

転写因子 SoxR のスーパーオキシドアニオンの反応性を支配する因子とその生理的意義

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

Distinct Differential Sensitivity to Superoxide-Mediated Signal Transduction of SoxR and Their Physiological Significance

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*. To elucidate the activation mechanism, we investigated SoxR interaction with O_2^- using pulse radiolysis. Radiolytically generated hydrated electrons reduced the oxidized form of the [2Fe-2S] cluster of SoxR within 2 μ s. A subsequent increase in absorption in the visible region corresponding to reoxidation of the [2Fe-2S] cluster was observed on a time scale of milliseconds. Addition of human Cu/Zn superoxide dismutase (SOD) inhibited this oxidation in a concentration-dependent fashion ($I_{50} = 1.0 \mu$ M), indicating that O_2^- oxidized the reduced form of SoxR directly. The second-order rate constant of this process was estimated to be $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A similar result was observed after pulse radiolysis of *P. aeruginosa* SoxR. However, SOD inhibited the oxidation of reduced SoxR much more effectively in *P. aeruginosa*, even at a lower concentration ($I_{50} = 80 \text{ nM}$), indicating that the *soxRS* response is much more sensitive to O_2^- in *E. coli* than in *P. aeruginosa*. These results suggest that SoxR proteins play a distinct regulatory role in the activation of O_2^- .

はじめに

バクテリア内には、環境に応答して活性を持つ転写因子群 MerR Family が存在する。その中で SoxR は、センサー部位に [2Fe-2S] クラスタを持ち、その可逆的な酸化還元によって転写制御される。SoxR は種々のグラム陰性菌に存在するが、その生理的役割は菌種によって大きく異なる。*E. coli* では酸化ストレスに応答して転写活性を持ち、スーパーオキシドディスムターゼ(SOD)を含む酸化ストレス防御タンパク質の発現を制御している¹⁾。それに対して緑膿菌(*P.aeruginosa*)においてピオシアニンに応答し、抗生物質輸送タンパク質や分解酵素の発現に関わると報告されている²⁾。両者はアミノ酸配列が 62% identity とよく保存されているが、生体内での役割はこのように大きく異なる。今回我々は、*E. coli* SoxR

あるいは *P. aeruginosa* SoxR との生理的役割の違いによって O_2^- との反応性に違いが見られるかをパルスラジオリシス法により検討した。また、その反応性の違いを決める因子について、変異体を用いた実験を行った。

実験

E. coli、*P. aeruginosa* SoxR は発現プラスミドを鉄イオウクラスタ合成オペロンを含むプラスミドと共に *E. coli* C41(DE3)中で大量発現を行い、P-セルロースカラムとゲルろ過カラムにより精製した。

パルスラジオリシス法は 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ギ酸ナトリウム(0.1 M)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 (70 μ M)を加え、サンプルを調製

*M. Fujikawa, 06-6879-8501, fujikawa55@sanken.osaka-u.ac.jp

した。電子線照射は阪大産研 L-band ライナックで行った。

結果および考察

E. coli SoxR を含む試料にパルス照射すると、420 nm における吸収がナノ秒領域で減少し、その後ミリ秒領域で再び増加した(Fig. 1(A))。この吸収変化は SoxR の酸化型と還元型の差スペクトルと一致したことから(Fig. 1(B))、SoxR は e_{aq}^- により還元され、その後再酸化することが分かった。この系にヒト SOD を 11 μM 添加すると還元過程に変化は見られず、再酸化の過程が消失したことから(Fig. 1(A))、再酸化は O_2 によりおこっている

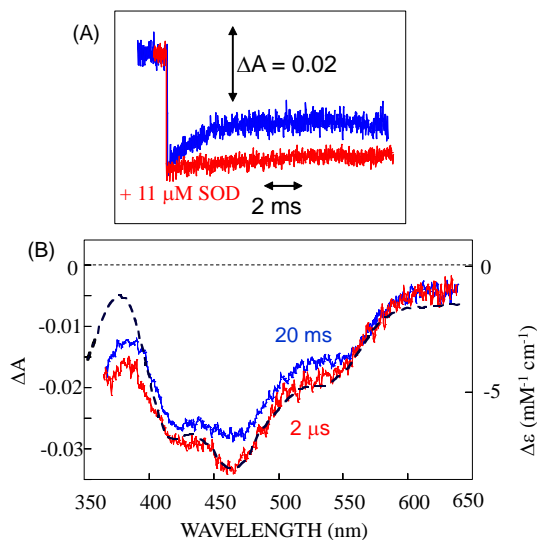
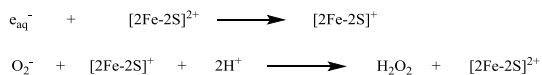


Fig. 1. (A) Absorbance changes after pulse radiolysis of *E. coli* SoxR under O_2 saturated conditions in the absence and presence of SOD. (B) Comparison of kinetic difference spectra after pulse radiolysis

ことが分かった。すなわち O_2 が以下の式で示すように SoxR の鉄イオウクラスターを直接酸化することで、SoxR が転写活性を持つことを確かめた²⁾。



O_2 との反応速度を *E. coli* SoxR と *P.aeruginosa* SoxR で比較したところ、*E. coli* SoxR が $5 \times 10^8 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、*P.aeruginosa* SoxR が $3.5 \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と大

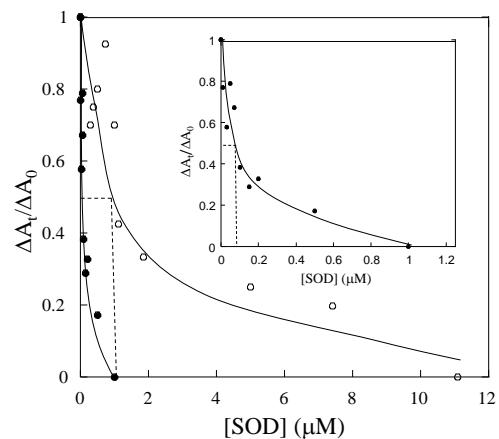


Fig. 2 Effect of SOD on Comparison of SOD effect on the oxidation of *E. coli* (○) and *P. aeruginosa* SoxR (●). The ratios of the increase in absorbance change (ΔA_t) to the total absorbance change (ΔA_0) in (B) were plotted against the concentration of SOD. Inset: Effect of SOD on the oxidation of *P. aeruginosa* SoxR on an expanded scale.

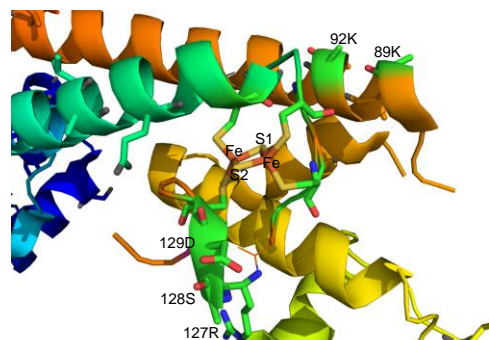


Fig. 3 Crystallographic structure of SoxR. Close-up of the region of iron-sulfur cluster. The structure was produced with PyMol using a structure from the Protein Data Bank (code 2ZHG(3)).

きく異なる結果を得た(Fig. 2)。この違いを検討するために、*E. coli* と *P.aeruginosa* とで異なるアミノ酸をそれぞれ対応するアミノ酸に置換した変異体を作製し、 O_2 との反応速度を検討した。*E. coli* SoxR における鉄イオウクラスター周辺の変異体 K89A、K92A、D129A、R127LS128QD129A を作製し、 O_2 との反応速度を検討した。

References

- 1) E. Hidalgo and B. Dimple, *EMBO J.* 13, 138-146 (1994)
- 2) M. Fujikawa, K. Kobayashi, and T. Kozawa, *J. Biol. Chem.* 287, 35702-35708 (2012)
- 3) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, and K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 4121-4126

パルスラジオリシス法によるチトクロム P450 還元酵素におけ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

Conformational equilibrium of cytochrome P450 reductase as revealed by pulse radiolysis

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

NADPH-cytochrome P450 reductase (CPR), diflavin reductase, plays a key role in the P450 mono-oxygenase system. The enzyme contains one FAD and FMN. The reduction of flavins in CPR by the hydrated electron (e_{aq}^-) was investigated by pulse radiolysis. The e_{aq}^- was found to react predominantly with FMN to form the red semiquinone of FMN. Subsequently conversion of the red to blue semiquinone was observed with a first-order rate constant of $1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A similar process was observed after pulse radiolysis of the isolated domain FMN. However, the reduction efficiency is much lower than that of FMN of the isolated FMN domain. A CPR variant, with 4-amino acid deletion in the hinge connecting the FMN domain, was reduced by e_{aq}^- efficiently. From these results, the FMN domain of the enzyme undergoes a structural rearrangement that separate it from FAD and exposes the FMN.

1. はじめに

Cytochrome P450 reductase (CPR)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

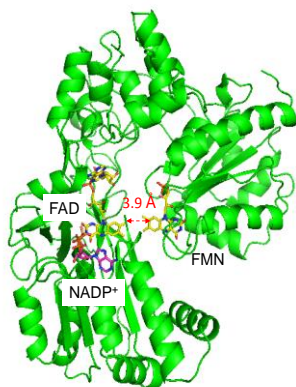


Fig. 1. Ribbon diagram showing the structure of CRP.

れている“closed”構造以外にCytochrome P450に電子移動が可能な“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。

2. 実験

本研究で用いた試料は、ブタ由来CPRおよびFADとFMNドメインを結合するhinge領域の変異体(Δ TG, Δ TGEE)(Fig.2 参照)の大腸菌発現系を構築し、大量発現を行い、それぞれ精製した。

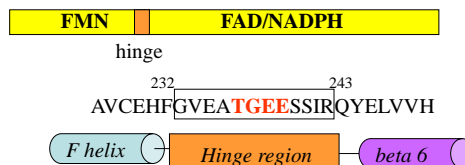


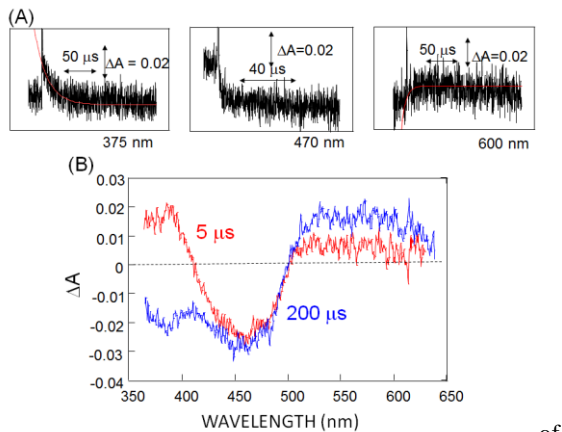
Fig. 2 Hinge region of CPR.

パルスラジオリシス法は、酵素40-150 μ M、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。

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

3. 結果および考察

Fig. 3 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。 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。また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。



of FMN domain of CRP. (B) Kinetic difference spectra at 5 μs and 200 μs after the pulse.

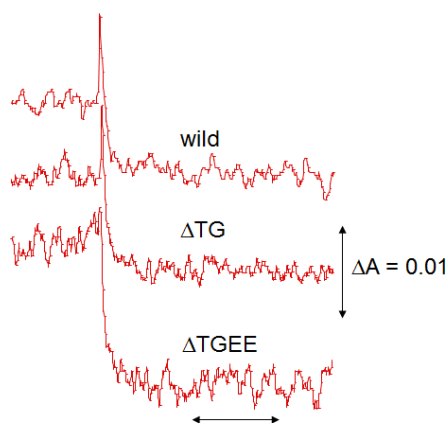


Fig. 4 Absorbance changes at 460 nm after pulse radiolysis of wild type of CRP. ΔTG, and ΔTGEE

CRPにはFMNドメインとFADドメインを連結するCPR

にはFMNドメインとFADドメインを連結するflexibleなループが存在し、これが動的構造変化の重要な部分だと提唱されている。そこでTGおよびTGEEを欠損したCRP(ΔTG, ΔTGEE)を作製し、 e_{aq}^- との反応を調べ、wildのCRPと比較することにした。Fig. 4に460nmにおけるそれぞれの吸収変化を示す。Wild typeのCRPではFig. 4に示すように、FMNの還元による吸収変化が観測された。それに対してΔTGではフラビンの還元による吸収変化が見られ、アミノ酸残基が e_{aq}^- と反応していることが分かった。またopen conformationをとると見られるΔTGEEの還元は観測された。

その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、これらの結果から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。

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)

高輝度電子ビームの発生と特性測定 — 27 MHz 運転調整による FEL の高強度化 —

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**}

By using the 27 MHz burst pulse electron beam driving with the new grid pulser system, we make the enhancement of the THz-FEL intensity. The energy of the FEL is achieved to be equal to 26 mJ in the macropulse, and thus, the micropulse energy is reached to over 200 μ J. In this report, we show the summary of the present status of the FEL in the 27 MHz operation.

