

大阪大学産業科学研究所

2009

量子ビーム科学研究施設
平成21年度報告書

Annual Reports



Research Laboratory for Quantum Beam Science
Institute of Scientific and Industrial Research
Osaka University

目 次

1. はじめに	1
2. 量子ビーム科学研究施設の現状.....	2
2-1 Lバンドライナック.....	2
2-2 150MeV Sバンドライナック.....	4
2-3 フォトカソードRF電子銃Sバンドライナック	4
2-4 コバルト60照射設備	5
2-5 共同利用採択テーマ一覧.....	6
3. 研究成果報告.....	9
4. 年間行事報告.....	87
4-1-1 第1回施設研究会	87
4-1-2 第2回施設研究会	87
4-1-3 第3回施設研究会	88
4-1-4 第1回阪府大・阪大合同研究会	89
4-2 委員会報告	90
4-3 見学者リスト	93
5. 放射線安全管理報告.....	93
5-1 平成21年度放射線業務従事者の登録と教育訓練	93
5-2 放射線設備の点検及び補修	94
5-3 登録RIの湧き出し	94
5-4 変更申請	94
6. 研究成果リスト.....	95
7. 量子ビーム科学研究施設員名簿.....	100

1. はじめに

量子ビーム科学研究施設のスタート

産業科学研究所の改組に伴い、2009年4月から産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設がスタートした。当研究施設では、これまでのナノサイエンス・ナノテクノロジー研究や量子ビーム科学研究に加えて、人類が直面している最重要問題である、地球環境維持と環境浄化、エネルギー変換・開発、高度医療開発に関する研究を展開する。「研究施設」という名称は、くしくも設立当初の名称に戻るわけであるが、「放射線」から「量子ビーム」への転換は、新しい科学技術の志向を意味している。

旧産業科学ナノテクノロジーセンター附属加速器量子ビーム実験室時代には、すべて兼任の教員により維持管理・運営が行われてきたが、今年度から2名の専任教員を中心に、数十人の兼任教員とともに行うこととなり、より強力な共同利用の推進体制が整備された。しかしながら、設備面に関しては、10年目を経過し強度が1/4に低下したコバルト60線源の更新や、Lバンド加速管の老朽化等の問題を抱えており、早急に対策を施す必要がある。

産業科学研究所は、2010年4月から、全国5附置研究所とともに、物質・デバイス領域に関する新たな共同研究拠点としてスタートする。産業科学研究所では、その中で、ナノサイエンス・デバイス研究領域を担当することになるが、本施設の加速器等の研究設備を使った量子ビームの特色を生かした研究が進展すると期待される。

本成果報告書を発刊するに当たり、多くの共同利用関係者の協力があった。また、量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会では、学内の関係部局から多大な助言をいただき、管理・運営に多大な貢献があった。本施設では、今後、共同利用者の支援により設備の更新の問題等を解決し、新しい量子ビーム科学研究の展開を目指す所存である。

平成22年3月

量子ビーム科学研究施設長 吉田陽一

2. 量子ビーム科学研究施設の現状

2-1 強力極超短時間パルス放射線発生装置（Lバンドライナック）

2-1-1 Lバンドライナックの運転状況

図1は、平成21年度におけるLバンドライナックの運転日数を、月別、モード別に表したものである。今年度の共同利用では、24の研究課題が採択された。前期は保守作業の18シフトを含む118シフトが配分され、後期は保守作業の21シフトを含む119シフトが配分された。2月16日現在の、保守運転を含む運転日数は180日、運転時間実績は2,357時間である。ライナックの不調により1日の利用が中止となったマシンタイムは3日間、半日の利用が中止となったマシンタイムは1日間であった。3月末までの推定の通算運転日数は205日、通算運転時間は約2,600時間と予想される。

2-1-2 保守および故障の状況

これまで問題が多発していたサイラトロンシステムは、昨年度 e2v 社製の CX-1528 から L3 communications 社製の L-4888B に変更されたことにより、きわめて安定に動作している。この1年間でサイラトロンシステムが問題となるトラブルは1度も観測されなかった。6月にサブハーモニックバンチャー2号機の出力低下が顕著になってきた。使用期間から考えて真空管の寿命と考えられたため、後段の RCA7214 を新品と交換した。8月の保守運転中に冷却水ポンプとエアーコンプレッサーが突然停止した。調査の結果、動力盤の制御電源ブレーカの故障であることが判明し、新品と交換することで復旧した。9月にも別系統の制御電源ブレーカが故障し交換している。10月の保守日にサブハーモニックバンチャー3号機の整備点検中に、後段の INPUT MATCH 用スタブのハンダ付が外れているのが確認され、これを補修した。また月末になって、ライナックの立ち上げ調整中に偏向電磁石電源が初期化プログラム(消磁プロセス)から復帰できない症状が見られた。予備電源につなぎ換えることで、マシンタイムを継続するとともに、翌日の昼休み時間を利用して、製造業者による故障状況の確認を行った。翌週の保守日に制御基盤上のロジック IC の交換作業を行い、正常復旧している。12月末にはクライストロン室のエアコンが動作不能になり、予備のエアコンでマシンタイムを継続した。原因はファンを駆動しているドライブベルトの経年劣化による破損であった。発生装置室のエアコンも同時期に導入されているため、チェックしたところ何時破損してもおかしくない状態であったため、

同時期に導入された計4台のエアコンのドライブベルトをすべて交換した。

また、年末の作業で動作確認のためにサイラトロン交換を行った。これは昨年度予備品として購入した e2v 社製の CX-2411 の購入後の保証期間が迫っているためである。同時にモジュレータ内の PFN 回路の組み換えとパルストランスタンク内の放電球調整部の更新を行った。

PFN 回路は一時期、インダクタンス可変の16段 (Normal モード10段、Long pulse モード16段) から、前後に固定の

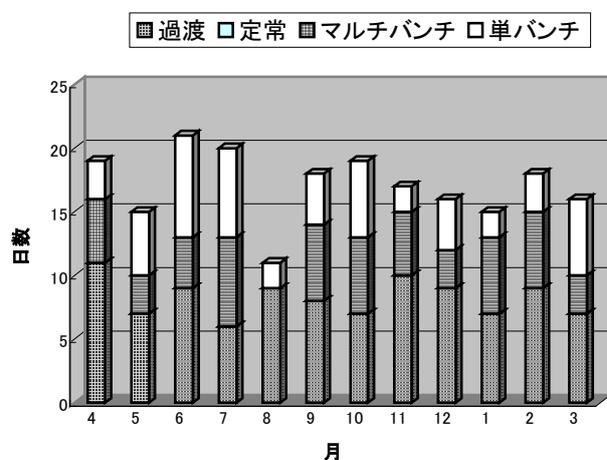


図1 平成21年度Lバンドライナック月別運転日数

インダクタンス回路を持つ 2 段ずつを追加し、全 20 段 (Normal モード 10 段、Long pulse モード 20 段) に変更していた。その後、トラブルが発生したため、後半部分を切り離し、固定 2 段、可変 14 段の全 16 段 (Normal モード 10 段、Long pulse モード 16 段) で運用してきた。この状態ではクライストロン電圧の平坦度は固定部に合わせた調整になり、クライストロンの交換時にインピーダンスマッチングを取りにくいなどの問題が考えられることから、全 16 段を再びインダクタンス可変の回路に戻す作業を行った。この結果、Normal モード 8 段、Long pulse モード 16 段となっている。Normal モードのパルス幅はこれまでよりも若干短くなるが、現在は定常モードの利用が無いことから問題はないと考えられる。

パルストランスタンク内の放電球は、パルストランスや分圧モニターに過度の高電圧がかかることを防ぐ目的で導入した。ただし、これまでは効果を確認するための仮組込の状態であった。今回、これを油中から取り出さなくてもギャップ間隔が調整できるような取り付け方法に変更した。

1 月に入り、Long pulse モード時のビーム変動が無視できないレベルになってきた。特にパルス後半での変動が大きいことから放電の可能性が考えられた。RF 波形のモニターから放電箇所がバンチャー系ラインで起きている可能性が高いことを確認し、その一部を分解して目視で確認した。その結果、導波管内に多量の SF6 ガスの放電堆積物が確認されたため、急遽製造業者に放電箇所の特定制と復旧作業を依頼した。翌週、保守日以降の 2 日間のマシンタイムをそれ以降の保守日と交換することで 3 日間の作業日を確保し、復旧作業にあたった。作業はバンチャー系と主加速管系のパワー分配用ハイブリッドからバンチャー系の可変減衰器までの区間をすべて取り外して分解するところから始まった。分解清掃を行うことで、放電堆積物が取り除かれ、今回のトラブルの原因となった放電箇所が、バンチャー系からプリバンチャー系のパワーを分配するための導波管方向性結合器にあることが判明した。導波管方向性結合器では、結合穴の開いた金属板を仕切りとして二つの方形導波管が併走している。この金属板は電気的な接触を取るために編粗線を介して挟み込まれているが、導波管内の壁電流によりこの編粗線が燃えて炭化したことが原因であった。仮の措置として、以前使用していた古い導波管結合器に戻すとともに、バンチャー系ラインに流れる壁電流を押さえるためにバンチャー系へのパワー分配比率の低いハイブリッドに変更した。問題となった導波管方向性結合器は、現在編粗線を使用しないタイプに改造中であり、3 月中に元の状態に復旧する予定である。

また 1 昨年から引き続いている主加速管の冷却水配管から大気側への水漏れは現在止まっている。年度末にこの漏れ箇所を補修するための作業を計画していたが、少なからぬリスクを伴う作業であるため、再度水漏れが起きてから行うことにした。また長期的に見たときには、いずれクラックが成長し、現行の加速管が使用できなくなるときが来ると考えられるため、加速管の新規製作の検討を行っ

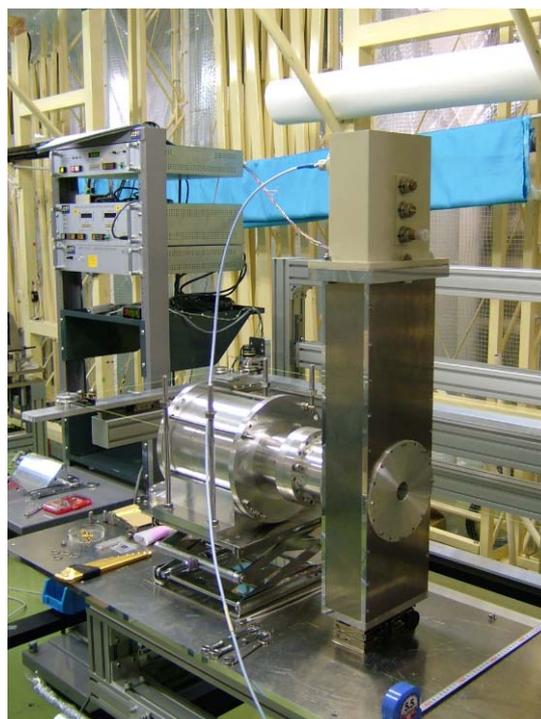


図 2 電場分布測定中のアルミ製試験空洞

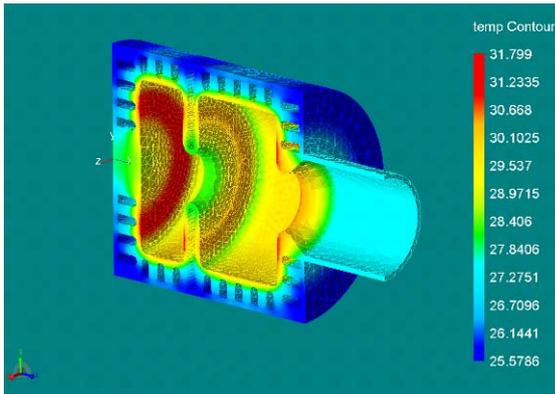


図3 阪大産研用LバンドRF電子銃空洞の熱解析

我々の目的は、この研究開発に参画することで、LバンドRF電子銃開発のノウハウを蓄積し、それを利用して阪大産研のLバンド電子ライナックに導入可能なLバンドRF電子銃空洞の設計および製作を行うことである。これまで図2に示すように、アルミ製の試験空洞を製作することでRF電子銃空洞の内形状と共振周波数および電場分布の関係を明らかにするとともに、ショート板の位置を改良した同軸導波管結合器を製作し、その特性測定の結果から、新たに製作する同軸導波管結合器の形状の最適化を行った。また、KEKの超伝導加速器試験施設(STF)でのビーム加速実験に用いるLバンドRF電子銃は、日米共同開発の一環で米国フェルミ国立研究所(FNAL)において製作されているが、我々自身でFNAL製のLバンドRF電子銃空洞の最終周波数調整および電磁場分布調整を行った。このとき得られた知見と図3に示すような熱解析の結果をもとに現在阪大産研用のLバンドRF電子銃空洞の製作に取り掛かっている。

2-2 150 MeV Sバンドライナック

150 MeVライナックでは3台のモジュレータを使用しており、この内の1台はRF電子銃ライナックと共用している。供用していないモジュレータはRF電子銃ライナック設置に伴い、地下二階から移設してきたものである。これまでの立ち上げで、この移設したモジュレータの1台が、電気ノイズのため誤動作し、安定な運転ができない状況であった。このため、前々年度にモジュレータ筐体を静電シールドがよりしっかりしたものに作り直し、PFNを含むモジュレータ回路の移設を行った。この時点では結線が完了していなかった。本年度秋に再度立ち上げを行うべく結線を行っていたところ、PFNからクライストロンパルストランスに電力を供給するため、クライストロンタンクに設置してあった電流導入端子が破損した。従来より若干冷却用絶縁油の漏れも現れていたためクライストロンタンクも交換することにし、再設置を行った。クライストロンの通電テストを開始しようとしたところ、ヒーター電流値に異常が観測され、調べたところクライストロンのヒータートランスのショートが原因であることが分かり、これの交換を行った。更に、クライストロンにパワーを入れる段階でクライストロンの冷却水システムの流量計から漏水があり、現在これの交換作業をしているところである。

2-3 フォトカソードRF電子銃Sバンドライナック

2-3-1 運転状況

平成21年度には、フォトカソードRF電子銃Sバンドライナックは主に、フェムト秒パルスラジオリシスの開発、パルスラジオリシスを通して微細加工の精度を決めるナノ空間における反応機構や放

ている。

2-1-3 ライナックの性能向上と開発研究

LバンドフォトカソードRF電子銃の開発

Lバンド電子ライナックの将来的な電子ビーム利用研究の高度化を図るために、大強度かつ高品質(大電荷量・低エミッタンス)電子ビーム生成が可能なLバンドRF電子銃の研究開発を開始した。この研究開発はKEKの加速器科学総合支援事業「大学等連携支援事業」のもとでKEK、広島大学と共同で行っている。

我々の目的は、この研究開発に参画することで、LバンドRF電子銃開発のノウハウを蓄積し、それを利用して阪大産

研のLバンド電子ライナックに導入可能なLバンドRF電子銃空洞の設計および製作を行うことである。これまで図2に示すように、アルミ製の試験空洞を製作することでRF電子銃空洞の内形状と共振周波数および電場分布の関係を明らかにするとともに、ショート板の位置を改良した同軸導波管結合器を製作し、その特性測定の結果から、新たに製作する同軸導波管結合器の形状の最適化を行った。また、KEKの超伝導加速器試験施設(STF)でのビーム加速実験に用いるLバンドRF電子銃は、日米共同開発の一環で米国フェルミ国立研究所(FNAL)において製作されているが、我々自身でFNAL製のLバンドRF電子銃空洞の最終周波数調整および電磁場分布調整を行った。このとき得られた知見と図3に示すような熱解析の結果をもとに現在阪大産研用のLバンドRF電子銃空洞の製作に取り掛かっている。

射線化学初期過程の解明、医療応用のための電子ビーム形状整形や動的強度変調の研究に利用された。運転状況としては、前期は問題なく利用実験は行われた。後期は、サイラトロンパルサーの電源改造作業を行うため、2か月ほど停止したが、その後、運転を再開し、ビーム利用を行った。平成21年度に実施した研究課題及び研究内容は、下記の通りである。

① フェムト秒パルスラジオリシスの開発

電子ビームの安定化、フェムト秒時間同期システムの開発

② フェムト秒時間領域での誘起反応の研究

水和・溶媒和電子の生成過程の研究、ジェミネートイオン再結合の研究

③ ガン治療のための濃淡電子ビーム発生の研究

電子ビーム形状の整形と測定、電子ビームの動的強度変調の研究

④ アト秒電子パルス発生の研究

⑤ フェムト秒時間分解電子線回折の研究

今年度の利用日数としては、サイラトロンパルサーの電源改造作業日数を除き、フォトカソードRF電子銃Sバンドライナックの運転日数は12月まで63日であり、利用は36日、保守は27日であった。フェムト秒時間分解電子線回折用フォトカソードRF電子銃のRFエージングための利用日数は約1カ月であった。利用内容については、各研究課題の報告に参考して下さい。

2-3-2 保守および故障の状況

SバンドフォトカソードRF電子銃ライナック用サイラトロンパルサーの電源改造作業を行った。これは、前年度は今まで使っていたParkin Elmer製のLS-3229型のサイラトロンは故障(寿命の原因)のため、外部に電源を設置して暫定的にITT製のF-351型サイラトロンを代わりに使うことにしたが、今年度は、安全に運転するため、ITT製のF-351型サイラトロン用のパルサーの電源改造作業を行った。作業終了後、RFと電子ビームの発生試験を行った。その結果、RFと電子ビームの発生が正常にでき、電子ビームの安定度も現在まで使われたサイラトロンより向上できたことを確認した。

2-4 コバルト60照射設備

2-4-1 概要

今年度も引き続き産業科学研究所第一研究棟および事務管理棟改修のため、コバルト棟南半分を前期沼尾研究室、後期事務部退避場所として提供している。

2-4-2 利用状況

平成21年度のコバルト60照射施設の利用課題数は20件であり、昨年度より3件減少した。また、利用状況を表1にまとめた。利用件数の減少により総利用時間は減少したが、引き続き学内においてコバルト60線源が広く利用されている。

表 1 平成 21 年度コバルト 60 照射施設利用状況（平成 22 年度 2 月 2 日現在）

部局	利用件数	総利用時間(時間)
医学研究科	11	6
工学研究科	24	193
理学研究科	22	90
産業科学研究所	49	712
ラジオアイソトープ総合センター	4	2
合計	110	1003

2-4-3 装置の維持管理

未登録 RI 再調査にともない、照射室内整備および不用物品廃棄処理を行った。コバルト照射施設線源利用モニターシステムおよび放射線監視モニター帳票自動出力システム設置した。照射施設運転制御システムの簡易点検・整備は年度内を予定している。

2-5 平成 21 年度 共同利用採択テーマ一覧

採択番号	研究課題	所属	氏名	利用区分
21-A-C1	ラジカルイオン光励起状態	産研	藤塚 守	Lバンド コバルト
21-A-C2	放射線化学反応活性種	産研	藤塚 守	Lバンド コバルト
21-A-C3	ラジカルイオンの反応性	産研	藤塚 守	Lバンド コバルト
21-A-C4	マイクロ秒ミリ秒パルスラジオリシス法における放射線化学の研究	産研	小林一雄	Lバンド
21-A-C5	放射線照射による遺伝子損傷の分子機構	産研	小林一雄	Lバンド コバルト
21-A-C6	赤外 FEL によるテラヘルツ波源開発	産研	磯山悟朗	Lバンド
21-A-C7	O T R によるウェーク場とバンチ構造の評価	産研	加藤龍好	Lバンド
21-A-C8	高輝度電子ビームの発生と特性測定	産研	柏木 茂	Lバンド
21-A-C9	時間分解マイクロ波伝導度測定によるナノ材料中での伝導度評価	産研	佐伯昭紀	Lバンド コバルト
21-A-C10	赤外光励起による半導体中の不純物励起と拡散	産研	白井光雲	Lバンド
21-A-C11	ナノストラクチャー内放射線誘起反応高時間分解測定	産研	吉田陽一	Lバンド

21-A-C12	ナノ秒領域での量子ビーム誘起化学反応基礎課程	産研	吉田陽一	Lバンド
21-A-C13	放射線化学反応中間体	産研	藤乗幸子	Lバンド/コバルト 施設利用
21-A-C14	テラヘルツ帯非線形光学効果の研究	レーザー研	長島 健	Lバンド
21-A-C17	陽電子消滅法を用いたタングステン損傷の研究	工学研究科	上田良夫	150S 施設利用
21-A-C18	Sバンドライナックの整備及び陽電子ビームの生成・利用	産研	菅田義英	150S 施設利用
21-A-C19	陽電子消滅法を用いた電解質膜の研究	産研	菅田義英	150S/施設利用 コバルト
21-A-C20	フォトカソードRF電子銃ライナックによるフェムト秒電子パルスの発生とフェムト秒パルスラジオリシスシステムの開発	産研	吉田陽一	RF電子銃
21-A-C21	フォトカソードRF電子銃ライナックを用いた医療利用の為の強度変調電子線パルス発生の研究	産研	吉田陽一	RF電子銃
21-A-C22	時間分解電子線回折	産研	谷村克己	施設利用
21-A-D1	テラヘルツ領域における癌凍結組織の透過スペクトル計測の試み	産研 福井大	磯山悟朗 三好憲雄	Lバンド
21-A-D2	集束型ウイグラー開発の基礎研究	産研 高エネ研	磯山悟朗 山本 樹	Lバンド
21-A-D3	Lバンドライナックによる電子スペクトル分析器の較正	産研 核融合研	磯山悟朗 尾崎 哲	Lバンド
21-A-D4	パルスラジオリシス法を用いたナノ空間非均質反応場での過渡現象に関する研究	産研 原子力機構	吉田陽一 永石隆二	Lバンド
21-A-D5	イオン液体中有機ハロゲン化物の放射線誘起還元反応に関する研究	産研 原子力機構	吉田陽一 田口光正	Lバンド
21-A-D6	シリカナノ粒子を用いた放射線効果の研究とその効果を利用した新規ラジオクロミック材料の研究と開発	産研 徳島大 RIC	池田稔治 三好弘一	コバルト
21-A-D7	PADC(CR-39)中放射線損傷のG値評価	産研 神戸大学	菅田義英 小田啓二	コバルト
21-A-D8	サブピコ秒パルスラジオリシスによるナノ空間反応初期過程の研究	産研	古澤孝弘	Lバンド
21-A-D9	ナノエレクトロニクス用高分子材料の反応素過程	産研	古澤孝弘	Lバンド

21-A-D10	超分子の放射線科学	産研	藤塚 守	Lバンド コバルト
21-B-C1	放射線を利用したソフトマテリアルの機能化	工 学 研 究科	西嶋茂宏	コバルト
21-B-C2	化学物質の生物影響に対する放射線の効果	薬 学 研 究科	永瀬裕康	コバルト
21-B-C3	放射線誘発性脱毛発症における炎症性サイトカインの役割	医 学 系 研究科	山本浩一	コバルト
21-B-C4	液体冷却核融合ブランケット用セラミック材料の照射下特性評価	工 学 研 究科	飯田敏行	コバルト
21-B-C5	微粒子懸濁水溶液系の放射線照射効果	工 学 研 究科	山本孝夫	コバルト
21-B-C6	電離放射線の生体影響の解析	RI セン ター	清水喜久雄	コバルト
21-B-C7	電子スピン共鳴 (ESR) 法による γ 線照射効果の研究	理 学 研 究科	谷 篤史	コバルト
21-B-C8	無機シンチレータの発光波長測定	理 学 研 究科	小川 泉	コバルト
21-B-C9	ニトロキシラジカルと磁気共撮影法を用いた生体レドックス反応の画像化に関する研究	医 学 系 研究科	村瀬研也	コバルト
21-B-C10	ミュオン電子転換過程探索におけるカロリメーターの開発	理 学 研 究科	佐藤 朗	150 S
化学利用	非芳香族ポルフィリン誘導体の生成機構に関する研究	工 学 研 究科	林 高史	Lバンド

3. 研究成果報告

超分子ドナー・アクセプターダイアッドの電荷分離状態生成

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

藤塚 守^a、藤乗幸子^b、真嶋哲朗^{a*}

Charge Separated State of Supramolecular Donor-Acceptor Dyads

Dept. of Mol. Exc. Chem.^a, Res. Lab. Quantum Beam Sci.^b

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

The electron transfer processes of Zn octaethylporphycene (ZnPcn), a structural isomer of Zn octaethylporphyrin, have been investigated mainly using transient absorption spectroscopy. In order to form a supramolecular donor-acceptor dyad, imide compounds bearing a pyridine group at the N position of the imides have been used as an acceptor. The N atom of the pyridine ring can coordinate to the central Zn ion of ZnPcn. Formation of a supramolecular donor-acceptor dyad, i.e., pentacoordinated ZnPcn, was confirmed by steady state absorption spectroscopy using toluene as a solvent. Charge separation upon excitation of ZnPcn was indicated by efficient fluorescence quenching, especially when pyromellitic diimide was used as the acceptor. Electron transfer processes were confirmed by sub-picosecond transient absorption spectroscopy, in which generation of a radical anion of the acceptor and a radical cation of ZnPcn, which was identified by means of γ -ray radiolysis, was confirmed. It became clear that the charge separation rate was smaller than that of corresponding supramolecular dyads of Zn tetraphenylporphyrin and Zn octaethylporphyrin in spite of a similar driving force. This observation indicates a larger internal reorganization energy and a smaller coupling element of the ZnPcn dyad.

ポルフィリンおよびその誘導体の光化学過程は広く検討されているが、その異性体のひとつであるポルフィセンについては検討例が少なく、電子移動過程の報告例もほとんどない。我々は亜鉛ポルフィセン(ZnPcn)の中心金属にFig. 1に示した電子アクセプターを配位させることで超分子ダイアッドを生成し、その分子内電子移動過程を検討することで新たな知見を得たので報告する。¹⁾

Fig. 1に示したアクセプター分子をZnPcnのトルエン溶液に滴下するとZnPcnのQ-bandが長波長シフトしたことより、超分子ダイアッドが生成することが確認された。生成定数は 10^3 - 10^4 M⁻¹であった。ZnPcnにpyridineを配位させた場合の蛍光寿命は3.3 nsであったが、PIを配位させた場合には0.14 nsであり、励起一重項状態からの反応過程が示唆された。過渡吸収測定による電荷分離状態生成の確認において、ZnPcnのラジカルカチオンの吸収についての知見が必要なことより、ZnPcnの

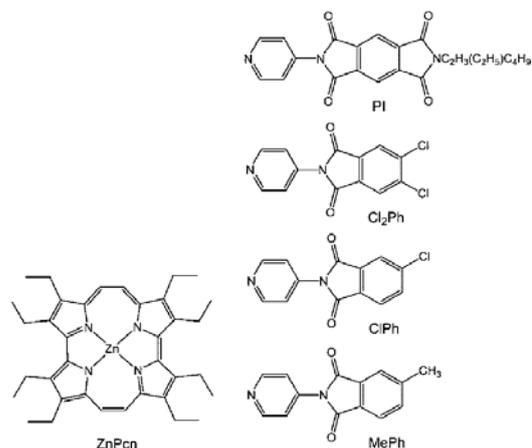


Fig. 1. Molecular structures of ZnPcn and acceptors.

n-BuCl 77 Kマトリックスに対し、 γ 線照射を行ったところ、Fig. 2に示したように860 nmにラジカルカチオンに帰属される新たな吸収を確認した。他の金属を配位したポルフィセンにおいても同様

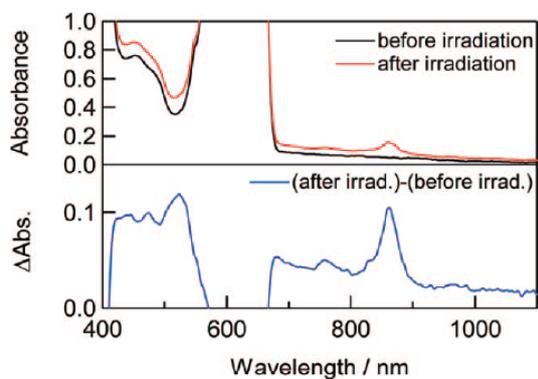


Fig. 2. (Upper panel) Absorption spectra of ZnPcn in *n*-butylchloride at 77 K before (black) and after γ -ray irradiation (red). (Lower panel) Difference spectrum.

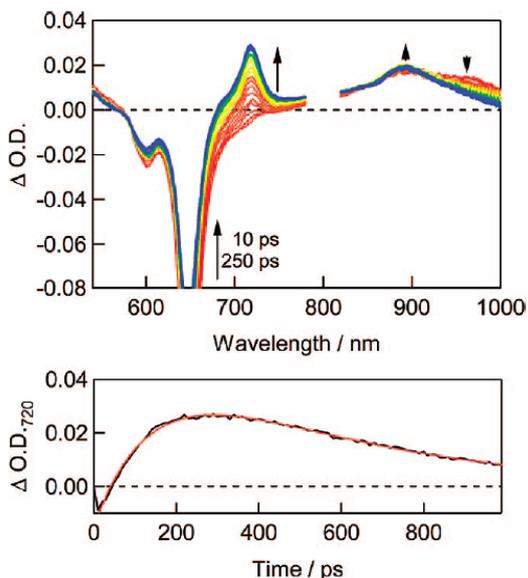


Fig. 3. Absorption spectra of PI-ZnPcn in toluene during the laser flash photolysis using 650 nm femtosecond pulse for excitation. Spectra were obtained from 10 to 250 ps (10 ps step) after the laser excitation. Lower panel is kinetic trace of Δ O.D. at 720 nm during the laser flash photolysis. Red curve is fitted curve.

な位置に吸収帯が生じることが報告されていることから、 π -ラジカルカチオンが生じていることが示唆された。PI-ZnPcnを650 nmレーザーパルスで励起することで得られた過渡吸収スペクトルをFig. 3に示す。励起直後においてはZnPcnの励起一重項状態が確認されたが250 ps後では890およ

び720 nmに新たなピークが確認され、それぞれZnPcnのラジカルカチオンおよびPIのラジカルアニオンに帰属されたことより、ZnPcnからPIへの電荷分離過程が確認された。この電荷分離状態の寿命は430 psであった。同様の電荷分離過程はZn tetraphenylporphyrinおよびZn octaethylporphyrinでも確認された。²⁾ それらの比較から、電子移動の自由エネルギー変化が同様であるにもかかわらず、ZnPcnの電荷分離移動速度が遅いことがわかった。その要因の一つとして再配向エネルギーおよび相互作用エネルギーの違いが挙げられる。

References

- 1) M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, S. Tojo, L. Cheng, D. Maeda, Y. Hisaeda, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 3330.
- 2) K. Harada, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 11430.

マイクロ秒ミリ秒パルスラジオリシス法 における放射線化学の研究(I)

癌抑制遺伝子産物 101F6 タンパク質とアスコルビン酸及びモノデヒドロアスコルビン酸ラジカルとの反応機構

阪大産研^a、神戸大理学研究科^b

小林一雄^{a*}、Mariam C. Recueno^b、Motiur Md Rahman^b、鏝木基成^{b**}

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a, Graduate School of Science and Technology, Department of Molecular Science and Material Engineering, Kobe University^b

Kazuo Kobayashi^{a*}, Mariam C. Recueno^b, Motiur Md Rahman^b, and Motonari Tsubaki^{b**}

A region on the human chromosome 3p21.3 has been identified as a critical region for mutations that may result in tumors and cancers. This region includes the candidate tumor suppressor gene *101f6* coding for a protein predicted to be a member of the cytochrome *b*₅₆₁ family. In this study, pulse radiolysis technique was employed to study the reaction of the 101F6 protein with monodehydroascorbate (MDA) radical. Radiolytically generated MDA radical oxidized the reduced form of the 101F6 protein to the oxidized form with a second-order rate constant of $5.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Subsequently, the oxidized 101F6 protein was re-reduced by ascorbate. The results strongly suggest that MDA radical and ascorbate are physiological electron donor and acceptor for *101F6* coding protein.

1. はじめに

ヒト染色体 3p21.3 領域の変異は、肺癌をはじめとする多くの癌を引き起こす遺伝子として同定されている¹⁾。この領域中にある *101F6* をコードする遺伝子は癌抑制遺伝子と考えられ、その遺伝子を発現させると肺癌の抑制が報告されている²⁾。*101F6* はそのアミノ酸配列から膜貫通型 Cytochrome *b*₅₆₁ と分類できる。Cytochrome *b*₅₆₁ は高等動物の副腎髄質クロマフィン小胞や神経内分泌小胞に存在する 6 回膜貫通型ヘムタンパク質として見出された(Fig.1)。cytochrome *b*₅₆₁ は細胞質側に存在するアスコルビン酸(AsA⁻) から電子を受け取り、小胞の内腔に存在している dopamine-β hydroxylase あるいは peptidylglycine α-amidating enzyme に電子を供与することにより、神経伝達物質の合成に深く関与している。我々は先にウシ副腎より精製した cytochrome *b*₅₆₁ とパルスラジオリシス法により生成させたモノデヒドロアスコルビン酸(MDA)ラジカルとの反応

を追跡し、cytochrome *b*₅₆₁ の 2 つのヘムのうち小胞内側に存在するヘム鉄のみが MDA ラジカルと反応することを明らかにした³⁾。

今回、我々は *101F6* 遺伝子を大量発現させ、この精製標品を用いて、MDA ラジカル及び AsA⁻ との間の電子伝達反応をパルスラジオリシス実

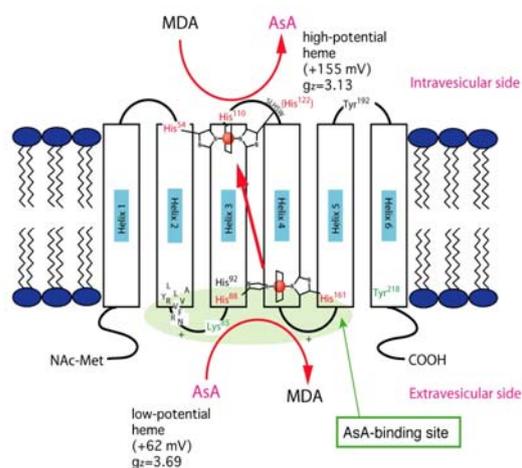


Fig. 1 The adrenal cytochrome *b*₅₆₁ model.

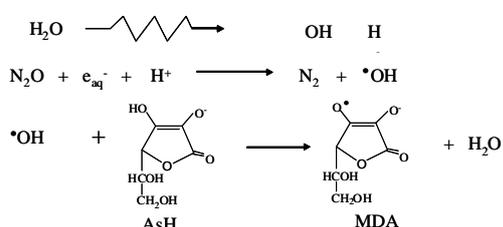
*K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasiosaka-u.ac.jp, **M. Tsubaki, 078-803-6582 mtsubaki@kobe-u.ac.jp

験により調べ、動物副腎およびトウモロコシ cytochrome *b*₅₆₁⁴⁾と比較した。

2. 実験

*101F6*遺伝子にヒスチジンtagを付加し、メタノール産化性酵母*Pichia pastoris*を用いた発現系で大量発現させ、Niカラムにより精製した。

5 mM ASCを含む緩衝液をN₂O で十分にバブルし、その後に濃縮試料*101F6*を添加した。この実験条件では、*101F6*の2つのヘムはAsA⁻に還元され、いずれも還元状態になっている。この条件下では以下の式に従いMDAラジカルが生成する。



3. 結果および考察

パルス照射後の結果を Fig. 2 に示す。パルス後での405 nmでの吸収の増加、430 nmでの吸収の減少が見られた。この過程は還元型ヘムの酸化反応であり、還元型ヘムとMDAラジカルとの反応を示している。この反応の二次速度定数は $5.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求められ、動物神経系由来の速度定数($2.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)お



Fig. 2 Absorbance changes after pulse radiolysis of the reduced form of *101F6* measured at 405 and 430 nm in the presence of AsA⁻ and N₂O at pH 7.0

よびトウモロコシ由来の速度定数($1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁴⁾より大きいことが分かった。最も効率良くMDAラジカルを消去する酵素である植物葉緑体のMDA reductase ($2.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁵⁾より5倍ほど小さいものの、効率良くMDAラジカルと反応することが分かった。

さらにパルス照射後より広い時間帯(~10 sec)での

観測では、いったん酸化したヘム鉄が再び還元されることが示された

(Fig.3)。これは試料中に存在するAsA⁻による酸化型ヘムが再還元される過程を示しており、この速度定数として、 $2.4 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ が得られた。このような再還元過程は動物神経系型 cytochrome *b*₅₆₁でのパルスラジオリシス実験においても観測されており、この系においても神経系小胞膜と非常に良く似たアスコルビン酸AsA⁻に由来する膜貫通電子伝達反応機構の存在を伺わせる。

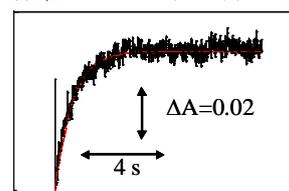


Fig. 3 Absorbance change after pulse radiolysis of the reduced form of *101F6* measured at 430 nm in the presence of AsA⁻ and N₂O at pH 7.0

て、 $2.4 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ が得られた。このような再還元

過程は動物神経系型 cytochrome

*b*₅₆₁でのパルスラジオリシス実験においても観測されており、この系においても神経系小胞膜と非常に良く似たアスコルビン酸AsA⁻に

由来する膜貫通電子伝達反応機構の存在を伺わせる。

さらにこの*101F6*の酸化還元過程のpHによる変化をFig. 3に示す。興味あることに、いずれの過程においてもその至適pHは7付近であり、高等動物の副腎髄質由来および植物由来のものとは異なり、*101F6*のアスコルビン酸の細胞における反応場に興味を持たれる。

References

- 1) M. L. Lerman, and J. D. Minna, *Cancer Res.* **60**, (2000) 6116
- 2) S. Ohtani, A. Iwamura, W. Deng, K. Udeda, G. Wu, G. Jayachandran, S. Kondo, E. T. Atkinson, J. D. Minna, J. A. Roth, and L. Ji, *Cancer Res.* **67** (2007) 6293
- 3) K. Kobayashi, M. Tsubaki, and S. Tagawa, *J. Biol. Chem.* **273** (1998) 16038.
- 4) N. Nakanishi, M. Rahman, Y. Sakamoto, T. Takigami, K. Kobayashi, H. Hori, T. Hase, Sam-Yong P, M. Tsubaki, *Biochemistry* **48** (2009) 10665
- 5) K. Kobayashi, S. Tagawa, S. Sano, and K. Asada, *J. Biol. Chem.* **46** (1995) 27551

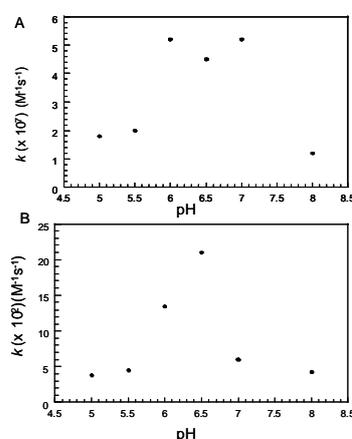


Fig. 3 pH dependence of the rate constants of the reaction of MDA radical with reduced form of *101F6* (A) and the reaction of AsA⁻ with the oxidized form of *101F6*.

**マイクロ秒ミリ秒パルスラジオリシス法
における放射線化学の研究(II)
パルスラジオリシス法によるヘム結合酸素センサーYddV
ジグアニレートシクラーゼの酸素結合ダイナミクス**

阪大産研量子ビーム物質科学分野^a、東北大多元物質研^b

小林一雄^{a*}、北西健一^{b**}、五十嵐城太郎^{b**}、田中敦成^{b**}、清水透^{b**}

Dynamics of Oxygen Binding to Heme-Based Oxygen Sensor Diguanylate Cyclase YddV

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a, The Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University^b

Kazuo Kobayashi^{a*}, Kenichi Kitanishi^b, Jyotaro Igarashi^b, Atsunari Tanaka^b, Toru Shimizu^{b**}

Cyclic-di-GMP is a second messenger important for numerous physiological functions in bacteria. The heme-bound globin-coupled diguanylate cyclase, YddV, displays diguanylate cyclase (DGC) activity towards GTP to generate cyclic-di-GMP. Binding of O₂ molecules to the reduced heme of YddV enhances DGC activity. Here we investigate the ligand binding of O₂, following reduction of heme in YddV by pulse radiolysis. The O₂ association and dissociation rate constants of YddV were 1.4 x 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ and 13 s⁻¹. Y43A and Y43L mutations at the heme distal side markedly decreased oxygen affinity. Our data suggest that YddV is a novel heme-based oxygen sensor DGC enzyme critical for biofilm formation.

1. はじめに

Cyclic-di-GMP はバクテリアにおける重要なセカンドメッセンジャーとして働き¹⁾、その合成および分解はリン酸化、イオン結合、DNA結合、光応答、等の酸素、光、物理的・化学的・刺激応答シグナルによりおこる²⁾。またバクテリアのCyclic-di-GMPの濃度により、バクテリアの運動性、有毒性、細胞間の相互作用、バイオフィルムの形成などを制御している²⁾。大腸菌においてはFig.1に示すように、GTPからc-di-GMPを経由してpGpGへの変換過程が存在し、diguanylate cyclase (DGC) 活性を持つ YddV と

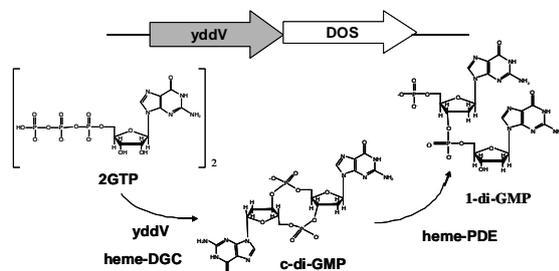


Fig. 1 Two-heme based sensors encoded by an operon for dhomeostasis

phosphodiesterase (PDE)活性を持つDOSがオペロン

として並んで存在している³⁾。このYddVによるGTPからc-di-GMPへの過程とDOSによるPDE活性は共役していると思われるが、YddVタンパクについてはよく分かっていなかった。我々はYddV をクローン化、大量発現、その酵素的性質を調べた。その結果、ヘムを結合し、還元型にはDGC活性が見られないものの、酸化型(Fe³⁺)および還元型に酸素が結合した(Fe²⁺-O₂)には活性が見られた。このことからYddVが大腸菌のバイオフィルムの生成に関与した酸素センサーであることが分かった。

本研究ではYddVの酸素センサーとしての役割を明らかにするために、パルスラジオリシス法を用いて、ヘム鉄の還元後の酸素および一酸化炭素の結合について調べた。

2. 実験

YddVのwildおよび変異体はいずれもHis tagとして大量発現し、Ni-カラムにより精製した。酵素活性(DGC 活性)は反応後、95°Cで熱処理後、HPLCにより定量した。

パルスラジオリシス法はYddV 5-15 μM を含むpH

* K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasi@sanken.osaka-u.ac.jp; **T. Shimizu, 022-217-5604, shimizu@tagen.tohoku.ac.jp

7.0 10 mM リン酸bufferにOHラジカルスカベンジャーとして0.1 M tert-butyl alcohol を添加した系にて測定した。酸素および一酸化炭素との結合過程は、あらかじめ酸素あるいはCOをbubbleすることにより飽和にした水溶液を嫌気下で、酵素溶液に希釈することにより、調製した。

3. 結果および考察

Fig. 2 にパルス照射後YddVの吸収変化を示す。

YddVのヘム鉄はパルスラジオリシス法により生成する水和電子(e_{aq}^-)により還元される。還元型と酸化型の差スペクトルが一致することから5配位のデオキシヘムが生成していることが確かめられた(Fig.3)。

その後酸素存在下ではミリ秒領域で酸素結合による吸収変化が観測された(Fig. 2)。Fig. 3に得られるスペクトルにより、酸

素が結合していることが確かめられた。また酸素との結合速度定数は $1.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求めることができた。この速度定数の値は、同じ酸素センサーであるEc-DOS ($1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) よりも大きい。一方、酸素に対する平衡定数は14-16 μM とDOS (20-340 μM)より高く Mbより (0.72-0.88 μM) かなり低いことが分かった。このことは通常YddVは細胞内では還元型で存在しているが、増殖過程等のバクテリアの生存環境に応答して、必要な状

況下で酸素の結合により活性状態になることが考えられる。

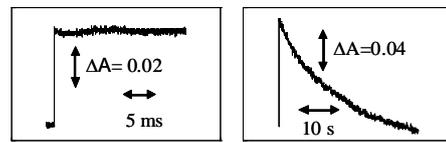


Fig. 4 Absorption changes at 425 nm after pulse radiolysis of YddV Y43A mutant in the presence of 130 μM O_2

ヘムdistal位に存在すると考えられるチロシンをアラニンに変えた変異体(Y43A)、あるいはY43Lにおいて酸素が結合しなかった。その一例をFig. 4に示す。これら変異体では e_{aq}^- による還元後、秒領域でのヘム鉄の酸化過程が観測された。このことはYddVの酸素の結合が、distal 位にあるチロシンが水素結合することにより安定化していると結論できる。それに対してヘムdistal 位に存在するもうひとつのGlu60 の変異体(Q60A,Q60E、Q60L)においてはあまり変化が見られなかった。Table 1に各変異体の酸素結合速度、解離速度および解離平衡定数を示す。

Table 1. O_2 association and dissociation constants of the wild-type

	$k_{on} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{off} (\text{s}^{-1})$	$K_d (\mu\text{M})$
YddV WT	1.4	22	16
Y43A	n.d.	n.d.	n.d.
Y43L	n.d.	n.d.	n.d.
Y43F	4.6	53	12
Y43W	4.6	>150	>33
Q60A	3.5	39	11
Q60E	1.7	>80	>47
Q60L	1.1	4.0	3.6

Reference

- 1) T. Schirmer, and U. Jenal, *Nat. Rev. Microbiol.* 7 (2009) 724.
- 2) K. Jonas, A. N. Edwards, R. Simm, U. Römling, and O. Melefors *Mol. Microbiol.* 70 (2008)236.
- 3) J. R. Tuckerman, G. Gonzalez, E. H. S. Sousa, X. Wan, J. A. Saito, M. Alam, and M-A. Gilles-Gonzalez, *Biochemistry* 48 (2009) 9764
- 4) K. Kitanishi, K. Kobayashi, I. Ishigami, T. Ogura, H. Matsuoka, S. Yamauchi, Y. Kawamura, K. Nakajima, J. Igarashi, N. Kobayashi, Y. Tanaka, and T. Shimizu, submitted.

