差伝播は上記標準偏差の $\sqrt{2} \times 5 = 7$ 倍程度となり、試作した実用化システムにおいても 6.4 節に述べた測定系と同等の性能を確保できていることを確認した。

6.8 固体化色素センサを用いた照射評価

試作した実用型システムに、樹脂化した色素センサを装着して評価試験を試みた。樹脂化した場合には、光の透過距離が短く、さらに化学反応の面でも分子の動きが抑制されていることから感度が落ちるが、ここでは、感度は積層して確保するものとして、まず、樹脂フィルムとした場合の問題点抽出・成立性等についての観点からの評価試験を行った。

6.8.1 樹脂化センサの調製

同じ色素・材料をふたつに分け、異なる場所・機関で製作したロット A、B の 2 種類を用意した。厳密な温湿度制御は行わず、室温環境下において同様の手順で調製を行った。前述のフルオラン系色素を 5 wt% の比率トルエンで溶解した PMMA に分散させ、厚さ約 0.7 mm、5 cm × 4 cm のフィルム状に乾燥固化した。これを 5 mm 角程度に裁断して使用した。照射・測定はロット A、B の 2 グループに対して行い、ロット間の違い、ロット内の違い（フィルム内での一様性）などを中心に評価を行った。

1 つのセンサ試料に対して追加照射は行った場合の線形応答性はすでに検証済であるので（第 5 章 図 5.2）、ここでは、複数個のセンサ試料を用いて時間をかけて照射を行い、色素センサ自体のばらつきに着目して照射評価を行った。

6.8.2 照射評価試験

ロット A と B についての吸光度 (Abs) は、 x を吸収線量 (Gy) として、次式で表された。

$$\text{Abs (lot. A)} = 0.0242 + 0.000152 x \quad (1)$$

ただし、切片誤差 = ± 0.03015 ($\pm 124.4 \%$)、勾配誤差 = ± 0.00002977 ($\pm 19.6 \%$)

$$\text{Abs (lot. B)} = 0.0667 + 0.000148 x \quad (2)$$

ただし、切片誤差 = ± 0.03831 ($\pm 57.5 \%$)、勾配誤差 = ± 0.00004086 ($\pm 27.6 \%$)

検量線の勾配が小さいにもかかわらず、両方で 2.7 % しか異なっておらず、 t 検定（信

頼度 0.05)の結果も、両者の勾配は同一母集団に属するものとして扱えることを確認した。これは、センサシステム系のハードウェアが信頼できるものであることに加え、ロット A - B 間で感度の差がない事に相当し、ドシメータとして必要な条件、即ちロットが異なっても共通の検量線を適用できるという事を示している。

一方、一次式へのフィッティング誤差については、切片誤差、勾配誤差共にかなり大きい値となった。これは、測定点数(ロット A で 12、ロット B で 14)よりもむしろ色素センサ素子の作成方法にあると考えられる。

今回用いたセンサの光路長は、約 0.7 mm と短い。このため、検量線の勾配が小さくなり、光路長のばらつきやセンサ表面の不均一性による乱反射等の影響の方が大きく観察されたと解釈できる。

したがって、光路長を 2 cm 程度(30 倍程度)にできれば、この問題は解決できる。現行のキャスト法では、光路長を増大させたときの光学的な均一性を保証し得ないが、再現性・一様性を保証できるセンサ素子調製プロセスを確立することで、有効なドシメータが実現できると思われる。

7. 研究の特色と成果のまとめ

平成 12 年度から 14 年度にわたる 3 年間の研究の特色とその成果は以下のようにまとめられる。

- (1) 新しい二中心電子反発積分の概念をとり入れた PPP および ZINDO 分子軌道法プログラムを開発した。
- (2) 分子軌道法にもとづく量子化学計算を機能性色素の反応性、イオン化ポテンシャルや色予測に適用して、分子設計における基本的ガイドラインとなることを確認した。
- (3) ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド系のフォトクロミック化合物が酸の共存下に着色するという発見に上述の分子設計手法を援用して、1 Gy の γ 線吸収線量で色パラメーターの変化を示す材料を探索できた。
- (4) フルオラン系、インドリルフタリド系、ロイコクリスタルバイオレット系、または、トリフェニルカルビノール系カラーフォーマーと酸発生剤の組み合わせによる γ 線検出システムについて研究し、電子供与性置換基が検出感度を高めるという一般的傾向を明らかにした。
- (5) ヘキサフェニルビイミダゾール **263** が、 γ 線によりラジカルを発生して着色するカラーフォーマーであることを見出した。化合物 **263** は、ロイコクリスタルバイオレットとの組み合わせにより γ 線感受性が向上する。
- (6) 酸発生剤を必要としない新しいタイプの γ 線感受性材料として、トリフェニルチオ

