

パルスラジオリシス法による転写因子 SoxR の応答機構特異性に関する研究

阪大産研量子ビーム物質科学

○小林一雄、田中隆弘、古澤孝弘

RSpecificity in Mechanism of Transcriptional Factor SoxR
Studied by Pulse Radiolysis Method

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

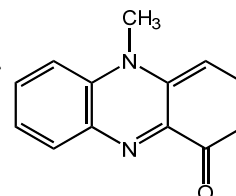
Kazuo Kobayashi, Takahiro Tanaka, Takahiro Kozawa

The transcription factor SoxR in bacteria containing a [2Fe-2S] cluster is regulated by redox changes in the [2Fe-2S] cluster. *E. coli* SoxR has transcriptional activity in response to oxidative stress. In contrast, *P. aeruginosa* SoxR, which responds to pyocyanin, controls expression of antibiotic resistance. The two types of SoxR have different mechanisms of the response, despite the homology with 62% amino acid sequence identity. To investigate the specificity of the mechanism of the transcriptional activity, the reactions of SoxR with $O_2^{\cdot-}$ or pyocyanin were examined by pulse radiolysis method.

はじめに

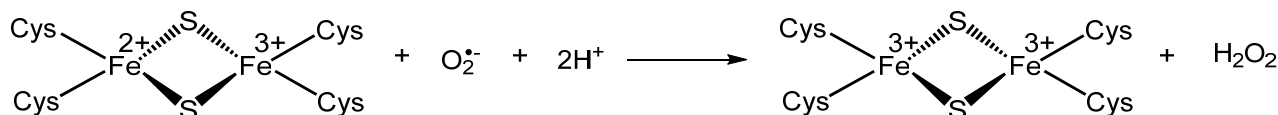
SoxR は、そのセンサー部位に[2Fe-2S] クラスターを持ち、その可逆的な酸化還元によって転写制御される。大腸菌 *Escherichia coli* (*E. coli*) 由来 SoxR は酸化ストレスのセンサーとして働く転写因子であり、スーパーオキシドディスムターゼ (SOD) 等の酸化ストレス防御タンパク質発現を制御している。細胞内では還元型 ($[FeS]_{red}$) で存在する。これに酸化ストレスがかかる事で転写活性を持つ酸化型 ($[FeS]_{ox}$) となる (Scheme 1)。一方緑膿菌 *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) 由来 SoxR は細胞内で産生されるピオシアニンに反応し、抗生物質耐性の発現を制御する事が報告されている¹⁾。これら SoxR はアミノ酸配列に 62% のホモロジーを持つにも関わらず、各々特異的な応答性を示す。この特異性は、

細胞内に存在する活性種、
もしくは各 SoxR が特異
的な応答機構を持つ事に



よると考えられる。ここでは応答機構に着目し、パルスラジオリシス法による両者 SoxR の反応性の比較から特異性について検討した。

私たちは先に SoxR と $O_2^{\cdot-}$ との反応を観測し、*E. coli* SoxR と $O_2^{\cdot-}$ の反応の二次速度定数 ($5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) は *P. aeruginosa* SoxR ($4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) と比較して 10 倍以上大きく、*E. coli* SoxR の $O_2^{\cdot-}$ 特異性が確かめられた²⁾。そこで本研究では *E. coli* SoxR の $O_2^{\cdot-}$ 特異性の機構解明に向けてパルスラジオリシス法による変異体 SoxR と $O_2^{\cdot-}$ の反応検討、さらに *P. aeruginosa* SoxR のピオシアニン特異性解明を目指し、SoxR とピオシアニ



Scheme 1. Activation of [2Fe-2S] cluster by $O_2^{\cdot-}$ in *E. coli* SoxR.

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

ンとの反応を調べた。

実験

$O_2^{\cdot -}$ との反応ではギ酸ナトリウム (0.1 M) を含むリン酸緩衝液 (20 mM, pH 7.0) に酸素飽和条件下、変異体 SoxR (70 μ M) のサンプルを調製した。ピオシアニンとの反応ではアルゴン飽和条件下、ヒドロキシラジカルスカベンジャーとして *tert*-ブタノール (0.1 M) を含むリン酸緩衝液 (20 mM, pH 7.0) にピオシアニン、SOD (3.5 μ M)、SoxR (60 - 150 μ M) を加え、サンプルを調製した。

結果および考察

$O_2^{\cdot -}$ 反応性の検討

[2Fe-2S] クラスター近傍に位置し、*E. coli* SoxR にのみ存在する二つのリジン残基 (**Figure 1**) をアラニンに置換 (K89A, K92A) し、パルスラジオリシス法による測定を行った。*E. coli* SoxR (K89A, K92A) と $O_2^{\cdot -}$ の反応の二次速度定数は $3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となり *P. aeruginosa* SoxR の反応性 ($4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) と同程度まで低下した。この結果により *E. coli* SoxR の $O_2^{\cdot -}$ 特異性は [2Fe-2S] クラスター近傍に位置している二つのリジン残基 (89K, 92K) が要因であると確かめられた⁴⁾。

ピオシアニン反応性の検討

420 nm における *P. aeruginosa* SoxR のパルス

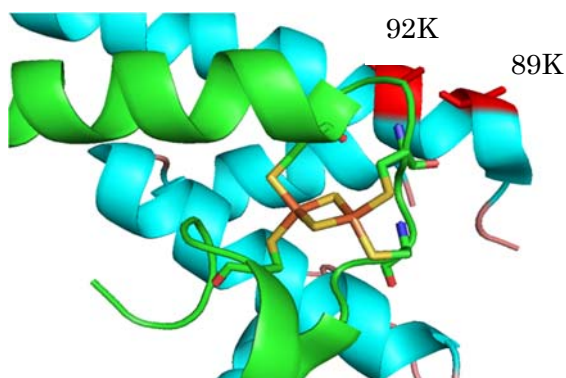


Figure 1. X-ray structure of *E. coli* SoxR near the [2Fe-2S] cluster.³⁾

照射後の吸収変化を示す (**Figure 2**)。パルス照射により生成した水和電子によって $[\text{FeS}]_{\text{ox}}$ が還

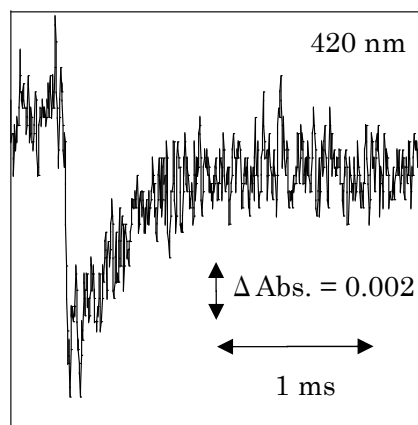


Figure 2. Absorbance change at 420 nm in the reaction of *P. aeruginosa* SoxR with pyocyanin.

元される過程による吸収減少がマイクロ秒領域において観測された。続くミリ秒領域ではピオシアニンによって $[\text{FeS}]_{\text{red}}$ が酸化される過程による吸収増加が確認されたこれによりピオシアニンが *P. aeruginosa* SoxR の $[\text{FeS}]_{\text{red}}$ を直接酸化し、転写因子として活性な酸化型とするシグナルになっている事が確かめられた。またこの反応の二次速度定数 ($6.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) は *E. coli* SoxR ($7.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) との差が確認されなかった。以上の事から $O_2^{\cdot -}$ 特異性の機構とは異なり、*P. aeruginosa* SoxR のピオシアニン特異性は細胞内に存在する代謝物に由来したものであると考えられる。

【参考文献】

- 1) L. E. P. Dietrich, T. K. Teal, A. Price-Whelan, D. K. Newman, *Science*, **2008**, 321, 1203.
- 2) M. Fujikawa, K. Kobayashi, T. Kozawa, *J. Biol. Chem.*, **2012**, 287, 35702.
- 3) S. Watanabe, A. Kita, K. Kobayashi, K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, 105, 4121.
- 4) M. Fujikawa, K. Kobayashi, Y. Tsutsui, T. Tanaka, T. Kozawa, *Biochemistry*, **2017**, 56, 403.

放射線耐性菌一酸化窒素合成酵素の反応中間体に関する研究: プテリンから酸素化型へムへの分子内電子移動過程

阪大産研量子ビーム物質科学

筒井裕子、○小林一雄、古澤孝弘

Reaction Intermediates of Nitric Oxide Synthase from *Deinococcus radiodurans* as Revealed by Pulse Radiolysis; Evidence for Intramolecular Electron Transfer from Biopterin to Fe^{II}-O₂ Complex

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Yuko Tsutsui, Kazuo Kobayashi, Takahiro Kozawa

Nitric oxide synthase (NOS) is a cytochrome P450-type mono-oxygenase that catalyzes the oxidation of L-arginine (Arg) to nitric oxide (NO) through a reaction intermediate *N*-hydroxy-L-arginine (NHA). The mechanism underlying the reaction catalyzed by NOS from *Deinococcus radiodurans* was investigated using pulse radiolysis. Radiolytically-generated hydrated electrons reduced the heme iron of NOS within 2 μs. Subsequently, ferrous heme reacted with O₂ to form a ferrous-dioxygen intermediate. In the tetrahydrofolate (H₄F)-bound enzyme, the ferrous-dioxygen intermediate was found to decay to another intermediate with a first-order rate constant of 2.2 × 10³ s⁻¹. The spectrum of the intermediate featured an absorption maximum at 440 nm and an absorption minimum at 390 nm. The intermediate further converted to the original ferric form with a first-order rate constant of 4 s⁻¹. In addition, we investigated the solvent isotope effects on the kinetics of the intermediate after pulse radiolysis. Our experiments revealed dramatic kinetic solvent isotope effects on the conversion of the intermediate to the ferric form, from 10.5 and 2.5 for Arg and NHA, respectively, whereas the faster phases were not affected. These data suggest that the proton transfer in DrNOS is the rate-limiting reaction of the intermediate with the substrates.

はじめに

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

種々のバクテリアに NOS が存在し、その機能は哺乳類における機能と全く異なることが明らかにされた¹⁾。放射線に対して著しい耐性をもつ放射線耐性菌 (*Deinococcus radiodurans*) の NOS (DrNOS) は、放射線耐性に関与すると報告され

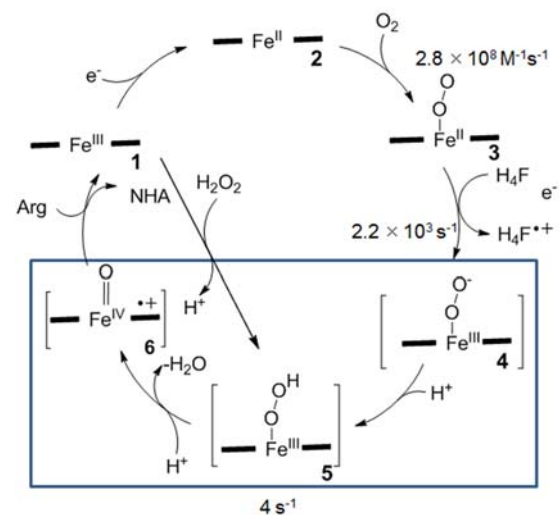


Fig. 1. Reaction schemes describing the function of the DrNOS enzyme toward Arg hydroxylation.

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

ているが^{2,3)}、その詳細は不明である。本研究ではパルスラジオリシス法により DrNOS の反応機構、特に DrNOS の酸素活性化の過程を検討した。

実験

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

15 μ M DrNOS、500 μ M Arg、50 μ M プテリンを加え、パルスラジオリシスに用いる試料を調製した。ヒドロキシラジカルスカベンジャーとして 0.1 M *t*-ブタノールを含む 10 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 7.4) を使用した。

結果および考察

450 nm における DrNOS のパルス照射後の吸収変化を Fig. 2 に示す。水和電子による DrNOS の還元に基づく吸収増加に引き続いて、100 μ s の時間領域で吸収の減少が観測された。さらに、プテリン存在下では数 ms の時間領域で吸収減少が確

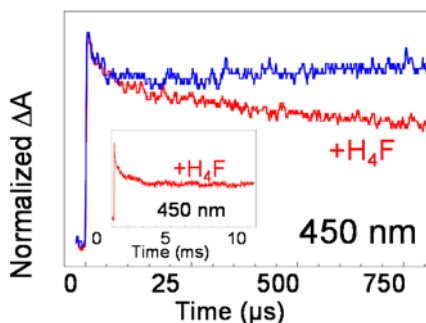


Fig. 2 Absorption changes at 450 nm after pulse radiolysis of DrNOS in the presence or absence of 50 mM H₄F. Inset is absorption change in longer time scale.

認できた。これらの結果は、還元型 DrNOS に酸素が結合する過程、引き続いてプテリンから酵素に結合した酸素へと電子が移動する過程と結論される。

プテリンから酵素に結合した酸素への電子移動の一次速度定数は $2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ と求められた。ストップフロー法ではこれらの反応過程は捉

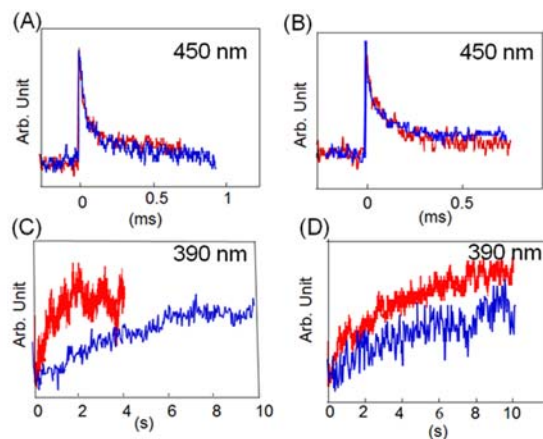


Fig. 3. Solvent kinetic isotope effects of absorbance changes in H₂O (red line) and D₂O (blue line) after pulse radiolysis of DrNOS in the presence of 500 μ M Arg (A), (B) and NHA (C), (D). The reaction mixtures contained 8 μ M DrNOS, 50 mM H₄F, 10 mM potassium phosphate buffer (pD 7.4), and 0.1 M tert-butyl alcohol.

えられておらず⁵⁾、パルスラジオリシス法を用いることにより初めて捉えることができた。さらに、パルス照射後、数秒の時間領域において、400 nm における吸収が増加、450 nm の吸収が減少する過程が観察された。これらは共に、基質の酸化に伴い DrNOS が酸化される過程であると結論できる。これらの結果は、従来提唱されてきた電子移動過程が律速となっていない。そのことをさらに確認するために同様の実験を D₂O 中で測定した。Fig.3 に示すように、(A) および(B)で酸素結合過程、電子移動過程は全く影響を受けないが、(C)、(D)で示す基質の水酸化過程が遅くなっていることが分かった。

References

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

フェムト秒パルスラジオリシスによるイオン化後のアルカン中の過剰電子ダイナミクス

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

近藤孝文^{a*}、神戸正雄^a、法澤公寛^b、菅 晃一^a、楊 金峰^a、田川精一^a、吉田陽一^a

Ultrafast electron attachment and picosecond transient spectra in biphenyl-dodecane solution

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Nanotechnology Open Facilities^b,

Takafumi Kondoh^{a*}, Masao Gohdo^a, Kimihiro Norizawa^b, Koichi Kan^a,

Jinfeng Yang^a, Seiichi Tagawa^a, Yoichi Yoshida^a

Dynamics of excess electrons ionized in n-alkanes were studied by the femtosecond pulse radiolysis using biphenyl as a probe molecule. In addition to the diffusion-limited biphenyl radical anion generation calculated from the reported mobility, the ultrafast generation was observed about ten times faster than that. These behaviors were also observed in n-hexane and n-octane. For isooctane of branched alkane, only ultrafast production was observed. It is considered that there are two types of electron transport mechanism or charge carrier structures.

1. はじめに

放射線照射による物質のイオン化によって生成した電子は、物質中の輸送によりジェミネートイオン再結合や溶質への電荷移動等の反応を引き起こすのでこれを理解することは、基礎・応用の観点から非常に重要である。長年に亘ってよく研究されてきたアルカンのうち、これまで直鎖ドデカン中で、ラジカルカチオンと電子のジェミネートイオン再結合について、報告してきた[1, 2]。イオン化後の電子の挙動を解明するために、芳香族捕捉剤であるビフェニルをプローブ分子として用い、フェムト秒電子線パルスラジオリシスにより、過剰電子の減衰挙動とビフェニルラジカルアニオンの生成挙動を調べた。昨年は、直鎖ドデカン中で過剰電子の減衰とビフェニルラジカルアニオンの生成挙動のビフェニル濃度依存性を報告し、報告されている易動度から計算される拡散律速反応に加えて、その6~10程度も速いビフェニルラジカルアニオンの生成を報告した。この現象が直鎖ドデカンに特有のものか、アルカン、更に別の液体中でも観測されるかを調べるために、(既報の)電子易動度に着目し、鎖長が異なる直鎖アルカン、分子形状が異なる

分岐アルカンを調べたので報告する。

2. 実験手法

フェムト秒パルスラジオリシス実験は、電荷量1 nC、パルス幅500 fs、エネルギー35 MeVのパルス電子線を発生して空気中に出射して試料に照射し、時間同期したフェムト秒レーザー光を増幅・波長変換して、光学遅延路により時間掃引しながら分析光パルスとして試料を透過し、可視域はSi-アバランシェフォトダイオード(APD)、近赤外域はInGaAs-APDにより検出し、オシロスコープにより記録した。試料は、n-ヘキサン、n-オクタン、n-ドデカン、イソオクタンおよびそれらを溶媒としたビフェニル溶液を石英セル中でArバブリングにより脱酸素して用いた。

3. 結果と考察

10 mM ビフェニル-直鎖アルカン溶液(n-hexane, n-octane, n-dodecane)を420 nmで過渡吸収を測定した結果をFig.1上側の図に示した。0~20 psにかけて溶媒に依存しない時間分解能でビフェニルラジカルアニオンの生成と20~200 psにかけて溶媒によって異

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

なる生成挙動が観測された。遅いビフェニルラジカルアニオンの生成速度は、 n -hexane > n -octane > n -dodecaneであり、報告されている易動度から計算される拡散律速反応で説明できる。直鎖アルカンは、鎖長が長くなるにつれて粘度が大きくなり、易動度は小さくなる。一方、0~20 psの速い生成は、時間分解能で溶媒による差は見ることができないが、概ね10倍程度の反応速度であった。この2段階的なビフェニルラジカルアニオンの生成挙動は、直鎖ドデカンだけでなく、直鎖オクタン、直鎖ヘキサンでも同様に見られた。イソオクタンでは、速い生成のみが観測された。イソオクタンは、異常な高い易動度を示すことが知られている。これらのことは、ドデカン中で従来の電子拡散定数で表される運動に加えて、それよりも非常に速い電子輸送機構が存在していることを示唆している。アルカンは、電気伝導度測定により系統的に電子易動度が調べられており、従来から易動度を説明するために、擬自由電子状態と捕捉電子状態の2状態モデルが提案された。しかしながら本実験結果は、バンド伝導に近い擬自由状態と溶媒和電子に近い(動ける)捕捉電子状態を観測したものと推察する。イオン化後の過剰電子の挙動について新たなモデルを提案する(Fig.2)。

謝辞

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

Reference

- [1] T. Kondoh, *et.al.*, Radiat. Phys. Chem., **80**, 286, (2011).
- [2] T. Kondoh, *et.al.*, Radiat. Phys. Chem., **84**, 30, (2013).

