

# 高輝度電子ビームの発生と特性測定 — EO クロスコリレーションによる FEL ミクロパルス時間構造評価 —

産研量子ビーム発生科学研究分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>  
川瀬啓悟<sup>a\*</sup>、入澤明典<sup>a</sup>、藤本将輝<sup>a</sup>、古川和弥<sup>b</sup>、久保久美子<sup>b</sup>、磯山悟朗<sup>a\*\*</sup>

Study of temporal structure of the FEL micropulse via EO cross-correlation

Dept. of Accelerator Science<sup>a</sup>, Res. Lab. For Quantum Beam Science<sup>b</sup>

Keigo Kawase<sup>a\*</sup>, Akinori Irizawa<sup>a</sup>, Masaki Fujimoto<sup>a</sup>, Kazuya Furukawa<sup>b</sup>, Kumiko Kubo<sup>b</sup>, Goro Isoyama<sup>a\*\*</sup>

A temporal structure of the FEL micropulse is studied using a cross-correlation technique with a Ti:Sapphire laser pulse using an electro-optic (EO) effect. As a preliminary result, we have a complex temporal structure of the micropulse for the high-intense operation of the FEL. The results show clear running traces of the optical pulses due to the cavity shortening for the detuning property of the FEL and also the evidence of the zero detuning operation of the FEL.

大阪大学産業科学研究所（産研）量子ビーム発生科学研究分野（磯山研究室）では、Lバンド電子ライナックを用いて、THz 領域の自由電子レーザー(FEL)を発生させ、その基礎的な物理を研究するとともに、高強度 THz パルスの利用研究のための開発研究を実施している。近年、バンチ電荷の高いライナック運転モードを構築し、世界的に見てもトップレベルの高強度性を持つ THz パルスを発生させることができるようになった[1-3]。

現在のところ、エネルギーが 15 MeV でバンチ間隔 37 ns、バンチ数およそ 200 個、バンチ電荷 4 nC の電子ビームを用いて、4.3 THz (波長 70  $\mu\text{m}$ ) のパルスをマクロパルスエネルギーで 20 mJ 以上、3 THz (波長 100  $\mu\text{m}$ ) で 3 mJ 以上の高強度 THz-FEL パルスを発生させている。マクロパルス内のパルス列構造の波形計測の結果より、マイクロパルスのエネルギーは最大で 200  $\mu\text{J}$  を越える強度と評価できる[4]。

光と物質の相互作用を研究する上で有用な物理量はピークパワーや集光強度である。そのため、これらの量を評価するためにはパルスエネルギーだけでなく、光パルスの時間構造（マイクロパルス構造）を評価する必要がある。また、パルス列の時間発展に対するマイクロパルス構造の発展を

調べることにより、FEL の基礎的な物理の詳細な研究につながることを期待できる。そのため、産研ではこれまでにマイケルソン干渉計を用いた THz パルスの構造計測を実施してきた[5-7]。しかしながら 1 次の自己相関計測では一般にパルス幅や構造に任意性があり、より詳細にパルス構造を議論するためには別の手法で計測することが必要である。そのために、THz パルスによる電気光学効果(EO 効果)を用いて、チタンサファイアレーザーによる超短パルス光とのクロスコリレーションを計測することにより、THz パルスの時間構造評価の試験研究を開始した。EO 計測の概略と実験セットアップ概要を図 1, 2 にそれぞれ示す。

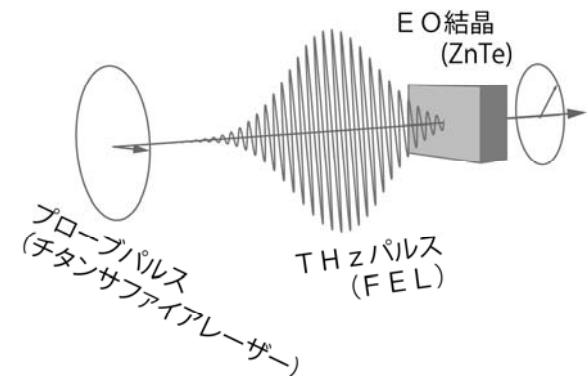


図 1: EO 計測の概略。THz パルスの電場による EO 効果で結晶の屈折率が変化し、その変化をプローブパルスの偏光変化で計測する。

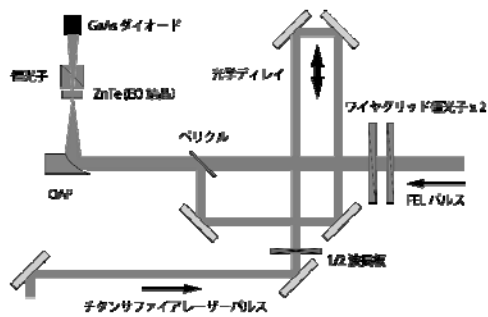


図2: 実験セットアップの概要。

これまでのところ、FEL のデチューニングを変えた場合、すなわち、光共振器長を変えることにより FEL の動作条件を変えた場合、その変化量に関連したクロスコリレーションの測定結果の変化を確認することができており、その詳細を研究している[8]。予備的な計測結果を図3に示す。一方、現在の手法によるクロスコリレーション計測は THz パルスの電場の位相とチタンサファイアレーザーパルスとは同期していない。そのため、計測はランダムな位相に対する平均値であると考えられる。また、THz パルスの強度は十分に高く、EO 効果は非常に大きい。そのため、計測結果の解釈には様々な効果を考慮することが必要であり、現在の検討課題となっている。

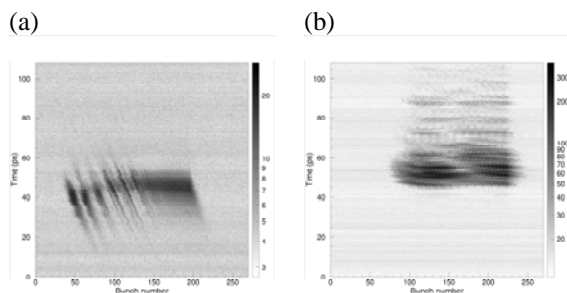


図3: EO クロスコリレーションによる THz-FEL パルス構造の計測の予備的な結果。(a)デチューニング 0.14 mm、(b)ゼロデチューニング付近。

今後、EO 計測における信号強度の定量的な評価を詳細に実験研究することにより、THz パルス強度の定量的に評価する。

## Reference

- [1] K. Kawase et al., Nucl. Instrum. and Meth. in Phy. Res. A 726 (2013) 96.
- [2] A. Tokuchi et al., Nucl. Instrum. and Meth. in Phy. Res. A 769 (2015) 72.
- [3] S. Suemine et al., Nucl. Instrum. and Meth. in Phy. Res. A 773 (2015) 97.
- [4] K. Kawase et al., “High Power Operation of the THz FEL at ISIR, Osaka University”, Proc. of FEL2014, Basel, Switzerland, p. 528 (2014); <http://www.JACoW.org>.
- [5] 古橋健一郎他、「干渉分光計を用いたテラヘルツ波 FEL のコヒーレンス長測定」、Proc. of Particle Accelerator Society Meeting 2009, Tokai, Japan, p. 468 (2009).
- [6] 大角寛樹他、「自己相関法を用いた FEL ミクロパルスの計測」、Proc. of the 10th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Nagoya, Japan, p. 163 (2013).
- [7] 矢口雅貴他、「干渉計を用いたテラヘルツ FEL の特性測定」、Proc. of the 11th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Aomori, Japan, p. 41 (2014).
- [8] 川瀬啓悟他、「電気光学サンプリングによる THz-FEL のミクロパルス時間構造測定」、Proc. of the 12th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Tsuruga, Japan, p. 174 (2015).

# 時間分解共鳴ラマン測定によるスチルベンの一電子酸化還元に伴う構造変化の検討

産研励起分子化学研究分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

藤塚守<sup>a</sup>、Dae Won Cho<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、Jungkweon Choi<sup>a</sup>、真嶋哲朗<sup>a</sup>

Detection of Structural Changes upon One Electron Oxidation and Reduction of Stilbene Derivatives by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations

Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>a</sup>, Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup>

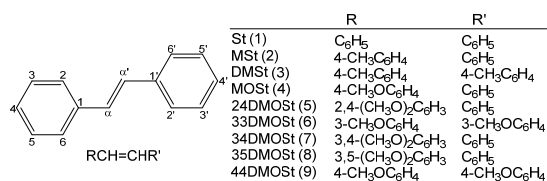
Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>, Dae Won Cho<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Jungkewon Choi<sup>a</sup>, Tetsuro Majima<sup>a</sup>

Stilbene (St) derivatives have been investigated for many years because of their interesting photochemical reactions such as *cis-trans* isomerization in the excited states and charged states and their relation to poly(*p*-phenylenevinylene)s. To clarify their charged state properties, structural information is indispensable. In the present study, radical cations and radical anions of St derivatives were investigated by radiation chemical methods. Absorption spectra of radical ion states were obtained by transient absorption measurements during pulse radiolysis; theoretical calculations that included the solvent effect afforded reasonable assignments. The variation in the peak position was explained by using HOMO and LUMO energy levels. Structural changes upon one electron oxidation and reduction were detected by time-resolved resonance Raman measurements during pulse radiolysis. Significant downshifts were observed with the CC stretching mode of the ethylenic groups, indicative of the decrease in the bonding order. It was confirmed that the downshifts observed with reduction were larger than those with oxidation. On the other hand, the downshift caused by oxidation depends significantly on the electron-donating or electron-withdrawing nature of the substituents.

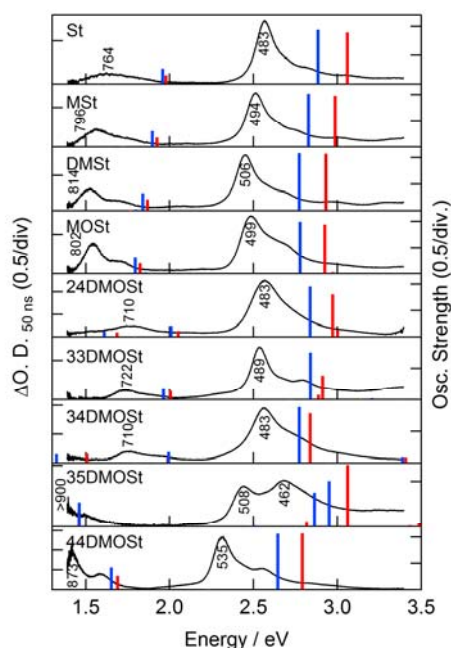
Stilbene (St)誘導体(StD)は芳香族有機化合物の基礎的な構造を有することに加え、励起状態ならびにラジカルイオン状態で*cis-trans*異性化などの反応を示すこと、電導物性ならびに光学物性を示すpoly(*p*-phenylenevinylene)の最小単位とみなせることなどから長年にわたり多くの研究者により検討されてきた。われわれの研究グループはStDラジカルイオン種が二量体ならびに酸素付加などの反応を示すことからパルスラジオリシスを用いることにより、反応ダイナミクスを検討してきた。この一連の研究において、一電子酸化還元にもなう電荷の分布ならびに構造変化が種々の反応および物性に本質的に重要であ

ることを見出してきた。ラジカルイオン種の生成に起因する構造変化の検出には電子分光のみならず振動分光が不可欠であることから、本研究ではベンゼン環に様々な置換基を導入したStD (Fig. 1)のパルスラジオリシスと時間分解共鳴ラマン測定を行い、新たな知見を得たのでここに報告する。

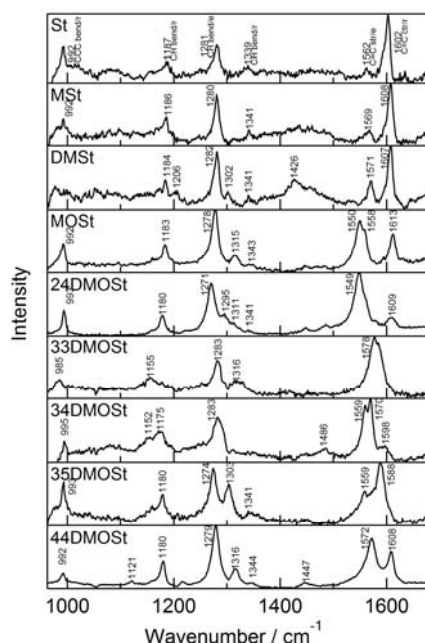
Fig. 2にStDのDCE溶液のパルスラジオリシスにおいて観測された過渡吸収スペクトルを示す。生成したSt<sup>•+</sup>は764と483 nmに吸収を示したが、置換基を導入したStD<sup>•+</sup>の吸収はシフトした。これらStD<sup>•+</sup>の吸収ピークの帰属を行うためにDFT計算を行ったところ、パルスラジオリシス測定で観測されたスペクトルの再現には、溶媒効果を含めることが必要であることが示された。可視域の吸収ピークはHOMO( $\alpha$ ) (=SOMO)とLUMO( $\alpha$ )間の遷移に帰属され、吸収ピークシフトは主に置換基によるHOMOレベルの変化に起因することが確認された。同様にStD<sup>•-</sup>の吸収スペクトルもDMF溶液のパルスラジオリシス測定により観測され、その吸収位置の変化はStD<sup>•+</sup>の場合に比べ微小で



**Fig. 1.** Molecular structures of StD in this study. Numbers in the parentheses are used in Fig. 4 to identify the compounds.



