

高輝度電子ビームの発生と特性測定 — 27 MHz 運転での FEL 発生と特性評価 —

産研量子ビーム発生科学研究分野^a、産研量子ビーム科学研究施設^b

川瀬啓悟^{a*}、加藤龍好^a、入澤明典^a、末峰昌二^b、古川和弥^b、久保久美子^b、磯山悟朗^{a**}

Study of FEL generation via 27 MHz operation of L-band linac

Dept. of Accelerator Science^a, Res. Lab. For Quantum Beam Science^b

Keigo Kawase^{a*}, Ryukou Kato^a, Akinori Irizawa^a, Shoji Suemine^b, Goro Isoyama^{a**}

High power operation of the THz-FEL is studied by using the grid pulser system which drives the electron gun with the bunch spacing of 27 MHz. By using the new grid pulser system, we have the bunch charge 4 times higher than the normal operation on the FEL beamline. As the result of higher charge operation, we have higher gain operation of the FEL. The achieved energy of the FEL is reached to 10 mJ in the macropulse, and thus, the micropulse energy is reached to 100 μ J. In this report, we show the summary of the present status of the FEL in the 27 MHz operation.

これまでに整備・開発を進めてきた電子銃を27 MHzのパルス列で駆動するためのグリッドパルサーを用いて¹⁾、自由電子レーザー(FEL)の発生および高強度化の研究を実施した。

従来の運転モードである電子銃から電子ビームをDC的に取り出し、108 MHzのサブハーモニックバンチャー(SHB)空洞によりビームをバンチングする手法においては、3台のSHB空洞の内、最初の1台はパワーを導入せずに108 MHz空洞1台と216 MHz空洞1台によりビームをバンチングし、1.3 GHz系の空洞へビームを入射している。電子銃から引き出される電子ビームはDC的であるため1台目の空洞はビームとほとんど相互作用せず、外部からパワーを導入する必要がなかった。しかしながら、現在研究を実施している27 MHzのビーム引き出しにおいては、1台目のSHB空洞に入射される電子ビームはすでに5 ns程度のパルス幅を持つマイクロパルス形状を有しており、結果、1台目のSHB空洞と電子ビームは強く相互作用する(すなわち、ビームローディングが大きい)。そのため本運転モードにおいて、3台あるすべてのSHB空洞に外部からパワーを供給し、ビームローディングを打消しつつ、ビームをよりバンチングして、後段の1.3 GHz系の空洞に対して最適なパラメータを持つビームとして、後段に入射できるように調整する必要が

ある。本研究では、この27 MHzでの電子ビーム運転モードの調整を実施し、さらにFEL出力を観測しながらFELビームラインへのトランスポートの調整を実施することで、これまでと比較して3倍以上のTHz FEL光強度を達成した。本報告では、現状で得られているビーム調整後の電子ビームの特性とFELの出力特性等を提示する。

27 MHzでの運転モードにおける電子ビームの調整は主に、これまでの108 MHz運転モードにおいて最も実績のあるエネルギー15 MeV前後で実施した。このエネルギーの電子ビームを用いて発振できるFELの波長は最長で110 μ m程度で、周波数に読み替えると2.7 THz程度である。図1にこのエネルギーで調整した電子ビームの時間分解したマクロパルススペクトルとそのエネルギー軸への射影スペクトルを示す。これは最良の結果ではないが、比較的高いFEL出力を得ている時の結果である。この時の電子銃からの引き出しピーク電流は1.6 Aであり、従来の108 MHz運転モードの電流0.6 Aと比較して2.7 倍ほど増大できている。この時に得られたFELの強度は光波長60 μ mにおいてマクロパルス当たり10 mJ程度である。GeGa検出器やダイオード検出器等の高速光検出器によりパルス波形を測定した結果、マクロパルス幅は3.5 μ s程度と評価でき、よって、マイクロパルス当たりの

パルスエネルギーは105 μJ と評価される。この時に発生することができたFELの波長範囲は30 μm から110 μm 程度である。これはこれまでの108 MHz運転モードと比較して短波長側に拡張できている。

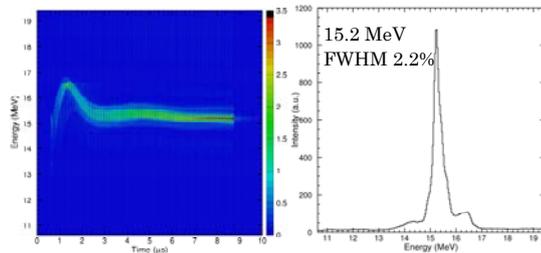


図1: 27 MHz, 15 MeVでのマクロパルス電子ビームの時間分解スペクトルとその射影スペクトル。

さらに本運転モードの多様性を広げるために、異なる電子ビームエネルギーでの調整を実施している。その例として電子ビームエネルギー18 MeVでの調整と、それによって得られるFEL出力についても予備的な結果が得られている。この時の電子ビームスペクトルを図2に示す。

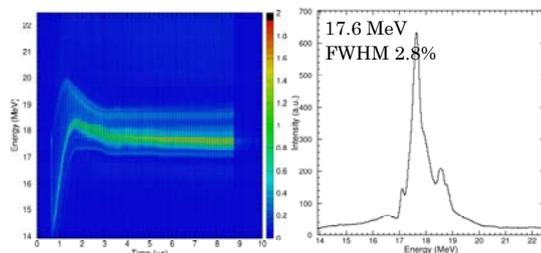


図2: 27 MHz, 18 MeVでのマクロパルス電子ビームの時間分解スペクトルとその射影スペクトル。

電子ビームエネルギーが15 MeVと18 MeVのビームを用いて発生できたFELの波長領域とマクロパルスエネルギーをまとめた光スペクトルを図3に示す。18 MeVのスペクトル強度は15 MeVのものと比較して、波長領域は短波長側へシフトしていることは理論通りであるが、最大強度はむしろ低下している。理論上、電子ビームのエネルギーが高くなるほど最大FEL強度も増大することが期待されるので、現在の結果は高いエネルギーでの電子ビーム調整によるものと考

えられ、さらに高い強度のFEL光を発生できることが期待できる。

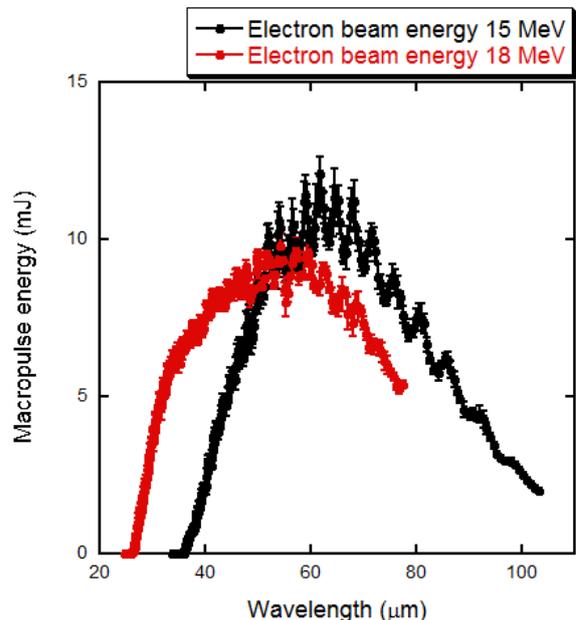


図3: 発生させたFEL強度スペクトル。

結論として、これまでの108 MHz運転モードと比較して27 MHz運転とすることにより、マクロパルスエネルギーで3倍以上、ミクロパルスエネルギーでは12倍以上の高い強度の光を発生できることが実証された。この高い光強度の増大のメカニズムの解釈と、さらに異なる電子ビームエネルギーでの運転モードの拡充は、本研究における今後の大きな研究課題である。

Reference

- 1) 川瀬啓悟他、大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設2012 (H24)年度報告書(2013)、25頁。

OTR によるウェーク場とバンチ構造の評価 - FEL スペクトル時間発展の測定 -

産研量子ビーム発生科学研究分野^a、産研量子ビーム科学研究施設^b

加藤龍好^{a*}、川瀬啓悟^a、入澤明典^a、藤本将輝^a、大角寛樹^a、
矢口雅貴^a、船越壮亮^a、堤 亮太^a、末峰昌二^b、磯山悟朗^a

Evaluation of Wake Field and Bunch Structure using OTR

Dept. of Accelerator Science^a, Res. Lab. for Quantum Beam Science^b

Ryukou Kato^{a1}, Keigo Kawase^a, Akinori Irizawa^a, Masaki Fujimoto^a, Hiroki Ohsumi^a,
Masaki Yaguchi^a, Sousuke Funakoshi^a, Ryota Tsutsumi^a, Shoji Suemine^b, Goro Isoyama^a

Temporal evolution of the FEL spectrum was investigated with the Terahertz FEL at ISIR, Osaka University. The growth of the FEL optical pulse during the exponential amplification was discontinued by shortening the macro-pulse length of the electron beam, and the FEL wavelength spectra under the exponential growth were measured with a plane-reflective grating type spectrometer and a Ge:Ga photoconductive detector. The time-resolved wavelength spectra of the FEL were obtained from the noise level to the power saturation level.

我々は、Lバンド電子ライナックを駆動源とするテラヘルツ自由電子レーザー（FEL）の研究開発を行っている。FELは単色スペクトルを有するコヒーレント光源であるが、自発放射領域、指数関数増幅領域、および飽和領域とFEL光が成長する中で、波長スペクトルの振る舞いは動的に変化する。これまで、FELの波長スペクトルの測定は報告されているが、そのほとんどは飽和に達した後のスペクトルに関するものである。

我々はFELの増幅プロセスに起因する波長スペクトルの中心波長やスペクトル幅の動的変化そのものを興味の対象としている。そのため、平面反射型回折格子を用いたクロスCzerny-Turner型単色計で単色化されたFEL光パルスを高速のGe:Ga検出器を用いて波長ごとに時間波形を測定し、その波長を掃引することで時間情報を含んだFEL波長スペクトルを再構成した（図1）。ここでは測定点として、最も速くFEL発振が立ち上がるFEL増幅利得が最大の点を選んだ。一方の横軸は波長、もう一方の横軸はタイミングシステムの基準ト

リガーからの時間であり、縦軸はGe:Ga検出器の出力である。この手法により時間分解波長スペクトルの評価が可能になる。しかし、FELプロセスの初期の自発放射から出力飽和に至るまでに光出力は7桁以上成長することが観測されており、これはGe:Ga検出器の線形応答性の範囲をはるかに超えるものである。この光の成長過程全体にわたる波長スペクトルを測定するために、FELを駆動する電子ビームのマクロパルス長を制御することで指数関数的に増幅されるFELの成長を停止

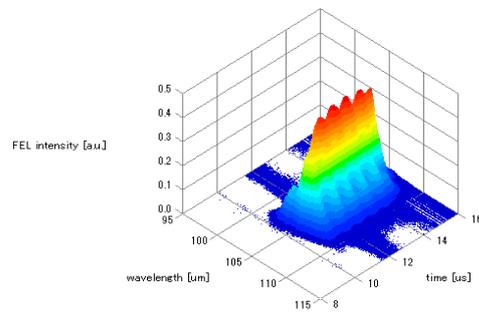


図1 : Time-resolved wavelength spectrum measured at the optical cavity length of maximum gain. The FEL power reaches saturation rapidly and the peak has stayed in almost the same wavelength around 105 μm. The spectrum width has slightly narrowed after the saturation, and oscillates periodically.

¹ R.Kato 06(6879)8486 kato@sanken.osaka-u.ac.jp

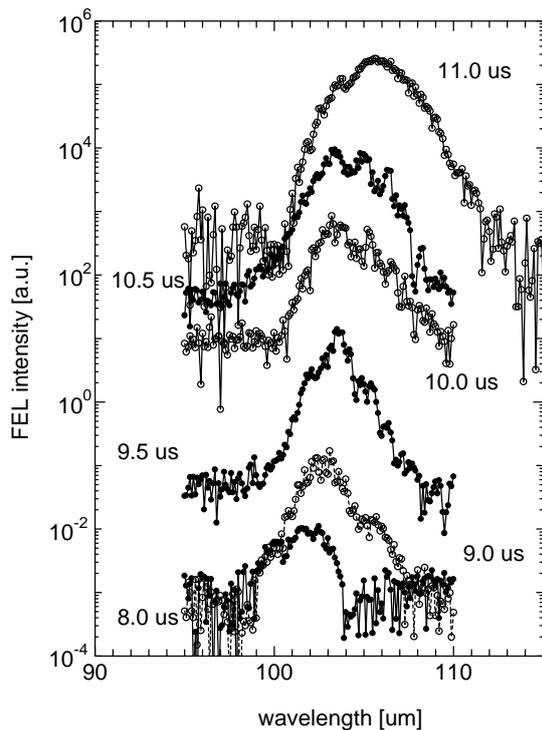


図 2 : Temporal evolution of the wavelength spectrum measured from the noise level to the power saturation level. Times in figure show passage times from the reference trigger of the timing system.

させ、各々の時点でのFELの時間分解波長スペクトルを測定することにした。このとき光強度がGe:Ga検出器の線形応答性の範囲内に収まるように減衰材であるTeflonブロックの厚さを適宜調整した。測定された時間分解波長スペクトルから適切な時間間隔の波長スペクトルを選び出し、測定時に使用したTeflonブロックによる強度の減衰を補正して、ひとつのグラフにまとめたものを図2に示す。この図では加速器のタイミングシステムの基準トリガーからの経過時間で8 μ sから11 μ sのあいだのFEL波長スペクトルの変化が示されている。この3 μ sの間にFELの光強度は7桁以上増幅され飽和に達している。この間の顕著な波長シフトとしては、1) FEL発振初期 (8-9 μ s) に見られる長波長側のみの成長、2) 飽和時 (10.5-11 μ s) に見られるピーク波長の位置の長波長側への移動、の2点である。その間 (9-10.5 μ s) の指数関数増幅領域では、中心波長はほとんど変化していない。1) のFEL初期過程では、まず電子ビームがアン

ジュレータを通過するときの自発放射が放出される。FEL動作としては、この自発放射スペクトルの中心波長に対して短波長側では電子ビームが光からエネルギーをもらい (誘導吸収)、長波長側で電子ビームが光に対してエネルギーを与える (誘導放射) ことになる。そのため光強度の主体が自発放射である状態から、FEL増幅された光に移行する過程で光の中心波長の移動が生じると考えられる。他方、2) の飽和時には、ポテンシャル内での位相回転が大きくなり、電子ビームは光にエネルギーを与える減速位相から、光からエネルギーをもらう加速位相に転じる。これによりFEL利得は減少し続けるが、利得の周波数依存性により自発放射波長に近い側から利得の減少が始まるため、最大利得はより長波長側にシフトしていく。FEL光強度の飽和領域における波長のシフトは、このFEL増幅利得波長の長波長側への移動によるものと解釈できる。

本研究ではFELを駆動する電子ビームのマクロパルス長を制御し、指数関数的に増幅されるFELの成長を停止させ、各々の時点での波長スペクトルを測定することで、FEL増幅の初期過程から指数関数増幅領域、飽和領域にわたる波長スペクトルの時間的な変化について測定した。この波長スペクトルの変化は定性的には従来考えられてきた物理的な解釈と合致している。

Reference

- 1) R. Kato, S. Kondo, T. Igo, T. Okita, T. Konishi, S. Suemine, S. Okuda, G. Ioyama, Nucl. Instrum. Methods in Physics Research A 445 (2000) 169.
- 2) G. Ioyama, R. Kato, S. Kashiwagi, T. Igo, Y. Morio, Infrared Physics & Technology 51 (2008) 371-374.
- 3) K. Kawase, R. Kato, A. Irizawa, M. Fujimoto, S. Kashiwagi, S. Yamamoto, F. Kamitsukasa, H. Osumi, M. Yaguchi, A. Tokuchi, S. Suemine, G. Ioyama, Nucl. Instrum. Methods in Physics Research A 726 (2013) 96.
- 4) W. P. Leemans, M.E. Conde, R. Govil, B. van der Geer, M. de Loos, H. A. Schwettman, T. I. Smith, and R. L. Swent, "Time-resolved study of sideband generation and transition to chaos on an infrared FEL," LBL-36109, CBP Note-102.
- 5) J.C. Frisch, J.E. Edighoffer, Nucl. Instrum. Methods in Physics Research A 296 (1990) 9.

赤外 FEL によるテラヘルツ波源開発 - 自己相関法による FEL ミクロパルス波形の評価 -

産研量子ビーム発生科学研究分野^a

大角寛樹^{a*}、藤本将輝^a、船越壮亮^a、堤亮太^a、矢口雅貴^a、川瀬啓悟^a、入澤明典^a、加藤龍好^a、磯山悟朗^{a**}

Study of the FEL micropulse duration with the autocorrelation

Dept. of Accelerator Science^a

Hiroki Ohsumi^{a*}, Masaki Fujimoto^a, Sousuke Funakoshi^a, Ryota Tsutsumi^a, Masaki Yaguchi^a, Keigo Kawase^a, Akinori Irizawa^a, Ryukou Kato^a, Goro Isoyama^{a**}

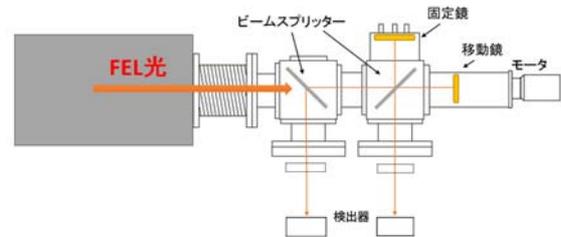
Experimental study of the FEL pulse duration with the autocorrelation technique is performed for the THz-FEL at the ISIR. By using Michelson interferometer, we measure the autocorrelation patterns of the FEL pulses for various operating points with 108 MHz and 27 MHz electron beam. From these patterns we estimate the duration of the FEL pulse to be about 2 ps at minimum for 27 MHz electron beam operation.

RF電子加速器で生成される電子ビームは典型的にピコ秒の時間幅を持つパルスビームである。このビームを数マイクロ秒にわたるパルス列(バンチトレイン)として加速して、アンジュレータへ導入し、放射される光を光共振器により増幅させるものが発振型自由電子レーザー(FEL)である。我々は、Lバンドライナックを用いておよそ8 μ sのバンチトレインから形成されるマクロパルスを生成・加速し、THz領域のFELを発生させ、その特性などを評価している。これまでに、発生させたFELのエネルギーや波長の特性評価やFELの増幅過程における光の発展の特性評価の研究を実施してきた。しかしながらピコ秒領域の時間幅を持つFEL光のミクロパルス幅の実験的な評価については、まだ十分に実施されてはいなかった。

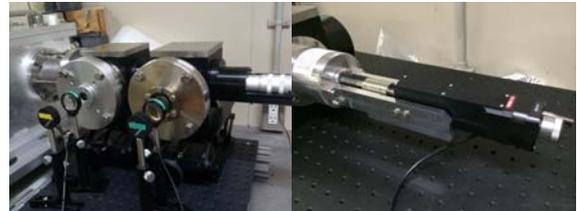
そこで本研究では、以前に実施されたマイケルソン干渉計を用いたFELパルス光の自己相関測定を改良し、より詳細に実施することで、この測定より得られる情報をもとにFELパルスの時間幅の評価を実施した。図1に本研究で用いたマイケルソン干渉計の概略図と写真を示す。図1(a)に示したように、光輸送路を通ってきたFEL光はまずビームスプリッターにより分離され、反射光は参照光として検出器で検出される。透過光はさらに次のビームスプリッターで分離され、反射光を固定鏡で反射、透過光を移動鏡で反射さ

れる。2つの反射光はそれぞれビームスプリッターを透過、反射し、合流して干渉が起こる。干渉した光も参照光と同様に検出器で測定される。本研究では検出器としてエネルギーメータを用いた。これにより、以前の実験で用いられていた受光面の小さな焦電素子検出器と比較して、光の横方向の変動に対する測定結果の変動を抑えることができている。

(a)



(b)



(c)

図1: (a)測定に用いたマイケルソン干渉計の概略図。(b)以前の実験に用いられていた干渉計。(c)改良した移動鏡アクチュエータ部。

以前の実験で用いた移動鏡アクチュエータ部は駆動精度が悪く、最小駆動ステップ距離も10 μ m程度と大きかった。そこで本研究はこの移動鏡アクチュエー

タ部を更新し、精度よく滑らかに駆動するように改良した(図1(c))。この改良により、高い精度で移動鏡を動作させることが可能となった(図2)。

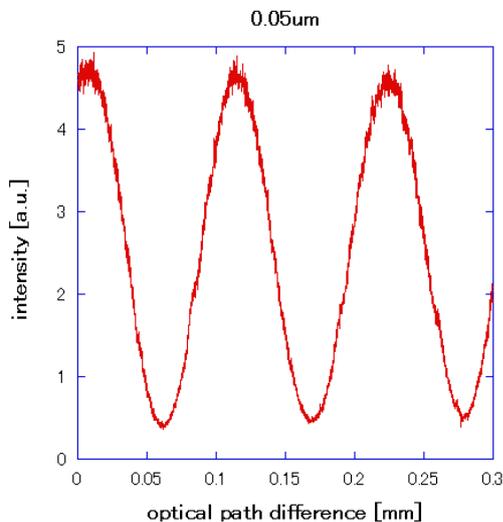


図2: 50 nmステップで移動鏡を動作させた時のFEL光の干渉図形。

この干渉計を用いて測定したFEL光パルスの自己相関図形の例を図3(a)に示す。この結果は電子ビームを27 MHzモード、エネルギー15 MeVで運転し²⁾、アンジュレータギャップは30 mm(光波長100 μm 付近に相当)、光共振器の間隔を光パルスエネルギーが最大となる動作点で運転した時のものである。大気中の測定領域に水蒸気が存在するとそれによる光の吸収により、自己相関図形に多くのビート構造が発生してしまう。そのため本測定ではこの領域を乾燥空気中でパージすることにより、この効果を除去している。

光パルスの時間幅を評価するために、複数のガウス形状したパルスを仮定し、測定された自己相関図形のエンベロープを再現するような強度と幅の光パルスを再構成した(図3(b))。その結果、この手法では光パルスの幅は最短で2 ps程度となっていると評価できる。また、光共振器の動作点を変えることで、自己相関図形のエンベロープ幅が広がるのが観測されており、これは光パルスが動作点を変えることによりその幅が広がっていくということが示唆され、パルス電子ビームで生成されるFELの理論と定性的に一致する振る舞いである。

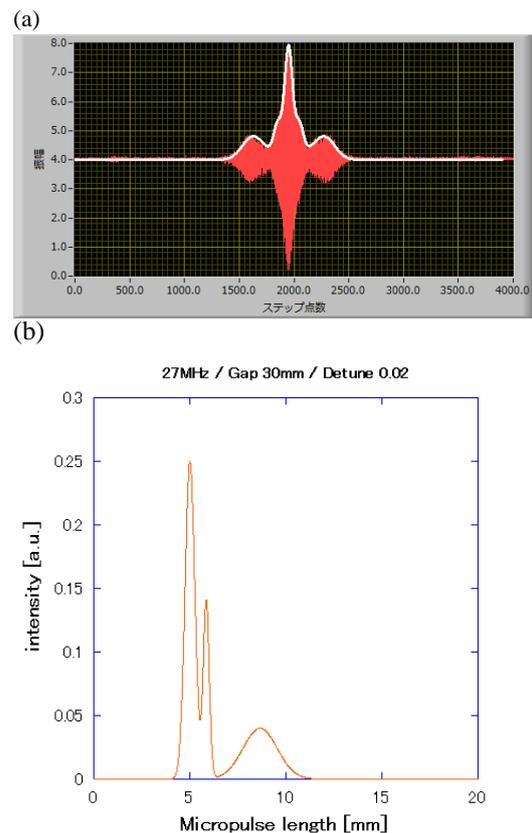


図3: (a)干渉計を用いて測定した自己相関図形の一例。(b)上の相関図形のエンベロープから見積もられる光パルス形状。

まとめとして、マイケルソン干渉計を更新することで、より高い精度で自己相関図形を取得することが可能となった。これを用いて、FEL光パルスの時間幅が最短2 ps程度の光パルスとなっていると評価した。今後、広範囲にわたるFEL動作点の測定を実施し、本手法の妥当性をさらに評価する必要がある。本研究の詳細は今年度大阪大学大学院理学研究科修士論文としてまとめている。

Reference

- 1) 古橋健一郎: 平成21年度修士論文、大阪大学大学院理学研究科。
- 2) 川瀬他、本報告書に掲載。
- 3) 大角寛樹: 平成25年度修士論文、大阪大学大学院理学研究科。

Lバンド電子ライナックにおける THz-FEL 光特性評価 および利用発展の研究

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典*、加藤龍好、川瀬啓悟、藤本將輝、大角寛樹、矢口雅貴、堤亮太、船越壮亮、磯山悟朗

(背景と目的)

量子ビーム発生科学研究分野では、産業科学研究所附属の量子ビーム科学研究施設において L バンド電子ライナックを用いた THz-遠赤外自由電子レーザー（以下、ISIR-FEL）の開発・利用研究を行っており、様々な研究分野における内部および外部ユーザー利用の開拓を推進している。高強度性、短パルス性、単色性、偏光特性を兼ね備える ISIR-FEL に対する利用方法は大きく分けてエネルギー（もしくは波長）分散測定（分光測定）、時間応答測定、および空間分散観測（イメージング）があげられるが、本研究ではこれらを組み合わせた様々な利用実験を模索しており、今回は THz 領域のイメージングの可能性についてビームラインの現状と改良点について報告する。THz 光はその波長の長さが回折限界として $\sim 100\mu\text{m}$ 程度の空間分解能に対する制限となってくることが知られているが、利用方法としては強相関固体電子物質における相分離や生体内の癌細胞における含水特性評価など様々な分野にわたる活用が期待できる。空間分解能向上の一つの方法として近接場光の検出による分解能の拡張が精力的に研究されているが、探針によるスキャンなどの点でデメリットもあり、限られた実験環境に制限されるのが現状である。

本研究ではこれまで集光したテラヘルツ光を用いて試料のラスタースキャンにより高分解高速分光イメージングを行った。従来の手法でありながら高速かつ分光イメージングを可

能にし、物質固有の吸収に伴った分布イメージングが可能となった。また、光源の高度化に伴い、拡散光においてもテラヘルツカメラでの検出限界を上回る輝度が得られており、マルチアレイによる 1 ショットイメージングが可能となった。

(研究方法)

実験は大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設の L-バンドライナックを用いた ISIR-FEL で行った。マクロパルス周波数は 5Hz、最大強度 10mJ 程度、 $100\mu\text{m}$ 径程度まで集光することによって電場強度は 10MV/cm 強に及ぶ。イメージングはビームをテラヘルツレンズによって $200\mu\text{m}$ 程度に集光、もしくは内径 8mmφ の銅パイプをライトパイプとして用い、8mmφ 程度の拡散光にして観測対象物に照射し、検出器もしくはテラヘルツカメラにより測定した。

(結果および考察)

分光イメージングは CuO, Cu₂O の粉末をポリプロピレンパウダーに混合し、ペレット化したものを用いて透過モードで行った。CuO, Cu₂O は波長 67.0 μm , 68.0 μm といったわずかにずれた吸収ピークを持つ (図 1 上)。実験の結果、それぞれの波長でのイメージの濃淡が明確に反転した (図 1 下)。これにより、わずかな構造変化による固体物質のフォノンピークの変調や、近傍環境のわずかに異なる分子結合の振動・回転モードなど、物質の分散や

相平衡の乱れといった興味深い物質状態の空間分布の直接観測が可能となった。今後は線分析、面分析などスペクトルの同時取得に発

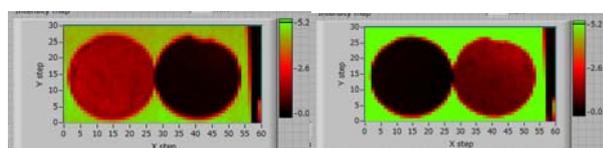
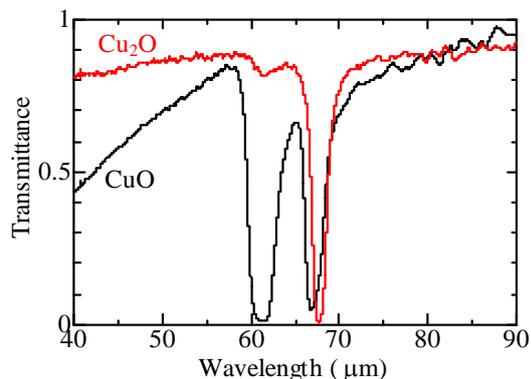


