

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] クラスターを持ち、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ー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

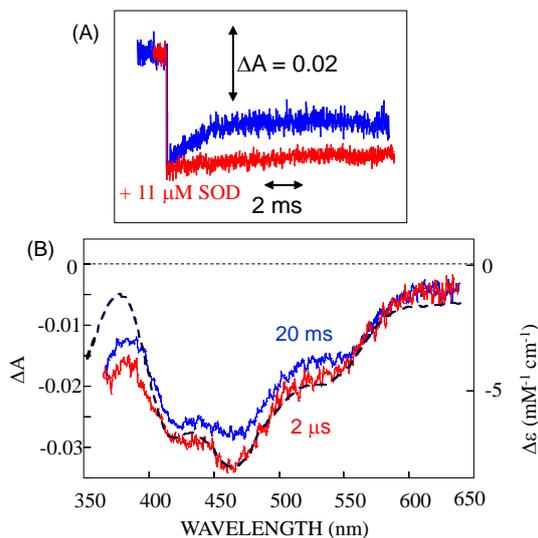
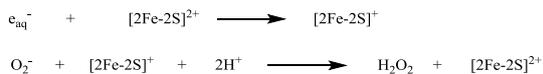


Fig. 1. (A) Absorbance changes after pulse radiolysis of *E. coli* SoxR under O_2 saturated conditions in the absence and presence of SOD. (B) Comparison of kinetic difference spectra after pulse radiolysis

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

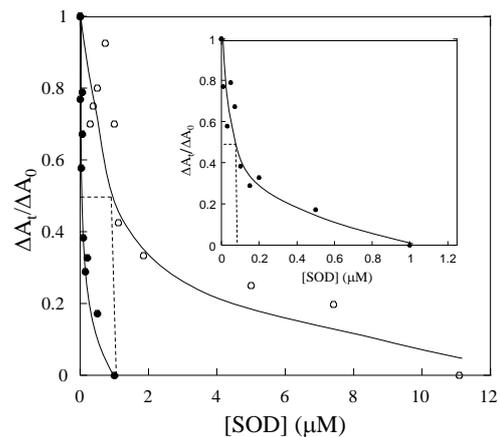


Fig. 2 Effect of SOD on Comparison of SOD effect on the oxidation of *E. coli* (○) and *P. aeruginosa* SoxR (●). The ratios of the increase in absorbance change (ΔA_t) to the total absorbance change (ΔA_0) in (B) were plotted against the concentration of SOD. Inset: Effect of SOD on the oxidation of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

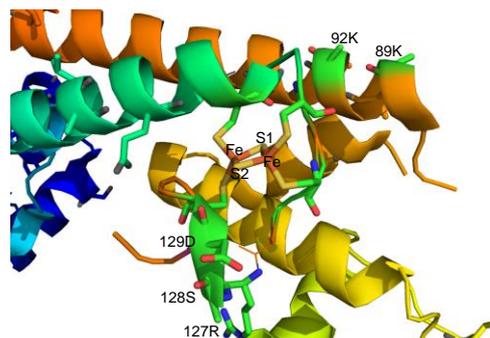


Fig. 3 Crystallographic structure of SoxR. Close-up of the region of iron-sulfur cluster. The structure was produced with PyMol using a structure from the Protein Data Bank (code 2ZHG(3)).

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

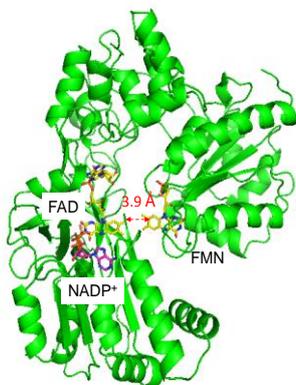


Fig. 1. Ribbon diagram showing the structure of CRP.

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。



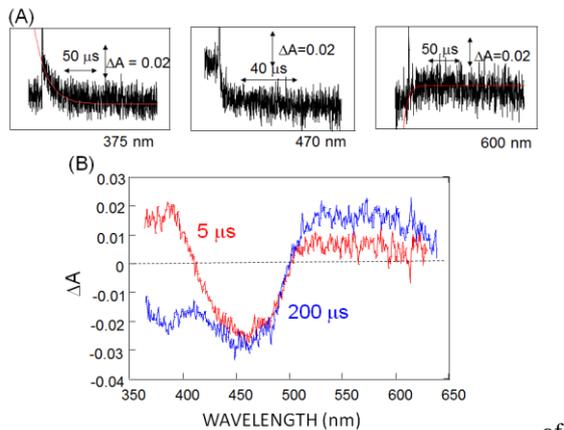
Fig. 2 Hinge region of CPR.

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.

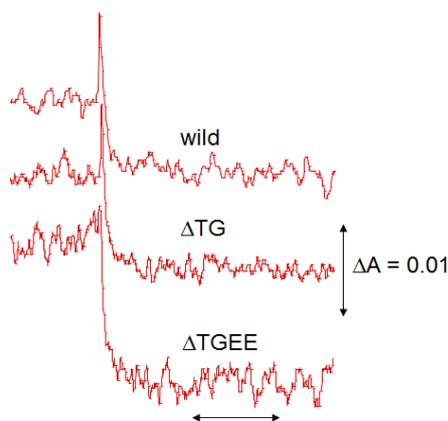


Fig. 4 Absorbance changes at 460 nm after pulse radiolysis of wild type of CRP. ΔTG , and ΔTGEE

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。

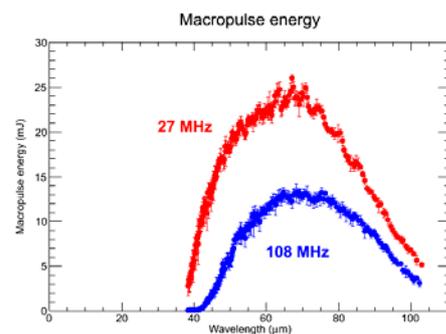


図3: 発生させたFEL強度スペクトル。

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

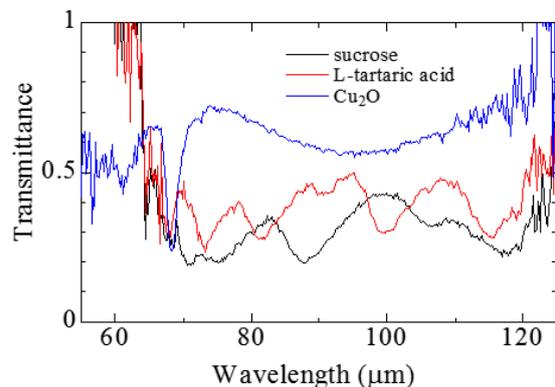


図1. THz FEL による物質の分光測定

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

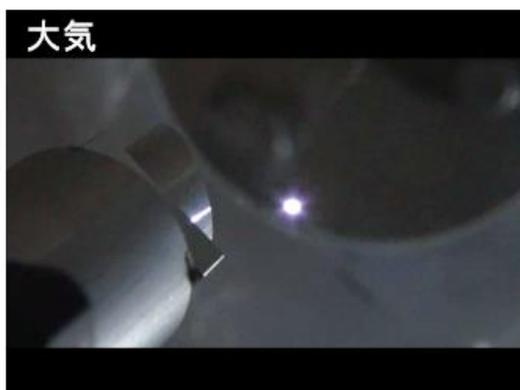


図2. 集光した THz FEL による大気のブレイクダウンと照射による物質の変化

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

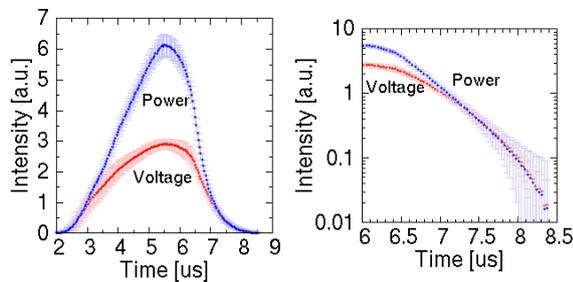
に流れる電流と入射光のパワーは、受光感度 r を用いて

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

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。

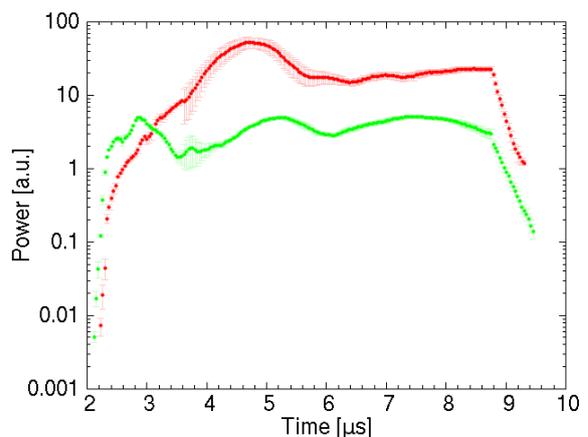


図2 異なる共振器長でのパワー発展。図中の

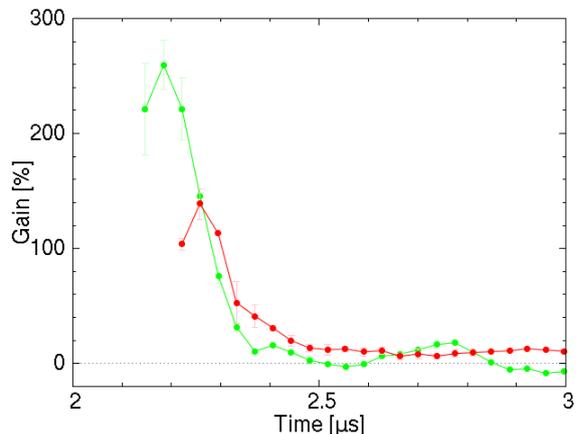


図3 異なる共振器長でのゲインの時間変化。

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。

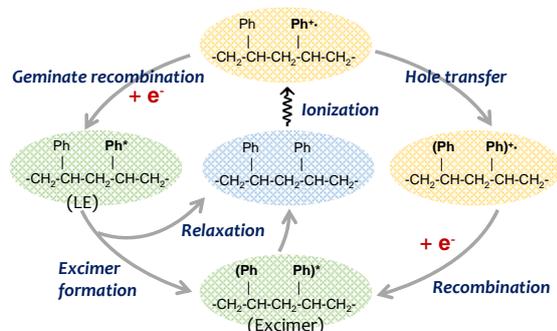
これまで提唱されてきたPSの放射線誘起反応機構の概略をスキームに示す。イオン化は位置非選択的に起こると考えられ、イオン化位置は主にアルキル

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。

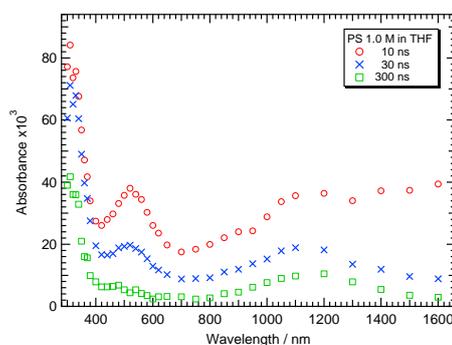


図1 PS(1.0 M)のTHF溶液の過渡吸収スペクトル。近赤外領域で長波長側のスロープは溶媒和電子、300 ns以上まで続く1200 nm付近の吸収帯は Ph_2^+ である。500 nm付近は Ph_2^* の吸収帯である。

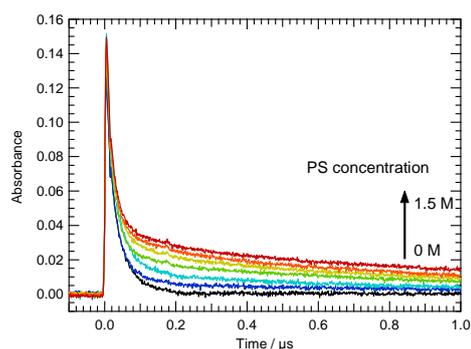


図2 過渡吸収の時間変化のPS濃度依存性。PS濃度に対し、 Ph_2^+ による吸収は線形に増大した。測定は1200 nm、室温、THF溶液中である。

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

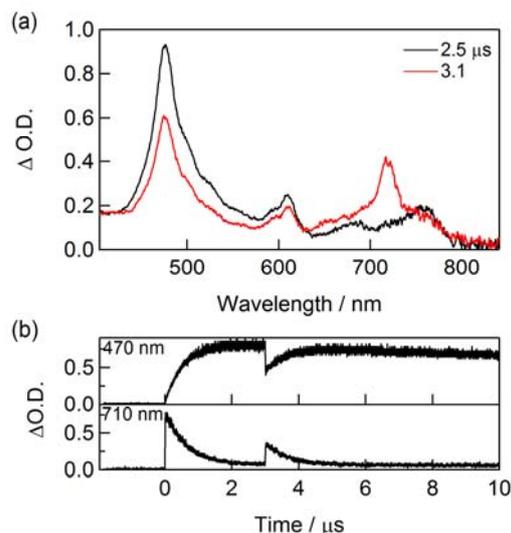


Fig. 1. (a) Transient absorption spectra of NDI (1.3 mM) in DMF in the presence of PI (100 mM) at 2.5 and 3.1 μ s after electron pulse irradiation during the pulse radiolysis – laser flash photolysis. The 532 nm laser was irradiated to the sample at 3.0 μ s after the pulse irradiation. (b) Kinetic traces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

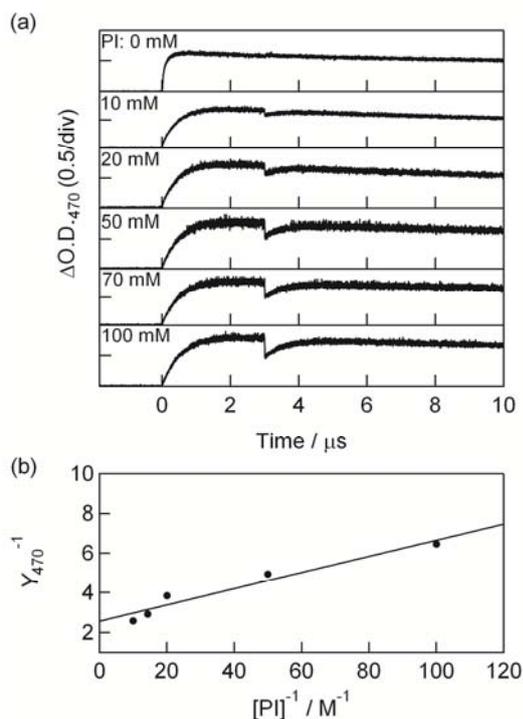


Fig. 2. (a) Kinetic traces of $\Delta O.D.$ at 470 nm during the pulse radiolysis – laser flash photolysis of NDI (1.3 mM) in DMF in the presence of PI (0 – 100 mM). The 532 nm laser was irradiated to the sample at 3.0 μs after the pulse irradiation. (b) Plot of Y_{470}^{-1} against $[PI]^{-1}$.

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、

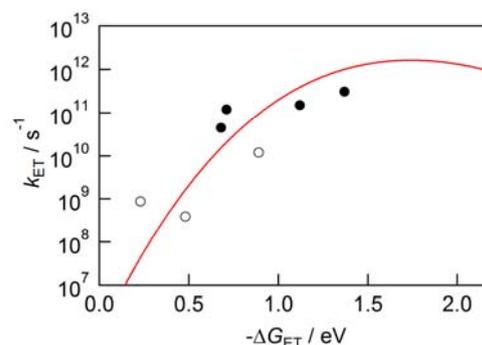


Fig. 3. Free energy change (ΔG , i.e. ΔG_{ET} and ΔG_{BET}) dependence of ET rate constants (k_{ET} , i.e., $k_{IntraET}$ (filled circles) and $k_{IntraBET}$ (open circles)). Red curve was calculated using eq. (11) in text by assuming $\lambda_o = 1.13$ eV, $\lambda_i = 0.66$ eV, $V = 0.013$ eV, and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

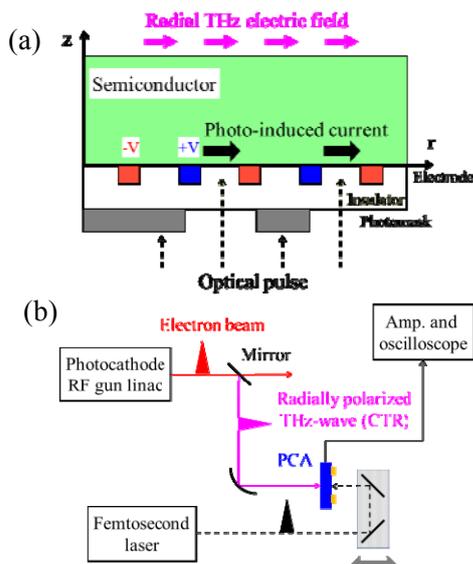


図1. PCAを用いたCTRのラジアル偏光テラヘルツ波検出の(a)測定原理および(b)実験体系

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。

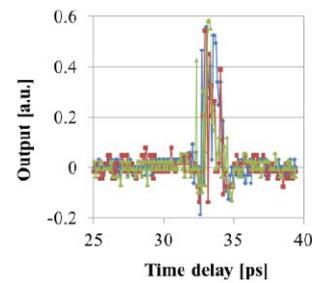


図2. PCAを用いたCTRのテラヘルツ電場の時間波形の計測結果

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

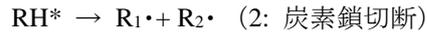
Dept. of advanced nanofabrication^a, Dept. of sustainable energy and environmental engineering^b

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.

