

# 放射線耐性を有するクマムシ由来 bis-histidyl-ligated グロビンの自動酸化過程とその生理的意義

産研量子ビーム物質科学分野<sup>a</sup>、阪大院薬学研究科<sup>b</sup>

小林一雄<sup>a\*</sup>、Kim JeeEun<sup>b</sup>、福田庸太<sup>b</sup>、古澤孝弘<sup>a</sup>、井上豪<sup>b</sup>

Fast autooxidation of a bis-histidyl-ligated globin from Radiotolerance *Ramaazzottius varieoratus* by molecular oxygen

The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,<sup>a</sup> Graduate School of Pharmaceutical Science, Osaka University<sup>b</sup>,

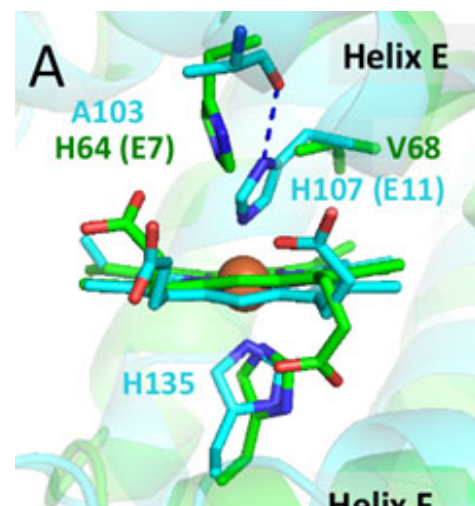
Kazuo Kobayashi<sup>a\*</sup>, Kim JeeEun<sup>b</sup>, Yota Fukuda<sup>b</sup>, Takahiro Kozawa<sup>a</sup>, Tsuyoshi Inoue<sup>c</sup>

Tardigrades exhibit extraordinary tolerance to various environmental conditions including ionizing radiation of 5,700 Sv. Proteins from anhydrobiotic tardigrades with homology to known proteins from other organisms are new potential targets for structural genomics. 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. Radiolytically generated hydrated electrons ( $e_{aq}^-$ ) reduced the heme iron of Kgb within 2  $\mu$ s. Subsequently, ferrous heme reacted with O<sub>2</sub> 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 was rapidly autooxidized to the ferric form within 0.1 s. Redox potential measurements revealed an  $E_0'$  of -400 mV (vs. standard hydrogen electrode) in the ferric/ferrous couple. Our results suggest that Kgb may serve as physiological generator of O<sub>2</sub><sup>-</sup> via redox signaling and/or electron transfer.

## はじめに

クマムシはヒトに比べて3桁以上の4 kGyの放射線照射にも耐えることが知られており1 mm未満の小さい動物である。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<sup>1)</sup>。

本研究ではクマムシが持つ特有のタンパク質として、グロビタンパク質クマグロビン(Kgb)に注目した。Kgbは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)、線虫にも同様なタンパク質が存在し、細胞内の酸



**Fig. 1** Structural comparison of heme of Kgb and Mb

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)<sup>2)</sup>。その

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

結果、遠位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<sup>3)</sup>

## 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  $\mu$ 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

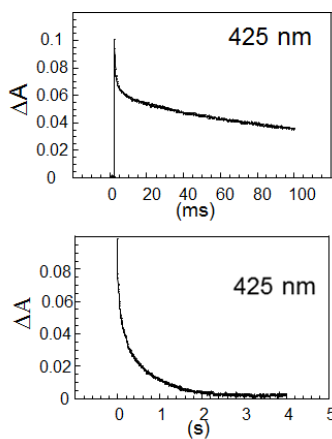
Kgb のパルス後の 425 nm における吸収変化を Fig. 2 に示す<sup>4)</sup>。  $e_{aq}^-$  は 2  $\mu$ s 以内に Kgb のヘム鉄を還元し、425 nm の吸収の増加し、還元型ヘムが生成する。

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。

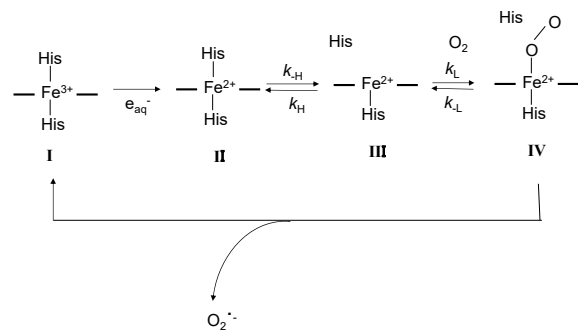
このうち

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、Scheme 1 で示すように、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



この見かけの速度定数を酸素濃度に対してプロットし、この傾きと切片から pH 7.4 における酸素との結合速度定数( $3.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )および解離速度定数( $1.25 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ )を求めた。さらにこれら速度定数の比から酸素に対する解離定数(433  $\mu$ M)を求めることができた。この値より、Kgb が酸素の親和性がかなり低く、Kgb が好気条件における酸素濃

## Scheme 1 Reaction scheme after pulse radiolysis of Kgb

度変化に対応しているものと思われる。

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。酸素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<sup>5)</sup>、むしろ白血球にみられる Cytochrome  $b_{558}$  と同程度であり<sup>6)</sup>、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。

## References

- 1) T. Hashimoto et al. *Nat. Commun.* 7 (2016)12808
- 2) JeeEun Kim, Y. Fukuda, and T. Inoue *FEBS J.* 286, 1287
- 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.* 119 (2019) 4413
- 4) K. Kobayashi et al *J. Biochem in press*
- 5) J. Yoon et al. *Biochemistry* 49, 5662 (2010)
- 6) Y. Isogai et al. *J. Biol. Chem.* 270, 7853 (1995)

# フラボヘモグロビン-抗生物質アゾール複合体のパルスラジオリシス

産研量子ビーム物質科学分野<sup>a</sup>、福島県立医大<sup>b</sup>

小林一雄<sup>a\*</sup>、古澤孝弘<sup>a</sup>、五十嵐城太郎<sup>b</sup>

Pulse Radiolysis Studies of Flavohemoglobin Complex with Antibiotic Azole Compounds

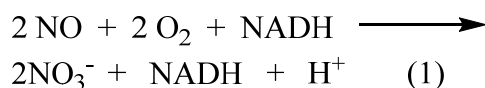
The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University,<sup>b</sup> Fukushima Medical University<sup>c</sup>,

Kazuo Kobayashi<sup>a\*</sup>, Takahiro Kozawa<sup>a</sup>, Jotarou Igarashi<sup>c</sup>

Flavohemoglobins (flavoHbs) are enzyme that operate primarily as nitric oxide dioxygenase s and shuttle electrons among NADH, FAD, and a ligated redox-active substrate such as O<sub>2</sub>. They function in the bacterial defence against nitrative stress and are considered as targets for antibiotic drugs. Azole derivatives have shown to inhibit nitric oxide dioxygenase activity of flavoHb. We measured the oxygen binding kinetics and intramolecular electron transfer from FAD and heme in *Candida norvegensis* flavoHb by using pulse radiolysis. The O<sub>2</sub> association and dissociation rate constants were  $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $0.4 \text{ s}^{-1}$ . These values are similar to those of sperm whale Mb. The intramolecular electron transfer from FAD to heme in ligand-free flavoHb was calculated to be  $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ . The rate constant in the open structure of the miconazole complex was  $2.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ , whereas the rate was accelerated 10-fold ( $2.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) by the binding of econazole. Implication of the observed open-to closed process are discussed

## はじめに

フラボヘモグロビン(flavoHbs)は多くの微生物に存在し、生体内に生成する一酸化窒素(NO)を解毒して硝酸イオンの酸化する酵素である。Fig.1 にて示すN末のヘムを結合しているグロビンドメイン(ピンク)とFADを結合しているドメイン(黄)、およびNAD結合ドメイン(緑)から成る<sup>1)</sup>。NOは式(1)に示すようにヘモグロビンのヘム鉄に結合した酸素とNOが反応し硝酸イオンが生成する。



本研究では、その反応機構において重要なヘム鉄とO<sub>2</sub>との反応についてパルスラジオリシス法により調べた。

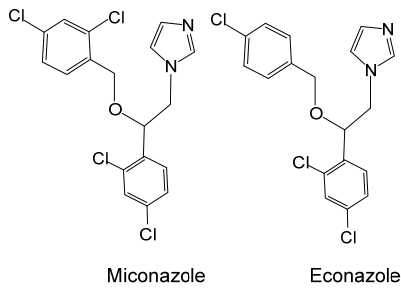
マクロファージや動物の免疫細胞が生成する



**Fig. 1** Crystal structure of Flavohemoglobin-miconazole complex

NOはバクテリアに対して殺菌作用を持つが、バクテリアにはそのNOに対する防御機構としてflvoHbがその役割を果たす。このflvoHbの阻害剤としてアゾール型抗菌薬が知られている。これはflbHbの疎水ポケットに結合し、その薬物の結合によりopen構造あるいはclosed構造をとる<sup>1)</sup>。ここで用いた抗生物質を以下に示す。

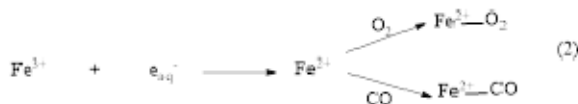
\*K. Kobayashi, 06-6879-8501, kobayasi@sanken.osaka-u.ac.jp



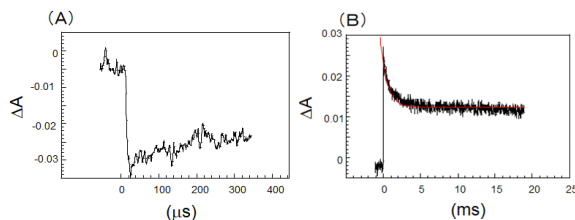
## 結果及び考察

### 1) 酸素結合過程

パルスラジオリシス法を用いると水和電子( $e_{aq}^-$ )によるヘム鉄の還元とそれに続いておこる  $O_2$  や  $CO$  の結合が観測することができる(式 2)<sup>2, 3)</sup>。



本研究では *Candida norvegensis* 由来の flvoHb のヘム鉄を  $e_{aq}^-$  と反応させると、425nm におけるマイクロ秒領域のヘム鉄の還元とミリ秒領域での酸素分子の反応が観測される(Fig. 2)。



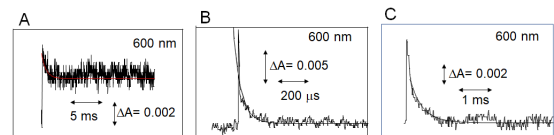
**Fig. 2** Absorption changes at 422 nm after pulse radiolysis of FlvoHb in the presence of 30  $\mu M$   $O_2$

ミリ秒領域で観測される吸収変化より求めた速度定数は酸素濃度に比例し、 $O_2$  との 2 次反応速度定数は  $2 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$  と求めることができた。一方ストップフロー法により求めた  $O_2$  の解離速度は  $0.4 s^{-1}$  と求められており、これら値はすでに報告されている *E.coli* 由来 flvoHb ( $3.8 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ )と同様の値を示した<sup>4)</sup>。同様にして  $CO$  との 2 次反応速度定数として  $1.8 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$  と求めることができたこれら値はミオグロビンと同様の

値を示した。

### 2) アゾール複合体における分子内電子移動

すでに 2 種類のアゾール複合体の X 線構造解析が行われており、興味あることに miconazole は open 構造を econazole は close 構造をとることが報告されている<sup>1)</sup>。本研究では、その構造の違いがフラビンからヘム鉄へのタンパク質内電子移動過程にどう現れるのか検討した。 $e_{aq}^-$  はヘム鉄だけでなく FAD を還元する。その酸化還元電位の値から、FAD からヘム鉄への電子移動が観測される。Fig. 3 に 10  $\mu M$  econazole (B) および miconazole (C) 存在下およびazole 化合物を含まない flvoHb のパルス照射後の 600 nm における吸収変化を示す。600 nm ではヘムの吸収の寄与は少なく、FAD のセミキノンの生成、消失による吸収変化を追跡することができる。薬物が無い状態では  $1.2 \times 10^3 s^{-1}$  で電子移動し、セミキノンとヘム鉄間の電子移動の平衡状態にあることが分かった。



**Fig. 3** Absorption changes at 600 nm after pulse radiolysis of FlvoHb in the absence of azole compound (A) and presence of econazole (B) and miconazole (C)

それに対して miconazole 複合体では  $2.4 \times 10^3 s^{-1}$  に増加し、さらに econazole ではさらに 10 倍加速していることが分かった。この差異は open-close 構造変化の過程を反映しているものと思われる。

## References

- 1) E. E. Hammi et al. *Biochemistry* 50, (2011)1255
- 2) JeeEun Kim, Y. Fukuda, and T. Inoue *FEBS J.* 286, (2019) 1287.
- 3) K. Kobayashi *Chem Rev.* 119 (2019) 4413
- 4) A. M. Grdner et al. *J. Biol. Chem.* 275 (2000) 12581



# 放射線耐性菌および哺乳類一酸化窒素合成酵素反応 における反応中間体

産研量子ビーム物質科学分野

小林 一雄\*, 伊藤(筒井) 裕子, 古澤 孝弘

Reaction Intermediates of Nitric Oxide Synthase from Mammalian and *Deinococcus radiodurans*

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Kazuo Kobayashi, Yuko Ito (Tsutusi), Takahiro Kozawa

Bacterial NO synthase from *Deinococcus radiodurans* (DrNOS) shares a degree of structural homology with the oxygenase domain in mammalian NOSs(mNOSs), but biochemical studies have yet failed to establish the actual function. Recently we reported that the rate of electron transfer from biopterin to ferrous-dioxygen in DrNOS determined by pulse radiolysis method was much faster than the rates measured in mNOS. Similar experiments were performed in mNOS. In the pterin-bound enzyme, the ferrous-dioxygen intermediate was found to decay to another intermediate with a first order rate constant of  $20 \text{ s}^{-1}$ . Our data highlight potential differences for the catalytic mechanism of DrNOS and mNOS.

## はじめに

哺乳類において一酸化窒素 (NO)は、血管弛緩、情報伝達、免疫機能にかかわる重要な生理活性物質として知られている。NO はヘムタンパク質である一酸化窒素合成酵素(NOS)により、L-arginine (Arg) を酸化することにより L-citrulline と共に合成される。NOS の反応はチトクロム P450 と同様の機構で進行するが、NOS の大きな特徴はプテリンが NOS のヘム近傍に結合しており、電子供与体として働くことである。

種々のバクテリアに NOS が存在し、その機能は哺乳類における機能と全く異なることが明らかにされた<sup>1)</sup>。放射線に対して著しい耐性をもつ放射線耐性菌 (*Deinococcus radiodurans*) の NOS (DrNOS) は、放射線耐性に関与すると報告されているが<sup>2,3)</sup>、その詳細は不明である。

我々はパルスラジオリシス法により DrNOS の反応機構を検討した。その結果、ミリ秒でのプテリンから酸素が結合した酵素へと電子が移動する過程が観測され、その後秒オーダーで基質酸化に伴い、元の酸化型に戻ることが分った<sup>4)</sup>。この結

果は、従来 NOS において提唱されてきた基質の酸化過程において、反応中間体が基質を酸化する過程は速く、電子移動過程が律速となる機構とは明らかに異なる。この差が種の違いによるものか測定法の違いによるものか検討するために、Rapid Freeze Quenching(RFQ) ESR 法により、還元型 NOS プテリン複合体と O<sub>2</sub> 飽和 buffer を混合して生成するプテリンラジカルを rapid flow quench ESR 法により追跡した。その結果 DrNOS ではミリ秒領域での速いラジカルの生成、mNOS では 100ms の時間領域でラジカルが生成し、両者で大きく反応機構が異なることが示された。本研究ではさらに mNOS についても DrNOS と同条件下でパルスラジオリシス法を行った。

## 実験

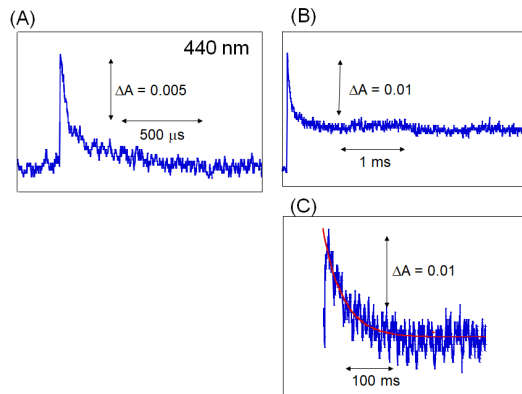
放射線耐性菌ゲノムから PCR により NOS 遺伝子を単離、発現プラスミドを構築した。mNOS は京都府立大佐上郁子教授から提供を受けたラット神経型 NOS のクローンを発現プラスミドに構築した<sup>5)</sup>。NOS は *E. coli* (BL21) 中で大量発現し、ニッケルカラムおよびゲルろ過カラムにより

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

精製した。

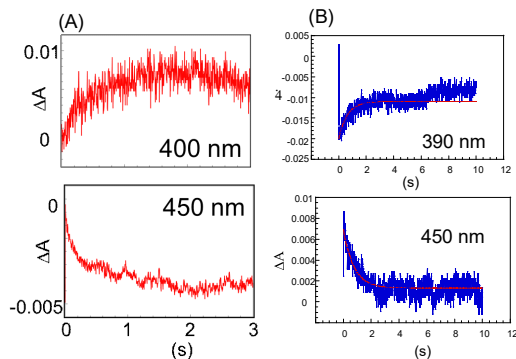
15  $\mu\text{M}$  NOS、500  $\mu\text{M}$  Arg、50  $\mu\text{M}$  プテリンを加え、パルスラジオリシスに用いる試料を調製した。ヒドロキシラジカルスカベンジャーとして0.1 M *t*-ブタノールを含む10 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 7.4) を使用した。

### 結果及び考察



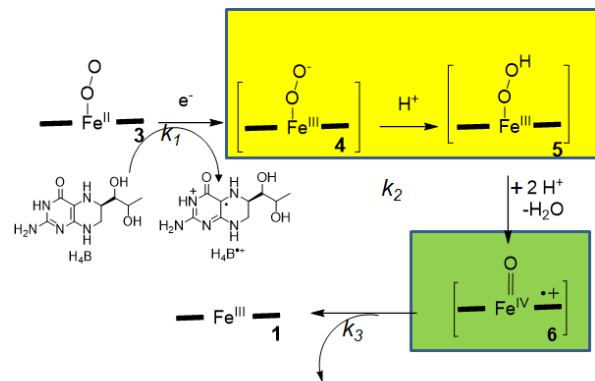
**Fig. 1** Absorption changes at 440 nm after pulse radiolysis of DrNOS (A) and mNOS (B) (C) in the presence of 50  $\mu\text{M}$  pterin.