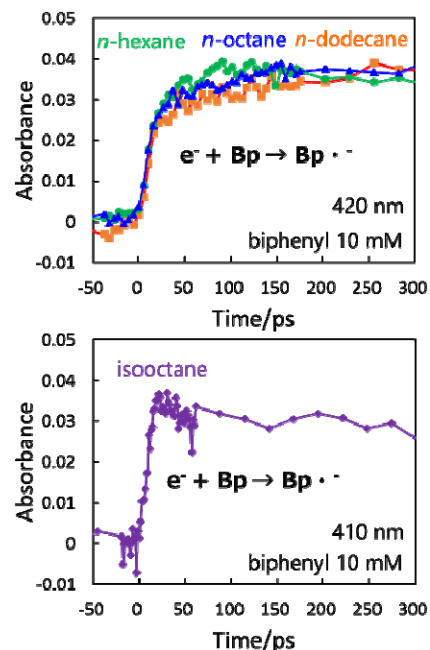


Fig.1 Formation behaviors of the biphenyl radical anion in normal alkanes (upper graph) and an isooctane (lower graph).

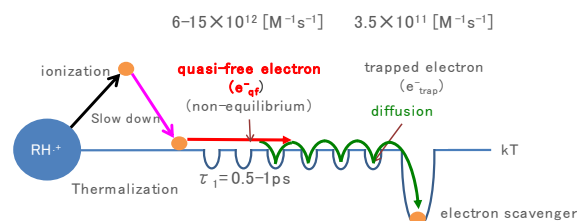


Fig.2 New model of the excess electron dynamics after ionization in n -dodecane.

チオアニソールヒドロキシルラジカル付加体の生成と構造 —パルスラジオリシス時間分解過渡吸収と過渡共鳴ラマン分光—

産研量子ビーム科学研究施設^a・産研励起分子化学研究分野^b

藤乗幸子^{a*}、藤塚 守^b、真嶋哲朗^b

Formation and Structures of Thioanisole Hydroxyl Radical Adduct by during Pulse Radiolysis

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

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

The main pathway of thioanisole hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$)-induced reaction involves the formation of thioanisole radical cation ($\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$) and thioanisole hydroxyl radical adduct ($\text{ArSCH}_3\text{-OH}^\bullet$). The structures of $\text{ArSCH}_3\text{-OH}^\bullet$ in aqueous solution were studied by nano-second (ns) transient absorption and ns transient resonance Raman during pulse radiolysis. The $\bullet\text{OH}$ addition led to formation of hydroxycyclohexadienyl radical ($\text{ArSCH}_3(\text{Ar}^\bullet)\text{-OH}$, addition to the aromatic ring).

硫黄化合物は生体内抗酸化過程において重要な役割を担っている。硫黄化合物の酸化反応中間体の構造を明らかにすることは重要である。本年度は、チオアニソール誘導体のヒドロキシルラジカル($\bullet\text{OH}$)付加体($\text{ArSCH}_3\text{-OH}^\bullet$)の生成と構造をパルスラジオリシス過渡吸収と時間分解ラマン分光により検討した。

チオアニソール誘導体として4-メチルチオトルエン(MTT)について検討した。MTT水溶液のパルスラジオリシス過渡吸収スペクトルを図1に示す。 N_2O 雰囲気下のパルスラジオリシスでは $\bullet\text{OH}$ による一電子酸化種がおよび $\bullet\text{OH}$ 付加体が生成した。

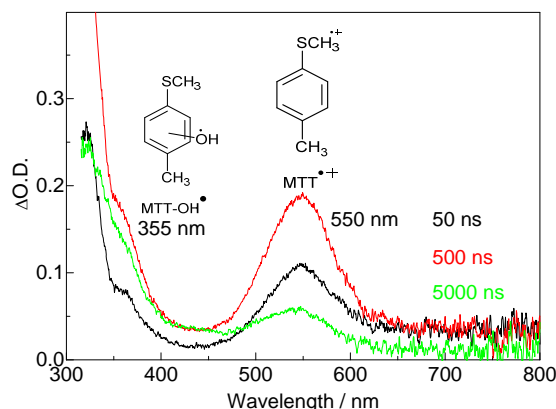
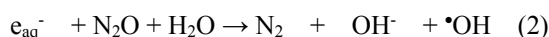
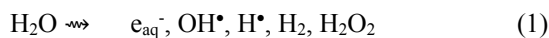


Figure 1. Transient absorption spectra obtained at 50, 500ns, and 5 μs after the pulse radiolysis for MTT 0.5 mM in N_2O -saturated aqueous solution (pH7).

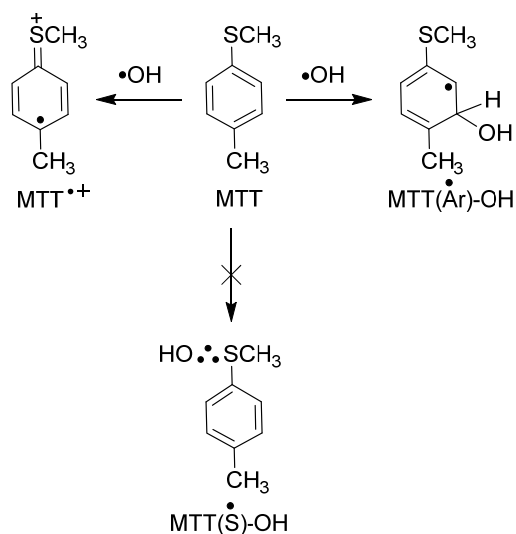


N_2O 雰囲気下のみで355 nm の過渡種が観測されたことから、355 nm の過渡種はMTTの $\bullet\text{OH}$ 付加体($\text{MTT}(\text{Ar}^\bullet)\text{-OH}$ or $\text{MTT}(\text{S}^\bullet)\text{-OH}$) (式4あるいは5)、550 nmは $\bullet\text{OH}$ の一電子酸化によって生成する MTTラジカルカチオン($\text{MTT}^{\bullet+}$)と帰属された(式3)。

$\text{MTT}^{\bullet+}$ の構造はパルスラジオリシス時間分解ラマン分光によりすでに明らかにしている¹⁾。本年度 MTTの $\bullet\text{OH}$ 付加体の構造を時間分解ラマン分光により明らかにした。Nd-YAGレーザーからの355 nm 光(パルス幅5 ns)を電子線照射から任意の遅延時間後に照射し、MTTの $\bullet\text{OH}$ 付加体を選択的にプローブした。ノッチフィルターによりレーラー散乱を除去後、分光器に誘導、冷却型CCD検出器で過渡ラマン散乱を測定した(図2)。MTTや $\text{MTT}^{\bullet+}$ のそれらとは異なるラマンスペクトルが得られた(図3)。

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

MTT^{•+}でラマン不活性であったベンゼン環のC=C伸縮振動がMTTの•OH付加体において1570 cm⁻¹に観測された。これはMTTの1601 cm⁻¹よりdown-shiftした。MTT^{•+}で観測された1475 cm⁻¹のS-CH₃伸縮振動は観測されなかった。MTT^{•+}で観測されたup-shiftした二重結合性のC_{Ph}-S伸縮振動はMTTの•OH付加体ではMTTのC_{Ph}-S伸縮振動と一致した。C_{Ph}-Sの結合距離もMTTのそれと一致した。C_{Ph}-S伸縮振動、S-CH₃伸縮振動およびC_{Ph}-Sの結合距離がMTTのそれと一致していることから、脂肪族チオエーテル誘導体で報告されている•OHのSへの付加によるMTT(S[•])-OHの生成は進行していないと考えられる。MTTの最適化構造から得られた電荷分布でC3位の負電荷の値が最も大きいこと、またMTT(Ar[•])-OHの最適化構造から得られた結合距離(Table 1)から、MTTは•OHとの反応においては選択的にC3位に•OHが付加したヒドロキシシクロヘキサジエンタイプのMTT(Ar[•])-OHであることが示唆された(Scheme 1)。MTT(Ar[•])-OHの詳細な振動構造の帰属の理論計算を現在行っている。パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光によりArSCH₃と•OHの反応部位の詳細を明らかにすることができた。



Scheme 1 Reactions and structures of MTT with hydroxyl radical.

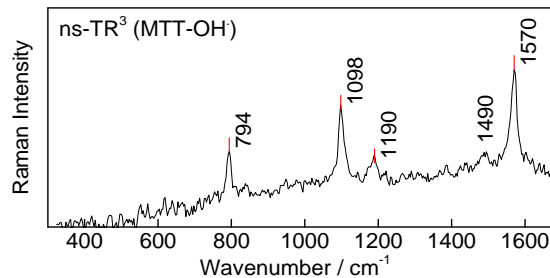


Figure 2. ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTT (0.5 mM) in N₂O-saturated aqueous solution (pH7).

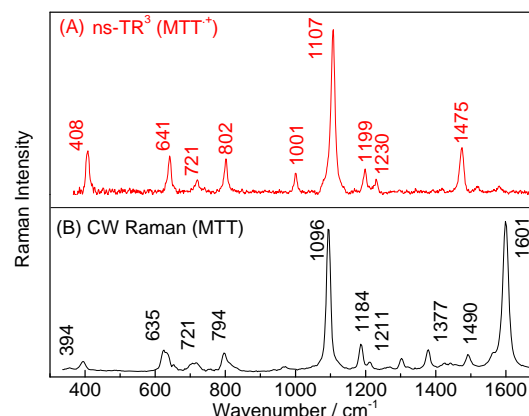


Figure 3. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after an 8 ns electron pulse during the pulse radiolysis of MTT (0.5 mM) in N₂O-saturated aqueous solution containing NaBr (100 mM). Probe: 532 nm. (B) Raman spectrum of MTT in 1,2-dichloroethane. Probe: 355 nm.

Table 1. Bond lengths (Å) of MTT, MTT^{•+} and MTT(Ar[•])-OH by the DFT calculation at the UB3LYP/6-311+G(d,p) level.

Bond	MTT	MTT ^{•+}	MTT(Ar [•])-OH
C ₁ -S	1.784	1.719	1.785
C ₁ -C ₂	1.396	1.420	1.361
C ₂ -C ₃	1.397	1.374	1.502
C ₃ -C ₄	1.394	1.420	1.505
C ₄ -C ₅	1.402	1.415	1.371
C ₅ -C ₆	1.388	1.374	1.406
C ₆ -C ₁	1.403	1.427	1.429

Reference

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

フェムト秒時間分解電子顕微鏡に関する研究

産研極限ナノファブ리케이션研究分野^a, 超高压電子顕微鏡センター^b

楊 金峰^{a*}, 保田英洋^b, 吉田陽一^a

Ultrafast electron microscopy using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication^a, Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy^b

Jinfeng Yang^{a*}, Hidehiro Yasuda^a, Yoichi Yoshida^a

In this year, we updated the relativistic-energy ultrafast electron microscopy for the studies of ultrafast phenomena and structural dynamics in materials according to the experiences and demonstration results from the prototype of RF gun based electron microscopy. A lens system used successfully in an ultra-high voltage microscopy at UHVEM, Osaka University, was reused in the new type microscopy. It will be expected to be used for the improvements of magnification and spatial resolution in the observation of TEM images.

はじめに

近年、物質科学が飛躍的に発展し、物質構造相転移、電荷・エネルギー移動、化学反応等のナノ領域に特有な物理・化学現象に基づいた新たな物質の設計とその応用が大きな注目を集めている。特に、構造相転移現象を積極的に利用した、平衡状態では達成が不可能な高効率・超高速な機能をもった画期的なデバイス・材料・システムの創製が期待されている。物質構造の超高速現象(構造ダイナミクス)を解明するためには、物理・化学的な素過程を支配する格子系の運動の観察が不可欠である。そのために、原子の位置をその振動と同じ程度の時間分解能、100fs~10ps (10^{-13} ~ 10^{-11} 秒)で捉えることのできる測定技術が要求されている。この時間領域での量子力学的な粒子の振動や原子スケールの格子の動きを直接的に観察できる有力な機器の候補のひとつはフェムト秒時間分解電子顕微鏡である。

汎用の電子顕微鏡では、高時間分解能がなく、フェムト秒・ピコ秒時間領域での構造変化の観察がまだ不可能である。ここで、我々はレーザーフォトカソード高周波(RF)電子銃を用いて低エミッタンス・相対論的エネルギーのフェムト秒電子線パルスを発生し、RF電子銃を用いた超高速電子顕微鏡実証機を開発し、原理実証を行った。実証

実験では、RF電子銃を用いて電子ビームのエネルギーが3.1MeV、規格化エミッタンスが0.14mm-mrad、パルス当たりの電荷量が1pCのフェムト秒電子線パルスを発生し、これを用いた、金属限りではなく、半導体や絶縁体などの結晶物質の電子回折のシングルショットの測定や、直径400~500nmの金ナノ粒子やポリスチレン微粒子の透過電子顕微鏡像の観測に成功した^{1,2)}。

今年度では、ここまでの開発経験を活かして、実証実験の成果を発展し、RF電子銃を用いたフェムト秒時間分解能電子顕微鏡のアップグレードを行った。

フェムト秒時間分解電子顕微鏡装置のアップグレード

図1に、今年度にアップグレードしたRF電子銃を用いた超高速電子顕微鏡の写真を示す。この電子顕微鏡は、RF電子銃、電子レンズ系、真空排気系と顕微鏡像の記録システムから構成されている。以下にそれぞれの特徴と性能を説明する。

RF電子銃には、実証機に使用された高性能の電子銃を用いた。実証実験では、このRF電子銃を用いて、上に述べたようなエネルギーが3.1MeV、規格化エミッタンスが0.14mm-mrad、パ

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

ルス当たりの電荷量は 1 pC のフェムト秒電子線パルスの発生に成功しており、今後、カソードに照射するレーザーの増強やビームコリメーションによるエミッタンスの低減を行い、必要な高輝度電子線パルスの発生が可能と考えている。

電子レンズ系は電子顕微鏡の心臓部であり、空間分解能を決定する。本アップグレード機では、大阪大学超高压電子顕微鏡センターに設置された 2MV 超高压電子顕微鏡用のレンズ系を移設し、活用することにした。このレンズ系は、1970 年に日立製作所が製造した加速電圧が 1 MV 超える日本初台目の思い出が溢れるレンズ系である。コンデンサレンズ 2 台、対物レンズ、中間レンズと投影レンズ 2 台から構成されている。コンデンサレンズと対物レンズ内に Stigmator が取り付けられ、非点収差の補正が行われている。

レンズ、試料室、観察室に、新規の真空排気システムを設計し、製作した。RF 電子銃を含む真空排気系には、3 台の分子ターボポンプと 5 台のイオンポンプを利用した。試料室の真空度は 5×10^{-5} pa に達した。

TEM イメージの記録については、今までフェムト秒超短パルス電子を用いて測定に成功した

TI をドーピングした CsI シンチレータと EMCCD カメラの組合せを用いて行う予定である。

今後、以上のアップグレードとビーム強度の増強、拡大倍率の向上を行うことにより、フェムト秒とナノメートルの時空間分解能を実現させ、様々な物質における超高速で進行する構造相転移や反応素過程に関する応用研究を展開して行うと考えている。

謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（A）22246127, H22~24、基盤研究（A）26246026, H26~28）、基盤研究（A）17H01060, H29~31）と基金（挑戦的萌芽研究16K13687, H28~29）によって遂行可能となった。

Reference

- 1) J. Yang, *Microscopy*, 60, No. 3, 157-159 (2015).
- 2) J. Yang, Y. Yoshida, H. Shidata, *Electronics and Communication in Jpn*, 98, No. 11, 50-57(2015).



Figure 1: Ultrafast electron microscopy using relativistic-energy femtosecond electron pulses.

水溶液の放射線誘起スパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐*、古澤孝弘、小林一雄、山本洋揮、仮屋深央、山田徹平

Study on radiation-induced chemical reactions in aqueous solutions

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

Yusa Muroya, Takahiro Kozawa, Kazuo Kobayashi, Hiroki Yamamoto, Miou Kariya, Teppei Yamada

It was investigated the reaction between H-atom and water molecule in subcritical condition which will give an undesirable effect on hydrogen water chemistry in nuclear power plant. By using a HTHP pulse radiolysis and a spur diffusion model calculation, the temperature dependence of the rate constant was evaluated. As the result, the reactivity was turned out to be significantly higher than the reported values, suggesting that the hydrogen injection effect is expected to be lower than we imagined before.

軽水炉冷却水の放射線分解生成物は構造材料の応力腐食割れ発生や進展加速に関わることが知られ、高温放射線誘起素過程の理解と整理が重要である。高温高圧下の反応は迅速であるため時間分解能をもった測定が有効であり、これまでLバンドライナックに高温高圧フローシステムを組み込みんだナノ秒パルスラジオリシス装置を構築している。構造材料の腐食抑制に有効な水化学手法として、冷却水への水素注入が知られ、BWRやPWRで広く用いられてきた。放射線環境下において過酸化水素や酸素といった酸化性化学種の著しい抑制効果が発現するが、その反応機構に関わる化学種 (HやOH等) の知見は必ずしも確立していない。H原子-水分子反応 ($H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$) は、水素-OH反応の逆反応であり、水素注入の効果を阻害するため水化学的には好ましくない反応である。



この反応性は室温においては著しく低く ($k \ll 1 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$) ほぼ無視できるが、活性化エネルギーが高く ($E_a \sim 100 \text{ kJ/mol}$)、軽水炉条件である300 °C近傍では水素注入効果に影響を与えうるということが指摘されている。この反応はこれまで実験的に観測された例は無く、理論的 (熱力学的) な考

察²⁻⁵⁾や、水素原子の類似の化学種としてミュオンを代用した実験⁶⁾から議論が進められてきたが、300 °Cの反応速度定数の報告値は $10^3 \sim 10^4$ の範囲で大きく異なっており、未だ見解の一致を見ていない。そこで今回、高温パルスラジオリシス実験およびスパーモデル計算により、室温~亜臨界条件にわたる反応性を調べた¹⁾。

まず最適な実験条件を探索するため、線量率効果を考慮した純水のスパー拡散反応モデル計算を行った (300 °C、pH3、 $k_{R1} = 2.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)。結果を図1に示す。酸性条件下では、水和電子がプロトンと速やかに反応し、数ns以内に水素原子を生成する。



その後、反応(R1)が起こるが、その時間挙動は照射パルスの線量によって異なる。低線量条件 (<10 Gy) ではμs領域にOHの遅延生成が見られ、これが反応(R1)を反映している。しかし高線量ほど他のラジカル反応 ($H + H \rightarrow H_2$ 、 $H + OH \rightarrow H_2O$ 、 $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ など) も競合するため、観測困難となる。したがって本実験では低線量が必須である。次に、反応(R1)に関わる化学種はいずれも光吸収が弱い直接観測は困難である。そこで捕捉剤として (I^-) を用い、OHを選択的に

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

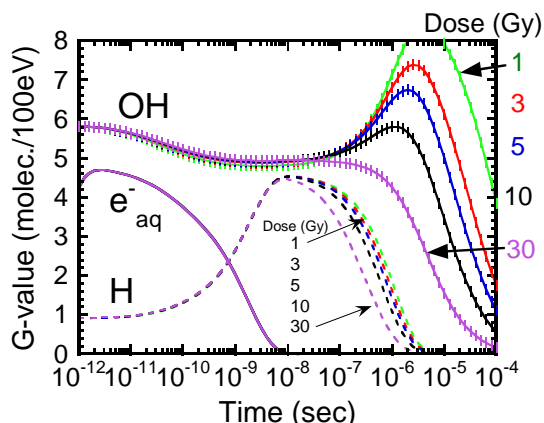


Fig. 1. Dose dependent time behaviors of OH, H, and e_{aq}^- in pure H_2O at 300 °C (pH3), calculated by the spur diffusion model simulation.

