

放射線耐性を有するクマムシのヘモグロビンの酸素結合過程とその機能

産研量子ビーム物質科学分野^a、阪大院薬学研究科^b

小林一雄^{a*}、Ki

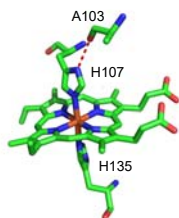
孝弘^a、井上豪^b

Oxygen Binding Properties and Func

tolerance *Ramaazzottius varieoratus*

The institute of Scientific and Industrial
University,^b Graduate

Graduate School of Engineering, Osaka
ince, Osaka University^c,



Kazuo Kobayashi^{a*}, Kim JeeEun^b, Yota Fukuda^b, Takahiro Kozawa^a, Tsuyoshi Inoue^c

Tardigrades, known as water bears, exhibit extraordinary tolerance to various physical extremes such as ionizing radiation. Proteins from anhydrobiotic tardigrades with homology to known proteins from other organisms are new potential targets for structural genomics. In this work, we analyzed binding of molecular oxygen ligand following reduction of heme in Kgb using pulse radiolysis technique. Radiolytically generated hydrated electrons (e_{aq}) reduced the heme iron of Kgb within 20 μ s. Subsequently, ferrous heme reacted with O_2 to form a ferrous-dioxygen intermediate with a second-order rate constant of $2.3 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$. The intermediate was found to be autooxidized to ferric form rapidly within 0.1 s. The redox potential measurements revealed an $E^{0'}$ of -400 mV (vs NHE) in the ferric/ferrous couple. The biochemical and kinetic characteristics are discussed in view of the possible functions of Kgb.

はじめに

クマムシは極低温、高温、真空、高い線量の放射線等さまざまな極限環境に耐性を示す 1 mm 未満の小さい動物である。なかでも 4 kGy の放射線照射にも耐えることが知られており、このような放射線耐性の機構はよく分かっていない。最近クマムシの中でも高い耐性を持つヨコヅナクマムシのゲノム配列が決定され、クマムシ特有の遺伝子群の存在が明らかになった。これらの遺伝子をヒト培養細胞に導入すると放射線耐性が向上することが報告されている¹⁾。

本研究ではクマムシが持つ特有のタンパク質として、グロビタンパク質クマグロビン(Kgb)に注目した。グロビタンパク質とは酸素運搬・貯蔵するヘモグロビン(Hb)、ミオグロビン(Mb)、そして機能のよく分かっていない全身の細胞に存在しているサイトグロビン (Cygb)、神経細胞に存在しているニューログロビン(Ngb)、線虫にも同

A



B

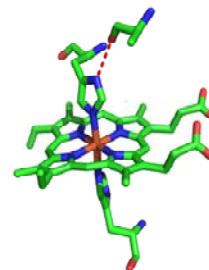


Fig. 1 Crystal structure of Kgb (A). Structure of heme domain of Kgb (B).

様なタンパク質が存在し、細胞内の酸化ストレ

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

ス応答に關与するタンパク質と考えられている。最近、我々はクマムシに存在するグロビタンパク質の大量発現を行い、その X 線構造解析から、その構造を明らかにした(Fig. 1)²⁾。その結果、遠位に位置するヒスチジンがヘム鉄に配位している Cytb や Ngb と同様の構造を有していることが分った。本研究ではパルスラジオリシス法による水和電子(e_{aq}^-) による還元後の酸素結合過程および酸化過程を追跡した³⁾。

実験

Kgb の合成遺伝子を発現ベクターに挿入し、大腸菌で大量発現を行い、Kgb タンパク質を精製した。OH ラジカルスカベンジャー 0.1 M t-butanol を添加し、リン酸 buffer 20 mM 存在下、Kgb 7-15 μ M を Ar で脱気した試料を用いた。酸素濃度依存性は、酸素飽和 buffer を任意の割合で希釈した。

結果・考察

パルス後の吸収変化を Fig. 2 に示す。 e_{aq}^- は 2 μ s 以内に Kgb のヘム鉄を還元し、還元型ヘムが生成する。Fig. 3 にパルス後得られる ΔA 差スペクトルを示す。パルス後 20 μ s に得られる差スペクトル

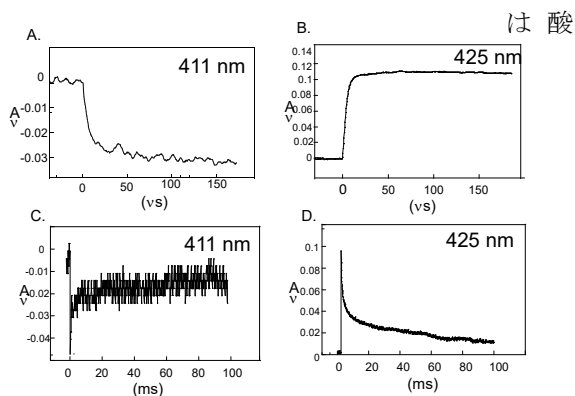


Fig. 2. Absorption changes after pulse radiolysis of Kgb monitored at 411 and 425 nm

化型と還元型と一致することが確かめられた。その後ミリ秒領域の速い成分と秒領域の遅い減衰過程が観測された。このうち最初の速い減衰は酸素濃度に依存し、一酸化炭素(CO)存在下では、速い同様の吸収の変化が観測されたが、遅い減衰過程は観測されなかった。以上のことから、最初の

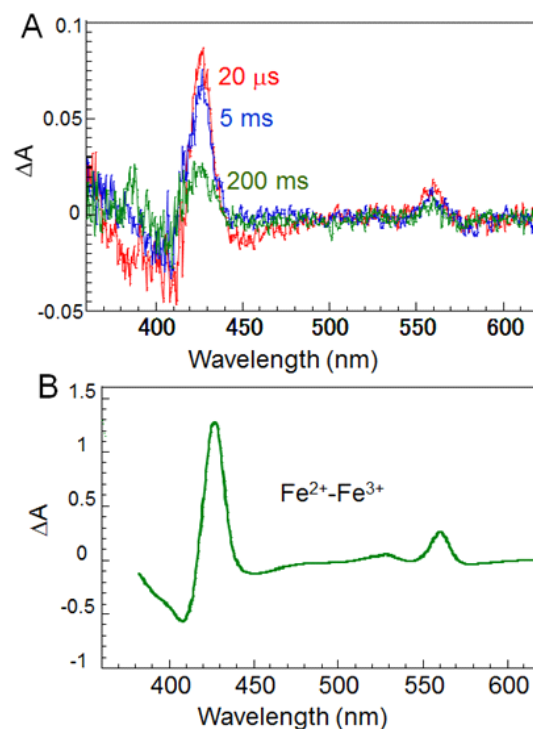


Fig. 3. Kinetic difference spectra at 20 μ s (red line), 5 ms (blue line) and 200 ms (green line) for KGB after pulse radiolysis (A) and difference spectrum between ferrous and ferric form (B).

速い過程は、配位したヒスチジンが解離し、 O_2 がヘム鉄に結合する過程と結論される。 O_2 結合速度定数 ($2.3 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$) とおよび解離定数 ($500 \mu M$) を求めた。

このようにして生成した酸素化型ヘム ($Fe^{2+}-O_2$) は自動酸化され酸化型が生成することが確かめられた。この酸化速度は現在まで報告されたもので最も速いものであり⁴⁾、むしろ白血球にみられる Cytochrome b_{558} と同程度であり⁵⁾、本研究より Kgb が効率良い O_2 発生源として機能していることが示唆された。

References

- 1) T. Hashimoto et al. *Nat. Commun.* 7 (2016) 12808
- 2) JeeEun Kim, Y. Fukuda, and T. Inoue *FEBS J.* 286, (2019) 1287-1304.
- 3) K. Kobayashi *Chem Rev.* 119 (2019) 4413-4462
- 4) J. Yoon et al. *Biochemistry* 49, 5662 (2010)
- 5) Y. Isogai et al. *J. Biol. Chem.* 270, 7853 (1995)

一酸化窒素合成酵素反応におけるプテリンラジカルの生成過程のダイナミクス

産研量子ビーム物質科学分野¹、佐賀大農²

小林 一雄¹、堀谷 正樹²、古澤 孝弘¹

Formation Dynamics of Pterin Radical within Nitric Oxide Synthase

¹The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, ²Faculty of Agriculture, Saga University

Kazuo Kobayashi,¹ Masaki Horitani², Takahiro Kozawa¹

Bacterial NO synthase from *Deinococcus radiodurans* (DrNOS) shares a degree of structural homology with the oxygenase domain in mammalian NOSs(mNOSs), but biochemical studies have yet failed to establish the actual function. Recently we reported that the rate of electron transfer from biopterin to ferrous-dioxygen in DrNOS determined by pulse radiolysis method was much faster than the rates measured in mNOS determined by rapid freeze-quench (RFQ) ESR. In this study, we applied RFQ ESR method to DrNOS experiment. The rapid formation of pterin radical was observed during Arg oxidation. Our data highlight potential difference for the catalytic mechanism of DrNOS and mNOS.

はじめに

哺乳類において一酸化窒素 (NO)は、血管弛緩、情報伝達、免疫機能にかか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-arginine (Arg) を酸化することにより L-citrulline と共に合成される。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。

最近、我々はパルスラジオリシス法により DrNOS の反応機構を検討した。その結果、ミリ秒でのプテリンから酸素が結合した酵素へと電子が移動する過程が観測され、その後秒オーダーで

基質酸化に伴い、元の酸化型に戻ることが分った⁴。この結果は、mNOS において提唱されてきた機構と異なり、電子移動過程が律速となっていない。そこで、この差が種の違いによるものか測定法の違いによるものか検討するために、Rapid Freeze Quenching(RFQ) ESR 法により、還元型 NOS プテリン複合体と O₂ 飽和 buffer を混合して生成するプテリンラジカルを追跡した。さらに mNOS についても DrNOS と同条件下でパルスラジオリシス法を行った。

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。mNOS は京都府立大佐上郁子教授から提供を受けたラット神経型 nNOS のクローンを発現プラスミドに構築した⁵。NOS 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 NOS、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

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

た。ヒドロキシラジカルスカベンジャーとして 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。

Rapid Freeze Quenching(RFQ)は堀谷が開発した 0.2 ms の時間分解能を持つ装置を用いた⁶⁾。嫌気下ジチオナイトで還元した還元型 NOS と空気飽和した buffer を混合し、凍結した試料を ESR 測定した。

結果及び考察

Fig. 1 に RFQ 混合後任意の時間後観測される ESR スペクトルを示す。g = 2.0 にプテリンラジカルによる ESR シグナルがあらわれる。このプテリンラジカルの生成は Scheme I で示す酸素化型

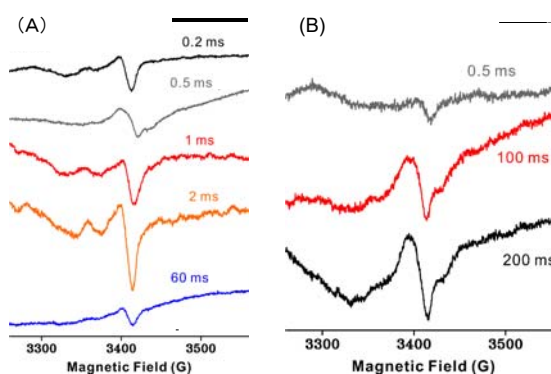
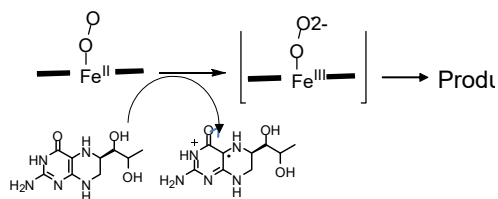


Fig. 1 ESR spectra of a rapid freeze-quenched sample from the reactions of reduced DrNOS (A) and mNOS (B), O₂ and 1 mM Arg.

NOS とプテリンとの反応によるものである。

mNOS については 100 ms の時間オーダーでラジカルが生成しており (Fig. 1-A)、この結果はすでに報告されているものと一致している⁷⁾。それに対



Scheme I Reaction mechanism for reaction of ferrous O₂ complex with biopterin.

して、DrNOS は ms の時間域でラジカルの生成が

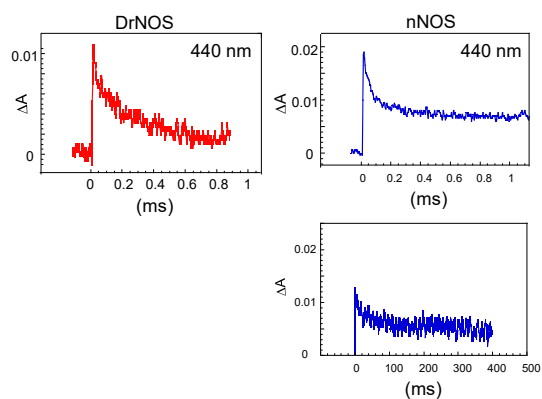


Fig. 2 Absorption changes at 450 nm after pulse radiolysis of DrNOS and mNOS in the presence of 50 μM puterin.

観測でき、バクテリアと哺乳類 NOS には反応機構が大きく異なることを示している。さらに DrNOS RFQ の結果は我々のパルスラジオリシスの結果⁴⁾と一致し、プテリンから酸素化型へへの電子移動とラジカルの生成が共役していることが分る。

さらに mNOS について、DrNOS で行った同条件下でパルスラジオリシスの実験を行った。水和電子による DrNOS の還元に基づく吸収変化に引き続いて、100 μs の時間領域での酸素の結合過程が観測された。しかしながら DrNOS ではプテリンから酵素に結合した酸素への電子移動は、mNOS では 100 ms 時間領域で観測され、この結果は RFQ の結果と一致する。

References

- 1) B. R. Crane, J. Sudhamsu, and B. A. Patel, *Annu. Rev. Biochem.* 2010, 79, 445.
- 2) Patela, B. A., Moreaua, M., Widoma, J., Chenb, H., and Yinb, L., Huab, Y., and 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) Y. Tsutsui, K. Kobayashi, F. Takeuchi, M. Tsubaki, and T. Kozawa, *Biochemistry* 2018, 57, 1611
- 5) I. Sagami, S. Daff, and T. Shimizu. *E. A. J. Biol. Chem.* 2001, 276, 30036.
- 6) M. Horitani, K. Shisler, W. E. Broderick, R. U. Hutcherson, K. S. Duschene, A. R. Marts, B. M. Hoffman, J. B. Broderick *JB Science* 2016, 352, 822
- 7) C. C. Wei *J. Biol. Chem.* 2001, 276, 315.

電子線照射における化学増幅型レジストの酸収量温度依存性及び機構解明

産研量子ビーム物質科学分野^a、株式会社ニューフレアテクノロジー^b

井狩優太^a、岡本一将^{a*}、前田尚輝^a、菅田明宏^a、古澤孝弘^{a*}、田村貴央^b

Temperature dependence of the acid generation process in chemically amplified resist exposed to electron beam and clarification of its mechanism

Dept. of beam materials science^a, NuFlare Technology, Inc.^b

Yuta Ikari^a, Kazumasa Okamoto^{a*}, Naoki Maeda^a, Akihiro Konda^a, Takahiro Kozawa^{a*}, Takao Tamura^b

Temperature dependence of acid generation process in chemically amplified resist (CAR) was investigated. We performed acid yield measurements and pulse radiolysis experiments of poly(4-[(*tert*-butoxycarbonyl)oxy]styrene-*ran*-4-hydroxystyrene)s (PTBSHSs), which are typical CAR resins. It was found that the acid yield increase with temperature in CAR was mainly caused by higher deprotonation rate constant from the polymer radical cations at higher temperature.

半導体デバイスの高集積化が進むに従い、半導体基板（フォトリソ）の製造にはより高い精度が求められる。フォトリソは基板上に塗布された感光性材料（レジスト）に対して電子線を目的のパターン上に走査した後、現像、リンス、エッチング、スパッタ等のプロセスを経て製造される。使用される電子線は量産性を上げるため高電流値で用いられるため、走査部分を中心とした領域で局所的に温度が上昇する（～200 °C）。このような温度上昇は現像後のレジストパターンに歪みを生じさせる熱影響（heating effect）を示すことが知られている¹⁾。レジスト感度の温度変化が熱影響の主な要因であるが、いまだに感度変化の具体的な要因はわかっていない。そこで本研究ではレジストで起こる電子線誘起の温度上昇による反応変化を検証し、その要因を明らかにすることを目的とした。そのため、フォトリソ製造に実用されている化学増幅レジスト（CAR）中での酸の生成過程に着目して、(1)ジェミニートイオン再結合過程、(2)レジスト薄膜中での酸生成量、(3)ポリマーラジカルカチオン種の減衰挙動（脱プロトン反応）の温度依存性を明らかにした。それぞれ放射線化学の初期過程に基づいたシミュレーション、酸の指示薬であるクマリン6を用

いた薄膜中での酸収量測定、電子線パルスラジオリソ法を用いて調べた。

電子線照射によるレジスト構成分子のイオン化により放出された2次電子は親ラジカルカチオンとのクーロン引力に引き寄せられながら移動する。電子は光酸発生剤（PAG）と反応することにより酸の対アニオンを生成するか、もしくは親ラジカルカチオンと再結合（ジェミニートイオン再結合）して消失する。その際に電子線照射時に付与される系中の温度上昇が考えられる。温度上昇によって熱化電子のエネルギーが大きくなり、クーロン相互作用を相対的に弱める。そのため、電子再結合の確率を低下させ、照射直後のラジカルカチオンおよびカウンターアニオンの収率を向上させることが想定される。そこでモンテカルロ法を用いた熱化電子の移動のシミュレーションを系中の温度を25 – 120 °Cと変化させて行うことにより酸収量を計算し、その変化率が0.038 %/K となると求められた。

次に電子線照射後の酸収量を薄膜中での酸滴定法により測定した。試料にはマトリックスとして4-[(*tert*-butoxycarbonyl)oxy]styrene (TBS) と4-hydroxystyrene (HS)をモノマーとするポリマー（PTBS、PHS）、およびその共重合体（PTBSHS）、PAGとしてtriphenylsulfonium-nonaflate (TPS-nf)、酸の指示薬としてCoumarin 6 (C6)を用いて、

* K. Okamoto, 06-6879-8502, kazu@sanken.osaka-u.ac.jp
T. Kozawa, 06-6879-8500, kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

スピコート法により石英基板上に薄膜を形成した。サンプルに対して 75 keV の電子線を線量、基板温度を変えながら、20–80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、25–120 $^{\circ}\text{C}$ のそれぞれの範囲で照射した。C6 はプロトン を捕捉することでプロトン付加体 (C_6H^+) を形成し吸収ピーク波長が変化するため (460→533 nm)、吸光度変化から酸収量を見積もることができる²⁾。25 $^{\circ}\text{C}$ 、533 nm で得られた吸光度を基準として、酸生成過程における熱影響を求めた。測定結果から算出した熱影響はいずれもシミュレーションで求めた値よりも大きく、ポリマー中の TBS 組成比の増加に伴い上昇した。

上記と同様のポリマーのシクロヘキサノン溶液 (200 mM (unit conc.)) への電子線照射後のラジカルカチオン種の減衰挙動を 25 と 70 $^{\circ}\text{C}$ の温度条件でのパルスラジオリシス法によって観察した。ナノ秒パルスラジオリシスは励起源として阪大産研 L-band Linac からの電子線 (26 MeV、8 ns pulse width) を、プローブ光として Xe フラッシュランプを用いて測定を行った。その結果、1150 nm 付近に極大波長をもつブロードな吸収が観測された (Fig.1)。以前の我々の研究より、これらの吸収はポリスチレン系高分子の分子内ダイマーラジカルカチオンに帰属され、その減衰が脱プロトン反応に対応することが報告されている³⁾。PHS のダイマーラジカルカチオンの電子線照射後 (0 ns~) の減衰速度に、温度上昇による変化はほとんど見られなかった。一方で、TBS 組成比が 50% のポリマーの場合は室温条件で PHS の場合より遅い減衰を示し、温度上昇により反応速度は 1.6 倍に上昇した (Fig.2)。

以上の結果から、熱影響は再結合過程以外に脱プロトン過程で大きく現れることが明らかとなった。また、TBS の導入により脱プロトン反応の温度依存性がより大きく反応速度が遅くなり、酸生成過程における熱影響が上昇することが明らかとなった。

References

- 1) E. de Chambost et al., *J. Vac. Sci. Technol.*B **4**,73 (1986).
- 2) H. Yamamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 3971

(2004).