これまで実施して来た27 MHzでの自由電子レーザー(FEL)の運転において^{1,4)}、今年度は特にFELの出力高強度化を中心に電子ライナックの調整運転およびビーム輸送試験を実施した。

従来の運転モードでは、電子銃からDCビームを取り出し、サブハーモニックバンチャーを用いて108 MHzの電子ビームを生成している。この場合、最適な入射ビーム電流は0.6 Aで、FELビームラインへの入射ビームのバンチ電荷は1 nC程度である。そこで、27 MHzで電子銃を駆動するグリッドパルサーの開発目標としては、電子銃ピーク出力電流2.4 Aとしていた。開発したグリッドパルサーは余裕をもってこの出力電流を達成できているが、ビーム調整の結果、入射ピーク電流は1.6 A程度が最適であった。これ以上のビームを入射する場合、サブハーモニックバンチャーのRFが大きく乱れ、高品質のビーム生成ができない。この原因については、今後調査する予定である。

入射ピーク電流1.6 Aで加速器パラメータを調整した結果、FELビームラインへの入射ビームのバンチ電荷は4 nCであり、これは従来の108 MHzモードの4倍であり、名目上の目標を達成している。

このような電子ビームを用いてFELの発生調整を実施した結果、図3に示すように従来よりも格段に高い強度のFELの発生を達成した。最も高いFELのパルスエネルギーは波長67 μ mにおいて、マクロパルスエネルギーで26 mJ、マイクロパルスエネルギーでは200

μ J以上となり、20 psのパルス幅を仮定するとピークパワーは10 MW以上となる。また、ビーム調整の結果、従来の108 MHzモードにおいてもマクロパルスエネルギーが10 mJを越えるまでに至っている。

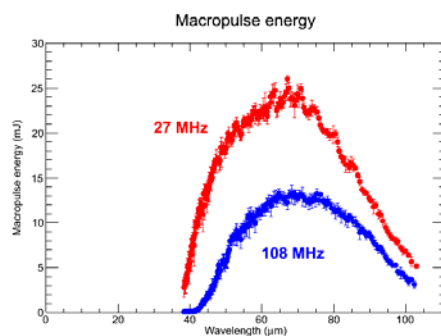


図3: 発生させたFEL強度スペクトル。

結論として、27 MHz運転に加えてこれまでの108 MHz運転モードにおいても高い強度の光を実現した。今後、光強度の増大のメカニズムの解釈が本研究の課題である。

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。
- 2) 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2013 (H25)年度報告書(2014)。
- 3) K. Kawase et al., Proc. of FEL2014, TUP073, Basel, Switzerland (2014).
- 4) S. Suemine et al., Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. A 773 (2015) 97 – 103.

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, 藤本将輝, 矢口雅貴, 堤亮太, 船越壮亮, 磯山悟朗

Study and experimental use of THz-FEL beam generated from L-band linac

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa*, R. Kato, K. Kawase, M. Fujimoto, M. Yaguchi, R. Tsutsumi, S. Funakoshi and G. Isoyama

Improving the fundamental beam profiles of ISIR THz-FEL beam has been in progress for experimental use of material science. High power, high density, short pulse, and monochromatic THz-FEL has potentials not only as a probe but also for a pump source for miscellaneous compounds such as magneto- or electro-optic solids, molecules having relatively large mass, and hydrous anatomies. Analyses these samples are based on energy resolved (spectroscopy), time resolved (time domain experiment), and space resolved (microscopy) procedures. As usual, THz light, i.e. far infrared light acts as a low energy probe source for electronic states near the Fermi level in solids. Intense THz pulse generated from FEL can be a new pump source for a nonlinear response physics. Monochromatic brilliant THz beam will develop novel excitation phenomena where the energy of initial state is in far infrared region.

量子ビーム発生科学研究分野は産業科学研究所 附属・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 (THz FEL) の開発および利用研究の開拓を行っており、様々な研究分野に対して内部および外部ユーザー利用の展開を試みている。高強度、短パルス、単色性を合わせ持ったTHz 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) など、プローブ光としての利用と、高強度性、コヒーレント性、単色性を生かし、テラヘルツ波の特性を生かしたポンプ光としての利用があげられるが、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、今回はテラヘルツ領域のポンプ光としての可能性についてビームの現状と改良点について報告する。波長選択性に関してはこれまでの報告通り、アンジュレータギャップに連動させて分光器の回折格子を掃引することにより、任意の波長で単色光を取り出すことが可能となった。図1に示すように、固体ではテラヘルツ領域に様々な特有の吸収帯があり、無機結晶ではフォノンが、有機結晶では分子の結合に関する振動・回転が主に見られる。この波長選択性を元に、高強度性を最大限に生かすことで特定のエネルギー状態を選択的に励起することが可

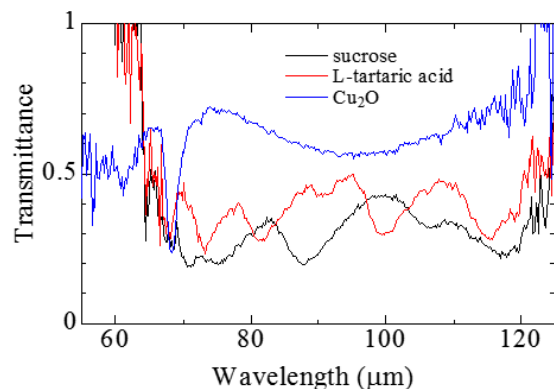


図1. THz FEL による物質の分光測定

能となってくる。THz光は回折限界として波長程度の数百 μm が空間分解能の上限となってくるが、本研究ではFEL共振器下流の光学系の改善に合わせ単焦点の集光径の採用により、高強度性を最大限に生かした実験を可能とした。集光半径およびパルスの時間幅と総エネルギーから見積もった最大電場勾配は数十MeV/cmに及ぶという計算結果が得られ、実際に様々な物質が強励起される様子が見られた。図2にいくつかの例を示すが、最大電場強度下では大気プラズマ化(ブレイクダウン)を始めた。また、金

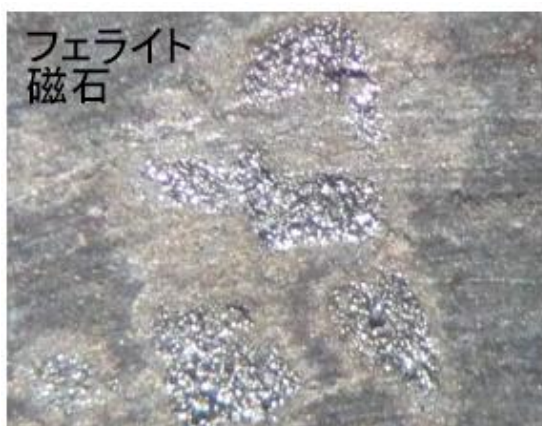
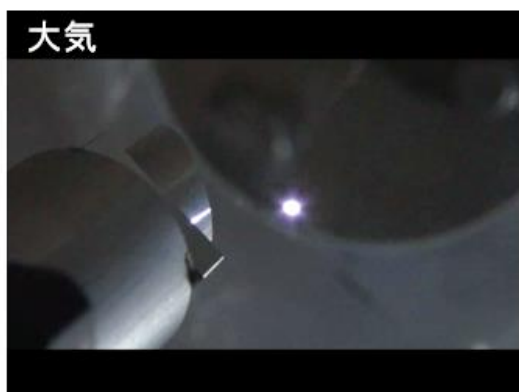


図2. 集光した THz FEL による大気のブレイクダウンと照射による物質の変化

属的な伝導を示す物質では、瞬間的な大エネルギーの吸収による温度上昇に伴い、一部が融解した痕跡が見られる一方で、物質の密度が低く、結合の弱い構造物である紙では、テラヘルツパルス照射と同時に紙の成分が空中に飛散した(アブレーション)痕跡が見られた。これらのような不可逆的な物質の変化と同時に、適切な光強度を用いることで可逆的な非

線形応答もいくつかの物質で観測されており、今後の多様な新しい研究が発展する可能性が確認できた。

Reference

1. 入澤明典, 川瀬啓悟, 加藤龍好, 藤本将輝, 矢口雅貴, 堤亮太, 船越壮亮, 磯山悟朗, 東谷篤志 “遠赤外・テラヘルツ自由電子レーザーの最近の展開” 第 4 回光科学異分野横断萌芽研究会(2014 年 8 月 6 日)
2. Akinori Irizawa, Ryukou Kato, Keigo Kawase, and Goro Isoyama, ‘Current condition and Utilization Environment of ISIR THz-FEL’ The 18th SANKEN International Symposium 2014, Dec.10.2014.
3. 入澤明典, 川瀬啓悟, 加藤龍好, 藤本将輝, 矢口雅貴, 堤亮太, 船越壮亮, 磯山悟朗, 東谷篤志 “高強度テラヘルツ FEL の利用展開” 第 21 回 FEL と High-Power Radiation 研究会

テラヘルツ自由電子レーザー開発と特性評価

- 高速 THz 検出器を用いた産研 THz-FEL の特性評価 -

産研量子ビーム発生科学研究分野^a

船越 壮亮^{a*}、藤本 将輝^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**}

Characterization of THz-FEL with fast THz detector

Dept. of Accelerator Science^a

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

Characteristic of the THz-FEL is studied using fast THz detector at the Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University. This is Schottky diode detector of which time resolution is high enough to separately measure THz-FEL micropulses at interval of 9.2ns. The response of Schottky diode detector is measured by correlation between the outputs of one and fast pyroelectric detector. The Schottky diode detector shows typical V-I characteristics of a diode. It can be used even in the higher power region using a calibration curve to convert the output voltage to the intensity of the input radiation. The power evolution and time variation of gain of THz-FEL are measured with the Schottky diode detector.

RF電子線形加速器によって発生する多バンチ電子ビームを用いた共振器型自由電子レーザー(FEL)では、先頭の電子バンチがウィグラー内で放射する光は2枚の対向する球面鏡によって構成された共振器内を往復し、後続の電子バンチと繰り返し相互作用し、増幅しながらFEL発振に至る。光パルスが球面鏡を反射する際、カップリングホールによって一定の割合で外部へと取り出される為、光パルスの時間間隔は共振器内の往復時間で構成されている。共振器から取り出された光パルスは電子ビームの時間構造を反映しており、マイクロパルス列、すなわちマクロパルスを構成する。このマイクロパルスの時間変化は光共振器内のマイクロパルスの成長や減衰など、エネルギーとその時間変化を示す。

従来、我々は液体ヘリウム冷却Ge:Ga検出器を用いて産研THz-FELのマクロパルスを計測してきたが、これの時間分解能は数十nsと9.2nsまたは36.8ns間隔のマイクロパルスに比べて遅い為、マイクロパルスを完全に分離することが出来ない。本研究では、高速応答で知られるショットキーダイオード検出器を用いて産研THz-FELの光パルス列の分離を試み、ショットキーダイオード検出器の入出力特性並びに、それを用い

て産研THz-FELの特性測定を行った。

最初にショットキーダイオード検出器の入出力特性を求めた。産研THz-FEL光を2つに分割し、一方をショットキーダイオード検出器で、他方は参照信号として高速焦電素子検出器で検出する。両検出器の前に光減衰材を置き、入射光強度を適当に調整した。この時、高速焦電素子検出器に入射する光強度を入出力が線形に応答する領域内に収まるように入射光強度を調整する。この出力電圧を基準にして、ショットキーダイオード検出器の入射光強度依存性を測定した。高速焦電素子検出およびショットキーダイオード検出器の出力電圧の相関を求めた結果、ショットキーダイオード検出器は入射光強度が大きくなるに従って、非線形な応答を示すことがわかった。

そこで、ショットキーダイオード検出器の非線形応答を補正して、入射光のパワーに比例する出力を得るために応答関数を求めた。ショットキーダイオードのV-I特性は一般的なダイオード同様に整流方程式

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (1)$$

に従う。 I_s は半導体の拡散とダイオードの面積によって決まる定数であり、 q は単位電荷(素電荷)、 n は理想係数で通常1~2である。またショットキーダイオード

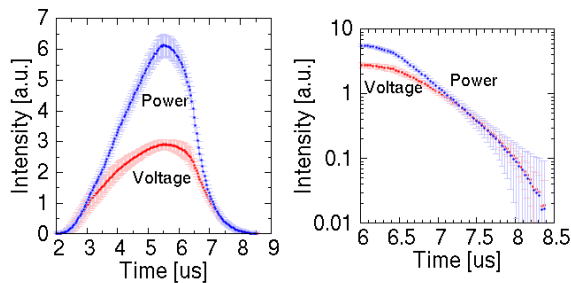
に流れる電流と入射光のパワーは、受光感度 r を用いて

$$P = \frac{I}{r} \quad (2)$$

の関係にある。式(1)、(2)より入射光パワーと電圧の間には

$$V = \frac{nkT}{q} \log\left(\frac{r}{I_s}P + 1\right) \quad (3)$$

の関係が成り立つ。高速焦電素子の出力は入射光のエネルギーに比例するので、式(3)による回帰分析を行った。この回帰分析により入射光強度に対するショットキーダイオード検出器の応答パラメーターが得られる。これによって式(1)により、ショットキーダイオード検出器の出力電圧から入射光のパワーが得られる。図1にショットキーダイオード検出器で計測したFELマクロパルス波形とパワーに変換した波形を示す。電圧波形とパワー波形ともに $3\mu\text{s}$ での値で規格化しており、入射光強度が大きくなるにつれ出力電圧信号が非線形な応答を示していることがわかる。また、図1(b)に示すように $6.5\mu\text{s}$ 以降に共振器内に蓄積された光が指数関数的に減衰する過程を再現している。