マイクロ秒ミリ秒パルスラジオリシス法 における放射線化学の研究 1II 一酸化窒素合成酵素における分子内フラビン電子移動

阪大産研量子ビーム物質科学^a, 理化学研究所播磨^b

小林一雄^{a*}, 井柳堯^b

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a, Riken Harima Institute/Spring-8^b

Kazuo Kobayashi^{a*}, Takashi Iyanagi^b

Interflavin electron transfer processes from FAD to FMN in the reductase domain of inducible nitric oxide synthase (iNOS) has been investigated by pulse radiolysis. This enzyme contains one FAD and FMN, and calmoduline (CaM) binding domains. Radiolytically generate hydrated electron (e_{aq}^-) was found to react predominantly with FMN to form the red semiquinone of FMN, and subsequently conversion to the blue semiquinone. However, the reduction efficiency is much lower than that of FMN of the isolated FMN domain. This raises the possibility that two conformations exist as a mixture of crystal structure and more extended structure.

1. はじめに

一酸化窒素(NO)は神経系におけるシグナル伝達、血圧調節、免疫応答に至る多様な生理機能を営んでいるラジカル分子である¹⁾。NOは一酸化窒素合成酵素(NOS)によりアルギニンにより合成される。その電子伝達はCa²⁺/カルモジュリン(CaM)により制御されている。Ca²⁺依存の神経系NOS(nNOS)、血管内皮型NOS(eNOS)とCa²⁺非依存の誘導型NOS(iNOS)に分類されている。いずれもヘム(heme)が結合したオキシゲナーゼドメインとFADとFMNを持つreductase domain から構成されている。NOSのReductase domainは、NADPH-cytochrome P450 (CRP) と高いホモロジーをもつことが明らかにされている。NADPHによりFADが還元され、FMNを介してヘム鉄へ電子が移動する。nNOSのreductase domainの

X線構造解析からFAD とFMNの距離は4.8 Åであることが報告されている²⁾。このタンパク質と類似の構造を持つCRPのX線構造により得られた構造をFig. 1³⁾に示す。このFADとFMNの距離からは速度定数、 $\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁾と予測されるが、実験的には温度ジャンプ法⁵⁾あるいはフラッシュホトリシス法⁶⁾により30-55 s^{-1} と異なる値が報告されている。この値の差は、酵素は溶液中でX線結晶解析により明らかにされている“closed”構造以外にチトクロームP450に電子移動が可能な“open”構造が存在し、それらの動的平衡が電子移動の律速段階になることにより生ずると推定されてきた。最近、CPRのFADとFMNドメインを結合するhinge領域の変異体を用いた実験⁷⁾、およびNMRの実験⁸⁾よりcloseとopen構造の変換が律速段階になることが明らかにされつつある。Ca²⁺/CaMが結合したiNOS reductase domainにおいても同様な構造変化をとるものと考えられる。本研究では、この点に着目しパルスラジオリシス法により生成する水和電子を還元剤として使い、フラビン間の電子移動を測定することにより、closeとopenの間の構造変換を速度論的に解析した。

2. 実験

本研究で用いた試料は、iNOS のreductase ドメインとしてCa²⁺/CaM結合ドメインとFADとFMNを持つiNOS CaM FAD FMN、およびそれぞれCaM/FMN

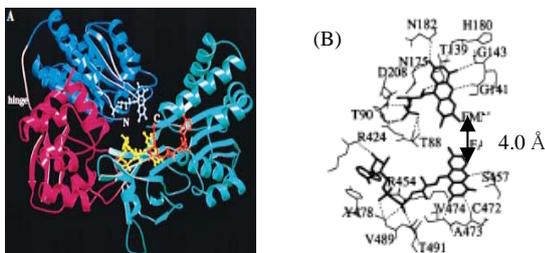


Fig. 1 (A) Ribbon diagram showing the structure of CRP (B) Stereoview showing residues in the vicinity of the FAD and FMN cofactors.

*K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasi@sanken.osaka-u.ac.jp. **T. Iyanagi, iyanagi-th@extra.ocn.ne.jp

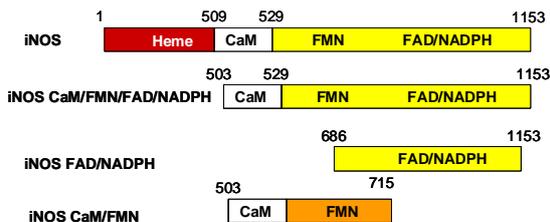


Fig.2 Construction of iNOS domains

およびFAD を持つタンパク質をcontrol として用いた。それぞれ、すでに報告した手法で大量発現し、酵素を精製した⁷⁾。用いたタンパク質をFig. 2に示す。

パルスラジオリシス測定溶液は酵素40-600 μM 、10 mM リン酸buffer、OHラジカルスカベンジャーとして0.1 M tert-butyl alcoholを含む。アルゴン置換嫌気下で測定した。

3. 結果および考察

FMNドメイン

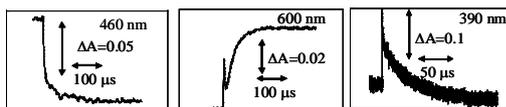


Fig. 3 Absorption changes after pulse radiolysis of CaM/FMN.

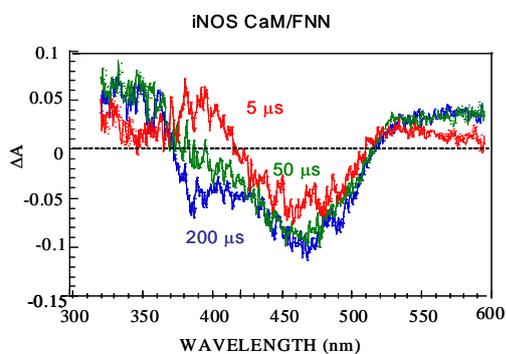


Fig. 4 Difference spectra at 5 μs , 50 μs and 200 μs after pulse radiolysis of FMN

水和電子(e_{aq}^-) は効率良くFMNを還元することが分かった。この結果はFMNドメインのX線構造解析より、FMNがタンパク質表面に露出している結果と矛盾しない¹⁰⁾。Fig. 3 およびFig. 4 にその結果を示す。380 nm の吸収の増加より、初期にレッドセミキノン(FMN \cdot^-)が生成し、その後600 nm に特徴的なブルーセミキノン(FMNH \cdot)が $3.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ で生成することを確かめた。

FADドメイン

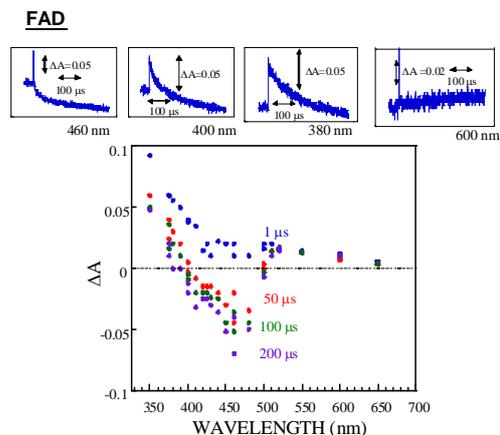


Fig. 5 (A) Absorption changes after pulse radiolysis of FAD.

(B) Kinetic difference spectra at 1 μs , 50 μs , 100 μs , and 200 μs

e_{aq}^- によるFADドメインの効率良い還元が観測された。しかし、 e_{aq}^- の消失とFADの還元には時間的なずれが観測された。短波長に吸収を持つアミノ酸に電子付加したスペクトルが観測された。これらのことから、FADドメインのX線構造解析より¹¹⁾、この吸収はFAD近傍に存在するヒスチジン(H1032)もしくはシステイン(C1349)が電子を補足し、これらのアミノ酸残基からFADへの電子移動が起こり、その速度定数は $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。我々は e_{aq}^- とフラビン酵素の反応においてアミノ酸ラジカルの吸収が観測している¹²⁾。しかしながら、アミノ酸ラジカルからFADへの電子移動は観測されなかった。

FAD FMN ドメイン

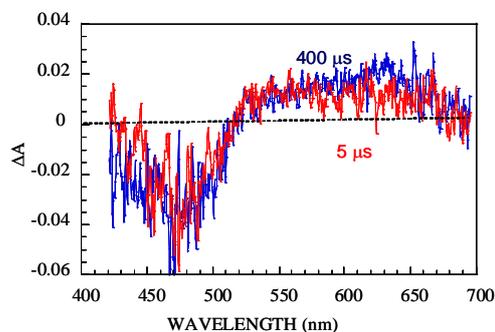


Fig. 6 Difference spectra at 5 μs and 400 μs after pulse radiolysis of FAD FMN

e_{aq}^- とCaM/FAD FMNドメインとの反応をFig. 6 およびFig. 7に示す。 e_{aq}^- の消失にともなってフラビンの還元が観測された。FMNドメインの時と同様にレッド

セミキノンが生成し、その後ブルーセミキノンに移行する過程が観測された。このことは e_{aq}^- は特異的にFMNと反応していることを示している。しかしながら、その還元効率はFMNドメインのみの時の1/3以下であった。FAD/FMNのX線構造から²⁾、FMNとFADの両者はタンパク質表面に露

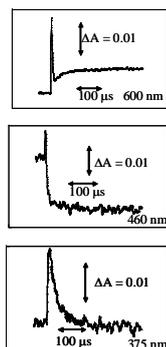


Fig. 7 Absorption changes after pulse radiolysis of FAD/FMN

出しておらず、open conformation のみが効率よく e_{aq}^- により還元されている可能性が強く示唆された。

さらに詳細にそのスペクトル変化を追跡したところ、380-400 nm 領域でタンパク質濃度に依存しない一次反応過程が観測され、この速度定数は $6.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であった。この過程はFMNからFADへの分子内電子移動が起っていることを示唆する。しかしながら、すでに報告された電位⁹⁾、FMN/FMNH $_2$ (-165 mV)からFAD/FADH $_2$ (-240 mV)への電子移動はおこりにくく、中間体の電位が異なっていることが考えられる。

以上から

Reference

- 1) L. J. Ignarro (ed) Nitric Oxide, Biology and Pathobiology, Academic Press, SanDiego (2000)
- 2) E.D. Garcin, C. M. Bruns, S. J. Loyd, D. J. Hosfield, M. Tiso, R. Gachhui, D. J. Stuehr, J. A. Tainer, and E. D. Getzoff, *J. Biol. Chem.* 279 (2004) 37918
- 3) M. Wang, D. L. Robers, R. Paschke, T. H. Shea, B. S. S. Maters, and J. J. P. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94 (1997) 8411.
- 4) C. C. Page, C. C. Moser, X. X. Chen, and P. L. Dutton, *Nature* 402 (1999) 47.
- 5) A. Gutierrez, A. W. Munro, A. Grunau, C. R. Wolf, N. S. Scrutton, and G. C. K. Roberts, *Eur. J. Biochem.* 270 (2003) 2612.
- 6) A. K. Bhattacharyya, J. J. Lipka, L. Waskell, and G. Tollin, *Biochemistry* 30 (1991) 759
- 7) D. Hamdane, C. Xia, S-C. Im, H. Zang, J-J. P. Kim, and L. Waskell, *J. Biol. Chem.* 284 (2009) 11374
- 8) J. Ellis, A. Gutierrez, I. L. Barsukov, W.-C. Huang, J. G. Grossmann, and G. C. K. Roberts, *J. Biol. Chem.* 284 (2009) 36628

- 9) K. Yamamoto, S. Kimura, Y. Shiro, and T. Iyanagi, *Arch. Biochem. Biophys.* 440 (2005) 65
- 10) C. Xia, I Misra, T. Iyanagi, and J. J. Kim, *J. Biol. Chem.* 284 (2009) 30708
- 11) J. Zhang, P. Martasek, R. Paschke, T. Shea, B. S. Masters, and J.-JP. Kim, *J. Biol. Chem.* 276 (2001) 37506.
- 12) K. Kobayashi, K. Hirota, H. Ohara, K. Hayashi, R. Miura, and T. Yamano, *Biochemistry* 22 (1983) 2239.

チオシアン酸イオンを含んだ混合イオン液体中の放射線分解生成物の反応挙動

原子力機構 a、産研量子ビームナノファブリケーション分野 b

永石隆二^{a**}、青柳 登^a、田口光正^a、近藤孝文^b、楊 金峰^b、吉田陽一^{b**}

Reaction Behaviors of Radiolysis Products in Mixed Ionic Liquids containing Thiocyanate Ion

Japan Atomic Energy Agency^a, Dept. of Beam Science and Nanofabrication^b

Ryuji Nagaishi^{a*}, Noboru Aoyagi^a, Mitsumasa Taguchi^a, Takafumi Kondoh^b, Jingfeng Yang^b, Yoichi Yoshida^{b**}

Reaction behaviors of radiolysis products in mixtures of different ionic liquids containing thiocyanate anion were studied by measuring the transient absorptions under irradiation of electron pulses. Dimer radical ion of thiocyanate in the visible range and electron in the near-infrared range were observed in the *ns*-pulse radiolysis to measure their yields and reactions. The formations of products increased with increasing the thiocyanate concentration, regardless of kinds of cations in the mixture. The products were also observed in the *ps*-pulse radiolysis to clarify their formation pathways.

これまでにナノ秒のパルスラジオリシス法を用いて、チオシアン酸 SCN^- を陰イオンにもつイオン液体の分解挙動として、 SCN^- のイオン化($\rightarrow e^- + \text{SCN}^-$)から速やかに二量体ラジカルイオン $(\text{SCN})_2^-$ が形成することを可視光領域の過渡吸収で確認した¹⁾。本研究では、異なる二種類のイオン液体の混合液体中に生成した、 SCN^- 由来の電子とラジカルの吸収をナノ秒/ピコ秒領域で観測して、それらの収量と反応を測定した。

イオン液体は陽イオンと陰イオンの塩を水/有機溶媒中に溶解して合成した。陽イオンには、イミダゾリウム(C_4mim^+ : 1-butyl-3-methylimidazolium)とアンモニウム(demma^+ : N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium)を用いた。陰イオンには、チオシアン酸とイミド($\text{tfsi}^- = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$: bis(trifluoromethane sulfonyl)imide)を用いた。混合液体は同じ陽イオンで異なる陰イオンの液体を混ぜて調製した。パルスラジオリシス実験は、ナノ秒あるいはピコ秒の電子線ライナックで行った。試料はアルゴンガスで脱気後、光路長2-10 mmの石英セルに入れて照射した。

チオシアン酸系の液体では照射によって可視光域に $(\text{SCN})_2^-$ 、近赤外域に溶媒和電子 e_{sol}^- の吸収がナノ秒域で観測される¹⁾。ただし、イミダゾリウムが陽イオンの液体では、電子捕捉により e_{sol}^- は観測されない。

アンモニウム塩 $[\text{demma}][\text{SCN}]$ と $[\text{demma}][\text{tfsi}]$ の混合液体中で e_{sol}^- の吸収(図)は、その生成収量が0.08 $\mu\text{mol}/\text{J}$ である tfsi 塩単独での場合²⁾よりも大きく、 $(\text{SCN})_2^-$ と同様に、液体中の SCN^- 濃度とともに増加し

た。この吸光度の変化は e_{sol}^- のモル吸光係数や液体の密度にも依存するが、液体の30%未満しか放射線エネルギーを吸収しない SCN^- から、電子が高効率に生成していることを示唆している。また、混合液体中の $(\text{SCN})_2^-$ の吸収ピークの波長が水溶液中(480 nm)と全く変わらないのに対して、 e_{sol}^- の吸収ピーク^{2,3)}はチオシアン酸系の液体でレッドシフトした。

一方、 e_{sol}^- の減衰速度は、 SCN^- 濃度とともに増加した $(\text{SCN})_2^-$ との反応($\rightarrow 2 \text{SCN}^-$)によって上昇した。

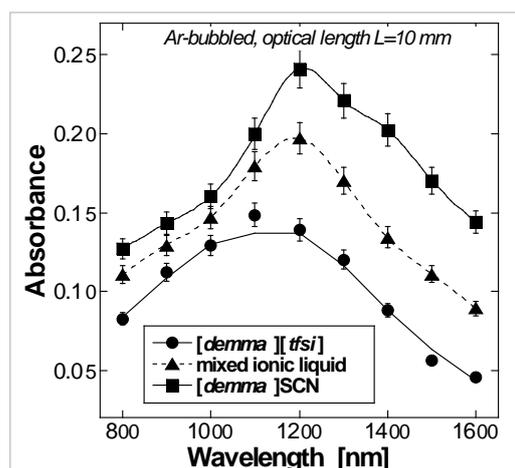


Fig.1 Absorption spectra of e_{sol}^- in ammonium salts.

Reference

- 1) 永石ら: 日本化学会第89春季年会, 4E5-19 (2009).
- 2) A. Asano *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.*, **77** (2008) 1244; J. Yang *et al.*: *ibid.*, **77** (2008) 1233.
- 3) T. Kondoh *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.*, **78** (2009) 1157.

* R. Nagaishi, 029-282-5493, nagaishi.ryuji@jaea.go.jp; ** Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

遺伝子損傷の分子機構(I)ーパルスラジオリシス法による DNA 鎖における アデニンカチオンラジカルのダイナミクス

阪大産研量子ビーム物質科学分野

小林一雄*

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

Kazuo Kobayashi

Deprotonation of the adenine (A) base in both mononucleotide and oligonucleotide (ODN) was measured by nanosecond pulse radiolysis. The cation radical ($A^{\bullet+}$) of deoxyadenosine (dA), produced by oxidation with $SO_4^{\bullet-}$, rapidly deprotonated to form the neutral A radical ($A(-H)^{\bullet}$) with a rate constant of $2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ and a pK_a value of 4.2. A similar process was observed in experiments performed on a variety of double-stranded ODNs containing adenine•thymine (A•T) base pairs. The transient spectrum of $A^{\bullet+}$ in an ODN composed of alternating A•T pairs was essentially identical to that of free dA, and differed from the spectra of ODNs containing AA and AAA. In contrast, the spectra of $A(-H)^{\bullet}$ were not affected by the sequence. These results suggest that the positive charge on $A^{\bullet+}$ in ODNs is delocalized as the dimer stabilized by π -orbital stacking between adjacent As. The rate constants for deprotonation of $A^{\bullet+}$ in ODNs containing AA and AAA ($0.9\sim 1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) were a factor of two smaller than the rate constants for deprotonation of $A^{\bullet+}$ in ODNs containing alternating A•T and dA ($2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). This suggests that the formation of a charge resonance stabilized dimer $AA^{\bullet+}$ in DNA produced a significant barrier to deprotonation.

1. はじめに

DNA 鎖上に生成したホールは最も酸化電位の低いグアニン(G)に移動し、 $G^{\bullet+}$ がホール移動のキャリアーとして働くことが知られている。それに対してアデニン(A)は G よりも酸化電位が高いにもかかわらず、いったん $A^{\bullet+}$ が生成すると、距離に依存しない効率良いホール carrier として働くことが提唱されている^{1, 2)}。しかしながら、これまで $A^{\bullet+}$ の動的挙動についての報告例は少ない。ところが、最近 Sevilla らのグループ³⁾は ESR 測定および計算結果から、 π -stackした A ダイマーカチオンラジカル $AA^{\bullet+}$ は電荷が非局在化し、 $A^{\bullet+}$ の脱プロトンの pK_a が -3から7にシフトすることを報告している。我々はパルスラジオリシスにより、水和電子と $S_2O_4^{2-}$ との反応により生成する $SO_2^{\bullet-}$ を酸化剤として用い、DNA 鎖中に生成する $G^{\bullet+}$ の脱プロトン過程を調べ、その配列に依存した挙動の違いを明らかにした^{4, 5)}。本研究では、この手法を用い dA, A のみからなる一本鎖 ODN、お

よび種々の A-T ペアのみからなる二本鎖 ODN 中に生成した $A^{\bullet+}$ の動的挙動を追跡した。

2. 実験

ODN は Sigma Genosis 社より購入し、HPLC 精製標品を用いた。本実験では Table 1 に示す配列の ODN を用いた。

Table 1: Oligonucleotide Sequences

Name	Sequence (5'→3')
AT	5' - ATATATATATATAT - 3' 3' - TATATATATATATA - 5'
A ₂ T ₂	5' - TTAATTAATT - 3' 3' - AATTAATTA - 5'
A ₃ T ₃	5' - TTTAAATTTAAA - 3' 3' - AAATTTAAATTT - 5'
A ₁₂ T ₁₂	5' - AAAAAAAAAAAAAA - 3' 3' - TTTTTTTTTTTTTT - 5'
ssA ₁₂	AAAAAAAAAAAA

パルスラジオリシス法は 10 mM リン酸 buffer(pH 7.0)、0.1 M NaCl、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 20 mM、ODN 1-2.5 mM、OH ラジカルスカベンジャーとして tert-butyl alcohol 0.1 M 含む水溶液をアルゴン置換嫌気下で

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

測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に pH 7.2 および pH 2.0 における $\text{SO}_4^{\cdot-}$ による dA の一電子酸化後の吸収変化を示す。この実験条件下では dA は 50 ns 以内に酸化され、pH 7.2 では、

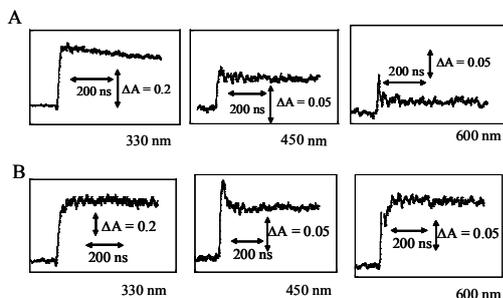


Figure 1. Absorbance changes at 330, 450, and 600 nm after pulse radiolysis of dA (5 mM) in the presence of ammonium persulfate (20 mM) and *tert*-butyl alcohol at pH 2.0 (10 mM acetate buffer) (A) and pH 7.2 (10 mM phosphate buffer) (B)

その後遅れて吸収の変化が見られた。この遅い吸収変化は一次反応であり、pH 2 以下ではこの遅い吸収変化が見られなかった。この吸収変化は脱プロトンを観測していると結論できる(下式)。



Fig. 2 にパルス後 50 ns と 500 ns 後に得られるスペクトルを示す。pH 7.2 で最初に生成する中間体は $\text{A}^{\cdot+}$ であり、この後生成するのは $\text{A}(-\text{H})^{\cdot}$ のスペクトルと帰属できる。この脱プロトンの速度定数は pH 7.2 で $2.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

と求めることができた。また $\text{A}^{\cdot+}$ の pK_a として 4.2 の値が得られ、Steenken

⁶⁾ が報告した 1 以下とは大きく異なる。

2 本鎖 AT においても同様な $\text{A}^{\cdot+}$ から $\text{A}(-\text{H})^{\cdot}$ への変換過程が観測された。しかしながら興味あることに、

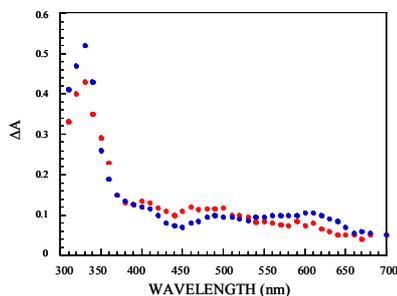


Figure 2. Kinetic difference spectra of pulse radiolysis of dA at 50 ns (●) and 500 ns (●) after pulse radiolysis at pH 7.2.

得られる $\text{A}^{\cdot+}$ のスペクトルはその配列により変化した。

A が連続した配列 (A_3T_3) (A_3T_3) において 400—500 nm に吸収を持つものに対して (Fig. 3B)、A と T が交互の配列 (AT) は dA と同様のスペクトルを与えた。この

ことは A が連続した配列を持つ DNA 鎖において、 π -stack することによる電荷が非局在化した $\text{AA}^{\cdot+}$ が安定に存在することを示している。

脱プロトンの速度定数は pH 7.2 において $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ で AT ($2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) よりも小さく電荷の非局在化がその速度に影響を与えることが分った。

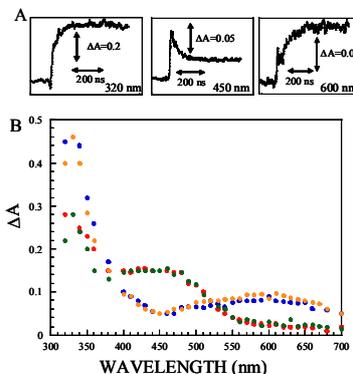


Figure 3. (A) Absorbance changes at 320, 450 and 600 nm after pulse radiolysis of ODN A_3T_3 . (B) Kinetic difference spectra of ODN A_3T_3 monitored at 50 ns (●) and 500 ns (●) and ODN A_2T_2 at 50 ns (●) and 500 ns (●).

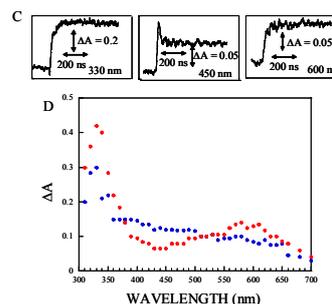


Figure 3. (C) Absorbance changes at 330, 450 and 600 nm after pulse radiolysis of ODN AT. Samples contained ODN (2.0 mM), ammonium persulfate (20 mM), NaCl (0.1 M), *tert*-butylalcohol (0.1 M), and phosphate buffer (20 mM, pH 7.0). (D) Kinetic difference spectra of ODN AT monitored at 50 ns (●) and 500 ns (●).

References

- 1) B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Köhler, M. Spormann, and W. Wessely, *Nature* 412 (2001) 318
- 2) T. Takada, K. Kawai, X. Cai, A. Sugimoto, M. Fujituka, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1125
- 3) A. Adihikary, D. Khanduri, and M. D. Sevilla, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10282
- 4) K. Kobayashi and S. Tagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10213
- 5) K. Kobayashi, R. Yamagami, and S. Tagawa, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 10752
- 6) S. Steenken *Chem. Rev.* 89 (1989)

赤外 FEL によるテラヘルツ波源開発

産研量子ビーム発生科学研究分野

古橋建一郎*、加藤龍好、柏木茂、森尾豊、寺沢賢和、杉本尚哉、末峰昌二、磯山悟朗

Development of Terahertz radiation source based on the far-infrared FEL

Dept.of Accelerator Science

Kenichiro Furuhashi*, Ryukou Kato, Shigeru Kashiwagi, Yutaka Morio, Yoshikazu Terasawa, Naoya Sugimoto, Shoji Suemine, Goro Isoyama

We have been developing a Terahertz FEL based on the 40 MeV, L-band electron linac at the Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University. The longitudinal shape and width of the FEL optical pulse are measured by autocorrelation using a Michelson interferometer. Depending on the cavity length, autocorrelation profiles are drastically changed. Experimental results indicate that the profiles are influenced by water vapor. The absorption of water vapor was excluded by substituting air surrounding in the optical path with the dry nitrogen gas. Since three peaks had been still confirmed in the autocorrelation profiles, it is possible that the FEL optical pulse consists of two sub-pulses at the cavity length slightly shorter than synchronous condition.

我々の研究室では、L-バンド電子ライナックを用いた遠赤外領域のFELの研究を行っている。これまでに、高速の半導体検出器を用いた増幅利得・共振器損失の測定、回折格子分光器を用いた波長スペクトルの測定など、さまざまな測定が行われてきた[1]。増幅利得や共振器損失はFELのマイクロパルスの時間プロファイルから評価できるが、Figure 1 に示すように、それを構成するマイクロパルスの時間領域に関する測定は応答時間が十分な検出器が無いため、困難なものであった。しかしFELダイナミクスの研究において、FEL発振時のマイクロパルスの時間プロファイルを観測することは重要であると考えられる。

そこで今回、我々の研究室としては初めて干渉計を導入し、FELマイクロパルスの時間領域に関する測定と解析を行った。我々が使用した干渉計はマイケルソン型で、入射したレーザー光をビームスプリッターで二光束に分けて、光路差をつけた状態で再び二光

束を干渉させるという装置である。導入した干渉計の概略をFigure 2 に示す。ここでB・Sはビームスプリッターを示し、本実験ではマイラーを用いた。また、検出器は焦電素子検出器を用いている。B・S 1で反射したFEL光は、FEL強度の長期的な変動をモニターする為に用いられる。一方、B・S 2で反射、透過されたFEL光は固定鏡、移動鏡でそれぞれ反射して再びB・S 2で干渉した後、検出器でその干渉光強度を測定される。移動鏡はステッピングモーターで動かしており、この動作制御とデータ取得はNI社のLabVIEWを用いて行った。

得られた干渉光強度を変動モニターの値で割ることで、電子ビームの強度に起因するFEL光の変動を補正することができる。移動鏡は光路差0の点から約

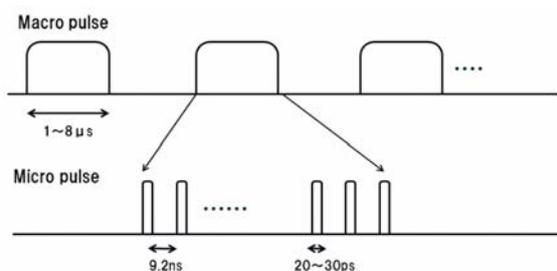


Fig.1 Time structure of the FEL pulses.

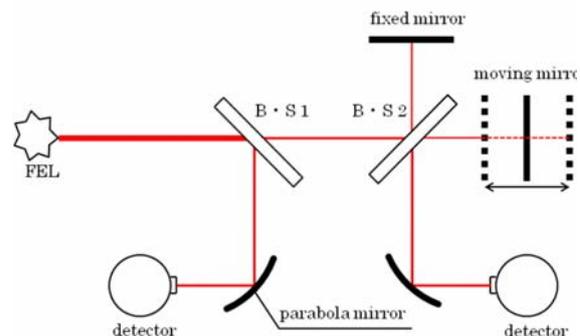


Fig.2 Schematic drawing of Michelson interferometer

* K.Furuhashi 06(6879)8486 frkn25@sanken.osaka-u.ac.jp

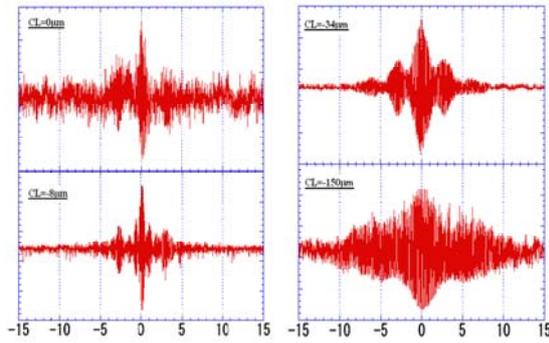


Fig.3 Observed autocorrelation profiles for four different cavity length.

-3~+3cmのスキャンが可能である。

実験はFEL波長約105 μm で行った。移動鏡を全幅30mm動かすことで得られた実験結果をFigure 3に示す。最大のFEL光強度が得られる共振器長を0 μm として、相対的な共振器長:0,-8,-34,-150 μm で測定を行った。図中のCLは相対共振器長を示す。横軸は光路差[mm]、縦軸は焦電素子検出器で得られた干渉光の波形の波高値[a.u.]をプロットしたものである。

得られた実験結果を見てみると、自己相関図は単純な構造ではなく、ビート状の構造が見られる。このビート状の構造を含めて、自己相関図にガウシアンフィットをかけてその半値幅(相関幅)を見積もった。結果は以下のようになった。

cavity length (μm)	相関幅(ps)
0	18.45
-8	16.31
-34	19.58
-150	38.39

パルスがガウス形と仮定した場合、相関幅は元のパルス幅の約2倍になる。このことから、共振器長を-150~0 μm の間で変えていったとき、パルス幅は約8~19ps程度変化することが分かった。ただしFigure 3を見ても分かる通り、共振器長0のところではFEL強度の変動が非常に大きく、相関幅の評価がうまくできていない可能性がある。

コヒーレンスな光の自己相関図と周波数スペクトルがガウス分布をしている時、相関幅(FWHM)と周波数幅(FWHM)の積は0.622で一定値をとる[2]。このフーリエ変換極限を利用して、複雑なビート構造をもつ自己相関図のどの部分がコヒーレンス長を与えるものであるかを検討した。なお、周波数スペクトル幅は自己相関図をフーリエ変換して得られたスペクトルにガ

ウスフィットすることで評価した。その結果、中央のビートのみがガウス分布を仮定した時のフーリエ変換極限を満たしていることが分かった。従って両側に現れるビートは、周波数スペクトルの幅による自己相関図の広がりとは別の要素を持っていることが示唆された。

自己相関図のビート状の構造に関しては2つの原因が考えられる。ひとつは水蒸気吸収によって電場の振幅に変調がかかっている可能性である。実際にFEL光が大気中に晒されている区間を乾燥窒素で置換して実験を行った。結果、窒素置換していない時に現れていたビート構造の一部が窒素置換した時には消えていた。これは自己相関図のビート状の構造が水蒸気吸収による振幅変調によるものだということを示している。

しかし、窒素置換をしても依然として残っているビートが存在した。これより本質的に時間構造を持ったパルス発振の可能性が考えられる。FEL物理で議論されているスーパーモード理論によれば、共振器長を変えることで現れる2番目のFELパルスの発振モードは、2ピークを持ったパルス波形である。計算によって求められたそのピーク間隔は、窒素置換した時に消えなかった自己相関図のビート間隔とおおよそ一致しており、スーパーモード理論における2番目のモードが発振している可能性が考えられる[3]。

今回、FELの測定系の中にマイケルソン干渉計を導入した。これにより、FELマイクロパルスの時間領域の解析が可能になった。これまでマイクロパルスは約20ps程度と見積もられていたが、測定された相関幅から共振器長-150~0 μm 間で、パルス幅は約8~19ps変化することが分かった。また自己相関図は単純な構造ではなく、ビート状の構造が観測された。この原因は水蒸気吸収による電場の振幅変調の可能性と、スーパーモード理論におけるモード2の発振の可能性が考えられる。

Reference

- [1] R. Kato, Proc of the 5th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan
- [2] レーザー学会,レーザーハンドブック 第二版, オーム社
- [3] N. Piovella, et.al., Physical Review E Vol 52, NUMBER 5(1995)

OTR によるウェーク場とバンチ構造の評価

産研量子ビーム発生科学研究分野

加藤龍好^{*}、柏木 茂、森尾 豊、古橋建一郎、寺沢賢和、杉本尚哉、磯山悟朗

Evaluation of Wake Field and Bunch Structure using OTR

Dept. of Accelerator Science

Ryukou Kato^{*}, Shigeru Kashiwagi, Yutaka Morio, Kenichiro Furuhashi, Yoshikazu Terasawa, Naoya Sugimoto, Goro Ioyama

In order to measure the longitudinal phase-space profile of the electron beam, we are developing the measurement system consisted of a Cherenkov radiator, a bending magnet and a streak camera. The Cherenkov radiator with an aerogel was installed in the beam transport line, and a longitudinal phase-space image has obtained.

我々は偏向電磁石とプロファイルモニター、ストリークカメラを組み合わせた縦方向位相空間分布測定システムを開発している。昨年度、光量を増加させるためにCherenkov 放射の発光部に松下電工製の疎水性シリカ・エアロジェル (SP-50、屈折率 $n=1.050$) を用いたプロファイルモニターを開発した。このエアロジェル内でのCherenkov 放射角は電子ビームエネルギー10 MeV 以上でほぼ一定になり 17.75 度である。1 電子が1 mm進む間に放射する光子数は5 個以上でありこれまで検討していたOTR に比べて2 桁以上大きい。

このCherenkovスクリーンはライナックからFELシステムにいたるビーム輸送路上に設置された(Figure 1)。プロファイルモニターと偏向電磁石の間の距離は320 mmで、この位置における分散関数は0.4 mである。エアロジェルの実際の可視幅が40 mmであるので、エネルギーアクセプタンスとエネルギー分解能は各々10%と0.25%/mmであると見積られる。

エアロジェルで発生する光は、約15 mの光輸送路のより大気中を加速器室から測定室まで輸送され、ストリークカメラにより測定される。ストリークカメラは入射スリット上での光パルス像を、空間情報を水平軸に、時間情報を縦軸もつストリーク像に変換する。ストリークカメラとして

はC5680-11 (浜松ホトニクス社製) が使用される。C5680-11はHigh Speed Streak Unit C5676との組み合わせで1.57 psの時間分解を持っている。ストリークカメラの有効面積はスクリーン上で11(H)x8.25(V) mm²である。そこで、エアロジェル上での発光像がその領域に適合するように光輸送システムを用いて調整する必要がある。今回は像倍比を2 : 1としているため、測定可能なエネルギー幅は約半分の5%程度となる。また光輸送路の最初のミラーは角度方向がリモートで変更できるようにしている。

Figure 2 に、実験に使用された電子ビームのエネルギー・スペクトルに示す。これは運動量分析電磁石と運動量スリット、ファラデーカップにより測定されたものである。運転モードは単バンチモードで、ピークエネルギーは26.9 MeV、エネルギー幅 (FWHM) は1.3 % である。バンチ当たりの加速電荷量は約30 nC 程度と推定される。

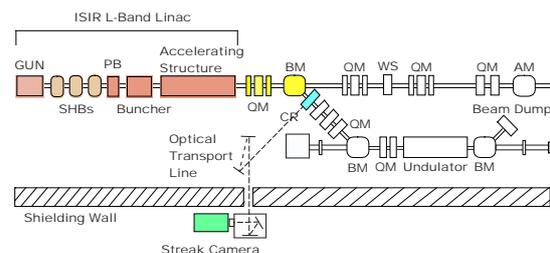


Figure 1: Schematic layout of the ISIR L-band Linac. The Cherenkov radiator was installed in the beam transport line from the linac to the FEL system

^{*} R.Kato, 06-6879-8486, kato@sanken.osaka-u.ac.jp

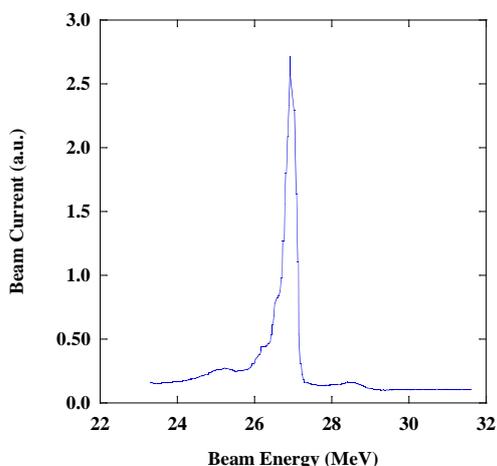


Figure 2: Beam energy spectrum measured with the momentum analyzer system.

Figure 3 は、エネルギー・スペクトル幅が最も狭くなるように調整されたときの縦方向位相空間分布を示している。図中のプロファイルは、水平軸としてエネルギー情報を、縦軸として時間情報をもっており、上側が電子バンチの先頭を示している。それぞれの軸に射影したエネルギー・スペクトルと時間プロファイルが、赤と青の線で示されている。電子バンチの分布から、バンチ先頭

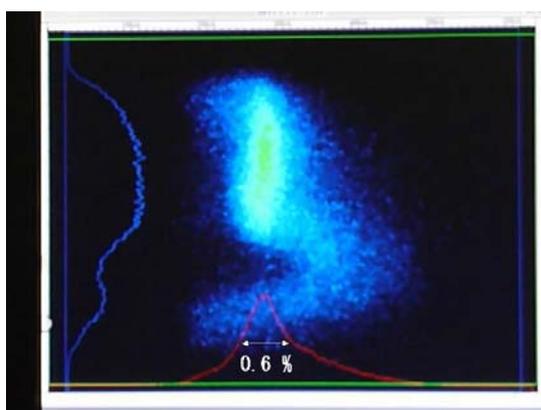


Figure 3: Longitudinal phase-space profile of the single bunch electron beam. The profile image has energy information as the horizontal and temporal one as the vertical axis (150 ps / full scale). The upper side indicates the head in the electron bunch and the right side the higher energy side.

から中央部にかけてウェーク場と加速電場の勾配がキャンセルし平坦なエネルギーが実現されていることが読み取れる。バンチ後半は電荷量の減少により、ウェーク場が弱くなっており、そのためエネルギーが若干高くなっている部分が存在する。位相空間分布から得られたバンチ長は典型的なバンチ長 (20-30 ps) の倍程度の長さに観測されているが、これはウェーク場に対してエネルギー幅を低く抑えるための調整の結果と解釈できる。位相空間分布から得られたエネルギー・スペクトルはFWHMで0.6%と、前述の運動量分析電磁石により得られた結果よりも狭い。この結果は以前、可視遷移放射光 (OTR) 画像からエネルギー・スペクトルを評価したときと同様の結果であり、運動量分析スリットを用いたエネルギー・スペクトル測定システムよりも、画像で評価するシステムの方が高いエネルギー分解を有していることを示している。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 (基盤研究 (C)18540273、2006-2008、および基盤研究 (C)21540298、2009) によりサポートされております。

高輝度電子ビームの発生と特性測定

— 電子ライナック RF パルスの位相・振幅変調と電子ビーム制御 —

産研量子ビーム発生科学研究分野

森尾豊^{*}、柏木茂、加藤龍好、寺沢賢和、古橋建一郎、杉本尚哉、末峰昌二、磯山悟朗

Phase and amplitude compensation of the RF pulse of an electron linac for high quality electron beam

Dept. of Accelerator science

Yutaka Morio^{*}, Shigeru Kashiwagi, Ryukou Kato, Yoshikazu Terasawa,
Kenichirou Furuhashi, Naoya Sugimoto, Shoji Suemine, Goro Isoyama

We are conducting to develop free electron laser (FEL) in the terahertz region using the L-band electron linac at ISIR, Osaka University. In order to generate a micro-bunched electron beam with uniform energy, the phase and amplitude of RF were repeatedly controlled using an I-Q modulator for low level RF pulse. We achieved that the undulations of flat-top of the input RF pulse for the accelerating structure were reduced to 1 deg (p-p) and 0.6% (p-p) in the phase and amplitude within 8.0 us pulse duration, respectively. The transient beam loading compensation has been tested by modulating a leading part of RF pulse, which is fed to accelerating structure. We will report the rf modulation system and the measurement results.

量子ビーム発生科学研究分野(磯山研究室)では、Lバンド電子ライナックを用いてテラヘルツ領域の光共振器型FELの研究と開発を行っている。FELの出力飽和を達成するためには、エネルギーの揃った多バンチ電子ビームが必要である。しかしこれまでの測定からFEL実験に使用するこのマルチバンチ電子ビーム(時間幅8μs)にはエネルギー揃りが約10%も存在していた。そこで、ビームを加速するために加速管に供給するRFパルスの振幅と位相をローレベルの段階でフィードフォワード制御する事により、エネルギーの揃ったマルチバンチ電子ビームを生成する事を行った。

我々はRFパルス変調システムとして、最初に位相と振幅とを個別に変調するシステムを構築した。現在は次の段階として時間応答性の良いIQ変調器を用いる位相・振幅の同時制御システムを構築中である。IQ変調器は、2つのダブルバランスドミキサーで構成されており、90度位相の異なる2つのRFを振幅変調し合成する事により、RFの位相振幅同時変調を可能

にするものである。しかし、実際には0度成分(I成分)と90度成分(Q成分)のRF間で完全な独立性が保たれておらず何らかの補正が必要となる。そこで、IポートとQポートを制御する電圧信号に対する応答特性を事前に測定しておき、その各ポートの特性をもとに一次近似補正を加える事を行った。Fig.2に、3つの異なる振幅で位相を360度回転させ、RFベクトルを極プロットしたものを示す。位相200度付近で僅かに振幅が変化するが、制御電圧に補正を加える事によって精度良く、位相と振幅を制御することができた。また、更に位相と振幅を繰り返し制御することにより、最終的に位相・振幅の目標値からのずれを0.4度、0.4%まで

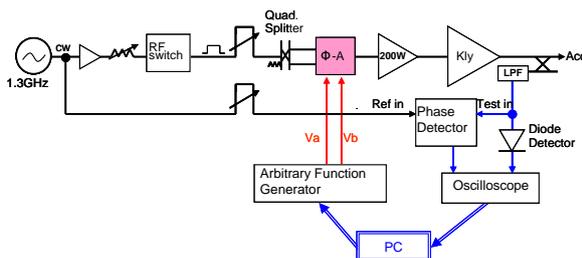


Fig.1: Block diagram of feed-forward control system using IQ modulator.

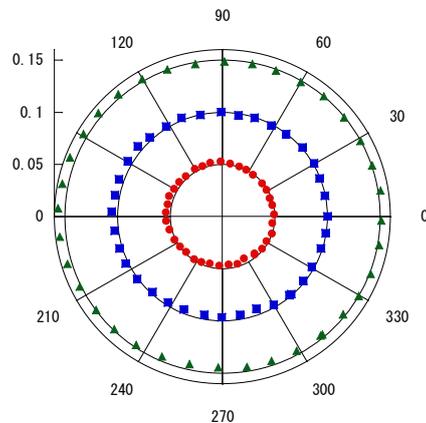


Fig.2: Polar plot of rf vector in IQ phase space. Solid circles, squares and triangles show rf vectors for different amplitude with the correction, respectively.

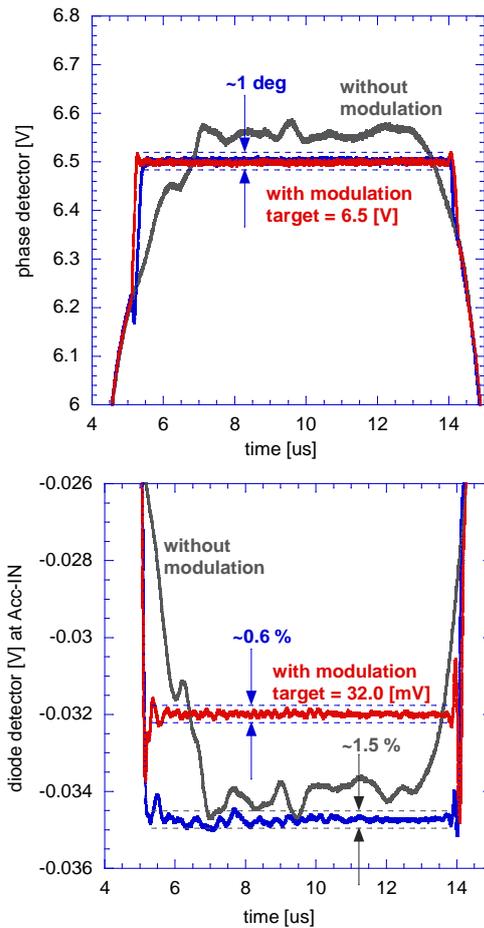


Fig. 3: Modulated waveform of phase (upper) and amplitude (below) of RF pulse for the forward of accelerating tube input.