捕捉し、 I_2^- に変換することで間接的に観測した ($\epsilon_{740nm} = 2300 M^{-1}cm^{-1}$)。得られた時間挙動をスパー拡散モデル計算と比較することで反応速度定数を評価した。

試料に10 mM NaI / 1 mM $HClO_4$ (pH3) / Ar脱気を用いてパルスラジオリシスを行った。ここで溶媒は、極力不純物が少ないことが望ましいため、オルガノ(株)より提供いただいた超々純水を用いた。線量を5.5 Gyおよび2.9 Gyにて、室温～亜臨界状態において I_2^- を測定した。低温側 (<250 °C)では遅延生成は見られず、 I_2^- 同士の再結合反応による減衰のみが見られた。しかし270 °Cを超えると徐々に遅延生成が現れた。310 °Cの結果を図2

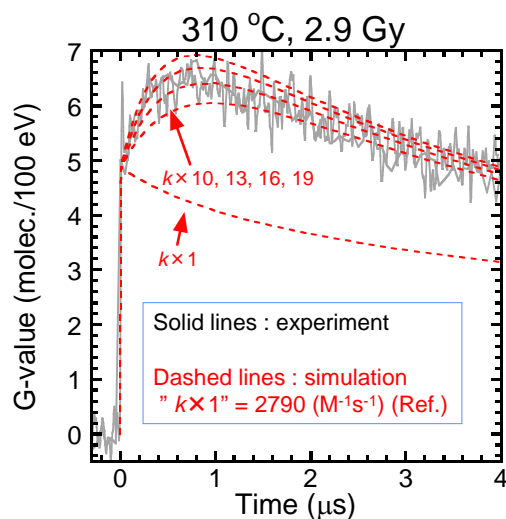


Fig. 2. Time dependent G-value of I_2^- at 310 °C, 2.9 Gy. Solid line represents experimental result, and dashed lines represent simulation results obtained with different k_{R1} .

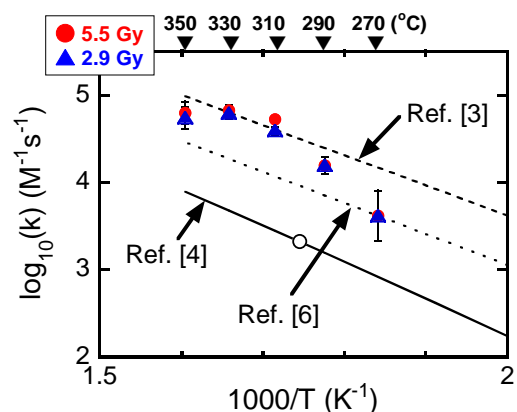


Fig. 3. Arrhenius plot of the evaluated k_{R1} in subcritical regime.

に示す。低温では見られない遅延立ち上がりが顕著に観測された。1段階目の立ち上がりは初期のOHで、2段階目の遅延立ち上がりが $R1$ を反映していると考えられる。線量率依存性を考慮したスパー拡散モデル計算も行い比較すると、 $k_{R1} = 4.5 \times 10^4$ の時に両者が良く一致した。従来の報告値 ($k_{R1} \sim 2 \times 10^3$)^{2,4)}を与えた場合の結果も合わせて示すが、これは2段階生成を全く再現できない。その他の亜臨界領域の温度 (270 ~ 350 °C) についても同様の評価を行い、アレニウスプロットした結果を図3に示す。これまで300 °C近傍の k_{R1} については主に熱力学的な議論から 10^3 から 10^4 まで意見が様々であったが^{2,6)}、Buxton^{3,5)}やGhandi⁶⁾らをサポートする結果が得られた。この値を用いて定常照射下シミュレーションにより水素濃度 (DH) と過酸化水素濃度 $[H_2O_2]$ の関係を見積もると、 $[H_2O_2] < 10^{-7}$ (mol/L)を達成するためには $DH > 17$ cc/kg (>0.53 mM)である必要性が示唆された。

References

- 1) Y. Muroya et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 30834.
- 2) A. J. Elliot, D. M. Bartels et al, *Report AECL report*, 153-127160-450-001 (2009)..
- 3) D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, *Radiat. Phys. Chem.*, **74** (2005) 210.
- 4) D. M. Bartels, *Radiat. Phys. Chem.*, **78** (2009) 191.
- 5) D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, *Radiat. Phys. Chem.*, **79** (2010) 52.
- 6) C.D. Alcorn et al., *Chem. Phys.*, **435** (2014) 29.

ジフェニルジスルフィドのラジカルアニオンの結合解離過程の研究

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

山路 稔^{a*}、藤乗幸子^b、藤塚 守^c、真嶋哲朗^{c**}

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

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

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

Mesolysis of diphenyldisulfides having cyano- and methoxy groups at the para-positions of two phenyl groups (XSSX) was studied by transient absorption measurements during pulse radiolysis in MTHF at various temperatures. The S-S bond cleavage of XSSX radical anions occurred to form phenylthiyl radical (XS[•]) and phenylthiolate anion (XS⁻) via step-wise mechanism. The Arrhenius parameters were obtained.

ラジカルイオンが分解してラジカルとイオンが生成する反応を mesolysis とする。ラジカルイオンのσ結合の解離においては分子が一電子還元され付着した電子がσ(2)σ*(1)の電子構造を形成すると結合次数が減少するため、そのσ結合解離が起こる。mesolysisの解離機構はラジカルアニオンを経る段階的機構とラジカルアニオンを形成することなく直接解離する協奏的機構のいずれかである。前者はC-O結合を有する芳香族化合物で[1]、後者はC-S結合を有する芳香族化合物で報告されている[2]。また我々はS-S結合をもつジナフチルジスルフィドが一電子還元により段階的にナフチルチイルラジカルとナフチルチオレートアニオンに分解することを報告した[3]。しかしその他のジスルフィドの一電子還元により生成するチイルラジカルおよびチオレートアニオンの生成過程についての詳しい報告はない。我々はこれまでにS-S結合を持つジフェニルジスルフィド(XSSX)の2つのフェニル基のパラ位に電子供与性(MeO)および吸引性(CN)の置換基を有するXSSXのラジカルアニオン(XSSX^{•-})のmesolysisについて295 KでのMTHF溶液のパルスラジオリシス法により研究を行っている。用いたXSSXの構造式と略称をChart 1に示す。CNSSCNのmesolysisではCNS^{•-}の吸収が、MeOSSOMEではMeOS^{•-}の吸収が観測された。一方、MeOSSCNの場合、MeOS^{•-}の吸収が観測されたことから、MeOSSCN^{•-}のmesolysisはS-S結合解離反応によるMeOS^{•-}とCNS^{•-}の生成であると言える。つまりMeOSSCNに付着した電子はS-S結合解離と同時に電子

ニオンに分解することを報告した[3]。しかしその他のジスルフィドの一電子還元により生成するチイルラジカルおよびチオレートアニオンの生成過程についての詳しい報告はない。我々はこれまでにS-S結合を持つジフェニルジスルフィド(XSSX)の2つのフェニル基のパラ位に電子供与性(MeO)および吸引性(CN)の置換基を有するXSSXのラジカルアニオン(XSSX^{•-})のmesolysisについて295 KでのMTHF溶液のパルスラジオリシス法により研究を行っている。用いたXSSXの構造式と略称をChart 1に示す。CNSSCNのmesolysisではCNS^{•-}の吸収が、MeOSSOMEではMeOS^{•-}の吸収が観測された。一方、MeOSSCNの場合、MeOS^{•-}の吸収が観測されたことから、MeOSSCN^{•-}のmesolysisはS-S結合解離反応によるMeOS^{•-}とCNS^{•-}の生成であると言える。つまりMeOSSCNに付着した電子はS-S結合解離と同時に電子

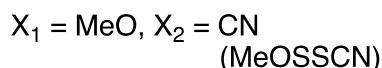
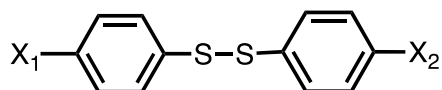
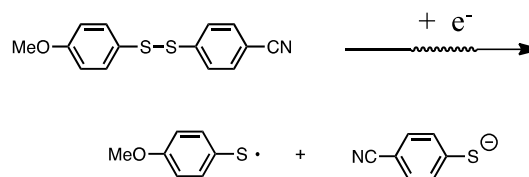


Chart 1. Diphenyl disulfides (XSSX) having cyano- and methoxy groups at the para-positions.



Scheme 1. Mesolysis of MeOSSCN^{•-}.

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

吸引性 CN 基を有するフェニル基側の S に存在して CNS[•]が生成する(Scheme 1)。これは、XSSX[•]の mesolysis において、電子供与性の MeO 基よりも電子吸引性の CN 基が置換したフェニルチイル基側に電子がより付着しやすいことを示している。今回は mesolysis 速度の温度変化から、その反応機構を考察した。

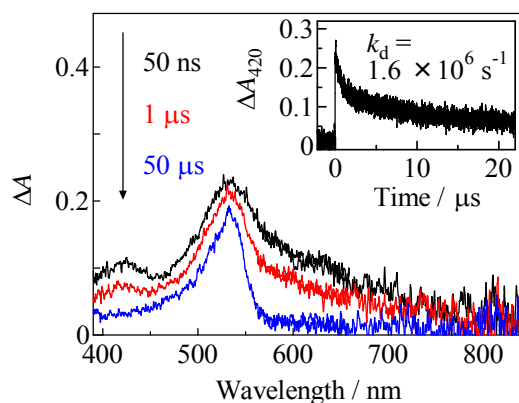


Figure 1. Transient absorption spectra observed after 8-ns electron pulse during pulse radiolysis of MeOSSCN in MTHF at 160 K.

Figure 1 に160 KでのMeOSSCNのMTHF溶液中に電子線パルス照射後の時間分解過渡吸収スペクトルを示す。50 ナノ秒後に観測された MeOSSCN[•]の吸収は $1.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の速度(k_d)で減衰し、MeOS[•]の吸収スペクトルに変化した。MeOSSOMEとMeOSSCNのパルスラジオリシスでも同様にそれらのラジカルアニオンからラジカルへの変化が観測されたことから、XSSX[•]の mesolysis は段階的機構で進行することが判明した。

XSSXのMTHF溶液の150 - 240 Kにおけるパルスラジオリシスにおいて、XSSX[•]の減衰速度(k_d)の ArrheniusプロットをFigure 2に示す。プロットが示す直線の傾きと切片からそれぞれ活性化エネルギー ΔE と頻度因子 A を決定した(Table 1)。XSSX[•]を経由してS-S結合が解離することより、XSSXの mesolysisは段階的機構で進行することが判明した。得られた活性化エネルギーは同オーダーで一致しているが、 A はMeOSSCNの場合、他の二つの

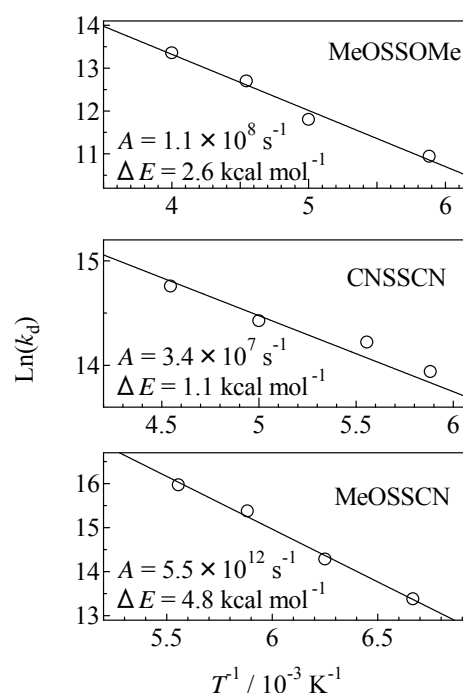


Figure 2. Arrhenius plots for mesolysis of XSSX in MTHF.

XSSXより大きい。MeOSSCN の mesolysisにおいて、パラ位の置換基がpush-pull型であることがS-S結合の解離に影響することが明らかになった。

Table 1. Obtained Arrhenius parameters.

Compound	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$	A / s^{-1}
MeOSSOME	2.6	1.1×10^8
NCSSCN	1.1	3.4×10^7
MeOSSCN	4.8	5.5×10^{12}

References

- 1) M. Yamaji, S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Sugimoto and T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 798-803.
- 2) M. Yamaji, S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Sugimoto and T. Majima, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 7890-7895.
- 3) Yamaji, M.; Tojo, S.; Takehira, K.; Tobita, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 13487-13491.

蛍光色素の自己集合体形成による一重項酸素生成

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

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

Singlet Oxygen Generation Induced by a Formation of Fluorophore Self-Assembly

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

Sooyeon Kim^{a*}, Yang Zhou^a, Norimitsu Tohnai^b, Sachiko Tojo^c, Mamoru Fujitsuka^a,
Mikiji Miyata^a, Tetsuro Majima^{a**}

The assembly of monomeric building blocks can manifest the display of new properties, including optical, mechanical, and electrochemical functionalities. In this study, a functional fluorophore self-assembly is developed, which can generate singlet oxygen only when aggregated. Based on X-ray crystallographic analysis and time-resolved spectroscopic measurements, we confirmed that an intermolecular charge-transfer complex between the electron-rich anthracene and electron-deficient BODIPY moieties favors an intersystem crossing process, resulting in a formation of singlet oxygen.

Various photophysical properties induced by fluorophore aggregation are highly intriguing when one designs fluorescence probes and functional organic materials. In addition to well-aligned molecular assemblies such as those of chlorophyll, irregularly aggregated fluorophores can exhibit useful behaviors, as exemplified by aggregation-induced enhanced emission.

Recently, we have developed a molecular template, an anthrylphenylene (AP) group, which induces various types of fluorophore self-assembly without any external template.¹ Depending on the extent of inter-moiety interaction between fluorophore and anthracene, AP group can facilitate either J- and H-aggregates of fluorophores in the aqueous solution. In this study, we prepared two kinds of a dyad composed of boron-dipyrromethene (BODIPY) and AP group (Figure 1) and revealed its distinct self-assembly formation and singlet oxygen (¹O₂) generation.²

As shown in Figure 1, **BODIPY-AP** exhibits a two-color emission at 521 and 663 nm upon excitation at 470 nm. The green emission at 521 nm is assigned to the local excited (LE) state, the lowest singlet

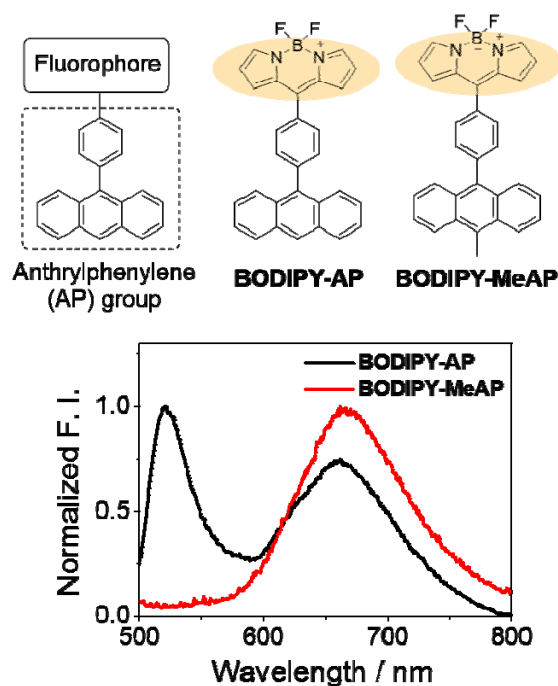


Figure 1. (top) Chemical structures of AP group, **BODIPY-AP** and **BODIPY-MeAP**. (bottom) Normalized fluorescence spectra of **BODIPY-AP** (black) and **BODIPY-MeAP** (red) in aqueous solution ($\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm).

excited state of BODIPY, while the red-shifted structureless emission indicates the formation of intermolecular charge transfer (CT) states. This red emission is closely correlated to the extent of

aggregation of BODIPY and AP dyads.

Based on the low emission quantum yield of BODIPY and AP dyad aggregates (0.3-0.4%), we presumed that the intermolecular CT state of BODIPY and AP aggregates would be deactivated through intersystem crossing. To prove our hypothesis, $^1\text{O}_2$ generation by aggregates of BODIPY and AP dyads was tested. Upon selective irradiation of CT absorption band, self-oxidation of the anthracene moiety was observed (Figure 2a and black arrows in 2b), while this reaction was halted in deaerated aqueous solution. Furthermore, $^1\text{O}_2$ was also generated by BODIPY and AP dyad monomers in less polar solvent (i.e., 1,4-dioxane) where intramolecular CT state is stabilized.

Taken together, the formation of triplet excited state and $^1\text{O}_2$ generation are closely related to the CT state of BODIPY and anthracene moieties either in intermolecular and intramolecular manners. Indeed, we confirmed the instantaneous formation of BODIPY in the triplet excited state ($^3\text{BD}^*$) upon aggregation using femtosecond-laser flash photolysis, as compared to the spectra of $^3\text{BD}^*$ obtained by pulse radiolysis (Figure 2c). Concerning the X-ray crystallographic analysis and previous studies on perpendicular BODIPY derivatives, the lattice-like molecular assembly with a dihedral angle (35.5° – 59.2°) and spatially separated BODIPY and anthracene may evolve spin-flipping during the decay of the intermolecular CT state. In addition, the low-lying triplet energy level of the BODIPY is another factor enabling AISG among the other AP series we previously prepared. We named this phenomenon as 'aggregation-induced singlet oxygen generation'.²

Our studies clearly suggest the AP group is a potential molecular template upon which to construct various functional assemblies of fluorophores and

promote the hidden functionality activated by aggregation.

Reference

- 1) S. Kim, et al.: *Chem. Commun.* **51** (2015) 11580.
- 2) S. Kim, et al.: *Chem.-Eur. J.* **51** (2018) 24, 636.