- 3) K. Okamoto et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GC04 (2013).

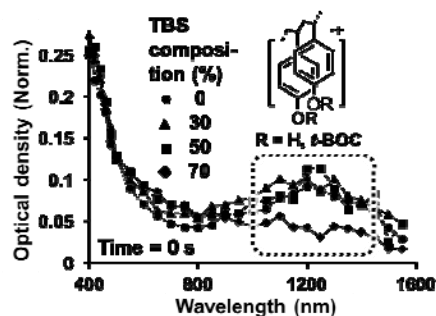


Figure 1. Transient absorption spectra of PTBSHS obtained by nanosecond pulse radiolysis.

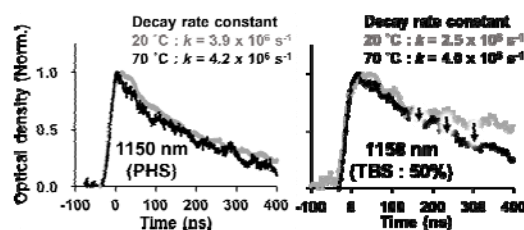


Figure 2 kinetic traces of dimer radical cations produced in PHS and PTBSHS (TBS: 50%) obtained by nanosecond pulse radiolysis at 1150 nm.

水溶液の放射線誘起スパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐*、古澤孝弘、小林一雄、岡本一将、中島綾子、池内健吾

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, Kazumasa Okamoto, Ayako Nakajima, Kengo Ikeuchi

Development of a new flexible waste management strategy that high level waste (HLW) is stored in the form of nitrate-based granules of calcine during middle-term instead of vitrification is in progress now. Low LET radiation effects on such calcines are not known well, despite the importance. In this study, gamma radiolysis of simulated nitrate-based calcines prepared at various conditions (calcination temperature, w and w/o moisture etc.) was performed, and the yields and reaction scheme for the gas products were investigated

【緒言】

高レベル放射性廃棄物 (HLW) の大幅な減容化・環境負荷低減を可能にするFP/MA分離変換技術 (MA P&T) の開発が進められている。これまでHLWはガラス固化し貯蔵しているが、ガラスは化学的に極めて安定である反面、MA分離の際に必要な再溶液化や分離抽出といった化学操作が行いにくい。そのため、既存のガラス固化に代替可能で将来的なMA P&Tにも対応できる「柔軟な廃棄物管理法」が提案され実用化に向けた研究開発が進められている。これはHLWを硝酸塩の顆粒体として中期的 (~50年間) に貯蔵するものであり、封入するキャニスタや貯蔵施設等は現行のガラス固化体と共用できる設計となっている。貯蔵の成立性確認のためにはその間の化学安定性を確認する必要がある。廃棄物顆粒体の保管時において、顆粒体は FP/MA の持つ放射能・崩壊熱によって温度上昇のみならず放射線照射を受け、これによる化学変化が主要な課題となる。顆粒体は酸化物と硝酸塩の混合体であり、成分や製造工程から考えて (NaNO₃や微量のH₂O混入)、NO_xや水素といったガス発生が想定される。HLWの発する放射線の線質は、長期的な時間領域 (>300 年~2000 年) ではAm241からの α 線が支配的となる

が、顆粒体による保管期間は 50 年程度を想定しており、その時間領域においては、Cs137 や Sr90 からの β 線および γ 線すなわち低 LET 線が支配的である。そこで、コバルト照射設備において廃棄物顆粒体貯蔵時の放射線環境を模擬した実験体系 (照射体系および生成物質の分析体系) を構築し、模擬か焼体の放射線分解反応を調べた。

【実験】

γ 線源として量子ビーム科学研究施設のコバルト線源Rabbitを用いた。照射試料には、HLWと同じ金属元素 (Fe、Zr、Moなど全18種類) を含有させた硝酸ナトリウム塩のか焼体を用いた。ここで、か焼温度 (300 - 900 °C)、含水率 (0.0 - 3.0 wt%)、性状 (顆粒体、粉末、高密度プレス体) などの条件を様々に変えた。バイアル瓶中 (Ar雰囲気) で MGy近く γ 線照射を行った後、バイアル瓶中の気相部をガスクロマトグラフおよび化学発光法により、それぞれ水素とNO_xを分析した。

【結果と考察】

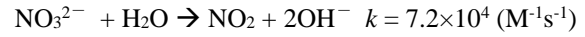
水素およびNO_xいずれも微量ながら有意な発生が確認された。線量依存性を調べたところ、kGy ~サブMGyまでの領域では、発生量は線量に対し直線的に増加した。50年後の発生量を見積る上では直線外挿が保守的である。か焼温度や含水率が

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

異なる試料に対してサブMG y の γ 線照射およびガス分析を行った結果を表1に示す。水素については、か焼温度に関わらず含水率が高い試料ほど発生効率（G値）が上昇した。純水から発生する水素のG値は $G(\text{H}_2) = 0.45$ (molec./100 eV)であり、これに比べるとか焼体からの水素発生効率は著しく低いと言える。ただ得られたG値を基に50年後（線量：~11 GGy）のキャニスタ内圧上昇を見積もると、含水率 1wt%あたり水素分圧は47 atmと見積もられ、実用的な面からは決して無視できるものではなく、顆粒体製造時の水分管理には十分留意する必要があることが分かった。

NO_xについては水素よりも発生G値は更に低かった。か焼温度が高いほど発生量は低減した。各か焼温度で含水率依存性も異なっており、300 °Cでは水分を含むとNO_xは顕著に増加したが、600 °C以上では微増に留まり、900 °Cでは含水の有無に関わらずNO_xは検出限界以下であった。高温のか焼体ほど硝酸塩成分の含有率は低下することから、硝酸成分と吸着水の共存する環境においてNO_x生成に至るパスがあることが示唆された。水溶液中では、水分解生成物である水和電子（ e^-_{aq} ）が硝酸イオンと反応し、更に水分子と逐次的に反

応してNO₂を生成することが知られる。硝酸塩か焼体においても、局所的な水分の存在によって以下の反応が進むものと考えられる。



含水率が1.0 %と3.0 %の試料を比較すると、必ずしも含水率が多いほど発生量が増加してはいないが、含水率が増加すると湿気によって粉末が粘性を帯びて凝集しやすくなることから、表面積減少の効果が現れているものと考えられる。

【まとめ】

システム成立性を考える上では、水素発生は微量の水分にも敏感であることから、顆粒体製造時になるべく水分を排除することが重要となることが示された。NO_xについても水分の含有によって発生が促進されるが、か焼温度が低い場合（300 °C）は顕著な影響があるものの、600 °C前後であれば、若干の水分を含み且つか焼温度が変化しても、NO_x発生量を十分低いレベルに抑えられる。以上から、放射線環境下における硝酸塩か焼体の長期の化学安定性を評価し、それを確保するための製造・保管時に係る仕様（か焼温度や含水率など）を定めることができた。

Table 1. Gas products released with gamma-ray irradiation upon various solid nitrate-based calcines.

#	Sample					H ₂		NO _x			
	Calcin. temp.	Form	Moisture	ρ (g/ml)	Wt. (g)	Quantity (mol) at 540 kGy	G(H ₂) (/100eV)	Quantity (mol) at 550 kGy			G(NO _x) (/100eV)
								NO	NO ₂	NO _x	
(1)	300 °C	Powder	0.0%	3.3	3.3	<3E-9 (n.d.)	<2E-5	2.3E-11	2.6E-10	2.8E-10	1.8E-6
(2)		Powder	1.0%	3.3	5.0	4.9E-8	1.8E-4	4.7E-9	1.8E-8	2.3E-8	8.1E-5
(3)		Powder	3.0%	3.3	5.0	3.1E-6	1.1E-2	3.7E-9	1.6E-8	1.9E-8	6.7E-5
(4)	500 °C	Powder	0.0%	~3.6	10.0	0.0 (n.d.)	0.0	1.5E-11 (n.d.)	1.4E-11 (n.d.)	2.9E-11 (n.d.)	5.2E-8
(5)	600 °C	Powder	0.0%	3.6	3.3	<3E-9 (n.d.)	<2E-5	-3.2E-11	1.6E-11	-1.6E-11	<1E-7
(6)		Granule	0.0%	3.6	10.0	1.5E-9	2.7E-6	8.9E-12 (n.d.)	3.0E-12 (n.d.)	1.2E-11 (n.d.)	2.1E-8
(7)		Powder	0.1%	3.6	10.0	4.9E-8 (n.d.)	8.7E-5	5.4E-11	-1.4E-11	3.9E-11	6.9E-8
(8)		Powder	0.2%	3.6	10.0	0.0 (n.d.)	0.0	1.2E-10	-2.3E-11	9.8E-11	1.8E-7
(9)		Powder	1.0%	3.6	5.0	6.8E-8	2.4E-4	7.1E-11	1.4E-10	2.1E-10	7.4E-7
(10)		Powder	3.0%	3.6	5.0	1.4E-7	4.9E-4	1.4E-11 (n.d.)	4.2E-12 (n.d.)	<2E-11 (n.d.)	<1E-7
(11)	900 °C	Powder	1.0%	3.9	5.0	1.1E-7	4.0E-4	4.8E-12 (n.d.)	5.9E-12 (n.d.)	<2E-11 (n.d.)	<1E-7
(12)		Powder	3.0%	3.9	5.0	3.2E-6	1.2E-2	-4.2E-12 (n.d.)	2.4E-12 (n.d.)	<2E-11 (n.d.)	<1E-7

強く相互作用した芳香族イミド分子間における励起ラジカルアニオンの電子移動過程

産研励起材料化学研究分野

河上 拓樹、Lu Chao、藤塚 守*

Electron transfer processes from excited naphthalene diimide radical anions in intensely interacting aromatic imide molecules

Dept. of Material Excitation Chemistry

Hiroki Kawakami, Lu Chao, Mamoru Fujitsuka*

Radical ions are important intermediates of various chemical reactions and charge carriers in organic polymeric and crystalline materials. We already reported that excitation of radical ions enhances their redox reactivities and charge transfer rates. In this study, we studied photoinduced electron transfer processes from excited radical anions of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxydiimide (NDI^{•-}) in intensely interacted dyad molecules with a xanthene spacer.

ラジカルイオンは化学反応および生化学プロセスにおける重要な中間体であり、広く関心をもたれている。ラジカルイオンを光励起することで生じる励起ラジカルイオンは、基底状態のラジカルイオンに比べより高い酸化還元力を示すため、様々な応用が期待できる。われわれはベンゼン環をスペーサーとした芳香族イミドダイアッド分子を用い、励起ラジカルアニオンを生成することで分子内電子移動の検討を行い、高速な電子移動速度ならび不均化反応によるジアニオンの生成など励起ラジカルアニオン特有の反応性を明らかにし、有機固体中の光キャリア伝導プロセスとの関連性を示した¹⁻⁷。本研究では、有機固体中と同様に強く相互作用した分子間での励起ラジカルアニオンの電子移動過程を明らかにすることを目的として、キサテン分子をスペーサーとしたダイアッド分子(Fig. 1)を合成し、励起ラジカルアニオンからの電子移動を検討することで新たな知見を得たので報告する。

本研究で用いたダイアッド分子(NDI-X-NH₂, NDI-X-Ph, NDI-X-NI, NDI-X-PI, NDI-X-NDI, NDI-X-PMI)は4-, 5- 位にカルボキシ基をもつキサテンを出発原料とし、クルチウス転移と加水分解により2個のアミノ基を有するキサテンを合成し、アルキル鎖を有する芳香族イミドを順次

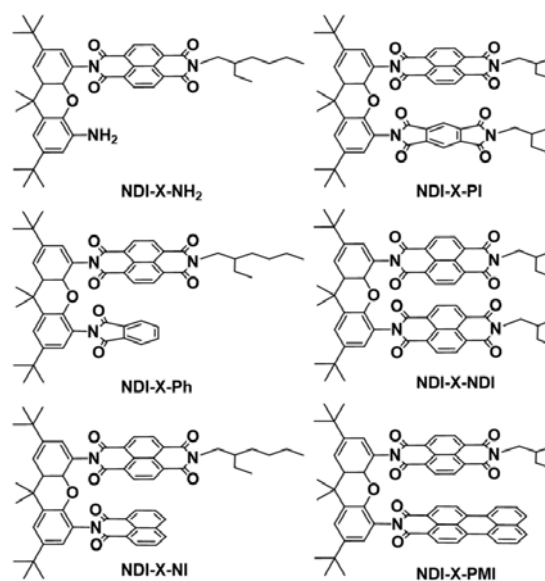


Fig. 1. Chemical structures of dyad molecules

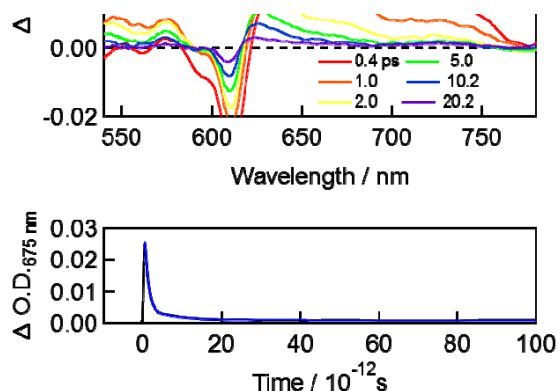


Figure 2. (Top) Transient absorption spectra of NDI-X-PI in the presence of TDAE. (Bottom) Kinetic trace of Δ O.D. at 675 nm.

NDI-X-NH₂とNDI-X-NDIの還元体の吸収を比較すると、NDI-X-NDIは著しいブロードニングを示したことより、NDI間の強い相互作用が示唆され、キサントレンをスペーサーとして用いることでNDIが極めて短距離に保持されていることが支持された。

NDI^{•-}-X-NH₂を励起することで得られた過渡吸収スペクトルは720および650 nmにピークを示し、140 psの寿命で減衰した。スペクトル形状および寿命がNDI^{•-}のものと同様であることから、スペーサー部位は励起緩和過程に寄与しないことが確認された。

NDI^{•-}-X-PIを励起することで得られた過渡吸収スペクトルでは励起直後に675 nmにピークを示した。本吸収帯はNDI^{•-}およびパルスラジオリシスで確認されたPI^{•-}の吸収帯と異なることからエキシプレックスの寄与が大きいものと考えられる。本吸収帯は1 ps程度で減衰し、NDI^{•-}の熱励起状態を生成することが確認された。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, S. S. Kim, C. Lu, S. Tojo, T. Majima: *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 7275.
- 2) M. Fujitsuka, T. Ohsaka, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 31030.
- 3) C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima: *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 12734.
- 4) C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima: *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 4558.
- 5) C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima: *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 13385.
- 6) M. Fujitsuka, T. Majima: *J. Photochem. Photobiol. C* 35 (2018) 25.
- 7) M. Fujitsuka, E. Kayahara, C. Lu, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 29207.

D-A シクロパラフェニレンの励起緩和過程

産研励起材料化学研究分野^a、京都大学化学研究所^b

藤塚 守^{a*}、茅原 栄一^b、山子 茂^b

Excitation-Relaxation Processes of D-A Cycloparaphenylenes

Dept. of Material Excitation Chemistry^a, ICR, Kyoto Univ.^b

Mamoru Fujitsuka^{a*}, Eiichi Kayahara^b, Shigeru Yamago^b

[*n*]Cycloparaphenylenes ([*n*]CPPs, *n*: number of phenyl rings), one of the typical hoop-shaped conjugated macrocycles, have gained attention of numerous researchers because they exhibit interesting properties owing to their highly strained structure and radially oriented p-orbitals. To modify their properties, tremendous synthetic efforts have been devoted. From the viewpoint of application to the electric devices, introduction of an electron accepting group into CPP ring is effective to enhance their charge transfer (CT) character, which is intrinsically important to alter their electric and optical properties. Prof. Yamago and their collaborators have successfully synthesized a CPP including benzoquinone, one of a typical electron acceptor molecule, in the ring (BQ[10]CPP, Fig. 1). In the present study, excited state properties of BQ[10]CPP were investigated by means of time-resolved spectroscopy during the laser flash photolysis. Especially, solvent polarity dependence was clarified.

[*n*]Cycloparaphenylenes ([*n*]CPPs, *n*: number of phenyl rings)は典型的なhoop状共役分子であり、配列したp軌道および高い歪みに起因する特徴的な物性により多くの研究者の関心を集めている。その励起緩和過程ならびにラジカルイオン状態について、われわれは系統的な検討を行ってきた¹⁻⁸。CPPの分子物性の制御を目指し多くの検討が行われているが、電子受容性の分子をCPPに導入することで電荷移動(CT)性を付与することは、電子デバイスへの応用を考えるうえで重要である。本研究では、典型的な電子受容性分子であるベンゾキノンをCPPに導入した分子 (BQ[10]CPP, Fig. 1)の励起緩和過程を放射線化学的手法ならびにレーザーフラッシュホトリシス法により検討することで、溶媒極性依存性など新たな知見を得たので報告する。

BQ[10]CPPはCT吸収帯をトルエン (dielectric constant (ϵ) = 2.38)およびCHCl₃ (ϵ = 4.81)中では450 nm付近に示したが、DMF (ϵ = 36.7)中では明瞭には示さなかった(Fig. 2)。また、蛍光ピークは溶媒極性の増加とともに短波長側にシフトすることを確認した。トルエン、CHCl₃、DMF中での発光

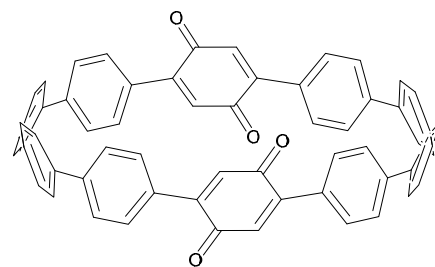


Figure 1. Molecular structure of BQ[10]CPP.