図 1 銅酸化物 CuO, Cu₂O の吸収ピーク 67.0 μ m (左), 68.0 μ m (右) それぞれの波長での分光イメージング

展していく予定である。次にテラヘルツカメラを用いた 1 ショットイメージングの結果を示す。テラヘルツ光は当初レンズ系による拡散平行化を試みたが、テラヘルツカメラである程度均一に観測できる程度の先頭値の平坦化は不可能であったため、先に述べたように銅管内を反射散乱通過させることによって局所的な空間分布の緩和を行った。ナイフエッジは鮮明に観測できており、M2 のネジ山 (ピッチ 0.7mm) の観測や、両面テープ内部の格子状の繊維サポート部の透過像など、明確に観測されている。テラヘルツ光の空間分布の不均一やテラヘルツカメラとの同期の問題などいくつかの技術的改良点は必要であるが、10mm ϕ 程度に広げられた光を用いれば 5Hz 間隔での 1 ショットイメージングが可能であることを示す結果となった。これらの結果を踏まえ、拠点利用での協同研究者である NEC と技術提携しながら安定した 1 ショットイメージングの取得を今後の目標としたい。

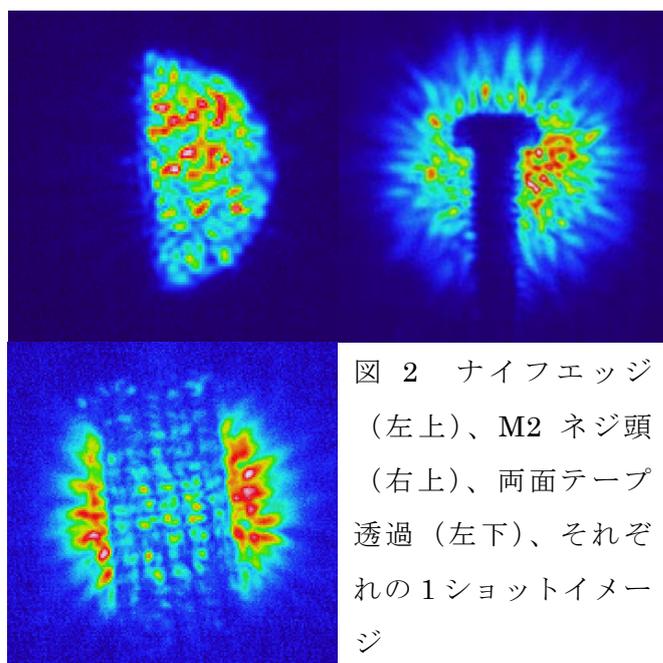


図 2 ナ이프エッジ (左上)、M2 ネジ頭 (右上)、両面テープ透過 (左下)、それぞれの 1 ショットイメージ

研究成果 (論文・学会発表・特許・受賞等)

1. 入澤明典 “超強力テラヘルツ自由電子レーザーが拓く新しい「見る」と「創る」” 第 7 回産研定例記者会見
2. 入澤明典^{A*}, 川瀬啓悟^A, 加藤龍好^A, 藤本将輝^A, 大角寛樹^A, 矢口雅貴^A, 堤亮太^A, 船越壮亮^A, 菅滋正^A, 磯山悟朗^A, 東谷篤志^B “遠赤外-THz FEL を用いた分光イメージングの開発” 日本物理学会 2013 年秋季大会 26pPSA-44 (2013 年 9 月 26 日)
3. 入澤明典, 川瀬啓悟, 加藤龍好, 藤本将輝, 大角寛樹, 矢口雅貴, 船越壮亮, 堤亮太, 磯山悟朗 “高強度テラヘルツ FEL 光を用いた分光実験” 第 27 回日本放射光学会年会 4D004 (2014 年 1 月 12 日)
4. 入澤明典, 川瀬啓悟, 加藤龍好, 藤本将輝, 大角寛樹, 矢口雅貴, 船越壮亮, 堤亮太, 磯山悟朗 “高強度テラヘルツ FEL 光を用いた利用実験” 第 27 回日本放射光学会年会 13P102 (2014 年 1 月 13 日)
5. A. Irizawa et al., “Potential of terahertz free electron laser (THz-FEL) for User-Experiments” The 17th SANKEN International Symposium, Jan. 21, 2014.

サブピコ秒パルスラジオリシス法によるテトラヒドロフラン溶媒和電子の測定

産研量子ビーム物質科学研究分野

山本洋揮、古澤孝弘

Measurement of Solvated Electrons in Tetrahydrofuran Using Sub-picosecond Pulse Radiolysis System

Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto

Quantum beam nanolithography such as extreme ultraviolet (EUV) and electron beam (EB) lithography is expected as next generation lithography (NGL) technology. In order to develop resist materials, it is very important to understand the interaction between quantum beam and materials. We have already reported a sub-picosecond pulse radiolysis system was improved by introducing a TOPAS Prime automated optical parametric amplifier (OPA). We succeeded in the observation of solvated electron in tetrahydrofuran in a variety of wavelength because it became easier to change wavelength in a wide range.

極端紫外光(EUV)リソグラフィのような放射線を利用した微細加工技術は、半導体産業および将来のナノテク産業を支える重要な技術である。それゆえ、ナノメートルサイズの微細加工を可能にする材料を開発するためには、放射線と材料の相互作用の解明が必要不可欠である。

放射線と材料の相互作用の解明する方法の一つに、分光分析がある。この手法は、短パルス加速器の最大の応用分野の一つである。我々は、放射線化学初期過程の研究を行うために、励起源としてフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてフェムト秒タンサファイアレーザー、および両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムを開発した。¹⁾⁴⁾フェムト秒レーザーを電子線加速器に同期したシステムが開発されており、1psを切るシステムの最高時間分解能800fsが達成されている。さらに、SN比を約1桁向上させる工夫もされている。この装置はフェムト秒時間領域での測定が可能であるが、現在でも更なる測定系の拡張と高精度化が現在でも行われてきた。

しかしながら、レジスト材料分野で求められている要求に応えられるような十分な情報を得るためには測定システムが不十分である。レジスト材料に放射線が入射すると、ポリマーがイオン化され、ポリマーのカ

チオンラジカルと電子が生成される。電子は周囲の分子との相互作用によりエネルギーを失い、熱化する。熱化電子の平均初期分布距離はおおよそ数 nm であると考えられている。EUVをはじめとしたイオン化放射線用化学増幅型レジストでは、最初のイオン化で生成したカチオンラジカルと電子の両方が酸の生成に重要な役割を果たしている。⁵⁾⁸⁾それゆえ、ナノメートルの微細加工では、熱化電子の初期分布距離は潜像形成において、重要であり、溶媒和電子の生成過程を知ることが必要である。

これまでの研究から、溶媒和電子の生成過程には可視部と赤外部に少なくとも二つの活性種が寄与していると考えているが、水中で数百フェムト秒、アルコール中で数十ピコ秒と見積もられているように、この溶媒和過程であるために、未だ溶媒和過程を完全に解明するには至っていない。一昨昨年、自動波長切り替えができる自動波長可変OPA装置を量子ビーム化学研究施設クリーンルーム内に設置し、Lバンドライナックの電子線照射によって生じる短寿命反応中間体を幅広い波長でプローブできるようになった。そこで、本研究では、現在測定可能な波長領域の利用拡大を確かめるために、さまざまなサンプルを溶解できるテトラヒドロキシフランの測定を行ったので報告する。

既存のフェムト秒再生増幅器(Spitfire)の励起光を

波長可変してプローブ光として使用して、幅広い波長領域(290 nm~2600 nm)で反応過程を観察できるようになったので、さまざまな波長でテトラヒドロキシフランの溶媒和電子の観察を行った。図1は波長1600 nmにおけるテトラヒドロキシフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルである。図2は波長1100 nmにおけるテトラヒドロキシフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルである。図3は波長1000 nmにおけるテトラヒドロキシフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルである。このように、サブピコ秒パルスラジオリシスシステムの多波長化の改良がうまくいったことが確認できた。これまで測定できていない波長領域も測定可能になるだけでなく、自動的に波長可変ができるので実験をスムーズに進めることができるようになった。今後、様々な溶媒およびポリマーを調べ、放射線と材料の相互作用の解明を行っていく。

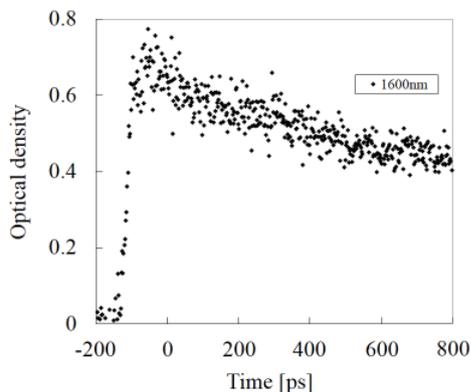


図 1. 波長 1600 nm におけるテトラヒドロフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルの結果

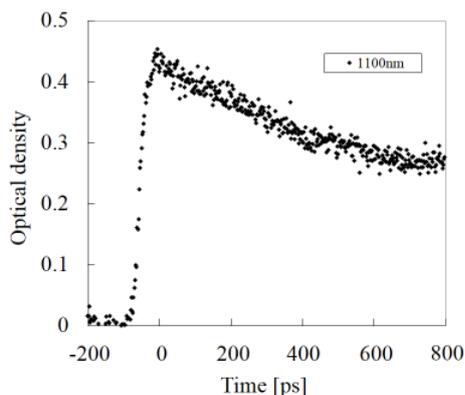


図 2. 波長 1100 nm におけるテトラヒドロフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルの結果

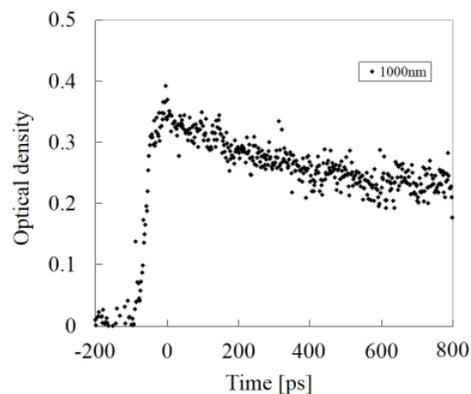


図 3. 波長 1000 nm におけるテトラヒドロフランの溶媒和電子の過度吸収スペクトルの結果

Reference

- 1) T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A **429** (1999) 471-475.
- 2) Y. Yoshida, Y. Mizutani, T. Kozawa, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa and K. Ushida, Radit. Phys. Chem. **60** (2001) 313-318.
- 3) T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, T. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A **440** (2000) 251-254.
- 4) T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4208.
- 5) T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, S. Tagawa, T. Watanabe and Y. Yamashita, J. Vac. Sci. Technol. **B15** (1997) 2582-2586.
- 6) S. Nagahara, T. Kozawa, Y. Yamamoto and S. Tagawa J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998) 577-580.
- 7) S. Tsuji, T. Kozawa, Y. Yamamoto, S. Tagawa, J. Photopolym. Sci. Technol. **13** (2000) 733-738.
- 8) S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst and A. D. Trifunac, SPIE, (2000) 204.

水溶液の放射線誘起スーパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐^{*}、古澤孝弘、小林一雄、山本洋揮、鳩本大祐

Study on radiation-induced chemical reactions in aqueous solutions

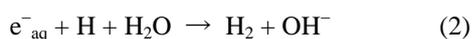
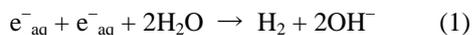
Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Kazuo Kobayashi, Hiroki Yamamoto, Daisuke Hatomoto

A bimolecular self-reaction of hydrated electrons, regarded as a main reaction path for molecular hydrogen production in the radiolysis of water, was investigated by a pulse radiolysis experiment and a numerical simulation based on a spur diffusion kinetic model in which dose rate effect is also taken into consideration.

水の放射線分解反応に関する知見は、現行型および次世代軽水炉の水化学や、原子力事故における汚染水の処理・管理など、水と放射線の関わる事象の把握と制御に不可欠である。近年高温下における時間分解測定（パルスラジオリシス）を適用できるようになり¹⁾²⁾、マイクロ秒・ナノ秒のみならずピコ秒も含めた初期過程の議論が可能となってきた³⁾⁴⁾。水の放射線分解に伴う水素発生は古くから知られる現象であるが、発生機構については必ずしも明確ではない。これまで捕捉能やLETをパラメータとした検討を中心になされてきたが、それ以外の観点からはあまり検討されてこなかった。本研究では水素発生に関わる重要な反応の一つである水和電子の二電子反応について検討を行った。

水素発生に関わるスーパー反応として以下の4つが挙げられる。室温において支配的な反応は(1)(2)であり、(3)(4)はほぼ無視できる。



反応(1)の根拠とされるのは、1963年のパルスラジオリシスによる強アルカリ下での e_{aq}^- 二次減衰・水素収量の同時測定である⁵⁾。溶媒に D_2O 、

溶質にエタノール(D捕捉剤)を用い、水素引き抜き由来の水素(HD)と溶媒由来の水素(D_2)を区別して測定した。pH = 13において、 $g_{obs}(HD) = 0.63 \doteq G(D)$ 、 $g_{obs}(D_2) = 1.96 \doteq G(D_2) + G(e_{aq}^-)/2$ であったことから、反応(1)の右辺は $2D + 2OD^-$ ではなく $D_2 + 2OD^-$ であると結論付けられた。

一方この反応は温度依存性も調べられており、反応速度定数が150°C近傍までは増加するものの、それ以上の温度では著しく低下することが報告されている。ただそれらは中性条件下ではなく強アルカリ下において調べられたものである(イオン強度が極めて高い)。また電子の寿命を伸ばすため水素飽和により水和電子の再生反応($H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$)も利用して測定しており、反応機構がシンプルではない。この反応速度定数の温度依存性を用いると、高温における水素発生収量(G値)を説明できないことから⁶⁾、中性条件においても同じ反応速度定数を与えて良いのか議論の余地がある。

パルスラジオリシスを用いて、中性・脱気条件における水和電子の時間挙動を測定し、線量率依存性を考慮したスーパー拡散反応モデルに基づく数値計算との比較検討を行った。スーパー拡散反応モデルは以下の非線型連立微分方程式で表わされる。

^{*} Y. Muroya, 06-6879-8502, muroya@sanken.osaka-u.ac.jp

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i(r,t) - \sum_{j=1}^n k_{ij} C_i(r,t) C_j(r,t) + \sum_{j,k=1}^n k_{jk} C_j(r,t) C_k(r,t)$$

ここで C_i , D_i はそれぞれ放射線分解生成物 i の濃度および拡散定数を、 k_{ij} は化学種 i と j の反応速度定数を表わす。 e^-_{aq} , H , OH をはじめとする 16 種の化学種による約 60 式の化学反応を考慮し、反応速度定数には最新の水の放射線分解データベースを導入した⁷⁾。陽的 Runge-Kutta 法により 5 次精度にて時間・空間発展計算を行った。

ピコ秒パルスラジオリシスの結果を図 1 に示す。これより時間減衰および 100ns におけるプライマリ g 値をグローバルに再現する主な放射線分解生成物のイニシャル g 値 (1ps) は $g(e^-_{aq})=4.2$, $g(H)=0.52$, $g(OH)=5.34$, $g(H_2)=0.32$, $g(H_2O_2)=0.01$ であった。ナノ秒パルスラジオリシ

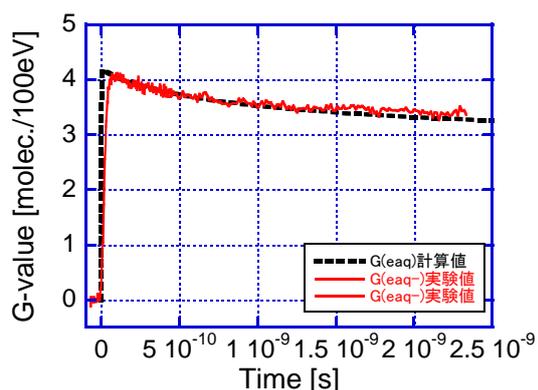


Fig. 1. Time dependent yield of the hydrated electron in picoseconds time scale. Dashed line represents simulation result based on the spur diffusion kinetic model.

スにおいてはスパー拡散反応終了後の均一反応過程における線量率依存性も考えるため、2 種類の線量において実験を行った。10mM KSCN 溶液を用いて線量測定を行った結果、それぞれ 10 Gy/shot, 32 Gy/shot であった。10 Gy/shot の場合について 2 マイクロ秒領域の結果を図 2 に示す。数値計算において完全な純水を考えると (図 2 青線)、実験結果と一致しない。実験結果が速い減衰を示す理由として、(i) 計算においていずれかのスパー反応の反応速度定数を過小評価してい

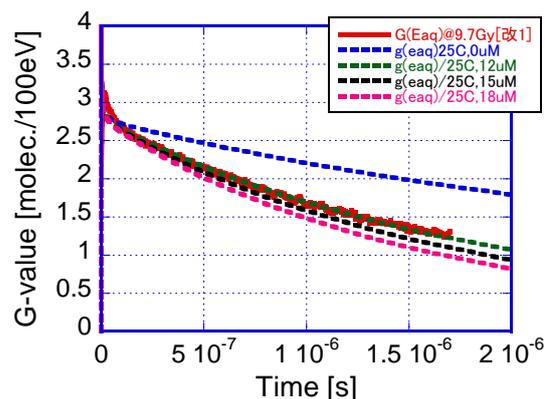


Fig. 2. Time dependent yield of the hydrated electron in microsecond time scale (Dose: 9.7 Gy/shot). Dashed lines represent simulation results based on the spur diffusion kinetic model.

る、(ii) 実験で用いている超純水に不純物が混入している、ことが考えられる。(ii)の可能性を考え、不純物が仮に溶存酸素 ($e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$) であるとすると約 12 μ M に相当する。同様のことを線量 32 Gy/shot についても行うと、さらに大きい約 20 μ M の溶存酸素を仮定しなければならなかった。2 つの線量において試料は全く同じものを用いているから、不純物が何であれ見積もられる濃度は一致するはずである。しかし、高線量ほどずれが大きくなることから、反応(1)(2)といった反応速度定数を過小評価していると考えられる。反応速度定数を見積もる手掛かりが得られ、今後 OH 捕捉剤共存下や高温下といった様々な条件下でも同様の実験を実施することで二電子反応の検討を進めていく。

Reference

- 1) Y. Muroya, Y. Katsumura, J.-P. Jay-Gerin et al., *PCCP*, **14**, 14325 (2012).
- 2) Y. Muroya, M. Lin, Y. Katsumura et al., *JPCL*, **1**, 331 (2010).
- 3) S. Sanguanmith, Y. Muroya, Y. Katsumura, J.-P. Jay-Gerin et al., *CPL*, **508**, 224 (2011).
- 4) S. Sanguanmith, Y. Muroya, Y. Katsumura, J.-P. Jay-Gerin et al., *PCCP*, **13**, 10690 (2011).
- 5) L.M. Dorfman et al., *JACS*, **85**, 2370 (1963).
- 6) S. L. Butarbutar, Y. Muroya, J.-P. Jay-Gerin et al., *Atom Ind.*, **39**, 51 (2013).
- 7) A.J. Elliot et al., *Report AECL*, (2009).

水溶液の放射線誘起スーパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐^{*}、古澤孝弘、小林一雄、山本洋揮、鳩本大祐

Study on radiation-induced chemical reactions in aqueous solutions

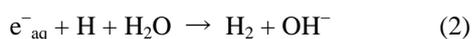
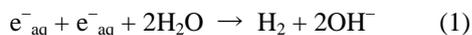
Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Kazuo Kobayashi, Hiroki Yamamoto, Daisuke Hatomoto

A bimolecular self-reaction of hydrated electrons, regarded as a main reaction path for molecular hydrogen production in the radiolysis of water, was investigated by a pulse radiolysis experiment and a numerical simulation based on a spur diffusion kinetic model in which dose rate effect is also taken into consideration.

水の放射線分解反応に関する知見は、現行型および次世代軽水炉の水化学や、原子力事故における汚染水の処理・管理など、水と放射線の関わる事象の把握と制御に不可欠である。近年高温下における時間分解測定（パルスラジオリシス）を適用できるようになり¹⁾²⁾、マイクロ秒・ナノ秒のみならずピコ秒も含めた初期過程の議論が可能となってきた³⁾⁴⁾。水の放射線分解に伴う水素発生は古くから知られる現象であるが、発生機構については必ずしも明確ではない。これまで捕捉能やLETをパラメータとした検討を中心になされてきたが、それ以外の観点からはあまり検討されてこなかった。本研究では水素発生に関わる重要な反応の一つである水和電子の二電子反応について検討を行った。

水素発生に関わるスーパー反応として以下の4つが挙げられる。室温において支配的な反応は(1)(2)であり、(3)(4)はほぼ無視できる。



反応(1)の根拠とされるのは、1963年のパルスラジオリシスによる強アルカリ下での e_{aq}^- 二次減衰・水素収量の同時測定である⁵⁾。溶媒に D_2O 、

溶質にエタノール (D 捕捉剤) を用い、水素引き抜き由来の水素(HD)と溶媒由来の水素(D_2)を区別して測定した。pH = 13において、 $g_{obs}(HD) = 0.63 \doteq G(D)$ 、 $g_{obs}(D_2) = 1.96 \doteq G(D_2) + G(e_{aq}^-)/2$ であったことから、反応(1)の右辺は $2D + 2OD^-$ ではなく $D_2 + 2OD^-$ であると結論付けられた。

一方この反応は温度依存性も調べられており、反応速度定数が 150°C 近傍までは増加するものの、それ以上の温度では著しく低下することが報告されている。ただそれらは中性条件下ではなく強アルカリ下において調べられたものである(イオン強度が極めて高い)。また電子の寿命を伸ばすため水素飽和により水和電子の再生反応 ($H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$) も利用して測定しており、反応機構がシンプルではない。この反応速度定数の温度依存性を用いると、高温における水素発生収量 (G 値) を説明できないことから⁶⁾、中性条件においても同じ反応速度定数を与えて良いのか議論の余地がある。

パルスラジオリシスを用いて、中性・脱気条件における水和電子の時間挙動を測定し、線量率依存性を考慮したスーパー拡散反応モデルに基づく数値計算との比較検討を行った。スーパー拡散反応モデルは以下の非線型連立微分方程式で表わされる。

^{*} Y. Muroya, 06-6879-8502, muroya@sanken.osaka-u.ac.jp

$$\frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i(r,t) - \sum_{j=1}^n k_{ij} C_i(r,t) C_j(r,t) + \sum_{j,k=1}^n k_{jk} C_j(r,t) C_k(r,t)$$

ここで C_i , D_i はそれぞれ放射線分解生成物 i の濃度および拡散定数を、 k_{ij} は化学種 i と j の反応速度定数を表わす。e⁻_{aq}, H, OH をはじめとする 16 種の化学種による約 60 式の化学反応を考慮し、反応速度定数には最新の水の放射線分解データベースを導入した⁷⁾。陽的 Runge-Kutta 法により 5 次精度にて時間・空間発展計算を行った。

ピコ秒パルスラジオリシスの結果を図 1 に示す。これより時間減衰および 100ns におけるプライマリ g 値をグローバルに再現する主な放射線分解生成物のイニシャル g 値 (1ps) は $g(e^-_{aq})=4.2$, $g(H)=0.52$, $g(OH)=5.34$, $g(H_2)=0.32$, $g(H_2O_2)=0.01$ であった。ナノ秒パルスラジオリシ

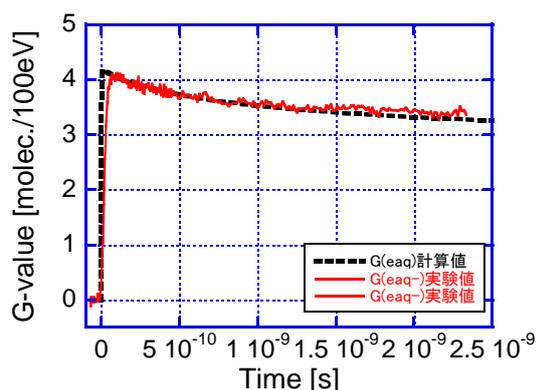


Fig. 1. Time dependent yield of the hydrated electron in picoseconds time scale. Dashed line represents simulation result based on the spur diffusion kinetic model.

スにおいてはスパー拡散反応終了後の均一反応過程における線量率依存性も考えるため、2 種類の線量において実験を行った。10mM KSCN 溶液を用いて線量測定を行った結果、それぞれ 10 Gy/shot, 32 Gy/shot であった。10 Gy/shot の場合について 2 マイクロ秒領域の結果を図 2 に示す。数値計算において完全な純水を考えると (図 2 青線)、実験結果と一致しない。実験結果が速い減衰を示す理由として、(i) 計算においていずれかのスパー反応の反応速度定数を過小評価してい

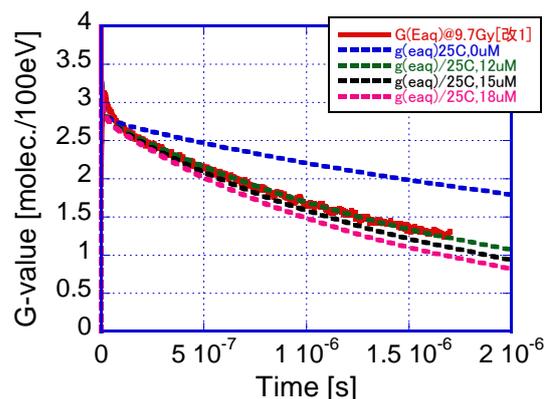


Fig. 2. Time dependent yield of the hydrated electron in microsecond time scale (Dose: 9.7 Gy/shot). Dashed lines represent simulation results based on the spur diffusion kinetic model.

る、(ii) 実験で用いている超純水に不純物が混入している、ことが考えられる。(ii)の可能性を考え、不純物が仮に溶存酸素 ($e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$) であるとすると約 12 μ M に相当する。同様のことを線量 32 Gy/shot についても行うと、さらに大きい約 20 μ M の溶存酸素を仮定しなければならなかった。2つの線量において試料は全く同じものを用いているから、不純物が何であれ見積もられる濃度は一致するはずである。しかし、高線量ほどずれが大きくなることから、反応(1)(2)といった反応速度定数を過小評価していると考えられる。反応速度定数を見積もる手掛かりが得られ、今後 OH 捕捉剤共存下や高温下といった様々な条件下でも同様の実験を実施することで二電子反応の検討を進めていく。

Reference

- 1) Y. Muroya, Y. Katsumura, J.-P. Jay-Gerin et al., *PCCP*, **14**, 14325 (2012).
- 2) Y. Muroya, M. Lin, Y. Katsumura et al., *JPCL*, **1**, 331 (2010).
- 3) S. Sanguanmith, Y. Muroya, Y. Katsumura, J.-P. Jay-Gerin et al., *CPL*, **508**, 224 (2011).
- 4) S. Sanguanmith, Y. Muroya, Y. Katsumura, J.-P. Jay-Gerin et al., *PCCP*, **13**, 10690 (2011).
- 5) L.M. Dorfman et al., *JACS*, **85**, 2370 (1963).
- 6) S. L. Butarbutar, Y. Muroya, J.-P. Jay-Gerin et al., *Atom Ind.*, **39**, 51 (2013).
- 7) A.J. Elliot et al., *Report AECL*, (2009).

