

第1回阪府大・阪大 放射線研究施設合同研究会

開催日: 2010年2月5日(金)

場 所: 大阪府立大学産学官連携機構先端科学研究センター5階大講義室

大阪府立大学産学官連携機構放射線研究センター

大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設

大阪府立大学量子ビーム誘起反応科学研究所 (21世紀科学研究所)

大阪府立大学放射線研究センター現状報告

大阪府立大学産学官連携機構 奥田修一

はじめに

センターと組織

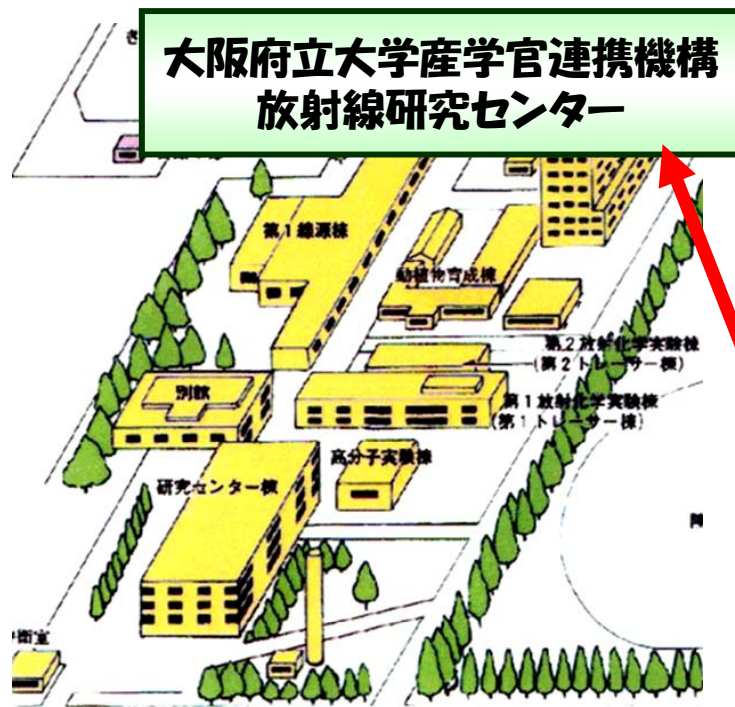
経緯

施設と装置

諸活動

将来計画

キャンパスと組織



放射線関連4研究室
計測、材料、生物、医学分野
個別に大学院担当

放射線研究センター組織

産学官連携機構

研究連携戦略室

知的財産ブリッジセンター

知的財産
マネジメントオフィス

リエゾンオフィス

先端科学イノベーションセンター

未来領域開発部門

附属施設

先端科学研究センター
生物資源開発センター
科学技術共同研究センター

放射線研究センター（量子線研究部門）

環境計測科学研究室

教授: 谷口 良一

助教: 伊藤 憲男

量子線材料科学研究室

教授: 奥田 修一(センター長)

助教: 小嶋 崇夫

遺伝子環境科学研究室

教授: 八木 孝司、助教: 森 利明

助教: 川西 優喜

放射線生命科学研究室

教授: 児玉 靖司、助教: 白石 一乗

特認教授: 溝畑 朗

放射線施設の経緯

1959年 大阪府立放射線中央研究所(大放研)発足
(研究員約80名)

1962年 大放研電子ライナック設置

1990年 附属研究所発足(大阪府立大学に統合)
放射線科学研究センター
アイソトープ総合研究センター

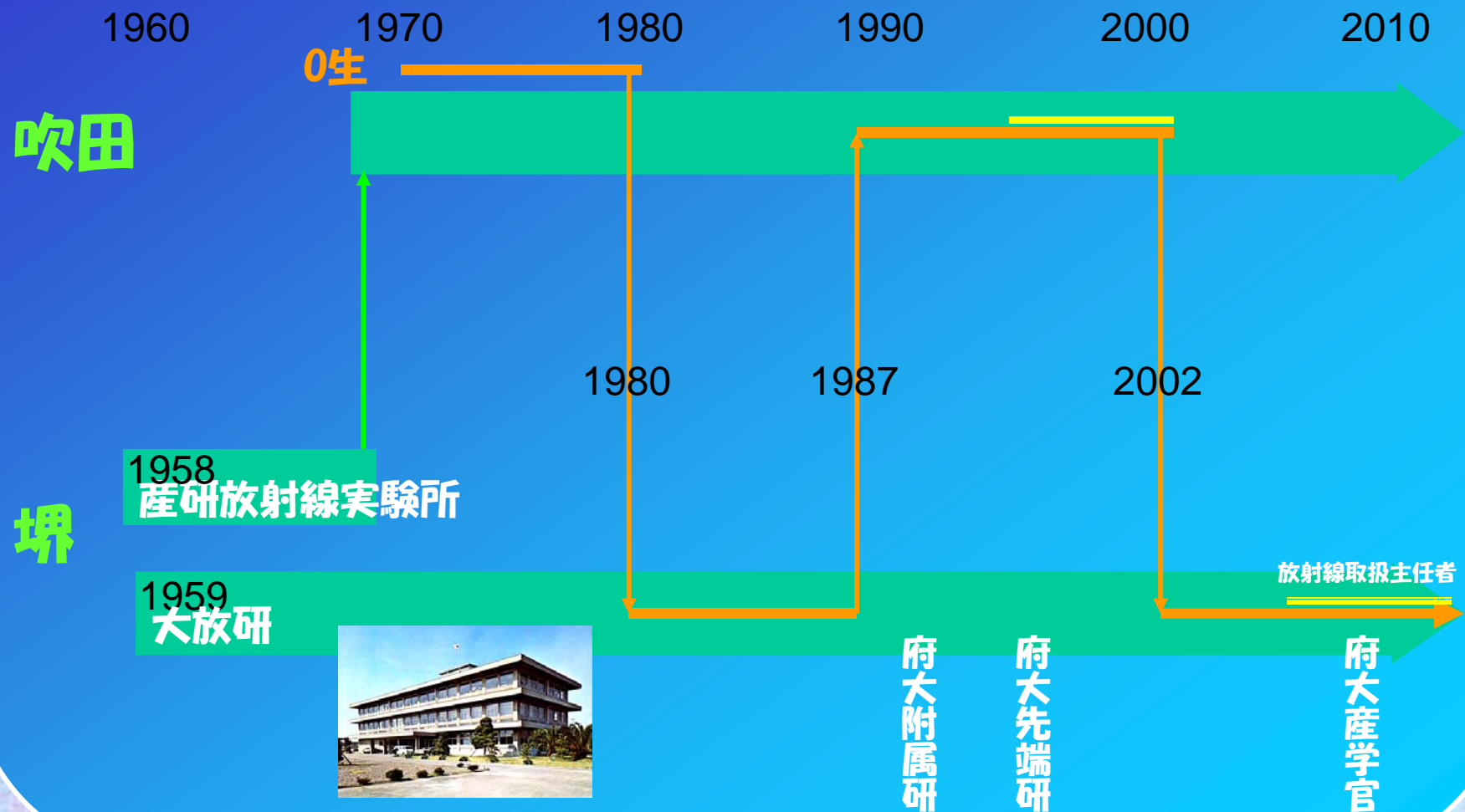
1995年 先端科学研究所(先端研)発足

2000年 放射線総合科学研究センター発足

2005年 大阪府立大学の法人化
産学官連携機構・放射線研究センター発足



大放研・阪府大と阪大の放射線施設



日本原子力学会「**原子力歴史構築賞**」の受賞

「大阪府立放射線中央研究所および大阪府立大学の放射線施設」
大阪府立放射線中央研究所・大阪府立大学

表彰式：日本原子力学会 創立50周年記念式典 平成21年4月21日(火)

**対象：原子力平和利用の進展と定着に、歴史的に重要な意味を持ち、
あるいは多大な貢献をしてきた原子力関連施設や事績、資料**

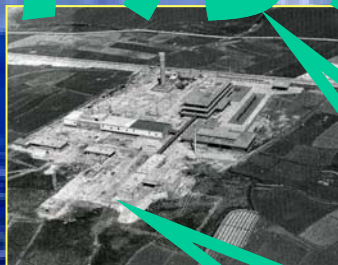
〔業績〕

- ・ 発足以来約50年の歴史。
- ・ 施設と技術の継承。
- ・ 開かれた利用による多くの研究成果、国際的な評価。
- ・ 社会貢献や知識普及活動、地域社会からの信頼。
- ・ 関西における放射線研究の拠点。

66件のうち6番目に長い歴史、大学としては全7大学。

1959

大阪府立放射線中央研究所 および大阪府立大学の放射線施設



産学官連携

民間企業

電気・電子機器
原子力、材料、電線
バイオ、薬品、宝石・真珠
放射線医療機器ほか

照射、機器測定事業
受託研究、共同研究

諸活動

環境測定、技術相談
知識普及活動
放射線関連講習ほか

公立、法人研究機関

宇宙航空研究開発機構(JAXA)
高エネルギー加速器研究機構(KEK)
日本原子力研究開発機構
産業技術総合研究所ほか

研究協力
委託研究
共同研究

放射線研究センター

利用施設
利用研究
放射線管理

大学

大阪大学
金沢大学
京都大学
近畿大学
九州大学
名古屋大学
韓国江原国立大学校
(国際交流)ほか

共同研究

学内共同利用

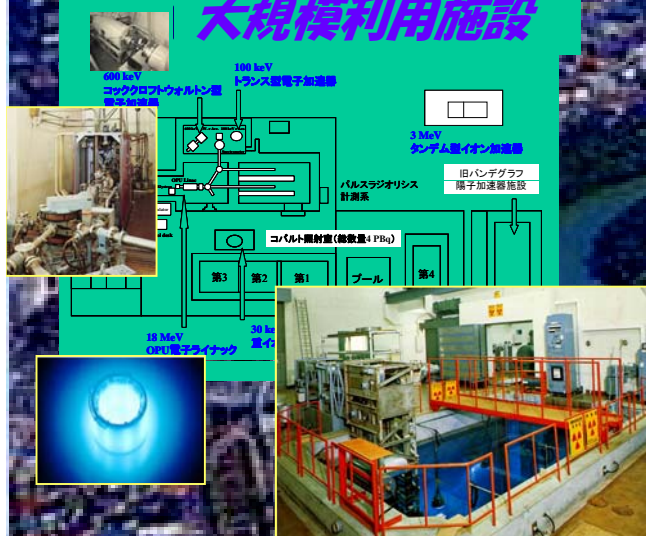
連携機関
大阪ニュークリアサイエンス
協会(ONSA)、学・協会ほか

総合放射線利用
ガンマ線利用
加速器電子線利用
非密封RI利用

放射線知識普及活動



大規模利用施設



研究分野
理工学、農学
薬学、医学

2009

放射線研究センターの主要施設と装置

密封線源

コバルト60ガンマ線源 (総 4×10^{15} Bq, 10^5 Ci)

4照射室および照射プール

電子線加速器

18 MeV 電子線形加速器 (OPUライナック)

600 keV コッククロフトウォルトン電子加速器

100 keV トランス型電子加速器

イオン加速器

2 MeV タンデムイオン加速器 (イオンビーム分析装置)

非密封放射性同位元素

非密封放射性同位元素取扱施設

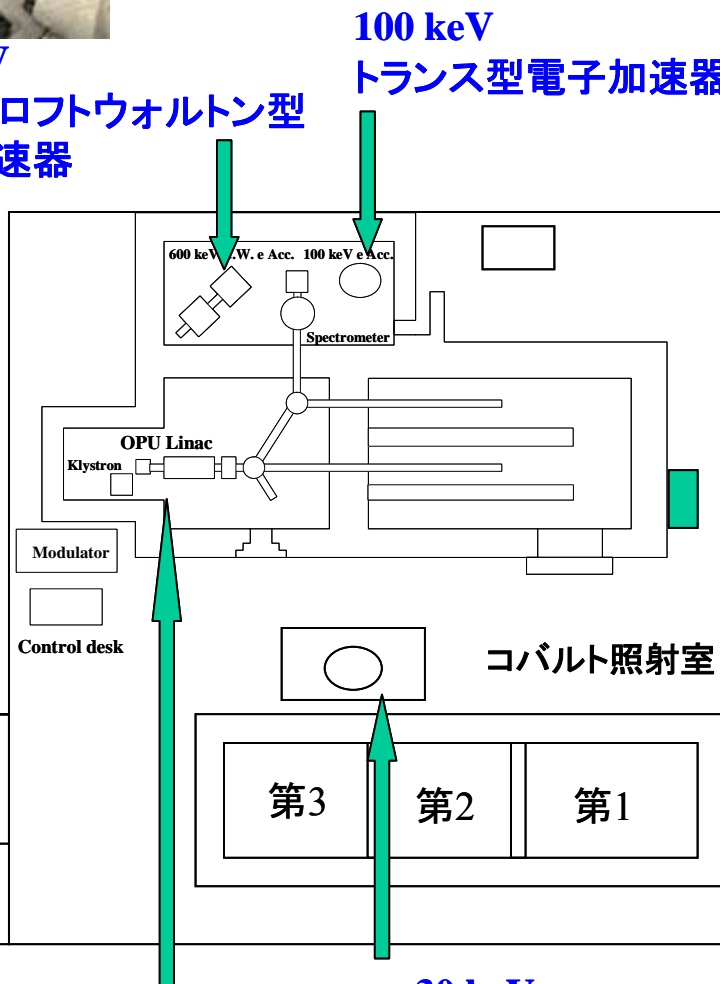
分析、計測装置等



600 keV
コッククロフトウォルトン型
電子加速器

加速器・ガンマ線照射施設

100 keV
トランス型電子加速器



18 MeV
OPU電子ライナック

30 keV
重イオン加速器



ガンマ線利用

【生物の照射、滅菌】

植物の突然変異種
微生物の特性改良
医療器具・動物飼料等の滅菌



コバルト60ガンマ線源の水プール

【改質、放射線化学反応】

電線・CDパッケージなどの開発
楽器部品の改良等
放射線分解と有用生成物

コバルト60ガンマ線照射施設の特徴

日本の大学で最大級の施設
高線量率照射、多様な照射条件

【耐放射線性試験】

トランジスタ・ICなどの電子部品・機器の照射試験
原子力発電所などでの使用機器の試験
ロボット・光学部品・計測機器・ケーブルなど
人工衛星に搭載する電子デバイスの照射試験
ガンマ線と合わせた総合的な試験



ガンマ線源からの
チェレンコフ光

【線量計の較正】

放射線測定器・線量計の特性試験

【着色や励起】

ガラス・真珠・宝石等の着色
放射線励起を利用した年代測定

【 加速器要素の開発 】

加速器の高性能化
小型加速器の開発

【 超微弱電子線の発生と利用 】

制動エックス線の計測
高感度放射線線量計の特性測定
生物への照射影響

【 電子線非破壊検査法の開発 】

電子線による欠陥の検出
液体窒素反応現象の観測

【 低エネルギー電子線照射 】

物質の表面改質(硬化、濡れ性の変化)
微粒子の帯電と新表示装置の開発
カラーセンター導入による光電子デバイス開発
閾エネルギー付近での照射欠陥の研究

【 ns-ms パルスラジオリシス 】

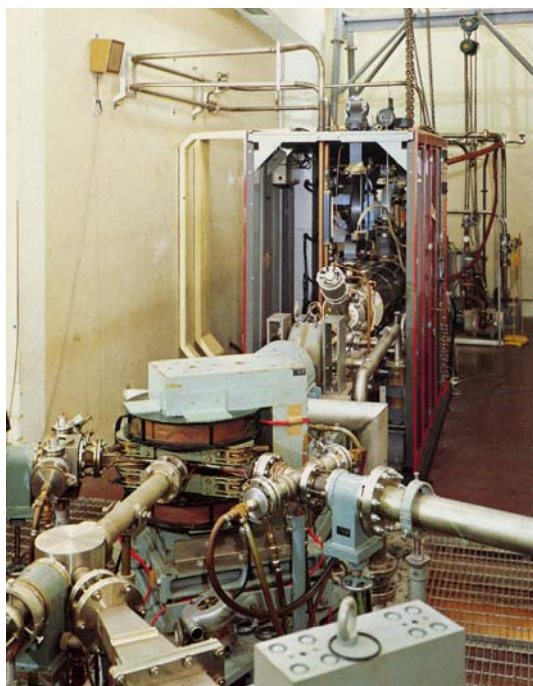
放射線照射による過渡現象の解明
府大COE研究における水反応場解析

【 高強度THz遠赤外放射光源 】

サブミリ・ミリ波放射の利用

【 放射線照射効果 】

耐放射線機器の試験と開発



電子線加速器(OPUライナック)

電子線利用

OPU電子ライナックの整備

Energy: 18 MeV

Repetition: 10 – 500 pps

Macropulse length: 0.05 – 4 μ s

Peak beam current: ~ 0.1 A

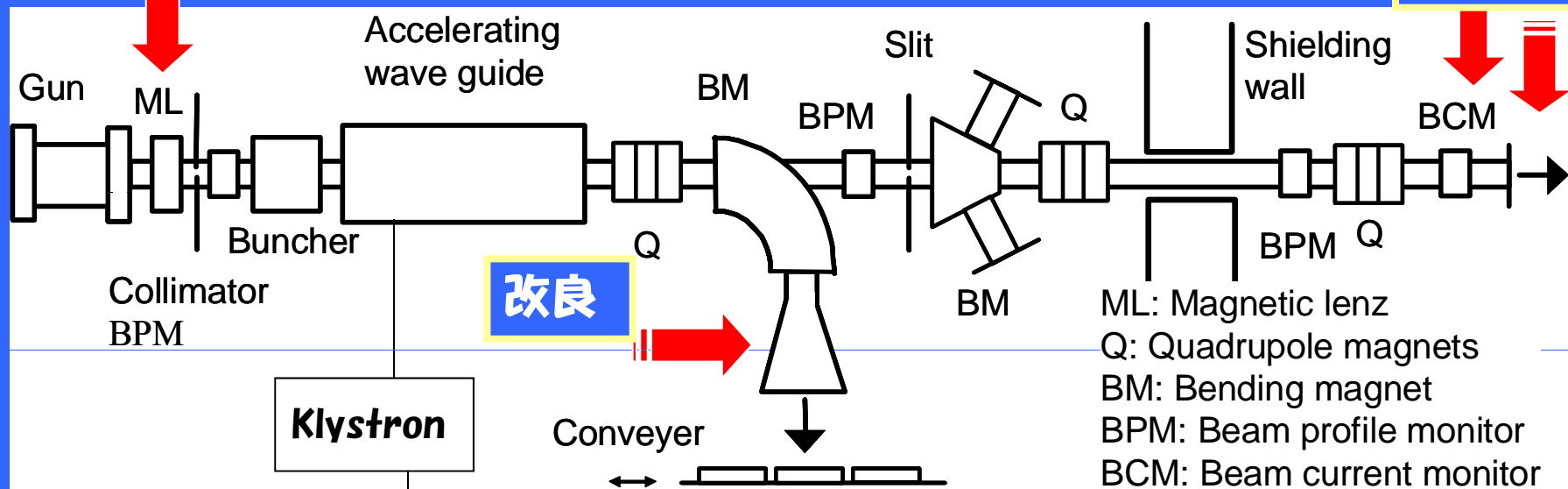
入射系開発

微弱化

高強度化

超微弱ビーム

THz光源



Control

Modulator

表示

安定化



高エネルギー加速器研究機構 大学等連携支援事業

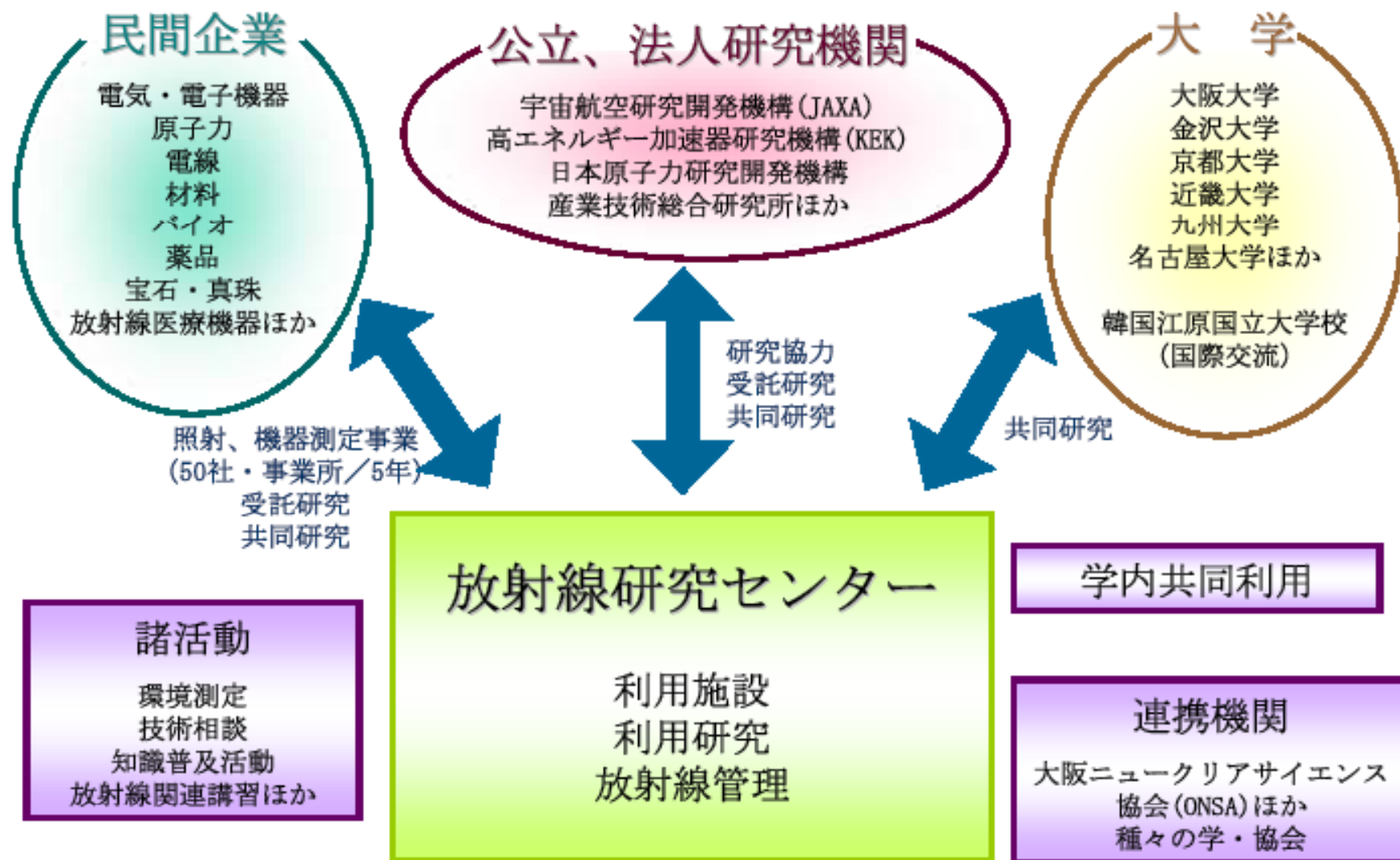
平成17年度～平成19年度

- 1) 大阪府立大学における電子線の高度利用および
大学院教育のための加速器の整備

平成20年度～平成21年度

- 2) 大阪府立大学における教育研究と知識普及活動
のための汎用電子ライナックの整備

放射線研究センターにおける産学官連携



原子力学会関西支部賞功績賞

第五回日本原子力学会関西支部賞
功績賞

「みんなのくらしと放射線」

知識普及実行委員会及び

事務局（大阪府立大学） 殿

貴殿は二十五年にわたる放射線知識普及活動に取り組み、多大な成果を収められました
よってこれを讃え表彰します

平成二十年六月四日

日本原子力学会

關西支部長 堀池 寛

延べ参加人数：45万人以上（親子中心）

[illegible]

平成19年度採択課題

原子力研究促進プログラム

「大学所有の施設・装置を活用した実験・実習による
放射線に関する幅広い知識の習得」

大阪府立大学(責任者:小嶋崇夫)

原子力の基盤技術分野強化プログラム(放射線安全)

「生態影響に視点を置いた新しい放射線防護体系の
構築に関する技術開発」

京都大学(代表)と共同(府大責任者:児玉靖司)

21世紀科学研究所「量子ビーム誘起反応科学研究所」 Research Institute for Quantum Beam Science (RIQBS)

研究内容と特徴

量子ビーム誘起反応過程の解明とその応用
量子ビーム利用を基礎とする学際的研究

期待される成果と活動

新たな応用研究の推進
放射線研究センターへの開発指針の提言

量子ビーム

光量子ビーム

放射光、高強度レーザー、
X線、 γ 線、THz光

粒子ビーム

電子、陽電子、陽子、
重イオン、中性子

背景

加速器技術の飛躍的發展

高強度で高品位な量子ビームの開発
加速装置の小型化

量子ビーム利用の拡大

大型放射光施設、大強度陽子加速器中性子源
放射線治療・診断(PET、BNCT、電子・陽子・炭素イオンビーム治療)

21世紀はじめの原子力研究の方向(原子力政策大綱)

“量子ビームテクノロジー”への期待

将来計画

大学改革

理系の大学へ(平成23年度より)

先端科学イノベーションセンターの改組

放射線施設は継続

他機関との連携が重要

放射線 量子ビーム 原子力

大阪大学産業科学研究所 附属量子ビーム科学研究施設 2009年4月

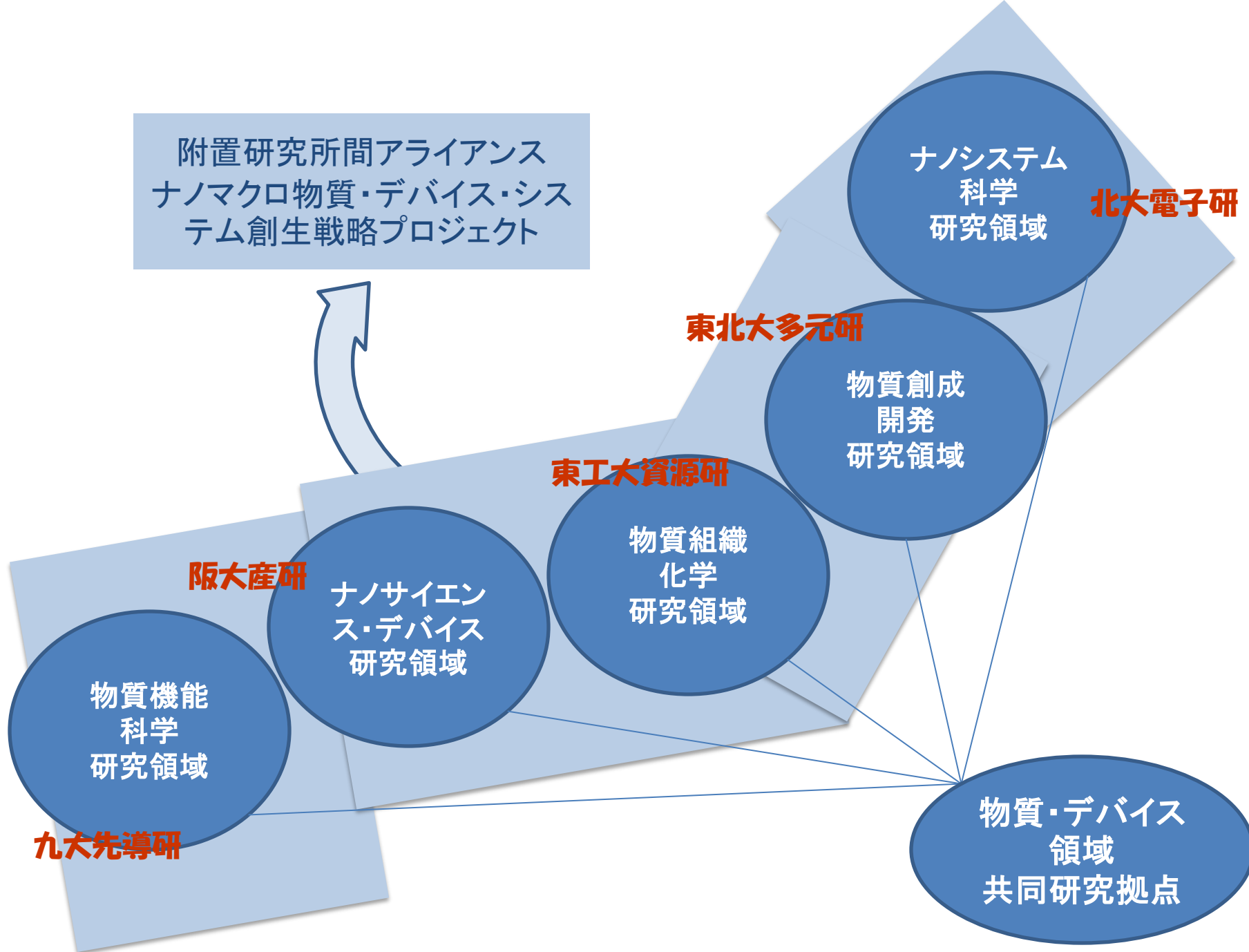
阪大・産研
吉田陽一、誉田義英

物質・デバイス領域 共同研究拠点

平成22年度スタート

北海道大学電子科学研究所
東北大学多元物質科学研究所
東京工業大学資源化学研究所
大阪大学産業科学研究所
九州大学先導物質化学研究所

附置研究所間アライアンス
ナノマクロ物質・デバイス・シス
テム創生戦略プロジェクト



●ナノサイエンス・デバイス研究領域(産研)

- テーマ公募型共同研究
- 施設利用型共同研究

●量子ビーム科学研究施設(従来) (電子加速器、コバルト)

- 学内共同利用(一部学外)

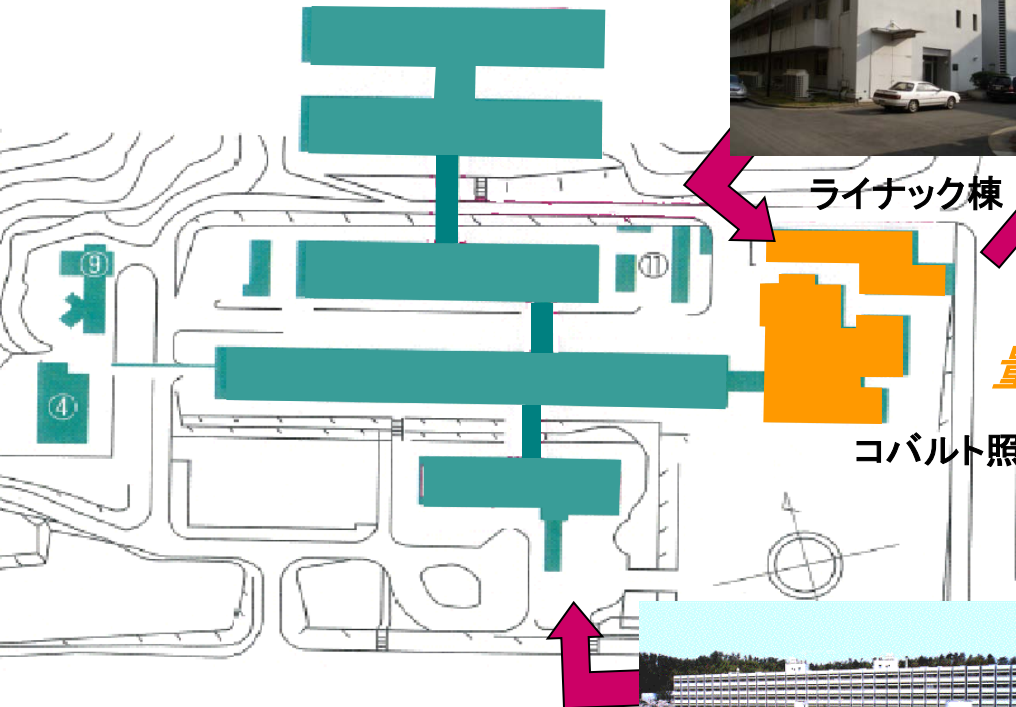
大阪大学産業科学研究所付属 量子ビーム科学研究施設

概要

量子ビーム科学をベースとして環境材料開発を目指す環境ビーム科学、新エネルギー・高効率エネルギーシステムなどの開発を目指すエネルギービーム科学、未来医療・テーラーメイド医療などの開発を目指す医療ビーム科学、及びこれらを支える先端ビーム科学の研究を兼任教員とともに行う。また、時間空間反応解析等の量子ビーム基礎過程に基づいたナノファブリケーション（トップダウン）の研究を推進する。一方、これらの研究を円滑に推進するための共同利用の促進、装置の維持管理等を行う。

施設の場所

産業科学研究所



SUITA CAMPUS



量子ビーム科学研究施設

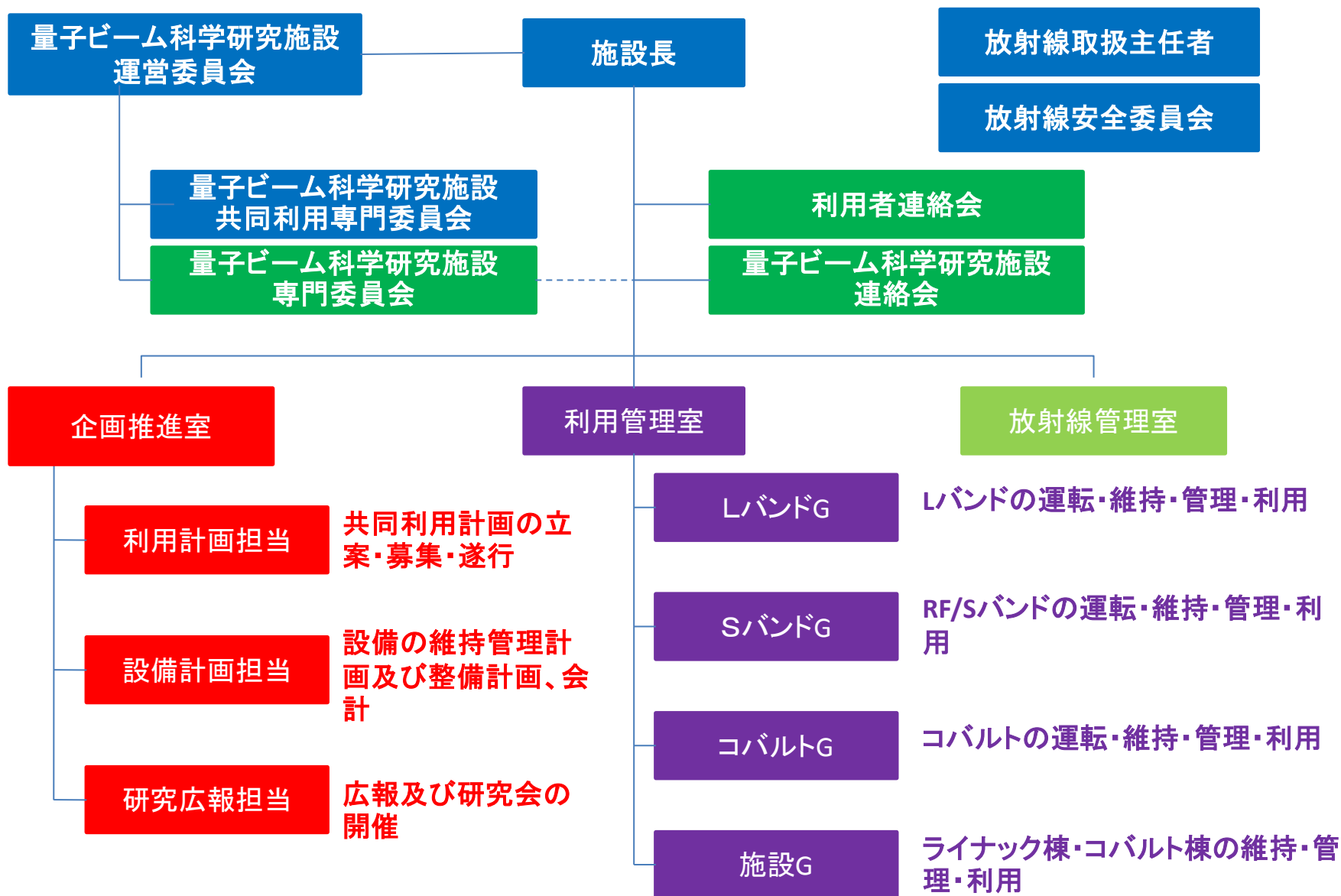
コバルト照射施設



沿革

昭和32年(1957)	3月	放射線実験所運営委員会規定が制定された。
昭和32年(1957)	4月	大阪大学の附属施設としてホットラボ(放射線研究施設)が設置された。
昭和33年(1958)	5月	放射線実験所規定が制定された。
昭和34年(1959)	3月	堺地区、大阪大学産業科学研究所敷地内に放射線実験所の建屋が完成した。
昭和39年(1964)	4月	国立大学校設置法施行規則の改正により「大阪大学産業科学研究所附属放射線実験所」となる。
昭和40年(1965)	4月	理学部よりベータトロンが管理換になる。
昭和43年(1968)	3月	大阪大学統合計画に基づき堺地区より吹田地区へ移転した。
昭和50年(1975)	4月	「強力極超短時間パルス放射線発生装置」が設置された。
昭和53年(1978)	1月	ライナック棟が完成した。
昭和53年(1978)	3月	「強力極超短時間パルス放射線発生装置」の設置が完了し運転を開始した。
昭和58年(1983)	12月	「強力極超短時間パルス放射線発生装置」の共同利用を開始した。
平成元年(1989)	12月	「S-バンド電子ライナック」の設置が完了し運転を開始した。
平成10年(1999)	12月	放射線実験所将来計画が策定された。
平成14年(2002)	3月	放射線実験所廃止
平成14年(2002)	4月	産業科学研究所附属産業科学ナノテクノロジーセンター・加速器量子ビーム実験室発足
平成21年(2009)	4月	産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設発足

量子ビーム科学研究施設運営体制



メンバー

施設長

教授 吉田陽一

専任教員・職員

准教授 誉田義英
助教 藤乗幸子
技術職員 山本 保
事務補佐員 久保久美子

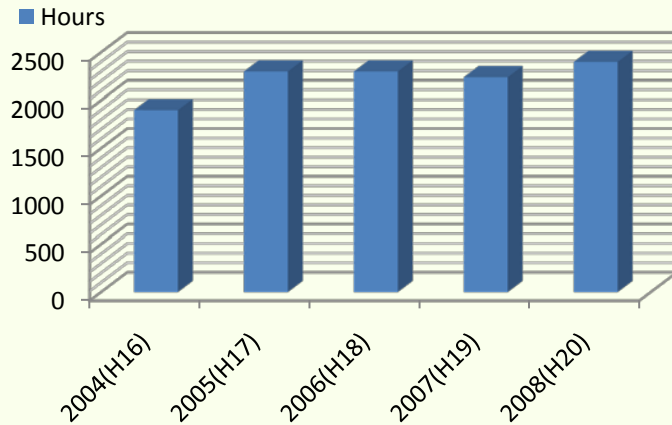
兼任教員

教授 吉田陽一、磯山悟朗、真嶋哲朗、田川精一
准教授 古澤孝弘、楊 金峰、加藤龍好、藤塚 守、川井清彦
助教 近藤孝文、菅 晃一、池田稔治、柏木 茂、立川貴士
助教 佐伯昭紀、山本洋輝

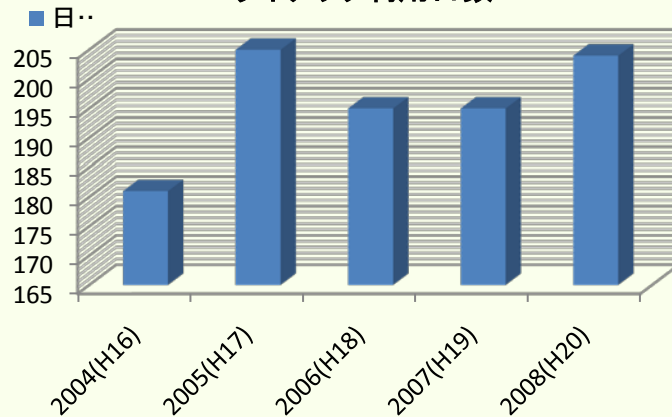
共同利用実施状況

レンドライナック

ライナック通算運転時間

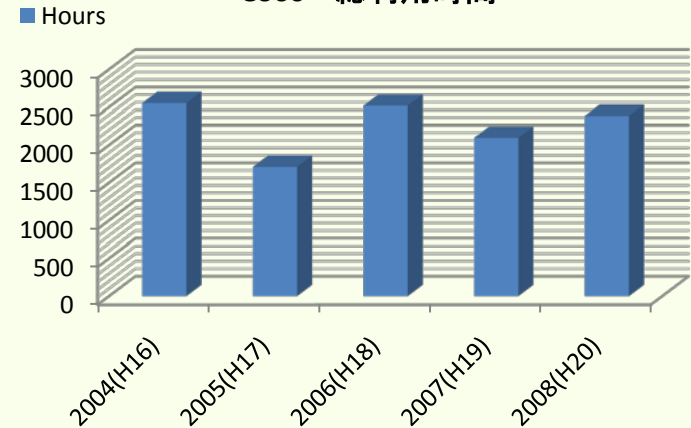


ライナック利用日数

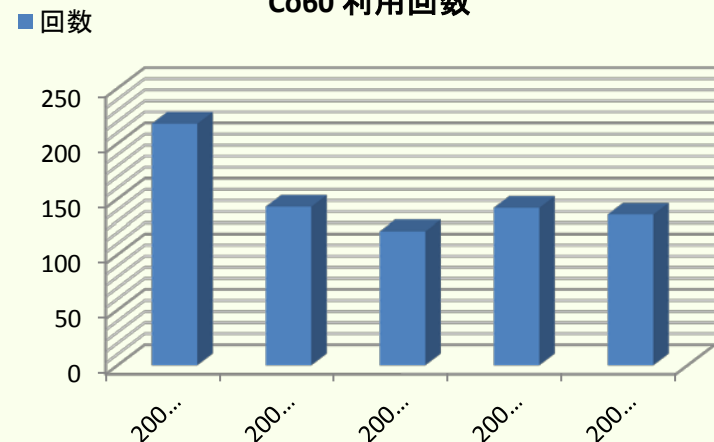


コバルト60

Co60 総利用時間



Co60 利用回数



過去5年間の利用者

大学内利用

- ・産業科学研究所
- ・工学研究科
- ・医学系研究科
- ・微生物病研究所
- ・ライオアイソトープ総合センター
- ・理学研究科
- ・薬学研究科
- ・歯学研究科
- ・蛋白質研究所
- ・レーザーエネルギー学研究センター

大学外利用

- ・群馬大学大学院工学研究科
- ・日本原子力研究所東海研究所
- ・東京大学大学院工学研究科
- ・高エネルギー加速器研究機構[KEK]
- ・徳島大学ラジオアイソトープ総合センター
- ・核融合科学研究所
- ・神戸大学大学院海事科学研究科
- ・福井大学医学部
- ・北海道大学大学院工学研究科
- ・日本原子力研究開発機構
- ・府立大学最先端イノベーションセンター

短パルス電子ビームとレーザーとの同期システムの利用

- ラジカルイオン光励起状態
- 放射線化学反応活性種
- ラジカルイオンの反応性
- マイクロ秒ミリ秒パルスラジオリシス法における放射線化学の研究
- 放射線照射による遺伝子損傷の分子機構
- パルスラジオリシス法を用いたナノ空間非均質反応場での過渡現象に関する研究
- イオン液体中有機ハロゲン化物の放射線誘起還元反応に関する研究
- 超分子の放射線化学
- 非芳香族ポルフィリン誘導体の生成機構に関する研究
- 放射線化学反応中間体
- ナノストラクチャー内放射線誘起反応高時間分解測定
- ナノ秒領域での量子ビーム誘起化学反応基礎課程

短パルス電子ビームの利用

- 時間分解マイクロ波伝導度測定によるナノ材料中での伝導度評価
- Lバンドライナックによる電子スペクトル分析器の較正

光源開発

- 集束型ウイグラー開発の基礎研究
- OTRによるウェーク場とバンチ構造の評価

テラヘルツ波の生成・利用

- 赤外FELによるテラヘルツ波源開発
- 赤外光励起による半導体中の不純物励起と拡散
- テラヘルツ帯非線形光学効果の研究
- テラヘルツ領域における癌凍結組織の透過スペクトル計測の試み

研究テーマ

Lバンドライナック

RF電子銃Sバンドライナック

150MeV Sバンドライナック

高輝度電子ビームの生成・利用

- フォトカソードRF電子銃ライナックを用いた医療利用の為の強度変調電子線パルス発生の研究
- 高輝度電子ビームの発生と特性測定
- 時間分解電子線回折

極短・超極短パルス電子ビームとレーザーの利用

- フォトカソードRF電子銃ライナックによるフェムト秒電子パルスの発生とフェムト秒パルスラジオリシスシステムの開発
- ナノエレクトロニクス用高分子材料の反応素過程
- サブピコ秒パルスラジオリシスによるナノ空間反応初期過程の研究

高エネルギー電子ビームの利用

- 陽電子ビームの生成
- ミューオン電子転換過程検索におけるカリリメーターの開発

陽電子の利用

- 陽電子消滅法を用いたタングステン損傷の研究
- 陽電子消滅法を用いた電解質膜の研究

γ線の利用

- 放射線を利用したソフトマテリアルの機能化
- 化学物質の生物影響に対する放射線の効果
- 放射線誘発性脱毛発症における炎症性サイトカインの役割
- 液体冷却核融合ブランケット用セラミック材料の照射下特性評価
- 微粒子懸濁水溶液系の放射線照射効果
- 電離放射線の生体影響の解析
- 電子スピン共鳴 (ESR) 法によるγ線照射効果の研究
- 無機シンチレータの発光波長測定
- ニトロキシラジカルと磁気共鳴撮像法を用いた生体レドックス反応の画像化に関する研究
- シリカナノ粒子を用いた放射線効果の研究とその効果を利用した新規ラジオクロミック材料の研究と開発
- PADC(CR-39) 中放射線損傷のG値評価
- ラジカルイオン光励起状態
- 放射線化学反応活性種
- ラジカルイオンの反応性
- 放射線照射による遺伝子損傷の分子機構
- 時間分解マイクロ波伝導度測定によるナノ材料中での伝導度評価
- 放射線化学反応中間体

量子ビーム科学研究施設

— ^{60}Co γ 線照射装置 —



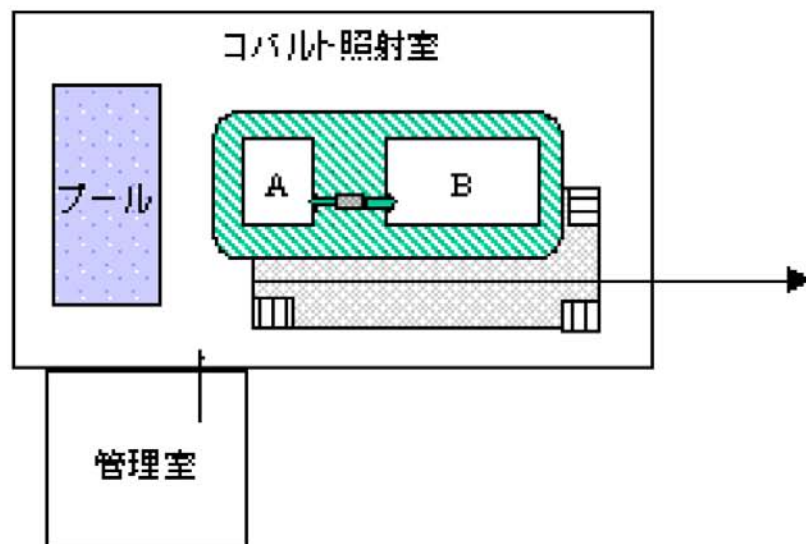
γ 線源

線源名	線源強度	線量率	線源の大きさ
Millennium-10000	106 TBq	$3.2 \times 10^3 \text{ Gy/hr}$	200mmL \times 20mm ϕ
Dog82	9.9 TBq	$4.0 \times 10^2 \text{ Gy/hr}$	150mmL \times 25mm ϕ
アメリカ3000	0.614 TBq	$1.8 \times 10^1 \text{ Gy/hr}$	100mmL \times 14mm ϕ

(2009年10月1日現在；線量率は各線源からの距離を10 cmとした場合の水への線量率)

用途

1. 各種物質の γ 線照射
2. 放射線計測
3. 放射線重合
4. 放射線損傷
5. 生体への放射線の影響
6. その他の利用



プール: 水中照射

A-ケージ: 2.4 m × 1.9 m

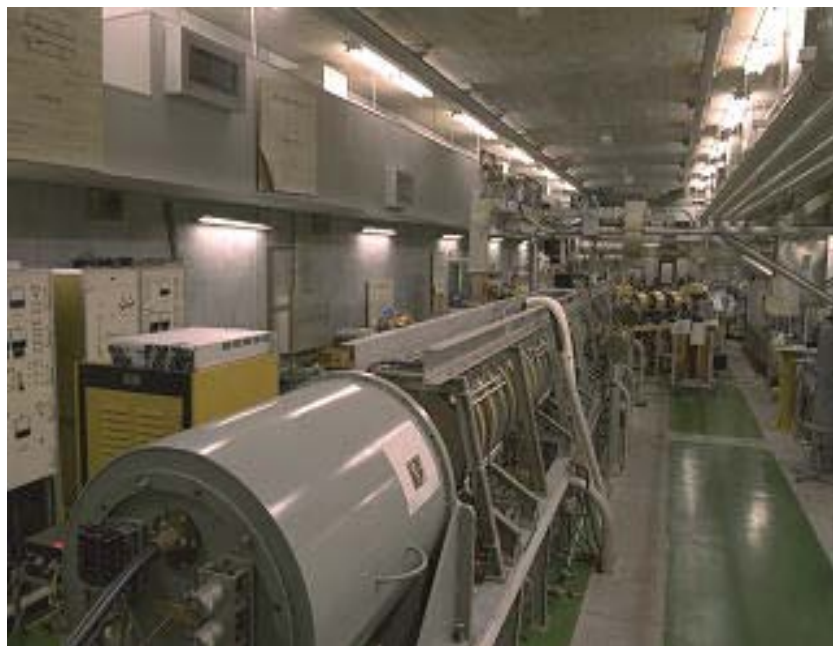
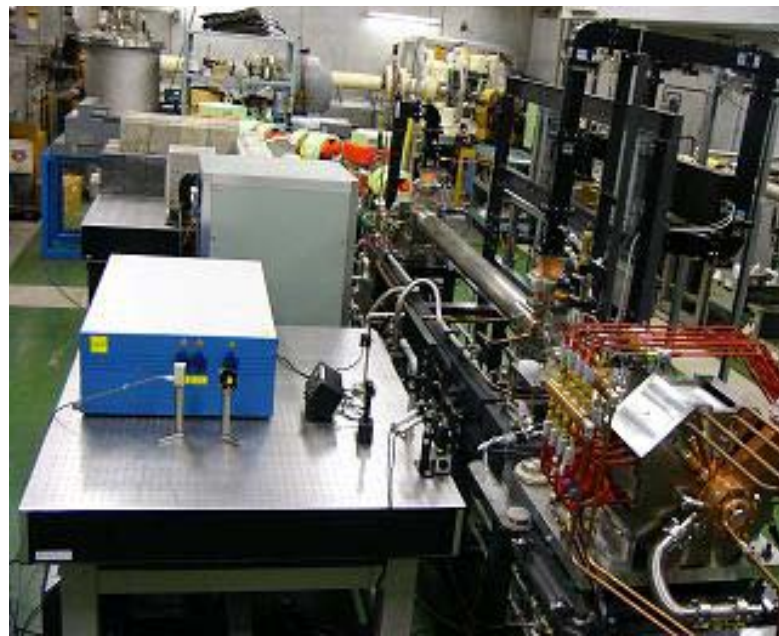
B-ケージ: 4.5 m × 1.9 m

特徴

- 大線量～中線量
- マニピュレータによる線源操作
- 照射室内への装置の持ち込み可能
- 照射中の測定、データ取り込み
- 短時間照射コントロール(1min～)
- 同時照射、長時間照射可能
- 照射試料の形態
 - 自由度の高い照射形態

量子ビーム科学研究施設

ー ライナック棟 ー

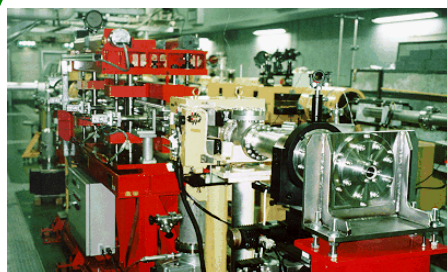


Linac Building





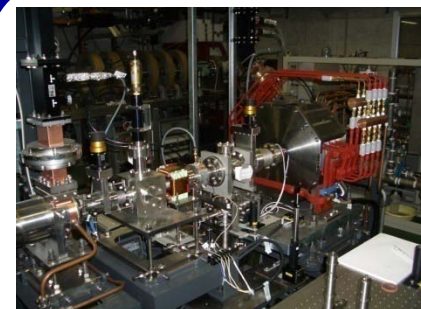
高周波システム・電磁石電源



FELビームライン



サブピコ秒発生部



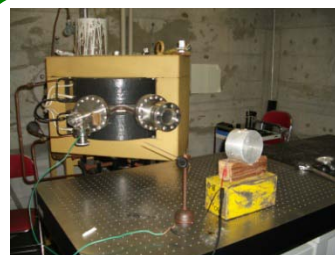
フェムト秒Sバンドライナック



フェムト秒レーザー、測定部



フェムト秒Sバンドライナック
冷却水システム



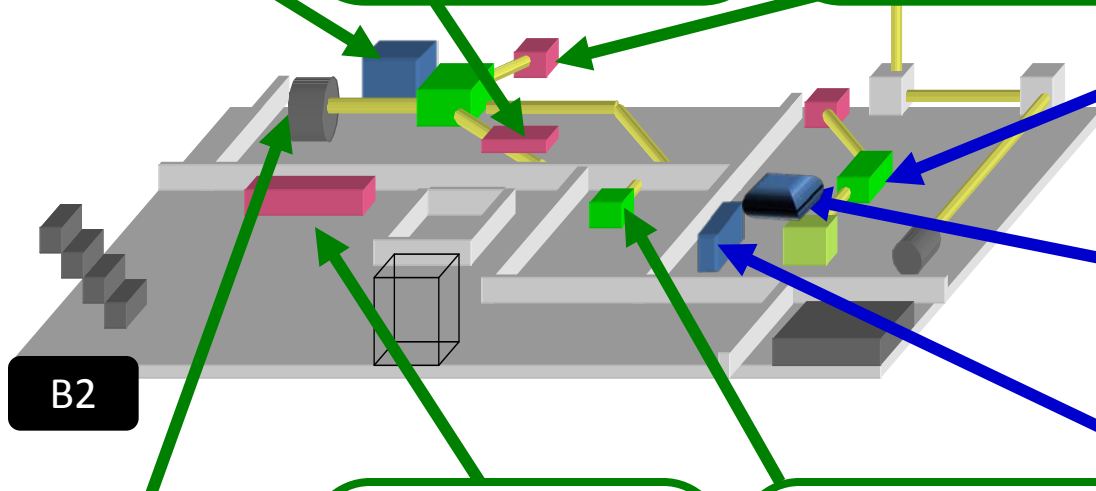
測定解析部



制御システム



サブピコ秒Lバンドライナック



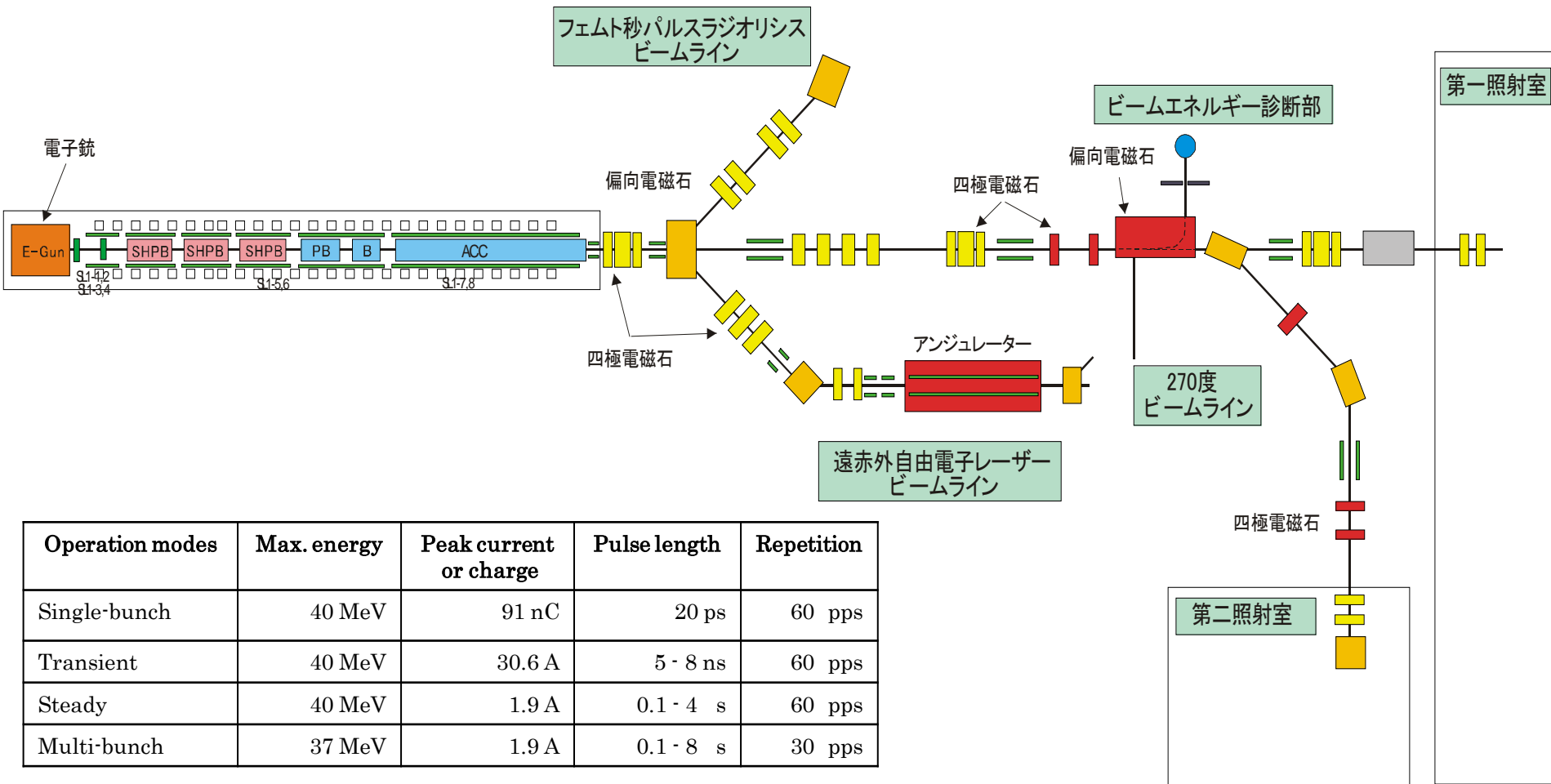
1. レバンド電子ライナックの概要(1)

- 1975年から建設開始、1978年にFirst Beam、翌年から利用を開始。
- 1984年には1台だったSHPBを3段式に改造、最大電荷量67nCの単バンチビーム発生。
- その後、電子銃の陰極、電極形状、パルサー回路に改良を重ねることにより、最大加速電荷量が91 nC (5.7×10^{11} 個の電子)という世界でもトップクラスの大強度単バンチ電子ビームの発生が可能になった。
- この高輝度電子ビームは、パルスラジオリシス法によるナノ秒からサブピコ秒に至る時間領域の過渡特性の解明や、テラヘルツ自由電子レーザーの開発研究とその利用実験などに使用。
- 2003年に大規模な改修工事を行なった結果、ビームの安定性と再現性が格段に向上。



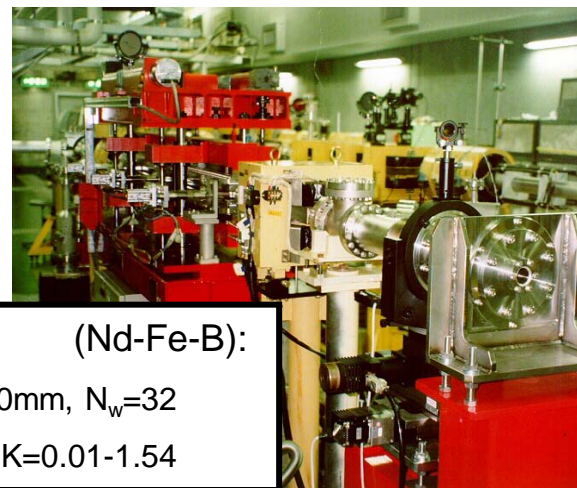
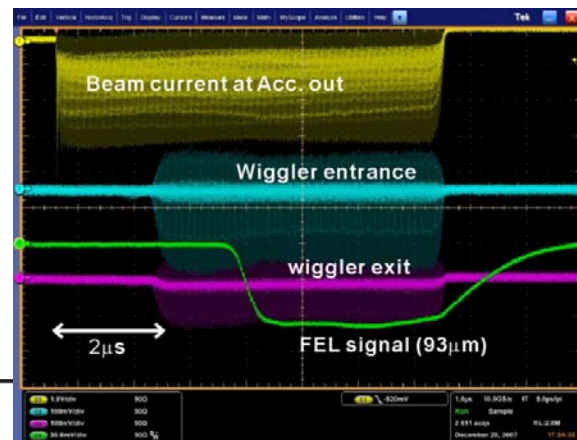
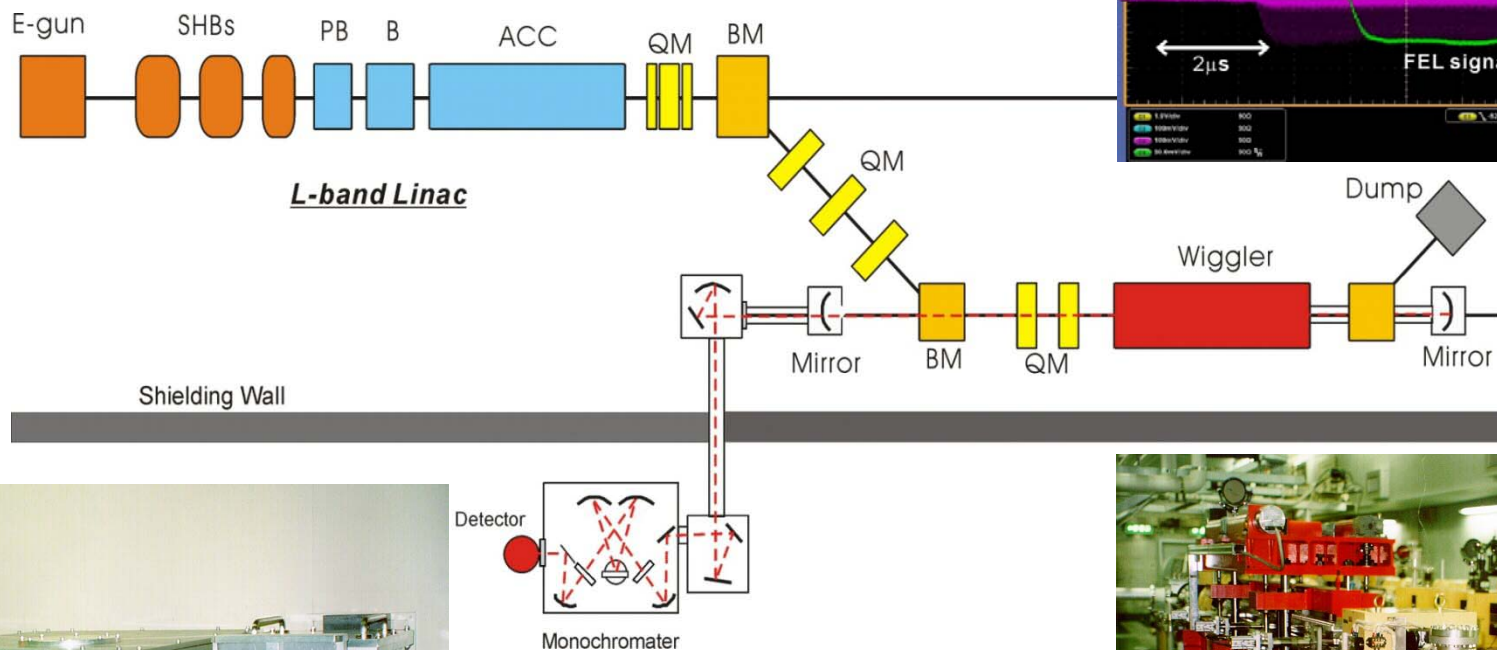
2. レバンド電子ライナックの概要(2)

- 熱陰極型電子銃(Eimac YU-156, DC 100kV)と、3段式のSHPB (108MHz×2、216MHz×1)、プリバンチャー(PB)、バンチャー(B)、3mの主加速管で構成される。
- 過渡モード、定常モード、単バンチモード、多バンチモードの4種類の運転モード、6箇所 of ビームポート(エネルギー診断ポートを含む)を有する。



3. FELによる高強度テラヘルツ光源の開発(1)

- リバンド電子ライナックからの高輝度電子ビームを用いて、テラヘルツ波(赤外からサブミリ波)領域での自由電子レーザー(FEL)の開発研究



:
 Cross Czerny-Turner type
 :
 Ge:Ga photo conductive etc.

