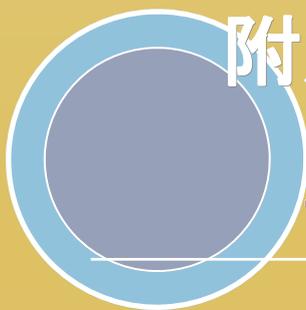


大阪大学産業科学研究所

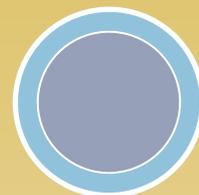


附属量子ビーム科学研究施設

平成**23**年度報告書

2011

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 | |
| 2-1 Lバンド電子ライナック..... | 2 |
| 2-2 150MeV Sバンド電子ライナック..... | 6 |
| 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 | 8 |
| 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 | |
| 4-1-1 第7回施設研究会(H23年度第1回) | 76 |
| 4-1-2 第8回施設研究会(H23年度第2回) | 77 |
| 4-1-3 第9回施設研究会(H23年度第3回) | 78 |
| 4-2 委員会報告 | 79 |
| 4-3 見学者リスト | 81 |
| 5. 放射線安全管理報告 | |
| 5-1 平成23年度放射線業務従事者の登録と教育訓練 | 82 |
| 5-2 放射線設備の検査・点検及び補修等 | 82 |
| 6. 研究成果リスト..... | 83 |
| 7. 量子ビーム科学研究施設員名簿..... | 92 |

1.はじめに

量子ビーム科学研究施設の活動

量子ビーム科学研究施設（以下ビーム施設と略します）の2011年度の活動と研究成果をお知らせします。

ビーム施設の主要装置は、Lバンド電子ライナックと、SバンドRF電子銃ライナック、Sバンド150MeV電子ライナック、コバルト60ガンマ線照射装置です。Lバンドは、ナノ秒とサブピコ秒領域でのパルスラジオリシス法による化学反応と物質・材料科学の研究や、自由電子レーザーによる高輝度コヒーレントテラヘルツ波の発生と利用、RF電子銃はフェムト秒領域の短時間パルス電子ビームの発生と利用、Sバンドは低速陽電子ビームの発生と材料科学への応用研究、コバルト60は、物質や材料から生物試料に対するガンマ線の照射実験に、それぞれ大阪大学ばかりではなく学外の研究者による施設利用や共同研究に利用されています。

昨年度に発注した新しいコバルト60線源は、東日本大震災の影響で遅れたため2012年4月6日に納入されrabbit11と名付けました。強度が強い新線源が利用できるために本年度はコバルト60の利用回数と時間が増加しました。電子ライナックの利用実験が盛んで、運転時間は3月末にはLバンドで2700時間以上、RF電子銃が900時間以上に達することが予想されます。Lバンドのパルスラジオリシス実験で使用する新しい測定機器であるラマン分光と赤外吸収システムの整備が進んでいます。

2009年4月の改組により設置された量子ビーム科学研究施設は、初代施設長の吉田陽一教授の指揮のもとで出発し発展しましたが、前施設長の任期満了に伴い2011年4月より磯山悟朗が後任の施設長を務めています。

今後ともビーム施設の活発な利用と、運営に関するご支援を皆様をお願いします。

2012年3月

量子ビーム科学研究施設長 磯山悟朗

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バンド電子ライナック）

2-1-1 Lバンド電子ライナックの運転状況

図1は、平成23年度におけるLバンド電子ライナック（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。Lバンドライナック共同利用では、21の量子ビーム科学研究施設 共同利用研究課題と11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120シフトが配分された。2月10日現在の、保守運転を含む運転日数は181日、運転時間実績は2,300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4日間であった。3月末までの推定の通算運転日数は217日、通算運転時間は約2,600時間と予想される。

2-1-2 保守および故障の状況

冷却水装置の故障

今年度最も深刻なトラブルは冷却水関係であった。5月の連休明けに、冷却水装置の一次系と二次系の熱交換に使用されている2台のコンプレッサーのうち1台が圧力アラームで停止した。製造業者による調査の結果、熱交換器内部が汚れているため熱交換効率が著しく低下し、コンプレッサーに過大な負荷がかかっている可能性が指摘された。冷媒ガスの温度も適正温度の90～100度を大きく超える120度まで上昇しており、このまま使用した場合1年以内に壊れる可能性が考えられた。使用しているコンプレッサーがすでに製造中止になっているうえ、後継機種は寸法や冷媒ガスの入出力ポートの位置が異なっているため、交換にはコンプレッサー周辺の再設計が必要であった。そのため、コンプレッサー、熱交換器、圧力計、加熱弁、冷却弁を含むユニットを丸ごと交換することにした。部品調達と作業時間の確保を考慮して、交換作業は8月の夏期停止期間を利用して行うことになった。また作業までの期間は、圧力アラームの閾値を上げて運転を

継続することにした。6月には、少しでも動作状態を改善するために、コンプレッサーオイルの交換を行った。しかし、抜き取った古いオイルは7、8年の使用にも関わらずそれほど汚れてはいなかったため、オイル交換による延命効果のほどは不明である。7月には今後の熱交換器の汚れを低減するために1次系のフィ

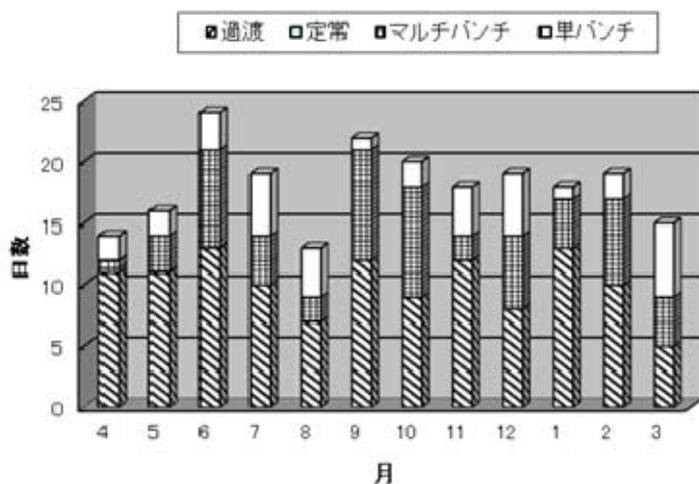


図1 平成23年度Lバンドライナック月別運転日数。2～3月は予定日数。



図 2 フィルタータンク内部の状態。(上)交換前、
(下)洗浄、交換後。

ルター交換をおこなった。75センチ長のフィルター54本をすべて取り換えるということで大掛かりな作業となった。元々フィルターの交換は電気室に委託された業務の一つであったが、10年ほど前に予算削減の一環として委託内容の見直しが行われ、それ以降フィルターの交換が行われていなかった。しかし冷却水装置の不具合原因として熱交換器の効率低下が指摘されたため、急遽フィルターの交換を行うことにした。フィルタータンクの上蓋を開けてみると、フィルター表面はヘドロ状の汚れに覆われていた(図2)。古いフィルターをすべて取り外し、汚れを掃除すると、フィルター固定の底板にはカルキ分が固化していた。これを除去し、タンク底の砂を掃除機で吸い取り、新品のフィルターを取り付けた。タンク内部の状態がひどかったため配管内部にたまっている汚れがまた流れてきて詰まることが予想される。来年もう一度この作業を行う予定である。8月の第1週にコンプレッサーユニットの交換を行い(図3)、それ以降は正常な圧力範囲を維持している。

9月に入ってから、冷却水装置の起動時に2次側ポンプに過電流アラームが出るようになった。スクリー部にスケールが付着して、起動負荷が高くなったことが原因と考えられる。保守部品があれば分解してメンテナンス可能な故障であるが、このポンプも製造中止となっており、すでに保守部品が入手不可能となっていたため、ポンプを交換せざるを得なかった。配置の変更とポンプ納期を考慮して、この作業予定を12月末とした。それまでの間、起動電流を抑えるためにインバータモータの出力を抑えて起動し、暖機運転が終わってから定格出力に戻すことでアラーム



図 3 更新されたコンプレッサーユニット



図 4 更新された2次側ポンプ

ムを回避した。交換するポンプは、納期と今後のメンテナンス費用を考慮して、非インバータ式ポンプを採用したが、ポンプサイズが従来の物と異なるため、冷却水装置の外部にポンプを設置することにした（図4）。

加速管の冷却水漏れ

12月末に冷却水装置2次側のポンプを更新してから、Lバンド加速管の冷却水漏れが顕著になってきた。この水漏れは平成19年度に見つかったもので、漏れ箇所が加速管サポートの溶接を外さないとアクセスできない場所にあるため、修理作業に伴うリスクが無視できないことと、当初漏れ量がさほど多くなく、真空側ではなく大気側への漏れであったことから、加速管への冷却水流量を120 L/min から90 L/min に絞り込むと



図5 ナイロン製支柱が絶縁破壊した放電球。

もに、定期的に注水しつつ経過を観察してきた。ポンプの更新以降に増大した原因は、インバータ式ポンプを非インバータ式に変更したため、ポンプ起動時に配管内の冷却水にかかる圧力衝撃が増大したのではないかと考えられる。年が明けてからのライナック運転中の漏れ量は、平均して毎時2リットル以上に増大し、冷却水流量を80 L/min 以下に絞り込んでもこの量を改善することはできなかった。そのため、現在は毎朝の立ち上げ時にタンクに注水してから運転を行っている。現在、加速管の新規製作を検討している。

制御系トラブル

10月にLバンド立ち上げ時にオペレータ用のPCが立ち上がらないトラブルがあったが、バックアップ用ハードディスクと入れ替えることで復旧した。しかし、11月までにこのPCトラブルは4回発生し、いずれもシャットダウンまたはリブートの時に起きている。正確な原因は不明であるが、シャットダウン時にOSがシステムレジストリのデータをハードディスクに書き戻す際、ファイルを破壊しているように推測される。ハードディスクのクローンを作成して他のPCで動作させた場合にはこの現象が起きなかったことから、ハードウェアに起因している可能性が考えられる。そのためマザーボード、ハードディスクを新しいものに更新し、システムと制御ソフトをクリーンインストールすることで対応した。これ以降このトラブルは発生していない。

クライストロン・モジュレータでの放電

9月にクライストロン・モジュレータのEOL過電流アラームでライナックが停止した。パルストランスや分圧器の保護のためにオイルタンク内に設置した放電球の支柱4本のうち1本が絶縁破壊を起こしていることが原因であった（図5）。応急措置として、この1本を外し、3本の支柱だけで放電球をサポートしている。放電対策として、支柱の材質をナイロンからデルリンに変更し、取り付けネジを金属製から支柱端部の削り出し加工に変更した。時期を見て交換する予定である。10月にはクライストロン・モジュレータのPFN回路で放電が起きた。各段の間を絶縁しているカプトンのシートに穴が開き位置固定のためのナイロンボルトが損傷した。応急措置として長パルス・モードのみで使用しているセクションの最後段の部品を取り外して代用した。最後段は手配した部材が納入されるまでの間、塩化ビニルのシートで代用した。他のシートも経年変

化で劣化している可能性があるので、時機を見てすべて取り換える予定である。

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・モジュレータ充電電圧の高精度化

直列共振ユニット回路を用いた高精度充電回路により、従来のクライストロン電圧の安定度を飛躍的に高める試みを行っている。従来の充電電圧のショットごとの安定度は 0.1%程度であったが、新たに制作された回路により、概ね 0.01%の充電電圧安定度が確認された。ただし、現時点ではこの充電電圧が 2 値化する現象も確認されており、その差は 0.02%程度である。この原因は制御に用いている PLC の DA ユニットの出力変動と考えられていたが、その後の詳細な調査により、制御ユニットとインバータユニットとの筐体間の信号伝送時のノイズの影響によることが判った。また、充電電圧の変動は受電周波数のリップルに同期した 360Hz で起きている。この変動を排除して、より安定な動作を実現するために、外部直流電源により直接充電する方式を検討している。

SHB 用高周波源の半導体化

昨年度の前半は SHB 用高周波源用の真空管型高周波増幅器に起因する様々なトラブルが発生し、マシンタイムの中断や運転停止を余儀なくされた。これらの問題を解決し、L バンドライナックを安定に運用していくために、今後数年間をかけて真空管型高周波増幅器を半導体型に置き換えていくことになった。その 1 号機となる半導体型高周波増幅器が、震災の影響により 1 ヶ月遅れで 4 月終わりに納入された。

5 月の保守日におこなった最初の動作試験では、単体での動作試験では問題が生じなかったものの、実際に L バンドのシステムに組み込んで試験したときに、出力ラインのサーキュレータの故障により運転できなくなった。このサーキュレータを含む分配合成ユニットを製造業者に送って調査したところ、出力電力 12 kW 以上で放電を起こすこと、サーキュレータ内に使用されている共振回路のコンデンサがケース GND との間で放電し、焼損していることが判明した。対策として、コンデンサ容量を増やし、コンデンサとシャーシの間隔を広げた共振回路付のサーキュレータと、共振回路を持たないサーキュレータを製作した。6 月に行った試験では、共振回路付のサーキュレータは RF 出力を開始してすぐに放電したが、共振回路なしのサーキュレータは最大出力までの動作が確認された。そのため今後は共振回路なしのサーキュレータを使用することにした。サーキュレータ単体としての帯域幅は狭くなるものの、増幅器全体としての帯域幅には問題がない。8 月の長期保守に行った試験では、共振回路なしのサーキュレータを使用したにもかかわらず、再びサーキュレータで放電が起きるようになった。従来の真空管型増幅器のサーキュレータを使用して試験運転を継続したところ、出力ケーブルからの漏れ電波が増幅器の入力ラインに干渉し、設定位相を変えると出力が大きく変化することが判った。調査の結果、半導体増幅器の入力の前段に使用した位相制御部（真空管型増幅器からの流用品）の内部で回路基板の半田が経年変化で外れかかっており、これがアンテナになって出力（半導体増幅器からみると入力）レベルを変動させていたこと、半導体増幅器に出力レベルを定格以下に抑えるための保護回路が一切組み込まれておらず、入力レベルが変動すると定格以上の電力が出力されサーキュレータを破壊していたことが判った。改修のため増幅器全体を製造業者に送り返すとともに、保護回路の検討を行い、

サーキュレータを再製作した。11月に改修が終わり、12月に製造業者の工場で試験を行った。新たに組み込まれた保護回路は正常に動作していることが確認されたが、他方出力が定格まで上がらない現象がみられた。更なる調査で増幅器に使用している24個のFETのうち1個が発振していることがわかった。電波吸収材をFETに張り付けるとともに、増幅器ユニットのなかの入力部と出力部を金属板でアイソレートし、互いに干渉しないように改造した。度重なる不具合のためにライナックに組み込んだ状態での性能評価はまだできていない。

省電力化への取り組み

震災以降の省電力化への取り組みの一環として、Lバンドライナック運転時の使用電力の低減に取り組んでいる。今回、クライストロン・モジュレータの消費電力の評価を行った。測定点はクライストロン室分電盤のモジュレータ用高圧系の端子である。ここにHIOKI製の電源品質アナライザを接続し、運転繰り返しを変えながら消費電力の変化を測定した(図6)。その結果、60 Hz 運転を10 Hz 運転に変更することで、約20 kWの電力節約となることが判った。これをもとに各研究グループが使用している測定系を10 Hz 運転に対応できるように改造をお願いした。2月末までにすべてのグループが10 Hz 運転に対応する予定である。

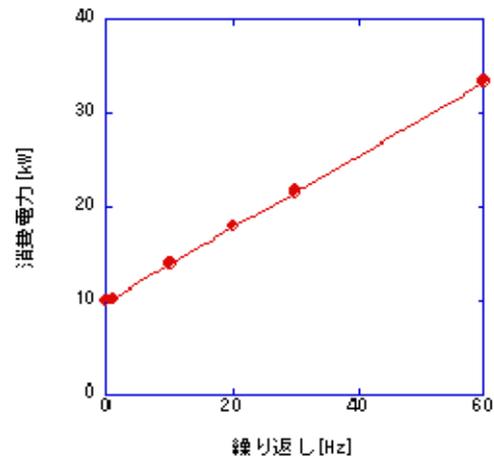


図6 クライストロン・モジュレータの運転繰り返しを変えた時の消費電力変化。

2-2 150 MeV Sバンド電子ライナック

昨年度に電源関連トラブルはなくなったため、今年度からRFを供給し、本格的運転に移行する予定であったが、ライナックの加速管やエネルギーアナライザ一部から発生する放射線でも、RF電子銃Sバンドライナックで使用しているレーザーが損傷を受ける可能性が指摘されたため、導波管のエージングが終わって以降は、この部分の放射線遮蔽に関する作業を行った。シミュレーションによる検討はすでに前年度から行ってきたが、今年度特にエネルギーアナライザ一部の遮蔽を計算に基づいて行い、実際に運転した時の漏えい放射線量のモニターを開始した。この結果、電子ビームのエネルギースペクトルが取れないほどのビームパワーでも、多量の放射線がレーザーの所まで来ており、これは加速管から発生する放射線であることが予想されたため、加速管の遮蔽も行い実験を行った。現在は加速管に対する遮蔽を厚くしながら運転を行い、データの蓄積を行っているところである。(詳細は研究報告を参照)。

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23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、フェムト秒・アト秒電子パルス発生と計測の研究に利用された。また、Sバンドの

ハイスpekモジュレータークライストロンから発生した RF を切替しながら、RF 電子銃ライナックと電子線回折装置の運転を行い、フェムト秒時間分解 MeV 電子線回折装置の利用研究を行った。運転状況としては、前期には故障なく利用実験は行われ、後期はモジュレーターの PFN 充電電源 1 台と冷却システムの三方弁が故障し、サイラトロンが動作しないトラブルがあったが、随時に修理や対応策を行い、ほぼ一年間に順調に利用実験が行われた。平成 23 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と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
- ②フェムト秒・アト秒電子パルス発生の研究
コヒレント放射やストリークカメラによる電子線パルス幅の測定
- ④新しい THz 発生方法の研究
誘電体におけるコヒレントチェレンコフ放射による THz の発生
- 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、フェムト秒時間領域における光誘起相転移動力学の研究

今年度の利用日数としては、昨年度と同程度で、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 110 日であった。3 月までの利用日数は 120 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。昨年度には 4 台共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が、今年度に 4 台のうちに 1 台は、高圧のヒューズが壊れ、ダイオードが壊れた。2 月に新しいヒューズとダイオードを交換した。

1 月末に、サイラトロンが動作しない問題があった。調べた結果、グリッドパルサーのトリガー出力 (900V) が低い原因であった。これは、導入時のモジュレーターには別の小さいサイラトロンを使用し、このサイラトロンには 900V のグリッドトリガーが使われた。平成 21 年度に、サイラトロンが故障して新たに ITT 社製の F351 サイラトロンを交換したが、グリッドパルサーを改造せず、そのまま使用した (偶々、この F351 のサイラトロンが 900V のグリッドで駆動できたためである)。本来の ITT 社製の F351 サイラトロンの仕様には 1.5~3.0kV のトリガーが必要であるため、2 月に新しい 2kV のグリッドパルサーを導入した。これにより、以前は充電電圧を 20kV 程度かけないと動作しなかったのが、今回は充電値の最小の状態から動くようになった。また、出力パルスの時間ジッターは 10ns 程度に抑えることができた。

この以外、昨年度から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三方弁が正常に動作しなかったため、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、今年度 11 月に新しい三方弁を交換し、冷却水の温度制御が可能となった。

2-4 コバルト60照射設備

2-4-1 概要

今年度、新規コバルト60ガンマ線密封RI線源1本の納入と使用済コバルト60ガンマ線密封RI線源2本の引取を行った。

2-4-2 利用状況

平成23年度のコバルト60照射施設の利用課題数は20件であった。利用状況を表1にまとめた。新規コバルト60ガンマ線密封RI線源の納入により利用件数および総利用時間は大幅に増加した。引き続き学内においてコバルト60線源が広く利用されている。

表1 平成23年度コバルト60照射施設利用状況

(平成24年度2月15日現在)

| 部局 | 利用件数 | 総利用時間(hrs) |
|------------------|------|------------|
| 産業科学研究所 | 97 | 960 |
| 工学研究科 | 35 | 1948 |
| 理学研究科 | 25 | 119 |
| レーザーエネルギー学研究センター | 10 | 1 |
| 合計 | 167 | 3028 |

2-4-3 装置の維持管理

コバルト照射施設運転制御システムの総合点検および保守整備をおこなった。照射室内線量計の交換およびエリアモニター表示プログラムの変更を行った。コバルト照射施設上部換気扇の修繕を行った。

2-5 平成23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 | 利用装置 |
|----------|---------------------------------------|---------|-------|--------------|
| 23-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 |
| 23-A-C2 | 赤外 FEL によるテラヘルツ波源開発 | 産研 | 磯山悟朗 | Lバンド |
| 23-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 |
| 23-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 |
| 23-A-C5 | → 23-A-D8 | | | |
| 23-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 |
| 23-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 |
| 23-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 |
| 23-A-C9 | → 23-A-D9 | | | |
| 23-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 |
| 23-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 |
| 23-A-C12 | フェムト秒アト秒パララジオリシスの研究 | 産研 | 吉田陽一 | RF 電子銃 |
| 23-A-C13 | 陽電子消滅法を用いた電解質膜の研究 | 産研 | 誉田義英 | コバルト 施設利用 |
| 23-A-C14 | 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 | 施設利用 |
| 23-A-C15 | フェムト秒時間分解電子回折による光誘起構造相転移動力学の研究 | 産研 | 谷村克己 | 施設利用 |
| 23-A-C16 | EUV リソグラフィ用レジスト材料の反応初期過程の研究 | 産研 | 田川精一 | Lバンド コバルト |
| 23-A-C17 | 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 | 入澤明典 | Lバンド |
| 23-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 |
| 23-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 |
| 23-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 コバルト |
| 23-A-D4 | 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 |
| 23-A-D5 | 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 |

| | | | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------|--------------|
| 23-A-D6 | 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 | 東山篤志 | Lバンド |
| 23-A-D7 | 超分子の放射線化学 | 産研/ Konkuk Uni. | 藤塚/ D.W.Cho | Lバンド コバルト |
| 23-A-D8 | ナノ秒領域での量子ビーム誘起化学反応基礎過程 | 産研/ 広島国際大学 | 楊/林 | Lバンド |
| 23-A-D9 | 放射線照射による遺伝子損傷の分子機構 | 産研/立教大学 | 小林/入江 | Lバンド コバルト |
| 23-A-D10 | イオン液体中の電子の溶媒和過程と電子移動反応 | 産研/金沢大学 | 近藤/高橋 | Lバンド |
| 23-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 |
| 23-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 |
| 23-B-C3 | 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 |
| 23-B-C4 | 電離放射線の生体影響の解析 | RI センター | 清水喜久雄 | コバルト |
| 23-B-C5 | 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 |
| 23-B-C6 | 陽電子消滅法を用いたタンゲステン損傷の研究 | 工学研究科 | 上田良夫 | 施設利用 |
| 23-B-C7 | 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 研究センター | 長島 健 | Lバンド |
| 23-B-C8 | 共役環状ジインを基盤とした超分子集合のガンマ線照射による共役炭素骨格の構築 | 工学研究科 | 久木一朗 | コバルト |
| 23-B-C9 | 常磁性イオン注入ダイヤモンドナノ粒子の ESR による電子状態解析 | 免疫学 フロンティア 研究センター | 森田将史 | 施設利用 |
| 23-B-C10 | 放射線物質除去材料の開発と耐放射線性の検討 | 工学研究科 | 木田敏行 | コバルト |
| 23-B-C11 | 電子線パルスおよび Co60 線源を用いた、レーザー核融合 γ 線スペクトロメーター校正実験、並びに γ 線遮蔽中性子計測器の開発 | レーザー エネルギー学 研究センター | 有川安信 | Lバンド コバルト |

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 |
|--------|-------------------------------------------------------|--------------|-------|--------------|
| 23-J-1 | 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 鏑木基成 | 小林一雄 | Lバンド |
| 23-J-2 | ラジカルイオンの結合解離過程の研究 | 群馬大学 山路 稔 | 真嶋哲朗 | Lバンド コバルト |

| | | | | |
|---------|-----------------------------------|--------------------------|--------------|----------------|
| 23-J-3 | 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 岡本一将 | 古澤孝弘 | Lバンド |
| 23-J-4 | 高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成構造 | 神戸大学 山内知也 | 菅田義英 | Lバンド コバルト |
| 23-J-5 | 大強度 THz FEL を用いた赤外分光法による固体電子状態の研究 | 和歌山県工業 技術センター 東谷篤志 | 磯山悟朗 入澤明典 | Lバンド |
| 23-J-6 | 高強度赤外光照射による物性制御に向けた自由電子レーザーの特性評価 | 大阪大学 大学院 芦田昌明 | 磯山悟朗 | Lバンド |
| 23-J-7 | レジストの高感度化研究（パルスラジオリシス法による検討） | 早稲田大学 鷺尾方一 | 田川精一 | Lバンド |
| 23-J-8 | 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 開発機構研 永石隆二 | 受入れ教員 不要 | Lバンド RF 電子銃 |
| 23-J-9 | 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 柏木 茂 | 受入れ教員 不要 | Lバンド |
| 23-J-10 | 放射線がん治療のためのナノ・マイクロ線量計開発 | 広島国際大学 林慎一郎 | 受入れ教員 不要 | Lバンド RF 電子銃 |
| 23-J-11 | バイオナノ空間場における反応活性種のダイナミクス | 神戸大学 鏝木基成 | 小林一雄 | Lバンド |

2-5-2 リサーチパーク採択テーマ

| | | | | |
|-----|----------------|--------------------------|------|------|
| R-1 | 短時間照射による殺菌効果検証 | 産研・新産業 創成研究部門 川上茂樹 | 藤乗幸子 | コバルト |
|-----|----------------|--------------------------|------|------|

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による酸化ストレス応答転写因子の応答機構の解明

阪大産研量子ビーム物質科学

○藤川麻由、小林一雄、古澤孝弘

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Fujikawa Mayu, Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

The [2Fe-2S] transcription factor, SoxR, a member of the MerR family, is activated by reversible one-electron oxidation of the [2Fe-2S] cluster and enhances the production of various antioxidant proteins through the *SoxRS* regulon in *Escherichia coli*. Recently there has been extensively discussion whether superoxide (O_2^-) activates SoxR directly. To elucidate the mechanism of the activation, its interaction with O_2^- was investigated by the use of pulse radiolysis. On pulse radiolysis of a solution of SoxR in the absence and presence of promoter oligonucleotide under aerobic conditions, hydrated electrons (e_{aq}^-) reduced with the oxidized form of [2Fe-2S] cluster of SoxR within 2 μ s initially. Subsequently, an increase of absorption in visible region, corresponding to a reoxidation of the [2Fe-2S] cluster, was observed in the time range of milliseconds. The oxidation was found to be inhibited upon the addition of superoxide dismutase (SOD) in a concentration-dependent fashion ($I_{50} = 1.0 \mu$ M). This indicates that O_2^- oxidized the reduced form of SoxR directly. The second-order rate constant of this process was calculated to be $5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These results strongly suggest that the SoxR protein directly senses superoxide for the activation.

1. はじめに

酸素分子は生体にとって必要不可欠であるが、その酸化過程で副生物として活性酸素種が生成し、酸素毒現象を引き起こすことはよく知られている。しかしながら、生体には活性酸素を消去したり、活性酸素による反応により生じた傷害を修復する防御機構を持っている。大腸菌においては、酸化ストレスのセンサーとして働く転写因子 SoxR が存在し、スーパーオキシドディスムタ

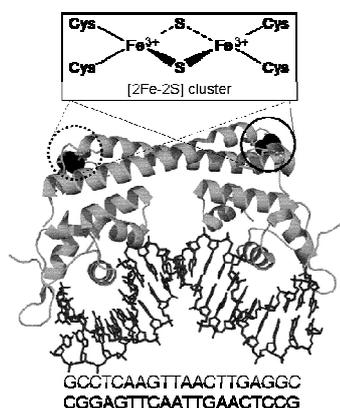


Fig. 1. Stereoview of the overall structure of the SoxR-DNA complex.³⁾

ーゼ (SOD) 等の酸化ストレス防御タンパク質の発現を制御している。SoxR はそのセンサー部位に [2Fe-2S] クラスタを持ち、その酸化還元によって転写制御されている。すなわち SoxR は細胞内で還元型 ([FeS]_{red}) で存在し、酸化ストレスがかかる酸化型 ([FeS]_{ox}) になる¹⁾。[2Fe-2S] クラスタのレドックス変化により SoxR が大きく構造変化をすることで²⁾、SoxR に結合している DNA がひずんだ形をとり (Fig. 1)³⁾、転写活性を持つ。また、興味深いことに一酸化窒素 (NO) によって活性をもつことも報告されている⁴⁾。しかし、SoxR が活性を持つ機構については不明である。本研究では、 O_2^- が直接 SoxR のシグナルになりうるのかパルスラジオリシス法により検討した。精製した SoxR は [FeS]_{ox} で存在するが、パルスラジオリシス法を用いると、水和電子により還元され [FeS]_{red} となる。また、酸素存在下では水和電子は酸素と反応して O_2^- が生成し、[FeS]_{red} と O_2^- 反応を調べることができる。

2. 実験

SoxR の発現と精製-E. coli SoxR の発現プラスミドを、鉄イオウクラスター合成オペロンを含む

*M. Fujikawa, 06-6879-8501, fujikawa55@sanken.osaka-u.ac.jp

プラスミドと共に *E. coli* C41(DE3) 中で大量発現を行った。P-セルロースカラムとゲルろ過カラムにより精製した⁵⁾。

パルスラジオリシス法-KCl (0.5M)、酒石酸ナトリウム (10 mM)、OH ラジカルスカベンジャーとしてギ酸ナトリウム 0.1 M を含むリン酸緩衝液(10 mM、pH 7.0)を用いた。酸素飽和の緩衝液に SoxR (50-70 μ M)を加え、サンプルを調製した。

3. 結果と考察

SoxR の UV/vis スペクトルを Fig. 2 に示す。[FeS]_{ox} による 400 ~ 500 nm の吸収が、[FeS]_{red} になると消失した。パルス照射後、ナノ秒領域で[FeS]_{ox} の 420 nm 付近の吸収が減少し、ミリ秒領域で吸収の増加が観察された (Fig. 3 (A))。この吸収変化は、[FeS]_{ox} と [FeS]_{red} の差スペクトルと一致することから、SoxR は水和電子により還元され、その後ミリ秒領域で酸化されることが分かった (Fig. 3 (C))。ヒト SOD を添加すると、最初の還元過程に変化は見られなかったが、酸化過程が消失した (Fig. 3 (B))。これらの結果より、パルス照射後、以下の反応が起こっていることが確かめられた。

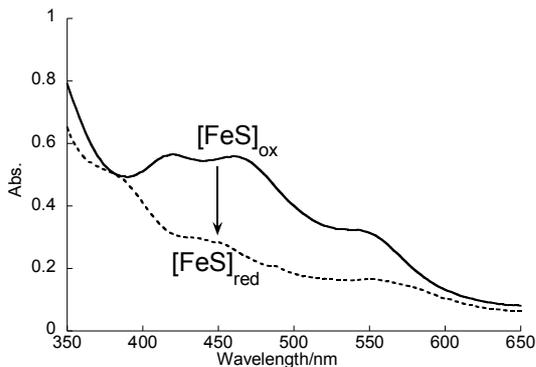
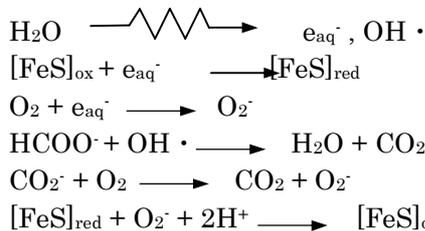


Fig. 2. UV-visible absorption spectra of oxidized (solid line) and reduced (dot line) forms of SoxR (70 μ M).



[FeS]_{red} と O₂^{•-} の反応の二次速度定数は 5 × 10⁸ M⁻¹s⁻¹ と求められた。以上の結果より、O₂^{•-}

は SoxR の [2Fe-2S] クラスターを直接酸化し、転写因子として活性な酸化型にするシグナルとなっていることが確かめられた。

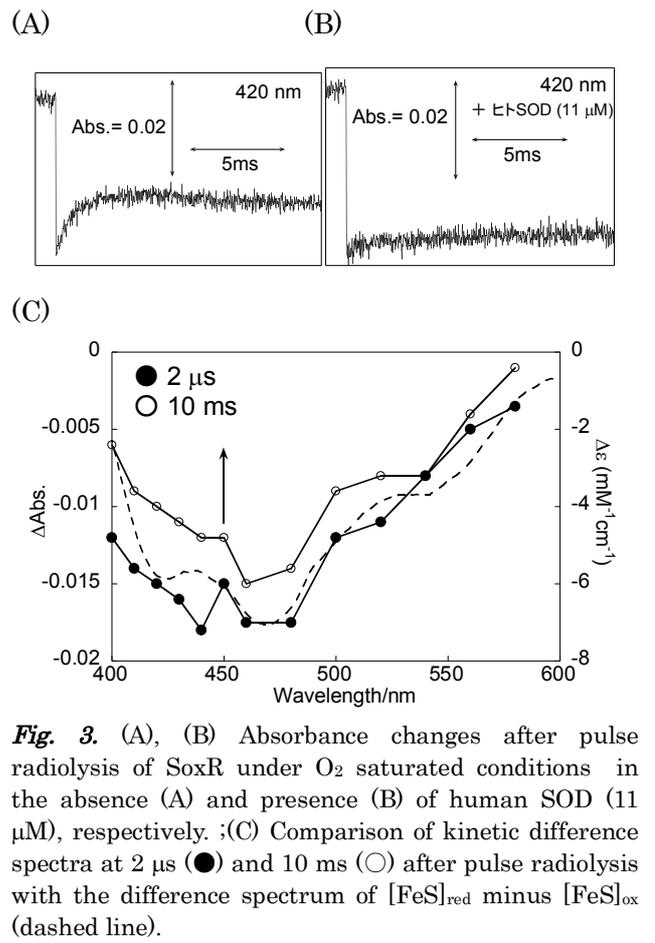


Fig. 3. (A), (B) Absorbance changes after pulse radiolysis of SoxR under O₂ saturated conditions in the absence (A) and presence (B) of human SOD (11 μ M), respectively. (C) Comparison of kinetic difference spectra at 2 μ s (●) and 10 ms (○) after pulse radiolysis with the difference spectrum of [FeS]_{red} minus [FeS]_{ox} (dashed line).

References

- 1) E. Hidalgo, H. Ding, and B. Dimple, *Cell* 88 (1997) 121.
- 2) K. Kobayashi, M. Mizuno, M. Fujikawa, and Y. Mizutani, *Biochemistry* 50, (2011) 9468.
- 3) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, and K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105 (2008) 4121.
- 4) T. Nunoshiba, T. Derojas-Walker, S. J. Wishnok, R. S. Tannenbaum, and B. Dimple, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 90 (1993), 9993.
- 5) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, Y. Takahashi, and K. Miki, *Acta Cryst.* F62 (2006) 1275.

