

(様式第5号)

X線照射により生じたAg種と電子スピン共鳴との相関 Correlation between Ag species generated by X-ray irradiation and electron spin resonance

正井博和¹、越水正典²、川本弘樹²
Hirokazu MASAI¹, Masanori KOSHIMIZU², Hiroki KAWAMOTO²

¹産業技術総合研究所・²東北大学
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²Tohoku University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

個人線量計に用いられている銀添加リン酸塩ガラスに対してAg L₃端 XANES測定をおこない、異なる照射量によるピークの強度変化を観察した。照射量に応じたAg種の吸収ピーク強度の変化が確認された。また、X線照射後の試料に対してESR測定を行った結果、照射量の増加に伴うESRの強度の増加が確認されたが、X線照射によって発現するAg種のピーク強度との間に線形性は見いだせなかった。これより、Ag L₃端 XANESにより検出される高原子価Ag種と、ESR活性なAg²⁺は異なることが示唆される。

(English)

We observed absorption change of Ag species in a phosphate glass, which has been used as a personal monitoring provided by Chiyoda Technol Corporation, in Ag L₃-edge XANES spectra. Spectra changes depending on the irradiation doses were clearly observed in Ag L₃-edge XANES spectra. ESR measurements of the samples after XANES measurement showed an increase in ESR intensity with increasing irradiation dose, but no linearity was found between the ESR peak intensity and the peak intensity of Ag species produced by XANES. This suggests that the high-valent Ag species detected by Ag-L₃ edge XANES and the ESR-active Ag²⁺ are different.

2. 背景と目的

ドシメータ材料は、X線などの量子ビームが材料中に照射された際に生じる欠陥を利用し、欠陥量を外部刺激によって定量評価することにより、実際の線量を算出している。しかし、実際に実用化されているにもかかわらず、ドシメータの機構や構造は完全に明らかにはなっていない。この理由として、放射線照射後、ホストマトリックスからのエネルギー輸送という過程があることが挙げられる。安全に優れたガラスバッジに対する期待は非常に大きく、ゆえに、科学的知見に基づいた物理的解明、および、材料開発が必要とされる。そのためXAFSを用い、ガラス中の発光イオンの周囲の構造を精密に解析し、その発光の起源を解明することにより、次世代の材料開発につなげることは重要である。このような背景を受け、申請者らは、課題番号1806052F「リン酸塩ガラス中における銀カチオンの局所構造解析」において、銀ホイル、Ag₂O、および、実際に製品として供されている銀添加リン酸塩ガラスにおけるAg L₃端 XAFS測定をおこなった。その結果、SPring-8 K端 XAFS測定においては

確認できなかった、銀の価数に基づいたスペクトル変化を明瞭に確認することができた [1]。また、参照物質として、課題番号 1809068F において AgO、課題番号 1904016F にて $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ のスペクトルを測定し、X 線照射により発現するピークが 2 価よりも高価数であるという確証を得た。また、熱アニールによって、X 線照射により出現したピークが消失することから、これまで RPL の機構において提唱されてきた Ag^{2+} と考えられる銀種が XANES 測定によって確認されているという結論に至った。更に、課題番号 1910083F によって、X 線照射により発現するピークが RPL 強度と強い相関を有することを実証した。一方で、従来提唱されている発光種 Ag^{2+} は、ESR 活性であり、我々のグループで XANES 実験を基に提唱している活性種 Ag^{3+} は ESR 不活性である。よって、本研究では、XANES 測定で確認されるピークと ESR 強度との相関を調査することにより、XANES 測定で検出されるピークが Ag^{3+} 由来であることを実証することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

