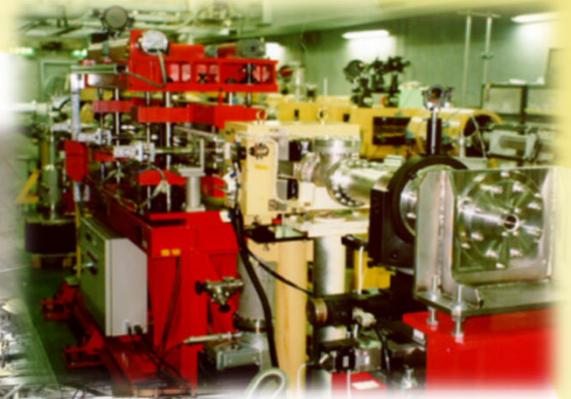


# L-band electron Linac



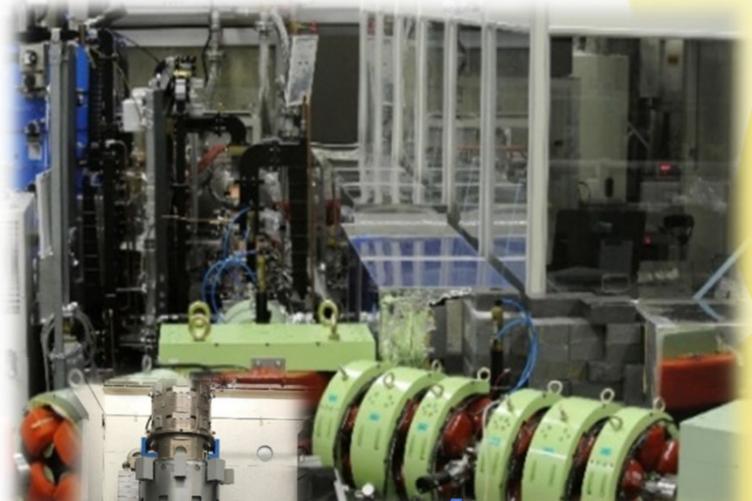
大阪大学産業科学研究所  
附属量子ビーム科学研究施設

2022 (R4) 年度報告書

2022 Annual Reports  
Research Laboratory for Quantum Beam Science  
Institute of Scientific and Industrial Research  
Osaka University



Co-60  $\gamma$ -  
irradiation  
facility



Laser  
photocathode  
RF-gun S-band  
Linac

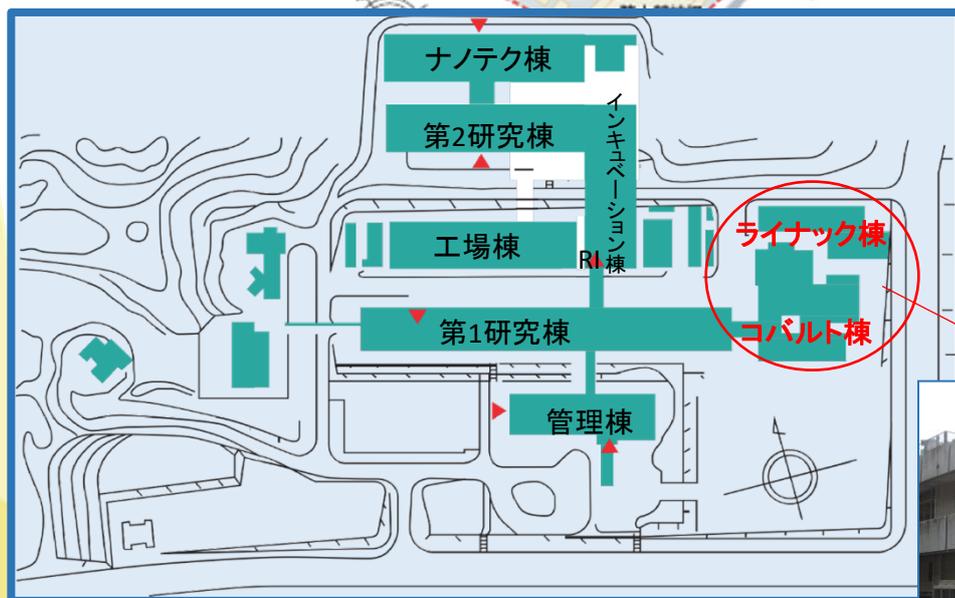


SANKEN  
大阪大学 産業科学研究所

# 大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設



産業科学研究所建物配置図



量子ビーム科学研究施設



大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設  
 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1  
 TEL : 06-6879-8511 FAX : 06-6875-4346  
 URL: <https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/rl/>  
 Mail: [info\\_rl@sanken.osaka-u.ac.jp](mailto:info_rl@sanken.osaka-u.ac.jp)

# 目 次

---

1. はじめに .....	1
2. 量子ビーム科学研究施設の現状	
2-1 強力極超短時間パルス放射線発生装置 (Lバンド電子ライナック) .....	2
2-2 フォトカソード RF 電子銃 S バンドライナック .....	4
2-3 コバルト 60 照射設備 .....	6
2-4 共同利用採択テーマ一覧 .....	7
3. 研究成果報告 .....	11
4. 年間行事報告	
4-1 研究会報告 .....	38
4-2 委員会報告 .....	39
4-3 見学者リスト .....	42
4-4 学生実験報告 .....	42
5. 放射線安全管理報告	
5-1 放射線安全管理報告 .....	43
6. 研究成果リスト .....	45
7. 量子ビーム科学研究施設員名簿 .....	51

## 1.はじめに

量子ビーム科学研究施設の2022年度の活動と研究成果をお届けいたします。新型コロナウイルスの影響は未だあるものの感染は収束に向かいつつあります。年度後半に実施された施設研究会やセミナーは新型コロナウイルス禍以前と同様の対面形式で開催し、学内外の研究者やユーザーの方々にご参加いただくことができました。これまでの災禍の大きさを鑑みると最小限の影響で済んだのではないかと思います。

ビーム施設の主要装置は、Lバンド電子ライナックと、SバンドRF電子銃ライナック、コバルト60ガンマ線照射装置です。Sバンド150MeV電子ライナックは老朽化のため廃止を決定し、大型外部資金による新型加速器導入の準備作業と併せて撤去作業を開始しました。Lバンドでは、ナノ秒とサブピコ秒領域でのパルスラジオリシス法による化学反応と物質・材料科学の研究、動物実験を含む創薬に関する基礎研究、自由電子レーザーによる高輝度コヒーレントテラヘルツ波の発生と利用が行われました。RF電子銃では、フェムト秒領域の短時間パルス電子ビームの発生に関する利用が行われました。コバルト60は、物質や材料から放射線育種等の生物試料に対するガンマ線の照射実験に利用されました。

ビーム施設は、世界最大強度の電子ビームやテラヘルツ波および世界最長時間幅の電子ビームの利用が可能であり、また、今となつては数少ないコバルト60ガンマ線照射装置を有したユニークな研究施設です。これらは、産研所内、学内、学外に量子ビーム利用科学のための貴重な基盤的環境を長きに渡り提供してきた一方で、設備・装置の老朽化や維持経費、人員減等、問題が山積しています。そして、近年は、産研所内の量子ビーム施設将来構想ワーキングからビーム施設の新規研究展開への変革を求める答申が出され、ビーム施設はたいへん厳しい状況にあります。一昨年度から概算要求の建屋改修整備費の獲得に奔走しております。本年度はあと一步のところまで採択を逃したものの、ライナック棟建屋改修工事の設計作業はすでに完了し、老朽化した設備・不用備品等の廃棄も進み工事開始に向けて準備を進めております。本年に続き、来年度もライナック棟の建屋の改修整備費の獲得を目指してまいります。

なお、今後も当研究施設関係者スタッフ一同は新規展開に向けた努力を続けながら、同時にユーザーの皆様へのサービス提供を可能な限り継続し、当研究施設のユニークなビーム施設の運営と活発な利用を維持していく所存です。これからも当研究施設ユーザーのみなさまと関連研究者コミュニティからの厚いご支援を賜りますようお願い申し上げます。

大阪大学産業科学研究所量子ビーム研究施設長 細貝知直

## 2. 量子ビーム科学研究施設の現状

### 2-1 強力極超短時間パルス放射線発生装置(Lバンドライナック)

#### 2-1-1 Lバンドライナックの運転状況

図1は、令和4年度におけるLバンドライナックの運転日数を、月別、モード別に表したものである。今年度のLバンドライナック共同利用では、17件（うち4件は拠点重複）の量子ビーム科学研究施設 共同利用研究課題と9件の物質・デバイス領域共同研究拠点施設・設備利用課題が採択された。前期は保守作業の22シフトを含む120シフトが配分され、後期は保守作業の22シフトを含む120シフトが配分された。保守運転を含む運転日数は246日、運転時間実績は2,804時間であった。

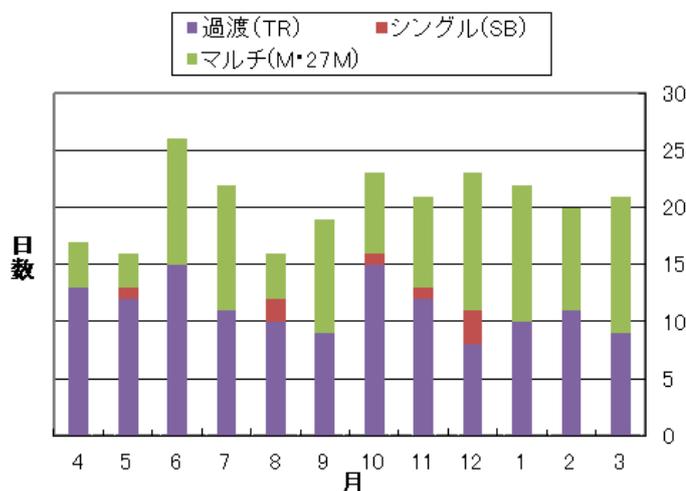


図1 令和4年度Lバンド運転日数

#### 2-1-2 保守および故障の状況

##### ● 電子銃

2年間使用した電子銃カソードから暗電流が発生し始めたので夏季保守期間に交換作業を行った。交換当初エミッションが確認されなかったため、中古のカソードを使って運転を継続した。メーカーに確認したところ、立ち上げ時に正規のヒーター電圧の印加プロセスを踏めていないことが判明した。当初性能の出なかったカソードはメーカーの性能試験で問題がないことが確認された。さらに残りのカソードの1台をSバンドライナックの電子銃を用いて正規プロセスによる立ち上げ試験を行った後、2月の保守期間を利用してLバンドのカソードを中古品から新品に交換した。

##### ● 半導体スイッチ

半導体スイッチは昨年度に自己給電基板を設置して950時間の利用運転に用いたものの、10月下旬に故障し、修理後の1月下旬にも動作不良が発生したため原因調査を行った。自己給電基板は10段・10直列の半導体スイッチの各段に設置され、それぞれが直列接続されている。そのため自己給電基板1枚が故障すると全段の基板への電力供給が停止するが、電力供給停止直後はコンデンサの残留電圧のばらつきによりゲートが出る段と出ない段が発生する。そのためゲートが出ない段に過電圧がかかりSIサイリスタが短絡故障すると推測される。結果として、自己給電基板とゲート基板それぞれ1枚と複数段のサイリスタが故障した。その後、該当箇所の修理を行い、正常に動作することを確認した。さらに自己給電回路が故障しても、連鎖的な故障が起こること

を防ぐために、コンデンサの電圧が一定以下になると Ready 信号を無効化するように基板を改修した。さらに基板の接地強化、出力線の低インダクタンス化、PLC ソフトの改修等を進めている。

また9月の半導体スイッチの試験後にサイラトロンに戻した際に、モジュレータが出力不良になった。サイラトロンのグリッド端子のコネクタと付帯電源内のグリッド電流制限抵抗が焼損していることが確認された。グリッド不良により点弧時にG2にスパイク電圧がかかり、コネクタ部分が耐圧不良を起こして焼損したと推測される。また中古で保管していたサイラトロンの1台も正常点弧しないことが判明し、現行機種としては最後の1台で運転している。サイラトロンは価格高騰の影響もあり、入手が難しいことから半導体スイッチの改修を急いでいる。

### ● 電磁石電源

2021年度にヘルムホルツコイル電源2台が故障したのでメーカーの診断に出したが、どちらも修理不可と診断された。ヘルムホルツコイル電源は電子銃下流部を個別に励磁する小容量電源が7台と複数台を直列に励磁する大容量電源5台で構成され、故障したのはいずれも大容量電源であった。今年度は大容量電源全機の出力量を満す350V/22.5Aの容量でイーサネット通信に対応した菊水電子工業の電源を購入した。また大型電源の故障後から小型電源の制御ができなくなっていたので、PLCプログラムを改修し大型電源を制御から切り離れた。現在、小型電源は従来のプログラムから制御し、大型電源はローカル運転となっているので、今後大型電源用のプログラムの作成を予定している。

### ● その他

11月の所内一斉停電後の復帰時にバンチャー減衰機の動作不良が発生した。当日はステッピングモータ本体を取り外し、手動で位置調整して運転を再開した。中古ドライバーを入手して交換したが改善せず、さらに調査を行うとモーターの電磁ブレーキ用のタイマーリレーが故障していたため、それを外して直結することで復旧した。

1月後半からは冷却装置の2次側冷却水ポンプがサーマルトリップで停止する現象が発生している。軸負荷増加による過電流が原因と推測されるので、回転数を減らすことで不具合頻度は減少しつつあるが解決には至っていない。後継機種のインバータポンプは納期が半年以上かかるため、非インバータポンプを発注し、4月中旬の交換を予定している。

その他の作業として、冷却水配管の清掃・整備、圧空ラインのリーク対応、FEL強度改善のための光学系ミラーの再蒸着、周波数カウンターと計測用オシロスコープの更新等を行った。

## 2-2 フォトカソード RF 電子銃 S バンドライナック

### 2-2-1 運転状況と主な研究成果

今年度、「RF 電子銃ライナック装置」では、高周波電子銃に入射する光電子発生のためのピコ秒レーザーもしくはフェムト秒レーザーからの紫外光パルスを用いて電子ビームを発生し、超短パルス電子ビーム発生と THz 計測に関する研究を行った。「MeV 電子顕微鏡」では、フェムト秒時間分解電子顕微鏡の開発に関する研究を行った。以下に、それぞれの研究内容と得られた主な研究成果を示す。

- (1) 「RF 電子銃ライナック装置」を利用し、アンジュレータとレーザーを用いるレーザー変調による超短パルス電子ビーム発生の研究および電気光学結晶によるテラヘルツ計測の研究を行っている。レーザー変調実験においては、電子ビームおよびフェムト秒レーザーの軸調整や時刻調整を行い、エネルギー分散測定を通して、レーザー変調の効果として 1.17 が観測された。今後は最適化による変調の効果の増加を目指す。電気光学結晶による電子ビーム計測実験においては、電子ビームがテラヘルツ電場を纏う様子を経時的に明らかにし、ローレンツ収縮の直接的な観測に繋がった。今後は高感度化による計測系の改良を目指す。
- (2) 「MeV 電子顕微鏡」の研究に関しては、エネルギーが 3 MeV のフェムト秒電子線パルスを用いて観察した金ナノ粒子の TEM 像のシャープネス（解像度）を定量的に評価し、パルス電子顕微鏡における色収差と球面収差を調べ、それぞれの低減方法を確立した。RF 電子銃から発生した電子線パルスのエネルギー分散は電子を加速する RF 効果と電子線パルスを輸送する際の空間電荷効果により決定されるため、色収差の低減については電子を加速する RF 位相とパルス当たりの電荷量を最適化し、極低エネルギー分散の電子線パルスを発生させ、電子顕微鏡の空間分解能の向上を試みた。球面収差の低減では、TEM 像の解像度と試料に対する入射角度（ビームの開き角）の依存性を明らかにし、コンデンサーレンズ 2 台とコンデンサー絞りをを用いてビームをコリメーションし、極めで小さな開き角のビーム（平行なビーム）を取り出した。これらにより、今まで直径 200 nm の金ナノ粒子の TEM 像しか観察できなかった測定が、直径 40 nm の金ナノ粒子まで観察を可能にした。今後、電子線パルスを高繰返し化し、電子ビームの電流値を向上させ、RF 電子銃を用いたフェムト秒パルス電子顕微鏡を実現させたい。

### 2-2-2 保守および故障の状況

「RF 電子銃ライナック装置」および「MeV 電子顕微鏡」のための、加速器本体およびクライストロン周りの大きな故障は無かった。同期系において、マスター発振器（2856 MHz）の出力を受ける、1/36 分周器（出力 79.3 MHz、レーザーを同期するための RF）が経年劣化により故障したが、更新を検討している。

