

放射線耐性を有するクマムシヘモグロビンの酸素結合過程

産研量子ビーム物質科学分野^a、阪大院工学研究科^b、阪大院薬学研究科^c

小林一雄^{a*}、Kim JeeEun^b、福田庸太^b、古澤孝弘^a、井上豪^c

Oxygen Binding Properties of Hemoglobin from Radiotolerance *Ramaazzottius varieoratus*

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,^a Graduate School of Engineering, Osaka University,^b Graduate School of Pharmaceutical Science, Osaka University^c,

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

Tardigrades, known as water bears, exhibit extraordinary tolerance to various physical extremes such as ionizing radiation. Recently, we reported crystal structure of a globin protein (Kumaglobin: Kgb) found in an anhydrobiotic tardigrade. Here, we analyzed binding of molecular oxygen ligand following reduction of heme in Kgb using pulse radiolysis technique. Spectrum of the purified Kgb shows that Kgb contains hexacoordinated His-Fe-His form, similar to neuroglobin and cytoglobin. Radiolytically generated hydrated electrons (e_{aq}^-) reduced the heme iron of Kgb within 2 μ s. Subsequently, ferrous heme reacted with O_2 to form a ferrous-dioxygen intermediate with a second-order rate constant of $2.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The intermediate autooxidized to ferric form with a first-order rate constant of $2.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$. The biochemical and kinetic characteristics are discussed in view of the possible functions of Kgb.

はじめに

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

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

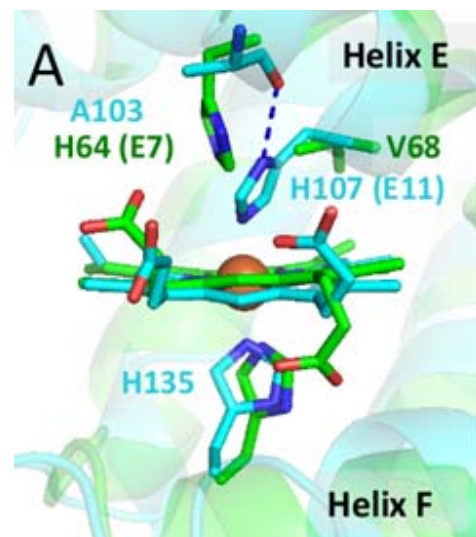


Fig. 1 Structural comparison of heme of Kgb and Mb

様なタンパク質が存在し、細胞内の酸化ストレス応答に関与するタンパク質と考えられている。最近、我々はクマムシに存在するグロビンタンパク質の大量発現を行い、その X 線構造解析から、その構造を明らかにした(Fig. 1)²⁾。その結果、遠位

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

に位置するヒスチジンがヘム鉄に配位している Cytb や Ngb と同様の構造を有し、興味あることにアラニンのカルボニル基と水素結合していることが分った。本研究ではパルスラジオリシス法による水和電子(e_{aq}^-)による還元後の酸素結合過程および酸化過程を追跡した。我々は、パルスラジオリシス法により種々のヘムタンパク質の酸素の結合過程を明らかにしている³⁾

実験

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

結果・考察

パルス後の 425 nm における吸収変化を Fig. 2 に示す。 e_{aq}^- は 2 μ s 以内に Kgb のヘム鉄を還元し、還元型ヘムが生成する (step (i))。その後、3 成分

($k_1 = 2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 23 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 4.4 \text{ s}^{-1}$) の減衰過程が観測

された。このうち最初の速い減衰は

酸素濃度に依存し、一酸化炭素(CO)存在

下では、速い同様の吸収の変化が観測されたが、遅い減衰過程は観測されなかった。以上のことから、最初の速い過程は、配位したヒスチジンが解離し、 O_2 がヘム鉄に結合する過程と結論される。

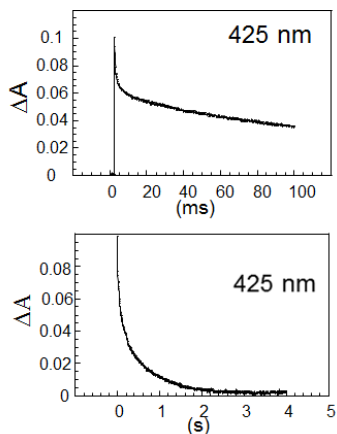
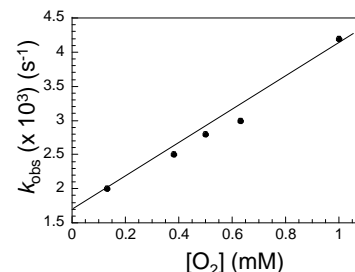


Fig. 2. Absorption changes after pulse radiolysis of Kgb at pH 7.4

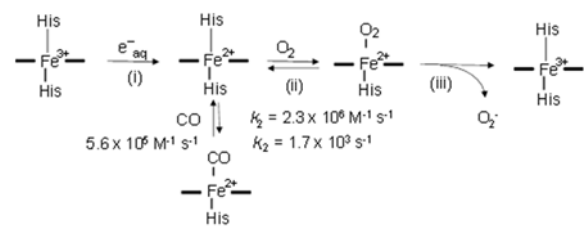
(step (ii)). Fig.3 の傾きと切片から酸素との結合速度定数および解離定数を求めた。このようにして生成した酸素化型ヘム ($Fe^{2+}-O_2$) は自動酸化され酸化型が生成することが確かめられた (step



(iii))。この酸化速度は現在まで報告されたもので最も

速いものであり⁴⁾、むしろ白血球にみられる Cytochrome b_{558} と同程度であり⁵⁾、本研究より Kgb が効率良い O_2 -発生源として機能していることが示唆された。

Fig. 3 Concentration dependence of the rate constants of the decay process



Scheme 1 Reaction scheme after pulse radiolysis of Kgb

References

- 1) T. Hashimoto et al. *Nat. Commun.* 7 (2016)12808
- 2) JeeEun Kim, Y. Fukuda, and T. Inoue *FEBS J.* in press
- 3) a) K. Kobayashi et al. *J. Biochem.* 148, (2010) 693
b) K. Kobayashi et al. *Biochemistry* 55, (2016) 4048
c) T. Tsutsui et al. *Biochemistry* 57, (2018) 1611
d) K. Kobayashi *Chem Rev.* in press
- 4) J. Yoon et al. *Biochemistry* 49, 5662 (2010)
- 5) Y. Isogai et al. *J. Biol. Chem.* 270, 7853 (1995)

CCl₄の放射線化学反応の再検討

産研ナノ極限ファブリケーション研究分野

神戸正雄*、近藤孝文、荒木一希、菅晃一、楊金峰、吉田陽一

Re-investigation of radiation induced reaction of carbon tetrachloride

ISIR, Osaka University

Masao GOHDO*, Takafumi KONDOH, Kazuki ARAKI,
Koichi KAN, Jinfeng YANG, Yoichi YOSHIDA

Ionizing radiation induced reaction in/of CCl₄ has been investigated by means of ns- and fs-pulse radiolysis technique. To establish reaction mechanism of CCl₄ radiolysis, updated assignment of transient absorption and new knowledge reported in 2013 were taken into account. Transient absorption in UV region observed by ns-pulse radiolysis was characterized and found to be •Cl related transient. Direct observation of formation process of iso-CCl₃-Cl has been achieved by fs-pulse radiolysis at 480 and 340 nm and found that the transient species observed in ns time region were not the same with the transient observed early stage of the reaction.

溶液中の量子ビーム誘起化学反応初期過程を解明するにあたり、溶媒自身のイオン化により生成する反応中間体を正しく理解することは非常に重要である。ハロメタン類はこれまでも溶質のカチオンラジカルの観測によく用いられてきたが、本研究では化学構造が最も単純な四塩化炭素(CCl₄)について、再検討を行った。CCl₄の量子ビーム誘起反応はこれまでも十分な検討がなされていたはずであったが、2013年のAbou-Chahineらの光励起の実験による報告¹⁾では、過渡吸収の帰属が改められた。この2013年の報告は266 nmレーザー光によるCCl₄の2光子励起による過渡吸収の測定と、想定される過渡種に関する量子化学計算に基づくものである。要点は、可視側の吸収(500 nm付近)は、パルスラジオリシスで帰属²⁾されたCCl₃⁺とCl⁻のイオン対ではなく、分子内電荷に大きな偏りのあるCCl₄の異性体とするのがより正しいという点、また、この異性体は紫外側の吸収(340 nm付近)が前駆体であり、吸収はCl•と溶媒の錯体によるもので、この錯体がCCl₃•と反応することで、前述の異性体を与える、という主張である。また、2光子過程が必要であることは実験的に明らかであるが、光イオン化を考慮する必要がなかった、として、(高)励起状態のみからの反応過程を考えている。彼らの実験結

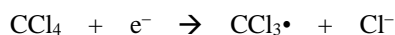
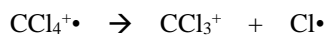
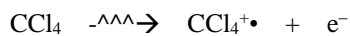
果は明確で十分な根拠のあるように思われるので、彼らの結果も踏まえて、量子ビーム誘起反応について検討を行った。

実験は、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設に設置されたLバンド電子線ライナックおよびフォトカソードRF電子銃ライナックを量子ビーム源として用いた。ナノ秒パルスラジオリシス(nsPR)ではキセノンフラッシュランプを検出光とし、フェムト秒パルスラジオリシス(fsPR)では、フェムト秒レーザー光を再生増幅後、光パラメトリック増幅器により波長変換して検出光とした。装置の詳細は既報をご参照頂きたい³⁾。

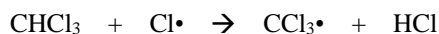
まず、CCl₄のnsPRによる過渡吸収スペクトルを測定し、これまでの報告同様に、340および480 nmを極大吸収波長とする過渡吸収スペクトルを得た。それぞれの反応性を調べるため、クロロホルム(CHCl₃)、ジクロロメタン(CH₂Cl₂)、および、これらの重水素体(CDCl₃、CD₂Cl₂)を捕捉剤として添加し、各吸収帯の過渡吸収の時間変化の捕捉剤濃度依存性を調べた。図1のとおり、340 nmの過渡種は捕捉剤の添加ですべての捕捉剤に関して減衰速度の増加が観測され、濃度に線形であった。さらに、捕捉剤を重水素化すると減衰は明確に遅くなった。これは、340 nmで観測

* M. Gohdo, 06-6879-4285, mgohdo@sanken.osaka-u.ac.jp

された過渡種が水素引抜反応をしていることを意味している。これまでの知見から予想される反応式は以下となる。



捕捉剤が CHCl_3 の場合、以下が補足反応である。



ここで、水素引抜反応は $\text{CCl}_3\cdot$ でも起こる可能性が十分あるが、 CHCl_3 が捕捉剤の場合は水素引抜反応後にも $\text{CCl}_3\cdot$ が生成することとなり、従って、過渡吸収は観測されない。なお、上記反応機構において、 $\text{Cl}\cdot$ 自体の直接的に実験的に証拠付ける報告はない。一方、480 nmの過渡種に関しては図2のとおり、減衰速度の濃度依存性は線形であるものの、重水素化によ

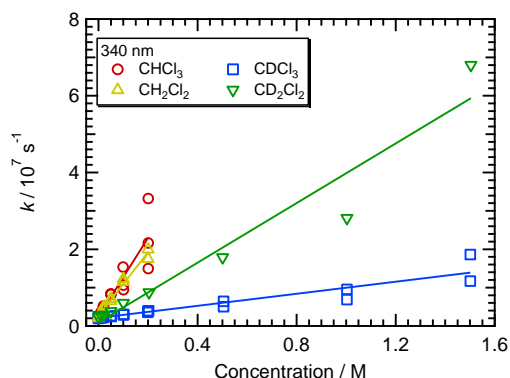


図 1 340 nm における過渡吸収の減衰速度の捕捉剤濃度依存性

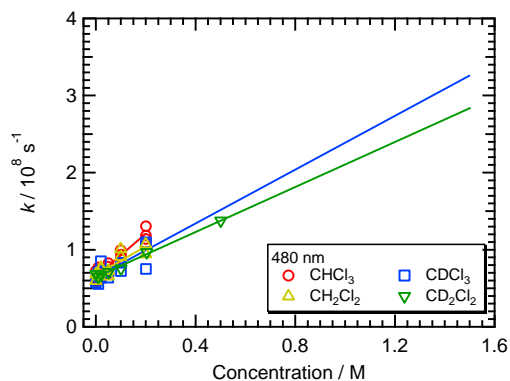


図 2 480 nm における過渡吸収の減衰速度の捕捉剤濃度依存性

る同位体効果は観測できなかった。この吸収帯が CCl_4 の異性体とする帰属に従えば、この減衰の増加は異性体の安定性が捕捉剤により影響を受けたか、または、捕捉剤と新たな異性体形成を行ったかであるが、決定には至っていない。

光励起の実験では340 nmに吸収を持つ過渡種は480 nmに吸収を持つ CCl_4 の異性体の前駆体であり、観測結果は70 ps程度のこの反応が完了している。従って、nsPRで同時に観測されることは全く同じ反応過程の場合は考えにくく、単にイオン化の有無だけでは相違を説明できない。そこで、fsPRで340 nmおよび480 nmの過渡吸収の時間変化を観測した。図3のとおり、480 nmでは70 ps程度の過渡吸収の増大と、数百ns以上の寿命をもつ減衰が観測された。一方、340 nmでは、480 nmのダイナミクスに対応しそうな減衰と、480 nmの減衰より大きな時定数の増大が観測され、nsPRで観測している過渡種は反応初期の100 ps程度までで観測されている過渡種とは異なることが直接観測により示された。

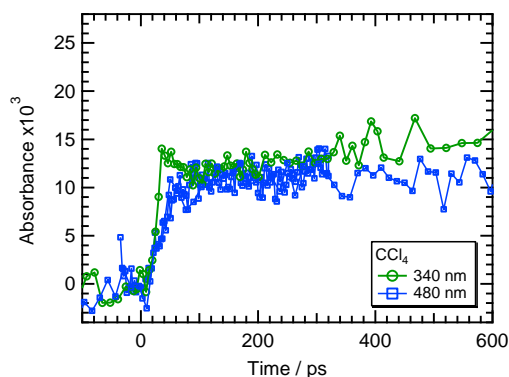


図 3 fsPR による過渡吸収の CCl_4 の過渡吸収の時間変化

Reference

- 1) F. Abou-Chahine, *et al.*: *J. Phys. Chem. A* **117** (2013) 13388–13398.
- 2) M. Washio, *et al.*: *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Radiat. Phys. Chem.* **34** (1989) 115–120.
- 3) T. Toigawa, *et al.*: *Radiat. Phys. Chem.* **123** (2016) 73–78.

メチオニン誘導体ラジカルカチオン二量体の生成と構造 —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*}、誉田義英^a、藤塚 守^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*}, Yoshihide Honda^a, Mamoru Fujitsuka^b

We have developed the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy (ns-TR3) during pulse radiolysis. The oxidation of N-acetyl-methionine (Met) with hydroxyl radical (OH•) in aqueous solution lead to the formation of intermolecular σ -dimer radical cation (Met)₂^{•+} with two-center three-electron bond between two sulfur atoms (2c-3e S··S). The ns-TR3 spectrum of Met₂^{•+} shows a peak at 267 cm⁻¹ (2c-3e S··S stretching). This is the first report on the ns-TR3 direct measurement of 2c-3e S··S of dimer radical cation in amino acid systems.

生体内抗酸化過程において硫黄化合物は重要な役割を担っている。細胞中の酸化過程における含硫アミノ酸であるシステインやメチオニン、ジスルフィド結合を有する酸化型グルタチオンなどの抗酸化機構を明らかにすることは生理学的機構解明において重要である。本年度は、図1に示すN-アセチルメチオニン(Met)のヒドロキシルラジカル(•OH)による一電子酸化反応をパルスラジオリシス時間分解過渡吸収と過渡共鳴ラマン分光により検討した。

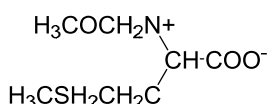


Figure 1. Molecular structures of Met used in this study.

Met水溶液のパルスラジオリシス過渡吸収スペクトルを図2に示す。•OHによる一電子酸化(式3)、二量化反応(式4)を経て490 nmに吸収を持つ分子間ダイマーラジカルカチオン(Met)₂^{•+}が生成する。

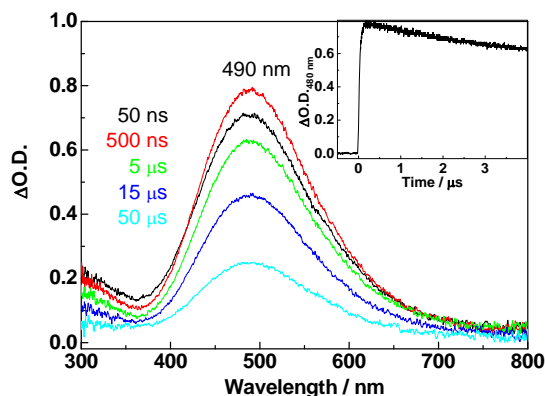
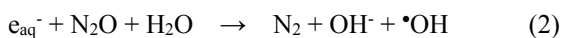
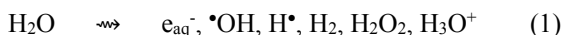


Figure 2. Transient absorption spectra obtained after the pulse radiolysis for Met 20 mM in pH7 MilliQ (N₂O atmosphere).

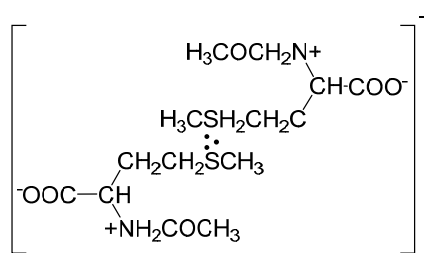


Figure 3. (Met)₂^{•+} with two-center three electron S-S bond

(Met)₂^{•+}は抗酸化過程において重要な役割を有し、二中心三電子S-S(2c-3e S··S)結合を有する σ -型ダイマーラジカルカチオン(図3)と報告されている。

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

本年度(Met)₂²⁺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532 nm光(パルス幅5 ns)を電子線照射から500 ns 後に照射、ノッチフィルターによりレーリー散乱を除去、12 mのファイバーで分光器に誘導、冷却型CCD検出器で、(Met)₂²⁺の時間分解ラマンスペクトルを測定した。基底状態Metのラマンスペクトルとは大きく異なるラマンスペクトルが得られた(図4)。

Metでは541 cm⁻¹ (COO⁻ bending)、694, 715 cm⁻¹ (C-S stretching)、1315, 1424 cm⁻¹ (CH₂ bending)が観測された。一方、(Met)₂²⁺ではこれらの541, 694, 715, 1315, 1424 cm⁻¹のシグナルは消失し、新たに267 cm⁻¹に過渡ラマンシグナルが観測された。すでに我々はKSCN水溶液のパルスラジオリシス過渡ラマン測定において、[•]OHによるSCN⁻の一電子酸化反応および二量化反応で生成する(SCN)₂[•]のS-S結合の伸縮振動を220 cm⁻¹に観測している。これより、(Met)₂²⁺で観測された267 cm⁻¹の過渡ラマンシグナルは、(Met)₂²⁺のσ-型ダイマーラジカルカチオン(図3)の2c-3eS^{••}:S結合伸縮振動と帰属された。水溶液中含硫アミノ酸の一電子酸化において、酸化活性種のσ-型ダイマーラジカルカチオンの結合状態をパルスラジオリシス過渡ラマン分光により直接的に検出することに初めて成功した。(Met)₂²⁺の最適化構造や振動の帰属について、理論計算を現在行っている。

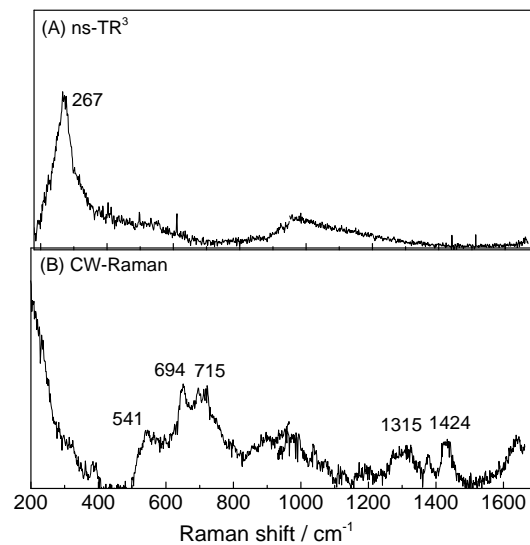


Figure 4. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after a 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of Met (20 mM) in N₂O-saturated aqueous solution and (B) steady-state (CW) Raman spectrum observed for Met in aqueous solution.