カルビノール系、フェノチアジンロイコ系、フェノキサジンロイコ系、アントラキノロイコ系、インドフェノールロイコ系カラーフォーマーを開発した。

- (7) 酸発生剤の分解機構ならびに熱安定性について研究し、ポリマー薄膜に適したポリマー、酸発生剤、カラーフォーマーの新しい組み合わせを提案した。
- (8) 機能性色素のドシメトリーへの応用を、センサシステム系の構築により実現した。1 cm 溶液セルでは、0.2 Gy (2 cm セル換算 0.1 Gy) ～1 kGy にわたる線形応答性を確認した。
- (9) 従来の目視インジケータは定量化測定ができず、一方定量測定が可能な線量計は直接目視確認ができなかった。本研究で開発した機能性色素を用いたドシメータシステムは、目視による定性的な確認と定量測定を両立する初めてのシステムである。

以上のような組織的、系統的な研究により研究論文 37 編、著書・総説 6 編、口頭発表 46 件、工業的所有権 3 件の成果を取りまとめることが出来た。短期間にこのような業績を示すことができたのは、受託研究体制の下で、研究室が一丸になって取り組んだためである。研究に携わった教職員、企業の皆様や学生諸君の努力に敬意を表すとともに、この機会を与えてくださった「原子力基礎研究」の研究助成制度にも感謝したい。

参 考 文 献

- 1) 時田澄男, 富永信秀, “分子軌道法計算入門”, 共立出版 (1987), p. 7.
- 2) 時田澄男著, “分子軌道”, 光と化学の事典編集委員会編, “光と化学の事典”, 丸善 (2002) p. 434.
- 3) 西本吉助著, “分子軌道 (MO) 法の基本的考え方”, 日本化学会編, “季刊化学総 No. 46 高精度分子設計と新素材開発”, 学会出版センター (2000).
- 4) K. Nishimoto, “A MO Theoretical Study of Organic Dyes I. Effect of Chemical Softness on the Electronic Spectra”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1876-1880 (1993).
- 5) F. Noguchi, N. Hanaoka, K. Hiruta, T. Tachikawa, S. Tokita, K. Nishimoto, “MS-Windows Application for a PPP-Calculation Using the Novel Two-Center Electron Repulsion Integral”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 101-106 (2000).
- 6) 時田澄男著, “化学ラボガイド”, 朝倉書店, 136-160 (2001).
- 7) 吉田岳史, 古後義也, 蛭田公広, 太刀川達也, 時田澄男, 西本吉助, “新しい2中心電子反発積分を用いた ZINDO による芳香族炭化水素の電子スペクトル計算”, 日本コンピュータ化学会 2002 秋季年会, 207, (山形), (2002).
- 8) 太刀川達也, 時田澄男, “ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド及びその類縁化合物のプロトン付加体に関する分子軌道計算”, 第 23 回情報化学討論会, **JP18** (2000).
- 9) 太刀川達也, 時田澄男, “ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド類縁体のプロトン付加体についての分子軌道計算”, 日本化学会第 79 春季年会, 3C216 (2001).
- 10) T. Tachikawa, S. Tokita, K. Somekawa, “Theoretical Study on the Position of Protonation of Benzodioxanthene Endoperoxide and its Analogs”, *J. Comput. Aided Chem.*, **3**, 8-14 (2001).
- 11) 太刀川達也, アミナエズメト, 時田澄男, “ベンゾ[1,2,3-kl:4,5,6-k'l']ジキサンテンエンドペルオキシド類の γ 線ドシメトリーへの応用”, 第 44 回放射線化学討論会, 2A12 (2001).
- 12) 時田澄男, 太刀川達也, アミナエズメト, “色素のエンドペルオキシド体の合成と新しい γ 線線量計への応用”, 日本化学会第 80 秋季年会, 3BC-11 (2001).

