

大阪大学産業科学研究所

2010

量子ビーム科学研究施設  
平成22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.....	5
2-3 フォトカソードRF電子銃Sバンドライナック .....	6
2-4 コバルト60照射設備 .....	7
2-5 共同利用採択テーマ一覧 .....	9
3. 研究成果報告.....	12
4. 年間行事報告.....	81
4-1-1 第4回施設研究会(H22年度第1回) .....	81
4-1-2 第5回施設研究会(H22年度第2回) .....	82
4-1-3 第6回施設研究会(H22年度第3回) .....	83
4-2 委員会報告 .....	83
4-3 見学者リスト .....	85
5. 放射線安全管理報告.....	86
5-1 平成21年度放射線業務従事者の登録と教育訓練 .....	86
5-2 放射線設備の検査・点検及び補修等 .....	86
5-3 未登録RIの処分 .....	86
6. 研究成果リスト.....	87
7. 量子ビーム科学研究施設員名簿.....	96



## 1. はじめに

### 量子ビーム科学研究施設の新しい展開

量子ビーム科学研究施設となって 2 年が経過しようとしている。その間に、数々の優れた研究成果が得られてきており、「量子ビーム科学」の新しいスタートが切ることができたと言えよう。詳細については、本報告書のレポートに譲るが、さて、この 2 年目には、大きな出来事が 2 つあった。

一つは、2010 年 4 月に、物質・デバイス領域共同研究拠点（ネットワーク型共同利用・共同研究拠点）が発足し、産業科学研究所は、全国 5 附置研究所とともに新たな共同研究拠点としてスタートした。量子ビーム研究施設は、15 件の施設利用型を含むナノサイエンス・デバイス研究領域の共同研究を行った。

もう一つは、懸案であったコバルト 60 線源の更新が実現することである。大阪大学の教育研究等重点推進経費とし手当てしていただける運びになり、関係いただいた本部の方々および強力に更新のサポートを頂いた共同利用の先生方に感謝する次第である。新線源の名前は、2011 年のウサギ年から取った「rabbit11」となる。更新により、大線量照射や効率化が可能となるので、今後、ますます活用していただけるようお願いしたい。

最後に、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を頂いた。改めて感謝する次第である。

平成 23 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22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Lバンドライナック共同利用では、24の量子ビーム科学研究施設共同利用研究課題と3つの物質・デバイス領域共同利用拠点施設・設備利用課題が採択された。前期は保守作業の18シフトを含む119シフトが配分され、後期は保守作業の19シフトを含む119シフトが配分された。2月18日現在の、保守運転を含む運転日数は183日、運転時間実績は2,287時間である。ライナックの不調により利用が中止となったマシンタイムは8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2,500時間と予想される。

#### 2-1-2 保守および故障の状況

今期は年度初めからトラブルに見舞われた。サブハーモニックバンチャー(SHB)用高周波増幅器2号機のRF出力が出なくなるトラブルのため、4月1、2日の単バンチモード運転と14-16日のマルチバンチモード運転を停止した。調査の結果、真空管増幅段の前段のエキサイタ(500W半導体増幅器)からRF出力が出ていないことが判明した。これを取り外して製造業者に送り、修理を依頼した。その結果、貫通コンデンサにクラックが発見され、経年変化によるものと診断された。エキサイタに使用されている貫通コンデンサをすべて新品に交換し、単体でのRF出力を確認した。その後、本体に組み込んで再度確認を行ったが、RFは出力されなかった。次に、製造業者に来てもらい、現地での調査となった。7651、7214真空管増幅段のヒーター電圧・電流、Eg1/Eg2電源の電圧、プレート電源の電圧・電流はいずれも問題がなかった。7651増幅段のOUT MATCH(2次同調回路の真空バリコン)調整ノブを回転させると途中で回らなくなったため、真空バリコン内部での破損の可能性が考えられた。以前54MHzビームチョッパー用に使用していた高周波増幅器のものと交換したが、RF出力は得られなかった。取り外した真空バリコンのメガ抵抗試験と容量値は問題がなかった。高周波増幅器1号機の7651増幅段と入れ替えることにより、RF出力を確認した。これにより、故障範囲は7651増幅段に絞り込まれた。7651真空管の交換を試みたが、RF出力は回復

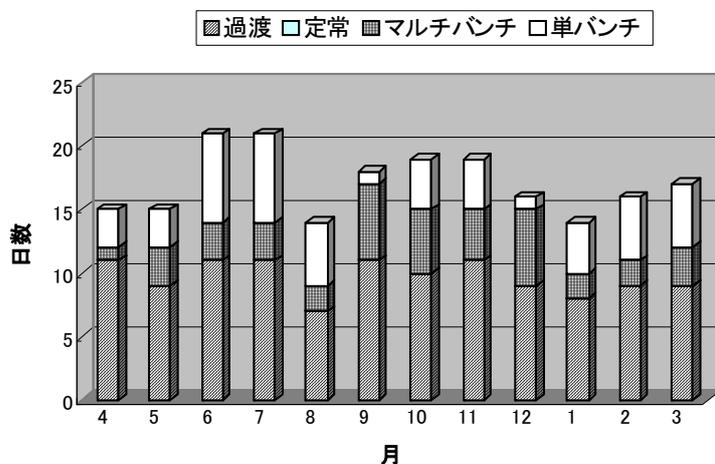


図1 平成22年度Lバンドライナック月別運転日数。2～3月は予定日数。

しなかったが、これにより残っているのは 7651 増幅段の静的な同調特性だけとなった。ネットワークアナライザを用いて 7651 増幅段の透過特性を調べたところ、OUT MATCH の同調が大きくずれていることが判明した。この同調を取り直すことで、7651 増幅段からの RF 出力を確認できた。続いて 7214 増幅段も同調を取り直すことで、最終的な RF 出力が得られた。同調のずれの原因は、RF 出力がなくなった時点で調整確認のため広範囲に変化させたこと、OUT MATCH ギアの不具合の確認と交換のために回転させすぎたこと、7651 真空管を新品に交換したときの個体差による調整位置のずれなどが考えられる。



図 2 破損した自動電圧安定化装置の IGBT

このトラブルは解決までに 2 週間以上を要したが、この期間に別のトラブルも発生している。運転中にクライストロン・モジュレータが、インバータ電源異常で停止した。インバータ電源の内部点検により、回路保護用の速断ヒューズが溶断していることが確認された。以前インバータ電源の速断ヒューズが切れていたときは、2 段 2 並列で使用している IGBT（絶縁ゲートバイポーラトランジスタ）のうちの 1 個が破損していた。今回もその可能性が高いと考えられたため、早急に速断ヒューズと IGBT を手配するとともに、ヒューズの代わりに抵抗を取り付けて IGBT に破損が無いことと正常なゲート動作を確認した。その後、入手したヒューズを取り付けることで通常の運転に復帰できた。このトラブルによる停止は 4 月 7-9 日の 3 日間となった。

4 月 26 日の立ち上げ時、修理されたばかりの SHB 用高周波増幅器 2 号機で RF 出力が出なくなることが観測された。このときは Reset 信号で復帰したが、5 月 17 日の保守運転時に再び RF 出力が出なくなった。再度の原因究明により、エキサイタの前段にある位相制御部からの出力がほとんど出ていないことが判明した。位相制御部を取り外して製造業者に送った。調査の結果、内部の 2W アンプの RF 入力部に使用されている DC カットコンデンサに振動が加わったとき、接触不良が発生し出力が約 20dB 低下することが確認された。DC カットコンデンサを交換した後、振動試験と連続運転試験で出力低下が発生しないことを確認し、正常運転に復帰した。

7 月以降、冷却系のトラブルが続いた。7 月 8 日、冷却塔 CT-3 系のポンプが停止しているのが見付き、分電盤内の制御系ブレーカの接触不良と判断した。7 月 17 日には RF 電子銃ライナックの運転停止時に冷却塔 CT-4 系ポンプを停止したとき、CT-3 系のポンプが同時に停止している。この現象は再現せず、原因は不明である。8 月 19 日と 8 月 27 日、冷却水装置のコンプレッサーの高圧カットアラームでライナックが停止した。CT-3 系冷却 FAN が停止したことが原因であった。昨年度末に更新した冷却塔の FAN の定格電流が、更新前のものよりも増加していることにより、マグネットスイッチのサーマルリレーが動作したことが原因と考えられる。サーマルリレーの設定値を 9A から 11A に変更して対応した。

9 月 6 日の立ち上げ時、クライストロン・モジュレータの HV 用ブレーカ投入と同時に電源ランプが消灯し、自動電圧安定化装置 (AVR) のブレーカが遮断されていた。再投入してもすぐに遮断され、負荷を切り離しても同様であった。AVR をバイパスしてクライストロン・モジュ

レータを立ち上げ、マシンタイムを継続し、それと並行して故障原因の調査を行った。故障原因は IGBT 及び IGBT ドライブ基板が破損したことであり、IGBT は全体にクラックが入り、その一部は飛び散っていた (図 2)。また、短絡電流が流れたことにより速断ヒューズも熔断していた。IGBT 破損の要因として考えられるのは、負荷側のブレーカを投入したときにその下流側にある 200V/400V の昇圧トランスに流れる突入電流が非常に大きく、これにより IGBT のストレスが蓄積されたと考えられる。幸い AVR システムは 2 台あるため、L バンドライナックの安定度にあまり影響しない側の AVR をバイパス運転し、それから必要な部品を移植してシステムを復旧した。後日部品が入手できた時点で 2 台目の AVR の復旧を行った。この抜本的な対策については次節で詳説する。

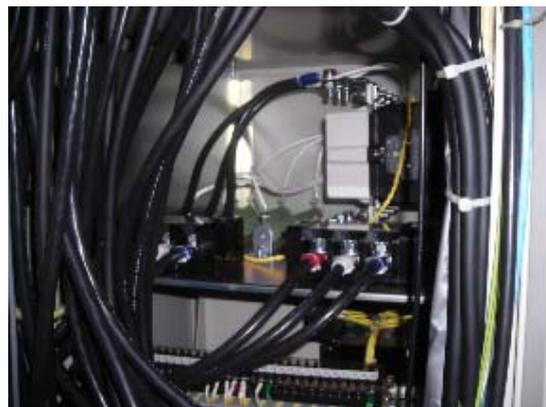


図 3 クライストロン・モジュレータに組み込まれた突入電流抑制ユニット。

9 月に入りマルチバンチモード時のビーム電流の変動が顕著になってきた。調査の結果、この変動はプリバンチャー用可変減衰器の減衰率に強く依存することが判明した。RF 伝送線路のプリバンチャー系統を調べたところ、3 台使用している同軸終端器 (ダミーロード) のうち 2 台がショートしており、残る 1 台は接続された同軸ケーブルのコネクタ取り付け部が焼損していることが分かった。この焼損したケーブルの一端はプリバンチャー用可変減衰器に接続されている。同軸終端器はライナック建設当初からのものをそのまま使用しており、2002 年から 2003 年にかけて行われたライナック改造のときにそのまま残された機器の一つであり、どの時点で故障したかは確定できない。他方、接続ケーブルはライナック改造時に更新しているため、昨年度 RF 電力分割器 (ハイブリッド) の分割比を変更したことがケーブルの焼損を招いた直接の原因と考えられるが、コネクタ部の取り付け加工が良くなかった可能性もある。ケーブルについては焼損部を切断して、新しいコネクタを取り付けた。時折コネクタをはずして状態確認を行っているが、特に問題は発生していない。同軸終端器は電力容量の大きなものを製作中であり、その間製造業者から代替品を借り受けて運転中である。

10 月 27 日の立ち上げ時、SHB 用高周波増幅器 1 号機が起動しないトラブルが発生した。PLC の CPU モジュールで ERROR ランプが点灯していたため、診断ツールで確認するとメモリ異常エラーが確認された。CPU モジュールを予備品と交換し、プログラムをロードすることで復旧している。

11 月 10 日には暖機運転中に再び冷却塔 FAN の停止に伴う冷却装置の停止が発生した。これも分電盤内の制御系ブレーカの接触不良と考えられる。これまではブレーカの再投入で復旧してきたが、頻度が増えてきたため、交換用のブレーカを準備した。

9 月から 12 月にかけてヘルムホルツ系の電磁石電源が通信異常エラーで停止することが頻発した。HC-PS-S1 で 10 回、HC-PS-S16 で 1 回発生したが、年が明けてからはまだ発生していない。

12 月以降は FEL ビームラインの偏向電磁石電源 BM-PS-F2 にトラブルが生じている。12 月 1 日に出力停止状態から復帰できなかったため予備品と入れ替えたが、それ以降 FEL ビームライン使

用時には1日に数回出力が停止している。ただし、リモートリセットで復帰しているため、電源の入れ替えは行っていない。

1月17日の立ち上げ時、イオンポンプ電源 IP-PS-7 がエラー表示で停止しているのが見つかった。予備品に入れ替えて立ち上げると放電音が聞こえるため、高圧ケーブルを点検したところ、途中で焼け焦げている箇所を発見した。ケーブルを入れ替えて動作を確認し、電源を元に戻した。

### 2-1-3 ライナックの性能向上と開発研究

クライストロン・モジュレータの改良

自動電圧安定化装置 (AVR) がこれまでに2回破損するトラブルが発生しており、この原因がクライストロン・モジュレータのブレーカ投入時に流れる主回路トランスの過大な励磁突入電流と推定されている。この突入電流が流れるのは、わずか数マイクロ秒程度の時間であるが、IGBT の定格電流値を越えており、このストレスが数年間にわたり蓄積し続けたことで破損にいたったと考えられる。この対策として、突入電流抑制ユニットを製作し、モジュレータに取り付けた。本ユニットは電磁接触機とそのバイパスラインとなる並列抵抗により構成される。AVR 出力がブレーカを介してユニット回路側入力に接続され、ユニット回路出力がモジュレータの主回路トランスに接続される。ブレーカ投入当初は、入力に AC200V が接続されても電磁接触機が OFF 状態なので、並列抵抗を通して出力に電圧が出る。出力に電圧が出ると、主回路トランスの突入電流が流れるが、並列抵抗を通して流れるので突入電流は最大でも 100A (ピーク電流は 141A) に抑制される。この値は IGBT の定格電流 600A 以下である。電磁接触機はブレーカ投入後 40ms で導通し、それ以降主回路電流は電磁接触機を通して流れ、並列抵抗には流れなくなる。取り付け完了後、運転状態でのユニットの出力電流を確認した。また数回のブレーカ投入繰り返しによる並列抵抗の温度上昇も認められていない。本ユニットは正常に動作しており、日々の立ち上げ時に IGBT に流れる突入電流は定格以下押さえ込まれていると考えられる。

### 2-2 150 MeV S バンドライナック

本年度も 150MeV S バンドライナックの復旧作業を行った。以下に主な問題点と対処法を示す。

◇ クライストロン・モジュレータ関係

- クライストロン用冷却水の流量計から漏水があり6台を交換。
- モジュレータの充電用高圧直流電源が放電ノイズに敏感に反応し動作不良となっていたため、モジュレーター内のグラウンド系の整備を行った結果、ノイズが低減し誤動作も少なくなった。
- しかし充電用高圧直流電源自体にも問題があることが判ったため、内部回路を一部改良しノイズによる誤動作は無くなった。
- RF出力に関しては問題がないことを確認した。

◇ ライナック本体関係

- ライナック本体用真空計3台の更新とイオンポンプコントローラ1台の更新を行った。
- 2台あるゲートバルブのうち1台はこれまで真空の劣化に連動して閉止するようになっていなかったのので、閉止するように配線を行った。

- 加速管用循環水に長期間運転しなかったためか鉄さびが混入していたため、錆の混入源と考えられる三方弁の交換とフィルターの設置工事を行った。
- 加速管用ダミーロード冷却水の流量計から水漏れあり。また動作していない流量計もあったため、これらを交換した。
- 導波管のアークセンサー用ポートについている閉止用ダミー棒が破損しSF6がリークしていたので、これを作り直した。

#### ☆ 電子銃関係

- 電子銃のエミッション電流が不安定で調べた結果、コントロールデスクから電子銃回路までの信号伝送系に原因があると分かったため、光ファイバーのカップラーを交換し、正常に動作するようになった。

以上のような作業を行った結果、まだ一部放電も発生するものの運転再開も可能な状況となった。しかし一方、RF電子銃ライナックで使用しているレーザーも150 MeV Sバンドライナックと同じ部屋にあり、これの運転に伴って発生する放射線の影響も、当初考えていた影響より深刻であることも指摘されるようになった。このため現在の状況では運転することができないため、現在エネルギーアナライザー部と陽電子発生用チェンバーを含む遮蔽をより完璧にするための検討を行っ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 22 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用いたナノ空間における反応機構や放射線化学初期過程の解明、アト秒電子パルス発生の研究に利用された。また、昨年度に完成したフェムト秒時間分解 MeV 電子線回折装置の利用も本格的に開始し、フォトカソード RF 電子銃ライナックと S バンドライナックを切替しながら、運転を行った。運転状況としては、前期にはモジュレーターの PFN 充電電源が次々に故障し、修理の作業を行ったため、合わせて 1 か月ほど停止したが、後期は問題なく利用実験は行われた。平成 22 年度に実施した利用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

レーザーの安定化、可視・近赤外領域でのフェムト秒パルスラジオリシスの開発

#### 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

#### ④アト秒電子パルス発生の研究

電子線パルス幅の測定、アト秒電子パルス発生用の新規パルス圧縮器の製作

#### ⑤フェムト秒時間分解電子線回折の研究

シングルショットの測定、ポンププローブによる光誘起相転移の測定

今年度の利用日数としては、昨年度より大幅に増え、保守日を除いてフォトカソード RF 電子銃 S-バンドライナックとフェムト秒時間分解電子線回折を合わせた運転日数は 2 月まで 112 日であった。3 月までの利用日数は 130 日に到達する見込みである。利用内容については、各研究課題の報告に参考していただきたい。

### 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 電子銃ライナックのモジュレーターには PFN 充電用の 30kV 直流電源が 4 台使用されている。昨年度 6 月から 4 台のうち、3 台が次々に故障し、修理の作業を行うため、合わせて 1 か月ほどビーム利用が停止した。故障の原因は直流電源に取り付けられたフィルターキャパシターの液漏れや不良であった。図 1 に、フィルターキャパシターの液漏れと液漏れによる内部にてアークが飛び、INV ボードに損傷をあたえた模様を示す。フィルターキャパシター故障の原因は寿命と判断され、PFN 充電用の 4 台直流電源に取り付けられたフィルターキャパシターの交換作業を行った。



図 1 直流電源に取り付けられたフィルターキャパシターの液を漏れた模様

この以外、クライストロンモジュレータ冷却水のポンプはクーリングタワーと熱交換の弁が動いていないため、温度が上昇し続ける問題とヒーターが動作しない問題があった。これについては、信貫電機に診てもらい、今年度 3 月に修理する予定である。

## 2-4 コバルト 60 照射設備

### 2-4-1 概要

今年度、コバルト棟南半分を事務管理棟改修のため前期事務部に、また工学部改修のため、後期工学部退避場所として提供している。

### 2-4-2 利用状況

平成 22 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：平成 22 年度コバルト 60 照射施設利用状況

(平成 22 年度 2 月 8 日現在)

部局	利用件数	総利用時間(hrs)
産業科学研究所	38	440
工学研究科	35	1,490
理学研究科	17	96
神戸大学	10	491
宮崎大学	1	20
ラジオアイソトープ総合センター	1	0.05
計	98	2,537.05

### 2-4-3 装置の維持管理

コバルト照射施設自動照明器具および施設内コバルト照射線源操作領域に空調設備を設置した。線源プールの洗浄を行った。斜め掛けリフトワイヤの交換を行った。マニピレータの点検・整備は年度内を予定している。

## 2-5 平成22年度 共同利用採択テーマ一覧

### 2-5-1 共同利用テーマ一覧

採択番号	研究課題	所属	申込者氏名	利用区分
22-A-C1	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
22-A-C2	赤外線FELによるテラヘルツ波源開発	産研	磯山 悟朗	Lバンド
22-A-C3	OTR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
22-A-C4	高輝度電子ビームの発生と特性測定	産研	川瀬 啓悟	Lバンド
22-A-C5	ナノ秒領域での量子ビーム誘起化学反応の基礎過程	産研	楊 金峰	Lバンド
22-A-C6	ラジカルイオンの反応性	産研	藤塚 守	Lバンド/ コバルト
22-A-C7	放射線化学反応活性種	産研	藤塚 守	Lバンド/ コバルト
22-A-C8	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
22-A-C9	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
22-A-C10	放射線化学反応中間体	産研	藤乗 幸子	Lバンド/ コバルト
22-A-C11	フォトカソードRF電子銃ライナックによるフェムト秒・アト秒電子パルスの発生	産研	楊 金峰	RF電子銃
22-A-C12	フェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの研究	産研	吉田 陽一	RF電子銃
22-A-C13	電子ビームの強度変調と先端医療に関する研究	産研	吉田 陽一	RF電子銃
22-A-C14	陽電子消滅法を用いた電解質膜の研究	産研	誉田 義英	150S/施設利用/ コバルト
22-A-C15	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	誉田 義英	150S/施設利用
22-A-C16	フェムト秒時間分解電子回折	産研	谷村 克己	施設利用
22-A-C17	EUVリソグラフィ用レジスト材料の反応初期過程野研究	産研	田川 精一	Lバンド/ コバルト
22-A-C18	Lバンドライナックを用いたTHz-FELベームラインの高度化	産研	入澤 明典	Lバンド
22-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/三好	Lバンド
22-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/山本	Lバンド
22-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/尾崎	Lバンド
22-A-D4	パルスラジオリシス法を用いた非均質反応場での過渡現象に関する研究	産研/原研	楊/永石	Lバンド

22-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	楊/田口	Lバンド
22-A-D6	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/北大	古澤/住吉	Lバンド
22-A-D7	ナノエレクトロニクス用高分子材料の反応素過程	産研/北大	古澤/住吉	Lバンド
22-A-D8	Lバンド電子ライナックにおけるTHz光を用いた固体電子状態の研究	産研/和歌山工業 技術センター	磯山/東谷	Lバンド
22-A-D9	超分子の放射線化学	産研/多大学	藤塚 守	Lバンド/ コバルト
22-A-D10	PADC 中放射線損傷のG評価値	産研/神戸大	誉田/小田	コバルト
22-A-D11	パラスラジオリシス法による機能性材料の放射線化学初期過程の研究	産研/北大	田川/岡本	Lバンド/ コバルト
22-A-D12	高感度X線顕微鏡用レジスト材料の開発	産研/早稲田大	榎本/鷺尾	Lバンド
22-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
22-B-C2	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
22-B-C3	液体冷却核半号ブランケット用セラミック材料の照射下得性評価	工学研究科	飯田 敏行	コバルト
22-B-C4	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
22-B-C5	電離放射線の生体影響の解析	RI 総合センター	清水 喜久雄	コバルト
22-B-C6	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
22-B-C7	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	医・保健	村瀬 研也	コバルト
22-B-C8	DNA 二重鎖切断修復に関与する RecNタンパク質の機能解析	微研	菱田 卓	コバルト
22-B-C9	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	150S
22-B-C10	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
22-B-C11	テラヘルツを用いた近接場イメージング装置の開発	レーザー研	長島 健	Lバンド

## 2-5-2 拠点共同利用・共同研究採択テーマ一覧

採択番号	研究課題	所属・氏名	希望教員名	利用装置
22-J-1	トリアリールホスフィン-重項励起状態の反応性支配因子の解明	帝塚山大学現代生活学部 安井 伸郎	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト

22-J-2	ポルフィリノイド化合物の光誘起電子移動解析	九州大学大学院工学研究院 久枝 良雄	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-3	核酸をテンプレートした芳香族分子集合体中の電荷およびエネルギー伝達機構の解明	兵庫県立大学工学研究科 中村 光伸	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-4	放射線活性化型プロドラッグの物性分析に関する研究	京都大学工学研究科 田邊 一仁	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-5	有機ケイ素鎖を介した $\pi$ 電子系間のエネルギー・電子移動過程に関する研究	広島大学工学研究院 大下 浄治	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-6	高原子価金属ポルフィリン錯体の高位励起状態からの光化学挙動に関する研究	宮崎大学工学部 白上 努	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-7	有機カルコゲニド化合物の光反応機構解明に関する研究	産業技術総合研究所 大内 秋比古	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-8	可視全域で発光波長チューニング可能な新規ニトロ基含有蛍光色素の発光メカニズムの解明	東京工業大学理工学研究科 小西 玄一	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-9	ラジカルイオンの結合解離過程の研究	群馬大学工学研究科 山路 稔	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-10	光電荷分離機能を有する修飾核酸の電子移動ダイナミクスの解明	兵庫県立大学 高田 忠雄	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-11	極微細加工材料のイオン化ダイナミクスの解明	北海道大学工学研究院 岡本 一将	古澤 孝弘	Lバンド
22-J-12	1,2-ジアリルエタン骨格を含む環状分子の一電子 $\sigma$ 結合の観測	大阪府立大学工学研究科 池田 浩	真嶋 哲朗	Lバンド コバルト
22-J-13	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	神戸大学理学研究科 鏑木 基成	受入れ教員 不要	Lバンド
22-J-14	パルスラジオリシス法を用いた機能性反応場での過渡現象に関する研究	日本原子力研究開発機構 永石 隆二	受入れ教員 不要	Lバンド RF 電子銃
22-J-15	テラヘルツ光を用いた材料研究のための光検出器の特性評価	東北大学電子光理学研究センター 柏木 茂	受入れ教員 不要	Lバンド FEL 装置

### 3. 研究成果報告

**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 1  
パルスラジオリシス法を用いたフラビン間の電子移動を制御する  
動的構造変化の解析**

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄

Conformational Dynamics of Diflavin Reductase Revealed by Pulse Radiolysis

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi

Interflavin electron transfer processes from FAD to FMN in the reductase domain of cytochrome P450 reductase have been investigated by pulse radiolysis. This enzyme contains one FAD and FMN. Radiolytically generate hydrated electron ( $e_{aq}^-$ ) was found to react predominantly with FMN to form the semiquinone of FMN. 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. The reducibility of  $e_{aq}^-$  of flavins of CRP was affected by mutations taking place at an interdomain loop. Deletion of a 4 amino acid segment (T236-G237-E238-E239) results in increase of the reducibility of  $e_{aq}^-$ . This is consistent with the proposal that the hinge deletion mutant adopts open conformation.

**1. はじめに**

Cytochrome P450 reductase (CRP) は、NADPHによりFADが還元され、FMNを介してCytochrome P450

のへム鉄へ電子が移動することをその機能としている。X線構造解析からFADとFMNの距離は3.9 Åと報告されているが<sup>1)</sup>、この距離から予想される電子移動速度( $\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ )<sup>2)</sup>は、

温度ジャンプ法により求めた測定値( $30\text{-}55 \text{ s}^{-1}$ )<sup>3,4)</sup>と大きく異なる。この差は、CRPが溶液中でX線結晶解析により明らかにされている“closed”構造以外にCytochrome P450に電子移動が可能な“open”構造が存在することがNMR<sup>5)</sup>、X線小角散乱<sup>5)</sup>、ELDOR<sup>6)</sup>に

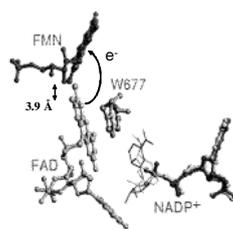


Fig. 1 Stereoview showing residues in the vicinity of the FAD and FMN cofactors in CRP

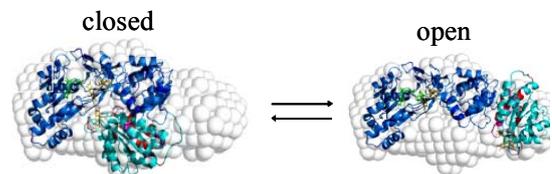


Fig. 2 A model of the conformational equilibrium in CRP

より確認され、それらの動的平衡が電子移動の律速段階になると提唱されている<sup>7)</sup>。

この動的平衡にはFMNドメインとFADドメインを連結するflexibleなループの存在が重要であると提唱されている。事実flexibleなループであるトレオニン-グリシン-グルタミン酸-グルタミン酸(TGEE)を欠損

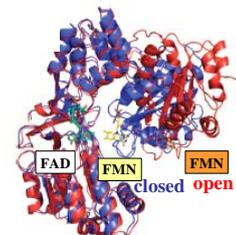


Fig. 3 Crystal structure of three conformation of  $\Delta$ TGEE

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

したCRP( $\Delta$ TG,  $\Delta$ TGEE)ではFig.3に示すようにopen構造をとることがX線結晶解析により確かめられている<sup>7)</sup>。そこで本研究では、この点に着目しパルスラジオリシス法により生成する水和電子( $e_{aq}^-$ )を還元剤として用い、その構造変換の存在について検討した。またこの flexible なループを欠損したCRP( $\Delta$ TG,  $\Delta$ TGEE)を作製し、 $e_{aq}^-$ との反応を調べ、wildのCRPと比較することにした。

## 2. 実験

本研究で用いた試料は、ブタ由来 CRP および FADとFMNドメインを結合するhinge領域の変異体( $\Delta$ TG,  $\Delta$ TGEE)の大腸菌発現系を構築し、大量発現を行った、

パルスラジオリシス法は、酵素40-150 $\mu$ M、10 mM リン酸buffer(pH 7.0), OHラジカルスカベンジャーとしてtert-butyl alcohol 0.1 M含む水溶液をアルゴン置換嫌気下で測定した。

## 3. 結果および考察

Fig.2 に Wild type CRP の吸収変化を示す。460nmにおけるフラビンの還元にもない、580 nmにおける中性セミキノラジカルの生成が観測された。しかしながらその還元効率は

FMNドメインのみの時の1/5以下であった。そのX線構造から、FMNとFADの両者はタンパク質表面に露出しておらず、ここで観測される還元反応はopen conformationの $e_{aq}^-$ によるものと考えられる。

それに対して $\Delta$ TGではフラビンの還元による吸収変化と、同時にアミノ酸残基と $e_{aq}^-$ と反応による400 nmより短波長の吸収の増加が観測された。このことは $\Delta$ TG変異体において、反応性の高いHisが露出

したものと思われる。それに対して $\Delta$ TGEEにおいて、Fig.3(C)に示すように、wildと比較して3倍以上大きな還元による吸収変化が観測された。この結果は $\Delta$ TGEEがopen conformationをとっていることと矛盾しない。さらに、その吸収スペクトル変化より、FADも還元されていることが分かった。

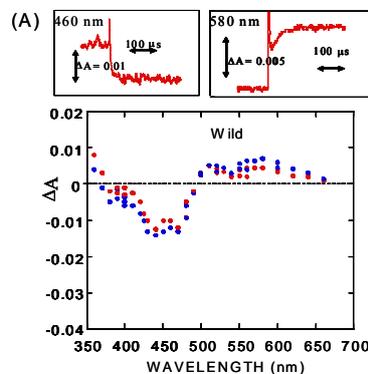


Fig. 3(A) Kinetic difference spectra at 5  $\mu$ s (●) and 200  $\mu$ s (●) after pulse radiolysis of wild type

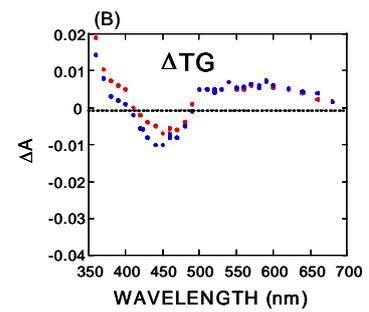


Fig. 3(B) Kinetic difference spectra at 5  $\mu$ s (●) and 200  $\mu$ s (●) after pulse radiolysis of  $\Delta$ TG mutant CRP

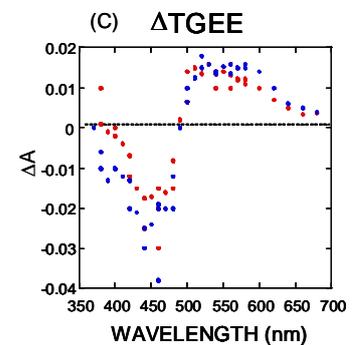


Fig. 3(C) Kinetic difference spectra at 5  $\mu$ s (●) and 200  $\mu$ s (●) after pulse radiolysis of  $\Delta$ TGEE mutant CRP

## Reference

- 1) M. Wang, D. L. Robers, R. Paschke, T. H. Shea, B. S. S. Maters, and J. J. P. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** (1997) 8411.
- 2) C. C. Page, C. C. Moser, X. X. Chen, and P. L. Dutton, *Nature* **402** (1999) 47.
- 3) A. Gutierrez, A. W. Munro, A. Grunau, C. R. Wolf, N. S. Scrutton, and G. C. K. Roberts, *Eur. J. Biochem.* **270** (2003) 2612.
- 4) A. K. Bhattacharyya, J. J. Lipka, L. Waskell, and G. Tollin, *Biochemistry* **30** (1991) 759
- 5) J. Ellis, A. Gutierrez, I. L. Barsukov, W.-C. Huang, J. G. Grossmann, and G. C. K. Roberts, *J. Biol. Chem.* **284** (2009) 36628
- 6) S. Hay, S. Brenner, A. M. Quinn, S. E. J. Rigby, and N. S. Scrutton *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 9738
- 7) D. Hamdane, C. Xia, S.-C. Im, H. Zang, J.-J. P. Kim, and L. Waskell, *J. Biol. Chem.* **284** (2009) 11374

# 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

加藤龍好\*、入澤明典、川瀬啓悟、杉本尚哉、寺沢賢和、  
沈 傑、平田 祥、藤本將輝、末峰昌二、磯山悟朗

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

Dept.of Accelerator Science

Ryukou Kato\*, Akinori Irizawa, Keigo Kawase, Naoya Sugimoto, Yoshikazu Terasawa,  
Jie Shen, Sho Hirata, Masaki Fujimoto, Shoji Suemine, Goro Isoyama

An absolute optical cavity length of the Terahertz FEL at the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, was measured with a mode-locked Ti:Sapphire laser synchronized with the beam repetition frequency of the linac. This technique has accuracy of a few microns over the cavity length of 5.5 meters. The peak power detuning properties of the FEL are in good agreement with the results of an analytical study.

共振器型自由電子レーザー (FEL) では、先行する電子バンチが放射・増幅した光パルスを後続の電子バンチと相互作用させることによりレーザー増幅を行う。電子バンチの繰返し周期と共振器内の光パルスが一往復する周期が整数倍になる完全に同期した状態からの共振器長のずれを、デチューニング長 (Detuning length,  $dL$ ) と呼ぶ。FEL の増幅利得や最大強度、波長スペクトル、マイクロパルス長などの主要なパラメータはこのデチューニング長に強く依存している。

大阪大学産業科学研究所 (以下、阪大産研) の FEL システムでは共振器ミラーの間隔を  $\mu\text{m}$  のオーダーで測定する手段がなかったため、これまでは実験ごとに FEL 出力の共振器長依存性 (デチューニング曲線) を測定し、そのピーク位置からの相対的な共振器長変化で FEL 特性を議論してきた。しかしデチューニング曲線もビームの調整に依存するうえ、経験的にそのピーク位置が1年間で  $200\mu\text{m}$  程度変動することが確認されていたため、精度の高い議論を行うためには共振器長の絶対値を評価することが不可欠である。

阪大産研 FEL システムの光共振器長は約  $5.5\text{m}$  であり、初段のサブハーモニックバンチャー空洞の周波数  $108\text{ MHz}$  でバンチングされた電子が放射・増幅する FEL 光を4パルス蓄積するように設計されている<sup>1)</sup>。この光は光共振器の上流側のミラーの中心にあいた  $3\text{mm}$   $\phi$  の結合穴から取り出され、真空排気された光

輸送路により加速器室から測定室に輸送される。ライナック系の高真空側と光輸送路の間はダイヤモンド窓により仕切られている。また、アライメント用の He-Ne レーザーを入射するために、光共振器の下流側ミラー M0 には中心に  $1\text{mm}$   $\phi$  の穴があげられている。

今回この配置をそのまま利用して共振器長を測定した。光輸送路中の平面ミラーを取り外し、ダイヤモンド窓を通して  $3\text{mm}$   $\phi$  の結合穴から外部レーザーを入射する。外部レーザーとして Spectra-Physics 社製の Ti:Sapphire レーザー (Tsunami 3941C-S1W) を使用した。この Ti:Sapphire レーザーの波長は  $790\text{ nm}$ 、パルス幅は  $80\text{ fs}$  以下である。Lバンドライナックの基本

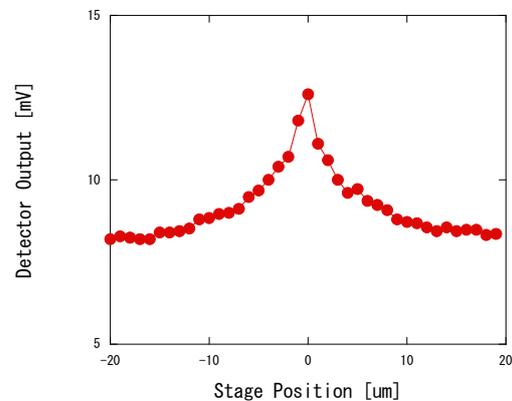


図1. PIN フォトダイオード出力信号ピーク値の共振器長依存性。

\* R.Kato 06(6879)8486 kato@sanken.osaka-u.ac.jp

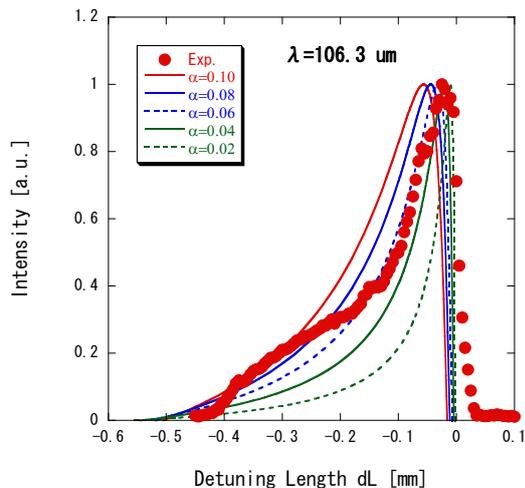


図2. デチューニング曲線の測定例。図中の赤丸が測定値、破線、実線は共振器損失 $\alpha$ の値が2,4,6,8,10%のときの理論曲線。電子ビームエネルギーは15MeV で FEL 波長は106.3 $\mu\text{m}$ 。

周波数1,300 MHzの1/16である81.3 MHzに同期させて光共振器内に入射することにより、共振器内部に3個のレーザーパルスを蓄積することができる。この蓄積された光パルスと入射パルスの干渉を測定することにより、共振器長の $dL=0$ の評価が可能になる。下流側の1 mm  $\phi$  の穴から取り出されファイヤ窓を通して大気側に出たレーザー光はPINフォトダイオード(ThorLabs社製DET10A/M)により検出される。ミラー間隔がビーム繰り返しの共振位置 $dL=0$ からずれている場合には、共振器内に蓄積された光パルスと入射したレーザーパルスが入射したレーザーは干渉することなく取り出され、検出される。他方、ミラー間隔が $dL=0$ 近傍にあるとき、共振器内に蓄積された光パルスと入射したレーザーパルスが重なり合って干渉する。レーザー波長790 nmに対し、共振器ミラーを駆動する光学ステージの最小ステップは1  $\mu\text{m}$ である。本来であればこのシステムで入射レーザーと蓄積光の干渉を制御することはできない。しかし、レーザー自体のjitterによりパルス間で位相が変動するため、干渉により強めあったり弱めあったりすることによる強度変動がランダムに発生する。それをオシロスコープ(TDS3054B)のエンヴェロープモードを用いて測定する。この光共振器は50-150  $\mu\text{m}$ の波長の光をターゲットとして設計されているため、光取り出しの結合穴は3 mm  $\phi$  と大きい。そのため可視レーザーに対してはQ値が低く、干渉しても大幅な強度の増強は望

めない。しかし、この手法で共振器の共振位置を探すことが可能となる。PINダイオード検出器出力の最大値をミラーステージ移動量の関数としてプロットすると図1のようになり、およそ1  $\mu\text{m}$ 程度の精度で共振器の $dL=0$ 位置を評価できる。

共振器長を評価できるようになったことにより、測定されたデチューニング曲線と理論との比較が可能になった。図2に示すのはエネルギー15 MeVの電子ビームを用いて測定された波長は106.3  $\mu\text{m}$ のときのデチューニング曲線とDattoliらによって導出された理論曲線との比較である<sup>2)</sup>。横軸がTi:Sapphireレーザーで測定したデチューニング長 $dL$ 、縦軸は最大値で規格化した強度である。実験値を再現するのは共振器損失が6%の場合であり、これは他の手法を用いて評価した値とよい一致を示す。ただし先に述べたようにこのシステムではFELとレーザーの同時測定ができないため、横軸の評価には測定時刻の間隔に応じた1~2  $\mu\text{m}$ のずれが含まれていると考えられる。

またウィグラーの磁極間隔を広げて、波長を短波長側に変化させた場合には $dL$ がわずかに0よりも小さい場所に幅の狭いピークが観測されている。このピークが以前原研FELで観測された $dL=0$ での高効率の発振<sup>3)</sup>と同一の現象であるかどうか検証を進めている。

#### Reference

- 1) G. Isoyama, R. Kato, S. Kashiwagi, T. Igo and Y. Morio, *Infrared Phy. & Technol.* 51, 371-374 (2008).
- 2) G. Dattoli, A. Renieri and A. Torre, "Lectures on the Free Electron Laser Theory and Related Topics", World Scientific (1993).
- 3) N. Nishimori, R. Hajima, R. Nagai and E.J. Minehara, *Phys. Rev. Lett.* 86, 5707 (2001).