**Fig. 2.** Transient absorption spectra of the radical cations of StD measured during pulse radiolysis of St derivatives in DCE. Numbers near absorption peaks indicate peak positions in nm unit. Oscillator strengths calculated by TDDFT were indicated by bars.



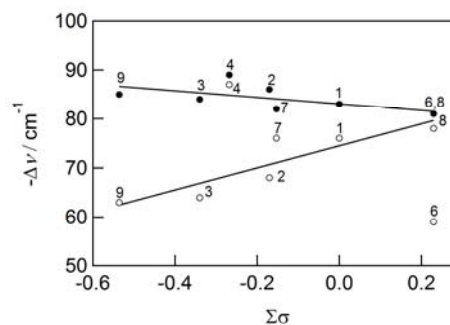
**Fig. 3.** TR<sup>3</sup> spectra of the radical cations of StD measured at 50 ns after pulse during pulse radiolysis of St derivatives in DCE. Numbers indicate the peak positions in cm<sup>-1</sup> unit.

あった。

Fig. 3 にパルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン測定を行い、観測されたラマンスペクトルを示す。観測された St<sup>•+</sup> のスペクトルは既報と一致し、本測定によりラジカルイオン種の共鳴ラマンスペクトルが良好に観測されることが実証された。観測された共鳴ラマンピークの同定は、TDDFT に基づき共鳴効果を考慮した分子軌道計算によりおこなった。StD が一電子酸化されるとそれぞれの共鳴ラマンピークのシフトが観測された。特に ethylene の C=C 伸縮結合に帰属されるピークが酸化にともない 57-87 cm<sup>-1</sup> 低波数シフトすることが観測された。このシフトは ethylene 結合が伸張に伴う結合次数の低下を示す。

同様に StD の DMF 溶液のパルスラジオリシス-時間分解共鳴ラマン測定において StD<sup>•+</sup> の共鳴ラマンスペクトルを観測した。この場合も ethylene 結合の伸張を示す低波数シフトが確認されたが、置換基依存性は StD<sup>•+</sup> に比べ小さかった。

Fig. 4 で観測された低波数シフトを Hammett's  $\sigma$  に



**Fig. 4.** Relation between Raman peaks shift (CC stretching of ethylenic bond) upon (open circles) oxidation or (closed circles) reduction and sum of Hammett's  $\sigma$ .

対してプロットすると、若干の例外を除き直線関係を示した。この結果は、StD<sup>•+</sup> では電子供与性の置換基により結合次数が増加するのに対し、StD<sup>•-</sup> では逆に電子供与性の置換基により結合次数が低下することを示している。

#### Reference

- 1) M. Fujitsuka, D. W. Cho, J. Choi, S. Tojo, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 9816.

# 転写因子 SoxR のスーパーオキシドアニオンに対する反応性の制御

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

Tuning of the Sensitivity to Superoxide in SoxR Protein, the [2Fe-2S] Transcription Factor; Importance of Species-Specific Residues of Lysines

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Fujikawa Mayu, Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

The [2Fe-2S] transcriptional factor, SoxR, functions as a bacterial sensor of oxidative stress in *Escherichia coli*. SoxR is regulated by the reversible oxidation and reduction of [2Fe-2S] clusters. We previously proposed that superoxide has a direct role as a signal for *E. coli* SoxR, and that the sensitivity of *E. coli* SoxR response to  $O_2^-$  is 10-fold higher than that *P. aeruginosa*. The difference between the two species reflects a distinct regulatory role in the activation of  $O_2^-$ . In order to investigate the mechanism underlying SoxR's different sensitivities to  $O_2^-$ , we mutated several amino acids which are not conserved in homologues in the enteric bacteria. The mutation of lysine residues 89 and 92 of *E. coli* SoxR into alanine, located close to [2Fe-2S] clusters, dramatically affected its reaction with  $O_2^-$ . The second-order rate constant of  $O_2^-$  with K89AK92A mutant was  $3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which was 10 times smaller than that of wild type. Reversely, the change in A90K *P. aeruginosa* increased the rate. In contrast, introductions of mutations (LQA  $\rightarrow$  RSD) in *E. coli* SoxR and the corresponding mutation (RSD  $\rightarrow$  LQA) in *P. aeruginosa* were not affected. Our findings clearly support a role of lysine is critical for the sensitivity 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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。我々は、パルスラジオリシ

ス法を用いて *E. coli* SoxR および *P. aeruginosa* SoxR の  $O_2^-$  との反応性に 10 倍以上異なることが分かった<sup>2)</sup>。本研究では、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**

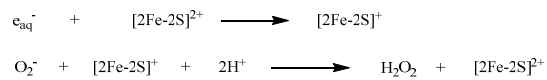
*E. coli*、*P. aeruginosa* SoxR は発現プラスミドを鉄イオウクラスター合成オペロンを含むプラスミドと共に *E. coli* C41(DE3)中で大量発現を行い、P-セルロースカラムとゲルろ過カラムにより精製した<sup>3)</sup>。

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  $\mu$ M)を加え、サンプルを調製した。

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

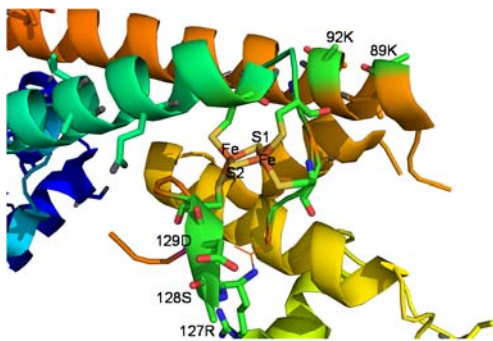
## 結果および考察

*E. coli* SoxR を含む試料にパルス照射すると、以下の式に示すように、ナノ秒領域での SoxR の  $e_{aq}^-$  による還元過程と、ミリ秒で観測される  $O_2^-$  による再酸化過程が観測される<sup>2)</sup>。



この系に  $O_2^-$  分解酵素である SOD を添加すると最初の還元過程に変化は見られず、再酸化の過程が消失する。この SOD の添加効果により、 $O_2^-$  と SoxR の速度定数を決定することができる。

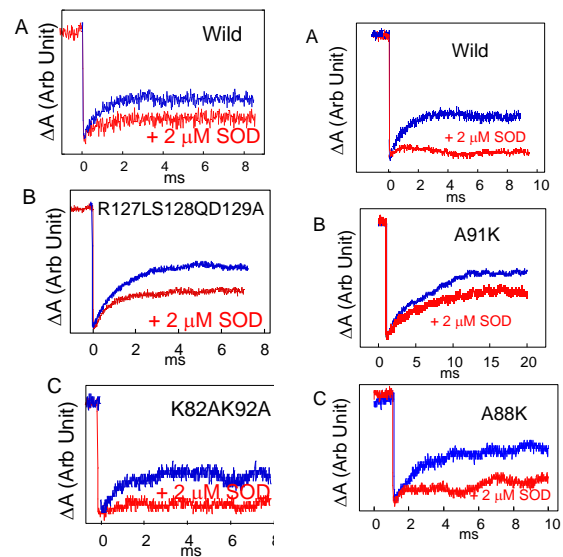
鉄イオウクラスター周辺に存在し、*E. coli* と *P. aeruginosa* の異なるアミノ酸配列に注目した。*E. coli* に存在する 89 および 92 番目のリジンが *P.aeruginosa* ではアラニンに、また *E. coli* に存在するループ 127 アルギニン、128 セリン、129 アスパラギン酸は *P.aeruginosa* ではロイシン、グルタミン、アラニンになっている (Fig. 1)。本研究では *E. coli* K89A、K92A、D129A、R127LS128QD129A を作製し、また同様にして、



**Fig. 1** 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(4)).

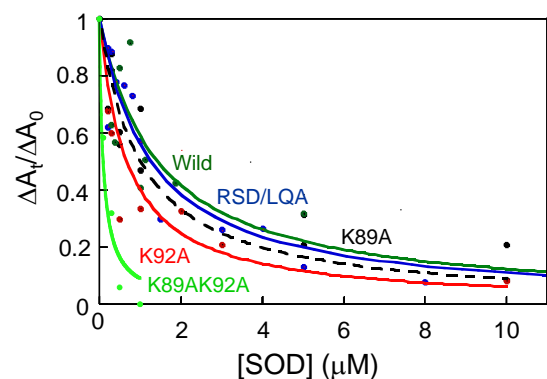
*P. aeruginosa* で対応する変異体を作製し(A87K、A90K、L125RQ126SA129D)、 $O_2^-$ との反応速度を検討した。

Fig. 2 に *E.coli* SoxR の Fig. 3 に *Paeruginosa* SoxR およびそれぞれ変異体のパルス後の吸収変化と SOD の添加効果を示す。*E. coli* ではリジンをアラニンに置換すると SOD の添加効果が顕著



**Fig. 2** Comparison of SOD effect on the oxidation of SoxR after pulse radiolysis of wild *E. coli* SoxR and their mutants.

**Fig. 3** Comparison of SOD effect on the oxidation of SoxR after pulse radiolysis of wild *P. aeruginosa* SoxR and their mutants.



**Fig. 3** Effect of SOD on the oxidation of *E. coli* SoxR and their mutants. The ratios of the increase in absorbance change ( $\Delta A_t$ ) to the total absorbance change ( $\Delta A_0$ ) were plotted against the concentration of SOD.

に見られるのに対して、RSD→LQA 変異体では wild とほとんど変わらなかった。一方 *P.aeruginosa* において逆にアラニンをリジンに変えると速度が増加することから、リジンが  $O_2^-$  の反応において重要な働きを示すことが明らかにされた。

## References

- 1) E. Hidalgo and B. Demple, *EMBO J.* 13, 138 (1994)
- 2) M. Fujikawa, K. Kobayashi, and T. Kozawa, *J. Biol. Chem.* 287, 35702 (2012)
- 3) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, Y. Takahashi, K. Miki, *Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.* 62, 1275 (2006)
- 4) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, and K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 4121-4126

## 遺伝子損傷の分子機構 I—

### テロメア配列を持つ Quadruplex におけるグアニンカチオンラジカルの脱プロトン過程

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄、古澤孝弘

Deprotonation of Guanine Cation Radical in G-Quadruplex DNA

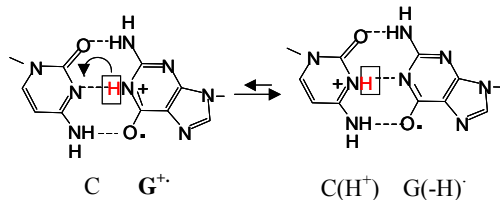
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

Prototropic equilibria in ionized DNA play an important role in charge transport and radiation damage of DNA. In this report, attempts were made to identify the favored site of deprotonation of the guanine cation radical ( $G^{\bullet+}$ ) in telomeric DNA by pulse radiolysis and ESR studies. We examined one-electron oxidation of  $K^+$ -containing quadruplex formed from 12-nucleotide repeat sequence of d(TAGGGTTAGGGT) ( $QG_4$ ). The  $G^{\bullet+}$  in  $QG_4$ , produced by oxidation with  $SO_4^{\bullet-}$ , deprotonates to form the neutral G radical. Interestingly, the rate constant of deprotonation ( $2.8 \times 10^6 s^{-1}$ ) is much slower than those of G-containing double-stranded oligonucleotide ( $\sim 1 \times 10^7 s^{-1}$ ). In addition, in order to identify the protonation site in  $QC_4$ , benchmark ESR spectra from 1-methyl dG and dG were employed to analyze the spectral data obtained in one-electron oxidized  $QC_4$ . The ESR identification of G radical in  $QG_4$  is supported by characteristic for  $G(N1-H) \cdot$  in model compounds.

