

1. [ONSA 奨励賞受賞講演]

粒子線照射が誘起する固相重合反応を活用した 機能性ナノワイヤの開拓と粒子線の飛跡検出 — 1 個の粒子が引き起こす化学反応 —

京都大学 大学院工学研究科

櫻井庸明

加速器で加速された高エネルギー荷電粒子を有機材料薄膜に垂直照射すると、荷電粒子は薄膜表面から侵入し支持基板まで到達する。この飛跡に沿ってエネルギーが材料に付与され、重合や架橋を主とした化学反応が引き起こされる。材料薄膜のうち粒子の未照射部位のみを有機溶媒に溶出あるいは昇華させることで、反応後の重合物のみをナノワイヤとして得ることが可能である。このナノワイヤの性質や機能について最近の試みを紹介する。

粒子線照射が誘起する固相重合反応を活用した機能性ナノワイヤの開拓 と粒子線の飛跡検出 — 1 個の粒子が引き起こす化学反応 —

国立大学法人 京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻

櫻井庸明

1. はじめに

荷電粒子とは電荷を持つ粒子のことで、 α 線、 β 線、重イオンなどがある。荷電粒子と物質の相互作用は弾性散乱と非弾性散乱に大別される。弾性散乱とは、入射粒子とターゲット粒子の原子核との間に働くクーロン相互作用（斥力）に由来する機械的衝突であり、入射粒子の運動エネルギーのやり取りや、進行方向の変化が生じる。原子核による荷電粒子の弾性散乱の起こりやすさはラザフォードの散乱公式に従う。本研究で主に使用する高エネルギー重荷電粒子は質量 m_p が大きく、エネルギーも充分大きいので、弾性散乱断面積は無視できるほど小さいと考えてよい。一方で、非弾性散乱とは、入射粒子とターゲット粒子の軌道電子との間に働くクーロン相互作用（引力）に由来する相互作用である。媒質の原子や分子と相互作用する入射粒子の運動エネルギーの一部を原子に束縛されている電子に与え、このとき電子が獲得するエネルギーはイオン化エネルギーより小さい場合と大きい場合がある。前者の場合、分子は励起され、電子はよりエネルギー準位の高い外殻軌道に励起される。後者の場合、通常はイオン化（電離）が起こる。このようにイオン化と励起は並行して起こり、そのようにして生じたイオン種や励起種は反応性が高く、その後の反応の種となりうる。電離・励起現象を入射粒子の立場から見てみると、ターゲット粒子は電離・励起に費やした分だけ自身の運動エネルギーを失う（電離損失）ことになる。

高エネルギー荷電粒子が物質中を通る際、電離損失を伴うが、この時粒子が単位長さ当たりどの程度のエネルギーを失うかを表す値を電子的阻止能あるいは単に阻止能（Stopping Power, S ）といい、単位は通常 eV nm^{-1} を用いることが多い。原子番号 Z_t の粒子が原子番号 Z_i の元素で構成されたターゲットに入射するときの阻止能は、最も単純化された Bethe の公式として次のように示される [1, 2]。

$$S = \frac{2\pi m_p N Z_t Z_i^2 e^4}{m_e E} \ln \left(\frac{4m_e E}{m_p I} \right) \quad (1)$$

ここで、 e は電荷素量、 N はターゲットに含まれる単位質量あたりの原子の数、 E は入射する粒子のエネルギー、 m_e 、 m_p はそれぞれ電子の質量と入射する粒子の質量を示し、 I は平均励起エネルギーと呼ばれ [3-5]、ターゲット中で電離の対象となる全電子の束縛エネルギーを平均化したものと考えることができる。一般に本研究の対象である有機物中の反応を考える場合、第 2 周期以内の軽元素がターゲットの主要な構成元素となるため、 I は小さく、おおよそ 30-50 eV 程度の値となることが多い。まず、上式の対数項の内部から明らかなように、入射粒子のエネルギーが小さくなり、 $E = I$ となるような場面では対数項が 0 となり、上式は全く意味を成さない。これは上述の I の定義を考えれば、“ターゲットに含まれる元素中の電子の軌道速度” に対して “入射する粒子の速度” が十分速くなければ上式は成立しないことを示しており、Bohr 条件（Born 近似の適用条件）と呼ばれている。

さて、式 (1) のエネルギー E に関する微分を行えば、

$$\frac{dS}{dE} = \frac{2\pi m_p N Z_i Z_i^2 e^4}{m_e E^2} \left\{ 1 - \ln \left(\frac{4m_e E}{m_p I} \right) \right\} \quad (2)$$