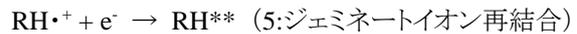
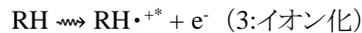
放射線化学は、次世代リソグラフィ、原子力産業等ですます重要となり、これら応用技術の発展のために放射線化学基礎過程の解明が望まれている。特に次世代半導体リソグラフィでは加工の更なる微細化のために光源を短波長化しレジスト材料のイオン化を引き起こす。したがって、高分子レジスト材料の炭素鎖切断につながる放射線化学初期過程が重要である。炭素数12のアルカンであるドデカンは、核燃料再処理における抽出剤溶媒として用いられているので、プロセスの安全性のためには放射線分解過程を理解することが重要である。また高分子のモデル化合物として、レジストパターン形成過程や耐放射線材料の開発、グラフト重合による新規機能性材料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

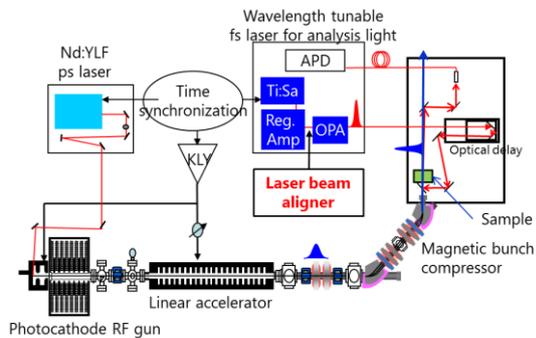


Fig.1 UV femtosecond pulse radiolysis system

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。

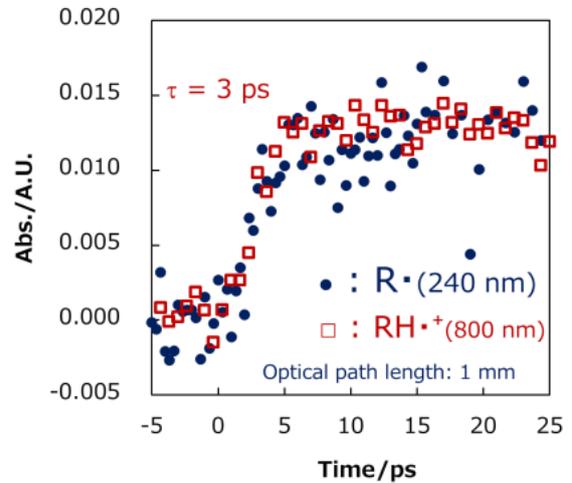


Fig.2: Time dependent behaviors of alkyl radical and dodecane radical cation measured at 240 nm and 800 nm respectively

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。

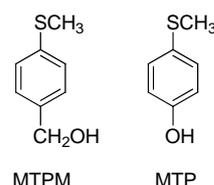


Fig. 1. Molecular structures of 4-substituted thioanisole used in this study.

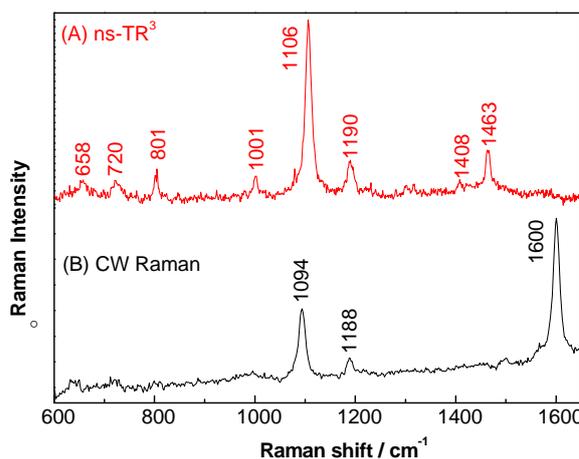


Fig. 2. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after a 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (0.5 mM) in N_2O -saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM) and (B) steady-state (CW) Raman spectrum observed for MTPM in aqueous solution.

* 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^{•+}

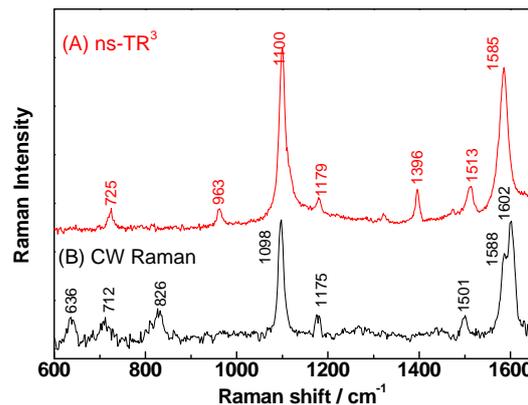
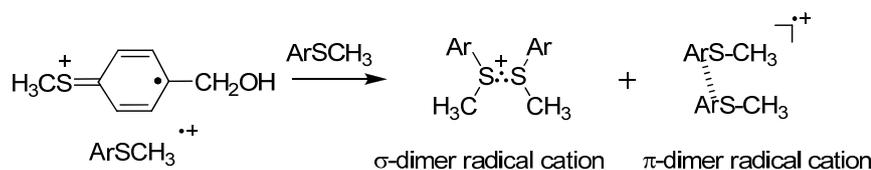


Fig. 3. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after a 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTP (5 mM) in N₂O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM) and (B) steady-state (CW) Raman spectrum observed for MTP in aqueous solution.

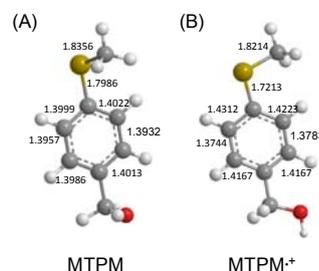
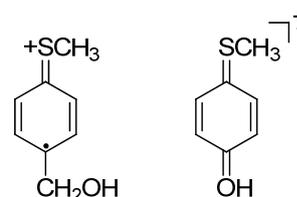


Fig. 4. Optimized structures of (A) MTPM and (B) MTPM^{•+} by the DFT calculation at UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å). Yellow and red colors show S and O atoms, respectively.

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)。

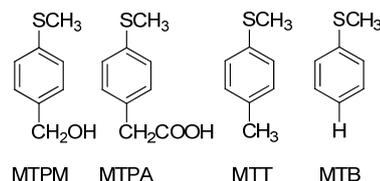


Fig. 1. Molecular structures of 4-substituted thioanisole used in this study.

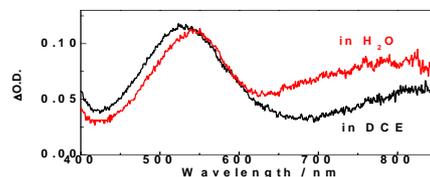


Fig. 2. Transient absorption spectra observed at 50 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (2×10^{-2} M) in Ar-saturated in DCE (black) and aqueous (red) solutions

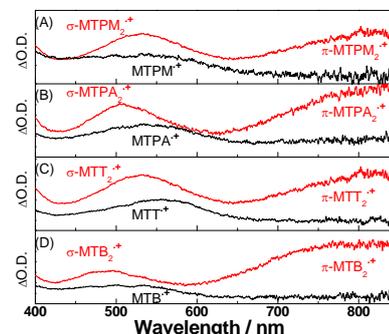


Fig. 3. Transient absorption spectra observed at 50 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of (A) MTPM, (B) MTPA, (C) MTT and (D) MTB with 1 mM (black) and 50 mM (red) in benzonitrile.

* 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。

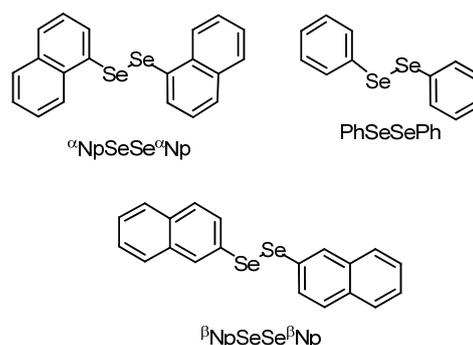


Fig. 1. Molecular structures of diaryldiselenide used in this study.

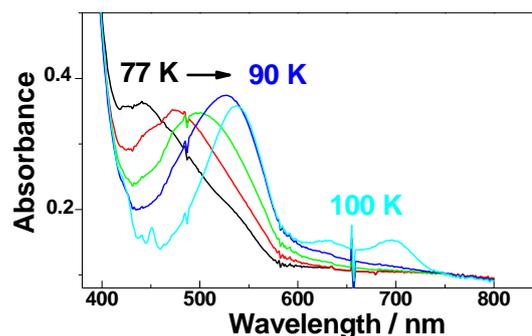
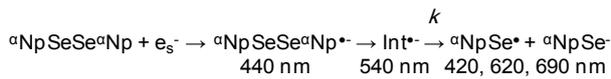


Fig. 2. Absorption spectral change upon annealing from 77 to 100 K after the γ -radiolysis of ^{α} NpSeSe ^{α} Np in an MTHF rigid glass at 77 K.

* 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。

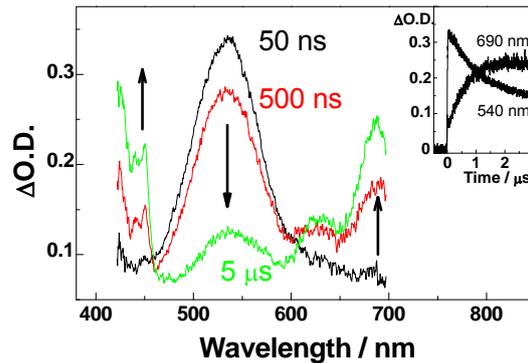


Fig. 3. Transient absorption spectra observed at 50 ns, 500 ns, and 5 μs after an electron pulse during the pulse radiolysis of ${}^{\alpha}\text{NpSeSe}^{\alpha}\text{Np}$ in MTHF at 175 K. Inset shows time traces of the transient absorption at 540 and 690 nm.

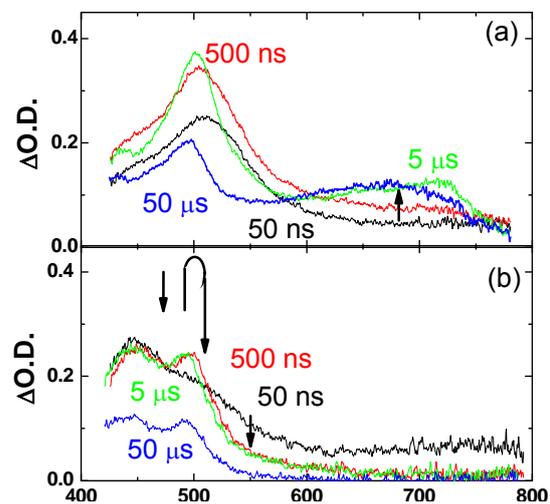


Fig. 4. Transient absorption spectra observed at 50 ns, 500 ns, and 5 μs after an electron pulse during the pulse radiolysis of (a) ${}^{\beta}\text{NpSeSe}^{\beta}\text{Np}$ and (B) PhSeSePh in MTHF at 175 K.

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。

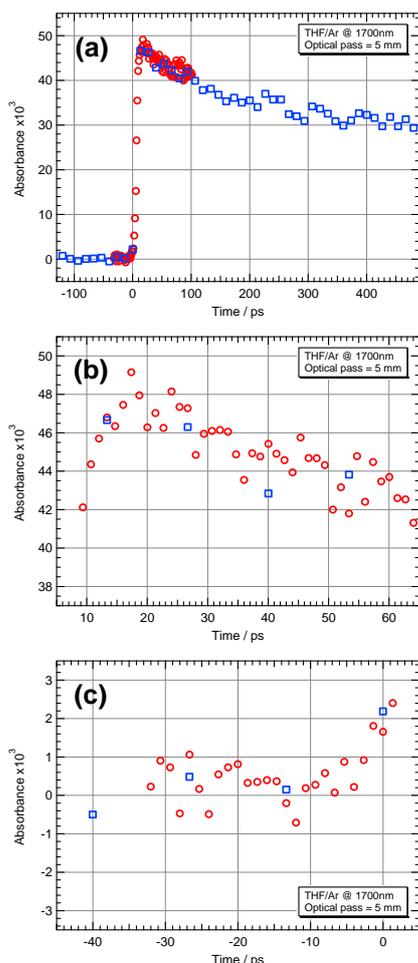


図1 ノイズ低減後のフェムト秒パルスラジオリシスによる過渡吸収測定例
試料はTHFで、測定は1700 nm、光路長5 mm、室温にて行った。○は1.33 ps、□は13.3 ps刻みの測定結果で、各点における積算は100回である。

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。

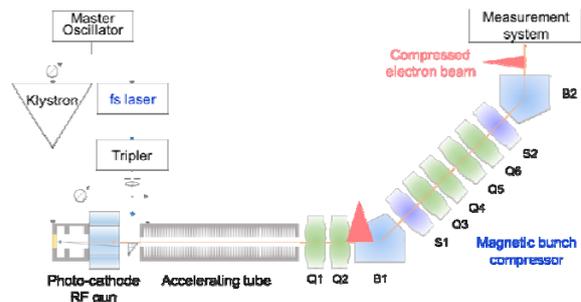


図1 フォトカソードRF電子銃ライナック

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。

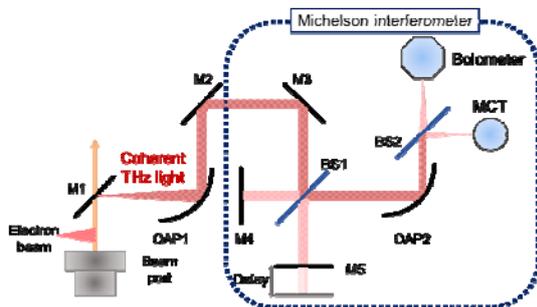


図2 パルス幅測定

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。

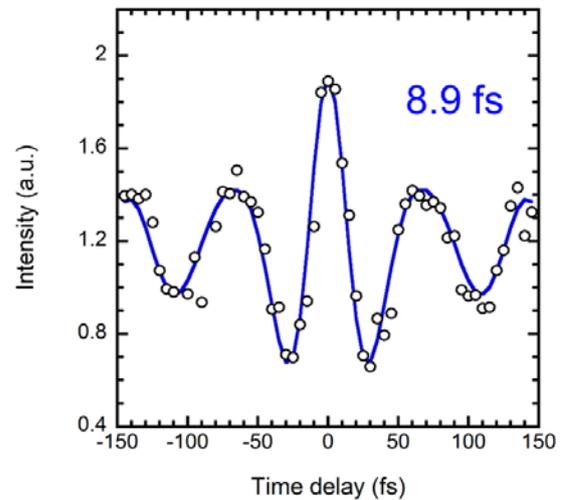


図3 MCT検出器で測定したCTRのインターフェログラム

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。

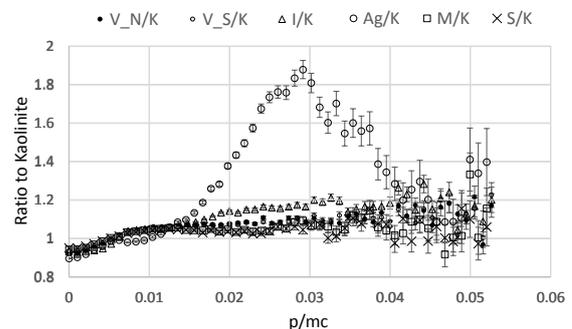


図 1 消滅 γ 線スペクトルの各粘土鉱物・土壌とカオリナイトとの比。V_N/K, V_S/K はパーミキュライトの焼成無、有の、I/K はイライトの、Ag/K は銀の、M/K はモンモリロナイトの、S/K は土壌の夫々カオリナイト(K)に対する比を表している。

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とフッ素高分子反応測定

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

山本洋揮^a、岡本一将^b、野村直矢^b、梅垣 菊男^b、古澤 孝弘^a

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

Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a,
Faculty/ Graduate School/ School of Engineering, Hokkaido University^b

Hiroki Yamamoto^a, Kazumasa Okamoto^b, Naoya Nomura^b, Kikuo Umegaki^b, Takahiro Kozawa^a

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 and dissociative electron attachment in 1300 nm.

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。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。本研究では、現在波長領域1300 nmのテトラヒドロフランの溶媒和

*E-mail: kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

電子とフッ素高分子の解離性電子付着反応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、波長1300 nmでテトラヒドロフランの溶媒和電子の観察を行った。図1は波長1300 nmにおけるテトラヒドロフランの溶媒和電子のタイムプロファイルである。また図2に波長1300 nmにおけるテトラヒドロフランの溶媒和電子のタイムプロファイルを示す。このように、1300nmにおける溶媒和電子および溶媒和電子とフッ素高分子の反応の測定が可能になった。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。

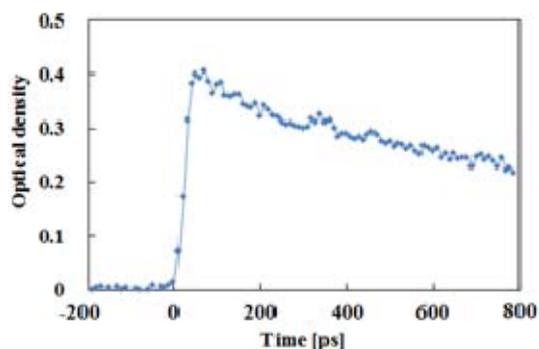


図 1. 波長 1300 nm におけるテトラヒドロフランの溶媒和電子のタイムプロファイル

● 100 mM ● 40 mM ● 16 mM ● 0 mM

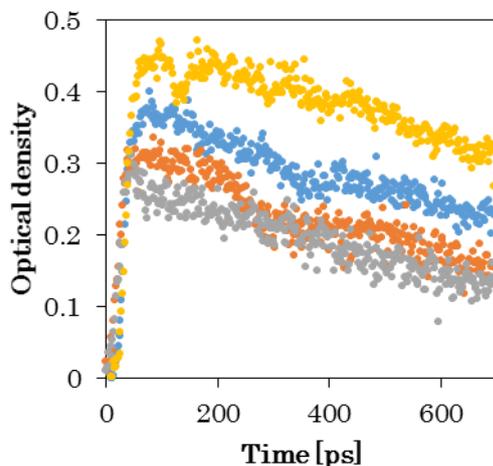


図 2. 波長 1300 nm におけるテトラヒドロフランの溶媒和電子とフッ素高分子の反応を示すタイムプロファイル

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.

極微細加工材料の放射線誘起反応の解明

北海道大学大学院工学研究院 / 大学院工学院^b、産研量子ビーム物質科学分野^a
岡本一将^a、石田拓也^a、須佐俊彦^a、野村直矢^a、梅垣菊男^b、山本洋揮^b、古澤孝弘^b

Elucidation of Radiation Induced Reactions of Materials for Ultrafine Pattern Fabrication

Faculty/ Graduate School of Engineering, Hokkaido University^a
Dept. of Beam Materials Science, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^b

Kazumasa Okamoto^a, Takuya Ishida^a, Toshihiko Susa^a, Naoya Nomura^a, Kikuo Umegaki^a,
Hiroki Yamamoto^b, and Takahiro Kozawa^b

Chemically amplified resists have been widely used in the mass production line. The acid generation mechanism induced by ionizing radiation such as extreme ultraviolet (EUV) and electron beam is important for improvement of the resist performance such as sensitivity, roughness, and resolution below 11 nm. However, the details of deprotonation kinetics from the ionized resist solid film immediately after the ionization have been still unclear. In this study, pulse radiolysis of highly concentrated the poly(4-hydroxystyrene)(PHS) solutions was performed. The deprotonation reaction in solid state of PHS is assumed more than μs order.