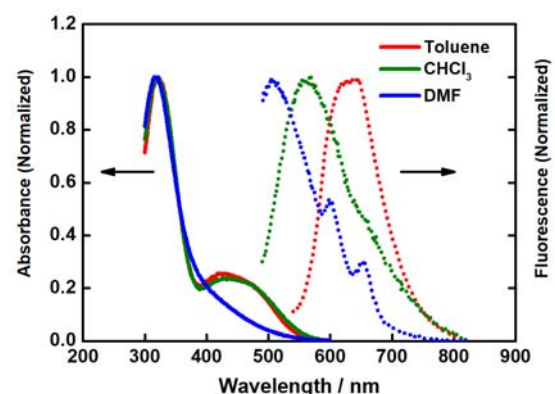


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra of BQ[10]CPP in toluene, CHCl₃, and DMF.

寿命は260, 67, および69 ps であった。420 nmフ

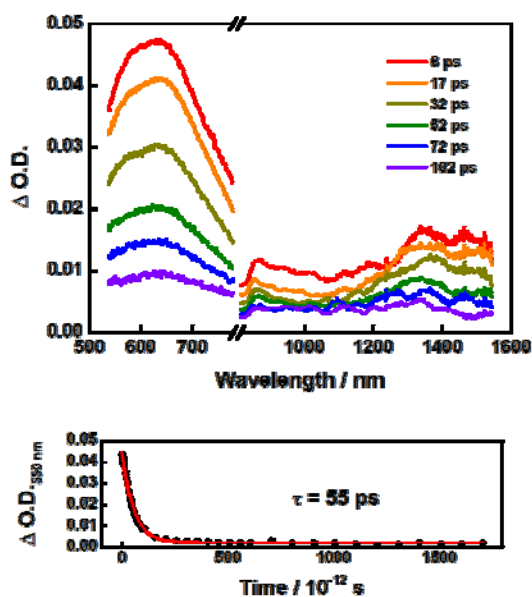


Figure 3. (Top) Transient absorption spectra of BQ[10]CPP in CHCl_3 during the laser flash photolysis using 420 nm femtosecond laser. (Bottom) Kinetic trace of $\Delta O.D.$ at 550 nm.

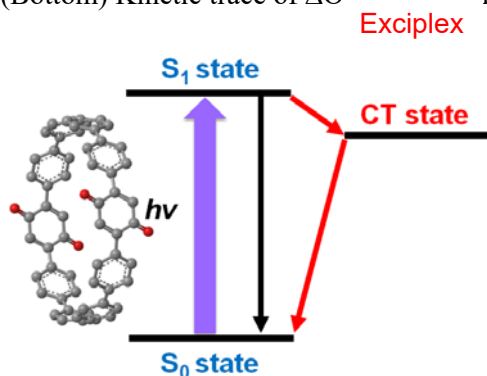


Figure 4. Excitation-relaxation processes of BQ[10]CPP.

フェムト秒レーザー照射により、CT帯を選択励起することで得られた CHCl_3 中のBQ[10]CPPの過渡吸収スペクトルをFig. 3に示す。励起直後に過渡吸収帯が650および1400 nmに確認された。過渡吸収帯が励起直後に現れたこと、その寿命が発光寿命とほぼ一致すること、さらに吸収ピークがガンマ線照射実験で確認されたラジカルイオン種のピーク位置と異なり溶媒極性によってシフトすることなどから、今回確認された過渡吸収帯はエキシプレックスに起因すると考えられる(Fig. 4)。すな

わち、CT帯の励起により完全な電荷分離は起こらず、発光性のエキシプレックスが生じたものと結論付けた。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14585.
- 2) M. Fujitsuka, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *ChemPhysChem* 14 (2013) 1570.
- 3) E. Kayahara, T. Iwamoto, H. Takaya, T. Suzuki, M. Fujitsuka, T. Majima, N. Yasuda, N. Matsuyama, S. Seki, S. Yamago: *Nat. Commun.* 4 (2013) 2694.
- 4) M. Fujitsuka, L. Chao, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 4527-4532.
- 5) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2302.
- 6) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 4136.
- 7) M. Fujitsuka, E. Kayahara, C. Lu, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 29207.
- 8) M. Fujitsuka, C. Lu, B. Zhuang, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 123 (2019) 4737.

スルホン化ピレンダイマーラジカルカチオンの形成を利用した 環状化 DNA 形成の制御

産研励起材料化学分野^a、産研量子ビーム科学研究施設^b

川井清彦^{a*}、Jie Xu^a、宮本駿一^a、藤乗幸子^b、藤塚 守^a

Regulation of single-stranded DNA looping by formation of dimer radical cation of sulfonated pyrene

Dept. of Materials Excitation Chemistry, Institute of Scientific and Industrial Research^a,
Research Laboratory for Quantum Beam Science, Institute of Scientific and Industrial Research^b

Kiyohiko Kawai^{a*}, Jie Xu^a, Shunichi Miyamoto^a, Sachiko Tojo^b, and Mamoru Fujitsuka^a

Sulfonated pyrene, SPy, was synthesized and used as a radiation- and photo-regulator for controlling the single-stranded DNAs (ssDNAs) looping in aqueous solution. The ssDNAs modified with SPy at both 5'- and 3'-end were synthesized. The looping of doubly SPy-modified DNA composed of poly-dA or poly-T was stimulated by electron pulse and laser irradiation. The association of the SPy^{•+} at one end of ssDNA with its neutral counterpart of SPy at the other end of ssDNA gives rise to the formation of dimer radical cation of SPy (SPy₂^{•+}), which provides a driving force for the looping of ssDNAs. The results shown herein suggest the potential of SPy as a radiation- and photo-regulator for regulating the conformation and function of biomacromolecules in aqueous solution.

1. はじめに

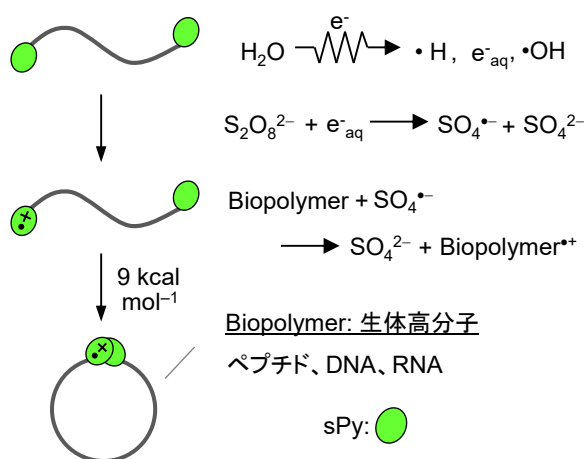
時空間を制御して生体高分子の構造変化、すなわち、その機能をコントロールする手法開発が望まれている。我々はピレン(Py)が一電子酸化されると、もう一つのPy分子と約9 kcal/molの会合エネルギーでダイマーラジカルカチオン(Py₂^{•+})を形成する事に注目してきた。Pyを2分子導入したDNAを合成し、電子線パルス、および、光照射によりPyを酸化し、Py₂^{•+}の形成速度からDNAのダイナミクスについて調べてきた。これは同時に、Py₂^{•+}の形成によりDNA構造の変化を過渡的に制御できることを意味する。しかしながら、Pyは疎水性が高いためPy同士の相互作用が強く、酸化されずともダイマーが形成されてしまうという問題点があった。我々は、Pyの親水性を上げるため、Pyをスルホン化したPy誘導体(SPy)を合成し、Py同様にSPyを用いてもSPyダイマーラジカルカチオン(SP₂^{•+})が形成されることを昨年の成果報告会にて報告した。今回、SPyを2分子導入した種々の配列の

1本鎖DNA(SP₂-ssDNA)を合成し、電子線パルス、および、光をトリガーとしたSPyの酸化により、ssDNAの環状化構造の形成について検討を行った。

2. 実験

SPyのカルボン酸誘導体をNHSエステル化し、5'および3'にアミノ基を導入したDNAと混合することにより、両末端にSPyを導入したSP₂-ssDNAを合成した。パルスラジオリシスは、10 mM sodium phosphate buffer (pH = 7.0)、10 mM K₂S₂O₈、100 mM t-BuOHを含むSP₂-ssDNAのD₂O溶液300 μlを調整し、室温、Ar飽和下、量子ビーム科学実験施設LINACにより、電子線パルス(28 MeV, 8 ns)を照射し、過渡吸収を測定した。レーザーフラッシュフォトリスは、10 mM sodium phosphate buffer (pH = 7.0)、100 mM t-BuOHを含むSP₂-ssDNAのD₂O溶液300 μlを調整し、N₂O飽和下、355 nm Nd YAGレーザー(4 ns)を照射し、過渡吸収を測定した(Scheme 1)。

*K. Kawai, 06-6879-8496, kiyohiko@sanken.osaka-u.ac.jp



Scheme 1. SPy を 2 分子修飾した DNA を合成し、SPy 酸化に伴う SPy₂^{•+} 形成を観測する

3. 結果および考察

SPy モノマーを用いた場合と同様に、SPy-AAAAAAAA-SPy の酸化に伴い、SPy₂^{•+} の Charge Resonance band に対応する 1550 nm では吸収の立ち上がりが観測され、SPy^{•+} の吸収に対応する 470 nm では、素早い立ち上がり (<10 ns)、減衰が観測された。SPy₂^{•+} の生成速度は、SPy^{•+} の減衰速度と良く一致し、また、SPy-AAAAAAAA-SPy の濃度に依存しなかった。これにより、SPy と SPy^{•+} の分子内衝突反応により SPy₂^{•+} が生成し、SPy の酸化をトリガーとして環状化 1 本鎖 DNA が形成されることが示された。A の長さを短くすると、SPy₂^{•+} の生成速度は速くなり、逆に長くすると SPy₂^{•+} の生成速度は遅くなり、ssDNA のダイナミクスを反映して SPy₂^{•+} が生成することが示された(図 1)。現在、SPy を 2 分子導入した、RNA の合成を行っており、SPy₂^{•+} 形成から、これら生体高分子のダイナミクスを調べるとともに、放射線および光をトリガーとした生体高分子構造の制御を検討していく予定である。

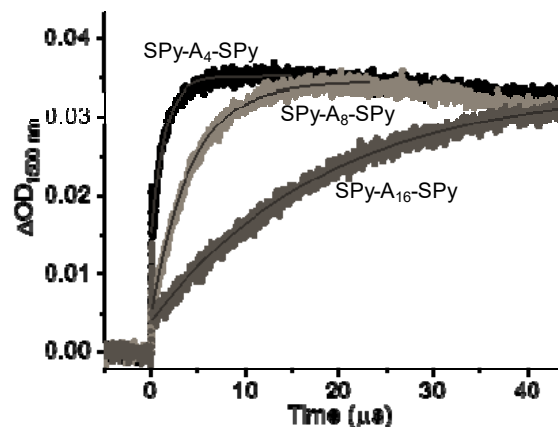


図 1 両末端を SPy で修飾した DNA における SPy₂^{•+} の生成。

Reference

- 1) K. Kawai, K. Miyamoto, S. Tojo, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003) 912
- 2) K. Kawai, H. Yoshida, T. Takada, S. Tojo, T. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004) 13547
- 3) K. Kawai, H. Yoshida, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005) 13232
- 4) K. Kawai, T. Kimura, H. Yoshida, A. Sugimoto, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, (2006) 312
- 5) J. Xu, S. Miyamoto, S. Tojo, K. Kawai, *Chem. - Eur. J.*, doi.org/10.1002/chem.202000184.

メチオニン誘導体ダイマーラジカルカチオンとトリプトファンの反応 —パルスラジオリシス時間分解過渡吸収と過渡共鳴ラマン分光—

産研量子ビーム科学研究施設^a・産研励起材料化学研究分野^b

藤乗幸子^{a*}、誉田義英^a、藤塚 守^b

Pulse Radiolysis Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy Studies of Intermolecular Charge Transfer to Tryptophan from Intermolecular σ -Dimer radical Cation of Methionine

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

Sachiko Tojo^{a*}, Yoshihide Honda^a, Mamoru Fujitsuka^b

We have developed the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy (ns-TR3) during pulse radiolysis. The oxidation of N-acetyl-methionine (Met) with hydroxyl radical (OH•) in aqueous solution lead to the formation of intermolecular σ -dimer radical cation (Met)₂^{•+} with two-center three-electron bond between two sulfur atoms (2c-3e S...S). The ns-TR3 spectrum of (Met)₂^{•+} shows a peak at 267 cm⁻¹ (2c-3e S...S stretching). The intermolecular charge transfer to tryptophan from intermolecular σ -dimer radical cation (Met)₂^{•+} was investigated by (ns-TR3) during pulse radiolysis. This is the first report on the ns-TR3 direct measurement of charge transfer process from 2c-3e S...S σ -dimer radical cation in amino acid system.

含硫アミノ酸であるシステインやメチオニンなどの抗酸化機構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N-アセチルメチオニン(Met)のヒドロキシルラジカル(•OH)による一電子酸化反応をメチオニンの σ -型ダイマーラジカルカチオン((Met)₂^{•+})の結合状態をパルスラジオリシス過渡ラマン分光により直接的に観測している。

¹⁾ 本年度は、図1に示すTrpと(Met)₂^{•+}の電子移動反応をパルスラジオリシス時間分解過渡吸収と過渡共鳴ラマン分光により検討した。

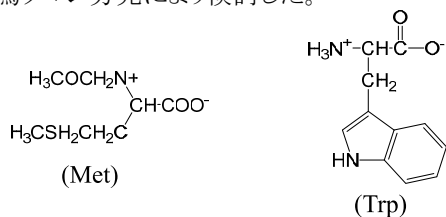


Figure 1. Molecular structures of Met and Trp used in this study.

Met と Trp水溶液のパルスラジオリシス過渡吸収スペクトルを図2に示す。50 ns後•OHによる一電子酸化(式3)、二量化反応(式5)を経て490 nmに吸収を持つ分子間ダイマーラジカルカチオン(Met)₂^{•+}が生成、500 ns後490 nmに吸収を持つTrpラジカルカチ

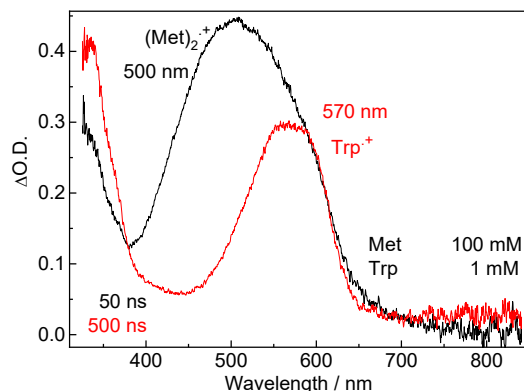
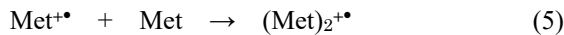
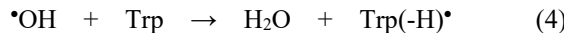
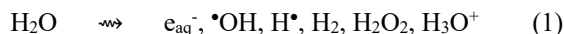


Figure 2. Transient absorption spectra obtained after the pulse radiolysis for Met (100 mM) and Trp (1 mM) in N₂O-saturated aqueous solution.



オン(Trp^{•+})が観測された(式6)。図3に示す535 nmに吸収を持つTrp(-H)[•]は観測されなかった。

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

(Met)₂⁺⁺からTrpへの電荷移動が進行した。²⁾ しかし、これらの反応系で生成する過渡種はいずれも500 nm付近吸収スペクトルを有し、その帰属や速度論的知見を詳細に検討し難い。そこで時間分解ラマン分光により、直接的に各々過渡種の結合状態を観測を試みた。

Nd-YAGレーザーからプローブ光として532 nm光(パルス幅5 ns)を電子線照射後任意の時間に照射、レーリー散乱を除去、ファイバーでラマン散乱を分光器に誘導、冷却型CCD検出器で、時間分解ラマンスペクトルを測定した。(図4)。

パルス直後に一電子酸化、二量化反応による

(Met)₂⁺⁺の2c-3eS S結合伸縮振動が272 cm⁻¹に観測された。パルス後5 μsでは、272 cm⁻¹のシグナルは消失し、新たに1200, 1348, 1465, 1610 cm⁻¹に過渡ラマンシグナル観測された。これらはすでに報告されているTrp⁺⁺のラマンシグナルに一致した³⁾。(Met)₂⁺⁺からTrpへの電荷移動過程がラマンシグナルにより直接的に観測された。

Trp(-H)[•]に特徴的な1000 cm⁻¹付近のシグナルは観測されなかった³⁾。電荷移動過程により生成したTrp⁺⁺から脱プロトン反応は進行していないことが示唆された。これらの結果は過渡吸収スペクトルで得られた結果とも一致した。電荷移動過程の結合状態をパルスラジオリシス過渡ラマン分光により直接的に検出することに初めて成功した。(Met)₂⁺⁺、Trp⁺⁺、Trp(-H)[•]の最適化構造、電荷分布、振動の帰属について、理論計算を現在行っている。

タンパク質中における含硫アミノ酸の酸化過程で生成される2c-3eS S σ型ダイマーラジカルカチオンの反応性について、各々の吸収帯での共鳴ラマン効果を利用することで選択的に他のアミノ酸に及ぼす影響を構造情報と速度論的知見から得ることが期待される

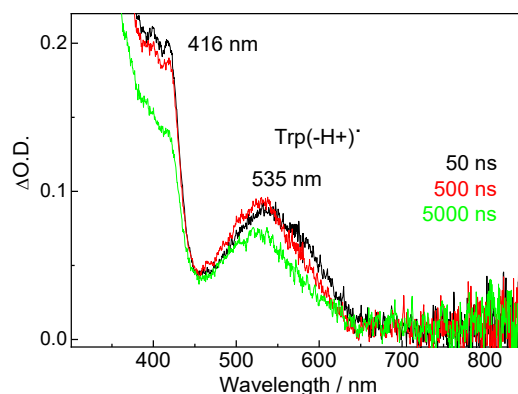


Figure 3. Transient absorption spectra obtained after the pulse radiolysis for Trp 10 mM in pH7 MilliQ (N₂O atmosphere).

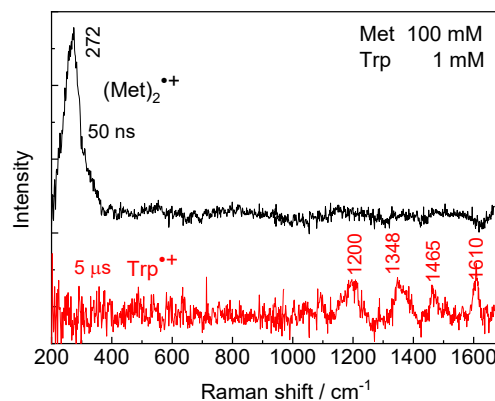


Figure 4. ns-TR3 spectrum observed at 50 (black) and 5000 (red) ns after a 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of Met (100 mM) and Trp (1 mM) in N₂O-saturated aqueous solution.

謝辞

ここで紹介した研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(C)18K11921(H30-R2))によって遂行可能となった。

Reference

- 1) S. Tojo, Y. Honda and M. Fujitsuka, 量子ビーム科学研究施設成果報告書 (2018).
- 2) H. Fu, M. Lin, Y. Muroya and Y. Katsumura, *Res. Chem. Intermed.* **38**, (2012) 135–145.
- 3) H. S. Shafaat and J. E. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, (2014) 3009-3014.

