チオアニソール誘導体ラジカルカチオンの構造と反応性
—パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光と理論計算—

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]**

Structures of Thioanisole Radical Cations by during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations

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

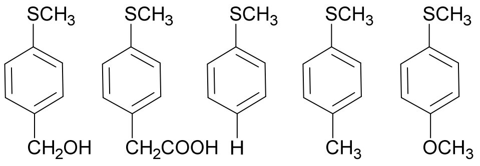
Sachiko Tojo[a]*, Mamoru Fujitsuka[b], Tetsuro Majima[b]*

The structures of $ArSCH_3$ radical cation ($ArSCH_3^{\bullet+}$) in aqueous solution were studied by ns-TR^3 spectroscopy during pulse radiolysis and DFT calculations. The upshift of C-S stretching mode upon oxidation was observed with aromatic sulfides. Positive charge of $ArSCH_3^{\bullet+}$ delocalizes on S atom and benzene ring with increasing the double bond character of C_{Ph}-S bond. Semi-quinoidal structure of $ArSCH_3^{\bullet+}$ with conjugation between S atom non-bonding electron and π-electrons of benzene ring is found to be important for formation of σ- and π-dimer radical cation of $ArSCH_3$ ($(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$). On the other hand, quinoidal structure of $ArSCH_3^{\bullet+}$ is not suitable for formation of σ- and π-$(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$.

硫黄化合物は生体内抗酸化過程において重要な役割を担っている。硫黄化合物の酸化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誘導体ラジカルカチオン($ArSCH_3^{\bullet+}$)の構造をパルスラジオリシス時間分解ラマン分光と理論計算により明らかにし、$ArSCH_3^{\bullet+}$の構造と二量化反応との関係を明らかにした。[1)]

MTPM水溶液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(MTPM$^{\bullet+}$)は電子線照射後50 ns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MTPM$^{\bullet+}$の過渡ラマン散乱を測定した。524, 657, 721, 803, 998, 1101, 1183, 1294 と 1475 cm^{-1}に過渡ラマンシグナルが観測された(Fig. 2)。1599 cm^{-1}に観測されたMTPMのベンゼン環のC=C伸縮振動はMTPM$^{\bullet+}$では観測されなかった。C_{Ph}-S伸縮振動は1096 cm から1101 cm^{-1}へup-shiftした。C_{Ph}-S結合の二重結合性が示唆された。MTPM$^{\bullet+}$の最適化構造から、$C_{Ph}SCH_3$の平面性、C_{Ph}-SおよびC$_{2(5)}$-C$_{3(6)}$の結合距離の減少が示された (Fig. 3)。



MTPM　MTPA　MTB　MTT　MTA

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

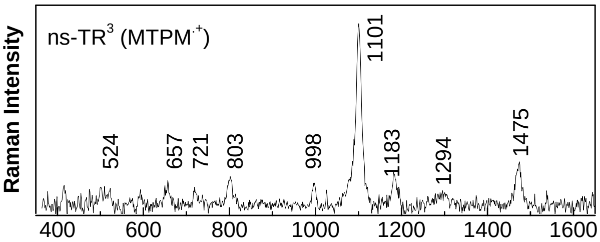


Fig. 2. ns-TR^3 spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTPM (0.5 mM) in N_2O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM). Probe: 532 nm.

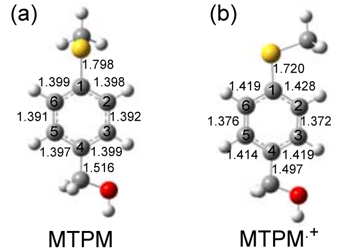


Fig. 3. Optimized structures of representative conformers of (a) MTPM and (b) MTPM$^{\bullet+}$ by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å).

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

$MTPA^{\bullet+}$, $MTB^{\bullet+}$および$MTT^{\bullet+}$においても同様の過渡ラマンシグナルと最適化構造が得られた。さらに理論計算から正電荷はSとベンゼン環上に分布し、スピンはC_4上に局在したことから。$MTPM^{\bullet+}$, $MTPA^{\bullet+}$, $MTB^{\bullet+}$および$MTT^{\bullet+}$はセミキノイド型$ArSCH_3^{\bullet+}$であることが示された(Scheme 1)。これらセミキノイド型$ArSCH_3^{\bullet+}$は$ArSCH_3$とσ- および π-ダイマーラジカルカチオン($(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$)を生成する。一方、$(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$を生成しないMTAのラジカルカチオン($MTA^{\bullet+}$)は、503, 644, 719, 804, 998, 1119, 1317, 1424, 1457, 1498 と 1604 cm^{-1}に過渡ラマンシグナルが観測された(Fig. 4)。$MTA^{\bullet+}$のベンゼン環のC=C伸縮振動は保持された。C_{Ph}-SとC_{Ph}-O伸縮振動のup-shiftが観測されたことからC_{Ph}-SとC_{Ph}-O結合の二重結合性の増加が示唆された。MTAと$MTA^{\bullet+}$の最適化構造を示す(Fig. 5)。$MTA^{\bullet+}$では、$C_{Ph}SCH_3$の平面性、C_{Ph}-SとC_{Ph}-Oおよび$C_{2(5)}$-$C_{3(6)}$の結合距離の減少が示された。理論計算からSとベンゼン環上の正電荷の分布は他の$(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$を生成する$ArSCH_3^{\bullet+}$に比べ小さく、C_4上のスピンの局在化も小さかった。$MTA^{\bullet+}$の正電荷とスピンはS、Oとベンゼン環も含めたキノイド型によりラジカルカチオン全体に非局在化していることが示唆された(Scheme 1)。キノイド型$ArSCH_3^{\bullet+}$は$(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$を生成しなかった。Sとベンゼン環上の小さな正電荷分布はσ-$(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$を、また正電荷の非局在化はπ-$(ArSCH_3)_2^{\bullet+}$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$ArSCH_3^{\bullet+}$の振動構造とラジカルカチオン二量化反応との関係を明らかにした。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、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。

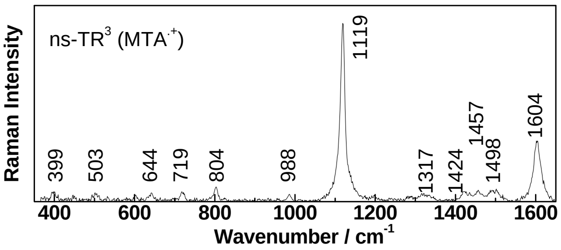


Fig. 4. ns-TR^3 spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTA (1 mM) in N_2O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM). Probe: 532 nm.

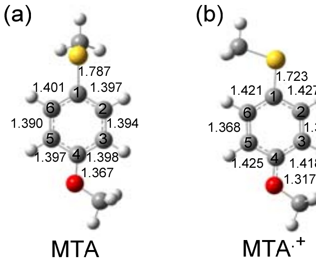
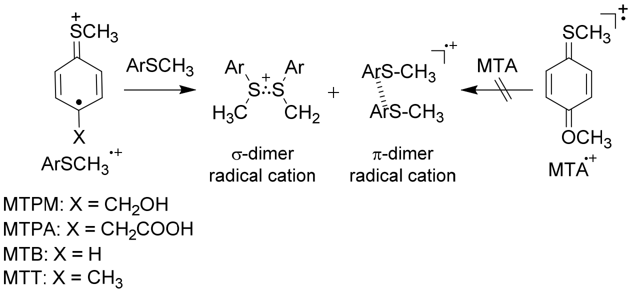


Fig. 5. Optimized structures of representative conformers of (a) MTA and (b) $MTA^{\bullet+}$ by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level. Numbers are bond lengths (Å).



Scheme 1 Dimerization of thioanisole radical cations with semi-quinoidal and quinoidal structures.

Reference

1) S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *RSC Adv.*, **6** (2016) 109334 - 109339.

薄い試料の電子線パルスラジオリシスの開発

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

近藤孝文[a*]、神戸正雄[a]、大島　明博[b], 菅　晃一[a]、楊　金峰[a]、吉田陽一[a]

Development of the electron pulse radiolysis for thin samples

Dept. of Advanced Nanofabrication[a], Graduate. School of Engineering[b],

Takafumi Kondoh[a*], Masao Gohdo[a], Akihiro Oshima[b], Koichi Kan[a], Jinfeng Yang[a], Yoichi Yoshida[a]

Since many industrial applications are based on radiation chemistry occurring at the surface and interfaces of thin films and materials, it is desired to directly observe the radiation induced reactions of thin samples by pulse radiolysis. In this study, we report several attempts and studies on pulse radiolysis using thin film.

はじめに

電子線を用いた材料の改質や、グラフト重合による材料の機能化、図1に示した次世代レジスト薄膜における潜像形成は、薄膜や材料の表面・界面で起きる放射線化学反応を基にしており、薄い試料の放射線化学反応をパルスラジオリシスで直接観測することがのぞまれている。

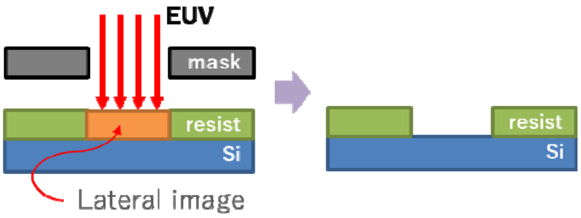


図１　半導体微細加工におけるレジストへの露光と潜像形成

しかしながら、高エネルギー電子線と薄い試料の相互作用は非常に小さいので、困難である。また、光吸収で測定する場合、吸光度は、モル吸光係数、濃度、試料厚さに比例するため、薄膜では吸光度は極めて小さい。通常のパルスラジオリシスでは、1㎜－10㎜程度の試料厚に対し、薄膜では、1μm−数10μmと1000分の1である。

加えて、薄膜は固体であるので、照射によって活性種や分解生成物が生じた場合に、液体のように拡散して薄まらず、照射領域に照射ごとに蓄積して、反応を変えてしまうという問題がある。

本研究では、薄膜を用いた場合の電子線パルスラジオリシスについての試行と検討を報告する。

①　フォトカソード高周波電子加速器を用いた場合、電子ビームを強く収束することで電子密度の増倍を図り、活性種濃度を増加させる。

②　大強度熱電子銃加速器を用いた場合、電荷量を大きくすることで、活性種濃度を増倍する。

③　低エネルギー電子線照射装置を用いると、材料中のエネルギー付与が大きくなり、電子あたりの活性種の発生数を増倍することができる。

実験

ナノ秒パルスラジオリシス実験では、8 ns, 26 MeV のパルス電子線を試料に照射し、Xe フラッシュランプの白色光を電子線と同軸入射し、分光器により分光して Si フォトダイオードで検出した。

フェムト秒パルスラジオリシス実験では、500 fs, 35 MeV のパルス電子線を試料に照射し、分析用フェムト秒レーザーパラメトリック増幅システムにより分析光を発生して電子線と同軸入射し、バンドパルフィルタにより分光して Si アバランシェフォトダイオードにより検出した。

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

試料は、照射効果が比較的少なく、既知でモル吸光係数の大きな水和電子（ε @720 nm=18800cm−1M−1）を対象とした。バイアル中で Ar 置換しその後、石英セルに移した.

結果と考察

フォトカソード高周波電子加速器を用いたフェムト秒パルスラジオリシスでは、低エミッタンス性能を活かして電子ビームを収束することにより吸光度の増大を図った。現状のマグネット構成で電子ビームを収束しても直径 3 mm 程度であった。0.5 ㎜厚の水を測定した結果を図2に示した。この時、ベースラインの標準偏差（右）から求めた最小可測吸光度は、1.7 m O.D. だった。0.5mm 厚の水試料で吸光度 12mO.D.だった。計算上は、71 μ m1 厚の試料が現状での限界である。電子ビームの収束は、フォトカソード上の UV 光のスポットサイズにより制限されているものと考えられる。

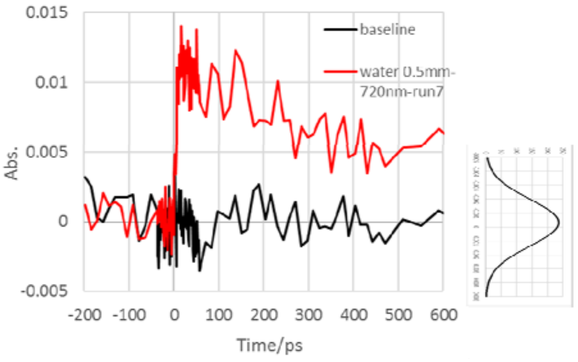


図 2 Transient absorption of water at 720nm with 0.5mm sample path length.

大強度の熱電子銃加速器（L バンド加速器）を用いた場合のナノ秒パルスラジオリシス実験では、光路長 1 mm セルを用いて、電荷量を増大したことにより、吸光度 146 mO.D.を得た。その結果を図 3 に示した。また、ベースラインと標準偏差を図 4 に示した。ベースラインの標準偏差を最小可測吸光度とした場合、0.85mO.D.だった。計算上は 7 μ m 厚の水試料で吸光度が観測可能と考えられる。今回の試料は吸光係数の大きな水であるが、試料によっては、薄膜のパルスラジオリシスは可能である。

しかしながら、図3に示したように、電子ビームの

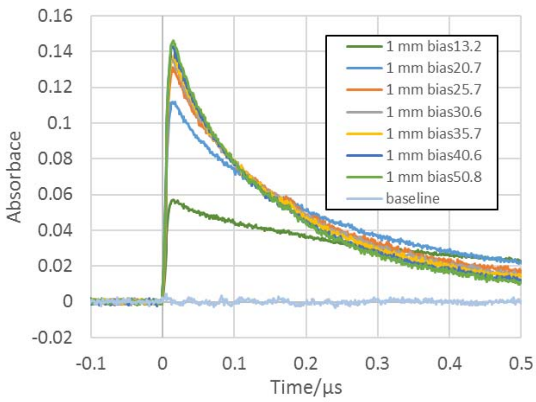


図 3 Transient absorption of Water at 720 nm as a function of beam intensity

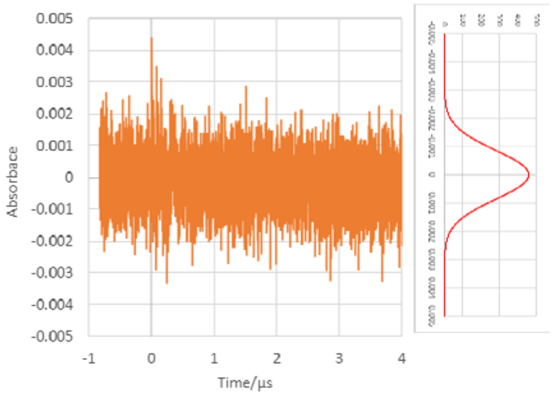


図 4 S/N ratio of baseline of nanosecond pulse radiolysis

強度を増大したことにより減衰速度が変化した。すなわち放射線化学反応が変化した。水和電子は水和電子同士の 2 次反応が顕著になった。この事は、電子線パルスの大電流化、収束による高密度化が、化学反応に影響を与えてしまうので、測定と取り扱いには注意が必要であることが分かった。

謝辞

本研究は文部科学省科研費15K0668，26249146 により助成されました。量子ビーム科学研究施設の古川さん、岡田さん、久保さんには加速器の維持・整備でお世話になりました。感謝いたします。

相対論的フェムト秒電子線パルスによる超高速電子顕微鏡の開発

産研極限ナノファブリケーション研究分野 [a]

楊　金峰*、菅　晃一、 近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一

Ultrafast electron microscopy using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication,

Jinfeng Yang*, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida

Ultrafast observation technique with femtosecond and nanometer temporal-spatial resolutions would be very significant in material science and applications. We have designed and developed an ultrafast electron diffraction/microscopy using a femtosecond-pulse and relativistic-energy electron beam. The femtosecond-pulse electron beam with the energy of 3.1 MeV and the pulse length of 100 fs have been generated using a photocathode radio-frequency (RF) electron gun. We have constructed the first prototype of RF gun based electron microscopy at Osaka University. We succeeded to observe TEM images of gold and polystyrene nanoparticles using the MeV-energy femtosecond electron pulses. In the electron diffraction measurement, the single-shot observations are available, and the dynamics of the laser-induced phase transient in the single crystal gold was observed.