Fig.1 に DrNOS(A)および mNOS(C) (D)にパルスラジオリシス後の 440nm の吸収変化を示す。いずれも  $e_{\text{aq}}$ によるへム鉄の還元に基づく吸収の増加に引き続いて、100  $\mu\text{s}$  の時間領域での酸素の結合過程が観測された。しかしながらミリ秒領域の DrNOS で観測されたプテリンからへムの酸素化



**Fig. 2** Absorption changes after pulse radiolysis of DrNOS (A) and mNOS (B) in the presence of 50  $\mu\text{M}$  pterin.

型への電子移動過程は、mNOS において観測されなかった。それに対応する吸収変化は100 ms 時間領域で観測された。この過程が酸化型へムと pterin の反応によるもので、Rapid Freeze Quenching の実験結果と一致する<sup>6)</sup>。さらに、ここで観測される反応中間体は Fig.2 に示すように、DrNOS、mNOS いずれも秒領域で酸化型へムに戻ることが分かった。これら過程は中間体が基質を酸化する対応し、両者の間に差が見られない。



**Fig. 4.** Schematic enzymatic reaction of NOS

以上の結果を Fig.4 に示す。DrNOS では  $k_1$  は  $2.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  で、それに対して mNOS では 2 桁おそい  $20 \text{ s}^{-1}$  であった。

### References

- 1) B. R. Crane, J. Sudhamsu, and B. A. Patel, *Annu. Rev. Biochem.* 2010, 79, 445.
- 2) Patela, B. A., Moreau, M., Widoma, J., Chen, H., and Yin, L., Huab, Y., and Crane, B. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, 106, 18183.
- 3) Hansler, A., Chen, Q., Ma, Y., and Gross, S. S. *Arch. Biochem. Biophys.* 2016, 589, 38.
- 4) Y. Tsutsui, K. Kobayashi, F. Takeuchi, M. Tsubaki, and T. Kozawa, *Biochemistry* 2018, 57, 1611
- 5) I. Sagami, S. Daff, and T. Shimizu. *E. A. J. Biol. Chem.* 2001, 276, 30036.
- 6) C. C. Wei *J. Biol. Chem.* 2001, 276, 315.

## 溶媒の誘電率の時間変化を取り入れたイオン化分布の時間発展の試行的計算

産研極限ナノファブ리케이션研究分野(吉田研)

神戸正雄\*、岡田尚通、菅晃一、楊金峰、吉田陽一

Simulation study of spatial distribution of energy deposition due to ionizing radiation and its time-evolution considering time-dependent permittivity of solvents

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.

M. Gohdo\*, N. Okada, K. Kan, J. Yang, and Y. Yoshida

Time-expansion of excess electrons in fluid solution and its spatial distribution were studied by a newly developed Monte Carlo simulation code. Time-expansion of solvent permittivity can be taking into account in this new code to examine early stage processes induced by the ionizing radiation in polar fluid media. The code needs to be verified and expected to give detailed information to be compared to experimental data by fs-pulse radiolysis.

溶液中の放射線誘起化学反応は、電離放射線によるイオン化は親分子から電離した電子が2次イオン化等を経て、運動エネルギーを失い、つまり熱化した時点からを考えることが多い。この熱化した電子の分布は、後に引き続きジェミネート再結合反応や、これを逃れたフリーイオン収率に直接的に影響を与える因子であるため、放射線化学反応の初期過程を解明する上で重要である。これまでも熱化分布に関する考察はされてきており、特に水やアルカン類はそれぞれガウス型、指数関数型の分布となるものと報告されている。媒質の電場に対する応答は誘電率として特徴づけられる。溶液においては、電子分極、原子分極、配向分極により誘電率は構成されており、それぞれの電場応答の時間領域が大きく異なり、つまり、誘電率には周波数依存性がある。例えば、水の比誘電率は80程度であるが、1 THzにおいては4程度の低い値となる。ここで、周波数の逆数を考えれば、1 psにおいては、水であっても誘電率は4相当となることを意味する。従って、熱化直後の親カチオン分子と、熱化電子に働くクーロン力は媒質の電場に対する応答時間を考慮することが望ましいと予想される。水に関する初期分布のシミュレーションとしては、すでに甲斐らが時間に依存する水の誘

電率を取り入れた計算を報告している。<sup>1)</sup>

実験的な見地からは、フェムト秒パルスラジオリシスの時間分解能向上に伴い、初期の過渡種、特にジェミネートイオン対の初期ダイナミクスの解析には、溶媒の応答の時間発展を取り入れることが必要となると予想される。初期分布自体をパルスラジオリシスで計測することはできないが、分布の時間発展は過渡種のダイナミクスに反映されるため、誘電率の時間依存性の考慮の有無によりダイナミクスの違いを、シミュレーションとして予想しておくことは意義がある。

本研究は、この誘電率の周波数依存性を考慮した放射線誘起反応初期過程のシミュレーションを行い、時間変化する誘電率を考えた場合と定常的な誘電率として取り扱った場合の違いを検討することを目的とした。なお、本研究では熱化分布自体の理論的な導出はせず、任意に定めた熱化分布を初期分布とした取り扱いを行った。

モンテカルロ法によるシミュレーションコードを新規に開発し、計算に用いた。熱化後の初期分布として、任意の幅を持つガウス分布を任意の親カチオン分子との距離を与えて用いた。また、指数関数分布

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

についても初期分布関数として用いた。シミュレーションでは、例えば 5000 粒子程度について溶媒和前電子、溶媒和電子生成、ジェミネートイオン再結合

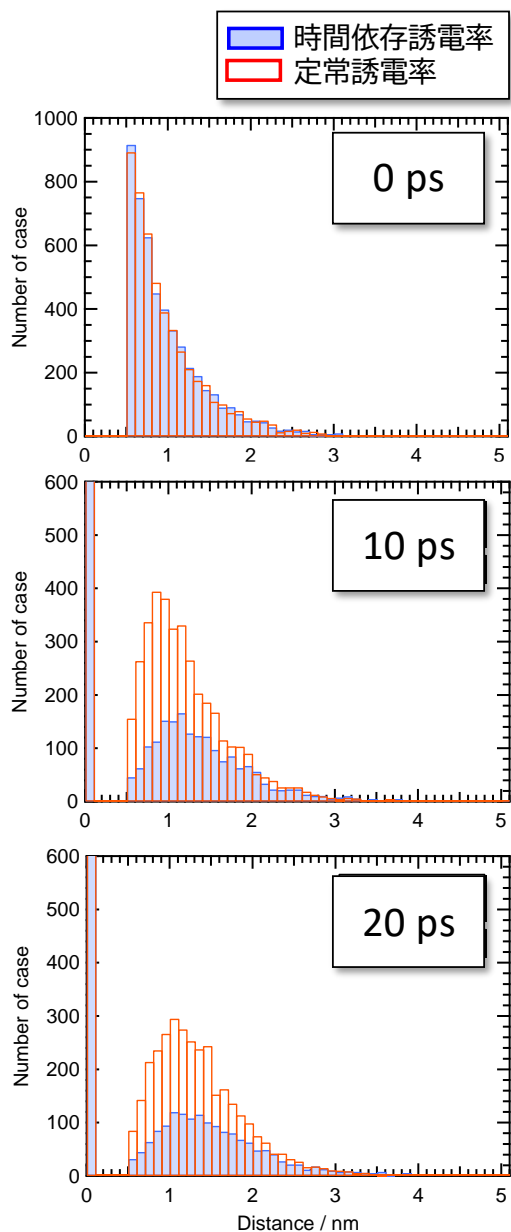


図 1 モンテカルロ計算による水中の電子の分布の時間発展の計算例: 初期分布として指数関数分布を与えた。縦軸は、場合の数、または、生存確率である。また、10、20 ps においてジェミネートイオン再結合により系中から失われた電子は距離 0 にプロットされているが、残存する分布を表示するため、距離 0 の分布は途中で表示を省略した。

等の反応を考慮し、クーロン場下での拡散運動として、電子やカチオンの生存確率の時間発展を計算した。また、電子の親カチオンからの距離を分布として求めた。これらを、時間依存する誘電率と、定常的な誘電率の双方について計算し、比較検討した。誘電率の時間依存性については、今回は誘電率の周波数依存性の報告<sup>2)</sup>されている水について、周波数の逆数を取り、時間発展の計算において、各時間における誘電率として計算した。

図 1 に水について試行的に計算した計算例を示す。この例では、水中のイオン化初期分布はガウス分布をとると考えられているが、指数関数分布を与えてある。定常的な誘電率と、時間依存する誘電率を取り入れた計算結果の違いは、ジェミネートイオン再結合収率が時間依存誘電率の考慮で大きくなることと、10~20 ps 後の分布形状が時間依存誘電率の考慮で分布幅が多少狭く、特に距離の大きな側の裾の広がり減少する形となることがわかった。これは、定性的な効果であり、誘電率が低いため、この例では初期分布全体が、その時刻での誘電率でオンサーガ距離内となっているため、全体がクーロン引力で親カチオン側に引き寄せられたためである。また、親カチオン近傍では、ジェミネートイオン再結合により電子は消滅するため、どちらの場合も指数関数的な分布であったものが、10 ps 後には既にガウス分布的な分布形状となっている。

今後は、系統的な計算を行うとともに、時間依存誘電率の考慮で初期ダイナミクスがどの程度変わるかを見積もるとともに、フェムト秒パルスラジオリシスによるダイナミクスの実測値と照らし合わせ、放射線誘起初期過程の理解を深めることが必要である。

#### Reference

- 1) T. Kai, A. Yokoya, M. Ukai, K. Fujii, R. Watanabe, *Radiat. Phys. Chem.* **115** (2015) 1.
- 2) W. J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **36** (2007) 1.

# チオウレア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<sup>a</sup>・産研励起材料化学研究分野<sup>b</sup>

藤乗幸子<sup>a\*</sup>、誉田義英<sup>a</sup>、藤塚 守<sup>b</sup>

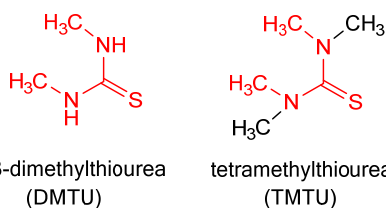
Formation and Structures of Thiourea Dimer Radical Cation by during Pulse Radiolysis

Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>a</sup>, Dept. of Material Excitation Chemistry<sup>b</sup>

Sachiko Tojo<sup>a\*</sup>, Yoshihide Honda<sup>a</sup>, Mamoru Fujitsuka<sup>b</sup>

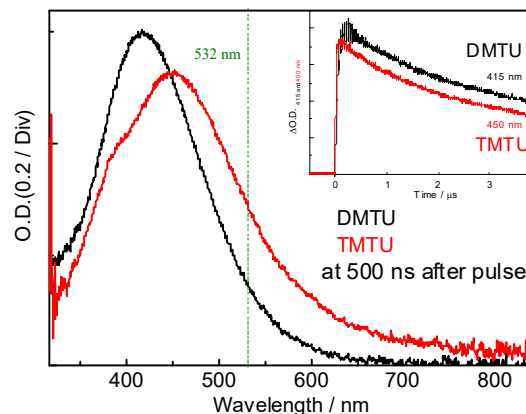
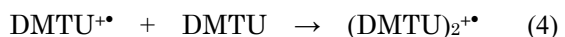
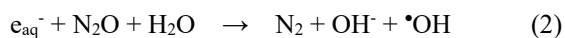
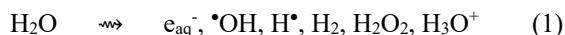
We have developed the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy (ns-TR3) during pulse radiolysis. The oxidation of Thiourea (TU) with hydroxyl radical (OH•) in aqueous solution lead to the formation of intermolecular  $\sigma$ -dimer radical cation ( $TU_2^{+\bullet}$ ) with two-center three-electron bond between two sulfur atoms (2c-3e S $\cdot\cdot$ S). The ns-TR3 spectrum of  $TU_2^{+\bullet}$  shows a peak at 210 cm<sup>-1</sup> (2c-3e S $\cdot\cdot$ S stretching). This is the first report on the ns-TR3 direct measurement of 2c-3e S $\cdot\cdot$ S of dimer radical cation in thiourea 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。含硫アミノ酸などの抗酸化機構を明らかにすることは生理学的酸化機構解明において重要である。本年度は、モデル化合物として図1に示すチオウレア(TU)化合物のヒドロキシルラジカル( $\bullet$ 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。また理論計算により最適化構造の決定、振動モードの帰属を行った。

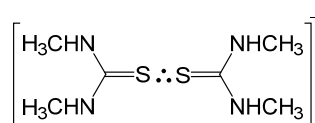


**Figure 1.** Molecular structures of Thiourea used in this study.

DMTU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。 $\bullet$ OHによる一電子酸化(式3)、二量化反応(式4)を経て420 nmに吸収を持つ分子間ダイマーラジカルカチオン( $(DMTU)_2^{+\bullet}$ )が生成する。



**Figure 2.** Transient absorption spectra obtained after 500 ns during the pulse radiolysis of DMTU (black) and TMTU (red) (20 mM) in pH7 MilliQ (N<sub>2</sub>O atmosphere). Inset shows time traces of the transient absorption at 415



**Figure 3.** ( $DMTU_2$ )<sup>2+</sup> with two-center three electron S-S bond

( $DMTU_2$ )<sup>2+</sup>は二中心三電子 S-S(2c-3e S $\cdot\cdot$ S)結合を有する  $\sigma$ -型ダイマーラジカルカチオン(図 3)と報告されている。TMTU においても同様の ( $TMTU_2$ )<sup>2+</sup>の吸収が 450 nm に観測された。

( $DMTU_2$ )<sup>2+</sup>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

\* S. Tojo, 06-6879-8511, [tojo@sanken.osaka-u.ac.jp](mailto:tojo@sanken.osaka-u.ac.jp)



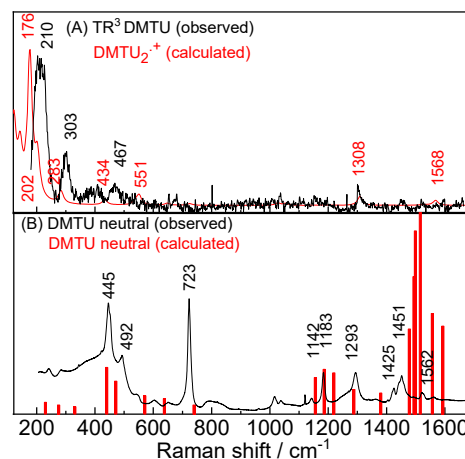
(パルス幅5 ns)を電子線照射から500 ns 後に照射、ノッチフィルターによりレーリー散乱を除去、12 mのファイバーで分光器に誘導、冷却型CCD検出器で、(DMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>の時間分解ラマンスペクトルを測定した。基底状態DMTUのラマンスペクトルとは大きく異なるラマンスペクトルが得られた(図4)。

DMTUでは445 cm<sup>-1</sup> (N-CH<sub>3</sub> bending)、492 cm<sup>-1</sup> (N-C stretching)、723 cm<sup>-1</sup> (C=S stretching)が観測された。一方、(DMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>ではこれらの445, 492, 723 cm<sup>-1</sup>のシグナルは消失し、新たに210, 303 467 cm<sup>-1</sup>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、<sup>•</sup>OHによるSCN<sup>-</sup>の一電子酸化反応および二量化で生成する(SCN)<sub>2</sub><sup>•</sup>のS-S結合の伸縮振動を220 cm<sup>-1</sup>に観測している。これより(DMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>で観測された210 cm<sup>-1</sup>の過渡ラマンシグナルは、

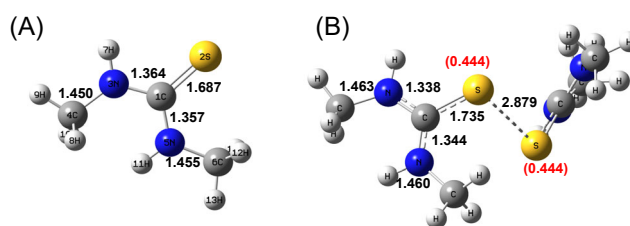
(DMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>のσ-型ダイマーラジカルカチオン(図3)の2c-3eS<sup>•</sup>:S結合伸縮振動と帰属された。(TMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>において同様の過渡ラマンシグナルが観測され、210 cm<sup>-1</sup>にS<sup>•</sup>:S結合伸縮振動が観測された。

DMTUおよび(DMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>の最適化構造とスピン密度を図5に示す。DMTUとのC-S結合距離は1.687から1.735 Åと増加、C-N結合距離は1.364から1.338 Åと減少し二量化によるS<sup>•</sup>:S結合生成を示した(表1)。(DMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>のスピン密度は2つのS上に局在化していることが示された。TMTUと(TMTU)<sub>2</sub><sup>2+</sup>においても同様の結果が示された。

今後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<sup>•</sup>:S、2c-3e N<sup>•</sup>:S、2c-3e O<sup>•</sup>: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した過渡ラマン分光により構造情報と速度論的知見を得ることが期待される。



**Figure 4.** (A) ns-TR<sup>3</sup> spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during pulse radiolysis of DMTU 20 mM in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution. Probe: 532 nm (black). Red line shows the Raman spectrum of DMTU<sub>2</sub><sup>2+</sup> calculated by TDDFT at UB986/TZVP level. (B) Neutral Raman spectrum for DMTU powder. Probe: 514 nm (black). Vertical red lines show the Raman peaks of DMTU calculated by B3LYP/6-31G(d).