#### はじめに

DNA 鎖中に生成したグアニン(G)カチオンラジカル( $G^{\bullet+}$ ) は hole carrier として、また放射線損傷の重要な中間体のひとつとして考えられている。水溶液中  $G^{\bullet+}$  はその  $pK_a$  が 3.9 であり、直ちに N1 位のプロトンが脱離、G ラジカル( $G(-H^{\bullet})$ )が生成する<sup>1)</sup>。それに対して、DNA 鎖中に生成した時、シトシン(C)と水素結合しているため、過渡的に生成する  $G^{\bullet+} \cdot C$  は Scheme I に示すように平衡になっていることが予想されており、その後におきる hole 移動や酸化損傷に大いに影響を与えると考えられる。我々はパルスラ



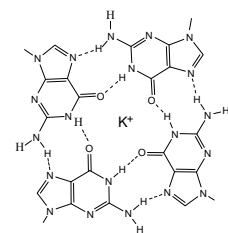
Scheme I

ジオリシス法により、グアニンの N1 位からの脱

プロトンと C3 位へのプロトン付加、さらに溶媒への脱離過程を明らかにした<sup>1,2)</sup>。一方 ESR 法や理論的研究によりグアニンの 2 位からのプロトン解離を提唱している<sup>3-5)</sup>。

ヒト染色体末端にはテロメア配列(5'-GGGTTA-3')と呼ばれる繰り返し配列を持っている。 $K^+$ 存在下で得られた結晶構造から、グアニン 4 量体が積み重なった構造(Hoogsteen G · G pairing)を持つ。本研究では、テロメア配列におけるグアニンの酸化

損傷を調べることを目的として、パルスラジオリシス法による d(TAGGGTTAGGT) 配列  $QG_4$  の酸化挙動を調べた。 $QC_4$  では G の N1 の部位がカルボニル基と水素結合しており、その挙動は DNA 二重鎖中の G · C と大きく異なることが予想される。



$QG_4$

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



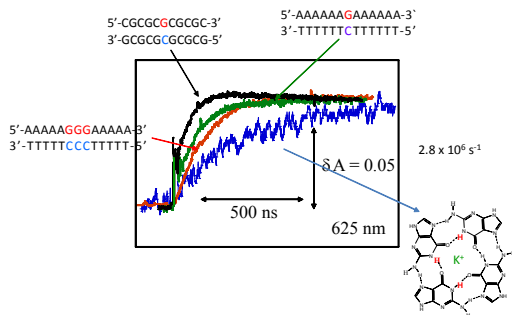
## 実験

5'TAGGGTTAGGT3'配列のオリゴヌクレオチドを 50 mM KCl 存在下アニールした。パルスラジオリシス法は、10 mM の緩衝液を含む、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 100 mM、QG<sub>4</sub> 1-5 mM、OH ラジカルスカベンジャーとして *tert*-butyl alcohol 0.1 M 含む pH 7.0 水溶液、アルゴン置換嫌気下で測定した。

ESR は Sevilla らの方法<sup>6)</sup>に従い行った。すなわち QG<sub>4</sub> 1 mM, 7.5 M LiCl, 0.2 M KCl 含む水溶液を 77 K にて凍結させγ線照射 (5 kGy)した。照射後 155 K 昇温し 20-30 min 放置した。この過程で、γ線照射により生成する Cl<sub>2</sub>・<sup>-</sup>により DNA を酸化させ、生成する DNA の酸化物の ESR を 77 K にて測定した。

## 結果および考察

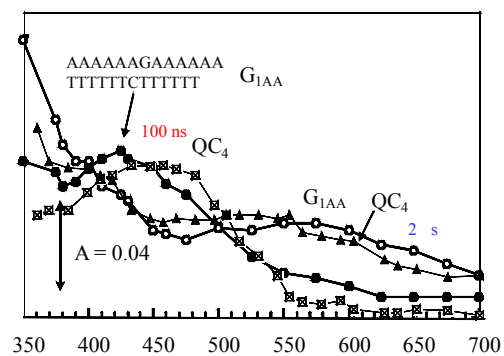
Fig. 1 にパルス後 625 nm の吸収変化を、Fig. 2 にパルス後観測される過渡スペクトルを示す。そのスペクトル変化から G<sup>+</sup>の脱プロトン化により



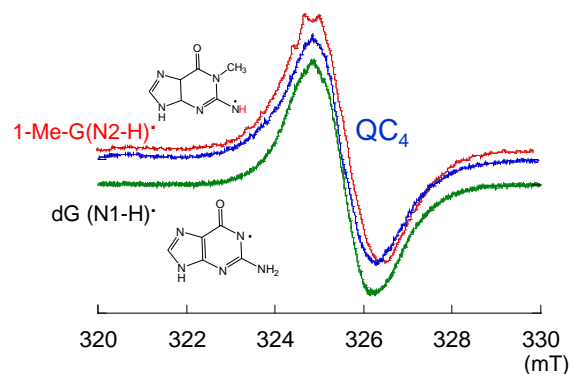
**Fig. 1** Kinetics of absorbance changes at 625 nm after pulse radiolysis of various oligonucleotides and QG<sub>4</sub>.

(G(-H<sup>+</sup>))が生成していることが確かめられた。同様の過程は Choi らにより報告されている<sup>7)</sup>。興味あることに、450 nm に観測される QG<sub>4</sub> の G<sup>+</sup>のスペクトルは二重らせん ODN と比較して長波長シフトしており、G のπスタックによる非局在化を反映していると思われる。また脱プロトン化の速度定数(2.8 x 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>)は二重鎖 ODN と比較して小さい。

さらに脱プロトンがどの部位でおきるのかを確かめるために、Sevilla の方法<sup>4,5)</sup>により ESR に



**Fig. 2** Comparison of transient spectra of Gcation radical and G radical in oligonucleotide and QG<sub>4</sub>



**Fig. 3** ESR spectra obtained at 77 K for one electron oxidized form of dG, 1-Me-dG, and QC<sub>4</sub> in 7.5 M LiCl glasses in the presence of the electron scavenger K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

より確かめた。Fig.3 に QC<sub>4</sub> および N1 が脱プロトン化した dG および N2 位が脱プロトン化した 1-MedG のラジカルの ESR を示す。1-MedG では N2 位部位にラジカルが生成すると N による hyperfine が観測されるのに対して、明らかに QC<sub>4</sub> は dG と同じタイプであり、N1 位で脱プロトン化していると結論でき、Wu<sup>7)</sup>らの報告とは異なる。

## References

- 1) K. Kobayashi and S. Tagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10213 (2003)
- 2) K. Kobayashi, R. Yamagami, and S. Tagawa, *J. Phys. Chem. B* 112, 10752 (2008)
- 3) C. Chatgililoglu, C. Caminal, A. Altieri, G. C. Vougioukalakis, Q. G. Mulazzani, T. Gimisis, and M. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 13796 (2006)
- 4) A. Adhikary, A. Kumar, D. Becker, and M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* 110, 24171 (2006)
- 5) A. Adhikary, A. Kumar, S. A. Munafu, D. Khanduri, and M. D. Sevilla, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 5353 (2010)
- 6) J. Choi, J. Park, A. Tanaka, M. J. Park, Y. J. Jang, M. Fujitsuka, S. K. Kim, and T. Majima, *Angew. Chem.* 52, 1134 (2013)
- 7) L. Wu, K. Liu, J. Jie, D. Song, and H. Su, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 259 (2015)



## 4-置換チオアニソール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<sup>a</sup>・産研励起分子化学研究分野<sup>b</sup>

藤乗幸子<sup>a\*</sup>、藤塚 守<sup>b</sup>、真嶋哲朗<sup>b\*\*</sup>

The Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy of 4-Substituted Thioanisole Radical Cations by during Pulse Radiolysis

Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>a</sup>, Dept. of Molecular Excitation Chemistry<sup>b</sup>

Sachiko Tojo<sup>a\*</sup>, Mamoru Fujitsuka<sup>b</sup>, Tetsuro Majima<sup>b\*</sup>

The structures of 4-substituted thioanisole radical cations in aqueous solution were studied by the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy (TR<sup>3</sup>) combined with pulse radiolysis. The disappearance of C=C stretching vibration of benzene ring was observed for the TR<sup>3</sup> spectrum of 4-(methylthio)toluene radical cation (MTT<sup>•+</sup>), suggesting difference in the structures between MTT<sup>•+</sup> and neutral 4-(methylthio)toluene. On the other hand, 4-(methylthio)anisole radical cation (MTA<sup>•+</sup>) showed the disappearance of C<sub>Ph</sub>-O stretching vibration at 1300 cm<sup>-1</sup> and the presence of the C=C stretching vibration, suggesting a different structure of MTT<sup>•+</sup> from MTA<sup>•+</sup>.

硫黄化合物は生物学的に重要な物質であり、そ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。

昨年度に引き続き、Fig. 1に示すp-置換チオアニソールのラジカルカチオン(ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>)を放射線化学的酸化により生成させ、p-置換基がArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の構造と反応性に及ぼす効果を明らかにした。

4-メチルチオアニソール(MTA)水溶液中の室温パルスラジオリシスにおいて、電子線照射50 ns後、580 nmに一電子酸化体MTAラジカルカチオン(MTA<sup>•+</sup>)の過渡吸収(TA)が観測された(Fig. 2)。MTAの高濃度50 mMベンズニトリル溶液のパルスラジオリシスにおいてもMTA<sup>•+</sup>のみが観測された。4-メチルチオトルエン(MTT)のラジカルカチオン(MTT<sup>•+</sup>)で生成される2種のダイマーラジカルカチオンσ-, π-(ArSCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>•+</sup>は<sup>1)</sup>、MTA<sup>•+</sup>では生成しなかった。MTT<sup>•+</sup>とMTA<sup>•+</sup>の時間分解振動構造を明らかにするためにMTAとMTT水溶液電子線照射後に532 nmレーザーを任意の遅延時間に照射しArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の過渡共鳴ラマン(TR)を測定した。MTT<sup>•+</sup>のTRでは1601 cm<sup>-1</sup>(C=C stretching)の消失と1463

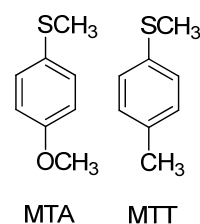


Fig. 1. Molecular structures of 4-substituted thioanisole (ArSCH<sub>3</sub>) used in this study.

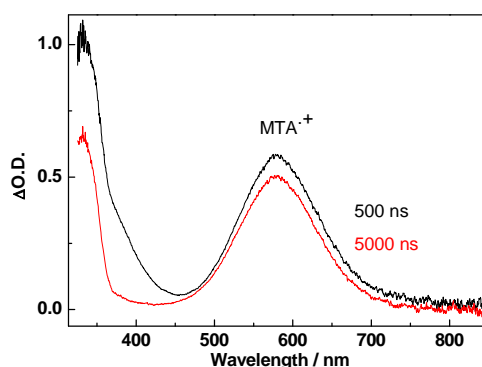


Fig. 2. TA spectra observed at 500 (black) and 5000 (red) ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of MTA 1 mM with in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution (pH 7) containing NaBr (100 mM).

cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> bending of SCH<sub>3</sub>)の生成が観測された(Fig. 3A)。またMTT<sup>•+</sup>の振動構造はMTTのそれとは大きく異なった(Fig. 3C)。観測されたMTT<sup>•+</sup>の振動構造は計算結果と一致した(Fig. 3B)。

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

同様にMTA<sup>•+</sup>のTRを測定した。MTT<sup>•+</sup>のTRとは異なりC=C stretchingは保持され、一方1300 cm<sup>-1</sup>のC<sub>Ar</sub>-O stretchingが消失した(Fig. 4A)。MTA<sup>•+</sup>の振動構造はMTA(Fig. 4C)のそれと類似した。

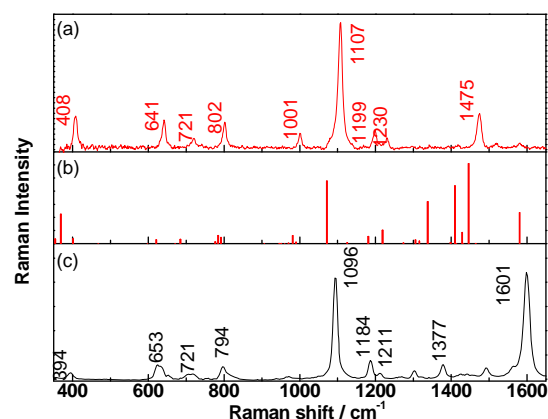
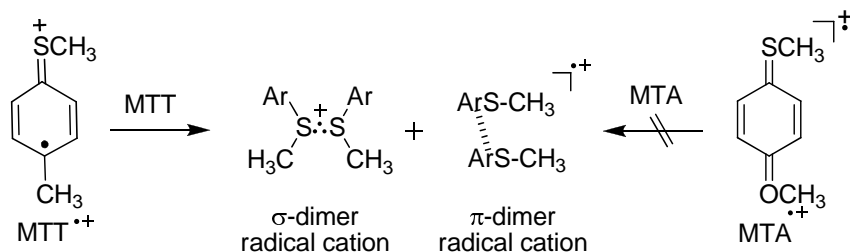
理論計算から得られたArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の最適化構造はいずれもC-S結合長が短くなり、-SCH<sub>3</sub>基のベンゼン環に対する平面性が増加した。振動構造と電荷密度計算の結果から、MTT<sup>•+</sup>はS上の正電荷が増加したセミキノイド型、MTA<sup>•+</sup>は正電荷が非局在化したキノイド型構造であることが示唆された。

セミキノイド型MTT<sup>•+</sup>ではS上の正電荷の増大がσ-(MTT)<sub>2</sub><sup>•+</sup>、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-(MTT)<sub>2</sub><sup>•+</sup>の生成に影響していることが示唆された(Scheme 1)。

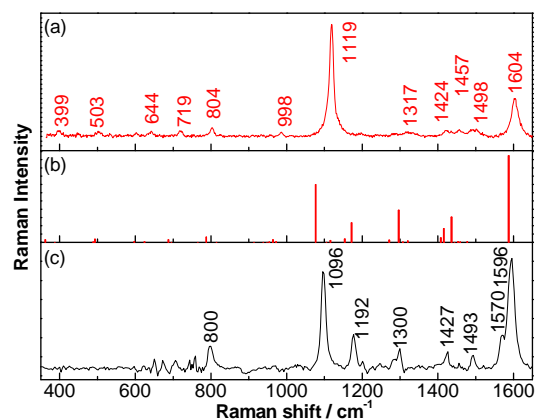
一方MTA<sup>•+</sup>はいずれのダイマージカルカチオンも生成しない。MTAはキノイド型により、S上正電荷はより小さくなりσ-(MTA)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を、また正電荷の非局在化がπ-(MTA)<sub>2</sub><sup>•+</sup>の生成を抑制していることが示唆された。

パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光によりArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>の振動構造がとラジカルカチオンの二量化に大きく影響することが明らかとなった。今後σおよびπ-ダイマー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。

#### Scheme 1. Dimerization of ArSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>



**Fig. 3.** Comparison of (a) TR<sup>3</sup> spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTT (1 mM) in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM) excited at 532 nm with (b) the calculated Raman peaks of MTT<sup>•+</sup> and (c) steady-state Raman spectrum observed for MTT in DCE excited at 355 nm.