はじめに

「物質がどのような性質を示すか」、「物質・構造体は作成可能か」は、物質の構造以外に、物質の生成過程と構造ダイナミクスに依存している。例えば、光誘起相転移では、アト秒スケールの電子励起がフェムト秒・ピコ秒スケールの原子移動を引き起こし、新たな物質相が形成されていく。このような新物質の創製・機能の発現には、実の時間と実の空間スケールでの構造変化の素過程を実験的に観察し理解することは必要不可欠である。電子顕微鏡は物質の微細構造を原子・分子レベルで直接観ることが可能な強力な装置であるが、汎用の電子顕微鏡では高時間分解能がなく、フェムト秒・ピコ秒時間領域での構造変化の観察がまだ不可能である。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）電子銃を用いて低エミッタンス・相対論的エネルギーのフェムト秒電子線パルスを発生し、超高速電子顕微鏡装置の開発を行い、物質における超高速で進行する構造相転移や反応過程に関する研究を推進している。

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

図 1 に製作した RF 電子銃を用いた電子顕微鏡実証機の写真を示す。平成 28 年に、新たにコンデンサ磁気レンズを製作し、ビームをクローズオーバーさせ、電子線パルスの輝度の向上を試みた。まず、RF 電子銃から発生した電子ビームを、超高速電子顕微鏡[1,2]に設置された直径 0.3mm のコンデンサ絞りによりコリメートした後、コンデンサレンズを用いて試料に集束した。次に、透過電子顕微鏡（TEM）像の結像では、対物レンズ、中間レンズと投影レンズを用いた。TEM イメージの観測は、Tl をドーピングした CsI シンチレータと EMCCD カメラにより行われた。これにより、TEM 像のコントラストが改善され、金属限りではなく、半導体や絶縁体などの結晶物質の電子回折のシングルショットの測定や、直径 400〜500nm の金ナノ粒子やポリスチレン微粒子の透過電子顕微鏡像の観測に成功した。

図 2 に、2,000 パルス積算で観測した直径

* J. Yang, 06-6879-4285, yang@sanken.osaka-u.ac.jp

1.1μm と 500nm のポリスチレン微粒子の TEM 像（明視野）を示す。電子ビームのエネルギーは 3.1MeV であり、規格化エミッタンスは 0.14mm-mrad、パルス当たりの電荷量は 1pC であった。電子線パルス幅は 100fs であり、TEM 像の拡大倍率は 1,600 倍であった。

最大の成果としては、相対論的エネルギーの電子線パルスによる直径 1□m 以下のポリスチレン微粒子の観測に成功したことである。このような軽い元素から構成される微粒子が観測できることは、神経細胞などの生体物質構造解析・機能解明への応用展開が可能であることを示唆する。今後、ビーム強度の増強、拡大倍率の向上を行うことにより、フェムト秒とナノメーターの時空間分解能を実現すれば、様々な物質における超高速で進行する構造相転移や反応素過程に関する応用研究が期待できると考える。

謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（A）22246127, H22~24、基盤研究（A）26246026, H26~28）と基金（挑戦的萌芽研究 16K13687, H28~29）によって遂行可能となった。

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).

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

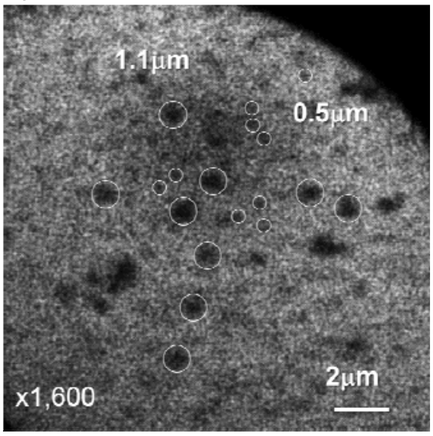


Fig. 2: Relativistic-energy electron microscopy image of polystyrene latex particles.

超短パルス電子ビーム発生・計測

産研極限ナノファブリケーション研究分野

野澤一太*、菅晃一**、楊金峰、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一***

Generation and diagnosis of femtosecond electron beams

Dept. of Advanced Nanofabrication

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

Ultra-short electron bunches with pulse durations of femtoseconds are applied to many scientific applications such as free electron lasers, terahertz light sources and pulse radiolysis. In this study, ultra-short electron bunches were generated using laser-photocathode RF gun linac. The bunch lengths of the electron bunches were diagnosed by an interferometric technique on basis of a Michelson interferometer.

フェムト秒領域の極めて短いパルス幅を持つ超短パルス電子ビームは、自由電子レーザーやレーザーコンプトンX線源、テラヘルツ光源など加速器物理において様々な応用がなされている。一方で、超短パルス電子ビームは、パルスラジオリシス[1]や時間分解電子顕微鏡など放射線化学・物理化学分野の時間分解計測の研究にも応用されており、極めて短い時間に誘起される過渡変化を観測するための重要なツールとなっている。本研究では、加速器ベースの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な超短パルス電子ビーム発生について、阪大産研Sバンドライナックを用いて検討を行った。また、超短パルス電子ビームの計測には、ストリークカメラやEO（Electro-Optic）サンプリング[2]、TDS（Transverse Deflecting Structure）などの手法が考案・研究されてきたが、本研究では、コヒーレント遷移放射（CTR、Coherent Transition Radiation）[3]をマイケルソン干渉計で分光することにより、後述するパルス幅測定を実施した。本手法は原理的に時間分解能に制限がないという特徴を持つ。

図1に本研究で使用したパルス幅測定系の概略図を示す。電子ビームはパルス幅が短くなるほど高周波数の電磁波を高強度で放射することができるため、CTRの周波数スペクトルからパルス幅の情報を得ることができる。本研究では、実験的に得た干渉波形（インターフェログラム）を感度モデルで解析することにより、パルス幅を算出している[4]。パルス幅測定系の感度校正には赤外光源（IRS、IRS-001C、IR system Co.）を使用した。赤外光源の表面温度は850~950℃であり、理想的な黒体輻射を模擬するために、表面を黒体スプレーでコートしている。検出器としてはMCT検出器（mercury cadmium telluride detector, P5274-01, 浜松ホトニクス）及び液体ヘリウム冷却シリコンボロメータ（Infrared Laboratories）をそれぞれ使用した。マイケルソン干渉計を構成するビームスプリッタとしては高抵抗シリコンを採用した。高抵抗シリコンは、広い周波数帯域で周波数特性がフラットであるため、2つの検出器の感度領域を制限しないことがわかっている。本パルス幅測定系は、異なる周波数帯域に感度を持つ2つの検出器を使用して同時計測を行うことができるという特徴を持つ。そのため、サブピコ秒からフェムト秒までのパルス幅の電子ビームを計測することが可能である。

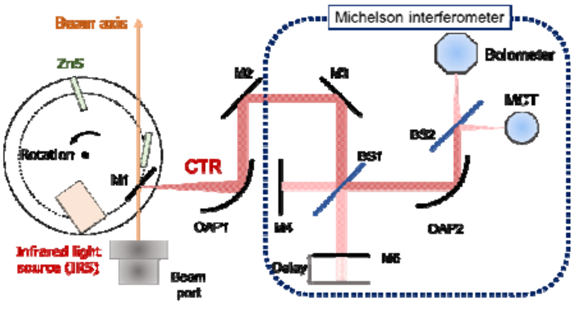


Figure 1: The schematic diagram of bunch length measurement system. M: Mirror, BS: Beam splitter, CTR: Coherent transition radiation, MCT: Mercury cadmium telluride detector, OAP: Off-axis parabolic mirror.

図2に、MCTを用いて測定したCTRのインターフェログラムを示す。実験条件としては、加速管加速位相、

*I. Nozawa, 06-6879-4285, nozawa81@sanken.osaka-u.ac.jp; **K. Kan, 06-6879-4285, koichi81@sanken.osaka-u.ac.jp;
***Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

電荷量、平均回数をそれぞれ110 deg.、1.38 pC、5回とした。パルス幅測定はMCTとボロメータを用いて同時計測で行った。図2中の曲線は感度モデルを測定値に対して最小二乗法でフィッティングしたものである。MCTを用いて測定したCTRのインターフェログラムに対して感度モデルをフィッティングした際には、パルス幅が8.7　fsと求められた。一方で、ボロメータを用いて測定したCTRのインターフェログラムに対して、感度モデルをフィッティングすると、パルス幅が47 fsとなった。得られたパルス幅の違いは、MCTとボロメータの周波数帯域の違いによるものと考えられる。MCTはボロメータに比べて高周波数側に感度があるため、フェムト秒オーダーの電子ビームを計測するために適切であると考えられる。しかしながら、検出帯域の観点から、数十フェムト秒オーダーの電子ビームの計測においては、ボロメータがより適切であろうと考える。また、センターバーストの左右に存在する減衰振動は低周波数側のスペクトル形状に依存しており、感度モデルを用いて表現することが可能であることがわかった。今回の実験結果は移設前の結果を再現するものであり、本ライナックを用いて<10 fsの超短パルス電子ビーム発生が可能であることを確認した。

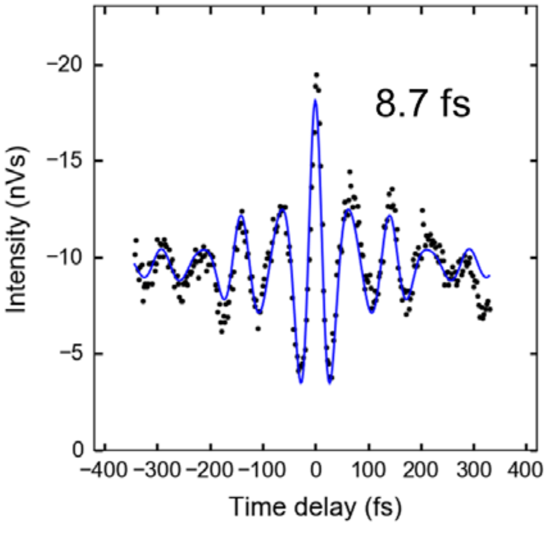


Figure 2: An averaged interferogram of the CTR measured using the MCT detector. Plots and a line denote experimental data and fitting curve based on the sensitivity model[4], respectively.

今後は、アト秒電子ビームの発生を目指し、二帯域干渉計を用いた電子ビーム圧縮条件の検討を実施する。本研究の一部は、科研費（26249146、15H05565、15J02667）によりご支援頂いた。

Reference

[1] J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
[2] G. Berden etal., Phys. Rev. Lett. 99, 164801 (2007).
[3] T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
[4] I. Nozawaet al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 072803 (2014).

産研 LINAC を用いた電子線・X 線励起可視光発光材料:新しい放射線治療法に向けて

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]

小阪田泰子 [a*]、藤塚 守 [a]、藤乗幸子 [b]、真嶋哲朗 [a**]

Electron pulse/X-ray excited luminescent materials using LINAC at ISIR: development of new radiotherapy

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

Yasuko Osakada[a*], Mamoru Fujitsuka[a], Sachiko Tojo[b], Tetsuro Majima[a**]

Radiotherapy using high energy X-rays (<100 keV) and electron pulse (~MeV) from LINAC has been widely practiced. The combination of radiotherapy and photodynamic therapy has a great potential to improve treatment effectiveness. In the principle of this combined methodology, photoluminescence from nano-materials works as an excitation source for photosensitizers. Previously, we investigated X-ray (<50 keV) excited photoluminescence using bio-compatible nano-materials such as iridium metal complex-doped polymer dots and gold clusters/BSA complexes. However, little is known about photoluminescence from these bio-compatible materials during X-ray/electron pulse excitation from LINAC. Here, we have preliminary studied X-ray/electron pulse excited luminescent from a scintillator ZnS:Cu solid using LINAC at ISIR.

放射線治療は、外科的な手術や化学療法と共にがんに対する主要な治療法として実施されている。治療効果のより高い放射線治療法の開発が望まれ、その方法として、放射線と光を複合的に用いた「複合的治療法」が注目され、放射線照射によって可視光を発光する放射線応答型可視光発光材料の開発が必要とされている。[1]しかし、放射線治療に用いる数MeV程度の制動放射光子 (電子線・X線)に応答し、生体親和性も高い可視光発光材料に関する知見は乏しい。この知見が得られれば、放射線照射による可視光発光を利用した効率的な放射線治療法の開発に繋がる可能性がある。本研究では、以前見出したイリジウム錯体含有ポリマードット (PVK-P-dots、<100 nm)やタンパク質BSA内包金属クラスター(Au_{25}-BSA)の50 keVの硬X線励起発光に関する研究[2,3]を発展させ、同材料の高エネルギーの制動放射光子 (数MeV)への応答を明らかにすることを目的とした。

本年度は、産研LINACを用いた電子線パルス励起可視光発光観察に向けた予備実験を行った。阪大産研LINACのLバンド (24 MeV)からの電子線パルス (8 ns)を、ターゲット金属のアルミ板 (5 cm)に照射した。2次的に発生する制動放射光子が黒色アクリル板に塗布したシンチレーター蛍光粉末 (ニコラ社製#727)に照射され青色可視光が発光することを、デジタルカメラにて観察した (Fig. 1)。今後、溶液系での上記発光材料のLINACからの電子線パルス照射による可視光発光について検討する。

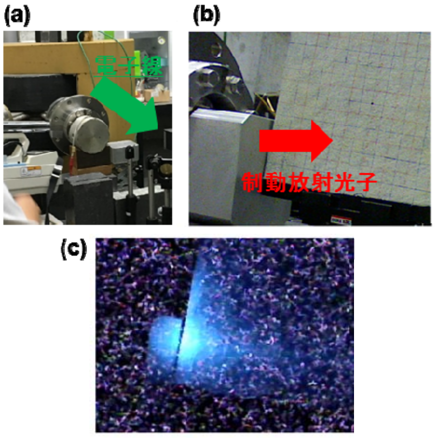


Fig. 1. Experimental set up using LINAC at ISIR (a and b) and electron pulse excited luminescence from ZnS:Cu solid (c).

References

1) W. Cai *et al.*: *ACS Nano* **10** (2016) 3918.
2) Y. Osakada *et al.*: *Chem. Commun.* **49** (2013) 4319.
3) Y. Osakada *et al.*: *Chem. Commun.* **50** (2014) 3549.

* Y. Osakada, 06-6879-8496, yosakada@sanken.osaka-u.ac.jp; **T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

シクロファンをスペーサーとした分子内多段階電子移動の解明

産研励起分子化学研究分野 [a]、産研量子ビーム化学研究施設 [b]、九大先導研 [c]

藤塚守 [a]、藤乗幸子 [b]、宮﨑隆聡 [c]、新名主輝男 [c]、真嶋哲朗 [a]

Multistep Electron Transfer through Cyclophane Spacer

Dept. of Molecular Excitation Chemistry[a], Research Laboratory for Quantum Beam Science [b]
IMCE, Kyushu University [c]

Mamoru Fujitsuka[a], Sachiko Tojo[b], Takaaki Miyazaki[c], Teruo Shinmyozu[c], Tetsuro Majima[a]

Paracyclophanes (PCPs), which exhibit interesting properties due to their transannular interactions, have been employed as a spacer in various electron transfer (ET) systems. In the present work, we investigated ET processes in dyads and triads containing [2.2]PCP or [3.3]PCP as donors, to study their properties in multistep ET processes. The dyad molecules of PCP and 1,8-naphthalimide (NI) as a photosensitizing electron acceptor exhibited charge separation (CS) upon excitation of NI. In addition, triads of NI, PCP, and carbazole (Cz) showed charge shift after an initial CS, thus confirming multistep ET. In this study, we demonstrated that use of [3.3]PCP in place of [2.2]PCP enhanced the initial CS rate. Lower oxidation potentials and a smaller reorganization energy for [3.3]PCP are shown to be key factors for this enhanced CS rate. Both of these properties are closely related to the strained structure of PCP; hence the present results demonstrate the importance of strain in ET chemistry.