小さくすることに成功した。次に、実際にLバンドライナックの主加速管に供給されるRFパルスの位相・振幅変調をIQ変調器のみで行った。Fig.3に加速管入力部で測定された、補正有りと補正無しの場合のRF波形を示す。補正を加えた平坦部に僅かに細かな変動が見られるが、同時変調により、位相が約1度、振幅が0.6~1.5%まで平坦化することができた。この変調システムを用いる事により、補正しない場合に約5% (FWHM)あったマルチバンチ電子ビームのエネルギー広がりを約2.3%まで小さくする事に成功した。

その他、時間幅約8 μ sのRFパルスの先頭部分を適切な波形に補正することにより、加速管の中で生じる過渡的なビームローディングを補正する事を試みた。この加速管のフィリングタイムに相当する2 μ sの時間幅の過渡的ビームローディングを補正するができれば、現在よりもさらにFEL発振に使用できる電子ビームパルス幅が長くする事ができ、FELの高出力を図ることができる。

Fig.4(上)に、過渡的ビームローディングを補正す

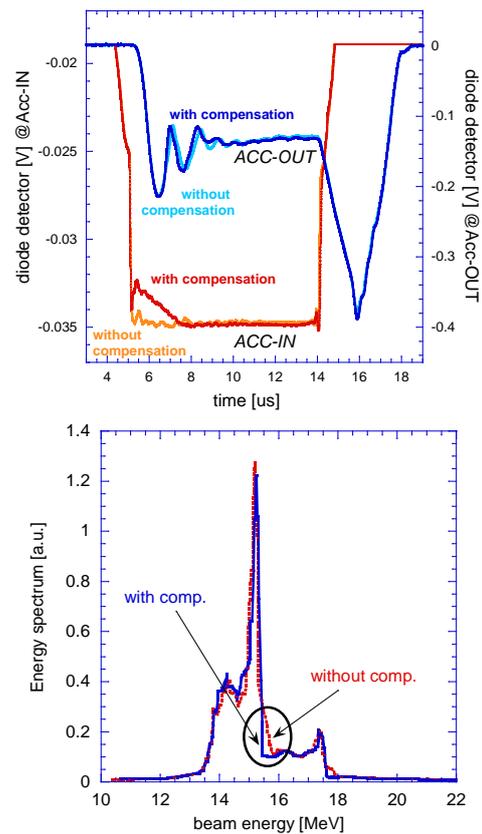


Fig. 4: RF pulse waveform of amplitude at accelerating tube input and output position (upper), beam energy spectrum with/without compensation (lower).

るために、加速管入力RFパルスの先頭部分の振幅を変調したものを示す。過渡部分の補正を行わなかった場合には矩形の波形になっているが、ビームローディングを補正するためにRF先頭の約2 μ sの部分にスロープのついた波形にした。こうする事により、マルチバンチ電子ビームの先頭部分のエネルギーを下げる事ができ、過渡的ビームローディングと加速管でのエネルギー利得を相殺する事ができる。Fig.4(下)に、RFパルスの先頭部分に変調を加えた場合と加えなかった場合のエネルギースペクトルを示す。丸円で囲んだ部分において、僅かではある先頭部分に変調を加える事によって高いエネルギーの部分の電子ビームを補正することができた。今後、電子ビームの電流量とRFパルスの振幅から過渡的ビームローディングを補正するのに最適な波形を求め、ローレベルRFの振幅・位相を制御する事により、ビームローディング補正を行う予定である。

Reference

- 1) 森尾豊、第6回加速器学会予稿集、(FPACA23).

赤外光励起による半導体中の不純物励起と拡散

産研計算機ナノマテリアルデザイン分野^a、産研量子ビーム発生科学研究分野^b

白井光雲^{a*}、柏木茂^b、加藤龍好^b、磯山悟朗^{b**}

IR-excitation-assisted migration of impurities in semiconductors

Dept. of Computational Nanomaterials Design^a, Dept. of Accelerator Science^b

K. Shirai^{a*}, S. Kashiwagi^b, R. Kato^b, G. Isoyama^{b**}

We report a first-time attempt of diffusion control of impurities by IR excitation, by using an intensive free-electron laser facility of ISIR. Although the result is discouraging, the plan, experimental setup, irradiation experiment, and the result on the impurity diffusion, are described in detail, in hoping improvement of experiment in the future by using EFL facility. The theoretical study on the lifetime of phonons, on which the present application is designed, has been developed.

[フォノンの寿命]

著者は、半導体のフォノンの寿命 τ の理論研究を行ってきた。フォノンの寿命 τ は、フォノンの振動数に比べてあまり注目されてこなかった。振動数に比べて余り物質に対する個性が見え難いということが大きな理由と思われる。しかし実際には、フォノンの寿命は物質、あるいは同じモードでも多に異なる。図1には様々な物質のスペクトルから得られたフォノンの半値幅 $\Delta\omega$ をプロットしている。 $\tau=1/\Delta\omega$ は図1に見られるように非常に広い範囲で広がっていることが分かる。つまり物質に依る依存性が大きい。そればかりではなく、実用上、フォノンの寿命は、熱伝導度などの工学的に重要なパラメータを決定するものであり、その制御が重要となっている[1]。

従来の理論研究では、フォノンの寿命 τ は経験的に導入されることが多かったが、いまではそれを第一原理から計算することが出来るようになった。著者は、このような計算を実用化し、実際の系に当てはめて、興味ある結果を導き出した。図1にあるBのフォノンの半値幅は(より正確に言うと librational mode) 他のものに比べて際立って狭いものとなっている(図2参照)。このモードはその線幅ゆえに”ghost peak”と名付けられていた。なぜこのモードがこのように狭いのかは大変難しい問題であった。フォノンの寿命は、

$$\Gamma(0j, \omega) = \frac{\pi\hbar}{16NM^3} \sum_{k_1, k_2} \frac{|\Phi(0j, -k_1, k_2)|^2}{\omega(0j)\omega(k_1)\omega(k_2)} S(\omega)$$

で与えられ、フォノンの状態密度、非調和効果の大きさで決まるものである。この非調和効果の大きさを見積もることは大変難しい問題であったが、著者はそれを行い、きちんと実験との

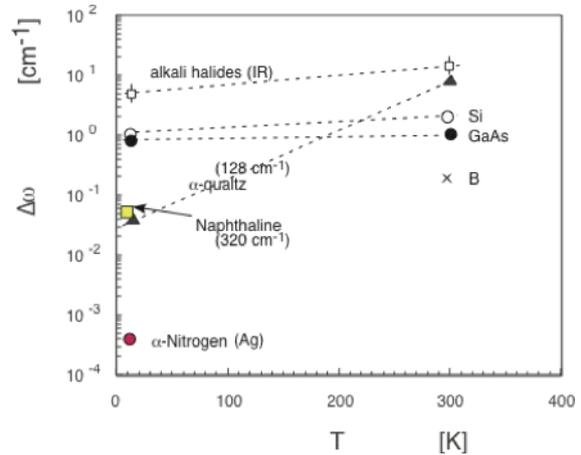


Fig. 1 Phonon linewidths of various crystals as a function of temperature

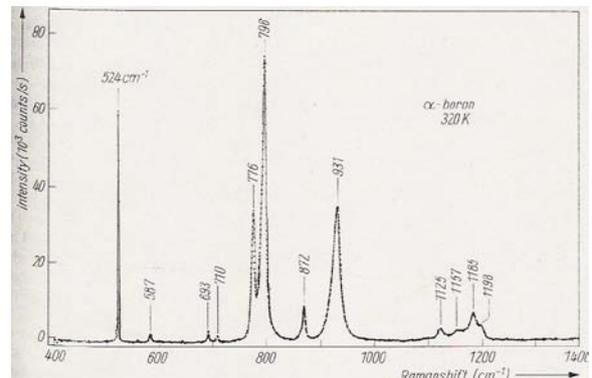


Fig. 2. Raman spectrum of α -boron. From W. Richter and K. Ploog, Phys. Stat. Solids (b) **68**, 201 (1975)

* K. Shirai, 06-6879-4302, koun@sanken.osaka-u.ac.jp; ** G. Isoyama, isoyama@sanken.osaka-u.ac.jp

一致をみた。その結果、この ghost peak の正体はこのフォノンだけが壊変する様式が

$$\omega_1 \rightarrow \omega_1 - \omega_2$$

で表わされる up conversion 過程にあることを明らかにした[2]。

上の議論は、フォノン振動に関する摂動論からなされたものである。振動振幅が大きいときはこの摂動論に基づく議論が成り立たない例がある。Si 中の H などの不純物では非調和効果が大きく、これらに対しては摂動論に基づくフォノン寿命の計算が破綻する。その場合は直接的な分子動力学シミュレーションが有効である[3]。このようにフォノン寿命を計算するには、状況により、様々な手法を用いなければならない。これらに関してレビューを表わした[4]。

[不純物拡散への応用]

本研究は、このフォノンの寿命研究の応用として、半導体中の不純物拡散にフォノン共鳴効果を利用して選択的拡散を行わせようというものである。

半導体デバイスプロセスの中では不純物拡散の過程が、不純物種を変え、何回も、かついろいろな温度で行われている。一つの過程では問題ではない温度でも、別の過程では大いに問題となり、プロセスの制御が非常に煩雑なものになる。このような制限を取り払い、特定の原子種のみを選択的に拡散することができると産業界へのインパクトは大きい。本研究ではこの選択的拡散を、不純物固有の振動を利用し、赤外光による振動励起により達成しようというものである。一番大きな問題は、適切な赤外領域のレーザー光がないことにある。そのため申請者はここ3年、赤外光励起が本当に効果あるものなのか、もし効果があるとすればどの程度のレーザー強度が必要かを計算機シミュレーションにより研究してきた[5, 6]。

これらのシミュレーションにより、適当な不純物種によっては赤外光励起による効果が認められた。申請者はこれらの計算機シミュレーションの結果に基づき、実現可能な照射条件を割り出してきた。一方で強力な赤外領域の光源は SPring-8 などをはじめとして、放射光、自由電子レーザー施設の整備で可能となりつつある。今年度は、産研の自由電子レーザー設備を初めて使った予備実験を行う。

[自由電子レーザーによる実験]

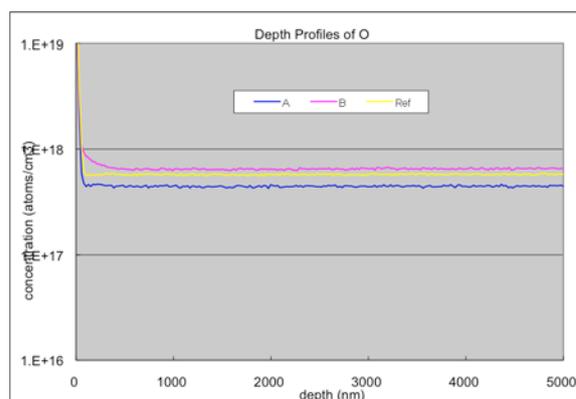
シリコン中の不純物の拡散を赤外光で励起して、不純物モード振動数に共振する振動数で、拡散が促進するかどうかを明らかにする。具体的には酸素不純物をターゲットとして使う。これは 30 cm^{-1} くらいの低振動数領域に bending mode の振動をもつ。産研の FEL でもまだこの領域に達していないが、この付近には 100 cm^{-1} くらいまでの領域でこれに由来する非調和効果に

よるいくつかの高調波が発生し強強度レーザーであればこれらを励起する可能性があるので、今回は酸素不純物について調べて見た。

シリコン基板中に一様に酸素不純物を仕込み、基板の表面から赤外光レーザーを照射し、その酸素不純物分布に変化があるかどうかを調べる。当初、ボロン濃度が $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 含まれた p^+ 基板を用いていたが、これが供給するキャリアにより赤外光が反射され(プラズマ反射)、励起ができないことが判明した。そこでボロン濃度が $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下の基板を用いた。酸素濃度はできるだけ高濃度のものが望ましく、 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を使った。

赤外レーザー光照射はパルス幅 $1.5 \mu\text{s}$ 、パワー $400 \mu\text{J/pulse}/10\text{mm}\phi$ 、照射時間 $1.5\text{--}3\text{h}$ で行った。選択した波長は $73 \mu\text{m}$ (137 cm^{-1} 、試料 A) と $100 \mu\text{m}$ (100 cm^{-1} 、試料 B) である。以上の条件により照射実験を行ない、その赤外光照射部と非照射部 (ref) での不純物濃度プロファイルと比較したものが図3である。

B と ref の差は、ほぼないと判断されるが(切り出したウェーハの中での濃度のばらつきと測定誤差の範囲内)、A は他と有意の差が生じている。それが真に赤外光励起の効果によるものかは不明で、更なる研究が必要である。



Reference

- [1] 2009 MRS Fall Meeting Symposium, session CC, Phonon Engineering for Enhanced Materials Solutions – Theory and Applications.
- [2] K Shirai and H Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn., **67**, 3801 (1998)..
- [3] K. Shirai, H. Dekura, and H. Katayama-Yoshida, J. Phys.: Conference Series **92** (2007) 012147.
- [4] K. Shirai, H. Dekura, J. Ishisada, and H. Katayama-Yoshida, MRS Meeting, 2009 Fall, Boston, CC6.3.
- [5] K Shirai, H Yamaguchi, and H Katayama -Yoshida, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 365207.
- [6] K Shirai, H Yamaguchi, and H Katayama-Yoshida, Physica B, **404** 4685 (2009).

ポリシランラジカルアニオンの構造緩和過程

JST さきがけ^a、大阪大学・特別科学研究員^b、阪大院工^c
JST CREST^d、産研・第3プロジェクト^e

佐伯 昭紀^{a,b*}、関 修平^{c,a}、田川 精一^{d,e}

Conformational relaxation of σ -conjugated polymer radical anion on picosecond scale

PRESTO-JST^a, Special Sci. Researcher, Osaka Univ.^b, GSE Osaka Univ.^c
CREST-JST^d, Lab. Third Project, ISIR^e

Akinori Saeki^{a,b*}, Shu Seki^{c,a}, Seiichi Tagawa^{d,e}

We report the conformational relaxation of poly[bis(p-n-butylphenyl)silane] (PBPS) radical anion measured by near-ultraviolet-enhanced picosecond pulse radiolysis in tetrahydrofuran solutions. The peak shift and increase of optical density of the transient photoabsorption spectra were investigated by kinetic analysis including reactions of PBPS with solvated/pre-solvated electrons, peak extraction protocol, and diffusion theory, demonstrating the correspondence in the rate constants ($5 \pm 1 \times 10^2$ ps) between the peak shift and increase of oscillator strength. The results were examined by density functional theory and molecular dynamics simulations, where the modeled oligosilane radical anion shows more planar conformation relative to its neutral state and a relaxation time of 8 ps. The difference of the time scale is discussed from the viewpoints of actual experimental factors. To the best of our knowledge, this is the first report on the direct observation of the conformational dynamics of rod-like σ -conjugated polymer: PBPS radical anion.

1. はじめに

光学的、電氣的、機械的性質を持つ電子デバイスとしての新しい可能性を持つ伝導性有機エレクトロニクス材料は、近年、OLEDや有機薄膜トランジスタ、太陽電池、発光センサー等としての応用に向けて数多くの研究が行われている。ポリシランはSi-Si結合を骨格とする直鎖状、分岐鎖状、環状、多環状などの低分子から高分子に至る化合物の総称で、主鎖に非局在化した σ 電子により発現される特異な光・電子機能は、従来の炭素系高分子と異なり、様々な応用が期待されている。例えば、側鎖を変えることによりその光学的あるいは電氣的特性の変化、TRMC法で明らかとなった電子・ホール分子内高速運動、非線形光学特性、LB膜や超分子構造体への展開などが挙げられる。

ポリシランの物性がケイ素-ケイ素結合を形成する σ 電子の非局在化に由来し、主鎖構造が

物性を左右する大きな要因であり、ポリシランにみられる様々な物性(電界発光、光導電性、非線形光学特性など)はすべて分子中でキャリアが存在している状態で発現する性質である。そこで、これまで励起状態や一電子還元、酸化状態(ラジカルアニオン、ラジカルカチオン)の光吸収特性が調べられ、モル吸光係数と主鎖骨格構造の関係や光吸収特性から物性予測が可能であることなどが明らかにされてきた。また、理論計算からはラジカルカチオン、アニオン種の非局在化には構造緩和が伴うことが示唆されている。さらにアニオンの方がカチオンに比べ構造緩和が大きいことも指摘されている。非局在化後の主鎖構造については実験的に調べられているが、非局在化過程に伴う主鎖構造変化について直接観測された例は数少ない。そこで本研究では非局在化過程にともなう構造ダイナミクスの知見を得るため、超高速過渡吸収分光を用

* A. Saeki, 06-6879-8424-1640, saeki-a@sanken.osaka-u.ac.jp

いてポリシランラジカルアニオン種の挙動の直接観測を行った。実験にはポリシラン誘導体の中でも剛直な構造を持つ poly[bis(p-n-butylphenyl)silane](PBPS)を用いた[1]。

2. 結果と考察

図1にピコ秒パルスラジオリシスで得られたTHF中のPBPSラジカルアニオンの過渡吸収スペクトルを示す。実線は式(1)に示す関数であり、各時間において最小自乗フィッティングすることにより係数 $\alpha(t)$ 、極大波長 $E_{\max}(t)$ 、スペクトル幅 $\sigma(t)$ の時間挙動を得た。 $\beta(t)h(E)$ はTHF溶媒和電子の成分であるが、図1に示すようにこの波長域ではほとんど影響はない。

$$S(E,t) = \alpha(t) \exp\left[-\left(\frac{E - E_{\max}(t)}{2\sigma(t)}\right)^2\right] + \beta(t)h(E) \quad (1)$$

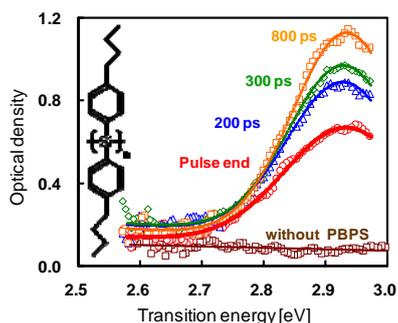


図1 PBPSラジカルアニオンの過渡吸収スペクトル

図2(a)にフィッティングで得られた極大波長 $E_{\max}(t)$ を示す。 $E_{\max}(t)$ は時間とともに高エネルギー側にシフトしており (Blue-shift)、十分時間がたつとナノ秒パルスラジオリシスで得られたスペクトルピーク E_R に収束する。この依存性を式(2)でフィッティングすることにより、時定数 $1/k_f = 5 \pm 1 \times 10^2$ psが得られた。

$$E_{\max}(t) = E_U + (E_R - E_U)(1 - e^{-k_f t}) \quad (2)$$

一方、係数 $\alpha(t)$ はTHF溶媒和電子からの電子移動によるラジカルアニオンの生成(k_e)と媒和前電子との反応性(C_{37})、THF溶媒和電子の減衰(k_g)が関与する。これらを考慮した反応式は式

(3)で与えられる。

$$\alpha'(t) = \alpha_0 \left[\frac{[\text{PBPS}]k_e}{k_g + k_e[\text{PBPS}]} (1 - e^{-(k_g + k_e[\text{PBPS}])t}) + 1 - e^{-\frac{[\text{PBPS}]}{C_{37}}t} \right] \quad (3)$$

式(3)で $\alpha(t)$ をフィッティングすると図4(c)になり、時間初期においてわずかな違いが現れた。その差を図(d)に示す。これはラジカルアニオン構造緩和に伴う振動子強度の増加と考えられ、その時定数はピークシフトとほぼ一致した。図3にはMDで得られた構造緩和構造を示す。真空中であるので時定数は8psと短い、溶媒中では数桁遅くなることが予想され、実験結果はそれを反映していると考えられる。

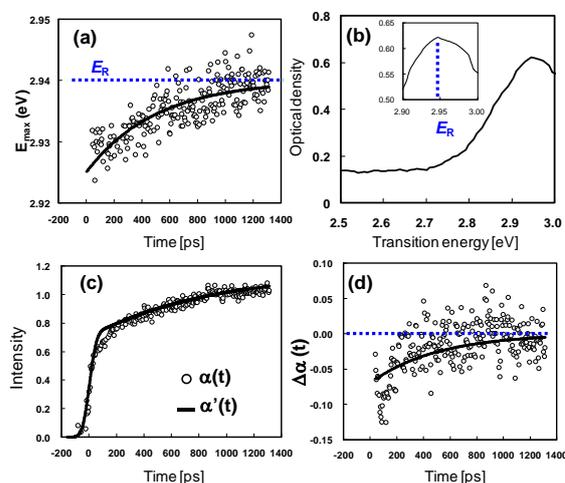


図2 (a) 極大波長 $E_{\max}(t)$ 、(b)ナノ秒パルスラジオリシスで得られたPBPSラジカルアニオン吸収スペクトル、(c) 係数 $\alpha(t)$ 、実線は式(2) (d) 係数 $\alpha(t)$ と $\alpha'(t)$ の差

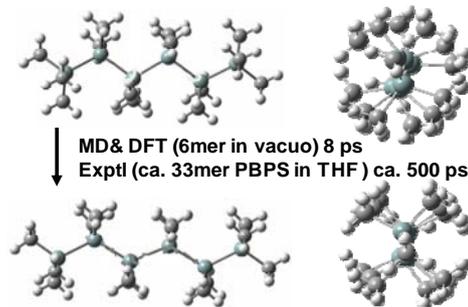


図3 MD 計算による構造変化

Reference

- 1) Y. Ohnishi, A. Saeki, S. Seki, and S. Tagawa, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 204907.

RF 電子銃LINACを活用したドデカンのフェムト秒パルスラジオリシス

産研ナノ極限ファブリケーション分野^a、産研医療基盤研究グループ^b

近藤孝文^{a*}、楊金峰^a、法澤公寛^a、菅晃一^b、古澤孝弘^a、小方厚^a、吉田陽一^{a,b}

Femtosecond Pulse Radiolysis Study of n-Dodecane using the Photocathode RF gun LINAC

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Medical Sciences Research Group^b

T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, K. Norizawa, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida

Femtosecond electron beam pulse radiolysis was developed, and Radiochemical initial process of n-Dodecane was studied. Kinetics of radical cation of n-Dodecane was measured at 800nm as a function of carbon tetrachloride concentration. When the concentration of carbon tetrachloride was increased, the yield of the radical cation increased from the pulse end. Initial process simulation was carried out to explain this behavior. As a result, the existence of the excited state of the radical cation, and generation of the radical cation by relaxation were suggested. Estimated life time of excited state radical cation was 7ps.

はじめに

ドデカンは非極性液体であり誘電率が小さく、クーロン相互作用が比較的長距離まで到達する。オンサガー距離は30 nm程度と大きく、放射線化学反応を特色づける初期過程であるスパー内反応は、オンサガー距離内で起こる。放射線によりドデカンは様々なエネルギーを受け取るので、最初のイオン化や励起により生成する活性種は、高励起状態のラジカルカチオンや、高励起状態が多いが、緩和により速やかに最低励起状態のラジカルカチオンや最低励起状態になる。イオン化の割合は90 %程度であるから、放射線化学過程を理解するためには、主要なイオン化と後続反応を解明する必要がある。ドデカンは、励起状態とラジカルカチオンの吸収波長が離れており、多くのラジカルカチオンの動力学の研究がなされてきた。パルスラジオリシスの時間分解能を向上してきたが[1]、速い時間領域で実験結果とシミュレーション結果が一致しなかった[2]。この事は時間分解能の不足が原因であると考え、時間分解能を向上してきた。最近フェムト秒パルスラジオリシスを実現したので、ドデカンの初期過程を解明するためにパルスラジオリシスの実験を行った。実験結果とそれを説明する新

たなモデルについて報告する。

実験

試料はAldrich製anhydrous n-dodecaneを石英セルに計量し、Arバブリングした。フェムト秒パルスラジオリシスは、フォトカソードRF電子銃LINAC、磁気パルス圧縮器、分析光用Ti:Sapphireレーザー、信号同期装置、光検出装置から構成される。電子ビームと分析光は同軸入射である。レーザーパルス列中で電子線と時間一致するパルスをI、前のパルスをI₀とするダブルパルス法により、ドリフトや低周波ノイズを低減できた。加速器のPLC制御、電磁石電流の数値制御、高速データ取得により時間が短縮され、低照射効果と再現性の向上を実現できた。

結果と考察

ドデカんに電子捕捉剤として四塩化炭素を添加し、ラジカルカチオンの吸収が主要である800 nmでフェムト秒パルスラジオリシス実験を行った。Fig.1に5 mmのセルを使用した場合の時間挙動を示した。neatドデカンでは約 13 ps で立ち上がりジェミニネート減衰した。1M CCl₄ 溶液では、neatの場合よりも立ち上がった

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

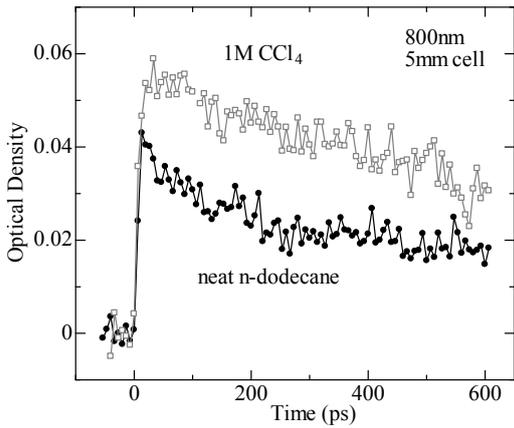


Fig.1 Time profile of the transient absorption at 800nm as a function of the CCl₄ concentration; Black dots indicates the neat n-dodecane, Gray square shows the 1M CCl₄ solution by using 5mm sample cell

て約30%の収量の増加と、増加の時間挙動が観測された。その後の遅い減衰は、電子捕捉で生じたCl⁻の遅延ジェミニート再結合と考えられる。Fig.2に2mmのサンプルセルを使用した場合を示した。時間分解能は約4psである。この場合neatドデカンの場合でも時間分解能で立ち上がった後、更なる増加の挙動が見られた。1M CCl₄溶液の場合も時間分解能

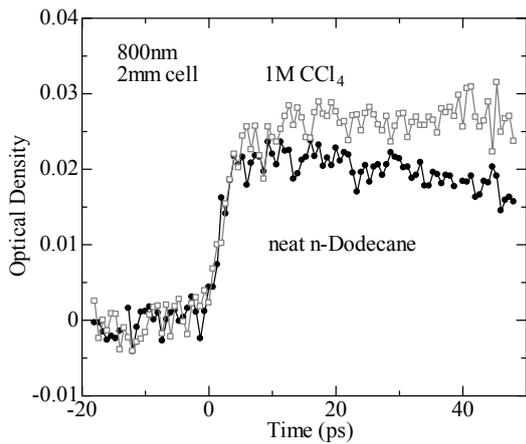


Fig.2 Time dependent behavior of the transient absorption at 800nm as a function of the CCl₄ concentration; Black dots shows the neat n-dodecane, Gray square express the 1M CCl₄ solution by using 2mm sample cell

で立ち上がり、更に増加した。実験結果を説明するために、ラジカルカチオンの前駆体として、高励起状態ラジカルカチオンを考慮した。Fig.3に反応体系を示した。高励起状態ラジカルカチオンは、ジェミニート再結合とエネルギー緩和を同時に行い、最低励起状態ラジカルカチオンを生成する。CCl₄を添加すると電子が捕捉され、Cl⁻が生成される。Cl⁻は、親ラジカルカチオンと再結合するが、ドデカン中でのCl⁻の移動度は電子と比較して小さいので、再結合速度は遅れる。同様に、前駆体でのジェミニート再結合速度が遅れるために、再結合の収量は抑制され、一方のエネルギー緩和の割合が増強され、最低励起状態ラジカルカチオンの収量が増加すると考えられる。時間分解能が十分高いとneatの系でもラジカルカチオンの生成が観測される。高励起状態ラジカルカチオン、最低励起状態ラジカルカチオンのジェミニート再結

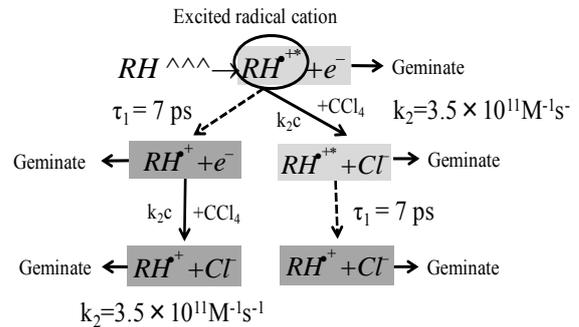


Fig.3 Reaction scheme of the geminate ion recombination considering the excited radical cation and the delayed recombination by the CCl₄.

合と遅延ジェミニート再結合を考慮して計算した結果、高励起状態ラジカルカチオンの寿命は7psと見積もられた。講演では実験結果とモデル計算による説明の詳細を報告する。

Reference

- 1) Y. Yoshida, et. al, Radiat. Phys. and Chem.60, (2001), 313-318.
- 2) A. Saeki, et. al., Radiat. Phys. and Chem.60, (2001), 319-322.

MgSO₄水溶液中水和電子のパルスラジオリシスによる研究

産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野

法澤公寛*、菅晃一、近藤孝文、楊金峰、吉田陽一

Pulse Radiolysis Study of Hydrated Electron in MgSO₄ Aqueous Solution

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.

Kimihiko Norizawa, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida

The transient optical absorption spectrum of the hydrated electron in MgSO₄ aqueous solution was observed with pulse radiolysis study. The peak found in MgSO₄ solution seems to shift to shorter wavelength as the concentration increasing. The shifts were successfully explained by the mixture of the two spectra. The peak intensity around 720nm decreases at high concentration solution and this peak is due to the hydrated electron in pure water. On the other hand, the peak intensity around 620nm increases at high concentration solution and this peak may be due to the hydrated electron related to Mg²⁺ ion.

1. 背景

水溶液中に生成する溶媒和電子(水和電子)の振る舞いはパルスラジオリシス法により詳しく調べられており、720nm 付近に過渡光吸収ピークを持つことがよく知られており¹⁾、高濃度の LiCl₄ 水溶液では吸収ピークが短波長側にシフトすることが知られている²⁾。また、MgSO₄・7H₂O 単結晶においては水溶液と比べて短波長側にシフトすることが我々のこれまでの研究により明らかになっている³⁾。

水和電子は水溶液中の放射線化学反応の初期生成物であり、その振る舞いはその後の化学反応に重大な影響を及ぼす。すなわち、水溶液中の放射線化学反応を理解するためには、水和電子のピークシフトの原因を知ることが重要である。

2. 実験

超純水に MgSO₄ 無水物の粉末を溶かすことにより 1M、2.6M(室温飽和)、3.2M(過飽和)各濃度の MgSO₄ 水溶液を作成した。各水溶液に Ar ガスによるバブリングで溶存酸素を除去したものを試料とし、1cm 長の石英セルに密閉した。パルスラジオリシス法はエネルギー 28MeV、パルス幅 30ps の L バンド電子ライナックを用いて行い、過渡光吸収の測定は Xe フラッシュランプとフォトダイオードにより行った。

3. 結果と考察

各濃度の MgSO₄ 水溶液における室温での過渡光吸収スペクトルを Fig.1 に示す。濃度が上昇するにつれて吸収ピークが短波長(高エネルギー)側にシフトしているように見えるが、720nm と 620nm の 2 種類のピークの重ね合わせで説明できることが分かった。720nm のピークは純水中の水和電子によるが、濃度上昇に伴い 620nm の新たなピークが出現した(Fig.2)。

MgSO₄水溶液中では Mg²⁺の周囲に H₂O 分子が 6 配位した構造をしていることから、高濃度水溶液中の H₂O 分子は Mg²⁺(6H₂O)のような集団で移動すると考えられ、620nm のピークは Mg²⁺に配位した H₂O 分子に関連した水和電子によると考えられる。

4. まとめ

MgSO₄ 高濃度水溶液に生成する水和電子の過渡光吸収スペクトルを電子線パルスラジオリシス法により調べた。スペクトルピークは純水では 720nm であるが、水溶液濃度が濃くなるにつれて短波長側にシフトした。620nm と 720nm に 2 種類のピークが存在するとすると、その強度比が変化することで全

体のピークがシフトしているように見えることが分かった。

Reference

- 1) E. J. Hart and J. W. Borg: Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1962), 4090-4095.
- 2) M. Lin, Y. Kumagai, I. Lampre, F-X. Coudert, Y. Muroya, A. Boutin, M. Mostafavi and Y. Katsusuma: Temperature effect on the absorption spectrum of the hydrated electron paired with a lithium cation in deuterated water, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007), 3548–3553.
- 3) K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, A. Ogata and Y. Yoshida: Pulse radiolysis study of trapped electron in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ single crystal, *Radiat. Phys. Chem.* **78** (2009), 1153-1156

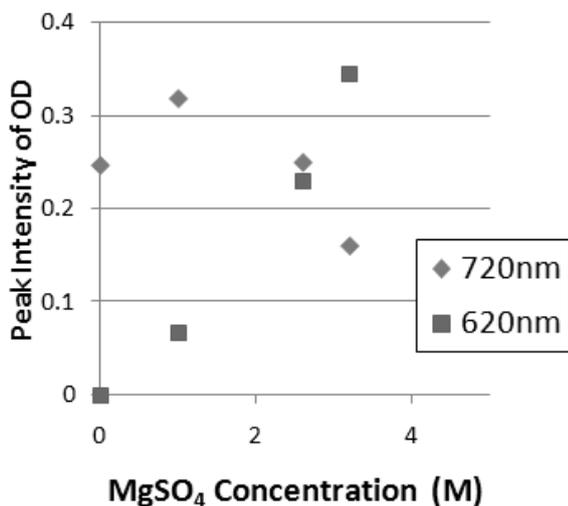


Fig.2. The peak intensity of the two components (620nm, 720nm) at several concentration of MgSO_4 aqueous solution.

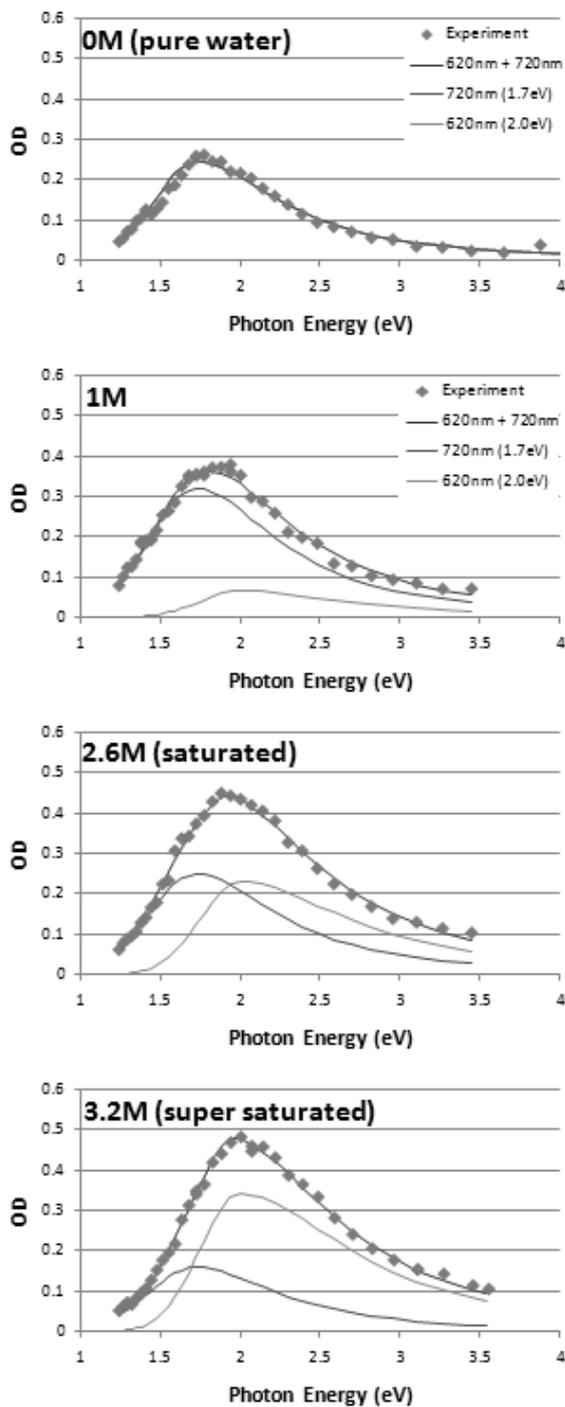


Fig.1. The transient optical absorption spectra of MgSO_4 aqueous solution at 0M, 1M, 2.6M and 3.2M. The dotted line is the experimental data and the solid line is the calculated data.

イオン液体-水溶液混合系における微粒子生成

産研ナノ極限ファブリケーション分野^a、産研医療基盤研究グループ^b、日本原子力研究開発機構・東海^c、
日本原子力研究開発機構・高崎^d、金沢大学^e、産業技術総合研究所^f

近藤孝文^{a*}、楊金峰^a、法澤公寛^a、菅晃一^b、吉田陽一^{a,b}、
永石隆二^c、田口光正^d、高橋憲司^e、加藤隆二^f

Radiation Induced Nano Particle Formation in Mixture of Ionic Liquids and Water Solution

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Medical Sciences Research Group^b, Japan Atomic Energy Agency Tokai^c,
Japan Atomic Energy Agency Takasaki^d, Kanazawa University^e, Advanced Industrial Science and Technology^f,

Takafumi Kondoh^{a*}, Jinfeng Yang^a, Norizawa Kimihiro^a, Koichi Kan^b, Yoichi Yoshida^{a,b}, Ryuji Nagaiishi^c,
Mitsumasa Taguchi^d, Kenji Takahashi^e, Ryuzi Katoh^f

Radiation-induced metal-particle formation in ionic liquids(ILs) was studied. The solvated electrons which were induced by electron beam were reduce metal ions in DEMMA-TFSA and DEMMA-BF₄. Metal ions were transferred from original aqueous solutions to ionic liquids. The kind of metal ions and ionic liquids was changed. H₂AuCl₄aq and EuCl₃aq were used as an anionic metal ion and a cationic metal ion in solution respectively. DEMMA-TESA and DEMMA-BF₄ were used as a hydrophobic IL and a hydrophilic IL respectively. The time dependent behaviour of the solvated electrons was observed by the nanosecond pulse radiolysis. Spectrum of the solvated electrons in IL was changed by increasing of water content. Metal ions in solution was reduced by the solvated electrons, and metal particles was formed in ILs.

Keywords: Ionic Liquid, Metal Particles, Solvated Electron, Pulse Radiolysis,

はじめに

イオン液体に放射線を照射すると電離され、イオン液体中に電子が生成する。IL 中で溶媒分子により溶媒和電子が形成される事を J. Wishartらは報告した[1]。溶媒和電子は還元性を持ち、金属イオン還元による微粒子生成や、有機分子分解等の応用が期待される[2]。永石らは疎水性イオン液体中におけるユウロピウム (Eu) の挙動を水の含有量を制御した雰囲気下で調べ、疎水性イオン液体中の Eu 内圏の配位水数が増加することを報告した[3]。排水などの水溶液から希少金属の抽出や反応媒質としてイオン液体の応用を考慮する場合、イオン液体中の溶媒和電子の構造、生成および反応過程への共存水の効果を明らかにする必要がある。このために、親水性および疎水性イオン液体中の溶媒和電子への水分効果をパルスラジオリシス法により測定し、水溶液中でアニオン性とカチオン性の金属イオン種を用い、

金属微粒子生成を研究した。

実験

10 mM 塩化金酸水溶液 (H₂AuCl₄aq) と 10 mM 塩化ユウロピウム水溶液(EuCl₃aq)を作成し、それぞれイオン液体と混合した。混合するイオン液体には、疎水性イオン液体 N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(DEMMA-TFSA) と、親水性イオン液体 N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium Tetrafluoroborate (DEMMA-BF₄)(関東化学)を用いた。ナノ秒パルスラジオリシスでは、L-band LINACが発生した28MeV 20psの電子線パルスを試料に照射し、フラッシュランプの光を入射し透過光を分光し検出した。光検出器は、1000nmより短波長では Si、長波長では InGaAs のフォトダイオードを用いた。

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

結果と考察

Fig.1 に疎水性イオン液体中の溶媒和電子の光吸収スペクトルの水分量依存性を示した。水濃度増加とともに 1100nm にピークを持つ溶媒和電子の光吸収帯は減少し、短波長側 750nm に新たなピークが出現した。純水中の水和電子は 720nm に光吸収ピークを持ち、これとは異なる。永石らが報告したユウロピウムイオン内圏への水分子侵入の類推から、この 750nm 吸収帯は、水分子により電子キャビティが収縮した特殊な溶媒和（水和）二重構造を持つと推察される。この様に、水の共存状態において、溶媒和電子の変化が示唆されたので、そこで生成される金属微粒子への影響を調べた。Fig.1 右側に電子線照射後の試料にレーザー光を照射した時の写真を示した。レーザー光の軌跡が確認され、これは、試料内部に形成された金微粒子の光散乱によるものである。

一方、Fig.2 に親水性イオン液体の場合を示し

た。親水性イオン液体では水分量を増加させることができ、水和電子スペクトルまで連続的に変化することを見出した。Fig.2 右に電子線照射後の試料にレーザー光を照射した時の写真を示した。疎水性イオン液体の場合と同様に試料内部に形成された金微粒子の散乱光が確認された。金属微粒子の生成収量や粒子径と条件の検討が今後の課題である。

References

- 1) J. F. Wishart, et. al, J. Phys. Chem. B, (2003),107,7261-7267,
- 2) A. Kimura, et. al., Radiat. Phys. and Chem.77(2008),1253-1257,
- 3) R. Nagaishi, et. al., J. Alloys and Compounds 431 (2007),221-225
- 4) T. Kondoh, et. al., Radiat. Phys. Chem.78, (2009), 1157-1160

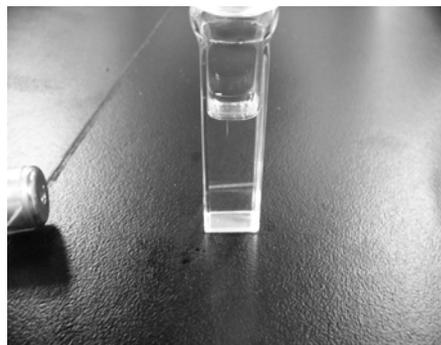
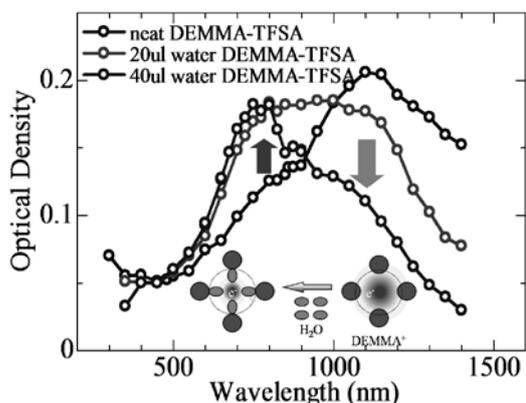


Fig.1 Spectral changes on the solvated electrons in hydrophobic Ionic Liquid of DEMMA-TFSA with increasing water content (left), and light scattering by gold particles in DEMMA-TFSA (right)

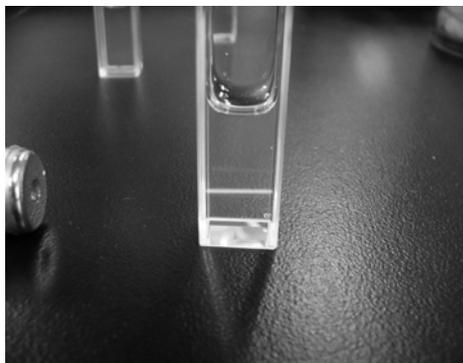
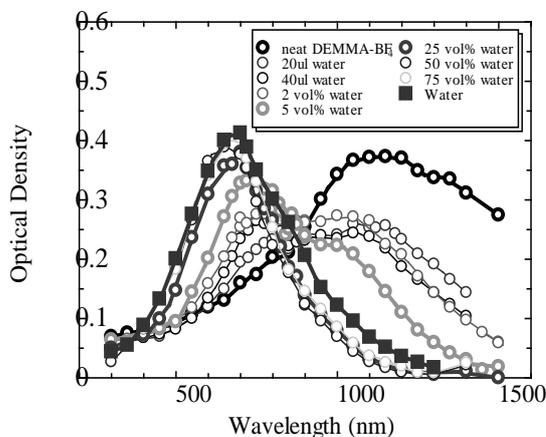


Fig.2 Structural changes on the solvated electrons in hydrophilic Ionic Liquid of DEMMA-BF₄ with increasing water content (left), and light scattering by gold particles in DEMMA-BF₄ (right)

パルスラジオリシスによる分離型ラジカルカチオンの部位選択的反応

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**}

Site-selective bimodal reactions of distonic radical cation by pulse radiolysis

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

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

An acyclic 1,4-distonic dimer radical cation ($\text{DAE}_2^{\bullet+}$) was generated from the dimerization of 1,1-bis-(4-methoxy-phenyl)ethylene radical cation ($\text{DAE}^{\bullet+}$) with the neutral molecule (DAE) in solution by pulse radiolysis. $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ in the ground state has the spin and positive charge localized on 1- and 4-positions, respectively. In order to elucidate the site selective bimodal reactivities of $\text{DAE}_2^{\bullet+}$, the pulse radiolysis of DAE was performed in the presence of O_2 or methanol (MeOH). The interaction between radical and cation sites of $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ in the ground state is discussed based on the steady-state spectroscopic, transient absorption measurements and theoretical calculations.