電子ビーム発生用の Nd:YLF ピコ秒レーザーは、前年度の発振器部の半導体可飽和吸収ミラーおよび再生増幅器の増幅用 Nd:YLF・励起用レーザーダイオードの保守により、2022 年 4 月時点は紫外光パルスとして 1.7 mW（262 nm, 10 Hz）の出力が得られており、納入時（3.3 mW）の約

50%までの出力に回復していた。しかし、2023年12月時点で、紫外光パルス出力は<0.3 mWと低下した。今後、電子ビームの電荷量の増強のためには、調整や保守が必要な状態にある。

フェムト秒レーザーについて、前年度に発振器内のTi:Sapphire結晶を励起するためのCWレーザー（Spectra-Physics, 532 nm, 5 W）を更新し、調整も完了し、再生増幅器も含めて、順調に稼働している。

冷却水装置について、冷却塔、二次系の冷却水循環装置、SMC社製等のチラーは順調に稼働している。

## 2-3 コバルト60照射設備

### 2-3-1 概要

コバルト 60 ガンマ線密封 RI 線源 3 本を保有し、各線源での  $\gamma$  線照射の利用が可能となっている。

### 2-3-2 利用状況

令和 4 年度のコバルト 60 照射施設の利用課題数は 24 件であった。利用状況を表 1 にまとめた。引き続きコバルト 60 線源が広く利用されている。

表 1 令和 4 年度コバルト 60 照射施設利用状況

部局	利用課題件数	総利用時間(hrs)
産業科学研究所	6	49
理学研究科	1	0
レーザー科学研究所	1	0
工学研究科	5	903
蛋白質研究所	1	0
拠点利用	4	245
他大学等	6	14
合計	24	1212

### 2-3-3 装置の維持管理

コバルト照射施設運転制御システムの総合点検および保守整備を令和 4 年 3 月に行なった。

## 2-4 令和4年度 共同利用採択テーマ一覧

### 2-4-1 共同利用テーマ一覧

採択番号	研究課題	所属	申込者氏名	利用装置
R4-C-1	ナノ秒領域での量子ビーム誘起化学反応基礎課程	産研	神戸正雄	Lバンド
R4-C-2	EB/EUV用レジスト高感度化のための高速時間反応に関する研究	産研	神戸正雄	Lバンド/コバルト
R4-C-3	放射線化学反応中間体	産研	藤乗幸子	Lバンド/コバルト
R4-C-4	ラジカルイオンの反応性	産研	藤塚守	Lバンド/コバルト
R4-C-5	凝縮相中の量子ビーム誘起スパー反応研究	産研	室屋裕佐	Lバンド/コバルト/RF
R4-C-6	フェムト秒・アト秒パルスラジオリシスの研究	産研	神戸正雄	RF
R4-C-7	フェムト秒時間分解電子顕微鏡に関する研究	産研	楊金峰	RF
R4-C-8	フォトカソードRF電子銃における高輝度電子ビーム発生に関する研究	産研	楊金峰	RF
R4-C-9	量子ビーム誘起によるナノ構造形成機構に関する研究	産研	岡本一将	Lバンド/コバルト
R4-C-10	量子ビーム照射による生体内での新規分子変換反応の開発と応用	産研	山下泰信	Lバンド/RF
R4-C-11	微細加工デバイスによるテラヘルツ検出の研究	産研	菅晃一	Lバンド
R4-C-12	自発光植物種子の変異誘発	産研	長部謙二	Lバンド/コバルト
R4-C-13	電子ビーム照射によるプロドラッグの活性化とその薬理学的評価	産研	山下泰信	Lバンド/RF
R4-D-1	超分子の放射線化学	産研/九大工他	藤塚守/塙越恒	Lバンド/コバルト

採択番号	研究課題	所属	申込者氏名	利用装置
R4-D-2	超短パルス電子ビーム発生と THz 計測	産研/三重大学	菅晃一/松井龍之介	RF
R4-D-3	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/阪大ダイキン協働研究所	菅晃一/大島明博	施設利用
R4-D-4	電子スピン共鳴(ESR)法による $\gamma$ 線照射効果の研究	産研/神戸大学	藤乗幸子/谷篤史	コバルト
R4-D-5	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/阪大ダイキン協働研究所	菅晃一/大島明博	コバルト
R4-D-6	パルスラジオリシス、 $\gamma$ 線照射を用いた放射線化学反応	産研/青山学院大	小阪田泰子/田邊一仁	Lバンド/コバルト
R4-D-7	放射性廃棄物からのエネルギー生産に関する放射線化学研究	産研/中部大学	室屋裕佐/堤内要	コバルト
R4-D-8	テラヘルツ自由電子レーザーを用いた短パルスレーザー励起半導体表面キャリアダイナミクスの研究	産研/量子科学技術研究開発機構	誉田義英/川瀬啓悟	Lバンド
R4-D-9	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	産研/日本原子力研究開発機構	吉田陽一/永石隆二	Lバンド
R4-D-10	放射線エネルギーの化学・電気・力学エネルギーへの変換	産研/近畿大学	藤乗幸子/大塚哲平	コバルト
R4-B-1	放射線反応場を利用したナノ粒子材料の合成	工学研究科	清野智史	コバルト
R4-B-2	RF 電子銃を用いた超高速電子計測手法の開発	レーザー科学研究所	有川安信	RF
R4-B-3	高分子の放射線照射効果の検討	工学研究科 環境・エネルギー工学専攻	秋山庸子	コバルト/施設利用
R4-B-4	宇宙機用記機材の放射線試験・石英・ガラス アパタイト試料の放射線被ばく量の決定	理学研究科	山中千博	コバルト
R4-B-5	3D プリンターによるプラスチック構造体の作製と放射線照射効果の検討	工学研究科 環境・エネルギー工学専攻	秋山庸子	コバルト/施設利用

採択番号	研究課題	所属	申込者氏名	利用装置
R4-B-6	生体に対する高線量率電子線照射効果の研究	医学系研究科	西尾禎治	Lバンド /RF
R4-B-7	多孔性有機塩のポストシンセシスによる空間修飾	工学研究科	藤内謙光	コバルト
R4-B-8	高強度赤外光照射による新規物質創成と新規物性発現	大阪大学 基礎工学研究科 未来物質領域	永井正也	Lバンド
R4-B-9	テラヘルツ FEL をもちいた非線形光学応答の研究	大阪大学 レーザー科学研究所	中嶋誠	Lバンド
R4-B-10	水溶性ポリマーの $\gamma$ 線架橋	工学研究科 日本触媒協働研究所	原田信幸	コバルト
R4-B-11	放射線を利用した金属ナノ粒子の合成とその金属ナノ粒子を担持した表面修飾蛍光性ナノダイヤモンドに関する研究	蛋白質研究所	大喜多弘隆	コバルト
R4-B-12	希土類イオン添加フッ素リン酸塩ガラスシンチレーターの放射線耐性	レーザー科学研究所	山ノ井航平	コバルト

## 2-4-2 物質・デバイス領域共同研究拠点申込テーマ一覧

採択番号	研究課題	所属	申込者氏名	利用装置
R4-J-1	高強度赤外光照射による新規物質創成と新規物性発現	大阪大学 基礎工学研究科 未来物質領域	永井正也	Lバンド
R4-J-2	テラヘルツ FEL をもちいた非線形光学応答の研究	大阪大学 レーザー科学研究所	中嶋誠	Lバンド
R4-J-3	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	静岡大学 電子工学研究所	越水正典	Lバンド
R4-J-4	高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成機構	神戸大学大学院 海事科学研究科	山内知也	コバルト
R4-J-5	フォトクロミズム分子の三重項状態の研究	群馬大学大学院 理工学府	山路稔	Lバンド/コバルト
R4-J-6	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	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	永石隆二	Lバンド
R4-J-7	溶液中の放射線誘起化学反応に対する磁場効果	埼玉大学理工学研究科	若狭雅信	Lバンド/RF
R4-J-8	放射線エネルギーの化学・電気・力学エネルギーへの変換	近畿大学理工学部	大塚哲平	コバルト
R4-J-9	電子スピン共鳴(ESR)法によるγ線照射効果の研究	神戸大学人間発達環境学研究科	谷篤史	コバルト
R4-J-10	テラヘルツ自由電子レーザーを用いた短パルスレーザー励起半導体表面キャリアダイナミクスの研究	量子科学技術研究開発機構	川瀬啓悟	Lバンド
R4-J-11	放射線に誘発される化学種への照射後 sub-ナノ秒に見える磁場効果	医学系研究科 保健学専攻	坂田洞察	Lバンド
R4-J-12	遠赤外・テラヘルツ自由電子レーザーを用いた新機能物質材料の創成	立命館大学 SR センター	入澤明典	Lバンド

# 4-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<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>、小阪田泰子<sup>b</sup>、藤塚 守<sup>b</sup>

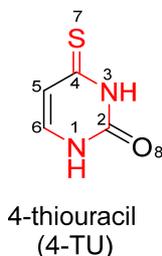
Formation and Structures of Thiouracil Dimer Radical Cation by during Pulse Radiolysis

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

Sachiko Tojo<sup>a\*</sup>, Osakada Yasuko, Mamoru Fujitsuka<sup>b</sup>

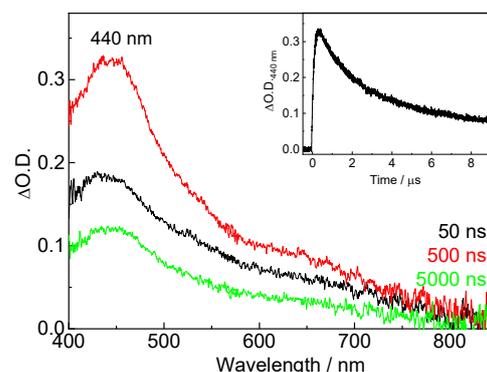
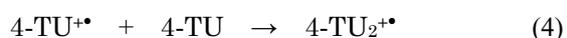
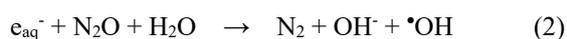
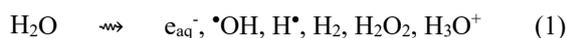
We have developed the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy (ns-TR3) during pulse radiolysis. The oxidation of 4-Thiouracil (4-TU) with hydroxyl radical (OH•) in aqueous solution lead to the formation of intermolecular  $\sigma$ -dimer radical cation (4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>) with two-center three-electron bond between two sulfur atoms (2c-3e S...S). The ns-TR3 spectrum of 4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup> shows peaks at 155, 305 (2c-3e S...S stretching), and 439 cm<sup>-1</sup> (C-S and ring stretching), while the C=S and C-N stretching vibrations at 1126 and 436 cm<sup>-1</sup>, respectively were not observed.

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4-チオウラシル(4-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。



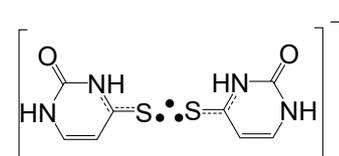
**Figure 1.** Molecular structures of 4-Thiouracil used in this study.

4-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 4-TU (5 mM) in pH 7 MilliQ (N<sub>2</sub>O atmosphere). Inset shows a time trace of the transient absorption at 440 nm.

•OHによる一電子酸化(式3)、二量化反応(式4)を経て440 nmに吸収を持つ分子間ダイマールラジカルカチオン4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>が生成した。



**Figure 3.** 4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup> with two-center three electron S-S bond

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

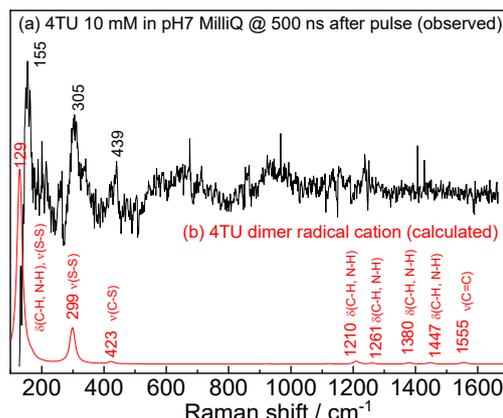
4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>は二中心三電子 S-S(2c-3e S··S)結合を有するσ型ダイマーラジカルカチオン(図3)と報告されている。4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>の構造をパルスラジオリシス時間分解ラマン分光により明らかにした。

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ザ散乱を除去、12 mのファイバーで分光器に誘導、冷却型CCD検出器で、4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>の時間分解ラマンスペクトルを測定した。基底状態4-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)。

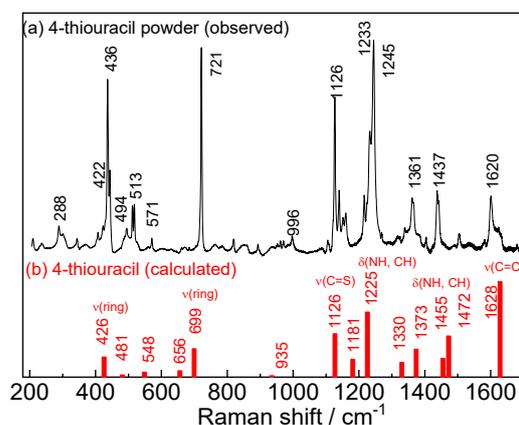
4-TUでは436 cm<sup>-1</sup> (N-C stretching)、1126 cm<sup>-1</sup> (C=S stretching)、1233 cm<sup>-1</sup> (N-C stretching)、1620 cm<sup>-1</sup> (C=C stretching)が観測された(図4)。一方、4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>では436, 1126, 1233, 1620 cm<sup>-1</sup>のシグナルは消失し、新たに155, 305, 439 cm<sup>-1</sup>に過渡ラマンシグナルが観測された。すでに我々は4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>で観測された222, 295 cm<sup>-1</sup>の過渡ラマンシグナルが2-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>の2c-3eS··S結合の伸縮振動を観測している。帰属された。計算結果とも一致した。

4-TUおよび4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>の最適化構造とスピン密度を計算した。4-TUのC-S結合距離は1.633から1.171 Åに増加し、C-N結合距離は1.390から1.362 Åと減少し二量体によるS··S結合が形成され、図3の構造が示すことができた。4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>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2-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>の結果とも良い一致を示した(表1)。

今後タンパク質の酸化過程における含硫黄アミノ酸部位で形成される二中心三電子結合 S··S、2c-3e、N··S、O··Sの役割について、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-TR<sup>3</sup> spectrum observed at 500 ns after an 8-ns electron pulse during the pulse radiolysis of 4-TU (5 mM) in N<sub>2</sub>O-saturated aqueous solution. Probe: 532 nm (black). Red line shows the Raman spectrum of 4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup> calculated by TDDFT at UB986/TZVP level.



**Figure 5.** (a) Raman spectrum of neutral 4-TU powder. Probe: 355 nm (black). (b) Vertical red lines show the Raman peaks of 4-TU calculated by B3LYP/6-31G(d)

**Table 1**  $\lambda_{\max}$ , S··S and C-S Raman shifts, S··S distance and Mulliken Spin Densities for 2-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup> and 4-TU<sub>2</sub><sup>•+</sup>.

Dimer radical cation	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\nu_{S-S}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C-S}$ (cm <sup>-1</sup> )	S··S distance (Å)	spin density on S atom
2-TU <sub>2</sub> <sup>•+</sup>	415	210, 295	441	2.893	0.451 0.512
4-TU <sub>2</sub> <sup>•+</sup>	440	155, 305	439	2.924	0.495 0.495

# フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡の開発

産研ナノ極限ファブ리케이션研究分野<sup>a</sup>

楊 金峰<sup>a\*</sup>、吉田陽一<sup>a</sup>

Ultrafast electron microscopy with femtosecond electron pulses

Dept. of Advanced Nanofabrication, Sanken, Osaka University<sup>a</sup>

Jinfeng Yang<sup>a\*</sup>, Yoichi Yoshida<sup>a</sup>

An innovative relativistic femtosecond-pulsed electron microscope (UEM) was developed by combining a radio-frequency electron acceleration technology into high-voltage electron microscope. Both spherical and chromatic aberrations in UEM were integrated. TEM imaging of 40-nm-diameter gold nanoparticles with 3-MeV-energy femtosecond electron pulses were succeeded.