二つのベンゼン環が複数のアルキル鎖によって固定された構造を有するcyclophaneはπ- π相互作用に起因する興味深い性質を有するため、多くの研究者から興味をもたれている。Cyclophaneが示す良好な電子供与性はその一例であり、電子受容体と電子移動錯体を形成することより、電子伝導材料への応用も検討されている。Cyclophaneの電子供与性はベンゼン環を固定化するアルキル鎖の長さによって変化することが知られているが、多段階電子移動におけるアルキル鎖長の検討例はない。本研究では、[2.2]paracyclopahene ([2.2]PCP) または [3.3]paracyclophane ([3.3]PCP)に光増感電子受容体である1,8-naphthalimide (NI)と電子供与体であるcarbazole (Cz)とを結合した分子(Fig. 1)を用い、cyclophaneの分子構造が多段階電子移動速度にどのような影響を及ぼすかをパルスラジオリシスならびにレーザーフラッシュフォトリシスを用いて検討し、新たな知見を得たので報告する。[1]

分子軌道計算ならびに酸化還元電位より、dyadおよびtriad分子の励起NIからの電子移動過程はFig. 2のように予想され、PCP酸化状態を経た多段階電子移動過程と一段階の電子移動の可能性が示された。実際の電子移動過程の確認はフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定で行った。また、PCP radical cationの過渡吸収スペクトルのアルキル鎖長依存性はFig. 3のように求められた。

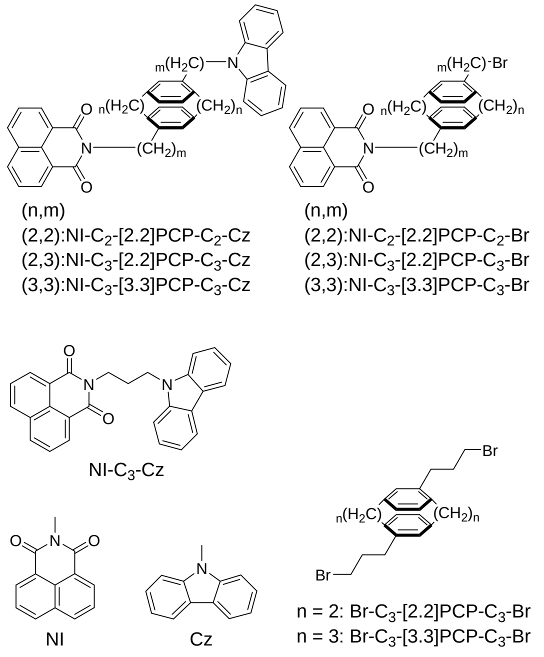


Fig. 1. Molecular structures of triads, dyads, and reference compounds.

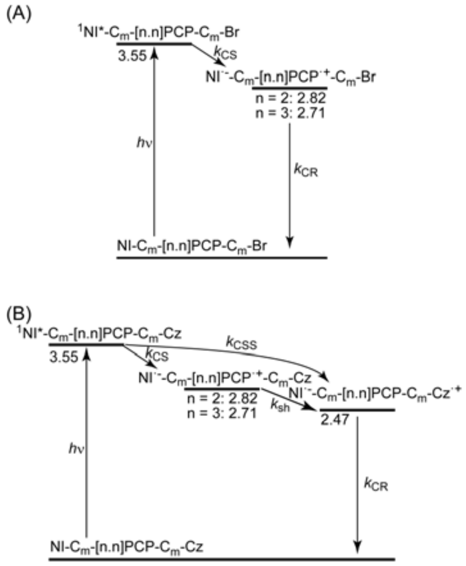


Fig. 2. Schematic energy diagrams for ET processes in (A) dyads and (B) triads. In the diagram, numbers under the bars indicate energies of the corresponding states relative to the ground state (unit: eV).

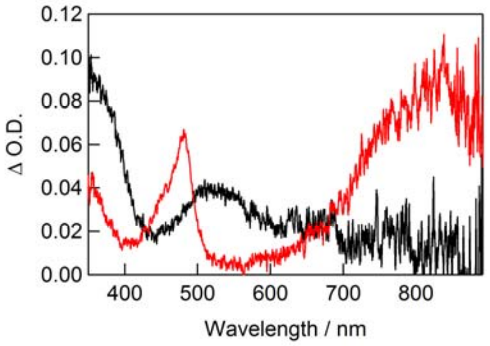


Fig. 3. Transient absorption spectrum of (black) Br-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br and (red) Br-C_3-[3.3]PCP-C_3-Br at 50 ns after electron pulse irradiation during pulse radiolysis in DCE.

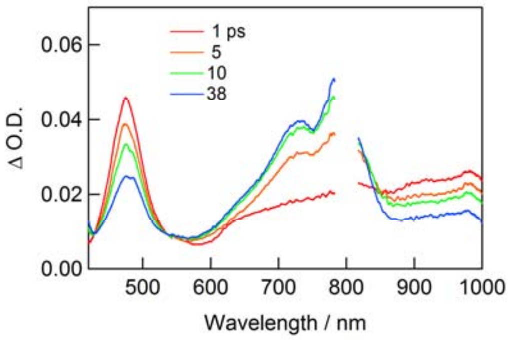


Fig. 4. Transient absorption spectra at various times after 345-nm laser pulse excitation during laser flash photolysis of NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br in AN.

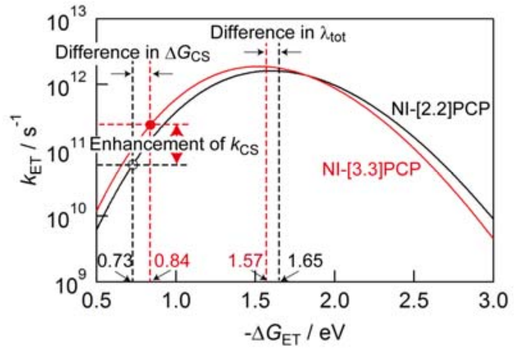


Fig. 5. Driving force (ΔG_{ET}: ΔG_{CS} etc.) dependence of ET rate (k_{ET}: k_{CS} etc.) for (black) NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br and (red) NI-C_3-[3.3]PCP-C_3-Br based on the Marcus theory

Acetonitrile (AN)中の NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br を 345 nm レーザーで励起すると ^{1}NI* (475 nm)の減衰とともに $NI^{•-}$ (800 nm)の生成が確認され(Fig. 4)、Fig. 2 (A)の電子移動速度(k_{ET}＝k_{CS})が 6.0×10^{10} s^{-1} であることが示された。また、NI-C_3-[3.3]PCP-C_3-Br 内ではk_{CS} = 2.4×10^{11} s^{-1} とより速く、[2.2]PCP より[3.3]PCP の電子供与性が高いことを反映した結果が得られた。一方、NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Cz において ^{1}NI* の減衰速度は 8.2×10^{10} s^{-1} と NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br のk_{CS} =6.0×10^{10} s^{-1} より高速であることより、一段階電子移動による $NI^{•-}$-C_3-[2.2]PCP-C_3-$Cz^{•+}$生成がk_{CSS} = 2.2×10^{10} s^{-1} で起こっていることが確認された。同様の一段階電子移動は NI-C_3-[3.3]PCP-C_3-Cz でも確認され、多段階電子移動過程と一段階電子移動が競争過程であることが示された。

[3.3]PCP と[2.2]PCP の比較において、[3.3]PCP の低い酸化電位が高速な電子移動の要因の一つであることを先に示したが、分子軌道計算等より[3.3]PCP の再配向エネルギーは [2.2]PCP より 0.08 eV 低く高速化に有利であることが確認され、分子構造の違いが電子移動速度の支配的な因子であることが示された(Fig. 5)。

Reference

1) M. Fujitsuka, T. Miyazaki, C. Lu, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 1184.

遺伝子損傷の分子機構ー
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

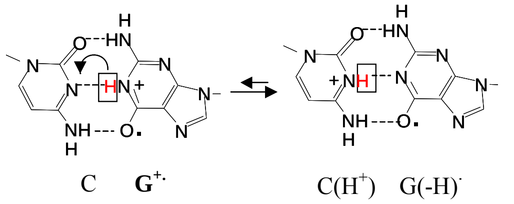
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

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**$^{+}$**•**) 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**$^{+}$**•** in QG_4, produced by oxidation with SO_4^{-}•, deprotonates to form the neutral G radical. The rate constant of deprotonation (2.8 x 10^6 s^{-1}) is much slower than those of G-containing double-stranded oligonucleotide (~1 x 10^7 s^{-1}). Kinetic solvent isotope effects on the deprotonation were examined in H_2O and D_2O. The rate constant was 2.5-fold smaller than in D_2O (1.1 x 10^6 s^{-1}) than H_2O. 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) • in model compounds.

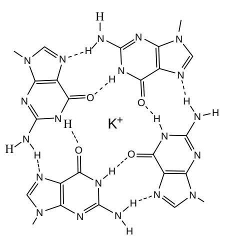
はじめに

DNA 鎖中に生成したグアニン(G)カチオンラジカル(**G**$^{+}$**•**) 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**$^{+}$**•** 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**$^{+}$**)•**)が生成する [1]。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**$^{+}$**•-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 [1,2]。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 [3-5]。



Scheme I

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。



QG_4

QC_4 では G の N1 の部位がカルボニル基と水素結

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

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。

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、$K_2S_2O_8$ 100 mM、$QG_4$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 [6]に従い行った。すなわち QG_4 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 $Cl•_2^-$ 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 の吸収変化を示す。そのスペクトル変化から $G^{+•}$の脱プロトン化により **(G(-H+)$^•$)**が生成していることが確かめられた。

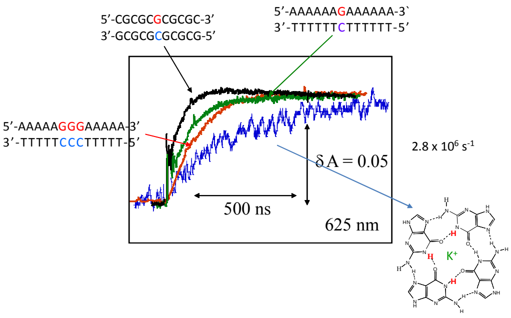


Fig. 1 Kinetics of absorbance changes at 625 nm after pulse radiolysis of various oligonucleotides and QG_4.

脱プロトン化の速度定数(2.8 x 10^6 s^{-1})は二重鎖 ODN と比較して小さく、同様の値は Choi らにより得られている [7]。

溶媒による同位体効果について検討した。QC_4 における同位体効果を Fig. 2 に示す。625nm における脱プロトンの速度は D_2O 中で遅くなっており（1.1 x 10^6 s^{-1}）その脱プロトン化速度における同位体効果は 2.5 であり、二重鎖 DNA と同様の値を示す。

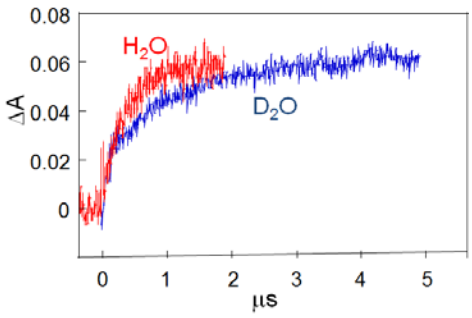


Fig. 2. Absorbance changes at 625 nm after pulse radiolysis of QC_4 in H_2O or D_2O

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 [4,5]により ESR により確かめた。Fig.3 に QC_4 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

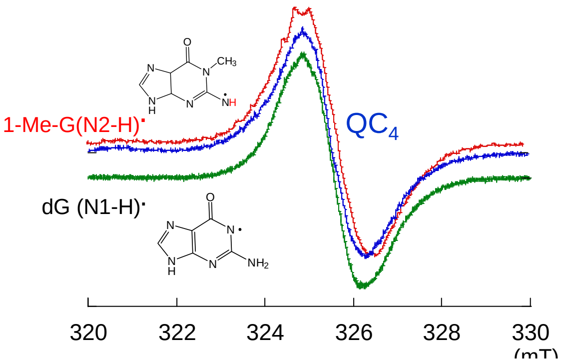


Fig. 3 ESR spectra obtained at 77 K for one electron oxidized form of dG, 1-Me-dG, and QC_4 in 7.5 M LiCl glasses in the presence of the electron scavenger $K_2S_2O_8$.

N2 位部位にラジカルが生成すると N による hyperfine が観測されのに対して、明らかに QC4 は dG と同じタイプであり、N1 位で脱プロトン化しているでき、Wu らの報告 [7]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. Chatgilialoglu, 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. Munafo, 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)

放射線耐性菌一酸化窒素合成酵素の反応機構に関する　研究:酸素活性化機構の解明

阪大産研量子ビーム物質科学

筒井裕子、○小林一雄、古澤孝弘

Reaction Mechanisms of *Deinococcus radiodurans* Nitric Oxide Synthase:
Oxygen Activation Process

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Yuko Tsutsui, Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

Nitric Oxide Synthase (NOS), heme enzyme, catalyzes oxidation of L-arginine (Arg) to L-citrulline and NO. Recently a number of species of bacteria have been identified with NOS enzyme in the genome. *Deinococcus radiodurans*, which is remarkable for its extreme radiation resistance, contains NOS. To investigate reaction mechanisms of *D. radiodurans* NOS (DrNOS), the reactions were followed spectrophotometrically after pulse radiolysis of DrNOS. The ferrous heme reacted with oxygen to oxygenated form with a second-order rate constant of 6.2 x 10^8 M^{-1} s^{-1}, followed intramolecular electron transfer from pterin to oxygenated form with a first-order rate constant of 2.2 x 10^3 s^{-1} .

はじめに

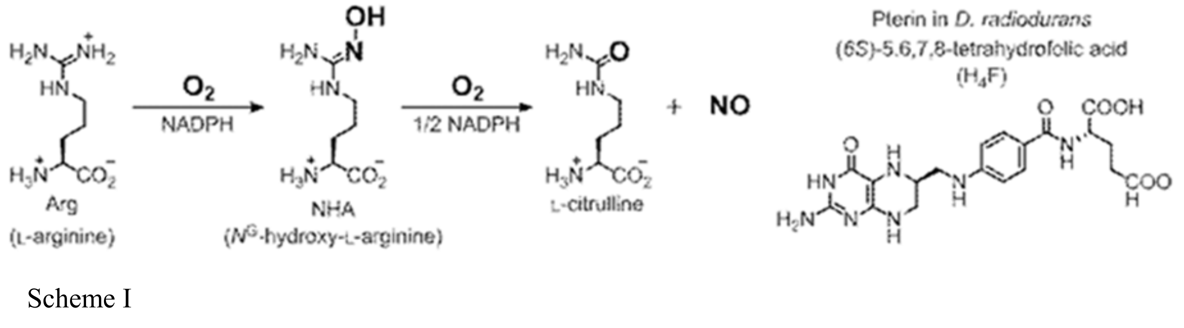
一酸化窒素 (NO) は哺乳類において血管弛緩や神経伝達、免疫機能に関わる重要な生理活性物質として知られている。NO は、ヘムタンパク質である一酸化窒素合成酵素 (NOS) により、L-arginie (Arg) を酸化することにより L-citrulline と共に合成される (**Scheme 1**)。NOS の反応はチトクロム P450 と同様の機構で進行するが、NOS の大きな特徴はプテリンが NOS のヘム近傍に結合しており、電子供与体として働くことである。

種々のバクテリアに NOS が存在し、その機能は哺乳類における機能と全く異なることが明らかにされた [1]。放射線に対して著しい耐性をもつ放射線耐性菌 (*Deinococcus radiodurans*) の NOS (DrNOS) は、放射線耐性に関与すると報告されているが [2, 3]、その詳細は不明である。本研究ではパルスラジオリシス法により DrNOS の反応機構、特に DrNOS の酸素活性化の過程を検討した。

実験

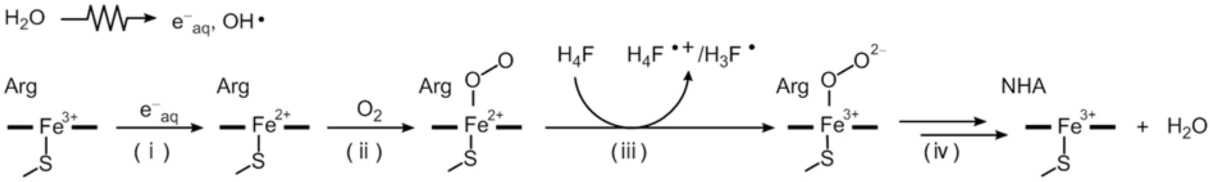
放射線耐性菌ゲノムから PCR により NOS 遺伝子を単離、発現プラスミドを構築した。DrNOS は *E. coli* (BL21) 中で大量発現し、ニッケルカラムおよびゲルろ過カラムにより精製した。

15 µM DrNOS、500 µM Arg、50 µM プテリンを加え、パルスラジオリシスに用いる試料を調製した。ヒドロキシラジカルスカベンジャーとして



Scheme I

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



Scheme 2. Reaction mechanisms of DrNOS after pulse radiolysis

0.1 M *t*-ブタノールを含む 10 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 7.4) を使用した。電子線は阪大産研 L-band (パルス巾 8 ns、エネルギー27 MeV) ライナックを用いた。

結果および考察

450 nm における DrNOS のパルス照射後の吸収変化を Fig. 1 に示す。水和電子による DrNOS の還元 (Scheme II(i)に基づく吸収増加に引き続いて、100 μs の時間領域で吸収の減少が観測された。さらに、プテリン存在下では数 ms の時間領域で吸収減少が確認できた。これらの結果は、還元型 DrNOS に酸素が結合する過程 (Scheme II(ii))、引き続いてプテリンから酵素に結合した酸素へと電子が移動する過程 (Scheme II(iii))と結論される。

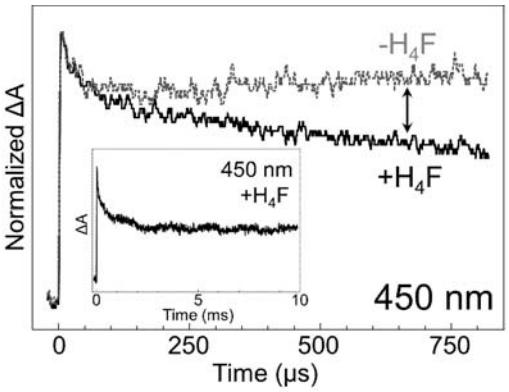


Fig. 1 Absorption changes at 450 nm after pulse radiolysis of DrNOS in the presence (solid line) or absence (dot line) of 50 μM H_4F. Inset is absorption change in longer time scale.