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^a、神戸大院理^b

○小林一雄^{a*}、古澤孝弘^a、岡野弘明^b、Mariam C. Recuenco^b、鏑木基成^{b**}

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

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a, Department of Chemistry Graduate School of Science, Kobe University^b

Kazuo Kobayashi^a, Takahiro Kozawa^a, Okano Hiroaki^b, Mariam C. Recuenco^b, Mina Kamei^b, Suguru Watanabe^b, and Motonari Tsubaki^b

The candidate human tumor suppressor 101F6 protein is a homologue of adrenal chromaffin granule cytochrome *b*₅₆₁, 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*₅₆₁ 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 $5.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. The rate constants were decreased with decreasing pH from 7 to 6, whereas bovine adrenal cytochrome *b*₅₆₁ exhibited its optimum pH 5.5.

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¹⁾。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²⁾。101F6はそのアミノ酸配列から膜貫通型 Cytochrome *b*₅₆₁ と分類できる。Cytochrome *b*₅₆₁は高等動物の副腎髄質クロマフィン小胞や神経内分泌小胞に存在する6回膜貫通型ヘムタンパク質として見出された (Fig. 1)。cytochrome *b*₅₆₁は細胞質側に存在するアスコルビン酸(AsA) から電子を受け取り、小胞の内腔に存在している dopamine-β hydroxylaseあるいは peptidylglycine α-amidating enzymeに電子を供与することにより、神経伝達物質の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*₅₆₁とパルスラジオリシス法により生成させたモノデヒドロアスコルビン酸(MDA)ラジカルとの反応を追跡し、cytochrome *b*₅₆₁の2つのヘムのうち小胞内側に存在するヘム鉄のみがMDA

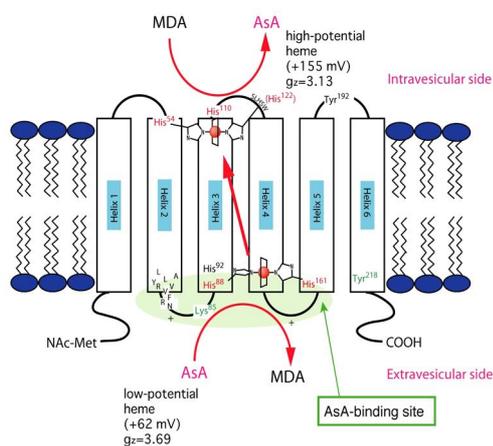


Fig. 1 The adrenal cytochrome *b*₅₆₁ model.

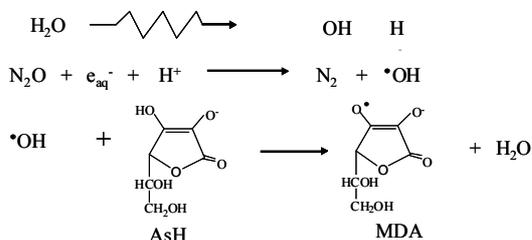
*K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasiosaka-u.ac.jp, **M. Tsubaki, 078-803-6582 mtsubaki@kobe-u.ac.jp

ラジカルと反応することを明らかにした³⁾。

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

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。

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



パルス照射後の結果を Fig. 2 に示す。パルス後での435 nmでの吸収の増加が見られ、この過程は還元型ヘムの酸化反応であり、還元型ヘムとMDAラジカルとの反応を示している。さらにパルス照

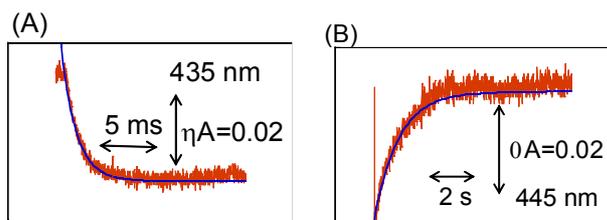


Fig. 2 Absorbance changes after pulse radiolysis of reduced form of 101F6 protein in the presence of 10 mM AsA⁻ at pH 7.0

射後より広い時間帯(~10 sec)での観測では、いったん酸化したヘム鉄が再び還元されることが示された(Fig.2(B))。これは試料中に存在するAsA⁻による酸化型ヘムが再還元される過程を示している。経系小胞膜と非常に良く似たアスコルビン酸AsA⁻に由来する膜貫通電子伝達反応機構の存在を伺わせる。

さらにこの101F6の酸化還元過程のpH による

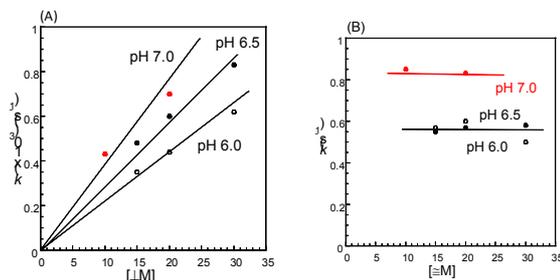


Fig. 3 pH dependence of the rate constants of the reaction of MDA radical with the reduced form of 101F6 protein (A) and the reaction of AsA⁻ with the oxidized form of 101F6

変化をFig. 3に示す。興味あることに、いずれの過程においてもそのpH 6~ pH 7になると速度定数が大きくなり、高等動物の副腎髄質由来および植物由来のものとは異なり、101F6のアスコルビン酸の細胞における反応場に興味を持たれる。

References

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

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 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^{*}、古澤孝弘

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University^a
Kazuo Kobayashi^{a*}, Takahiro Kozawa

Interflavin electron transfer processes from FAD to FMN in the reductase domain of inducible nitric oxide synthase (iNOS) and cytochrome P450 reductase have been investigated by pulse radiolysis. These enzymes contain one FAD and FMN. Radiolytically generate hydrated electron (e_{aq}^-) was found to react predominantly with FMN to form the red 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.

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のヘ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¹⁾、この距離から予想される電子移動速度($\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$)²⁾は、温度ジャンプ法により求めた測定値($30\text{-}55 \text{ s}^{-1}$)³⁾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”構造が存在し、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^{4, 5)}。

神経型一酸化窒素 (iNOS) reductase domainにおいても同様な構造変化が存在すると考えられる。



Fig.1 Ribbon diagram showing the structure of cytochrome P450 reductase (CRP)1

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。

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(Δ TG, Δ TGEE)(Fig.2 参照)の大腸菌発現系を構築し、大量発現を行い、それぞれ精製した。iNOSのreductaseドメインとしてCa²⁺/CaM結合ドメインとFADとFMNを持つiNOS CaM FAD FMN、およびそれぞれCaM/FMNおよびFADを持つタンパク質を用いた。

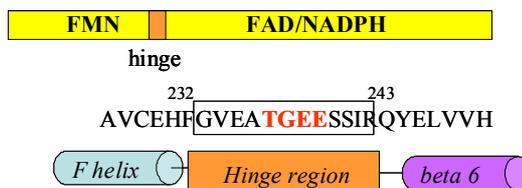


Fig. 2 Hinge region of cytochrome P450 reductase

パルスラジオリシス法は、酵素40-150 μ 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

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

下で測定した。

3. 結果および考察

CRPにはFMNドメインとFADドメインを連結するflexibleなループが存在し、これが動的構造変化の重要な部分だと提唱されている^{4,5)}。そこでTGおよびTGEEを欠損したCRP(Δ TG, Δ 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。Fig. 3に460nmにおけるそれぞれの吸収変化を示す。Wild typeのCRPではFig. 4に示すように、FMNの還元による吸収変化が観測された。それに対して Δ TGではフラビンの還元による吸収変化が見られ、アミノ酸残基が e_{aq}^- と反応していることが分かった。また open conformationをとると見られる Δ TGEEの還元は観測された。

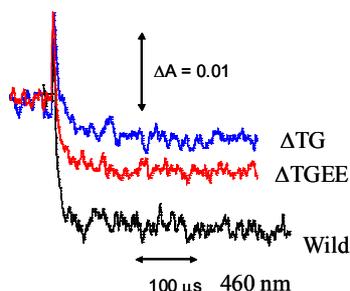


Fig. 3 Absorbance changes at 460 nm after pulse radiolysis of wild type of CRP, Δ TG, and Δ TGEE

また open conformationをとると見られる Δ TGEEの還元は観測された。

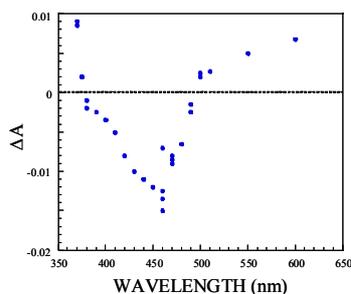


Fig. 4 Kinetic difference spectra at 100 μ s after pulse radiolysis of CRP

iNOS の FMN domain は非常に効率良く還元された(Fig. 4)。FMN部位がこのタンパク質表面に露出していることを反映している。一方 iNOS reductase domain では FMN

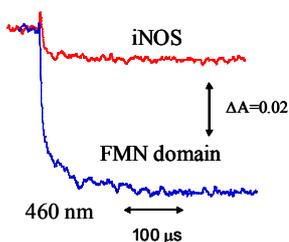


Fig. 5 Absorbance changes at 460 nm after pulse radiolysis of iNOS reductase domain and FMN domain

の還元が観測されるものの、その還元効率も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、これらの結果から open conformation のみが e_{aq}^- により還元されている可能性が強く示唆された。

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, 8411 (1997)
- 2) C. C. Page, C. C. Moser, X. X. Chen, and P. L. Dutton, *Nature* 402, 47 (1999)
- 3) A. Gutierrez, A. W. Munro, A. Grunau, C. R. Wolf, N. S. Scrutton, and G. C. K. Roberts, *Eur. J. Biochem.* 270, 2612 (2003)
- 4) A. Grunau, K. Geraki, J. G. Grossmann, and A. Gutierrez *Biochemistry* 46, 8244 (2007)
- 5) D. Hamdane, X. Chuanwu, S-C Im, H. Zhang, J. J.P. Kim *J. Biol. Chem.* 284, 11374 (2009)

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 IV

パルスラジオリシス法によるS-アデノシルメチオニン(SAM)の1電子還元による解裂反応過程：ラジカルSAM酵素の反応機構解明に向けて

阪大産研量子ビーム物質科学^a、生体触媒科学^b

○小林一雄^{a*}、伊藤寛人^b・中井忠志^b・岡島俊英^b・谷澤克行^b、古澤孝弘^a

One-Electron Reductive Cleavage of S-Adenosylmethionine (SAM) Studied by Pulse Radiolysis: Reaction Mechanism of The Radical SAM Enzyme

The Institute of Scientific and Industrial Research, Department of Beam Materials Science^a, Department of Structural Molecular Biology/Chemistry^b, Osaka University

○Kazuo, Kobayashi^a, Hirohito Ito^b, Tadashi Nakai^b, Toshihide Okajima^b, Katsuyuki Tanizawa^b, Takahiro Kozawa^a

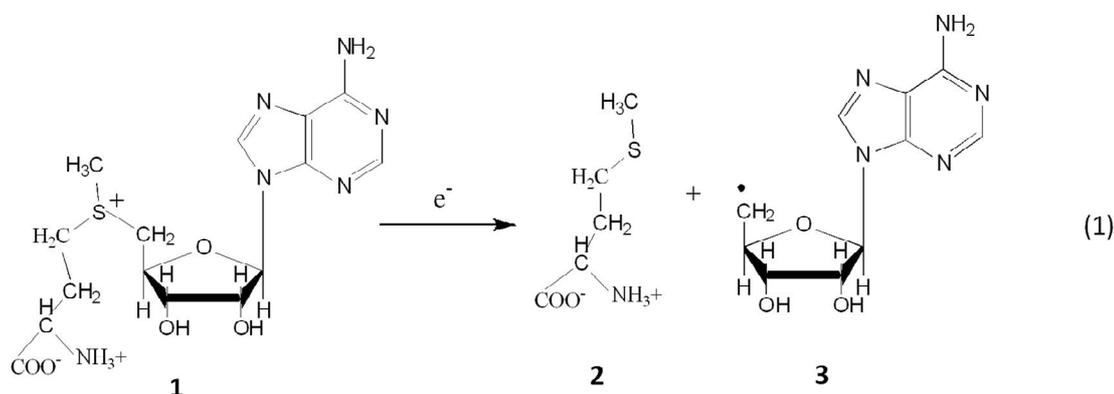
The common step in the actions of member of the radical *S*-adenosylmethionine (SAM) superfamily of enzymes is one-electron reductive cleavage of SAM into methionine and 5-deoxyadenosyl radical. In the present work, the cleavage process of one-electron reduced form of SAM was followed by pulse radiolysis method. The species formed by attachment of hydrated electrons was found to dissociate into 5-deoxyadenocyl radical and methionine. The initial transient spectrum observed showed broad absorption from 500 to 300 nm, and subsequently new absorption band at 360 nm appeared with a rate constant of $4.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. The intermediate was found to decay with a first order rate constant of $3.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

S-アデノシルメチオニン(SAM)**1**は、鉄—硫黄クラスターからの1電子還元によりアデノシ—メチオニン間のC-S結合をホモリティックに解裂して、メチオニン**2**とアデノシルラジカル(Ado[•])**3**が生成する¹⁾。さらにAdo[•]を利用するDNA修復²⁾、ビオチンの合成³⁾、ペプチド内架橋形成⁴⁾等生体内で様々な特異的なラジカル反応に関わる。一方、同様の1電子還元後におこるC-S結合の解離反応、mesolysis反応として、放射線化学の分野で注目されている^{5,6)}。本研究で

はパルスラジオリシス法によりSAMの水和電子による還元後の解裂過程を調べ、SAM酵素の反応機構について考察した。

SAM水溶液を嫌気下でγ線照射し、その生成物をHPLCにより解析した。SAMの消失に伴って、メチオニンの生成が確認された(Fig. 1)。このことは、SAMとe_{aq}⁻の反応によりメチオニンが生成しており、生体系で見られる式(1)の反応がおこっていることが確かめられた。

さらにナノ秒パルスラジオリシスにより、e_{aq}⁻



*K. Kobayashi, 06-6879-8502, kobayasiosaka-u.ac.jp, **K Tanizawa.

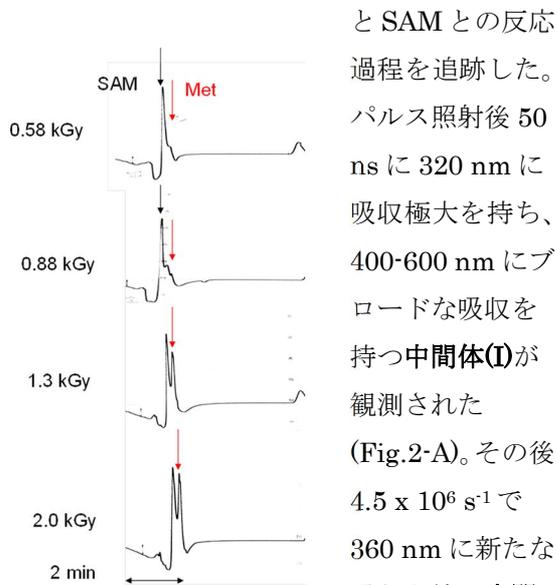


Fig. 1 HPLC runs of γ -irradiation of 10 mM SAM in Ar-purged phosphate buffer solution

と SAM との反応過程を追跡した。パルス照射後 50 ns に 320 nm に吸収極大を持ち、400-600 nm にブロードな吸収を持つ**中間体(I)**が観測された (Fig.2-A)。その後 $4.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ で 360 nm に新たな吸収を持つ**中間体(II)** が生成した (Fig. 2-A, Fig.3-A)。

中間体(II)はマイクロ秒の領域で $4.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ で消失し、最終的にはミリ秒の時間領域で 2 次反応により消失した。この 360 nm に吸収を持つ中間体のスペクトルは 8-Bromo-2'-deoxyadenosine と水と

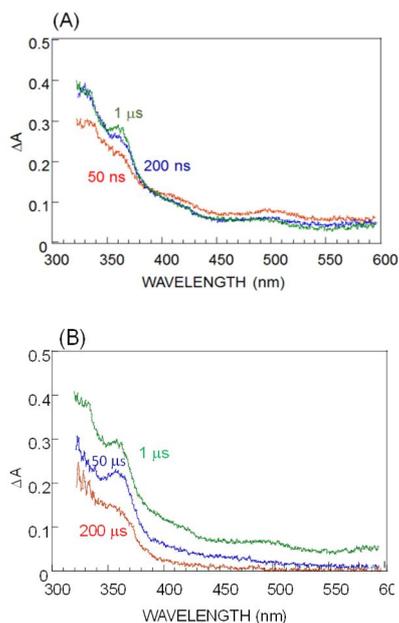


Fig. 2 Transient absorption spectra after pulse radiolysis of SAM

電子の反応後得られるラジカルのスペクトルとよく似ており、この**中間体(II)**は **3** を経由して分子内ラジカル反応により **4** が生成したと考えら

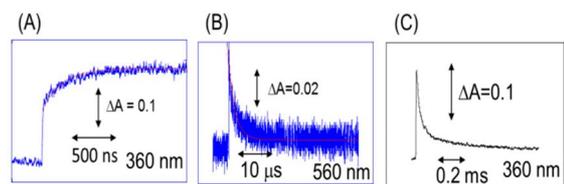
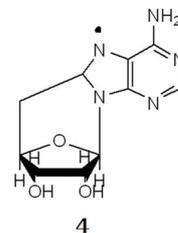


Fig. 3 Absorption changes after pulse radiolysis of SAM

れる。以上のことより、1 に 1 電子付加した SAM ラジカルから 10^5 s^{-1} で解裂して **3** が生成していることが分かった。この速度定数はすでに報告されているものと比較して遅く、解裂するのに適した構造をとる過程が律速になり、生体系ではさらに Ado•**3** の生成が協奏的におこっているものと思われる。



References

- 1) P. F. Frei and O. T. Magnusson, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2129.
- 2) R. Rebeil, Y. Sun, L. Chooback, M. Pedraza-Reyes, C. Kinsland, T. P. Begley, and W. L. Nicholson, *J. Bacteriol.* 180 (1998) 4879.
- 3) F. Escalantes, D. Florentin, B. Tse Sum Bui, D. Lesage, and A. Marquet, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3571.
- 4) K. Ono, T. Okajima, M. Tani, S. Kuroda, S. Dapeng, and K. Tanizawa, *J. Biol. Chem.* 281 (2006) 13672.
- 5) M. Yamaji, S. Tojo, K. Takehira, S. Tobita, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13487.
- 6) F. D. Saeva and B. P. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4121.

赤外 FEL によるテラヘルツ波源開発

— 赤外 FEL での時間分解波長スペクトルの測定 —

産研量子ビーム発生科学研究分野

沈 杰 (傑)、加藤龍好、川瀬啓悟、入澤明典、藤本將輝、
平田 祥、上司文善、大角寛樹、磯山悟朗

Development of Terahertz radiation source based on the far-infrared FEL
— Measurement of time resolved wavelength spectra on a far-infrared FEL —

Dept. of Accelerator Science

Jie Shen, Ryukou Kato, Keigo Kawase, Akinori Irizawa, Sho Hirata, Masaki Fujimoto,
Fumiyoshi Kamitsukasa, Hiroki Osumi, Goro Isoyama

As one of basic studies of the far-infrared free-electron laser (FEL) at the Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University, wavelength spectra are measured around 100 μm using a grating monochromator and a fast semiconductor detector (Ge:Ga) for the FEL operated at different detuning lengths, which are defined as the optical cavity length subtracted by that for the perfect synchronism between the electron bunch and the FEL pulse. Time-resolved spectra are composed of signals processed with a digital oscilloscope triggered by a common start signal and are shown in two-dimensional maps of time and wavelength ordinates. Their features are significantly different from each other at the different detuning lengths, but a common feature can be seen in the variation of the peak width with time or with the power evolution of the FEL.

我々は、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設のLバンド電子ライナックを用いて遠赤外自由電子レーザー (FEL) の研究開発を行っている。動作波長領域の拡大や高出力化などFELの高度化のためには、FELの特性測定による物理の研究が必要である。FELの波長スペクトル (FELの周波数空間の様子) は、FELの動作状態を反映し興味深い様相を示すので、FELのパワー発展に伴う波長スペクトルの変化、即ち波長スペクトルの時間変化をFELの動作状態を変えて調べた。

本研究では、電子ビームエネルギーが15MeVで、アンジュレーターギャップ 30mm の場合に、100~118 μm 波長領域におけるFELの波長スペクトルを回折格子分光器を用いて測定した。この波長領域では空気中の水蒸気による光の吸収が強く、測定の障害となる。FELからの光輸送路と分光器は真空であるが、分光器の出口窓から検出器まで短距離であるが空気中を光が通過する。そこで、新たに導入した乾燥空気製造器を用いて水蒸気が少ない測定環境を設けた。

FELの動作状態は、光共振器長に強く依存するので、光共振器の長さを変えて波長スペクトルを測定した。光パルスと電子バンチの同期が完全に取れた状態から光共振器の長さを変えることをデチューニングと言うが、FELの強度をデチューニング長の関数として測定したデチューニング曲線をFig.1に示す。また、この曲線において、完全同期長に近いところAと遠いところBでの波長スペクトルをFig.2に示す。

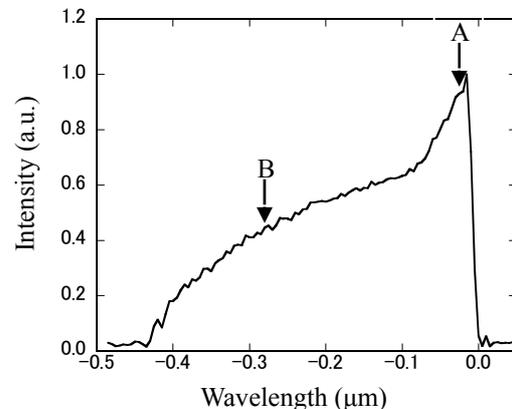


Fig.1 FEL cavity length detuning curve.

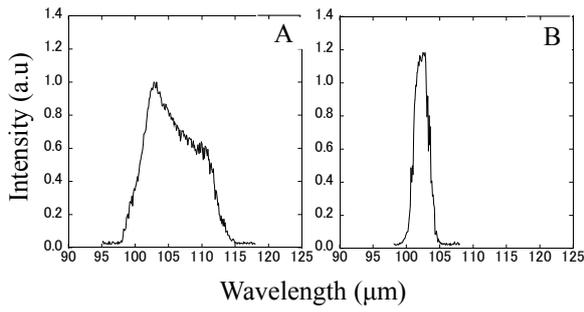


Fig.2 Spectra at detuning length A and B.

これらの波長スペクトルは応答速度が10ナノ秒と高速であるGe:Ga半導体検出器で検出した信号をオシロスコープで解析し、その時間波形の最大値、即ちFELの時間発展における最大パワーを用いて評価した。従って、FELパワーの時間発展に伴うスペクトルの変化を知ることが出来ない。そこで、Ge:Ga半導体検出器で測定した各波長の時間波形データを用いてFELパワーを波長と時間の関数として示す三次元図を作成した。Fig.3に、デチューニング位置AとBに対して時間情報を含む波長スペクトルを示す。両者の波長スペクトル幅とその時間変化は大きく異なる。

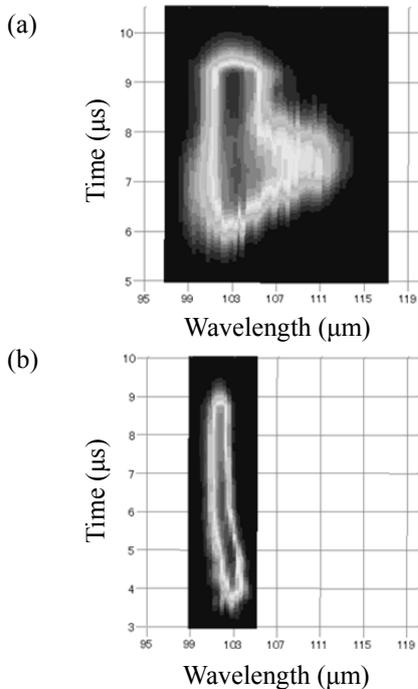


Fig.3 Two-dimensional maps of the FEL power with time and wavelength ordinates. (a) at detuning length A and (b) detuning length B.

Fig.4に、デチューニング位置AとBでのパワーとスペクトル幅の時間変化を示す。波長スペクトルの幅はFELの時間発展に伴い大きく変化するのが見える。デチューニング位置AとBの両者共に、波長スペクトルの幅は、FELのパワー発展と共に増大するが、パワーが飽和に近づくと最大値を経て減少に向かう。その後、FELパワーが飽和により一定になると、波長スペクトル幅も一定で変化しない。しかし、二つのデチューニング位置の内、完全同期長に近い動作点の方が、他方に比べて波長スペクトル幅の変化が大きい。この変化の仕方は定性的にFELの発振メカニズムと関係していると確認された。

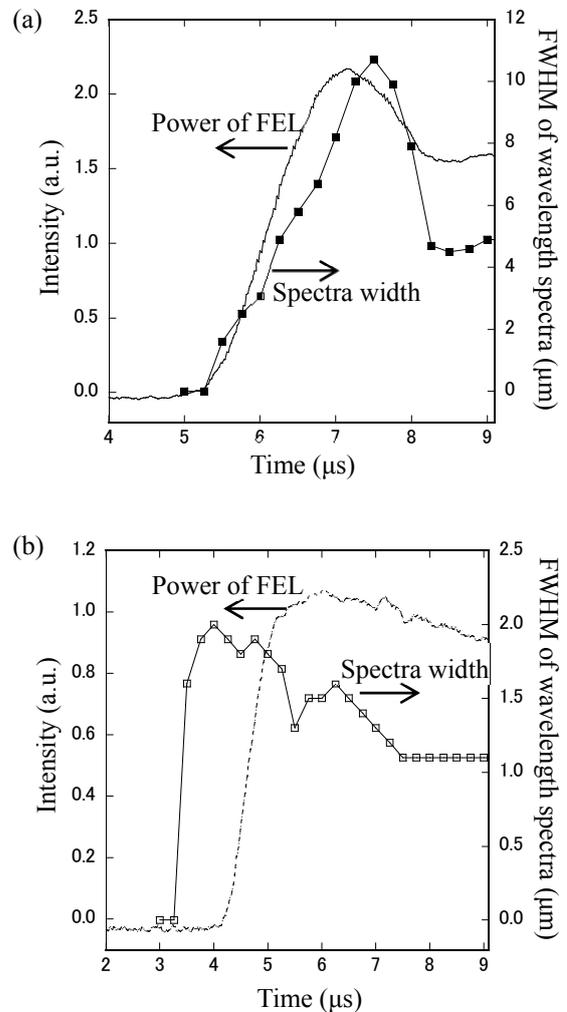


Fig.4 Spectra width (FWHM) and the total power in the macropulse measured at detuning lengths A in the panel (a) B in (b).

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^{*}、川瀬啓悟、入澤明典、沈 傑、平田 祥、藤本將輝、
上司文善、大角寛樹、末峰昌二、磯山悟朗

Evaluation of Wake Field and Bunch Structure using OTR

Dept. of Accelerator Science

Ryukou Kato¹, Keigo Kawase, Akinori Irizawa, Jie Shen, Sho Hirata, Masaki Fujimoto,
Fumiyoshi Kamitsukasa, Hiroki OhsumiShoji 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. The Cherenkov radiator with an aerogel is installed in the beam transport line, and the electron distribution in the longitudinal phase-space is obtained. The temporal resolution of this system depends on the performance of the streak camera and is 1.57 ps. The energy resolution is decided by the horizontal emittance and the beta function at the location of the Cherenkov radiator. The measurement system has higher energy resolution rather than the existing momentum analyser system.

我々は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いる。プロフィールモニターとして用いるのは、発光部に松下電工製の疎水性シリカ・エアロジェル (SP-50、屈折率 $n=1.050$) を用いたCherenkov プロファイルモニターである。このエアロジェル内のCherenkov放射角はエネルギー10 MeV 以上の電子ビームに対し17.75 度でほぼ一定になる。1 電子が1 mm進む間に放射する光子数は5 個以上であり以前検討していたOTR に比べて2 桁以上大きい。

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

エアロジェルで発生する光は、真空窓を経て大気中に取り出された後、焦点距離500 mmのミラーで平行光束に変換される。このミラーの角度はリ

モートで変えられるようになっている。約15 mの光輸送路により加速器室から測定室まで輸送される。測定室では焦点距離250 mmのレンズで集光され、ストリークカメラの入射スリット上に結像される。ストリークカメラはこのスリット上のプロフィール像を、空間情報を水平軸に、時間情報を縦軸もつストリーク像に変換する。ストリークカメラとしてはC5680-11 (浜松ホトニクス社製)

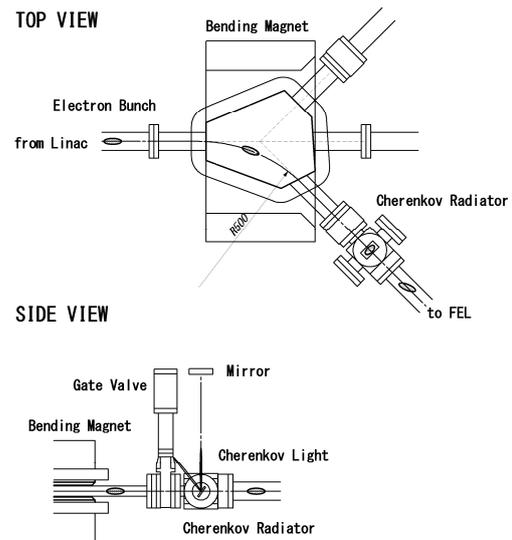


Figure 1: Configuration of the bending magnet and the profile monitor.

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

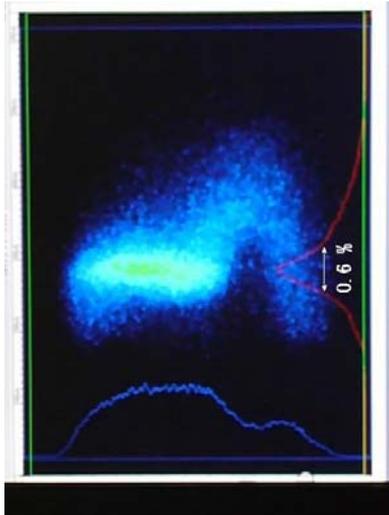


Figure 2: Longitudinal phase-space profile of the single bunch electron beam. The profile image has energy information as the vertical and temporal one as the horizontal axis (150 ps / full scale). The left side indicates the head in the electron bunch and the upper side the higher energy side.

が使用される。このカメラはHigh Speed Streak Unit C5676との組み合わせで1.57 psの時間分解を有する。ストリークカメラの有効画像面積はスクリーン上で11(H)x8.25(V) mm²である。像倍比は最初のミラーの焦点距離と最後のレンズの焦点距離の比で決まり、このシステムでは2:1となっている。これによりスクリーン上で見える範囲は22 mmとなるため、測定可能なエネルギー幅は約半分5%程度となる。

このシステムを用いて実際に測定されたLバンドライナックで加速された単バンチ電子ビームの縦方向位相空間分布はFigure 2のようになる。ここに示されたのは、ビーム調整後の電子バンチの位相空間分布である。バンチ前方から3分の2の範囲は、電子バンチ自身が加速管内に誘起するウェーク場と外部RF源により印加される加速電場のつり合いによりエネルギーが一定に保たれている。他方、後半の3分の1はウェーク場が減少によりエネルギーが高くなっている。このような調整により半値全幅で0.6%のエネルギー拡がりを実現されている。このエネルギー拡がりとは既設の運動量分析電磁石を用いて測定したエネルギー拡

がりよりも小さな値を示しており、このシステムが既設の物よりもより高いエネルギー分解能を有していることを示している。画像として捕えられているエネルギー分布の範囲は約3%となるが、偏向電磁石の磁場を変化させてみると、画像の範囲外にも薄く電子分布が広がっていることが判る。これは輸送光学系が最適な状態になっていないことによると考えられる。未調整、または調整途中の電子ビームのエネルギー拡がり10%を超えることもあり、現段階でこの縦方向位相空間分布測定システムをビーム調整の手段として用いることは難しい。本来であれば、より広いエネルギーアクセプタンスを得られる場所に設置したいところだが、Lバンドライナックのような小型加速器ではシステムの設置可能な場所の自由度は低く、4極電磁石や偏向電磁石のわずかな隙間に設置するほかはない。今回、Figure 1の配置で、ゲートバルブとCherenkov プロファイルモニターの配置を入れ替えて、分散関数の影響を評価しようとした。しかし、この配置変更後の分散関数は0.34 mであり、エネルギーアクセプタンスは2割弱しか増大できない。実際のビーム実験ではエネルギーアクセプタンスに対して有意な改善を見出すことはできなかった。現在は、Cherenkov プロファイルモニターを、その下流側にある4極電磁石の後段に移動することで分散関数の調整範囲を広げることを検討している。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金（基盤研究(C)18540273、2006-2008、および基盤研究(C)21540298、2009-2010）によりサポートされております。

環状パイ共役化合物反応中間体の環サイズ依存性の研究

産研励起分子化学研究分野^a、京都大学化学研究所^b

藤塚守^a、趙大源^a、岩本貴寛^b、山子茂^b、真嶋哲朗^{a*}

Size-Dependence of Properties of Reactive Intermediates of Hoop-Shaped π -Conjugated Molecules

ISIR Osaka Univ.^a, ICR, Kyoto Univ.^b

Mamoru Fujitsuka^a, Dae Won Cho^a, Takahiro Iwamoto^b, Shigeru Yamago^b, Tetsuro Majima^{a*}

Hoop-shaped π -conjugated molecules such as cycloparaphenylene (CPP) have attracted attentions of wide chemists because of their interesting properties due to the distorted π -electron system. Here, we have investigated the size dependence of the fluorescence properties of CPPs. The fluorescence of smaller CPP showed a red-shifted fluorescence peak, a smaller fluorescence quantum yield, and longer lifetime. One of the important factors which brought about these fluorescence properties of smaller CPP was larger structural relaxation from the Franck-Condon state, which was supported by the theoretical calculation. The structural relaxation in the picosecond domain was experimentally detected by the fluorescence upconversion method.

シクロパラフェニレン(CPP)等の環状パイ共役化合物は、ひずんだパイ共役系に起因する物性を示すことで注目されている。ひずんだパイ共役系に起因する物性の理解には、環サイズ依存性の詳細な検討が

不可欠である。本研究ではCPP(Fig. 1)の反応中間体のうち、特に蛍光物性に注目し、蛍光物性の環サイズ依存性を検討することで、CPPの励起状態における構造緩和過程について新たな知見を得たので報告する。¹⁾

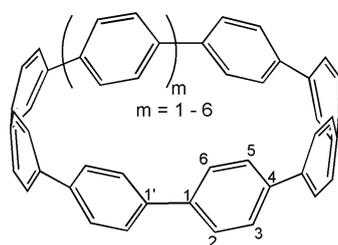


Fig. 1. Molecular structure of $[n]$ CPP ($n = 8 - 13$).