(a) (b)
図1 電圧波形およびパワー波形。

次にショットキーダイオード検出器を用いて産研THz-FELのパワー発展及びゲインの時間変化を測定した。ショットキーダイオード検出器への過大入力を防ぐ為に光減衰材を用いて入射光強度を調整した。また電子ビームのマクロパルス長、すなわち電子バンチの個数を変化させることで増幅回数を調整することができ、到達強度を制御することが出来る。これらを調整することで、飽和に近い3-4桁の領域でパワー発展を計測することが出来た。図2に共振器長を変化させた場合でのパワー発展を示す。パワー発展を計測した共振器長は、マクロパルスエネルギーが最

大となる共振器長、ゲインが最大となる共振器長である。マクロパルスエネルギーが最大となる共振器長では、ゲインが最大となる共振器長に比べてピークパワーが1桁大きいことがわかった。

図3は異なる共振器長でのゲインの時間変化を示す。マクロパルスエネルギーが最大となる共振器長では最大到達ゲインが140%程度であるのに対し、飽和に達するまでの時刻が長いことがわかる。またゲイン最大となる共振器長では最大到達ゲインが200%を超えるが、飽和時刻は早いことがわかった。

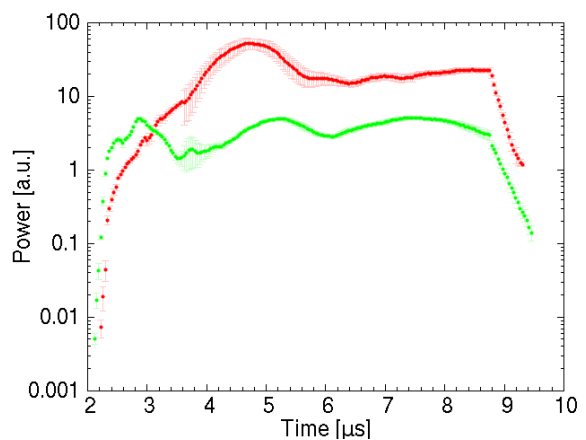


図2 異なる共振器長でのパワー発展。図中の

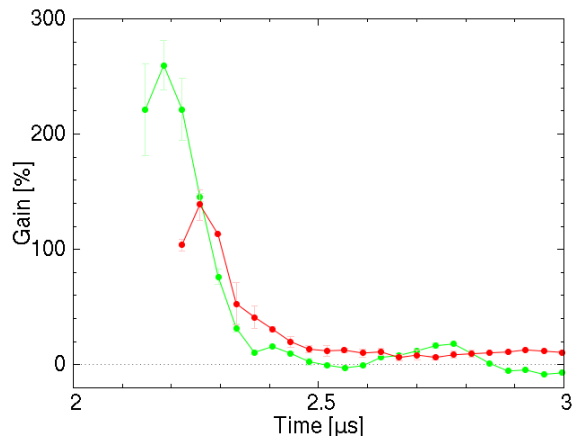


図3 異なる共振器長でのゲインの時間変化。

まとめとして、ショットキーダイオード検出器の入出力特性を求め、パワー発展及びゲインの時間変化の計測を可能とした。これを用いてゲインが最大となる共振器長でゲインの時間変化を計測し、最大200%を超えるゲインを得た。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。

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

神戸正雄*、菅 晃一、近藤孝文、楊 金峰、柴田裕実、小林 仁、小方 厚、田川精一、吉田陽一

Pulse Radiolysis Study of Primary Process of Radiation Induced Chemical Reaction of Polystyrene

Dept. of Advanced Nanofabrication

Masao Gohdo, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Jinfeng Yang, Hiromi Shibata, Hitoshi Kobayashi, Atsushi Ogata, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida

Protective effect of polystyrene under the irradiation of ionizing radiation was studied by pulse radiolysis technique in solution. Formation time constant of phenyl dimer radical cation of polystyrene and the polystyrene excimer were found to be $>7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ and $>4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, respectively by fs-pulse radiolysis. Fraction ratio of phenyl cation radical of polystyrene was estimated from the relative yield of solvated electron in THF, and was 8:2 for the dimerization reaction of the cation and the recombination reaction with electron.

昨年引き続き、放射線誘起化学反応による有機ポリマーの分解反応、放射線耐性についてポリスチレン(PS)を対象としてパルスラジオリシスを用いて反応機構を調べた。一般に用いられているポリマーは種々あるが表1に示す通り、PSは分解G値が他のポリマーに比較して極端に小さく($G < 0.1$)、つまり、放射線耐性が高いポリマーであるといえる。これは放射線保護効果としてこれまでも知れていたことであるが、何故これほどまでにG値に違いがでるか、という詳細については、実験的証拠に基づく明確な結論はない。そこで、時間分解分光法により速度論的見地から放射線保護効果の解明を試みた。

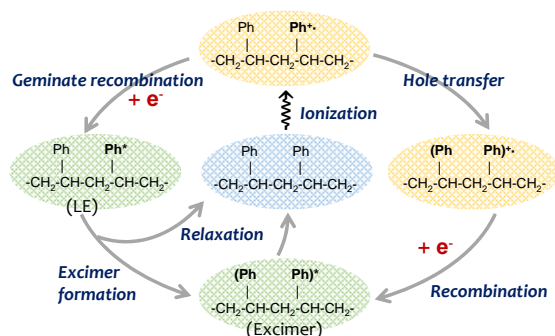
これまで提唱されてきたPSの放射線誘起反応機構の概略をスキームに示す。イオン化は位置非選択的に起こると考えられ、イオン化位置は主にアルキル

主鎖と芳香環と分類できる。ポテンシャル的にアルキルカチオンラジカル($R^{\cdot+}$)とフェニルカチオンラジカル($Ph^{\cdot+}$)では $Ph^{\cdot+}$ の方が明らかに安定であり、主鎖の $R^{\cdot+}$ は速やかに芳香環へとホールホッピングし、 $Ph^{\cdot+}$ を形成する。この $Ph^{\cdot+}$ はジェミネートイオン再結合し、励起状態(Ph^* , locally excited state)となるか、または二量体化してダイマーフェニルカチオンラジカル($Ph_2^{\cdot+}$)となると言われている。 $Ph_2^{\cdot+}$ は電子との再結合により分子内エキシマー(Ph_2^*)となる。 Ph_2^* は Ph^* の二量体化によっても生成すると考えられている。これらの過程で特徴的なのはPSを構成する芳香環による二量体化である。

Table 1 G-values of polymers

Polymer	G(x)	G(s)	T/°C	
HD-polyethylene	0.96	0.192	35	
LD-polyethylene	1.42	0.48		
Polystyrene		0.051	-196~65	
	<i>p</i> -methyl-	0.038	0.024	50
	<i>p</i> -bromo-	0.061		
	<i>p</i> -chloro-	3.1		
	α -methyl-	0.03	0.25	
Polyvinylchloride	0.23		r.t.	
	0.93		70	

G(x), G(s) and T denote G-value for cross-linking, chain scission and temperature, respectively. HD and LD stand for heavy and low density. ⁽¹⁾



Scheme Radiation induced reaction of polystyrene

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

従って、まず、 Ph_2^+ 生成反応速度と、 Ph^+ 形成後の再結合と Ph_2^+ 形成反応の反応分岐比を見積もることを今年度の目的とした。基底状態での二量体へのホールホッピングや二量体部分のイオン化は無視できないが考慮していない。

パルスラジオリシス測定は溶液中の分子内反応を対象として、PSオリゴマー(Pressure chemical, MW=2500, $M_w/M_n=1.06$)のテトラヒドロフラン(THF)溶液を用いた。濃度はモノマー換算で1.0 Mとした。この濃度では溶液密度は濃度に線形であった。また、PSオリゴマー同士の溶液中の相互作用は確認できない。昨年までのフェムト秒パルスラジオリシス測定の結果から、 Ph_2^+ および Ph_2^* の生成速度定数は $7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ および $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ より速いことが判ってきた³。SバンドRF光陰極電子ライナックの移設によりフェムト秒パルスラジオリシスの実験ができなかったため、ナノ秒パルスラジオリシスを用いて、 Ph^+ の反応分岐比を調べた。ナノ秒パルスラジオリシスでは時間分解能は8 ns程度ではあるが、THF中の溶媒和電子の観測が可能である(図1)。スキームに示したとおり、イオン化で生じた電子は Ph^+ または、 Ph_2^+ との反応で消滅する。ここで、 Ph_2^* は、数十ピコ秒で既に生成しており、また、図1のとおり Ph_2^+ は観測可能であるため、この生成は主に Ph^+ と電子のジェミニート再結合と考えてよい。 Ph_2^+ は長寿命なため、 Ph_2^+ と電子の再結合はフェムト秒パルスラジオリシスの時間領域では無視できる。THFのイオン化効率とPSのイオン化効率は電子密度から同程度と考えてよく、従って、電子ビームのエネルギーと電荷量が一定の時、イオン化直後の溶液中のイオン化により生じた電子は等量となる。溶液中のPS濃度を変えた場合、反応体である Ph^+ 濃度を変えることと同一の依存性を期待できる。図2に1200 nmにおける過渡吸収の時間変化のPS濃度依存性を示す。 $A(t)$ カーブを2つの指数関数を用いてフィッティングし、溶媒和電子項と Ph_2^+ とに分けた。この時、溶媒和電子項の前指数因子

は時間0における溶媒和電子の収率を意味する。図2のPS濃度範囲内では溶媒和電子項の減衰速度定数は一定で、また、前指数因子はPS濃度に対して線形であった。この傾きから Ph^+ の Ph_2^+ と Ph^* への反応分岐比を求めることができ、分岐比は約8対2となった。従って、生成した Ph^+ からの Ph_2^+ の生成反応は非常に速く、 $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 以上の速度定数を持つと予測される。固体状態において分解G値が低いことから Ph_2^+ は分解反応性でないことは予想に難しくない。本研究から Ph_2^+ 生成反応は分子内反応として超高速で進み、また、再結合よりも高速であることがわかった。

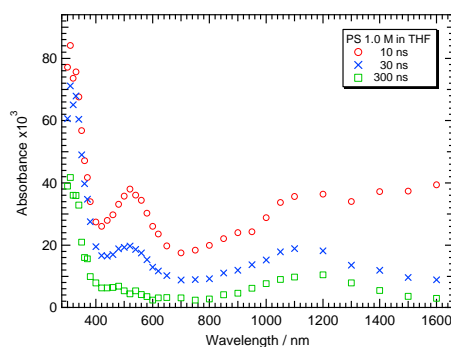


図1 PS(1.0 M)のTHF溶液の過渡吸収スペクトル。近赤外領域で長波長側のスロープは溶媒和電子、300 ns以上まで続く1200 nm付近の吸収帯は Ph_2^+ である。500 nm付近は Ph_2^* の吸収帯である。

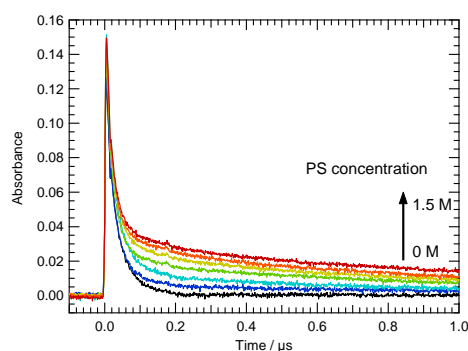


図2 過渡吸収の時間変化のPS濃度依存性。PS濃度に対し、 Ph_2^+ による吸収は線形に増大した。測定は1200 nm、室温、THF溶液中である。

Reference

- 1) M. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa Eds.: "CRC Handbook of radiation chemistry" 1991, CRC Press (NY).
- 2) M. Gohdo: 平成25年度量子ビーム科学研究施設 成果報告書

励起ナフタレンジイミドラジカルアニオンからの分子間および分子内電子移動過程の検討

産研励起分子化学研究分野^a、Chonbuk National University^b、産研量子ビーム科学研究施設^c

藤塚 守^a、Sung Sik Kim^{a,b}、Chao Lu^a、藤乗幸子^c、真嶋哲朗^a

Intermolecular and Intramolecular Electron Transfer Processes from Excited Naphthalene Diimide Radical Anions

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

Mamoru Fujitsuka^a, Sung Sik Kim^{a,b}, Chao Lu^a, Sachiko Tojo^c, Tetsuro Majima^a

Excited radical ions are interesting reactive intermediates owing to powerful redox reactivities, which are applicable to various reactions. Although their reactivities have been examined for many years, their dynamics are not well defined. In this study, we comprehensively examined intermolecular and intramolecular electron transfer (ET) processes from excited radical anions of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxydiimide (NDI^{•-}). Intermolecular ET processes between NDI^{•-} and various electron acceptors were confirmed by transient absorption measurements during laser flash photolysis of NDI^{•-} generated by pulse radiolysis. Although three different imide compounds were employed as acceptors for NDI^{•-}, the bimolecular ET rate constants were similar in each acceptor, indicating that ET is not the rate-determining step. Intramolecular ET processes were examined by applying femtosecond laser flash photolysis to two series of dyad compounds, where NDI was selectively reduced chemically. The distance and driving force dependence of the ET rate constants were analyzed by the Marcus theory.