還元型 DrNOS と酸素の反応の二次速度定数は 6.2×10^8 $M^{-1}s^{-1}$ と求められた。この値は哺乳類の NOS (9.0×10^5 $M^{-1}s^{-1}$)[4]に比べてかなり速いことがわかり、放射線耐性菌は酸素に対する感受性が極めて高いことが明らかとなった。また、プテリンから酵素に結合した酸素への電子移動

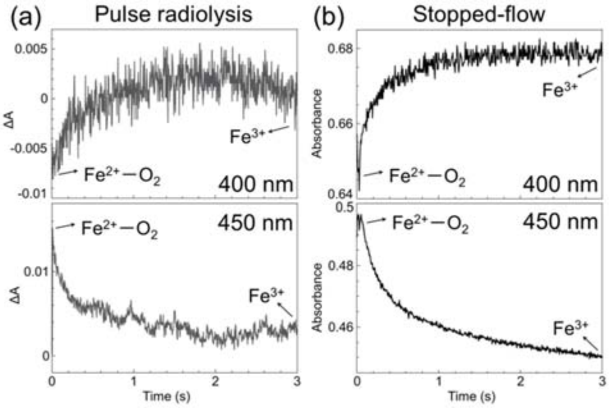


Fig. 2 (**a**) Absorption changes at 400 nm and 450 nm after pulse radiolysis of DrNOS. (**b**) Stopped-flow traces measured upon mixing reduced form of DrNOS with air-saturated buffer.

の一次速度定数は 2.2×10^3 s^{-1} と求められた。ストップトフロー法ではこれらの反応過程は捉えられておらず[5]、パルスラジオリシス法を用いることにより初めて捉えることができた。

さらに、パルス照射後、数秒の時間領域において、400 nm における吸収が増加、450 nm の吸収が減少する過程が観察された (**Fig. 2(a)**)。これらは共に、基質の酸化に伴い DrNOS が酸化される過程 (**Scheme 2(ⅳ)**)であり、ストップトフロー法で測定した結果 (**Fig. 2(b)**) と同様の時間領域で見られた。

References
1) Crane, B. R., Sudhamsu, J., and Patel, B. A. *Annu Rev. Biochem.* 2010, 79, 445.
2) Patela, B. A., Moreaua, M., Widoma, J., Chenb, H., and Yinb, L.; Huab, Y.; Crane, B. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, 106, 18183.
3) Hansler, A., Chen, Q., Ma, Y., and Gross, S. S. *Arch. Biochem. Biophys.* 2016, 589, 38.
4) Abu-Soud, H. M., Gachhui, R., Raushel, F. M., and Stuehr, D. J. *J. Biol. Chem.* 1997, 272, 17349.
5) Reece, S. Y., Woodward, J. J., and Marletta, M. A. *Biochemistry* 2009, 48, 5483.

転写因子 SoxR のスーパーオキサイドに対する反応性の制御とその生理的意義

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄、藤川麻由、田中隆弘、古澤孝弘

Regulation of Superoxide Sensitivity in SoxR and their Physiological Significance

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi, Mayu Fujikawa, Takahiro Tanaka, Takahiro Kozawa

The [2Fe-2S] transcriptional factor, SoxR, functions as a bacterial sensor of oxidative stress in *Escherichia coli*. 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 x 10^7 M^{-1} s^{-1}, which was 10 times smaller than that of wild type. Reversely, the change in A90K *P. aeruginosa* increased the rate. In addition, the Lys mutation in *E. coli* SoxR (K89AK92A) showed a defect in vivo transcriptional activity by measuring β-galactosidase expression in response to paraquat. Our findings clearly support Lys is critical to response to O_2^- and further transcriptional activity of SoxR.

はじめに

バクテリアは、温度、pH, 毒物、酸化ストレス等環境に応答して適応でき、環境変化に応答するセンサーとそれに応答して制御する遺伝子群が存在する。その中で大腸菌 *E. coli* の SoxR は、酸化ストレスに応答する転写因子である。そのセンサー部位に[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。一方で SoxR は種々のバクテリアに存在するが、その生理的役割は菌種によって大きく異なる [1)]。例えば緑膿菌(*P.aeruginosa*)において、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。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 [2)]。本研究では、その反応性の違いを決める因子について、種々の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ロ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 μM)を加え、サンプルを調製した。

結果および考察

E. coli SoxR を含む試料にパルス照射すると、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^-

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

による再酸化過程が観測される[2]。

$$e_{aq}^{-} + [2Fe\text{-}2S]^{2+} \longrightarrow [2Fe\text{-}2S]^{+}$$

$$O_2^{-} + [2Fe\text{-}2S]^{+} + 2H^{+} \longrightarrow H_2O_2 + [2Fe\text{-}2S]^{2+}$$

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。本研究では、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。本研究では *E. coli* K89A、K92A、D129A、R127LS128QD129A を作製し、また同様にして、*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。

Table 1: Second-Order Rate Constants in Reactions $O_2^{\cdot-}$ with the Reduced Forms of Wild Type and Mutant SoxR Proteins

	$k \times 10^8$ (M^{-1} s^{-1})
E. coli	
WT	
pH 6.0	12 ± 3
pH 7.0	5.0 ± 0.7
pH 8.3	4.5 ± 0.6
R127LS128QD129A	4.8 ± 0.4
D129A	5.0 ± 0.4
K89A	3.8 ± 0.3
K92A	2.2 ± 0.2
K89AK92A	0.33 ± 0.06
K89RK92R	4.7 ± 0.5
K89EK92E	0.31 ± 0.05
P. aeruginosa	
WT	0.4 ± 0.03
A87K	2.1 ± 0.4
A90K	5.4 ± 0.6
L125RQ126SA127D	0.4 ± 0.05

Table 1 に *E.coli* SoxR および *P.aeruginosa* SoxR およびそれぞれ変異体の速度定数を示す。*E. coli* ではリジンをアラニンに置換すると、速度が著しく増加し、*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。この変化がリジンの正電荷によるものか確かめるために、正電荷のアルギニン(K89RK92R)もしくは負電荷のグルタミン酸(K89EK92E)に置換した変異体を用いて調べた。その結果アルギニンでは速度が変わらず、グルタミン酸では減少した。この結果は O_2^-の負電荷を引き付けるアミノ酸残基の存在が重要であることが分かった。さらに D_2O 中で同位体効果観測されず、スーパーオキサドリダクターゼで提唱されたリジンによる hydroperoxo 中間体が安定化する説[4]は否定できる。

さらにパルスラジオリシスによる速度定数の結果と vivo での転写活性を比較検討した。その結果 O_2^-との速度定数が 10 倍低い変異体 K89AK92A では、β-ガラクトシダーゼによる転写活性は 1/20 以下となり O_2^-と SoxR の反応が重要であることが確かめられた[5]。

References

1) Dietrich, L. E. P., Teal, T. K., Price-Whelan, A, and Newman, A. D. K. *Science* 321, 1203 (2008)
2) M. Fujikawa, K. Kobayashi, and T. Kozawa, *J. Biol. Chem.* 287, 35702 (2012)
3) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, and K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 4121 (2008)
4) Bonnot, F., Molle, T., Menage, S., Moreau, Y., Duval, S., Favaudon, V., Houee-Levin, C., and Niviere, V. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 5120 (2012)
5) Fujikawa, M., Kobayashi, Tsutsui, Y., Tanaka, T., and Kozawa, T. *Biochemistry* 56, 403(2016)

シクロファンをスペーサーとした分子内多段階電子移動の解明

産研励起分子化学研究分野 [a]、産研量子ビーム化学研究施設 [b]、九大先導研 [c]

藤塚守 [a]、藤乗幸子 [b]、宮崎隆聡 [c]、新名主輝男 [c]、真嶋哲朗 [a]

Multistep Electron Transfer through Cyclophane Spacer

Dept. of Molecular Excitation Chemistry[a], Research Laboratory for Quantum Beam Science [b]
IMCE, Kyushu University [c]

Mamoru Fujitsuka[a], Sachiko Tojo[b], Takaaki Miyazaki[c], Teruo Shinmyozu[c], Tetsuro Majima[a]

Paracyclophanes (PCPs), which exhibit interesting properties due to their transannular interactions, have been employed as a spacer in various electron transfer (ET) systems. In the present work, we investigated ET processes in dyads and triads containing [2.2]PCP or [3.3]PCP as donors, to study their properties in multistep ET processes. The dyad molecules of PCP and 1,8-naphthalimide (NI) as a photosensitizing electron acceptor exhibited charge separation (CS) upon excitation of NI. In addition, triads of NI, PCP, and carbazole (Cz) showed charge shift after an initial CS, thus confirming multistep ET. In this study, we demonstrated that use of [3.3]PCP in place of [2.2]PCP enhanced the initial CS rate. Lower oxidation potentials and a smaller reorganization energy for [3.3]PCP are shown to be key factors for this enhanced CS rate. Both of these properties are closely related to the strained structure of PCP; hence the present results demonstrate the importance of strain in ET chemistry.

二つのベンゼン環が複数のアルキル鎖によって固定された構造を有するcyclophaneはπ- π相互作用に起因する興味深い性質を有するため、多くの研究者から興味をもたれている。Cyclophaneが示す良好な電子供与性はその一例であり、電子受容体と電子移動錯体を形成することより、電子伝導材料への応用も検討されている。Cyclophaneの電子供与性はベンゼン環を固定化するアルキル鎖の長さによって変化することが知られているが、多段階電子移動におけるアルキル鎖長の検討例はない。本研究では、[2.2]paracyclopahene ([2.2]PCP) または [3.3]paracyclophane ([3.3]PCP)に光増感電子受容体である1,8-naphthalimide (NI)と電子供与体であるcarbazole (Cz)とを結合した分子(Fig. 1)を用い、cyclophaneの分子構造が多段階電子移動速度にどのような影響を及ぼすかをパルスラジオリシスならびにレーザーフラッシュフォトリシスを用いて検討し、新たな知見を得たので報告する。[1]

分子軌道計算ならびに酸化還元電位より、dyadおよびtriad分子の励起NIからの電子移動過程はFig. 2のように予想され、PCP酸化状態を経た多段階電子移動過程と一段階の電子移動の可能性が示された。実際の電子移動過程の確認はフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収測定で行った。また、PCP radical cationの過渡吸収スペクトルのアルキル鎖長依存性はFig. 3のように求められた。

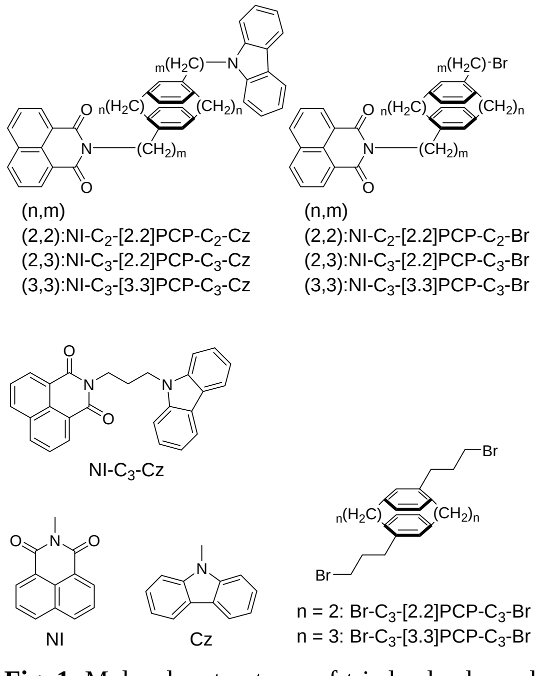


Fig. 1. Molecular structures of triads, dyads, and reference compounds.

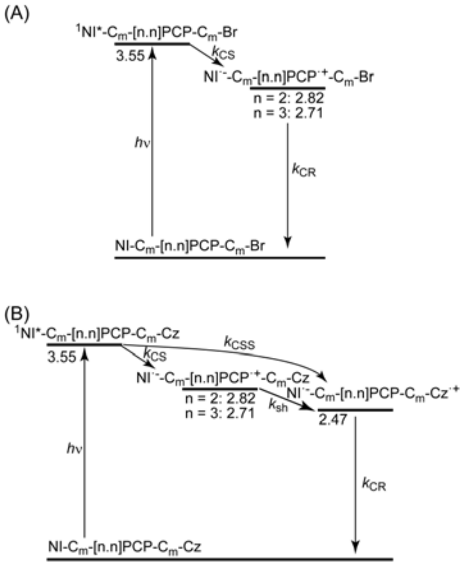


Fig. 2. Schematic energy diagrams for ET processes in (A) dyads and (B) triads. In the diagram, numbers under the bars indicate energies of the corresponding states relative to the ground state (unit: eV).

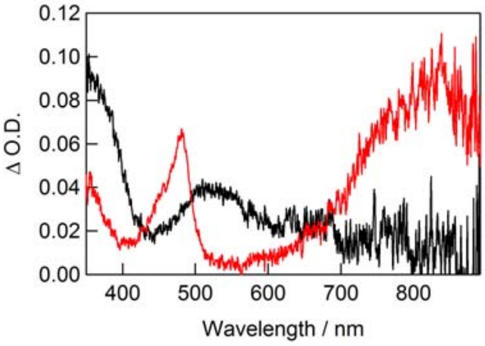


Fig. 3. Transient absorption spectrum of (black) Br-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br and (red) Br-C_3-[3.3]PCP-C_3-Br at 50 ns after electron pulse irradiation during pulse radiolysis in DCE.

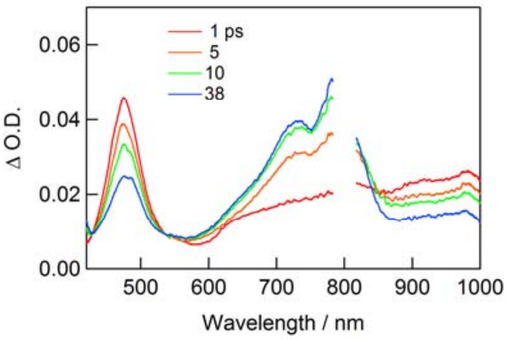


Fig. 4. Transient absorption spectra at various times after 345-nm laser pulse excitation during laser flash photolysis of NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br in AN.