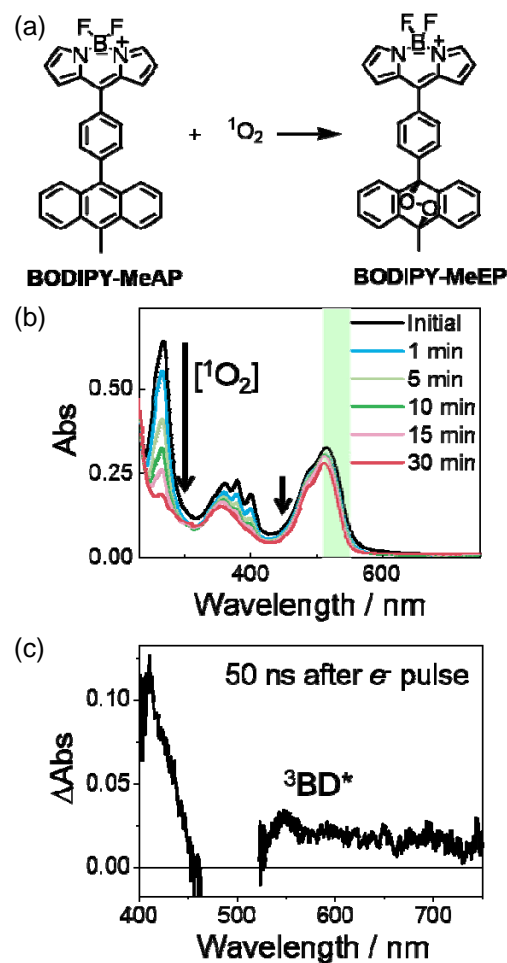


Figure 2. (a) Endoperoxide reaction of **BODIPY-MeAP** with $^1\text{O}_2$. (b) Changes in absorption spectra of **BODIPY-MeAP** in aqueous solution under continuous irradiation (shaded in green, 32 mW cm^{-2}). (c) Transient absorption spectra of **BODIPY-MeAP** in toluene observed during pulse radiolysis. The obtained spectra represents BODIPY in the triplet excited state ($^3\text{BD}^*$).

パイボウル分子スマネンのラジカルイオンの電子遷移の検討

産研励起分子化学研究分野^a、産研量子ビーム科学研究施設^b、阪大院工^c

藤塚 守^{a*}、藤乗 幸子^b、雨夜 徹^c、平尾 俊一^c、真嶋 哲朗^{a**}

Electronic Transitions of Radical Ions of Sumanene

Dept. of Mol. Ex. Chem.^a, Res. Lab. Quantum Beam Sci.^b, Grad. Sch. Eng. Osaka Univ.^c

Mamoru Fujitsuka^{a*}, Sachiko Tojo^b, Toru Amaya^c, Toshikazu Hirao^c, Tetsuro Majima^{a**}

Strained polyaromatic carbon molecules exhibit interesting properties; sumanene (SUM) is one of these bowl-shaped π -conjugated molecules (π -bowls). In the present study, the radical cation and radical anion of SUM were characterized by pulse radiolysis and γ -ray radiolysis. Absorption spectra of the SUM radical cation and radical anion in a wide spectral region were compared with those of corresponding species of triphenylene (TP). Theoretical calculations revealed that the strains in the molecular geometries affect the electronic transitions of radical ions.

高度に歪んだ多環芳香族分子は sp^2 炭素のp軌道間の相互作用により興味深い物性を示すことから関心を集めている。^{1,2} フラーレンならびにカーボンナノチューブはその代表的なものであるが、近年、コラヌレンやシクロパラフェニレンのようなボウル状またはフープ状の分子の合成および物性も報告されている。スマネン(SUM, Fig. 1)はフラーレン C_{60} の一部を切り取った構造を有するパイボウル分子であり、2003年に有機化学的に合成された。³ SUMは歪んだ構造に由来する電導および光学物性を示すが、その理解にはラジカルイオン種に関する知見が不可欠であることから、本研究では、放射線化学手法を用いスマネンのラジカルイオンを生成し、その電子遷移を理論計算に基づき検討することで新たな知見を得たので報告する。⁴

Fig. 2aにSUMのDCE溶液にパルスラジオリシスを適用することで得られた過渡吸収スペクトルを示す。SUM^{•+}に帰属される過渡吸収ピークが~1500, 667, 604, 424 nmに確認された。時間変化にともなうスペクトル形状変化が確認されなかったことより、電荷移動錯体および二量体形成が起こらないことが示された。一方、SUMのDMF溶液

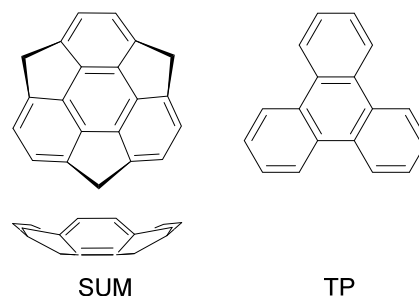


Fig. 1. Molecular structures of SUM and TP.

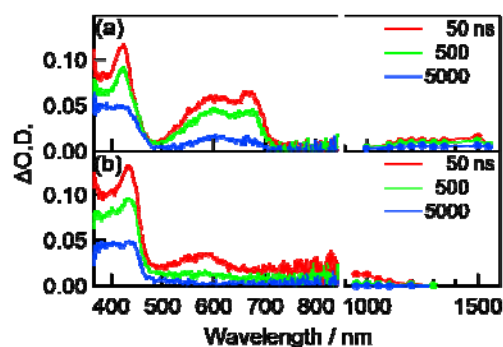


Fig. 2. Transient absorption spectra during pulse radiolysis of SUM in (a) DCE and (b) DMF.

に電子線照射することで得られた過渡吸収スペクトルでは、SUM^{•+}に帰属される過渡吸収ピークが583および434 nmに確認された(Fig. 2b)。さらに低温マトリックスへの γ 線照射により生成したラ

ジカルイオン種の吸収スペクトルでも、パルスラジオリシスと同等の結果が得られることを確認した(Fig. 3, 4)。SUMと同等のπ電子系を有する平面分子であるトリフェニレン(TP, Fig. 1)ラジカルイオン種の吸収スペクトルと比較すると、SUM^{•+}とTP^{•+}は同等であるが、SUM^{•+}はTP^{•+}に比べ低エネルギー側にピークシフトしていることが確認された。

時間依存密度汎関数法((U)B3LYP/6-31+G(d,p))を用いた理論計算で得られた電子遷移の振動子強度を Fig. 3 と 4 に示した。SUM^{•+}の近赤外および可視域の吸収は主に HOMO- $n(\beta)$ ($n = 2 - 5$)から HOMO(=SOMO)(β)への遷移であり、TP も同様であることが示された。ラジカルカチオン種の吸収がほぼ同等であるのは、寄与する MO が同一であることに由来することが示された(Fig. 5)。一方、ラジカルアニオンの近赤外ならびに可視域の吸収は HOMO(=SOMO)(α)から LUMO+ $n(\alpha)$ への遷移であるが、SUM^{•-}と TP^{•-}では寄与する LUMO+ $n(\alpha)$ が異なるためピークがシフトすることが示された。寄与する MO の変化は分子構造の歪みによる sp²炭素の p 軌道間相互作用に起因すると考えられ、実際、2p 軌道の重なり積分の値が SUM と TP では異なることが確認された。

Reference

- 1) K. Tahara, Y. Tobe: *Chem. Rev.* 106 (2006) 5274.
- 2) M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 14585.
- 3) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao: *Science* 301 (2003) 1878.
- 4) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Amaya, T. Hirao, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 4902.

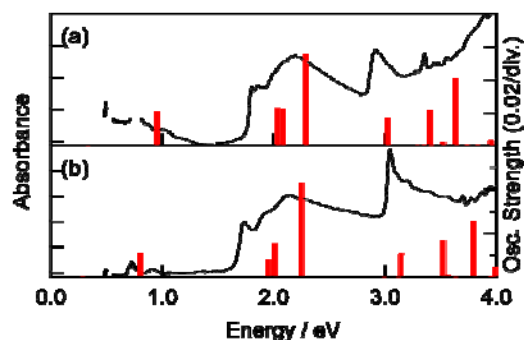


Fig. 3. Absorption spectra (a) SUM^{•+} and (b) TP^{•+} generated by γ -radiolysis. Bars are theoretically calculated oscillator strength.

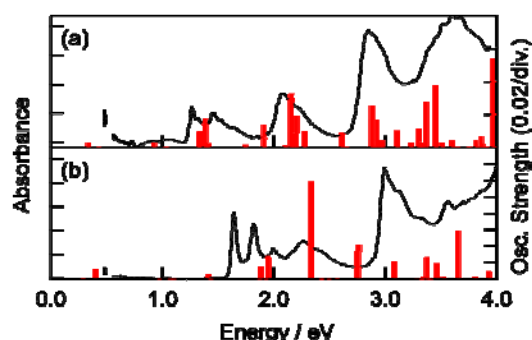


Fig. 4. Absorption spectra (a) SUM^{•-} and (b) TP^{•-} generated by γ -radiolysis. Bars are theoretically calculated oscillator strength.

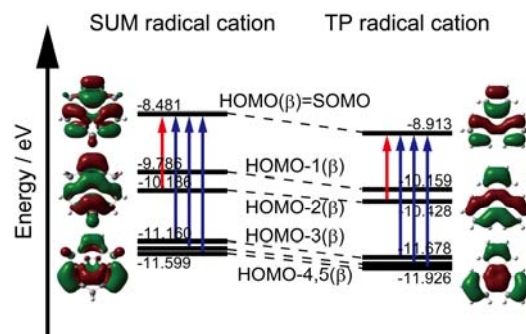


Fig. 5. β MOs of SUM^{•+} and TP^{•+}. Numbers close to the bars indicate the energy levels in eV unit. Arrows indicate the transitions responsible to absorption bands in the near IR and visible regions.

パルスラジオリシス法による軟 X 線顕微鏡用レジストの高感度化研究

早稲田大学理工学術院総合研究所^a、量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門^b、
産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野^c

鷲尾方一^{a*}、齊藤悠太郎^a、保坂勇志^b、近藤考文^c、吉田陽一^c

Study on Sensitivity Improvement of the Soft X-ray Resist with Pulse Radiolysis

Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University^a,
Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and
Technology^b, Dept. of Nano Ultimate Fabrication^c

Masakazu Washio^{a*}, Yutaro Saito^a, Yuji Hosaka^b, Takafumi Kondoh^c, Yoichi Yoshida^c

α -allyloxymethyl acrylic polymer (AMA) is a radical-curable resin that contains tetrahydrofuran (THF) rings in the main chain. In the study, radiation-induced fundamental reactions of AMA were studied by using pulse radiolysis, for a resist material application. Electron scavenging of AMA was confirmed and rate constant of the reaction is comparable to that of poly(methyl methacrylate). Also, the transient absorption band of dichloromethane was decreased by adding both AMA and THF, therefore, the result suggests that cation radicals of dichloromethane were scavenged by THF rings of AMA and THF.

密着型の X 線顕微鏡の撮像レジストには X 線露光に対する感度と解像度が求められており、そのため電子線レジストとして一般的に用いられているポリメタクリル酸メチル(PMMA)のような高分子材料が撮像レジストとして利用されている。しかし、PMMA は解像度が高い代わりに感度が低いためより高感度のレジストを開発する必要があり、ひいては電子線・X 線レジストの高度化の研究を行う必要がある。

本研究ではレジストへの応用を目指し、 α -アリルオキシメチルアクリル酸メチル(AMA)重合体(日本触媒¹⁾)の研究を行った。AMA 重合体の構造を Fig. 1 に示す。AMA 重合体の大きな特徴は主鎖にテトラヒドロフラン(THF)環を有することであり、主鎖に環構造を有するため耐久性・耐熱性が高く、さらに密着性・透明性に優れた高分子材料である。また、AMA 重合体はラジカル硬化性の樹脂組成物であり、UV・電子線・X 線などの照射により架橋して高分子量化する。特にこのラジカル重合に関しては、テトラヒドロフルフリル基が酸素捕捉性を示すため、AMA はラジカル重合において酸素阻害の影響を受けずに高いラジカル硬化性を示すということが言われている¹⁾。この酸素阻害の軽減効果によって、水の窓領域の

軟 X 線顕微鏡がターゲットとしている生体試料を大気中で撮像する際においても、大気中の酸素による重合阻害を軽減することが期待できる。

AMA 重合体をレジスト材料として利用するためには様々な放射線化学的な研究が必要である。本研究では AMA 重合体の放射線化学反応の基礎的な部分を明らかにするため、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からのエネルギー 26 MeV、パルス幅 8 ns の電子線を用いて、ナノ秒時間分解能のパルスラジオリシス測定を行い、AMA 重合体の電子・カチオンラジカル等との基本的な反応性を確認し、また、バブリングの気体を変更することでその酸素捕捉性の検証を試みた。

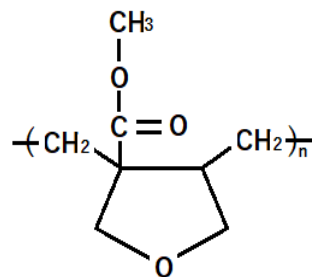


Fig. 1 Chemical structure of AMA polymer

* M. Washio, 03-5286-3893, washiom@waseda.jp

AMA 重合体は THF に容易に溶解するが、THF 中では溶媒和電子の寿命が短く、10 ナノ秒程度の時間分解能では電子寿命の測定には適さない。そのため電子との反応性の確認には N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として用いた。DMF は THF と同様に極性溶媒であり、電子線照射時には溶媒和電子による過渡吸収が近赤外領域に現れ、その減衰寿命は数百ナノ秒程度である。実験の結果、AMA 重合体と電子の反応性が確認され、そのスカベンジング反応の速度定数は 1.7×10^8 [$M^{-1}s^{-1}$]程度であると算出された。さらに、この電子スカベンジング反応は AMA のアクリル酸メチル由来の部位が関与していると予想されたため、同様の構造をもつ代表的なレジストである PMMA を用いて電子捕捉実験を同じく行った。その結果、PMMA と DMF 溶媒和電子の速度定数が AMA 重合体と同程度の 1.8×10^8 [$M^{-1}s^{-1}$]と算出された。ゆえに、AMA 重合体の電子との反応性に関して、アクリル酸メチル由来のユニットが重要な役割を担っていると考えられる。詳細な実験結果は The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-35)にて発表予定である。

続いてカチオンラジカルとの反応性確認のため、ジクロロメタン(DCM)溶媒中での過渡吸収スペクトルの測定を行った。DCM は塩素系の溶媒であり、電子線照射時に発生した電子は溶媒の解離性電子付着反応により速やかに捕捉されるため、溶媒のカチオンラジカルが主な反応の起点になると考えられる。実験の結果、純粋な DCM において観測される可視領域の過渡吸収帯が AMA 重合体の添加により減少することが確認された。同様の現象は THF を添加した場合にも確認されたため、AMA 重合体の THF 環が DCM のラジカルカチオンに作用し、純粋な DCM 中で生じる活性種の生成を阻害していると考えられる。この結果の詳細も ICPST-35 にて発表予定である。

また、AMA の酸素捕捉性に関してパルスラジオリシス法を用いて検証を試みた。公開されている特許

に基づくと、ラジカル重合時に酸素捕捉をすることは読み取れるが、非照射時にも酸素捕捉しているのか等、そのタイミングについては明らかではない。そこで AMA 重合体の DMF 溶液に対し、Ar, Air, O₂ のバブリングをそれぞれ行い、溶媒和電子の寿命測定を行った。Air の O₂ 含有率は 20%である。AMA による酸素捕捉が生じていれば、寿命の逆数をプロットした際にその線形性が崩れる、傾きが緩やかになる等の現象が発生するはずである。

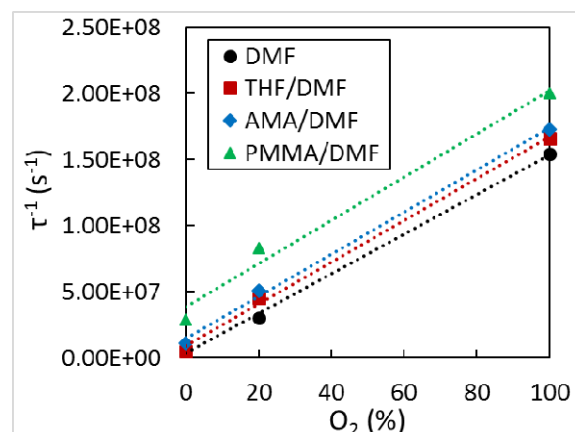


Fig. 2 Lifetimes of solvated electron of (●) neat, (■) 40 mM THF, (■) 40 mM AMA, and (▲) 40 mM PMMA solutions in DMF with Ar, Air, and O₂ bubbling.

各 DMF 溶液における溶媒和電子寿命のバブリングによる変化を Fig. 2 に示す。今回の結果では、全てのサンプルで酸素含有率に対するほぼ同様な線形性と傾きが得られた。すなわち、AMA を溶解させた溶液で特別に酸素を捕捉している傾向は見られず、非照射時に AMA が酸素を捕捉する反応は発生していないことが明らかとなった。

重合時の酸素捕捉性を含め、AMA 重合体の放射線照射時の反応については不明な点が多く、レジストへの応用に向けてはさらなる研究が必要である。

AMA 重合体を提供して下さった株式会社日本触媒に深く感謝いたします。

Reference

- 1) T. Kaneko, α -allyloxymethylacrylic acid-based copolymer, resin compositions, and use thereof. US Patent (2013), 8497332 B2.

超短パルス電子ビーム発生・計測

産研極限ナノファブリケーション研究分野

菅晃一*、野澤一太、楊金峰、近藤孝文、神戸正雄、吉田陽一**

Generation and diagnosis of femtosecond electron beams

Dept. of Advanced Nanofabrication

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

Ultra-short electron bunches with pulse durations of femtoseconds are applied to many scientific applications such as free electron lasers, terahertz light sources and pulse radiolysis. In this study, ultra-short electron bunches were generated using laser-photocathode RF gun linac. Shorter electron bunches lead to generation of broader electromagnetic pulses based on the Fourier transform. In this study, feasibility of bunch length monitor using infrared detectors will be discussed.