**Figure 5.** Optimized Structures of (A) DMTU and (B) DMTU<sub>2</sub><sup>2+</sup> obtained by using DFT calculations at B3LYP/6-31G(d) level. Numbers in black are the calculated bond lengths (Å). The yellow and blue colors show S and N atoms, respectively. Spin densities of the two sulfide atoms of dimer radical cation are given in red parentheses.

**Table 1** λ<sub>max</sub>, S<sup>•</sup>:S and C-S Raman shifts, S<sup>•</sup>:S distance, changes in C-S bond length and Mulliken Spin Densities for DMTU<sub>2</sub><sup>2+</sup> and TMTU<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Dimer radical cation	λ <sub>max</sub> (nm)	ν <sub>S-S</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ν <sub>C-S</sub> (cm <sup>-1</sup> )	S <sup>•</sup> :S distance (Å)	ΔC-S bond length (Å)	spin density on S atom
DMTU <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	415	210	467	2.879	+0.048	0.444 0.444
TMTU <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	450	200, 215	470	2.918	+0.044	0.451 0.451

# パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマンによる芳香族イミドラジカルアニオンおよび励起三重項状態の分子構造に関する研究

産研励起材料科学研究分野<sup>a</sup>、量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

Bo ZHUANG<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、藤塚守<sup>a\*</sup>

Studies on Molecular Structures of Aromatic Imides in the Radical anion and Excited Triplet States by Pulse Radiolysis-Time Resolved Resonance Raman Measurements

Dept. of Materials Excitation Chemistry<sup>a</sup>, Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup>

Bo ZHUANG<sup>a</sup>, Sachiko TOJO<sup>b</sup>, Mamoru FUJITSUKA<sup>a</sup>

Structural characterizations of radical ions and triplet excited states are usually challenging due to their high reactivity and corresponding short lifetime, but can be achieved by combining pulse radiolysis and time-resolved resonance Raman spectroscopic techniques. Here, we report the transient absorption and time-resolved resonance Raman spectra of the radical anionic and the lowest triplet states of a fundamental aromatic imide compound, 2,3-naphthalimide. We found that, although in the neutral ground state and the lowest triplet state 2,3-naphthalimide exists as a symmetric molecule, in its radical anionic state the addition of an electron leads to a deformed structure with unusual in-plane asymmetry.

ラジカルイオンおよび励起三重項状態は不対電子を有する開殻系であり、高い反応性を示すことから、基礎化学に限らず材料から生体の分野において広く研究の対象となっている。パルスラジオリシスはラジカルイオンや励起状態を選択的に効率よく生成する方法として確立していることから、われわれはパルスラジオリシスに時間分解共鳴ラマン法を組み合わせることにより過渡的に生成する中間体の分子構造に関する研究を種々報告してきた。<sup>1)</sup> 本研究では本手法を電子受容体として広く用いられている芳香族イミドの

項状態の分子構造について新たな知見を得たので報告する。<sup>2)</sup>

Fig. 2Aに2,3-NIのDMFおよびトルエン溶液にパルスラジオリシスを適用することで得られた過

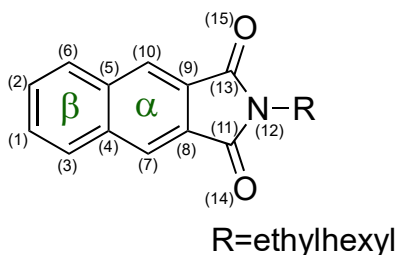


Fig. 1. Molecular structure of 2,3-naphthalimide.

一つである2,3-ナフタリイミド(2,3-NI, Fig. 1)に適用することで、ラジカルアニオンおよび励起三重

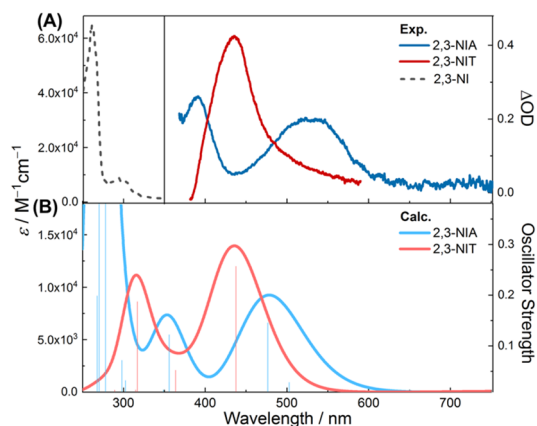
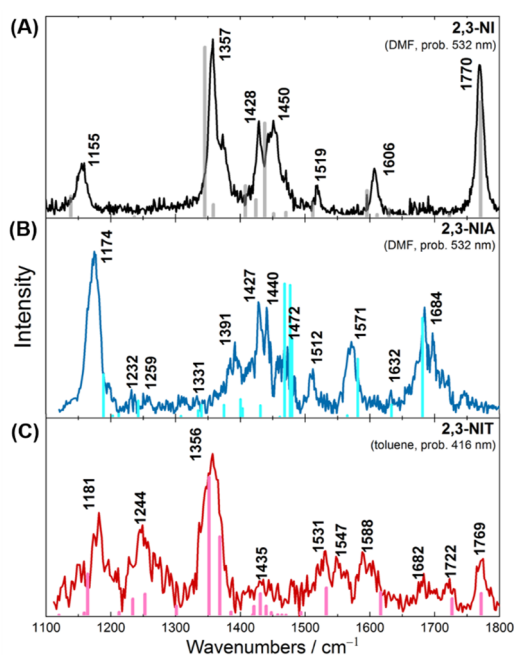
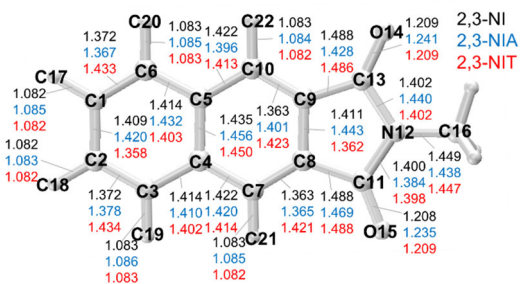


Fig. 2. Experimental (A) and simulated (B) absorption spectra of 2,3-NIA and 2,3-NIT. The absorption spectrum of 2,3-NI is shown in dash line as a reference. Colored vertical lines represent the oscillator strengths from TDDFT

渡吸収スペクトルを示す。それぞれラジカルアニオン(2,3-NIA)および励起三重項状態(2,3-NIT)に対応すると考えられる過渡吸収が確認された。これらの帰属はFig. 2Bに示した理論計算と吸収ス



**Fig. 3.** Raman spectra of 2,3-NI (A) 2,3-NIA (B), and 2,3-NIT (C) recorded by steady-state Raman or TR<sup>3</sup> spectroscopy. TR<sup>3</sup> spectra were measured at 50 ns after the electron pulse during pulse radiolysis. Solvents and Raman probes used are indicated in parentheses. Vertical bars show the simulated Raman intensities based on theoretical calculations. Numbers close to the peaks give the experimental peak positions.



**Fig. 4.** Bond lengths of 2,3-NI (Black), 2,3-NIA (Blue) and 2,3-NIT (Red) based on optimized geometries at the (U)B3LYP/def2-TZVP level (unit: Å).

ペクトルが一致することからも支持された。2,3-NIについて励起三重項状態のスペクトルが確認されたの初めての例である。

Fig. 3Aに2,3-NIのラマンスペクトル、Fig. 3B,Cに電子線照射50 ns後の共鳴ラマンスペクトルを示す。Fig. 3B,Cのスペクトルは2,3-NIAおよび2,3-NITのラマンに対応している。さらにDFT計算に

基づき観察されたピークの同定を行うことができることを確認した。2,3-NIAおよび2,3-NITは2,3-NIと同様に面外振動が観測されなかったことより平面構造を保っていることが確認された。一方、2,3-NIと2,3-NITに比較して、2,3-NIAのカルボニルの伸縮振動はナフチル部分とカップリングすることで艇は数シフトしており、さらに分子の長軸方向に対し非対称であることが、時間分解ラマンおよび理論計算(Fig. 4)より確認された。本結果は2,3-NIに一電子付与すると分子構造の対称性の低下が起こることを実験および理論面から実証したものである。

#### Reference

- 1) M. Fujitsuka: *J. Spectros. Soc. Jpn.* **68** (2019) 6.
- 2) B. Zhuang, S. Tojo, M. Fujitsuka: *ChemistrySelect* in press.

# 水溶液の放射線誘起スパーク反応研究

産研量子ビーム物質科学研究分野

室屋裕佐<sup>\*</sup>、古澤孝弘、小林一雄、岡本一将、池内健吾、大塚友恵

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, Kengo Ikeuchi, Tomoe Otsuka

A metal oxide resist, having high absorption coefficient in EUV region, is expected as a novel material in the next generation lithography. In order to improve a performance for implementation of this resist, resist design based on understanding mechanism of solubility change caused by exposed to EUV is important. In this study, indirect effect of electron beam-induced reaction in ligand of a metal oxide nanoparticle resist as the metal resist was investigated by using a pulse radiolysis method.

## 【緒言】

現在の化学増幅型レジストでは、サブ10 nmハーフピッチパターン形成の物理限界が近く、これを達成するために確率的欠陥の生成を抑制することが求められている。この確率的効果を抑制するには、単位体積あたりの吸収光子の増加が効果的であり、吸収係数の高い元素を含むメタルレジストが注目されている。金属酸化物ナノ粒子レジストはメタルレジストの一種であり、金属コアを中心として、周りを配位子が取り囲んだ構造をしている。EUVの照射によって溶解度変化するが、その反応メカニズムの詳細はまだ不明である。そこで本研究では、パルスラジオリシス法を用いて、配位子分子として用いられる種々のカルボン酸の電子ビーム誘起反応を調べた。

## 【実験】

カルボン酸には、不飽和脂肪族のMethacrylic acid (MAA), Tiglic acid (TiA), Angelic acid (AA)を、芳香族としてBenzoic acid (BA), *o*-Toluic acid (*o*-TA), *p*-Toluic acid (*p*-TA)を用いた。純水に各種カルボン酸(濃度 3 mM)を溶解させ、OHラジカル捕捉剤として*t*-BuOH(濃度 0.2 M)を添加し、サンプルを調製した。pH調整剤にはNaOHを用い、全てのサンプルについてAr脱気を行った。測定はナ

ノ秒パルスラジオリシス法を用いて行い、電子線パルス照射(8 ns)を照射源に、Xeフラッシュランプを分析光源に用いて時間分解分光測定を行った。

## 【結果と考察】

各種カルボン酸のアルカリ性の水溶液(pH > 9)に対し、パルスラジオリシスを行った(カルボン酸はアニオン形態)。BA水溶液(pH 10.1)では、BAアニオンが水和電子と速やかに反応し、BAジアニオンに帰属される吸収バンド1)が紫外領域に現れた。*o*-TA, *p*-TAでも同様の吸収バンドが見られた。その後数十 $\mu$ sにかけてBAジアニオンのスペクトルはシフトし、別途酸性(pH 3.75)にて測定した中性形態のカルボン酸への電子付着から生じたBAアニオンラジカルのスペクトル(ビーム照射後40 ns)、および報告されているアニオンラジカルのスペクトル<sup>2)</sup>とも一致した(Figure 1)。その間の時間プロファイルの解析からこの反応は擬一次反応( $k_{\text{obs}} = 1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ )であった。MAAの場合の実験およびフィッティング結果を図2に示す。これらの結果から、BAジアニオンは水分子と反応し、プロトン引き抜きによりBAアニオンラジカルが生成する事が分かった。*o*-TA, *p*-TAもBAと同様のスペクトル変化および時間挙動が見られた。これらの結果から芳香族カルボン酸ジアニオンは系中の

<sup>\*</sup> Y. Muroya, 06-6879-8502, muroya@sanken.osaka-u.ac.jp

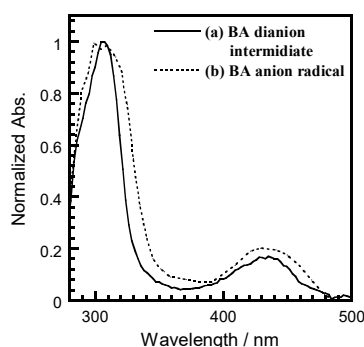


Figure 1. Transient absorption spectra of BA at (a) 80  $\mu$ s (pH 10.1), (b) 40 ns (pH 3.10) in the pulse radiolysis.

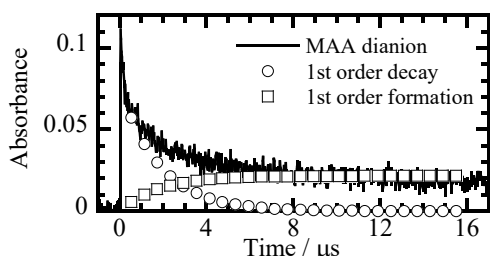
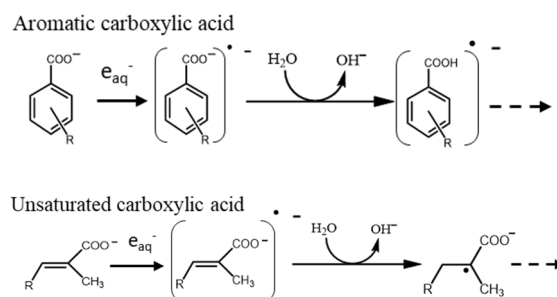


Figure 2. Time profile of MAA dianion at 360 nm, and function of 1st order decay and formation.

プロトンではなく、 $\text{H}_2\text{O}$ との擬一次反応によるプロトン移動により芳香族カルボン酸アニオンラジカルを生成する事が分かった。

不飽和脂肪族系のカルボン酸についても同様の実験を行った。MAA (pH 10.1)では、芳香族カルボン酸と同様に水和電子との反応によって、310 nm付近に吸収を持つジアニオンが生成し、その後、擬一次反応( $k_{\text{obs}} = 5.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ )を起こし、捕捉時間  $\tau = 1.8 \mu\text{s}$ で別の中間体を生成する事が分かった (Figure 2)。TiA及びAAもMAAと同様の反応が見られたことから、不飽和脂肪族カルボン酸でも $\text{H}_2\text{O}$ との反応によるプロトン移動反応が起こっていると考えられる。しかし、その反応後の生成物のスペクトルは、別途酸性で測定したMAAアニオンラジカル(30 ns)とは一致しなかった(Figure 2)。このことから、アルカリ条件下では、MAAジアニオンのカルボキシ基ではなく $\beta$ 位の炭素にプロトンが付加すると考えられる。TiAやAAでも同様のスペクトルの不一致が見られたことから不飽和脂肪族カルボン酸のプロトン付加する位置と芳香



Scheme 1. A reaction mechanism of carboxylic acid under basic condition (pH > 9) irradiated with electron beam.

族のプロトン付加する位置が違う事が分かった。これらの結果を基に考えた塩基性条件(pH > 9)での推定反応機構を以下に示す(Scheme 1)。まず、芳香族カルボン酸では水和電子が付加した後、カルボン酸ジアニオンが生成する。続いて、芳香族カルボン酸ジアニオンは $\text{H}_2\text{O}$ との反応によるプロトン移動が起こり、カルボン酸アニオンラジカルが生成する。一方、不飽和脂肪族カルボン酸でも、 $\text{H}_2\text{O}$ との反応によるプロトン移動を起こすが、カルボキシ基ではなく二重結合にプロトンが付加し、 $\alpha$ 炭素ラジカルを生成する事が考えられる。

塩基性及び酸性条件下で、プロトンと各種カルボン酸の反応速度定数 $k_{\text{obs}}$ を調べた結果から、芳香族カルボン酸より不飽和脂肪族カルボン酸の方が速い傾向が見られた。 $\text{COO}^{\cdot -}$ のプロトンに対する反応性が不飽和脂肪族と芳香族であまり変化しないと考えると、不飽和脂肪族カルボン酸においては、二重結合の反応性に支配されると考えられる。この結果から、実際のレジスト中では、酸発生剤等でプロトンを発生させた環境下で、その上で二重結合の位置や数等を調整する事でレジストの溶解度変化をコントロールする事が出来ると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) M. Simic et al., J. Phys., Chem., 76, 10, 1398-1404, 1972.
- 2) V. Madhavan et al., J. Org. Chem., 41, 13, 2320-2326, 1976.