# 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<sup>\*</sup>、川瀬啓悟、入澤明典、杉本尚哉、寺沢賢和、  
沈 傑、平田 祥、藤本將輝、末峰昌二、磯山悟朗

Evaluation of Wake Field and Bunch Structure using OTR

Dept. of Accelerator Science

Ryukou Kato<sup>1</sup>, Keigo Kawase, Akinori Irizawa, Naoya Sugimoto, Yoshikazu Terasawa,  
Jie Shen, Sho Hirata, Masaki Fujimoto, Shoji Suemine, Goro Isoyama

In order to measure the longitudinal phase-space profile and transverse slice emittances of the electron beam, we are developing a compact measurement system that consists of a Cherenkov radiator and a streak camera. New Cherenkov radiator system with the aerogel has been installed on the downstream side of the quadrupole magnets in the beam transport.

第4世代光源と呼ばれるX線領域での波長可変レーザーを実現する最も有力な候補と考えられている単一通過型自由電子レーザー (SASE-FEL: Self-Amplified Spontaneous Emission Free-Electron Laser) では、高輝度大電流 (～数kA) の電子バンチを長尺のアンジュレータ (～数100m) に入射し、アンジュレータ入り口で放射されるノイズレベルの自発光を、電子バンチとの相互作用により飽和レベルまで増幅する。このX線FELでは数kAにも達する高ピーク電流を有しながらも、エミッタンスとエネルギー拡がり十分小さい高品質の電子バンチが要求される。

通常我々がエミッタンスとして評価しているものは投影エミッタンスと呼ばれ、電子バンチ全体のエミッタンスである。電子バンチ全体のエミッタンスをX線FELで要求されるレベルに低減させることは非常に困難であるが、SASE-FELで発生されるX線光パルスは、コオペレーション長程度のコヒーレントな光パルスが複数連なった構造をしており、隣接するコヒーレント・パルス間での位相の関係はランダムである。したがって、光の成長に必要なコオペレーション長程度の領域で低エミッタンスが実現されていれば、十分にコヒーレントX線の増幅が可能となる。そのため

には電子バンチ全体の投影エミッタンスのみならず、時間分解されたエミッタンス、すなわちスライスエミッタンスの評価が重要となる。

我々はこれまで偏向電磁石とプロフィールモニター、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きた。疎水性シリカ・エアロゲル (松下電工製SP-50、屈折率  $n=1.050$ ) を用いたCherenkov 発光部により従来のOTR に比べて2桁以上大きな光量が得られた。このエアロゲル内での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るため、OTRのように低エネルギー時に集光可能な光量が激減することも無くなった。これにより明確な縦方向位相空間イメージが取得可能になった。さらにこの手法を縦方向位相空間測定のみならず、スライスエミッタンスの測定に拡張す

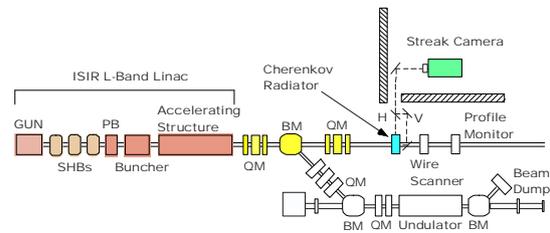


Figure 1: Schematic layout of the time-resolved transverse phase-space (slice emittances) measurement system. New Cherenkov radiator system has been installed on the downstream of the Q-magnets in the beam transport line.

<sup>1</sup> R.Kato 06(6879)8486 kato@sanken.osaka-u.ac.jp

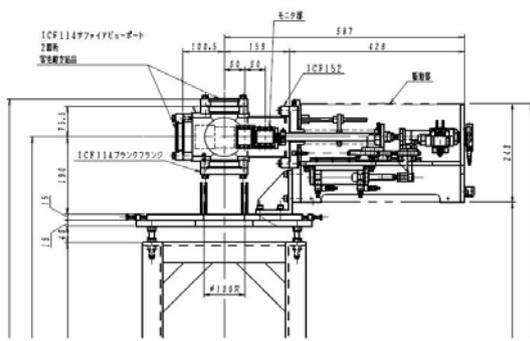


Figure 2: Design of the Cherenkov radiator system.

る。

電子ビームがプロフィールモニターを通過するときの発光は電子ビームの横方向分布を反映している。この光分布をそのままストリークカメラの入射スリット上に集光し、時間掃引することで、時間分解されたビーム拡がり进行评估することが可能となる。図1に示すようにそのプロフィールモニターの上流に4極電磁石を設置して、Qスキャン法を用いることで、時間分解された横方向位相空間像すなわちスライスエミッタンス进行评估することが可能となる。これを検証するため、Lバンドライナック直線部の4極電磁石の下流側に、図2に示すようなエアロジェルを用いたプロフィールモニターを新たに設置した。

プロフィールモニターのフォルダーは2段になっており、その1段ごとに、Cherenkov 発光部となる大きさ44x44 mm<sup>2</sup>で厚さ1 mmの薄いエアロジェルが取り付けられている (図3)。このエアロジェルの屈折率と密度は各々1.05と0.19g/cm<sup>3</sup>である。このエアロジェル中でのチェレンコフ放射角は、10 MeVの以上のエネルギーの電子に対して、放射角度はほぼ一定の35.5°である。放射されたすべての光を集光するには、この角度拡がりが大きすぎるので、縦方向位相空間測定と同様にチェレンコフ光の一部を切り出して使用することにした。エアロジェルの中で放射されたチェレンコフ光の一部は、真空中でビーム軌道面に対し垂直方向

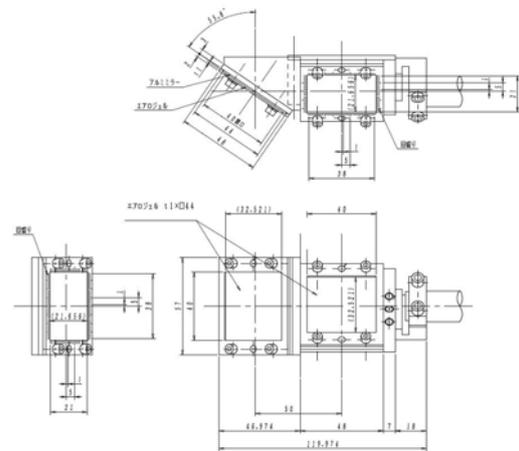


Figure 3: Screen folder mounted with two aerogel Cherenkov radiators. The radiators are tilted at 55.8 degrees.

に放射されるように、チェレンコフ発光部は55.8°の傾き角で取り付けられている。エアロジェルを傾けたことにより、位置による焦点深度の違いが生じ、これは像の空間分解を劣化させる。そのためプロフィールフォルダーを2段にして、水平方向と垂直方向の測定では傾き方向の異なるエアロジェルを使用する。

現在はこのプロフィールモニターの設置が終了し、予備的な動作試験と光輸送系の設計を行っている。ここで提案する手法が実証されると、4極電磁石の下流側にプロフィールモニターを設置するスペースがあれば、ストリークカメラを用いた簡便なシステムで、スライスエミッタンスを評価できるようになる。

## 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、2009-2010）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

産研量子ビーム発生科学研究分野<sup>a</sup>、東北大学電子光科学研究センター<sup>b</sup>

杉本尚哉<sup>a\*</sup>、加藤龍好<sup>a</sup>、川瀬啓悟<sup>a</sup>、入澤明典<sup>a</sup>、柏木茂<sup>b</sup>、徳地明<sup>a</sup>、末峰昌二<sup>a</sup>、磯山悟朗<sup>a</sup>

Generation of the highly bright electron-beam and measurement of its characteristics

Dept. of Accelerator Science<sup>a</sup>, Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University<sup>b</sup>

Naoya Sugimoto<sup>a\*</sup>, Ryukou Kato<sup>a</sup>, Keigo Kawase<sup>a</sup>, Akinori Irizawa<sup>a</sup>,  
Shigeru Kashiwagi<sup>b</sup>, Akira Tokuchi<sup>a</sup>, Shoji Suemine<sup>a</sup>, Goro Isoyama<sup>a</sup>

We are developing an electron gun system using a high-repetition-rate grid pulser to generate a multi-bunch beam of an 8  $\mu\text{s}$  duration with 0.5 nC charge per bunch and 37 ns intervals between bunches for a free electron laser. A grid pulser using a high speed and a high voltage FEL satisfying the requirements was fabricated and test experiments to generate such a multi-bunch beam were conducted to evaluate the performance of the gun system. The multi-bunch beam with 37 ns bunch intervals was successfully generated.

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た遠赤外領域の自由電子レーザー(FEL)の開発研究に取り組んでいる<sup>1)</sup>。Lバンド電子ライナックは、三極管構造の熱電子銃を持ち、グリッドに5 nsから8  $\mu\text{s}$ の単一パルス電圧を印加して様々なパルス長の電子ビームを発生する。FELの実験では、電子銃からパルス幅8  $\mu\text{s}$ の電子ビームを入射し、108 MHzのRF空洞2台と216 MHzのRF空洞1台からなるサブハーモニックバンチャー(SHB)を用いて電荷量が0.5 nCのバンチが9.2 ns間隔で8  $\mu\text{s}$ 繰り返す電子ビームを発生する。このマルチバンチ電子ビームが光共振器を往復する光パルスをアンジュレーター内で増幅してFEL発振をおこす。光共振器を光パルスが往復する時間は37 nsであるので、光共振器には4個の光パルスが存在する。FELの増幅率は、電子ビームのピーク電流、あるいはバンチの電荷量に比例して増大する。現在の電子ビームでは加速管のビーム負荷によりバンチの電荷量が制限されているが、電子ビームのバンチ間隔を4倍の37 nsに拡大できれば、平均ビーム負荷が同一でも4倍の電荷量を持つバンチを加速することができ、FELの増幅率を格段に高めることが可能である。本研究では、このようなFELの開発研究に適した高輝度電子ビームを発生させるために、動作が速く高電圧を扱える電界効果トランジスタ(FET)を利用して、パルス間隔37 nsのパルス列を8  $\mu\text{s}$ 以上連続して発生できるグリッドパルサーを製作し、それを用いた電子銃を開発した。

開発したグリッドパルサーの動作原理図を図1に示す。このグリッドパルサーはFETの高速スイッチングを利用してパルス列を出力する。採用したFETは、最大定格電圧が高く動作の速い日立製の型名2SK408である。このFETのドレイン-ソース間電圧 $V_{\text{DSS}}$ の最大定格は180 Vで、主な用途はVHF帯(30~300 MHz)のアンプである。FETのスイッチングはFETゲートにパルス電圧を印加することで制御でき、スイッチング動作が速ければ、より矩形に近いパルスを出力できる。本パルサーでは、出力パルスの立ち上がりを速めるために、ゲート-ソース間電圧 $V_{\text{GSS}}$ の最大定格近くまで増幅した立ち上がりの速いパルス電圧を、同軸ケーブルL1を経由してFETゲートに入力する。さらに出力パルスの立ち下りを速めるために、ゲートパルスを分岐して異なる長さケーブルL2を経由して一定時間後にFETゲートを短絡する。これによりゲートに蓄積された電荷を放出し、ゲート電圧を急速に下げる。このときゲートが短絡されるタイミングは信号の伝送時間差によって決まっており、これが出力パルス幅を決める最大の要因である。ゆえに出力パルス幅はケーブル長の変更により可変であり、パルス電圧を下げずに半値幅10 ns以下のパルスを出力できる。出力パルス電圧は印加するドレイン-ソース電圧で決まり、0~140 Vの出力が可能である。

次にグリッドパルサーを駆動するトリガー信号について説明する。Lバンド電子ライナックの加速周波数1.3 GHzの基準信号を周波数シンセサイザーで発

\* Naoya. Sugimoto, 06-6879-8486, sugi25@sanken.osaka-u.ac.jp;

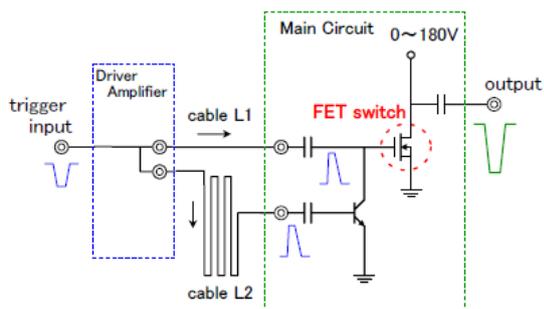


図1 高繰り返しグリッドパルサー動作原理図

生し、このRF信号を分周器で27 MHzクロック信号に変換する。この連続クロック信号を、RFスイッチを用いて8  $\mu$ sの時間幅に切り出した後、電気/光変換器と光/電気変換器を用いてグリッドパルサーと熱陰極がある高電圧デッキに伝送してグリッドパルサーに入力する。

この様な時間構造を持つトリガー信号を用いてグリッドパルサーの動作試験を行なった。図2の上部にドレインソース電圧140Vのときのグリッドパルサー出力波形を示す。図3はパルス中央部の拡大図である。グリッドパルサー出力は、パルス電圧が120 V、半値幅8.1 ns (FWHM) のマイクロパルスが、パルス間隔36.9 ns で8  $\mu$ s繰り返すパルス列である。得られたグリッドパルサーの出力は、目標値を満たしている。このグリッドパルサーの性能を評価するために電子銃テストベンチを立ち上げ、電子ビーム発生試験を行なった。テストベンチは、トリガーパルス発生部と、高電圧デッキ、ビームラインより構成される。高電圧デッキには、熱陰極と、バイアス電源、グリッドパルサー、光-電気変換器などがあり、セラミックパイプで絶縁した陽極とビームラインに接続されている。高電圧デッキには、コッククロフト・ウォルトン型高電圧電源を用いて直流電圧100 kVを印加する。電子銃はグリッドパルサーを除き、Lバンド電子ライナックのそれと全く同一である。陰極はEIMAC社製YU-156で、2009年10月まで使用されていた。ビームラインでは発生した電子ビームの特性を測定する。発生した電子ビームの横方向に広がりを抑えるために陽極の下流側に収束コイルを取り付け、その下流に取り付けたコアモニターを用いてビーム計測を行った。

高繰り返しグリッドパルサーを用いたマルチバンチ電子ビーム発生試験の条件は、ヒーター電圧7 V、加速電圧100 kV、バイアス電圧60 Vである。計測した電子ビーム波形を図2下部に示す。図3はその拡大図である。電子ビーム波形は、半値幅8.0 ns

(FWHM) のマイクロパルスが、パルス間隔36.9 ns で8  $\mu$ s繰り返すパルス列である。グリッドパルサーの出力波形と電子ビーム波形はほぼ等しい時間構造を持ち、電子銃からグリッドパルサーの動作に同期した電子ビームを得ていると判断できる。このとき発生した電子ビームのピーク電流は2.14 Aであった。

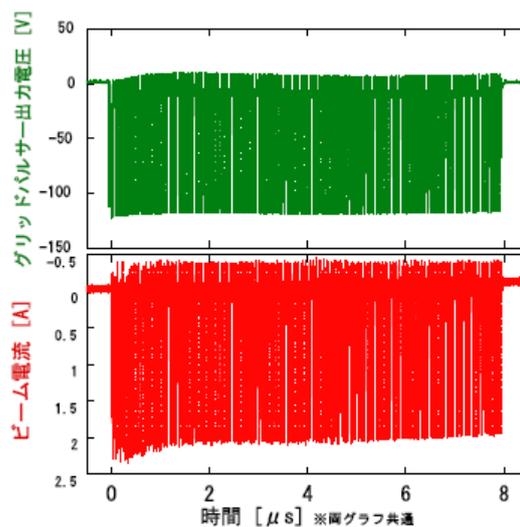


図2 グリッドパルサー出力電圧(上)とビーム電流(下) (マクロパルス)

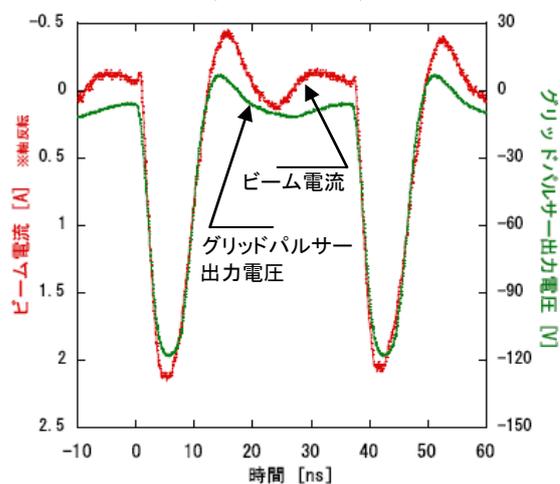


図3 グリッドパルサー出力電圧とビーム電流 (マイクロパルス)

#### Reference

- 1) S. Okuda et al., Nucl. Instrum. Meth. A417 (1998), 210.

# 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の研究

産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野

法澤公寛\*、樋川智洋、菅晃一、近藤孝文、楊金峰、古澤孝弘、吉田陽一

Femtosecond Pulse Radiolysis Study of Hydrated Electron

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.

Kimihiro Norizawa, Tomohiro Toigawa, Koichi Kan, Takafumi Kondoh, Jinfeng Yang,  
Takahiro Kozawa, Yoichi Yoshida

Femtosecond pulse radiolysis study was carried out to clarify the primary process of pre-solvated and solvated electron in water. The diffusion process of pre-solvated and solvated electron was obtained with Monte Carlo simulation considering the geminate recombination process in electron scavenger solution. The reaction velocity constant of pre-solvated electron with electron scavenger ( $\sim 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) was quite higher than that of solvated electron ( $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). It is considered that the rate-determining step of pre-solvated electron is due to the diffusion process and that of solvated electron is due to the potential gap of the activation energy.

## 1. 背景

原子力発電所の冷却水や放射線医療などでは、水の放射線化学が非常に重要である。水に放射線が照射されるとイオン化によって電子が生成し、電子は周囲の水分子 6 個を配向させて溶媒和(水和)することが知られている<sup>1)</sup>。また、フェムト秒レーザー多光子励起実験の結果から水和電子の前駆体として水和前電子が存在することが知られている<sup>2),3)</sup>。しかしながら、水和前電子を経て水和電子が生成するまでは 1 ピコ秒以内の時間で進むため、パルスラジオリシス法では水和電子や水和前電子の反応性は未解明である。

我々は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、最高 250 フェムト秒時間分解能を有するパルスラジオリシス法を開発し、水和電子の生成過程の観測に成功した。また、電子捕捉剤を添加した系における水和電子の振る舞いの測定結果とモンテカルロシミュレーション計算を比較し、水和前電子の反応性が明らかになった。

## 2. 実験

阪大産研の S バンドフォトカソード RF 電子銃ライ

ナック(32MeV)と磁気パルス圧縮器を組み合わせ、バンチ幅 98fs(rms)の電子線パルスを得た。分析光として波長 800nm の Ti:Sapphire フェムト秒レーザーを用い、アバランシェ・フォトダイオード(APD)でレーザー光強度を測定した。吸光度の測定にはダブルパルス法を用いた。本装置の最高時間分解能は 250fs である。

試料として超純水(>18M $\Omega$ ·cm)を用意し、溶存酸素を取り除くため Ar ガスで 10 分間脱気した。電子捕捉剤として HClO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> を 0.05M、0.1M の各濃度で用いた。試料は光路長 1mm の石英ガラスセルに入れて室温で測定した。

## 3. 結果と考察

水和電子は波長 720nm、水和前電子は 1600nm に光吸収を持つことが知られており、本研究での 800nm での測定では、水和前電子と水和電子の光吸収が重なって測定される。水和前電子が 180fs で生成し 540fs で減少し、水和前電子の減少とともに水和電子が 540fs で生成する。電子捕捉剤存在下では、水和前電子が捕捉剤と反応することによって水和電子の初期生成量が減少し、水和電子が捕捉剤と反応する

ことによって水和電子の減衰の傾きが急になる。

電子捕捉剤として $\text{NaNO}_3$ を添加した時の過渡光吸収を図1に示す。水和電子(水和前電子)のジェミニート再結合反応と電子捕捉剤との反応を考慮したモンテカルロシミュレーション計算を行った結果を、実験結果に曲線で示す。

実験結果とシミュレーション計算の比較により得られた水和電子(水和前電子)と各電子捕捉剤との反応速度定数を表1に示す。水和電子との反応速度定数が $10^{10}$ オーダーなのに対し、水和前電子との反応速度定数は $10^{12}$ オーダーと2ケタ大きく、これは水和前電子の拡散が非常に速いためと考えられる。

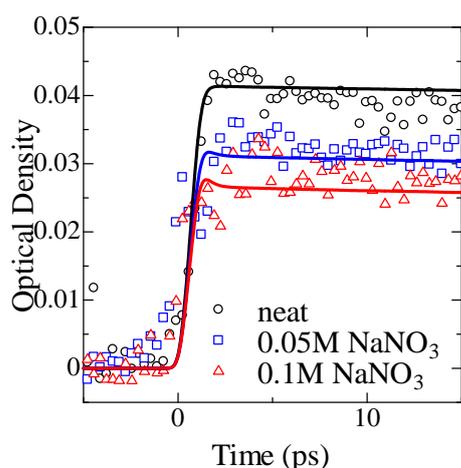
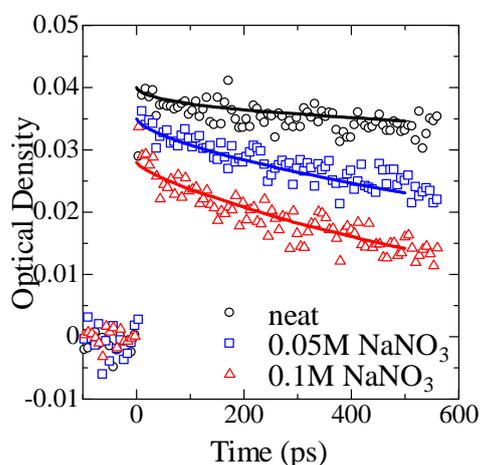


図1:  $\text{NaNO}_3$ を添加した時の吸光度変化

水和電子と電子捕捉剤は拡散律速で反応すると考えられ、電子捕捉剤との反応速度のファクターの違いは電子捕捉剤の拡散係数の違いによると考えられる。すなわち、 $\text{NO}_3^-$  ( $1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )は水和状態にあり分子サイズが  $\text{H}^+$ や $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $2.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )に比べて大きく、拡散しにくいと考えられる。

一方水和前電子と電子捕捉剤の反応は、水和前電子の拡散が非常に早く、化学反応ポテンシャル障壁で律速している(反応律速)と考えられる。すなわち、 $\text{NO}_3^-$ や $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $7.5 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )が持つ $\text{NO}_x$ 基は求電子性が高く、 $\text{H}^+$  ( $2.0 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )より反応しやすいと考えられる。

#### 4. まとめ

水和前電子( $e_{\text{pre}}^-$ )と水和電子( $e_{\text{sol}}$ )の超高速の反応ダイナミクスを解明するため、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の各電子捕捉剤を添加した水溶液の光過渡吸収をフェムト秒時間分解能で測定した。 $\text{NaNO}_3$ と $\text{CH}_3\text{NO}_2$ は $e_{\text{pre}}^-$ と反応しやすく、 $\text{HClO}_4$ と $\text{CH}_3\text{NO}_2$ は $e_{\text{sol}}$ と反応しやすいことが分かった。各電子捕捉剤は、 $e_{\text{pre}}^-$ と反応律速で、 $e_{\text{sol}}$ と拡散律速で反応することが分かった。

表1: 水和電子(水和電子)と電子捕捉剤の反応速度定数

	反応速度定数 $k$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )		
	$\text{HClO}_4$	$\text{NaNO}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$
水和前電子	$2.0 \times 10^{12}$	$7.5 \times 10^{12}$	$7.5 \times 10^{12}$
水和電子	$2.3 \times 10^{10}$	$1.1 \times 10^{10}$	$2.3 \times 10^{10}$

#### Reference

- 1) E. J. Hart et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1962) 4090.
- 2) A. Reuther et al., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16794.
- 3) R. A. Crowell et al., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17713.

## 多層シクロファンのラジカルカチオン

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

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

Radical Cation of Multilayered Cyclophanes

Dept. of Mol. Exc. Chem.<sup>a</sup>, Res. Lab. Quantum Beam Sci.<sup>b</sup>

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

In the present study, delocalization of a positive charge in  $\pi$ -stacked multi-benzene rings in multi-layered para- and meta-cyclophanes, in which benzene rings are connected by propyl chains to form a chromophore array with the face-to-face structure, was investigated by means of transient absorption spectroscopy during the pulse radiolysis using dichloroethane as a solvent. The local excitation and charge resonance (CR) bands were successfully observed. It was revealed that the CR band shifted to the longer wavelength side with the number of the benzene rings. The stabilization energy estimated from the peak position of the CR band showed the efficient charge delocalization over the cyclophanes. Furthermore, the CR bands showed the slight spectral change attributable to the change in distribution of the conformers. The substantially long lifetime of the CR band can be explained on the basis of the smaller charge distribution on the outer layers of the multi-layered cyclophanes.

有機分子固体に注入された正または負電荷は周囲の分子との相互作用により安定化されることから、その非局在過程の解明は有機発光デバイスや伝導性デバイスなどの機能性分子材料の設計において不可欠である。電荷の非局在過程の理解において、分子ダイマーは分子系の最小単位とみなすことができることから、種々の検討がなされている。分子ダイマーが酸化された時に生じる電荷共鳴帯は電荷非局在に起因するが、われわれは二つのベンゼン環が複数のアルキル鎖で固定された[3<sub>n</sub>]シクロファンを放射線化学的に酸化することにより電荷共鳴帯を観測し、それより求めた安定化エネルギーが二つのベンゼン間の距離の関数として表されることを明らかにした。<sup>1,2</sup> さらに、放射線化学的還元により、負電荷非局在に起因する電荷共鳴帯の観測にも成功した。<sup>3,4</sup> さらに電荷非局在過程の解明には、より多数分子間における電荷非局在過程の検討が不可欠である。本研究では、3および4分子のベンゼン環がface-to-faceにスタックした多層シクロファン(Fig. 1)を放射線化学的に酸化することにより電荷非局在過程の検討を行い、新たな知見を得たので報告

する。<sup>5</sup>

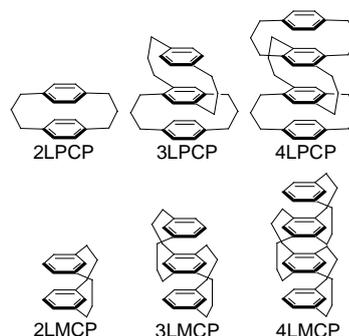


Fig. 1. Molecular structures of multi-layered cyclophanes

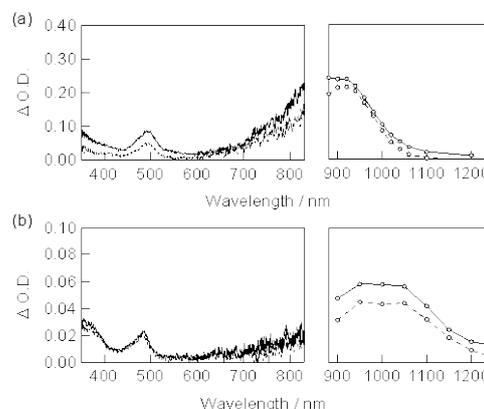
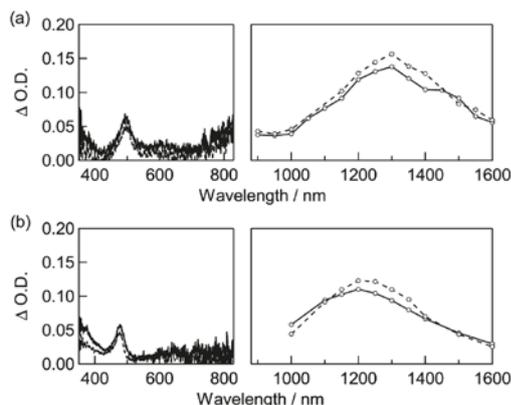
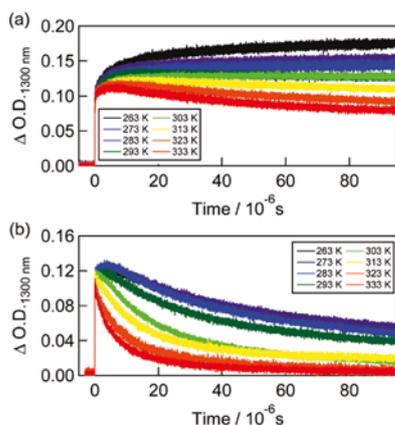


Fig. 2. Transient absorption spectra of (a) 3LPCP and (b) 3LMCP in DCE

本研究では*m*-または*p*-位をアルキル鎖で結合した[3.3]メタ-およびパラシクロファン(*n*LPCPおよび*n*LMCP, *n*はベンゼン環の数)をジクロロエタン(DCE)を溶媒としたパルスラジオリシスを適用することにより、過渡吸収を測定した。3LPCPの過渡吸収において、パルス後50 nsにおいて490およ



**Fig. 3.** Transient absorption spectra of (a) 3LPCP and (b) 3LMCP in DCE



**Fig. 4.** Kinetic trace of  $\Delta$ O.D. at 1300 nm during the pulse radiolysis of (a) 4LPCP and (b) 4LMCP (5 mM) in DCE at various temperature.

び900 nmにピークを確認することができ、それぞれ局所励起および電荷共鳴帯に帰属された。同様に3LMCPは1000 nmに電荷共鳴帯を示した。これらのピーク位置は対応する二層のシクロファンが示した電荷共鳴帯より長波長側であることから、三層のベンゼンに電荷が非局在していることが示唆された。さらに四層のシクロファンである4LPCPおよび4LMCPの電荷共鳴帯がさらに長波長側(Fig. 3. 1300, 1200 nm)に現れたことより、face-to-faceにスタックした構造を有する多層シクロファンの中では電荷が効率的に非局在することが示された。また、四層のシクロファンの電荷共鳴帯はパルス照射後数マイクロ秒に及ぶライズおよび長波長側シフトを示した。この現象はシクロファン環においてベンゼン環をつなぐアルキル鎖の運動に伴うコンフォーマーの分布の変化に起因することが分子軌道計算より示唆された。さらに、四層シクロファンのラジカルカチオンにおいては正電荷分布が内側のベンゼン環に多く分布するため長寿命化していることが示された。

## References

- 1) M. Fujitsuka, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 3531.
- 2) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 5735.
- 3) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima: *Chem. Commun.* (2009) 1553.
- 4) M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83** (2010) 1155.
- 5) M. Fujitsuka, S. Tojo, M. Shibahara, M. Watanabe, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 741.

# 新規シクロファンのダイマーラジカルアニオン

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

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

Dimer Radical Anion of New Cyclophanes

Dept. of Mol. Exc. Chem.<sup>a</sup>, Res. Lab. Quantum Beam Sci.<sup>b</sup>

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

The cyclophanes comprised of two 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) rings, anti- and syn-[2.2](4,7)benzothiadiazolophanes (**anti-1** and **syn-1**), were prepared for the first time. The differences of the physical properties in the overlapping mode of the  $\pi$ -systems are clearly observed, and **syn-1** shows much more significant transannular  $\pi$ -electronic interactions than **anti-1** especially in the redox properties and the stability of the radical anion species.

電荷の非局在過程は電荷伝導等の機能において重要な役割を担う。機能性有機分子の電荷非局在の理解において有機分子の二量体を検討することは非常に有用であり、これまでも特にダイマーラジカルカチオンについては広く放射線化学等の手法を用いることで検討されてきた。われわれも、ベンゼン環がアルキル鎖で距離および配向が固定されたシクロファンについて放射線化学的手法による検討を行うことで、安定化エネルギーの構造依存性を明らかにしてきた。<sup>1,2)</sup> さらに、従来ほとんど報告例がなかったダイマーラジカルアニオンについても電荷共鳴による安定化およびそのエネルギーの構造依存性を明らかにした。<sup>3)</sup> 二量体形成によるラジカルアニオンの安定化は種々の分子においても予想されることであるが、分子特有の方向性の影響を明らかにした例はない。本研究では電子受容性の分子である2,1,3-benzothiadiazole (BTD)を用いたシクロファン

構造を新たに合成し、放射線照射による分子内ダイマーラジカルアニオン形成を検討することで新たな知見を得たので報告する。<sup>4)</sup>

本研究で用いたBTDダイマー $\mathbf{1}$ をFig. 1に示した。BTDダイマーには異性体が存在するため、以下

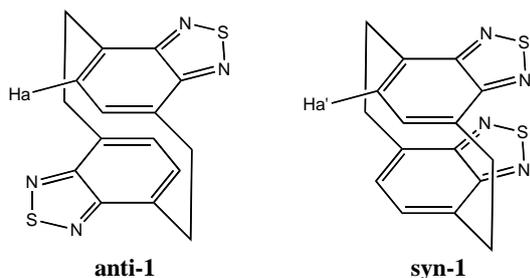


Fig. 1. Molecular structures of BTD dimers.

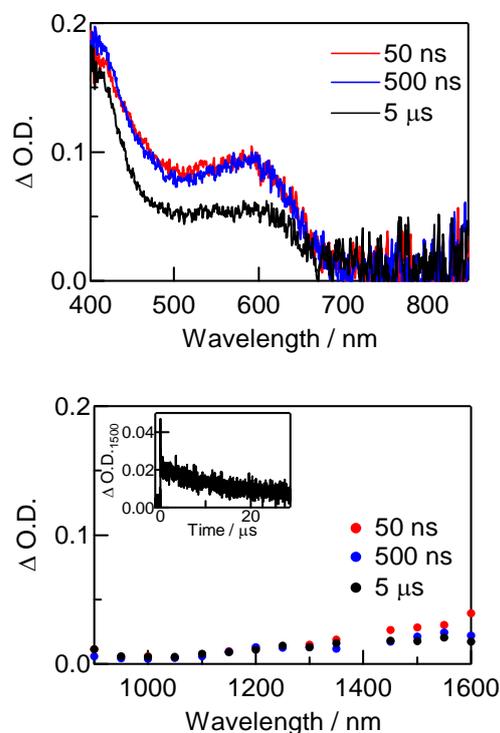
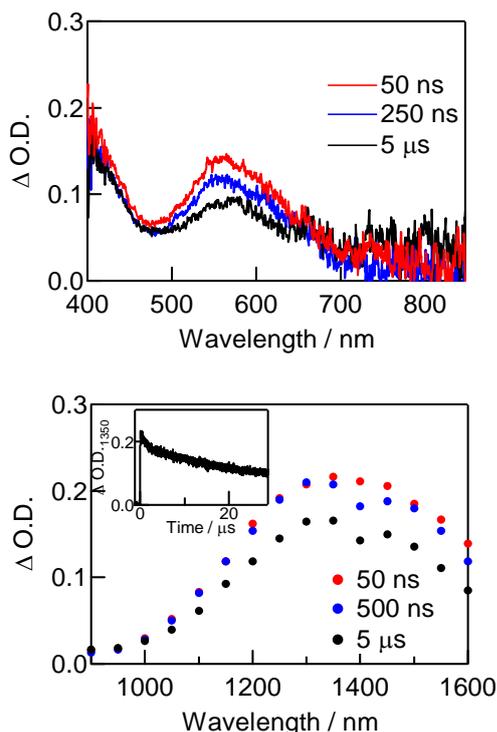
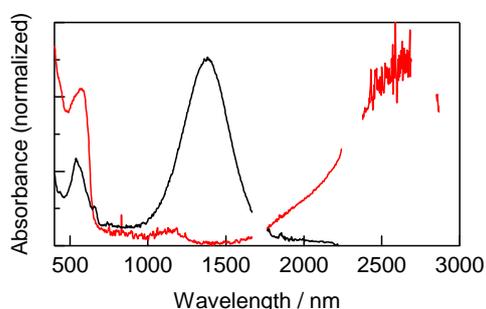


Fig. 2. Transient absorption spectra obtained at 50, 500 ns, and 5  $\mu$ s after 8-ns pulse irradiation during pulse radiolysis of **anti-1** (5 mM) in DMF under Ar at 293 K. Inset: Kinetic trace at 1500 nm during the pulse radiolysis.



**Fig. 3.** Transient absorption spectra obtained at 50, 250, 500 ns, and 5  $\mu$ s after 8-ns pulse irradiation during pulse radiolysis of **syn-1** (5 mM, Argon atmosphere) in DMF at 293 K. Inset: Kinetic trace at 1350 nm during the pulse radiolysis.



**Fig. 4.** Absorption spectra of **syn-1** (black) and **anti-1** (red) in MTHF glassy matrix at 77 K after  $\gamma$ -ray radiolysis.