となり、Bragg Peak と呼ばれる極大値を持った入射粒子のエネルギー E と阻止能 S の関係が得られる。入射粒子のエネルギーがこれよりも充分に大きいと、ターゲット中を粒子が進行するにつれ、最初の段階ではあまり相互作用せずに“スカスカ”と通過していくが、やがて S の上昇に伴い、爆発的にエネルギーを放出して停止することになる。この時、荷電粒子が入射してから停止するまでに進む距離のことを飛程という。この原理を生体において利用している一例が放射線がん治療であり、体内の一定深度にあるがん病巣を選択的に狙い打つことが可能となる。

放射線のエネルギー付与効率は、線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer, LET) で示されることが多いが、これは上記の議論における阻止能 S とほぼ同様の概念であり、前者が入射する粒子の軌道に沿ったエネルギーの“損失”を微分的に評価するのに対し、後者はターゲットの単位深さあたり入射粒子から受け取ったエネルギーの“付与”を表す (ターゲットのある深さにおいて、入射粒子の軌道が仮に曲がったとしても、LET の場合厳密には考慮されない)。ターゲットとなる材料に粒子が入射した直後で、かつ材料の厚みが入射粒子のエネルギー全体から見て無視できる程度の損失しか引き起こさない場合、両者の値は一致する。材料に“与えられた”エネルギーから引き起こされる反応を議論する本研究の場合、LET を用いたほうが便利であり、以後粒子線による反応の空間分布について LET を用いて議論する。

先にも述べたが、粒子線は材料中でイオン化・励起を引き起こし、自身は次第にエネルギーを失っていく。この時粒子は空間的に不均一にイオンや励起種を作り、その空間はとびとびに、イオンラジカルや励起種がクラスター状をなして生成する。そのイオン化などが起こった場所をスパー (Spur) と呼び、中性子線ではスパー間の距離は十分に離れており、お互いに影響を与えない。しかし、1 回の非弾性散乱で粒子線が失うエネルギーは高々 100 ~ 200 eV 程度であるので、MeV を超えるエネルギーで入射された荷電粒子は非弾性散乱を高密度で繰り返しながら物質中を進む。するとスパー同士が重なりあって、イオントラックと呼ばれる空間が形成する。この高エネルギー荷電粒子に適用できるトラックモデルが Katz らによって報告されている [6]。これはイオンによるエネルギー付与領域をイオンによる直接的なエネルギー付与領域 (Core) とその外側の二次電子による領域 (Penumbra) との 2 つに分けた二重円柱状モデルである。Core には全エネルギーの約半分が付与され、エネルギー付与密度は飛跡中心からの距離に依存しない。Penumbra 領域のエネルギー付与量は飛跡中心からの距離の 2 乗に反比例する。Physical core は Bohr による古典理論により次式のように表される。

$$r_c = \frac{\beta c}{\Omega_p} \quad (3)$$

ここで $\beta = v/c$ と Ω は電子が電場によって受ける力を決定するプラズマ発振周波数 $\Omega = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}$ である。また、 n は水中での電子の数密度、 e と m はそれぞれ電子の電荷と質量である ($n = 3 \times 10^{23}$ electrons cm^{-3})。上記の過程およびそれに続く種々の化学反応を含めた半径は Chemical core (r_c) と呼ばれる。Chatterjee らは、二次電子により Penumbra 中で付与されるエネルギー密度を計算した [7, 8]。それぞれの荷電粒子の速度において、定義された二次電子が透過できる最大距離がある。これを Penumbra 半径 r_p と呼ぶ。本論文で最もよ

く用いた 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ 粒子の r_c 、 r_p はそれぞれ、 $r_c = 0.75$ nm、 $r_p = 340$ nm と見積もられる。

2. 低分子化合物によるナノ構造体の形成を目指して

著者らは、先に述べたイオントラック一つ一つをナノサイズの円柱空間と考え、その空間内で有機化合物の化学反応により不溶化したナノサイズのゲルを構築し、ワイヤ状ナノ構造体として得る「単一粒子ナノ加工法」という独創的な手法を展開して