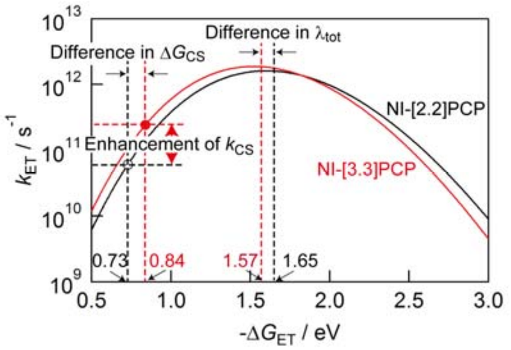


Fig. 5. Driving force (ΔG_{ET}: ΔG_{CS} etc.) dependence of ET rate (k_{ET}: k_{CS} etc.) for (black) NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br and (red) NI-C_3-[3.3]PCP-C_3-Br based on the Marcus theory

Acetonitrile (AN)中の NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br を345 nm レーザーで励起すると ^{1}NI* (475 nm)の減衰とともに $NI^{\bullet-}$ (800 nm)の生成が確認され(Fig. 4)、Fig. 2 (A)の電子移動速度(k_{ET}＝k_{CS})が 6.0×10^{10} s^{-1} であることが示された。また、NI-C_3-[3.3]PCP-C_3-Br 内では k_{CS} = 2.4×10^{11} s^{-1} とより速く、[2.2]PCP より[3.3]PCP の電子供与性が高いことを反映した結果が得られた。一方、NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Cz において ^{1}NI* の減衰速度は 8.2×10^{10} s^{-1} と NI-C_3-[2.2]PCP-C_3-Br の k_{CS} =6.0×10^{10} s^{-1} より高速であることより、一段階電子移動による $NI^{\bullet-}$-C_3-[2.2]PCP-C_3-$Cz^{\bullet+}$生成が k_{CSS} = 2.2×10^{10} s^{-1} で起こっていることが確認された。同様の一段階電子移動は NI-C_3-[3.3]PCP-C_3-Cz でも確認され、多段階電子移動過程と一段階電子移動が競争過程であることが示された。

[3.3]PCP と[2.2]PCP の比較において、[3.3]PCP の低い酸化電位が高速な電子移動の要因の一つであることを先に示したが、分子軌道計算等より[3.3]PCP の再配向エネルギーは [2.2]PCP より 0.08 eV 低く高速化に有利であることが確認され、分子構造の違いが電子移動速度の支配的な因子であることが示された(Fig. 5)。

Reference

1) M. Fujitsuka, T. Miyazaki, C. Lu, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 1184.

BODIPY-アントリルフェニレンダイアドの光化学特性評価

産研励起分子化学分野[a]、阪大工学研究科生命先端工学専攻[b]、産研量子ビーム科学研究施設[c]

金水縁[a*]、周楊[a]、藤内謙光[b]、藤乗幸子[c]、藤塚守[a]、宮田幹二[a]、真嶋哲朗[a**]

Photochemical Characterizations of a dyad of BODIPY and anthrylphenylene

Dept. of Molecular Excitation Chemistry[a], Graduate School of Engineering, Osaka University[b], Research Laboratory for Quantum Beam Science[c]

Sooyeon Kim[a*], Yang Zhou[a], Norimitsu Tohnai[b], Sachiko Tojo,[c] Mamoru Fujitsuka[a], Mikiji Miyata[a], Tetsuro Majima[a**]

Photochemical properties of a dyad of boron-dipyrromethene (BODIPY) and anthrylphenylene (AP) group have been investigated. Although BODIPY is highly fluorescent dye (fluorescence quantum yield, Φ_{fl} = 0.67), once it is connected to the AP group, Φ_{fl} decreases by approximately 670 times in methanol. In addition, red-emission was observed in less polar solvent (dichloromethane and 1,4-dioxane). In order to elucidate the phenomena, we carried out femtosecond laser flash photolysis and pulse radiolysis.

Once monomeric building blocks gather together, various new aspects become facilitated, such as optical, mechanical, electrochemical, and functional properties. Recently, we have reported that substituting an electron-rich anthrylphenylene (AP) group can induce a slipped-stacked alignment of rhodamine derivatives, widely-used cationic fluorophore, resulting in a formation of J-aggregate.[1] In this study, BODIPY are chosen as a fluorophore part of the AP dyad since it is zwitterionic fluorophore in the aqueous solution with high fluorescence quantum yield (Φ_{fl}) (**Fig. 1**).

On the other hand, fluorescence quantum yield (Φ_{fl}) of **BODIPY-AP** is approximately 670 times smaller than that of **BODIPY-Me** (**Fig. 1**). This result indicates that fluorescence quenching process is facilitated by substituting the AP group. Thus, we considered a dyad composed of BODIPY and the AP group is a good candidate to construct a functional supramolecular assembly that enables photochemical reaction occurring inside of self-assembly. As a preliminary test, we indeed observed excimer formation is facilitated in the aqueous solution.

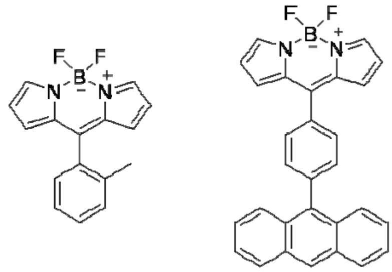


Fig. 1 Chemical structures and Φ_{fl} of BODIPY dye (**BODIPY-Me**) and a dyad of BODIPY and the AP group (**BODIPY-AP**).

First of all, we focused on investigating photochemical properties of monomeric **BODIPY-AP** in various solvents with different dielectric constants (ε). As more nonpolar solvent was used, Φ_{fl} of **BODIPY-AP** increased (0.001, 0.002, and 0.01 at ε = 33.6, 5.4, and 2.2, respectively), which is in accordance with the general phenomena of electron transfer. In addition, the density functional theory (DFT) calculation of **BODIPY-AP** revealed that the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of

* S. Kim, 06-6879-8496, kimsooyeon45@sanken.osaka-u.ac.jp; **T. Majima, 06-6789-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

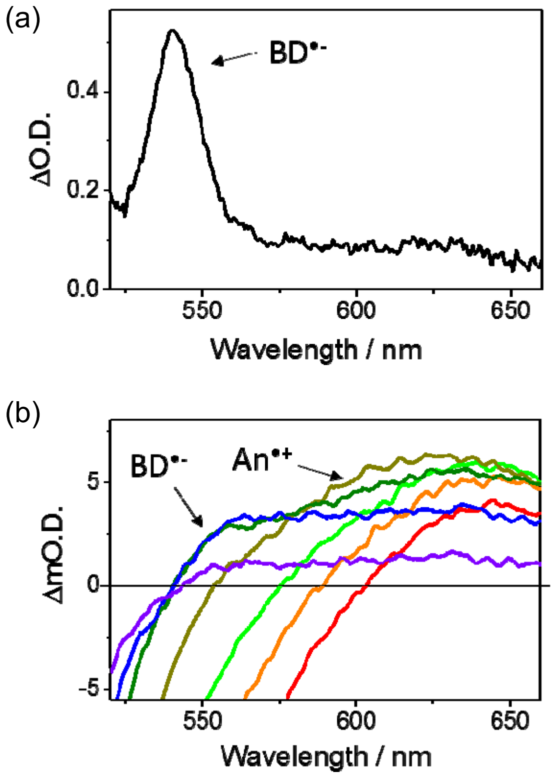


Fig. 2 Transient absorption spectra of radical anion of **BODIPY-Me** in 50v% water and DMF solution (a) and **BODIPY-AP** in methanol (b) observed during pulse radiolysis and femtosecond laser flash photolysis, respectively. The spectrum of $BD^{\bullet -}$ was taken at 2.5 μs after an electron pulse, while transient species of **BODIPY-AP** were taken at 0.01, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.6, and 50.1 ps after a laser flash (red to violet).

BODIPY is lower than that of anthracene moiety (-0.6 and -5.4 eV, respectively), implying photoinduced electron transfer (PET) would occur by selective excitation of BODIPY moiety of **BODIPY-AP**. To elucidate the formation and decay of the charge separated state of **BODIPY-AP**, we carried out femtosecond laser flash photolysis and pulse radiolysis.

As shown in the upper of **Fig. 2a**, the radical anion of BODIPY ($BD^{\bullet -}$), formed by one-electron reduction of **BODIPY-Me** in the 50v% water:DMF solution, was monitored. The maximum absorption peak of $BD^{\bullet -}$ was observed at approximately 540 nm to be consistent with the previous reports. For radical cation of anthracene ($An^{\bullet +}$),[2] it is known to exhibit broad absorption at around 650 nm. As shown in the lower of **Fig. 2b**, both transient absorption spectra of $BD^{\bullet -}$ and $An^{\bullet +}$ are monitored to prove that fluorescence of **BODIPY-AP** is quenched via PET. Furthermore, we found much slower relaxation of charge-separated states of **BODIPY-AP** in 1,4-dioxane. Further characterization and analysis are required to understand complete photochemical behavior of monomeric **BODIPY-AP** and its assembly.

In conclusion, we have prepared two BODIPY derivatives (**BODIPY-Me** and **BODIPY-AP**) and studied their monomeric photochemical properties. Provided the optimized molecular design, a dyad of fluorophore and the AP group would be a powerful tool to enhance various phorochemical reactions, such as energy and electron transfer.

References

1) S. Kim, et al.: *Chem. Commun.* **51** (2015) 11580.
2) S. Kim, et al.: *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 13985.

ジフェニルジスルフィドのラジカルアニオンの結合解離過程の研究

群馬大学大学院理工学府 [a]、産研量子ビーム科学研究施設 [b] 、産研励起分子化学研究分野 [c]

山路　稔 [a*]、藤乗幸子 [b]、藤塚　守 [c]、真嶋哲朗 [c**]

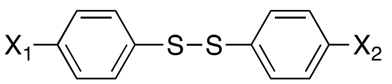
Mesolysis Mechanisms of Aromatic Thioether Radical Anions Studied by Pulse Radiolysis and DFT Calculations

Graduate School of Science and Engineering, Gunma University[a],
Research Laboratory for Quantum Beam Science[b]
Dept. of Molecular Excitation Chemistry[c]

Minoru Yamaji [a*], Sachiko Tojo[b], Mamoru Fujitsuka,[c] Tetsuro Majima[c**]

Mesolysis of radical anions of diphenyldisulfides having cyano- and methoxy groups at the para-positions of the different phenyl groups (XSSX) is studied with transient absorption measurement during pulse radiolysis in MTHF and DMF. The S-S bond cleavage of XSSX radical anions occurred to form phenylthiyl radical (XS•) and phenylthiolate anion (XS$^-$). Mesolysis of radical cations of XSSX is also studied during pulse radiolysis in dichloroethane.

ラジカルイオンが分解して、ラジカルとイオンが生成する反応を mesolysis と言う。ラジカルイオンの σ 結合の解離においては、分子が一電子還元され付着した電子が σ (2) σ *(1)の電子構造を形成すると、結合次数が減少するためその σ 結合解離が起こる。mesolysis の反応機構はラジカルアニオンの寿命に依存する。ラジカルアニオンを経る段階的解離機構と、ラジカルアニオンを形成することなく解離する協奏的機構（ラジカルアニオンの寿命が短い）のいずれかである。前者は C–O 結合を有する芳香族化合物で[1]、後者は C–S 結合を有する芳香族化合物で報告されている[2]。また我々は S-S 結合をもつジナフチルジスルフィドが、一電子還元により段階的にナフチルチイルラジカルとナフチルチオレートアニオンに分解することを報告した[3]。しかしその他のジスルフィドの一電子付着・解離により生成するチイルラジカルおよびチオレートアニオンの生成過程についての詳しい報告はない。本研究では S–S 結合を持つジフェニルジスルフィド(XSSX)のフェニル基のパラ位に置換基を有する XSSX のラジカルアニオン(XSSX$^{\bullet-}$)の mesolysis について研究を行った。用いた分子の構造式と略称を Chart 1 に示す。



$X_1 = X_2$ = CN (CNSSCN)
$X_1 = X_2$ = OMe (OMeSSOMe)
X_1 = OMe, X_2 = CN (OMeSSCN)

Chart 1. Diphenyl disulfides (XSSX) having cyano- and methoxy groups at para-substituents.

Figure 1 は 295 K, XSSX の MTHF 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である。CNSSCN では 450-550 nm にピークを示す CNS$^\bullet$の吸収が観測された。DMF を溶媒として用いた場合でも CNS$^\bullet$の吸収が観測された。次に、OMeSSOMe では OMeS$^\bullet$の吸収が 520 nm に観測された。DMF を溶媒として用いた場合でも OMeS$^\bullet$の吸収が観測された。一方、OMeSSCN の場合、OMeS$^\bullet$の吸収が観測されたことから、OMeSSCN$^{\bullet-}$は S–S 結合解離反応により mesolysis を起こし、OMeS$^\bullet$と *p*-シアノフェニルチオレートアニオン(CNS$^-$)が生成したと言える。つまり OMeSSCN に付着した電子は S–S 結合解離と同時に電子吸引性 CN 基を有するフェニル基側の S に存在し、

* M. Yamaji, 0277-30-1212, yamaji@sgunma-u.ac.jp; **T. Majima, 06-6879-8495, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

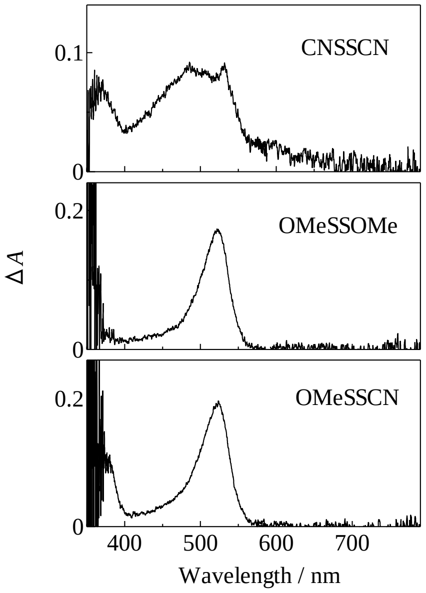
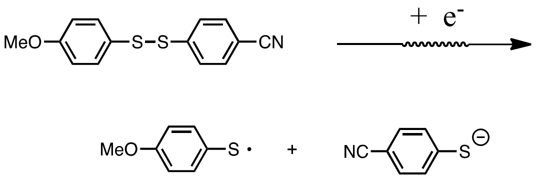


Figure 1. Transient absorption spectra observed at 500 ns after 8-ns electron pulse during pulse radiolysis of XSSX in MTHF at 295 K.

CNS⁻が生成する(Scheme 1)。



Scheme 1. Mesolysis of OMeSSCN•⁻.

これは、XSSX•⁻の mesolysis において、電子吸引性の CN 基が置換したフェニル基側の S に電子が付着することを示している。

次に、XSSX のラジカルカチオン（XSSX•⁺）における mesolysis を、1,2-ジクロロエタン(DCE)中のパルスラジオリシスにより観測した（Figure 2)。NCSSCN および OMeSSOMe では、それぞれ CNS•および OMeS•の吸収スペクトルが観測された。したがって、NCSSCN•⁺の mesolysis では S–S 結合が開裂し、CNS•と *p*-シアノフェニルチオレートカチオン(CNS⁺)が、OMeSSOMe•⁺の mesolysis では OMeS•と *p*-メトキシフェニルチオレートカチオン(MeOS⁺)が生成することがわかる。一方、OMeSSCN•⁺の mesolysis では、OMeS•の吸収スペクトルが観測された。したがって、OMeSSCN•⁺の

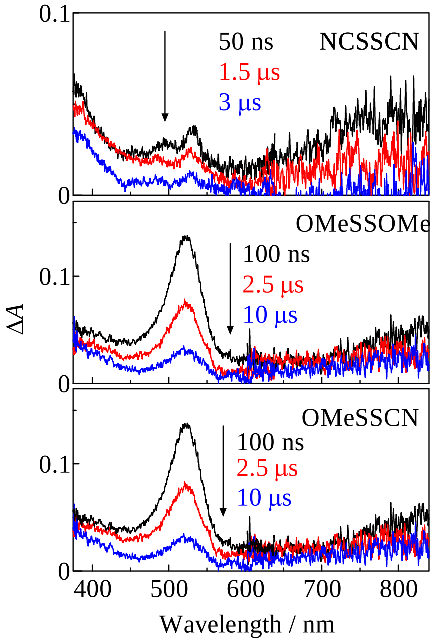
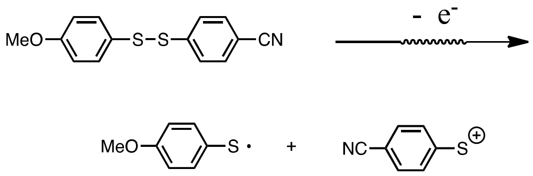


Figure 2. Transient absorption spectra observed at 500 ns after 8-ns electron pulse during pulse radiolysis of XSSX in DCE at 295 K.

mesolysis では OMeSSCN に付着したホールは S–S 結合解離と同時に電子吸引性 CN 基を有するフェニル基側の S に存在し、CNS⁺が生成する(Scheme 2)。



Scheme 2. Mesolysis of OMeSSCN•⁺.