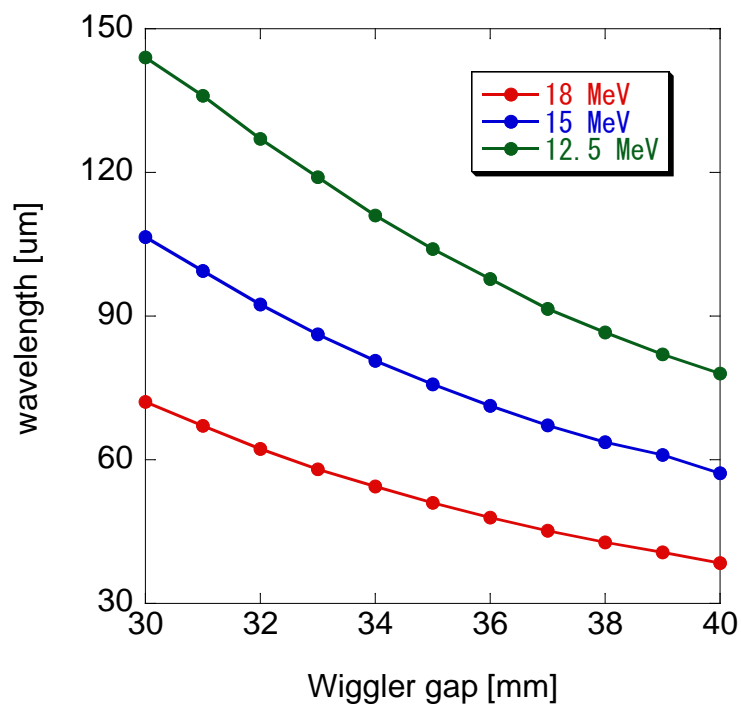
(Nd-Fe-B):
 $L_w=1.92$ m, $w=60$ mm, $N_w=32$
 gap=120-30mm, $K=0.01-1.54$

4. FELによる高強度テラヘルツ光源の開発(2)

■ FEL光の特徴

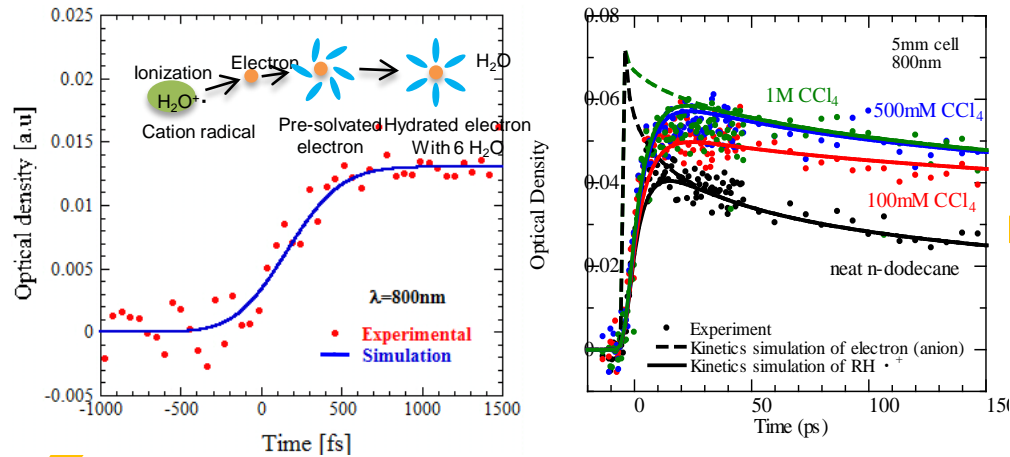
- 波長領域: 25~147 μm (27.5~2.0 THz)
- 波長スペクトル幅: 2~5% (共振器長に依存)
- 偏光度: 87.3%以上 (水平偏光)
- マクロパルス・エネルギー @64 μs
 - ~1.2 mJ/pulse, (パルス幅 4 μs)
- パルスパワー @64 μs
 - 300 W (マクロパルス)
 - 140 kW (マイクロパルス)
- FEL利得: >60% @100 μm
- 光共振器損失: ~6% @100 μm

電子ビームエネルギーとウィグラー磁極間隔により
選択できるFEL光のレーザー発振波長

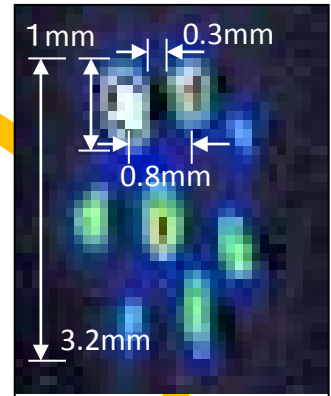


フォトカソードRF電子銃LINACにおける研究の展開

フェムト秒パルスラジオリシスによる放射線化学初期過程の研究



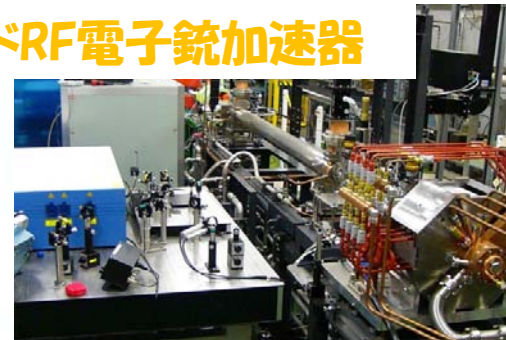
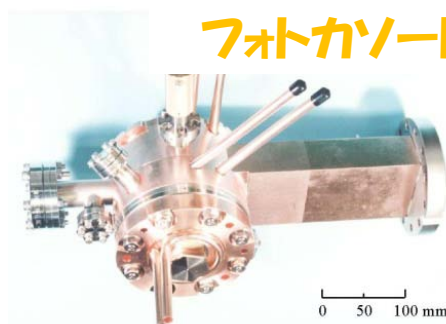
医療利用のための強度変調電子ビーム発生の研究



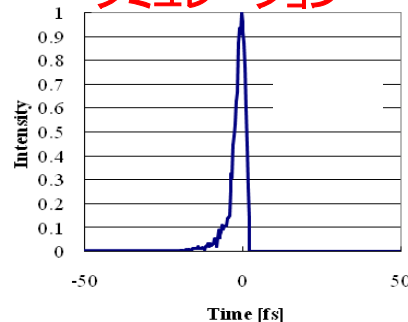
共同研究ネットワーク



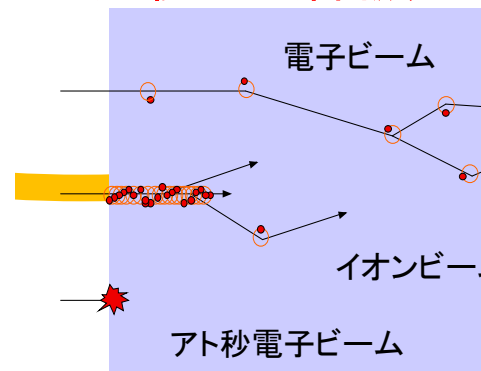
フォトカソードRF電子銃加速器



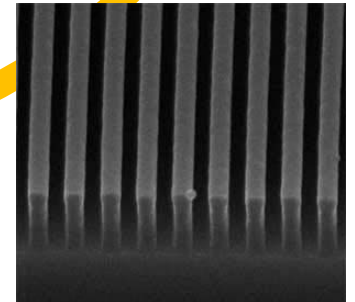
アト秒電子パルス発生シミュレーション



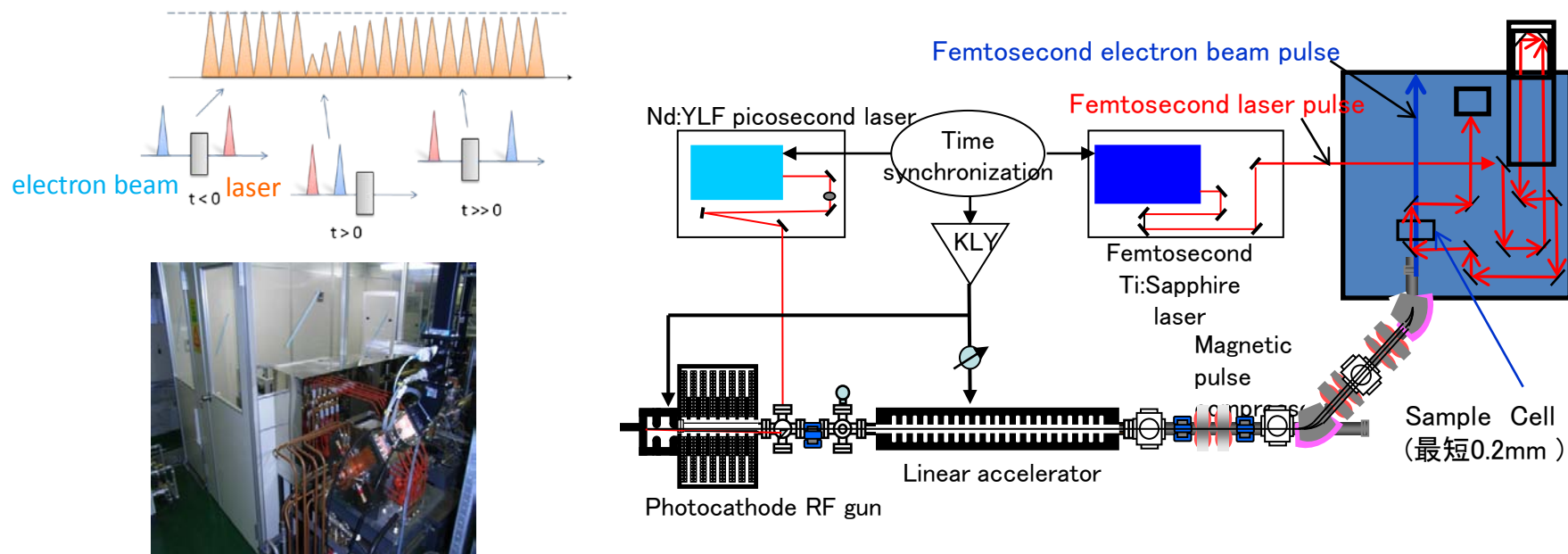
アト秒パルス集団励起の研究



量子ビームリソグラフィの研究

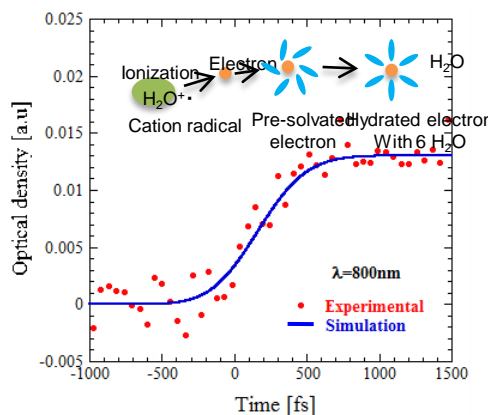


フェムト秒パルスラジオリシス

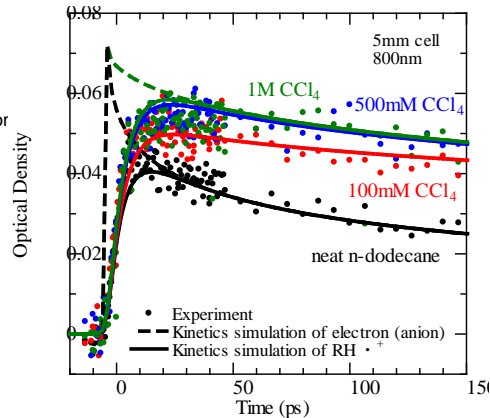


研究例 放射線化学初期過程の研究

水和電子の生成



ドデカン中のジェミネート再結合



電子線パルス幅:

100 fs ~ 400 fs @ 0.2 nC ~ 1 nC

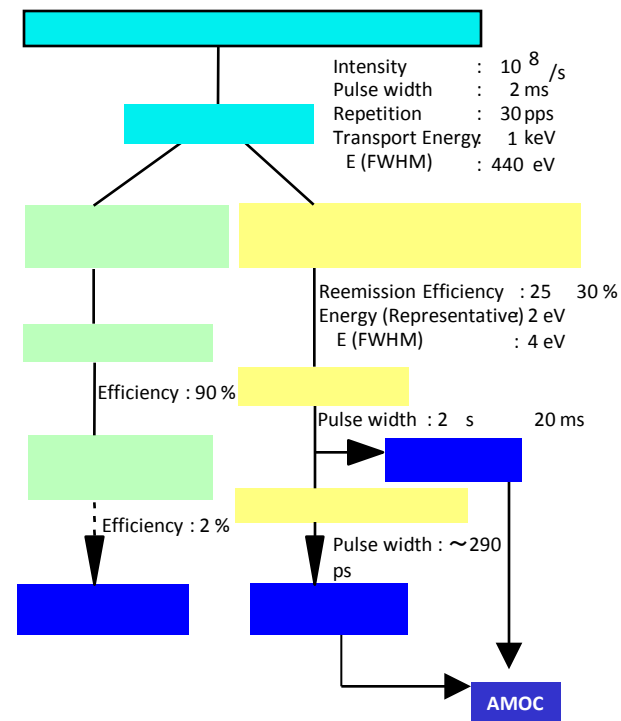
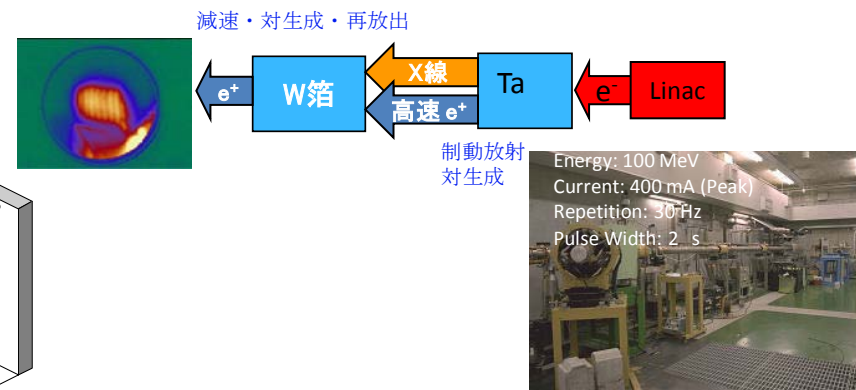
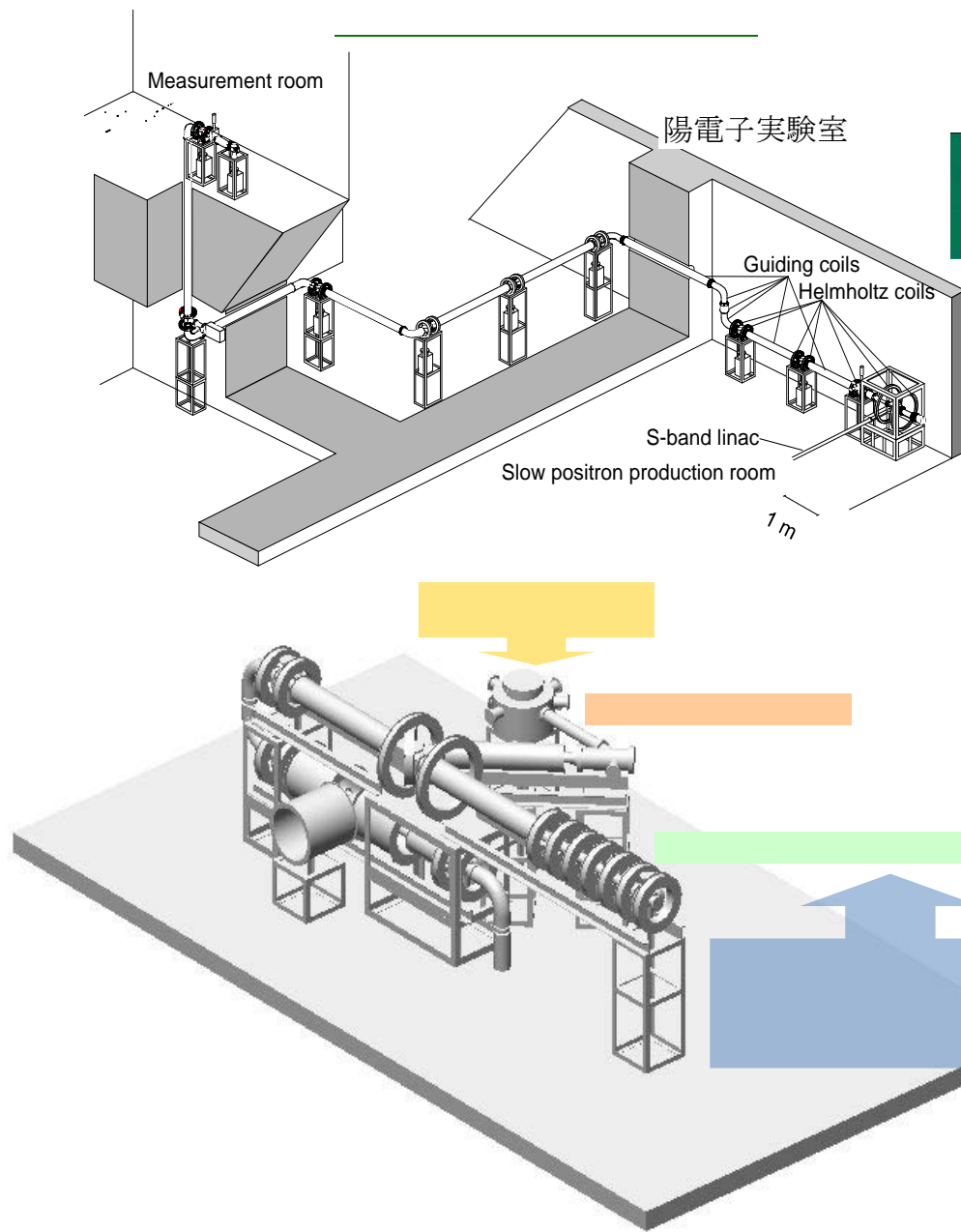
最高時間分解能: 約250 fs

最小測定光吸収強度: 0.006

測定波長: 800 nm

PLCによる加速器の制御

→ 実験の再現性向上、実験の高速化



電子ライナックを用いた低速陽電子ビームの生成及び陽電子を用いた材料評価法の開発

微弱電子ビーム照射場の開発とその応用

大阪府立大学放射線研究センター
谷口良一

[要旨]

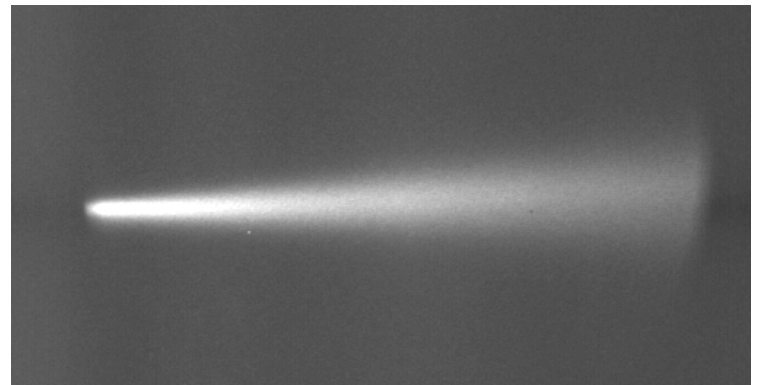
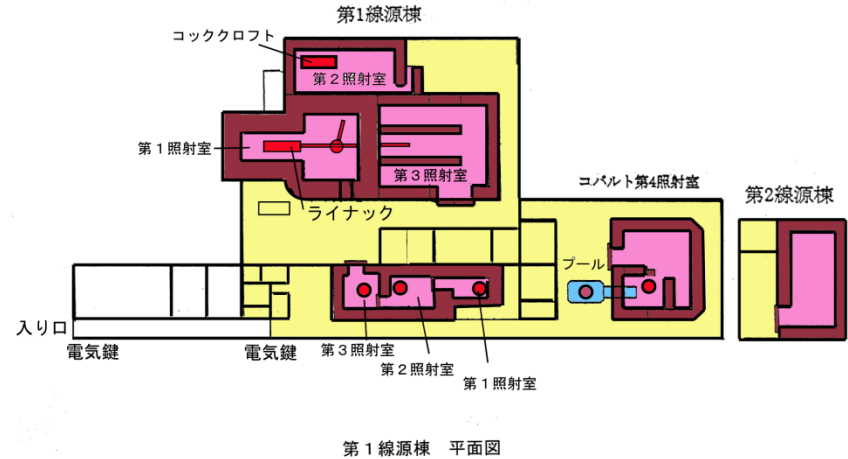
電子線形加速器のビームを極端に微弱化し、
新しい応用分野を探索

[目次]

- (1) 超微弱電子ビームの発生と測定
- (2) 応用例: 制動X線スペクトルの測定
 - : TLDの電子線応答
 - : ウラン・トリウムの高感度分析

大阪府大電子線形加速器

- 加速粒子 電子
- 最大加速エネルギー 16 MeV
- ピーク電流 300 mA
- 平均電流 0 - 30 μ A
- 繰返し周波数 10 - 60 pps
- パルス幅 3 ns - 4 μ s



微弱ビーム(単一電子)ビーム 発生 of 目的

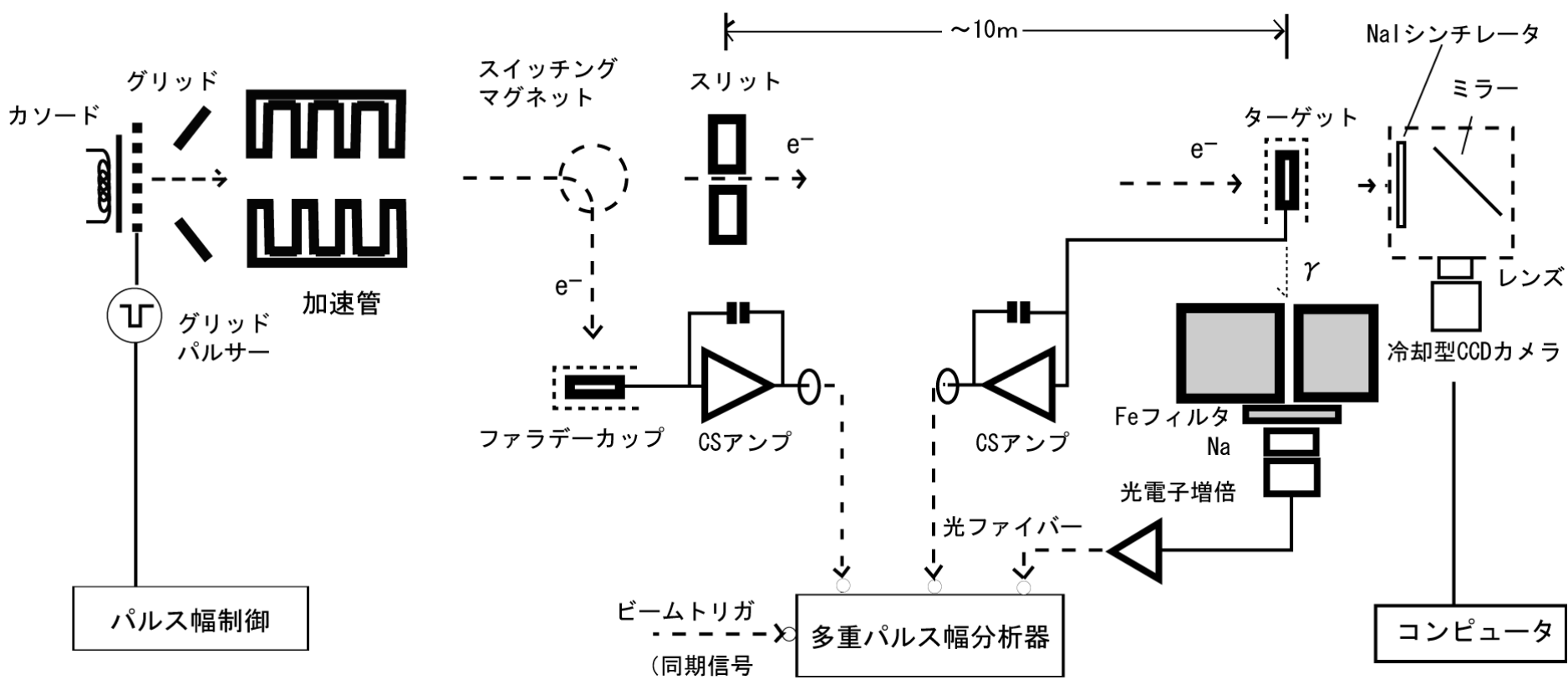
エネルギー、タイミング、位置、方向を制御したビーム
シングルイベント研究(IC、検出器等)

生物影響

放射線検出器の研究、校正

電子そのものの研究、点電荷
(空間的、時間的に究極のインパルス)

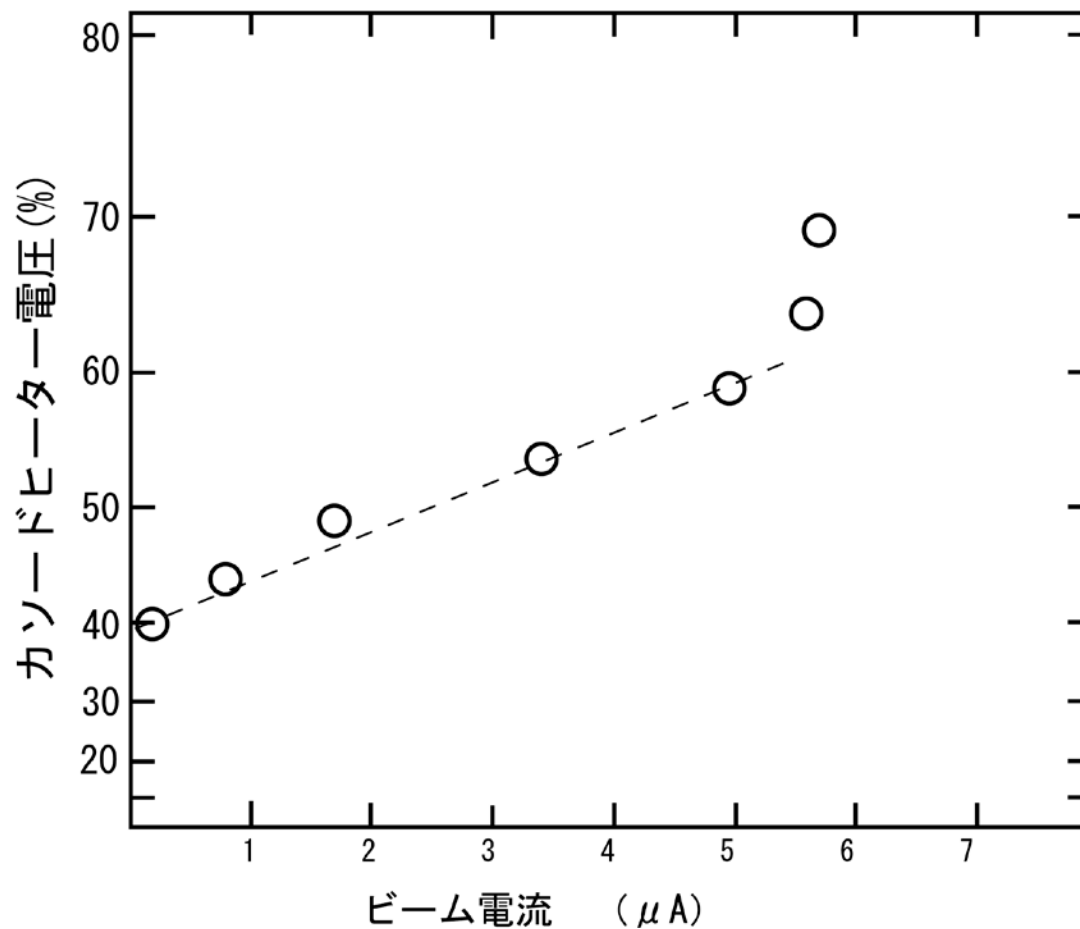
微弱電子ビーム発生装置



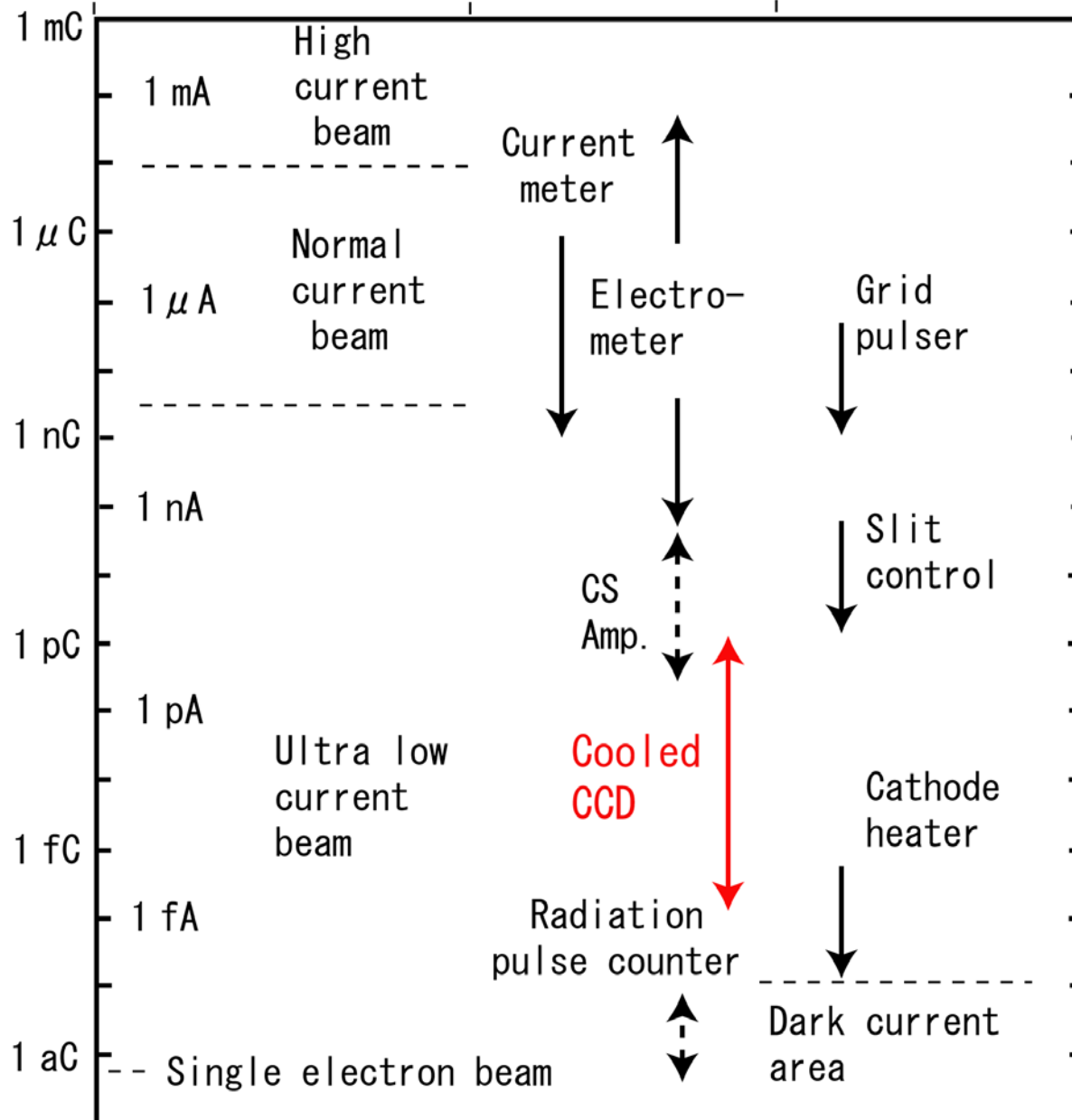
電子ビームの微弱化法

	微弱化率	問題点
① スリット	~2桁	SNの劣化 小角散乱、X線
② 電子銃 グリッド	~2桁	グリッドエミッション
③ カソード温度	~6桁	不安定性、下限有り
④ RFパルス	~2桁	エネルギー変化

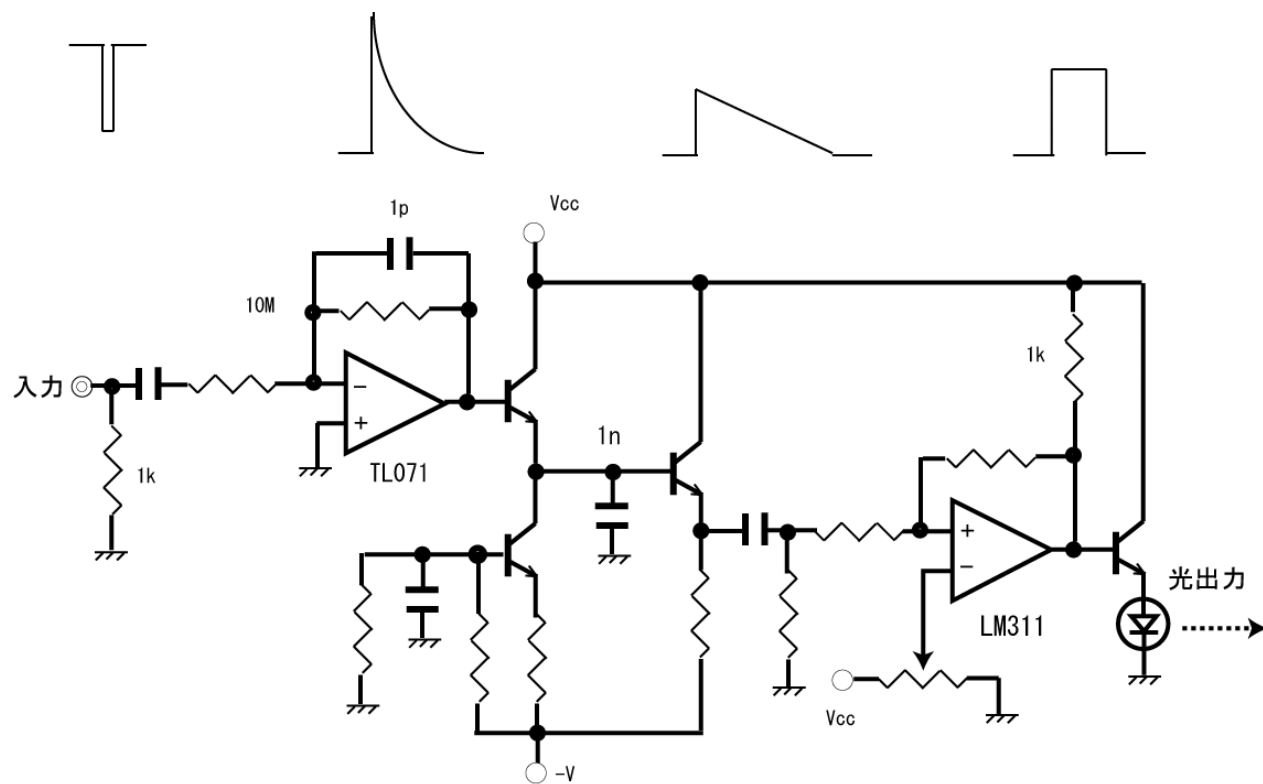
カソードヒータによる微弱化



Coulomb /pulse	Current (10Hz)	Beam current monitor	Beam control
----------------	----------------	----------------------	--------------



電荷有感モニター

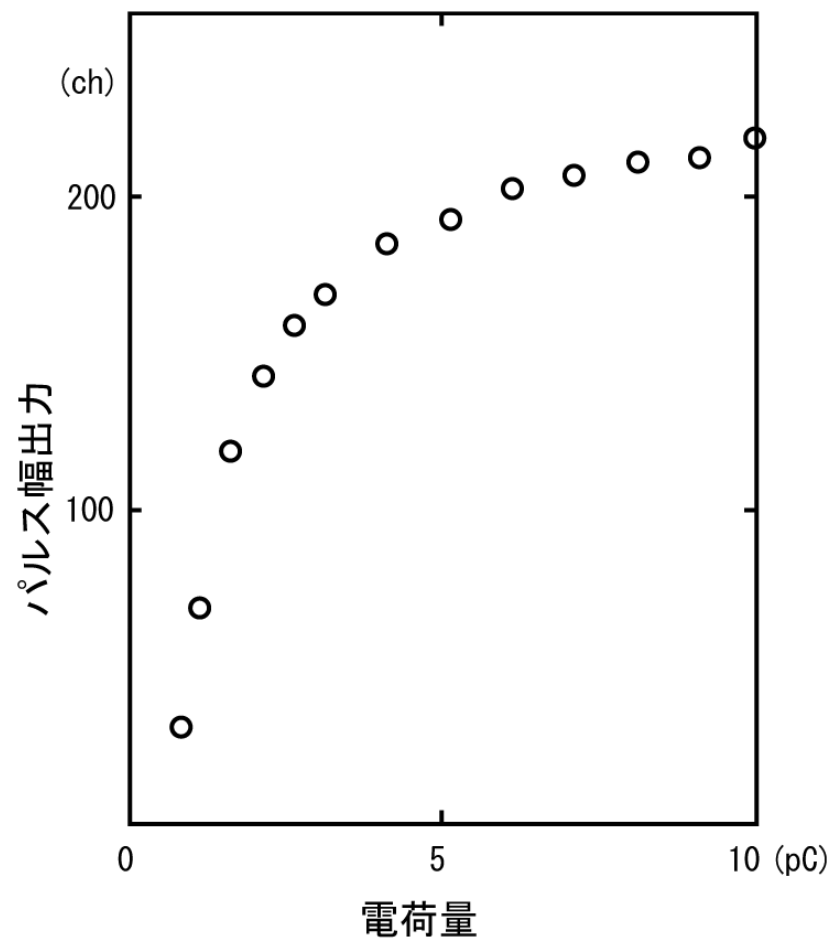


CSアンプ

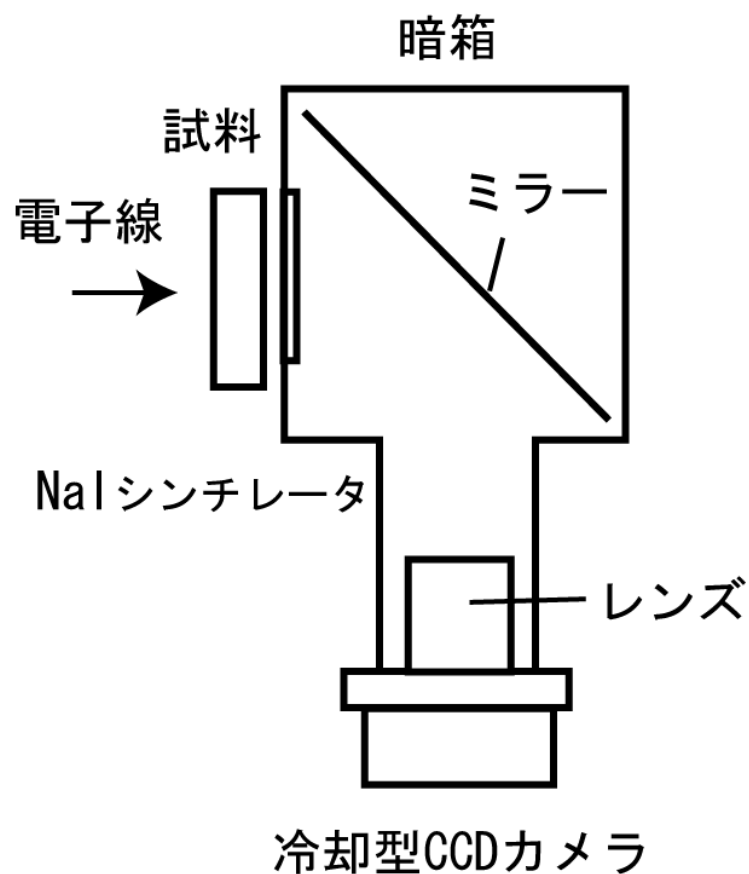
ストレッチャー

光パルス出力

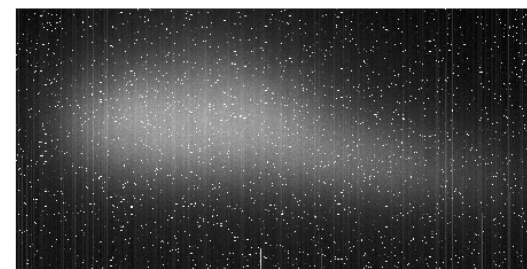
CSモニターの感度



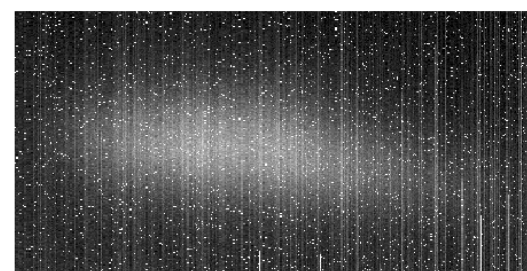
微弱電子線 画像測定装置



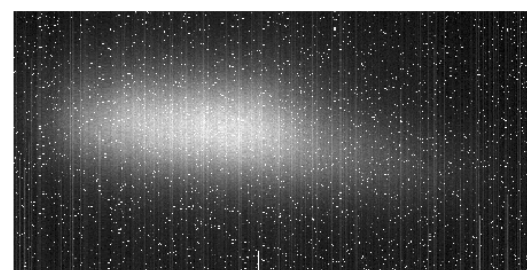
(a) 11pC



(b) 2.9pC



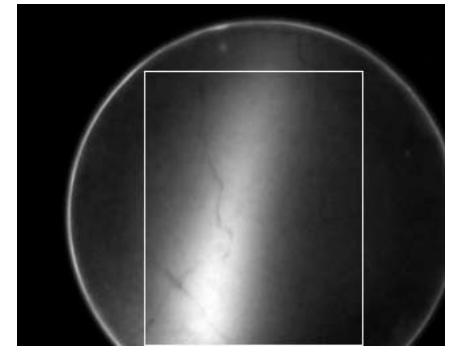
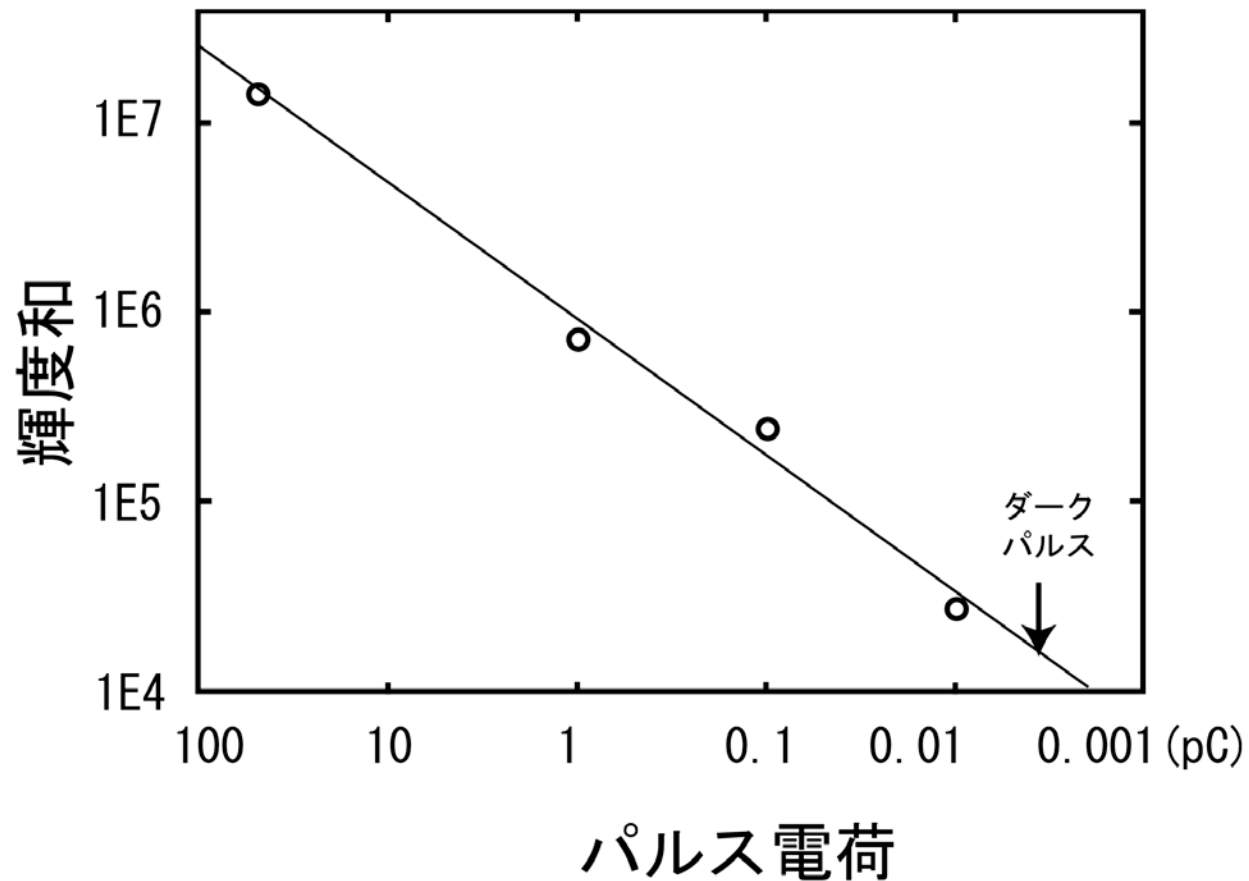
(c) 0.57pC



(d) 3.3fC
× 300

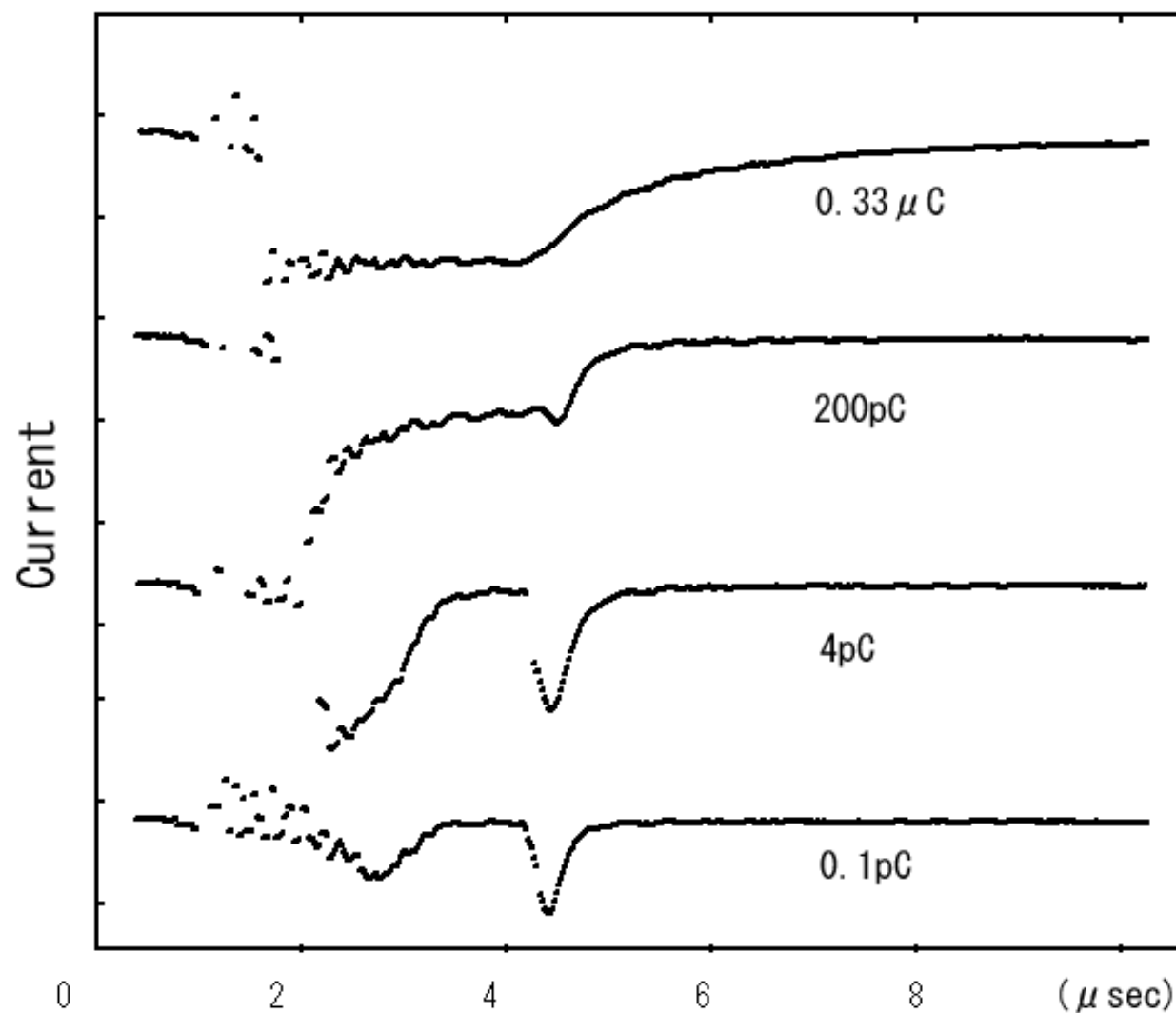
← 2cm →

ビーム電流の推定



電流パルス波形

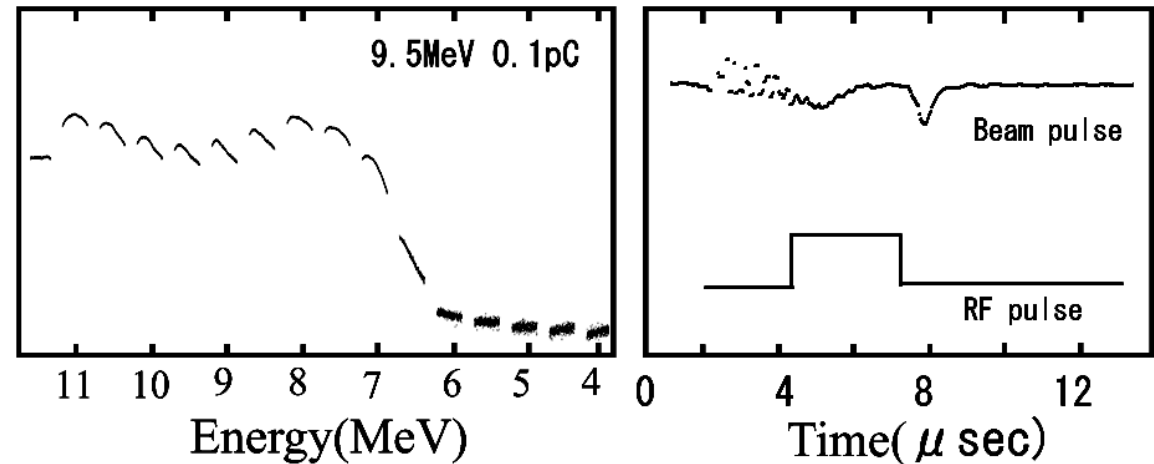
NaI(Tl)シンチレータで測定



Double pulse and the energy spectrum

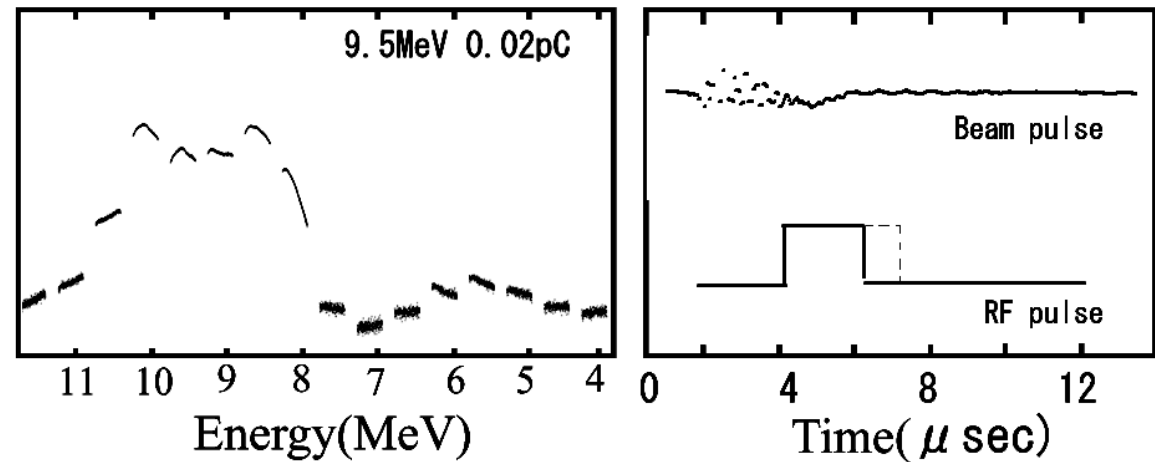
(a)

Before shortening
of RF pulse



(b)

After shortening
of RF pulse

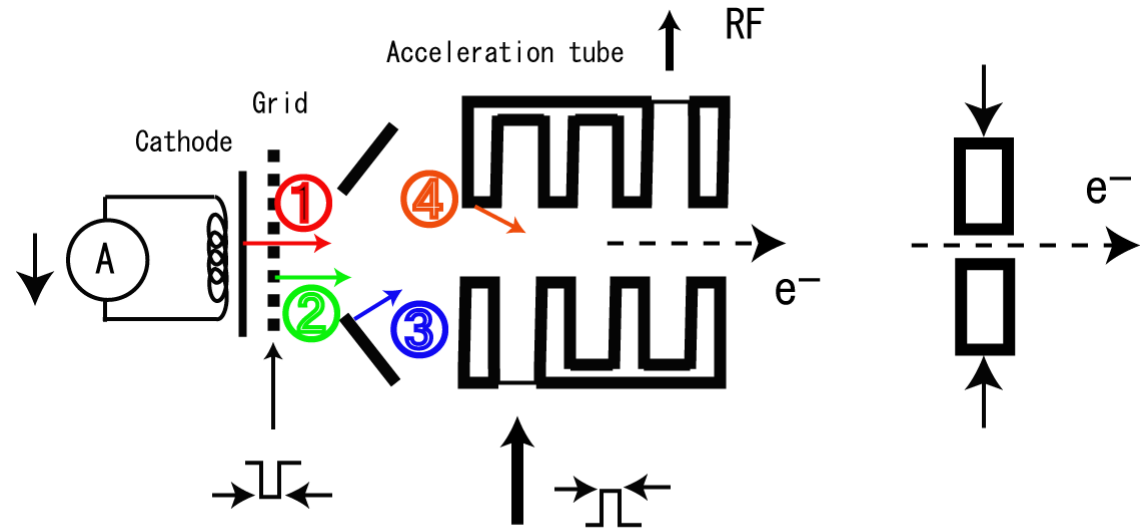


(1) Energy spectrum

(2) pulse waveform

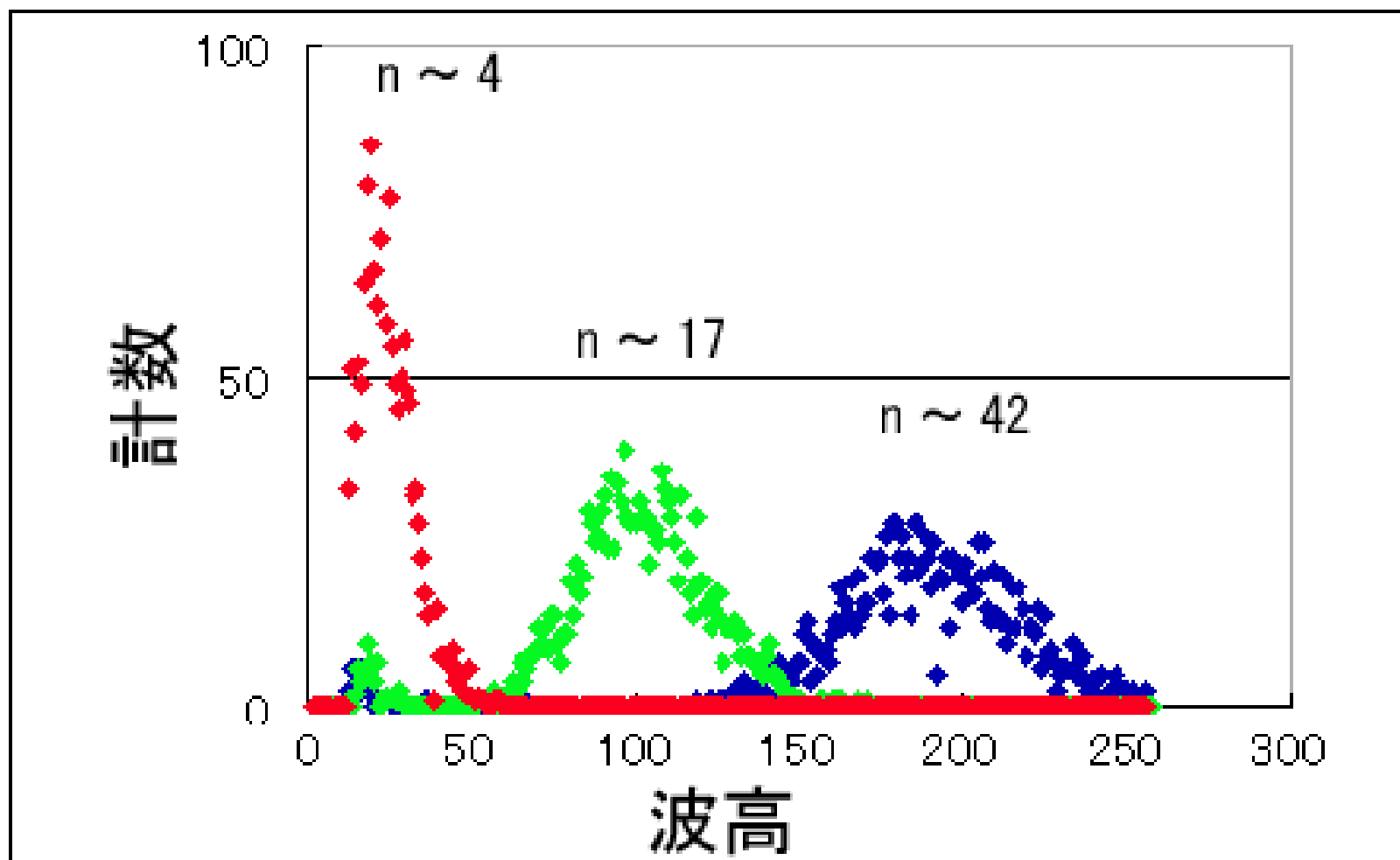
ダークカレントに関する考察

- ①カソード輻射
- ②グリッド輻射
- ③電子銃近辺の電界輻射
- ④加速管表面からの電界輻射



- ・カソード温度を下げてもダークカレントは変化しない。
- ・ダーク領域では温度応答の時定数が長くなる。
- ・エネルギースペクトルはブロード
- ・RFパルスを短くするとエネルギー幅は短縮される。

NaIで測定した微弱化ビーム電荷



超微弱電子ビーム装置開発のまとめ

- ・カソードヒーターのコントロール、グリッド、RF、スリットを併用して微弱化
- ・微弱電荷モニターの開発
- ・微弱電子線画像モニターの開発
- ・現在、電子4個/1パルスを実現
- ・ダークカレント問題が、障害になっている。
(起源不明、エネルギー不定)

応用例

- ・放射線パルス計測実験

通常のシンチレータ、Ge検出器でライナックの放射線を測る

- ・放射線検出器の応答解析

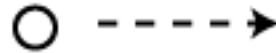
検出器の応答関数の測定

- ・X線バースト対策

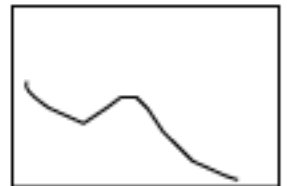
パルス放射線計測の問題点

放射線のパルス計測

放射線



検出器



スペクトル

ライナック電子ビーム

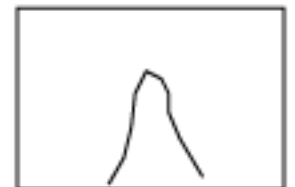
1パルスに
から
コの電子



ライナック
電子ビーム



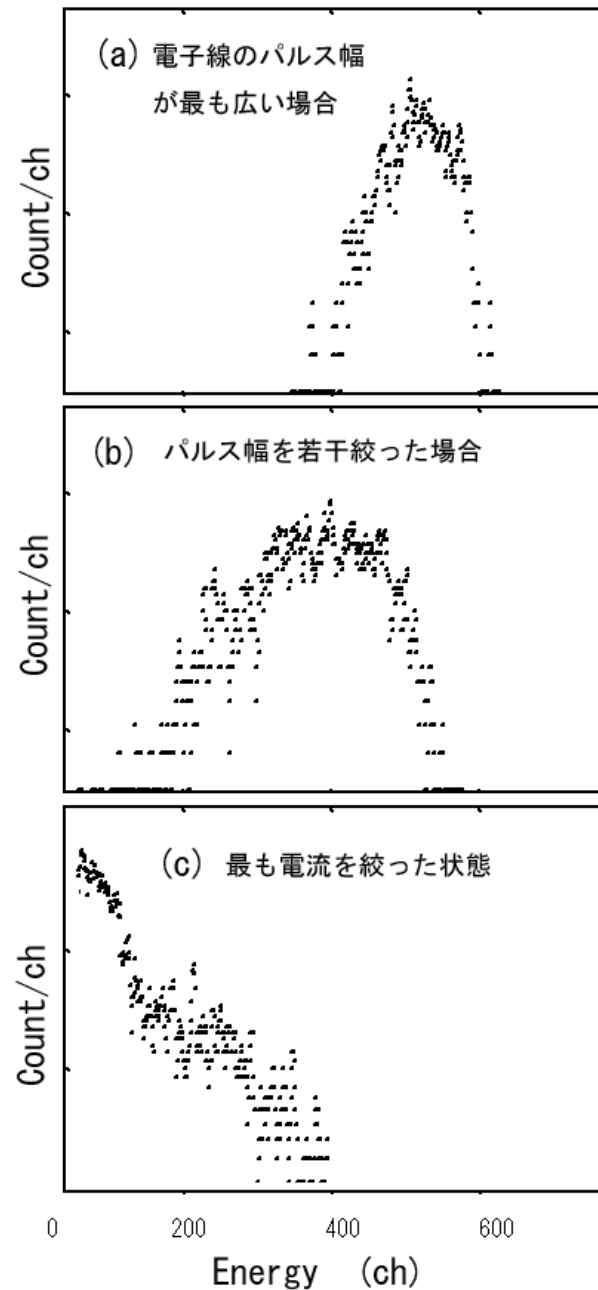
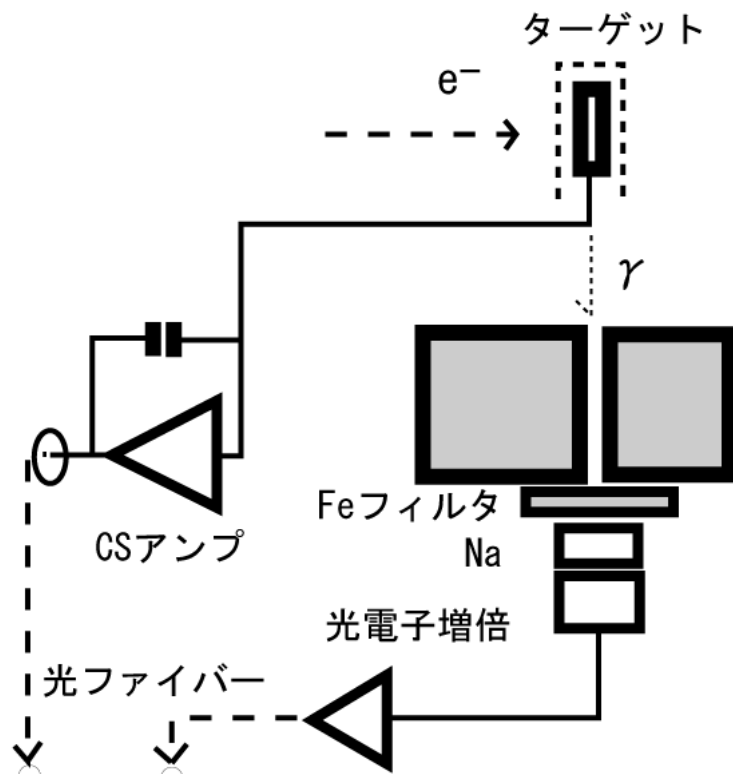
検出器



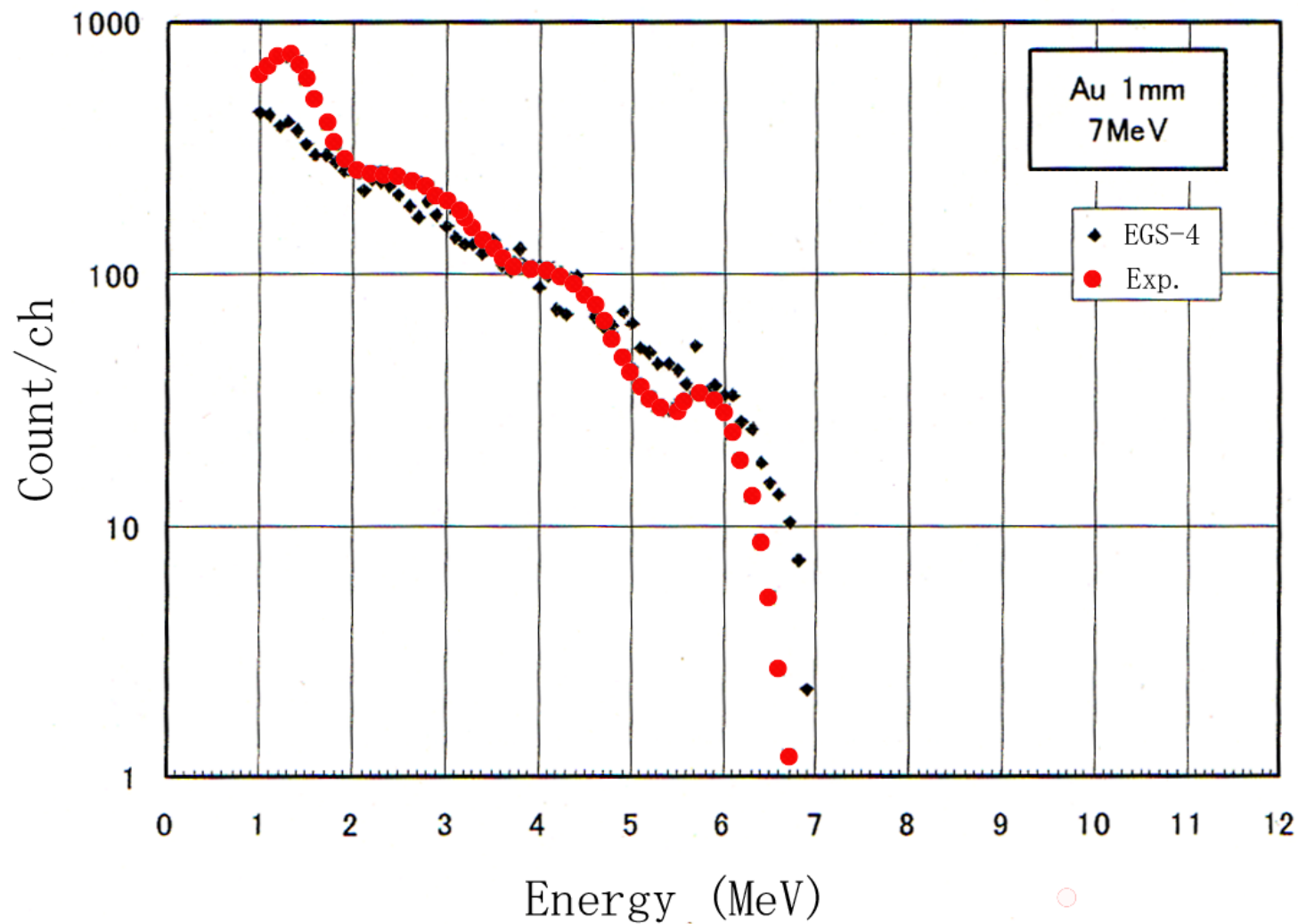
スペクトル

通常のパルス計測法では、個々の放射線のエネルギーは測定できない。
(電子ビームパルスの大きさに相当する出力が現れる)

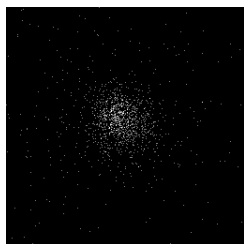
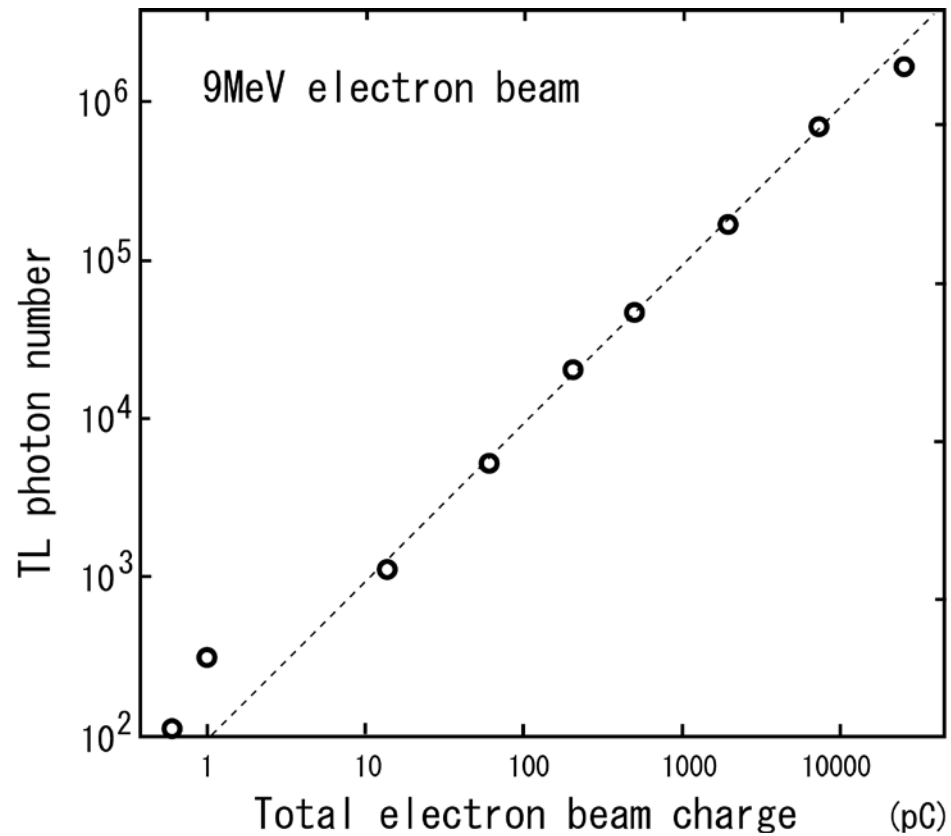
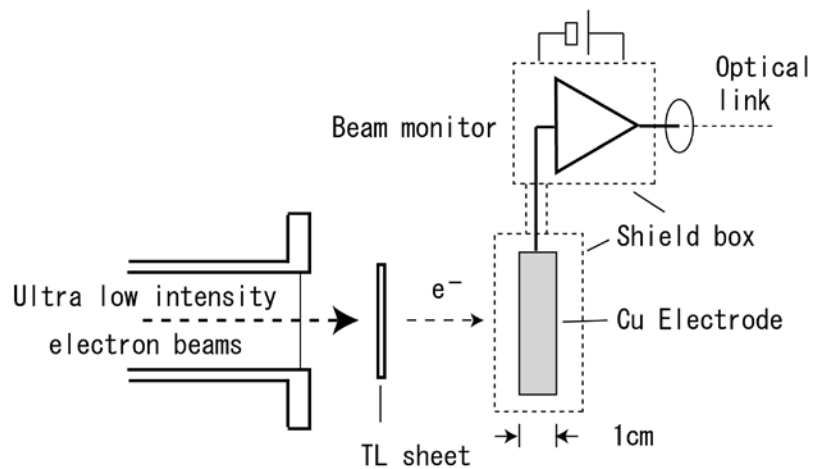
Auの制動X線の測定