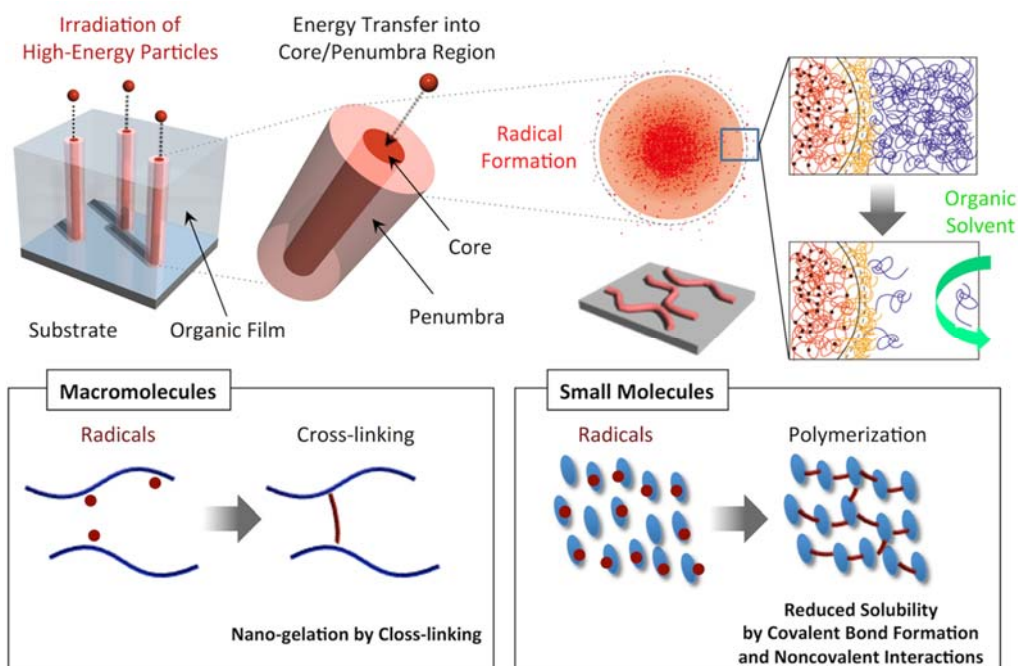


図1 高エネルギー荷電粒子が引き起こすイオントラック（ペナンプラ領域）に沿った架橋/重合反応により形成されるナノワイヤ作成法の概念図。文献14から許可を得て転載。

ている（図1）。この手法は2001年にSekiらによって報告され[9, 10]、高分子薄膜に垂直入射した高エネルギー粒子線の単一粒子の飛跡（イオントラック）内で架橋反応が生じ、その後有機溶媒で現像操作を行うことで未照射部位を留去しナノ構造体のみを単離するという方法論が実演されている。これまでに様々な高分子薄膜を用いたナノ加工が実現された[11-13]。

この背景の中、著者を中心に低分子化合物を素材として同様にナノ構造体を得る「単一粒子誘発固相重合法（Single Particle-Triggered Linear Polymerization: STLIP法）」が試みられた。同じ有機化合物ではあるものの、高分子鎖と低分子化合物とでは分子のサイズに圧倒的な差があるため、照射部位の不溶化を可能にするには十分に化学反応が起こること、具体的には重合反応のような効率良い反応が起こることが必要となる（図1）。一方、これが実現できれば、低分子化合物の特徴を活かして未照射部位を迅速に溶解し除去すること、また、ナノワイヤ間の相互作用の大きなバンドル構造を得ることも可能になる。他にも、低分子化合物の特徴として考えられることとして、化合物の照射による分解がガス化につながるため粒子線の照射痕がより明確に形成されやすいこと、溶媒現像以外にも未照射部位を昇華により除去できる可能性、等が挙げられる。本講演では、著者らがこれまで進めてきた、低分子化合物を素材としたナノ構造体形成のための分子設計指針、ならびに低分子化合物を用いた故に見えてきた高分子系との差異について詳細を発表する。

3. 低分子材料を原料としたナノ構造体の形成の実際

3.1 芳香族アミンからなるナノワイヤ

芳香族アミン誘導体についても同手法により評価を実施した。典型的な事例として 3 つの窒素原子を有する 1,3,5-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]ベンゼンでの結果を紹介するが、複数種の有機溶媒を用いた多段階現像操作により、形成されたナノワイヤの崩壊過程が原子間力顕微鏡 (AFM) で鮮明に観察された (図 2)。崩壊したナノワイヤを電子スピン共鳴分光法・ゲル浸透クロマトグラフィーにより分析したところ、粒子線照射によるラジカル生成と高分子量化合物の生成が確認された。以上より、得られたナノワイヤは主としてラジカル重合反応に伴う高分子量体が絡まり合うことで形成されていることが示唆された[14]。