相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた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

楊 金峰*、玄一貴、菅晃一、神戸正雄、吉田陽一

Ultrafast electron microscopy using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka University

Jinfeng Yang*, Kazuki Gen, Koichi Kan, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida

Ultrafast electron microscopy (UEM) with femtosecond temporal resolution is a very promising technique to observe directly ultrafast dynamic processes in materials science, chemistry and biology. In this report, we presented the development status of a relativistic UEM instrument using a compact radio-frequency (rf) photocathode electron gun. The results of high-quality electron pulse generation and the electron microscopy imaging with the relativistic femtosecond electron pulses were reported.

1. はじめに

フェムト秒時間領域での原子や分子レベルの超高速構造ダイナミクスの観察は、物質科学研究者の長年の夢であり、新しい物質の創製・機能の発見に重要な役割を果たす。我々は、フォトカソード高周波 (RF) 電子銃を用いたフェムト秒時間分解電子顕微鏡実証機を世界に先駆けて製作し、相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡測定の原理実証を行った[1-3]。実証実験では、エミッタンスの低減やビーム輝度の向上により RF 電子銃を用いた超高速電子顕微鏡実現の可能性が示された。

今年度では、大阪大学超高压電子顕微鏡センターに設置された超高压電子顕微鏡用のレンズを活用し、フェムト秒時間分解電子顕微鏡実用機の開発をスタートした。本報告書では、RF 電子銃から極低エミッタンスのフェムト秒電子線パルスの発生、それを用いた電子顕微鏡イメージングの成果について報告すると共に、高周波加速器技術を利用した電子顕微鏡の課題と解決策を議論する。

2. RF 電子銃を用いた超高速電子顕微鏡

図 1 に、新たに製作した超高速電子顕微鏡の写真を示す。この電子顕微鏡は、RF 電子銃のほかに、エネルギーが 3MeV の電子ビームを利用可能なコンデンサーレンズ 2 台、対物レンズ、中間レンズ 2 台と投影レンズから構成された。また、

コンデンサーレンズと対物レンズに非点収差補正用 Stigmator コイルを実装し、絞りや試料挿入機構の改良、新しい真空排気システム的设计・製作を行い、新たなフェムト秒時間分解電子顕微鏡レンズ系を完成した。電子顕微鏡像の測定では、相対論的フェムト秒電子線パルスによる電子イメージングの原理実証で成功した CsI シンチレーターと EMCCD カメラを用いた。



図 1 新たに開発したフォトカソード RF 電子銃を用いたフェムト秒時間分解電子顕微鏡

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

3. フェムト秒電子線パルスによる電子顕微鏡像の観察結果

電子顕微鏡の実験では、RF 電子銃から発生したエネルギーが 3MeV、パルス幅が 100fs の電子線パルスを直径 1mm のコンデンサー絞りによるコリメーションし、ビームの低エミッタンス化及びビーム輝度の向上を行った。図 2 に、この低エミッタンス電子線パルスを用いて、2,000 パルスの積算モードの測定条件で得られた直径が 200nm の金ナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。パルスあたりの電荷量は 1pC であり、パルス繰返しは 10Hz であった。

まず、明瞭な TEM 像が、相対論的フェムト秒電子線パルスによる得られることが大きな成果である。これは、超高速で変化する物質の構造ダイナミクス研究における「夢の装置」であるフェムト秒時間分解能電子顕微鏡の実現の可能性を示唆している。

次に、電子回折の測定モードでは、極めて明瞭な回折パターンがシングルショットの測定で得ることができた[4,5]。更に、低倍率の電子顕微鏡測定モードでは、シングルショットの測定による TEM 像の観察に成功した。これは、今まで測定困難であった不可逆過程に対する超高速構造相転移、反応機構の研究を可能にするという大きな意義を有する。

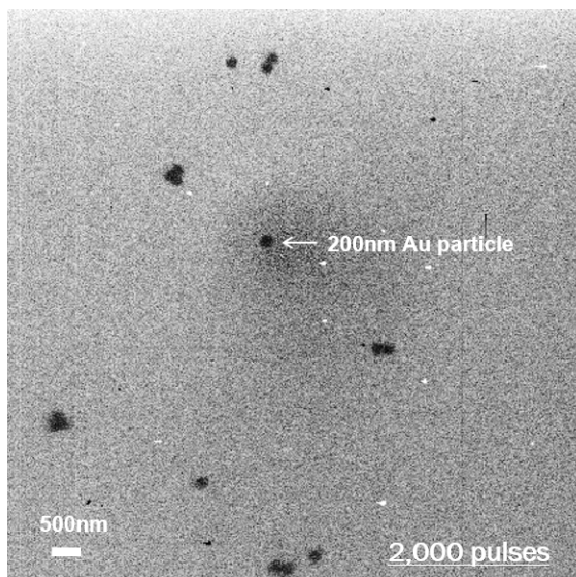


図2 エネルギーが3MeVのフェムト秒電子線パルスによる金ナノ粒子の透過電子顕微鏡像の測定結果。パルスあたりの電荷量は1pCであった。

4. 今後の課題

高周波加速器技術を利用したフェムト秒超高速電子顕微鏡を実現するためには、現有のRF電子銃、電子顕微鏡装置とイメージ検出器に対し、

- ① 電子ビームの電流値やビーム輝度を2桁以上向上させる事と、
- ② 電子レンズの収差補正・イメージ記録まで含めて高度化・高精度化すること

が必要となる。①に対して、今後、繰返しが1kHzの常伝導RF電子銃またはMHz高繰返超伝導RF電子銃を開発し、ビーム輝度を向上させる。電子レンズの収差補正・イメージ記録の高度化・高精度化については、電子顕微鏡等の分野の共同作業によって、確実に達成できる課題である。今後のますますの共同研究の展開を期待したい。

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)、基盤研究(A) 17H01060, H29~31)と基金（挑戦的萌芽研究16K13687, H28~29)の支援を受けて行われた。RF電子銃の開発においてはKEKの浦川順治教授、照沼信浩教授と高富俊和氏、顕微鏡装置建設においては大阪大学超高压電子顕微鏡センターの保田英洋教授と谷村克己教授、吉田研究室の教員・学生、量子ビーム科学研究施設の教員と技術職員の方々にも最大限の協力をいただいた。関連する方々に深く感謝したい。

Reference

- 1) J. Yang, Y. Yoshida, H. Shidata, *Electronics and Communication in Jpn*, 98, No. 11, 50-57(2015).
- 2) J. Yang, H. Yasuda, Y. Yoshida, *Microscopy*, 67, 291-295 (2018).
- 3) J. Yang, Ultrafast electron microscopy with relativistic femtosecond electron pulses in “*Electron microscopy – Novel microscopy trends*” edited by M. Arita, IntechOpen, London, 2019.
- 4) J. Yang, Y. Yoshida, *Advances in Cond. Matter Phys.* 2019, ID 9739241 (2019).
- 5) J. Yang et al. *Quantum Beam Sci.* 2020, 4, 4 (2020).

フォトカソード RF 電子銃加速器による超短パルス電子ビーム発生とテラヘルツ計測

産研極限ナノファブリケーション研究分野(吉田研)^a、三重大学大学院工学研究科^b、
大阪大学レーザー科学研究所^c

菅晃一^{a*}、吉田亮介^b、松井龍之介^b、瀬川定志^c、中嶋誠^c、神戸正雄^a、楊金峰^a、吉田陽一^a

Generation of ultrashort electron beam using photocathode RF gun linac and THz measurement

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.^a, Graduate School of Engineering, Mie Univ.^b
Institute of Laser Engineering, Osaka Univ.^c

K. Kan^{a*}, R. Yoshida^b, T. Matsui^b, S. Segawa^c, M. Nakajima^c, M. Gohdo^a, J. Yang^a, and Y. Yoshida^a

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. In this paper, THz generation based on the electron beam from the linac will be reported.

1. はじめに

フェムト秒のパルス幅を有する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利用されている。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、フェムト秒・ピコ秒の時間領域で誘起される超高速現象を観測するための重要なツールとなっている。

フェムト秒・ピコ秒電子ビームパルスは、1 psの逆数が1 THzに相当するため、テラヘルツ領域の電磁波研究にも利用されている。同時に、より短いパルス幅を持つ電子ビームは、電子ビームの分布をフーリエ変換することにより得られるバンチ形状因子から、より広帯域の電磁波を高強度で生成することがコヒーレント放射として知られている。電子ビームを用いたテラヘルツ波の発生は、自由電子レーザー、コヒーレント遷移放射(CTR, coherent transition radiation)、コヒーレントチェレンコフ放射、スミス・パーセル放射等により行われている。いずれの放射においても、コヒーレントな効果を利用した場合、得られるテラヘルツ波の周波数特性はバンチ形状因子に支配される。そのため、テラヘルツ放射が電子ビームパルス幅の診断および光源として利用されることがある。

本報告では、電子ビーム源として、フォトカソードRF電子銃加速器を用いた。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(パワー<1.4 mW、繰返し 10 Hz、ビーム軌道となす角 68°の入射条件)をフォトカソードRF電子銃に入射し、光電子による電子ビームを発生した。レーザーと電子銃の間に反射型の可変ND(neutral density)フィルターを設置し、カソードに照射するレーザーのパルスあたりのエネルギー、つまり発生電荷量を調整した。また、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。パルス圧縮されたフェムト秒電子ビーム(エネルギー 35 MeV、繰返し 10 Hz、電荷量 <1 nC/pulse)を発生した。電子ビームエネルギー変調によりパルス圧縮を行うために、加速管における加速位相は100°前後に設定した。発生したフェムト秒電子ビームを、高真空系のビームラインを隔てるチタン箔のビーム窓から低真空系の測定用真空チャンバーに取り出し、利用した。

今年度は、光伝導アンテナ(PCA, photoconductive antenna)およびマイケルソン干渉計を用いたCTRの計測、溝幅の狭い回折格子からのテラヘルツ放射の計測を行ったので、その結果について報告する。

2. コヒーレント遷移放射(CTR)の計測

光伝導アンテナはテラヘルツ波を発生[2]・検出[3]可能な素子である。本研究ではラジアル偏光特性を有するPCAをテラヘルツパルス電場の検出素子として使用した。電子ビームとアルミ平面鏡を用いてCTRのテラヘルツ波を発生した。非軸放物面鏡により平面鏡からのテラヘルツ波を結像光学系でPCAに導い

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

た。同時に、PCAのテラヘルツ波入射の反対の電極側に、適宜時間遅延したフェムト秒レーザーを入射し、時間分解計測を行った。また、高抵抗シリコンのビームスプリッターにより、ボロメータ検出器を用いたマイケルソン干渉計[3]によりインターフェログラムを測定した。図1に、PCA (CTRの到達中心位置より6 mm程度ずらして設置) および干渉計の測定から得られた波形のピーク・ピーク値の電荷量依存性を示す。

電子ビームの周りの電場に関して、電束に関するガウスの法則では、電場は電荷量(電荷密度)に比例する。PCAはテラヘルツ電場を測定できることがよく知られているため、電場測定の結果により、線形な傾向が得られたと考えられる。一方、干渉計ではコヒーレント放射の特性からも、エネルギー(パワー)を測定しているため、電荷量の2乗に比例する信号強度が得られた。このことは、ポインティングベクトルの観点からも、電磁場のエネルギー(干渉計の結果)が電場(PCAの結果)の2乗となる関係性として、妥当な結果と考えられる。

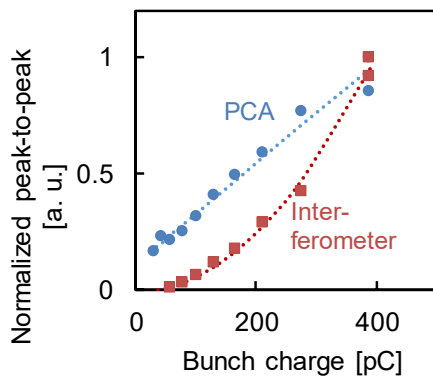


図1. PCAおよび干渉計の測定から得られた信号強度の電荷量依存性。

3. 溝幅の狭い回折格子からのテラヘルツ放射の計測

金属回折格子(グレーティング)の表面近傍に沿って電子ビームを走らせると電磁波放射が得られることはスミス・パーセル効果として1950年代から知られているが、効率の観点から実用には至っていない。しかし、1998年にUrata等は、電子顕微鏡の電子源を用いたテラヘルツ放射実験では、従来の理論では説明のつかない非線形なテラヘルツ収量、つまり超放射特性を報告した[4]。また、Liuらは溝幅が極端に狭い回折格子において、角度・周波数選択的な放射を数値シミュレーションにより、特別スミス・パーセル放射として明らかにした[5]。スミス・パーセル放射において、

電子ビームの進行方向となす角としてのある放射角 θ に放射されるテラヘルツ波の周波数成分 f_n は、次数 n の場合、

$$f_n = \frac{cn}{l \left(\frac{1}{\beta} - \cos\theta \right)} \quad (1)$$

となる。ここで c 、 l 、 β は、それぞれ、光速、回折格子の周期長、電子ビーム速度の光速に対する比である。

そこで、回折格子の周期長1 mm付近のパラメータを有する数個の回折格子について、電子ビームを通過させた際に得られるテラヘルツ放射の測定を行った。回折格子の付近に移動・回転するミラーを配置し、マイケルソン干渉計を用いて、ある放射角(70°~135°)に放射されるテラヘルツ波を分光した。図2に、回折格子、周期長1 mm、溝幅0.06mm、溝深さ0.20 mmの場合に得られた、テラヘルツ放射の放射角と周波数依存性を示す。放射角の変化に伴い、周波数スペクトルの極大成分は変化することが分かった。この場合、放射角90°に最大成分が得られた。現段階では、式(1)に示すような、周波数の放射角依存性の理論式から、周波数成分は放射角により予測できることが実験的に分かった。今後、金属材質・形状の最適化、測定系の最適化、構造によるテラヘルツ放射増強を実験的に検証し、特別スミス・パーセル放射に基づく高出力テラヘルツデバイスの開発につなげる。

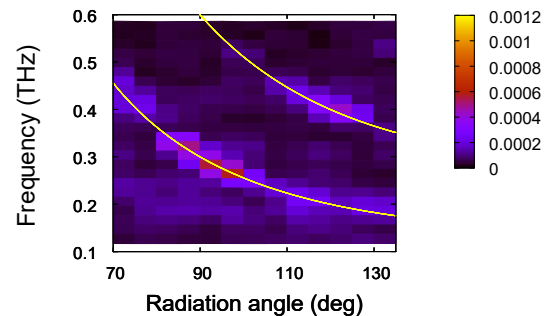


図2. テラヘルツ放射の放射角と周波数依存性。曲線は式(1)であり、 $n = 1, 2$ である。

Reference

- [1] J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- [2] K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 102, 221118 (2013).
- [3] K. Kan et al., Proc. NAPAC2016, Chicago, 1279 (2016).
- [4] J. Urata et al., Phys. Rev. Lett., 80, 516 (1998).
- [5] W. Liu and Z. Xu, New J. Phys. 16, 073006 (2014).

加速器を用いた材料改質と新規機能性材料創製に関する研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野^a、阪大院工ダイキン協働研究所^b

菅晃一^a、大島明博^{ab}、吉田陽一^{a**}、佐藤数行^b、足達健二^b

Material modification using low energy electron beam

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

Koichi Kan^{a*}, Akihiro Oshima^{ab}, Yoichi Yoshida^{a**}, Kazuyuki Sato^b, Kenji Adachi^b

For modification of various polymer materials, high dose radiation by using a low energy electron beam accelerator was used for the grafting of the fluorine-based groups at ISIR, Osaka University. Samples was prepared and then irradiated by electron beam, and then some properties evaluated in the laboratory.

産業界において電子線(EB)照射による各種高分子の改質や機能性付与、キュアリング等が幅広く行われている。高分子にEB等の放射線を照射すると、ラジカルが誘起され、このラジカルが、近傍の高分子鎖ラジカルと化学反応することで架橋/分解反応が起きる。架橋により高耐熱化・高強度化等の改質ができる。また、誘起されたラジカルの寿命内にモノマーなどと反応させることにより、高分子に接ぎ木「グラフト」することにより有用な機能性を付加できる。

本研究では、岩崎電気製の低エネルギー電子加速器(EC250/15/180L 定格：250kV, 10mA)からのEBを用いて、各種高分子にEB照射を行い、フッ素系モノマーあるいは非フッ素系モノマーをグラフト反応(同時照射法・前照射法)させることによる機能付与の検討を行い、機能性材料の研究開発を行った。

本年は、紙によるプラスチック代替材料としての可能性を検討するため、紙への撥水・撥油性付与を検討した。

上質紙等へのフッ素あるいは非フッ素系モノマーのグラフト重合により、室温での撥水・撥油性を付与することができた。非フッ素系モノマーにより、撥水・撥油性を付与できたことから、マイクロプラスチックによる環境問題に対するプラスチック代替材料として応用が期待できる。

また、量子ビーム科学研究施設に設置した岩崎電気製 EB 照射装置は、本年度、試料搬送用のコンベアローディングシステムに不具合が生じたため、当該装置のセンサー部品の修理を年度末に実施した。

最後に、本EB照射装置は、四国経済産業局から大阪大学産業科学研究所への無償貸付物品であり、高分子へのEB照射によるグラフト重合や改質などのために使用している。この場で謝辞を申し上げます。



Fig.1 Functionalization of polymer materials by low energy and high dose electron beam

コバルトからの γ 線を用いた新規機能性材料創製に関する研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野^a、阪大工学研究科ダイキン協働研究所^b

菅晃一^a、大島明博^{ab}、吉田陽一^{a**}、佐藤数行^b、足達健二^b

Development of functional materials using γ -rays irradiation

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

Koichi Kan^{a*}, Akihiro Oshima^{ab}, Yoichi Yoshida^{a**}, Kazuyuki Sato^b, Kenji Adachi^b

For development of functionalized materials and modification of various polymeric materials, γ -rays irradiation for various monomers or polymers was carried out at ISIR, Osaka University. After γ -irradiation, various analyzes were performed. In the case of stearyl-acrylate (STA), the degree of polymerization differed depending on the oxygen concentration.