フェムト秒のパルス幅を有する超短パルス電子ビームは、自由電子レーザーやレーザーコンプトンX線源、テラヘルツ光源など加速器物理において利用されている。一方で、超短パルス電子ビームは、パルスラジオリシス[1]や時間分解電子顕微鏡など放射線化学・物理化学分野の時間分解計測の研究にも応用されており、フェムト秒・ピコ秒の時間領域で誘起される超高速現象を観測するための重要なツールとなっている。

これまでに、マイケルソン干渉計を用いて、フェムト秒電子ビームが発生したコヒーレント遷移放射(CTR, coherent transition radiation)の計測を行ってきた[2]。マイケルソン干渉計を用いた測定では、放射されたテラヘルツ波の周波数領域の測定を行う場合、可動鏡を掃引する必要がある。その結果、例えば、10 Hzの電子ビームに対して、260のサンプル数でインターフェログラムを取得する場合は26秒以上を要する。バンチ形状因子[3]に基づけば、電子ビームの電荷量(電子数)が一定で、パルス幅が変化した場合は、コヒーレント放射によるテラヘルツ収量が変わる。このようなコヒーレント放射の特性を生かして、コヒーレントシンクロトロン放射の観測による(周波数分解をしない)バンチ長モニタの開発に関する報告がなされている[4]。

そこで、本研究では、電子ビームからのコヒーレント遷移放射(CTR)の強度測定を通して、シングルショットバンチ長モニタの可能性についての研究を行った。

フェムト秒電子ビームからのCTRを測定するために、

フォトカソードRF電子銃ライナックを用いてフェムト秒電子ビームの発生を行った。加速器は、フォトカソードRF電子銃、加速管、磁気パルス圧縮器により構成される。電子ビーム発生では、カソード駆動用のフェムト秒レーザーの第三次高調波(266 nm)を用いた。電子ビームは加速管において35 MeVまで加速された。最終的に、磁気パルス圧縮器において、電子ビームはパルス圧縮された。電荷量は13 pCであった。実験では、磁気パルス圧縮器の条件を変化させた場合のボロメータ検出器出力、つまり、CTRの強度について測定を行った。図1に、ボロメータ出力の四極電磁石(Q5-8)の磁場勾配依存性を示す。圧縮器の中間地点は四極電磁石Q6とQ7の間に位置する。ビーム軌道の鏡像を考慮し、Q5とQ8の磁場勾配、Q6とQ7の磁場勾配を、それぞれ、同一にした。その結果、四極電磁石の調整によりCTRの強度は変化し、アクロマティック条件の時に強度が大きくなることを確認した。

今後、インターフェログラムの圧縮器条件の依存性も比較することにより、CTRの強度測定のみによるシングルショットのバンチ長モニタへの可能性を明らかにする。

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

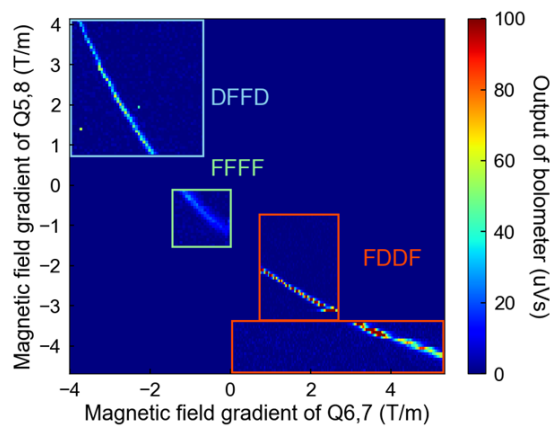


Figure 1: Bolometer output as functions of magnetic fields of quadrupole magnets (Q5-Q8) in bunch compression. Red, green, and blue rectangles denote configuration of the magnets as FDDF, FFFF, and DFFD, respectively, where F and D are focusing and defocusing conditions for electron beam in horizontal direction.

Reference

- [1] J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- [2] I. Nozawa et al., Phys. Rev. ST Accel. Beams 17, 072803 (2014).
- [3] T. Takahashi et al., Phys. Rev. E 50, 4041 (1994).
- [4] C. Kondo et al., Proc. 8th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, 494 (2011).

低エネルギー電子線加速器を用いた材料改質に関する研究

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

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

Material modification using low energy electron beam

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

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

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

電子線照射による各種高分子材料の改質や官能基のグラフト重合による高機能化のために幅広く行われている。高分子材料に電子線等の放射線を照射すると、ラジカルが発生する。このラジカルが、隣接する高分子鎖と結合する架橋反応により高強度化等の改質が行われる。また、このラジカルの寿命内に反応性の溶媒を含まれることにより、高分子基材に接ぎ木「グラフト」することにより有用な機能を付加することができる。分子の種類を変えることにより付加する機能を変えることができ、また、ラジカルの量すなわちグラフト量を制御することにより機能の強さを調節することができる。グラフト重合での材料機能化では、照射線量とグラフト率が1つの重要な要素となる。

本研究では、高線量照射が可能な低エネルギー電子加速器からの電子ビームを用いて、高分子材料に照射を行い、フッ素系溶液をグラフトさせることによる機能付与を行った。これらの共同研究による施設利用に対して、研究環境を維持・整備した。

電子線照射装置は、量子ビーム科学研究施設に設置した岩崎電気製 EC250/15/180L を用いた。有効照射幅 150 mm、加速電圧 150 ~ 250 kV、ビ

ーム電流 1~10 mA であり、吸収線量は最大 1800 kGy×m/min である。本装置の特徴は、経済性、信頼性、安全性が高く、保守・運転の容易な装置であることと、250 kV の加速電圧と 1800 kGy×m/min の非常に大きな処理能力を持つことである。

ある高分子材料に発油性を持たせるために、低エネルギー電子線を照射し、フッ素を含有する堪能基をグラフトして機能付与し、その発油性を評価した。後グラフト法、その場グラフト法などの方法・条件とその機能性について評価した。

この低エネルギー電子線照射装置は、四国経済産業局から大阪大学産業科学研究所への無償貸付物品である。高分子材料への電子線照射によるグラフト重合が行われ、新規材料開発への有効活用を行っている。この場で謝辞を申し上げます。



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

* T. Kondoh, 06-6879-4285, t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp; **Y. Yoshida, 06-6879-4284, yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

単一ピコ秒テラヘルツパルス励起による ZnO の特異な発光

阪大院基礎工^a、産研^b

孫星宇^a, 永井正也^{a*}, 芦田昌明^a, 磯山悟朗^b

Luminescence of ZnO under single picosecond terahertz pulse excitation

Graduate School of Engineering Science^a, ISIR^b

Xingyu Sun^a, Masaya Nagai^{a*}, Masaaki Ashida^a, and Goro Isoyama^b

We investigated the excitation frequency dependence of the THz-induced luminescence from different ZnO samples using the tunable THz-free electron laser (THz-FEL). Since complex profile of the THz-FEL macropulse prevents from our simple analysis of the experimental results, we extracted only one picosecond micropulse using a novel THz pulse picker. The obtained excitation frequency dependence was characteristic of the impact ionization and zener tunneling in ZnO.

近年のレーザー技術と波長変換技術の進歩で低周波数電磁パルスが容易に得られるようになり、高次高調波発生やツェナートンネリング、電界電子放出などの研究が盛んに行われるようになった。これらは閾値電場強度以上で発現する非摂動論的応答であり、その閾値は励起周波数に強く依存したポンデアモチーブエネルギーで特徴づけられる。近年我々は波長可変テラヘルツ光源であるテラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)を用いた極端非線形光学応答を報告してきた[1]。THz-FELはパルス幅2 ps程度の高強度マルチサイクルパルスで、極端非線形光学応答の励起周波数依存性を系統的に調べることができる。しかしTHz-FELの1つのマクロパルスは100ショット以上の27 MHz ミクロパルス列で構成されることから、実験結果の解釈は実励起の蓄積効果のために複雑になる。

そこで半導体基板のプラズマミラーを用いてFELミクロパルス列から1ショットだけ切り出すパルスピッカーを開発した。パルスピッカーの構成を図2(a)に示す。出力ポートから出射したTHz-FELビームをφ10程度にコリメートして0.3 mm SI-GaAs 基板に60°の入射角でp偏光入射させる。そこにレーザー光を照射し光励起キャリアに

よって生成したプラズマミラーによって1マイクロパルスのみを反射させる。レーザーはマクロパ

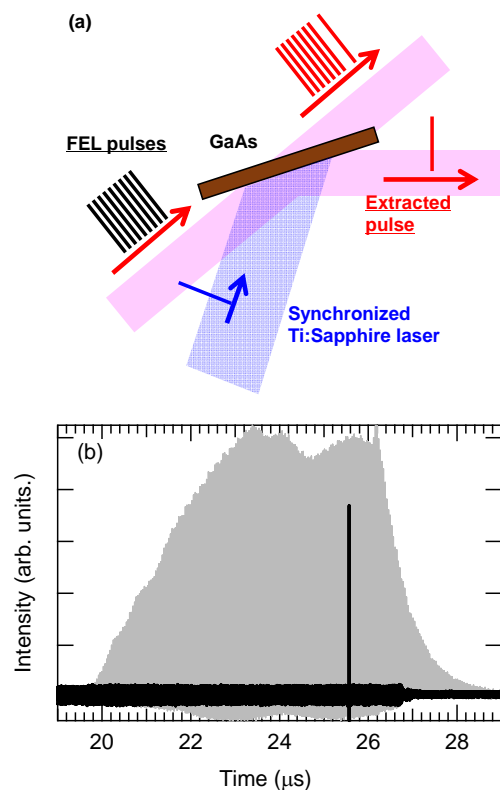


図 1:THz パルスピッカーの配置図。(b) THz-FEL のミクロパルス列(グレー)とパルスピッカーによって切り出した単一 THz-FEL パルス

* M. Nagai, 06-6850-6507, mnagai@mp.es.osaka-u.ac.jp

ルス5 Hzと同期した960 Hzチタンサファイヤレーザー再生増幅器を用いた。図1(b)の黒線は中心周波数3.8 THzのマイクロパルス列においてプラズマミラーで切り出したパルスを示す。一つのマイクロパルスエネルギーはおおよそ50%で、70 μJ 程度の1パルス強度でのパルスピックアップを実現している。これはレーザーベースのテラヘルツ光源の最大出力とほぼ同程度である。

このパルスをもZnOに照射するとゲート光がONのときのみ発光が現れることを確認している。図2の下部には4.5 THzのTHz-FELパルス照射の際に見られるバンド端近傍の発光スペクトルである。3.1 eV近傍にブロードな発光が現れ、その励起光密度の閾値は励起周波数に強く依存する。この発光はUV光励起の発光スペクトル(図2上)に比べて低エネルギー側に現れる。これはTHz-FEL光の侵入長がUV励起に比べて長いこと、THz励起による発光は結晶内の再吸収を引き起こしたためと考えられる。この発光はある閾強度以上の励起で生じることから、極端非線形光学応答に特徴的である。この閾値はポンデアモチーブエネルギーで特徴づけられることから、ツェナートンネリングによる電子正孔生成と考えられる。

我々はまた図の赤線のようにZnO焼結体ペレットでも発光測定を行ったところ、より低い閾電場でバンド端近傍の発光が現れるが顕著な励起周波数依存性は見られなかった。[2] 残留キャリアが多い結晶では強電場下ではインパクトイオン化が生じ、電子格子散乱の時定数によって電場閾値が決定されると考えられる。

References

- [1] M. Nagai, et al. *New J. Phys.* 19, 053017 (2017).
- [2] Shalaby et al. *Nature Commun.* 6, 5976 (2015)

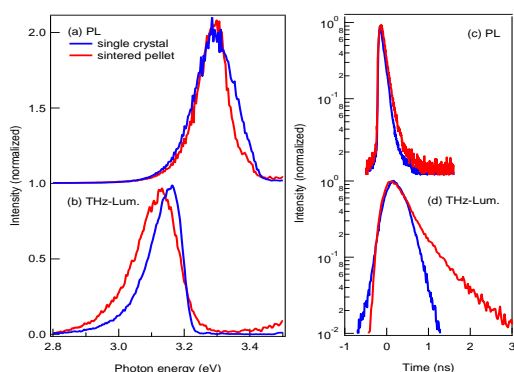


図2 a UV励起によるZnO単結晶およびZnO焼結体試料の発光スペクトル (b) 単一THz-FELパルス励起の発光スペクトル。(c) (d)にそれぞれの発光の時間減衰を示す。なおPL測定では0.1 nsの時間分解能、THz-発光では0.8 nsの時間分解能としている。

高強度テラヘルツパルス励起による相変化材料のアブレーションと表面周期構造形成

産総研ナノエレ^a、阪大レーザー研^b 阪大産研 量子ビーム科学研究施設^c

牧野孝太郎^{a*}、加藤康作^b、高野恵介^b、齊藤雄太^a、富永淳二^a、中野隆志^a、磯山悟朗^c、中嶋誠^{b**}

Ablation and Surface Periodic Structure in Phase Change Materials Induced by Intense Terahertz Pulse Excitation

NeRI, AIST^a, ILE, Osaka Univ.^b, ISIR, Osaka Univ.^c

Kotaro Makino^{a*}, Kosaku Kato^b, Keisuke Takano^b, Yuta Saito^a, Junji Tominaga^a, Takashi Nakano^a, Goro Isoyama^c & Makoto Nakajima^{b**}

Among the various kinds of pulsed terahertz (THz) sources, the free electron laser (FEL) is promising for a fast control of matter and a test bench for extreme operating conditions in high-speed electrical devices by exploiting intense THz field. In this study, we irradiated Ge-Sb-Te (GST) phase change memory materials with intense THz pulse trains from an FEL. It was found that THz-induced surface changes due to damage as a precursor to ablation and the formation of the surface undulations (laser-induced periodic surface structure, LIPSS). Since neither RESET nor SET phase change was observed, the observed THz-induced change is thought to be a different phenomenon from the conventional phase change process.

近年、高強度のテラヘルツ (THz) 波パルス発生技術の進展と共に、THz波を用いた物質の高速制御が盛んに試みられている。また、THz波は瞬間的な電場や磁場を材料やデバイスに印加することが可能であることから、高速で動作するデバイスの極限的な状況を再現でき、従来手法の限界を凌駕するデバイス評価技術としても利用が可能である。これまでに、Ag-In-Sb-Te相変化記録材料において高強度のTHz波パルスを用いた電場誘起の相変化メカニズムの実証が報告されている (1)。

本研究では、市販の光ディスクや電気メモリデバイスに用いられるGe-Sb-Te(GST)相変化材料の高速動作の実現とGST材料とTHz波の相互作用を理解することを目的とし、GST材料に高強度THzパルス列を照射した際に及ぼされる影響を評価した。光源には大阪大学産業科学研究所が有する自由電子レーザー (FEL) を使用した。FELは加速した電子よりコヒーレントなフォトンパルスを増幅して取り出す装置であり、他のTHz波発生装置と比較して高出力なパルス列を生成することができる。1つのパルス列(マクロパルス)は150発ほどのマイクロパルスで構成されており、マイクロ

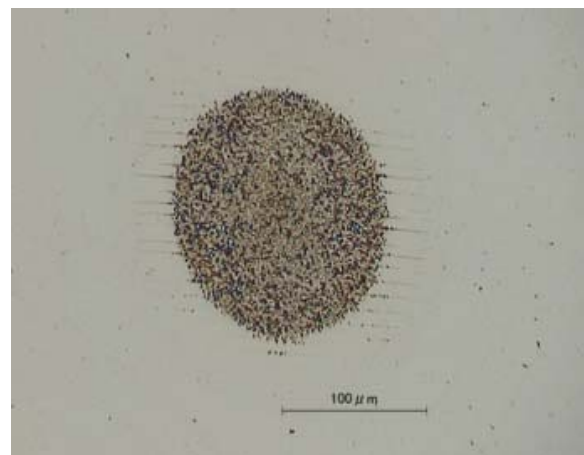


図1: フルエンス 1.2 mJ/cm² の THz 波パルス列を照射した cubic 構造 GST 薄膜サンプルのデジタルマイクロスコープ画像。

パルスのパルス幅は10 ps、パルス間隔は37 nsである。サンプルとして、電気伝導率が異なる2種類のcubic構造の結晶GST薄膜を用いた。Si基板上に40 nmのGSTを成膜した後、保護層として20 nmのZnS-SiO₂を積層させた。これらのサンプルにシングルショットのマクロパルス照射し、表面の状態を観測した。

フルエンスが1.2 mJ/cm²のTHz波パルス列をサンプルに照射した後、デジタルマイクロスコープにより照射エリアを観測した。デジタルマイクロスコープ画

* K. Makino, 029-861-2311, k-makino@aist.go.jp, ** M. Nakajima, 06-6879-4225, nakajima-m@ile.osaka-u.ac.jp

像を図1に示す。THz波パルス列照射エリアの中央部には黒く変色した箇所が見られ、さらにその周辺に縞状のパターンが形成されていることが確認された。この縞状パターンは常にTHzパルス列の偏光方向に平行であることが確かめられた。フルエンスを変化させながら測定を行った結果、これらの変化が誘起されるフルエンス閾値はおよそ 0.9 mJ/cm^2 であり、フルエンスに依存して中央部の変色部分が拡大していくことが明らかとなった。また、この閾値以下ではサンプル表面には変化が生じないことが確かめられた。

図2に示すように、表面形状の計測により、中央部の変色箇所では膨張が生じていることが確認された。観測された膨張はRESET相変化に対応するアモルファス化が誘起された場合に予測される膨張量と比較して大幅に大きく、アブレーションが生じ、保護層が存在しているため表面が膨張したと考えられる (2)。一方、縞状のパターンは laser induced periodic structure (LIPSS) の一種であると考えられる (2,3)。LIPSSはアブレーション閾値程度のフルエンスを持つ複数発のレーザーパルスが物質に照射した際に生じる波長と同程度かそれ以下の周期構造である。波長の長いTHz波によって誘起されるLIPSSは可視光や赤外線では観測された従来のLIPSSと比較して構造が大きく観測が容易であるため、LIPSS現象の理解に役立つものと考えられる。

GSTは温度の上昇により結晶性が向上し相変化を

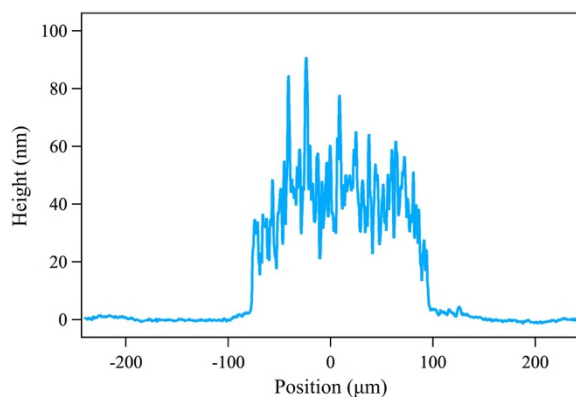


図 2: 1.2 mJ/cm^2 の THz 波パルス列を照射した cubic 構造 GST 薄膜サンプルの表面形状のラインプロファイル。THz 波パルス列の偏光と垂直方向にパターン中央部を経て測定を行った。

生じ、また加熱と急冷によりアモルファス化が生じる。一般に光パルスの場合にはアモルファス化の閾値はアブレーション閾値の半分程度である。しかし、本実験の条件において、アモルファス化は誘起されなかった。この結果は、GSTにおいて相変化を生じるためには何らかの励起状態を経由している可能性が示唆していると考えられる。光パルスや電気パルスによる相変化制御においては以前より励起状態を経た相変化プロセスが指摘されていたが、波長の長いTHz波パルスのエネルギーはバンドギャップよりも大幅に小さいため、アモルファス化に必要な励起状態を実現することができない可能性が考えられる。

今後は、マイクロパルスの数を減らすことでパルス列に含まれるパルス数が及ぼす影響を評価し、また異なる相のGST材料に対して同様の測定を行うことを計画している。

本研究はJST CREST (No. JPMJCR14F1)及び、日本学術振興会の科研費 (16H03886)の支援を受けて行った。

Reference

- 1) P. Zalden *et al.* : *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016) 067601.
- 2) K. Makino *et al.* : *Sci. Rep.* **8** (2018) 2914.
- 3) A. Irizawa *et al.* : *App. Phys. Lett.* **111** (2017) 25160.