**anti-1**および**syn-1**とする。BTDダイマーの吸収はBTDに比べ長波長シフトを示し、さらに350 nm付近にCT吸収帯を示すことより、分子間相互作用が示された。さらに、**syn-1**の還元電位はシフトおよびスプリットングを示したことより、**anti-1**より強い分子間相互作用が示唆された。

Fig. 2および3にそれぞれ**anti-1**および**syn-1**のDMF溶液のパルスラジオリシスによる過渡吸収

を示す。**anti-1**では600および  $> 1600$  nmに、**syn-1**は580および1350 nmに、それぞれ局在励起および電荷共鳴に帰属される吸収帯が確認されたことより、ダイマーラジカルアニオンの生成が確認された。さらに長波長領域における吸収帯生成の確認を行うために、MTHF 77 Kマトリックスに対して $\gamma$ 線照射を行ったところ、**anti-1**および**syn-1**の電荷共鳴帯が2640および1380 nmにそれぞれ確認された。**anti-1**の電荷共鳴帯がより長波長側に確認されたことは、分子間相互作用が**syn-1**より弱いことを示しており、電気化学測定の結果と一致する。さらに分子軌道計算より**syn-1**ではベンゼン環部および硫黄-硫黄原子間に結合性相互作用が示唆されたことより、強い相互作用が支持された。

## References

- 1) M. Fujitsuka, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 3531.
- 2) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 5735.
- 3) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima: *Chem. Commun.* (2009) 1553.
- 4) M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83** (2010) 1155.

# 遺伝子損傷の分子機構 I—DNA 鎖中に過渡的にトラップされる アニオンの配列依存性

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄

Trapping Sites of Excess Electron in DNA

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi

In early early stage of radiation-induced DNA damage, high-energy radiation ionizes nucleic acid bases, generating positive hole and electrons within DNA strand. Identification of the DNA sites that trap holes and electrons is essential to understanding the process of DNA damage caused directly by ionizing radiation. The higher reactivity toward oxidation is attributed to the formation of delocalized hole traps. Similar delocalized electron trap sites has been proposed theoretically. In the present work, we present spectral intermediates of a systematic series of electron adducts of oligonucleotides.

放射線照射により DNA がイオン化されると、生成したホールおよび電子は、最初 DNA 鎖の 4 種の核酸塩基(A, T, G, C) にランダムにトラップされるが、その後、安定な非局在化したトラップサイトへ移動し、その部位からの反応により損傷あるいは変異がおこると考えられている。ホールに関しては、配列に依存した理論的に計算されたイオン化ポテンシャルの値と、実験的に得られた G base の酸化され易さが良く一致し、そのトラップサイトの存在が明らかになっている<sup>1-3)</sup>。同様の理論的考察がアニオンについても行われているが<sup>4)</sup>、実験的に確かめられていない。低温凍結下での $\gamma$ 線照射後の ESR 測定<sup>5,6)</sup>、および我々のオリゴヌクレオチド(ODN)と水和電子との反応により得られたスペクトルから<sup>7,8)</sup>、チミン(T)シトシン(C)に電荷が移動していることが分かった。本研究では種々の配列のオリゴヌクレオチド(ODN)と水和電子との反応後得られるスペクトルからアニオントラップサイトが存在するかどうかについて検討した。

ODNはSigma Genosis 社より購入したカートリッジ精製のODNを用いた。パルスラジオリシス法

は10 mM リン酸buffer (pH 7.0), 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測定した。

量子化学計算によると、すべてがピリミジン塩基で構成される配列(例えばCCT, TTT)の配列のアニオンラジカルが最も安定で、ピリミジン塩基の両端にプリン塩基が存在している配列(ATG, GCA)が最も不安定とされており、それら配列を考慮したODNを用いた。

Fig. 1にGC (GCCGGCCCGGGCCGC)および

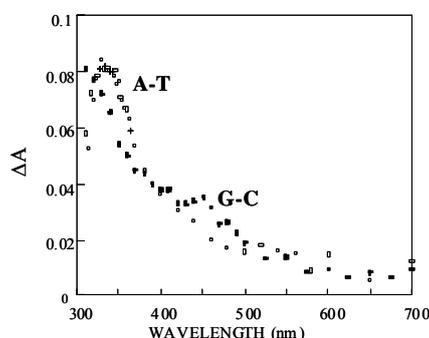


Fig. 1 Transient absorption spectra at 20  $\mu$ s after pulse radiolysis of ODN GC and AT

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

AT (ATAATTTAAATTAT) と  $e_{aq}^-$  との反応後得られるスペクトルを示す。4種の塩基で構成される二本鎖 ODN と  $e_{aq}^-$  の反応後得られるスペクトルはいずれもピリミジン塩基である C あるいは T の電子付加体であり、プリン塩基である A あるいは G の電子付加体は観測されなかった。AT においては 350 nm に吸収極大を持つ T の電子付加体であり GC においては 450 nm 付近に吸収を持つ C の電子付加体と帰属され、以下このスペクトルを基準に比較した。

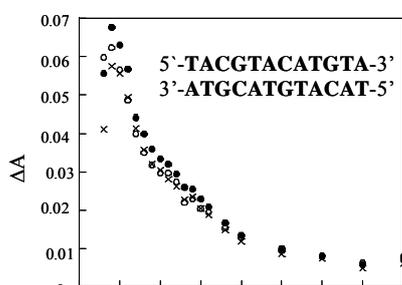


Fig. 2 Transient absorption spectra at 5  $\mu$ s (○), 20  $\mu$ s (□), 50  $\mu$ s (×) after pulse radiolysis of ODN ATG

種々の配列の ODN と  $e_{aq}^-$  の反応後得られるスペクトルより、末端部位から優先的に反応し、いずれも C あるいは T の混じったスペクトルを与えた。いずれも ODN と  $e_{aq}^-$  との反応が律速であり<sup>9)</sup>、DNA 鎖でのアニオンの移動は速いものと思われる<sup>10)</sup>。興味あることに、Fig. 2 に示す配列 ODN ATG において観測されるスペクトルは T にトラップされたスペクトルを与えた。量子化学計算の

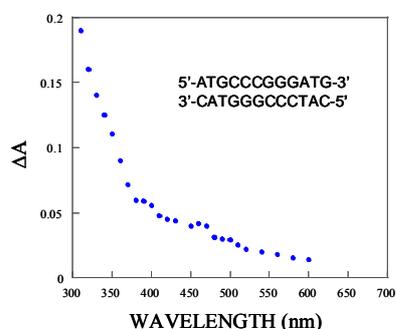


Fig. 3 Transient absorption spectrum at 10  $\mu$ s after pulse radiolysis of ODN ATGCCC

手法によると<sup>4)</sup>、ATG の配列(ピリミジン塩基の両端にプリン塩基を持つ配列)は最もエネルギーが高い。ところが、その配列の後に CCC を結合

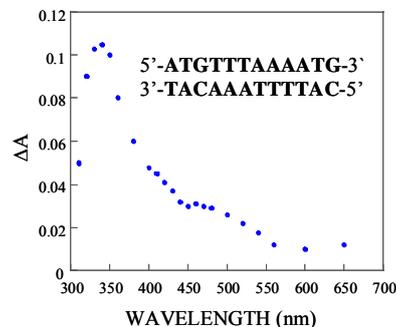


Fig. 4 Transient absorption spectrum at 10  $\mu$ s after pulse radiolysis of ODN ATGTTT

させた ODN(ATGCCC)では C にトラップされたものを与えた (Fig. 3)。また TTT を結合した ODN(ATGTTT)は T にトラップされたスペクトルを与えた。これらの結果は、最初末端 ATG サイトにトラップされた電子は、安定なサイト TTT あるいは CCC に移動していることを示唆している。

## References

- 1) I. Saito, T. Nakamura, K. Nakatani, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 12686
- 2) A. A. Votyuk, J. Jortner, M. Bixon, N. Rosch *Chem. Phys. Lett.* **324** (2000) 430
- 3) K. Senthilkumar, F. C. Grozema, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, and L. D. A. Siebbeles *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 13658
- 4) A. A. Votyuk, M.-E. Michel-Beyerle, and N. Rosch *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001) 231
- 5) W. A. Bernhard *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2187
- 6) M. Yan, D. Becker, S. Summerfield, P. Renke, and M. D. Sevilla *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1983
- 7) R. Yamagami, K. Kobayashi, and S. Tagawa *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 14772
- 8) R. Yamagami, K. Kobayashi, and S. Tagawa *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 12201
- 9) K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, and T. Majima *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 2144
- 10) K. Tainaka, M. Fujitsuka, T. Takada, K. Kawai, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 14657

## 高分子電解質膜中におけるパルスラジオリス

産研量子ビーム科学研究施設<sup>a</sup>、工学研究科環境エネルギー工学専攻<sup>b</sup>

藤乗幸子<sup>a\*</sup>、誉田義英<sup>a</sup>、秋山庸子<sup>b</sup>、西嶋茂宏<sup>b</sup>

Formation of Aromatic Radical Cations in Nafion Membranes by Pulse Radiolysis

Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>a</sup>, Graduate School of Engineering, Div. of Sustainable Energy and Environmental Engineering<sup>b</sup>

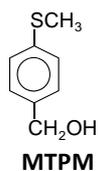
Sachiko Tojo<sup>a\*</sup>, Yoshihide Honda<sup>a</sup>, Yoko Akiyama<sup>b</sup>, Shigehiro Nishijima<sup>b</sup>

We have investigated the one-electron oxidation reactions of aromatic compounds (S) in Nafion membranes using the pulse radiolysis technique under room temperature. Nafion samples were doped with S in the membrane. The one-electron oxidation reaction of S was clearly observed in Nafion membranes. Radical cations of S ( $S^{\bullet+}$ ) was observed with the time resolution of 10 ns and has a long lifetime in Nafion membranes. For hydrophobic aromatic sulfides, the formation of hydroxyl radical adduct and dimer radical cation of S ( $S_2^{\bullet+}$ ), which is generated between  $S^{\bullet+}$  and neutral S were observed. This suggests that hydrophobic S is localized inside of the water-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionic clusters in the carbon-fluorinated part of the membranes, mostly.

薄膜内における量子ビーム誘起現象の解明から各種材料の劣化機構を明らかにすることが期待できる。固体高分子電解質膜の劣化は生成するフリーラジカルによる化学的劣化が重要な要因であるとされている。本研究では電子線パルスラジオリス法により高分子電解質薄膜中量子ビーム誘起ラジカルを生成させ、その反応性の検討から膜中における化学的劣化機構を明らかにすることを目的とした。本年度、ナノ秒薄膜対応パルスラジオリスシステムを構築し、高分子電解質薄膜 Nafion-117 中での量子ビーム誘起活性中間体の生成とその反応性を検討した。

ナノ～マイクロ秒領域における薄膜対応（膜厚数 100 μm）透過吸収型電子線パルスラジオリスシステムを 250 - 1600 nm の測定波長領域で構築した。メチルチオフェニルメタノール (MTPM) をドーブした Nafion 膜を作製し、そのパルスラジオリスを行った。

MTPM をドーブさせた Nafion の吸



収スペクトルを図 1 に示す。水溶液中フリーの状態では 250 nm に  $\lambda_{max}$  が観測されるのに対し (e)、Nafion 中においては 350 nm まで吸収のシフトが観測された (a)。吸収のシフトはドーブさせる基質水溶液の水分量に依存した (a-c)。一方ビフェニルのような hydrophilic な基質においては吸収のシフトは観測されずフリーなものに一致した。以上の結果から MTPM で観測された長波長の吸収は、hydrophobic な MTPM が Nafion 膜の親水コア内に捕捉されたものがコア内で相互作用するこ

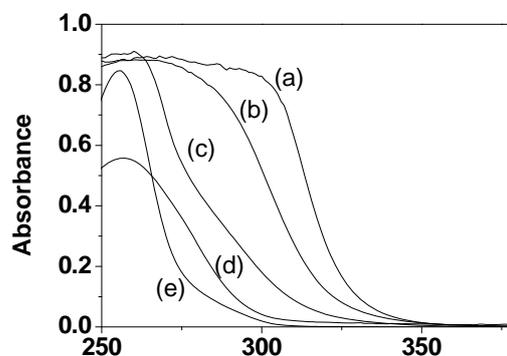


Figure 1. UV absorption spectra observed for MTPM doped Nafion-117. In doped (a) H<sub>2</sub>O, (b) H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (9:1), (c) H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN (9.5:0.5), (d) MeOH, and (e) MTPM in H<sub>2</sub>O.

\* tojo@sanken.osaka-u.ac.jp

とが示唆された。

Nafion117 の電子線パルスラジオリシスにおいて、捕捉電子に帰属される吸収は観測されなかった。Nafion の構造から、電子親和性の高い主鎖および側鎖-F 基への選択的な電子捕捉が示唆された (Scheme1(2))。水中 MTPM をドープした Nafion の電子線パルスラジオリシスを図 2 に示す。パルス直後 560 nm 付近に MTPM ラジカルカチオン (MTPM<sup>•+</sup>)、360 nm に MTPM の OH<sup>•</sup>付加体 (MTPM-OH<sup>•</sup>) 生成が確認された。パルス後 20 μs には MTPM<sup>•+</sup>の消失とともに MTPM<sup>•+</sup>の σ (500 nm) および π (800 nm) 型の二種類のダイマーラジカルカチオン (MTPM)<sub>2</sub><sup>•+</sup>の生成が確認された (Scheme1(4))。

メタノール中 MTPM をドープした Nafion の電子線パルスラジオリシスを図 3 に示す。パルス直後 MTPM<sup>•+</sup>の生成は確認されたが、MTPM-OH<sup>•</sup>は生成しなかった。パルス後 20 μs においても MTPM<sup>•+</sup>は消失せず、π - (MTPM)<sub>2</sub><sup>•+</sup> (800 nm) 型の生成のみがわずかに確認された。

Nafion 膜内親水コア内に捕捉された MTPM では Nafion のパルスラジオリシスの直接的イオン化によって生じる Nafion<sup>•+</sup>による直接的酸化機構 (Scheme1(3)) に加え、親水コア内の水から生成した OH<sup>•</sup>による間接的酸化機構の存在が明らかとなった (Scheme1(6))。これらの中間体の寿命はフリー MTPM<sup>•+</sup>比、非常に長く観測された。さらに親水コア内という空間場での高効率選択的な二量化が明らかとなった。このような酸化反応活性種の長寿命化や特異的空間場における反応が Nafion 膜の劣化へ影響することが示唆された。メタノール中 MTPM をドープした Nafion では、MTPM は Nafion の主鎖および側鎖疎水部位への捕捉が示唆され、その捕捉量も減少した。また MTPM-OH<sup>•</sup>が生成されないことから、酸化過程は主に Nafion<sup>•+</sup>による直接的酸化機構によるものと示唆された。

Nafion 膜のパルスラジオリシスにおいて、一電子酸

化反応活性種の測定から、その酸化機構と反応空間場の関係を明らかにすることができた。

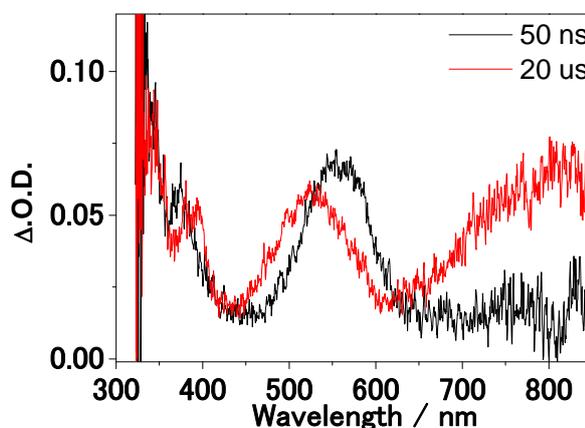


Figure 2. Transient absorption spectra obtained at 50, and 20000 ns after an electron pulse MTPM in H<sub>2</sub>O doped Nafion-117.

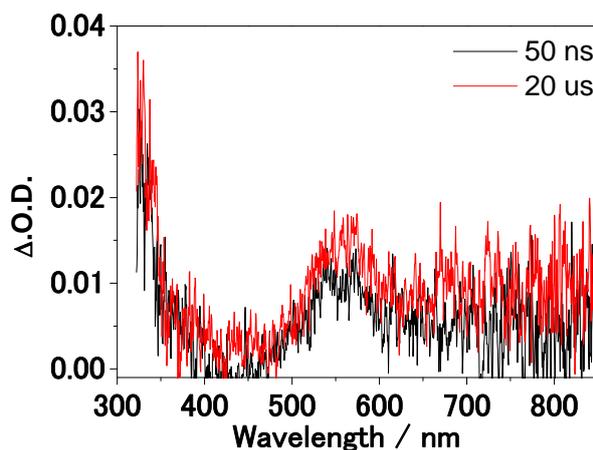
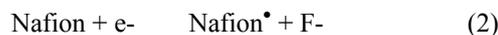


Figure 3. Transient absorption spectra obtained at 50, and 20000 ns after an electron pulse MTPM in MeOH doped Nafion-117.



Scheme 1. Pulse radiolysis of MTPM doped Nafion

# フェムト秒 RF 電子銃の開発とフェムト秒電子線パルスの計測

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野

菅晃一\*、楊金峰、近藤孝文、法澤公寛、小方厚、吉田陽一

Femtosecond photocathode RF gun and femtosecond electron bunch measurement

Dept. of Advanced Nanofabrication

Koichi Kan<sup>\*</sup>, Jinfeng Yang, Takafumi Kondoh, Kimihiro Norizawa, Atsushi Ogata, Yoichi Yoshida

In ISIR, pulse radiolysis with high time resolution has been developed. In order to improve the time resolution from femtosecond to attosecond, magnetic bunch compression involving a femtosecond electron bunch is essential. The development of femtosecond photocathode RF gun was carried out and a femtosecond electron bunch was generated. Monochromatic THz radiation based on Coherent Cherenkov Radiation (CCR) was studied. In the experiment, picosecond electron bunch produced by a photocathode RF gun linac was used.

## 1. はじめに

阪大産研では、高時間分解能パルスラジオリシスの開発を行っている。これまで、100フェムト秒電子線パルスの発生に成功し、フェムト秒電子線パルスを用いたパルスラジオリシスにより、水和電子の生成過程[1]やドデカンのカチオンラジカル励起状態[2]をフェムト秒時間領域で明らかにしてきた。さらに時間分解能を向上したアト秒パルスラジオリシスの実現により、放射線誘起による物質のイオン化および励起の過程を詳細に観測でき、出発点である放射線誘起反応とその後の反応全体を明らかにすることが可能となる。

しかし、アト秒パルスラジオリシスを実現するためにはアト秒電子線パルスの発生が不可欠である。これまでのピコ秒電子銃では、磁気パルス圧縮で得られるパルス幅は100フェムト秒程度が限界となっている[3]。さらに短い電子線パルスを得るためには、新たな手法として、RF電子銃からフェムト秒電子線パルスを発生し、磁気パルス圧縮を用いてフェムト秒からアト秒までに電子線パルスを圧縮することが不可欠となる[4]。そこで、本研究では、電子銃からフェムト秒電子線パルスを発生するフェムト秒電子銃の研究を行った。また、パルス幅測定を行うビーム診断方法の開発を目的として、電子ビームからのコヒーレントチェレンコフ放射(CCR)を用いて準単色THzを発生し、電子線パルスの測定を行った。

## 2. フェムト秒フォトカソードRF電子銃の開発とフェムト秒電子線パルスの発生

図1(a)にフェムト秒電子銃と測定系を示す。フォトカソードRF電子銃(S-バンド1.6セル、材質:無酸素銅)を用いて電子線パルスを発生した。レーザーをカソードに照射すると、光電効果により発生した電子は、電子銃の加速空洞内電場(>100 MV/m)で加速される。本研究では、フェムト秒レーザーの3倍高調波(THG)を用いてフェムト秒電子線パルスの発生を行った。

発生したフェムト秒電子線パルスの電荷量、Q-scan法によりエミッタンス、phase-scan[5]法によりパルス幅を測定した。電荷量は、カソード表面における加速電場に依存する。15  $\mu$  J/pulseのフェムト秒THGを用いて、レーザー入射位相の調整で最大90 pC/pulseの電荷量を得た。エミッタンスは、電子ビーム径の四極電磁石磁場強度依存性を用いて、Q-Scan法により測定された(QM,CCD1)。電子銃における加速位相を25°に固定し、0.8 mm-mradの熱エミッタンスが得られ、非常に指向性の良い電子ビームであることが分かった。パルス幅は、エネルギー分散の加速管での加速位相依存性を用いて、phase-scan法により測定された(BM,CCD2)。

図1(b)に、カソードにおけるレーザースポット径を変化させたときの、パルス幅の電荷量依存性を示す。スポット径が大きい場合、空間電荷効果によるパルス幅の増大を低減できるが、径方向エミッタンスは悪化する。しかし、今後のアト秒磁気パルス圧縮では径方向エミッタンスに起因する収差でのパルス幅増大も考慮する必要がある[4]、小さなスポット径でも空間電

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

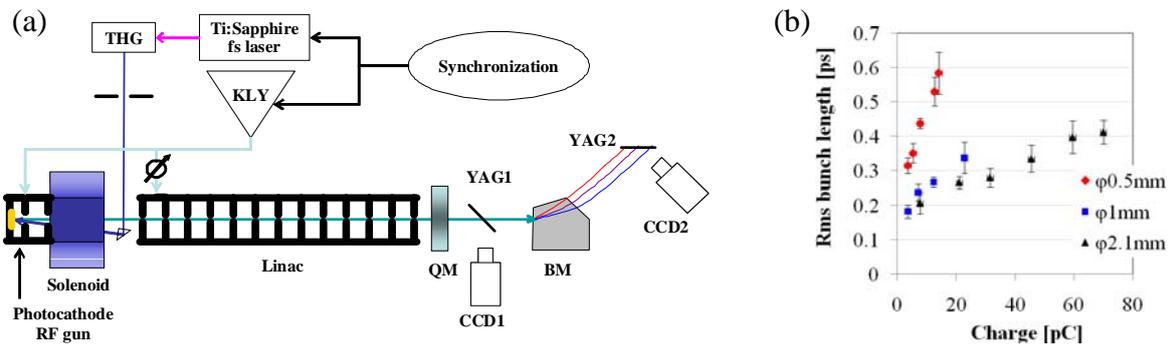


図1 (a) RF 電子銃にフェムト秒レーザーの励起によるフェムト秒電子線パルスの発生と測定システム、  
(b)RF 電子銃出口での電子線パルス幅とレーザーのスポット径と電荷量との依存性の測定データ

荷効果の低減により、大きなスポット径の場合と同等のパルス幅が得られることが明らかとなった。また、スポット径が1mm、電荷量が4pC/pulse時、200 fsの電子線パルス発生に成功した。

### 3. コヒーレントチェレンコフ放射(CCR)の測定

CCRによる電子線パルス幅測定の研究では、S-バンドフォトカソードRF電子銃ライナックからの電子ビームを用いた。クライストロンのマイクロ波と同期したピコ秒UVを用いて、フォトカソードRF電子銃から、低エミッタンスピコ秒電子ビームの発生を行った。その後、加速管により電子ビームを26 MeVまで加速を行い、CCRの発生と計測を行った。CCRの材質は合成石英管であり、比誘電率は3.8である。CCRの計測では、マイケルソン干渉計とTHzの検出器には液体He冷却Siポロメータを用いた。図2に示すように干渉計での移動鏡とポロメータからの出力を用いて、インターフェログラムを計測した。さらに、インターフェログラムを高速フーリエ変換(FFT)することにより、周波数スペクトルを得た。低電荷量電子ビーム(5 pC/pulse)を用いて、CCR発生を行ったとき、2.5 psのパルス幅に相当する0.4 THzまでの放射に成功した。さらに、得られた周波数スパイクは理論的な周波数モード解析結果(×)と一致した(図2)。今後、電子ビームパルス幅の診断、イメージング、プローブ光としての応用利用が期待される。

### 4. まとめ

フェムト秒電子銃を開発し、電子銃から200 fsの電子線パルス発生に成功した。今後、高次補正の磁気

パルス圧縮によりサブフェムト秒・アト秒電子線パルスの発生を行う。パルス幅の計測手法として、コヒーレント遷移放射(CTR)、コヒーレントチェレンコフ放射(CCR)による計測を予定している。これまでCCRによる単色THzが得られており、THzイメージングの応用のみならず、THz領域のパルスラジオリシスの開発が期待できる。

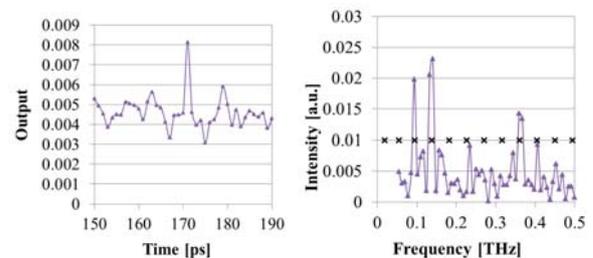


図2 電子ビームからコヒーレントチェレンコフ放射(CCR)のインターフェログラムと周波数スペクトル

### Reference

- 1) J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A 629, 6 (2011).
- 2) T. Kondoh et al., Radiat. Phys. Chem 80, 286 (2011).
- 3) K. Kan et al., Nucl. Instr. and Meth. A 597, 126 (2008).
- 4) K. Kan et al., Nucl. Instr. and Meth. A 622, 35 (2010).
- 5) D. H. Dowell et al.: SLAC Report No. SLAC-PUB-9541, revised 2002.

# フェムト秒パルスラジオリシスの開発

産研ナノ極限ファブ리케이션分野

楊金峰\*、近藤孝文、菅晃一、法澤公寛、古澤孝弘、小方厚、吉田陽一

Femtosecond pulse radiolysis

Dept. of Advanced Nanofabrication

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

Ultrafast pulse radiolysis with femtosecond time resolution has been successfully developed using a femtosecond electron beam and a time-synchronized femtosecond laser in Osaka University. This development initiated the experimental study of pulse radiolysis in the femtosecond time region. In this meeting, we will report the development of femtosecond pulse radiolysis using the analyzing light from 400 nm to 2 $\mu$ m. The primary processes in radiation chemistry, i.e. formation or reaction kinetics of solvated electrons in polar liquids and geminate ion recombination in non-polar liquids, were discussed.

## 1. はじめに

阪大産研では、パルスラジオリシスの時間分解能を向上させるため、フォトカソードRF電子銃ライナックと磁気パルス圧縮を用いてフェムト秒電子線パルスの発生を行い、最高240フェムト秒の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[1, 2]。また、電子ビームと分析レーザー光パルスの安定性を向上させ、初めてパルスラジオリシスにおいて厚さ0.1mmの薄いサンプルセルでの過渡吸収の測定に成功した。今年に、フェムト秒パルスラジオリシスの利用拡大を目指して、測定光波長を400nm $\sim$ 2 $\cdot$ m拡大した可視・近赤外領域のフェムト秒パルスラジオリシスの開発をスタートし、パルスラジオリシスによるアルカン中のカチオンラジカルの生成過程とジェミネートイオン再結合過程の研究、水やイオン液体などの極性溶媒中の溶媒和電子と溶媒和前電子の生成と反応性の研究を行っている。

## 2. 可視・近赤外フェムト秒パルスラジオリシスの開発

図1に、開発している可視・近赤外フェムト秒パルスラジオリシスシステムを示す。フェムト秒

短パルス電子ビームの発生には、昨年に報告したレーザーフォトカソードRF電子銃ライナックと磁気パルス圧縮器を用いた[1]。すなわち、フォトカソードRF電子銃から低エミッタンスのピコ秒電子線パルスを発生し、ライナックの加速RFによる電子線パルスのエネルギーを変調させた後、磁気パルス圧縮によりパルスラジオリシス励起用フェムト秒電子線パルスを生成する。発生した電子ビームのパルス幅は、空間電荷効果のためパルス内の電荷量に依存し、電子線パルスのエネルギーの変調にも依存する。電子線パルスのエネルギー変調は、ライナックの加速RFにより行われるためRF位相によって決められている。すなわち、圧縮後のパルス幅はライナックの加速RF位相に依存していることを示す。我々の研究では、パルス幅が最短の時のRF位相は94 $^{\circ}$ であった[3]。図2に、ライナックの加速RF位相が変えた時、測定した水中での水和電子の過渡吸収データを示す。この時、電荷量が0.4nC、サンプルセルの光路長が1mmであった。分析光パルスの幅が107fs、波長が800nmであった。加速RF位相が94 $^{\circ}$ 時の過渡吸収の立ち上がり時間が最も短く1.34psであった。RF位相が94 $^{\circ}$ より小さいまたは大きい場合、電子線

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

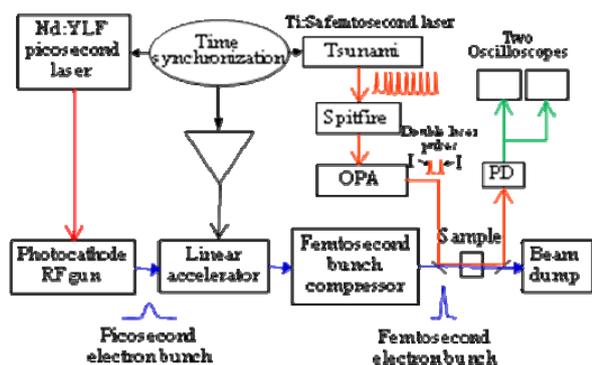


Fig. 1 Femtosecond pulse radiolysis system using the analyzing light from 400 nm to 2 $\mu$ m.

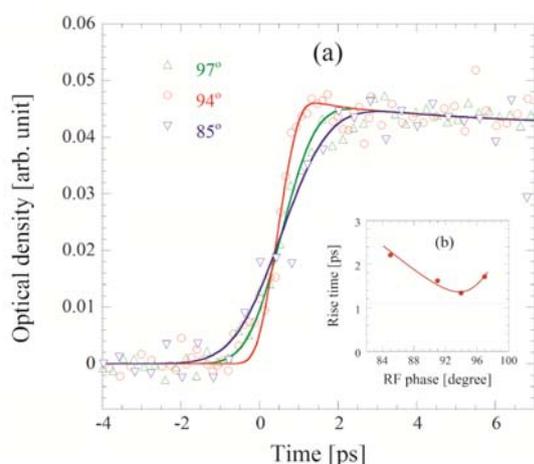


Fig. 2 Transient absorption signals in 1-mm-thick water monitored at 800 nm and rise time of the absorption signals as a function of the linac phase.

パルス幅が長くなるため、水和電子の過渡吸収の立ち上がり時間が遅くなった。立ち上がり時間の解析により、加速RF位相が84°、94°と97°の時の電子線パルス幅はそれぞれ1.1ps、200fsと600fsと得られ、これらの値は我々がストリークカメラによる実測したパルス幅と良く一致している。可視・近赤外パルスラジオリシスの測定には、400nm~2.0 $\mu$ m波長可変のフェムト秒レーザー分析光パルスを利用した。

### 3. 可視・近赤外領域での過渡吸収の測定

過渡吸収の測定については、従来の分析光パルスをもつ (signalとreference) に分けて、それぞれを2つのフォトダイオードで測定する方法がある。しかし、両パルスが同じ光路に通ることが難

しい、2つのフォトダイオードを用いるため精密補正が困難などの問題も生じる。本研究では、阪大産研が開発したダブルパルス過渡吸収測定法 [4]を利用した。Ti:Sapphireレーザーオシレータ (Tsunami) から発生したフェムト秒レーザー光パルスは再生増幅器 (Spitfire) により増幅させた後、OPAによる波長を変換され、分析光パルスとして利用される。SpitfireとOPAの繰り返しが1kHzであるため、signalとreferenceダブルパルスの間隔が1msと長くなってしまふ。この問題を克服するために、図1に示すような2台オシロスコープを用いたダブルパルス測定法を開発した。現在、この測定法を用いて、アルカン中のジェミニネートイオン再結合過程の観測、水やイオン液体などの極性溶媒中の溶媒和電子と溶媒和前電子の生成と反応性の研究を行っている。図3に、パルスラジオリシスで初めて観測した水中での水和前電子の過渡吸収データを示す。測定波長は1200と1300nmであった。

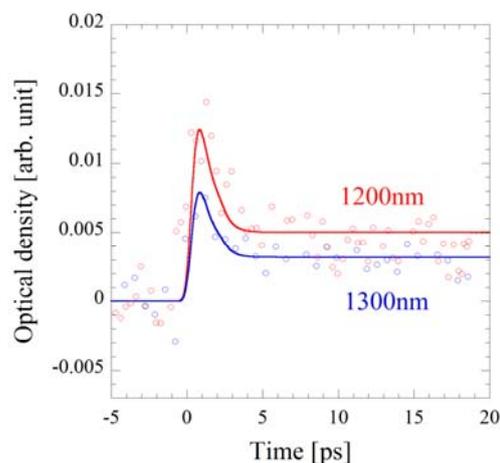


Fig. 3 Transient absorption signals in 1-mm-thick water monitored at 1200 and 1300 nm.

### Reference

- 1) J. Yang, et. al., Nucl. Instrum. Meth. A 629 (2011) 6-10.
- 2) T. Kondoh, et. al, Radiat. Phys. Chem. 80 (2011) 286-290.
- 3) K. Kan, et. al., Nucl. Instrum. Meth. A 622 (2010) 35-40.
- 4) J. Yang, et. al., Radiat. Phys. Chem. 78 (2009) 1164-1168.

# ビフェニル-ドデカン溶液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

近藤孝文\*、楊金峰、法澤公寛、菅晃一、古澤孝弘、小方厚、吉田陽一

Femtosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in biphenyl-dodecane solution

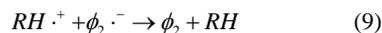
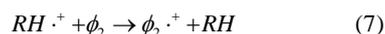
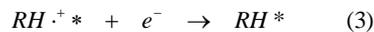
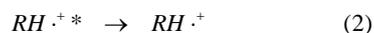
Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>

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

The kinetics of geminate ion recombination was studied by the femtosecond pulse radiolysis of n-dodecane with biphenyl solution. The complicated biphenyl concentration-dependence behaviours of the transient absorptions at 800nm are observed and elucidated with a Monte Carlo simulation of geminate recombination and charge transfer processes in the dodecane-biphenyl solution. The experimental data suggested the existence of n-dodecane excited radical cation in the radiolysis. It plays very important roles especially in the high-concentration solution. The reaction rate constant of the excited radical cation with biphenyl molecule was  $3.5 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is comparable with the reaction rate constant of the electron with biphenyl molecule. The contributions of the geminate ion recombination, the charge transfer reaction and the relaxation of the excited radical cation were obtained as a function of the biphenyl concentration.

## はじめに

ドデカンは、核燃料再処理における抽出剤溶媒として利用されており、その放射線分解の観点から、放射線化学初期過程の全貌を解明する必要がある。ドデカンは、クーロン相互作用が比較的長距離まで到達するので、放射線化学反応を特色づける主要な初期過程はジェミネートイオン再結合である。しかし、過去の研究において、イオン化してラジカルカチオンと電子が生成し、ジェミネートイオン再結合するというモデルに基づき解析したところ、100ps以内の時間領域で実験値と理論値が一致しないという問題があった。この問題は、パルスラジオリシスシステムの時間分解能の不足が原因の一つと考えられた。この問題を解決するために、阪大産研ではフォトカソードRF電子銃LINACを用いて最高240 fsの時間分解能のフェムト秒パルスラジオリシスシステムを開発した。電子捕捉剤として四塩化炭素、カチオン捕捉剤としてトリエチルアミン (TEA) を添加した場合のドデカンラジカルカチオンの時間挙動を測定し、その結果からラジカ



Schem1 Primary process of n-dodecane considering  $RH^{\cdot+*}$  with biphenyl.

ルカチオンの前駆体として7 psの寿命を持つ励起ラジカルカチオンが存在していることをこれまでに報告した[1]。ビフェニルは、Schem1に示したように両捕捉剤として作用する代表的芳香族溶質であり、これまでに多くの活性種反応の研究がなされてきた[2,3]。励起ラジカルカチオンの反応性を解明するためにビフェニルを添加した時のドデカンラジカルカチオンの時間挙動のビフェニル濃度依存性を測定した。

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

## 実験

試料は、Aldrich製ドデカンにゾーン溶融精製されたビフェニルを溶解し、石英セルに計量した後にAr置換した。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フェムト秒レーザー、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り、レーザーパルス列中で電子線と一致するパルスで信号光(I)、1周期前のパルスで基準光(I<sub>0</sub>)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した。

## 結果と考察

ドデカンに両捕捉剤として作用するビフェニルを添加し、ドデカンラジカルカチオンの光吸収が主要である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にラジカルカチオンの時間挙動のビフェニル濃度依存性を示した。800 nmでの時間挙動は、非常に複雑な濃度依存性を示した。希薄溶液では、

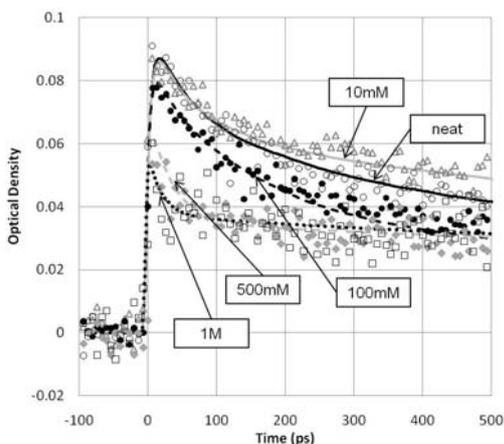


Fig.1 Transient absorption at 800 nm in neat n-dodecane and biphenyl-dodecane solution.

neatドデカンの場合よりもカチオンラジカルの減衰が遅くなり、濃厚溶液では、初期収量が顕著に減少し、減衰が速くなった後にプラトーが観測された。この複雑な結果は、Scheme1に示した励起ラジカルカチオンを考慮した反応体系のシミュレーションによる各活性種の時間挙動と、測定波長800 nmでの、ドデカンラジカルカチオン、ドデカン励起状態、ビフェニルラジカルカチオン、ビフェニルラジカルアニオンの吸収帯

の重なりを考慮することによりFig.1 実線で示したように理論的に説明することができた。ラジカルカチオンの初期収量は、ビフェニル濃度増加により顕著に減少した。これは、前駆体である励起ラジカルカチオンからビフェニルへの電荷移動反応によるものである。ビフェニル濃度依存性から、ビフェニルと励起ラジカルカチオン、ラジカルカチオン、電子の反応速度定数をそれぞれ求め、ビフェニルドデカン溶液中のジェミニネートペアの変遷と電荷移動反応の速度定数を求めた。その結果をFig.2に示した。励起ラジカルカチオンの反応速度定数として  $3.5 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を得た。これは、ラジカルカチオンの反応速度定数よりも一桁大きく、電子と同程度の反応速度定数であった。このことから、ドデカン励起ラジカルカチオンの実体は、シクロヘキサン等で議論されてきた高移動度

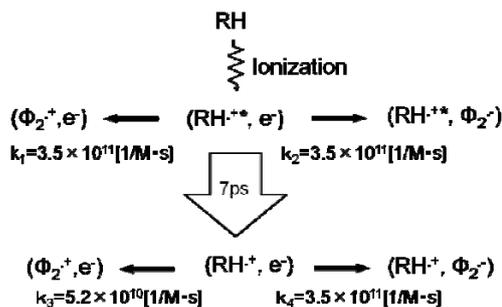


Fig.2 The kind of geminate pairs in biphenyl-dodecane solution and the Charge-transfer reaction rate

正孔である可能性が高いと考えられる。またシミュレーションにより、励起ラジカルカチオンの分岐収量を求めた。neatドデカンでは、励起ラジカルカチオンの27%がジェミニネートイオン再結合し、73%が脱励起によりラジカルカチオンとなった。励起ラジカルカチオンは、7 psと短寿命であるが、1Mビフェニル溶液では、60%がビフェニルに電荷移動し、特に高濃度溶液では重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

## Reference

- [1] T. Kondoh, et. al, Radiat. Phys. and Chem.80 (2011) 286-290.
- [2] Y. Yoshida, et. al., Radiat. Phys. and Chem.34 (1989), 493-496.
- [3] S. Tagawa, et. al., Radiat. Phys. and Chem.19 (1982), 277-282.