1. はじめに

1,1-ジアニシルエチレンのダイマーラジカルカチオン ($\text{DAE}_2^{\bullet+}$) は、カチオン部位とラジカル部位が局在化した分離型ダイマーラジカルカチオンであり、ラジカルおよびカチオン部位に帰属される吸収および77 Kラジカルおよびカチオン部位の部位選択的励起による各々の励起状態からの発光が観測されている。今回室温溶液中パルスラジオリシスにより、 $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ の酸素(O_2)およびメタノール(MeOH)との部位選択的反応性について検討した。また理論計算により分離型ラジカルカチオンの構造、スピンと電荷の分布状態を評価した。

2. 実験

DAEのベンゾニトリル(BN)溶液の電子線パルス照射により $\text{DAE}^{\bullet+}$ を生成させ、DAEとの二量化により $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ を生成させた。 O_2 およびMeOH存在下、 $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ のラジカルおよびカチオン部位の過渡吸収の減衰からその反応性を検討した。

3. 結果と考察

電子線パルス照射直後に $\text{DAE}^{\bullet+}$ の390と600 nm

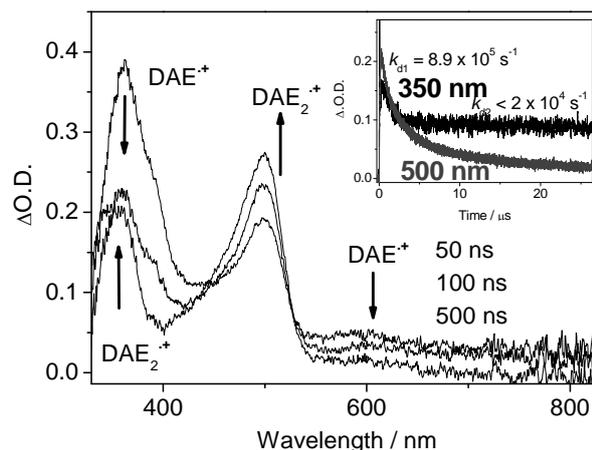


Figure 1. Transient absorption spectra observed at 50, 100, and 500 ns after an electron pulse during the pulse radiolysis of DAE in BN.

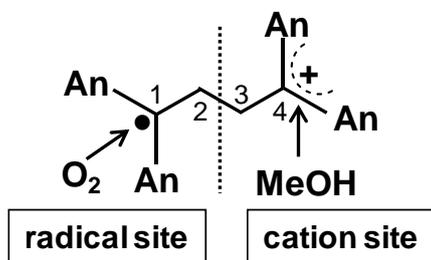
の吸収が、数100 ns後に350と500 nmにそれぞれ $\text{DAE}_2^{\bullet+}$ のラジカルおよびカチオン部位に帰属される吸収が観測された(**Figure 1**)。350 nmのラジカル部位の吸収は2成分の消失過程が観測され、カチオン部位は吸収は $\text{BN}^{\bullet+}$ との中和過程のみが観測された。350と500 nmの吸収が異なる消失過程を示したことから、これらは独立したクロモファームであることが示唆された。

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

O₂存在下、DAE₂^{•+}の350 nmの吸収は速やかに消失し、これに伴い酸素が付加したペルオキシラジカルカチオンDAE₂⁺-O-O[•]のカチオン部位に帰属される吸収の生成が520 nmに観測された。O₂とDAE₂^{•+}のラジカル部位との反応速度は $k_{O_2} > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、フリーのジアニルメチルラジカルとO₂との反応性に類似した。

MeOHの添加により、DAE₂^{•+}の生成収率の低下が観測された一方、DAE₂^{•+}の350, 500 nmにおける消失の影響は観測されなかった。DAE₂⁺-O-O[•]のカチオン部位においてもMeOHによる消失の影響は観測されなかった。MeOHとの反応速度は $k_{\text{MeOH}} < 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。これらはフリーのジアニルメチルカチオンとMeOHとの低い反応性 $k_{\text{MeOH}} = 2.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に類似した。

DAE₂^{•+}およびDAE₂⁺-O-O[•]の部位選択的反応性がフリーなそれらに一致したことから、基底状態でのカチオンとラジカル部位の相互作用はないかあるいは非常に小さいことが明らかとなった。



DAE₂^{•+}およびDAE₂⁺-O-O[•]の最適化構造をFigure 2に示す。いずれもacyclicな構造が得られ、ラジカル部位とカチオン部位の重なりが小さいことが示された。DAE₂⁺-O-O[•]のスピンのおよび電荷密度分布をFigure 3に示す。ペルオキシル部位の不對電子の局在化、また正電荷は主にC₄上と2つのメトキシフェニル基に分布していることが示された。

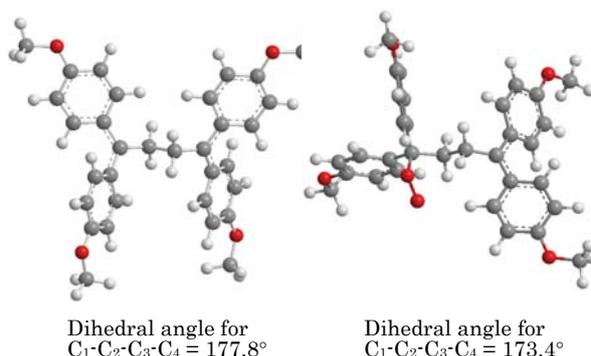


Figure 2. Optimized structure of (a) DAE₂^{•+} and (b) 1,6-peroxyl radical cation of DAE₂^{•+} obtained by the density functional theory at UB3LYP/6-31G* level.

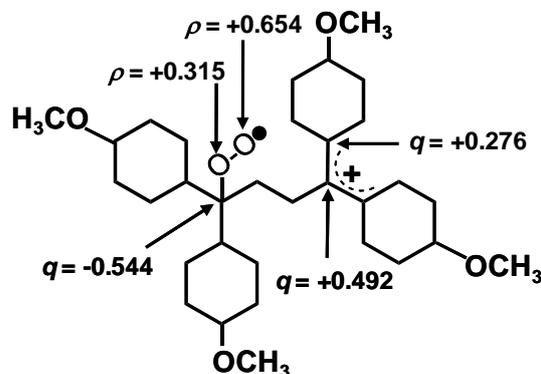


Figure 3. The select spin and charge densities (ρ and q , respectively) of 1,6-dioxyl radical cation of DAE₂^{•+} obtained by the density functional theory at UB3LYP/6-31G* level.

DAE₂^{•+}においてもC₁上の不對電子の局在化が示唆され、これによりC₁におけるO₂との高い反応性を、またカチオン部位での正電荷の非局在化がMeOHとの低い反応性を示している。

以上の結果より、スピンと電荷が非局在化する一般的な芳香族炭化水素ラジカルカチオンとは異なり、DAE₂^{•+}は基底状態において二面的反応性を示し、励起状態と同様にラジカル部位とカチオン部位との相互作用がない分離型ラジカルカチオンであることが明らかとなった。

テラヘルツ帯非線形光学効果の研究

レーザーエネルギー学研究中心^a、産業科学研究所 量子ビーム発生科学研究分野^b

長島 健^{a*}、磯山悟朗^b、加藤龍好^b、柏木茂^b、森尾豊^b

Research on nonlinear optical effect in terahertz frequency region

Institute of Laser Engineering^a and Dept. of Accelerator Science^b

Takeshi Nagashima^{a*}, Goro Isoyama^b, Ryukou Kato^b, Shigeru Kashiwagi^b, and Yutaka Morio^b

Nonlinear optical effects in the terahertz frequency region are investigated by using intense FEL light. Spectra of FEL light in the terahertz frequency region transmitted through GaAs wafers with various crystal orientations are measured by using a wavelength dispersive spectrometer with a Ge:Ga photoconductive detector. There is no indication of generation of second harmonics for all samples. However, intriguing signals with a wavelength by 22 μm shorter than that of the fundamental light are observed in highly doped samples.

テラヘルツ波領域の分光法は近年急速に発展している。しかしながらテラヘルツ波領域ではこれまでに強力な光源がなかったため非線形光学効果についての研究はほとんどなされていない。非線形光学効果によってテラヘルツ帯での波長変換が可能になればテラヘルツ分光技術を格段に進歩させることができる。このような背景のもと前年度(2008年度)は半導体単結晶、半導体量子井戸及び半導体/金属ショットキー接合のテラヘルツ帯非線形光学効果を調べた。この結果、非線形光学効果の一つである光整流効果は観測されたものの、第2高調波発生は観測されなかった。第2高調波が観測されなかった原因としては検出器(焦電検出器)の感度が不十分だったことが考えられる。そこで本年度はより高感度なGe:Ga光伝導検出器及び検出器が飽和しにくい分散型分光器を用いて第2高調波発生の観測を試みた。

試料としてn型GaAs(111)、n型GaAs(100)及び半絶縁性GaAs(100)の単結晶ウェハを用いた。いずれも厚みは0.4 mm程度であった。試料に高強度FEL光(約2.5 THz, マイクロパルスエネルギー約0.8 μJ , マクロパルスエネルギー約300 μJ)を照射し、透過光のスペ

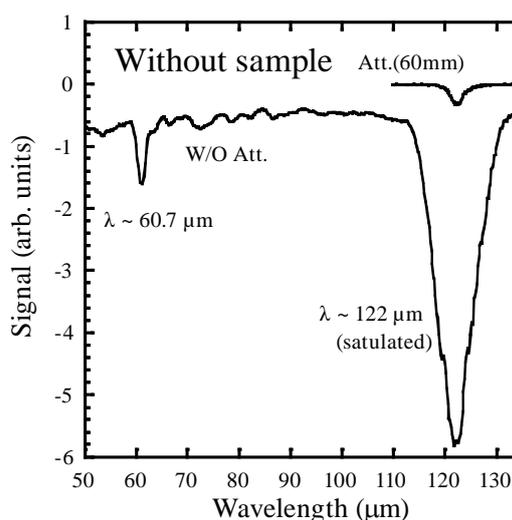


図1 FEL光のスペクトル。

クトルを分散型分光計で測定した。なお試料上でのFEL光のスポットサイズは約 $5 \times 15 \text{ mm}^2$ であった。

まず入射FEL光のスペクトルを図1に示す。検出器が信号を検出すると負の値を示す。基本波(波長122 μm)の他に弱いながらも2倍波(60.7 μm)が放射されていることがわかる。そこで試料において第2高調波の有無を確認する際には、試料直前にローパスフィルターを置き、入射光中の2倍波成分をカットした。

* T. Nagashima, 06-6879-4225, nagasima@ile.osaka-u.ac.jp

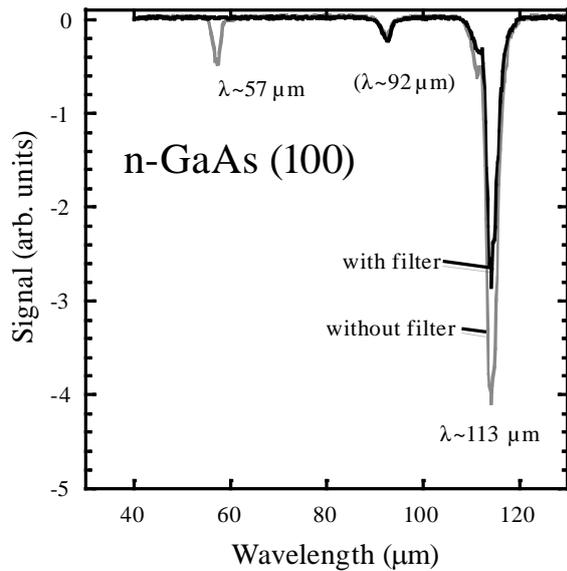


図2 n型GaAsを透過したFEL光のスペクトル.

n型GaAs(111)試料について基本波波長が113 μm の場合のスペクトルを測定した結果を図2に示す. この場合, 結晶の面方位を考慮すると第2高調波は本来観測されない. 2倍波の波長に相当する信号(波長57 μm)が観測される. これは入射光中に含まれる成分で, 試料直前に2倍波をカットするフィルターを挿入すると57 μm の信号は消滅した. この他に基本波の波長よりも22 μm だけ短い波長に信号が検出されている. 基本波波長を変化させても同様に22 μm だけ短い波長の信号が観測される.

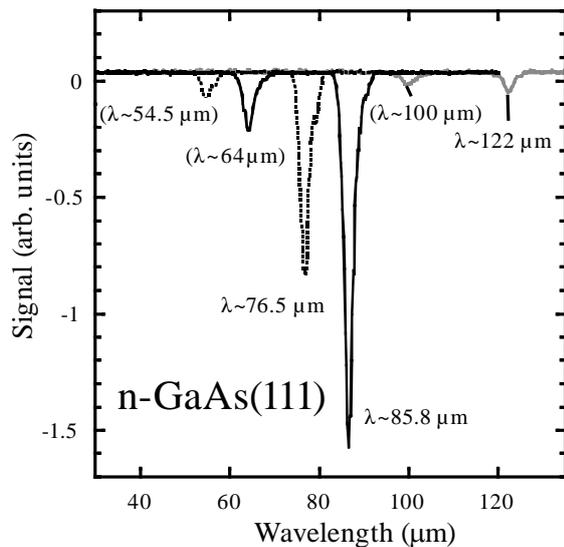


図3 n型GaAsを透過したFEL光のスペクトル.

n型GaAsでも面方位が(111)の試料の場合, 試料中で第2高調波が生成される可能性があるが, 第2高調波は観測されなかった(図3). しかし, 面方位(100)の試料と同様に基本波より22 μm だけ波長の短い信号が観測された. そこで試料を半絶縁性GaAs(100)にして同様の測定をしたところ, 基本波より22 μm だけ波長の短い信号は観測されなかった.

非線形光学効果を観測する場合, 材料の非線形感受率だけでなく位相整合条件を考慮する必要がある. 波長177 μm の炭酸ガスレーザー励起ガスレーザーを用いたGaAsからの第2高調波発生の実験では厚み1 mmが極大になっている¹⁾. 今回用いた試料は厚みが0.4 mmであり, 位相整合条件は完全には満たされていないが, 第2高調波発生の可能性はある. しかしながら今回はいずれの試料についても第2高調波は観測されなかった. 原因としてはFEL光の集光が不十分だったことが考えられる.

また基本波よりも22 μm だけ波長の短い信号の起源は現状では不明である. 基本波の波長が122, 86及び77 μm であった時, 22 μm だけ波長の短い光の周波数は基本波周波数に対して, それぞれ0.54, 1.2及び1.6 THzだけ異なっている. このような周波数に合致する遷移はGaAs中では見あらず, 起源は不明である. 考えられる原因としては試料がn型で反射率の大きな場合のみ問題の信号が観測されているので, 反射したFEL光の一部が迷光となって検出されている可能性がある. 今後, 試料を傾けるなどして外的要因か否かを確認する必要がある.

Reference

- 1) A. Mayer and F. Keilmann: *Phys. Rev. B* **33**, (1986) 6954.

次世代レジスト微細加工における周波数依存ラインエッジラフネスの起源: Monte Carlo および高速フーリエ変換による解析

JST さきがけ^a、大阪大学・特別科学研究員^b、産研ナノテク・ナノ極限ファブ리케이션^c
JST CREST^d、産研・第3プロジェクト^e

佐伯 昭紀^{a,b*}、古澤 孝弘^{c,d}、田川 精一^{d,e}

Origin of Frequency-Dependent LER of Resist Pattern: Monte Carlo and Fast Fourier Transfer Study

PRESTO-JST^a, Special Sci. Researcher, Osaka Univ.^b, Dep. of Adv. Nanofab., ISIR Nanotech.^c
CREST-JST^d, Lab. Third Project, ISIR^e

Akinori Saeki^{a,b*}, Takahiro Kozawa^{c,d}, Seiichi Tagawa^{d,e}

The low-frequency line edge roughness (LER) of a chemically amplified resist (CAR) has a marked effect on the quality of electrical circuits, especially those produced by sub-30-nm-scale fabrication by extreme ultraviolet (EUV) lithography. We examined the origin of frequency-dependent LER by Monte Carlo and dissolution simulations of a positive-tone CAR subjected to electron beam lithography. The correlation between frequency components and LER is highlighted to clarify which component is dominant. We found that the resist process parameters, such as the exposure dose, the base quencher, and the development, cause low-frequency LER even in the absence of mesoscale resist roughness.

1. はじめに

電子線・極端紫外線 (Extreme Ultraviolet: EUV) と
いった次世代リソグラフィにおける化学増幅型レジスト
のナノメートルスケールのパターンラフネス生成機
構の詳細を明らかにするため、サブピコ秒パルスラジ
オリスで得られた知見を基に、プロトン・酸のダイナ
ミクスについて計算を行った。半導体の微細化が進
むにつれて、レジストパターンのナノスケールのライ
ンエッジラフネス (LER) がデバイスの性能に対して大
きな影響を与えるため、LERの低減は次世代リソグラ
フィの実現のための最も重要な問題の一つとされて
いる。本研究では、モンテカルロ法を用いてプロトン・
アニオン・酸・クエンチャーの時間および空間的挙動
を計算し、その過程で形成される潜像を現像モデル
によって最終的なレジストパターンまでシミュレートし
た。さらに、パターンのLERを高速フーリエ変換
(FFT) 解析することで、その周波数成分を検討した
[1]。実際のレジストプロセスではLERの低減に加え、
感度の向上 (スループットの向上)、解像度の三者のト

レードオフ (Resolution, Line edge roughness,
Sensitivity: RLS) 関係を最適化することが最も重要で
あるため、本研究でもその関係を検討した[2]。

2. 結果と考察

図1に3種の照射線量についてクエンチャー濃度
を変化させたときのLER (3 σ) の関係を示す。電子線照
射線幅は10nm、現像後の線幅はEUVでターゲットと
する20nmに固定し、各クエンチャー濃度において
Post-Exposure Bake (PEB) 時間および現像時間を最
適化した。どの照射線量においても高濃度添加時は

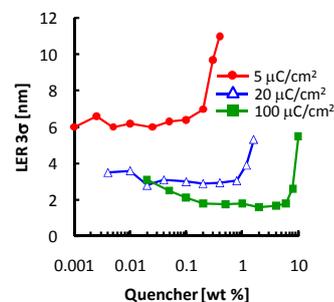


図1 LERのクエンチャー濃度依存性

* A. Saeki, 06-6879-8424-1640, saeki-a@sanken.osaka-u.ac.jp

LERが極端に増加するが、低濃度領域では $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ではほぼ一定であるのに対し、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ では再び増加した。このことは酸が十分な量存在する場合はクエンチャー濃度を最適化することでLERを低減することができることを示している。

図2には現像後の線幅を20nmに固定し、クエンチャー濃度および照射線量を変えたときのレジストパターンの例を示す。平均線幅はどれも同じであるにもかかわらず、LERの値、特に周波数成分が異なることが見てとれる。そのため、次に各パターンにおいてFFTによる周波数成分解析を行った。

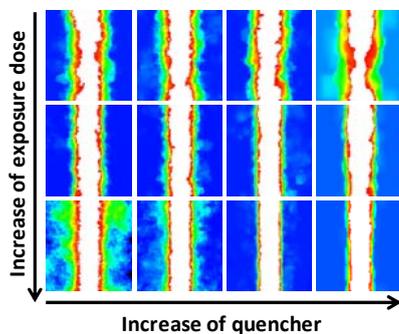


図2 現像後レジストパターンの例

図3に、パワースペクトルの周波数成分を $0.1/\text{nm}$ (10nm)を境に2つに分離し、全体の平均LER値との相関プロットを示す。低周波数(図3 a)では、照射線量、クエンチャー濃度および現像時間・PEB時間がすべて異なるにもかかわらず、全体の平均LER値とよい相関がみられた。一方、高周波数(図3 b)では高濃度クエンチャー存在下では平均LER値とよい相関がみられたが、低濃度(点線矢印)ではその相関は見られなかった。したがって、全体のLER値に対しては低周波成分の寄与が大きいことが分かった。

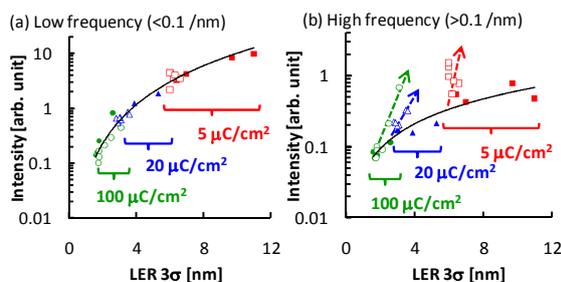


図3 LERのFFT解析によって得られた周波数成分(低・高周波数)と全体の平均LERとの関係

本計算ではレジスト内の相分離・高分子コンフォメーション・アグリゲーションといったメゾスケールラフネスは考慮していないにもかかわらず、ラフネスの周波数成分がはっきりと観測された。このことはレジスト中の放射線化学反応およびレジストプロセス(クエンチャー濃度・照射線量・PEB時間・現像時間)によってLERが生成することの証明であり、プロセスを最適化することでLERを減少できることを示している。

図4には照射線幅を30および10nmに固定し、照射線量・PEB時間・現像時間を変えて現像後ライン幅を変えたときのLERの関係を示す。Exposure doseは感度、Line widthは解像度に対応し、z軸のLERと併せてRLSのトレードオフ関係である。白点線で囲まれた領域は高クエンチャー濃度や低照射線量によって酸濃度が低下し、パターンが現像できなかった領域を示している。照射線幅を30nm(図4 a)から10 nm(図4 b)にすることで酸の絶対数が減少し、プロセス最適化だけでは現像できない領域が広がっている。これを解決するには酸の生成効率を上げることが重要であり、レジストの感度向上につながる分子設計が鍵となる。また、このRLS関係において現像後線幅を固定した時のLERと照射線量(Dose)との関係は、適度な酸拡散長において、実験的に観測される $1/\sqrt{\text{Dose}}$ に従っており、本計算のプロセスモデルは有効であることが証明された。

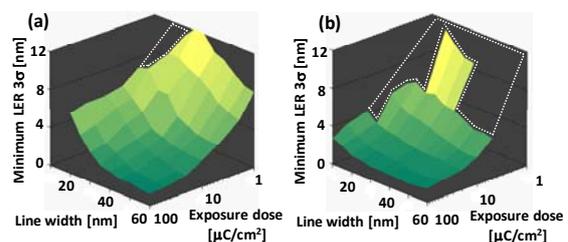


図4 計算により得られたRLSトレードオフ関係。

照射線幅(a)30nm、(b)10 nm

Reference

- 1) A. Saeki, T. Kozawa, and S. Tagawa, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 103106.
- 2) A. Saeki, T. Kozawa, and S. Tagawa: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 075006.

陽電子消滅法を用いた電解質膜の研究

産研量子ビーム科学研究施設^a、工学研究科環境エネルギー工学専攻^b

菅田義英^{a*}、藤乗幸子^a、上柿亮真^b、H. S. Sodaye^b、富 雄一^b、秋山庸子^b、西嶋茂宏^b

Investigation of polymer electrolyte membrane with positron annihilation spectroscopy

Research Laboratory for Quantum Beam Science^a, Graduate School of Engineering, Div. of Sustainable Energy and Environmental Engineering^b

Yoshihide Honda^{a*}, Sachiko Tojo^a, Ryoma Uegaki^b, H.S. Sodaye^b, Yuich Tomi^b, Yoko Akiyama^b, Shigehiro Nishijima^b

The degradation of the membrane represented by such as decrease of proton conductivity and scission in backbone of polymer is thought to be initiated by radical reactions. So far, we have studied degradation process of Nafion[®], which is a representative PEMFC composed of per-fluorinated sulfonic acid, using positron annihilation spectroscopy. The results showed significant correlation between proton conductivity and S-parameter and it was different for the series of samples experienced different degradation process, suggesting that the degradation was caused by different kinds of radicals. To investigate the interaction between radicals and Nafion, S-parameter and proton conductivity were measured for the Nafions exposed to selectively produced radicals.

これまで固体高分子電解質膜の代表的材料であるナフィオン117の劣化のプロセスを、陽電子消滅法等を用いて研究してきている。破断につながる劣化も、最初は白金の触媒反応で生じるラジカルの生成から始まると考えられている。本研究ではプロトン伝導度(σ_p)の低下を劣化の初期過程と考え、加熱や γ 線照射、過酸化水素水処理などによるプロトン伝導度の変化を、陽電子消滅法やFT-IR、ESR、溶液分析等で調べてきた。その結果、例えば γ 線照射したサンプルと加熱したサンプルでは、ESRにおいて明らかに異なる位置に吸収が観測された。一方、これらのサンプルに対するFT-IRの結果でも吸収ピークの変化の仕方が異なっていた。このことから、劣化は全て同じ機構で起こっているわけではなく、劣化手法により異なるラジカルが生成され、これが高分子の骨格や電位分布にあたえる影響も異なるからだと考えられる。

一方、陽電子消滅法では、劣化の程度による違いは、オルソポジトロニウムの寿命には顕著な違いがそれほど現れず、むしろプロトン伝導度とSパラメータとの間に相関がみられた。Sパラメータとは消滅電子の持つ運動量によるドップラー効果で、消滅 γ 線の光電ピークがブロードになるが、このブロードさを測る指標で、Sが大きければ消滅相手電子の運動量は小さい。これまで加熱したサンプルに対しSパラメータの

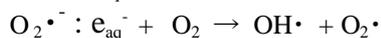
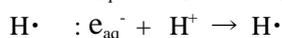
時間依存性を測定した結果、時間平均したSパラメータのサンプル間での違いは、陽電子の自由消滅に起因していることが分かっている。加熱温度を変えて測定したプロトン伝導度とSパラメータとの関係でも、ガラス転移点まで単調に推移し、温度とともに σ_p は減少しSパラメータは増加した。このことは温度の上昇により引き起こされる化学変化は、陽電子消滅法から判断すると、1種類であることが予想される。更に温度を上げガラス転移点を超えると、測定点は相関直線から外れることから、ここでは別の現象が起こっていると考えられる。一方、 γ 線照射したサンプルでは、低吸収線量では σ_p は減少しSは増大したが、吸収線量の増加に伴い、夫々 σ_p は増加に転じSは減少した。このことは γ 線照射では、陽電子消滅は吸収線量に応じて2種類の化学変化に影響を受けていることを示唆している。更に、サンプルを、購入したままの状態のもの、前処理し不純物を除いたもの、数か月大気中で放置していたものに対し、夫々 γ 線照射し、吸収線量依存性を調べたところ、 σ_p やSにやはり相関は見られたが、相関係数は異なっていた。以上のことから、 σ_p とSとの相関は劣化の種類により異なると共に、不純物の有無でも相関の仕方が異なっていることが分かった。

以上のように、陽電子消滅法やESR、FT-IRなどの結果から、劣化の種類により生成されるラジカル

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

が異なっており、このラジカル反応が起こる場所も異なっている可能性があることが示唆された。一般に劣化を促進する方法としてフェントン試験やOCV試験がよく用いられているが、特に、前者の試験では色々なラジカルが同時に生成されており、実際の劣化を反映しているとも考え難い。

そこで、異なるラジカルを選択的に生成し、そのラジカルとナフィオンとの相互作用を調べることを試みた。劣化に関するラジカルはOHラジカル、水素ラジカル、酸素ラジカルが主と考えられる。そこで、 γ 線照射により引き起こされる、下記示す放射線化学反応を用いて、これらのラジカルを選択的に生成し、ナフィオンに与える影響を陽電子消滅法を用いて調べた。



サンプルは上記3種類の反応を起こさせる容器に入れ、 γ 線照射を行った。生成されるラジカルの量は吸収線量に比例している。

図1にOH \cdot ラジカルにナフィオンを曝した時のプロトン伝導度とSパラメータの相関を示す。以前行った大気中での γ 照射では、プロトン伝導度やSパラメータは吸収線量とともに変化し、プロトン伝導度とSパラメータの間には相関がみられたが、今回の実験でプロトン伝導度は吸収線量に関わらず、ほぼ一定となった。H \cdot ラジカルやO $_2\cdot^-$ ラジカルに曝した場合にも図2、図3に示すように線量依存性は見られなかった。これに対し、Sパラメータには吸収線量依存性がみられた。このような傾向は、H \cdot ラジカルやO $_2\cdot^-$ ラジカルに曝した場合でも同様に見られた。一方、Sパラメータの変化はそれぞれ異なるラジカルに曝した場合で異なっており、それぞれ異なる化学変化が起こっている可能性が示唆された。Sパラメータに関するデータ数がまだ少ないため、今後更に計測を行い精度を高める必要があるが、今回得られたOH \cdot に曝したサンプルにおけるSパラメータの線量依存性は、大気中で γ 線照射したサンプルに対するものと比べ、まったく同じではないが少なくとも類似の傾向を示した。これが事実とすれば、大気中照射と水溶液中照射において、プロトン伝導度の線量依存性が異なったことに関しては、 γ 線照射により生成されたラジカルは高分子鎖と反応し、化学的構造変化が起こって

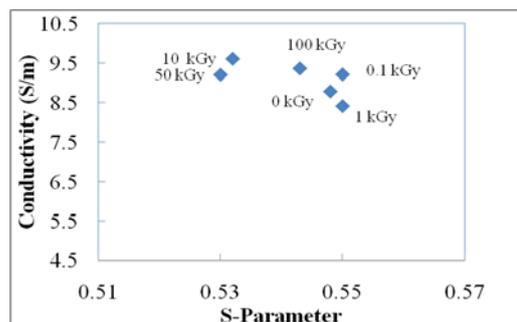


図1 プロトン伝導度とSパラメータの関係

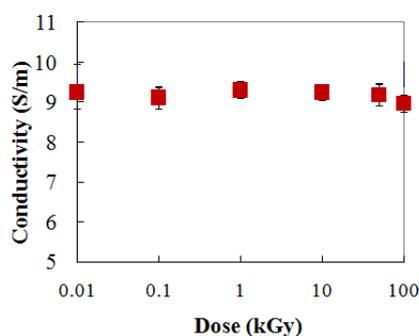


図2 H \cdot に曝した時のプロトン伝導度と吸収線量依存性

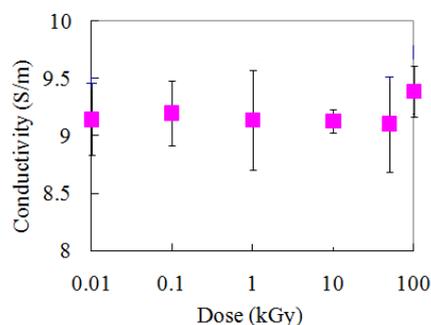


図3 O $_2\cdot^-$ に曝した時のプロトン伝導度の吸収線量依存性

いるが、それはプロトン伝導度の低下となって現れていないことを意味しており、これは今回の照射が水溶液中での照射であったため、プロトン伝導という観点からは何らかの修復が起こっていることが考えられる。今後はSパラメータの再現性を調べると共に、構造変化が予想されることから、オルソポジトロニウムの寿命変化も調べていく予定である。

フェムト秒フォトカソード RF 電子銃を用いた超短パルス電子線の発生

産研新産業創造物質基盤技術研究センター^a、産研ナノ極限ファブリケーション研究分野分野^b

菅晃一^{a*}、楊金峰^b、近藤孝文^b、法澤公寛^b、古澤孝弘^b、小方厚^b、吉田陽一^b

Generation of electron beam and X-ray with high spatial resolution for medical application

Materials Science & Technology Research Center for Industrial Creation^a, Dept. of Advanced Nanofabrication^b

Koichi Kan ^{a*}, Jinfeng Yang^b, Takafumi Kondoh^b, Kimihiro Norizawa^b, Takahiro Kozawa^b, Yoichi Yoshida^b

Pulse radiolysis and ultrafast electron diffraction (UED), stroboscopic methods with an ultrashort electron bunch and an ultrashort light, are essential for the observation of ultrafast reactions in materials. The time resolutions of those depend on the electron bunch length. In order to improve the time resolution, a femtosecond electron source based on a photocathode RF gun and a femtosecond laser was investigated experimentally. Femtosecond ultraviolet (UV) light was injected into the photocathode RF gun with third-harmonic generation (THG) of the femtosecond laser. The beam emittance was measured with a quadrupole-scan technique. The bunch length was measured with the dependence of the correlated energy spread given in a linac and the accelerating phase.

1. はじめに

阪大産研では、レーザーフォトカソードRF電子銃、S-バンド加速管、磁気パルス圧縮器を導入し、フェムト秒電子線パルスの発生とフェムト秒パルスラジオリシスの開発を行っている。パルスラジオリシスは、量子ビームにより誘起される中間活性種の時間挙動を時間分解で追跡することができる方法である。フェムト秒電子線パルスの発生においては、ピコ秒レーザーとフォトカソードRF電子銃を用いて低エミッタンスのピコ秒電子線パルスを発生し、ライナックにより加速と共にパルス圧縮時高次効果を補正するための非線形エネルギー変調を行い、最短98 フェムト秒の電子線パルスの発生に成功した[1]。また、フェムト秒パルスラジオリシスの開発においては、そのようなフェムト秒電子線パルス発生技術を用いて、フェムト秒電子線パルスを発生し、クリーンブースの導入により分析光となるフェムト秒レーザーを安定化し、750 フェムト秒の時間分解能に達した[2]。さらに、サンプルセルの改良などにより、現在では、数100 フェムト秒の時間分解能をもつパルスラジオリシスの開発に成功している[3]。

そこで、さらに時間分解能を向上したフェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの達成を目的として、フェムト秒レーザーによる、フォトカソードRF電子銃におけるフェムト秒電子線パルス発生の研究を行った。本研

究では、フェムト秒レーザーから3倍高調波を発生した。その3倍高調波を、RF電子銃のカソードに入射し、RF電子銃での加速位相を変化させ、発生電荷量の変化を計測した。

2. フェムト秒フォトカソードRF電子銃ライナック

図1に、フェムト秒フォトカソードRF電子銃ライナックの構成を示す。本ライナックは、フォトカソードRF電子銃、S-バンド進行波型ライナック、35 MWクライストロンから構成されている。RF電子銃はS-バンドの1.6セルの加速空洞をもち、カソードの材質は無酸素銅である。電子ビームの発生には、クライストロンからのマイクロ波と同期したフェムト秒レーザー(800 nm, 1 mJ/pulse @ 10 Hz)を用いた。フェムト秒レーザーの3倍高調波(266 nm)を電子銃に入射し、フェムト秒電子線パルスの発生を行った。3倍高調波が最大パワー(40 μJ/pulse @ 10 Hz)のとき、最大電荷量は170 pC/pulseとなった。そこで、発生したフェムト秒電子線

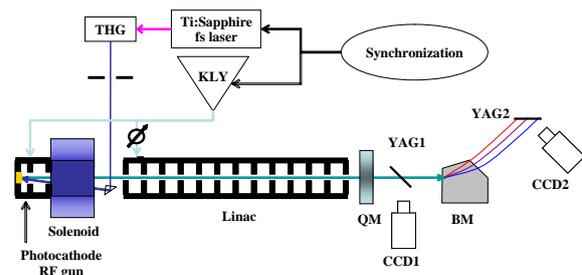


図1 フェムト秒フォトカソード RF 電子銃ライナック

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

パルスの、加速管出口におけるエミッタンスと、加速管入り口におけるパルス幅の測定を行った。

3. 測定結果

加速管出口におけるエミッタンスは、Qスキャン法により測定された。レーザーのエネルギーと電子銃への入射位相をそれぞれ、 $29 \mu\text{J}$ 、 25° としたとき、得られた電子線パルスの電荷量は 50 pC となった。図2に、ソレノイド電磁石を用いたエミッタンス補正結果を示す。空間電荷効果はバンチスライスにおける径方向位相空間分布にずれを与え、投影エミッタンスを増加させる。ソレノイドにより、位相空間のずれを低減し、磁場が 1.75 kG のとき、 1.2 mm-mrad のエミッタンスを得た。このエミッタンスは、ピコ秒レーザーを用いて電子線パルスが発生するときよりも低く、電子銃におけるRFエミッタンスが減少し、低エミッタンス(高品質)のビームを発生することができた。加速管入り口におけるパルス幅は、位相スキャン法[5]により測定された。位相スキャン法では、加速管により与えられるエネルギー分散と加速位相の関係から加速管入り口におけるパルス幅を測定する方法である。この測定法は、加速管での加速位相が同じでも、加速管で与えられるエネルギー分散がパルス幅により異なる性質を利用する。図3に、パルス幅の電荷量依存性を示す。レーザーの電子銃入射位相は、 25° とした。電荷量が 8 pC のとき、電子銃におけるRFパルス圧縮が軸方向空間電荷効果を低減し、 200 fs の電子線パルスを得ることに成功した。しかし、電荷量を増加させると、パルス幅も増加し、空間電荷効果によるパルス幅の増大は 3.4 fs/pC と得られた。

4. まとめと今後の展望

フェムト秒・アト秒領域の量子ビーム誘起高速反応の解明のために、電子銃におけるフェムト秒電子線パルス発生の研究を行った。フェムト秒レーザーを用いて電子線パルスが発生し、RFエミッタンスを減少させ、 1.2 mm-mrad の低エミッタンス、高品質電子ビームを得た。電荷量が 8 pC のとき、電子銃におけるRFパルス圧縮が軸方向空間電荷効果を低減し、 200 fs の電子線パルスを得ることに成功した。

今後、得られたフェムト秒電子線パルスの圧縮を行い、 100 fs 以下、さらにはアト秒の電子線パルス発生を行う。同時に、コヒーレント遷移放射光の特性からパルス幅の測定を行うと共に、パルスラジオリシスの時間分解能向上へ展開する。

Reference

- 1) J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A 556 (2006) 52.
- 2) 田中治輝 等、第51回放射線化学討論会.
- 3) 楊金峰 等、第6回日本加速器学会年会.
- 4) Michael Wulff et al., Nucl. Instr. and Meth. A 398 (2003) 69.
- 5) D. H. Dowell et al.: SLAC Report No. SLAC-PUB-9541, revised 2002.

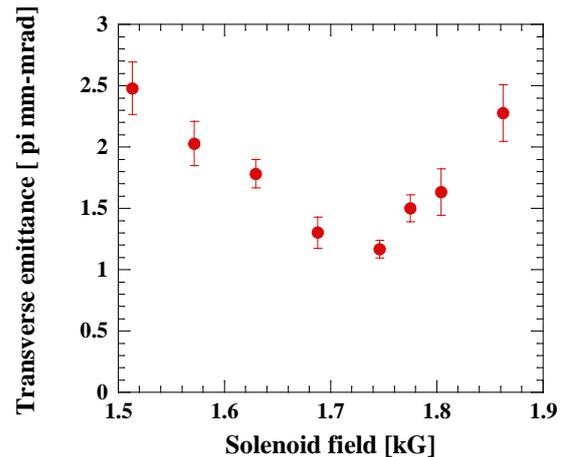


図2 フソレノイドによるエミッタンス補正

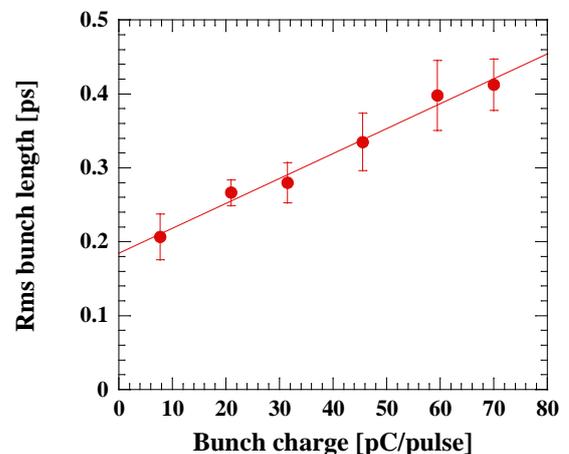


図3 パルス幅の電荷量依存性

フェムト秒パルスラジオリシスシステムの開発：水和電子生成過程とジェミネート再結合の観測

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野

楊金峰、近藤孝文、菅晃一、法澤公寛、吉田陽一

Femtosecond pulse radiolysis study: Observations of formation and geminate recombination processes of hydrated electron in water

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.

Jinfeng Yang, Takafumi Kondoh, Koichi Kan, Kimihiro Norizawa, Yoichi Yoshida

An ultrafast pulse radiolysis with time resolution of 240 fs has been performed and opened for the first time the experimental study of radiation chemistry in the femtosecond time region. The formation and geminate recombination of hydrated electron in water radiolysis has been observed. It was found that the hydrated electron in water radiolysis is formed with a time constant of 550 ± 50 fs as well as in the photoionization. The 10% of the hydrated electrons undergo the geminate recombination in the time region of < 20 ps.

1. はじめに

パルスラジオリシス法は、量子ビーム誘起現象を直接的に測定する手法であり、これまでに量子ビーム誘起の放射線化学反応や初期過程の解明に大きく貢献してきた。その時間分解能は、短パルス電子線と短パルスのレーザー分析光を組み合わせた方式によりピコ秒までに到達している。最近の加速器やレーザー技術の進歩により、さらに時間分解の向上が望まれているが、時間領域が短くなるに伴い、フェムト秒電子線パルスの生成およびその時間同期ジッター、サンプル中での電子線パルスと分析光パルスの速度差による時間分解能劣化の問題が生じ、その実現は困難であった。阪大産研では、時間分解能の向上を目指して、フォトカソード RF 電子銃、S-バンドライナックと磁気パルス圧縮器を導入し、フェムト秒電子線パルスの発生を行う共に、電子ビームと分析レーザー光パルスの安定性を向上し、フェムト秒時間分解能を持つパルスラジオリシスの開発に成功した。フェムト秒パルスラジオリシスを用いて、世界初めてパルスラジオリシスによる水和電子の生成過程とジェミネート再結合の観測に成功した。

2. フェムト秒時間分解能を持つパルスラジオリシスの開発

阪大産研のフェムト秒パルスラジオリシスの開発には、レーザーフォトカソードフェムト秒電子ライナックを利用し、分析光源としてフェムト秒 Ti:Sa レーザー光パルスを利用した。フェムト秒電子ライナックは、レーザーフォトカソード RF 電子銃、S-バンド進行波型ライナックと磁気パルス圧縮装置から構成されている。フォトカソード RF 電子銃に、Nd:YLF ピコ秒レーザーの照射により低エミッタンスのピコ秒電子パルスを発生し、ライナックにおける電子パルスの非線形エネルギー変調を利用したパルス圧縮中の非線形効果の補正により、最短 98 フェムト秒のパルスラジオリシス励起用電子パルスの発生に成功した。また、照射室の温度変化、湿度変化、空気の流れをクリーンブースの設置により抑え、電子ビーム発生用レーザーの安定性を向上した。その結果、従来のビームドリフトの問題が解決でき、長期安定なビームの発生とビームの高度利用ができるようになった。レーザー強度とビーム電荷量の安定度はそれぞれ 1.6%と 1.7%と得られ、サンプルでのビームの pointing とビームサイズ (直径 0.5mm) の変動は

それぞれ $75\ \mu\text{m}$ と $50\ \mu\text{m}$ 以内に抑えられた。レーザーと 79.33MHz の RF (加速用 2856MHz の RF を $1/36$ 分周したもの) の同期ジッターは、 61fs であった。電子線パルス、レーザー光パルス、同期時間ジッターによるパルスラジオリシスの時間分解能は 240fs であった。また、電子ビームと分析レーザー光パルスの安定化により、光吸収強度変動による S/N の劣化を抑え、初めて電荷量 0.4nC の電子線パルスを利用して 0.18mm までの薄いサンプルでの光吸収測定法を実現した。

3. フェムト秒パルスラジオリシスによる水和電子生成過程とジェミネート再結合の観測

図 1 に、 $200\ \text{フェムト秒}$ の電子線パルスを利用し、パルスラジオリシスで、世界初めて水和電子生成過程を観測した実験データを示す。その時、分析光パルス幅は 78fs 、電子線パルスの電荷量は 0.4nC 、サンプルは Ar 飽和の水、サンプルの厚さは 0.18mm であった。パルスラジオリシスによる水和電子は presolvated 電子を経由して生成すると仮定すると、観測のデータにより、presolvated 電子の生成時間は 200fs 、減衰時間あるいは水和電子の生成時間は 540fs の結果を得た。これは、報告されたレーザー光イオン化による水中の水和電子の生成時間と一致することが分かった。

図 2 に、 1ps 以後の時間領域での水和電子の過渡吸収挙動を示す。この時間領域での水和電子は fully-solvated と考えられる。測定データにより、約 10% の水和電子が 20ps 時間内ジェミネート再結合していることが分かった。ジェミネート再結合のシミュレーションにより、電子ビームイオン化による生成された電子の初期分布 (ガウス分布) の距離は $\sigma=4.3\text{nm}$ であった。この距離は、光イオン化の場合の分布距離の 2 倍以上であった。しかし、熱化距離が長くても、水和電子の生成時間は光イオン化と大きな相違は見出せなかった。

4. まとめ

阪大産研のフォトカソード RF 電子銃ライナックを用いて $98\ \text{フェムト秒}$ の短パルス電子線を発生し、世界最高 $240\ \text{フェムト秒}$ の時間分解能を有するパルスラジオリシスの開発に成功した。また、開発したパルスラジオリシスを用いて、世界初めてパルスラジオリシスによる水和電子の生成過程とジェミネート再結合の観測に成功した。

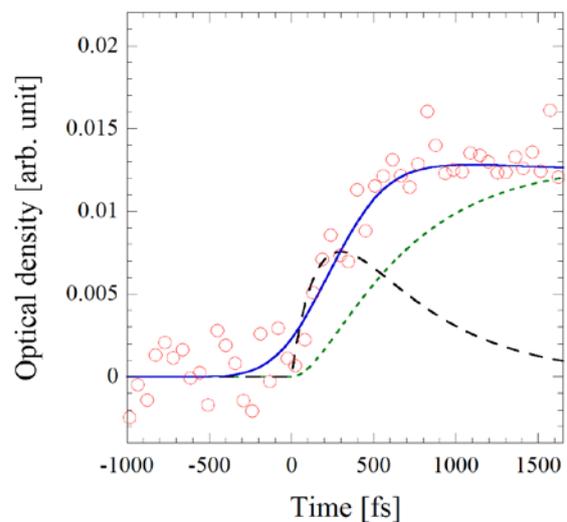


図1 パルスラジオリシスで、世界初めて水和電子生成過程を観測した実験データ (0.18mmの水サンプル、測定波長：800nm)

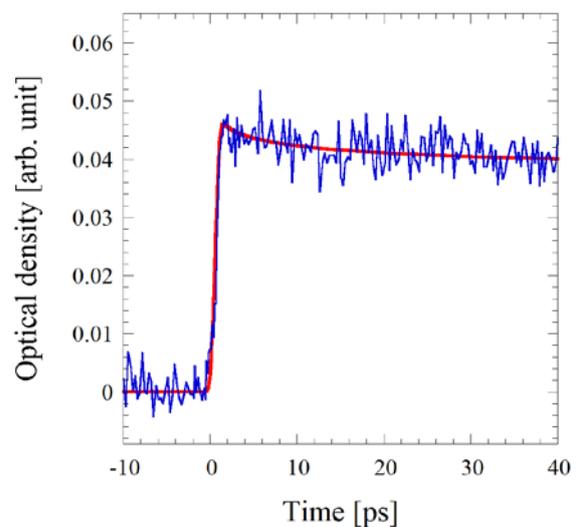


図2 パルスラジオリシスによる水和電子ジェミネート再結合を観測した実験データ (1mmの水サンプル、測定波長：800nm)

医療応用のための高空間分解電子ビームおよびX線の発生

産研新産業創造物質基盤技術研究センター^a、産研ナノ極限ファブリケーション研究分野^b

菅晃一^{a*}、近藤孝文^b、楊金峰^b、法澤公寛^b、古澤孝弘^b、吉田陽一^b

Generation of electron beam and X-ray with high spatial resolution for medical application

Materials Science & Technology Research Center for Industrial Creation^a, Dept. of Advanced Nanofabrication^b

Koichi Kan ^{a*}, Takafumi Kondoh^b, Jinfeng Yang^b, Kimihiro Norizawa^b, Takahiro Kozawa^b, Yoichi Yoshida^b

Recently, Intensity Modulated Radiation Therapy (IMRT), which can decrease radiation dose to normal tissue in cancer treatment, has been developed. In order to reduce the quality of IMRT, IMRT based on photocathode RF gun linac was proposed in ISIR. The spatial resolution of electron beam and X-ray generated by the linac was measured.