ラジカルイオンを光励起することで生成する励起ラジカルイオン種は高い酸化還元反応活性を示すことから関心を集めている。従来の研究より、高い反応活性は解明されているが、その寿命など励起状態物性は未知である。われわれはパルスラジオリシスで生じたラジカルイオン種をパルスレーザー励起することで分子間電子移動を誘起し、その反応速度を解析することで間接的に励起ラジカルイオン種の寿命を求めてきた。さらにはフェムト秒レーザーフラッシュホトリシスを適用することで、励起ラジカルイオン種の寿命の直接測定を実現した。励起ラジカルイオン種の高い酸化還元反応を定量的に理解するためには、分子間および分子内電子移動の定量的な検討が不可欠である。本研究では広く光増感電子受容体として検討されているナフタレンジイミド(NDI)のラジカルアニオンの分子間および分子内電子移動を検討することで新たな知見を得たので報告する。¹

分子間電子移動過程はパルスラジオリシスとレーザーフラッシュホトリシスを適用することで検討した。

Fig. 1はNDIとピロメリットイミド(PI)を含むDMF溶液にパルス照射をすることで得られた過渡吸収スペクトル

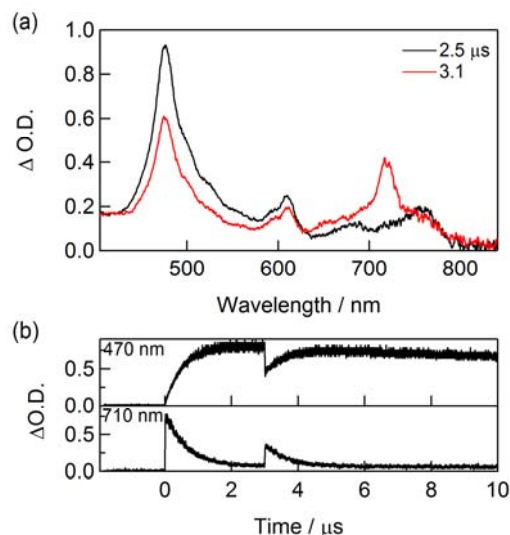


Fig. 1. (a) Transient absorption spectra of NDI (1.3 mM) in DMF in the presence of PI (100 mM) at 2.5 and 3.1 μ s after electron pulse irradiation during the pulse radiolysis – laser flash photolysis. The 532 nm laser was irradiated to the sample at 3.0 μ s after the pulse irradiation. (b) Kinetic traces of Δ O.D. at 470 and 710 nm.

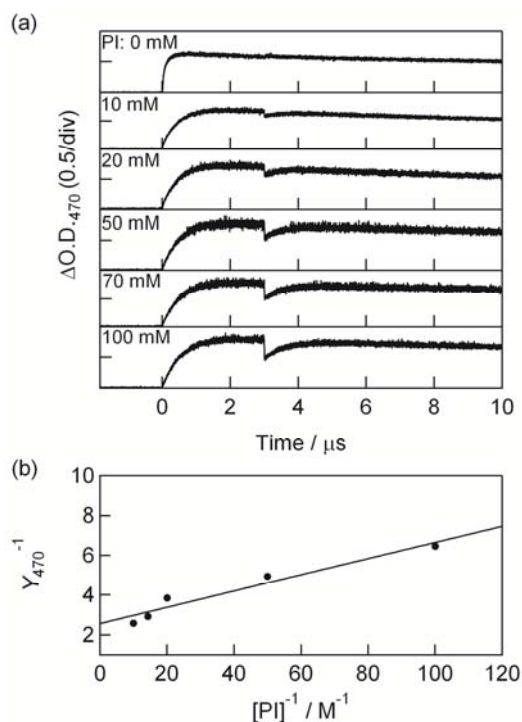


Fig. 2. (a) Kinetic traces of $\Delta O.D.$ at 470 nm during the pulse radiolysis – laser flash photolysis of NDI (1.3 mM) in DMF in the presence of PI (0 – 100 mM). The 532 nm laser was irradiated to the sample at 3.0 μs after the pulse irradiation. (b) Plot of Y_{470}^{-1} against $[PI]^{-1}$.

である。本系ではNDIよりPIが高濃度であるため、電子線照射直後には PI^{\bullet} が生じるがNDIの還元電位がPIより高いため、電子移動により NDI^{\bullet} が生じる過程が2 μs 程度で起こることが確認された。パルス照射後3 μs に532 nmナノ秒レーザーを用い NDI^{\bullet} を選択励起すると NDI^{\bullet} (470 nm)が減衰し PI^{\bullet} (710 nm)が生じたことより、 NDI^{\bullet} からPIへの電子移動が確認された。

NDI^{\bullet} からの電子移動のPI濃度依存性を検討した結果をFig. 2に示す。PIを含まない場合、レーザー照射しても NDI^{\bullet} (470 nm)の時間—吸収プロファイルに変化は確認されなかった。この結果は NDI^{\bullet} の寿命が130 psと短寿命であるため本測定システムの測定限界以下であることに起因する。PI濃度を増加すると電子移動にともなう NDI^{\bullet} (470 nm)の減少が確認され、その濃度依存性より、

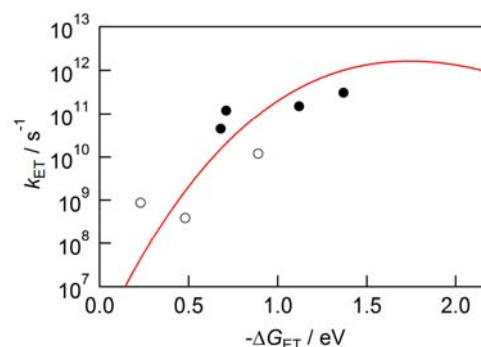


Fig. 3. Free energy change (ΔG , i.e. ΔG_{ET} and ΔG_{BET}) dependence of ET rate constants (k_{ET} , i.e., $k_{IntraET}$ (filled circles) and $k_{IntraBET}$ (open circles)). Red curve was calculated using eq. (11) in text by assuming $\lambda_o = 1.13$ eV, $\lambda_i = 0.66$ eV, $V = 0.013$ eV, and $\hbar\langle\omega\rangle = 0.15$ eV.

分子間電子移動速度は $5.6 \times 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ と求められた。

NDI^{\bullet} からの電子移動はナフタルイミド(NI)およびフタルイミド(Ph)を用いた場合にも確認され、その分子間電子移動速度はいずれも $6.3 \times 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ であった。電子移動の自由エネルギー変化がPI (-1.38 eV), NI (-0.72 eV), Ph (-0.69 eV)と異なるにもかかわらず電子移動速度がほぼ同一であるのは、今回検討した分子間電子移動過程では電子移動が律速段階でないことを示している。

上記の考察を確認するため、NDIとPI, NI, Phをベンゼン間の*m*-位で結合した分子を合成し、NDIを化学還元の後フェムト秒レーザーフラッシュホトリシスを行うことで分子内電子移動を検討した。この系では分子内電子移動速度が自由エネルギーに依存することが確認され(Fig. 3)、電子移動速度は1.79 eVの再配向エネルギーと0.013 eVの電子カップリングを用いることでMarcus理論で記述できることを明らかにした。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, S. S. Kim, C. Lu, S. Tojo, T. Majima: *J. Phys. Chem. B* DOI: 10.1021/jp510850z.

光伝導アンテナによる電子ビーム測定の研究

産研極限ナノファブリケーション研究分野

菅晃一^{*}、楊金峰、小方厚、近藤孝文、神戸正雄、野澤一太、樋川智洋、吉田陽一^{**}

Measurement of electron beam using photoconductive antenna

Dept. of Advanced Nanofabrication

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

Generation of femtosecond electron bunches has been investigated for a light source based on electron bunches and improvement of time resolution in time-resolved measurements. In this study, electric field emitted from electron bunches were measured using a photoconductive antenna (PCA) with radial microstructures. Radially polarized terahertz (THz) pulses from femtosecond electron bunches were generated by coherent transition radiation (CTR). Photo-induced current depending on THz electric field was measured.

1. はじめに

フェムト秒・ピコ秒領域の超短パルス電子ビームは、自由電子レーザー[1]、レーザーコンプトンX線発生、パルスラジオリシス[2,3]等の加速器物理、物理化学の研究に応用されている。そのため、超短パルス電子ビーム発生は、高品質な光源開発や時間分解計測における時間分解能向上のために不可欠となっている。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て、フェムト秒時間分解能を有するパルスラジオリシス(過渡吸収分光法)[2]が開発されている。一方では、フェムト秒電子銃と磁気パルス圧縮の最適化により、20フェムト秒の電子ビーム発生を行ってきた[4]。今後、パルスラジオリシスの時間分解能を向上するためには、さらに短い電子ビームが必要となる。同時に、短パルス電子ビームの発生に加え、ビーム診断手法の開発も不可欠となる。フェムト秒・ピコ秒電子ビームパルスは、1 psの逆数が1 THzに相当するため、テラヘルツ領域の電磁波研究にも利用されている。同時に、より短いパルス幅を持つ電子ビームは、電子ビームの分布をフーリエ変換することにより得られるバンチ形状因子[5]から、より広帯域の電磁波を高強度で生成することがコヒーレント放射として知られている。電子ビームを用いたテラヘルツ波の発生は、コヒーレント遷移放射(CTR, coherent transition radiation)[4,5]、コヒーレントチェレンコフ放射[6]、スミス・パーセル放射[7]等により行われている。同様に、レーザーの分野においても、光伝導アンテナ(PCA, photoconductive antenna)等を用いたテラヘルツ波発生・検出手法について研究が行わ

れている。PCAは、半導体表面に電極を有し、テラヘルツ波発生・検出の両方が可能な素子である。テラヘルツ波発生時は、電極間に電場を印加し、レーザー照射時に流れる光誘起電流がテラヘルツ電磁波として放射される。逆に、検出時は電極間に電流計を接続し、レーザー照射時の光誘起電流が入射テラヘルツ波による電極間電場依存性を利用して、電流量によりテラヘルツ電場強度を計測することができる。また、発生・検出における偏光特性は、光誘起電流方向に依存することが知られている[8]。これまでに、微細構造電極を用いた大口径化により、発生テラヘルツ波の高出力化が報告されている[9]。最近では、ラジアル(径方向)やアジマス(周方向)に偏光したテラヘルツ波発生の研究にも使われている[10,11]。しかし、PCAが電子ビーム診断に利用された前例はない。

そこで、本研究では、これまでに開発した微細構造電極を有するPCAを応用して、電子ビームの放射する電場波形の観測を行った。実験では、フェムト秒電子ビームにより発生させたCTRの電場波形を計測した。

2. PCAを用いたCTRの計測

フェムト秒電子ビームからのCTRを測定するために、フォトカソードRF電子銃ライナック[2,4,7,12]を用いてフェムト秒電子ビームの発生を行った。加速器は、フォトカソードRF電子銃、加速管、磁気パルス圧縮器により構成される。カソード駆動用のNd:YLFピコ秒レーザーからの紫外光パルスをフォトカソードRF電子

^{*} K. Kan, 06-6879-4285, koichi81@sanken.osaka-u.ac.jp; ^{**}Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

銃に入射し、光電子により発生した電子ビームを用いた。ピコ秒レーザーからの光出力は、エネルギー $<180 \mu\text{J/pulse}$ 、波長 262 nm 、パルス幅 5 ps 、繰り返し 10 Hz であった。電子銃で発生した電子ビームを加速管によりエネルギー変調し、磁気パルス圧縮器により電子ビームのパルス圧縮を行った。圧縮されたフェムト秒電子ビーム(エネルギー: 32 MeV)をチタン箔製のビーム窓から空気中に取り出し、測定を行った。

図1に、PCAを用いたCTRのラジアル偏光テラヘルツ波検出の測定原理および実験体系を示す。図1(a)は、PCAの簡略化した中心部のみを微細構造電極・フォトマスクの断面図を示す。電極上に光パルスを照射し、フォトマスクでおおわれていない電極間のみで光誘起電流を流し、電極間(+V、-V)から光誘起電流を出力する。同色の電極は、導通している。そのため、光パルスの照射タイミングによりラジアル(r方向)偏光テラヘルツ波の電場波形を電流量により検出することが可能となった。図1(b)に実験体系を示す。本研究では、空気中でCTRの発生を行い、電子ビームが平面鏡を通過する際に放射されるCTRをPCAに導いた。非軸放物面鏡の焦点距離および平面鏡までの距離は 191 mm であった。従って、コリメートされたラジアル偏光テラヘルツ波であるCTRをPCAの鏡面研磨側から入射した。また、適宜光学遅延したフェムト秒レーザー(エネルギー $<40 \mu\text{J/pulse}$ 、波長 800 nm 、パルス幅 130 fs 、繰り返し 1 kHz)をPCAの電極側に照射した。電極から出力される光誘起電流を、アンプ(50Ω 終端、ゲイン 500)とオシロスコープにより計測した。