温度や圧力、光などの外部刺激によって、磁気的・電気的特性や原子配列が変化する構造相変化は、従来から極めて重要な研究課題となっている。それは、これらの構造変化を利用すれば、新物質・新機能の開拓、超高速かつ低エネルギーのデバイスの実現が期待されることから、世界中が注目している。従来、計測技術の制約からレーザーを使った分光法等を用いて、間接的に超高速の構造変化過程とその物質に対して多くの研究がなされてきたが、現実のデバイス開発や新規材料創成を見据えると、実時間と実空間での構造変化過程を直接的に測定することは、非常に重要である。

我々は、高周波(RF)加速器技術を利用して相対論的エネルギーの高強度フェムト秒電子線パルスを発生し、超高压パルス電子顕微鏡装置の研究開発を推進している[1]。Fig.1に、RF電子銃を用いた超高压パルス電子顕微鏡と相対論的フェムト秒電子線パルスを用いて観察した金ナノ粒子のTEM像を示す。レンズ系では、1970年に日立製作所が製作した2MVの電顕レンズを活用した。

今までは、フォトカソードRF電子銃を用いてエネルギーが3MeV、パルス幅が100fs、パルス当たり電子数が $10^7$ 個のフェムト秒電子線パルスの発生に成功した。また、このパルスを用いて直径200nmの金ナノ粒

子のTEM像観察と、単一パルス(Single-shot)を用いた微結晶の測定を行った。今年度は、球面収差と色収差の影響を実測し、それぞれの低減方法を確立した。その結果、RF電子銃から発生した相対論的フェムト秒電子線パルスを用いて、直径40nmの金ナノ粒子のTEM像の観察に成功した。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(A) 22246127(H22~24), 26246026(H26~28), 17H01060(H29-31), 21H04654(R3-6)と萌芽研究16K13687(H28~29))の支援を受けて行われた。

## Reference

- 1) J. Yang et al., *Microscopy* **67**, 291-295 (2018).

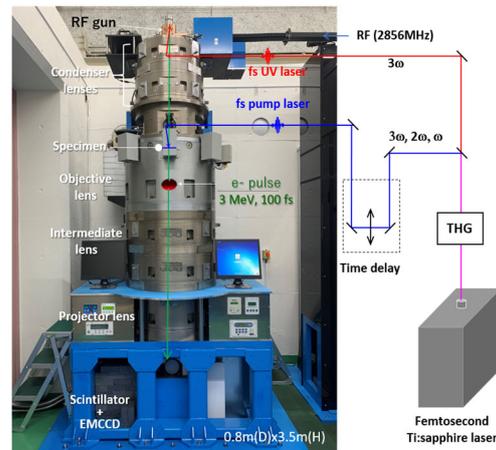


Fig 1. Ultrafast electron microscopy using RF electron gun.

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

# 化学増幅型レジストモデル溶液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<sup>\*</sup>、古澤孝弘

Pulse radiolysis of resist model solution

Dept. of beam materials science, SANKEN

Kazumasa Okamoto<sup>\*</sup>, Takahiro Kozawa

The development of resist materials for the next generation EUV lithography has been continued. Chemically amplified resist has been used for the mass-production line of semiconductor devices. However, the detailed mechanism of acid generation mechanism in the excitation path using ionizing radiation as exposure source has not been clarified yet. In this study, we investigated the dynamics of excited states of *tert*-butyl phenyl carbonate as model of resist resin by using the pulse radiolysis method.

現在、半導体製品の製造において、リソグラフィ技術が集積化に必要な極微細加工に用いられている。近年、先端半導体製品の製造では、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た。現在リソグラフィで用いられるレジスト材料においては、より高開口数化した次世代の EUV リソグラフィに対応できる 10 nm 以下の解像性能を持つ材料開発が求められている。さらに 1 nm 以下の解像誤差(LER)が求められていることから、分子レベルでのダイナミクスの解明が重要となっている。

化学増幅型レジストが現在量産用として用いられている EUV レジスト材料である。EUV や電子線などの電離放射線が化学増幅型レジストに露光されると、イオン化により生じたホール電子対から酸生成が起こる。化学増幅型レジストには酸発生剤と呼ばれる添加剤が含まれている。電子が酸発生剤に捕捉され、酸のアニオンが生じ、またポリマーに生じたホール(ラジカルカチオン)から脱プロトンが起こり、酸が形成される。一方で、紫外線誘起の場合は直接酸発生剤が励起されるか、もしくはポリマーの励起状態からの電子移動反応<sup>1)</sup>によって酸が生成する。

EUV 化学増幅型レジストでは、基本的に高濃度の酸発生剤を添加することで量子収率を増やして使用されている。酸発生剤の濃度の増加により、先に述べたイオン化反応機構だけでなく、酸

発生剤の直接励起やポリマーの励起状態から酸発生剤への電子移動反応が起こる励起状態起因の酸生成機構が考えられるが、<sup>2)</sup>その詳細は分かっていない。

そこで本研究では、炭酸 *tert*-ブチルフェニル (t-BuPh) を化学増幅型レジストのモデルとして用いて、酸発生剤を添加することで、励起状態のクエンチングについて調べた。実験は阪大産研 L-バンドライナックからの 26 MeV 電子線を照射源とするナノ秒パルスラジオリシス装置を用いた。予備実験の結果として、t-BuPh エキシマー発光の酸発生剤(TPS-nf)によるクエンチングが観察された。TPS-nf の電子捕捉反応も同時に起こるためより詳細な検討が必要である。引き続き研究を進めていく。

## Reference

- 1) N. P. Hacker and K. M. Welsh: *Macromolecules* **24** (1991) 2137.
- 2) T. Kozawa et al.: *J. Vac. Sci. Technol.* **24** (2006) 3055.

---

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

# 自発光植物種子の変異誘発

産研生体分子機能科学研究分野

長部謙二、永井健治

Mutagenesis of autoluminescence seeds

SANKEN (Institute of Industrial and Scientific Research)

Kenji Osabe, Takeharu Nagai

There are many bioluminescent organisms in nature, such as fireflies, bacteria and mushrooms, and the luminescent proteins from these organisms have been used for bioimaging of plants. We generated autoluminescent plants by introducing mushroom-derived autoluminescence genes into the plant genome. However, the current luminescence intensity is insufficient for applications that require high luminescence intensity, such as bioimaging. In this study, we will irradiate autoluminescent seeds with gamma- and electron beam to induce random mutations in the genome to identify mutant plants with enhanced luminescence. The enhanced luminescent plant can be used for improving the spatiotemporal resolution in bioimaging.

自然界には発光する生物が多数存在するが、その発光メカニズムを利用すれば様々な技術の開発につなげることができると期待される。そこで、我々は発光キノコであるヤコウタケの自発光遺伝子群を植物(シロイヌナズナ)に導入することで、植物の代謝物を利用し自ら発光することができる植物の作製にチャレンジした。しかし、発光強度が弱く、イメージングなどへ応用するために発光強度の増加が望まれる。本研究では、放射線により植物種子にランダムな遺伝子変異を誘発することで発光強度が増強された個体を作出することを目的とした。

放射線照射が生物のゲノムDNAに当たると線量に伴いDNAに損傷が起こり、損傷したDNAを修復する際に稀に修復エラーが起き、ゲノムDNAの変異に至る。この変異が遺伝子あるいは遺伝子の制御に関連する塩基で起こると、植物の形質に影響することが報告されている(1)。放射線照射の線量を最適化することにより、致死量を超えない植物のゲノム変異を誘発し、発光遺伝子や発光に係る代謝産物の生合成の変化による発光強度が増加した個体を同定することを目指した。

照射実験の条件検討のため、野生型シロイヌナズナの種子に電子線を照射した。過去の実験報告を参考に線量の上限を検討するため、1200、2500、4900Gyの電子線を照射し、発芽と生存率を計測した。また、水に電子線照射することでフリーラジカルが生成されることが知れており(2)、そのフリーラジカルが

間接的にDNAに変異を誘発するため、乾燥状態の種子か、種子を水に浸して照射する条件も検討した。

結果として、照射していないコントロールの平均発芽率40.92%に対して、1200Gyでは36.78%、2500Gyでは31.51%、4900Gyでは17.58%であった。また、1200Gy、2500Gy、4900Gyの生存率はそれぞれ50%、5.67%、0%であった。種子を水に浸した状態で電子線を照射すると乾燥状態と比べて平均12.54%発芽率が低下したが、24.54%の生存率の上昇が見られた。種子内・外のフリーラジカルが発芽と生育に関係していることが報告されているが、今後実験の再現性を確認する必要がある。

本研究では遺伝子組換え体植物を放射線室で扱うため、共同研究開始と共に遺伝子組換え実験登録を申請した。現在も申請中だが、5月に遺伝子組換え体実験が承認されれば、6月1日から自発光植物の種子を用いた放射線照射実験が開始できる予定である。

## Reference

- 1) Yamaguchi, H.: *Breeding Science* 68 (2018) 71.
- 2) Rai, K.K.: *Life-Basel* 13 (2023) 204.

## 電子ビーム照射によるプロドラッグの活性化とその薬理的評価

大阪大学産業科学研究所<sup>a</sup>、理化学研究所 Spring-8<sup>b</sup>、大阪大学大学院医学系研究科<sup>c</sup>

山下泰信<sup>a,b\*</sup>、室屋裕佐<sup>a,b</sup>、水田好雄<sup>a,b</sup>、平井雄大<sup>a,b</sup>、皆巳和賢<sup>a,c</sup>、  
譽田義英<sup>a,b</sup>、小泉雅彦<sup>a,c</sup>、細貝知直<sup>a,b</sup>、鈴木孝禎<sup>a</sup>

Activation of prodrugs by electron beam irradiation

SANKEN, Osaka University, Japan<sup>a</sup>, RIKEN, SPring-8 Center, Japan<sup>b</sup>

Graduate School of Medicine, Osaka University, Japan<sup>c</sup>

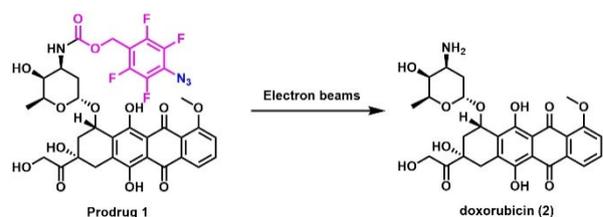
Yasunobu Yamashita<sup>a,b\*</sup>, Yusa Muroya<sup>a,b</sup>, Yoshio Mizuta<sup>a,b</sup>, Yudai Hirai<sup>a</sup>, Kazumasa Minami<sup>a,c</sup>, Yoshihide Honda<sup>a</sup>,  
Masahiko Koizumi<sup>a,c</sup>, Tomonao Hosokai<sup>a,b</sup>, Takayoshi Suzuki<sup>a</sup>

Prodrugs are intrinsically inactive forms that are converted to active drugs by exogenous or endogenous stimulation and control the activity of drugs at tumor cells or tissues. In recent years, some reports have been published that prodrugs were spatio-temporally activated by X-rays.<sup>1)</sup> However, the tissue permeability of X-rays is too insufficient to be clinically applied for targeting deep lesions. Therefore, we thought that radiation that reaches at deeper tissues is available as a complementary method to X-rays. In this context, we focused on high-energy electron beams of tens to hundreds MeV which are nanosecond electron pulse (8 nanoseconds) and have superior properties in terms of tissue penetration and researched the potentials of electron beams for the prodrug activation. We use a RF linac<sup>2)</sup> or a laser-driven electron acceleration facility as high energy electron beam sources.<sup>3)</sup> In this study, we have achieved the activation of prodrugs by electron beams in vitro, and we have tested the electron beam-prodrug activation in cell-based assays and mouse experiments.

プロドラッグは、外因性または内因性の刺激によって活性な薬物に変換され、病巣における薬物の活性を制御する。最近、X線によるプロドラッグ活性化手法が報告され、X線は時空間制御可能な活性化トリガーとして注目を集めている。<sup>1)</sup>しかし、X線は組織透過性が十分ではなく、体内深部におけるプロドラッグの活性化は困難である。したがって我々は、体内深部に到達可能な放射線が、X線を補完する手法として有用と考え、組織透過性の高い、高エネルギー電子線(10-100 MeV, ナノ秒電子パルス)に着目した。本研究では、RF LINAC<sup>2)</sup>およびレーザー駆動型電子加速器<sup>3)</sup>を用い発生させた電子線によるプロドラッグの活性化とその有用性を検証した。

電子線照射によるプロドラッグ活性化のPOC実験に、アントラサイクリン系抗がん剤であるドキソルビシン(2)のプロドラッグ1を用いた(図)。まず、1のリン酸緩衝溶液に電子線を照射したところ、2が生成することを確認した。また、1の活性化機構を調べるために

反応速度論解析を行った。その結果、(i)電子線照射によって溶液中の水分子から水和電子が発生し、(ii)これがアジド基を還元するとともに中間体へと誘導、(iii)最後にマスクの脱離と脱炭酸が起こることで、2が生成すると示唆された。さらに、電子線照射による1の活性化は、子宮頸がん細胞HeLaに対する細胞毒性および異種移植モデルマウスの腫瘍増殖抑制に有効であった。



### Reference

- 1) M. Bradley et al., *Nat. Chem.*, **2021**, *13*, 805–810.
- 2) S. Kashiwagi et al., *Proceedings of APAC 2007*, 208-210.
- 3) T. Hosokai et al., *Scientific Reports*, **2019**, *9*, 20045.

# 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テラヘルツ計測

産研極限ナノファブ리케이션研究分野(吉田研)

菅晃一\*, 神戸正雄, 米倉大樹, 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 laser modulation for short bunch generation 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 <1.7 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 960 Hz、波長 266 nm)を想定している。ピコ秒レーザーに関して、2022年4月時点は紫外光パルスとして1.7 mW(262 nm, 10 Hz)の出力が得られており、納入時(3.3 mW)の約50%までの出力に回復していた。しかし、2023年12月時点で、紫外光パルス出力は<0.3 mWと低下した。今後、電子ビームの電荷量の増強のためには、調整や保守が必要な状態にある。

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調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。超短パルス電子ビーム発生のためのレーザー変調実験と電子ビーム由来のテラヘルツ電場計測の実験を行っている。

今年度は、レーザー変調を用いた超短パルス電子ビーム発生のための電子ビーム実験を行った。具体的には、レーザー変調による電子ビームエネルギー幅測定に関する実験を行った。

\*K. Kan, 06-6879-4285, koichi81@sanken.osaka-u.ac.jp, koichi81kan@gmail.com

## 2. レーザー変調の実験と実験結果

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、磁場周期長を6.6 mmの場合は、K値/磁場振幅が、0.15/0.25 Tであれば共鳴条件を満たす。

図1に、レーザー変調の実験の測定系を示す。電子ビーム発生では、フォトカソードRF電子銃加速器[1]からのフェムト秒電子ビームの発生を行った。フェムト秒レーザーの三倍高調波からの紫外光パルスをフォトカソードRF電子銃に入射し、光電子による電子ビームを用いた。パルス圧縮されたフェムト秒電子ビーム(エネルギー 32.5 MeV前後)を発生した。電子銃へのレーザー入射位相と加速管における加速位相は、それぞれ、 $30^\circ$  と $100^\circ$  を用いた。発生したフェムト秒電子ビームをチタン箔のビーム窓から低真空中に取り出し、レーザー変調実験を行った。レーザー変調用のレーザーは、上流で分岐したフェムト秒レーザーの基本波を用いた。偏向時のエネルギー幅とビームプロファイル幅の関係として、35 MeV条件に対しては、 $R_{16} = 0.125$  mと見積もられた。

レーザー変調を行うためには、電子ビームとレーザーの軸を一致させ、かつ、アンジュレータ入射時刻を一致させる必要がある。金蒸着ペリクルにより、電子ビームとレーザーを同軸上に合流させた。軸調整については、測定系の脱着可能なスクリーンを用いた。入射時刻調整については、フェムト秒レーザーを光学遅延するとともに、脱着可能な電気光学結晶(ZnTe)におけるポッケルス効果を利用して、偏光測定により確認を行った。

図2に、電子ビームエネルギーが32.89 MeVの時のエネルギー幅の測定結果を示す。レーザー変調された電子ビームは、レーザーの存在する時間においてスライスのエネルギー幅が広がる。エネルギー幅測定を行うために、偏向磁石とスクリーンを用いて、測定される電子ビームプロファイルの幅がエネルギー幅に相当するとして、測定を行った。レーザーの有無によるエネルギー幅(ビーム径)の比をレーザー変調の効果(Modulation effect)とした。その結果、各入射時刻で10回ずつの測定で、フェムト秒レーザーの入射時刻0 psの時の内の1点でレーザー変調の効果が増加していることが分かり、変調の効果として1.17が

得られた。

## 3. まとめ

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テラヘルツ計測を行っている。レーザー変調の効果として、最大で1.17が得られた。今後、安定性を向上すると同時に、アンジュレータやフェムト秒レーザーの最適化によりレーザー変調による超短パルス電子ビームの密度変調が期待される。

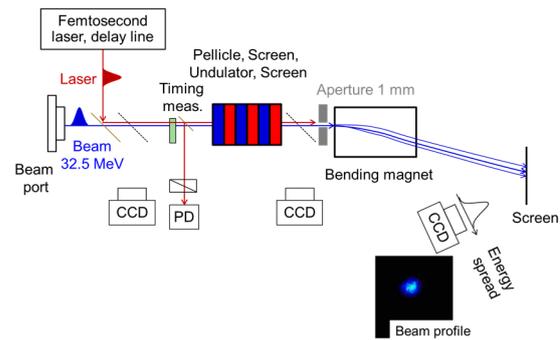


図1 測定系。CCD: CCDカメラ、点線: 脱着可能なスクリーン、PD: フォトダイオード。

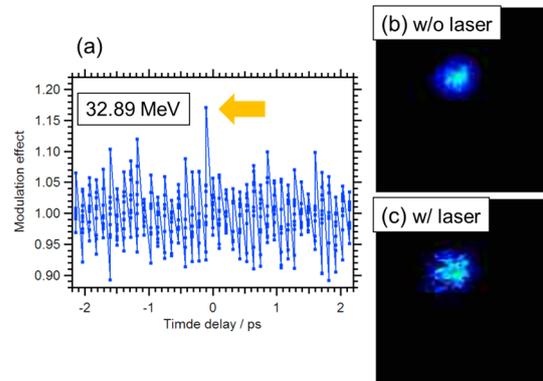


図2 測定結果。(a)変調の効果のレーザー入射時刻依存性、矢印の測定点のレーザー有 (b) 無 (c) によるビームプロファイルの結果。

## 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<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 at ISIR, Osaka University. It was found that the film surface of the silicon-based material used in this study is oxidized by radiation due to residual oxygen in the atmosphere, dissolved oxygen in the material, and atmospheric oxidation after irradiation, and becomes hydrophilic. It was found that this oxide layer was dissolved in ethyl alcohol, and the surface of the silicon-based material after dissolution was hydrophobic. In addition, it was found that the cross-linking reaction was progressing between the molecular chains inside the membrane, and the cross-linking threshold was found to be about 2MGy.