タンパク質中における含硫アミノ酸の酸化過程で生成される2c-3e S^{••}:S、2c-3e N^{••}:S、2c-3e O^{••}:S結合を有するσ-型ダイマーラジカルカチオンについて、各々の吸収帯での共鳴ラマン効果を利用することに選択的に構造情報と速度論的知見を得ることが期待される。

パルスラジオリシスによるシクロパラフェニレン励起三重項状態の検討

産研励起分子化学研究分野^a、京大化研^b

藤塚 守^{a*}、Lu Chao^a、Zhuang Bo^a、真嶋哲朗^a、茅原 栄一^b、山子 茂^b

Studies on Triplet Excited Cycloparaphenylenes by Pulse Radiolysis

Dept. of Molecular Excitation Chemistry^a, Kyoto University^b

Mamoru Fujitsuka^{a*}, Lu Chao^a, Zhuang Bo^a, Tetsuro Majima^a, Eiichi Kayahara^b, Shigeru Yamago^b

[*n*]Cycloparaphenylenes ([*n*]CPPs, *n*: number of phenyl rings) have gained considerable attention because they exhibit interesting properties owing to their highly strained structure and radially oriented p-orbitals. Recently, [*n*]CPPs with *n* ≥ 5 have been synthesized, but the ring-size dependence of the deactivation processes of the excited states has not been explained particularly for smaller [*n*]CPPs (*n* ≤ 7). In the present study, we characterized the deactivation processes of [*n*]CPPs (5 ≤ *n* ≤ 12) using transient absorption spectroscopy at subpico-, subnano-, nanosecond, and microsecond timescales. Although fluorescence quantum yield increased with the ring-size, the longest S₁-state lifetime was observed with [8]CPP, and both decrease and increase of the ring-size resulted in the decrease of the lifetime. Characterization of the intersystem crossing and internal conversion processes using pulse radiolysis explained unique ring-size dependence of the deactivation processes of [*n*]CPPs, i.e., the enhanced radiation rate of the larger CPP and the fast internal conversion rate of smaller CPP dominate their S₁-state lifetimes.

シクロパラフェニレン([*n*]CPP, Fig. 1)はベンゼン環オリゴマーであるパラフェニレンを環状に結合した化合物で、高い歪みならびに p 軌道相互作用により興味深い物性を示す。また、[*n*]CPP は最短のカーボンナノチューブとみなすことができ、さらにフラーレンなどを包接することから、材料分野においても感心をもたれている。[*n*]CPP の光および電子機能の探求において励起緩和過程の解明が不可欠であることから、われわれはレーザーフラッシュホトリシスならびにパルスラジオリシス等を用いることで[*n*]CPP の励起緩和過程ならびにラジカルイオン状態を検討し報告した。¹⁻⁴⁾ 近年、[5]CPP など従来より環サイズの小さい CPP の合成が報告されたことより、本研究ではレーザーフラッシュホトリシスおよびパルスラジオリシスを用いて、サブピコ秒からマイクロ秒まで[*n*]CPP の励起緩和過程を検討した。その結果、励起一重項(S₁)および励起三重項状態(T₁)物性の環サイズ依存性について新たな知見

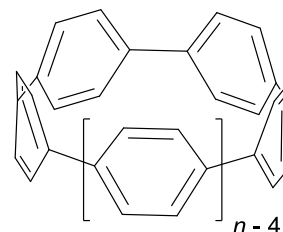


Fig. 1. Molecular structures of [*n*]CPPs (*n* = 5–12).

を得たので報告する。

[*n*]CPPの蛍光量子収率は*n*が小さくなるのに伴い減少し、[5]-および[6]CPPは蛍光を生じなかった。そのため励起一重項状態の減衰速度をサブナノ秒過渡吸収測定より測定したところ(Fig. 2)、8 ≤ *n* ≤ 12では*n*の減少とともに長寿命化したが、*n* ≤ 7では*n*の減少とともに短寿命化する傾向にあることを確認した。

さらに[5]-と[6]CPPの励起三重項状態の過渡吸

* M. Fujitsuka, 06-6879-8496, fuji@sanken.osaka-u.ac.jp

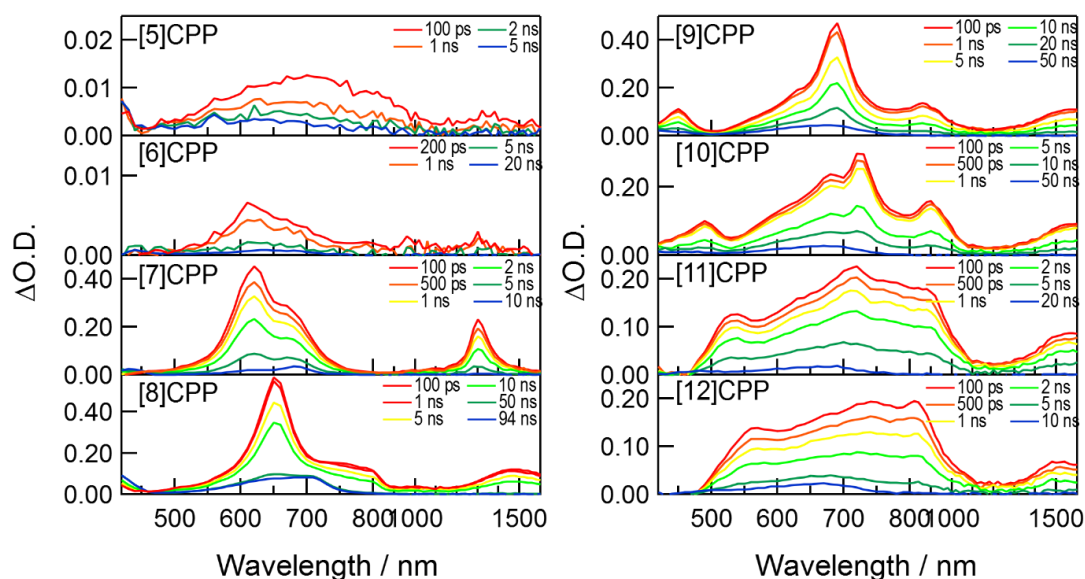


Fig. 2. Picosecond-nanosecond transient absorption spectra of $[n]$ CPPs ($n = 5-12$) in Ar-saturated THF during laser flash photolysis using a 355 nm picosecond laser pulse.

収強度は著しく小さく、吸光係数の減少または三重項生成収率の低下が示唆された。三重項状態の吸光係数を検討するため、 $5 \leq n \leq 7$ の $[n]$ CPPのベンゼン溶液にパルスラジオリシスを適用し、過渡吸収測定をしたところ(Fig. 3)、吸光係数に大きな差はなく、三重項生成収率が環サイズとともに著しく変化することが明らかになった。三重項生成収率の環サイズ依存性は一重項酸素を用いた三重項生成収率測定からも支持された。

本研究より得られた、蛍光、項間交差、内部転換の量子収率の環サイズ依存性をFig. 4に示す。環サイズが大きい場合には発光過程が主であるが、小さい $[n]$ CPPでは内部転換過程が重要であることが確認された。

Reference

- 1) M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 14585.
- 2) M. Fujitsuka, C. Lu, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 4527.
- 3) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima: *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 2302.
- 4) M. Fujitsuka, E. Kayahara, C. Lu, S. Yamago, T. Majima: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 29207.

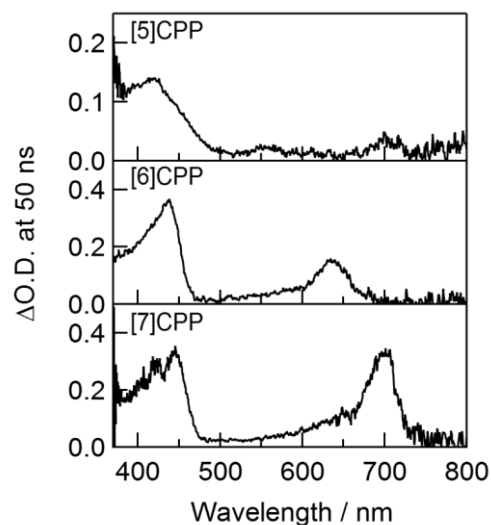


Fig. 3. Transient absorption spectra of $[n]$ CPPs ($n = 5-7$) in Ar-saturated Bz (0.4 mM) at 50 ns after an electron pulse during pulse radiolysis.

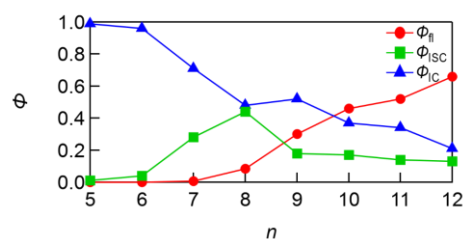


Fig. 4. Ring-size (n) dependence of quantum yields (Φ : Φ_{fl} , Φ_{ISC} , and Φ_{IC}) for deactivation processes of excited $[n]$ CPPs ($n = 5-12$).

パルスラジオリシス—時間分解共鳴ラマン測定による芳香族イミド誘導体の一電子還元に伴う構造変化の検討

産研励起分子化学研究分野^a、量子ビーム科学研究施設^b
Bo Zhuang^a、藤塚 守^{a*}、藤乗 幸子^b

Influence of Charge Distribution on Structural Changes of Aromatic Imide Derivatives upon One-Electron Reduction Revealed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis

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

Bo Zhuang^a, Mamoru Fujitsuka^{a*}, Sachiko Tojo^b

Structural changes of aromatic imides upon one-electron reduction are investigated by time-resolved resonance Raman spectroscopy during pulse radiolysis. Significant downshifts are observed for both the aromatic ring stretching and carbonyl stretching modes, which are related to a reduction of the bond order and increase of the charge density on these moieties. For three aromatic imides, i.e., 1,8-naphthalene imide (1,8-NI), 2,3-naphthalene imide (2,3-NI) and naphthalene diimide (NDI), the extent of structural changes is found to follow the order: 2,3-NI > 1,8-NI > NDI, reflecting the influence of charge distribution on molecular structure. To further investigate this phenomenon, a series of homologous NDI derivatives with a substituted phenyl group at the imide position are studied. The Raman peaks between 1550 and 1600 cm^{-1} are assigned to aromatic stretching vibrations of the NDI moieties that are found to be sensitive to the charge distribution: stronger electron-withdrawing substituents result in these peaks shifting to slightly higher wavenumbers. As supported by a spin density analysis, despite the fact that the added charge is mostly localized on the NDI moiety, in the presence of an electron-withdrawing group, the subtle charge is likely to delocalize on the phenyl fragment, alleviating the effect of one-electron reduction on the molecular structure.

(10ポイント1行空ける)

芳香族イミド類は有機エレクトロニクス of 構成要素として広く用いられており、その電子移動過程は過渡吸収測定などにより詳細に検討されている。有機デバイスの性能を左右する電子移動過程では、分子の振動モードの重要性が指摘されていることから、本研究ではFig. 1の芳香族イミド類に着目し、時間分解共鳴ラマン測定をパルスラジオリシスに適用することで、¹⁾芳香族イミドの一電子還元に伴う構造変化を検討した。さらに理論計算を用い分子の一電子還元状態の電荷分布を検討することで、新たな知見を得たので報告する。²⁾

芳香族イミドを含むDMF溶液にパルスラジオリシスを適用することでラジカルアニオンを選択的に生成し、共鳴ラマンスペクトル測定を行った。芳香族イミドラジカルアニオンのカルボニル

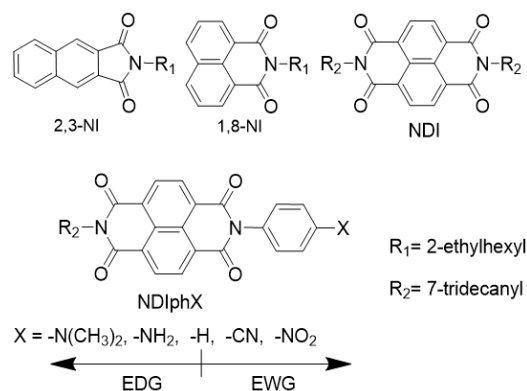


Fig 1. Structures of aromatic imide derivatives used in the study.

結合の伸縮振動は中性状態のものに比べ著しく低波数シフトすることを確認した(Fig. 2)。シフト

* M. Fujitsuka, 06-6879-8496, fuji@sanken.osaka-u.ac.jp

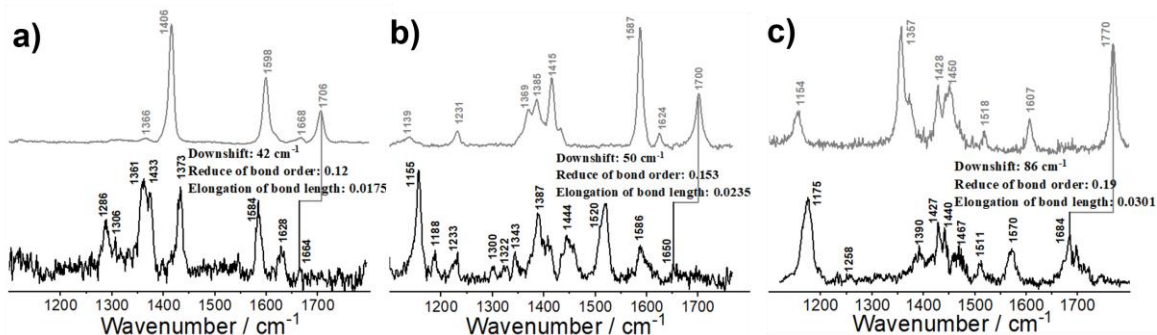


Fig. 2. Raman spectra of NDI (a) 1,8-NI (b), and 2,3-NI (c) in DMF in their neutral (top) and radical anion (bottom) states.

の程度はNDI、1,8-NI、2,3-NIの順に大きくなることから、この三つの化合物において一電子還元をもたらす構造変化はこの順番に大きくなること示された。この結果は、密度汎関数法を用いた理論計算からも支持された。

さらに、電荷密度と分子振動との関係を検討するため、5種類のNDI誘導体(NDIphX, Fig. 1)を合成し、同様に測定を行った。ラジカルアニオン状態の共鳴ラマンスペクトルより、ナフタレン環のCC伸縮振動のピーク位置は置換基に依存し、置換基Xの電子吸引力が大きくなるほど高波数側にピークを示すことを確認した(Fig. 3a, b)。置換基が電子吸引力の場合、付加された負電荷がNDIからフェニル基に若干非局在化することで、一電子還元によるナフタレン環の結合次数の低下が小さくなっていると考えられる。この電荷非局在は理論計算より計算したスピン密度分布からも支持された(Fig. 3c)。

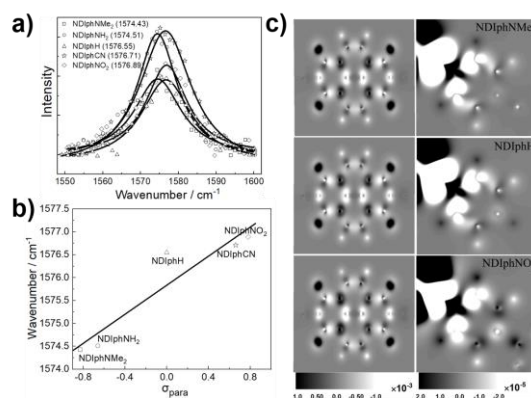


Fig. 3. (a) Raman peaks of NDIphX radical anions at $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ (CC stretching vibration of the naphthalene ring). (b) Relation between Raman peak positions and Hammett's σ_{para} . (c) Contour plots of the spin density distribution of the radical anions of NDIphNMe₂, NDIphH, and NDIphNO₂ in corresponding molecular planes (NDI and phenyl).

Reference

- 1) M. Fujitsuka, D. W. Cho, J. Choi, S. Tojo, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 6816.
- 2) B. Zhuang, M. Fujitsuka, S. Tojo, D. W. Cho, J. Choi, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **122** (2018) 8738.

芳香族イミドダイマーの一電子還元に伴う構造変化の検討

産研励起分子化学研究分野^a、量子ビーム科学研究施設^b
Bo Zhuang^a、藤塚 守^{a*}、藤乗 幸子^b

Structural Changes of Aromatic Imide Dimers upon One-Electron Reduction

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

Bo Zhuang^a, Mamoru Fujitsuka^{a*}, Sachiko Tojo^b

Aromatic imide compounds are important electron acceptors in electronic devices. In this study, to clarify molecular structures of naphthalimide (NI) dimer with a negative charge, pulse radiolysis-time resolved resonance Raman measurements were performed. The Raman spectra revealed importance of interaction between chromophores in structural changes upon one electron reduction.

芳香族イミド類は電子アクセプターであり、多くの電子デバイスに応用されている。固体状態での還元状態は負電荷が複数のクロモフォアにより安定化されているが、その分子構造についての知見は限られている。本研究では固体モデルであるナフタルイミド(NI)ダイマーにパルスラジオリシス一時間分解共鳴ラマン測定^{1,2)}を適用することで分子構造に関する知見を得たので報告する。

長さの異なるアルキル鎖をリンカーとする1,8-NIのダイマー分子(NI-n-NI, n = 0, 3, 9, Fig. 1)を用い、ラジカルアニオン状態の分子構造におけるクロモフォア間相互作用の影響を検討した。過度吸収スペクトルにおいてNI-0-NIラジカルアニオンのD₀→D₁遷移が著しく長波長シフトしたことより(Fig. 2a)、強いクロモフォア間相互作用が示唆された。NI-3-NIおよびNI-9-NIラジカルアニオン状態のラマンスペクトルは類似しているが、NI-0-NIは著しいスペクトル変化を示した(Fig. 2b)。理論計算より、NI-3-NIおよびNI-9-NIラジカルアニオンの負電荷は片方のNIに局在するが、NI-0-NIは強いクロモフォア間相互作用により負電荷がダイマー全体に分布することから、ラマンスペクトルは電荷分布を反映していることが示された。

Reference

1) M. Fujitsuka, D. W. Cho, J. Choi, S. Tojo, T. Majima: *J.*

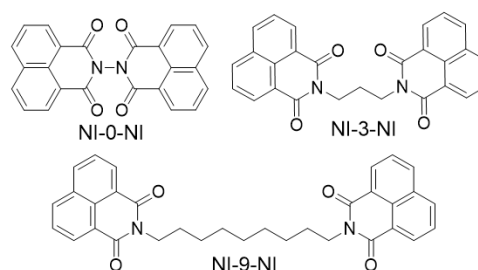


Fig. 1. Structures of aromatic imide dimers in this study

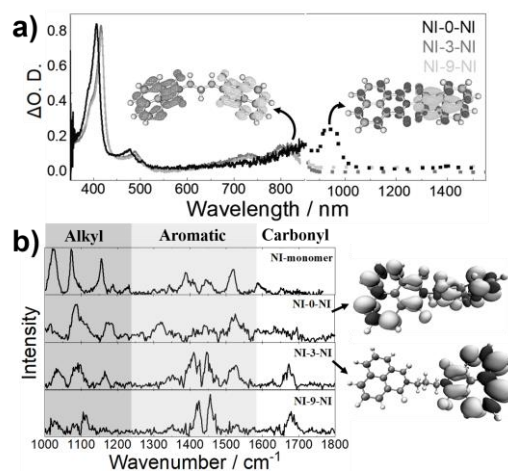


Fig. 2. Transient absorption spectra (a) and Raman spectra (b) of radical anions of NI-n-NI (n = 0, 3, 9).

Phys. Chem. A **119** (2015) 6816.

2) B. Zhuang, M. Fujitsuka, S. Tojo, D. W. Cho, J. Choi, T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **122** (2018) 8738.

* M. Fujitsuka, 06-6879-8496, fuji@sanken.osaka-u.ac.jp

ジフェニルジスルフィドのラジカルカチ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、真嶋哲朗^c、藤塚 守^{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, Tetsuro Majima,^c Mamoru Fujitsuka^{c**}

Mesolysis of diphenyldisulfide radical cations possessing cyano- and methoxy groups at the para-positions (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.