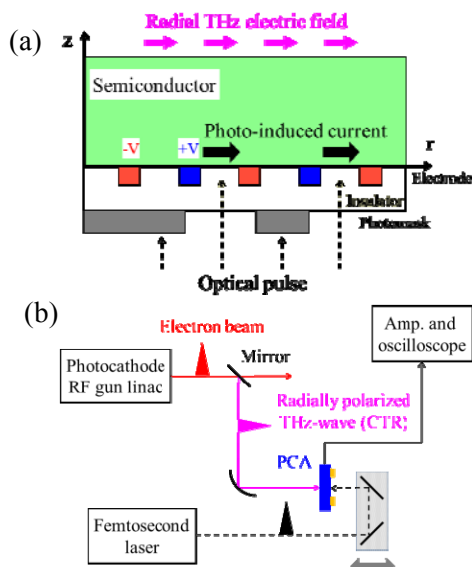


図1. PCAを用いたCTRのラジアル偏光テラヘルツ波検出の(a)測定原理および(b)実験体系

3. 実験結果と考察

PCAから出力される光誘起電流は、テラヘルツ電場強度に依存する。図2に、PCAを用いたCTRのテラヘルツ電場の時間波形の計測結果を示す。シングルスキャンによる光誘起電流のフェムト秒レーザー遅延時間依存性を示す。3回のシングルスキャンを重ねて示している。電子ビームの電荷量とフェムト秒レーザーのエネルギーは、それぞれ、 170 pC と $21 \mu\text{J/pulse}$ であった。現段階では不安定性があるが、PCAにおけるテラヘルツ電場と光キャリア生成のためのレーザー入射タイミングが一致した時に、再現よく光誘起電流が増加する様子が観測された。

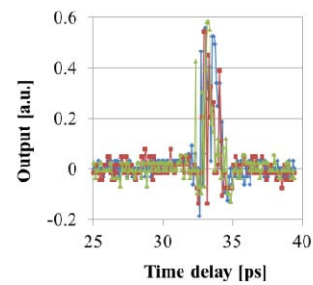


図2. PCAを用いたCTRのテラヘルツ電場の時間波形の計測結果

4. まとめ

微細構造電極を有する光伝導アンテナ(PCA)では初めての例である、電子ビームが放射するCTRの電場の観測に成功した。PCAの大口径化・微細構造電極製作により、ラジアル偏光電場計測における高感度化・偏光特性の設計が可能となった。今後、測定系の広帯域化等の応用展開を行う。

本研究は、科研費(25870404、26249146)、受託研究(産総研)、基礎科学研究助成(住友財団)により支援を受けました。

Reference

- 1) A. F. G. van der Meer, Nucl. Instrum. Meth. A 528, 8 (2004).
- 2) J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- 3) T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem. 84, 30 (2013).
- 4) I. Nozawa et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 072803 (2014).
- 5) T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
- 6) K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 99, 231503 (2011).
- 7) 菅晃一ら、電気学会論文誌 C 134, 502-509 (2014).
- 8) H. Park et al., Appl. Phys. Lett. 101, 121108 (2012).
- 9) H. Yoneda et al., Appl. Opt. 40, 6733 (2001).
- 10) S. Winnerl et al., Opt. Express 17, 1571 (2009).
- 11) K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 102, 221118 (2013).
- 12) J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 556, 52 (2006).

EB/EUV 用レジスト高感度化のための高速時間反応研究

産研極限ナノファブ리케이션研究分野^a、工学研究科環境・エネルギー工学専攻^b

近藤孝文^{a*}、西井聡志^a、神戸正雄^a、菅晃一^a、楊金峰^a、大島明博^b、田川精一^b、吉田陽一^{a**}

Study of the fast reaction in model compound for further sensitive EUV/EB resist

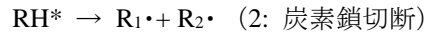
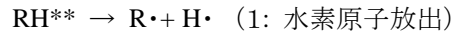
Dept. of advanced nanofabrication^a, Dept. of sustainable energy and environmental engineering^b

Takafumi Kondoh^{a*}, Satoshi Nishii^a, Masao Gohdo^a, Koichi Kan^a, Jinfeng Yang^a, Akihiro Ohshima^b,
Seiichi Tagawa^b, Yoichi Yoshida^{a**}

Geminate ion recombination and radiation induced decomposition in n-dodecane was studied by a femtosecond pulse radiolysis. Excited radical cation which had 3 ps life time was suggested to be the precursor of the radical cation. Formation time constant of Alkyl radicals produced by radiolysis was estimated to be 3 ps. Alkyl radicals were produced directly from the excited radical cation.

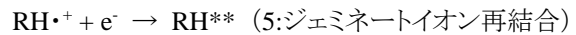
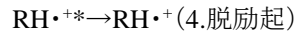
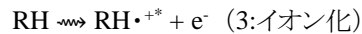
放射線化学は、次世代リソグラフィ、原子力産業等ですます重要となり、これら応用技術の発展のために放射線化学基礎過程の解明が望まれている。特に次世代半導体リソグラフィでは加工の更なる微細化のために光源を短波長化しレジスト材料のイオン化を引き起こす。したがって、高分子レジスト材料の炭素鎖切断につながる放射線化学初期過程が重要である。炭素数12のアルカンであるドデカン、核燃料再処理における抽出剤溶媒として用いられているので、プロセスの安全性のためには放射線分解過程を理解することが重要である。また高分子のモデル化合物として、レジストパターン形成過程や耐放射線材料の開発、グラフト重合による新規機能性材料創製のための架橋点生成の観点から放射線化学初期過程と放射線分解過程を解明することが重要である。

従来の研究では、放射線によるイオン化で生成されたラジカルカチオンと電子のジェミネートイオン再結合により生成した高い励起状態が水素原子を放出することにより、水素とアルキルラジカル(R•)が生成したり(1)炭素鎖が切断する(2)と考えられてきた[1]。



しかしながら、以前のピコ秒パルスラジオリシスの実験では、アルキルラジカルは時間分解能以内で非常に高速に生成し、ジェミネートイオン再結合に対応したアルキルラジカルの生成挙動は観測されなかった[2]。

開発したフェムト秒パルスラジオリシスを用いた初期過程の最近の研究から、電子線をドデカンに照射すると、ドデカンはイオン化され励起ラジカルカチオンと電子を生成し(3)、励起ラジカルカチオンは3 psの寿命でラジカルカチオンへと脱励起(4)し、ジェミネートイオン再結合して励起状態となり(5)ことを報告した[3]。



本研究では、放射線化学初期過程とアルキルラジカルを生成する分解過程の関係を理解することを目的とした。

放射線化学反応を観測するためのパルスラジオリシス法とは、パルス放射線を物質に照射し、過渡吸収測定により誘起された活性種の反応を直接観測す

* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp; **Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

る手法である。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ドデカン(Aldrich)および水(Millipore Milli-Q)を計量しArバブリングにより脱酸素した。分析光は、チタンサファイアフェムト秒レーザーをOptical parametric amplifier (OPA) により波長変換し、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。

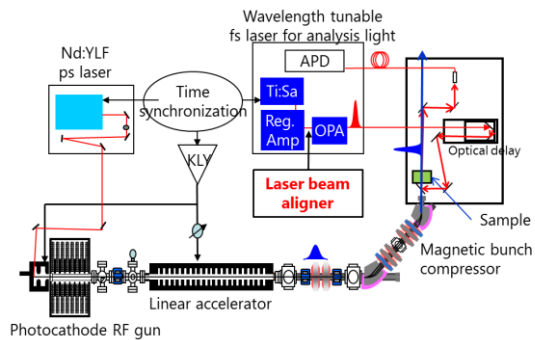


Fig.1 UV femtosecond pulse radiolysis system

波長240 nmで測定した過渡吸収から空セルの過渡吸収を差分したアルキルラジカル($R\cdot$)の時間挙動をFig.2に○で示した。アルキルラジカルは、約3 psで生成し、その後生成挙動を示さなかった。ドデカン中のジェミネートイオン再結合が26 psの特定時定数を持ち数100 psの時間領域で進行する事を考慮すると、ジェミネートイオン再結合を経た励起状態からのアルキルラジカル生成経路は主要ではないと考えられる。

一方、800 nmで観測したラジカルカチオン($RH\cdot+$)の過渡吸収をFig.2に□で示した。アルキルラジカルの生成挙動は、ラジカルカチオンの生成挙動と非常によく一致した。従って、ラジカルカチオンとアルキルラジカルは同一の前駆体を持ち、ドデカンの放射線分解は励起ラジカルカチオンから直接分解すると考

えられる。

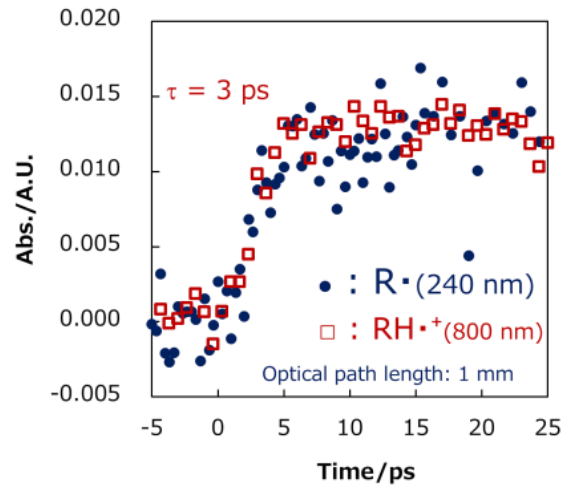


Fig.2: Time dependent behaviors of alkyl radical and dodecane radical cation measured at 240 nm and 800 nm respectively

しかしながらこれまでに励起ラジカルカチオンは直接観測されていない。そこで、現在電子線によってラジカルカチオンを生成し、レーザーで再励起することにより励起ラジカルカチオンを生成し、アルキルラジカル挙動を観測する電子線-レーザー複合照射パルスラジオリシスを計画している。

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。関係者に感謝申し上げます。

Reference

- 1) P. Ausloos et al., J. Phys. Chem., 85, 2322 (1981).
- 2) S. Tagawa et al., Radiat. Phys. Chem., 34, 503 (1989).
- 3) T. Kondoh et.al., Radiat. Phys. Chem.80 (2011)286-290.

チオアニソール誘導体ラジカルカチオンのパルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光

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**}

The Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy of Thioanisole Radical Cations by during Pulse Radiolysis

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

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

Relationship between the molecular structure and dimerization reactivity of 4-substituted thioanisole (ArSCH_3) radical cations ($\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$) in aqueous solution was studied by the nanosecond time-resolved resonance Raman (ns-TR³) spectroscopy during the pulse radiolysis. The positive charge of $\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$ delocalizes on S atom and benzene ring with increasing the double bond character of $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$ bond. No C=C stretching vibration was observed for the semi-quinoidal structure of $\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$ but not for ArSCH_3 . The semi-quinoidal structure with the conjugation between S atom non-bonding electron and π -electrons of benzene ring is important for the formation of σ - and π -(ArSCH_3)₂^{•+}.

硫黄化合物は生物学的に重要な元素であり、システインを含むグルタチオンは生体内抗酸化過程において重要な役割を有する。ジスルフィド結合を有する酸化型グルタチオンなど硫黄化合物の酸化還元反応中間体の構造を明らかにすることは生理学的機構解明において重要である。

そこで本年度、Fig. 1に示すチオアニソールのラジカルカチオン($\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$)を放射線化学的酸化により生成させ、 $\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$ の時間分解振動構造と反応性との関係を明らかにした。

4-メチルチオフェニルメタノール(MTPM)水中の室温パルスラジオリシスで生成するMTPMラジカルカチオン($\text{MTPM}^{\bullet+}$)は電子線照射50 ns後に550 nmの吸収が観測される。電子線照射後532 nmレーザーを任意の遅延時間に照射し $\text{MTPM}^{\bullet+}$ の過渡ラマン散乱を測定した。658 (CH_3 bending of SCH_3), 720 (S-CH_3 stretching and out-plane CH bending), 801 (CH_3 bending of SCH_3 and in-plane C-H bending), 1001 (CH_3 bending of SCH_3 and in-plane C-H bending), and 1463 cm^{-1} (CH_3 bending of SCH_3)の過渡ラマンシグナルが観測された(Fig. 2A)。一方ベンゼン環C=C伸縮振動が消失した。

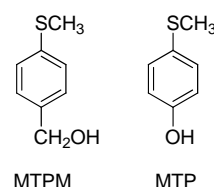


Fig. 1. Molecular structures of 4-substituted thioanisole used in this study.

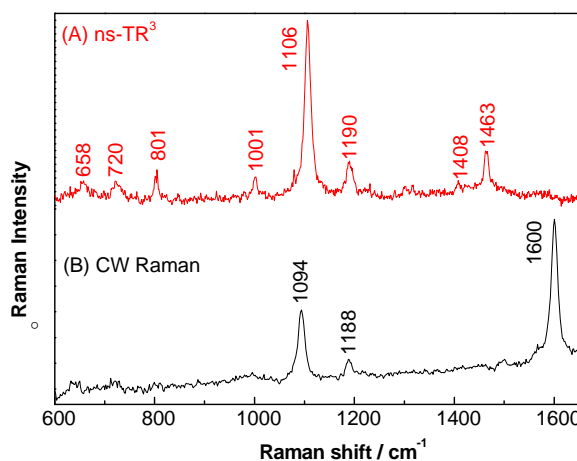


Fig. 2. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after a 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (0.5 mM) in N_2O -saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM) and (B) steady-state (CW) Raman spectrum observed for MTPM in aqueous solution.