## 放射線化学的手法によるフッ素系高分子電解質膜の劣化に関する研究

産研量子ビーム科学研究施設<sup>a</sup>、工学研究科環境エネルギー工学専攻<sup>b</sup>

上柿亮真<sup>b</sup>、誉田義英<sup>a\*</sup>、藤乗幸子<sup>a</sup>、青柳嘉一<sup>a,b</sup>、秋山庸子<sup>b</sup>、西嶋茂宏<sup>b</sup>

Investigation of polymer electrolyte membrane with positron annihilation spectroscopy

Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>a</sup>, Graduate School of Engineering, Div. of Sustainable Energy and Environmental Engineering<sup>b</sup>

Ryoma Uegaki<sup>b</sup>, Yoshihide Honda<sup>a\*</sup>, Sachiko Tojo<sup>a</sup>, Yoshikazu Aoyagi<sup>a,b</sup>, Yoko Akiyama<sup>b</sup>, Shigehiro Nishijima<sup>b</sup>

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<sup>®</sup>, which is a representative PEMFC composed of per-fluorinated sulfonic acid, using positron annihilation spectroscopy, solution analysis and so on. Degradation process of Nafion exposed to different radicals were investigated intensively by solution analysis in this year. The results showed that the location dissociation starts depends on the radical species.

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。これまでプロトン伝導度( $\sigma_p$ )の低下を劣化の初期過程と考え、加熱や $\gamma$ 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<sup>1)</sup>。その結果、例えば $\gamma$ 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る影響も異なるからだと考えられる。一般に燃料電池の劣化を促進する方法としてフェントンテストが用いられてきているが、このテストではいろいろなラジカルが生成されるため、異なる劣化パターンが同時に進行している可能性があり、劣化機構解明の妨げになっている可能性もある。そこで、劣化のメカニズムを理解するためには、ラジカル種が電解

質膜に与える影響の違いを明確にする必要がある。そこで、前年度末から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てきている。

劣化に関係するラジカルは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、 $\gamma$ 線照射により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。高分子電解質膜には、プロトン伝導性や耐久性に優れており、固体高分子型燃料電池の電解質膜として代表的なNafion<sup>®</sup>-117(DuPont社製)を用いた。超純水中にNafion<sup>®</sup>を浸漬し、N<sub>2</sub>O雰囲気、Ar雰囲気において、それぞれ $\gamma$ 線を照射した。照射後、Nafion<sup>®</sup>を取り除いた後の溶液をpHメーター、ICP-AES(高周波誘導プラズマ原子発光分析)、イオンクロマトグラフおよびTOC(全有機炭素量測定装置)を用いて分析し、それぞれの生成物によるNafion<sup>®</sup>の劣化挙動について調べた。また分子軌道計算との照合によるラジカル反応の検証を行った。

ヒドロキシラジカルが主に生成される環境下で100 kGyまで照射した時の溶液分析の結果を

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

図 1 に示す。吸収線量の増加に伴い、それぞれの溶出化学種が増加する様子が確認出来る。またヒドロキシルラジカル生成時と比較し、スーパーオキシドアニオンラジカル及び水素ラジカル生成時は、C の溶出割合が大きくなることもわかった。これは、側鎖の主鎖に近い結合、あるいは主鎖の切断が起こっていることを示唆している。このような変化がみられるにもかかわらず、すでに前年度の報告書でも示した通り、プロトン伝導率にはほとんど変化が現れなかった。また、陽電子消滅法における S パラメータに関する測定を進めたところ、これも 100 kGy まででは大きな変化を示さなかった。これに対し、図 2 に吸収線量 1000kGy を照射したときのプロトン伝導率の変化を示す。いずれのラジカルを生成させた場合も 1000kGy の  $\gamma$  線照射によりプロトン伝導率が低下していることが確認できる。特に  $O_2^{\cdot-}$ 、 $H^{\cdot}$  生成時はその低下率が大きく、電解質膜の性能としての劣化が大きいことがわかる。

表 1 に各種ラジカルにさらされた時の、炭素と硫黄の溶出量比の吸収線量依存性を示す。表 1 より  $OH^{\cdot}$  生成時は Nafion の側鎖末端の切断、 $O_2^{\cdot-}$  及び  $H^{\cdot}$  では側鎖の根元からの切断が起こっていると推察でき、反応するラジカル種によってその切断箇所が異なるために、プロトン伝導率の低下の違いが表れていると考えられる。特に 1000 kGy 時では、 $OH^{\cdot}$  はよりスルホ基側と反応し、還元活性種では主鎖側の切断が顕著になっていることは注目すべき点である。以上の結果と分子軌道計算の結果とを合わせると、切断箇所の違いは、ラジカルの酸化/還元作用の影響が大きいのではないかと考えられる。

陽電子消滅寿命測定では、 $\sigma$ -Ps の陽電子寿命の変化から、ヒドロキシルラジカル生成時は、吸収線量 100kGy において自由体積が大きくなる傾向がみられているが、今後更に調べる必要がある。

本研究での結果を実際の燃料電池運転時の溶、燃料電池運転における複雑な反応における電解

質膜の劣化過程と主な劣化原因の特定に繋がると期待される。

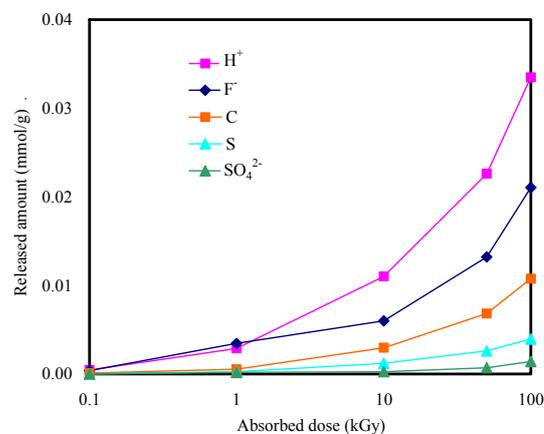


図 1  $OH^{\cdot}$  に晒された時の各化学種の溶出量の吸収線量依存性

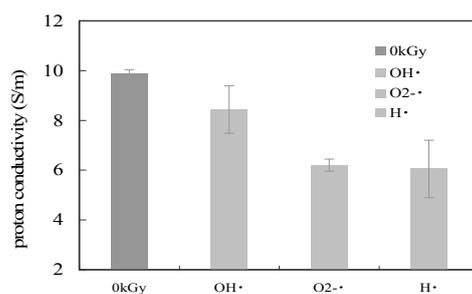


図 2 未照射と 1000 kGy 照射時のプロトン伝導度

表 1 各種ラジカルにさらされた時の溶出量比の吸収線量依存性

		$OH^{\cdot}$	$O_2^{\cdot-}$	$H^{\cdot}$
C/S	10kGy	2.5	4.1	5.7
	50kGy	2.6	6.0	5.4
	100kGy	2.7	5.1	5.8
	1000kGy	1.5	7.1	7.1

謝辞

本研究は NEDO の支援を受け行われた。

#### Reference

- 1) Y. Akiyama, et al.: J. Power Sources **195** (2010) 5915.

# フォトカソード RF 電子銃を用いた超高速時間分解 MeV 透過電子回折装置の開発

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

成瀬延康<sup>a\*</sup>、室岡義栄<sup>a</sup>、楊金峰<sup>b</sup>、石丸学<sup>c</sup>、吉田陽一<sup>b</sup>、谷村克己<sup>a</sup>

Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction based on Photocathode RF Gun Generating MeV Electron Pulses

Dept. of Excited Solid-State Dynamics<sup>a</sup>, Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>b</sup>, Dept. of Nanocharacterization for Nanostructures and Functions<sup>c</sup>

Nobuyasu Naruse<sup>a\*</sup>, Yoshie Murooka<sup>a</sup>, Jinfeng Yang<sup>b</sup>, Manabu Ishimaru<sup>c</sup>, Youichi Yoshida<sup>b</sup>, Katsumi Tanimura<sup>a</sup>

A compact electron diffractometer with a laser-driven photocathode gun generates probe electron pulses with 3 MeV in energy, temporal width less than 100 fs, and more than  $1 \times 10^7$  electrons per pulse. Single-shot transmission electron diffraction from Si single crystal has been detected with high quality and excellent signal-to-noise ratio. The ultimate characteristics provide a sound basis for future construction of time-resolved electron microscopes with fs-temporal resolution.

## 1. はじめに

超短時間パルスレーザー技術の革新的発展に伴い、光励起が原因となって進行する個々の原子の運動を時間分解的に追跡することが可能になってきた。超高速時間分解型の構造動力学研究は、凝縮系科学各分野で急拡大しており、反応開始前の構造はもちろん、最終的な構造へと変化する種々の反応中間状態に対する詳細な知見が獲得されつつある。従来、超高速構造動力学に関する知見は、主に光学スペクトルの解析を通じて間接的に得られてきた。しかしながら、分光学的に獲得した構造の知見は、解析時に用いるいくつかの近似や仮定に大きく依存しており、得られた構造情報の曖昧さや任意性が避けられない。そこで、構造変化過程を直接観察できる装置や手法の確立が強く望まれるようになり、世界的に集中的な取り組みがなされるようになった。我々は、世界の趨勢を詳細に検討し、装置開発目標を未だ世界的に実現されていない、100fs を切る時間分解能を有するMeV電子を用いた透過型電子回折装置の開発に置いた。特に①単一電子パルスによる回折パターン測定を実現し、非可逆的構造変化過程の研究を可能にすること、並びに、②試料透過型での時間分解電子回折測定を高精度で実現し、それを超高速時

間分解電子顕微鏡開発の基礎とすること、が最大の達成目標となった。昨年度、フォトカソード電子銃から出射した電子パルスによる薄膜Alからの回折パターンの取得に成功したことを報告した。本年度は様々な観点からさらに研究を進め、上記二つの課題を達成するに至った。以下では開発装置の概要と測定例を紹介し、本装置の卓越した性能を示す。

## 2. 装置概要

図1に示すように、本装置は大きく分けて、①光と電子との試料への到達時間を制御する時間遅延制御機構を含むフェムト秒レーザーシステム部、②フ

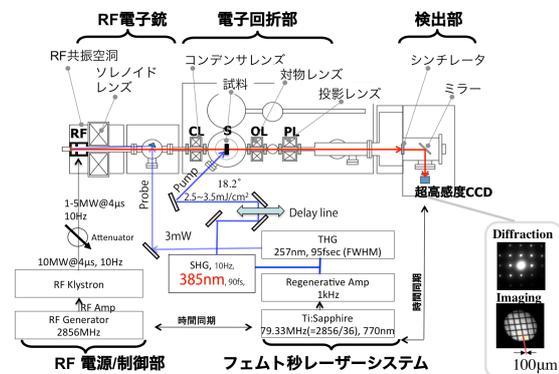


図1 フェムト秒時間分解透過電子回折装置の概略図

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

フォトカソードからの光電子をSバンドのRF電場で数MeVの相対論的領域まで瞬時に加速する電子ビーム発生/制御部、③超高真空中での電子回折パターンの高精度測定を可能にするレンズや偏向素子を含む回折部、④微弱な回折パターンを高感度に検出する検出部、から構成されている。これらの詳細については文献1)に詳しいのでここでは割愛する。

### 3. Si単結晶に対する測定結果

図2(a)(b)に電子エネルギー3MeV、パルスあたりの電子数が $3.7 \times 10^6$ 個の測定条件で得たSiの回折パターンを示す。この条件で出射した電子パルス幅は100fs以下であることが過去の研究<sup>2)</sup>から明らかとなっている。実験に用いたSi試料は産研技術室の協力を得てドライエッチング手法により $180 \pm 50$ nmまでに薄膜化されている。極めて明瞭な回折パターンが、高次の回折スポットまでシングルショット(1電子パルス)で得られている。この結果は、光誘起相転移動力学における非可逆的構造変化過程の研究を現実のものにする画期的成果と言える。RF電子銃を利用した電子回折実験は、米国のSLAC、UCLA、中国の精華大学の研究グループが我々に先行して行っているものの、いずれも測定のス/Nが悪く、明瞭

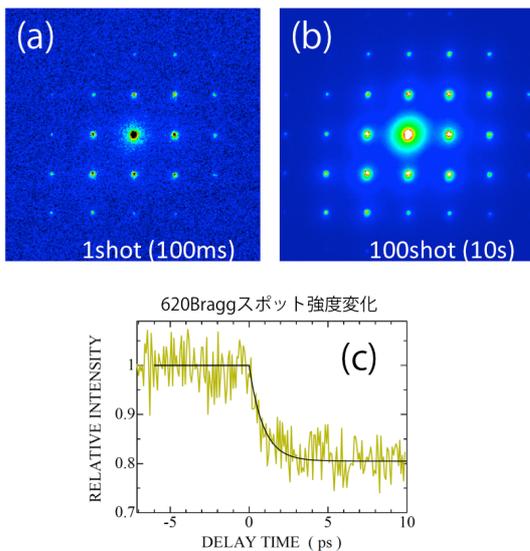


図2 Si単結晶から得た回折パターン(入射方位[001])と620Bragg回折斑点のフェムト秒光励起後の時間変化

な回折パターンは得られていない。また、620, 800回折スポットのように高い散乱ベクトルまでの情報が明瞭に得られることは、構造変化を解明する上で大きな利点がある。

さらに、図2(c)に示すように、我々はSiのフェムト秒時間分解測定にも成功した。上述のいずれのグループからも未だ時間分解回折データは報告されておらず、RF電子銃を用いたフェムト秒時間分解電子回折の画期的成果の一つと言える。ここで特筆すべきは、わずか数%の強度変化を100fs以下の時間分解能で測定出来ている点である。パルス毎の強度変動要因を丹念に追求し、測定環境を改善することで達成された性能の一つである。これも本装置の大きな特徴であり、将来的なフェムト秒時間分解透過型電子顕微鏡を実現する上で欠かせない成果の一つと言えよう。図2(c)は620回折強度が試料励起後の時間遅延の関数として相対強度がどのように変化するかを示したものである。ここで励起レーザーは、385nm, 90fs,  $3 \text{ mJ/cm}^2$ であった。光励起により強度は急速に減少し、2psまでに励起前の97%となっている。Bragg回折強度の減少は、基本的には、電子系からのエネルギー伝達による格子系の加熱効果に起因している。これを論証するにはSiのキャリア動力学研究を含めた議論をする必要があるが、本報告書では割愛する。

### 4. 謝辞

産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設、総合解析センター電子顕微鏡室の関連教員、技術職員にも、装置の微調整や試料作製・評価等において多大な支援を頂いた。関連する方々に深く感謝したい。

### 参考文献

- 1) 成瀬延康, 室岡義栄, 楊金峰, 谷村克己, 加速器7, No. 4, (2010) 261.
- 2) J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa: *Radiation Physics and Chemistry* **78**, (2009) 1106.

# EUVレジスト用ピナジオール型酸増殖剤のパルスラジオリス

産研第3プロジェクト研究分野<sup>a</sup>、JST-CREST<sup>b</sup>、東理大理工<sup>c</sup>、阪大複合機能ナノファウンダリー<sup>d</sup>、  
産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野<sup>e</sup>

榎本一之<sup>a,b\*</sup>、有光晃二<sup>c</sup>、吉澤篤太郎<sup>c</sup>、山本洋揮<sup>a,b</sup>、大島明博<sup>d</sup>、古澤孝弘<sup>b,e</sup>、田川精一<sup>a,b</sup>

## Reactions of solvated electrons with pinanediol monosulfonate acid amplifiers

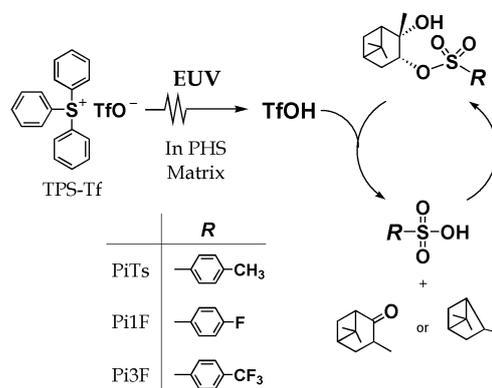
<sup>a</sup> Laboratories of Third Project, ISIR; <sup>b</sup> JST-CREST, c/o Osaka University; <sup>c</sup> Tokyo University of Science; <sup>d</sup> Handai Multi-Functional Nanofoundry; <sup>e</sup> Department of Advanced Nanofabrication, ISIR

Kazuyuki Enomoto,<sup>a,b\*</sup> Koji Arimitsu,<sup>c</sup> Atsutarō Yoshizawa,<sup>c</sup> Hiroki Yamamoto,<sup>a,b</sup> Akihiro Oshima,<sup>d</sup> Takahiro Kozawa,<sup>c,e</sup> and Seiichi Tagawa<sup>a,b,d</sup>

Rate constants for the reaction of the electrons with triphenylsulfonium triflate (**TPS-Tf**) and pinanediol monosulfonates, which consist of tosylate (**PiTs**), 4-fluorobenzenesulfonate (**Pi1F**), or 4-trifluoromethylbenzenesulfonate (**Pi3F**), have been measured using pulse radiolysis in liquid tetrahydrofuran (THF) to evaluate the kinetic contribution to acid production for extreme ultraviolet (EUV) chemically amplified resists. The rate constants for the THF-solvated electron reactions with **PiTs**, **Pi1F**, and **Pi3F** were estimated to be 4.1, 5.1, and  $9.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively. The long-lived **Pi3F<sup>•-</sup>** radical anion efficiently undergoes the electron transfer to **TPS-Tf** with the rate constant of  $6.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  to form **TPS-Tf<sup>•-</sup>**, which subsequently decomposes to generate TfOH. The novel acid production pathway via the electron transfer from pinanediol monosulfonate radical anions to **TPS-Tf** is presented.

### 1. はじめに

現在、物質を原子・分子レベルで制御するリソグラフィ分野においては、極端紫外光 (EUV: 13.5 nm) を光源として用いる微細化技術が必要とされている<sup>(1)</sup>。レジストの高感度化の基盤技術として、化学増幅型レジストが採用されている。化学増幅では、レジストポリマーに含まれる酸発生剤の露光により生成した酸を触媒としてレジストの極性を変換させることでアルカリ現像によりパターン形成を得ている<sup>(2)</sup>。光化学では選択的に酸発生剤を励起して酸を生成することができるのに対し、放射線化学では特定の反応を選択的に誘起することができないため、高感度の EUV 用化学増幅型レジストを設計するためには放射線のエネルギーを効率よく酸生成 (パターン形成) に結びつけることが必要となる。本研究では、一つの酸存在下、自己触媒的に二つ、三つと酸を非線形的に増加することができる酸増殖プロセス<sup>(3)</sup>を導入した EUV レジストの高感度化を目指している。Scheme 1 は、本研究で用いたピナジオール型酸増殖剤の化学構造、および酸増殖反応機構を示す。EUV を用いた微細加工では、レジストポリマー (たとえば、ポリヒドロキシシチレン誘導体: PHS) のイオン化で発生した二次電子が酸発生剤 **TPS-Tf** と反応することで酸が生成し、化学増幅によりパターンを形成する。そのため、酸増殖剤の



**Scheme 1.** Acidolytic pinacol-type rearrangement of the pinanediol monosulfonates.

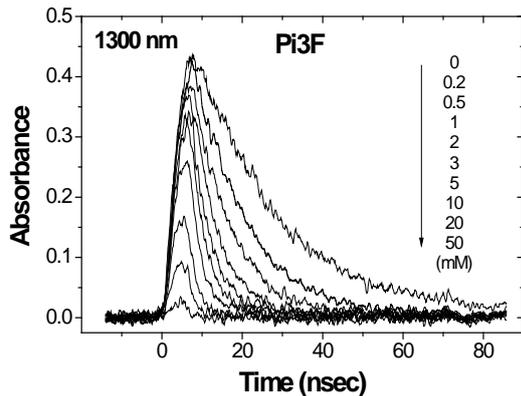
添加により **TPS-Tf** と二次電子との反応が阻害されると酸発生効率は低下してしまう。そこで、ピナジオール型酸増殖剤と二次電子との反応性をパルスラジオリス法により検討した。

### 2. 実験

酸増殖剤として、Scheme 1 に示すスルホンエステルの R 部位にそれぞれ、トルエン (**PiTs**)、4-フルオロベンゼン (**Pi1F**)、4-トリフルオロメチルベンゼン (**Pi3F**) を導入したピナジオールモノスルホネートを合成した。収率は、それぞれ 87%、83%、および 78%であった。化学構造は、<sup>1</sup>H-NMR にて同定した。

ナノ秒パルスラジオリス実験は、阪大産研 28 MeV L-band ライナックで発生した 8 ns 電子線パル

\* K. Enomoto, 06-6879-8418, enomoto@sanken.osaka-u.ac.jp



**Figure 1.** Kinetic decay profiles for the THF-solvated electron absorbance at 1300 nm obtained from different concentrations of **Pi3F** in deaerated THF solutions.

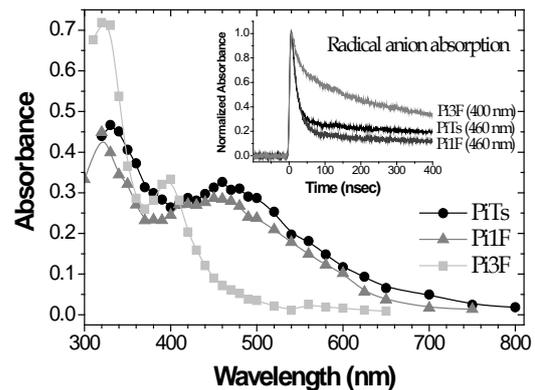
スを試料に照射し、同時に逆行から入射したキセノンフラッシュランプからの透過光を分光することで過渡吸収測定を行った。測定用溶媒は、テトラヒドロフラン (THF) を用いた。測定は、室温、アルゴン雰囲気下で行った。

### 3. 結果と考察

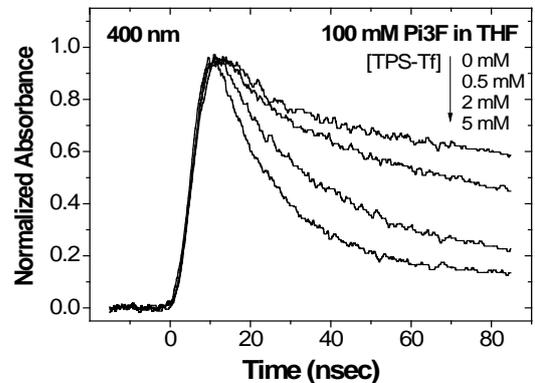
Figure 1 は、各濃度の酸増殖剤 **Pi3F** を添加した THF 溶液の電子線パルス照射により 1300 nm に観測された THF 溶媒和電子の減衰挙動を示す。溶媒和電子と **Pi3F** の反応は、指数関数的に減衰し、**Pi3F** 濃度の増加とともに減衰速度が増加した。**PiTs** および **Pi1F** においても上記同様の結果を得た。溶媒和電子と **PiTs**、**Pi1F**、および **Pi3F** における反応速度定数は、それぞれ  $4.1, 5.1, 9.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。酸発生剤 **TPS-Tf** の反応速度定数は、 $1.6 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1(4)}$  であることから、酸増殖剤 (特に **Pi3F**) を添加することにより **TPS-Tf** と二次電子との反応が阻害されることが示唆された。

Figure 2 は、100 mM **PiTs**、**Pi1F**、および **Pi3F** を添加した THF 溶液の電子線パルス照射直後に観測された過渡吸収スペクトルを示す。400 nm に **Pi3F<sup>•-</sup>**、460 nm に **PiTs<sup>•-</sup>** および **Pi1F<sup>•-</sup>** に帰属される吸収が観測された。異なる減衰挙動の中で、**PiTs<sup>•-</sup>** および **Pi1F<sup>•-</sup>** の減衰は溶媒和プロトン ( $\text{H}^+$ ) の再結合または解離性電子付着反応 (DEA) に支配されていること、**Pi3F<sup>•-</sup>** は  $\text{CF}_3$  基の  $-I_e$  効果による安定化で比較的長い寿命を示したことが考えられる。ついで、長寿命の **Pi3F<sup>•-</sup>** から電子親和力の高い酸発生剤 **TPS-Tf** への電子移動反応性を検討した (Figure 3)。**Pi3F<sup>•-</sup>** の減衰速度は **TPS-Tf** 濃度の増加とともに増加し、時間に対して吸光度の逆数をプロットした結果、直線性が得られ 2 次反応で減衰することがわかった。電子移動速度定数は、 $6.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。**Pi3F<sup>•-</sup>** から **TPS-Tf** への電子移動により生成する **TPS-Tf<sup>•-</sup>** は、自己分解により酸 (TfOH) を与える。

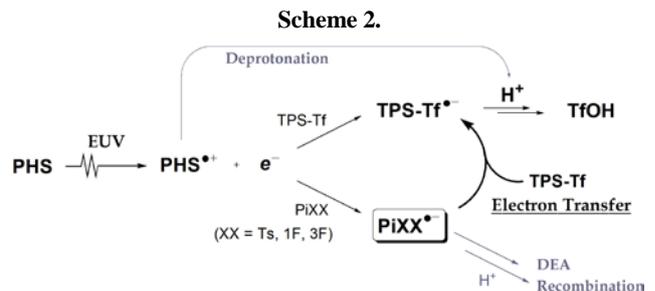
上記検討により、酸増殖剤は二次電子と酸発生剤 **TPS-Tf** の反応を阻害するため、**TPS-Tf** 由来の酸発生量は低下することが示唆された。一方、酸増



**Figure 2.** Transient absorption spectra obtained in the pulse radiolysis of 100 mM **PiTs** (●), 100 mM **Pi1F** (▲), and 100 mM **Pi3F** (■) in deaerated THF solutions at 10 ns after the pulse. Inset shows the time profiles for the radical anion absorption at 400 nm and 460 nm.



**Figure 3.** Kinetic decay profiles for the radical anion absorbance obtained from 100 mM **Pi3F** with different concentrations of **TPS-Tf** in deaerated THF solutions.



殖剤と二次電子の反応で形成したラジカルアニオンの減衰挙動を調べた結果、長寿命の **Pi3F<sup>•-</sup>** から **TPS-Tf** への電子移動を経由した新たな酸形成反応を見出した (Scheme 2)。酸増殖剤が引き起こす **TPS-Tf** からの酸発生効率の阻害効果とその解決法を示すことができた。

### Reference

- 1) T. Kozawa et al., *JJAP* **49** (2010) 030001.
- 2) H. Ito et al., *Polym. Eng. Sci.* **23** (1983) 1012.
- 3) K. Arimitsu et al., *JACS* **120** (1998) 37; K. Ichimura, *Chemical Record* **2** (2002) 46.
- 4) K. Natsuda et al., *JJAP* **48** (2009) 06FC05.

# Lバンド電子ライナックを用いた THz-FEL ビームラインの高度化

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典\*, 加藤龍好, 川瀬啓悟, 杉本尚哉, 寺沢賢和, 藤本將輝, 沈傑, 平田祥徳, 磯山悟朗

## Upgrading of THz-FEL beamline using L-band linac at ISIR

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa\*, R. Kato, K. Kawase, N. Sugimoto, Y. Terasawa, M. Fujimoto, J. Shen, S. Hirata, and G. Isoyama

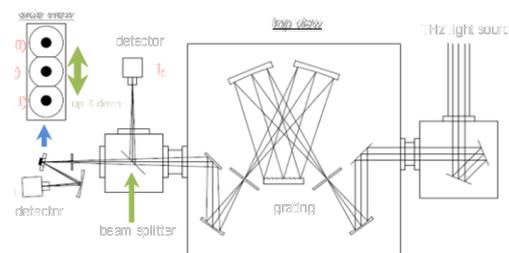
The beamline of THz-FEL at ISIR operates two research terms through the year that are opened for both on- and off-institute users. We are now organizing and improving of the end-stations of the beamline for developing end users such as physicists and chemists of material science using THz light source. There are 2 stations that are arranged for two types of experiment; one is for the spectroscopic measurements with monochromatic pulse light produced by a grating type spectroscope and the other is for the Fourier transform type experiments and the preliminary ones with the plain (non-monochromatic) FEL light as a pulse light source having rather dispersive wavelength. The fundamental equipment is arranged for both type experiments; the photodetectors (pyroelectric, Ge:Ga semiconductor, and Si-bolometer types), the collector optics, and the purge gas (without moisture) system. We also planned for the low temperature experiments using liquid-He flow type cryogenic system designed for both the transparent and reflective type experiments.

量子ビーム発生科学研究分野(磯山研究室)では産業科学研究所附属の量子ビーム科学研究施設においてLバンド電子ライナックを用いたTHz-遠赤外自由電子レーザー(FEL)の開発・利用研究を行っており、内部、外部ともにユーザー利用の開拓を行っている。特に平成22年度に発足した「附属研究所間アライアンスによるナノとマクロをつなぐ物質・システム創製戦略プロジェクト(ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス)」<sup>1)</sup>では「環境調和材料・デバイス」グループのメンバーとして「大強度テラヘルツ波光源の高度化とその利用研究」を推進する役割を担う。

本課題ではこれまでのビーム物理に関する実験に加え、新たにテラヘルツパルス光を利用した物性実験の開拓と利用促進を目的とし、エンドステーションにおける実験環境の構築・改良を行った。

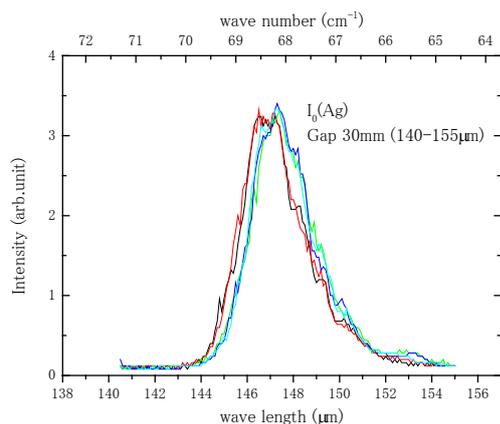
テラヘルツ光は $1\text{THz}=300\ \mu\text{m}=33.3\text{cm}^{-1}=4.13\text{meV}$ の波長、波数、エネルギーに相当し、電波と光波の中間的な性質を示す。本波長領域は分子や結晶の固有振動モードに対応し、分子の指紋としてやフォノンモードによる固体結晶の状態変化の観察等が行われる一方、バンド構造をとる固体電子状態のフェルミ準位近傍の状態変化を直接観測するのに適している。特に、光のみを用いた直接観測が行えるため、低温、強磁場、高圧などの多元的な極限環境下での物性測定に非常に有利である。これらの実験ではTHz領域と重なり隣接する赤

外領域で一般的に用いられる分光実験の多くのノウハウがそのまま利用でき、さらなる低エネルギー領域の実験手法として相補的な情報が得られるのと同時に、THz-FEL光としてのパルス性、高輝度性、コヒーレント性といった特長を生かした実験手法の開拓が必要とされている。THz-FEL光はマイクロパルスとして電子銃から放出された電子ビームがRF空洞、バンチャー内で加速、圧縮されることでマルチバンチ化し、アンジュレータを通過する際の制動放射光が電子バンチ自体と相互作用することでレーザー発振したパルス光である。そのためパルスごとに光強度、波長分散に揺らぎが生じ、特に回折格子による波長掃引などで時間特性が問題となってくる。本課題ではまずこの問題点を解消するため以下のような手順で光強度の規格化を行った。回折格子により単色化された光をビームスプリッター(ワイヤーグリッ

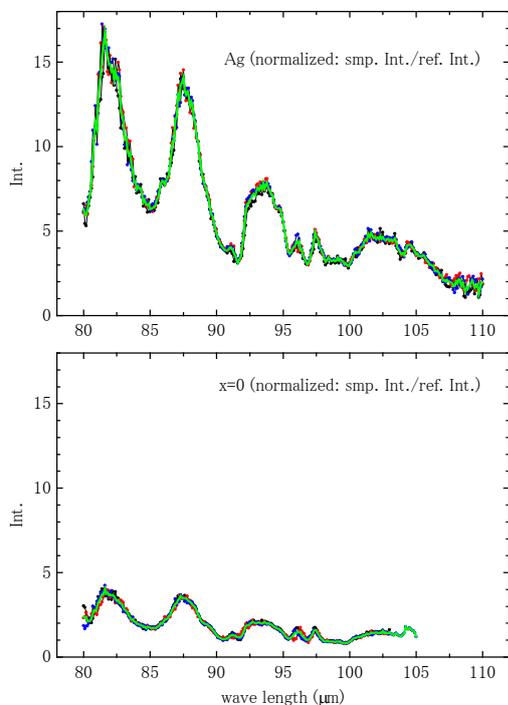


リファレンス光による FEL 光強度の規格化

ドもしくはマイラー)で2光束に分割し、一方を強度モニターのためのリファレンス光、もう一方を測定光とする。反射率測定を例にとると、時間揺らぎのないプローブ光を用いる場合は目的試料からの反射強度を標準物質 (THz領域で反射が1と見なせる金、銀など)からの反射強度で割ることで反射率とする。FEL光を用いた実験の場合、目的試料もしくは標準試料からの強度を計測する際に、常にリファレンス光の強度による規格化を行うこ

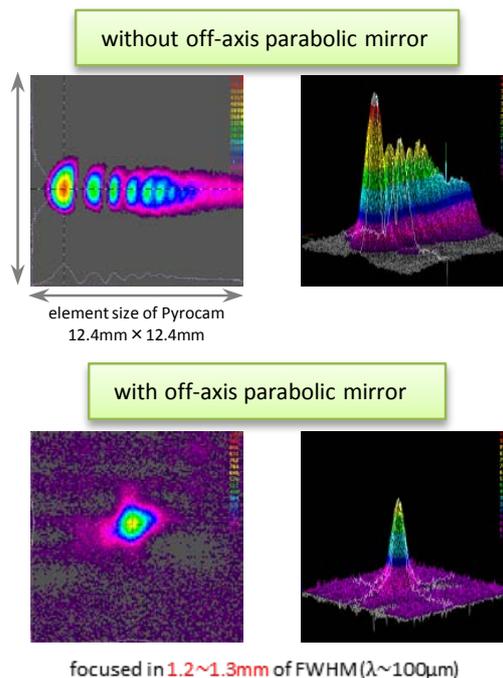


3 回計測した波長分散スペクトルの分布



規格化後の 3 回計測した波長分散スペクトルとその平均

とで時間揺らぎを相殺することが可能になる。この手法は、単色化されていないFEL光を用いた実験ではパルスごとに波長特性自体も変化するため、単に光子数の計測もしくは吸収にともなう熱量変化を計測する検出器では厳密な意味では問題となってくるが、単色化することによってそれぞれの波長での規格化が可能となるため、回折格子を用いた実験で特に測定精度向上に貢献する。図に示す程度に実際の波長掃引における分散スペクトルは分布するが、レファレンス光強度による規格化により改善されていることがわかる。また、様々な光学測定で基礎となる実験条件の一つに測定光の空間分布があるが、本課題において回折格子分光系より下流での集光状況を調べ、改良を行った。具体的には分光器内の集光が球面鏡によることが原因で、原理的に完全な集光が行えていないことが挙げられる。その結果、光軸に対し、縦方向と横方向の集光位置が異なっていたが、最終段に軸外し放物面鏡を導入することで最終的に半値全幅1.3mmのスポットに集光することに成功した。



軸外し放物面鏡による集光効果

#### Reference

- 1) See web site;  
<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/Projects/Nano-MacroAlliance/>

## 集束型ウイグラー開発の基礎研究 — FEL パワーの時間発展による増幅率の評価 —

産研量子ビーム発生科学研究分野<sup>a</sup>、東北大学電子光物理学研究センター<sup>b</sup>、  
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所<sup>c</sup>

藤本将輝<sup>a\*</sup>、加藤龍好<sup>a</sup>、川瀬啓悟<sup>a</sup>、入澤明典<sup>a</sup>、寺沢賢和<sup>a</sup>、杉本尚哉<sup>a</sup>、  
沈 杰<sup>a</sup>、平田祥<sup>a</sup>、磯山悟朗<sup>a</sup>、柏木茂<sup>b</sup>、土屋公央<sup>c</sup>、山本樹<sup>c</sup>

Development of strong focusing type wiggler  
Gain evaluation by measuring temporal evolution of FEL power

Dept. of Accelerator Science<sup>a</sup>, Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University<sup>b</sup>,  
Institute of Materials Structure Science, KEK<sup>c</sup>

Masaki Fujimoto<sup>a\*</sup>, Ryukou Kato<sup>a</sup>, Keigo Kawase<sup>a</sup>, Akinori Irizawa<sup>a</sup>, Yoshikazu Terasawa<sup>a</sup>, Naoya Sugimoto<sup>a</sup>,  
Jie Shen<sup>a</sup>, Sho Hirata<sup>a</sup>, Goro Isoyama<sup>a</sup>, Shigeru Kashiwagi<sup>b</sup>, Kimichika Tsuchiya<sup>c</sup>, Shigeru Yamamoto<sup>c</sup>

We have developed a strong focusing type wiggler based on the edge-focusing (EF) scheme for Terahertz FEL at the ISIR, Osaka University. The EF wiggler, which produces the strong field gradient for transverse focusing incorporated with the normal wiggler field. A higher FEL gain can be expected due to the beam focusing in the wiggler. We conducted the FEL experiment using the EF wiggler and evaluated the FEL gain by changing the macropulse length of the electron beam. Integrated FEL intensities were obtained as a function of the number of amplifications. The temporal evolution of the FEL power was evaluated from difference between the intensities. The overall FEL gain including the cavity loss in this experimental condition was estimated to be 20 percents.