Lバンドライナックを用いた高速中性子ラジオグラフ技術の開発

有川安信 大阪大学レーザー科学研究所

1. はじめに

中性子による非破壊検査技術は、X線では透視できないような重金属や分厚い構造体の検査に適している。とくに MeV 以上の高速中性子では、高速道路やトンネルなど、今の日本に多数ある老朽化したインフラに対して、未然に非破壊検査によって対策が可能となり、社会への貢献度は計り知れない。大阪大学レーザー科学研究所ではレーザー駆動中性子源について開発が進んでいる。レーザーによって発生する中性子は、①高エネルギー (DT 反応では 14.1 MeV) で、②極小光源 (~数十 μm) で、③超短パルス (~10 ps) であるといった 3 つの特徴を持つため、ラジオグラフには最適である。しかしながら、高速中性子は物質との相互作用の確率が小さいため、計測が困難であり、画像計測は非常に難しい技術である。本研究では高速中性子を高感度に画像計測できる装置を開発し、実際の中性子源で実証を行うことを目的とする。産業科学研究所 L バンドライナックを用いて中性子を発生させると、①の高エネルギー中性子の発生 (光核反応を使った場合 1MeV)、③の短パルス性 (シングルバンチモードを用いた場合 30ps、またはトランジェントモードを使った場合 8ns) の特徴を有しており、ソースサイズも 5mm がえられており、レーザー中性子源の特徴をほとんど有している。レーザー駆動中性子源が加速器並みに本格的に稼働できるのはまだ数年の時間がかかるため、加速器中性子源で先に計測器の原理実証を行うことが本研究の目的である。

2. L バンド LINAC による制動放射 X 線と光核反応中性子画像計測

図 1 のような実験のセットアップで実験をおこなった。シンチレータには、最初に X 線が m 引き続いて中性子が到来する。飛行時間で分解できるように、中性子の到来時刻にカメラのゲートを調節した。

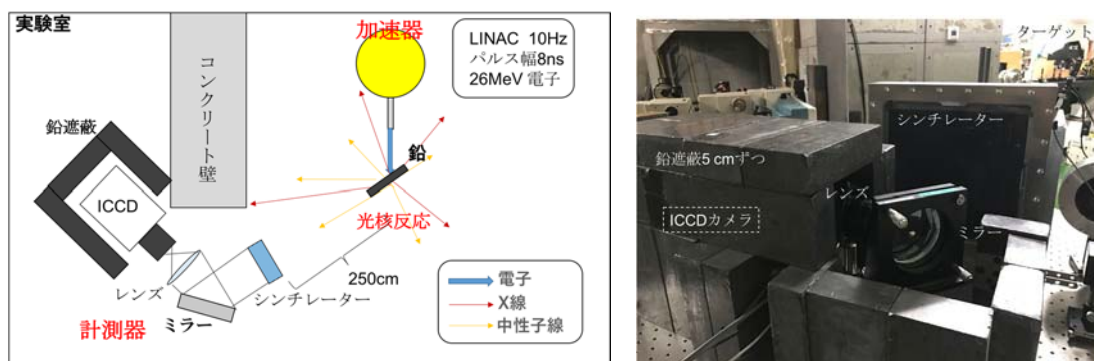


図 1 LINAC 電子加速器実験室のセットアップ

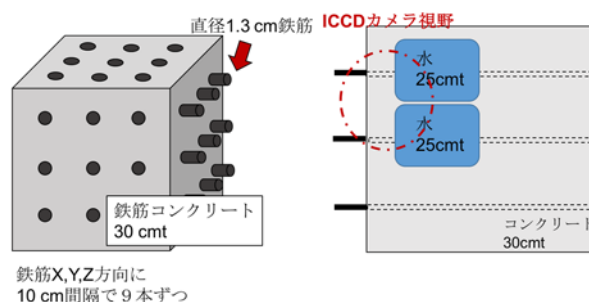


図2 被写体として用いた鉄筋コンクリートブロックとその裏の水

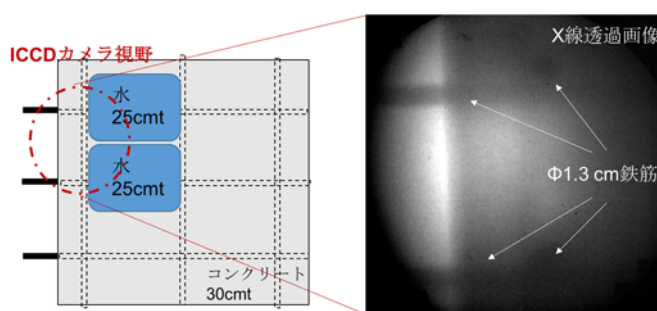


図3 鉄筋コンクリートと水の X 線画像診断で得られた鉄筋のシャドウグラフ

図2 が被写体として用いた鉄筋コンクリートであり、図3 が得られた画像を示す。コンクリート中の鉄筋の様子が縦、横、奥行き全ての方向で確認できた。鉄の様子ははっきりみえるが、水の位置でも減衰が不鮮明であった。透過率を計算しシミュレーションと比較したところ、X線による寄与が過半数をしめており、中性子によるラジオグラフは困難であることがわかった。主な原因はX線の信号の減衰時定数が想定よりも遅く、X線の信号の減衰が不十分であり、ゲート撮影時間内にもX線の信号が混ざり込んでいたことが原因であった。すなわち X線を減らし中性子を増やすとこの問題を解決することができ、これはターゲットと電子ビームの設定を変更することで大幅に改善可能である。

今回の実験で、分解能は十分であり、また時間分解能も十分であることが実証された。また L バンドライナックの放射線環境下でも問題なく動作することが実証され、計測器としての信頼度を保証することができるデータとなった。

研究成果

Y. Arikawa, S. Matsubara, Y. Abe, Y. Kato, H. Kishimoto, A. Yogo, H. Nishimura, M. Nakai, H. Shiraga, S. Fujioka, H. Azechi, Y. Otake, K. Mima, Y. Honda, “Large aperture fast neutron imaging detector with 10-ns time resolution”, Proc. SPIE 10328, Selected Papers from the 31st International Congress on High-Speed Imaging and Photonics, pp 103280T-1~103280T-5 (2017)

核融合炉用超電導磁石絶縁材料の照射効果に関する研究

工学研究科 環境エネルギー工学専攻^a

秋山 庸子^{a*}, 鬼頭 駿介^a

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

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

Yoko Akiyama^{a*}, Shunsuke Kito^a

In the fusion reactor, hybrid composite material composed of glass fiber reinforced plastic (GFRP) and polyimide film is used for insulation material of superconducting magnets. The material is exposed to severe environment; fast neutron irradiation (10^{22} n/m², $E > 0.1$ MeV), cryogenic temperature (4.2 K), interlaminar shear stress (up to 43 MPa) and cut-off voltage (up to 10 kV). Therefore insulation material is required to maintain its insulation performance in such environment.

Although the criterion of the mechanical strength of insulation material for ITER is defined by the fracture stress, the insulation performance can be degraded by microscopic cracks even if it is not fractured. In order to investigate the effect of mechanical deterioration such as cracks on the insulation performance, a dielectric breakdown test under shear stress was conducted in the direction parallel to the layer on hybrid composite of GFRP and polyimide film.

1. 研究背景と目的

核融合炉用超電導磁石の絶縁材料には、図 1 に示すガラス繊維強化プラスチック (glass fiber reinforced plastic, GFRP) とポリイミドフィルムから構成されるハイブリッド複合材料が使用され、高速中性子線 (10^{22} n/m², $E > 0.1$ MeV), 極低温 (4.2 K), 最大 43 MPa 程度の層間せん断応力, 10 kV 以上の遮断電圧等の厳しい環境に曝される。したがって、絶縁材料には放射線環境下かつ極低温、応力負荷条件で絶縁性能を維持することが求められる。これまでの先行研究では、GFRP やハイブリッド複合材料の様々な照射効果が調査されてきたが、その多くは機械的強度による評価であった。しかし、絶縁材料が破断に至らなくとも、微小な亀裂によって絶縁性能が低下する可能性がある。

本研究では、亀裂などの機械的劣化が絶縁性能に与える影響を調べるため、GFRP とハイブリッド複合材料にせん断応力を負荷しながら、ポリイミドフィルムによる絶縁が期待できない沿層方向 (層に平行な方向) に対して絶縁破壊試験を行った。

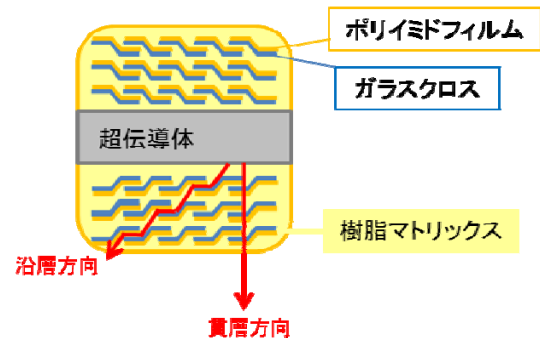


図 1 絶縁材料の構造

2. 応力下絶縁破壊試験

本研究では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (Diglycidyl ether Bisphenol A, DGEBA) をマトリックスとしたガラス繊維強化プラスチック (Glass Fiber Reinforced Plastic, GFRP) と、GFRP にポリイミドフィルム挟むことで絶縁性能を向上させたハイブリッド複合材料 (Hybrid) を作製し、図 2 に示す形状に加工した。このように切り欠きを入れることで、上部から荷重を負荷した時に試験片の中心部にせん断応力が負荷される。また側面に溝をつくり、そこに電極を挿入

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

することで、電極間の沿面放電を防ぐことができる。この試験片を図 3 に示す試験体系に設置し、上部から一定の荷重を負荷した状態で、沿層方向に対して室温条件にて絶縁破壊試験を行った。荷重の大きさは 0 ~ 30 MPa の範囲で試験片ごとに変化させ、絶縁破壊試験の昇圧速度は 0.5 kV/s、電極には SUS304 を用いた。

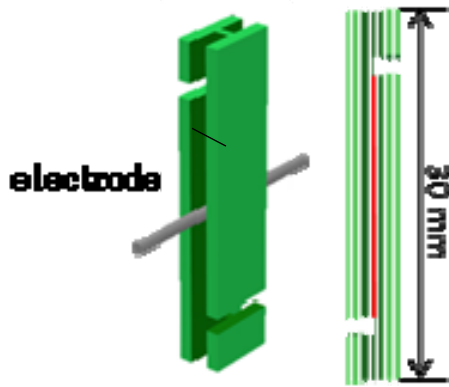


図 2 試験片の形状

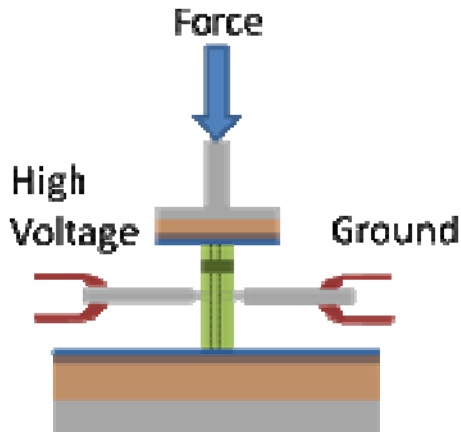


図 3 試験装置体系模式図

実験結果を図 4 に示す。横軸が試験片にかかるせん断応力、縦軸が単位長さ当たりの絶縁破壊電圧である絶縁破壊強度を示している。破線はそれぞれ GFRP とハイブリッド複合材料の層間せん断破壊強度を示す。GFRP では 28 MPa 付近、ハイブリッド複合材料では 13 MPa 付近から絶縁破壊強度が急激に低下していることが分かる。図中点線で示す、それぞれのせん断破壊強度よりも低い値から絶縁破

壊強度が低下していることから、試験片に部分的な亀裂が入ったことで絶縁破壊強度が低下したと考えられる。またハイブリッド複合材料の方が小さい応力で絶縁破壊強度が低下しているのは、ポリイミドフィルムと樹脂の接着がガラスクロスと樹脂の界面よりも弱いためであると考えられる。

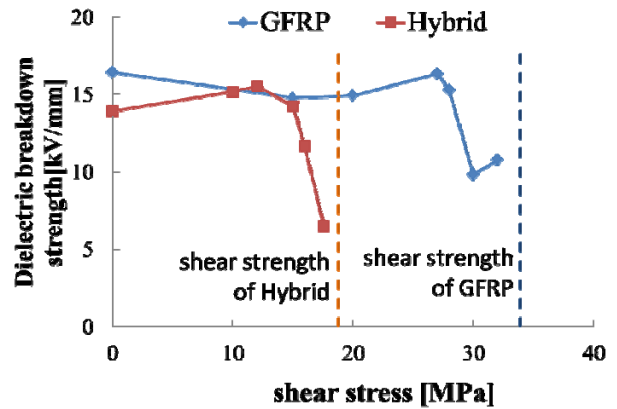


図 4 せん断応力下での絶縁性能

3. 照射材料の応力下絶縁破壊試験

実際のITERでの使用環境を考慮すると、機械的劣化だけでなく、放射線や極低温による低温脆化の影響も検討する必要がある。さらにこれらの因子は図 5 に示すように互いに影響を及ぼすと考えられる。そこで2と同様の実験を照射した試験片に対して行う。

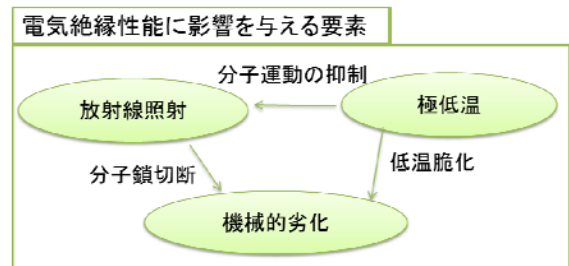


図 5 電気絶縁性能への複合的影響

図2に示した形状にGFRP、ハイブリッド複合材料を加工し、42 kGy/hの線量率でCo-60のガンマ線を照射した。最大吸収線量は10 MGyとした。今後、室温及び液体窒素浸漬条件下で応力を負荷した状態での絶縁破壊試験を行う予定である。

ガンマ線照射における核融合炉材料及び透明材料のダメージ評価

レーザー科学研究所^a

山ノ井航平^{a*}、石本拓矢^a、岩佐祐希^a、乗松孝好^a

Gamma ray induced damage of window materials for nuclear fusion

Institute of Laser Engineering^a

Kohei Yamanoi^{a*}, Takuya Ishimoto^a, Yuki Iwasa^a, Takayoshi Norimatsu^a

In nuclear reactors, space, and other scientific activities involving high-energy radiation such as gamma-ray, long-term exposure can produce serious radiation effects leading to the rapid deterioration of optical components. In optical glasses, high radiation doses create discoloration. Therefore, monitoring the optical performance of glass can help mitigate potential damage. In this study, we investigate the effects of gamma-ray irradiation on the transmission and refractive index of several glass materials. We also report a new method based on two right angle prism configuration and imaging spectrometer to measure the changes of refractive index before and after irradiation of a sample material.

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

ISIRのRabbit11から5cm離れた場所に数種類のガラスサンプルを97時間設置(1.4MGy照射)し、それらの吸収係数とその時間変化を測定した。

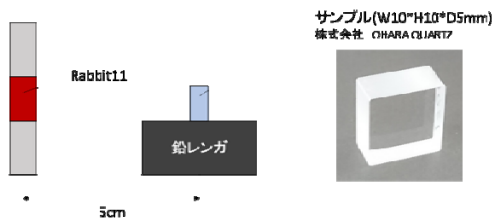


図1 照射の見取り図

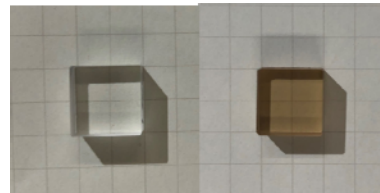


図2 サンプル1の照射前と照射後

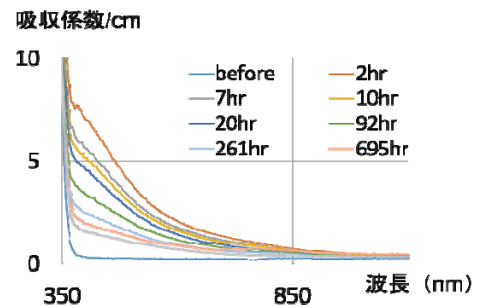


図3 サンプル1の吸収係数

図2にガンマ線照射前後のサンプルの写真、図3に吸収係数を示す。照射直後に可視域での大幅な吸収係数の増加がみられ、その後、室温大気下で、徐々に回復する効果がみられた。

図4に420nmでの照射前透過率と照射後の透過率の差(ΔT)の時間経過を示す。照射直後から急激な回復が見られるが、その回復は飽和する。 ΔT の時間経過を $\Delta T = A1 * \exp(-t/t1) + A2 * \exp(-t/t2) + y0$ の関数でフィッティングすると、

* T. Sanken, 06-6879-8380, taro@sanken.osaka-u.ac.jp; **O. Sanken, 06-6879-8508, oyabunn@sanken.osaka-u.ac.jp

回復の時定数は66時間と980時間であり、2つの成分からなることがわかった。これらの成分はそれぞれ、ガラス中に生じた損傷に由来するものだと考えられる。また、透過率の回復は室温でのアニール効果によるものであると考えられる。損傷の由来は主にガラス中の酸素欠損や分子間の結合が切れたことによるものと考えられるが、詳細はESR測定などを行って同定する必要がある。室温では ΔT が30%程度まで回復するが、これらの損傷を完全に回復させるには高温でのアニールが必要だと考えられる。

今後、ガンマ線照射による屈折率の変化と損傷の由来を詳細に調べ、放射線耐性の高い透明材料の開発評価を行う。

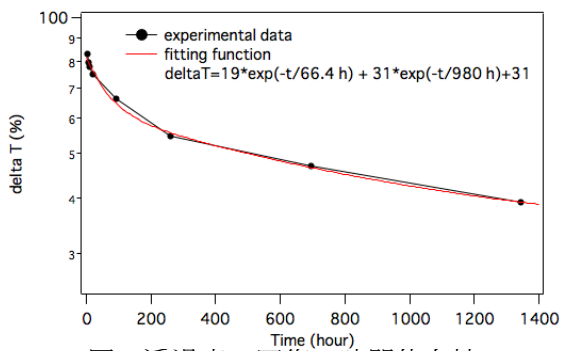


図4 透過率の回復の時間依存性

高強度テラヘルツ光照射による分子間相互作用の非線形励起と制御

坪内雅明^a, 誉田義英^b, 永井正也^c, 磯山梧郎^b

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

Lバンド電子加速器から発生させたテラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)ビームを液膜ジェットへ集光し、液面に発生する衝撃波の時間変化の観測を行った。衝撃波が発生した地点に入射した検出光の透過率及び偏光回転度の時間変化を測定したところ、THz 光照射後、検出光透過率の急激な減衰及び偏光回転度の急激な上昇が観測され、続いて時定数 10 ~ 20 μs でこれらの変化は減衰した。