一酸化窒素に反応する転写因子におけるジニトロシル鉄錯体の生成過程

阪大産研量子ビーム物質科学

○藤川麻由、小林一雄、古澤孝弘

Mechanistic Studies on Formation of Dinitrosyl Iron Complex of the [2Fe-2S] Cluster of SoxR Protein
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Fujikawa Mayu, Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

The [2Fe-2S] transcription factor, SoxR, functions as a sensor of oxidative stress in *Escherichia coli*. SoxR is also activated by direct modification of the [2Fe-2S] centers by nitric oxide (NO) to form a protein-bound dinitrosyl-iron complex, but little is known about the kinetics and mechanism of cluster nitrosylation. Here, we investigated the reactions of NO with [2Fe-2S] clusters of SoxR. Upon pulse radiolysis of a deaerated solution of SoxR in the presence of sodium nitrite, a biphasic change in absorption, consisting of a faster phase and a slower phase, was observed. The slower phase fraction was absent at less than ~0.5 equivalents of NO to SoxR and was increased with increases in the [NO]/[SoxR] molar ratio, reaching a plateau at ~2 equivalents of NO. On the basis of these results, we propose that the faster phase corresponds to the reaction of the first NO molecule with [2Fe-2S] of SoxR, followed by the reaction of the second NO molecule. In the faster phase, radiolytically generated NO reacted with [2Fe-2S] SoxR with a second-order rate constant of $1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

はじめに

一酸化窒素(NO)は血管弛緩作用、脳における情報伝達、免疫応答等、多様な生理機能を持つことが知られている。一方 NO は生体にとって有毒であり、NO の産生に反応して解毒化するシステムが存在しており、NO センサータンパク質が注目されている¹⁾。そのセンサーの多くが鉄イオウクラスターと NO との反応により反応している²⁾。大腸菌において、酸化ストレスのセンサーとして働く転写因子 SoxR³⁾ が *in vivo* で NO により SoxR が活性化されており⁴⁾、その際[2Fe-2S]クラスターの鉄に NO が配位して生成するジニトロシル鉄錯体 (DNICs) の存在が ESR により確認されている。DNIC の生成過程についてはモデル分子で検討されているが⁵⁾、いまだその全貌は明らかにされていない。今回、パルスラジオリシス法を用いて、NO と SoxR との反応を観察

した。

実験

パルスラジオリシス法-KCl (0.5 M)、酒石酸ナトリウム (10 mM)、OH ラジカルスカベンジャーとして t-butanol (0.1 M)、亜硝酸ナトリウム (50 mM) を含むリン酸緩衝液 (10 mM, pH 7.0) を用いた。酸素飽和の緩衝液に SoxR (20 - 200 μM) を加え、サンプルを調製した。

結果および考察

SoxR に NO 発生剤として 1-hydroxyl-2-oxo-3-(N-methyl-3-aminopropyl)-3-methyl-triazene NOC7 を加えた際の吸収変化を Fig. 2 に示す。嫌気下 SoxR の非ヘム鉄は NO と反応して DNIC を与える。このことは ESR スペクトルからも確かめることができた。なおこの反応の結果、[2Fe-2S] 1 当量あたり 2 当量の S₀ の生成を確認した。

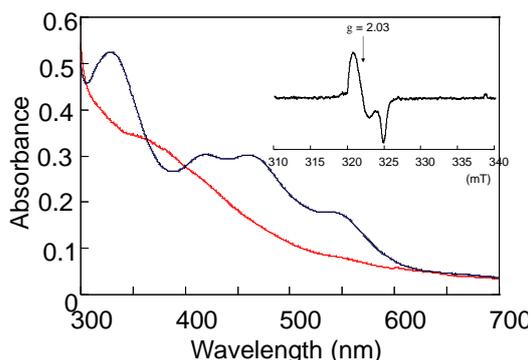


Figure 1. UV-visible absorption spectra of oxidized and DNICs forms of SoxR (40 μM). The inset is ESR spectrum of DNIC.

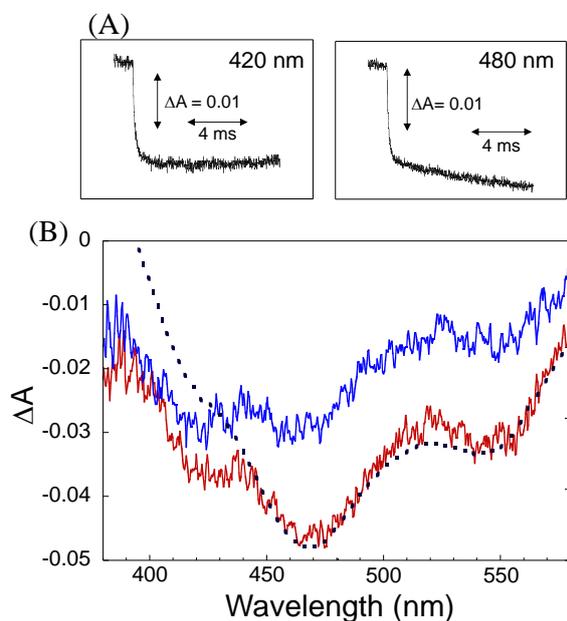


Figure 2. (A) Absorbance changes after pulse radiolysis of SoxR under deaerated conditions at 420 nm and 480 nm. (B) Comparison of kinetic difference spectra at 1 ms (bold line) and 10 ms (thin line) after pulse radiolysis with the difference spectrum of reduced minus DNICs forms (dotted line).

亜硝酸イオンは e_{aq}^- との反応で NO が発生する⁶⁾。この手法を用いて、SoxR と NO との反応を調べた。亜硝酸ナトリウム 50 mM と SoxR を含むサンプルにパルス照射すると、Fig. 2 の吸収変化が得られた。420 nm における吸収変化 (Fig. 2 (A)) は速い一相性の変化に対して、480 nm の変化は速い成分と遅い成分からなる。この吸収変化を SoxR の酸化型と DNICs 型との差スペク

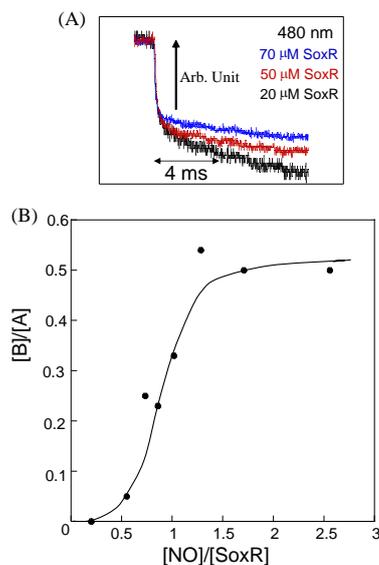


Figure 3. (A) SoxR-concentration dependence of absorption changes monitored at 480 nm after pulse radiolysis. Samples contained 52 μM NO. (B) The SoxR-concentration dependence of the slow phase fraction.

トルを重ねると、特に短波長側でスペクトルは一致しなかった (Fig. 2(B))。

NO の濃度を 52 μM の条件で SoxR の濃度を変えて 480 nm における 2 相変化を調べた。 $[\text{NO}]/[\text{SoxR}]$ により速い相と遅い相の比が変化し (Fig. 3(A))、その値が 2 で一定になることが分かった。以上の結果より、NO と SoxR の反応はまず [2Fe-2S] クラスターと一分子の NO が反応し、続く 2 つ以上の過程を経て最終的に DNICs が形成されていることが確かめられた。現在この過程を時間分解共鳴ラマンスペクトルにより確かめている。

References

- 1) S. Spiro, *FEBS Microbiol. Rev.* 31, 93-211 (2007)
- 2) H. Lewandowska, M. Kalinowska, K. Brzowska, K., Wójciuk, G. Wójciuk, and M. Kruszewski, *Dalton Trans.* 40, 8273-8289 (2011)
- 3) M. Fujikawa, K. Kobayashi and T. Kozawa, *J. Biol. Chem.* 287, 35702-35708 (2012).
- 4) T. Nunoshiba, T. deRojas-Walker, J. S. Wishnok, and S. R. Tannenbaum, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90, 9993-9997 (1993).
- 5) Z. J. Tonzetich, H. Wang, D. Mitra, C. E. Tinberg, L. H. Do, Jr. F. E. Jenney, M. W. W. Adams, S. P. Cramer, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 6914-6916 (2010).
- 6) K. Kobayashi, M. Miki and S. Tagawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 17, 2885-2889 (1995).

パルスラジオリシス法を用いたフラビン間の電子移動を制御する動的構造変化の解析

阪大産研量子ビーム物質科学

○ 小林一雄*、古澤孝弘

One-electron transfer in Cytochrome P450 Reductase

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
Kazuo Kobayashi*, Takahiro Kozawa

Interflavin electron transfer processes from FAD to FMN in the reductase domain of cytochrome P450 reductase have been investigated by pulse radiolysis. These enzymes contain one FAD and FMN. Radiolytically generate hydrated electron (e_{aq}^-) was found to react predominantly with FMN to form the red semiquinone of FMN. However, the reduction efficiency is much lower than that of FMN of the isolated FMN domain. This raises the possibility that two conformations exist as a mixture of crystal structure and more extended structure.

1. はじめに

Cytochrome P450 reductase (CRP)は、NADPHによりFADが還元され、FMNを介してCytochrome P450のヘム鉄へ電子が移動することをその機能としている。X線構造解析からFADとFMNの距離は3.9 Åと報告されているが (Fig.1)¹⁾、この距離から予想される電子移動速度($\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$)²⁾は、温度ジャンプ法により求めた測定値($30\text{-}55 \text{ s}^{-1}$)³⁾と大きく異なる。この差は、CRPが溶液中でX線結晶解析により明らかにされている“closed”構造以外にCytochrome P450に電

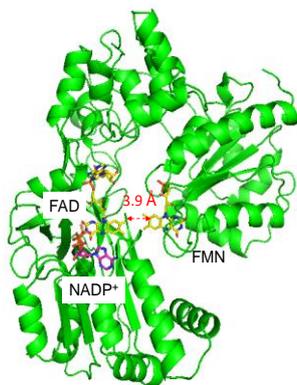


Fig. 1. Ribbon diagram showing the structure of CRP.

子移動が可能な“open”構造が存在し、それらの動的平衡が電子移動の律速段階になると提唱されている^{4, 5)}。本研究では、この点に着目しパルスラジオリシス法により生成する水和電子(e_{aq}^-)を還元剤として用い、その構造変換の存在について検討した。今年度はCRPのFMNドメインをとりあげ、CRPと比較した。

2. 実験

本研究で用いた試料は、ブタ由来CRPのFMNドメインの (Fig. 2) の大腸菌発現系を構築し、大量発現を行い精製した。パルスラジオリシス法は、酵素40-150 μM 、10 mM リン酸buffer(pH 7.0)、OHラジカルスカベンジャーとしてtert-butyl alcohol 0.1 M含む水溶液をアルゴン置換嫌気下で測定した。

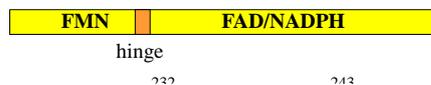


Fig. 2 Diagram of the alignment of CRP

3. 結果および考察

CRPにはFMNドメインとFADドメインを持つ。Fig. 3に460 nmにおけるCRPおよびFMN domainの e_{aq}^- による還元過程を示す。FMNは非常に効率良く還元された。このことは、FMN部位がこのタンパク質表面に露出していることを反映している。一方CRPで

*K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasi@sanken.osaka-u.ac.jp.

はFMNの還元が観測されるものの、その還元効率はFMNドメインのみの時の1/5以下であった。CRPの

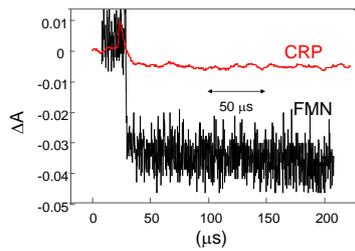


Fig. 3 Absorbance changes at 460 nm after pulse radiolysis of CRP and FMN domain

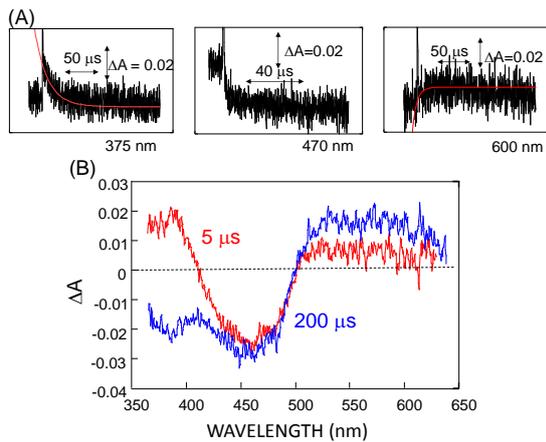


Fig. 4 (A) Absorption changes after pulse radiolysis of FMN domain of CRP. (B) Kinetic difference spectra at 5 ms and 200 ms after the pulse.

X線構造から、FMNとFADの両者はタンパク質表面に露出しておらず、open conformation のみが e_{aq} により還元されている可能性が強く示唆された。

Fig. 4 にFMNドメインのパルスラジオリシス法により生成する e_{aq} による還元過程の吸収変化を示す。NOSのFMNドメインと同様に、 e_{aq} による還元直後生成するのはアニオンラジカルであるred semiquinoneが生成し、その後 H^+ が結合したblue semiquinoneが生成することが分かった。この速度定数はblue semiquinoneの移行速度は酵素濃度に依存しない一次反応で、 $1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ であった。この速度は、以前報告したNOSのFMNドメイン $3.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ に比べて約4倍ほど大きい。一方CRPではこの移行過程は観測されず、この移行速度が速いことが結論づけられる。

すでに報告されているX-線構造解析により明らかにされた⁶⁾ 同様の構造を持つflavodoxinの還元にともなう構造変化によるblue semiquinoneの生成過程を示す(Fig. 5)。還元にともなうGlyのカルボニルの酸

素原子とプロトンの水素結合が形成されるようになる。同様の過程はCRPでもおこることが予想され、この構造の差異が速度定数の差となって観測されると思われる。

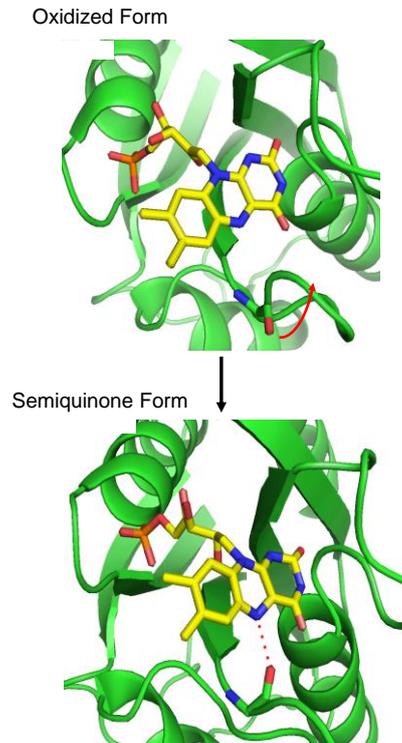


Fig. 5. Structural changes of flavodoxin by one-electron reduction.

Reference

- 1) M. Wang, D. L. Robers, R. Paschke, T. H. Shea, B. S. S. Maters, and J. J. P. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94, 8411 (1997)
- 2) C. C. Page, C. C. Moser, X. X. Chen, and P. L. Dutton, *Nature* 402, 47 (1999)
- 3) A. Gutierrez, A. W. Munro, A. Grunau, C. R. Wolf, N. S. Scrutton, and G. C. K. Roberts, *Eur. J. Biochem.* 270, 2612 (2003)
- 4) A. Grunau, K. Geraki, J. G. Grossmann, and A. Gutierrez *Biochemistry* 46, 8244 (2007)
- 5) D. Hamdane, X. Chuanwu, S-C Im, H. Zhang, J. J.P. Kim *J. Biol. Chem.* 284, 11374 (2009)
- 6) W. Watt, A. Tulinsky, R. P. Swenson, and K. D. Watenpaugh, *J. Mol. Biol.* 218, 195-208 (1991)

水溶液中の酸化活性種のパルスラジオリシス過渡共鳴ラマン分光

産研量子ビーム科学研究施設^a・産研励起分子化学研究分野^b

藤乗幸子^{a*}、藤塚 守^b、真嶋哲朗^{b**}

Pulse Radiolysis Resonance Raman Investigation in Aqueous Solution

Research Laboratory for Quantum Beam Science^a, Dept. of Molecular Excitation Chemistry^b

Sachiko Tojo^{a*}, Mamoru Fujitsuka^b, Tetsuro Majima^{b*}

The oxidizing species such as $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ and $\text{Br}_2^{\bullet-}$ in aqueous solutions were studied by time-resolved resonance Raman (TR^3) measurement during the pulse radiolysis. The TR^3 spectra of $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ and $\text{Br}_2^{\bullet-}$ were recorded in the range of $200 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ using 532-nm and 355-nm probe lasers, respectively. The vibrational bands at 220 cm^{-1} and 340 cm^{-1} were observed to be assigned to the S-S stretching of $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ and Br-Br stretching of $\text{Br}_2^{\bullet-}$, respectively.

振動分光法は分子構造を原子、分子レベルで観察する最も基本的な手段の一つである。分子の振動分光では、振動スペクトルの特徴から分子構造を明らかにできることから‘分子の指紋’と呼ばれることもある。時間分解ラマン分光測定では、一般に、試料溶液にポンプ光パルスを照射し短寿命活性種を生成させ、続いて、短寿命活性種にプローブ光パルスを照射してそのラマンスペクトルを測定する。

我々は、短寿命活性種を放射線化学的に生成させてそのラマンスペクトルを測定するパルスラジオリシス時間分解ラマン分光装置の開発とそれを使用した研究を行っている。すなわち、短寿命活性種の発生源として阪大産研レバンドライナックからの8 ns電子線パルスを用い、パルスラジオリシス時間分解ラマン分光測定装置を構築した。プローブ光としてNd-YAGレーザーからの532あるいは355 nm光(パルス幅5 ns)を、電子線照射から任意の遅延時間後に照射した。ノッチフィルターによりレーリー散乱を除去した。試料からのラマン散乱光は電子線照射からのノイズカットのため10 mの光ファイバーにより分光器に誘導した後、冷却型CCD検出器で検出した。異なる遅延時間の設定により短寿命活性種の時間分解ラマンスペクトルを測定した。測定システムを図1に示す。試料水溶液は内

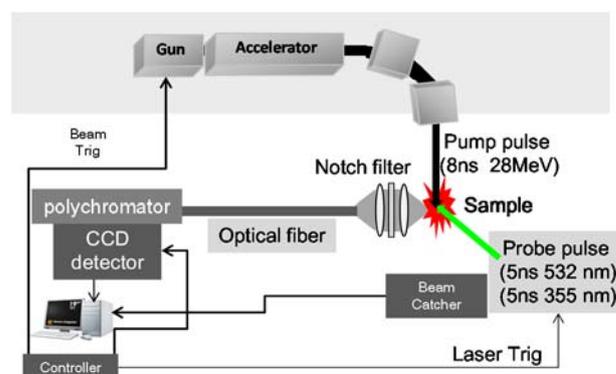


Fig. 1 Nanosecond pulse radiolysis combined with time-resolved Raman (TR^3) measurement.

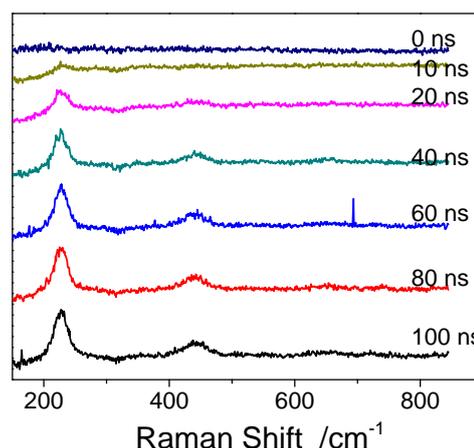


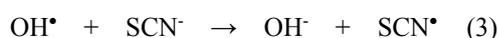
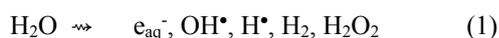
Fig. 2 Nanosecond time-resolved Raman spectra during the pulse radiolysis of KSCN ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) in N_2O -saturated Milli-Q measured at delay times of 0, 10, 20, 40, 60, 80, and 100 ns.

* S. Tojo, 06-6879-4297, tojo@sanken.osaka-u.ac.jp, **T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

径 4 mm の石英チューブ内にフローさせた。波数較正はトルエンのラマン測定により行った。

今回、水溶液パルスラジオリシスで生成する OH^\bullet の反応によって生成する酸化活性種の時間分解ラマンスペクトルを測定したのでここに報告する。

水溶液のパルスラジオリシスは水の放射線分解で生じる OH^\bullet からのホール移動により $(\text{SCN})_2^\bullet$ や $(\text{Br})_2^\bullet$ の酸化種が生成する。



KSCN 水溶液のパルスラジオリシスでは、水の放射線分解で生じた OH^\bullet による SCN^- の酸化反応で SCN^\bullet が生成し、これが SCN^- と反応して $(\text{SCN})_2^\bullet$ が生成する。 $(\text{SCN})_2^\bullet$ は 480 nm に吸収を有し(式 4)、532 nm 光照射によって選択的に励起ができる。そこで、電子線パルス照射後、任意の遅延時間を経て 532 nm レーザーを照射し、そのラマンスペクトルを測定した(図2)。 $(\text{SCN})_2^\bullet$ の S-S 結合の伸縮振動が 220 cm^{-1} に観測され、これは、パルス照射直後から 100 ns の時間領域での式 4 の二量化反応による $(\text{SCN})_2^\bullet$ の生成過程を示している。過渡ラマン分光測定により $(\text{SCN})_2^\bullet$ の化学結合生成過程を観測することができた。

次に、NaBr 水溶液のパルスラジオリシスでは、水の放射線分解で生じた OH^\bullet による Br^- の酸化反応で Br^\bullet が生成し、これが Br^- と反応して Br_2^\bullet が生成する。 Br_2^\bullet は 360 nm に吸収を有するので(式 6)、355 nm 光照射によって選択的に励起ができる。そこで、電子線照射後任意の遅延時間に 355 nm レーザーを照射し、 Br_2^\bullet のラマンスペクトルを測定した(図3)。 Br_2^\bullet の Br-Br 結合の伸縮振動が 340 cm^{-1} に観測され、これは、パルス照射直後から 100 ns の時間領域での式 6 の二量化反応による Br_2^\bullet の生成過程と、数マイクロ秒時間領域の消失

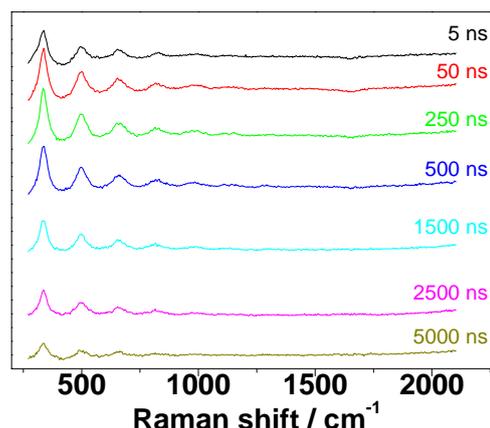


Fig. 3 Nanosecond time-resolved Raman spectra during the pulse radiolysis of NaBr ($1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) in N_2O -saturated Milli-Q measured at delay times of 5, 50, 250, 500, 1500, 2500, and 5000 ns.

を示している。過渡ラマン分光により Br_2^\bullet の化学結合変化を観測することができた。

以上の2例で示したように、水溶液中の放射線化学反応で生成する酸化活性種の σ -型ダイマーラジカルアニオンの結合状態を共鳴ラマン分光により選択的に検出することに成功した。

ナノ秒パルスラジオリシスにおいて従来からの時間分解過渡吸収分光と時間分解共鳴ラマン分光を組み合わせることにより、放射線化学で生成する短寿命活性種の詳細な分子構造を調べられるようになった。パルスラジオリシス過渡共鳴ラマン分光においては短寿命活性種を高選択的高密度生成できること、また、試料として溶液のみならず材料界面や生体関連物質も適用できるので、幅広い応用展開が可能である。また今後ラマンシフターの導入を行うので、様々な波長のラマンプローブ光が使用できるので、対象となる短寿命活性種の幅も広がる。

ナノ秒過渡吸収パルスラジオリシス測定システムの高度化

産研量子ビーム科学研究施設^a・産研励起分子化学研究分野^b

藤乗幸子^{a*}、藤塚 守^b、真嶋哲朗^{b**}

Improvement of Nanosecond Pulse Radiolysis System

Research Laboratory for Quantum Beam Science^a, Dept. of Molecular Excitation Chemistry^b

Sachiko Tojo^{a*}, Mamoru Fujitsuka^b, Tetsuro Majima^{b*}

Nanosecond pulse radiolysis system has been improved to investigate the radiation chemical reactions of various samples including films. The transient absorption spectra of the aromatic monomer radical cation and the dimer radical cation were observed in the 290 – 1600 nm regions during the pulse radiolysis of the aromatic compound in a 2-mm Suprasil cell ($2 \times 10 \times 40 \text{ mm}^3$).

1. はじめに

各種材料に対する放射線の効果を明らかにするためには、それら材料系中に生成する放射線化学反応活性種の直接観測とその放射線誘起反応機構の解明が必要である。しかしながら、膜等の固体材料系の過渡吸収測定では①電子線照射による試料の劣化、②分析光路長が短いためS/N比が低下、などの問題がある。そこで、本研究ではナノ秒パルスラジオリシス過渡吸収測定システムを高度化することによって、紫外～近赤外領域の高感度過渡吸収測定系を構築した。

2. 実験

パルスラジオリシスは産研Lバンド電子ライナック (28 MeV, パルス幅8 ns)により行った(図1)。分析光の誘導ファイバー、測定系コントローラー、オシロスコープを更新し、290 – 900 nmの紫外可視領域はフォトダイオードアレイ、900-1600 nmの近赤外領域はInGaAsピンフォトダイオードを検出器として用いた。

試料は、メチルチオフェニルタノール (MTPM)の1,2-ジクロロエタン (DCE) 溶液を光路長2 mmの石英セルに入れたもので、合計1～20パルスの電子線の照射による紫外～近赤外領域の高感度過渡吸収測定を行った。

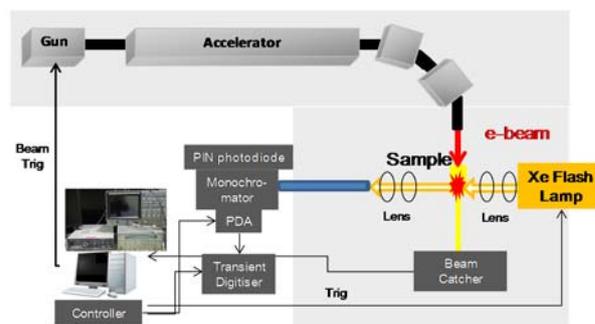
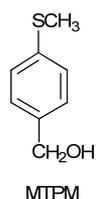


Fig. 1. Nanosecond pulse radiolysis system.

3. 結果と考察

パルスラジオリシスでは、電子線照射により初期的に生成する溶媒由来の活性種が重要な役割を持つ。しかしながらそれらの活性種と溶質との付加反応や水素引き抜き反応が起こるため、試料の劣化や着色が誘起される。したがって、電子線照射により吸収測定領域が限定、あるいは過渡種の生成収率の低下もみられるなどの問題がある。そこで、測定においてはフレッシュな試料が必須であるが、測定試料量の増加、試料交換などの問題が生じてくる。

そこで、過渡吸収測定を単一の電子線パルス照射による紫外～近赤外領域の高感度過渡吸収測定を目的とした。またパルスラジオリシスシステムを膜状の材料にも適用できるようにするため、試料の厚さ(分

* S. Tojo, 06-6879-4297, tojo@sanken.osaka-u.ac.jp, **T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

析光路長)を2 mmとした。

MTPM 10 mM、DCE溶液中の室温パルスラジオリシスの結果を図2に示す。電子線照射直後320と550 nmにMTPMモノマーラジカルカチオンの生成が観測され、50 ns後355, 530, 880 nmに吸収のシフトが観測された。355と530 nmはS-S結合型の σ -ダイマーラジカルカチオン、880 nmは π -ダイマーラジカルカチオンと帰属され、MTPMモノマーラジカルカチオンの二量化が観測された。フォトダイオードアレイでの測定領域は290から900 nmまで広いが、単一電子線パルス照射によるパルスラジオリシスで測定できる。これに、InGaAsピンフォトダイオード検出器で測定した近赤外領域(900-1600 nm)の過渡吸収と合わせることによって(この検出器の場合、過渡吸収スペクトルを測定するためには複数の電子線パルス照射が必要)、290-1600 nmの領域の過渡吸収測定が可能となった。2つの測定波長領域ともにフォトダイオード検出器を使用するので、光学系の変更も不要となり、連続的な測定を簡便に行うことができる。図2の過渡吸収測定において試料溶液に照射した電子線パルス数は合計16パルスであった。したがって生成する活性種の収率の低下や試料溶液の着色、電子線照射後に生成する生成物の影響も見られなかった。

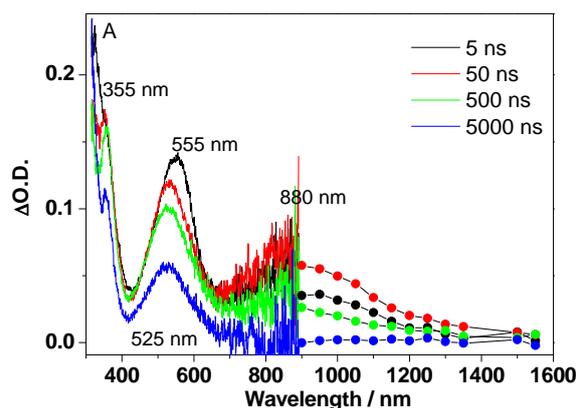


Fig. 2. Transient absorption spectra in the UV-NIR regions observed at 5, 50, 500, and 5000 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (1.0×10^{-2} M) in Ar-saturated DCE using a 2-mm Suprasil cell ($2 \times 10 \times 40$ mm³).