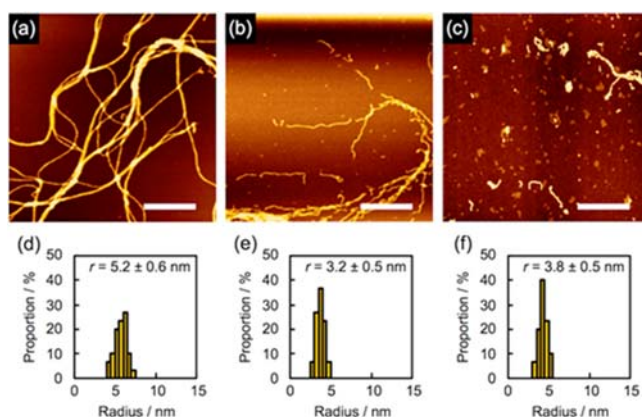


図 2 1,3,5-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]ベンゼン薄膜から形成したナノワイヤの段階的溶媒現像に伴う (a-c) 原子間力顕微鏡像および (d-f) 半径の分布図の変化。薄膜は 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ イオン照射後に (a, d) 60 °C で *n*-ヘキサン、続いて (b, e) 10 秒間クロロホルム、その後に (c, f) 2 分間クロロホルムで現像した。スケールバーは 500 nm。文献 14 から許可を得て転載。

3.2 ポルフィリンからなるナノワイヤ

有機半導体として有名な 6,13 位にトリ (イソプロピルシリル)エチニル基を有するペンタセン化合物からナノワイヤが形成できたことを受け[15]、ポルフィリンを中央に有する低分子化合物を系統的に準備し、その薄膜からの STLIP 法によるナノワイヤ形成を AFM 観察により確認した。周囲にアルキン置換基、特に末端アルキン基を有する誘導体で非常に剛直性の高いナノワイヤが得られた (図 3)。重合反応の進行は、アルキン基の粒子線照射に伴う消費を赤外分光測定により追跡することで評価可能であった。同時にナノ構造化後、ポルフィリン骨格由来の物性について、1) 光吸収能の保持、2) ナノワイヤ形成後の中心金属の導入・置換、について紫外可視吸収スペクトル測定により確認した。興味深いことに、ビニル基類縁体から得られるナノワイヤは剛直性が低下しており、アルキン基の影響が特筆すべきことであった。実際に、末端アルキンを 4 個所導入したテトラフェニルメタン誘導体では、加速粒子のエネルギーが小さい条件下でも固相重合が進行することが示された。

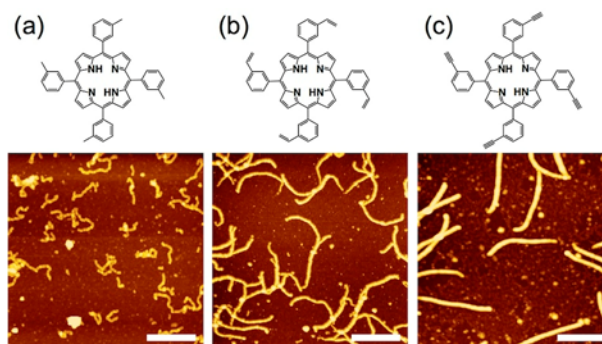


図 3 (a) メチル、(b) ビニル、(c) エチニル基を有するポルフィリン誘導体薄膜から形成したナノワイヤの原子間力顕微鏡像。薄膜は 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ イオン照射後に (a) *n*-ヘキサンあるいは (b, c) ベンゼンで現像した。スケールバーは 500 nm。

3.3 芳香族のハロゲン化によるナノワイヤ形成能の向上

放射線によりイオン化した有機物から生じる電子が、元の有機物と反応する過程は解離性電子付着反応と呼ばれる。この効率は、ハロゲン化有機化合物で高く、それはハロゲン化物イオンの安定性に由来する。したがって、ハロゲン化芳香族化合物の利用により、解離性電子付着反応を介して効率良くラジカル活性種を生成し、ナノワイヤ形成効率の向上ができないかと考えた。図4に示した芳香族アミン化合物の周辺を部分的にハロゲン化（臭素化・ヨウ素化）した化合物のSTLiP法によるナノ構造化を検討したところ、興味深い結果が得られた。基板上にこれらの薄膜を形成後、490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ 照射とシクロヘキサンによる現像を行った。その結果、トリフェニルアミンそのものとあまり分子サイズが変わらない TPA-V_H を含む全ての化合物からナノワイヤが単離された(図4)。特に、 TPA-V_Br 、 TPA-V_I からは、断片化が少なく、太く剛直なナノワイヤが単離された(図4b および図4c)。 TPA-V_H 、 TPA-V_Br 、 TPA-V_I から得られたナノワイヤの平均半径はそれぞれ6.8、9.3、9.4 nmとなった。ハロゲン置換誘導体が粒子線照射に対してより高い反応効率を持ち、結果としてより太く、剛直なナノワイヤを与えたことが示唆される。しかし同時に、これらの化合物が持つビニル基が高い反応効率を有するという可能性も否定できない。そのため、前駆体で