* S. Tojo, 06-6879-8511, tojo@sanken.osaka-u.ac.jp, **T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

MTPM^{•+}の振動構造はMTPMのそれとは大きく異なった(Fig. 2B)。同様に4-メチルチオフェノールラジカルカチオン(MTP^{•+})の過渡ラマン散乱を測定した。ベンゼンC=C伸縮振動は保持されたが、636 cm⁻¹ (OH bending vibration)、826 cm⁻¹ (C_{Ar}-OH stretching vibration)が消失した (Fig. 3A)。MTP^{•+}の振動構造はMTP(Fig. 3B)のそれと類似した。理論計算から得られたArSCH₃^{•+}の最適化構造はいずれにおいてもC-S結合長が短くなり、-SCH₃基のベンゼン環に対する平面性が増加した (Fig. 4)。振動構造の結果から、MTPM^{•+}はS上の正電荷が増加したセミキノイド型、MTP^{•+}は正電荷が非局在化したキノイド型構造であることが示唆された。(Chart 1)。

MTPM^{•+}はMTPMとの二量化によりS-S三電子結合型σ-ダイマーラジカルカチオン((MTPM)₂^{•+})とπ-(MTPM)₂^{•+}を生成することが知られている。セミキノイド型MTPM^{•+}ではS上の正電荷の増大がσ-(MTPM)₂^{•+}、Sの非結合電子とベンゼン環のπ電子との相互作用がSも含めたπ-(MTPM)₂^{•+}の生成に影響していることが示唆された(Scheme 1)。

一方MTP^{•+}はいずれのダイマーラジカルカチオンも生成しない。MTPはキノイド型により、S上正電荷はより小さくなりσ-(MTP)₂^{•+}を、また正電荷の非局在化がπ-(MTP)₂^{•+}の生成を抑制していることが示唆された。

パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光によりArSCH₃^{•+}の振動構造とラジカルカチオン二量化機構の関係を明らかにした。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により、

Scheme 1. Dimerization of MTPM^{•+}

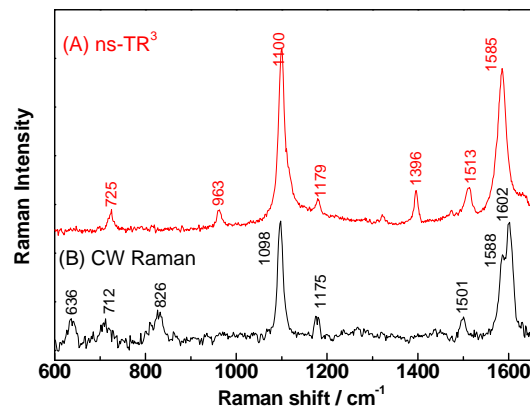
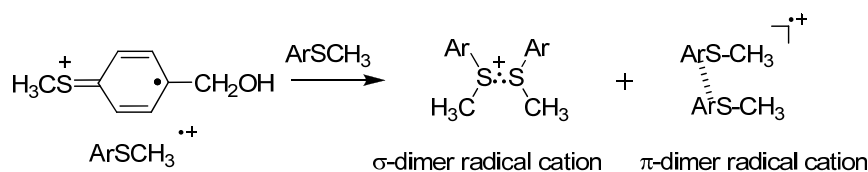


Fig. 3. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after a 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTP (5 mM) in N₂O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM) and (B) steady-state (CW) Raman spectrum observed for MTP in aqueous solution.

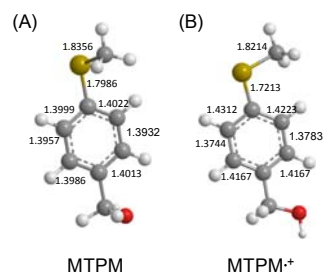
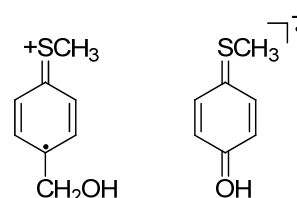


Fig. 4. Optimized structures of (A) MTPM and (B) MTPM^{•+} by the DFT calculation at UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å). Yellow and red colors show S and O atoms, respectively.

Chart 1



放射線化学で生成する中間体の分子構造と反応性との関係を明らかにすることができるようになった。今後σおよびπ-ダイマーラジカルカチオンにおける三電子結合やπ電子相互作用状態における分子振動構造を明らかにしていきたい。

チオアニソール誘導体ラジカルカチオンのパルスラジオリシス

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**}

Reactivity of 4-substituted thioanisole radical cation

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

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

Reactivity of 4-substituted thioanisole (ArSCH₃) radical cations (ArSCH₃^{•+}) in organic solvents was studied by the nanosecond time-resolved absorption spectroscopy during the pulse radiolysis. At high concentration of ArSCH₃, ArSCH₃^{•+} reacts with ArSCH₃ to give ArSCH₃dimer radical cation (σ - and π -(ArSCH₃)₂^{•+}) in benzonitrile. The formation of σ - and π -(ArSCH₃)₂^{•+} is unfavorable due to the formation of Cl- ArSCH₃^{•+} complex in 1,2-dichloroethane solution.

硫黄化合物は生体内抗酸化過程において重要な役割を有する。硫黄化合物の酸化反応中間体の構造と反応性を明らかにすることは生理学的機構解明において重要である。

本年度、Fig. 1に示すチオアニソールのラジカルカチオン(ArSCH₃^{•+})を放射線化学的酸化により生成させ、ArSCH₃^{•+}のArSCH₃との二量化反応やCl⁻との反応性を検討した。4-メチルチオフェニルメタノール(MTPM)水中のパルスラジオリシスにおいて生成するMTPMラジカルカチオン(MTPM^{•+})は550 nmの吸収を有し、20 mM高濃度水溶液ではS-S三電子結合型 σ -ダイマーラジカルカチオン((MTPM)₂^{•+})と π -(MTPM)₂^{•+}が生成する。一方1,2-ジクロロエタン(DCE) 20 mM溶液においては520 nmと800 nmに吸収が観測された(Fig. 2)。DCE溶液中で観測される520 nmの吸収はCl⁻が関与するS-Cl三電子結合あるいはベンゼン環-Cl中間体の可能性が示唆された。またMTPA, MTT, MTBにおいてDCE溶液中では σ -、 π -(ArSCH₃)₂^{•+}の生成が抑制されArSCH₃^{•+}とCl⁻との反応が示唆された。ベンゾニトリル溶液中では σ -、 π -(ArSCH₃)₂^{•+}の生成が確認された。(Fig. 3)。

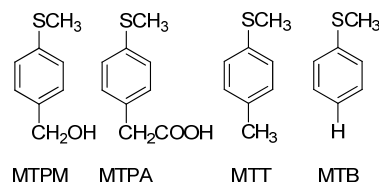


Fig. 1. Molecular structures of 4-substituted thioanisole used in this study.

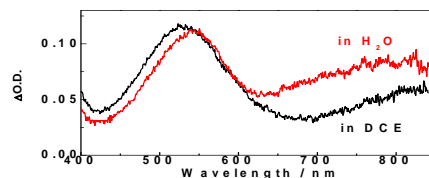


Fig. 2. Transient absorption spectra observed at 50 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (2×10^{-2} M) in Ar-saturated in DCE (black) and aqueous (red) solutions

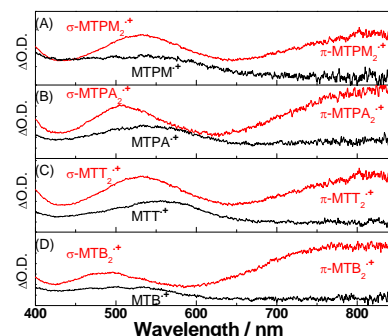


Fig. 3. Transient absorption spectra observed at 50 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of (A) MTPM, (B) MTPA, (C) MTT and (D) MTB with 1 mM (black) and 50 mM (red) in benzonitrile.

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

ジアリールジセレニドラジカルアニオンの Se-Se 結合解離

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**}

Se-Se Bond Cleavage of Diaryl Diselenide Radical Anions

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

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

Diaryl diselenide radical anion (ArSeSeAr^{•-}) generated during the γ -radiolysis in MTHF at 77 K showed an absorption band at 440 nm, where an unpaired electron is localized on two Se atoms. Upon increasing temperature, the absorption band at 440 nm shifted to longer wavelength, suggesting that an unpaired electron is delocalized over two aryl rings and Se-Se bond. ArSeSeAr^{•-} undergoes the Se-Se bond cleavage, mesolysis, to form ArSe[•] and ArSe⁻. The relationship between the Se-Se bond cleavage and delocalization of unpaired electron in ArSeSeAr^{•-} is discussed.

セレンは生物学的に重要な元素であり、セレノシス테인に代表されるジセレナイド化合物は生体内活性酸素捕捉作用が広く知られている。またジアリールジセレナイド化合物の還元下における高い抗酸化作用も近年注目されている。

そこで本年度、図1に示すジアリールジセレナイドラジカルアニオン(ArSeSeAr^{•-})を放射線化学的還元により生成させ、その負電荷の非局在化と反応性との関係を明らかにした。

ArSeSeArに77 K MTHF低温マトリックス中 γ 線照射によりArSeSeAr^{•-}を生成させた。いずれの化合物においても440 nm付近にSe-Seに負電荷が局在化した2中心3電子に由来するArSeSeAr^{•-}の吸収が観測された。また温度の上昇により ^{α} NpSeSe ^{α} Np^{•-}では440 nmの吸収は540 nmにシフトした(図2)。 ^{α} NpSeSe ^{α} Npの175 Kパルスラジオリシスにおいて電子線照射50 ns後に540 nmの吸収が観測され、その減衰に伴い420, 620, and 690 nmに1-ナフチルセレニドラジカル(^{α} NpSe[•])に帰属される吸収が観測された(図3)。 ^{α} NpSeSe ^{α} Np^{•-}のSe-Se結合が540 nmに吸収持つ中間体(Int[•])を経て分子的に解裂(mesolysis)することが明らかとなった。

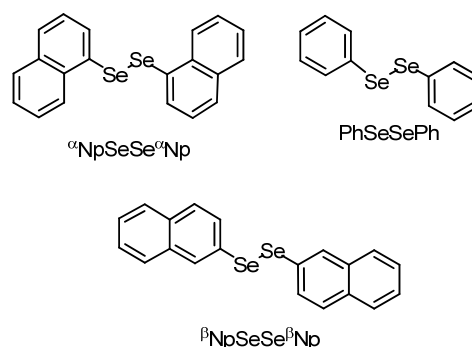


Fig. 1. Molecular structures of diaryl diselenide used in this study.

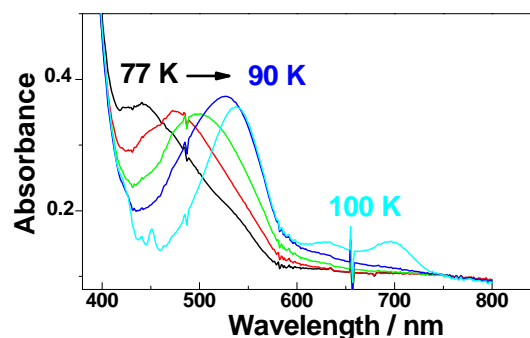
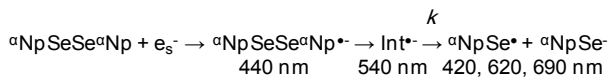


Fig. 2. Absorption spectral change upon annealing from 77 to 100 K after the γ -radiolysis of ^{α} NpSeSe ^{α} Np in an MTHF rigid glass at 77 K.

* S. Tojo, 06-6879-8511, tojo@sanken.osaka-u.ac.jp, **T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp



${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ のmesolysisの温度効果を検討した。活性化エネルギー $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、頻度因子 $1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ が得られた。また理論計算により求めた ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ の最適化構造とスピン・電荷分布から、440 nmの吸収は負電荷がSe-Se σ^* 軌道に局在化した ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ 、540 nmの吸収は ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ のSe-Se結合距離長と構造が変化し、負電荷が2つのナフチル環とSe-Seとに非局在化した中間体 Int^{\bullet} と帰属された。 ${}^{\beta}\text{NpSeSe}^{\beta}\text{Np}^{\bullet}$ および $\text{PhSeSePh}^{\bullet}$ においても ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}^{\bullet}$ と同様に吸収が長波長シフトした Int^{\bullet} を経るmesolysisが観測された(図4)。

mesolysisのkineticsは ArSeSeAr のアリール基に依存した。波長シフトの小さい $\text{PhSeSePh}^{\bullet}$ では、構造変化および負電荷のフェニル基への非局在は小さく、mesolysisの速度は大きかった(表1)。負電荷のアリール基への非局在化は $\text{ArSeSeAr}^{\bullet}$ のジセレナイドの還元的Se-Se結合解裂を抑制した。構造変化がSe-Se結合上の負電荷の非局在化が重要であることが明らかとなった。

今後はパルスラジオリシスにおいて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、mesolysisにおける解裂する結合の時間分解振動構造解析を進めていきたい。

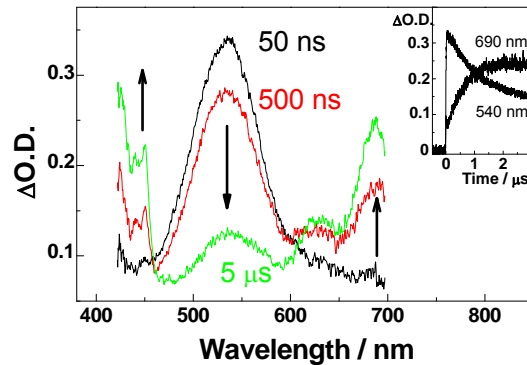


Fig. 3. Transient absorption spectra observed at 50 ns, 500 ns, and 5 μs after an electron pulse during the pulse radiolysis of ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$ in MTHF at 175 K. Inset shows time traces of the transient absorption at 540 and 690 nm.