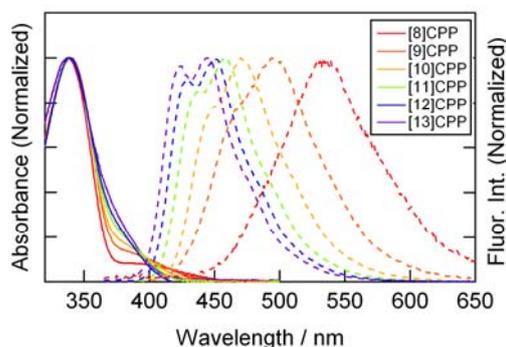


Fig. 2. Absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra of $[n]$ CPPs in THF. For fluorescence measurements, the sample was excited at 350 nm.

CPPの蛍光および吸収スペクトルをFig. 2に示す。CPPは紫外可視域に蛍光を示し、その蛍光ピーク (Table 1, λ_{fl})は環サイズが小さくなるにつれ長波長にシフトすることが確認された。また、環サイズの減少に

Table 1 Absorption and fluorescence peaks (λ_{abs} and λ_{fl}), fluorescence quantum yield (Φ_{fl}), lifetime (τ_{fl}), radiative rate (k_r), and relaxation time (τ_{relax}) of $[n]$ CPPs in THF.

| n | λ_{abs} / nm | λ_{fl} / nm | Φ_{fl}^a | τ_{fl} / ns ^{a,b} | k_r / 10^8 s ⁻¹ | τ_{relax} / ps ^{a,b} |
|-----|----------------------|---------------------|---------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 8 | 338 | 533 | 0.084 | 17.6 | 0.048 | 0.26 |
| 9 | 340 | 494 | 0.30 | 10.6 | 0.28 | 0.67 |
| 10 | 340 | 470 | 0.46 | 6.6 | 0.70 | 1.49 |
| 11 | 339 | 437, 458 | 0.52 | 3.8 | 1.4 | 2.26 |
| 12 | 338 | 428, 450 | 0.66 | 2.7 | 2.4 | 4.14 |
| 13 | 337 | 424, 446 | 0.72 | 2.0 | 3.6 | 4.31 |

^a In Ar-saturated THF. Estimated using 9,10-dicyanoanthracene ($\Phi_{fl} = 0.87$) as the standard. ^b Estimation error: < 5%.

に伴い、蛍光量子収率(Φ_f)の低下および長寿命化(τ_f)が確認された。これらの蛍光物性が溶媒極性によらないことなどから、環サイズの減少に伴う蛍光物性の変化は、HOMO-LUMOギャップの低下および励起状態における構造変化の増加に起因することが示唆された(Fig. 3)。

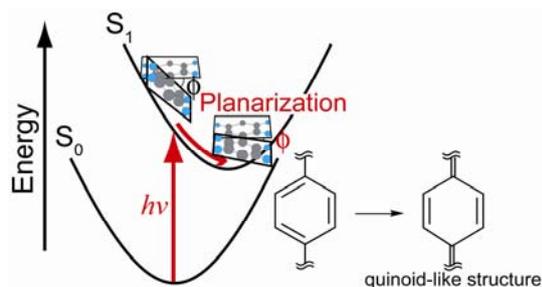


Fig. 3. Schematic energy diagram for the relaxation process in the excited state. Planarization of the neighboring phenyl rings in CPP due to enhancement of quinoid-like structure is included in the relaxation process from the Franck-Condon state.

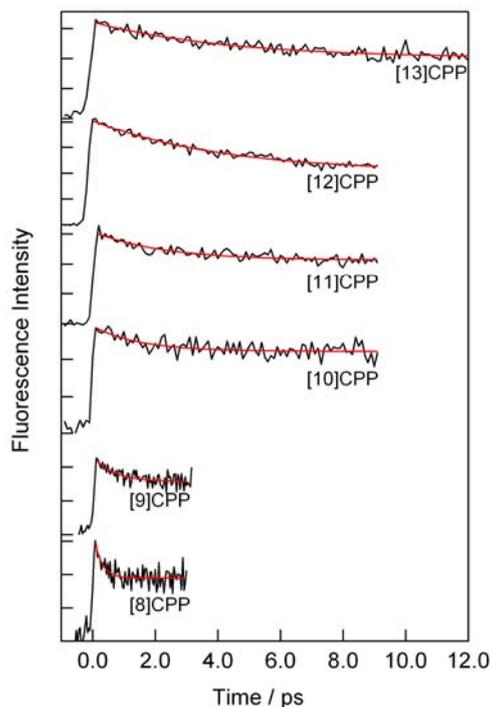


Fig. 4. Fluorescence decays in the picosecond domain in THF measured by the fluorescence upconversion method. Emission (excitation) wavelengths are 450 (400), 450 (400), 420 (380), 420 (380), 410 (380), and 410 (380) nm for [8]-, [9]-, [10]-, [11]-, [12]-, and [13]CPP, respectively. Red lines are fitted one to the single exponential function.

共役系化合物がパイ共役長の変化を伴う構造変化を起こす場合には、蛍光ピークシフトなどの物性変化が予想される。実際、Franck-Condon状態からの構造変化を示す蛍光ピークシフトは蛍光アップコンバージョン測定からも確認され(Fig. 4)、その時定数は0.26-4.41 psと見積もられ、環サイズが小さくなるほど高速な構造緩和(τ_{relax})が起こることが確認された。また、密度汎関数法に基づく理論計算からは、励起状態において、環サイズが小さくなるほどFranck-Condon状態からの構造変化が大きくなることが示唆された(Table 2)。

Table 2 Averaged bond lengths and dihedral angle (ϕ) of [n]CPPs in the S_1 state estimated by time dependent density functional theory at B3LYP/6-31G(d) level. ^a

| n | C(1)-C(1') / Å | C(1)-C(2) / Å ^b | C(2)-C(3) / Å ^c | ϕ / degree |
|-----|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| 8 | 1.454 | 1.423 | 1.379 | 14.0 |
| | (-0.033) | (0.015) | (-0.012) | (-15.1) |
| 9 | 1.458 | 1.421 | 1.381 | 16.9 |
| | (-0.028) | (0.014) | (-0.010) | (-14.3) |
| 10 | 1.461 | 1.419 | 1.381 | 15.7 |
| | (-0.025) | (0.012) | (-0.010) | (-11.3) |
| 11 | 1.463 | 1.417 | 1.383 | 18.4 |
| | (-0.022) | (0.010) | (-0.008) | (-11.6) |
| 12 | 1.466 | 1.416 | 1.384 | 22.6 |
| | (-0.019) | (0.009) | (-0.007) | (-10.0) |
| 13 | 1.468 | 1.415 | 1.385 | 24.6 |
| | (-0.016) | (0.009) | (-0.006) | (-9.1) |

^a Number attached to the carbon was indicated in Fig. 1. Numbers in the parenthesis indicate the difference from the ground state structure (i. e., $S_1 - S_0$), which was estimated by density functional theory at B3LYP/6-31G(d) level. ^b Averaged bond lengths of C(3)-C(4), C(4)-C(5), and C(6)-C(1) were the same as C(1)-C(2). ^c Averaged bond length of C(5)-C(6) was the same as C(2)-C(3).

放射線化学反応によるラジカルアニオンの結合解離過程の研究

群馬大学大学院工学研究科^a、産研励起分子化学研究分野^b、
産研量子ビーム科学研究施設^c

山路 稔^{a*}、木村 巧^b、藤塚 守^b、藤乗幸子^c、真嶋哲朗^{b**}

Mechanistic studies on mesolytic processes of radical anions generated by radiolysis in solution

Dept. of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University,^a
Dept. of Molecular Excitation Chemistry,^b Research Laboratory for Quantum Beam Science^c

Minoru Yamaji,^a Takumi Kimura,^b Mamoru Fujituka,^b Sachiko Tojo,^c Tetsuro Majima^b

Some radical anions having a C-S bond generated by radiolysis dissociate into the corresponding radical and anion. Most of the compounds studied were found to undergo mesolysis according to the concerted mechanism. Only one compound showed the mesolysis on the stepwise mechanism, where apparent activation energy for the mesolysis was determined from the Arrhenius plots of the decay rate of the radical anion. DFT Calculations of the dissociation energies of the radical anions into the corresponding radical and anion were performed. Based on the obtained data, mesolytic features of the C-S bond dissociation were discussed.

複数の芳香族環が化学結合で連結された分子がその結合の解離により分解する過程はmesolysisとよばれている。分子が一電子還元されてラジカルアニオンになりmesolysisが起こる場合、その反応機構は協奏的(concerted)か段階的(stepwise)のいずれかであると考えられる。我々は α, α' -dinaphthyl disulfideのラジカルアニオンのmesolysis過程をパルスラジオリシス法を用いた過渡吸収測定によりS-S結合の解離はラジカルアニオンを経由して段階的に起こることを見出し、mesolysisの反応機構について報告した¹⁾。本研究では炭素-イオウ結合を持つ分子のラジカルアニオンのmesolysisについて研究を行った。用いた分子の構造式と略称をChart 1に示す。

| | -SPh | -SBP | -SNp ^α | -SNp ^β |
|----------------------------------------------|------|------|-------------------|-------------------|
| PhCH ₂ ^{•-} | | | | |
| BPCH ₂ ^{•-} | | | | |
| ^α NpCH ₂ ^{•-} | | | | |
| ^β NpCH ₂ ^{•-} | | | | |

Chart 1 本研究で用いた化合物の構造式と略称

(結果および考察)

PhCH₂SNp^αのMTHF溶液に77 Kで γ 照射後観測された吸収スペクトルはPhCH₂SNp^αのラジカルアニオン

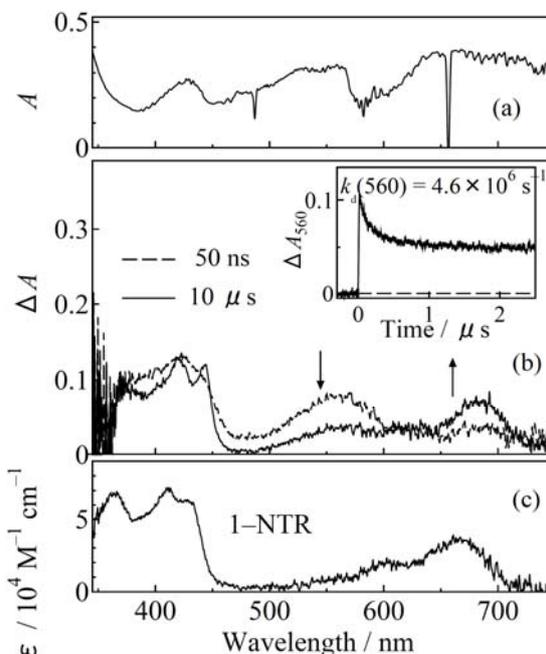


Figure 1 (a) γ -Radiolysis of PhCH₂SNp^α in MTHF at 77 K. (b) Pulse radiolysis of PhCH₂SNp^α at 190 K. Inset; a time profile at 560 nm. (c) 1-Naphthylthiyl radical (1-NTR) in acetonitrile.

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

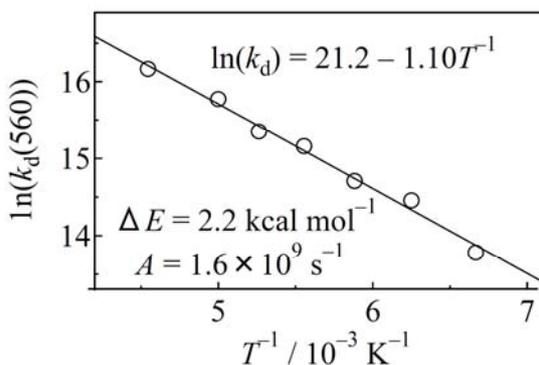


Figure 2 Arrhenius plots of the decay rate, k_d for the radical anion of $\text{PhCH}_2\text{SNp}^\alpha$.

ンによるものである (Figure 1a)。190 K にて $\text{PhCH}_2\text{SNp}^\alpha$ の MTHF 溶液に電子線パルス照射後、50 ns 後に観測された $\text{PhCH}_2\text{SNp}^\alpha$ のラジカルアニオンの吸収は $k_d = 4.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の速度で減衰し、これに伴って 1-naphthylthiyl radical (1-NTR) の吸収が現れた (Figure 1b)。以上の結果より $\text{PhCH}_2\text{SNp}^\alpha$ は一電子還元によりラジカルアニオンを経由した C-S 結合解離により mesolysis が起こることがわかる。150 K から室温付近まで溶液の温度を変化させて得られたラジカルアニオンの減衰の速度 (k_d) のアレニウスプロットの傾きと切片から MTHF 溶液中での段階的解離の活性化エネルギー ($\Delta E_{\text{exp}} = 2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) と頻度因子 ($A_{\text{exp}} = 1.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) を決定した (Figure 2)。 $\text{PhCH}_2\text{SNp}^\alpha$ 以外の分子は電子線パルス照射直後に親分子由来の benzyl radical と thiorate anion の吸収が観測されたことから、一電子付着による還元と同時に C-S 結合解離による mesolysis が進行したと考えられる (協奏的解離機構)。

B3LYP/6-31G(d) レベルの DFT 計算法を用いてラジカルアニオンの状態エネルギー (ΔE^{RA}) を計算した。Figure 3 に C-S 原子間距離 (r) に対する ΔE^{RA} 値のプロットを示す。段階的に解離した $\text{PhCH}_2\text{SNp}^\alpha$ では極小・極大値を経て解離する様子が伺えるが、協奏的に解離するラジカルアニオンでは極値は得られなかった。これは C-S 結合距離を反応座標とした解離する前のラジカルアニオン、 $(\text{A-B})^{\cdot-}$ のポテンシャルと解離ポテンシャル $\sigma(2)\sigma^*(1)$ が avoided crossing により相互作用する状態におけるエネルギー準位の差異

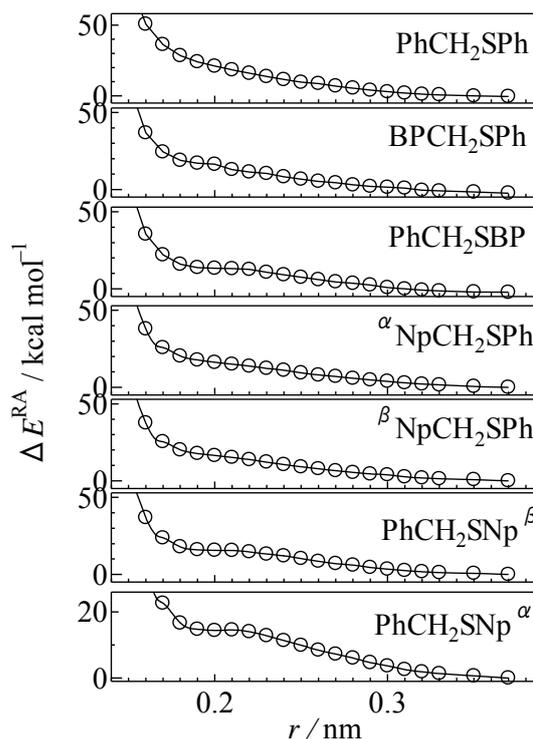
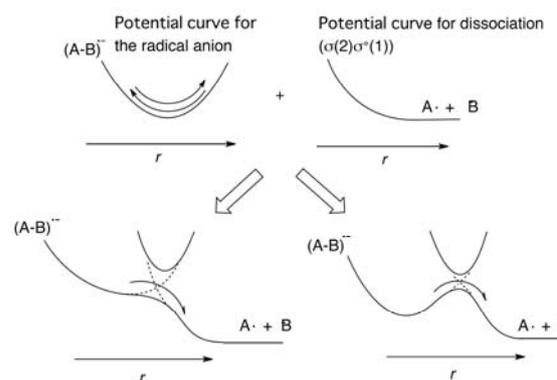


Figure 3 States energies (ΔE^{RA}) of the radical anions calculated with B3LYP at a 6-31G(d) level considering the solvent polarity of THF

により説明できる。相互作用するエネルギー準位が小さい場合、 $\sigma(2)\sigma^*(1)$ への移行はエネルギー障壁を伴わないが、大きな場合にはエネルギー障壁が現れると考えられる (Scheme 1)。



Scheme 1 Schematic formation of potential surfaces for concerted (down, left) and stepwise (down, right) mechanisms by avoided crossings between the potential curves of radical anions and the corresponding dissociative state.

Reference

- 1) M. Yamaji, S. Tojo, K. Takehira, S. Tobita, M. Fujitsuka, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 13487.

パルスラジオリシスを用いたシトクロム *c* の折り畳み過程の研究

産研励起分子化学研究分野

崔 正権^a、藤乗幸子^b、藤塚 守^a、真嶋哲朗^{a*}

Folding Dynamics of Cytochrome *c* Using Pulse Radiolysis

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

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

The folding dynamics of cytochrome *c* (Cyt *c*) induced by the electron transfer has been investigated using the pulse radiolysis technique. In this study, we clearly show that at the presence of the high concentration of guanidine HCl (GdHCl), the reduction of the oxidized Cyt *c* takes place in a few microsecond time scales by the electron transfer from the guanidine radical that is formed by the fast reaction of the hydrated electron (e_{aq}^-) with GdHCl. Folding kinetics of Cyt *c* initiated by the electron injection span a wide time range and highly heterogeneous. The folding process of Cyt *c* is discussed based on these observations.

The study of protein folding mechanisms is incessantly noticeable subject because of its importance in understanding a protein structure and more complex biological phenomena. Generally, protein folding is known to occur in two phases: the fast process due to the collapse of the unfolded polypeptide into more compact denatured structures, and the slow phase corresponding to the multistep rearrangement to the native conformation.

For studying the protein folding dynamics, the laser-induced electron transfer has been used to rapidly trigger the protein folding reaction in destabilizing conditions.¹⁻⁴ According to previous report, at the presence of guanidine (GdHCl) ranges between 3.2 and 4.0 M, oxidized Cyt *c* is unfolded, whereas reduced Cyt *c* is folded. Therefore, a rapid electron transfer reaction can initiate the folding process. (Fig. 1) Nicotinamide-adenine dinucleotide (NADH), Ru(bipyridine)₃²⁺ and Co(ox)₃³⁻ (ox, C₂O₄²⁻) can be used as photosensitizers to inject electron into Cyt *c*. However, photosensitizers, which are used with a high concentration in the reaction system, can influence the protein conformation through the intermolecular interaction between a protein and photosensitizers. In this respect, the pulse radiolysis technique can be proposed as the alternative method instead to the laser-induced electron transfer method because the reducing agent,

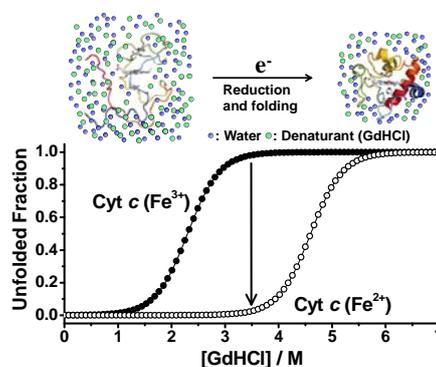


Figure 1. Folding curves of the oxidized and reduced Cyt *c* as a function of the concentration of GdHCl.

hydrated electron (e_{aq}^-), can be directly generated by irradiating the solution with high energy electrons.

Here, we demonstrate that the pulse radiolysis technique with nanosecond time resolution can be used to probe the folding dynamics of Cyt *c*.

As shown in Fig. 2, the transient absorption spectrum obtained by the pulse radiolysis of water in 0.8 M GdHCl solutions showed two absorption bands around about 350 nm and 700 nm. The broad absorption band centered at 700 nm is easily assigned to e_{aq}^- . On the other hand, the absorption band with a maximum at 350 nm, depending on the concentration of GdHCl, is due to Cl_2^- formed by the reaction OH radical with chlorine ion. Here, it is noteworthy that the decay rate of e_{aq}^- generated in 0.8 M GdHCl solutions increased significantly compared with that observed in water. This means that e_{aq}^- formed in GdHCl solutions quickly reacts with a chemical

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

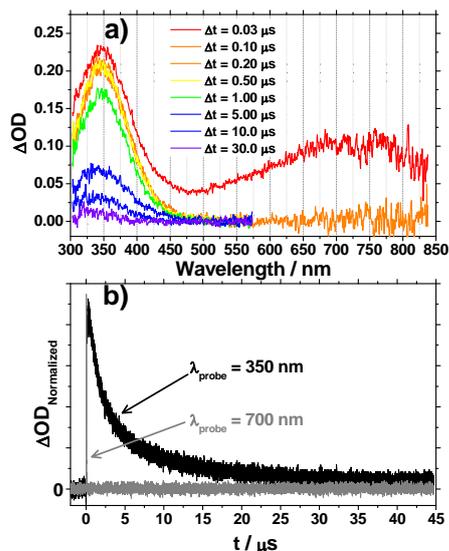


Figure 2. Transient absorption spectra (a) and decay profiles (b) obtained by the pulse radiolysis of water in 0.8 M GdHCl solutions.

species involved in this system. From control experiments, we found that the guanidine radical is formed by the fast reaction of e_{aq}^- with the protonated guanidine group, and then can act as an electron donor (or the reducing agent) in this system.

Fig. 3 shows the transient absorption spectra of Cyt *c* in 3.5 M GdHCl solutions. We clearly observed the rapid changes in the visible absorption spectrum that are consistent with the reduced Cyt *c* folding process. However, the spectrum in the Soret region overlaps that of Cl_2^- formed by the reaction OH radical with chlorine ion, resulting in a great difficulty for elucidating the structural change of a protein occurring during the folding process. Therefore, the absorption spectra in the Q-band region of Cyt *c* were used to determine the folding kinetics of Cyt *c* initiated by the electron injection. The global analysis of all decay profiles monitored at several wavelengths show that folding kinetics of Cyt *c* initiated by the electron injection span a wide time range and highly heterogeneous; $4.3 \times 10^5 s^{-1}$, $1.3 \times 10^5 s^{-1}$, $4.8 \times 10^3 s^{-1}$, $1.1 \times 10^3 s^{-1}$ and $110 s^{-1}$. Considering the previous report that the binding of Met80 to the heme iron takes place with the rate of $\sim 2 \mu s$,² we tentatively suggest that two fast dynamics (4.3 and $1.3 \times 10^5 s^{-1}$) are due to the formation of His18-Fe(II)-Met80 and the reduction of the oxidized Cyt *c*, respectively, indicating that the heme reduction in our system is slower than the binding of

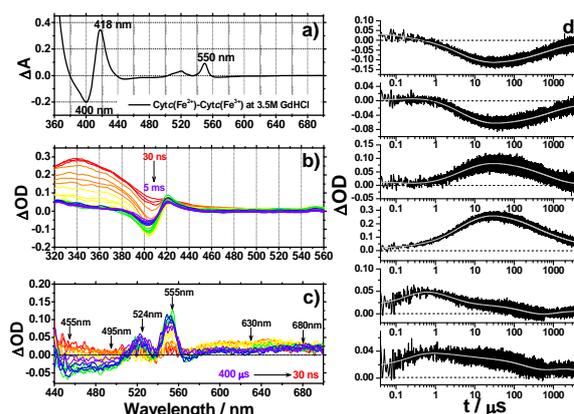


Figure 3. a) Equilibrium difference spectra of reduced Cyt *c* minus oxidized Cyt *c*. b-c) Transient absorption spectra in the Soret region (b) and Q-band region (c) obtained by the pulse radiolysis of Cyt *c* in 3.5 M solutions. d) Decay profiles monitored at 445, 495, 524, 555, 630 and 680 nm (from top to bottom).

Met80 to the heme iron. This result is consistent with that reported by Lee et al.³ However, origins of intermediate-folding kinetics (4.8 and $1.1 \times 10^3 s^{-1}$) are not clear at present and require further study.

On the other hand, Pascher et al. reported that the slow folding dynamics occurs with a rate constant of $\sim 90 s^{-1}$ in 2.3 M GdHCl solutions.¹ Nishida et al. reported that the change of the diffusion coefficient due to the folding reaction of Cyt *c* triggered by electron transfer takes place with a rate constant of $22 s^{-1}$ in 3.5 M GdHCl solutions.⁴ These rate constants are consistent with that determined in this study ($110 s^{-1}$) within an experimental error. Thus, we suggest that the slow dynamics of $110 s^{-1}$ corresponds to the rearrangement to the native conformation.

In this study, we clearly observed the folding dynamics of Cyt *c* using the pulse radiolysis technique. To our best knowledge, this is the first report for the protein folding dynamics using the pulse radiolysis, implying that the pulse radiolysis technique can be used to probe the conformational dynamics of various biomolecules in the future.

References

- 1) T. Pascher, J. P. Chesick, J. R. Winkler, H. B. Gray: *Science* **271** (1996) 1558.
- 2) E. F. Chen, P. Wittung-Stafshede, D. S. Kliger: *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 3811.
- 3) J. C. Lee, H. B. Gray, J. R. Winkler: *P. Natl. Acad. Sci. USA* **98** (2001) 7760.
- 4) S. Nishida, T. Nada, M. Terazima: *Biophys. J.* **87** (2004) 2663

ジ-,トリ-,テトラ-,ペンタフェニルアルカンラジカルアニオンの分子内電荷共鳴

産研量子ビーム科学研究施設^a・産研励起分子化学研究分野^b

藤乗幸子^{a*}、藤塚 守^b、真嶋哲朗^{b**}

Intramolecular Charge Resonance in Radical Anions of Di-, Tri-, Tetra-, and Pentaphenylalkanes

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

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

Intramolecular dimer radical anion of di-, tri-, tetra-, and pentaphenylalkanes, which was formed during the γ -radiolysis in 2-methyltetrahydrofuran glassy matrix at 77 K, was investigated by spectroscopic and theoretical methods. Two kinds of CR band for the intramolecular 1,1- and 1,2-dimer radical anions of di-, tri-, tetra-, and pentaphenylalkanes were observed. One CR band was commonly observed at shorter wavelength than 2000 nm for 1,1-diphenylalkane radical anions. The other CR band was observed at longer wavelength than 2200 nm for the intramolecular dimer radical anions with 1,2-diphenylethane chromophore.

ダイマーラジカルカチオンの生成は、パルスラジオリシスや低温マトリックス法など放射線化学的手法で広く研究されている。一方ダイマーラジカルアニオンでは、シクロファン型分子やマトリックス内アントラセンダイマーモデルにその生成が限られており、負電荷の非局在化によるラジカルアニオンの安定化に関する報告例は少ない。我々はシクロファンの分子内ダイマーラジカルアニオンに起因する電荷共鳴 (CR) バンドを近赤外領域で測定し、シクロファンの2つのベンゼン環間の距離と共鳴安定化エネルギーの関係を明らかにしてきた。¹⁾本年度ダイマーラジカルアニオンのCRによる安定化を明らかにすることを目的として、図1に示すジ-, トリ-, テトラ-, ペンタフェニルアルカンを77 K、メチルテトラヒドロフラン (MTHF) 低温マトリックス中 γ 線を照射し、放射線化学的還元からラジカルアニオンを生成させ、その吸収スペクトル測定より検討を行った。

1,1-Ph₂Mラジカルアニオンでは1830 nmにピークを持つ吸収が観測された (図2)。基質の濃度に依存しないこと、ベンゼンアニオンラジカルに帰属される吸収が可視領域に観測されなかったことから、この吸収は、分子内の1位の2つのフェニル基間での負電荷の非局在化による1,1-ジフェニルメタンラジカルアニオン (1,1-ダイマーアニオン) におけるCRバンドと帰属された。1,1-ダイマーアニオン

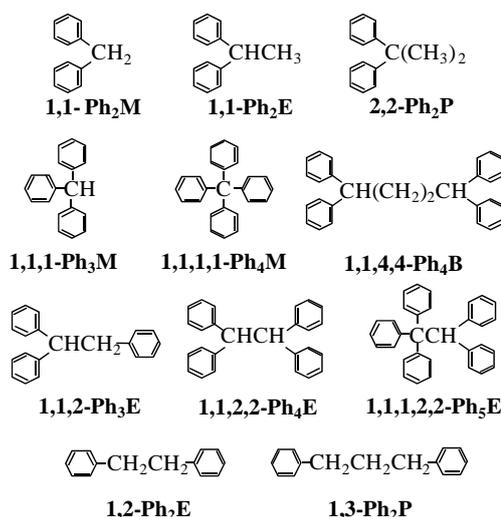


Fig. 1. Molecular structures of di-, tri-, tetra-, and pentaphenylalkanes used in this study. M, methane; E, ethane; P, propane; B, butane.

のCRバンドはシクロファンラジカルアニオンのそれよりも長波長側であった。これは1,1-Ph₂Mラジカルアニオンの最適化構造では2つのベンゼン環は1つのsp³炭素を介してほぼ垂直であり、face-to-faceにスタックしたシクロファンの2つのベンゼン環の相互作用よりも弱く相互作用することを示している。

1,1,2,2-Ph₄Eラジカルアニオンでは、1,1-Ph₂Mラジカルアニオンとは異なるCRバンドが観測された (図3)。この吸収は1550 nm (A) と2200 nm (B) にそれぞれピークをもつ2つの吸収でfitされた。

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

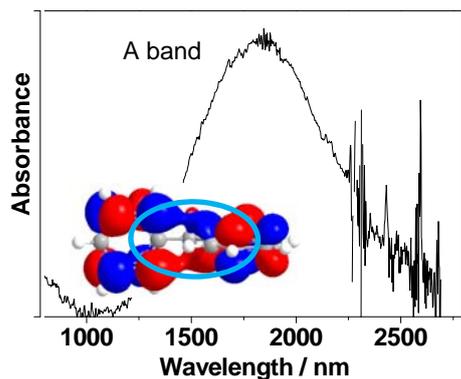


Figure 2. NIR absorption spectrum observed after the γ -radiolysis of 1,1-Ph₂M in MTHF glassy matrix (1×10^{-2} M) at 77 K. Inset: intramolecular

1,1-dimer radical anion of 1,1-Ph₂M chromophore. 1,1-ジフェニルクロモファーを有するラジカルアニオンではAバンドが観測されること (図4)、1,1,2-Ph₃E、1,1,2,2-Ph₄E、1,1,1,2,2-Ph₅EのラジカルアニオンではAおよびBの2つの吸収が特徴的に観測されること(図5)、1,1,4,4-Ph₄BラジカルアニオンではBバンドが観測されないことから、Aバンドは1,1-ダイマーアニオン、Bバンドは1,2-ジフェニルエチルクロモファーでのCRバンド(1,2-ダイマーアニオン)と帰属された。1,1-ジフェニルメチルクロモファーを持たない1,2-Ph₂E、1,3-Ph₃Pラジカルアニオンでは分子内の2つのフェニル基間でのCRバンドは観測されなかった。

以上の結果から、ジ-、トリ-、テトラ-、ペンタフェニルアルカンラジカルアニオンにおいて、1,1-ジフェニルメチルおよび1,2-ジフェニルエチルクロモファーでの分子内の2つのフェニル環に負電荷が非局在化して分子内ダイマーラジカルアニオンが生成すること、またその構造はface-to-face構造ではないことが明らかとなった。さらに、この分子内ダイマーラジカルアニオンにおける負電荷の非局在化による安定化エネルギーはface-to-face構造の場合に比較して小さいこと、face-to-face構造の負電荷の非局在化において連結基の原子数3の場合に最も安定化する $n=3$ 則は成立しないこと、がわかった。

本研究の結果から、ポリフェニルアルカンのラジカルアニオンのみならず、様々な芳香族基を複数有する炭化水素のラジカルアニオンにおいて、2つの芳香族基に負電荷が非局在化した分子内ダイマーラジカルアニオンが、その安定化エネルギーは小さいものの、生成していることが示唆される。

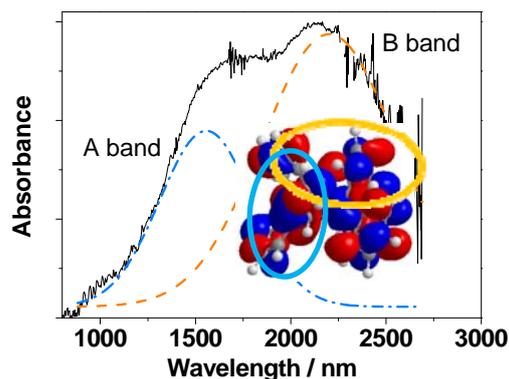


Figure 3. NIR absorption spectrum observed after the γ -radiolysis of 1,1,2,2-Ph₄E in MTHF glassy matrix (1×10^{-2} M) at 77 K. Inset: intramolecular 1,1- and 1,2-dimer radical anions (A and B) of 1,1- and 1,2-Ph₂E chromophores, respectively.

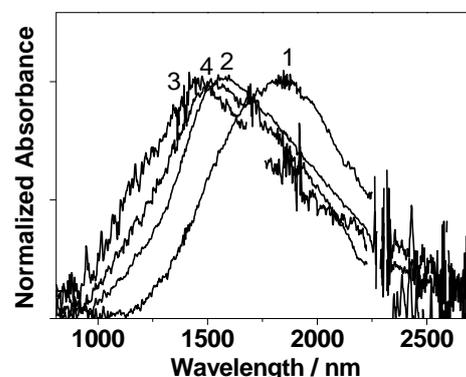


Figure 4. NIR absorption spectrum of 1,1-dimer anion observed after the γ -radiolysis of phenylalkanes in MTHF glassy matrix (1×10^{-2} M) at 77 K.

1: 1,1-Ph₂M; 2: 1,1-Ph₂E; 3: 2,2-Ph₂P; 4: 1,1,4,4-Ph₄B.

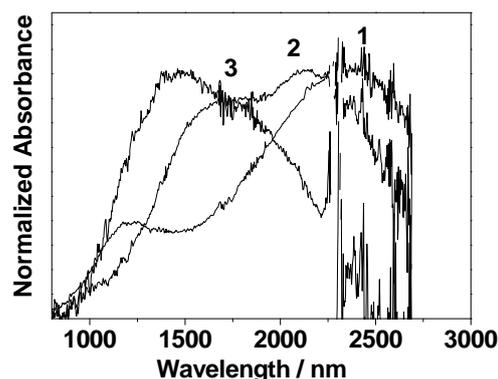


Figure 5. NIR absorption spectrum of 1,1- and 1,2-dimer anions observed after the γ -radiolysis of phenylalkanes in MTHF glassy matrix (1×10^{-2} M) at 77 K. 1: 1,1,1,2,2-Ph₅E; 2: 1,1,2,2-Ph₄E; 3: 1,1,2-Ph₃E.

Reference

- (1) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima: *Chem Commun.* (2009) 1553.

コヒーレントチェレンコフ放射を用いたテラヘルツ波発生の研究

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野分野

菅晃一、楊金峰、小方厚、近藤孝文、法澤公寛、小林仁、吉田陽一

THz-wave generation using coherent Cherenkov radiation

Dept. of Advanced Nanofabrication

Koichi Kan*, Jinfeng Yang, Atsushi Ogata, Takafumi Kondoh,
Kimihiro Norizawa, Hitoshi Kobayashi, Yoichi Yoshida

A new method for bunch diagnostic based on multimode Coherent Cherenkov Radiation (CCR) was proposed. Generation of quasi-monochromatic terahertz (THz) using multimode CCR on the order of 0.1 THz was carried out. The frequency spectra of CCR were measured directly by a Michelson interferometer and a bolometer. The highest frequency of transverse-magnetic (TM) mode, which corresponded to TM_{09} , was observed as 0.36 THz.