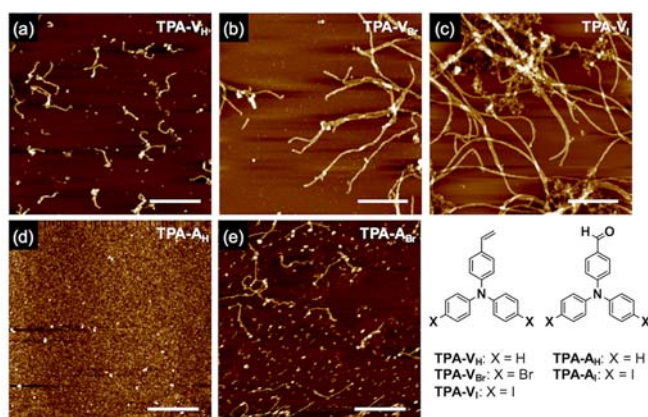


図4 (a) TPA-V_H 、(b) TPA-V_Br 、(c) TPA-V_I 、(d) TPA-A_H 、および (e) TPA-A_I 薄膜から形成したナノワイヤの原子間力顕微鏡像。 TPA-V_H 、 TPA-V_Br 、 TPA-V_I の膜厚はそれぞれ4.0、2.5、4.0 μm である。それぞれの薄膜は $1.0 \times 10^9 \text{ ions cm}^{-2}$ の密度で490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ イオンを照射し、シクロヘキサンで現像した。スケールバーは500 nm。文献16より許可を得て転載。

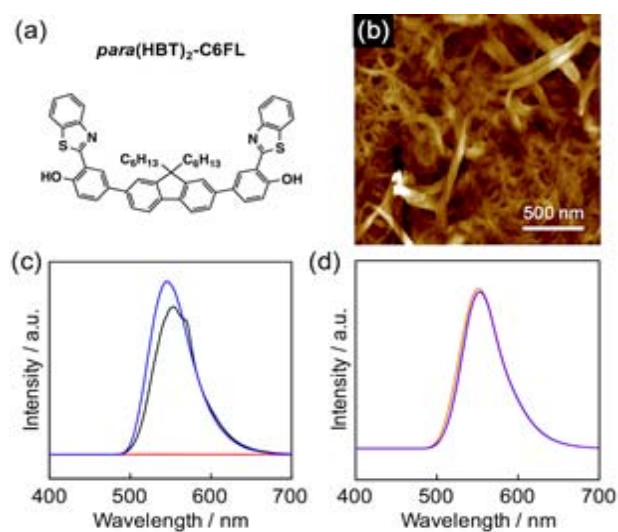


図5 (a) $\text{para}(\text{HBT})_2\text{-C6FL}$ の化学構造式。(b) $\text{para}(\text{HBT})_2\text{-C6FL}$ 薄膜から形成したナノワイヤの原子間力顕微鏡像。薄膜は $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の密度で490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ イオンを照射し70 $^\circ\text{C}$ でシクロヘキサンで現像した。(c) $\text{para}(\text{HBT})_2\text{-C6FL}$ ナノワイヤの蛍光スペクトル。シリコン基板上のナノワイヤをそれぞれシクロヘキサン(黒線)、ニトロベンゼン添加シクロヘキサン(赤線)、洗浄後にシクロヘキサン(青線)に浸漬しながら測定した。(d) それぞれクロロベンゼン(緑線)、ブロモベンゼン(橙線)、ベンズニトリル(紫線)を添加したシクロヘキサンに浸漬したシリコン基板上の $\text{para}(\text{HBT})_2\text{-C6FL}$ ナノワイヤの蛍光スペクトル。