参照物質である $1\ \mu\text{m}$ 厚の Ag ホイルは、透過法での Ag L_3 -XANES 測定を実施した。一方、測定試料である銀添加リン酸塩ガラスは、株式会社千代田テクノルのガラスバジに用いられているガラス (図 1) を $2\ \text{mm}$ 幅に切断し、蛍光法にて測定を実施した。測定試料は、He 置換した試料チャンバー内にセットし単素子 SSD を用いて蛍光スペクトルを測定した。1 回のスキャンは約 18 分である。また、スペクトルの解析には、Athena を用いた。さらに、XANES 測定を行った試料を用いて、東北大学にて低温で ESR スペクトルを測定した。



図1 Ag添加リン酸塩ガラスの写真

4. 実験結果と考察

図 2 に銀添加リン酸塩ガラスにおける X 線照射時の Ag L_3 XANES スペクトルを示す。照射量増加により $3.349\ \text{keV}$ の吸収帯の強度が増加していることがわかる。上述のように、これまでの SAGA-LS での実験結果より、このピークが RPL に関連する銀種に由来することが強く示唆されている。一方で、この銀種は ESR 活性な Ag^{2+} と考えられてきたため、実験終了後、数日以内に東北大学にて、低温にて ESR スペクトルを測定した。得られた ESR スペクトルを図 3 にプロットした。X 線照射により生じたピーク強度と ESR 強度をプロットすると、線形性は確認されなかった。これより、X 線照射により発現する高価数 Ag 種のピークが ESR 不活性な Ag^{3+} であることが強く示唆された。

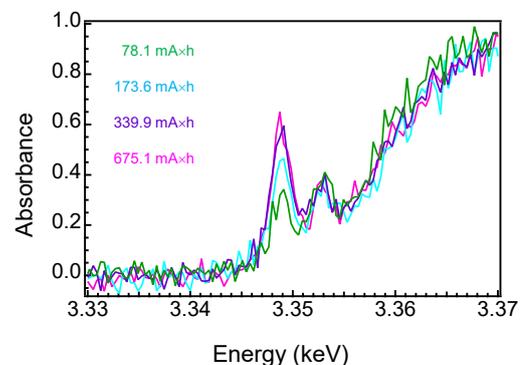


図2 銀添加リン酸塩ガラスの Ag L_3 XANES スペクトル。同一試料の同一箇所を複数回測定することにより、ピーク強度の増加が認められる。

5. 今後の課題

今回の実験結果を受けて、Ag L_3 端 XANES 測定で確認されている銀種は、 Ag^{3+} であり、従来の Ag^{2+} ではないことが強く示唆された。一方で、 Ag^{2+} と考えられる ESR 活性種も同時に存在していることも確認された。既に、第一原理計算を用いた XANES スペクトルシミュレーションからも、 Ag^{3+} の存在が示唆されている。残された課題は、発光の準位から、RPL の起源が Ag^{3+} 由来、もしくは、 Ag^{2+} 由来かを決定することである。最終的に、量子化学計算を基に価数の決定を行いたい。

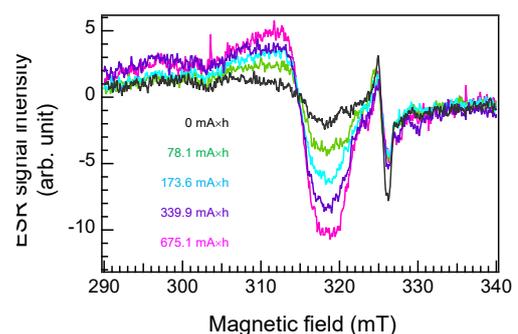


図3 Ag L_3 端 XANES 測定を実施した試料における低温 ESR スペクトル

6. 参考文献

[1] H. Masai, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 924-930 (2019).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

H. Masai, M. Koshimizu, H. Kawamoto, T. Ohkubo, A. Koreeda, Y. Fujii, K. Ohara, H. Ofuchi, H.

Setoyama, X-ray Absorption Near-Edge Structure of Ag Cations in Phosphate Glasses for Radiophotoluminescence Applications. *Journal of Ceramics Society of Japan*, **127** [12] 924-930 (2019).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)
ガラス、銀、XANES

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期: 2023 年 5 月)