熱反応に変わるグリーン/ブループロセスとして、電子線(EB)照射による各種高分子の改質や機能性付与、キュアリング等の新たな工業プロセスが広く注目されている。有機材料に放射線照射を行うと、中間活性種たるラジカルが誘起され、近傍の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。例えば、架橋により高耐熱化・高強度化等の改質ができるほか、誘起されたラジカルにモノマーなどと反応させることにより、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、各種有機・無機材料にEB照射を行い、各種モノマー等をグラフト反応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および

架橋による素材改質に関する研究を行った。本年は、フッ素系素材への非フッ素系/フッ素系モノマーのグラフトを検討したほか、シリコン系素材の架橋の検討を主に行った。

シリコン系素材を酸素濃度 100ppm 程度の窒素環境において EB 照射を 250keV, 3mA, 10m/min, 50kGy/pass の条件で 4MGy まで行った。照射後、大気中に取り出し、熱処理を行った。

本研究に用いたシリコン系素材は、膜表面に関しては、雰囲気中の残存酸素や素材中の溶存酸素、照射後の大気による酸化により放射線酸化し、親水化してしまうことがわかった。この酸化層は、エチルアルコールに溶解し、溶解後のシリコン系素材表面は疎水性を示すことがわかった。また、膜内部については、分子鎖間で架橋反応が進行していることが明らかとなり、架橋のしきい値は、約 2MGy で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、有機材料への放射線グラフト重合や改質などのために使用している。この場で関係各位に感謝を申し上げます。



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

## コバルトからの $\gamma$ 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>

A radiation-induced graft-polymerization was studied for the purpose of improving the formability of the fluorine-based film. As a result of grafting reactions with trapped radicals or peroxy radicals using various fluorine-based monomers (C6SFA, C6SFMA, C6 olefin, H2pentene, 6FD), it was found that in this system, the grafting yields hardly differed greatly depending on types of radicals. Agglomerates occurred when the grafted pellets were molded as raw materials. This is probably because the liquid monomer is difficult to diffuse into the inside of the pellet, so the graft chains tend to grow on the pellet surface side, and the grafted chains formed a sea-island structure by self-assembly and phase separation during molding.

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。昨年度までに得られたESRでのラジカル挙動をもとに後照射法によるグラフト実験を行った。

各種フッ素系液モノマー（C6SFA, C6SFMA, C6olefin, H2penten, 6FD）を用いて、各種ペレットに $\gamma$ 線照射後、試料を大気中に取り出し、捕捉ラジカルを過酸化ラジカル変えてグラフトさせた場合、そのまま捕捉ラジカルにグラフトさせた場

合に得られたグラフトペレットを熱成形した際の検討を行った。

過酸化ラジカル法も捕捉ラジカル法のどちらも本系では、グラフト率の挙動には大きな違いは観察されなかった。

Fig.1に成形後のSEM観察写真を示す。図からわかるように、グラフトペレットを原料として成形した場合、凝集物が生じていることがわかる。これは、ペレット内部まで液体モノマーが拡散しにくいいため、ペレット表面側でグラフト鎖が成長しやすく、熔融成形時にグラフト鎖同士が自己集合、相分離により海島構造を成形したものと考えられる。

以上の結果、ペレット内部までグラフト反応を誘起するために、モノマーのペレット内部への拡散時間を考量しペレットサイズや反応条件の管理を行う必要があることがわかった。

最後に、 $\gamma$ 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。

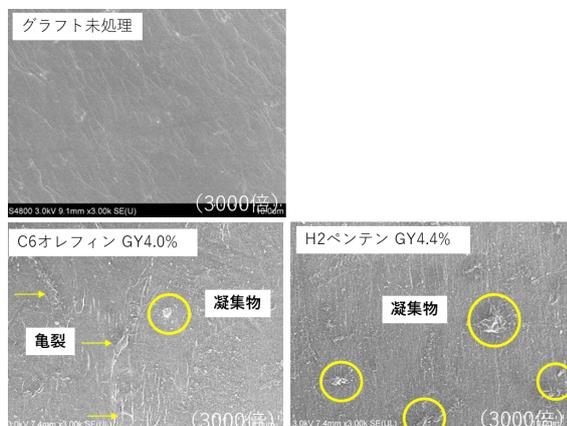


Fig.1 成形後のグラフト試料表面のSEM写真

# イリジウム錯体をドーブした赤、緑、青色発光のラジオルミネッセンスポリマードット

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

Zouyue Liu<sup>a</sup>、藤乗幸子<sup>b</sup>、小阪田泰子<sup>ac</sup>、藤塚守<sup>a</sup>

Red, green, and blue radio-luminescent polymer dots  
doped with heteroleptic tris-cyclometalated iridium complexes

Dept. of materials excitation chemistry<sup>a</sup>, Research Laboratory for Quantum Beam Science<sup>b</sup> Institute for  
Advanced Co-Creation Studies<sup>c</sup>

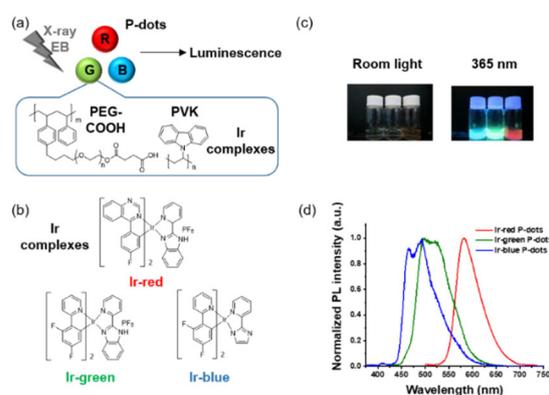
Zuoyue Liu<sup>a</sup>, Sachiko Tojo<sup>b</sup>, Yasuko Osakada<sup>a,c</sup>, Mamoru Fujitsuka<sup>a</sup>

In this study, we synthesized radioexcitable luminescent polymer dots (P-dots) doped with heteroleptic tris-cyclometalated iridium complexes that emit red, green, and blue light. We investigated the luminescence properties of these P-dots under X-ray and electron beam irradiation, revealing their potential as new organic scintillators.

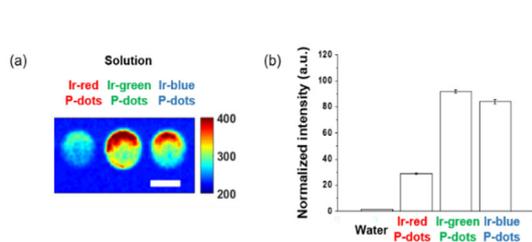
Radiation is widely used in medicine, industry, and scientific research. For example, it is used in medical applications such as imaging and radiotherapy. Among these medical applications, linear accelerators are used to deliver radiation, including hard X-rays and electron beams, to visualize and induce cell death in targeted areas. There is substantial interest in using these technologies to develop novel imaging and therapeutic modalities by using photo-functional nanomaterials. In fact, recent studies have demonstrated the potential applications of radiation for photodynamic therapy and optogenetics by using photo-functional materials. Regarding photo-functional (e.g., radio-luminescent) nanomaterials for photo-induced therapeutic applications, scintillators are commonly used as the light-emitting materials. We and other research groups have developed radio-luminescent nanomaterials from inorganic and organic building blocks. For instance, we previously reported ~500-nm yellow emission from polymer dots (P-dots) by using hard X-ray irradiation at a 50-kVp tube voltage with a homoleptic tris-cyclometalated iridium complex.<sup>1</sup> However, the emission color and excitation radiation sources remain limited; thus, it is crucial to further develop these materials in terms of the emission color and radiation

source variation. Here, we have developed iridium complex doped P-dots that emit over a range of wavelengths and investigated their radioluminescence by using hard X-ray and an electron beam as excitation sources.

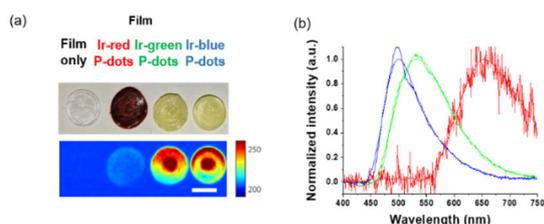
We synthesized three derivatives of heteroleptic tris-cyclometalated iridium complexes to develop three



**Figure 1.** (a) Schematic of radiation-excited luminescence from **P-dots** doped with iridium complexes. (b) Chemical structures of iridium complexes. (c) Photograph of photoluminescence from **P-dot** solution under room light and 365-nm UV light irradiation. (d) Normalized photoluminescence spectra of **P-dot** solution excited at 365 nm.



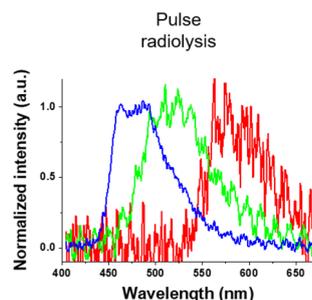
**Figure 2.** Hard X-ray excited luminescence of **P-dot** solutions. (a) X-ray luminescence image. Scale bar is 5 mm. (b) Image intensity quantification of water background, **Ir-red P-dots**, **Ir-green P-dots**, and **Ir-blue P-dots**.



**Figure 3.** Hard X-ray excited luminescence of **P-dot** films. (a) Brightfield photograph (top) and hard X-ray luminescence image (bottom). Scale bar is 7 mm. (b) Hard X-ray luminescence spectra of **Ir-red P-dots**, **Ir-green P-dots**, and **Ir-blue P-dots** embedded in films.

color variations (red, green, and blue) of iridium complex doped P-dots (Figure 1a).

We investigated luminescence under radiation excitation (Figure 2). We placed the samples into a 96-well plate and irradiated them with hard X-rays (60 kVp tube voltage), whereas we observed the luminescence with an electron-multiplying charge-coupled-device (EM-CCD) camera. Hard X-ray beam was directed perpendicularly to the viewing axis, resulting in evident nonuniformity in the emission intensity. We counted the average emission from each well (Figure 2b). Consistent with the quantum yields of the samples under UV excitation, the Ir-green and Ir-blue P-dots exhibited more intense luminescence than Ir-red P-dots under hard X-ray excitation. We observed the same tendency for the film samples (Figure 3a). The hard X-ray luminescence spectra of the film samples indicate their emission in the red, green, and blue range (Figure 3b). We also conducted pulse radiolysis studies to investigate their emission under electron beam irradiation (Figure 4). We used an electron beam from



**Figure 4.** Luminescence spectra at 0 ns after an electron pulse with a gate time of 500 ns for **Ir-red P-dots** (red), **Ir-green P-dots** (green), and **Ir-blue P-dots** (blue).

a linear accelerator (28 MeV) as an excitation source and the resulting luminescence was detected with a multichannel spectroscopic detector. We clearly observed the luminescence spectra during pulse radiolysis (Figure 4). Under radiation excitation, hard X-ray and electron beams ionize H<sub>2</sub>O in a manner that forms radicals and ionizing electrons. These ionizing electrons deposit energy into surrounding molecules, leading to further ionization or excitation, the latter of which can result in luminescence. These results clearly indicate that radiation-induced luminescence in visible light wavelengths from P-dots doped with heteroleptic tris-cyclometalated iridium complexes.

#### Reference

- 1) Y. Osakada: *Chem. Commun.* **49** (2013), 4319.

## RF 電子銃 LINAC を用いた超高速電子計測手法の開発

レーザー科学研究所<sup>a</sup>、産業科学研究所、

有川安信<sup>a\*</sup>、白神宏之<sup>a</sup>、菅晃一<sup>c</sup>

Development on ultra-fast electron measurement by using RF electron gun LINAC

Institute of Laser Engineering<sup>a</sup>, Sanken<sup>b</sup>

Yasunobu Arikawa<sup>a\*</sup>, Hiroyuki Shiraga<sup>a</sup>, Koichi Kan<sup>b</sup>

In laser fusion research, pico-second scale ultra-fast time resolution has been required for further understanding of nuclear fusion burning mechanism. We have been developing the ultra-fast time resolution detector by using electro optical reaction which has been utilized in SANKEN LINAC facility. In this year we tested newly developed fiber based optical system for our laser fusion application. We have succeeded to measure an impulse response of fiber optical system to be 35 ps which is longer than our expectation. By this experimental result we have improved our detector design.

レーザー核融合研究は50年の歴史の末に、ついに2022年12月に人類史上初、投入レーザーエネルギーを1.5倍上回る核融合エネルギー出力に成功した。これは米国リバモア研究所のNIF施設で成し遂げられたものであるが、我々大阪大学レーザー科学研究所もこの研究には多大な貢献を果たしてきた。特に我々が貢献を果たしているのが、超高速応答の核反応計測装置の開発である。現状のNIFでは核融合反応時間を積分した核融合反応の数(核融合反応生成中性子の数)しか計測できていない。今、時間分解能5秒以下で、中性子の発生数時間変化を詳細に計測することが求められており、その目標に向けて我々は新しい中性子計測器のコンセプトを発表した[Y.Arikawa, K.Kan et al, Rev. Scient. Instrum, (2020)]。この論文には阪大と産研と米国グループが協力している。

この計測にはElectro Optical (EO)反応が利用され、小さなEO結晶が用いられる。EO結晶をファイバー先端に接着して、ファイバーによる往復光路を通過して計測器に接続されている。超短パルスレーザーを波長ストレッチしたチャープ光をプローブとして用い、EO反応による信号強度変調を測定する。中性子がEO結晶に当たることでEO反応を引き起こす。信号受講部には波長分光計測を用いており、シングルショット

で超高速応答が実現しつつ、レーザー核融合特有の長距離からの遠隔地への信号伝送を実現する。

産研のRF電子銃LINACでは以前よりEO反応性超高速電子計測の開発で実績があり、以前から共同研究を続けてきた。産研においてEO反応が0.1ps以下であることはよく知られており、いくつかの手法が開発されておりシングルショット計測も実現しているが、これらはプローブレーザーの超短パルス性を維持するためにファイバーや光学系を極力用いない光学系が用いられている。レーザー核融合独特の技術課題は長距離光ファイバーを用いた上でもこれらの性能が維持できるかと言う点である。2022年度の産研の電子銃LINACを用いた実験では、RF電子銃LINACから1ピコ秒にバンチングされた電子パルス(エネルギー35MeV)をEO結晶であるZnTeに照射しつつ、プローブ光としてチタンサファイアレーザー(波長800nm,パルス幅~0.1ps)を用いた。最初は反射光学系を用いて、シングルショットでパルス幅1psの非常に綺麗な信号が出ることを確認した。その次に、プローブ光をファイバーを透過させてから実験を行った。

パルス広がり起こらないシングルモード光ファイバー(光が伝播するコア直径6 $\mu$ m)では伝送できる光量が小さくなり、レーザーパワーをあげるとファイバー入り口にダメージが入り光伝送できなくなった。こ

のようにシングルモードファイバーでは明瞭な信号が捉えられなかった。この問題を克服するには、入力レーザーの強度は下げて、チタンサファイアレーザー波長800nm用の光ファイバーレーザー増幅器を用いて、レーザー光をEO結晶通過後にさらにチャープさせてから増幅し、分光器で計測すれば光量の問題は克服可能である。

今回の実験ではこの設備の準備ができなかったため、伝送光量をあげるためにマルチモードファイバー(コア直径100 $\mu$ m)で実験を行った。十分な信号が得られた。一方マルチモードファイバー内のモード分散(時間分解能を劣化させる要因)が発生し、使用した2mのファイバーでも35psの時間分解能劣化が発生した。それでもEO信号をファイバー装置で計測できたことは大変意義がある。すなわち、EO信号を光ファイバーで伝送することは可能であり、残された課題はマルチモードを許容値まで下げるためにファイバーの長さ×太さを小さくするか、シングルモードファイバーとアンプを用いた設計にするかのみである。これにより、我々のコンセプトは実現可能であると実験的に実証された。引き続き研究を続け、早期に目的とする性能を達成する計画である。

# 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

## —機械的特性の依存性—

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>, 太田明左人<sup>a</sup>

Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet  
– Temperature Dependence of Mechanical Strength –

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

Yoko Akiyama<sup>a\*</sup>, Asato Ohta<sup>a</sup>

Insulating materials used in superconducting magnets for fusion reactors are exposed to radiation at the cryogenic temperature of liquid helium temperature (LHeT). In ITER, an experimental nuclear fusion reactor, uses glass fiber reinforced plastic (GFRP), which is a 3:2 mixture of epoxy resin (EP) and cyanate ester (CE) with excellent radiation resistance, as an insulating material that can maintain mechanical strength and insulation performance under such an environment. However, this composition was determined through strength tests at room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature (LNT). In this study, the interlaminar shear strength (ILSS) of four types of insulating materials with different resin compositions was measured at RT, LNT, and LHeT before and after  $\gamma$ -ray irradiation. Based on the results, we evaluated the effect of resin composition on the absorbed dose dependence and temperature dependence of ILSS, to determine the optimal resin composition in consideration of mechanical strength at LHeT.