ある化合物 TPA-A_Hと TPA-A_Iに対しても同様の実験を行った。その結果、確かにビニル基を持つ誘導体のように太く、剛直なナノワイヤは与えないことがわかった (図 4d および図 4e)。しかし、ハロゲン置換の効果は顕著であり、ヨード体である化合物 TPA-A_Iからはナノワイヤが得られたのに対し、無置換体である TPA-A_Hからは得られなかった。つまり、ハロゲン置換の効果は観測された [16]。

3.4 固体発光能を有するナノワイヤ

固体状態で高い蛍光発光を示す低分子化合物である *para*(HBT)₂-C6FL (図 5a) を素材とし、STLiP 法によりナノワイヤ形成を試みた。得られたナノワイヤは現像溶媒であるシクロヘキサン中で崩壊しなかったことから、この基板に結合した比表面積の大きいナノワイヤの蛍光を追跡することで、シクロヘキサン中に含まれる少量の化学物質の検出を行った [17]。シリコン基板上にナノワイヤの集積体を調製し予め AFM 観察により確認を行った後 (図 5b)、シクロヘキサンに浸漬した状態で蛍光スペクトルを測定したところ、550 nm 付近に極大を持つ蛍光が観測された (図 5c)。次に、シクロヘキサンに一滴のニトロベンゼンを加えて同様の測定をしたところ、蛍光消光が見られた (図 5c)。さらにこの一連の現象は可逆的であることも確認した。一方、ニトロベンゼンではなくクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ベンゾニトリルのような電子吸引性基を有するベンゼン誘導体を加えたときはナノワイヤの蛍光スペクトルにほとんど影響を与えず、アクセプター性の差異で確かに選択的な認識ができている (図 5d)。以上より、本研究により作成された蛍光性ナノワイヤは、センシングシステムへの応用が期待される。

4. 垂直配向ナノワイヤの形成検討

低分子化合物の昇華特性に着目し、未照射部位を昇華によって除去することで、基板上に垂直に配向したナノワイヤを得ることを目的とした。まだ進行中のプロジェクトではあるが、これまでの結果を報告したい。有機蒸着によって作成したフラーレン C₆₀ 薄膜に 490 MeV ¹⁹²O_s 粒子線を 10¹¹ cm⁻² の密度で照射した。1,2-ジクロロベンゼンによる現像後の AFM 観察では基板に対して倒れたナノワイヤが確認されたが [18]、未照射部位を昇華させた場合には、基板上に垂直に配向したナノワイヤが形成された。また AFM の断面形状測定から垂直配向ナノワイヤの高さが元の薄膜の厚さ 250 nm を反映することも確認した。次に、テトラフェニルベンジジン (TPB) 薄膜に 350 MeV ¹²⁹Xe を照射し、同様の操作を行った。現像、昇華によって形態の異なるナノワイヤが観察されたが、昇華によって単離した TPB ナノワイヤは C₆₀ のものとは異なり、直立するには至らなかった。この事実から、ナノワイヤの直立性はその剛直性に影響されると考えられる。

5. 化学反応による可視化を通じた粒子線の飛跡検出 ～炭素クラスターイオンを題材に～

5.1 クラスターイオンとは

クラスターイオンとは数個から数万個の原子が結合した塊を指し、それらは一個のイオンとして振る舞う。さらに、高速に加速して物質に照射した場合、複数のイオンが数 Å 間隔で結合した状態で物質内に入射すると、原子間距離程度の空間的相関を持って、物質内を進行する。その結果、材料の高密度の電離、励起を誘起することで、様々な物質の構造変化や化学変化を起こすことは高エネルギー単一イオンと変わらない。しかし、クラスターイオンは透過した際の電荷の平均値 (平均電荷) や電子的阻止能、二次電子収量において、単一イオ

ン入射では得られないクラスターとしての独特の効果（クラスター効果）があるという実験データが報告されている。特に、クラスター効果は単原子イオンの場合の線形和で表すことのできない非線形性を示すことが分かっている[19, 20]。こうしたクラスターイオン照射における研究は、低エネルギー領域では数十年前から行われており、材料の表面改質等に既に産業への応用が進んでいる。一方で、高エネルギー分野においては、世界的に研究例が少なく、物質内で起こる物質との相互作用の反応素過程の解明など基礎的な研究が行われている[21-23]。

5.2 炭素クラスターイオンの飛跡検出とイオントラックの可視化

ターゲット薄膜材料として、芳香族アミン化合物の 4,4',4'-トリ-9-カルバズリルトリフェニルアミン (TCTA) を選択した。シリコン基板上に TCTA のスピコートもしくはドロップキャスト膜を形成し、タンデム加速器より生成した種々の炭素クラスターイオンを真空中、照射線量 $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ で照射し、高真空中 ($< 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) で照射した。顕著な例として、6.0 MeV C_{60}^+ クラスターイオンをシリコン基板上の TCTA 薄膜に照射したところ、凸状の痕が見られ