# 相対論的フェムト秒パルス電子顕微鏡の開発

産研極限ナノファブリケーション研究分野

楊 金峰\*、菅晃一、神戸正雄、吉田陽一

Relativistic-energy femtosecond-pulsed electron microscopy

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka University

Jinfeng Yang\*, Koichi Kan, Masao Gohdo, Yoichi Yoshida

Ultrafast electron microscopy (UEM) with femtosecond temporal resolution is a very promising technique to observe directly ultrafast dynamic processes in materials science, chemistry and biology. In this report, we presented the development status of a relativistic UEM instrument using a compact radio-frequency (rf) photocathode electron gun. The results of high-quality electron pulse generation and the electron microscopy imaging with the relativistic femtosecond electron pulses were reported.

## 1. はじめに

フェムト秒時間領域での原子や分子レベルの超高速構造ダイナミクスの観察は、物質科学研究者の長年の夢であり、新しい物質の創製・機能の発見に重要な役割を果たす。我々は、フォトカソード高周波 (RF) 電子銃を用いたフェムト秒時間分解電子顕微鏡実証機を世界に先駆けて製作し、相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡測定の原理実証を行った。実証実験では、エミッタンスの低減やビーム輝度の向上により RF 電子銃を用いた超高速電子顕微鏡実現の可能性が示された。

また、2019 年度では、大阪大学超高压電子顕微鏡センターに設置された超高压電子顕微鏡用のレンズを活用し、フェムト秒時間分解電子顕微鏡実用機の開発をスタートした。2020 年度では、RF 電子銃から発生したエネルギーが 3MeV のフェムト秒電子線パルスを用いて金等のナノ粒子の透過電子顕微鏡像の観察実験を行った。

今までの電子線パルス発生では、Ti:Sapphire レーザーの直後に 3 倍波 (UV : 266nm) を変換し、レーザー室から電子顕微鏡まで長距離を経由してフォトカソードに UV 光パルスを輸送していた。輸送中に空気の流れや光学素子の振動等によるレーザービームが揺らぎ、電子ビームの安定性低下の大きな原因となった。今年度では、Ti:Sapphire レーザーの UV 変換はフォトカソードの近傍に変更し、発生した UV 光パルスをカソ

ードに集光させることにより、電子ビームのエミッタンスの低減と安定性の向上に繋がった。

## 2. フェムト秒レーザー光学系と電子ビーム照射系の改良

図 1 に、開発中の RF 電子銃を用いた相対論的フェムト秒電子線パルス電子顕微鏡の写真を示す。この電子顕微鏡は、RF 電子銃のほかに、エネルギーが 3MeV の電子ビームを利用可能なコンデンサーレンズ 2 台、対物レンズ、中間レンズ 2 台と投影レンズから構成された。図 2 に、今年度に新たに製作した UV レーザー変換光学系を示す。

この光学系は、2 倍波 (SHG : 400nm) と 3 倍波 (THG : 266nm) 非線形結晶から構成されたフェムト秒再生増幅の出力を高効率かつ簡単な操作で発生させるタイムプレート方式の高調波発生光学系である。従来型の面倒なディレイラインを必要とせず、変換効率は THG で 15%以上を達する。レーザールームに設置されたフェムト秒再生増幅の出力 (800nm の基本波) を RF 電子銃の近傍に輸送し、ビーム縮小光学系を通してビームサイズを制御した後、この高調波発生光学系に入力する。発生した 266nm の UV レーザーパルスが RF 電子銃の銅カソードに照射し、電子線パルスを発生している。カソードでの UV レーザースポット径は 1mm であった。高調波発生光学系から発生した 2 倍波 400nm と透過した基本波

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

800nm のレーザーパルスと UV 光と分離し、サンプル励起光源として利用した。電子線パルスと励起光パルスの時間遅延は、励起光の光学ラインに設置した光学ディレイで行われた。

また、RF 電子銃の出口に直径 1mm の絞りを設置し、RF 電子銃から発生した電子線パルスをコリメーションし、ビームエミッタンスの低減及びビーム輝度の向上を試みた。

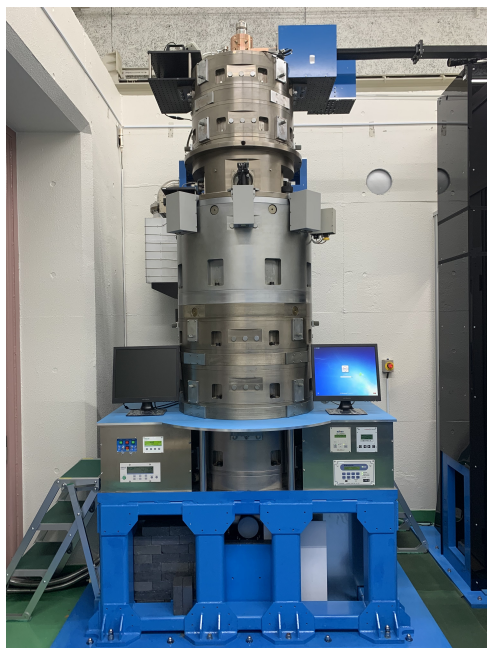


図 1 相対論的フェムト秒電子線パルス電子顕微鏡の写真

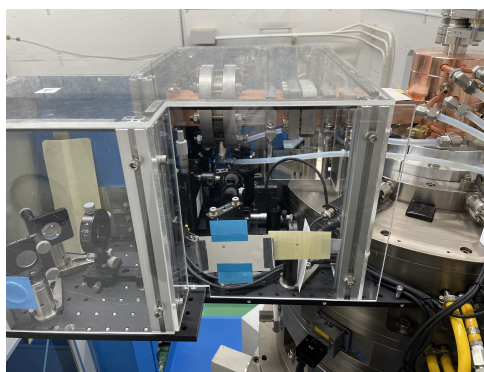


図 2 新たに構築したタイムプレート方式の高調波発生光学系

### 3. フェムト秒電子線パルスによる金ナノ粒子の電子顕微鏡像の観察

図 3 に、20,000 パルスの積算モードの測定条件で得られた直径が 200nm の金ナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。電子ビームエネルギーは 3MeV、パルス幅が 100fs、パルスあた

りの電荷量は 1pC であった。電子顕微鏡像の倍率は 10,000 倍であった。高い倍率で明瞭な TEM 像の観察に成功したことは、レーザービームの揺らぎを抑えることにより電子ビームの安定性の向上と、ビームコリメーションによるエミッタンスの低減を行った結果と考えている。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 (A) H22~24、基盤研究 (A) H26~28、基盤研究 (A) H29~31、挑戦的萌芽研究 H28~29) の支援を受けて行われた。また、電子顕微鏡装置建設においては大阪大学超高压電子顕微鏡センターの保田英洋教授と谷村克己教授、吉田研究室の教員・学生、量子ビーム科学研究施設の教員と事務職員、技術職員の方々にも最大限の協力をいただいた。関連する方々に深く感謝したい。

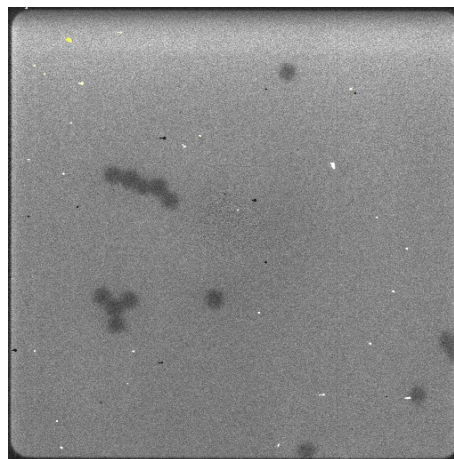


図 3 エネルギーが 3MeV のフェムト秒電子線パルスによる直径が 200nm の金ナノ粒子の透過電子顕微鏡像の測定結果。

### 論文発表

- 1) A compact ultrafast electron diffractometer with relativistic femtosecond electron pulses, J. Yang, K. Gen, N. Naruse, S. Sakakihara, Y. Yoshida, Quantum Beam Science 4, 4 (2020).
- 2) Ultrafast electron microscopy: Reinventing femtosecond atomic-scale imaging, J. Yang, Research OUTREACH 112, 26 (2020).
- 3) **【著書】**「Novel Imaging and Spectroscopy」edited by J. Yang, InTechOpen, 2020, 146 pages. Print ISBN 978-1-83880-051-2, Online ISBN 978-1-83880-052-9, eBook ISBN 978-1-83880-914-0.

# Sバンドライナックを用いた陽電子ビームの生成・利用

産研量子ビーム科学研究施設

誉田義英<sup>\*</sup>、藤乗幸子

Generation and application of slow positron beam based on the S-band linac

Research Laboratory on Quantum Beam Science, ISIR

Yoshihide Honda<sup>\*</sup>, Sachiko Tojo

Generated slow positron beam using the S-band linac is transported about 30 m with the aid of magnetic field. To apply the positron beam for the measurement of positron annihilation spectroscopy, the energy of the positron should be reduced to around 10 eV to be stored in the beamline before making pulsed beam. The positron beam was successfully transported to the re-moderator in the experimental room having a role of energy readjustment of positron.

## 1. はじめに

昨年度は陽電子ビームの輸送をLバンドライナック本体室まで行い陽電子量の評価を行った。今年度は第2照射室で陽電子ビームを確認後、B1階の陽電子実験室に設置してあるリモデレーターまで陽電子ビームを導き、再放出により低速化した陽電子ビームの蓄積、パルス化を行う予定であったが、COVID19の影響で約1.5か月実験の中断を余儀なくされ、また冷却水ポンプから異音が発生し、これを交換するため年度末の約1か月は実験ができなかった。実験が可能であった期間では、リモデレーターに至る部分が磁場勾配や磁場形状が急激に変化することに伴う陽電子ビームのドリフトや変形が起こり、うまく輸送できなかったため、改めてこの部分の軌道計算を行い、電磁場の調整を行った。この結果リモデレーター上まで陽電子ビームをガイドすることができるようになった。

## 2. 低速陽電子ビームエネルギーの再調整

電子ライナックを使って生成される陽電子のエネルギー広がりには極めて大きく、そのままでは物性の実験に供することはできず、結局低

エネルギー化を行わなければならないため、陽電子発生部にモデレーターと呼ぶタングステン箔のスタックを設置し、ここから出てくる低エネルギーの部分だけを陽電子実験室まで磁場でガイドし輸送している。しかし、陽電子発生部で生成された、電子や他の荷電粒子の一部も陽電子と一緒に輸送されてしまうため、曲率ドリフト及びアイリスを用いて陽電子だけを選別して輸送している。曲率ドリフトによる電子と陽電子の分離がうまく機能するためにはビームのエネルギーがある程度大きくなければならず、現在は1 kV程度の印加エネルギーで輸送を行っている。

陽電子ビームは電子ビームとほぼ同じ時間幅、繰り返して生成されるが、陽電子寿命測定のためにこのビームをそのまま利用することは、時間分解能の点や陽電子消滅ガンマ線の係数率の点から困難である。このため陽電子ビームをいったん蓄積した後、高繰り返してパルスビームにしなければならない。実際、陽電子の運動エネルギーが1 keV、時間幅が2  $\mu$ sであるとする、陽電子蓄積部の長さは最低でも19 mほど必要となり、陽電子の輸送部でこのような場所を確保することはできない。このた

### 反射型陽電子リモデレーター部

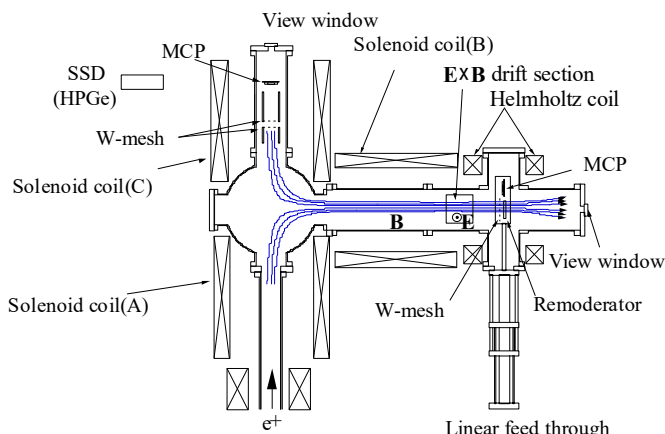


図1 陽電子リモデレーター部

め、パルス化前に輸送された陽電子を 10 eV 程度まで低速化した後蓄積(この場合は蓄積部の長さは約 2 m となる)、ここから改めて高繰り返しで陽電子を引き出すことが必要となる。このために設置されているのがリモデレーターと呼ばれるタングステン箔である。このリモデレーター部を図1に示す。リモデレーターで再放出された陽電子が下流側に移動させるためには、リモデレーターに上流側、下流側から磁力線が合流してくるため、電場を用いた  $E \times B$  ドリフトを利用し、上流側の磁力線から下流側の磁力線に乗り換えるようにしなければならない。この模式図を図2に示す。

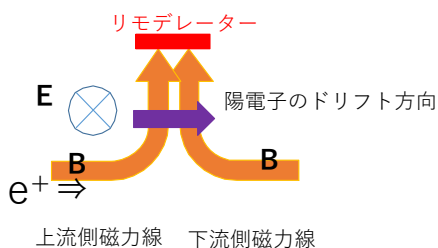


図2 リモデレーター部の電磁場

上流からの磁力線と下流側からの磁力線が合流する部分では磁場強度や形状が大きく変化するため、陽電子ビームも大きな影響を受け途中で真空容器壁に当たってしまい、当初はう

まく輸送できなかつた。そこで軌道計算を行い、適当な軌道となるように、図には示されていないがスティアリングコイルの導入や電場の導入を行うことで、うまくリモデレーターまで陽電子をガイドすることができた。図3にリモデレーター部での陽電子ビーム像を示す。ここに表れている斑点は消滅ガンマ線により CCD が損傷を受けたためのドット抜けである。

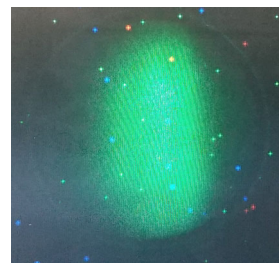


図3 リモデレーター上での陽電子ビーム像。横幅が約 1 cm

### 3. まとめ

今後、リモデレーターで陽電子ビームを 10 V 程度にまで減速した後、陽電子ビーム蓄積部まで輸送し、その後パルス化し、陽電子寿命測定に供することになる。陽電子の蓄積部の電子回路、プログラムの確認はすでに済んでいるが、この部分の真空度が長期間低真空状態であったため、まだ不十分であり、ベーキング等を行い  $1 \times 10^{-6}$  Pa 程度までに真空度を上げていく必要がある。

# ジフェニルスルホン化合物の分子内ダイマーラジカルイオンの生成

産研量子ビーム物質科学分野<sup>a</sup>、北海道大学大学院工学院<sup>b</sup>

岡本一将<sup>a\*</sup>、河合俊平<sup>b</sup>、古澤孝弘<sup>a</sup>

Formation of intramolecular dimer radical ions of diphenyl sulfones

Dept. of beam materials science<sup>a</sup>, Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.<sup>b</sup>

Kazumasa Okamoto<sup>a\*</sup>, Shunpei Kawai<sup>b</sup>, Takahiro Kozawa<sup>a</sup>

Dimer radical ions of aromatic molecules in which excess charge is localized in a pair of rings have been extensively investigated. While dimer radical cations of aromatics have been previously produced in the condensed phase, the number of molecules that form dimer anions is very limited. In this study, we report the formation of intramolecular dimer radical ions (cations and anions) of diphenyl sulfone derivatives (DPs) by electron beam pulse radiolysis in the liquid phase at room temperature.

我々は最近ジフェニルスルホン誘導体が酸生成促進剤として働き、化学増幅型レジストに添加することにより、電子線や極端紫外線(EUV)露光に対する感度やコントラストなどのレジスト性能を増加させることを見出した<sup>1,2)</sup>。酸生成促進剤はレジスト中で露光後に直接イオン化または電子を捕捉する。そこで、ジフェニルスルホン誘導体溶液の電子線パルスラジオリシスを行い、ジフェニルスルホン誘導体のラジカルイオン種であるラジカルカチオンとラジカルアニオンのダイナミクスについて調べた。

図1に例としてbis(4-methoxyphenyl sulfone) (DMS) 溶液で得られた過渡吸収スペクトルを示す。1,2-ジクロロエタン(DCE)中で得られた $> 1000$  nmのブロードな近赤外波長領域の吸収バンドは分子内ダイマーラジカルカチオンに、テトラヒドロフラン(THF)中で得られた $1000$  nmに吸収極大をもつ吸収バンドは分子内ダイマーラジカルアニオンにそれぞれ帰属される。特にダイマーラジカルアニオンは室温中ではこれまで安定性が低く、ほとんど報告されていない中間活性種である。密度汎関数(DFT)法による計算結果との比較により、スルホニル基による電子吸引力誘起効果とS原子のd軌道とフェニル基を含む共役がダイマーラジカルアニオン形成の安定化に寄与しているこ

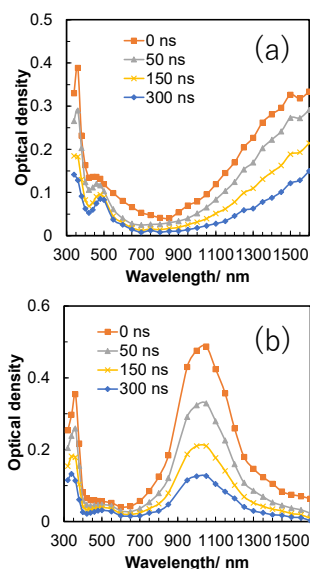


図1. 電子線パルスラジオリシスによって得られたDMSの過渡吸収スペクトル。(a) 1,2-DCE中、(b) THF中(Ar飽和溶液)。

とが明らかとなった<sup>3)</sup>。ダイマーラジカルアニオン形成による電子捕捉がレジスト増感に重要な役割を果たしていると考えられる。

## References

- 1) S. Fujii, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Itani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 06GD01.
- 2) K. Okamoto, S. Kawai, T. Kozawa: *Proc. SPIE* **11326** (2020) 113260D.
- 3) K. Okamoto, S. Kawai, T. Kozawa: *Sci. Rep.* **10** (2020) 19823.