1. はじめに

阪大産研では、レーザーフォトカソードRF電子銃ライナックを導入し、フェムト秒パルスラジオリシスの開発を行っている。現在、本ライナックと磁気パルス圧縮によりフェムト秒電子線パルスを発生し[1]、パルスラジオリシスではフェムト秒の時間分解能を達成した。しかし、さらに時間分解能を向上するためには、100 フェムト秒以下のパルス幅の電子ビームを発生および計測する必要がある。そこで、本研究では、新たなパルス幅計測技術開発を目的として、短パルスほど高周波のテラヘルツ波発生が期待される、誘電体(石英)管と電子ビームを用いたコヒーレントチェレンコフ放射(CCR) [2,3,4]の研究を行った。CCRとは、電子ビームが発生するチェレンコフ放射を誘電体管中に閉じ込めると同時に、多モードのテラヘルツ波を発生する方法である。

2. フォトカソードRF電子銃ライナックを用いたコヒーレントチェレンコフ放射(CCR)の発生と測定

図1(左)に、フォトカソードRF電子銃ライナックを用いた電子ビーム発生を示す。電子ビームは1.6セルのSバンドRF電子銃により生成した。電子銃のカソードへ半値全幅5 psのUVレーザーを $\approx 88^\circ$ の角度で照射し、光電効果により得られるピコ秒光電子を電子ビームとして加速した。ピコ秒電子ビームは、後流に設置された2 mの進行波型加速管を用いて、27 MeVまで加速された。加速後のピコ秒電子ビームを用いて、CCRの発生を行った。

図1(右)に、CCRの概念図を示す。電子ビームが誘電体管を通過するとき得られる軸方向電場分布をカラーマップで示す。この時の軸方向電場分布は、電子ビームのパルス幅、管の内径と外径に依存するが、誘電体は遅波回路として機能し、周期的な電場(テラヘルツ波)を発生することができる。つまり、電子ビームの位相速度(ほぼ光速)と同じ位相速度を持

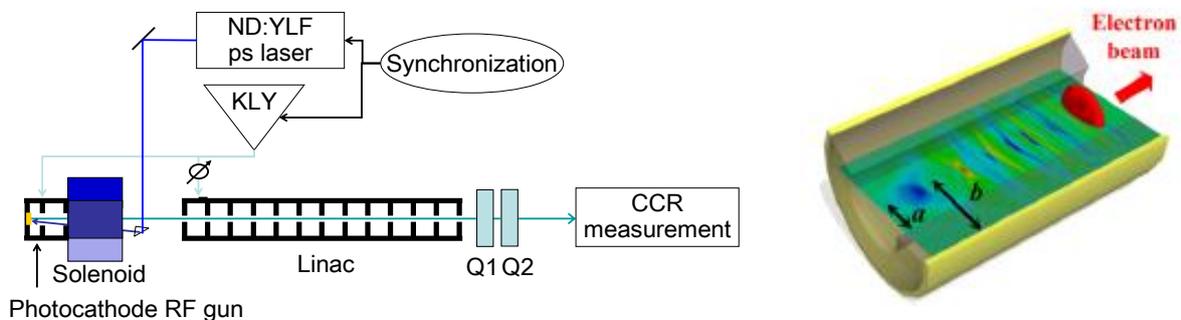


Figure 1: (Left) Photocathode RF gun linac. (Right) Diagram of multimode CCR.

つテラヘルツ波を誘起することとなる[5]。また、電子ビームのコヒーレント放射のスペクトルはバンチフォームファクターに依存し、パルス幅の条件によっては高次モードを含むテラヘルツ波の発生が可能となる[2,3]。

CCRの測定は、電子ビームが通過する管の後流にマイケルソン干渉計を設置し、周波数スペクトルの測定を行った。CCRは管の端から球面波のように伝搬していくため、焦点距離50 mmの放物面鏡を管の50 mm後流に設置し、得られるテラヘルツ波をコレレートした。さらに、CCRのテラヘルツ波は、ビームスプリッタにより分岐され、片方のテラヘルツ波は移動鏡で反射され、最終的にテラヘルツ波の検出器であるボロメータにおいて合流した。移動鏡の移動距離に応じて、ボロメータの出力信号が干渉により変化するインターフェログラムを計測し、高速フーリエ変換により周波数スペクトルを解析した。

3. 測定結果と考察

図2に、管の長さを変化させたときのインターフェログラムと周波数スペクトルを示す。電荷量は95 pCに固定した。インターフェログラムの振動周期はテラヘルツ波の波長(周波数)に依存する。高速フーリエ変換による解析を行った結果、長い管ほど高強度のテラヘルツ波を発生できることが分かった。また、理論的な解析により、いずれの場合においても、0.09, 0.14 THzに周波数スパイクが観測され、それぞれ、 TM_{03} 、 TM_{04} モードに対応することも明らかとなった。

図3に、電荷量を変化させたときの周波数スペクトル、誘起されたモードの強度を示す。管の長さは150 mmに固定した。低電荷量(15 pC)になると、これまで観測されていた TM_{03} 、 TM_{04} モードに加えて、0.36 THzに TM_{09} モードが観測された。また、それぞれのモード強度の電荷量依存性も計測した。 TM_{03} 、 TM_{04} モードの強度は、それぞれ電荷量の1.4、0.85乗に比例することが分かった。2乗とならなかったのは、電子ビーム密度が十分に高くないことが原因と予想される。しかし、 TM_{09} モードの強度は、電荷量が8 pCの時、最大化された。モード毎の強度の電荷量依存性が、一定とならない原因として、パルス幅による影響(バンチ形状因子[6])が大きいと考えられる。今後、スペクトル解析によるパルス幅測定へ応用する予定である。

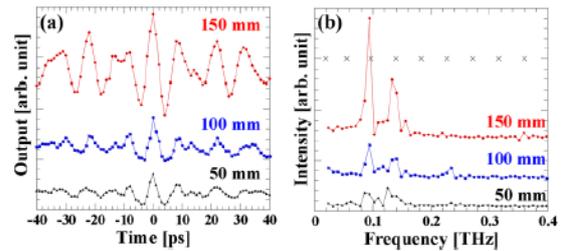


Figure 2: (a) Interferograms for 150, 100, and 50mm tube lengths with offsets and factors adjusted for comparison. (b) Frequency spectra for 150, 100, and 50mm tube lengths with factors and offsets adjusted. Theoretical frequencies of TM_{0n} modes (cross) were shown.

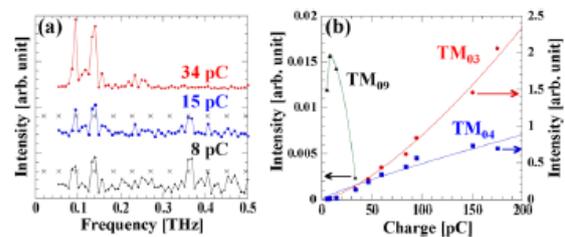


Figure 3: (a) Frequency spectra for 34, 15, and 8 pC bunch charges with offsets and factors adjusted. The theoretical frequencies of TM_{0n} modes (cross) were shown. (b) Intensities for TM_{03} , TM_{04} , and TM_{09} modes as a function of the bunch charge.

参考文献

- [1] J. Yang et al., Nucl. Instr. and Meth. A 637, S24 (2011).
- [2] A. M. Cook et al., Phys. Rev. Lett. 103, 095003 (2009).
- [3] K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 99, 231503 (2011).
- [4] K. Kan et al., Radiat. Phys. Chem. 80 1323 (2011).
- [5] B. M. Bolotovskii, Sov. Phys. Usp. 4, 781 (1962).
- [6] T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).

フェムト秒パルスラジオリシスによるドデカン中の電子の時間挙動の研究

産研ナノ極限ファブ리케이션分野

近藤孝文*、楊金峰、法澤公寛、菅晃一、小方厚、小林仁、吉田陽一

Femtosecond pulse radiolysis study of the time dependent-behavior of electron in n-dodecane

Dept. of Advanced Nanofabrication^a

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

Geminate ion recombination in n-dodecane was studied by using femtosecond pulse radiolysis with photocathode RF gun LINAC. Time-dependent behavior of electron in n-dodecane was measured at 1200 nm, and the results were analyzed by the Monte Carlo simulation based on the diffusion theory. Time dependent behavior of electron within 50 ps was quite different from that of radical cation. An evidence of excited radical cation was obtained.

はじめに

ドデカン¹は、核燃料再処理における抽出剤溶媒として使われるため、放射線分解の観点から放射線化学過程を解明する必要があり、これまでもよく研究されている[1,2]。ドデカンは、クーロン相互作用が長距離まで到達し、初期分布よりオンサガー距離が十分大きく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となる体系である。そのジェミネートイオン再結合は、イオン化直後から始まり非常に高速な現象であるが、近年、フォトカソード高周波電子銃加速器を用いることによりパルスラジオリシスシステムの時間分解能が向上し、最高で 240 fs の時間分解能を達成した[3]ことにより、放射線化学初期過程解明の道が開けた。

ドデカン中のラジカルカチオンの時間挙動を波長 800 nm で測定した結果から、これまでに我々は、ラジカルカチオンの前駆体として励起ラジカルカチオンが存在することを提案してきた[4]。提案している放射線化学初期過程は scheme1 に示したように、ドデカン分子(RH)のイオン化(1)により、励起ラジカルカチオン(RH^{•+})と熱化電子(e⁻)のジェミネート対が、最初に生成される。生成された励起ラジカルカチオンと電子はジェミネート再結合する(2)。次に、励起ラ

ジカルカチオンは 7 ps と短寿命であり、ラジカルカチオン(RH^{•+})へと高速に緩和(3)する。緩和により生成したラジカルカチオンは、電子と従来通りにジェミネート再結合して励起状態(RH^{*})を生成する(4)。

しかし、励起ラジカルカチオンは直接観測されておらず、その直接的な証拠を得るために、ジェミネート対である電子の時間挙動を測定しラジカルカチオンの時間挙動と比較した。また電子移動や緩和過程を解明するために捕捉剤濃度依存性を測定した。



Scheme 1 Initial process of Radiation Chemistry in alkan

実験

試料は、Aldrich 製 n-Dodecane と東京化成製ビフェニルから溶液を作成し、Ar 置換した。フェムト秒パルスラジオリシスでは、フォトカソード RF 電子銃が発生した電子パルスを 32 MeV まで加速し、磁気パル

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

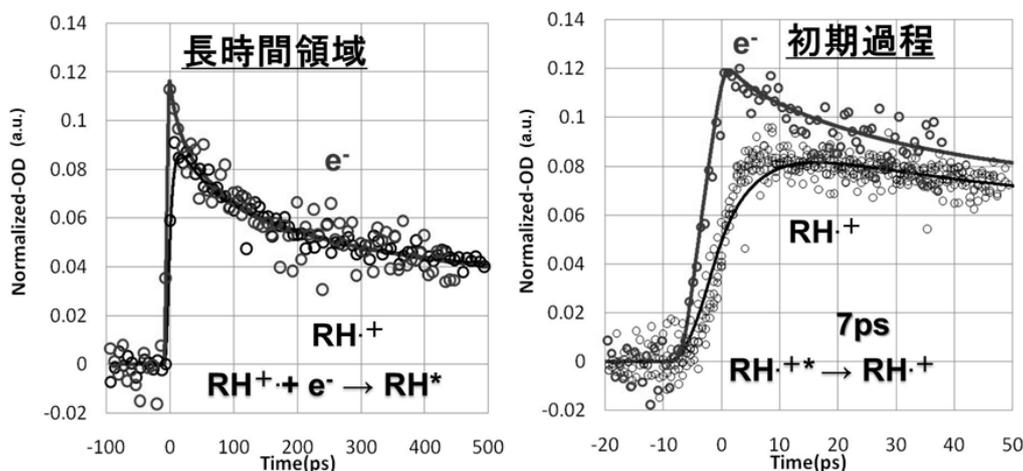


Fig.1 Time dependent behaviors of electron and radical cation measured at 1200 nm and 800 nm respectively. Long term (left) and early stage (right) .

ス圧縮器により数 100 fs Typ.(r.m.s.)に圧縮した。同期した Ti:Sapphire レーザーを増幅し、光パラメトリック増幅器(OPA)により波長可変フェムト秒分析光を発生してサンプルに同軸入射し、透過光を干渉フィルターにより波長選別し、フォトダイオードで検出した。電子線と一致するレーザーパルスで信号光、数周期前のパルスを基準光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て、高 S/Nかつ高時間分解能で過渡光吸収信号を得た。

結果と考察

波長 800 nm で測定したラジカルカチオンの時間挙動と波長 1200 nm で測定した電子の時間挙動を図 1 中に点で示し、励起ラジカルカチオンを考慮したジェミネートイオン再結合のシミュレーション結果を実線で示した。左側は 500 ps までの時間領域のラジカルカチオンと電子の時間挙動を示し、右側は 50 ps までの時間領域の挙動を示した。ラジカルカチオンと電子はジェミネートペアであり、お互いの再結合により減衰するならば、吸収係数比を考慮することにより時間挙動は一致するはずである。

50–500 ps の時間領域では、電子とラジカルカチオンの時間挙動は一致しており、ラジカルカチオンと電子がジェミネートペアであり、お互いの再結合に

より減衰する従来モデルと整合することを再確認した。しかし、本研究により、50 ps より早い時間領域での電子の時間挙動は、ラジカルカチオンの時間挙動と大きく異なることが明らかとなった。電子は時間分解能内で生成され、その後ジェミネート減衰したが、一方のラジカルカチオンは、生成挙動が電子よりも遅く、50 ps 以内では電子の時間挙動と一致しなかった。

これまで第 1 ジェミネートペアとされてきた電子とラジカルカチオンの時間挙動が早い時間領域で異なるのは、観測しているラジカルカチオンが励起ラジカルカチオンから生成することで説明でき、この結果から、励起ラジカルカチオンの存在を強く支持する証拠の一つを得ることができた。

Reference

- [1] Y. Yoshida, et. al., Radiat. Phys. and Chem.34(1989),493-496.
- [2] S. Tagawa, et. al., Radiat. Phys. and Chem.19(1982),277-282.
- [3] J. Yang, et. al., Nucl. Instrum. Method A 629, (2011)6-10.
- [4] T. Kondoh, et. al. , Radiat. Phys. Chem., 80, (2011)286-290.

フェムト秒パルスラジオリシスによる アルコール中の溶媒和電子および溶媒和前電子の生成過程の研究

産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野

樋川智洋*、法澤公寛、菅晃一、近藤孝文、楊金峰、吉田陽一

Femtosecond Pulse Radiolysis Study of Solvated and Pre-solvated Electrons in Neat Alcohols

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.

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

The time-dependent behavior of solvation process of electron in neat alcohols was studied by the femtosecond pulse radiolysis. The solvated electron is formed via a precursor (which is called as “pre-solvated” electron). The pre-solvated electron decays with a very short life time on a picosecond time scale and is accompanied by the formation of the solvated electron. The experimental data suggested that the dry electrons produced after irradiation are localized at the concentrated sites of OH-groups to form the pre-solvated electron, and then are accompanied by the formation of the solvated electron after dielectric relaxation of OH-groups.

1. 諸言

水やアルコールなどの極性溶媒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、電子が周囲の溶媒分子を配向して溶媒和構造をとる。この溶媒和電子についてはこれまで放射線化学の研究対象として様々な研究が為されてきた。またピコ秒パルスラジオリシス実験の結果から、溶媒和電子の生成過程には前駆体として溶媒和前電子が存在することが知られている¹。しかしながら溶媒和前電子の生成消滅過程の時間領域はピコ秒以内であるため、時間分解能などの理由によりパルスラジオリシスによる観測には至っていなかった。本研究では最高時間分解能 240 フェムト秒の可視・近赤外領域のパルスラジオリシスシステムを開発し、代表的な極性溶媒であるアルコールの溶媒和電子および溶媒和前電子

の生成過程を明らかにした。

2. 実験

量子ビーム科学研究施設にて開発されたフォトカソード RF 電子銃ライナック(32MeV)とフェムト秒レーザーと波長可変装置(OPA)を用いた可視・近赤外フェムト秒パルスラジオリシス測定装置(最高時間分解能 240 フェムト秒)²を用いて、480nm、1200nm および 1400nm における過渡光吸収を測定した。装置の概要を Fig.1 に示す。

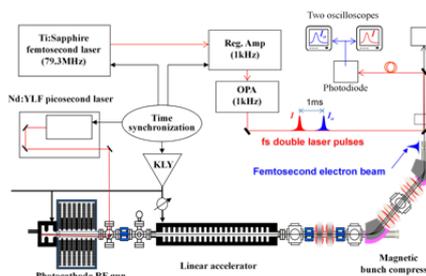


Fig.1 Femtosecond pulse radiolysis system

* T.Toigawa, 06-6879-4285, toigawa81@sanken.osaka-u.ac.jp

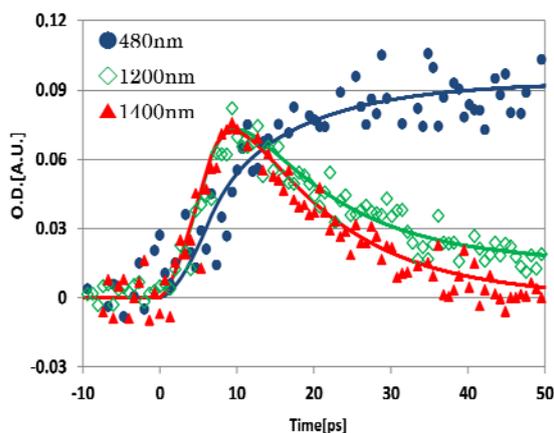


Fig.2 Transient optical absorption
in ethanol

試料として炭素数の異なる直鎖アルコール (CH₃OH、C₂H₅OH、C₄H₉OH、C₈H₁₇OH) を使用した。

3. 結果・考察

エタノール (C₂H₅OH) の3つの波長における過渡光吸収を Fig. 2 に示す。480nm は主に溶媒和電子、1200nm、1400nm は主に溶媒和前電子の光吸収が観測された。二状態モデルに基づいた解析より求めたアルコールの溶媒和前電子の生成時間 (τ_1) および溶媒和電子の生成時間 (τ_2) を Table. 1 に示す。表中のトラップサイト濃度とは半径 3 Å の球体中に OH 基が 4 個入ったものをひとつのサイトとして計算した濃度を表す。溶媒和前電子の生成時間はそれぞれのアルコール中の OH 基の集まったサイト濃度と、溶媒和電子の生成時間はそれぞれのアルコールにおける溶媒分子の誘電緩和時間^{3,4} と関係があることがわかった。溶媒和電子の生成過程では、放射線照射によるイオン化で生成した熱化電子が先述したサイトにトラップされて溶媒和前電子となり、その後、電子の作る電場に応答する形で溶媒分子の OH 基が回転し溶媒和電子を形成すると考えられる。

Table.1 Formation times of
solvated and pre-solvated electrons

| Solvent | τ_1 [ps] | τ_2 [ps] | Trap site concentration [M] | Dielectric relaxation time[ps] |
|-----------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| CH ₃ OH | 1 | 7 | 0.91 | 7 |
| C ₂ H ₅ OH | 3 | 17 | 0.35 | 9 |
| C ₄ H ₉ OH | 4 | 33 | 0.090 | 27 |
| C ₈ H ₁₇ OH | 6 | 42 | 0.0014 | 39 |

4. 引用文献

- 1) Y. Muroya et al., *Rad. Phys. Chem.*, **77**, 1176 (2008)
- 2) J. Yang et al., *Nucl. Instr. and Meth. A*, **637**, 524 (2011)
- 3) J. Barthel et al., *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 369 (1990)
- 4) S. K. Garg and C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1294 (1964)

高分子電解質膜 Nafion 中におけるパルスラジオリシス

産研量子ビーム科学研究施設^a、工学研究科環境エネルギー工学専攻^b

藤乗幸子^{a*}、誉田義英^a、秋山庸子^b、西嶋茂宏^b

Pulse Radiolysis of Nafion Membranes Pulse Radiolysis

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

Sachiko Tojo^{a*}, Yoshihide Honda^a, Yoko Akiyama^b, Shigehiro Nishijima^b

Pulse radiolysis technique has been employed to investigate the radical-induced degradation of Nafion membranes. Nafion samples were prepared with methylthioethanol (MTPM) loaded in membrane. The one-electron oxidation and OH[•] addition of MTPM were clearly observed in Nafion during pulse radiolysis. The apparent quenching of the OH[•] addition was observed in dry Nafion. This suggests that OH[•] is formed inside of the water-SO₃⁻ ionic clusters, mostly. The effects of hydrophobic organic cations exchanged into the Nafion were also examined.

固体高分子電解質膜の劣化はラジカル種による化学的劣化が重要な要因であるとされている。一方量子ビーム誘起反応からさまざまなラジカル誘起劣化機構を明らかにすることができる。¹⁾ 昨年度はナノ秒薄膜対応パルスラジオリシスシステムを構築し、薄膜中の量子ビーム誘起反応活性種の生成を確認した。本年度は高分子電解質薄膜Nafion-1110のパルスラジオリシスにおいて、膜中反応場選択的に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高分子電解質膜の化学的劣化機構を明らかにすることを目的とした。

Nafion-1110にメチルチオフェニルメタノール(MTPM)を含有させた膜を作製し、パルスラジオリシスにより過渡吸収測定を行った。

疎水性主鎖およびinterfacial部位に疎水性有機塩テトラエチルブチルアンモニウムブロマイド(TEAB)を捕捉させたNafionにおいて、MTPMを含有させた。その吸収スペクトルを図1に示す。TEAB添加量の増加に伴い、吸収は水溶液中のフリーなMTPMのそれに類似した。

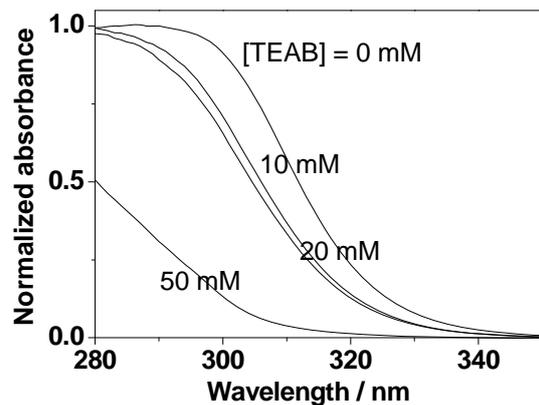


Figure 1. UV absorption spectra observed for the MTPM and TEAB-loaded Nafion-1110 membrane.

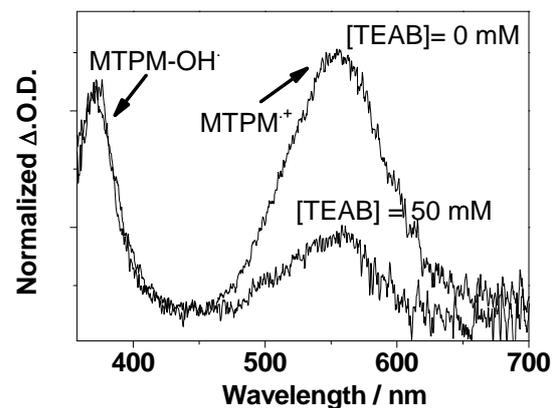


Figure 2. Transient absorption spectra observed at 50 ns after electron pulse in the presence of MTPM-loaded Nafion-1110 membrane.

* S.Tojo, 06-6879-4297, tojo@sanken.osaka-u.ac.jp, *Y. Honda, 06-6879-4296, honda@sanken.osaka-u.ac.jp

これはTEABの添加により疎水性部位へのMTPM捕捉が抑制され、親水性クラスター部位のみにMTPMが選択的に捕捉されていることを示している。パルスラジオリシスによる過渡吸収測定を行った(図2)。TEAB存在下では50 ns後、疎水性領域での直接的酸化によるMTPMラジカルカチオン(MTPM^{•+} λ_{\max} 560 nm)の生成が抑制され、間接的酸化によるOH[•]付加体(MTPM-OH[•] λ_{\max} 370 nm)の生成が観測された。これはOH[•]との反応がNafion膜の疎水性部位ではなく、親水性クラスター部位において反応場選択的に進行していることを示している。疎水性領域では直接酸化が主に進行することが明らかとなった。

Nafionの含水量を調整したMTPM含有Nafion-1110を作製した。FT-IRスペクトルを図3に示す。dry-Nafionにおいてはまずプロトン伝導度に大きく影響する親水性コア内-SO₃⁻にhydrateした水分子の δ (HOH 1637 cm⁻¹)と ν (OH 3450 cm⁻¹)の減少が見られる。この状態でのパルスラジオリシスによる過渡吸収測定を行った(図4)。dry-MTPM含有NafionではMTPM-OH[•]の生成が減少した。MTPMの含有量は等しいことから、この減少は親水性クラスター部位の-SO₃⁻にhydrateしている水分子から生成されるOH[•]に関与していることが示唆された。

本年度は電子線パルスラジオリシス法によるOH[•]劣化計測手法の開発を行った。

Reference

(1) R. Uegaki, Y. Akiyama, S. Tojo, Y. Honda, S. Nishijima: *J. Power Sources*. (2011), 9856.

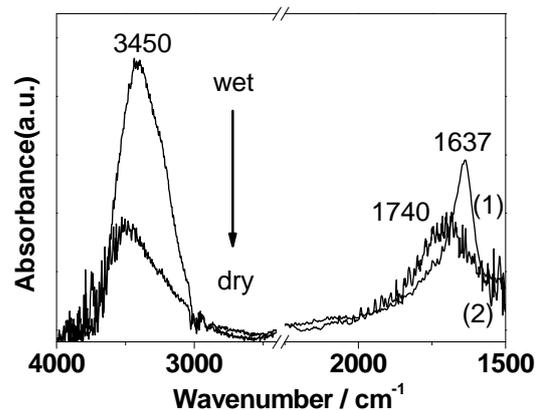


Figure 3. FT-IR spectra of ν (OH) and σ (HOH) band observed for the MTPM-loaded Nafion-1110 during wet (1) and dry (2).

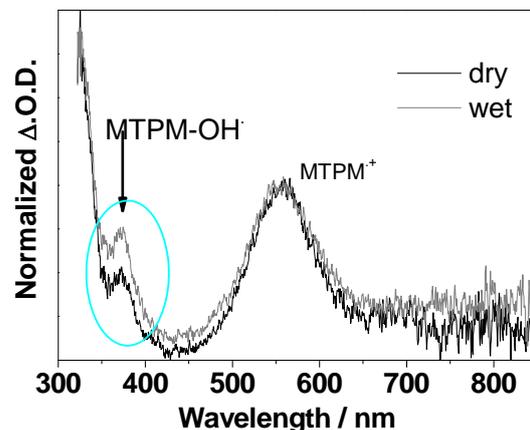


Figure 4. Transient absorption spectra observed at 50 ns after electron pulse in the presence of MTPM-loaded Nafion-1110 membrane.

陽電子消滅法によるフッ素系高分子電解質膜のラジカル種による劣化過程

産研量子ビーム科学研究施設^a、工学研究科環境エネルギー工学専攻^b

菅田義英^{a*}、藤乗幸子^a、青柳嘉一^a、渡辺岳^b、秋山庸子^b、西嶋茂宏^b

Investigation of degradation process of perfluorinated polymer electrolyte membrane due to radicals with positron annihilation spectroscopy

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

Yoshihide Honda^{a*}, Sachiko Tojo^a, Yoshikazu. Aoyagi^a,
Gaku Watanabe^b, Yoko Akiyama^b, Shigehiro Nishijima^b

The degradation process caused by radicals in polymer electrolyte membrane were investigated by positron annihilation spectroscopy. The membranes were exposed to the specialized radicals generated by γ -irradiation. The results show that the degradation indexed by proton conductivity proceeds severely in the samples exposed to the radicals such as $H\cdot$ and $O_2^{\cdot-}$ rather than $HO\cdot$, because of the destruction of cluster. This result is consistent with that obtained by solution analysis.

背景・目的 固体高分子形燃料電池の耐久性向上のための重要な開発課題の一つに電解質膜の劣化機構の解明・抑制が挙げられる。ラジカル化関与する劣化プロセスを解明するため、 γ 線を用いて種々のラジカルを選択的に生成させ、それぞれのラジカルと電解質膜との反応について調べている。Nafion[®]-117 に対する溶液分析を中心に、ラジカル種毎の反応性の違いと、それにより引き起こされる劣化過程を検討した結果、特に還元性のラジカルにより引き起こされるクラスターの破壊がプロトン伝導度の低下に強く働くことが判ってきた¹⁾。一方、これまでの実験から、陽電子は多くの場合スルホ基近傍で消滅しており、オルソポジトロニウム (*o*-Ps; 陽電子や陽電子と電子との束縛状態であるポジトロニウムの3重項状態)もその付近の空間に存在していることが判りつつある。ここでは陽電子の固体高分子電解質膜内での挙動と、前回と同様の処理法により引き起こされるラジカルによる劣化過程について、陽電子消滅法を中心に調べた結果を報告する。

実験方法 陽電子消滅実験は放射性同位元素

の Na-22 陽電子線源を用いて行った。陽電子消滅法に関して重要なパラメータとなる陽電子や *o*-Ps の寿命、及び消滅 γ 線のエネルギー拡がりを計測するために、線源を同種のサンプルで挟み込む方式で実験を行った。固体高分子電解質膜としてフッ素系電解質膜の Nafion[®]-117 (DuPont 社製)、Aquivion[®] E87-10 (Solvay Solexis 社製)を用いた。超純水中にこれらの電解質膜を浸漬し、N₂O 雰囲気、Ar 雰囲気において、それぞれ γ 線を照射することで、選択的に $HO\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O_2^{\cdot-}$ を生成した。照射後、電解質膜を溶液から取出し Nafion[®] に対しては 6 枚、Aquivion[®] に対しては 10 枚を 1 つの測定用試料とした。電解質膜を重ねて試料とするのは試料中で陽電子を停止させる必要があるからである。劣化の程度を示す指標としてプロトン伝導度を用いた。

結果および検討 これまで Nafion[®] の乾燥状態に γ 線を照射し、陽電子消滅法で測定した実験では消滅 γ 線のドップラー拡がりの程度 (S パラメータ) とプロトン伝導度との間によい相関がみられた²⁾。これには Nafion[®] 中のスルホ基

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

近傍には水分子が結合水として存在し、この水分子から生成された $\text{HO}\cdot$ を介したスルホ基間のクロスリンクが関係していると考えている。今回の特に $\text{HO}\cdot$ に専ら晒した実験では、S パラメータとプロトン伝導度との間にこれらに顕著な相関は見られなかった。これは γ 線照射が水溶液中で行われたため、水分子の存在量の違いにより、クロスリンクする反応過程が変化したためと考えられる。一方、 $\text{H}\cdot$ や $\text{O}_2\cdot^-$ に電解質膜を晒した試料に対しては、乾燥状態での γ 線照射結果と同様の傾向が見られ、特に Nafion[®]-117 を $\text{H}\cdot$ に晒した場合には顕著な相関がみられた。

多くの高分子材料では陽電子寿命のうち、特に *o*-Ps の寿命がその空間（自由体積）を評価

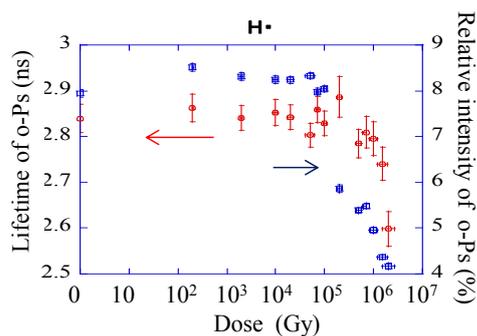


図 1 水素ラジカルに晒された Nafion[®]-117 における *o*-Ps 寿命と相対強度の吸収線量依存性

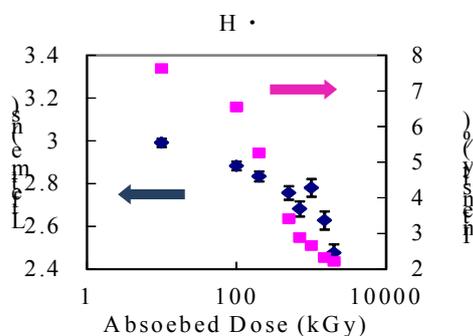


図 2 水素ラジカルに晒された Aquivion[®] 87-10 における *o*-Ps 寿命と相対強度の線量依存性

するための重要なパラメータとなる。 $\text{H}\cdot$ や $\text{O}_2\cdot^-$ に晒された Nafion[®]-117, Aquivion[®] E87-10 における *o*-Ps の寿命と相対強度を図 1、図 2 に示す。それぞれの電解質膜では 100 kGy 程度の吸収線量まではプロトン伝導度は殆ど変化しないが、100 kGy を超えると減少が顕著になった。これは図 1 や図 2 に示す *o*-Ps の寿命や相対強度の変化によく似ている。Nafion[®] は特に側鎖のスルホ基を内側に集めた逆ミセル構造をしていることが知られており、先にも述べたように *o*-Ps はこのミセルの側鎖の根元付近に滞在していると考えられる。このような *o*-Ps の寿命の減少は逆ミセルからなるクラスターが破壊されていく過程で、*o*-Ps が存在できる空間が縮み、同時に *o*-Ps が存在できる場所もなくなることで相対強度も減少したためと考えられる。Aquivion[®] における *o*-Ps の挙動も同様であることから、Aquivion[®] も Nafion[®] と同様の構造をしていると考えられる。一方、 $\text{HO}\cdot$ に晒された試料ではこのような相関は見られなかった。これまでの溶液分析の結果から、 $\text{HO}\cdot$ に晒された場合側鎖の先端部分が離脱するものの、1 MGy 程度ではプロトン伝導度が大きく減少するまでに至らないと考えられる。**まとめ** Nafion[®]-117 に対して溶液分析で得られたように、 $\text{O}_2\cdot^-$ 及び $\text{H}\cdot$ はに晒された場合、クラスターの破壊が進むことが陽電子消滅法でも示され、更に Aquivion[®] E87-10 でも同様の劣化過程が進行することが示された。

謝辞 本研究は NEDO の支援を受け行われた。

Reference

- 1) R. Uegaki, et al., J. Power Sources **196** (2011) 9856-9861.
- 2) Y. Honda, et al, Proc. 3rd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Vol. 1 (India, 2010) 126-129.

150MeV 電子ライナックからの放射線遮蔽評価

産研量子ビーム科学研究施設^a、産研技術室^b

菅田義英^{a*}、藤乗幸子^a、徳地明^a、古川和弥^b

Evaluation of radiation shields from 150 MeV electron linac

Research Laboratory for Quantum Beam Science^a, Technical Division^b

Yoshihide Honda^{a*}, Sachiko Tojo^a, Akira Tokuchi^a, Kazuya Furukawa^b

The 150 MeV electron linac is intended to restart operation. To start its operation, radiation shielding of the linac and the target chamber is inevitable subject to protect lasers used in the RF-gun linac based experiments against radiation from the 150 MeV linac. Before coming to the evaluation of radiation from the target chamber, the comparison of dose from the linac including energy analyzer was made between simulation and experiment to get some fundamental data.