**Fig. 4.** Comparison of (a) TR<sup>3</sup> spectrum observed at 500 ns excited at 532 nm after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTA (1 mM) in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM) with (b) the calculated Raman peaks of MTA<sup>•+</sup> and (c) steady-state Raman spectrum observed for MTA excited at 355 nm in 1,2-dichloroethane (DCE).

#### Reference

- 1) 藤乗幸子, 藤塚守, 真嶋哲朗, 量子ビーム科学研究施設年度報告書 (2014) 33.

# 陽電子を粘土鉱物の空隙評価

産研量子ビーム科学研究施設

誉田義英

Evaluation of the space in clay minerals using positron annihilation spectroscopy

RLQBS, SANKEN

Yoshihide Honda

Information of the annihilation site of positron/positronium in clay minerals is very important to evaluate the trapping sites of cations there by using positron annihilation spectroscopy (PAS). Several montmorillonites which are well-characterized by authorities, are investigated by X-ray diffraction (XRD) and PAS. The distance between cyclic sheet-units in clay minerals was evaluated by XRD. The results of lifetime measurements of positron and coincidence Doppler broadening measurements suggested that the dominant annihilation would be the free annihilation in octahedral sheets without forming positronium, and the remaining annihilation after forming ortho-positronium would occur in the space relating to hexagonal spaces in the sheets.

粘土鉱物の違いによる捕捉イオン種の吸着脱離効果の違いを調べることは、放射性物質の除染だけでなくフィルターとしての性能評価という点でも重要である。一般に粘土鉱物は荷数の違うイオンによる同形置換が起き、負の電荷となっているため、層間にカチオンを含んでいるものが多い。捕捉されたカチオンにより層間距離が変わり、カチオンが脱離されにくくなることもあるが、パーミキュライトにおけるセシウムイオンのように特定欠陥にセシウムイオンが捕捉され脱離しなくなることも報告されている。このような欠陥は通常のX線回折や電子顕微鏡では検出されにくい。他のカチオンの吸着脱離を考える際、欠陥サイズを含め考察することが重要だと考えている。

陽電子消滅法で粘土鉱物の欠陥サイズを評価し、カチオンの吸着脱離との相関を調べるためには、陽電子

がどこの空間で消滅しているのかを先ず調べる必要がある。今年度は基礎データがある程度そろっている粘土鉱物のモンモリロナイトで陽電子消滅過程を調べた。アメリカの The Clay Minerals Society より供給されている 4 種類の試料 (表 1 左側 4 種類) と日本粘土学会から配布される標準試料 2 種類 (表 1 右側 2 種類) に対し計測を行った。これらの試料の詳細な情報は夫々のホームページに記載されている。モンモリロナイトは、Al を 8 個の酸素原子または OH 基が取り囲んでいる 8 面体シートを SiO<sub>4</sub> から成る 4 面体シートが挟んでいる構造を基本ユニットとしており、2 : 1 鉱物に分類されている。この 4 面体の Si が Al と

表 1 各試料に対する面間距離の計測結果

	MCAW(STx-1b)	MCAC(Saz-2)	MNA(Swy-2)	M(Sca-3)	MM(三川)	MG(月布)
陽電子消滅法で評価した空孔直径	5.87Å (5%)	4.75Å(7%)	4.62Å (1.4%)	5.1Å(8%)	5.4Å(3%)	4.87Å(1.6%)
ユニット間距離に相当	15.49Å	15.62Å	15.17Å	15.65Å	14.62Å	12.70Å
CDBで評価したピーキングの度合い	1	4	6	2	3	5
電荷(O:八面体、T:四面体)	-0.68(O) 0(T)	-1.08(O) 0(T)	-0.53(O) -0.02(T)	-1.29(O) -0.19(T)		
Cation Exchange Capacity	84.4meq/100g	120 meq/100g	76.4 meq/100g			

置換することで負電荷が過剰になり、さらに 8 面体シートも Al が Mg などの不純物原子と同形置換することで負電荷過剰となり、結果的に 4 面体シート間に Ca, K, Na などの不純物カチオンが捕捉された層状構造となっている。

X線回折 (RIGAKU: SmartLab) から 2 : 1 鉱物のユニット自身を含むユニット間距離に対応すると考えられるピークはアメリカの試料ではほぼ同じ 15 Å であったが、日本の試料では 14.6 Å、12.7 Å と特に月布の試料で間隔小さかった (表 1)。15 Å は相对湿度 60 % 程度の時の値であることが知られている。このような間隔では 4 面体間にあるカチオンは水和しているものが多いと考えられており、ユニット同士は水素結合で結びついている。アメリカの試料の層電荷の荷数は表 1 に示すようにわかっており、負電荷が高いほど層間距離も大きくなっている。このピークを除いた他のピークは層に含まれる化学成分の結晶構造を反映していると考えられる。高純度 Ge 半導体検出器を試料に対し対向させて配置し 2 光子消滅の消滅  $\gamma$  線だけを観測することで、光電ピークに現れる消滅相手電子の運動量を精度良く測定する手法 (CDB 法) で測定した。モンモリ

ロナイトにおける消滅  $\gamma$  線の光電ピークとイライトのそれとの比のエネルギー分布 (図では電子運動量に換算) を図 1 に示す。モンモリロナイト間で差が見られたが分布の違いはほぼ単調であった。表 1 にドップラー効果が小さかった (ピーキングしていた) 順を示してある。測定した試料では陽電子消滅はオルソポジトロニウム ( $\sigma$ Ps) の生成量を考えると、ほとんど自由消滅によると考えられる。水素結合に関係する低エネルギー電子との消滅が主であれば負電荷数の大きい順、あるいは 4 面体の間隔が広い順になることが想像されたがそうはならなかった。これは八面体層での電荷量が大きいため、陽電子はここに引き寄せられここで自由消滅しているからだと考えられる。 $\sigma$ Ps の生成量は多くても 8%程度と少なく、MNA ではほとんど生成されなかったが、生成量は 4 面体間隔の広い順にほぼなっていた。 $\sigma$ Ps の寿命から評価される空隙のサイズは 5 Å 前後であり、層内に存在する六員環のサイズともほぼ一致している。ユニット間距離が大きくなるにつれ  $\sigma$ Ps の生成量は増加する傾向がみられたことから、 $\sigma$ Ps は四面体の層間で生成されこの近傍で捕捉されている可能性がある。また、

$\sigma$ Ps の寿命から評価される空隙径は層内に存在する六員環の大きさにほぼ相当している。空隙径と CDB のピーキングの程度にはある程度相関があるように見える。

今回はモンモリロナイトを中心に解析を行ったが、今後イライト、カオリナイト等についても解析を行い、粘土鉱物内で陽電子消滅法ではどこの空隙を評価していることになるのかを明らかにしていきたい。

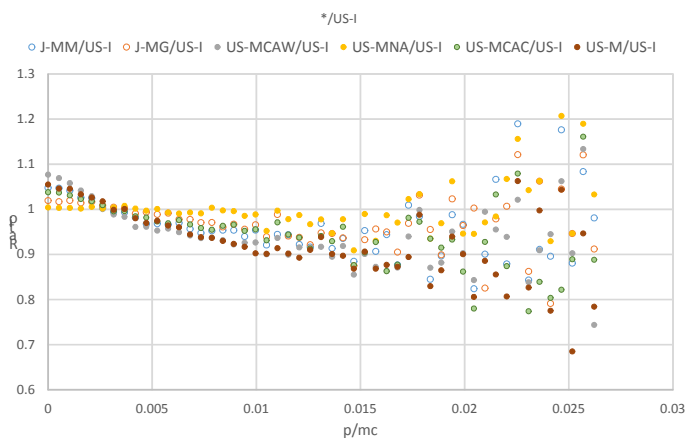


図 1 イライトに対する各モンモリロナイトの光電ピーク比の運動量依存性

# THF 溶媒中での金属ナノ粒子の放射線誘起還元

産研量子ビーム物質科学研究分野

山本洋揮、古澤孝弘

## Radiation-induced synthesis of metal nanoparticles in THF solvent

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

Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa

Silver nanoparticles have been produced in THF in one step by using the gamma-irradiation of  $\text{Ag}^+$  solution and stabilization with the polymer PMMA. The silver nanoparticles have been characterized by their plasmon absorption band, high resolution transmission electron microscopy and energy dispersive spectrometry.

金属ナノ粒子は量子サイズ効果によってバルク材料とは異なる化学的性質・物理的性質を示すことからナノテクノロジーの分野での新規材料として脚光を浴びている。現在、金属ナノ粒子や半導体ナノ粒子はディスプレイ、LED などの電子材料をはじめ、太陽電池の触媒、医薬分野での蛍光マーカー、色材、光リミッタなど幅広い応用が期待されている。

水溶液中またはアルコール溶液中での金属ナノ粒子の作製の報告がなされており、その形成メカニズムも明らかにされている。通常、ポリマーは過度のクラスター成長を防ぐために使用され、イソプロピルアルコールは酸化を引き起こすラジカルの反応を抑制するために添加される。以前の研究より、有機溶媒を水溶液の代わりに使用すると、ナノ粒子の安定性や化学的反応性が変化することが明らかになっている。非水溶性溶媒での金属ナノ粒子が必要なとき、一般的に水溶液中で金属ナノ粒子を合成した後、最終的な溶媒に置換する。本研究の目的は還元剤を加えず、室温で極性の低い溶媒中において一段階で金属ナノ粒子を合成し、それを物性評価し、水や他の極性溶媒において放射線で作られた金属ナノ粒子と比較することである。そこで、ポリマーが溶けやすい THF を溶液に選び、数種類のポリマーを溶かしてクラスター安定性へのポリマー依存性、線量効果、イソプロパノール付加の効果、クラスター

サイズを調べることで THF 溶液中での形成メカニズムを検討した。

本研究では、ポリマーとしてポリヒドロキシステレン(PHS)とポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)とn-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)を用いた。金属イオンには過塩素酸銀( $\text{AgClO}_4$ )の金属塩を用いた。それらを THF 溶液に溶かした。また、場合によってはこの溶液にイソプロピルアルコール付加してその効果を調べた。この調整した溶液をガンマ線で照射して銀ナノ粒子の作製を試みた。その金属ナノ粒子の分析には、紫外・可視吸収スペクトルと透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。

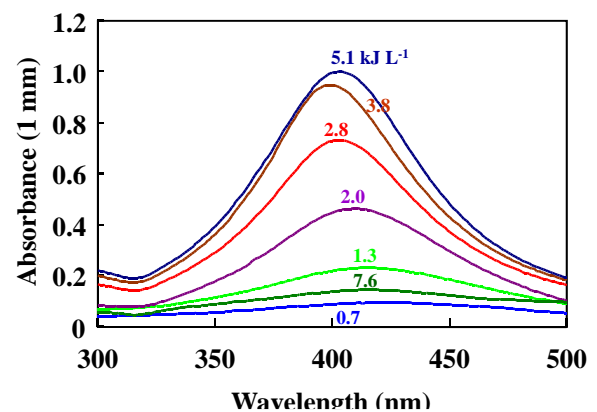


図1. 0.025 M の PMMA と  $10^{-3}$  M の  $\text{AgClO}_4$  を溶かした THF 溶液の光学吸収スペクトル

0.2 M の 2-プロパノールがある場合とない場合の 0.025 M の PMMA と  $10^{-3}$  M の  $\text{AgClO}_4$  を溶かした THF 溶液に線量を増加させながら線照射した。図1は 0.025 M の PMMA と  $10^{-3}$  M の  $\text{AgClO}_4$



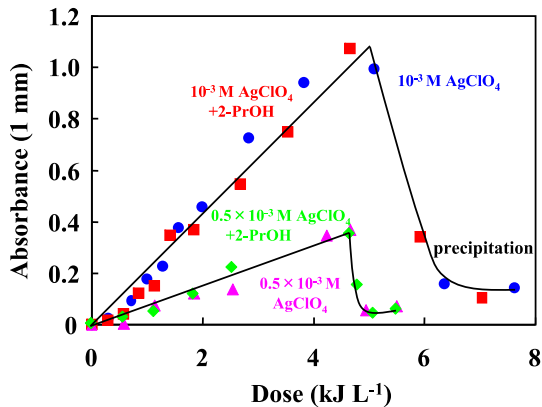


図 2. 400nm の吸光度対 0.025 M の PMMA と  $10^{-3}$  M の  $\text{AgClO}_4$  を溶かした THF 溶液における吸収線量