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
言う。ラジカルアニオンの 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 $\sigma(2) \sigma^*(1)$ 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]。またこれまでにS-S結合を持つ
ジフェニルジスルフィドの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
(Chart 1) のラジカルアニオンの
mesolysis の反応機構について研究を行
っている。CNSSCNの一電子還元による
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。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
を示している。一方、ジフェニルスル

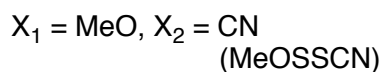
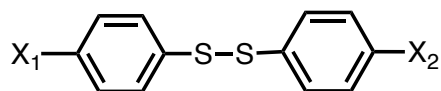
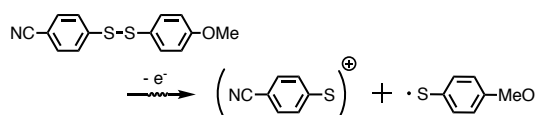


Chart 1. Diphenyl disulfides (XSSX) having cyano- and methoxy groups at the para-positions.

* M. Yamaji, 0276-50-2338, yamaji@sgunma-u.ac.jp; **M. Fujituka, 06-6879-8496, fuji@sanken.osaka-u.ac.jp

フィドのラジカルカチオンの一電子酸化の際に S-S 結合に関与した電子が離脱した場合、その σ 結合は成立しないため S-S 結合の分解が起こり、フェニルチールラジカルとフェニルチールカチオンが生じることは知られている。今年度は XSSX の一電子酸化時の mesolysis に注目し、置換基がその反応機構にどのような影響を与えているかを研究した。

Figure 1 に 295 K における XSSX の 1,1-ジクロロエタン (DCE) 溶液中に電子線パルス照射後観測された時間分解過渡吸収スペクトルを示す。NCSSCN および MeOSSOMe の系で 50 ns 後、それぞれ 530 nm および 520 nm に観測された過渡吸収スペクトルは、それぞれ NCS \cdot および MeOS \cdot に由来する。MeOSSCN へのパルス照射後観測された過渡吸収は、MeOSSOMe で観測された吸収スペクトルと類似していることから、MeOSSCN の一電子酸化反応による mesolysis 過程は Scheme 1 で表される。



Scheme 1. Mesolysis process upon one-electron oxidation of MeOSSCN.

XSSX の一電子酸化により生成すると考えられる対カチオンの吸収スペクトルは、観測波長領域 (380–820 nm) には観測されなかった。一方、XSSX のラジカルカチオンは電子パルス後 50 ns には観測されていないことから、XSSX の一電子酸化による mesolysis は競争的機構で進行することが判明した。

MeOSSCN のパラ位の置換基が push-pull 型であるために mesolysis に伴う S-S 結

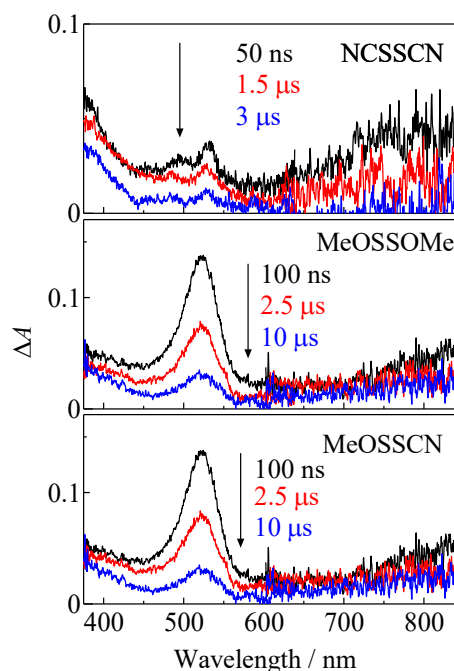


Figure 1. Transient absorption spectra obtained during electron pulsing in DCE solution of XSSX at 295 K.

合の解離において、より電子を放出しやすいメキシ基を有する部位からの一電子酸化により NCS \cdot の観測を期待したが、実験事実は予想に反した。以上の結果から一電子酸化時には置換基の push-pull 型は mesolysis に影響していないと考えられる。しかし詳しい機構は明らかになっていない。

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.

水溶液の放射線誘起スパー反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐*、古澤孝弘、小林一雄、岡本一将、中島綾子、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, Kazumasa Okamoto, Ayako Nakajima, Miou Kariya, Teppei Yamada

Radiation-induced nanoparticle formation process of suspension of hexahydroxy platinumic acid in water was investigated by using nanosecond pulse radiolysis and gamma radiolysis methods. It was found that both hydrated electron and OH radical were highly reactive with the Pt suspension in basic condition, and they subsequently form a long-lived radical pair which will be the key specie for the nanoparticle formation.

【はじめに】

沸騰水型原子炉 (BWR) の炉内構造物や再循環系配管等の腐食環境抑制対策として、従来開発されてきた水素注入に変わり、貴金属注入技術 (NMCA) の開発が進められている[1]。材料表面に貴金属を付着させることによって少量の水素注入量でも還元雰囲気達成可能である。近年、ヘキサヒドロキソ白金酸懸濁液 ($\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$) への γ 線照射によって、有機物を含まず不純物も少ない高分散な PtO_2 ナノ粒子が形成できる事が報告され[2]、新規注入剤として実機への適用が期待されている。通常、水溶液中の貴金属ナノ粒子生成においては、水和電子に加えアルコール等の還元剤やポリマー等の分散剤を添加する必要があるが[3]、前述の手法では全く必要としない。また、懸濁させることでナノ粒子化しやすいこと、照射前後で白金の価数が4価のまま変化しないことなど、これまで調べられてきたナノ粒子生成過程[3]とは異なることが予想される。本研究では懸濁液中におけるナノ粒子生成過程を明らかにするため、パルスラジオリシス法及び γ ラジオリシス法を用いて調べた。

【実験】

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 水溶液をイオン交換して

$\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 懸濁液を得た。pH調整にはNaOHや NH_4OH を用い、溶存ガス(Ar、 N_2O)及び添加剤(t-BuOH)を用いて水の放射線分解生成物である水和電子 (e^-_{aq}) 及びOHを制御し、主に以下の3つの条件の試料を調製した。

- (a) 添加剤なしでAr脱気系 (e^-_{aq} , OH兩種共存系)
- (b) 1 M t-BuOH添加, Ar脱気系 (e^-_{aq} のみ存在系)
- (c) 添加剤なしで N_2O 飽和系 (OHのみ存在系)

ナノ秒電子線パルスラジオリシスを使用し、ナノ秒~2秒にわたる過渡吸収を測定した。更に、同様の試料条件で γ 線照射も行い、そこで得られた安定生成物をTEMやDLS等で分析した。

【結果と考察】

1. 初期過程 (ns~ μs 領域)

パルスラジオリシスにより e^-_{aq} およびOHとPt試

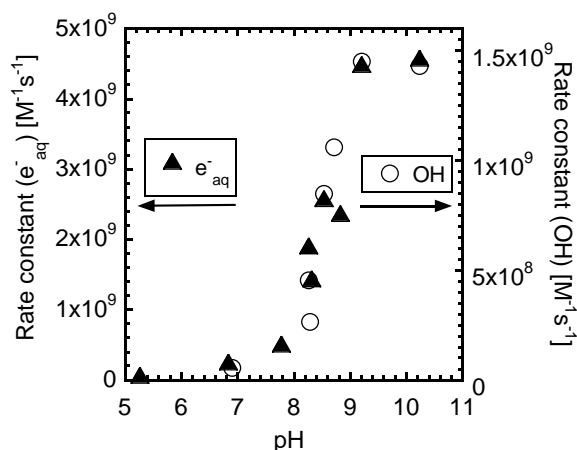


Fig. 1. The pH dependence of rate constants for the reactions of e^-_{aq} and OH with $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

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

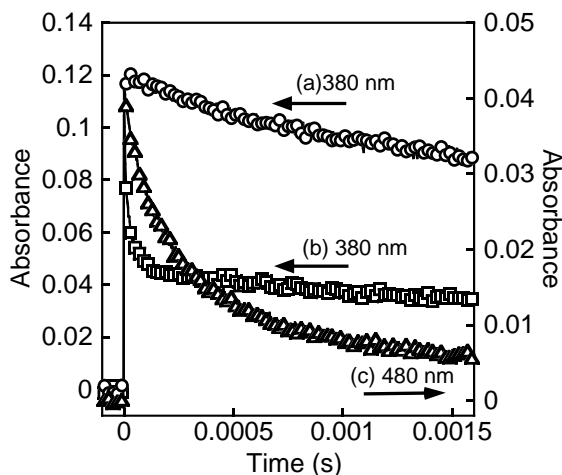


Fig. 2. Time profiles of product radicals. (a) Presence of both e_{aq}^- and OH (b) Presence of e_{aq}^- (c) Presence of OH (pH 8.9, [Pt] = 2.1 mM)

料との反応速度定数のpH依存性を測定した (Fig. 1)。両活性種共に同じ依存性を示し、酸性中では反応性が非常に低く、pH 8以上で急激に増加しpH 9以上で飽和した。既往の γ ラジオリシス研究でナノ粒子生成率のpH依存性が報告されているが [2]、これと Fig. 1の反応速度定数のpH依存性はほぼ一致する。このことから、ナノ粒子生成には e_{aq}^- 、OHの片方または両方が関わることを示唆された。両方が反応に関与している場合、還元剤である e_{aq}^- と酸化剤であるOHとで反応性のpH依存性が一致したことから、反応性のpH依存性は白金試料の酸化還元電位の変化ではなく、試料中の懸濁状態の変化にあると考えられる。

次に、いずれの活性種がナノ粒子生成に寄与するか調べるため、異なる雰囲気下 (Arや N_2O 飽和) で γ 線照射を行い、遠心分離及びTEM観察を行った。その結果、 e_{aq}^- とOHの両種が共存する系で、最も高分散かつ粒径3 nm程の粒子が生成した。このことから初期過程においては、 e_{aq}^- による還元とOHによる酸化が両方起こることが重要となる事が分かった。

2. 逐次反応過程 (ms以降)

次に e_{aq}^- 、OH、両種共存の3つの系における生成物ラジカルの長時間挙動を測定した結果をFig. 2

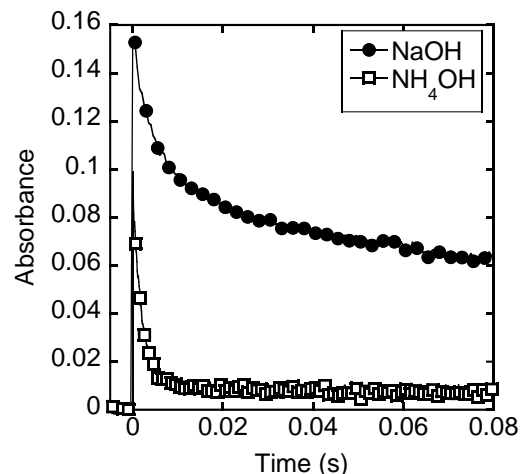


Fig. 3. Time profiles of product radicals. pH adjuster: (●) NaOH (pH 9.7), (□) NH_4OH (pH 9.8). ([Pt] = 2.1 mM, saturated with Ar)

に示す (pH 8.9)。 e_{aq}^- およびOHとの生成物ラジカルが単独で生成する場合 (それぞれFig. 2(b)及びFig. 2(c)) の寿命は0.5 ms以下であるのに対し、両ラジカルが共存する場合 (Fig. 2(a)) は10 msへ著しく長寿命化した。更に長時間領域の測定から、 e_{aq}^- のみの系は2段階の不均化反応、OHのみの系は二次反応が起こるが、両種共存系ではそれらの反応が抑えられ、還元体と酸化体の相互作用により長寿命なラジカルペアを形成していることが見出された。これがナノ粒子生成に寄与していると示唆されるため、ナノ粒子が生成しない条件 (pH調製剤にNaOHの代わりに NH_4OH を使用 [2]) でもパルスラジオリシスを行った。その結果、初期過程についてはNaOHの場合とほぼ同じであったのに対し、逐次反応過程ではラジカルペアが速やかに消滅した (Fig. 3)。このことから、ナノ粒子の前駆体はこのラジカルペアであり、長寿命であることで会合が持続的に進行しやすいと考えられる。

References

- 1) Y. J. Kim et al., NPC2010, Oct 3-7, Quebec City, CNS (2010).
- 2) K. Ishida et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 54, 356-364 (2017).
- 3) J. Belloni, *Catal. Today*, **113**, 141-156, (2006).

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リケーション研究分野

楊 金峰*、吉田陽一

Ultrafast electron microscopy using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka University

Jinfeng Yang*, Yoichi Yoshida

Since a first prototype relativistic ultrafast electron microscopy (UEM) using photocathode rf gun was constructed in 2012, we made new challenges to increase the beam brightness, including the development of 1.4-cell rf gun, new relativistic-energy lens system and high sensitivity detection. We have succeeded to observe the TEM images of polystyrene and gold nanoparticles using the 100-fs electron pulses with energy of 3 MeV in the demonstrations. The effect of the number of pulses on the images was investigated. The results demonstrate that relativistic UEM using the relativistic electron pulses can be applied to the study of ultrafast structural dynamics in femtosecond time regimes.

はじめに

時間的にフェムト秒 (fs)、空間的にサブナノメートルの超高速測定は、物質・材料科学者の夢である。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・化学現象の解明と新たな発見、これらの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。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 3.1 MeV、規格化エミッタンスが 0.12 mm-mrad、パルス当たりの電荷量が 1 pC のフェムト秒電子線パルスを発生し、これを用いた、金属、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 nm 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¹⁻⁵⁾。

超高速電子顕微鏡を実現するために、低エネルギー分散、低エミッタンスの超短パルス電子線が必要不可欠である。我々は従来1.6セルRF電子銃の製作及びビーム発生を経験を活用し、新たな高輝度電子源として1.4セルRF電子銃を開発した。

1.4セルフォトカソードRF電子銃

ビームエネルギーが高く、規格化エミッタンスが低い特徴を持つ 1.6 セル RF 電子銃が、FEL とレーザーコンプトンの加速器研究分野や、パルスラジオリシスと電子線回折等の応用分野に幅広く利用されている。しかし、1.6 セル RF 電子銃では、低エミッタンスビームを得るために、 $\theta = 30^\circ$ という低加速位相での運転をしなければならない。この条件の下では、カソードでの加速に使われている実効的な電場強度が $E \sin \theta = 0.5E_0$ となり、フェムト秒超短パルス発生の場合に空間電荷効果によるパルス幅、エネルギー幅とエミッタンスの増大がより顕著となる問題を生じる。そこで、我々は高い加速位相の条件下でも低エミッタンスかつ短パルスの電子ビーム発生を可能にする 1.4 セル RF 電子銃を新たに設計し、製作を試みた。

図 1 に、本研究で設計・製作した 1.4 セル S バンドフォトカソード RF 電子銃の断面図、完成写真と GPT シミュレーション結果を示す。ハーフセルの長さは 0.4λ となっている。また、楕円形状のアイリスと丸形の空洞を採用することにより、空洞内の表面電界強度を低減でき、超高速電子顕微鏡の 1kHz 高繰り返しフェムト秒パルス電

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

子源の実現に貢献する。アイリスの直径を 27 mm に大きく、厚さを 18 mm に薄くして Q 値が 11,200 まで向上できた。これにより π モードと 0 モードの共振周波数の差を 14.9 MHz に広げることができ、加速位相によるエミッタンスの変化が少なく、パルス内のエネルギー分散が低くなり、projected emittance の改善にも期待される。GPT シミュレーションでは、加速エネルギーが少し低いが、1.4 セル RF 電子銃では高い加速位相 ($\theta = 75^\circ$) の下、同等性能（エネルギー分散とエミッタンス）を有する電子線パルスの発生が可能であることを確認できた。

今後、製作した 1.4 セル RF 電子銃を用いて低エミッタンス・低エネルギー分散の電子線パルスを発生し、パルスの高繰返し化 (1,000 Hz) によりビーム強度の増強、拡大倍率の向上を行い、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こうと考えている。

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).
- 3) J. Yang, H. Yasuda, Y. Yoshida, *Microscopy*, 67, 291-295(2018).
- 4) J. Yang, “*Electron microscopy – Novel microscopy trends*” edited by M. Arita, IntechOpen, London, 2019.
- 5) J. Yang, Y. Yoshida, *Advanced in Cond. Materials*, in press.

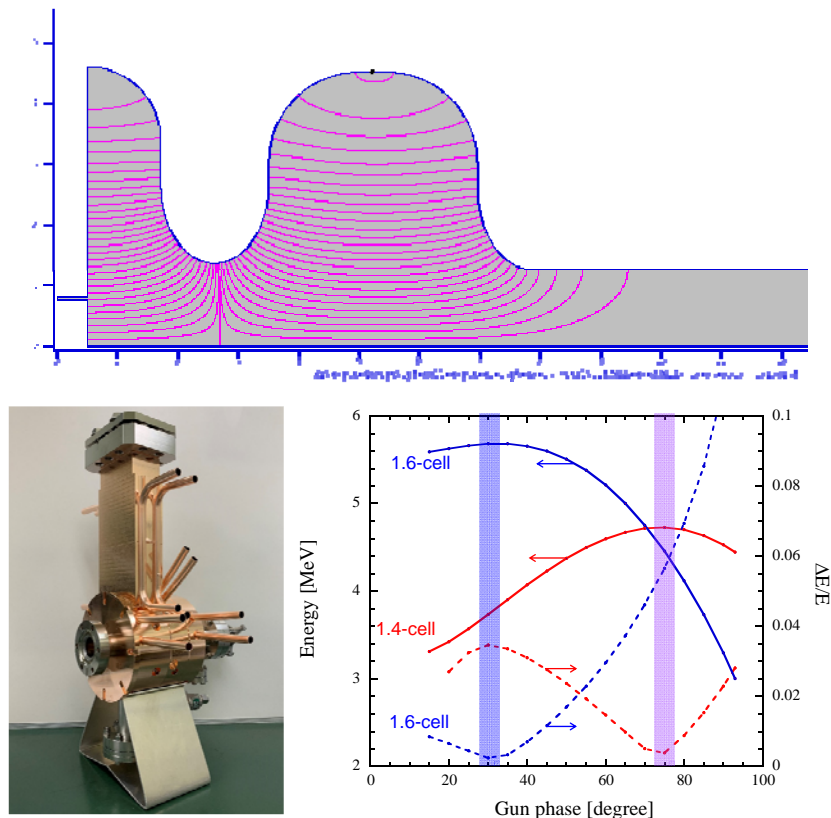


Figure 1: New 1.4-cell photocathode RF gun for ultrafast electron microscopy

フェムト秒時間分解電子線回折に関する研究

産研極限ナノファブリケーション研究分野

楊 金峰*、吉田陽一

Ultrafast electron diffraction using relativistic-energy femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka University

Jinfeng Yang*, Yoichi Yoshida

Ultrafast electron diffraction (UED) technique with a femtosecond temporal resolution is very promising for the study of structural dynamics of crystalline materials. We report on an UED with relativistic femtosecond electron pulses generated by a radio-frequency acceleration-based photoemission gun. The femtosecond electron pulses exhibit excellent characteristics, including a low-emittance of 0.12 mm-mrad and a pulse duration of approximately 100 fs with $(6.3 \pm 0.6) \times 10^6$ electrons per pulse at 3.1 MeV energy. These pulses have been used successfully to observe high-quality diffraction images of mica single crystals with a single shot and pulse integration. The demonstration indicates that our UED is applied to study the ultrafast dynamics in the femtosecond time region, i.e., phase transitions and molecular dynamics in chemistry and biology.