はじめに 現在第1照射室には150 MeV電子ライナックとRF電子銃ライナックが並置されている。RF電子銃ライナックはフェムト秒の電子線パルスを発生させるためのピコ秒レーザーやパルスラジオリシスで分析光となるフェムト秒レーザーも同時に使用するが、時間分解能を高めるため、これらレーザーも同じ第1照射室内に設置されている(図1)。一方、150 MeV電子ライナックは低速陽電子ビーム発生させるために利用されてきたが、RF電子銃ライナックの設置に伴い電源を移設以降、数々のトラブルに見舞われ、なかなか定常運転するまでには至らなかった。昨年度、電源回路に大幅に手を入れ、改善を図った結果、ほぼ元通りの運転ができる目途がたった。しかし、150 MeV電子ライナックを運転することで発生する放射線が、RF電子銃ライナックに関係するレーザーや光学機器類に損傷を与えかねないため、ライナックからの放射線発生量を更に減らさなければならない。放射

である。これまでの陽電子発生部は電子ライナックとつながっておらず、電子はいったん空气中を走ってからタンタルコンバーターに大気中で入射し、陽電子を発生していた。そこでこの部分は今後真空でつなげ、発生部をよりコンパクトにすることで、遮蔽をよりしっかり行うようにする予定である。第2に問題となるのは、電子ビームのエネルギー特性を測定するために設置されているアナライザー部である。ここには大気中の置かれたファラデーカップがあり、ここから発生する放射線量も減らさなければならない。第3に問題となるのは加速管である。これは電子ビームの一部が加速管に当たり放射線が発生させるためである。今年度はエネルギーアナライザー用マグネット電源の製作も行っているが、ここではエネルギーアナライザー部分の遮蔽計算を行った結果を中心に報告する。

遮蔽計算 これまでのエリアモニターでの空間線量から評価すると、発生する放射線量を10万分の1以下にする必要がある。これまでの体系とほぼ同等のものとするため、図2に示すように、電子ビームのエネルギー分析用スリット幅を5 mm、長さを約100mmとし、ビームラインに直結する構成とした。このエネルギーアナライザー部に鉛、ポリエチレンを積むわけだが、鉛の厚さを決めるため、EGS4を用いた散乱、漏洩X線の評価を行った。計算体系はスリットはアルミの真空容器と鉛で構成され、スリットの後方(図2では上方)にファラデーカップとして長さ5 cmのアルミブロックが設置されている。ファラデーカップ後方に設置する鉛の厚さを20 cm、側面に設置する厚さを15

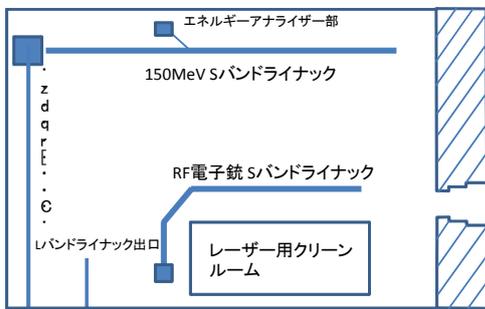


図1 第1照射室内の配置

線発生部として第1に問題となるのは陽電子発生部

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

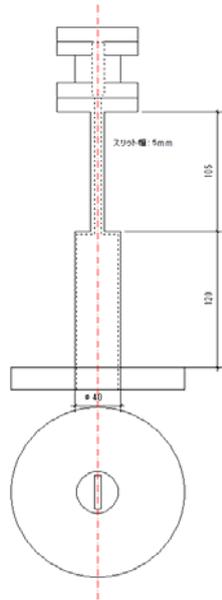


図2 エネルギーアナライザー部

cmにすることで、側方、後方への漏えいエネルギー量は入射ビームエネルギーの 6×10^{-5} となることが判った。これは殆どが光となり放出されるもので、電子で放出される量はこの約1%、陽電子として放出される量は0であった。エネルギーアナライザー部の配置から、これ以上の鉛で遮蔽することは困難であるため、この厚さを目安とした。一方、後方散乱について、ファラデーカップにあたる場合は、入射エネルギーの 10^{-6} 台と多くはないが、スリットにあたる場合は 10^{-4} 台と他と比べても大きくなることがわかったため、エネルギーアナライザーマグネットと図2のエネルギーアナライザー部との間も鉛で遮蔽することにした。電子ビームに沿った遮蔽の厚さ10 cmにしたところ、スリットにあたらぬ場合は開口部のりったかくの関係でほとんど差がなかったが、スリットに電子ビームが当たる場合は約1桁減らすことができた。この部分も空間的に遮蔽が厳しいため、この程度の遮蔽で実際に実験を行い、空間線量を実測しながらさらに検討を加えることにした。

実験 エネルギーアナライザー部の遮蔽を行った後、実際にライナックの運転を行い、エネルギースペクトルの計測を試みた。目安とする漏えい放射線量は、RF電子銃ライナックを用いた実験時に、レーザー設置部において計測された空間線量値である。モニターは電離箱が他のサーベイメータで行い、数10マイクロシーベルト以下に抑えることができるような遮蔽が行われているかを確認する必要がある。実際に運転した結果、繰り返し1Hz、ピーク電流4 mAですでに限界の空間線量に達し、エネルギースペクトルの測定

すらできない状況であった。このため、加速管を5cmの鉛でレーザー設置方向(クリーンルーム方向)にだけ壁を作り、再度計測した結果、第2、第3加速管部分に遮蔽壁を設置しただけでも約5分の1程度に空間線量を軽減することができた。特に第3加速管の遮蔽は有効であることが判った。

まとめ 現在も遮蔽の場所や鉛の厚さ等を変化させて漏洩線量の計測を進めているところである。陽電子の発生実験を行っていた時の代表的パラメータは、繰り返し30 Hzのピーク電流400 mA程度であり、現在のパワーの約3000倍の大きさである。遮蔽で1/3000まで漏洩線量を減らすためには、最大の放射線発生部である陽電子生成部をできるだけコンパクトに設計し、効率の良い遮蔽が可能となる構造にしなければならない。今後も実験を続けるとともに、遮蔽計算も合わせ行い、出来るだけ早い陽電子生成実験に向け、作業を進めていきたい。

フェムト秒時間分解透過電子回折法による超高速動力学研究

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

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

Ultrafast Structural Dynamics by Femtosecond Time-Resolved Transmission Electron Diffraction

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

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

Single-shot time-resolved electron diffraction from Au single crystal has been detected with high quality and excellent signal-to-noise ratio, using a compact transmission electron diffractometer, consisting of a laser-driven rf photocathode that generates 3.0 MeV probe electron pulses. The electron pulse width is estimated to be 100 fs in duration. Under strong optical excitation conditions, temporal evolution of the diffraction signals show a rapid decay of Bragg spots in high indices. This feature indicate that it exists two processes in the transition from a crystalline state to a fully disorder state.

光誘起構造相転移動力学研究における格子系動力学を直接追跡するため、我々はsバンドフォトカソードRF電子銃を備えたフェムト秒時間分解透過型電子回折装置を開発したことを昨年度報告した¹⁾²⁾。この装置の最大の特徴は、現在世界で主流の直流型低電圧電子銃に比べ、パルスあたり千倍の電荷量(10^6 e/pulse)と数倍の時間分解能(100fs)が両立できる点にある。これにより、シングルショットで格子動力学が追跡可能となるため、非可逆の構造変化過程の研究に対応できる。また、電子検出系やパルス整形用の絞りを独自に開発し、1電子パルスあたりの電荷量が 10^7 個以下の望みの範囲で回折パターンの撮影が可能となっている。これにより、強度が弱いものの微細な構造に関する情報を含む高次のBragg回折強度変化と、ショット毎の電荷量や位置の揺らぎを知る上で大きな情報をもつ強い強度の000透過電子を同時に捉えることができる点に大きな利点がある。

本年度は、上述の利点を大きく生かすため、超短レーザーパルスで強励起された物質系(WARM DENSE MATTER)の非可逆格子系動力学を研究した。対象は金の単結晶である。この物質における強

光励起効果は、(1) super heatingによる物質熔融、(2)シールド効果変化による原子間ポテンシャル変化(hardening)、(3)過渡的定常相生成、等、多くの興味ある現象を示し、精力的な研究の対象となっている。過去に報告された低速電子(55keV)回折では、20nm厚の金単結晶試料に対してでも多重回折効果は避けられず、Bragg回折強度の時間変化の解釈は必ずしも容易でない。一方、相対論的電子(3.0MeV)パルスを用いる本装置を用いれば、多重

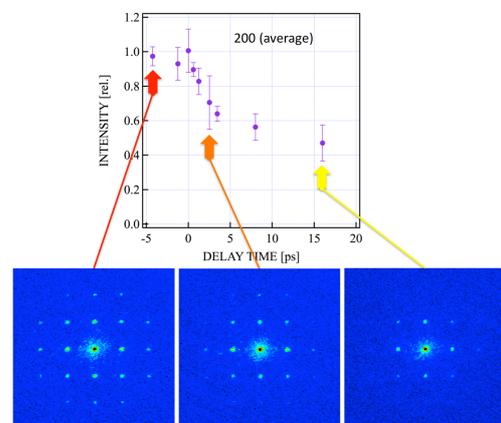


図1 Au単結晶から得た回折パターン(入射方位[001])と200Bragg回折斑点の光励起後の時間変化

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

回折効果を抑えつつ、S/Nの良い回折強度変化の取得が可能であり、正確な金の格子動力学に関する情報が期待できる。

図1は、single shotで測定した金単結晶試料(11nm)の回折パターンと、100mJ/cm²の入射フルエンスで励起した場合の200系列(最低次数のBraggスポット)の回折強度変化を励起後の時間の関数として示した。1電子パルスあたりの電荷量は7.0x10⁴ e/pulseでありながら、420までの次数の回折強度が明瞭に観測できており、励起後の時間の経過とともに強度が減少してゆく様が見てとれる。

図2(a)に200、220系列の各Bragg回折強度の変化を示す。Bragg回折強度が、励起後2ps以内の急激な減少とそれ以後の比較的緩やかな現象の2段階の変化を示していることがわかる。回折強度の減少をもたらす要因としては、(1)Debye-Waller因子で記述可能な格子系の温度上昇に伴うものと(2)結晶の不規則化に伴うもの、とが考えられる。両者を区分して評価するには、異なる次数の回折強度変化を比較すればよい。図2(b)は220、400、420各系列の回折強度を200系列のそれで割った強度の時間変化を示す。この図からわかるように、第一段階ではBragg回折強度が急峻に減少するのに対し、第二段階ではその変化が緩やかである。これは、第一段階で格子系の温度が急激に上昇しているものの、第二段階ではほとんど温度が変化していないことに相

当している。詳細なメカニズムを議論するにはさらにS/Nを上げるため、実験を繰り返して平均化すると共に、測定点を増やす必要があるものを思われるが、その暁には強光励起されたAuの格子系動力学に決着をつける研究になると考えられる。

Reference

- 1) Y. Murooka, N. Naruse, S. Sakakihara, M. Ishimaru, J. Yang, and K. Tanimura: *Appl. Phys Lett.* **98** (2011) 251903.
- 2) 成瀬延康, 室岡義栄, 楊金峰, 谷村克己, 加速器 **7**, No. 4, (2010) 261.

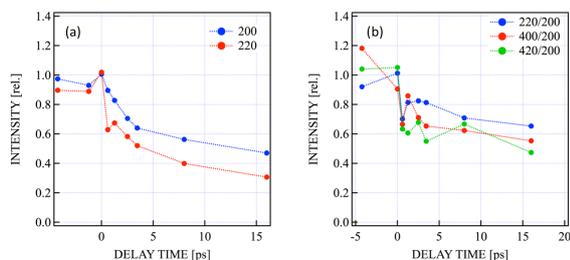


図2 (a) 200 および 220Bragg 回折斑点の光励起後の時間変化と、(b)各時間における 220、400、420Bragg 回折強度と 200 回折強度の比の時間変化

ポリマーバウンド酸発生剤、新しい酸発生剤の溶媒和電子の反応性の研究

産研ビーム応用フロンティア研究分野^a、産研量子ビーム物質科学研究分野^b

Ravi Joshi^a、山本洋揮^b、田川精一^{a1*}

Solvated Electron Reaction with Some Polymer Bound Acid Generators
or New Acid Generators

Dept. of Beam Application Frontier^a, Dept. of Beam Materials Science^b

Ravi Joshi^a, Hiroki Yamamoto^b, Seiichi Tagawa^{a*}

The trade-off relationships between sensitivity, resolution and line edge roughness is the most serious problems in extreme ultraviolet (EUV) lithography. In order to overcome them, a fundamental understanding of the reactions in resist materials has become essential for the EUV resist design. In chemically amplified resists, secondary electrons are generated upon exposure to ionizing radiation such as EUV and electron beam (EB). The acid generators are decomposed mainly through the reaction with these secondary electrons after they sufficiently lose their energy. It is very important for resist design to know whether the reactivity of solvated electrons and polymers is changed by the incorporation of acid generators into polymers via covalent bonds. In this study, reactions of polymers bounded photo-acid generator (PAG) and blended PAG with solvated electron in methanol were investigated.

In this study, polymers bound PAG were composed of 5 mol% and 10 mol% triphenyl sulfonium fluoroalkyl sulfonate-containing methacrylate monomer and were used as resist matrices. Also, triphenylsulfonium-type acid generator (TPS-IAd) and triphenylsulfonium triflate (TPS-tf) was used as an acid generator. Nanosecond pulse radiolysis set up consisting of 8ns electron pulse of 28 MeV coupled with fast spectroscopic detection system has been used. Pulse radiolysis experiments were carried out at the Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR), Osaka University¹. The nanosecond pulse radiolysis system consists of a L-band linear accelerator, a Xe flash lamp as an analyzing light, Si and InGaAs photodiodes, and a transient digitizer (Tektronix, SCD1000). The energy and width of the electron pulse were 28 MeV and 8 ns, respectively.

The reaction of solvated electron with new acid generators and its polymer bonded form was studied and compared with TPS-tf. Methanol was used as a solvent for sufficient solubility of the samples and its radiolysis produced transient absorption band with maximum at ~620 nm. A comparison of absorption spectrum of transients

produced in these reactions suggests that 5mol% and 10mol% polymer bounded acid generator scavenge solvated electron (e-MeOH) without producing transient absorption in 400-900 nm region (Fig. 1). However, acid generator alone reacted with e-MeOH to produce transient/s having absorption in the 400-900 nm region with maximum ~780 nm (Fig. 2). Solvated electron has been found to react with TPS-tf and TPS-IAd with rate constants 1.6 and 2.3 x 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹, respectively (Table 1). The rate constant of new acid generator was obtained by the pulse radiolysis technique. The reactivity of solvated electron with TPS-IAd is higher than that of TPS-tf.

Reference

- 1) S. Nagahara et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 6491.

¹ S.Tagawa, 06-6879-8418, tagawa@sanken.osaka-u.ac.jp

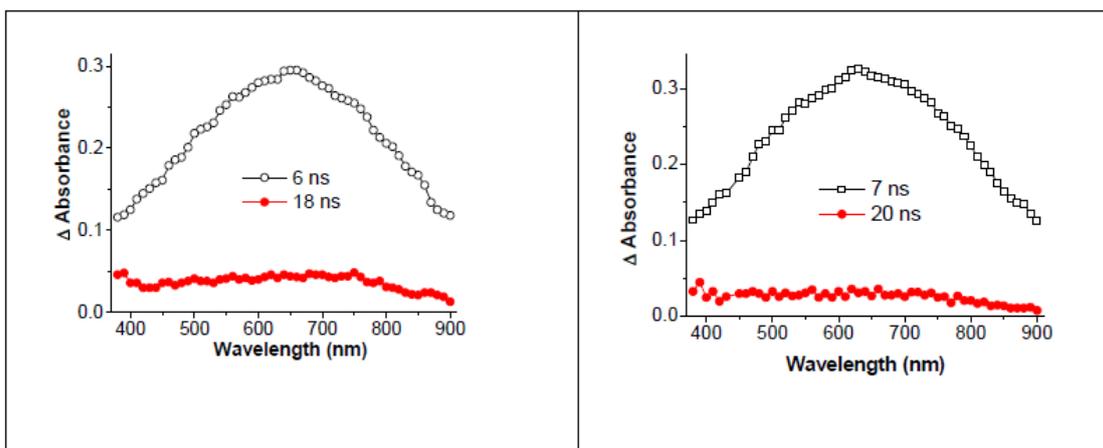


Figure 1 Reaction of solvated electron with (a) 5mol% and (b) 10mol% polymer bonded acid generator.

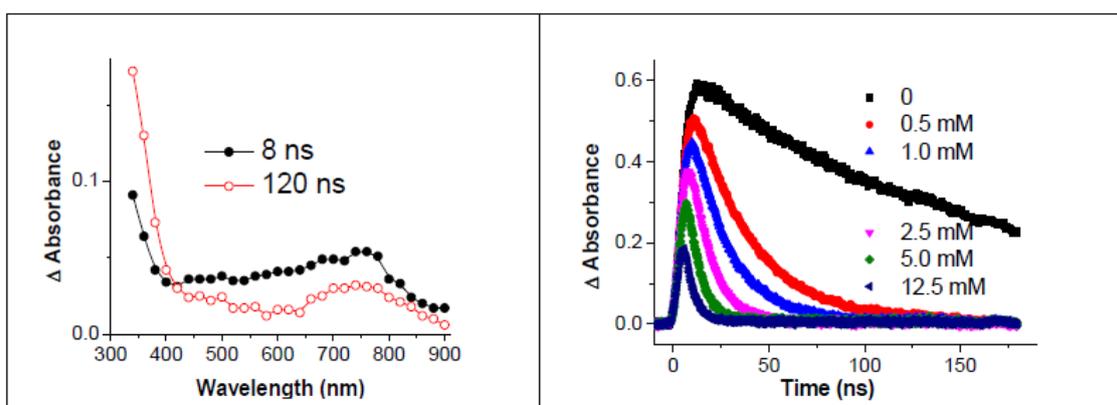


Figure 2 (a) Reaction and (b) decay rates of solvated electron with acid generator.

Table 1 Kinetics of the reaction of solvated electron with acid generator and polymer bonded acid generator in methanol.

| Solute | $k(e_{\text{MeOH}}^- + \text{solute}), \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Absorption maximum (nm) |
|---------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| TPS-tF | 1.6×10^{10} | 780 |
| TPS-lAd | 2.3×10^{10} | ~780 |

テラヘルツ領域における癌切片組織の異なる透過スペクトル計測の試み

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

三好憲雄^a、A. B. Bibin^a、加藤龍好^b、磯山悟朗^b、長島健^c、萩行正憲^c

Trial Measurement of Penetrated Spectra of Frozen Tumor Tissue in the Terahertz Region by Two Different Methods

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

Norio Miyoshi^a, Andriana B. Bibin^a, Yutaka Morio^b, Ryukou Kato^b, Goro Isoyama,
Takeshi Nagashima^c, Masanori Hangyo^c

Light source in terahertz region using a free electron laser has a great potential for tumor pathology. Several terahertz spectra for tumor tissues have been demonstrated. However, the clear spectra for tumor tissues have not characterized yet. Our FEL study indicated that the absorb spectral peaks for experimental PC-3 tumor tissue of mouse was observed, especially, at 183.3 μm (2.2THz), which value was confirmed by the different pulsed terahertz spectroscopy method.

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) 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内の壊死部位とViableな癌部を実験材料に用い、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 μm) を用いて、90-160 μm 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. μm 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:

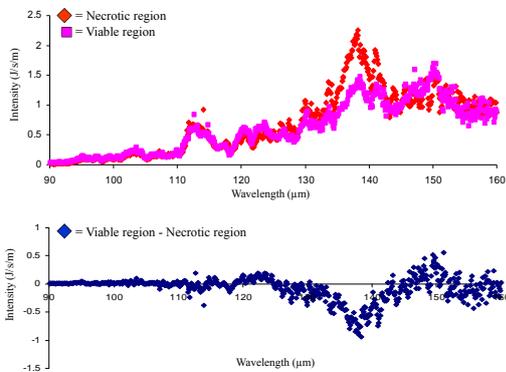
(A) アテニュエータ (テフロン板) のみを取り付け、表1に示す条件で透過スペクトルを測定した。この透過スペクトルについて、分光ピークの波長 λ ($\cdot\text{m}$) を求めた。

(B) アテニュエータのみを取り付けた場合、シリカ板のみのコントロールサンプルを取り付けた場合、正常組織サンプルを取り付けた場合、腫瘍組織サンプルを取り付けた場合の各ケースの値を、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を差し引いたPC-3 Necrotic腫瘍組織(赤：菱形：上段)の、PC-3 Viable腫瘍組織(ピンク：■：上段)の、及び差スペクトルの各透過スペクトラ(クロ：菱形：下段)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。

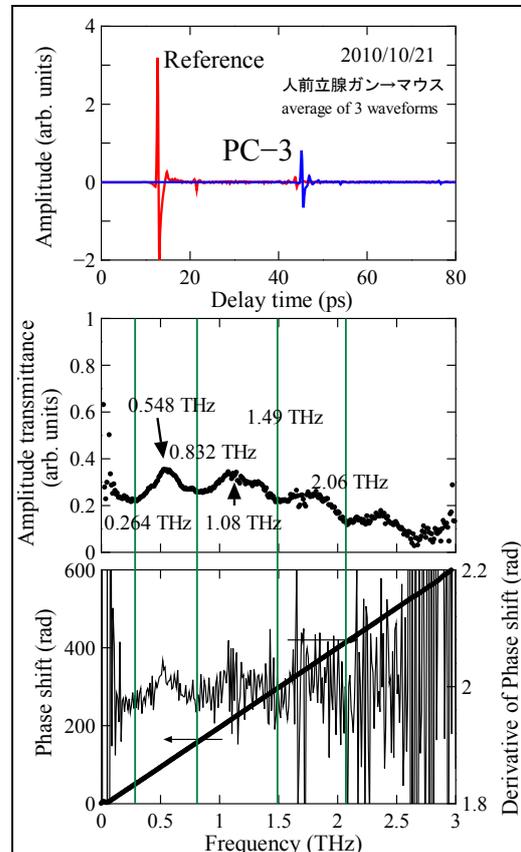


(図1) PC-3 Necrotic腫瘍組織(赤：菱形：上段)の、PC-3 Viable腫瘍組織(ピンク：■：上段)の、及び差スペクトルの各透過スペクトラ(クロ：菱形：下段)

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はいるが、PC-3癌組織のViableな部分には138.3 μm (2.17 THz)に於いて、特長的な差スペクトルとして吸収ピークが見られる。前回、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 μmに於いて吸収が顕著であり、80-90 μmにブロードな吸収帯が比較的高い事が特長的であったが、今回はそれ以外のテラヘルツ領域に於いて吸収が発見できた。

[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、異なる計測法により2.1-2.2 THzに於いて同じ吸収帯が得られた。

[III] 結び：

悪性度の高いPC-3腫瘍組織のしかもViableな癌部位に特徴的なテラヘルツマーカーが2.1-2.2 THzあたりにある事が示唆された。

集束型ウイグラー開発の基礎研究

— 広い領域での FEL パワー発展測定による増幅率の評価 —

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

藤本将輝^{a*}、加藤龍好^a、入澤明典^a、川瀬啓悟^a、沈 杰^a、平田祥^a、
大角寛樹^a、上司文善^a、磯山悟朗^a、柏木茂^b、山本樹^c

Development of strong focusing type wiggler
Evaluation of the FEL gain by measurement of the power development in the wide range

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

Masaki Fujimoto^{a*}, Ryukou Kato^a, Akinori Irizawa^a, Keigo Kawase^a, Jie Shen^a, Sho Hirata^a,
Hiroki Ohsumi^a, Fumiyoshi Kamitsukasa^a, Goro Isoyama^a, Shigeru Kashiwagi^b, Shigeru Yamamoto^c

We are conducting experiments to upgrade THz FEL using a strong focusing wiggler and to study basic physics on FEL. As one of steps in such studies, we have developed a new method to measure the power development of FEL in a wide range by changing the macropulse length of the electron beam or the number of amplifications. Integrated FEL intensities were obtained as a function of the number of amplifications over the range of six decades. The temporal evolution of the FEL power was evaluated from difference between measured energies with adjacent numbers of amplification. The maximum FEL gain thus evaluated is was 58 percent, which agrees with calculation by the super-mode theory.

我々は、阪大産研 L バンド電子ライナックを用いてテラヘルツ自由電子レーザー (FEL) の高度化と FEL 物理の研究を行っている。FEL の主要な構成要素であるウイグラーは二重の集束作用を持ち、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できる集束型ウイグラーを用いている。通常のウイグラーを用いた場合に比べて、ウイグラーの入口と出口近傍での水平方向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である。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、高速な Ge:Ga 検出器を用いて FEL 光を計測し、その時間波形から FEL 増幅率を求めてきたが、Ge:Ga 検出器の非線形性が無視できないことがわかった。そこで時間応答性は低い幅広い範囲で入力光強度に対して高い線形性を示す Si ボロメータを用いて、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た。

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 μ 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途中で止めることができる。光の検出に用いる Si ボロメータの時間分解能はミリ秒程度なので、数マイクロ秒の FEL パルスを積分したエネルギーを増幅回数の関数として測定し、増幅回数についての差分に基づいて FEL パワーの時間発展を評価する。高出力 FEL による検出器の飽和を避けるためテフロンを減衰材に用いる。その減衰率は、FEL 波長依存性をもつため実験毎に測定する。その際、FEL パルスの強度変動を補正し、精度よく減衰率を求め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 2 台の Si ボロメータで同時に測定する。

本実験は電子ビームエネルギー 15.0MeV で、ウイグラーギャップ 30mm、FEL の発振波長は 105 μ m で行った。また、図 3 に破線で示すディチューニング曲線 (電子バンチの繰り返し時間と光パルスの往復時間が完全に同期する状態から光共振器長を減じて計測した FEL パルス高の強度変化) を参考に光共振

* M. Fujimoto, 06-6879-8486, mfmoto25@sanken.osaka-u.ac.jp

器の長さを3点選出し、FEL増幅回数を1回おきに変化させながらFEL強度を計測した。図1に、ディチューニング曲線のピーク付近にあたる共振器長で測定したFELパルスのエネルギーの発展を、電子パルス幅の関数として示す。

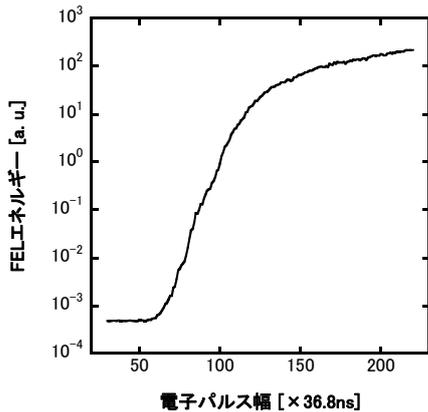


図1 FELエネルギーの発展

電子パルス幅が $60 \times 36.8\text{ns}$ 以下では計測値が一定であり、その点からFEL発振が始まるように見えるが、エネルギーが一定の信号は電子パルスの先頭部分の自発放射がバックグラウンドとして測定下限値を制限しているために、それ以前のエネルギー発展の様子がわからない。光共振器の長さを変えるとFEL増幅率が変化するので、各共振器長でのエネルギー発展の様相が互いに異なる。FEL発振が同一の位置から開始すると仮定して、各発展に対して指数関数による回帰分析を行いFEL発振開始位置を求めた。FELパワーの時間発展は、エネルギーの測定値の差分に基づく漸化式で表されるので、評価した発振開始位置を初期値としてパワー発展を得る。図2にこのような手法により求めた、FELパワーの時間発展を示す。Siポ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、FELの発振開始からパワー飽和まで約7桁にわたるFELパワーの時間発展を得ることができた。また、指数関数的に発展をする領域について回帰分析から評価したFELパルスのゲインを図2に示す。

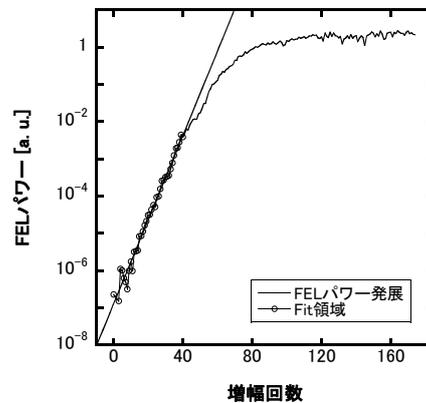


図2 FELパワーの発展と回帰曲線

本実験において、ゲインはディチューニング曲線の中腹にあたる共振器長で最大となり、FELパルスは1回の増幅ごとに58%増幅されたことがわかった。また、共振器長が長くなるにつれて、ゲインは低下した。図3に各共振器長に対するゲインの測定値とsuper-rmode理論から計算したゲインを比較して示す。本実験で測定したFELゲインは、絶対値ばかりではなく共振器長に対すると変化も理論とよく一致した。

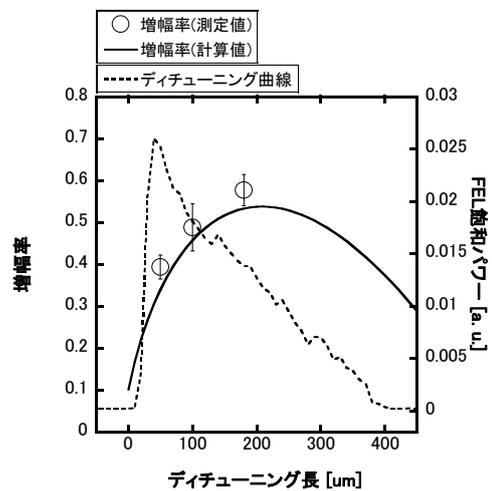


図3 各共振器長でのゲイン

今後、Ge:Ga検出器の線形応答領域をアンプを用いて拡大して、FELパワーの時間波形を直接計測することにより、効率よく、より詳細にゲインを求める実験を計画している。

高エネルギーX線発生環境下における中性子検出器の応答特性の観測

核融合科学研究所^a, レーザーエネルギー学研究センター^b,

尾崎哲^a, 有川安信^b, 細田裕計^b, 長井隆浩^b, 小島完興^b, 安部勇輝^b, 中井光男^b,

The observation of the characteristics of the neutron detector under the hard X-ray

National Institute of Fusion Science, Institute of Laser Engineering, Osaka University,

Tetsuo Ozaki^a, Yasunobu Arikawa^b, Hirokazu Hosoda^b, Takahiro Nagai^b,
Sadaoki Kojima^b, Yuki Abe^b, Mitsuo Nakai^b,

The system responses of the several kinds of neutron detectors were tested under the hard X-ray generated by LINAC. Newly developed neutron detector for fast ignition laser fusion experiment was shown its excellent performance of X-ray shielding.

研究背景

レーザーエネルギー学研究センターでは高速点火方式によるレーザー核融合の研究が進められている。高速点火核融合とはレーザー爆縮により高密度に圧縮された燃料に、超高強度レーザーによって生成する高速電子流を入射させ、点火温度まで加熱し、燃料全体を燃焼させるという方式である。この際に高速電子流が制動放射によって放出する高強度X線によるバックグラウンドが強大であり、X線を遮蔽出来る計測器の開発が重要となっている。特に中性子シンチレーター計測器は核融合実験において最も重要な計測器であるにもかかわらず、中性子よりも先行してやってくる高強度のX線の信号が大きすぎて肝心の中性子が検出できなくなるという事態に至っている。我々は高速減衰する新素材シンチレーターを2種開発し、それらはそれぞれゲート機構付き光電子増倍管と組み合わせることで、X線信号を遮断して中性子が検出できるような装置を開発した。核融合実験に持ち込む前に、この計測器の応答即性を評価しておく事が重要である。高速点火核融合実験と同等のX線パルスを発生させ、高繰り返しで運転できるような装置が必要であった。そこで本実験ではLバンドLINACを用いて電子パルスを発生させ、鉛等のターゲットに入射させることでX線パルスを作り、X線に対する中性子計測器の応答を詳しく調べた。厚さ5mmの鉛ターゲットを用いることで、発生した電子の半分程度が鉛板で静止しX線が変わることから、非常に効

率よく高エネルギーX線パルスを発生させる事ができる。

実験詳細

LバンドLINACをシングルバンチ運転モード、27 MeVに設定し、発生する電子パルスを5cm×5cm×5mm厚の鉛板ターゲットに入射させ、制動放射によってX線パルスを生成した。実測した電子チャージ量は8.7 nCであり、電子の数は 5×10^{10} /pulseであった。この事から発生するX線のフラックスは 10^{10} /pulse程度である事が予測される。また27 MeVの電子が鉛中で発生させるX線のスペクトルはモンテカルロシミュレーションコードMCNP5によって事前に見積もった。得られるX線スペクトルは高速点火実験で発生している物と良く似ている。X線フラックスも近く、実験環境をほぼ再現する事ができる。図1に計算で求めたX線発生スペクトルを載せる。

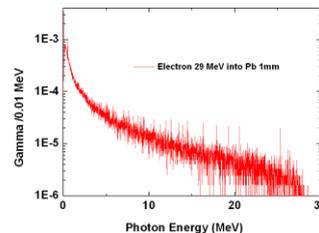


図1 LINACから発生するX線スペクトルの計算結果
レーザーエネルギー学研究センターで開発された2種類の新素材の液体シンチレーター計測器が試験された。いずれの計測器も電子ビーム進行方向

から45度方向に、ターゲットから1.5 m程度の位置に設置された。X線を減衰させるために計測器の周囲は10cm厚さの鉛ブロックで覆われた。

一種類目はキシレンをベースとする液体シンチレーター[1]であり、減衰時定数を早めるために酸素がドーブされている。もう一種は⁶Liガラスをベースとするガラスシンチレーター[2]であり、従来品と違いプラセオジウムを発光核として使用しており、減衰時定数が高い特徴を持つ。これらのシンチレーターをゲート付きの光電子増倍管に接続した計測器が、本実験で試験対象となった。X線の検出時刻をまともに検出すると光電子増倍管が飽和を起こして、信号がきちんと計測されなくなる事、さらには遅延発生パルスがみられる等、高速点火で問題となっていた異常動作が観測された。ゲートを開ける時刻を後ろにずらしてX線パルスを遮断すると、これらの異常動作がなくなり、X線のシンチレーションの途中から後ろが非常にクリアに観測された。得られた結果は設計通りの物であった。一般的に使われているカソードバイアスでゲートをかける機構の光電子増倍管では高強度X線発生下では信号を遮断しきれないという事が指摘されており、我々はダイノードバイアスでゲートをかけるという、あまり知られていない方式を採用した。実験結果が示すように本計測器は優れたX線遮断性能を発揮した。実際のX線環境下でX線の遮断性能を測定できたのはこれが初めてであり、計測器開発の非常に重要なデータとなった。図2、図3に試験結果を示す。

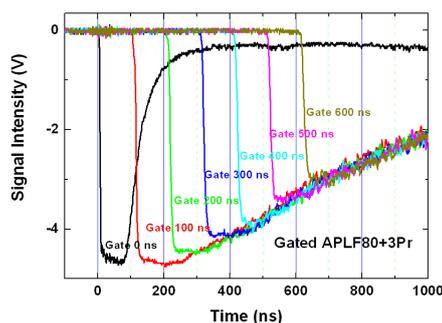


図3 6LiシンチレーターX線信号遮断試験

参考文献

- [1]T. Nagai, et al., J. Appl. Phys. **50**, 080208, (2011).
- [2]Y. Arikawa, et al., Rev. Sci. Instrum, **80**, 113504 (2009)

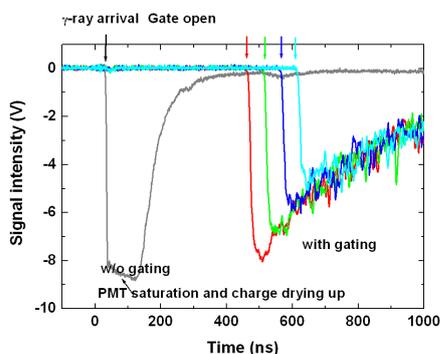


図2 液体シンチレーターのX線信号遮断試験

ピコ秒・サブピコ秒パルスラジオリシス装置の多波長領域へのシステム改良

産研量子ビーム物質科学研究分野

古澤孝弘、山本洋揮

Improvement of Sub-picosecond Pulse Radiolysis System toward Multi-wave Length Regions

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

Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto

Quantum beam nanolithography such as extreme ultraviolet (EUV) and electron beam (EB) lithography is expected as next generation lithography (NGL) technology. In order to develop resist materials, which is cable of fabricating nanostructure, it is very important to understand the interaction between beam and materials. We report a sub-picosecond pulse radiolysis system was improved by introducing a TOPAS Prime automated optical parametric amplifier (OPA). We succeeded in wavelength extension of analyzing light and it became easier to change wavelength in a wide range.