- 13) S. Tokita, K. Nagahama, T. Watanabe, "Application of Photochromic Benzodixanthene Endoperoxide to a Novel Dosimetry System", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 185-190 (2000).
- 14) 時田澄男, 仲澤大助, 未発表
- 15) T. Tachikawa, S. Tokita, "The Calculation of Electronic Spectra of Protonated Benzodixanthene Analogs", *J. Photopol. Sci. Technol.*, **15**, 111-114 (2002).
- 16) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, K. Nishimoto, "Precise PPP Molecular Orbital Calculations of Excitation Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Part 5. Spectroactive Portion of Fluoranthene Derivatives", *Dyes Pigm.*, **44**, 123-129 (2000).
- 17) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, F. Noguchi, K. Nishimoto, "Precise PPP molecular orbital calculation of excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 6. Spectrochemical atomic softness parameter", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 975-980 (2001).
- 18) 吉田岳史, 古後義也, 蛭田公広, 太刀川達也, 時田澄男, 西本吉助, "新しい2中心電子反発積分を用いた ZINDO による芳香族炭化水素の電子スペクトル計算", 日本化学会第 83 春季年会, 1B2-54, (東京), 2003. 3.
- 19) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, "PPP Calculations for Electronic Spectra of Cyanine Dyes (Part 2)", *J. Photopol. Sci. Technol.*, **13**, 183-186 (2000).
- 20) 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, "シアニン色素の電子スペクトルの PPP 計算 (part 3)", 日本化学会第 81 春季年会, 1F8-35, (東京), 2002. 3.
- 21) Y. Kogo, S. Tokita, K. Nishimoto, "Molecular Orbital Calculation of Substituent Effects on Conformation of *N*-Benzylideneanilines", *Nonlinear Optics*, **26**, 245-250 (2000).
- 22) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, "Utilization of the Spectrochemical Softness Parameter Evaluated on the Absolute Hardness to the PPP Molecular Orbital Calculations of the Absorption Maxima of the Substituted Anthraquinones", *Nonlinear Optics*, **26**, 237-244 (2000).
- 23) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, K. Nishimoto, "Practical PPP Molecular Orbital Calculations of Absorption Maxima of Quinones, Part 2. Evaluation of the Spectrochemical Softness Based on the Absolute Hardness", *Dyes Pigm.*, **48**,

35-41 (2001).

- 24) H. Ishihara, K. Hiruta, F. Noguchi, T. Tachikawa, S. Tokita, I. Iwamoto, K. Nishimoto, "PPP MO Calculations of Absorption Maxima for Diarylpolyenes Using New- γ ", *Nonlinear Optics*, **26**, 229-236 (2000).
- 25) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, "PPP Molecular Orbital Calculations of Polyenyl Cations and their Analogs Using New- γ and Pseudo Atom Modeling", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 63-68 (2000).
- 26) 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, "インジゴとその類縁体についての PPP 分子軌道法計算", 日本コンピュータ化学会春季年会, 2P16, (東京), 2002.7
- 27) J. W. T. スピックス, R. J. ウッズ著, 阿部, 後藤田, 堀田, 大島, 杉浦訳, "放射線化学入門", 産業図書(1967), p. 290.
- 28) S. Tokita, F. Watanabe, K. Hashimoto, T. Tachikawa, "Application of Photo Acid Generators for γ Rays Detective Materials", *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **14**, 221-224 (2001).
- 29) 内藤雅弘, 太刀川達也, 時田澄男, 前川康成, "Tris(sulfonyloxy)benzene 類のガンマ線検出材料への応用", 放射線化学討論会, 2A08, (福岡), 2002.10.

付 録

研究成果の一覧

平成12年度から14年度の研究成果を以下に示す。

A. 投稿論文

[平成12年度]

- 1) S. Tokita, K. Nagahama, F. Watanabe, "Molecular Design for Low Radiation Dose Detection with Functional Dyes", *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **13**, 187-190 (2000).
- 2) S. Mitomo, S. Tsuchiya, M. Seno, S. Tokita, "Activation of Dioxygen by Radicals Formed by Charge Transfer from Ylide to TCNQ", *J. Org. Chem.*, **65**, 5446-5448 (2000).
- 3) S. Tokita, K. Nagahama, T. Watanabe, "Application of Photochromic Benzodioxanthene Endoperoxide to a Novel Dosimetry System", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 185-190 (2000).
- 4) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, K. Nishimoto, "Precise PPP Molecular Orbital Calculations of Excitation Energies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Part 5. Spectroactive Portion of Fluoranthene Derivatives", *Dyes Pigm.*, **44**, 123-129 (2000).
- 5) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, "PPP Calculations for Electronic Spectra of Cyanine Dyes (Part 2)", *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **13**, 183-186 (2000).
- 6) Y. Kogo, S. Tokita, K. Nishimoto, "Molecular Orbital Calculation of Substituent Effects on Conformation of *N*-Benzylideneanilines", *Nonlinear Optics*, **26**, 245-250 (2000).
- 7) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, "Utilization of the Spectrochemical Softness Parameter Evaluated on the Absolute Hardness to the PPP Molecular Orbital Calculations of the Absorption Maxima of the Substituted Anthraquinones", *Nonlinear Optics*, **26**, 237-244 (2000).
- 8) H. Ishihara, K. Hiruta, F. Noguchi, T. Tachikawa, S. Tokita, I. Iwamoto, K. Nishimoto, "PPP MO Calculations of Absorption Maxima for Diarylpolyenes Using New- γ ", *Nonlinear Optics*, **26**, 229-236 (2000).
- 9) F. Noguchi, N. Hanaoka, K. Hiruta, T. Tachikawa, S. Tokita, K. Nishimoto, "MS-Windows Application for a PPP-Calculation Using the Novel Two-Center Electron Repulsion Integral", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 101-106 (2000).
- 10) T. Watanabe, H. Nakahara, S. Tokita, "Study on the Orientation of Benzodioxanthene Analogue Having Alkyl Chain in Langmuir-Blodgett Film", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 143-148 (2000).
- 11) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, "PPP Molecular Orbital Calculations of Polyenyl Cations and their Analogs Using New- γ and Pseudo Atom Modeling", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 63-68 (2000).
- 12) 時田澄男, 杉山孝雄, 細矢治夫, "仮想現実感を利用した原子軌道の新しい動画表示", *J. Computer Aided Chem.*, **1**, 68-75 (2000).