高度化したナノ秒パルスラジオリシス装置は、2 mm厚さの材料や、不安定な生物などの試料への適用も可能であり、パルスラジオリシスの利用が広がることを期待している。

本研究は一部、文部科学省科研費25390125の助成を受けた。

還元によるミオグロビンのヘムの構造変化の研究

産研励起分子化学研究分野

崔 正権^a、藤乗幸子^b、藤塚 守^a、真嶋哲朗^{a*}

Dynamics in the Heme Geometry of Myoglobin Induced by the One-electron Reduction

Dept. of Molecular Excitation Chemistry,^a Research Laboratory for Quantum Beam Science^b

Jungkweon Choi,^a Sachiko Tojo,^b Mamoru Fujitsuka,^a Tetsuro Majima^{a*}

The conformational changes of the heme moiety of folded/unfolded metmyoglobin (metMb) induced by one-electron reduction were investigated using the combination of pulse radiolysis and time-resolved resonance Raman (TR³) spectroscopy. The results provided herein show that upon reduction, the folded metMb with a six-coordinated heme geometry is structurally relaxed to deoxymyoglobin (deoxyMb) with a five-coordination heme geometry, while both unfolded metMb and deoxyMb have a six-coordinated heme geometry linked with water molecule or histidine as a distal ligand.

Most of proteins carry out their biological functions through the conformational change induced by various internal or external stimuli. Therefore, the determination of protein structure and the understanding of its conformational change occurring in physiological condition are of critical importance. Here, we have investigated the conformational changes in the heme moiety of folded/unfolded metMb induced by one-electron reduction using the combination of pulse radiolysis and TR³ spectroscopy.¹

The transient absorption spectra obtained during pulse radiolysis of the folded/unfolded metMb in the presence of GdHCl solutions show that the folded/unfolded metMb is converted to deoxyMb within a few microsecond time scales by the electron transfer from the guanidine radical. The analysis of the temporal absorbance changes revealed that the folded metMb is converted to the deoxyMb with a relaxation time of $30.3 \pm 0.4 \mu\text{s}$. Unlike a folded metMb, the unfolded metMb shows two relaxation dynamics corresponding the reduction process and conformational change in the heme geometry accompanied by the reduction of a protein.

Figure 1 and 2 show the TR³ spectra obtained after pulse radiolysis of a folded and unfolded metMb in 0.5 and 2.5 M GdHCl solutions, respectively. Takano

revealed that in the solid state, the structural change from folded metMb to deoxyMb induces the displacement of the iron atom from the plane of the porphyrin ring.² Furthermore, the conformational relaxation followed by the change of oxidation state of heme induces the dissociation of the iron atom-linked water. On the other hand, Parak research

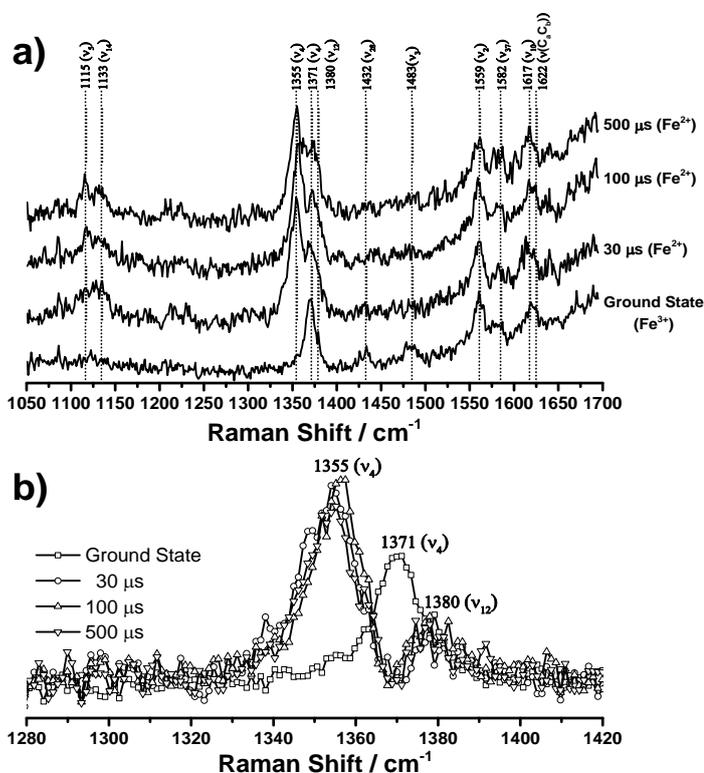


Figure 1. a) TR³ spectra obtained after pulse radiolysis of metMb in 0.5 M GdHCl solutions. b) Difference Spectra between Raman signals of deoxyMb formed by one-electron reduction and ground-state Raman of metMb in the 1280 to 1420 cm⁻¹ region. ([metMb] = 50 μM, λ_{Ex} = 435.5 nm).

* T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

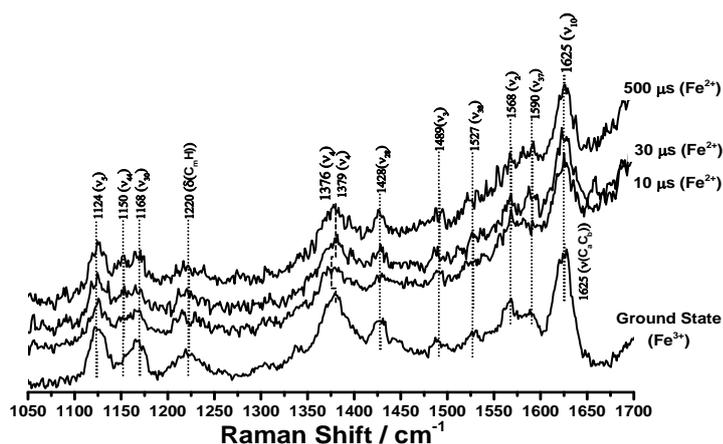


Figure 5. TR₃ spectra obtained after pulse radiolysis of metMb in 2.5 M GdHCl solutions. ([metMb] = 75 μM, λ_{ex} = 355 nm)

group revealed that upon reduction, the metMb at low temperature (180 K) is structurally relaxed to deoxyMb through a metastable intermediate, aquomyoglobin (Mb-Fe²⁺-H₂O),³ and the ν₄ mode for Mb-Fe²⁺-H₂O was observed at 1362 cm⁻¹ at 77K.⁴ Meanwhile, King et al. revealed that the dissociation and rebinding of water from Mb-Fe²⁺-H₂O formed by the reduction are slow ($k_{\text{dissociation}} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{rebinding}} = 0.5 \text{ s}^{-1}$) in solutions containing both metMb and cyanometMb (Mb-Fe³⁺-CN).⁵ In case of a folded metMb, as shown in Figure 1, the ν₄ mode (ν(pyrrole half-ring)_{sys}) of 1371 cm⁻¹ corresponding to the porphyrin breathing shifts down to 1355 cm⁻¹ upon one-electron reduction. In addition, upon reduction, new ν₅ (ν(C_βC₁)_{sys}) and ν₁₄ (ν(C_βC₁)_{sys}) modes are observed at 1115 and 1133 cm⁻¹, respectively, and ν₂₈ (ν(C_αC_m)_{sys}) and ν₃ (ν(C_αC_m)_{sys}) modes observed at 1432 and 1483 cm⁻¹, respectively, are disappeared. The difference spectra depicted in Figure 1b show two vibrational modes, ν₄ mode of 1355 cm⁻¹ and ν₁₂ mode of 1380 cm⁻¹, which are the characteristic features of a folded deoxyMb with a five-coordination heme geometry. However, we could not observe the vibrational band of 1362 cm⁻¹ corresponding to ν₄ mode of Mb-Fe²⁺-H₂O formed during the structural change from metMb to deoxyMb even in the early delay times (<100 ns). This result indicates that the change in TR₃ spectra induced by one-electron reduction is due to the structural change from metMb to deoxyMb without an intermediate, Mb-Fe²⁺-H₂O.

In contrast to the folded metMb, the TR₃ spectrum of an unfolded metMb is similar to those of the unfolded deoxyMb formed by pulse radiolysis, but slightly different in ν₄ mode of 1379 cm⁻¹, ν₄₄ mode (ν(C_βC₁)_{sym}) of 1150 cm⁻¹ and ν₃₇ mode (ν(C_αC_m)_{asym}) of 1590 cm⁻¹. Comparing with the TR₃ spectra measured at 10 μs, the ν₄ mode 1379 cm⁻¹

measured for the unfolded metMb shifts down to 1376 cm⁻¹ and ν₃₇ mode of 1590 cm⁻¹ is disappeared as shown in Figure 2. However, at the late delay times, the ν₄ mode shifts up to the original frequency position of 1379 cm⁻¹ and ν₃₇ mode of 1590 cm⁻¹ is again observed, indicating the change in heme coordination. In addition, like to the denaturant-induced ferrous Cyt *c* that has a six-coordinated heme geometry linked with a water molecule as a distal ligand, we can expect that the water or histidine molecule dissociated with the reduction is rebound to iron atom of an unfolded deoxyMb. Indeed, in the longer

delay times shifts up to the original frequency position of 1379 cm⁻¹ as mentioned above. Moreover, the ν₄, ν₄₄ and ν₃₇ vibrational bands are attributed to in-plane heme skeletal stretching modes of Mb. From these points of view, we suggest that changes in TR₃ followed by the reduction are probably due to the change in the coordination of the heme iron atom, implying that the unfolded metMb is structurally relaxed the deoxyMb with a six-coordinated heme geometry through the deoxyMb (Mb-Fe²⁺) with a five-coordinated heme geometry. Here, it is worthy to note the slow dynamics of 443 μs observed for the unfolded metMb in transient absorption measurement. This slow dynamics is probably related to the ligation of water or amino acid such as histidine into the iron atom. However, currently it is not clear whether the slow dynamics of 443 μs is due to the conformational change of a protein followed by the ligation or due to the binding of a distal-ligand.

In conclusion, the results provided herein show that upon reduction, the folded metMb with a six-coordinated heme geometry is structurally relaxed to deoxyMb with a five-coordination heme geometry, while both unfolded metMb and deoxyMb have a six-coordinated heme geometry linked with water molecule or histidine as a distal ligand. We believe that the results provided herein will certainly contribute to understand the relation between the structure and the biological function of myoglobin.

References

- 1) J. Choi et al.: *Int. J. Radiat. Biol.* (2014) *In press.*
- 2) T. Takano: *J. Mol. Biol.* **110** (1977) 569.
- 3) D. C. Lamb et al.: *Eur. Biophys. J.* **27** (1998) 113.
- 4) N. Engler et al.: *Biophys. J.* **78** (2000) 2081.
- 5) B. C. King et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **114**(1992) 10603.

ポリマーレジストのモデル化合物としてのポリ α -メチルスチレンの フェムト秒パルスラジオリシスによる研究

産研極限ナノファブリケーション研究分野^a

井河原大樹^a、神戸正雄^a、近藤孝文^{a*}、菅 晃一^a、楊 金峰^a、田川精一^a、吉田陽一^a

Femtosecond pulse radiolysis study of poly- α -methyl-styrene as a model compound of polymer resist

Dept. of Advanced Nanofabrication^a

Taiki Igahara^a, Masao Gohdo^a, Takafumi Kondoh^{a*}, Koichi Kan^a,

Jinfeng Yang^a, Seiichi Tagawa^a, Yoichi Yoshida^a

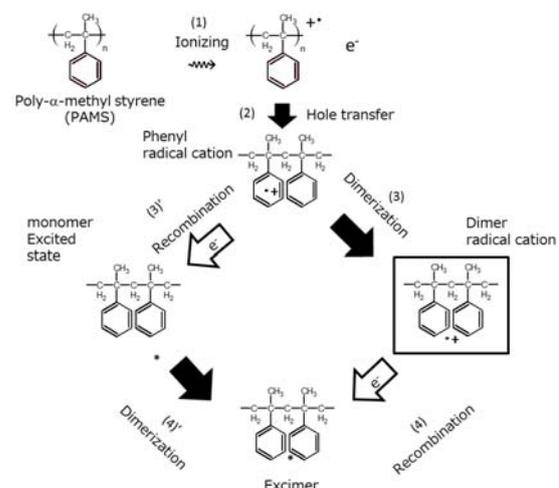
Poly- α -methyl-styrene (PAMS) as a model compound of polymer resist was chosen. There are two reaction paths for initial process of radiochemical reaction were proposed in the past, but there is no experiential evidence which reaction processes, we examined this reaction by fs-pulse radiolysis. Time profile of transient absorption of the dimer radical cation of PAMS was observed at 1200 nm by direct ionization of PAMS. Solvated electron component was calculated based on scavenging rate of CH_2Cl_2 for solvated electron in THF ($1.1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) which was determined independently. From the observed time profile and its simulation, the formation rate of dimer cation radical were estimated as $2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ or higher.

はじめに

半導体微細加工の分野では、加工精度向上のために、波長13.5 nmの極端紫外光(EUV)リソグラフィが開発されている。加工精度の向上のためには、EUV照射による初期過程を解明する必要がある。紫外可視照射によるレジスト分子の励起に代わってEUVはイオン化を誘起するので、高分子レジストにおけるEUV過程を理解するためには、放射線化学過程を解明する必要がある。ポリアルファメチルスチレン(PAMS)は、EUVや高エネルギー電子線照射化で比較的安定であることが知られているにも関わらず、我々は、PAMSを高分子レジストのモデル化合物として選んだ。Scheme1に示したように、PAMSのイオン化後に次の反応を考慮した。(1) EUV/高エネルギー電子線の照射によってPAMSのホールが生成した。(2) ホールは移動しフェニル環に局在し、フェニルラジカルカチオンを生成した。(3) 生成したフェニルラジカルカチオンは、周囲のPAMSのフェニル環と二量体化し、フェニルダイマーラジカルカチオンを生成し

た[1]。(4) フェニルダイマーラジカルカチオンは、電子と再結合してPAMSのエキシマーを生成する(時計回り経路)。

もしくは(3)'生成したフェニルラジカルカチオンは、電子と再結合し、フェニル環の励起状態なる。(4)'フェニル環の励起状態が、周囲のPAMSの他のフェニル環と二量体化することにより、PAMSのエキシ



Scheme1. The forming process of dimer radical cation from direct ionization of PAMS

* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

マーを生成する(反時計回り経路)。

ここで、ダイマーラジカルカチオンは、PAMSの主鎖切断の鍵となる中間活性種と考えられる[2]。PAMSについて、放射線化学初期過程に2つの経路が以前から提案されているが、実験的証拠は無かったので、我々はフェムト秒パルスラジオリシスによりこの反応を研究した。

実験

フェムト秒パルスラジオリシスシステムは、フォトカソードRF電子銃加速器と磁気パルス圧縮器により構成され、パルス幅約500 fs、電荷量1 nCのパルス電子線を発生し、大気中で試料に照射した。試料は、スプラジル製セルにポリ α メチルスチレン-ジクロロメタン-THF溶液を計量しAr置換した。分析光は、波長可変チタンサファイアフェムト秒レーザーで発生し、光学遅延路を通して試料中に電子線と同軸に入射し、バンドパスフィルターにより分光され、InGaAs-APDおよびSi-APDで検出された。

結果と考察

PAMSの直接イオン化による挙動を観測するために、カチオン移動反応をしないと知られているテトラヒドロフラン(THF)を溶媒に選択した。THFの使用に加えて、溶媒和電子を補足するためにジクロロメタン(CH_2Cl_2)を加えた。PAMSのダイマーラジカルカチオンは、1200 nm付近に吸収帯を持つが、この波

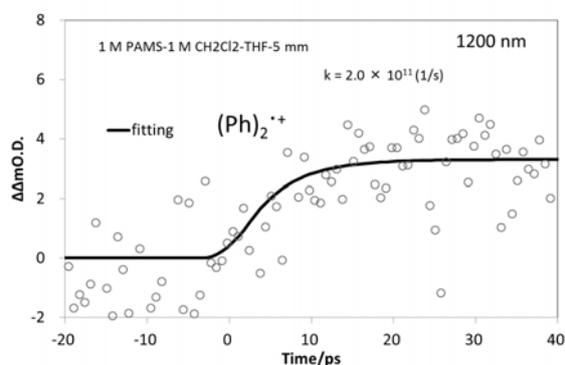


Fig.1 Time profile of transient absorption of phenyl dimer radical cation of PAMS. Monitoring wavelength was 1200 nm. Sample solution was 1.0 M PAMS in THF with 1.0 M CH_2Cl_2 . Open circle: dimer cation radical component derived from experiment; solid line simulated curve.

長領域には、THFの溶媒和電子も幅広い吸収帯を持つことが知られている。挙動を単純化するために CH_2Cl_2 を加える事により、溶媒和電子の吸収を抑制することができる。そしてそれは、Scheme1において再結合反応(3)'と(4)を隠すことができる。直接イオン化による挙動を観測したいので、PAMSの濃度は、1.0 Mとした。この濃度では、PAMSは試料溶液の体積の10%に過ぎず、PAMS分子間の相互作用は無いと考えられる。

直接イオン化によるPAMSのダイマーラジカルカチオンの過渡吸収時間挙動が、波長1200 nmで観測された。ダイマーラジカルカチオンの光吸収の上昇時間は、我々の測定装置の時間分解能よりもわずかに遅かった。この波長では、極初期に、THFの溶媒和電子とダイマーラジカルカチオンの両方が観測された。ダイマーラジカルカチオンの形成時間を解析するために、溶媒和電子成分を測定した時間挙動から差し引いた(Fig.1 白丸)。溶媒和電子成分は、別に実験的に求めたTHF中の溶媒和電子とジクロロメタンの捕捉速度を基に計算し、 $1.1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。Fig.1の実線は、 $2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ の時定数でのダイマーラジカルカチオンの生成をシミュレートしたものである。シミュレーションでは、応答関数で畳み込んだ指数関数的生成挙動で計算された。観測した時間挙動とそのシミュレーションから、ダイマーラジカルカチオンの生成速度は、 $2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ かそれより速いことが分かった。

謝辞

本研究は文部科学省科研費24710094, 21226022により助成されました。また、産業科学研究所量子ビーム科学研究施設の加速器を利用しました。感謝申し上げます。

Reference

- 1) K. Okamoto, *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.* 60 (2001) 417.
- 2) S. Tagawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 75 (1980) 120.

紫外フェムト秒パルスラジオリシスの開発とドデカン中のアルキルラジカルの観測

産研極限ナノファブリケーション研究分野^a、産研ナノテクノロジー設備供用拠点^b、

近藤孝文^{a*}、西井聡志^a、山嵜優^a、井河原大樹^a、樋川智洋^a、法澤公寛^b、神戸正雄^a、菅 晃一^a、楊 金峰^a、柴田裕実^a、小林 仁^a、小方 厚^a、田川精一^a、吉田陽一^a

Development of UV femtosecond pulse radiolysis and observation of alkyl radical in dodecane

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Nanotechnology Open Facilities^b,

Takafumi Kondoh^{a*}, Satoshi Nishii^a, Suguru Yamaso^a, Taiki Igahara^a, Tomohiro Toigawa^a,

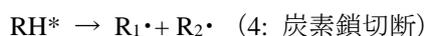
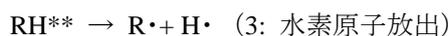
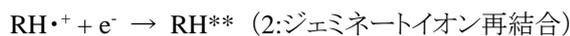
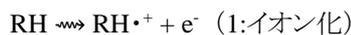
Kimihiro Norizawa^b, Masao Gohdo^a, Koichi Kan^a, Jinfeng Yang^a, Hiromi Shibata^a,

Hitoshi Kobayashi^a, Atsushi Ogata^a, Seiichi Tagawa^a, Yoichi Yoshida^a

Alkyl radical (R•) and hydroxyl radicals (OH•) which have absorption bands in Ultra-violet region are important active species in Radiation chemistry. In order to reveal the formation process of R• and reaction of OH• with solutes, femtosecond pulse radiolysis system was extended to ultraviolet. Problems of ultraviolet femtosecond pulse radiolysis measurement, the time dependent behaviors of R• and OH• are reported.

はじめに

放射線化学は、原子力産業、次世代リソグラフィ、放射線治療でますます重要となっており、応用技術の高度化のために基礎過程を直接観測するパルスラジオリシスの更なる発展が求められている。核燃料再処理の抽出剤溶媒であるドデカンには強い放射線にさらされ、放射線分解を引き起こす[1]。ドデカンはイオン化されラジカルカチオンと電子を生成し(1)、ジェミニネートイオン再結合して励起状態となり(2)、励起状態が水素原子を放出(3)することにより、水素とアルキルラジカル(R•)が生成すると考えられており[2]、それらの生成および反応挙動を解明する必要がある。



また、次世代半導体リソグラフィでは加工の微細化のために光源波長が短くなることによりレジスト材

料のイオン化を引き起こすので、高分子レジスト材料の炭素鎖切断につながる放射線化学初期過程、すなわちR•生成過程(4)などが重要である。本研究の目的は、ドデカンR•や、OH•の放射線化学初期過程を解明するために、フェムト秒パルスラジオリシスシステムを紫外領域に拡張し、R•の過渡吸収時間挙動と測定上の問題点を報告することである。

実験

UVフェムト秒パルスラジオリシスシステムをFig.1に示した。フォトカソードRF電子銃加速器と磁気パルス圧縮器により、パルス幅約500 fs、電荷量1 nCのパル

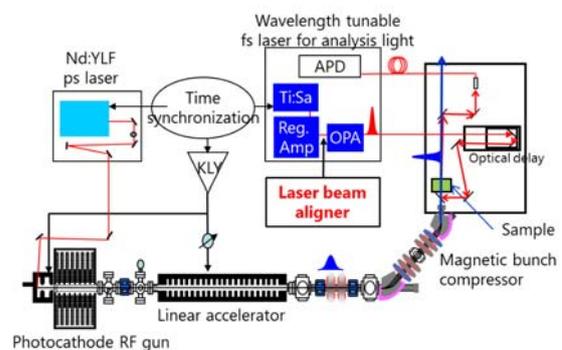


Fig.1 UV femtosecond pulse radiolysis system

* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

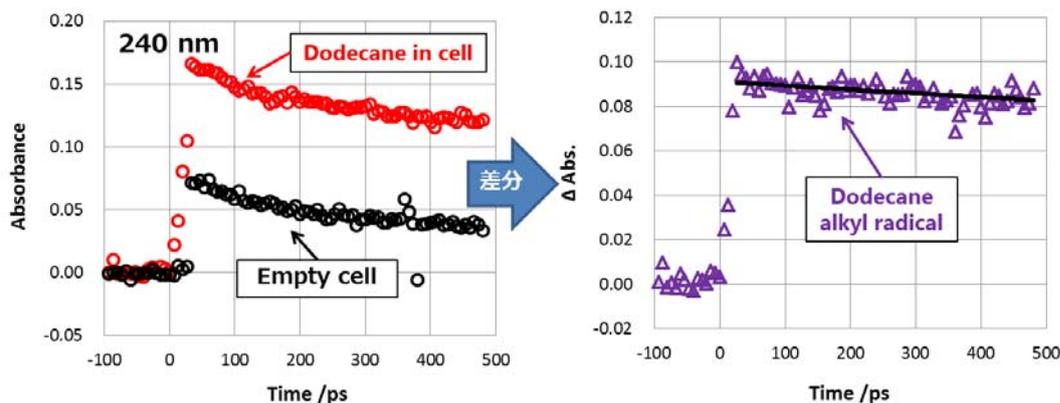


Fig.2 Time dependent behaviors of dodecane in cell and empty-cell(left) and time dependent behavior of alkyl radical by subtraction of empty cell from dodecane in cell.

電子線を発生し、大気中で試料に照射した。試料は、スプラジル製セルにドデカン(Aldrich)および水(Millipore Milli-Q)を計量しAr置換した。分析光は、波長可変チタンサファイアフェムト秒レーザーで発生し、光学遅延路を通して試料中に電子線と同軸に入射し、バンドパスフィルターにより分光され、Si-APDで検出された。電子線と重なる分析光パルスと1周期前のパルスを用いたダブルパルス法により、ドリフト、振動、気流など低周波の変動による影響を低減することができた[3]。

結果と考察

フェムト秒パルスラジオリシスにより波長240 nmで測定した過渡吸収時間挙動の測定結果をFig.2に示した。 $R\cdot$ のモル吸光係数は小さいが、紫外領域で過渡吸収信号の観測に成功した。240 nmにおけるドデカンの過渡吸収の時間挙動は、ほぼサンプルセル内の電子線と分析光の速度差による時間分解能劣化に起因した20 psで急激に生成し、それ以降は生成せずにゆるやかに減衰した。これまでの放射線化学初期過程のアルキルラジカル生成モデル(1)～(4)では、この急激な生成挙動を説明できず、また、ピコ秒からナノ秒にわたる再結合によるゆっくりとした生成挙動も観測されなかった。これらの実験結果は、近年提案している励起ラジカルカチオンなど短寿命

活性種[4]からの分解を示唆している。

また、サンプルセルの石英ガラスの過渡吸収も観測され無視できなかった。透過面の石英ガラスを光学研磨して0.3 mm厚のセルを用いたが、完全に除外することはできず問題が残った。

謝辞

本研究は文部科学省科研費24710094, 21226022により助成されました。また、産業科学研究所量子ビーム科学研究施設の加速器を利用しました。感謝申し上げます。

Reference

- 1) J. P. Holland et.al., Nucle. Instrum. Meth. 153(1978)7589-593.
- 2) I. A. Shkrob et.al., Elsevier, Amsterdam (2001)175.
- 3) J. Yang, et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 556. (2006) 52-56.
- 4) T. Kondoh et.al., Radiat. Phys. Chem.80(2011)286-290.

パルスラジオリシスによるポリスチレンの放射線化学初期過程の研究

産研極限ナノファブリケーション研究分野^a、産研ナノテクノロジー設備供用拠点^b

神戸正雄^{a*}、井河原大樹^a、近藤孝文^a、西井聡志^a、山嵜優^a、樋川智洋^a、法澤公寛^b、
菅晃一^a、楊金峰^a、柴田裕実^a、小林仁^a、小方厚^a、田川精一^a、吉田陽一^a

Study of primary processes of radiation chemistry of polystyrene by pulse radiolysis

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Nanotechnology Open Facilities^b

Masao Gohdo^{a*}, Taiki Igahara^a, Takafumi Kondoh^a, Satoshi Nishii^a, Suguru Yamaso^a,
Tomohiro Toigawa^a, Kimihiro Norizawa^b, Koichi Kan^a, Jinfeng Yang^a, Hiromi Shibata^a,
Hitoshi Kobayashi^a, Atsushi Ogata^a, Seiichi Tagawa^a, Yoichi Yoshida^a

Primary processes of radiation chemistry of polystyrene (PS) was studied by means of fs/ns-pulse radiolysis technique in fluid solution. Direct observation of formation of PS phenyl dimer cation radical was successfully made in tetrahydrofuran by fs-pulse radiolysis and the formation rate constant was determined as $7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. PS excimer formation due to a recombination of PS monomer radical cation was observed within the time resolution of the measurement. It was concluded that the formation of the dimer cation radical in the single polymer chain and the recombination of the monomer radical cation with electron were competitively occurred in tetrahydrofuran solution.