を溶かした THF 溶液に線量を増加させながら  $\gamma$  線で照射した後の光学吸収スペクトルである。400 nm に銀ナノ粒子の表面プラズモンバンドが観察された。図 2 に示されるように、 $1 \text{ kJ L}^{-1}$  の線量まで誘導時間の後、吸収線量が増加するにつれて吸光度が増加した。しかしながら、 $5.1 \text{ kJ L}^{-1}$  以上で吸光度は突然減少し、溶液は無色になった。ポリマーによってもはや銀ナノ粒子が安定化されなくなり、それらは沈殿してしまう。もし最も高い吸光度が全部の銀イオンの放射線還元が起こったときに対応すると仮定すると、原子あたりの銀ナノ粒子の吸光定数は  $\epsilon_{\text{Ag(n)}} = 1.05 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。 $5.1 \text{ kJ L}^{-1}$  以下の吸光度の線量依存性から、銀原子における平均放射線収率  $G_{\text{Ag(n)}} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  と見積もることができる。類似条件下で銀イオンがより低い濃度  $[\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  の場合、吸光度の増加は最初ほとんど線形であったが、収率は  $G_{\text{Ag(n)}} = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  であった。これらの結果から全体が還元されるのは  $4.2 \text{ kJ L}^{-1}$  であることがわかった。また、0.2 M の 2-プロパノールを THF に添加しても特別な効果が観察されなかった。それゆえ、2-プロパノールの反応は THF 中では有効ではないことが明らかになった。

図 3 は  $4.2 \text{ kJ L}^{-1}$  で得られた銀ナノ粒子の HRTEM 画像である。銀ナノ粒子の直径はおよそ

5 nm で、111 面で 0.24 nm の格子定数であった。この結果より、PMMA 中で安定な銀ナノ粒子が合成されていることが明らかになった。

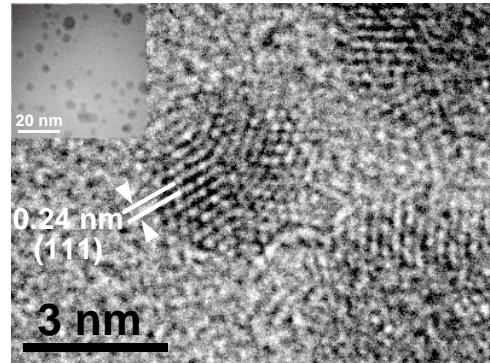


図 3.  $4.2 \text{ kJ L}^{-1}$  で得られた銀ナノ粒子の HRTEM 画像

## ドデカン中の放射線化学初期過程と放射線分解

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

近藤孝文<sup>a\*</sup>、西井聡志<sup>a</sup>、神戸正雄<sup>a</sup>、法澤公寛<sup>b</sup>、菅 晃一<sup>a</sup>、楊 金峰<sup>a</sup>、田川精一<sup>a</sup>、吉田陽一<sup>a</sup>

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

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Nanotechnology Open Facilities<sup>b</sup>,

Takafumi Kondoh<sup>a\*</sup>, Satoshi Nishii<sup>a</sup>, Masao Gohdo<sup>a</sup>, Kimihiro Norizawa<sup>b</sup>,

Koichi Kan<sup>a</sup>, Jinfeng Yang<sup>a</sup>, Seiichi Tagawa<sup>a</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>

In order to understand the relationship between the initial process of radiation induced chemical reactions and radiolysis in *n*-dodecane which is a typical non-polar liquids, neat dodecane and biphenyl-dodecane solution were examined by the femtosecond electron pulse radiolysis. It was found that the initial-yields of observable electron are reduced and biphenyl radical anion were generated very fast with the reaction rate constant of  $2 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . These phenomena means ultrafast mobile electron attach to the biphenyl in *n*-dodecane. And it was found that alkyl radicals produced by radiolysis are formed very quickly from the excited radical cation.

### はじめに

ドデカンは、飽和炭化水素の一種であり、核燃料再処理における抽出剤溶媒に用いられているので、放射線分解を理解する必要がある。また、最も単純なポリエチレンモデル化合物として考えれば、放射線劣化や放射線分解によって生成するアルキルラジカルは、架橋点でありその生成過程を解明することが重要である。これまで、飽和炭化水素の分解過程は、主に紫外光励起により研究され、高励起状態から水素原子脱離、低励起状態から水素分子の放出が報告されてきた<sup>1)</sup>しかしながら飽和炭化水素の放射線分解初期過程は、パルスラジオリシスの時間分解能の不足からいまだ明らかにされていない。パルスラジオリシスは、パルス放射線を照射し、過渡吸収により活性種反応を直接観測する手法である。田川らは、ピコ秒電子線パルスラジオリシスにより、シクロヘキサン中のアルキルラジカルの過渡吸収時間挙動を報告した。当時の時間分解能の時間以内にアルキルラジカルは生成し、その後ジェミネートイオン再結合に対応した生成は見られなかった<sup>2)</sup>。一方、近年のフェム

ト秒パルスラジオリシスを用いた初期過程の研究は、最初のジェミネートイオンが、短寿命の励起ラジカルカチオンと電子であることを報告した<sup>3)</sup>。本研究の目的は、ドデカン中でイオン化から始まる放射線化学初期過程、すなわち電子とラジカルカチオンのジェミネートイオン再結合や、溶質がある場合の電荷移動反応と、分解して生成物に至るアルキルラジカルの生成過程の関係を明らかにすることである。

### 実験

フェムト秒パルスラジオリシス実験は、フォトカソード高周波電子銃加速器により 1 nC, 500 fs, 35 MeV のパルス電子線を発生して試料に照射し、フェムト秒レーザー光を分析光に用いて、バンドパルフィルタにより分光してフォトダイオードにより検出した。試料はドデカンを石英セルに計量し、Ar により脱酸素した。

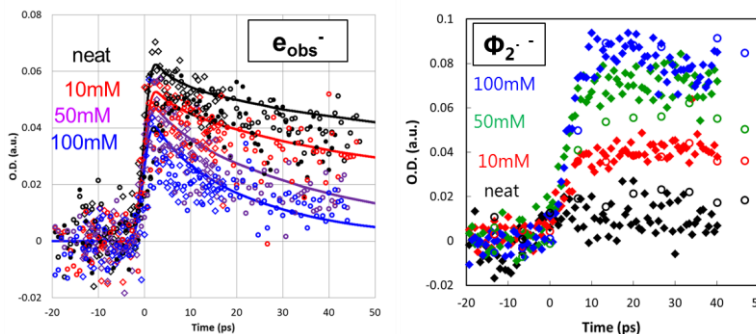
### 結果と考察

フェムト秒パルスラジオリシスを用いて波長

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



Fig.1 Ultrafast electron transfer to biphenyl: kinetic trace of electron (left) and biphenyl radical anion (right) with increasing concentration of biphenyl



1200 nm で測定した電子の時間挙動のビフェニル濃度依存性を Fig.1 左に示した。波長 415 nm で測定したビフェニルラジカルアニオンの過渡吸収のビフェニル濃度依存性を Fig.1 右側に示した。電子は、減衰速度の増加とともに、初期収量の減少が観測された。一方で、ビフェニルラジカルアニオンは、非常に高速に生成された。この事は、観測している電子 ( $e_{\text{obs}}^-$ ) に前駆体が存在し、更にジェミネートイオン再結合もするという電子の状態変化を考慮し、ビフェニルへの電荷移動速度の濃度依存性を考察したところ、反応速度定数を  $2 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と見積もることができた。この前駆体電子は、擬自由電子等の高移動度で拡散する活性種と考えられる。観測している活性種がビフェニルらにかるアニオンであることを確認するために、ビフェニルドデカン溶液の 415 nm 近傍の過渡吸収時間挙動を測定した。その結果得られたピコ秒時間分解スペクトルを Fig.2 に示す。10 ps の時間分解スペクトルはビフェニルラジカルアニオンを示している。ドデカン中の過剰電子は  $2 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の速度でビフェニルに付着しビフェニルラジカルアニオンを生成することがわかった。この事は非常に高速に移動する電子がドデ

カン中に存在することを示唆している。一方、電子のジェミネートペアであるラジカルカチオンと分解で生成するアルキルラジカルがほぼ同じ生成時定数 3 ps を持つことがわかった。このことは、同じ前駆体である励起ラジカルカチオンからの生成を強く示唆している。前駆体として提案している励起ラジカルカチオンはいまだ観測されておらず、ラジカルカチオンの光再励起により励起ラジカルカチオンを生成し、アルキルラジカルの挙動を調べる実験を行っている。

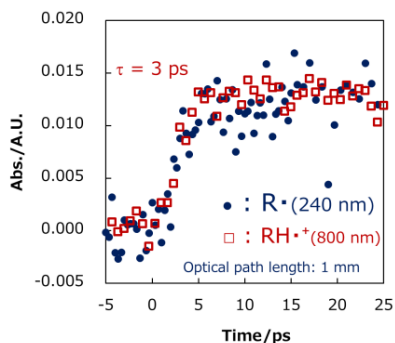


Fig.3 : Time course of alkyl radical and dodecane radical cation

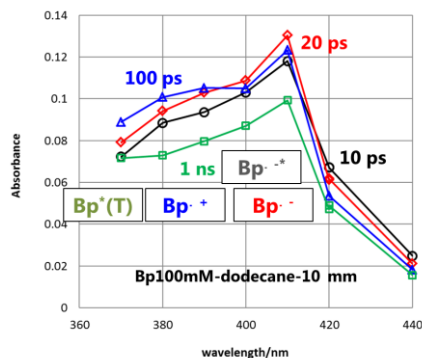


Fig.2 Picosecond transient absorption spectrum of 100mM biphenyl dodecane solution

## 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。

## 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.

# フェムト秒電子ビームのコヒーレント遷移放射測定

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、近藤孝文、神戸正雄、野澤一太、吉田陽一\*\*

Measurement of coherent transition radiation from femtosecond electron beam

Dept. of Advanced Nanofabrication

K. Kan\*, J. Yang, T. Kondoh, M. Gohdo, I. Nozawa, Y. Yoshida\*\*

Ultrashort electron beams with pulse durations of femtoseconds and picoseconds have been investigated to improve a time resolution of time-resolved measurements. In this study, 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.

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、レーザーコンプトンX線発生、パルスラジオリシス[1,2]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[1]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により超短パルス電子ビームを発生し、マイケルソン干渉計を用いて20フェムト秒の電子ビーム発生を行ってきた[3]。しかし、これまでの電子ビーム診断では、コヒーレント遷移放射(CTR, coherent transition radiation)によるテラヘルツ波の周波数領域は考慮しているが、強度(パルスあたりのエネルギー)は考慮されていなかった。そこで、本研究では、CTRの強度を考慮した周波数領域測定の可能性について研究した。

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[1,3,4]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電子銃に入射し、光電子により発生した電子ビームを用いた。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:35 MeV)をチタン箔製のビーム窓から測定用真空チャンバーに導き、CTRの測定を行った。

電子ビーム計測では、電子ビームが平面鏡の境界条件で発生するCTRをコリメートし、マイケルソン干渉計[3,4,5]へ導いた。干渉計内で、入射電磁波はビームスプリッタにより分岐され、片方は移動鏡、もう片方は固定鏡により反射され、赤外線検出器で合流した。赤外検出器には、液体ヘリウム冷却Siボロメータ(Infrared Laboratories Inc.)を用いた。ビームスプリッタは、反射・透過率が検出効率に影響するため、遠赤外～中赤外領域において比較的高い反射・透過率を有する高抵抗Si基板を用いた。測定では、移動鏡の距離を変化させインターフェログラムの計測を行った。さらに、インターフェログラムの高速フーリエ変換により周波数スペクトルを解析した。測定系の感度(検出する光エネルギーあたりの出力電圧)を算出するために、光チョッパーにより変調された赤外光源(IRS, IRS-001C, IR System Co.)の測定も行った。赤外光源の表面温度は850-950°C(1123-1223 K)である。さらに、黒体輻射を模擬するために、黒体スプレー(JSC-3, Japan Sensor Corp.)を光源表面に塗布した。

本報告では、下記の数式を用いて解析を行った。

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} [\text{J/s/m}^2/\text{sr/Hz}] \quad (1)$$

$$\frac{d^2 P_0'}{d\Omega d\lambda} = \frac{2\alpha\beta^2 n \sin^2 \theta}{\pi^2 \lambda (1 - \beta^2 n^2 \cos^2 \theta)} \left( 1 - \cos \frac{2\pi L}{L_f} \right) [\text{ph/sr/m}] \quad (2)$$