1. 新型加速器による放射線がん治療

現在、日本における死因はがんがもっとも大きな割合を占めており、今後も増加することが予想されている。がんを治療するためには、がん組織を切除する外科的治療法、投薬による化学療法、放射線がん組織に照射する放射線療法が行われている。なかでも、放射線療法は近年急速に発展しており、がん組織の切除を行わず、患者は治療前と同じ生活ができることから、患者に負担の少ない治療法としても注目されている。

しかし、放射線療法では、がん組織のみだけでなく周りの正常組織に放射線が照射され、そこでの副作用が問題となっている。このため、ビーム形状を不均一に変化させ、がん組織に照射線量を集中させる、強度変調放射線治療 (IMRT, Intensity Modulated Radiation Therapy) と呼ばれる技術が発達してきた。中でも電子線加速器は、小型で安価なため中小規模の病院でも普及できることが注目されている。例えば、現在の電子線加速器によるIMRTでは、電子ビームを金属ターゲットにより均一分布のX線に変換し、強度変調X線を発生するために、多数の金属ブロックから構成される多葉原体絞りをを用いている。しかし、現在のIMRTは、金属ブロックで強度変調を行うため、患者の呼吸や拍動に高速追従し、同時に、高空間分解能で微小ながん組織に照射することは困難である。

そこで、我々のグループは、高度なIMRTに対応可能な、最新の加速器であるフォトカソードRF電子銃ライナック[1]を用いた強度変調放射線発生技術を提案してきた。本システムでは、強度変調X線を得る

ために、フォトカソードRF電子銃に入射するレーザーを光学変調することにより強度変調電子ビームの発生を行う。MRIやCT等の診断装置を用いて患者の拍動や呼吸で動くがん組織へ照射形状や位置をフィードバックすることにより、従来のIMRTよりも高速かつ高精細な強度変調X線の発生が可能となる。

拍動や呼吸により動くがん組織に追従可能な強度変調電子ビームを発生するために、これまでにデジタルマイクロミラーデバイス(DMD)を用いた、高速かつ高精細な強度変調電子ビームの発生に成功した[2]。強度変調電子ビームによる治療は、皮膚に近いがんに対しての適用は可能であるが、体内の深部にあるがんに対しては、電子ビーム透過力の観点からX線に変換する必要がある。しかし、変換後の強度変調X線の空間分解能は、変換前の電子ビームの空間分解能にも依存する。そこで、強度変調電子ビームの空間分解能を測定し、強度変調X線の発生を行った。

2. 強度変調電子ビームの発生と空間分解能の測定

実験は、フォトカソードRF電子銃ライナックを用いて行った。図1(A)に強度変調電子ビームの発生と測定の概略を示す。電子ビームの発生源であるフォトカソードRF電子銃は、無酸素銅で作られた1.6セル(フルセル、ハーフセル)の加速空洞で構成されている。カソードにNd:YLFピコ秒レーザーの4倍高調波(262 nm)を入射し、光電効果で発生した電子は、加速空洞の高電場(>100 MV/m)を受け、約4 MeVまで加速される。フォトカソードRF電子銃の特徴は、電子ビームの強度分布がレーザーの強度分布に依存する

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

ことと同時に、高電場の加速により指向性の良い電子ビームを発生できることである。

強度変調電子ビームの空間分解能を測定では、2スポットのレーザーを作るために、Nd:YLFレーザー光路中に2スポットのマスクを設置した。2スポットのレーザーは、光路中のレンズ位置を最適化し、電子銃のカソード表面で結像させた。ソレノイド電磁石は電子ビームに対して集束レンズとして働くため、2つの電子ビームの位置を変化させることができる。それぞれの電子ビームの中心位置が識別できる時のビーム間距離を空間分解能と定義した。ビームプロファイル測定するために、電子銃の下流に設置されたアルミナ蛍光板のスクリーン(Desmarquest: AF995)からの発光をCCDカメラにより測定した。

図1(B)に、ビームプロファイルと強度分布の一例を示す。ここで、2つのビームを確認可能な距離を空間分解能と定義すると、ビーム間距離の解析により、 $200\ \mu\text{m}$ の空間分解能が得られた。この値は、将来は発見可能となる $1\ \text{mm}$ 以下の微小がんも治療可能であり、非常に高い分解能を持っていることが分かった。

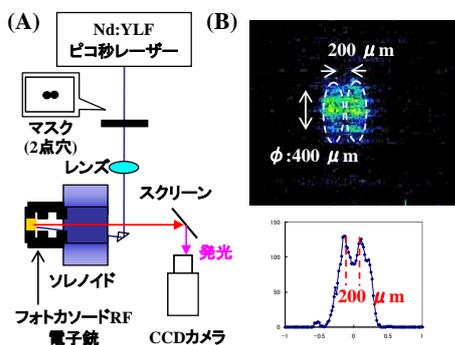


図2 強度変調電子ビームの空間分

3. 強度変調X線の発生

強度変調電子ビームを放射線治療に応用する場合、透過力の観点から、皮膚に近いがんに対しては有効である。しかし、体内の深部のがん治療に応用するためには、透過力の観点から、X線変換を行う必要がある。そこで、強度変調放射線治療の汎用性を高めるために、パラメトリックX線(PXR)によるX線変換を行った。PXRは、高エネルギー電子の軌道に対して、ブラッグ条件を満たす角度とエネルギーで放射されるX線である。PXRの特徴は、良指向性、高強度、単色性が挙げられる。本研究では、シリコン単結晶を用いたPXR発生を行った。

図2(A)に、PXRによる強度変調X線の発生を示す。

ビームポートからの電子ビームを、ビーム軌道に対して傾きをつけたSi(111)面を通過させた。Si結晶の傾きは 5° とし、PXRは 10° の方向に放射された。電子ビームの強度変調により、強度変調PXRの発生を行った。PXRの測定では、シンチレータの発光とCCDカメラを用いた。

図2(B)に、電子ビームと強度変調X線(PXR)のプロファイルの一例を示す。まず、マスクによるレーザーの光学変調を用いて、上下に $6\ \text{mm}$ 分離した2つの電子ビームを発生した。Si結晶によるPXRのプロファイル測定した結果、同様に、PXRのプロファイルも $6\ \text{mm}$ の分離が確認され、強度変調X線の発生に成功した。この値は、現在の診断装置で発見できる微小がん(数mm)を治療可能な強度変調X線であることが分かった。また、このPXRのエネルギーは、ビーム軌道に対するSi結晶の傾きから、 $22\ \text{keV}$ と見積もられた。

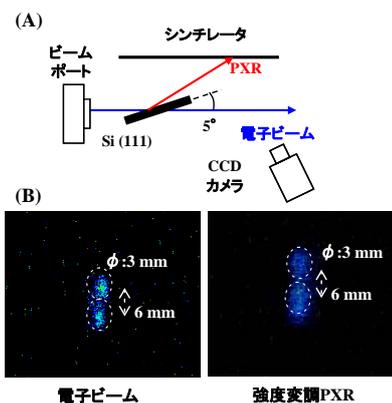


図4. 強度変調X線の発生

4. まとめ

フォトカソードRF電子銃ライナックを用いた強度変調放射線治療のため、強度変調電子ビームの空間分解能を測定し、強度変調X線の発生を行った。本システムの電子ビームの空間分解能は $200\ \mu\text{m}$ であった。また、強度変調電子ビームのX線変換(PXR)により、 $6\ \text{mm}$ 上下に分離した強度変調X線の発生に成功した。

Reference

- 1) J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 556, 52-56, (2006).
- 2) Takafumi Kondoh et al., Radiat Phys. Chem. 77, 1142-1147, (2008).

フェムト秒時間分解電子回折装置の開発

産研励起物性科学分野^a、産研ナノ極限ファブリケーション分野^b、産研ナノ構造・機能評価分野^c

成瀬延康^{a*}、室岡義栄^a、楊金峰^b、石丸学^c、吉田陽一^b、谷村克己^a

Development of an Ultrafast Electron Diffractometer with MeV Electron Pulses Generated by RF Photocathode

Dept. of Excited Solid-State Dynamics^a, Dept. of Advanced Nanofabrication^b, Dept. of Nanocharacterization for Nanostructures and Functions^c

Nobuyasu Naruse^{a*}, Yoshie Murooka^a, Jinfeng Yang^b, Manabu Ishimaru^c, Youichi Yoshida^b, Katsumi Tanimura^a

We have developed an ultrafast electron diffraction system using MeV electron pulses generated by rf photocathode. The diffraction patterns obtained from Al thin film clearly show Debye-Scherrer rings of high scattering vector up to 1.4\AA^{-1} that is sufficient to know structural changes in dynamical phenomena, e.g. photo-induced structural phase transitions. The photocathode was stable for several hours, and the current from the photocathode was in the range of 0.1~2pA. The experimental achievements promise to determine photo-induced transient structures with ~100 femtosecond time resolution in the near future.

Phase transitions induced by femtosecond (fs) laser pulses have been of great interest for basic researches, and for applications as a new approach to process materials. The fs laser pulses can excite specific electronic states of matters at first without moving the lattice structure. Therefore, we are able to decompose between ultrafast carrier dynamics and lattice dynamics subsequent to the electronic excitations. This contrasts with thermodynamical phase transitions that a lot of dynamical phenomena cause simultaneously. Most studies of the photo-induced phase transitions, however, have been based on spectroscopic approaches; those approaches provide indirect structural information through the changes in the optical properties.

For directly determining transient structures in such a photo-induced dynamical phenomena further and for developing electron microscope with fs temporal resolution, we have constructed an ultrafast electron diffraction system of a transmission mode. A

S-band radio-frequency (rf) photocathode, with an extremely small energy spread ($\Delta E/E < 10^{-4}$) and emittance ($< 0.1\text{mm mrad}$) was specially designed to make the entire diffraction system a laboratory-sized equipment [1]. Photoelectrons from the rf-photocathode were generated by the third

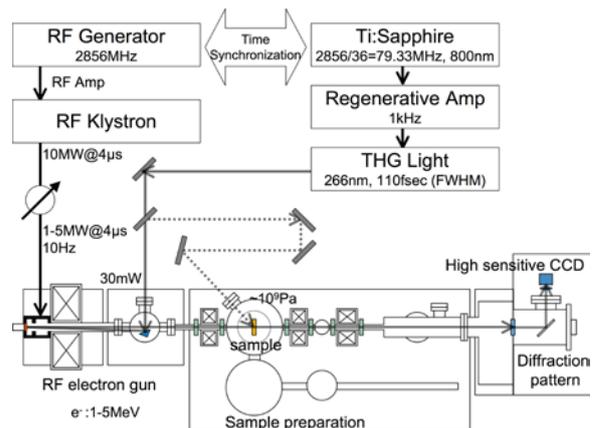


Figure 1: A schematic illustration of ultrafast electron diffraction system (UED) using MeV electron pulses generated by rf photocathode.

* Nobuyasu Naruse, 06-6879-8491, naruse@sanken.osaka-u.ac.jp

harmonics of Ti: Sapphire laser, and accelerated by rf with a repetition rate of 10Hz. For a pulse with 10^6 electrons generated by ~ 70 fs laser pulse and accelerated to 1-5 MeV, the temporal width is estimated to be as short as ~ 80 fs.

The system is designed to be especially rich in the electron beam configuration equipped with a condenser lens, an objective lens, and a projector lens, similar to a conventional transmission electron microscope as illustrated in Fig. 1. Therefore, both electron diffraction and imaging are possible. The illuminations with parallel/focused electron beam are easily switched, and the camera length is also adjustable. The sample chamber is at an ultra-high-vacuum ($\sim 10^{-9}$ Pa) with several manipulation capabilities. Diffraction patterns can be recorded in two ways: one is real-time imaging with a sensitive CCD camera combined with an efficient scintillator for pump-probe experiments of reversible phenomena, and the other is for single shot experiments of nonreversible phenomena with extremely sensitive emulsion films used for high-energy physics experiments.

The photocathode was stable over hours, and the current density could be tuned precisely for various types of experiments. The current is in the range of $0.1\sim 2$ pA, corresponding to $10^6\sim 10^7$ electron/pulse that is sufficient for single shot experiments. Using the CCD based detection, high quality diffraction patterns were recorded from a thin film (~ 70 nm) of polycrystalline aluminium (Fig. 2(a)). Debye-Scherrer rings were clearly resolved up to 1.4\AA^{-1} that is sufficient for further processing to obtain, for example, the radial distribution function. Diffraction patterns were recorded also from single crystal mica without obvious degradation in the pattern due to possible charge buildup. Those experimental achievements show the capability of

determining photo-induced transient structures with ~ 100 femtosecond time resolution in the near future.

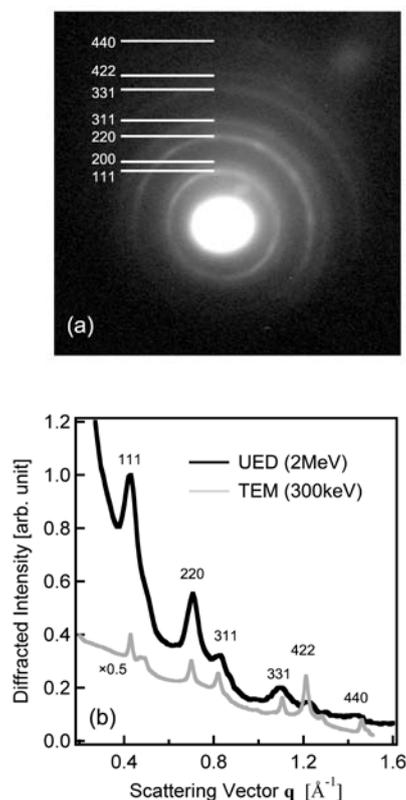


Figure 2: (a) Electron diffraction obtained from Al thin film. (b) A comparison between diffracted intensities obtained by using ultrafast electron diffraction system (UED) and by a conventional transmission electron microscope (TEM). Both data in (b) were measured from the same sample.

Reference

- [1] J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa: *Radiation Physics and Chemistry* **78**, (2009)1106.

集束型ウイグラー開発の基礎研究

産研量子ビーム発生科学研究分野^a、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所^b

柏木茂^{a*}、加藤龍好^a、森尾豊^a、寺沢賢和^a、古橋建一郎^a、杉本尚哉^a、磯山悟朗^a、
土屋公央^b、山本樹^b

Development of focusing wiggler

Dept. of Accelerator Science^a, Institute of Materials Structure Science, KEK^b

S. Kashiwagi^{a*}, R. Kato^a, Y. Morio^a, Y. Terasawa^a, K. Furuhashi^a, N. Sugimoto^a, G. Isoyama^a,
K. Tsuchiya^b, S. Yamamoto^b

We have developed a new type of wiggler based on the edge-focusing (EF) wiggler for FEL and SASE in the infrared region at the ISIR, Osaka University. The EF wiggler, which produces the strong field gradient for transverse focusing incorporated with the normal wiggler field. We are conducting FEL experiment with an optical cavity using the strong focusing type of the EF wiggler in the wavelength region between 25 and 147 μm . The wavelength of FEL is varied changing the wiggler gap or electron beam energy. The field gradient decreases with increasing magnet gap more slowly than the peak magnetic field does, which is favourable in view of the beam focusing in the wiggler. The magnetic field gradient of the EF wiggler was derived as a function of the magnetic gap.

我々は、阪大産研Lバンド電子ライナックを用いた遠赤外領域の自由電子レーザーの高輝度化を目的としたエッジ集束型ウイグラー(EFウイグラー)の開発を行っている。EFウイグラーは、1990年代はじめ頃に通常の光共振器を用いたFELにおいて、ウイグラー内でビームサイズを小さくしゲインを高めるために提案された、幾つかのビーム集束アイデアのうちの1つである。当時、このアイデアに基づき、磁場勾配をウイグラー磁場と同時に作り出すことができるEFウイグラーの製作がなされたが、その定量的かつ十分な評価はなされなかった。その後、EFウイグラーの開発は殆ど行われなくなってしまった。近年、SASEの開発が世界各国で盛んに行われるようになり、SASEに用いるための厳しい精度要求を満足するウイグラーとして、我々はEFウイグラーに再び着目し、数値計算でその性能を解析し、試作機と阪大産研におけるSASE-FEL実験用の強集束型EFウイグラーを製作した。現在、製作した強集束型EFウイグラーを用いてFELの実験を行っているが、これまでに光共振器を用いたFEL実験で25~147 μm の波長領域で発振に成功した。

FELの発振波長を変化させるためには、ウイグラーギャップを変えビームを蛇行運動させるための磁場強度を変化させるか、電子ビームエネルギーを変化

させる事により行う。FEL発振波長は下の(1)式の様に表示することができる。

$$\lambda \cong \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} (1 + K^2), \quad (K \cong 66.0\lambda_u B) \quad (1)$$

ここで、 λ [m]、 λ_u [m]、 B [T]は発振波長、ウイグラーの周期長、ピーク磁場である。

現在FEL実験で使用しているEFウイグラーでは、波長を変えるためにウイグラーギャップを変化させた時にビーム集束のための磁場勾配も変化する。そのため、ウイグラー内に作られるビーム集束のための磁場勾配のウイグラーギャップ依存性を把握しておく事は大変重要である。今回、実機(強集束型ウイグラー)の製作の前に試作機として製作したEFウイグラー(周期長: 60mm、周期数: 5、エッジ角度: 2°)を基に、磁場勾配のギャップ依存性を明らかにした。

試作機ウイグラーのギャップを四段階(30, 40, 50, 60mm)に変化させ、ウイグラー磁場と磁場勾配を測定した。結果をFig.1に示す。エッジ集束ウイグラーを偏向電磁石によりモデル化すると、磁場勾配はピーク磁場強度に比例するため、ギャップに対するピーク磁場と磁場勾配の変化の傾きは同じになるはずであるが、Fig.1からギャップを抜けても磁場勾配の変化はピーク磁場変化に比べ小さい。ここで、EFウイグラーの磁場勾配のギャップ依存についてモデルを仮定

* S. Kashiwagi, 06-6879-8486, shigeruk@sanken.osaka-u.ac.jp

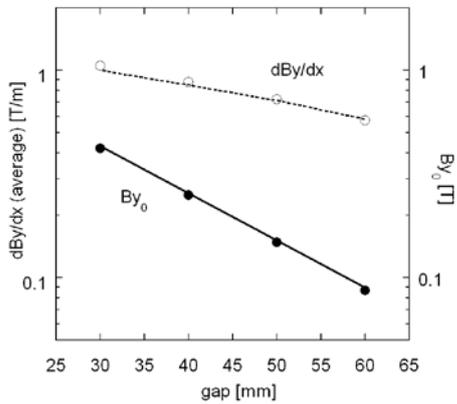


Fig.1: EF ウィグラーのピーク磁場と磁場勾配 (プロット: 測定値、実線・点線: 計算値)

し考察を行った。Fig.2 (上)にEFウィグラーの磁場勾配を作り出しているエッジ部分に色をつけてみると、2組の長い偏向電磁石が構成されているのが分かる。次に、エッジ角度 2° の5周期のEFウィグラーの垂直磁場からプラナーウィグラーの磁場を差し引いて3Dのワイヤプロット図にしたものがFig.2 (下)である。ビーム軸方向から見ると、水平方向に正弦波的に変化するウィグラー磁場分布と類似している。そこで、水平方向の垂直方向磁場変化をウィグラーのピーク磁場を算出する式を使い、正弦波的に変化する磁場として式(2)を仮定し、式(3)を微分して磁場勾配とした。

$$B_y(x) = 2B_m \cdot \exp(-\pi g / \lambda_T) \cdot \left(\frac{\sin(\pi / M)}{\pi / M}\right) \cdot \{1 - \exp(-2\pi h / \lambda_T)\} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_T} \cdot x\right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial B_y(x)}{\partial x} = \frac{4\pi}{\lambda_T} B_m \cdot \exp(-\pi g / \lambda_T) \cdot \left(\frac{\sin(\pi / M)}{\pi / M}\right) \cdot \{1 - \exp(-2\pi h / \lambda_T)\} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_T} \cdot x\right) \quad (3)$$

$$\approx \frac{4\pi}{1.8} \cdot \frac{B_r \cdot \tan \phi}{\lambda_w} \cdot \exp(-\pi g / \lambda_T) \cdot \left(\frac{\sin(\pi / 2)}{\pi / 2}\right) \cdot \{1 - \exp(-2\pi h / \lambda_T)\} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_T} \cdot x\right)$$

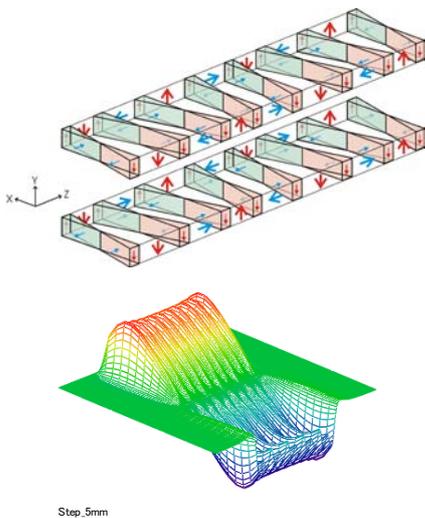


Fig.2: (上)EF ウィグラーの磁場勾配モデル、(下) EF ウィグラーとプラナーウィグラーの垂直磁場差分

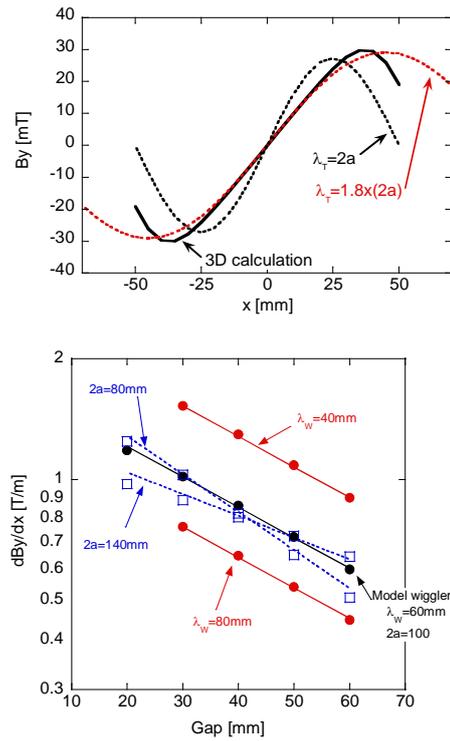


Fig.3: (上)EF ウィグラーの垂直磁場横方向分布、(下)異なる周期長での磁場勾配のギャップ依存。各プロットが3D計算、実線が式(3)による計算値

ここで、 M は1周期を構成する片側の磁石数(2個)、 B_m は磁石サイズおよび周期長 λ_w と磁石の B_r から、 $B_m = B_r (a \cdot \tan \phi / 4c) = B_r (2a \cdot \tan \phi / \lambda_w)$ とした(2a, 2b, 2c: 磁石のx,z,y方向磁石サイズ、 ϕ :エッジ角度)。また、Fig.3(上)のグラフから λ_T は横方向磁石サイズを1.8倍としてスケールした。Fig.3(下)にウィグラー周期長(λ_w)と磁石の水平方向幅(2a)が異なる場合の磁場勾配のギャップ依存を示す。プロットが3Dの計算から求まる磁場勾配、直線および点線が式(3)のモデルより導き出された磁場勾配である。このFig.3(下)に示される様に、式(3)は磁石形状やウィグラー周期長が異なるEFウィグラーのギャップを変化させた場合の磁場勾配を導出する良い近似式である事が分かる。我々は、エッジ集束型ウィグラーをモデル化することにより磁石形状とエッジ角度から、3D計算などをせず磁場勾配を導出できる解析式を明らかにした。

Reference

- 1) S. Kashiwagi et al., Proc. of FEL2005, 199.
- 2) G. Brown, K. Halbach, J. Harris and H. Winick, Nucl. Instr. and Meth. 208 (1983) 65.
- 3) S. Kashiwagi et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 12, 120703, 2009

Lバンドライナックによる電子スペクトル分析器の較正II

核融合科学研究所^a、レーザーエネルギー学研究中心^b、産研量子ビーム発生科学研究分野^c

尾崎 哲^{a*}、古賀麻由子^b、白神宏之^b、加藤龍好^c、柏木 茂^c、磯山悟朗^{c**}

Calibration of the electron spectrometer by L-band LINAC II

NIFS^a, ILE^b, Dept. of Accelerator Science^c

Tetsuo Ozaki^{a*}, Mayuko Koga^b, Hiroyuki Shiraga^b, Ryukou Kato^c, Shigeru Kashiwagi^c, Goro Isoyama^{b**}

The high energetic electron measurement is one of the most important issues to research the ignition mechanism in the Fast Ignition Realization EXperiment Project. We have been developing the compact Electron Spectrometers so as to be installed on different angular positions. The imaging plate is used as the electron detector. However the relation between the beam intensity and the detector signal has not been clear. We have performed the calibration using L-band LINAC in the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University. The calibration has been done using single pulse at two different energies of 9.5 MeV and 27.1 MeV with 0.1-10 pC. The analyzer has been tested to measure energetic electrons from the plain and integrated targets irradiated by LFEX laser (maximum energy of 10 kJ) up to 800 J.

研究目的

高速点火方式核融合 (FIREX) では、LFEX レーザー照射で生成する電子によるコア部の加熱がその成否に大きく関係する。高速電子は一般に異方性を有するが、それが最終的な加熱効率にどのような影響を与えるかは興味を持たれるところである。本研究の目的は、ターゲットチャンバーに即したコンパクトな分析器により高エネルギー電子のエネルギー分布および空間分布をできるだけ正確に求めることである。このためには測定器の正確な較正は必須である。

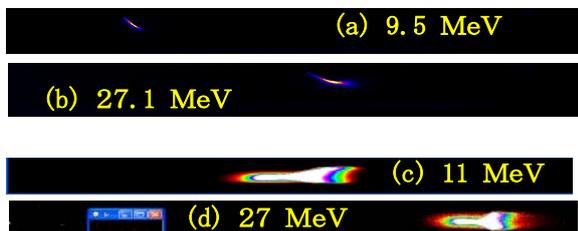


図1. ライナックでの較正

(a)(b) 今回の較正

(c)(d) 前回の較正

再較正

昨年度阪大産研のライナックを用いて較正を行ったが、ショット数の関係で数量依存性までは取

得できなかった。また、入射ピンホールが不十分でエネルギー較正も不正確であった。

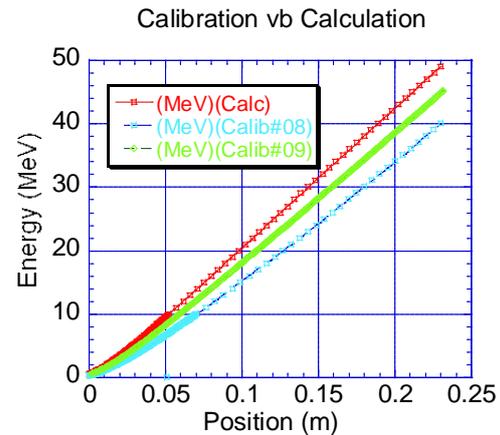


図2. エネルギー較正

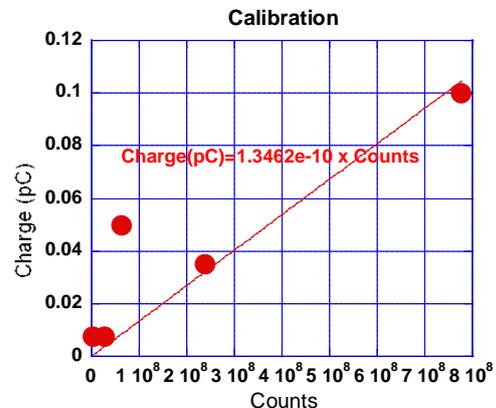


図3. 粒子数較正

* T. Ozaki, 057-258-2185, ozaki@nifs.ac.jp; **G. Isoyama, 06-6879-8485, isoyama@sanken.osaka-u.ac.jp

較正は、ライナックのエネルギー下限に近い9.5および27MeVの2種類のエネルギーの電子ビームにて行った。図1はそのときのイメージングプレートの照射像である。参考のため、昨年度の結果を示す。昨年度のピンホールは十分な厚みを持っていなかったために像がぼやけてしまい正確な測定ができなかったが、ピンホールの厚みを取るによりシャープな像が得られるようになった。またイメージングプレートを飽和させないよう強度を極限まで下げておこなった。電流を0.01pCから0.1pCまで変化させて、エネルギー依存性ととも、強度依存性を得る事ができた(図2, 3)。図2の3つの線は計算値、昨年の実験値、今回の結果を示す。今回の結果は昨年の値に比べてより軌道計算値に近づいており、概ね軌道が計算と一致していることを確認できた。強度依存性も得られたが、照射強度が測定限界に近く今後測定方法に改善が必要である。

統合実験

以上の較正に基づいて、平成21年6月から7月および9月から10月にかけてFFO1と称する実験が行われた。LFEXのターゲット照射実験は、LFEXの4つのセグメントの1つを用いて行われた。ターゲットとして10μmのアルミニウム、金薄膜、金コーンおよび500μmのCDシェルと金コーンを組み合わせた統合ターゲット(コーン付きシェル)が用いられた。レーザーのエネルギーは100Jから1kJの間で行われた。パルス幅は前半が4ps、後半が1.2psである。較正された分析器を激光12号ターゲットチャンバーに設置した。設置位置は47番ポートで、LFEXレーザーに対して159度の位置である。

図4は統合ターゲットを照射したとき発生する高速電子の典型的なスペクトルである。緑が金薄膜への照射、青と赤はコーン付きシェルで特に赤はシェルの爆縮にタイミングよくLFEXが

照射されたときのスペクトルである。爆縮コアに高速電子が当たると、コアの厚み分だけ高速電子がエネルギーを失うためこのように減速されたスペクトルが観測される。この場合、高速電子の観測方向が進行方向から少しずれているため、コア周辺の密度の乱れた領域を電子が通るためこのように乱れたスペクトルが得られた可能性がある。

また、スペクトルは2.7MeVを境に信号が下がっている。これは仮想電極の生成により電子がターゲットの外に出られないためと考えられる。

まとめ

LFEXレーザーはFIREX-Iのコア加熱用レーザーであり、高速点火の要である。本年度はより本格的な統合実験が開始され、ターゲットの種類によるスペクトルの違い、パワー依存性などを得る事ができた。また2号機の製作が完了したためエネルギー分布の空間依存性を得る事ができるようになった。来年度は、2号機の較正を計画している。

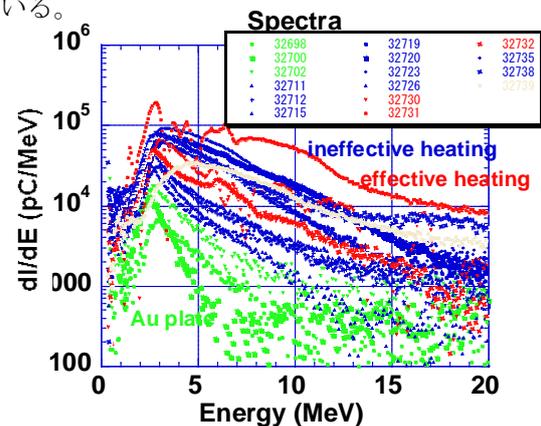


図4. 各種スペクトル

発表論文

- 21年春の物理学会、
- パルスパワー研究会、
- IFSA09、
- Toki Conf. #19

γ線およびパルス電子線分解法を用いたイオン液体中の溶媒和電子の反応挙動に関する研究

原子力機構^a、阪大産研^b

木村 敦^{a*}、田口光正^a、近藤孝文^{b**}、楊 金峰^b、吉田陽一^b、広田耕一^a

Gamma-ray and pulsed electron radiolysis studies on the reaction of solvated electrons in room temperature ionic liquids.

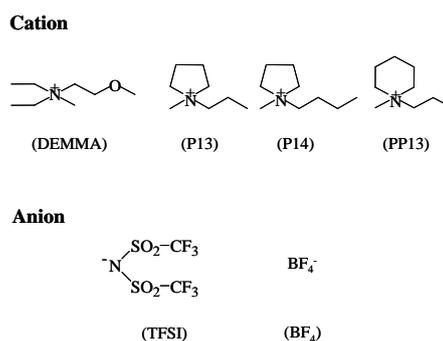
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)^a, The Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University^b

Atsushi Kimura^{a*}, Mitsumasa Taguchi^a, Takafumi Kondoh^b, Jinfeng Yang^b, Yoichi Yoshida^b, Koichi Hirota^a

Halophenols, as electron scavengers, in room temperature ionic liquids (RTILs) of alkylammonium salts were decomposed by gamma-ray and pulsed electron irradiations to investigate the reactivity of the solvated electrons. *G*-values of *ortho*-chlorophenol (CP) in RTILs were estimated by the gamma ray irradiation, and were almost the same as the formation yield of the solvated electrons estimated by the pulsed electron irradiation. The substitution site of chlorine on CP and dichlorophenol (DCP) does not affect their decomposition rate and formation rate of the irradiation products in RTILs. The decomposition yields of *ortho*-fluorophenol, CP, *ortho*-bromophenol, and *ortho*-iodophenol in DEMMA-TFSI were similar to each other, but only the *G*-values of phenol formation for the decomposition of *ortho*-fluorophenol were lower than that of the other halophenols.

イオン液体はイオン対で構成されているクーロン場であり、電荷を有する活性種を安定化してイオン反応を促進することから、放射線化学分野において核燃料サイクルや放射線重合反応の溶媒への利用が検討されている。一方で、イオン液体中で電荷を有する放射線誘起活性種の反応挙動に関する研究は少なく、その詳細は明らかになっていない。本研究では、放射線誘起活性種の一つである溶媒和電子のイオン液体中の反応挙動を明らかにすることを目的とした。典型的なイオン液体であるイミダゾリウム塩は、芳香族性を有するカチオンが溶媒和電子を捕捉するため、本研究の溶媒として適していない。そこで、カチオンが溶媒和電子を捕捉しにくいアルキルアンモニウム系イオン液体(スキーム1)と、比較対照として同程度の極性を有するメタノールおよびエタノールを溶媒として用いた。イオン液体中の反応挙動を観察するため、溶媒和電子と反応して脱ハロゲンを引き起こす *ortho*, *meta*, *para*-クロロフェノール (CP)、*ortho*-フルオロフェノール、*ortho*-ブromoフェノール、*ortho*-ヨードフェノール、および2,3-, 2,4-, 3,4-ジクロロフェノール

(DCP)を各種溶媒にそれぞれ溶解し、窒素を飽和して照射試料とした。⁶⁰Co γ線照射はJAEA高崎のコバルト照射施設において、線量率4-10 kGy/h、線量4-20 kGyの条件で行った。また、阪大産研において、ライナックによるパルス電子照射及び過渡吸収測定を行った。



スキーム1 イオン液体の構造式

DEMMA-TFSI、P13-TFSI、P14-TFSI、およびPP13-TFSIにパルス電子線照射を行うことで、各イオン液体中溶媒和電子の溶媒和電子の減衰速度定数 $k(e^-)$ を求めた。また、CPを添加したパルス電子線照射により、溶媒和電子とCPの速度定数 $k(XP + e^-)$ を算

* A. Kimura, 027-346-9529, kimura.atsushi81@jaea.go.jp; **T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondoh@sanken.osaka-u.ac.jp

出した。さらに、 γ 線照射によるCPの分解収率 $G(-CP)$ 、フェノールの生成収率 $G(\text{Phenol})$ 、塩化物イオンの収率 $G(\text{Cl}^-)$ を求めた¹⁾(表1)。CPの分解に寄与する活性種は溶媒和電子のほかに、水素原子、等様々な種類が想定されるが、各イオン液体中の $G(-CP)$ は近藤らが測定した溶媒和電子の収率 $G(e^-)$ と一致したこと²⁾、また溶媒和電子捕捉剤である亜酸化窒素を飽和したDEMMA-TFSI中で $G(-CP)$ が大幅に減少したことから、CPの分解に溶媒和電子が大きく寄与していると考えられる。

表 1 イオン液体中の CP の放射線分解における各種パラメータ

	DEMMA -TFSI	P13 -TFSI	P14 -TFSI	PP13 -TFSI
$k(e^-) / s^{-1}$	7×10^6	4×10^6	2×10^6	3×10^6
$k(\text{XP}+e^-) / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	2×10^8	3×10^8	3×10^8	3×10^8
$G(e^-) / (100 \text{ eV})^{-1}$	0.8	1.4	1.5	1.7
$G(\text{CP}) / (100 \text{ eV})^{-1}$	0.73	1.5	1.5	1.7
$G(\text{Phenol}) / (100 \text{ eV})^{-1}$	0.51	0.44	0.47	0.27
$G(\text{Cl}^-) / (100 \text{ eV})^{-1}$	0.56	0.51	0.52	0.43

次に、イオン液体および脂肪族アルコール中の各種ハロフェノールの放射線分解挙動を調べた。脂肪族アルコール中の $ortho$, $meta$, $para$ -CPの γ 線分解では、CPの放射線分解収率 $G(-CP)$ およびフェノールの生成収率 $G(\text{Phenol})$ は $para$, $meta$, $ortho$ の順に増加した。これは、CPのOH基とCl基の相互作用の大きい異性体ほど、脱塩素反応が進行するためと考えられる。一方、イオン液体中のCPの γ 線分解では、各種異性体の $G(-CP)$ および $G(\text{Phenol})$ は一定となった。イオン液体中では、カチオンによる溶媒和によりCPのOH基とCl基の相互作用が緩和されることが推測される。DCPでも同様の実験を行った結果、DEMMA-TFSI中では $G(-DCP)$ および $G(\text{CP})$ は2,3-DCP、2,4-DCP、および3,4-DCPについて一定となった。また、イオン液体中の各種DCPのパルス放射線分解を行ったところ、すべての異性体において溶媒和電子と各種DCPの反応速度定数は $3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められた(図1)。また、イオン液体中のCPお

よびDCPの分解の G 値および生成物の G 値は、アルコール中の値より高くなった。さらに、パルス電子線分解によりイオン液体中の溶媒和電子の寿命が140~330nsと求められ、アルコール中(0.5 ns)より長いことがわかった。粘性の高いイオン液体中では溶媒和電子が長寿命化し、アルコール中より脱塩素反応が促進されたと考えられる。

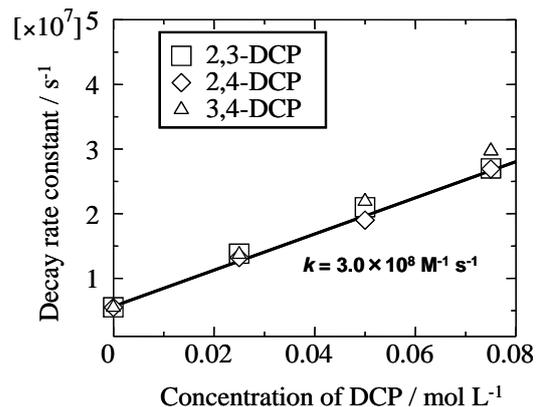


図 1 イオン液体中の溶媒和電子の減衰速度定数と添加したジクロロフェノールの初期濃度の相関

さらに、置換ハロゲンの種類の影響を調べるために、DEMMA-TFSI中のFP、BP、およびIPの放射線照射実験を行った。アルコール中ではハロフェノールの分解効率はF、Cl、Br、Iの順に増加するが、イオン液体中のCP、BP、IPの $G(\text{Phenol})$ に大きな差は見られなかった。これは、イオン液体による溶媒和により、脱離したハロゲン化物イオンが安定化されたためと考えられる。一方で、FPの $G(\text{Phenol})$ は他のハロフェノールより小さい値であった。フッ化物イオンのイオン半径は他のハロゲン化物イオンに比べて極めて小さく、エネルギー的に不安定であることから、FPの溶媒和電子付着後の脱ハロゲン反応が抑制されるためと考えられる。

Reference

- 1) A. Kimura, et al., Radiat. Phys. Chem., **77** (2008) 1253-1257.
- 2) T. Kondoh, et al., Radiat. Phys. Chem., **78**, (2009) 1157-1160

PADC (CR-39)中放射線損傷のG値評価

神戸大学海事科学研究科^a、産研量子ビーム科学研究施設^b、

山内知也^{a*}、森豊^a、藤乗幸子^b、誉田義英^b、小田啓二^a

Radiation chemical yield for loss of carbonate ester bonds in PADCS (CR-39)

Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University^a, Nanoscience and Nanotechnology Center^b

Tomoya Yamauchi^{a*}, Yutaka Mori^a, Sachiko Tojo^b, Yoshihide Honda^b, Keiji Oda^a

Radiation chemical yield, G value, for loss of ether bonds in PADC films, exposed to gamma ray from intense Co-60 source, has been determined by means of FT-IR spectrometry. The obtained value of 18 (scissions/100 eV) is fairly higher than that from heavy ion irradiations. It was also found the value was less than 10 for samples irradiated under vacuum conditions.

ポリ・アリル・ジグリコール・カーボネート(PADC)は一般にCR-39という商品名で知られているエッチング型飛跡検出器として使用されているプラスチック材である。光学材料として開発された同プラスチックが飛跡検出器材料として見いだされてから30年が経過した¹⁾。高い電荷及びエネルギー分解能を持ち、電源を要しない小型・軽量の受動型検出器であること、長時間の積分計測が可能であること、大半の検出器が窒息する高強度のパルスに対しても、また電子やガンマ線との混成場においてもイオンのみを検出することができる等、他に無い能力を有しており様々な分野で利用され続けている。本研究はPADC中に形成される放射線損傷についての基礎的知見を得て、より優れた記録特性を有する新しい検出器材料を創出するための基礎を得るために実施されている。

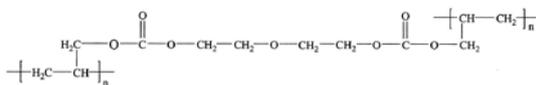


Fig. 1 A repeat unit of PADC.

PADCの繰り返し構造単位をFig. 1に示す。中央にエーテル結合があり、さらに2つのカーボネートエステル結合がある。PADCはこのような比較的単純な主鎖からなる3次元の網目構造を有する。先にカーボ

ネートエステル結合損傷のG値が約20であることを明らかにし、重イオン照射との比較も行った²⁾。

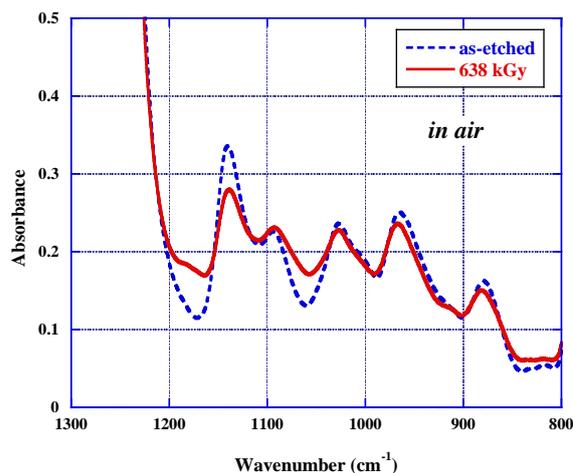


Fig. 2 IR spectra of 3.1 μm PADC before and after the irradiation in air with a dose of 638 kGy.

ミレニアム10000線源(⁶⁰Co)からのガンマ線を照射する前後のPADC薄膜の赤外線吸収スペクトルをFig. 2とFig. 3に示す。ここに示した波数域はエーテル結合の吸収ピークが見られる領域であり、1140と1100、1028 cm⁻¹付近に見られる3本のピークがそれに対応する。Fig. 2のスペクトルは大気中照射した試料のものであり、Fig. 3のそれは真空中照射したものである。大気中照射では真空中照射よりもより効率的にエーテル結合の切断がもたらされている。

* T. Yamauchi, 078-431-6307, yamauchi@maritime.kobe-u.ac.jp

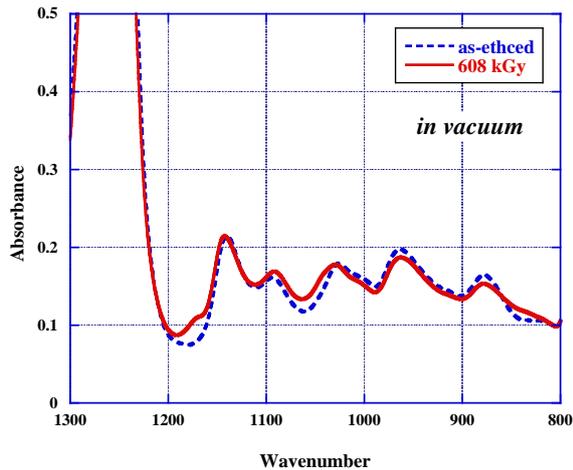


Fig. 3 IR spectra of 1.9 μm PADC before and after the irradiation in vacuum with a dose of 608 kGy.