極端紫外光(EUV)リソグラフィのような放射線を利用した微細加工技術は、半導体産業および将来のナノテク産業を支える重要な技術である。それゆえ、ナノメートルサイズの微細加工を可能にする材料を開発するためには、放射線と材料の相互作用の解明が必要不可欠である。

放射線と材料の相互作用の解明する方法の一つに、分光分析がある。この手法は、短パルス加速器の最大の応用分野の一つである。我々は、放射線化学初期過程の研究を行うために、励起源としてフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてフェムト秒タンサファイアレーザー、および両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムを開発した。¹⁾⁴⁾フェムト秒レーザーを電子線加速器に同期したシステムが開発されており、1psを切るシステムの最高時間分解能800fsが達成されている。さらに、SN比を約1桁向上させる工夫もされている。この装置はフェムト秒時間領域での測定が可能であるが、現在でも更なる測定系の拡張と高精度化が現在でも行われている。

しかしながら、レジスト材料分野で求められている十分な情報を得るためには測定システムが不十分である。レジスト材料に放射線が入射すると、ポリマーがイオン化され、ポリマーのカチオンラジカルと電子

が生成される。電子は周囲の分子との相互作用によりエネルギーを失い、熱化する。熱化電子の平均初期分布距離はおおよそ数 nmであると考えられている。EUVをはじめとしたイオン化放射線用化学増幅型レジストでは、最初のイオン化で生成したカチオンラジカルと電子の両方が酸の生成に重要な役割を果たしている。⁵⁾⁸⁾それゆえ、ナノメータの微細加工では、熱化電子の初期分布距離は潜像形成において、重要であり、溶媒和電子の生成過程を知ることが必要である。

これまでの研究から、溶媒和電子の生成過程には可視部と赤外部に少なくとも二つの活性種が寄与していると考えているが、水中で数百フェムト秒、アルコール中で数十ピコ秒と見積もられているように、この溶媒和過程であるために、未だ溶媒和過程を完全に解明するには至っていない。また、これまでの装置では、測定できる波長が限定されてしまうという問題で、測定できる溶液、試料の制限があった。そこで、本研究では、現在測定可能な波長領域の利用拡大し、様々なサンプルを測定できるように、および測定者が容易に波長を変化させられるようにサブピコ秒パルスラジオリシスシステムの多波長化を行なったので報告する。

今回、自動波長切り替えができる自動波長可変OPA装置を新しく導入し、量子ビーム化学研究施設

*E-mail: kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

クリーンルーム内に設置し、Lバンドライナックの電子線照射によって生じる短寿命反応中間体を幅広い波長でプローブできるようにした(図1参照)。既存のフェムト秒再生増幅器(Spitfire)の励起光を本装置によって波長可変してプローブ光として使用して、幅広い波長領域(290 nm~2600 nm (図2参照))で反応過程を観察できるようになった。以上のように、これまで測定できていない波長領域も測定可能になるだけでなく、自動的に波長可変ができるので実験をスムーズに進めることができるようになり、ピコ秒およびサブピコ秒パルスラジオリシスシステムの多波長化の改良に成功した。

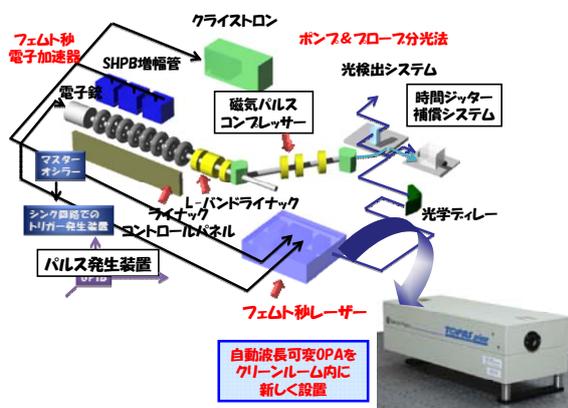


図 1. 産研サブピコ秒パルスラジオリシスの改良

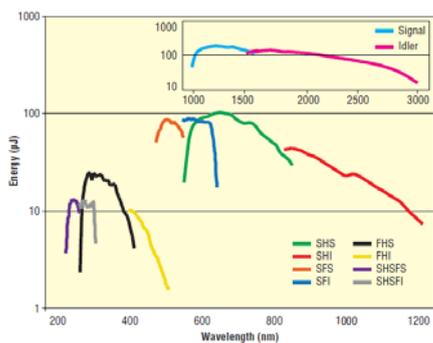


図 2. 使用できる波長領域とエネルギーの関係

Reference

- 1) T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A **429** (1999) 471-475.
- 2) Y. Yoshida, Y. Mizutani, T. Kozawa, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa and K. Ushida, Radit. Phys. Chem. **60** (2001) 313-318.
- 3) T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, T. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A **440** (2000) 251-254.

- 4) T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4208.
- 5) T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, S. Tagawa, T. Watanabe and Y. Yamashita, J. Vac. Sci. Technol. **B15** (1997) 2582-2586.
- 6) S. Nagahara, T. Kozawa, Y. Yamamoto and S. Tagawa J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998) 577-580.
- 7) S. Tsuji, T. Kozawa, Y. Yamamoto, S. Tagawa, J. Photopolym. Sci. Technol. **13** (2000) 733-738.
- 8) S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst and A. D. Trifunac, SPIE, (2000) 204.

パルスラジオリシスによるポリ(4-ヒドロキシスチレン)ラジカルカチオンの脱プロトン反応

北海道大学大学院工学研究院/工学部/大学院工学院 a、産研量子ビーム物質科学分野 b

岡本一将^{a*}、松田 遼^a、Mohamad Syafie bin Mahmood^a、藤吉亮子^a、
古澤孝弘^{b**}、住吉 孝^a

Deprotonation reaction of radical cation of poly(4-hydroxystyrene) by using pulse radiolysis

Faculty/ Graduate School/ School of Engineering, Hokkaido University^a, Dept. of Beam Materials Science^b

Kazumasa Okamoto^{a*}, Ryo Matsuda, Mohamad Syafie bin Mahmood^a, Ryoko Fujiyoshi^a,
Takahiro Kozawa^{b**}, Takashi Sumiyoshi^a

The radiation chemical reaction of the polymer used as a resist material of EUV lithography is important. The deprotonation from the radical cation of poly(4-hydroxystyrene) is investigated by using pulse radiolysis method. It is suggested that the rate of deprotonation depend on the polymer effect.

リソグラフィ技術の発展とともに、半導体素子の加工寸法は微細化を続け、飛躍的な性能の向上の達成してきた。現在も更なる微細化が求められ、Extreme Ultraviolet(EUV)光を用いたリソグラフィが新たな技術として研究されている。また加工用材料である、酸触媒連鎖反応を用いる化学増幅レジストは、現在の半導体量産用の主流なレジストとして用いられている。EUVレジスト中の反応機構は、従来のレーザーを露光源としたフォトリソグラフィでの光化学反応とは異なり、イオン化を伴う放射線誘起反応であるため、その機構が重要となる。ポリヒドロキシレン系高分子は、レジストのベースポリマーとして広く用いられ、酸形成のプロトン源となることが知られている。しかしPHSの限られた溶解性のために、ジオキサソール¹⁾やベンゾニトリル²⁾中でのラジカルカチオンの挙動について研究を行ってきた。そこで本研究では、パルスラジオリシスによりポリ(4-ヒドロキシスチレン)(PHS) のラジカルカチオンの様々な溶媒中での脱プロトン反応の速度定数を調べ、溶媒パラメータへの依存性について調べた。

溶質には、PHS (200mM/ unit)(Sigma-Aldrich, Mw = 25,000)を、溶媒にはTable 1の溶媒およびbutylacetate(BA)、formamide (FA)、ethylenediamine

(EDA)、N,N-dimethylformamide (DMF)、butylamine、N,N-dimethylacetamide (DMA)、pyridine (PY)を用い、O₂飽和後に石英セル中で密封した。これらのサンプルを、大阪大学産業科学研究所LINACからの電子線 (28MeV、パルス幅8 ns)を励起源とするパルスラジオリシスを行った。

Fig.1は、PHS / cyclohexanone溶液で得られた過渡吸収スペクトルである。400 nm及び500 nm付近で観察された吸収はそれぞれ、PHSのフェノキシラジカルの吸収、カチオン種の吸収バンド(モノマーラジカルカチオンもしくは、Local Excitation band) であると考えられるまた、会合

Table 1 Solvents, Proton affinity, Polarity (empirical parameter³⁾), ϵ (relative permittivity), and the rate constant of deprotonation (k_{DP})

| solvents | Proton affinity (kJ/mol) | Polarity | ϵ | k_{DP} ($\times 10^6 s^{-1}$) |
|--------------------|--------------------------|----------|------------|-----------------------------------|
| cyclohexanone | 841.0 | 0.281 | 16.1 | 2.4 |
| acetone | 812.0 | 0.355 | 20.6 | >20 |
| butanone | 827.3 | 0.327 | 18.5 | 6.9 |
| 2-pentanone | 832.7 | 0.321 | 15.4 | 5.2 |
| ethyl acetate | 835.7 | 0.228 | 6.0 | 2.8 |
| butyl acetate | - | 0.241 | 5.1 | 2.3 |
| dimethyl sulfoxide | 884.4 | 0.444 | 46.5 | >20 |
| acetonitrile | 779.2 | 0.460 | 35.9 | 3.2 |
| benzonitrile | 811.5 | 0.333 | 26.0 | 3.3 |
| dioxane | 797.4 | 0.164 | 2.2 | 2.7 |

* K. Okamoto, 011-706-6672, kazu@eng.hokudai.ac.jp; **T. Kozawa, 06-6879-8500, kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

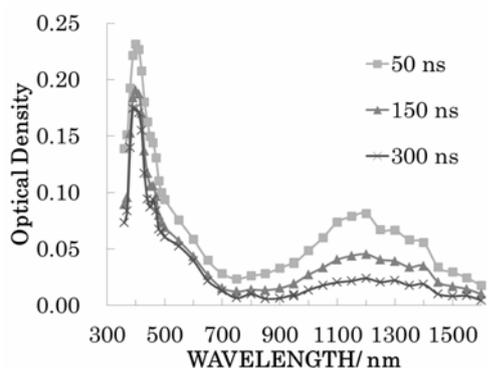


Fig.1 Transient absorption spectra of PHS (200 mM/unit) in cyclohexanone after the pulse radiolysis (50, 150, and 300ns after the electron beam pulse, respectively).

体(マルチマー)ラジカルカチオンに特徴的な電荷共鳴バンドが近赤外に観察され、その減衰から PHS のカチオンからの脱プロトン反応の速度定数 (k_{DP}) を求めた。acetone と dimethyl sulfoxide(DMSO)では、脱プロトン反応が他の溶液中と比較し速かった(Table 1)。この結果は、BredeらのDMSOとフェノール誘導体が拡散律速反応で脱プロトン反応が起きるとの報告³⁾と一致する。しかし、他の溶媒中では、溶媒のproton affinity及び誘電率の k_{DP} に対する依存性が低分子フェノール誘導体と異なり小さく、また最も反応が遅いと考えられるdioxaneの k_{DP} ($2.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) との変化が小さいことから、脱プロトン反応に高分子鎖や分子内の水素結合による溶媒分子との立体的な阻害効果が大きく寄与することが示唆された。一方、BA、FA、EDA、DMF、DMA、PYでは、PHSのカチオン種およびフェノキシラジカルの吸収は小さく、正電荷が溶媒からPHSに移動しないことが明らかとなった。

References

- 1) K. Okamoto, T. Kozawa, K. Natsuda, S. Seki, S. Tagawa: *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 92752.
- 2) A. Nakano, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 6866.
- 3) M. R. Ganapathi, S. Naumov, R. Hermann, O.

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

和歌山工業技術センター^a
産研量子ビーム発生科学研究分野^b

東谷篤志^{a*}、入澤明典^b、加藤龍好^b、川瀬啓悟^b、菅滋正^b、磯山悟朗^b

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

Industrial Technology of Wakayama Prefecture^a
Dept. of Accelerator Science^b

A. Higashiya^{a*}, A. Irizawa^b, R. Kato^b, K. Kawase^b, S. Suga^b, and G. Isoyama^b

The spectroscopy of strongly correlated compounds using infrared light is one of the most powerful techniques for direct observation of electronic states of solids. A terahertz free-electron-laser (THz-FEL) at the Institute of Scientific and Industrial Research (ISIR) in Osaka University is a powerful light source in a far infrared region. Furthermore, the high power with pulse structure has possibilities for utilizing pump-source. Meanwhile the THz-FEL has a linear polarized character originating from undulating electrons through the wiggler. These characters of THz-FEL will be the key for developing a new method of solid state physics in THz region.

超伝導物質や重い電子系物質を含む強相関電子化合物は、電子相関をコントロールすることで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。環境としての温度によるコントロールと、磁場、圧力、ポンプ光などによる積極的なコントロールがあるが、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（以下、ISIR THz-FEL）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。また、ISIR THz-FELはウイグラーを用いた発生機構上、水平面で電場振動する直線偏光が得られるが、光束の一部に時間遅延を行い、再合成することで直線偏光と円偏光を自由に作り出すことが可能である。本研究ではISIR THz-FELの高強度、短パルスの特性に合わせて、偏光特性を持った光源として構築することで、スピン偏極した磁性体やカイラリティを持つ光学異性体に対してのポンプ光およびプローブ光としての活用方法を新たに開拓することを目的とする。

実験は回折格子で波長を100 μm に固定、検出器に焦電素子を用いた。測定では光束の一部をビームスプリッターで分岐したものを光源強度とするノーマライズを行い、光パルス毎のジッターを取り去って

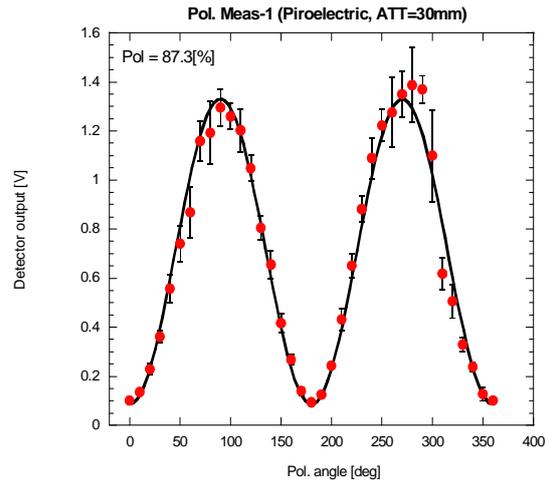


図 8. ワイヤグリッドによる光源の偏光特性

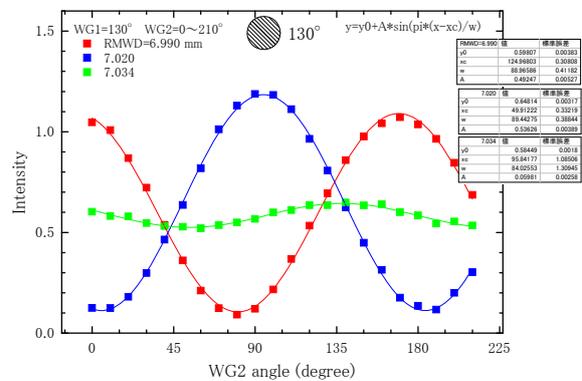


図 9. 光路差をつけた 2 光束合成により得られた直線から円偏光への変移

る。図に、光源から直接得られるテラヘルツ光の直線偏光特性を示す。ワイヤーグリッドを90度以上回転することでテラヘルツ光の水平成分から垂直成分まで準連続的に強度測定が可能である。これからまず、光源の素性として90%近い直線偏光度が確認できた。次に、2光束に分け、光路差をコントロールすることによって得られた様々な偏光特性を図に示す。これから、直線偏光(水平)から円偏光、そして再び直線偏光(垂直)に変化していることが読み取れる。

ISIR THz-FELを固体物性実験に活用するまでの過程において、次の目標としては自在に波長および偏光特性をコントロールすることが掲げられるが、ISIR THz-FELは原理上、ウイグラーギャップ、回折格子を通しての波長選択利用となるため、これらの自動コントロールが鍵となる。さらには、FEL発生過程に重要なデチューニング制御も必要となってくると考えられ、光学系のユニット化、自動制御化が必須である。

Reference

- 1) 入澤明典、東谷篤志、他 21pPSB-56 日本物理学会秋期大会

低温固体・液体のナノ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研究分野^a、理学研究科宇宙地球科学専攻^b、基礎工学研究科物質創成専攻^c

法澤公寛^{a*}、樋川智洋^a、近藤孝文^a、神山啓^b、谷篤史^b、菅原武^c、大垣一成^c
菅晃一^a、楊金峰^a、吉田陽一^a

Nanosecond Pulse Radiolysis Study of Solid and Liquid at Low Temperature

Department of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.^a,
Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka Univ.^b
Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.^c

Kimihiko Norizawa^{a*}, Tomohiro Toigawa^a, Takafumi Kondoh^a, Satoshi Kouyama^b, Atsushi Tani^b,
Takeshi Sugahara^c, Kazunari Ohgaki^c, Koichi Kan^a, Jinfeng Yang^a, Yoichi Yoshida^a

Nanosecond pulse radiolysis system at low temperature (153K~RT) was developed for clathrate hydrate, ice, and glass-forming liquids like lower alcohols and ionic liquids. Trapped electrons in THF- and TBA-hydrate crystal were observed at 253K. The very slow decay of pre-solvated electron and the very slow formation of solvated electron in lower alcohols were observed at nanosecond region because of very high viscosity of alcohols near melting and glass transition temperature.

はじめに パルスラジオリシスは主に液体試料を対象とし、放射線誘起活性種の時間挙動の追跡が行われてきた。0°C以下の低温でパルスラジオリシスを行うことで、室温では液体である試料の固相での捕獲電子等のダイナミクスを明らかにできる¹⁾。また、低級アルコールやイオン液体などでは、融点・ガラス転移点近傍で粘度が著しく高いガラス状態となり、誘電緩和時間が著しく遅くなることが知られている^{2,3)}。特に、融点近傍に冷却したアルコール中では、室温に比べ溶媒和電子生成時間が遅くなることが知られている⁴⁾。

本研究では、-120°C~室温付近で測定可能なナノ秒パルスラジオリシス測定装置を開発し、0°C以下の氷やクラスレートハイドレート、融点・ガラス転移点近傍の低級アルコール中の溶媒和電子と溶媒和前電子のダイナミクスを測定した。

実験 試料の冷却は低温の窒素ガスフローで行った。液体窒素デュワー容器に沈めた電気ヒーターにより液体窒素を蒸発させ、蒸発した冷たいガスを試料に吹き付けることで試料温度を低温に制御した。

PID 制御でヒーターを ON/OFF することにより、試料の温度制御を行った。

過渡光吸収の測定は Xe フラッシュランプとフォトダイオードにより行った。電子ビーム照射には量子ビーム科学研究施設の L バンド電子ライナック (28MeV) を使用した。

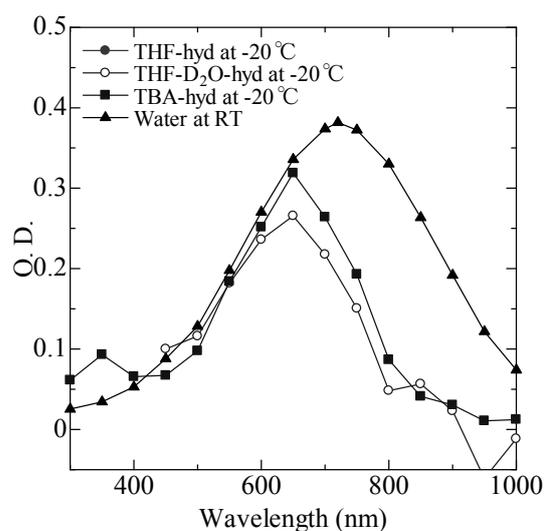


Fig.1. Nanosecond transient optical absorption spectra of THF- and TBA-hydrate.

* K. Norizawa, 06-6879-4285, norizawa@sanken.osaka-u.ac.jp

結果・考察 Fig.1にTHFハイドレート、TBA(tert.ブチルアミン)ハイドレートの-20°Cでのナノ秒過渡光吸収スペクトルを示す。THFハイドレートは融点+4.3°C、TBAハイドレートは融点-4°Cであり、低温パルスラジオリシス装置によって固体であるハイドレート中の捕獲電子の過渡光吸収スペクトルが測定された。クラスレートハイドレートはTHF、TBAなどのゲスト分子がH₂Oのホスト分子によって包接されたかご状構造の結晶であり、H₂O分子の回転・拡散と捕獲電子の生成・消滅メカニズムが関係していると考えられる。

Fig.2に153Kで測定したn-プロパノール(融点146K)の過渡光吸収スペクトルを示す。波長500nm付近のピークは溶媒和電子、1000nmより長波長の近赤外域のスペクトルは溶媒和電子の前駆体である溶媒和前電子によるものである。時間経過とともに溶媒和前電子から溶媒和電子へとスペクトルが変化している様子が分かる。

Fig.3に波長500nm、1000nmで測定された光吸収の時間挙動を示す。1000nmでの溶媒和前電子の消滅に伴って、500nmで溶媒和電子が生成していることが分かる。室温では溶媒和前電子の寿命は数十ピコ秒であるため、ナノ秒時間分解能では観測されな

いが、温度を融点近傍まで下げることで溶媒和前電子のダイナミクスをナノ秒で観察することができる。

まとめと展望 低温でナノ秒パルスラジオリシスを行うことにより、室温では速くて観測されにくいダイナミクスを、詳細に追跡することが可能となった。我々が開発したフェムト秒パルスラジオリシス(SバンドフォトカソードRF電子銃ライナック)で観測される室温の速い現象を理解する上で、低温測定が重要な知見を与えてくれると期待される。

また、2012年2月からメタンハイドレートの採掘試験が渥美半島沖の海底で始まり、日本近海に埋蔵されているメタンハイドレートは新エネルギー源として期待されている。ハイドレートの基礎物性には未解明なところが多く、放射線化学の視点からの新たなアプローチが期待される。

Reference

- 1) Z. P. Zagórski, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 957.
- 2) R. Brand et al., *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 8878.
- 3) A. Rivera et al., *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 212201.
- 4) J. H. Baxendale et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69** (1973) 584.

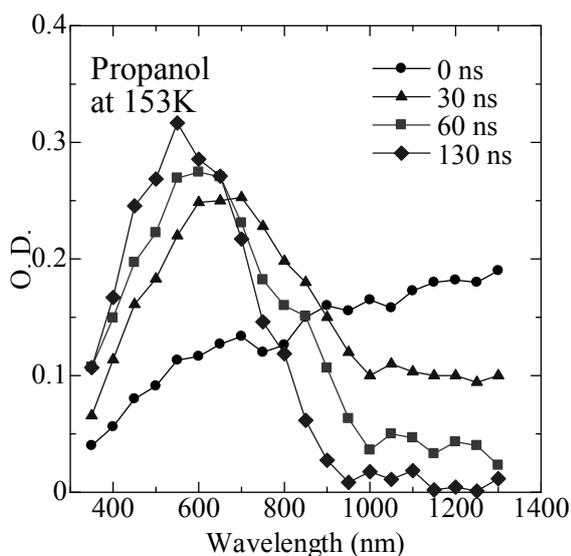


Fig.2. Time dependent spectrum of solvated and pre-solvated electron in n-propanol at 153K.

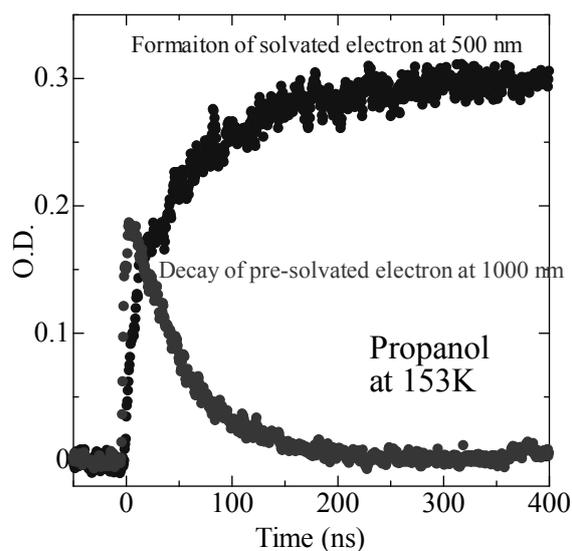


Fig.3. Time profile of solvated and pre-solvated electron in n-propanol at 153K.

遺伝子損傷の分子機構 I— アデニンダイマーカチオンラジカルの電荷移動のダイナミクス

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄、古澤孝弘

Dynamics of Electron Transfer in Adenine Dimer Cation Radical

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

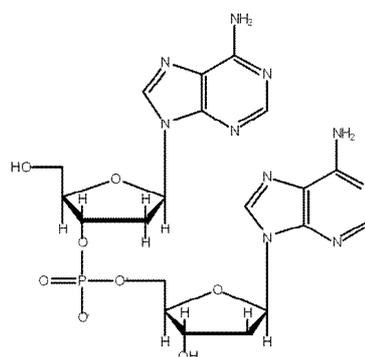
Hole transfer for A-hopping process via a multistep mechanism between AA dimers, suggesting that the oxidation potential and surface stacking area of the AA dimer hole carrier are important factors. In this work, we analyzed the spectral and kinetic behavior of A radical cation ($A^{\bullet+}$) in ApA, a model compound of AA dimer. From the transient spectrum of the cation radical in ApA, produced by oxidation with $SO_4^{\cdot-}$, $A^{\bullet+}$ exists primarily in the stacked form as a dimer. Electron transfer equilibrium between $A^{\bullet+}$ in ApA with trimethoxybenzene was determined, and the difference in redox potential was not different.

はじめに

DNA 鎖上に生成したホールは最も酸化電位の低いグアニン(G)に移動し、 $G^{\bullet+}$ がホール移動のキャリアーとして働くことが知られている。それに対してアデニン(A)はGよりも酸化電位が高いにもかかわらず、いったん $A^{\bullet+}$ が生成すると、距離に依存しない効率良いホール carrier として働くことが提唱されている^{1, 2)}。一方、DNA 鎖中で、 π -stack した A ダイマーカチオンラジカル ($AA^{\bullet+}$)の過渡スペクトルをとらえ、 $AA^{\bullet+}$ がその電荷移動のキャリアーとして働いていることを提唱した³⁾。本研究では、電荷が非局在化することにより安定化していると考えられる π -stack した $A^{\bullet+}$ の電位に注目し、Stenken らの方法を用いて⁴⁾、 $AA^{\bullet+}$ と electron donor との電荷移動により、AA の酸化電位の値を求めた。なお A ダイマーのモデルとして、A の 2 量体である ApA を用いた。

実験

パルスラジオリシス法は、10 mM の緩衝液を含む、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 100 mM、ApA 1-5 mM、OH ラジカルスカベンジャーとして *tert*-butyl alcohol 0.1



Adenyladenosine (ApA)

M 含む pH 7.0 水溶液、アルゴン置換嫌気下で測定した。Reference となる electron donor となる 1,2,4-trimethoxybenzene(Tbz)あるいは thioanisole 存在下の実験は、あらかじめ *tert*-butyl alcohol (最終濃度 1 M) に所定の濃度溶解させた。

結果および考察

Fig. 1 に pH 7.0 における ApA 4 mM の $SO_4^{\cdot-}$ による一電子酸化後の吸収変化を示す。50 ns 以内に酸化され $A^{\bullet+}$ が生成し、その後やや遅れて 600 nm の吸収の増加が見られ、脱プロトン化し $A(-H)^{\bullet}$ が生成する。450 nm あたりの $AA^{\bullet+}$ の特徴的な吸収および脱プロトン化過程の速度定数(k

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

$= 1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)より、DNA2 重鎖でない系においても $\text{AA}^{\bullet+}$ が生成していることが分かった。

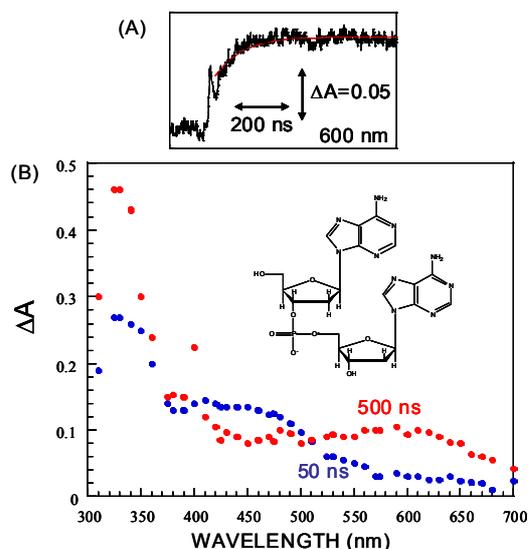


Figure 1. (A) Absorbance change at 600 nm after pulse radiolysis of ApA. (B) Kinetic difference spectra monitored at 50 ns and 500 ns

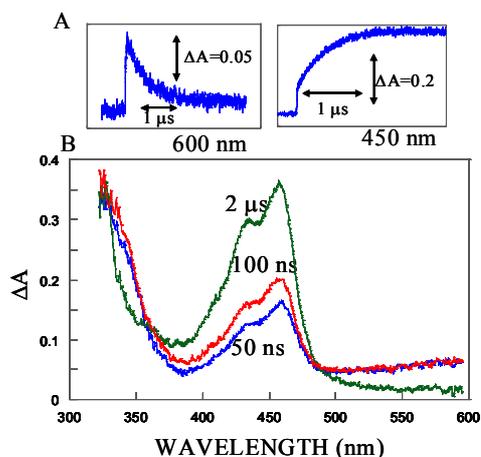
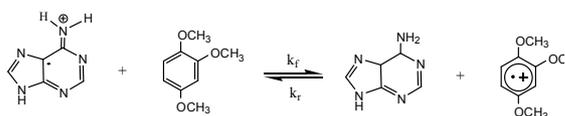


Figure 2 (A) absorption changes in the reaction of $\text{A}^{\bullet+}$ with trimethoxybenzene. (B) Transient spectra at various stages of the reaction of $\text{A}^{\bullet+}$ with 1,2,4-trimethoxybenzene



さらに $\text{AA}^{\bullet+}$ と Tbz との電荷移動過程について調べた。Fig. 2 にその一例を示す。dA 15 mM、Tbz

4 mM 条件下、最初 $\text{SO}_2^{\bullet-}$ は dA を酸化し、 $\text{A}^{\bullet+}$ が生成する。その後、下式に示すように、Tbz への電荷移動が起こり、450 nm に吸収極大を持つ Tbz カチオンラジカルが生成する。各濃度を変えて同様の実験を行うことによりこの系で dA と Tbz と電荷移動の平衡状態にあることを確かめた。同様に、ApA と Tbz の電荷移動の平衡定数を決定し、dA と比較した(Fig. 3)。その結果、平衡定数はダイマーの方が小さく、 $\text{AA}^{\bullet+}$ の還元電位が低いことを示唆している。しかしながら、モノマーとダイマーの電位差は 10-20 mV しか見られなかった。

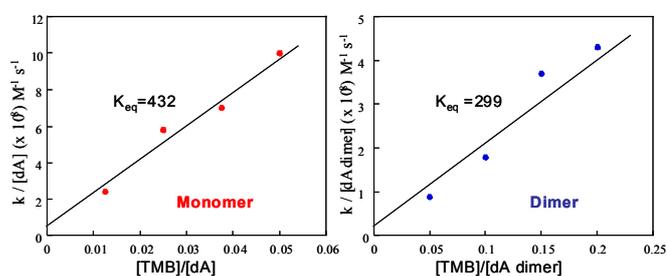


Figure 3 Comparison of kinetic analysis of the electron transfer equilibrium. dA + Tbz (Monomer) and ApA + Tbz (Dimer)

References

- 1) B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Köhler, M. Spormann, and W. Wessely, *Nature* 412 (2001) 318
- 2) T. Takada, K. Kawai, X. Cai, A. Sugimoto, M. Fujituka, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1125
- 3) K. Kobayashi *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 5600
- 4) S. Steenken and S. V. Jovanovic *J. Am. Chem. Soc.* 119, (1997) 617

フェムト秒パルスラジオリシスによるイオン液体中の溶媒和電子・溶媒和前電子と捕捉剤の反応の研究

産研ナノ極限ファブ리케이션分野^a、
日本原子力研究開発機構・東海^b、日本原子力研究開発機構・高崎^c、金沢大学^d、日本大学^e

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

Femtosecond pulse radiolysis study of the reaction between solvated electron or presolvated electron in ionic liquids with scavengers

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Japan Atomic Energy Agency Tokai^b, Japan Atomic Energy Agency Takasaki^c, Kanazawa University^d, Nihon University^e,

Takafumi Kondoh^{a*}, Jinfeng Yang^a, Yoichi Yoshida^a, Ryuji Nagaishi^b, Mitsumasa Taguchi^c, Kenji Takahashi^d, Ryuzi Katoh^e

The solvation dynamics of excess electron and the reaction dynamics with electron scavenger were observed in irradiated Ionic Liquids solution by using near infrared femtosecond pulse radiolysis system. The decay of presolvated electron and the formation of solvated electron were observed at 1400 nm and 1200 nm respectively. Experimental results are explained by the broad absorption-bands and their overlapping in this region. And it was found that the presolvated electron was formed very rapidly and its reactivity with nitro methane was very high.