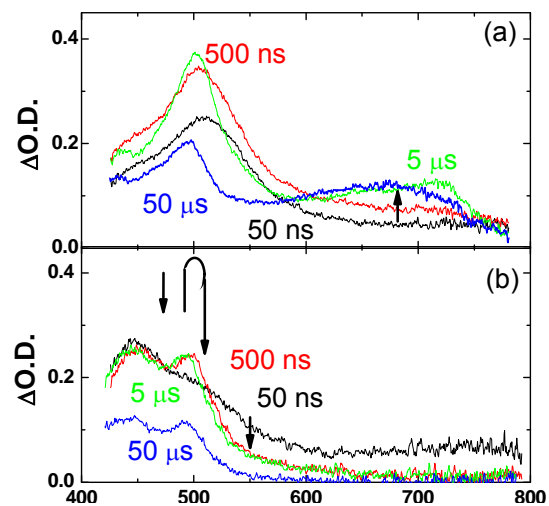


Fig. 4. Transient absorption spectra observed at 50 ns, 500 ns, and 5 μs after an electron pulse during the pulse radiolysis of (a) ${}^{\beta}\text{NpSeSe}^{\beta}\text{Np}$ and (B) PhSeSePh in MTHF at 175 K.

Table 1. The Se-Se Bond Length (r), Dihedral Angle Formed by Aryl Plane and Se-Se Bond (ϕ_{ArSe}), and Spin Density on Se-Se Bond of $\text{ArSeSeAr}^{\bullet}$, Rate Constant (k), Activation Energy (E_a) and Frequency Factor (A) for the Se-Se bond cleavage of $\text{ArSeSeAr}^{\bullet}$.

	ArSeSeAr				$\text{ArSeSeAr}^{\bullet}$			
	r [Å]	ϕ_{ArSe} [°]	ϕ [Å]	ϕ_{ArSe} [°]	Spin density on Se-Se bond	$k^{[a]}$ [s^{-1}]	E_a [kcal mol^{-1}]	A [s^{-1}]
${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$	2.354	84.2	3.046	65.4	0.84	1.4×10^6	2.3	1.1×10^9
${}^{\beta}\text{NpSeSe}^{\beta}\text{Np}$	2.296	10.4	3.001	18.9	0.95	2.2×10^6	2.8	4.0×10^9
PhSeSePh	2.337	87.7	3.019	12.9	0.96	3.3×10^6	2.3	1.3×10^9

[a] At 175 K. [b] Indefinable. [c] Not measured at 175 K, while $k = 2.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ at 295 K. [d] Not measured.

フェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの研究

産研極限ナノファブリケーション研究分野

神戸正雄*、菅 晃一、近藤孝文、楊 金峰、柴田裕実、小林 仁、小方 厚、田川精一、吉田陽一

Study of Femto-second and Atto-second Pulse Radiolysis

Dept. of Advanced Nanofabrication

Masao Gohdo, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Jinfeng Yang, Hiromi Shibata,
Hitoshi Kobayashi, Atsushi Ogata, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida

Study of femto-second and atto-second pulse radiolysis and the progress of its development was reported. One of the essential component of this super high time resolution is an ultra-short electron beam, and the generation of less than 10 fs electron beam was achieved. The pulse radiolysis measurement system upgraded in terms of affordable wavelength region (240~1900 nm, 0.5~2 THz), measurement programs. Reduction of experimental noise was also achieved. Update of the time resolution of pulse radiolysis is accomplished, and this study will be move on to the next stage.

パルスラジオリシスは放射線誘起化学反応の反応ダイナミクスを直接観測できる非常に有用で強力な手法である。我々は現在のフェムト秒のより先、アト秒パルスラジオリシスの実現に向けた装置開発に取り組んでいる。¹パルスラジオリシスとは電離放射線を測定対象に照射し、照射空間における過渡種の濃度を観測する手法であり、特に時間分解分光法と組み合わせた測定である。化学反応のみならず、半導体中やポリマー中の励起子や電荷移動等も観測対象となり得る。パルスラジオリシスの時間分解能向上はこれまで観測し得なかった初期活性種のダイナミクスの実時間観測を可能にする。実際の実験値が得られるだけでなく、これまでの数値計算等によるシミュレーションにとってもシミュレーションの妥当性の検証にもなり、インパクトが大きい。このような基礎だけでなく、例えば、半導体製造プロセスにおけるリソグラフィ、特に、極端紫外(EUV)光を用いた次世代ナノ加工技術への応用等の波及効果も期待でき、重要性は大きい。我々は特に吸収分光に力をいれて開発を行ってきた。現在のパルスラジオリシスの最高時間分解能は240 fs程度(阪大産研、2011)である。²

パルスラジオリシス法の時間分解能は主にイオン化源であるパルス電離放射線のパルス幅、分析光のパ

ルス幅(超高速分光では専らパルス光が用いられる)、測定システム全体のタイミングジッターの3つにより決まる。我々は専らパルス電子線を用いてパルスラジオリシスを開発してきた。RF(radio frequency)光陰極電子線線形加速器は電子線加速器として最新の方式であり、短パルス電子ビームを比較的簡便に作り出すことができる。この加速器を用いて作り出した短パルス電子ビームを磁気パルス圧縮法により極短パルスへ(~10 fs in rms)と圧縮することに成功した。³ 分析光はフェムト秒レーザーを用いており、120 fs fwhm程度の短パルス光が利用可能である。光パラメトリック増幅器を用いて240~1900 nmまでの波長でパルスラジオリシス測定が既に可能である。タイミングジッターは定量的には評価していないものの、120 fs程度の時間分解能まですぐにも実現できる素地は整った、といえる。しかしながら、短パルス化にはパルス当たりの電荷量を下げることが必要であり、これはパルスラジオリシスにおいては、イオン化量の低減、つまり、シグナル強度の低減を引き起こす。従って、測定のS/N比の向上は実際の測定の成否を決定する。

従来通りのストロボスコピック法による過渡吸収測定を測定プログラムの全面的刷新を含め、種々の改善を行い、ノイズ幅を吸光度 ± 0.001 程度まで向上す

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

ることができた。測定例として、1700 nmにおける測定結果を図1に示す。試料は脱酸素したテトラヒドロフラン(THF)で、従って、THF中の溶媒和電子が観測されている。電子ビームは500 fs rms程度、~1 nCを用いた。吸収の立ち上がりは10 ps程度を要しており、溶媒和電子の生成過程を観測できたとは言えないものの、十分に今後の成果の期待できる結果である。時間分解能の向上にはサンプルの光路長を短くする必要があるが²、ノイズの低減により、例えば、本測定の結果は光路長1 mm、電子ビームのパルス幅120 fs、電荷量200 pCにおいて、吸光度の最大値(立ち上がり直後)0.002程度の測定が成立し得ることを示している。

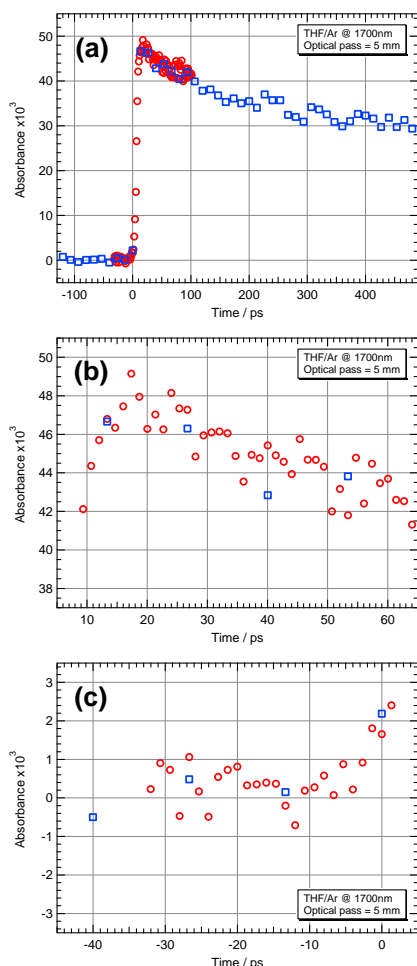


図1 ノイズ低減後のフェムト秒パルスラジオリシスによる過渡吸収測定例
試料はTHFで、測定は1700 nm、光路長5 mm、室温にて行った。○は1.33 ps、□は13.3 ps刻みの測定結果で、各点における積算は100回である。

本年度は加速器の移設があったため、実際に電子ビームを用いたフェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの実測を含めた研究はほとんど出来なかったものの、移設・立ち上げ作業の傍ら、装置全体の性能向上とともに、新規測定手法の研究・開発を行った。次年度は、これまでの手法の研鑽による時間分解能の向上した測定とともに、本年度に開発した手法の実証、実用化が期待できる。

同期タイミングジッターレス測定として、ダブルデッカー電子ビーム(DDEB)⁴を用いた、ダブルデッカーパルスラジオリシス(DDPR)と、時間の空間的分解に基づいたシングルショットパルスラジオリシス法を現在開発中である。DDPRの高時間分解能化は電子ビームのプロブ光への変換手法と、短パルスプロブ光を得る手法を検討する必要がある。DDEBの一方をコヒーレント遷移輻射(CTR/COTR)によるテラヘルツ光発生(0.5~2 THz)に用いたDDPRは、高抵抗シリコンについて既の実験を行い、シリコン中の準自由電子と思われるシグナルを得た⁵。一方、シングルショットパルスラジオリシス法は鋭意開発中で、実証にはS-band LINACの再運転が必要である。この方法ではフルスケール90 ps程度で、100 fsに近い時間分解能が得られる見込みである。但し、1ショットでの計測を予定しており、タイミングジッターの影響は免れるものと期待でき、時間分解能の向上に、これまでとは別の角度からのアプローチになる。

次年度は、LINACの再運転ができれば、パルスラジオリシスとしての最高時間分解能を更新できると期待できる。

Reference

- 1) M. Gohdo: *5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry abstract* (2014) 36.
- 2) J. Yang: *Nucl. Instr. Meth. A* **629** (2011) 6.
- 3) I. Nozawa: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **17** (2014) 072803.
- 4) K. Kan: *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 073302.
- 5) K. Kan: *Proc. 11th Annu. Mtg. Part. Accel. Soc. Jpn.* (2014) 979.

SバンドフォトカソードRF電子銃ライナックを用いた超短パルス電子ビーム発生・計測の研究

産研極限ナノファブ리케이션研究分野

野澤一太^{*1}、菅晃一、楊金峰、小方厚、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一^{**}

Generation and measurement of ultrashort electron bunches using S-band photocathode RF gun linac

Dept. of advanced Nanofabrication

Itta Nozawa, Koichi Kan^{*}, Jinfeng Yang, Atsushi Ogata, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida^{**}

Ultrashort electron beams with pulse durations of femtoseconds and attoseconds have been investigated to improve a time resolution of time-resolved measurements such as pulse radiolysis and ultrafast electron diffraction (UED). In this study, the ultrashort electron beams were generated using an S-band laser photocathode RF (Radio Frequency) gun linear accelerator (linac) and a magnetic bunch compressor. The bunch length measurement was also carried out by analyzing interferograms of coherent transition radiation (CTR) emitted from the electron bunches.