- 13) 中野英彦, 時田澄男, 中田吉郎, 吉村忠与志, 吉田弘, 伊藤真人, 一色健司, 飯箸泰宏, “化学ソフトウェア学会論文誌の電子出版—インターネットによるオンライン公開と印刷体雑誌出版の統合—”, *J. Chem. Software*, **6**, 145-156 (2000).
 - 14) Y. Kubo, M. Tsukahara, S. Ishihara, S. Tokita, “A Simple Anion Chemosensor Based on a Naphthalene- Thiouronium Dyad” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 653-654.
 - 15) T. Tozawa, Y. Misawa, S. Tokita, Y. Kubo, “A Regioselectively Bis(thiourea)-Substituted Dibenzo-Diaza-30-Crown-10: a New Strategy for the Development of Multi-Site Receptors”, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5219-5223 (2000).
 - 16) S. Houbrechts, Y. Kubo, T. Tozawa, S. Tokita, T. Wada, H. Sasabe, “Second-Order Nonlinear Optical Properties of Functionalized Ionophores: Cation-Steered Modulation of the First Hyperpolarizability”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 3859-3862 (2000).
 - 17) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, K. Nishimoto, “Practical PPP Molecular Orbital Calculations of Absorption Maxima of Quinones, Part 2. Evaluation of the Spectrochemical Softness Based on the Absolute Hardness”, *Dyes Pigm.*, **48**, 35-41 (2001).
 - 18) K. Hiruta, S. Tokita, T. Tachikawa, F. Noguchi, K. Nishimoto, “Precise PPP molecular orbital calculation of excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 6. Spectrochemical atomic softness parameter”, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 975-980 (2001).
- [平成 13 年度]
- 19) S. Tokita, F. Watanabe, K. Hashimoto, T. Tachikawa, “Application of Photo Acid Generators for γ Rays Detective Materials”, *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **14**, 221-224 (2001).
 - 20) T. Miyaji, S. Tokita, T. Tachikawa, C. Azuma, “Development of a Radiation Dosimeter Consisting of Leuco Crystal Violet and a Small Amount of Halocarbons”, *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **14**, 225-226 (2001).
 - 21) D. Goma, I. Nagashima, T. Tachikawa, H. Shiroishi, M. Kaneko, S. Tokita, “Reaction of 5,8-Diphenyl-5,8-dihydroanthra[1,9-b’c’]diquinoline and Its Endoperoxide with Trifluoroacetic Acid”, *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **14**, 239-244 (2001).
 - 22) T. Tachikawa, Y. Morinaka, S. Tokita, “Novel Color Formers Having a Phenothiazine Moiety”, *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **14**, 245-250 (2001).
 - 23) 時田 澄男, 木戸 冬子, 杉山 孝雄, 細矢 治夫, “原子軌道の角部分に関する新しい可視化方法の研究”, *J. Chem. Software* **7**, 29-46 (2001).
 - 24) 時田 澄男, 杉山 孝雄, “原子軌道の動画表示とその数式の理解に関する研究”, *J. Chem. Software* **7**, 87-98 (2001).
 - 25) 城石 英伸, 野村 知生, 石川 和紀, 時田 澄男, 金子 正夫, “JAVA 言語を用いた有限境界条件下での電気化学測定の可視化と電気化学教育への応用”, *J. Chem. Software*, **7**, 145-152 (2001).
 - 26) Y. Kubo, T. Ohno, J. Yamanaka, S. Tokita, T. Iida, Y. Ishimaru, “Chirality-Transfer Control Using