OMeSSCN•⁻のmesolysisにおいては安定なCNS⁻が生成するのに対し、OMeSSOMe•⁺のmesolysisでは不安定なCNS⁺が生成する。

References

1) M. Yamaji, S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Sugimoto and T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 798-803.

2) M. Yamaji, S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Sugimoto and T. Majima, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 7890-7895.

3) Yamaji, M.; Tojo, S.; Takehira, K.; Tobita, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 13487-13491.

先端マイクロ波分光による有機エレクトロニクス材料の基礎物性研究

大阪大学大学院工学研究科 [a]、京都大学化学研究所 [b]、JST さきがけ [c]

石田直輝 [a]、若宮淳志 [b,c]、佐伯昭紀 [a,c,*]

Fundamental Property of Organic Electronic Materials Studied by Advanced Microwave Spectroscopy

Graduate School of Engineering, Osaka University[a]
Institute of Chemical Research, Kyoto University[b], JST-PRESTO[c]

Naoki Ishida[a], Atsushi Wakamiya[b,c], Akinori Saeki[a,c*]

Organic-inorganic hybrid perovskites provide not only an exceptionally rich area of research, but also remarkable power conversion efficiency relevant to commercial use. However, developing efficient organic hole transport layers remains challenging, due partly to the subtle electronic behavior of perovskite and complications introduced by the use of reactive dopants. Here we show, through time-resolved microwave conductivity, the quantification of hole transfer process from methylammonium lead triiodide perovskite to eight kinds of conjugated polymers with and without a Li dopant. The time evolution of hole transfer yield is characterized by kinetic parameters, which are further examined in conjunction with solar cell performance, energetics, and temporal profiles triggered by exposure to air at the minute scale. Using statistics and LASSO (least absolute shrinkage and selection operator) analysis, we identify an accurate descriptor that correlates with device output. This work explores the design of organic hole transport materials, and the presented evaluation technique may be employed as a facile screening method.

ABX_3構造から成るペロブスカイト材料は1980年代には高温超伝導体材料として、1990年代以降にはLEDデバイスとして、さらに2012年以降には塗布型ペロブスカイト太陽電池材料として顕著な注目を集めている(**図1**)。特に有機無機ハイブリッド・ペロブスカイト太陽電池研究の発展は著しく、2016年には最高セル変換効率は無機化合物太陽電池と同程度の22%まで上昇した。この有機無機ペロブスカイト太陽電池はAサイトとしてメチルアンモニウムカチオン($CH_3NH_3^+$:　MA)、Bサイトとして鉛イオン(Pb^{2+})、Xサイトとしてヨウ素イオン(I^-)で構成され、色素増感太陽電池の優れた光電変換能を有しながら有機薄膜太陽電池のように全固体型であり、色素増感太陽電池の時にボトルネックであった開放電圧のロスが非常に小さい特徴を持つ。しかし、その光電気物性は未だ不明な点が多く、多種多様の評価法や計算科学による研究が活発に進められている[1]。すでに実用化されているシリコンや化合物半導体(Cu-In-Ga-Se: CIGS等)太陽電池は、変換効率(20～25%)と耐久性(>10年)の点で非常に優れているが、高品質結晶を作成するための高温プロセスや真空プロセスを多用するため、価格とペイバックタイム(初期投資を回収するための時間)の点では化石燃料と比べて純粋な採算ベースに乗るとは言えない状況である。また、衝撃に脆いため強固な枠材に固定しなければならず、重量・設置コストがかさんでしまう。また、それに付随して、重量に耐えうる屋上・屋根や地面といった場所に設置が制限される。一方、ペロブスカイト太陽電池や有機薄膜太陽電池は低コスト・軽量化が可能であり、既存太陽電池とのタンデム化による高効率化や、従来にない用途への展開が期待できる。しかし、高効率化の課題と共に、Pbの毒性や高安定性を満たす優れた薄膜形成プロセスの開発と非鉛材料の探索が急務である。

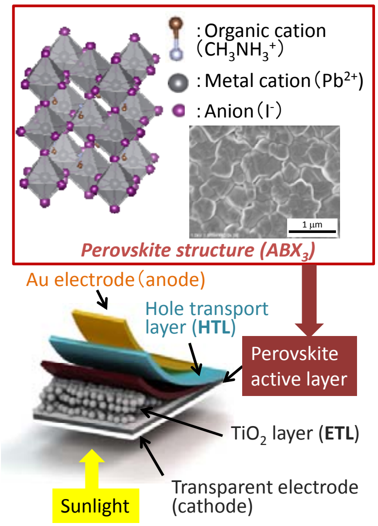


図 1. 有機無機ペロブスカイト太陽電池

* A. Saeki, 06-6879-4587, saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

本研究でHTLとして用いた高分子の化学構造を図**2a**に示す[2)]。PTAAの他に、フルオレン（F）・トリフェニルアミン（T）共重合体：FT37・FT55・FT73（数字はFとTの割合）、ジオクチルフルオレン・ビチオフェン交互共重合体（F8T2）、キノキサリン・チオフェン交互共重合体（TQ1）、ポリパラフェニレンビニレン（MDMO-PPV）、立体規則性ポリチオフェン（P3HT）の計8種類をHTLとして用いた。これらの高分子の最低非占有軌道（LUMO）準位は$MAPbI_3$ペロブスカイトの最低伝導帯準位（CBM: -3.90 eV）よりも0.4 eV以上浅いため、電子ブロッキング層として機能すると考えられる。一方で、最高占有軌道（HOMO）準位は-5.59 eVから-4.92 eVの間にあり、$MAPbI_3$の最高価電子帯準位（VBM: -5.50 eV）付近に存在するため、ホール移動効率に違いが出ることが予想される[2,3)]。

実際に、これらの高分子をHTLとして用いたペロブスカイト太陽電池の電流（J）—電圧（V）曲線を図**2b**に示す。高性能HTLとして知られるPTAAのPCEは、順・逆掃引の平均値で17.1%を示し、高いJ_{sc}（22.6 mA/cm^2）、開放電圧V_{oc}（1.01 V）、曲線因子FF（0.749）が得られた。しかし、HTLによっては1.5%までPCEが減少し、HTLの電子物性がデバイス性能を大きく左右することが分かった。

太陽電池素子性能は、HTLだけに着目すると活性層からHTLへのホール移動効率（η_{HT}）、HTL中のホール輸送効率（η_{HTP}）、HTLから電極へのホール捕集効率（η_{HC}）の積（$\eta_{HT} \times \eta_{HTP} \times \eta_{HC}$）で決定される。したがって、JV曲線と素子パラメータだけでは、どの因子が変化しているのかを判断することはできない。しかし、TRMC法ではナノ秒の時間分解能でη_{HT}のみを直接定量できるため、HTLのHOMO準位との相関や化学構造に関する有益な情報を得ることが可能である。時間分解能内で電子はTiO_2相に移動しているため、電荷再結合や移動度緩和による減衰は顕著ではない。しかし、この膜にPTAAやFT55といったHTLを塗布した試料では、ピーク値の減少と遅い減衰が観測された。共役高分子のTRMCホール移動度は$MAPbI_3$と比べて2桁近く低いため、HTLへホールが移動するとTRMC信号は大きく減少する。この原理に基づき、HTL有無でのTRMC信号の比を取ることで、ホール移動効率の時間挙動$\eta_{HT}(t)$を実験的に定量することに成功した。その結果、太陽電池素子で高効率（17.1%）を示すPTAAでは、10 ns程度でη_{HT}は0.8程度となり、その後1 μs以内で1（=100%）にまで到達した。一方、PCE=7.65%を示したFT55のη_{HT}は10 nsで0.6程度であり、その後もわずかしか増加しなかった。TRMC評価を行った結果、ホール移動効率とJ_{sc}に高い相関が得られ、素子性能が異種界面での

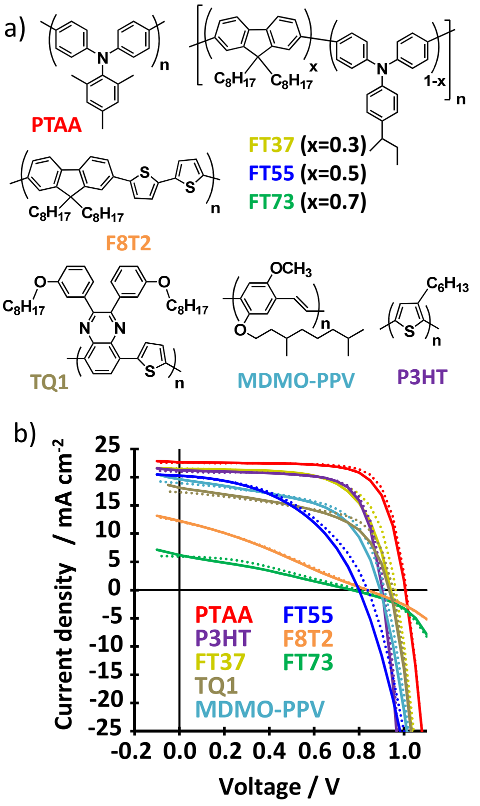


図 2. a) ホール輸送層として用いた高分子構造。b) 各高分子を HTL としたときのペロブスカイト太陽電池電流・電圧特性。

電荷移動によって支配されていることが分かった。

本研究では太陽電池素子を作製することなく、安定・高速に評価が可能なマイクロ波分光法（TRMC）を用いて有機無機ペロブスカイト太陽電池のHTL材料評価を行った[2)]。この知見に基づき、高性能HTL材料開発に向けた化学構造・HOMO準位の設計に関する考察を行った。本手法はHTL材料だけでなく、非鉛ペロブスカイト材料や光触媒材料の探索にも有効であり、また、実験的高速スクリーニングとデータ科学の融合が材料研究に有用であることも示した。

Reference

1) H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 13818.
2) N. Ishida, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Photonics* **3** (2016) 1678.
3) H. Nishimura, N. Ishida, A. Shimazaki, A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 15656.

ガンマ線およびイオンビーム照射による出芽酵母の突然変異誘発に関する研究

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]、福井大学大学院工学研究科[c]

清水喜久雄[a*]、藤乗幸子[b]、松尾陽一郎[c]

Molecular analysis of ionizing radiation induced mutations in the budding yeast

Kikuo Shimizu[a], Sachiko Tojo[b], Youichirou Matuo[c]

Radioisotope Research Center[a], Research Laboratory for Quantum Beam Science[b], and Graduate School of Engineering, University of Fukui[c]

Our research group has been studying ionizing radiation induced mutation of the budding yeast, S288c（*RAD*$^{+}$） as model of eukaryote cell. The yeast cells were irradiated with gamma and ions beams with various LET. Ion beam was generated from synchrotron in HIMAC and TIARA. When we analyzed the survival rate with different radiations, the survival rate was reduced along with the LET. While the mutation frequencies were enhanced along with the LET. The mutation frequency increased consistently with LET. This result indicates the high LET ion beam is more mutagenic than low LET ion beam.

【研究の目的とバックグラウンド】

近年、高 LET のイオンビームが、植物等の品種改良のための変異原として用いられ、成果を挙げている[1]。我々はこれまでに、高 LET のイオンビームによる突然変異誘発の分子機構を明らかにするために、真核生物の出芽酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)をモデルとして研究を行ってきた。LET が 13～107keV/μm の炭素イオンビームを照射した場合、LET の増加に伴って致死率および *URA3* 遺伝子の突然変異誘発率が上昇する傾向があること、ならびに突然変異の分布として、ヌクレオソーム構造のリンカーDNA において局所的に突然変異が誘発されたことを明らかにしてきた[2]。これらの高 LET のイオンビームの特徴の要因として、イオンビームの LET が高い場合、電離領域は飛跡（トラック）周辺に限定されるため、狭い領域での DNA 二本鎖切断などの特徴的な“クラスター損傷”が誘発されるためであると考えられる[3]。本年度は、107keV/μm 以上の LET イオンビームとして、ネオンイオンビームを照射した場合の *URA3* 遺伝子の突然変異誘発率について調べた。

【実験方法】

出芽酵母細胞(S288c 株)をセルロースフィルター上に配置し、高崎量子応用研究所 イオン照射研究施設（TIARA）においてネオンイオンビーム(Total energy: 260 MeV, LET: 428 keV/μm および Total energy: 350 MeV, LET: 317 keV/μm)を照射した。照射した出芽酵母細胞について、5-FOA を含む選択培地を用いて、*URA3* 遺伝子の変異体(*ura3*)を選択し、突然変異誘発率を得た。また、これまでの実験結果として、炭素イオンビーム(Total energy: 220 MeV, LET: 107 keV/μm)を照射した結果と比較した。さらに放射線医学総合研究所 重粒子線がん治療装置(HIMAC)において炭素イオンビーム(Total energy: 290 MeV, LET: 13, 50, 75 keV/μm※バイナリ―フィルターを用いて LET を変化させた)を照射した場合の結果と比較した。

【研究結果】

図 1 に炭素およびネオンイオンを照射した場合の *URA3* 突然変異誘発率を示す。炭素イオンビームについては LET の上昇に伴って *URA3* 突然変異誘発率が

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

上昇し、かつ 100Gy で突然変異率が最大となる傾向となっている。一方、ネオンイオンビームについては、LET が 428keV/μm と比較して低い 317 keV/μm の条件の方が突然変異誘発率は高く、LET 依存性は示さないことがわかった。さらに炭素イオンビームと比較してもネオンビームの突然変異誘発率は低いことが示された。これは、ある LET 以上では局所的な DNA 損傷量が飽和する現象"オーバーキル"の状態にあるためであると考えられる。今後、生存率や DNA 切断頻度の結果とも比較して、この仮説を明らかにしていく計画である。

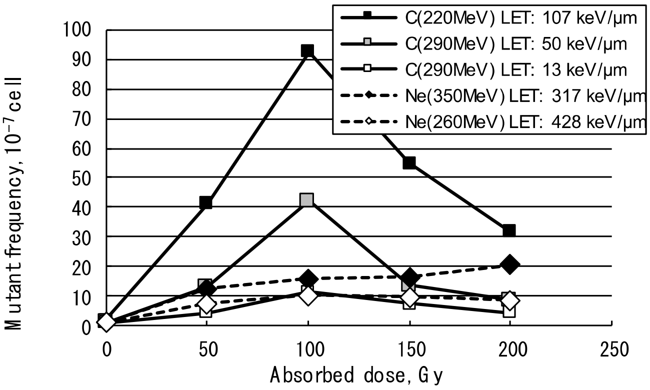


図 1. 炭素およびネオンイオンビームを照射した場合の *URA3* 突然変異誘発率

参考文献

[1] T. Nebiki *et al.,* J. Vac. Sci. Tech., A **21**, 167 (2003).

[2] N. Stolterfoht *et al.,* Phys. Rev. Lett., **88**, 133201 (2002).

[3] K. Motohashi, Y. Saitoh, N. Miyawaki, Y. Matsuo, Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 0763 (2013).

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] / 工学部　環境エネルギー工学科 [b]

西嶋　茂宏 [a*], 秋山　庸子 [a], 小林　浩二 [a], 鬼頭　駿介 [b]

Study of Irradiation Effect on Insulating Materials for Superconducting Magnet in Nuclear Fusion Reactor

Graduate School of Engineering[a] / Engineering Department[b]

Shigehiro Nishijima[a*], Yoko Akiyama[a], Koji Kobayashi[a], Shunsuke Kito[a]

Since the increase of energy demands and the exhaustion of energy resources are expected, nuclear fusion energy is being studied as one of new resources. In ITER, the plasma of deuterium and tritium are controlled by superconducting magnets to cause a nuclear fusion reaction. However, superconducting magnets in ITER are exposed to neutron rays generated by nuclear fusion reaction and secondary radiation such as gamma rays. In the insulation materials of superconducting magnet, polymer material having high radiation sensitivity is used, so it may be deteriorated by irradiation.