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

$$L_f = \frac{\beta\lambda}{|1 - \beta n \cos \theta|} \text{ [m]} \quad (3)$$

$$\frac{d^2 E_0^T}{d\Omega dv} = \frac{2h\alpha\beta^2 n \sin^2 \theta}{\pi^2 (1 - \beta^2 n^2 \cos^2 \theta)} \left( 1 - \cos \frac{2\pi L}{L_f} \right) \text{ [J/sr/Hz]} \quad (4)$$

$$\frac{dE_{CTR}^T}{dv} = \left\{ N + \exp(-2\pi\sigma\nu)^2 N^2 \right\} \int_0^{0.026} \frac{d^2 E_0^T}{d\Omega dv} d\Omega \text{ [J/Hz]} \quad (5)$$

式(1)は、黒体温度  $T$  [K] の黒体が放射する(プランク放射)スペクトルである。式(2)と式(3)は、それぞれ、一電子のTR(遷移放射)の単位波長・立体角あたりの発生光子数とformation zoneである[6]。式(4)は、波長・周波数の関係式を用いた置換と式(2)から導かれる、一電子の単位周波数・立体角あたりの発生エネルギーである。式(5)は、コヒーレント放射を考慮し、電子ビームパルス幅が  $\sigma$  [s] の場合の、本測定系の26 mradまでの放射角のCTR検出を仮定して計算される、CTRの単位周波数あたりのエネルギーを示す。

図1に、マイケルソン干渉計を用いて赤外光源のインターフェログラム測定により得られた、周波数スペクトルと感度を示す。ボロメータは、検出素子の upstream に2種類のフィルター(Filter 1: 5/10  $\mu\text{m}$ ダイアモンドを持つ白ポリエチレン、Filter 2: ガーネット粉を持つ結晶ウェッジ結晶クォーツ)を切り替えて、測定を行った。図1(a)に、それぞれのフィルター条件で検出された周波数スペクトルを示す。式(1)により得られる、黒体温度1173 Kの場合の、プランク放射スペクトルを比較のために示す。それぞれのフィルターを用いた場合の検出帯域は <18 THz、<9 THz と得られた(赤外光源測定で得られたスペクトルの最大値の10%強度)。また、電子ビーム測定は10Hzの光を計測するため、赤外光源測定でのチョッピング周波数(1 kHz)を考慮した。その結果、図2(b)に、電子ビーム測定で想定される感度  $S_{10\text{Hz}}$  を見積もった。いずれのフィルター条件でも、通過帯域での感度の最大値は  $3 \sim 4 \times 10^5$  [V/(J/s)] と得られた。つまり、DC的に  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$  の光をボロメータで検出した場合、DC的に  $3 \sim 4 \times 10^5 \text{ V}$  の電圧を出力することを意味する。低周波領域での感度の増加は、0除算が原因と考えられる。

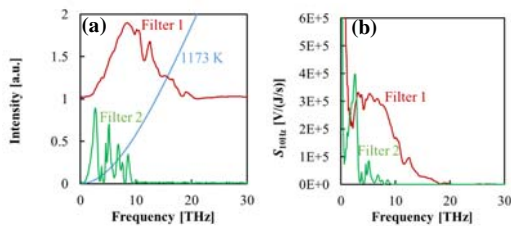


図1. 赤外光源測定により得られた(a)周波数スペクトルと(b)感度

図2に、CTR測定インターフェログラムと感度を考慮して得られた周波数スペクトルを示す。電子ビームの加速管における加速位相は97.5度、電子ビームの電荷量は、0.92 nC/pulseであった。回折限界等を考慮するモデル[7]による最小二乗法のフィッティングでは、ボロメータのフィルター条件によらず約100 fsの電子ビームパルス幅と得られた。図2(b)に、図1(b)で得られたスペクトルの感度を考慮して、1つのCTRパルスの単位周波数あたりのエネルギーを示す。理由は不明であるが、フィルター条件を変化させた場合、同じビームを計測したが算出エネルギーが異なってしまった。実線の曲線は、式(5)を用いて、電荷量0.92 nC、パルス幅170 fsのシミュレーションにより得たスペクトルを示し、Filter 2を用いた場合の測定結果と似たスペクトルの計算結果となった。また、0.4-2 THzの積分値により、CTRのエネルギーは15~210 nJ/pulseと得られた。今後、CTRのパルスエネルギー測定を行うと同時に、時間領域測定[5]への展開も行う。

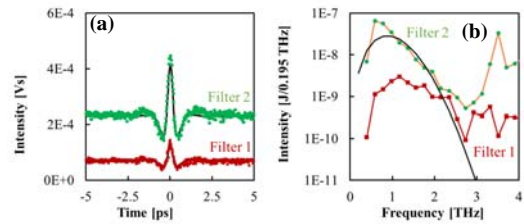


図2. (a)CTR測定インターフェログラムと(b)感度を考慮して得られた周波数スペクトル

マイケルソン干渉計を用いたフェムト秒電子ビームのCTRの計測において、周波数分解したエネルギー測定の研究を行っている。CTRのエネルギーは15~210 nJ/pulseと得られた。今後、CTRのエネルギー校正および時間領域測定等を行う予定である。

本研究は、科研費(25870404, 26249146, 15H05565)により支援を受けました。

## Reference

- 1) J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- 2) T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem. 84, 30 (2013).
- 3) I. Nozawa et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 072803 (2014).
- 4) K. Kan et al., Electron. Comm. Jpn. 99, 22 (2016).
- 5) K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 102, 221118 (2013).
- 6) T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
- 7) A. Murokh et al., Nucl. Instrum. Meth. A 410, 452 (1998).

# 金属回折格子を用いたスミス・パーセル放射の研究

産研極限ナノファブリケーション研究分野<sup>a</sup>、三重大学工学研究科<sup>b</sup>

菅晃一<sup>\*a</sup>、松井龍之介<sup>b</sup>、楊金峰<sup>a</sup>、近藤孝文<sup>a</sup>、神戸正雄<sup>a</sup>、吉田陽一<sup>\*\*a</sup>

Smith-Purcell radiation using metallic grating

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Graduate School of Engineering, Mie University<sup>b</sup>

K. Kan<sup>\*a</sup>, T. Matsui, J. Yang<sup>a</sup>, T. Kondoh<sup>a</sup>, M. Gohdo<sup>a</sup>, Y. Yoshida<sup>\*\*a</sup>

Ultrashort, e.g., picosecond or femtosecond, electron beams are useful for electro-magnetic radiation production in terahertz (THz) range. THz radiation of the order on 0.1 THz based on Smith-Purcell radiation (SPR) using a metallic grating was measured. Electron beams generated by a photocathode radio-frequency (RF) gun linac were used for the SPR measurement.

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、レーザーコンプトンX線発生、パルスラジオリシス[1,2]等の加速器物理、物理化学の研究に応用されている。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[3]することにより得られるバンチ形状因子の観点から、高周波・高強度のテラヘルツ波を生成できることがコヒーレント放射として知られている。そこで、本研究では、小型電子ビーム装置によるテラヘルツ光源として期待されているスミス・パーセル放射 (SPR, Smith-Purcell radiation) [4]の研究を行った。

実験では、フォトカソードRF電子銃加速器からの電子ビーム[1,5]とアルミ製の金属回折格子を用いた。また、回折格子の周期長2 mm、電子ビームエネルギー:27 MeV ( $\beta=0.9998$ )として解析を行った。回折格子の形状は、矩形の周期構造であり、溝の長さ:1 mm、溝の深さ:1 mmであった。本研究では、金属回折格子の近傍を電子ビームが通過する際に電子ビーム軌道となす角、放射角 $\theta$ に放射されるテラヘルツ波を、移動・回転する平面鏡により干渉計へ導き、マイケルソン干渉計[5,6]により分光した。

図1に、SPRにより得られるテラヘルツ波に対する放射角の影響を示す。図1(a)に、放射角 $\theta$ が変化した場合のインターフェログラムを示す。ここでは、電荷量:95 pCの圧縮されたフェムト秒電子ビームを用いた。ビームの進行方向に対して前方に放射される場合 ( $\theta = 40^\circ$ ) のインターフェログラムは、後方に放射される場合 ( $\theta = 70^\circ$ ) に比べて鋭く変化している様子を考慮すると、前方に放射される場合の方が高周波の成分の割合が大きいと予想される。図6(b)に、 $\theta$ が変

化した場合の、高速フーリエ変換により得られる周波数スペクトルを示す。理論的な周波数( $\times$ ) [4,5]と一致する成分が観測された。放射角 $\theta:40^\circ$ の時、0.7 THzに1次の成分を観測した[5]。

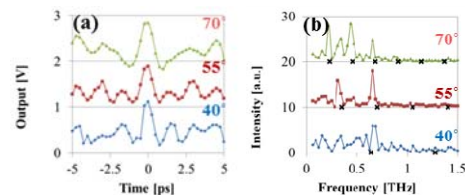


図1. SPRの放射角が変化した場合の(a)インターフェログラムと(b)周波数スペクトル

フェムト秒電子ビームを用いて、スミス・パーセル放射 (SPR) により多モードテラヘルツ波を発生し、マイケルソン干渉計による分光を行った。放射角:40°の時、0.7 THzに1次の成分を観測した。今後、メタ(メタマテリアル)表面等を用いた高効率テラヘルツ放射の研究展開等を行う。

本研究は、科研費(25870404、26249146)、産業技術総合研究所 受託研究により支援を受けました。

## Reference

- 1) J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- 2) T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem. 84, 30 (2013).
- 3) T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
- 4) S. J. Smith and E. M. Purcell, Phys. Rev., 92, 1069 (1953).
- 5) K. Kan et al., Electron. Comm. Jpn. 99, 22 (2016).
- 6) K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 102, 221118 (2013).

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

# 水溶液の放射線誘起スーパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐<sup>\*</sup>、古澤孝弘、小林一雄、山本洋揮、吉田哲郎、金森航

Study on radiation-induced chemical reactions in aqueous solutions

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

Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Kazuo Kobayashi, Hiroki Yamamoto, Tetsuro Yoshida, Wataru Kanamori

In order to study radiation chemistry at high temperature / high pressure condition (HTHP), a flow-type HTHP system was newly manufactured and installed in pulse radiolysis at L-band linac. By using the system, ns pulse radiolysis of pure water and cystamine containing aqueous solution were performed at elevated temperatures.

軽水炉において冷却水の放射線分解生成物 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ や $\text{O}_2$ 等)は腐食電位を変化させ、応力腐食割れに関わる。炉内は高放射線環境下であり直接的な内部環境の把握は難しいため、素過程の理解と整理が重要である。高温下の反応は迅速であり、素過程解明には時間分解能をもった測定が有効である。一方で、実際のプラント内の放射線場はパルス的ではなく定常的であり、パルスラジオリシスのみならずγラジオリシスのアプローチも重要である。今年度、Lバンドライナックおよびコバルト棟で両手法の実験に適用可能な高温高圧システムの製作と導入を行った(図1)。照射容器には耐腐食性の高い Hastelloy を用い、中心部に  $\Phi 6 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  の照射試料部を設けた。ビームは2mm厚の壁を通して照射試料に入射し、分析光はこれと垂直方向にサファイア窓を通して試料を透過する。照射試料はHPLCポンプからワンズルーでフローする。温度および圧力は500 °C、40 MPaまで使用可能である。

製作した高温高圧システムをLバンドライナックのナノ秒パルスラジオリシスに組み込み、予備実験を行った。純水 (Ar脱気) を用いて室温~250 °C (圧力は25 MPa) における過渡吸収測定を行った。可視~近赤外にわたり水和電子のスペクトルを良好に取得できた(図2)。250 °Cにおいて、ビーム電荷量(線量)を変化させた時の水和電子の

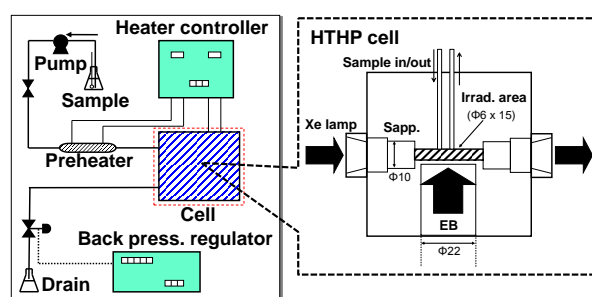


Fig. 1. Flow-type HTHP system for pulse radiolysis and gamma radiolysis experiment.

時間プロファイルを図3に示す。照射直後のシグナルは線量に比例して増大するが、100 ns以降の減衰はほぼ同じとなり、二次反応に典型的な時間挙動を示した。(1)  $e_{aq}^- + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$ 、(2)  $e_{aq}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 、(3)  $e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  といった反応が重畳している。反応(3)は水素発生に関わる反応であるが、高温下の反応速度定数は150

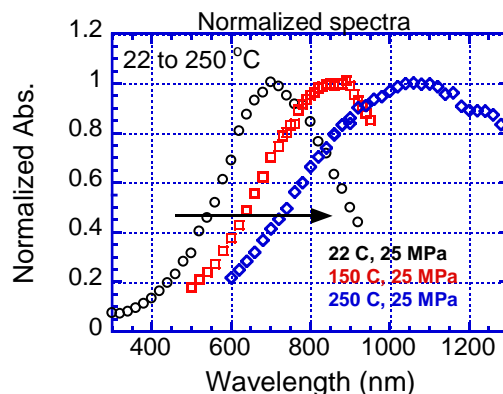


Fig. 2. Optical spectra of  $e_{aq}^-$  at elevated temperatures (22 to 250 °C, 25 MPa).