(10ポイント1行空ける)

### 1. はじめに

核融合炉用超電導磁石に使用される絶縁材料は、液体ヘリウム温度という極低温下で放射線に曝される。そのため、核融合実験炉 ITER では、このような過酷な環境下でも機械的強度や絶縁性能を維持できる絶縁材料として、エポキシ樹脂 (EP) と耐放射線性に優れたシアネートエステル (CE) を 3:2 で混合した樹脂を用いたガラス繊維強化樹脂 (GFRP) を採用している。しかし、この組成比は、主に室温 (RT) や液体窒素温度 (LNT) での強度試験を通して決定された値である。

そこで本研究では、樹脂組成の異なる 4 種類の絶縁材料を作製し、 $\gamma$  線照射・未照射試料に対し、RT, LNT, LHeT で層間せん断強度 (ILSS) を測定することで、樹脂組成が ILSS の吸収線量依存性、

温度依存性に与える影響を評価し、液体ヘリウム温度における機械的強度を考慮した最適な樹脂組成の検討を行った。

### 2. 実験方法

EPとCEの混合樹脂を、CEが0, 20, 40, 60 wt.%となるように調製し、積層したガラスクロスに真空含浸させ、加熱・硬化させることで4種類のGFRPを作製した。なお、CEが0 wt.%の樹脂については、硬化剤としてポリエーテルアミンを使用した。これらのGFRPを図1に示す形状に加工した。

これらのGFRPについて、<sup>60</sup>Co線源を用いて室温、空气中で $\gamma$ 線を照射した後、図2に示す装置を用いて、RT, LNT, LHeTでのILSS試験を実施した。

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

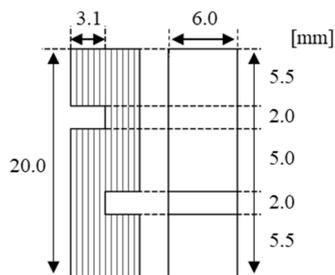


図1 ILSS試験片の形状

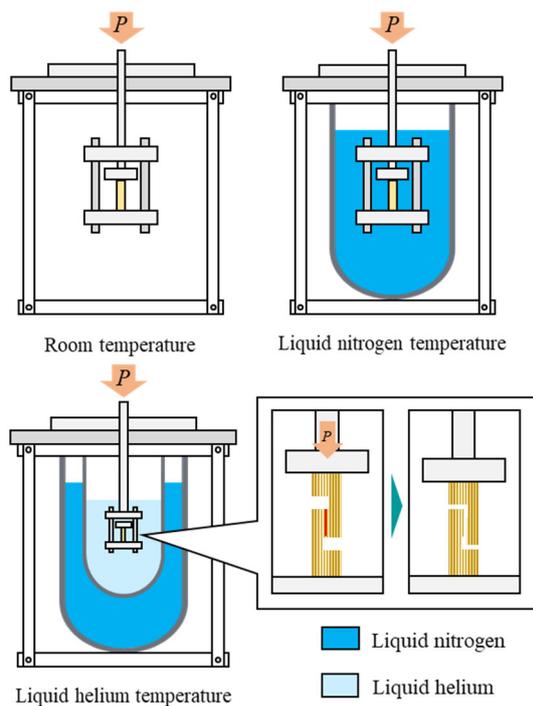


図2 ILSS試験装置の概略図

### 3. 結果と考察

実験結果を図3に示す。まず図3(a)と(b)の同組成の樹脂の比較を行うことで、ガンマ線照射前後のILSSの変化に着目すると、樹脂中のCEが0 wt.%のGFRPは $\gamma$ 線照射によって平均ILSSが低下した一方で、CEが20 wt.%以上のGFRPは照射後も平均ILSSが低下しなかった。このことから、CEの添加は耐放射線性を高めることが確認された。これは、シアネート基の三量化反応で形成されるトリアジン環などが剛直な構造を形成するためと考えられる。

また、まず図3(b)に示した、10 MGy照射を行った温度依存性に着目すると、樹脂中のCEが0 wt.%の照射後GFRPは温度が低いほどILSSが高くなるのに

対し、CEが20 wt.%のGFRPは、RTからLNTにかけては温度が低いほどILSSが高くなるが、LHeTまで冷却するとILSSが低くなった。これは、EPのみの場合は主鎖や側鎖の切断により、分子鎖の自由度が向上するために照射後の極低温での応力緩和が起こることを示唆しており、一方でCEを添加することで樹脂内に剛直な分子構造が形成されて極低温においては脆化しやすくなることが考えられる。

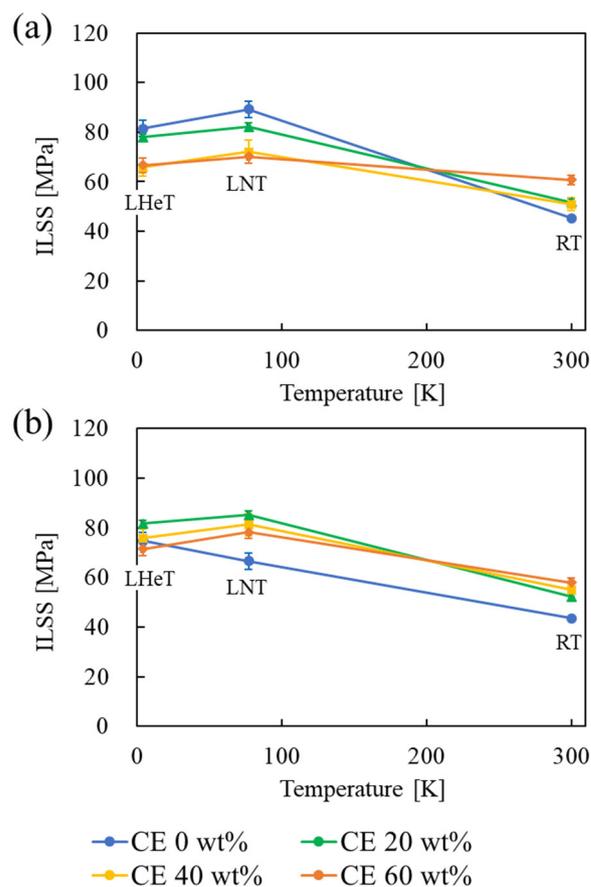


図3 CE/EP 混合樹脂のガンマ照射前後の相関せん断強度 (ILSS) ;

(a) 0 MGy, (b) 10 MGy 照射後

### 4. まとめ

CEの添加は耐放射線性を向上させるが、低温脆化を促進することが示唆された。このことから、LHeTにおけるILSSを考慮した場合、CEの最適な割合はITERで採用されている40 wt.%よりも小さい可能性が示唆された。

# 多孔質有機塩結晶の空孔表面修飾

工学研究科 応用化学専攻 藤内研究室

成岡未来、岡弘樹、藤内謙光\*

## Void Surface Modification of Porous Organic Salt Crystal

Graduate School of Engineering, Department of Applied Chemistry, Tohna Lab.

Norimitsu Tohnai, Miki Naruoka, Kouki Oka

We have previously reported porous organic salts (POS) consisting of a disulfonic acid and a bulky triphenylmethylamine (TPMA) linked by a charge-assisted hydrogen bond. We found that POS is soluble in certain polar solvents and that the pore surface can be modified by introducing substituents to the phenyl group of TPMA. In this study, POS was prepared using a TPMA derivative with a vinyl group, and a post-synthesis method was constructed using the vinyl group exposed on the pore surface as the reaction point. Using this method, we tried to control the environment of the void surface in POS to control its function.

【緒言】これまで、我々は、ジスルホン酸と嵩高いトリフェニルメチルアミン(TPMA) がイオン性水素結合で連結した多孔質有機塩(POS) を報告してきた。

POS は特定の極性溶媒に可溶であり、TPMA のフェニル基に置換基を導入することで空孔表面を修飾可能であることを見出した。さらに本研究では、ビニル基が導入されたTPMA 誘導体を用いてPOS を作製し、空孔表面に露出したビニル基を反応点としたポストシンセシスを構築した。同手法により、POS における空孔表面の環境制御を試み、機能制御を行った。

【結果と考察】アゾベンゼンジスルホン酸(ABDS) とトリビニルフェニルメチルアミン(TvPMA) を1:2 の比率で混合して得られた有機塩は、鑄型分子にベンゾニトリルを用いて再結晶することで多孔質構造を構築した(Figure 1a)。単結晶X線構造解析により、得られた多孔質構造は、最大径20 Å の大きな空孔を有しており、空孔表面にビニル基が露出していることが確認された(Figure 1a 右)。続いて、空孔表面のビ

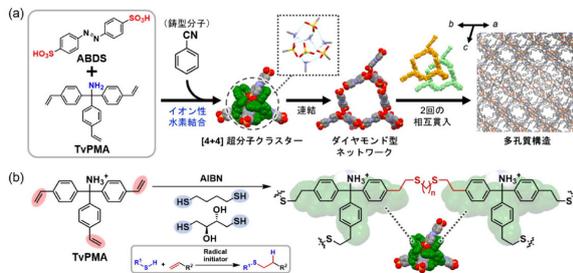


Figure 1. (a) 階層的な多孔質構造の構築 (b) チオール-エン反応による空孔表面修飾

\*E-mail: tohnai@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1b)、多孔質構造中のTvPMA 同士を共有結合で架橋し、イオン性水素結合のみで連結したPOS を多孔性超分子ポリマーへと変換することができた。さらに、ヒドロキシ基が置換したジチオール(ジチオエリトリール:DTE)を用いることで、空孔表面にヒドロキシ基を修飾した多孔質材料の作製に成功した。

さらにこれらの多孔質材料を用いたガス吸着測定

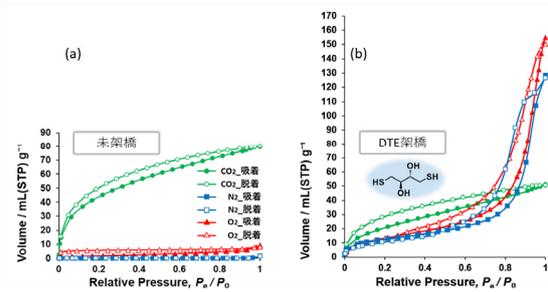


Figure 2. ガス吸着特性 (a) 未修飾 (b) DTE 架橋後を行った(Figure 2)。未修飾なものとは比べ空隙率が低下し、ベンゼン環への遮蔽効果により二酸化炭素の吸着量が低下した。一方で、ヒドロキシ基との相互作用により、酸素および窒素に対する吸着量が大きく向上した。

以上のように、POSにおけるポストシンセシスを確立し、空孔表面の環境およびその機能の制御が可能であることを明らかにした。

### Reference

- 1) N. Tohnai *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10.1002/anie.202202597.

## 高強度赤外光照射による物質創成と新規物性発現

永井正也<sup>a</sup>, 磯山悟朗<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup> 大阪大学産業科学研究所

我々は正方晶であるイットリア部分安定化ジルコニアに 4 THz のフォノンに共鳴した THz 光を照射することで、THz 誘起マルテンサイト変態を起こすことを初めて明確にした。この参照実験として、18 MeV 電子ビームを用いた 10.2 THz のテラヘルツビームを発生させ、マルテンサイト変態を引き起こさないことを明らかにした。

### 【研究目的】

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 3mol% 添加されたジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)は室温で正方晶だが、高温で立方晶に、クラックによる歪みなどで単斜晶へ相変態を示す。我々は最近この焼結体に 4 THz の TO フォノンに共鳴したテラヘルツ自由電子レーザーパルス照射すると、単斜晶へ相変態することを見出した。この TO フォノンの緩和先は分散関係より Z 点の音響フォノンに限定されており、これが相変態に直接寄与したと考えた。ラマン散乱分光によって照射痕では相変態が生じないことを確認したものの、熱誘起歪みによる相変態と明確に区別することができなかった。そこで我々は 10 THz の TO フォノンに共鳴したテラヘルツパルスを用いてこの仮説を検証した。

### 【実施内容】

大阪大学産業科学研究所のテラヘルツ自由電子レーザーは 15 MeV の電子ビームを用いて 3-8 THz の周波数可変パルス発生させる。一方で 18 MeV の電子ビームを用いると周波数領域が 11 THz に広がることを今回初めて見出した。そこで 10.2 THz の自由電子レーザーパルスを焼結体に照射した。照射痕でのラマン分光を行ったところ、相変態が起きていないことを確認した。10 THz の TO フォノンは分散関係より様々なフォノンに緩和することが予想される。したがってこの実験結果は特定のフォノンの緩和チャンネルがマルテンサイト変態に直接関与することを明確に示している。

### 【代表的な研究成果】

永井他 テラヘルツ誘起マルテンサイト変態における励起フォノン依存性, 日本物理学会 2023 年春季大会, 24aE2-6

## テラヘルツ FEL をもちいた非線形光学応答の研究

中嶋誠<sup>a</sup>, 王 有為<sup>a</sup>, 太田雅人<sup>a</sup>, 西谷 幹彦<sup>a</sup>, 菅田 義英<sup>b</sup>, 磯山悟朗<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学レーザー科学研究所, <sup>b</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)照射による非線形光学応答の探索を行い、本研究では、半導体をはじめとする固体試料において、テラヘルツ自由電子レーザーを照射することによって発生する高調波の観測を行った。単原子層構造物質として知られる二硫化モリブデン  $\text{MoS}_2$  において、テラヘルツ帯の 3 倍波および 5 倍波の高調波の測定に成功した。基本的な特性について、実験的に明らかにした。

### 【研究目的】

FEL から発生する高強度テラヘルツ波パルスを用いて、テラヘルツ波領域における非線形光学応答、特に高調波発生過程を調べる。特に半導体に着目し、THz-FEL 光を照射することによって、生じる高調波の観測を行う。観測された高調波のスペクトル測定や基礎特性を明らかにする。ポストグラフェンとしても注目されている二硫化モリブデン  $\text{MoS}_2$  の非線形光学応答について調べる。光領域における非線形光学効果との違いについて議論する。

### 【実施内容】

二硫化モリブデン  $\text{MoS}_2$  はポストグラフェン材料としても期待される、原子層構造試料である。各層は van der Waals 力で結合し、三次元状の結晶となる。古くから潤滑剤として用いられているほか、太陽電池への応用も検討されている。バルクの  $\text{MoS}_2$  は、約 1.3 eV のバンドギャップを持つ間接遷移半導体である。一方、単原子層  $\text{MoS}_2$  は、バンドギャップ約 1.8 eV の直接遷移半導体である。今回我々が用意した  $\text{MoS}_2$  はラマン散乱スペクトルより 3 原子層であることが確認されている。FEL から出た中心周波数約 3.5 THz のテラヘルツ波パルスを軸外し放物面鏡で試料上に集光し、発生する高調波を DLATGS 焦電型検出器および MCT 検出器により観測する。放物面鏡の焦点近傍に、試料である  $\text{MoS}_2$  を設置し、3.5 THz のテラヘルツ光を入射角度 45 度で入射した。高調波のスペクトルは検出器の前に挿入したマイケルソン干渉計を用いて干渉波形をフーリエ変換することによって取得する。図 1 に示すように 10 THz 近傍にピークをもつ信号の計測に成功した(赤: $\text{MoS}_2$  黒:シリコン基板)。励起強度の 3 乗に依存する励起強度依存性や結晶方位依存性を確認し、観測された信号が  $\text{MoS}_2$  における 3 次高調波であることが確認された。

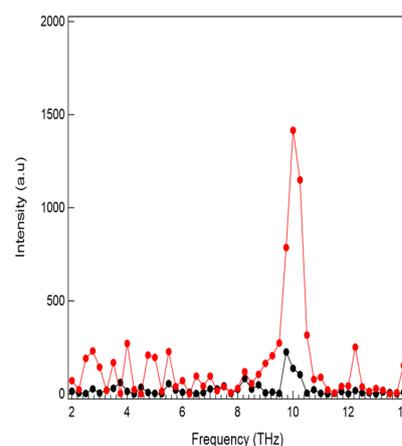


図 1 観測されたテラヘルツ帯 3 次高調波スペクトル

### 【代表的な研究成果】

“Observation of Third Harmonic Generation in Two-Dimensional  $\text{MoS}_2$  Semiconductor Using Terahertz Free-Electron Laser” Y. Wang, V. C. Agulto, V. K. Mag-usara, M. Nishitani, G. Isoyama, M. Asakawa, M. Nakajima, 47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2022) 9895747.