\* K. Okamoto, 06-6879-8502, kazu@sanken.osaka-u.ac.jp



# 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、藤原秀紀、August Marcelli, Stefano Lupi

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

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa\*, S. Shigemasa, A. Higashiya, H. Fujiwara, A. Marcelli, S. Lupi

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利用についてビームの現状と改良点と合わせ報告する。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

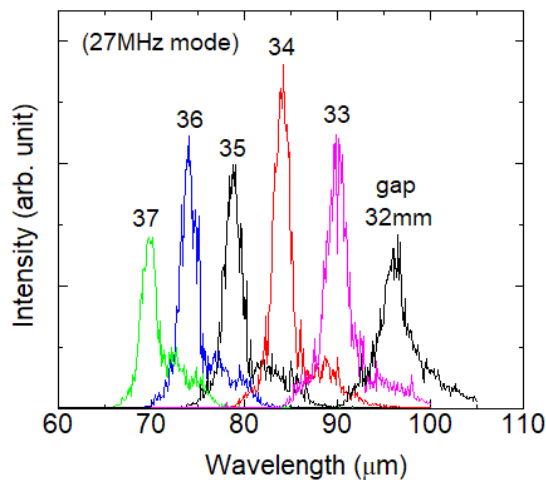


図1. ISIR THz-FEL の波長変化

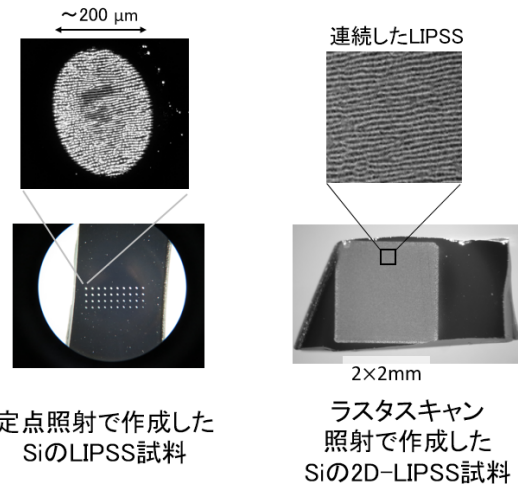


図2. Si ウエハに作成した定点照射による LIPSS とラスタスキャン照射による 2D-LIPSS

ギャップにより、任意の波長中心で準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、バンド幅数%の準単色光がエネルギー $\sim 10\text{mJ}$ 程度で取り出すことが出来た。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。このビーム条件での波長選択性を利用して、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が可能となってくる。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]に関して、その形成機構の解明のために必要な試料の作成を行った。図2に示すように試料面積の必要な実験用にラスタースキャン法により大面積のLIPSS試料が作成可能になった。照射実験の際も大面積で照射効果を見ることが可能となるため、他の利用実験においても昨年度から順次採用している手法であり、今後のLIPSS試料の物性研究にも利用する予定である。

#### 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レゾナント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、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分光イメージングおよび顕微分光について報告する。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認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

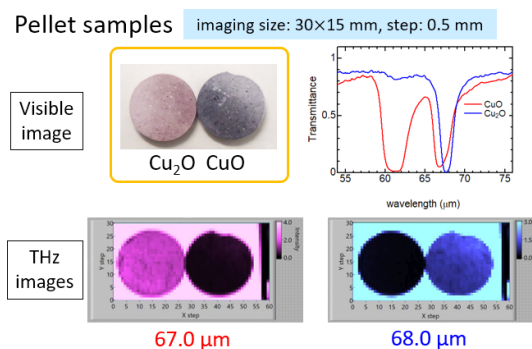


図1. 高分解能分光イメージング

異なる金属化合物に対する定性/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)を調査している。図1に2D分光イメージングで得られたイメージ例を挙げる。波長が1 $\mu\text{m}$ 異なるFELによってコントラストが明瞭に反転していることが分かる。今後も引き続き様々な試料で実験を行う予定である。

## Reference

1. A. Irizawa et al., *Condensed Matter* **5**, 38 (2020)

# フォトカソード RF 電子銃加速器における超短パルス電子ビーム発生と THz 計測

産研極限ナノファブ리케이션研究分野(吉田研)

菅晃一\*, 神戸正雄、楊金峰、吉田陽一

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

Dept. of Advanced Nanofabrication, ISIR, Osaka Univ.

K. Kan\*, M. Gohdo, J. Yang, and Y. Yoshida

Ultra-short electron bunches with pulse durations of femtoseconds are applied to many scientific applications such as free electron lasers, terahertz light sources and pulse radiolysis. In this paper, designs and test results of the undulator for short bunch generation using laser modulation are 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、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。電子ビーム発生には、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、波長 262 nm)もしくはフェムト秒レーザーからの紫外光パルス(パワー <80 mW、繰返し 1 kHz、波長 266 nm)を想定している。現在、ピコ秒レーザーの増幅部の修理を行っている。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ている。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 <1 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 $100^\circ$  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、利用している。電子ビーム診断では電子ビーム由来のテラヘルツ波の測定を行っている。

今年度は、レーザー変調による電子ビーム圧縮のシミュレーションを行ったので、その結果について報告する。

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

## 2. レーザー変調による電子ビーム圧縮のシミュレーション

新たな電子ビーム圧縮技術の開発において、さらに短パルスの電子ビームパルス列もしくは単パルスを得るためのレーザー変調は有用な手段であることが期待される。レーザー変調とは、アンジュレータ周期磁場中にレーザーと電子ビームを入射することにより、電子ビームの(パルス中のスライス)エネルギー分散を増大させる手法である。

シミュレーションコードelegantを用いてレーザー変調を計算した。アンジュレータの磁場強度、レーザー変調後に電子ビームを輸送する自由空間距離を可変として計算を行った。電子のマクロ粒子数10,000個を輸送し、輸送後の6次元分布から規格化して積分値が1となる時間プロファイルを算出した。バンチング因子は、その時間プロファイルのフーリエ変換により表される。図1に、計算結果の一例を示す。図1(a)は、アンジュレータ磁場強度 0.25 T, 自由空間距離 400 mmの条件でのレーザー変調後の軸方向位相空間分布(プロット、上)とその時間プロファイル(実線、下)である。位相空間分布の傾きの調整により、時間プロファイルにおけるレーザー変調による変調深さは変化する。この時間プロファイルのフーリエ変換によりバンチング因子を算出した結果である。低周波側に基本波として0.37 PHzのピークが確認できた。808 nmに相当するため、レーザー変調の効果であることが分かった。計算条件によっては、2倍波に相当する0.74 PHzのピークも確認できた。時間プロファイルにおける周期的なデルタ関数は、周波数スペクトルではその周期を基本波とする倍波の成分が現れる。従って、短パルス化も同時に起こっていると考えられる。

計算の最適化の結果、電子ビームエネルギー30 MeVオーダーにおいて、レーザー波長に相当する周波数0.37 PHz近辺におけるバンチング因子の最大は、磁場強度0.25 Tで0.4程度と得られた。今後、アンジュレータ製作についても検討し、電子ビーム実験を行う。

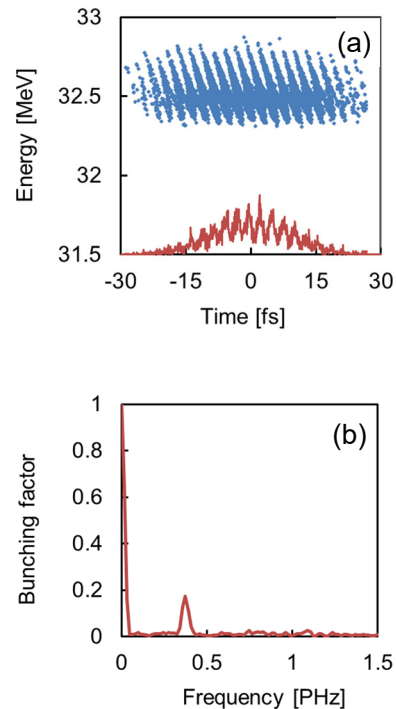


図1 計算結果の例

### Reference

[1] J. Yang et al., Nucl. Instrum. Meth. A 637, S24 (2011).



## 加速器を用いた材料改質と新規機能性材料創製に関する研究

産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野<sup>a</sup>、阪大院工ダイキン協働研究所<sup>b</sup>

菅晃一<sup>a</sup>、大島明博<sup>ab</sup>、吉田陽一<sup>a\*\*</sup>、佐藤数行<sup>b</sup>、足達健二<sup>b</sup>

Material modification using low energy electron beam

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Daikin Industries Joint Research Laboratory<sup>b</sup>,

Koichi Kan<sup>a\*</sup>, Akihiro Oshima<sup>ab</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a\*\*</sup>, Kazuyuki Sato<sup>b</sup>, Kenji Adachi<sup>b</sup>

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、キュアリング等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。架橋により高耐熱化・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(EC250/15/180L定格：250kV, 10mA)からのEBを用いて、各種高分子にEB照射を行い、非フッ素系アクリルモノマーをグラフト反応(同時照射法)させることによる撥水・撥油性の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、昨年度に引き続き、紙によるプラスチック代替材料としての可能性を検討するため、紙への撥水・撥油性付与を検討した。

昨年度までの結果をもとに、ロール to ロールで上質紙へ非フッ素系モノマーを印刷メーカーにて塗布コートした。コート紙切り出し、電子線照射し、セルローズ繊維と非フッ素系アクリルモノマーをグラフト重合させた結果、室温での撥水・撥油性を付与することができた。ロール to ロールでコートした試料においても、撥水・撥油性を付与できたことから、工業規模での生産に目途がついた。

また、モノマーを耐熱性のものに変更して実験を行った結果、60℃での撥水・撥油性を付与することができた。

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

# 等温アニーリング実験による γ線を照射した千葉石に含まれる有機ラジカル種の ESR 観察

神戸大学 人間発達環境学研究科<sup>a</sup>、岡山理科大学 生物地球学部<sup>b</sup>

横山優花<sup>a</sup>、磯谷舟佑<sup>a</sup>、西戸裕嗣<sup>b</sup>、谷篤史<sup>a\*</sup>

Isothermal annealing ESR observation of organic radical species in gamma-irradiated chibaite

Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University<sup>a</sup>,  
Faculty of Biosphere-Geosphere Science, Okayama University of Science<sup>b</sup>

Yuka Yokoyama<sup>a</sup>, Shusuke Isogai<sup>a</sup>, Hirotsugu Nishido<sup>b</sup>, Atsushi Tani<sup>a\*</sup>

Chibaite, one of the silica clathrate minerals, has a framework structure of silica with cage-like voids occupied by guest species, and the structures of silica clathrates are very similar to those of gas hydrates. Although the hydrogen picking process was observed in gas hydrates, its mechanism is not unclarified. In this study, we performed isothermal annealing experiments to investigate whether hydrogen picking process was observed in chibaite. We measured electron spin resonance (ESR) signals of the gamma-irradiated chibaite at 200, 230, and 260 K. The amount of hydrogen atom and four organic radicals increased, whereas *tert*-butyl radical decreased. The results imply that hydrogen picking process also occurs in chibaite.

ホスト分子がゲスト分子を包接している化合物を包接化合物といい、現在、医療やエネルギー分野での応用が期待されている。メタンハイドレートで有名なガスハイドレートも包接化合物であり、水分子がカゴ状構造を形成し、ゲスト分子である低分子有機化合物がそのカゴの中に取り込まれ、結晶となっている。

このような包接化合物の物性には、ゲスト-ホスト分子間だけでなく、ゲスト分子間の相互作用が反映される。ゲスト分子間相互作用の例として、γ線照射したガスハイドレートでは、生成されたラジカル種とゲスト分子の間で水素原子が授受される「水素原子移動現象」が確認されており、その活性化エネルギーが求められている。<sup>1</sup>しかし、水素原子移動現象の詳しいメカニズム、特にダイナミクスは明らかになっていない。そこで、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)がガスハイドレートと同様の構造を形成するシリカクラスレートの千葉石<sup>2</sup>に着目した。ガスハイドレート(H<sub>2</sub>O骨格)とシリカクラスレート(SiO<sub>2</sub>骨格)ではカゴ状構造の「かたさ」が異なるため、水素原子移動現象へ与える影響が異なると推察される。千葉石中におけるラジカル種を介した水

素原子移動現象の観察からそのダイナミクスを調べ、ガスハイドレートと比較することでクラスレート構造の物理化学的性質について議論を進めることを考えている。

これまで、千葉石における水素原子移動現象の有無を確認するため、等時アニーリング実験によりγ線を照射した千葉石中のラジカル量の変化を調べてきた。その結果、千葉石において水素原子及び5種の有機ラジカル種(メチルラジカル、エチルラジカル、*n*-プロピルラジカル、*i*-プロピルラジカル、*tert*-ブチルラジカル)を確認し、温度変化に伴う各ラジカル量の変化の全体像を確認することができた。しかし、水素原子移動現象の有無についての確証を得ることはできなかった。そこで本研究では、低温域において複数のラジカルの変化にどのような関係があるかを明らかにするために、等温アニーリング実験によって時間に伴う各ラジカル量の変化を調べた。

千葉石を乳鉢でやさしく砕き、2-3 mm程度の粒試料を準備した。これを液体窒素(77 K)に浸してγ線を照射し、200, 230, 260 Kの各温度において150-180

\* A. Tani, 078-803-7750, tani@carp.kobe-u.ac.jp

分間の等温アニーリング実験を行った。XバンドのESR分光器で千葉石のラジカル種を加熱時間15分毎に計測し、スペクトルシミュレーションの結果を用いてラジカル量を算出した。

各温度における千葉石中のラジカル量の時間変化の結果をFigure 1に示す。各実験で用いた試料は異なる天然の千葉石試料であるため、試料によってゲスト分子の含有量に違いがあることに注意する必要がある。200 Kでは水素原子が減少している様子が確認できた。有機ラジカルについては、*tert*-ブチルラジカルは増加傾向、その他4種の有機ラジカルは減少傾向がみられた。230 Kでは水素原子が200 Kよりも大きく減少し、*tert*-ブチルラジカルが増加していた。また、230 Kで使用した試料では*tert*-ブチルラジカル以外の有機ラジカルはほとんど確認することができなかった。260 Kでは60分以降で水素原子量は微量となったが、*tert*-ブチルラジカルはそれ以降も増加傾向、他4種の有機ラジカルは減少傾向が確認できた。

この結果から200-260 Kにおける千葉石中の反応として3つの可能性を考えた。1つ目は、水素原子同士が結合し、水素分子が生成されている可能性である。200 Kよりも230 Kで水素原子の減少が大きく見られたのは、温度上昇に伴って水素原子が動きやすくなり、上記の反応がより起こりやすくなったからではないかと考えている。2つ目は水素原子がイソブタンや有機ラジカルと反応している可能性である。水素原子がイソブタンと反応することによって、*tert*-ブチルラジカルの増加傾向がみられたと考えられる。一方で、水素原子が有機ラジカルと反応することによって、4種の有機ラジカル種の減少傾向が確認されたのではないかと考えた。3つ目はメタン・エタン・プロパンのラジカルがイソブタンと反応している可能性である。260 Kでは60分以降、水素原子量が微量であるにも関わらず、*tert*-ブチルラジカルの増加傾向が、その他4種のラジカル種の量は減少傾向がみられることから、この可能性が考えられる。この反応から、有機ラジカル種を介した水素原子移動現象が千葉石中で起こっている可能性が示唆された。

しかし、260 Kにおいても千葉石中で水素原子移動現象を顕著に確認することはできなかった。一方で、ガスハイドレートでは260 Kにおいて、水素原子移動現象が顕著に確認されている。<sup>1</sup> ふたつの比較から、水素原子移動現象はH<sub>2</sub>O骨格をもつガスハイドレートより、SiO<sub>2</sub>骨格をもつシリカクラスレートの方が起こりにくいことがわかった。このことから、シリカクラスレートの方が、カゴ状構造がかたいと考えられる。

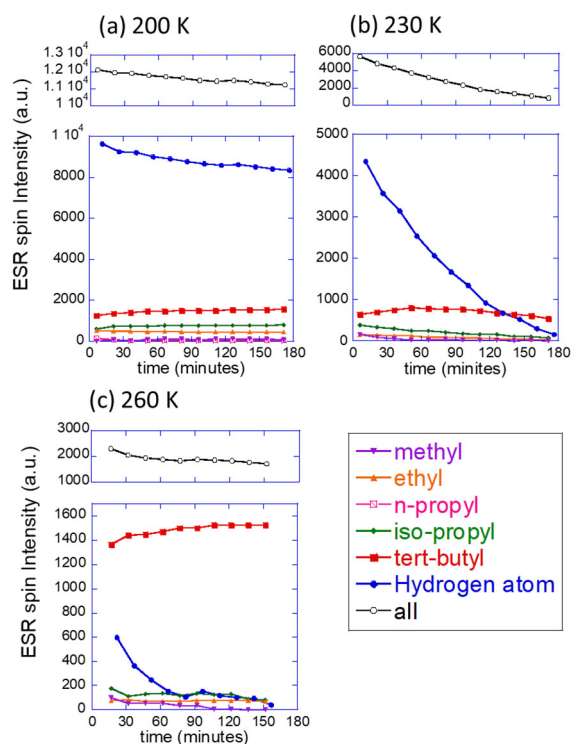


Figure 1 200, 230, 260 Kにおける等温アニーリングの結果

#### Reference

- 1) K. Ohgaki, K. Nakatsuji, K. Takeya, A. Tani, T. Sugahara: *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008) 80.
- 2) K. Momma, T. Ikeda, K. Nishikubo, N. Takahashi, C. Honma, M. Takada, Y. Furukawa, T. Nagase, Y. Kudoh: *Nature Communications* **2** (2011) 196.