<sup>\*</sup> Y. Muroya, 06-6879-8502, muroya@sanken.osaka-u.ac.jp



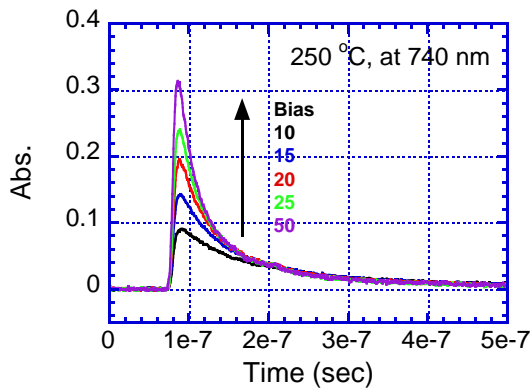


Fig. 3. Dose dependent time behaviors of  $e_{aq}^-$  at 250 °C, 25 MPa (probed at 740 nm).

°C以上で急減することが報告されている[1]。しかしその反応速度定数を用いたスパー反応計算（モンテカルロ計算）では、高温下の水素G値（プライマリG値）を再現できない[2]。近年、二電子反応の新たなパスも提案されている[3]。本研究で得られた時間挙動の線量率依存性を基に、スパー拡散・均一反応計算と合わせて高温下の二電子反応のメカニズムを明らかにしていく予定である。

次にシスタミン(RSSR)水溶液の高温パルスラジオリシスを行った（10 mM、Ar脱気）。シスタミンは電子捕捉剤であり、生成物が強い光吸収を持つため、電子の間接プローブに有用である。電子捕捉剤にはこれまでメチルビオローゲン(MV)や4,4'-ビピリジル(BPY)を用いてきたが、照射による蓄積（MV：パルスを多数照射できない）や水への溶解度が低い（BPY：<10 mM）といった問題があり、ピコ秒以下の高速過程のプローブとして必ずしも万能ではない。シスタミンの溶解度は高く(>1 M)、高い捕捉能を達成できることから、物理化学過程の電子プローブ剤として有望である。22~200 °Cにおける吸収スペクトルを図4に示す。吸収ピーク（ca.420 nm）は温度に依存しないが、バンド幅が高温で増加した。スペクトル形状は、別途ピコ秒パルスラジオリシスで測定したものとほぼ同じであることから、一段階の反応（ $e_{aq}^- + \text{RSSR} \rightarrow \text{RSSR}^-$ ）で生成するアニオンラジカルに帰属される。半値幅は0.985 eV（22 °C）→ 1.22 eV（200 °C）に増加し、モル吸光係数は9400  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

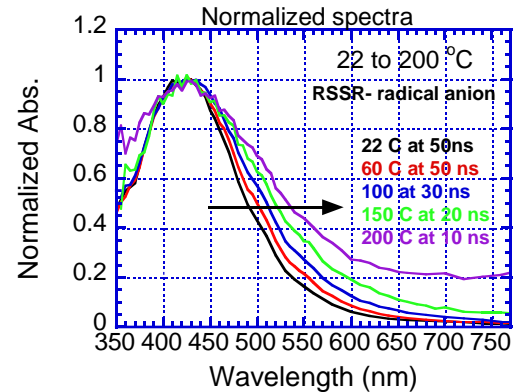


Fig. 4. Optical spectra of  $\text{RSSR}^-$  at elevated temperatures (22 to 200 °C, 25 MPa).

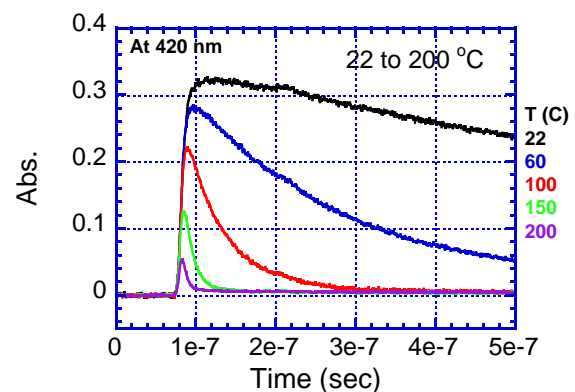


Fig. 5. Temperature dependent time behaviors of  $\text{RSSR}^-$  at elevated temperatures (22 to 200 °C, 25 MPa) probed at 420 nm.

(22 °C) → 7590  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (200 °C)と見積もられた。ラジカルアニオンの寿命は、室温ではマイクロ秒程度と長いですが、高温ほど短くなった（図5）。減衰は擬一次的であることから、ダイマー形成に至っていると考えられる（ $\text{RSSR}^- + \text{RSSR}^- \rightarrow (\text{RSSR}^-)_2$ ）。ラジカルは高温で短寿命化するが、ピコ秒領域で見るとほとんど減衰していないことから、高温ピコ秒パルスラジオリシスで用いる電子捕捉剤として最適であると言える。高濃度下ではピコ秒以下の捕捉時間が達成可能であり、溶媒和電子のみならずその先駆体も捕捉することから、高温下の物理化学過程の解明に活用できると期待される。

## Reference

- 1) A. J. Elliot, D. M. Bartels et al, *Report AECL report*, 153-127160-450-001 (2009).
- 2) S. Sanguanmith, Y. Muroya, J.-P. Jay-Gerin et al, *Chem. Phys. Lett.*, **508**, 224 (2011).
- 3) D. Swiatla-Wojcik, *Chem. Phys. Lett.*, **641** (2015) 51.

# 電子・光二段階励起フェムト秒パルスラジオリシス

産研極限ナノファブリケーション研究分野

神戸正雄\*、近藤孝文、西井聡志、菅 晃一、楊 金峰、田川精一、吉田陽一

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

Dept. of Advanced Nanofabrication

Masao Gohdo\*, Takafumi Kondoh, Satoshi Nishii,

Koichi Kan, Jinfeng Yang, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida

The new measurement technique, electron-light double excitation pulse radiolysis or pulse-pump-probe method of fs-pulse radiolysis was developed and demonstrated. This measurement technique enables to understand the primary process of ionizing radiation induced reactions, reactivity and reaction pathway from the excited state of neutral, anion or cation radicals, and higher excited states. Using 800 nm laser light pulse from Ti:Sapphire fs laser for both of the pump and probe light, the pulse-pump-probe fs radiolysis measurement were demonstrated on n-dodecane.

フェムト秒パルスラジオリシスは、放射線化学反応、特にフェムト秒～ピコ秒領域の反応を解析する有用な手段である。我々はこれまで、Sバンド光陰極RF電子銃ライナックとフェムト秒レーザーを用いてフェムト秒パルスラジオリシスの高時間分解能化、高度化を行ってきた。本年度は、ライナック移設後の試験を終え、フェムト秒パルスラジオリシスシステムの再稼働と、電子線照射後に生じた過渡種をレーザー光パルスで再励起して行く、電子・光二段階励起フェムト秒パ

ルスラジオリシスを開発したので報告する。

フェムト秒パルスラジオリシスでは、電子線照射の前後にレーザー光を適宜遅延して入射する、ストロボスコーピック法(または、パルス-プローブ法)により、過渡吸収を測定する。このシステムに、電子線照射後の特定の時間に、通常は電子線照射で生じた過渡種を励起する励起光パルスを入射することで、電子・光二段階励起フェムト秒パルスラジオリシス(または、パルス-ポンプ-プローブ法)が実現する。この測定手法は、過渡種の励起状態からの反応や、過渡種の生成

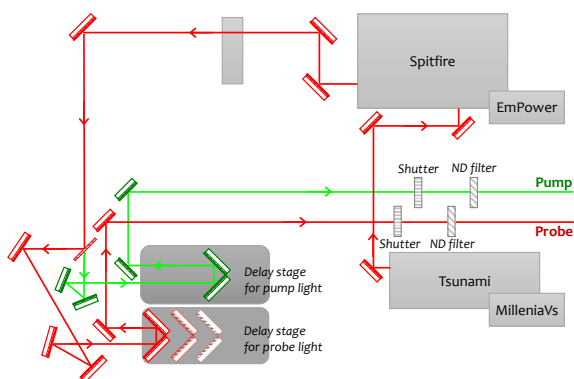


Fig. 1 Femtosecond laser system with delay lines for pump and probe light

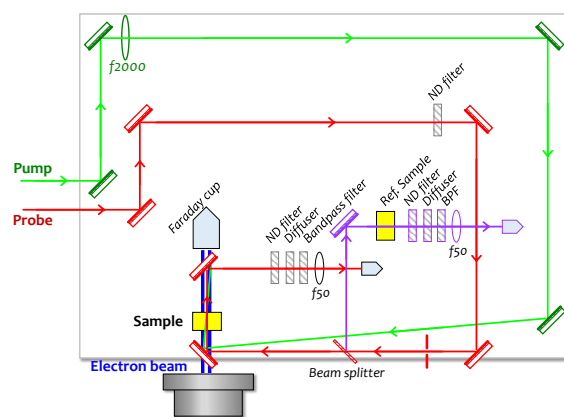


Fig. 2 Optics for pulse-pump-probe experiment

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



過程の解明に有用な情報を与える。本年度は、励起光、検出光ともに 800 nm を用いた。図 1 のように、チタンサファイアレーザー光の基本波を再生増幅器で増幅した後、25:75 のビームスプリッターでレーザー光を 2 分岐し、それぞれ独立に操作可能な遅延ステージを介した後、反射型 ND フィルターで適宜光量調節を行いビームポートへと導いた。尚、ポンプには光量の多い分岐光を用いた。ビームポート周りの光学系を図 2 に示す。励起光は、光密度を上げるため、レンズを用いて集光し、検出光、電子ビームと同軸としてサンプルに入射した。ただし、励起光の焦点はサンプルより十分奥となるよう調整した。これは、フェムト秒レーザー光によるアブレーションや、多光子吸収を防ぐためである。

図 3 は、電子・光二段階励起フェムト秒パルスラジオリシスの測定例である。サンプルは脱酸素した n-ドデカンである。前述のとおり、検出光、励起光ともに 800 nm で、この波長ではドデカンから生じたカチオンラジカルによる過渡吸収が観測できる。ドデカンは、筆者らの研究により、放射線分解過程が解明されつつあり、分解がラジカルカチオンの励起状態から起こると考察している。図 3 のとおり、アルキルラジカルカチオンは励起によりブリーチし、励起前まではブリーチが回復しなかった。詳細は別稿とするが、励起光タイミングを変えることで、ブリーチのタイミングが制御

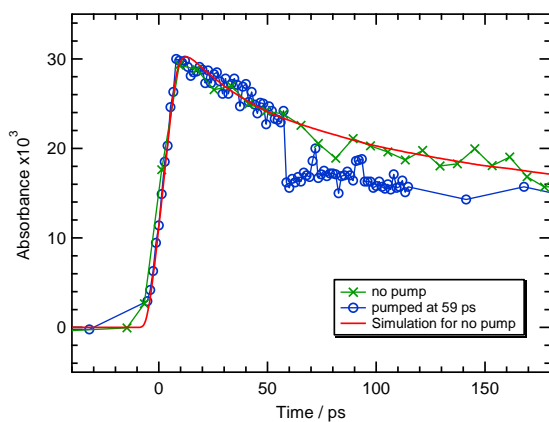


Fig. 3 Time profiles of “pulse-pump-probe” experiment and “pulse-probe” experiment monitored at 800 nm with/without 800 nm pump light.

でき、また、図 4 のとおりブリーチ量は励起光強度に比例した。従って、励起による多光子吸収は本測定で用いた励起光強度の範囲で起こっていない。

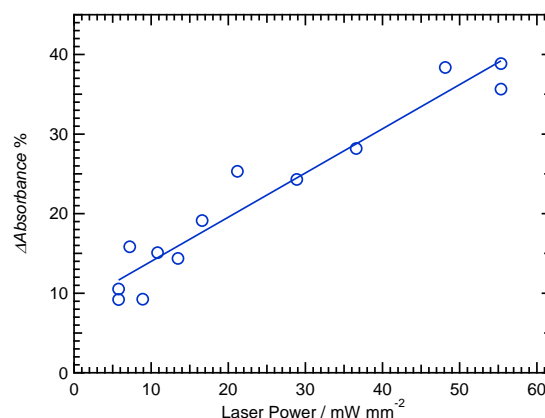


Fig. 4. Laser power dependence on the amount of the breach of the transient absorption.  $\Delta\text{Absorbance} = (\text{Absorbance with pump}) / (\text{Absorbance without pump})$ .  $\Delta\text{Absorbance}$  was calculated at just after the pump light irradiation.