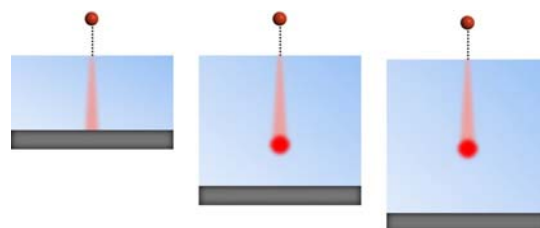


図6 6.0 MeV C_{60}^+ クラスターイオンをシリコン基板上の TCTA 薄膜に照射した際のイオントラックの模式図。TCTA 薄膜の膜厚は左からそれぞれ 125、290、1200 nm である。

た。この痕の数密度と照射密度とが概ね対応することから、 C_{60}^+ クラスターイオンが入射した部分が凸状に盛り上がったと考えられる。イオン照射によって誘起された TCTA の重合・架橋反応により重合・架橋体が形成されたために、このような表面隆起が起こったものと思われる[24]。6.0 MeV C_{60}^+ イオンを照射後の TCTA 薄膜をシクロヘキサンで現像したところ、一端の盛り上がったおたまじゃくし型のナノワイヤが得られた。これは C_{60}^+ クラスターイオン照射時に特有の結果であり、クラスターイオンに特有のエネルギー付与を可視化したものと考えられることができる。TCTA の膜厚を 125、290、1200 nm と変えて 6.0 MeV C_{60}^+ イオンを照射し、シクロヘキサンで現像した。膜厚 125 nm のサンプルからは単一イオンを照射したときと同様、径の均一なナノワイヤが得られた。一方、膜厚が 290、1200 nm のサンプルからはおたまじゃくし型のナノワイヤが得られ、そのナノワイヤの平均長さは、膜厚 125、290、1200 nm のものでそれぞれ 74 ± 7.5 、 201 ± 17 、 $194 \pm 23 \text{ nm}$ となった。つまり薄い膜 (125 nm) の場合は、照射された 6.0 MeV C_{60}^+ イオンはシリコン基板まで到達しているが、厚い膜 (290、1200 nm) の場合、基板まで到達せず TCTA 膜中で停止している、ということである。以上より 6.0 MeV C_{60}^+ クラスターイオンの TCTA 中のイオントラックは図6のようにワイヤの頭部が基板側を向いたものになっていると考えられる。イオントラックでのクラスターイオンの振る舞いについて、簡便なモデルを設定しシミュレーションを行った結果について、議論したい。

6. 結論と今後の展望

低分子化合物からなる薄膜を出発点とし、直進性の高い高エネルギー粒子を照射することでその飛跡である円柱状空間に沿ってエネルギーを付与し化学反応を誘起することで、ナノワイヤを形成する手法について紹介した。高分子薄膜を対象とした系と比較すると、強固なナノワイヤを単離することが困難な材料も多くあるものの、炭素-炭素三重結合やハロゲン化芳香環の導入により劇的にナノワイヤ形成能が向上することが明らかとなり、一つの粒子で

化学反応を誘起し、低分子化合物からナノ構造を形成することが決して非現実的でないことがわかってきた。また、現像溶媒の溶解性に依存して非共有結合相互作用が変化しナノワイヤが崩壊する系やワイヤ径が変化する系が見出されたり、昇華によって未照射部位の除去を行うことで垂直配向したナノワイヤが観察されたりするなど、高分子系では見られなかった現象が確かに確認され始めている。特に垂直配向ナノワイヤについては巨大な比表面積と異方性の観点から興味深い。低分子の場合は特に照射部位と未照射部位のコントラストが大きくなることから、飛跡検出法としての展開も始まった。クラスターイオンの飛跡については、今後も材料探索及び計算機科学的な検討も行い、現在の仮説を支持できるか踏み込みたい。

今後の展望としては、材料を見据えた研究として、機能性低分子を出発原料とした垂直配向ナノワイヤの構築に加えて、低分子高分子問わず数密度・長さの決まった足場としてナノワイヤを提供し、その表面でのタンパクのマニピュレーションやナノ粒子・結晶等の核形成・成長場としての利用等が考えられる。制御された数 nm ~ 十数 nm サイズの場にしかできないことがあると信じている。基礎的・個人的な興味としては、低分子薄膜にサーモトロピック液晶等の温度で多段階相転移する化合物を用い、相の違いがナノ構造体に与える影響を調べる、より選択的な重合反応を実現する系の探索や、反応と機能拡張が協奏する分子系を探索するなど、先は遠いものの考えることはたくさんある。