産業界において放射線照射による各種高分子の改質や機能性付与、キュアリング等が幅広く行われており、本研究では、放射線誘起化学反応を利用して、新規材料創生や新機能性付与などの材料開発の際の酸素濃度の物性への影響や反応機構への影響の検討を行うため、高処理能力の電子線や透過力のある γ 線を用いて実験を行う必要がある。

本研究では、ISIR附属量子ビーム科学研究施設のコバルト60からの γ 線を用いて、フッ素系モノマーあるいは非フッ素系モノマーを同時照射法によるグラフト反応させる際のホモポリマーの影響の検討、ならびに、基材となる高分子材料の物性評価を行った。



Fig.1 Sample holder for γ -rays irradiation

試料を石英チューブ／ガラスアンプルまたは、SUS製の容器に入れ、真空あるいは酸素濃度を制御した雰囲気での γ 線照射を実施した。

γ 線照射にあたり、照射効果を均等にするため、Fig.1に示すような中央のペンシル線源から均等な距離でサンプルを保持できる円柱上の試料ホルダを作製した。線源位置から周囲のサンプル位置までの距離は、90mmで、当該位置での線量率は、Rabbit11を用いた場合は、4 kGy/hであった。

照射後、試料を取り出し、各種分析を実施した。電子線により紙への撥水・撥油性付与の検討を行ったモノマーであるステアリルアクリレート (STA:C₂₁H₄₀O₂)の場合、照射時の酸素濃度による影響は、真空では1~2kGyで重合がほぼ終了したが、酸素濃度の上昇により、重合反応は阻害され、10000ppmの濃度では、2kGy程度から重合が始まった。

今後、熱物性や化学構造解析を進めていく予定である。

最後に、 γ 線照射実験にあたり、施設の岡田様、古川様はご協力いただきました。感謝申し上げます。

アクリルファントム中の高エネルギー電子ビーム輸送に関する研究

産研量子ビーム発生科学研究分野

酒井泰雄, 細貝知直, 山崎淳*, 入澤明典, 金展

Study on high energy electron beam transport in an acryl phantom

Dept. of Accelerator Science, *Dept. Industry, Nagoya Univ.

Y. Sakai, T. Hosokai, A. Yamazaki*, A. Irizawa, Z. Jin

Propagation of high energy electron beam of several tenth of MeV, produced by a SANKEN L-band linac was investigated under the purpose of a future application of high energy electron beams to medical application. In this study, control of a deposition distribution of radiation dose in an acrylic phantom by means of a strong magnetic field are proposed, and both numerical and experimental investigation were carried out. As expected in the numerical simulation, in the experiment, a tendency of the localized increase of radiation dose deposition were observed. Although further investigations are needed, the proposed technic can be applicable for a future human body therapy by drug delivery system medication with electron beam trigger.

近年急速に発展しつつある生体治療技術の一つにドラッグデリバリーシステム(DDS)がある。これは生体内の薬物分布を量的、空間的に制御し患部に投与する薬物伝達システムである。一方で、高エネルギー電子ビームの飛程を電磁場により制御することによって生体内部に局所的に線量を付与することができる。電子ビームを誘発源として薬剤放出を生じるようなDDSを組み合わせることによって、生体内で所望の場所においてより局所的な薬剤投与を実現する生体治療技術を開拓できる可能性がある。本研究では、令和1年度はこのための基盤となる電子ビームの飛程制御技術を確認することを目的として、生体を模擬したアクリルファントム中でのビームの伝搬特性を評価した。

実験概要を図1に示す。ビームの飛程制御には放電パルスパワー技術を用いた大電流駆動のテスラ級磁場を用いた。事前の見積もりとして行った数値シミュレーションでは、この磁場の効果によりファントム中での局所的な線量付与が増大することが示唆された。実験では、量子ビーム科学研究施設のLバンド電子ライナックを用いて前段実験を行った。アクリル板をスタックし形成したファントムに、15MeV電子ビームを照射し、ファントム中でのビームの伝搬特性および線量付与特性をラジオクロミックフィルムにより計測した。図2にアクリルファントム中での線量分布を示す。印加磁場を増大させるにしたがってファントム中20cm付近における局所的な線量付与が増大することがシミュレーションにより見積もられたが、実験結果として同様な傾向を観測した。今後の研究展開としては、電子ビームによる線量付与をより局所化する技術を確認すること、また、将来的には、電子ビーム照射により崩壊するようなDDS剤を探索・開発することを予定している。

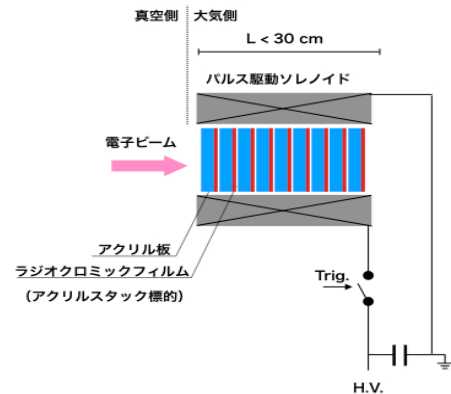


図 1 実験概要

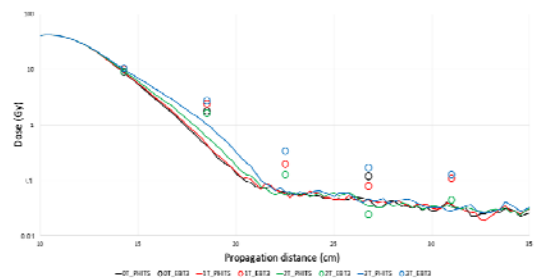


図 2 アクリルファントム中での線量分布

Sバンドライナックを用いた陽電子ビームの生成・利用

産研量子ビーム科学研究施設

誉田義英^{*}、藤乗幸子

Generation and application of slow positron beam based on the S-band linac

Research Laboratory on Quantum Beam Science, ISIR

Yoshihide Honda^{*}, Sachiko Tojo

Generation of slow positron beam based on the 150 MeV S-band linac was started. A new moderator was designed and equipped after annealed at about 1800 °C. The image of the slow positron beam was obtained by using MCP. The number of the positron traveled to the adjacent room was estimated to be the order of magnitude of 10^6 /pulse by annihilation gamma-ray, suggesting 10^7 /pulse can be obtained in standard linac operation.

1. はじめに

昨年度から 150 MeV ライナックの運転が可能となったため、今年度は陽電子ビームラインの整備や低速陽電子ビームの生成・輸送実験を行った。陽電子ビームラインは長期間利用されてこなかったが、発生部と陽電子測定部を除き真空度は 1×10^{-6} Pa 程度には保たれていたため、陽電子輸送はスムーズに行うことができた。本年度は新たに製作したモデレーターの設置、低速陽電子ビームの発生、中間輸送部での陽電子のモニター並びに陽電子量の評価を試みた。

2. 低速陽電子ビーム生成

陽電子生成用ターゲット部は損傷も大きいため、放射線遮蔽部分の積みなおしと新規モデレーターの設置を行った。モデレーターについて、以前のものは 8 cm x 8 cm のビーム引き出し面積を持つ 3 層構造のものであったが、ビーム引き出し面が大きいため陽電子ビーム径がサンプル上でも 1 cm 程度と大きく、サンプルサイズも大きくなり、輝度増強においても損失が大きかった。そこで今回はモデレーターを 5 cm x 5 cm の引き出し面を持つ 5 層構造と小型化した。各層には短冊状のタングステンフォイル及びタングステンメッシュを井桁上に配

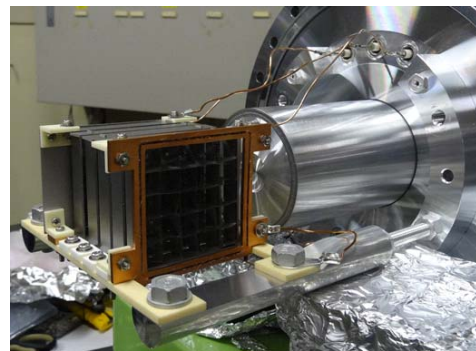


図 1 モデレーター

置し、1800 以上の温度でアニールした後組み上げ（図 1）真空容器に設置した。この他、陽電子ビーム輸送電源制御用の VXI バスコントローラーの修理や配管、バルブの交換等を行い、陽電子発生部の真空度も 1.5×10^{-6} Pa 程度となり、陽電子ビーム生成を行った。

実際にスイッチャード室に輸送された陽電子ビームのマイクロチャンネルプレート（MCP）での像を図 2 に示す。上段がモデレーターに陽電子引き出し電圧（1～1.5 kV）印加した場合、下段は電圧を印加していない時の像であり、陽電子ビームは約 15 mm 程度のビーム径となっている。像の中央付近に見える影は MCP の感度が劣化した部分であり、陽電子

ビームとは無関係である。また下段に現れている像は主に電子によるものである。一般に荷電粒子は磁場中において曲部で電荷の違いで反対方向にドリフトするため、磁場強度とビームエネルギーを調整することで電子と陽電子を分離することができる。また陽電子ビーム径は陽電子発生部のコイルの条件等で変えることができる。この像からほぼ以前と同様の陽電子ビームが得られたと考えられる。またここから約 5m 離れたところで計測されたエネルギースペクトルを図 3(a)に示す。図 3(b)は Na-22 のスペクトルであり、550 チャンネル付近のピークが消滅線の 511keV に対応している。図 3(a)は入射ピーク電流 40 mA、繰り返し 10 pps の時のデータであり、パルス当たりの計数率は 2.6 であった。陽電子を引き出していない時にはほぼ計数は 0 であったことから、計測された線が全て陽電子によるものだとすると、約 2.3×10^6 個/pulse 来ていたことになる。実際にはこれより 1 桁以上強い電子ビームを出すことが可能であることから、 10^7 個/pulse 台の陽電子ビームが得られると考えている。

3. まとめ

すでに第 2 照射室までは陽電子ビームは輸送されており、陽電子実験室までは容易に輸送できる。今後陽電子実験室で陽電子ビームのパルス化に向け、タングステンリモデレーターを用いて輸送された陽電子ビームの低エネルギー化・単色化を行った後、蓄積からパルス化を行う予定である。リモデレーター用にはアニールしたタングステンが設置済みである。

一方、以前は陽電子実験室の空調には水冷パッケージエアコンを使用していたが、老朽化によりこの冷却水用冷却塔の系統が故障して使用不能になっていた。この冷却塔の系統は今後他の実験での使用も見込まれないため、新たに空冷のエアコンを設置した。これにより実験に支障をきたさないようになった。

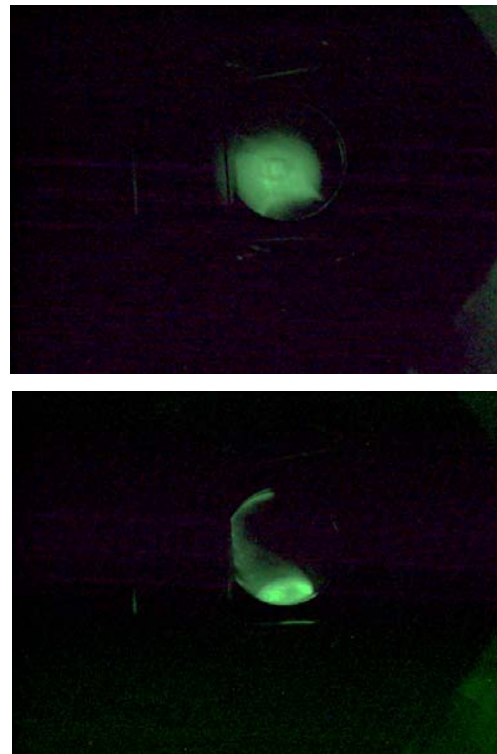


図 2 陽電子ビーム像（上段：電圧印加時、下段：電圧印加無し）

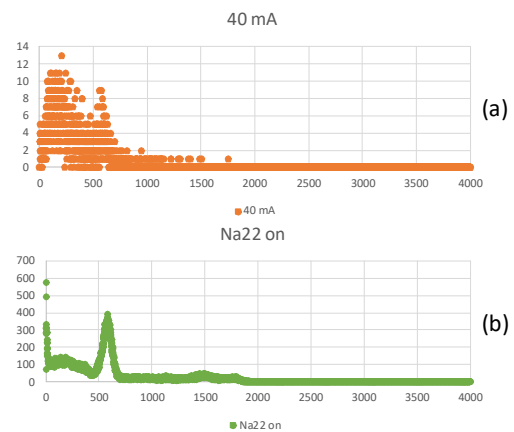


図 3 エネルギースペクトル (a) 陽電子ビーム、(b)Na-22 線源

THz パルス EO 計測による FEL の時間発展に関する詳細研究

QST^a, 産研量子ビーム科学研究施設^b

川瀬啓悟^{a*}, 菅田義英^b, 磯山悟朗^b

Detail study for the time evolution of THz-FEL with EO cross-correlation

QST^a, Research Lab. for Quantum Beam Science, ISIR^b

Keigo Kawase^{a*}, Yoshihide Honda^b, Goro Isoyama^b

Electrooptic (EO) cross-correlation measurement for the THz FEL is carried out for the study of time structure of the THz pulses and their time evolution. As the result of data analysis, we found the characteristic variation of the EO signals with the frequency of 3 – 8 MHz. These frequencies depend on not the wavelength of the THz pulse, but the cavity length.

産研THz FELはピコ秒の時間幅を持つTHzパルスが37 nsごとに100から200個程度並んだパルス列として発生する。そのパルス1個の時間構造とその列が発展するにつれてどのように変化するかは、THzパルスの強度プロファイルを正確に知るだけでなく、FELのダイナミクスの詳細を知る上で重要な情報である。そこで本報告では、電気光学効果を用いた計測(EO計測)により、FELに関する時間発展の研究を進める中で観測された結果について示す。

一般に光短パルスの時間構造を評価するためには、光の相関計測を用いる。一般に自己相関計測が用いられるが、1次の相関では光パルスの内部構造を反映した計測は得られず、2次以上の相関計測が必要である。しかしながらTHz領域において2次以上の相関を計測するために必要な非線形光学結晶も限られており、一般に波長ごとに異なる結晶が必要となる。そこで本研究では、加速器に同期したチタンサファイアレーザーを用いたEOによる相互相関計測を実施することとした。実験手法として、EO結晶として厚さ0.5 mmのZnTeを用い、FELからのTHzパルスによるEO効果をチタンサファイアレーザー発振器からの光パルスの偏光回転を分析し、光学遅延をスキャンすることでTHzパルスの時間構造を計測するというものである。チタンサファイアレーザーの検出には

GaAsのフォトダイオードを用い、オシロスコープでパルス列の波形を記録した。

これまでに実施してきたEO計測では、スキューニングの平均波形から、THzパルスの時間構造を反映する結果を得ている。しかしながら、EO信号強度の変動は、THz強度がランダムに変動しているという仮定に矛盾する。一方、1つの波形データには、そのEO信号強度の変動は周期的である。そこで、波形データごとにフーリエ変換することで、その周期性を系統的に調査した。その結果、27 MHzで繰り返されるパルス信号の中に、3から8 MHzの周期的変動が特徴的に現れた。この変化はFELの共振器長に線形に依存し、光波長には依存しないことがわかった。この周期性の原因はまだわかっていない¹⁾。

今後、EO計測における信号強度が周期的に変動する原因を明らかにすることで、THzパルスの時間構造とその時間発展について精密な情報を導く。

Reference

- 1) K. Kawase, Y. Honda, G. Isoyama, “産研THz-FELにおけるEO計測の周波数解析”, 第16回日本加速器学会年会プロシーディングス(2019), pp. 1070 – 1073.

* K. Kawase, 070-3943-3385, kawase.keigo@qst.go.jp

放射線エネルギーの化学・電気・力学エネルギーへの変換

近畿大学 理工学部 電気電子工学科^a、産研量子ビーム科学研究施設^b

大塚 哲平^{a*}、萩原 晋作^a、藤乗 幸子^b

Conversion of radiation energy to chemical, electrical and mechanical energy

Dept. of Electric and Electronic Engineering, KINDAI University^a

Teppei Otsuka^{a*}, Shinsaku Hagiwara^a, Sachiko Tojo^b

Amount of hydrogen molecules produced by gamma-ray radiolysis of pure water with Al, Ni or Pd plates was measured by gas chromatography. In the case of Ni with a plate thickness of 0.6 mm, amount of hydrogen molecules was more than 10 times greater than that produced only by radiolysis of pure water. This may be caused by increase of deposition of energy at very near the surface of metals by secondary electrons originated from interactions of gamma-ray and the metals.

原子力発電により発生した放射性廃棄物（廃棄物体）には、高エネルギー・高線量の放射線を放出するものがある。これらの放射線は廃棄物体や、これを取り囲む遮蔽材との相互作用を繰り返し、格子振動に寄与したり、多量の低エネルギー電子を生成したりする。遮蔽とは、材料内部で放射線エネルギーを最終的に使い難い熱エネルギーに変換しているだけとも言える。この廃棄物体・遮蔽材と放射線との相互作用で発生する多量の低エネルギー電子、あるいは熱の一部でも利用できれば、廃棄物体の保管から処分にいたるまでの長い期間にわたる放射線エネルギーの有効利用につながるかもしれない。このような観点から、すでに、放射線による水の放射線分解による水素生成¹や、放射線電池の開発^{2,3}などが行われてきている。また有効利用とまでいかなくとも、放射線エネルギーが他のエネルギーに変換されることを教育機関において学問的に調べていくことは、放射線教育として大切である。実際に高校の教諭が箔検電器を用いた放射線計測法⁴を検討し、放射線エネルギーの力学的エネルギーへの変換の可能性を示している。

本年度の研究では、 γ 線による水の放射線分解によって水素を発生させることで、放射線エネルギーを化学エネルギーに変換することを目的とした。この際、高エネルギーの入射光子を水の放射線分解に必要な多数の低エネルギー二次電子や光子に変換するために水中に原子番号や密度の大きい金属を共存させ、水の放射線分解による気相への水素発生量に及ぼす共存金属の影響を調べた。

図1に示すように、ステンレス容器内の石英ガラス試験管に精製水 50 ml だけを入れて密閉した試験体、また、石英ガラス試験管に精製水 50 ml と厚さの異なる3種類の金属をそれぞれ水中に入れて密閉した試験体を作成した。金属はアルミニウム (Al)、ニッケル (Ni) およびパラジウム (Pd)

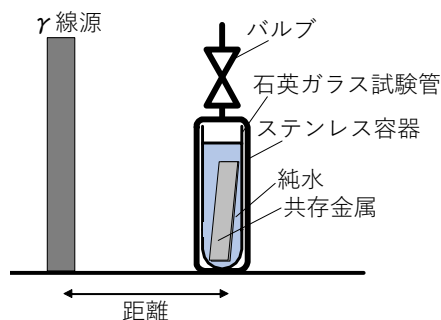


図1 水の線照射実験の概念図

* T. Otsuka, 06-4307-3501, teppei.otsuka@ele.kindai.ac.jp

とし、その厚さを 0.3 mm および 0.6 mm とした。

大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設にて、図 1 に示したように、 ^{60}Co 線源 (113.05 TBq) を用いて γ 線照射実験を行った。線源からの照射距離を 3.5 cm とし、照射時間を 7 時間とした。照射実験後にステンレス容器を近畿大学に持ち帰り、水の放射線分解によってステンレス容器内の気相に発生した水素をガスクロマトグラフィによって定量した。キャリアガスをアルゴンガスとし、ガスクロマトグラフ装置の気化室温度を 80°C、カラム温度を 50°C とした。

表 1 に 3 種類の金属の厚さを変化させて水と共存させたときの水素発生量を示す。水素発生量は、厚さ 0.3 mm では Al が一番多く、厚さ 0.6 mm では Ni が一番多くなり、水のみ γ 線照射した場合の 3~16 倍の水素が発生したことがわかった。ただし、一部の金属を共存させたところ、水のみ γ 線照射した場合の水素発生量を下回る結果もみられた。