はじめに

近年注目されているイオン液体(Ionic Liquids : ILs)とは 100 °C以下で液体の塩であり、様々な種類のカチオンとアニオンで構成され、分子構造を変える事により、不燃性、不揮発性、水や有機物との相分離特性、高電気伝導性など優れた機能を持たせることができ、溶媒や化学反応媒体として多くの研究がなされている。イオン液体の放射線化学反応では、放射線照射によって生成する電子などの活性種の特性和挙動を解明することが重要である。イオン液体に放射線を照射すると電子が放出され、電子捕捉性の官能基が無い場合、溶媒和電子(e_{sol}^-)が形成される事を J. Wishart らは報告した[1]。溶媒和電子は還元性を持ち、有害有機物の分解や金属微粒子生成等の応用が期待されている[2,3]。特にアルキルアンモニウム系イオン液体について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、収量およびピレン等の有機物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、粘度から計算される拡散律速度定数よりも 10 倍大きく、溶媒和電子生成量の減少から見積もった完全溶媒和電子になる前の電子とピレンの反応速度定数は更に 1000 倍大きかった。放射線によってイオン化された電子のほとんどは、ジェミネートイオン再結合やドライ電子反応すると考えられている。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、イオン液体中の電子の溶媒和過程を観測し、溶媒和電子、溶媒和前電子と電子捕捉剤との反応性を研究した。

実験

試料はこれま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)と、不純物が少ないイオン液体であると J. Wishart より助言を受けた N-Methyl-N-butylpyrrolidinium

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

Bis(trifluoromethanesulfonyl) amide : P14-TFSA) (Ionic Liquid Technology)を試料とした。70 °Cで真空乾燥を12時間行い、高純度アルゴンガスでページ・バブリングした。電子捕捉剤としてニトロメタンを用いて溶液を調整した。

ナノ秒パルスラジオリシス実験では、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。

フェムト秒パルスラジオリシス実験では、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。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を測定した。

結果と考察

P14-TFSAに電子線を照射した時の溶媒和前電子の生成過程と溶媒前電子を直接観測するために、近赤外フェムト秒パルスラジオリシスにより、1400 nmで測定した結果を図1に示した。1400 nmでは、光吸収が測定系の時間分解能で急激に立ち上がった後単調減衰した。この実験では、十分なシグナル強度を得るために、1 cmセルを用いたので、時間分解能は15 ps程度であった。イオン液体のような巨大な分子にもかかわらず、溶媒和前電子は非常に高速に生成することがわかった。

ドライ電子および溶媒和前電子の反応性を解明するために電子捕捉剤であるニトロメタン溶液でニトロメタン濃度を変えて測定した結果、溶媒和前電子の初期収量はほとんど減少せず減衰のみが速くなるという挙動が観測された。

図2にイオン液体中の電子の初期過程を模式的に示した。この結果は、イオン液体中に電子線によって生成された余剰電子（ドライ電子）は、非常に高速に捕捉されて溶媒和前電子を生成し、その後完全に溶媒和すること、そして、電子捕捉剤であるニトロメタンとの反応性が高いのは、溶媒和前電子（部分溶媒和電子）であるということを示唆している。

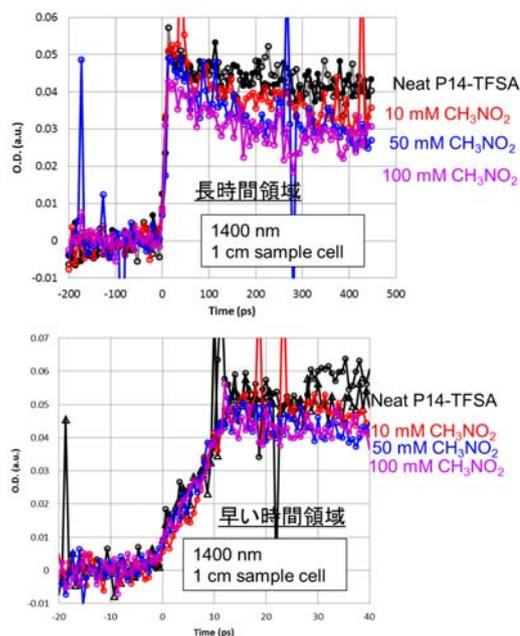


図1 P14-TFSAの1400 nm 過渡吸収時間挙動。



図2 イオン液体中電子の初期過程

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.

CO₂ ハイドレートにおいて γ 線により誘起されるラジカル種とその反応生成物

阪大理 宇宙地球科学専攻^a、阪大工 原子分子イオン制御理工学センター^b、阪大基礎工 物質創成専攻^c

大島基^{a*}、谷篤史^a、北野勝久^b、菅原武^c、大垣一成^c

Radicals and the reaction compounds induced in gamma-irradiated CO₂ hydrate

Graduate School of Science^a, Graduate School of Engineering^b, Graduate School of Engineering Science^c

Motoi Oshima^{a*}, Atsushi Tani^a, Katsuhisa Kitano^b, Takeshi Sugahara^c, Kazunari Ohgaki^c

CO₂ hydrate, a crystalline inclusion-compound composed of hydrogen-bonded water molecules encaging a CO₂ molecule, is stable at high pressures and/or low temperatures. It is suggested that CO₂ hydrate would exist on Martian surface, based on the discussion of temperature and pressure conditions on Martian surface and polar caps. If CO₂ hydrate would exist on Mars, Martian CO₂ hydrate should be irradiated by natural radiation from radioisotopes in sediments as well as cosmic rays, which may cause radical formation in CO₂ hydrate. We have observed gamma-ray-irradiated CO₂ hydrate by electron spin resonance (ESR) to investigate radical species in the irradiated CO₂ hydrate and their thermal stabilities. In addition, we have analyzed the aqueous solution after dissociation of the CO₂ hydrate by ion chromatography to investigate the reaction products from the radicals. Carboxyl radical, hydrogen atom, and hydroxyl radical are observed at 120 K in the CO₂ hydrate. Formic acid and oxalic acid are observed in the aqueous solution after dissociation of the irradiated CO₂ hydrate. The carboxyl radical gradually decreases at 150 K, whereas both of hydrogen atom and the hydroxyl radical quickly disappear. The carboxyl radical seems to decay by a second-order process at temperatures between 150 K and 180 K. In the thermal conditions on Mars, the radicals induced by natural radiation are unstable in CO₂ hydrate, and the formic and oxalic acids formed through the radical reactions may accumulate in CO₂ hydrate.

1. はじめに

CO₂ ハイドレートは、水分子が水素結合によりカゴ構造を形成し、CO₂ 分子を包接した結晶であり、0.1 MPa では 220 K 以下で安定に存在する[1]. 近年、CO₂ やメタンを主成分としたガスハイドレートは、その安定条件から火星表層や極冠など地球外に存在する可能性が示唆されており[2], その環境を模擬した実験も行われている[3]. このような地球外に存在するガスハイドレートは、周囲の堆積物に含まれる同位体元素から放出される自然放射線や宇宙線、紫外線を受けていることが考えられる. 一般に、放射線が照射されると分子が解離し、イオンやラジカルが生成するといわれている. もし、ガスハイドレートが地球外に存在した場合、放射線によりガス、および水分子由来のラジカル種が誘起され、ハイドレート内部で何らかの反応が起きていることが予想される. 本

研究では、放射線を受けた CO₂ ハイドレート内部で起こるラジカル種の反応系について調査を行った. CO₂ ハイドレートにガンマ線を照射し、電子スピン共鳴 (ESR) 法により誘起されたラジカル種とその熱安定性を測定した. また、イオンクロマトグラフにより照射試料の分解水中に含まれる反応生成物の分析を行った.

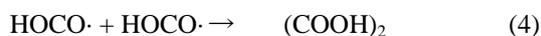
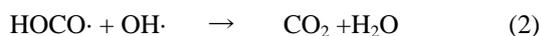
超純水 8 ml と CO₂ ガス約 2.4 MPa を封入した高压容器を約 276 K の水槽へ入れ、高压容器内で水とガスを攪拌することによりハイドレート試料を作成した. 試料は液体窒素中に沈め、77 K の温度でガンマ線を約 2.4 kGy 照射した. 照射後、温度制御装置付きの ESR 分光計を用いて、大気圧下、150–180 K の温度範囲において誘起されたラジカル種の観察を行った. また、イオンクロマトグラフを用いて試料の分解水を分析し、ラジカルの反応生成物を特定した.

* M. Oshima, 06-6850-5803, moto-o@astroboy.ess.sci.osaka-u.ac.jp

120 K における ESR 分光計による観察により、照射試料からはカルボキシルラジカル (HOCO \cdot)、水素原子 (H \cdot)、ヒドロキシルラジカル (OH \cdot) が観測された。

照射された CO $_2$ ハイドレートの分解水のイオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。ギ酸イオン、シュウ酸イオンのピークが照射された試料の分解水中に確認され、それらのピークが未照射の試料に含まれる量よりも明らかに大きいことから、照射された CO $_2$ ハイドレートにおいてギ酸 (HCOOH) とシュウ酸 ((COOH) $_2$) が生成されることがわかった。

ギ酸とシュウ酸が生成される過程を議論するために HOCO \cdot の反応系に注目すると、下記のラジカル反応が CO $_2$ ハイドレート内部で起こることが予想される。



H \cdot や OH \cdot は 150 K 以上の温度では数分以内に消失してしまうことから、(1), (2) の反応は早い段階で終了し、HOCO \cdot は (3), (4) の反応のような二次過程により減少していると考えられる。また、HOCO \cdot は 220 K の温度では観測されないことから、すべてのラジカル反応はハイドレート内部で起こると考えられる。150–180 K における HOCO \cdot の減衰の速度論解析から求めたアレニウスプロットを算出したところ、 $E_a = 35.3 \pm 3.3$ kJ/mol という活性化エネルギーが得られた。

火星の極地での気温は、冬期で約 140 K、夏期で 180 K である [4,5]。ラジカルの熱安定性から、もし、CO $_2$ ハイドレートが火星に存在するのであれば、CO $_2$ ハイドレート内部に誘起されるラジカル種は 1 年通しての存在することはできないだろう。これはまた、(1)~(4) のような反応が火星の CO $_2$ ハイドレート内部で起き、ギ酸やシュウ酸などの有機物を生成し、ハイドレート中に蓄積

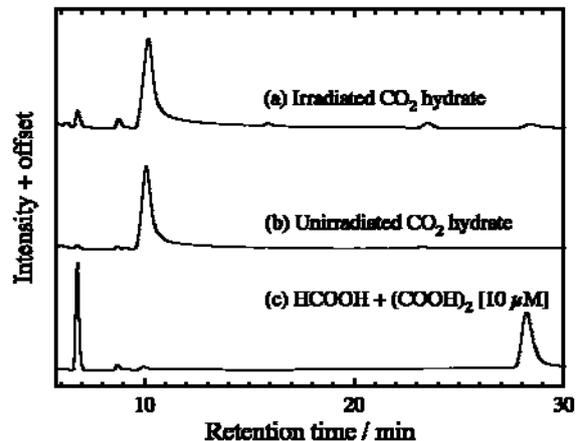


Figure. 1. (a), 77 K で照射された CO $_2$ ハイドレートの分解水のクロマトグラム; (b), 未照射の CO $_2$ ハイドレートの分解水のクロマトグラム; (c), ギ酸 (10 μ M) とシュウ酸 (10 μ M) の混合水溶液のクロマトグラム。ギ酸の保持時間は約 6.8 分、シュウ酸は約 28.3 分である。保持時間 8.8, 15.9, 23.6 分のピークは不純物であり、10.3 分は炭酸イオンによるピークである。

していることを示唆している。この情報は、火星における有機物探査の指標の一つになり得るかもしれない。

本研究のガンマ線照射量は、地球における約 240 万年間分の自然放射線量に相当する。今後、火星での自然放射線場に照らし合わせ、これらの有機物を定量的に評価していく予定である。

Reference

- 1) E.D. Sloan and C.A. Koh: CRC Press, Boca Raton (2008).
- 2) M.D. Maxand and Clifford S.M: *Geophys. Res. Lett.* **28** (2001) 1787–1790.
- 3) M.G. Trainer: *Icarus* **206** (2010) 707–715.
- 4) H.H. Kieffer: *J. Geophys. Res.* **84** (1979) 8263–8288.
- 5) F. Forget: *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 21,219–21,234.

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a、産業科学研究所量子ビーム発生科学研究分野 b

長島 健 a*、磯山悟朗 b、加藤龍好 b、入澤明典 b

Development of near field imaging system with terahertz FEL light

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

Takeshi Nagashima ^{a*}, Goro Isoyama^b, Ryukou Kato^b, and Akinori Irizawa^b

To improve spatial resolution in an imaging system using intense terahertz FEL light and a highly-sensitive detector, transmission spectra of small apertures were investigated. In the region that the diameter of the aperture is larger than the wavelength of the light, the transmission increases with the wavelength as expected. We conclude that the use of the small aperture with the focused light is the most plausible to improve the spatial resolution of the present system.

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 μm 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, 必ずしも十分な空間分解能が得られない.

空間分解能向上のためには, まず近接場を用いる手法がある. 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がある. 一方, 高強度光源及び高感度検出器を用いることができる場

合には, 近接場ではなく微弱な自由空間伝搬波を直接検出することも考えられる. つまり, c)試料にごく近接して微小アパーチャーを設置し微弱透過光を高感度検出する手法がある.

H22年度はb)の金属探針を用いた近接場検出を試みたが, 近接場を検出することはできなかった. 本年度はc)の手法を採用した. 光源が自由電子レーザーで高強度のテラヘルツ波を発生可能であること, また液体ヘリウム冷却の高感度検出器を用いることで, 空間分解能をどの程度まで向上できるかを検討した.

2. 微小空孔の電磁波透過の理論

H. A. Betheは電磁波の波長 λ よりも小さな直径 a を持つ微小空孔の透過率を波動光学的な解析計算によって導出している[1]. それによれば, 透過率 T は

$$T \propto \left(\frac{a}{\lambda}\right)^4 \quad (1)$$

となることが予想されている. 空孔の直径の4乗に比例して透過率は減少するため, 一般的には電磁波は波長と同程度の穴しか透過できない, とされる. しか

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

しながら、高強度光源及び高感度検出器を用い微小透過率を測定することで、波長よりも小さな領域での応答を検出できる可能性がある。

3. 実験

光源には高強度FELを用いた。2 THzにおいてマイクロパルスエネルギー約0.2 μJ 、マクロパルスエネルギー約70 μJ であった。検出器には高感度な液体ヘリウム冷却Ge:Ga光伝導検出器を用いた。

FEL光を直径50 μm の微小アパーチャー(空孔)に照射し、透過光を検出した。(なお、直径10 μm のアパーチャーを用いた測定を実施したが、全く透過光を検出できなかった。以下は全て直径50 μm での結果である)参照信号として波長よりも十分大きいが、検出器が飽和しないような直径を持つ別のアパーチャーを検出器前において減光した強度を測定し、微小アパーチャー透過光強度を規格化した。この規格化透過光強度を、FELのウィグラーのギャップを調整することで電磁波の波長を変えながら測定した。ウィグラーギャップは30から50 mmまで変化させた。これは波長にして約105から約55 μm まで変化させたことに対応する。なお電磁波は単色でなく、波長の20%程度の幅を持つ。ギャップが42 mmのところ、中心波長は微小アパーチャー直径と同程度の51 μm となった。

実験結果を下図に示す。ギャップが42 mm以上の

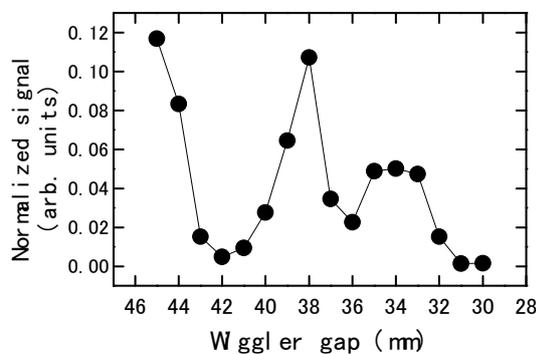


図 微小アパーチャーの透過規格化強度のウィグラーギャップ依存性。

領域、すなわち波長が微小アパーチャーよりも長い領域でも透過光が検出されている。しかし(1)式に従う単調変化でなく、幾つかの極大が観測されている。これらは光源の強度を反映しているものと考えられ、長波長領域での検出成分はアパーチャーの透過光ではなく、他の経路を回りこんで検出器に到達した成分と考えられる。これに対して、ギャップが42 mm以下の領域、すなわち波長が微小アパーチャーよりも短い領域では、波長の減少につれて透過光強度が単調に増大する様子を確認できる。

4. 考察及びまとめ

以上より電磁波の波長程度以下の空間分解は困難であることがわかった。波長程度であれば、電磁波を集光することでも達成できるが、電磁波ビームを理想的に集光することは困難で、ビーム径は通常波長の数倍程度になる。これに対し微小アパーチャーで制限することで確実に波長程度の空間分解が得られる。昨年度及び今年度の結果から、本実験系における高空間分解測定には、集光した上で微小アパーチャーを用いることが最善と考えられる。

Reference

- 1) H. A. Bethe: *Phys. Rev.* **66** (1944) 163.

共役環状ジンを基盤とした超分子集合のガンマ線照射による共役炭素骨格の構築

工学研究科生命先端工学専攻

久木一朗*, 米谷英里子, 藤内謙光, 宮田幹二

Construction of supramolecular architectures based on pi conjugated butadiyne macrocycle and transformation into novel carbon frameworks by gamma-ray irradiation

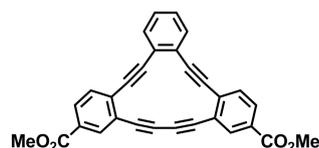
Department of Material and Life Science

Ichiro Hisaki,* Eriko Kometani, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata

Dehydrobenzo[14]annulene derivative **1** (DBA **1**) yielded five polymorphic crystals. This polymorphism was provided by conformational and interactional variety of the methyl ester groups introduced in noncentrosymmetric positions of DBA **1**. These crystals showed different fluorescent colors depending on the molecular arrangements even though the crystals were composed of the identical molecule. As results of fluorescence quantum yield, lifetime, and TRMC measurements, the long-wavelength emission band is attributed to physical or chemical defects, which depend on the magnitude of π -overlap of the DBA planes.

デヒドロベンゾアヌレン(DBA)は、C(sp)-C(sp²) 混合混成系の環状 π 共役分子である。環上に π 電子が広く非局在化しているため、光電子特性などの観点から大変興味深い。DBAのような π 共役化合物の固体物性は、一般に π スタックの重なりや向きなどによって大きく変化する。従って、多様な分子配列をもつ構造を構築し、体系的に物性と配列の相関を明らかにすることが重要である。この相関を検討する手法として、結晶多形を用いることは有用である。結晶多形は同一の分子から異なる分子配列をもつ結晶が得られる現象であり、分子配列が物性に与える影響のみを評価することができる。本研究では、多形を得るために[14]DBA 骨格の非中心対称位置にメチルエステル基を導入した DBA **1** を設計した (Scheme 1)。DBA 骨格の低い対称性、カルボニル基による分子の極性、メチルエステル基の配座変化、および分子間の多様な水素結合の形成により、多形が得られると考えた。さらにこの分子は、環内にブタジイン部位を含むことから、結晶中で立体規則的な重合による新たな炭素骨格の創出が期待される。

種々検討した結果、積極的な多形発現を利用することによって5つの[14]DBAの多形構造の構築に成功した。さらにこれらの蛍光特性や熱安定性、伝導性について検討し、光・電気特性は分子配列



Scheme 1. Molecular structure of octadehydrobenzo[14]annulene **1** (DBA **1**).

に依存したものであることを明らかにした¹⁾。

4-アミノ安息香酸を出発原料として8段階でDBA **1** を合成した。様々な再結晶条件で単結晶を作製すると、板状(Form **I**)、ブロック状(Form **II**, **II'**)、針状(Form **III**, **IV**)の多形を得た。5つの多形結晶はDBA類では最多である。単結晶X線構造解析の結果、DBA骨格の配列はそれぞれテーブ型(**I**)、2次元シート型(**II**, **II'**)、1次元カラム型(**III**, **IV**)であった(Figure 1)。結晶中ではメチルエステル基と、DBAの芳香環あるいはエステル基の水素原子との間に4種類のCH/O相互作用(S1, S2, B1, C1)が働いている(Figure 2)。S1およびS2相互作用が働く場合は平面構造を構築し、相補的なC1相互作用が働く場合は**III**, **IV**のような平面方向ではなく縦方向に分子が積層する構造を構築している。分子間での多様なCH/O相互作用と、DBA骨格の対称性の減少により多様な分子配列が得られたと考えられる。

* I. Hisaki, 06-6879-7405, hisaki@mls.eng.osaka-u.ac.jp

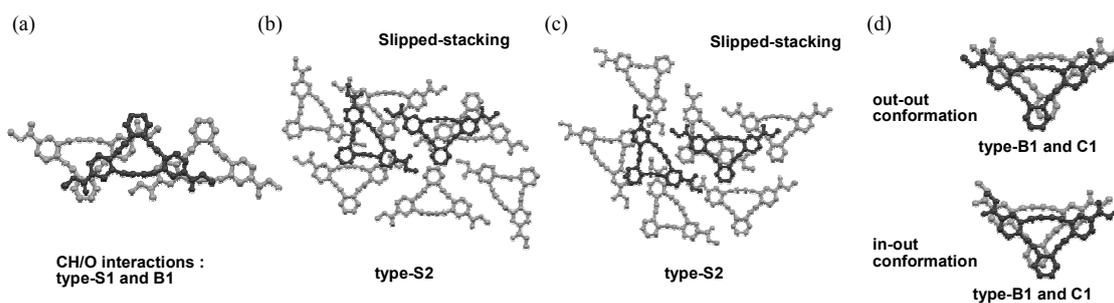


Figure 1. Selected packing diagrams of **I** (a), **II** (b), **II'** (c), **III** (d) and **IV** (e), as viewed from directly above the DBA planes.

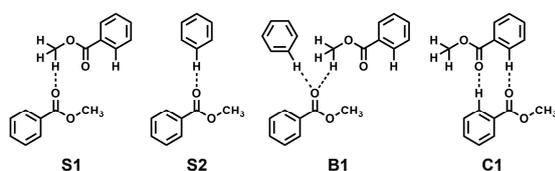


Figure 2. CH/O Interactions of the methyl ester groups observed in the polymorphic crystals of [14]DBA.

各結晶の固体蛍光スペクトルを測定すると、**III**、**IV**の蛍光極大波長は**I**、**II/II'**よりも約10 nm長波長シフトしていた(Figure 3)。これは**III**、**IV**の方がDBA環同士の重なりが大きいと考えられる。一方、興味深いことに**I**は530 nmに蛍光帯を示し、その強度は結晶の一粒一粒によって異なる。そのため、同一構造ながら青色蛍光を示す結晶(B-rich)と、緑色蛍光を示す結晶(G-rich)が得られた。**I** (G-rich)の530 nmでの蛍光寿命は短い10 ns以下であることから、この発光はエキシマー発光ではないことがわかった。また、負の係数を有する寿命成分が観測されたことから長波長側へのエネルギー移動が起こっていると考えられる。DBA結晶の電荷移動度を評価するために、それぞれの多形結晶を用いてFP-TRMC (Flash Photolysis Time Resolved Microwave Conductivity) を測定した。移動度は多形間に大きな差は見られなかったが、キャリアの寿命はDBA環の重なり小さい**I**、**II**では短く、大きい**III**、**IV**では長いことがわかった。キャリアの早い減衰は、結晶中にトラップサイトが多く含まれていることを示唆している。これより、**I** (G-rich)で見られる蛍光は特定の分子配列がもたらすエキシマーによる発光

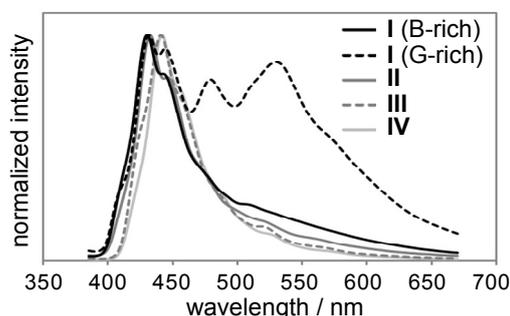


Figure 3. Fluorescence spectra of Forms **I-IV** ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

ではなく、エネルギー移動が効率的に起こったことによる、物理的あるいは化学的な格子欠陥からの発光であると考えられる。また、その格子欠陥の多さはDBA環の重なり面積に依存しており、重なりが大きい構造ほど欠陥が少ないことが示唆された。

DBA骨格にメチルエステル基を導入することによって5つの多形結晶を得ることに成功した。各結晶は超分子構造に依存した異なる蛍光特性・蛍光寿命を示し、**I**でのみ見られる長波長側の強い蛍光は、エキシマー発光ではなく格子欠陥によるものであることを明らかにした。ジアセチレンの立体規則的な重合を狙い、得られた結晶へのガンマ線照射を行ったが、分子配列が重合反応に適さなかったため、反応は進行しなかった。

Reference

- 1) I. Hisaki, E. Kometani, H. Shigemitsu, A. Saeki, S. Seki, N. Tohnai, M. Miyata. *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5488–5497 (2011)

γ線スペクトロメーターの開発および感度校正実験

レーザーエネルギー学研究センター^a、核融合科学研究所^b

有川安信^{a*}、細田裕計^a、長井隆浩、小島完興、安部勇輝、波元拓也、古賀麻由子、西村博明、中井光男、尾崎哲^b

The development and the sensitivity calibration of the γ -ray spectrometer

Institute of Laser Engineering, Osaka University^a, National Institute of Fusion Science^b

Yasunobu Arikawa^{a*}, Hirokazu Hosoda, Takahiro Nagai, Sadaoki Kojima, Yuki Abe, Takuya Namimoto, Mayuko Koga, Hiroaki Nishimura, Mitsuo Nakai, Tetsuo Ozaki,

Two types of the γ -ray spectrometer developed for laser fusion experiment were tested by using gamma rays from a Co-60 and Bremsstrahlung X-ray pulses generated by L-band LINAC. From both detectors the clear energy resolved X-ray spectra were observed for the first time.

レーザーエネルギー学研究センターでは高速点火方式によるレーザー核融合の研究が進められている。高速点火核融合はレーザー爆縮により高密度に圧縮された燃料に、超高強度レーザーによって生成する高速電子流を入射させ、点火温度まで加熱し、燃料全体を燃焼させるという方式である。現在の研究では高速加熱を実証する事が課題であり、そのために高速電子流と核融合プラズマの相互作用を正確に計測する事が求められる。従来計測器では計測できなかった観測が求められている対象の一つにX線のスペクトル計測がある。高速加熱では0.1MeVから2MeV程度の電子が加熱に最も寄与するが、この電子とプラズマの相互作用で制動放射として発生する0.1から2MeV域のX線スペクトルの計測が求められている。我々は2種類のX線スペクトル計測器を提案し、設計・開発を行ってきた。本実験では γ 線源およびX線源を用いた装置の性能評価実験を行った。線量の高い単色の γ 線源としてコバルト60施設の”Dog82”を用いた校正実験を行った。また連続X線スペクトル源としてLINAC Lバンドビームを金属ターゲットに入射させ、適切なエネルギースペクトルのX線源を発生させた。本書では2種類の計測器の実験結果をまとめる。

一つ目の計測器は吸収膜型 γ 線スペクトロメーターと呼ばれ、0.5MeV以下を可観測域となっている。

種類の異なる薄い金属膜フィルターとイメージングプレート(IP)を交互に置き、10種類程度の金属フィルターを用いる。手前から順にZ番号の低い物から高い物へと金属種を変え、X線吸収波長がステップ状で、吸収端がZ番号と共に高エネルギー側にシフトする事を利用し、それぞれのIPの感度域を変えていくことで、X線スペクトルを計測できる。図1に計測器の構造、図2にLINAC実験の配置図、図3に得られた連続スペクトルX線を示す。電子ビームをあてるターゲット種を鉛とアルミでX線スペクトルの違いを観測し、シミュレーション計算による信号と比較したところ大変良い一致が得られた。

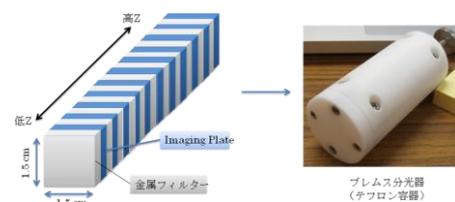


図1 吸収膜型 γ 線スペクトロメーターの構造図

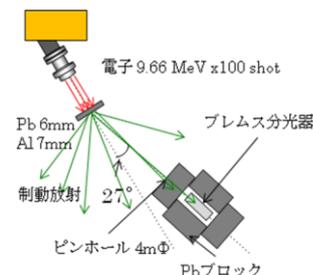


図2 実験配置図

* Y. Arikawa, 06-6879-8775, arikawa-y@ile.osaka-u.ac.jp;

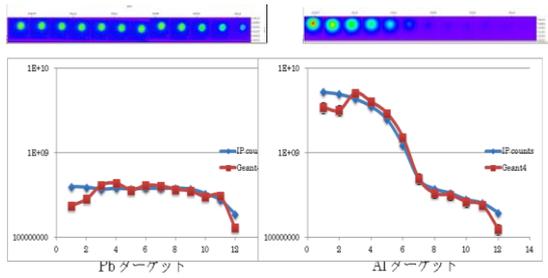


図3 得られたX線スペクトルとシミュレーション計算による比較。横軸はIPの番号で、縦軸は各々のIPから読み取られた信号値を表す。

この計測手法は計測器はシンプルであるが、得られた信号からスペクトルに焼き直すために計算が必要となる。本実験で得られたデータは本計測器の応答関数の基盤となる最も重要なデータとなった。今後この計測器は高速点火実験に導入される予定である。

二つ目の γ 線計測器はコンプトン散乱型 γ 線スペクトロメーターと呼ばれる。上記の計測器では観測できない0.5MeVより高いエネルギー領域を計測できる計測方式になっている。 γ 線は γ 線-電子変換材(2mm厚程度の石英板)でコンプトン散乱により電子に変換され、電子は方向スリットでコリメートされた後に磁石で偏向されエネルギー分解計測される。 γ 線のエネルギーはコンプトン散乱電子の方向角度とエネルギーから計測する事ができる。図4に計測器の構造図をしめす。黄色の帯状の部分が γ 線を示し、赤色の電子に変換されて、方向制限スリットと磁場によってスペクトル分解される様子を示す。図5にコバルト60実験によって得られた実験結果を示す。

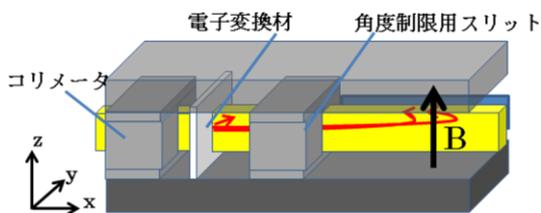


図5 コンプトン型 γ 線スペクトロメーター構造図
 γ 線が壁で散乱して直接IPに作用するバックグラウンド成分が大きいものの何とか γ 線信号を捉える事ができた。この方式で1MeV単色の γ 線のスペクトルを計測出来るのはこれが初めてであり、大きなマイルス

トーンとなった。同様にLINAC装置でも実験を行い、有意な信号を得た。。まだ詳細な解析が続けられている最中であるが、計測器開発にとって重要な結果を得た。今回はまだバックグラウンド遮蔽が不十分であるという事が明らかになった

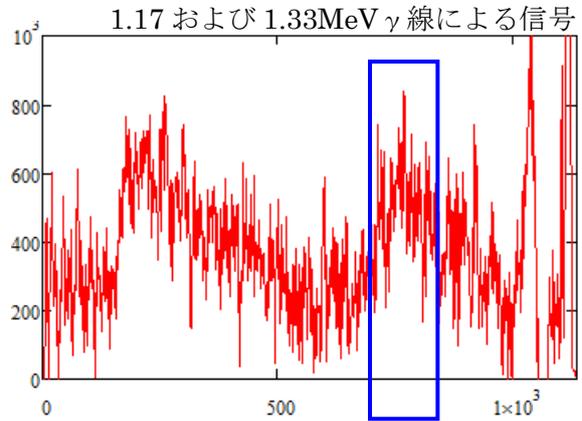


図5 コバルト60 γ 線による実験結果

まとめ

本実験では2種類の新開発 γ 線スペクトロメーターの性能評価実験を行った。吸収膜型 γ 線スペクトロメーターおよびコンプトン散乱型 γ 線スペクトロメーターについて、コバルト60およびLバンドLINACを用いて発生させたX線スペクトルの計測を行ったところ、設計通りの信号が観測された。これらのデータは計測器の基礎データとして非常に重要なデータとなった。今後これらの計測器は、本実験で明らかになった問題点に対する対策が施され、高速点火核融合実験に導入される予定である。

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

Electrical insulation materials used in the superconducting magnets of nuclear fusion reactor are the most radiation-sensitive materials among the components used in the reactor, and their mechanical properties or insulation properties are reported to be degraded by irradiation. In this study, we investigated the relationship between the mechanical strength of composite materials and the molecular structure of polymer matrix before and after irradiation in order to investigate the degradation of electrical insulation materials.

有機絶縁材料は、核融合炉超伝導磁石構成要素の中でも放射線に対する感受性が最も高く、耐放射線性の向上が求められている。これまでの陽電子消滅法や熱分析を用いた研究により、10MGy までのガンマ線照射によってガラス転移温度が低下する一方で自由体積が増加する傾向がみられ、照射による架橋密度の減少が示唆された。今年度の研究では、これらの架橋密度の減少が与える影響を調べるため、エポキシ系樹脂をマトリックスとする GFRP (Glass fiber reinforced plastic) の層間せん断強度試験を液体窒素温度で行い、ガンマ線照射による分子構造の変化が巨視的な機械的特性にどのような影響を与えるかを調べた。

試料としては、代表的なエポキシ樹脂である Epikote828 (三菱化学) を用い、ポリエーテル系アミンの硬化剤である Jeffamin D230, D400 (HUNTSMAN) で試料を作製した。ILSS 試験のための GFRP 試験片の形状を Fig.1 に示す。

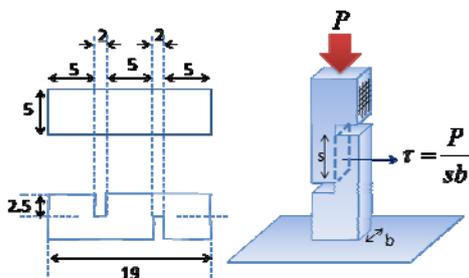


Fig.1 Double-notched specimen.

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 で照射を行った。照射前後の試料について液体窒素温度で圧縮試験を行い、層間せん断破壊強度を調べた。

Fig.2 に Epikote828/Jeffamine の GFRP の照射前後の ILSS 試験の結果を示す。

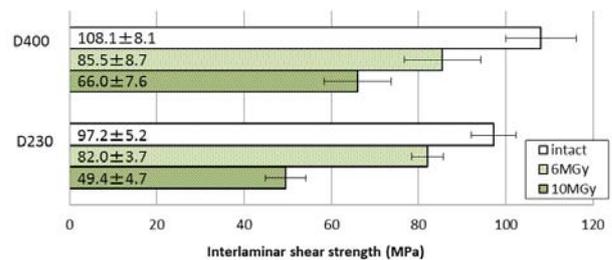


Fig.2 Tg' of CE/Epoxy resin compounds.