## コバルトからの $\gamma$ 線を用いた新規機能性材料創製に関する研究

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

菅晃一<sup>a</sup>、大島明博<sup>ab</sup>、吉田陽一<sup>a\*\*</sup>、佐藤数行<sup>b</sup>、足達健二<sup>b</sup>

Development of functional materials using  $\gamma$ -rays irradiation

Dept. of Advanced Nanofabrication<sup>a</sup>, Daikin Industries Joint Research Laboratory<sup>b</sup>,

Koichi Kan<sup>a\*</sup>, Akihiro Oshima<sup>ab</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a\*\*</sup>, Kazuyuki Sato<sup>b</sup>, Kenji Adachi<sup>b</sup>

For development of functionalized materials and modification of various polymeric materials,  $\gamma$ -rays irradiation for various monomers such as fluorine / non-fluorine were demonstrated at ISIR, Osaka University. After  $\gamma$ -irradiation, various analyzes were performed. In the case of 2-(Perfluorohexyl) ethyl acrylate (C6SFA), the degree of polymerization differed depending on the oxygen concentration.

放射線により産業利用において、各種高分子の改質や機能性付与、キュアリング等が幅広く行われている。本研究では、放射線誘起化学反応を利用して、新規材料創生や新機能性付与などの材料開発の際、照射時の酸素濃度に違いによる諸物性への影響を評価するため、本研究では、酸素濃度を制御した標準ガスをSUS管やガラスアンプルに封入して、 $\gamma$ 線を用いて実験を行った。

照射実験は、産研附属量子ビーム科学研究施設のコバルト60からの $\gamma$ 線を用いて、酸素濃度を制御したアクリル系のフッ素モノマーあるいは非

フッ素モノマーをSUS管やガラスアンプルに封入したものに対して行った。

モノマーをSUS管あるいはガラスアンプルに入れ、真空ラインを用いて酸素濃度を制御した標準ガスを封入した。その後、Fig.1に示すような中央のペンシル線源から均等な距離でサンプルを保持できる円柱上の試料ホルダを用い、 $\gamma$ 線照射を行った。線源位置から周囲のサンプル中心位置までの距離は、90mmであり、当該位置での線量率は、Rabbit11を用いた場合は、ガラスアンプルでは4 kGy/hで、SUS管では、3.2 kGy/hある。

照射後、試料を取り出し、各種分析を実施した。2-(Perfluorohexyl) ethyl acrylate (C6SFA)の場合、照射時の酸素濃度による影響は、酸素濃度が10 ppmにおいて、2 kGy程度から重合し、ゲル化が始まり8 kGyでほぼ終了したが、酸素濃度の上昇により、重合反応は阻害され、10000 ppmの濃度では、4 kGy程度から重合が始まっており、20kGy程度でほぼ終了した。酸素濃度により重合性が影響されることがわかった。

最後に、 $\gamma$ 線照射実験にあたり、施設の岡田様、古川様はご協力いただきました。感謝申し上げます。



Fig.1 Sample holder for  $\gamma$ -rays irradiation

# 放射線エネルギーの化学・電気・力学エネルギーへの変換—キャパシタ型 $\gamma$ 線電池の開発—

近畿大学 理工学部 電気電子工学科<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

大塚 哲平<sup>a\*</sup>、松岡 寛大<sup>a</sup>、藤乗 幸子<sup>b</sup>

Conversion of radiation energy to chemical, electrical and mechanical energy  
- Development of a capacitor type gamma-ray battery -

Dept. of Electric and Electronic Engineering, KINDAI University<sup>a</sup>

Teppei Otsuka<sup>a\*</sup>, Hiromasa Matsuoka<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>

Electric charge was successfully produced in a gamma-ray battery made of three sandwich structures of an aluminium (Al) plate, an acrylic film and a lead (Pb) plate during gamma-ray irradiation, and collected and stored in a film capacitor connected electrically parallel to the gamma-ray battery. The Al plate was charged negatively indicating much electron incidence or less electron emission from the Al plate. The maximum amount of electric charge was 9.9  $\mu\text{m}$  after gamma irradiation for 24 h.

原子力発電により発生した放射性廃棄物（廃棄物体）には、高エネルギー・高線量の放射線を放出するものがある。これらの放射線は廃棄物体や、これを取り囲む遮蔽材との相互作用を繰り返し、格子振動に寄与したり、多量の低エネルギー電子を生成したりする。遮蔽とは、材料内部で放射線エネルギーを最終的に使い難い熱エネルギーに変換しているだけとも言える。この廃棄物体・遮蔽材と放射線との相互作用で発生する多量の低エネルギー電子、あるいは熱の一部でも利用できれば、廃棄物体の保管から処分にいたるまでの長い期間にわたる放射線エネルギーの有効利用につながるかもしれない。このような観点から、すでに、放射線による水の放射線分解による水素生成<sup>1)</sup>や、放射線電池の開発<sup>2,3)</sup>などが行われてきている。また有効利用とまでいかなくとも、放射線エネルギーが他のエネルギーに変換されることを教育機関において学問的に調べていくことは、放射線教育として大切である。実際に高校の教諭が箔検電器を用いた放射線計測法<sup>4)</sup>を検討し、放

射線エネルギーの力学的エネルギーへの変換の可能性を示している。

本年度は、 $\gamma$ 線と金属材料との相互作用（光電効果、コンプトン散乱、電子対生成）により生じた多量の低エネルギー電子を蓄えるためのキャパシタ型 $\gamma$ 線電池の開発に取り組んだ。

原子番号が異なる2種類の金属に $\gamma$ 線を照射すると、金属間に放出電子数の差異が生じ、電位差が生じる<sup>1)</sup>。本研究では、上記の原理に基づいたキャパシタ型の電池を作製し、 $\gamma$ 線エネルギーにより生成された電荷を取り出すことを目標とした。

キャパシタ型 $\gamma$ 線電池の $\gamma$ 線照射実験の概略図を図1に示す。アルミニウム (Al) 板と鉛 (Pb) 板を電極として用いた。電極のサイズは、高さ20cm、幅10cm、厚さ 0.3mmである。アクリル板を絶縁体とし、Al板とPb板で挟み込んだものを1セルとし、これを $\gamma$ 線源に対して3セル重ねて配置し、各セルを電氣的に並列に接続した。また、 $\gamma$ 線電池に対して並列にフィルムコンデンサ (1.52 $\mu\text{F}$ ) を接続することにより、 $\gamma$ 線電池で発生した電荷を蓄電した。

\* T. Otsuka, 06-4307-3501, teppei.otsuka@ele.kindai.ac.jp

大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設にて、ペンシル型の $^{60}\text{Co}$ 線源(96.84TBq,  $\phi$  2cm, 高さ 20cm)を用いて $\gamma$ 線照射実験を実施した。 $\gamma$ 線電池をAl板が $^{60}\text{Co}$ 線源側に向くように設置し、照射

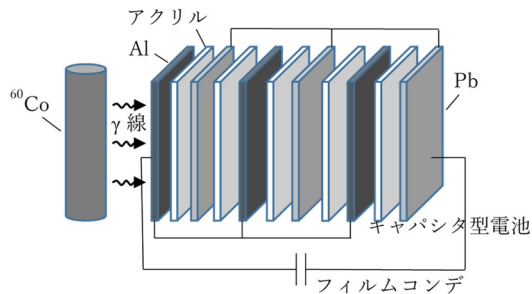


図1 実験概略図

距離を5cmとした。また、照射時間を24、72、144時間とした。照射実験終了後、デジタルマルチメーターでフィルムコンデンサにかかっていた電圧の極性を確認するとともに、その大きさを測定し、静電容量を掛け合わせることで蓄えられた電荷量を求めた。

表1に $\gamma$ 線照射によりフィルムコンデンサに蓄えられた電荷量を示す。 $\gamma$ 線照射後のフィルムコンデンサの電圧の極性より、アルミ板が鉛板より相対的に負に帯電していた。

表1  $\gamma$ 線照射により蓄えられた電荷量

照射時間	24	72	144
電荷量( $\mu\text{C}$ )	9.90	2.01	4.15

また、蓄電された電荷量は照射時間24時間で最も多く、必ずしも照射時間に依存していなかった。 $\gamma$ 線照射直後に金属間で発生した電位差によりコンデンサに電荷が蓄積されたが、長時間接続したことにより放電された可能性が示唆された。

PHITSコードを利用して金属と $\gamma$ 線との放射線相互作用のモンテカルロシミュレーションを実施した。この際、金属から放出された電子数 $N_{\text{out}}$ と金属に入射する電子数 $N_{\text{in}}$ の差 $N_j = N_{\text{out}} - N_{\text{in}}$ とした。前面の金属板中の電子数を $N_1$ 、もう片方の金属板中の電子数を $N_2$ とし、この差 $\Delta N = N_1 - N_2$ とした。前面の金属をAlまたはPbとし、一方の金属板の厚さを0.3mmに固定し、他

方の厚さを変えシミュレーションを実行し、最適な金属板の順序や厚さを調べた。

図2にシミュレーションの結果を示す。Alが前面の場合、 $\Delta N < 0$ であり、AlがPbに対して相対的に正に帯電することを示している。本実験では、Alが負に帯電していたが、現段階では理由は不明である。また、Pb板が前面の場合は、 $\Delta N > 0$ であり、Pbが負に帯電し、電子数差、すなわち電位差が大きい傾向にあることがわかった。

今後は、Pb板を前面にした $\gamma$ 線電池の $\gamma$ 線照射実験を実施し、Al板全面の場合よりも多くの電荷を蓄電できるかどうかを調べる予定である。また、異種金属板の面積、セル数を増やすとともに、ジオメトリーを変更して、キャパシタ型 $\gamma$ 線電池の蓄電性能の最適化を図る予定である。

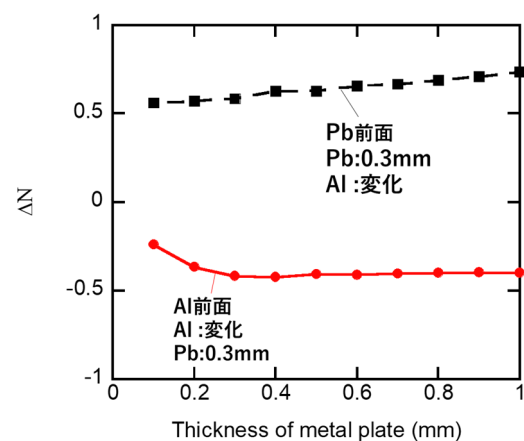


図2 異種金属間での電子数差のシミュレーション

## Reference

- 1) T. Sawasaki *et al.*: *J. Radio. Nucl. Chem.*, **255**, No.2 (2003) 271.
- 2) T. Yoshida *et al.*: *Nucl. Sci. Eng.*, **150** (2005) 362.
- 3) K. Hashizume *et al.*: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1264 (2010).
- 4) 矢野 淳滋: 物理教育, **35**, 第4号 (1987) 229.



# スルホン化ピレンダイマーラジカルカチオンの形成を利用した 1本鎖DNA、RNAのダイナミクス

産研励起材料化学分野<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

川井清彦<sup>a\*</sup>、Jie Xu<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、藤塚 守<sup>a</sup>

Dynamics of single-stranded DNA and RNA looping studied by formation of dimer radical cation of sulfonated pyrene

Dept. of Materials Excitation Chemistry, Institute of Scientific and Industrial Research<sup>a</sup>,  
Research Laboratory for Quantum Beam Science, Institute of Scientific and Industrial Research<sup>b</sup>

Kiyohiko Kawai<sup>a\*</sup>, Jie Xu<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, and Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>

Sulfonated pyrene, SPy, was synthesized and used as a radiation- and photo-regulator for controlling the single-stranded DNAs (ssDNAs) and RNAs (ssRNAs) looping in physiological aqueous solution. The ssDNAs and ssRNAs modified with SPy at both 5'- and 3'-end were synthesized. The looping of doubly SPy-modified ssDNAs and ssRNAs composed of poly-A or poly-T (poly-U) was stimulated by laser pulse irradiation. The association of the SPy<sup>•+</sup> at one end of ssDNA/ssRNA with its neutral counterpart of SPy at the other end of ssDNA/ssRNA gives rise to the formation of dimer radical cation of SPy (SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup>). The looping kinetics was determined by measuring the formation rate of SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> monitored at 1500 nm which corresponds to the charge-resonance band.

## 1. はじめに

生体情報の保存に用いられるDNAは、専ら二重らせん構造として存在する。一方、DNAの転写物であるRNAは、トランスファーRNA、リボソームRNAに代表されるように、様々な高次構造を形成し機能している。RNAはDNAに比べよりダイナミックに動いており、様々な頻度、寿命で現れる種々のコンフォメーションのdynamic ensembleとして存在するダイナミックな分子として描写される。しかしながら、DNAとRNAの構造は、RNAのリボースの2位に水酸基があること、および、RNAではチミン (T) の5位のメチル基が水素に置き換わっていること、この2点の違いしかない。

昨年我々は、スルホン化したPy誘導体 (SPy) を1本鎖DNAの両末端に導入したSPy修飾1本鎖DNA (SPy<sub>2</sub>-ssDNA) の合成、および、SPyの酸化に伴うDNA過渡環状構造の形成を報告した。電子線パ

ルス、あるいは、レーザーパルス照射によりSPyを酸化することにより、もう一つのSPy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 (SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup>) を形成し、過渡的なDNA環状構造が形成された。これは同時に、SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup>の形成速度の測定により、1本鎖DNAの末端衝突ダイナミクスを調べられることを意味する。今回、SPyを2分子導入した種々の配列の1本鎖RNA (SPy<sub>2</sub>-ssRNA) を合成し、レーザーパルスによる2光子イオン化をトリガーとしたSPyの酸化により、ssRNAのダイナミクスについて調べ、ssDNAとの比較検討を行った。

## 2. 実験

SPyのカルボン酸誘導体をNHSエステル化し、5'および3'にアミノ基を導入したRNAと混合することにより、両末端にSPyを導入したSPy<sub>2</sub>-ssRNAを合成した。レーザーフラッシュフォトリスは、10

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

mM sodium phosphate buffer (pH = 7.0)、100 mM t-BuOH を含む SPy<sub>2</sub>-ssRNA の D<sub>2</sub>O 溶液 300 μl を調整し、N<sub>2</sub>O 飽和下、355 nm Nd YAG レーザー (4 ns) を照射し、過渡吸収を測定した。

### 3. 結果および考察

SPy<sub>2</sub>-ssDNA を用いた場合と同様に、SPy<sub>2</sub>-ssRNA のレーザーパルス 2 光子イオン化による SPy の酸化に伴い、SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の Charge Resonance band に対応する 1550 nm では吸収の立ち上がりが観測され、SPy<sup>•+</sup> の吸収に対応する 470 nm では、素早い立ち上がり (<10 ns)、減衰が観測された。SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成速度は、SPy<sup>•+</sup> の減衰速度と良く一致し、SPy と SPy<sup>•+</sup> の分子内衝突反応により SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> が生成し、SPy の酸化をトリガーとして環状化 1 本鎖 RNA が形成されることが示された。A の長さを短くすると、SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成速度は速くなり、逆に長くとると SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成速度は遅くなり、ssRNA のダイナミクスを反映して SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> が生成することが示された (図 1)。

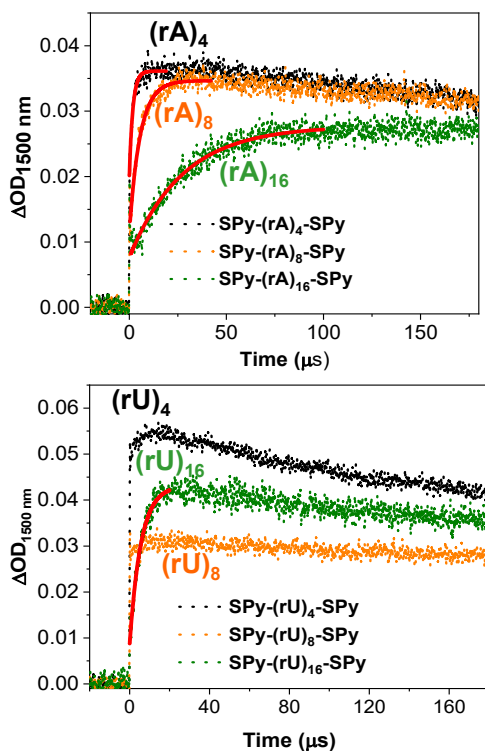


図 1 両末端を SPy で修飾した RNA における SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成。

SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成速度を、ssRNA と ssDNA で比較すると、rA<sub>n</sub> 配列では dA<sub>n</sub> 配列にくらべ、SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成速度は遅くなり、RNA の 2 位の水酸基が 1 本鎖核酸の分子運動を遅くすることが示された。一方、rU<sub>n</sub> 配列では dT<sub>n</sub> 配列にくらべ、SPy<sub>2</sub><sup>•+</sup> の生成速度は速くなった。これにより、核酸の分子運動を遅くする 2 位の水酸基の寄与よりも、チミン 5 位のメチルの欠失の効果がより大きくあられ、rU<sub>n</sub> 配列と dT<sub>n</sub> 配列では、RNA の方がより分子運動が速くなることがわかった。

### 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.
- 5) J. Xu, S. Miyamoto, S. Tojo, K. Kawai, *Chem. Eur. J.*, **26**, (2020) 5075.
- 6) J. Xu, S. Tojo, M. Fujitsuka, K. Kawai, *ChemistrySelect.*, **5**, (2020) 8002.