## 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><sup>a</sup> 静岡大学電子工学研究所, <sup>b</sup> 大阪大学産業科学研究所

パルスラジオリシスにより、シンチレータにおいて形成される励起状態の時間分解吸収スペクトルを観測した。今年の実験では、電子線強度依存性を解析することにより、一つの粒子線により生じる励起状態のダイナミクスと、複数の粒子線により形成される励起状態間相互作用に起因するダイナミクスとを切り分けることに成功した。

## 【研究目的】

シンチレータにおいて、放射線により生じた励起状態が、いかに効率よくシンチレーションを生じるかは、シンチレーション収率を決定する因子となる。この過程を解析し、無放射過程のダイナミクスなどを明らかにしながら、材料設計へとバックキャストし、より高いシンチレーション収率を有する材料を開発したい。そのため、本研究では、放射線励起での過渡吸収分光により、電子励起状態ダイナミクスを解析してきた。

シンチレータの多くの応用例では、単一の放射線粒子（あるいは光子）により形成される励起状態からのシンチレーションが用いられる。一方で、過渡吸収分光の際には、一定以上の強度のビームの使用が必須となる。そこで、過渡吸収時間プロファイルについて、電子ビーム強度を変化して取得した。

## 【実施内容】

図1にCe添加 $Y_3Al_5O_{12}$ の過渡吸収時間プロファイルを、図2にパルス線量145 Gyと48 Gyの場合での400 nmと700 nmでの吸光度比を示す。400 nsに渡る減衰において、400 nmの吸収に対応する励起状態は、より強いパルス線量でやや高速な減衰を示した。このことは、複数の電子線により生じたこの励起状態間の相互作用が無視できないことを示す。

## 【代表的な研究成果】

越水正典、室屋裕佐、「Ce添加 $Y_3Al_5O_{12}$ の過渡吸収分光における励起強度依存性」、第70回応用物理学会秋季学術講演会。

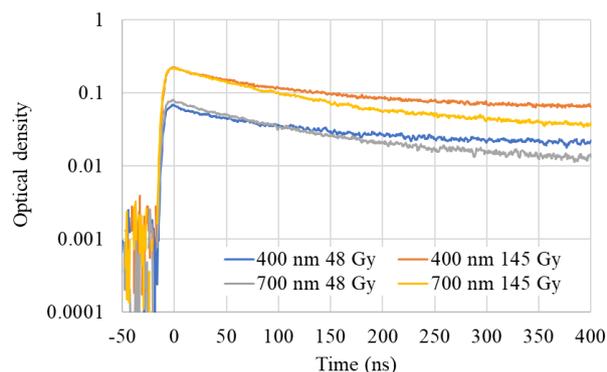


図1 Ce 添加  $Y_3Al_5O_{12}$  の過渡吸収時間プロファイル

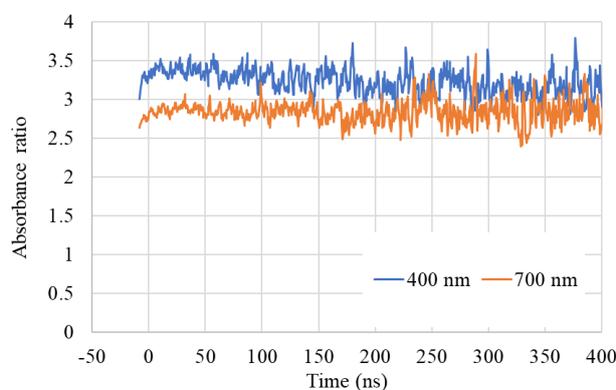


図2 パルス線量145 Gyと48 Gyの場合での400 nmと700 nmでの吸光度比

## 高分子系飛跡検出器内の放射線損傷形成機構

山内知也<sup>a</sup>, 藤乗幸子<sup>b</sup>, 小日向大輔<sup>a</sup>, 貞光俊斗<sup>a</sup>, 石原文太<sup>a</sup>, 保田賢<sup>a</sup>,

伊藤大洋<sup>a</sup>, 宗晃汰<sup>a</sup>, 金崎真聡<sup>a</sup>

<sup>a</sup>神戸大学・海事科学研究科, <sup>b</sup>大阪大学・産業科学研究所

飛程約 50  $\mu\text{m}$  の 6 MeV/u Xe イオンを照射したポリアリルジグリコールカーボネート(PADC) 検出器に及ぼすガンマ線照射効果を、30 から 200 kGy の吸収線量の範囲で調べた。線量率は 0.44 と 0.91、8.18 Gy/s であった。未照射では円柱形状を持つ Xe イオンのエッチピットは、表面近くでは半径が大きく、深い部分ではそれが小さくなるボトル形状をもつ表面近くの領域の損傷は大気中から供給される酸素の影響を受けていると考えられる。一方、半径の小さい深い領域での照射条件は真空中照射のそれに近いと考えられる。

### 【研究目的】

PADC 検出器は高い検出感度を有するエッチング型飛跡検出器であり、国際宇宙ステーションにおける宇宙線計測やレーザープラズマの診断等に利用されている。我々は PADC 中に形成されるイオントラックの構造と形成機構についての系統的研究を進めており、そこからより優れた記録特性を有する検出器開発のための基礎的知見を得ようとしている。

PADC のエッチング特性がイオントラックに沿って形成されるヒドロキシル基密度によって支配されており、それは照射誘起酸化反応によって生まれる。本研究では、ガンマ線照射を行うことで、PADC 中に生まれるラジカルと大気から供給される酸素との反応に関する知見を得る。

### 【実施内容】

ガンマ線照射を行わない場合、Xe イオンのエッチピットは円柱形状を持つ。照射を行うと表面近傍では酸素が届かない深部よりも放射線損傷が効率的に生まれ、バルクエッチング速度は高くなる。結果、ワインボトルのような異なる半径の円柱を繋いだ形状を持ったエッチピットが生まれる。ボディに対応する外周部とネックに対応する黒点が図 1 の写真のように見られる。黒点の半径はエッチングが進んだ状態ではエッチング時間に比例して大きくなる。その勾配は外周に比べると小さい。外周部の半径はエッチング初期にはその時間に比例するが、6  $\mu\text{m}$  を越えると飽和し、さらにエッチングが進行するとそれは消失する。

同一の吸収線量であっても表面近くの損傷領域のバルクエッチング速度は線量率が低いほど高くなる傾向があり、これは照射誘起酸化反応の結果であろう。

### 【代表的な研究成果】

小日向ら『Xe イオンを照射した PADC 検出器のバルクエッチング特性に及ぼすガンマ線照射効果』第 35 回固体飛跡検出器研究会、神戸大学 2023.3.28-19.

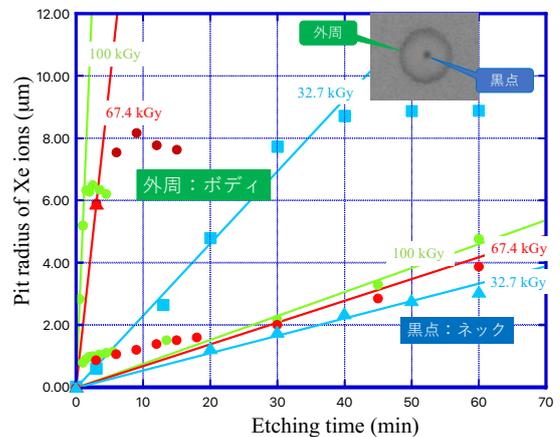


図 1 ガンマ線照射した PADC 中 Xe イオントラックから生まれるのエッチピット成長挙動 (線量率: 0.44 Gy/s)。

## フォトクロミズム分子の三重項状態の研究

山路 稔<sup>a</sup>, 藤塚 守<sup>b</sup>, 小阪田泰子<sup>b</sup>, 藤乗幸子<sup>b</sup>

<sup>a</sup>群馬大学大学院理工学府, <sup>b</sup>大阪大学産業科学研究所

スピロピランは光照射により可逆的なフォトクロミズムが励起一重項状態で進行する。そのため直接光励起では三重項状態が形成されないため、三重項の反応性は未開拓であった。本研究ではトルエン溶液中の電子パルス照射により、溶媒からの三重項エネルギー移動により生成したスピロピランの三重項がメロシアニン体（着色体）に変化すること（フォトクロミズム）を見出した。

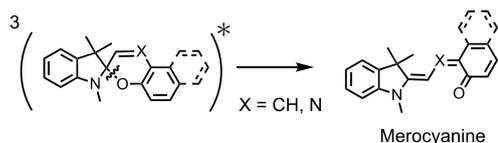
### 【研究目的】

固体および溶液相での光照射による分子内の光化学反応により可逆的に呈色変化を起こす現象はフォトクロミズムと呼ばれている。スピロピランは有機溶媒中の光照射により分子内で化学結合の

解離および形成に伴う $\pi$ 電子系の拡張反応が進行することにより、呈色するメロシアニン体を形成するフォトクロミズムを示す化合物として知られている。光励起によるフォトクロミズムは通常、励起一重項状態で完結するため、項間交差による三重項状態は形成されない。そのためフォトクロミズム分子の三重項状態は隠れた存在であり、クロミズムの反応性励起状態であるかどうかは不明である。本共同研究では放射線化学の手法を用いて溶媒分子からの三重項エネルギー移動により 3 種類のスピロピラン(Chart 1) の三重項を生成させ、三重項状態でもメロシアニン体を生成するクロミズム反応が進行するかどうかを検証した。

### 【実施内容】

図 1 にスピロピランのトルエン溶液に電子線パルス照射後観測された過渡吸収スペクトルを示す。得られた吸収スペクトルは直接光励起で生成する、それぞれのスピロピラン体の吸収スペクトルに一致した。以上の観測事実より、スピロピランの三重項状態も、メロシアニン体生成の反応性励起状態であることが実験的に検証された。



Scheme 1. Chromism of spiropyran in the triplet state to form merocyanine studied in this work.

### 【代表的な研究成果】

M. Yamaji, S. Tojo, T. Majima and M. Fujitsuka, Mesolysis of an asymmetric diphenyldisulfide radical anion studied by  $\gamma$ -ray and pulsed-electron radiolyses, *PhysChemChemPhys*, in press.

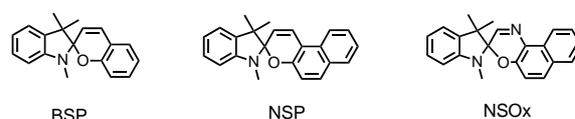


Chart 1. Molecular structures and abbreviations of spiropyranes used in this work.

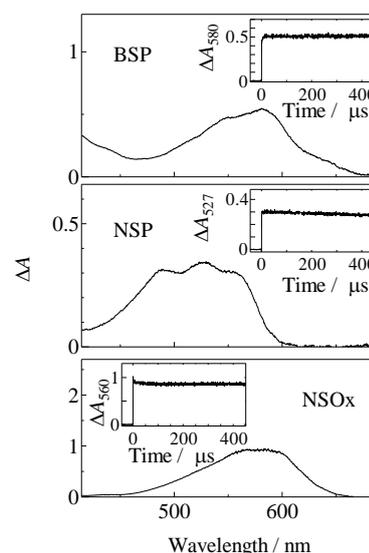


Figure 1. Transient absorption spectra at 100 ns upon electron pulsing of spiropyranes in Ar-purged toluene.

## 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<sup>a</sup>, 桑野涼<sup>a</sup>, 伊藤辰也<sup>a</sup>, 神戸正雄<sup>b</sup>, 楊金峰<sup>b</sup>, 吉田陽一<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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, <sup>b</sup>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、簡略化された基礎研究で用いるシンプルな水溶液による海水の放射線分解の再現性及び模擬性の評価を進めた。

### 【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<sup>-</sup>による・OH捕捉の酸濃度依存性の解明・評価等を継続した。

### 【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<sup>-</sup>: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>）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、実験では（天然）海水の代わりに模擬海水やX<sup>-</sup>のみを含む単純な水溶液が用いられてきたため、海水の放射線分解の一連の過程が定量的かつ科学的に再現されていたかどうかは不明確である。従って、定常照射及びパルス照射による放射線分解の実験結果をもとに、模擬海水またはX<sup>-</sup>のみを含んだ水溶液を（天然）海水と比較して、海水の放射線分解の再現性及び模擬性を評価する必要がある。

パルス照射の結果として、海水中の・OH捕捉による二量体ラジカルイオン（・X<sub>2</sub>）生成の過渡吸収を図1に示す。定常照射でのH<sub>2</sub>発生等の実験では海水を用いてきたが、パルス照射の実験では初である。図には天然海水（赤線）、模擬（人工）海水（緑線）、X<sup>-</sup>のみを含んだ水溶液（青線）の結果が示されている。pH 6-8.5とイオン強度0.5-0.7 mol/Lで異なる3種類の結果は吸光度、時間変化の両面で良く一致した。これらの過渡吸収はこれまでの結果の通り、①と②の2段階で・OH捕捉が起きていることを示している。

### 【代表的な研究成果】

海水の放射線分解の再現性（実験・評価で重要）

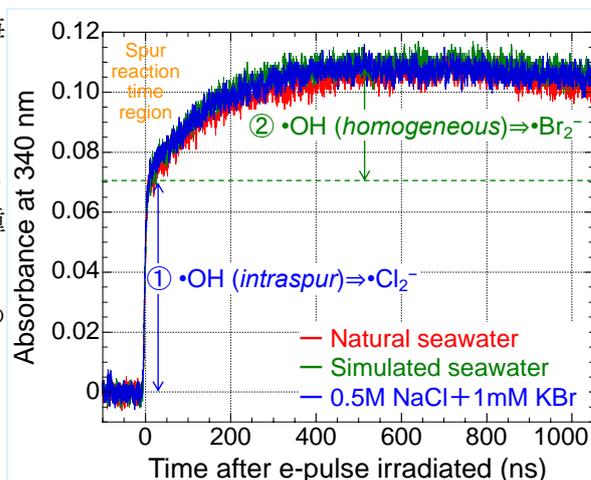


図1 海水中のハロゲン化物二量体ラジカルイオン生成（光路長 10 mm, pH=6-8.5, 空気溶存, 室温）

## 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<sup>a</sup>, 藤乗 幸子<sup>b</sup>, 松岡 寛大<sup>1a</sup>, 白井 利明<sup>2a</sup>

<sup>a</sup>近畿大学理工学部, <sup>b</sup>大阪大学産業科学研究所

原子番号（電子密度）が大きく異なる鉛とアルミニウムの薄板を電氣的に絶縁させて積層させたセルを $\gamma$ 線電池として作製し、 $\gamma$ 線照射によって電流・電圧を発生させることに成功した。最大出力電力は $2.4 \times 10^{-7}$  W、放射線エネルギーの電気エネルギーへの変換効率は $1.1 \times 10^{-5}$  %であることがわかった。