我々は、阪大産研 L バンド電子ライナックを用いたテラヘルツ自由電子レーザー (FEL) の開発研究と、この FEL の主要なコンポーネントである集束型ウイグラーの開発を行っている。集束型ウイグラーは電子ビームに対する集束作用を有するため、ウイグラー内で電子ビームの横方向サイズを一定範囲内に抑えることが可能になる。通常よりもウイグラーの入口、出口近傍でのビームサイズを減少させることができるため、FEL の増幅率を高めることが可能となる。集束型ウイグラー開発の基礎研究の一環として、その指標の一つである FEL 増幅率(ゲイン)を、FEL パワーの時間発展から評価した。従来、時間分解能が 10ns 程度の応答性をもつ Ge:Ga 半導体検出器を用いて FEL 光を計測し、その時間波形の立上がり、立下がりから FEL 増幅率や光共振器損失を求めてきたが、Ge:Ga 検出器の飽和現象による非線形性が無視できないことがわかったので、FEL パルスの全エネルギーを電子ビームのパルス長、すなわち FEL 増幅回数を変えて測定することにより FEL パワーの時間発展を求める手法を開発している。

L バンド電子ライナックの FEL 用運転では、パルス

間隔が 9.2ns で最大パルス長 8 $\mu$ s の電子パルスを使う。電子ビームのパルス長は、36.8ns 単位、または 4 バンチおきに変えることができるので、FEL パワーの時間発展を増幅回数関数として測定する。光の検出には、線形性が高く、ダイナミックレンジが大きい Si ボロメータを使用する。Si ボロメータの出力パルス幅はミリ秒程度あるので、数マイクロ秒の FEL パルスを積分したエネルギーを測定し、増幅回数についての差分を求めて FEL パワーの時間発展を評価する。

また、高出力 FEL による検出器の飽和を避けるための減衰器としてテフロンブロックを用いる。テフロンブロックの減衰率については、FEL の発振波長に対して依存性をもつため実験毎に評価を行うが、FEL パルスの強度変動の影響を補正するためにワイヤグリッドを用いて分光器の出力光を二分し、片側を参照光として同時に 2 台の Si ボロメータで測定する。図 1 に、FEL パワーの時間発展の実験で測定したテフロンブロックの減衰曲線を示す。

本実験は電子ビームエネルギー 15.2MeV で、ウイグラーギャップ 30mm、FEL の発振波長は 103 $\mu$ m で行った。FEL 共振器の長さは、飽和パワーが最も大

\* M. Fujimoto, 06-6879-8486, mfimoto25@sanken.osaka-u.ac.jp

きくなるように調整し、FEL 増幅回数を最大の 220 回から、5 回おきに 25 回まで減らして最後には減衰器無しで測定した。FEL パワーが変動するので検出器の出力パルス高を 50 回測定して平均値と分散を求めた。

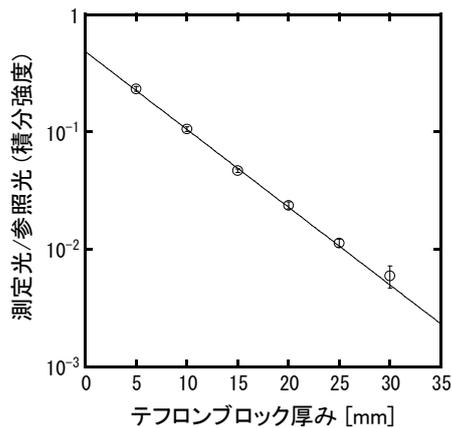


図 1 FEL 発振波長:  $103\mu\text{m}$  における  
テフロンブロックによる減衰曲線

図 2 に、増幅回数に関数として FEL パルスの積分強度の発展を示す。この微分が FEL パワーの時間スペクトルである。増幅回数が 50 回を超えたところで増大がしばらく停滞した後、再び指数関数的に立ち上がり 150 回を超えたところで増加率が減少して FEL パワーが飽和に達したことが分かる。

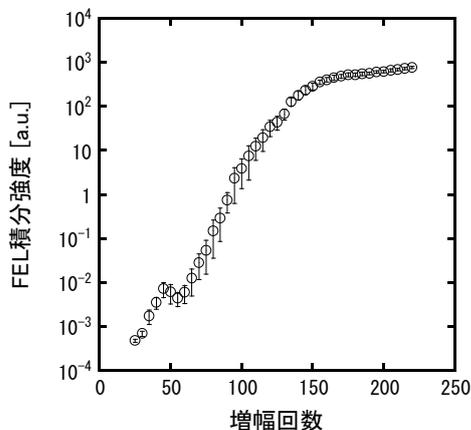


図 2 FEL 積分強度の発展

FEL パワーの時間発展については積分強度の測定値から差分を求めて評価した。図 3 に FEL パワーの時間発展を示す。Si ボロメータとテフロンブロックを用いた検出システムによる本実験では、約 6 桁にわたって FEL パワーの時間発展を測定することができた。また、指数関数的に発展をする増幅回数が 60~95 回の領域について検出器入力としての FEL パルスのゲインを評価したところ、本実験において FEL パルスは 1 回の増幅ごとに 20% 程度増幅されたことがわかった。ただし、これは光共振器損失を含んでいる。

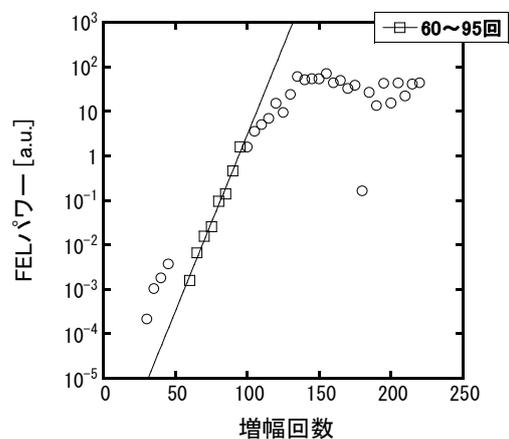


図 3 FEL パワーの時間発展と指数関数的な発展領域での回帰曲線

現在では FEL パワーの時間発展を効率よく、より詳細に評価するためにプログラムによる測定システムの自動化を進めている。また、本実験では増幅回数が 25 回より少ない領域では検出器ノイズの影響が大きく測定できなかった。このような FEL 強度の小さな領域ではロックインアンプを用いた増幅を行うことでノイズの影響を取り除くなど、さらに幅広いダイナミックレンジをもつ測定システムの構築を行っていく予定である。

## 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III

核融合科学研究所<sup>a</sup>、レーザーエネルギー学研究中心<sup>b</sup>、産研量子ビーム発生科学研究分野<sup>c</sup>  
尾崎 哲<sup>a\*</sup>、古賀麻由子<sup>b</sup>、白神宏之<sup>b</sup>、加藤龍好<sup>c</sup>、柏木 茂<sup>c</sup>、磯山悟朗<sup>c\*\*</sup>

Calibration of the electron spectrometer by L-band LINAC II

NIFS<sup>a</sup>, ILE<sup>b</sup>, Dept. of Accelerator Science<sup>c</sup>

Tetsuo Ozaki<sup>a\*</sup>, Mayuko Koga<sup>b</sup>, Hiroyuki Shiraga<sup>b</sup>, Ryukou Kato<sup>c</sup>, Shigeru Kashiwagi<sup>c</sup>, Goro Isoyama<sup>b\*\*</sup>

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 prepare second Electron SpectroMeters so as to be installed on different angular potions. The precise energy spectrum mainly in low energy range can be obtained. 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 9.0 MeV with 0.1-10 pC. The analyzer has been tested to measure energetic electrons from the plain and integrated targets irradiated by two beams of LFEX laser (maximum energy of 10 kJ) up to 1k 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。また、爆縮コアの加熱に寄与する低エネルギー成分の測定は重要である。このためには測定器の正確な較正は必須である。

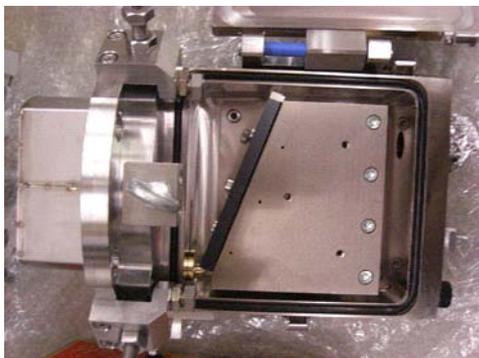


図1. 電子分析器2号機

### 較正

昨年の電子分析器1号機に引き続いて2号機を製作し、阪大産研のライナックを用いて較正を行った。2号機は加熱に主に寄与する低エネルギー成分をより詳細に測定することを目的に準備された。今回は9.0 MeVにて較正を行った。0.3 fC/パルス程度で信号を検出した。図2はそのときのイメージングプレートに受かった信号を画像解析したものである。図の左側がビームの入射方向で、磁場で160度曲げられて右側の照射パターンが現れる。左側は主にビーム発生部からのX線である。ビーム入口付近の漏れ磁場の影響で計算通りのビーム軌跡を描かず、観測領域としてはやや低エネルギー側にシフトしていることが分った。



図2. ライナックでの較正

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

6月の較正実験ではエネルギー1点しかデータが得られなかったので3月1日に追加の実験を行う予定である。

### 統合実験

平成22年9月から12月にかけてFG02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つのセグメントのうち2つを用いて行われた。ターゲットとして10 $\mu$ mのアルミニウム、金薄膜、金コーンおよび500 $\mu$ m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1.5ps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3は遅延時間と中性子発生量を比較したものである。LFEXの入射が爆縮の50psより前ではテイル電子温度は8MeV以下に保たれるが、それより短くなると少しずつ上昇していく。コアからの輻射によるコーンのプレヒートが考えられる。破壊が早く行われる場合は緑円のように極端に高い温度が観測される。これは爆縮プラズマが金コーンを破壊してコーンの内部に侵入しLFEXの通路を塞ぎ、薄いプラズマとの相互作用により、より高速な電子が発生するためと思われる。中性子発生量も概ね電子温度とタイミングの依存性が同じである。このことから爆縮タイミング近傍までコーンが破れず低いテイル温度を保つことが出来れば大きな中性子発生量が期待できることがわかる。

パルス幅1.5ps同士の比較ではFG02ではFFに比べて電子温度はやや低めであり、プレパルス抑制が効いていると思われる。

Cone単体の電子温度は時刻-20から-30psまでのそれと同等であり、電子温度がコーン形状や

LFEX特性にのみ依存することを示唆し、時刻-20から-30psまでは爆縮プラズマの影響は小さい。

### まとめ

電子分析器の2号機の較正を行い計算結果と比較した。較正を引き続き3月に継続して行う。電子分析器を統合実験に応用し、LFEXレーザーと爆縮コア生成計画している。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。

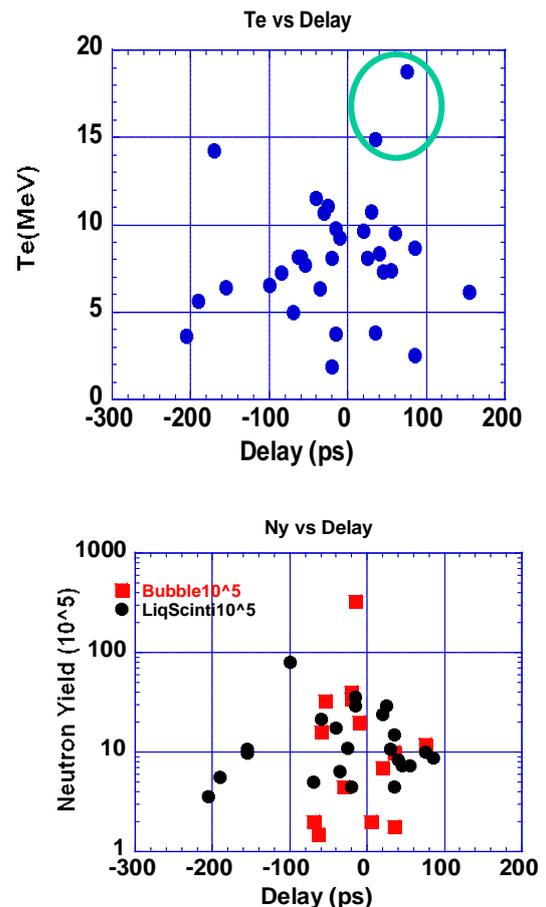


図3. 電子温度、中性子量のタイミング依存性

発表論文

22年連合講演会

# パルスラジオリシス法を用いた機能性反応場での過渡現象に関する研究

<sup>a</sup> 日本原子力研究開発機構、<sup>b</sup> 産研ナノ極限ファブ리케이션分野

永石隆二 <sup>a</sup>・近藤孝文 <sup>b</sup>・楊金峰 <sup>b</sup>・吉田陽一 <sup>b</sup>・田口光正 <sup>a</sup>

Studies on Transient Phenomena in Functional Reaction Fields by using Pulse Radiolysis Technique

<sup>a</sup> Japan Atomic Energy Agency, <sup>b</sup> ISIR, Osaka University

Ryuji Nagaishi <sup>a</sup>・Takafumi Kondoh <sup>b</sup>・Jingfeng Yang <sup>b</sup>・Yoichi Yoshida <sup>b</sup>・Mitsumasa Taguchi <sup>a</sup>

Radiolysis behaviors of transient species in mixtures of different ionic liquids containing thiocyanate anion were studied by using pulse radiolysis technique. Dimer radical ion of thiocyanate in the visible region and electron in the near-infrared region 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.

## 1. 背景と目的

イオン液体や逆ミセル溶液などの新規の溶液ではその酸化還元や幾何学的な特性から、水や有機溶媒のような従来の溶液では生成が困難な、異常酸化状態やナノサイズの材料を安定かつ高効率に作り出すことが期待できる。さらに、光や放射線などの量子ビームを活用すれば、酸化還元剤や安定化剤を必要としないケミカルフリーの材料創製が期待できる。

一方、量子ビームで誘起される触媒が効果的に働く固-液非均質系と同様に、新規の溶液に量子ビームが照射されると、溶液中でナノサイズの不均一なエネルギー付与や電荷移動が起きることが予想されるが、このような従来の溶液中とは異なる不均一な過渡現象の詳細は明らかになっていない。

そこで本研究課題では、線形加速器からの単パルス電子線照射により媒質中に発生する活性種の極短時間領域の過渡分光法(パルスラジオリシス法)を用いて、量子ビーム照射によって新規な溶液中に生じる、選択的なイオン化や局所的な活性種の濃集といった不均一現象の基礎的な解明を目指している。

今年度は、おもにイオン液体の特異な放射線エネルギー吸収および後続の放射線分解挙動に

注目して、イオン液体中に発生した分解活性種をナノ秒およびピコ秒パルスラジオリシス法で追跡した。

## 2. 研究方法

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、アンモニウム ( $demma^+ = C_8H_{20}ON^+$ : N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium) とイミダゾリウム ( $C_4mim^+ = C_8H_{15}N_2^+$ : 1-butyl-3-methylimidazolium) を用いた。陰イオンには、チオシアン酸 ( $SCN^-$ ) とイミド ( $tfsi^- = N(SO_2CF_3)_2$ : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) を用いた。

パルスラジオリシス実験は阪大産研ライナックのナノ秒 (28 MeV, 8 ns) およびピコ秒 (32 MeV, 15 ps) の単パルス電子線を用いて行った<sup>1-2)</sup>。試料を Ar 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。ここで、とくに硫黄を含む試料は放射化 ( $^{37}S$ : 3.13 MeV・線, 半減期 5.0 min) するため、サーベイ後に取り出した。

## 3. 結果および考察

単一の分子から成る分子性液体とは異なり、イオン液体は構成する陽イオンと陰イオンがそれぞれ放射線エネルギーを吸収するため、イオン

化や励起で発生した活性種は構成イオンの一方または両方を起源とすると予想される。

SCN<sup>-</sup>を含むイオン液体を照射すると、475 nm にピークをもつ二量体ラジカルイオン (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> のスペクトル (Fig. 1(a)) を、1100 nm 付近にピークをもつ溶媒和電子 e<sub>sol</sub><sup>-</sup> のスペクトル (Fig. 1(b)) を観測した。Fig. 1(a) に SCN<sup>-</sup> を含む水中の結果を併せて示すが、[demma]SCN 中の (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> の収量は水中の収量 (0.28 · mol/J) と同等である。

また、[demma][tfsi] 中の e<sub>sol</sub><sup>-</sup> の収量 (0.08 · mol/J)<sup>1)</sup> を考慮すると、Fig. 1(b) は SCN<sup>-</sup> が高い収量でイオン化することを示唆している。(SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> は SCN<sup>-</sup> のイオン化 (直接作用) ならびに SCN<sup>-</sup> 以外のイオン由来の生成物による SCN<sup>-</sup> の酸化 (間接作用) から生成すると考えられる。これを調べるため、異なる二種類のイオン液体を混合して陰イオンの組成を体積比 R<sub>SCN</sub> で変えて、(SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> の過渡吸収を測定した (Fig. 2(a))。吸光度が R<sub>SCN</sub> とともに増加するが、これを  $\cdot$  で補正して SCN<sup>-</sup> の電子分率 f<sub>SCN</sub> との関係を探ると、切片をもつ直線的な関係を得た (Fig. 2(b))。ここで、切片は間接作用によるものと解釈できる。

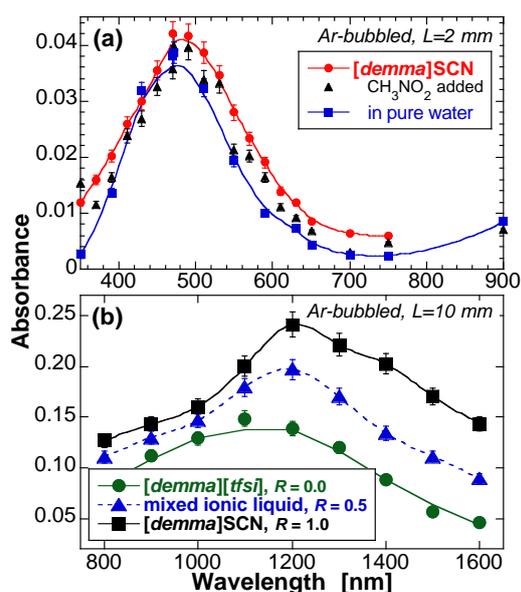


Fig. 1 Transient absorption spectra of dimer radical ion, (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (a) and solvated electron, e<sub>sol</sub><sup>-</sup> (b) in ionic liquids of ammonium salts.

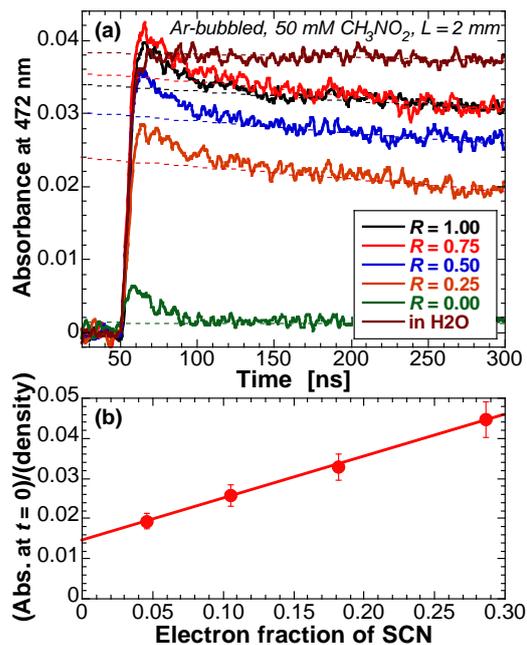


Fig. 2 Transient absorptions of (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (a), and dependence of maximum absorptions of (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> on f<sub>SCN</sub> (b) in mixed ionic liquids of ammonium salts.

一方、Fig. 1(b) での e<sub>sol</sub><sup>-</sup> の吸収と f<sub>SCN</sub> との関係は (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> と同様に切片をもつ直線関係を得るが、切片は直接作用によるもので、[demma][tfsi] での収量に対応する。これを水中の収量 (0.28 · mol/J) と比較すると、[demma][tfsi] で生成した多くの電子が溶媒和前に対再結合する<sup>2)</sup> のに対して、イオン液体の SCN<sup>-</sup> で生成した電子の多くは対再結合することなく溶媒和することが示唆される。

イオン液体中の活性種の生成過程を直接観測するため、ピコ秒領域での実験を行った結果、[demma]SCN 中では (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> が電子線のパルス幅 (15 ps) の時間内に直接作用で、80 ps 程度の時間を要して間接作用で生成することがわかった。

#### 参考文献

- 1) A. Asano *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 1244; J. Yang *et al.*: *ibid.*, **77**, 1233 (2008).
- 2) K. Takahashi *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 1239 (2008).

# イオン液体中の溶媒和電子のフェムト秒パルスラジオリシスによる研究

産研ナノ極限ファブ리케이션分野<sup>a</sup>、日本原子力研究開発機構・高崎<sup>b</sup>、  
日本原子力研究開発機構・東海<sup>c</sup>、金沢大学<sup>d</sup>、産業技術総合研究所<sup>e</sup>

近藤孝文<sup>a\*</sup>、楊金峰<sup>a</sup>、法澤公寛<sup>a</sup>、菅晃一<sup>a</sup>、吉田陽一<sup>a</sup>、  
田口光正<sup>b</sup>、永石隆二<sup>c</sup>、高橋憲司<sup>d</sup>、加藤隆二<sup>e</sup>

Femtosecond pulse radiolysis study of solvated electron in ionic liquid

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Japan Atomic Energy Agency Takasaki<sup>b</sup>, Japan Atomic Energy Agency  
Tokai<sup>c</sup>, Kanazawa University<sup>d</sup>, Advanced Industrial Science and Technology<sup>e</sup>,

Takafumi Kondoh<sup>a\*</sup>, Jinfeng Yang<sup>a</sup>, Norizawa Kimihiro<sup>a</sup>, Koichi Kan<sup>a</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>, Mitsumasa Taguchi<sup>b</sup>,  
Ryuji Nagaishi<sup>c</sup>, Kenji Takahashi<sup>d</sup>, Ryuzi Katoh<sup>e</sup>

Pre-solvated electron in alkyl ammonium ionic liquid N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide : DEMMA-TFSA) was observed by near-infrared femtosecond pulse radiolysis. Pre-solvated electron was suggested that the absorption peak is more infrared than that of the solvated electron. The pre-solvated electron formed very fast within 15 ps. The pre-solvated electron decayed and converted to the solvated electron with time constant of 26 ps. Both of the pre-solvated electron and the solvated electron would have two broad optical absorption bands in near infrared region.

## 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放出される。イオン液体中でも、電子捕捉性の官能基が無い場合、溶媒分子が配向すること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つため、有害有機分子の分解やイオンからの金属微粒子生成等の応用が期待されている[2,3]。疎水性イオン液体が、水との分離性から環境中に拡散しない抽出・反応・分離媒質として応用が期待されており、これまでにナノ秒パルスラジオリシスを用いて、溶媒和電子の生成、寿命、収量および溶質との反応性を研究してきた[4]。イオン液体中の溶媒和電子とピレンの反応速度定数は、マクロな粘度から計算される拡散律速度定数よりも 10 倍大きく、ドライ電子とピレンの反応速度定数は更に 1000 倍大きかった。また、イオン液体中の溶媒和電子の生成 G 値は約 1 程度であり、放射線によって誘起されたイオン化のほとんどは、高速なジェミネートイオン再結合や

ドライ電子反応であると考えられる。イオン液体中でのジェミネートイオン再結合やドライ電子反応を解明するために、フェムト秒パルスラジオリシスを可視から赤外領域に拡張し、溶媒和電子生成過程とジェミネートイオン再結合を探索している。

## 実験

これまでナノ秒パルスラジオリシスで研究してきた疎水性のアルキルアンモニウムイオン液体 N, N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl) amide : DEMMA-TFSA) (関東化学製) を試料とした。水溶性の不純物を除去するために同量の純水で 4 回洗浄し、80 °C での高温真空乾燥を 12 時間行い、その後高純度アルゴンガスで置換した。ナノ秒パルスラジオリシス実験では、阪大産研 L バンド LINAC が発生した 28 MeV, 20 ps 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照射位置に導きサンプルを透過させ、分光器により分光した後フォトダイオードで検出した。フォト

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

ダイオードの信号を照射室外のオシロスコープにより測定した。フェムト秒パルスラジオリシス実験では、阪大産研 RF 電子銃 LINAC を用いたフェムト秒パルスラジオリシスシステムを用いた。32 MeV、最短 100 fs の電子線パルスを試料に照射し、Ti:Sapphire フェムト秒レーザーを分析光として用いた。800 nm の測定では、従来のパルスセクターを用いてパルス列を切り出し、12.7 ns 前に隣接したパルスを  $I_0$  とする 79.33 MHz ダブルパルス法を用いることにより高い S/N 比を実現し、高時間分解能で光吸収が測定できる。溶媒和電子の光吸収帯がある近赤外領域で測定するためには、波長変換する必要があるので、再生増幅器と光パラメトリック増幅器 (OPA) を用い、その出力の 2 倍波や 4 倍波を発生して使用した。800 nm と比較して光源の安定性が悪く、S/N 比の向上のための 1 kHz ダブルパルス法を用いたが、再生増幅器が 1 kHz の繰り返し周波数であるため、800 nm で測定した場合と比較して S/N 比が低かった。

## 結果と考察

近赤外フェムト秒パルスラジオリシスにより疎水性イオン液体 DEMMA-TFSA の溶媒和電子の吸収が主要である 1200 nm で測定した結果を Fig.1 に示した。これまでのピコ秒パルスラジオリシスの結果から 26 ps の溶媒和電子生成を報告したが、今回の測定結果は 10 ps 程度の非常に速い吸収立ち上がり、それ以後のゆっくりとした生成挙動を観測した。水やアルコール等の従来の極性溶媒では、溶媒和電子が生成する前に前駆体として溶媒和前電子が存在し、赤外領域に観測されることが報告されており、この類推からイオン液体中でも早い時間領域で溶媒電子の前駆体として溶媒和前電子の存在が示唆された。溶媒和前電子の存在と挙動を解明するために、1380 nm に波長変換しフェムト秒パルスラジオリシスにより測定した。その結果を Fig.2 に示した。時間挙動は、1200 nm の場合と顕著に異なった。15 ps 程度で光吸収は立ち上がり、その後減衰した。1048 nm で測定したピコ秒パルスラジオリシスと、1200 nm, 1380 nm でのフェムト秒パルスラジ

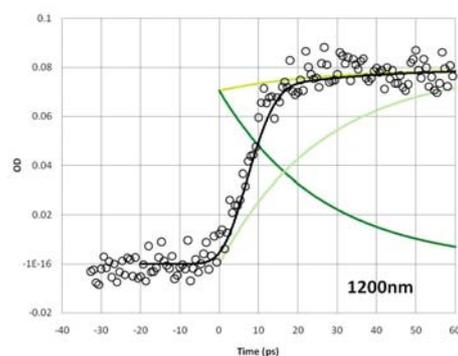


Fig.1 Transient absorption measured at 1200 nm. Precursor formed within time resolution and decayed 26 ps, and solvated electron formed 26ps.

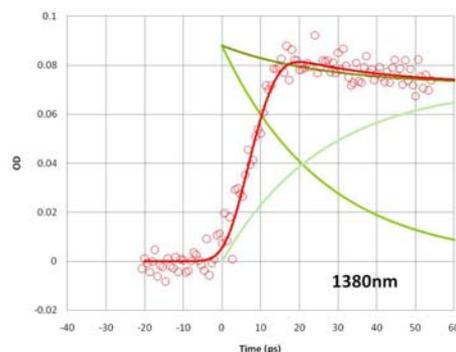


Fig.2 Transient absorption measured at 1380 nm. Precursor was dominant at the wavelength.

オリシスの結果を同時に説明するために、非常に高速な溶媒和前電子の生成と、26 ps で減衰して溶媒和電子へ転換するモデルを考案した。溶媒和電子と同様に溶媒和前電子も幅広い吸収帯を持ち、アルコール等の極性溶媒と同様に溶媒和電子よりも赤外領域に吸収ピークを持つとすると、全ての実験結果を説明することができた。

## 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. and Chem.78 (2009), 1157-1160.

# 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<sup>a</sup>、JST CREST<sup>b</sup>、  
阪大工<sup>c</sup>、北大院工<sup>d</sup>、産研・第3プロジェクト<sup>e</sup>

古澤孝弘<sup>a,b\*</sup>、佐伯昭紀<sup>c</sup>、岡本一将<sup>d</sup>、田川精一<sup>b,e</sup>、吉田陽一<sup>a</sup>

## Stability of Radical Anions of Fluorinated Benzene Derivatives

Dep. of Adv. Nanofab., ISIR Nanotech.<sup>a</sup>, JST-CREST<sup>b</sup>,  
Osaka Univ.<sup>c</sup>, Hokkaido Univ.<sup>d</sup>, Lab. Third Project, ISIR<sup>e</sup>

Takahiro Kozawa<sup>a,b\*</sup>, Akinori Saeki<sup>c</sup>, Kazumasa Okamoto<sup>d</sup>, Seiichi Tagawa<sup>b,e</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>

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 electron flow in the chemically amplified resist based on 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。

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<sup>1)</sup>。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(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誘導体、酸発生剤をTHFに溶解し、放射線化学反応をパルスラジオリシスにより測定した。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】

パルスラジオリシスの結果明らかとなった反応機構を図1に示す。ナフタレンの分子構造により図中④のアニオンラジカルとプロトンの再結合の速度が大きく変わることが判明し、最終的な酸の収量に大きく影響すると考えられる。レジスト感度向上のためには、フッ素化合物と電子との反応、ラジカルアニオンの分解速度だけでなく、ラジカルアニオンとプロトンとの反応も重要である。

### References

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

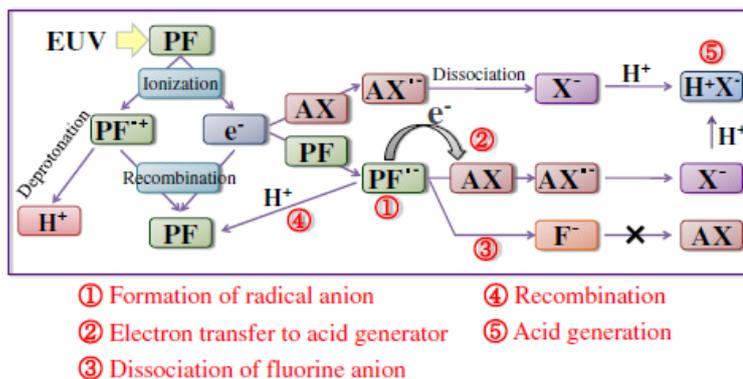


Figure 1 Schematic drawing of chemical reactions induced in fluorinated polymer films in the presence of acid generators upon exposure to ionizing radiation. PF, PF<sup>+</sup>, PF<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, AX, AX<sup>-</sup>, X<sup>-</sup>, and H<sup>+</sup> denote a fluorinated polymer, its radical cation, its radical anion, a fluorine anion, an acid generator, its radical anion, an anion generated through the dissociation of AX<sup>-</sup>, and a proton, respectively.

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

# フルオロベンゼン誘導体ラジカルアニオンの研究

産研ナノテク・ナノ極限ファブ리케이션分野<sup>a</sup>, JST CREST<sup>b</sup>,  
阪大工<sup>c</sup>, 北大院工<sup>d</sup>, 産研・第3プロジェクト<sup>e</sup>

古澤孝弘<sup>a,b\*</sup>, 佐伯昭紀<sup>c</sup>, 岡本一将<sup>d</sup>, 田川精一<sup>b,e</sup>, 吉田陽一<sup>a</sup>

## Study of Radical Anions of Fluorinated Benzene Derivatives

Dep. of Adv. Nanofab., ISIR Nanotech.<sup>a</sup>, JST-CREST,<sup>b</sup>  
Osaka Univ.<sup>c</sup>, Hokkaido Univ.<sup>d</sup>, Lab. Third Project, ISIR<sup>e</sup>

Takahiro Kozawa<sup>a,b\*</sup>, Akinori Saeki<sup>c</sup>, Kazumasa Okamoto<sup>d</sup>, Seiichi Tagawa<sup>b,e</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>

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】 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。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。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】 図1にフルオロベンゼン誘導体と THF 溶媒和電子との反応速度定数と電子親和力の関係を、図2にフルオロベンゼン誘導体ラジカルアニオンの解離の速度定数と活性化エネルギーの関係を示す。計算で得られた電子親和力、活性化エネルギーと測定値がよく対応することが示された。

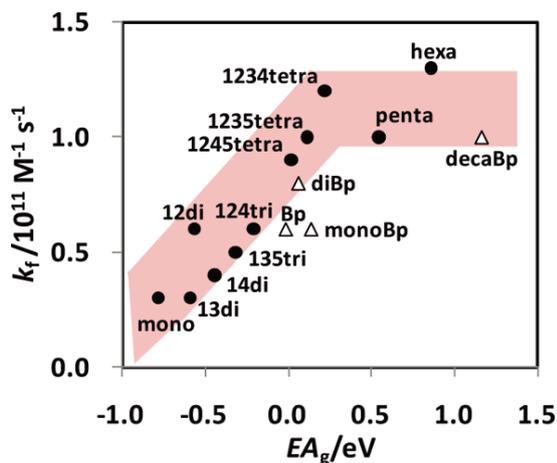


Fig. 1 Relationship between rate constant with THF-solvated electrons and electron affinity.

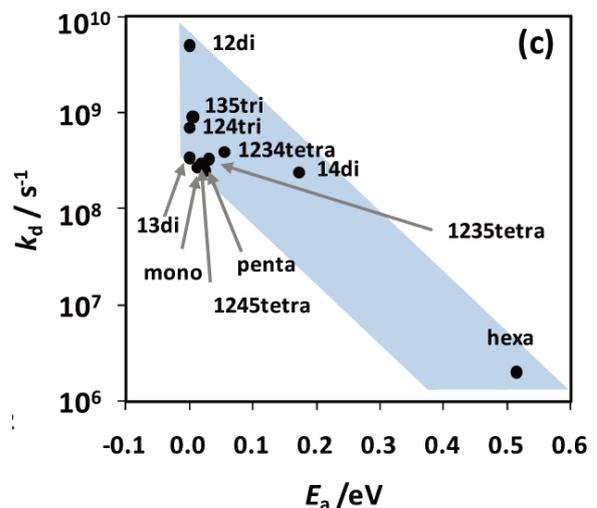


Fig. 2 Relationship between rate constant and activation energy for dissociation.

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

# Lバンド電子ライナックによる高強度 THz 光を用いた固体電子状態の研究

和歌山工業技術センター<sup>a</sup>  
産研量子ビーム発生科学研究分野<sup>b</sup>

東谷篤志<sup>a\*</sup>、入澤明典<sup>b</sup>、加藤龍好<sup>b</sup>、川瀬啓悟<sup>b</sup>、磯山悟朗<sup>b</sup>

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

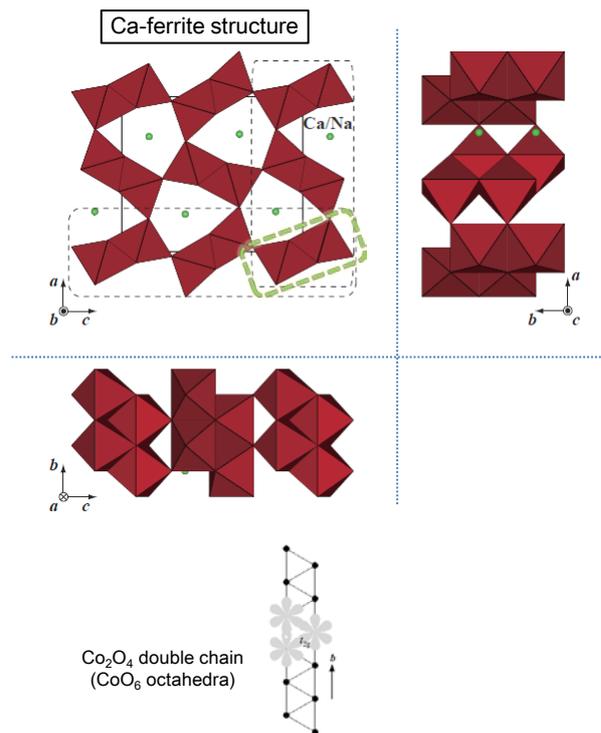
Industrial Technology of Wakayama Prefecture<sup>a</sup>  
Dept. of Accelerator Science<sup>b</sup>

A. Higashiya<sup>a\*</sup>, A. Irizawa<sup>b</sup>, R. Kato<sup>b</sup>, K. Kawase<sup>b</sup>, and G. Isoyama<sup>b</sup>

Infrared (IR) - Terahertz (THz) spectroscopy is one of the powerful approaches for direct observation of electronic states on solids. The Drude response directly represents the existence of conduction electrons and the change of dielectric function: e.g., the modification of the phonon peak structure sensitively reflects the structural change and electrical rearrangement in the solids. We performed optical experiments using THz-FEL light source for the solids. The obtained optical reflectivity exhibits the slight change at the Fermi level in the series of solid solution compounds.