表 1 水中に共存させた金属の種類および厚さを変えた際の水の放射線分解による水素発生量

試料厚さ (mm)	水素発生量 (μmol)		
	^{13}Al	^{28}Ni	^{46}Pd
0.3	6789	348	1478
0.6	428	8275	332

*水のみ 502 μmol

モンテカルロシミュレーションコード PHITS (日本原子力研究所) によって図 2 の体系を構築し、線源に対して金属の表面および裏面近傍の 1

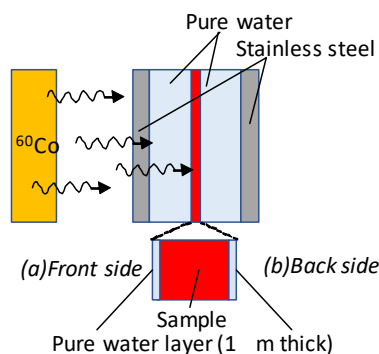


図 2 PHITS の計算体系

μm 厚さの純水層内への付与エネルギーを計算した結果が図 3 である。図より、金属の種類および厚さにより、金属表面および裏面への付与エネルギーが純水のみ値よりも大きい場合があることがわかる。また、遮蔽効果が大きければ、裏面で付与エネルギーが純水のみ値を下回ってしまうことがわかる。

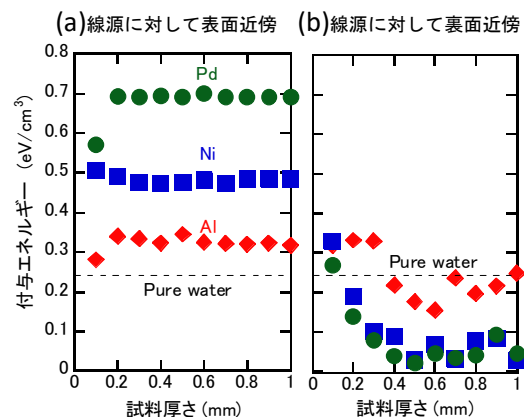


図 3 金属の表面および裏面の純水層 (1 mm 厚さ) に付与されたエネルギー

本研究で得られた水素発生量は、先行研究¹⁾で示されたように、単純に金属の原子番号、密度や、平板の厚さに依存していなかった。特に、Ni 板を共存させた場合に、単純な水の放射線分解で発生した値の 16 倍の水素が発生した理由は不明である。今後も実験とシミュレーションにより、水の放射線分解による水素発生に及ぼす共存金属の影響等を調べていく必要がある。また、今回用いた Pd は水素吸蔵合金であるので金属表面の極近傍で生成された水素が Pd に吸収された可能性がある。今後は、気相中の水素発生量だけでなく、共存金属中に吸収された水素量を昇温脱離分析法により測定する予定である。

Reference

- 1) T. Sawasaki *et al.*: *J. Radio. Nucl. Chem.*, **255**, No.2 (2003) 271.
- 2) T. Yoshida *et al.*: *Nucl. Sci. Eng.*, **150** (2005) 362.
- 3) K. Hashizume *et al.*: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1264 (2010).
- 4) 矢野 淳滋: 物理教育, **35**, 第4号 (1987) 229.

有機ラジカルを用いた千葉石の電子スピン共鳴年代測定へ向けて

神戸大学発達科学部^a, 岡山理科大学生物地球学部^b, 神戸大学大学院人間発達環境学研究科^c

磯谷舟佑^{a*}, 横山優花^a, 西戸裕嗣^b, 谷篤史^c

A study on electron spin resonance dating of chibaite using organic radicals

Faculty of Human Development, Kobe University^a, Faculty of Biosphere-Geosphere Science, Okayama University of Science^b, Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University^c

Shusuke Isogai^{a*}, Yuka Yokoyama^a, Hirotsugu Nishido^b, Atsushi Tani^c

Chibaite, one of silica clathrates, has a framework structure with cage-like voids occupied by guest species. We measured electron spin resonance (ESR) signals of chibaite samples before and after gamma-irradiation. Methyl and *tert*-butyl radicals were observed at room temperature in the natural samples before irradiation. The amount of methyl radicals was not mainly changed or even decreased in the irradiated samples because it might be already saturated by natural radiation. In contrast, the ESR signal of *tert*-butyl radicals increased in artificial radiation dose. It indicates that the *tert*-butyl in chibaite would be used in ESR dating.

シリカクラスレートとは、二酸化ケイ素で構成されるかご状構造をホストとし、ガス分子をゲストとして包接する包接化合物である。シリカクラスレートは、水分子をホストとする包接化合物であるガスハイドレートとよく似た構造をもっており、ガスハイドレートの構造 I 型と同様の結晶構造であるメラノフロジヤイト (melanophlogite) が主に知られていたが、2011 年にガスハイドレートの構造 II 型と同様の構造をもつシリカクラスレートが発見され、千葉石 (chibaite) と名付けられた。構造 I 型と比べてより大きいケージ (十六面体) を持つ構造 II 型の千葉石には、メタンやエタンに加えて、プロパンやイソブタンといった大きな炭化水素ガスも包接されている¹。千葉石は千葉県南房総市荒川の前期中新世の海底堆積岩層 (保田層群, 約 1800 万年前) を高角に切る数 mm から 1 cm 程度の厚さの石英脈から発見されており¹, 堆積岩層の形成の後に千葉石は生成されたと考えられているが、千葉石の生成年代についてはよく分かっていない。千葉石を電子スピン共鳴 (ESR) 法により測定したところ、天然の状態でもチルラジカルや *tert*-ブチルラジカルが確認されたことから², これらの有機ラジカ

ルを用いた千葉石の ESR 年代測定の可能性が検討されている。ESR 年代測定とは、自然放射線による放射線損傷 (欠陥) が蓄積している天然鉱物や化石に対して、人為的に放射線を照射することにより自然放射線による総被曝線量を評価し、これを線量率で割ることにより天然鉱物や化石の年代値を評価する方法である。自然放射線によりできた点欠陥やラジカル種などの不対電子を持つものは ESR で検出でき、それらの量が試料の年代に関連している。ESR 年代測定を行うためには、放射線照射線量に対して ESR 信号がどのように応答するか、また、その ESR 信号が十分に安定であるかを調べなければならない。よって本研究では、千葉石に含まれる有機ラジカル量の γ 線照射線量に対する信号応答と熱安定性を評価した。

千葉県で産出した千葉石を乳鉢で軽く砕き、ESR 試料として 16 粒準備した。 γ 線の照射線量を変えて照射した。X バンド (9 GHz) の ESR 分光器で γ 線照射前後の千葉石のラジカル種を室温で計測し、各試料におけるラジカル量の増減率を算出した。次に、一部の試料を小型電気炉で 150-420°C の範囲で

* S. Isogai, 078-803-7750, 1530808d@stu.kobe-u.ac.jp

30°Cずつ昇温させ、それぞれ 15 分間 (150°C, 180°Cは 10 分間)加熱する等時アニーリング実験を行い、ラジカル種の熱安定性を評価した。

γ 線照射前後でのラジカル量の増減率と γ 線照射線量の関係を図 1 に示す。メチルラジカルは γ 線照射前の全試料から観察されたが、*tert*-ブチルラジカルは 5 粒の試料からのみ観察されたため、5 粒で増減率を算出した。メチルラジカルは、一部増加している試料もあるが、多くの試料で減少する傾向がみられた。一方、*tert*-ブチルラジカルは、明らかに増加することが分かった。また、 γ 線照射前に *tert*-ブチルラジカルがみられなかった試料でも、 γ 線照射により *tert*-ブチルラジカルの増加が確認された。これまでメチルラジカルが存在する小さいケージでは 5 角のケージ面を介した水素原子移動反応は起こりにくいと考えられていたが²、その場合メチルラジカルと *tert*-ブチルラジカルが天然の千葉石に残っているはずである。しかし、天然の千葉石には主にメチルラジカルが観察され、*tert*-ブチルラジカルはほとんど見られなかった。そのメカニズムについて、現在検討を進めている。

次に、メチルラジカルの等時アニーリング実験の結果を図 2 を示す。メチルラジカルは、180-240°C の範囲で減少し、その後 270°C と 300°C で一度増加し、300°C 以降の温度では急激に減少し、420°C で消滅した。この γ 線未照射試料にはメチルラジカル以外の有機ラジカルが含まれておらず、またメチルラジカルの減少に伴う他の有機ラジカルの生成は認められなかった。他の微量な未同定の欠陥やラジカル種とも、メチルラジカルの増減との関連性は認められなかった。よって、メチルラジカルはケージから抜け出して減少していると示唆される。

これらの結果から、メチルラジカルは年代測定を行うには熱的に安定であるが、 γ 線照射に対してラジカル量が単調増加せず、すでに飽和していると考えられる。よって、メチルラジカルを用いた ESR 年代測定が可能かを判断するにはより若い試料での検討が必要である。一方、*tert*-ブチルラジカルにおい

ては、 γ 線照射によりラジカルが増加することから、この信号を用いた千葉石の生成年代測定は可能かもしれない。その実現には熱安定性の確認が今後必要となる。

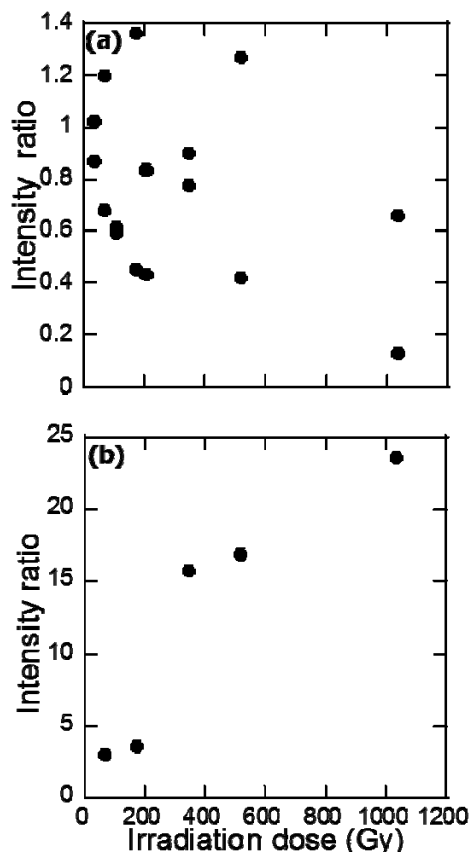


Figure 1 γ 線照射線量によるラジカルの増減率。(a)メチルラジカル、(b)*tert*-ブチルラジカル。

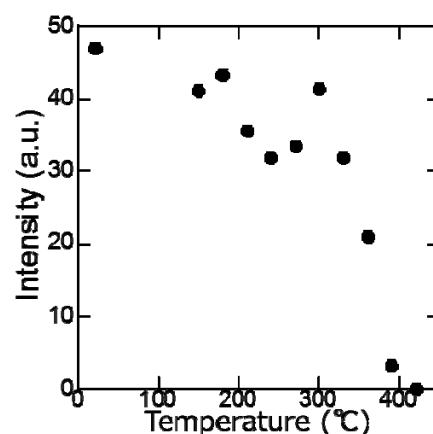


Figure 2 メチルラジカルの熱安定性。

Reference

- 1) K. Momma *et al.*: *Nature Communications* 2 (2011) 196.
- 2) 楠木健太 卒業論文 (2019).

電離放射線による突然変異生成の分子機構の解析

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

清水喜久雄^{a, d*}、松尾陽一郎^b、藤乗幸子^c

Molecular analysis of ionizing radiation induced mutations in the budding yeast

Kikuo Shimizu^{a,d}, Youichirou Matuo^c, Sachiko Tojo^b

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

RINE. University of Fukui^d

Our research group has been studying ion-beam induced mutation of the budding yeast, S288c (*RAD*⁺) as model of eukaryote cell. In cases of ion-beam irradiations, several features of deep interest can be observed, contrasting with the low-LET radiations such as gamma-rays. The yeast cells were irradiated with carbon ions (¹²C⁵⁺; 290 MeV) with the dose 50 to 200 Gy. Carbon ion beam was generated from synchrotron in HIMAC.

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.

In the research project of this year (18J472), we examined the new method to evaluate DNA lesions caused by low or high LET radiation using a polymerase chain reaction. We obtained the result that the efficiency of DNA synthesis decreased with increasing LET. It means that DNA lesions, in particularly double-strand breaks, affect the rate of DNA synthesizing reaction. This result shows the possibility that this method will be used to evaluate simultaneously the biological effects caused by various radiations with low or high LET.

LET に依存することが示された。また、シーケンス解析の結果から、炭素線及びガンマ線では一塩基置換(主に GC:TA トランスバージョン) が起こるが、炭素線ではガンマ線とは異なり変異部位が主にヌクレオソーム構造でのリンカーDNA 領域に局在して生じることが示された²⁾。全ゲノムシーケンス解析の結果からは、2 塩基対以上の欠失/挿入変異が主に見られ

1 . これまでの研究内容

1)重粒子線による酵母細胞の生存率・突然変異誘発率の評価：粒子線照射による突然変異生成機構を解析するために出芽酵母の S288c 株を用い、LET: 13 から 107 keV/μm の炭素線を照射した場合の致死率・突然変異率を評価した。結果から、致死率及び突然変異率は

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

ること、ヘリウム粒子線の場合、10塩基以上の欠失変異がガンマ線と比較して多いことが示された。

実験 2) ポリメラーゼ反応を利用した DNA 損傷の評価；電離放射線を照射した DNA の損傷量を評価するために、照射した DNA を PCR の鋳型として、リアルタイム PCR 法を用い評価する手法を開発している。PCR 法の原理から、鋳型となる DNA に放射線照射による損傷があれば、ポリメラーゼ連鎖反応を阻害すると考えられる。すなわち、ポリメラーゼ連鎖反応での DNA 合成効率から、鋳型として機能する未損傷の DNA 量を評価できると考えられる。この手法を応用し、実験 1)にて注目した出芽酵母 S288c 株の *URA3* 領域(804bp)の DNA 損傷量について、ガンマ線照射による基礎データを取得し、報告してきた³⁾。

2. 今年度の研究内容

実験 1) 出芽酵母細胞(S288c 株)をセルロースフィルター上に配置し、重粒子線がん治療装置(HIMAC)においてネオン粒子線(Total energy: 400 MeV, LET: 31 keV/ μ m)を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。これまでに得られている LET : 13, 50 keV/ μ m の結果と比較した。図 1 に炭素およびネオン粒子線を照射した場合の *URA3* 突然変異誘発率を示す。炭素粒子線については LET の上昇に伴って *URA3* 突然変異誘発率が上昇し、かつ 100Gy で突然変異率が最大となる傾向がみられた。一方、ネオン粒子線については、LET が 13 keV/ μ m の炭素粒子線と比較して突然変異誘発率は低いことが示された。この結果は異なるエネルギーである高崎量子応用研究所 TIARA を利用して得られた我々の過去の研究結果の傾向とも一致した。

実験 2) DNA サンプル(出芽酵母 S288c 株の *URA3* 領域 804bp)を TE 緩衝液に溶解したサンプル(DNA 濃度 1ng/ μ l)に対し、放射線医学総合研究所 HIMAC にて炭素粒子線 (290 MeV, LET : 13 keV/ μ m および 50 keV/ μ m)を照射した。サンプルの DNA を鋳型とし、リアルタイム PCR 解析装置 Mini Opticon (Bio-Rad) を用い、未損傷の鋳型 DNA の量を評価した。結果を図 2 に示す。吸収線量の上昇に伴い、未損傷の鋳型 DNA 量が減少することが示された。また LET が 13 keV/ μ m の炭素粒子線と比較して 75 keV/ μ m の炭素粒子線の場合は、傾向として未損傷の鋳型 DNA 量が

減少することが示された。しかしながら誤差が大きく、年度内に再現性の確認を行う計画である。

[1] J. A. Sikorsky, et al., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 355, 431–437 (2007)

[2] Y. Matuo, et, *Mutation Research*, 602, 7-13 (2006)

[3] Y. Matuo, et al., *Journal of Radiation Protection and Research*, 41, 339-343. (2016).

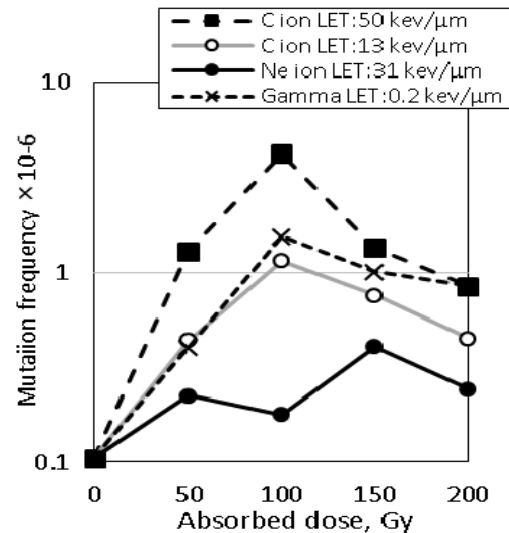


図 1 炭素重粒子線およびネオン粒子線を照射した場合の *URA3* 突然変異誘発率

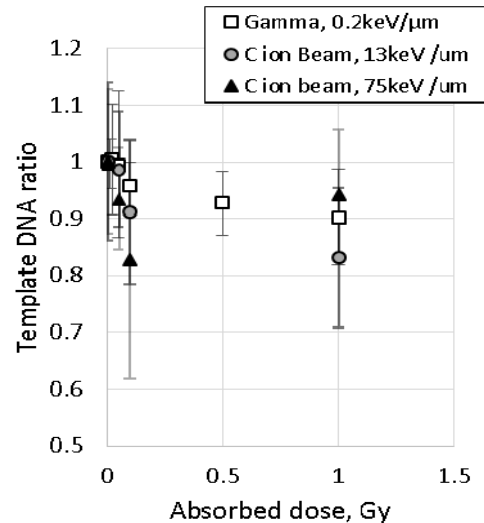


図 2 PCR 解析による炭素重粒子線 (LET:13 および 75keV/ μ m)を照射した場合の *URA3* DNA の鋳型損傷率

ガンマ線照射における核融合炉材料及び透明材料のダメージ評価

大阪大学レーザー科学研究所^a

山ノ井航平^{a*}、来有未^a、于浩澤^a

Gamma ray induced damage of window materials for nuclear fusion

Institute of Laser Engineering^a

Kohei Yamanoi^{a*}, Youwei Lai^a, Yu Haoze^a

In space instruments, remote controlled robot for nuclear decommissioning, and other science activities involving high energy, demands of radiation resistant optical components, especially imaging systems are increasing. To reduce the influence of mechanical shocks and distortion as well as obtaining high quality images, achromatic lens can be considered being used in such imaging systems. However, there are few alternatives of radiation resistant optical materials available. Long-term exposure to high energy radiation can cause various damages in most of glass materials, therefore developing and evaluating radiation resistant optical materials become very important. In this study, we investigate various kinds of glass materials on their gamma-ray irradiation-induced optical property changes to help select and develop new radiation resistant optical materials. Gamma ray irradiation effects on lithium boron oxide (LBO), lithium borosilicate (LBS) glasses with varying concentrations of boron oxide and lithium oxide, and several commercial optical glasses were first investigated.