- a Heterotopic Zinc(II) Porphyrin Dimer", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12700-12701 (2001).
- 27) K. Kumamoto, Y. Misawa, S. Tokita, Y. Kubo, H. Kotsuki, "High-pressure-promoted condensation of isothiocyanates with aminopyridines: efficient synthesis of pyridine-thiourea conjugates as building blocks for hydrogen-bonding receptors", *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1035-1038 (2002).
- 28) T. Tachikawa, S. Tokita, K. Somekawa, "Theoretical Study on the Position of Protonation of Benzodioxanthene Endoperoxide and its Analogs", *J. Comput. Aided Chem.*, **3**, 8-14 (2002).
[平成 14 年度]
- 29) Y. Kubo, S. Obara, S. Tokita, "Metal Ionically-Controlled Optical Signaling Based on a Chromoionophore-Driven Calix[4]crown", *Supramol. Chem.*, **14**, 2-3, 171-177 (2002).
- 30) M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki, A. Inoue, S. Tokita, M. Yanagita, "¹H and ¹³C NMR Detection of the Carbocations or Zwitterions from Rhodamine B Base, a Fluoran-Based Black Color Former, Trityl Benzoate, and Methoxy-Substituted Trityl Chlorides in the Presence of Alkali Metal or Alkaline Earth Metal Perchlorates in Acetonitrile Solution", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1569-1576 (2002).
- 31) T. Tachikawa, S. Tokita, "The Calculation of Electronic Spectra of Protonated Benzodioxanthene Analogs", *J. Photopol. Sci. Technol.*, **15**, 111-114 (2002).
- 32) 時田 澄男, 木戸 冬子, 杉山 孝雄, 渡部 智博, 時田 那珂子, 東 千秋, "原子軌道の様々な可視化の組合せとその波動性の表現", *J. Chem. Software*, **8**, 7-16 (2002).
- 33) H. Shiroishi, Y. Kaburagi, M. Seo, S. Tokita, M. Kaneko, "GetValue for Windows - Graph Digitizer Equipped with Electrochemical Analyzer", *J. Chem. Software*, **8**, 37-40 (2002).
- 34) H. Shiroishi, T. Shoji, T. Nomura, S. Tokita, M. Kaneko, "Visualization of Electrochemical Measurements under Finite Conditions Using JAVA and Its Application for Assisted Learning (2)", *J. Chem. Software*, **8**, 41-46 (2002).
- 35) H. Shiroishi, Y. Kaburagi, M. Seo, T. Hoshi, T. Nomura, S. Tokita, M. Kaneko, "Virtual Device Simulator of Bipolar Photogalvanic Cell", *J. Chem. Software*, **8**, 47-54 (2002).
- 36) H. Shiroishi, K. Suzuki, M. Seo, S. Tokita, M. Kaneko, "Development of Analyzer for Photoluminescence Quenching in a Solid Matrix", *J. Comput. Chem. Jpn.*, **1**, 37-46 (2002).
- 37) H. Shiroishi, S. Tokita, M. Kaneko, "Development of Electrochemical Analyzer for Polymer-Coated Electrode", *J. Comput. Chem. Jpn.*, **1**, 65-72 (2002).
- 38) M. Hojo, T. Ueda, A. Inoue, and S. Tokita, "Effects of Strong Acid in the Presence of Weak Bases on the Black Color Development of a Fluoran-Based Dye in Acetonitrile", *Anal. Sci.*, to be submitted.

B. 口頭発表

[平成 12 年度]

- 1) 渡邊史裕, 時田澄男, 杉崎一彦, “機能性色素を用いた高感度 γ 線検出システムに関する基礎研究”, 日本化学会第 78 春季年会, 1B133 (2000).
- 2) 戸澤友和, 三澤善大, 時田澄男, 久保由治, “分子性機能制御システム: 大環状ジベンゾジアザクラウンエーテル誘導型アニオンレセプターの合成”, 日本化学会第 78 春季年会, 4G512 (2000).
- 3) 太刀川達也, 蛭田公広, 時田澄男, 西本吉助, “PPP 分子軌道法計算における二中心電子反発積分の新しい見積もり方とその適用”, 日本化学会第 78 春季年会, 1H937 (2000).
- 4) 時田澄男, 杉山孝雄, 細矢治夫, 近藤智嗣, 菊川健, “仮想現実感を利用した原子軌道の新しい対話型動画表示”, 日本化学会第 78 春季年会, 1H938 (2000).
- 5) 太刀川達也, 和田裕介, 角田みゆき, 時田澄男, 吉田勝平, “キラルな置換基を有する蛍光性ホスト分子の合成”, 日本化学会第 78 春季年会, 3PA169 (2000).
- 6) 太刀川達也, 佐藤淳和, 鈴木篤史, 時田澄男, “トリアリールイミダゾール類の合成と蛍光性”, 日本化学会第 78 春季年会, 3PA186 (2000).
- 7) 太刀川達也, 時田澄男, “ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド及びその類縁化合物のプロトン付加体に関する分子軌道計算”, 第 23 回情報化学討論会, JP18 (2000).
- 8) 時田澄男, 杉山孝雄, “有機赤色蛍光材料の分子設計”, 第 23 回情報化学討論会, JP28 (2000).
- 9) 時田澄男, 木戸冬子, 細矢治夫, “4 次元原子軌道の表現方法に関する研究”, 第 23 回情報化学討論会, JP30 (2000).
- 10) 時田澄男, “Development of a Novel Software for Pariser-Parr-Pople Molecular Orbital Calculations”, 機能性色素および先端技術材料に関する日台合同シンポジウム (2000).