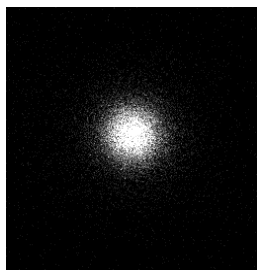
計算との比較



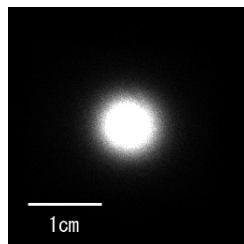
TLDの応答



14 pC



500 pC



25 nC

U,Thの高感度分析

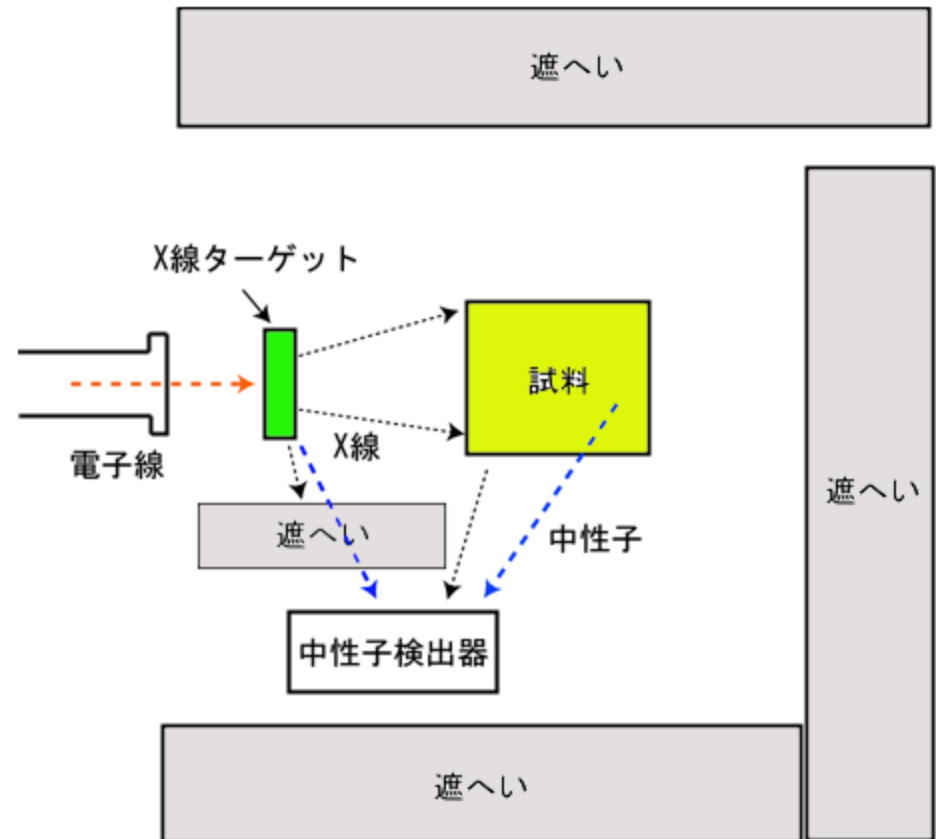
問題点と課題

- ・X線バースト
- ・感度
- ・遮へい

光中性子法の改良

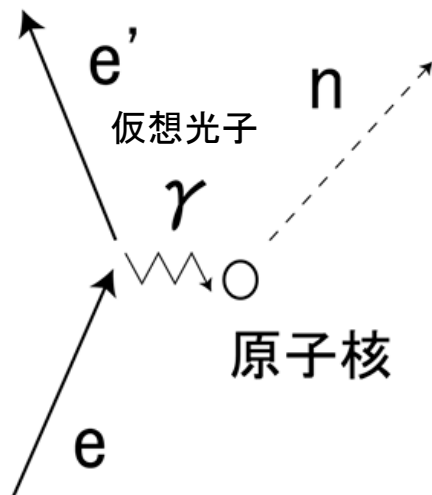
- ・電子線を直接照射
- ・超微弱電子線を使用

感度の大幅向上と小型化



電子の準弾性散乱 ($e, e'n$)

電子線は、直接核反応を誘起しない？ することもある。



断面積は1桁以上小さくなるが
S/Nは向上(感度も向上)
重元素選択性がさらに向上
単なる表面検査ではない

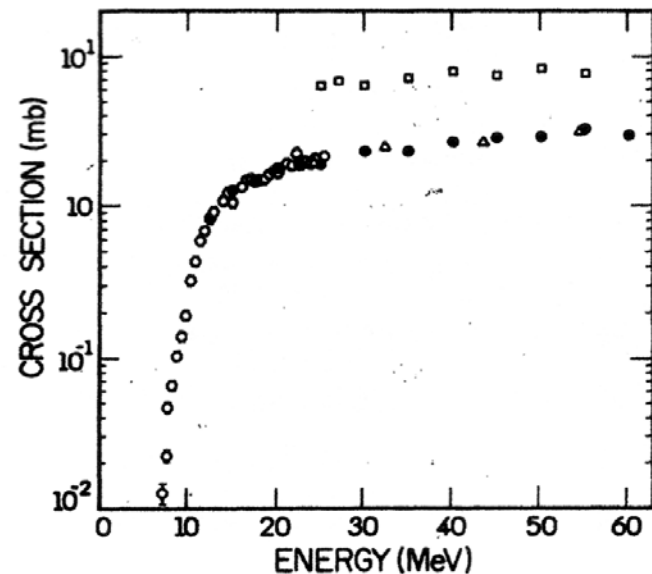
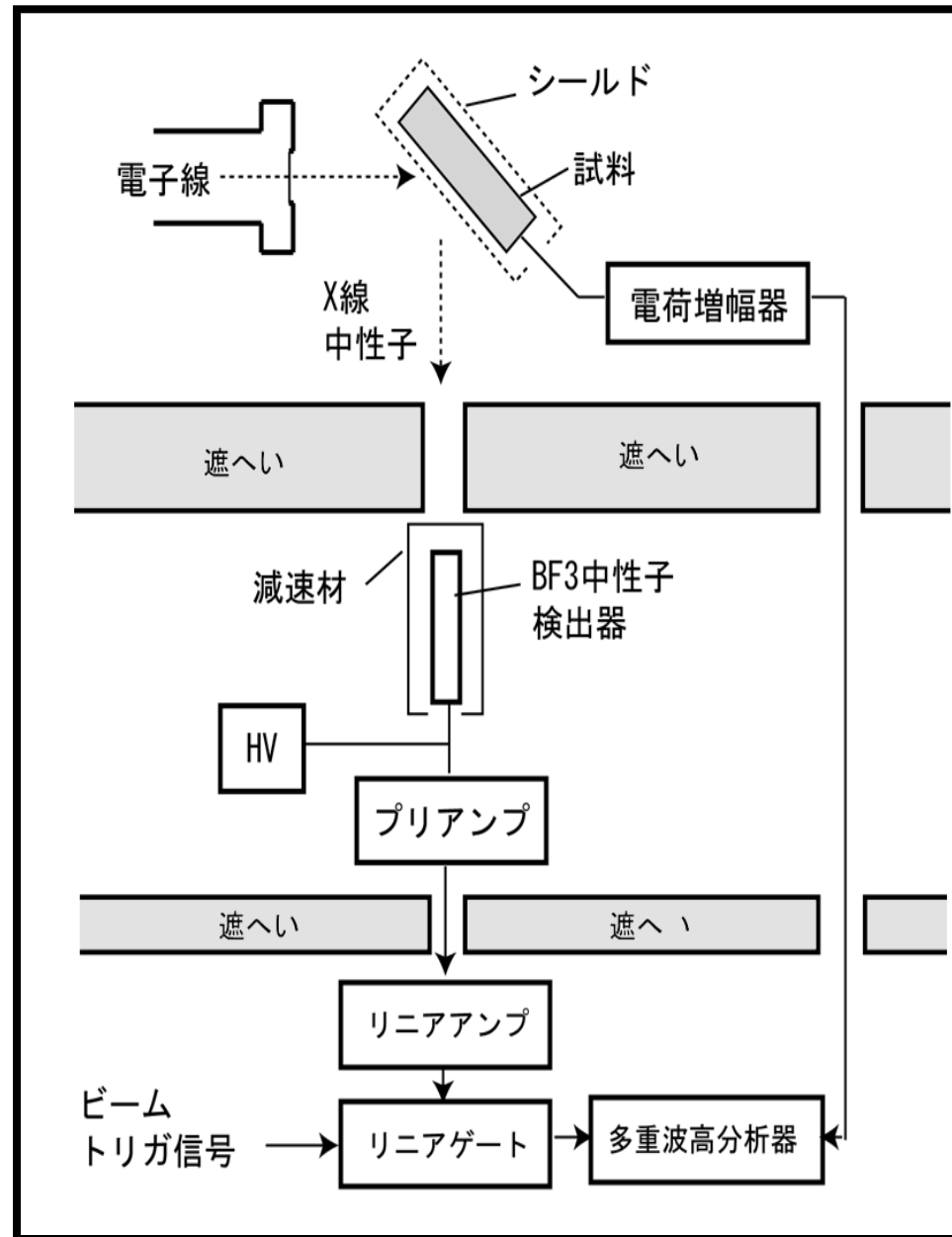


FIG. 1. Electrodisintegration cross sections: Martins *et al.* [3] (open circles), Shotter *et al.* [8] (triangles), this work (full circles). Electro-plus-photodisintegration yield: this work (squares).

実験体系

- ・BF3・・・熱中性子測定用のガス入り検出器
- ・減速材・・・速中性子を減速させ熱中性子に変える
- ・プリアンプから出力された信号は、多重波高分析器で計測



X線バースト

通常 (μC) の1000分の1程度の
1nCの微弱ビームを鉛に照射

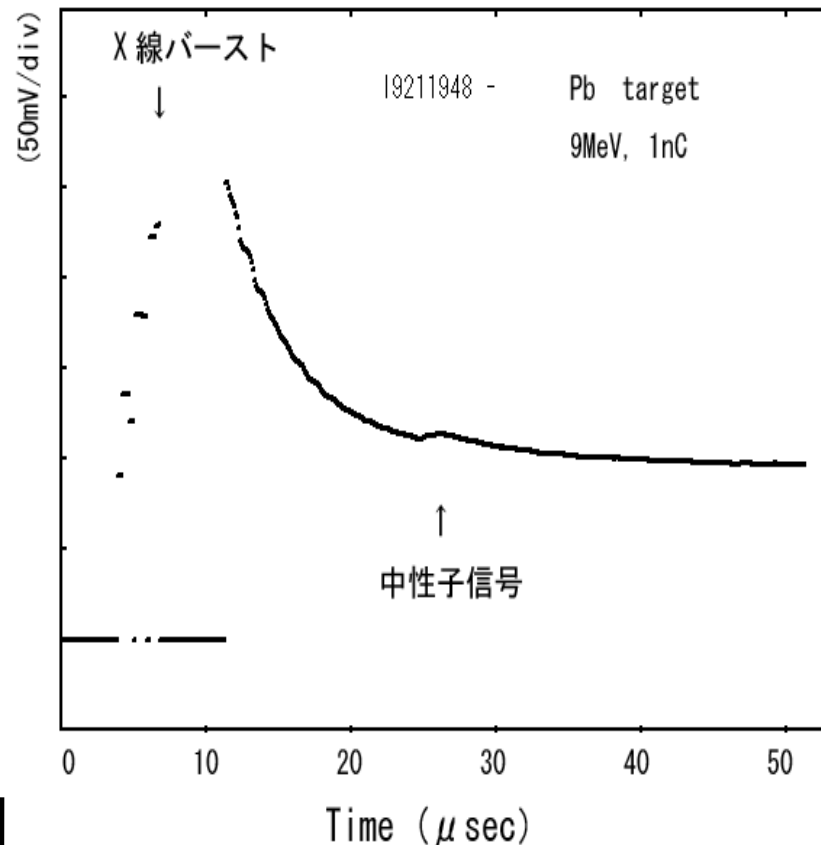
巨大なX線バーストが中性子
測定の手妨げとなる。

中性子信号の計測を可能に
するには・・・

- ・電子ビームのさらなる微弱化 (nCからpCへ)
 - ・・・X線バーストの抑制

➡ X線バーストによる出力信号の歪みを軽減

- ・リニアゲート回路の導入・・・信号処理によるX線バーストの圧縮

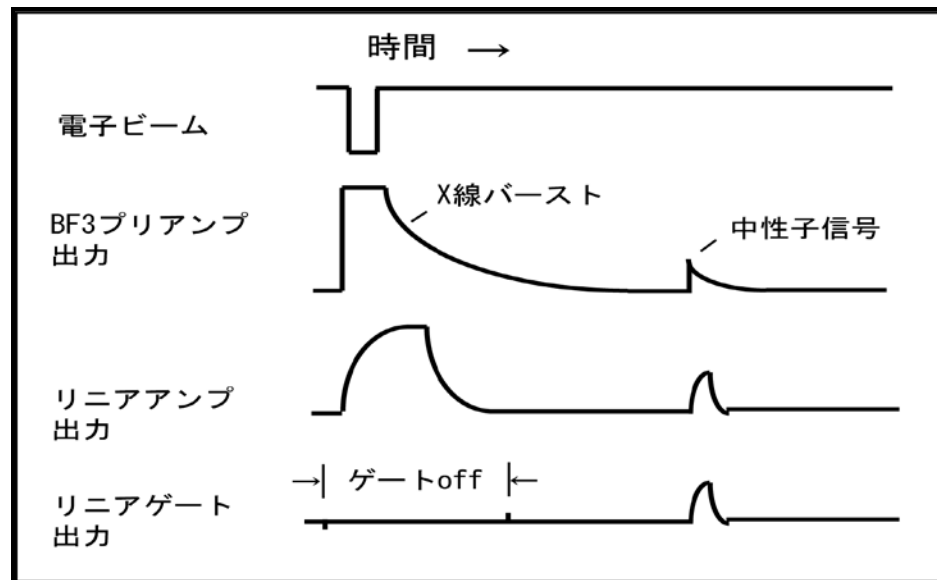


プリアンプの出力波形

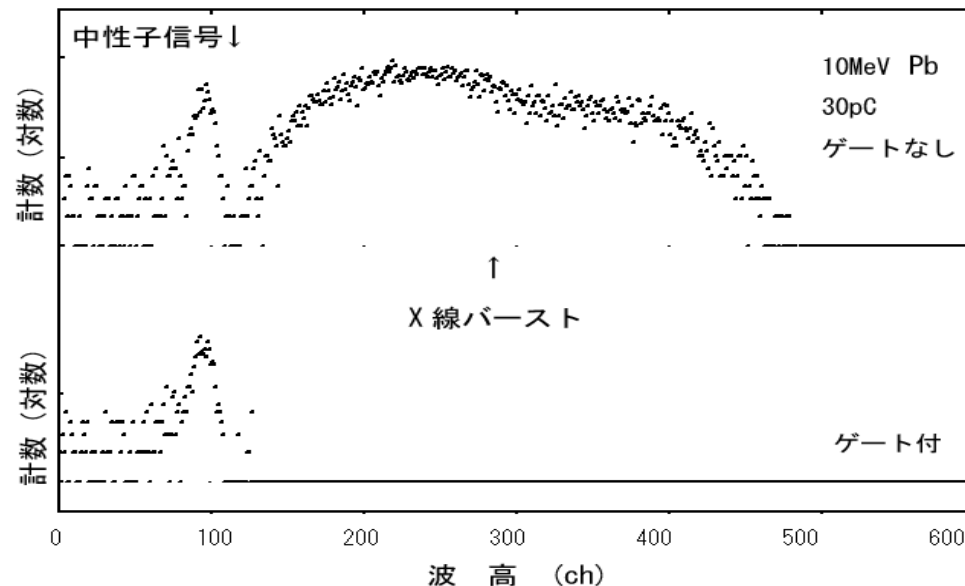
リニアゲート法

- ・熱中性子計測の際の、熱化時間による遅れを利用
- ・電子ビーム発生から一定の時間信号を遮断することによりX線バーストの影響を軽減

電子ビームを微弱化した場合、X線バーストは、信号処理によって圧縮可能



電子線による中性子発生と、リニアゲートによるX線バースト信号の圧縮



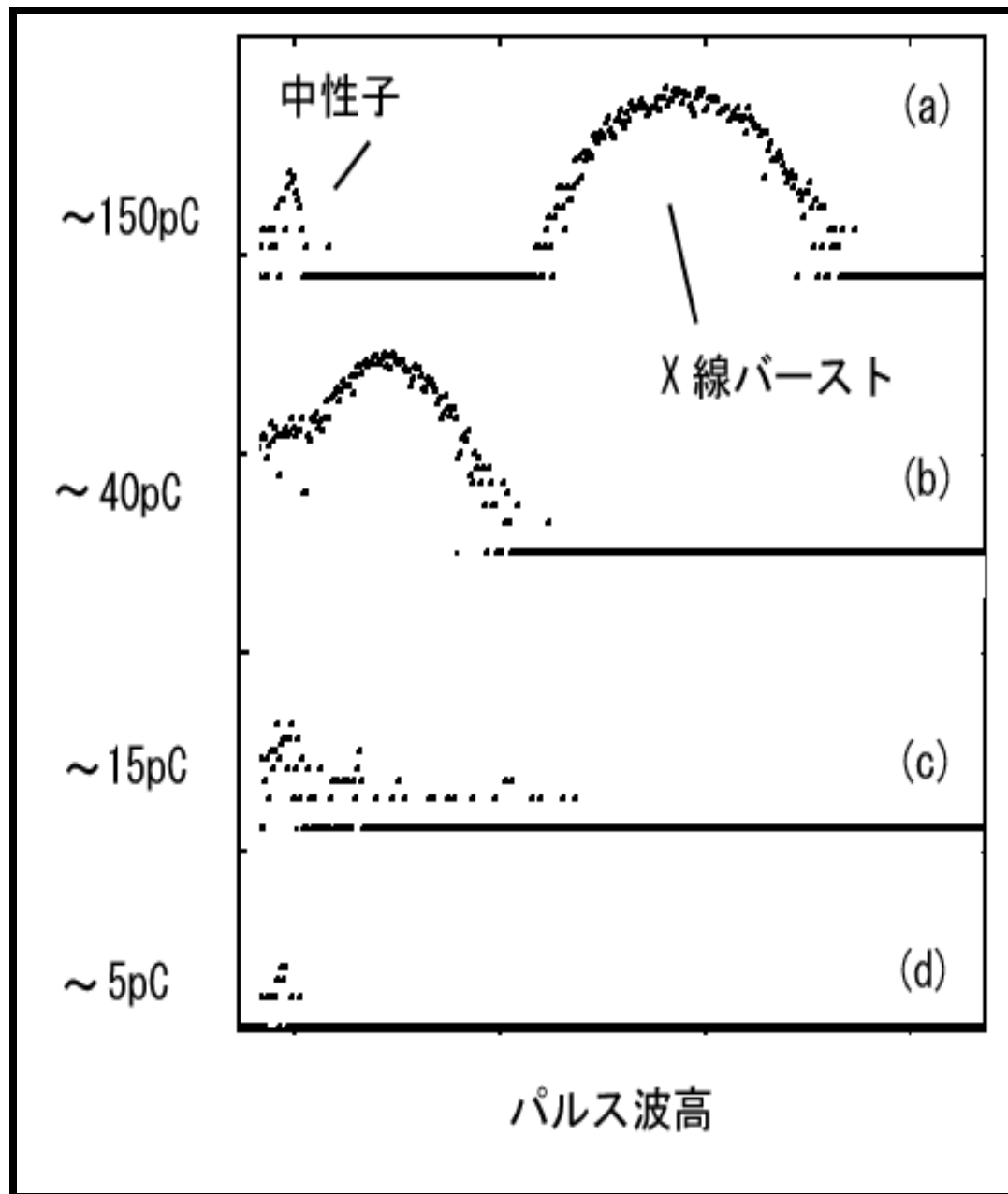
中性子信号とX線バーストの波高分布とリニアゲートの効果(10分計数)

超微弱ビーム法

- ・ビーム強度が弱くなるに従い、X線バースト、中性子信号は減少

- ・やがてX線バーストは消滅

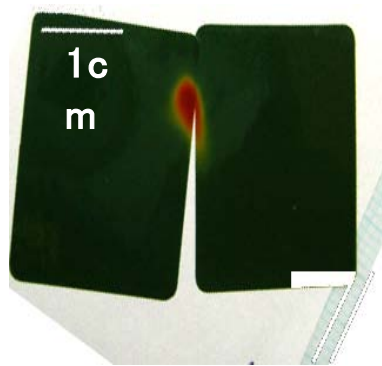
5pC前後でX線バースト
応答は波高分布から消
え、ゲート操作なしでも
中性子の測定は可能と
なった。



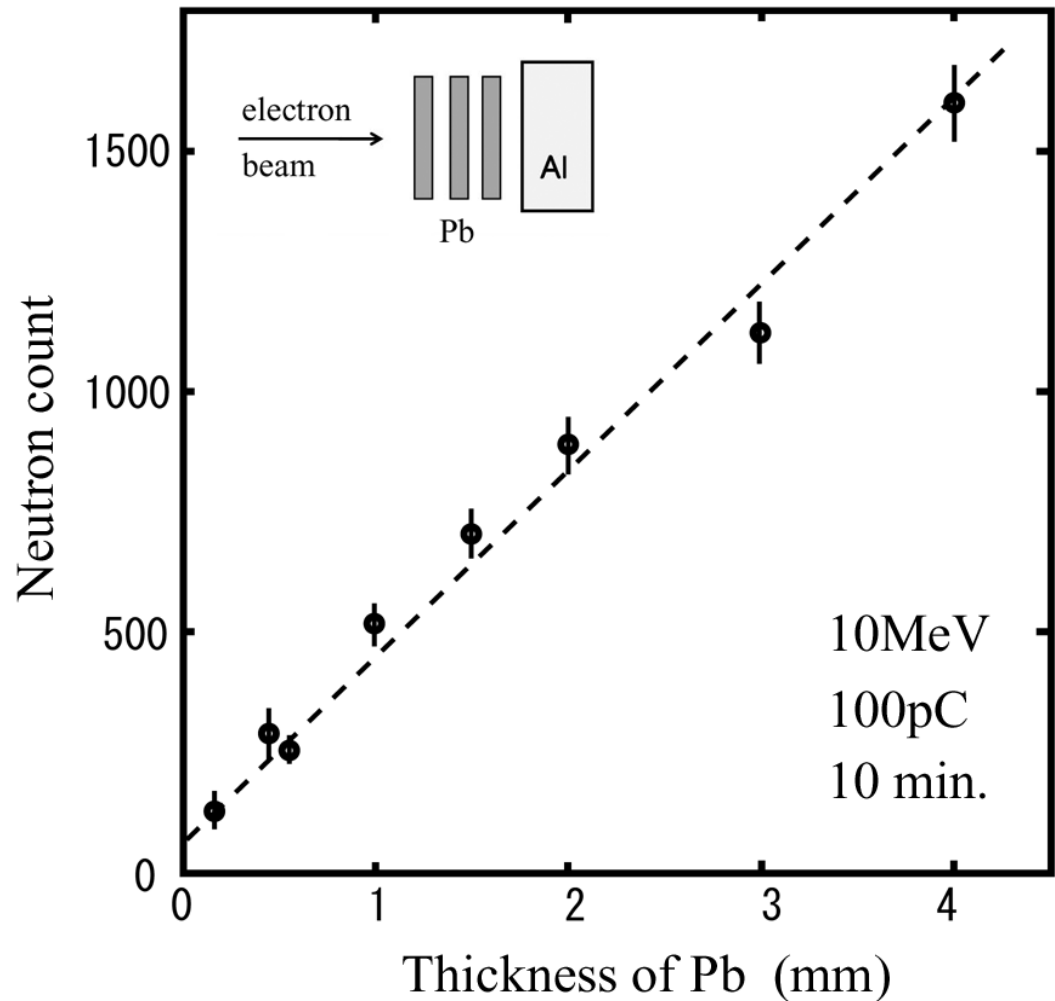
電子線の微弱化とX線バーストの波高分布変化
(照射条件 Pb 10MeV、10分計数)

検出特性

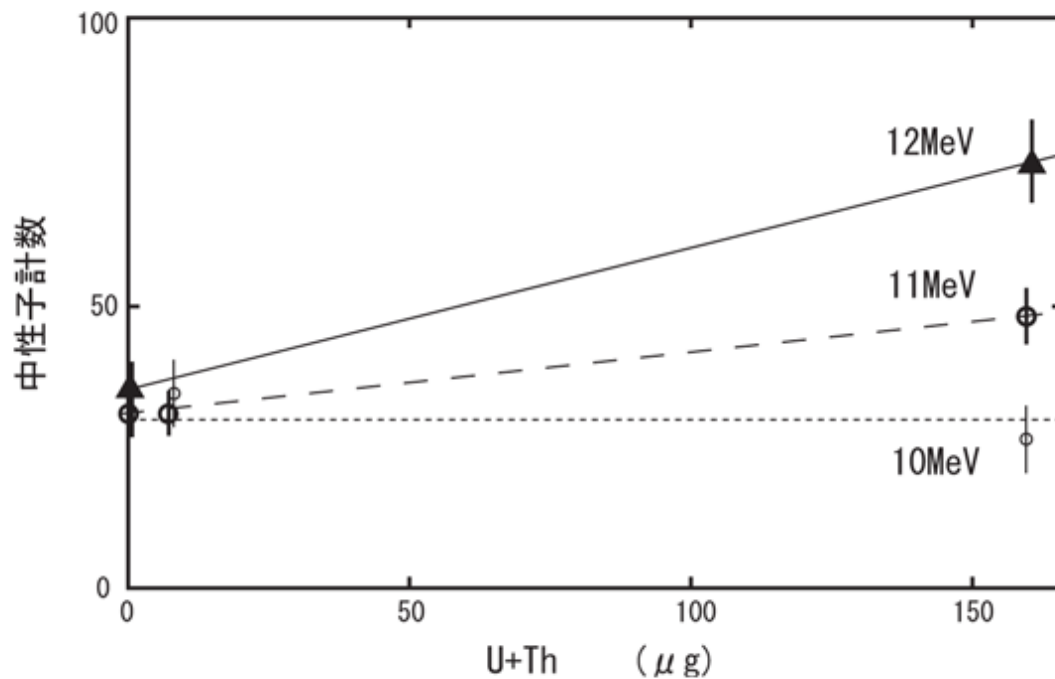
Alターゲットに0.5mm厚の板状の鉛を貼り合わせ、0, 1, 2, 3, 4, 6, 8枚まで計測した。



電子ビーム像



ウラン・トリウムの測定



モナザイト粉末 9g
U:9mg Th:15mg



耐火レンガの粉末 7g
U:0.8mg Th:0.31mg

まとめ

- 今回開発した微弱電子ビームは
放射線検出器の校正をはじめ
様々な応用が可能である。
- 現在、 aC/pulse 程度であるが
単一電子/ pulse 発生をめざしたい

阪府大・阪大放射線研究施設合同研究会 年 月 日

大阪府立大学産学官連携機構先端科学研究センター

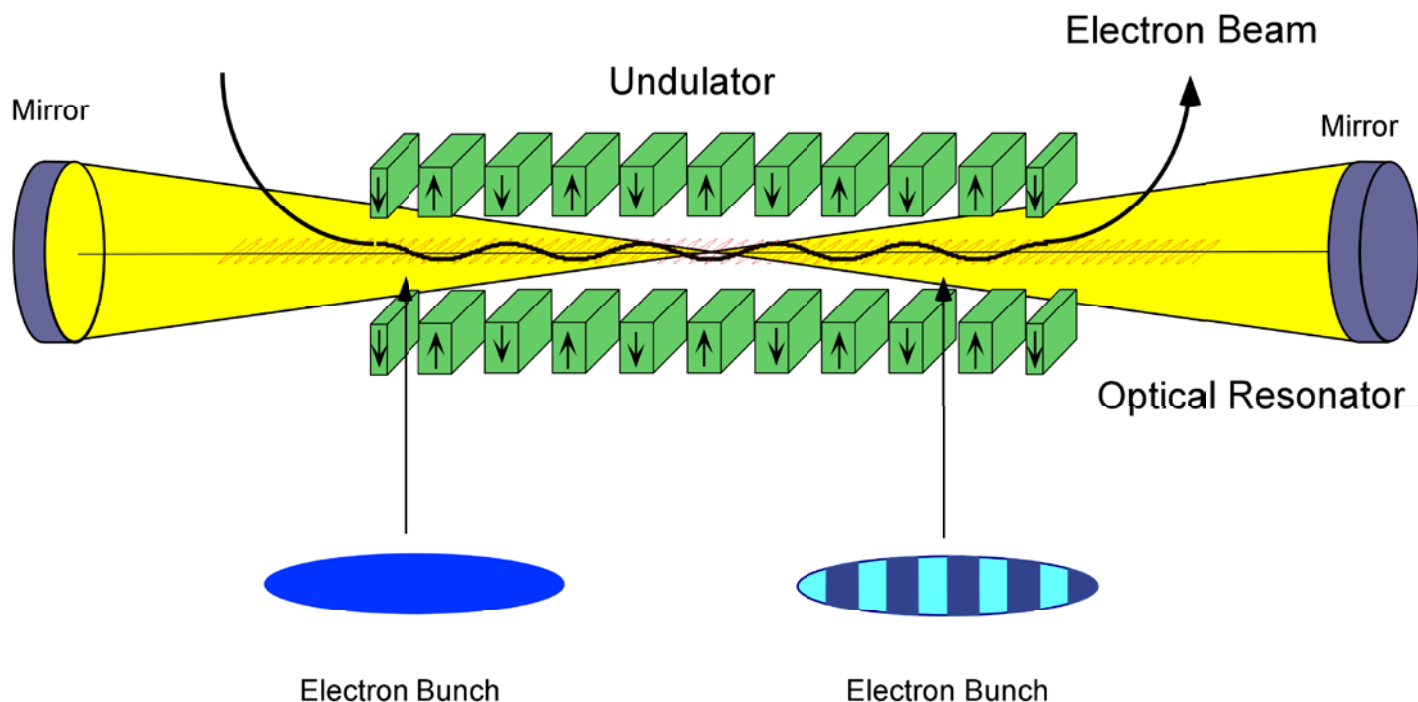
THz波FEL開発の現状

磯山 悟朗

大阪大学産業科学研究所
量子ビーム発生科学研究分野

自由電子レーザー (Free Electron Laser, FEL)

高エネルギー電子ビームが持つ運動エネルギーを直接光の
パワーに換える



- 加速器からの電子ビーム
- 光を放射するアンジュレーターまたはウイグラー
- 光を蓄積して繰返し増幅するための光共振器

FELの原理的な優位性・特長

■ 動作波長領域を選ばない

- 遠赤外からX線まで： 実際は、光共振器を使う限り紫外領域が限界
→ 短波長はSASEで
- 可視・紫外： 電子ストレージリングを用いたFEL
- 赤外・遠赤外： 電子ライナックを用いたFEL

■ 波長が連続可変

- アンジュレーター磁場

■ 高出力

- ビームパワーが大きい
- 超伝導ライナックを使った赤外FELで $P > 10 \text{ kW CW}$

■ 高効率

- 超伝導ライナックを使った高出力FELで電子ビームのエネルギー回収を行う

長波長領域でのFEL動作の問題点

■ 増幅率の低下： 短い電子バンチ

■ RF電子ライナックのバンチ

数psから数10ps、或は1mmから数mm

■ 電子ビームのずれ効果

■ 電子ビームは併走する光に対して、ウイグラー1周期あたり1波長遅れる。

■ $\lambda = 100 \text{ nm}$ で $N = 30$ とする

$$L = \lambda \times N = 100 \text{ nm} \times 30 = 3 \text{ mm}$$

■ 電子バンチと光パルスがウイグラー中で相互作用を継続できない。

■ 損失の増大： 回折損失

■ コンセントリック光共振器

■ ウイグラー中心部で光を強く絞る → 増幅率の増大

■ ウイグラー用真空チェンバーの鉛直方向アパチャー小

■ 波長が長くなると回折損失が急速に増大

遠赤外～テラヘルツ領域のFEL

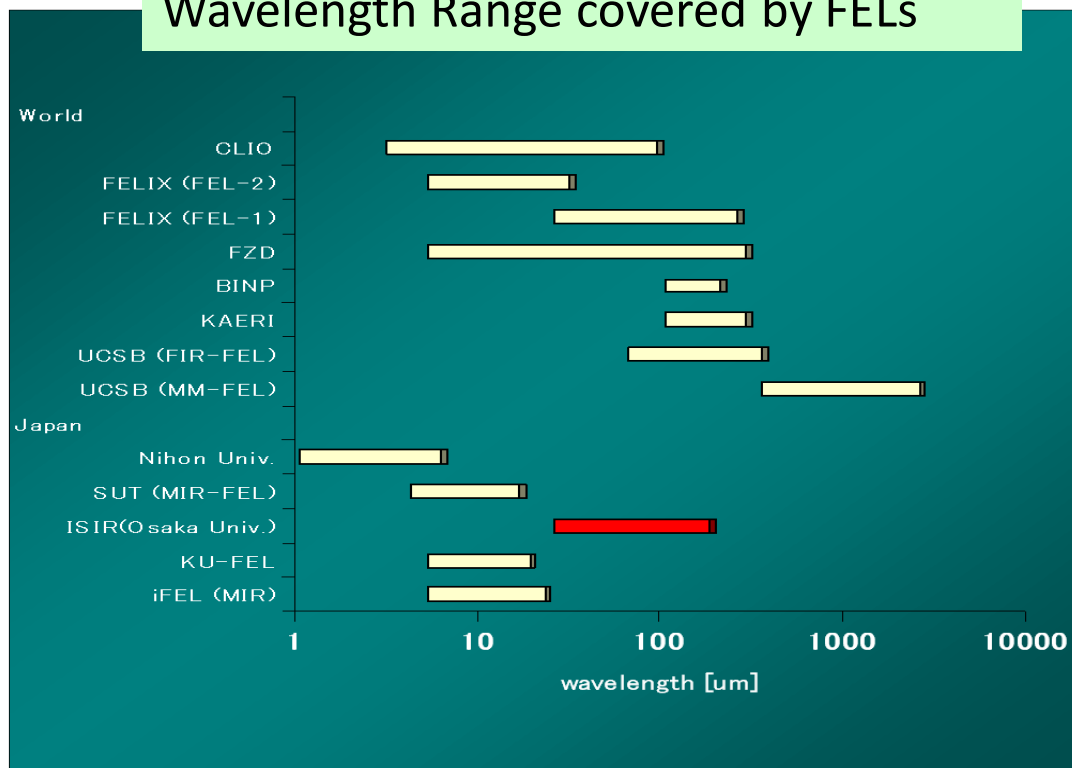
テラヘルツ帯

- 光と電磁波(赤外とミリ波)の間にあって未開拓波長領域: 30 μm ~ 1mm
- 分子間振動、分子間相互作用、様々な物質の特徴的な現象が存在する
- これまで光源、検出器の未発達により現象の解明が遅れている

FELを用いたテラヘルツ波光源の開発

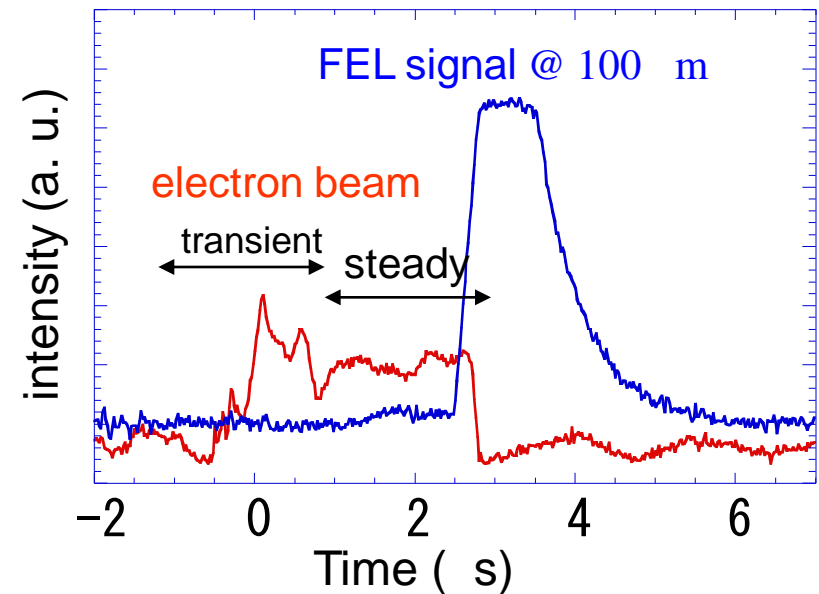
- 特徴
 - 大強度
 - コヒーレント
 - 単色
 - 波長可変
- FELがカバーしている波長領域
 - 国内のTHz-FEL
阪大のみ

Wavelength Range covered by FELs



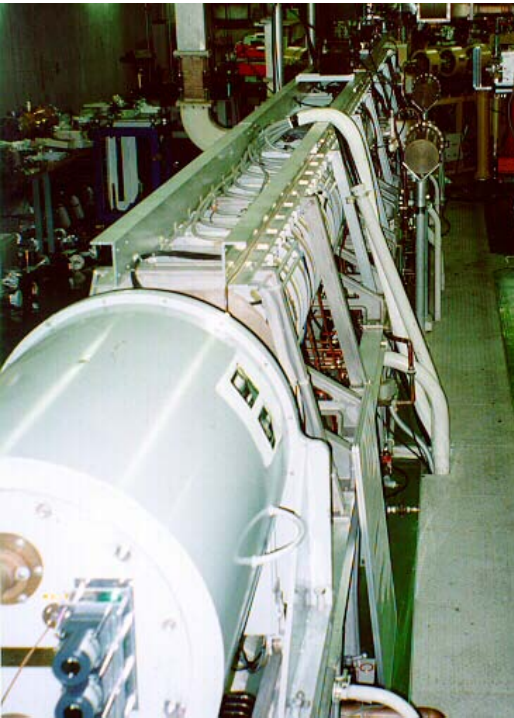
阪大産研の赤外FEL開発

- 赤外FEL開発の開始 ('89)
- 最初のFEL発振 32-40 μm ('94)
- Gain, loss 測定 ('95)
 - 58 %, 6 % @40 μm
- 長波長化のための改造 ('96)
 - 目標発振波長 > 150 μm

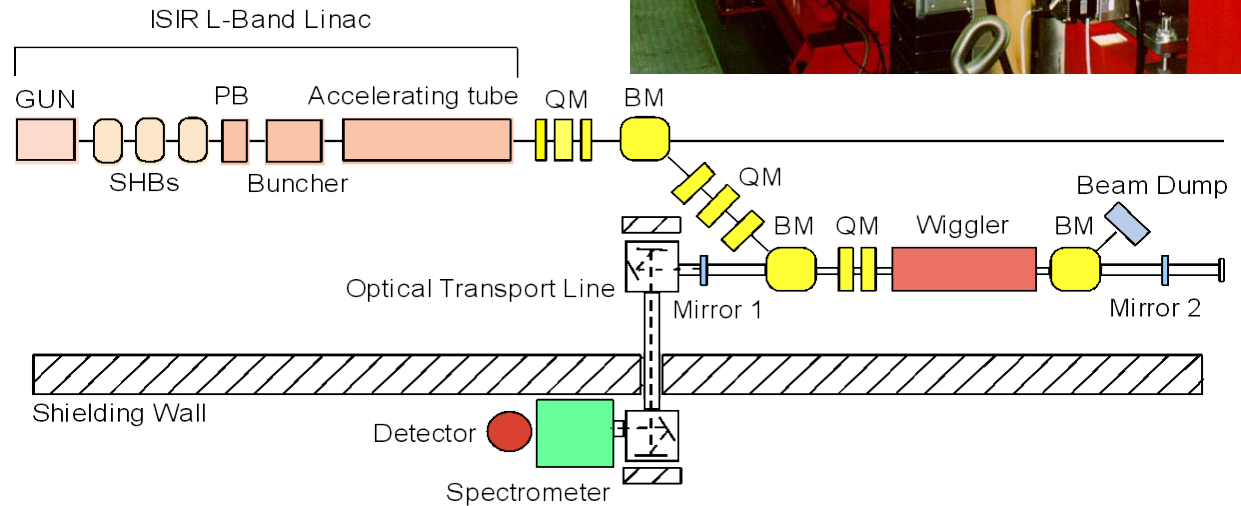


- 発振波長の拡大 21-126 μm ('97)
- RFライナックベースのFELでは最長波長での発振150 μm ('98)
- FEL出力飽和は実現できず
- 問題点:
 - ライナックの安定度が不十分
 - マクロパルス長が短い (~ 2 s)
 - Lバンド加速管の filling time が長い (~ 2 s)
 - 正味の増幅回数が50に制限

FELの構成



, Nd-Fe-B
 $L_w=1.92\text{ m}$, $w_w=60\text{mm}$, $N_w=32$
 $\text{gap}=120\text{-}30\text{mm}$, $K=0.013\text{-}1.472$



:
 with a
 plane grating (7.9 grooves / mm)
 :

$E_{\text{max}}=40\text{ MeV}$, $L_{\text{bunch}}=20\text{-}30\text{ ps}$

Single bunch operation using the three
 stage sub-harmonic buncher system
 (SHB:2 108MHz+1 216MHz)

max. 91nC/bunch

Lバンドライナック改造の概要

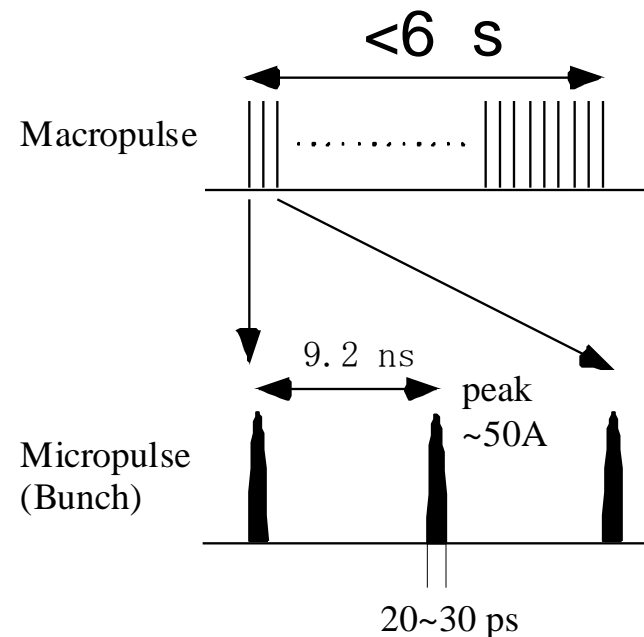
- 2002年にライナック改造のための予算が認められた
- 目的
 - 高安定化と再現性
 - ユーザー実験のための簡便な操作性
- 改造の方針
 - ライナックの基本構成要素(加速管、電磁石、真空系)はそのまま利用
 - 計算機制御の導入
 - ほとんどすべての電源類(クライストロンとモジュレータ電源を含む)の更新
- クライストロンとパルスモジュレータ
 - ノーマルモード: 4 s and 30 MW
 - 長パルスモード(FEL用): 8 s and 25 MW
- FEL開発は一時中断

FEL発振実験用マルチバンチモード

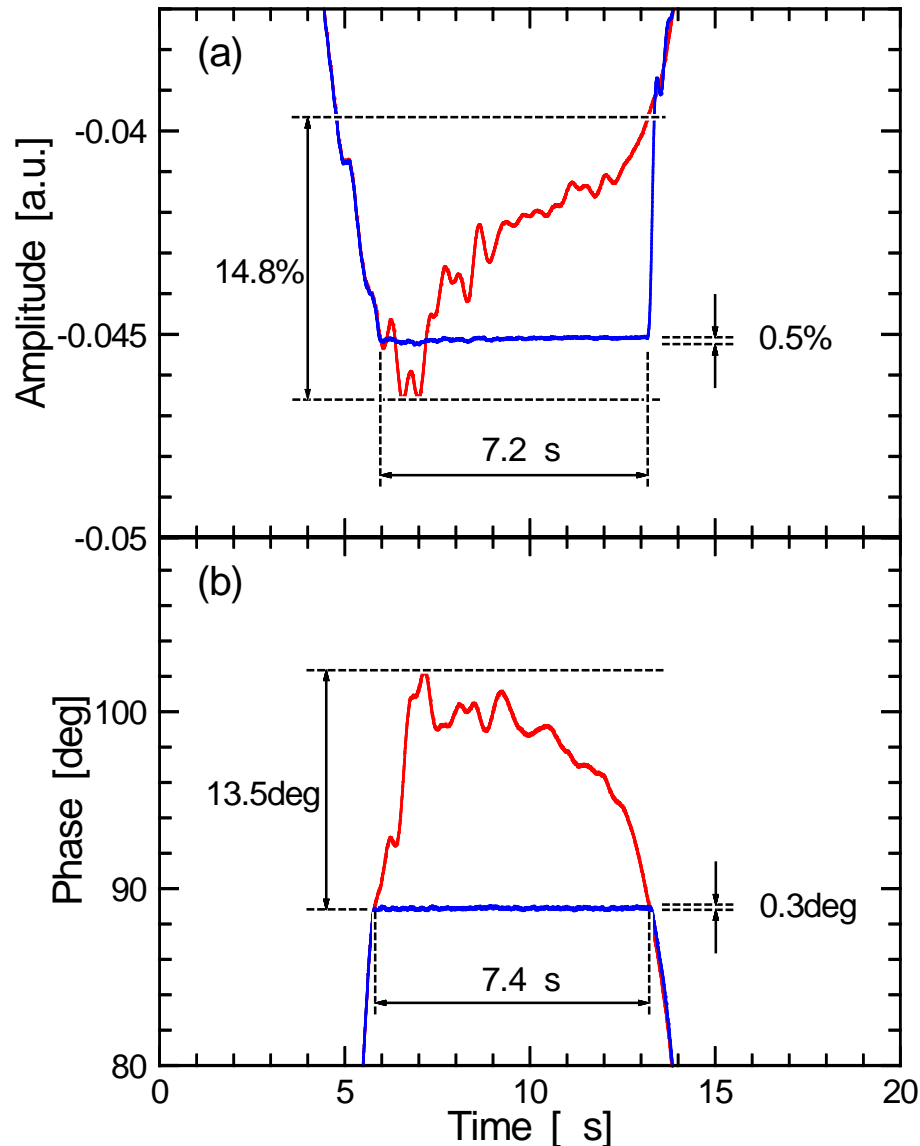
- ◆ 3段式SHBのうち、2番目の 108 MHz 空洞と3番目の 216 MHz 空洞を利用
- ◆ Klystron モジュレータを長パルスモードで動作
- ◆ 熱陰極電子銃から8 sの長パルス電子ビームを入射



Electron beam	
energy	11-23 MeV
accelerating freq.	1.3 GHz
bunch spacing	9.2 ns
repetition	< 30 Hz
macropulse length	< 6 s
energy spread	1.5-5 %
charge per bunch	< 2 nC
bunch length	20-30 ps
peak current	< 50 A
norm. emittance	100-150 mm mrad

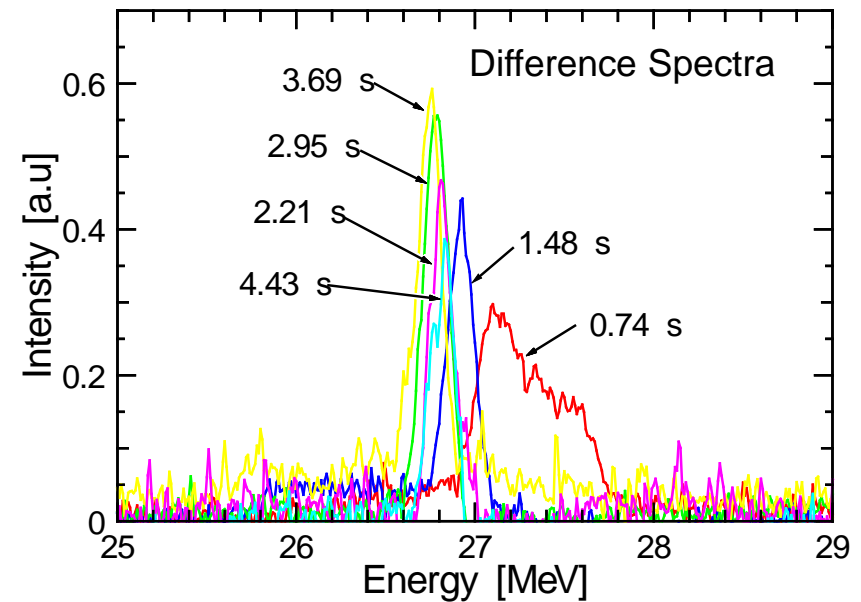
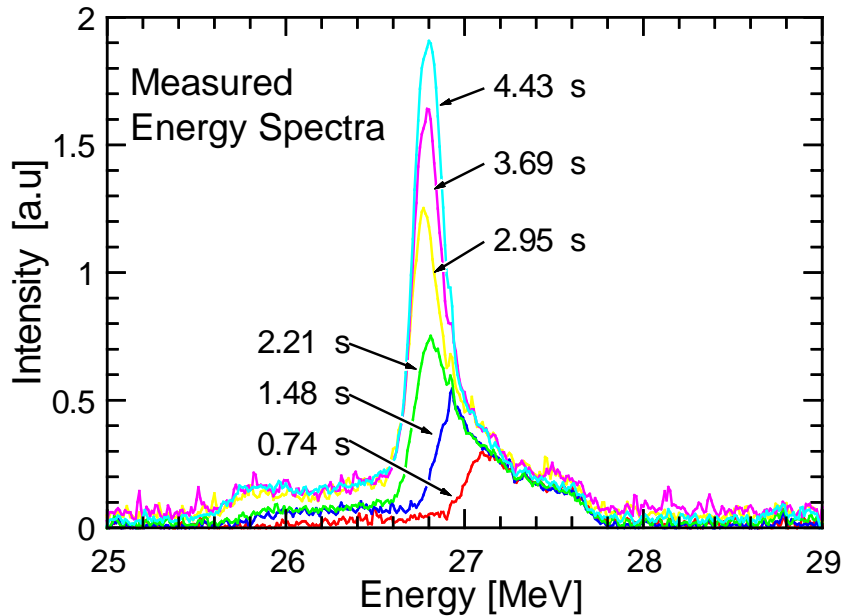


振幅と位相の同時補正

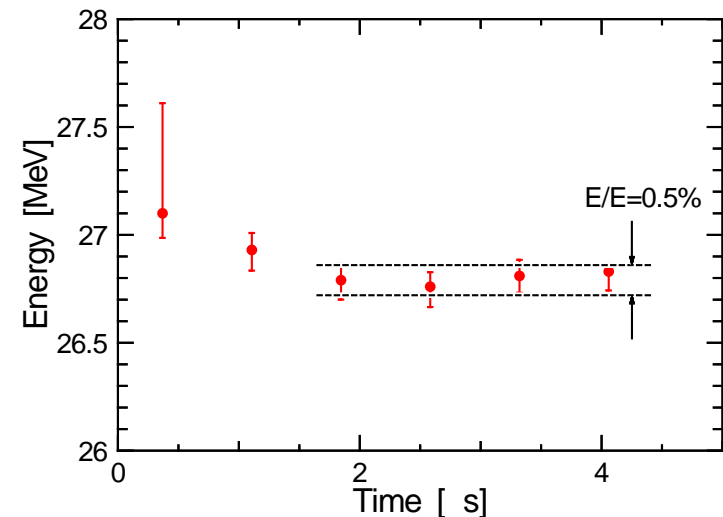


- ◆ 長パルスモード時のRF出力の(a) 振幅 と (b) 位相の変化
- ◆ Feed forward 制御なし
- ◆ Feed forward 制御あり
 - ◆ 数回の反復補正
- ◆ 反復補正後の変化
 - 振幅: 14.8 % => 0.5 %
 - 位相: 13.5 deg => 0.3 deg

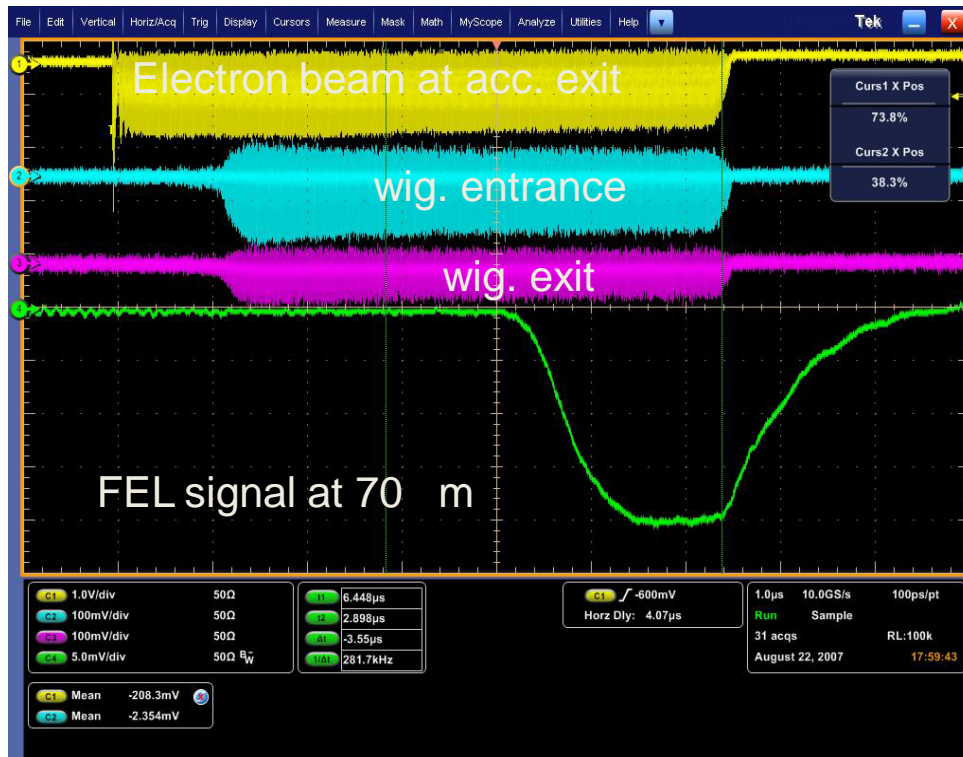
長パルスビームのエネルギースペクトル



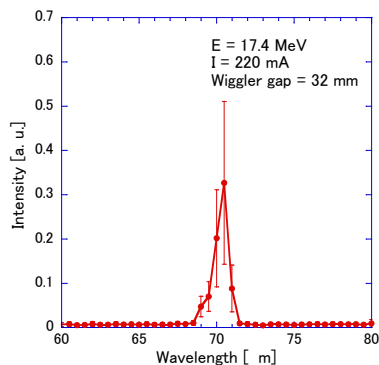
- ◆ 定常モード運転時 (SHBなし) のエネルギースペクトルと時間差分スペクトル
 - ◆ ビームエネルギーが定常状態に達するまでの時間: 2 s
 - ◆ 加速管の filling time と整合
- ◆ SHB システムを用いるマルチバンチモードも同様にビーム調整が完了
- ◆ FEL発振実験への準備が整った



ライナック改造後のFEL発振



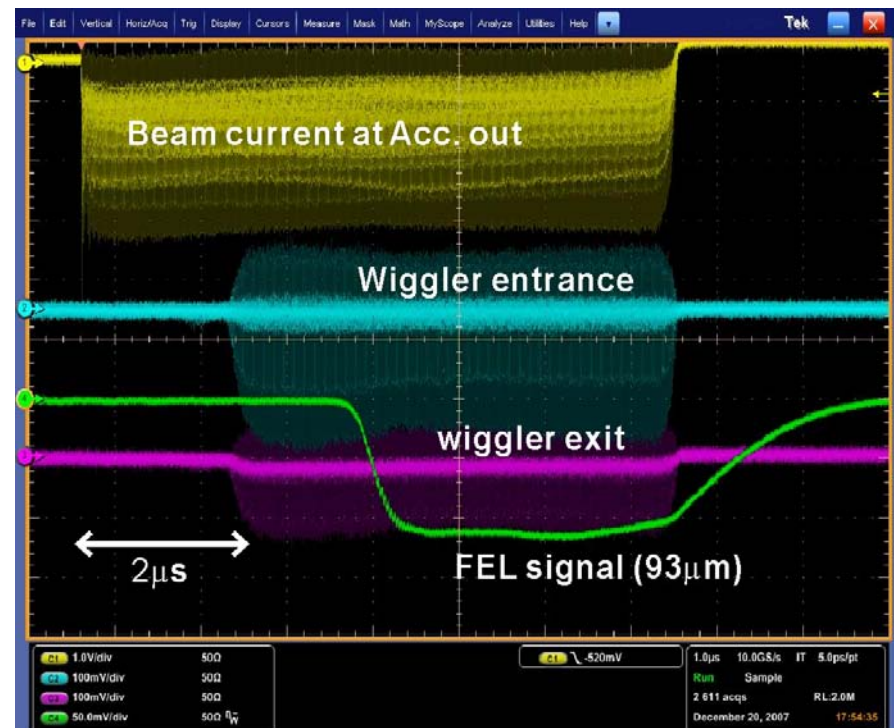
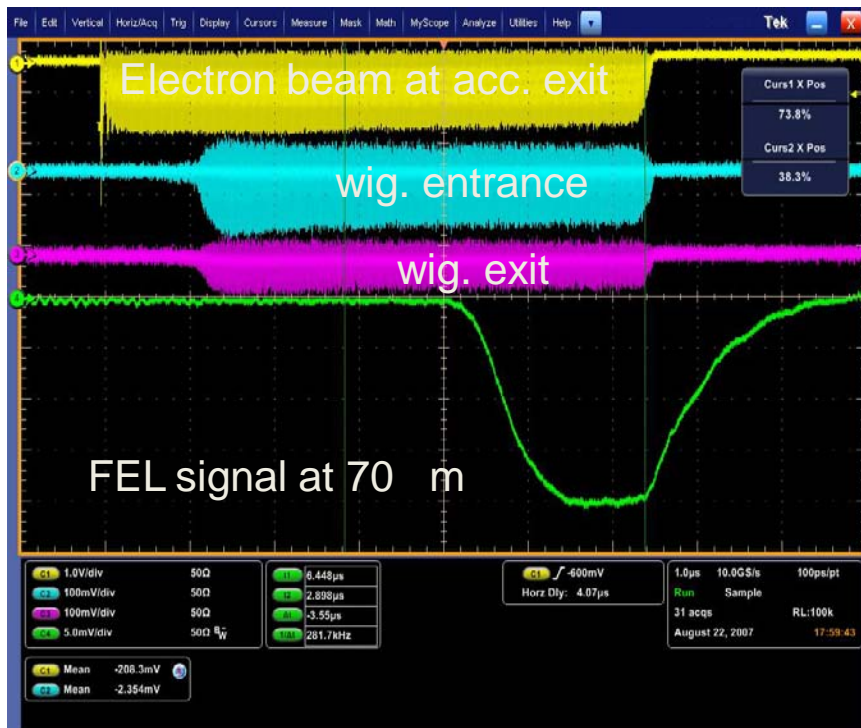
- ◆ ビームエネルギー: 17.4MeV
- ◆ ビーム電流: 220mA
- ◆ Wiggler磁極間隔: 32mm
- ◆ 発振に寄与する電子パルス長: 5 ns
- ◆ 発振波長: 70 nm
 - ◆ プリアンプなし
 - ◆ 3 cm Teflon blockにより光減衰
- ◆ 推定光強度(検出器入力):
 - ◆ 200W(マクロパルスピーク)
 - ◆ 200kW(ミクロパルスピーク)
- ◆ その後の実験により
 - ◆ 光強度→数倍
 - ◆ 波長範囲拡大: 70-100 nm



Gain: 20-30 %
Loss: 6 %

出力飽和の達成

- 電子銃出力電流: $I_{inj}=220\text{mA}$
 - ➔ $I_{inj} \sim 600\text{mA}$ (Macro-pulse length: $\sim 7.6\text{ s}$)
- Ge:Ga半導体検出器 + Optical attenuator (Teflon block)



波長可変性

- 16MeVの電子ビームでFEL発振波長を掃引(左図)
 - ウイグラーギャップ: 30~35mm
 - 検出器: 焦電素子、減衰材: テフロンブロック
 - 発振波長を107~74 μm で連続的に変化
- 12.5~20.5MeVで波長25~140 μm をカバー(右図)

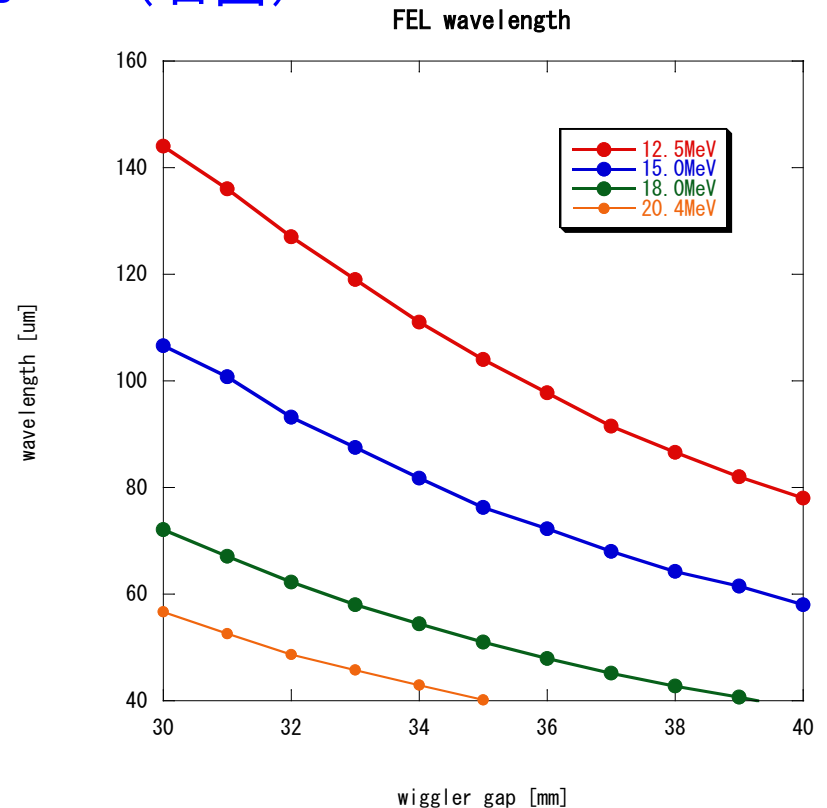
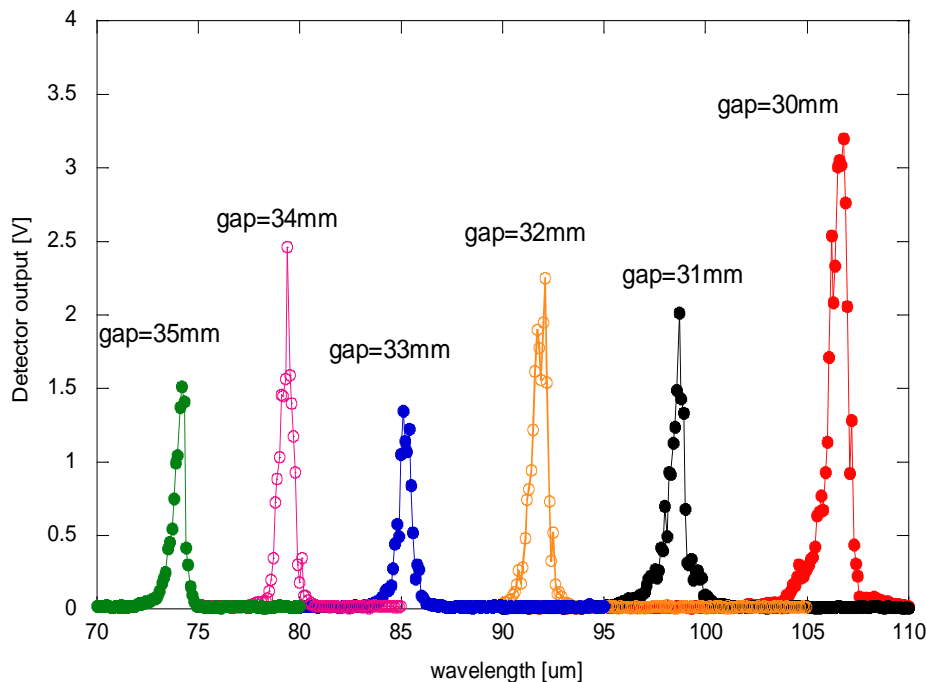
FELIX: 4-250 μm

FELBE: 4-200 μm

CLIO: 3-150 μm

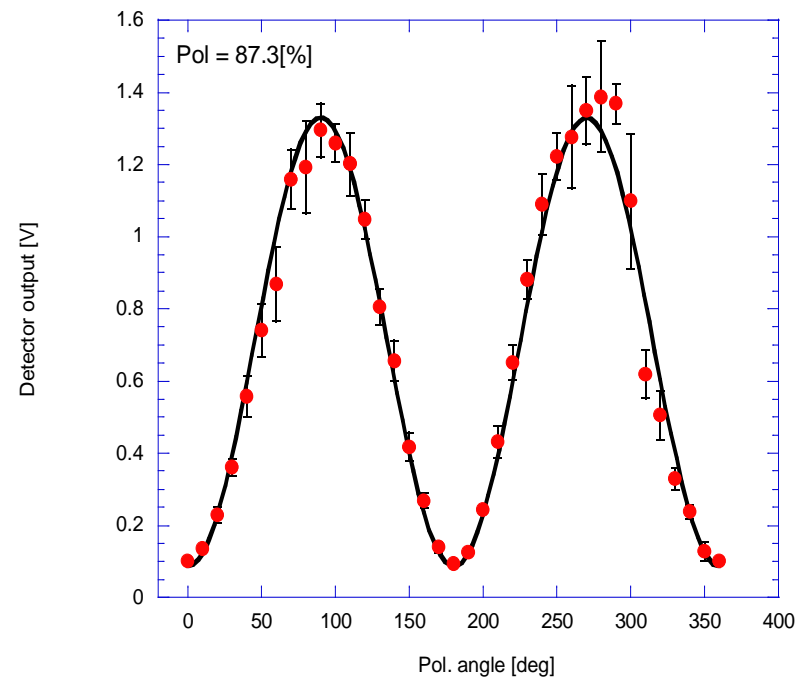
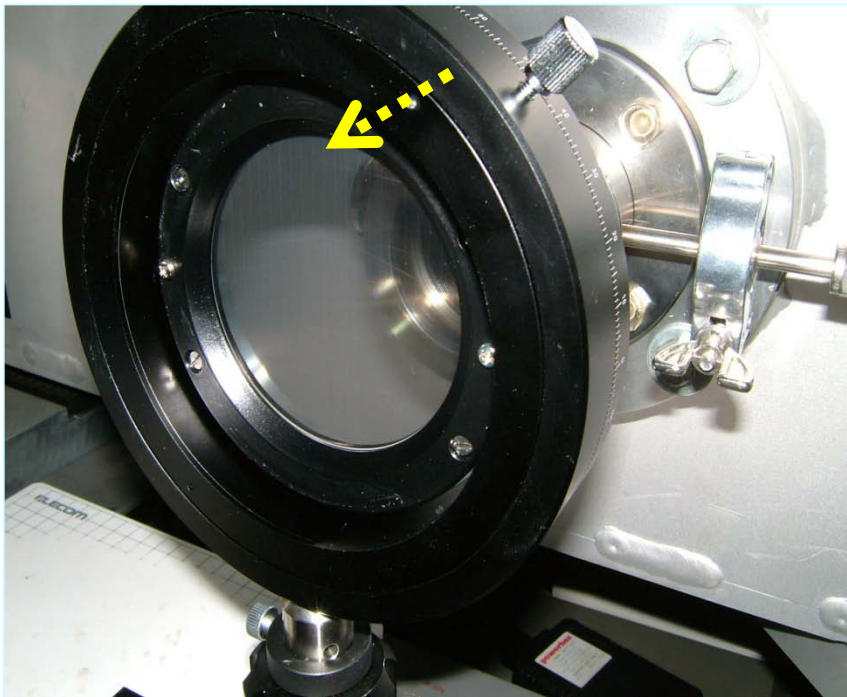
UCSB: 63 μm -2.5mm