7. 謝辞

本研究は大阪大学大学院工学研究科および京都大学大学院工学研究科において関 修平教授の研究室で行われた。ここに最大限の感謝の意を示したい。また、研究協力者であった大学院生の竹下友輝氏、堀尾明史氏、香山一登氏、坂口周悟氏を初めとして、その他の研究に参与した学生・スタッフの方々にも御礼申し上げたい。サイクロトロンおよびタンデム加速器の利用では、高崎量子応用研究所の杉本雅樹博士、八巻徹也博士、斎藤勇一博士、千葉敦也博士に多大なサポートをいただいた。インド IUAC の加速器利用では D. K. Avasthi 教授、GBVS Lakshmi 博士の共同研究により行われた。関係した全ての皆様に感謝したい。

参考文献

- [1] H. A. Bethe, *Ann. Physik*, 5 (1930) 325.
- [2] H. A. Bethe, *Z. Physik*, 76 (1932) 293.
- [3] R. L. Platzman, "in Radiation Research" G. Silini (Ed.) North Holland, Amsterdam (1967) p. 20
- [4] G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, D. J. Dawson, *Radiat. Res.*, 63 (1975) 64.
- [5] G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, D. J. Dawson, *Radiat. Res.*, 70 (1977) 284.
- [6] J. Butts, R. Katz, *Radiat. Res.*, 30 (1967) 855.
- [7] A. Chatterjee, H. J. Schaefer, *Rad. Environ. Biophys.*, 13 (1976) 215.
- [8] A. Chatterjee, H. D. Maccabee, C. A. Tobias, *Radiat. Res.*, 54 (1973) 479.
- [9] S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, H. Shibata, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1663.
- [10] S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, Y. Matsui, A. Saeki, S. Tagawa, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 144203.

- [11] S. Seki, T. Sakurai, M. Omichi, A. Saeki, D. Sakamaki, “High Energy Charged Particles: Their Chemistry and Use as Versatile Tools for Nanofabrication” Springer-Verlag GmbH (2015).
- [12] H. L. Cheng, M. T. Tang, W. Tuchinda, K. Enomoto, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, A. Saeki, T. Sakurai, M. Omichi, D. Sakamaki, S. Seki, *Adv. Mater. Interfaces*, 2 (2015) 1400450.
- [13] W. Tuchinda, K. Enomoto, T. Sakurai, V. S. Padalkar, H. L. Cheng, M. T. Tang, A. Horio, D. Sakamaki, M. Omichi, A. Saeki, K. Kikuchi, Y. Hori, A. Chiba, Y. Saito, T. Kamiya, M. Sugimoto, S. Seki, *ACS Sensors*, 1 (2016) 766.
- [14] A. Horio, T. Sakurai, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, S. Seki, *Nanoscale*, 8 (2016) 14925.
- [15] Y. Takeshita, T. Sakurai, A. Asano, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, S. Seki, *Adv. Mater. Lett.*, 6 (2015) 99.
- [16] A. Horio, T. Sakurai, K. Kayama, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, A. Chiba, Y. Saito, S. Seki, *Radiat. Phys. Chem.* 142 (2018) 100.
- [17] A. Horio, T. Sakurai, V. S. Padalkar, D. Sakamaki, T. Yamaki, M. Sugimoto, S. Seki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 29 (2016) 373.
- [18] Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, S. Seki, *Sci. Rep.* 2 (2012) 600.
- [19] J. Matsuo, D. Takeuchi, A. Kitani, I. Yamada, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 112 (1996) 89.
- [20] J. Matsuo, M. Akizuki, J. Northby, G. H. Takaoka, I. Yamada *Surf. Rev. Lett.*, 3 (1996) 1017.
- [21] Y. Saitoh, K. Mizuhashi. S. Tajima, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 452 (2000) 61.
- [22] T. Hirata, Y. Saitoh, K. Narumi, Y. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 3669.
- [23] K. Hirata, Y. Saitoh, A. Chiba, K. Yamada, K. Narumi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 314 (2013) 39.
- [24] M. Omichi, W. Choi, D. Sakamaki, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Seki, *AIP Adv.*, 4 (2014) 117128.