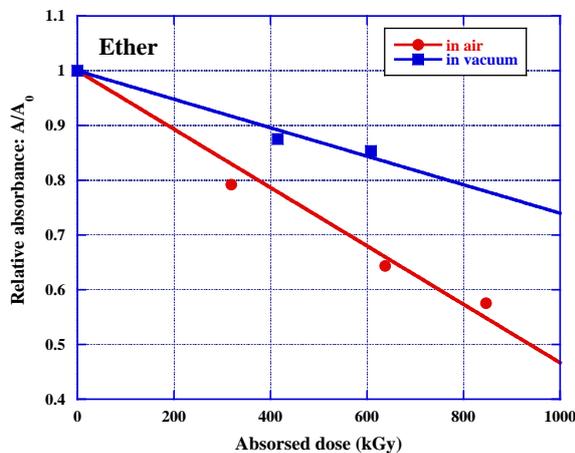


Fig. 4 Decrease of relative absorbance for ether bonds with gamma dose.

Fig. 4はエーテル結合の相対密度に一致する相対吸光度と吸収線量との関係を示している。大気中照射の場合には真空中照射よりもより低い線量で密度が低下している。カーボネートエステル結合にはこれほど顕著な真空効果は見られなかったので²⁾、エーテル結合部の切断がPADC検出器の感度に及ぼす真空効果に関わっていると見られる。カーボネートエステル結合は極めて強い赤外線吸収ピークを持つため数 μm 厚の薄膜を用いない限り未飽和のスペクトルを得ることは不可能であるが、エーテルについてはそれほど薄い必要性はない。そのため著者らの研究以外においてもガンマ線照射効果が赤外線分光によって調べられた例がある³⁾。それによると500 kGyでエーテルの密度が半分に低下しており、本研究に比べて

2倍程度高い損傷率を持っていたことになる。

炭素イオン照射したPADCにおいてもエーテル結合の密度がフルエンスの増加に応じて低くなることが、GANIL(カン、フランス)でのその場観察によって確認された³⁾。Fig. 5は、ガンマ線に対するG値とこれまでに得られているプロトンと重イオンに対する結果を阻止能の関数として表している。プロトンからネオンまでは電荷が大きくなるにつれてG値が小さくなるがそれよりも大きくなると再び増加する傾向がある。カーボネートエステル結合についても同様の阻止能依存性が認められている³⁾。プロトンやヘリウムについては実験毎に結果に大きなばらつきが認められるが、酸化反応の影響が予想され、膜厚の依存性も含めて詳しい検討が必要であると考えている。ガンマ線については、平均的なLETとして0.4 keV/ μm の位置にプロットしている。プロトンや重イオンのものとも整合性のある結果が得られた。

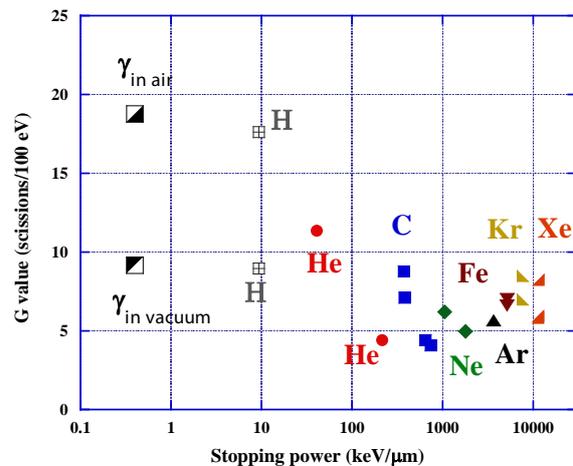


Fig. 5 Decrease of relative absorbance for C-O-C and C=O bands with gamma dose.

References

- 1) B. G. Cartwright, E. K. Shirk, P. B. Price: *Nucl. Instrum. Meth.* 153 (1978) 457.
- 2) Yutaka Mori, Toshiji Ikeda, Tomoya Yamauchi, Atsushi Sakamoto, Hiraku Chikada, Yoshihide Honda, Keiji Oda: *Radiat. Meas.* 44 (2009) 211.
- 3) C. Darraud, B. Bennamane, C. Gagnadre, J. L. Decossas, J. C. Vareille: *Polymer*, 35-11 (1994) 2447.
- 4) T. Yamauchi, R. Barillon, E. Balanzat, T. Asuka, K. Izumi, T. Masutani, K. Oda: *Radiat. Meas.* 40 (2005) 224.

フルオロベンゼン誘導体ラジカルアニオンの安定性

産研ナノテク・ナノ極限ファブ리케이션分野^a、JST CREST^b、
産研ナノテク・量子ビーム物質科学研究分野^c、JST さきがけ^d、大阪大学・特別科学研究員^e、
北大院工^f、産研・第3プロジェクト^g

古澤孝弘^{a,b*}、東野早希^c、池田定達^c、佐伯昭紀^{d,e}、岡本一将^f、田川精一^{b,g}、吉田陽一^a

Stability of Radical Anions of Fluorinated Benzene Derivatives

Dep. of Adv. Nanofab., ISIR Nanotech.^a, JST-CREST,^b Dep. of Beam Mater. Sci.^c,
PRESTO-JST^d, Special Sci. Researcher, Osaka Univ.^e, Hokkaido Univ.^f, Lab. Third Project, ISIR^g

Takahiro Kozawa^{a,b*}, Saki Higashino^c, Sadatatsu Ikeda^c, Akinori Saeki^{d,e},
Kazumasa Okamoto^f, Seiichi Tagawa^{b,g}, Yoichi Yoshida^a

Extreme ultraviolet (EUV) radiation is a promising exposure source for the next generation lithography technology. The enhancement of resist sensitivity is strongly required for the realization of EUV lithography. Although the fluorination of resist polymer is an effective method for the sensitivity enhancement by increasing the EUV absorption, the fluorination of alkyl group has been reported to reduce the acid quantum efficiency by trapping electrons. In this study, the reaction of fluorinated benzene derivatives upon exposure to ionizing radiation was investigated to clarify the stability of the anion radicals of fluorinated benzene derivatives by using pulse radiolysis.

【緒言】 EUV (Extreme ultraviolet) リソグラフィは次世代微細加工技術として期待されている。しかし、実用化するにはいくつかの問題点を有している。なかでも EUV 光源の出力不足が問題であり、それを補うためレジストの高感度化が求められている。

高感度化のひとつの手法として、レジストの吸収係数の増加が挙げられる。EUV レジストの場合、DUV (deep ultraviolet) レジストと異なり、EUV の光子は主に酸発生剤ではなくポリマーに吸収される。酸発生剤は2次電子と反応する。それゆえ、ポリマーの吸収係数の増大が必要となる。

フッ素原子は EUV レジストの吸収係数を増大させることが知られている。しかし、ハロゲン化合物は、ハロゲン元素の高い電子吸引力ゆえ、通常のレジストでは酸発生に使われる電子と反応し、酸の生成を妨げることが知られている。実際に、アルキル鎖をフッ素化した化合物では電子付着解離によりフッ素アニオンが生成し、酸触媒に有効な強酸の生成量が減少することが報告されている¹⁾。また、ブromo・クロロ化

合物とは異なり、フッ素化合物の放射線化学反応はいまだ不明な点が多い²⁾。これらの観点から、本研究ではパルスラジオリシス法を用い、フルオロベンゼンとその誘導体における放射線化学反応初期過程を検討した。

【実験】 パルスラジオリシスの実験は大阪大学産業科学研究所 (ISIR) にある L バンドライナックを用いて行った。ナノ秒パルスラジオリシスでは 8 ns 電子パルスを照射し、放射線化学反応を誘起させた。中間活性種は Xe フラッシュランプを用いて分析した。ピコ秒パルスラジオリシスでは 20 ps 電子パルスを励起源に、チタンサファイアレーザーを分析光に用いた。溶媒は tetrahydrofuran (THF) を用い、2 cm 石英セルを使用した。実験は全て室温で行った。

【結果・考察】 THF 溶媒中におけるフルオロベンゼン誘導体に電子線を照射したときの反応の概略をスキーム 2 に示す。溶媒和電子と反応したフルオロベンゼン誘導体はラジカルアニオンとなり、一部は解離すると考えられる。本研究では、ラジカルアニオンに

* T. Kozawa, 06-6879-4285, kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

注目した。

まず、フルオロベンゼン誘導体と THF 溶媒和電子の反応をピコ秒パルスラジオリシス法にて観測し、速度定数を求めた(図 1)。ベンゼンが電子とほぼ反応しないことに対し、すべてのフルオロベンゼンが拡散律速に近い反応速度で、溶媒和電子と反応し、フッ素の数が多いほど、反応速度が大きくなる傾向が見られた。これはフッ素の電子親和力の大きさによるものと考えられる。

次に、ナノ秒パルスラジオリシス法を用いて、過渡吸収スペクトルを測定した(図 2)。Hexafluorobenzene においてはナノ秒領域でラジカルアニオン種を観測することが出来たが、その他のフルオロベンゼンではほとんど観測できなかった。ピコ秒パルスラジオリシス法を用いることでラジカルアニオン種の減衰速度定数を求めた(図 3)。Hexafluorobenzene アニオンラジカル種の減衰は主に再結合反応によると考えられるが、その他のフルオロベンゼンでは、再結合反応よりはるかに速く減衰しフッ素アニオンの解離が起きていると考えられる。

これらの知見より、レジスト設計において比較的安定なラジカルアニオン種を有し、さらには高分子鎖に組み込むことが可能である pentafluorobenzene や 1,2,4,5-tetrafluorobenzene が有用であることが分かった。

Reference

- 1) H. Yamamoto, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, S. Tagawa, J. Vac. Sci. Technol. B 24 (2006) 1883.
- 2) C. A. M. Van Den Ende, L. Nyikos, J. M. Warman and A. Hummel, Radiat. Phys. Chem. 19 (1982) 297.

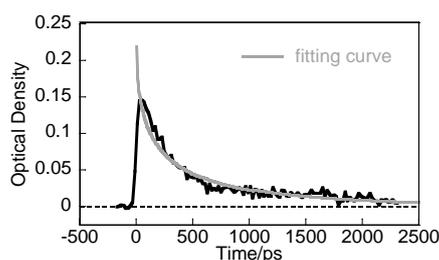


Figure 3. Kinetics traces of Ar bubbled 500 mM 1,2-difluorobenzene solution in THF at 400 nm and fitting curve.

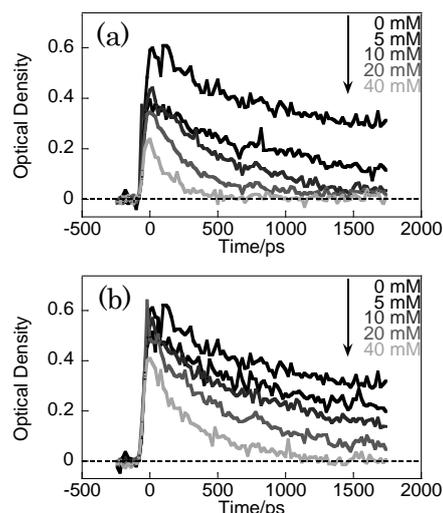


Figure 1. Kinetics traces of Ar bubbled (a) hexafluorobenzene and (b) 1,2-difluorobenzene solution in THF, monitored at 1300 nm.

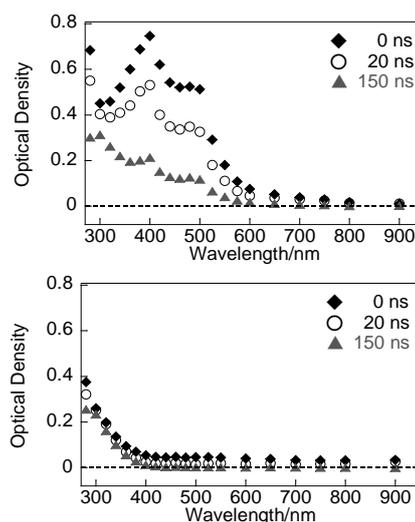


Figure 2. Transient absorption spectra of deaerated 100 mM (a) hexafluorobenzene and (b) 1,2-difluorobenzene solution in THF. ◆: At the end of the pulse, ○: after 20 ns and ▲: after 150 ns.

パルスラジオリシス法によるフルオロナフタレンの放射線化学反応初期過程に関する研究

産研ナノテク・ナノ極限ファブ리케이션分野^a、JST CREST^b、
産研ナノテク・量子ビーム物質科学研究分野^c、JST さきがけ^d、大阪大学・特別科学研究員^e、
北大院工^f、産研・第3プロジェクト^g

古澤孝弘^{a,b*}、池田定達^c、東野早希^c、佐伯昭紀^{d,e}、岡本一将^f、田川精一^{b,g}、吉田陽一^a

Stability of Radical Anions of Fluorinated Benzene Derivatives

Dep. of Adv. Nanofab., ISIR Nanotech.^a, JST-CREST^b, Dep. of Beam Mater. Sci.^c,
PRESTO-JST^d, Special Sci. Researcher, Osaka Univ.^e, Hokkaido Univ.^f, Lab. Third Project, ISIR^g

Takahiro Kozawa^{a,b*}, Sadatatsu Ikeda^c, Saki Higashino^c, Akinori Saeki^{d,e},
Kazumasa Okamoto^f, Seiichi Tagawa^{b,g}, Yoichi Yoshida^a

For EUV lithography technology, the fluorination of resist materials is the most promising strategy for increasing the linear absorption coefficient of EUV resists. However, the details of the radiation chemistry of fluorinated compounds have not been investigated, in particular, in the presence of acid generators. In this study, the radiation chemistry of fluoronaphthalene was investigated in order to clarify the early processes in the radiation chemistry of fluoronaphthalene in the presence of acid generators using pulse radiolysis.

【緒言】

次世代半導体リソグラフィ技術としてExtreme Ultraviolet (EUV: 92.5 eV)リソグラフィが期待されている。しかし、その実用化にはいくつかの課題が残されており、その一つにレジスト材料のパターン形成効率が不十分であることが挙げられ、その向上が求められる。

化学増幅型レジストを用いた従来のフォトリソグラフィでは酸触媒反応は露光による酸発生剤の直接励起によって誘起される。それに対し、EUVリソグラフィでは露光によるレジストポリマーのイオン化により生成した電子が酸発生剤と反応することで誘起されると考えられている。そのため、EUVリソグラフィでは電子の挙動が非常に重要であり、その解明には放射線化学が重要な役割を果たす。

線幅の縮小に伴いレジスト膜厚もより薄くする必要がある。これは即ちレジストフィルムによるエネルギーの吸収量が減少することになる。EUVリソグラフィでは22 nm ノード以下での加工を目標としており、このノードではパターン倒壊を防ぐため、レジスト膜厚は50 nm以下が想定されている。その場合、現在レジスト高分子として主に使われているpoly(4-hydroxystyrene)の吸収係数 $4 \mu\text{m}^{-1}$ では不十分であるため、より吸収係数の大きいレジスト材料が必要である。

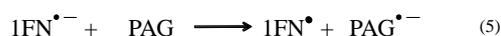
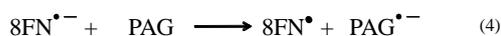
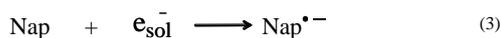
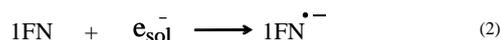
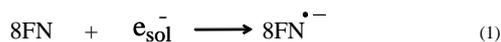
レジスト材料のフッ素化はEUVレジストの線吸収係数を向上させる最も有効な方法である¹⁾。しかし、ハロゲン原子をもつ多くの有機化合物は放射線化学反応において解離性電子付着反応 (Dissociative Electron Attachment: DEA)を起こし、ハロゲン原子がハロゲンアニオンとして脱離し不可逆的に電子を捕

捉することが知られている。DEAがフッ素化されたレジスト中で起こると電子はフッ素原子にフッ素アニオンとして捕捉され、酸発生剤と電子との反応が阻害される。その結果、酸触媒反応が進行しなくなることが予想される。ところが、フッ素化合物の放射線化学反応の詳細、特に酸発生剤存在下での反応は明らかになっていない。

そこで本研究ではレジスト材料のモデル化合物としてフルオロナフタレンを用い、その放射線化学初期過程及び酸発生剤との反応を解明するためにパルスラジオリシス法による検討を行った。

【実験】

ナフタレン(Nap)およびフルオロナフタレンとしてoctafluoronaphthalene (8FN)、1-fluoronaphthalene (1FN)を用い、酸発生剤(photoacid generator: PAG)としてtriphenylsulfonium-triflate (TPS-tf)、放射線照射下アニオン種を効率よく生成する溶媒としてtetrahydrofuran (THF)を用いた。石英セルに調製したサンプルを入れ、電子線を照射することで誘起される放射線化学反応をパルスラジオリシスにより測定



Scheme 1. Initial process of radiation chemistry in THF solution.

* T. Kozawa, 06-6879-4285, kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

した。電子線照射は阪大産研L-bandライナックで行い、全ての手順を室温で行った。

【結果と考察】

各ナフタレンはそれぞれ、溶媒和電子と反応することでラジカルアニオンを生成した(Scheme 1 (1-3))。Figure 1に示す過渡吸収スペクトルはそれぞれ8FN及び1FNのラジカルアニオンの吸収帯であり、725 nm及び700 nm付近に吸収ピークを持つ。Figure 2にはNap、8FN及び1FNのラジカルアニオンの減衰曲線を示す。それらの減衰速度定数を求めたところ、それぞれ $4.0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $7.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $5.7 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった。8FNラジカルアニオンの減衰は1FNに比べ1桁程度遅いが、その違いは各ナフタレンの分子サイズやNapラジカルアニオンの減衰機構、及びTHF溶液中で誘起された放射線化学反応などを考慮すると、ラジカルアニオンとTHF由来のプロトンとの再結合の速さの違いが大きく影響しているためであると考えられる。1FNでは、Napと比較して、DEAによると考えられる若干の減衰速度の増加がみられた。

Figure 3にはPAG存在下での8FN及び1FNのラジカルアニオンの減衰曲線を示した。8FN及び1FN共に、ラジカルアニオンからPAGへの電子移動を確認した(Scheme 1 (4, 5))。また電子移動の速度定数を求めたところ、それぞれ $2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。

以上の結果より、8FNラジカルアニオンからPAGへの電子の移動は1FNよりも遅いが、8FNのラジカルアニオンは比較的安定であることより、時間が経てば電子はPAGへ移動すると考えられる。従って、フルオロナフサレンと電子の反応による、酸発生への阻害効果は、1FNよりも8FNの方が小さくなると考えられ、吸収係数が8FNの方が大きいことから8FNの方が、レジスト設計上優れていると考えられる。

References

1) H. Yamamoto et al., Appl. Phys. Express 1, 2008, 047001.

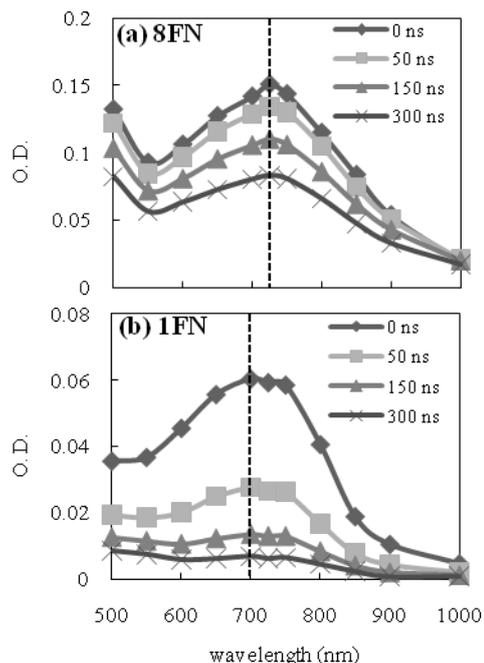


Figure 1. Transient absorption spectra of (a) 100 mM 8FN and (b) 100 mM 1FN solution in THF (◆: Immediately after the pulse ■: 50 ns ▲: 150 ns ×: 300 ns)

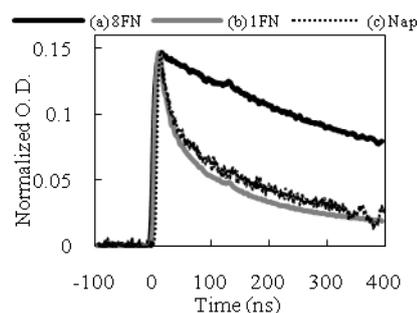


Figure 2. Kinetic traces of radical anions of (a) 8FN, (b) 1FN, and (c) Nap in THF solution, monitored at 725, 700 and 800 nm respectively.

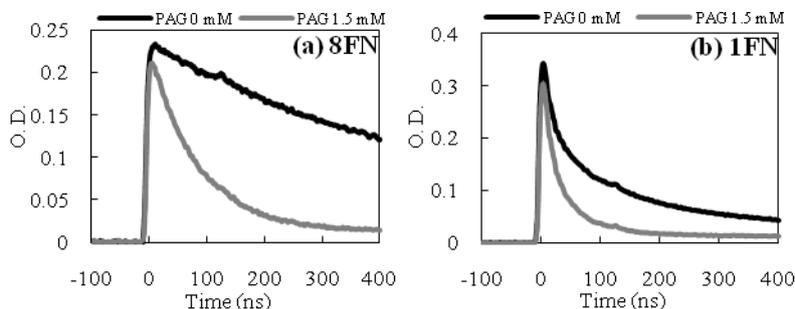


Figure 3. Kinetic traces of radical anions of (a) 100 mM 8FN and (b) 100 mM 1FN in THF solution with and without 1.5 mM acid generator monitored at 725 and 700 nm respectively.

ガンマ線およびパルスラジオリシスを用いた ラジカルアニオン種の結合解離過程

群馬大学大学院工学研究科^a、産研励起分子化学研究分野^b

山路 稔^{a*}、木村 巧^b、藤塚 守^b、真嶋哲朗^{b*}

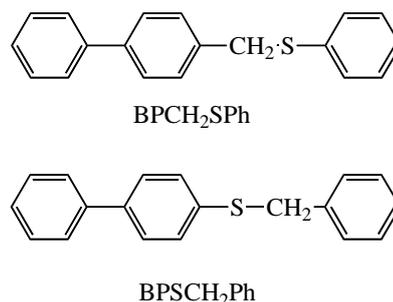
Mesolytic processes of radical anions during γ -ray and electron pulse radiolyses

Graduate School of Engineering, Dept. of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University^a,
Dept. of Mol. Exc. Chem., SANKEN^b

Minoru Yamaji^{a*}, Takumi Kimura^b, Mamoru Fujitsuka^b, Tetsuro Majima^{b*}

Mesolytic mechanisms of carbon-sulfur bond dissociation of radical anions possessing biphenyl moieties generated upon γ -ray and electron pulse radiolyses in condensed phase were investigated by monitoring the transient absorption spectra. Upon radiolysis of biphenyl benzyl sulfide (BPCH₂Ph) in MTHF at 150 - 250 K, formation of the biphenyl thyl radical (BTR) via the radical anion was observed. In contrast, radiolysis of *p*-phenylbenzyl phenyl sulfide (BPCH₂SPh) in MTHF at 77 K and 295 K gave a rise of *p*-phenylbenzyl radical without detecting the radical anion. The difference in the mechanism of C-S bond dissociation is discussed based on the computations of the state energies of the species.

分子のラジカルイオンは電気化学的または光化学・放射線化学的手法により発生させることが可能である。いくつかのラジカルイオンは生成後結合解離を伴う化学反応により分解することが知られており、この過程はmesolysisと呼ばれている。この分解過程の反応機構は量子化学計算と時間分解時間変化を追跡することにより研究されてきた[1]。ラジカルカチオンのmesolysisについては多くの研究がなされている。一方、芳香族化合物のラジカルアニオンのmesolysisの経時変化追跡は、それらの分子の還元電位を考えると、電子線パルスビーム照射によるpulse radiolysisを用いることが最適である。我々はこれまでにイオウ-イオウ結合の解離に基づくdinaphthyl disulfideのラジカルアニオンのmesolysisについて研究した[2]。今回は炭素-イオウ結合を有する芳香族化合物のラジカルアニオンのmesolysisを77 Kガンマ線分解とpulse radiolysisにより研究を行った。用いた芳香族化合物



Scheme 1 用いた化合物。

はビフェニル部位を有する*p*-phenylbenzyl phenyl sulfide (BPCH₂SPh) と biphenyl benzyl sulfide (BPSCH₂Ph)である (Scheme 1)。

BPCH₂SPh の MTHF 溶液を 77 K でガンマ線照射後観測された吸収スペクトル (Fig. 1 の上段) は、*p*-phenylbenzyl radical (PBR) の吸収スペクトル [3] (Fig. 1 の下段) と一致し、これ以外の化学種の吸収は観測されなかった。また、295 K にて BPCH₂SPh の MTHF 溶液の pulse radiolysis により観測された吸収スペクトル (Fig. 1 中段) も PBR であったことから、BPCH₂SPh は一電子還元されると同時に C-S 結合が解裂していると考えられる (concerted 機構による

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

mesolysis)。

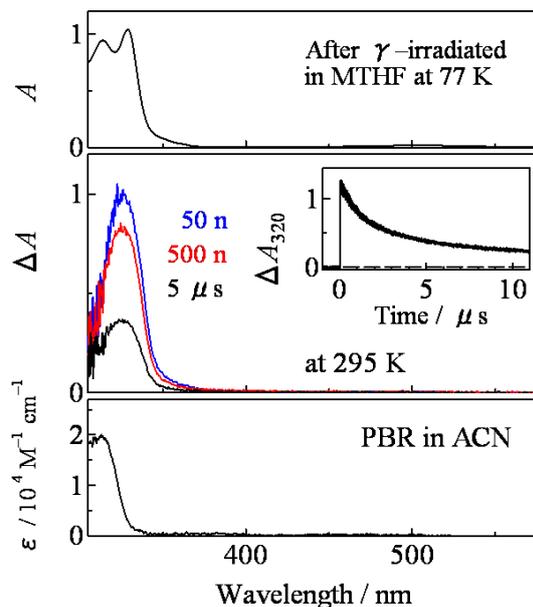


Fig. 1 BPSCH₂Ph の MTHF 溶液を 77 K ガンマ線照射後 (上段)、295 K で電子線パルス照射後 (中段) の吸収スペクトル。下段はアセトニトリル中の PBR の吸収スペクトル。

一方 BPSCH₂Ph の場合、77 K でガンマ線照射後に観測された吸収スペクトル (Fig. 2 の上段) と、200 K にて BPSCH₂Ph の MTHF 溶液に電子線パルス照射後 50 ns 後に観測された吸収スペクトル (Fig. 2 中段) は BPSCH₂Ph のラジカルアニオンの吸収である。200 K では時間の経過とともに biphenylthiyl radical (BTR) の吸収 [4] (Fig. 2 の下段) が現れる。これはラジカルアニオンを経由して C-S 結合の解離が進行している事を示唆している (stepwise 機構による mesolysis)。

ラジカルアニオンの減衰は速い成分と遅い成分で解析された。Fig. 3 にそれぞれの速度のアレニウスプロットを示す。直線の傾きから速い成分と遅い成分の速度 (k_{obsd}) に対する見かけの活性化エネルギーをそれぞれ 3.0 kcal mol⁻¹, 0.8 kcal mol⁻¹ と決定した。この活性化エネルギーがどのような過程に起因するかを、現在量子化学計算を用いて検討中である。

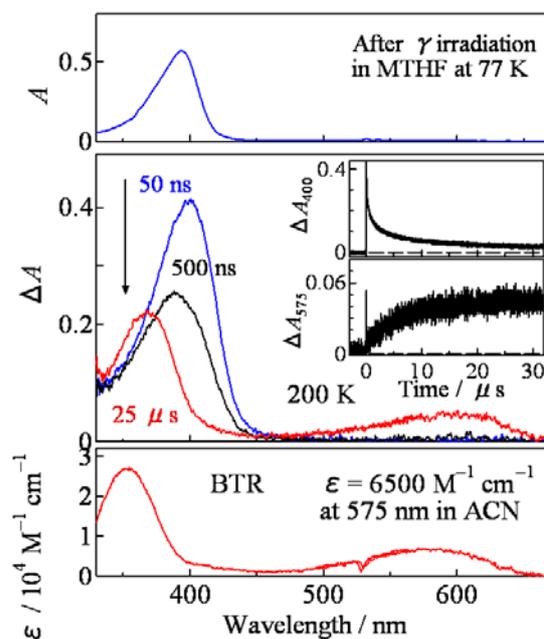


Fig. 2 BPSCH₂Ph の MTHF 溶液を 77 K ガンマ線照射後 (上段)、200 K で電子線パルス照射後 (中段) の吸収スペクトル。下段はアセトニトリル中の BTR の吸収スペクトル。

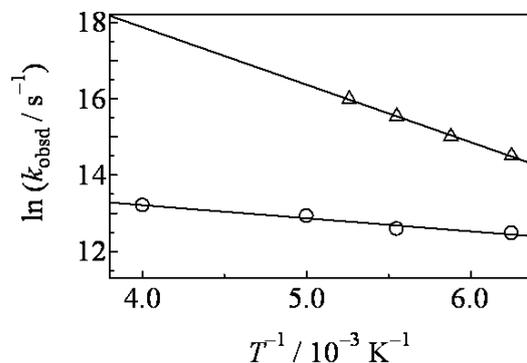


Fig. 3 BPSCH₂Ph ラジカルアニオンの速い減衰速度 (Δ) と遅い減衰速度 (\circ) のアレニウスプロット。

References

- 1) A. Houmam: *Chem. Rev.* **108** (2008) 2180.
- 2) M. Yamaji, S. Tojo, K. Takehira, S. Tobita, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 13487.
- 3) M. Yamaji, J. Kobayashi, S. Tobita, *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** (2005) 294.
- 4) M. Yamaji, F. Kazmierczak, B. Marciniak, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 12831.

カルバゾール置換カルボランのラジカルイオン

産研励起分子化学研究分野^a、高麗大学^b

木村 巧^a、藤塚 守^a、Kyung-RyanWee^b、Dae Won Cho^b、Sang Ook Kang^b、真嶋哲朗*^a

Radical Ions of Carbazole-Substituted Carboranes

Department of Molecular Excitation, SANKEN^a, Korea University^b

Takumi Kimura, Mamoru Fujitsuka, Kyung-RyanWee, Dae Won Cho, Sang Ook Kang, Tetsuro Majima*

Radical cations and anions of carbazole-substituted carboranes were investigated by the pulse radiolysis in solutions at room temperature and γ -ray irradiation in rigid matrices at 77 K.

カルボラン(Cb)は炭素原子2個を含む二十面体ホウ素クラスター構造で26個の骨格電子の非局在化により安定化している。またCbは2つの炭素原子の置換位置により、*o*-, *m*-, *p*-の3種の異性体が存在する。最近、材料科学や医薬化学の分野へのCbの応用が注目されている¹⁻³。一方、Cbに関する有機化学、光化学の研究例は少なく、その電子的・立体的性質はまだ解明されていない。本研究では、*o*-, *m*-, *p*-Cb (R=H)、およびカルバゾール(Cz)置換Cb (*o*-, *m*-, *p*-Cz-Cb, R=H, Cz)、Cz二置換Cb (*o*-, *m*-, *p*-Cz₂-Cb, R=Cz, Cz)の γ 線または電子線パルス照射により、それらのラジカルカチオン(Cb⁺)やラジカルアニオン(Cb⁻)を生成させ、その性質を検討した (Fig. 1)。

CbおよびCz置換Cbの*n*-ブチルクロライド (*n*-BuCl) 溶液の77Kマトリックスの γ 線照射により、Cb⁺の吸収スペクトルの観測を行なった。*o*-, *m*-, *p*-Cbでは、535 nm付近にCb⁺の吸収ピークが観測された。また*o*-, *m*-, *p*-Cz-Cbおよび*o*-, *m*-, *p*-Cz₂-Cbでは725-730および810-820 nm付近に吸収ピークが観測された。これはCzラジカルカチオン(Cz⁺)の吸収と一致する。興味深いことに、*o*-Cz₂-Cb⁺においてのみ、880 nmにも新たな吸収ピークが観測された (Fig. 2, Table 1)。

溶媒に2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF)を用いることにより、Cb⁻の観測を行なった。その結果、*o*-, *m*-,

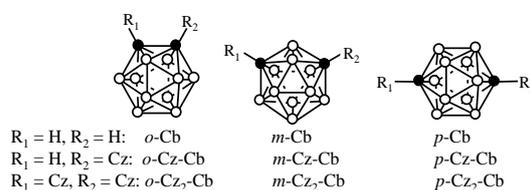


Fig. 1 *o*-, *m*-, *p*-Cb および Cz 置換 *o*-, *m*-, *p*-Cb

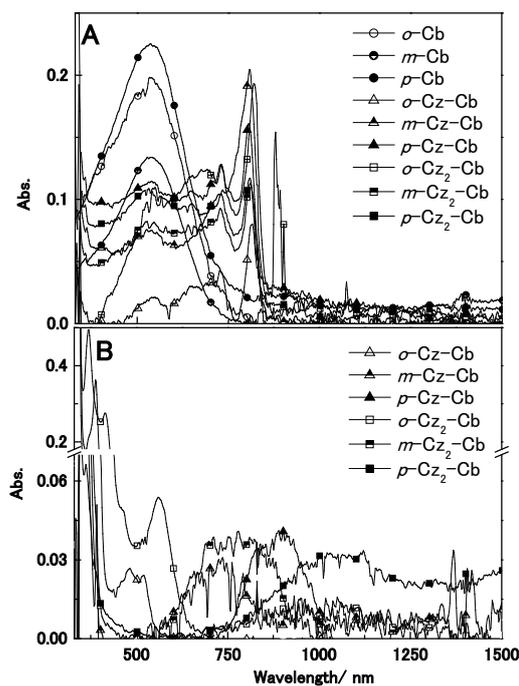


Fig. 2 Cb, Cz-Cb, Cz₂-Cb の 77K マトリックスの γ 線照射後の吸収スペクトル. A) *n*-BuCl. B) MTHF.

p-Cbではピークが観測されなかった。一方、*o*-, *m*-, *p*-Cz-Cbおよび*o*-, *m*-, *p*-Cz₂-Cbでは、340-400 nm付近に吸収ピークが観測された。これはCzラジカルアニオン(Cz⁻)の吸収と一致する (Table 1)。しかしなが

* T. Majima, 06-6879-8496, majima@sanken.osaka-u.ac.jp

ら、*o*-Cz-Cbおよび*o*-Cz₂-Cbでは、490および567 nmに、*m*-, *p*-Cz-Cbおよび*m*-, *p*-Cz₂-Cbでは、730-1030 nmに新たなピークが出現した。これは、Cb⁻における負電荷の非局在化に起因し、CzとCb間の電子的相互作用を示す。

以上の結果から、Cb⁺は535 nm付近に吸収を有することがわかった。また、Cz-Cb⁺およびCz₂-Cb⁺ではCz⁺の吸収ピークが観測され、正電荷がCz基へ局在化していることを示す。一方、Cb⁻の吸収は観測されないが、Cz-Cb⁻およびCz₂-Cb⁻においてはCz⁻の吸収ピークよりも長波長に吸収が観測されたので、負電荷がCz-Cbに非局在化していることを示す。

Table 1 77K マトリックス中のCb⁺およびCb⁻の吸収。

	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	
	<i>n</i> -BuCl (Cb ⁺)	MTHF (Cb ⁻)
<i>o</i> -Cb	534	nd
<i>m</i> -Cb	535	nd
<i>p</i> -Cb	534	nd
<i>o</i> -Cz-Cb	726, 815	390, 490
<i>m</i> -Cz-Cb	731, 810	356, 390, 735
<i>p</i> -Cz-Cb	730, 805	365, 390, 881
<i>o</i> -Cz ₂ -Cb	730, 821, 880	415, 567
<i>m</i> -Cz ₂ -Cb	727, 810	343, 1010
<i>p</i> -Cz ₂ -Cb	730, 810	343, 1028

次に、Cb化合物の*n*-BuCl溶液の電子線パルスラジオリシスにより、Cb⁺の過渡吸収スペクトル測定を行なった。77Kマトリックスの γ 線照射実験と同様に、電子線パルス照射10 ns後に530 nm付近にピークが観測され、電子線照射後100 ns以内に消失した。

Cz-CbおよびCz₂-Cbでは、電子線パルス照射後10 nsにおいて530 nm付近のCb⁺の吸収ピークはほぼ消失し、Cz⁺に特徴的な660, 720および800 nmのピークが観測された (Fig. 3)。なお、*o*-, *m*-, *p*-異性体で相違は観測されなかった。したがって、Cz-Cb⁺の正電荷はCzへ局在化していることがわかった。

次に、*N,N*-ジメチルホルムアミド溶液の電子線パルスラジオリシスによって、過渡吸収測定を行なった。77Kマトリックスの場合と同様にCb⁻では強い過渡吸収は観測されず、また、Cz-Cb⁻およびCz₂-Cb⁻においてはCz⁻の吸収と一致する340-390 nmのシャープ

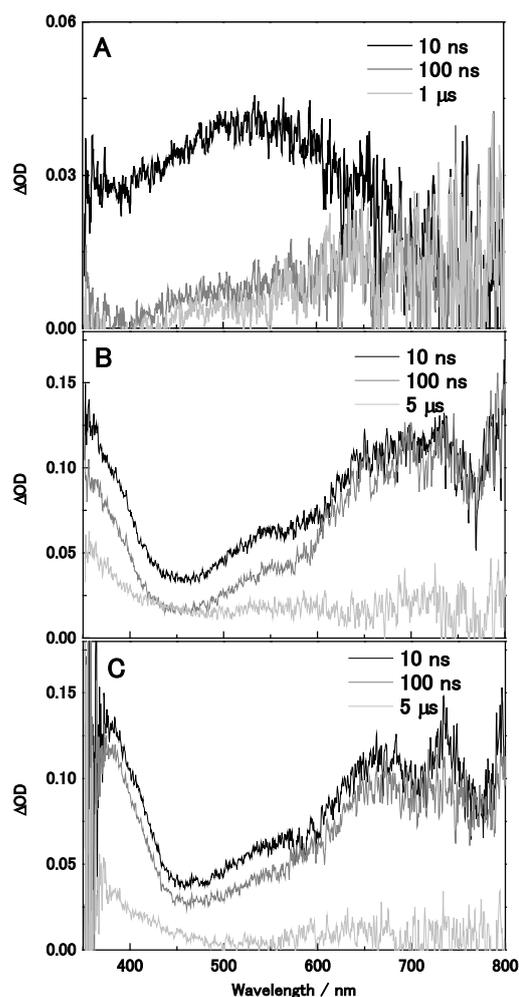


Fig. 3 Cb⁺の過渡吸収スペクトル。A) *o*-Cb⁺. B) *o*-Cz⁺-Cb. C) *o*-Cz₂⁺-Cb. 室温、*n*-BuClにおいて測定した。

なピークおよび600 nmより長波長にブロードなピークが観測された。したがって、Cb⁻は可視光領域に強い吸収を持たないこと、Cz置換体においては負電荷がCz-Cbに非局在化していることがわかった。

以上のように、Cz-Cb⁺とCz-Cb⁻において、電荷の分布や立体異性体の影響が異なることがわかった。

Reference

- 1) X. Fu, H. S. Chan, and Z. Xie: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8964.
- 2) B. W. Hutton, F. MacIntosh, D. Ellis, F. Herisse, G. M. Rosair, D. S. Perelalin, H. Tricas and A. J. Welch: *Chem. Commun.* (2008) 5345.
- 3) A. M. Spokoyny, M. G. Reuter, C. L. Ratner, T. Seidelman, and C. A. Milkin: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 9482.

インドールキノン型プロドラッグのパルスラジオリシス

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻^a、産研励起分子化学研究分野真嶋研究室^b

田邊一仁^{a*}、川井清彦^b、真嶋哲朗^b、西本清一^{a**}

Pulse Radiolysis studies of 5-fluorodeoxyuridine prodrug possessing indolequinone structure

Dept. of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University^a, Dept. of Mol. Exc. Chem., SANKEN^b

Kazuhiro Tanabe^a, * Kiyohiko Kawai^b, Tetsuro Majima^b and Sei-ichi Nishimoto^{a**}

Indolequinone-substituted 5-fluorodeoxyuridine (IQ-FdUrd) is known to be a potentially prototype compound for new class of radiation-activated antitumor prodrugs that are useful for radiation treatment of tumors. Under hypoxic conditions, radiolytic reduction of IQ-FdUrd occurred exclusively to release antitumor agent, 5-FdUrd, and therefore resulted in the cytotoxicity against hypoxic tumor cells. Pulse radiolysis of IQ-FdUrd clearly demonstrated that semiquinone anion radical intermediates were generated efficiently, indicating that IQ-FdUrd is activated to release 5-FdUrd via reduction by hydrated electrons generated by radiolysis of water.

塩基部N3位をインドールキノン基で置換した5-フルオロデオキシウリジン誘導体(IQ-FdUrd)は、放射線照射下で薬効を発現するプロドラッグとして機能する(Figure 1)。¹⁾ IQ-FdUrdそのものはほとんど毒性を示さないが、低酸素条件下でX線照射を受けると活性化され(Figure 2)、抗がん剤(5-FdUrd)をリリースし、抗腫瘍活性を示す。本研究では、IQ-FdUrdからの5-FdUrd脱離反応機構をパルスラジオリシス法により解析した。

IQ-FdUrdの水溶液にアルゴンを通気して低酸素条件にした後、パルスラジオリシスを行なったところ、セミキノンアニオンラジカルに帰属される特徴的な吸収が極大波長365nm、430 nmに観測された(Figure 2A)。²⁾また、これら吸収は時間経過と共に減少した(Figure 2B)。これらの挙動から、IQ-FdUrdは水の放射線分解により生成する水和電子によって一電子還元され、セミキノンアニオンラジカルを生成した後、5-FdUrdを遊離したことが確認された。

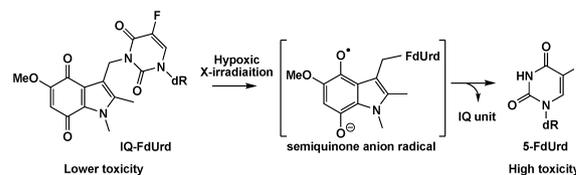


Figure 1. Radiolytic reduction of IQ-FdUrd to release 5-FdUrd under hypoxic conditions.

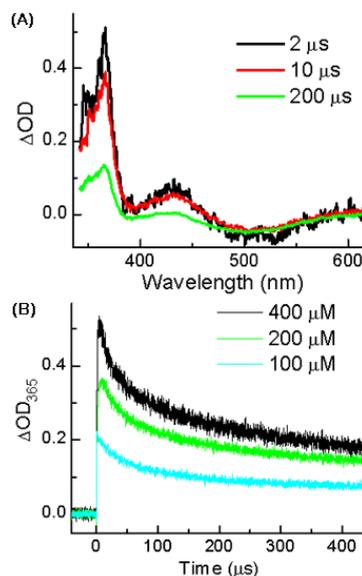


Figure 2. (A) Transient absorption spectra of semiquinone anion radical generated by pulse radiolysis of Ar-saturated aqueous solution of IQ-FdUrd. Spectra were obtained at 2 μ s, 10 μ s, and 200 μ s during the pulse radiolysis. (B) Time-courses of transient absorptions for decay of semiquinone anion radical at 365 nm generated from IQ-FdUrd (100, 200 and 400 μ M).

Reference

- 1) Tanabe, K.; Makimura, Y.; Tachi, Y.; Imagawa-Sato, A.; Nishimoto, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 2321.
- 2) Everett, S. A.; Naylor, M. A.; Barraja, P.; Moody, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 843.

* K. Tanabe, 075-383-2505, tanabeka@scl.kyoto-u.ac.jp; **S. Nishimoto, 075-383-2500, nishimoto@scl.kyoto-u.ac.jp

シリカナノ粒子を用いた放射線効果の研究とその効果を利用した新規ラジオクロミック材料の研究と開発

徳島大学アイソトープ総合センター^a、産研コバルト管理室^b

三好弘一^{a*}、池田稔治^b

Study on radiation effects for silica nanoparticles and their radiochromic properties

RIRC, the U. of Tokushima^a, Dept. of cobalt management, Sanken, Osaka Univ.^b

Hirokazu Miyoshi^{*}, Toshiji Ikeda^b

Formation of silver nanoparticle (NP) in the presence of silica NP was investigated using ⁶⁰Co gamma ray. The content of the silver NP was increased with that of the silica NP. In the absence of the silica NP, the silver NP did not form, and the presence of the stabilizer led to decrease of the content of the silver NP. This is because silver (I) ion could not adsorb on the surface of the silica NP. It seemed that the surface of the silica NP played an important role to form the silver NP.

昨年の報告では、シリカナノ粒子を用いた新規クロミック材料の低線量検出のため着色機構を検討した。その結果、低線量の γ 線により着色する金属微粒子の生成条件を明らかにする必要があることがわかった。そこで、今回は、シリカナノ粒子の水懸濁液に1価の銀イオンを加えて γ 線照射を行い、銀微粒子の生成条件について検討した。シリカナノ粒子の水懸濁液への放射線照射では、シリカナノ粒子上で電荷分離が起こり、電子と正孔が生じる。これらの電荷は、吸着した分子を酸化還元するかあるいは、再結合してエクサイトン状態を経てシリカ表面にラジカルを形成することが報告されている¹⁾。

本研究では、シリカナノ粒子存在下での銀微粒子の生成を銀微粒子のサーフィスプラズモンから確認した。その結果、銀イオンのみ、銀イオンに2-プロパノールを加えた場合は、銀微粒子の生成は観測されなかった。一方、シリカナノ粒子が水中に共存する場合には、銀微粒子が生成することがわかった。また、銀微粒子の生成量は、共存するシリカナノ粒子の粒子濃度や銀イオンの濃度に依存した。 γ 線照射により生成していることを確認するため、 γ 線の吸収線量を変化させて

銀微粒子の生成を確認したところ、線量に依存していることも確認した。従って、 γ 線照射による銀微粒子の生成は、シリカナノ粒子への γ 線照射による電荷分離によって生成した電子と正孔によって起こることが示唆された。一方、未洗浄の安定化剤を含むシリカナノ粒子への γ 線照射では、銀微粒子の生成量が減少したことから、安定化剤のために銀イオンがシリカナノ粒子表面への吸着が妨げられたと考えられる。しかしながら、銀微粒子の生成がわずかであるが認められたことから、 γ 線照射されたシリカナノ粒子からの2次電子によってシリカナノ粒子表面に吸着していない銀イオンが還元されて銀微粒子が生成したことも考えられる。

以上のことから、 γ 線照射による銀微粒子の生成は、シリカナノ粒子によって増幅されること、また、シリカナノ粒子表面が銀微粒子生成に重要な役割をしていることがわかった。

3年間にわたる⁶⁰Coの共同利用をさせていただき関係者の皆様に感謝いたします。

References

- 1) B. H. Milosavljevic, S. M. Pimblott, and D. Meisel, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6996, 2004.

* H. Miyoshi, 0886-633-9984, hmiyoshi@ri.tokushima-u.ac.jp

ガンマ線およびパルスラジオリシスを用いた ラジカルアニオン種の結合解離過程

群馬大学大学院工学研究科^a、産研励起分子化学研究分野^b

山路 稔^{a*}、木村 巧^b、藤塚 守^b、真嶋哲朗^{b*}

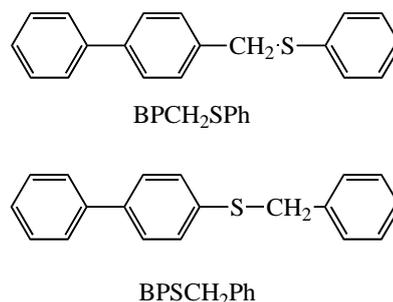
Mesolytic processes of radical anions during γ -ray and electron pulse radiolyses

Graduate School of Engineering, Dept. of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University^a,
Dept. of Mol. Exc. Chem., SANKEN^b

Minoru Yamaji^{a*}, Takumi Kimura^b, Mamoru Fujitsuka^b, Tetsuro Majima^{b*}

Mesolytic mechanisms of carbon-sulfur bond dissociation of radical anions possessing biphenyl moieties generated upon γ -ray and electron pulse radiolyses in condensed phase were investigated by monitoring the transient absorption spectra. Upon radiolysis of biphenyl benzyl sulfide (BPCH₂Ph) in MTHF at 150 - 250 K, formation of the biphenyl thyl radical (BTR) via the radical anion was observed. In contrast, radiolysis of *p*-phenylbenzyl phenyl sulfide (BPCH₂SPh) in MTHF at 77 K and 295 K gave a rise of *p*-phenylbenzyl radical without detecting the radical anion. The difference in the mechanism of C-S bond dissociation is discussed based on the computations of the state energies of the species.

分子のラジカルイオンは電気化学的または光化学・放射線化学的手法により発生させることが可能である。いくつかのラジカルイオンは生成後結合解離を伴う化学反応により分解することが知られており、この過程はmesolysisと呼ばれている。この分解過程の反応機構は量子化学計算と時間分解時間変化を追跡することにより研究されてきた[1]。ラジカルカチオンのmesolysisについては多くの研究がなされている。一方、芳香族化合物のラジカルアニオンのmesolysisの経時変化追跡は、それらの分子の還元電位を考えると、電子線パルスビーム照射によるpulse radiolysisを用いることが最適である。我々はこれまでにイオウ-イオウ結合の解離に基づくdinaphthyl disulfideのラジカルアニオンのmesolysisについて研究した[2]。今回は炭素-イオウ結合を有する芳香族化合物のラジカルアニオンのmesolysisを77 Kガンマ線分解とpulse radiolysisにより研究を行った。用いた芳香族化合物



Scheme 1 用いた化合物。

はビフェニル部位を有する*p*-phenylbenzyl phenyl sulfide (BPCH₂SPh) と biphenyl benzyl sulfide (BPSCH₂Ph)である (Scheme 1)。

BPCH₂SPh の MTHF 溶液を 77 K でガンマ線照射後観測された吸収スペクトル (Fig. 1 の上段) は、*p*-phenylbenzyl radical (PBR) の吸収スペクトル [3] (Fig. 1 の下段) と一致し、これ以外の化学種の吸収は観測されなかった。また、295 K にて BPCH₂SPh の MTHF 溶液の pulse radiolysis により観測された吸収スペクトル (Fig. 1 中段) も PBR であったことから、BPCH₂SPh は一電子還元されると同時に C-S 結合が解裂していると考えられる (concerted 機構による

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

mesolysis)。

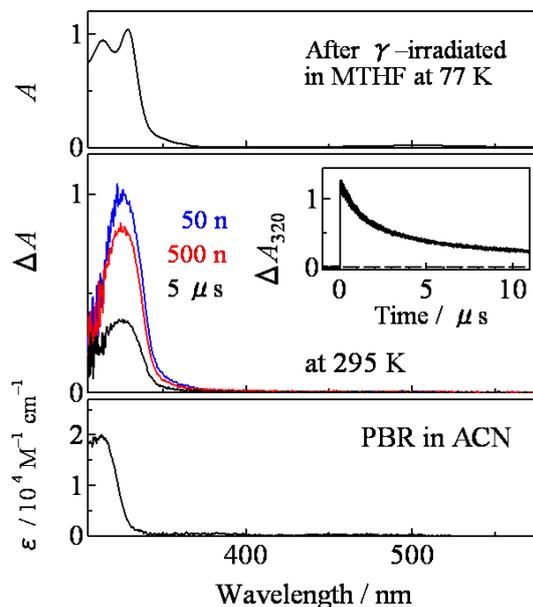


Fig. 1 BPSCH₂Ph の MTHF 溶液を 77 K ガンマ線照射後 (上段)、295 K で電子線パルス照射後 (中段) の吸収スペクトル。下段はアセトニトリル中の PBR の吸収スペクトル。

一方 BPSCH₂Ph の場合、77 K でガンマ線照射後に観測された吸収スペクトル (Fig. 2 の上段) と、200 K にて BPSCH₂Ph の MTHF 溶液に電子線パルス照射後 50 ns 後に観測された吸収スペクトル (Fig. 2 中段) は BPSCH₂Ph のラジカルアニオンの吸収である。200 K では時間の経過とともに biphenylthiyl radical (BTR) の吸収 [4] (Fig. 2 の下段) が現れる。これはラジカルアニオンを経由して C-S 結合の解離が進行している事を示唆している (stepwise 機構による mesolysis)。

ラジカルアニオンの減衰は速い成分と遅い成分で解析された。Fig. 3 にそれぞれの速度のアレニウスプロットを示す。直線の傾きから速い成分と遅い成分の速度 (k_{obsd}) に対する見かけの活性化エネルギーをそれぞれ 3.0 kcal mol⁻¹, 0.8 kcal mol⁻¹ と決定した。この活性化エネルギーがどのような過程に起因するかを、現在量子化学計算を用いて検討中である。

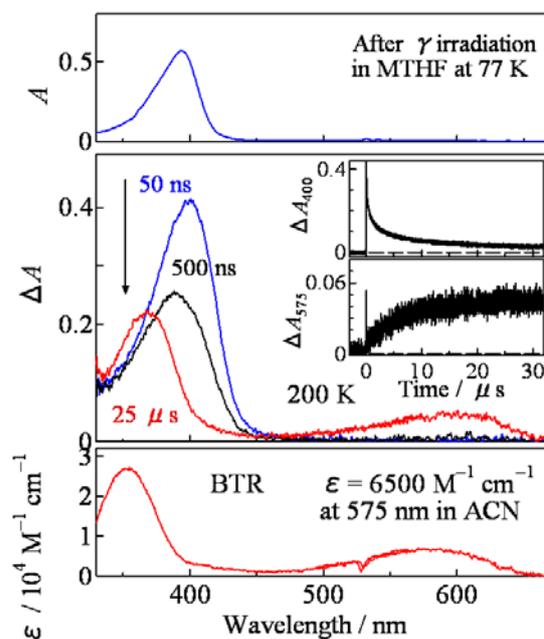


Fig. 2 BPSCH₂Ph の MTHF 溶液を 77 K ガンマ線照射後 (上段)、200 K で電子線パルス照射後 (中段) の吸収スペクトル。下段はアセトニトリル中の BTR の吸収スペクトル。

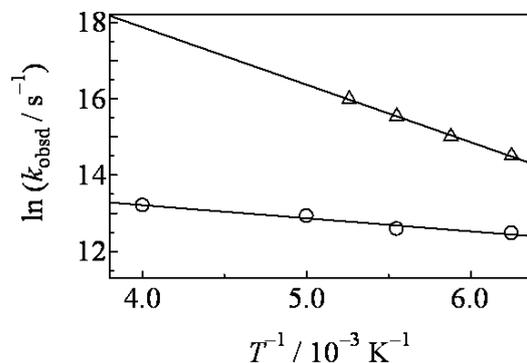


Fig. 3 BPSCH₂Ph ラジカルアニオンの速い減衰速度 (△) と遅い減衰速度 (○) のアレニウスプロット。

References

- 1) A. Houmam: *Chem. Rev.* **108** (2008) 2180.
- 2) M. Yamaji, S. Tojo, K. Takehira, S. Tobita, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 13487.
- 3) M. Yamaji, J. Kobayashi, S. Tobita, *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** (2005) 294.
- 4) M. Yamaji, F. Kazmierczak, B. Marciniak, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 12831.

液体冷却核融合ブランケット用セラミック材料の照射下特性評価 - 水素透過速度測定機器の γ 線照射室内における応答 -

工学研究科、電気電子情報工学専攻^a、核融合科学研究所^b、加速器量子ビーム実験室^c

永井貞光^{a*}、田中照也^b、加田渉^a、佐藤文信^a、池田稔治^c、室賀健夫^b、飯田敏行^{a**}

Irradiation effects on ceramic materials for liquid cooled fusion blanket system
- Response of hydrogen permeation measurement system in gamma-ray irradiation room -

Dept. of Engineering, Osaka University^a, National Institute for Fusion Science^b, ISIR, Osaka University^c

Masaki Taguchi^{a*}, Teruya Tanaka^b, Wataru Kada^a, Fuminobu Sato^a,
Toshiji Ikeda^a, Takeo Muroga^b, Toshiyuki Iida^{a**}

Hydrogen permeation measurements under gamma-ray irradiations are planned for ceramic materials studied in the development of liquid cooled fusion blanket systems. Responses of the measurement systems have been examined in the irradiation room of the ^{60}Co facility. For the approximately estimated dose rate of 10^{-7} - 10^{-6} Gy/s, significant influence has not been observed in the vacuum pressure measurement by an ionizing vacuum gauge. In a quadrupole mass spectrometer (QMS) response, signal amplitude scattered slightly in the measurement of $< \sim 10^{-7}$ Pa. In contrast, a manometer could not be used for a total pressure measurement due to a slow and significant change in the response.

核融合炉ブランケットにおけるトリチウム燃料の漏洩を低減する手法として、ブランケット構造材表面へセラミック被覆を施すことが検討されている。本研究課題では、セラミック被覆材料中の水素同位体透過速度に対する放射線照射効果を調べることを目的の一つとしている。平成21年度、 γ 線照射下における水素透過速度の測定装置を構築し、測定機器の γ 線照射室内における動作を調べた。

構築中の水素透過速度実験装置の概略図を図1に示す。セラミック被覆を施した金属基板を2つの真空チェンバーの間に設置し、片側のチェンバーに

最大0.5気圧程度の水素を導入する。透過速度は、反対側の真空チェンバーにおける真空度の変化をマンメーター(全圧計)もしくは四重極質量分析器により測定することで評価する。本実験装置において使用する測定機器の照射室内における動作を、図2に示すように遮蔽鉛ブロックを施して配置し、線源を設置して調べた。

測定機器の位置における線量率は、MCNPモンテカルロ計算コードによる概算で空気に対して 10^{-7} - 10^{-6} Gy/sと計算される。電離真空計の真空度測定値については、線源設置に伴う変化は全く見られ

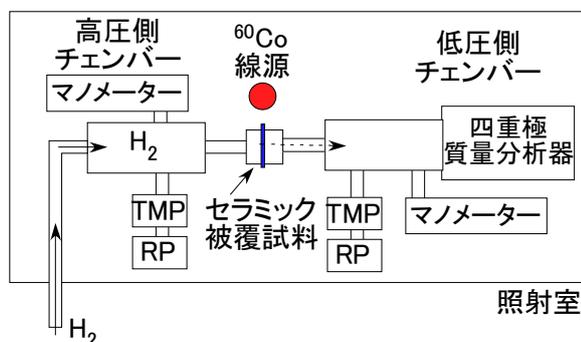


図1 構築中の γ 線照射下水素透過速度測定装置概略図

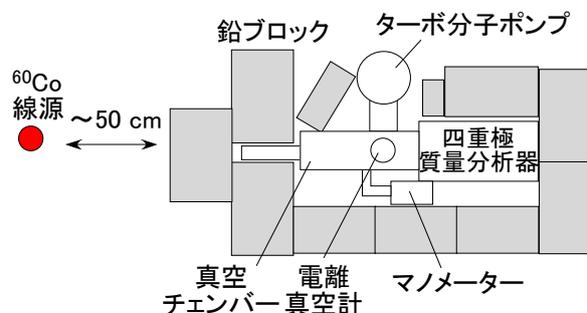


図2 γ 線照射室内における水素透過速度測定機器の応答測定概略図

* T. Nagai, 06-6877-5111(ext. 3651), nagai@nf.eie.eng.osaka-u.ac.jp; **T. Iida, 06-6879-7909, iida@eie.eng.osaka-u.ac.jp

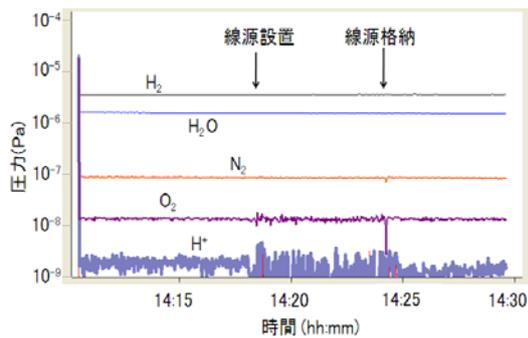


図3 四重極質量分析器の応答に対する γ 線照射の影響

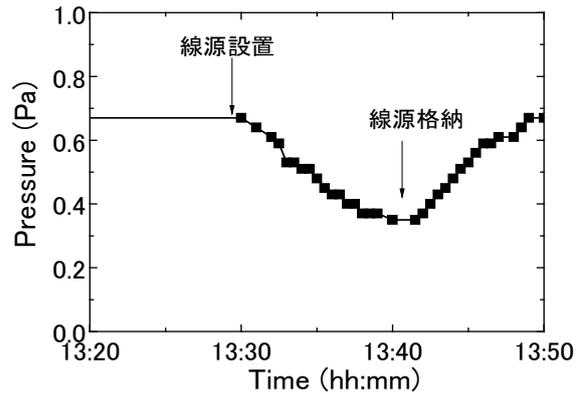


図4 マノメーター(全圧計)の応答に対する γ 線照射の影響

なかった。四重極分析器の応答では、照射中に 10^{-7} Pa オーダーよりも圧力の低いガス種の測定において、平均値に大きな変化は見られないものの、測定値の揺れが大きくなった(図3)。照射終了後は直ちに測定値の揺れは収まった。また、圧力が低いガス種においてより揺れの幅が大きくなっていることから、分析管内におけるガス成分の電離が増加しているのではなく、測定回路系における電流値に照射に伴う変動が生じていると考えられる。透過水素圧力の測定は、 10^{-7} Pa 以上で行われると見込まれることから、四重極分析器を用いた分析が可能であることが分かった。一方、チェンバー内の全圧をセラミック隔壁の変形に伴う静電容量変化から測定するマノメーター(全圧計)では、線源設置後に測定値が徐々に減少し、また、線源格納後は元の値に戻った(図4)。測定子内部の絶縁材料に放射線により誘起された電荷が蓄積されることで、変化が生じていると考えられる。水素透過速度測定における圧力変化と比較して、照射効果の影響は大きく、マノメーターによる全圧測定は適用できないことが分かった。

以上の結果から、四重極質量分析器を用いてセラミック材料の水素同位体透過速度をそくてい評価することが可能であり、21年3月から測定実験の開始を予定している。

ラジカルによる高分子電解質の劣化機構の検討

工学研究科 環境エネルギー工学専攻

西嶋茂宏, 秋山庸子, ソダイ・ヘマント・シブラム, 上柿亮真, 横山和也

Study of radical-induced degradation of polymer electrolyte membrane

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering

Shigehiro Nishijima*, Yoko Akiyama**, Sodaye Hemant Shivram,
Ryoma Uegaki, Kazuya Yokoyama

The polymer electrolyte degradation mechanism with hydroxyl radical, which was generated by gamma-ray, was investigated. Positron annihilation lifetime spectroscopy was used for the evaluation of microstructural changes.

1. はじめに

燃料電池運転に伴う電解質膜の劣化原因の一つとして、運転において触媒の白金表面で生成するヒドロキシルラジカルの影響が考えられている。本研究では、ヒドロキシルラジカルが及ぼす影響について調べるため、 N_2O 飽和溶液に浸漬させたNafion®に γ 線照射を行い、溶液分析を行った。その結果ヒドロキシルラジカルの影響によるC-F結合の切断や側鎖のエーテル結合の切断が確認できた。さらに陽電子消滅寿命測定を用いて、ヒドロキシルラジカル生成に伴う高分子鎖切断によるNafion®の微細構造の変化について検討した。

2. 実験方法

高分子電解質膜には、固体高分子型燃料電池の電解質膜として代表的なNafion®-117 (DuPont社製)を用いた。ヒドロキシルラジカルを選択的に生成するため、 N_2O 雰囲気において γ 線を照射した。照射後、Nafion®を取り除いた後の溶液を分析し、照射に伴うNafion®からの溶出物について調べた。次にナノ構造変化を調べるため、陽電子消滅寿命測定により、自由体積評価を試みた。陽電子源にはNa-22 (1MBq)を用いた。

3. 結果と考察

溶液分析の結果から、吸収線量の増加に伴う、高分子鎖の切断の増加を確認することができた。さらに陽電子寿命スペクトルでは σ -Psの消滅寿命を示す長寿命成分に変化が見られ、吸収線量増加に伴い消滅強度が減少していることが確認できた (Fig. 1)。また、これまでの研究より σ -Psの消滅は側鎖のスルホ基近傍で起こると考えられており、主鎖及び側鎖が形成すると考えられる σ -Psの消滅サイトが減少していることがわかる。これらのことから、ヒドロキシルラジカルが、プロトン伝導率に関して重要な役割を担う側鎖の切断を引き起こし、電解質膜の劣化を助長していることが示唆される。

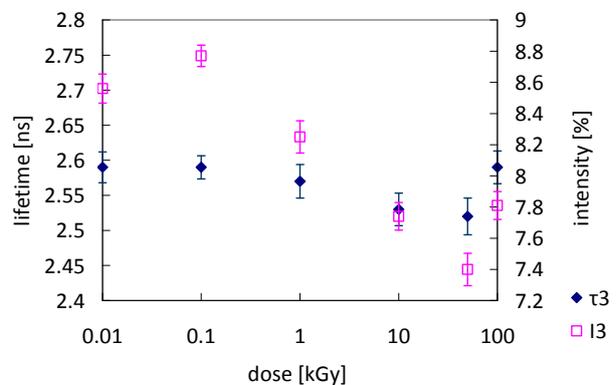


Fig. 1 Lifetime and intensity of irradiated Nafion®

* S. Nishijima, 06-6879-7896, nishijima@see.eng.osaka-u.ac.jp; ** Y. Akiyama, 06-6877-5111(3658), yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp

微粒子懸濁水溶液系の放射線照射効果

工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻¹、産業科学研究所²

○清野智史^{1*}、中川貴¹、池田稔治²、山本孝夫¹

Effect of Gamma-ray Irradiation on Aqueous Solution System Dispersing Nanoparticles

Dept. of Management of Industry and Technology¹, ISIR²

○Satoshi Seino¹, Takashi Nakagawa¹, Toshiji Ikeda² and Takao A. Yamamoto¹

Composite nanoparticles consisting of noble metal particles and support particles were synthesized in aqueous solution systems by radiochemical process. Composite nanoparticles of gold and magnetic iron oxides were synthesized for nano-bio applications. Noble metal catalyst nanoparticles synthesized by the radiochemical process showed high catalytic activity. Silver nanoparticles were firmly immobilized on the fiber materials.

貴金属ナノ粒子が種々の担体表面に担持した複合ナノ粒子を、ガンマ線を利用した放射線化学プロセスで合成する技術の開発を行っている。貴金属イオン水溶液に放射線を照射することで貴金属コロイドが生成する現象は古くから知られていた。この現象を、担体表面に貴金属ナノ粒子を固定化する技術へと展開し、種々の機能性材料を合成する手法とすべく継続して研究を行っている。ガンマ線を利用したこの合成プロセスでは、水溶液を反応場として用いており、有害・高価な表面活性剤や有機溶媒を使用せず、非常に無害・安価なプロセスであると言える。また、ガンマ線の高い透過力を生かすことで、スケールアップが比較的容易であることも特徴である。

貴金属イオン水溶液に担体を投入したものを出発原料とする。貴金属源として、 HAuCl_4 、 AgNO_3 、 H_2PtCl_4 、 Na_2PdCl_4 等を用いる。担体は目的に応じて選択するが、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 等ほぼ全てのセラミックスナノ粒子に加え、カーボンや高分子のナノ粒子も適用できることを確認している。また、木綿やポリエステル等の繊維素材を担体として適用する試みも行った。還元反応を補助する2-プロパノール及び貴金属粒径を制御するポリマー(ポリビニルアルコール等)を目的に応じて添加する。これらをガラス容器もしくはプラスチックに密閉し、出発原料水溶液とした。

この水溶液にコバルト60ガンマ線を照射すると、水溶液中に生成する還元種(水和電子、Hラジカル、アルコールラジカル)により貴金属イオンが還元されナノ粒子が生成し、担体粒子表面に固定化される。得られた粒子の評価は、TEM観察、XRD測定、UV-vis測定等により行った。

バイオ分野への応用を狙い、磁性酸化鉄である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子を担体とし、表面に金ナノ粒子が担持した複合ナノ粒子を合成している。放射線合成法の適用により、水溶液中での分散状態を保持したまま金ナノ粒子を固定化することができ、その後の応用の際に好適に用いることができることを確認した。

貴金属ナノ粒子担持触媒の合成と活性の評価も行なった。本手法の適用により、貴金属ナノ粒子表面の表面を被覆する保護剤高分子を使用せずに複合ナノ粒子を合成できた。得られた粒子は、燃料電池の電極触媒やCO酸化反応触媒として高い活性を示した。

また、本手法により繊維表面に強固に銀ナノ粒子を固定化できることを確認した。他手法では必要とされるバインダー等を用いず、繊維表面に銀ナノ粒子を直接固定化できる。得られた銀担持繊維は、公的機関での検査により高い抗菌性と洗濯耐久性を併せ持つことを確認した。

*seino@mit.eng.osaka-u.ac.jp

電離放射線による出芽酵母の突然変異誘発メカニズムに関する基礎的研究

¹⁾ラジオアイソトープ総合センター ²⁾福井大学附属国際原子力工学研究所
³⁾産業科学研究所 ナノテクノロジーセンター、

松尾 陽一郎*^{1, 2}、池田 稔治³、清水 喜久雄**¹

A Effect of the ionizing radiation of mutation in *Saccharomyces.cerevisiae*.

¹⁾ Radioisotope Research Center, Osaka University

²⁾ Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui

³⁾ Nanoscience and Nanotechnology Center, ISIR, Osaka University

Youichirou Matuo*^{1, 2}, Tosiji Ikeda³, Kikuo Shimizu**¹

This study is intended to elucidate the molecular mechanism of the mutagenesis caused by Low-LET gamma-ray, proton beam and High-LET ion beam.

The mutation frequency increased consistently with LET. This result indicates the high LET ion beam is more mutagenic than low LET ion beam. The remarkable feature of yeast mutations induced by carbon ions was that the mutation sites were localized near the linker regions of nucleosomes, whereas mutations induced by gamma-ray irradiation were located uniformly throughout the gene.

近年、 γ 線や粒子線を用いたガン治療技術や育種技術は、大きな進展が見られている。これらは放射線と細胞内のDNAとの相互作用による致死効果や突然変異を応用したものである。低LETの γ 線・X線では電離や励起が飛程中に均一に生じるが、高LETの粒子線では飛跡に沿って密にイオン化を起こすため、粒子線による生体影響は γ 線・X線とは異なると考えられている。しかしながら、 γ 線と粒子線による詳細な細胞影響、特に突然変異誘発のメカニズムの解明はいまだ不明な部分が多い。本研究では、出芽酵母 *S.cerevisiae* の野生株を試料として用い、ガンマ線およびLETが0.45-107 keV/ μ mの粒子線による突然変異誘発について分子レベルでの解析を行った。

【実験方法】

実験試料として、*S.cerevisiae* の S288c (RAD^+) を用いた。 γ 線照射は大阪大学産業科学研究所のコバルト60線源を用いた。また、重粒子線照射として、原子力研究開発機構 TIARAのAVFサイクロトロンを用いて加速した炭素イオン粒子、放射線医学総合研究所 HIMACのシンクロトロンを用いて加速された炭素イオン粒子及びヘリウムイオン粒子を酵母細胞へ照射した。さらに γ 線に近いLETの粒子線として、若狭湾エネルギー研究センターにおいて陽子線(LET: 0.45 keV/ μ m)を照射し、 γ 線との比較を行なった。

照射後、YPD培地により生存率を、FOA培地によ

り突然変異誘発率を得た。さらに最も突然変異の頻度が高かった照射条件を用いて、突然変異の誘発を行い、*URA3*領域(804 bp)についてPCR法を用い増幅させ、変異位置をシーケンス解析によって決定した。

【結果および考察】

ガンマ線および比較として行った低LETの陽子線、ヘリウム線照射、および高LETの粒子線照射による生存曲線をFig.1に示す。実験で用いた陽子線のLETは0.45keV/ μ m、炭素線のLETは13、25、50、75 keV/ μ m、ヘリウム線のLETは2.2keV/ μ mである。陽子線のLETは0.45keV/ μ mである。低LETのガンマ線と比較して、高LETの炭素粒子線の致死効果が高いことが示唆された。高LETの炭素線(LET:107keV/ μ m)の場合、細胞核には約10個の炭素イオンが貫通している。高LETの場合に致死効果が高い要因として、LETの上昇に伴って局所的にエネルギーが付与される結果、高頻度でDNA二本鎖切断(DSB)が生じるためであると考えられる。

γ 線および粒子線照射による突然変異誘発率をFig.2に示す。 γ 線(LET:0.2 keV/ μ m)と比較して、LETが13 keV/ μ mおよび107 keV/ μ mの重粒子線照射では突然変異誘発率が上昇した。LETの増加に伴って高密度のDNA損傷が生成するために、突然変異誘発効果が高くなると推測される。

* Youichirou Matuo, 06-6879-8821, youichirou@irc.osaka-u.ac.jp, ** Kikuo Shimizu, 06-6879-8824, shimizu@irc.osaka-u.ac.jp

γ 線および重粒子線照射による野生型での*ura3*突然変異体のシーケンス解析の結果をFig.3に示す。LETが107 keV/ μ mの粒子線照射の場合では、*URA3*遺伝子上に局所的に変異が起こる位置(ホットスポット)が見られた。一方の γ 線では、これらと比較して突然変異位置は全体に分布する傾向が見られた。LET:13keV/ μ mの炭素線の場合は、傾向としては γ 線の結果に類似している。

重粒子線照射によって得られたホットスポットは、ヌクレオソーム構造でのリンカーDNAの領域と一致している。

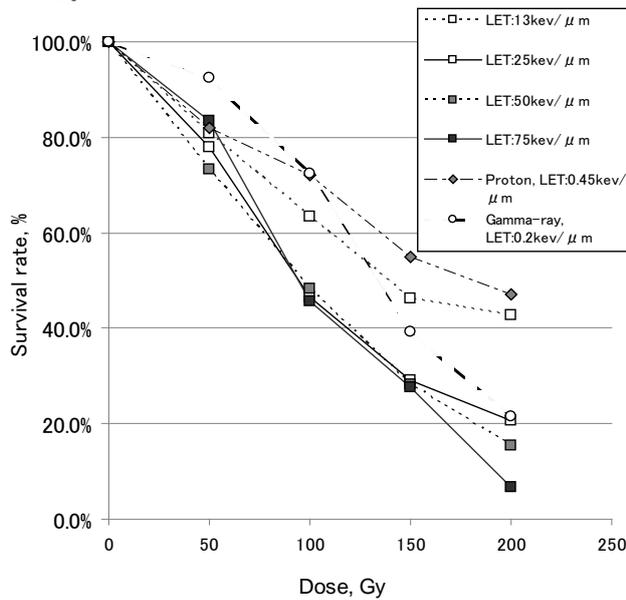


Fig.1 The survival rate in the wild by the ion beam and gamma-ray irradiation.

このリンカー領域ではDSBの生成頻度が高く、かつ生成したDSBsの修復が優先的であるという報告がある。また、突然変異誘発のパターンも、炭素線、ガンマ線とで異なっていた。このことは、LETの相違によって生成する突然変異の様式が異なることを示唆している。すなわち、 γ 線の突然変異誘発の経路としては間接効果によるDNA鎖の切断および酸化損傷が主体であり、一方の重粒子線では、DNA鎖切断などの修復過程を経由する突然変異誘発の経路が存在することが考えられる。

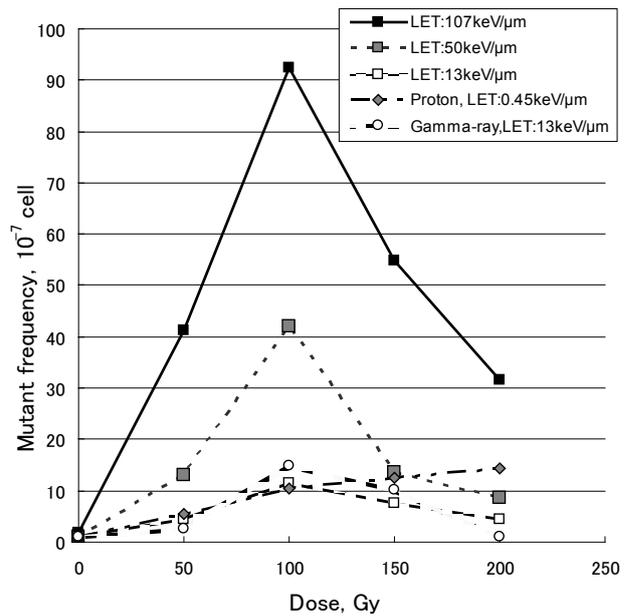


Fig.2 The mutation frequency in the wild by the ion beam and gamma-ray irradiation.

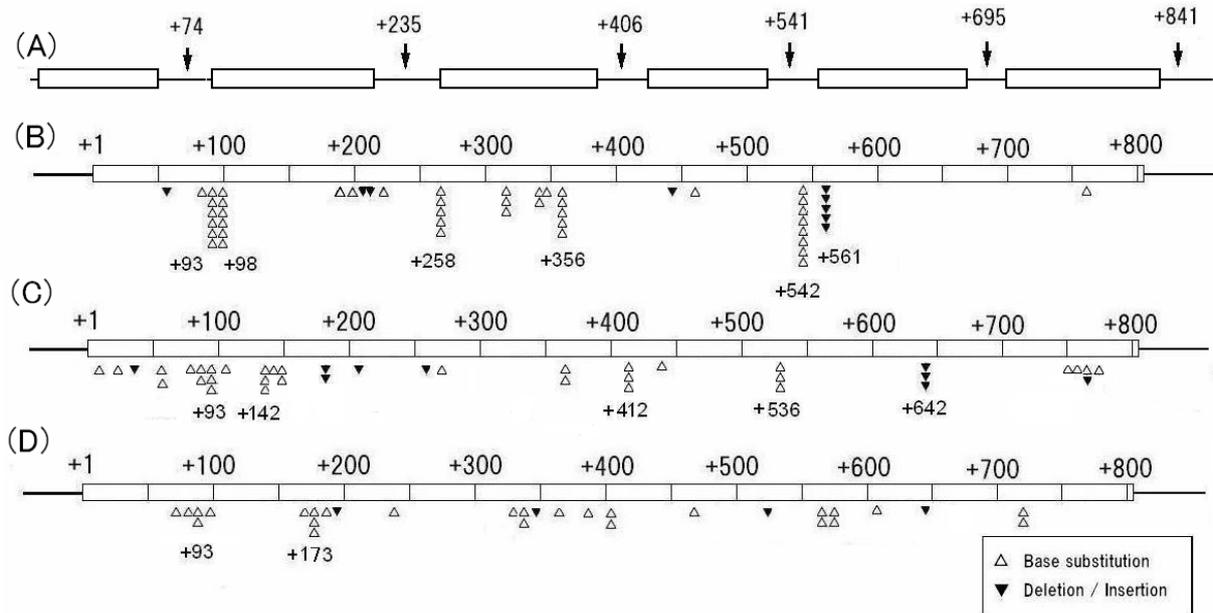


Fig.3 The mutation spectrum induced by carbon ion beam and gamma-ray irradiation of yeast (*RAD*⁺).

(A) The nuclosome structure, (B) Ion beam (LET:107 keV/ μ m), (C) Ion beam (LET:13 keV/ μ m), (D) Gamma-ray (LET:0.2 keV/ μ m)-*wild*.

γ線照射されたクラスレートハイドレートに生成する微量化合物の分析

阪大理 宇宙地球科学専攻^a、阪大産研 量子ビーム発生科学研究分野^b

谷篤史^{a*}、村山達郎^a、樋口拓弥^a、池田稔治^b

Trace analysis of gamma-ray-induced species in clathrate hydrate

Graduate School of Science^a, Dept. of Accelerator Science^b

Atsushi Tani^{a*}, Tatsuro Murayama^a, Takuya Higuchi^a, Toshiji Ikeda^b

Clathrate hydrate (gas hydrate) is a crystal compound of water molecules encaging guest molecules. Natural gas hydrate is found under deep ocean sea and in permafrost regions, and expected to be a future natural gas resource. To establish a direct age determination method of hydrate formation, we have investigated radiolysis of methane hydrate because chemical reactions via radicals may occur in natural gas hydrate. In methane hydrate, methyl radicals are induced by gamma-rays (Takeya et al., 2004). However, they are unstable at natural condition of temperature and pressure, and dimerize to ethane (Ishikawa et al., 2007). In another reaction, methanol is also formed after gamma-ray irradiation to methane hydrate (Tani et al., 2008). In this study, we have investigated whether the other chemical products is formed by gamma-irradiation in methane hydrate using GC-MS.

クラスレートハイドレートは、水分子でできた籠にゲスト分子が含まれる構造をしており、包接化合物の一つである。メタンやエタンといった炭化水素分子の他、二酸化炭素、窒素、ゼノンなどがゲスト分子となることから、ガスハイドレートとも呼ばれる。中でも、メタンを主成分とする天然ガスハイドレートは、深海底の堆積物や永久凍土などに存在することが知られており、次世代の天然ガス資源として注目されている。

我々の研究の大きな目的の一つは、天然ガスハイドレートがいつできたのかを知ることである。天然ガスハイドレートは世界各地の大陸縁辺部に存在することがわかってきており、大量のメタンを堆積物中に固定化している。ハイドレートの生成年代を得ることができれば、地球表層における炭素循環においてガスハイドレートに炭素が滞留する時間を評価することができる。

天然ガスハイドレートの形成年代推定は、ラジオアイソトープの¹²⁹Iを用いた研究が報告されている[e.g. 1]。この方法は、ガスハイドレートが生成するときに閉じ込められた「水」の閉鎖年代を推定することで、ガスハイドレートの年代を求めるという間接的な手法で、

堆積物よりも古い年代が出るなど、信頼性のある年代を出すことは難しい。

我々はガスハイドレートそのものから直接生成年代を求めることができないかと考え、これまで研究を行ってきた。メタンハイドレートは堆積物とともに存在しており、堆積物からは⁴⁰Kやウラン系列、トリウム系列などからの自然放射線が放出されている。このことから、天然ガスハイドレートでは自然放射線により何らかの反応が起こり、その反応生成物の量は年代とともに増加することが予想される。

γ線を照射したメタンハイドレートにはメチルラジカルが生成する[2]が、天然のメタンハイドレートの温度圧力条件では不安定で、エタンとなることがわかっている[3]。そのほか、メタノールの生成も確認している[4]。

本研究では、γ線照射したメタンハイドレートに生成する微量化合物をGC-MSにより分析し、内部でおこる反応系を明らかにすること、および年代推定に有効な化合物について検討することを目的とした。

合成したメタンハイドレートを高圧力容器に保持したまま、⁶⁰Coを線源とするγ線により約6kGy照射した。

* A. Tani, 06-6850-5540, atani@ess.sci.osaka-u.ac.jp

照射温度は0°Cであった。照射後、メタンハイドレート試料を高圧力容器の内部で分解し、分解後の水を回収・密閉し、計測試料とした。計測試料に含まれる液中の揮発性有機物をヘッドスペース法によりGC-MSにて計測した。

各試料のクロマトグラムを図1に示す。すべてのクロマトグラムにおいて、保持時間3.7-3.8分の位置にピークがみられた。質量スペクトルとの比較の結果、これらのピークはすべてメタノールに起因していることがわかった。実験に使用した水と未照射のメタンハイドレートからもメタノールが検出されたことから、環境中にもメタノールが含まれていることがわかる。照射済みのメタンハイドレートでは、メタノールによるピークが大きくなっていることがわかる。未照射からの増加分はメタンハイドレートに γ 線照射されたことに起因するものといえ、メタンハイドレート内部でメタノールが生成することが改めて明らかとなった。

図1にはメタノール以外に、保持時間4.0-4.5にもピークがみられた。これらの候補として、エタノールやジメチルペルオキシドなどがあがっているが、詳細は今後の研究により明らかにしていきたい。

また、メタンハイドレートに生成するメタノールの定量評価を行ったところ、分解水におけるメタノールの濃度は約0.3ppmwであることがわかった。このことから、メタンハイドレートを構成しているメタンに対するメタノールのモル比は約2ppmmolであることがわかった。

分解水に含まれている中でもっとも生成量の多い揮発性有機物はメタノールであることがわかった。今回の γ 線照射量は1000万年間の自然放射線量に相当することから、メタンハイドレートの年代を推定してく上では、水中の極微量メタノールの定量評価が必要となることがわかった。今後、検出感度をさらに上げるなどの工夫を行い、天然試料の計測を行っていく予定である。

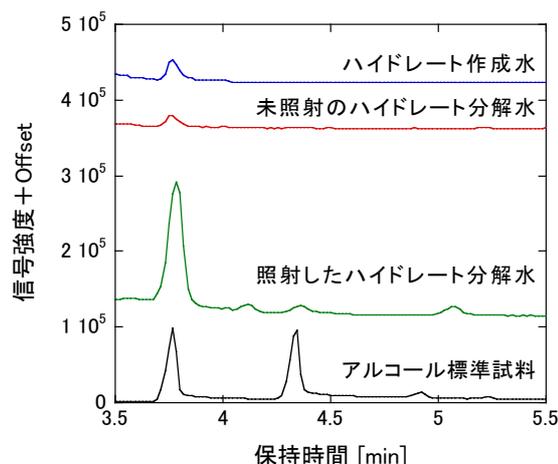


図1. GC-MSで計測されたクロマトグラム ($m/z=31$)。試料は上から順に、メタンハイドレート作成に使用した水、未照射のメタンハイドレート分解水、照射済みのメタンハイドレート分解水、アルコール標準試料となっている。

Reference

- 1) U. Fehn, G. Snyder, P.K. Egeberg: *Science* **289** (2000) 2332.
- 2) K. Takeya, A. Tani, T. Yada, M. Ikeya, K. Ohgaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 353.
- 3) K. Ishikawa, A. Tani, T. Otsuka, S. Nakashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 455.
- 4) A. Tani, T. Murayama, T. Otsuka, K. Ishikawa, S. Nakashima: *Proc. Int. Conf. Gas Hydrates* (2008) #5708.

ニトロキシラジカルと磁気共鳴撮像法を用いた生体レドックス反応の画像化に関する研究

大阪大学大学院医学系研究科保健学専攻医療技術科学分野医用物理工学講座

村瀬研也*、厚東大智、永田守、倉川聖未、藤井仁美、岡田咲江、松下太郎、日下部好紀、山寄洋一

Studies on the visualization of *in vivo* redox reactions using nitroxyl radicals and magnetic resonance imaging

Department of Medical Physics and Engineering, Division of Medical Technology and Science,
Course of Health Science, Graduate School of Medicine, Osaka University

Kenya Murase*, Daichi Koutou, Mamoru Nagata, Masami Kurakawa, Hitomi Fujii, Sakie Okada,
Taro Matsushita, Yoshinori Kusakabe, Youichi Yamazaki

This study was undertaken to investigate the feasibility of magnetic resonance imaging (MRI) with nitroxyl radicals for visualizing *in vivo* redox reactions. The micro tubes filled with 4-hydroxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-N-oxyl (TEMPOL) and glutathione were irradiated by Cobalt-60 gamma-ray and then imaged using a 1.5-tesla MRI system. There was a linear relationship between the reduction of signal intensity and radiation dose. This study suggested that MRI with nitroxyl radicals is promising for visualizing *in vivo* redox reactions.

Introduction

Reduction of tissue redox status is important to maintain normal physiological conditions in the living body. Disruption of redox homeostasis may lead to oxidative stress and can include many pathological conditions such as cancer, neurological disorders, and aging. Therefore, imaging of tissue redox status could have clinical applications.¹⁾ For the past several years, nitroxyl radicals have been exclusively used in electron paramagnetic resonance imaging; however, the results of recent studies expand their application as functional redox-sensitive contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI).^{1,2)} The purpose of this study was to investigate the feasibility of MRI with hydroxyl radicals for visualizing *in vivo* redox reactions.

Materials and Methods

First, we prepared micro tubes (2 mL) 10 mm in diameter and 30 mm in height filled with 2 mM of 4-hydroxyl-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidine-N-oxyl (TEMPOL) dissolved in phosphate buffered saline (PBS). To investigate the effect of glutathione (GSH),

2 mM or 4 mM GSH was added to the micro tubes.

Second, the micro tubes were irradiated by Cobalt-60 gamma-ray to generate reactive oxygen species (ROS) such as hydroxyl radical. The gamma-ray irradiation was performed at a Cobalt gamma-ray irradiation facility (Research Laboratory for Quantum Beam Science, Osaka University, Osaka, Japan). The distance between the gamma-ray source and the samples was taken as 10 cm, in which the dose rate of gamma-ray was 5.75 Gy/min. The irradiation was performed for 15 min, 30 min, and 60 min, which correspond to radiation doses of 86.25, 172.5, and 345 Gy, respectively.

Finally, the micro tubes were imaged using a 1.5-tesla MRI system for animal experiments (MRmini, DS Pharma Biomedical Co., Ltd., Osaka, Japan). We used the three-dimensional fast low-angle shot (3D-FLASH) sequence with the following parameters: repetition time (TR) 50 ms, echo time (TE) 4.15 ms, flip angle 36 degrees, matrix size 256 x 128, field of view 40 mm x 40 mm, 32 slices with a thickness of 5 mm, and number of excitations 1. The

* K. Murase, 06-6879-2571, murase@sahs.med.osaka-u.ac.jp

signal intensities of solutions were measured by drawing regions of interest (ROIs) on the MR images.

Results

Figure 1 shows the MR images of micro tubes containing only 2 mM TEMPOL in PBS solution. The left micro tube was not irradiated, while the right micro tube was irradiated by Cobalt-60 gamma-ray (345 Gy). No reduction of signal intensity due to gamma-ray irradiation was observed.

Figure 2 shows the MR images of micro tubes containing 4 mM GSH and 2 mM TEMPOL in PBS solution. The left micro tube was not irradiated, while the right micro tube was irradiated by Cobalt-60 gamma-ray (345 Gy). The reduction of signal intensity due to gamma-ray irradiation was observed in the right image.

Figure 3 shows the relationship between the reduction of signal intensity and radiation dose of Cobalt-60 gamma-ray for solutions containing PBS+TEMPOL(2mM), PBS+TEMPOL(2mM)+GSH(2mM) and PBS+TEMPOL(2mM)+GSH(4mM). As shown in Fig. 3, the signal intensity decreased with increasing radiation dose when GSH was added in the solution, while it did not largely change when GSH was not added. There were good linear relationships between the reduction of signal intensity and radiation dose when GSH was added.

Discussion

When gamma-ray was irradiated to a solution including a nitroxyl radical and GSH, the signal intensity of the nitroxyl radical decreased depending on the radiation dose (Fig. 3). Nitroxyl radicals are oxidized to the corresponding oxoammonium cation by ROS such as hydroxyl radical, which are generated by ionizing radiation. The oxoammonium cation can be reduced to the corresponding hydroxylamine by obtaining a hydrogen atom from a hydrogen donor such as GSH. Therefore, this reduction of nitroxyl

radicals in the sample containing a hydrogen donor during irradiation with ionizing radiation can be estimated as free radical generation in the sample.^{3,4)}

In conclusion, MRI using nitroxyl radicals is promising for visualizing *in vivo* redox reactions.