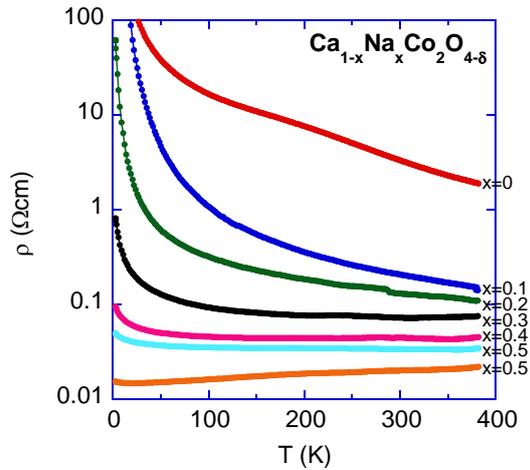
超伝導物質を含む強相関電子化合物は、温度、磁場、圧力を変化させると様々な物性を示すが、その鍵を握っているのがフェルミ準位近傍の電子状態である。本研究は低エネルギー励起光として阪大産研のTHz領域 (~数十meV) のFEL光を用い、固体のフェルミ準位近傍の光学応答を観測することで、従来の赤外分光法では不可能であったわずかなギャップ構造や近藤ピークなどの強相関電子特有の電子状態を直接観測することを目的とする。これにより、光電子分光に匹敵する低エネルギー領域の観測と、将来的な展望として磁場、圧力下などの特殊環境下での研究が可能となる。用いたサンプルは強相関電子物質に分類されるCo酸化物で $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の化学式で表される固溶系である。層状構造やladder構造(double chain)を持つCo酸化物は大きな熱電能と金属伝導を兼ね備えており、新たな熱電材料として期待されている。熱電材料ではpower factorが $\sigma S^2$ に比例するため、電気伝導が重要となる( $\sigma$ : 電気伝導度、 $S$ : Seebeck係数)。本物質はladder構造を結晶構造に持ち、Coへのわずかなcarrier dope ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ )で電気伝導が大きく変化する。バンド計算からもフェルミ準位近傍に急峻な(尖った)状態密度を持つことが予想され、室温でも電子状態の違いが観測できると考えられる。今回の測定では $x=0, 0.1$ それぞれのcarrierのわずかな違いが、より低エネルギー側の反射率の違いとなって観測されるのではないかと考え、 $100\mu\text{m}$  ( $3\text{THz}$ ,  $100\text{cm}^{-1}$ ) 付近の反射測定を行った。

測定はFEL光の時間揺らぎを相殺するため、回折

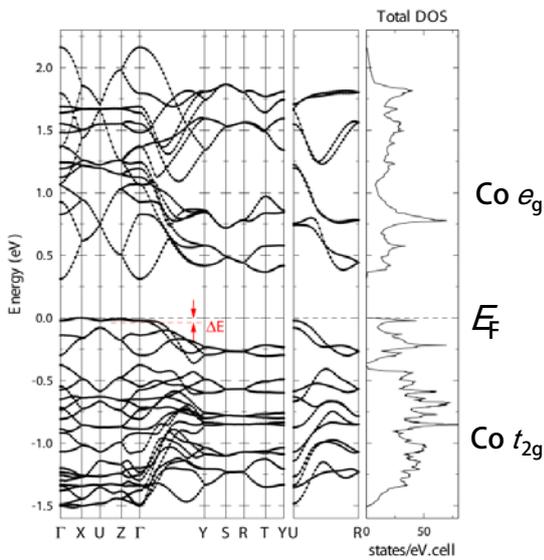


Ca フェライト構造をとる  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$

格子分光器の下流でビームスプリッターにより2光束にわけ、一方をリファレンス光として強度モニターに用い、もう一方を測定光として標準試料の銀および本化合物に当てることで反射測定を行った。反射率は銀の反射を1として導出した。 $x=0, 0.1$ で得られたそれぞれの反射率を図に示す。 $78\text{cm}^{-1}$ 付近のフォノン

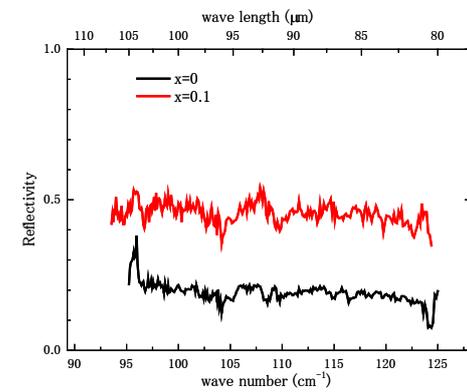
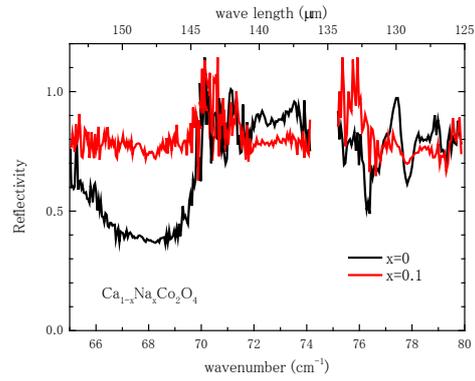


電気抵抗率の組成変化



CaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のバンド計算結果

ピークと70cm<sup>-1</sup>以下で見られるそれぞれの違いが大きな特徴である。この組成の違いにともなうスペクトル変化から、x=0では9meVを切るエネルギー領域でギャップ構造が存在し、x=0.1では金属的に変化していることが示唆される。本研究ではFEL光の波長を変えながらスペクトル強度を測定する必要があったが、初期の段階ではアンジュレーターギャップは固定のまま、回折格子のみ変化させて波長掃引し、それぞれがつながるようにアンジュレーターギャップを変化させていくことで反射スペクトルを完成させた。これは研究を進める段階で測定プログラムの改良により目的波長



x=0, 0.1 それぞれの反射率スペクトル

に回折格子を回転すると同時に最大強度が得られるように予め算出しておいたアンジュレーターギャップに変化させることが出来るようになった。この改良により格段に波長掃引スペクトルの観測が容易になり、目的波長に容易に持って行くことが可能となった。将来的に光強度FEL光をポンプ・プローブ実験に用いる際もこの改良は有効となる。本研究はエンドステーション高度化の途中段階であったため、測定は室温に限られたが、将来的には低温下でのスペクトル測定も目標とする。

Reference

- 1) 磯部雅朗26aRG-5日本物理学会2009年秋季大会
- 2) 磯部雅朗22pGD-1日本物理学会第65回年次大会
- 3) 入澤明典20pPSA-42日本物理学会第65回年次大会

# ポルフィリン異性体を用いた超分子ドナー・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<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

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

Radical Cation of Multilayered Cyclophanes

Dept. of Mol. Exc. Chem.<sup>a</sup>, Res. Lab. Quantum Beam Sci.<sup>b</sup>

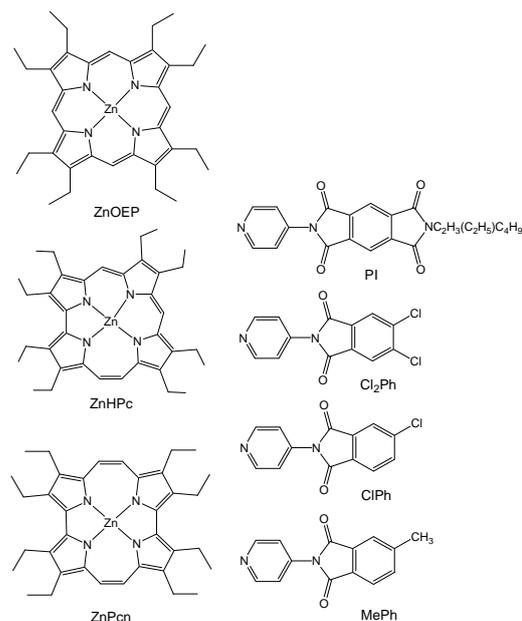
Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Tetsuro Majima<sup>\*a</sup>

In the present study, photoinduced electron transfer (ET) processes of supramolecular donor-acceptor dyads of Zn 2,3,7,8,11,12,17,18-octaethylhemiporphycene (ZnHPc) and axial ligands were investigated by using various spectroscopic methods. The formation of 1:1 dyads was confirmed by absorption spectral change during titration of axial ligand. The association constants were determined from the spectral change. Quenching of the fluorescence intensity was observed when electron acceptor ability of the axial ligand increased. The absorption spectrum of the radical cation of ZnHPc was measured by means of the  $\gamma$ -ray radiolysis. The transient absorption spectra during the subpicosecond laser flash photolysis showed the formation of charge separated state, i.e. radical cation of ZnHPc and radical anion of axial ligand, from the singlet excited ZnHPc. The observed ET rates were compared with the those of the supramolecular dyads using Zn octaethylporphyrin (ZnOEP) or Zn octaethylporphycene (ZnPcn) as donor. The ET rates of ZnHPc were located between those observed with ZnOEP and ZnPcn supramolecular dyads, even when the  $-\Delta G$  values were similar to each other. This observation was explained on the basis of the variation in reorganization energy and electronic coupling ( $V$ ) values. Furthermore, distribution of HOMO electron density gave a plausible explanation for the variation in  $V$  values of these dyads.

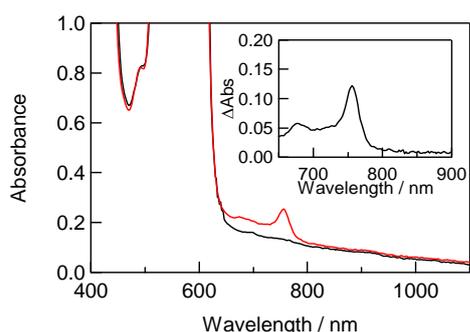
ポルフィリンおよびその誘導体の光化学過程は広く検討されているが、その異性体であるポルフィセンおよびヘミポルフィルフィセンについては検討例が少なく、電子移動過程の報告例もほとんどない。われわれは亜鉛オクタエチルポルフィリン(ZnOEP)異性体である亜鉛オクタエチルポルフィセン(ZnPcn)にFig. 1に示した電子アクセプターを配位させることで超分子ダイアッドを生成し、その分子内電子移動過程をレーザーフラッシュフォトリシスにより検討を行ってきた。本研究では、ZnOEPの異性体である亜鉛オクタエチルヘミポルフィセン(ZnHPc)を用い、ZnOEPとZnPcnと同様に超分子ドナー・アクセプターダイアッドを形成しその光誘起電荷分離過程を検討することで、異性体構造に由来する電子移動挙動の違いを明らかにしたので報告する。<sup>1-4</sup>

ZnHPcと電子アクセプター配位子との超分子ダイアッドの生成は吸収スペクトル変化により確

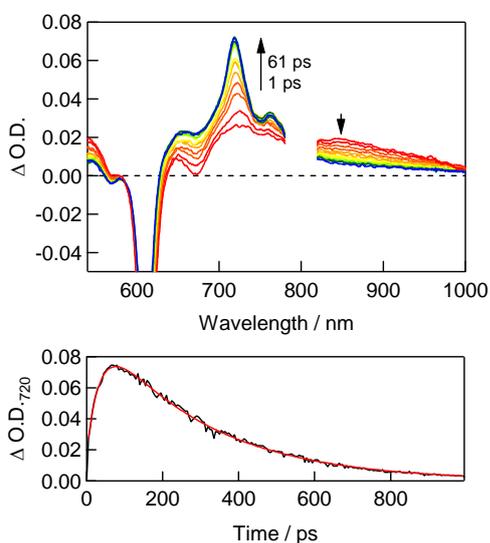
認し、その生成定数は $6800\text{--}14000\text{ M}^{-1}$ と求められた。電子アクセプター性の強い配位子を用いたダイアッドでは蛍光消光が確認され、また、蛍光寿



**Fig. 1.** Molecular structures of ZnOEP isomers and acceptors.



**Fig. 2.** Absorption spectra of ZnHPc in *n*-butylchloride at 77 K before (black) and after (red)  $\gamma$ -ray irradiation. Inset: Difference spectrum.



**Fig. 3.** Transient absorption spectra of PI-ZnHPc in toluene during the laser flash photolysis using 610-nm femtosecond pulse for excitation. Spectra were obtained from 1 to 61 ps (5 ps step) after the laser excitation. Lower panel is kinetic trace of  $\Delta$ O.D. at 720 nm during the laser flash photolysis. Red curve is a fitted curve.

命の短寿命化が確認されたことより、励起一重項状態からの電子移動過程が示唆された。

電子移動過程の過渡吸収スペクトルによる確認においては対応するラジカルカチオンの吸収スペクトルに関する知見が不可欠であることより、ZnHPcの*n*-butylchlorideマトリックスに $\gamma$ 線照射を行い吸収スペクトル変化を確認したところ、ZnHPcのラジカルカチオンに帰属される吸収が

**Table.** Driving forces and rates of electron transfer in the supramolecular dyads

Donor	Acceptor	$-\Delta G_{CS} /$ eV	$-\Delta G_{CR} /$ eV	$k_{CS} / \text{s}^{-1}$	$k_{CR} / \text{s}^{-1}$
ZnOEP	PI	0.83	1.30	$1.1 \times 10^{11}$	$2.7 \times 10^9$
ZnOEP	Cl <sub>2</sub> Ph	0.24	1.89	$5.0 \times 10^9$	$2.9 \times 10^8$
ZnOEP	ClPh	0.12	2.01	$1.5 \times 10^9$	$7.0 \times 10^8$
ZnOEP	MePh	-0.02	2.15	-	-
ZnHPc	PI	0.86	1.15	$2.8 \times 10^{10}$	$3.6 \times 10^9$
ZnHPc	Cl <sub>2</sub> Ph	0.27	1.74	$7.6 \times 10^8$	-
ZnHPc	ClPh	0.15	1.86	$0.7 \times 10^8$	-
ZnHPc	MePh	0.01	2.00	-	-
ZnPen	PI	0.69	1.19	$6.8 \times 10^9$	$2.4 \times 10^9$
ZnPen	Cl <sub>2</sub> Ph	0.10	1.78	$2 \times 10^7$	-
ZnPen	ClPh	-0.02	1.90	-	-
ZnPen	MePh	-0.16	2.04	-	-

756 nmに確認された(Fig. 2)。

PI-ZnHPcの超分子ダイアッドに対しフェムト秒レーザーでZnHPc部位を励起することで得られた過渡吸収スペクトルをFig. 3に示した。励起直後においてZnHPcの励起一重項状態が確認されたが、励起後61 psには720および760 nmにアクセプターであるピロメリティックジイミドのラジカルアニオンおよびZnHPcのラジカルカチオンがそれぞれ観察されたことより電荷分離が確認された。他の超分子でも電荷分離が確認され(Table)、その速度はMarcusの電子移動理論に従うことが確認された。

## 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.
- 3) M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, S. Tojo, L. Cheng, D. Maeda, Y. Hisaeda, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 4153.
- 4) M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, T. Majima: *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **217** (2011) 242.

## 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<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>、

山内知也<sup>a\*</sup>、前田佑介<sup>a</sup>、森豊<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、誉田義英<sup>b</sup>、小田啓二<sup>a</sup>

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

Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University<sup>a</sup>, Nanoscience and Nanotechnology Center<sup>b</sup>

Tomoya Yamauchi<sup>a\*</sup>, Yusuke Maeda<sup>a</sup>, Yutaka Mori<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Yoshihide Honda<sup>b</sup>, Keiji Oda<sup>a</sup>

Radiation effects on the surface of PADC detectors have been examined through the changes in the contact angle of water droplets on the surface and XPS analyses. In the case of proton irradiation, the angle has the maximum value of 89 degree at the fluence of  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. This result is discussed from the view-points of the radial size of the proton tracks and their spatial distribution.

本研究ではCR-39という商品名で知られているポリ・アリル・ジグリコール・カーボネート(PADC)中に形成される放射線損傷についての基礎的な分析を進めている。これまでにBeer-Lambert則に基づいた赤外線分光法による定量的分析を実施してきており、ガンマ線とともにプロトンや重イオン照射に対するPADC中のエーテル基やカーボネートエステル結合損失の放射線化学収率(G値)を得ている<sup>1,2)</sup>。このような知見は、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になると考えている。

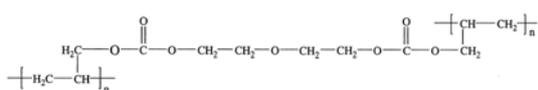


Fig. 1 A repeat unit of PADC.

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。アリル基の開裂と重合によってポリエチレン状の3次元網目構造が生み出されており、耐放射線性や親水性の面で大きく異なる対照的な部分からなる特異な構造を有している。放射線照射による構造の変化を理解するために、ガンマ線やプロトン、重イオン照射したPADCに滴下した水滴の接触角を系統的に評価した。参照実験として紫外線照

射やコロナ放電への暴露も実施した。並行して、表面組織の照射による変化を知るために光電子分光分析(XPS)を行った。

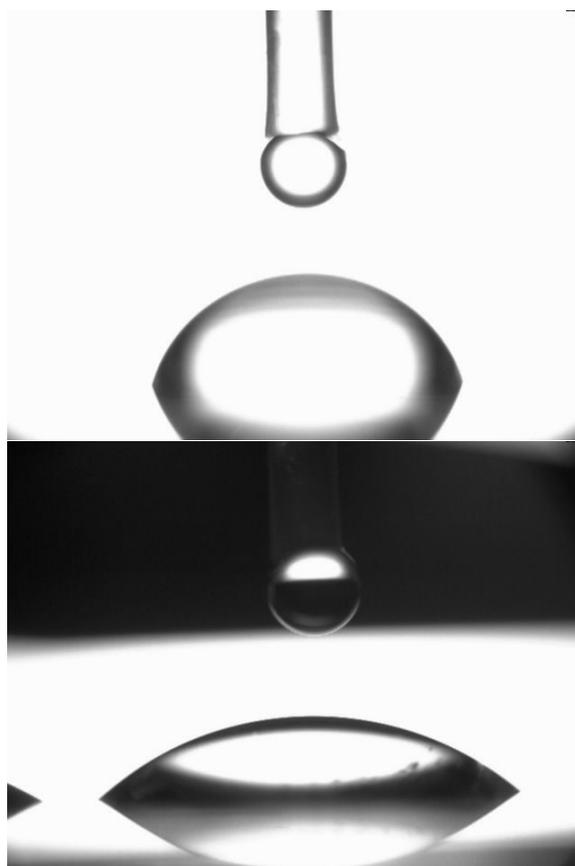


Fig. 2 Water droplets on PADC sheets, as received (upper) and as exposed to Corona discharge (lower)

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

未照射のPADC上の液滴の接触角は70°であった (Fig. 2上)。HeとC、Krイオン照射についてはフルエンスとともに接触角が低下することが確認された。ガンマ線照射(コバルト60線源)によっても線量の増加とともに接触角が小さくなり、紫外線照射についても、コロナ放電への暴露についても処理時間とともに接触角は低下した (Fig. 2下及びFig. 3)。プロトンの場合には、 $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>程度のフルエンスで接触角が90°近くまで増大することが確認された (Fig. 4)。

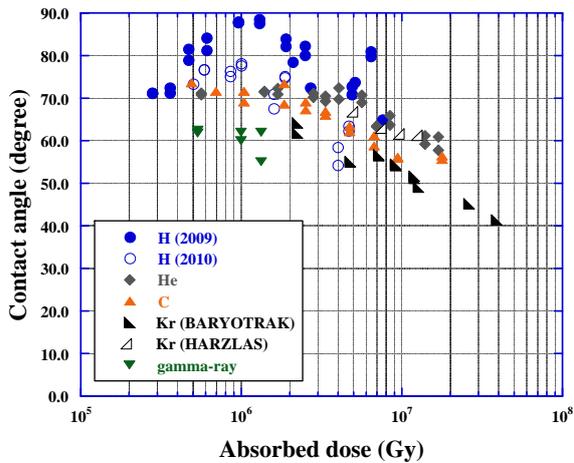


Fig. 3 Changes in the contact angle.



Fig. 4 Water droplets on the PADC sheet exposed to 5.6 MeV proton beams at a fluence of  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Fig. 5はPADCのXPSスペクトルを示している。酸素原子との結合が増えるとともに1s電子の結合エネルギーは高くなる。Fig. 6に示すように、XPSの分析結果によれば、分析とともに(すなわちX線照射とともに)二酸化炭素が増加し、カーボネートエステル結合とエーテル結合に関わる炭素が失われている。その一方で、炭素や水素とのみ結合した、ポリエチレン状

の骨格部分についてはほとんど変化が見られなかった。これらの結果はプロトンや重イオン照射、ガンマ線照射の結果と一致している<sup>1,2)</sup>。

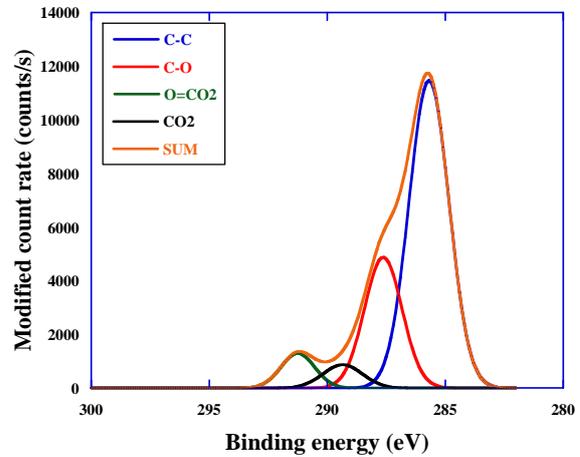


Fig. 5 XPS spectrum of C1s in a PADC film.

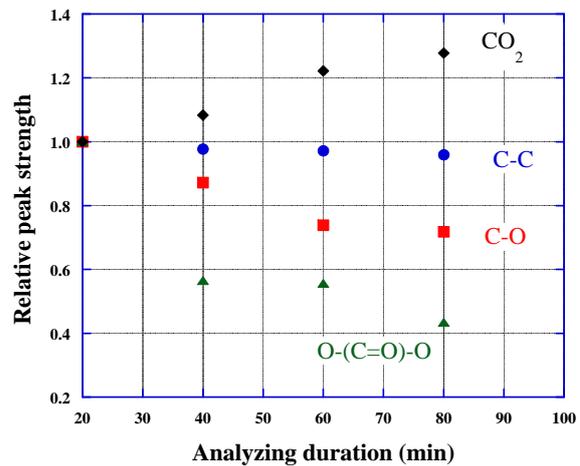


Fig. 6 Changes in the relative peak intensity for C1s.

Youngの式として知られているように、接触角は液体と固体、及びそれらの界面の表面エネルギーによって決定される。ガンマ線やHeイオンと比較して、プロトン照射のみがこれらの表面エネルギーを大きく変化させるとは考え難い。繰り返し構造単位と比べて有意に小さい損傷サイズとその空間的な散らばりが液滴の境界面を歪めている可能性が指摘できる。

#### References

- 1) Yutaka Mori, Toshiji Ikeda, Tomoya Yamauchi, Atsushi Sakamoto, Hiraku Chikada, Yoshihide Honda, Keiji Oda: *Radiat. Meas.* 44 (2009) 211.
- 2) Tomoya Yamauchi, Yutaka Mori, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Nakahiro Yasuda, Remi Barillon, KEK Proceedings/ RADIATION DETECTORS AND THEIR USES 2010-10 (2010) 1.

# 極微細加工材料のイオン化ダイナミクスの解明

<sup>a</sup>北海道大学、<sup>b</sup>大阪大学

岡本一将<sup>a\*</sup>・古澤孝弘<sup>b</sup>・堀歳季<sup>a</sup>・田川精一<sup>b</sup>・住吉孝<sup>a</sup>

## Elucidation of Ionization Dynamics of Materials for Ultrafine Fabrication

Kazumasa Okamoto<sup>a</sup>・Takahiro Kozawa<sup>b</sup>・Toshiki Hori<sup>a</sup>・Seiichi Tagawa<sup>a</sup>・Takashi Sumiyoshi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Hokkaido University, <sup>b</sup>Osaka University

In the present study, resist material that was the semiconductor manufacturing material by the lithography was researched. The radiation chemical reaction of the base polymer used as a resist material of EUV lithography which is the next generation lithography and the acid generator, especially the dynamics of the radical cation of the polystyrene derivative was clarified. The radical cation of polymer is a proton source in resist, and the clarification of the reaction mechanism is important in resist materials with higher performance.

### (背景と目的)

トップダウン型ナノテクノロジーの代表であるリソグラフィ技術は、半世紀以上にわたって半導体・通信産業の発展を支え続け、現在では大量生産ラインにおいて 45 nm 以下のパターン作製が可能となっている。しかし、将来 22 nm 以下の微細構造の大量生産という観点においては、フォトリソグラフィに代わり、92.5 eV の極端紫外光(EUV)や電子線といった量子ビームが露光源として期待されている。パターニングに用いられるのは、レジストと呼ばれる微細加工材料であるが、その中でも酸触媒連鎖反応を利用する化学増幅型レジストの使用が有望視されている。EUV や電子線でのエネルギーは、レジストのイオン化閾値(~10 eV)を十分超えるため、従来の光反応による励起ではなく、イオン化経由の放射線化学反応が重要になる。このような研究背景の下、本研究では、レジスト内の電荷ダイナミクスや固体レジスト薄膜における放射線誘起反応について研究を行った。

### (研究方法)

ポリスチレン誘導体のダイマーラジカルカチオンのダイナミクス解明のため、ベースポリマーと酸発生剤のモデル化合物を用いた。実験は阪

大産業科学研究所 LINAC (28 MeV パルス幅 8 ns)を用いて、電子線パルスラジオリシスを行った。

測定には、poly(4-tert-butylstyrene)(PB)、poly(4-methylstyrene)(PM)、poly(4-methoxystyrene)(PMOS)を用いた。酸発生剤として、triphenylsulfonium triflate (TPS-tf)、又は N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide perfluoro-1-butanefluorobutanesulfonate (NAI-nf)を添加した。また、溶媒には benzonitrile を用いた。

### (結果および考察)

PM、PMOS では、480 nm 付近で特徴的な吸収が見られ、カチオン種の LE バンド、または同じ波長領域での吸収を持つモノマーラジカルカチオンの吸収と同定した。一方、赤外領域の吸収極大は、TPS-tf と NAI-nf 添加系において、大きな違いが見られた。TPS-tf 系では二つの極大を持つ電荷共鳴バンドが観測された。これは、ベンズニトリル溶媒中では、分子内で複数のベンゼン環にホールが非局在化したダイマーラジカルカチオンに加え、トリマーラジカルカチオンのバンド構造が顕著に現れたためだと考えられる。また 800 nm 付近で吸収が見られたが、これは TPS-tf と電子が反応し、生成したジフェ

\* K. Okamoto, 011-706-6672, kazu@eng.hokudai.ac.jp

ニルスルフィドカチオンが吸収バンドを持つためである。一方、NAI-nfを添加した場合、赤外領域での吸収ピークの領域が、酸発生剤添加により顕著に変化した。波長 1150 nm、1400 nm 付近の吸収極大が消え、新たに波長 1250 nm 付近での吸収極大が現れた。これは、ポリマーの分子内マルチマーラジカルカチオンが、酸発生剤分子または酸発生剤に電子が付着したのちに生成した芳香環部もしくはアニオンと相互作用を起こし、ポリマーのラジカルカチオンの構造が変化したことを示唆した。

PM、PMOS と異なり、酸発生剤を添加しない PB のみを測定した場合も電荷共鳴バンドはなだらかな吸収バンドを持つが、これは置換基のかさ高い PB では、マルチマーラジカルカチオンは、バンド構造がブロードになるためと推測される。以上のように酸発生剤の構造が異なることによりラジカルカチオンとの相互作用に違いがあることが明らかになった。

研究成果：論文・学会発表等

“Charge Dynamics in Resist Polymers for EUV and EB Lithography”, K.Okamoto, Y.Tajima, T.Kozawa, S.Tagawa, T.Sumiyoshi EUV レジスト国際シンポジウム, November 17-18, 2010 Osaka Univ. Nakanoshima Center, Osaka, JAPAN.

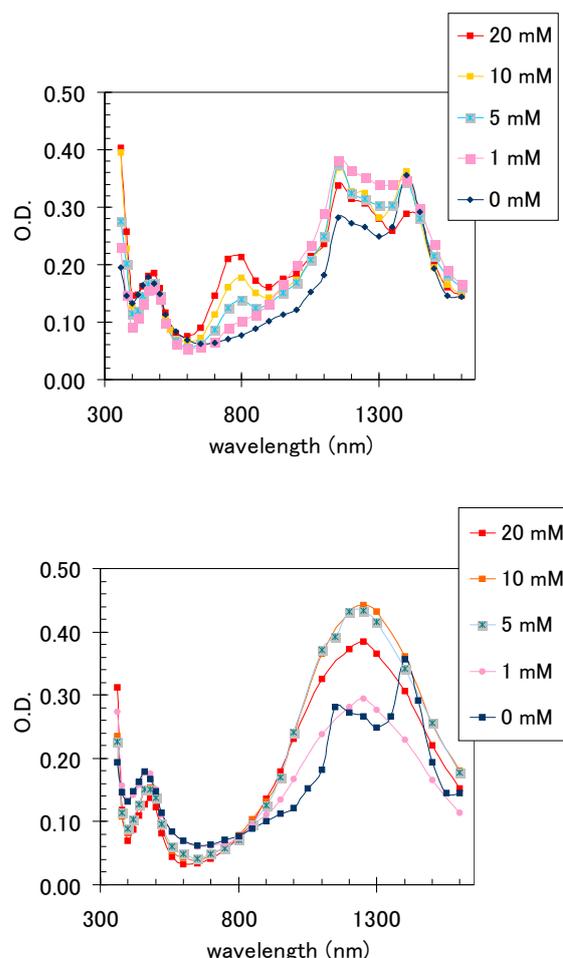


図 1 PM(200 mM)/benzonitrile の過渡吸収スペクトル (上：TPS-tf 添加系、下：NAI-nf) 添加系) 電子線照射後 300 ns 後

## 高感度 X 線顕微鏡用レジスト材料の開発

早稲田大理工<sup>a</sup>、阪大複合機能ナノファウンダリー<sup>b</sup>、産研ビーム応用フロンティア研究分野<sup>c</sup>

大山(五輪)智子<sup>a</sup>、保坂勇志<sup>a</sup>、別當良介<sup>a</sup>、小方宏一<sup>a</sup>、坂上和之<sup>a</sup>、大島明博<sup>b</sup>、  
榎本一之<sup>c</sup>、田川精一<sup>a,c\*\*</sup>、鷺尾方一<sup>a\*</sup>

Development of High Sensitive Resists for Nanoscale Imaging using Water Window X-ray Microscopy:  
A Pulse Radiolysis Study

<sup>a</sup> Research Institute for Science and Engineering, Waseda University; <sup>b</sup> Handai Multi-Functional Nanofoundry;  
<sup>c</sup> Beam Application Frontier Laboratory, ISIR

Tomoko (Gowa) Oyama,<sup>a</sup> Yuji Hosaka,<sup>a</sup> Ryosuke Betto,<sup>a</sup> Koichi Ogata,<sup>a</sup> Kazuyuki Sakaue,<sup>a</sup> Akihiro Oshima,<sup>b</sup>  
Kazuyuki Enomoto,<sup>c</sup> Seiichi Tagawa,<sup>a,c\*\*</sup> and Masakazu Washio<sup>a\*</sup>

A pulse radiolysis study of the transient ionic and radicals of ZEP520A in liquid dichloromethane has been performed to elucidate decomposition mechanism of the partly chlorinated polymer resists with soft X-rays in the water window region (284–532 eV). Dissociative electron attachment for ZEP520A occurs to give chloride anions and the sibling polymer radicals. The chloride anions then form a charge transfer complex with phenyl rings of ZEP520A. The formation and decay of the complex and the polymer radicals produced by the dissociation of chloride atoms has been discussed.

### 1. はじめに

軟X線顕微鏡は、超高分解能と深い焦点深度を併せ持ち、さらにはX線の吸収差によって元素特定・マッピングを可能にすることから、様々な分野から開発が期待されている<sup>1)</sup>。特に、水の窓と呼ばれる軟X線領域(284-532 eV)は、炭素・窒素のX線吸収に比べ水による吸収が極めて低いために、含水状態での生体観察等に最適だと考えられる。しかし、X線CCD等の既存の測定機器を用いる方法ではナノオーダーの分解能で撮像することは不可能である。また、X線ゾーンプレート等を用いて拡大投影像を得る方法では高分解能が期待されるものの、光学素子の集光効率が低いためにシンクロトン放射光などの巨大で強力なX線源が必要となってしまう。

そのため早稲田大学では、コンパクトなX線源を用いた超高分解能イメージングを可能にするため、レジスト材料を感光材として用いることを検討している<sup>2)</sup>。これまで、各種レジスト材料の単色X線に対する感度評価<sup>3)</sup>や撮像試験などを行ってきた。撮像ブレや撮像対象への放射線ダメージ等を防ぐため、レジストには高分解能だけでなく、高い感度が求められる。そこで、本研究ではレジスト材料の高感度化を目的に、パルスラジオリシス法によりレジスト薄膜中に誘起される超高速反応を追跡することでパターン形成反応(架橋・切断)の反応機構の解明を試みた。

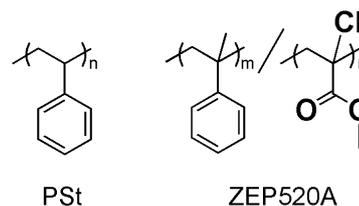


Figure 1. Structures of polystyrene (PSt) and ZEP520A.

### 2. 実験

本研究では、水の窓X線の吸収が高い塩素原子を有するレジスト材料として、ZEP520Aを取り扱う(Figure 1)。電子線ポジ型レジスト ZEP520A(日本ゼオン社製)は、アニソール溶液として市販されているため、ヘキサンにて再沈殿精製を繰り返したものをを用いた。ポリスチレン(PSt: Mn = 13800, PDI = 1.1)は Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

ナノ秒パルスラジオリシス実験は、阪大産研28 MeV L-band ライナックで発生した8 ns 電子線パルスを試料に照射し、同時に逆行から入射したキセノンフラッシュランプからの透過光を分光することで過渡吸収測定を行った。溶媒は、分光分析用の塩化メチレン(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)をそのまま用いた。測定は、すべて Ar 雰囲気下で行った。

\* M. Washio, 03-5286-3893, washiom@waseda.jp; \*\* S. Tagawa, 06-6879-8408, tagawa@sanken.osaka-u.ac.jp

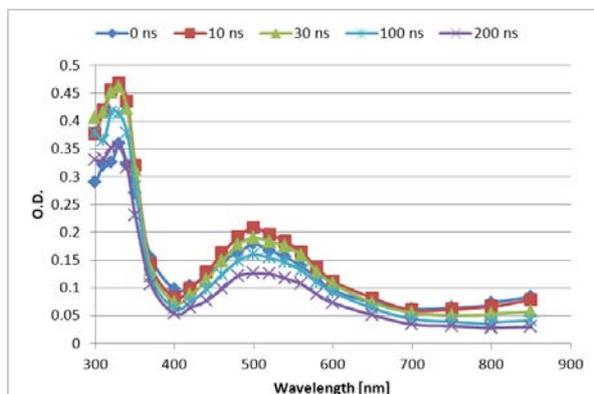
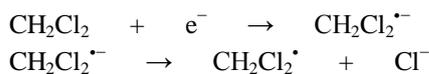


Figure 1. Transient absorption spectra obtained in the pulse radiolysis of 200 mM PSt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions.

### 3. 結果と考察

ZEP520A は、 $\alpha$ -メチルスチレンと  $\alpha$ -クロロアクリレート単位の繰り返し構造を有することから、PSt 高分子溶液の電子線パルス直後に生成する中間活性種との比較を行った。Figure 1 は、200 mM PSt を添加した  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液の過渡吸収スペクトルを示す。溶媒として用いた  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  は、次式に従い電子付着を起こし、塩素アニオン  $\text{Cl}^-$  を与える。



電子線パルス照射直後、330 nm と 500 nm に観測された吸収は、PSt フィルムやシクロヘキサン中のパルスラジオリシスで観測された三重項やエキシマーとは寿命が著しく異なることがわかった<sup>4,5)</sup>。このことから、330 nm と 500 nm の吸収は主として塩素アニオン  $\text{Cl}^-$  と PSt 単位のラジカルカチオンとの間で形成した電荷移動型のラジカル (CT 錯体) であると考えられる。また、330 nm には長寿命のラジカルが含まれているし、700 nm 以降の長波長領域に PSt のダイマーカチオンラジカルに帰属される吸収の立ち上がりが観測された。

Figure 2 は、200 mM ZEP520A を添加した  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液の過渡吸収スペクトルを示す。Figure 1 と同様、330 nm と 500 nm 付近に吸収が観測された。塩素原子を有する ZEP520A は、解離的電子付加反応により塩素アニオン  $\text{Cl}^-$  を生成し、ついで  $\alpha$ -メチルスチレン単位のラジカルカチオンと  $\text{Cl}^-$  との間で CT 錯体を形成することが考えられる。このことから、330 nm と 500 nm の吸収は、主として CT 錯体であることが示唆される。300 nm には一部、ラジカルの吸収が含まれている。500 nm の吸収は PSt とは異なり、電子線パルス後 300 ns でも減衰はほとんど見られなかった。これは、PSt の  $\alpha$  位は水素であることから、PSt の CT 錯体は次式に従いポリマーラジカルの生成が効率よく進行する。

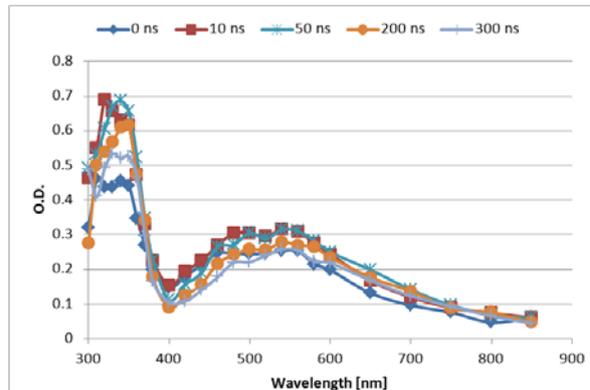


Figure 2. Transient absorption spectra obtained in the pulse radiolysis of 200 mM ZEP520A in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions.



一方、 $\alpha$ 位にメチル基を有する ZEP520A では水素引き抜きが抑制されることにより CT 錯体が安定化したことが考えられる。また、Figure 2 では 700 nm 以降の長波長領域にダイマーカチオンラジカルは観測されなかった。このことは、ZEP520A の  $\alpha$ -クロロアクリレート単位が  $\alpha$ -メチルスチレンの芳香環同士の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングを阻害していることを示している。

### Reference

- 1) J. Kirz, et al.: *Q. Rev. Biophys.* **28** (1995) 33–130.
- 2) T. Gowa, et al.: *J. Photopol. Sci. Technol.* **22**(3) (2009) 273–278.
- 3) T. Gowa, et al.: *Radiat. Phys. Chem.* **80**(2) (2011) 248–252.
- 4) S. Tagawa: *Radiat. Phys. Chem.* **27**(6) (1986) 455–459.
- 5) S. Tagawa: ACS Symp. Series **346** (1987) 37–45.

**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  
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**

阪大産研量子ビーム物質科学<sup>a</sup>、神戸大院理<sup>b</sup>

○小林一雄<sup>a\*</sup>、Mariam C. Recuenco<sup>b</sup>、亀井美奈<sup>b</sup>、渡辺優<sup>b</sup>、鏝木基成<sup>b\*\*</sup>

Electron Transfer of Reactions of Candidate Tumor Suppressor 101F6 Protein, A Cytochrome *b*<sub>561</sub> Homologue, with Ascorbate and Monoascorbate Radical

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University<sup>a</sup>, Department of Chemistry Graduate School of Science, Kobe University<sup>b</sup>

Kazuo Kobayashi<sup>a</sup>, Mariam C. Recuenco<sup>b</sup>, Mina Kamei<sup>b</sup>, Suguru Watanabe<sup>b</sup>, and Motonari Tsubaki<sup>b</sup>

The candidate human tumor suppressor 101F6 protein is a homologue of adrenal chromaffin granule cytochrome *b*<sub>561</sub>, which is involved in the electron transfer from cytosolic ascorbate to intravesicular monodehydroascorbate radical. Since the proposed tumor suppressor activity of 101F6 protein was enhanced in the presence of ascorbate, it was suggested that 101F6 protein might utilize a similar transmembrane electron transfer reaction of the cytochrome *b*<sub>561</sub> protein family. The reaction rates of the electron donation from the ascorbate-reduced 101F6 protein to the pulse generated monodehydroascorbate radical was found to have a second order rate constant of  $5.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which was about two-fold faster than the rate of bovine chromaffin granule cytochrome *b*<sub>561</sub> and about five times faster than the rate of *Zea mays* cytochrome *b*<sub>561</sub>, suggesting that human 101F6 protein is very effective for scavenging monodehydroascorbate radicals in cells.

人染色体 3p21.3領域は欠損変異をおこしやすく、肺癌や乳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<sup>1)</sup>。この領域中には101F6コードする遺伝子が、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<sup>2)</sup>。また caspase非依存性のアポトーシスがおこること、しかもその際にアスコルビン酸が関与することが報告されている。101F6はそのアミノ酸配列から膜貫通型 Cytochrome *b*<sub>561</sub>と分類できる。Cytochrome *b*<sub>561</sub>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。cytochrome *b*<sub>561</sub>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、神経伝達物質の生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*<sub>561</sub>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*<sub>561</sub>の2

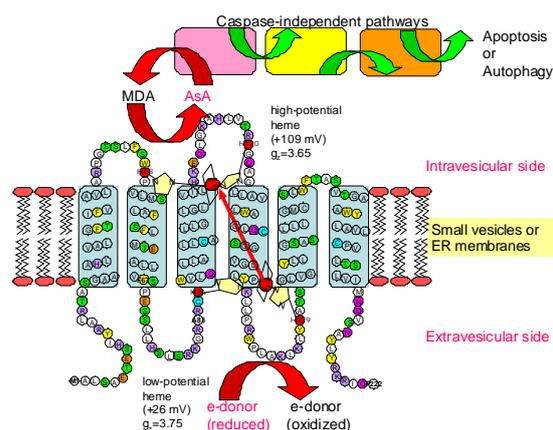


Fig. 1 Proposed topological model and function of the human tumor suppressor 101F6 protein in cell.