### 【研究目的】

高レベル放射性廃棄物の冷却期間における一時保管期間時に、廃棄物からは常に放射線、主にガンマ線が放出される。放出された放射線は廃棄物を収納する鉄鋼製キャニスター容器壁やコンクリート壁と相互作用することにより遮蔽されて、高い放射線エネルギーは熱エネルギーとして失われる。本研究は、この遮蔽体領域を利用し、放射線を遮蔽しつつ、そのエネルギーを電気エネルギーに変換し、放射線エネルギーの有効活用を行おうとするものである。

### 【実施内容】

$\gamma$ 線照射実験の概略図を図1に示す。鉛（Pb）とアルミニウム（Al）（各 20 cm, 幅 10 cm, 厚さ 300  $\mu$ m）を電極とし、その間に絶縁体を挟んだものを1セルとした。このセルを30セル積層させた $\gamma$ 線電池を作製した。絶縁体には高い耐放射性をもつポリイミド（125  $\mu$ m）を使用した。

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 $^{60}\text{Co}$ 線源を用いて、照射距離5 cmで $\gamma$ 線照射実験を行った。 $\gamma$ 線照射中の $\gamma$ 線電池に負荷抵抗10~1000 M $\Omega$ を接続し、電流・電圧値を測定した。

図2に得られたI-V曲線を示す。本実験により最大出力電力は $2.4 \times 10^{-7}$  Wであることがわかった。

放射線と物質との相互作用のモンテカルロシミュレーション（日本原子力研究開発機構: PHITS）を利用して $\gamma$ 線電池に付与された理論値と比較したところ、放射線エネルギーの電気エネルギーへの変換効率は $1.1 \times 10^{-5}$  %であった。

### 【代表的な研究成果】

第59回アイソトープ・放射線研究発表会, 「キャパシタ型 $\gamma$ 線電池の充電特性」, 1B01-04-03, 松岡寛大, 大塚哲平, 藤乗幸子

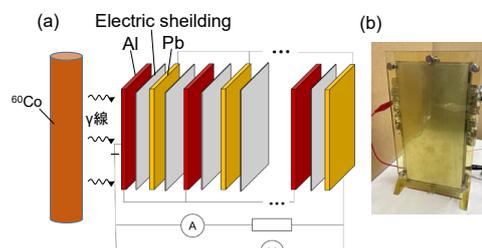


図1  $\gamma$ 線電池照射体系の(a)概念図および(b)写真

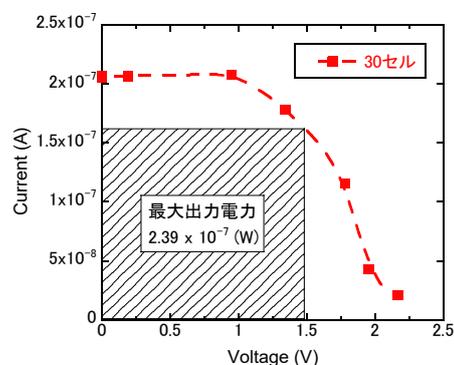


図2 その場 $\gamma$ 線電池動作時のI-V曲線

電子スピン共鳴(ESR)法による  $\gamma$  線照射効果の研究谷篤史<sup>a</sup>, 藤乗幸子<sup>b</sup>, 三輪泰大<sup>a</sup>, 磯谷舟佑<sup>a</sup>, 梶田侑弥<sup>c</sup><sup>a</sup>神戸大学人間発達環境学研究科, <sup>b</sup>産業科学研究所, <sup>c</sup>京都大学理学研究科

ケイ酸をホスト分子とする「かご」構造にメタンやプロパンなどのゲスト分子を包接したシリカクラスレートのひとつ千葉石に $\gamma$ 線を照射し、電子スピン共鳴(ESR)法を用いて測定したところ、有機ラジカルが隣接するかごの炭化水素分子から水素原子を引き抜く水素原子移動反応が 240 K 付近で観察された。ガスハイドレートにおける同様の反応より活性化エネルギーが大きいことから、かごを構成する材料やその結合の強さが反応速度に影響していることが示された。

## 【研究目的】

$\gamma$ 線照射をしたプロパンガスハイドレートなどでは、放射線により生成する有機ラジカルが隣接するかごの炭化水素から水素原子を引き抜く分子間水素原子移動反応が観察されている (e.g., Ohgaki et al., 2008)。同様のかご構造を持つシリカクラスレートは、ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ ) をホスト分子とするかご構造に炭化水素などのガスをゲスト分子として包接した化合物である。そのひとつの千葉石にはメタンやエタン、プロパン、イソブタンが包接されていることから (Scheidl et al., 2018)、 $\gamma$ 線照射をした千葉石ではガスハイドレートと同様の水素原子移動反応が起こると予想される。

本研究では、 $\gamma$ 線照射した千葉石を様々な温度で ESR 計測し、生成するラジカル種の同定とその増減から水素原子移動反応が起こるか評価した。また、反応の活性化エネルギーから、ガスハイドレートで見られる水素原子移動反応との違いについて議論した。

## 【実施内容】

露頭から採取した千葉石を直径約 2-3 mm に砕き、液体窒素 (77 K) に浸して $\gamma$ 線照射した。120 K と昇温後室温での ESR スペクトルを計測し、ラジカル種の同定を行った。さらに、別試料を用いて 230, 240, 250 K で等温アニーリング実験を行った。

120 K ではエチル、イソプロピル、*tert*-ブチルラジカルなどが確認されたが、室温では *tert*-ブチルラジカルのみが残存していた。等温アニーリング実験では、*tert*-ブチルラジカル量は増加するが、エチルラジカルとイソプロピルラジカルは減少し、全有機ラジカル量はおよそ同じであった (図 1)。このことから、千葉石中でもイソブタンと他のラジカル間で水素原子移動反応が起こっていると考えられる。その活性化エネルギーは  $43 \pm 3$  kJ/mol で、ガスハイドレートの場合より数 kJ/mol 大きいことから、かごを構成する材料やその結合の強さが反応速度に影響していることが示された。

## 【代表的な研究成果】

Yokoyama, Y., Isogai, S., Kusuki, K., Tani, A., Nishido, H. (2023) Hydrogen transfer reactions via organic radicals in gamma-irradiated chibaite. *Radiat. Prot. Dosimetry* (in review).

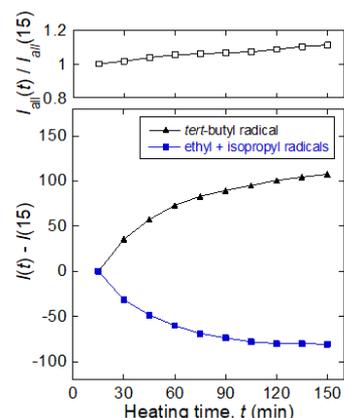


図 1 240 K での等温アニーリング実験における有機ラジカル量の変化。

課題番号：20222007

## テラヘルツ自由電子レーザーを用いた 短パルスレーザー励起半導体表面キャリアダイナミクスの研究

川瀬啓悟<sup>a</sup>, 誉田義英<sup>b</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

フェムト秒レーザーで半導体ウェハ上に高密度キャリアを励起し、テラヘルツ自由電子レーザーのパルス列によりそのダイナミクスをプローブする。フェムト秒レーザーの照射タイミングと強度、テラヘルツ自由電子レーザーの波長やパルススペクトルを変化させることで本手法の応答特性の詳細を明らかにする。

### 【研究目的】

不純物の無い真性半導体の多くは、テラヘルツ領域の電磁波に対してよい透過媒質である。しかしながら、半導体バンドギャップよりも高いフォトンエネルギーを持つレーザーを半導体に照射することで光電吸収により表面に電子とホール伝導キャリアが励起され、そのキャリア密度に従って、テラヘルツ領域の電磁波を反射、あるいは吸収する。本研究では種々の半導体に対して、キャリア密度の時間発展を研究する。そのために、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設に設置されているテラヘルツ自由電子レーザーとフェムト秒レーザーとを組み合わせることで、光励起半導体キャリアダイナミクスをマイクロ秒オーダーにわたって計測する。

### 【実施内容】

フェムト秒レーザーで半導体ウェハ上に高密度キャリアを励起し、テラヘルツ自由電子レーザーのパルス列によりそのダイナミクスをプローブする。フェムト秒レーザーの照射タイミングと強度、テラヘルツ自由電子レーザーの波長やパルススペクトルを変化させることで本手法の応答特性の詳細を明らかにする。

今年度は、直接遷移型半導体である GaAs と間接遷移型半導体である Ge, Si に対して、上記の手法による計測を実施した。GaAs においては、テラヘルツパルスに対して高反射となる高キャリア密度領域から数 ns の時定数で静的状態に戻ることを観測した。これに対し、Ge, Si においては、数 10 ns 以上の時定数を要する高キャリア密度の減衰と、数 μs の時定数で減衰するキャリア吸収を観測した。今後、これらの光励起キャリアによる反射、吸収についての定量的な評価を進めることで、光励起半導体キャリアダイナミクスの詳細を明らかにする。

### 【代表的な研究成果】

本共同研究により得られた代表的な研究成果として、40th International Free Electron Laser Conference (FEL2022)において研究発表し、Proceedings paper が受理された。

## 放射線に誘発される化学種への照射後 sub-ナノ秒に見える磁場効果

坂田洞察<sup>a</sup>, 大和田明歩<sup>a</sup>, 室屋裕佐<sup>b</sup>, 山口光<sup>a</sup>, 水田好雄<sup>b</sup>, 細貝知直<sup>b</sup>, 西尾禎治<sup>a</sup><sup>a</sup>大阪大学医学系研究科, <sup>b</sup>大阪大学産業科学研究所

本研究は放射線照射時に入射方向に対し平行な磁場を印加した際に発生する細胞の放射線増感作用のメカニズム解明の為に、放射線の水分解を介し生成される OH ラジカルの受ける磁場効果を実験的に明らかにする取り組みである。本研究の成果により、電子線照射中に磁場を印加する事で、DNA 損傷の原因となる OH ラジカルの収量が増加することを世界で初めて見出した。

## 【研究目的】

2019 年、平行磁場印加による放射線感受性の増感という新しい現象が発見された。有望な仮説の一つとして、放射線分解によって誘発された化学種が平行磁場の効果によって細胞殺傷能力の増強を促している事が考えられる。OH ラジカルペアは結合し過酸化水素が合成されるが、磁場中では OH ラジカルペアがスピンの偏極を受け三重項を取ることからこの結合が阻害される。

本研究では、パルスラジオリシスの手法を用い、電子線照射中の磁場印加によって OH ラジカルの収量が増加するかを確認する。

## 【実施内容】

産業科学研究所の L バンドライナックを用い、パルスラジオリシス実験を行なった。ナノ秒パルスシングルショットモードで約 28 MeV に加速した電子を、KSCN 主体の水溶液に照射した。照射軸上に 600 mT の平行磁場を発生させられる永久磁石を設置し、照射ビーム軸上に白色解析光を照射する。OH ラジカルを前駆体とする (SCN)<sup>2-</sup>ラジカルの吸収波長 472 nm の光の吸収を測定する事で、OH ラジカルの量を推定した。本研究では、KSCN 溶液の濃度依存性、S バンドライナックを用いたピコ秒パルスラジオリシスも実施した。

## 【代表的な研究成果】

推定した OH ラジカルの G 値を図 1 に示す。600 mT の平行磁場を印加する事で、収量が増大した。図 2 に収量の増加率を示す。照射直後に約 7% の増加を示し、その後時間と共に減少した。

本研究は、世界で初めて、照射中の磁場印加によって、DNA 損傷の原因となる OH ラジカルの収量が増加していることを示し、平行磁場印加中の細胞の放射線増感効果のメカニズムを調べる手掛かりを掴んだ。

本研究の成果は 2023 年 4 月に横浜で開催される、2nd ICRPT にて発表予定である。

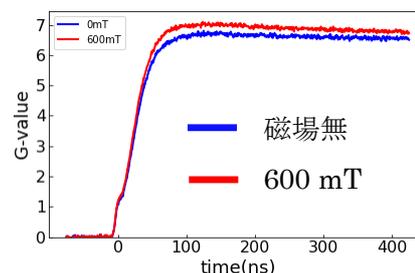


図 1 : OH ラジカルの G 値

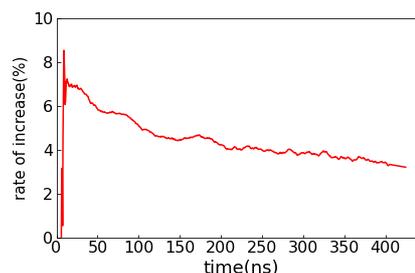


図 2 : G 値の増加量 (%)

## 4. 年間行事報告

### 4-1 研究会報告

#### 令和4年度量子ビーム科学研究施設研究会

令和5年1月20日（金）に「量子ビーム科学の新展開」というテーマで施設研究会が行われた。

- |             |  |
|-------------|--|
| 10:00～10:10 | 開会挨拶 細貝知直  |
| 10:10～10:40 | アト秒物理学と高出力中赤外レーザー開発<br>金井恒人 京都大学化学研究所                        |
| 10:40～11:10 | レーザー加速研究の現状と社会実装へ向けての展開<br>細貝知直 大阪大学産業科学 研究所                 |
| 11:10～11:40 | トラック拡散モデル計算による高温高压水の中性子ラジオリシス研究<br>室屋裕佐 大阪大学産業科学研究所          |
| 13:30～14:00 | バイオサイエンスへの応用を目指した高機能性光・放射線応答性有機ナノ材料の開発<br>小阪田泰子 大阪大学産業科学研究所  |
| 14:00～14:30 | 水溶液系の溶液化学反応に関するパルスラジオリシス研究の一つの変遷<br>永石隆二 日本原子力研究開発機構         |
| 14:30～15:00 | 水の光分解に関する理論的研究<br>甲斐健師 日本原子力研究開発機構                           |
| 15:20～15:50 | アト秒・フェムト秒高速現象<br>吉田陽一 大阪大学産業科学研究所                            |
| 15:50～16:20 | 量子ビーム技術の量子機能・エネルギー・バイオ材料研究への展開<br>前川康成 量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所 |
| 16:20～16:50 | 京大 KU-FEL の開発と現状<br>大垣英明 京都大学エネルギー理工学研究所                     |
| 16:50～17:00 | 閉会挨拶 吉田陽一  |



写真：研究会の様子

## 4-2 委員会報告

### 4-2-1 量子ビーム科学研究施設共同利用専門委員会

開催なし

### 4-2-2 量子ビーム科学研究施設運営委員会

第 43 回量子ビーム科学研究施設運営委員会

日時：令和 4 年 10 月 28 日（金） 10:00-10:30

場所：管理棟中会議室

- 1) 令和 4 年度運営委員の確認
- 2) 令和 4 年度共同利用募集結果について
- 3) 今年度の組織図について
- 4) 令和 5 年度概算要求について
- 5) ライナック棟改修の進捗状況について
- 6) その他

### 4-2-3 量子ビーム科学研究施設専門委員会

第 162 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 4 月 21 日（木）13:00 - 15:00

- 1) 令和 4 年度兼任教員(細貝研 2 名) について
- 2) 令和 4 年度組織図について
- 3) 量子ビーム施設利用規則の改正と RF 及び S のライセンス付与について
- 4) 予防規程の改訂について
- 5) 予防規程第 1 2 条安全管理担当者及び 1 4 条施設管理担当者の任命について
- 6) 令和 5 年概算要求（基盤的設備）について
- 7) 改正個人情報保護法施行に向けた対応について
- 8) 物質デバイス領域共同研究拠点の FEL 実験受け入れ教員について
- 9) 加速器学会の発表について

第 163 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 5 月 19 日（木）13:30 - 14:30

- 1) 特任教員を施設運営に係る構成員に任命することについて

- 2) 安全審査委員会委員の確認
- 3) 今年度の拠点の応募状況について
- 4) 運営委員会の開催について
- 5) 運転資格 C 取得のための教育項目について
- 6) ライナック棟改修に関する作業スケジュールについて
- 7) 量子ビーム科学研究施設の共同利用に関する実施要項の修正について
- 8) 量子ビーム科学研究施設及び関連設備利用規則の修正（専任、兼任+α）

第 164 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 6 月 16 日（木）13:30 - 14:30

- 1) 世話人となれるものの範囲について
- 2) 物品の移動について
- 3) 物品の処分について
- 4) テーマ採択
- 5) L バンド運転資格 C の推薦について