諸言 有機ポリマーは原子炉材料、特に絶縁体として現在広く用いられており、また、電離放射線を用いた次世代リソグラフィや放射線グラフト重合においても重要な材料である[1]。電離放射線による有機ポリマーの劣化・分解過程の理解はこれらの応用分野にとって重要である。従って、放射線化学的手法による有機ポリマーのイオン化に始まる反応初期過程の解明はこれらの分解過程を理解する上で非常に有用である。我々の開発しているフォトカソードRF電子銃線形加速器は既にフェムト秒領域の時間分解能を有しており、これまでは観測不可能であった反応初期過程の直接観測が可能になると見込まれる[2]。本研究では標準的なサンプルであるポリスチレン(PS)の分子内反応に焦点をあてて実験を行った。PSは放射線による劣化が比較的少ない有機ポリマーとして知られており、放射線の照射によりフェニルラジカルやPSラジカルカチオンが生成することが既に報告されている[3]。PSの放射線耐性の鍵と考えられているラジカルカチオンと電子との再結合生成物であるエキシマーの生成過程の直接観測による反応ダイナミ

クスの解明が重要である。

実験 単分散ポリスチレン(Pressure Chemical、分子量2500、 $M_w/M_n=1.06$ 、24モノマーユニット)のテトラヒドロフラン(THF)溶液についてナノ秒パルスラジオリシス測定を行った。パルス幅8 ns、加速エネルギー27 MeVの加速電子線パルスを用い、紫外～近赤外領域の過渡吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルの各吸収帯についてフォトカソードRF電子銃線形加速器を用いてフェムト秒パルスラジオリシス測定を行い、生成初期過程のダイナミクスを調べた。フェムト秒パルスラジオリシスでは加速電子線パルス幅500 fs、加速エネルギー32 MeVの電子線を用いた。PS濃度はモノマーとして1.0 Mとし、実験は全て室温にて行った。

結果と考察 フェニルラジカルカチオン二量体の生成過程を1200 nmにおいて直接観測し、 $7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 程度の時定数で生成することがわかった(Figure 1)。一方、エキシマーの生成は今回の測定の時間分解で

* M. Gohdo, 06-6879-4285, mgohdo@sanken.osaka-u.ac.jp

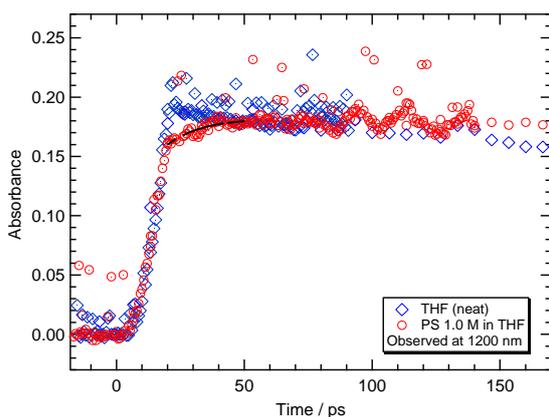


Figure 1 Time profile of transient absorption of PS in THF or neat THF observed at 1200 nm. Circle: PS 1.0 M in THF; diamond: neat THF. At 1200 nm, observed transients were a solvated electron and PS dimer cation radical formed by dimerization of monomer cation radical in a single polymer chain.

ある $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ よりも速く生成した(Figure 2)。観測されたエキシマー生成過程は、速度論的考察からフェニルラジカルカチオン(単量体)の電子との再結合による生成と考える他ない。従って、イオン化により生じたカチオン種は同程度に高速な反応過程で二量体化または再結合しており、単量体のラジカルカチオン種が非常に短寿命であることが放射線耐性に大きく寄与しているものと考えられる。さらに、1200 nmでは、THF中での溶媒和電子の吸収も同時に観測されるが、1.0 MのPSの存在下と純粋なTHFで吸光度がほぼ同じになる。つまり、フェニルラジカルカチオン二量体と溶媒和電子の単純な和とならない。これはフェニルラジカルカチオン二量体の生成と同程度の速度でフェニルラジカルカチオン(単量体)がイオン化で生じた電子を再結合により消費していることを支持している。ナノ秒パルスラジオリシスによりラジカルカチオン二量体、エキシマーの減衰速度定数およびエキシマー蛍光の減衰速度定数はそれぞれ、 $5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 、 $4.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $\sim 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と決定できた。

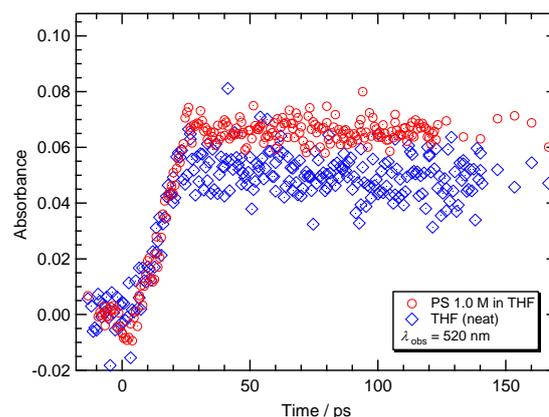


Figure 2 Time profile of transient absorption of PS in THF or neat THF observed at 520 nm. Circle: PS 1.0 M in THF; diamond: neat THF. At 520 nm, observed transients were a solvated electron and PS excimer formed by a recombination reaction of PS monomer cation radical and electron.

結詞 フェムト秒パルスラジオリシスによりPSのフェニルダイマーラジカルカチオンの直接観測に成功し、その時定数を求めることができた。また、エキシマーの生成速度は直接観測による決定には至らなかったものの、ダイマーラジカルカチオンの生成と同程度であることを突き止めた。

謝辞 本研究はJSPS科研費 21226022の助成を受けたものです。また、産業科学研究所量子ビーム科学研究施設の加速器を利用しました。ご助力頂きました諸兄、ならびに有用なご助言と議論を頂きました各位にこの場をお借りして感謝申し上げます。

Reference

- 1) E. Balanzat: *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.B* **91** (1994) 140.
- 2) J. Yang: *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.A* **629** (2011) 6.
- 3) K. Okamoto: *Radiat. Phys. Chem.* **60** (2001) 417.

アト秒パルスラジオリシス実現に向けた超短パルス電子ビーム発生の研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野^a、ナノテクノロジー設備供用拠点^b

野澤一太^a、菅晃一^a、楊金峰^a、小方厚^a、近藤孝文^a、神戸正雄^a、法澤公寛^b、小林仁^a、吉田陽一^a

Study of generation of ultrashort electron beams for attosecond pulse radiolysis

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Nanotechnology Open Facilities in Osaka University^b

Itta Nozawa, Koichi Kan, Atsushi Ogata, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo,
Kimihiko Norizawa, Hitoshi Kobayashi, Yoichi Yoshida

Coherent transition radiation (CTR) is emitted by pulsed electron bunches on an interface of two different media and has intense components at wavelength longer than the bunch length. In this study, the beam diagnostic of <10 fs time resolution was demonstrated by measuring CTR using Michelson interferometer. Ultrashort electron beam was generated by photocathode RF gun linac.

1. はじめに

超短パルス電子ビームは、自由電子レーザー、レーザーコンプトンX線、テラヘルツ光源[1]など加速器物理の分野において多くの応用がなされている。一方で、ピコ秒・フェムト秒のパルス幅を持つ超短パルス電子ビームはパルスラジオリシスや超高速電子線回折など時間分解計測に利用されており、電子ビームによって誘起される超高速現象解明のための重要なツールとなっている。これまでに阪大産研では、フェムト秒電子ビームとフェムト秒レーザーを用いたパルスラジオリシスシステムが開発・利用されており、最高時間分解能240 fsを達成しているが[2]、更なるパルスラジオリシスの時間分解能向上のためには、<100 fsの電子ビームの発生と測定が不可欠である。そのため本研究では、フォトカソードRF電子銃、高次収差補正用磁気パルス圧縮器を用いて<100 fsの電子ビームを発生するとともに、電子ビームのコヒーレント遷移放射(coherent transition radiation, CTR)の測定に基づく高時間分解能を有する電子ビームパルス幅測定システムを構築した。

2. 実験系

2.1 超短パルス電子ビームの発生

図1に、フォトカソードRF電子銃ライナックの模式図を示す。本ライナックは、フォトカソードRF電子銃、加速管、磁気パルス圧縮器から構成される。電子ビームは電子銃出口では~4 MeV、加速管出口では~30 MeVまで加速されると同時に、加速管では磁気パルス圧縮に適切にエネルギー変調された。圧縮された電子ビームは測定系に導かれ、パルス幅測定を実施した。本研究では、超短パルスの電子ビームを

発生するために従来の電子ビーム発生系[3,4]に改良を加えた。カソード励起用Nd:YLFピコ秒レーザーをTi:Sapphireフェムト秒レーザーに変更し、低エミッタンスかつ初期パルス幅の短い電子ビームを発生した。また、フリンジング磁場による二次効果を低減するために磁気パルス圧縮器に2台の六極電磁石を導入した。

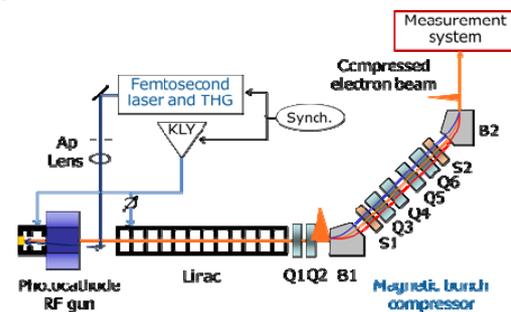


図1 フォトカソードRF電子銃ライナック。B:偏向電磁石、Q:四極電磁石、S:六極電磁石を示す。

2.2 超短パルス電子ビームの測定

図2に、電子ビームパルス幅測定系の模式図を示す。CTRによって放射された赤外光はマイケルソン干渉計へと導かれた。干渉計では、入射した赤外光は、厚さ375 μmのSiビームスプリッターにより2経路に分けられる。一方は固定鏡により反射され、もう一方は可動鏡による光学遅延後に反射され、最終的に、検出器(MCT検出器、ボロメータ)で2光束が合流する。本測定では、可動鏡M5の位置を移動させることにより、インターフェログラムを取得している。電子ビームのパルス幅が短い場合、高周波の赤外光が放射されるため、パルス幅測定の時間分解能を向上するた

めには、高周波の赤外光を解析する必要がある。そのため、本研究に用いたマイケルソン干渉計は低周波の赤外光をボロメータで、高周波の赤外光をMCT検出器で測定することができる、2つの周波数帯域を有する測定系を構築した。パルス幅測定では、得られたインターフェログラムに対して解析解[5]フィッティングすることにより、電子ビームパルス幅を算出した。

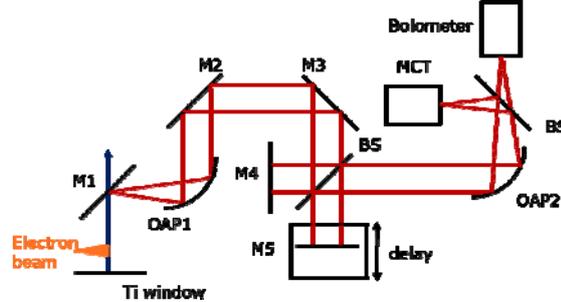


図2 電子ビームパルス幅測定系。M:ミラー、BS:ビームスプリッター、OAP:非軸放物面鏡を示す。

3. 電子ビームパルス幅測定

図3に、異なる加速管加速位相で加速した圧縮電子ビームからのCTRを測定した場合のインターフェログラムを示す。上から、加速管加速位相が105、100、90度の場合の、インターフェログラムであり、プロットと曲線は、それぞれ、測定値と解析解[5]を示す。電荷量は2.1 pCであり、測定はボロメータを用いて行った。実験的に得た離散的なインターフェログラムに解析解を最小二乗法でフィッティングした。その結果、加速管加速位相が90、100、105度の場合、パルス幅は、それぞれ、106、76、21 fs (rms)と得られた。このことから、加速管加速位相の最適化により、短パルス電子ビームを得られることがわかった。

図4に、MCTを用いて測定したインターフェログラムと解析解を示す。解析解は測定値に対して最小二乗法でフィッティングされており、加速管加速位相はボロメータを用いた測定の際に最適であった105度に固定している。フィッティングから得られたパルス幅は、電荷量が0.7、2.1 pCの時、それぞれ、5、15 fsと得られた。従って、高帯域のMCTを用いることで、ボロメータよりも高時間分解能の電子ビームパルス幅測定を行うことができることがわかった。また、低電荷量により空間電荷効果の影響を低減し、<10 fsの超短パルス電子ビームの発生に成功した。

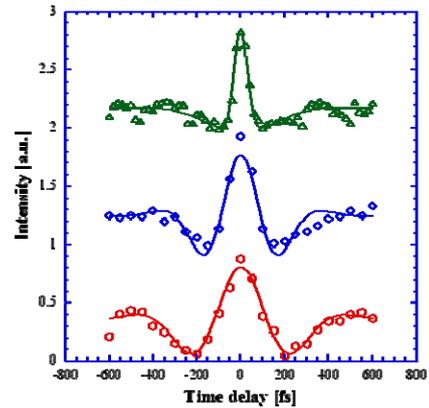


図3 ボロメータで測定したCTRのインターフェログラムと解析解。上から、加速管加速位相が105、100、90度の場合を示す。

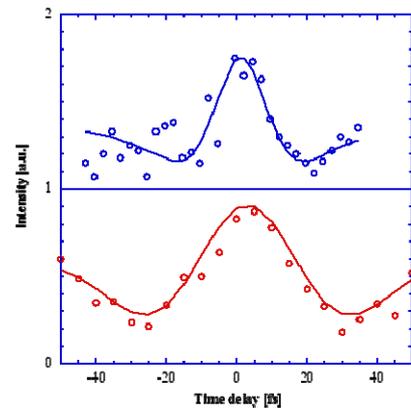


図4 MCT検出器で測定したインターフェログラムと解析解。上から、電荷量が0.7、2.1 pCの場合を示す。

参考文献

- [1] K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 99, 231503 (2011).
- [2] J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A 629, 6 (2011).
- [3] J. Yang et al., Nucl. Instr. Meth. A 556, 52 (2006).
- [4] K. Kan et al., Nucl. Instr. Meth. A 659, 44 (2011).
- [5] A. Murokh et al., Nucl. Instr. Meth. A 410, 452 (1998).

ダブルデッカーパルスラジオリシスの応用

産研極限ナノファブ리케이션研究分野^a、ナノテクノロジー設備供用拠点^b

菅晃一^{a*}、楊金峰^a、小方厚^a、近藤孝文^a、神戸正雄^a、野澤一太^a、樋川智洋^a、
法澤公寛^b、小林仁^a、吉田陽一^a

Application of double-decker pulse radiolysis

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Nanotechnology Open Facilities^b

K. Kan^{a*}, J. Yang^a, A. Ogata^a, T. Kondoh^a, M. Gohdo^a, I. Nozawa^a, T. Toigawa^a,
K. Norizawa^b, H. Kobayashi^a, Y. Yoshida^a

Double-decker pulse radiolysis, which utilizes double-decker electron beams, was investigated to develop pulse radiolysis with a high time resolution. The double-decker electron beams were generated by injecting two UV pulses into a photocathode radio-frequency gun. Finally, as its first application, the DDPR was successfully used for observing solvated electrons in water, with a 10%–90% rise time of ~10 ps. Other applications of this system were proposed.

概要

パルスラジオリシスの時間分解能を向上する一つの手法として、電子ビーム励起源と光パルス分析光の同期時間ジッター低減が挙げられる。同期時間ジッター低減を目指して、ダブルデッカー加速器による分析光パルスとしてレーザーを用いない、新たなダブルデッカーパルスラジオリシスの開発を行った。また、本システムのその他の応用を提案した。

1. はじめに

阪大産研では、レーザーフォトカソードRF電子銃ライナック[1]を導入し、フェムト秒パルスラジオリシス(過渡光吸収分光法)の開発を行っている。現在、本ライナックと磁気パルス圧縮によりフェムト秒電子線パルスを発生し、パルスラジオリシスではフェムト秒の時間分解能を達成した[1]。パルスラジオリシスの時間分解能は、励起源である電子ビームと分析光パルスの時間幅のみならず、両者の同期時間ジッター等によっても劣化する[1]。これまでに、同期時間ジッターによる時間分解能劣化を解決するための手法として、時間・空間的に分離した2つの電子ビーム(ダブルデッカー電子ビーム)を発生した[2]。そこで、本研究では、ダブルデッカー電子ビームを利用して、分

析光パルスとしてレーザーを用いない、新たなダブルデッカーパルスラジオリシス(DDPR, double-decker pulse radiolysis)[3]への応用研究を行った。

2. ダブルデッカーパルスラジオリシスの応用

図1(a)に、ダブルデッカーパルスラジオリシス(DDPR)のシステムを示す。まず、レーザー入射系では、フォトカソード駆動用レーザーパルスを2つに分岐し、片方のパルスの時間遅延を調整して、フォトカソードへ入射した。また、独立に2つのレーザーのカソードスポット位置は、2つのアクチュエータにより制御された。従って、2つのレーザーパルスにより、2つの電子ビームを発生し、パルスラジオリシス測定に用いた。サンプル位置における2つの電子ビームの時間的・空間的分離は、4.2 ns、~5 mmと得られた。2つの電子ビームの合計電荷量は1.4 nCであった。時間的分離は、ビーム加速条件の観点からSバンド加速RFの12周期とした。パルスラジオリシス測定系では、時間的に早い電子ビームは空気中のチェレンコフ放射により、分析光パルスに変換された。分析光パルスは長距離輸送され、時間的に遅い励起用電子ビームと同時にサンプルへ入射した。測定系における光学遅延調整により、水の過渡光吸収の測定を行った。

* K. Kan, 06-6879-4285, koichi81@sanken.osaka-u.ac.jp

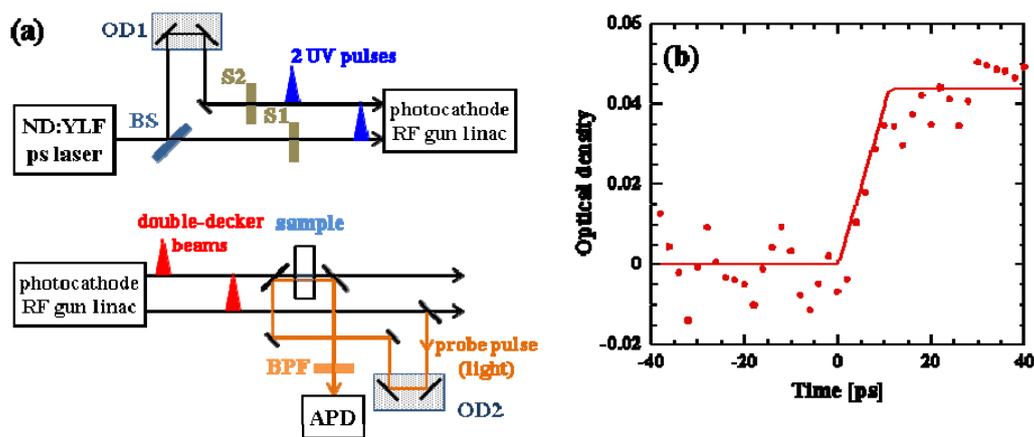


Fig. 1. (a)(Top) Laser injection system and (bottom) pulse radiolysis system in the DDPR. BS denotes a beam splitter; S, a shutter; OD, an optical delay; BPF, a band-pass filter; and APD, a silicon avalanche photodiode. (b) Transient absorption due to the solvated electrons using a BPF of 800 nm. Solid line denotes the simulation result using least-squares fitting.

その結果、図1(b)に示すように、時間分解能:~10 psのDDPRを初めて実証することに成功した。さらに、チェレンコフ放射の白色分析光を利用したため、DDPRによるスペクトル測定への有効性についても明らかとなった[3]。

今後、システムの最適化によりS/N比を確保すると共に、薄いサンプルセルの使用やフェムト秒電子ビームの発生によりパルスラジオリシスの時間分解能を向上する。本システムは、電子ビームがテラヘルツ領域の電磁波を生成可能な点を考慮し[4,5,6]、テラヘルツ領域のパルスラジオリシスへの応用を検討している。波長がテラヘルツ領域に拡張された場合、電子ビーム誘起のイオン化による過渡的な電子の擬自由状態[7]についての新たな知見が期待される。また、フォトリソグラフィにより製作した微細構造を持つ光電導アンテナ[8]を用いた時間領域のラジアル偏光テラヘルツ電磁波解析により、従来の干渉計による分光[5,6]よりも詳細な電磁波解析を検討している。

本研究は、科研費 (21226022, 23109507, 25870404)、受託研究(産総研、高出力テラヘルツ光源を用いた不正薬物・爆発物探知に係る調査研究)、基礎科学研究助成(住友財団、多モードテラヘルツ波を用いた荷電粒子加速構造の研究)により支援された。

参考文献

- [1] J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A 629, 6 (2011).
- [2] J. Yang et al., Rev. Sci. Instrum. 77, 043302 (2006).
- [3] K. Kan et al., Rev. Sci. Instrum. 83, 073302 (2012).
- [4] T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
- [5] A. M. Cook et al., Phys. Rev. Lett. 103, 095003 (2009).
- [6] K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 99, 231503 (2011).
- [7] E. Knoesel et al., Phys. Rev. Lett. 86, 340 (2001).
- [8] K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 102, 221118 (2013).

パルスラジオリシスを用いた時間分解共鳴ラマン測定による二次元状オリゴフルオレンの酸化に伴う構造変化の検討

産研励起分子化学研究分野^a、国立台湾大学^b

藤塚守^a、Dae Won Cho^a、藤乗幸子^a、Jungkweon Choi^a、Jye-Shane Yang^b、真嶋哲朗^a

Structural Change of Two-Dimensional Oligofluorenes upon Oxidation Proved by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis

ISIR Osaka Univ.^a, National Taiwan Univ.^b

Mamoru Fujitsuka^a, Dae Won Cho^a, Sachiko Tojo^a, Jungkewon Choi^a, Jye-Shane Yang^b, Tetsuro Majima^a

Oligofluorenes and polyfluorenes attract attentions of wide researchers because of their excellent properties applicable to opto- and electro-functional materials. In order to understand these properties, information on the structures in their oxidized state is indispensable. In order to study structural change upon oxidation, time-resolved resonance Raman spectra of star-shaped oligofluorenes were measured during the pulse radiolysis. It was revealed that the oxidation of two-dimensional oligomers induced the structural change to enhance a quinoidal character. The Raman data and theoretical calculation indicated that rigid framework of the star-shaped oligomer which makes oligomer a planar structure is quite important in extension of the conjugation pathway.

共役系分子オリゴマーおよびポリマーは種々の興味深い物性を示すことから多くの研究者によって検討されている。その多くは一次元状の化合物であるが、近年、二次元状に共役系を拡張したオリゴマーが種々合成されるようになり、関心を集めている。Truxeneおよびその構造異性体であるisotruxeneは、fluoreneを縮合した構造を持つことから、fluoreneと結合させることにより、Fig. 1に示したような二次元状のオリゴマーを形成する。すでに、われわれはこれらのオリゴマーの蛍光物性を検討し、励起一重項状態物性を明らかにするとともに、励起緩和に伴う構造変化を明らかにした。¹⁾ また、ガンマ線照射および理論計算を用いることでラジカルカチオンおよびラジカルア

ニオン状態での電子遷移の帰属を行った。²⁾ 理論計算からはこれらの二次元状オリゴマーが酸化還元に伴い、構造変化を示すことが示唆された。酸化還元に伴う構造変化を実証するためには、分子振動に関する知見が不可欠である。しかしながら、ラジカルイオン種は通常短寿命活性種であることから、高い時間分解能を持つ測定手法の適用が不可欠である。本研究では、種々の有機化合物の酸化および還元を実現するパルスラジオリシス法に時間分解共鳴ラマン法を組み合わせることにより、二次元状オリゴマーの酸化過程に伴う構造変化を検討し、さらに理論計算と比較することで、新たな知見を得たので報告する。

L-band Linacとナノ秒レーザーを同期させることにより、電子線照射の一定時間後にナノ秒レーザーをサンプルに照射した。サンプルからの散乱光はレンズにより光学ファイバーに集光し、分光器に装備したゲート付検出器により検出した。今回の測定では、ラジカルカチオンの検討を目的とし、溶媒としてdichloroethaneを用いた。また、すでに報告したラジカルカチオンの吸収スペクトルに基づき、532 nmのナノ秒レーザーをプローブ光として用いた。

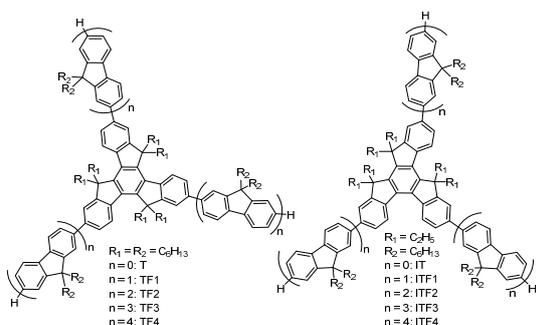


Fig. 1. Molecular structures of TFn and ITFn.

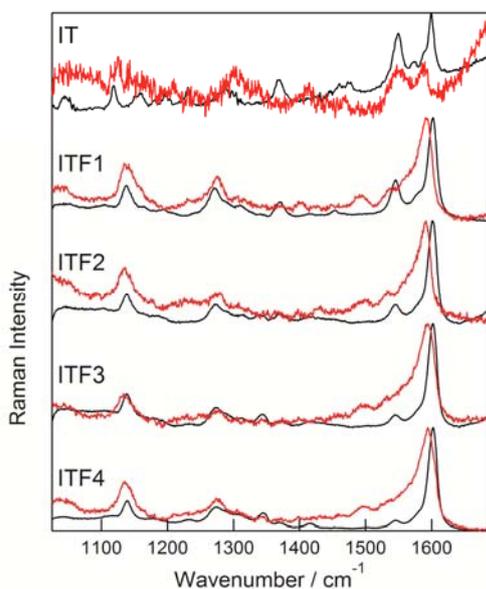


Fig. 2. Raman spectra of neutral (black) and radical cation ITFn (red) in DCE. TR³ spectra of radical cations were measured at 50 ns after electron pulse during the pulse radiolysis of ITFn in DCE.

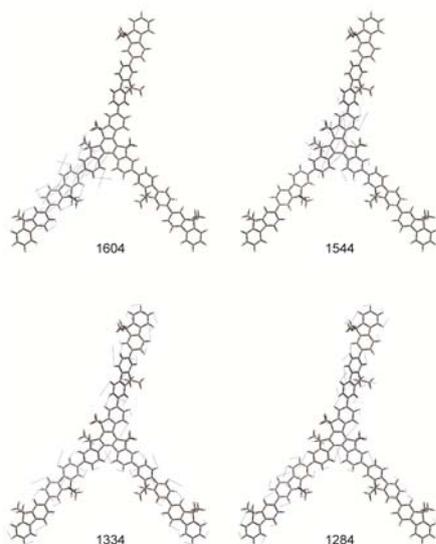


Fig. 3. Representative atomic displacements of ITF2 calculated at B3LYP/6-31G(d) level.