[平成 13 年度]

- 11) 太刀川達也, アミナエズメト, 時田澄男, “ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ジキサンテンエンドペルオキシド類の γ 線ドシメトリーへの応用”, 第 44 回放射線化学討論会, 2A12 (2001).
- 12) 太刀川達也, 時田澄男, “ベンゾジキサンテンエンドペルオキシド類縁体のプロトン付加体についての分子軌道計算”, 日本化学会第 79 春季年会, 3C216 (2001).
- 13) 時田澄男, 太刀川達也, アミナエズメト, “色素のエンドペルオキシド体の合成と新しい γ 線線量計への応用”, 日本化学会第 80 秋季年会, 3BC-11 (2001).
- 14) 城石英伸, 鎗木悠城, 瀬尾美智子, 星尚志, 野村知生, 時田澄男, 金子正夫, “二層系光化学電池の仮想デバイスシミュレーターの作成”, 化学ソフトウェア学会年会 2001 研究討論会, 301 (2001).
- 15) 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, “PPP 分子軌道法計算における二中心電子反発積分の absolute hardness による見積もり”, 第 24 回情報化学討論会, JP33 (2001).
- 16) 太刀川達也, 荒木沙智子, 時田澄男, “インドリルフタリド誘導体の放射線検出材料への応用”, 日本化学会第 79 春季年会, 1PB090 (2001).

- 17) 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, "Absolute hardness を用いた PPP 分子軌道における二中心電子反発積分に対する置換基効果の見積もり", 化学ソフトウェア学会年会 2001 研究討論会, 101 (2001).
- [平成 14 年度]
- 18) 吉田岳史, 小田将人, 太刀川達也, 時田澄男, "アントラ[1,9-*ab*:4,10-*a'**b'*]ビス(ピリド[1,2,3-*lm*]カルバゾール) およびそのエンドペルオキシド体の酸との反応", 日本化学会第 81 春季年会 2C4-31, (東京), 2002. 3.
- 19) 長嶋勲, 飯島広満, 太刀川達也, 時田澄男, "5,8-ジフェニル-5,8-ジヒドロアントラ[1,9-*bc*:4,10-*b'**c'*]ジキノリン=エンドペルオキシドのガンマ線検出材料への応用", 日本化学会第 81 春季年会, 2C4-32, (東京), 2002. 3.
- 20) 佐藤陽平, アミナエズメト, 太刀川達也, 時田澄男, "ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビス(インドロ[3,2,1-*de*]アクリジン) のエンドペルオキシド体のガンマ線検出材料への応用", 日本化学会第 81 春季年会, 2C4-33, (東京), 2002. 3.
- 21) 太刀川達也, 杉浦由紀, 時田澄男, " γ 線検出材料としてのフェノキサジン部位をもつ新規な色素前駆体", 日本化学会第 81 春季年会, 2C4-36, (東京), 2002. 3.
- 22) 杉山孝雄, 時田澄男, 細矢治夫, 矢野米雄, 渡部智博, "原子の国のトムキンス (サラウンドスクリーン仮想実感による原子軌道の表現 3)", 日本化学会第 81 春季年会, 1F8-34, (東京), 2002. 3. 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, "シアニン色素の電子スペクトルの PPP 計算 (part 3)", 日本化学会第 81 春季年会, 1F8-35, (東京), 2002. 3.
- 23) 木戸冬子, 時田澄男, 細矢治夫, " n 次元の混成軌道の形に関する研究", 日本化学会第 81 春季年会, 1F8-36, (東京), 2002. 3.
- 24) 久保由治, 三澤義大, 時田澄男, 隈本康司, 小槻日吉三, "ピリジン-チオウレア共役体: 人工レセプターの合成基体としての性質", 日本化学会第 81 春季年会, 3H-02, (東京), 2002. 3.
- 25) 久保由治, 大野隆基, 山中淳一, 時田澄男, "不斉情報の伝達制御ができるビフェニル-20-クラウン-6 誘導型亜鉛(III)ポルフィリンダイマー", 日本化学会第 81 春季年会, 3H2-47, (東京), 2002. 3.
- 26) 久保由治, 石井佑典, 戸澤友和, 太刀川達也, 時田澄男, "アキラルなジベンゾ-ジアザ-30-クラウン-10 誘導体における不斉誘起現象", 日本化学会第 81 春季年会, 1H2-54, (東京), 2002. 3.
- 27) H. Hosoya, F. Kido, T. Sugiyama, S. Tokita, "Algebraic and Geometric Features of Atomic and Hybridized Orbital Wavefunctions Deduced from Hyper Space Analysis", 日中理論化学シンポジウム, (京都), 2002. 4.
- 28) D. Nakazawa, T. Sugiyama, F. Kido, T. Watanabe, T. Tachikawa and S. Tokita, "The Software for Scientific Visualization Concerning π -Electron Theory", 5th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 5541_0195 (Ulm/Germany), 2002.6.
- 29) T. Tachikawa, Y. Sato, A. Aizimaiti, S. Tokita, "Novel High Sensitive γ Ray Detecting System Using