つのヘムのうち小胞内側に存在するヘム鉄のみがMDA

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

ラジカルと反応することを明らかにした<sup>3)</sup>。これらの結果は101F6タンパク質のアスコルビン酸、MDAラジカルとの酸化還元反応が癌抑制遺伝子としての生理機能に深く関与している可能性を示している。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<sup>-</sup>との間の電子伝達反応をパルスラジオリシス実験により調べた。その結果、MDAラジカルは $5.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と反応し、この値は動物神経系由来の速度定数( $2.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )より2倍大きく、またZea may由来より5倍大きいことが分かった<sup>4)</sup>。さらに本研究では $b_{561}$  family homologyの高いMDAラジカルおよびAsA<sup>-</sup>結合サイトが101F6において置換しているのに注目して、これら変異体の挙動について検討した。

101F6遺伝子をヒスチジンtagとして、メタノール資化性酵母*Pichia pastoris*を用いた発現系において大量発現させ、Niカラムにより精製した。

5 mM Ascを含む緩衝液をN<sub>2</sub>O 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<sup>-</sup>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。

パルス照射後の結果を Fig. 2 に示す。パルス後msで観測される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、さらにパルス照射後より長い時間帯 (~10 sec)での観測では、いったん酸化したヘム鉄がAsA<sup>-</sup>により再還元される過程を示している。

さらに101F6に特徴的なアミノ酸残基を、他の $b_{561}$ ファミリーで保存性の高いアミノ酸残基に変異させた。作製した部位特異的変異体は以下の7種(F67Y、S68R、A83K、F67YS68R、F67YA83K、S68RA83K、F67YS68RA83K)である。パルスラジオリシス法の結果をFig. 2 およびTable 1 に示す。いずれの変異導入においても、MDAラジカルへの供与反応の速度定数( $k_1$ ) が顕著に低下することが観測された。変異導入部位はいずれの変異体についても細胞質側にあり、直接的に小胞内側の

ヘム部位でのMDAラジカルへの電子供与に影響することは考えにくい。一方、酸化型ヘムが溶媒中のAsA<sup>-</sup>により再酸化される過程( $k_2$ )は何れも影響受けたが、 $k_1$  に比べて小さかった。

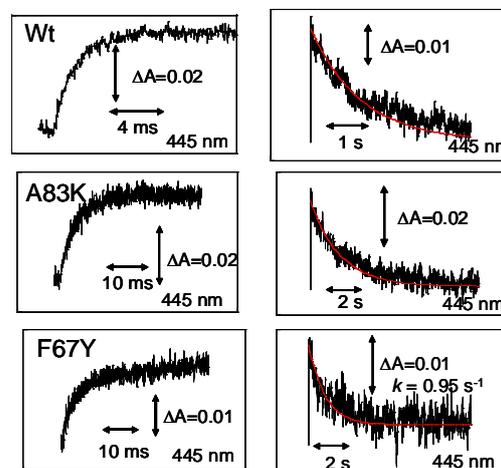


Fig. 2 Absorbance changes after pulse radiolysis of the reduced form of 101F6 WT, A83K, and F67Y mutants measured at 405 and 430 nm in the presence of AsA<sup>-</sup> and N<sub>2</sub>O at pH 7.0

Table 1. Second-order rate constants for oxidation of the reduced heme and for re-reduction of the heme in 101F6 upon pulse radiolysis in the presence of AsA<sup>-</sup>

	$k_1$ ( $\times 10^6$ ) ( $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\times 10^2$ ) ( $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
Wt	50	2.4
F67Y	3.5	1.0
S68R	13	0.94
A83K	14	0.56
F67YS68R	4.7	0.8
F67Y83K	12	1.2
S68RA83K	13	1.7
F67YS68RA83K	8.1	0.54

#### 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

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 III  
ヘム応答センサーHeme-regulated Eukaryotic Initiation Factor 2a Kinase の酸化還元  
における配位子交換中間体

阪大産研量子ビーム物質科学 a、東北大多元物質研 b

○小林一雄 a\*、五十嵐城太郎 b\*\*、清水透 b\*\*

Ligand-switching Intermediates for Heme-regulated Eukaryotic Initiation Factor 2a Kinase

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University<sup>a</sup>, The Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Kazuo Kobayashi<sup>a\*</sup>, Jyotaro Igarashi<sup>b</sup>, Toru Shimizu<sup>b</sup>

Heme-regulated eukaryotic initiation factor 2 $\alpha$  (eIF2 $\alpha$ ) kinase (HRI) functions in response to the heme iron concentration. The molecular mechanism of heme sensing by HRI remains to be established. The Fe(III)-protoporphyrin IX in HRI shows unique properties for its coordination structure. The Cys409 and His119/His120 are the axial ligands. The ferrous heme easily dissociates from a thiolate ligand upon the reduction. In this work, the ligand-switching process induced by the technique of pulse radiolysis. Hydrated electron reduced the heme iron in HRI within 1  $\mu$ s to form the first intermediate with the Soret peak at 440 nm, suggesting that a six-coordinate ferrous heme with a thiolate axial ligand was formed initially. The first intermediate was converted into the second intermediate with a first order rate constant of  $5.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . The second intermediate was converted into the final reduced form. The dissociation of thiolate took place during the conversion of the second intermediate into the final reduced form.

脊椎動物の赤血球内において、ヘモグロビン翻訳合成がアミノ酸の欠乏、紫外線照射、ウイルスの感染や、変成タンパク質等のストレスにより制御されている。この多くは eukaryotic initiation factor 2 $\alpha$ (eIF2 $\alpha$ )キナーゼが翻訳開始因子 2 の $\alpha$ サブユニット(eIF2 $\alpha$ )をリン酸化することで、タンパク質合成を停止させる<sup>1-3</sup>)。ヘム鉄の濃度を感知して制御するタンパク質 HRI は eIF2 $\alpha$ キナーゼ family の一種で通常のヘム濃度では不活性であるが、ヘム鉄が欠乏すると HRI は自動リン酸化され、その後 eIF2 $\alpha$ をリン酸化する<sup>4,5</sup>)。このように HRI はヘムセンサータンパク質として機能している。Fig. 1 に現在考えられているモデル図を示す。ヘム鉄には His119/His120 と Cys409 が配位している。N 末のドメインはキナーゼドメ

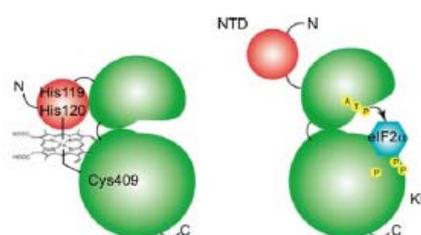


Fig. 1 A hypothetical model of the heme-coordination structure of HRI.

インと相互作用し、酵素不活性な構造をとる。ヘム鉄が遊離するとキナーゼドメインは open conformation をとり酵素活性を持つようになる。

ヘムセンサータンパク質は、いずれも Cys のチオレートアニオンが配位しており<sup>6,7</sup>)、ヘム鉄の還元によりチオレートから窒素原子を持つヒスチジンへの配位子交換がおこなうことが知られている。我々は先に CO に活性化される転写因子

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

CooA をとりあげ、パルスラジオリシス法により生成する水和電子により還元を行うと、Cys から His への配位子交換過程を観測した<sup>8)</sup>。本研究では HRI に酸化ヘムを結合したタンパク質と水和電子との反応を調べた。

Fig. 2 にパルス後の吸収変化を示す。e<sub>aq</sub><sup>-</sup> は 1 μs 以内に HRI のヘム鉄を還元し、440 nm に吸収極大の持つ中間体(I)が生成する。この中間体(I)

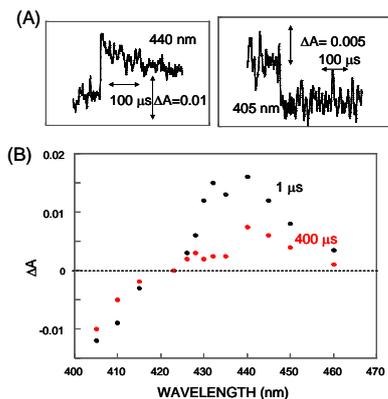


Fig. 2 (A) Absorption changes after pulse radiolysis of HRI (B) Kinetic difference spectra at 1 μs and 100 μs after pulse radiolysis of HRI

のスペクトルは明らかに Fig.3 (A)に示す酸化型と還元型の差スペクトルとは異なる。このスペクトルはチオールが配位した還元型ヘムの吸収ス

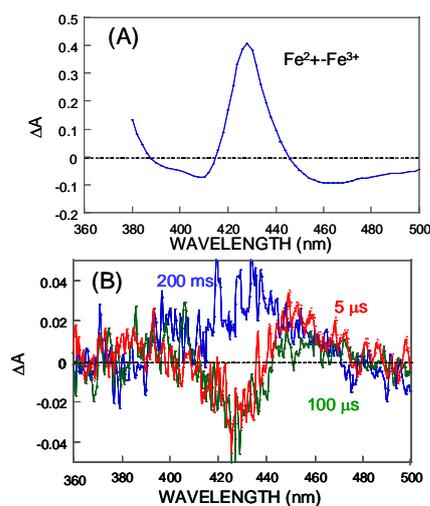


Fig. 3 (A) The reduced minus oxidized difference spectrum of HRI (B) Kinetic difference spectra at 5 μs, 100 μs, 10 and 200 ms after pulse radiolysis of HRI

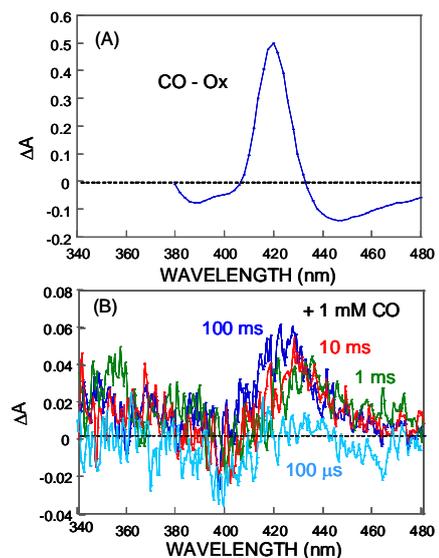


Fig. 4 (A) The CO-bound reduced minus oxidized difference spectrum of HRI (B) Kinetic difference spectra at 100 μs, 1 ms, 10 ms, and 100 ms after pulse radiolysis of HRI in the presence of CO

ペクトルと一致する<sup>9)</sup>。この後  $5.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  で中間体(II)が生成する。このスペクトルおよびこの変換速度は CooA の結果とよく一致し、配位したチオレートアニオンのプロトン化によるものと思われる<sup>8)</sup>。その後ミリ秒領域で安定な還元が生成することが分かった(Fig.3)。一方 CO 存在下では Fig. 4に示す、還元型-COのスペクトルを観察した。

#### References

- 1) R. C. Wek, H.-Y. Jiang, and T. G. Anthony *Biochem. Soc. Trans.* **34** (2006) 71.
- 2) A. G. Hinnebusch *Nat. Struct. Mol. Biol.* **12**, (2005) 835
- 3) J. H. Connor and D. S. Lyles *J. Biol. Chem.* **280** (2005) 13512
- 4) J. J. Chen, and I. M. London *Trends Biochem. Sci.* **20**, (1995) 105.
- 5) J. Igarashi, M. Murase, A. Iizuka, F. Pichierri, M. Martinkova, and T. Shimizu *J. Biol. Chem.* **283** (2008) 18782.
- 6) L. Zang, and L. Guarente *EMBO J.* **14** (1995) 313.
- 7) H. Ishikawa, M. Kato, H. Hori, K. Ishimori, T. Kirisato, F. Tokunaga, and K. Iwai *Mol. Cell* **19** (2005) 171
- 8) H. Nakajima, E. Nakagawa, K. Kobayashi, S. Tagawa, and S. Aono, *J. Biol. Chem.* **276** (2001) 37895.
- 9) V. Kery, G. Bukovska, and J. P. Kraus, *J. Biol. Chem.* **269** (1994) 25283.

## テラヘルツ領域における癌切片組織の透過スペクトル計測の試み

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

三好好憲雄<sup>a</sup>、森尾豊<sup>b</sup>、加藤龍好<sup>b</sup>、磯山悟朗<sup>b</sup>、長島健<sup>c</sup>、萩行正憲<sup>c</sup>

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

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

Norio Miyoshi<sup>a</sup>, Shinji Ito<sup>a</sup>, Yutaka Morio<sup>b</sup>, Ryukou Kato<sup>b</sup>, Goro Isoyama,  
Takeshi Nagashima<sup>c</sup>, Masanori Hangyo<sup>c</sup>

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 PC-3 tumor tissue of mouse were negative, especially, at 80  $\mu\text{m}$  and 0.264 THz.

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(PC-3, DU-145, LNCaP)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、実験腫瘍モデル組織の凍結切片(100 $\mu\text{m}$ )を用いて、60-115  $\mu\text{m}$ の波長領域での透過スペクトルの計測、及び同じく共同利用施設であるレーザーエネルギーセンターにおけるパルス法による時間分解テラヘルツ波分光透過スペクトルの計測を0~3 THz領域で試みたので、その結果を報告する。

### [実験材料とその作製方法]

- (1) 実験材料には、ヒト前立腺癌由来培養細胞(LNCaP, DU-145, PC-3)を免疫不全のBALB-c-nu/nu系ヌードマウスの大腿部皮下に移植して作成した実験腫瘍モデルの組織を使用した。

- (2) サンプルの作製には、上記実験腫瘍組織を100.  $\mu\text{m}$ 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。また、組織の無い2枚のシリカ板ホルダーに取り付け、コントロールサンプルとした。

### [光源]

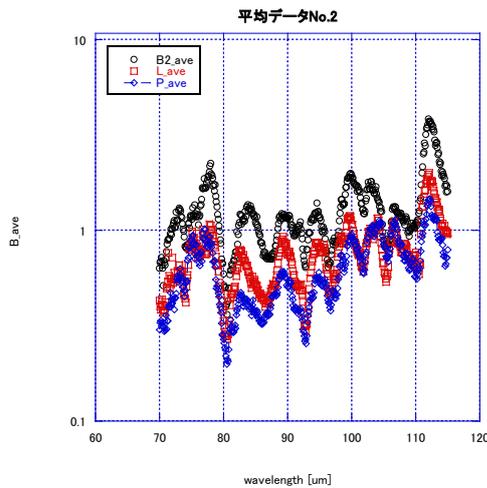
阪大・産研の自由電子レーザー、焦電素子2号機、7254 Ch. 4 AC High Impedanceを使用して、2波長分光をおこなった。

### [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 $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ )を求めた。
- (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の値を、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]

**[I] FEL-透過スペクトル計測結果**：Si板のみのバックグラウンドの場合(B:黒○)、LNCaP腫瘍サンプルを取り付けた場合(L:赤□)、PC-3腫瘍組織サンプルを取り付けた場合(P:青菱型)の各透過強度を図1に示す。このスペクトルはSi板のないアルミのフレームの透過率で割った値を各波長でプロットしたものである。

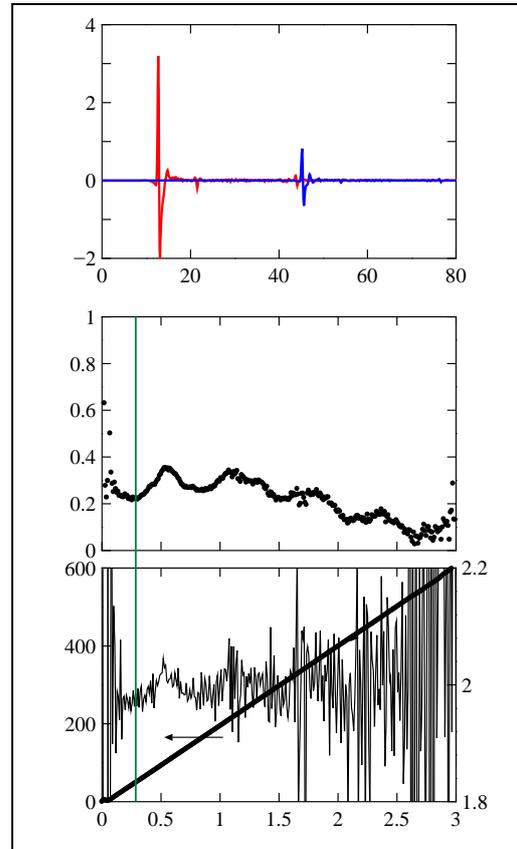


(図1) Si板のみ(B:黒○)、LNCaP腫瘍組織(L:赤□)及びPC-3腫瘍組織(P:青菱型)の各透過スペクトル

図1において明らかなことは、シリカ(Si)の板の透過の影響が大きく出ているが、癌組織のLNCaPとPC-3に共通して71, 78, 82.5, 91, 101, 113 mmに於いて、特長的な吸収ピークが見られる。特に悪性度が高いと言われているPC-3腫瘍組織に於いては、80 mmに於いて吸収が顕著であり、80~90 mmにブロードな吸収帯が比較的高い事が特長的であった。これはブランクに対する差スペクトルから言える。

**[II] パルステラヘルツ分光透過スペクトル計測結果**：一方、図2に悪性度の高い(Glade-IV) PC-3腫瘍組織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

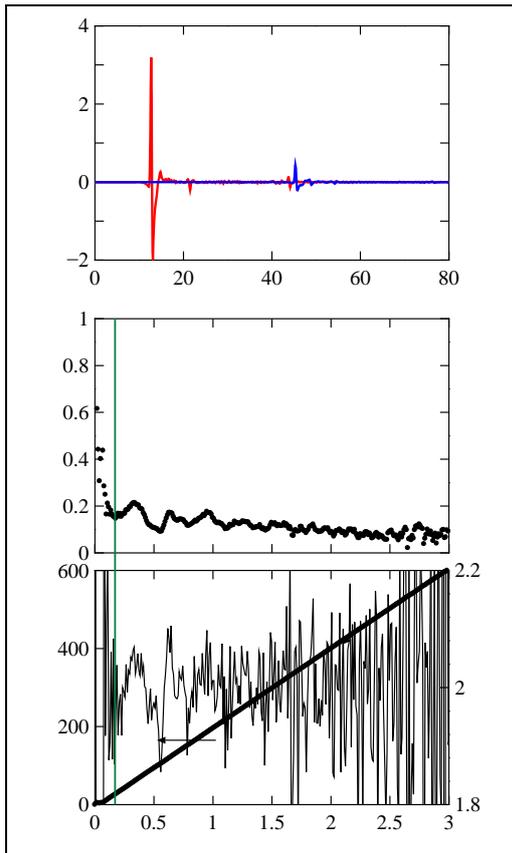
900点だけを用いている(試料透過波形の多重反射を除去)。



(図2) PC-3腫瘍組織のパルステラヘルツ分光計測データ(上段:テラヘルツ波形、中段:振幅透過率スペクトル、下段:位相シフトスペクトル)

上記の図の中段の振幅透過率スペクトルに0.264 THz付近にディップ(くぼみ)が見られるが、PC-3腫瘍組織の方が明瞭である。この吸収は2度の異なる実験日で、異なるPC-3腫瘍組織に於いても、再現性が得られた。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。

一方、Low gradeである前立腺癌モデルであるLNCaP組織では、図3のようにPC-3腫瘍組織とは異なる透過率スペクトルが得られた。



(図3) LNCaP 腫瘍組織のパルステラヘルツ分光計測データ(上段:テラヘルツ波形、中段:振動透過率スペクトル、下段:位相シフトスペクトル)

腫瘍の悪性度が異なれば、PC-3 のテラヘルツ分光スペクトルにもセンシティブに変化を来すことが、このスペクトルから伺い知ることができる。特に低悪性度の場合には大きな特長のある吸収ピークには結び付かない事も伺える。

### [III] 結び:

悪性度の高い腫瘍組織に特徴的なテラヘルツマーカーが 0.264 THz 当たりにある事が示唆された。

# 核融合炉用超電導磁石絶縁材料のガンマ線照射効果

工学研究科 環境エネルギー工学専攻

西嶋 茂宏, 秋山 庸子, 富 雄一, 上柿亮真

Study of Irradiation Effect of Gamma-ray on

Electrical Insulation Material for Super Conducting Magnet of Nuclear Fusion Reactor

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

Shigehiro Nishijima\*, Yoko Akiyama\*\*, Yuichi Tomi, Ryoma Uegaki

An electrical insulation material for superconducting magnets of a nuclear fusion reactor is the most radiation-sensitive among the magnet materials, and it is important to avoid the degradation of safety and durability of the reactor system. In this study, the effect of gamma-ray which is secondary emitted by radio-activated materials was investigated as a fundamental study of irradiation effect on the polymer insulation materials. The results showed that the molecular structure of epoxy resin, synthesized in this study, undergoes the change in molecular structure which may cause degradation of mechanical properties.

核融合炉に用いられる絶縁材料は耐放射線性が低く、劣化により機械的強度が低下する恐れがある。機械的強度の低下により絶縁特性の低下が生じると、システムの安全性に悪影響を及ぼすため、照射効果に関する研究は重要である。本研究では基礎的検討として、放射線照射による有機絶縁材料のガンマ線による劣化を、ラジカルの生成と分子構造の変化の観点から調べた。本研究では、ビスフェノールA系のエポキシ樹脂であるジグリシジルエーテルビスフェノールA (DGEBA)を用いた。硬化剤としてはポリエーテル系アミンであるJeffamine®D230, D400, 及びエチレンジアミン(EDA), ジエチレントリアミン(DETA)の4種類を用いた。作製したエポキシ樹脂にCo-60ガンマ線源により室温・空気雰囲気中で線量率11.6 Gy/sで10MGyの照射を行った。照射後の試料について、FT-IR(KBr錠剤法)と室温でのESRスペクトルの測定を行った。Jeffamine®D230を硬化剤として作製した試料の照射前後のFT-IRスペクトルをFig.1に示す。D230, D400を用いた試料では、照射により1720cm<sup>-1</sup>付近にC=O結合を示す新たなピークが出現したが、

その一方でDETAの場合には照射による明らかな変化は見られなかった。これは、照射によりエーテル結合が切断されやすいことを示している。さらに、ESRスペクトルにより、D230, D400よりもDETA, EDAのほうが吸収強度が高かった。D230, D400では発生したラジカルにより分子鎖切断が起きる一方で、EDA, DETAでは照射により生成したラジカルが室温でも比較的安定であり、そのまま高分子主鎖上に残留しているものと考えられる。以上のように、エーテル結合の有無によって生成するラジカルの性質および分子鎖切断のしやすさが異なることが示された。

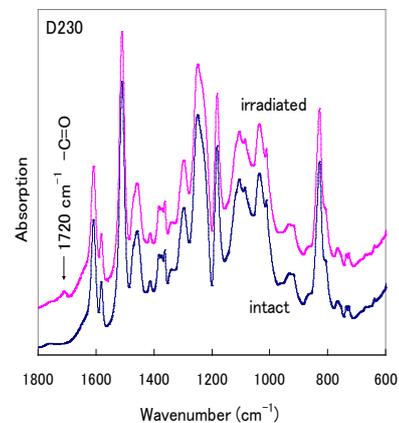


Fig.1 FT-IR spectra of EP resin with D230.

\* S. Nishijima, 06-6879-7896, nishijima@see.eng.osaka-u.ac.jp; \*\* Y. Akiyama, 06-6879-7897, yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp

# 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 $\gamma$ 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<sup>a</sup>、核融合科学研究所<sup>b</sup>、加速器量子ビーム実験室<sup>c</sup>  
永井貞光<sup>a\*</sup>、田中照也<sup>b</sup>、加田渉<sup>a</sup>、佐藤文信<sup>a</sup>、池田稔治<sup>c</sup>、室賀健夫<sup>b</sup>、飯田敏行<sup>a\*\*</sup>

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<sup>a</sup>, National Institute for Fusion Science<sup>b</sup>, ISIR, Osaka University<sup>c</sup>

Masaki Taguchi<sup>a\*</sup>, Teruya Tanaka<sup>b</sup>, Wataru Kada<sup>a</sup>, Fuminobu Sato<sup>a</sup>,  
Toshiji Ikeda<sup>a</sup>, Takeo Muroga<sup>b</sup>, Toshiyuki Iida<sup>a\*\*</sup>

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 <sup>60</sup>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、 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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

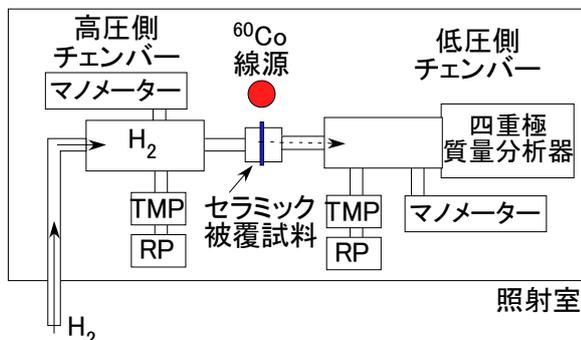


図1 構築中の線照射下水素透過速度測定装置概略図

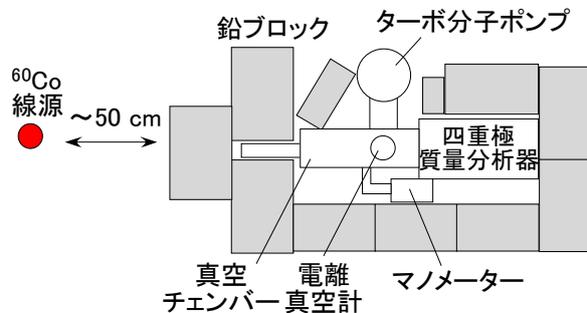


図2 線照射室内における水素透過速度測定機器の応答測定概略図

\* 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

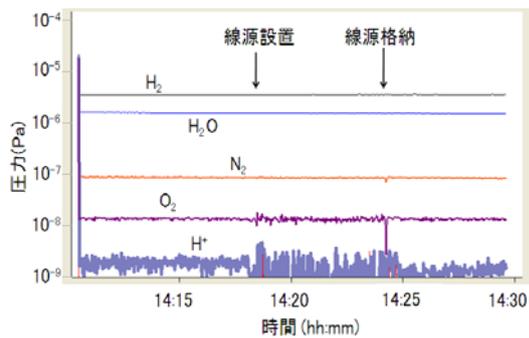


図3 四重極質量分析器の応答に対する線照射の影響

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。

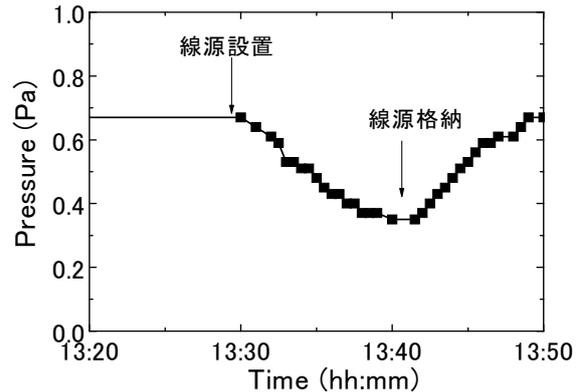


図4 マノメーター(全圧計)の応答に対する線照射の影響

# DNA 損傷を指標とした吸収線量の評価法の開発

<sup>1)</sup>ラジオアイソトープ総合センター <sup>2)</sup>福井大学附属国際原子力工学研究所

松尾 陽一郎\*<sup>1, 2</sup>、泉 佳伸<sup>2</sup>、清水 喜久雄\*\*<sup>1</sup>

Fundamental study on dosimetry of the radiations based on the yield of DNA lesions

<sup>1)</sup> Radioisotope Research Center, Osaka University

<sup>2)</sup> Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui

Youichirou Matuo\*<sup>1, 2</sup>, Yoshinobu Izumi<sup>2</sup>, Kikuo Shimizu\*\*<sup>1</sup>

The biological dosimeter that measures biological responses to ionizing radiation is useful for radiation protection. This paper presents the development and characterization of a gamma-ray irradiation dosimetry system based on Real-time PCR (Polymerase Chain Reaction) methodology. Real-time PCR is used to amplify and simultaneously quantify a targeted DNA molecule. If there are no limitations due to limiting substrates or reagents, at each extension step, the amount of DNA target is doubled, leading to exponential (geometric) amplification of the specific DNA fragment. The essential point of this assay is that DNA lesions caused by ionizing radiation block DNA synthesis by DNA polymerase, resulting in a decrease in the amplification of a damaged DNA template compared with that of non-damaged DNA templates.

**【研究背景】** 個人被ばく線量計として、蛍光ガラス線量計や光刺激蛍光(OSL)線量計が用いられている。一方、放射線影響の要因は、人体の細胞中の核酸すなわち DNA 切断が主であるので、DNA 切断に基づく線量評価手法の開発が望まれる。そこで本研究では、リアルタイム PCR (polymerase chain reaction)を用いた、DNA 鎖切断収量を指標としたガンマ線吸収線量の評価法について検討した。ポリメラーゼ連鎖反応に用いる鋳型 DNA 上に生じた損傷の程度が、ポリメラーゼ連鎖反応の効率と相関関係を持つことを明らかにした。

DNA の切断は吸収線量が数 Gy 以下でも起こるが、吸光度変化や電気泳動法では検出感度が低いため、DNA 切断を検出できない。そこで我々は、ごく低線量域に対応が可能である DNA 鎖切断を指標とした線量評価手法を開発すること

を目的として、リアルタイム PCR を用いた手法の検討を開始した。リアルタイム PCR は、極めて微量な DNA 溶液から特定の DNA 断片(数百から数千塩基対)だけを選択的に増幅させ、DNA 合成量がある一定値に達するサイクル数(Ct)を評価するものである(Fig.1)。ポリメラーゼ連鎖反応による増幅率はサンプルの鋳型 DNA の量に比例す

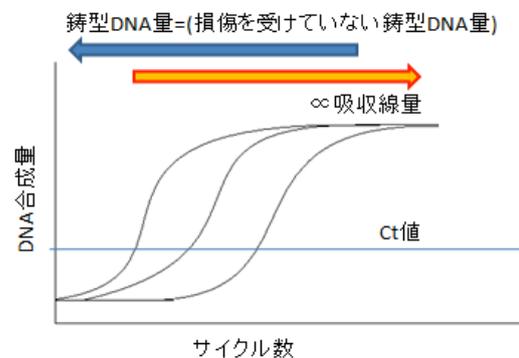


Fig.1 DNA 合成反応と DNA 鎖切断との関係

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

るため、DNA 鎖の損傷を評価することができ、ここから吸収線量を算出することが可能であると考えられる。

**【研究方法】**照射試料として、PCR によって増幅し精製された 804 塩基対の DNA を用いた。DNA サンプル量は、過去の実験でリアルタイム PCR にて検出が確認された 0.001 ng/1 reaction とした。ガンマ線照射は、大阪大学産業科学研究所コバルト照射施設を利用し、吸収線量は 0.5Gy、1Gy、2Gy で行なった。照射した DNA を鋳型とし、リアルタイム PCR Mini Opticon (Bio-Rad)により DNA 合成量を評価した。蛍光色素として SYBR Green (Bio-Rad)を用いた。リアルタイム PCR 測定は、5 つのサンプルを個別に作成し、それぞれ測定し、Ct 値 (Threshold Cycle)の平均を算出した。

リアルタイム PCR は、極めて微量な DNA 溶液から特定の DNA 断片 (数百から数千塩基対)だけを選択的に増幅させ、DNA 合成量がある一定値に達するサイクル数(Ct)を評価するものである。ポリメラーゼ連鎖反応による増幅率はサンプルの鋳型 DNA の量に比例するため、DNA 鎖の損傷を評価することができ、ここから吸収線量を算出することが可能である (Fig.2)。

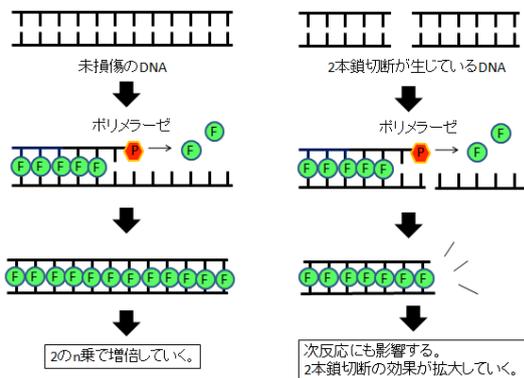


Fig.2 DNA 鎖切断の検出の原理

**【結果・考察】**リアルタイム PCR の解析結果を Fig. 3 に示す。縦軸が Ct 値であり、線量の増加に

伴って Ct 値が高くなることが示された。これは  $\gamma$  線照射によって DNA 鎖上の損傷が生じ、ポリメラーゼ反応を阻害している効果を意味していると考えられる。ここに示された結果は、DNA 鎖切断を分子生物学的手法で解析することにより  $\gamma$  線の吸収線量を評価できる可能性を示すものである。

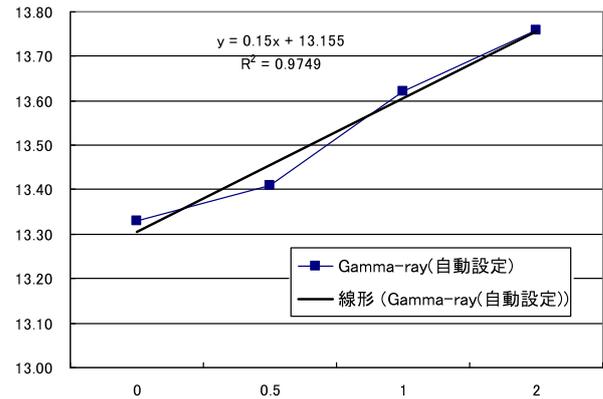


Fig.3 ガンマ線照射されたサンプルに対する Ct 値

## 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<sup>a</sup>、阪大産研 量子ビーム発生科学研究分野<sup>b</sup>

谷篤史<sup>a\*</sup>、村山達郎<sup>a</sup>、樋口拓弥<sup>a</sup>、池田稔治<sup>b</sup>

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

Graduate School of Science<sup>a</sup>, Dept. of Accelerator Science<sup>b</sup>

Atsushi Tani<sup>a\*</sup>, Tatsuro Murayama<sup>a</sup>, Takuya Higuchi<sup>a</sup>, Toshiji Ikeda<sup>b</sup>

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<sup>129</sup>I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<sup>40</sup>K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、<sup>60</sup>Co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 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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。

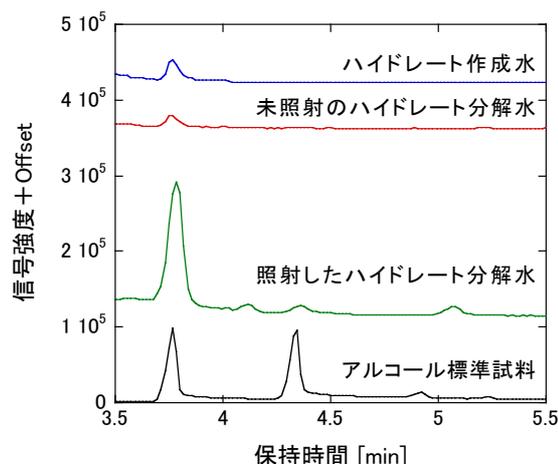


図1. GC-MSで計測されたクロマトグラム ( $m/z=31$ )。試料は上から順に、メタンハイドレート作成に使用した水、未照射のメタンハイドレート分解水、照射済みのメタンハイドレート分解水、アルコール標準試料となっている。

#### 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.

## テラヘルツ FEL を用いた近接場イメージング装置の開発

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

長島 健<sup>a\*</sup>、磯山悟朗<sup>b</sup>、加藤龍好<sup>b</sup>、入澤明典<sup>b</sup>

Development of near field imaging system with terahertz FEL light

Institute of Laser Engineering<sup>a</sup> and Dept. of Accelerator Science, SANKEN<sup>b</sup>

Takeshi Nagashima<sup>a\*</sup>, Goro Isoyama<sup>b</sup>, Ryukou Kato<sup>b</sup>, and Akinori Irizawa<sup>b</sup>

Detection of near field using a metal tip irradiated with FEL light in the terahertz frequency region has been studied. The dependence of the intensity of scattered light on the distance between the metal tip and sample surface and imaging of a gold film on a semiconductor film show that no near field component is observed in this experiment. The probe tip modulation technique with higher frequency and/or near field detection with using optical Kerr effect should be investigated for the future.

### 1. 背景

テラヘルツ波領域 (0.1~10 THz) は物質中の種々の励起, 例えばプラズモン, フォノン, スピン波などの周波数に対応しているため, テラヘルツ波分光は物性研究の強力なツールになっている. 近年では一様でない物質の局所的な物性情報を得るために, 高空間分解能化が望まれている. 通常のテラヘルツ波分光では光学的手法によって電磁波を集光することで, 局所的な情報が得られてきた. この場合, 電磁波の回折により集光スポット径は最小でも波長程度の大きさを持つ. テラヘルツ波の波長は1 THzにおいて300  $\mu\text{m}$ であり, 微結晶やドメイン構造を持つ物質について分析をする場合, 必ずしも十分な分解能が得られない. そこで近接場を用いた空間分解能の向上が提案されている.

近接場は物質に局在している電磁場なので, 検出するためには a)電磁波センサーを試料近傍に配置する方法 b)金属探針やプリズムを用いて近接場を自由空間を伝播する電磁波に結合(あるいは変換)させそれを検出する方法 などが用いられる. 本研究ではb)の金属探針を用いる手法を採用し, 近接場検

出の可能性を検討した. なお, 本研究はH22年度後期に実施した.

### 2. 近接場光の検出原理

図1のように試料に金属探針を近づける. 探針先端を球で近似し, その半径を $a$ とする. 試料と探針先端の距離を $z$ とする. 金属探針先端近傍に電磁波を照射する. 金属探針先端は電磁波の電場が集中し, 点状の強い電気双極子を形成する. この分極率を $\alpha$ とする. この電気双極子によって試料表面には電気双極子が誘起される. 誘起された電気双極子の大きさは試料の誘電率を反映する. このため誘起された

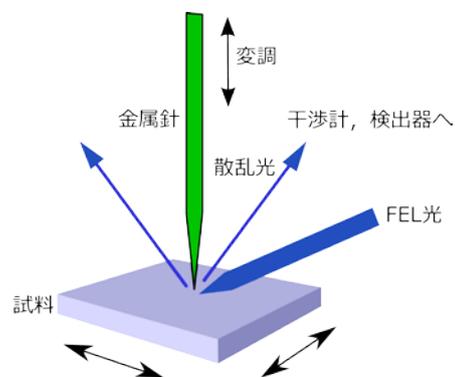


図1 近接場光検出の概略図.