KAERI: 100-300 μm



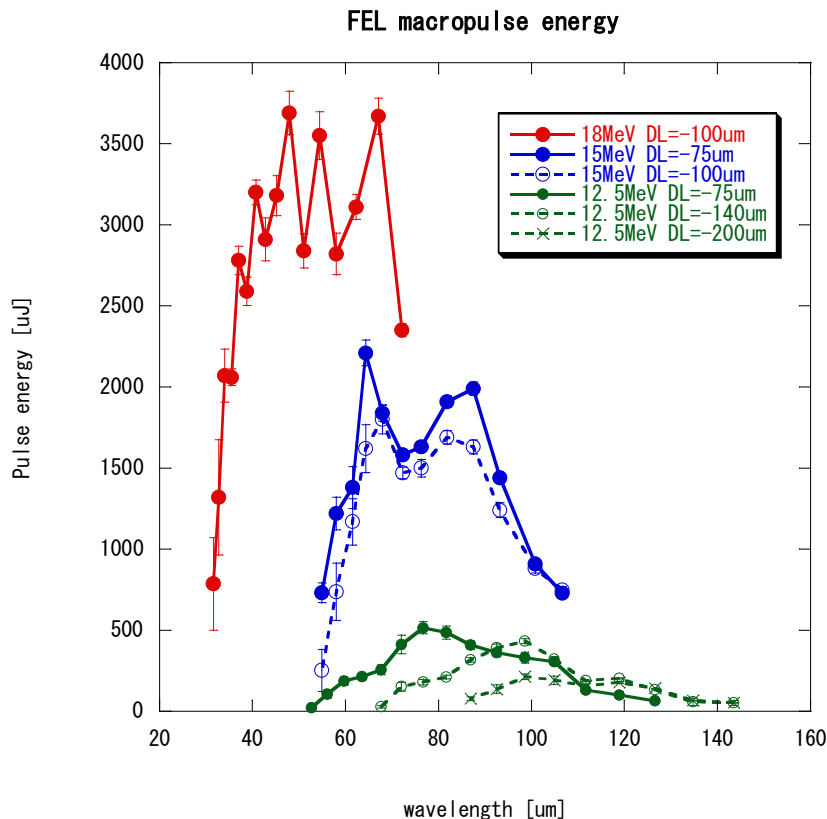
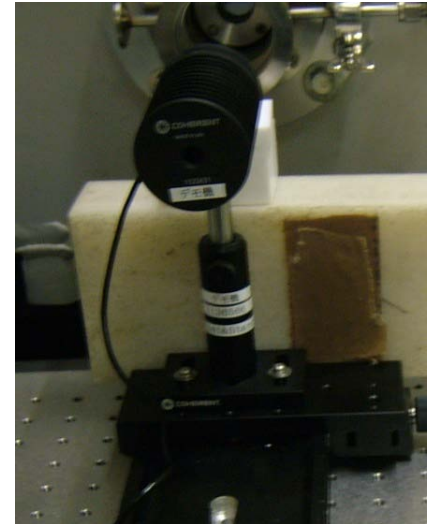
の偏光特性

- 分光器出力窓からのFEL光の偏光度を評価
 - ワイヤーグリッド偏光子 (10 m diameter, 25 m spacing)
 - 10° ステップで偏光子を回転、焦電検出器でFEL出力を測定
 - 偏光度: 87.3% → 平面ウィグラーによる水平偏光の確認



出力の評価

- 分光器窓からの取り出される光出力
 - エネルギーセンサー(コヒーレント、J-25MB-LE)を使用
 - 真空窓:ダイヤモンド+ダイヤモンド
 - 分光器窓からの取り出しエネルギー:
最大～3.7 mJ/マクロパルス@67 m
 - マクロパルス: >1kW(パルス幅～3 s)
 - マイクロパルス: >0.5MW(パルス幅～20 ps)



- 光共振器内に蓄積される光パルス
 - 光共振器からの出力穴結合度:
～3%@67 m
 - 推定蓄積パワー: ～15MW
- 共振器損失のほとんどが回折損失
 - 結合度の最適化により出力増大が可能

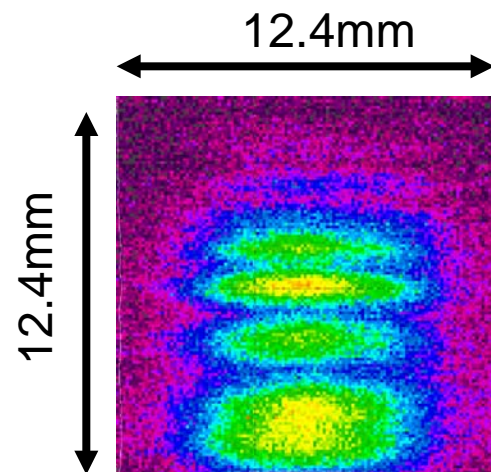
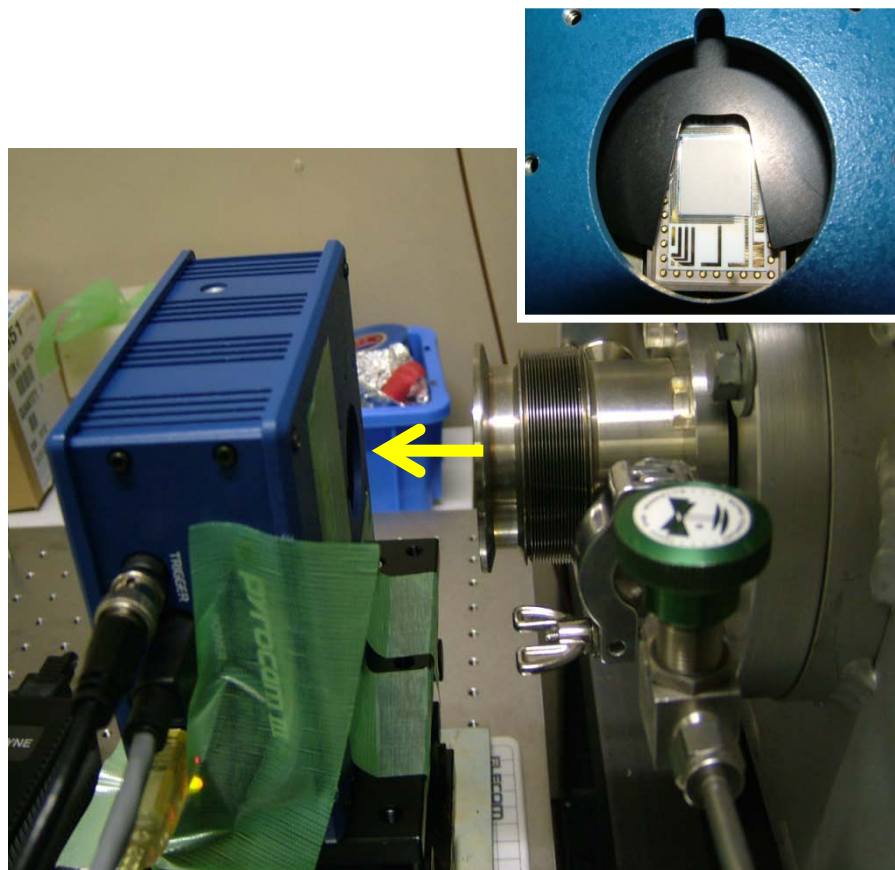
の出力波形とその安定性

- FEL波長: 105 m
- 検出器: Ge:Ga検出器
- 共振器長: Gain最大位置
- 測定時間: 連続12分間中の30秒

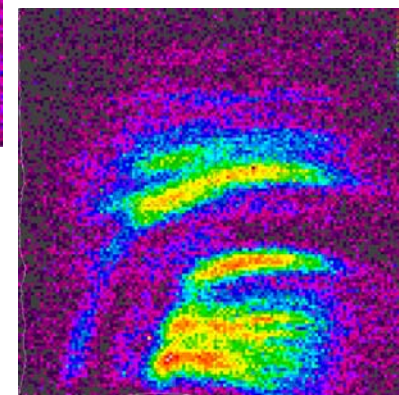


イメージング

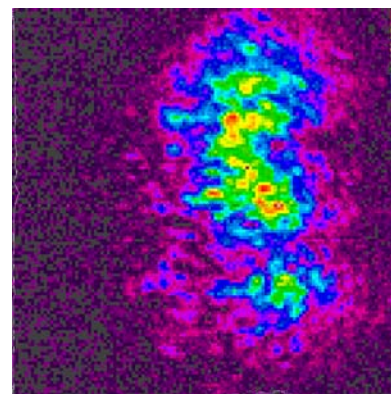
- パイロカム (Pyrocam III, Ophir-Spiricon Inc.) による、FELのプロファイル測定
- (Number of elements: 124x124, Pixel size: $85 \times 85 \text{ } \mu\text{m}^2$, Element spacing: $100 \text{ } \mu\text{m}$)



■ FEL profile



■ Metal clip image

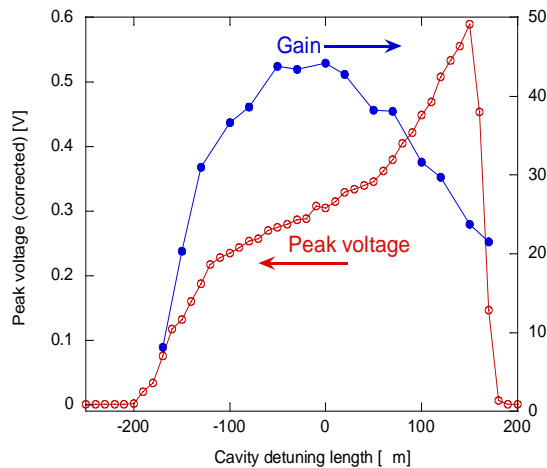


■ Paper image (left: wet, right: dry)

特性

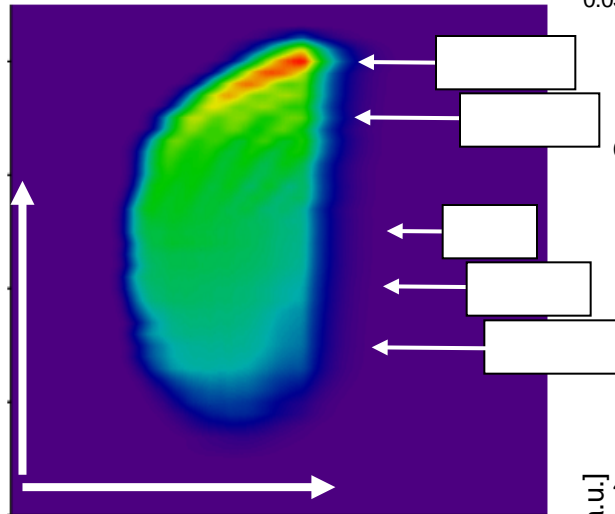
- 光共振器長を変化させたときの (Detuning)、FEL時間プロファイルと波長スペクトルの変化。
 - 発振波長= 105 m
- GeGa検出器出力波形より、増幅利得と共振器損失を算出。
 - Gain(最大): 約45% Loss: 8~9.5%
- 波形の2Dプロットで規則正しい振動が見える

出力ピーク値と利得

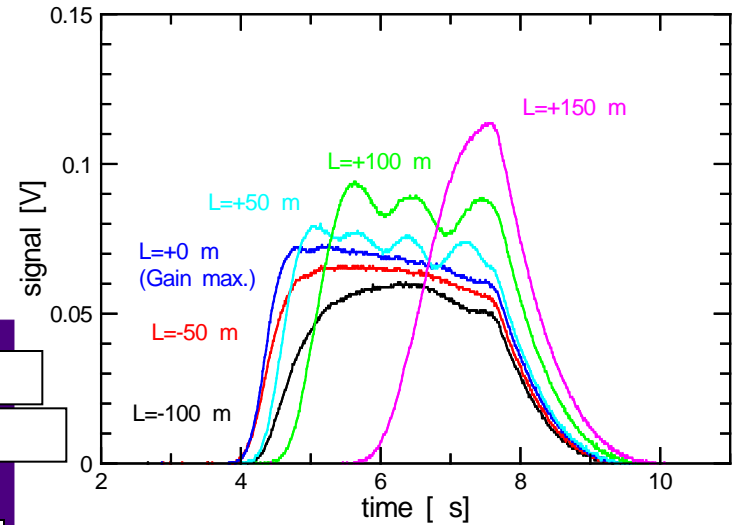


横軸は相対的な共振器長の変化量。

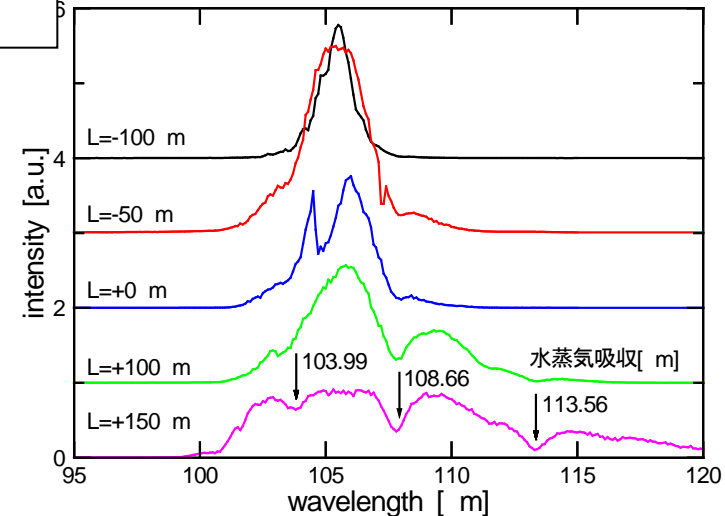
波形の2Dプロット



検出器出力波形



波長スペクトル 波形積分値

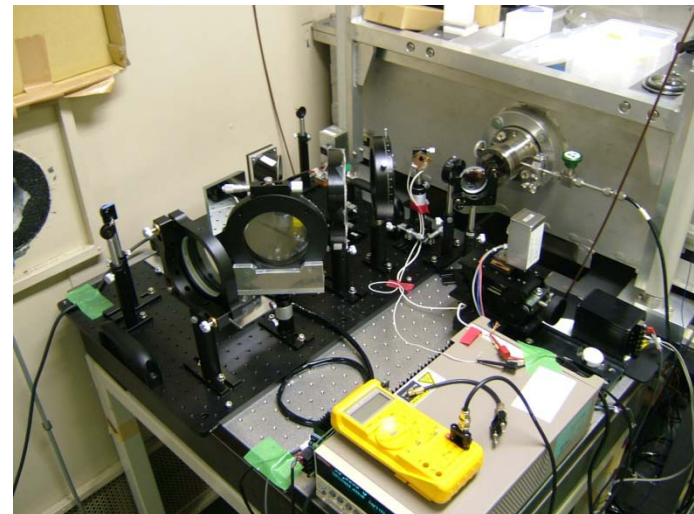
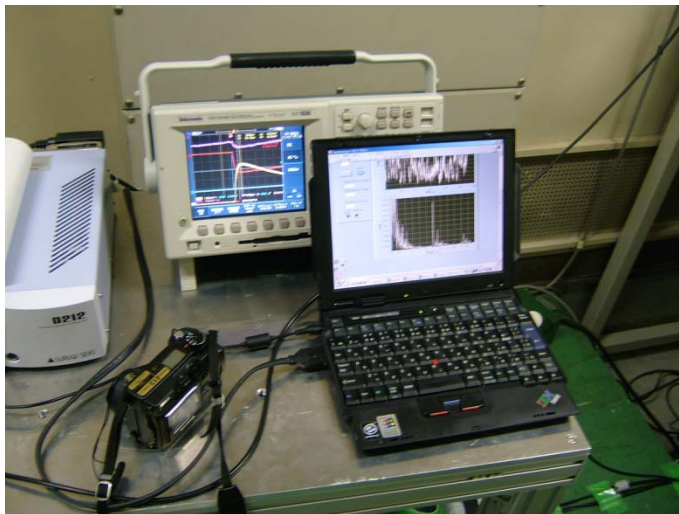


$$0.1875 / 0, 0.0225 0$$

$$8.333 \text{ --- } 8.333 \frac{180}{32 \ 105} 0.446$$

高強度テラヘルツレーザー利用実験の開始

- 平成20年度よりFELの試験利用を開始した。
 - － テラヘルツ波による半導体中の不純物拡散制御（阪大産研、白井先生）
 - － テラヘルツ帯非線形光学効果の研究（阪大レーザー研、長島先生）
 - － テラヘルツ領域における癌凍結組織の透過スペクトル計測（福井大、三好先生）



まとめ

- 阪大産研のLiバンド電子ライナックを用いた赤外自由電子レーザーは、ライナック改造後のFEL発振に成功、出力飽和を達成し、波長領域を拡大。
- FEL出力の特性評価
 - FEL 発振波長: 25~144 μm (順次波長領域を拡大)
 - スペクトル幅: 1~2%
 - 偏光度: ~87%(水平偏光)
 - パルス幅: ~3 ps
 - FEL出力: ~3.7 mJ/pulse @67 μm
 - >1kW(マクロパルスピーク)
 - >0.5MW(マイクロパルスピーク)

まとめ2

- FEL出力の特性評価(続き)
 - FEL利得: ~45%
 - 共振器損失: 8~9.5%
- テラヘルツ領域で実用化された高強度自由電子レーザー
 - 日本で唯一、世界にも数台

今後の展開

- FEL発振波長領域の拡大
- 高出力テラヘルツ波を活かした利用拡大

阪府大・阪大放射線研究施設合同研究会
平成22年2月5日
大阪府立大学産学官連携機構先端科学研究センター

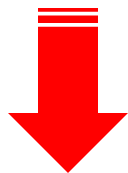
短パルス電子ビーム利用 に関する研究

吉田陽一

大阪大学・産業科学研究所

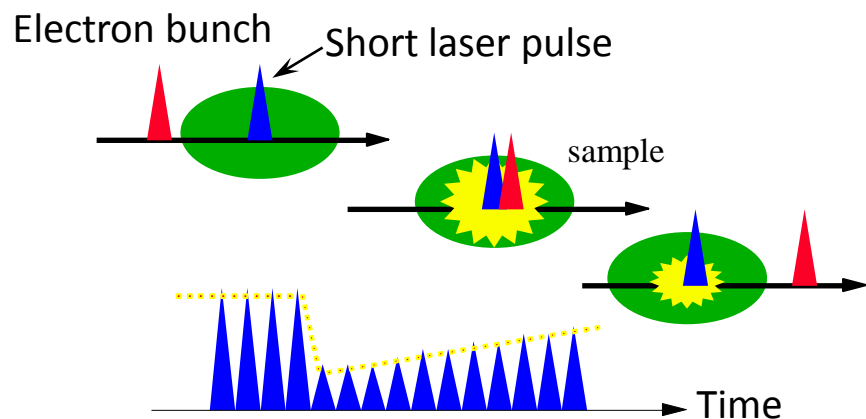
Topics

フェムト秒時間分解能を有するパルスラジオリシスの開発
フェムト秒時間領域での放射線化学の研究



- (1) 水和電子生成過程の観測
- (2) ドデカン中のジェミネートイオン再結合における新しい現象の観測

パルスラジオリシス



Time resolution of pulse radiolysis:

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(t-x)^2}{2\sigma^2}} g_l(t) dx$$

$$\sigma = \sqrt{\delta t_{e-beam}^2 + \delta t_{laser}^2 + \delta t_{jitter}^2}$$

$$g_l(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ \frac{ct}{L(n-1)} & 0 < t < \frac{L}{c}(n-1) \end{cases}$$

ビームによる

サンプルによる

$$g(t) \cong \sqrt{\delta t_{e-beam}^2 + \delta t_{laser}^2 + \delta t_{jitter}^2} + (n-1) \frac{L}{c}$$

Ex.

1.1ps for 1mm-thick H₂O

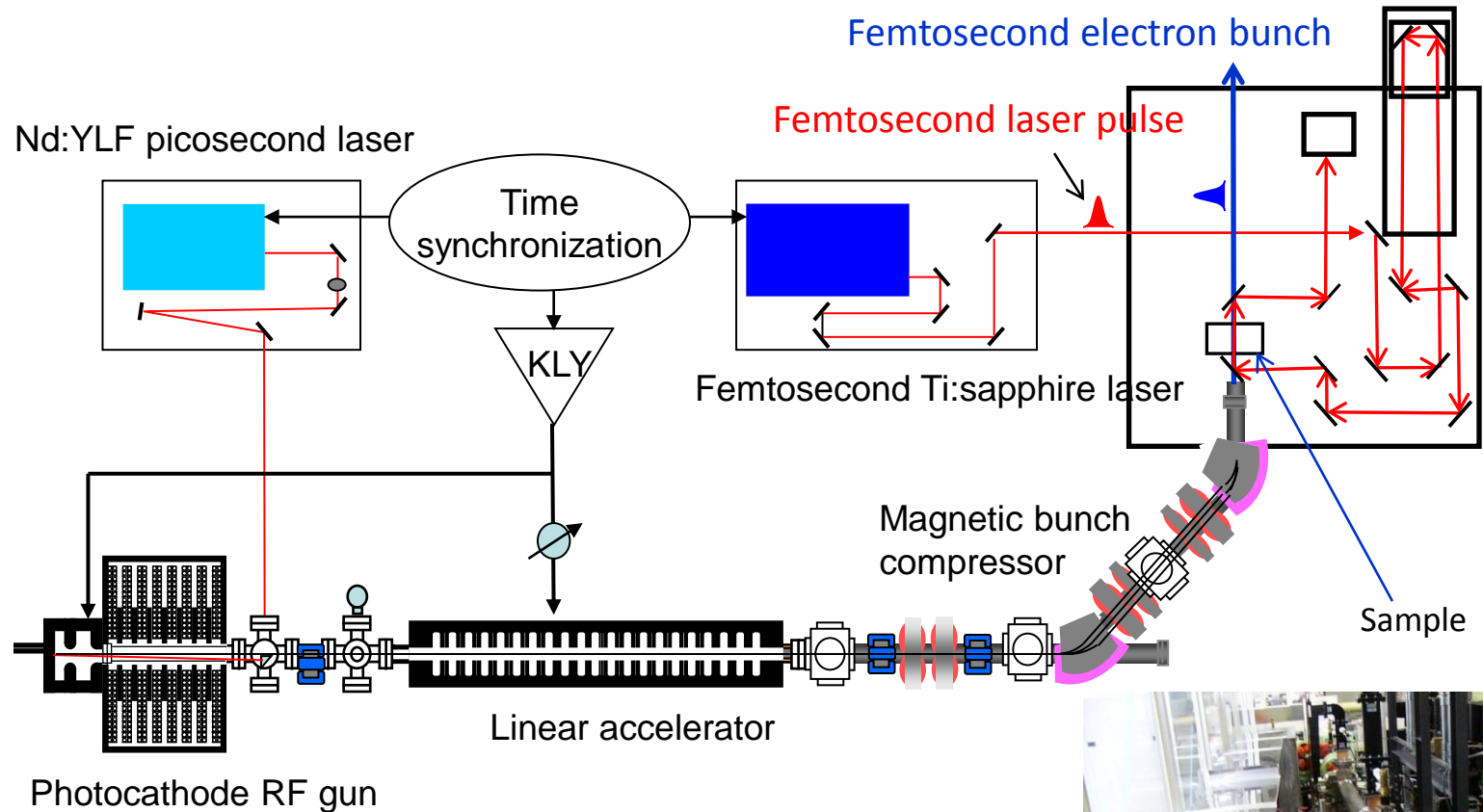
高時間分解能パルスラジオリシスを実現するためには、

短パルス電子ビーム、低ジッター、薄いサンプルセル

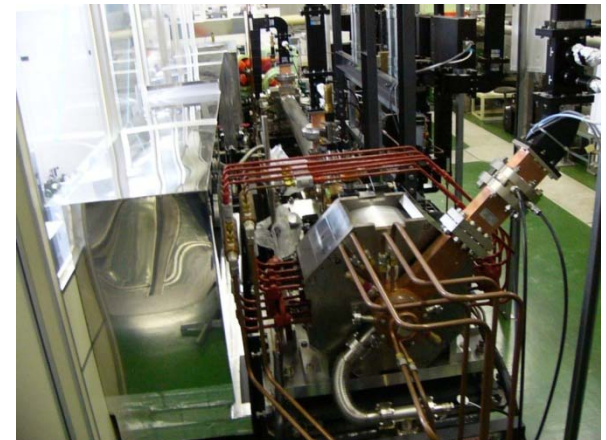


低電荷量、高安定な小さい電子ビームの実現

フェムト秒パルスラジオリシス



e^- bunch: 100 ~ 400 fs in rms@0.2 ~ 1 nC
Beam size: 300 ~ 500 mm in diameter
Laser pulse: 78 fs in rms@1mJ,
Time jitter: <100 fs



レーザーと加速器システムの安定化

温度の安定化、湿度の制御

レーザーシステムの移動(加速器の近傍に)

RFとレーザーの時間同期回路の改良



- ・フェムト秒レーザーの出力安定度: 0.9%(ダブルパルス法)
- ・レーザーとRFの時間同期ジッター: <100fs
- ・電子ビームの電荷量安定度: 1.7%
- ・ビーム位置の変動: 75 μ m (FWHM)
- ・ビームサイズの変動: 50 μ m (FWHM) @450 μ m サイズ

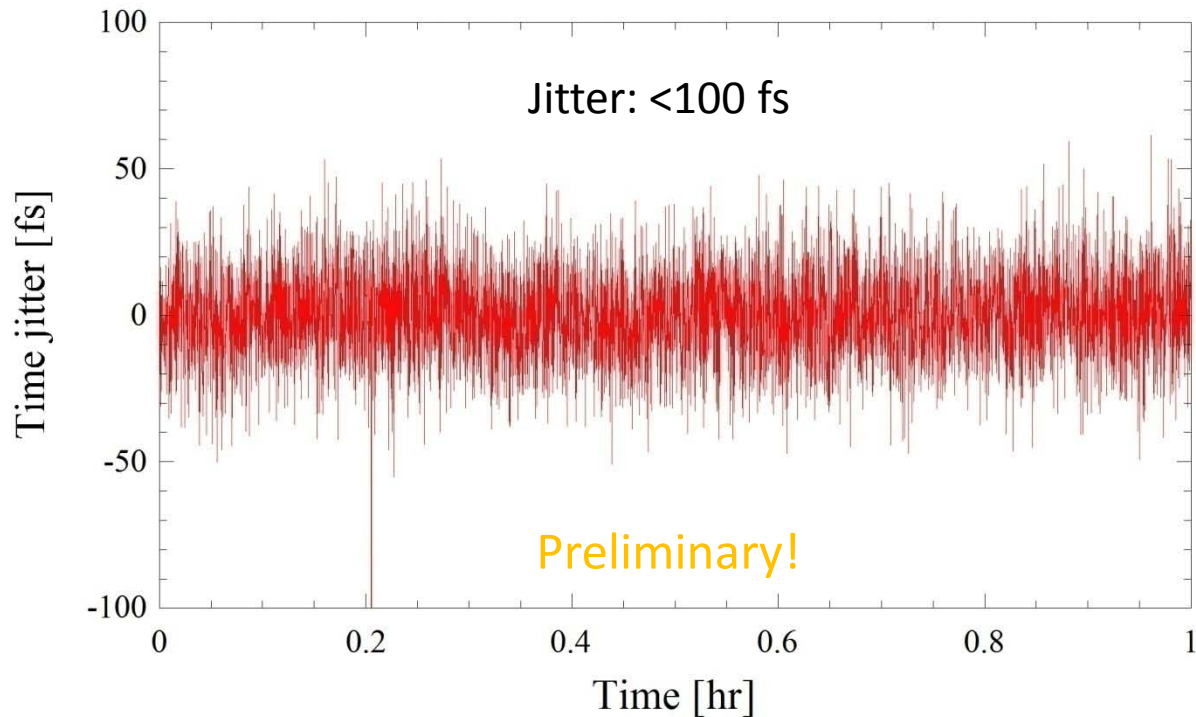


ODの変動:
~ 0.003

安定な電子ビームとレーザーパルス発生の実現!

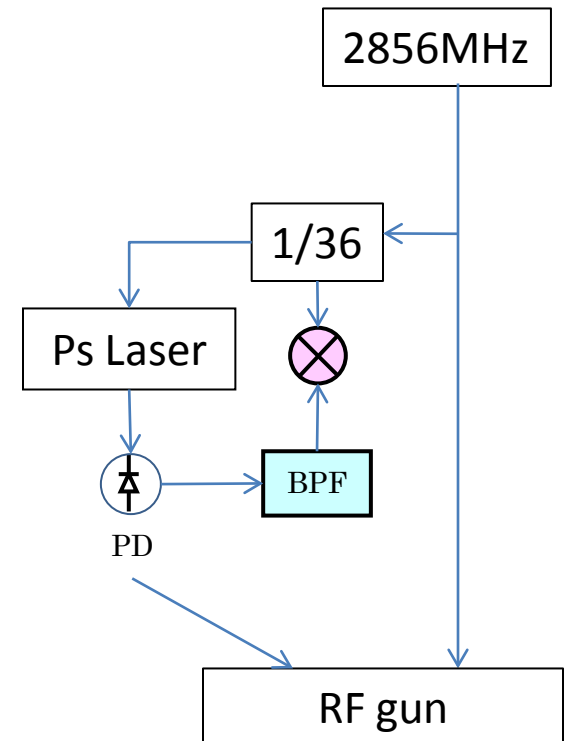
Time jitter between laser output and RF

By phase detection technique

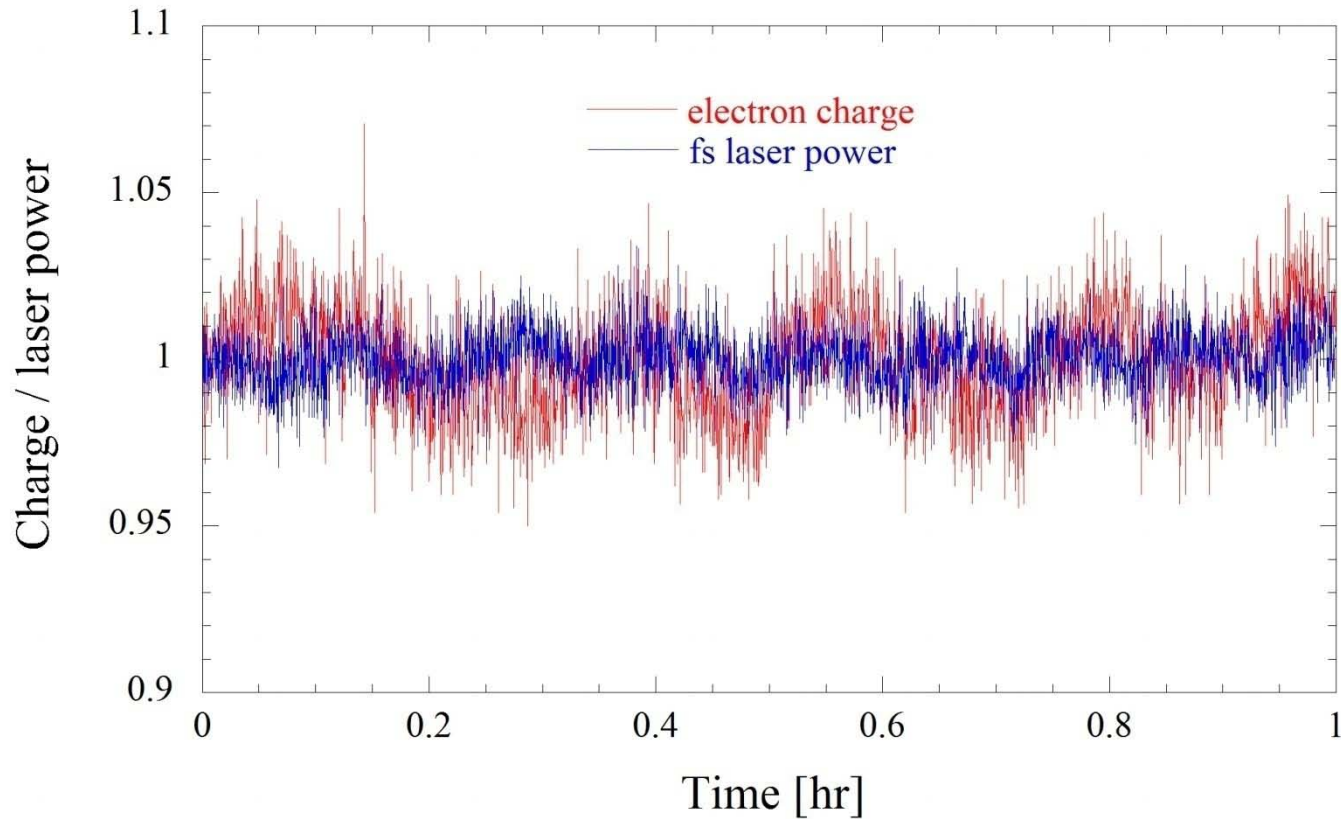


by controlling the temperature & air shower,
using the stable LD

Synchronizing the laser to
the accelerating RF

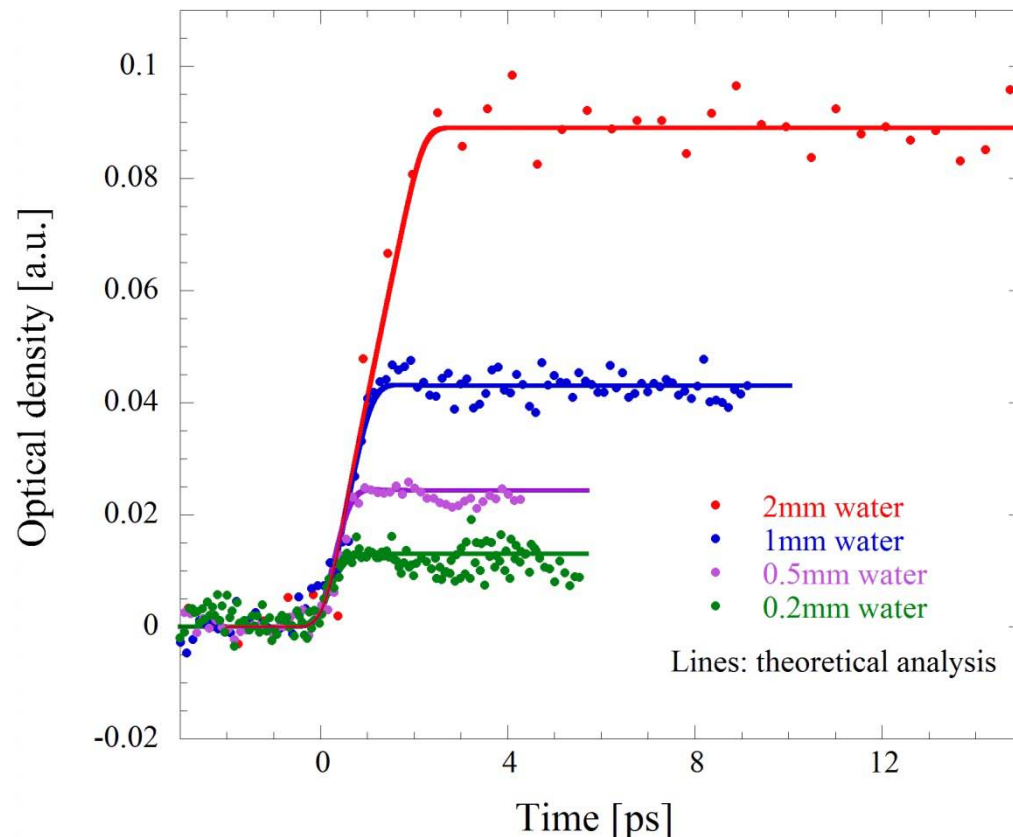


Stabilities of electron and laser pulses



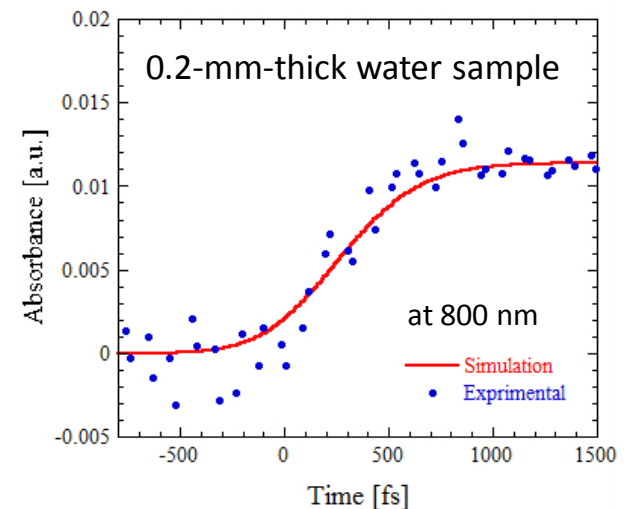
- Power stability of femtosecond laser pulse: 0.9 %
- Charge stability of femtosecond electron pulse: 1.7 %

Transient absorption of hydrated electron in thick water sample



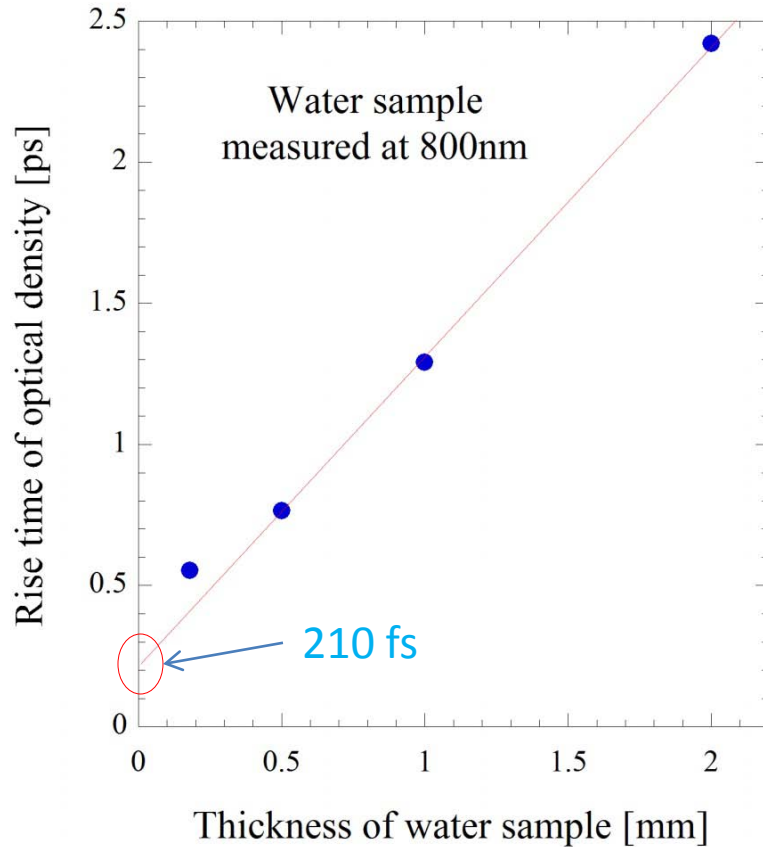
Experimental conditions:

e^- bunch: 200 fs in rms@0.3 nC
Laser pulse: 78 fs in rms
Laser wavelength: 800 \pm 6.5 nm



0.2mmの薄いセルにも高いS/Nを得ることに成功!

Time resolution



Experimental conditions:

e⁻ bunch: 200 fs in rms@0.3 nC

Laser pulse: 78 fs in rms

Time jitter: <100 fs

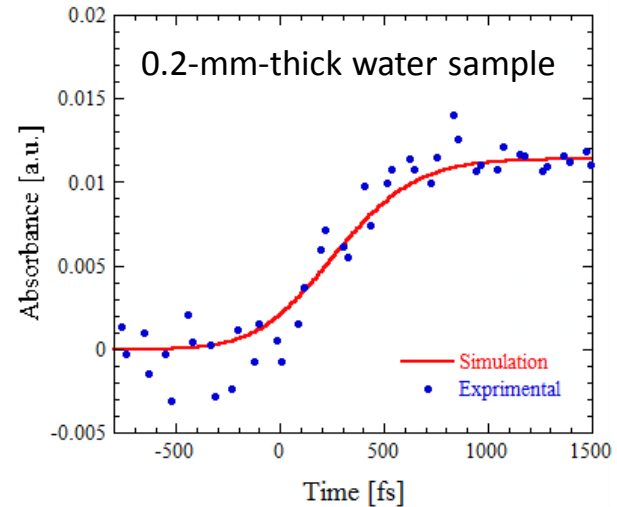
$$\sqrt{\delta t_{e-beam}^2 + \delta t_{laser}^2 + \delta t_{jitter}^2} \approx 250 \text{ fs}$$

Time resolution of pulse radiolysis:

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(t-x)^2}{2\sigma^2}} g_l(t) dx$$

$$\sigma = \sqrt{\delta t_{e-beam}^2 + \delta t_{laser}^2 + \delta t_{jitter}^2}$$

$$g_l(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ \frac{ct}{L(n-1)} & 0 < t < \frac{L}{c}(n-1) \end{cases}$$



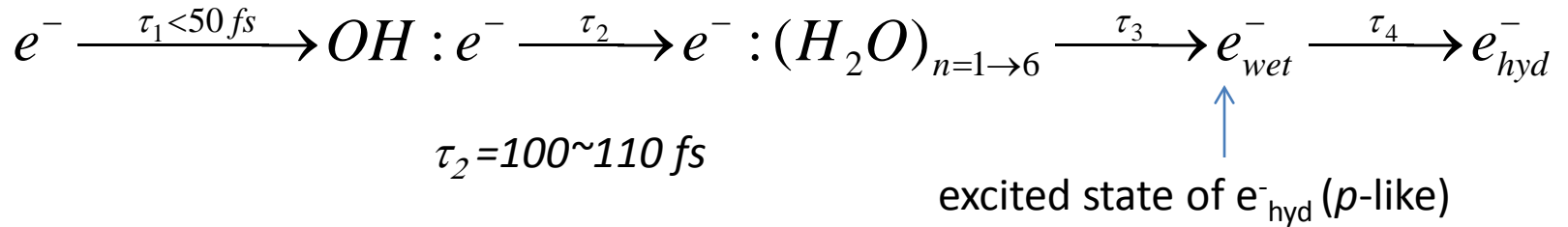
フェムト秒時間分解能(～250fs)を達成。

Hydrated electron

The hydrated electron was first discovered in 1962 by **radiolysis**.
Hart, 1962



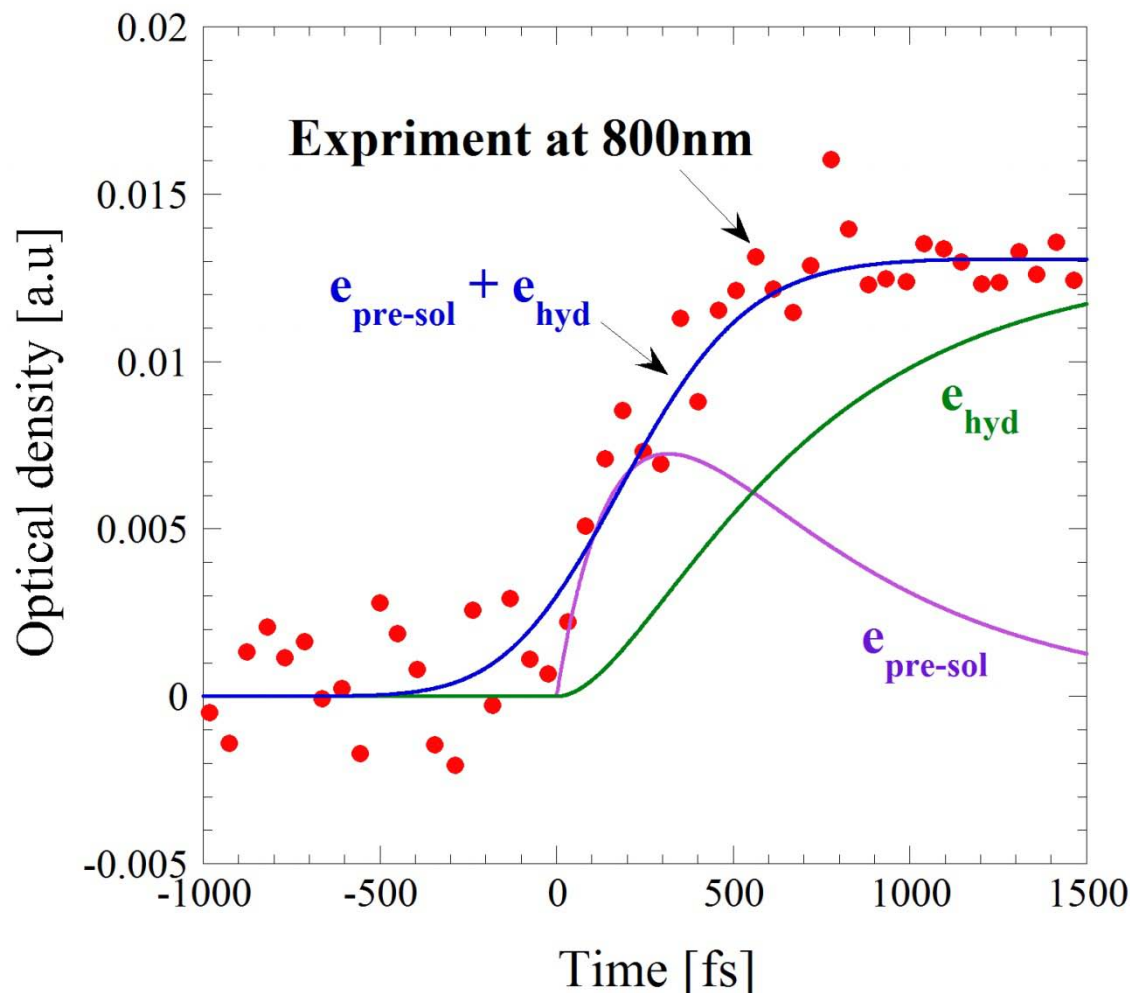
In the photon-ionization,



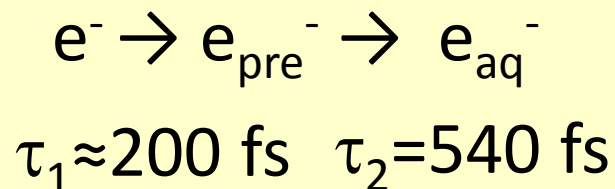
R. Laenen et al, PRL 85, 50(2000)

λ_{pump} (nm)	E (eV)	τ_3 (fs)	τ_4 (fs)	ref
312.5	7.9	180 ± 40	540 ± 50	Long, 1990-1991
310	8.0	110	240	Migus, 1987-1991
282	8.8	180 ± 50	540 ± 80	Reuther, 1996
390	9.5	150 ± 50	500 ± 150	McGowen, 1994
200	12.4		560	Lian, 2005

First observation of hydrated electron kinetics in femtosecond time region



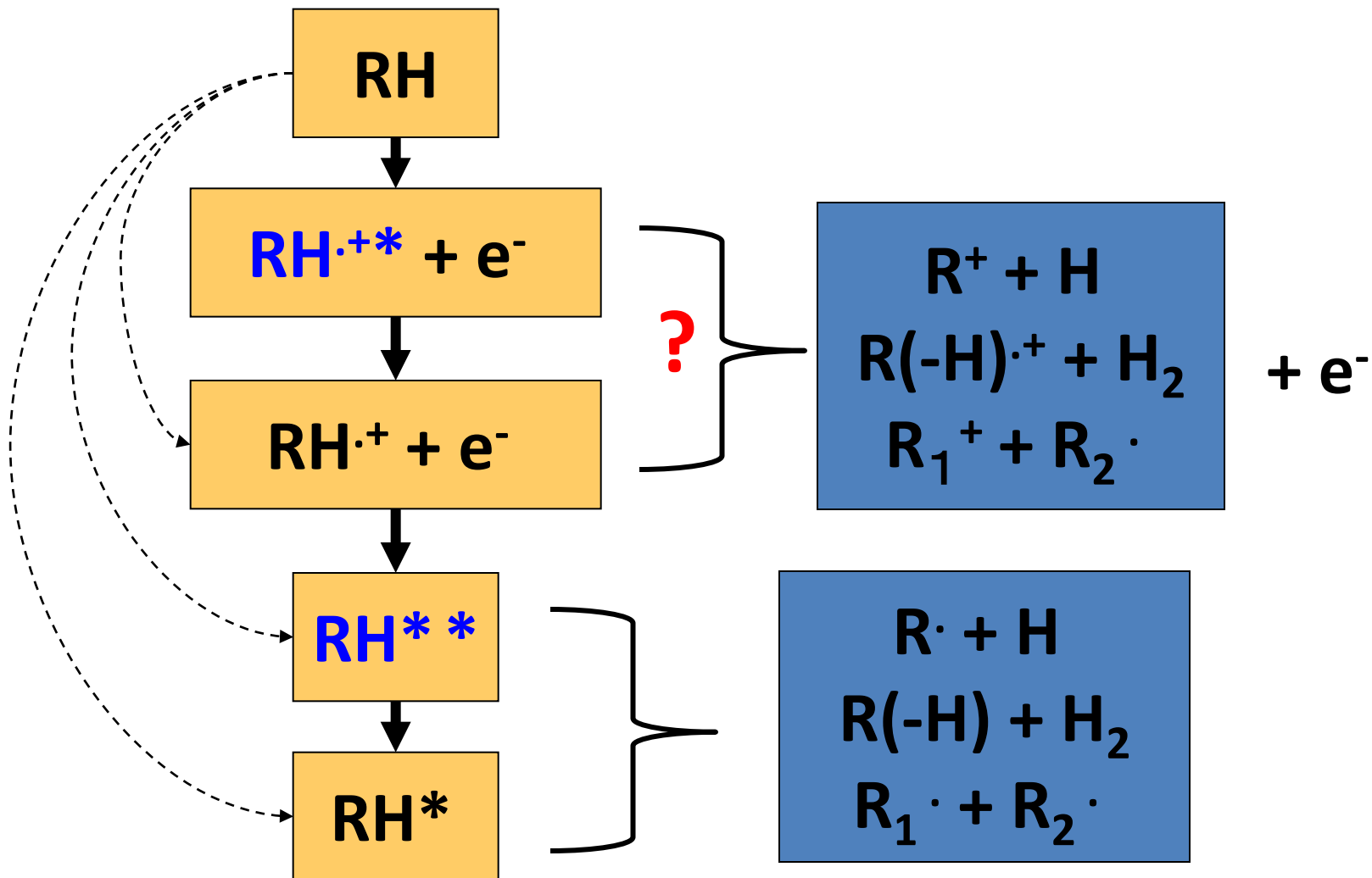
In pulse radiolysis,

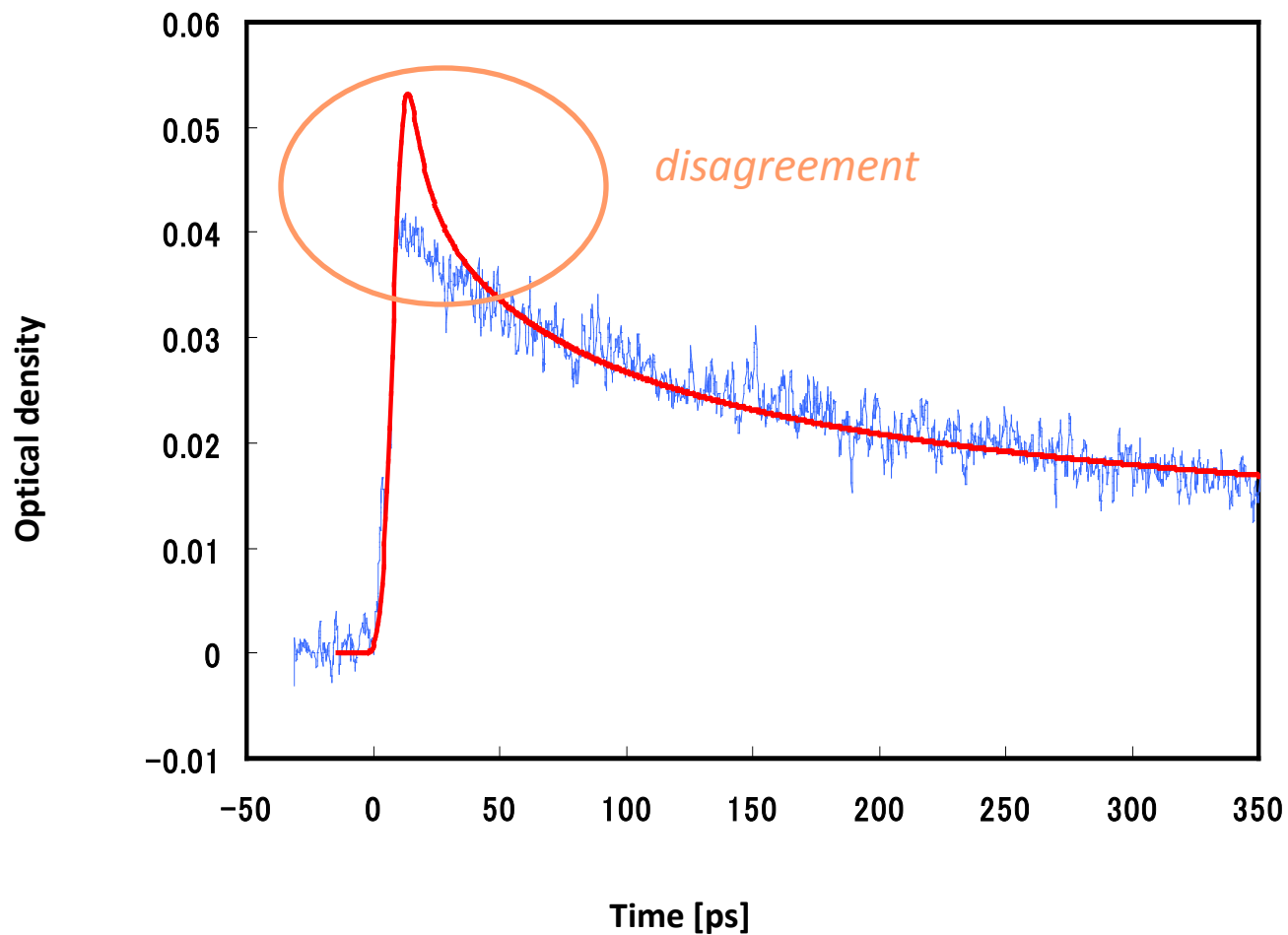


- The hydrated electron in water pulse radiolysis is formed via the pre-hydrated electron.
- The formation time of hydrated electron is 540 fs, which is in agreement with photoionization.

**Solvation kinetics of pre-solvated/hydrated electrons in water
was observed at the first time by pulse radiolysis**

Primary process of radiation chemistry in polyethylene and its model compounds(revised)

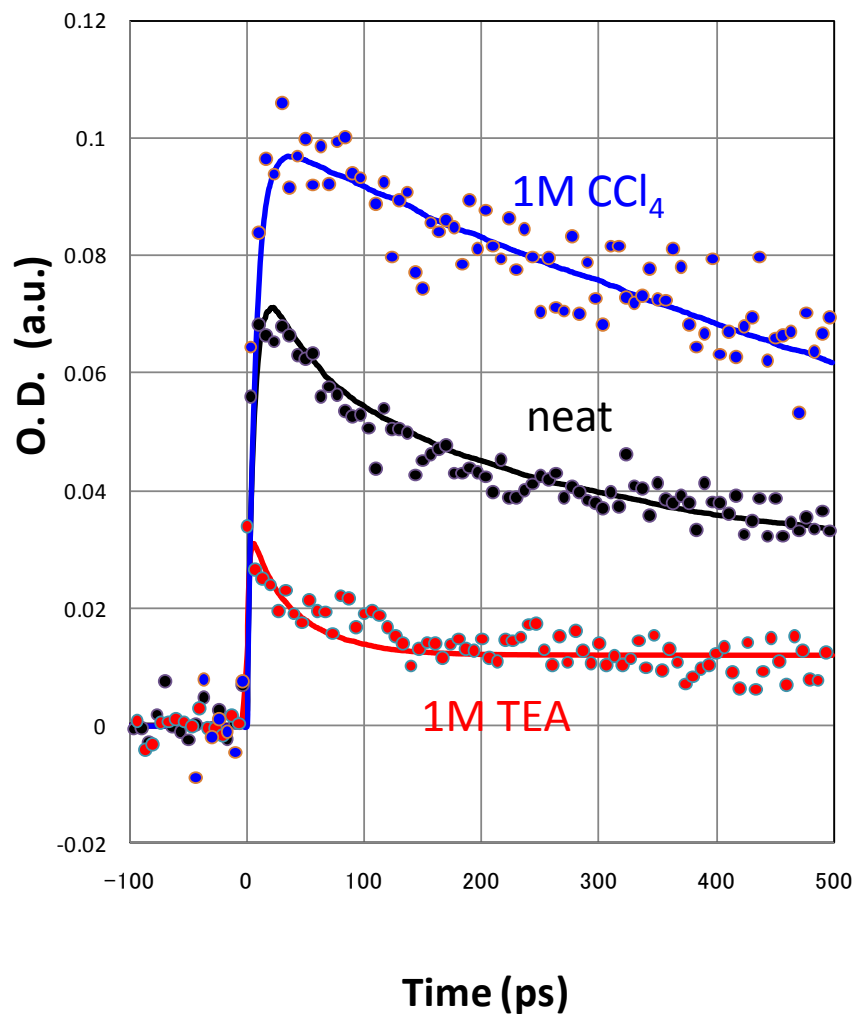




Time-dependent behavior of n-dodecane cation radical observed by subpicosecond pulse radiolysis.

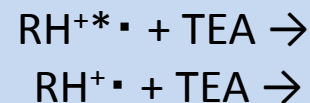
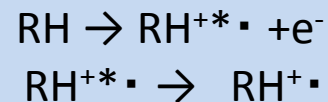
Radiat. Phys. Chem., 60, 319 (2001)

- experiment
- Simulation based on the diffusion theory



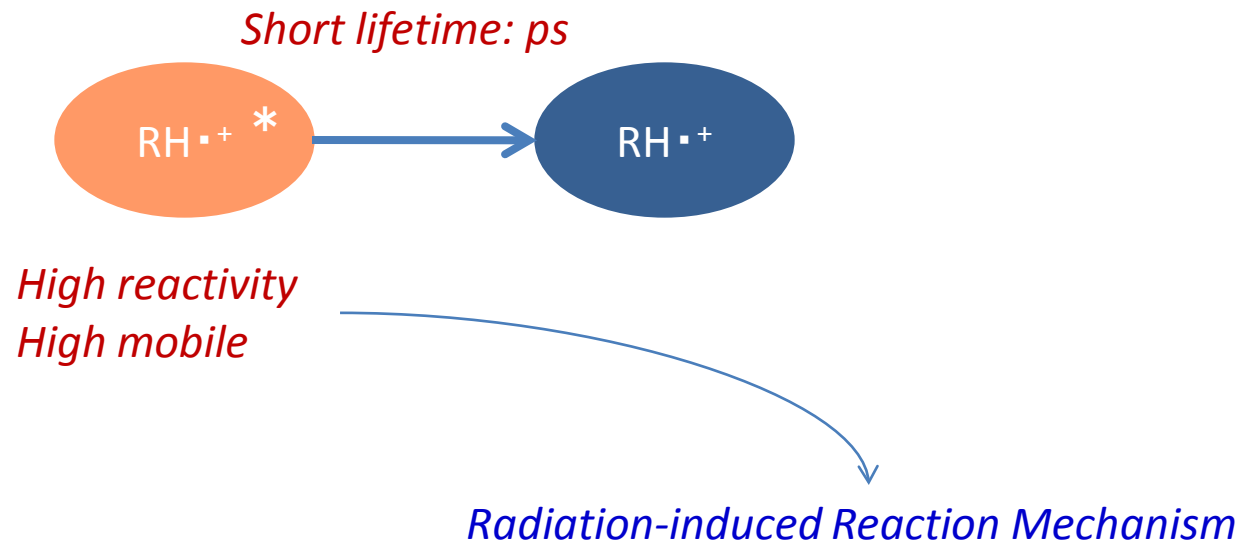
Time-dependent behavior of cation radical in femtosecond pulse radiolysis of n-dodecane (800 nm).

Yield and time-dependent behavior of absorption at 800 nm are changed by adding scavengers.



Analysis by diffusion theory
(Smoluchowski eq.)

- Excited cation radical was observed by femtosecond pulse radiolysis.
- The lifetime is several picoseconds.
- The reactivity is very high. That suggest the highly mobile hole in several picoseconds.



Summary

阪大産研では、フォトカソードフェムト秒RF電子銃を用いたフェムト秒電子ビームの発生を行い、フェムト秒電子線パルスを利用したパルスラジオリシスの開発を行った。

1. フェムト秒時間分解能を有するパルスラジオリシスを開発し、250フェムト秒の時間分解能(世界最高記録)を達成した。
2. パルスラジオリシスにおける、フェムト秒時間領域での水和電子の生成過程の観測に成功した。
3. アルカンのフェムト秒パルスラジオリシス研究では、ドデカン中のジェミネートイオン再結合における新しい現象を観測した。

環境変異原による突然変異誘発機構の解明

八木孝司・川西優喜

(大阪府立大学放射線研究センター・
遺伝子環境科学研究室)

環境変異原物質

UV-like Mutagens

DNA塩基に付加体を形成する物質

アルデヒド類、多環炭化水素、ニトロフラン化合物、キノリン化合物
(例:ホルムアルデヒド、ジニトロピレン、ベンゾピレン、AF-2、4NQO)

Nucleotide Excision Repair (NER)

X-ray-like Mutagens

DNA塩基を修飾する物質

過酸化水素、アルキル化ニトロソ化合物、アルキル化メタンスルホン酸、
亜硝酸塩、アルキル硫酸
(例:メチルニトロソウレア、メチルメタンスルホン酸、亜硝酸ナトリウム、ジメチル硫酸)

Base Excision Repair (BER)

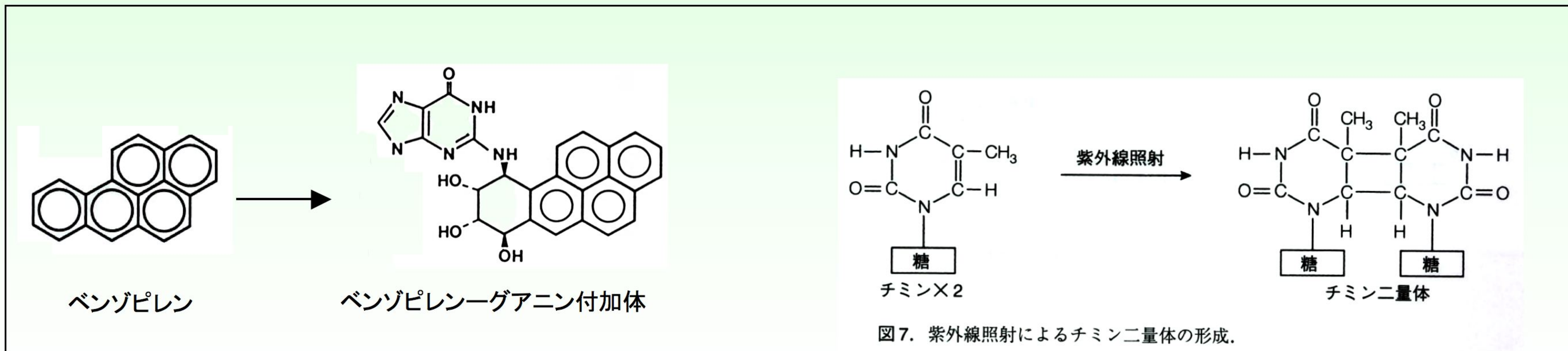
DNAを切断する物質

アドリアマイシン、過酸化水素、パラコート、メナジオン、アジ化ナトリウム

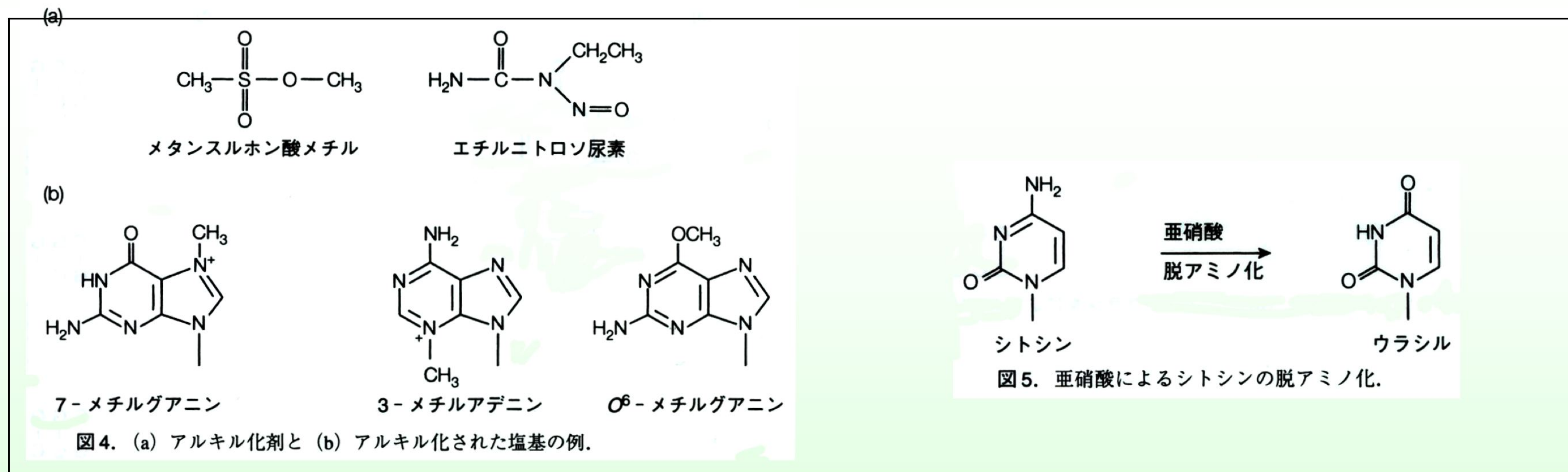
Non-homologous End-Joining (NHEJ)

Homologous Recombination (HR)

DNA損傷 (DNA damage)



NER

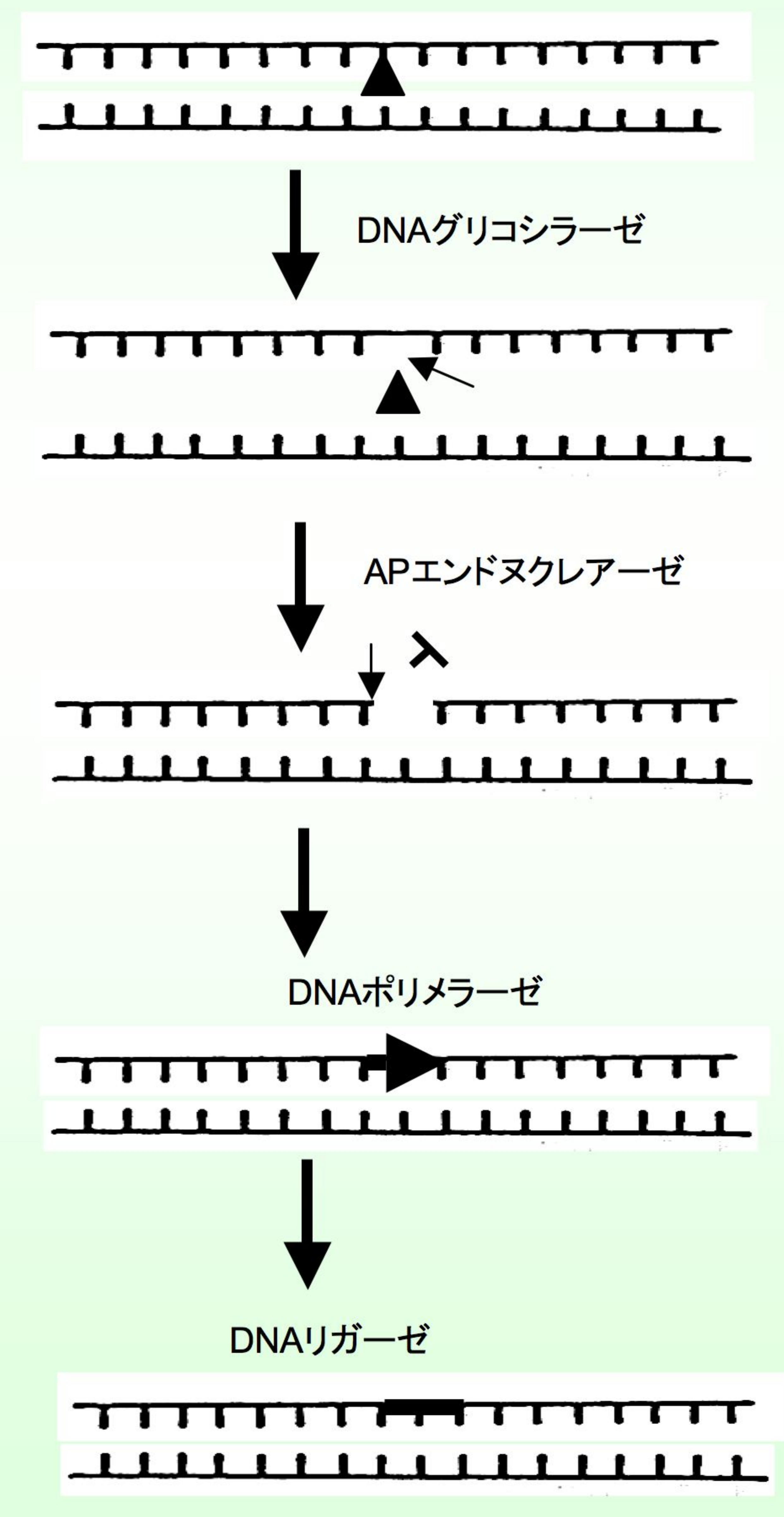
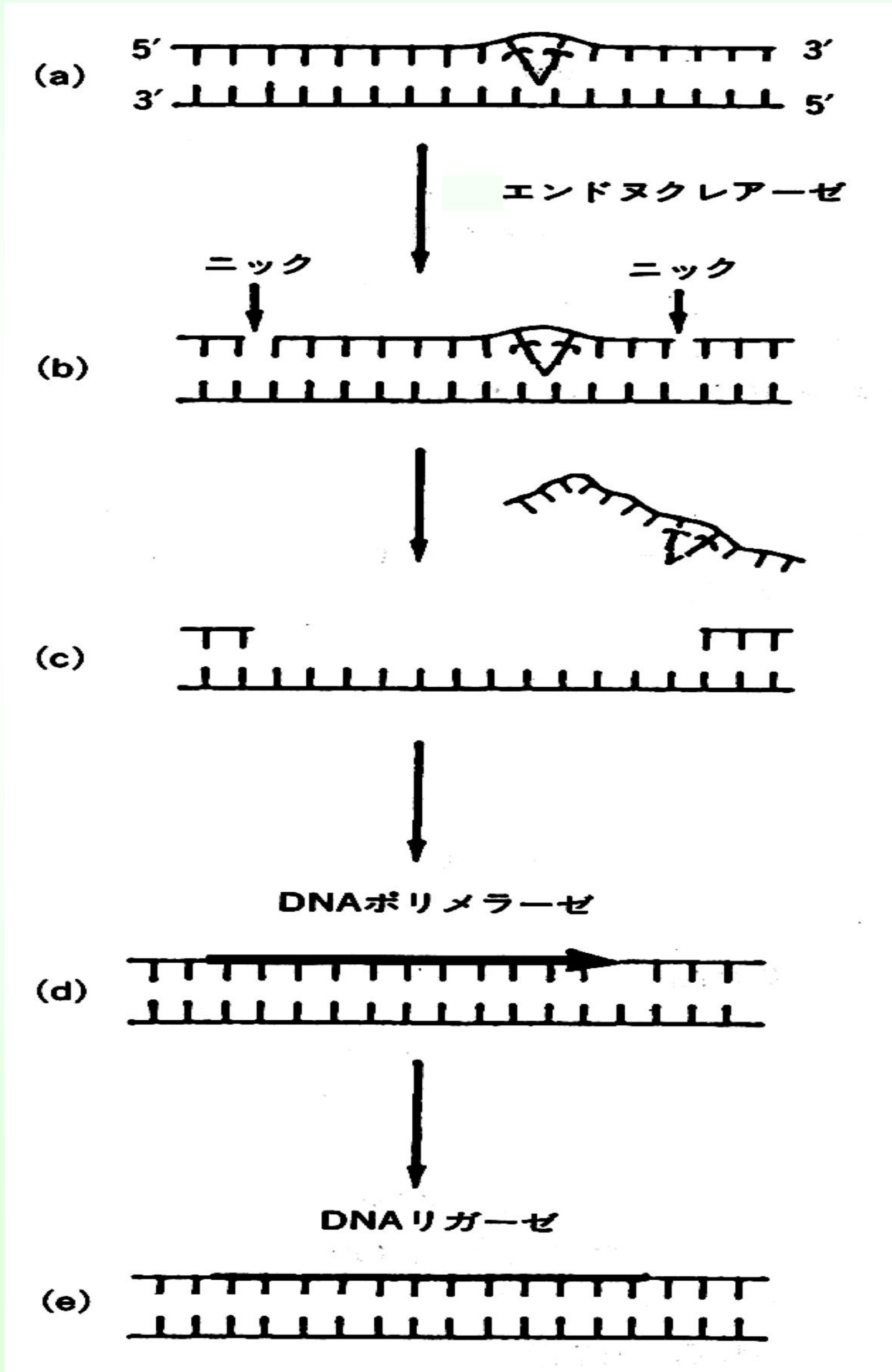


BER

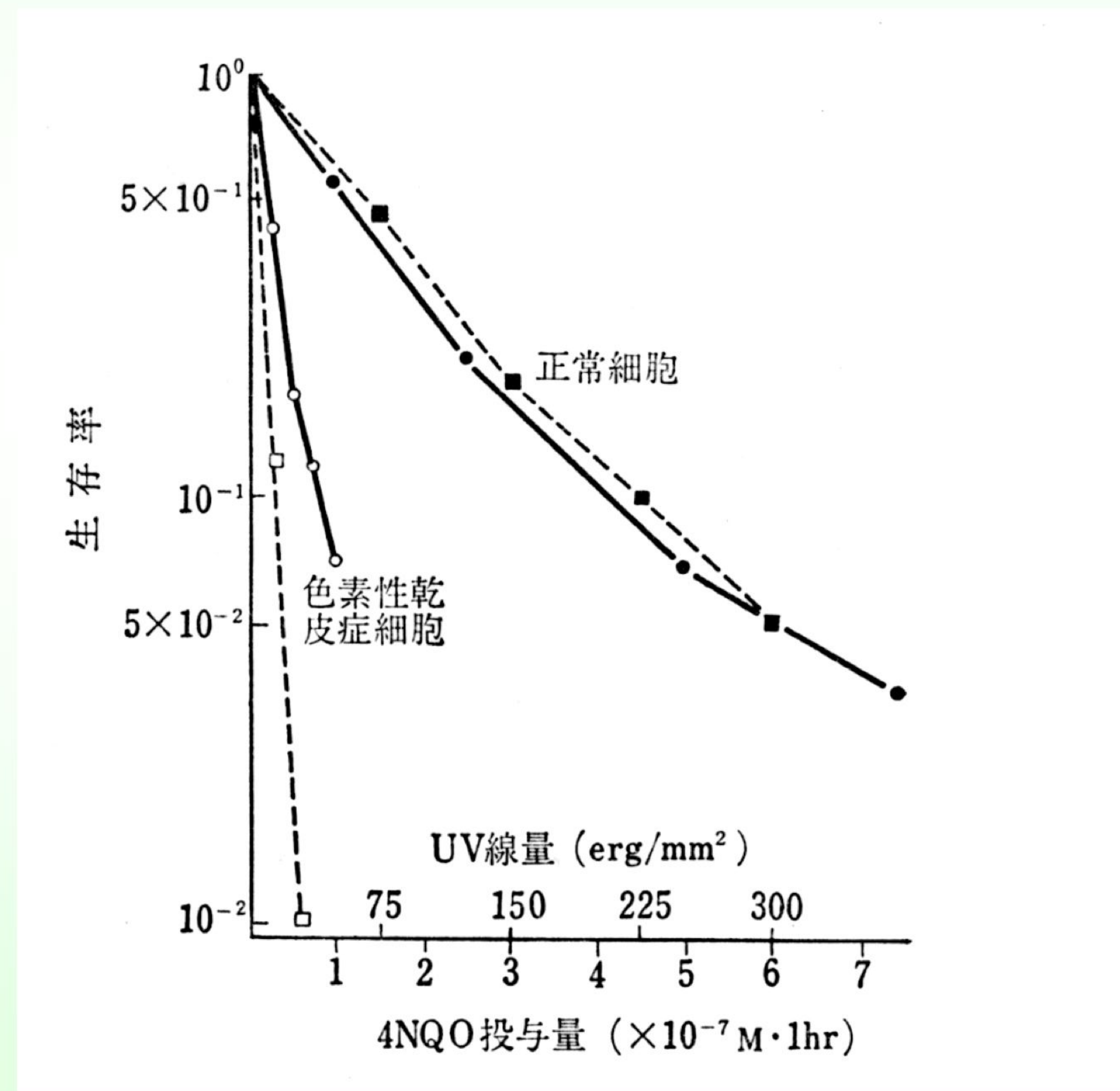
DNA修復機構

ヌクレオチド除去修復機構
(ピリミジン二量体、付加体など)

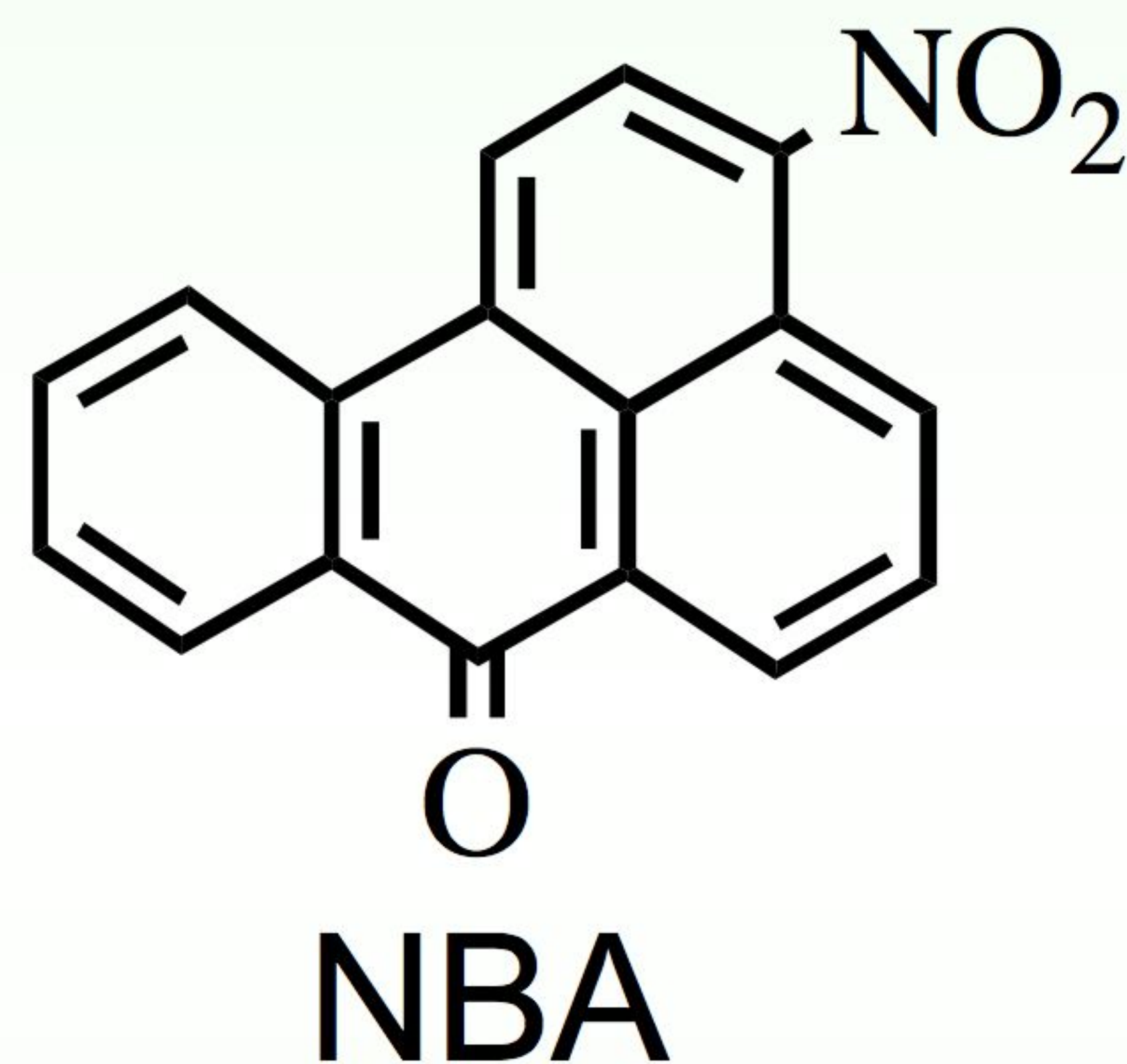
塩基除去修復機構
(メチル化・水酸化などの修飾塩基)



ヌクレオチド除去修復機構を欠損する色素性乾皮症細胞はUVにも4NQOにも高感受性である



3-ニトロベンズアントロンによるDNA損傷と修復 (3-Nitrobenzanthrone, NBA)

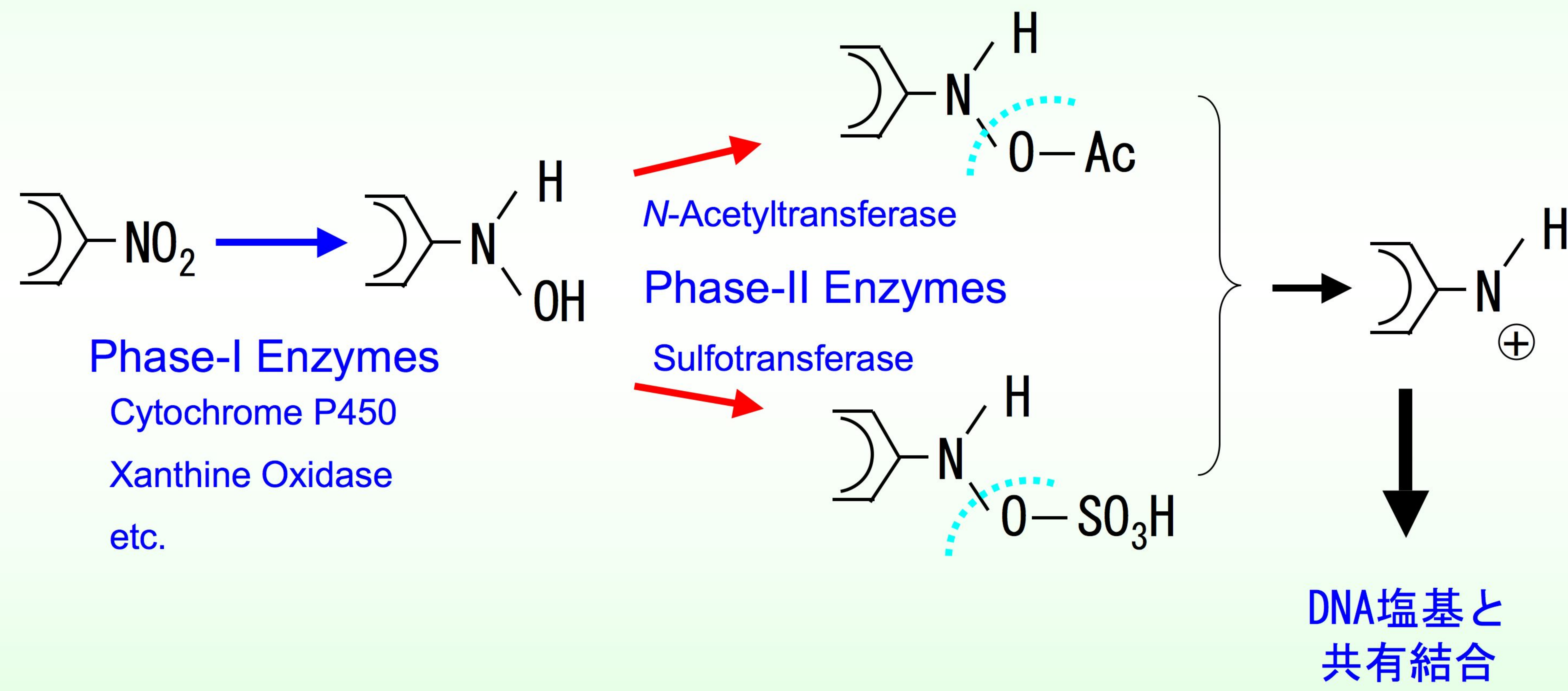


化石燃料の燃焼で発生(ディーゼルエンジン、大気中ニトロ化反応)

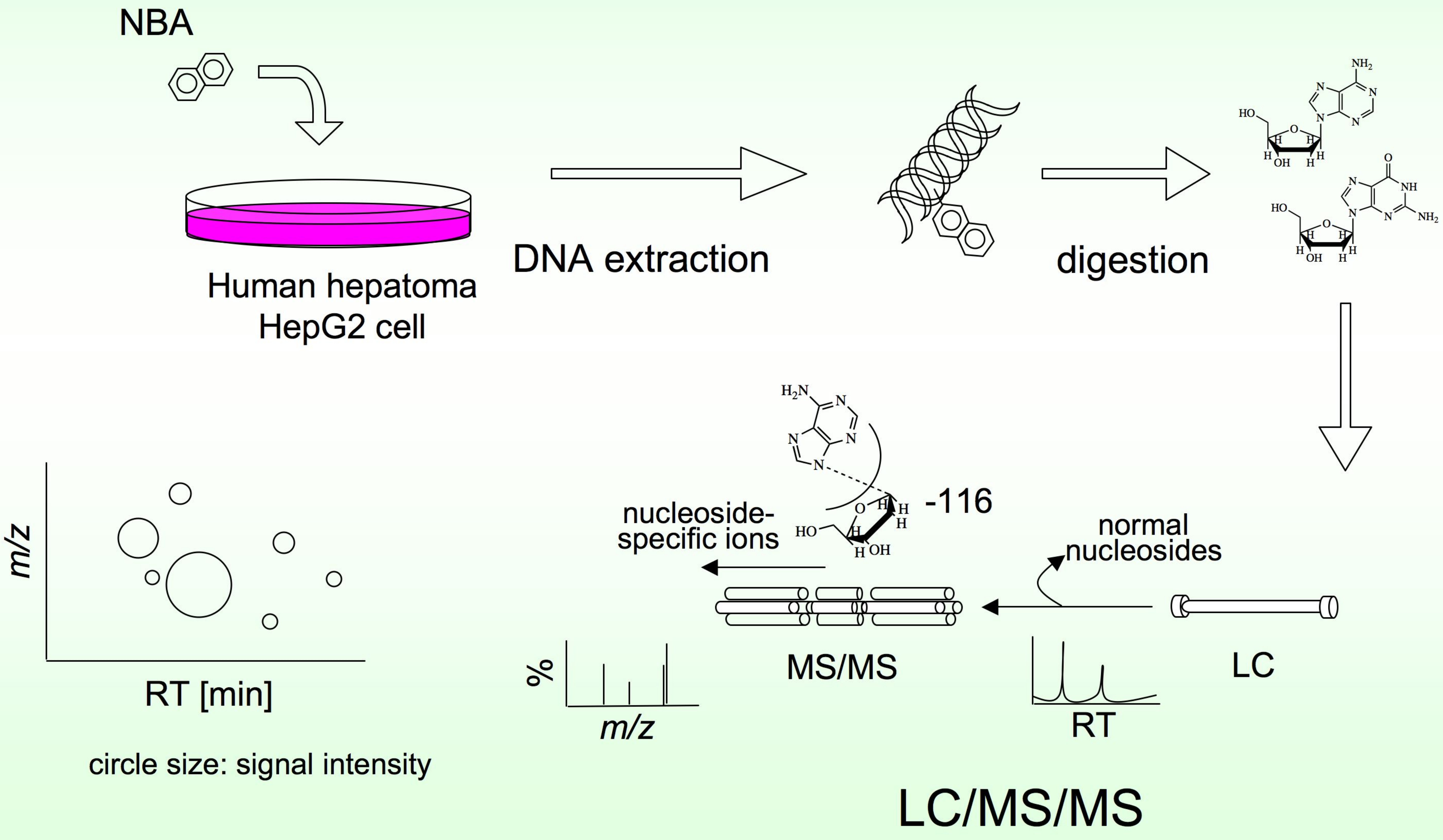
都市大気中に存在 (5-11 fg/m³、1,8-DNPと同レベル)

エームス試験(TA98: 208,000 [rev/nmol])(1,8-DNP: 257,000 [rev/nmol])

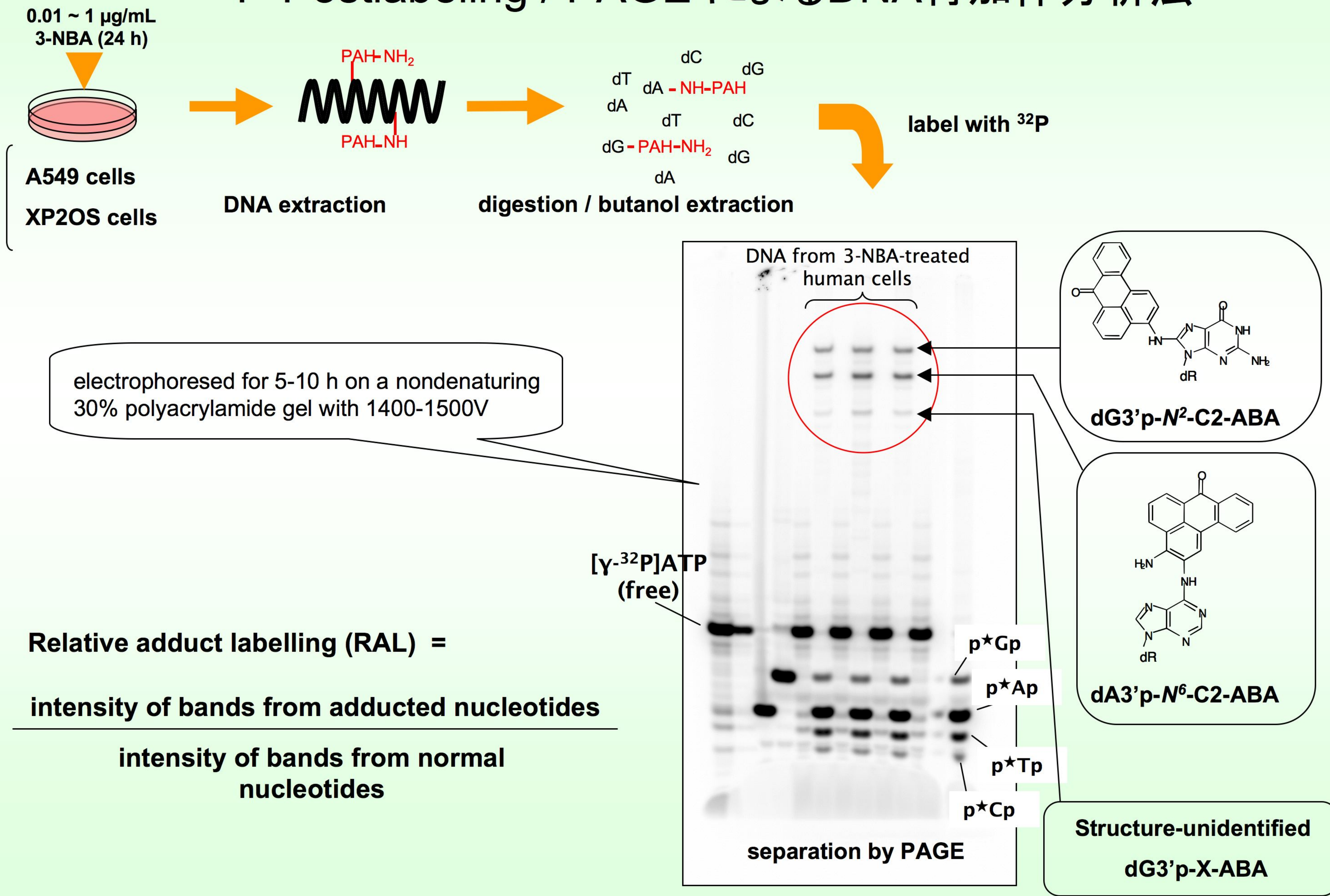
ニトロ多環芳香族の代謝活性化



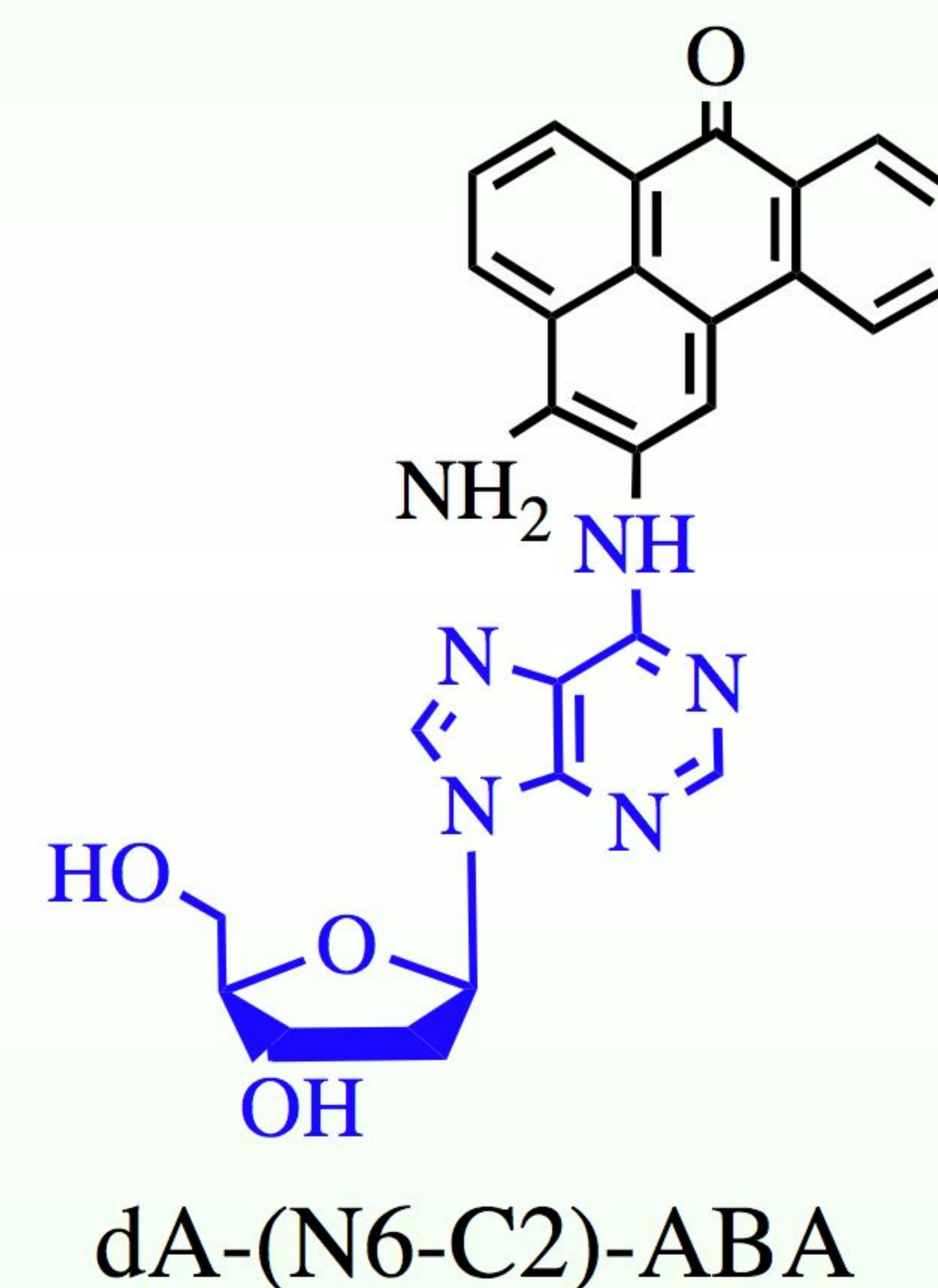
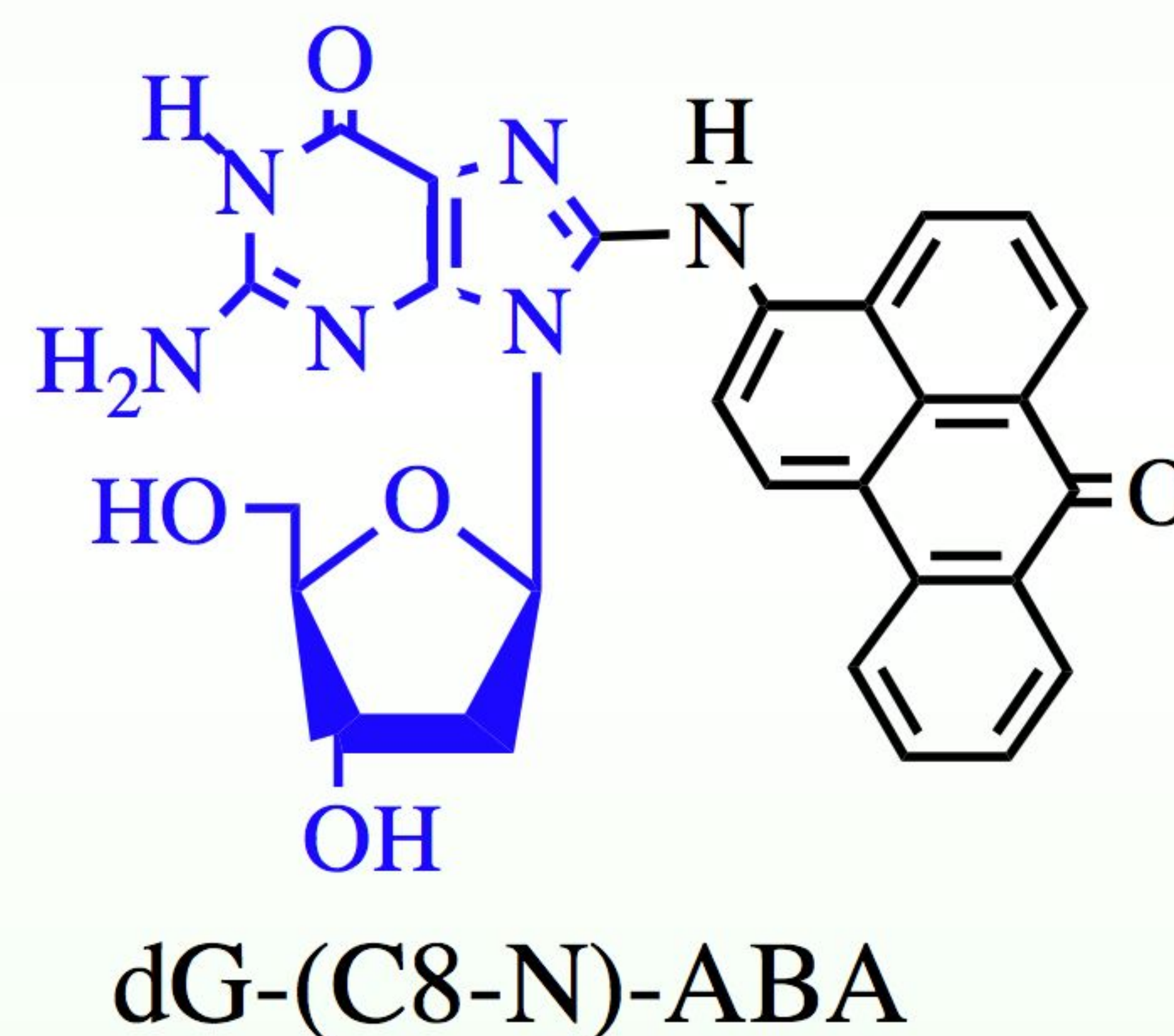
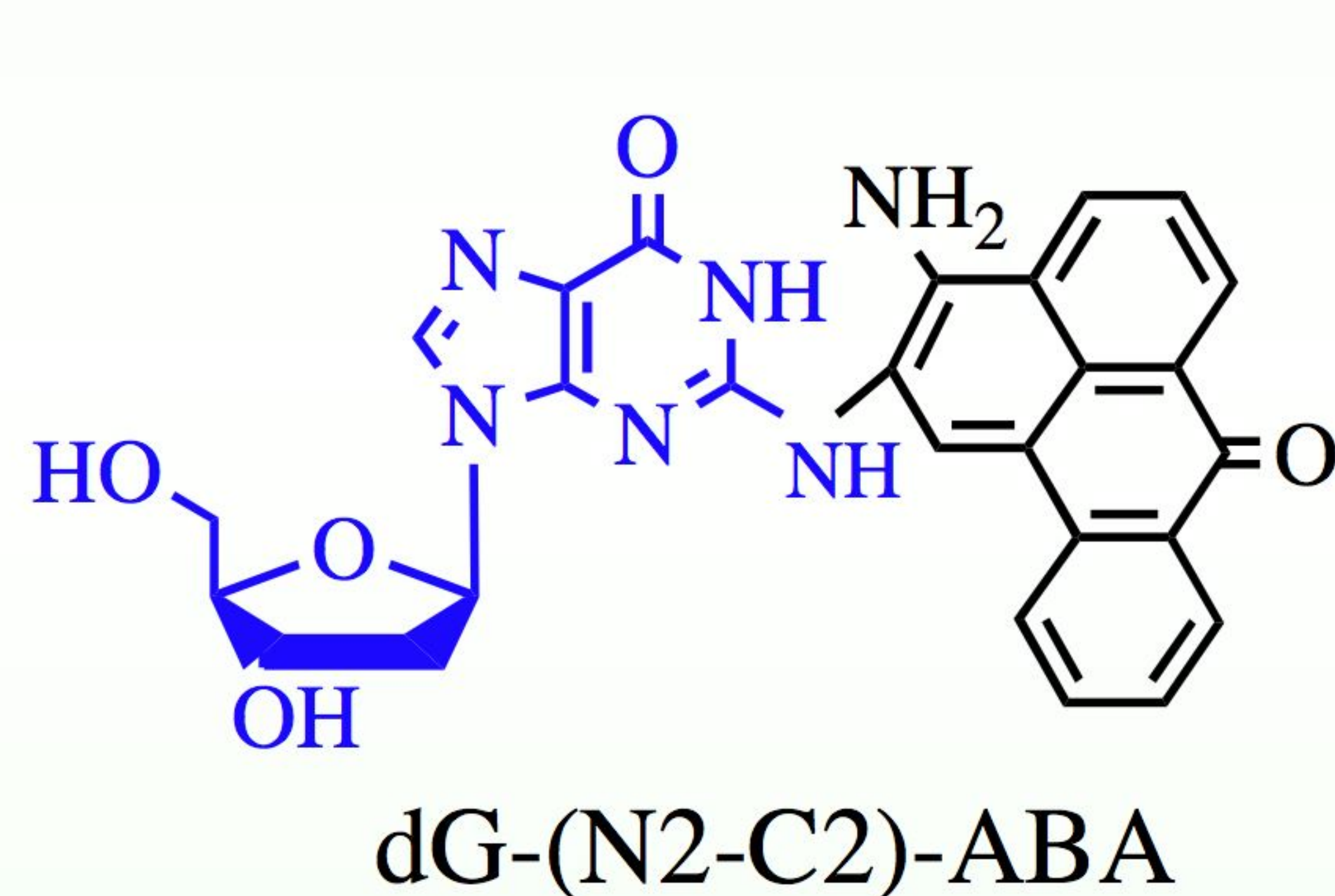
DNA Adductome によるNBA-DNA付加体分析法



³²P-Postlabeling / PAGE によるDNA付加体分析法

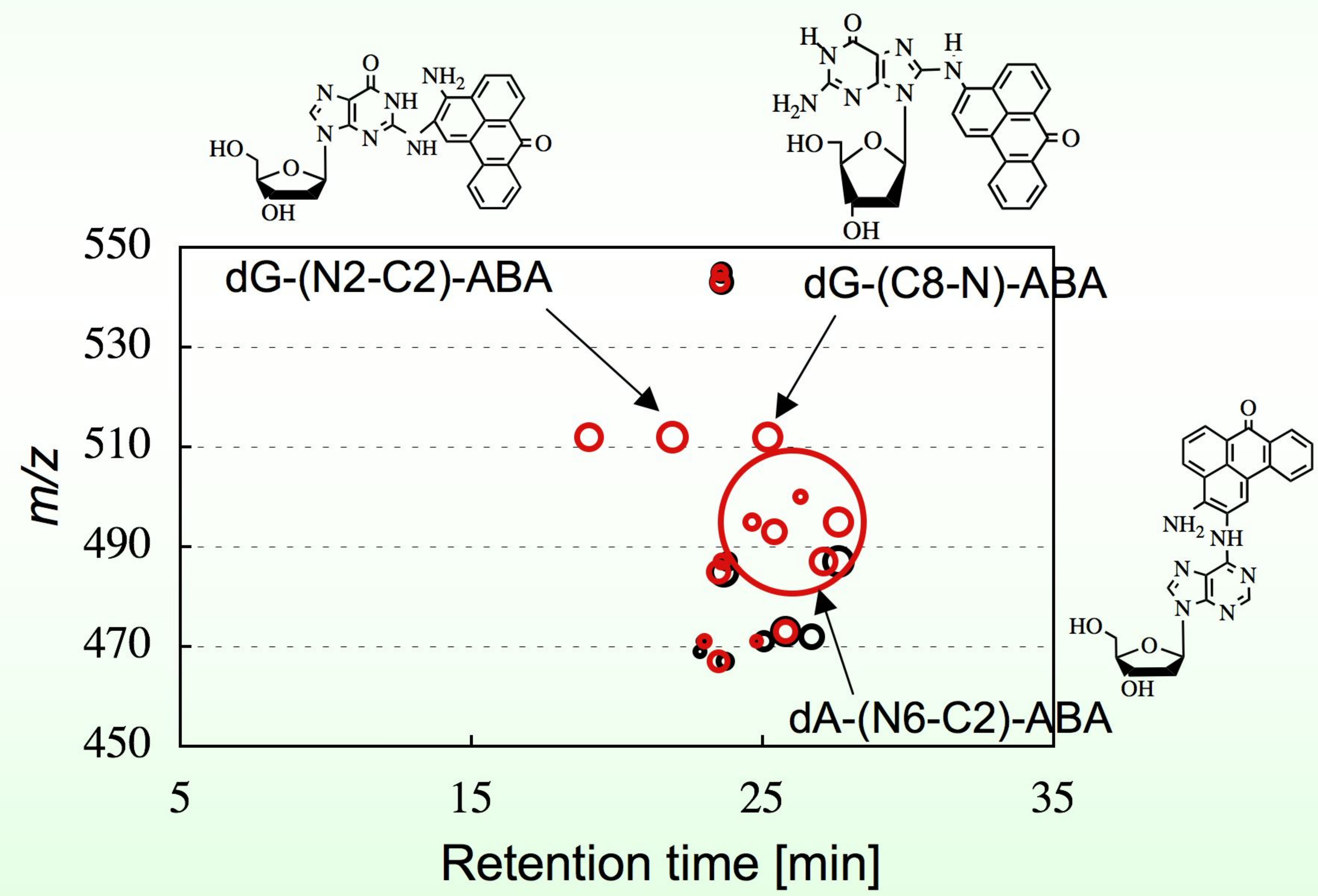


NBA-DNA付加体標準品 (安定同位体標識)

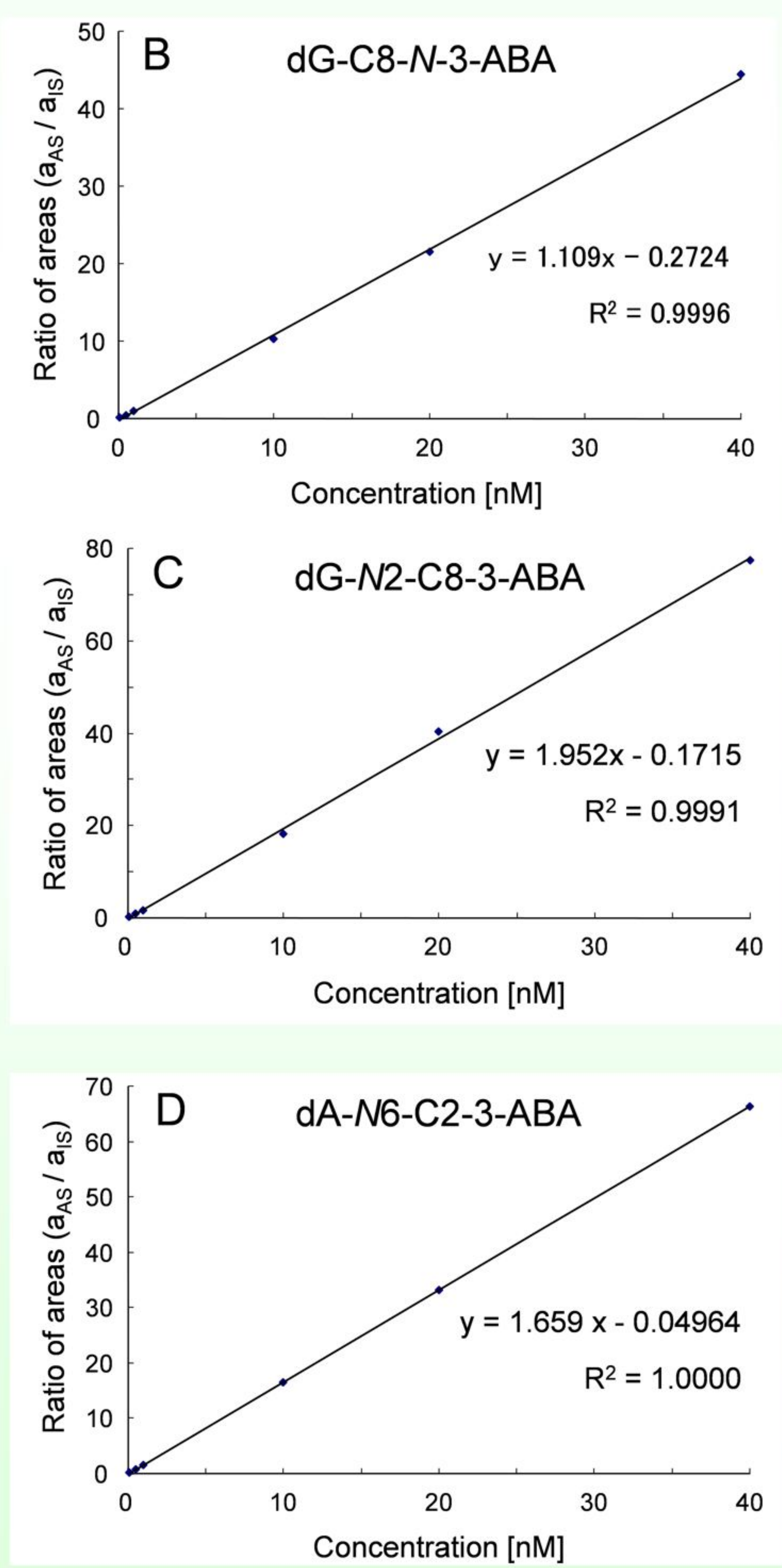


$^{13}\text{C}_{10}$, $^{15}\text{N}_5$ labeled dA/dG

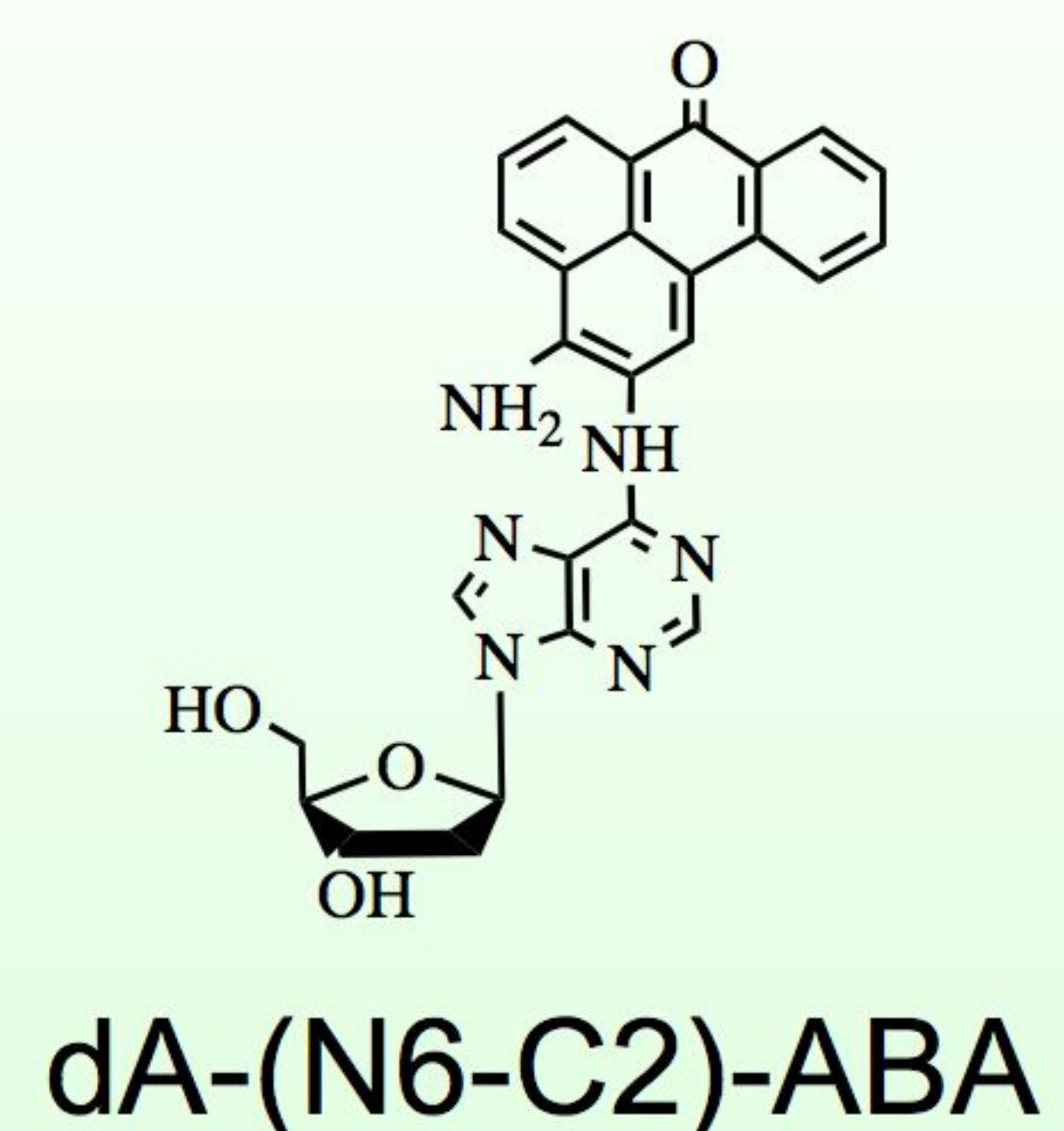
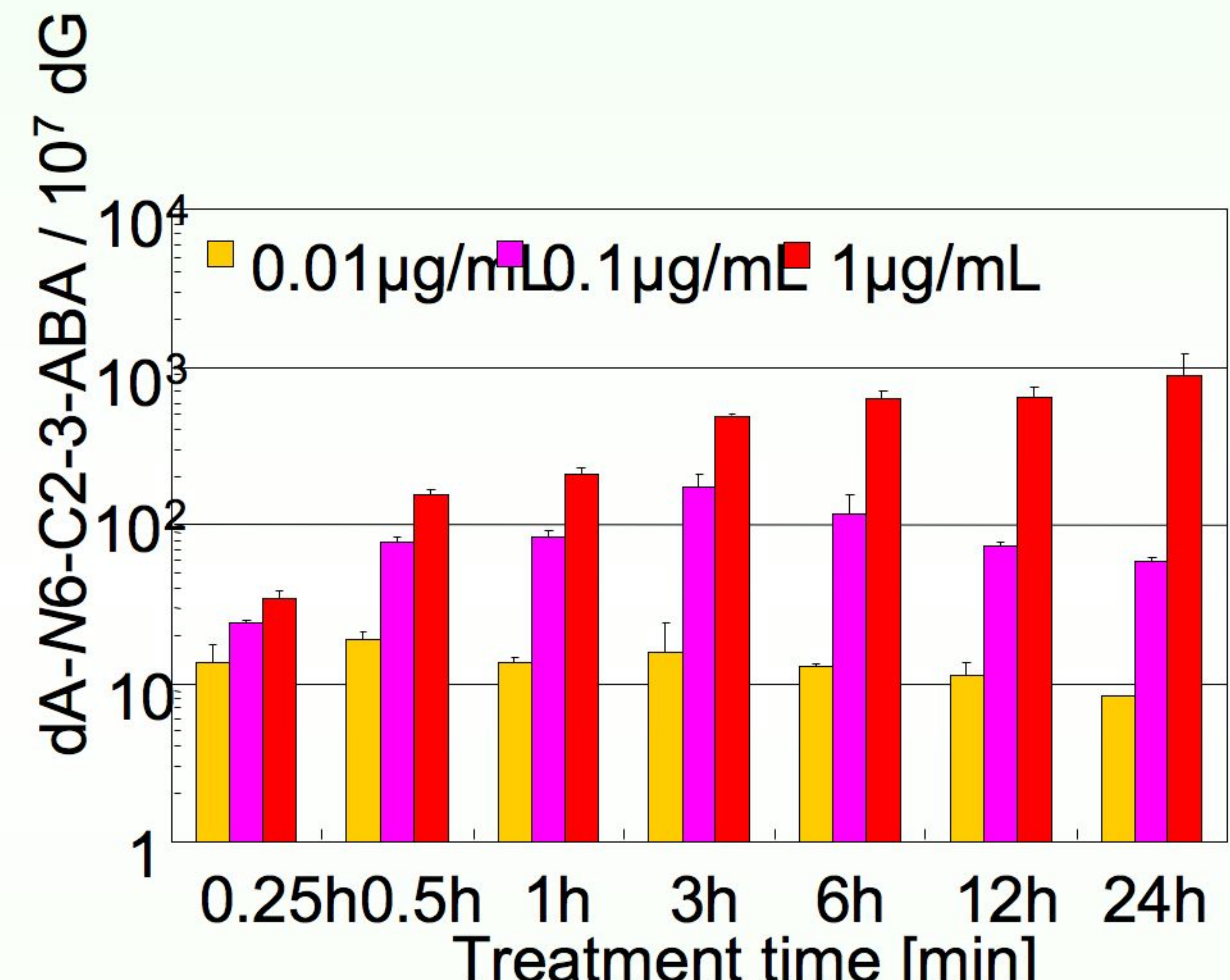
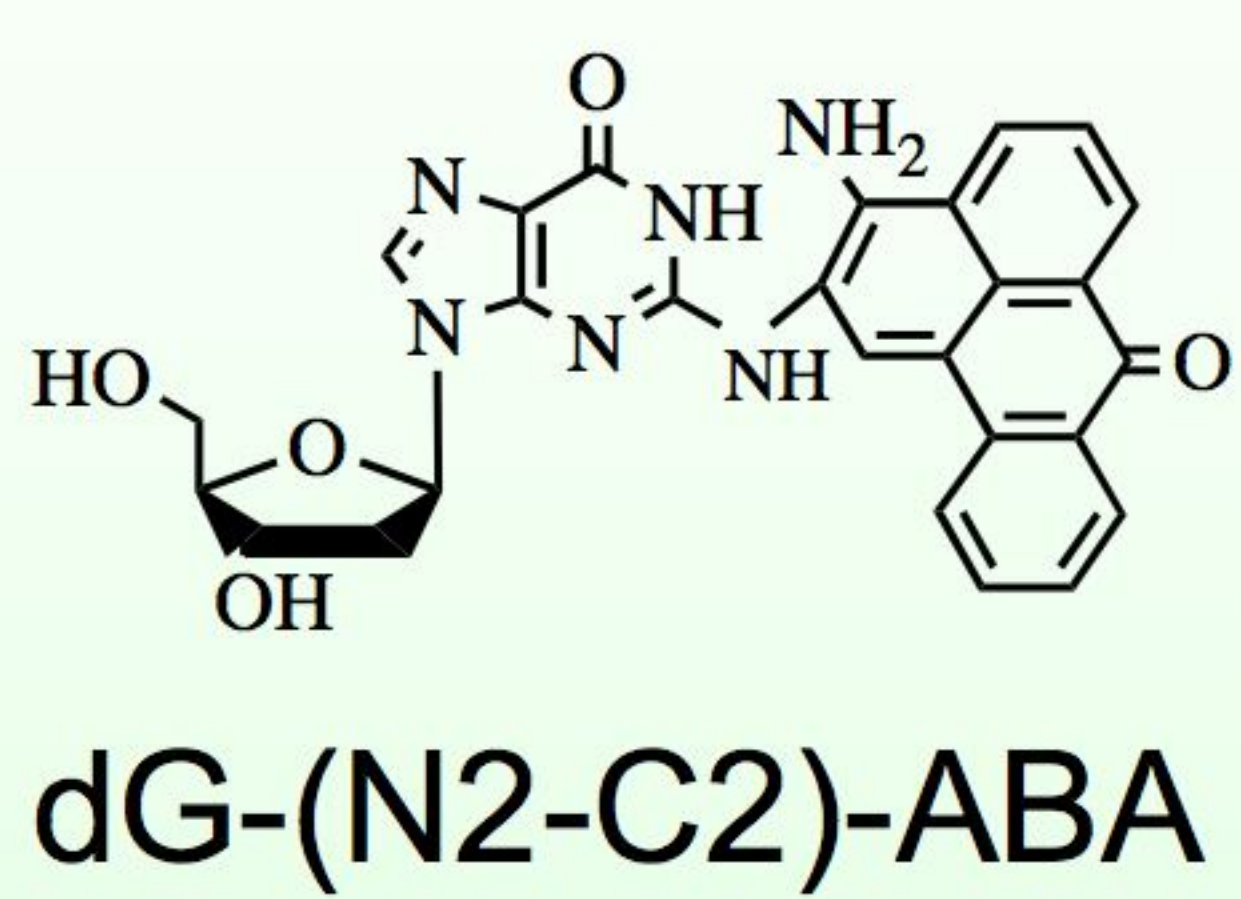
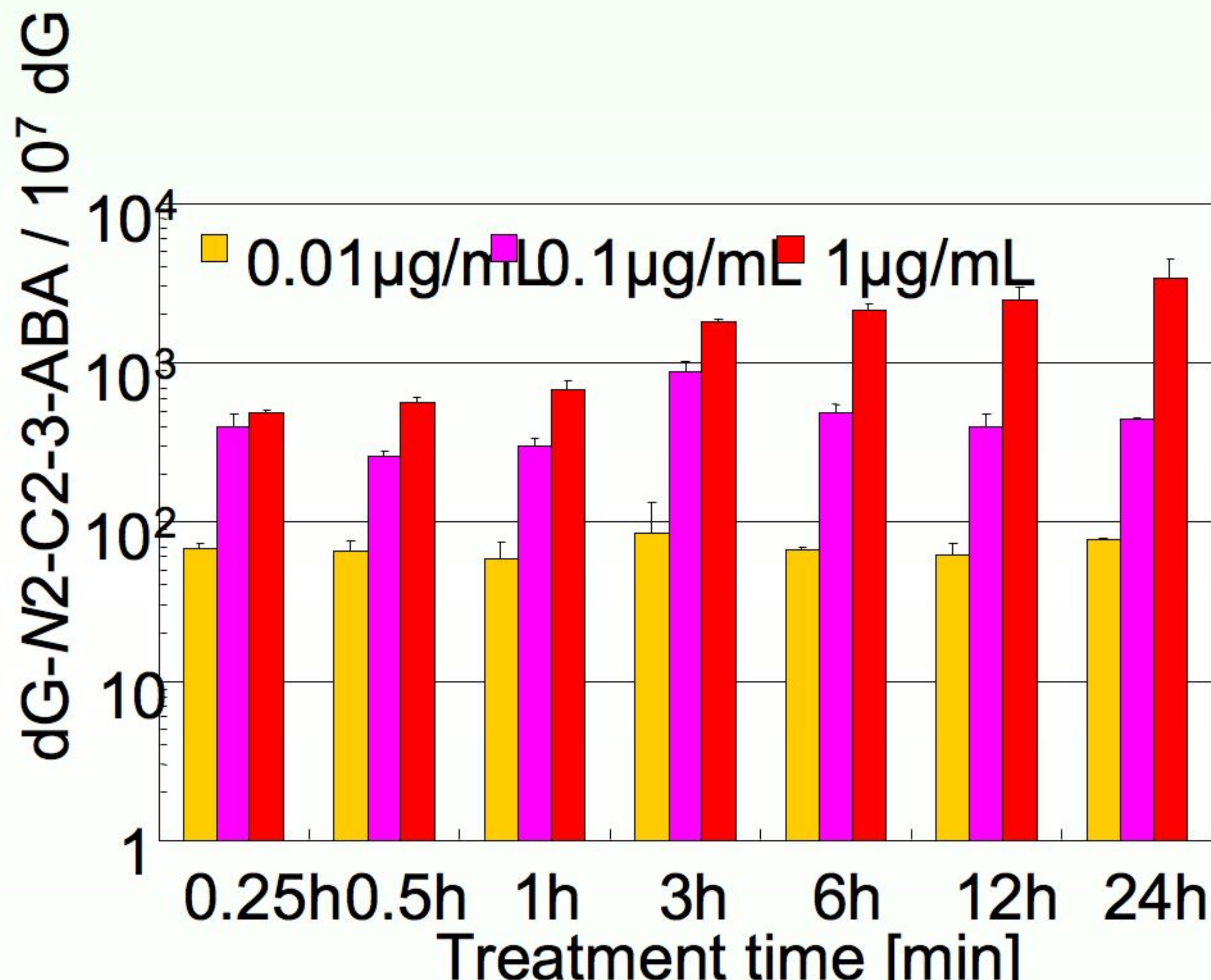
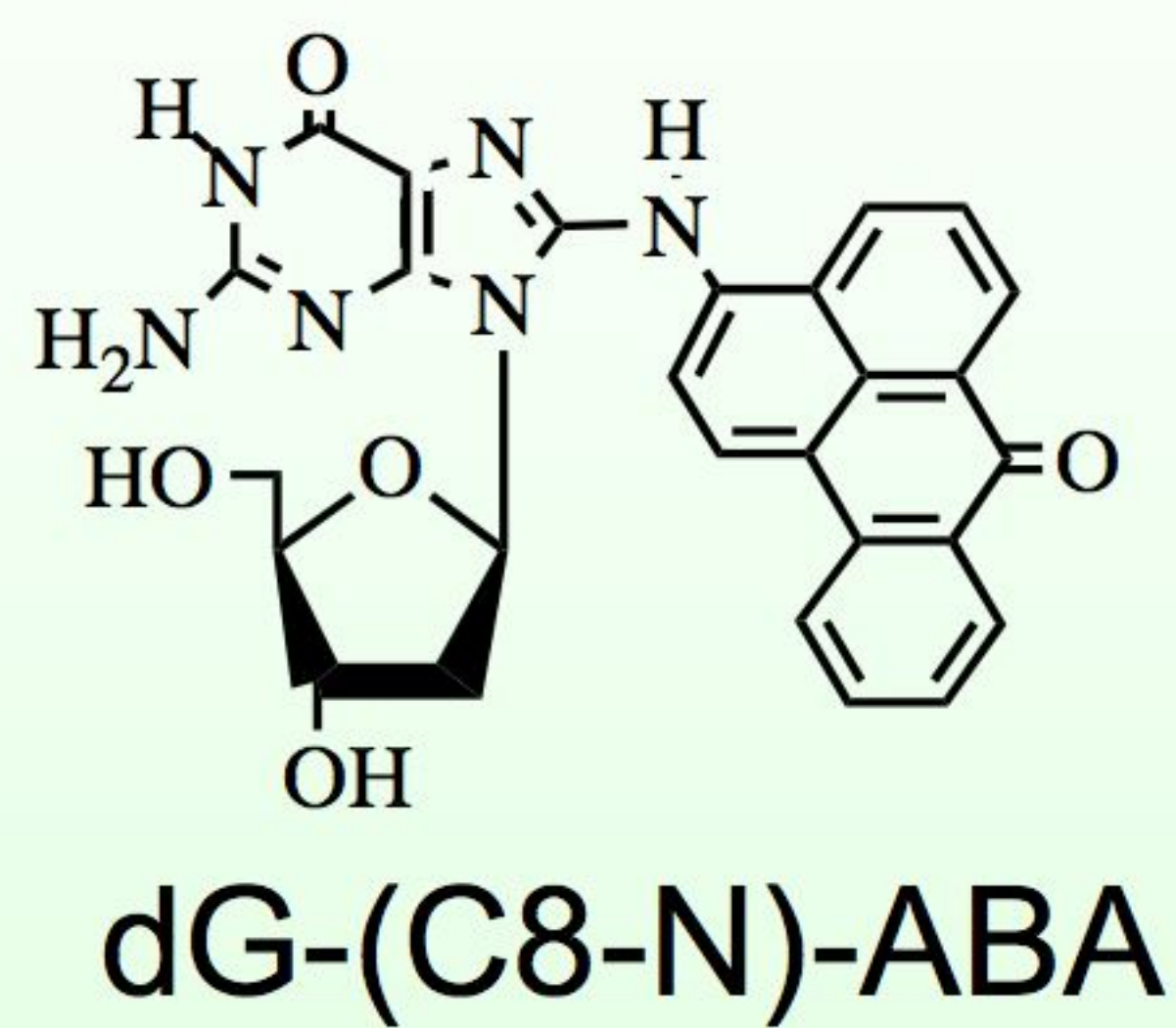
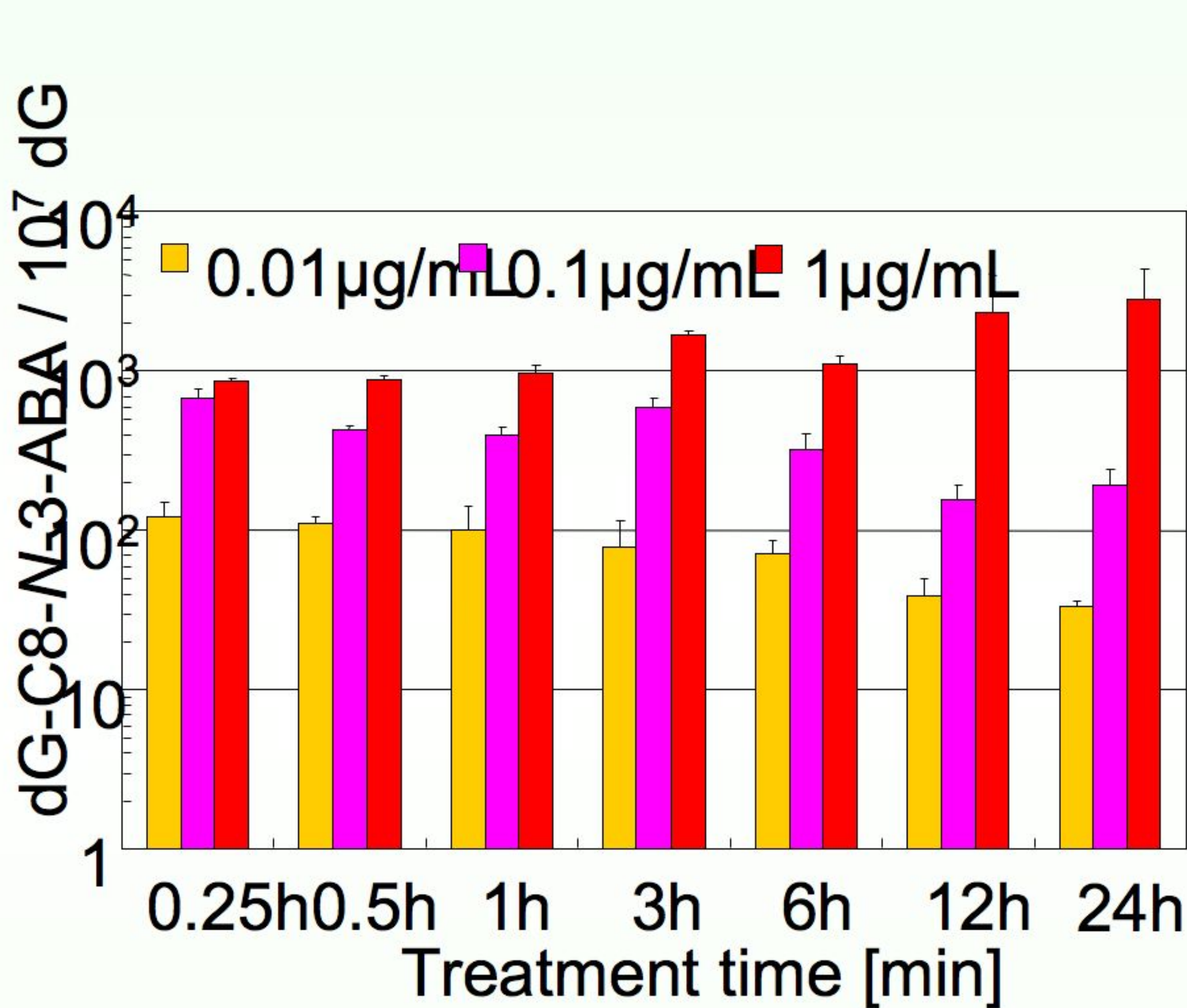
LC/MS/MSによるNBA-DNA付加体の検出法