# 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

大阪大学レーザー科学研究所<sup>a</sup>

山ノ井航平<sup>a\*</sup>、来有未<sup>a</sup>、于浩澤<sup>a</sup>

Gamma ray induced damage of window materials for nuclear fusion

Institute of Laser Engineering<sup>a</sup>

Kohei Yamanoi<sup>a\*</sup>, Youwei Lai<sup>a</sup>, Yu Haoze<sup>a</sup>

In space instruments, remote controlled robot for nuclear decommissioning, and other science activities involving high energy, demands of radiation resistant optical components, especially imaging systems are increasing. To reduce the influence of mechanical shocks and distortion as well as obtaining high quality images, achromatic lens can be considered being used in such imaging systems. However, there are few alternatives of radiation resistant optical materials available. Long-term exposure to high energy radiation can cause various damages in most of glass materials, therefore developing and evaluating radiation resistant optical materials become very important. In this study, we investigate various kinds of glass materials on their gamma-ray irradiation-induced optical property changes to help select and develop new radiation resistant optical materials. Gamma ray irradiation effects on lithium boron oxide (LBO), lithium borosilicate (LBS) glasses with varying concentrations of boron oxide and lithium oxide, and several commercial optical glasses were first investigated.

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

Ce を添加したリチウムホウケイ酸系ガラス中の Ce の価数が放射線耐性をどのように影響するか及び発光特性と放射線耐性の関係を解明するために、昨年度実施した LBS ガラスをベースに、Ce 添加ガラス(以降 Ce-LBS ガラス)サンプルを作成

した。サンプルの化学組成は  $50\text{Li}_2\text{O}:(40-x)\text{B}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:x\text{CeF}_3$  (以降  $\text{CeF}_3\text{-LBS}$ ) であり、 $x$  は 1,3,5 を取る。サンプルはすべて溶液急冷法で作成された。 $\text{CeF}_3\text{-LBS}$  の作製にあたって、原料の混合物をアルミナ坩堝で加熱し、3 時間  $1100^\circ\text{C}$  で溶融した後空气中でグラファイトの型に移され 3 時間  $350^\circ\text{C}$  でアニールした。作成したガラスを  $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、厚さ  $3.1\text{mm} \sim 3.8\text{mm}$  の平板にカットし、研磨した。

サンプルは線源から約 10cm 離れた場所に置かれ、Ce-LBS をそれぞれ 0.7h、0.78h 照射した。質量エネルギー吸収係数を定数とすると、サンプルはそれぞれ合計  $\sim 1.1\text{ kGy}$ 、 $1.3\text{ kGy}$  照射された。すべての照射は室温、空气中で行われた。ガンマ線照射前後の

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

CeF<sub>3</sub>-LBS ガラスの光学特性変化を以下に示す。

ガンマ線を照射する前と照射直後の CeF<sub>3</sub>-LBS

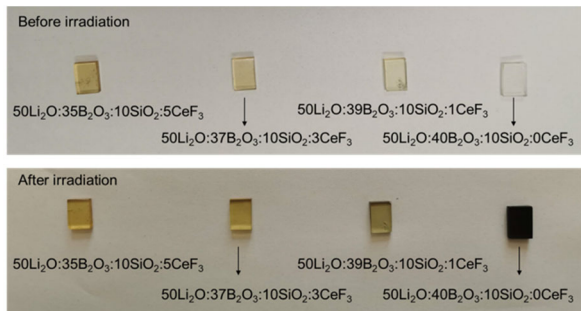


図 1 ガンマ線照射前(上)と照射後(下)のサンプル写真

ガラスの写真を図1に示す。Ce<sup>4+</sup>、Ce<sup>3+</sup>の吸収帯は紫外領域にあるため、作製時は透明なサンプルを予想していたが、サンプルに含まれるCeの濃度が高く、酸化雰囲気で作成されたため淡い黄色に発色している。基本的に、サンプルにはCe<sup>4+</sup>、Ce<sup>3+</sup>が同時に存在するが、CeF<sub>3</sub>-LBS ガラスではCe<sup>3+</sup>濃度がCe<sup>4+</sup>より多い。照射後にCe無添加のサンプルが黒く着色し、Ceを1mol%含むサンプルが目視で認識できる程度の変色が見られた。

γ線照射前では、Ce入りの各ガラスサンプルは450nmから近赤外領域まで高い透明度を持ち、吸収端は約450nmにある。γ線照射後、各ガラスサンプルの透過率には異なる程度の変化があった。図2と図3に照射前後の吸収スペクトル及びそれらの差分をとったガンマ線誘起吸収スペクトルを示す。Ceの添加により吸収係数の変化が減少した。吸収端は長波長側にシフトしたが、Ce無添加のサンプルに比べるとやはり変化が少なかった。Ce1mol%のサンプルの吸収係数の大きさはやや変化したが、Ce3mol%、5mol%のサンプルは約500nmから長波長側において、放射線照射による吸収係数の変化が少なく、近赤外領域での変化はほぼ0であった。さらに、Ceがある濃度以上になると可視光領域での放射線耐性に対する効果は一定となる。

本実験では、Ce無添加のガラスは紫外線領域、約400nm、及び500nmから600nmの

範囲で強い吸収を持ち、可視光領域でのその二つの吸収はリチウムイオンと酸素空位に捕獲された電子が作る中心である可能性が高い。<sup>1,2)</sup>

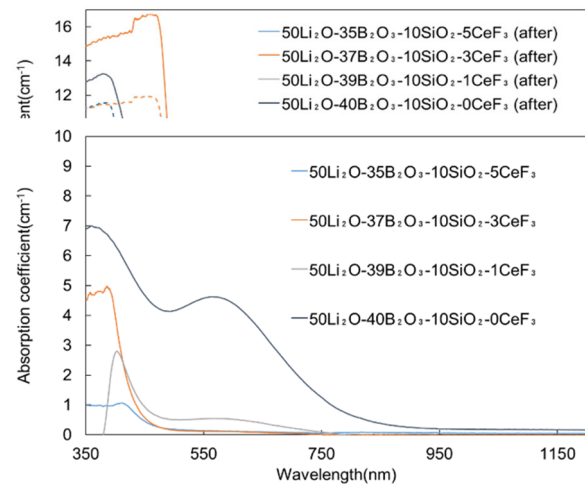


図 3 ガンマ線誘起吸収スペクトル

#### Reference

- 1) A. Kats and J. M. Stevels, Philips Res. Repts 11, 115, 1956
- 2) 来有未 大阪大学工学研究科 2019 年度修士論文

# ポッケルスファイバーを用いた超高速電子計測

レーザー研<sup>a</sup>、産研ナノ極限ファブ리케이션分野<sup>b</sup>、

有川安信<sup>a</sup>、太田雅人<sup>a</sup>、中嶋誠<sup>a</sup>、菅晃一<sup>b</sup>

Development on ultra-fast electron detector by means of pockels fiber

Institute of Laser Engineering<sup>a</sup>, Institute of Scientific and Industrial Research, Dept. of Nanoscience and Nanotechnology Center<sup>b</sup>

Yasunobu Arikawa<sup>a\*</sup>, Masato Ota<sup>a</sup>, Makoto Nakajima<sup>a</sup>, Koich Kan<sup>b</sup>

Ultra-fast electron temporal detector by means of electro optical reaction has been developed. The detector consists of an electro optical polymer attached to a tip of the optical fiber and an optical spectrometer. Electron beam from LINAC is injected to the EO polymer and create. A chirped laser pulse is transmitted through the fiber and the electron signal is measured by using a wavelength spectrometer. By the nature of the chirped laser pulse the spectrum signal can be converted to the temporal signal, in this way we obtain ps time resolution. The detector had been planned to be tested by using ps-LINAC and synchronized probe laser system in FY 2020, however the detector and probe laser system have not been completed yet.

超短パルス電子ビームやレーザー核融合の中性子パルス形状を計測するために、ピコ秒の時間分解能の計測機の開発を行っている。従来の計測手法ではシンチレーターおよびストリークカメラが用いられていたが、非常に高価である上に時間分解能も10psが限界であった。電気光学反応とチャープパルスレーザーを用いた方式はこれに比べてはるかに高速の時間分解能が得られる。2019年に産研の電子銃LINACを用いて行われた実験で、太田・菅・中嶋・著者らによってZnTe結晶を用いた実験に成功している[1]。

本研究ではさらなる高速応答化と高感度、およびコンパクト化のために、オールファイバー仕様の計測器を開発している。Electro Optical Polymerと呼ばれる材料[2]を用いている。この材料に電場がかかると光吸収スペクトルが変化(波長シフト)を引き起こし、そこを透過するレーザーの信号強度に変調を与える。この吸収スペクトルに合致したレーザーを用いることでレーザーを用いた電場の超高速計測(限界時間分解能は0.1ps程度)ができる。チャープパルスレーザーを用いることで、チャープパルスの特性から波長スペクトル計測結果から時間変化に変換することがで

きる。

これまでにレーザー研で開発されたこの計測器は波長1040nmにおいて動作するように設計されている。2020年度に予定されていた産研電子銃LINACでの実験では、標準のチタンサファイアレーザー波長800nmのプロブレーザー装置が用いられ流予定であった。これは波長幅が広いすぐれたチャープパルスであるが、我々のEOポリマーの吸収波長とレーザーの波長が適合しない事がわかった。代わりに1045nmのNd:YLFのレーザー装置の利用を検討しているが、これは単一波長のレーザーであるためチャープパルスによるシングルショットは実現できない。そこで、現在レーザー研において、産研に持ち込み可能な小型ファイバーレーザー装置で、波長は1040nm、チャープパルスが出力できる装置の開発を進めている。この装置が完成次第、RF電子銃LINACで実験を再開する。

参考文献

[1] M. Ota, K. Kan, et al. Applied Physics Express, 14, 2, 026503, (2020)

[2] T. Yamada, et al., Japanese Journal of Applied Physics 58, 040901 (2019)

# 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 —極低温照射の影響—

工学研究科 環境・エネルギー工学専攻<sup>a</sup>

秋山庸子<sup>a\*</sup>, 國徳祐太<sup>a</sup>, 赤澤展人<sup>a</sup>

Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet  
– Effect of cryogenic irradiation –

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering<sup>a</sup>

Yoko Akiyama<sup>a\*</sup>, Yuta Kunitoku<sup>a</sup>, Nobuto Akazawa<sup>a</sup>

In ITER, the insulating materials of superconducting magnets are used under severe conditions such as electromagnetic force, cryogenic temperature, and radiation environment. Since the polymeric insulating materials show high sensitivity to radiation and becomes brittle at low temperature, both the mechanical strength and the insulation performance could be decreased. We focused on the insulation performance, because laminated materials are the weakest in the direction of dielectric strength. In this study, Glass Fiber Reinforced Plastics (GFRP) consisting of glass cloths and epoxy resin were made, and irradiation effect under liquid nitrogen temperature on dielectric strength was examined.

## 1. はじめに

核融合炉用超電導磁石の絶縁材料にはガラス繊維強化プラスチック (Glass Fiber Reinforced Plastic, GFRP) とポリイミドフィルムから構成されるハイブリッド複合材料が使用され、高速中性子線 ( $10^{22}$  n/m<sup>2</sup>,  $E > 0.1$  MeV), 極低温 (4.2 K), 最大 43 MPa 程度の層間せん断応力, 10 kV 以上の遮断電圧等の厳しい環境にさらされる。したがって、絶縁材料には放射線環境下かつ極低温、応力負荷条件で絶縁性能を維持することが求められる。さらに、これらの環境要因は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。

これまでの先行研究では、GFRP やハイブリッド複合材料の様々な照射効果が調査されてきたが、室温で照射した研究がほとんどであり、実使用環境に近い極低温下で照射した実験はほとんど行われていない。本研究では、ガラスクロスとエポキシ樹脂から成るガラス繊維強化プラスチック

(GFRP) を作製し、 $\gamma$  線の吸収線量と照射環境 (室温、液体窒素中、液体窒素温度気相中) を変化させて、絶縁破壊試験を実施した。このことにより、吸収線量と照射温度による絶縁材料の劣化メカニズムについて調査した。

## 2. 実験方法

エポキシ樹脂とガラスクロスから成る GFRP を作製して、図1の左下に示す形状に加工したのち、<sup>60</sup>Co 線源を用いて、線量率 84 kGy/h、室温・大気雰囲気中、液体窒素中、液体窒素温度の窒素雰囲気中 (低温耐性容器に密閉して液体窒素に浸漬した状態) で  $\gamma$  線照射することで、試験片に 0, 5, 10 MGy の吸収線量を与えた。

これらの試験片を図1に示す試験体系に設置し、電圧を印加することで、絶縁破壊試験を実施した。電圧印加速度は、0.5 kV/s とし、電流が 1 mA 以上流れた時点で印加を停止した。

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



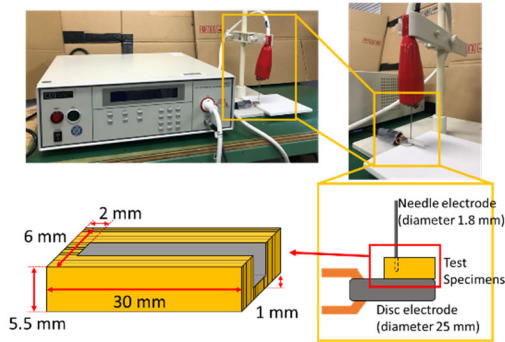


図1 絶縁破壊試験の試験体系

### 3. 結果と考察

絶縁耐力の照射温度依存性を各吸収線量について示したグラフを図2に示す。まず室温(RT)照射に注目すると、吸収線量の増加に伴って絶縁耐力は増加した。これは、照射によって架橋反応が促進され、分子密度が増加したためであると考えられる。一方、液体窒素中(LNT)照射では、10 MGyで大きく低下した。これは、液体窒素中に溶解した酸素が照射によってオゾンに変化したことによる酸化劣化が原因と考えられる。

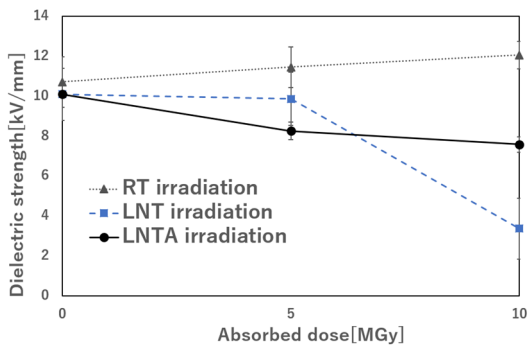


図2 吸収線量と照射温度による絶縁耐力の変化

そのため、オゾンの影響が出ないように試験片を窒素で充填した容器に入れ、液体窒素温度・窒素雰囲気下(LNTA)で照射を行った。その結果、絶縁耐力は吸収線量の増加に伴ってゆるやかに低下した。これは、分子運動が凍結したことによって架橋反応が起こりにくくなり、分解反応が優位になったためであると考えられる。また、LNTでは10 MGyにおいて急激に絶縁耐力が低下し

たが、LNTAではその傾向はみられなかったことから、急激な低下が液体窒素中のオゾンの影響であることが示された。

### 4. 結果と考察

本研究では、極低温化での照射による、エポキシ樹脂をマトリックスとしたGFRPの照射による絶縁性能の変化について検討した。その結果、極低温下で照射を行うと分解反応が優位になり、絶縁耐力が低下する可能性が示された。

今後は、照射によって発生したラジカルの挙動に着目して検証を進めると共に、極低温下における絶縁破壊試験の実験体系の構築に取り組む予定である。

# テラヘルツ自由電子レーザーを用いた生体材料加工の研究

東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター<sup>a</sup>、産研量子ビーム科学研究施設<sup>b</sup>

川崎平康<sup>a\*</sup>、入澤明典<sup>b</sup>

Processing of biological materials by terahertz free electron laser

IR-FEL Research Center, Tokyo University of Science<sup>a</sup>, The Institute of Scientific and Industrial Research,  
Osaka University<sup>b</sup>

Takayasu Kawasaki<sup>a\*</sup>, Akinori Irizawa<sup>b</sup>

Amyloid-base rigid scaffolds are used as fiber-type biomaterials for cell cultivation, drug delivery systems, and functional interface modification in biomedical and material fields. Therefore, structural control of the fibril formation will lead to alteration of various biomaterial processes associated with amyloid fibrils. When lysozyme fibril and  $\beta$ 2-microglobulin fibril as model samples were irradiated by THz-FEL tuned to 54  $\mu$ m, both solid aggregates were destroyed accompanied by decrease of  $\beta$ -sheet and increase of  $\alpha$ -helix, as shown by infrared microscopy and scanning-electron microscopy (SEM). On the contrary, effect of irradiation at 70  $\mu$ m was not so much in either samples. This study demonstrated that the fiber structure of amyloid fibrils can be regulated by irradiation of THz-FEL at specific wavelength.

(10ポイント1行空ける)

近年、ファイバー型バイオマテリアルが様々な分野で注目されている。アミロイド線維は化学合成の手法によって構造のデザインが容易であり、臓器移植における生体適合材料や細胞培養におけるハイドロゲルなどの原料として有用である。従ってファイバー型生体材料を分解する技術は新規な材料物性を発現させる上において重要であると同時に、強固な構造を分解し再生するためのリサイクル方法としても期待できる。しかし、アミロイド線維は $\beta$ -sheet スタッキング構造により疎水性が強いため、一般的に分解することが困難である。そこで本研究では、THz-FELを照射することによってアミロイド線維の分解を試みた。

Lysozymeと $\beta$ 2-microglobulinをモデルとして用いた。それぞれの遠赤外吸収スペクトルでは、両方ともに180  $\text{cm}^{-1}$ (56  $\mu$ m)付近にピークがある(Fig. 1A)。それぞれの線維をin vitroで形成させたのち、THz-FELを波長56  $\mu$ mで照射した。143  $\text{cm}^{-1}$ (70  $\mu$ m)を対照波長とした。アミドI領域(1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ )に2本のバンドが観測されるが、低波数側のピークは $\beta$ -sheetに由来する。どちらの試料においても56  $\mu$ mでのFEL照射によって $\beta$ -sheet由来のピーク強度が減少し、高波数側の

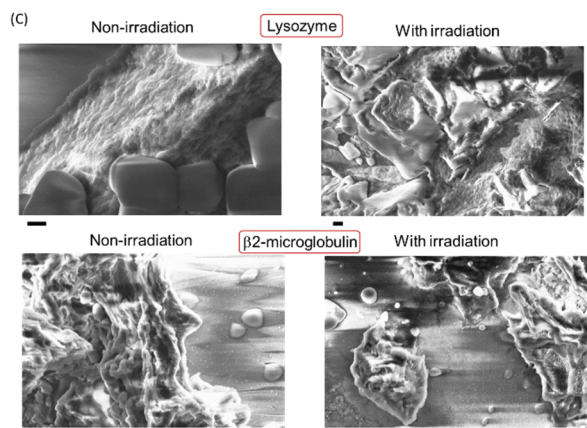
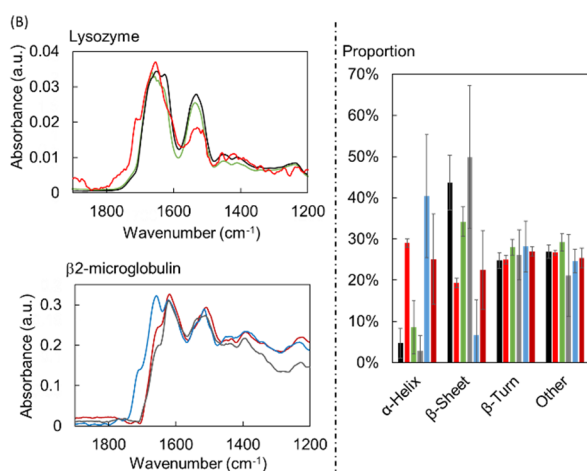
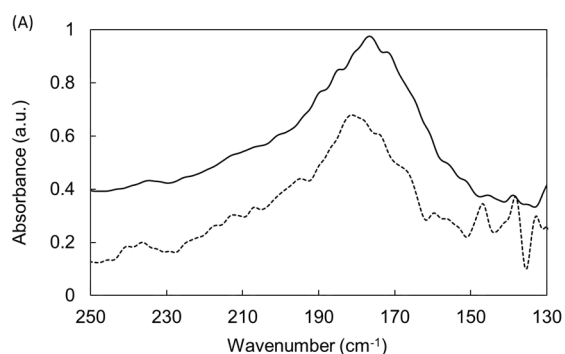
バンドのピーク強度が増大した(Fig. 1B)。タンパク質二次構造解析の結果から、 $\beta$ -sheetが減少して $\alpha$ -helixが増大したことがわかった。波長70  $\mu$ mでも同様な構造変化が起こるが、それほど顕著ではない。電子顕微鏡(SEM)の画像から、ソフトな糸のような集まりに見えるLysozyme線維がナトリウム塩と共に破壊された様子が観察された(Fig. 1C)。 $\beta$ 2-microglobulinの場合も布のような塊が崩壊した様子が観察された。

以前我々は、THz-FELの照射によって甲状腺ホルモン由来のペプチド線維(DFNKF)が解離することを見出している<sup>1)</sup>。その際1種類のアミロイド線維に対する照射効果を示したが、今回の研究によって複数種類のアミロイド線維がテラヘルツ領域のFELによって同様に解離することが明らかとなった。それぞれのアミロイドの分子サイズは様々であり、アミノ酸の数で言えばLysozymeは120個、 $\beta$ 2-microglobulinは11個、DFNKFでは5個である。Fig. 1Bの解析結果から、Lysozymeの $\beta$ -sheetの減少率は $\beta$ 2-microglobulinよりも低いことがわかる。即ち、アミロイド線維の壊れやすさは分子サイズによって異なり、小さいほど $\beta$ -sheetの減少率が高い、つまり壊れやすいと言える。

解離メカニズムは明らかではないが、硬い線維体が沸騰したお湯の中で瞬時にほぐれる現象と似ていると思われる。FELのパルス構造とも関係している

\* T. Kawasaki, 029-864-5200 (PHS:2014), takayasu.kawasaki@kek.jp

考えられ、今後は照射時間と線維の解離効果との関係を詳しく調べる予定である。



analysis. Black: Lysozyme without irradiation; red: Lysozyme with irradiation at 56  $\mu\text{m}$ ; green: Lysozyme with irradiation at 70  $\mu\text{m}$ ; gray:  $\beta$ 2-microglobulin without irradiation; blue:  $\beta$ 2-microglobulin with irradiation at 56  $\mu\text{m}$ ; brown:  $\beta$ 2-microglobulin with irradiation at 70  $\mu\text{m}$ . (C) SEM observation before and after irradiation at 56  $\mu\text{m}$ . Upper: lysozyme, below:  $\beta$ 2-microglobulin. bar: 200 nm.

### Reference

- 1) T. Kawasaki, K. Tsukiyama, and A. Irizawa: *Sci. Rep.* **9** (2019) 10636.

**Fig. 1** Effect of THz-FEL on amyloid fibrils (A) THz absorption spectra. Solid line: lysozyme fibril; dotted line:  $\beta$ 2-microglobulin fibril. (B) Infrared absorption spectral analysis. Left panels: infrared spectra at amide I and II region. Upper: Lysozyme, below:  $\beta$ 2-microglobulin. Right panel: protein secondary structure

## テラヘルツ自由電子レーザーを用いた生体物質の構造改変

川崎平康<sup>a</sup>, 藤岡隼<sup>b</sup>, 中村和裕<sup>c</sup>, 入澤明典<sup>d</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター, <sup>b</sup>東京理科大学理学部化学科,  
<sup>c</sup>群馬大学保健学研究科, <sup>d</sup>大阪大学産業科学研究所

テラヘルツ自由電子レーザー (THz-FEL) を用いてファイバー型生体材料の構造制御方法及び、アミロイド線維を生体組織の中で破壊する方法を開発することを目的として検討を実施した。アミノ酸配列の異なる 4 種類のアミロイド線維に対して波長 50-100 マイクロメートルの THz-FEL を照射した結果、いずれのアミロイド線維も  $\beta$  シートの割合が減少して線維構造が壊れることが判明した。

### 【研究目的】

ファイバー型生体材料は細胞シートや薬剤保持担体、高強度基板材料としてヘルスケア・医薬品分野や工学産業分野において幅広い利用が期待されている。またアミロイド線維のような生体物質はアルツハイマー病などの難病を引き起こすことが知られており、線維構造を改変する技術は、病気の治療に結び付く可能性を秘めている。そこで本研究では、THz-FEL を用いてファイバー型生体材料の構造制御方法及び、アミロイド線維を生体組織の中で破壊する方法を開発することを目的とする。

### 【実施内容】

リゾチーム、 $\beta 2$  ミクログロブリン、 $A\beta$ 、 $\alpha$  アミロイドの 4 種類のアミロイド線維を基板上に塗布し垂直方向から THz-FEL を波長 50~100 マイクロメートル、3000 マクロパルスで照射した。照射後、タンパク質二次構造解析並びに走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った結果、いずれのアミロイド線維も  $\beta$  シートの割合が減少し、 $\alpha$  ヘリックスやターン構造が増大したことが判明した。図 1 に  $\beta 2$  ミクログロブリンの凝集構造が波長 70 マイクロメートルの THz-FEL 照射によって分散した様子を示す。

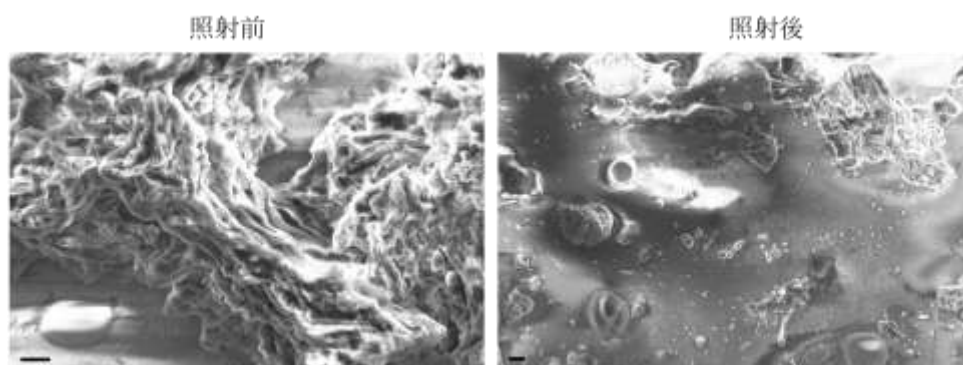


図 1  $\beta 2$  ミクログロブリンの SEM 像

### 【代表的な研究成果】

「テラヘルツ波照射による水溶液中のアミロイド線維の構造制御」2020 年度日本分光学会年次講演会シンポジウム 招待講演 2020 年 10 月 26 日 オンライン開催

## 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<sup>a</sup>, 室屋裕佐<sup>b</sup>, 山下真一<sup>c</sup>, 藤本裕<sup>a</sup>, 浅井圭介<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東北大学大学院工学研究科, <sup>b</sup> 大阪大学産業科学研究所, <sup>c</sup> 東京大学大学院工学系研究科

液体シンチレータは、 $\pi$ 電子系の溶媒と1~2種類の溶質蛍光分子から構成されている。その発光量は高々12,000光子/MeVであり、多くの励起状態がシンチレーションに至らないものと推察される。本研究では、液体シンチレータにおけるエネルギー移動をパルスラジオリシスにより観測した。ナノ秒以降では、三重項励起状態の残存が観測された。

### 【研究目的】

プラスチックや有機溶媒ベースのシンチレータの特徴として、高速なシンチレーションの減衰、低い有効原子番号、および高い加工性と可塑性が挙げられる。特に、高速応答性を有するという特性を利用し、例えば同時計数の高い時間分解能が達成されている。シンチレーション収率の向上が達成されれば、さらなる高性能化や用途拡大につながると期待される。一方で、そのための材料科学研究はほとんど進んでいない。本研究では、シンチレーションの基礎過程に立ち戻り、その解析を通じたシンチレーション収率向上策を確立することを企図した。本講演では、パルス電子線照射直後のピコ秒およびナノ秒領域での過渡吸収分光を通じ、有機溶媒ベースのシンチレータでの励起状態の緩和と移動に関する過程を解析した。

### 【実施内容】

無添加の *p*-xylene あるいは DPO と POPOP を合わせて 0.4 g/L にて溶解したものを測定に供した。なお、後者は液体シンチレータとして用いられる組成である。石英セル中にてアルゴン脱気の後、パルス電子線を用いた過渡吸収分光について、ピコ秒およびナノ秒領域での測定を行った。

図1に *p*-xylene ベースの液体シンチレータのピコ秒領域での時間分解過渡吸収スペクトルを示す。可視領域で顕著な過渡吸収が観測された。パルス電子線照射直後には構造に乏しいスペクトルであったが、時間経過とともに470~530 nm および720 nm 付近に明瞭な構造が現れ、吸光度も時間経過とともに単調に増大した。これは、溶質分子へのエネルギー移動によるものに帰属される。

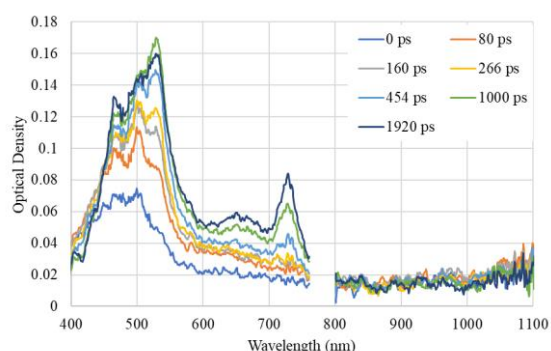


図1 *p*-xylene ベースの液体シンチレータのピコ秒領域での時間分解過渡吸収スペクトル

### 【代表的な研究成果】

M. Koshimizu, Y. Muroya, S. Yamashita, M. Nogami, K. Hitomi, Y. Fujimoto, and K. Asai, "Transient absorption spectroscopy of TlBr crystals using pulsed electron beams", *Sensors and Mater.* 32 (2020) 1445.

## 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<sup>a</sup>, 誉田義英<sup>b</sup>, 永井正也<sup>c</sup>, 磯山悟朗<sup>b</sup>

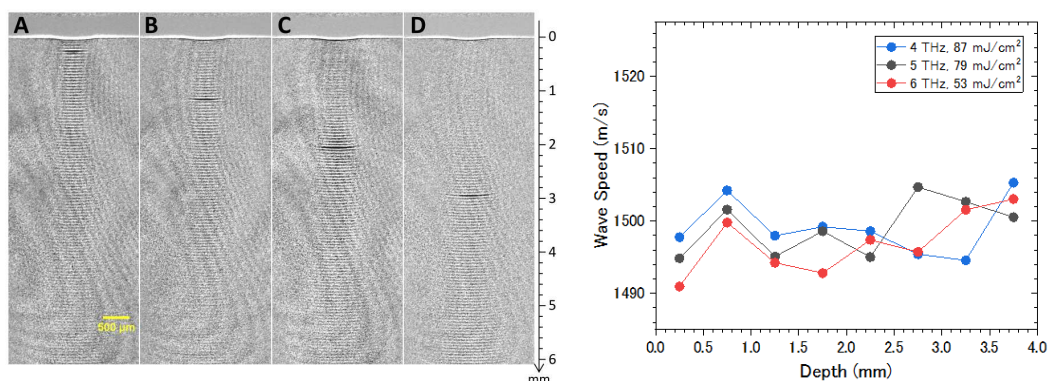
<sup>a</sup>量子科学技術研究開発機構, <sup>b</sup>大阪大学産業科学研究所, <sup>c</sup>大阪大学基礎工学研究科

### 【研究目的】

水中を伝播する音波や衝撃波等の圧力波について、古くから発生及び検出手法の開発が進み、光が到達できない領域の画像化や物質破碎等の操作手法として広く応用されている。これまで圧電素子等の振動をもとにした圧力波発生が行われてきたが、近年はレーザー光を用いた光・熱変換に基づく圧力波発生が注目されている。レーザー照射位置近傍での急激な光エネルギー吸収に伴う短時間局所的な圧力上昇により、媒質内を音速で伝播する光音響波や、超音速衝撃波が発生する。これまで、水に対して透明な可視・近赤外光が用いられてきたが、我々は、テラヘルツ(THz)パルス光による水中での圧力波発生を提案した。THz 光は水に強く吸収されるため、高効率な光-圧力波変換が水面で直接生じる。また可視光に比べて 1%以下の低い光子エネルギーのため、組織損傷のない非破壊的な手法である。本研究では、THz 光による気液界面での光音響波発生と水中伝播の観測を実施し、その特性を定量評価した。

### 【実施内容】

光源は、大阪大学産業科学研究所の THz 自由電子レーザー(THz-FEL)施設で発生される THz パルス列を用い、発生した光音響波をシャドウグラフ法により観測した。これまで我々は、THz-FEL から発生する THz ミクロパルス列をそのまま水面に照射することで、光音響波パルス列を発生させていた。その際、過剰な光エネルギーが水面に与えられるため、マクロな温度上昇が生じ光音響波の定量評価が困難であった。そこで、パルスプラズマミラーによりミクロパルス列から単一 THz パルス光を取り出すことで、左図に示すような単一光音響波発生に成功した。水深 6 mm 以上の距離を音速(約 1500 m/s)で平面波として進行する光音響波が明瞭に観測された(右図)。



左図：単一光音響波の水中伝播画像。A, B, C, D は 60 ns 間隔で撮影されている。右図：光音響波速度の THz 光周波数、強度、及び水深依存性

### 【代表的な研究成果】

“Plane photoacoustic wave generation in liquid water using irradiation of terahertz pulses”, [M. Tsubouchi](#), H. Hoshina, M. Nagai, and G. Isoyama, *Sci. Rep.*, 10, 18537 (2020).