Fig. 2 に中性状態の ITFn のラマンスペクトルを示す。中性状態において C-C 伸縮に伴う最も強いバンドが 1500-1600 cm⁻¹ に観察され、また、強度の弱いバンドが 1100-1400 cm⁻¹ に観察された。これらの振動バンドは理論計算に基づき帰属された。その一例を Fig. 3 に示した。電子線照射後 50 ns のラマンスペクトルを同様に Fig. 2 に示した。ラジカルカチオン状態においてラマンシグナルはピークシフトおよび

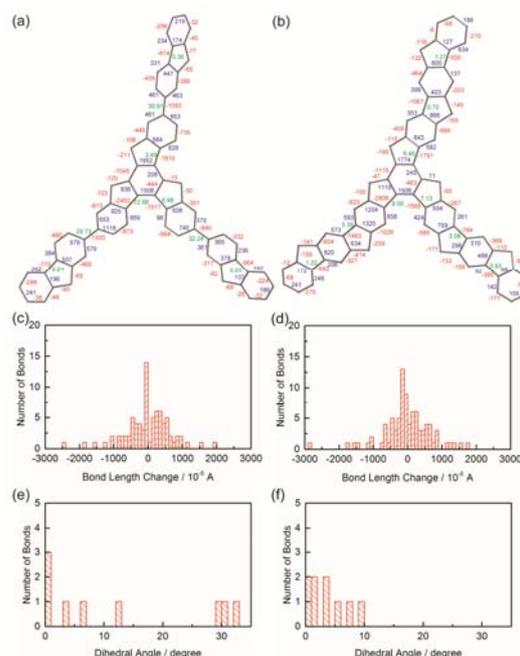


Fig. 4. Structural change upon oxidation of ITF1 (anti-form, a, c, and e) and CITF2 (b, d, and f) calculated at B3LYP/6-31G(d) level. In (a) and (b), positive and negative bond length changes upon oxidation ((bond length in oxidized form) - (bond length in neutral form)) are indicated by blue and red numbers closed to the bonds (unit: 10⁻⁵ Å), respectively. Numbers indicated by green are dihedral angle formed by benzene rings in the oxidized state. (c, d) Distribution of bond length change. (e, f) Distribution of dihedral angle in the oxidized form.

相対強度の変化を示した。もっとも顕著な変化は 1600 cm⁻¹ 付近の C-C 伸縮振動において見られ、酸化に伴うキノイド構造の寄与の増加を意味する低波数側へのシフトを示した。ITFn で観察された 1600 cm⁻¹ 付近のピークのシフトは TFn および CITFn でも観察され、そのピークシフトの大きさはこれらのオリゴマーでほぼ同一であった。実際、Fig. 4 に例示したように理論計算により酸化に伴う結合長変化を検討すると、ほぼ同等であることが示された。一方、ITFn では酸化状態においても fluorene 間の二面角が 30° 程度であるのに対し、CITFn では 10° 以下であることも明らかになり、CITFn の平面構造が共役系の拡張に有効であることが示された。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, T. Majima et al.: *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 13502.
- 2) M. Fujitsuka, T. Majima et al.: *Chem. Phys.* **419** (2013) 118.

二次元状縮合オリゴフルオレンのラジカルカチオン

産研励起分子化学研究分野^a、国立台湾大学^b

藤塚守^a、藤乗幸子^a、Jye-Shane Yang^b、真嶋哲朗^a

Radical Cation of Two-Dimensional Condensed Oligofluorenes

ISIR Osaka Univ.^a, National Taiwan Univ.^b

Mamoru Fujitsuka^a, Sachiko Tojo^a, Jye-Shane Yang^b, Tetsuro Majima^a

Because of their excellent optical and electric properties, oligofluorenes and polyfluorenes have been investigated for years. Recently developed star-shaped oligomers bearing a truxene or isotruxene core are interesting two-dimensional oligomers. Since employment of a condensed ring system will be effective in further extension of π -conjugation system, we studied absorption spectra of radical cation of CITFn, star-shaped condensed oligomer with isotruxene core and fluorene unit, by means of the radiation chemical methods. Absorption spectra of radical cation of CITFn were measured in the wide spectral range, which revealed extended π -conjugation of CITFn. By using the theoretical calculation, the observed peaks were assigned.

ポリフルオレンおよびオリゴフルオレンは近年特に機能材料として注目されている。オリゴマーの二次元的拡張は π -共役系拡張の点で重要であるが、さらなる共役系の拡大が縮合した二次元状オリゴフルオレン(CITFn, Fig. 1)において可能である。本研究ではCITFnラジカルカチオンの電子遷移を明らかにすることを目的として、ガンマ線照射およびパルスラジオリシスによる過渡吸収測定を行い、得られたスペクトルを理論計算の結果と比較することで、新たな知見を得たので報告する。¹⁾

CITFn ($n = 1-3$)のbutylchloride 77 Kガラス状マトリックスにガンマ線照射することにより生成したラジカルカチオンは、1~2 μm の近赤外領域と600 nm付近の可視域に明瞭な吸収帯を示した(Fig. 2)。一方、CITF4は溶解性の問題よりガラス状マトリックスでの測定は困難であったが、室温DCE溶液のパルスラジオリシスによる過渡吸収測定より、ラジカルカチオンが600 nm付近に吸収を示すことが確認された。TDDFT計算より、近赤外領域の吸収はHOMO- n ($n \geq 1$)からHOMOへの遷移であり、可視域の吸収ピークはHOMOからLUMOへの遷移の寄与が大きいことが確認された。縮合していない二次元状オリゴフルオレンと

比較すると、²⁾ ピークの長波長シフトが確認され、 π -共役系の拡張が確認された。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, T. Majima et al.: submitted.
- 2) M. Fujitsuka, T. Majima et al.: *Chem. Phys.* **419** (2013) 118.

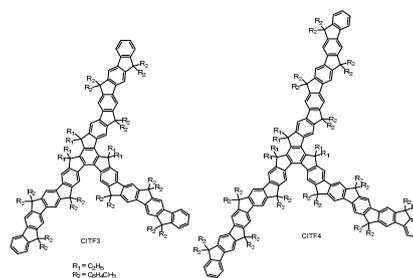


Fig. 1. Molecular structures of CITF3 and CITF4

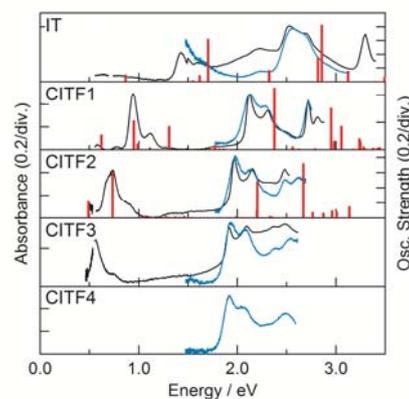


Fig. 2. Absorption spectra of CITFn radical cations generated by γ -ray irradiation to BuCl rigid matrix at 77 K. Oscillator strengths calculated by TDDFT at B3LYP/6-31G(d) level are indicated by bar.

パルスラジオリシスによるレジストの放射線誘起反応機構の解明

北海道大学大学院工学研究院/工学部/大学院工学院 a、産研量子ビーム物質科学分野 b

岡本一将 a*、野村直也 a、石田拓也 a、須佐俊彦 a、山本洋揮 b、
古澤孝弘 b**、藤吉亮子 a、梅垣菊男 a

Elucidation of radiation-induced reaction mechanism of resist by using pulse radiolysis

Faculty/ Graduate School/ School of Engineering, Hokkaido University^a,
Dept. of Beam Materials Science, ISIR^b

Kazumasa Okamoto^{a*}, Naoya Nomura^a, Takuya Ishida^a, Toshihiko Susa^a, Hiroki Yamamoto^b,
Takahiro Kozawa^{b**}, Ryoko Fujiyoshi^a, Takashi Sumiyoshi^a

Dimensions of semiconductor devices continue to miniaturize with the improvement of performance by the development of lithography. Further miniaturization has been desired by using next-generation technique, Extreme Ultraviolet lithography (EUVL). Chemically amplified resist has been used as mainstream for semiconductor mass production by the lithography. Fluorinated compounds are expected to use in EUV resist polymer, because F atom has higher absorption cross section than C, O, and H atoms. In this study, pulse radiolysis of fluorinated polymers were carried out to investigate the reaction mechanism.

半導体産業の発展は回路パターンの微細化により成し遂げられてきた。現在、半導体技術として波長 13.5nm の極端紫外光(EUV)リソグラフィが大きく注目され、実用化に向けた研究・開発が進んでいる。この技術で用いられる大量生産用加工材料“化学増幅型レジスト”では、EUV が従来の露光源よりも波長が短いために、露光時にイオン化を伴う放射線化学反応が起きる。また、化学増幅型レジスト中で初期に生成する酸の量子収率を増やすために、ポリマーに EUV の吸収断面積の大きいフッ素(F)原子をその組成に組み込むことで、エネルギー吸収係数を増やす指針がとられている。

以前我々は、フッ素置換基を持つレジストポリマーとヒドロキシルチレンとを比較し、酸収量が減少するという報告を行った [1]。これは、電子が F で解離性付着反応が起きた時にフッ素アニオンが生成され、プロトンとの出会うことによってフッ化水素が発生し、酸発生剤への電子の寄与を減らすこととなり、結果、酸の生成を妨げると考えられた。またフッ素化した芳香族化合物については、パルスラジオリシスを用いた放射線化学反応の研究が行われている[2,3]。だ

が、EUV レジストにおいてフッ素が与える反応機構への影響については未だ不明なところが多い。そこで本研究では未だ明らかにされていないFを含むポリマーについて、パルスラジオリシスにより放射線化学反応を調べた。

溶質として、poly(penta-fluorostyrene) (5F)、poly(3-(hexafluoro-2-hydroxypropyl)-styrene) (6F)およびユニット数あたり 1 1 個Fが結合した11F 3 種類のポリマーをtetrahydrofuran (THF)と dichloroethane(DCE)にそれぞれ溶解させて溶液を調製した。Arバブリング後に石英セルに密封したサンプルを用いて、阪大産研LINAC (28MeV)でナノ秒パルスラジオリシスを行った。また、Gaussianを用いて密度汎関数法(DFT)、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による計算を行い、パルスラジオリシスによる放射線化学反応で生成するポリマーのラジカルアニオン・カチオンの構造、電子状態と電子遷移の解析を行った。

Fig.1 にパルスラジオリシスで得られた THF 中の 5F 溶液の過渡吸収スペクトルを示す。電子線照射後数 100 ns にわたり吸収バンドが近紫外から近赤

* K. Okamoto, 011-706-6672, kazu@eng.hokudai.ac.jp; **T. Kozawa, 06-6879-8500, kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

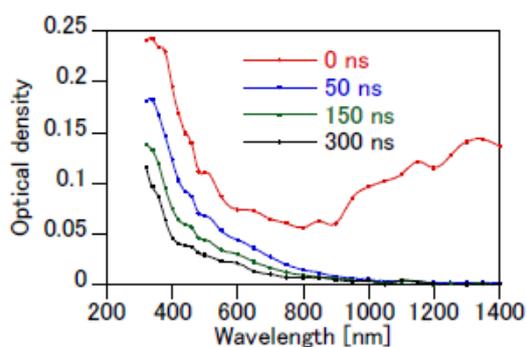


Fig.1 Transient absorption spectra of 5F (100mM unit concentration) in 1,2-dichloroethane.

外波長域にかけて広がっていることが明らかになった。同様に 11F、6F においても照射後 50~300 ns にかけてそれぞれ波長 420、460nm に吸収ピークが観察された。5Fpolymer では、以前行った pentafluorobenzene のパルスラジオリシスの結果[3]と比較すると、スペクトルの形状が非常に類似している。これらの吸収は、モノマーのパルスラジオリシスの結果、電子捕捉剤である酸発生剤と反応性および、TD-DFT で得られたラジカルアニオンの電子遷移エネルギーの結果との比較により、ラジカルアニオンの吸収バンドと同定される。また、THF 溶媒和電子に起因する吸収が近赤外域で観察された。この吸収は、フッ素ポリマー濃度の増加とともに減少したため、ラジカルアニオンはポリマーと電子の反応により生成されたと考えられる。いずれの溶液においても

Fig.2 に DCE 中の 6F 溶液の過渡吸収スペクトルを示す。電子線照射直後には DCE のラジカルカチオンの吸収が波長 550 nm 付近で観察された[4]。電子線照射後 50 ns では、ラジカルカチオンの吸収が 550 nm 付近にまた近赤外波長領域には、分子内マルチマーラジカルカチオンの電荷共鳴バンドに基づくブロードな吸収が観察された。しかしながら、5F,11F については電荷共鳴バンドは見られなかった。

それぞれのポリマーの酸収量測定の結果においては、F ポリマー中で EUV 露光後に生成する酸収量は、PHS と比較して少なかった。特に 5F では殆

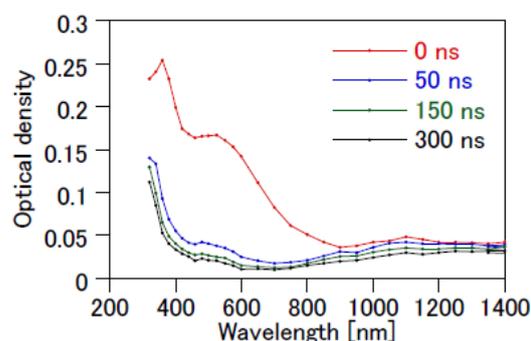


Fig.2 Transient absorption spectra of 6F (100mM unit concentration) in 1,2-dichloroethane.

ど酸が発生せず、F 導入による吸収係数増大の効果が見られなかった。これは、パルスラジオリシスの結果から、発生した電子が酸発生剤でなく、ポリマーと反応し、ラジカルアニオンを生成することが要因の一つと考えられる。また、この 5F の構造中には OH 基が存在しないことから、EUV 露光による F ポリマーの酸生成において、OH 基からのプロトン生成が酸生成を促すことが明らかとなった。

References

- [1] H. Yamamoto, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, T. Ando, M. Sato, H. Komano: *J. Vac. Sic. Technol. B.* 2006, 24, 1833-1836.
- [2] S. Ikeda, K. Okamoto, H. Yamamoto, A. Saeki, S. Tagawa and T. Kozawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010, 49, 096504.
- [3] S. Higashino, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa and T. Kozawa: *Jpn. J. Phys. Chem. A.* 2010, 114, 8069-8074.
- [4] T. Sumiyoshi, N. Sugita, K. Watanabe, and M. Katayama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 3055.

パルスラジオリシス法を用いた人工小胞内アスコルビン酸ラジカルのダイナミクス

阪大産研量子ビーム物質科学^a、兵庫県立大理学部^b、阪大院工^c、神戸大大学教育推進機構^d、神戸大院理^e

○小林一雄^a、清家裕美子^b、佐伯昭紀^c、古澤孝弘^a、武内総子^d、鏑木基成^e

Pulse Radiolysis Study on Dynamics of Ascorbic Acid Free Radical within Liposomal Environmentormation

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a, Department of Life Science, Faculty of Science, University of Hyogo^b, Graduate School of Engineering, Osaka University^c, Institute for Promotion of Higher Education, Kobe University^d, Graduate School of Science, Department of Chemistry Kobe University^e

To elucidate the dynamics of free radical species in the cellular system, we have measured the formation and decay of ascorbate free radical within liposome by the use of pulse radiolysis technique. On pulse radiolysis of N_2O saturated aqueous solution containing ascorbate-loaded liposome vesicles, ascorbate radicals were formed via the reaction of OH radicals with ascorbate exclusively in unilamellar vesicles, irrespective of the presence of lipids. The radicals were found to decay very rapidly, compared with that of an aqueous solution. The difference of the reaction kinetics between the radicals within the vesicles and in bulk solution became distinct, and the kinetic data were analyzed.

はじめに

膜内の限られたある空間内で反応活性種を生成させることができれば、ナノスペース内での特異な現象を観測できることが予想される。また、細胞膜内で生成する活性酸素等のラジカル挙動等より生理的な条件下の測定につながり、放射線生物におけるモデル系として取り扱うことができる。本研究では、パルスラジオリシス法を用いることにより、細胞膜内にもアスコルビン酸ラジカル(MDA)を生成させ、その生成、消失のダイナミクスを測定する方法を確立させた。しかしながら、リポソーム内の体積は全体の体積の約2%しかなく、またパルス照射により生成するOHラジカルの大部分はリポソームを構成するリン脂質と反応すると考えられるのに、何故MDAが効率良く生成するのか。またMDAの消失過程はpHに大きく依存することが知られているが¹⁾、リポソーム内で生成したMDAのpH挙動はどうなるのか。今年度は以上の問題について検討した。

実験

Fig.1 に示すリポソームは以下の方法²⁾で、

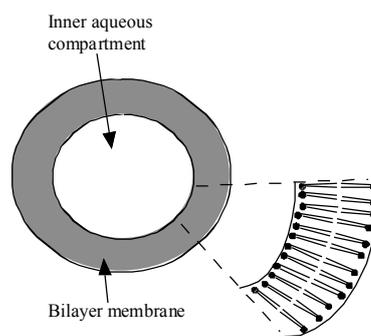


Fig. 1. Diagram of a liposome.

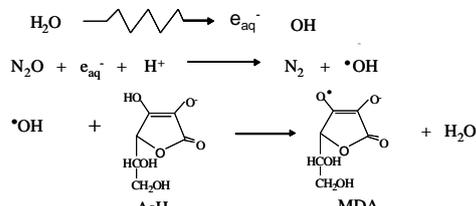
安定なリポソームの作製法を確立させた。すなわちホスファチジルコリン、ホスファチジルグリセロール、コレステロールを1:0.2:1の混合物をアスコルビン酸0.1Mを含む、0.15M NaCl、20mMリン酸buffer(pH 7.0)に溶解させ、限外ろ過膜(50-200nm)を数回通過させた。さらにゲルろ過により、リポソーム外に存在するアスコルビン酸を取り除いた。この方法により作製したリポソームの電子顕微鏡より、40-200nmの比較的に大きさであることを確かめた。パルスラジオリシス法のための試料はあらかじめ、0.15M NaCl、20mMリン酸buffer(pH 7.0) N_2O でバブルし、調製した

*K.Kobayashi., 06-6879-8501, kobayasi@sanken.osaka-u.ac.jp

リポソームを添加した。

結果および考察

この系では下式に従い、 N_2O と水和電子との反



応により生成した OH ラジカルが AsA と反応して、MDA が生成する。AsH 水溶液の結果を Fig.2A に、AsH がリポソーム内に含む試料結果を Fig.2B に示す。パルス後 MDA に特徴的な 360 nm の吸収の増加が見られ、MDA がリポソーム内で生成していることが確かめられた。すなわちこの

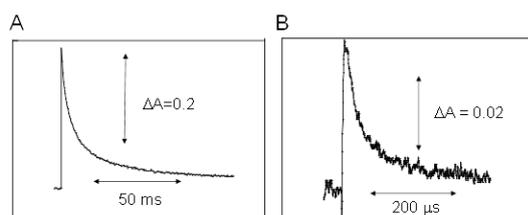


Fig. 2. Absorbance changes after pulse radiolysis of AsH⁻-loaded liposomes containing 10 mM potassium phosphate (pH 7.0) and 0.15 M NaCl. (A) and free aqueous solution containing 5 mM AsH⁻ (B) with N_2O saturated at 360 nm.

条件下、初期にはリポソーム内外に水和電子、 OH ラジカルが生成するが、AsA はリポソーム小

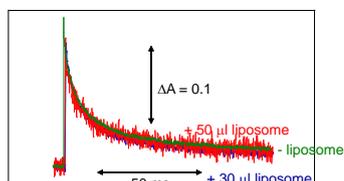


Fig. 3. Absorbance changes after pulse radiolysis of AsH⁻-free liposomes containing 0.1 M AsH⁻ 10 mM potassium phosphate at pH 7.0 with N_2O saturated at 360 nm.

胞内のみには存在しないので、ここで観測している吸収変化はリポソーム内で生成する MDA によるものである。

さらに何故リポソーム内で MDA が効率良く生成するのかを確かめるために、AsH 0.1 M および AsH を含まないリポソーム存在下パルス照射した。この系ではリポソーム外に生成した OH ラジカルが AsH およびリポソームと反応することになる。しかしながら、Fig.3 に示すようにリポソームを添加しても MDA の生成量および消失過程に影響を受けなかった。このことは AsH が OH ラジカルの反応により生成した脂質ラジカルのスカベンジャーとして働いていることを示している。したがって 1 μs 以内でのリポソーム内に生成したラジカルが AsH と反応しているものと

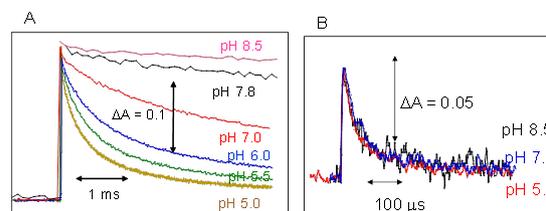


Fig. 4. pH-Dependent Absorbance changes after pulse radiolysis of ree aqueous solution containing 10 mM AsH⁻ containing 10 mM potassium phosphate buffer (A) and AsH⁻-loaded liposomes containing 10 mM potassium phosphate buffers (B) with N_2O saturated at 360 nm.

思われる。さらにリポソーム内で生成した MDA の消失過程の pH 依存性を Fig.4 に示す。驚くべきことに、水溶液中と異なり、その消失速度は pH に依存しなかった。このことはリポソーム内に H^+ の供給源が存在していることを示している

References

- 1) B. H. J. Bielski, D. A. Comstock, and R. A. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5624-5628.
- 2) H. Sakurai, K. Hamada, S. Takeoka, H. Nishide, E. Tsuchida, E. *Biotechnol. Prog.* **1996**, *12*, 119-125.

Cytochrome b_{561} の構造と機能

阪大産研量子ビーム物質科学^a、神戸大院理^b

○小林一雄^{a*}、古澤孝弘^a、鏑木基成^{b**}

Structure and Mechanism of Transmembrane Cytochrome b_{561}

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a, Department of Chemistry Graduate School of Science, Kobe University^b

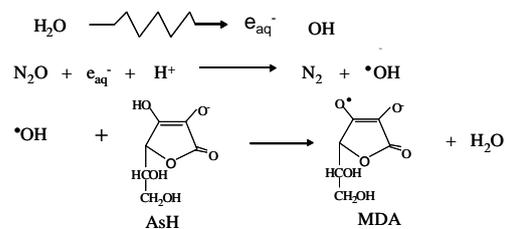
Kazuo Kobayashi^a, Takahiro Kozawa^a, and Motonari Tsubaki^b

The ascorbate(AsH)-dependent oxidoreductase cytochrome b_{561} , a family of highly conserved transmembrane enzymes, plays an important role in the electron transfer from cytosolic AsH to intravesicular monodehydroascorbate radical (MDA). Radiolytically generated MDA oxidized rapidly the reduced form of cytochrome b_{561} to yield the oxidized form. Subsequently the oxidized form of cytochrome b_{561} was re-reduced by AsH in the medium. In this report, we discuss the functional mechanism of cytochrome b_{561} protein family.

Cytochrome b_{561} はウシ副腎髄質クロマフィン小胞膜中において初めて発見された電子伝達タンパク質である¹⁾。この膜貫通型タンパク質は分子内に2つのheme b を持ち、細胞質側のhemeが細胞質内アスコルビン酸(AsH)から電子を受け取って還元され、続いてタンパク質内電子伝達反応によって小胞内側のhemeが還元される。その後、小胞内側のmonodehydroascorbate radical (MDA)に電子を供与する事で、AsHを再生している。神経型 b_{561} によく似たアミノ酸配列を有するタンパク質が動物の神経系以外の組織や植物にも広く分布発現している事が明らかになってきた^{2,3)}。その一例として人染色体 3p21.3領域に存在し、肺癌や乳癌をはじめとする多くの癌を引き起こす遺伝子として同定されている領域中にコードする癌抑制遺伝子101F6が、そのアミノ酸配列から b_{561} と分類できることが分かった⁴⁾。さらに線虫についても、その全ゲノム情報をもとにアミノ酸配列相同性から検索した結果、全部で7種類のファミリーが存在することが分かった。我々は、これまでにこれら生理機能に注目し、パルスラジオリシス法

により生成させたMDAとの反応を追跡し、 b_{561} の2つのヘムのうち小胞内側に存在するヘム鉄のみがMDAと反応することを明らかにした⁵⁾。

10 mM AsHを含む緩衝液を N_2O で十分にバブルし、その後に濃縮試料cytochrome b_{561} を添加した。この実験条件では、2つのヘムはAsHに還元され、いずれも還元状態になっている。この条件下では以下の式に従いMDAラジカルが生成し、



MDAとの反応を追跡することができる。

さらに、トウモロコシ(*Zea mays*)⁶⁾、癌抑制遺伝子産物101F6⁷⁾、Cecytoについてもパルスラオリシス法の手法により明らかにした。

最近シロイヌナズナ(*Arabidopsis thaliana*)の b_{561} の構造が明らかにされた⁷⁾。本研究では、 b_{561} の構造とこれまでのパルスラジオリシスの結果

*K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasiosaka-u.ac.jp, **M. Tsubaki, 078-803-6582 mtsubaki@kobe-u.ac.jp

について議論する。

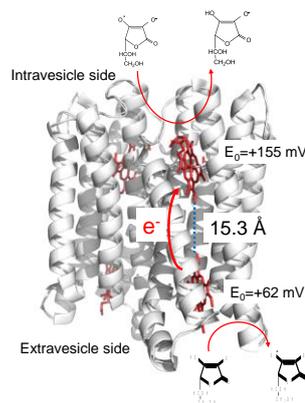


Fig. 1 Overall structure of cytochrome b_{561} .

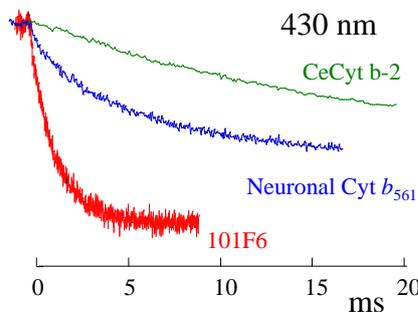


Fig. 2 Absorbance changes at 430 nm in the reaction of MDA with various cytochrome b_{561}

cytochrome b_{561} の最も大きな特徴はMDAとの速い反応過程である。この反応は他のヘムタンパク質で見られない特異的反応である。またFig. 2で見られるようにその速度定数はその機能に反映して、大きく異なることが分かった。この差異はどこから生じるのだろうか。Fig. 3にcytochrome b_{561} のMDA結合サイトを示す。AsHと水素結合する残基(Asn186、Tyr115、

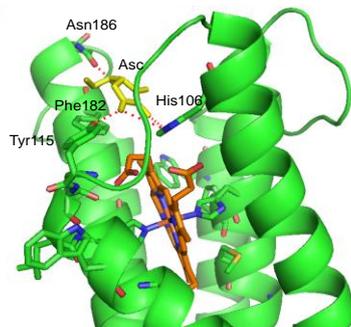


Fig. 3 Close-up view of noncytoplasmic side of cytochrome b_{561}

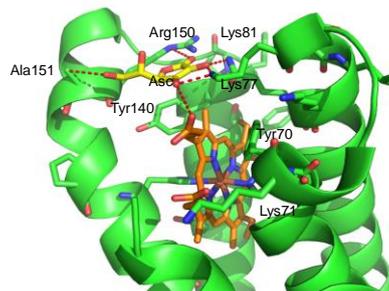


Fig. 4 Close-up view of cytoplasmic side of cytochrome b_{561}

His105)と疎水性残基(Phe105、Phe182)が存在する。注目する点はヘム近傍に存在するHis105の存在である。MDAからヘム鉄の電子移動に伴う H^+ 移動の際にプロトン供給源として働く可能性が考えられる。101F6ではこの位置にHisLys配列が存在する。一方鉄イオン輸送すると考えられているCeCytb-2で速度が遅いのは、MDA反応サイトに近接する部位に酸性アミノ酸残基の存在が考えられる。

一方細胞質側のAsH結合サイトをFig. 4に示す。ヘム近傍にはLys81、Arg150、Lys77の塩基性残基が存在する。トウモロコシcytochrome b_{561} のLys81に相当するアミノ酸残基を変えると著しくAsHによる速度が遅くなることと矛盾しない。

このcytochrome b_{561} における15.3Å離れたヘム鉄間の電子移動の機構が注目される。パルス後観測される秒オーダーでの再還元過程はAsHの濃度(10-20 mM)に依存せず、この過程が分子内電子移動を観測しているものと考えられる。今後どのようなルートを経て電子が移動するのか、興味を持たれる。

References

- 1) D. Njus, J. Knoth, C. Cook, and P. M. Kelly, *J. Biol. Chem.* 258, 27-30 (1983)
- 2) C. P. Ponting, *Human Mol. Genet.* 10, 1853-1858 (2001)
- 3) H. Asard, M. Venken, R. Caubergs, W. Reijnders, F. L. Oltmann, and J. A. De Greef, *Plant Physiol.* 90, 1077-1083 (1989)
- 4) A. Bérczi, and H. Asard, *Biol. Szeged.* 52, 257-265 (2008)
- 5) K. Kobayashi, M. Tsubaki, and S. Tagawa, *J. Biol. Chem.* 273, 16038-16042 (1998)
- 6) N. Nakanishi, M. Rahman, Y. Sakamoto, T. Takigami, K. Kobayashi, H. Hori, T. Hase, P. Sam-Yong, and M. Tsubaki, *Biochemistry* 48, 10665-10678 (2009)
- 7) M. C. Recuenco, M. M. Rahman, F. Takeuchi, K. Kobayashi, and M. Tsubaki, *Biochemistry*, 52, 3660-3668 (2013)
- 8) P. Lu, D. Ma, C. Yan, X. Gong, M. Du, and Y. Shi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* in press

テラヘルツ領域における癌切片組織の透過スペクトル計測の試み

福大・医学部^a、阪大・レーザー研^b、京大・原子炉^c、阪大・産研^d、福大・遠赤セ^e

三好憲雄^{**}、長嶋健^b、高橋俊晴^c、加藤龍好^d、磯山悟朗^d、福井俊一^e

Terahertz Spectroscopic Measurement of Raw Cancer Model Tissues

Faculty of Medicine, University of Fukui^a, Institute of Laser Engineering, Osaka University^b,
Research Reactor Institute, Kyoto University^c, Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^d,
Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui^e

Norio Miyoshi^{**}, Takeshi Nagashima^b, Toshiharu Takahashi^c, Ryukou Kato^d, Goro Isoyama^d,
Toshikazu Fukui^e

A raw tissue of tumor model was thin-sliced in freeze and spectroscopic measured in the sub-terahertz region mainly at the different technologies, time-domain spectroscopy by femtosecond laser, free electron laser, and coherent synchrotron radiation. There were a hypothesis of cluster model for the specific water molecules in raw cancer model tissues.