- Benso[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*] bis(indro[3,2,1-*de*]acridine) Endoperoxide as a Color Former", 5th International Symposium on Functional π - Electron Systems, 5541_0210 (Ulm/Germany), 2002.6.
- 30) 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, “インジゴとその類縁体についての PPP 分子軌道法計算”, 日本コンピュータ化学会春季年会, 2P16, (東京), 2002.7.
 - 31) 鎗木悠城, 城石英伸, 時田澄男, 金子正夫, “色素及び酸発生剤を含む多糖類固体の作成と光反応特性“, 日本化学会秋季年会, 2B7-03, (大阪), 2002. 9.
 - 32) 杉浦由紀, 太刀川達也, 時田澄男, 中川清子, “フェノキサジン骨格を有する γ 線検出材料の開発”, 第 45 回放射線化学討論会, 2A07, (福岡), 2002.10.
 - 33) 内藤雅弘, 太刀川達也, 時田澄男, 前川康成, “Tris(sulfonyloxy)benzene 類のガンマ線検出材料への応用”, 第 45 回放射線化学討論会, 2A08, (福岡), 2002.10.
 - 34) 杉山孝雄, 渡部智博, 木戸冬子, 細矢治夫, 時田澄男, “CAVE を利用した分子軌道の表示”, 第 25 回情報化学討論会, J-10, (愛知), 2002. 11.
 - 35) 木戸冬子, 細矢治夫, 時田澄男, “ n 次元の $sp^m d^{n-l}$ 混成原子軌道に関する研究”, 日本コンピュータ化学会 2002 秋季年会, 105, (山形), 2002.11.
 - 36) 吉田岳史, 古後義也, 蛭田公広, 太刀川達也, 時田澄男, 西本吉助, “新しい 2 中心電子反発積分を用いた ZINDO による芳香族炭化水素の電子スペクトル計算”, 日本コンピュータ化学会 2002 秋季年会, 207, (山形), 2002.11.
 - 37) 矢野雅彦, 野口文雄, 西本吉助, 細矢治夫, 時田澄男, “20 個以上の縮合環を持つヘテロ芳香族化合物の PPP 計算”, 日本コンピュータ化学会 2002 秋季年会, 304, (山形), 2002.11.
 - 38) 太刀川達也, 時田澄男, 蛭田公広, 西本吉助, “ジアリールメタン系色素ヘテロ元素類似体の PPP 分子軌道法計算”, 日本コンピュータ化学会 2002 秋季年会, 308, (山形), 2002.11.
 - 39) 吉田岳史, 古後義也, 蛭田公広, 太刀川達也, 時田澄男, 西本吉助, “新しい 2 中心電子反発積分を用いた ZINDO による芳香族炭化水素の電子スペクトル計算その 2”, 日本化学会第 83 春季年会, 1B2-54, (東京), 2003. 3.
 - 40) 内藤雅弘, 太刀川達也, 時田澄男, 前川康成, “インドフェノール誘導体のガンマ線検出材料への応用”, 日本化学会第 83 春季年会, 4B3- 13, (東京), 2003. 3.
 - 41) 杉浦由紀, 太刀川達也, 時田澄男, 中川清子, “フェノキサジン骨格を有する γ 線検出材料の開発”, 日本化学会第 83 春季年会, 4B3- 11, (東京), 2003. 3.
 - 42) 佐藤陽平, 半田千恵美, 太刀川達也, 時田澄男, 中川清子, “ γ 線感受性に対するトリアリールメタノール誘導体の置換基効果”, 日本化学会第 83 春季年会, 4B3- 12, (東京), 2003. 3.
 - 43) 太刀川達也, 半田千恵美, 時田澄男, “トリス (4-*N,N*-ジメチルアミノフェニル) メタンチオール合成と発色挙動”, 第 20 回フォトポリマーコンファレンス, C-06, (静岡), 2003.6.
 - 44) 仲澤大助, 太刀川達也, 時田澄男, “フェノキサジン骨格を含んだ新規カラーフォーマーの開発とその機能評価”, 第 20 回フォトポリマーコンファレンス, C-07, (静岡), 2003.6.