リソグラフィの発展により半導体製品の高性能、大量生産化が実現されてきた。現在では露光に ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）を用いたプロセスにより最小加工寸法 30 nm 以下の半導体量産が行われている。そしてさらに 13.5 nm の極端紫外光を用いた EUV リソグラフィが 10 nm 以下の次世代半導体量産技術の候補として期待されている。加工材料であるレジスト開発においては、高解像度、高感度、低 LER (Line Edge Roughness) 等の性能を満たす必要がある。加工線幅がシングルナノメートルまで達すると、レジスト内の反応がナノサイズレベルで影響することから、EUV 露光により生じるレジスト中での放射線化学反応機構を解明し、反応を制御する指針を明らかにすることがレジスト性能向上にとって重要となる。

これまでパルスラジオリシス法により、希薄系のレジストモデル溶液中で起こる放射線化学反応機構に関する研究が多く行われてきた。しかし、実際に固体薄膜として利用されるレジスト中での放射線化学反応ダイナミクスの詳細はこれまでほとんど明らかにされていない。そのため、EUV リソグラフィ用固体薄膜レジストの放射線

化学反応を擬似的に求めるため、レジストのベースポリマーとして用いられるポリヒドロキシシチレン (PHS) の透明性を維持できる高濃度溶液に対し、電子線パルスラジオリシスによる評価を行った。さらに、化学増幅型レジスト中での放射線化学初期過程を明らかにするために、酸発生剤を加えた系においてパルスラジオリシスを行い、高分子ラジカルカチオンの脱プロトン反応について評価を行った。

PHS 溶液（溶媒：cyclohexanone, dioxane）に酸発生剤として TPS-tf を添加したサンプルに対し、阪大産研 LINAC からの電子線パルスを用い、ナノ秒パルスラジオリシスを行った。サンプル調製は、石英セル（光路長 1 cm）内に初め PHS 濃度 20 wt% 程度の溶液サンプルを用意し、その後真空オープン内で減圧・加熱を行った。

PHS/シクロヘキサノン溶液のパルスラジオリシスによって得られたラジカルカチオンの脱プロトン反応速度定数と溶液動粘度の PHS 濃度による変化を Figure 1 に示す。溶液の動粘度は PHS 濃度とともに増加し、40 wt% 付近で急激に増加することが明らかとなった。動粘度は溶液の高分子の鎖間の絡み合いに大きく起因することから、

PHS 濃度増加による高分子鎖の運動の減少を示唆している。一方、脱プロトン反応速度も粘度増加と共に減少しているが、50 wt%以上ではほとんど変化が見られないことが分かる。従ってこのような高濃度溶液中では、脱プロトン反応のドナー—アクセプター間の配向を含む大きな分子鎖運動が抑えられることによって脱プロトン反応が制限され、反応速度定数が 10^4 s^{-1} オーダーでほぼ一定になることが示唆された。また、固体薄膜系でも同様になることが予想される。

Figure 2 は化学増幅型レジスト PHS/シクロヘキサノン溶液に酸発生剤 TPS-tf (0, 5, 10 wt%) を

加えたときの PHS ラジカルカチオンの吸収を示す波長 1150 nm において得られたタイムトレースである。酸発生剤を加えると、PHS ラジカルカチオンの吸収強度および脱プロトン反応速度が減少した。このことは PHS のラジカルカチオンが、酸発生剤と電子が反応し生成したアニオンと対イオンを生成することで安定化し、PHS ラジカルカチオンの分子内の電荷の拡がり小さくなるためであると考えられる。以上のように、レジスト中の放射線化学反応を理解する上で、酸発生剤添加による対イオン生成が放射線誘起反応機構に影響することが明らかとなった。

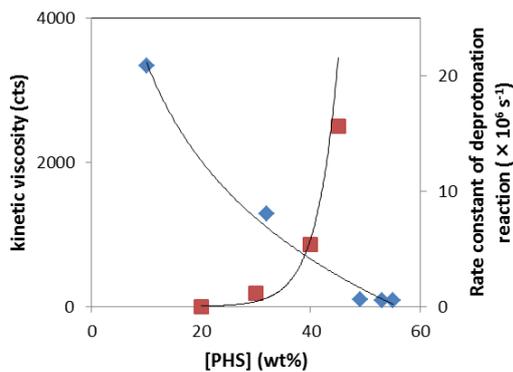


Figure 1 Relation between PHS concentration and viscosity and rate constant of deprotonation in PHS / cyclohexanone solutions.

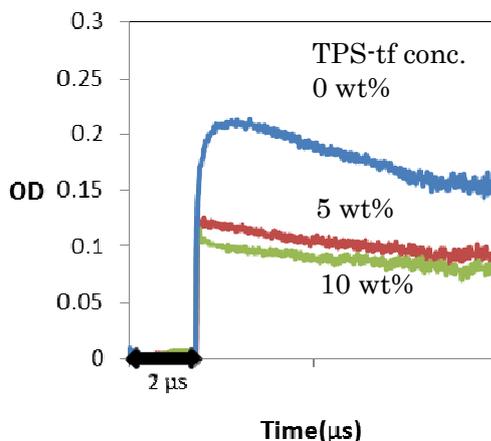


Figure 2 Kinetic traces in PHS/cyclohexanone solutions (about 50 wt%) with and without TPS-tf observed at 1150 nm obtained by pulse radiolysis.

パルスラジオリシス法による軟 X 線顕微鏡用レジストの高感度化研究

早稲田大学理工学研究所^a、産研ナノ極限ファブリケーション研究分野^b

王楚程^a、保坂勇志^a、鷲尾方一^{a*}、近藤考文^b、大島明博^b、田川精一^b、吉田陽一^b

Study on Sensitivity Improvement of the Soft X-ray Resist with Pulse Radiolysis

Research Institute for Science and Engineering, Waseda University^a, Dept. of Nano Ultimate Fabrication^b

Chucheng Wang^a, Yuji Hosaka^a, Masakazu Washio^{a*}, Takafumi Kondoh^b, Akihiro Oshima^b, Seiichi Tagawa^b, Yoichi Yoshida^b

ZEP520A is a main-chain scission-type electron beam (EB) resist, and is known for its good spatial resolution and high sensitivity. In our previous work, the radiation-induced early reactions of ZEP520A were investigated with pulse radiolysis in ISIR, and the direct ionization of ZEP520A in tetrahydrofuran was confirmed. Following these results, early reactions in polystyrene and highly concentrated poly (α -allyloxymethyl methyl acrylate) solution in methylethylketone were investigated with pulse radiolysis in the present study. The transient absorption band of multimer phenyl radical cation was observed in the solution.

早稲田大学で開発中の軟 X 線顕微鏡の撮像用レジスト材料として、ハロゲン系のポリスチレン誘導体からなる電子線レジスト材料を候補材料としており、その高感度化を図るために、レジスト反応機構の解明を目指しパルスラジオリシス法を用いて検討した。一般に電子線や X 線などの電離放射線により高分子材料は主鎖切断や架橋反応を誘起する。例えば代表的な非増幅型のポジ型(分解型)電子線レジストである ZEP (ゼオン)は、塩素とフェニル環を含む塩素系ポリスチレン誘導体の一種であり、高い解像度と優れた感度特性を併せ持つが、その初期反応過程に関する情報はほとんどない。¹⁾

我々は、X 線顕微鏡の撮像用レジストとして ZEP を適用することを検討しており、さらなる高感度化を目的に電子線照射による ZEP の反応機構に関する研究を生成物分析²⁾ならびにパルスラジオリシス法を用いて研究してきた³⁾。

これまでの実験で、ZEP520A 溶液(ゼオン)から、再沈殿精製法により ZEP520A を精製し、得られた粉末試料をテトラヒドロフラン (THF) へ溶解させ、大阪大学産業科学研究所 L バンド電子ライナックを用いて、吸光法パルスラジオリシス測定を行った。ZEP520A を高濃度(500 mM)で THF に溶解させた

試料においては、電荷移動錯体(CT 錯体)とフェニルマルチマーラジカルカチオンによる弱い吸収が観測された。CT 錯体の生成にもフェニルラジカルカチオンが必要であるため、この結果はフェニルラジカルカチオンが生成された事を意味する。一方で溶媒の THF に生じたラジカルカチオンは素早く他の THF 分子と反応し、ラジカルとカチオンに分離するため、フェニルラジカルカチオンは溶媒の THF からのホール移動では生成されないと考えられる。これらの考察より ZEP520A を高濃度溶解させた THF 溶液において、フェニルラジカルカチオンがホール移動ではなく ZEP520A の直接イオン化により生成されたものと結論づけられている³⁾。

今年度の実験では、溶液の粘度を上げることで固相状態に近づけ、実際の使用環境を模擬できると考え、THF 環の存在下において溶液の粘度を変え溶質を動きにくくした環境下での実験を行った。THF 環を含む高粘度環境を実現するため、ポリ α -アリルオキシメチルアクリル酸メチル(日本触媒、以下 THF ポリマーと略す)を用いた。THF ポリマーはメチルエチルケトン (MEK) 中に溶解した状態であったため、予備実験として MEK に ZEP520A を 20 mM 溶解させ吸光法パルスラジオリシス実験を行った。

* M. Washio, 03-5286-3893, washiom@waseda.jp

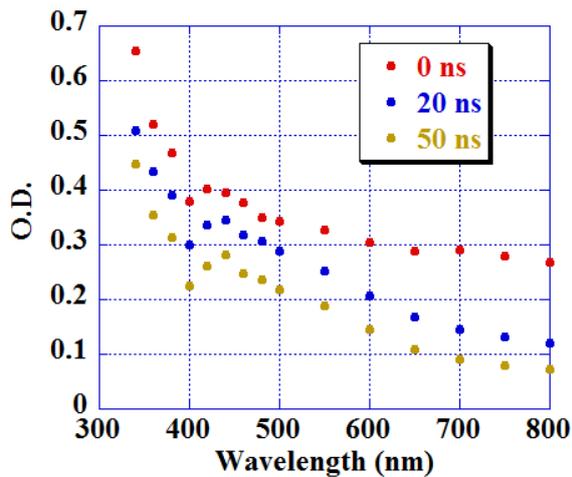


Figure 1 Transient absorption spectra in 20 mM ZEP520A solution in MEK

その結果を Figure 1 に示す。

この過渡吸収スペクトルでは 400-500 nm 付近に弱い吸収帯が存在しており、これはフェニルラジカルカチオンの吸収と考えられる。CT 錯体の顕著な吸収が確認できないのは、ZEP の濃度が低いことや MEK による電子スカベンジングが原因と考えられるが、MEK 中の ZEP520A の溶解度が低いためこれ以上高濃度の溶液は作成できなかった。

次に、MEK-THF ポリマーを用いてパルスラジオリシス実験を行った。ZEP520A では溶解度に問題があるため、まずフェニル基を含む基本的な高分子であるポリスチレンを溶解させ実験を行った。Figure 2 に近赤外での過渡吸収スペクトルを示す。1100 nm にて幅広い吸収帯が確認された。これはフェニルマルチマーラジカルカチオンによる吸収だと考えられるが、確証を得るためさらにカチオンスカベンジャーとして 20 mM のトリエチルアミン(TEA)を添加し実験を行った。1100 nm における TEA 有無での過渡吸収挙動を Figure 3 に示す。1100 nm の吸収は TEA の添加により短寿命化したことが明らかであり、フェニルラジカルカチオンがこの系でも生成されていることが確認された。

これらの反応は ZEP520A を溶解させた系での実験においても期待されるが、MEK 中の ZEP520A の溶解度が低いという問題がある。

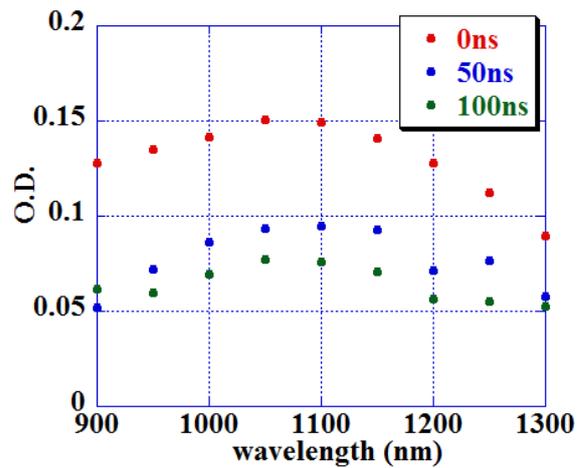


Figure 2 NIR Transient absorption spectra in 200 mM polystyrene and 2.7 M poly (α -allyloxymethyl methyl acrylate) solution in MEK

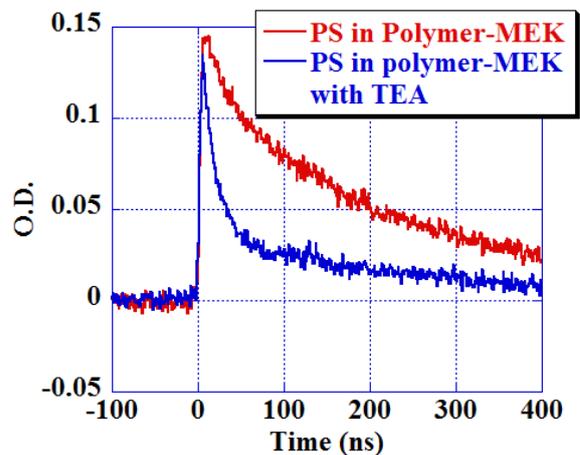


Figure 3 time dependence of transient absorption in the solution with TEA and without TEA at 1100 nm

今回の結果により高粘度のTHFポリマー環境下でもフェニルマルチマーラジカルカチオンが観測された。今後はレジストの高感度化への寄与を目指し、THFポリマー溶液の濃度・粘度を変化させて実際のレジストの使用環境を再現し、パルスラジオリシス法による固体中初期反応の解明を計画している。

Reference

- 1) K. Harada: J. Appl. Polym. Sci. **26** [10] (1981) 3179.
- 2) T. G. Oyama, K. Enomoto, Y. Hosaka, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa: Appl. Phys. Express **5** (2012) 036501.
- 3) Y. Hosaka, T. G. Oyama, A. Oshima, S. Enomoto, M. Washio, S. Tagawa: J. Photopolym. Sci. Tech. **26** [6] (2013) 745.

放射線化学によるシクロパラフェニレンのラジカルイオンの研究

産研励起分子化学研究分野^a、産研量子ビーム科学研究施設^b、京大化研^c

藤塚 守^a、藤乗幸子^b、岩本貴寛^c、茅原栄一^c、山子 茂^c、真嶋哲朗^a

Study on Radical ions of cycloparaphenylenes by Radiation Chemistry

Dept. of Molecular Excitation Chemistry^a, Research Laboratory for Quantum Beam Science^b,
Institute for Chemical Research, Kyoto University^c

Mamoru Fujitsuka^a, Sachiko Tojo^b, Takahiro Iwamoto^c, Eiichi Kayahara^c, Shigeru Yamago^c, Tetsuro Majima^a

Cycloparaphenylenes (CPPs) have attracted wide attention because of their interesting properties owing to distorted and strained aromatic systems and radially oriented p-orbitals. For application of CPPs, information on their charged states (radical cation and radical anion) is essential. Here, we measured absorption spectra of the radical cations and the radical anions of CPPs with various ring sizes, over wide spectral region by means of radiation chemical methods. The peak position of the near-IR bands for both the radical cation and the radical anion shifted to lower energies with an increase in the ring size. This trend is contrary to what observed for transitions between HOMO and LUMO of the neutral CPP. The observed spectra of the CPP radical ions were reasonably assigned based on time-dependent density functional theory. These results indicate that the next HOMO and the next LUMO levels are important in the electronic transitions of radical ions.

Cycloparaphenylene (CPP, Fig. 1)は代表的な環状 π -共役オリゴマーであり、高度にひずんだ構造に特異的な物性を示すことから広く関心を集めている。たとえばCPPのHOMO-LUMOギャップに起因する物性は鎖長の増加にともない高エネルギー化するなど、直線状の π -共役オリゴマーとは逆の傾向を示すことなどが報告されている。CPPはフラレンなどに対しホスト分子となることから超分子としての応用が可能である。CPP類の酸化還元挙動に関する知見は超分子としての機能の解明に不可欠である。本研究では低温マトリックス中のCPPに γ -線照射を行うことでラジカルイオン種を生成し、その吸収スペクトルを近赤外から紫外域まで測定した。得られた吸収スペクトルを

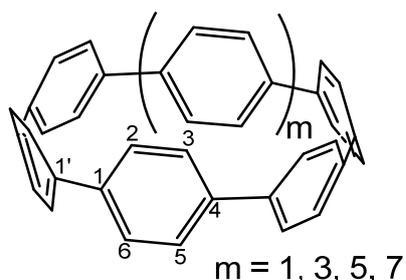


Fig. 1. Molecular structures of $[n]$ CPPs ($n = 6, 8, 10, \text{ and } 12$).

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。¹

Fig. 2に γ -線照射より得られたBuCl低温マトリックス

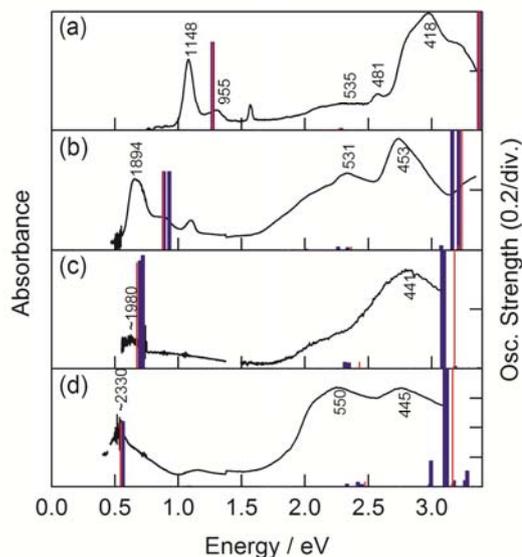


Fig. 2. Absorption spectra of $[n]$ CPPs ($n = 6$ (a), 8 (b), 10 (c), and 12(d)) in BuCl glassy matrix after γ -ray irradiation. Numbers near absorption peaks indicate peak positions in nm unit. Blue and red bars indicate oscillator strengths obtained by TDDFT at UB3LYP/6-31G(d) level assuming C_1 and $D_{(n/2)d}$ symmetries, respectively.

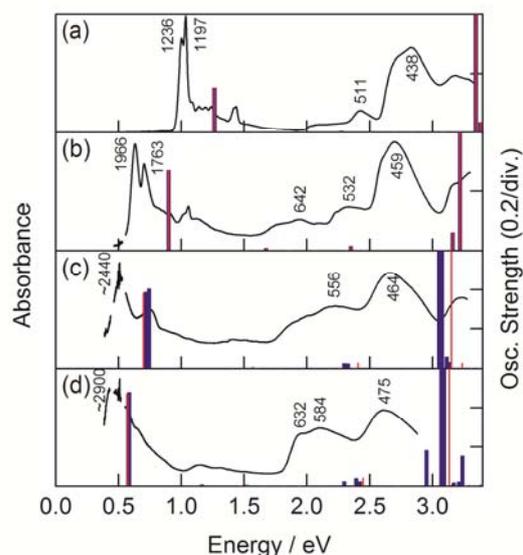


Fig. 3. Absorption spectra of $[n]$ CPPs ($n = 6$ (a), 8 (b), 10 (c), and 12(d)) in MTHF glassy matrix after γ -ray irradiation. Numbers near absorption peaks indicate peak positions in nm unit. Blue and red bars indicate oscillator strengths obtained by TDDFT at UB3LYP/6-31G(d) level assuming C_1 and $D_{(n/2)d}$ symmetries, respectively.