放射線化学において、重要な反応であるジェミニートイオン再結合反応は、時に高励起状態 ( $S_n, n \geq 2$ ) を生成物として与えると言われているが、この高励起状態の反応性や寿命はそれほど多くが解明されているわけではない。また、反応中間体の収率について、カチオンラジカルやアニオンラジカルの励起状態の関与を考慮する必要がある反応系が確かに存在し、これらのイオンラジカルの寄与を実験的に確かめる手段がなかった。今回開発した電子・光二段階励起フェムト秒パルスラジオリシスを利用により、これらの課題の解明が期待できる。

# フェムト秒時間分解電子顕微鏡の開発

産研極限ナノファブリケーション研究分野<sup>a</sup>

楊 金峰\*、菅 晃一、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一

Development of femtosecond time-resolved electron microscopy

Dept. of Advanced Nanofabrication,

Jinfeng Yang<sup>\*</sup>, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida

Since 2012, the first prototype of radio-frequency (RF) gun based relativistic-energy ultrafast electron microscopy (UEM) has been developed in Research Laboratory for Quantum Beam Science at ISIR. In 2015, we succeeded to observe excellent-quality electron diffraction patterns from single-crystal gold sample. The single-shot diffraction measurement is also available in the observations. In transmission electron microscopy (TEM) demonstrations, we succeeded to observe a relativistic-energy TEM imaging from polystyrene micro-particles with diameter of 1  $\mu\text{m}$  was observed under the magnification of 3,400. The single-shot TEM imaging measurement was succeeded under the magnification of 1,000.

## はじめに

時間的に100フェムト秒、空間的にサブナノメートルの分解能を有する高速測定は、世界中の物質構造科学研究者が待望してやまない「夢」である。我々は、世界に先駆けてレーザーフォトカソード高周波 (RF) 電子銃を用いた相対論的エネルギーの時間分解電子顕微鏡の開発を目指した。図1に、2012年10月に完成した時間分解電子顕微鏡実証機の写真を示す[1]。2014年に実験室の移設に伴い、電子ビーム大強度化と低エミッタンス化を行った。2015年には相対論的フェムト秒電子線パルスが発生し、電子回折や電子顕微鏡の原理実証を行った。以下に、実証機における実証実験および、相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた電子回折と電子顕微鏡の測定結果について報告する。

## 相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた電子顕微鏡装置

電子顕微鏡の空間分解能をサブナノメートルに向上させるには、極低エミッタンスの電子ビームが必要不可欠である。本装置は、フェムト秒電

子線パルスが発生するフォトカソード RF 電子銃、コンデンサレンズ、コンデンサ絞り、対物レンズ、中間レンズと投影レンズから構成される。

本 RF 電子銃では、RF 電場の非線形効果によるビームの空間広がりやエネルギー幅の増大を極限まで低減するために、最も対称性が良い丸型加速空洞を採用した。フォトカソード材料として、電気的と熱的伝導性能が良く、寿命が長い無酸素銅を使用した。無酸素銅を選定したもう一つ理由は、速い時間応答性であり、フェムト秒電子線パルスの発生に適している。カソードの光源として、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの3倍波 UV 光 (266nm、パルス幅 90fs) を用いた。実験では、パルスエネルギーが 10 $\mu\text{J}$  以上の UV 光を無酸素銅カソードに照射すれば、パルス当たりの電子数が 10<sup>7</sup> 個のビームが発生可能である。

電子の入射および制御系には、1台コンデンサレンズ (CL) とコンデンサ絞りを用いて行われた。結像部には、対物レンズ、中間レンズと投影レンズの3つの強磁場レンズを用いた。球面収差、色収差と非点収差を最小化するために、磁極やヨークの形状を最適化しており、電子レンズ系として

<sup>\*</sup> J. Yang, 06-6879-4285, yang@sanken.osaka-u.ac.jp

十分な特性が実現されている。対物レンズでは、上極と下極に非対称の構造を採用し、最大起磁力が 35kAT である。

電子回折図形と電子顕微鏡像の検出には、我々が MeV 電子回折測定<sup>7)</sup>に成功したパルスあたり少数の電子数でも測定可能な T1 をドーピングした CsI の柱状結晶化素子と浜松フォトニクス社製の Fiber Optic Plate を採用した。素子から発生した光は、厚さが 5 $\mu\text{m}$  のポリマー上でアルミニウム蒸着した 45 度の反射ミラーにより伝搬され、最後に浜松フォトニクス社製の EMCCD カメラを用いて測定される。

### 測定結果と考察

図 2 に、パルスあたり 1.6 pC の電子線パルスを用いた厚さ 10 nm 金単結晶薄膜のシングルパルスと 100 パルス積算で観測した透過電子顕微鏡像(明視野像)を示す。この時、電子ビームのエネルギーは 3.1MeV であり、直径 0.5mm のコンデンサ絞りを使用し、コリメート後の電子ビームのエミッタンスは 0.14mm-mrad であった。図に示すように、RF 電子銃からの暗電流の影響が殆どなく、金単結晶薄膜では 100 パルス積算でコントラストが十分高い電子顕微鏡像が得られていることと、シングルショットの電子顕微鏡像測定に成功したことが大きな成果である。これは、十分高品質の電子ビームが発生でき、電子レンズ系を含めた測定装置全体として優れた性能を有する証拠である。また、シングルショットで測定可能となったことは、今まで観測不可能であった不可逆過程に対する超高速構造変化ダイナミクスの研究を可能にするという極めて大きな意義がある。

### 結論

以上、フォトカソード RF 電子銃を駆使した高品質フェムト秒電子線パルスを発生し、これを用いた超高速電子顕微鏡の原理実験を行い、シングルショットの電子顕微鏡像測定までに成功した。勿論、像の明るさに関して不十分点があるが、今後、電子ビームの輝度が高めれば、この RF 電子銃を用いた超高压電子顕微鏡が実現可能であろうと考えている。



Fig. 1: The prototype of RF gun based relativistic-energy electron microscopy which was constructed at Osaka University in 2012 and improved in 2014.

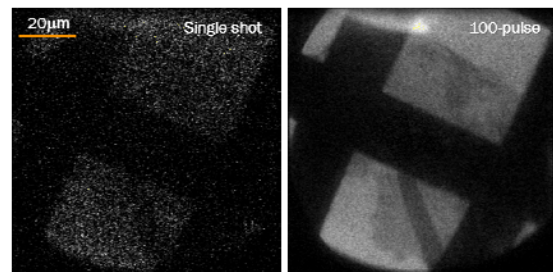


Fig. 2: Relativistic-energy electron microscopy imaging observed from a single-crystal gold film with (left) single-pulse and (right) 100-pulse averaging measurements.

### 謝辞

本研究は、科研費22246127, 26246026により助成されました。

### Reference

- 1) J. Yang, *Microscopy*, 60, No. 3, 157-159 (2015).
- 2) J. Yang, Y. Yoshida, H. Shidata, *Electronics and Communication in Jpn*, 98, No. 11, 50-57(2015).

# 相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子線回折装置

産研極限ナノファブリケーション研究分野<sup>a</sup>

楊 金峰\*、菅 晃一、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一

Ultrafast electron diffraction using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication,

Jinfeng Yang<sup>\*</sup>, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida

A radio-frequency (RF) gun based relativistic-energy ultrafast electron diffraction (UED) has been successfully developed in Research Laboratory for Quantum Beam Science at ISIR. We succeeded to observe excellent-quality MeV electron diffraction patterns from single-crystal Mica ( $K(Fe,Mg)_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$ ) sample using a 3.1-MeV electron beam with the pulse length of 100 fs. The single-shot diffraction measurement is also available in the observations. In the next step, we will propose the UED study of primary processes and ultrafast reactions in radiation chemistry, i.e. direct visualization of kinetics and reactions of structural molecules produced in short-lived, excited electronic states.

## はじめに

物質構造の超高速現象を解明するためには、物理・化学的な素過程を支配する格子系や分子系の運動の観察が不可欠である。そのために、原子の位置をその振動と同じ程度の時間分解能、 $\sim 100$ fsで捉えることのできる測定技術が要求されている。そこで、我々は、相対論的エネルギーのフェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子線回折装置と測定技術の開発を進めてきた。本研究に相対論的エネルギー電子線を用いる最大のメリットは、パルス幅が100fs、パルス当たりの電子数が $10^7$ 個 (1pC) の短パルスかつ大強度の電子ビームが実現可能である。これにより、シングルショットの電子線回折測定が可能となり、今まで測定困難である不可逆な構造相転移現象や反応過程の観測が実現できる。

我々の相対論的エネルギー電子線パルスを用いた超高速電子線回折装置開発が2007年からスタートした。世界の先行研究に比べて数年遅れのスタートであったが、100fsの時間分解能とシングルショットの測定を実現し、装置としては世界最高性能を達した。2014年から、KEKの協力を得

て、1kHzの常伝導RF電子銃の設計・製作、更なる低エミッタンス電子ビームの発生を目指した透過型カソードの開発をスタートし、2台目の相対論的エネルギー電子線パルスを用いた超高速電子線回折装置を2015年に製作した。以下に、この新しい超高速電子線回折装置を紹介する。初代の装置については、文献1~3に参考していただきたい。

## 相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた電子顕微鏡装置

図1に、新たな相対論的エネルギー電子線パルスを用いた超高速電子線回折装置を示す。本装置は、新型フォトカソードRF電子銃、電子ビーム入射光学系、サンプルホルダー、電子線回折測定システムから構成された。新型RF電子銃では、ハーフセルとフルセル間のirisの半径を大きくし、irisの厚さを薄くして、加速空洞の $\pi$ モードと0モードの共振周波数の差を従来のRFガン $\pi$ の3.5MHzから15.2MHzまで広げた。irisの形状は楕円形状を変更し、RF加速位相によるエミッタンスの変化が少なくなり、iris近傍における

<sup>\*</sup> J. Yang, 06-6879-4285, yang@sanken.osaka-u.ac.jp

電磁場の非線形成分を減らした。また、従来の RF 電子銃に比べて、iris の表面電界を 13% に低減することに成功し、冷却システムの増強と冷却機構の改良を行い、将来的に 1kHz の高繰り返し運転 (3MW, 1 $\mu$ s, 1kHz) を目指す。RF 電子銃から発生した電子ビームは、RF 電子銃の直後に取付けられたソレノイド磁石を用いて平行化し、コンデンサーレンズを通して試料に輸送される。コンデンサーレンズの前に直径 0.5mm の絞りを取り付け、ビームコリメーションを行った。電子線回折の測定には、我々が初代の装置に開発成功したパルスあたり少数の電子数でも測定可能な T1 をドープした CsI の柱状結晶化素子と浜松フォトニクス社製の Fiber Optic Plate を採用した。

### 測定結果と考察

図 1 の右下に、0.1pC の MeV 電子ビームを用いた絶縁体 Mica 単結晶のシングルパルス、10 パルス、100 パルスの測定結果を示す。シングルショットの条件でも非常に明確な回折パターンが測定でき、100 パルスの測定では明瞭な電子回折像が得られることがわかる。この回折パターンの明瞭さは、RF 電子銃から発生した電子ビームの性能、電子レンズを含めた測定装置の性能によって決まる。明瞭な電子回折像が得られていることは、極めて高品質の電子ビームが発生でき、装置全体として優れた性能を有する証拠である。

また、シングルショットで測定可能となったことは、今まで観測不可能であった不可逆過程に対する超高速の結晶構造変化ダイナミクスの研究を可能にするという極めて大きな意義がある。

### 結論

結論として、我々がフォトカソード RF 電子銃を用いて低エミッタンス・フェムト秒電子線パルスを発生し、フェムト秒超高速電子線回折装置の開発と測定に成功した。世界の先行研究より数年遅れのスタートであったが、装置としての時間分解能や、回折パターンの明瞭さ (空間分解能)、シングルショットの測定等について、世界最高性能を達した。

### 謝辞

本研究は、科研費22246127, 26246026により助成されました。

### Reference

- 1) N. Naruse, et al., J. Particle Accelerator Society of Japan, 7, 261-270 (2011).
- 2) Y. Murooka, et al., Appl. Phys. Lett. 98, 251903 (2011).
- 3) Y. Giret, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 253107 (2013); Phys. Rev. B, 88, 184101 (2013).

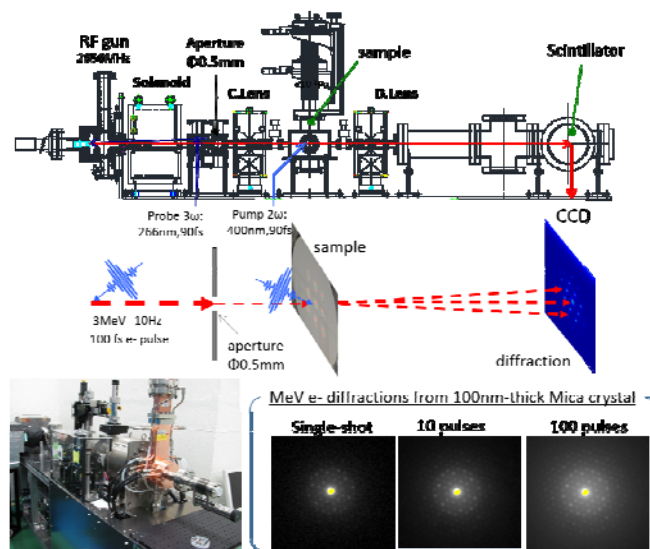


図 1: RF 電子銃を用いた超高速電子線回折装置と測定した絶縁体 Mica 単結晶の電子回折図形