ITER を始めとする核融合炉においては燃料プラズマの計測のために、様々な波長範囲での計測が行われ、その計測のための窓となる透明材料が必須である。また、原子力発電所廃炉においても、カメラ等により原子炉の内部を直接見ることが求められている。これらの強い放射線の中での長時間の使用は難しいと言わざるを得ない。しかし、現状は放射線耐性という観点から透明材料を系統別に評価をおこなった例は極めて少ない。そこで本研究では強い放射線がある中でのモニター技術の確立に貢献するため、放射線に強い材料、もしくは繰り返し使用できる材料の開発を目的として、種々の透明材料への放射線耐久評価を行った。

本実験で使用したリチウムホウ酸ガラス(LBO glass)とリチウムホウケイ酸ガラス(LBS glass)サンプルは、タイ国 Nakhon Pathom Rajabhat 大にて作成された。サンプルの化学組成は $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Li}_2\text{O}$ と $(90-x)\text{B}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:x\text{Li}_2\text{O}$ であり、 x は 20, 30, 40, 50

を取る。B₂O₃ はガラス材料に低い溶融温度と低い熱膨張率を持たせ、透明度と機械的安定性を増加させる。Li₂O はドーパントの溶解度を増加させ、熱的・化学的安定性を上げる効果を持つ。SiO₂ は、ガラスの網目形成酸化物としてよく使われており、熱的・化学的安定性も高い。サンプルはすべて溶液急冷法 (melt-quenching method) で作成された。作成したガラスを 10 mm × 10 mm、厚さ 3.8 mm~4.2 mm の平板にカットし、研磨した。

サンプルは線源から約 10cm 離れた場所に置かれ、LBO、LBS をそれぞれ 0.7h、0.78h 照射した。質量エネルギー吸収係数を定数とすると、サンプルはそれぞれ合計~1.1 kGy、1.3 kGy 照射された。すべての照射は室温、空気中で行われた。

図 1 に γ 線照射前後の LBO ガラスの吸収スペクトルを示す。線照射前では、各ガラスサンプルは可視光領域から近赤外領域で高い透明度を持ち、約 400nm の波長で吸収端を持

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

つ。線照射後、各ガラスサンプルの透過率が減少し、500nm から 600nm の可視域に吸収端が観察された。酸化ホウ素(B_2O_3)含有量が少なく酸化リチウム(Li_2O)含有量が多いほど吸収端が長波長側にシフトした。酸化リチウム含有量が最も多いサンプル($50B_2O_3 \cdot 50Li_2O$)が、全体的に吸収係数が上がり、500nm から 600nm の吸収係数が最も高かったことから、線照射によるダメージが最も大きいことが分かった。

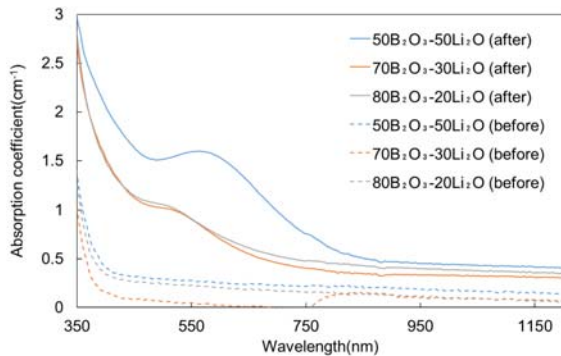


図 1 LBO ガラスの吸収スペクトル

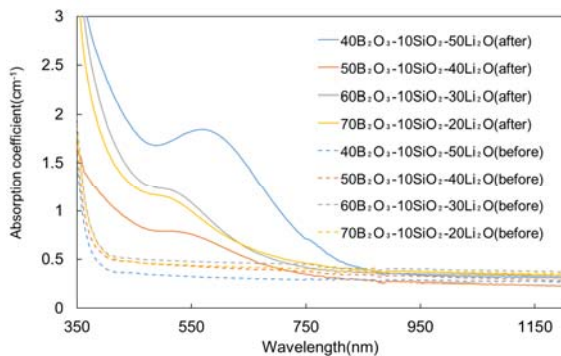


図 2 LBS ガラスの吸収スペクトル

図 2 に γ 線照射前後の LBS ガラスの波長 350nm から 1200nm における吸収スペクトルを示す。照射前の LBS ガラスサンプルも可視光領域から近赤外領域まで高い透明度を持つ。吸収端は約 412nm の波長にある。LBO ガラスと同様に、照射後の LBS ガラスサンプルは可視光領域で透明度が落ち、500nm から 700nm に吸収ピークを持つ。 γ 線照射後 LBS ガラスの吸収端も明らかに長波長側にシフトした。ガ

ラス組成と放射線ダメージの関係について、シリカが存在しても、LBO ガラスと同様な傾向が見られ、酸化ホウ素含有量が最も低く酸化リチウム含有量が最も高いサンプルがダメージの程度が最も高かった。一方、 $50B_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 40Li_2O$ の吸収係数は最も低かった。

過去の研究で、ホウ酸ガラスに酸化リチウムを添加することでガラスの網目構造の切断された酸素、すなわち非架橋酸素の量が増え、それによってガラスの機械的強度が下がることが報告されている¹⁾。また、ホウ酸ガラスでは B 原子の 4 配位化が起るため非架橋酸素の添加量に対する変化は複雑であり、非架橋酸素の量に相関する機械的強度には極値が存在することがある。本実験では、酸化リチウムと酸化ホウ素の含有比がガラスの放射線耐性を影響することを確認した。高純度なシリカから作られた合成石英ガラスは熱機械的特性に優れ、放射線耐性も比較的強いことが知られている²⁻³⁾。しかし本実験で扱った LBS ガラスは、シリカの存在により放射線耐性が下がった。LBO と LBS ガラスを比較したところ、線照射直後、LBS ガラスが LBO ガラスよりも、可視光領域での吸収係数が大きいことが分かる。前者の石英ガラスは不規則な網目構造で構成されているが、 SiO_4 四面体が酸素を共有して連絡しているため欠陥が入りにくい。一方後者は、酸化ホウ素の係数が同じの LBO ガラスに比べ、シリカの添加によって BO_3 三角形から構成される網目構造が変化し、非架橋酸素が増加するため放射線耐性が下がると考えられる。⁴⁾

Reference

- 1) L. G. Baikova, et. al., Glass Phys. and Chem. **29** (2003) 276.
- 2) H. Hosono, et. al., Sol. State Commun. **122** (2002) 117.
- 3) C. D. Marshall, et. al., J. Non-Cryst. Solids

212 (1997) 59.

- 4) 来有未 大阪大学工学研究科 2019 年度修士
論文

ポッケルス効果を用いた超高速電子計測機の応答評価関数

有川安信^a、太田雅人^a、坂和洋一^a、中嶋誠^a、清水智貴^a、瀬川定志^a、Nhat Khoa Phan、菅 晃一^b

大阪大学レーザー研^{a*}、産業科学研究所^b、

Impulse response measurement of the ultra-fast electron detector by using Pockels effect

Institute of Laser Engineering, Osaka University^a, Institute of Scientific and Industrial Research^b

Yasunobu Arikawa^{a*}, Masato Ota, Yoichi Sakawa, Makoto Nakajima, Tomoki Shimizu, Sadashi Segawa, Thanh Nhat Khoa Phan, Koichi Kan^b,

Ultra-fast time resolution electron detector has been developed for inertial confinement fusion plasma measurement. Pockels effect based detector which had been utilized in short pulse electron accelerator community was newly developed for our aim and tested by using 1ps electron beam at LINAC. ZnTe crystal which is a well utilized Pockels crystal was tested and 1.5 ps impulse response was obtained.

(10ポイント1行空ける)

我々はレーザー核融合エネルギーの実現を目指して、研究を進めている。レーザー核融合プラズマの存在時間、加熱や圧縮などの流体的な動きの時間スケールが1~100ps程度であるため、ピコ秒時間分解能を持った粒子計測が必須である。レーザー核融合実験では大阪大学の場合でも3000J、米国の場合は2MJにも及ぶ巨大なレーザーエネルギーをプラズマに照射するため、プラズマのすぐそばに計測器やレーザー装置を置くことが困難である。従来の超高速プラズマ計測器はシンチレーターをプラズマの近傍10cmに置き、光イメージリレーによりプラズマから数m程度離れた場所に10psの時間分解ストリークカメラ等を置いて計測していた。しかしながらこれらの計測器の時間分解能の限界は10ps~20psで、これを下回るような計測は実現していない。

一方で産研などサブピコ秒の現象を扱う研究分野においてはポッケルス応答などレーザー光をプローブとして用いた超高速計測が実現している。レーザー核融合に应用できるよう、シングルショット計測にすることと、10m以上の遠隔から計測できるようにすること、レーザー核融合で発生する電子・イオンのカレント量である10pCオーダーでSN比が出せることが目的である。今回は原理実証の第一歩として、ポッケル

ス効果による電子バンチ計測を行った。ZnTe結晶の(110)方位を図1のように設置した。レーザーと電子バンチのタイミングを変化させながら、フォトダイオード信号強度をプロットしたものが図2である。400pCのときに偏光は30度程度まで変化し、10pCでも信号としては捉えられるだけの感度を得た。

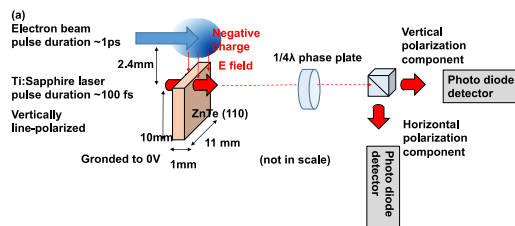


図1 実験セットアップ

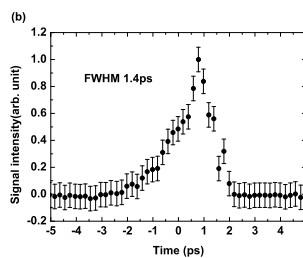


図2得られた電子バンチのパルス幅信号

次年度はこの実験セットアップをオールファイバー化し、またシングルショット計測ができるようにして、10pCまで落とし、レーザー核融合計測と同じ状態でこの時間分解能が達成できるかを実証する。

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

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 —極低温における機械的強度の変化—

工学研究科 環境・エネルギー工学専攻^a

秋山庸子^{a*}, 赤澤展人^a, 國徳祐太^a

Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet
– Change in Mechanical Strength at Cryogenic Temperature –

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering^a

Yoko Akiyama^{a*}, Nobuto Akazawa^a, Yuta Kunitoku^a

In ITER, the insulating materials of superconducting magnets are used under severe conditions such as electromagnetic force, cryogenic temperature, and radiation environment. Since the polymeric insulating materials show high sensitivity to radiation and becomes brittle at low temperature, both the mechanical strength and the insulation performance could be decreased. We focused on the interlaminar shear strength (ILSS) because laminated materials are considered to be the weakest in the direction of interlaminar shear. In this study, Glass Fiber Reinforced Plastics (GFRP) consisting of glass cloths and epoxy resin were made, and irradiation effect on ILSS was examined at different temperature.

1. はじめに

核融合炉用超電導磁石の絶縁材料にはガラス繊維強化プラスチック (glass fiber reinforced plastic, GFRP) とポリイミドフィルムから構成されるハイブリッド複合材料が使用され、高速中性子線 (10^{22} n/m², E > 0.1 MeV), 極低温 (4.2 K), 最大43 MPa程度の層間せん断応力, 10 kV以上の遮断電圧等の厳しい環境にさらされる。したがって、絶縁材料には放射線環境下かつ極低温、応力負荷条件で絶縁性能を維持することが求められる。さらに、これらの環境要因は相互に影響するため、これらの影響に対する複合的な影響の評価が必要である。これまでの先行研究では、GFRPやハイブリッド複合材料の様々な照射効果が調査されてきたが、極低温での機械的物性や化学構造の変化を調べた研究は液体窒素を用いた研究がほとんどであり、実使用環境に近い液体ヘリウムを用いた実験はほとんど行われていない。

本研究では、ガラスクロスとエポキシ樹脂から成るガラス繊維強化プラスチック(GFRP)を作製し、 γ 線の吸収線量と試験温度(室温、液体窒素温度、液体ヘリウム温度)を変化させて、層間せん断強度(ILSS)を

測定した。このことにより、吸収線量と試験温度による照射効果の変化について調査した。

2. 実験方法

GFRPを作製して、図1の左側に示す形状に加工したのち、⁶⁰Co線源を用いて、線量率42 kGy/h、室温、大気雰囲気中で γ 線照射することで、試験片に0, 5, 10 MGyの吸収線量を与えた。これらの試験片を図1に示す試験体系に設置し、上から荷重を負荷するこ

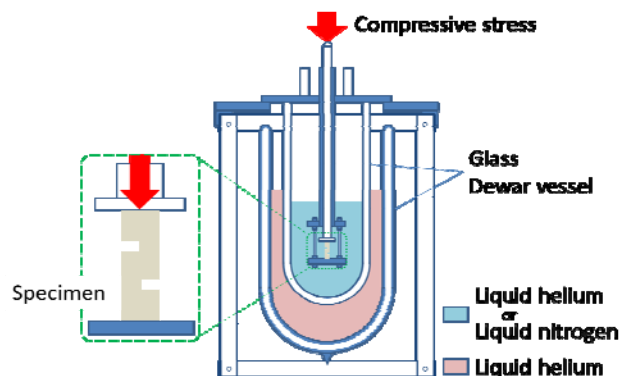


図1 層間せん断強度試験の試験体系

* Y. Akiyama, 06-6879-7897, yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp

とで、層間せん断試験を行った。試験片を破壊する際のクロスヘッドの降下速度は1.0 mm/min.で、室温(300 K)、液体窒素温度(77 K)、液体ヘリウム温度(4.2 K)の3つの温度条件下で実施した。

3. 結果と考察

ILSSの試験温度依存性を各吸収線量について示したグラフを図2に示す。まず温度に注目すると、吸収線量によらず、室温(RT)に比べて低温でILSSが増加した。これは、低温脆化に伴って弾性率が増加したためと考えられる。一方、吸収線量に注目すると、どの試験温度においても、5 MGyに比べて10 MGyで強度が低下した。これは γ 線照射によって樹脂の分子鎖が切断され、架橋密度が低下したためと考えられる。

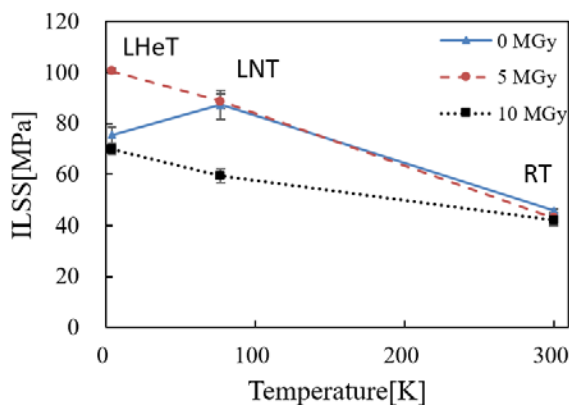


図2 吸収線量と試験温度による層間せん断強度の変化

ここで、未照射サンプルと照射サンプルのグラフを比較すると、0 MGyでは液体窒素温度(LNT)で強度が最大となっているのに対し、5, 10 MGyでは液体ヘリウム温度(LHeT)で強度が最大となった。このことは、 γ 線照射により、ILSSの温度依存性が変化する可能性を示している。

以上の結果から、液体窒素温度と液体ヘリウム温度では、照射後の機械的強度が異なる可能性が示された。今後は、さらに実験数を増やして検証を行うとともに、この違いの原因について、樹脂そのものの変化、および繊維と樹脂の界面の状態の変化の双方に着目して検証する予定である。

3D プリンターによるプラスチック構造体の作製と放射線照射効果の検討

工学研究科環境エネルギー工学専攻^a、工学研究科技術部^b

秋山庸子^{a*}、加藤千図^a、木村恒太^b、山崎元気^b、吉岡潤子^b

Examination for irradiation effect of plastics molded by 3D printer

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering^a,
Graduate School of Engineering, Technical division^b

Yoko Akiyama^{a*}, Chizu Kato^a, Kota Kimura^b, Genki Yamasaki^b, Junko Yoshioka^b

The purpose of this student experiment is to acquire basic skills in design and drafting, and to learn about the radiation degradation of materials and the material mechanics. The structures of plastics were designed and manufactured using 3D CAD and 3D printer. The plastics were irradiated with gamma rays, and the effects of gamma-ray irradiation were evaluated based on the changes in mechanical properties by compression tests and FT-IR spectra before and after irradiation.