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

電気双極子から放射される電磁波の振幅 $s$ と位相 $\phi$ は試料の複素誘電率 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ を反映する。この電磁波が近接場光である。近接場光の振幅 $s$ と位相 $\phi$ は $z$ が波長よりも十分小さい領域で

$$se^{i\phi} \propto \frac{\alpha}{\{1 - \alpha\beta/[16\pi(a+z)^3]\}} \quad (1)$$

と書くことができる。ここで $\beta = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$ である。

実験的には図1中の散乱光を測定する。散乱光の中には近接場光成分及び金属探針によって散乱され試料の誘電率情報を反映しない成分も含まれる。近接場光成分のみを抽出するには金属探針を一定の周波数で上下に運動させ、これに同期して変化する成分のみを検出するなど種々の変調分光技術が必要となる。

### 3. 実験

実験の概略図を図1に示す。金属探針を試料表面に近づけ、そこに高強度FEL光(約2 THz, ミクロパルスエネルギー約0.2  $\mu$ J, マクロパルスエネルギー約70  $\mu$ J)を非軸放物面鏡によって集光した。入射角は約60度であった。金属探針は直径30  $\mu$ mのタングステン線に金メッキを施したものをを用いた。探針は試料表面に対して垂直にした。さらに探針先端と試料表面の距離 $z$ を制御するために、探針は高速自動ステージに取り付けた。入射面と垂直かつ試料面と約20度の方向に散乱された電磁波をGe:Ga光伝導検出器に導いて強度を測定した。

図2に散乱光強度の $z$ 依存性を示す。近接場成分は(1)式から $z$ に対して大きく変化することが予想されるが、図2では緩やかな変化を示すのみであった。検出された散乱光の大部分は金属探針にFEL光があたって直接的に散乱された成分と考えられる。図2の緩やかな変化は金属探針が $z$ の増大とともにFEL光ビームスポットを抜けていくことによって生じている。近接場成分は非常に微弱であることが示唆される。

そこで金属探針をFEL光繰り返し周波数5 Hzの2

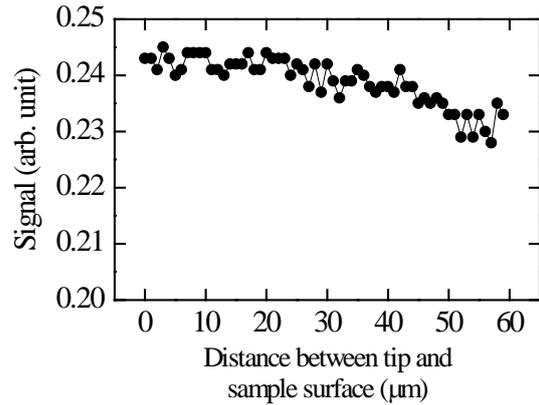


図2 散乱光強度の $z$ 依存性。

分の1, すなわち2.5 Hzで変調し、散乱光成分のうちこの周波数成分に同期して変化する成分(f成分)あるいは3倍の周波数に同期して変化する成分(3f成分)のみをロックインアンプによって検出した。金属探針直下に半絶縁性GaAs薄膜の上に金薄膜を作成した試料をおき、金薄膜のエッジを横切るように試料を動かしながら信号を測定した。しかしながら、金薄膜の縁においてもf及び3f成分とも何らの変化も示さず、近接場光は検出されなかった。

### 4. 今後の方針

今回の実験では近接場光を検出できなかった。これまで報告によれば、通常は金属探針としてAFM用のカンチレバーが用いられる。この場合、数10 kHz程度の速い変調が可能になり、1/fノイズや励起光源強度揺らぎを除去するのに有効である。しかしながら探針の大きさが小さくなると(1)式から近接場強度も小さくなる。変調周波数及び探針の大きさに関して最適な値を検討する必要がある。一方で、1.で述べた近接場検出法のうちa)の方法についても検討すべきと思われる。非線形光学結晶を試料裏面に貼付け、光領域のカー効果を利用して、テラヘルツ波電場を測定できる。プローブ光のビーム径は十分に小さく(直径 $\mu$ mオーダー)できるので、高い空間分解能が期待できる。

### Reference

- 1) F. Keilmann, A. J. Huber and R. Hillenbrand: *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves* **30** (2009) 1255.

## 4. 年間行事報告

### 4-1 研究会報告

#### 4-1-1 第4回（平成22年度第1回）量子ビーム科学研究施設研究会

平成22年度第1回量子ビーム科学研究施設研究会は、「フォトカソード電子加速器の基盤研究から応用への展望」と題して、2010年9月1日に産研インキュベーション棟1F講義室（I-117）にて開催された。学外から4件の招待講演、内部から3件の一般講演が行われ、多数の参加者が集まり、非常に盛会となった。本研究会では、フォトカソードRF電子銃に関わる日本を代表する研究機構（高エネルギー加速器研究機構、独立行政法人産業技術総合研究所、東京大学、早稲田大学、大阪大学）の若手研究代表者が一同に会し、フォトカソードRF電子加速器の基盤研究から応用への展望を議論し、短パルスビームの発生と利用の拡大についても多くの意見や歓談が交わされた。

#### 第4回（平成22年度第1回）量子ビーム科学研究施設研究会プログラム

～～フォトカソード電子加速器の基盤研究から応用への展望～

日時：2010年9月1日（水）13:00-18:00

会場：大阪大学・産業科学研究所・インキュベーション棟1F講義室（I-117）

主催：大阪大学・産業科学研究所・量子ビーム科学研究施設

- |             |   |                         |
|-------------|---|-------------------------|
| 13:00-13:10 | 開会の挨拶   | 吉田 陽一                   |
| 13:10-13:35 | 「阪大産研フォトカソードRF電子銃の基盤研究と応用」                    | 楊 金峰（産研・吉田研）            |
| 13:35-14:00 | 「カートリッジ型高周波電子銃用アンチモン系光陰極材料の性能向上」              | 中園 祥央（東京大学大学院工学系研究科）    |
| 14:00-14:20 | 休憩  |                         |
| 14:20-14:45 | 「フェムト秒パルスラジオリシスと放射線化学初期過程の解明」                 | 近藤 孝文（産研・吉田研）           |
| 14:45-15:10 | 「早稲田大学におけるRFガン加速器システムとその利用」                   | 鈴木 達也（早稲田大学理工学総合研究センター） |
| 15:10-15:30 | 休憩  |                         |
| 15:30-15:55 | 「フォトカソードRF電子銃を用いた高速MeV電子線回折」                  | 室岡 義栄（産研・谷村研）           |
| 15:55-16:20 | 「RFgunベースの小型加速器を用いたLCS-X線源・THz光源の開発とイメージング応用」 | 黒田 隆之助（独立行政法人産業技術総合研究所） |
| 16:20-16:45 | 「KEK小型電子加速器におけるレーザー蓄積装置を用いた小型X線源(LUCX)の開発」    | 福田 将史（高エネルギー加速器研究機構）    |
| 17:00-18:00 | 見学会   |                         |
| 18:00-20:00 | 懇親会   |                         |

#### 4-1-2 第5回（平成22年度第2回）量子ビーム科学研究施設研究会

H22年11月30日に量子ビームの医学・生物学への応用というタイトルで研究会が催された。今回はそれぞれ所属する学会の垣根を越え、量子ビームによる遺伝子損傷という共通する話題で討論する場を設けることを目的とした。メンバーは8人、産研からは小林と川井先生が参加し、招待したいずれの演者も産研が初めての方であった。また同時に放射光、イオンビーム等様々なビームを用いた研究者で産研ライナックにも興味を持っていただくことも大きなねらいのひとつであった。講演者以外にも約30名の方々が活発な討論に参加した。なかでも外部からこの分野の応用の立場から興味を持って来られた人からの質疑応答が印象的であった。

#### 第5回（平成22年度第2回）量子ビーム科学研究施設研究会プログラム ～量子ビームの医学・生物学への応用～

日時： 平成22年11月30日（火）13：00-18：00

場所： 大阪大学・産業科学研究所インキュベーション棟1F講義室（I-117）

- |             |  |                                |
|-------------|--|--------------------------------|
| 13:00-13:10 | 開会の挨拶  | 磯山 悟朗                          |
| 13:10-13:40 | 「X線マイクロビームを用いた放射線に対する細胞応答の研究」                        | 小林 克己（高エネルギー加速器研究機構 共同利用研究推進室） |
| 13:40-14:00 | 「放射線の直接作用による様々なDNA損傷生成モード」                           | 横谷 明德（日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター）  |
| 14:00-14:20 | 「放射線誘発バイスタンダー効果—照射された細胞から周囲の照射されていない細胞への情報伝達」        | 小林 泰彦（日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門） |
| 14:20-14:40 | 休憩   |                                |
| 14:40-15:00 | 「単分子観察法によるDNA二重鎖切断に関する研究」                            | 森 利明（大阪府立大 先端科学イノベーションセンター）    |
| 15:00-15:20 | 「DNA中の正電荷移動」   | 川井 清彦（大阪大学産業科学研究所）             |
| 15:20-15:40 | 「DNAのイオン化にともなうプロトンダイナミクス」                            | 小林 一雄（産研・物質科学研究分野）             |
| 15:40-16:00 | 休憩   |                                |
| 16:00-16:20 | 「量子ビームで誘発される突然変異の特徴と育種への応用」                          | 鳴海 一成（日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門） |
| 16:20-16:40 | 「哺乳類細胞におけるDNA塩基損傷の修復」<br>～1価性チミングリコールDNAグリコシラーゼについて～ | 山本 亮平（大阪府立大学 生命環境科学研究科）        |
| 17:00-18:00 | 見学会  |                                |
| 18:00-20:30 | 懇親会  |                                |

#### 4-1-3 第6回（平成22年度第3回）量子ビーム科学研究施設研究会

下記要領で第3回量子ビーム科学研究施設研究会が開催された。20兆円産業である半導体製造分野において次世代露光源として極端紫外光（波長13.5 nm、エネルギー92.5 eV）の開発が急ピッチで進められ、昨年ベータバージョンの露光機が出荷された。極端紫外光による半導体デバイスの製造が始まれば、電離放射線の工業利用はいまだない規模で拡大することになる。今後、ますます発展することがきかされる量子ビーム利用に焦点をあて、活発な議論を行った。

##### 第6回（平成22年度第3回）量子ビーム科学研究施設研究会プログラム ～量子ビームと放射線化学～

日時：平成23年1月7日（金）13:00～17:30

場所：産業科学研究所インキュベーション棟1F講義室（I-117）

- |             |                           |                    |
|-------------|---------------------------|--------------------|
| 13:00～13:10 | 開会の挨拶                     | 吉田 陽一              |
| 13:10～13:40 | 次世代リソグラフィ用レジストの開発に関する基礎研究 | 山本 洋揮（大阪大学産業科学研究所） |
| 13:40～14:10 | 高温超臨界水の放射線化学反応            | 室屋 裕佐（東京大学）        |
| 14:10～14:40 | 耐熱性樹脂の光電子機能と超分子構造形成       | 山下 俊（東京理科大学）       |
| 14:40～15:10 | 酸増殖プロセスによるEUV用レジストの高感度化   | 榎本 一之（大阪大学産業科学研究所） |
| 15:10～15:30 | 休憩 20分                    |                    |
| 15:30～16:00 | EUVリソグラフィ用非化学増幅レジスト       | 岡村 晴之（大阪府立大）       |
| 16:00～16:30 | 微細加工材料のパルスラジオリシス          | 古澤 孝弘（大阪大学産業科学研究所） |
| 16:30～17:30 | 見学会                       |                    |
| 17:30～18:00 | 懇親会                       |                    |

## 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8回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：平成22年6月2日（水）10:30-11:30

場所：第1研究等セミナー室

- 1) H21年度決算
- 2) H22年度予算

3) 共同利用拠点について

第9回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：平成22年9月29日（水）13:30-15:00

場所：第1研究棟3Fセミナー室

- 1) H22年度後期共同利用に関するテーマ

- 2) H22 拠点利用に関するテーマ
- 3) Lバンドライナック運転資格
- 4) 量子ビーム科学研究施設兼任教員 B
- 5) コバルト 60 線源の進捗状況
- 6) 第 2 回量子ビーム科学研究施設専門委員会報告

#### 4-2-2 量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会

第 2 回量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会

日時：H22 年 8 月 18 日（水）13:30-15:00

場所：管理棟 2F 大会議室

- 1) 量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会規定改定
- 2) H22 年度予算案
- 3) H22 年度一般・拠点共同利用
- 4) コバルト線源購入

#### 4-2-3 量子ビーム科学研究施設専門委員会

第 15 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 4 月 15 日（木）17:00-19:00

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H21 決算報告
- 2) H22 予算案
- 3) 拠点利用

1) H21 年度決算報告

2) H22 年度予算配分

3) 共同研究拠点公募テーマ申込書

第 19 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 7 月 15 日（木）16:20-16:50

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 共同研究拠点一覧
- 2) コバルト棟部屋割
- 3) 施設利用料支払い方法
- 5) 兼任依頼

第 16 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 4 月 26 日（月）15:00-16:30

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H22 年度予算案

第 17 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 5 月 20 日（木）16:15-17:30

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H22 予算案
- 2) 共同利用拠点募集
- 3) 施設見学
- 4) 研究会
- 5) 課金

第 20 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 9 月 7 日（火）9:30-10:40

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H22 年度後期テーマ審議
- 2) H22 年度拠点テーマ
- 3) Lバンド後期マシンタイムの件数、日数
- 4) 予算執行状況

第 18 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 6 月 17 日（木）16:05-16:50

場所：施設ミーティングルーム

第 21 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成 22 年 9 月 27 日（月）10:10-10:50

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 後期マシンタイム配分

2) Lバンド運転資格者審議

第22回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成22年10月21日（木）16：10-16：50

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 研究会
- 2) 施設兼任B
- 3) 電子ライナック運転利用規則
- 4) 共同利用施設利用規定
- 5) 拠点利用に関する利用料金

第23回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成22年11月18日（木）16：10-17：05

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 教育研究等重点推進経費の追加申請
- 2) 緊急連絡体制
- 3) 来年度の共同利用募集

第24回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成22年12月16日（木）15：50-17：15

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 緊急連絡体制
- 2) 研究会
- 3) 予算執行状況

4) 概算要求・設備マスタープラン

5) 工学研究科による借用申請

6) 兼任B

第25回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年1月20日（木）15：50-16：50

場所：施設ミーテングルーム

- 1) 成果報告会
- 2) 前期共同利用募集
- 3) 前期拠点募集
- 4) H24年度概算要求
- 5) H22年度報告書送付先

第26回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成22年2月17日（木）15：00-15：45

場所：施設ミーテングルーム

- 1) H23年度前期募集
- 2) 成果報告会プログラム
- 3) H23年度兼任B
- 4) H22年度報告書送付先
- 5) 非常勤職員
- 6) 教育研究等重点推進経費要求
- 7) コバルト棟部屋割

### 4-3 見学者リスト（団体）

年	日付	団体名
平成22年	5月29日	IPAC 一行
	6月4日	武庫川女子大学附属高校
	6月9日	一般企業（インキュベーション棟竣工式後）
	7月13日	兵庫県立西宮北高校(サイエンスコミュニケーション)
	7月28日	滋賀県立彦根東高校
	10月26日	兵庫県立伊丹北高等学校1年（総合学科）
	11月16日	和歌山県立古佐田丘中学校3年
	12月13日	兵庫県立篠山鳳鳴高校

## 5 放射線安全管理報告

### 5-1 平成 22 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 (79名)

日時：平成22年5月11日 (火) 13:00 ~ 15:30 (第1回)

平成22年5月12日 (水) 13:00 ~ 15:30 (第2回)

平成22年5月13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 3 F 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 (47名)

日時：平成 22 年 5 月 7 日 (金) 10 時~17 時 15 分

場所：産研インキュベーション棟 1 F 講義室 (I-117)

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

### 5-2. 放射線施設の検査・点検及び補修等

- 年 2 回 (5 月と 11 月) に自主点検を行った。
- ライナック棟非密封放射線同位元素の使用停止に伴い、排気、排水設備および保管廃棄設備の標識をはずした。
- 排気設備活性炭の廃棄を行った。
- 3 MeV 直線加速装置 (電子線回折装置用) の設置に伴い 5 月に施設検査が行われた。
- 産研放射線障害予防規程の変更を行った。

### 5-3. 未登録 R I の処分

平成 21 年 3 月 31 日 (火) 大阪大学産業科学研究所コバルト棟コバルト照射室内で発見された未登録密封 RI 線源の処分を 11 月に行った。

## 6. 研究成果リスト

### 原著論文

1. Long-range charge transfer through DNA by replacing adenine with diaminopurine  
K. Kawai, H. Kodera, and T. Majima  
*J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*(2), 627-630.
2. Photocatalytic formation of I-I bonds using DNA which enables detection of single nucleotide polymorphisms  
K. Kawai, H. Kodera, and T. Majima  
*J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*(40), 14216-14220.
3. Evaluating Host-Guest Interactions in a Metal-Organic Framework Using a Polarity-Sensitive Probe  
Jun Rye Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima  
*J. Phys. Chem. Lett.* 2010, *1*(7), 1101-1106.
4. Electron Transfer in the Supramolecular Donor-Acceptor Dyad of Zinc Hemiporphycene  
M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, S. Tojo, L. Cheng, D. Maeda, Y. Hisaeda, and T. Majima  
*J. Phys. Chem. A* 2010, *114*(12), 4156-4162.
5. Electron Transfer from Oligothiophenes in the Higher Triplet Excited States  
M. Fujitsuka, T. Nakatani, M. Sakamoto, A. Sugimoto, and T. Majima  
*J. Phys. Chem. A* 2010, *114*(40), 10789-10794.
6. Ultrafast Dynamics of the Excess Electron Transfer in DNA  
K. Tainaka, M. Fujitsuka, T. Takada, K. Kawai, and T. Majima  
*J. Phys. Chem. B* 2010, *114*(45), 14657-14663 (Michael R. Wasielewski Special Issue, invited).
7. Charge separation and photosensitized damage in DNA mediated by naphthalimide, naphthaldiiimide, and anthraquinone  
K. Kawai, Y. Osakada, E. Matsutani, and T. Majima  
*J. Phys. Chem. B* 2010, *114*(31), 10195-10199.
8. Solvent Dependence of Electron Transfer in ZnS covered CdSe quantum dot (CdSe/ZnS) modified with Pyromellitimide by Single Particle Level  
S.-C. Cui, T. Tachikawa, S. Yamashita, and T. Majima  
*J. Phys. Chem. C* 2010, *114*(2), 1217-1225.
9. Europium-Based Metal-Organic Framework as a Photocatalyst for One-Electron Oxidation of Organic Compounds  
J. R. Choi, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima  
*Langmuir (Lett.)* 2010, *26*(13), 10437-10443.
10. Site-Selective Bimodal Absorption and Emission of Distonic Radical Cation  
S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima  
*J. Org. Chem.* 2010, *75*(11), 3618-3625.
11. Probing Photocatalytic Active Sites on Single Crystalline Titanosilicates with Redox-Responsive Fluorescent Dye  
T. Tachikawa, S. Yamashita, and T. Majima

- Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49(2), 432-435.
12. Design of a Highly Sensitive Fluorescent Probe for Interfacial Electron Transfer on a TiO<sub>2</sub> Surface  
T. Tachikawa, N. Wang, S. Yamashita, S.-C. Cui, and T. Majima  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49(46), 8593-8597.
  13. 8-Oxo-7,8-Dihydro-2'-Deoxyguanosine Produces a Long-Lived Charge-Separated State During the Photosensitized One-Electron Oxidation of DNA Resulting in Efficient and Exclusive Degradation  
K. Kawai, E. Matsutani, and T. Majima  
*Chem Commun.* 2010, 46(19), 3277-3279.
  14. Photophysical properties of Zn-substituted Cytochrome *c* investigated by single-molecule and ensemble-averaged spectroscopy  
J. Choi, T. Tachikawa, Y. Kim, M. Fujitsuka, H. Ihee, and T. Majima  
*Chem. Commun.* 2010, 46(48), 9155-9157.
  15. Photochemical Fabrication of Silver Nanostructure at Solid-liquid Interface Using the Recyclable Photosensitized Reduction Process  
M. Sakamoto, S. S. Kim, K. Furusho, and T. Majima  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12(2), 365-372.
  16. 2,1,3-Benzothiadiazole Dimers: Preparation, Structure, and Transannular Electronic Interactions of syn- and anti-[2.2](4,7)Benzothiadiazolophanes  
M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2010, 83(10), 1155-1161 (BCSJ Award).
  17. Photochemistry for the Synthesis of Metal Nanoparticles  
M. Sakamoto and T. Majima  
*Bull. Chem. Soc. Jpn. (Account)* 2010, 83(10), 1133-1154.
  18. Single-molecule, single-particle approaches for studying TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactions  
T. Tachikawa and T. Majima  
*Chem Soc Rev.* 2010, 39(12), 4802-4819.
  19. Evidence of formation of adenine dimer cation radical in DNA The Importance of Adenine Cation Base Stacking  
Kazuo Kobayashi  
*J. Phys. Chem. B* 114, 5600-5604 (2010)
  20. Catalysis and Oxygen Binding of EcDOS, a Heme-based Oxygen sensor Enzyme from *Escherichia coli*  
Kazuo Kobayashi, Asunari Tanaka, Hiroto Takahashi, Jotaro Igarashi, Yukako Ishituka, and Toru Shimizu  
*J. Biochem.* 148, 693-703 (2010)
  21. Important Roles of Tyr43 at the Putative Heme Distal Side in Oxygen Recognition and Stability of the Fe(II)-O<sub>2</sub> Complex of YddV, a Globin-Coupled Heme-Oxygen Sensor Diguanylate Cyclase  
Kenichi Kitanishi, Kazuo Kobayashi, Yuroko Kawamura, Takashi Ogura, Kyosuke Nakajima, Jotaro Igarashi, Atsunari Tanaka, and Toru Shimizu  
*Biochemistry* 49, 10381-10393 (2010)
  22. A hydrogen-bonding network formed by the B10-E7-E11 residues of a truncated hemoglobin from

*Tetrahymena pyriformis* is critical for stability of bound oxygen and nitric oxide detoxification

Jotaro Igarashi, Kazuo Kobayashi, and Arika Matsuoka

*J. Biol. Inorg. Chem.* in press

23. Short-Range Longitudinal Wake Field and Its Effect on the Energy Spectrum in a Linear Accelerator  
Tetsuya Igo, Ryukou Kato, Shigeru Kashiwagi, and Goro Isoyama  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 056301.
24. Optical study on strongly correlated electron system LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Akinori Irizawa, Kotaro Shimai, Takao Nanba, Seiji Niitaka and Hidenori Takagi  
*J. Phys.: Conf. Ser.* 200 (2010) 012068.
25. Effect of humidity and temperature on polymer electrolyte membrane (Nafion 117) studied by positron annihilation spectroscopy  
Y. Shibahara, H.S. Sodaye, Y. Akiyama, S. Nishijima, Y. Honda, G. Isoyama, S. Tagawa  
*J. Power Sources* 195 (2010) 5934-5937.
26. Proton inelastic scattering to the dilute  $\alpha$ -cluster condensed  $0^+_2$  state at  $E_x=7.654$  MeV in  $^{12}\text{C}$   
A.Okamoto, T.Yamagata,H.Akimune, M.Fujiwara, K.Fushimi,M.B.Greenfield,K.Hara,K.Y.Hara,H.Hashimoto, R. Hayami, K. Kawase, M. Kinoshita, K. Nakanishi, S. Nakayama, M. Tanaka, H. Utsunomiya, N. Warashina, and M. Yosoi  
*Phys. Rev. C* 81 (2010) 54604.
27. Metrology of Wide Field of View Nano-Thickness Foils' Homogeneity by Conventional and Phase Contrast Soft X-ray Imaging  
A. Faenov, T. Pikuz, Y. Fukuda, M. Kando, H. Kotaki, T. Homma, K. Kawase, I. Skovelev, S. Gasilov, T. Kawachi, H. Daido, T. Tajima, Y. Kato, and S. Bulanov  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 06GK03.
28. Intense and Reproducible  $\alpha$  Emissions from Micron-Size Kr Cluster Target Irradiated with Intense Femtosecond Laser Pulses  
Y.Hayashi, Y.Fukuda, A.Ya.Faenov, M.Kando, K.Kawase, T.A.Pikuz,T.Homma,H.Daido,andS.V.Bulanov  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 126041.
29. Involvement of substance P and the neurokinin-1 receptor in radiation-rnduced hair Loss in mice  
Kouichi Yamamoto , Naoko Kureyama , Keiko Asano , Toshiji Ikeda , Atsushi Yamatodani  
*J Pharmacol Sci* 112, 118 – 120 (2010).
30. Ultrafast pulse radiolysis,  
J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, Y. Yoshida  
*Nucl. Instrum. Method A* 629, 6-10 (2011).
31. Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction  
J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa  
*Nucl. Instrum. Method A*, in press
32. Femtosecond pulse radiolysis study on geminate ion recombination in n-dodecane  
T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, Y. Yoshida

- Radiat. Phys. Chem.*, 80, 286-290 (2011).
33. Femtosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination in biphenyl-dodecane solution  
T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida  
*Radiat. Phys. Chem.* in press.
  34. Simulation study of sub-femtosecond electron bunch generation using photocathode RF gun linac  
K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, A. Ogata, T. Kozawa, Y. Yoshida  
*Nucl. Instrum. Method A* 622, 35-40 (2010).
  35. Improvement of an S-band RF gun with a Cs<sub>2</sub>Te photocathode for the KEK-ATF  
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  
*Nucl. Instrum. Method A* 613, 1-8 (2010).
  36. Decomposition of halophenols in room-temperature ionic liquids by ionizing radiation  
A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, R. Nagaishi, Y. Yoshida, K. Hirota  
*Radiat. Phys. Chem.* 79, 1159–1164 (2010).
  37. Collective energy loss of attosecond electron bunches  
A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida, S. Kashiwagi, T. Kaneko  
*Nucl. Instrum. Method A*, in press.
  38. Relationship between Chemical Gradient and Line Edge Roughness of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resist,  
T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa  
*Appl. Phys. Express* 3 (2010) 036501.
  39. Diffusion Control Using Matrix Change during Chemical Reaction for Inducing Anisotropic Diffusion in Chemically Amplified Resists  
T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 036506.
  40. Relationship between Normalized Image Log Slope and Chemical Gradient in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists  
T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 06GF02.
  41. Reconstruction of Latent Images from Dose-Pitch Matrices of Line Width and Edge Roughness of Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet Lithography  
T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 066504.
  42. Effect of Inhomogeneous Acid Distribution on Line Edge Roughness- Relationship to Line Edge Roughness Originating from Chemical Gradient  
T. Kozawa, H. Yamamoto, and S. Tagawa  
*J. Photopolym. Sci. Technol.* 23 (2010) 625-630.
  43. Formation and Decay of Fluorobenzene Radical Anions Affected by Their Isomeric Structures and the Number

of Fluorine Atoms

S. Higashino, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa, and T. Kozawa

*J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 8069–8074.

44. Radiation Chemistry of Fluoronaphthalene as a Candidate for Absorption Enhancement Component of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists

S. Ikeda, K. Okamoto, H. Yamamoto, A. Saeki, S. Tagawa, and T. Kozawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 096504.

45. Relationship between Line Edge Roughness and Fluctuation of Acid Concentration in Chemically Amplified Resist

T. Kozawa, H. Yamamoto, and S. Tagawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 096506.

46. Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene)-Based Chemically Amplified Resists for Extreme-Ultraviolet and Electron Beam Lithographies

K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, and S. Tagawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 106501.

47. Resist Parameter Extraction from Line-and-Space Patterns of Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet Lithography

T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 116505.

48. Backexposure Effect in Chemically Amplified Resist Process upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation

T. Kozawa, S. Tagawa, R. Ohnishi, T. Endo, and R. Sakamoto

*Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 016504.

49. Feasibility Study of Chemically Amplified Resists for Short Wavelength Extreme Ultraviolet Lithography

T. Kozawa and A. Erdmann

*Appl. Phys. Express* 4 (2011) 026501.

50. Optimum Dissolution Point of Chemically Amplified Resists in Terms of Trade-Off Relationships between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity

T. Kozawa, H. Yamamoto, and S. Tagawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 026502.

51. Thermalization Distance of Electrons Generated in Poly(4-hydroxystyrene) Film Containing Acid Generator upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation

T. Kozawa and S. Tagawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) in press.

52. Relationship of Electron Diffusion Length to Line Edge Roughness in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists

T. Kozawa and S. Tagawa

*Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) in press.

53. Study on degradation process of polymer electrolyte by solution analysis

Y. Akiyama, H.S. Sodaye, Y. Shibahara, Y. Honda, S. Tagwa, S. Nishijima  
*J. Power Sources* 195 (2010) 5915-5921.

## 国際会議論文

1. R.Kato, S.Kashiwagi, Y.Morio, K.Furuhashi, Y.Terasawa, N.Sugimoto, G.Isoyama, S.Yamamoto, K.Tsuchiya  
High power operation of the THz FEL at ISIR, Osaka University  
*AIP Conference Proceedings 1214 (2010) 26-28.*
2. S. Kashiwagi, R. Kato, G. Isoyama, H. Hayano, J. Urakawa  
Development of an L-band RF electron gun for SASE in the infrared region  
*AIP Conference Proceedings 1214 (2010) 42-44.*
3. S. Kashiwagi, K. Furuhashi, G. Isoyama, R. Kato, M. Morio, N. Sugimoto, Y. Terasawa, H. Hayano, H. Sugiyama, Y. Takahashi, T. Takatomi, J. Urakawa, H. Iijima, M. Kuriki  
Development of a Photocathode RF Gun for the L-band Linac at ISIR, Osaka University  
*The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC'10), Kyoto, Japan, May 23-28, 2010, pp.1728-1730*
4. R.Kato, S.Kashiwagi, Y.Morio, K.Furuhashi, Y.Terasawa, N.Sugimoto, S.Suemine, G.Isoyama, K.Tsuchiya, S.Yamamoto  
High Power Terahertz FEL at ISIR, Osaka University  
*The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC'10), Kyoto, Japan, May 23-28, 2010, pp.2209-2211*
5. S.Kashiwagi, R.Kato, G.Isoyama, K.Tsuchiya, S.Yamamoto  
Elimination of Hall Probe Orientation Error in Measured Magnetic Field of the Edge-focusing Wiggler  
*The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC'10), Kyoto, Japan, May 23-28, 2010, pp.3159-3161*
6. G.Isoyama, R.Kato, S.Kashiwagi, Y.Morio, Y.Terasawa, K.Furuhashi, N.Sugimoto, J.Shen, S.Hirata, M.Fujimoto, S.Suemine  
Performance of the L-Band Electron Linac for Advanced Beam Sciences at Osaka University  
*The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC'10), Kyoto, Japan, May 23-28, 2010, pp.3221-3223*
7. M. Kuriki, H. Iijima, H. Hayano, Y. Honda, H. Sugiyama, J. Urakawa, G. Isoyama, S. Kashiwagi, R. Kato, E. Katin, E. Khazanov, V. Lozhkarev, G. Luchinin, A. Poteomkin, G. Shirkov, G. Trubnikov  
Development of a High Average Power Laser Generating Electron Beam in ILC Format for KEK-STF  
*The 1st International Particle Accelerator Conference (IPAC'10), Kyoto, Japan, May 23-28, 2010, pp.4098-4100*
8. N.Sugimoto, G. Isoyama, R. Kato, S. Suemine, A. Tokuchi, S. Kashiwagi  
Development of a Thermionic Electron Gun of the L-band Linac for FEL Operation  
*The 25th International Linear Accelerator Conference (LINAC10), Tsukuba, Japan, 12-17 September 2010*
9. G. Isoyama, R. Kato, N. Sugimoto, M. Kuriki, H. Hayano, H. Sugiyama, T. Takatomi, J. Urakawa, S. Kashiwagi  
Development of an L-band RF Gun for High-duty-cycle Operation

*The 25th International Linear Accelerator Conference (LINAC10), Tsukuba, Japan, 12-17 September 2010*

10. Akinori Irizawa, M. Isobe, R. Kato, G. Isoyama  
Electronic States of One-dimensional  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  Probed by IR-THz Spectroscopy  
*International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2010), Rome, Italy, September 5-10, 2010*
11. A. Irizawa, R. Kato, K. Kawase, N. Sugimoto, Y. Terasawa, M. Fujimoto, J. Shen, S. Hirata, and G. Isoyama  
IR-THz Spectroscopy on Solids utilizing High-Intensity FEL at ISIR  
*The 14th SANKEN International Symposium 2011, Otsu, Japan, January 25-26, 2011*
12. Goro Isoyama  
Development of the edge-focus wiggler for FEL and SASE  
China-Korea-Japan Joint Workshop on electron/photon sources and applications, Shanghai Institute of Applied Physics (SINAP), Shanghai, China, December 2-3, 2010
13. K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, A. Ogata, T. Kozawa, Y. Yoshida, "Beam dynamics in femtosecond photocathode RF gun", Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan, May 23-28, 4107-4109, 2010.
14. J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, N. Naruse, Y. Murooka, K. Tanimura, Y. Yoshida, J. Urakawa, "Photocathode femtosecond beam applications: femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction", Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan, May 23-28, 4113-4115, 2010.
15. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida, "Femtosecond pulse radiolysis study in radiation chemistry using a photocathode rf gun linac", Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan, May 23-28, 4110-4112, 2010.
16. K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, A. Ogata, T. Kozawa, Y. Yoshida, "Femtosecond electron bunch generation using photocathode RF gun", 25th International Linear Accelerator Conference, Tsukuba, Japan, September 12-17, THP101, 2010.
17. J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, N. Naruse, Y. Murooka, K. Tanimura, Y. Yoshida, J. Urakawa, "Photocathode femtosecond electron linac and its applications", 25th International Linear Accelerator Conference, Tsukuba, Japan, September 12-17, THP102, 2010.
18. K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, A. Ogata, T. Kozawa, Y. Yoshida, "Femtosecond electron bunch generation using photocathode RF gun", 32nd Free Electron Laser Conference, Malmo, Sweden, August 23-27, WEPA04., 2010.
19. Y. Yoshida "Primary Process of Radiation Chemistry Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis" 9<sup>th</sup> Meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium, 25-29 October 2010, Maryland, USA.
20. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa, Yoichi Yoshida "Femtosecond pulse radiolysis study of geminate ion recombination with aromatic scavenger in n-dodecane" 9<sup>th</sup> Meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium, 25-29 October 2010, Maryland, USA.
21. K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, A. Ogata, T. Kozawa, Y. Yoshida, "THz source using photocathode RF gun" 14th SANKEN International Symposium, Otsu, Japan, January 25-26, 80-81, 2011.
22. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida, "Femtosecond pulseradiolysis study of geminate ion recombination in biphenyl-dodecane solution", The 14<sup>th</sup> SANKEN International

Symposium, Jan. 25-26, 2011 Otsu, JAPAN

23. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida "Femtosecond pulse radiolysis study on geminate ion recombination in solute/solvent system of n-dodecane" 3<sup>rd</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry September 14-17, 2010, Lonavala, India.
24. Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, "Quantum Beam-Induced Phenomena in Attosecond and Femtosecond Regions" 3<sup>rd</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry September 14-17, 2010, Lonavala, India.
25. K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida, "Pulse radiolysis study of pre-solvated and solvated electron in water" 3<sup>rd</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry Sept. 14-17, 2010, Lonavala, India.
26. A. Kimura, T. Kondoh, J. Yang, R. Nagaishi, Y. Yoshida, and M. Taguchi, "Decomposition of Halophenols in Room Temperature Ionic Liquids by Ionizing Radiation", 3<sup>rd</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry September 14-17, 2010, Lonavala, India.
27. R. Nagaishi, N. Aoyagi, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, and Y. Yoshida, "Pulse Radiolysis Studies of Mixed Ionic Liquids Containing Thiocyanate Ion", 3<sup>rd</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry September 14-17, 2010, Lonavala, India.
28. J. Yang, "Ultrafast MeV electron diffraction using photocathode RF gun", 2<sup>nd</sup> Joint Asian Accelerator Workshop on technologies and applications, Pohang, Korea, Nov. 29-30, 2010.
29. J. Yang, "Photocathode RF gun facilities at Osaka University", China-Korea-Japan Joint Workshop on electron/photon sources and applications, Shanghai, China, Dec. 2-3, 2010.
30. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, Y. Yoshida, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, R. Katoh, "Radiation induced Nano Particle Formation in Mixture of Ionic Liquids and Water Solution", International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, May 30-June 4, 2010, Osaka, JAPAN
31. K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, T. Kozawa, A. Ogata, Y. Yoshida, "Femtosecond electron beam dynamics at photocathode RF gun", International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, May 30-June 4, 2010, Osaka, JAPAN
32. Y. Yoshida, J. Yang, T. Kozawa, T. Kondoh, K. Norizawa, K. Kan, A. Ogata, "Primary Process of Radiation Chemistry Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis", Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, 18-23 July, 2010, Andover, New Hampshire, USA.
33. T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Analysis of trade-off relationships in resist patterns delineated using SFET of Selete, Proc. SPIE 7639 (2010) 76390B.
34. K. Furukawa, Y. Arai, H. Yamamoto, T. Kozawa, and S. Tagawa, Evaluation of hydroxyl derivatives for chemically amplified extreme ultraviolet resist, Proc. SPIE 7639 (2010) 76391L.
35. K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, and S. Tagawa, Dynamics of radical cation of poly(4-hydroxystyrene) generated in thin film upon exposure to electron beam, Proc. SPIE 7639 (2010) 76391K.
36. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Ando, K. Ohmori, M. Sato, and J. Onodera, Negative-tone chemically amplified molecular resist based on novel fullerene derivative for nanolithography, Proc. SPIE 7639

(2010) 76390U.

37. Y. Honda, S. Tojo, S. Tagawa, H.S.Sodaye, Y. Akiyama, S. Nishijima, “Study on degradation process of electrolyte membrane with positron”, 3<sup>rd</sup> Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry September 14-17, 2010, Lonavala, India.

#### 解説・総説・その他

1. 成瀬延康、室岡義栄、楊 金峰、谷村克己、“フォトカソード RF 電子銃を用いた超高速秒時間分解 MeV 透過電子回折装置の開発”、日本加速器学会、第 7 巻、第 4 号、2011.
2. 近藤孝文、楊金峰、吉田陽一、“イオン液体中の電子の溶媒和過程とジェミネートイオン再結合”、放射線化学 91 号、(2011) in press.
3. T. Kozawa and S. Tagawa, 【JJAP Invited Review】Radiation Chemistry in Chemically Amplified Resists, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 030001. 【被引用件数 : 6】
4. 古澤孝弘、【特集 未来社会を支える技術戦略】次世代リソグラフィ用レジスト材料の設計指針、化学工業 61 (2010) 577-582.
5. 古澤孝弘、【レーダー】半導体大量生産におけるナノ化学への挑戦、化学と教育、58 (2010) 364-365.
6. 古澤孝弘、【特集 次世代リソグラフィ、注目の技術】EUV リソグラフィ用レジストの開発状況と将来展望, Optronics 348 (2010) 95-99.

## 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	
	徳地 明	技術補佐員	
兼任	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
	近藤 孝文	助教	ナノ極限ファブリケーション研究分野
	磯山 悟朗	教授	量子ビーム発生科学研究分野
	加藤 龍好	准教授	量子ビーム発生科学研究分野
	川瀬 啓悟	助教	量子ビーム発生科学研究分野
	入澤 明典	特任助教	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
	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
	立川 貴士	助教	励起分子科学研究分野
	小林 一雄	助教	量子ビーム物質科学研究分野
	田川 精一	特任教授	ビーム応用フロンティア研究分野
	遠藤 政孝	特任教授	ビーム応用フロンティア研究分野
	山本 洋揮	特任助教	ビーム応用フロンティア研究分野
	榎本 一之	特任助教	ビーム応用フロンティア研究分野
	成瀬 延康	助教	励起物性科学研究分野
	山本 保	特例嘱託技術職員	技術室
	久保 久美子	派遣事務職員	

(H23年3月現在)

## 産業科学研究所附属 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](mailto:info_rl@sanken.osaka-u.ac.jp)