1. はじめに

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、X線自由電子レーザー¹⁾や大強度テラヘルツ光源²⁾など加速器物理において多くの応用がなされている。また、パルスラジオリシス³⁾や時間分解電子線回折⁴⁾などの時間分解計測手法では、超短パルス電子ビームは時間分解能を向上する上で必要不可欠な要素となっている。阪大産研では、これまでに超短パルス電子ビーム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³⁾、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。そこで本研究では、パルスラジオリシス法の時間分解能を向上するために、フェムト秒・アト秒電子ビームを発生・計測することを目的とした。

2. 実験系

2.1 フォトカソードRF電子銃ライナック

本研究では、超短パルス電子ビームを発生するために、図1に示す、阪大産研SバンドレーザーフォトカソードRF電子銃ライナックを使用した^{3),5)}。ライナックシステムは、Ti:Sapphireフェムト秒レーザー、フォトカ

ソードRF電子銃、線形加速管、磁気パルス圧縮器から構成されている。従来よりも短パルスの電子ビームを発生するために、カソードの励起にはフェムト秒レーザーの三倍高調波を使用し、初期パルス幅が短く、低エミッタンスの電子ビームを発生した。また、パルス幅増長の原因となる、漏れ磁場による二次効果を補正するために、磁気パルス圧縮器には2台の六極電磁石が配置されている。

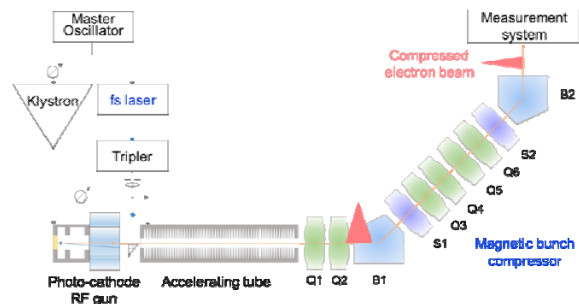


図1 フォトカソードRF電子銃ライナック
B:45°偏向電磁石、Q:四極電磁石、S:六極電磁石

2.2 電子ビームパルス幅測定装置

図2に電子ビームパルス幅測定系の模式図を示す。本研究では、電子ビームが真空とアルミミラーの境界面で放射する、コヒーレント遷移放射(CTR, Coherent transition radiation)のインターフェログラムを計測・解

¹ * I. Nozawa, 06-6879-4285, nozawa81@sanken.osaka-u.ac.jp, ** Y. Yoshida, 06-6879-4285, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

析することにより、パルス幅測定を実施した。電子ビームはパルス幅が短いほど、高周波の電磁波を高強度に放射することが知られており^{5)・8)}、フェムト秒電子ビームの場合、数十テラヘルツ程度までの電磁波が放射される。そこで、インターフェログラムの解析には、検出器を含む光学系全体の周波数特性を考慮したモデルである、感度モデルを採用した。本研究では、インターフェログラムに対して、モデルをフィッティングすることによってパルス幅を算出した。

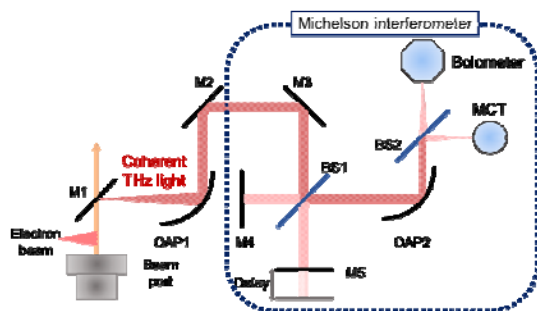


図2 パルス幅測定
M: 平面鏡、OAP: 非軸放物面鏡、BS: ビームスプリッタ、MCT: 水銀カドミウムテルル検出器

3. 実験結果

図3に、MCTを用いて測定したインターフェログラムと感度モデルによるフィッティングの結果を示す。横軸は光学遅延時間を表しており、可動鏡(M5)のセンターバーストからの位置のずれを光速で除すことによって時間に変換している。また、縦軸は任意単位の強度であり、赤外検出器の出力を表している。実験条件としては、加速管加速位相と電荷量を、それぞれ 105° と 2.1 pC に固定した。インターフェログラムのセンターバーストの形状は、電子ビームパルス幅を反映しており、パルス幅が短いほど、急峻な形状となる。また、センターバーストの左右に、振動成分が測定された。これは、検出器の周波数帯域の制限により、低周波数成分($<10 \text{ THz}$)が抜け落ちたことに起因すると考えられる。感度モデルを実験で得たインターフェログラムに対してフィッティングすることにより、パルス幅は 8.9 fs であると算出された。感度モデルの場合、従来の解析モデル⁷⁾に比べて、センターバースト・減衰振動を含むインターフェログラム全体を記述するこ

とができることがわかった。

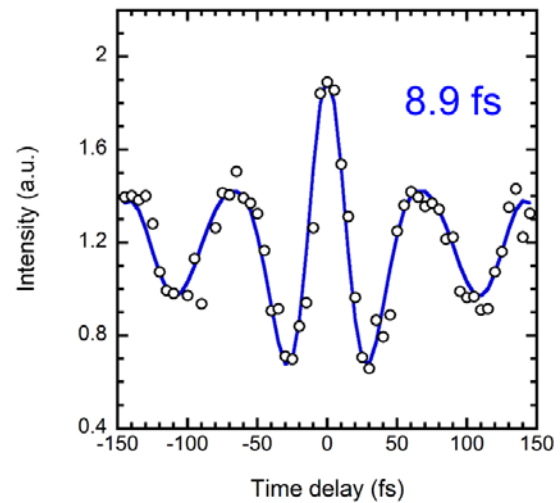


図3 MCT検出器で測定したCTRのインターフェログラム

4. 結論

本研究では、レーザーフォトカソードRF電子銃ラインック・磁気パルス圧縮器を用いて、超短パルス電子ビーム発生実験を行った。また、電子ビームの放射するコヒーレント遷移放射をマイケルソン干渉計で計測することにより得たインターフェログラムを解析することで、パルス幅測定を実施した。解析の結果から、 $<10 \text{ fs}$ 電子ビームの発生を確認した。また、新しい解析モデルを使用することにより、減衰振動を含むインターフェログラム全体を記述することができるようになった。

Reference

- 1) T. Shintake *et al.*: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **12** (2009) 070701.
- 2) M. J. Nasse *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 022705.
- 3) J. Yang *et al.*: *Nucl. Instrum. Meth. A* **629** (2011) 6.
- 4) J. Yang *et al.*: *Nucl. Instrum. Meth. A* **637** (2011) S24.
- 5) I. Nozawa *et al.*: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **17** (2014) 072803.
- 6) P. Kung *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 7.
- 7) A. Murokh *et al.*: *Nucl. Instrum. Meth. A* **410** (1998) 452.
- 8) M. Schwarz *et al.*: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **17** (2014) 050701.

陽電子を用いたセシウム吸着性能に係る鉱物評価

産研量子ビーム科学研究施設^a、工学研究科^b

誉田義英^{a*}、吉田有輝^b、秋山庸子^b、西嶋茂宏^b

Characterization of clay minerals relating to the adsorption ability of Cs using positron

RLQBS of SANKEN^a, Graduate School of Engineering^b

Yoshihide Honda^{a*}, Yuki Yoshida^b, Yoko Akiyama^b, Shigehiro Nishijima^b

After the nuclear power plant disaster, the evaluation of radioactive Cs kept in soil, especially in clay minerals and the elucidation of its movement are urgent subjects to promote decontamination. It is known that the extractable level of Cs depends on the sort of clay minerals. We tried to find the characteristics of clay minerals belonging to phyllosilicate group using positron annihilation spectroscopy (PAS) and the relationship between the results of PAS and the amounts of substantially extracted Cs from the clay minerals. The results showed that each clay mineral was found to be distinguishable from other clay minerals by PAS and the extraction rate of Cs was different among those clay minerals, however the direct correlation between the results of PAS and the extraction rates of Cs was not found.

現在、放射性セシウムは福島原発事故の放射性降下物の代表的な物質であることが知られており、これらは土壌中、特に粘土鉱物の中に含まれている。フィロ珪酸塩は4面体珪酸塩シートとアルミを含む8面体シートが周期的に重なる構造を持っており、これらシートの存在比から1:1粘土鉱物、2:1粘土鉱物の2つのグループに分けられる。セシウムは1:1鉱物に比べ2:1鉱物から滲出しにくいことがわかっている。これは3価のアルミイオンが他の2価のカチオンに置き換わることで強い層間電場が生じるため、珪酸塩シートに存在する6員環やフレイドエッジ (FES) と呼ばれる欠陥部、ケイ酸塩シート間等にセシウムが局在化していると考えられている。セシウムの濃縮はイオン交換で進行する。土壌や鉱物の識別は除染を進めるうえで非常に重要である。陽電子がこうした鉱物内での高い移動度と電荷の違いに敏感であることを考慮すると、陽電子消滅分光 (PAS) はFESのような欠陥や交換したカチオンを検出するのに有効であると考えられる。

測定した試料は1:1鉱物のカオリナイト、2:

1 鉱物のバーミキュライト (焼成の有無)、モンモリロナイト、イライトで特にイライトに関してはイライト 65%、カオリナイト 25%の混成品であった。また園芸店で販売している土壌も測定した。粘土鉱物の構造変化を避けるため、前処理をせずに計測した。X線回折実験とTEMによる電子顕微鏡像の観察も行った。消滅 γ 線の計測には約420 kBqのNa-22線源を用い、寿命測定には通常のコインシデンスシステムを用い、時間分解能は220-240 psであった。コインシデンスドロッパー拡がり測定 (CDB) も2台のゲルマニウム半導体検出器を用いて行った。実際のCs吸着能との関係を調べるため、セシウムの上記土壌・粘土鉱物への吸着量測定も行った。

図1に示すプロファイルは各鉱物のCDBにおける消滅 γ 線エネルギースペクトルのカオリナイトのそれに対する比を示している。カオリナイトを分母に取ったのは、各一連の計測において、カオリナイトを常に計測したことによる。これからカオリナイトは他の2:1鉱物や銀と比べ幅の狭いスペクトル分布であることがわかる。電顕観

* Y. Honda, 06-6879-4296, honda@sanken.osaka-u.ac.jp

察でわかった焼成無のパーミキュライトに存在する銀の影響は全くなく、焼成前後での差も見られなかったことから、陽電子はパーミキュライト自体の構造の中で消滅したと考えられる。図 1 横軸の規格化運動量が 0.02 から 0.03 にかけてイライトがパーミキュライト、モンモリロナイトに比べ高く、パーミキュライトはモンモリロナイト、土壌よりも若干高かった。また、土壌とモンモリロナイトはほぼ同じプロファイルであった。これらの違いは消滅電子が内核電子であることを意味し、層間のカチオンや水和電子の違いを示している。陽電子寿命測定では、カオリナイトだけが長寿命成分 (63 ns で相対強度 2%) を持っていた。オルソポジトロニウム (o-Ps) の寿命である τ_3 に関し、パーミキュライトとモンモリロナイトはほぼ同様の値を示したが、カオリナイトは若干短く、イライトと計測した土壌は若干長いという結果が得られた。このことは 1:1 鉱物と 2:1 鉱物のとの違いを反映していると考えられる。八面体シートの 6 員環のサイズは τ_3 から求めた大きさとほぼ同じであった。カオリナイト、イライト、土壌に対する o-Ps の相対強度 (I_3) は他に比べ若干大きかったが、全体としてはとても小さかった。何故 I_3 が小さかったのかについては、水素結合に関係する電子エネルギーが小さいため直接消滅が増えたこと、また水和カチオンが増えると欠陥等におけるスペースサイズも小さくなること等が考えられる。層間に強い電場があり、陽電子は 6 員環のような負の極性を持つ場所に近づこうとするときに、陽電子は o-Ps を作ることなく消滅すると推測される。 τ_1 、 τ_2 について、カオリナイトは他より短い寿命を持ったが、これは層間の水素結合のためなのか、データ処理のことなのかは今後さらに調べる必要がある。2 種類のパーミキュライトはすべての寿命成分でほぼ同じだった。これは上でも述べたとおり、混入不純物に関係なく構造に係る本質的ところで陽電子が消滅していることを意味している。以上の

ように、陽電子は粘土鉱物に含まれるカチオンや水和カチオンの存在に対し、敏感であることがわかった。今後さらにカチオンとの消滅に関する詳細な検討が必要である。

セシウムを粘土鉱物へ付着させ、そこからのさらに Cs を抽出した。パーミキュライトとモンモリロナイトへの Cs の吸着率はイライトやカオリナイトに比べかなり高かった。一方、モンモリロナイトに吸着された Cs の約 70% は抽出されたがパーミキュライトでは焼成の有無にかかわらず約 10% に過ぎなかった。強酸溶液中でのパーミキュライトとモンモリロナイトからの Cs の抽出量は若干増加したが、他の鉱物では殆ど pH による差は見られなかった。このことはイオン交換部の役割が Cs の吸着に関し高くないことを示し、Cs の FES あるいは層間が Cs 吸着により重要な役割を果たしていると考えられる。CDB 測定では土壌とモンモリロナイトはほぼ同じプロファイルを示したのに対し、Cs の抽出では全く異なる結果を示した。CDB の結果は消滅相手の原子・分子の電子状態を反映しており、陽電子や o-Ps が侵入しやすい場所の電子状態を反映している。今回の結果は Cs がそこに行きつく前に欠陥等で補足されるのか、水和しているため、拡散過程が異なるためだと考えられるが、今後の検討課題である。

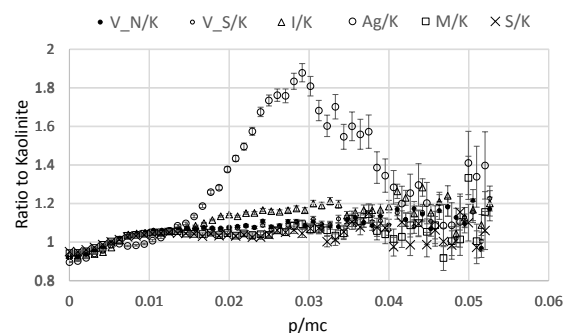


図 1 消滅 γ 線スペクトルの各粘土鉱物・土壌とカオリナイトとの比。V_N/K, V_S/K はパーミキュライトの焼成無、有の、I/K はイライトの、Ag/K は銀の、M/K はモンモリロナイトの、S/K は土壌の夫々カオリナイト(K)に対する比を表している。