1. 学生実験実施の経緯

本実験は、令和元年度秋冬学期(木曜1-2限)に新規開講された環境・エネルギー工学科2年生向けの「環境・エネルギー工学演習・実験Ⅱ」という必修の演習・実験科目の選択テーマの1テーマとして実施した。1グループ5名単位で、7週(2コマ×7回)にわたる一連の実験を行った。1 Semester の前半と後半でエネルギー系と環境系の双方の内容の演習・実験を実施し、当学科で必要とされる基本的な知識と技能を網羅的に身に着けると同時に、3年次進級前に行われる環境工学/量子エネルギー工学の学科目選択にあたっての動機付けの狙いもある。

本演習科目の新規開講にあたっては、これまでに実施してきた学生実験の内容について抜本的な見直しを行った。この背景として、近年の当学科の学生が、工学部に在籍しているにも関わらず、卒業時に工学系の業種に就職するにあたり必要とされるスキル、例えばCADを用いた図面の製図、プログラミング、電子・機械工作などの基礎技能を身につけていないことが挙げられた。この状況の原因として、必修・選択科目に座学が多いことに加え、2年次秋冬学期以降の学生実験の内容に研究室体験のような内容が多

いことが挙げられた。そのため、エネルギー系の全研究室を網羅する学習分野を電気・機械・原子力・化学の4分野に分け、それぞれの分野において「ものづくり+プログラミング」の要素を取り入れた内容とした。ものづくりの要素を含むことから、教員と技術部職員が連携して約1年をかけて内容の検討を行った。本実験は電気・機械・原子力・化学の4テーマのうち化学系のテーマである。

2. 実施内容

3D CADと3Dプリンターを用いてプラスチック構造体を設計・製作した。その構造体に対して⁶⁰Co γ線照射を行い、照射前後の圧縮強度試験や赤外吸収スペクトル等により、放射線照射の影響について評価を行った。この演習を通して設計製図の基礎技能を身につけさせるとともに、材料の放射線劣化、および材料力学に関する理解を深めることを目的とした。各週の実施概要は以下の通りである。

【第1週】ガイダンスと製図練習

- ①演習内容とスケジュールの説明
- ②核化学、放射線化学に関する講義
- ③演習課題による作図練習

* Y. Akiyama, 06-6879-7897, yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp

【第2週】3D CADによる製図

①外形寸法と空隙率に制約(10 mm角、空隙率50%)を設け、その制約内で圧縮強度が強いと予想されるプラスチック構造体を検討し、3D CAD (Fusion360、Autodesk Inc.)で図面作成

②作成した図面をもとに、3Dプリンター(Adventurer3、Flashforge Japan)で各形状を4個ずつ成形(フィラメントはポリ乳酸(PLA)を使用)

【第3週】プラスチック構造体へのガンマ線照射

①成形したプラスチック構造体のうち半数(各形状2個)を産業科学研究所 量子ビーム科学研究施設の⁶⁰Co γ 線照射施設にて照射(施設見学含む)

②未照射サンプルの重量・寸法の計測

【第4、5週】照射/未照射サンプルの計測・解析

①照射サンプルの重量・寸法を測定ののち、万能試験機(EZ test EZ-LX、島津製作所)で圧縮試験を行い、応力-ひずみ曲線から弾性率、破断強度等を算出

②赤外分光光度計(FT/IR-470 Plus、日本分光)の測定による分子構造同定(KBr錠剤法)

【第6週】実験結果のまとめとディスカッション

①結果の解析、プレゼンテーション資料の作成

【第7週】研究成果発表会(4テーマ合同)

3. 実施結果

図1に3D CADを用いて学生が製図した図面の一例を示す。角型、円柱型、X型など、内部構造・外形ともに多様であった。座学で学んだトラス構造や、インターネットで調べたハニカム構造を参考にしたものも見られた。またグループ内で特定のパラメータのみを変化させるというような工夫も見られた。

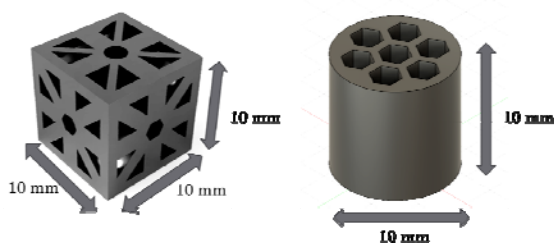


図1 3D CADで学生が製図した図面の一例

圧縮試験では、未照射サンプルに対して γ 線照射サンプルは、目視でも明らかに破壊の仕方が異なった。未照射のサンプルは破壊しないまま変形するのに対し、照射後サンプルは脆化して粉々になる様子が見られ、放射線照射による脆化現象を体感したようである。多くのサンプルでは弾性率には大きな差が見られず、破断強度に差が見られた。この原因については2年生には考察が難しかったようである。

FT-IR測定では、エーテル基やケトン基などに若干の変化がみられたものの、顕著な差は見られなかった。高分子への照射は架橋や分解を起こすが、その反応は分子鎖の一部で起こっているため、微妙な差を見る必要がある。ピーク高さを揃えたりピーク比を見たりと差を見やすくするための工夫が見られた。

今回の学生実験の反省点は主に以下3点である。1つ目は適切な吸収線量の設定である。1巡目のグループは1 MGyで照射を行ったところ、劣化し過ぎて照射台からの取り外し時に破損したものがあつたため、2巡目のグループは0.8 MGyに吸収線量を減少させたところ(いずれも吸収線量率53 kGy/h)、照射と未照射の圧縮強度や分子構造の差が小さくなった。

2つ目は使用したフィラメントの種類である。今回PLA樹脂として赤に着色されたフィラメントを用いたが、FT-IR測定において色素の寄与が指摘されたため、色素を含まないフィラメントを使用の方が適切であると考えられる。また5名×2グループが同じ実験を行っているため、PLA樹脂のみならずABS樹脂の実験も行って比較するのも有効であると考えられる。

3つ目は本実験の実用的な目的である。特に、実験の背景として、材料そのものの形状設計と γ 線照射の関係が不明確であった。興味を持たせ、スキルを習得させるための学生実験ではあるが、実用的な目的もある程度明確にすべきと感じた。

放射線や材料に関する専門科目の習得に先立って高分子の照射効果や材料の力学的特性について実験することは、学生にとって少々ハードルは高いが、放射線や材料に興味を持ってもらう点で有効であると考えられ、今後も内容について改善を進めていく。

高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成機構

山内知也^a, 菅田義英^b, 楠本多聞^c, 金崎真聡^a, 岡田智暉^a, 千葉昌寛^a, 濱野拳^a
^a神戸大学海事科学研究科, ^b大阪大学産業科学研究所, ^c量子科学技術研究開発機構

高分子系飛跡検出器であるポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) 中に形成されるイオントラックの形成機構を理解するために、ガンマ線照射実験を行っている。赤外線分光分析によると 50 kGy 以下の吸収線量ではエーテルの損傷が確認され、カーボネートエステルの損傷はそれ以上の線量でのみ観察された。本研究では PADC 中に形成されるラジカル種の線量依存性を確認した。

【研究目的】

PADC 中のイオントラック形成機構としては、そこに見られる径方向の3層構造を理解できるものであることが求められる。PADC はエーテルやカーボネートエステルを含む高感受性部分とポリエチレン状の3次元ネットワークである比較的耐放射線性のある部分に分けられる。3層構造の中心部分ではすべての官能基が損傷を受けているが、その外側では高感受性部のみが、そして最も外側の部分ではエーテルのみが損傷を受けている。ガンマ線や電子ビーム照射によると、約 50 kGy 以上の線量にならないとカーボネートエステルは損傷を受けない。これらは赤外線分光による各官能基密度の計測結果であるが、ESR を用いて 50 kGy の線量を境にして、生成しているラジカルの種類に違いがあるのか否かについて検討した。

【実施内容】

室温と液体窒素温度 (77 K) において PADC とそのモノマーである ADC、および、ADC に類似した構造を部分的に有する炭酸ジエチル (DC) やジエチレングリコールモノエチルアセタート (DGMEA)、酢酸 2-メトキシ-1-メチルエチル (PGMEA) にガンマ線を 30 kGy から 100 kGy の線量まで照射した。その後、試料温度を保ったままで ESR スペクトルの計測を行った。ESR スペクトルの形状についても、約 50 kGy の線量を境にして相違が確認できた。

【代表的な研究成果】

Kusumoto et al., *Radiation Physics and Chemistry* 170 (2020) 108628.

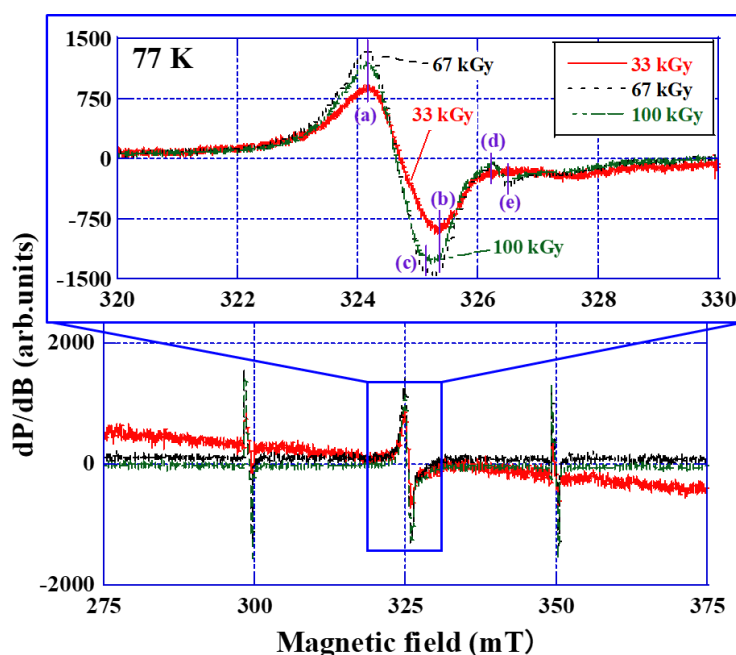


図1 ガンマ線照射した PADC 試料の ESR スペクトル：67 kGy と 100 kGy では(d)と(e)で示す外部磁場付近に新たなピークが観察された

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, 室屋裕佐^b, 加賀美佳^a, 間木ありさ^a, 藤本裕^a, 浅井圭介^a

^a 東北大学大学院工学研究科, ^b 大阪大学産業科学研究所

より高いシンチレーション収率を有するプラスチックシンチレータの開発に資する励起状態ダイナミクスの知見を得るために、プラスチックシンチレータについてのパルスラジオリシスによる過渡吸収分光を行った。ホストポリマーから添加された蛍光体分子へのエネルギー移動に起因するスペクトルの変化を観測した。

【研究目的】

プラスチックや有機溶媒ベースのシンチレータの特徴として、高速なシンチレーションの減衰、低い有効原子番号、および高い加工性と可塑性が挙げられる。特に、高速応答性を有するという特性を利用し、例えば同時計数の高い時間分解能が達成されている。シンチレーション収率の向上が達成できれば、さらなる高性能化や用途拡大につながると期待される。一方で、そのための材料科学的研究はほとんど進んでいない。本研究では、シンチレーションの基礎過程に立ち戻り、その解析を通じたシンチレーション収率向上策を確立することを企図した。パルス電子線照射直後の過渡吸収分光を通じ、プラスチックおよび有機溶媒ベースのシンチレータでの励起状態の緩和と移動に関する過程を解析した。

【実施内容】

市販の高エネルギー光子計測用プラスチックシンチレータである EJ256 と、自作のプラスチックシンチレータである、ポリスチレンに b-PBD (2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole) を添加した系を試料として用いた。ナノ秒からマイクロ秒の時間スケールでの過渡吸収分光を、阪大産研の電子線ライナックを用いて行った。

図 1 および図 2 に、ポリスチレンのみの試料と、b-PBD を添加した試料のナノ秒領域での過渡吸収分光をそれぞれ示す。ポリスチレンのみの場合にナノ秒で減衰する 550 nm 付近のピークは、b-PBD 添加により観測されなくなった。このことは、このピークに由来する励起状態から b-PBD へのエネルギー移動が生じているものと推察される。

【代表的な研究成果】

プラスチックシンチレータにおける励起エネルギー移動を観測できた。

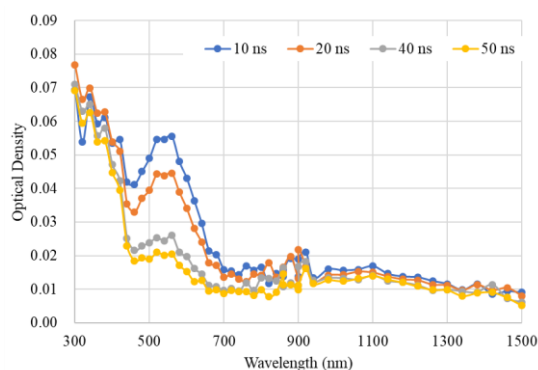


図 1 ポリスチレンのみの試料のナノ秒領域での過渡吸収スペクトル

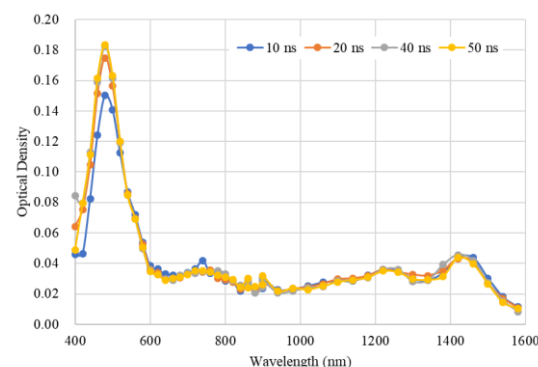


図 2 ポリスチレン-b-PBD 系試料でのマイクロ秒領域での過渡吸収スペクトル

高強度テラヘルツ光照射による分子間相互作用の非線形励起と制御

坪内雅明^a, 誉田義英^b, 永井正也^c, 磯山悟朗^b

^a量子科学技術研究開発機構, ^b大阪大学産業科学研究所, ^c大阪大学基礎工学研究科

L バンド電子加速器から発生させたテラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)ビームを純水の気液界面へ集光し、水中に発生する光音響波発生とその伝播を観測した。本年度はその定量評価を実施し、さらに昨年度まで実施していた光音響波パルス列発生から単一パルスピックアップへ発展させた。

【研究目的】

近年、レーザー光を用いた光・熱変換に基づく圧力波発生が注目されている。レーザー照射位置近傍での急激な光エネルギー吸収に伴う短時間局所的な圧力上昇により、媒質内を音速で伝播する光音響波や、超音速衝撃波が発生する。これまで水に対して透明な可視・近赤外光が用いられてきたが、高効率な光-圧力波エネルギー変換を実現するためには、対象部位に光吸収体を設置するか、高強度レーザーの集光によりプラズマを発生させる必要があった。そこで本研究では、THz 光による気液界面での光音響波発生法の開発を実施した。THz 光は水に強く吸収されるため、高効率な光-圧力波変換が水面で直接生じる。また可視光に比べて 1%以下の低い光子エネルギーのため、組織損傷のない非破壊的な手法と考えられる。

【実施内容】

THz-FEL で発生させた THz パルス列を純水試料の気液界面に照射し、発生した光音響波をシャドウグラフ法により観測した。図 1(a)に示すように、音速で伝播する光音響波の列が観測された。図 1(b)に照射 THz 光の周波数と強度を変えて測定した光音響波の強度変化を示す。横軸は水の吸収係数 α と THz 光のフルエンス F との積

とした。光吸収による熱弾性波発生過程で生じる圧力は水表面において $p(z=0) \propto \alpha F$ と表され、図 1(b)に示された比例関係を再現した。さらに THz 光による光音響波発生過程を精査するため、単一 THz パルス光による単一光音響波発生に成功した(図 1(c))。

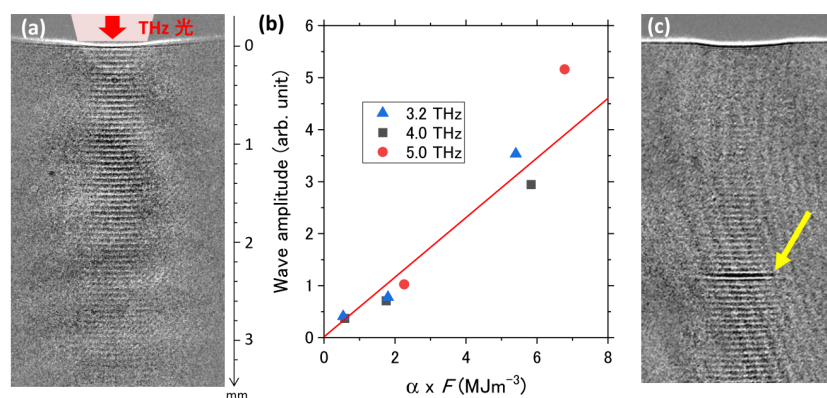


図 1 (a) 水中での光音響波伝播のシャドウグラフ画像。(b) THz 光照射強度と周波数に対する光音響波の強度変化。(c) 単一光音響波のシャドウグラフ画像 (黄矢印)。

【代表的な研究成果】

「テラヘルツ光照射による水中での平面衝撃波発生とその観測」レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会、2020 年 1 月、坪内雅明、永井正也、保科宏道

パルスラジオリシス法を用いた非均質反応場等での過渡現象に関する研究 ～水の分解ラジカルの反応の塩効果の解明と評価～

永石隆二^a, 桑野涼^a, 神戸正雄^b, 楊金峰^b, 吉田陽一^b

^a 日本原子力研究開発機構 廃炉国際共同研究センター, ^b 大阪大学 産業科学研究所

福島第1原発事故では冷却水に使われた海水中のハロゲン化物が水の放射線分解に影響を及ぼすため、汚染水中の生成物や溶存種の挙動を従来の均一反応計算で解析することは極めて困難である。従って、分解生成物の収量（G値）や放射線誘起反応の塩濃度依存性（塩効果）の解明・評価が急務である。そこで本研究では、電子線パルス（パルスラジオリシス法）による照射を行い、ラジカル生成物の水和電子（ e_{aq}^- ）周囲に形成されるイオン（陽イオン）雰囲気を変えて e_{aq}^- の反応特性を評価した。

【研究目的】

福島第1原発事故では冷却水に「海水」が使われ、その塩分が放射線分解による水素発生や腐食に重大な影響を及ぼすため、分解生成物（ラジカル・分子）の収量や反応の塩濃度依存性（塩効果）を解明し、科学的に合理性を有した解析・評価を実現することが急務である。その一環として本課題では、放射線誘起の反応速度の塩濃度（イオン強度）補正を実現するために、線形加速器（LINAC）の電子線を用いたパルスラジオリシス法による過渡反応データ取得（副題）を行っているが、今年度は、前年度から進めている海水（塩化物）系での水和電子（ e_{aq}^- ）の反応特性に注目して研究を行った。

【実施内容】

これまで、海水中に異なる濃度で溶存する2種類のハロゲン化物イオン（ $X^-: Cl^-, Br^-$ ）が水の分解生成物の水酸化ラジカル（ $\cdot OH$ ）と2段階で反応することを実証して、海水中での収量等を評価した。ここで、海水は古典論では反応速度を補正できない高濃度塩（ $>0.5 \text{ mol/L}$ ）をもち、さらに上記反応がいくつかの素過程の連続（ $\cdot OH + X^- \rightleftharpoons \cdot XOH^- (+H^+) \rightarrow \cdot X + OH^- (H_2O)$ ）で起きるため、海水中の反応の塩濃度による補正は、全てに対して統一的（単純）に扱うことができず複雑である。そこで前年度から、古典論を展開・拡張した反応速度論に基づく e_{aq}^- の反応特性の評価を進めている。

塩化ナトリウム（NaCl）と塩化カルシウム（CaCl₂）水溶液中での e_{aq}^- の捕捉剤（ニトロメタン CH₃NO₂ 分子、銅 Cu²⁺イオン）との2次反応速度定数の塩濃度依存性を図1に示す。CH₃NO₂ は中性分子のため、 e_{aq}^- との反応は塩濃度に直接影響を受けないが、塩濃度増加に伴う粘度増加の影響を受ける。また、Cu²⁺ は陽イオンであるため、 e_{aq}^- との反応は塩濃度に負の影響を受けるが、高濃度領域の変化は粘度と古典論だけでは記述できず、反応物と溶質とのイオン雰囲気形成に基づくそれらの拡張が必要となる。

【代表的な研究成果】

反応速度のイオン強度補正データ（反応計算で必須）

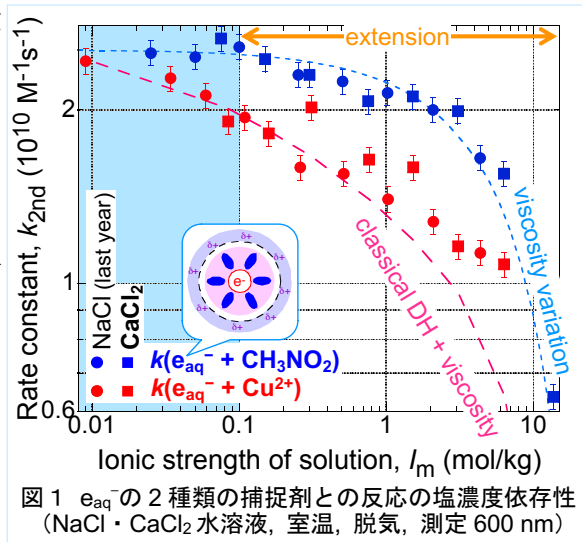


図1 e_{aq}^- の2種類の捕捉剤との反応の塩濃度依存性 (NaCl・CaCl₂水溶液, 室温, 脱気, 測定600nm)