Standard curves

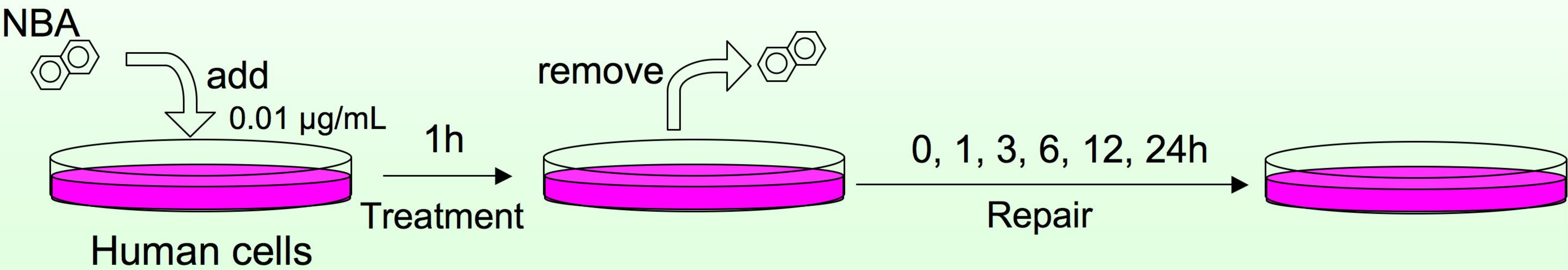
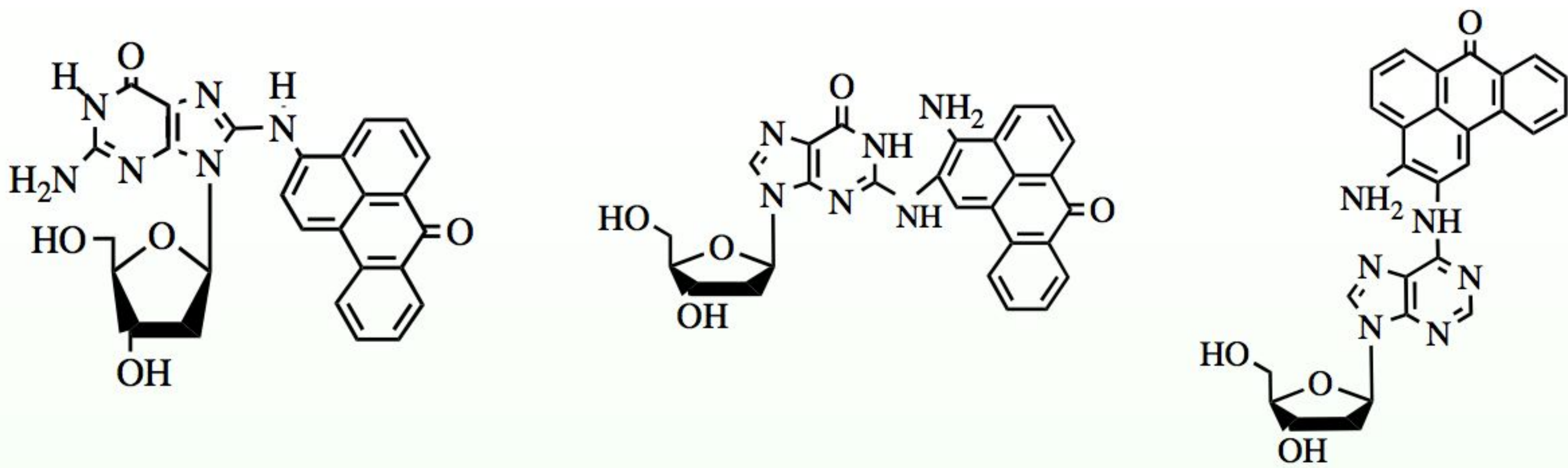
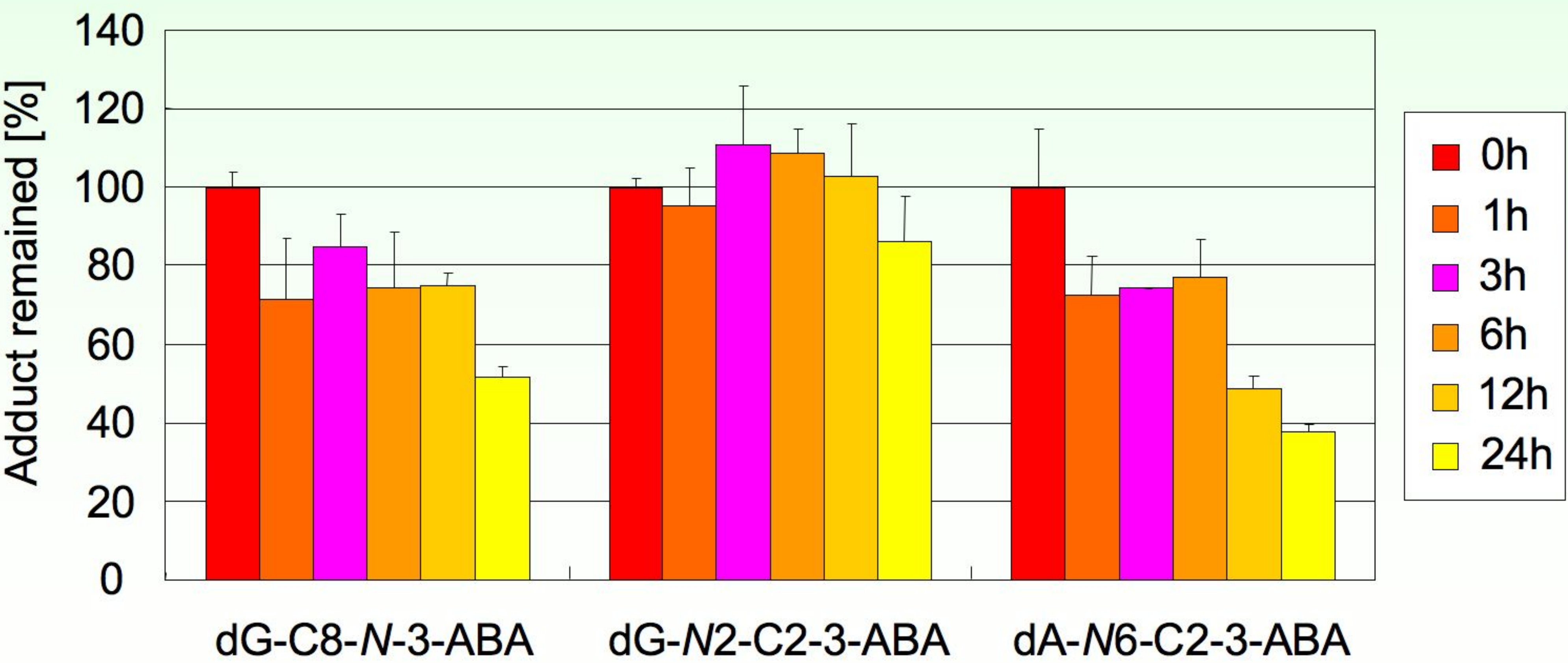


NBA付加体形成の処理濃度および時間依存性

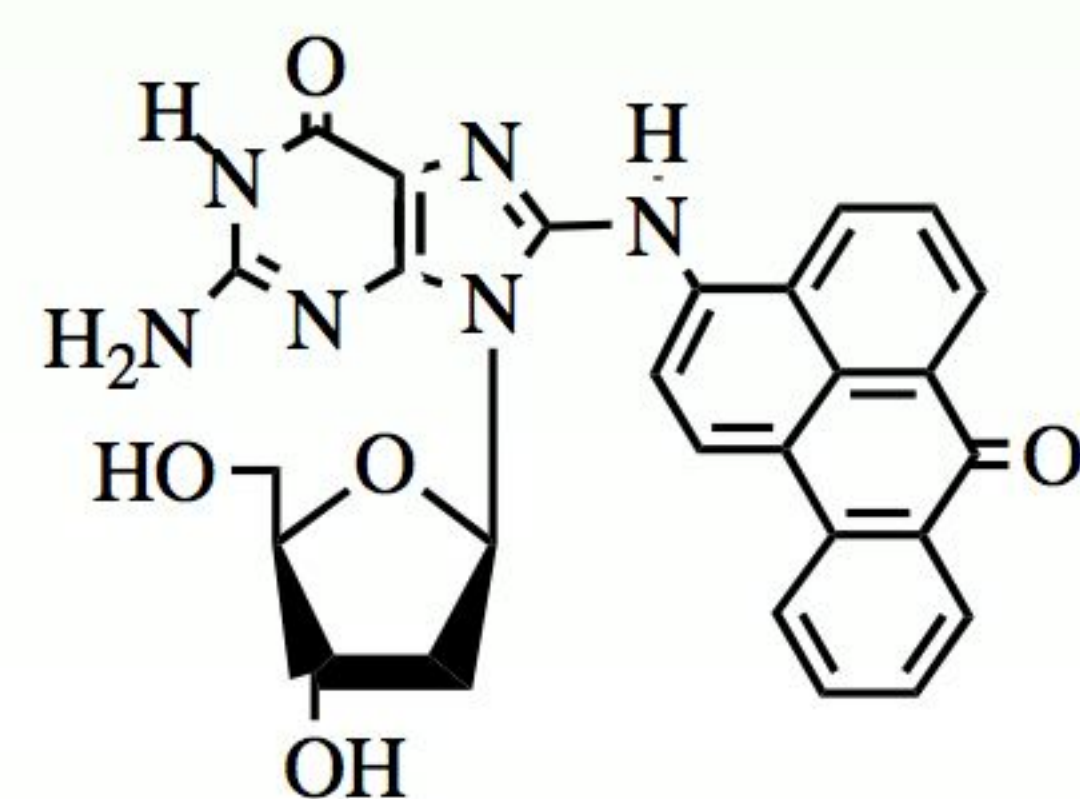


DNA修復によるNBA付加体の減少

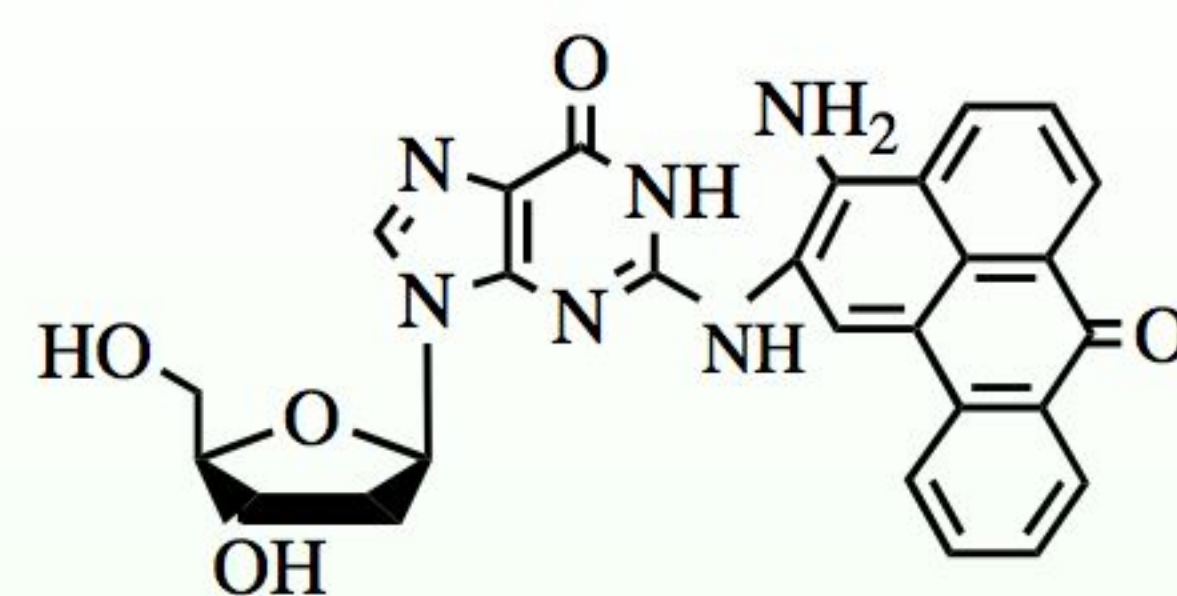
HepG2 cells (hepatoma)



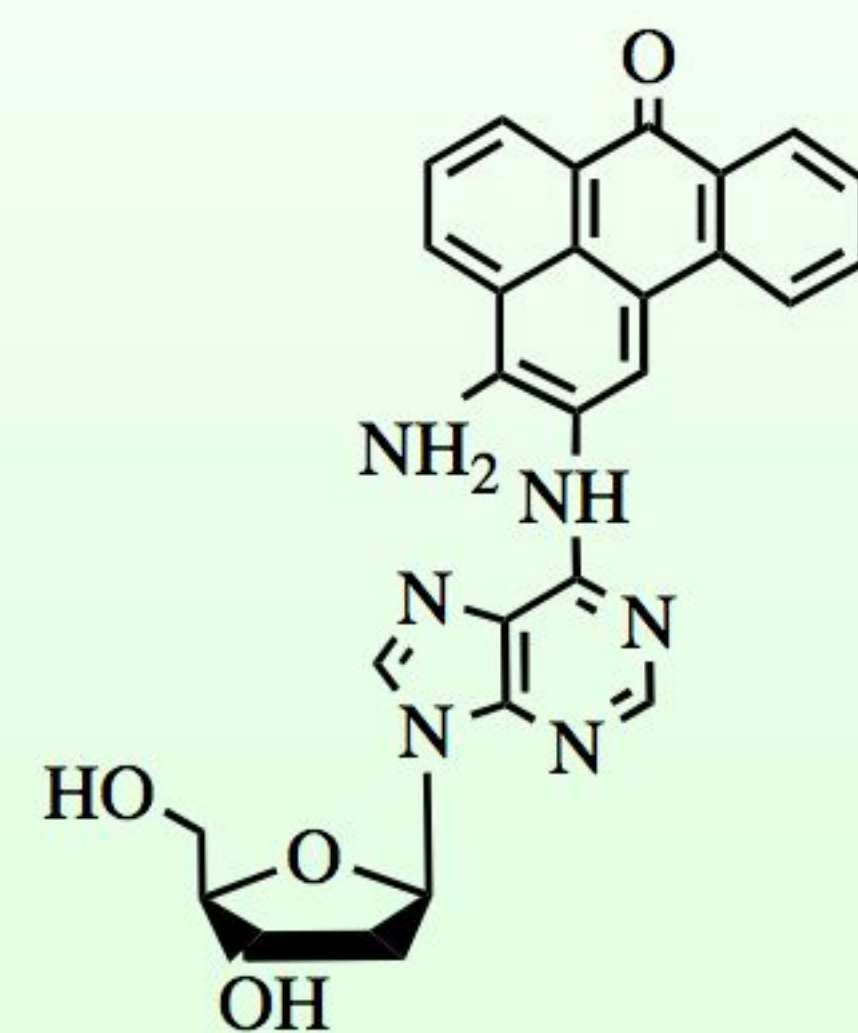
NBAの付加体生成量と修復されやすさのまとめ



dG-(C8-N)-ABA



dG-(N2-C2)-ABA

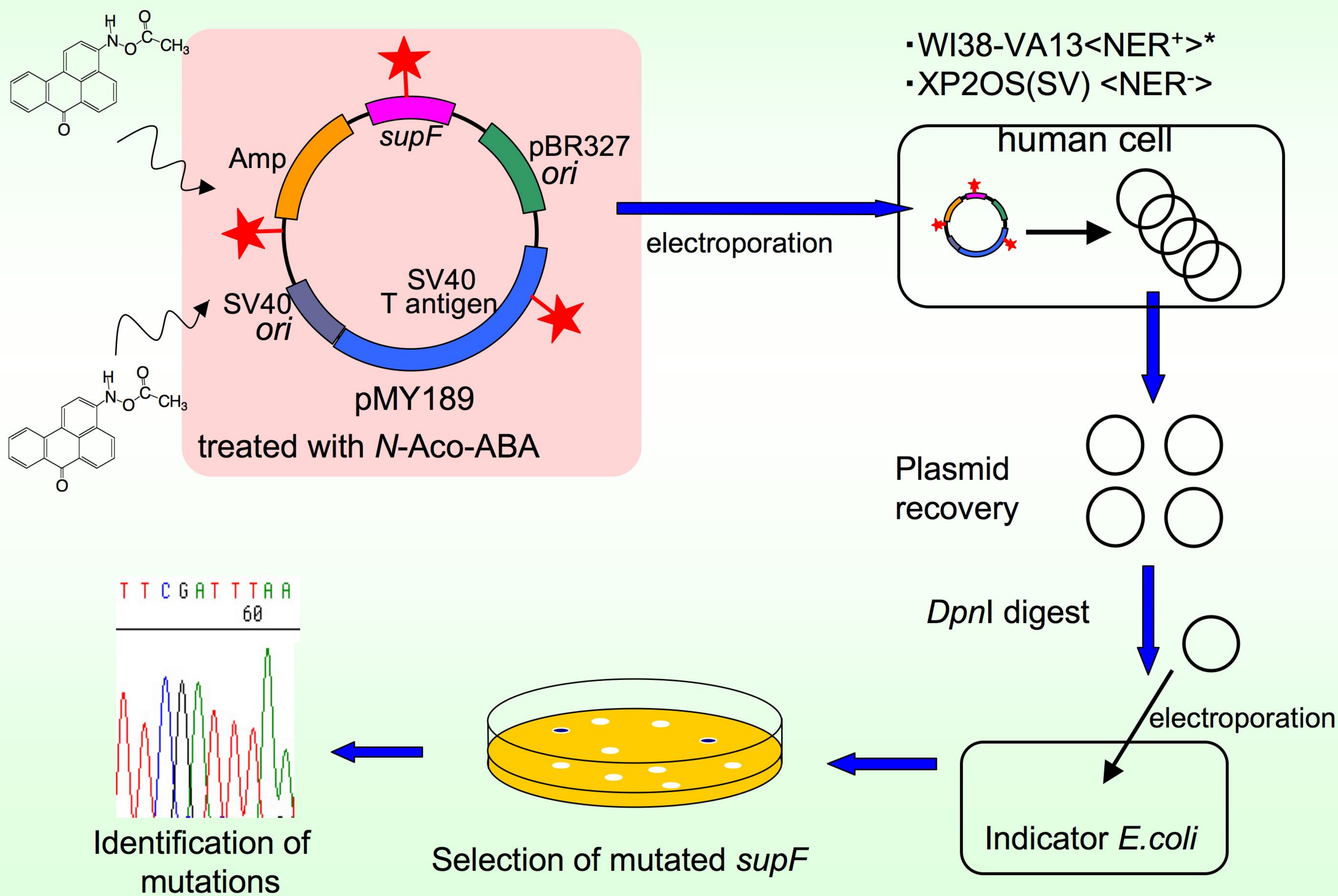


dA-(N6-C2)-ABA

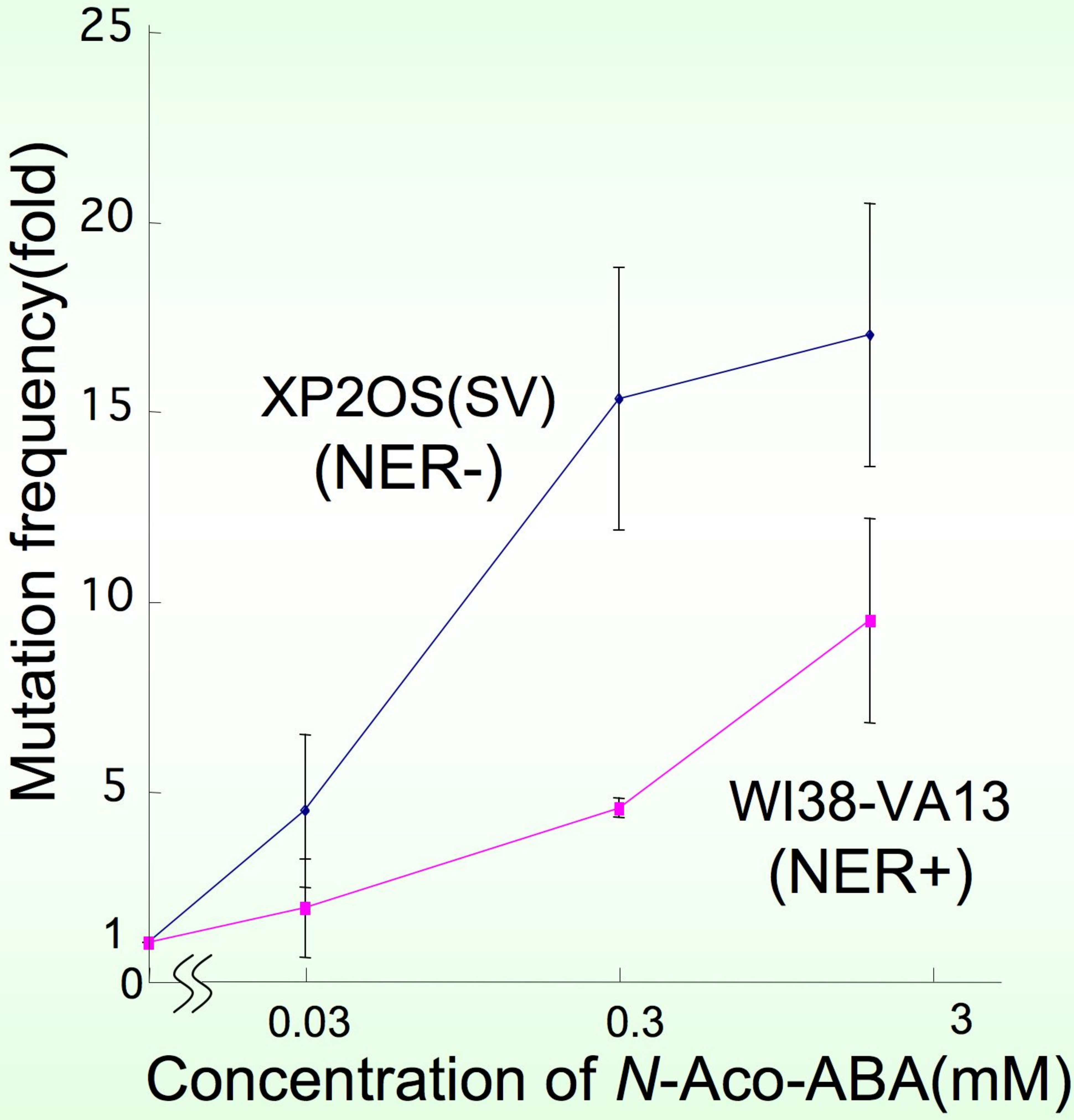
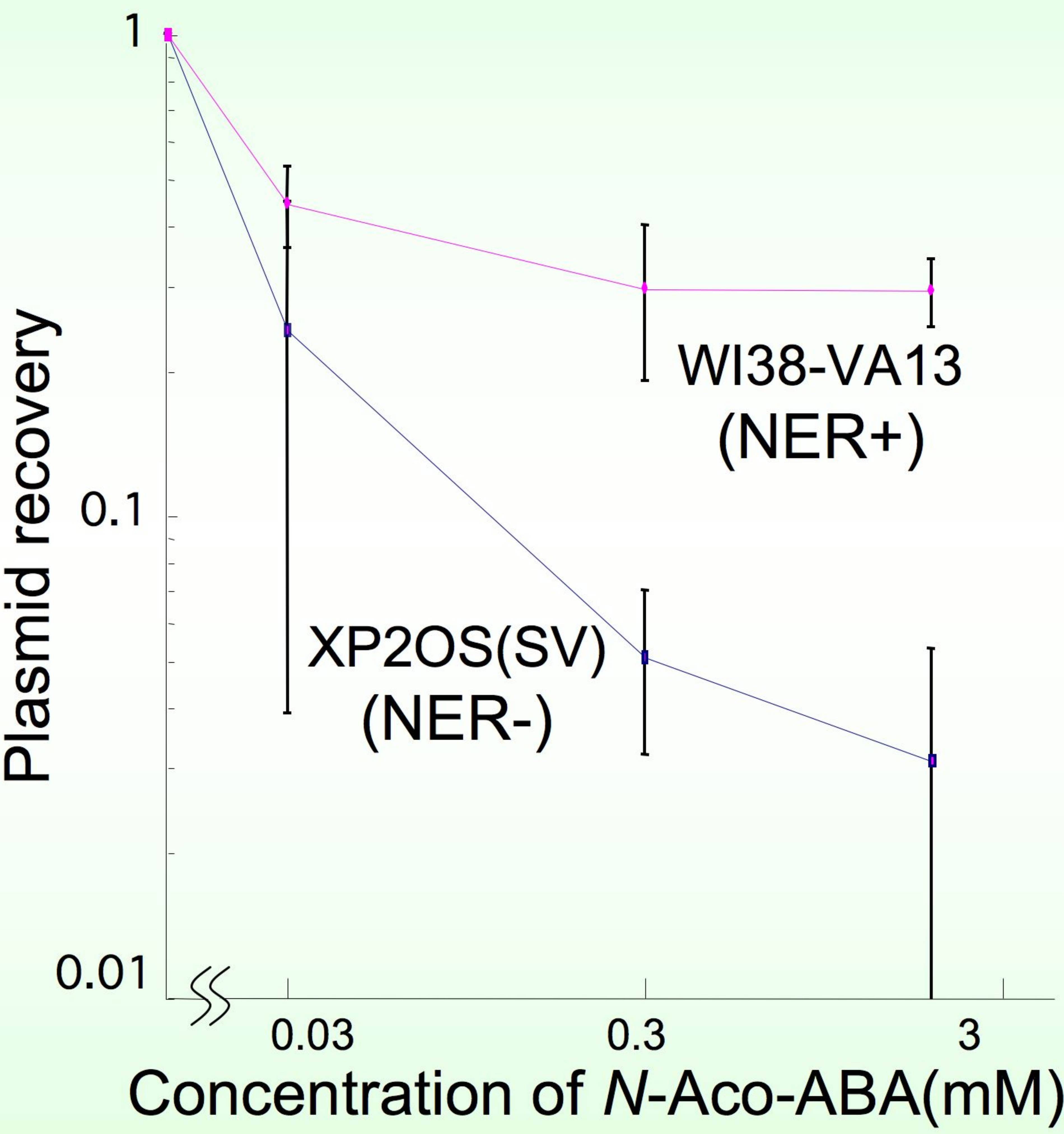
adduct	yield	repair
dG-(C8-N)-ABA	+++	high
dG-(N2-C2)-ABA	+++	low
dA-(N6-C2)-ABA	++	high

supF シャトルベクターによるNBA誘発突然変異の検出法

*NER: Nucleotide Excision Repair



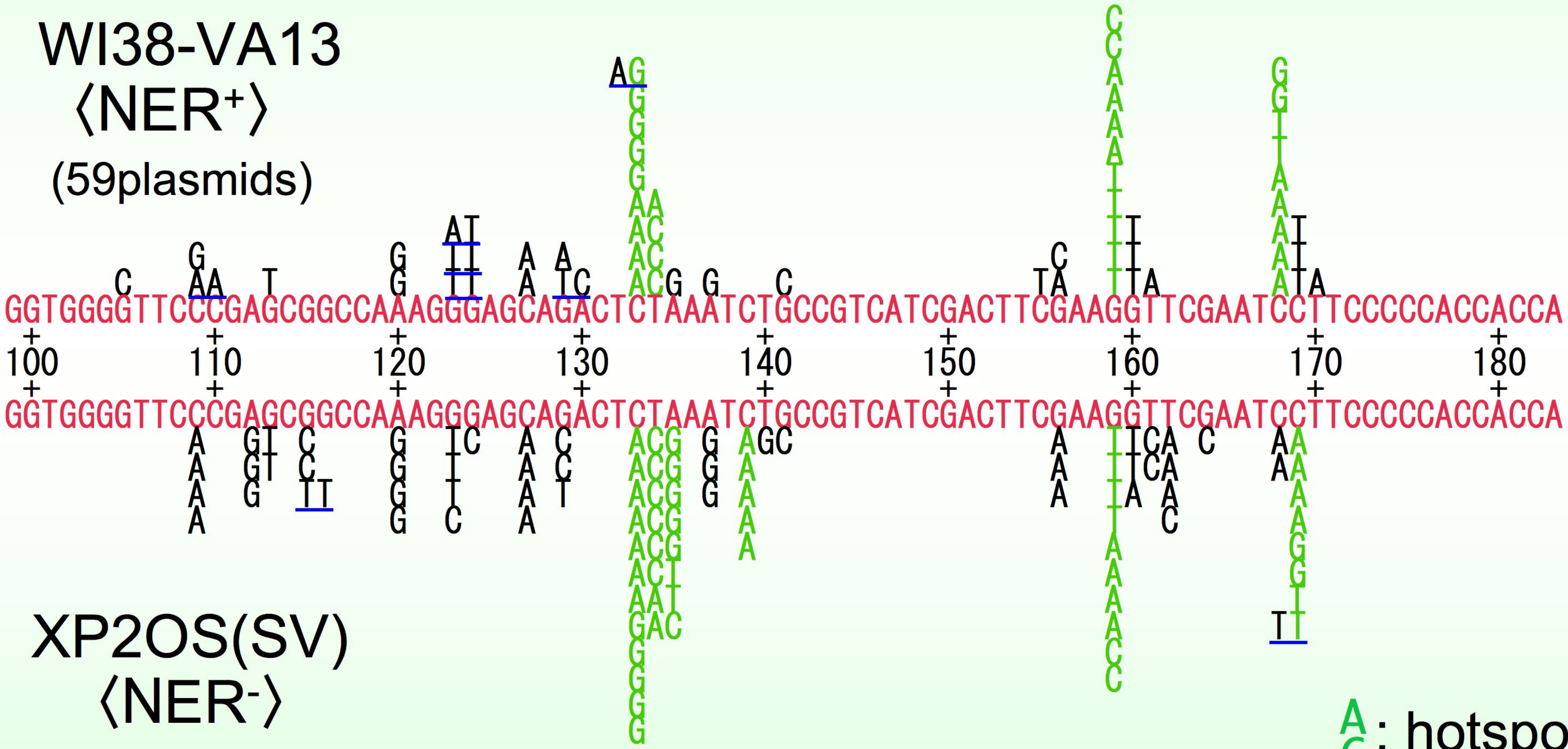
シヤトルベクタープラスミドの回収率および突然変異率



NBA損傷はヌクレオチド除去修復機構で修復される

NBAによる突然変異の種類と分布

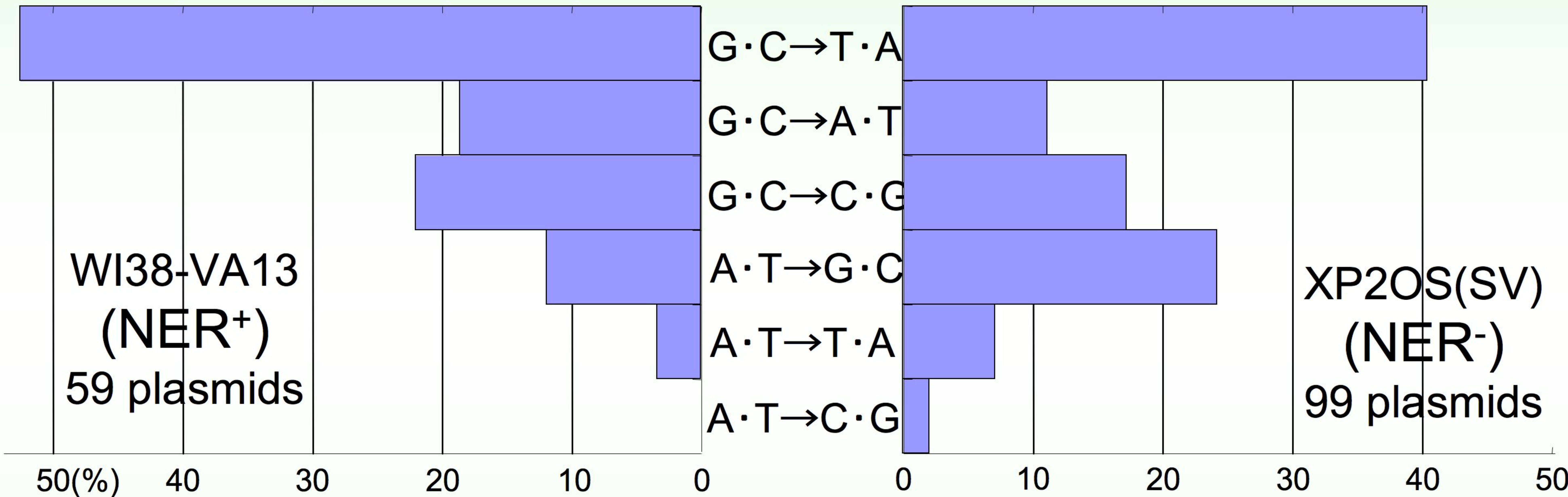
WI38-VA13
〈NER⁺〉
(59plasmids)



XP2OS(SV)
〈NER⁻〉
(99plasmids)

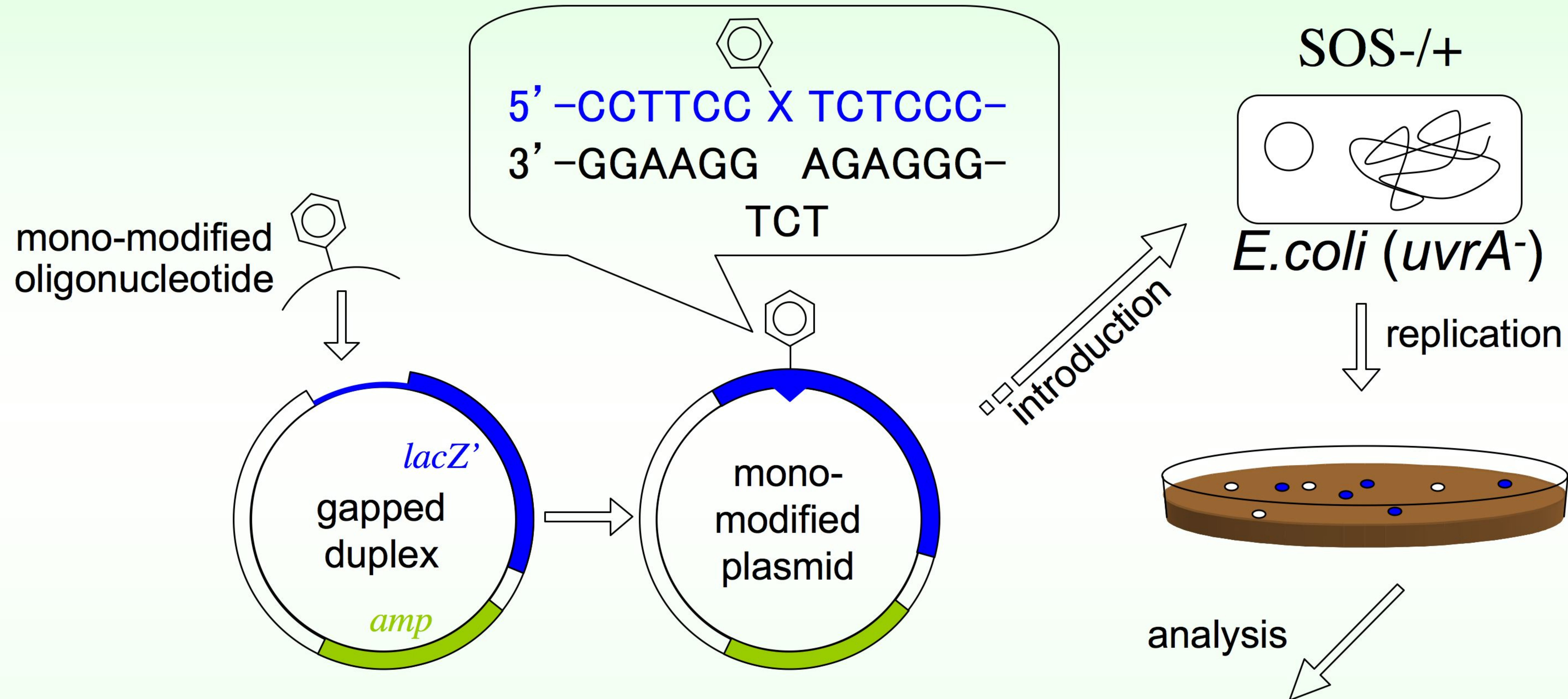
A: hotspot
—: tandem change

NBA誘発突然変異の種類



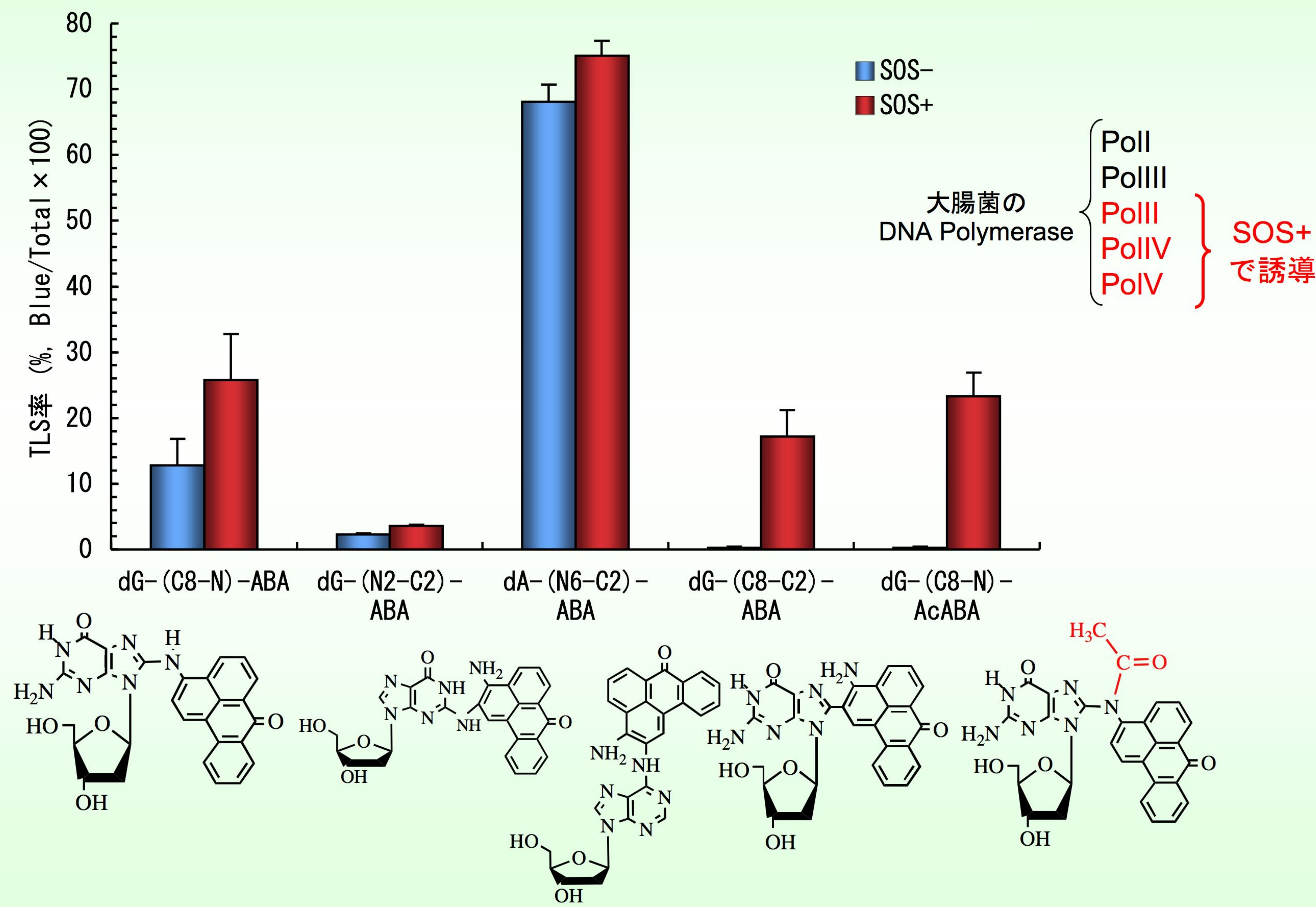
G·C→T·Aが多い

NBA-DNA付加体のTLSと突然変異解析法



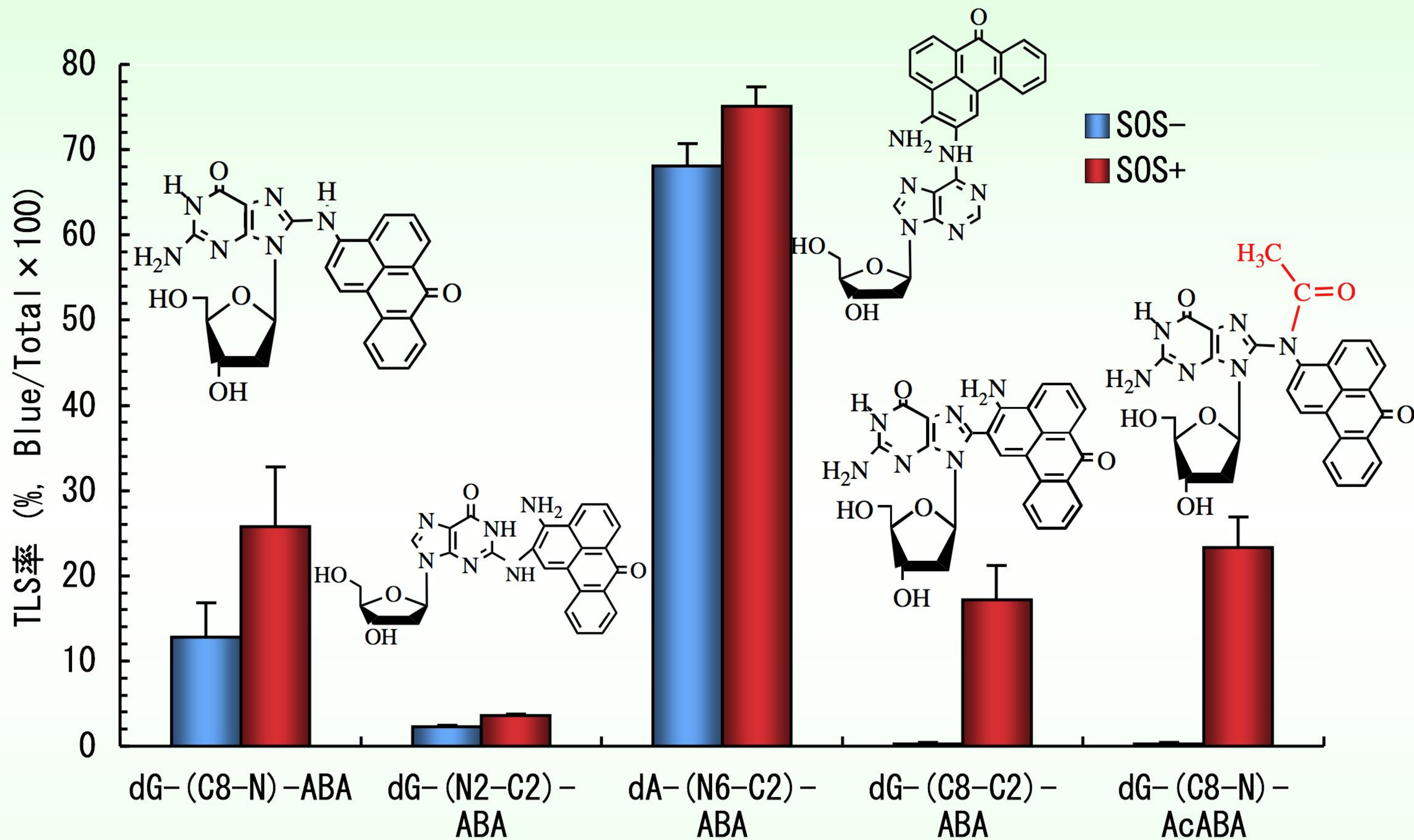
event	phenotype	sequence of progeny	note
TLS	blue	5'-CCTTCC N TCTCCC-	
DA	white	3'-GGAAGG <u>TCTAGAGGG</u>	<i>Bg</i> /II digestable
TLS (frame shift)	white	5'-CCTTCC TCTCCC-	very rare

NBA各付加体のTLS率



dG-(C8-N)-ABA, dG-(N2-C2)-ABAはDNA合成を阻害するが、dA-(N6-C2)-ABAはDNA合成を阻害しない。

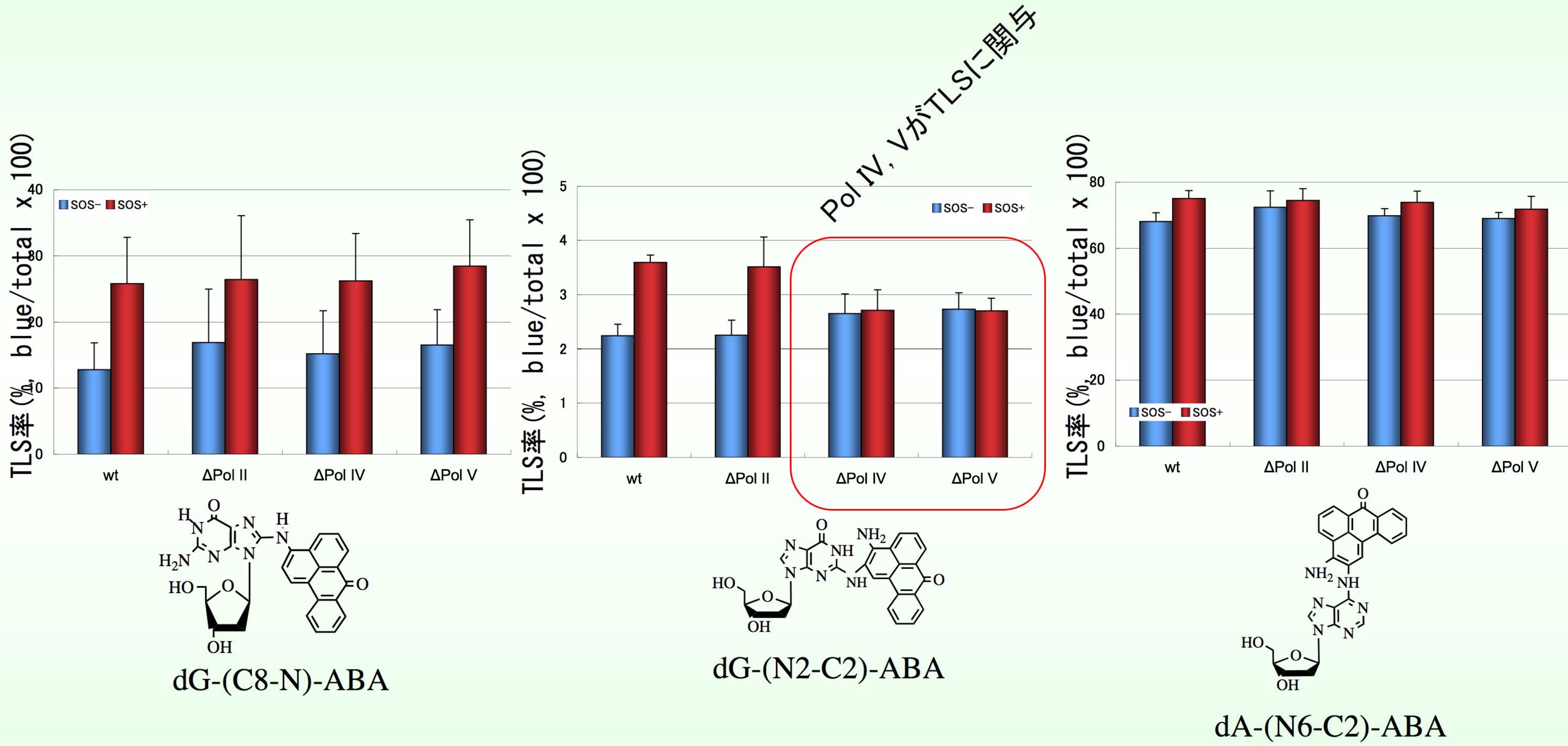
各付加体のTLS率と突然変異率



変異率 (TLS当たり)	1/96 (1%)	13/96 (13%)	0/96 (<1%)	0/96 (<1%)	0/111 (<1%)
変異の種類	G to T (1)	G to T (7) G to C (3)			

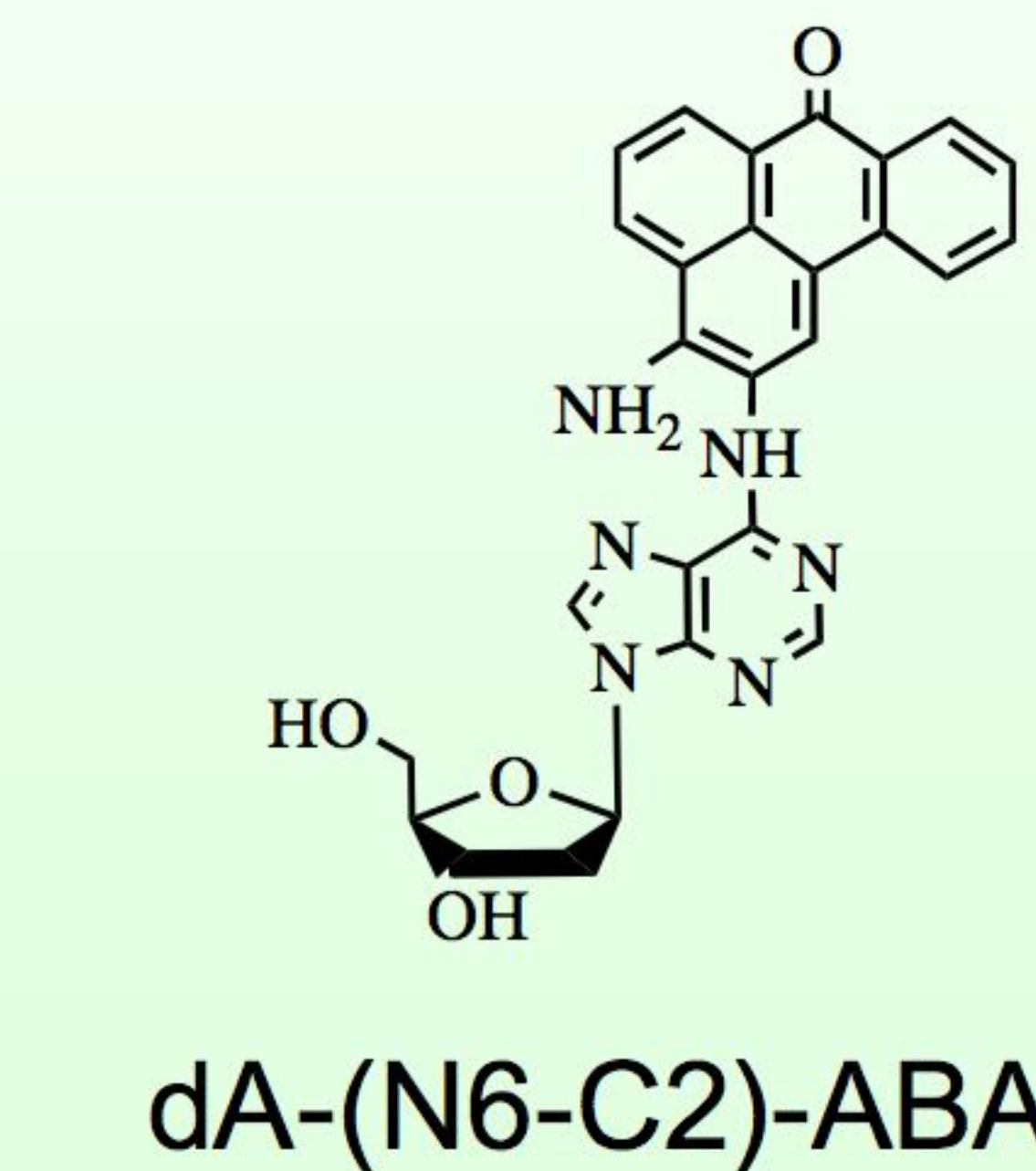
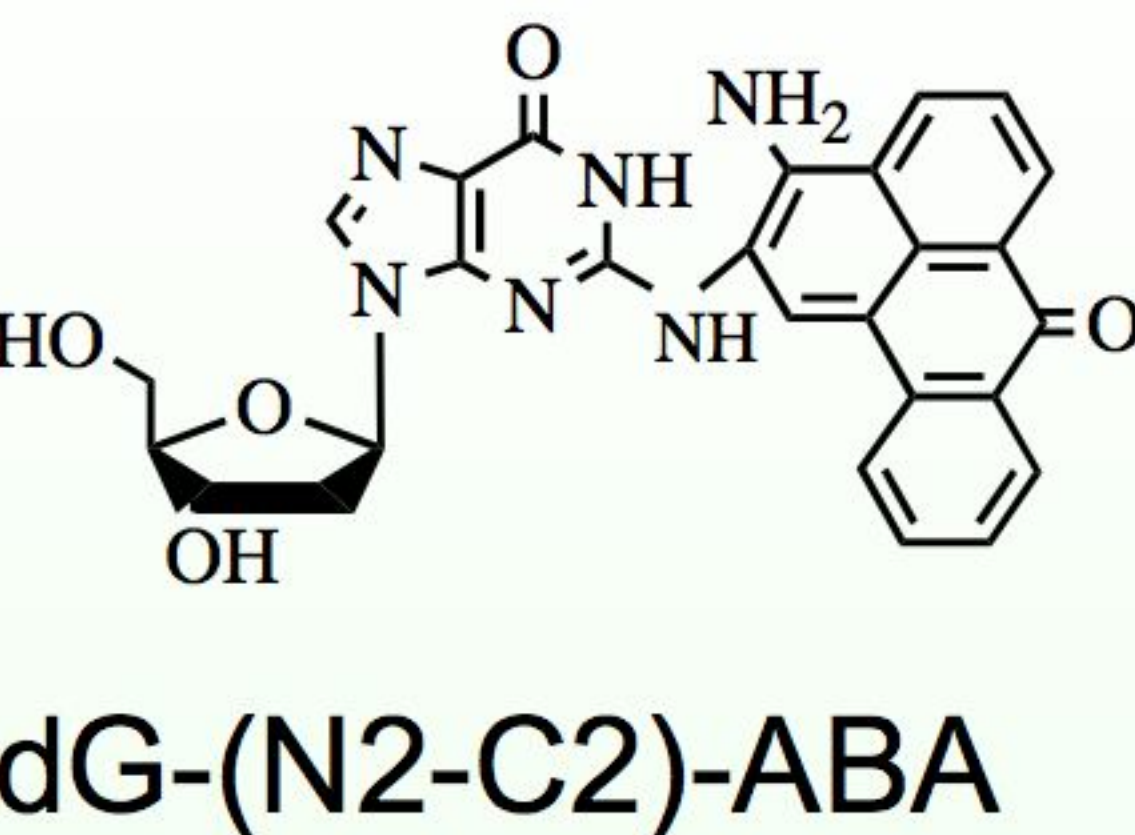
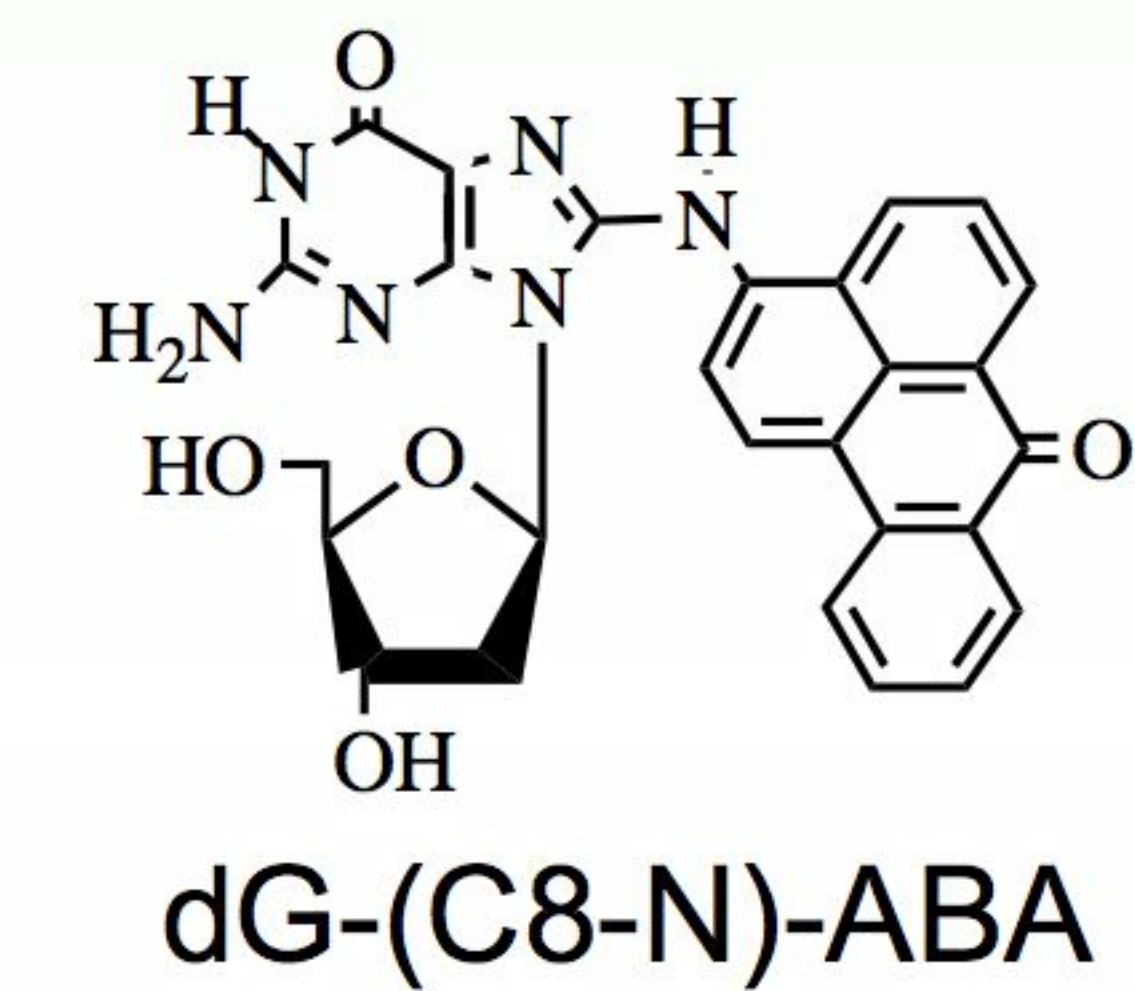
dG-(N2-C2)-ABAは突然変異を起こしやすい。

種々のTLSポリメラーゼ欠損株におけるTLS率



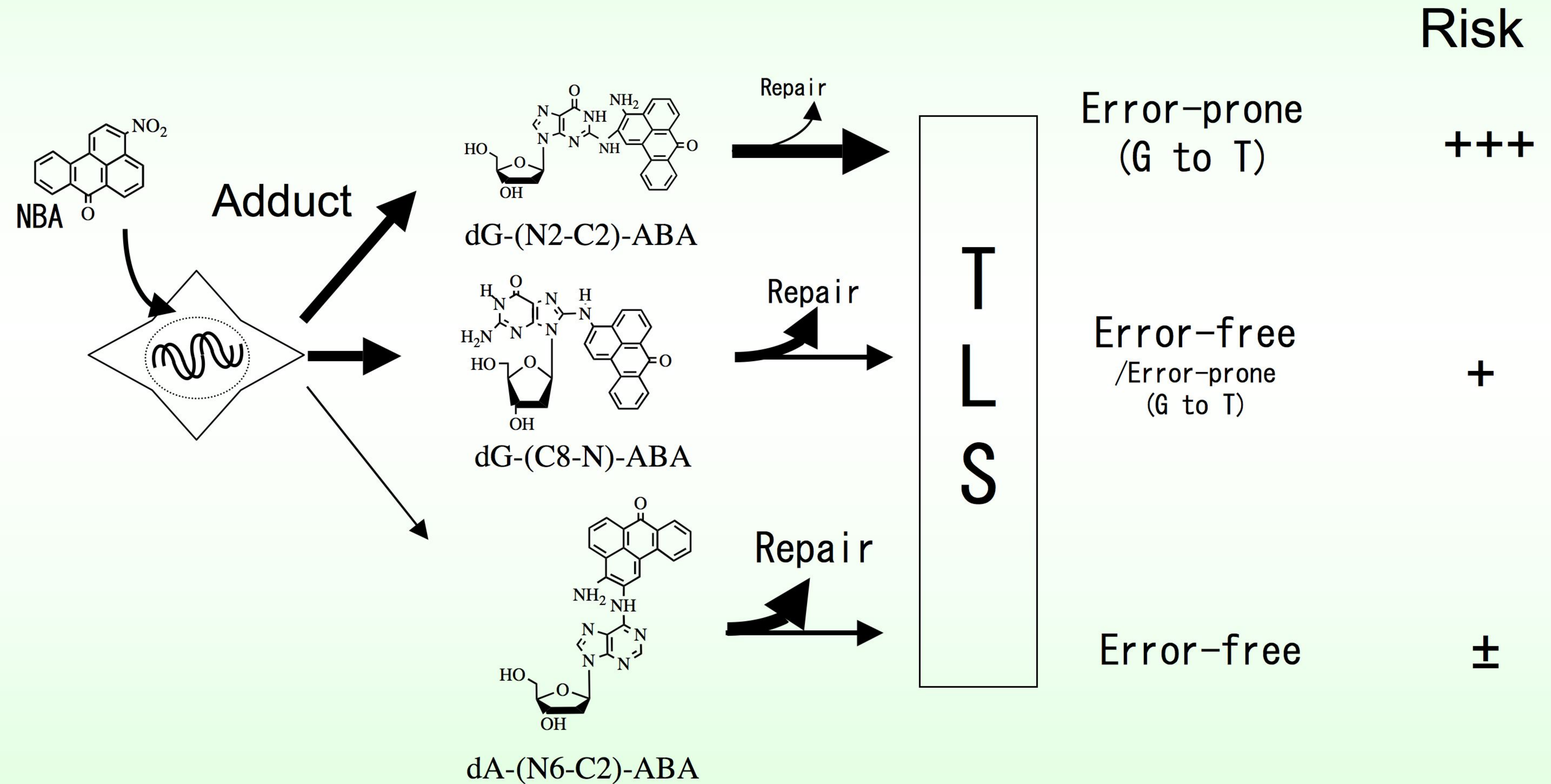
dG-(N2-C2)-ABAはPol IV, Pol VでTLSされる。

NBAの付加体生成量と修復されやすさ、突然変異誘発のまとめ

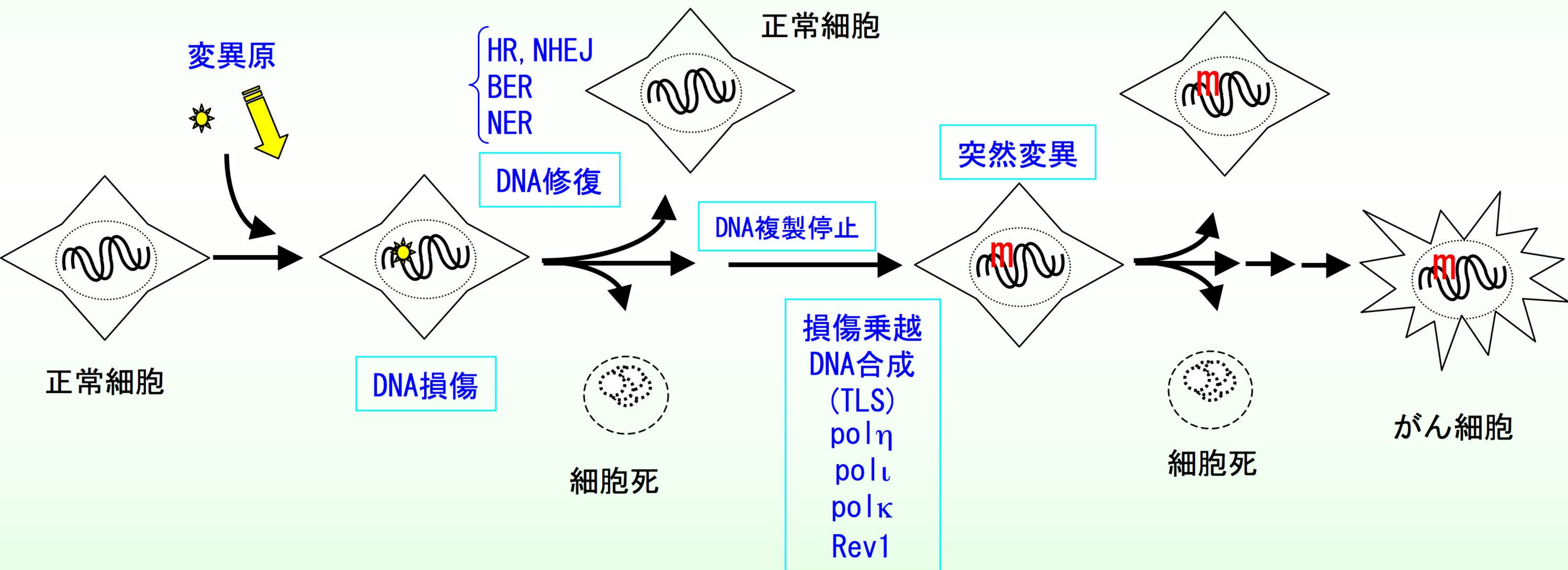


adduct	yield (human)	repair (human)	mutation (<i>E. coli</i>)
dG-(C8-N)-ABA	+++	high	medium
dG-(N2-C2)-ABA	+++	low	high
dA-(N6-C2)-ABA	++	high	low

まとめ 1



まとめ 2 (発がんの道筋)



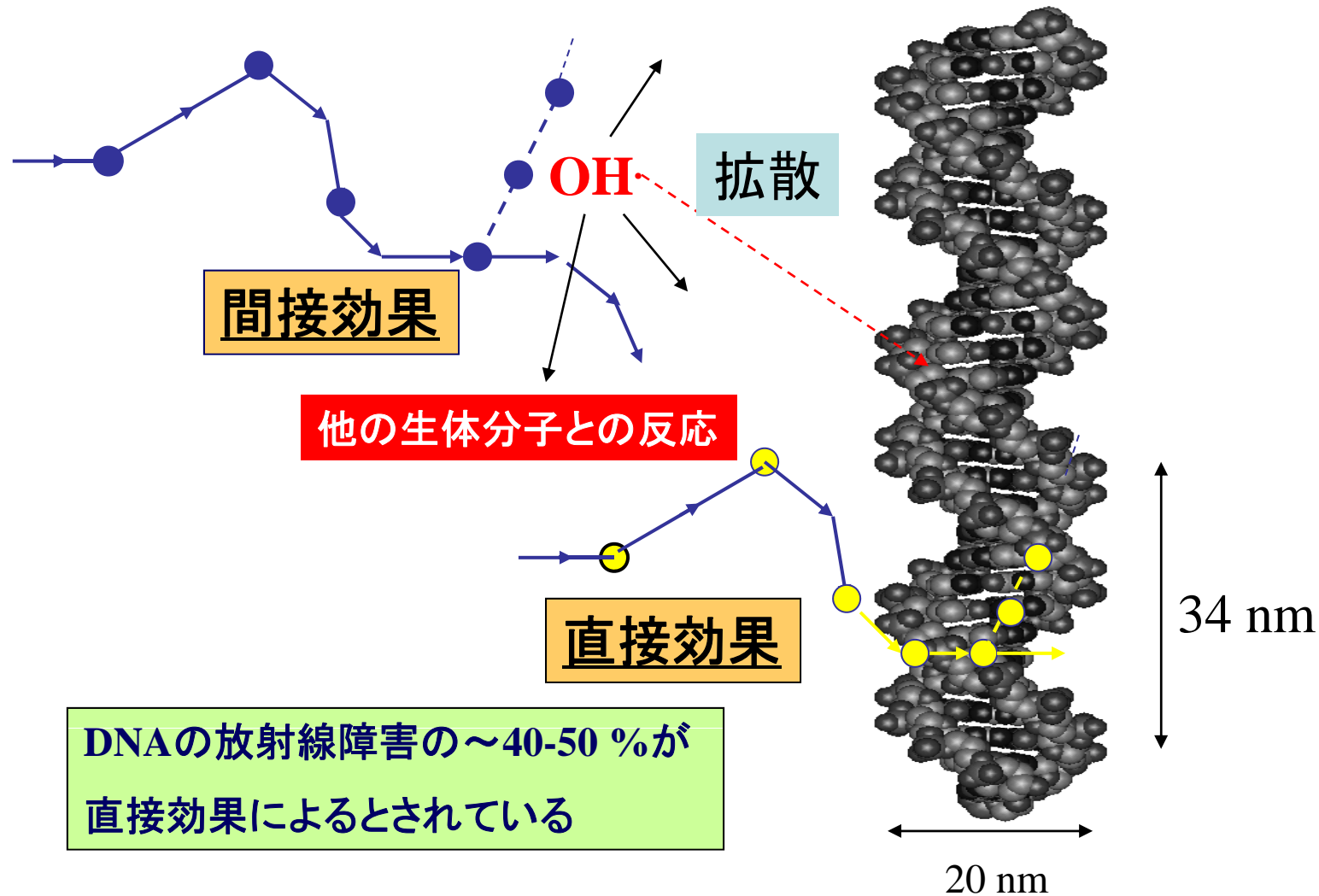
DNA鎖ホール生成に伴う脱プロトン過程 のダイナミックス

DNA酸化損傷の初期過程

阪大 産研 小林一雄

DNA放射線損傷における直接効果と間接効果

直接効果によるClustered DNA Damageの可能性

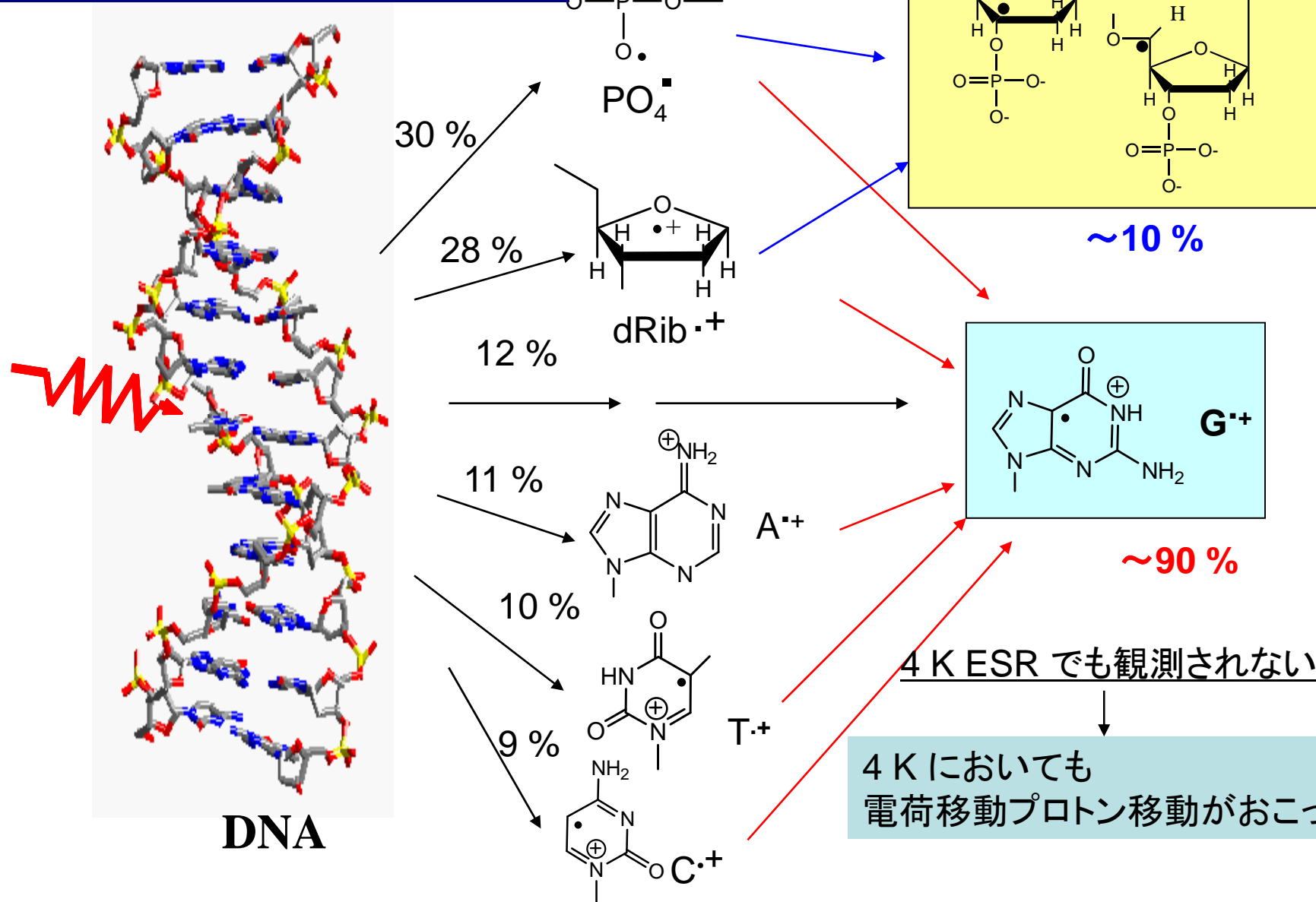


DNAの放射線障害の～40-50 %が
直接効果によるとされている

single radiation track による10 塩基対以内の損傷

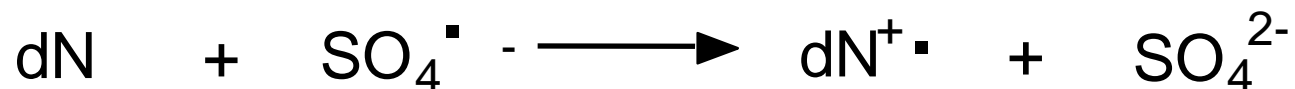
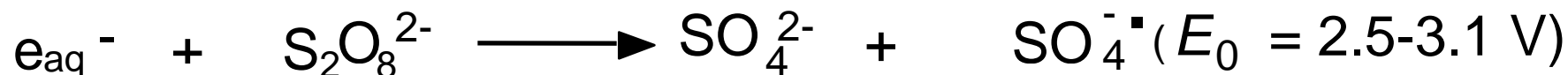
放射線照射により生成する初期活性種

低温凍結水溶液or 固体(結晶)ESR



Initial (predicted) Radical Cation Distribution

Pulse Radiolysis Studies of DNA



DNA Oligonucleotides

G A A A A A A A A A **G**
C T T T T T T T T T C
 A A A A A A **G** A A A A A A
 T T T T T T **C** T T T T T T

 A A A A A **G G** A A A A A
 T T T T T **C C** T T T T T
 A A A A A **G G G** A A A A A
 T T T T T **C C C** T T T T T

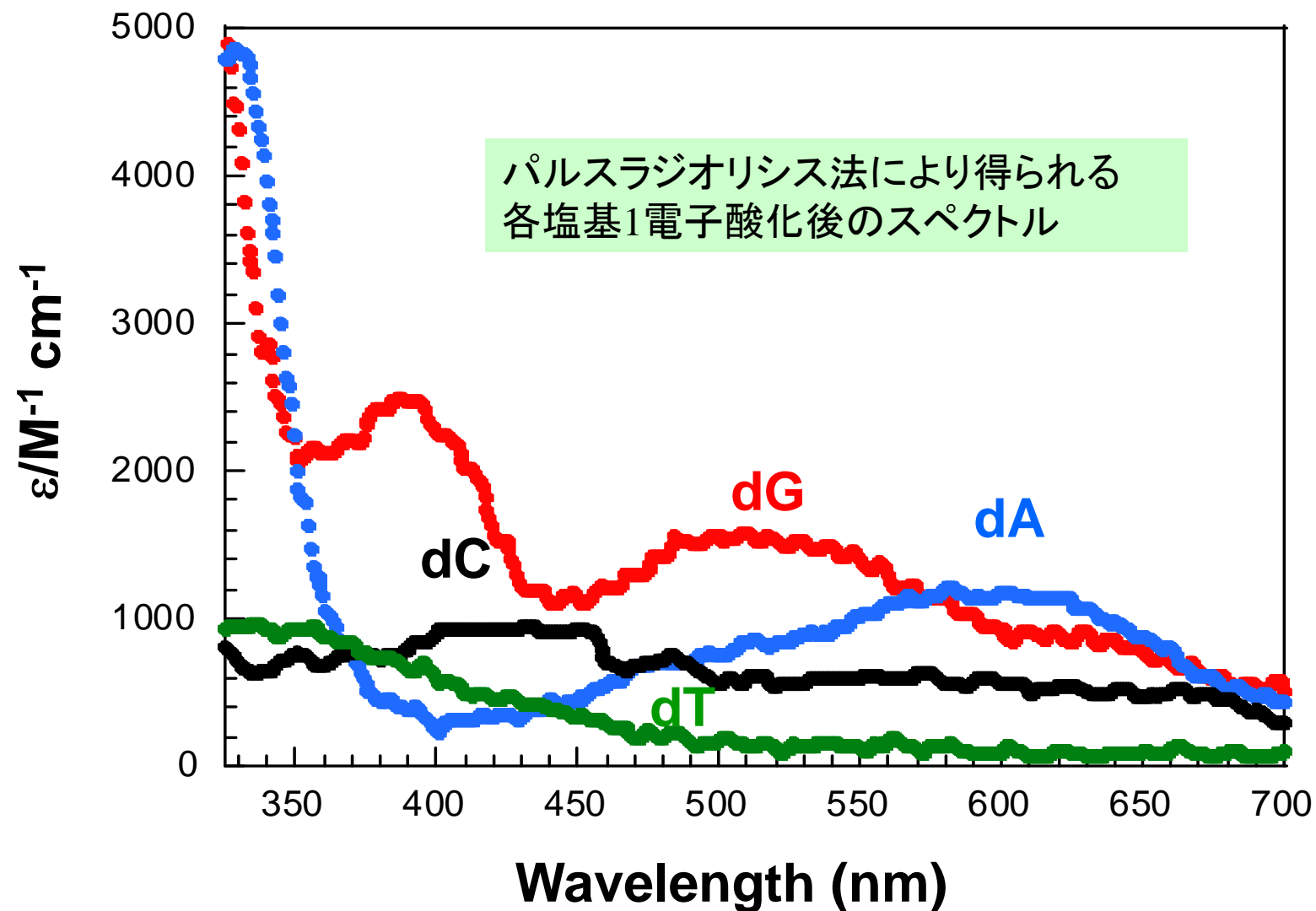
 A **T** A **T** A **T** A **T** A **T** A
 T A **T** A **T** A **T** A **T** A T

 A A A **T T T** A A A **T T T** A A A
 T T T A A A **T T T** A A A T T T

Second-Order Rate Constant of Reactions of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ with Deoxynucleotides

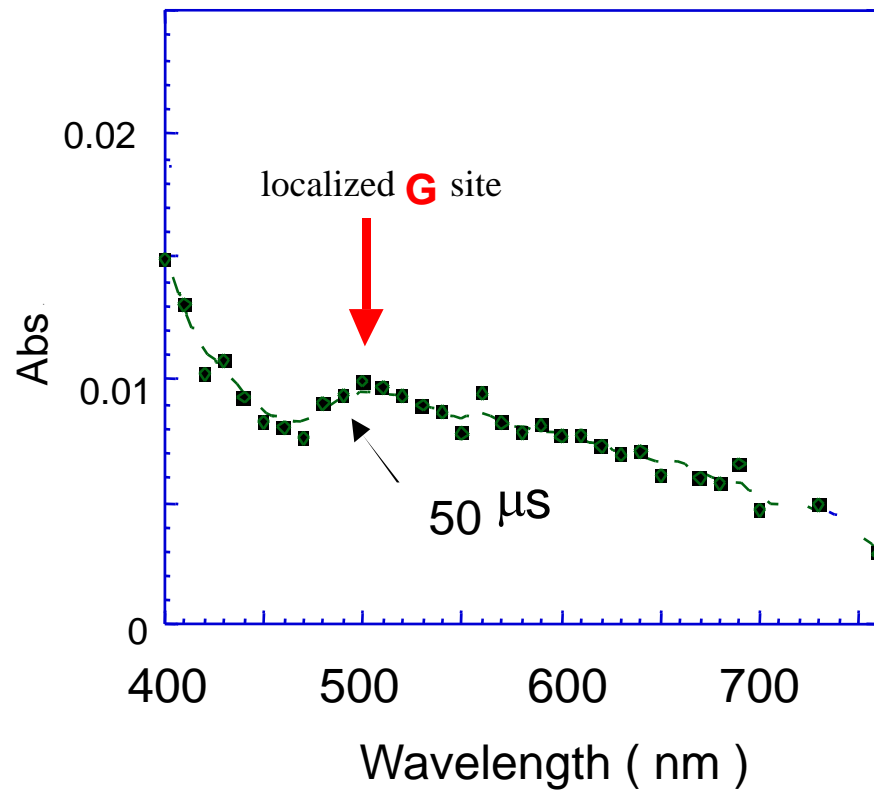
$k \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}) \times 10^9$	
dG	6.8
dA	6.8
dC	5.6
dT	6.4

Transient Absorption Spectra of One-electron Oxidized Form of dG, dA, dC, and dT

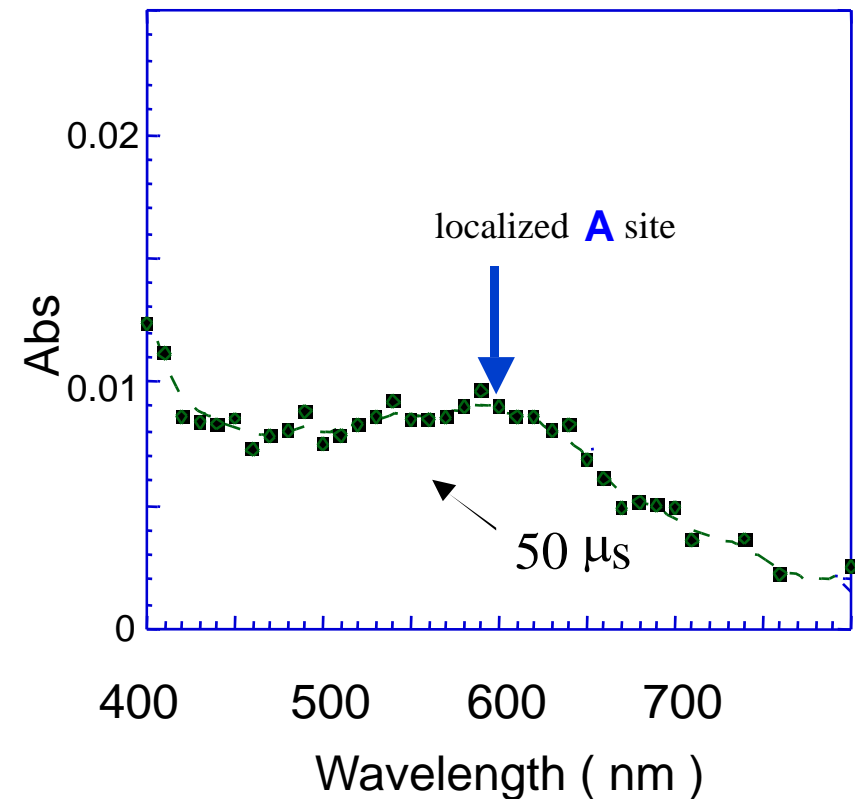


Transient absorption spectra of one electron oxidized forms oligonucleotides

G A A A A A A A A A A A A A A A A A A G
C T T T T T T T T T T T T T T T T T T C

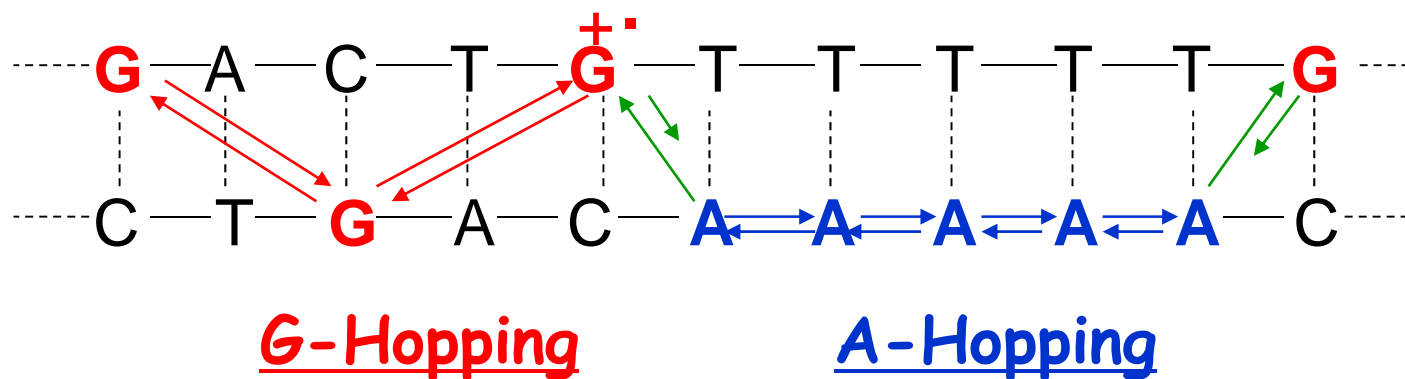


G A A A A A A A A A A A A A A A A A G



二重鎖ODNの1電子酸化後得られるスペクトルよりG部位の酸化される

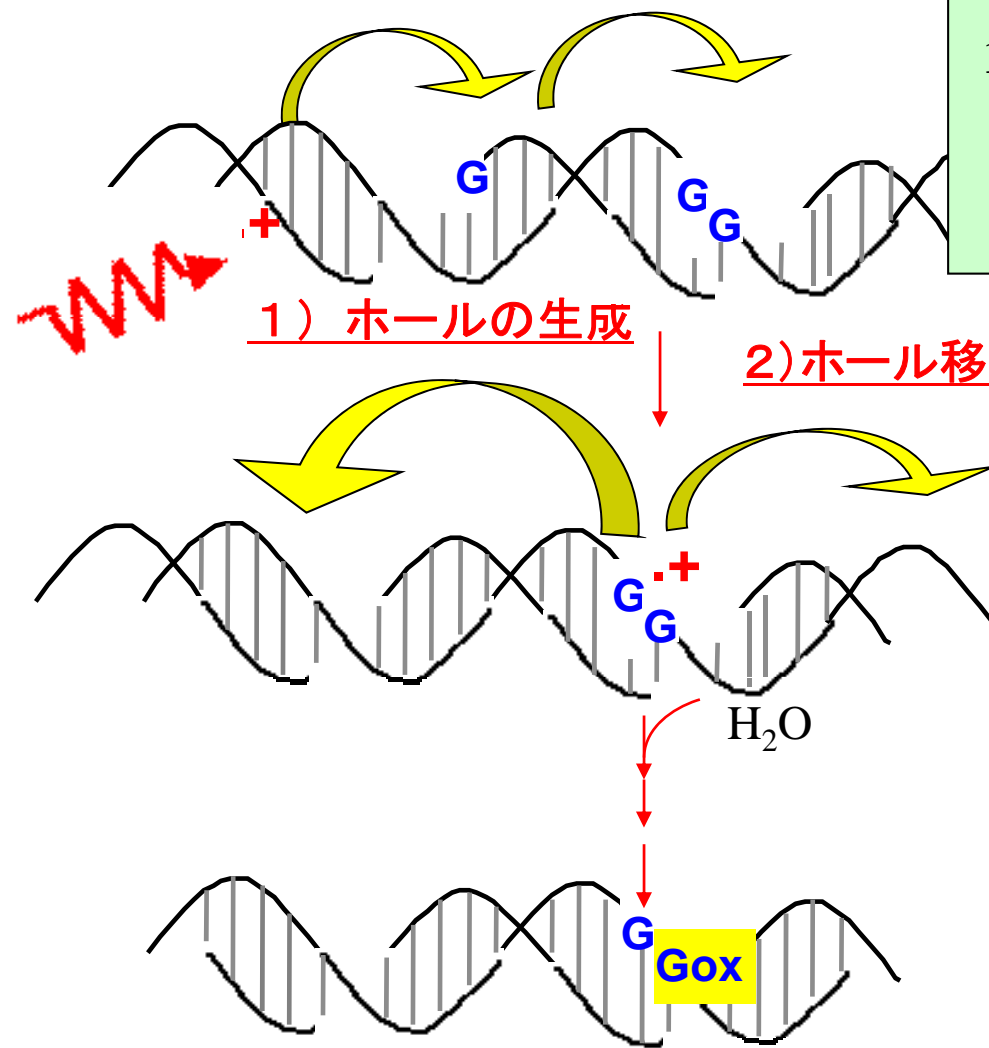
DNA-mediated hole transport via G-hopping and A-hopping



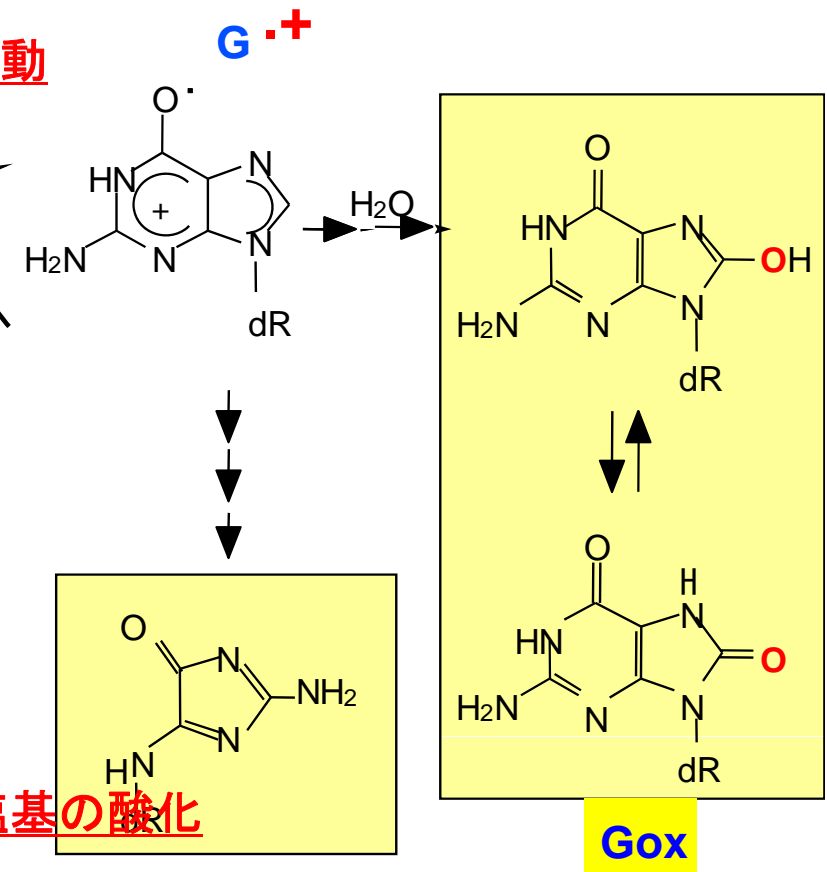
B. Giese, J. Amaudrut, A-K. Köhler, M. Spormann, and S. Wessely, *Nature* **412**, 318 (2001)

T. Takada, K. Kawai, X. Cai, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1125 (2004)

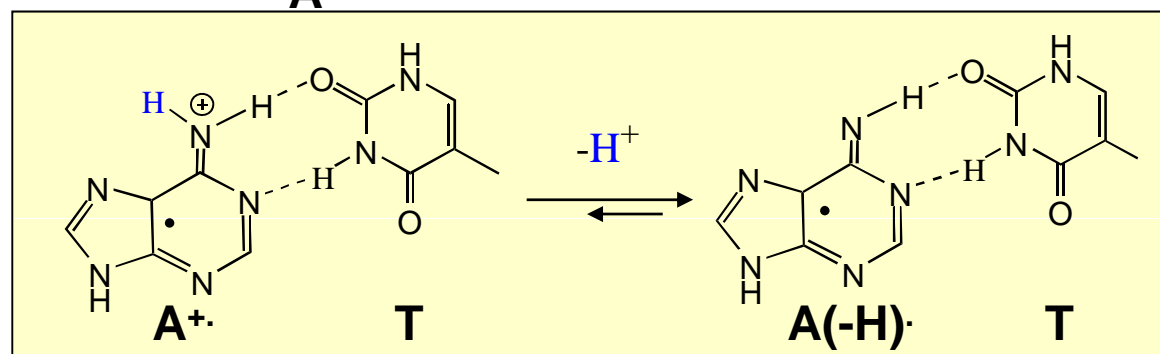
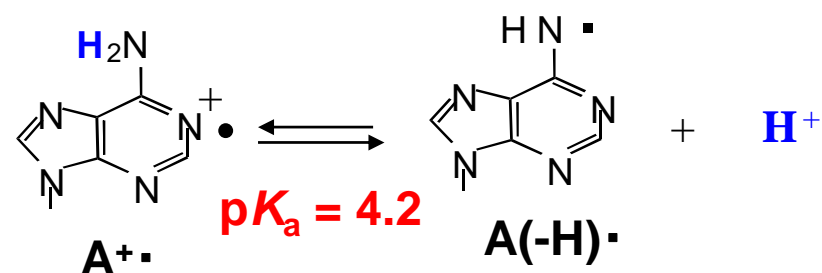
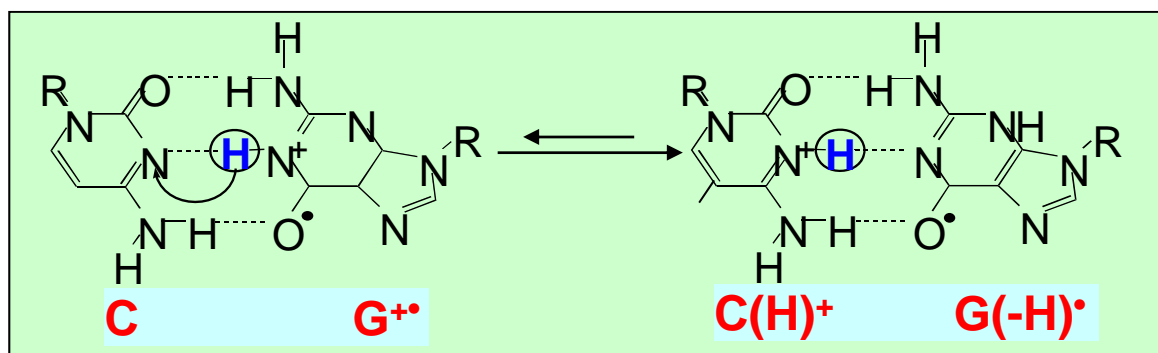
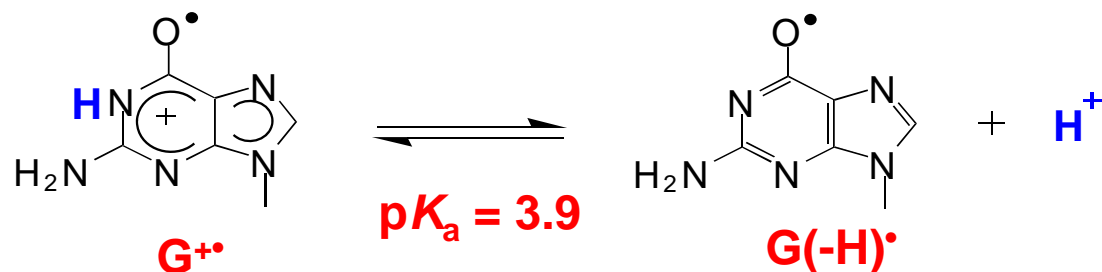
DNA 鎖中に生成したホールの挙動



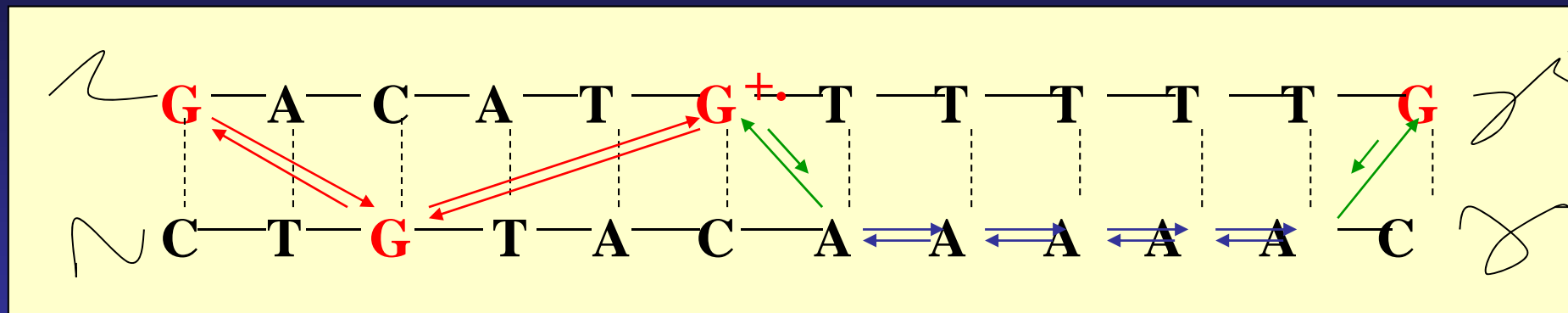
塩基の酸化電位			
G	A	T	C
1.29	> 1.42	> 1.6	~ 1.7 (V vs NHE)
GGG G G G			
0.64	> 0.82	> 1.2	



G およびAカチオンラジカルの脱プロトン過程

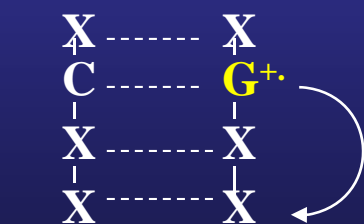
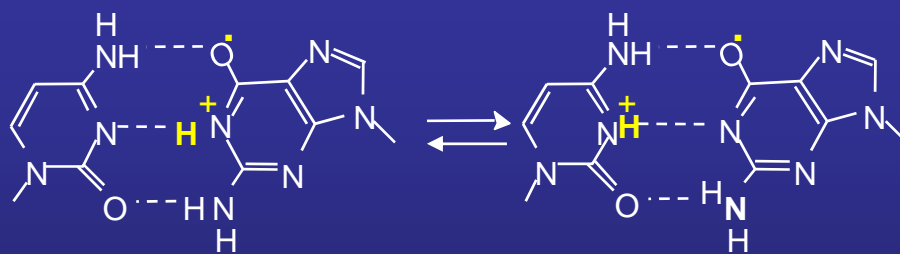


DNA-mediated hole transport via G hopping and A hopping



G-Hopping

$$k = 10^6 \sim 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ } ^{1)}$$



Less efficient
hole transport

G^{ox} Damage

A-Hopping

$$k = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ } ^{2)}$$

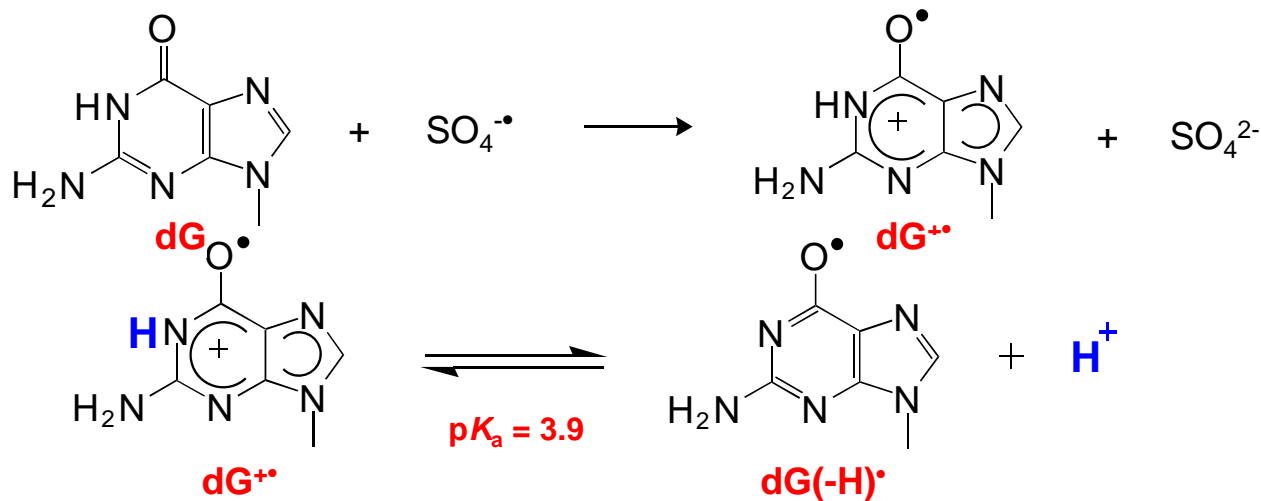
Efficient hole transfer

1) F.D. Lewis et al. *Nature* 406, 51-53 (2000)

2) B. Gies et al. *Nature* 412, 318-320 (2001)

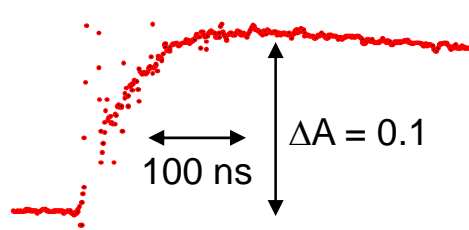
3) T. Takada et al. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 115 (2004)

G⁺の脱プロトン過程



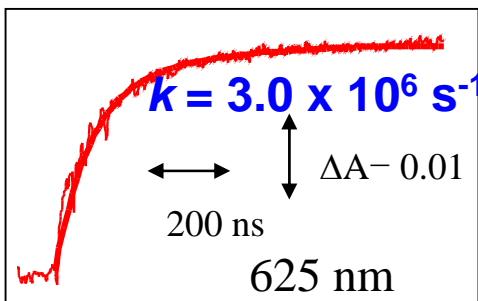
dG

$$k = 1.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

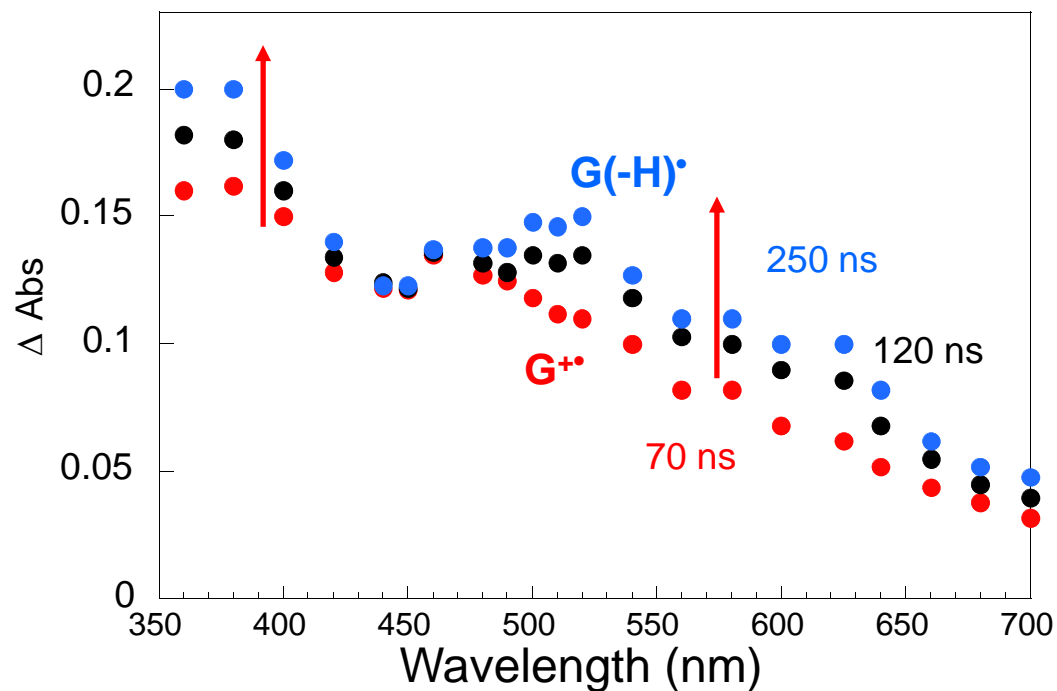


5'AAAAA**GG**AAAAA3'
3'TTTTT**CC**TTTTT5'

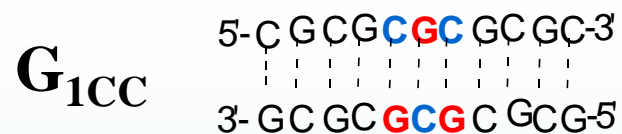
$$k = 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$



Transient Absorption spectra after pulse radiolysis of dG.



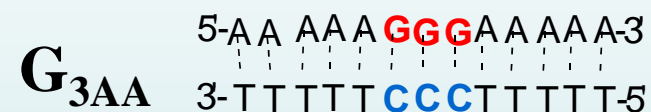
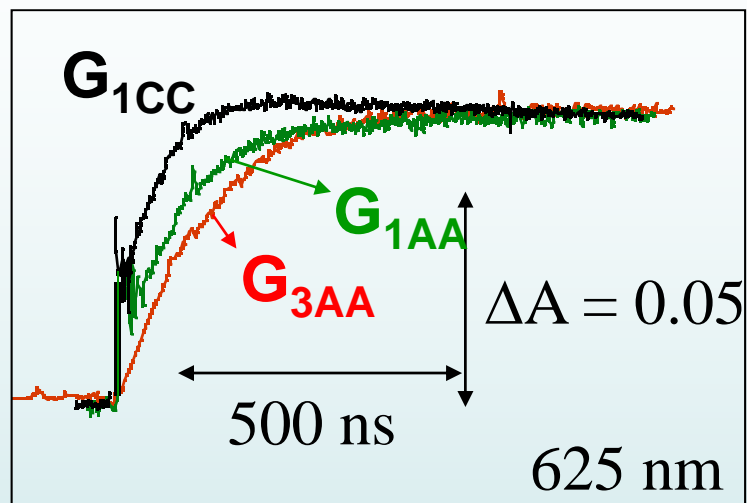
Sequence Dependent on Deprotonation in ODN



$2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$



$8.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$

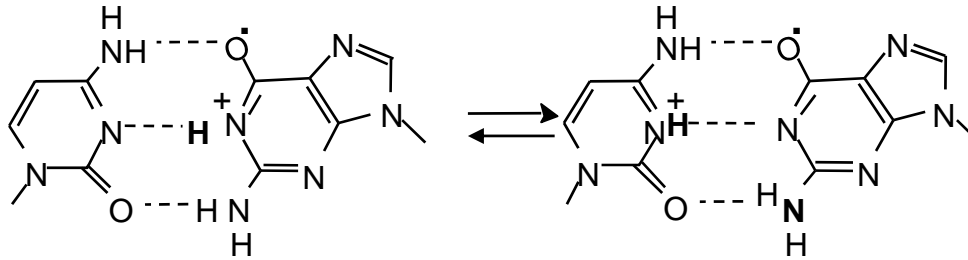


$4.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$

Double strand		$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	
C G C	G_{1CC}	1.4	$\times 10^7$
T G C	G_{1TC}	1.0	$\times 10^7$
T G T	G_{1TT}	1.1	$\times 10^7$
A G A	G_{1AA}	8.7	$\times 10^6$
A G G A	G_{2AA}	5.6	$\times 10^6$
A G G G A	G_{3AA}	4.5	$\times 10^6$

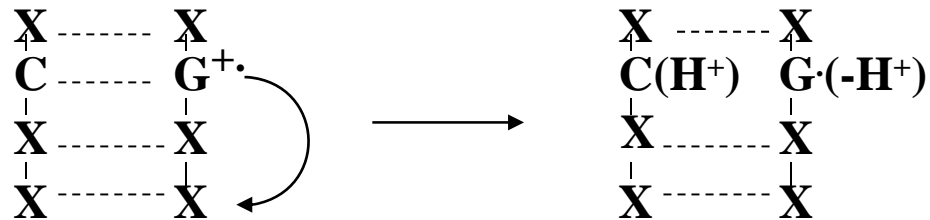
CGC > TGT > AGA > AGG > GGG

G-Hopping と脱プロトン化の競争



脱プロトンの速度

$$k = 10^6 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$$



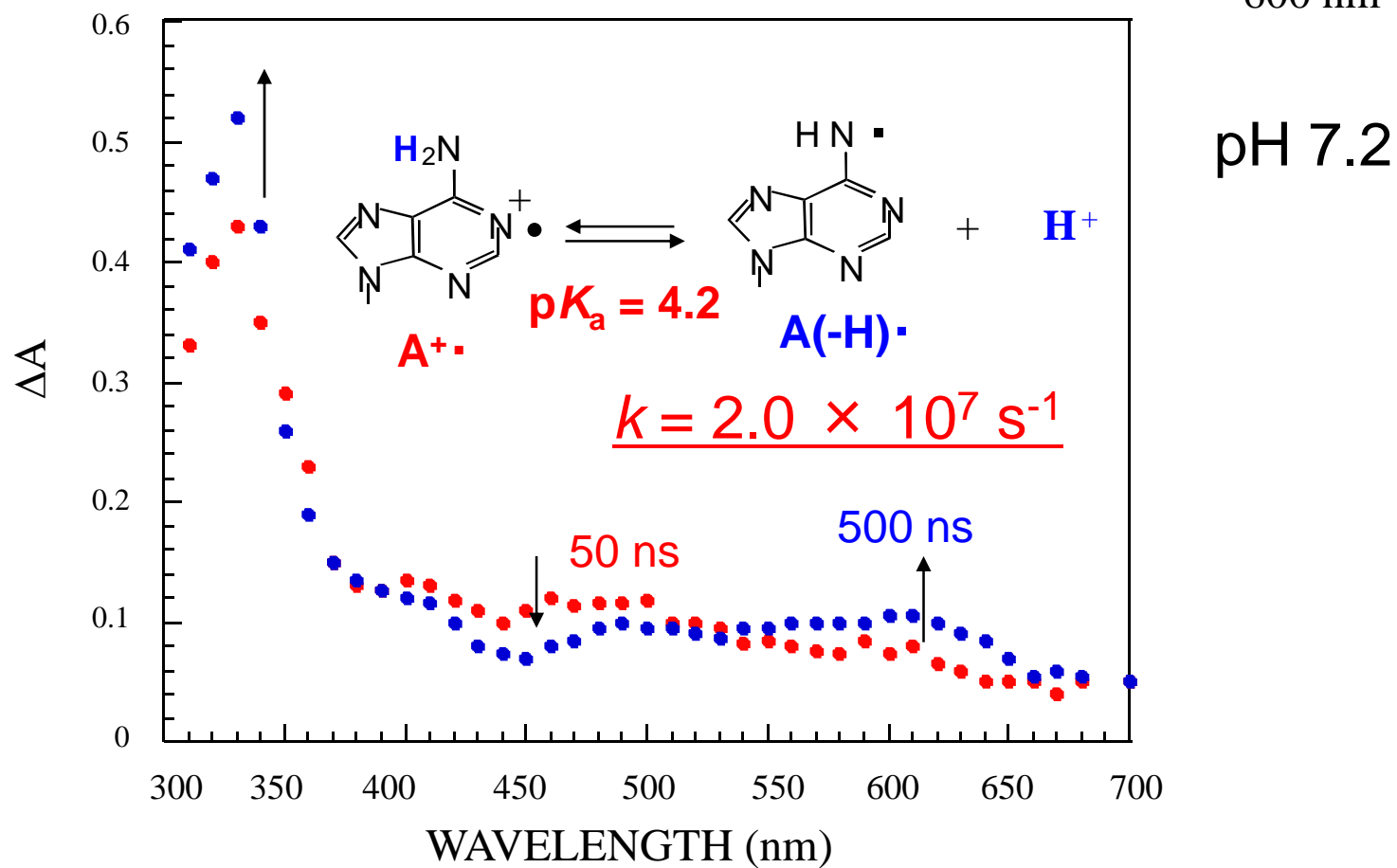
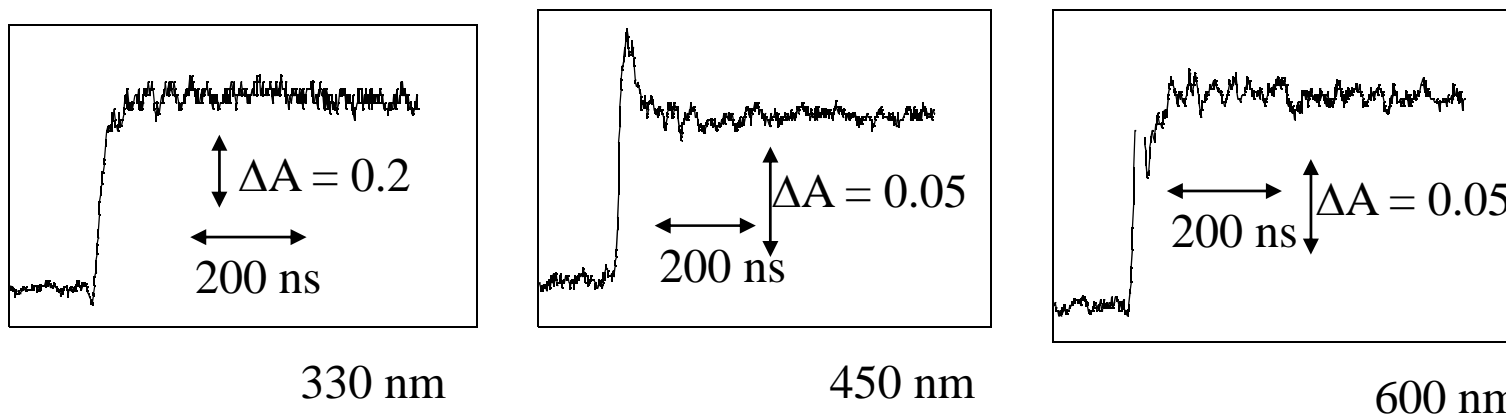
G-Hopping の速度

$$k = 10^6 \sim 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ 1)}$$

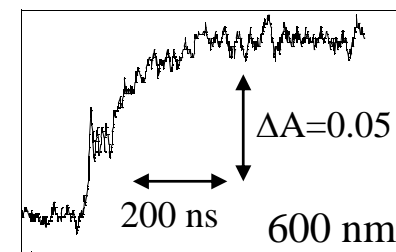
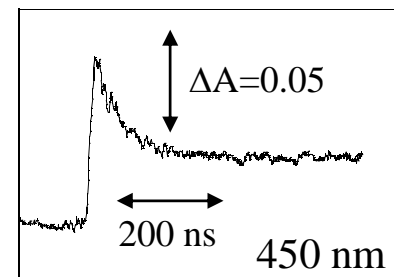
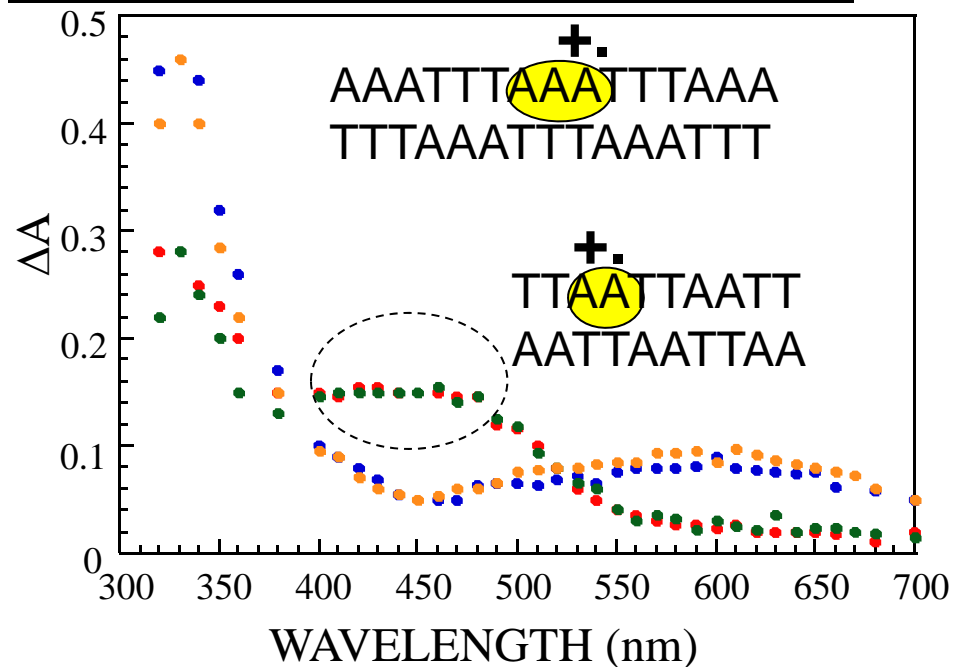
G^{ox} Damage

1) F.D. Lewis et al. *Nature* 406, 51-53 (2000)

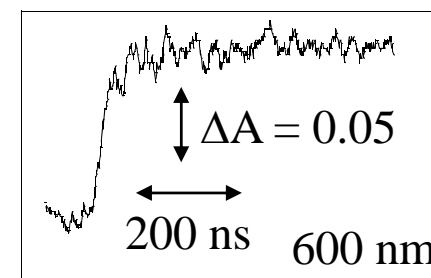
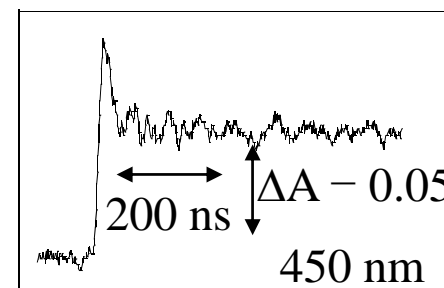
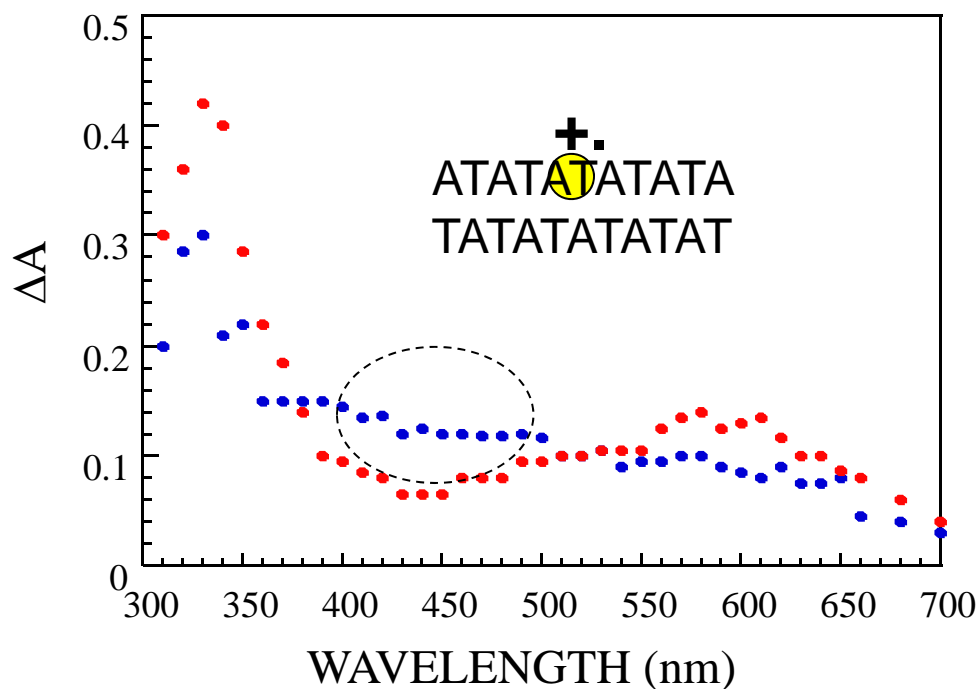
A⁺の脱プロトン過程



ODN A⁺ の脱プロトン過程の配列依存性

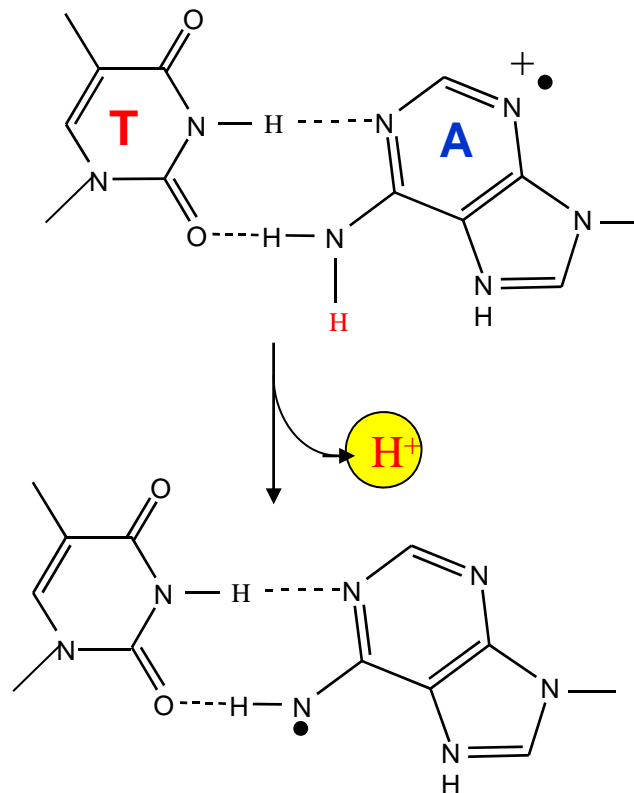
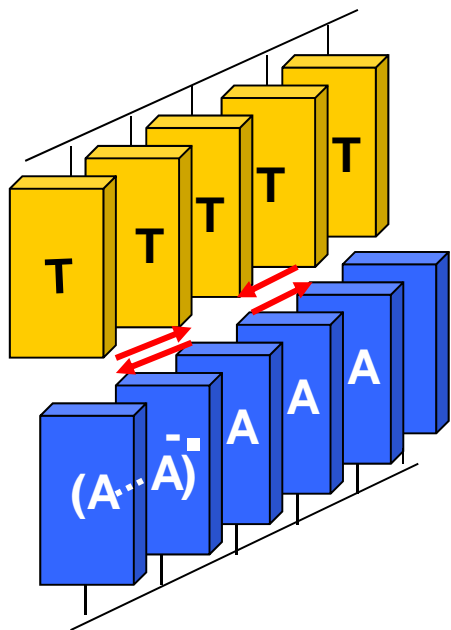


$$k = 1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

CONCLUSION

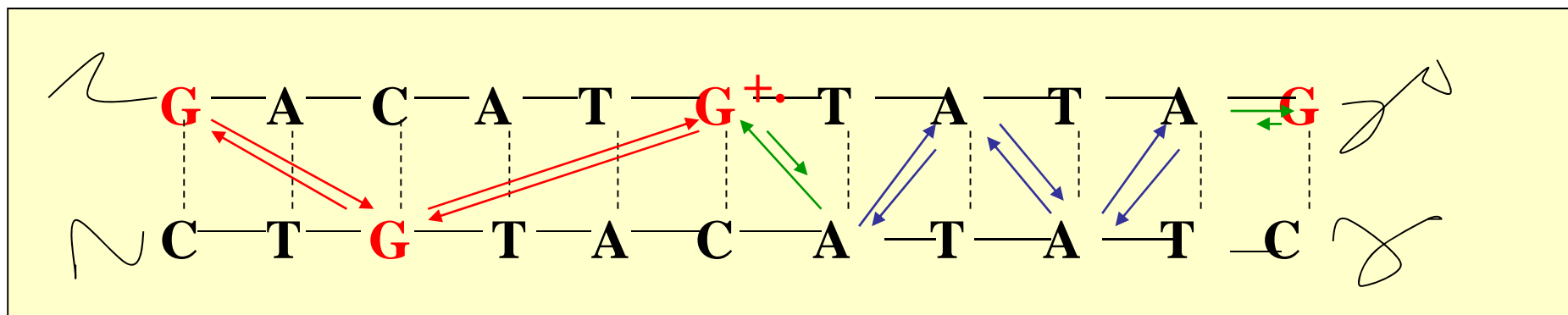
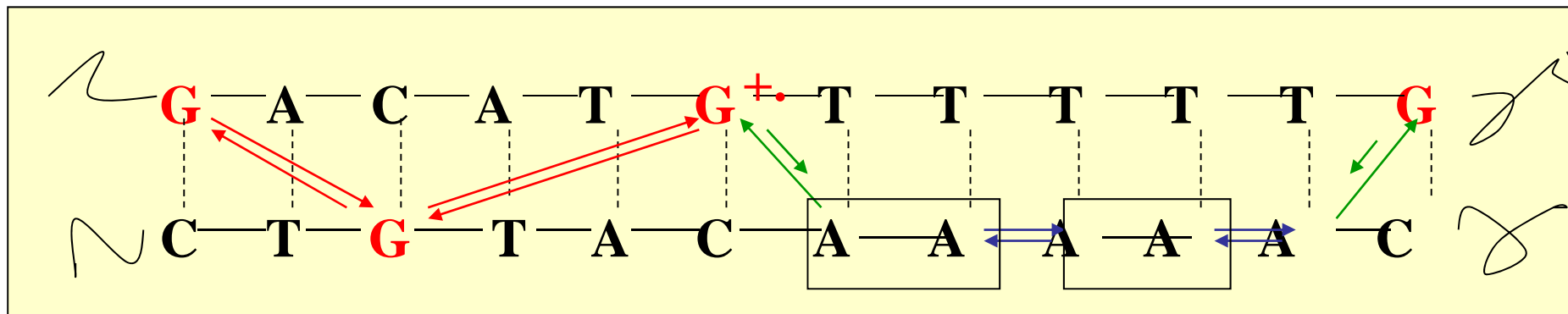


$\mathbf{A^{\bullet+}}$ is stabilized by stacking interactions between adjacent **A** bases as a dimer $(\mathbf{AA})^{\bullet+}$

The charge resonance stabilized species $\mathbf{AA}^{\bullet+}$ in DNA results in a significant barrier to deprotonation.

Dimer	<u>$k = 1.0 \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$</u>
Monomer free dA	<u>$k = 2.0 \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$</u>

CONCLUSION II

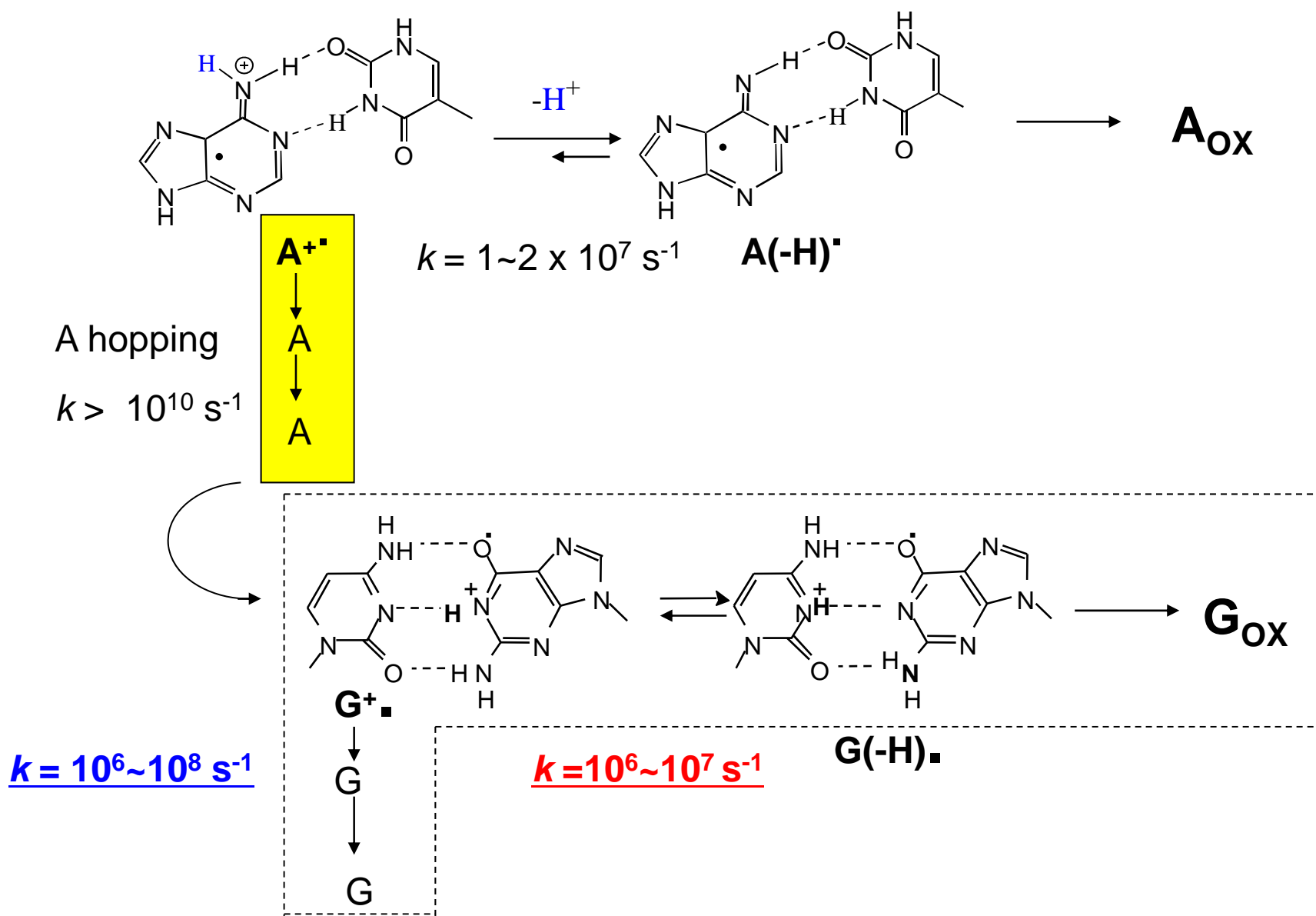


The rapid long-distance hole transfer over long **A** sequences

The direct stacking between **A** bases

The hole delocalization between adjacent **As**.

CONCLUSION III



平成22年2月5日
阪府大・阪大放射線研究施設合同研究会

放射線による適応応答の機構

大阪府立大学・産学官連携機構
放射線研究センター・放射線生命科学
白石一乗

本日の内容

✓ 放射線適応応答とは

細胞レベルの放射線適応応答

個体レベルの放射線適応応答

放射線適応応答における骨髄幹細胞の役割

放射線ホルミシス

一種のホメオパシー(homeopathy)、少量の毒物(放射線)はむしろ生理活性を刺激し有用に働くとする考え。

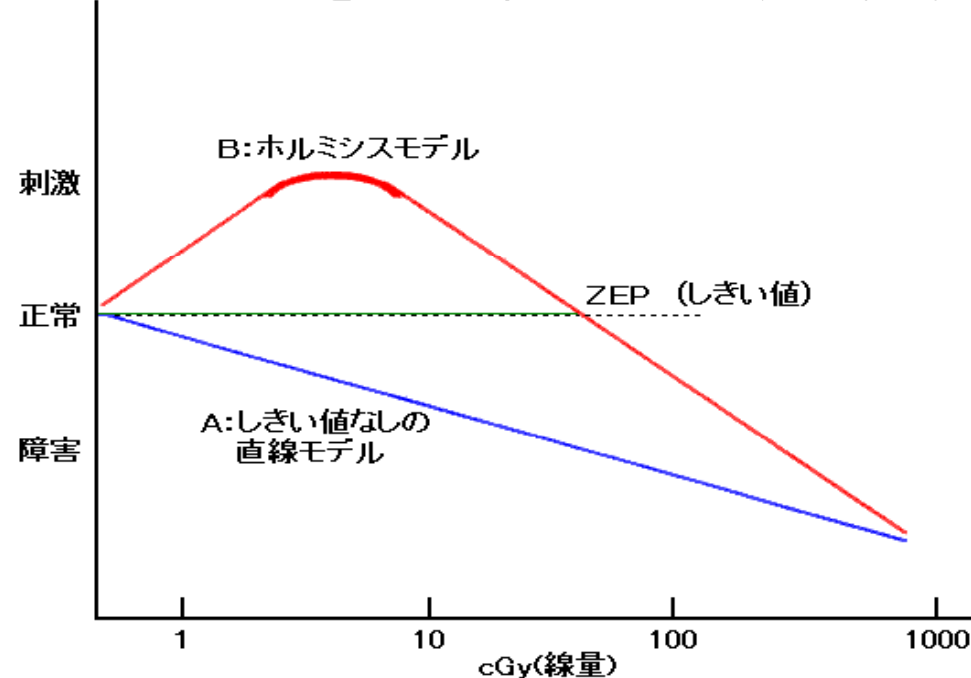


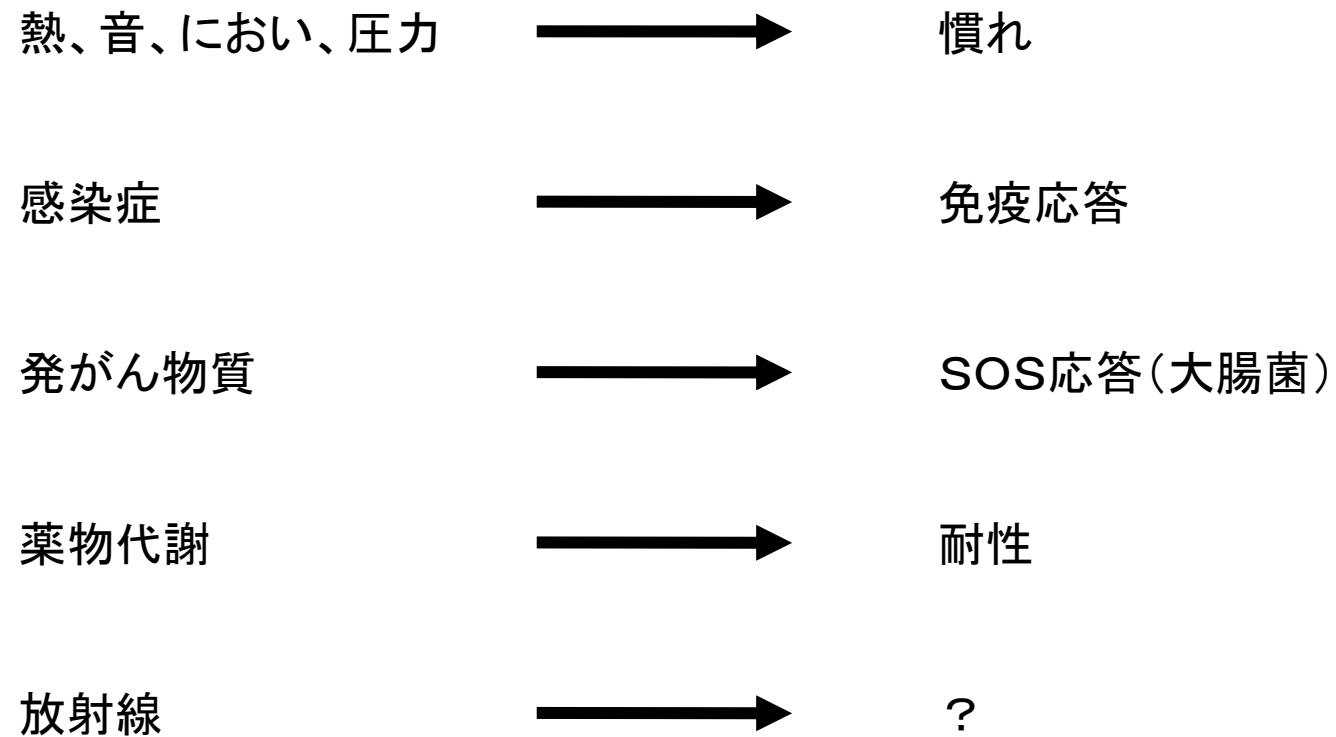
図1 模式化した「しきい値なしの直線モデル」と「ホルミシスモデル」

[出典] Luckey T. D., 松平寛通(監訳): 放射線ホルミシス(2), ソフトサイエンス社 (1993)

1978年、ミズーリ大学のT. D. Luckeyは「低線量では生物活性を刺激する」考えを提唱しそれを放射線ホルミシスと呼んだ。

適応応答

事前の刺激により次回の刺激に対して生理応答を変える一種のストレス応答



初期の適応応答の報告

マウス、モルモットで寿命が延びる

Shortening of life by chronic irradiation: the experimental facts. *Nature*, 1957; 180(4584): 456–60.

ラットで寿命が延びる

The combined effects of ionizing radiation and high temperature on the longevity of the Sprague–Dawley rat. *Radiat Res*, 1959; 11: 509–19.