はじめに

近年、レーザー光や X 線等の短パルス化技術開発が急速に進展され、それをういた実時間 (~fs) での原子・分子の動きや構造変化ダイナミクスの直接的な観察と解明が注目されている。そこで、我々はフォトカソード高周波 (RF) 電子銃を用いて相対論的フェムト秒電子線パルスを発生し、フェムト秒時間分解電子線回折装置[1-6]を開発し、それをういた相転移等のトリガーに始まる構造変化等の拡大現象や、金属中の転移滑り現象の観察、化学反応における分子構造変化等のダイナミクス解明を目指している。

フェムト秒時間分解電子線回折装置

図 1 に、本研究で開発したフェムト秒時間分解電子線回折装置を示す。本装置は、フェムト秒電子線パルスを発生する 1.6 セル RF 電子銃、電子回折レンズ系、回折像を記録する検出器と、電子線パルス発生と試料励起用のフェムト秒レーザーから構成されている。RF 電子銃に、時間応答性が優れた銅カソードを使用し、フェムト秒 UV レーザー (266 nm) を照射することにより時間幅が 100 fs、エネルギーが 3MeV、電荷量が 1 pC の電子線パルスの発生[3]に成功した。規格化エミ

ッタンスは 0.12 mm-mrad、パルス繰返しは 10 Hz であった。このビームが RF 電子銃直後に設置されたレンズにより平行化され、試料に入射する。試料から回折された電子が試料の下流に設置された回折レンズと投影レンズを用いて回折像を形成し、回折像が浜松フォトニクス社製の高感度 CsI シンチレータと EMCCD カメラにより記録される[1]。試料の励起源としては、サンプルに応じてフェムト秒レーザーの基本波 (800 nm)、2 倍波 (400 nm) または 3 倍波 (266 nm) を利用可能である。

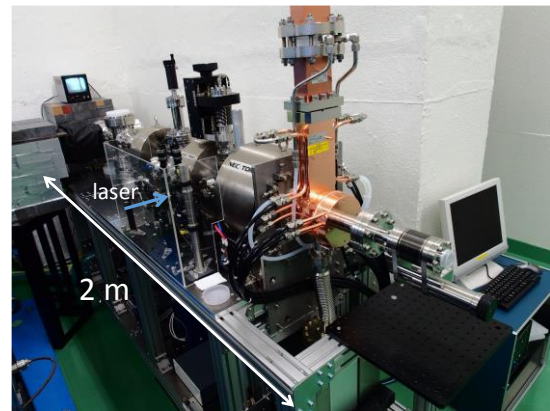


Figure 1: Ultrafast electron diffraction with relativistic-energy femtosecond electron pulses generated by RF gun.

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

フェムト秒電子線パルスによる電子線回折の実験結果

図2に、相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた結晶構造測定の一例を示す。試料は単結晶の合成フッ素金雲母（マイカ）薄膜であり、入射電子線方向は〈001〉であった。測定に用いられた電子線パルス数は1、10と100パルスであった。RF電子銃からの暗電流（Dark Current）の影響がなく、シングルショット（1 pulse）の測定でも十分明瞭な回折パターンが得られたことが大きな成果である。

これは、高精度のRF電子銃と電子レンズ系を使用した成果である。これにより、今まで観測不可能であった結晶性物質における不可逆過程に対する超高速構造変化ダイナミクスの研究を可能にするという極めて大きな意義がある。実現したシングルショット電子回折観察法により、単結晶Siにおけるフェムト秒時間領域での構造変化[4]や、ピコ秒時間領域での金単結晶のレーザー溶融相転移ダイナミクスの測定[5]に成功した。

これらの測定結果により、RF電子銃を用いたフェムト秒時間分解電子回折は、フェムト秒時間領域での光誘起構造相転移ダイナミクスの解明において強力なツールであり、今後の超高速構造科学研究に大きく貢献する。

謝辞

ここで紹介した研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（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) Y. Murooka, et al., *Appl. Phys. Lett.* 98, 251903 (2011)
- 2) J. Yang, Y. Yoshida, H. Shidata, *Electronics and Communication in Jpn*, 98, No. 11, 50-57(2015).
- 3) J. Yang, H. Yasuda, Y. Yoshida, *Microscopy*, 67, 291-295(2018).
- 4) J. Yang, “*Electron microscopy – Novel microscopy trends*” edited by M. Arita, IntechOpen, London, 2019.
- 5) Y. Giret, et al., *Appl. Phys. Lett.* 103, 253107 (2013)
- 6) J. Yang, Y. Yoshida, *Advanced in Cond. Materials*, in press.

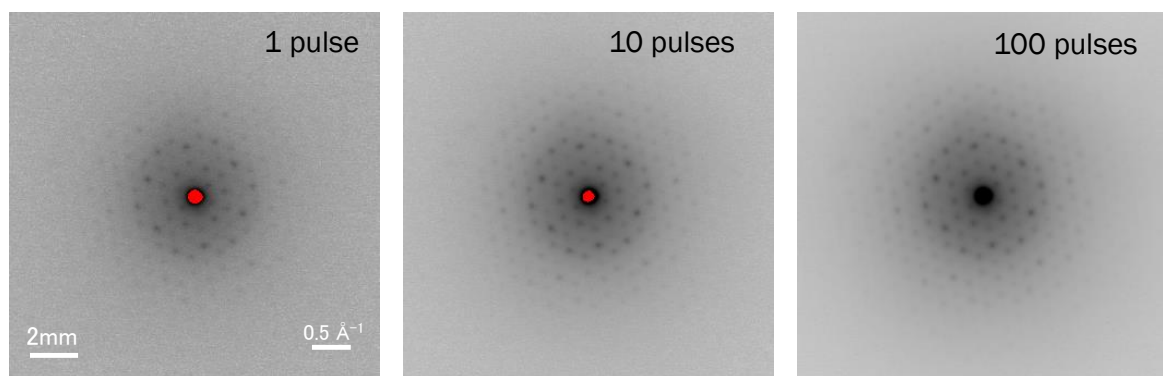


Figure 2: Relativistic diffraction images of (100)-orientated single-crystalline Mica measured with (a) single-pulse (single-shot), (b) 10- and (c) 100-pulse integrations. The energy of the femtosecond electron pulses was 3.1 MeV, and the number of electrons in each pulse was $(6.3 \pm 0.6) \times 10^6$.

パルスラジオリシスを利用したスルホン化ピレンダイマーラジカルカチオンの形成

産研励起分子化学分野^a、産研量子ビーム科学研究施設^b

Jie Xue^{a*}、宮本駿一^a、藤乗幸子^b、川井清彦^a

Formation of dimer radical cation of sulfonated pyrene by pulse radiolysis

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

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

Water soluble pyrene derivative (sulphonated pyrene: sPy) was synthesized and the formation rates of the sPy dimer radical cation (sPy₂^{•+}) were measured upon one-electron oxidation during pulse radiolysis. The formation of sPy₂^{•+} with an optical absorption with a peak at around 1500 nm (charge resonance band) was observed after an electron pulse during the pulse radiolysis of a sPy solution in the presence of K₂S₂O₈.

1. はじめに

DNA、RNA、ペプチドなどの生体高分子は、タイムスケールに応じて様々な動きを伴い機能している動的な分子である。光や放射線などにより、時空間を制御して生体高分子の構造変化、すなわち、その機能をコントロールする手法開発が望まれている。我々はピレン(Py)が一電子酸化されると、もう一つのPy分子と約9 kcal/molの会合エネルギーでダイマーラジカルカチオン(Py₂^{•+})を形成する事に注目した。Py₂^{•+}は可視領域のLEバンドに加え、近赤外領域に特徴的なCRバンド(～1600 nm)を有し、過渡吸収により追跡可能である。これまで、ピレン(Py)を2分子修飾したDNAを合成し、過硫酸イオン存在下で電子線照射により1つのPyを酸化し、DNA構造変化に伴い生じるPy₂^{•+}を観測してきた。Py₂^{•+}の生成から、PyとPyが近くに来るような分子運動が存在することを明らかにし、かつ、その生成速度からDNAのダイナミクスを報告してきた¹⁻⁴⁾。しかしながら、π平面分子であるPyは非常に疎水的で、基底状態でのPy同士の相互作用が強いという問題点があった。今回、Pyの親水性を上げるため、Pyをスルホン化したPy誘導体(sPy)を合成し、sPyダイマーラジカルカチオン(sPy₂^{•+})形成について検討を行った。

2. 実験

将来的にNHS エステルとして、種々の生体高分子(DNA、RNA、ペプチド)等にアミノ基を解して導入できるよう、Py カルボン酸誘導体のスルホン化体(sPy)を合成した。パルスラジオリシスは 10 mM sodium phosphate buffer (pH = 7.0)、10 mM K₂S₂O₈、100 mM t-BuOHを含む D₂O 溶液 300 μl を調整し、サンプルとした。室温、Ar 飽和下、量子ビーム科学実験施設 LINAC により、電子線パルス(28 MeV, 8 ns)を照射し、過渡吸収を測定した。

3. 結果および考察

水溶液中にて sPy の吸収スペクトルを測定すると、sPy 同士の会合に由来する吸収ピークのプロードニングは観測されず、sPy は基底状態ではダイマーを形成しないことが確認された。蛍光スペクトルを測定したところ、低濃度(3.42 μM)ではモノマー発光のみが観測されるのに対し、高濃度(3.42 mM)ではエキシマー発光が観測された。以上の結果により、sPy は、水溶性が高く(3 mM 以上)、基底状態では会合体を形成しないが、ダイマーは形成しうる Py 誘導体として利用可能であることが示唆された。

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

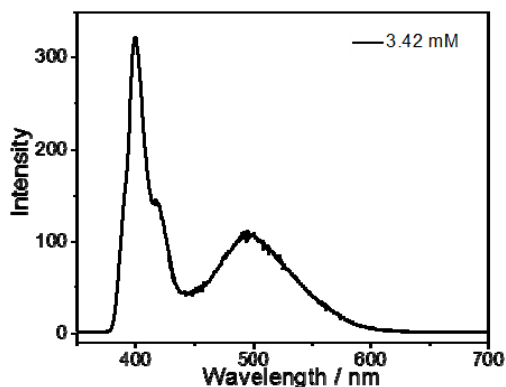


図1 sPy エキシマーの観測

次に、sPy 水溶液のパルスラジオリシスを行った。470 nm の $sPy^{\bullet+}$ に相当する吸収では、生成と減衰が観測された。一方、 $sPy_2^{\bullet+}$ に相当する 1550 nm の吸収では、吸収の立ち上がりが観測された。本結果は、電子線照射に伴い生じる酸化剤 $SO_4^{\bullet-}$ と sPy の反応による $sPy^{\bullet+}$ の生成、および $sPy^{\bullet+}$ と sPy の反応による $sPy_2^{\bullet+}$ 形成により説明され、sPy が酸化によりダイマーラジカルカチオンを形成することが示された。現在、sPy を 2 分子導入した、DNA、RNA、ペプチドの合成を行っており、 $sPy_2^{\bullet+}$ 形成から、これら生体高分子のダイナミクスを調べるとともに、放射線および光をトリガーとした生体高分子構造の制御を検討していく予定である。

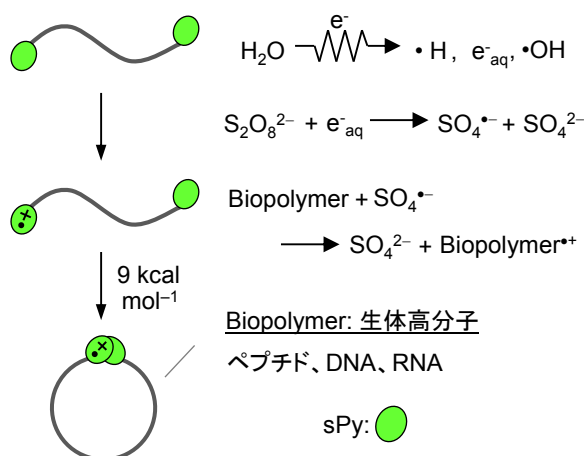


図2 sPy を 2 分子修飾した生体高分子を合成し、電子線照射に伴う $sPy_2^{\bullet+}$ 形成を観測する

Reference

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

Lバンド電子ライナックによる THz-FEL を用いた固体励起状態の研究

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典*、菅滋正、東谷篤志、長島健、藤原秀紀

Study of Excited States of Solids Using THz-FEL with L-Band Electron Linac

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa*, S. Shigemasa, A. Higashiya, T. Nagashima, H. Fujiwara

Far-infrared-terahertz spectroscopy can directly observe bulk-electronic states of materials rather than photoelectron spectroscopy, and is an important spectroscopy technique to reflect near the Fermi level of solids. In particular, high-intensity THz-FEL is attracting attention worldwide because they can be used not only as probe-light source but also as pump-light source for electronic excitation of a solid. In this research, high-precision, high-resolution observation in the terahertz region is performed on solid excitation phenomena including nonlinear region using a circular polarization system installed downstream of the FEL beam line and a measurement optical system including an imaging scan system. We aim to pioneer in the world a new field with a view to physical property control and practical application that has not been possible in the past, making the best use of the high strength THz-FEL characteristics.

量子ビーム発生科学研究分野は産業科学研究所 附属・量子ビーム科学研究施設においてLバンド電子ライナックを用いたTHz・遠赤外自由電子レーザー (THz FEL) の開発および利用研究の開拓を行っており、様々な研究分野に対して内部および外部ユーザー利用の展開を試みている。高強度、短パルス、単色性を合わせ持ったTHz FEL に対しての利用方法は大きく分けてエネルギーもしくは波長分散測定 (分光測定)、時間応答測定、および空間分散観測 (イメージング) など、プローブ光としての利用と、高強度性、コヒーレント性、単色性、偏光性を生かし、テラヘルツ波の特性を生かしたポンプ光としての利用があげられるが、本研究ではこれらを組み合わせた様々な利用実験を世界に先駆けて模索しており、今回はテラヘルツ領域のポンプ光としての可能性についてビームの現状と改良点について報告する。波長選択性に関してはこれまでの報告通り、アンジュレータギャップに連動させて分光器の回折格子を掃引することにより、任意の波長で単色光を取り出すことが可能となった。図1に示すように、固体ではテラヘルツ領域に様々な特有の吸収帯があり、無機結晶ではフォノンが、有機結晶では分子の結合に関する振動・回転が主に見られる。この波長選択性を元に、高強度性を最大限に生かすことで特定のエネルギー状

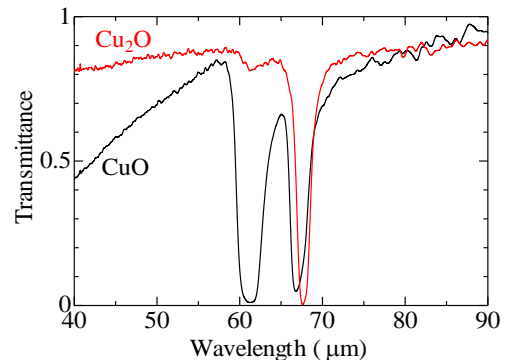


図1. THz FEL による物質の分光測定

態を選択的に励起することが可能となってくる。THz 光は回折限界として波長程度の数百 μm が空間分解能の上限となってくるが、本研究ではFEL共振器下流の光学系の改善に合わせ単焦点の集光径の採用により、高強度性を最大限に生かした実験を可能とした。集光半径およびパルスの時間幅と総エネルギーから見積もった最大電場勾配は数十 MeV/cm に及ぶという計算結果が得られ、実際にこれまで様々な物質が強励起される様子が見られた。今回はテラヘルツ・遠赤外領域では初めて観測されたLIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure)[1]に関し、その形成機構の解明のために必要な試料の作成と、



図2. 集光した THz-FEL による Si 表面の LIPSS 構造

使用機器の変更・改良によるプログラム変更後の動作確認を行った。システムにはこれまでRS-232C、GP-IB、Ether netなど、様々な装置で通信速度、応答形態が混在していたが、汎用アナログin outなどを導入することで共有機器利用をできるだけ排除し、装置の簡易化とともに高速化、安定化に成功した。ビームon offを含むシステム全体を正確にコントロールすることにより、FELの揺らぎ以外の点では安定した実験結果を得られる状態になった。学外の共同研究者とも限られた時間の中で最大効率で研究成果が出せる体制が整いつつある。今後のさらなる利用枠の拡大に期待する。

Reference

1. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. **111**, 251602 (2017)

VO₂とCr₂O₃における電場や磁場印加金属絶縁体転移機構の偏光 THz-FEL による研究

産研量子ビーム発生科学研究分野

菅滋正*, 入澤明典、田中秀和、神吉輝夫、藤原秀紀、木村剛、東谷篤志

Study of electric-field and/or magnetic-field induced metal-insulator transition mechanism in VO₂ and Cr₂O₃ using polarized THz-FEL

Dept. of Accelerator Science

S. Shigemasa*, A. Irizawa, H. Tanaka, T. Kanki, H. Fujiwara, T. Kimura, A. Higashiya

A metal-insulator transition occurs at 340 K in VO₂. In addition, insulator-metal transition is said to be possible to control by applying an electric field, and clarification of this mechanism is awaited for the device construction. On the other hand, room temperature antiferromagnet Cr₂O₃ with Neel temperature of 307 K is said to exhibit ferromagnetism by application of an electric field at room temperature, and elucidation of the mechanism of this magnetic phase transition is also an important issue for spintronics device development. The purpose of this study is to use THz-FEL in the range of 30 meV~10 meV to perform modulated excitation and polarization selective excitation with the large oscillating electric field. Soft X-ray resonant inelastic scattering experiments of these materials are underway at SPring-8 by us, and interpreting both experimental results together opens up the prospect for mechanism elucidation and application.

量子ビーム発生科学研究分野は産業科学研究所 附属・量子ビーム科学研究施設においてレバンド電子ライナックを用いたTHz・遠赤外自由電子レーザー (THz FEL) の開発および利用研究の開拓を行っており、様々な研究分野に対して内部および外部ユーザー利用の展開を試みている。高強度、短パルス、単色性を合わせ持ったTHz FEL に対しての利用方法は大きく分けてエネルギーもしくは波長分散測定 (分光測定)、時間応答測定、および空間分散観測 (イメージング) など、プローブ光としての利用と、高強度性、コヒーレント性、単色性を生かし、テラヘルツ波の特性を生かしたポンプ光としての利用があげられるが、本研究ではこれらを組み合わせた様々な利用実験を模索しており、今回は強相関電子系に対するテラヘルツ領域のポンプ光としての可能性についての実験となる。図1に示すように、温度変化を基本とし、まずは電場・電流印加下での固体試料のTHz-FEL による励起・分光実験を計画している。固体ではテラヘルツ領域に様々な特有の吸収帯があり、無機結晶ではフォノンが、有機結晶では分子の結合に関する振動・回転が主に見られる。THz-FELの波長選択性を元に、高強度性を最大限に生かすことで特定のエネルギー状態を選択的に励起することも可能となる。

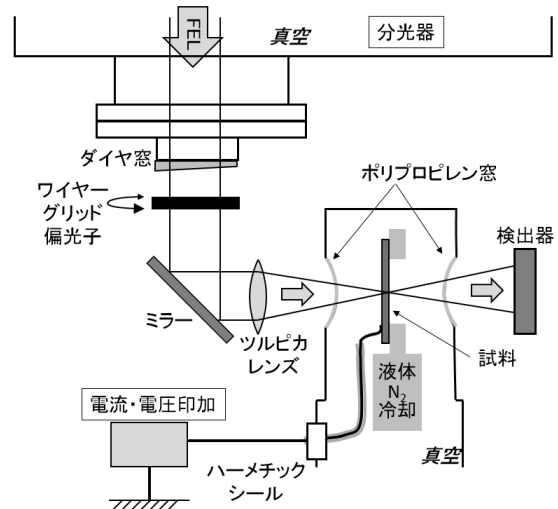


図1. THz-FEL による固体物質の励起・分光測定の様式図

実際の実験ではまず、室温下での変調励起の実験を計画し、限られたマシンタイム内で試験できるよう装置構成を模索中である。これは他の課題でも重要となるシステム全体の改良・更新とも連動する。今のところTHz-FELを用いての実際の実験実施には至っていないが、今後のさらなる利用枠の拡大に期待する。

Reference

1. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. **111**, 251602 (2017)

高速焦電検出器を用いた THz 自由電子レーザーの特性測定と焦電検出器の性能評価

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典*、全炳俊、藤本將輝

Characteristic measurement of THz-FEL using high-speed pyroelectric detector and performance evaluation of the pyroelectric detector

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa*, H. Zen, M. Fujimoto

Utilization of electromagnetic waves in a frequency band between radio waves and light, i.e. THz waves has been developed in recent years. In the THz wave region, a bolometer cooled to liquid helium temperature has been used until now, but the disadvantages of its operational complexity and cost have impeded the development of user experiments. Moreover, the conventional bolometer has a slow response speed and is not suitable for measuring the time structure of pulsed light. On the other hand, in parallel with the improvement of light source performance in THz region, even a pyroelectric detector operating at room temperature has become sufficiently detectable and indispensable in THz spectroscopy.

量子ビーム発生科学研究分野は産業科学研究所 附属・量子ビーム科学研究施設においてLバンド電子ライナックを用いたTHz・遠赤外自由電子レーザー (THz FEL) の開発および利用研究の開拓を行っており、様々な研究分野に対して内部および外部ユーザー利用の展開を試みている。高強度、短パルス、単色性を合わせ持ったTHz FEL に対しての利用方法は大きく分けてエネルギーもしくは波長分散測定 (分光測定)、時間応答測定、および空間分散観測 (イメージング) など、プローブ光としての利用と、高強度性、コヒーレント性、単色性を生かし、テラヘルツ波の特性を生かしたポンプ光としての利用があげられるが、本研究ではこれらを組み合わせた様々な利用実験を模索しており、今回は光源自体の性能評価と利用実験での物性評価に必要となってくる検出器の評価について報告する。図1にTHz-FELのパルス構造を示す。時間間隔やパルス長は電子ビームの特性を反映しており、5Hz間隔のマクロパルスの中に100程度度のマイクロパルスが存在する。パルス長はビーム発生の調整により大きく変わると予想されるが、バンド幅数%程度の準単色光を発生する条件下では約20ps程度であると試算されている。マイクロパルスは電子銃に組み込まれているグリッドパルサーにより27MHzの繰り返しとなり[1]、約37nsのパルス間隔となる。今回

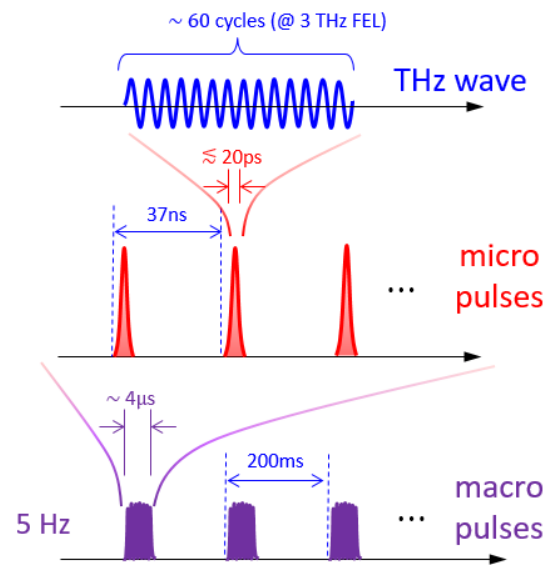


図1. THz-FEL でのパルス構造

評価した高速焦電素子では37ns以下で励起緩和がほぼ完了していることが確認でき、今後の光特性評価や、利用実験の際の分光測定において時間構造を含めた観測と評価が可能であることが分かった。今後のさらなる利用枠の拡大に期待する。

Reference

1. Suemine et al., Nucl. Instrum. Meth. A 773 (2015) 97–103.

テラヘルツ自由電子レーザーによるアミロイド線維の照射効果に関する研究

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典*、川崎平康

Study on irradiation effect of amyloid fibril by terahertz free electron laser

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa*, T. Kawasaki

The purpose of this study is exploring the medical applications of terahertz free electron lasers. Although microwaves and far infrared rays are used as a method for warming the inside of a living body, the oscillation wavelength is not variable in many commercially available devices, and therefore the wavelength selectivity to the target substance is low. Therefore, with regard to the conformational change resulting from wavelength-specific light absorption for a specific protein, many unsolved parts remain in the mechanism. Furthermore, analysis of the structural effects of high-intensity irradiation within a short pulse time of free electron lasers on biological materials is an important research subject that will be an important role for applying laser light to medical technology. So, in this study, we aim to clarify the structural change of protein under various irradiation conditions by THz-FEL, using the amyloid fibril as a model sample that causes the amyloidosis disease.

量子ビーム発生科学研究分野は産業科学研究所 附属・量子ビーム科学研究施設においてLバンド電子ライナックを用いたTHz・遠赤外自由電子レーザー (THz FEL) の開発および利用研究の開拓を行っており、様々な研究分野に対して内部および外部ユーザー利用の展開を試みている。高強度、短パルス、単色性を合わせ持ったTHz FEL に対しての利用方法は大きく分けてエネルギーもしくは波長分散測定 (分光測定)、時間応答測定、および空間分散観測 (イメージング) など、プローブ光としての利用と、高強度性、コヒーレント性、単色性を生かし、テラヘルツ波の特性を生かしたポンプ光としての利用があげられるが、本研究ではこれらを組み合わせた様々な利用実験を模索しており[1]、今回はテラヘルツ領域のポンプ光としての可能性について、アミロイド繊維を対象試料としての照射実験について報告する。アミロイド繊維はアルツハイマー病などアミロイドーシス疾患の原因物質でもあり、これまでの生成を阻害する研究に加え、生成後の分解に焦点を置いた実験研究が求められている。図1に照射実験に利用したアミロイド繊維の試料を示す。照射後は試料の変形など外観の変化が確認される。赤外分光、蛍光分析など用いて物質の変化の有無を検証中である。今後は波長選

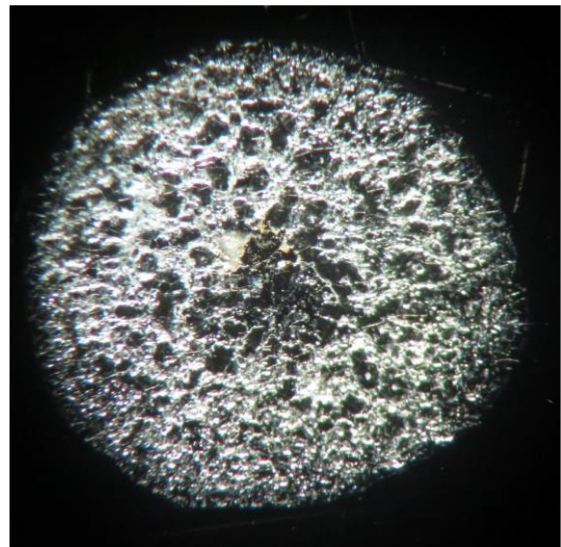


図1. THz FEL 照射試料のアミロイド繊維

択での照射と分光測定を軸にTHz-FELによる非熱

的励起現象を系統的に調べる予定である。今後のさらなる利用枠の拡大に期待する。

Reference

1. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett.**111**, 251602 (2017)

自由電子レーザーを用いた化学結合状態の2次元評価技術に関する研究

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典*、西原克浩

Research on 2D spectral evaluation technique of chemical bonding state using free electron laser

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa*, K. Nishihara

The purpose of this research is to establish an evaluation technology for nondestructive analysis of the change in the state and the distribution of chemical bonding in the vicinity of the interface between an organic material and a metal as the corrosion progresses, targeting metals coated with organic materials such as resins or metals embedded in ceramic materials such as concrete. In this study, we will investigate the qualitative / quantitative analysis ability (by transmission method) for metal compounds with different chemical bonding states using a FIR / THz free electron laser with high transmission ability to organic materials and ceramic materials. Additionally, the two-dimensional analysis capability (by reflection method) is also investigated for a model material in which a metal compound is supported on metal and the surface is coated with a resin tape.

量子ビーム発生科学研究分野は産業科学研究所 附属・量子ビーム科学研究施設においてLバンド電子ライナックを用いたTHz・遠赤外自由電子レーザー (THz FEL) の開発および利用研究の開拓を行っており、様々な研究分野に対して内部および外部ユーザー利用の展開を試みている。高強度、短パルス、単色性を合わせ持ったTHz FEL に対する利用方法は大きく分けてエネルギーもしくは波長分散測定 (分光測定)、時間応答測定、および空間分散観測 (イメージング) など、プローブ光としての利用と、高強度性、コヒーレント性、単色性を生かし、テラヘルツ波の特性を生かしたポンプ光としての利用があげられるが、本研究ではこれらを組み合わせた様々な利用実験を模索しており[1]、今回はレーザー特有の高強度性と集光特性を活かしたテラヘルツ領域の2D分光分析の可能性について報告する。本研究は、樹脂等有機材料によって被覆された金属やコンクリート等セラミックス材料に埋設された金属を対象として、腐食食進行に伴う有機材料/金属界面、あるいはセラミックス材料/金属界面近傍における化学結合状態およびその分布の変化を非破壊分析する評価技術を確立することが目的である。有機材料やセラミックス材料に対する透過能力が高い(遠赤外/THz)自由電子レーザーを用いて、化学結合状態の異なる金属化

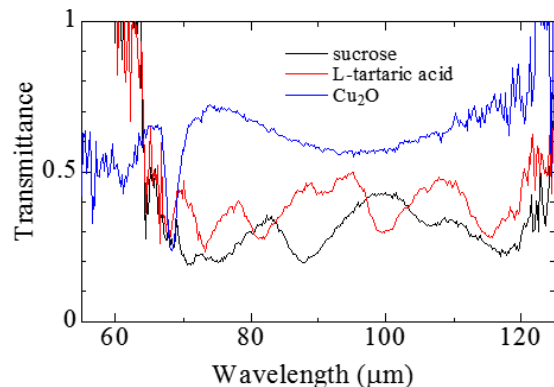


図1. THz FEL による物質の分光測定

合物に対する定性/定量分析能力(透過法)を調査すると共に、金属上に金属化合物を担持して、表面を樹脂テープで被覆したモデル材料に対して、2次元分析能力(反射法)を調査する予定である。図1にこれまでに2D分光法で得られているスペクトルの例を挙げる。予め行う分光測定により物質特有の吸収体がある場合観測でき、波長選択の2Dスキャンイメージングが行える。現在他の機関での分光測定なども併用して適切な試料の作成にあたっている。テラヘルツ領域の新しい分析評価技術を展開する予定で

ある。今後のさらなる利用枠の拡大に期待したい。

Reference

1. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. **111**, 251602 (2017)

高強度テラヘルツ自由電子レーザー(FEL)の特性評価とFELダイナミクスの研究

QST^a、広島大学放射光科学研究センター^b、広島大学理学研究科^c、産研量子ビーム科学研究施設^d

川瀬啓悟^{a*}、松葉俊哉^b、野津庄平^c、誉田義英^d、磯山悟朗^d

Characterization of the high-intense terahertz free electron laser (FEL) and study for FEL dynamics

QST^a, Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima Univ.^b, Graduate school of Science, Hiroshima Univ.^c, Research Lab. for Quantum Beam Science, ISIR^d

Keigo Kawase^{a*}, Shunya Matsuba^b, Shohei Notsu^c, Yoshihide Honda^d, Goro Isoyama^d

The resonator loss is evaluated for the THz FEL. The loss is measured for the wavelength range from 40 to 110 μm using a fast pyroelectric detector by changing the undulator gap. Numerical evaluation for the loss from the geometry is also calculated. The preliminary results are shown in this report.

産研Lバンドライナックから発生される高強度のテラヘルツ自由電子レーザー(FEL)の特性を評価するために、本年度は特に光共振器の損失とそれを人為的に増大させた場合におけるFEL増幅の振る舞いに関する研究を実施した¹⁾。

光共振器損失はFEL動作における正味の増幅率を決める基礎的なパラメータのひとつである。これまでの実験計測において何度か測定、評価されてきているが、近年の高出力動作においてはまだ評価されていない。そのため、高速の焦電素子検出器を用いたマクロパルス形状の計測を、発振波長依存や共振器間隔依存など様々なFEL動作条件に対して実施し、その強度減衰から共振器損失を評価した。

マクロパルス形状の測定において、電子ビーム列が無くなった後も光は存在し、光共振器の損失に従い光強度は減衰する。図1に高速の焦電素子検出器による典型的なマクロパルス形状の測定波形を示す。この波形の後端部における強度減衰に対して指数関数近似することで、損失を算出することができる。具体的には信号強度を V 、バンチ番号を x として、

$$V = \exp(\alpha - \beta x) + \gamma$$

で近似曲線を得る。ここで α, β, γ は近似のパラメータである。これを用いて測定波形に近似曲線を加えた例を図2に示す。この解析を、アンジュレータギャップ

を変化させた時のマクロパルス波形測定結果に適用し、各波長に対する共振器損失 $L(\%)$ を評価した。ここで L は近似曲線のパラメータ β を用いて

$$L = [1 - \exp(-\beta)] \times 100 \quad (2)$$

と表現される。

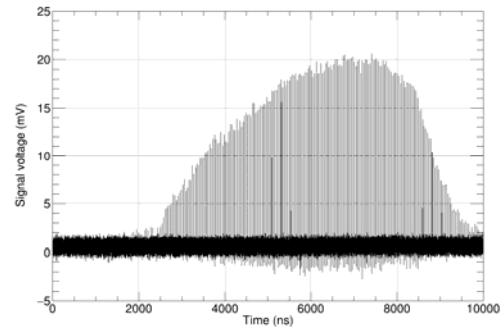


図1 典型的な高速の焦電素子検出器によるFELマクロパルス形状の計測波形。

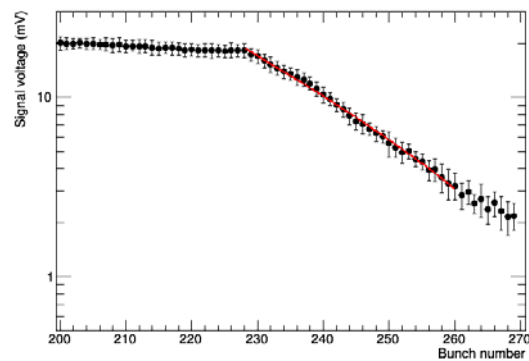


図2 光強度減衰についての指数関数による近似曲線の例。

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

測定結果を検証するために、アンジュレータチャンバーによって開口を制限された光共振器内の光電場の輸送計算を実施し、共振器損失を見積もった。共振器ミラー中心にはそれぞれ直径3 mmと1 mmの孔があり、光はそこから取り出されることにより損失する。また、有限のミラーサイズおよびアンジュレータチャンバーによる開口により回折損失が生じる。そこで図3に示したモデルの各ミラーおよびアンジュレータチャンバー開口部の4つの面間で光電場の伝搬をキルヒホッフ-ホイヘンスの原理に基づき、各波長に対して系の損失を評価した。測定結果と合わせた計算結果を図4に示す。現在のところ、測定結果の長波長領域においてその振る舞いに計算結果との差異が見られる。これについてはさらなる検討を要する。

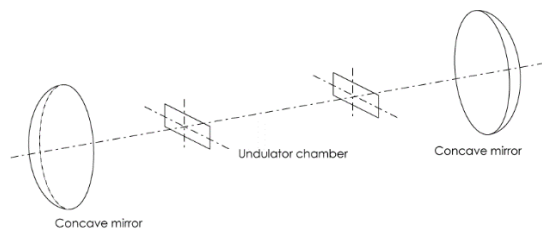


図3 損失計算のための共振器系のモデル。凹面鏡の曲率半径はそれぞれ3358 mm、2877 mm、有効径70 mmとし、2枚の間隔は5.531 mとした。アンジュレータチャンバーの開口は水平方向が42 mm、垂直方向が25 mmで各ミラーからそれぞれ1376 mm、2075 mmの位置にある。

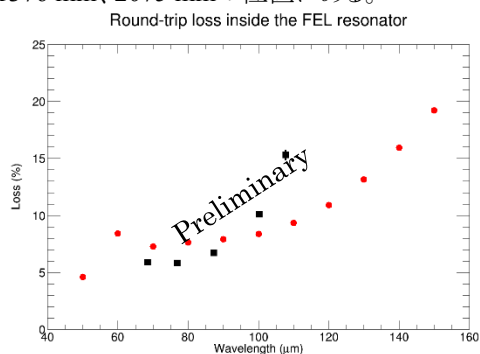


図4 計測から評価した損失(■)と計算で評価した損失(●)。現在のところ、長波長側における振る舞いに大きな差異が認められる。

以上、本年度は特にFEL共振器の損失についての測定およびモデル計算を実施、検討した。これらの結果をもとに今後さらに詳しいFELの特性評価とダイナミクスの研究を進める。

Reference

- 1) K. Kawase, R. Kato, G. Isoyama, Proc. of the 15th Annual Meeting of PASJ, pp. 343 – 345 (2018).

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

産研極限ナノファブ리케이션研究分野(吉田研)^a、三重大学大学院工学研究科^b

菅晃一^{a*}、神戸正雄^a、楊金峰^a、近藤孝文^a、吉田陽一^a、松井龍之介^b

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

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

K. Kan^{a*}, M. Gohdo^a, J. Yang^a, T. Kondoh^a, Y. Yoshida^a, and T. Matsui^b

Ultra-short electron bunches with pulse durations of femtoseconds are applied to many scientific applications such as free electron lasers, terahertz light sources and pulse radiolysis. In this study, ultra-short electron bunches were generated using laser-photocathode RF gun linac. In this paper, THz generation based on the electron beam from the linac will be reported.

1. はじめに

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

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

本報告では、電子ビーム源として、フォトカソードRF電子銃加速器を用いた。カソード駆動用のNd:YLFピコ秒レーザーからの紫外光パルス(パワー

<1.4 mW、繰返し 10 Hz、ビーム軌道となす角 68°の入射条件)をフォトカソードRF電子銃に入射し、光電子による電子ビームを発生した。レーザーと電子銃の間に反射型の可変ND(neutral density)フィルターを設置し、カソードに照射するレーザーのパルスあたりのエネルギー、つまり発生電荷量を調整した。また、加速器は、フォトカソードRF電子銃、加速管、磁気パルス圧縮器により構成される。パルス圧縮されたフェムト秒電子ビーム(エネルギー 35 MeV、繰返し 10 Hz、電荷量 <0.5 nC/pulse)を発生した。電子ビームエネルギー変調によりパルス圧縮を行うために、加速管における加速位相は100°前後に設定した。発生したフェムト秒電子ビームを、高真空系のビームラインを隔てるチタン箔のビーム窓から低真空系の測定用真空チャンバーに取り出し、利用した。

今年度は、光伝導アンテナ(PCA, photoconductive antenna)を用いたコヒーレント遷移放射の計測、グレーデッド・グレーティングからのテラヘルツ放射の計測を行ったので、その結果について報告する。

2. 光伝導アンテナを用いたコヒーレント遷移放射の計測

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

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

た。水平(x 軸)方向にPCAを移動させ、空間分解を行った。同時に、PCAのテラヘルツ波入射の反対の電極側に、適宜時間遅延したフェムト秒レーザーを入射し、時間分解計測を行った。

図1に、PCAの異なる水平位置で計測したCTRのテラヘルツパルス電場波形(時間遅延の5回掃引の平均)を示す。電子ビームの電荷量は400 pC、PCA駆動用のフェムト秒レーザー(800 nm)のパルスエネルギーは280 μ J、低真空下で、測定を行った。その結果、正もしくは負の位置で波形の極性が反転することが明らかになった。また、中心部($x = 0$ mm)では波形の振幅が小さいことも分かった。今後、平面鏡に加えてビーム窓で発生したCTR、アンテナの感度特性、アンテナ範囲での積分を考慮しながら、解析を行う。

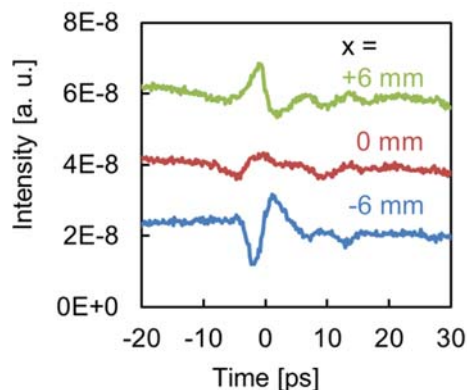


図1. 異なる水平位置 x で計測したCTRの波形。

3. グレーデッド・グレーティングからのテラヘルツ放射の計測

金属回折格子(グレーティング)の表面近傍に沿って電子ビームを走らせると電磁波放射が得られることはスミス・パーセル効果として1950年代から知られているが、効率の観点から実用には至っていない。しかし、1998年にUrata等は、電子顕微鏡の電子源を用いたテラヘルツ放射実験では、従来の理論では説明のつかない非線形なテラヘルツ収量、つまり超放射特性を報告した[4]。以来、テーブルトップ型のテラヘルツ放射源の研究が、国内外において再燃している。本研究では、構造によるテラヘルツ収量の増強を目指し、溝深さを徐々に変化させたグレーデッド・グレーティング[5]からのテラヘルツ放射の計測を行った。

テラヘルツ計測に用いたグレーデッド・グレーティング[5]は、構造に由来する疑似表面プラズモンの効果によるテラヘルツ放射の増強を可能にし、溝深さ

の浅い側にテラヘルツ放射を導くことができる。そのため、アルミ蒸着したペリクルを通過させた電子ビームは、上流の深い溝から下流の浅い溝を通過した時に得られる前方放射(ビームとなす角 $0 \sim 5^\circ$)のテラヘルツ波を非軸放物面鏡(実効焦点距離 152 mm、直径 25.4 mm)によりコリメートした。コリメートされたテラヘルツ波は、液体ヘリウム冷却ポロメータを検出器とするマイケルソン干渉計へ導かれ、分光された。

図2に、グレーティングの有無時のテラヘルツスペクトルを示す。現状では、グレーティングの有無による大きなスペクトル差(理論的な計算の結果では ~ 0.3 THzの成分の増強)は観測されていない。しかし、今後の研究では、金属材質・形状の最適化、測定系の最適化を行う。また、構造によるテラヘルツ放射増強を実験的に検証し、高出力テラヘルツ放射デバイスの開発を行う。

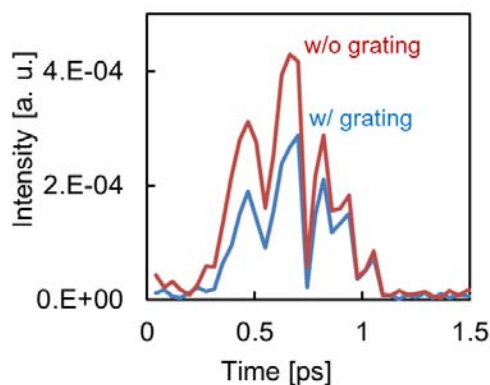


図2. グレーティングの有無時のスペクトル。

Reference

- [1] J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).
- [2] K. Kan et al., Appl. Phys. Lett. 102, 221118 (2013).
- [3] K. Kan et al., Proc. NAPAC2016, Chicago, 1279 (2016).
- [4] J. Urata et al., Phys. Rev. Lett., 80, 516 (1998).
- [5] A. Okajima and T. Matsui, Opt. Express 22, 17490 (2014).

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

Material modification using low energy electron beam

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

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

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

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

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

本年は、ポリスチレンやシクロオレフィンポリマーなどの透明性高分子に、フッ素系モノマーをグラフト重合することで離形性を付与し、ナノインプリント用モールドとしての適用を検討した。

また、EB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 である。本装置の特徴は、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 であり、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。本装置の維持のため、本年度は、ターボ分子ポンプの交換を行った。また、不具合の生じたタッチパネルディスプレイを年度末に交換した。

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



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

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

千葉石中の有機ラジカルの ESR 観察

神戸大学発達科学部^a、岡山理科大学自然科学研究所^b、神戸大学人間発達環境学研究所^c

楠木健太^{a*}、西戸裕嗣^b、谷篤史^c

Electron spin resonance study on radical species in chibaite

Faculty of Human Development, Kobe University^a, Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science^b, Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University^c

Kenta Kusuki^{a*}, Hirotsugu Nishido^b, Atsushi Tani^c

Chibaite, one of silica clathrates, has a framework structure with cage-like voids occupied by guest species and were measured by electron spin resonance (ESR) after γ -ray irradiation at 77 K and room temperature. The methyl and *tert*-butyl radicals were mainly observed. The signals of isopropyl and isobutyl radicals were also observed at 110 K, though they were not at room temperature. It means that the isopropyl and isobutyl radicals may pick a hydrogen atom from a molecule in adjacent cages during the irradiation at room temperature. In addition, the methyl radicals were observed even in the unirradiated sample, which indicates the methyl radicals do not pick a hydrogen atom at room temperature. These results imply that the potential barrier of hydrogen transfer reaction through the hexagonal face shared with the adjacent large cage is smaller than that through the pentagonal face shared with the adjacent small cage.

シリカクラスレートとは、二酸化ケイ素で構成される直径 1 nm 程度以下のサイズのカゴ状構造をホストとし、ガス分子をゲストとして包接する包接化合物のことである。ガスハイドレートの構造 I 型と同じ結晶構造をもつメラノプロジヤイト(melanophlogite)が主に知られていたが、2011 年にガスハイドレートの構造 II 型と同じ構造をもつシリカクラスレートが発見され、千葉石(chibaite)と名付けられた。構造 I 型と比べてより大きいケージ(16 面体)を持つ構造 II 型の千葉石には、メタンやエタンに加えプロパンやイソブタンといった大きな有機分子も包接されている¹。同じ構造 II 型のプロパンハイドレートやイソブタンハイドレートでは、放射線照射により生成するラジカル種とゲスト分子の間において水素原子が移動する現象が報告されており、hydrogen-picking と呼ばれている。その際の活性化エネルギーは 30 kJ/mol 以上と水素原子が移動する反応としては大きく²、その理由として、隣接するケージに包接された分子との水素原子移動反応は、水素原子を介した水分子の運

動によりケージの 5 角面や 6 角面が大きくなるタイミングで起こるためと考えられる。ハイドレートと比較するとシリカクラスレートでは共有結合で構成される 5 角面や 6 角面の大きさの変化は小さいことから、シリカクラスレートでのラジカルの安定性を評価することで、クラスレートにおけるラジカルを介した水素原子移動反応のメカニズムに迫れると考えた。メラノプロジヤイトにおけるラジカル種の観察は報告されている³が、千葉石におけるラジカル種の観察の報告はない。よって、本研究では、 γ 線照射前後で千葉石にゲスト分子として包接されている有機ラジカルを観察・同定し、有機ラジカル間での水素原子の授受の起こりやすさを評価した。

千葉県で産出した千葉石をラマン分光により測定したところ、有機分子由来の C-H 伸縮のピーク(2900 cm^{-1} 付近)がみられ、有機分子の内包が確認された。その千葉石を乳鉢で 1-3 mm 程度に砕き、X バンド(9 GHz)の ESR 装置で測定した。測定試料として、 γ 線を照射せず常温で測定した試料(以下、

* K. Kusuki, 080-6160-7474, 1550841d@stu.kobe-u.ac.jp

常温未照射試料)、常温で γ 線(^{60}Co)を照射し1ヶ月後に常温で測定した試料(以下、常温照射試料)、77 Kで γ 線照射し1ヶ月後に110 Kで測定した試料(以下、77 K照射試料)の3つを用意した。

各試料のESRスペクトルをFig.1に示す。いずれの試料でも、主にメチルラジカルと *tert*-ブチルラジカルのピークがみられた。さらに、77 K照射試料にはイソプロピルラジカルやイソブチルラジカルのピークもみられた。常温照射試料では *tert*-ブチルラジカルのメチルラジカルに対する量比(評価法は次の段落で述べる)が77 K照射試料よりも大きいことが確認された(それぞれ10と0.69)。イソプロピルラジカルやイソブチルラジカルのピークはみられなかった。常温未照射試料では、*tert*-ブチルラジカルのメチルラジカルに対する量比は77 K照射試料よりも小さかった(それぞれ0.22と0.69)。

tert-ブチルラジカルのメチルラジカルに対する量比については、Fig.1の白三角のピークと黒三角のピークの強度比($\nabla/\blacktriangledown$)の値を指標とした。白三角のピークはメチルラジカルには存在せず *tert*-ブチルラジカルに存在する。黒三角のピークは重なり合う。メチルラジカルと *tert*-ブチルラジカルのスペクトルが重なったとき、白三角と黒三角で示したピークの強度比($\nabla/\blacktriangledown$)の値はメチルラジカルと *tert*-ブチルラジカルの量比に対応する。白三角と黒三角で示したピークの強度比($\nabla/\blacktriangledown$)の値を I 、メチルラジカルの量を1としたときの *tert*-ブチルラジカルの量を T とする。このとき、*tert*-ブチルラジカルのみの場合の I の値(理論値)は $3/7$ 、両ラジカルが1:1のときの I の値(シミュレーション結果より読み取った値)は $1/(4.0 \pm 0.1)$ であることから、 $T=1$ のとき $I=1/4$ として計算するとEq.1の関係式が成り立つ。

$$I = \frac{T}{(4-\frac{7}{3})+\frac{7}{3}T} \quad (\text{Eq.1})$$

Eq.1を T について解くとEq.2となる。

$$T = \frac{5I}{3-7I} \quad (\text{Eq.2})$$

Eq.2の関係式からメチルラジカルと *tert*-ブチルラジカルの量比を求めた。

77 K照射試料でのみイソプロピルラジカルやイソブチルラジカルがみられたことから、大きいケージに存在するブタン系やプロパン系ラジカルは、常温に温度を上げるまでの間に隣接する大きいケージに入る分子と比較的容易に水素原子授受反応し、最も誘起効果が大きく安定である *tert*-ブチルラジカルに変化すると考えられる。一方、小さいケージに存在するメチルラジカルは水素原子授受反応しにくく、常温未照射試料でも存在し続けている結果となった。したがって、シリカクラスレートの場合では、大きいケージの面(6角面)と小さいケージの面(5角面)で水素原子授受反応のポテンシャルエネルギーが大きく異なることが示された。ハイドレートの小さいケージに存在するメチルラジカルでは、水素結合で結合していることで5角面の大きさが比較的容易に変化するため、水素原子授受が起こると考えられる。本研究により、ガスハイドレートにおける水素原子授受反応に水素結合による水分子の運動性が大きく関与していることも明らかとなった。

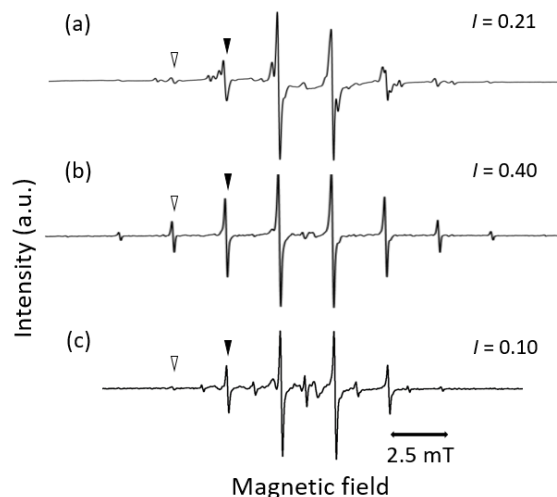


Figure 1 千葉石のESRスペクトル

(a)77 K照射試料、(b)常温照射試料、(c)常温未照射試料。

Reference

- 1) K. Momma *et al.*: *Nature Communications* **2** (2011) 196.
- 2) K. Ohgaki *et al.*: *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008) 80-82.
- 3) Y. A. Dmitriev *et al.*: *The Journal of Physical Chemistry A* **120** (2016) 6155-6169.

テラヘルツパワーレーザーを用いた高エネルギー密度科学の開拓

工学研究科^a, 基礎工学研究科^{bc},
尾崎典雅^a, 永井正也^b

Exploring High-Energy Science with the THz Power Laser

Engineering^a, Engineering Science^b Sanken^c

N. Ozaki^{a*}, M. Nagai^{bc}

We observed the phase transformation induced by the THz-FEL pulse in a partially stabilized zirconia plate, which is beyond the thermal effects.

レーザー光を物質に照射ことで生じるアブレーション現象はレーザー加工として既に応用がなされている。レーザー加工では電子励起を介してプラズマ状態を生成し物質内の結合を切断しながらその形状が変化する。このような電子励起を介した固体形状の変化は大きな余剰エネルギーによる熱的寄与が無視できない。したがってターゲットの熱損傷や予期しなかった変質をいかに回避するかが物質操作の課題であった。

一方で固体の巨視的運動の多くはテラヘルツ周波数帯の赤外活性モードとして現れる。そこでこれらに共鳴した高強度の励起光を物質に照射することで、初期の緩和過程で生じる熱化を最大限に抑制できると考えた。

そこで本研究提案では熱的な損傷が起りにくい様々なセラミック材料にテラヘルツパルス照射することで、一般的な光励起では発現できない新しいアブレーション現象を観測することを試みた。

実験では産業科学研究所量子ビーム科学研究施設内にあるLバンドライナックをベースとした自由電子レーザーを用いた。マクロパルスのパルスエネルギーは最大で50mJを超えるため、セラミクス材料であっても照射痕を観察するには十分である。このテラヘルツ光をワイヤグリッド偏光子対で減衰させf50mmの軸外し放物面鏡で様々なセラミクスに照射しその照射痕を観察した。

その結果、3mol% Y₂O₃ がドーパされたジルコニ

ア(3YSZ)において興味深い結果が得られた。3YSZは室温では正方晶でセラミックナイフや歯の補修材に用いられる材料である。熱膨張係数が大きくまた高温で立方晶に相転移するなど、フォノンの非調和性が非常に大きい。この焼結体にある閾値強度以上のテラヘルツパルス照射すると単斜晶に相変態し表面に破碎痕が現れることを見出した。これは熱的な寄与では説明できない。

固体物質中の格子振動はその非調和性によって高効率で音響フォノンと結合することが予想される。Tテラヘルツ波で共鳴的に駆動された大振幅格子振動によって強い音響波を生成することが予想される。3YSZは圧力誘起相変態を介した強靱機構を有することが知られている。したがってテラヘルツパルス照射することで体積膨張を伴う相変態を誘起し破碎を引き起こしたのではないかと考えた。このような音波による相変態は新しいテラヘルツ波における物質操作の手法として研究の発展が見込まれる。

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、来有未^a

Gamma ray induced damage of window materials for nuclear fusion

Institute of Laser Engineering^a

Kohei Yamanoi^{a*}, Takuya Ishimoto^a, Youwei Lai^a

The final lens of HiPER must keep high transparency at laser light wavelength of 350 nm under severe radiation condition. Currently, the silica glass as a candidate material for the final lens. It has been found that the silica glass relaxes radiation effects by thermal annealing effect in high temperature state. However, this result is based only on the effect of radiation-induced defects. The transmittance measurement under irradiation is required to reveal the effects on the laser fusion optics. In this work, I research the in-situ effects of high dose rate gamma-ray irradiation and the effect of nuclide transformation by fast neutron irradiation.

現在ヨーロッパにおいて計画されているレーザー核融合炉HiPERにおける最終光学系は、炉心から8 mの距離に設置が考えられており、高温状態かつ厳しい放射線照射環境下において高い透明度を保つ必要がある。HiPERの最終光学系は石英ガラスが候補材料として挙がっており、透過率の1 %までの低下が炉の最適動作限界、5 %の低下がレンズの交換限界といわれている。先行研究によると炉の運転を想定した温度における中性子線やガンマ線による石英ガラスの透過率への影響はアニール効果によって欠損が緩和され、炉の最適動作限界である1 %を下回り、問題はないとされている[1]。しかし、石英ガラスへのその場ガンマ線照射実験において、幅広い波長域でのガンマ線照射中のみに見られる影響が確認されている。本研究ではこのガンマ線照射中にみられる影響が最終光学系において350 nm付近でも存在するのか、またその影響の度合いはどの程度かを計算した。

図1にガンマ線照射実験の概要図を示す。石英ガラス光ファイバー素線をISIRのRabbit11付近に設置し(5.24 Gy/sec)、ガンマ線照射による光ファイバーの伝送損失変化をリアルタイムで計測した。

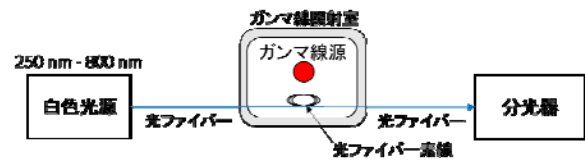


図1 ガンマ線照射実験の概要図

実験結果を図2に示す。

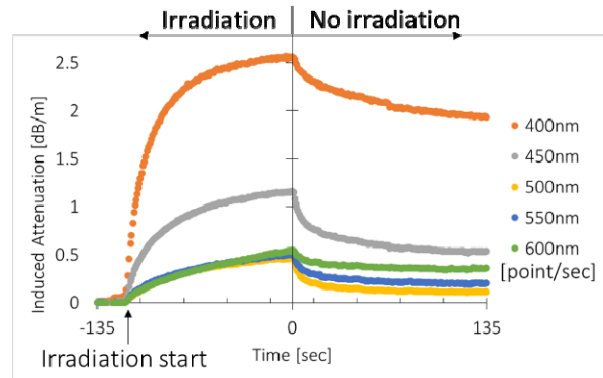


図2 in-situ ガンマ線照射実験の結果

光ファイバーを用いて実験を行ったため、照射の開始直後と終了直後で急激な損失の変化が見られた。この影響の時間スケール(図3)や波長依存性、ガンマ線によるエネルギー付与の概算から、このその場影響は自由電子等の影響ではないと考察ができる。

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

この影響を欠損による影響であるとする、この影響は加熱によるアニール効果を受けるため、ガンマ線の影響は緩和できる可能性が高く、最終光学系を想定した環境下で高い透明度を維持することが考えられる。

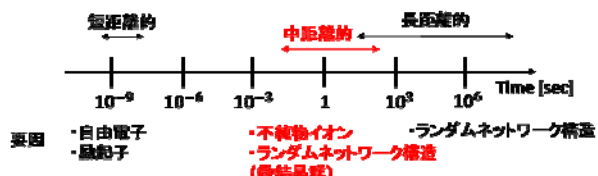


図 3 石英ガラス中の伝送損失緩和の要因と考えられる時間スケール

本研究によって石英ガラスにおけるガンマ線のその場影響が見られた。しかし、この影響はガンマ線由来の欠損による光吸収であると考えられ、加熱をすることでアニール効果を受け、高い透明度を保つことが可能であると考察ができる。よって HiPER の最終光学系を想定した環境において、高温を保つことでガンマ線による欠損以外のその場影響は無いと考えられる。

Reference

- 1) Garoz.D, et.al: *Nuclear Fusion* **53** (2013) p.2 .

Lバンドライナックを用いた、重水素光核反応中性子発生に関する研究

大阪大学レーザー科学研究所^a、大阪大学産業科学研究所^b

有川安信^{a*}、安部勇輝^a、水谷亮介^a 西畑穰^a 誉田義英^b

Study on photonuclear neutron generation by using L band LINAC

Institute of Laser Engineering, Osaka University, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,

Yasunobu Arikawa^{a*}, Yuki Abe^a, Ryosuke Mizutani^a Jo Nishibata^a Yoshihide Honda^b

Neutrons science, such as neutron diffraction, neutron medical application and radiography, has huge number of applications. MeV-energy neutron radiography has been expected as a promising method of non-distractive inspection of large infrastructures such as concrete wall, or concrete highway. Beam spread angle of the any conventional neutron production methods has been very large or almost isotropic thus only a small fraction of the neutrons among total neutrons generated was able to be detected. The production of highly collimated neutron beam has been a great challenge in this field. Neutron generated via photonuclear reaction from a polarized deuterium has been predicted to have an ultra-narrow beam spread angle. In this study we have been trying to demonstrate to generate ultra-collimated neutron beam from spin-polarized deuterium and x-ray. The detector to measure the neutron beam angular spread is also essential for this study. In 2018's research we progressed in two type of neutron imaging devices. They were tested using L-band LINAC in ISIR, Osaka. A scintillator panel neutron imaging device was upgraded by newly developed avalanche photon multiplier panel. Neutron bubble dome was developed. Both devices showed preliminary but very promising results.

中性子は、中性子回折による構造解析、BMCTなど新しい癌治療、X線では透視できない金属の内部透視撮影など、非常に幅広い応用がある。特に最近期待されているのがMeVエネルギー領域の中性子によるラジオグラフィである。透過力が高いMeV中性子は1m級のコンクリートの内部の空洞や水泡を発見することができるかと期待されている。日本の各地に存在する老朽化したコンクリート橋、道路、柱の非破壊検査を行い、悲惨な倒壊事故が起こる前に適切な処置を行うことが求められている。しかしながら、従来の中性子発生はほとんどがほとんど等方的な発生であるため、発生した中性子のうち、ラジオグラフィとして計測器に届くごく一部(典型的には 10^{-5})となってしまう、中性子の利用効率は極めて低かった。もし中性子を電子やイオンのようにコリメートしたビーム状に発生させることができれば、100%の利用効率がえられ、

従来よりも 10^5 倍の高感度、または高解像度の中性子ラジオグラフィが可能になり、研究は急速に進展する。

スピン偏極重水素からの中性子発生は、ほぼ0度までの指向が期待されている。これの実現に向けた研究を行っている。2018年度はこの研究に必要な、

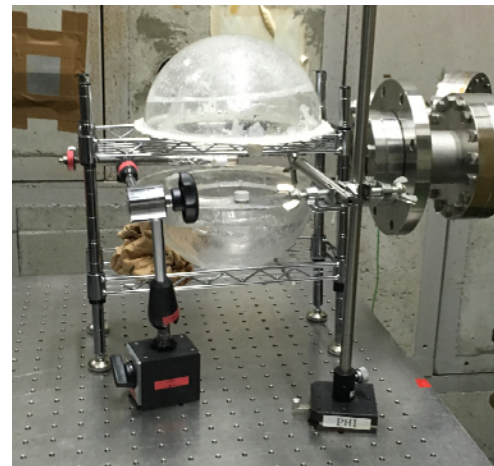


図1 開発したドーム状バブル中性子検出器

* arikawa-y@ile.osaka-u.ac.jp, 06-6879-8750,

中性子ビームプロファイルを計測するための中性子画像計測装置の開発を行なった。

2018年度上半期の実験では、L-バンドライナック電子ビームを少量の重水に照射し、中性子を発生させ、その中性子発生方向分布を計測した。重水はスピン偏極しておらず、中性子は等方的に出る条件での実験である。中性子計測はバブル検出器を用いた。バブル検出器は、従来はプラスチックボトルに封入された製品であったが、中性子発生方向分布を計測するには不向きであった。4πを覆うドーム状のバブル検出器が必要である。市販バブル検出器の内容物を参考に、ブテンガスを冷却して液化したものをグリセリン中に散布して、ドーム状容器に入れてゲル化剤を用いてゲル化させた、ドーム状バブル検出器(図1)を開発した。容器の耐圧構造に問題があり、容器の中のブテンガスの圧力を1気圧以上にあげられなかった。バブル検出器を製造してから、1時間以内に自然発生バブルが全体を閉めてしまい、中性子による優位なバブルを検出することはできなかった。容器の密閉性をあげた新設計ではこの問題は解決したため、次年度の実験でも引き続き試験を継続する。

また従来から開発してきた、ハニカム液体シンチレーターパネル[1]からなる中世画像計測システムも開発を行なった。シンチレーター発光は微弱であり、イメージリレーしてICCDカメラに伝送する過程で光子をロスしてしまうことが問題であり、相当なフラックスの中性子がないと画像にならなかった[2]。この問題を解決するために開発したアバランシェ光増倍パネル[3]を導入して中性子画像計測を試みた。微弱な光信号をアバランシェフォトダイオードで増倍しLEDパネルで再び光信号に戻すというものである。信号の増倍に成功し、 10^5 倍程度の信号強度増倍がみられた。しかしながら、LINACの瞬間的に強力なパルスX線は、それまでの試験環境と大きく異なる。アバランシェフォトダイオードはアバランシェ動作により電子を増倍する半導体素子であるが、アバランシェ動作が始まると抵抗値が下がり電流を消費する。今回使用した直流電源の瞬間的な電力供給が間に合わ

なくなり、ゲインが低下していることがわかった。時間的に最初に信号を出したピクセルによってこの問題が引き起こされ、周辺のピクセルのゲインが低下を招く。それにより増倍された光信号画像はうろこ状のまだら模様になってしまうことがわかった。この問題に対して、電気回路設計を一新し、新型の装置を開発している。

3月に予定していた後期の実験は、急な海外出張と、予定していたスピン偏極の装置が間に合わず、実験を取りやめることになった。次年度以降も、同様の研究を継続する。

参考文献

- [1] Y. Arikawa, et al., Proc. SPIE 10328, Selected Papers from the 31st International Congress on High-Speed Imaging and Photonics, pp 103280T-1~103280T-5 (2017)
- [2] Y. Arikawa, et al., 2017年度量子ビーム科学研究施設報告書
- [3] Y. Arikawa, et al., Review of Scientific Instruments 89, 10I128 (2018).

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 —絶縁特性の変化—

工学研究科 環境・エネルギー工学専攻^a

秋山庸子^{a*}, 鬼頭駿介^a, 赤澤展人^a

Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet
–Change in Electric Insulation Performance –

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

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

The insulation materials of the superconducting magnet in ITER, the polymer material having high radiation sensitivity is used, hence the dielectric and mechanical strength might be deteriorated by irradiation. In this study, we fabricated glass fiber reinforced plastic (GFRP) which is a composite material of epoxy resin and glass cloth and a hybrid composite material composed of polyimide film with GFRP, and conducted dielectric breakdown test under shear stress on the materials irradiated with gamma ray. The test was carried out in liquid nitrogen and in the atmosphere. As a result, insulation performance remarkably increased in liquid nitrogen. However, in the atmosphere, irradiation of 10 MGy caused degradation of the insulation performance even under low shear stress.

1. はじめに

核融合エネルギーの実現可能性を検証するために、実験炉 ITER の建設が進められている。ITER では核融合炉の手法の中でも、超電導磁石の高磁場によって燃料プラズマを閉じ込める磁場閉じ込め方式を採用している。しかし、使用される超電導磁石は核融合反応によって発生する放射線(10 MGy)、超電導状態を維持するための極低温(4.2 K)、高磁場に起因する電磁力(せん断応力:43 MPa)という厳しい環境にさらされる。そのため、放射線感受性の高い超電導磁石の絶縁材料については、特に使用環境が性能に与える影響を調査する必要がある。さらに、これらの環境要因は図1に示すように相互に影響するため、これらの影響に対する複合的な影響の評価が必要である。

本研究では、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)と絶縁材料として使用されるハイブリッド複合材料(GFRP とポリイミドフィルムの複合材料)に γ 線を照射した。それらの材料を液体窒素中及び大気雰囲気中で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、層に平行な方向(沿層方向)に対して絶縁破壊試験を行った。この結果から、放射線・応力・極低温の3つの要素が絶縁材料の絶縁性能に与える複合的な影響について考察した。

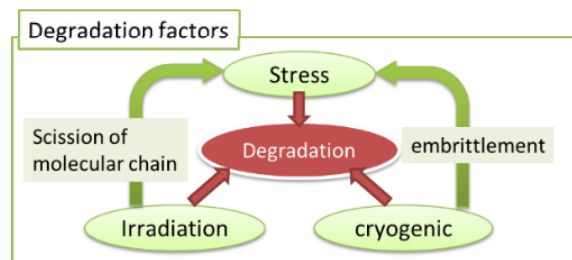


図1 絶縁材料の劣化要因

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

2. 実験方法

GFRPとハイブリッド複合材料を作製して、図2に示す試験体系に設置し、上から一定の荷重を負荷した状態で、沿層方向の絶縁破壊試験を行った。本試験は液体窒素中(GFRP, hybrid)及び大気雰囲気下(GFRPのみ)でそれぞれ行った。荷重はせん断応力が0~40MPaとなるように試験片ごとに变化させ、絶縁破壊試験の昇圧速度は0.5kV/sで最大電圧は20kV、電極にはSUS304を用いた。

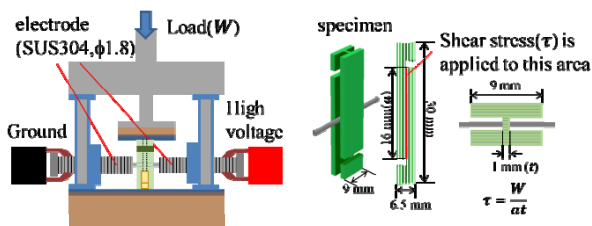


図2 せん断応力下絶縁破壊試験の体系

3. 結果と考察

まず、液体窒素中での実験結果について述べる。液体窒素中では照射・応力の有無にかかわらず、すべての試験片で、装置の最大電圧である20kVの電圧を印加しても絶縁破壊は起こらなかった。この原因として、極低温による電子運動の抑制や、液体窒素が試験片内部に入り込んだことによる液体窒素自身の絶縁の影響が考えられる。

そこで、大気中での実験を行った。結果を図3に示す。縦軸は絶縁破壊電圧[kV]を電極間距離[mm]で除した値である絶縁破壊強度を示しており、横軸は絶縁破壊時に負荷していた応力をその試験片の層間せん断破壊強度(ILSS)で規格化した値を示している。5MGy未満の照射ではILSSの50%程度まで絶縁性能を維持したが、10MGyでは低応力下でも絶縁性能の低下が見られた。先行研究により、5MGy以下のγ線照射においては、分子鎖切断反応と架橋反応が同時に起こるため、分子構造や機械的強度に大きな変化は見られないが、吸収線量が10MGyに達

すると、分子鎖切断反応が支配的となり、主鎖の分子鎖切断に伴う架橋密度の低下や極低温下でのILSS低下を引き起こすことが知られている^[1]。本実験で用いたGFRPにおいても10MGyの試験片については0MGy、5MGyの試験片よりも分子鎖切断が進行していたと考えられる。

また、圧縮応力下と引張応力下での絶縁破壊試験において、圧縮応力下では亀裂が開かないため材料中に分子密度が低い部分が生じにくく、応力の上昇に対して破断直前の応力付近から急激に絶縁性能が低下するが、引張応力下では亀裂の開口に伴って徐々に絶縁性能が低下すると報告されている^[2]。本実験では、10MGyの照射によって分子鎖切断が進行した結果、樹脂の劣化によって0MGyや5MGyの試験片に比べてせん断応力により樹脂部分に亀裂が入りやすくなり、亀裂の発生に伴って徐々に絶縁性能が低下したと考えられる。

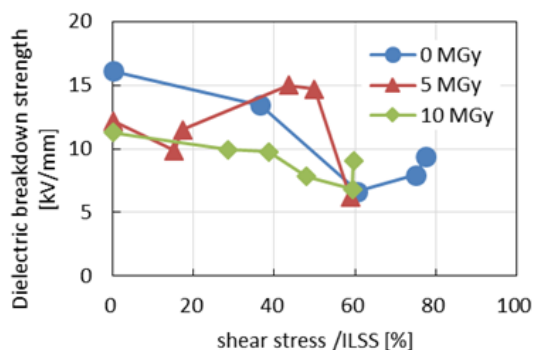


図3 大気雰囲気中せん断応力下での絶縁破壊強度

参考文献

1. 高橋知寛, 核融合炉用超電導磁石絶縁材料の照射効果—組み合わせ応力下での破壊—Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnets — Fracture under Combined Stress—, 平成27年度 修士論文, (2015).
2. 鎌田譲, 福士慶滋, 永井又男: 解説 極低温用FRPの開発と評価, 日本複合学会誌, 第13巻, 第4号, pp.151-156 (1987).

高強度赤外光照射による新規物質創成と新規物性発現

永井正也^a, 菅田義英^b, *

^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b大阪大学産業科学研究所

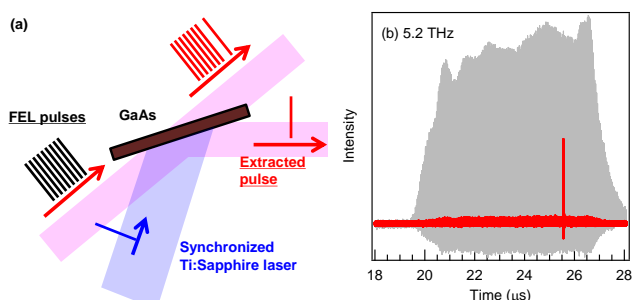
高強度の THz 光を物質に照射することで発現する様々な非線形光学応答として THz-音波変換に注目した。まず圧力誘起相変態が期待できる 3mol% ジルコニアに FEL パルス照射し、テラヘルツパルスを照射することによる破砕的アブレーションを観測した。また有機微結晶においても同様の実験を行い、大振幅分子間振動を介する分子脱離とイオン化を観測した。

【研究目的】

高強度の THz 光を物質に照射することで発現する様々な非線形光学応答は、我々に光と物質との相互作用に関する議論の場を提供してくれる。そこで本提案では電子励起を抑えた励起条件下で大振幅分子イオン振動を駆動した際に見られる高効率の音響波発生について調べた。

【実施内容】

大阪大学産業科学研究所にあるテラヘルツ自由電子レーザーを THz 波で駆動された大振幅格子振動を様々な物質に照射した際の応答を調べた。まず圧力誘起相変態を引き起こす部分安定化ジルコニアに THz パルス照射することで体積膨張を伴う相変態を誘起し破砕を引き起こすことを見出した [6]。この破砕は有機微結晶でも観測され、飛行時間型質量分析法から分子脱離と同時にイオン化も生じることを見出した。質量分析についてはナノ秒よりも短いことが重要である。そこでテラヘルツ周波数領域で透明な半絶縁性 GaAs 基板をベースにしたテラヘルツパルスピッカーを開発した。そしてパルス幅によってその脱離イオンカの効率が大きく変わることを見出した。



【代表的な研究成果】

M. Nagai, E. Matsubara, M. Ashida, M. Fuyuki, K. Kawase, A. Irizawa, G. Isoyama, J. Aoki, M. Toyoda, Mass Spectrometry For The Organic Solids Using An Intense THz Free Electron Laser Pulse, The 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2018) (Nagoya, Japan)

テラヘルツ FEL 誘起非線形光学応答の研究

中嶋誠^a, 加藤康作^a, Khoa Phan^a, 瀬川定志^a, 清水 智貴^a, 菅田 義英^b, 磯山悟朗^b

^a大阪大学レーザー科学研究所, ^b大阪大学産業科学研究所

テラヘルツ自由電子レーザーから出射される高強度なテラヘルツ光を半導体に照射することにより、高調波の観測に成功した。4 THz のテラヘルツ光を入射することで 12 THz の 3 次高調波の観測に成功した。また励起強度依存性や結晶方位依存性、温度依存性等を詳細に調べることで、高調波発生過程や、3 次非線形感受率の特性について明らかにした。

【研究目的】

FEL から発生する高強度テラヘルツ波パルスを用いて、テラヘルツ波領域における非線形光学応答、特に高調波発生過程を調べる。特に半導体に着目し、半導体に THz-FEL 光を照射することによって、生じる高調波の観測を行う。観測された高調波のスペクトル測定や基礎特性を明らかにすることでその放射機構についての知見を得る。

【実施内容】

FEL から出た中心周波数約 4 THz のテラヘルツ波パルスを軸外し放物面鏡で試料上に集光し、発生する高調波を DLATGS 焦電型検出器等により観測する。基本波は検出器の前に置いたハイパス・フィルターによって遮り、高調波のみを検出するようにする。また、高調波のスペクトルは検出器の前に挿入したマイケルソン干渉計を用いて干渉波形をフーリエ変換することによって取得する。試料は可動式ステージ上に設置し、角度や集光点に対する位置を変えられるようにする。試料による違いやキャリア密度に対する依存性を調べた。試料をクライオスタット内に設置し温度を変えられるようにした。

4 THz のテラヘルツ光を入射することで 12 THz にピークを持つ 3 次高調波の観測に成功した。結晶方位依存性により、3 次の非線形感受率に依存した特性を観測し、これらの信号が 3 次の非線形過程により発生していることが確認された。励起強度依存性では、高強度なテラヘルツ照射による非線形吸収の影響も確認された。

【代表的な研究成果】

テラヘルツ自由電子レーザー照射により 3 次高調波の観測に成功した。

高強度テラヘルツ光照射による分子間相互作用の非線形励起と制御

坪内雅明^a、誉田義英^b、永井正也^c、磯山悟朗^b

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

Lバンド電子加速器から発生させたテラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)ビームを純水の気液界面へ集光し、液面に発生する衝撃波の時間変化を観測した。THz光照射後に気液界面から衝撃波が発生し液体深部へ音速で進行する様子と、続いて発生するキャビテーションバブルの成長を時空間で可視化することに成功した。

【研究目的】

高強度 THz 光は、近赤外光と比べ 100 分の 1 程度と低い光子エネルギーを有するため、分子の解離やプラズマ化を伴わない新しい非破壊的加工技術への利用が期待されている。最近、高強度 THz 光照射による高分子の高次構造変化の促進が実証され、その実用化が期待されている。本研究では高分子高次構造変化の反応機構を理解するために、その初期過程である衝撃波発生やキャビテーションバブルの成長を観測し、発生・伝播ダイナミクスの解明を心密。

【実施内容】

高強度 THz 光源として阪大産研の THz-FEL を用いた。周波数 4 THz、マクロパルスエネルギー 5 mJ の THz 光を、焦点距離 50 mm の放物面鏡で石英セル中の純水の気液界面に集光し、発生した衝撃波をシャドウグラフ法により可視化した。図 1 にその透過光画像を示す。画像はゲート幅 10 ns で CCD カメラにより観測した。気液界面が 50 μm 凹むと共に、衝撃波パルス列が観測された。個々の衝撃波パルスは THz-FEL マクロパルス内の一連のマイクロパルスにより発生しており、衝撃波パルス間の距離はマイクロパルスのパルス間隔 (37 ns) の間に衝撃波が水中を進む距離に対応する。画像から衝撃波の速度を見積もると 1503 m/s となり、これは水中での音速 1500 m/s (26°C) と一致した。

衝撃波発生後の 10 μs 後、THz 光照射位置にキャビテーションバブルが発生し、バブル径は 0.5 mm 程度まで拡大したのち、1 ms 秒後消滅した。

材料加工等で用いられている近赤外フェムト秒パルス照射による衝撃波発生では、その前駆機構としてプラズマ化が生じる。一方 THz 光の場合、水の直接吸収による急激な体積膨張に伴い衝撃波が発生していると考えられる。次年度以降、衝撃波ダイナミクスの解明とその制御を目指して研究を継続する。

【代表的な研究成果】

THz-FEL による気液界面での衝撃波発生とその観測

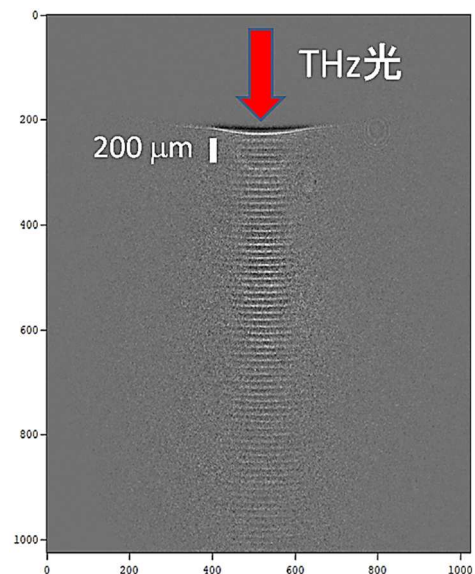


図 1：液体深部へ伝播する衝撃波

生体高分子反応系への高強度テラヘルツ光照射

小川雄一^a, 誉田義英^b, 鈴木哲仁^a, 小長谷圭志^a, 原田昌彦^c, 山崎祥他^d, 保科宏道^d

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

^d 理化学研究所光量子工学研究センター

アクチン水溶液系をモデルサンプルとし、重合反応における高強度テラヘルツ (THz) 電磁波の照射影響を探索した。電磁周波数 5 THz の THz パルスをワイヤーグリッドで減衰させ、プラスチックディッシュに入れたアクチン水溶液に対して下方からサンプルに照射した (サンプルへの照射エネルギー密度は 6 mJ/cm²) とし、無照射区に対して重合速度が上昇する効果が確認された。より詳細な検討をするには、実験回数を増やすとともに、THz パルスによる衝撃波なども考慮する必要がある。

【研究目的】

我々は、THz 光が水分子に作用することで生体反応の場を変化させ、細胞に対してなんらかの作用が期待できるとの仮説のもと、生体物質への THz 照射研究を行っている。特に現在、細胞のような複雑な系以前に、まずは生体高分子の自己分解過程や重合過程への影響を探索している。このとき、照射する THz 光が水分子に吸収される作用機序が明確であり、十分なエネルギーを非熱的に作用させる光源を用いることが重要と考える。以上の点から、大阪大学の量子ビーム科学研究施設の THz 自由電子レーザーは高強度かつ短パルスな光源であり、特に水の分子間振動モードのある 5 THz 付近でチューナブルな単色光源であることは、我々の研究にとって興味深い。本研究ではまず、アクチンの重合反応過程に対して、過去に実施したジャイロトロン (0.46 THz) による照射結果と比較することを目指し、THz 自由電子レーザーの得意とする 5 THz での照射 THz 光による照射実験を行った。

【実施内容】

昨年我々は、細胞骨格として知られるアクチンタンパク質の水溶液系において、ジャイロトロンにより発生した 0.46 THz の電磁波を 6 mJ/cm² で照射すると重合反応が促進することを見出した。今年度はこの同じ水溶液系でのアクチンの重合反応に対して、照射エネルギー密度を同じになるように調整した 5 THz のテラヘルツ自由電子レーザーで同じ実験を行ったところ、無照射の重合反応 (コントロール区) に対して、若干の重合促進が観測された。この傾向はジャイロトロンと同じであるが、重合促進効果が低かった。この理由は、水の吸収係数の違いやパルス光源と連続光源の違いによるものと

考えられる。特に水の吸収係数の差は、瞬間的な温度上昇を促し、衝撃波を作っていることが予想される。また、直接的に照射電場が相互作用している空間を考えると、水の吸収係数が大きすぎると、電場が作用できる空間が限定的になることも考えられるため、今後さらなる検討が必要である。

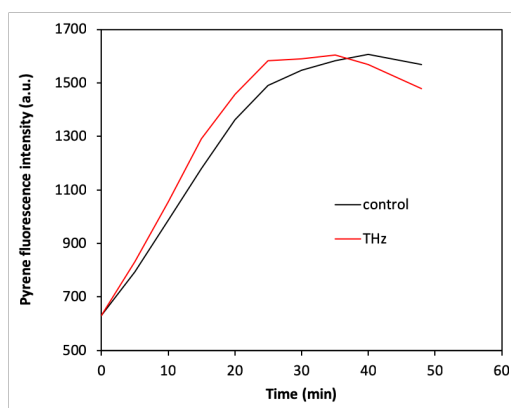


図1 THz 自由電子レーザーを照射したアクチン水溶液の重合反応曲線

シンチレーションの前駆励起状態のパルスラジオリシスによる観測

越水正典^a、室屋裕佐^b、山下真一^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大阪大学産業科学研究所、^c東京大学大学院工学系研究科、
^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

発光中心となる異種元素を含有せずとも、実用的な効率のシンチレーションを示すシンチレータは、自己賦活型であると分類される。その発光機構は、自己束縛励起子によるものとされる以外に解明されていない。特に、どの段階で消光が生じ、最終的なシンチレーション収率となるのかが不明である。本研究では、いくつかの自己賦活型シンチレータについて、ナノ秒以内での高速な消光が生じることを、パルスラジオリシスにより明らかにした。

【研究目的】

発光中心の添加がなくとも、高効率のシンチレーションを呈するシンチレータは、自己賦活型であるといわれる。長年実用に供されている材料として、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) や CdWO_4 (CWO) が挙げられる。その発光機構としては、自己束縛励起子によるものとされることが多い。一方で、これらのシンチレータの発光量を考慮すると、電子正孔対のうちの全てがシンチレーションへと帰結しているわけではないことが明確である。そこで、本研究では、自己束縛励起子形成からシンチレーションに至る緩和過程のうち、どの段階でどの程度の消光が生じているのかを、過渡吸収分光法を用いて明らかにした。

【実施内容】

自己賦活型シンチレータのうち、今年度の研究では、 CdWO_4 (CWO) および $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) について測定を行った。ピコ秒領域およびナノ秒領域での測定では、東京大学原子力専攻および大阪大学産業科学研究所の電子線形加速器から発生した短パルス電子線を励起源として観測を行った。BGO についての過渡吸収時間プロファイルを図 1 に示す。幅広い波長領域で同様の減衰挙動が観測された。ナノ秒領域での減衰が、シンチレーション強度の時間プロファイルにおける減衰と同一の挙動であったため、この吸収は、シンチレーションの起源として提示されている自己束縛励起子に対応するものである。ピコ秒領域においては、300 ps 程度で 30% 程度の吸光度の低下が観測された。これは励起状態の数（濃度）の減少に対応するものである。これに対応する高速なシンチレーション成分は観測されていないため、この減衰成分は消光に帰属される。

【代表的な研究成果】

300 ps 程度での非常に高速な消光過程を観測することに成功した。

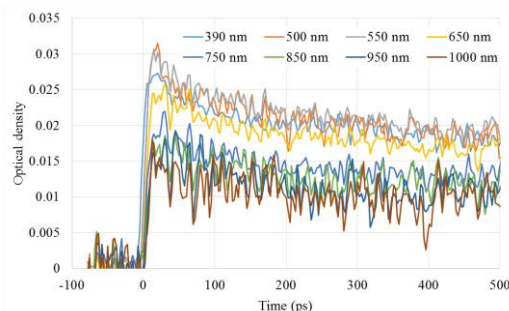


図 1 BGO の過渡吸収時間プロファイル

シグマ結合で連結された芳香族分子のラジカルイオンの分解過程の研究

山路稔^a, 藤乗幸子^b, 真嶋哲朗^b, 藤塚守^b

^a群馬大学大学院理工学府, ^b大阪大学産業科学研究所

シグマ結合で連結された芳香族分子のラジカルカチオンの分解過程をナノ秒パルスラジオリシス法を用いて研究した。二つのフェニル環のパラ位に電子吸引性のシアノ基と電子供与性のメトキシ基をそれぞれ有するジフェニルジスルフィドのラジカルカチオンの分解過程を過渡吸収スペクトルにより観測し、S-S結合解離反応性を明らかにした。

【研究目的】 ラジカルイオンの分解過程は mesolysis と呼ばれており、 σ 結合の解離を伴う場合、ラジカルとイオンが生成する。mesolysis の反応機構は基質の一電子酸化・還元によってラジカルイオンを形成することなく解離する協奏的機構と、中間体としてラジカルイオンを経る段階的機構のいずれかである。我々は芳香環を有するジスルフィドが一電子還元により段階的にナフチルチー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ている。また等価な芳香環を有するジスルフィドの一電子参加に伴う σ 結合解離により生成するチールラジカルおよびチオレートイオンの生成過程については報告があるが、置換基が異なる芳香環を有するジスルフィドの一電子酸化・還元過程における反応性は議論されていない。そこで我々は昨年度、Chart 1 に示すジアリールジスルフィド(XSSX)の一電子還元時の mesolysis をパルスラジオリシスにより明らかにしてきた。MeOSSCN の場合、MeOS \cdot の吸収が観測された。したがって、MeOSSCN \cdot は S-S 結合解離反応による mesolysis を起こし MeOS \cdot と CNS \cdot が生成し、MeOSSCN に付着した電子は S-S 結合解離後、電子吸引性 CN 基を有するベンゼン環側に存在し、S アニオンとなる事が判った。本年度は XSSX の一電子酸化時の mesolysis における S-S 結合解離過程について研究した。

【実施内容】 Figure 1 に 295 K での XSSX の 1,1-ジクロロエタン (DCE) 溶液中に電子線パルス照射後に観測された時間分解過渡吸収スペクトルを示す。MeOSSCN で観測された過渡吸収は、MeOSSOME で観測された過渡吸収スペクトルと類似していることから、MeOSSCN の一電子酸化反応による mesolysis 過程は Scheme 1 で解釈される。MeOSSCN \cdot^+ 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 結合解離に影響しないことが示唆されたが、その理由は不明である。

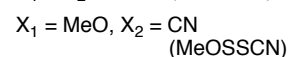
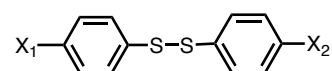


Chart 1. Diphenyl disulfides with para-substituents (XSSX).

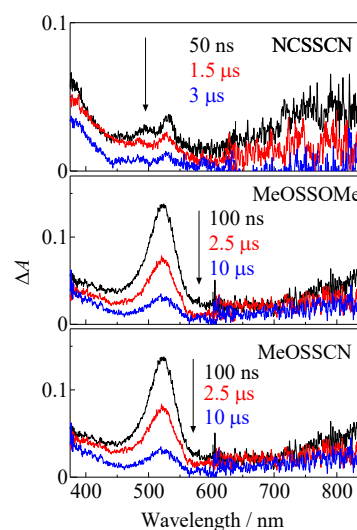
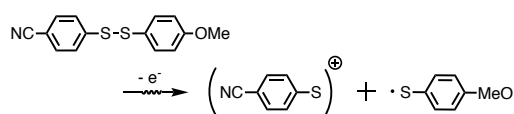


Figure 1. Transient absorption spectra obtained during electron pulsing in DCE solution of XSSX at 295 K.



Scheme 1. Mesolysis process upon one-electron oxidation of MeOSSCN.

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*}、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^d、山本洋揮^e、張麗華^a、堀成生^a、河合俊平^a

^a北海道大学大学院工学研究院/工学院、^b大阪大学産業科学研究所、^c中部大学生命健康科学部、^d東北大学多元物質科学研究所、^e量子科学技術研究開発機構 (*現所属、大阪大学産業科学研究所)

EUV リソグラフィ用レジスト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、微細加工を行った金属サンプル等を超純水中に浸漬し、 γ 線や光照射を行うことによる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、ポリマー・シリカゲルハイブリッド中での放射線誘起反応の解明や微細パターンによる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】

電離放射線や光などの量子ビームを用いたナノ・マイクロ構造形成技術は、産業および学術的分野で広く利用されている。その発展のために、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の解明が重要な課題である。本研究では、制御された有機ならびに無機構造体の形成、その機構の解明およびその制御法を明らかにして、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. ナノリソグラフィ新規プロセスおよび反応機構の解明

フェニルスルホン化合物を酸生成促進剤として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 (EB) 露光を行うことによってサンプルの感度曲線を得た。感度曲線測定の結果、スルホン添加剤の内、電子供与性置換基を有するフェニルスルホン添加剤を用いることにより大きくレジスト感度が向上した。また、同じく EB 露光によるパターンニングを行い、現像後のパターン幅と LWR (Line width roughness, 3 σ) の評価を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行い、同様にレジスト性能向上が明らかとなった。加えて、阪大産研量子ビーム科学研究施設において 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、酸生成促進剤を含む系の放射線誘起反応の解析を行った。また、無機物を含むメタル増感剤の添加効果についても調べた。Fig. 1 はそれぞれレジスト A および高濃度 (High) と低濃度 (Low) の無機物を含むメタル増感剤を含んだ試料の EB 露光・現像によって得られたパターンの SEM 画像である。メタル増感剤の濃度が増加するとともに、解像度を失うことなく、感度の上昇が観測された。また、低濃度 (Low) のメタル増感剤を入れた場合、LWR が減少し、電子線照射においても次世代半導体量産技術である極端紫外線 (EUV) リソグラフィ用レジストと同様、メタル増感剤の濃度がレジスト性能に重



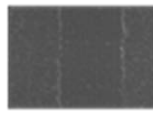
Sample	A_0	A_{Low}	A_{High}
Picture HP 40nm			
Dose-to-size ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	140	80	60
LWR (nm)	3.1	2.3	NA

Fig.1. SEM micrographs of line and space patterns of A_0 (without additives), A_{Low} (with low concentration metal sensitizer), and A_{High} (with high concentration metal sensitizer) obtained by EB lithography.

要であることが明らかになった。

2. 水中結晶光合成法 (SPSC 法) による無機酸化物結晶成長

水と光または γ 線の照射でナノ結晶を生成する水中結晶光合成法 (SPSC 法) により選択的な結晶成長を行った。電子ビーム蒸着を行った Cu 基板上に電子線リソグラフィにより ZnO シードのパターンを形成し、その後水中で γ 線を照射することにより、選択的に ZnO 上に Cu 結晶成長を行うことに成功した。また波長 365 nm 紫外線照射により Cu が CuO 結晶に転換されることも明らかにした。

3. ポリマーシリカゲルハイブリッドの反応機構の解明

フェニルシラン誘導体およびフェニルシランを含むハイブリッドをモデルとした溶液の放射線化学初期過程を明らかにするため、パルスラジオリシス法を行った。Fig.2 にポリスチレンのトリメトキシフェニルシラン (TMeOPhS) 溶液 (200 mM unit) で得られた結果を示す。ダイマージカルカチオンの電荷共鳴バンドのピークが 1000 nm から 1200 nm に移動しており、TMeOPhS の正電荷がポリマーへと移動することが明らかになった。一方でシリラジカルとシリレンの吸収極大がそれぞれ 340 と 440 nm に現れた。ポリスチレンの添加により収量にほとんど変化がなかったことから、これらの前駆体はラジカルイオン種でなく励起状態であると考えられる。

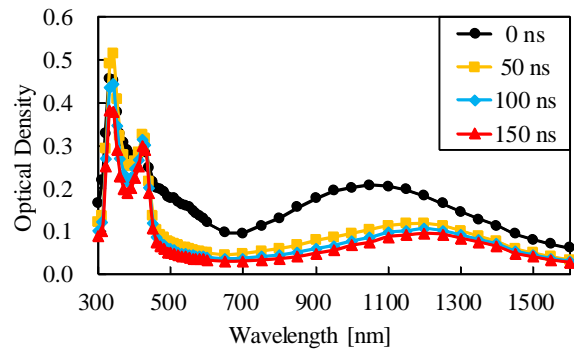


Fig.2 Transient absorption spectra obtained by nanosecond pulse radiolysis in Ar saturated polystyrene [200 mM (unit conc.)] / TMeOPhS solution (0 to 150 ns after the EB pulse irradiation).

4. ウイルス不活性化機構の解明

微細構造パターン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。電子顕微鏡は日立製透過型電子顕微鏡 (H-800) を用いて、加速電圧 200 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、さらに、剥がれたエンベロップも見えたことから、ここで作用させた分子はウイルスのエンベロップを除去する効果を持つことが分かった。

【代表的な研究成果】

発表論文

- ・“Effects of low temperature buffer on carbon nano wall's growth”*, Rupesh Singha, Toshio Kawahara, Yuhsuke Ohmi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kazumasa Okamoto, Risa Utsunomiya, Masamichi Yoshimura, Mater.Today Comm. 17 (2018) 94.
- ・パルスラジオリシスによるレジスト材料の放射線化学初期過程の解明と応用、岡本一将、古澤孝弘、放射線化学、107 (2019) 印刷中。

学会発表 (招待講演等)

- ・岡本一将: 「パルスラジオリシスによるレジスト材料の放射線化学初期過程の解明と展開」第 61 回放射線化学討論会、大阪、2018 年 9 月 (依頼講演)

その他 5 件

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

永石隆二^a, 桑野涼^a, 松村太伊知^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、海水成分の塩によるイオン雰囲気の影響を受ける、ラジカル生成物の水和電子（ e_{aq}^- ）等の反応特性を評価した。

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、今年度から、海水系での水和電子（ e_{aq}^- ）等の反応特性の塩効果の評価に着手した。

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（ $\cdot OH$ ）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 mol/L）をもち、さらに上記反応がいくつかの素過程の連続（ $\cdot OH + X^- \rightleftharpoons \cdot XOH^- (+H^+) \rightarrow \cdot X + OH^- (H_2O)$ ）で起きるため、海水中の反応の塩濃度による補正は、全てに対して統一的（単純）に扱うことができず複雑である。そこで今年度から、古典論を展開・拡張した反応速度論に基づく e_{aq}^- 等の反応特性の評価を試みた。

塩化ナトリウム（NaCl）水溶液中での e_{aq}^- の捕捉剤（ニトロメタン CH_3NO_2 分子、銅 Cu^{2+} イオン）との2次反応速度定数の塩濃度依存性（両対数表示）を図1に示す。 CH_3NO_2 は中性分子であるため、 e_{aq}^- との反応は塩濃度に直接影響を受けないが、拡散律速の反応であるため、塩濃度増加に伴う粘度増加の影響を受ける。また、 Cu^{2+} は陽イオンであるため、 e_{aq}^- との反応は塩濃度に負の影響を受けるが、高濃度領域の変化は粘度と古典論だけでは記述できず、反応物と溶質とのイオン対形成に基づくそれらの拡張が必要となる。

【代表的な研究成果】

反応速度のイオン強度補正データ（反応計算で必須）

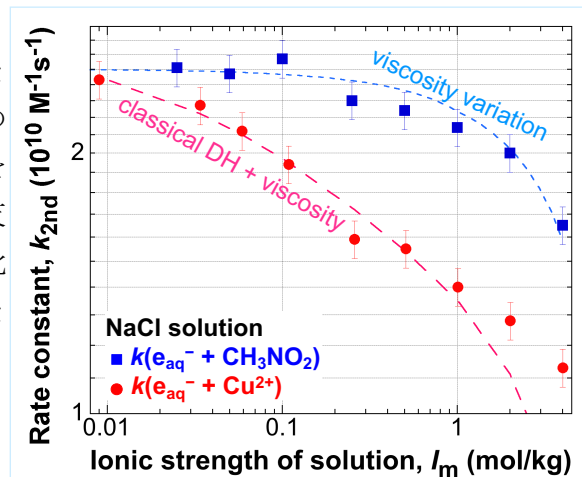


図1 e_{aq}^- の2種類の捕捉剤との反応の塩濃度依存性 (NaCl水溶液, 室温, 脱気, 測定波長 600 nm)

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システムの開発

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を用いて、量子ビーム・光二段階励起蛍光測定を行った。また、電子ビーム照射のみでも観測される発光に関して、その発光過程の検討を行った。これらの発光は、チェレンコフ光そのもの、チェレンコフ光による溶質の励起状態生成とその励起状態からの発光、電子ビーム照射により生じたイオンラジカル種の再結合により生成した励起状態からの発光に大別され、これらの区別がダイナミック線量測定にとって重要である。

【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。この空間的な線量分布は、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をも原理的には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の空間分布を、過渡種を励起し、その蛍光を検出することで実現する。空間分解能は励起光の位置と角度で、また、時間分解能はパルス励起光を電子ビームパルス照射後の照射タイミングを鍵として実現する。

【実施内容】

前年度までに試作した二段階励起蛍光検出線量測定装置を用いて、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。最適な反応系としては、プローブ分子とする溶質分子から生成したラジカル種が、ラジカル種の励起状態から効率よく発光することが重要である。また、ラジカル種そのものの特性に加えて、溶媒との反応や、溶媒に由来する過渡種との反応性がそれほど高くないことが求められる。これらの点に注意して反応系を探索したが、期待される性質のプローブ分子は他の文献を参考として二段階励起蛍光検出をいくつかの溶媒を用いて試みたが、発光量子収率が不十分なためか、ラジカル種からの発光が十分には検出できなかった。溶媒の選択も含めてさらなる探索が必要である。

反応系の探索過程で、いくつかの反応系では、電子ビーム照射のみで発光が観測された。電子ビームが媒質中を通過すれば必ず発生するチェレンコフ光は、常に発生しているが、発光の観測方向に大きな依存性があり、これは、よく知られているチェレンコフ光の放射角依存性によるものと考えられ

る。溶質として添加したプローブ分子が S1 蛍光の発光量子収率が 0.2 程度の香族化合物であっても、過渡種ではなく、プローブ分子そのものの蛍光スペクトルが観測された。この発光過程は 2 つ考えられ、チェレンコフ光によるプローブ分子の励起（内部励起）によるものと、プローブカチオンラジカルとアニオン種との再結合によるプローブ分子の励起状態生成によるものである。前者を確かめるため、プローブ分子なしの溶媒のみのサンプルと、プローブ分子濃度を変えたサンプル溶液の発光測定を電子ビームのみを照射して行った。プローブ分子なしで観測された発光スペクトル、すなわち、チェレンコフ光のスペクトルとプローブ分子ありの溶液のスペクトルから、チェレンコフ光をプローブ光として吸光スペクトルを算出した。この結果、プローブ分子の紫外可視吸光スペクトルに対応したスペクトルを得た。従って、確かに、チェレンコフ光による内部励起は起こっていることが確認できた。もう一方の、カチオン種とアニオン種の再結合による励起状態生成を調べるため、アニオン種のエネルギー・安定性を変えて、発光強度を比較した。具体的には、テトラヒドロフラン等の溶媒和電子がアニオン種として存在する反応系と、ジクロロメタン等のイオン化により生じた電子が溶質と反応してより安定な Cl⁻等のアニオン種になる溶媒を用いた。溶媒の変更により、線エネルギー付与（LET）、生成するプローブカチオン種の量、誘電率等の違いを含めた励起状態のその溶媒中での安定性等、種々の要因が影響し、複雑である。現在は、得られたデータの解釈と、より解釈の簡単な反応系を模索している。

これらの実験結果から、プローブ分子の励起状態生成と、その要因のそれぞれの寄与を正確に見積もることを目指している。時空間分解ダイナミック線量測定にとっては、プローブ分子のカチオン/アニオンラジカル種からの発光が主な観測対象となる発光である。実験結果はプローブ分子の励起状態が電子ビーム照射後も寿命を持って存在することを示しており、これらの結合の関与する反応だけでなく、エネルギー移動等の寄与の有無を考慮する必要があることを示している。内部励起の存在は半世紀以上前から知られているものの、反応に対する寄与は十分に検討されてこなかった。これらを検討することはイオン化 G 値を実験的に明らかにすることにも繋がり、基礎的であるが重要な知見が得られる可能性を示唆している。時空間分解ダイナミック線量測定システムの開発から、線量の見積もりに関して問題となるのは装置や測定法だけでなく、放射線誘起反応機構の確立が非常に重要であることが改めてわかった。

【代表的な研究成果】

- ・特になし