第 165 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 7 月 21 日（木）13：30 - 14：40

- 1) 遺伝子組み換え実験について
- 2) 共同利用 2 件テーマ採択
- 3) 後期募集について
- 4) 後期のマシンタイムについて
- 5) L バンドライセンス C 推薦について
- 6) オシロスコープ修理費について
- 7) ユーザーが利用規則を破った場合のペナルティについて

#### 第 166 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 9 月 22 日（木）13：30 - 15：00

- 1) 後期テーマ採択
- 2) 2022 年度後期マシンタイム配分
- 3) 来年度の部屋の利用について
- 4) コバルトの状況について
- 5) 産研-JST 未来共催の量子ビーム応用国際会議について
- 6) 本年度予算について
- 7) 令和 5 年度概算要求（施設整備費）の進捗について

#### 第 167 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 10 月 20 日（木）13：30 - 14：30

- 1) 運転資格 B 及び資格 C 候補者について
- 2) 留保予算について
- 3) 概算要求（施設整備費）のその後

#### 第 168 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 11 月 17 日（木）15：30 - 16：22

- 1) 今年度の施設研究会について
- 2) 来年度の募集について
- 3) 来年度の非常勤職員について
- 4) 施設利用者の成果発表（プレスリリースなど）に関する規定作成について

#### 第 169 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 4 年 12 月 22 日（木）13：30 - 14：30

- 1) L バンド運転資格 C の推薦について
- 2) L バンド運転資格について
- 3) 研究会について
- 4) 施設の将来構想について

#### 第 170 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 5 年 1 月 19 日（木）13：30 - 14：40

- 1) RF 電子銃および L バンド運転資格 C の推薦について
- 2) 研究会(1/20)について
- 3) 成果報告会(3/10)について
- 4) 来年度予算案について
- 5) 今年度の会計について
- 6) R5 前期共同利用について
- 7) 企業の施設利用について
- 8) コバルトの今後の利用について

#### 第 171 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 5 年 2 月 16 日（木）13：34 - 15：04

- 1) 令和 5 年度前期テーマ採択とマシンタイムの配分
- 2) 今年度の会計および令和 5 年度の予算案について
- 3) 成果報告会(3/10)について
- 4) 論文発表会実施時の安全保障輸出管理上の留意点について
- 5) L バンド運転資格 B および資格 C の推薦について
- 6) 令和 5 年度いちょう祭について
- 7) コバルト照射における企業利用について

#### 第 172 回量子ビーム科学研究施設専門委員会

日時：令和 5 年 3 月 28 日（火）13：32 - 14：40

- 1) テーマ採択 1 件（コバルト企業利用）
- 2) コバルトの利用時間定義について
- 3) 来年度の L バンド利用料について
- 4) 運転資格 B 及び C の推薦について
- 5) 今年度の会計について

- 6) 次回の加速器学会について
- 7) 次年度の体制について

#### 4-3 見学者リスト (団体)

日時	団体名 (人数)
令和5年3月1日 (水) 14:00-16:30	神戸大学技術職員研修 (16名)

#### 4-4 学生実験報告

##### 3Dプリンターによるプラスチック構造体の作製と放射線照射効果の検討 (工学研究科 環境エネルギー工学専攻・秋山准教授)

2022年度は全て対面での実験を実施した。

まず3D CADでの作図指導を行い、学生がそれぞれ作図した

1センチ角、体積分率50%として自由に設計した図面をもとに

3Dプリンターでポリ乳酸(PLA)製の成型体を作成し、1MGyのガンマ線照射を行った。

その他、ガンマ線照射以外の処理方法(化学処理や熱処理など)を学生に考えてもらい、ガンマ線照射の影響との比較を行った。

処理前後のサンプルについて、成型体の圧縮試験とFT-IR測定を行い、その解析を行った。

それらの結果から、放射線照射とその他の処理の違いを考察させた。

## 5. 放射線安全管理報告

### 5-1 放射線安全管理報告

#### 1. 令和3年度放射線業務従事者の登録と教育訓練

産研放射線施設業務従事者に対する教育訓練が下記のとおり行われた。

新規・継続・X線装置使用者・核燃料物質使用者（191名）Web等により実施した。

放射線業務従事者（継続）：RIセンター主催教育訓練大阪大学授業支援システムCLEで受講

#### 第一回開催 放射線業務従事者（新規）

日時：2022年5月27日（金）10:00 - 12:00

場所：WEBINAR形式

内容：10:00 - 10:30 概要と管理状況報告

10:30 - 11:30 放射性同位元素等の規制に関する法律（RI規制法）と  
産研の放射線障害予防規程

11:30 - 12:00 量子ビーム科学研究施設の利用の仕方

参加者：20名

#### 第二回開催 放射線業務従事者（新規）

日時：2022年7月25日（月）13:00 - 15:00

場所：WEBINAR形式

内容：13:00 - 13:30 概要と管理状況報告

13:30 - 14:30 放射性同位元素等の規制に関する法律（RI規制法）と  
産研の放射線障害予防規程

14:30 - 15:00 量子ビーム科学研究施設の利用の仕方

参加者：6名

#### 2. 放射線施設の検査・点検、補修等及び線量測定

##### ● ライナック、コバルト棟

◇ 点検を令和4年5月18～31日、12月1～8日の2回実施した。

◇ 空間線量測定（45箇所）：毎月行いすべて線量限度以下であった。

##### ● 第2研究棟 S114号室

◇ 点検を令和4年5月20日、11月10日の2回実施し、問題はなかった。

◇ 空間線量測定（8箇所）：施設点検実施日に併せて行い、すべて線量限度以下であった。

- 事業所境界  
空間線量測定（8箇所）：毎月行いすべて線量限度以下であった。

### 3. その他

- 令和4年6月16日に産業科学研究所放射線障害予防規程の変更
- 令和4年12月9日に学内放射線施設自主安全管理・点検

## 6. 研究成果リスト

### 原著論文

No	論文タイトル	著者氏名	論文掲載誌名, 発行情報
1	Classification of lines, spaces, and edges of resist patterns in scanning electron microscopy images using unsupervised machine learning	Yuqing Jin and Takahiro Kozawa	Jpn. J. Appl. Phys. 61 056505(2022 5)
2	Interdomain Electron Transfer in Flavohemoglobin from <i>Candida norvegensis</i> with Antibiotic Azole Compounds	Kazuo Kobayashi, Jotaro Igarashi, and Takahiro Kozawa	FEBS Letters 596 938-946(2022 3)
3	Estimation of effective reaction radius for catalytic chain reaction of chemically amplified resist by Bayesian optimization	Yuqing Jin and Takahiro Kozawa	Jpn. J. Appl. Phys. 61 066504(2022 5)
4	Study on deprotonation from radiation-induced ionized acrylate polymers including acid-generation promoters for improving chemically amplified resists	Kazumasa Okamoto, Akihiro Konda, Yuki Ishimaru, Takahiro Kozawa, Yasunobu Nakagawa and Masamichi Nishimura	Jpn. J. Appl. Phys. 61 066505(2022 5)
5	Sensitization mechanism of metal oxide nanocluster resists with carboxylic acid ligands	Tomoe Otsuka, Yusa Muroya, Takuya Ikeda, Yoshitaka Komuro, Daisuke Kawana and Takahiro Kozawa	Jpn. J. Appl. Phys. 61 086508(2022 7)
6	Interfacial effects on sensitization of chemically amplified extreme ultraviolet resists	Takahiro Kozawa	Jpn. J. Appl. Phys. 61 116501(2022 10)

No	論文タイトル	著者氏名	論文掲載誌名, 発行情報
7	Stochastic defect generation depending on tetraalkylhydroxide aqueous developers in extreme ultraviolet lithography	Masahiko Harumoto, Andreia Figueiredo dos Santos, Julius Joseph Santillan, Toshiro Itani and Takahiro Kozawa	Jpn. J. Appl. Phys. 62 016503(2023 1)
8	Intramolecular electron transfer from biopterin to FeII-O <sub>2</sub> complex in nitric oxide synthases occurs at very different rates between bacterial and mammalian enzymes: Direct observation of a catalytically active intermediate	Kazuo Kobayashi, Yuko Tsutsui Ito, Yuri Kasu, Masaki Horitani, Takahiro Kozawa	Journal of Inorganic Biochemistry 238 112035(2023 1)
9	Protected unit distribution near interfaces of chemically amplified resists used for extreme ultraviolet lithography	Takahiro Kozawa	Jpn. J. Appl. Phys. 62 016509(2023 1)
10	Development of a 1.4-cell RF photocathode gun for single-shot MeV ultrafast electron diffraction devices with femtosecond resolution	Yifang Song, Jinfeng Yang, Jian Wang, Junji Urakawa, Toshikazu Takatomi, Kuanjun Fan	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 1031 166602(2022 3)
11	Focused proton beam generating pseudo Bragg peak for FLASH therapy	Zhiyuan Mei, Yi Yuan, Jian Wang, Danlei Fan, Kehan Li, Jinfeng Yang, Kuanjun Fan, Mingwu Fan	Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, A 1032 166618(2022 3)
12	Direct ionization-driven observational approaches for radical cation formation in solution for pulse radiolysis	Masao Gohdo, Seiichi Tagawa, Koichi Kan, Jinfeng Yang, Yoichi Yoshida,	Radiation Physics and Chemistry 196 110105(2022 7)

No	論文タイトル	著者氏名	論文掲載誌名, 発行情報
13	Triplet-Triplet Annihilation via the Triplet Channel in Crystalline 9,10-Diphenylanthracene	Tomoaki Yago, Manami Tashiro, Kiichi Hasegawa, Masao Gohdo, Syuta Tsuchiya, Tadaaki Ikoma, and Masanobu Wakasa	The Journal of Physical Chemistry Letters 13 37 8768(2022 9)
14	Ultrafast visualization of an electric field under the Lorentz transformation	Masato Ota, Koichi Kan, Soichiro Komada, Youwei Wang, Verdad C. Agulto, Valynn Katrine Mag-usara, Yasunobu Arikawa, Makoto R. Asakawa, Youichi Sakawa, Tatsunosuke Matsui, Makoto Nakajima	Nature Physics 18 1436(2022 10)
15	MeV electron bunch compression and timing jitter suppression using a THz-driven resonator	Yifang Song, Cheng-Ying Tsai, Kuanjun Fan, Jinfeng Yang, Hong Qi	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 1047 167774(2022 11)
16	Quantitative spatial mapping of distorted state phases during the metal-insulator phase transition for nanoscale VO <sub>2</sub> engineering	Yuichi Ashida, Takafumi Ishibe, Jinfeng Yang, Nobuyasu Naruse, Yoshiaki Nakamura	Science and Technology of Advanced Materials 24 2150525(2022 12)
17	Dependence of surface residual stress on the coefficient of thermal expansion for materials subjected to laser peening without coating	Yuji Sano, Koichi Akita	Optics & Laser Technology 156 108528 1-4(2022 12)
18	Controllable electron self-injection in laser wakefield	Zhenzhe Lei, Zhan Jin, Alexei Zhidkov, Naveen Pathak, Yoshio Mizuta, Kai Huang, Nobuhiki Nakanii, Izuru Daito, Masaki Kando, Tomonao Hosokai	Progress of Theoretical and Experimental Physics 2023 3 1-13(2023 3)

No	論文タイトル	著者氏名	論文掲載誌名, 発行情報
19	Propagation and focusing dependency of a laser beam with its aberration distribution: understanding halo-induced disturbance	ALEXANDRE RONDEPIERRE, DRISS OUMBAREK ESPINOS, ALEXEI ZHIDKOV, TOMONAO HOSOKAI	Optics Continuum 1-19(2023 3)
20	Electron beam energy slicing performance in laser wakefield acceleration	Driss Oumbarek Espinos, Naveen Pathak, Alexei Zhidkov, Tomonao Hosokai	Physics Letters A 453 128482-5(2022 11)
21	レーザー航跡場加速の基礎と X 線自由電子レーザーへの応用	神門 正城、金 展	J. Particle Accelerator Society of Japan 19 4 187-194(2023 1)
22	Fatigue Properties Improvement via Compressive Residual Stress Induced by a Portable Laser Peening System	Yuji Sano, Volker Schneidau	The Shot Peener 37 2 6-12(2023 2)
23	Fatigue Properties Improvement via Compressive Residual Stress Induced by a Portable Laser Peening System	Yoshio MIZUTA, Kiyotaka MASAKI, Tomoharu KATO, Yoshihiro SAKINO, Satoshi TAMAKI, Tomonao Hosokai and Yuji SANO	Proceedings of JSME International Conference on Materials and Processing 2022 1-4(2022 8)
24	Mesolysis of an asymmetric diphenyldisulfide radical anion studied by $\gamma$ -ray and pulsed-electron radiolyses	山路 稔、藤乗 幸子、真嶋 哲朗、藤塚 守	Physical Chemistry Chemical Physics 25 9152-9157(2023 3)
25	Ablation phenomena by intense terahertz vortex beam	Y. W. Wang, S. Segawa, T. Shimizu, V. C. Agulto, V. K. Mag-usara, K. Kato, K. Miyamoto, T. Omatsu, K. Makino, J. Tominaga, G. Isoyama, M. Asakawa, M. Nakajima	Applied Physics A 128 836 (2022 )

No	論文タイトル	著者氏名	論文掲載誌名, 発行情報
26	Study on Irradiation Effect of Insulating Materials for Fusion Superconducting Magnet: Effect of Low-temperature Irradiation	Y. Kunitoku, Y. Akiyama, Y. Manabe, F Sato	IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1241 012004(2022 )
27	Study on irradiation effect of insulating materials for fusion superconducting magnets-interlaminar shear strength at liquid helium temperature	Y. Akiyama, N. Akazawa, Y. Kunitoku, Y. Manabe, F. Sato, A. Iwamoto, S. Imagawa, S. Nishijima	Radiation Physics and Chemistry 199 110372(2022 3)
28	Gamma-ray-induced amino acid formation in aqueous small bodies in the early solar system	Yoko Kebukawa, Shinya Asano, Atsushi Tani, Isao Yoda, Kensei Kobayashi	ACS Central Science 8 12 1664-1671(2022 12)

国際会議論文

No	タイトル	著者氏名	掲載誌名, 発行情報
1	Detail Study for the Laser Activating Reflective Switch for THz Free Electron Laser	K. Kawase	accepted in Proc. of FEL 2022 (2022 8)
2	Observation of Third Harmonic Generation in Two-Dimensional MoS2 Semiconductor Using Terahertz Free-Electron Laser	Y. Wang, V. C. Agulto, V. K. Mag-usara, M. Nishitani, G. Isoyama, M. Asakawa, M. Nakajima	47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2022) 9895747(2022 8)
3	Laser-Induced Periodic Surface Structures on Ge2Sb2Te5 Irradiated by Terahertz Free-Electron Laser Vortex Beam	Y. Wang, S. Segawa, T. Shimizu, Verdad C. Agulto1, V. K. Mag-usara, K. Miyamoto, T. Omatsu, K. Makino, J. Tominaga, G. Isoyama, M. Asakawa, M. Nakajima	47th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2022) 9895678(2022 8)

Reviews

No	タイトル	著者氏名	掲載誌名, 発行情報
1	Facilities in Asia for future accelerator development	M. Kando, T. Hosokai, K.Y. Kim and C. Tang	Journal of Instrumentation 17 1-13(2022 6)

## 7. 量子ビーム科学研究施設員名簿

施設長(兼)	細貝 知直	教授	量子ビーム物理研究分野
専任	藤乗 幸子	助教	
	磯山 悟朗	特任教授	
	徳地 明	特任研究員	
	藤田 奈々美	事務補佐員	
	古川 和弥	技術職員	技術室
	福井 宥平	技術職員	技術室
兼任	吉田 陽一	教授	ナノ極限ファブリケーション研究分野
	楊 金峰	准教授	ナノ極限ファブリケーション研究分野
	菅 晃一	助教	ナノ極限ファブリケーション研究分野
	神戸 正雄	助教	ナノ極限ファブリケーション研究分野
	細貝 知直	教授	量子ビーム物理研究分野
	金 展	准教授	量子ビーム物理研究分野
	藤塚 守	教授	励起材料化学研究分野
	小阪田 泰子	准教授	励起材料化学研究分野
	LU CHAO	助教	励起材料化学研究分野
	古澤 孝弘	教授	量子ビーム物質科学研究分野
	室屋 裕佐	准教授	量子ビーム物質科学研究分野
	岡本 一将	助教	量子ビーム物質科学研究分野
本務としての従事者	誉田 義英	准教授	量子ビーム物理研究分野
	水田 好雄	特任助教	量子ビーム物理研究分野

(R5年3月現在)