【研究目的】

現在量子科学技術研究開発機構において、レーザー駆動の高強度 THz 光源開発とその応用を進めており、水溶液等への高強度 THz 光照射による水素結合ネットワークの変化、及びそれに伴う衝撃波発生等を観測し、その変化を介した化学反応制御及び生体内物質変成の制御を目指している。本研究では、水溶液内水素結合を直接励起可能な 3~5 THz 帯の光源として THz-FEL を使い、光源の高強度性、単色性などを活かしながら、水溶液内への衝撃波の発生とその時空間発展を精査する。

【実施内容】

大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設Lバンド電子加速器から発生させた THz-FEL パルスを液膜ジェット(蒸留水)に照射し、水溶液表面に現れる衝撃波の観測を行った。液膜ジェットの利用により、通常の液体実験で用いられるサンプルセルの高強度光による変性や破壊の影響を取り除く事ができる。衝撃波の観測には THz-FEL 光(5 Hz)と同期させたチタンサファイアフェムト秒レーザー光(83 MHz で発振)を検出光として使い、衝撃波による検出光の透過率や偏光回転度の時間変化から衝撃波の時空間伝播を測定した。

図にノズルから噴射された液膜(厚さ 10 μm)とその液膜に高強度 THz 光を集光させた結果発生したプラズマ発光を示す。THz 光の周波数は 4.0 THz、マクロパルスの強度は 40 mJ であり、焦点距離 12.5 mm の軸外し放物面鏡を用いて液膜に集光した。このプラズマ発光は、液膜表面に発生した衝撃波によりミストが大気中に放出され、そのミストが高強度 THz 場により励起・イオン化され発光したものと考えられる。THz 光集光点に検出光を照射し、衝撃波等による検出光の透過率及び偏光回転度の時間変化を測定した。THz 光照射後、検出光透過率の急激な減衰及び偏光回転度の急激な上昇が観測され、続いて時定数 10 ~ 20 μs でこれらの変化は減衰した。この結果は液膜上の衝撃波の時間発展を捉えたものと考えられ、今後マクロパルスから単一 THz パルスをピックアップすることで、より詳細な時空間ダイナミクスの解明を実施する予定である。

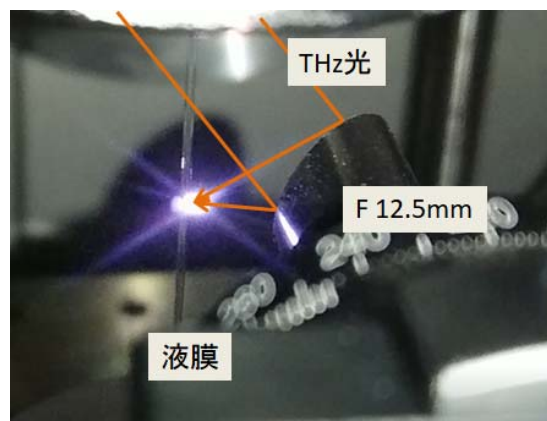


図 液膜ジェットへ THz 光を集光することにより発生したプラズマ発光

【代表的な研究成果】

THz-FEL 光により液膜ジェット表面に衝撃波を発生させ、その時間発展を観測した。

高強度テラヘルツ光照射による分子配向制御の研究

保科宏道^a, 誉田義英^b, 磯山悟朗^b, 川瀬啓悟^b, 入澤明典^b, 鈴木晴^a, 佐藤春実^c, 辰岡星佳^c, 吉田康^d, 中村萌^d

^a理化学研究所光量子工学研究領域, ^b大阪大学産業科学研究所, ^c神戸大学大学院人間発達環境学研究科, ^d関西学院大学理工学部

本研究では、大阪大学産業科学研究所のテラヘルツ (THz) 自由電子レーザーを用いて、THz 照射による高分子構造の変化を観測した。ポリヒドロキシ酪酸 (PHB) のクロロホルム溶液に、自由電子レーザーの出力光である周波数 3~8THz のパルス光を照射しながら溶媒を蒸発させ、ポリマー膜を作製したところ、結晶化度の向上が見られた。

【研究目的】

本研究では、大阪大学産業科学研究所の THz 自由電子レーザーを用いて、THz 照射による高分子構造の変化を観測した。

【実施内容】

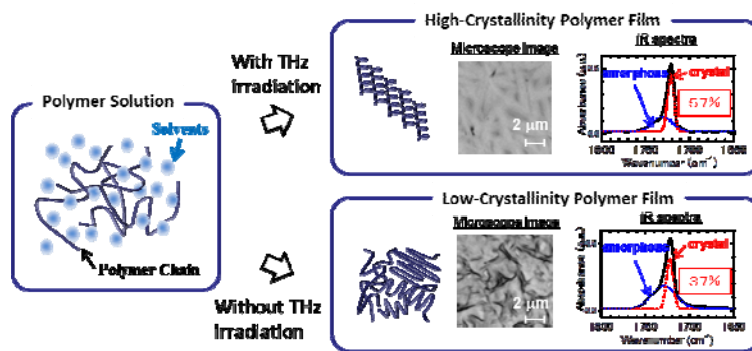
実験では PHB のクロロホルム溶液に、自由電子レーザーの出力光である周波数 3~8THz のパルス光を照射しながら溶媒を蒸発させ、ポリマー膜を作製した。得られたポリマー膜の構造は、レーザー共焦点顕微鏡と赤外分光によって観測された。顕微鏡画像によると、THz 光を

照射していないサンプルではほとんど大きな結晶構造が見られなかったのに対し、THz 光を照射した試料では数 μm サイズの非常に大きな結晶が成長していた。さらに赤外吸収スペクトルから結晶化度を求めたところ、THz 光の照射により、約 20%の結晶化度の向上がみられた。このような結晶構造の変化は、単純に試料の温度を上げるだけでは起こらないため、パルス THz 光によって誘起された過渡的な現象に起因すると考えられる。

【代表的な研究成果】

発表論文

* “Polymer Morphological Change Induced by Terahertz Irradiation” Hiromichi Hoshina, Hal Suzuki, Chiko Otani, Masaya Nagai, Keigo Kawase, Akinori Irizawa, Goro Isoyama, Scientific Reports, 6, 27180 (2016)



シンチレーションの前駆励起状態のパルスラジオリシスによる観測

越水正典^a, 山下真一^b, 室屋裕佐^c, 山本洋揮^d, 柳田健之^e, 藤本裕^a, 浅井圭介^a
^a東北大学大学院工学研究科, ^b東京大学大学院工学系研究科, ^c大阪大学産業科学研究所,
^d量子科学技術研究開発機構, ^e奈良先端科学技術大学院大学

多くのシンチレータは、絶縁体のホストと発光中心となるドーパントから構成されている。このような系では、入射放射線のエネルギーは当初は絶縁体ホストに付与され、その後のエネルギー移動により発光中心が励起され、発光が得られる。この過程の鍵を握る、ホストでの励起状態について、パルス電子線を用いた過渡吸収分光により捉えることに成功した。

発光中心タイプのシンチレータにおいて、ホストから発光中心へのエネルギー移動過程は、シンチレーション過程においてきわめて重要であるにも拘らず、ブラックボックスのままである。本研究では、ホストでの励起状態を観測するべく、ノンドーパント Gd_2SiO_5 (GSO) を比較対象とし、Ce ドープ GSO におけるホストでの励起状態の過渡吸収分光による解析を試みた。

図 1 に、過渡吸収信号が最も大きい時間付近での吸収スペクトルを示す。400 nm 付近では、シンチレーションが生じ、それをバックグラウンドとして差し引く必要があるため、低い S/N となっている。また、ノンドーパント試料については、Ce ドープ試料よりも薄い結晶を対象としているため、吸光度が低い。ノンドーパント試料では、700 nm 付近にブロードなバンドが観測された。これは、Ce ドープ試料においても共通している。そのため、このバンドはホスト励起状態に対応することが強く示唆された。一方、ノンドーパント試料では、400 nm 付近にもショルダーが観測された。図 2 に、600 nm 付近での過渡吸収減衰挙動を示す。ノンドーパント試料では、数百 ns の間では吸光度は半減する程度に留まり、Ce ドープ試料よりもはるかに長寿命の減衰を示した。この結果は、Ce ドープにより、ノンドーパント試料で観測されたホスト励起状態の寿命が顕著に短くなっていることを示している。即ち、Ce へとエネルギー移動（あるいは電荷移動）する前のホスト励起状態を観測していることとなる。

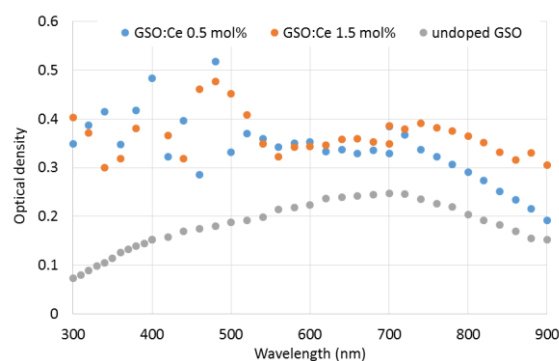


図 1 ノンドーパントおよび Ce ドープ GSO の、各波長での過渡吸収時間プロファイルのピーク付近での OD 値

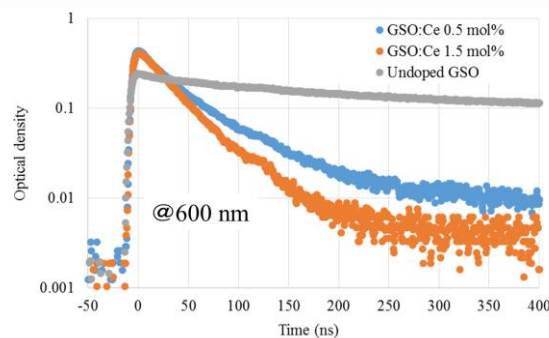


図 2 ノンドーパントおよび Ce ドープ GSO の、600nm での過渡吸収時間プロファイル

【代表的な研究成果】

GSO におけるホスト励起状態を捉えることに成功した。

テラヘルツ自由電子レーザーのさらなる高強度化手法の探索

川瀬啓悟^a, 誉田義英^b

^a広島大学放射光科学研究センター, ^b大阪大学産業科学研究所

大阪大学産業科学研究所のテラヘルツ自由電子レーザーのさらなる高強度化研究を目指して、今年度は特に種々のテラヘルツ検出器の特性評価や、新たなテラヘルツパルスビームの診断手法についての開発研究を実施した。今年度の研究により得られた結果は、今後の高強度化研究におけるビーム診断の方法に対して、基本的な知見となる。

テラヘルツ自由電子レーザー(FEL)のさらなる高強度化を目指すためには、飽和を避けてより FEL 増幅を継続させることが必要である。これまでの実験および理論研究の結果から、産研テラヘルツ FEL では増幅初期段階において、急激に増幅した後、すぐに増幅率が低下し、飽和に至ることがわかっている。そこでその増幅率低下を回避するために、増幅過程の途中で電子ビームのエネルギーを変化させることで、増幅率がある程度回復できるということを、理論的な研究から得た。本研究の目的は、この回復効果を実証し、産研テラヘルツ FEL のさらなる高強度化手法を探索することである。

本研究の目的を達成するために今年度は特に、現在の FEL の特性を再評価することに注力した。特にテラヘルツ計測に利用している各種検出器の時間応答性、波長応答性および入力強度依存性を詳細に調査するとともに、高調波発生によるテラヘルツ FEL の時間構造研究の可能性や電気光学的効果を用いた FEL と短パルスレーザーとの相互相関計測などのビーム診断計測手法の詳細な評価研究を実施した。

現在、これらの計測結果を詳細なデータ解析を進めている。今年度実施した研究で得られる知見は、テラヘルツ FEL の高強度化研究に際して必要となるビーム診断方法に必須のものである。

量子ビーム誘起による有機・無機ナノ構造形成機構の解明と応用

岡本一将^{a,b}, 古澤孝弘^b, 渡辺精一^a, 河原敏男^c, 林京子^c, 小林一雄^b, 佃諭志^{a,d}, 山本洋揮^{b*},
張麗華^a, 堀成生^a, 河合俊平^a

^a北海道大学工学研究院/工学院/工学部, ^b大阪大学産業科学研究所, ^c中部大学工学部,

^d東北大学多元物質科学研究所 (*現所属、量子科学技術研究開発機構)

EUVリソグラフィ用レジスト性能向上に向けた添加剤を用いた新規プロセスやレジスト中の放射線化学反応機構等について明らかにした。また、放電処理を行った金属サンプル等を超純水中に浸漬し、 γ 線や光で照射を行う SPSC 法により、金属酸化物からなるナノ結晶形成に関する研究を行った。さらに、電子線を利用した高分子パターン内の架橋ネットワーク構造内における金ナノ粒子の選択的形成やバイオセンシングに関する基礎的検討を行った。

【研究目的】

光や電離放射線等の量子ビームを用いたナノ、マイクロ加工構造形成技術は、産業・学術的用途で広く利用されている。その高度化のために、対象となる物質への量子ビームによる誘起反応ダイナミクス解明が非常に重要な課題となっている。本研究では、ナノ構造体の形成のみならず、その生成機構の解明およびその制御法を明らかにし、ナノ加工材料やバイオ応用に向けた研究を行った。

【実施内容】

1. EUVリソグラフィ用新規プロセスおよび反応機構の解明

種々のスルホンを添加した化学増幅型レジストフィルムをサンプルとし、電子線露光を行うことによってサンプルの感度曲線を得た。また、同じく EB 露光によるラインアンドスペース(L&S)のパターニングを行い、現像後のパターン線幅と LWR(Line width roughness, 3σ)を走査型電子顕微鏡を用いて測長した。加えて、阪大産研において 26 MeV の電子線を用いたナノ秒パルスラジオリシスを行い、添加剤を含む系の放射線誘起反応の解析を行った。感度曲線測定の結果、殆どスルホン添加剤でレジスト感度が向上し、L&S の解像度、ラフネスの測長の結果レジスト解像性能向上効果を示した。また、フッ素系 EUV レジスト材料の放射線化学反応を明らかにするため、1~2 個の 2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル基 (HFA) を有するベンゼン(HFAB)のラジカルアニオンとカチオンのダイナミクスを、パルスラジオリシス法を用いて調べた。図 1 に得られた過渡吸収スペクトルを示す。分子間ダイマールラジカルカチオンの形成が 1,2-ジクロロエタンの一つの HFAB 中でのみ観察された[図 1(a)]。2 つ以上の HFA 基を含む場合、ベンゼン環の重なりを妨げることが分かった。一方、テトラヒドロフラン中[図 1 (b)]、数百ナノ秒の範囲内でラジカルアニオンの特徴的なスペクトルシフトを示した。低温分光法と密度汎関数計算の結果と併せ、ラジカルアニオンの

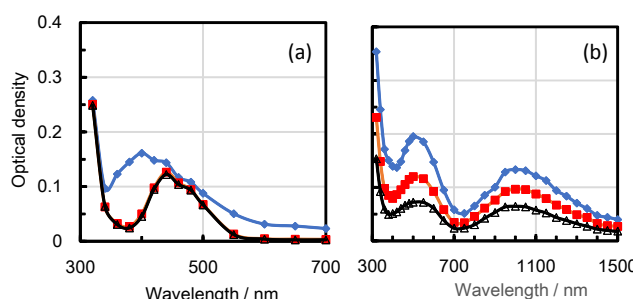


図 1 パルスラジオリシスによって得られた HFAB ラジカルアニオン(a)およびラジカルカチオン(b)の過渡吸収スペクトル (◆:電子線照射直後、■: 50 ns 後、Δ:150 ns 後) J. Phys. Chem. A 121 (2017) 9458, Copyright 2017 American Chemical Society

HFA 基上の過剰電子が中性ラジカルに解離することを示唆された。

2. 水中結晶光合成法 (SPSC 法) による無機酸化物結晶成長

水と光の照射のみでナノ結晶を生成する水中結晶光合成法 (SPSC 法) が最近我々のグループで報告されている。本研究では、 γ 線の照射により水中にラジカル等の短寿命活性種を生成させ、SPSC 法と異なる機構を用いて酸化金属表面ナノ構造体を生成させ (図 2)、その微細構造の解析と形成機構の解明を行った。スーパーオキシドディスムターゼ (SOD) 添加により結晶成長は抑制され、 O_2^- が結晶成長に関与していることが明らかとなった。さらに生成した構造体上で抗菌作用を有することが分かった。

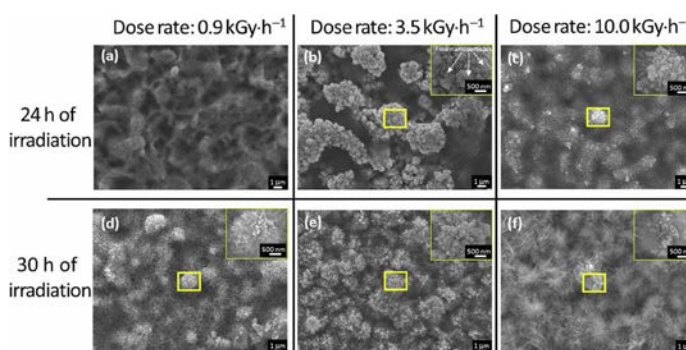


図2 水中で Zn サンプルへ γ 線照射を行った後に生成した ZnO 結晶の SEM 像

3. ゲルパターン上への選択的 Au ナノ粒子形成による粒子配列制御

ポリビニルピロリドン (PVP) は、金属ナノ粒子合成において、金属ナノ粒子表面と高い親和性を示すため、保護剤として広く使用されている。本研究では、PVP 薄膜に電子線一括露光を行い、PVP のパターン形成、PVP パターンをテンプレートとした Au ナノ粒子の直接形成、及び配列制御を行った。

4. ウイルス不活性化機構の解明

微細構造によるバイオセンシングの基礎的検討として、単純ヘルペスウイルス (HSV)、A 型インフルエンザウイルス (IAV) 等の不活化作用を有する物質探索を行ってきたが、その作用メカニズムを明らかにするため、処理による形態の違いを電子顕微鏡で観察することを試みた。試料は、ウイルスと各種材料の混合物をグルタルアルデヒドで固定化したものである。電子顕微鏡は超高压電子顕微鏡 (JEM-ARM1300) を用いて、加速電圧 1250 kV で観察を実施し、殺ウイルス処理による粒径の変化が確認できた。

【代表的な研究成果】

発表論文

- “Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods”*, L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, Sci. Rep. 177 (2018)8.
- Dynamics of radical Ions of hydroxyhexafluoroisopropyl-substituted benzenes”*, K. Okamoto, N. Nomura, R. Fujiyoshi, K. Umegaki, H. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Kozawa, J. Phys. Chem. A 121 (2017) 9458.
- Sensitivity enhancement of chemically amplified EUV resists by adding acid-generating promoters”*, S. Fujii, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Itani, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 06GD01.
- “Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity”*, F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, Sci. Rep. 7 (2018) 1063.