In this study, glass fiber reinforced plastic (GFRP) made of epoxy resin and glass fiber and Hybrid composite made of GFRP and polyimide film were prepared. They are irradiated with gamma ray, and breakdown voltages of them were measured. After irradiation, the breakdown voltage per 1 mm of GFRP increased and the voltage of Hybrid composite decreased.

1. 研究背景と研究目的

現在建設中の国際熱核融合実験炉 ITER では超電導磁石によって燃料プラズマを制御し，核融合反応を起こしている。超電導磁石のうち TF（トロイダルフィールド）コイルは他の超電導磁石に比較してプラズマからの距離が近く，核融合反応によって生じた放射線の影響を強く受ける。超電導磁石の構成要素の中でも絶縁材料に使用される高分子材料は，放射線感受性が高い上に電磁力による機械的劣化が起こると絶縁性能が低下することが知られている。しかし，超電導磁石の遮断時には高電圧が負荷されるので，ITER の絶縁材料では絶縁性能を向上させるため，強化材のガラスクロスと絶縁性能の高いポリイミドフィルムを積層し，樹脂を含浸，硬化させたハイブリッド複合材料を使用している。

図 1 に絶縁材料の構造を示す。絶縁フィルムによって貫層方向については絶縁性能の向上が期待できるが，沿層方向の絶縁はポリイミドフィルムによる絶縁を望めないため，貫層方向に比べて絶縁性能が低くなると考えられる。そのため，本研究では絶縁材料に放射線を照射したときの沿層方向の絶縁性能の変化を調べることを目的として，絶縁材料に対しγ線の照射と絶縁破壊試験を行った。

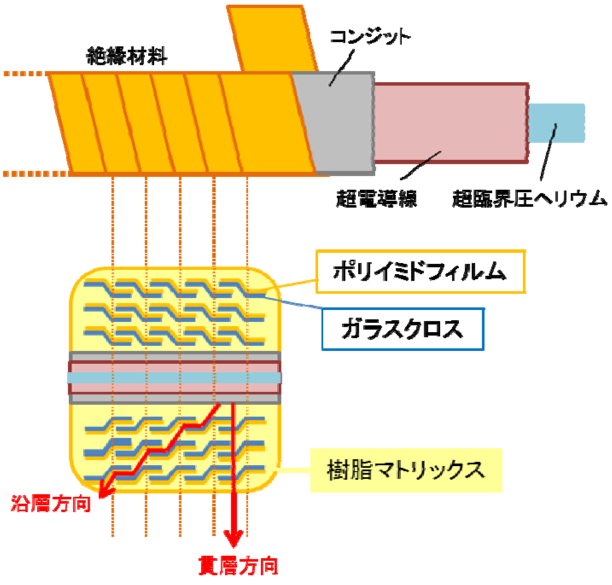


図 1　絶縁材料の構造

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

2. 絶縁破壊試験とその結果

本研究では，ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（Diglycidyl ether Bisphenol A，DGEBA）をマトリックスとしたガラス繊維強化プラスチック（Glass Fiber Reinforced Plastic，GFRP）と，GFRP にポリイミドフィルム挟むことで絶縁性能を向上させたハイブリッド複合材料(Hybrid)を作製し，図 1 に示したような形状に加工した。加工した試験片は大気雰囲気環境下でγ線を照射した後，絶縁破壊試験を行った。

放射線照射は ^{60}Co 線源によりγ線を最大 10 MGy まで照射した．照射は室温，大気雰囲気，常圧で行い，線量率は 42 kGy/h で行った．

絶縁破壊試験は絶縁破壊試験器（超高電圧耐圧試験機 7474，計測技術研究所）を用い，昇圧速度 0.5 kV/s，電極として SUS304 の針-円板電極を用いて沿層方向に対して行った。破壊電圧を試験片厚さで除することで試験片の単位厚さ当たりの耐電圧（絶縁耐力）を算出した．

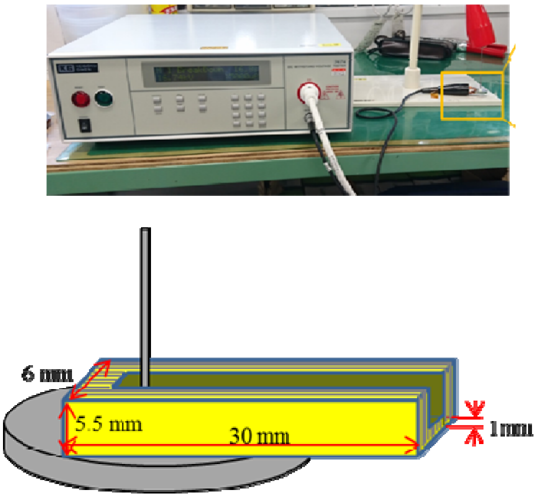


図 1 絶縁破壊試験片と電極

図 2 に GFRP と Hybrid の絶縁破壊試験の結果を示す。横軸は試験片の吸収線量，縦軸は単位厚さ当たりの絶縁破壊電圧である絶縁耐力の平均を示している。GFRP はγ線照射後，絶縁耐力が増加した。一方 Hybrid はγ線照射後，絶縁耐力が減少した。GFRP における絶縁耐力の減少の理由の 1 つとして，図 3 に示す GFRP へのγ線照射による試験片の収縮が考えられる。

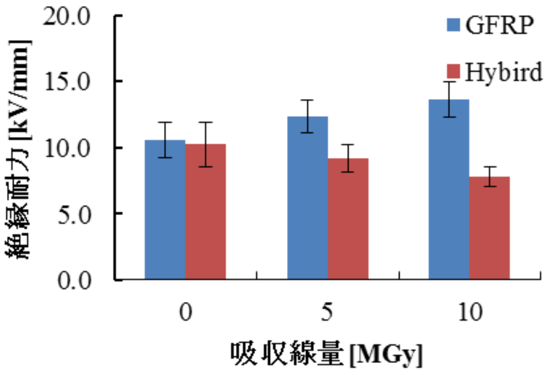


図 2 GFRP と Hybrid の絶縁耐力

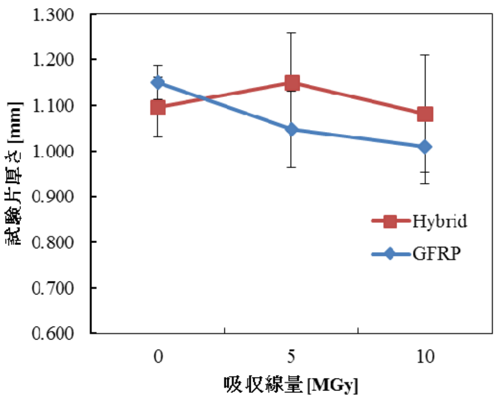


図 3 GFRP と Hybrid の試験片厚さ変化

3. 今後の方針

上記の結果から，γ線照射を行った場合，沿層方向の絶縁耐力は，フィルムを挟むことで低下することが分かった。

実際の ITER での使用環境を考慮すると，電磁力による機械的劣化と組み合わさることで絶縁耐力の更なる低下が予想される．ITER で使用される絶縁材料の様な積層型の複合材料は，ガラス繊維で支持できないせん断方向の強度が低い。そのため，今後はせん断応力下での絶縁破壊試験を行い，応力下での絶縁耐力の変化を調べる予定である。また，絶縁材料は液体ヘリウム温度で使用されるため，極低温下での絶縁破壊試験も併せて行う予定である.

LHC ATLAS 実験での半導体放射線検出器読み出し用 ASIC のガンマ線照射による動作研究

理学部物理学専攻 [a]

今坂俊博 [a*]、花垣和則 [a]、南條創 [a**]

Study of ASIC operation under gamma irradiation for the readout of semiconductor particle detector used in the ATLAS experiment at LHC

Dept. of　Physics [a],

Toshihiro Imasaka[a] , Kazunori Hanagaki[a], Hajime Nanjo[a]

The ATLAS experiment is studying the Higgs boson and is searching for new physics in the particle physics by using proton-proton collision at LHC in CERN. A new semiconductor particle detector was installed in the area closest to the proton interaction point, where radiation environment is severe. For the detector, an ASIC was developed for the signal readout, and is used in the ATLAS experiment. The operation in 2015 and 2016 was unstable in the current consumption and the threshold corresponding to the input charge. We studied the operation of ASIC under the gamma irradiation at Sanken. The similar tendency was observed in the current consumption and the threshold. We monitored the pulse hight corresponding to the amount of input charge used in the calibration, and concluded that it doesn't contribute to the instability in the operation at ATLAS.

欧州原子核研究機構(CERN)の大型陽子陽子衝突型加速器(LHC)において、Higgs粒子の研究や新しい素粒子物理現象の探索を目的に、ATLAS実験が稼働している [1)]。2014 年末には、この陽子衝突近傍に新たに半導体放射線検出器をインストールし、その性能の向上を測っている。この放射線検出器の信号読み出しには、専用IC(ASIC)が開発され、これを用いたデータ取得を行っている。

2015 年,2016 年のATLAS実験のデータ取得の際は、この新規導入した読み出しASICを含む半導体検出器の動作が安定せず、ガンマ線による放射線ダメージが検討された。この原因を追求すべく、読み出しASICのガンマ線照射試験を産研 ^{60}Coソースを用いて行った。

読み出しASICは、20mm x 18.6mmのサイズで、250umx50um の 単 位 で 、26,880 チャンネルの読み出し数を賄う。半導体センサーからの電荷入力に対して、2段階の増幅、整形を行う。また、電圧波高に対しthresholdを設け、ヒット判定を行うことができる。このthresholdは、ASICのレジスタにより設定し、可変である。この値を入力電荷に換算するため、アンプ回路への電荷入力較正システムを備えている。入力電荷を変化させ、ヒット効率を計算することで、thresholdに対応する入力電荷を求める。

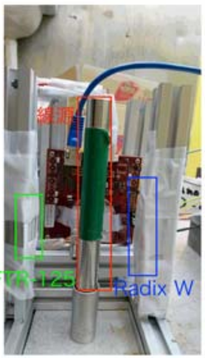


図 1: ガンマ線照射セットアップ。60Co 線

2015,2016 年のATLAS実験で顕著であったのが、ASICの入力電荷換算のthresholdの変動、および消費電流の変動である。時間とともに放射線量が増加するにつれて、入力電荷換算threshold及び消費電流が増加したのち減少に転じた。ガンマ線による入力電荷換算thresholdの変動についてはいくつかの原因が考えられ、今回の産研での ^{60}Coガンマ線照射で調査できるもの、できないものがある。1)ガンマ線によるダメージで電荷入力較正システムの入力電荷が意図しないものになっている。これについては、ASIC内部で生成する、入力電荷量に応じた波高をもつ矩形波を、外部出力することができる。これをモニターすることで調査できる。2)アンプ回路での増幅率の変動。thresholdレベルは変化がなくても、入力

* T. Imasak, 06-6850-53 ... osaka-u.ac.jp; **H. Nanjo, 06-6850-5357, nanjo@champ.hep.sci.osaka-u.ac.jp

換算電荷あたりの波高が変化すると、入力換算電荷thresholdが変化する。これを直接モニターすることはできなかった。3)thresholdレベルの変化。thresholdレベルの決め方は以下のようになっている。DAC(digital to analog converter)を介して、トランジスタのバイアス電圧を設定する。これが回路内部でthreshold levelに反映される。この２段階を経てthresholdレベルが決まる。DACの出力値はモニタできるが、これが直接のthresholdレベルではないので、原因の断定は難しい。

産研でのガンマ線照射試験について述べる。セットアップは図1のようになっている。168TBqの60Co線源から5cmの位置にASICを設置した。また、線量モニタ用にPMMA板(Radix W)及び三酢酸セルロースフィルム線量計(FTR-125)を同じ距離に設置した。1時間の照射で、この線量モニターの測定より1.3Mradの照射量となり、2015年にATLAS実験でASICが受けた放射線量と同等である。この照射の最中に、thresholdの変化や、DACの出力をモニターした。

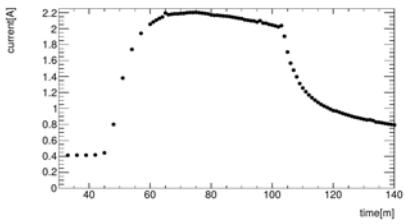
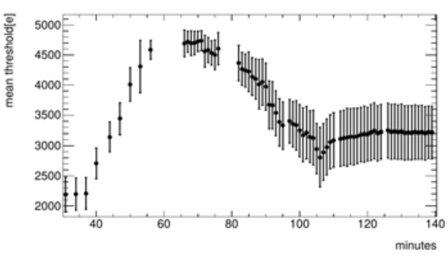


図 2: 消費電流の変化

図2に消費電流の変化、図3に入力電荷換算thresholdの変化を示した。ガンマ線照射量の増加とともに、それぞれ上昇し、下降する様子が観測され、ATLAS実験での様子と同様の変化とみなせる。

図4にその際の電荷入力較正用の入力電荷量を決定する矩形波の波高の変動を示す。入力電荷換算thresholdの変動に対し、十分小さな変化であり、ガンマ線による動作の不安定性には寄与しない。



DACの値については、ガンマ線照射による変動が見られたものの、thresholdレベルとコンシステントな変動をするDAC値はなく、これにより動作不安定性を説明するには至らなかった。

以上により、ガンマ線によるASIC動作不安定性を再現し、その原因についての研究を行った。結果、電荷入力較正システムはガンマ線照射において十分安定であり、不安定性の原因からは除外することができた。ASICの不安定性について方向性を与えることが出来、今後はその他の要因についての研究に集中することができる。

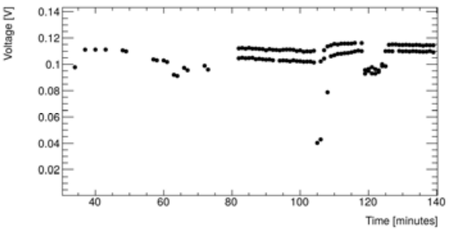


図 4: 入力電荷量を決める矩形波の波

Reference

1) **The ATLAS Collaboration: JINST 3 S08003(2008)**

課題番号：　20162003

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]，青野信吾[a]，坪内雅明[b]，入澤明典[c]、誉田義英[c]
[a] 大阪大学大学院基礎工学研究科，　[b] 量子科学技術研究開発機構, [c] 大阪大学産業科学研究所

大阪大学産業科学研究所量子ビーム施設における THz 領域に特化した高強度自由電子レーザーを様々な物質に照射し、電界電子放出やアブレーションの様子を観測した。低周波数励起では電界電子放出が支配的になるが、高周波数励起では有機結晶の場合には THz 領域の共鳴に起因したアブレーションが顕著に現れる。時間分解発光測定や飛行時間型質量分析の結果から、これらの応答は一般的な光励起で生じる現象とは異なることを見出した。

高強度の電磁波を照射すると物質は熱化や変成、化学合成が生じ、電子レンジやレーザー加工、フォトリソグラフィーなど応用が展開されている。マイクロ波と電波の中間的な周波数領域であるテラヘルツ波も同様の応用が期待される。特に近年レーザー技術の進歩によりコンパクトな高強度テラヘルツ光源が普及しており、このような応用探索が急務となっている。大阪大学産業科学研究所量子ビーム施設における THz 領域に特化した高強度自由電子レーザー(FEL)があり、高強度テラヘルツ波の応用探索のツールとして有効である。そこで FEL パルスを有機微結晶や半導体結晶など様々な物質に照射し THz 帯の運動を共鳴励起した際の応答を調べた。

その結果、(1) おおよそミクロパルスエネルギーが 10 μJ 程度以上から有機微結晶表面からエアロゾルがはじけるように発生すた。これは低周波数領域の分子間伸縮振動を大振幅で駆動することで、その非調和性から生じる音響モードとの結合で急激な体積膨張に伴う衝撃波が発生しアブレーションが生じたことに由来する。(2) 高強度励起では、C_2 ラジカルに起因する緑色発光や微結晶表面からの電子放出による窒素の紫外発光が見られた。窒素の紫外発光は半導体微結晶に照射した際にも特に強く観測された。励起周波数依存性より、低周波励起では電界電子放出が支配的であり、高周波数励起では熱かい離による分解が支配的となっている。 (3)FEL 照射位置で脱離イオン化した粒子を飛行時間型質量分析より解析した。その結果、分子間振動に共鳴した際にテラヘルツ励起直後にプロトンが大量に放出する様子が観測された。これらの結果から、ある特定の THz 周波数の FEL パルスで励起することで有機結晶から単一分子がソフトに脱離・イオン化する可能性を示唆している。

【代表的な研究成果】

M. Nagai et al. “Desorption Via Large-amplitude Intermolecular Vibration Driven By The Intense Picosecond THz Pulses”, Proceeding in IRMMW-THz 2016 (2016) .