1. Introduction

The terahertz time-domain spectroscopy by femtosecond laser (THz-TDS), free electron laser (FEL), coherent synchrotron radiation (CSR) techniques had been used as a coherent light source in the millimeter and terahertz wave regions to observe the transmittance spectra of a sectioned tissue of raw brain tumor C6 model as a collaborate study. The absorption spectra in the terahertz region had been not so clear for the raw tumor tissue although P. C. Ashworth et al. [1] had reported for the excised human breast cancer by a terahertz pulsed spectroscopy observed at 320 GHz, which was estimated a longer relaxation time component of the induced electricity for water molecules [2-3] in the raw tumor tissue.

We also estimated what kind of water molecules become dominant in the viable and necrotic cancer regions by the different measurement method as an aim of this study.

2. Experiments

(1) Instrument of near-field in terahertz region: Pre-probe Winston cone; 50-10 mm diameter, Length=60 mm; the irradiate diameter=0.775 mm; the concentrate light probe (diameter=3 mm). The instrument was developed by Dr. T. Takahashi in the research reactor institute of Kyoto university (KURRI).

(2) Sample preparation: A cryo-sectioned (thickness=100 μm) tissue was prepared from the raw C6 glial tumor model using a cryo-section Maker (Leica) and was sealed sandwich-type with saran-wrap film (thickness=10 μm) in Figures 2-3 or with 2 plates of cover glasses (thickness=130-170 μm) in Figure 2, respectively under freezing condition (-20 C) before the measurements.

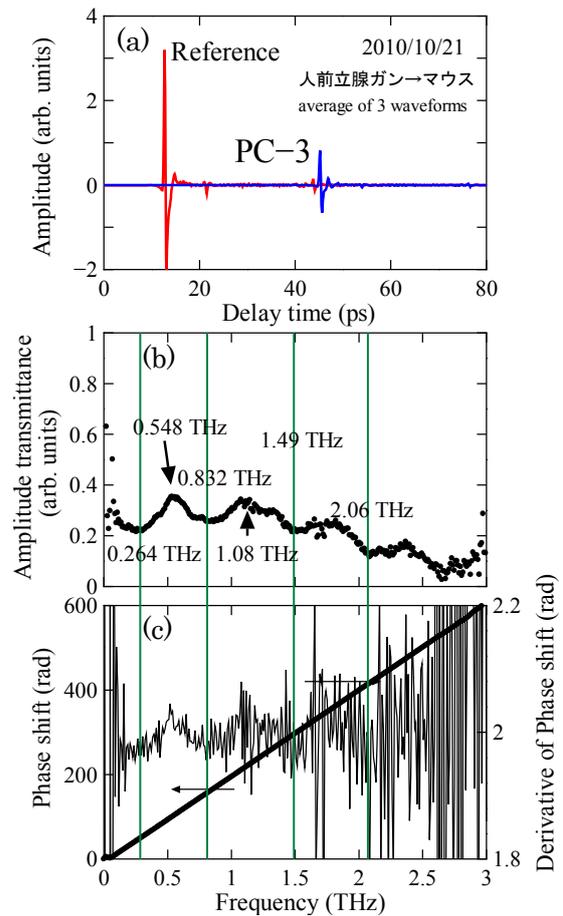


Figure 1: (a) The time-dependent waveforms of THz-TDS measurements. (b) The transmittance spectrum of a viable PC-3 prostate cancer model tissue. (c) The spectrum of the phase-shift in a viable PC-3 prostate cancer model tissue. There were 3 major absorption peaks at 264, 882 and 1,490 GHz in the raw tumor tissue, respectively.

* N. Miyoshi, 0776-61-8670, nmiyoshi@u-fukui.ac.jp

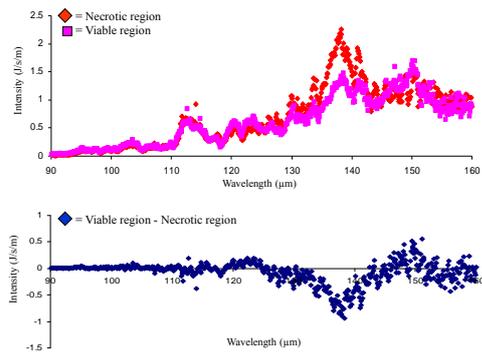


Figure 2: The absorption spectra of necrotic and viable tumor tissues measured by FEL. The difference spectrum between the two spectra shows the peak at 138.3 μm (2.17 THz) at the necrotic area.

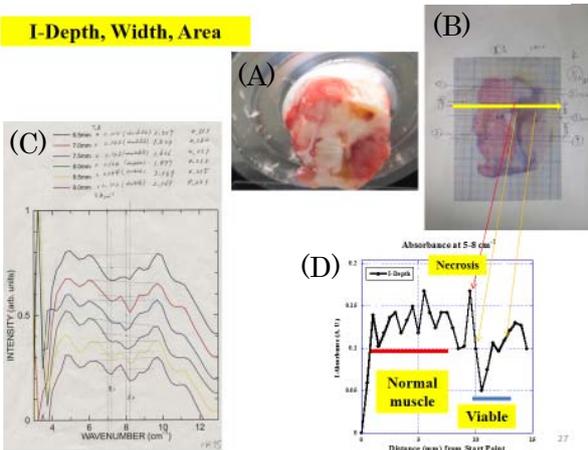


Figure 3: (A) C6 glial tumor model tissue, (B) the H. & E.-stained image, (C) the transmit spectra measure by CSR, and (D) the linear mapping analysis of the different depth areas-I.

3. Results

We got the data by three kinds of technique, (1) THz-TDS, (2) FEL, and (3) CSR. Two different penetration materials of saran-wrap film was mapping measured of spectra of two different areas (necrotic, normal=red bar and viable=blue bar) in C6 tumor model tissue as shown in Figure 3. The absorbance level at 7-9 cm^{-1} (210-270 GHz) in the necrotic region was higher than the viable one. There was same data in Figures 1 and 3 about the absorbance at 264 and 210-270 GHz at higher-grade cancer tissues (PC-3 and C6 necrotic region which means a higher grade)

4. Discussion

It was estimated that the absorbance at 264 GHz would be related with a cluster of free water

molecules between the Debye relaxation models at τ_1 (15 GHz, slow relaxation time) and τ_2 (630 GHz, fast one, 248 fs) [1-3]. The other measurement by FEL as shown in figure 2 will be resulted to find the same component of the cluster in the necrotic region of the PC-3 tumor tissue at 2.17 THz as an intermolecular vibration modes. This is a hypothesis presented in this study.

5. Conclusion:

It was observed a raw cancer tissue by the different measurement techniques at the different institutes. There are presented advantages and disadvantages in these techniques, THz-TDS, FEL and CSR. It was focused the conformation of the water molecules in a raw tissue of the tumor model, especially, necrosis region which included lipid components. We estimate a cluster model of water molecules in the necrotic region, which are free water molecules. This cluster model will be presented between the Debye relaxation models and will be related with an intermolecular vibration modes as a hypothesis presented in this study.

Reference

- 1) P. C Ashworth, E. P-MacPherson, E. Provenzano, S. E. Pinder, A. D. Purushotham, M. Pepper, and V. P. Wallace, "Terahertz pulsed spectroscopy of freshly excised human breast cancer" *Optics Express*, 17(14): 12444-12454 (2009).
- 2) T. Fukasawa, A. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, and R. Buchner, "Relation between Dielectric and Low-Frequency Raman Spectra of Hydrogen-Bond Liquids", *Phys. Rev. Lett.*, 95: 197802 (2005).
- 3) H. Yada, M. Nagai, K. Tanaka, "Origin of the fast relaxation component of water and heavy water revealed by terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, 464: 166-170 (2008).
- 4) S. Nakajima, H. Hoshina, M. Yamashita, C. Otani and N. Miyoshi, "Terahertz imaging diagnosis of cancer tissues with a chemo metrics technique," *Appl. Phys. Lett.*, 90, 041102, 1-8 (2007).
- 5) T. Yamada, N. Miyoshi, T. Ogawa, K. Akao, M. Fukuda, T. Ogasawara, Y. Kitagawa and K. Sano, "Observation of molecular changes of a murine carcinoma by Fourier-transform infrared microscopy", *Clinical Cancer Res.*, 8, 2010-2014 (2002).
- 6) H. Hoshina, A. Hayashi, N. Miyoshi, F. Miyamaru and C. Otani, "Terahertz pulsed imaging of frozen biological tissues", *Appl. Phys. Lett.*, 94 (12), 123901, 1-3 (2009).

パルスラジオリシスによる新規光機能性材料として ナフタレンビスイミド化合物のラジカルイオンの研究

産研極限ナノファブ리케이션研究分野^a、九州大先導研^b、
近藤孝文^{a*}、松永佑規^b、五島健太^b、新名主輝男^b、神戸正雄^a、
菅 晃一^a、楊 金峰^a、吉田陽一^a

Pulse radiolysis study of radical ion of Naphthalene bis imide derivatives as a new functional material.

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, IMCE, Kyushu University^b,

Takafumi Kondoh^{a*}, Yuki Matsunaga^b, Kenta Gotoh^b, Teruo Shinmyozu^b, Masao Gohdo^a,
Koichi Kan^a, Jinfeng Yang^a, Yoichi Yoshida^a

Transient absorption spectrum of 2 mM NDI-THF solution was observed. At the pulse end, the broad absorption band of solvated electrons of THF was observed in the visible and near-infrared region. Absorption band of solvated electrons decayed rapidly, and the absorption band of 775 nm was formed and respond to it. Absorption band at 775 nm is assigned to the absorption band of the NDI radical anion. Absorption band of the NDI radical anion decayed slowly, and the absorption band of 480 nm and 1600 nm was formed with responding it. Formation behavior at 480 nm and 1600 nm is dependent on the concentration of NDI, these absorption bands are considered as dimer radical anion of NDI ($\text{NDI}_2^{\cdot-}$).

はじめに

電子移動により色調変化を示す物質群が、光機能性材料として注目されている。ナフタレンビスイミド化合物 (NDIs) は、固相での光照射によって結晶の色調変化と変形が知られている。この原因として、ラジカルアニオンの生成とラジカルカチオンの分解によるアニオンの蓄積が推測されていた。様々な置換基を

溶媒からの電荷移動により溶質のラジカルアニオンやラジカルカチオンを選択的に生成できる。NDIsのラジカルアニオンとラジカルカチオンの吸収帯を特定し反応挙動を解明するために、アニオン生成溶媒およびカチオン生成溶媒を用いて、ナノ秒パルスラジオリシスにより過渡吸収スペクトルを測定した。

実験

ナノ秒パルスラジオリシス実験は、Fig.2に示したように、阪大産研Lバンド電子線形加速器を用いた。28 MeVに加速した8 nsのパルス電子線を石英セル中のAr脱気した試料に照射した。プローブ光としてフラッシュランプの白色光を用いて、誘起された活性種を分光計測した。

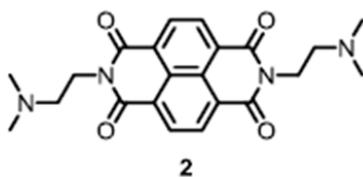


Fig.1 Naphthalene bis imide derivatives

持ったNDIs (Fig.1)を合成することにより機能性材料の開発を進めている。

一方、パルスラジオリシス法は、溶媒を選択することにより、溶媒をイオン化し、溶媒から電荷移動する。

結果と考察

NDI-THF溶液およびNDI-ジクロロメタン溶液に電子線を照射した結果の写真をFig.3に示した。照射前はTHF溶液と、ジクロロメタン溶液ともに黄色を示して

* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

いたが、照射後は色調が異なり、THF溶液では赤色、

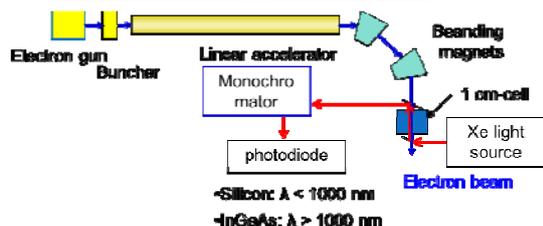


Fig.2 L-band linear accelerator (upper picture) and Nanosecond pulse radiolysis system(lower figure)

ジクロロメタン溶液では白色を示した。この事から THF中とジクロロメタン中では反応が異なることが予測される。

2 mM NDI-THF溶液の過渡吸収スペクトルをFig.4 に示した。パルスエンドでは、可視から近赤外領域に溶媒和電子の吸収帯が見られた。溶媒和電子の吸収帯は速やかに減衰し、これと対応して775 nmの吸収帯が生成した。775 nmの吸収帯は、NDIラジカルアニオンの吸収帯と考えられる。NDIラジカルアニオンは、ゆっくりと減衰し、これと対応して、480 nm、1600 nmの吸収帯が生成した。480 nm、1600 nm時間挙動は、NDI濃度に依存し、隣接するNDI分子と



Fig.3 Color change of NDI-THF solution (left) and NDI-DCM solution(right) by electron beam irradiation.

二量体化した、NDIダイマーラジカルアニオンと考えられる。これらの結果は、結晶への紫外光照射の結果とよく整合している。一方、溶質のラジカルカチオン生成が予想されるジクロロメタン中でも過渡吸収帯が観測されたが、NDIラジカルカチオンであるかどうか特定には至らず、課題が残った。また、非常に遅い生成挙動も見られたが、観測時間領域が狭いことから時定数を求めるには至らなかった。

以上の成果を踏まえ、次年度においては競合

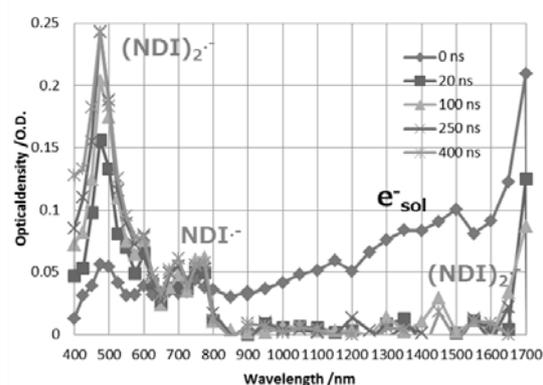


Fig.4 Transient spectrum of 2 mM NDI-THF solution by nanosecond pulse radiolysis

捕捉剤を用いるなどして NDI ラジカルカチオンの特定を試み、パルスラジオリシスの測定時間領域の拡大によりダイマー形成の時定数などを求めるなど、ナフタレンビスイミド化合物の電荷状態の特性や電荷移動反応を解明することを目的とし、九大先導研の新名主研との共同研究を継続・展開していく。

謝辞

本研究は、附置研究所間アライアンスによるナノとマクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクトにより助成されました。また、産業科学研究所量子ビーム科学研究施設の加速器を利用しました。感謝申し上げます。

Lバンド電子ライナックによる偏光高強度 THz 光を用いた固体電子状態の研究

東谷篤志^a、入澤明典^b、加藤龍好^b、川瀬啓悟^b、藤本将輝^b、大角寛樹^b、矢口雅貴^b、堤亮太^b、船越壮亮^b、磯山悟朗^b

摂南大学^a、産研量子ビーム発生科学研究分野^b

(背景と目的)

超伝導物質や重い電子系物質を含む強相関電子化合物は、電子相関をコントロールすることで様々な物性を示すが、その鍵を握っているのがフェルミ準位近傍の電子状態である。環境としての温度によるコントロールと、磁場、圧力、ポンプ光などによる積極的なコントロールがあるが、本研究は低エネルギー励起光として阪大産研の THz 領域 (~数十 meV) の FEL 光(以下、ISIR-FEL) を用い、固体のフェルミ準位近傍の光学応答を観測することで、従来の赤外分光法では不可能であったわずかなギャップ構造や近藤ピークなどの強相関電子特有の電子状態を直接観測することを目的とする。これにより、光電子分光に匹敵する低エネルギー領域の観測と、将来的な展望として磁場、圧力下などの特殊環境下での研究が可能となる。また、ISIR-FEL はウイグラーを用いた発生機構上、水平面で電場振動する直線偏光が得られるが、光束の一部に時間遅延を行い、再合成することで直線偏光と円偏光を自由に作り出すことが可能である。本研究では ISIR-FEL の高強度、短パルスの特性に合わせ、偏光特性を積極的に活かした光源として構築することで、スピン偏極した磁性体やカイラリティを持つ光学異性体に対してのポンプ光およびプローブ光としての活用方法を新たに開拓することを目的とする。

(研究方法)

実験は大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム

科学研究施設の L-バンドライナックを用いた ISIR-FEL で行った。マクロパルス周波数は 5Hz、最大強度 10mJ 程度、100 μ m 径程度まで集光することによって電場強度は 10MV/cm 強に及ぶ。今回は偏光制御につながる分光測定の精度向上を引き続き目的とし、問題となっていたパルスごとの光強度変化と検出の際の非線形な応答を前年度の結果を受けて解決し、これを元にウイグラーギャップと分光器内の回折格子を連動させ、任意波長の取り出しを試みた。また、パルスタイミング同期と波長連続掃引による分光スペクトルの取得を試みた。実験は強度変化をモニターする参照用の検出器と実際に測定する試料用検出器の 2 台を用意し、ビームスプリッターにより 2 光束に分離した上で同時計測、[試料]/[参照]により相対強度とした。測定は大気中の水蒸気を避けるため、乾燥空気を満たした環境で行った。

(結果および考察)

ウイグラーギャップを固定しての波長掃引による [試料]/[参照] 相対強度の安定化は前年度報告したとおり可能である。今回は、ウイグラーギャップサイズの変化に伴う磁場強度の変化と発振波長との関係が相対論的ドップラー効果より関係付けられ、ギャップサイズに対して指数関数的に放射光の波長が変化する事を利用する。ある特定のギャップサイズで測定し、ギャップ波長関係式の係数を決めることでビーム調整毎に変化する発振波長を安定して追跡できるよう

研究成果 (論文・学会発表・特許・受賞等)

学会発表

1. 入澤明典^{A*}, 川瀬啓悟^A, 加藤龍好^A, 藤本將輝^A, 大角寛樹^A, 矢口雅貴^A, 堤亮太^A, 船越壮亮^A, 菅滋正^A, 磯山悟朗^A, 東谷篤志^B
“遠赤外-THz FEL を用いた分光イメージングの開発” 日本物理学会 2013 年秋季大会 26pPSA-44 (2013 年 9 月 26 日)

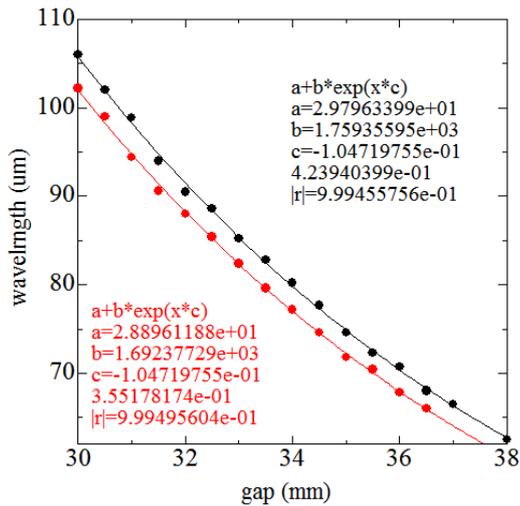


図 1 異なる条件でのウイグラーギャップと発振波長の実測の関係とフィッティング結果

にした (図 1)。この結果、準単色光として得られる FEL 光をギャップ掃引しながらその中心波長を連動した回折格子で切り出すことに成功し、さらに強度モニターによる相対強度安定化と併せて、安定した波長分散スペクトルを取得することが可能となった。図 2 に大気透過スペクトルのシミュレーション (上) と実測結果 (下) を示す。大気中の水蒸気による多数の特徴的な吸収が見られ、強度、波長ともシミュレーションと良くあっていることが分かる。これにより分光器の評価と調整も可能となり、精度の高い分光測定が可能となった。また、並行して進めている分光イメージングの高度化とともに、本研究の最終目的である偏光分光の完成につながる進展となった。

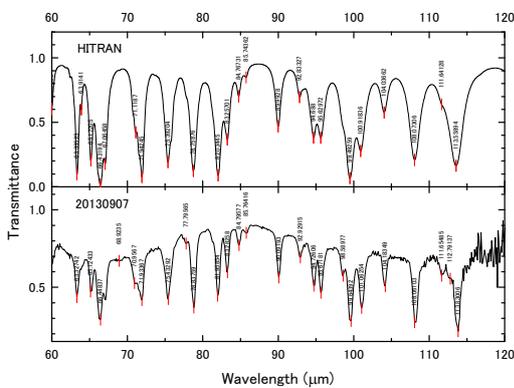


図 2 水蒸気吸収スペクトルのシミュレーション (上) と実測結果 (下)

フッ素系電解質膜を用いた 固体高分子形燃料電池の性能に対するラジカルの影響

工学研究科 環境エネルギー工学専攻^a、産研量子ビーム科学研究施設^b

西嶋 茂宏^{a*}、秋山 庸子^a、伊田 維斗^a、渡邊 岳^a、青柳 嘉一^a、誉田 義英^b

The Effect of Radicals on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cell
Using Fluorine-based Electrolyte Membrane

Graduate School of Engineering^a, Research Laboratory for Quantum Beam Science, I.S.I.R.^b

Shigehiro Nishijima^{a*}, Yoko Akiyama^a, Yukito Ida^a, Gaku Watanabe^a, Yoshikazu Aoyagi^a, Yoshihide Honda^b

It is important to improve stability of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) in order to generalize. It is considered that radicals affect degradation of polymer electrolyte membrane which has influence on the performance of PEFC. In this study, we examined the effect of the radicals on the performance of PEFC and aimed to clarify the mechanism of the decrease in PEFC performance by each radical ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$). The electrolyte membrane were degraded with radicals which are selectively generated by γ -ray irradiation under controlled atmosphere and was used to make membrane electrode assembly (MEA) in order to examine the effect on the performance of PEFC. In addition, we studied the effect of the each radical on the membrane performance (proton conductivity and water uptake) and membrane surface to investigate the detailed causes of decrease in PEFC performance.

固体高分子形燃料電池の普及に向けて、その耐久性の向上が求められている。電池の性能や耐久性に大きな影響を与える電解質膜の劣化原因の一つとして、電池運転時に生成するラジカルが考えられている。我々のこれまでの研究から、ラジカルの種類によって電解質膜との反応機構が異なる可能性が示されている¹⁾。

本研究では、ラジカルの種類の違いが燃料電池の性能や耐久性にどのような影響を与えるのかを解明するために、特定のラジカルを選択的に生成させ、各ラジカルで劣化させた電解質膜を用いたMEA(膜/電極接合体)を作製することで、それぞれのラジカルが電池の性能低下に与える影響を調べた。さらに、電池性能の低下の詳細な原因を調べるために、劣化させたそれぞれの電解質膜のプロトン伝導率の測定、表面観察を行った。

本研究では、電解質膜に代表的なフッ素系電解質膜であるNafion-117を用いた。Nafionを溶液中に浸漬し、雰囲気制御下での γ 線照射によって、電池

運転下で生成が確認されているラジカル($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$)を選択的に生成させた。 γ 線照射後の電解質膜を用いてMEAを作製し、電池運転を行って電流電圧特性を測定した。また、 γ 線照射後、各電解質膜のプロトン伝導率を測定することで電解質膜の性能劣化について調べ、膜の表面観察を行うことで各ラジカルによる膜の劣化状態を調べた。

図1に各ラジカルで劣化させた電解質膜を用いたMEAで電池運転を行った結果を示した。

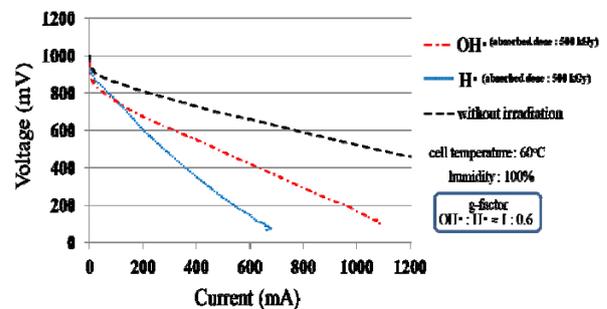


図1 ラジカル反応後の電解質膜を用いた燃料電池の電流電圧特性

* S. Nishijima, 06-6879-7896, nishijima@see.eng.osaka-u.ac.jp

図1からラジカルの種類に関わらず未照射の電解質膜を用いたMEAに比べて電流電圧特性が低下し、低下率はOH \cdot 生成時よりもH \cdot 生成時の方が大きいことが分かった。

図2にラジカルの種類の違いによる吸収線量とNafionのプロトン伝導率の関係を示した。プロトン伝導率は、未照射の膜に比べてOH \cdot 生成時はやや低下するものの高いプロトン伝導率を維持した。一方で、H \cdot 生成時は吸収線量の増加に伴い大きく低下し、OH \cdot 生成時よりも低下率は大きくなった。

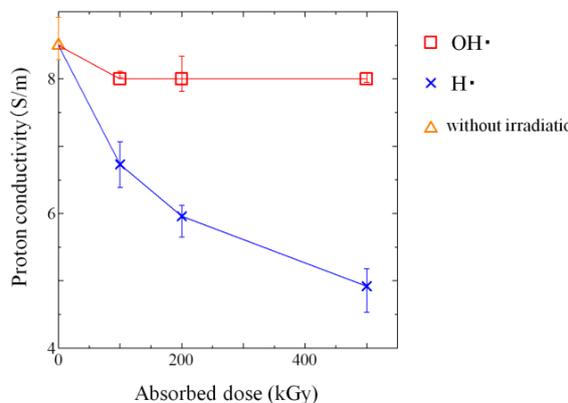


図2 Nafion のプロトン伝導率

酸化作用を持つOH \cdot は、Nafionの側鎖末端との反応による切断を起こす一方で、還元作用を持つH \cdot は、側鎖の根元との反応とそれに続く主鎖の分解を起こすことがこれまでの溶液分析と分子軌道計算による検討により示唆されている¹⁾。このことから、H \cdot 生成時は、主鎖分解によってプロトン伝導チャンネルを形成するクラスター構造の崩壊が進むため、プロトン伝導率が大きく低下したと考えられる。

次に、電池性能に影響する膜のガス透過性について膜の表面を観察することによって評価した。図3～5に膜の表面観察結果を示した。これらの図から、H \cdot 生成時にのみ表面に気泡が見られ、OH \cdot 生成時よりも著しく劣化した状態であることが分かった。このことからH \cdot 生成時は、主鎖分解によってOH \cdot 生成時よりもガス透過性が向上し、ガスのクロスリーク量が増加すると考えられる。

ラジカルの種類に関係なく電流電圧特性が低下したのは、Nafionの分子鎖切断によるプロトン伝導率の

低下及びガスのクロスリーク量の増加が原因であると考えられる。また、H \cdot 生成時により大きく電流電圧特性が低下したのは、プロトン伝導チャンネルの崩壊によってプロトン伝導率が大きく低下したことに加えて、主鎖分解によってガスのクロスリーク量が大きく増加したためであると推察される。

以上の結果から、燃料電池運転下において電池性能を低下させる主要な原因はH \cdot である可能性が示唆された。

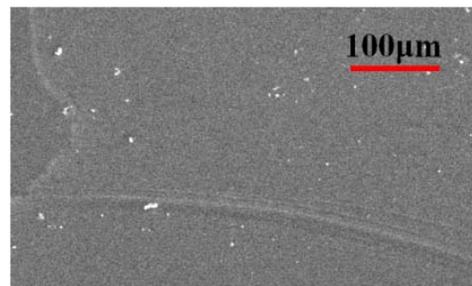


図3 未照射の膜の表面画像

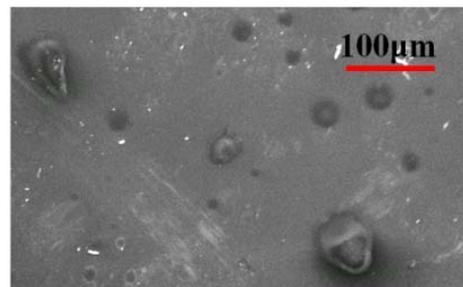


図4 H \cdot 生成時 (500 kGy) の膜の表面画像

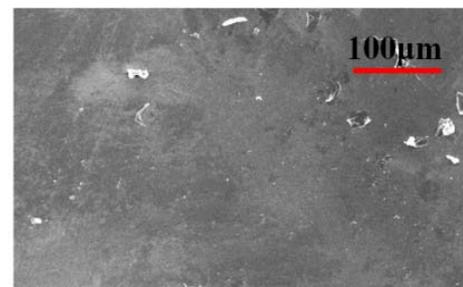


図5 OH \cdot 生成時 (500 kGy) の膜の表面画像

Reference

- 1) Ryoma Uegaki, Yoko Akiyama, Sachiko Tojo, Yoshihide Honda, Shigehiro Nishijima, Journal of Power Sources, Vol.196, pp.9856– 9861, 2011.