低温飼育することで放射線抵抗性になる。

マウス

Radioprotection by acclimatization to cold. *Nature*, 1963; 198: 603.

コクヌストモドキ

Gamma-radiation and longevity of the flour beetle. *Radiat Res*, 1957; 7(6): 551–7.

コクゾウムシ

Current status of insect control by radiation. *Science*, 1956; 124(3230): 1011–2.

本日の内容

放射線適応応答とは

✓ *細胞レベルの放射線適応応答*

個体レベルの放射線適応応答

放射線適応応答における骨髄幹細胞の役割

動物細胞における最初の報告

トリチウム水に曝露されたヒトリンパ球は放射線による染色体異常を低減させた。

処理	染色体欠損
未処理	1
[3H]dThd(0.1 μ Ci/ml)	25
150rad(X-ray)	47
[3H]dThd(0.1 μ Ci/ml) + 150rad	38

P<0.01

出典: Science. 1984 223(4636):594-7.

細胞レベルの放射線適応応答現象

Cells	Conditioning treatment	Time Interval (h)	Challenging Treatment	Adaptive response		Authors
				Mutation	Survive	
Human lymphocytes	[³ H]-thymidine	6	3.0 Gy-X	yes	no	Sanderson and Morley (1986)
Human lymphocytes	1 cGy-X	16	3.0 Gy-X	yes	ND	Kelsey <i>et al.</i> (1991)
Human lymphoblastoid (AHH-1 cells)	2 cGy- γ	6	4.0 Gy- γ	yes	no	Rigaud <i>et al.</i> (1993)
Human T-cell leukemia (HL-60 cells)	1 cGy- γ	18	2.0 Gy- γ	yes	ND	Zhou <i>et al.</i> (1994)
Chinese hamster ovary (CHO cells)	X-XO (10 ⁻¹ mg/ml) 3x1 h every 6 h	24	7.5 Gy- γ	yes	yes	Laval (1988)
Mouse mammary carcinoma (SR-1 cells)	1 cGy- γ	18	3.0 Gy- γ	yes	ND	Zhou <i>et al.</i> (1993)
Mouse embryonic skin (M5-S cells)	2 cGy-X	5	3.0 Gy-X	yes	yes	Sasaki (1995)

(Rigaud and Moustacchi, Mutat. Res. 358, 1996.改変)

細胞における放射線適応応答これまでの知見

- 1) 細胞レベルで適応応答は観察される。
- 2) 初期の刺激は放射線でなくても誘導できる。
- 3) 細胞周期に依存的に起こる。
- 4) 新規のタンパク質合成が必要である。
- 5) p38MAPK、PARP、およびp53遺伝子が必要である。
- 6) p53遺伝子の活性化は特に重要であると思われる。

本日の内容

放射線適応応答とは

細胞レベルの放射線適応応答

✓ 個体レベルの放射線適応応答

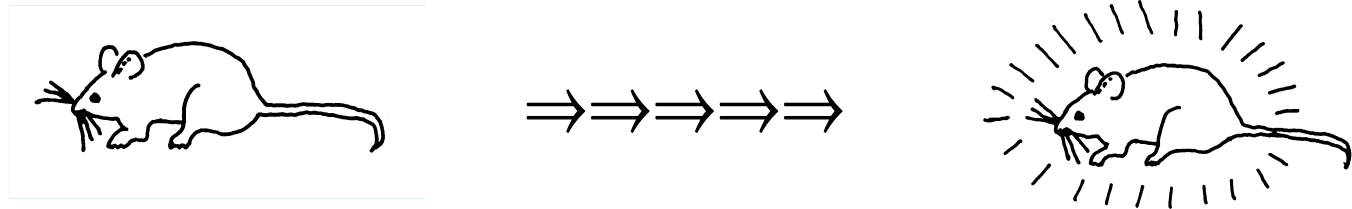
放射線適応応答における骨髄幹細胞の役割

今後の課題とヒトへの応用

低線量前照射によるマウス個体の放射線抵抗性誘導

その1. 0.05-0.10 Gy照射2-2.5ヶ月後、頭部照射必要

その2. 0.3-0.5Gy照射9-17日後、頭部照射不要

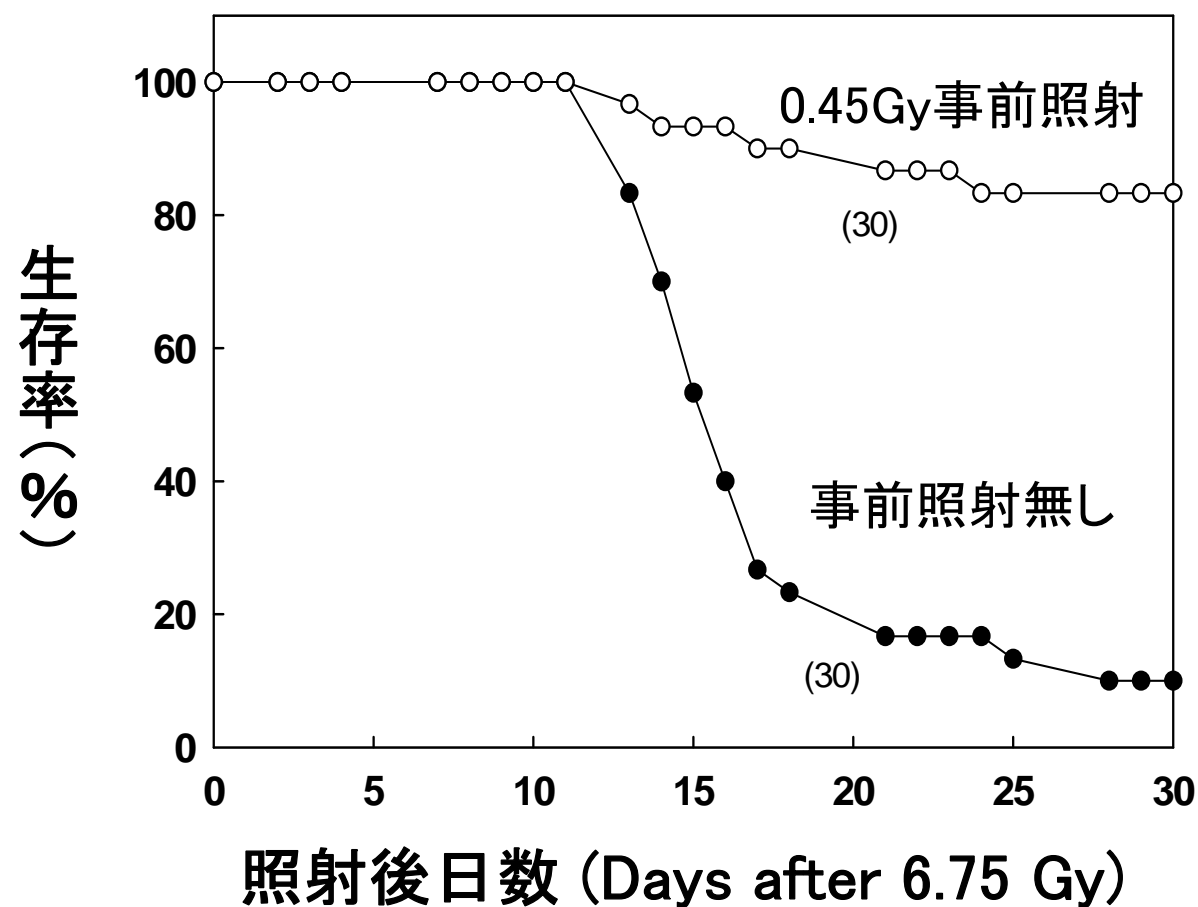


この現象は、集積線量が多いほど放射線障害がひどいとする従来の放射線生物学の常識に一致しない。低線量放射線は高線量とは異なった生物作用が存在することを示唆している。

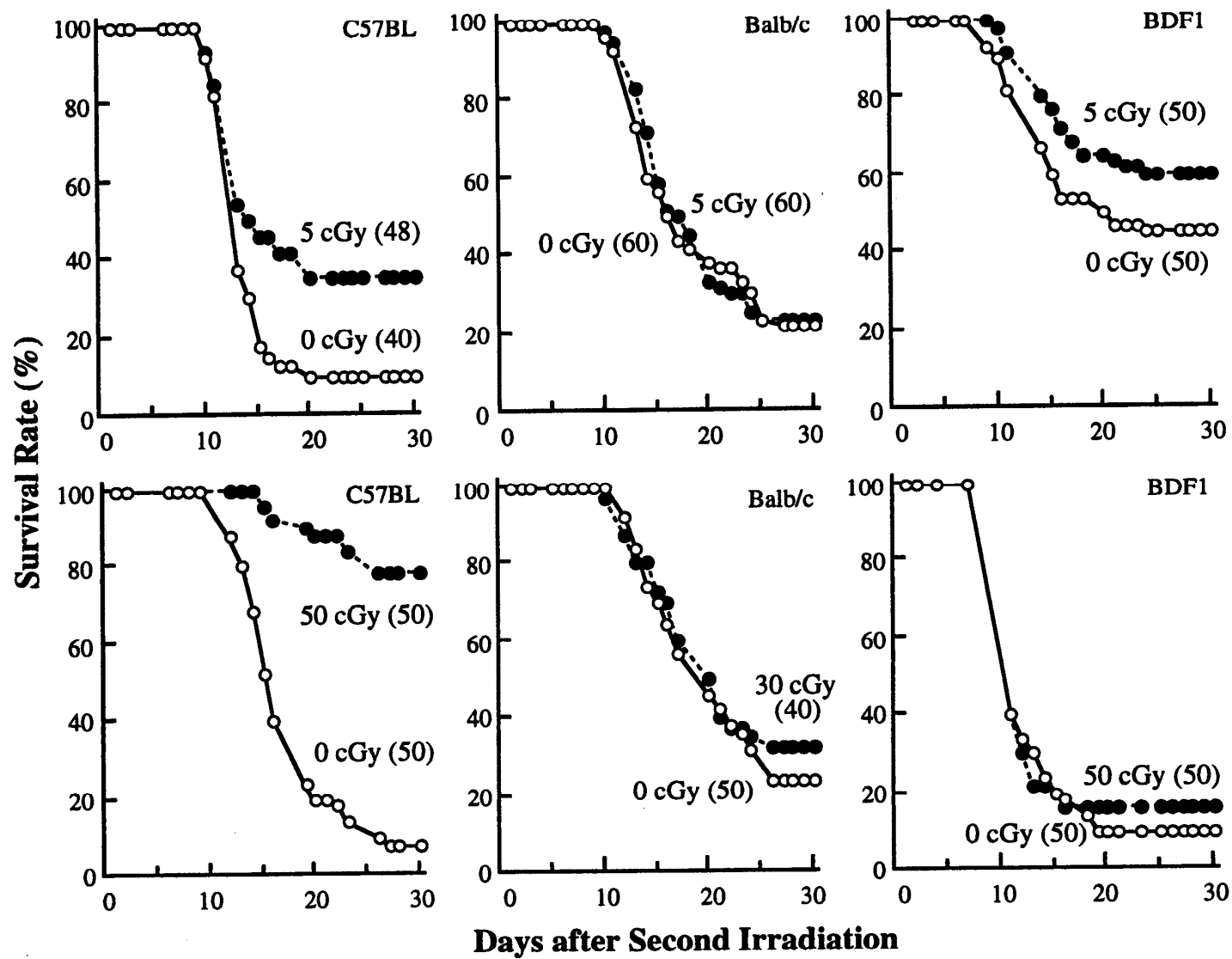
M. YONEZAWA *et al.*, Two types of X-ray-induced radioresistance in mice: Presence of 4 dose ranges with distinct biological effects.

***Mutation Research*, 358:237-243 (1996).**

X線6.75Gy照射の12日前に0.45Gyを事前照射 した場合の生存率の増加



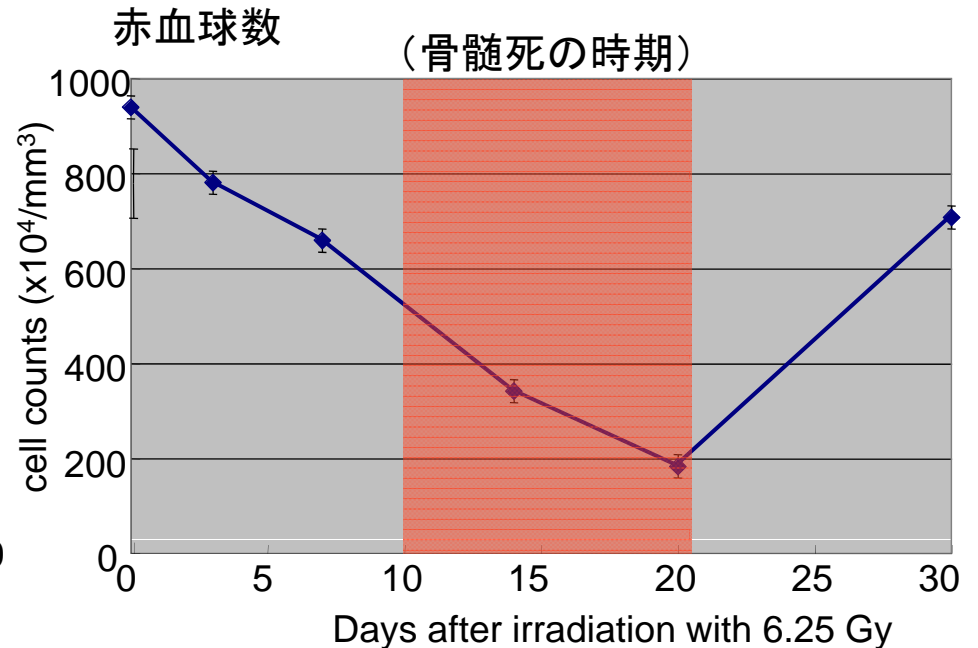
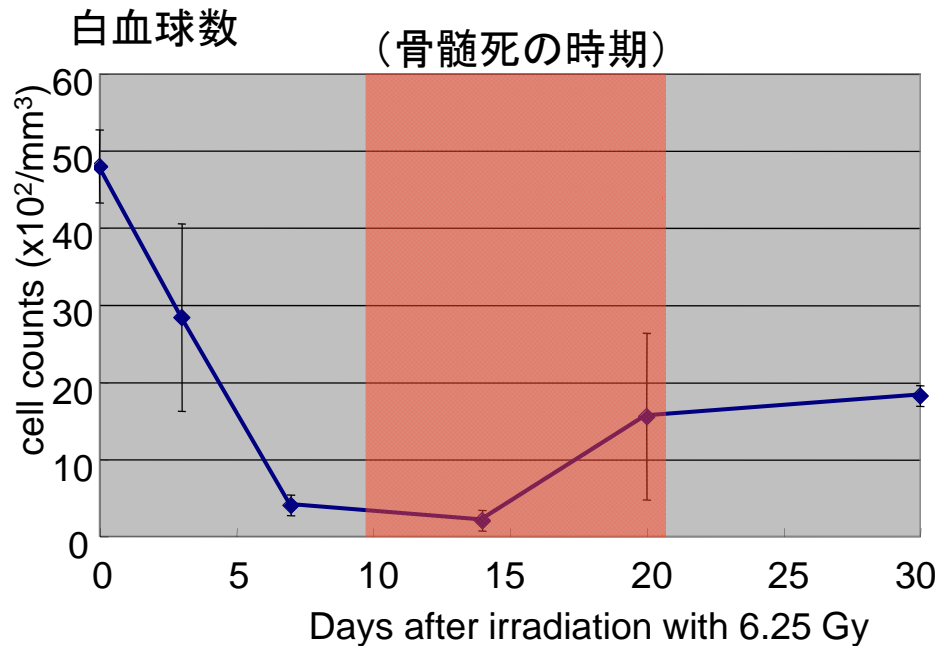
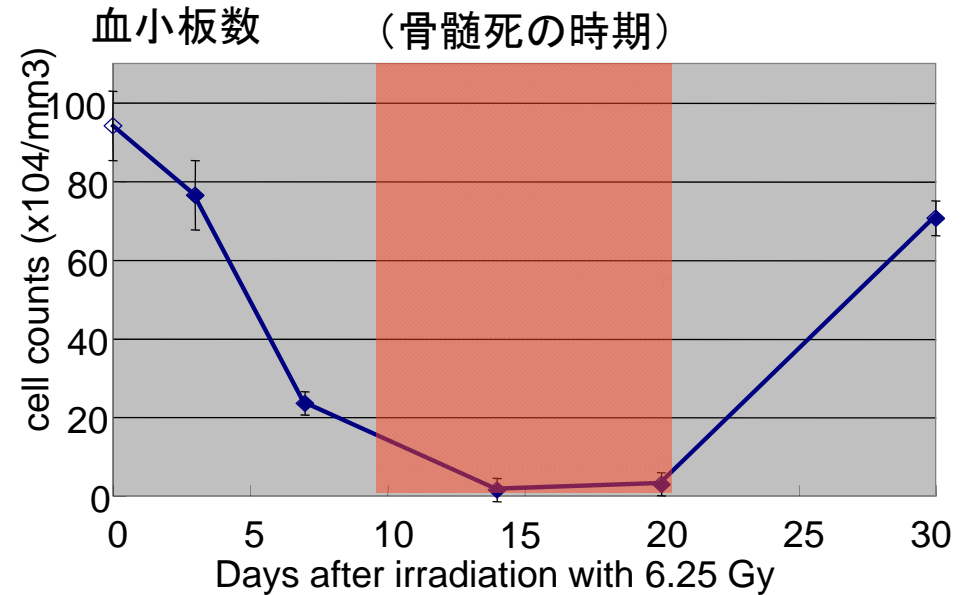
放射線適応応答の系統依存性



適応応答は遺伝子に支配される現象である。

C57BL系マウスにおける 骨髄死線量照射後の 末梢血球数の動態

骨髄死は血球数の減少する時期
に認められる。



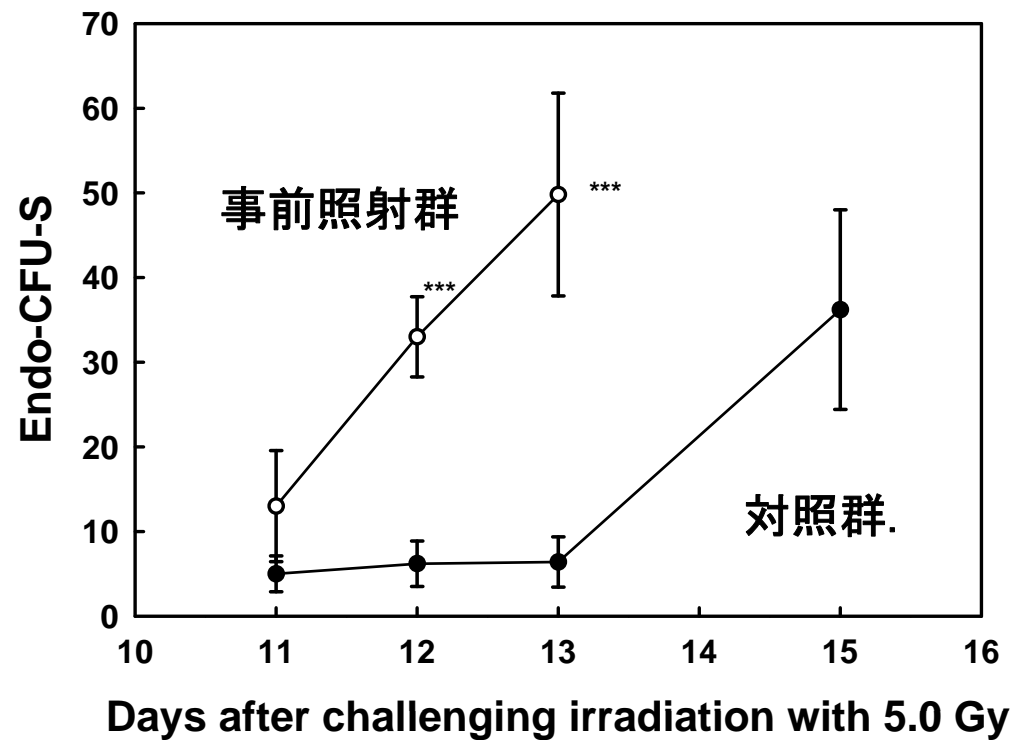
(Nose *et al.*, Rad. Res. 156, 2001.改変)

内因性脾コロニー(5.0 Gy照射12日後)



脾臓コロニー(CFU-S)は造血障害で一時的な貧血が起こると脾臓での造血が始まるときに見られる現象。造血幹細胞の相対的な量を示している。

内因性脾コロニー数の回復



X線5.0Gy照射後の日数

事前照射群では骨髄幹細胞の回復が早い。

事前照射は以下の機構で起こると考えられる。

1. 事前照射後に生き残った幹細胞の回復が促進され
骨髄幹細胞が増えている。
2. 事前照射によって幹細胞に質的変化が生じ、骨髄死
を防ぐ機能を獲得する。
3. 上記の両方を誘導している。

本日の講演内容

放射線適応応答とは

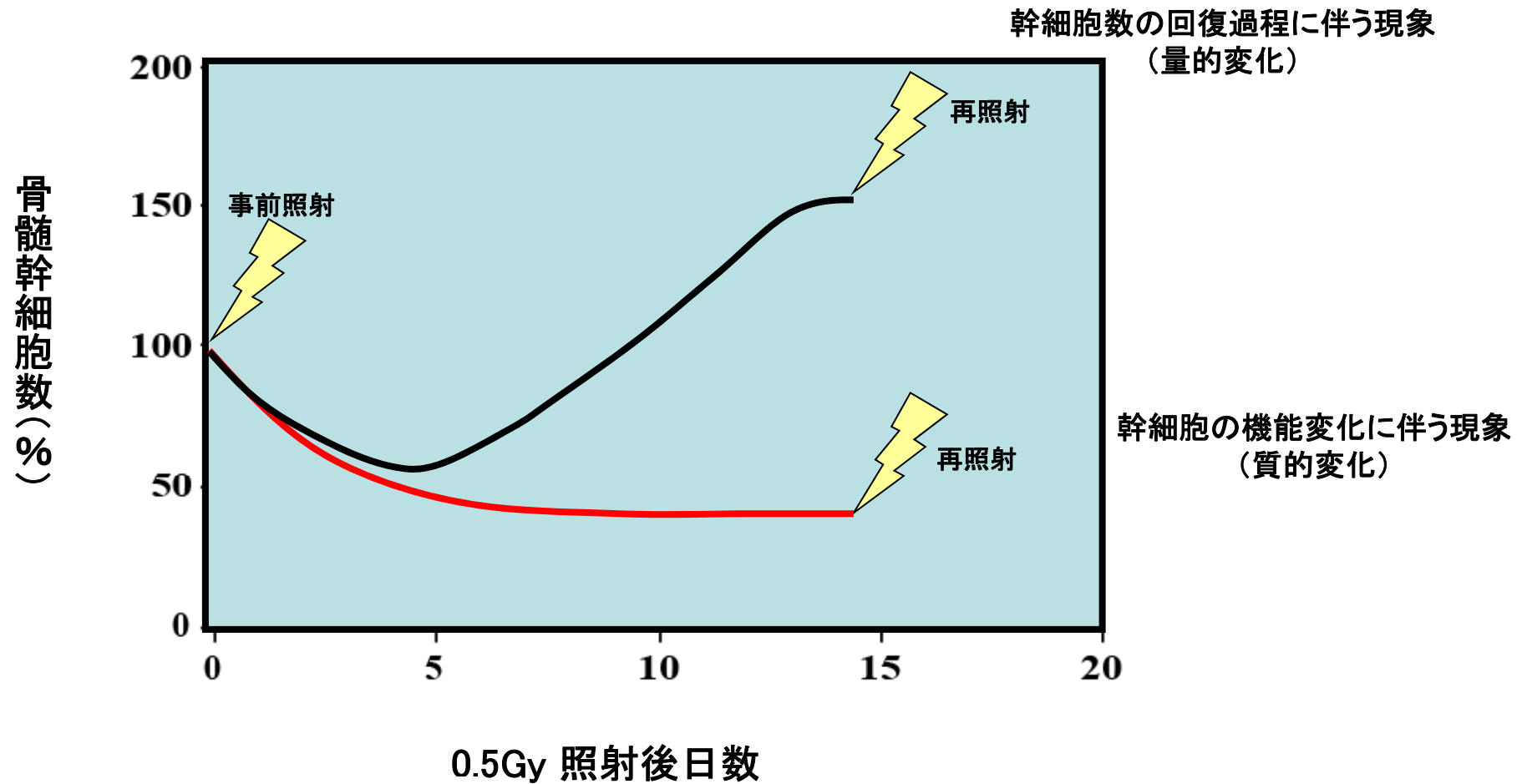
細胞レベルの放射線適応応答

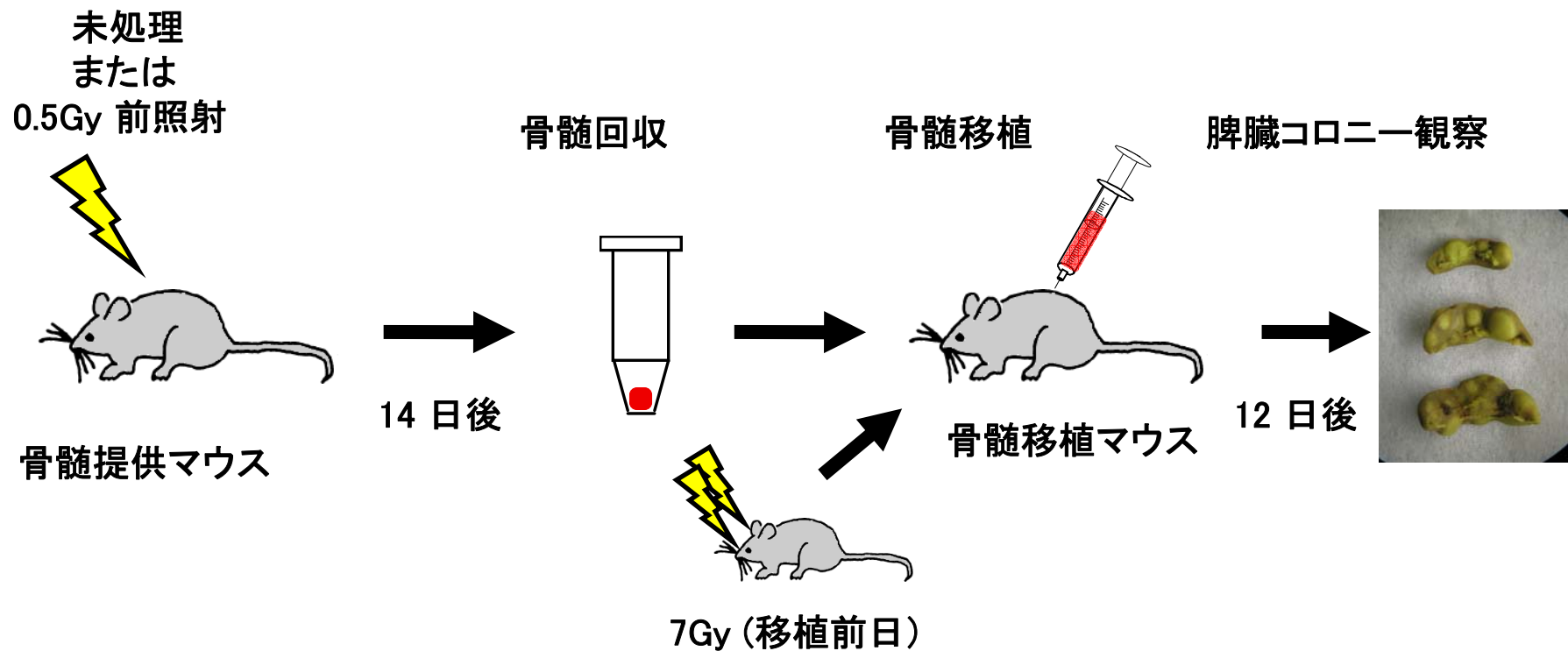
個体レベルの放射線適応応答

✓ 放射線適応応答における骨髄幹細胞の役割

内因性脾臓コロニーの増加はどのような機構でもたらされるのか？

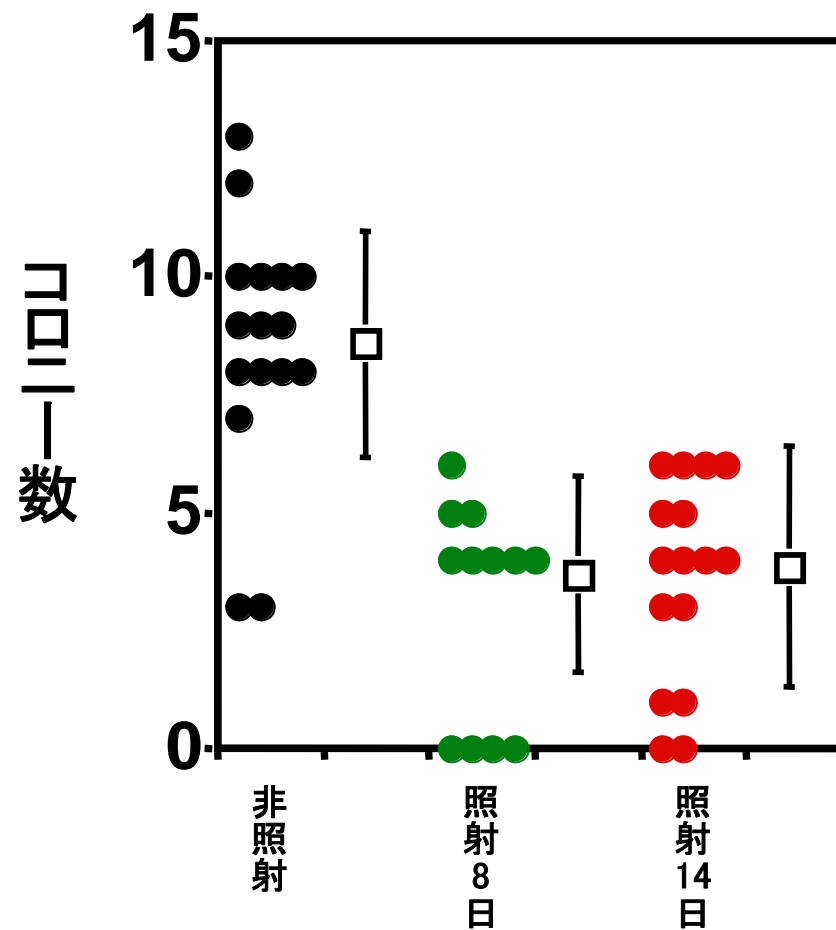
骨髓幹細胞数の推移





骨髄移植による骨髄幹細胞数測定法

0.5Gy の事前照射後、14 日経過したマウス的大腿骨から骨髄幹細胞を含む細胞集団が回収される。この細胞は適時希釈され、前日に7Gy照射されたレシピエントマウスに移植される。移植 12 日目に脾臓は回収され、実体顕微鏡下で観察される。

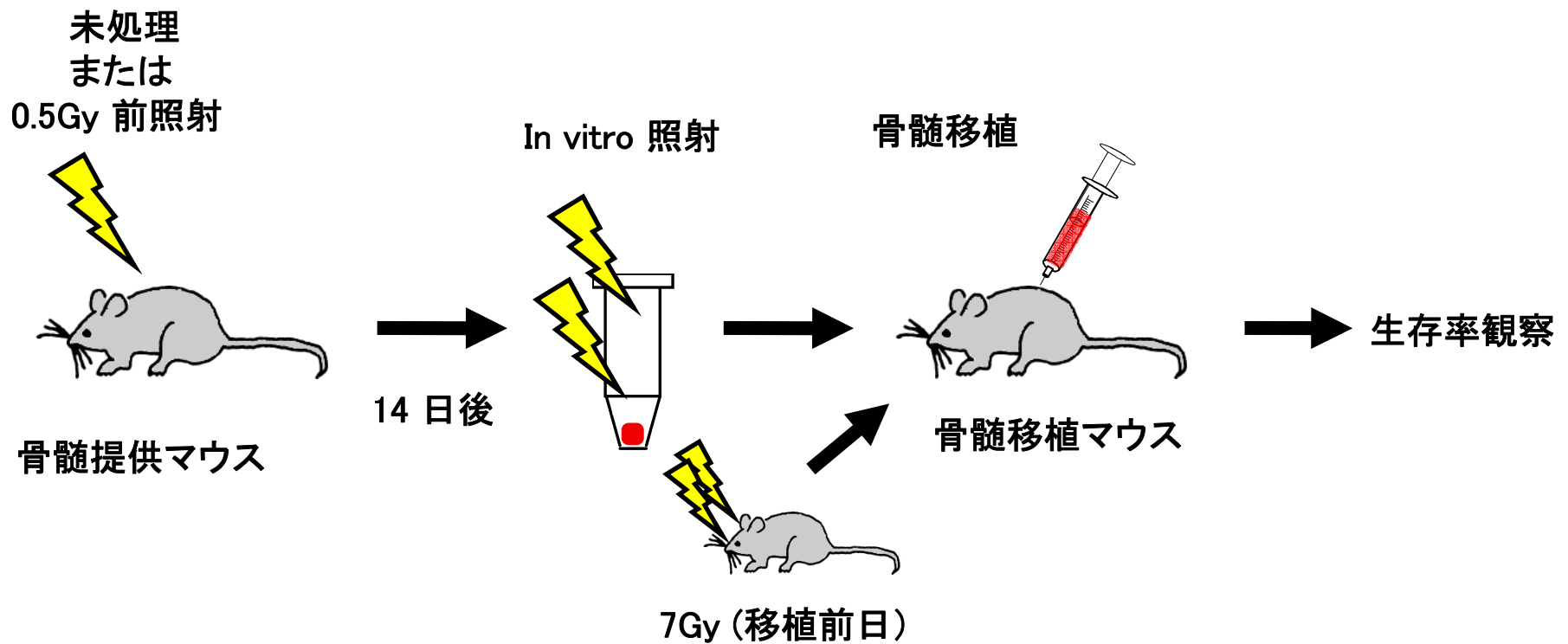


0.5Gy 事前照射による骨髓幹細胞数への影響

移植後、12 日目に形成される外因性脾臓コロニー数は移植された骨髓幹細胞 の数を反映している。骨髓移植には 1×10^5 個細胞を用いた。● は非照射群、● は照射後 8 日目の、● は 14 日目の骨髓細胞を移植した結果を表している。□ は各カラムの平均値と標準偏差を示す。丸点はそれぞれマウス 1 匹の結果を表す。

事前照射は以下の機構で起こると考えられる。

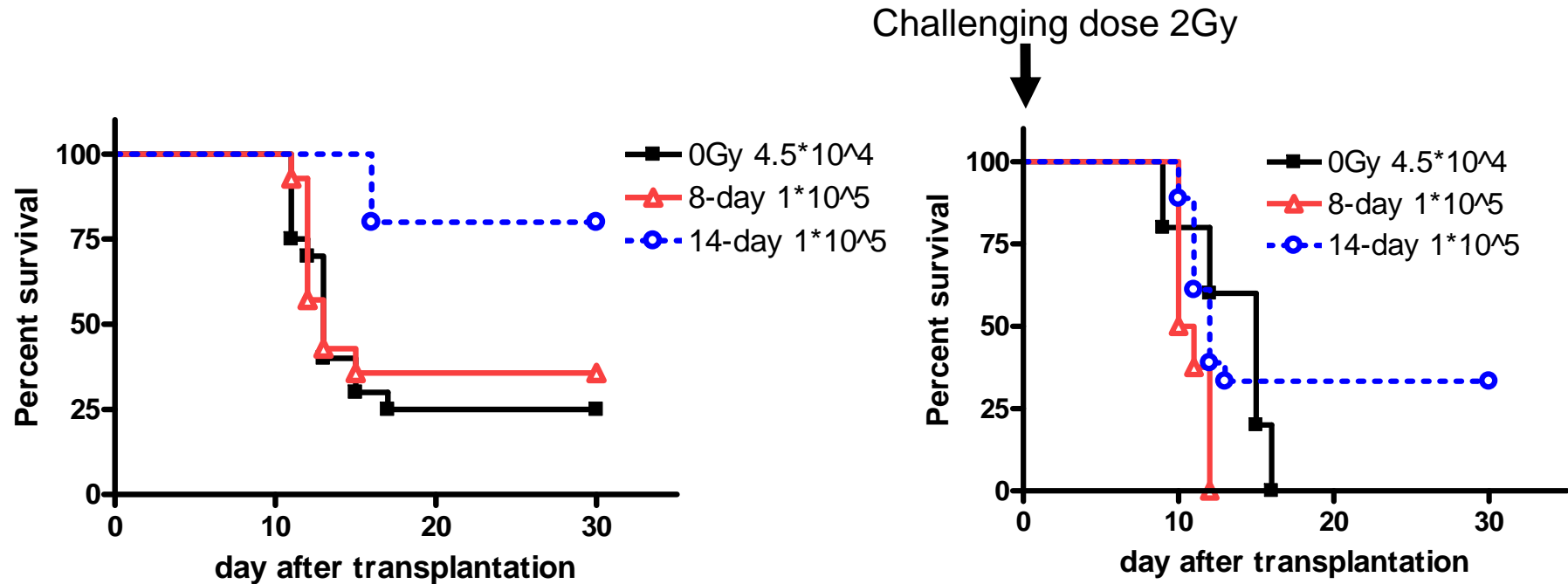
- ~~1. 事前照射後に生き残った幹細胞の回復が促進されている幹細胞が増えている。~~
2. 事前照射によって幹細胞に質的変化が生じ、骨髄死を防ぐ機能を獲得する。
3. 上記の両方を誘導している。



骨髄移植による骨髄幹細胞の骨髄死抑制測定法

回収された骨髄細胞に放射線を当て移植する。レシピエントマウスに生じる脾臓コロニー数と生存率から造血幹細胞の放射線抵抗性を求める。

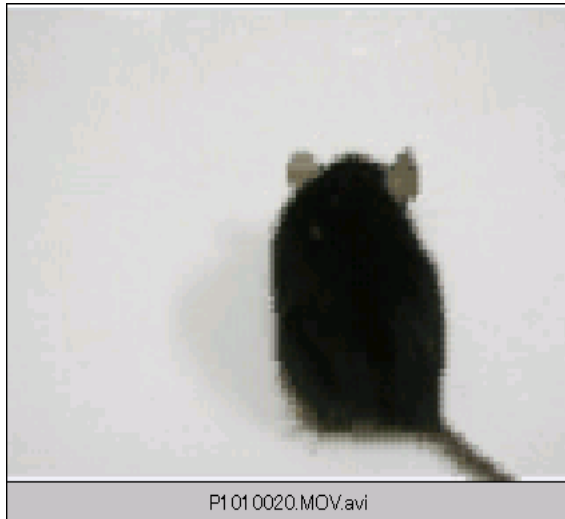
事前照射群の骨髄細胞は骨髄死を抑制する。



マウス骨髄移植によるカプラン・メイヤー生存曲線

事前照射による幹細胞減少を調整して骨髄移植した。右は事後照射2Gyを行ったもの。

適応応答した骨髄細胞移植による放射線障害回復



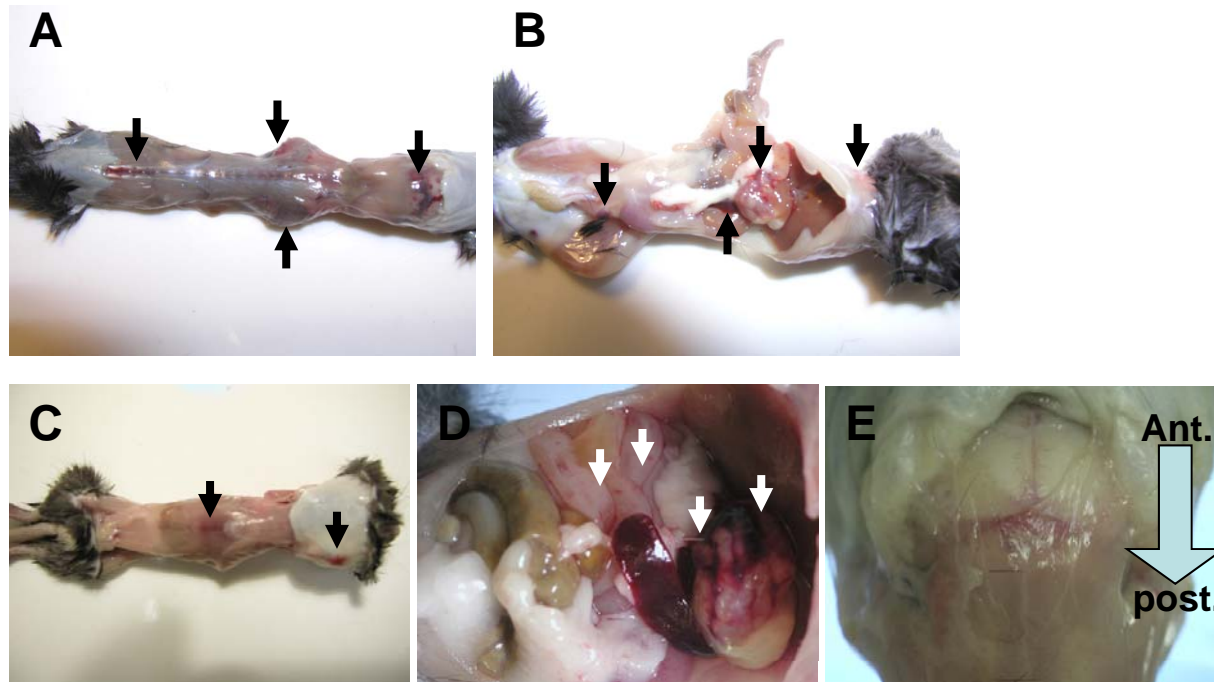
0.5Gy 7day interval



0.5Gy 14day interval

事前照射8日後の骨髄細胞では骨髄死を回避できない。

骨髓死を免れるマウスでは脳での出血傾向がすくない。



骨髓移植されたマウスでの出血傾向

適応応答していないマウスでの出血(A-B)。適応応答したマウスでの出血(C-E)。
矢印は出血箇所。

マウス放射線適応応答のまとめ

1. マウス骨髄細胞の放射線適応応答は骨髄細胞の放射線障害抑制活性の亢進によって生じる。
2. 出血抑制因子(ただし、単純な造血に依らない)の関与が示唆される。
3. 適応応答にはp53遺伝子およびその下流遺伝子の応答が重要である。

将来的目標

放射線適応応答機構の解明

骨髓死抑制因子の決定

放射線防御機構と
としての科学的証明

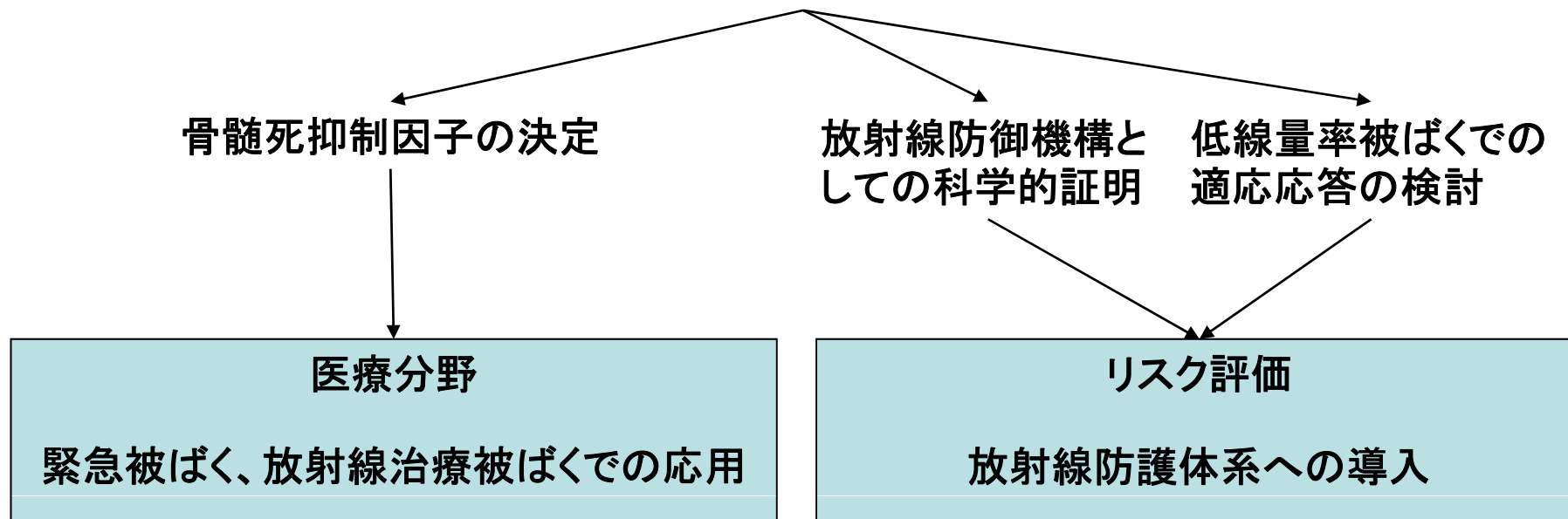
低線量率被ばくでの
適応応答の検討

医療分野

緊急被ばく、放射線治療被ばくでの応用

リスク評価

放射線防護体系への導入

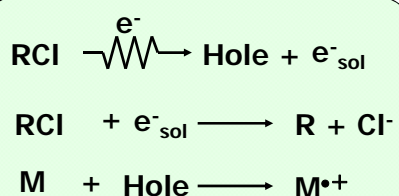


機能分子の放射線化学

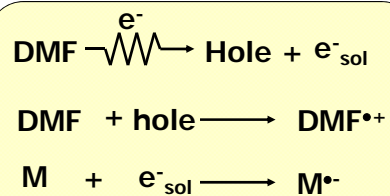
大阪大学 産業科学研究所
 励起分子化学研究分野
 藤塚守、真嶋哲朗

Generation of Substrate (M) Radical Ions

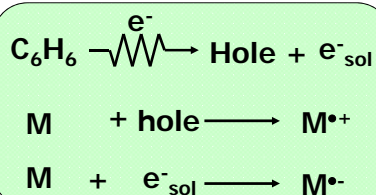
M^{•+} in alkylchloride solvents



M^{•-} in basic solvents



**M^{•+} and M^{•-}
in hydrocarbons**



10 μM

放射線化学

酸化還元反応および後続反応の機構研究
有機分子、超分子、機能材料、生体関連物質

・未解明の反応系の解明

- 1) 分子集合体における電荷の非局在化
- 2) 放射線照射により生じる反応中間体の励起状態
- 3) DNA中の電荷移動、DNAダイナミクス

・応用が期待される反応系の基礎過程の解明

- 1) 電気化学発光デバイスの反応機構
- 2) 環境浄化光触媒の反応機構

Delocalization of Positive and Negative Charge in Dimer Radical Ions

藤塚守ら、*J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3531

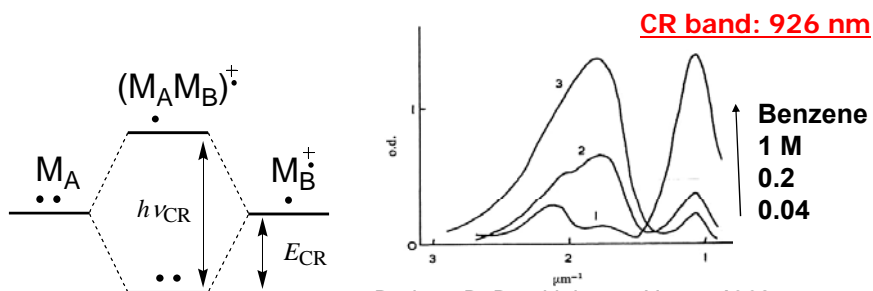
藤塚守ら、*J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5735

藤塚守ら、*Chem. Commun.* accepted for publication

Dimer Radical Cation

Stabilization of radical cation by dimer formation with parent molecule

~ Charge Resonance (CR) Interaction

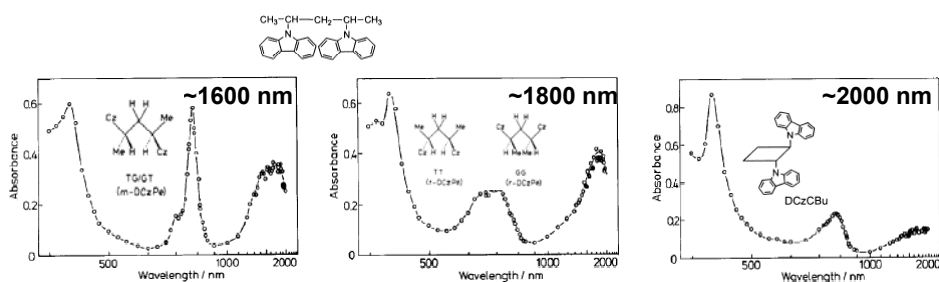


Badger, B; Brocklehurst, *Nature* **1968**, 219, 263,
Trans. Faraday Soc. **1969**, 65, 2572

CR band: Strong absorption in near-IR region

Peak Position of CR Band

Effect of distance and orientation



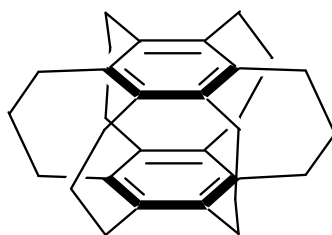
Yamamoto, M et al. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 559.

Short Distance Long
Strong Interaction Weak
Large Overlap Small

Still, these are not ideal molecules to study transannular interaction.

[3_n]Cyclophanes

- Strain free
- More flexible than [2_n]cyclophanes

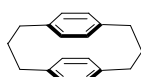


[3₆]CP

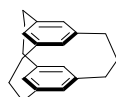
[3_n]Cyclophanes



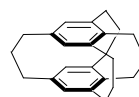
[3₂](1,3)CP



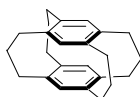
[3₂](1,4)CP



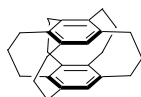
[3₃](1,3,5)CP



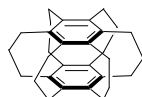
[3₄](1,2,3,5)CP



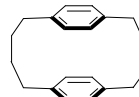
[3₄](1,2,4,5)CP



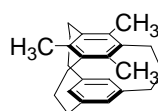
[3₅]CP



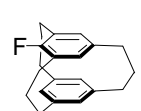
[3₆]CP



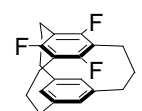
[4₂](1,4)CP



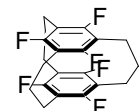
Me₃CP



F₁CP



F₃CP

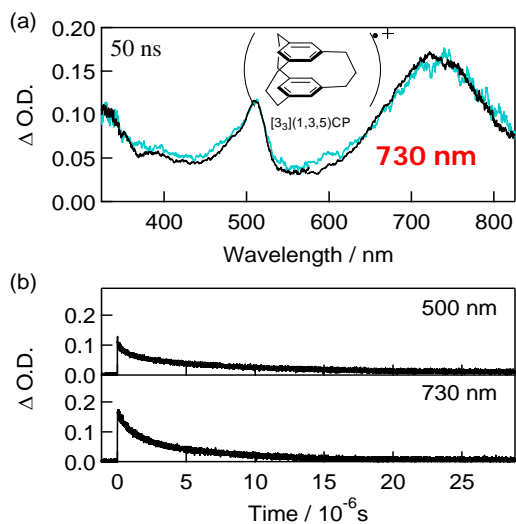


F₆CP

Two Factors on Benzene Dimer Radical Cations (B₂^{•+}):
Distance and Substituent

B_2^+ of $[3_3]$ CP during PR in DCE

Black line 10 mM
Blue line: 2 mM

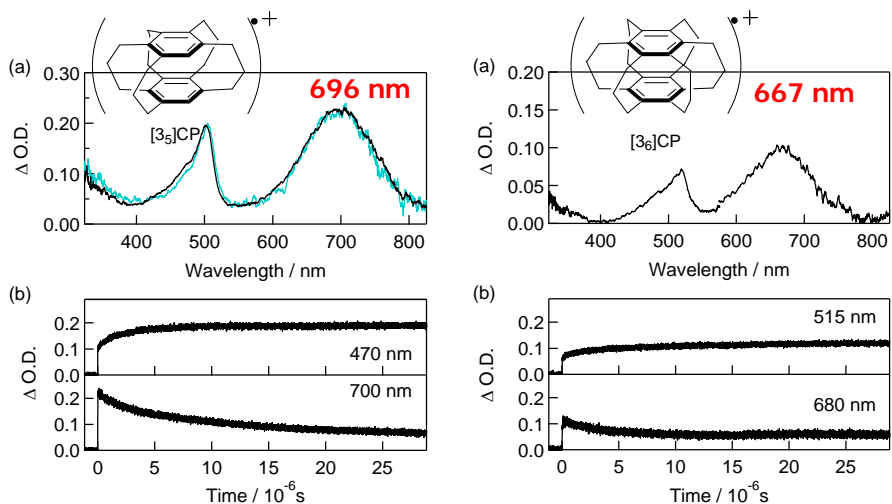


CR band is attributed to the intramolecular B_2^+

B_2^+ of $[3_5]$ CP and $[3_6]$ CP

$[3_5]$ CP (10 mM), (2 mM)

$[3_6]$ CP (<2 mM)



Stabilization Energy of B_2^+

Stabilization Energy (E_{CR}) of B_2^+ of $[3_n]CP$

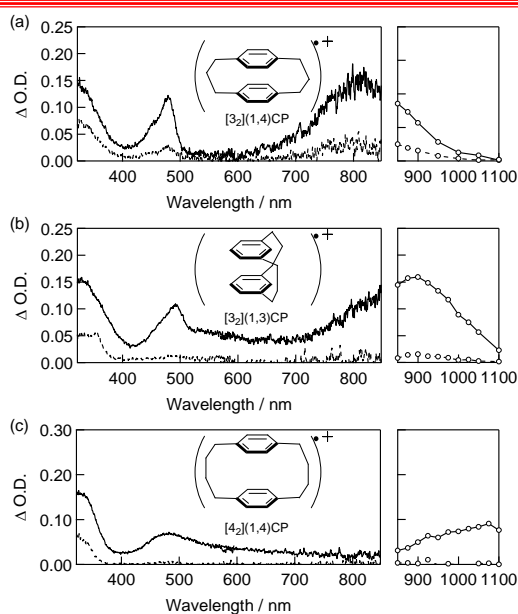
Substrate	$[3_3]CP$	$[3_5]CP$	$[3_6]CP$
λ_{CR} / nm	730	696	667
$E_{CR} / kJ mol^{-1}$	82.0	86.0	89.7

Highly Stabilized B_2^+

E_{CR} of B_2^+ of Aromatic Hydrocarbons				
Substrate	benzene	mesitylene	hexamethylbenzene	$[2_2]CP^a$
λ_{CR} / nm	926	1042	1351	805
$E_{CR} / kJ mol^{-1}$	64.6	57.4	44.3	74.2

^a Shida, T. "Electronic Absorption Spectra of Radical Ions"

[3₂](1,4)CP, [3₂](1,3)CP (b), and [4₂](1,4)CP

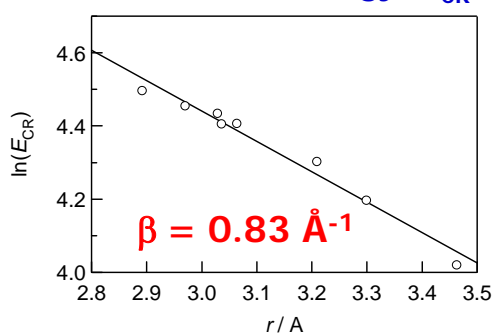
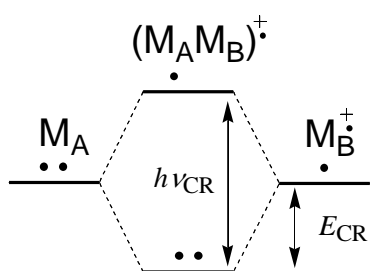


Stabilization Energy and Transannular Distance

Cyclophanes	$\lambda_{le} /$ nm	$\lambda_{CR} /$ nm	$E_{CR} /$ kJmol ⁻¹	$r / \text{\AA}$
[4 ₂](1,4)CP	485	1075	55.7	3.46
[3 ₂](1,3)CP	491	900	66.5	3.30
[3 ₂](1,4)CP	480	810	73.9	3.21
[3 ₃](1,3,5)CP	510	730	82.0	3.06
[3 ₄](1,2,4,5)CP	510	730	81.9	3.04
[3 ₄](1,2,3,5)CP	507	710	84.3	3.03
[3 ₅]CP	501	696	86.0	2.96
[3 ₆]CP	519	667	89.7	2.89

Transannular Interaction in Cyclophanes

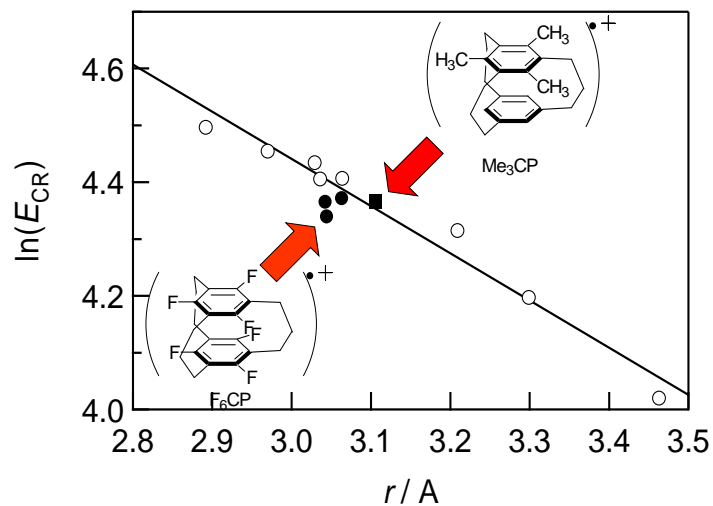
Distance (r) dependence on the stabilization energy (E_{CR}).



$$\Phi_{\pm} = (1/\sqrt{2})(\phi(M_A^+)\phi(M_B) \pm \phi(M_A)\phi(M_B^+))$$

$$E_{CR} \propto \exp(-\beta r)$$

Substituent Effects on $B_2^{\cdot+}$

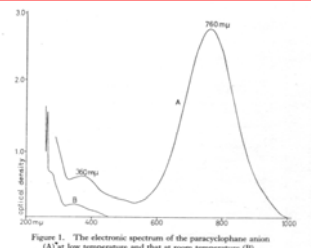


藤塚守ら、*J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3531

藤塚守ら、*J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5735

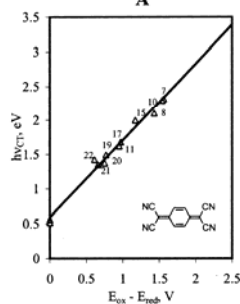
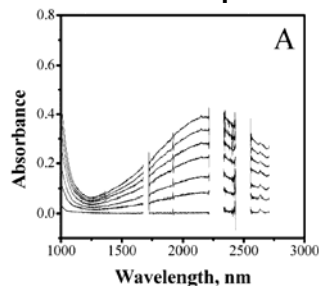
Reported Dimer Radical Anions

$[2_2](1,4)CP$



Ishitani, A.; Nagakura, S
Mol. Phys. **1967**, *12*, 1

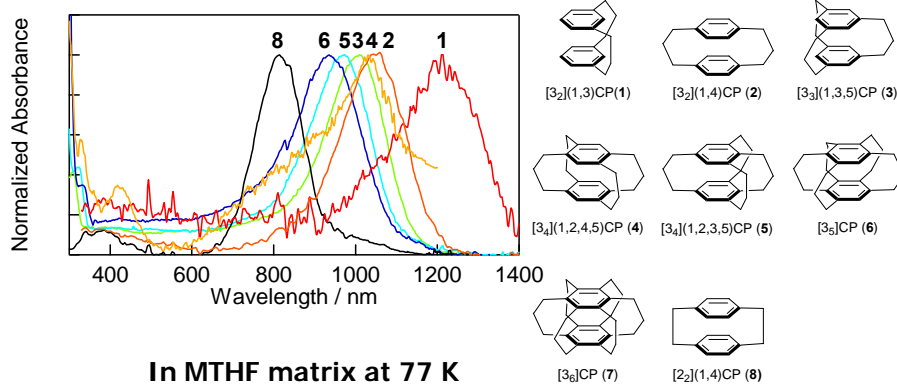
π -electron acceptors



Kochi J. K. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2559

Reports on dimer radical anion are quite scarce.

$B_2^{\cdot-}$ of Cyclophanes

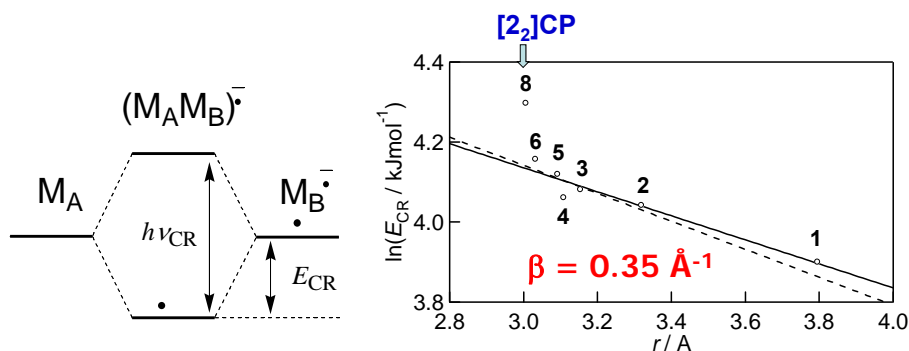


Stabilization Energy of $B_2^{\cdot-}$

Stabilization Energy of $B_2^{\cdot-}$ of [3_n]CP

	λ_{CR} / nm	$\Delta\nu$ / 10 ³ cm ⁻¹	r / Å	E_{CR} / kJmol ⁻¹
[3 ₂](1,3)CP	1210	1.70	3.79	49.4
[3 ₂](1,4)CP	1050	1.78	3.32	56.9
[3 ₃](1,3,5)CP	1010	1.79	3.15	59.3
[3 ₄](1,2,4,5)CP	1030	2.57	3.11	58.1
[3 ₄](1,2,3,5)CP	972	2.19	3.09	61.6
[3 ₅]CP	936	2.57	3.03	63.9
[3 ₆]CP	n.d.	-	2.95	-
[2 ₂](1,4)CP	814	2.08	3.01	73.5

Transannular Distance Dependence

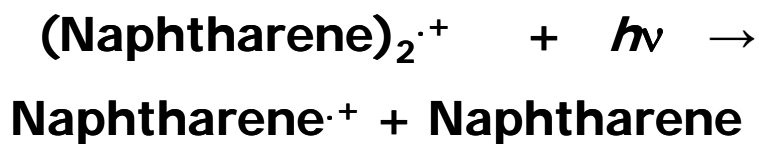


$$\Phi_{\pm} = (1/\sqrt{2})(\phi(M_A^{\cdot-})\phi(M_B) \pm \phi(M_A)\phi(M_B^{\cdot-}))$$

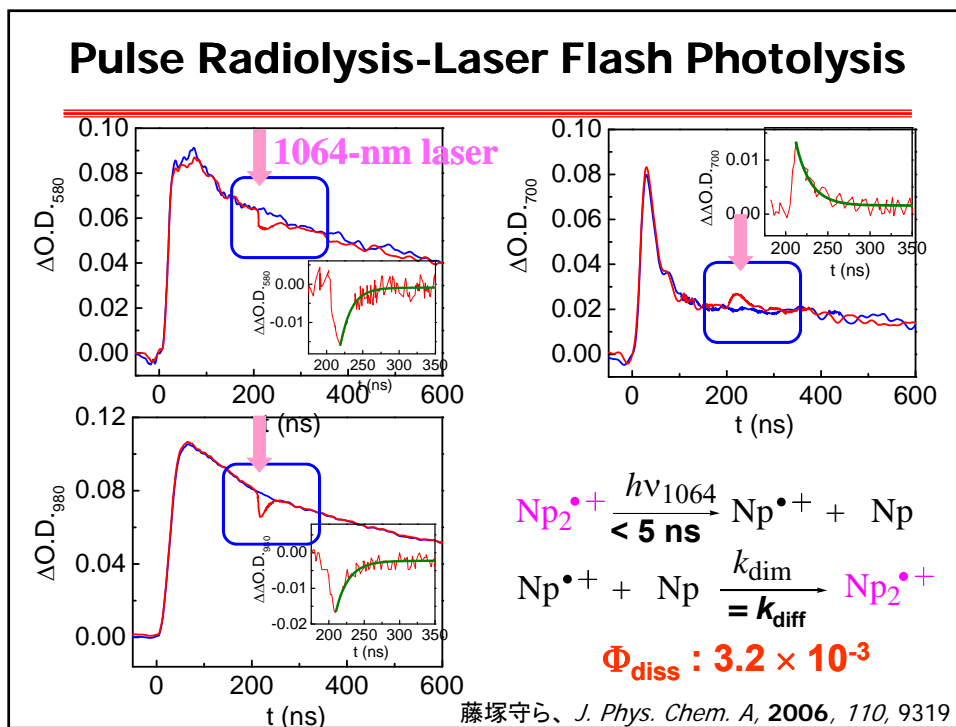
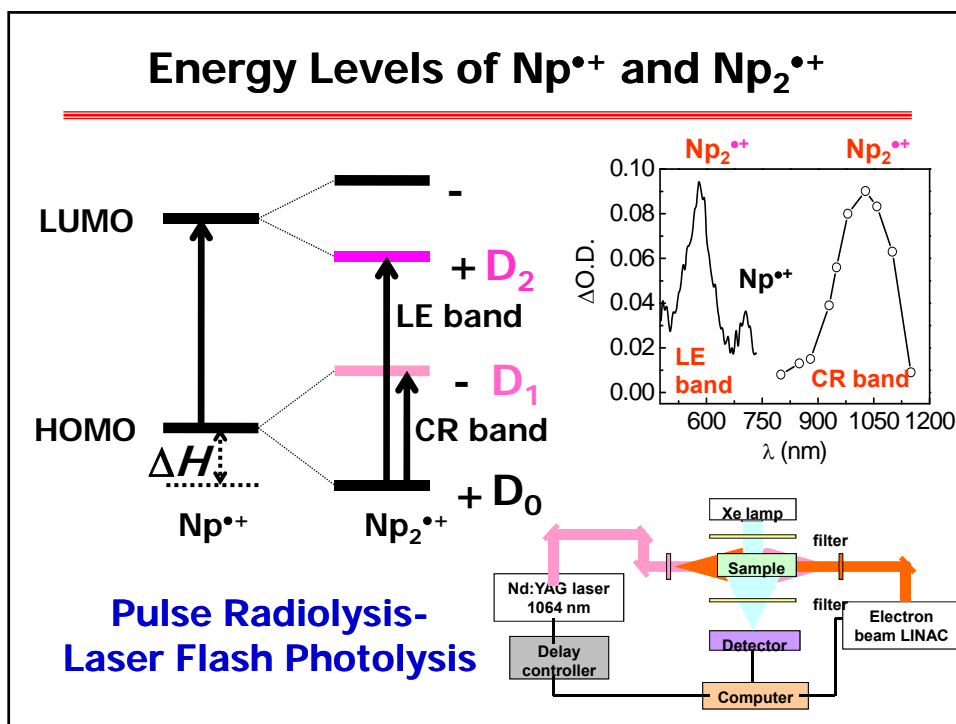
$$E_{CR} \propto \exp(-\beta r)$$

藤塚守ら、*Chem. Commun.* accepted for publication

Photodissociation of Naphtharene Dimer Radical Cation



藤塚守ら、*J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 9319



放射線化学

酸化還元反応および後続反応の機構研究

有機分子、超分子、機能材料、生体関連物質

・未解明の反応系の解明

- 1) 分子集合体における電荷の非局在化
- 2) 放射線照射により生じる反応中間体の励起状態
- 3) DNA中の電荷移動、ダイナミクス

・応用が期待される反応系の基礎過程の解明

- 1) 電気化学発光デバイスの反応機構
- 2) 環境浄化光触媒の反応機構