課題番号： 20161206

シンチレーションの前駆励起状態のパルスラジオリシスによる観測

越水正典[a]，山下真一[b]，室屋裕佐[c]，山本洋揮[c]，藤本裕[a]，浅井圭介[a]
[a]東北大学大学院工学研究科応用化学専攻，[b]東京大学大学院工学系研究科原子力専攻，
[c]大阪大学産業科学研究所

放射線センサー材料として頻繁に用いられるα-Al_2O_3を対象として，過渡吸収により，放射線照射によって生じる電子正孔対の緩和挙動を解析した．100 ps オーダーでの再結合過程を観測し，これを高速な無放射再結合に帰属した．

α-Al_2O_3は，その高い放射線耐性から，ビームモニターなどに利用されている．また，個人線量計の輝尽蛍光体としても用いられている．一方，励起状態の緩和過程については，非常に複雑であることが議論されており，定常分光による研究例は数多い．本研究では，緩和過程の詳細，特にピコ秒領域でのダイナミクスを論じることを目的とし，過渡吸収分光にて解析した．パルス電子線照射後の時間の関数として，過渡吸収を測定した．ナノ秒領域の測定では，観測時間幅よりも長いパルス幅のフラッシュランプをプローブ光として用い，光検出器の直前のモノクロメータで単色化して，波長ごとの過渡吸収時間プロファイルを観測した．ピコ秒領域の測定では，パルス電子線照射後に，遅延時間を変化させて白色光パルスを入射し，時間ごとの吸収スペクトルを観測した．図１に，ナノ秒での過渡吸収スペクトルを示す．420 nm 付近のバンドと，610 nm 付近にピークを有する幅広いバンドが確認された．これらのバンドの位置は，ピコ秒で観測したものと一致し，またナノ秒過渡吸収分光の既報のものと一致した．これら２つのバンドは，双方とも，過渡的なフレンケル対に帰属されている．即ち，自己束縛途上の電子正孔対による過渡吸収を観測していることとなる．図３に，ピコ秒領域における過渡吸収の時間プロファイルを示す．既報では，数十 ns の成分のみが報告されていたが，ピコ秒領域での測定では，100 ps 程度の減衰成分が観測された．この結果は，α-Al_2O_3ベース材料の光学特性や放射線応答を論じる上で，この速い過程が重要な影響を与えることを意味する．

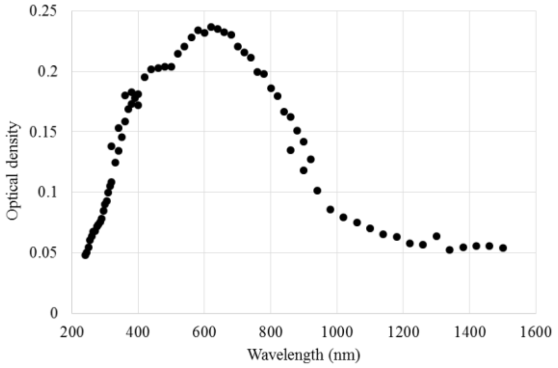


図１　ナノ秒過渡吸収分光における照射直後の過渡吸収スペクトル

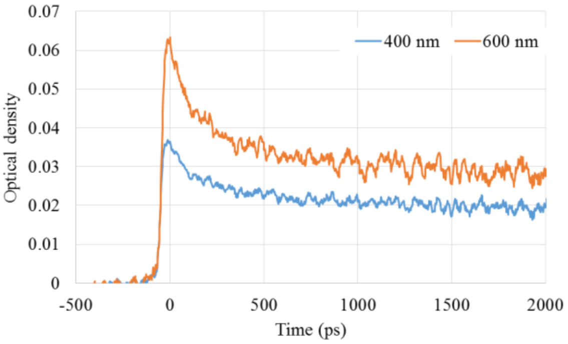


図２　過渡吸収時間プロファイル

【代表的な研究成果】

α-Al_2O_3中で放射線により生じる電子正孔対の緩和過程の観測に成功した．

課題番号：　20163061

蛍光性物質を利用した，時空間分解ダイナミック線量測定

若狭雅信 [a]，神戸正雄 [b]，近藤孝文 [b]，菅晃一 [b]，楊金峰 [b]，吉田陽一 [b]
[a] 埼玉大学大学院理工学研究科，[b] 大阪大学産業科学研究所

二段階励起蛍光検出線量測定システムを開発し、光学系の改良と新しい検出器の導入により、発光スペクトルのスペクトル一括測定を可能にした。この改善により、発光帯の簡便な観測が可能となり、発光の帰属とメカニズムが解析しやすくなった。また、光学系としてフェムト秒パルスラジオリシスとも簡便な切り替えが行えるよう工夫することで、各波長での過渡吸収の時間変化を測定した後、二段階励起蛍光検出線量測定を行うことができるようになった。

【研究目的】

量子ビームと物質の相互作用を理解する上で、量子ビームが何時、何処に、どれだけ照射されたかを正確に測定することは、放射線化学の基礎研究だけでなく、量子ビームの応用利用おいても重要である。量子ビーム利用としては、ナノテクノロジーにおける電子線リソグラフィでは、この空間的な線量分布は描画像の精緻に影響をあたえる。また、ガンの放射線治療の分野においては、治療対象の腫瘍が測定の場所に特定の形で存在し、適切な空間線量を与える必要がある。この空間的な線量分布は、例えばポリマーゲル線量計が主に用いられており、線量評価は MRI や X 線 CT、最近では Optical CT によって行われている。これらの測定は、量子ビーム誘起反応が完了した後の状態を測定するものであり、基本的に時間分解能を持たない。そこで、本研究では、量子ビーム照射直後の空間的な線量分布を解析する手法、いわば、時空間分解ダイナミック線量測定手法の開発に着手した。線量測定に時間分解能を持たせることにより、実際にはどのような過渡種が存在するかを含めて、量子ビーム誘起反応の空間的な進行度合いをも原理的には知ることができると期待される。電子線ライナックからのナノ～アト秒電子ビームと、蛍光分子励起用フェムト秒レーザーを組み合わせ、二段階励起蛍光検出線量測定システムの開発を目指した。

【実施内容】

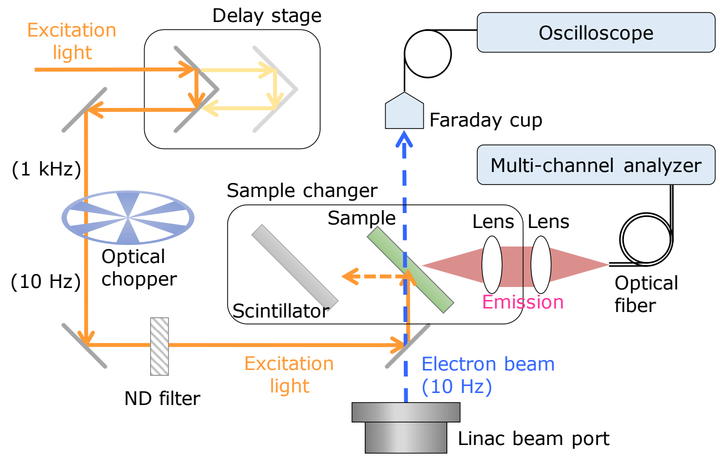


図 1　二段階励起蛍光検出線量測定システムの光学系概略

前年度試作した二段階励起蛍光検出線量測定システムを基に改良を加え、測定光学系を新たに開発した。電子ビームは阪大産研量子ビーム科学研究施設に設置された光陰極 RF 電子銃線形加速器からの繰返し 10 Hz、エネルギー36 MeV、電荷量 0.45 nC/pulse、パルス幅~1 ps のものを用いた。図 1 のように、電子ビームに対し 45 度の角度で試料溶液の入った石英セル(光路長 1 または 2 mm)を設置し、電子ビームと励起光を同軸入射した。励起光はフェムト秒レーザー光パルスを用い、OPA により適宜波長変換した。また、励起光は電

子ビームとタイミング同期させ、光チョッパーを用いて 10 Hz とするとともに、遅延ステージまたはタイミング同期システムを用いて電子ビームタイミングに対する励起光入射タイミングを制御した。試料中においては、励起光照射領域は電子ビーム照射領域内に重なるように調整した。この時、試料とシンチレータを入れ替えられるよう、レンズの 1 部を含めて遅延ステージ上に設置し、電子ビームと励起光の位置とプロファイルの同時測定を可能とした。励起光の励起光の反射光や散乱光が迷光として検出されるのを軽減ため、図 1 のように、試料セル背面からの発光をレンズで集光し光ファイバーバンドルに導き、マルチシャンネルアナライザーを用いて多波長同時測定を行った。この検出器は、試料中や電荷量測定用に設置したファラデーカップで電子ビームが発生させる X 線により大きな影響を受け、ノイズが発生したため、別途検出器の遮蔽を鉛を用いて行う必要があった。電荷量測定は試料を透過した電子ビームをファラデーカップに導き、オシロスコープを用いて電圧波形として簡易的に測定するとともに、ビームラインに設置した current transducer を用いて測定した。

試料として、ビフェニル(BP)のテトラヒドロフラン(THF)溶液を用いた。本反応系では THF のイオン化により生じた溶媒和電子が BP に捕獲され、BP アニオンラジカルを生成することが知られている。先立って測定したフェムト秒パルスラジオリシスの結果を図 3 に示す。図 3 のとおり、電子ビーム照射後 140 ps 程度で BP アニオンラジカルの過渡吸収が最大となり、従って、観測領域における BP アニオンラジカル濃度が最大となる。この条件において二段階励起蛍光検出線量測定システムを用いて、BP アニオンラジカルを、当該過渡種の吸光度の高い 408 nm において励起し、BP アニオンラジカルからの発光の観測を試みた。尚、BP は THF 中において 408 nm に吸収を持たないため、BP は励起されない。定例を図 3 に示す。図 3 中、BL、B、L、D はそれぞれ、電子ビームと励起光の二段階励起、電子ビームのみ、励起光のみ、無励起を表す。また、励起光照射タイミングは電子ビーム照射後 140 ps である。条件 BL および B において 325 nm 付近の発光帯が観測され、これは BP の蛍光と帰属できる。また、残念ながら BP アニオンラジカル由来の発光は観測できなかった。BP の蛍光は、電子ビームが発生させたチェレンコフ光による内部励起、および、BP アニオンラジカルとカチオン種のジェミネートイオン再結合による BP 励起状態の生成の 2 つを考慮する必要があり、検討中である。本年度は、発光スペクトルの測定が可能になり、発光の帰属が簡便に可能となった。引き続き開発を続け、空間位置選択性を付与すると共に、よい反応系の探索を継続する。

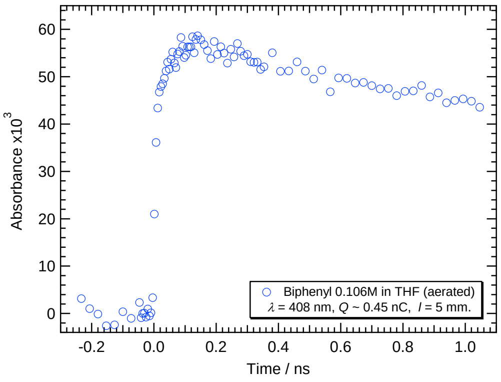


図 2 フェムト秒パルスラジオリシス測定によるビフェニルアニオンラジカルの過渡吸収の時間変化（観測波長 408 nm）

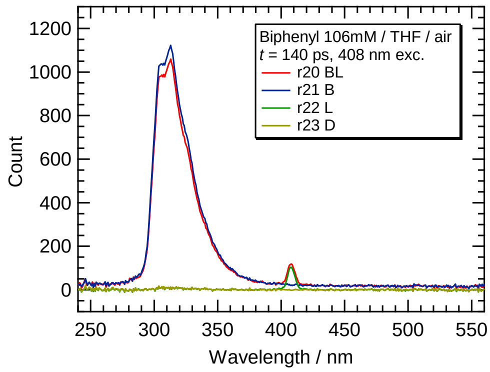


図 3 二段階励起蛍光検出線量測定システムを用いた蛍光スペクトル測定結果(略は本文参照)

【代表的な研究成果】

<u>発表論文</u>

・特になし

課題番号：　20161244

イオン液体低温マトリックス中での過剰電子の挙動

高橋憲司[a], R. M. Musat[a], 近藤孝文[b], 神戸正雄[b], 吉田陽一[b]
[a]金沢大学理工研究域, [b]大阪大学産業科学研究所

低温イオン液体中では，イオン液体の粘度が極めて高いので，イオン化により生じた過剰電子周囲の溶媒和ダイナミクスは極めて遅い．そのため，通常の溶媒では観測不可能な，ドライ電子の反応や溶媒和前の電子の吸収スペクトル変化や反応性が観測できた．

イオン液体は様々な分子構造のカチオンやアニオンをデザインして，機能を持たせることができる。カチオンとアニオンの静電的な相互作用から粘度は一般的に高い．比較的粘度の低いイオン液体Emim-TFSAでも28 mPa s程度で，水の30倍程高い粘度である．イオン液体は、低温では飛躍的にその粘度が増大するため，ナノ秒パルスラジオリシスの時間分解能でもイオン化により生じた過剰電子の溶媒和過程が観測可能であることを見出した．重要なのは、低温で凍らずに透明な高粘性の液体のままでいるイオン液体を選定することである。図1に-52℃で観測したイオン液体P14-Ntf2中の溶媒和電子の吸収スペクトルの時間変化を示した．スペクトルは超波長側から短波長側へシフトした．このスペクトルシフトは，部分的に溶媒和された状態から，完全に溶媒和された状態への変化と見て取れる。低温イオン液体中では，溶媒和ダイナミクスが極めて遅くなる．そして，さらに重要なことに，溶媒和の状態により電子の反応性が異なることである．低温（-30℃）にてイオン液体P14-Ntf2に電子捕捉剤として，[Bmim]カチオンを添加したときの結果を図2に示した。電子周囲のイオン液体の溶媒和ダイナミクスが極めて遅くする、つまり溶媒和ダイナミクスをコントロールすることにより，電子の反応ダイナミクスを制御できることが分かった．

【代表的な研究成果】

低温で極めて粘性の高いイオン液体低温マトリックス中で電子の溶媒和過程における過渡吸収帯の変化と反応性の変化を捉えることに成功した。

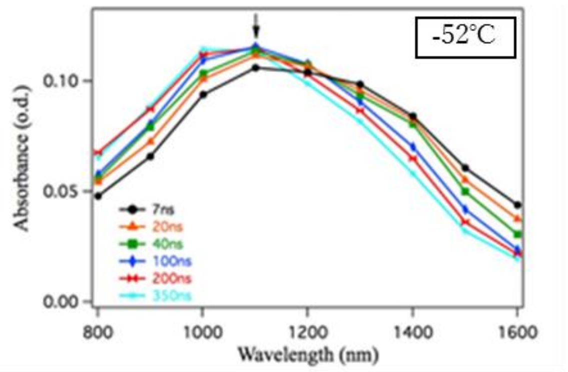


図１　低温でのイオン液体 P14-Ntf2 中での溶媒和電子の吸収スペクトルの時間変化.

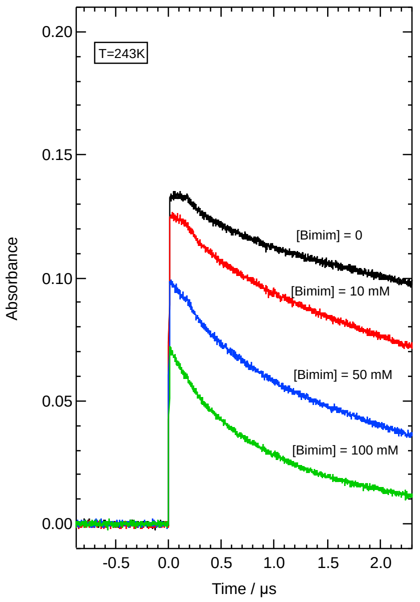


図２　低温イオン液体 P14-Ntf2 中(-30℃)での[Bmim]カチオンによる電子捕捉の実験結果.