エポキシ樹脂は、低温工学の分野でも広く用いられている材料であるが、機械的強度は照射により明らかに低下した。これは、放射線の照射による分子鎖の切断のために架橋密度が大きく低下するためであると考えられ、このままでは ITER の TF コイルの絶縁材料のような放射線存在下での使用に耐えることは難しいと予想される。そこで、強い耐放射線性を持つ材料として期待されているシアネートエステル (CE) をエポキシ樹脂に添加することで、耐放射線性の向上の可能性を検討した。その結果、耐放射線性が向上する傾向が確認されたため、現在は、照射による構造変化について検討を行っている。

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

4. 年間行事報告

4-1 研究会報告

4-1-1 第7回（平成23年度第1回）量子ビーム科学研究施設研究会

Workshop on Research Laboratory for Quantum Beam Science on “Radiation Effects on DNA” was held in SANKEN Lecture Hall, on July 26, 2011. Three invited speakers, Prof. Jean Cadet, CEA/Grenoble, France, Prof. Shigenori Iwai, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, and Prof. Yang Tian, Tongji University, China, and six speakers in SANKEN presented their talks related to “Radiation Effects on DNA”.

量子ビーム科学研究施設平成23年度第1回研究会を2011年7月26日に産研講堂にて開催した。福島原発事故による放射線物質が生体に与える影響が心配されている折でもあり、DNAの放射線効果を取上げた。DNAは生命現象のすべての情報を持つ遺伝物質である。DNAに放射線が照射されるとDNA損傷(鎖切断、塩基反応)が起こり、生体に障害を引き起こす。その障害が生殖細胞中のDNAに起これば遺伝的影響として次世代に伝えられる可能性がある。一度の放射線照射によって生じたDNA損傷が、生殖細胞を通じて子孫に伝わりうる可能性がある。つまり、生物への放射線影響では、まずDNA損傷を理解することが必要である。

本研究会では、Jean Cadet教授(フランスCEA/Grenoble)、岩井成憲教授(基礎工学研究科)、Yang Tian教授(中国Tongji University)による招待講演と、量子ビーム科学研究施設に所属する関連研究者による講演、および総合討論を行った。

第7回（平成23年度第1回）量子ビーム科学研究施設研究会プログラム

Workshop of Research Laboratory for Quantum Beam Science on “Radiation Effects on DNA”

Lecture Hall, The Institute of Scientific and Industrial Research (SANKEN), Osaka University

July 26 (Tuesday), 2011

| | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10:45-11:00 | Tetsuro Majima, SANKEN, Osaka University, Japan “Radiation Effects on DNA” |
| 11:00-11:30 | Kiyohiko Kawai and Tetsuro Majima, SANKEN, Osaka University, Japan “Hole Transfer in DNA” |
| 11:30-12:00 | Mamoru Fujitsuka and Tetsuro Majima, SANKEN, Osaka University, Japan “Excess Electron Transfer in DNA” |
| 13:15-13:30 | Goro Isoyama, SANKEN, Osaka University, Japan “Introduction of the Research Laboratory for Quantum Beam Science at SANKEN” |
| 13:30-14:30 | Jean Cadet, Institut Nanosciences & Cryogénie, CEA/Grenoble, France “Radiation-induced damage to cellular DNA: formation and mechanistic insights” |
| 14:30-15:00 | Shigenori Iwai, Division of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan “Fluorescence detection of the repair of radiation-induced DNA damage using synthetic oligonucleotides” |

| | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15:30-16:00 | Kazuo Kobayashi, SANKEN, Osaka University, Japan “Dynamics of Radical Cations of Guanine and Adenine in Duplex DNA Studied by Pulse Radiolysis” |
| 16:00-16:30 | Yo-ichi Yoshida, Takafumi Kondoh, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Kimihiro Norizawa, Atsushi Ogata, SANKEN, Osaka University, Japan “New quantum-beam development for radiation therapy” Chair, Tetsuro Majima |
| 17:00-18:00 | Yang Tian, Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai, China “Real-time and In vivo Monitoring of Reactive Oxygen Species (ROS) Based on Designed Functional Materials” |
| 18:00-18:30 | Discussion and Closing Remarks |

総合討論では、DNA 放射線効果は DNA を取り巻く条件に強く依存するので非常に複雑になる。したがって、様々な条件下での DNA 放射線化学研究が重要であることなどが強調された。講演者、参加者各位にお礼申し上げます。

4-1-2 第 8 回（平成 23 年度第 2 回）量子ビーム科学研究施設研究会

今回のテーマは量子ビームの発生と利用で、プログラムに示すように前半の 3 件が陽電子に関する燃料電池用固体高分子電解質膜の物性評価、及び劣化機構の理論的アプローチの発表であり、後半 4 件が自由電子レーザーの発生部及びその利用としてテラヘルツ波に関する発表であった。25 人程度が参加し活発な議論が交わされた。発表会の後、施設見学会及び懇親会を開催し、有意義な時間を過ごすことができた。

第 8 回（平成 23 年度第 2 回）量子ビーム科学研究施設研究会プログラム ～量子ビームの発生と利用～

日時： 平成23年12月16日（金）13：30-18：10

場所： 大阪大学・産業科学研究所管理棟 1F 講堂

| | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 13:30～13:40 | 開会の挨拶 磯山 悟朗 (座長：) 加藤 龍好 |
| 13:40～14:10 | 燃料電池用フッ素系固体高分子電解質膜のラジカルによる劣化機構 誉田 義英（大阪大学産業科学研究所） |
| 14:10～14:40 | Study of Nafion thin films by positron annihilation spectroscopy Hamdy F.M. Mohamed (FCCJ/Minia Univ.(エジプト)) |
| 14:40～15:10 | 高分子形燃料電池電解質の劣化機構解明へのマルチスケール化学工学によるアプローチ 高羽 洋充（東北大学） |
| 15：10-15：30 | 休憩 |

- (座長：) 楊 金峰
- 15:30～16:00 コンパクト短波長自由電子レーザー施設 SACLA のレーザー性能
田中 均 (理化学研究所播磨研究所)
- 16:00～16:30 産研 L バンドライナック FEL 高度化のための研究開発
川瀬 啓悟 (大阪大学産業科学研究所)
- (座長：) 誉田 義英
- 16:30～17:00 高強度テラヘルツ FEL 光を用いた利用実験
入澤 明典 (大阪大学産業科学研究所)
- 17:00～17:30 高強度 THz パルスが創る物質制御
永井 正也 (大阪大学大学院基礎工学研究科)
- 17:30～17:35 閉会の挨拶
- 17:35～18:10 見学会
- 18:10～ 懇親会

4-1-3 第9回(平成23年度第3回)量子ビーム科学研究施設研究会

第3回量子ビーム科学研究施設研究会は、「放射線を利用したレジスト研究」のテーマで開催された。この研究分野は、半導体製造の次世代リソグラフィ技術の最有力候補であるEUVリソグラフィに用いるレジストをはじめとして、産業界にも不可欠で重要な分野である。これを反映して講演者以外の外部からの参加者もあり、25名以上という多数の参加者が集まって非常に盛会であった。学外から3件、所内から3件の講演が行われ、議論も活発であった。パルスラジオリシス等レジスト研究に必須の基礎研究の重要性が確認された。見学会についても参加者に興味をもっていただき好評であった。

第9回(平成23年度第3回)量子ビーム科学研究施設研究会プログラム ～放射線を利用したレジスト研究～

日時： 平成24年2月9日(木) 13:00～17:15

場所： 産業科学研究所管理棟1F講堂

- 13:00～13:10 開会の挨拶
磯山 悟朗
- 13:10～13:40 化学増幅型レジストの反応機構の研究
古澤 孝弘 (大阪大学産業科学研究所)
- 13:40～14:10 LSI実装で必要とされる感光性材料
上野 巧 (信州大学)
- 14:10～14:40 パルスラジオリシスを用いたレジスト材料の研究

- 田川 精一 (大阪大学産業科学研究所)
- 14:40～15:10 フェムト秒パルスラジオリシスによるドデカン中のジェミネートイオン再結合の研究
近藤 孝文 (大阪大学産業科学研究所)
- 15:10～15:30 休憩 20分
- 15:30～16:00 分子空孔を有するレジスト材料の創製
工藤 宏人 (神奈川大学)
- 16:00～16:30 ポリマー型電子線レジストの再開発
河田 敦 (東京材料)
- 16:30～17:15 見学会
- 17:15～18:00 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 11 回量子ビーム科学研究施設運営委員会
日時：平成 23 年 4 月 25 日 (月) 15:10-16:10
場所：管理棟中会議室

- 1) H21 年度決算
- 2) H22 年度予算
- 3) 新組織図

- 2) H23 拠点利用に関するテーマ
- 3) 後期安全審査結果
- 4) 後期 L バンド運転スケジュール
- 5) L バンドライナック運転資格
- 6) 第 3 回量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会報告

第 12 回量子ビーム科学研究施設運営委員会
日時：平成 23 年 9 月 26 日 (月) 15:15-16:00
場所：管理棟中会議室

- 1) H23 年度後期共同利用に関するテーマ

第 13 回量子ビーム科学研究施設運営委員会
日時：平成 23 年 1 月 20 日 (金) 持ち回り

- 1) 運転資格者承認について

4-2-2 量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会

第 3 回量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会
日時：H23 年 7 月 28 日 (木) 10:00-11:30
場所：管理棟 2F 中会議室

- 1) H22 年度予算と H23 年度予算
- 2) H23 年度一般・拠点共同利用
- 3) 次期計画について
- 4) コバルト棟改修と RF 電子銃ライナックの移設

4-2-3 量子ビーム科学研究施設専門委員会

第28回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年4月5日（木）16:45-17:30

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H23年度運営体制
- 2) 概算要求
- 3) 将来計画

第29回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年4月21日（木）16:10-18:15

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H22年度決算
- 2) H23予算案
- 3) RF電子銃ライナック移設に関して

第30回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年5月17日（木）16:10-17:30

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 将来計画
- 2) H23年度予算
- 3) 研究会の日程

第31回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年6月11日（木）15:50-17:10

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 将来計画
- 2) 予備費の使い方
- 3) 7月研究会
- 4) 研究会旅費費用

第32回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年7月21日（木）14:20-16:00

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H23年度後期募集に関して
- 2) 節電について
- 3) 将来計画

第33回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年9月15日（木）16:00-17:15

場所：施設ミーティングルーム

- 1) H23年度後期テーマ
- 2) H23年度拠点テーマ
- 3) Lバンド後期マシンタイム配分
- 4) 営繕工事要求
- 5) 運転資格追加

第34回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年10月20日（木）16:00-17:00

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 田川研の実験体制
- 2) 次回研究会
- 3) 専門委員会・安全審査内規案
- 4) 課金請求案内文見直し
- 5) 運転資格者追加

第35回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年11月17日（木）17:40-19:00

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 専門委員会・安全審査内規案
- 2) 会計途中経過
- 3) 研究会スケジュール
- 4) H24教育研究等重点経費
- 5) 運転資格者追加

第36回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成23年12月15日（金）12:00-12:45

場所：施設ミーティングルーム

- 1) 成果報告会日程について
- 2) 予算執行状況
- 3) 概算要求・教育研究等重点経費
- 4) 1月の研究会について

第37回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：平成24年1月19日（木）15:30-16:00

場所：施設ミーティングルーム

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1) Lバンド加速管不具合について | 場所：施設ミーティングルーム |
| 2) 次回研究会について | 1) Lバンド加速管不具合 |
| 3) 予算執行状況 | 2) H23 年度前期募集 |
| 4) Lバンド運転資格 B について | 3) H23 年度拠点募集 |
| 5) テラヘルツカメラについて | 4) 専門委員会・運営委員会・安全審査委員会内規 |
| | 5) 非常勤職員 |

第 38 回量子ビーム科学研究施設専門委員会
 日時：平成 23 年 2 月 16 日（木）16:10-17:30

4-3 見学者リスト（団体）

| 年 | 日付 | 団体名 |
|---------|-----------|--------------------|
| 平成 23 年 | 6 月 24 日 | 豊中高校 PTA |
| | 6 月 24 日 | 武庫川女子大学附属高校 |
| | 6 月 29 日 | 静岡県立浜松北高校 |
| | 8 月 5 日 | 大分スーパーサイエンスコンソーシアム |
| | 8 月 31 日 | 茨木市消防本部 |
| | 9 月 1 日 | 社団法人日本産業機械工業関西支部 |
| | 9 月 7 日 | 群馬県立高崎高校 |
| | 10 月 6 日 | 島根県立出雲高校 |
| | 10 月 24 日 | 広島県立広島国泰寺高校 |
| | 11 月 4 日 | 大阪星光学院高校 |
| | 12 月 14 日 | 大阪国際学園大和田高校 |

5. 放射線安全管理報告

5-1 平成23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（100名）

日時：平成23年4月26日（火）13:30 ～ 15:30 （第1回）

平成23年4月27日（水）13:30 ～ 15:30 （第2回）

平成23年4月28日（木）13:30 ～ 15:30 （第3回）

会場：大阪大学コンベンションセンター3F MOホール

主催：ラジオアイソトープ総合センター

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

- 新規・継続・X線装置使用者・核燃料物質使用者（53名）

平成23年度放射線業務従事者教育訓練

日時：平成23年5月12日（金）10時～17時15分

場所：産研管理棟講堂

訓練内容： 放射線を安全に利用するために
放射線の人体に与える影響と障害防止法
放射性の安全取扱い
放射線障害予防規程
RI実験室と量子ビーム実験室、酸化ウラン使用室の使用方法
施設の実際の取り扱いについて

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。
- ✓ 施設部位に内側より解錠防止策を施した。
- ✓ 毎月空間線量測定による環境放射線汚染点検を行った。

6. 研究成果リスト

原著論文

1. Direct observation of a pressure-induced metal-insulator transition in LiV_2O_4 by optical studies, A. Irizawa, S. Suga, G. Isoyama, K. Shimai, K. Sato, K. Iizuka, T. Nanba, A. Higashiya, S. Niitaka, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 235116.
2. Candidate for the 2^+ excited Hoyle state at $E_x \sim 10$ MeV in ^{12}C , M. Itoh, H. Akimune, M. Fujiwara, U. Garg, N. Hashimoto, T. Kawabata, K. Kawase, S. Kishi, T. Murakami, K. Nakanishi, Y. Nakatsugawa, B.K. Nayak, S. Okumura, H. Sakaguchi, H. Takeda, S. Terashima, M. Uchida, Y. Yasuda, M. Yosoi, and J. Zenihiro, *Phys. Rev. C* **84** (2011) 54308.
3. Optical Study of charge instability in $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ in comparison with $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ and $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$, S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, T. Hajiri, M. Matsunami, T. Mori, A. Irizawa, Y. Muro, J. Kajino, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 165125.
4. Effect of the Laser Contrast Ratio within Picosecond Timescales on Generating a High-Quality Electron Beam by Laser-Plasma Interaction, Hideyuki Kotaki, Masaki Kando, Izuru Daitio, Takashi Kameshima, Keigo Kawase, Liming Chen, Yuji Fukuda, James k. Koga, Hiromitsu Kiriyama, Shuji Kondo, Shuhei Kanazawa, Yoshiki Nakai, Takuya Shimomura, Manabu Tanoue, Atsushi Akutsu, Hajime Okada, Tomohiro Motomura, and Sergei V. Bulanov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 66401.
5. L-band Photocathode RF gun at KEK-STF, H. Sugiyama, Y. Takahashi, H. Hayano, J. Urakawa, S. Kashiwagi, G. Isoyama, R. Kato, N. Sugimoto and M. Kuriki, *J. Phys.: Conf. Ser.* **298** (2011) 012015.
6. Efficient generation of Xe K-shell x rays by high-contrast interaction with submicrometer clusters, Yukio Hayashi, Alexander S. Pirozhkov, Masaki Kando, Yuji Fukuda, Anatoly Faenov, Keigo Kawase, Tatiana Pikuz, Tatsufumi Nakamura, Hiromitsu Kiriyama, Hajime Okada, and Sergei V. Bulanov, *Opt. Lett.* **36** (2011) 1614.
7. Electronic-Structure-Driven Magnetic Ordering in a Kondo Semiconductor $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$, Shin-ichi Kimura, Takuya Iizuka, Hidetoshi Miyazaki, Akinori Irizawa, Yuji Muro, and Toshiro Takabatake, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 56404.
8. Longitudinal phase-space and transverse slice emittance measurements of high-brightness electron beams at ISIR, Osaka University, R. Kato, S. Kashiwagi, Y. Morio, K. Furuhashi, Y. Terasawa, G. Isoyama, *Nucl. Instrum. Meth. A* **637** (2011)

S80.

9. Development of a sub-MeV X-ray source via Compton backscattering, K. Kawase, M. Kando, T. Hayakawa, I. Daito, S. Kondo, T. Homma, T. Kameshima, H. Kotaki, L.-M. Chen, Y. Fukuda, A. Faenov, T. Shizuma, T. Shimomura, H. Yoshida, R. Hajima, M. Fujiwara, S.V. Bulanov, T. Kimura, T. Tajima, *Nucl. Instrum. Meth. A* 637 (2011) S141.
10. Evidence for Crystal-Face-Dependent TiO₂ Photocatalysis from Single-Molecule Imaging and Kinetic Analysis, T. Tachikawa, S. Yamashita, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133(18), 7197-7204.
11. Direct Measurement of the Dynamics of Excess Electron Transfer through Consecutive Thymine Sequence in DNA, . J. Park, M. Fujitsuka, K. Kawai, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc. (Commun.)* 2011, 133 (39), 15320-15323.
12. Probing the charge-transfer dynamics in DNA at the single-molecule level, K. Kawai, E. Matsutani, A. Maruyama, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133(39), 15568-15577.
13. pH-induced Intramolecular Folding Dynamics of i-motif DNA, J. Choi, S. Kim, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (40), 16146-16153.
14. Delocalization of Positive Charge in π -Stacked Multi-Benzene Rings in Multi-Layered Cyclophanes, M. Fujitsuka, S. Tojo, M. Shibahara, M. Watanabe, T. Shinmyozu, and T. Majima, *J. Phys. Chem. A* 2011, 115(5), 741-746.
15. Structural Relaxation in the Singlet Excited State of Star-Shaped Oligofluorenes having a Truxene or Isotruxene as a Core, M. Fujitsuka, D. W. Cho, H.-H. Huang, J.-Sha Yang, and T. Majima, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115(46), 13502-13507.
16. Self-assembly of Polydeoxyadenylic Acid Studied at the Single-Molecule Level, S. Kim, J. Choi, and T. Majima, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115(51), 15399-15405.
17. Photoinduced Electron Transfer in a Quantum Dot–Cucurbituril Supramolecular Complex, S.-C. Cui, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115(5), 182-1830.
18. Response to Comment on “Photocatalytic Oxidation Mechanism of As(III) on TiO₂: Unique Role of As(III) as a Charge Recombinant Species”, D. Monllor-Satoca, T. Tachikawa, T. Majima, and W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45(5), 2030-2031.
19. Single-Molecule, Single-Particle Observation of Size-Dependent Photocatalytic Activity in Au/TiO₂ Nanocomposites, N. Wang, T. Tachikawa, and T. Majima, *Chem. Sci.* 2011, 2(5), 891-900.
20. Unfolding Dynamics of Cytochrome c Revealed by Single-Molecule and

- Ensemble-Averaged Spectroscopy, J. Choi, S. Kim, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13(13), 5651-5658.
21. Reorganization Energy of Supramolecular Donor-Acceptor Dyad of Octaethylporphyrin Isomers: Experimental and Computational Study, M. Fujitsuka, H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, and T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. A* 2011, 217(1), 242-248.
 22. ¹³C-selective infrared multiple photon dissociation of β-propiolactone by a free electron laser, Y. Miyamoto, T. Majima, S. Arai, K. Katsumata, H. Akagi, A. Maeda, H. Hata, K. Kuramochi, Y. Kato, and K. Tsukiyama, *Nucl. Instrum. Meth. B* 269(2), 180-184.
 23. HOMO energy gap dependence of hole-transfer kinetics in DNA, K. Kawai, M. Hayashi, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* *accepted*.
 24. Single-molecule charge transfer dynamics in dye-sensitized p-type NiO solar cells: influences of insulating Al₂O₃ layers, Z. Bian, T. Tachikawa, S.-C. Cui, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Chem. Sci.* 2012, 3(2), 370-379.
 25. Photocatalytic Oxidation Surfaces on Anatase TiO₂ Crystal Revealed by Single-Particle Chemiluminescence Imaging, T. Tachikawa and T. Majima, *Chem. Commun.* DOI:10.1039/C2CC30597F.
 26. S₂ Emission from Chemically Modified BODIPYs, D. W. Cho, M. Fujitsuka, J. H. Ryu, M. H. Lee, H. K. Kim, T. Majima, and C. Im, *Chem. Commun.* DOI:10.1039/c0xx00000x.
 27. Dye-Sensitized Electron Transfer on Graphene Oxide Nanosheets: Dual Pathways for Fluorescence Quenching, T. Tachikawa, S.-C. Cui, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI:10.1039/C2CP23317G.
 28. Generation of singlet oxygen during photosensitized one-electron oxidation of DNA, Y. Osakada, K. Kawai, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, K. Tainaka, S. Tero-Kubota, and T. Majima, *Chem. Eur. J.* 2012, 18(4), 1060-1063.
 29. Excess Electron Injection and Transfer in Terthiophene-Modified DNA: Terthiophene as a Photosensitizing Electron Donor for Thymine, Cytosine, and Adenine, M. J. Park, M. Fujitsuka, K. Kawai, and T. Majima, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 2056–2062.
 30. Radical-induced degradation mechanism of perfluorinated polymer electrolyte membrane, R. Uegaki, Y. Akiyama, S. Tojo, Y. Honda. S. Nishijima, *J. Power Sources*, 196(2011)9856-9861.
 31. 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).
32. Ultrafast pulse radiolysis, J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, Y. Yoshida, *Nucl. Instrum. Meth. A* 629, 6-10 (2011).
 33. Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction, J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, *Nucl. Instrum. Meth. A* 637, S24-S29 (2011).
 34. Collective energy loss of attosecond electron bunches, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, J. Yang, Y. Yoshida, S. Kashiwagi, T. Kaneko, *Nucl. Instrum. Meth. A* 637, S95-S98 (2011).
 35. Development of Femtosecond Photocathode RF Gun, K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, *Nucl. Instrum. Meth. A* 659, 44-48 (2011).
 36. Proposal for Generation of High-intensity Monochromatic Cherenkov Radiation in THz Range by Femtosecond Electron Bunches in Impurity-doped semiconductor tube, K. Kan, J. Yang, K. Norizawa, T. Kondoh, Y. Yoshida, A. Ogata, *Radiat. Phys. Chem.* 80, 1323-1326 (2011).
 37. Multimode terahertz-wave generation using coherent Cherenkov radiation, K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 99, 231503 (2011).
 38. 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.
 39. Measurement of the Ion Beam Pulse Radiolysis Using Scintillator, T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, Y. Yoshida, H. Shibata, S. Kurashima, M. Taguchi, *JAEA-Review, JAEA Takasaki Annual Report 2011*, in press.
 40. 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.
 41. Feasibility Study of Chemically Amplified Resists for Short Wavelength Extreme Ultraviolet Lithography, T. Kozawa and A. Erdmann, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 026501.
 42. 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.
 43. 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) 030209.

44. 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) 036505.
45. Dynamics of Radical Cation of Poly(styrene acrylate)-Based Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet and Electron Beam Lithography, Y. Tajima, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Fujiyoshi, and T. Sumiyoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 06GD03.
46. Determination of Optimum Thermalization Distance Based on Trade-off Relationship between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, T. Kozawa and S. Tagawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 24 (2011) 137-142.
47. Effect of Acid Generator Decomposition during Exposure on Acid Image Quality of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, T. Kozawa and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 076505.
48. Assessment and Extendibility of Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography: Consideration of Nanolithography beyond 22nm Half-Pitch, T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 076503.
49. Dissolution Kinetics in Chemically Amplified EUV Resist, H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Mimura, T. Iwai, and J. Onodera, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 24 (2011) 405-410.
50. Geminate Charge Recombination in Liquid Alkane with Concentrated CCl₄: Effects of CCl₄ Radical Anion and Narrowing of Initial Distribution of Cl, A. Saeki, N. Yamamoto, Y. Yoshida, and T. Kozawa, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 10166 0173.
51. Electron Beam Lithography Using Highly Sensitive Negative Type of Plant-Based Resist Material Derived from Biomass on Hardmask Layer, S. Takei, A. Oshima, A. Sekiguchi, N. Yanamori, M. Kashiwakura, T. Kozawa, and S. Tagawa, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 106502.
52. Theoretical Study of Exposure Latitude of Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography, T. Kozawa and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 106502.
53. Analysis of Dose-Pitch Matrices of Line Width and Edge Roughness of Chemically Amplified Fullerene Resist, T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 126501.
54. Wavelength Dependence of Lithography Resolution in Extreme Ultraviolet Region, T. Kozawa and T. Itani, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 126501.

55. 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 Ariki Matsuoka, *J. Biol. Inorg. Chem.* *16*, 599-609 (2011).
56. Identification and functional and spectral characterization of a globin-coupled histidine kinase from *Anaeromyxobacter* sp. Fw109-5, Kenichi Kitanishi, Kazuo Kobayashi, Takeshi Uchida, Koichiro Ishimori, Jotaro Igarashi, and Toru Shimizu, *J. Biol. Chem.* *286*, 35522-35534 (2011).
57. Leu65 in the Heme Distal Side is Critical for the Stability of the Fe(II)-O₂ Complex of YddV, a Globin-coupled Oxygen Sensor Diguanylate Cyclase, Toru Shimizu, Kyosuke Nakajima, Kenichi Kitanishi, Kazuo Kobayashi, Nagao Kobayashi, Jotaro Igarashi, *J. Biol. Inorg. Chem. in press*.
58. Protein Conformational Changes in the Oxidative-Stress Sensor, SoxR, upon Redox Change of the [2Fe-2S] Cluster Probed with Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy, Kazuo Kobayashi, Misao Mizuno, Mayu Fujikawa, and Yasuhisa Mizutani, *Biochemistry* *50*, 9468-9474 (2011).

国際会議論文

1. J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Murooka, Y. Yoshida, K. Tanimura, Femtoscond RF gun based MeV electron diffraction, FROAN4, 2011 Particle Accelerator Conference, Mar. 28- Apr. 1, New York, USA.
2. K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, Bunch Length Measurement Using Coherent Cherenkov Radiation, TUPD30, DIPAC2011, May 16-18, 2011, Hamburg, Germany.
3. J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, Photoinjector Based MeV Electron Microscopy, TUPD85, DIPAC2011, May 16-18, 2011, Hamburg, Germany.
4. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, Time-Dependent Behavior of Electron in n-Dodecane by Femtosecond Pulse Radiolysis, 27th Miller Conference on Radiation Chemistry, May 20-25, 2011, Tällberg, Sweden.
5. K. Norizawa, T. Toigawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida, Formation process and Reactivity of Hydrated Electron Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis, 27th Miller Conference on Radiation Chemistry, May 20-25, 2011, Tällberg, Sweden.
6. T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida,

- Observation of Solvation and Pre-solvation of Electrons in Alcohol Radiolysis, 27th Miller Conference on Radiation Chemistry, May 20-25, 2011, Tällberg, Sweden.
7. Y. Yoshida, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, T. Toigawa, A. Ogata, S. Tagawa, Femtosecond Pulse Radiolysis System on Primary Process of Radiation Chemistry, 12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Oral, Aug. 27- Sep. 1, 2011, Zalakaros, Hungary.
 8. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa, Y. Yoshida, Time-dependent Behavior of Electron in n-Dodecane Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis, P35, 12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Aug. 27- Sep. 1, 2011, Zalakaros, Hungary.
 9. J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Murooka, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, Femtosecond Photo injector and Relativistic Electron Microscopy, TUPC057, 2nd International Particle Accelerator Conference, Sep. 4-9, 2011, San Sebastian, Spain.
 10. K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, Generation of Multimode Quasi-monochromatic Terahertz, TUPC101, 2nd International Particle Accelerator Conference, Sep. 4-9, 2011, San Sebastian, Spain.
 11. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Toigawa, A. Ogata, H. Kobayashi, S. Tagawa, Y. Yoshida, Time-Dependent Behavior of Short Lived Active Species in Polymer Model Compound Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis for Advanced Nano-Fabrication, PI-30, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Nov. 10-11, 2011, Osaka University, Japan.
 12. K. Norizawa, T. Toigawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida, The Formation and Reaction Process of Hydrated Electron Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis, PI-31, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Nov. 10-11, 2011, Osaka University, Japan.
 13. K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, Coherent Cherenkov Radiation for Quasi-monochromatic Terahertz Probe Light for Nano-scale Information, PII-28, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Nov. 10-11, 2011, Osaka University, Japan.
 14. T. Toigawa, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, T. Kozawa, Y. Yoshida, Observation of Solvation and Pre-solvation of Electrons in Alcohol Radiolysis, PII-30, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Nov. 10-11, 2011, Osaka University, Japan.
 15. K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, Multimode Terahertz-wave Generation Using Femtosecond Electron Beam, P52, The 15th

SANKEN International Symposium and The 10th SANKEN Nanotechnology Symposium, Jan. 12-13, 2012, Osaka University, Japan.

16. T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Toigawa, A. Ogata, H. Kobayashi, S. Tagawa, Y. Yoshida, Electron Capture in Polymer Model Compound Studied by Femtosecond Pulse Radiolysis for Advanced Nano-Fabrication., P53, The 15th SANKEN International Symposium and The 10th SANKEN Nanotechnology Symposium, Jan. 12-13, 2012, Osaka University, Japan.
17. J. Yang, Dynamic Transmission Electron Microscopy using Femtosecond MeV Electron Beam, The 3rd Asian Core Workshop on Advanced Quantum-Beam Sources and Applications, Feb. 23-24, KAERI INTEC, Korea.
18. G. Isoyama, R. Kato, K. Watanabe, H. Hayano, H. Sugiyama, J. Urakawa, Y. Takahashi, S. Kashiwagi, RF Processing of L-band RF gun for KEK-STF, M. Kuriki, H. Iijima, Y. Masumoto, Proceedings of IPAC2011, San Sebastian, Spain, MOPC014.
19. Y. Tomi, F. Mishima, Y. Akiyama, Y. Izumi, A. Nishimura, S. Nishijima, Study of Irradiation Effect on Electrical Insulation Material for Superconducting Magnet of Nuclear Fusion Reactor, (MT-22) 22nd International Conference on Magnet Technology, Sep.12-16, 2011(Marseille, France)conference programme, 2GP3 -9, p.57.
20. Y. Honda, Y. Aoyagi, S. Tojo, R. Uegaki, Y. Akiyama, S. Nishijima, Analysis of degradation process of perfluorinated polymer electrolyte membrane with positron, 10th Int. Workshop on Positron and Positronium Chemistry, Sep 5-9, 2011, Smolenice, Slovakia.

解説・総説・その他

1. 単一分子蛍光分光法による DNA およびタンパク質の構造変化のダイナミクス, 崔 正勸・真嶋哲朗, 高分子 2011, 60(2), 70-73. (展望, 特集”単分子分光法: 高分子試料のナノ世界を見る新手法”) (編集・発行 高分子学会)
2. 8-Oxo-7,8-Dihydro-2'-Deoxyguanosine Produces a Long-Lived Charge-Separated State in DNA Leading to its Efficient and Exclusive Degradation During the Photosensitized One-Electron Oxidation of DNA, K. Kawai and T. Majima, Photomed. Photobiol. 2011, 32, 35-36.
3. DNA 内電荷移動, 藤塚 守・真嶋哲朗, CSJ カレントレビュー6 核酸化学のニュートレンド」の 10 章 (編集・発行 化学同人) 2011, 116-123.
4. Conformational Changes of Non-B DNA, J. Choi and T. Majima, Chem. Soc. Rev.

- (Themed issue, invited) 2011, 40 (12), 5893 – 5909.
5. Recent Approach in Radiation Chemistry towards Material and Biological Science, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.* (Perspectives, invited) 2011, 2(23), 2965-2971. (cover of the issue)
 6. Single-Molecule, Single-Particle Approaches for Exploring the Structure and Kinetics of Nanocatalysts, Takashi Tachikawa and Tetsuro Majima, *Langmuir* (Special Issue “Colloidal Nanoplasmonics”, Perspective, invited), 2012, accepted.
 7. Photoluminescence Spectroscopy of Single Semiconductor, T. Tachikawa and T. Majima, in “Handbook of Luminescent Semiconductor Materials”, Chapter 14, Eds. Leah Bergman and Jeanne L. McHale, CRC Press, Taylor & Francis Group, 391-410 (2011). (cover of the issue)
 8. G-C content independent long-range charge transfer through DNA, K. Kawai and T. Majima, in “Electronic and Magnetic Properties of Chiral Molecules and Supramolecular Architectures for Topics in Current Chemistry”, ed by Ron Naaman, Springer-Verlag, Inc., Berlin, 298, 129-142 (2011).
 9. Delocalization and migration of excitation energy and charge in supramolecular systems, M. Fujitsuka and T. Majima, in “Supramolecular Effects in Photochemical and Photophysical Processes”, edited by V. Ramamurthy and Yoshihisa Inoue, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, U.S.A 517-545 (2011).
 10. Photoinduced Electron Transfer Processes in Biological and Artificial Supramolecules, M. Fujitsuka and T. Majima, in “Supramolecular Chemistry from Molecules to Nanomaterials, 'Molecular Devices: Electron Transfer' (SMC090)”, edited by Jonathan W. Steed and Philip A. Gale, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp 2365-2396 (2012).
 11. Charge Transfer in DNA, M. Fujitsuka and T. Majima, in “Handbook of Radicals in Chemistry, Biology & Materials”, Vol. 3 (Chemical Biology), edited by Chrysostomos Chatgililoglu and Armido Studer, John Wiley & Sons, Inc., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, UK (2012). DOI: 10.1002/9780470971253.rad041
 12. 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、33-38 (2011).

7. 量子ビーム科学研究施設員名簿

| | | | |
|--------|--------|--------|-------------------|
| 施設長(兼) | 磯山 悟朗 | 教授 | 量子ビーム発生科学研究分野 |
| 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 | 吉田 陽一 | 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 |
| | 菅 晃一 | 特任講師 | 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 | 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 | 励起分子化学研究分野 |
| | 崔 正勸 | 特任助教 | 励起分子化学研究分野 |
| | 古澤 孝弘 | 教授 | 量子ビーム物質科学研究分野 |
| | 小林 一雄 | 助教 | 量子ビーム物質科学研究分野 |
| | 山本 洋揮 | 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 |
| | 成瀬 延康 | 助教 | 励起物性科学 |
| | 古川 和弥 | 技術職員 | 技術室 |
| | 山本 保 | 技術補佐員 | 技術室 |
| | 久保 久美子 | 派遣事務職員 | |

(H24年3月現在)

大阪大学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