Ku 帯任意波形パルス電子スピン共鳴分光計を用いた電子スピンの精密制御

大阪大学大学院 基礎工学研究科 システム創成専攻 電子光科学領域^a
Dept. of Physics, Universiti Teknologi Malaysia^b
東京大学 先端科学技術研究センター 量子情報物理工学分野^c

香川晃徳^{a,*}, Yap Yung Szen^b, 加藤辰典^a, 橋本侑樹^a, 田淵豊^c, 根来誠^a, 北川勝浩^a

Precise spin control using home-built Ku-band arbitrary waveform pulse electron spin resonance spectrometer

Dept. of Engineering Science, Osaka university^a
Dept. of Physics, Universiti Teknologi Malaysia^b
Research Center for Advanced Science and Technology, The university of Tokyo^c

Akinori Kagawa^{a,*}, Yap Yung Szen^b, Tatsunori Kato^a, Yuuki Hashimoto^a, Yutaka Tabuchi^c, Makoto Negoro^a, and Masahiro Kitagawa^a

We have developed a Ku-band ESR (Electron Spin Resonance) spectrometer with arbitrary waveform generator, which serves amplitude and phase modulated pulses. One of the key elements to build a fault tolerant, scalable quantum computer is precise spin control. To demonstrate precise spin control using our spectrometer, we have implemented broadband Type 1 (BB1) composite pulses, which are able to compensate for pulse length errors. Using BB1 composite pulses with a loop gap resonator, we succeeded to suppress the errors.

我々は、電子スピンを量子的なビットとして利用する量子コンピュータの研究を行っている。静磁場中に置かれた電子スピンはゼーマン相互作用によりエネルギーが二準位に分裂し、その二準位間のエネルギー差に等しい周波数を照射することでスピンの方向を操ることができる。その二準位のスピンの向きを0と1の情報だと考えれば、電子スピンを量子ビットとみなせる。従ってマイクロ波パルスを照射しスピンの向きを変えることは、量子アルゴリズムの構成要素である1量子ビットゲートに対応する。量子アルゴリズムを実行するには、そのような量子ゲートを精度よく動作させる必要がある。

これまでに我々は任意波形発生器と呼ばれる位相や強度を変化させることができる機器を用いた Ku 帯パルス ESR 分光計を開発している。我々の分光計は市販のものでは困難なパルスの位相や強度を任意に変調することが可能である。そのようなパルスの変調によって精密なスピン制御が可能となり、高精度の量子ゲートを実装することができる。

我々の分光計の能力を示すために **Broadband**

Type 1 (BB1)と呼ばれるパルス系列[1]を用いた ESR 実験を行った。1 量子ビットゲートは通常、矩形パルスを照射することで行われるが、共振器の作る磁場の不均一性によって精度が悪くなってしまう。BB1 では位相を変化させた複数のパルスを照射することでそのような不均一性の補償を行うことができる。x 軸と角度 φ [rad]を成す x-y 平面上のある軸回りに角度 θ スピンを回転させるパルスを $[\theta]_{\varphi}$ とする。例えば、x 軸回りに π [rad]回転させる場合は $[\pi]_0$ となる。このようなパルスはスピンの向きを反転させるので 0 を 1 に 1 を 0 に変えるような古典的な NOT ゲートに対応する。通常ひとつのパルスでこのような回転が行われるが、x 軸回りの所望の θ 回転を行う場合、BB1 では下記のような 4 つの位相を変化させたパルスを照射する。

$$[\pi]_{\varphi_1} - [2\pi]_{\varphi_2} - [\pi]_{\varphi_1} - [\theta]_0$$

ここで、

$$\varphi_2 = 3\varphi_1, \quad \varphi_1 = \cos^{-1}(-\theta/4n\pi)$$

の関係がある。このように生成した BB1 による θ 回転と通常の 1 パルスによる回転 $[\theta]_0$ を比較する。回転角 θ はパルスの照射時間に比例する。

サンプルは γ 線を8 [MGy]照射した石英を用いた。また実験は3.4 [K]下で行った。マイクロ波パワーは2.1 [W]である。通常の1パルスによる実験とBB1を用いた実験結果をそれぞれ図1、図2に示す。

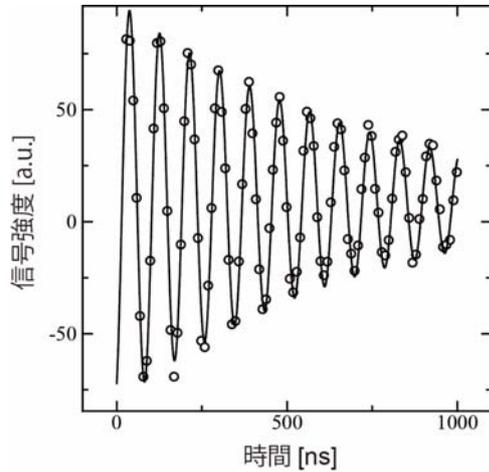


図1: 1パルスによる電子スピンの回転

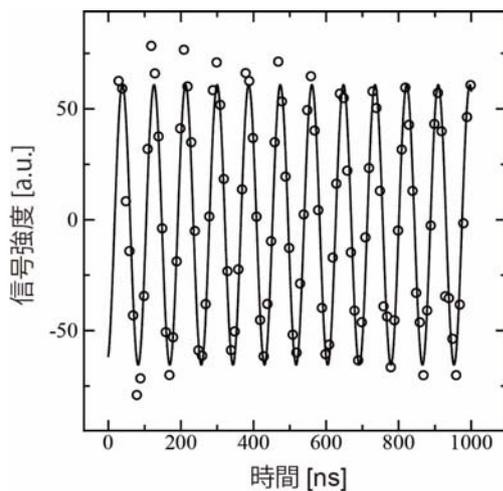


図2: BB1による電子スピンの回転

静磁場の方向をz軸として、初めにz軸を向いていた電子スピンの磁化をx-y平面に倒した時、電子スピンの信号強度が最大となる。パルスの照射時間を変えると回転角が変化するので図1、図2のように信号強度が振動する。1パルスの場合、照射するパルスの磁場不均一性により信号強度が減衰していくことがわかる。一方、BB1を用いて回転させると磁場不均一性を補償できるのでそのような減衰はみられなかった。以上の結果から、我々の分光計を用いればスピンの精密な制御を行えることがわかる。今後はESR

共振器を用いたことによるパルスの歪みを補償するパルスなどより複雑に変調したマイクロ波パルスを用いてより正確なスピン制御を行う予定である。

石英中の電子スピン測定のためにCW-ESR装置を使用させて頂いた理学研究科の山中千博先生に感謝致します。本研究は、FIRST最先端研究支援プログラム、科研費新学術領域研究量子サイバネティクス(Grant No.21102004)、GCOEプログラムの援助によって行われた。

References

- 1) S. Wimperis *et al.* : *J. Magn. Reson. A* **109** (1994) 221.

THF ハイドレートのナノ秒パルスラジオリシス

理学研究科宇宙地球科学専攻^a, 産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野^b,
基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域^c

神山啓^a, 谷篤史^{a*}, 法澤公寛^b, 近藤孝文^b, 菅原武^c, 菅晃一^b, 楊金峰^b, 大垣一成^c, 吉田陽一^b

Nanosecond Pulse Radiolysis Study on Clathrate Hydrates at Low Temperature

Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka Univ.^a,
Department of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.^b,
Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.^c

Satoshi Koyama^{a*}, Atsushi Tani^a, Kimihiro Norizawa^b, Takafumi Kondo^b, Takeshi Sugahara^c, Koichi Kan^b,
Jinfeng Yang^b, Kazunari Ohgaki^c, Yoichi Yoshida^b

To elucidate the model of trapped electron in clathrate hydrates, trapped electron in tetrahydrofuran (THF) clathrate hydrate has been investigated by L-band electron pulse radiolysis. Transparent clathrate hydrate samples were prepared with THF as well as tBA (*tert*-butylamine) for comparison. The absorption spectra at -10°C show broad signals with a peak at 650 nm for THF hydrate and 675 nm for tBA hydrate. They are caused by trapped electron in H₂O matrices because the spectra are in good agreement with that of the trapped electron in crystalline ice. Since both hydrates show the intense absorption around 650 nm, the electrons should be trapped in H₂O vacancies rather than in OH⁻ vacancies. In addition, the optical density of the absorption spectra in the hydrates is ~10 times higher than that in ice. It indicates that more precursors, i.e. H₂O vacancies, are presumably induced in the hydrates during crystal growth.

低温固体中のパルスラジオリシスに関する研究では、これまで主にIh結晶氷に誘起される活性種の挙動についての報告が多くなされてきた^{1,2)}。一方、水素結合でできたかご構造にゲスト分子が包接されるクラスレートハイドレートでは、アミノ基を持つゲスト分子を包接するハイドレートなどに誘起される捕捉電子について報告されている³⁾。これらの水溶液はアルカリ性を示し、水溶液にOH⁻が存在することから、Zagorskiらは「補足電子はハイドレート化する際に導入されるOH⁻の空格子に捕捉される」というモデルを提唱している³⁾。しかし、クラスレートハイドレートを構成する多くのゲスト分子は水溶液中で電離しないため、ハイドレートにおける捕捉電子のモデルは確立されていないといえる。そこで本研究では、昨年度に引き続き、0°C以下で測定可能なナノ秒パルスラジオリシス測定装置を用いて、クラスレートハイドレ

ートに誘起される捕捉電子を観察し、吸収スペクトルや吸光度の減少モデルの比較を行った。

THF (テトラヒドロフラン) ハイドレートは以下のように作成した。電熱線を巻き付けたESR用スプラシル試料管 (内径4 mm) に、水とゲスト分子を量論組成比で調合した溶液を入れ、-15°Cの冷凍庫内で結晶化させた。その後、-80°Cの冷凍庫に試料を移し、PID制御により電熱線の温度をコントロールすることで、試料の一部を融解、再結晶化させた。温度調節プログラムを設定することで、試料が融解した部分をハイドレート生成温度に保ち、30時間以上かけて再結晶化させた後、約80時間かけて試料を-80°Cにした(図1を参照)。このように試料を作成することで、低温でも可視光透過度の高いハイドレート試料を作成した。同様の方法で、tBA (ターシャリーブチルアミン) ハイドレートと氷を比較試料として準備した。

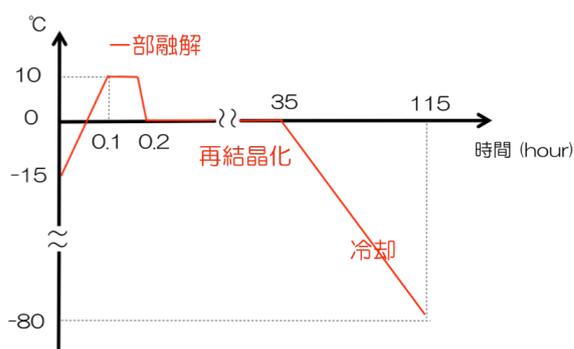


図1. THFハイドレート作成時の温度変化.

パルスラジオリシスの実験では、液体窒素デューワー容器に沈めた電気ヒーターにより液体窒素を蒸発させ、蒸発した低温ガスを試料管に吹き付けることで、試料温度を低温に制御した。ヒーターをPID制御することで、 -40°C ～ -10°C 範囲で試料の温度制御を行った。過渡光吸収の測定はXeランプとフォトダイオードにより行った。電子ビーム照射には量子ビーム科学研究施設のLバンド電子ライナック (28MeV) を使用した。

パルス電子線照射直後の光吸収スペクトルを図2に示す。昨年度より透明度の高い試料を準備できたため、データ点を増やして計測した。THFハイドレートやtBAハイドレートでは、スペクトルのピーク波長は約650nmであった。氷にみられる補足電子の吸収スペクトルと比較すると、同様のピーク波長であったことから、このスペクトルは水のOHが配位した補足電子由来のものであると考えられる^{1,2)}。

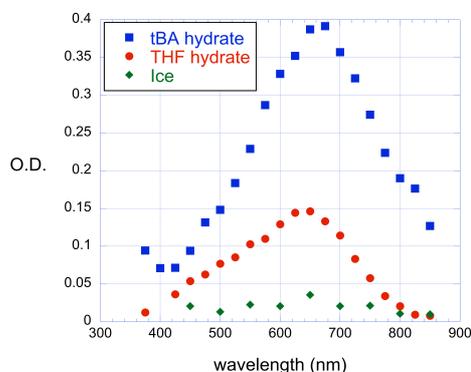


図2. クラスレートハイドレートにおける電子線照射直後の光吸収スペクトル。THFとtBAハイドレートは -10°C 、氷は -20°C での計測。

一方、Ih型の結晶氷では、明らかな吸収を観測できなかった。過去の報告から、 -10°C 付近における光路長4 mmの氷中の捕捉電子スペクトルの吸光度 (O.D.) を計算したところ、吸収ピークでのO.D. は 10^{-2} と小さい値となり^{1,2)}、今回の結果とも整合的であった。THFやtBAハイドレートは氷に比べて数十倍大きな光吸収スペクトルが得られたことから、氷に比べてハイドレートでは捕捉電子が生成しやすいことがわかった。

氷とハイドレートの捕捉電子はどちらも H_2O の空格子に補足されるため、生成効率が大きく異なるとは考えられにくい。また、電子線の強度も同程度であることを考えると、捕捉電子の生成量は前駆体である「水分子の空格子」の数に最も依存しているものと考えられる。

THFハイドレートの生成過程では、THFが水分子にかこまれたクラスター構造を中心に核形成が起こり、結晶成長が進行していくとされる^{4,5)}。溶液中ではTHF分子間には少なくとも水分子が2分子層あるのに対し、結晶成長時は1分子層にならねばならず、結晶成長時には水分子の再配置が必要となる。このことが前駆体である「水分子の空格子」が氷に比べ導入されやすい一因ではないかと考えている。

本研究では、クラスレートハイドレートには水分子の空格子に起因する捕捉電子が生成すること、および、氷に比べ数十倍の空格子がクラスレートハイドレートに存在する可能性を指摘した。今後は、結晶成長速度を変えた実験などを行って、空格子の導入メカニズムに迫りたいと考えている。

Reference

- 1) G. Nilsson et al.: *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 1000.
- 2) K. Kawabata: *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 2235.
- 3) Z. P. Zagorski: *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 957.
- 4) M.R. Walsh et al. : *Science* **326** (2009) 1095.
- 5) B. C. Barnes and A. K. Sum: *Current Opinion in Chem. Eng.* **2** (2012) 184.

水素原子から見たクラスレートハイドレート

阪大基礎工 物質創成専攻^a、阪大理 宇宙地球科学専攻^b

北島 堯^a、谷篤史^{b*}、菅原武^a

Atomic hydrogen observed in gamma-irradiated clathrate hydrates

Graduate School of Engineering Science^a, Graduate School of Science^b

Takashi Kitajima^a, Atsushi Tani^b, Takeshi Sugahara^a

Atomic hydrogen induced in clathrate hydrates by gamma-ray irradiation has been investigated by electron spin resonance (ESR). Main peaks split into two by hyperfine with satellite peaks are observed. The satellite peaks correspond to spin-flip lines due to protons mainly in host water molecules because they are apart from the main peak by 0.46 mT which is good agreement with Zeeman split of proton and signal intensity of the satellite is much weaker in heavy water (D₂O) clathrate hydrates. Since small cage (one of the clathrate cages) is not fully occupied, signal intensity ratio of the satellite to the main signals reveals that atomic hydrogen will be trapped in empty small cage.

クラスレートハイドレートは水分子（ホスト）が水素結合によりカゴ構造を形成し、ゲスト分子を包接した結晶である。これまで我々の研究グループでは、クラスレートハイドレートに γ 線を照射し、主にゲスト分子由来のラジカル種の熱安定性、反応性について検討してきた^{1,2)}。一方で、水素原子やヒドロキシルラジカルといった他のラジカルの挙動については十分な検討が行われていない。ラジカル種の貯蔵やナノサイズの反応場としてハイドレートの利用を考える上では、これらのラジカルに関する知見を得ることは重要であると考えている。

水素原子（または重水素原子）は、これまで γ 線照射した全てのハイドレートにおいてその存在が確認されているが、ハイドレート内における詳細な存在位置は明らかにされていない。また、ハイドレート内の水素原子の熱安定性は γ 線照射したH₂O-ice中の水素原子の熱安定性と大きく異なる（H₂O-ice中の水素原子は約20 Kで不安定³⁾）ことから、水素原子の安定化にはハイドレートのcage構造やゲスト分子との相互作用が関係していると考えられる。そこで本研究では、ハイドレ

ート内に存在する水素原子の存在場所を特定すること、および水素原子とホスト・ゲスト分子との相互作用を明らかにすることの2点を目的として、 γ 線を照射した各種クラスレートハイドレートに対してESR測定を行った。

高压セル内にH₂OもしくはD₂Oを30~40 g封入後、真空ポンプを約30分作動させ、高压セル及びライン内を脱気した。各ガスでラインおよびセル内を2, 3回共洗いした後、恒温槽によりセル内を所定の温度、圧力に保ちながら、外部磁石を電動モーターで上下させ、高压セル内部にある攪拌棒を動かすことで高压セル内の攪拌を行い、クラスレートハイドレートを生成した。その後ハイドレートが十分生成したら余剰水を高压セル下部から取り除き、ハイドレート化率を向上させるために、そのまま数日間静置した。加圧した状態のままの高压セルを253 Kの冷凍庫に移動し、十分に冷却した後253 Kの冷凍室内でハイドレートを取出し、篩を用いて粒径を1-2 mmにそろえた。得られた試料はPFA容器に入れ、77 Kのドライシッパー内で保管した。これに、 γ 線を約5 kGy照射し、ESR測定を行った。測定は77 Kにおいて行った。

* A. Tani, 06-6850-5540, atani@ess.sci.osaka-u.ac.jp

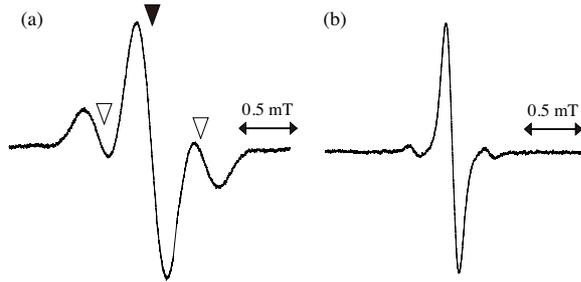


図1. γ 線照射メタンハイドレート内に誘起された水素原子のESRスペクトル. (a) H_2O 、(b) D_2O . マイクロ波の強度は H_2O では0.1 mW、 D_2O では1 mW.

図1に γ 線照射したメタンハイドレートに見られた水素原子のESRスペクトル(低磁場側)を示す. ホスト分子に D_2O を用いたメタンハイドレートにおける水素原子のスペクトルも合わせて記載している. Takeyaらの報告¹⁾と同様, 真ん中のメインピーク(▼)の両端に一對のサテライトピーク(▽)が観測された(図1 a). D_2O がホスト分子の場合(図1 b), サテライトピークの強度は小さい. また, D_2O 系のピークは H_2O 系のものとは比べてシャープであるが, これはHとDで超微細結合定数が異なり, 超超微細構造による分裂幅がDの方が小さいことに起因している.

メインピークとサテライトピークの間隔は0.46 mTで, プロトン核によるゼーマンエネルギーに等しい. さらに, D_2O 系ではサテライトピークとメインピークとの信号比が1/10以下と小さいことから, このサテライトピークの原因は水素原子の周囲に存在するプロトン核(主にホスト分子)によるspin-flip遷移であると考えられる. 同様のピークは固体水素に捕捉された水素原子のスペクトルにおいてもみられており, そのピーク位置は一致している^{4,5)}.

このspin-flip遷移によるサテライトピークの信号強度とメインピークの信号強度の比は, 式(1)のように水素原子とプロトン核との距離とプロトン核の数によって決まる⁶⁾.

$$\frac{I_s}{I_m} = \frac{3}{20} \left(\frac{g\beta}{H} \right)^2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\sum_i^n r_i^{-6} \right) \quad (1)$$

この信号強度比から水素原子がどこ

に捕獲されているかを推定した. 水素原子の位置の典型的な例として, 空のsmall cageの中心, 水の空格子, H_2O ネットワークのL欠陥(H_2O による水素結合ネットワークにおいて酸素-酸素間に水素がない欠陥), Large cageでメタンと共存の3パターンについて検討したところ, 式(1)の強度比はそれぞれ0.078, 0.38, 0.39, 1.6と大きく異なる結果となった. 実験で得られた信号強度比を求めたところ 0.07 ± 0.03 となり, 空のS-cageに水素原子が入っているというモデルがもっとも適合することがわかった.

同様の実験をXeハイドレートでも行ったところ, 図2のような結果となった. D_2O 系ではホストに水素がないため, spin-flip遷移は観察されなかった. このことから, 図1 bで観察されたサテライト信号は, 隣接するケージに捕獲されたメタンのプロトン核や CH_4 と D_2O でHD交換により生成した HD_2O による影響ではないかと推察している.

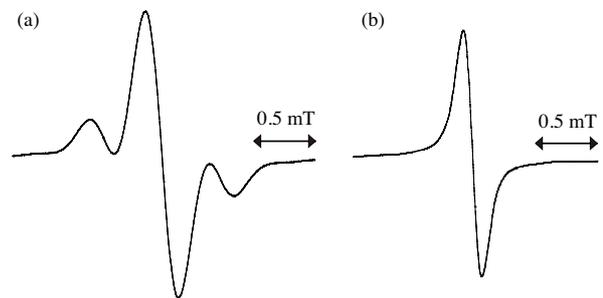


図2. γ 線照射Xeハイドレート内に誘起された水素原子のESRスペクトル. (a) H_2O 、(b) D_2O . マイクロ波の強度は H_2O では0.1 mW、 D_2O では1 mW.

Reference

- 1) K. Takeya, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 353.
- 2) K. Ohgaki, et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 80.
- 3) J. E. Johnson and G. C. Moulton: *J. Chem. Phys.* **69**, (1978) 3108.
- 4) T. Miyazaki, et al.: *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 1702.
- 5) T. Miyazaki: *Chem. Phys. Lett.* **172** (1990) 99.
- 6) G. T. Trammell, et al.: *Phys. Rev.* **110**, (1958) 630.

放射線反応場を利用したナノ粒子材料の合成

工学研究科 ビジネスエンジニアリング専攻

清野 智史*、中川 貴、山本 孝夫

Synthesis of Nanoparticle Materials using Radiation Induced Reaction Field

Management of Industry and Technology, Graduate School of Engineering

Satoshi Seino, Takashi Nakagawa, Takao A. Yamamoto

Nanoparticle materials consisting of noble metal particles and support materials were synthesized by radiochemical process using ^{60}Co gamma-ray. Aqueous solutions containing noble metal ions and support materials were irradiated. Noble metal nanoparticles synthesized by the radiochemical process were firmly immobilized on the fiber materials.

貴金属イオンを含む水溶液に放射線を照射することで、貴金属コロイドが得られる現象は古くから知られている。この現象を、担体表面に貴金属ナノ粒子を固定化する技術へと展開し、種々の機能性材料を合成する手法とすべく継続して研究を行っている。水溶液を反応場として用いており、有害・高価な面活性剤や有機溶媒を使用せず、無害・安価なプロセスであると言える。放射線源としてガンマ線を利用し、その高い透過力を生かせば、スケールアップが比較的容易であることも特徴である。

貴金属イオン水溶液に担体を投入したものを出発原料とする。貴金属源として、 HAuCl_4 、 AgNO_3 、 H_2PtCl_4 、 Na_2PdCl_4 等が適用できる。担体は Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 、カーボン等のナノ粒子に加え、木綿やポリエステル等の繊維素材が適用できる。想定される応用先に応じて、貴金属と担体の組み合わせを変えて合成を行う。還元反応を補助する2-プロパノール及び貴金属粒径を制御するポリマー(ポリビニルアルコール等)を目的に応じて添加する。これらをガラス容器もしくはプラスチックに密閉し、コバルト60ガンマ線を照射する。水溶液中に生成する還元種(水和電子、Hラジカル、アルコールラジカル)により貴金属イオンが還元されナノ粒子が生成し、担体粒子表面に固定化される。得られた粒子の評価は、TEM観察、XRD測定、UV-vis測定等により行った。

本年度の研究成果の一例として、抗菌性付与を狙った銀ナノ粒子担持繊維の成果について紹介する。従来技術により銀ナノ粒子を固定化するには、バインダーを用いる必要があった。本技術によれば、繊維表面に直接強固に担持させることが可能である。

繊維表面に担持した銀ナノ粒子のTEM画像を図1に示す。数ナノメートルサイズの銀粒子が、多数担持していることが確認できる。XANES解析から、放射線還元法により繊維表面に担持した銀はほぼ全て金属状態で存在することを確認している。得られた銀担持繊維は、黄色ブドウ球菌による試験で、共に洗濯100回前後で静菌活性値5.7以上と高い抗菌性を示しており、他の抗菌手法と比較して際立った性能を示すことが確認した。本手法がナノ粒子担持加工技術としての優位性が示されたと言える。

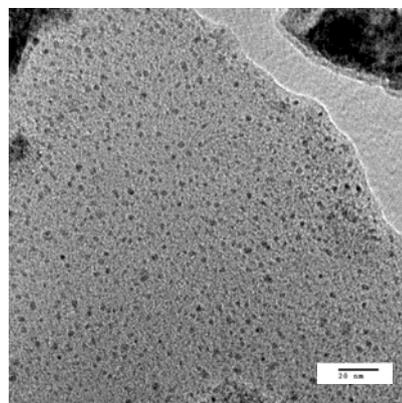


図1 繊維表面に担持した銀ナノ粒子のTEM像

* S. Seino, 06-6879-7887, seino@mit.eng.osaka-u.ac.jp;