C. 著書・総説等

[平成 12 年度]

- 1) 時田澄男, “有機色素材料とその設計”, 第 11 回計算化学サマーセミナー (2000).
- 2) 時田澄男, 榊茂好著, “半経験的分子軌道法”, 時田澄男, 西本吉助, 吉田元二, 田辺和俊, 松岡賢編, “季刊化学総説 46, 高精度分子設計と新素材開発”, 学会出版センター (2000), p. 65-87.
- 3) 時田澄男, “蛍光性色素”, 城戸淳二編, “有機 EL 材料とディスプレイ”, シーエムシー (2001), p. 1-21.
- 4) 時田澄男, “機能性色素材料とその設計”, 新化学発展協会 (2001).

[平成 13 年度]

- 5) 時田澄男, “分子軌道法” ほか, 光と化学の事典編集委員会編, “光と化学の事典”, 丸善 (2002), 18-20, 73, 84-86, 147-148, 429-435.
- 6) 時田澄男, “計算化学”, 渡辺正編, “化学ラボガイド”, 朝倉書店 (2002), p. 136-160.

[平成 14 年度]

- 7) 時田澄男, 化学便覧, 応用化学編 第 6 版, 丸善 (2003.1) p. 238-239.
- 8) 時田澄男, “コンピューターケミストリーとファインケミカル”, ファインケミカル, Vol. 32, No. 3, p. 15-16, シーエムシー出版 (2003.2).

D. 工業所有権

[平成 13 年度]

- 1) 時田 澄男, 太刀川 達也, “フェノキサジン系化合物及び放射線検出方法”, 特願 2002-84898.

[平成 14 年度]

- 2) 時田 澄男, 金子 正夫, 高藤 清美, “電磁波検出体及びその製造方法”, 特願 2002-264996.
- 3) 時田 澄男, 太刀川 達也, “ γ 線の照射により発色するフェノキサジン系発色色素の新規合成と利用”, 特願 2003-68192.

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg / s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	N / m^2
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	$N \cdot m$
工率、放射束	ワット	W	J / s
電気量、電荷	クーロン	C	$A \cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W / A
静電容量	ファラド	F	C / V
電気抵抗	オーム	Ω	V / A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A / V
磁束	ウェーバ	Wb	$V \cdot s$
磁束密度	テスラ	T	Wb / m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb / A
セルシウス温度	セルシウス度	$^{\circ}C$	
光束度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr$
照射度	ルクス	lx	lm / m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J / kg
線量等量	シーベルト	Sv	J / kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	$^{\circ}, ', ''$
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	$\text{\AA}$
バー	b
バリ	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1 eV および1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- E C閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa} \cdot \text{s} (N \cdot \text{s} / m^2) = 10 \text{ P (ポアズ)} (g / (cm \cdot s))$$

$$\text{動粘度 } 1 m^2 / s = 10^4 \text{ St (ストークス)} (cm^2 / s)$$

圧力	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^1	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-4}	7.23301	6.12082×10^{19}
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-4}	1	8.46233×10^{18}
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1

$$1 \text{ cal} = 4.18605 \text{ J (計量法)}$$

$$= 4.184 \text{ J (熱化学)}$$

$$= 4.1855 \text{ J (15}^{\circ}\text{C)}$$

$$= 4.1868 \text{ J (国際蒸気表)}$$

$$\text{仕事率 } 1 \text{ PS (馬力)}$$

$$= 75 \text{ kgf} \cdot \text{m/s}$$

$$= 735.499 \text{ W}$$

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

(86年12月26日現在)

高感度Y線検出のための機能性色素の開発

(原子力基礎研究

H12-007)

(委託研究)

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています