

バクテリアおよび哺乳類一酸化窒素合成酵素反応 におけるプテリン-ヘム間の電子移動

阪大産研量子ビーム物質科学^a、佐賀大農学部^b

小林 一雄^{a*}、堀谷 正樹^b、伊藤(筒井) 裕子^a、古澤 孝弘^a

Different Rates of Intramolecular Electron Transfer from Biopterin to Fe^{II}-O₂ Complex in Nitric Oxide Synthases between Bacterial and Mammalian Enzymes

The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,^a Department of Applied Biochemistry and Food Science, Saga University^b

Kazuo Kobayashi^{a*}, Masaki Horitani^b, Yuko Ito Tsutsui,^a Takahiro Kozawa^a

Nitric oxide synthase (NOS) is a cytochrome P450-type mono-oxygenase that catalyzes the oxidation of L-arginine to nitric oxide through the reaction intermediate N-hydroxy-L-arginine. The key process in the NOS enzymatic reaction is the reduction of a heme-oxygen intermediate (Fe²⁺-O₂) with cofactor pterin bound. We applied pulse radiolysis to *Bacillus subtilis* NOS (bsNOS). Radiolytically generated hydrated electrons (e_{aq}⁻) reduced the heme iron of NOS enzymes. Subsequently, ferrous heme reacted with O₂ to form a Fe²⁺-O₂ intermediate. In the presence of pterin, the Fe²⁺-O₂ intermediates of bsNOS was found to convert to other intermediates in the time range of milli-seconds. The intermediates of all of the NOS enzymes further converted to the original ferric form in the time range of seconds. Concurrently, RFQ EPR was used to trap a pterin radical during single-turnover enzyme reactions of DrNOS, bsNOS, and mNOS. The pterin radicals were formed very rapidly in both DrNOS and bsNOS in the time range of milli-seconds (~10³ s⁻¹). In contrast, the pterin radical in mNOS was observed to form slowly, at a rate of ~20 s⁻¹. These RFQ results were consistent with our pulse radiolysis experiments.

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合成される。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。

一方、種々のバクテリアにおいても NOS が存在し、その機能は哺乳類における機能と全く異なる

ことが明らかにされた¹⁾。放射線に対して著しい耐性をもつ放射線耐性菌 (*Deinococcus radiodurans*) の NOS (DrNOS) は、放射線耐性に関与すると報告されている^{2,3)}。

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⁴⁾。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、

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

Rapid Freeze Quenching (RFQ) ESR 法により、還元型 NOS プテリン複合体と O₂ 飽和 buffer を混合して生成するプテリンラジカルを RFQ ESR 法により追跡した。本研究ではさらに mN 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

Bacillus subtilis 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⁵⁾。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精製した。

結果及び考察

Fig.1 に BsNOS のパルスラジオリシス後の 390 nm および 440nm の吸収変化を示す。いずれも e_{aq}⁻ によるヘム鉄の還元に基づく吸収の変化に引き続いて、100 μs の時間領域での吸収変化が観測された。この変化は、プテリンの添加により、

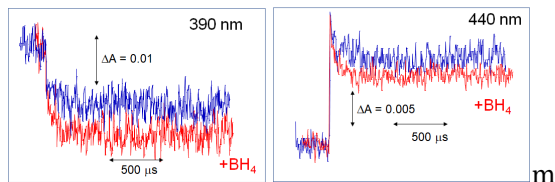


Fig. 1. Absorbance changes after pulse radiolysis of bsNOS in the presence (blue line) or absence (red line) of 50 μM H₄B monitored at 390 and 440 nm.

増加することが分かった。この変化はすでに報告した DrNOS プテリンからヘムの酸素化型への電子移動過程に対応する。このようにして生成した中間体は Fig. 2 に示すように秒領域で、元の三か型ヘムが生成することが分かった。

この結果バクテリア NOS に共通する性質であることが明らかになった。

RFQ 法により生成するプテリンラジカルの EPR の時間変化を追跡した。Fig.3 にその結果を示す。すでに報告されている mNOD では 200 ms でその

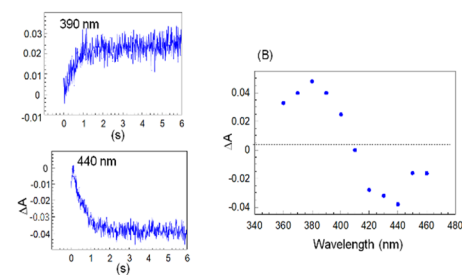


Fig. 2 (A) Absorbance changes after pulse radiolysis of bsNOS (B) Kinetic difference spectrum at 3 s after pulse radiolysis.

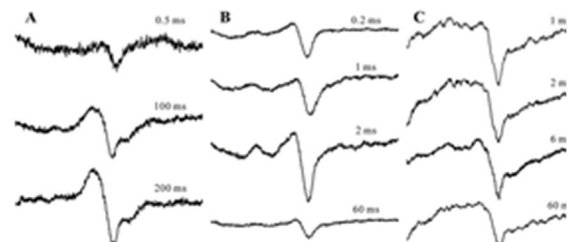


Fig. 3. EPR spectra of RFQ sample from the reactions of reduced mNOS heme domain (A), DrNOS (B) and bsNOS (C) with O₂-saturated buffer in the presence of Arg and H₄B (A, C) and H₄F (B).

ラジカル量が最大になるのに対して⁶⁾、バクテリアにおいては DrNOS および bsNOS においてはミリ秒においてプテリンラジカル生成が見られ、この結果はパルスラジオリシス法の結果と矛盾しない。

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., Chenb, H., and Yinb, 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. ShimizuE. *A. J. Biol. Chem.* 2001, 276, 30036.
- 6) A.R. Hurshman, C. Krebs, D. E. Edmondson, B. H. *Biochemistry* 1999, 38, 15689

直接イオン化による溶質ラジカルカチオンの発生と パルスラジオリシスを用いた直接観測

産研ナノファブ리케이션研究分野^a

神戸正雄^{a*}、菅晃一^a、楊金峰^a、田川精一^a、吉田陽一^a

Direct ionization-driven solute cation radical formation and its observation by means of pulse radiolysis

Dept. of Advanced Nanofabrication^a

Masao Gohdo^{a*}, Koichi Kan^a, Jinfeng Yang^a, Tagawa Seiichi^a, Yoichi Yoshida^a

Direct ionization-driven solute cation radical formation method was developed using considerably concentrated solution. The obtained solute radical cations were observed in the THF solution by means of pulse radiolysis. This technique enables diffusion-less cation formation which is needed for the observation of early stage processes to reveal cation reactions including self-decomposing reaction and reactions with the solvent molecules.

放射線誘起化学反応において、イオン化で生じる過剰電子だけでなく、イオン化を受けた親分子であるラジカルカチオンの反応も重要である。放射線誘起化学反応、特に溶液中の反応解析において有用なパルスラジオリシス法では、これまで主に溶媒からのホール移動を用いたラジカルカチオンの生成を利用してきた。主としてジクロロメタン等のハロゲン化溶媒を用いており、この手法はラジカルカチオン観測には優れた方法である。しかし、溶媒のラジカルカチオンから観測対象の溶質分子へのホール移動反応が律速となるため、時間分解能に制約を与えている。また、ラジカルカチオンの反応性を研究する、という観点からは、研究対象のラジカルカチオンを放射線により直接作り出す必要がある。そこで、溶質を超高濃度にするこゝで、パルス放射線の時間幅でラジカルカチオンを発生させ、直接イオン化によるラジカルカチオンの発生と観測を行った。このような電子ビームのパルス幅でラジカルカチオン生成時間を決めることができる手法は、フェムト秒パルスラジオリシス等の高時間分解計測の時間分解能を活かす上でも重要となる。

パルスラジオリシス測定は、阪大産研・量子ビーム科学研究施設にてLバンド電子線ライナックを用い、

電子線エネルギー26.5 MeV、パルス幅 8 ns、~65 Gy/pulse で行った。テトラヒドロフラン (THF) に 0.010~2.5 Mのビフェニル (Biph) を溶解させ、アルゴンバブリングにより脱酸素し、サンプル溶液とした。ここで、2.5 Mでは、Biph分子1つに対して溶媒であるTHF分子が3分子程度という濃度で、ほぼ飽和濃度 (~3 M) である。

ナノ秒パルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトルは、10 mM等の低濃度ではBPラジカルアニオン (Biph⁻) のみの吸収が観測された。一方、1.0 Mや2.5 Mでは、Biph⁻に加え、Biphラジカルカチオン (Biph⁺) の吸収スペクトルが同時に観測された。また、同時に励起三重項 (³Biph^{*}) のT-T吸収も観測された。カチオン補足剤のトリエチルアミン添加により、Biph⁺の吸収が消失したことと、既報によるBiph⁺の吸収スペクトルの特徴から、電子線の少苦節イオン化によるBiph⁺の生成が確かに観測されたと結論できる。¹

Reference

- 1) M. Gohdo, S. Tagawa, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida: *Radiat. Phys. Chem.* (2022) *in press.*

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

チオウラシル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・産研励起材料化学研究分野^b

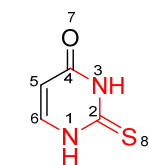
藤乗幸子^{a*}、小阪田泰子^b、誉田義英^a、藤塚 守^b

Formation and Structures of Thiourea Dimer Radical Cation by during Pulse Radiolysis
Research Laboratory for Quantum Beam Science^a, Dept. of Material Excitation Chemistry^b

Sachiko Tojo^{a*}, Osakada Yasuko, Yoshihide Honda^a, Mamoru Fujitsuka^b

We have developed the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy (ns-TR3) during pulse radiolysis. The oxidation of 2-Thiouracil (2-TU) with hydroxyl radical (OH•) in aqueous solution lead to the formation of intermolecular σ -dimer radical cation (2-TU₂⁺) with two-center three-electron bond between two sulfur atoms (2c-3e S··S). The ns-TR3 spectrum of 2-TU₂⁺ shows peaks at 222, 295 (2c-3e S··S stretching), and 441 cm⁻¹ (C-S and ring stretching), while the C=S and C-N stretching vibrations at 463 and 715 cm⁻¹, respectively were not observed. This is the first report on the ns-TR3 direct measurement of 2c-3e S··S of dimer radical cation in thiouracil 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、図1に示す2-チオウレア(2-TU)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。



2-thiouracil
(2-TU)

Figure 1. Molecular structures of 2-Thiouracil used in this study.

2-TU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。

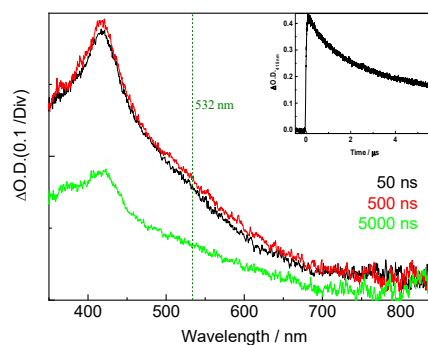
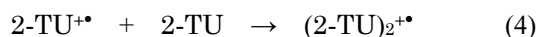
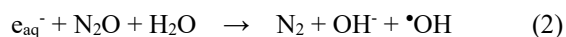
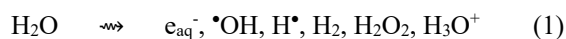


Figure 2. Transient absorption spectra obtained during pulse radiolysis of 2-TU (5 mM) in pH 7 MilliQ (N₂O atmosphere). Inset shows a time trace of the transient absorption at 415 nm.

•OHによる一電子酸化(式3)、二量化反応(式4)を経て415 nmに吸収を持つ分子間ダイマーラジカルカチオン2-TU₂⁺が生成する。

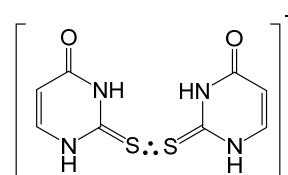


Figure 3. 2-TU₂⁺ with two-center three electron S-S bond

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

(2-TU)₂^{•+}は二中心三電子 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。

(2-TU)₂^{•+}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、(2-TU)₂^{•+}の時間分解ラマンスペクトルを測定した。基底状態2-TU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)。

2-TUでは463 cm⁻¹(N-C stretching)、715 cm⁻¹(C=S stretching)、1221 cm⁻¹(N-C stretching)、1628 cm⁻¹(C=C stretching)が観測された。一方、2-TU₂^{•+}ではこれらの463, 715, 1221, 1628 cm⁻¹のシグナルは消失し、新たに220, 295, 441 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2-TU₂^{•+}で観測された222, 295cm⁻¹の過渡ラマンシグナルは、2-TU₂^{•+}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。計算結果とも一致した。

2-TUおよび(2-TU)₂^{•+}の最適化構造とスピン密度を図5に示す。2-TUとのC-S結合距離は1.666から1.724 Åと増加、C-N結合距離は1.369から1.350 Åと減少し二量化によるS··S結合生成が示された。また2-TU₂^{•+}のスピン密度は2つのS上に局在化していることも示された。昨年報告したDMTU₂^{•+}の結果とも良い一致を示した(表1)。

今後タンパク質中における含硫黄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、各過渡ラマン分光により構造情報と速度論的知見を得ていく予定である。

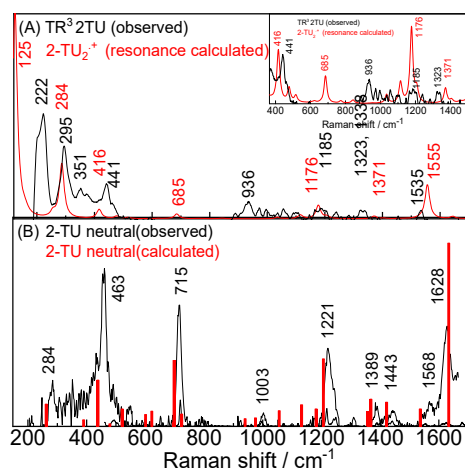


Figure 4. (A) ns-TR³ spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of 2-TU (5 mM) in N₂O-saturated aqueous solution. Probe: 532 nm (black). Red line shows the Raman spectrum of 2-TU₂^{•+} calculated by TDDFT at UB97X/6-31G(d) level. (B) Raman spectrum of neutral 2-TU in aqueous solution. Probe: 355 nm (black). Vertical red lines show the Raman peaks of 2TU calculated by B3LYP/6-31G(d)

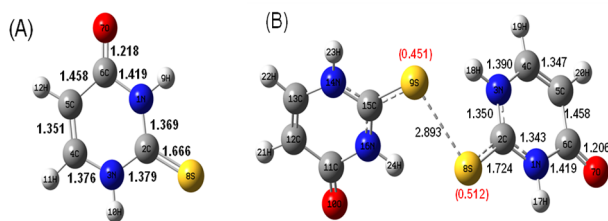


Figure 5. Optimized structures of (A) 2-TU and (B) 2-TU₂^{•+} obtained by using DFT calculations at B3LYP/6-31G(d) level. Numbers in black are calculated bond lengths (Å). The yellow, red, and blue colors show S, O and N atoms, respectively. Spin densities of the two sulfide atoms of 2-TU₂^{•+} are given in red parentheses.

Table 1 λ_{max}, S··S and C-S Raman shifts, S··S distance, changes in C-S bond length and Mulliken Spin Densities for 2-TU₂^{•+} and DMTU₂^{•+}.

Dimer radical cation	λ _{max} (nm)	ν _{S-S} (cm ⁻¹)	ν _{C-S} (cm ⁻¹)	S··S distance (Å)	ΔC-S bond length (Å)	spin density on S atom
2-TU ₂ ^{•+}	415	210, 295	441	2.893	+0.058	0.451 0.512
DMTU ₂ ^{•+}	415	210	467	2.879	+0.048	0.444 0.444

微細加工用レジストポリマーのパルスラジオリシス

産研量子ビーム物質科学分野

岡本一将^{*}、古澤孝弘

Pulse radiolysis of resist polymer for nano/microlithography

Dept. of beam materials science, SANKEN

Kazumasa Okamoto^{*}, Takahiro Kozawa

The demand for improved performance of resist materials is continually increasing with the development of EUV lithography. However, the detailed mechanism of acid generation mechanism in molecular level has not been clarified yet. Formation of the radical cations of polymer and deprotonation from the radical cations is an important reaction in order to evaluate acid generation. In this study, we investigated the dynamics of the radical cations of polymers as resist models by using the pulse radiolysis method.

現在、メモリやプロセッサなど半導体製品の製造において、リソグラフィ技術が微細加工に用いられ、その発展により集積化が進められている。また近年、極端紫外線(EUV)を光源とする EUV リソグラフィの導入が開始され、基板にパターンを転写するための微細加工材料であるレジストにおいて、主に EUV 光子(92.5 eV)による光電効果により誘起される放射線化学反応の重要性が高まりつつある。

一方で、半導体集積度を上げるために 10 nm 以下のレジストの解像度や 1 nm 以下の解像誤差(LER)が求められていることから、分子レベルでのレジストポリマーのダイナミクスの解明を行う必要がある。EUV 用化学増幅型レジスト用ポリマーとしては、従来の KrF, ArF リソグラフィで用いられてきた経緯からポリスチレン系およびポリメタクリレート系が想定される。本研究では、レジストのモデルの一つであるポリスチレン-アクリレート(PS-MMA)系共重合体に着目し、イオン化で生成するラジカルカチオンのダイナミクスについてパルスラジオリシス法によって調べた。

以前の研究より、ポリスチレンは、200 mM/unit 程度の濃度の塩素系溶媒中で、ポリスチレン分子にラジカルカチオンが生じ、分子内ダイマーラジ

カルカチオンに起因する電荷共鳴バンド(Charge Resonance (CR) band)を近赤外波長域に特徴的な吸収を示すことが知られているが、PS-MMA 共重合体中における正電荷の非局在性の程度についてその詳細は明らかにされていない。また、これを明らかにすることで、化学増幅型レジストの重要な機構であるポリマーのラジカルカチオン生成および脱プロトン反応に関する詳細なメカニズムの解明に結び付けることができる。

パルスラジオリシス実験は、阪大産研 L-バンドライナックを照射源とするナノ秒パルスラジオリシス装置を使用した。サンプルには Ar 飽和させたポリスチレンおよび PS-MMA の 1,2-ジク

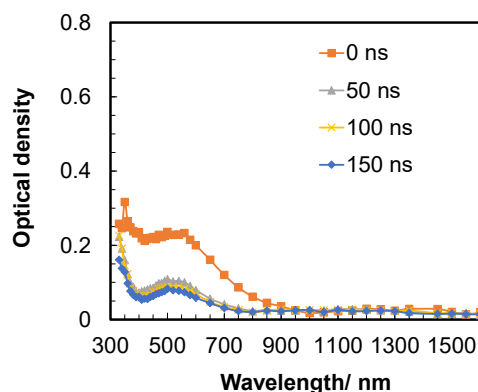


図1. ナノ秒パルスラジオリシスで得られた PS-MMA(交互共重合体)/1,2-ジクロロエタン溶液(50 mM/unit)のパルスラジオリシスの過渡吸収スペクトル(8 ns 電子線照射後 0~150 ns 後).

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

ロロエタン溶液を用いた。今年度は従来行っていなかった PS-MMA の交互共重合体溶液の測定を実施した。図 1 に得られた結果を示す。ランダム共重合体ではスチレンと MMA の 1 : 1 モル比の共重合体が近赤外領域にダイマーラジカルカチオンに起因する CR バンドを示すのとは異なり、CR band の吸収ピークは観察されず、MMA ユニットがポリマー鎖中の正電荷の非局在性に対し、スペーサ機能を果たすことが明らかとなった。ダイマーラジカルカチオンの生成はその安定性の獲得からラジカルカチオンからの脱プロトン反応がより起きにくくなると考えられるため、交互共重合体は化学増幅型レジストポリマーとしてより高い酸収率が期待される。

Reference

- 1) K. Okamoto et al., Radiat. Phys. Chem. 60 (2001) 417.

電子線照射による物質制御

産研量子ビーム発生科学研究分野

入澤明典

Material control by electron beam irradiation

Dept. of Accelerator Science

A. Irizawa

The purpose of this study is to research the irreversible changes of physical properties in solids due to electron beam irradiation. In general, the solid-state electronic state changes due to the introduction of defects by electron beam irradiation, but in this study, we will verify whether the effect differs depending on the electron beam of various pulse widths of this facility. The high-speed short-pulse electron beam is considered to affect materials as a short-term electric field change when passing through them. It is interesting to compare the effect of FEL irradiation which is also a high-speed electric field change. Semiconductor samples are irradiated with an electron beam having a pulse width of nanoseconds to picoseconds with the same dose, and the change in the electronic state is observed.

半導体への電子線照射は格子欠陥によるキャリアドープを生み、その電子状態を変化させ制御できることがよく知られている。実用的に用いられる手法のため、詳細な条件などは必ずしも明らかではない場合が多く、無数の研究結果から比較対象を抽出することは困難である。本研究では量子ビーム施設のLバンドライナックから得られる異なるパルス幅の電子線を制御し、高速で物質中を通過するパルス電子による電場の高速振動に着目してその効果を検討することを目的とする。LバンドではnCに及ぶ大電荷が発生でき、ピコ秒からナノ秒までの幅広い高速パルス電子線を物質に照射することが可能である。また、同じくLバンドライナックを用いて発生することのできるTHz・遠赤外自由電子レーザー (THz FEL) を用いた物質への照射実験もこれまで様々な形で展開してきており、高速電場振動の物質へ及ぼす影響という観点でも比較対象として興味深い。本研究では半導体を対象とし、第1回の照射実験を行った。後期の新規課題申請であったため残念ながら1回のみの実験であり、学外からの単独申請は不可能であるとのことで今後の展開は不透明であるが、施設利用方法が改変され学外からのビーム施設利用が可能となった暁には引き続き研究を進めたい。行った照射の効果については現在検討中である。

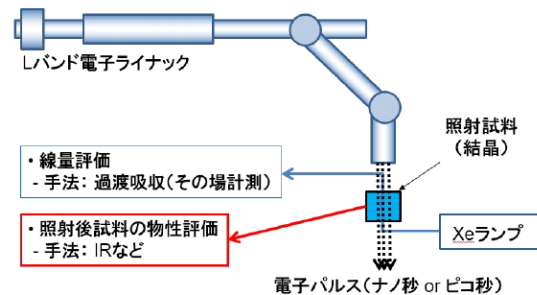


図1. 高速パルス電子照射実験の模式図

Reference

1. T. Kawasaki, A. Irizawa et al., Sci. Rep. **9(1)**, 1-8 (2019).
2. A. Irizawa et al., Condens. Matter **5(1)**, 38-1-14 (2020).
3. S. Macis, A. Irizawa et al., Condens. Matter **5(1)**, 16-1-10 (2020).

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き、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きた。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、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きた。波長選択性に関しては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。こ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た。本研究は、テラヘルツ・遠赤外領域で初めて観測されたLIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure)[1] に関して、その形成機構と物性解明のために必要な試料の作成を行った。図1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る大面積のLIPSS試料を作成した。今後、物質量の必要な分光

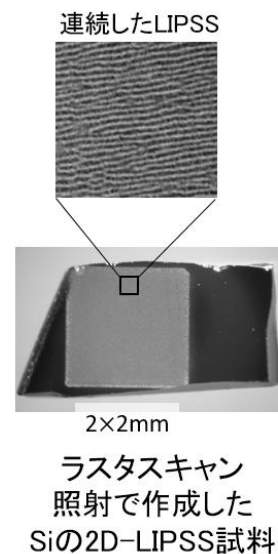


図1. Si ウエハに作成した 2D-LIPSS

計測やマクロな物性測定などに用いる予定である。直近では放射光を用いたXAFS測定、ESCAによる2次元マッピングである。外部からのFEL利用は現状不可能であるため今後の実験予定は未定であるが、制度改変が行われれば継続して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きた。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おこなった。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立することが目的であった。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合物に対する定性/定量分析能力 (透

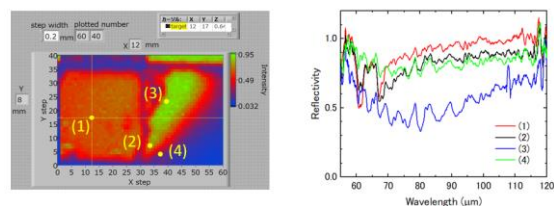


図1. 高分解能分光イメージングおよび任意位置での顕微分光測定結果

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)を調査した。図1に高速2D分光イメージングおよび任意位置での顕微分光例を挙げる。実用的な高い分析力が利用可能となった[1, 2]。今後は立命館大学SRセンターに拠点を移し、放射光を用いた赤外分光に加えてXAFSやESCAなどX線も積極的に用いた多角的な研究展開を行う予定である。産研量子ビーム施設でも今後外部からの利用が可能となった場合は必要に応じて研究を展開できればと考えている。

Reference

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

2. 西原 克浩 「量子ビームを用いた分光学的手法による腐食解析技術の開発」 日本鉄鋼協会 学術記念賞／白石記念賞 2022年

過渡赤外法を用いた酸化チタンのキャリアダイナミクスの観察に向けた装置の構築

産研励起材料化学研究分野^a、高等共創研究院^b、産研量子ビーム科学研究施設^c

小阪田泰子^{a,b}、藤乗幸子^c、藤塚守^{a*}

Transient infrared spectroscopy for observing carrier dynamics of titanium dioxide

Dept. of materials excitation chemistry^a, IACS^b,
Research Laboratory for Quantum Beam Science, SANKEN^c

Yasuko Osakada^{a,b}, Sachiko Tojo^c, Mamoru Fujitsuka^{a*}

We employed the transient infrared spectroscopy to characterize the carrier dynamics in titanium dioxide.

近年、酸化チタンに代表される半導体材料を用いた光触媒は、外壁のコーティング剤や抗菌・抗ウイルス剤として広く用いられている。半導体材料の光触媒に光照射を行うことで電子や正孔（光キャリア）が形成され、光触媒界面での酸化還元反応などが引き起こされるが、今後の反応効率の向上に向けては、より詳細な素過程の反応追跡が重要となる。これまでに過渡吸収測定法を用いた反応追跡が数多くなされてきたが、光触媒系での振動分光を用いた光キャリア追跡については検討例があまりない。例えば、将来的に、パルスラジオリシス法と組み合わせた酸化チタンなどの半導体材料の光キャリアダイナミクスについて調べることができれば、過渡吸収法との補完的な分光手法となり、光キャリアの反応過程の本質理解につながる可能性がある。そこで、本年度は、光触媒材料での、レーザー励起でのナノ秒時間分解過渡赤外分光装置の構築を試みた。¹

実験内容

過渡赤外スペクトルを測定するために用いた装置を、図1aに示した。サンプルには、代表的な酸化チタンであるP25を用い、CaF₂板2枚で1 mg程度を挟むことで、サンプルホルダに設置した。Nd-YAGレーザーからの355 nmレーザー光（パルス幅 5 ns）を照射し、赤外光源からの赤外光をプローブ光として用い、透過型で測定を行った。その結果、1700 cm⁻¹での過渡吸収の減衰が見られ、バンドギャップ励起により形成さ

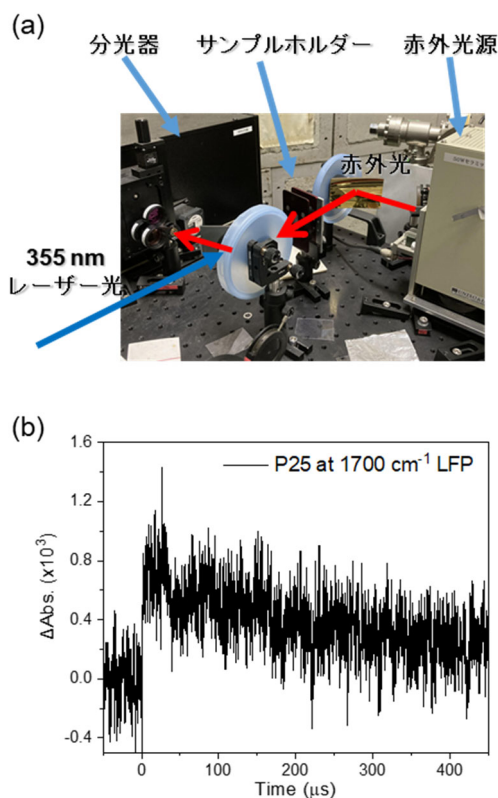


図 1. (a) 装置の外観写真と (b) 1700 cm⁻¹ での過渡吸収の時間変化。

れた光キャリアの再結合に帰属した (図1b)。² 今後は、さまざまな半導体材料での過渡赤外分光や、パルスラジオリシスと組み合わせた反応過程の解析などに展開する。

References

- 1) Y. Paz *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter.* **2019**, 31, 5030.
- 2) Yamakata *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **2021**, 119, 133905.

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, measurements of two undulators 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。2021年度に、ピコ秒レーザーの発振器部および増幅部の修復を行い、ピコ秒レーザーによる電子ビーム発生は利用可能な状況にある。

フォトカソードRF電子銃にいずれかのレーザー(紫外光パルス)を入射し、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変換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°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ための二台のアンジュレータの磁場測定を行ったので、その結果について報告する。

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

2. アンジュレータの磁場測定

レーザー変調の効果の最適化を行う場合は、光源として使用した場合のアンジュレータの発振波長と使用するレーザーの波長を一致させる必要がある。電子ビームエネルギー32.5 MeV ($\gamma \approx 64.6$)において、既存のレーザー波長800 nmを考慮し、アンジュレータの基本波の共鳴波長で800 nmを満たすような周期長を検討した。その結果、磁場周期長を6.6 mmとし、K値/磁場振幅が、0.15/0.25 Tであれば共鳴条件を満たすことが分かった。

2つのアンジュレータを準備し、磁場 B_y の測定を行った。図1は測定系を示す。ホール素子 (THS106A) をアンジュレータ中で掃引し、ステージのパルス移動完了トリガでホール素子の出力電圧をDAQ(Data Acquisition)により測定した。

図2にアンジュレータの端の数周期の磁場分布測定結果を示す。図2 (a)は製品(product)の測定結果であり設計通り0.25 Tの磁場を達成していることが分かった。Figure 2(b)は試作品(prototype)の測定結果であり、ギャップ長 g を調整して変化する磁場分布を示し、0.2~0.4 Tまで調整可能であることが分かった。今後、磁場分布の解析を行い、アンジュレータの改良の検討を行う。一方、Elegant計算コードを用いて、レーザー変調の程度(バンチング因子等)の電子ビームエネルギー(中心値、幅)依存性の調査も行う。最終的にレーザー変調実験へ展開する。

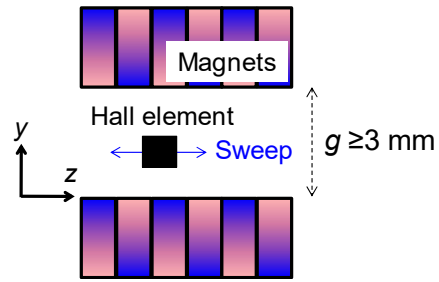


図 1 測定系

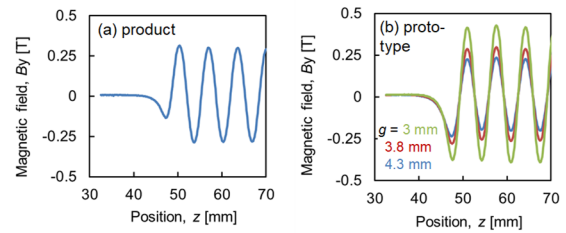


図 2 測定結果

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^a、阪大院工ダイキン協働研究所^b

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,

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、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、フッ素系/非フッ素系モノマー等をグラフト反応(前照射法)させることによる親水あるいは撥水性等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、フッ素系フィルムの成形性を改善することを目的として、フッ素系フィルムに対してフッ素系モノマーのグラフトを検討した。フッ素系高分子は、解離的電子付加反応を経由して高分子鎖にラジカルを形成するが、パーフルオロ系では、β切断により分解反応が優先する。このため、低線量でのEB照射により基材の分解が少ない状態でグラフト反応を検討した。

EB装置のスペックから、下限の吸収線量を測定した結果は、電圧250kV、電流値1mAで、搬送速度20m/minで、8.33kGy/passであった。この条件で、フィルムに照射を行い、フッ素系モノマーを60℃で最大48時間反応させた。得られたサンプルを3M社製のNovoc7200により洗浄し、乾燥させたのち反応前後の重量変化からグラフト率を算出した結果、反応時間に対して3~5%で飽和することがわかった。グラフトにより、降伏点強度やヤング弾性率は向上しているものの破断強度が低下した。以上の結果から、8.33kGyの低線量でも基材の分解が一部起きている可能性があることがわかった。

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。

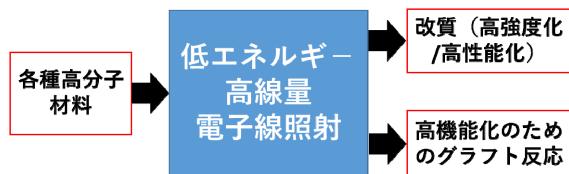


Fig.1 Functionalization of polymer materials by low energy and high dose electron beam

コバルトからの γ 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^a、阪大工学研究科ダイキン協働研究所^b

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

Development of functional materials using γ -rays irradiation

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

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

A radiation-induced graft-polymerization was studied for the purpose of improving the formability of the fluorine-based film. The G value of radicals of the fluoro-resin used for this experiment was about 0.9 - 1.0 from the ESR measurement. As a result of performing a graft reaction using various fluorine-based monomers (C6SFA, C6SFMA, C6olefin, H2penten, 6FD), it was found that although the graft reaction proceeds in each case, the ease of grafting differs depending on the type of monomer.

放射線による産業利用において、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。本研究ではフッ素系フィルムの成形性を改善することを目的として、グラフトの検討を行った。2種類のフッ素系樹脂のペレット試料に対してフッ素系モノマーのグラフトを検討するため、それぞれの試料について、グラフト反応の開始点となるラジカル挙動をESRにより評価した。

フッ素系樹脂ペレットを酸素フリーに調整したガラスサンプルに封緘し γ 線を用いて照射を行った。照射後、熱処理によるラジカルの失活挙動をESRにより室温で観察した。また、照射後、フッ素系モノマーをグラフト重合した。

2種類の試料ともラジカル収量は、線量とともに線形的に増加し、50kGy程度から飽和が始まった。線形領域の傾きを使ってラジカルのG値を算出した結果、0.9~1.0程度であった。

Fig.1に各温度で熱処理を30分行った時のラジカル失活挙動を示す。熱処理によりどちらの試料も80°C以上でラジカルは失活が大きく進行した。各温度でのラジカルの経時変化を調べた結果、80°Cでは、1時間の熱処理で初期の収量の4割以下になったことから、グラフト反応は、80°C未満で行う方がよいと考えられる。

ラジカル挙動の結果をもとに60°Cでグラフト実験を行った。各種フッ素系モノマー（C6SFA,C6SFMA,C6olefin,H2penten,6FD）を用いてグラフト反応を行った結果、いずれもグラフト反応は進行するもののモノマーの種類によってグラフトのしやすさが異なることがわかった。

最後に、 γ 線照射実験にあたり、施設の福井様、古川様はご協力いただきました。感謝申し上げます。

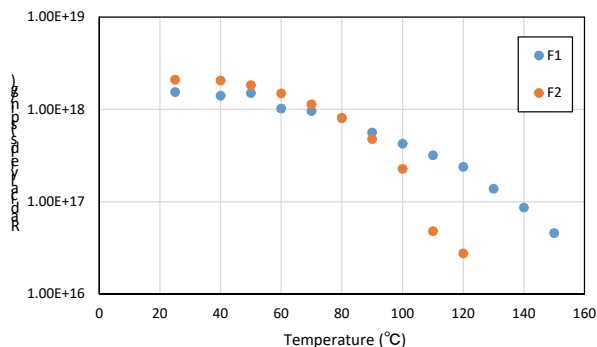


Fig.1 各温度で熱処理を 30min 行った時のラジカル失活挙動：室温・酸素フリー照射，49.5kGy，大気暴露後，室温観測

パルスラジオリシス法を用いたイリジウム錯体のシンチレーション過程の観察

産研励起材料化学研究分野^a、高等共創研究院^b、産研量子ビーム科学研究施設^c

小阪田泰子^{a,b*}、Zuoyue Liu^a、藤乗幸子^c、川井清彦^a、藤塚守^{a*}

Observation of scintillation process on iridium complexes during pulse radiolysis

Dept. of materials excitation chemistry^a, IACS^b,
Research Laboratory for Quantum Beam Science, SANKEN^c

Yasuko Osakada^{a,b*}, Zuoyue Liu^a, Sachiko Tojo^c, Kiyohiko Kawai^a, Mamoru Fujitsuka^{a*}

Pulse radiolysis were carried out to investigate the photochemical properties on iridium complexes.

近年、イリジウム錯体は、有機ELや可視光レドックス触媒に用いられるなど、りん光材料としての励起三重項からの発光を利用した応用がなされている。¹一方、以前に、我々は、このイリジウム錯体を含有したナノ粒子で、X線発生装置のX線管印可電圧50 keVで発生した白色硬X線励起による可視光発光を報告している。²今後の硬X線励起発光を用いたイメージングや生体機能操作への利用の可能性が示唆されたものの、治療にも用いられているLINACでの電子線照射条件下でのイリジウム錯体のシンチレーション過程については、いまだ検討されていなかった。今回、ナノ秒パルスラジオリシス法を用い、イリジウム錯体の電子線励起による発光および励起三重項状態を観察し、その溶液中でのシンチレーション過程の特性を調べた。

実験内容

パルスラジオリシス法での測定では、Ir(dfppy)₃のトルエン溶液 ($Abs_{355} = 1.5$)を調整し (図1a)、Ar雰囲気下、量子ビーム科学実験施設のLINAC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。図1bにナノ秒領域での時間分解過渡吸収スペクトルを示した。500 nm付近の発光と450 nm付近の吸収の減衰が見られ、それぞれの減衰の時定数は0.7 μ sと一致し、さらに酸素による消光が見られた。これらは、電子線励起による励起三重項形成を経たシンチレーション過程が見られたことを示している。今

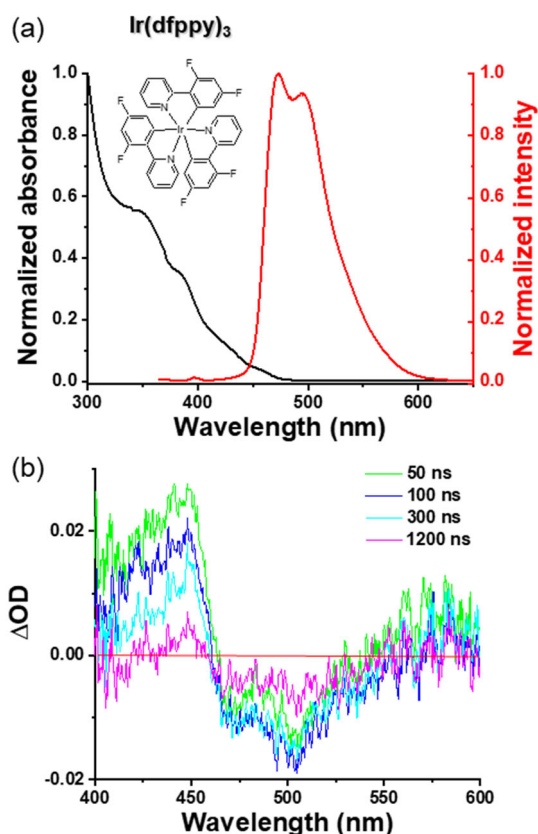


図 1. (a) 用いたイリジウム錯体 Ir(dfppy)₃ の吸収・発光スペクトル (励起波長 355 nm) (挿入図) Ir(dfppy)₃ の化学構造。(b) LINAC での電子線照射後の過渡吸収スペクトル。

後、配位子の異なるイリジウム錯体での検討を行い、シンチレーション過程の一般性を調べる。

References

- 1) N. Armaroli *et al.* *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1492.
- 2) Y. Osakada *et al.* *Chem. Commun.* **2013**, 49 4319.

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^{*}、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^{*}, 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 beam should be reduced to around 10 eV to be stored in the straight beamline before pulsing. In this year, the re-emitted positrons from the re-moderator were transported to the downstream beamline.

1. はじめに

低速陽電子ビームの利用方法の1つに陽電子寿命測定があるが、この測定を行うためには高繰り返しの短パルス陽電子ビームが必要である。150MeV Sバンド電子ライナックで生成される陽電子ビームのパルス幅、繰り返しは基本的に電子ライナックの電子ビームと同じであり、パルス幅も長く、繰り返しも少ないためこの目的では使用できない。このためソレノイドコイル磁場でガイドされた陽電子ビームを一度直線部で蓄積し、高繰り返しで再度パルス化する必要がある。陽電子発生部から輸送されてくる陽電子のエネルギーは800eV程度であり、蓄積するためには陽電子ビームの輸送エネルギーを10 eV程度まで下げる必要がある、これには陽電子の再放出現象を利用する。昨年度は輸送された陽電子ビームをリモデレータまで輸送することができた。今年度はリモデレータからの再放出陽電子ビームの確認、及びその後の陽電子ビームの蓄積、パルス化を目標とした。

2. 再放出陽電子ビームの輸送

陽電子再放出部を図1に示す。陽電子は磁力線に沿って輸送されるため、磁力線はリモデレータの上流側からも下流からもリモ

デレータに向かうようにリモデレータ前にソレノイドコイルを設置している。このままではリモデレータから再放出した陽電子は再び上流側に輸送されてしまうため、リモデレータ前に平行平板による電場を作り、 $E \times B$ ドリフトにより、リモデレータから再放出された陽電子ビームが磁力線を乗り越えて下流側に進むようにしてある。上流側の磁力線と下流側の磁力線が合流する部分では、磁力線が歪み磁力線に沿って輸送される陽電子ビーム径も著しく変形し、上下に引き伸ばされる。またこの部分では曲率ドリフトにより紙面に垂直方向にドリ

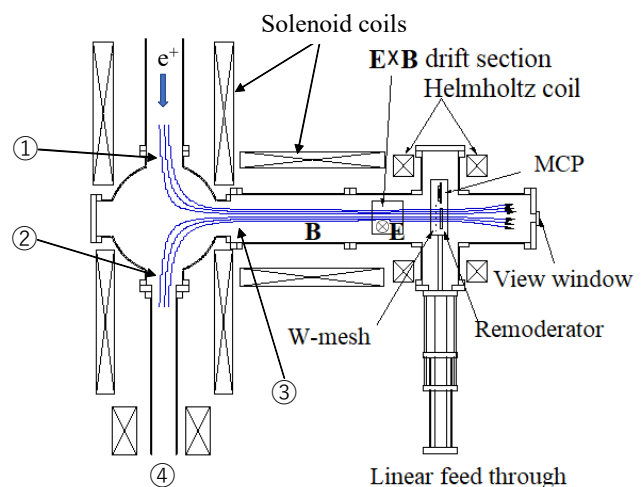


図1 陽電子再放出部

フトも発生する。リモデレータ上にうまく輸送されるようにするため、図1の①の位置に四重極の電場を作り、磁場が合流する前に①の場所では変形を補正するようにしている。また同じ①付近には曲率ドリフトを補正するためのコイルも設置している。一方、下流側の②の場所でも同様に変形を再度修正するための四重極電極とドリフトによる位置調整用のコイルが設置してある。前年度の実験では陽電子ビームがリモデレータに全て入射するように、四重極電場やコイル電流を調整することにより位置及び形状を制御することができた。代表的ビーム像を図2に示す。

今年度リモデレータからの再放出陽電子ビームを下流側に輸送しようとしたところ、図1②の位置の四重極電極に当たってしまい、既設のコイル電流やビームエネルギー、ドリフト電場などの調整を行ったが、四重極電極の中心付近にまでビームを移動させることができなかった。このため再放出ビームの軌道を確認するため新たに粒子軌道計算を行うとともに、軌道を補正するための新たなガイドコイルの設置場所や磁場強度を求めた。実際補助用ガイドコイルの製作も行い、図1③の場所等に設置しビーム軌道の修正を試みたが、まだ四重極の中心付近を通すことがうまくできていない。しかしビーム形状が扁平のままではあるが、一応図1④の位置でビーム径が1 cm程度の陽電子ビーム像を観測することができた。一連の陽電子ビーム像を図2に示す。まだビーム形状が歪んでいるため更なるコイル電流、電場等各種パラメータの調整が必要である。特に図1③の位置に四重極電極やドリフト補正コイルがあり、軌道の修正を難しくしているため、特に四重極電極の位置をもっと下流側に移動する必要がある。今年度陽電子の蓄積実験は可能となったが、陽

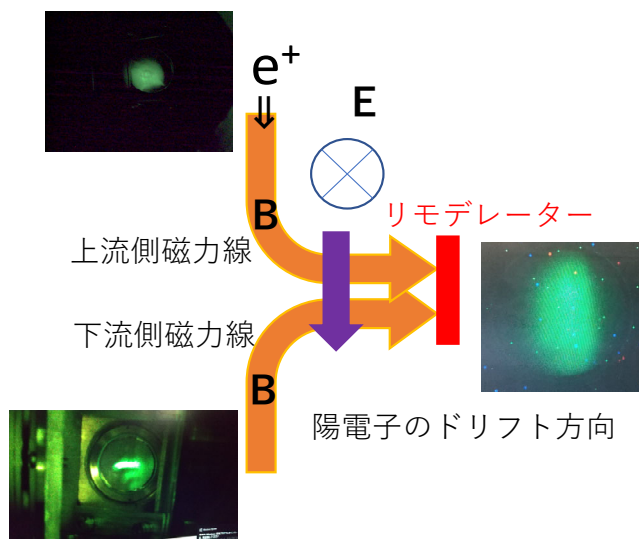


図2 リモデレータ前後での陽電子ビーム像

電子ビーム軌道の調整に時間がかかり、陽電子ビームのパルス化には至らなかった。

3. まとめ

ここ数年、Sバンドライナックを使った陽電子ビームの利用再開を目指して取り組んできたが、特にSバンドライナックの故障が頻発し、陽電子ビームを利用するまでには至らなかった。今回リモデレータからの再放出陽電子量も依然とそんな量しか得られていないと思われる残念な部分もあるが、諸般の事情により今年度で本研究テーマを終了する。

千葉石に含まれる2種類の有機ラジカルの熱安定性の評価 ～ESR年代測定に向けて～

神戸大学 人間発達環境学研究科^a、岡山理科大学 生物地球学部^b

磯谷舟佑^{a*}、横山優花^a、西戸祐嗣^b、谷篤史^a

Investigation on thermal stability of two organic radicals in chibaite for ESR dating

Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University^a,
Faculty of Biosphere-Geosphere Science, Okayama University of Science^b

Shusuke Isogai^{a*}, Yuka Yokoyama^a, Hirotsugu Nishido^b, Atsushi Tani^a

Chibaite, one of silica clathrates, has a framework structure with cage-like voids occupied by guest species. From the result of annealing experiments of untreated chibaite, methyl and *tert*-butyl radicals in chibaite were thermally stable up to 240 °C, meaning that ESR dating could be applicable. A preliminary ESR age of chibaite was estimated to be 65 ± 17 ka, which was not consistent with the expected geological condition of the formation and closure temperature of chibaite. Since the thermal stability of these radicals seems to be affected each other, we need conduct further annealing experiments to obtain accurate total dose of natural radiation for ESR dating of chibaite.

千葉石とは、二酸化ケイ素(SiO₂)がかご状の結晶構造(シリカクラスレート)を形成し、そのかごの中に炭化水素などのガス分子を包接している化合物で¹、天然のガスハイドレート(メタンハイドレートなど)と同様の包接化合物である。天然ガスハイドレート構造II型にあたる結晶構造をもち¹、メタンやエタンに加えて、天然ガスハイドレート構造I型には入らないプロパンやイソブタンといった大きな炭化水素ガスも包接されている。千葉石は、千葉県南房総市荒川の前期中新世の海洋堆積岩層を高角に切るような石英脈から発見され、堆積岩層の形成の後に千葉石は生成されたと考えられているが、千葉石の生成年代についてはよく分かっていない。千葉石には天然の試料にメチルラジカルや*tert*-ブチルラジカルなどのラジカル種が残存していることが示されている²。これらの有機ラジカルを用いて千葉石のESR年代測定ができるかもしれない。

ESR年代測定とは、自然放射線による放射線損傷(欠陥)が蓄積している天然鉱物や化石に対して、人

為的に放射線を照射することにより自然放射線による総被曝線量を評価し、これを線量率で割ることにより天然鉱物や化石の年代値を評価する方法である。ESR年代測定を行うためには、放射線照射線量に対してESR信号がどのように応答するかについて調べなければならない。また、ESR年代の上限は、試料中の欠陥やラジカル種の熱安定性やその量の飽和のしやすさによる。これまでの研究から、千葉石に含まれるメチルラジカルは天然の状態で飽和している可能性があり、*tert*-ブチルラジカルはγ線照射に対してラジカル量が正の相関を示すことが分かっている。しかし、それぞれのラジカルの熱安定性については詳しく分かっていない。よって、本研究は、千葉石の2つの有機ラジカルの熱安定性、および高温域でのラジカル量の増減の観察・評価を行うこと、ならびに千葉石に含まれる有機ラジカルから総被曝線量推定と生成年代の評価を行うこと目的とした。

天然の千葉石を乳鉢で砕き、γ線照射試料1粒と未照射試料1粒を準備した。それぞれ小型電気炉を

* S. Isogai, 203d401d@stu.kobe-u.ac.jp

用いて試料を150-420 °Cの範囲で30 °Cずつ昇温させ、それぞれ15分間ずつ加熱する等時アニーリング実験をし、都度ESR測定を行い、ラジカル種の熱安定性を評価した。次に、天然の千葉石試料2つを用意し、 γ 線照射をそれぞれの試料に5回繰り返し、都度ESR測定を行い、千葉石の総被曝線量を評価した。計測には、Xバンド(9 GHz)ESR分光器を用いた。磁場変調は100 kHz, 0.1 mT, マイクロ波強度は1 mWで測定した。

γ 線未照射試料の等時アニーリング実験の結果をFig. 1に示す。メチルラジカルとtert-ブチルラジカルともに240 °C以降でラジカルが消失することが分かり、これはESR年代測定で使われている石英のAl中心やTi中心の熱安定性と比べても同等の熱安定性であると考えられる³。 γ 線照射によるtert-ブチルラジカルの増加量をFig. 2を示す。この結果からtert-ブチルラジカルを用いて千葉石の総被曝線量を推定したところ、 30 ± 8 Gyであった。千葉石の年間線量率は0.46 mGy/yrと推定され、年代値は、 6.5 ± 1.7 万年と推定された⁴。房総半島南部の平均隆起速度から算出すると^{5,6}、深度100-160 mの位置でラジカルが蓄積され始めたと考えられる。ESR年代測定に使われている石英のAl中心やTi中心の閉鎖温度は80 °C以上であり³、同等の熱安定性があるtert-ブチルラジカルも同様の閉鎖温度を持つと考えられる。千葉石が生成されたと考えられる環境が深度1.5-3.0 kmで温度は50-80 °Cと想定され¹、千葉石の生成のちそのまま隆起したと考えるならば、ラジカルは160 mよりも深い深度から蓄積され始めてもよいと考えられ、今回の結果とは合致しない。

原因としては二つ考えられる。一つ目は、今回の実験では不安定なラジカル種を取り除くためのアニーリング処理をしていないため、不安定なtert-ブチルラジカルが残存している可能性があることである。そのため、低温でのアニーリング処理を行う必要があると考えられる。二つ目は、アニーリング実験の結果から、180-270 °Cでメチルラジカルとtert-ブチルラジカルの量に逆相関があり、ラジカル同士の関係を考慮

する必要があることである。これらの相関関係の原因の一つとしては、ガスハイドレートでは確認されているかご構造のケージ面を介した水素原子移動現象が考えられる。千葉石の年代測定に向けて、より詳細な総被曝線量を評価するために、等温アニーリング実験を進める必要があると考えられる。

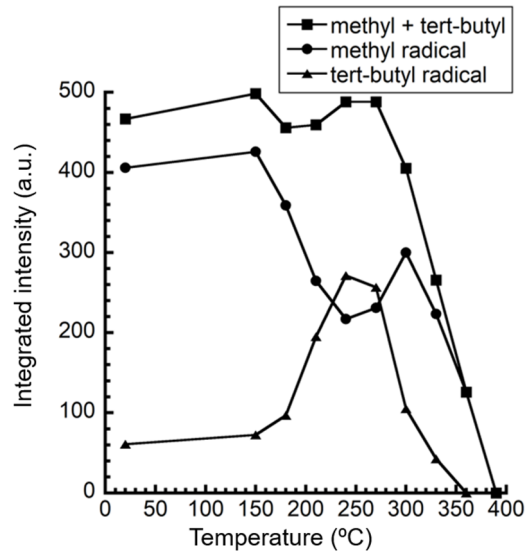


Figure 1 γ 線未照射試料を用いた等時アニーリング実験におけるラジカル量の変化

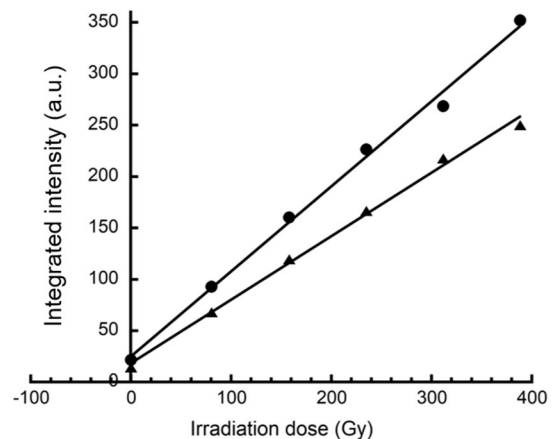


Figure 2 γ 線照射による千葉石のtert-ブチルラジカル量の線量応答性

Reference

- 1) K. Momma *et al.*: *Nature Comm.* 2 (2011) 199.
- 2) 楠木健太: 卒業論文 (2019).
- 3) S. Toyota and M. Ikeya: *Geochem. J.* 25 (1991) 437.
- 4) 松田秀晴と湊進: *Radioisotopes* 48 (1999) 760.
- 5) 中田高 他: *地理学評論* 53-1 (1980) 29.
- 6) 菊池隆男: *第四紀研究* 40 (2001) 267.

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^a

秋山庸子^{a*}, 國徳祐太^a, 太田明左人^a

Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet
– Effect of Cryogenic Irradiation –

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

Yoko Akiyama^{a*}, Yuta Kunitoku^a, Asato Ohta^a

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 embrittled at low temperature, both the mechanical strength and the insulation performance could be decreased. In this study, glass fiber reinforced plastic (GFRP) made of glass cloth and epoxy resin was fabricated, and irradiated with γ -ray at room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature (LNT). Then we conducted dielectric breakdown test at RT and LNT to evaluate the irradiation effect at low temperature of GFRP.

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/m², $E > 0.1$ MeV), 極低温 (4.2 K), 最大 43 MPa 程度の層間せん断応力, 10 kV 以上の遮断電圧等の厳しい環境にさらされる。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、 γ

線の吸収線量と照射環境 (室温, 液体窒素温度) を変化させ、室温下と液体窒素温度下で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、低温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

ガラスクロスとエポキシ樹脂を用いて GFRP を作製した。この図1の左下に示す形状に加工したのち、⁶⁰Co 線源を用いて、線量率 84 kGy/h, 室温・大気雰囲気中, 液体窒素温度・窒素雰囲気中で γ 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、室温下と液体窒素温度下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。

また、上記と同じ方法で作製した GFRP を、電子スピン共鳴装置 ESR 測定用に $2.5 \times 2.5 \times 40$ mm の

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

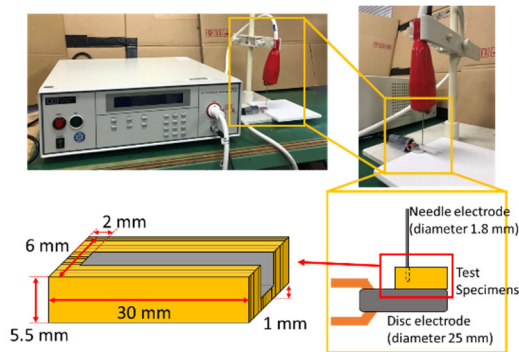


図1 絶縁破壊試験の試験体系

大きさに加工した試験片も作成した。上記と同じ条件で γ 線照射を行い、照射後の試験片に対してESR(JES-RE2X, JEOL)を用いて室温大気雰囲気下でESR測定を実施した。中心磁場は336.0 mT, 測定周波数は9.733 GHz, マイクロ波パワー1.0 mWとした。

3. 結果と考察

図2に絶縁耐力の吸収線量依存性を示す。ここで、 γ RTは γ 線をRTで照射、eLNTは絶縁破壊試験をLNTで実施を示す。RT照射(点線)では、LNT照射(実線)よりも照射により絶縁耐力が増加する傾向を示した。これは、RT照射では架橋反応が促進されて分子密度が増加した一方で、LNT照射では分子運動が制限され、架橋反応よりも分解反応が優位になったことが考えられる。

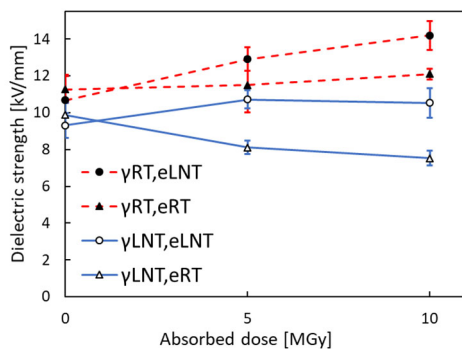


図2 RT・LNT照射した試験片のRT・LNTでの絶縁耐力の吸収線量依存性

一方、絶縁破壊試験温度に着目すると、RTよりLNTのほうが、照射により絶縁耐力が増加した。この原因としては、分解反応で生成した材料中の空隙が、低温による材料の収縮によって埋められたことによって分子密度が増加したことが考えられる。また、LNTでは電子が持つ熱エネルギーが低下するため、絶縁破壊現象を起こすためにより大きな電圧が必要となったことが考えられる。

次に、ESR測定の結果を図3に示す。RT照射では、ラジカル量が吸収線量7MGy付近で極大値を持ち、それ以上では減少する傾向があったのに対し、LNT照射ではラジカル量が比較的少なく、吸収線量の増加に伴って単調に増加する傾向が見られた。このことは、RT照射では高吸収線量で架橋反応が優位となり、LNT照射では高吸収線量で分解反応が優位となることを示唆している。この結果は、絶縁耐力試験において、RT照射のほうがLNT照射に対して絶縁耐力が高かった結果を支持するものである。

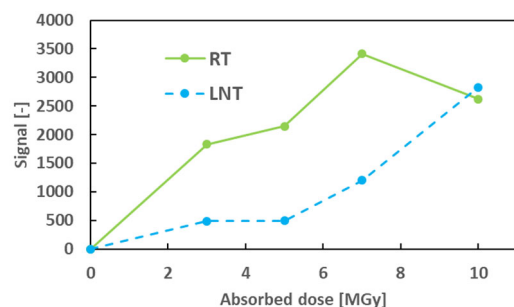


図3 ESRシグナルのピーク強度の吸収線量依存性(RT照射, LNT照射)

4. まとめ

本研究により、照射温度および試験温度により材料の照射効果や性能が大きく異なることが明らかとなり、実際の使用環境である低温下において材料の性能を評価する必要性が示唆された。

今後は、より実際の使用環境に近い液体ヘリウム温度(4 K)において同様の実験を行うことで、低温が材料に与える影響を評価する予定である。

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

テラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)により発生させた光音響波を高感度で観測するための装置改良を実施した。本装置を生体試料へ適用する前段階として、水・エタノール混合溶液を用いた液体構造と光音響波伝播との関係性を精査した。

【研究目的】

従来、圧電素子等の振動をもとにした液体中での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。これでは、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行うための装置の高感度化を実施した。

【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。その際、光音響波がより可視化しやすいサンプルセルを作成し光音響波観測を試みた。生体試料への適用の前段階として、水・エタノール混合溶液を用いた液体構造と光音響波伝播との関係性を精査し、図1に示すような結果を得た。

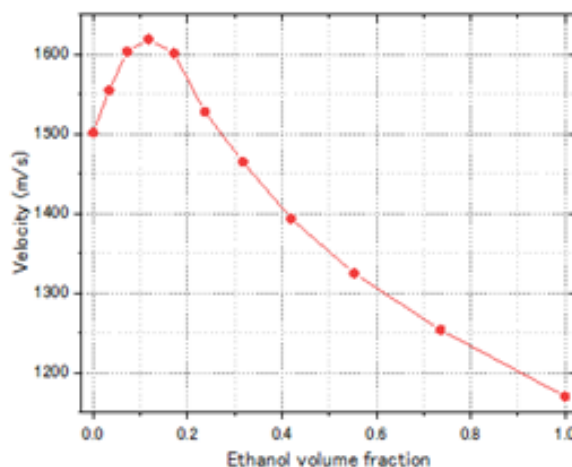


図1：光音響波の水エタノール混合溶液中の速度とエタノール体積分率との関係

【代表的な研究成果】

“Terahertz irradiation effects on the morphology and dynamics of actin biopolymer”, H. Hoshina, S. Yamazaki, M. Tsubouchi, and M. Harata, J. Phys.: Photonics, 3, 034015 (2021).

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, 野上光博^a, 人見啓太郎^a, 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

放射線検出器として用いられる TlBr における、放射線により生成した電子正孔対の再結合ダイナミクスを、パルスラジオリシスの手法により観測した。パルス電子線の線量を変化させて過渡吸収時間プロファイルを計測した。その減衰挙動は二次再結合により表され、再結合定数も異なるパルス線量の減衰について一致した。

【研究目的】

TlBr はその高い密度と有効原子番号から、ガンマ線の阻止脳が高く、また、適切なバンドギャップエネルギーを有していることから、ガンマ線用の半導体検出器としての開発が進んでいる。一方で、放射線により生成された電子正孔対が TlBr 中でどのような再結合挙動を呈するのか、明らかではない。そこで本研究では、パルスラジオリシスの手法により、電子正孔対の再結合挙動を、パルス電子線の線量を変化させて観測した。

【実施内容】

パルス当たりの線量を変化させてパルスラジオリシス測定を行った。大阪大学産業科学研究所のナノ秒領域での計測システムを利用した。600 nm での過渡吸収時間プロファイルを図 1 に示す。減衰挙動について、二次再結合での減衰を仮定した関数とのフィッティング結果も示す。良好なフィッティング関数が得られた。また、再結合定数として、100 Gy および 250 Gy の場合でそれぞれ、 $2.83 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ および $2.76 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ が得られた。これらの値の良好な一致からも、二次再結合であることが明らかである。

【代表的な研究成果】

(Invited talk) M. Koshimizu, S. Yamashita, Y. Muroya, Y. Fujimoto, K. Asai, "Analysis of Excited States Dynamics in Fluoride Crystals Using Transient Absorption Spectroscopy", PACRIM14, 2021 年 12 月 13~16 日, online.

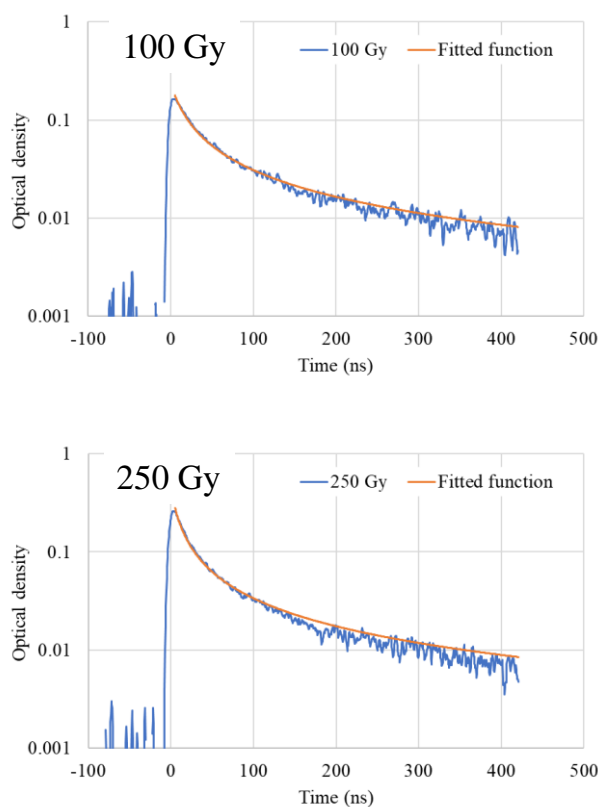


図 1 異なるパルス線量で励起した場合の TlBr の 600 nm の過渡吸収時間プロファイル

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, 伊藤辰也^a, 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 廃炉環境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）の評価・解明が急務である。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、照射直後の不均一領域（スパー／トラック）で起こるCl⁻による・OH捕捉の酸濃度依存性の解明・評価を進めた。

【研究目的】

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、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を行っているが、今年度は、シンプルな水溶液による海水の再現性確認、Cl⁻による・OH捕捉の酸濃度依存性の解明・評価等を進めた。

【実施内容】

これまで、海水に異なる濃度で溶存する2つ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（・OH）と2段階で反応することを実証し、海水中の水の分解収量等を評価した。ここで、1段階目のCl⁻の反応は酸濃度依存であるため、放射線エネルギーが付与された不均一領域（スパー／トラック）は酸性となり、この領域が拡張して均一な状態に至る極短時間内でのみ、この反応が進行する。従って、海水中の溶質との均一反応に関与する分解生成物の収量を高精度に評価・決定するには、照射直後に不均一領域で起こる、このCl⁻の反応を解明・評価する必要がある。

図1は海水と同じCl⁻濃度の水溶液中で生成した二量体ラジカルイオン・Cl₂の過渡吸収に及ぼす酸性度（pH）／水酸化物イオン（OH⁻）の影響を示す。NaOH添加（青）で・Cl₂の吸収は時間とともに減少するが、照射直後は添加の有無でほとんど変化しない。これは、ラジカル・Cl（・Cl + Cl⁻ → ・Cl₂）の生成が中和反応（H⁺ + OH⁻ → H₂O：青の場合は0.2 ns以内）より速く起こることを示している、このCl⁻の反応は一般的な反応（Cl⁻ + ・OH → ・ClOH）とは異なる、熱外反応（例：Cl⁻ + *H₂O⁺ → ・Cl + H₂O）であると考えられる。

【代表的な研究成果】

熱外反応速度（拡散動力学計算・収量評価で必須）

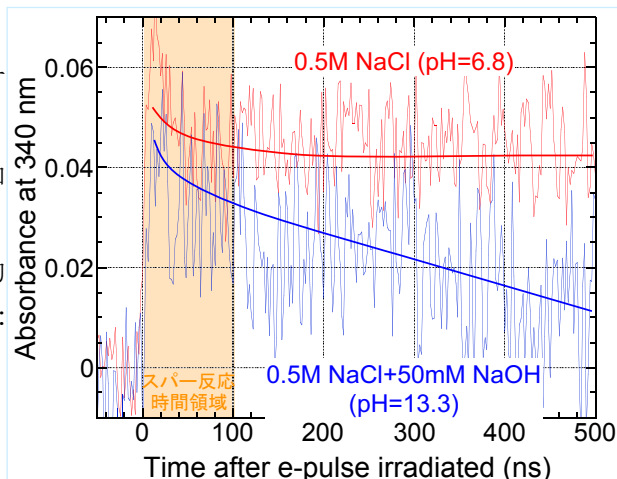


図1 0.5M NaCl水溶液中の・Cl₂ラジカルの過渡吸収（パルス幅8 ns, 光路5 mm, 室温, 空気飽和）

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^a, 中村和裕^b, 入澤明典^{c*}

^a 高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設, ^b 群馬大学保健学研究科, ^{c*} 大阪大学産業科学研究所
(*現所属、立命館大学 SR)

テラヘルツ自由電子レーザー (THz-FEL) を用いて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実施した。 β 2-microglobulin 線維をマウス筋肉に注入した組織切片に対し THz-FEL を照射し、放射光顕微赤外分光法を用いて解析した結果、組織内の β -sheet 由来の赤外吸収ピークが減少し α -helix 由来のピークが増大したことが判明した。

【研究目的】

アミロイド線維とは、タンパク質やペプチドがファイバー型に自己集合して形成され、アルツハイマー病などの難病を引き起こす生体物質である。アミロイド線維を分解する方法はアミロイドーシス疾患の治療技術の開発に結び付くことが期待される。そこでテラヘルツ自由電子レーザー(THz-FEL)を用いてアミロイド線維を生体組織の中で破壊する方法について検討した。

【実施内容】

放射光を光源とした顕微赤外分光法(UVSOR の BL6B)を用い、アミロイド線維を含むマウス組織切片を塗布した基板に対して反射モードで赤外吸収スペクトルのマッピング測定を行った(図1)。その結果、波長 57 μ m の THz-FEL 照射によって β -sheet 構造が減少し α -helix が増大した場所(黒点線)を明確に示すことができた。

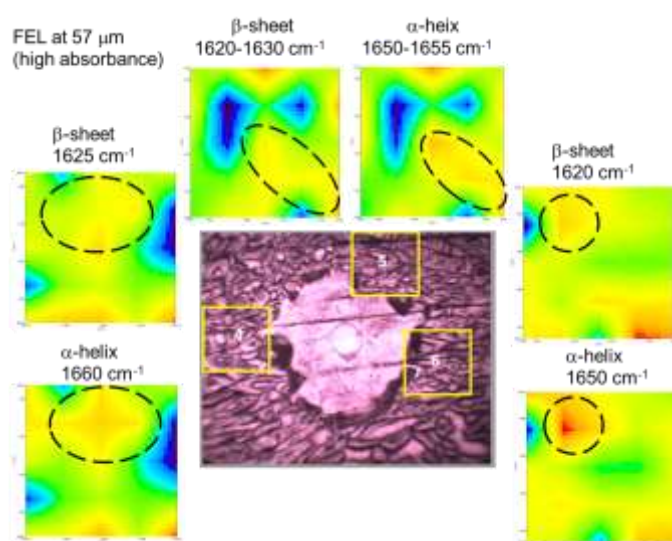


図1 組織切片の放射光顕微赤外分光測定 照射位置周辺3か所(黄色四角)における β -sheet と α -helix の吸収ピークのマッピング解析

【代表的な研究成果】

第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム企画講演8
日本赤外線学会誌 Vol. 31, No. 2, 52-59 (2022)

ガンマ線エネルギーの電気エネルギーへの変換 —キャパシタ型ガンマ線電池の開発—

大塚哲平^a, 松岡寛大^a, 藤乗幸子^b

^a近畿大学理工学部電気電子工学科, ^b大阪大学産業科学研究所

鉛板およびアルミニウム板を積層したキャパシタ型 γ 線電池を作製し、 γ 線照射によって生じた電荷を蓄電用コンデンサによって回収した。蓄電用コンデンサの静電容量には γ 線電池に発生した電位に応じて最適な値があることがわかった。また、PHITS シミュレーションにより鉛板とアルミニウム板を100層積層させることで γ 線電池の蓄積電荷性能を向上させることができることを示した。

【研究目的】

γ 線は遮蔽材料との相互作用を繰り返し、多量の低エネルギー電子を生成し、放出する。この際、原子番号が大きい材料ほど γ 線との相互作用を起こしやすく、電子を放出しやすい。この原理を利用し、異種の金属を電極として重ね合わせた状態で γ 線を照射すると、異種金属間の放出電子数の差異が生じ、電位差が生じる。本研究では、これまでに、上記の原理に基づいたアルミニウム (Al) 板と鉛 (Pb) 板とを積層させたキャパシタ型の電池を作製し、外部に蓄電用のコンデンサを並列接続することで、 γ 線照射で生成された電荷を取り出すことに成功した。本年度は、 γ 線電池のAl板/Pb板間に配置した絶縁体の種類、および蓄電用コンデンサの静電容量の大きさが及ぼす充電特性への影響を評価した。

【実施内容】

Al板とPb板(各20cm, 幅10cm, 厚さ300 μ m)を電極とし、電極間に絶縁体としてアクリル(厚さ:300 μ m)、高い耐放射性をもつカプトン(厚さ:125 μ m)を挟んだものを1セルとした。このセルを15個、積層し、Al板およびPb板同士を電氣的に接続し並列接続式 γ 線電池とした。なお、 γ 線電池で発生した電荷を蓄電するためにフィルムコンデンサを γ 線電池に並列に接続した

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⁶⁰Co線源を用いて、照射距離を5cmとして γ 線照射実験を行った。

図1に蓄電用コンデンサの静電容量と蓄積電荷量との関係を示す。ここで、蓄積電荷量 = (蓄電用コンデンサの静電容量) × (γ 線電池の電位差) である。電極間絶縁体の種類に依らず、蓄電用コンデンサ静電容量が200 μ Fまでは、静電容量の増加に伴い蓄積電荷量が増加した。今回作製した γ 線電池で発生した電荷を十分に蓄電するには、蓄電用コンデンサの静電容量には200 μ F以上が必要であることがわかった。また、蓄電用コンデンサの静電容量が十分に大きい場合は、蓄積電荷量に絶縁体層の影響は見られなかったことから、長期間の利用を考えるのであれば、耐久性の高い絶縁体が望ましいことが示唆された。

【代表的な研究成果】

日本原子力学会, 2021年秋の大会, 2021年9月9日, 講演番号: 2H16

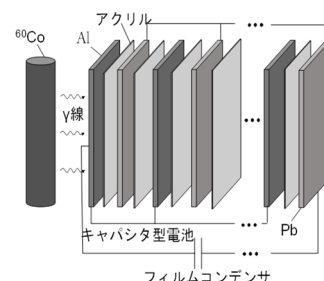


図1 γ 線電池の構成と γ 線照射実験状況

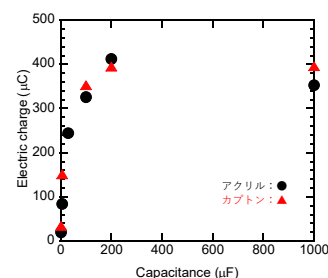


図2 静電容量に対する蓄積電荷量 (15セル)