その他 2 件

学会発表 (招待講演等)

- 5 件

高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成機構

山内知也^a, 菅田義英^b, 金崎真聡^a, 楠本多聞^a, 寺下佳孝^a

^a神戸大学海事科学研究科, ^b大阪大学産業科学研究所

ポリアリルジグリコールカーボネート PADC は高感度のエッチング型飛跡検出器であるが、イオントラック中損傷構造を理解するために、ガンマ線や 28 MeV 電子線照射が生み出す損傷構造を評価している。赤外線分光分析によると PADC 中のエーテル密度は吸収線量に比例して減少したが、カーボネートエステル減少は約 50 kGy 以上の線量域でのみ認められた。この線量を境にして異なるタイプのラジカルが生じていることを電子スピン共鳴 ESR によって確認した。

最も高い感度を有する PADC 飛跡検出器中に形成されるイオントラックの構造分析を進めている。照射したプロトンと重イオンの阻止能域は 1.2 から 12,000 eV/nm の範囲をカバーしている。イオントラックは径方向に層構造を持ち、損傷の広がりにはエーテル基が最も大きく、次いでカーボネートエステル基、メチレン基は最も小さい。28 MeV 電子線照射では、 1.6×10^{15} electrons/cm² 以上のフルエンスでカーボネートエステル基密度が低下し始める (約 50 kGy に相当)。ガンマ線照射の場合には約 60 kGy 以上の線量でのみカーボネートエステル基密度が減少する。同じ繰り返し構造内のエーテルが失われた後にカーボネートエステルが損傷を受け始めていることが示された。それぞれの繰り返し構造に着目した場合に、単一の電子が到達している領域ではエーテルのみが損傷を受け、複数の電子が到達している領域ではカーボネートエステルも損傷を受けていると考えられるようになっている。これらは照射前後の赤外線分光分析による結果であるが、照射直後に生まれているラジカルもこの線量付近で変化することを確認するために電子スピン共鳴 ESR による分析を行った。ガンマ線照射 (Rabitt11) は、室温と液体窒素温度で実施し、ESR による測定も室温と液体窒素温度で行った (51 Gy/h)。液体窒素温度では室温では見られない水素ラジカル (水素原子) が確認された。PADC の特性と思われるが炭素ラジカルの微細構造はいずれの温度でも確認できなかった。図 1 は室温での結果である。低線量 (33 kGy) と高線量 (100 kGy) では、生まれているラジカルのタイプが明らかに異なることが確認できた。

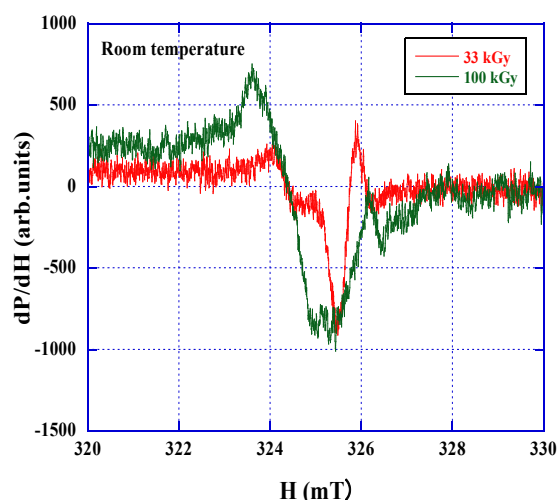


図 1 ガンマ線照射した PADC の ESR スペクトル

PADC 中のエーテルのみが損傷を受ける線量域とカーボネートエステルも損傷を受ける線量域では生成するラジカルのタイプも異なっている。

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

永石隆二^a, 松村太伊知^a, 井上将男^a, 桑野涼^a, 近藤孝文^b, 神戸正雄^b, 楊金峰^b, 吉田陽一^b

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

福島第1原発事故では冷却水に使われた海水中のハロゲン化物が水の放射線分解に影響を及ぼすため、汚染水中の生成物や溶存種の挙動を従来の均一反応計算で解析することは極めて困難である。従って、分解生成物の収量 (G 値) や放射線誘起反応の塩濃度依存性 (塩効果) の解明・評価が急務である。そこで本研究では、電子線パルス (パルスラジオリシス法) による照射を行い、海水中で重要なキー反応であるハロゲン化物イオンによる水酸化ラジカル ($\cdot\text{OH}$) 捕捉の塩効果を評価した。

福島第1原発事故では冷却水に「海水」が使われ、その塩分が放射線分解による水素発生や腐食に重大な影響を及ぼすため、純水や希薄水溶液を対象とした従来のシミュレーション等による挙動解析では水化学管理が極めて困難となっている。従って、分解生成物 (ラジカル・分子) の収量や反応の塩濃度依存性 (塩効果) を解明し、科学的に合理性を有した解析・評価を実現することが急務である。その一環として本課題では、放射線誘起の反応速度の塩濃度 (イオン強度) 補正を実現するために、線形加速器 (LINAC) の電子線を用いたパルスラジオリシス法による過渡反応データ取得 (副題) を進めているが、前年度までに続いて今年度は、海水中の反応特異性や収量変化に注目して調べた。

前年度まで、海水中に異なる濃度で溶存する塩化物と臭化物のハロゲン化物イオン (X^- : Cl^- , Br^-) が水の分解生成物の水酸化ラジカル ($\cdot\text{OH}$) と異なる時間領域で段階的に反応することを実証して、さらに Co-60 ガンマ線を用いた水素 (H_2) 等の生成物分析の結果とともに、主に海水中ででの収量を評価した。ここで、海水は古典論では反応速度を補正できない塩濃度 ($>0.5 \text{ mol/L}$) をもち、さらに上記反応がいくつかの素過程の連続 ($\cdot\text{OH} + X^- \rightleftharpoons \cdot\text{XOH}^- (+\text{H}^+) \rightarrow \cdot\text{X} + \text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})$) で起きるため、海水中の反応の塩濃度による補正は、全てに対して統一的 (単純) に扱うことができず複雑である。そこで今年度は、海水中で重要なキー反応である上記 $\cdot\text{OH}$ 捕捉の塩効果の評価を実験的に試みた。

X^- による $\cdot\text{OH}$ 捕捉の擬1次反応速度 ($[X^-]$ 過剰) を、海水と同等な塩濃度の水溶液 (希釈・濃厚系) 中で調べた結果を図1に示す。ここで、それぞれの直線の傾きは2次反応の速度定数を表す。3種類の塩濃度に対して Cl^- の捕捉速度は大きく変化しないが、 Br^- の捕捉速度は大きく変化しているのがわかる。これは Cl^- では捕捉によって生成した ClOH^- の逆反応が顕著であることを示しているとともに、 Br^- では主に塩濃度の変化に伴う粘性 (図中の η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)) の変化が拡散律速の捕捉速度に影響していることを示している。

【代表的な研究成果】

海水系水溶液中の反応速度データ (反応計算で必須)

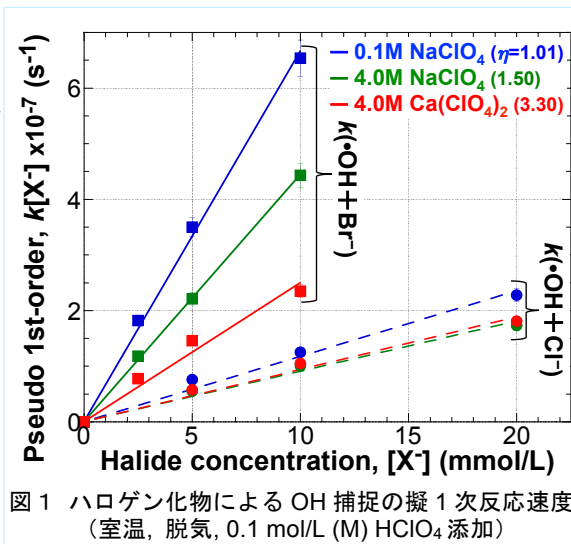


図1 ハロゲン化物によるOH捕捉の擬1次反応速度 (室温, 脱気, 0.1 mol/L (M) HClO₄ 添加)

蛍光性物質を利用した，時空間分解ダイナミック線量測定

若狭雅信^a，神戸正雄^b，近藤孝文^b，菅晃一^b，楊金峰^b，吉田陽一^b

^a 埼玉大学 大学院理工学研究科，^b 大阪大学 産業科学研究所

二段階励起蛍光検出線量測定装置の改良と、量子ビーム・光二段階励起蛍光測定を行った。また、時空間分解ダイナミック線量測定に適した反応系を探索した。反応系の探索時に、チェレンコフ光の観測からイオン化 G 値に関する情報の一端が得られ、将来的な測定法の発展に期待できる結果を得た。時空間分解ダイナミック線量測定法の開発は今後も継続して行っていく。

【研究目的】

量子ビームと物質の相互作用を理解する上で、量子ビームが何時、何処に、どれだけ照射されたかを正確に測定することは、放射線化学の基礎研究だけでなく、量子ビームの応用利用においても重要である。空間的な線量分布の評価には、例えばポリマーゲル線量計が用いられており、線量評価は MRI や X 線 CT、最近では Optical CT によって行われている。これらの測定は、量子ビーム誘起反応が完了した後の状態を測定するものであり、基本的に時間分解能を持たない。そこで、本研究では、量子ビーム照射直後の空間的な線量分布を解析する手法、いわば、時空間分解ダイナミック線量測定手法の開発に着手した。線量測定に時間分解能を持たせることにより、実際にはどのような過渡種が存在するかを含めて、量子ビーム誘起反応の空間的な進行度合いも知ることができると期待される。基本的な原理としては、電子ビーム照射により生じた過渡種をさらに光励起し、その蛍光を検出することで過渡種の空間分布の観測を実現する。空間分解能は励起光の位置と角度で、また、時間分解能は電子ビームパルス照射後のパルス励起光照射のタイミングを鍵として実現する。

【実施内容】

試作した二段階励起蛍光検出線量測定装置（図 1）に改良を加えつつ、反応系の探索を行った。放射線源として、阪大産研量子ビーム科学研究施設に設置された光陰極 RF 電子銃線形加速器からの繰返し 10 Hz、エネルギー 36 MeV、電荷量 0.45 nC/pulse、パルス幅 ~1 ps の電子ビームを用いた。また、Ti:Sapphire フェムト秒レーザーからのパルス幅 100 fs のレーザー光を光パラメトリック増幅器で反応系に合わせて波長変換して励起光として用いた。本年度は、光ファイバー光学系を改良した。特に、光ファイバーも含めて光学系の NA を大きくし、発光を効率よく

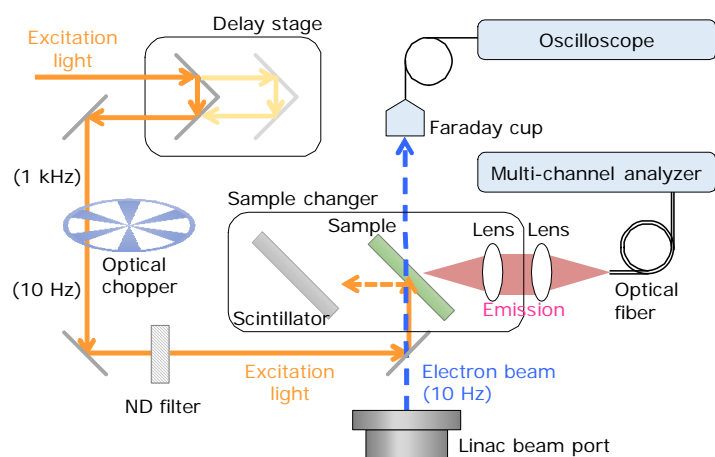


図 1. 二段階励起蛍光検出線量測定装置概略 シンチレータとサンプルはリモートコントロールによりビーム軸上に入れ換えが可能であり、励起光と電子ビームのポインティングを確認、調整が可能である。

捉えられるようにした。その結果、集光能力は上がったが、波長分解能は落ちることになった。集光能力と波長分解能は、この測定系においてはトレードオフの関係にあるため、サンプルに合わせて適切な選択・調整ができるようになった時点でシステム全体が改善できた。また、セルホルダーを作り直し、迷光の少ない光学系になった。

これまで報告のある蛍光を発する過渡種、例えばベンゾフェノンケチルラジカル (BPH) 等をパルス電子線照射により作り出し、励起光を照射し、目的の蛍光の観測を試みた。BPH の場合、塩酸酸性条件においてエタノール中、ベンゾフェノンの電子線照射により生成することが報告されている。そこで、同様の条件下で二段階励起蛍光検出を行ったが、BPH からの蛍光は観測できなかった。そこで、目的の過渡種 (BPH) の生成をパルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトルで確認したところ、BPH の生成は観測できず、反応系の再考を要することとなった。

実験条件、反応系の検討として、芳香属化合物を主として、各種置換基のついた分子について、テトラヒドロフランまたはエタノール中での電子ビーム照射による蛍光観測をおこなった。蛍光性分子に関しては、放射線誘起反応をする前の化合物の蛍光が観測された。また、非蛍光性分子は主にチェレンコフ光のみが観測された。これらの実験結果から、放射線照射による発光過程として、(1)チェレンコフ光による親分子の励起(内部励起)による発光、(2)カチオンとアニオンの再結合により生成する励起状態からの発光の2つが関与していることが実験的に明らかとなった。これは本研究の直接の目的ではないものの、放射線化学において実験的証明が難しかった上記2つの過程の寄与を、定量的に評価できることを示唆している。

これら2つの過程のそれぞれの寄与を明らかにすることは、凝縮相におけるイオン化 G 値を見積もる実験の可能性を示唆している。イオン化 G 値は、入射した電子ビームが直接引き起こすイオン化により生じた過剰電子(1次電子)と、この1次電子がさらに他の分子をイオン化して生じさせる過剰電子(2次電子)、さらに2次電子が引き起こすイオン化等、全イオン化過程でのイオン化収率を線エネルギー付与 100 eV 当りに換算した量である。これらの電子の再結合過程は励起状態を生成することが知られているが、この再結合による励起状態生成と、先に述べた内部励起は見分けることが非常に難しい。今回明らかとなったことは、測定された発光スペクトルにおいて、チェレンコフ光のスペクトルが溶質分子の電子吸収スペクトルに依存して減少することである。つまり、溶媒のみの時のチェレンコフ光のスペクトルと、一定量の溶質を加え溶液としたときのチェレンコフ光のスペクトルを比較すると、内部励起の度合いを見積もることが可能となる。この情報と、溶質分子からの発光強度から、トータルの発光の内の内部励起の寄与がわかり、従って、再結合由来の発光量が判ることになる。既知の発光を測定することで測定システムを校正することができれば、線量を知るだけでなく、同時にイオン化 G 値も得られる計測ができるようになる。これは他に例を見ない測定手法であり、重要な情報を多数得られる。今後、慎重に研究を進めていく必要がある。

【代表的な研究成果】

- ・特になし

生体高分子反応系への高強度テラヘルツ光照射の作用機序解明

小川雄一^a, 鈴木哲仁^a, 小長谷圭志^a, 原田昌彦^b, 菅田義英^c

^a京都大学農学研究科, ^b東北大学農学研究科, ^c大阪大学産業科学研究所

テラヘルツ(THz)帯域には生体高分子の骨格振動や水分子間の振動や回転緩和が観測されることに加え、高強度光源の開発が進んだことで、高強度照射によるこれら分子の操作や新しい機能や性質の獲得も報告されつつある。このことから今後は高強度 THz 照射による生体反応系への応用や、食品加工等への応用も期待できる。生体分子への影響としては、脂質やタンパク質との共鳴振動、その周囲の水分子との相互作用が提案されているが、これまでの多くの研究では細胞そのものが研究の対象であり、細胞を構成する分子と THz パルスとの相互作用については不明な点が多い。本課題では細胞中で豊富に存在するアクチン分子の反応系への影響を調べた。

【研究目的】 アクチンは細胞の成長・分裂・増殖に関与する重要なタンパク質の一つである。またアクチンは、細胞中と同じ反応系を *in vitro* で再現できるタンパク質としても興味深く、通常は単量体か重合体のどちらかで存在し、二つの間の平衡反応により最終的な重合体の総量が決まる。そこで、本課題では生体高分子反応系の一つであるアクチンを対象とし、(1)単量体の重合化と(2)重合体の安定性に対する高強度 THz 照射の影響を調べた。

【実施内容】 高強度 THz 光照射のため大阪大学産業科学研究所の THz 自由電子レーザーを用いた。照射はアッテネータおよびワイヤーグリッドを用いて強度を調整し、パラボリック金ミラーで打ち上げてフィルム製容器の底から照射した(4.5 THz, 1 mJ/macropulse, FWHM = 3 mm)。サンプルにはウサギ骨格筋由来ピレン標識アクチンを用いた。濃度は 0.05, 0.10 mg/mL とし、溶液 140 μ L を容器に滴下し蓋をした状態で 30 分間の照射を行った。照射の間、溶液は 5 分間隔にてスポイトで吸い取り、Promega 製蛍光測定器で励起波長 380 nm、蛍光波長 455 nm の蛍光強度を測定した。その結果、図 1 に示すように(1)単量体に対しては蛍光強度が減少し、重合化が抑制された。また、(2)重合体でも 15 分以上の照射で蛍光強度減少が見られ、単量体が重合化する過程のみならず、比較的安定した重合体に対しても不安定化させる効果の存在が示唆された。この要因として加熱効果が考えられるが、1 mJ のマクロパルスが水の侵入深さまでの体積で吸収された場合の温度上昇は 4°C 程度と見積もられるが、20°C まで加温した重合化実験では蛍光強度にコントロールとの差が見られなかった。このことから、THz 照射の影響は単純な加熱効果ではないと考えられる。今後は濃度依存性や蛍光顕微鏡画像を詳細に調べることでアクチン溶液および細胞への THz 照射効果を探索し、作用機序に関する知見を得る予定である。

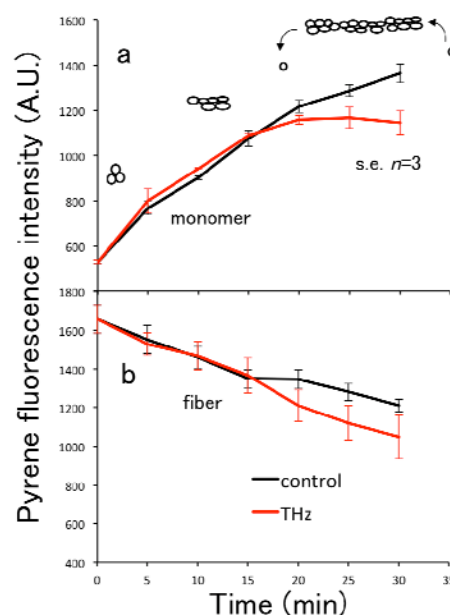


図 1 0.05 mg/mL のピレンアクチン(a)単量体および(b)重合体の蛍光強度の時間変化。