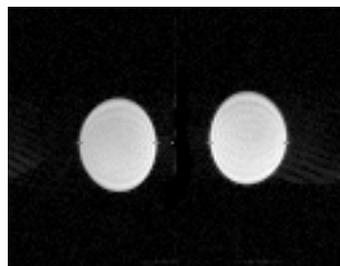


Fig. 1

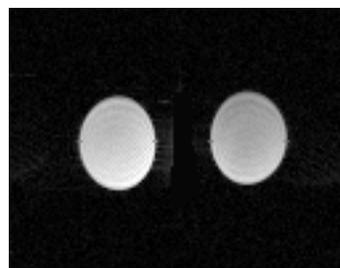


Fig. 2

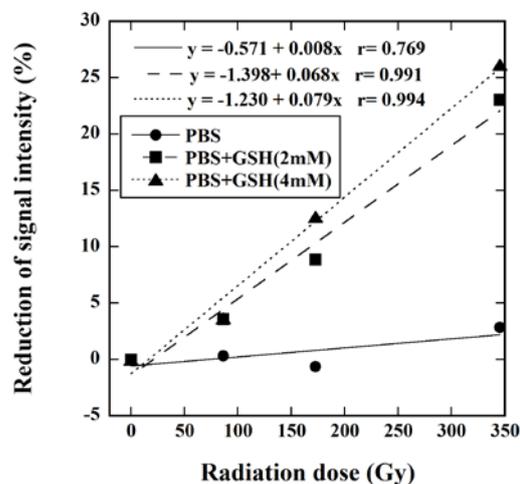


Fig. 3

References

- 1) Hyodo F, et al.: *J Cereb Blood Flow Metab* **28** (2008) 1165-1174.
- 2) Hyodo F, et al.: *J Magn Reson* **190** (2008) 105-112.
- 3) Matsumoto K, et al.: *Magn Reson Med* **61** (2009) 1033-1039.
- 4) Matsumoto K, et al.: *Biol Pharm Bull* **32** (2009) 542-547.

テラヘルツ領域における癌凍結組織の透過スペクトル計測の試み

腫瘍病理学領域^a (福井大学医学部)、産研量子ビーム発生科学研究分野^b (阪大)、レーザーテラヘルツ部門^c (阪大)

伊藤慎治^a、三好好憲雄^a、森尾豊^b、加藤龍好^b、磯山悟朗^b、長島健^c、萩行正憲^c

Trial Measurement of Penetrated Spectra of Frozen Tumor Tissue in the Terahertz Region

Dept. of Tumor Pathol., Faculty of Med., Univ. of Fukui^a, Dept. of Acc. Sci, ISIR, Osaka Univ.^b
division of Laser Terahertz, Institute of Laser Engineering, Osaka Univ.^c

Norio Miyoshi^a, Shinji Ito^a, Yutaka Morio^b, Ryukou Kato^b, Goro Isoyama,
Takeshi Nagashima^c, Masanori Hangyo^c

Light source in terahertz region using a free electron laser has a great potential for tumor pathology. Several terahertz spectra for tumor tissues have been demonstrated. However, the clear spectra for tumor tissues have not characterized yet. Our previous study indicated that the penetrated spectral peaks for experimental DU145 tumor tissue of mouse were positive while those for normal tissue were negative. In this study we measured the spectrum for human liver tumor tissue.

生体の正常組織および腫瘍組織のテラヘルツ波領域における計測事例が報告されているが、まだ結論めいたスペクトルの差異の報告はなされていない。

我々の前回の実験においては、阪大・産研の自由電子レーザー(FEL)をテラヘルツ波領域の光源とし、ヒト前立腺がん由来培養細胞(DU-145)をマウスの大腿部皮下に移植してできた実験腫瘍モデル組織と、正常組織を実験材料に用い、それぞれ透過スペクトルを測定して比較を行った。

今回は、ヒト肝臓の正常組織および腫瘍組織の凍結切片を用いて、60-110 μm の波長領域での透過スペクトルの計測を試みた。その途中経過を報告する。

[実験材料とその作製方法]

- (1) 実験材料には、肝臓ガンに罹って亡くなったヒトから肝臓全体を摘出し、凍結保存しておいた。
- (2) サンプルの作製には、上記肝臓の正常組織および腫瘍組織について1.5mmの厚みで薄切切片をそれぞれ作製した。2枚の透過材(シリカ板)の間に薄切切片を挟み付け、ホルダーで固定した。2枚のシリカ板を一定間隔で(生体組織を入れずに)ホルダーに取り付け、コントロールサンプルとした。

[光源]

阪大・産研の自由電子レーザー，焦電素子2号機，7254 Ch.4 AC High Impedance

[計測条件]:

- (A) アテニューエータ(テフロン板)のみを取り付け、表1に示す条件で透過スペクトルを測定した。この透過スペクトルについて、分光ピークの波長 λ (μm)を求めた。

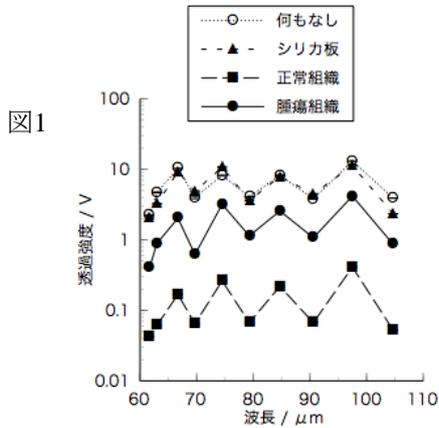
Table 1

Gap	Step	スキャン幅	積算回数	Att (mm)	分光ピーク
30	0.1	99-109	4	20	104.7
31	0.1	92-102	4	15	97.4
32	0.1	85-105	4	10	90.7
33	0.1	80-90	4	10	84.8
34	0.1	75-80	4	5	79.3
35	0.1	69-79	4	0	74.5
36	0.1	65-75	4	0	69.8
37	0.1	60-70	4	0	66.8
38	0.1	58-68	4	0	62.5
39	0.1	53-63	4	0	-
40	0.1	48-63	4	0	-

- (B) アテニューエータのみを取り付けた場合、シリカ板のみのコントロールサンプルを取り付けた場合、正常組織サンプルを取り付けた場合、腫瘍組織サンプルを取り付けた場合の各ケースにおいて、gapを30から40に変えて透過強度(FELのMax値)をそれぞれ測定した。

計測結果

アテニュエータのみを取り付けた場合、シリカ板のみのコントロールサンプルを取り付けた場合、正常組織サンプルを取り付けた場合、腫瘍組織サンプルを取り付けた場合の各透過強度を図1に示す。



正常組織サンプルを取り付けた場合、腫瘍組織サンプルを取り付けた場合の各透過強度を、シリカ板のみのコントロールサンプルを取り付けた場合の透過強度で割り算して透過率を求めた。その結果を図2に示す。

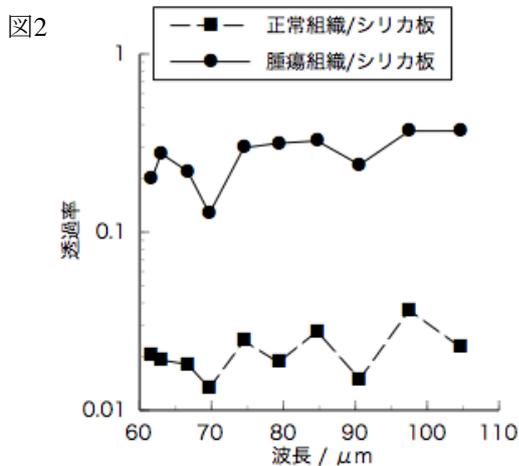


図1および図2より、正常組織サンプルに比べて腫瘍組織サンプルの方が、高い透過率を持つことがわかる。

一方、図3に正常組織サンプル、図4に腫瘍組織サンプルのテラヘルツ波波形、振幅透過率スペクトル、位相シフトスペクトルをそれぞれ示す。なお、いずれの図においても、フーリエ変換では900点だけを用いている(試料透過波形の多重反射を除去)。

図3

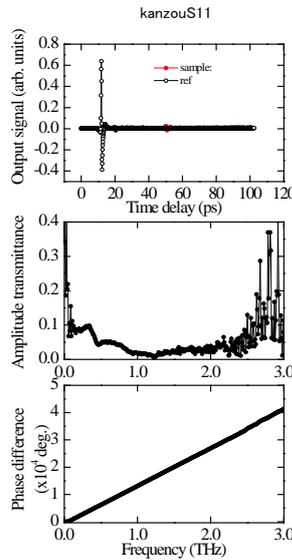
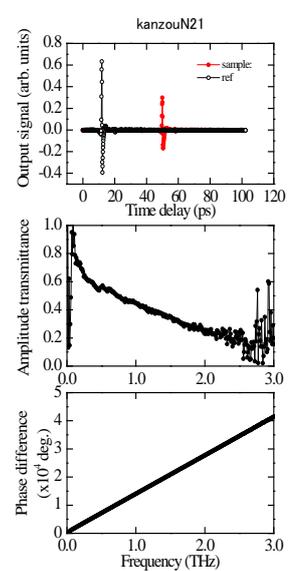
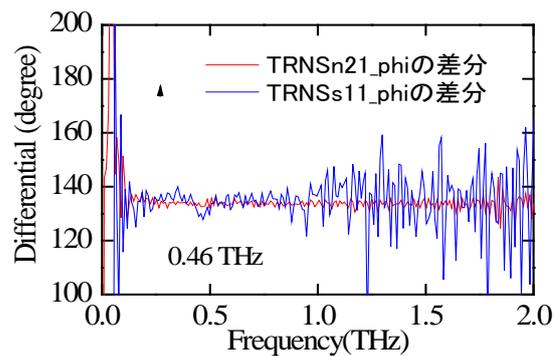


図4



どちらの振幅透過率スペクトルにも 0.46 THz 付近にディップ (くぼみ) が見られるが、正常組織の方が明瞭である。これが何らかの吸収かどうか調べるために、位相シフトスペクトルを微分したものを図5に示す

図5



腫瘍組織(赤線)では微分スペクトル中には何も見えないが、正常組織(青線)では 0.46 THz の周波数で値が減少していることがわかる。このことはこの周波数で何らかの共鳴吸収があることを示唆している。

無機シンチレータの発光波長測定

理学研究科物理学専攻

小川 泉、梅原 さおり、伊藤 豪、保田 賢輔

Measurement for Light Emission Spectra of Inorganic Scintillators

Dept. of Physics

Izumi Ogawa, Saori Umehara, Go Ito, Kensuke Yasuda

We have developed new scintillation crystals for researches on double beta decay and dark matter search. In order to check an aptitude of candidate crystals (ZrO_2 and NdF_3) for these researches, we measured the wave length and the scintillation yields by using Cobalt 60 γ source. We also measured $CaF_2(Eu)$ crystal, of which performances are well known as scintillation crystal, in order to check the measurement system. The result of $CaF_2(Eu)$ measurement reproduced the known wave length spectrum of the scintillation lights, although ZrO_2 and NdF_3 emit a small amount of scintillation lights.

我々は、シンチレータを用いて、二重ベータ崩壊、および、宇宙暗黒物質の探索研究を行っている。これらの研究では、シンチレータが、1)放射線によるシンチレーション効率が高い(発光量が多い)、2)その発光波長が光センサーの有感領域にある、という特徴を持つことが望ましい。我々は、上記の特徴を持つ結晶の開発を進めているが、本報告では、 ZrO_2 結晶、 NdF_3 結晶に γ 線を照射し、発光波長と発光量の測定を行った結果について記す。

測定は、コバルト60照射施設にて行った。測定セットアップを図1に示す。コバルト60線源からの γ 線を結晶に照射し、その際に放射した光を、光ファイバーを用いて波長スペクトロメータUSB2000に導き、波長測定を行った。光ファイバーとスペクトロメータは、放射線ダメージを受けないように鉛(厚み5cm以上)を用いて保護した。コバルト60線源は、210TBqの放射能をもつMillenium-10000を用いた。

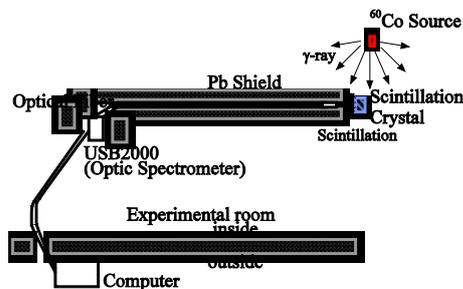


図1 実験セットアップ図。 ^{60}Co からの γ 線が無機シンチレータに照射し、シンチレーション光の発光波長スペクトルを測定する。

測定の結果を図2に示す。横軸が発光波長、縦軸が発光量に対応した強度を示している。図中の青線、赤線がそれぞれ、 ZrO_2 、 NdF_3 結晶に対応している。また、比較データとして、特性のよく知られている $CaF_2(Eu)$ 結晶の測定も行い、図中に黒線で示している。まず、 $CaF_2(Eu)$ 結晶の結果は、一般によく知られた $CaF_2(Eu)$ の発光波長スペクトルと一致しており、本測定によって、結晶の発光波長の測定を行うことが可能であることが分かった。 ZrO_2 結晶は、波長500nm領域にわずかに発光が見られたが、 NdF_3 結晶はほとんど発光が見られなかった。また、 ZrO_2 結晶で見られた発光も $CaF_2(Eu)$ 結晶と比べて1/100以下と少なく、二重ベータ崩壊、および、宇宙暗黒物質の探索研究には使用できないことが分かった。

今後は、他結晶の発光波長、発光量測定を行い、二重ベータ崩壊、および、宇宙暗黒物質の探索研究に適した結晶開発を進める。

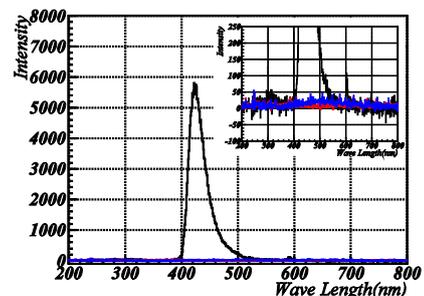


図2 得られた発光波長スペクトル。黒線、青線、赤線がそれぞれ、 $CaF_2(Eu)$ 、 ZrO_2 、 NdF_3 結晶に対応している。右上は、低強度領域の拡大図。

4. 年間行事報告

4-1 研究会報告

4-1-1 第1回量子ビーム科学研究施設研究会

第一回量子ビーム科学研究施設研究会が平成21年6月19日に先端量子ビーム科学の発展と共同研究推進を目的として開催された。吉田施設長の挨拶で始まり、施設各教員による現施設の利用および研究が紹介された。入澤明典先生（神戸大）、池田浩先生（阪府大）、岡壽崇先生（原研）、上田良夫先生（阪大）による招待講演では最新のビーム科学の利用と応用に関する研究が紹介され活発な質疑応答がなされた。講演後施設見学会、懇親会が行われ、活発な議論・情報交換で有意義な時間となった。量子ビーム科学関連研究室研究分野で研究を行なっている教員、研究者、学生が30名程度の参加により非常に盛会であった。

第1回量子ビーム科学研究施設研究会プログラム

日時：2009年6月19日（金）13：00 - 19：00

場所：大阪大学産業科学研究所・第2研究棟1F共同プロジェクト室

- | | | |
|-------------|--|----------------------|
| 13:00-13:10 | 開会のあいさつ | 吉田陽一（施設長） |
| 13:10-13:30 | 「Lバンド電子ライナックを用いた高強度テラヘルツ波源開発」 | 加藤龍好（産研・磯山研） |
| 13:30-14:00 | 招待講演「放射光を用いた高圧下での赤外分光」 | 入澤明典（神戸大・自然科学研究環） |
| 14:00-14:20 | 「放射線化学による反応機構研究の新展開」 | 藤塚 守（産研・真嶋研） |
| 14:20-14:50 | 招待講演「パルスラジオリシスとガンマ線照射法による有機電子移動反応の機構解と新規発光システムの開拓」 | 池田 浩（阪府大・工学研究科） |
| 14:50-15:00 | コーヒーブレイク | |
| 15:00-15:20 | 「フォトカソードRF電子銃LINACの利用—フェムト秒パルスラジオリシスを中心に—」 | 近藤孝文（産研・吉田研） |
| 15:20-15:50 | 招待講演「量子ビームによる材料分析」 | 岡 壽崇（日本原子力研究開発機構） |
| 15:50-16:10 | 「陽電子による材料解析」 | 菅田義英（産研・量子ビーム科学研究施設） |
| 16:10-16:40 | 招待講演「核融合炉壁材料としてのタングステンの研究」 | 上田 良夫（工学研究科） |
| 16:40-17:30 | 施設見学 | |
| 17:30-19:00 | 懇親会 | |

4-1-2 第2回量子ビーム科学研究施設研究会

パルスラジオリシス、およびコバルト照射施設の共同利用募集の一環として、2009年10月16日に第2回量子ビーム科学研究施設研究会が開かれた。高分子中に生じた活性種の挙動に関して研究をされている4名の外部講師をお招きし、現在行われている研究に加え、量子ビーム科学研究施設を利

用した今後の研究の展望についてご講演いただいた。外部講師の先生方に施設を利用して得られるデータについてご理解いただくため、量子ビーム科学研究施設側からも施設を利用した研究例について2件発表を行い、また、実際にLINAC棟およびコバルト照射施設を見学いただいた。20名程度が参加し活発な議論が行われ、外部講師の先生方に施設の共同利用をお考えいただく有意義な会となった。

第2回量子ビーム科学研究施設研究会プログラム

日時：2009年10月16日（金）13：00－19：30

場所：大阪大学産業科学研究所・第2研究棟1F共同プロジェクト室

13:00-13:10 開会のあいさつ 量子ビーム科学研究施設について

吉田陽一（施設長）

13:10-13:40 招待講演

「飛石型共役系ポリマーの分子ワイヤーとしての性能および人工光合成系への応用」

青田 浩幸（関西大学 化学・物質工学科）

13:40-14:10 「パルスラジオリシス法の生体系への応用」

小林 一雄（産研・量子ビーム物質科学研究分野）

14:10-14:40 招待講演 「RNA 核酸上に集積された芳香族分子の秩序化とその機能」

中村 光伸（兵庫県立大学 工学研究科物質系工学専攻）

14:40-15:00 ～ コーヒーブレイク ～

15:00-15:30 招待講演 「精密に構築されたナノ構造体による機能性フィラーの開発」

田中 一生（京都大学 工学研究科高分子化学専攻）

15:30-15:50 「パルスラジオリシス法を用いた DNA 中のラジカルイオンの化学」

川井 清彦（産研・真嶋研）

15:50-16:20 招待講演 「放射線照射により活性化されるプロドラッグの分子設計」

田邊 一仁（京都大学 工学研究科物質エネルギー化学専攻）

16:20-16:40 コバルト照射施設の説明 藤乗 幸子（産研・量子ビーム科学研究施設）

ライナックの説明

誉田 義英（産研・量子ビーム科学研究施設）

16:40-17:30 施設見学

藤乗 幸子（産研・量子ビーム科学研究施設）

楊 金峰（産研・吉田研）、加藤 龍好（産研・磯山研）

17:30-19:30 懇親会

4-1-3 第3回量子ビーム科学研究施設研究会

第三回量子ビーム科学研究施設研究会は1月12日産業科学研究所第一研究棟三階セミナー室にて開催された。学内外からの講師による4件の招待講演、1件の講演が行われ、約30人前後の参加者が集まり盛会となった。今回の講演会では若手研究者による超分子および触媒反応に関連する研究について発表が行われた。発表に加え活発な議論も行われ、最新の研究動向について理解を深める会となった。また、招待講演をしていただいた中にはすでに量子ビーム科学研究施設の装置を用い

成果を出されている講師の先生がおられる一方、講演会終了後行われた施設見学を通して、当施設に関心を持たれた先生もおられ、共同利用の観点からも有意義な会になった。

第3回量子ビーム科学研究施設研究会プログラム

日時：2010年1月12日（火）13：00－19：30

場所：大阪大学産業科学研究所・第1研究棟3Fセミナー室

13:00-13:10 開会のあいさつ 量子ビーム科学研究施設について

吉田 陽一（施設長）

13:10-13:45 招待講演 「光増感型ビタミンB12触媒の創製」

鳶越 恒（九州大学 工学研究院応用化学部門）

13:45-14:20 招待講演 「化学刺激応答性 π 共役系色素分子からなる超分子集合体の創製」

前田 大光（立命館大学 総合理工学院薬学部）

14:20-14:50 「放射線化学の機能分子への応用」

藤塚 守（産研・励起分子化学研究分野）

14:50-15:10 ～ コーヒーブレイク ～

15:10-15:45 招待講演 「ナノ構造制御した金属ナノ粒子触媒の創製」

森 浩亮（大阪大学 工学研究科マテリアル生産科学専攻）

15:45-16:20 招待講演 「共役 π 電子系ラジカルイオン，ジイオン，テトライオンの赤外吸収スペクトルの測定と電子-分子振動相互作用の解析」

坂本 章（埼玉大学 理工学研究科物質科学部門）

16:20-16:40 量子ビーム科学研究施設の共同利用について

磯山 悟朗（施設利用管理室長）

コバルト照射施設の説明 藤乗 幸子（産研・量子ビーム科学研究施設）

ライナックの説明 菅田 義英（産研・量子ビーム科学研究施設）

16:40-17:30 施設見学

藤乗 幸子（産研・量子ビーム科学研究施設）

楊 金峰（産研・吉田研） 加藤 龍好（産研・磯山研）

17:30-19:30 懇親会 第1研究棟3Fセミナー室

4-1-4 第1回 阪府大・阪大放射線研究施設合同研究会

大阪府立大学には電子ライナックや ^{60}Co γ 線照射装置があり、産研量子ビーム科学研究施設とは歴史的にもほぼ同時期に同種の装置が設置された経緯もあり、これまで研究者間の交流が行われてきた。しかし、最近では交流の機会も殆ど無い状況となってきたため、今回、同じような装置を有する組織同士の意見交換や研究交流を、改めて活性化することを目的として、平成22年2月5日に下記のプログラムに示すような研究会が開催された。参加者は産研から8名、府立大からは20名程度の参加者があり、活発な議論が行われた。次回は来年度、産研で開催する予定である。

阪府大・阪大放射線研究施設合同研究会プログラム

日時：平成 22 年 2 月 5 日（金）13:15-17:15

場所：大阪府立大学産学官連携機構先端科学研究センター（C10 棟）

5 階大講義室

主催：大阪府立大学産学官連携機構放射線研究センター

大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設

大阪府立大学量子ビーム誘起反応科学研究所（21 世紀科学研究所）

13:15-13:30 大阪府立大学放射線研究センター現状報告

奥田修一（阪府大）

13:30-13:55 大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設報告

吉田陽一（阪大）、誉田義英（阪大）

13:55-14:20 微弱電子ビーム照射場の開発とその応用

谷口良一（阪府大）

14:20-14:45 THz 波 FEL 開発の現状

磯山悟朗（阪大）

14:45-15:10 短パルス電子ビーム利用に関する研究

吉田陽一（阪大）

15:10-15:25 休憩

15:25-15:50 放射線および放射線作用類似物質による突然変異誘発機構の解明

八木孝司（阪府大）

15:50-16:15 DNA 鎖ホール生成にともなう脱プロトン過程のダイナミックス

小林一雄（阪大）

16:15-16:40 放射線による適応応答の機構

白石一乗（阪府大）

16:40-17:05 機能分子の放射線化学

藤塚守（阪大）、真嶋哲朗（阪大）

17:05-17:15 総合討論

17:15-17:45 施設見学（線源棟、放射線研究センター棟 IBA）

17:45-19:00 交流会（放射線研究センター棟 3 階セミナー室）

4-2 委員会報告

4-2-1 量子ビーム科学研究施設運営委員会

第 1 回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：平成 21 年 3 月 10 日（火）13:00-13:40

場所：応接室

1) 実験室改組について

1) 運営体制について

2) Co60 線源の更新について

3) 補正予算について

4) 研究会開催について

第 2 回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：平成 21 年 5 月 19 日（水）15:00-16:00

場所：第 2 研究棟 2F セミナー室

第 3 回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：平成 21 年 6 月 23 日（火）13:00-14:00

場所：第 2 研究棟 2F セミナー室

1) 予算について

第4回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：平成21年9月10日（木）11：00-12：00

場所：第2研究棟2Fセミナー室

- 1) H21年度後期共同利用に関するテーマ採択
- 2) マシントime配分について
- 3) Lバンドライナック運転資格者について
- 4) 来年度の共同利用について
- 5) 予算申請について

第5回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：10月26日（月）

持ち回り

- 1) 装置利用金額について

第6回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：H22年1月6日（水）13：30-14：30

場所：管理棟 応接室

- 1) 課金について

第7回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：H22年3月30日（火）13：30-

場所：第1研究棟3階 セミナー室

- 1) H22共同利用テーマ採択について

4-2-2 量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会

第1回量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会

日時：H21年8月3日（月）11：00-12：00

場所：第2研究棟1F 共同プロジェクト室

- 1) 運営体制について
- 2) H21年度共同利用について
- 3) H21予算について
- 4) 設備・機器の更新について

4-2-3 量子ビーム科学研究施設専門委員会

第1回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年4月9日（木）11：00-

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 湧き出し線源について
- 2) コバルト線利用停止について
- 3) 補正予算について

第2回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年4月23日（木）16：00-

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 予算について
- 2) 技術職員について
- 3) 研究会について

第3回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年5月28日（木）16：00-18：40

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H20会計報告について
- 2) 本年度予算について
- 3) 加速器整備計画に関する現状報告について

第4回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年6月18日（木）16：00-17：00

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 本年度予算について
- 2) 今後の共同利用推進について

第5回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年6月25日（木）18：00-20：30

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 課金について
- 2) 放射線利用申込用紙について
- 3) Lバンドライナック運転資格者について

第6回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年7月16日（木）16：00-16：50

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 会議開催頻度について
- 2) 次期計画について
- 3) コバルト棟・室内の配置について
- 4) 後期申込について
- 5) 安全審査委員会メンバーについて

第7回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年7月23日（木）16：00-

場所：施設ミーテングルーム

- 1) Lバンドライナック運転資格A推薦書について

第8回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年9月4日（金）16：00-

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 採択済共同利用参加者変更について
- 2) 後期利用採択について
- 3) 成果報告会について
- 4) 3種の予算要求項目について

第9回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年10月15日（木）16：00-17：00

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 課金について

第10回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年10月15日（木）16：00-17：00

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 課金について
- 2) 施設利用規定について
- 3) 予算執行状況の確認
- 4) 概算要求について
- 5) Sバンド運転資格について
- 6) 研究会について

第11回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年12月24日（木）16：00-16：50

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 課金について
- 2) H22パンフレットについて
- 3) H20報告書送付について
- 4) H22共同利用募集について
- 5) H21年度成果報告会について
- 6) 府大研究会について
- 7) 鳥栖訪問について

第12回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年1月21日（木）16：00-16：50

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 成果報告会について
- 2) 府大研究会について
- 3) 3月の運営委員会日程について
- 4) 予算について
- 5) 鳥栖訪問について
- 6) 兼任について

第13回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成21年2月18日（木）16：00-

場所：施設ミーテングルーム

- 1) パンフレットについて
- 2) 利用者負担金の使途について
- 3) いちよう際について

4-3 見学者リスト

年	月	団体名
平成 21 年	5 月	武庫川女子
	7 月	兵庫県立西宮北高校
	7 月	新潟県立柏崎高校
	8 月	Institute of Werkstoff Strash Technik
	10 月	高麗大学
	10 月	近畿大学附属東広島高校
	11 月	報徳学園高校
	12 月	兵庫県率篠山鳳鳴高校
平成 22 年	1 月	Andrew Whittaker(Queensland Univ.,Australia)

5. 放射線管理報告

5-1 平成 21 年度放射線業務従事者の登録と教育訓練

産研放射線施設業務従事者に対する教育訓練が下記のとおり行われた。

- 継続者用 (82 名)

日時：平成21年4月7日（火）13:00 ～ 15:30 （第1回）

平成21年4月8日（水）13:00 ～ 15:30 （第2回）

平成21年4月9日（木）13:00 ～ 15:30 （第3回）

会場：大阪大学コンベンションセンター 3F MOホール

主催：ラジオアイソトープ総合センター

共催：医学系研究科（保健学専攻）、歯学研究科・歯学部・歯学部附属病院、薬学研究科・薬学部、
工学研究科・工学部、微生物病研究所、産業科学研究所、蛋白質研究所、レーザーエネルギー
学研究センター、核物理研究センター

- 新規・継続・X線用 (39 名)

平成 21 年度放射線業務従事者教育訓練

日時：平成 21 年 5 月 8 日（金） 10 時～17 時 15 分

場所：産研第 2 研究棟 1 階共同プロジェクト室

訓練内容： 放射線の人体に与える影響

放射性同位元素又は放射線発生装置の安全取扱い

放射性同位元素及び放射線発生装置による放射線障害の防止に関する法令

放射線障害予防規程

- 上記の講演会に参加することができなかった新規・継続使用者36名には、RIセンターが定期的

に実施する講習会を受講した。

5-2 放射線施設の点検及び補修

- ✓ 排気設備、排水設備内にあるモニタリングポストに設置されていた γ 線検出器と中性子検出器を更新した。
- ✓ ガスモニターを更新した。
- ✓ 上記ガスモニターとモニタリングポストの自動記録システムを新たに構築した。
- ✓ 排水設備マンホールパッキンの交換およびマンホール蓋表面の塗り直しを行った。
- ✓ ライナック棟2F汚染検査室の亀裂箇所の修繕を行った。
- ✓ 排気および排水設備の標識の交換を行った。
- ✓ 年2回(5月と11月)に自主点検を行い、また未登録RI再調査にともなう施設内の再点検を8月に行った。

5-3 未登録RIの湧き出し

大阪大学産業科学研究所のコバルト棟コバルト照射室に置かれた密封RI線源貯蔵箱を廃止するために汚染検査をしていたところ、平成21年3月31日(火)に貯蔵箱の横に置かれた鉛ブロックの山の下から鉛容器に入った密封RI線源を発見した。線源からのガンマ線を計測して核種の同定と数量を測定したところ、未登録のコバルト60密封RI線源で数量が約7.0MBqであることが判明したので、4月3日(金)直ちに文部科学省と大学の関係組織に報告した。当線源は管理区域内で鉛製容器に入れて木箱に納められ、周りを鉛ブロックで覆い遮蔽されており、鉛ブロック表面でのガンマ線の漏れはバックグラウンド以下であるので安全性な状態で置かれていた。この線源は今後廃棄する予定である。

5-4 変更申請

下記に示す項目に関する変更申請を行った。

1. 非密封RIについて
 - 1) 密封されていない放射性同位元素に関し、現在登録されている ^{90}Y の使用と貯蔵を止める。
 - 2) ライナック棟2Fの非密封RI使用室の廃止(2室)
 - 3) 貯蔵箱の廃止
 - 4) 排水設備、排気設備の廃棄と管理区域の解除
2. 密封RIについて
 - 1) ^{57}Co (370 MBq) 1個、 ^{226}Ra (82,373.1 MBq) 1個、 ^{60}Co (37 GBq) 1個、 ^{137}Cs (925 MBq) 1個、 ^{226}Ra (37 MBq) 1個の使用と貯蔵を廃止
 - 2) コバルト棟メスバウアー測定室の管理区域を廃止
3. 放射線発生装置について
 - 1) 電子線回折装置として3 MeV電子ライナックの新規設置、及びこれに関係するインターロックの変更。
4. 廃棄物保管庫の廃止と管理区域の解除

6. 研究成果リスト

原著論文

1. Rigorous evaluation of the edge-focusing wiggler based on the magnetic field measurement, S. Kashiwagi, R. Kato, A. Mihara, T. Noda, G. Isoyama, K. Tsuchiya, T. Shioya and S. Yamamoto, *Phys. Rev. Spec. Top.-Accel. Beams* **12**, 2009, 120703(1-14),
2. Development of Compact Coherent EUV Source Based on Laser Compton Scattering, S. Kashiwagi, R. Kato, G. Isoyama, K. Sakaue, A. Masuda, T. Nomoto, T. Gowa, M. Washio, R. Kuroda and J. Urakawa, *Radiat. Phys. Chem.* **78** (2009) 1112-1115.
3. Development of a Compact X-ray Source and Super-sensitization of Photo Resists for Soft X-ray Imaging. T. Gowa, N. Fukutake, Y. Hama, K. Hizume, T. Kashino, S. Kashiwagi, R. Kuroda, A. Masuda, A. Oshima, T. Saito, K. Sakaue, K. Shinohara, T. Takahashi, T. Urakawa, K. Ushida and M. Washio, *J. Photopolym Sci. Technol.* **22**(5) (2009) 691-696.
4. Involvement of substance P and the neurokinin-1 receptor in radiation-induced hair loss in mice, Yamamoto K, Kureyama N, Asano K, Ikeda T, Yamatodani A. *Journal of Pharmacological Sciences.* **112**(1) (2010) 118-120.
5. Intramolecular electron transfer processes in Cu_B-deficient cytochrome bo studied by pulse radiolysis, Kazuo Kobayashi, Seiichi Tagawa, and Tatsushi Mogi, *J. Biochem.* **145**, 685-691 (2009).
6. Electron transfer Processes in Subunit I Mutants of Cytochrome bo Quinol Oxidase from *Escherichia coli*, Kazuo Kobayashi, Seiichi Tagawa, and Tatsushi Mogi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **73**, 1599-1603 (2009).
7. Structural basis of interprotein electron transfer for nitrite reduction in denitrification. Masaki Nojiri, Hiroyasu Koteishi, Takuya Nakagami, Kazuo Kobayashi, Tsuyoshi Inoue, Kazuya Yamaguchi & Shinnichiro Suzuki *Nature* **462**, 117-120 (2009)
8. Importance of conserved Lys83 residue of *Zea mays* cytochrome *b₅₆₁* for ascorbate-specific transmembrane electron transfer as revealed by site-directed mutagenesis studies., Nobuyuki Nakanishi, Motiur Rahman, Yoichi Sakamoto, Tadakazu Takigami, Kazuo Kobayashi, Hiroshi Hori, Toshiharu Hase, Sam-Yong Park, Motonari Tsubaki., *Biochemistry* **48**, 10665-10678 (2009).
9. Dynamics of Delocalized Charges of Radical Anion in A·T DNA Duplexes. Ryuhei Yamagami, Kazuo Kobayashi, and Seiichi Tagawa. *Chem. Eur. J.* **45**, 12201-12203 (2009)
10. T. Kondoh, A. Asano, J. Yang, K. Norizawa, K. Takahashi, M. Taguchi, R. Nagaishi, R. Katoh, Y. Yoshida, "Pulse radiolysis study of ion-species effects on the solvated electron in alkylammonium ionic liquids", *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1157-1160 (2009).
11. J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, "Breaking time-resolution limits in pulse radiolysis", *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1164-1168 (2009).
12. J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, "100-femtosecond MeV electron source for ultrafast electron diffraction" *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1106-1111 (2009).
13. K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, A. Ogata, Y. Yoshida, "Pulse radiolysis study of trapped electron in

MgSO₄·7H₂O single crystal" *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1153-1156 (2009).

14. A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida, "Collective Energy Loss of Attosecond Electron Bunches", *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 056002(2009).
15. N. Terunuma, A. Murata, M. Fukuda, K. Hirano, Y. Kamiya, T. Kii, M. Kuriki, R. Kuroda, H. Ohgaki, K. Sakaue, M. Takano, T. Takatomi, J. Urakawa, M. Washio, Y. Yamazaki, J. Yang, "Improvement of an S-band RF gun with a Cs₂Te photocathode for the KEK-ATF", *Nucl. Instrum. Method A* **613**, 1-8 (2009).
16. J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, "Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction", *Nucl. Instrum. Method A*, in press.
17. J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, "Femtosecond pulse radiolysis study: Observation of formation and geminate recombination of hydrated electron in water", *Chem. Phys. Lett.*, in press.
18. Emission Mechanism of Doubly Ortho-linked Quinoxaline/Diphenylfluorene or cis-Stilbene/Fluorene Hybrid Compounds Based on the Transient Absorption and Emission Measurements during the Pulse Radiolysis, Y. Wei, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, J.-S. Lin, C.-T. Chen, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**(19), 6698-6707.
19. α -Bond Dissociation of Phenylbenzoyl Derivatives in the Higher Triplet Excited State during Two-color Two-laser Flash Photolysis, M. Yamaji, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**(9), 1696-1703.
20. Electron Transfer in Supramolecular Donor-Acceptor Dyad of Zinc Porphycene, M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, S. Tojo, L. Cheng, D. Maeda, Y. Hisaeda, and T. Majima, *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**(14), 3330-3335.
21. Emission from Regioisomeric Bis(phenylethynyl)benzenes during Pulse Radiolysis, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Ryhding, A. G. Fix, B. M. Armstrong, M. M. Haley, and T. Majima, *J. Org. Chem. C* 2009, **74**(10), 3776-3782.
22. Intramolecular Dimer Radical Anion of [3n]Cyclophanes: Transannular Distance Dependent Stabilization Energy, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, and T. Majima, *Chem. Comm.* 2009, 1553-1555.
23. Important Factors for the Radiolysis Induced Emission Intensity of Aromatic Hydrocarbons, S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. A* 2009, **205**(2-3), 179-185.
24. Radiation chemical yield for loss of carbonate ester bonds in PADC films exposed to gamma ray. Y. Mori, T. Ikeda, T. Yamauchi, A. Sakamoto, H. Chikada, Y. Honda, K. Oda. *Radiation Measurements* **44**(2009)211-213.

国際会議論文

1. Development of a Photocathode RF Gun for an L-Band Electron Linac. S. Kashiwagi, R. Kato, Y. Morio, K. Furuhashi, Y. Terasawa, N. Sugimoto, G. Isoyama, H. Hayano, H. Sugiyama, J. Urakawa, K. Watanabe, M. Kuriki, C. Shonaka and D. Kubo, *Proceedings of the 31st International Free Electron Laser Conference, Liverpool, UK, 23-28 August 2009*, pp.289-292.

2. Longitudinal Phase-space and Transverse Slice Emittance Measurements of High-brightness Electron Beams. R. Kato, K. Furuhashi, G. Isoyama, S. Kashiwagi, M. Morio, Y. Terasawa, Proceedings of the 31st International Free Electron Laser Conference, Liverpool, UK, 23-28 August 2009, pp.293-296.
3. Development of a Photocathode RF Gun for an L-Band Electron Linac. S. Kashiwagi, R. Kato, G. Isoyama, H. Hayano, T. Muto, J. Urakawa, M. Kuriki, Proceedings of the XXIV Linear Accelerator Conference, Victoria, British Columbia, Canada, 29 September – 3 October 2008, (2009) pp.621-623.
4. Development of RF Cavities for the SHB System of the L-band Electron Linac at Osaka University. R. Kato, S. Kashiwagi, Y. Morio, S. Suemine, G. Isoyama, Proceedings of the XXIV Linear Accelerator Conference, Victoria, British Columbia, Canada, 29 September – 3 October 2008, (2009) pp.918-920.
5. Development of a Cs-Te Cathode RF Gun at Waseda University. Y. Kato, K. Sakaue, T. Suzuki, A. Murata, C. Igarashi, A. Masuda, T. Nomoto, A. Fujita, T. Hirose, Y. Hama, M. Washio, J. Urakawa, T. Takatomi, N. Terunuma, H. Hayano, S. Kashiwagi, R. Kuroda, Y. Kamiya, M. Kuriki, Proceedings of the XXIV Linear Accelerator Conference, Victoria, British Columbia, Canada, 29 September – 3 October 2008, (2009) pp.624-626.
6. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, Y. Yoshida, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, Ryuji Katoh, “From Solvated Electron to Hydrated Electron in Ionic Liquids by Controlling Water Content”, Radiation Chemistry in the 21st Century, Notre Dame, USA, July 12-15, P21, 2009.
7. J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, “Femtosecond pulse radiolysis study: Observations of solvation process in water and of geminate ion recombination in alkane in femtosecond time scale”, Radiation Chemistry in the 21st Century, Notre Dame, USA, July 12-15, P48, 2009.
8. J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, K. Norizawa, Y. Yoshida, “Femtosecond Time-Resolved Stroboscope for Study of Nanofabrication Process”, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka University, Osaka, Japan, September 1-3, P1-12, 2009.
9. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, Y. Yoshida, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, R. Katoh, “Effect of Coexist-Water on Solvated Electron in Ionic Liquids for Formation of Nano Particle”, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka University, Osaka, Japan, September 1-3, P1-9, 2009.
10. J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, “Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction”, International Workshop on Ultrashort Electron & Photon Beams: Techniques & Applications, Xi’an, China, September 7-11, 2009.
11. A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida, S. Kashiwagi, “Collective Energy Loss of Attosecond Electron Bunches”, International Workshop on Ultrashort Electron & Photon Beams: Techniques & Applications, Xi’an, China, September 7-11, 2009.
12. Y. Yoshida, Primary process of radiation chemistry for green nanotechnology, The 13th Sanken International Symposium, Kansai, Jan. 18-19, 2010.
13. K. Kan, T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, T. Kozawa, Y. Yoshida, Spatial resolution of intensity-modulated electron beam generated with photocathode rf gun linac, The 13th Sanken

International Symposium, Kansai, Jan. 18-19, 2010.

14. J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, K. Norizawa, Y. Yoshida, Femtosecond time-resolved spectroscopy based on a femtosecond electron beam and a femtosecond laser light, The 13th Sanken International Symposium, Kansai, Jan. 18-19, 2010.
15. T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, K. Norizawa, A. Ogata, Y. Yoshida, S. Tagawa, Femtosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in n-dodecane, The 13th Sanken International Symposium, Kansai, Jan. 18-19, 2010.
16. K. Norizawa, T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, Pulse radiolysis study of Hydrated Electron in MgSO₄ Aqueous Solution with scavenger, The 13th Sanken International Symposium, Kansai, Jan. 18-19, 2010.
17. J. Yang, N. Naruse, Y. Murooka, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, Femtosecond photocathode electron gun for time-resolved electron diffraction, Particle Accelerator Conference (PAC09), Vancouver, Canada, May 4-8, 2009.
18. J. Yang, Applications of femtosecond electron beam: femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction, The 1st joint Asian accelerator workshop: accelerator techniques and their applications, Beijing, China, Dec. 21-23, 2009.
19. J. Yang, Ultrafast electron diffraction, 3rd ILC Asian R&D Seminar under Core-University Program: Advanced Accelerator Workshop 2010, Mumbai, India, March 9-10, 2010.

著書

1. K. Kawai and T. Majima, “Consecutive adenine sequences serve as potential targets in photosensitized oxidative DNA damage”, Nova, USA (2009).
2. K. Kawai and T. Majima, “Kinetics of Long-Range Oxidative Electron Transfer through DNA”, in “Radicals in Nucleic Acids, Volume 2 in the Wiley Series of Reactive Intermediates in Chemistry and Biology”, edited by Marc M. Greenberg, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, U.S.A (2009).
3. M. Fujitsuka and T. Majima, “Delocalization and migration of excitation energy and charge in supramolecular systems”, in “Supramolecular Effects in Photochemical and Photophysical Processes”, edited by Ramamurthy and Hisayoshi Inoue, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, U.S.A (2009).

解説・総説・その他

1. 近藤孝文、楊金峰、菅晃一、吉田陽一、“フォトカソード電子銃を用いた強度変調放射線治療のための電子ビーム開発”、放射線化学 88 号、28-32、(2009)。
2. 吉田陽一、“放射線の新しい利用法全般や今後の考え方”、放射線と産業 124 号、2009。
3. 「DNA の物理化学」真嶋哲朗、日本化学会ディビジョンレポート「物理化学」6. 生物物理化学 2009, ①-83.
4. 「放射線化学による反応機構研究の新展開」藤塚守、真嶋哲朗、放射線化学会誌 2009, 87, 14-22. (解説) (編集・発行 日本放射線化学会)

5. 新規イミド系超分子の光化学」藤塚守、杉本晃、真嶋哲朗、有機合成化学協会誌 2009, 67(4), 328-336. (総合論文) (編集・発行 (社) 有機合成化学協会)
6. 「Foerster 理論」藤塚守、真嶋哲朗、有機合成化学協会誌 2009, 67(4), 400. (Cross road) (編集・発行 (社) 有機合成化学協会)
7. 「Marcus 理論」藤塚守、真嶋哲朗、有機合成化学協会誌 2009, 67(4), 400. (Cross road) (編集・発行 (社) 有機合成化学協会)
8. 「光化学反応で金ナノ粒子をつくる—2波長2レーザーを用いて三次元加工を実現!」坂本雅典、真嶋哲朗、化学 2009, 64(5), 23-28. (解説) (編集・発行 化学同人)
9. 「2波長2レーザーの光化学反応: 三次元光加工への応用」坂本雅典、真嶋哲朗、レーザー加工学会誌 2009, 16(2), 147-151. (新製品・新技術紹介) (編集・発行 レーザ加工)
10. Single Molecule Fluorescence Imaging of TiO_2 Photocatalytic Reactions, T. Tachikawa and T. Majima, Langmuir (Feature Article, invited), 2009, 25(14), 7791-7802. (cover of the issue on July 21, 2009)
11. Kinetic studies of long-range hole transfer through DNA, K. Kawai and T. Majima, Nucleic Acids Symposium Series 2009, 53(1), 77-78.

7. 量子ビーム科学研究施設員名簿

施設長(兼) 吉田 陽一 教授 ナノ極限ファブリケーション研究分野
専任 誉田 義英 准教授
藤乗 幸子 助教
久保 久美子 派遣事務職員

兼任 磯山 悟朗 教授 量子ビーム発生科学研究分野
真嶋 哲朗 教授 励起分子化学研究分野
田川 精一 教授 ビーム応用フロンティア研究分野
古澤 孝弘 准教授 ナノ極限ファブリケーション研究分野
楊 金峰 准教授 ナノ極限ファブリケーション研究分野
加藤 龍好 准教授 量子ビーム発生科学研究分野
藤塚 守 准教授 励起分子化学研究分野
川井 清彦 准教授 励起分子化学研究分野
小林 一雄 助教 量子ビーム物質科学研究分野
近藤 孝文 助教 ナノ極限ファブリケーション研究分野
菅 晃一 助教 医療基盤研究グループ
池田 稔治 助教 量子ビーム発生科学研究分野
柏木 茂 助教 量子ビーム発生科学研究分野
立川 貴士 助教 励起分子科学研究分野
山本 洋揮 助教 ビーム応用フロンティア研究分野

山本 保 技術専門員 技術室

(H22年3月31日現在)

産業科学研究附属 量子ビーム科学研究施設



大阪大学産業科学研究所附属 量子ビーム科学研究施設

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1

Tel : 06-6879-8511 Fax : 06-6875-4346

URL:<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/rl/>

Mail:info_rl@sanken.osaka-u.ac.jp