中の $[n]$ CPP ($n = 6, 8, 10, 12$)ラジカルカチオンの吸収スペクトルを示す。ラジカルカチオンはいずれも近赤外領域ならびに紫外可視領域に明瞭なピークを示し、いずれのピークも鎖長の増加にともない低エネルギーシフトを示した。この傾向は中性状態のCPP類とは逆の傾向である。

得られた吸収ピークに対応する電子遷移を明らかにするため時間依存密度汎関数法による理論計算を行った。Fig. 2に C_1 および $D_{(n/2)d}$ 対称を仮定することで得られたラジカルカチオンの振動子強度を示した。理論計算で得られた振動子強度より、ラジカルカチオンの近赤外領域のピークはHOMO-2およびHOMO-1からHOMOへの遷移であり、また、紫外可視領域の吸収は主にHOMO-1 (HOMO-2)からLUMOおよびHOMOからLUMO+1 (LUMO+2)への遷移であることが示された。

Fig. 3に γ -線照射より得られたMTHF低温マトリックス中のCPPラジカルアニオンの吸収スペクトルを示す。ラジカルアニオンの吸収も近赤外および紫外可視領

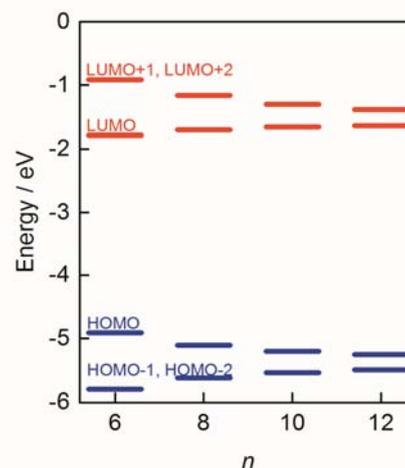


Fig. 4. MO levels of neutral $[n]$ CPPs ($n = 6, 8, 10,$ and 12) calculated at B3LYP/6-31G(d) assuming $D_{(n/2)d}$ symmetry.

域に明瞭なピークを示し、それぞれが鎖長の増加にともない低エネルギー側にシフトすることが確認された。理論計算より、ラジカルアニオンの近赤外吸収はHOMOからLUMOおよびLUMO+1への遷移であり、また、紫外可視領域の吸収はHOMO-2 (HOMO-3)からHOMOおよびHOMO-1からLUMO (LUMO+1)への遷移であることが示された。

分子軌道のパターンを比較すると、中性分子とラジカルカチオンはほぼ同一であり、ラジカルアニオンのHOMOと中性分子のLUMOが同一であることなどから、ラジカルイオン種の近赤外領域の吸収は中性分子のHOMOとnext HOMOおよびLUMOとnext LUMO間の吸収に起因することが示された。Fig. 4に中性分子のnext HOMO, HOMO, LUMO, next LUMOのエネルギーレベルを鎖長に対しプロットした。この図より、next HOMOとHOMOおよびLUMOとnext LUMO間のエネルギー差は鎖長とともに減少する傾向にあり、そのためラジカルイオン種の吸収が鎖長とともに低エネルギー化することが示された。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayano, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 2302.

シトクロム *c* の折り畳みに伴うのヘムの立体配置変化の研究

産研励起分子化学研究分野

崔 正権^a、Dae Won Cho^b、藤乗幸子^c、藤塚 守^a、真嶋哲朗^{a*}

Configurational Changes of Heme Followed by Cytochrome *c* Folding Reaction

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

Jungkweon Choi,^a Dae Won Cho,^b Sachiko Tojo,^c Mamoru Fujitsuka,^a Tetsuro Majima^{a*}

The configurational change of heme in the Cyt-*c* folding process induced by one-electron reduction has investigated using a combination of time-resolved resonance Raman spectroscopy and pulse radiolysis. The results presented herein reveal that reduction of ferric Cyt-*c* and the ligation of Met80 occur simultaneously within a timescale of approximately 2 μ s, and that the ligand binding and exchange of heme depends on the initial configuration of the heme. The rapid ligation of Met80 observed in this study may be attributed to the intramolecular diffusion of Met80 into ferrous Cyt-*c* with a 5-coordinated high-spin configuration. Conversely, the ligand exchange of a ferrous Cyt-*c* with a 6-coordinated low-spin configuration was significantly slower.

Although various time-resolved spectroscopic techniques have been used to investigate the folding dynamics of Cyt-*c* in the presence of a denaturant such as guanidine hydrochloride (GdHCl), the dynamics of the heme coordination states accompanied with the electron transfer-triggered folding reaction of Cyt-*c* are not yet clear. To our knowledge, here, we present the first study on the configurational changes of heme accompanied with Cyt-*c* folding induced by one-electron reduction using the time-resolved resonance Raman (TR³) spectroscopy combined with pulse radiolysis.¹

In native Cyt-*c*, the Fe ion of heme coordinates axially with the His18 and Met80 residues of the Cyt-*c* protein. However, upon addition of GdHCl, the bond between Met80 and the Fe ion is disrupted, resulting in denaturation of the protein. In denatured ferric Cyt-*c*, the coordination site of met80 is either occupied by a histidine (His33 or His26) to form a 6cLS configuration. Moreover, ferrous Cyt-*c* is folded in the presence of \sim 4 M GdHCl, whereas ferric Cyt-*c* is denatured under same conditions.

The denatured ferric Cyt-*c* exhibited the characteristic ν_4 ($\nu(\text{pyrrole half-ring})_{\text{sys}}$) mode at 1375 cm^{-1} , corresponding to the porphyrin breathing mode, and the ν_{10} ($\nu(\text{C}_{\alpha}\text{C}_m)_{\text{asys}}$) mode at 1639 cm^{-1} . In addition, the ν_2 ($\nu(\text{C}_{\beta}\text{C}_{\beta})_{\text{sys}}$) mode, a spin-state marker band, was observed at 1565 and 1588 cm^{-1} , corresponding to 6-coordinated low-spin (6cLS) and 5-coordinated high-spin (5cHS) configurations, respectively. These data indicate that the heme moiety has a mixed configuration under denaturing conditions.

In comparison to the Raman spectrum of

unfolded ferric Cyt-*c*, ferrous Cyt-*c* exhibits significantly down-shifted ν_4 and ν_{10} vibrational modes at 1362 and 1621 cm^{-1} , respectively, which is characteristic of the properly folded ferrous Cyt-*c*. The ν_4 mode is considered an indicator of the oxidation state of heme because of its sensitivity to the electron density of heme. Meanwhile, the ν_{10} mode is sensitive to structural changes in a protein. Thus, the down-shifts in both the ν_4 and ν_{10} modes, observed in the spectrum of ferrous Cyt-*c*, can likely be attributed to changes in both the oxidation states and in the structures of ferric and ferrous Cyt-*c* in the presence of \sim 4 M GdHCl. It is also noteworthy that the ν_3 ($\nu(\text{C}_{\alpha}\text{C}_m)_{\text{sys}}$) mode is more pronounced in the spectrum of ferrous Cyt-*c* than in that of ferric Cyt-*c*, suggesting that this mode can also be used as an indicator of the folding state of Cyt-*c*.

To investigate the configurational changes of heme during the reduction-induced folding reaction of ferric Cyt-*c*, we measured the TR³ spectra after pulse radiolysis of ferric Cyt-*c* in 3.5 M GdHCl. Figure 1 shows the TR³ spectra obtained after pulse radiolysis of unfolded ferric Cyt-*c* in 3.5 M GdHCl. The TR³ spectrum of the unfolded ferric Cyt-*c* in 3.5 M GdHCl exhibits ν_4 , ν_3 , ν_2 , and ν_{10} modes at 1373, 1505, 1587, and 1639 cm^{-1} , respectively. The observation of the ν_2 mode at \sim 1585 cm^{-1} , which consists of two peaks with centre frequencies of 1564 and 1587 cm^{-1} , indicates that the 6cLS state of heme coexists with the 5cHS state under denaturing conditions. The formation of the unfolded ferric Cyt-*c* with 6cLS configuration is mediated by His33 (or His26) and His18, whereas formation of the

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

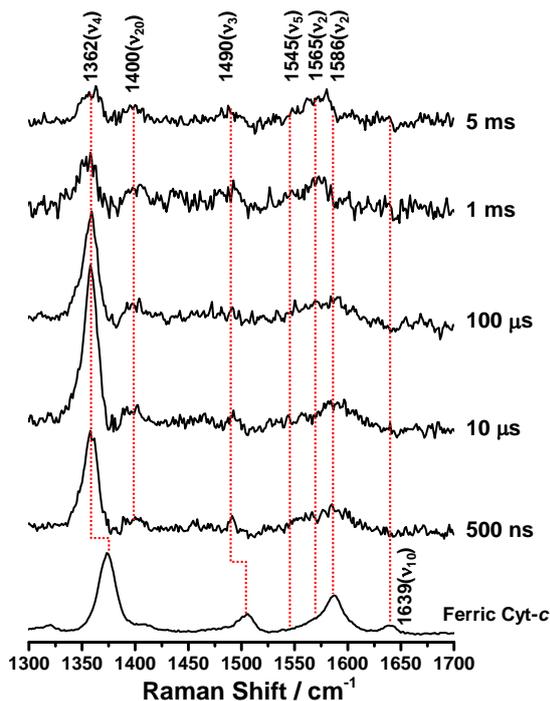


Figure 1. Time-resolved resonance Raman spectra obtained during pulse radiolysis of ferric Cyt-*c* in 3.5 M GdHCl. ([Cyt-*c*] = 50 μ M, $\lambda_{\text{Excitation}}$ = 416 nm)

unfolded ferric Cyt-*c* with 5cHS configuration is coordinated by the His18 residue alone.

On the other hand, the TR³ spectra measured after pulse radiolysis of unfolded ferric Cyt-*c* in 3.5 M GdHCl also exhibited ν_4 and ν_{20} modes at 1362 and 1400 cm^{-1} , respectively, even in the early time-delay (e.g. at 500 ns). These ν_4 and ν_{20} vibrations are characteristic Raman modes of ferrous Cyt-*c*, implying that the unfolded ferric Cyt-*c* undergoes rapid reduction via an electron transfer from the guanidine radical. The time-dependent signal intensity of the ν_4 mode at 1362 cm^{-1} could be well fitted by a tetra-exponential function with relaxation times of 1.4 μ s, 5.4 μ s, 296 μ s, and >5 ms (constant). The fast component of 1.4 μ s may be due to the reduction dynamics of ferric Cyt-*c* because the ν_4 mode is very sensitive to the oxidation state of heme. Thus, one interpretation of this observation is that the reduction of ferric Cyt-*c* occurs either more rapidly than or simultaneously with the ligation of Met80. Chen et al. found that the reduction of oxidized Cyt-*c* and the ligation of Met80 to the heme iron (Fe^{2+}) occur simultaneously within a 5 μ s timescale.² Several other studies have reported that binding of methionine residues (Met80 or Met65) to the heme iron (Fe^{2+}), followed by photodissociation of the CO ligand, takes place within a timescale of a few microseconds (~ 2 μ s). Furthermore, the new ν_3 vibrational mode at 1490 cm^{-1} due to

presence of ferrous Cyt-*c* with the 6cLS heme configuration was observed in the early delay time (500 ns); however, the intensity of this mode was weak. Therefore, we propose reduction of ferric Cyt-*c* and the ligation of Met80 occur simultaneously within ~ 2 μ s. Meanwhile, the two decay components of 5.4 and 296 μ s probably stem from conformational changes triggered by the reduction of a denatured ferric Cyt-*c* and the ligation of Met80. The slow dynamics of >5 ms (constant) may be due to the rearrangement to the native conformation.

During the folding of ferric Cyt-*c*, the ligand exchange from His18- Fe^{3+} -His33 (or His18- Fe^{3+} -His26; 6cLS) to His18- Fe^{3+} -Met80 (6cLS) occurs via a 6-coordinate intermediate linked to a water molecule as a distal ligand. Consequently the dynamics of this reaction are very slow. The data presented herein show that ferric Cyt-*c*, under denaturing conditions, exists in both the 6cLS and 5cHS forms. Oellerich et al suggested that, similar to the formation of an unfolded ferric Cyt-*c*, the formation of an unfolded ferrous Cyt-*c* with a 6cLS heme might also be mediated by His-18 and His-33. Given the folding dynamics of ferric Cyt-*c*, one would predict that the ligand exchange from His18- Fe^{2+} -His33 (or His18- Fe^{2+} -His26) to His18- Fe^{2+} -Met80 during the protein folding reaction would be slow. Indeed, the ν_2 mode at 1565 cm^{-1} of ferrous Cyt-*c*, corresponding to the 6cLS configuration, was measured with a weak intensity even in the late delay time of 5 ms, as shown in Figure 1. In contrast, the ν_2 mode of 1586 cm^{-1} , corresponding to the 5cHS configuration of ferrous Cyt-*c*, was undetectable, suggesting a rapid ligand binding process. This result indicates that the ligand binding and exchange of heme depends on the initial coordination state of the heme molecule even though the reduction dynamics of ferric Cyt-*c* occur within a timescale of a few microseconds. That is, the ligand binding of ferrous Cyt-*c* with the 5cHS configuration, generated by pulse radiolysis, is relatively fast, whereas ferrous Cyt-*c* with the 6cLS configuration exhibits slow reaction dynamics. The fast ligation of Met80 can likely be attributed to the intramolecular diffusion of Met80 to a reduced ferrous Cyt-*c* with a 5cHS configuration.

In conclusion, the results presented herein show that the ligand binding and exchange of heme depends on the initial coordination state of the heme molecule even though the reduction dynamics of ferric Cyt-*c* occur within a timescale of a few microseconds.

References

- 1) J. Choi et al.: *Mol. Biosyst.* **11** (2015) 218.
- 2) E. F. Chen: *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 3811.

accompanied by the one-electron reduction has been interpreted in terms of the structural change from Bp-X to Bp-X \cdot with a quinoidal character. Interestingly, the largest difference (Δf) between the ν_6 frequencies of Bp-X and Bp-X \cdot was observed for Bp-H. Numerous experimental and theoretical results indicate that Bp-H \cdot has a shorter $r_{\text{Cl-Cl}'}$ than Bp-H, and that it has a planar structure due to the quinoidal character ($D_{\text{Bp-H}\cdot} = \sim 0^\circ$). However, the results presented herein clearly show that the Δf values for other Bp-Xs are smaller than that of Bp-H. This may be attributed to the weak quinoidal character of Bp-X \cdot compared to that of Bp-H \cdot , owing to the presence of electron donating or withdrawing substituents. The smaller Δf values, compared to Bp-H \cdot , indicate that Bp-X \cdot may have a slightly twisted structure. Furthermore, the difference (Δf) between the ν_6 frequencies of Bp-X and Bp-X \cdot showed significant dependence on the electron affinity of the substituent and exhibited a correlation with the Hammett substituent constants (σ_p).

The opposite effect of electron donating and withdrawing substituents on the Δf values, shown in Figure 2, can be interpreted by considering the different distributions of the unpaired electron and negative charge densities of the two benzene rings in Bp-X \cdot . To date, it is well known that the planarity of Bp-H \cdot is predominantly due to the π -electron delocalization, which results in an increase in the quinoidal character of the two benzene rings i.e., the delocalizations of the unpaired electron and charge densities of the two benzene rings in Bp-H \cdot are equal. However, the substitution of the *para*-hydrogen atom with an electron donating or withdrawing group should result in unequal negative charge densities on the two benzene rings, even in the ground state. In addition, Mönig et al. suggested that the radical cations of PCBs in DCE show a twisted structure, wherein the unpaired electron and the positive charge are localized mainly on one benzene ring.² Taking into account the σ_p -dependence of the Δf values of Bp-X, observed in the present study, and the twisted structure of Bp-X \cdot , we conclude that, with or without a substituent, the unpaired electron and negative charge in Bp-X \cdot substituted with an electron donating or withdrawing group may be localized on one benzene ring. Indeed, theoretical calculations show that in the case of Bp-X \cdot with an electron donating group, the sum of the spin and charge density for the unsubstituted benzene ring is larger than those for the substituted benzene ring. However, in the case of Bp-X \cdot with an electron withdrawing group, the sum of the spin and charge density for the unsubstituted benzene ring is smaller than that for the substituted benzene ring. This result indicates that the unpaired electron and negative charge density in Bp-X \cdot substituted with an

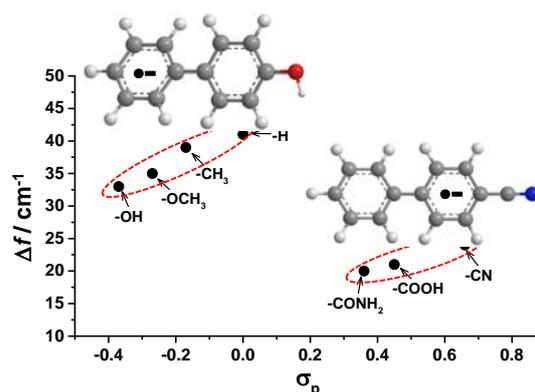


Figure 2. Plots of the frequency difference (Δf) against Hammett σ_p constants for Bp-Xs. The frequency difference ($\Delta f = f_{\text{Bp-X}} - f_{\text{Bp-X}\cdot}$).

electron donating group are located predominantly on the unsubstituted benzene ring, whereas those in Bp-X \cdot substituted with an electron withdrawing group are located predominantly on the substituted benzene ring. Moreover, this result supports the hypothesis that the position of the unpaired electron and negative charge in Bp-X \cdot significantly depends on the electron affinity of the substituent. These experimental and theoretical results suggest that the twisted structure of Bp-X \cdot is due to the localization of the unpaired electron and negative charge on one benzene ring and that the opposite effect caused by electron donating and withdrawing groups on the Δf value stems from the unequal distribution of the spin and charge densities between the two benzene rings in Bp-X \cdot .

In conclusion, the structure of Bp-X \cdot is significantly affected by the electron affinity of the substituent, while Bp-X has a twisted structure regardless of the type of substituent. In addition, the Δf values clearly show a linear correlation with the σ_p values for both electron donating and withdrawing groups. From the theoretical and experimental results, we show that Bp-X \cdot substituted with an electron donating and withdrawing group at the *para* position has a slightly twisted structure, whereas Bp-H \cdot has a planar geometry. The twisted structure of Bp-X \cdot is due to the localization of the unpaired electron and negative charge on one benzene ring. Moreover, the unpaired electron and negative charge in Bp-X \cdot substituted with an electron donating group are located on the unsubstituted benzene ring, whereas those in Bp-X \cdot substituted with an electron withdrawing group are located on the substituted benzene ring.³

References

- 1) J. Choi et al.: *Mol. Biosyst.* **11** (2015) 218.
- 2) J. Mönig: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1986) 891.
- 3) J. Choi et al.: *J. Phys. Chem. A* on the web. DOI: 10.1021/jp511229t.

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

摂南大学^a
産研量子ビーム発生科学研究分野^b

東谷篤志^{a*}、入澤明典^b、加藤龍好^b、川瀬啓悟^b、磯山悟朗^b

Electronic states of solids probed by IR-THz spectroscopy using FEL light source from L-band linac at ISIR

Industrial Technology of Wakayama Prefecture^a
Dept. of Accelerator Science^b

A. Higashiya^{a*}, A. Irizawa^b, R. Kato^b, K. Kawase^b and G. Isoyama^b

Infrared spectroscopy is an effective technique for direct observing electronic states of solids. A terahertz free-electron-laser (THz-FEL) at the Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR) in Osaka University is one of the most intense light source in a far infrared region. It has also possibilities as a pump source because of its huge peak power with the short pulse length. Meanwhile this also has a linear polarized character originating in the undulating electrons through the wiggler. A circular polarized THz light can be reconstructed from 90 degree phase shifted linear polarized ones. These characteristic THz-FEL will be the key for developing new experimental physics of solids in THz region.

(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 に対しての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事が知られているが、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使い、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

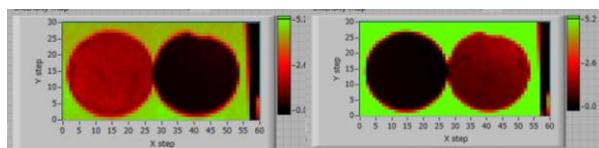
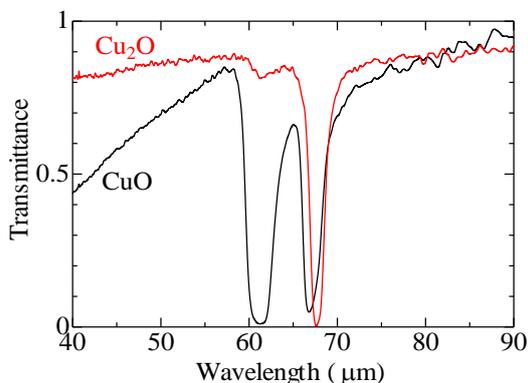


図 1 銅酸化物 CuO,Cu₂O の吸収ピーク 67.0 μ m (左) , 68.0 μ m (右) それぞれの波長での分光イメージング

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 μ m, 68.0 μ m 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

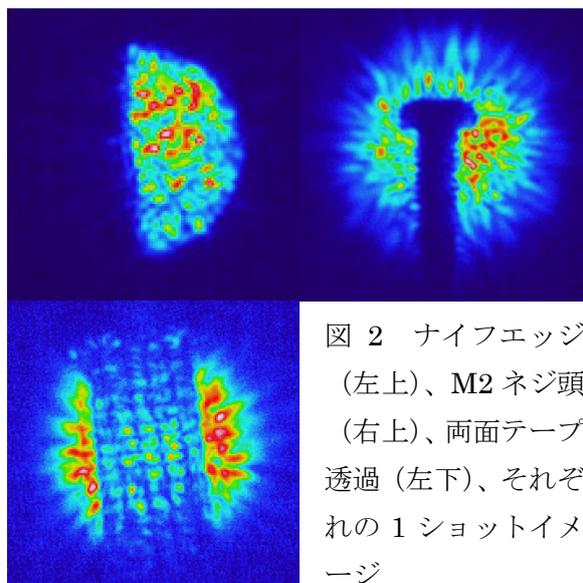


図 2 ナ이프エッジ (左上)、M2 ネジ頭 (右上)、両面テープ透過 (左下)、それぞれの 1 ショットイメージ

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。

Reference

1. 入澤明典, 川瀬啓悟, 加藤龍好, 藤本將輝, 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, 藤本將輝, 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

低線量放射線による影響の解明に向けた自動細胞解析手法の研究

¹⁾福井大学附属国際原子力工学研究所、²⁾大阪大学産業科学研究所 ナノテクノロジーセンター、
戸田圭哉¹、松尾 陽一郎^{*1}、平山誠¹、泉佳伸¹、安田仲宏¹、菅田義英²

Study of fully automated analyzing system
for the study of low-dose radiation effects on cellular radiobiology

¹⁾Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Japan.
²⁾Nanoscience and Nanotechnology Center, ISIR, Osaka University

Keisuke Toda¹, Youichirou Matuo^{*1}, Makoto Hirayama¹, Yoshinobu Izumi¹, Nakahiro Yasuda¹
and Yoshihide Honda²

Health risks from low-dose radiation has a concern for the potential risks from environmental and clinical radiations, especially after the Fukushima nuclear disaster, even public people has a great interest about the risks of low-dose radiation. Since experimental signal changes are extremely rare on DNA strand breaks and/or cell survivals at low-dose region, in the current situation, experimental data in this region with statistical significance are very difficult to obtain because of the need for large number of samples. We have been developed a fully automated colony counter system by utilizing the nuclear track detection technologies in order to verify radiation damage on cellular radiobiology such as the cell survival at low-dose region. As a sample to use in this research, the colonies were prepared from the cell which irradiated gamma-rays.

【研究背景】

放射線による人体影響は確定的影響と確率的影響の2種類に大別され、DNAの損傷に引き続く細胞死など細胞の状態が関係していることが分かっている。しかしながら、特に低線量域での影響に関しては、科学的に解明できていない事項も存在し¹⁾、国民の不安に明解に込えられてないことも事実である。低線量域における影響の発生頻度は低く（例：マウスの性細胞の突然変異誘発率は10~100万個に1個の事象²⁾）、他の要因に隠れてしまうことが解明できていない主な原因であると考えられている。

我々は、低線量放射線による影響解明へのアプローチとして人体影響に関連している「細胞での影響」に着目し、画像解析³⁾などの工学的手法を導入することにより大統計量で影響研究を可能にする手法の開発を行っている。放射線照射による細胞からのシグナル測定（放射線細胞影響研究）の一連の操作を機械に置き換えて自動化する

ことで、最終的には大量のサンプル処理によって稀な事象を再現性よく検出するためのシステム構築を目指すものである。

本年度は、基礎データの取得を目的として、生体影響の指標となるサバイビングフラクションを求めるための実験系の立ち上げを行った。

【実験内容】

本研究では、放射線生物学の分野で標準的に用いられているチャイニーズハムスターの卵母細胞由来（Chinese Hamster Ovary Cells）のCHO-K1細胞を対象とした。CHO-K1細胞の培養は、二酸化炭素濃度5%、37°Cの環境下で行った。T25フラスコ(FALCON)に5×10⁵個のCHO-K1細胞を入れ、7mlの10%の牛胎児血清を含むHam's F-12培地を加えたものをサンプルとした。CHO-K1細胞の計数は、TC-20(Bio-rad)を用いた。産業科学研究所のDog82線源を用い、0.01、0.05、1Gyのガンマ線を照射した。照射後、各線量につき

*Youichirou Matuo, y-matsuo@u-fukui.ac.jp

10 枚の 9 センチ細胞培養皿あたり 3×10^2 個の細胞を播種し、10 日間培養した。メタノールで細胞を固定後、5mg/ml クリスタルバイオレット溶液で染色し、コロニー数を計測した。ここで 50 個以上の細胞集団をコロニーとして、コロニー数を計数した。一般的に、生存率は、式 (1) のように定義される。

$$\text{生存率} = \frac{\text{生成コロニー数}}{\text{播種細胞数}} \dots (1)$$

また、未照射の細胞の生存率を 1 とした時の照射された細胞の生存率を比較することで、生存曲線を作成した。この指標はサバイビングフラクション(SF)と定義され、式 (2) で表される[2]。

$$\text{SF} = \frac{\text{吸収線量 } D(\text{Gy}) \text{ での生存率}}{\text{未照射での生存率}} \dots (2)$$

生体影響の指標となるサバイビングフラクションを求めるための実験の流れを図 1 に示す。

【結果】

図 1 にガンマ線を照射した場合の生存曲線を示す。ガンマ線の吸収線量の増加に対してサバイビングフラクションが低下することが示された。0.01Gy および 0.05Gy の低線量域については、エラーバーが大きく、未照射の場合と有意差は見られなかった。本年度はガンマ線の照射実験の系が確立できた。次年度以降、線量ごとのサンプル数を増やし、実験操作の一部を機械に置き換えて自動化することで、大統計量を背景とした低線量放射線による影響の解明へつなげていく計画である。

謝辞

本研究の成果の一部は、平成 26 年度 福井県「原子力防災・危機管理」教育研究推進事業の支援を受けて実施された。

Reference

- 1) ICRP Publication 99.: (2005).
- 2) Rusell *et al.*: Proc. Natl. Acad. Sci. USA., **79**, pp.542-544, (1982).
- 3) N. Yasuda *et al.*: Radiation Measurements, **40** (2005) 311.
- 4) Barendsen *et al.*, International journal of Oncology, **19**, 247-256, (2001).

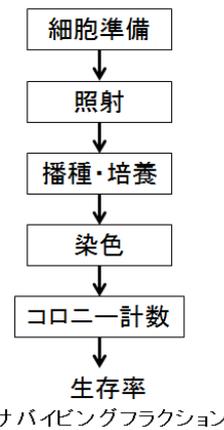


図 1 生体影響の指標となるサバイビングフラクションを求めるための実験の流れ。

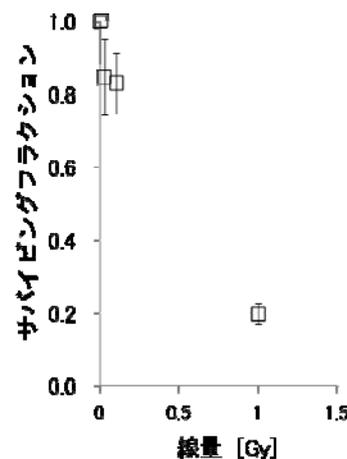


図 2 ガンマ線を照射した場合の CHO-K1 細胞の生存曲線。n=10。エラーバーは SD。

中性子イメージング検出器の性能評価試験

阪大レーザー研^a、

有川安信^{a*}、長井隆浩^a、井上裕晶^a、宇津木卓^a

The evaluation of the characteristics of the neutron imaging detector

Institute of Laser Engineering^a,

Yasunobu Arikawa^a, Takahiro Nagai^a, Hiroaki Inoue^a, Masaru Utsugi^a

The neutron imaging detector has been developed for shadowgraph image for large size infra-structures. The detector consists with a neutron scintillation pixel array made by a fast response liquid scintillator filled in the aluminum-hanicam plate, an optical relay lens and a time-gated image intensifier CCD camera. L-band linac was used to generate pulsed x-rays to demonstrate the detectors. Electron beam was injected into a lead plate to generate pulsed a high energy x-ray. The x-ray shadowgraph image of the 10-cm sized heavy iron construction was clearly observed, and 10-ns fast gating was also demonstrated.

1. はじめに

1MeV程度のエネルギーを持つ高速中性子を用いたシャドウグラフ画像診断法は、橋桁などのメートル級サイズの鉄筋コンクリートの内部構造を非破壊で検査できるとして注目されている。その為に高速中性子の検出感度が高く、画像分解能の良く、大型の中性子画像検出器の開発が求められている。高速中性子に感度を持たすために、肉厚のシンチレーターで、多数の細かいピクセル状に規則正しく並んだシンチレータープレートが必要である。また中性子による断層診断画像の解像度を上げるために、被写体以外から散乱によって計測器に到来する中性子を消す必要がある。中性子源を1ns以下のパルス源にして、中性子画像計測器に高速ゲート機能を持たせて、被写体から抜けてくる中性子のみが観測できる時刻をゲーティング撮影する。従って計測器にはナノ秒の高速ゲート機能が必要である。

2. 計測器設計

各ピクセル間でシンチレーション光が交わらないよう、セパレートされた構造が必要である。プラスチックシンチレーターをファイバー状にして、10万本程度配列する方式も有るが、非常に高価であり、大型化

に不向きである。本研究では、目の細かいアルミハニカム板の隙間に液体性シンチレーターを充填し、周囲をガラス窓付きの容器で封じた、シンチレーターアレーを開発した。

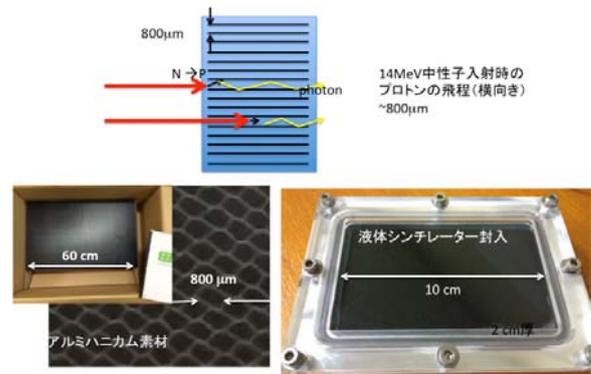


図1 開発したハニカムシンチレータープレート

図1に示すシンチレーター面を高NAのリレーレンズを用いて、3nsの高速ゲート機能を有する、イメージインテンシファイアCCDカメラに結像した。

3. Lバンドライナックを用いた実験

Lバンドライナックからの電子ビームを鉛板に発生させ、数MeV領域のx線パルスを作り出した。開発した画像計測システムを用いて、高エネルギーX線の断層撮影性能の評価を行った。図2に実験セットアッ

* T. Sanken, 06-6879-8380, taro@sanken.osaka-u.ac.jp; **O. Sanken, 06-6879-8508, oyabunn@sanken.osaka-u.ac.jp

ブ図を示す。

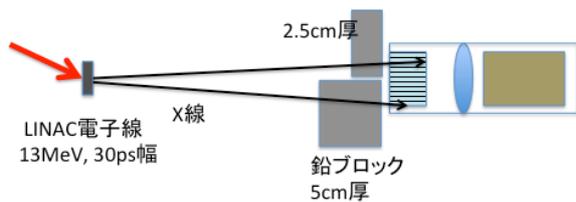


図2 実験セットアップ図

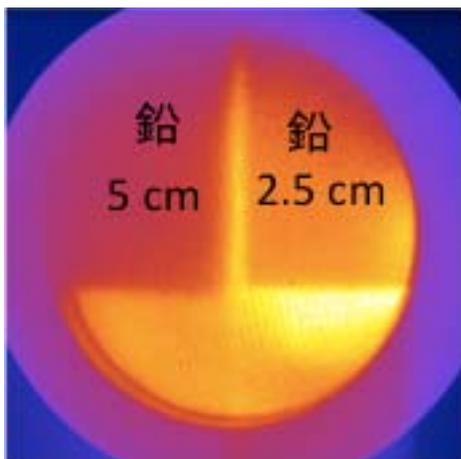


図3 2.5cmと5cm厚の鉛ブロックの断層撮影画像

図3に示すように、2.5cmと5cm厚の鉛板のシャドウグラフ撮影に成功した。この透過性から数MeV域のX線が画像化で来た事、明瞭なエッジの形状から分解能はX線に足して3mm程度である事が分かった。分解能はシンチレーター内で走る荷電粒子の自由行程で決まるため、X線の場合は電子で3mm程度、中性子の場合はプロトンとなりこれは1mm以下と成る事が予測される。図4に示すのは10cmサイズの光学用マグネットマウントを断層撮影した画像である。金属性の外側箱板を透視して、内部のネオジウム磁石がどのような構造に成っているのか判別がつく。

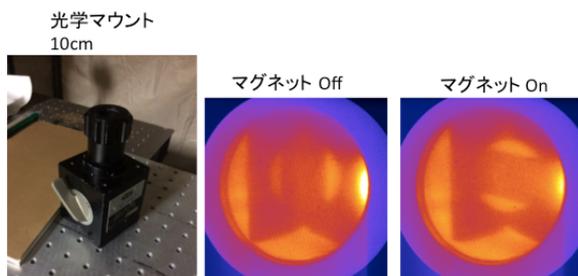


図4 光学マグネットマウントのX線シャドウグラフ写

真。

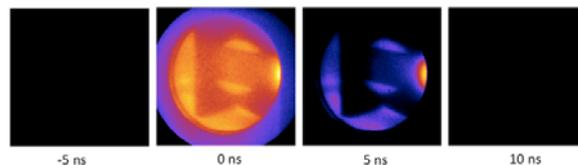


図5 イメージインテンシファイアに高速ゲートをかけて高速度撮影した画像。

図5に示すのは、イメージインテンシファイアに高速ゲートをかけたときの画像である。X線が計測器に入る時刻を0nsとすると、10ns後には完全に信号が消えている事が分かる。Lバンドの電子ビームパルス幅は30psであるから十分短く、この結果はシンチレーターの減衰寿命が十分高速であり、なおかつイメージインテンシファイアのゲート機能が有効に機能した事、結果高速度撮影は可能である事を示す結果になった。

4. まとめ

大型検体の非破壊検査技術を目指して、高速中性子シャドウグラフ計測のための中性子画像計測器の開発を行なっている。産研のLバンドライナックを使用して、画像計測器の性能評価試験を行った。一連の実験によって、本研究で開発した中性子画像計測器は、中性子画像分解能は1mm程度であり、時間分解能も10ns以下である事が証明され、目標が達成された。今後は大型化、中性子での画像検出を行なう。Lバンドライナックで、電子エネルギー26MeVにし、ターゲットを1cmの鉛にすれば、1000発程度の積算で信号になると推測している。引き続き研究を行う予定である。

ガンマ線照射による ZnO 単結晶の発光寿命の高速化

阪大レーザー研

山ノ井航平*, Melvin Empizo, 有田廉、岩野圭介、岩佐祐希、有川安信、猿倉信彦、乗松孝好

Post-growth control of the response times of bulk ZnO single crystals by gamma-ray irradiation

Institute of Laser Engineering

Kohei Yamanoi*, Melvin Empizo, Ren Arita, Keisuke Iwano, Yuki Iwasa, Yasunobu Arikawa, Nobuhiko Sarukura, Takayoshi Norimatsu

Hydrothermal-grown bulk ZnO single crystals are investigated before and after gamma-ray irradiation. The irradiation does not alter the optical transparency in the visible region. The gamma-rays only induce modified near-band-edge (UV) emission with blue-shifted peaks and shortened response times. The response times shorten by 140 to 440 ps from the initial values before irradiation. We attribute these observations to the creation of shallow defects by gamma-ray irradiation. Our results present a possible control of the response times with post-growth radiation treatment. Bulk ZnO single crystals with improved response times as fast as 400 ps are useful for relevant scintillator-based applications.

Zinc oxide (ZnO) is a II-VI semiconductor compound which can be used in a variety of optoelectronic applications. Due to its wide and direct band gap (3.3 eV or ~ 380 nm) and large exciton binding energy (60 meV), ZnO can sustain intense and efficient short wavelength near-band-edge excitonic emission at room and even higher temperatures. We have previously reported excellent scintillation properties of hydrothermal-grown ZnO.¹ The ZnO crystal has a fast response time of about 1.0 ns irrespective of the optical excitation source. ZnO response times can be further improved by impurity doping with the introduction of additional quenching channels or by the possible use of nanostructures which maximize the oscillator strength. Exploring other methods to control response times, effects of radiation environments are of particular interest. Exposure to high energy and ionizing radiations results to altered structural, optical, and electrical properties. Electron and proton irradiations of bulk ZnO crystals have already been investigated and provide not only insights on ZnO applications but also information on defects – their creation and manifestations.

In this regard, we present our results on the gamma-ray irradiation of bulk ZnO single crystals. The ZnO samples grown by the hydrothermal method are irradiated with 10 to 150 kGy radiation doses. The gamma radiation only induces modified near-band-edge emission of the ZnO

crystals. We offer the creation of shallow defects on the crystals as an explanation of our observations. These results provide an alternative method to improve ZnO response times for scintillator applications with post-growth radiation treatment.

Bulk ZnO single crystals were sliced from a large boule grown by the hydrothermal method. Samples with $10 \times 10 \times 0.5$ mm³ dimension and (0001) orientation were then polished on both sides to have a mirror finish. The crystals were irradiated with gamma-rays carrying 1.17 to 1.33 MeV energies from a ⁶⁰Co source. The ⁶⁰Co source was calibrated with water and had a dose rate of 71.1 Gy/h at 1.0 m. Absorbed doses of 10, 50, 100, and 150 kGy were applied on the ZnO crystals at room temperature and ambient atmosphere. The optical properties of the bulk ZnO before and after irradiation were investigated using optical transmission and photoluminescence (PL) spectroscopies. All of the measurements before and after irradiation were conducted at room temperature. The

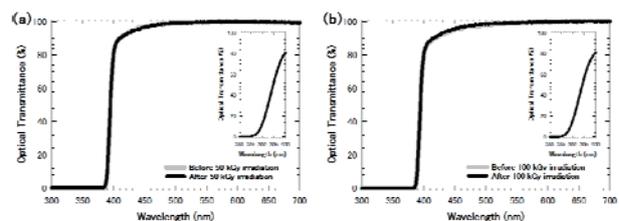


Fig. 1 Optical transmittance spectra of the bulk ZnO single crystals before and after (a) 50 and (b) 100 kGy gamma-ray irradiation

* K. Yamanoi 06-6879-8730, yamanoi-k@ile.osaka-u.ac.jp

characterizations of the irradiated samples were done immediately after radiation treatment to prevent any absorption relaxation and room-temperature annealing effects.

The typical optical transmission spectra of the bulk ZnO single crystals before and after gamma-ray irradiation are shown in Fig. 1 (a) and (b). Similar to the sample color, no noticeable change in transmission is observed after irradiation. Both non-irradiated and irradiated crystals have the same absorption edges (393 nm) and visible region transparency ($\sim 100\%$). Gamma-ray irradiation does not affect the optical properties of the bulk ZnO single crystals in the visible region.

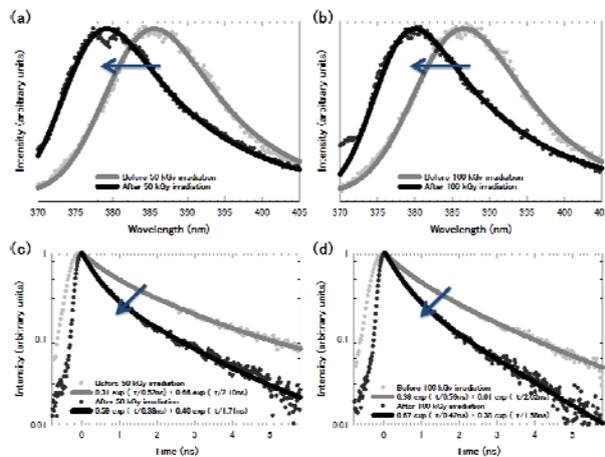


Fig. 2 Spectral and temporal profiles of the room temperature near-band-edge emissions of the bulk ZnO single crystals before and after (a and c) 50 kGy and (b and d) 100 kGy gamma-ray irradiation. The arrows indicate the change after irradiation

The spectral and temporal profiles of the near-band-edge emissions of each sample before and after irradiation are depicted in Fig. 2. The UV emissions around 380 to 390 nm correspond to the near-band-edge emission of ZnO. The characteristic emissions of the samples change after irradiation. Electron and proton-irradiated ZnO crystals also exhibit modified near-band-edge emissions. After gamma-ray exposure, the emission peaks are blue-shifted by 6 nm (177 eV), while the spectral linewidths about 17 nm (73 eV) are not significantly affected. Moreover, the response times of the ZnO crystals before and after irradiation are determined by double exponential fitting of the decaying part of the temporal profiles. The fast component is ascribed to free excitons, while the slow

component is ascribed to free and trapped carriers. Gamma-ray exposure has shortened both the fast and slow components of the response times by 140 to 440 ps. The shift in the emission peak is almost the same for different radiation doses.

Bulk ZnO single crystals are expected to have excellent optical band-to-band transitions. The room temperature wide scan PL spectra of the samples (not shown here) do not exhibit any defect-related emissions in the visible wavelengths. Gamma-ray irradiation of the ZnO crystals does not cause any detrimental effects such as decreased optical transmittance or visible absorption bands as compared to gamma-irradiated undoped and doped ZnO thin films and ZnO-based scintillation glasses. Without any observed inherent defects, the band-to-band transitions are the only ones being altered by the gamma-ray irradiation. We attribute the modified near-band-edge emission to the radiation-induced shallow defects. Since gamma-rays carry substantial energy, they can create defects on the crystals. These shallow defects can serve as carrier traps or nonradiative recombination centers leading to shortened response times. An increased radiation dosage creates more defects on the crystal. This explains why the response times are shorter for ZnO crystals irradiated with a higher dose. Moreover, the blue-shift of the emission peaks can be ascribed to band-bending and screening effects due to the built-in electric field created by the trapped carriers.

We presented the improvement of the response times of bulk ZnO single crystals by post-growth radiation treatment. The crystals were irradiated by gamma-rays at room temperature and ambient atmosphere. Gamma-ray radiation only induced modified near-band-edge emission with blue-shifted peaks and shortened response times. After irradiation, the response times improved by around 140 to 440 ps. The altered optical properties were attributed to the creation of shallow defects after irradiation. Realizing scintillator-based applications, these results nevertheless provide another way to improve ZnO response times by post-growth radiation treatment rather than the preparation with intentional doping or the use of micro/nanostructured crystals.

Reference

- 1) M. Tanaka et al., Appl. Phys. Lett. **91** 231117 (2007).

DNA 損傷を指標とした吸収線量の新規評価法の開発

ラジオアイソトープ総合センター^a、産研量子ビーム科学研究施設^b、福井大学附属国際原子力工学研究所^c
近畿大学 大学院 総合理工学研究科^d

清水喜久雄^{a*}、藤乗幸子^b、松尾陽一郎^c、中嶋隆登^d

Development of dosimetry method of the radiations based on the yield of DNA lesions
Kikuo Shimizu^a, Sachiko Tojo^b, Youichirou Matuo^c, Ryuto Nakashima^d

Radioisotope Research Center^a, Research Laboratory for Quantum Beam Science^b, RINE. University of Fukui^c,
Graduate School of Science and Engineering, Kinki University^d

The biological dosimeter that measures biological responses to ionizing radiation is useful for radiation protection. We are aiming at developing novel dosimetric system using DNAs based on radiation biology and molecule biology. Quantitative PCR (Real-time PC) is used to amplify and quantify a radiation irradiated DNA molecules. The DNA molecules irradiated with ionizing radiation suffer damages such as strand brakes and oxidation of base, and this Real-time PCR method is based on the fact that such DNA lesions caused by ionizing radiation block DNA synthesis by DNA polymerase, resulting in a decrease in the amplification of a damaged DNA template compared with that of non-damaged DNA templates. In this study, the protocol of PCR was refined in order to improve the sensitivity and reproducibility.

In order to know which damage was effective for block of DNA polymerase reaction, we also examined the amount of 7, 8-dihydro-8-oxoguanine (8-oxoG) which were produced by γ ray and carbon ion particle. The amounts of 8-oxoG produced by γ ray and carbon ion particle was about the same. This means that blocking effect on PCR of high LET radiation such as carbon ion particles results from DNA strand breaks, not base damages such as 8-oxoG.

【研究背景】放射線防護・放射線安全の観点から、個人線量計による被ばく量の管理は重要である。TLD素子やフィルムバッジ等が実用化されているが、これら既存の個人線量計のメカニズムは、熱ルミネッセンス現象やフィルムの感光作用など、物理・化学的作用を応用したものである。一方で、放射線影響の要因は細胞中のDNAの切断や酸化損傷が主である。本研究では、リアルタイムPCRを用いたDNA鎖切断収量を指標とした吸収線量の評価法について検討した。

【研究方法】

出芽酵母 S288c の *URA3* 領域(804 bp)を PCR によって増幅した DNA をサンプルとした。この DNA サンプルに大阪大学産業科学研究所のコバルト 60 線源によるガンマ線を照射した。また、DNA サンプルに放

射線医学総合研究所の HIMAC による炭素粒子線を照射した。これらの照射 DNA サンプルを鋳型としリアルタイム PCR により DNA 合成量を測定した。照射 DNA サンプルの初期鋳型量を求めることで、吸収線量を評価した。解析は Eco Real-TimePCR System (illumina)を使用した。低 LET (linear energy transfer) であるガンマ線と高 LET である炭素粒子線を照射した DNA サンプルに対してリアルタイム PCR を行い LET 差の違いを検討した。次にリアルタイム PCR 法が主に鎖切断を認識していると考え、放射線によって引き起こされる可能性の高い特定の塩基損傷を鎖切断に変換することで高感度化を検討した。放射線により高頻度に生じる損傷に対して特異的に働く AP-リアーゼ (AP-エンドヌクレアーゼ) や DNA-グリコシダーゼなどの機能を有する種々の酵素をサンプル DNA に作用させた後にリアルタイム PCR にて解析を行った。また、DNA

* K. Shimizu, shimizu@irc.osaka-u.ac.jp, 06-6850-6103

酸化損傷量の評価のため、8-OHdG (8-hydroxy-2'-deoxyguanosine) 量の測定を行った。calf thymus DNA (SIGMA)をサンプルとし、calf thymus DNA サンプルにガンマ線またはイオンビームの照射を行った。照射 DNA サンプルを 8-OHdG Check ELISA (日本老化学研究所)を用い 8-OHdG に特異的なモノクローナル抗体を反応させ、マイクロプレート測定装置 iMark (Bio-Rad)を用い 8-OHdG 量の測定を行った。また、低 LET であるガンマ線照射サンプルと、高 LET であるイオンビーム照射サンプルにおける 8-OHdG 量の比較を行った。

【結果・考察】 高線領域 1-100 Gy 照射 DNA サンプルにおけるリアルタイム PCR 法の結果より、電離放射線の吸収線量の増加に伴って DNA 増幅割合が低下することが確認できた。また、低線領域 0.01-1 Gy 照射 DNA サンプルにおいても同様の傾向が見られた。この傾向より、吸収線量が増幅するとポリメラーゼ連鎖反応が強く阻害されることがリアルタイム PCR 法により確認できた。これにより損傷評価が可能であると考えられる。また、ガンマ線照射 DNA サンプルに比べ、炭素線照射 DNA サンプルの方が DNA 増幅効率の低下が大きいことが示された。このことより LET の違いにより DNA 上に質的に異なる損傷が生じていることが考えられる。

照射 DNA サンプルの酸化損傷評価のため、代表的な損傷である 8-OHdG 損傷量の評価を行った。8-OHdG 損傷量の評価の結果、電離放射線の吸収線量の増加に伴って 8-OHdG 量の増加がみられた。ま

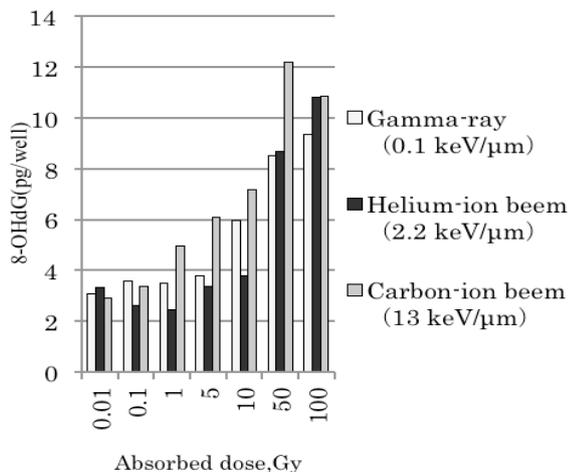


図1 LETの異なる3種類の放射線を照射したDNA中の8-OHdG量

た、低 LET であるガンマ線照射 DNA サンプルと、高 LET であるイオンビーム照射 DNA サンプルの 8-OHdG 量はほぼ同様の傾向を示した(図 1)。このことより、炭素線照射サンプルとガンマ線照射サンプルは同量程度の酸化損傷を受けていると考えられる。これらの結果よりリアルタイム PCR 法の DNA 増幅効率の低下は塩基損傷ではなく、主に鋳型 DNA 鎖切断に起因すると考えられる。そこで、電離放射線により生じる可能性のある塩基損傷を認識する酵素を利用し、それらの塩基損傷を鎖切断に変換することで、リアルタイム PCR 法の高感度化を検討した。照射した照射 DNA サンプルに酵素を作用させ、酵素反応後にリアルタイム PCR 法を行った。種々の酵素を使用し検討した結果 Fpg を作用させた実験において DNA 増幅効率の低下がみられた(図 2)。酵素反応を利用することでリアルタイム PCR 法の高感度化が可能であると確認できた。さらに酵素反応実験の発展として、様々な酵素を利用することにより特定の塩基損傷評価も可能であると考えられる。今後、酵素反応の最適化により、低線量領域における高感度化を目指している。

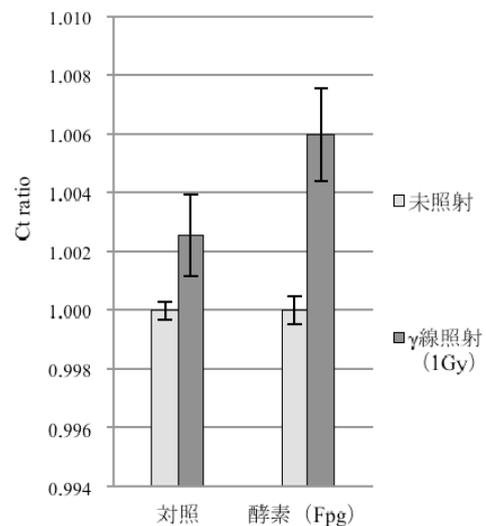


図2 PCR法におけるFpg反応効果

研究成果

(学位論文)

中嶋隆登:”DNA 損傷を指標とした放射線被ばく線量の評価”、修士論文 近畿大学大学院総合理工学研究科 (2015, 1, 30)

核融合炉用超電導磁石絶縁材料の照射効果に関する研究

工学研究科 環境エネルギー工学専攻^a

西嶋 茂宏^{a*}、秋山 庸子^a、三島 史人^a、高橋 知寛^a、小林 浩二^a

Study of Irradiation Effect on Insulation Material for Superconducting Magnet of Nuclear Fusion Reactor

Graduate School of Engineering^a

Shigehiro Nishijima^{a*}, Yoko Akiyama^a, Fumihito Mishima^a, Tomohiro Takahashi^a, Koji Kobayashi^a,

Organic polymeric materials are used for the insulation material in the nuclear reactor. They are the most sensitive to radiation among the constituent materials of the nuclear reactor, and it is necessary to improve the radiation resistance. The insulation material is fabricated by impregnating the resin into the layers of polyimide films and glass cloths. Cyanate ester resin is to be used for the matrix because of its high radiation resistance. In this study, the composites fabricated with cyanate ester were degraded by gamma-ray irradiation, and interlaminar shear test was performed at the liquid nitrogen temperature. Based on the results, the fracture mechanism of the composite material was discussed.

国際熱核融合実験炉 (ITER) のトロイダル磁場 (TF) コイルでは、有機高分子をマトリックスとした絶縁材料が使われるが、有機高分子材料は放射線感受性が高く、核融合反応由来の放射線により劣化する。そのため、TF コイルに照射される 1×10^{22} n/m² (0.1 MeV 以上) の高速中性子に耐えうる絶縁材料の開発が必要である。

TF コイルの絶縁材料はガラスクロスとポリイミドフィルムを積層し、隙間を高分子材料で含浸させた複合材料であるが、一般的に層間せん断強度 (ILSS) が低いという問題点がある。ITER の場合、45MPa のせん断応力に耐えるだけの強度が必要である。近年、耐放射線性が高いとされるシアネートエステル (Cyanate ester; CE) 樹脂をマトリックスに用いることが検討されており¹⁾、本研究では、その機械的特性を明らかにすることを目的とした。本研究では次の 2 つの観点から検討を行った。

- (i) 絶縁材料界面の接着強度に対する照射効果
- (ii) 種類の異なる CE の性能比較

絶縁材料のせん断破壊は、一般的に異材間の界面で起こることが多い。これまで樹脂-ガラスクロス界面の照射効果に関しては報告されている²⁾が、樹

脂-ポリイミドフィルム界面の強度に関してはほとんど検討が行われていないため、本研究ではこの点に着目して実験を行った。マトリックス樹脂として、CE 樹脂をエポキシ樹脂と重量比 4:6 で混合して用いた。S-ガラスクロスとポリイミドフィルムを交互に積層して絶縁材料を作製し、図 1 に示す目違い切欠き試験片の形状に加工して、⁶⁰Co 線源により γ 線を最大 10 MGy まで照射した。液体窒素中で矢印の方向から圧縮荷重を負荷することにより、層間せん断強度 (ILSS) の測定を行った。また、破断面の顕微鏡観察を行い、破壊形式に関する考察を行った。

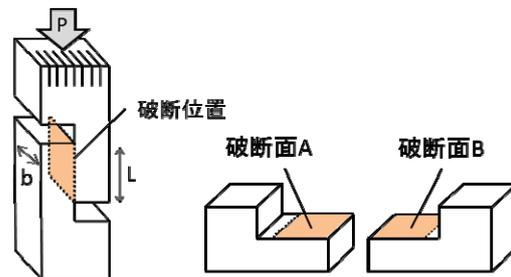


図 1 試験片形状と破断面観察の位置

実験の結果、図2に示すように γ 線照射による ILSS の有意な変化は確認されなかった。さらに破断面観察を行った結果、いずれの吸収線量においても

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

図3のように樹脂-ポリイミドフィルム界面の破壊とポリイミドフィルムを貫通する破壊が混在して見られたため、樹脂-ポリイミドフィルム間の界面劣化の影響は小さい傾向が見られた。また、絶縁材料の強度は総じて65 MPaを越えているため、ITERの絶縁材料として十分な強度を有していることが確認された。

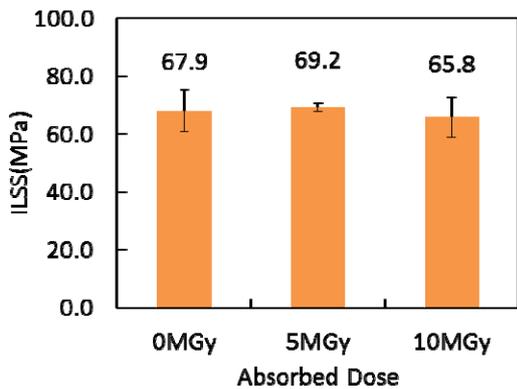


図2 各吸収線量におけるILSS

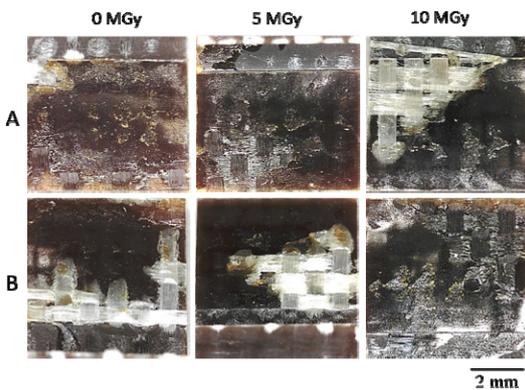


図3 吸収線量ごとの破断面観察

次に、樹脂自体の性質に着目し、種類の異なる2種類のCE(A, Bとする)を対象として、その照射効果を比較した。本実験でも前述の実験と同様にエポキシ樹脂と重量比4:6で混合して用いているが、作製したサンプルはポリイミドフィルムを含んでいない。照射効果の評価は、図1に示す目違い切欠き試験片を用いた層間せん断強度試験により行った。実験結果を図4に示す。その結果、CE-Aはγ線照射によりILSSがわずかに上昇する傾向が見られ、CE-Bは照射後も大きな変化が見られなかった。いずれも照射後も強度が低下しなかった理由として、CEの硬化時に形成

されるトリアジン環が剛直で安定なため、放射線による影響を受けにくいものと考えられたが、動的粘弾性測定によりそれぞれのCEのガラス転移温度(Tg)を測定したところ、図5に示すように、照射により両方のCEでTgが緩やかに低下する傾向が確認された。これは照射によって分子鎖の切断が起き、架橋密度が低下していることを意味している。結局、架橋密度の低下にもかかわらず、ILSSが変化しない、あるいは若干の増加が見られることになる。この機構については、応力緩和モデルを考えているが、さらなる詳細な検討が必要である。

今後は、さらに実際に近い使用条件下での強度変化を検討するため、組み合わせ応力下での破壊についても検討する予定である。

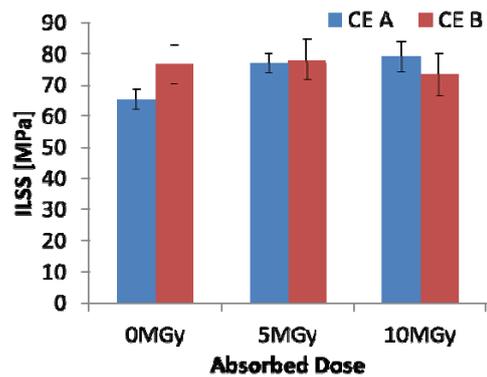


図4 各吸収線量におけるILSS

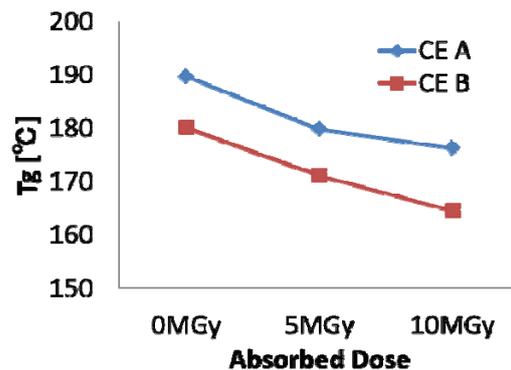


図5 各材料のガラス転移温度の変化

References

- 1) P. E. Fabian et al., Fus. Eng. Des. Vol. 61-62, pp. 795-799, 2002.
- 2) M. Hayashi et al., 26th ISS, p214, 2013.

高強度赤外光照射による新規物質創成と新規物性発現

永井正也^a・川瀬啓悟^b・入澤明典^b・加藤龍好^b・磯山悟朗^b

^a大阪大学大学院基礎工学研究科、^b大阪大学産業科学研究所

(背景と目的)

近年の超短パルスレーザー技術と非線形結晶を用いた波長変換技術の進歩に伴い、MV/cm 超の高強度テラヘルツ (THz) 光が容易に得られるようになった。この電場強度は物質中の内部電場 (数 MV/cm) に匹敵し、新しい電子の集団励起や AC 電場-物質結合状態の研究が盛んに行われている。一方で THz パルスは超短光パルスに比べて電場の半周期がピコ秒程度と長いことから、電子が電場によって効率よく古典的に加速される。これによって生じた結晶内のブロッホ振動や低閾電場での高次高調波発生が報告されている。

一方で、THz 周波数帯には誘電体のソフトモード、分子間振動など分子やイオンに関する様々な励起が存在する。これらを大振幅で駆動することで非熱的な解離や誘電体の分極制御などの可能性がある。しかし電子に比べてイオンや分子の質量が大きいため、さらに高強度の電場振幅が必要となる。

大阪大学産業科学研究所の量子ビーム施設では、レーザーベースの THz パルス光源よりもさらに高強度の電場が得られるピコ秒の自由電子レーザー (FEL) パルスを有している。FEL 光を集光した際の最大電場振幅は理想的な状況下で 10MV/cm に達する。マイクロパルスのパルス幅は 10ps 程度で、これは電子系にとっては電子-格子散乱よりも長い時定数であるが、格子系が熱緩和し形状変化をもたらす時定数よりも短い。したがって FEL 照射による電子状態の新しい制御法や赤外活性振動モードを直接駆動する新しい物質制御が期待できるのではないかと考えた。

そこで本研究では(1)損傷閾値が高いワイドギャップ半導体において高強度 FEL パルスを照射した際の応答を調べ、また(2)THz 領域の振動モードが同定されている二糖類に研究対象を絞り、高強度 THz パルスを照射した際の応答を調べた。

(研究方法)

実験は大阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設における L-バンドの線形加速器をベースとした FEL を用いた。出力したマクロパルスの繰り返し周波数 5Hz、中心波長は最大出力が期待できる 80 μ m (4THz) に合わせ、マクロパルスの強度は最大で 20mJ である。マクロパルスは 27MHz の 108 ショットのマイクロパルスから構成されており、マイクロパルスのパルス幅は FEL 光源と同期した超短光パルスとの相関波形から 10ps と見積もられる。実験では f12.5mm の単焦点放物面光を用いてビームを集光して試料 (固体、液体など) に照射した。そして照射時の発光スペクトル測定および照射で飛散した粒子の赤外顕微光などを行った。

(結果および考察)

まず新しい電子励起に関する実証実験の試料として我々はワイドギャップ半導体である ZnO ペレット、4H-SiC 単結晶、6H-SiC 単結晶に注目し、これらに高強度 FEL 光を照射した際の応答を調べた。その結果、照射中には試料表面から高速に加速された電子が放出しそれが空気 (窒素や酸素) を励起した発光が見られた。しかし直接遷移型半導体である ZnO ではバンド端近傍 (3eV 付近) に酸素欠損に由来する発光が見られた。これは高強度電

場によって生じた Zennor 効果によって価電子帯の電子が伝導帯に励起されたことを示唆している。

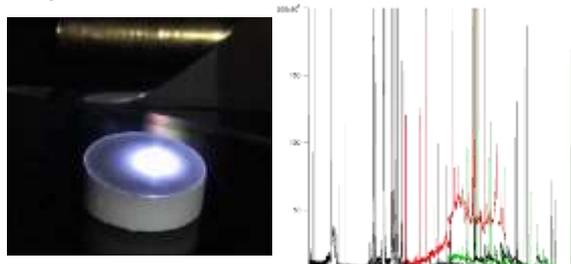


図 1 ZnO ペレットに照射した際の試料表面からの発光

一方我々は有機結晶に照射した際の応答も調べた。図 2 はラクトースの粉体に FEL 光を照射した際の結晶付近の写真を示す。2 糖類は THz 周波数帯の振動の同定がなされており、4 THz の FEL 光は分子間振動に共鳴している。FEL 光を照射するとある励起強度で粉体結晶がはじけるようにエアロゾルが生じる。分子間振動は有機結晶の体積膨張に直結する運動であり、大振幅で分子間振動が駆動されると、急激な体積膨張が生じる。これが分子脱離を引き起こすと考えられる。また高強度で励起すると、微結晶表面からの電子放出による空気の発光や C₂ ラジカルに起因する緑色発光が見られる (図 3)。この励起のメカニズムの照射は不明な点が多くあるものの、この励起強度では電子も THz-FEL 光によって大きく駆動されたと考えられる。



図 2 5 mJ (左)および 10 mJ/macropulse (右)の 4THz の FEL 光をラクトース粉体に照射した際の様子。

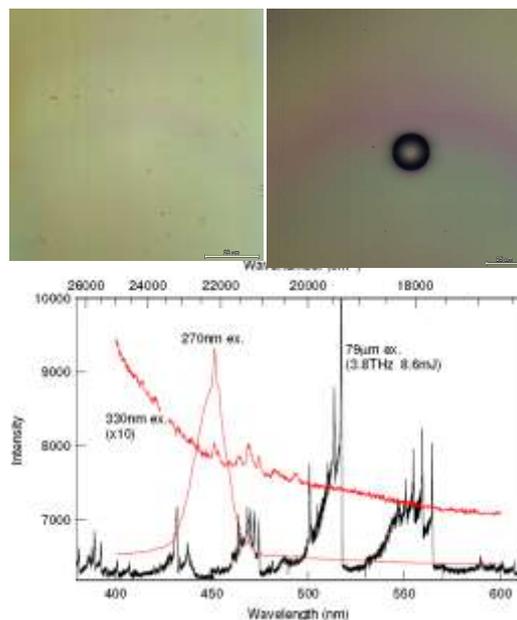


図 3 ショ糖単結晶表面から放出した飛散微粒子と発光スペクトル。C₂ ラジカルに由来する発光が見られる。

研究成果 (論文・学会発表・特許・受賞等)

論文 なし

学会発表

- M. Nagai, E. Matsubara, M. Ashida, K. Kawase, A. Irizawa, R. Kato and G. Isoyama, “Ablation Of Organic Crystals Using Picosecond THz Free Electron Laser Pulses,” The 39th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2014) T4/E-16 (Tucson, Arizona, 2015 年 9 月)
- 永井正也, 松原英一, 芦田昌明, 冬木正紀, 川瀬啓悟, 入澤明典, 加藤龍好, 磯山悟朗, “高強度ピコ秒 THz 自由電子レーザーによる有機微結晶のアブレーション,” 日本物理学会 第 70 回年次大会 22pCN-6 (早稲田大学 2015 年 3 月 22 日)

特許 なし

受賞

- 日本赤外線学会 第 1 回研究奨励賞 (2014 年 5 月 23 日)

バイオナノカプセルを利用した新規抗炎症タンパク質の 生体内ピンポイントデリバリー

岡本一起^a・立松健司^b

^a聖マリアンナ医科大学、^b大阪大学産業科学研究所

(背景と目的)

炎症性転写因子 **NF-κB** は炎症反応の中核的役割を担っている転写因子で、炎症反応に応じて、シクロオキシゲナーゼ (**COX2**) を含む多くの炎症関連遺伝子の転写を促進し、発現したタンパク質が炎症やストレス反応を増幅し、生体の炎症反応を賦活化する。ステロイド薬は、炎症の根元ともいえる **NF-κB** を抑えることにより、その強力な抗炎症作用を発揮している。しかし、ステロイド薬は同時に炎症部位以外のところで、強力なグルココルチコイドホルモン作用を発揮する。これがステロイド薬の副作用である。

申請者が見いだした新しいタイプの核内受容体コアクティベーター (**MTI-II**) は、**NF-κB** に直接作用して転写活性を抑制し (コリプレッサーとして働き)、ステロイド剤と同様に強力な抗炎症作用を示す [特許第 4874798 号 (JPN)、No.7,932,226 (US)]。MTI-II 自体にはホルモン作用がないので、ステロイド薬のような副作用がない。すなわち、MTI-II を利用すれば、ステロイド薬と同様に強力な副作用のない抗炎症剤となりうる。しかしながら、MTI-II は分子量 11.5 kDa の小さなタンパク質で、そのままでは細胞内に取り込まれない。

そこで、MTI-II を患部にだけ運び、細胞内に取り込ませるピンポイントデリバリーシス

テムを実用化できれば、副作用を少なくして、かつ強力に **NF-κB** の働きを抑えることが可能である。本共同研究の目的は、(1) バイオナノカプセルを用いて、組織特異的に **MTI-II** を細胞内に取り込ませ、(2) それによりステロイド薬に代わる副作用のない強力な抗炎症剤を実用化することである。

これまでの研究で、**MTI-II** の抗炎症作用の作用中心となるアミノ酸領域 (40 アミノ酸残基より構成される中央部の酸性アミノ酸領域) を決定した。これは、化学合成できる長さであるが、バイオナノカプセルに取り込み易くするため (かつ化学合成し易くするため) には、さらに短くする必要がある。そこで本年度は、抗炎症作用中心となるアミノ酸領域を絞り込んだ。

(研究方法)

(1) 中央部酸性アミノ酸領域をさらに小さなペプチド (30 残基を 3 種類、20 残基を 5 種類、10 残基を 5 種類) に分割し、細胞内で発現するベクター (計 13 種) を構築した (図 1)。

(2) 次に、これらペプチドを HeLa 細胞で発現させ、**NF-κB** の転写活性に対する阻害効果 (抗炎症効果) をルシフェラーゼアッセイと **COX2** の誘導で検証した。

(結果および考察)

13種類のペプチド(30A-1~10A-5)の抗炎症作用を *in vitro* のルシフェラーゼアッセイで検証したが、NF- κ B の転写活性を阻害するものは20A-4と10A-3だけであった(図1)。

次にこれら2種類(20A-4と10A-3)のペプチドの抗炎症作用をルシフェラーゼ以外の内因性遺伝子の発現で確認する目的で、NF- κ B により誘導される COX2 と誘導されないグリセルアルデヒド3リン酸脱水素酵素(GAPDH)の TNF α 刺激後の経時変化を解析した(図2)。

その結果、20A-4と10A-3はNF- κ B による COX2 の誘導を阻害するが、GAPDH 量には影響しないことがわかった。すなわち、20A-4と10A-3はNF- κ B の転写活性を阻害することが、内因性遺伝子でも確認できた。

これにより、MTI-IIの抗炎症作用中心をおよそ10アミノ酸残基の領域にまで絞り込むことが出来た(特許出願中)。これは、化学合成し易く、かつバイオナノカプセルに取り込み易い長さの抗炎症ペプチドである。今後、これらMTIペプチドを組み込んだバイオナノカプセルを非アルコール性脂肪肝モデル動物(肝炎から肝硬変、肝癌に移行するモデル動物)に投与して、ステロイド薬と同程度強力な抗炎症作用を発揮することと副作用が少ないことを *in vivo* で検証する。

研究成果(論文・学会発表・特許・受賞等)

学会発表

- ・岡本一起、表山和樹、佐藤利行、有戸光美、黒川真奈絵、末松直也、遊道和雄、加藤智啓：第87回日本生化学会大会 2014年10月

特許

- ・特願 2014-257827, 出願日 平成 26 年 12 月 19 日, 名称 ペプチド、ポリヌクレオチド、ベクター、形質転換体、NF κ B 阻害剤、及び NF κ B 亢進性疾患の治療剤, 発明者 岡本一起

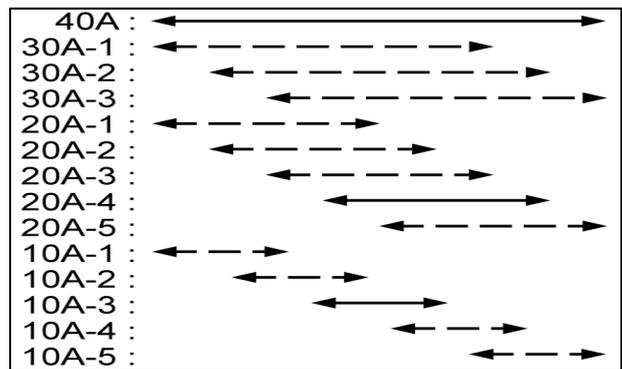


図1. MTI-II の抗炎症作用を持つアミノ酸領域(40アミノ酸残基、40A)と部分ペプチドの位置関係。

HeLa細胞に30A-1~10A-5の発現ベクターをトランスフェクトし、TNF α 添加後のNF- κ Bにより誘導されるルシフェラーゼ活性を測定した。ペプチド40Aと20A-4、10A-3(実線)にはルシフェラーゼアッセイで抗炎症作用が認められたが、その他のペプチド(破線)には認められなかった。

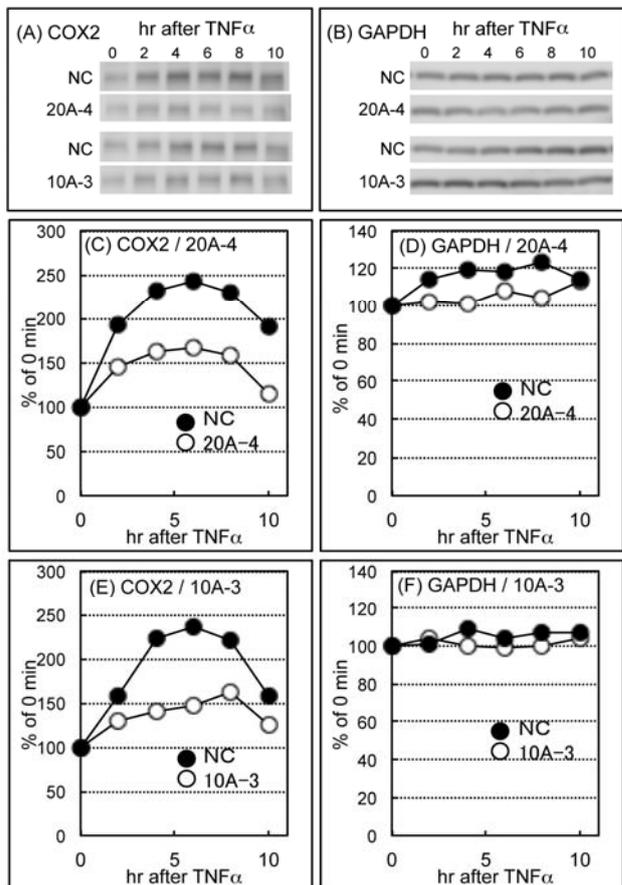


図2. MTIペプチド(20A-4と10A-3)を発現させたHeLa細胞でのCOX2の誘導の経時変化。

A, B: HeLa細胞にMock vector (NC)、20A-4、10A-3の発現ベクターをトランスフェクトし、TNF α 添加0~10時間後のCOX2とGAPDHの変化をウエスタンブロットで測定した。C, D, E, F: 各バンドのシグナル強度を測定し、0時間のシグナル強度を100%として、表示した。

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、鏝木基成^{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

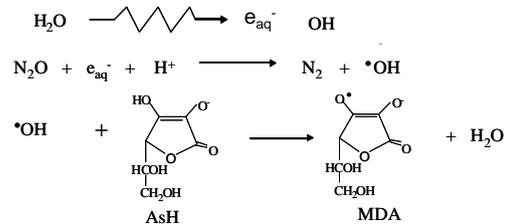
The ascorbate(AsH)-dependent oxidoreductase cytochrome b_{561} , a family of highly conserved transmembrane enzymes, plays an important role in the electron transfer from cytosolic AsH to intravesicular monodehydroascorbate radical (MDA). Radiolytically generated MDA oxidized rapidly the reduced form 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. Recently, crystal structure of cytochrome b_{561} from *Arabidopsis thaliana* was reported. Here, the structural data and the effects of mutations allow the proposition of a general electron transfer mechanism for members of the cytochrome b_{561} 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。この神経型 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)}。例えば、肺癌や乳癌を引き起こす遺伝子として同定されている領域中に存在している癌抑制遺伝子101F6⁴⁾、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⁾。

Cytochrome b_{561} 5~20 μ M, 10 mM AsHを含む N_2O 緩衝液にパルス照射すると、以下の式に従いMDAラジカルが生成し、MDAとcytochrome b_{561} との反応を追跡することができる。

この手法により、牛副腎髄質⁵⁾、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⁸⁾。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について議論する。

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

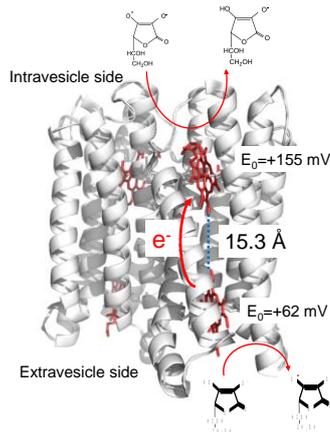


Fig. 1 Overall structure of cytochrome b_{561} . The structure was produced with PyMol using a structure from the Protein Data Bank (code 4O7G8).

cytochrome b_{561} の反応の中で注目すべき大きな特徴は15.3Å離れたヘム鉄間の電子移動過程である。この速度定数はFig.2で示すように秒オーダー観測され、牛副腎で

は4 s⁻¹で、トウモロコシでも同様の値が得られた。またこの過程がAsH⁺の濃度(5-30 mM)を変えて調べたところ、この速度は加えたAsH⁺の濃度に依存せず(Fig. 3(B))、またAsH⁺と酸化型 cytochrome b_{561} との速度と

比較して遅いことから、この過程はヘム間の電子移動を観測しており、分子内電子移動が律速に

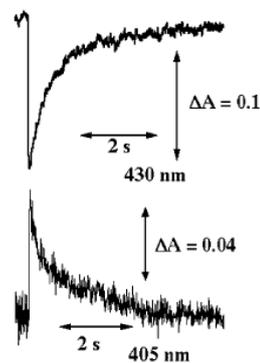


Fig. 2 Absorbance changes after pulse radiolysis of the reduced form of cytochrome b_{561} from bovine adrenal chromaffin in the presence of 5 mM AsH⁺ and N₂O at pH 7.0.

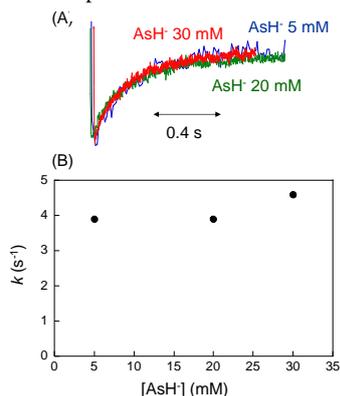


Fig.3 (A) Absorbance changes after pulse radiolysis of the reduced form of *Zea mays* cytochrome b_{561} in the presence of 10 mM AsH⁺ and N₂O at pH 7.0. (B) AsH⁺ concentration dependence on the rate constants of the reduction of cytochrome b_{561} .

なっていることが確かめられた。この速度定数は101F6や線虫におけるCe Cytb-2でも同様の値が得られた。このことは、これら b_{561} familyが同様の構造を持ち、同様の機構で電子が移動していると結論できる。

この15.3Å離れたヘム間の電子移動過程はthrough spaceの上限である14 Å⁹⁾より大きく、ヘム間に存在する水分子あるいはF129が関与していることが考えられる。また別のルートとしてFig. 4に示す保存性のアミノ酸残基および水素結合の存在が提唱されてお

り⁹⁾、今後これらアミノ酸残基の変異体を用いた実験が期待される。

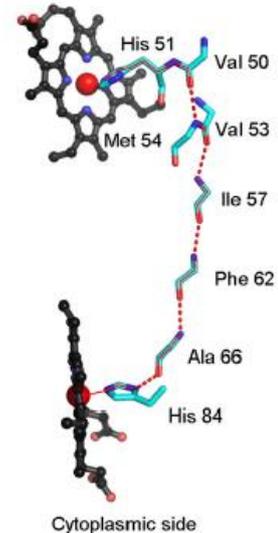


Fig. 4 The electron transfer pathway between the two heme groups⁸⁾.

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, 257-565 (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.* 111, 1813-1818 (2014)
- 9) C. C. Page, C. C. Moser, X. Chen, P. L. Dutton, *Nature* 402, 413-418 (1999)

高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成機構

山内知也^a・菅田義英^b・藤乗幸子^b・楠本多聞^a・田尾陽^a・池永龍一郎^a・安田修一郎^a

^a神戸大学大学院海事科学研究科、^b大阪大学産業科学研究所

(背景と目的)

高分子系飛跡検出器としてポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) やビスフェノール A ポリカーボネート (PC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI) を対象としてきた。PADC は高い検出感度を有するエッチング型飛跡検出器として知られており、10 MeV 程度のプロトンが検出できる。PC はアルファ線に対して、PET は数 MeV 程度の炭素イオンに対してようやく感度を持つ。PI系樹脂の検出閾値はさらに高く、Kapton はアルミニウム以上、UPILEX-S はアルゴン以上の重イオンのみを検出する。宇宙放射線やレーザー駆動イオン加速といった重イオンを含む混成場においては、種々の検出感度を有する多様な飛跡検出器が必要になっているが、分子構造と検出感度との関係について系統的な研究がほとんど行われおらず、必要な検出感度や閾値を有する新しい検出器を設計するための指針が与えられないままになっている。基礎的側面に目を向けても高分子に対する重イオン照射効果について分子構造のレベルで行われた系統的な研究は実は限られている。重イオンがもたらす照射効果はイオントラックの中心であるコア領域とそれを取り巻くハロー領域とで大きく異なり、それらを弁別して分析する必要がある。電子平衡条件

下にあるガンマ線照射では低エネルギー電子線の影響が大きくなるので、それとは別に高エネルギーのデルタ線が与える効果を模擬する必要があった。本研究は飛跡検出器として利用されてきている高分子材中に形成される放射線損傷の特性を理解するために行ったが、ほぼ単色の高エネルギー電子がもたらす照射効果を評価することを直接の目的としている。

(研究方法)

本研究では L バンドライナックを利用し、直径 2 mm 程度に絞った 28 MeV 電子線ビームを PET と PI 薄膜に直接照射した (ピーク電流 8 A、パルス幅 8 ns、繰り返し 20 pps)。吸収線量は CTA フィルム及び EGS コードを用いて評価した。照射前後の赤外線吸収スペクトルの変化から主鎖を形成するカルボニル基等の官能基の密度変化を、ランベルト・ベール則にしたがって評価した。赤外線吸収スペクトルに現れるピークの強度 (吸光度) は、着目する官能基のモル密度と試料厚さ、その官能基のモル吸光係数の積に比例するので、照射前後の吸光度の比 (相対吸光度) は、着目する官能基の減少割合を与える。実験的には相対吸光度を吸収線量の関数としてプロットして、その勾配から G 値が求められる。ビームスポットの中心だけを分析するために赤外顕微鏡 (IRT-5000Y, JASCO) を利用した。

(結果および考察)

図 1 に PET の電子線照射前後の赤外線吸収スペクトルを示す。エステル基を構成する C=O や C-O-C のピークが顕著に低下している。図 2 にカルボニル基の相対吸光度変化を吸収線量の関数として示す。PET 中の減少率は PC や PADC と比べて小さく、ここには飛跡検出器としての検出感度との相関関係が見られる。勾配から求めた G 値で比較すると、PADC の 8.5 や PC の 0.77 に対して PET のそれは 0.023 と小さな値である。

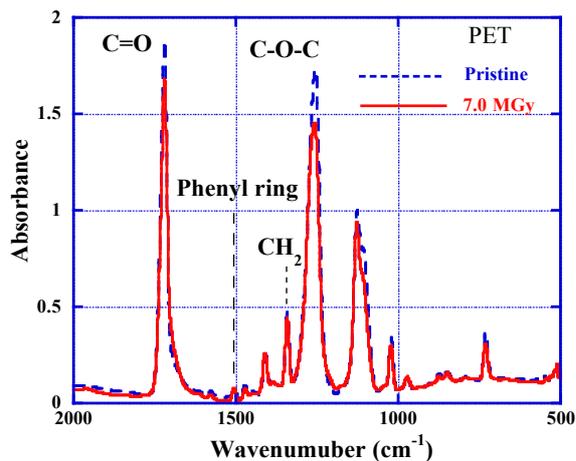


図 1 PET の赤外線吸収スペクトル (顕微)

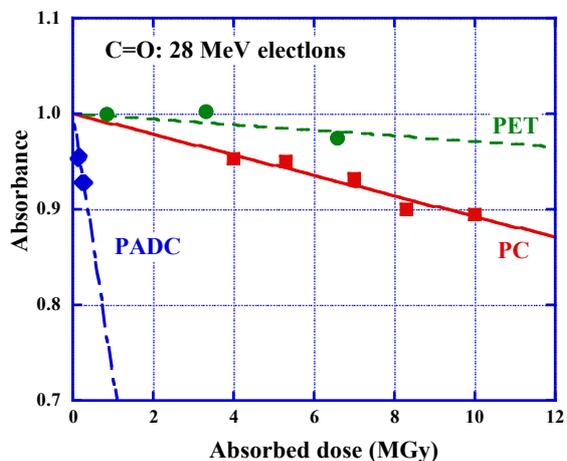


図 2 相対吸光度の吸収線量依存性

図 3 はカルボニル基損失の G 値を阻止能の関数としてプロットしたものである。He から Xe イオンまでの重イオンでは G 値は阻止能とともに増大する。ガンマ線と電子線は LET に対してプロットしており、前者は電子平衡条件での平均

値である。損傷形成に及ぼす低エネルギー電子の影響の大きさが示されている。

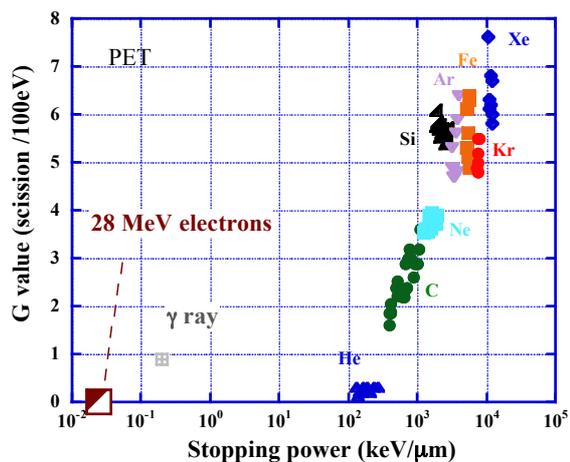


図 3 カルボニル基損失の G 値

研究成果 (論文・学会発表・特許・受賞等)

論文

- ・ポリイミド中重イオントラックの特性評価
松川兼也、山内知也、森豊、金崎真聡、又井悠里、楠本多聞、田尾陽、小田啓二、小平聡、小西輝昭、北村尚、放射線 39, 3, (2014) 135

学会発表

- ・ Feature of radiation damage formed along nuclear tracks in bisphenol A polycarbonate films, Ryunosuke Ikenaga, Yutaka Mori, Tamon Kusumoto, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Teruaki Konishi, Remi Barillon, Tomoya Yamauchi, 26th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, September 2014
- ・ On the modified structure around the latent tracks in PADC films exposed to proton and heavy ions, Tamon Kusumoto, Yutaka Mori, Masato Kanasaki, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Remi Barillon, Tomoya Yamauchi, 26th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, September 2014

特許

- ・なし

受賞

- ・なし

加速器を用いた材料改質と新規機能性材料創製に関する研究 ～セルフシールド型低エネルギー電子線照射装置設置～

阪大ダイキン共同研究講座^a、産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野^b

足達健二^a、佐藤数行^a、近藤孝文^{b*}、吉田陽一^{b**}

Study of the material modification and the invention of new functional materials using an accelerator

Daikin Industries Joint Research^a, Dept. of Advanced Nanofabrication^b

Kenji Adachi^a, Kazuyuki Sato^a, Takafumi Kondoh^{b*}, Yoichi Yoshida^{b**}

In this study, by using an electron beam from a low energy electron accelerator, high dose radiation was irradiated to the various polymeric materials (mainly fluorine-based polymer), and modified by cross-linking (high strength / functions). Also establishes a novel ultra-fine processing technology using an electron beam nanoimprinting. Samples after irradiation, the evaluation of physical properties in the laboratory.

各種高分子材料の改質や高機能化のために、電子線照射による架橋や官能基のグラフト重合がすでに商業ベースで行われている。このような応用は非常に幅広く、高分子基材とその架橋や官能基の種類と量を制御することにより種々の有用な機能を付加することができる。例えば多孔質の高分子基材に親水基をグラフトすることにより燃料電池隔膜の効率化を図ることができる。

これらグラフト重合の基礎反応は、通常基材への放射線照射によるイオン化を経たラジカル生成により、継ぎ手の片方を基材に導入し、官能基をもった分子の溶液に含浸・反応させる

ことによりグラフト重合するものである。グラフト量は、失活を無視すれば放射線の線量と基材のラジカル生成G値に依存する。ラジカル量をより多く発生させられれば機能制御の幅を広くできる。

低エネルギー電子ビーム加速器は、DC電子銃が発生する電子を250 kVの加速電圧で加速することにより空気中に取り出して電子線を照射し、ほぼすべての電子が数十マイクロメートルの基材中でエネルギーを付与するために、線量が非常に高いことが特徴である。線量が高ければ、基材中のラジカル量を増やすことが可能となる。

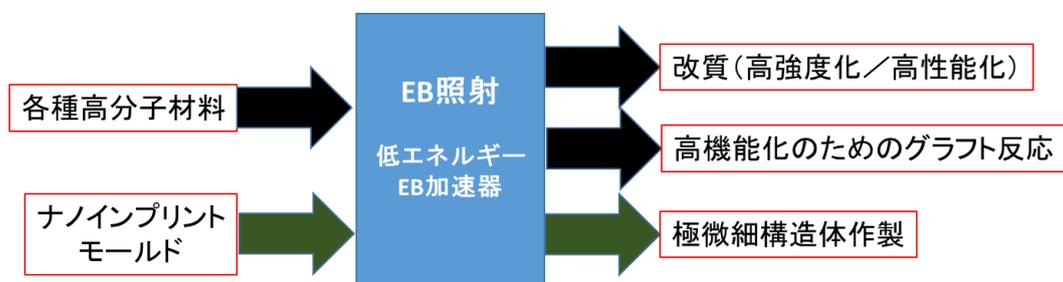


Fig.1 Functionalization of various polymer materials
by irradiating of low energy electron beam

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



Fig.2 Relocated low energy electron accelerator (250 kV) made by Iwasaki

本研究では、低エネルギー電子加速器からの電子ビームを用いて、各種高分子材料（主にフッ素系高分子）に高線量照射を行い、材料を架橋させることで改質（高強度化／高性能化）を行う。また、電子ビームナノインプリント法による新規な極微細加工技術を確立する。照射後の試料は、研究室で物性などの評価を行う。

電子線照射装置は、岩崎電気製 EC250/15/180L を用いる。マルチフィラメント方式により電子を発生し、垂直下方に照射する。有効照射幅は、150 mm で加速電圧は、150 ~ 250 kV、ビーム電流は 1~10 mA であり、吸収線量は、1800 kGy×m/min、均斉度は、プラスマイナス 10 % である。Selfshield 方式により漏洩線量は、2.6 μ Sv/hr 以下に抑えられている。

電子線照射装置は、直流高圧電源部、電子線加速部、X 線遮蔽部、真空排気部、操作制御部、搬送部より構成されており、すべての構成部は、一体構造でコンパクトに設計されている。電子線照射装置を安全に運転するために、以下のインターロックを備えている。加速電圧が規定範囲を超え

た場合、ビーム電流が過電流となった場合、真空度が低下した場合、漏洩 X 線が設定値を超えた場合、冷却水流量が設定値より低下した場合、SF₆ ガス圧力が設定値より低下した場合、圧縮空気圧力が設定値より低下した場合にインターロックにより装置は運転を停止する。

この低エネルギー電子線照射装置は、四国経済産業局から大阪大学産業科学研究所への無償貸付による物品であり、今後、試験研究目的のために、有効活用される予定である。

本年度は、既設場所の徳島県工業技術センターから大阪大学産業科学研究所コバルト棟 H24 室に移設を行った。そのための準備として、同室の壁面、床面、搬入経路、配電盤を整備した。

本装置の特徴は、経済性、信頼性、安全性が高く、保守・運転の容易な装置であることと、250 kV の加速電圧と 1800 kGy×m/min の非常に大きな処理能力を持つことであり、広範囲の実験を可能としている。今後フッ素系高分子基材への照射を行い、改質や機能化の実験を行う。