JAEA-Review 2009-026



平成20年度黎明研究成果報告集

Reports of JAEA's Reimei Research Program April 1, 2008 - March 31, 2009

> (編)池添博 (Ed.) Hiroshi IKEZOE

先端基礎研究センター Advanced Science Research Center September 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

平成 20 年度黎明研究成果報告集

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター (編)池添 博

(2009年7月16日受理)

原子力科学の分野で革新的な原理や現象の発見をめざす先端基礎研究を対象として、 研究テーマを原子力機構外から公募する黎明研究制度が平成18年度から新たに発足し た。研究期間を最長2年間とし、年度ごとに評価を実施して課題を採択することとし た。平成20年度は応募総数52件の中から8件を選定し、先端基礎研究センターとの 共同研究として実施した。本報告書はこれらの黎明研究の成果をまとめたものである。

本報告書は、黎明研究から多くの基礎・基盤研究が進展する一助にするため、黎明研究の実施者より提出された成果報告書をまとめ、公表するものである。

JAEA-Review 2009-026

Reports of JAEA's Reimei Research Program April 1, 2008 – March 31, 2009

(Ed.) Hiroshi IKEZOE

Advanced Science Research Center Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 16, 2009)

The Reimei (Dawn) Research Program is carried out based on public application to be conducted within the framework of the Reimei Research Promotion project of the Japan Atomic Energy Agency. The objective of the program is to encourage original and/or unique ideas in the field of the new frontier research of atomic energy science. The number of the research subjects accepted in the fiscal year 2008 was 8. These research subjects were carried out in collaboration with Advanced Science Research Center. The summaries of these research subjects were compiled in this report. We hope that new researches will be grown and developed by the help of Reimei Research Promotion project.

Keywords: Reimei Research Program, Atomic Energy Science

目 次

- 多価イオン-固体表面衝突におけるスパッタ中性原子の動的諸過程の解明1
 本橋 健次(東京農工大学)他
- 放射線適応応答へのプロテインキナーゼ C の関与の分子的解析......17
 立花 章(茨城大学)
- 5. 短半減期核種マグネシウム-27の作成と生命科学分野におけるトレーサー実験系の開発・27 田野井 慶太朗(東京大学)他

- 8. 中性子小角散乱を活用した半導体無機ナノシートコロイドの構造解析とその光機能······51 宮元 展義(福岡工業大学)

Contents

1.	An Investigation on the Dynamic Processes of Sputtered Neutral Atoms from Solid Surfaces under Irradiation of Multicharge Ions 1 Kenji Motohashi (Tokyo University of Agriculture and Technology) et al.
2.	Production of Positronium Negative Ions · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
3.	Molecular Analysis of the Involvement of Protein Kinase C in Radioadaptive Response · · · · · · · 17 Akira Tachibana (Ibaraki University)
4.	Development of a Synchrotron Radiation Aided PES/SIMS under a High Ambient Vapor Pressure as the Spectroscopy for the Induction and Repair Processes of Radiation Damage
5.	Preparation of Short-Lived Nuclide, ²⁷ Mg, and Its Application to Life Sciences · · · · · · · · 27 Keitaro Tanoi (The University of Tokyo) et al.
6.	Application of a Microchip to Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lanthanoids
7.	Development of High Resolution Mössbauer Spectroscopy Using ²⁴¹ Am-Pd Alloy Source · · · · · · · 41 Yoshiya Homma (Tohoku University) et al.
8.	Structural Analysis of Inorganic Semiconducting Nanosheet Colloids with Small-Angle Neutron Scattering and Photofunctions

1. 多価イオンー固体表面衝突におけるスパッタ中性原子の 動的諸過程の解明

An Investigation on the Dynamic Processes of Sputtered Neutral Atoms from Solid Surfaces under Irradiation of Multicharge Ions

本橋健次¹、齋藤勇一²、北澤真一³

Kenji Motohashi¹, Yuichi Saitoh², Sin-iti Kitazawa³ ¹東京農工大学 大学院共生科学技術研究院 先端物理工学部門 Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology ²日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部 Department of Advanced Radiation Technology, Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency ³日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門 Fusion Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency

概要

低速多価イオン衝突による中性原子放出過程を調べるため、スパッタ励起原子の発光分光を行った。多価イオンを減速して固体表面に照射し、入射イオン量を測定しながら発光強度を精度よく測定できる装置(リニアモーション減速二次電子コレクター)を開発した。Ar³⁺ (30 keV)入射時の多結晶チタン表面からのスパッタ励起原子の発光を分光観測したところ、250nm から 750nm の波長域において Ti I (中性 Ti 原子スペクトル)と Ti II (Ti⁺イオンスペクトル)が多数観測された。ほぼ全ての可視スペクトルを、全角運動量量子数 J を分離して同定することに成功した。同定したすべての Ti I スペクトル発光強度は雰囲気酸素分圧の増加に伴い減少するのに対し、Ti II スペクトルは増加することが分かった。この結果を説明するための定性的なモデルを提案した。

A spectroscopic study was carried out to investigate the sputtering processes of neutral atoms on solid surfaces irradiated with slow multicharge ions. The device (linear motion secondary electron collector with a deceleration lens) which allows us to measure intensity of light emission from sputtered atoms together with the ion flux density during the irradiation of decelerated multi-charge ions was successfully developed. Many atomic lines of Ti I (neutrals) and Ti II (single-charge ions) were observed in wavelength range from 250 to 750 nm in normal incidence of Ar^{3+} (30 keV) with polycrystalline Ti surface. Almost all of them were successfully assigned with the separation of *J* (quantum number of total angular momentum of electrons). Emission intensity of all assigned Ti I spectra decreased monotonically with an increase of O₂ partial pressure, whereas that of Ti II spectra increased. A qualitative model to explain this phenomenon was proposed.

1. 研究目的

核融合炉壁近傍では数十keV以下程度の低速の荷電粒子と炉壁表面との衝突が高い頻度で起こり、 これがプラズマに大きな影響を与える。そのため、イオン・プラズマ壁相互作用の原子過程を調べ ることは重要な課題である。特に中性原子の放出が関わる過程は、原子過程の主要な部分を占める ため重要である。しかしながら、中性原子の検出が困難であるため、その原子過程は詳細には分か っていない。中でも速度分布や運動量分布といった動的メカニズムの研究例は皆無に近いのが現状 である。

一方、多価イオンと固体表面との相互作用に関する研究はここ十年で大きく進歩し、その特異性 が明らかになりつつある。低速の多価イオンが固体表面に衝突すると、表面から多価イオンへの多 数の電子の乗り移り(多電子移行)が起こり、それに伴い二次粒子放出や表面原子構造変形が高い 確率で誘起されることが、最近の研究から明らかになってきた。特に、高電離多価イオンが半導体 や絶縁体表面に入射すると、入射多価イオンの価数に依存した大きさ 1~数十 nm 程度のナノ構造 が形成され、それが表面からの二次粒子放出が引き金となって起こることも分かってきた [1]。そ のため、多価イオンによる微細加工技術は、近未来のナノテクノロジーとしても期待されており、 原子構造変形と二次粒子放出(スパッタリング)現象のメカニズムを明らかにすることが応用上も 重要であると認識されてきた。

多価イオン衝突でもう一つ重要な点は、物質との衝突断面積が、大まかには価数に比例するという実験事実である[2]。このことは、価数の高い多価イオンがプラズマ中に占める存在割合は小さくても、その衝突頻度は決して無視できないことを意味する。特に励起状態の原子密度が高い高温 プラズマでは、多価イオンと励起原子との断面積が極めて大きくなり[3]、その衝突頻度は他の原子過程と比較しても無視できないと考えられる。

このように、核融合炉壁近傍でのメジャープロセスである中性原子放出と、マイナープロセスで はあるが無視できない多価イオン衝突過程はどちらも重要であると考えられる。本研究では、低速 多価イオン衝突における固体表面スパッタリングについての知見を得ることを目的とし、発光分光 法の確立を目指した装置開発とチタン表面での測定を行った。

2. 研究内容

本研究では、多価イオン衝突により放出された二次励起原子からの発光を観測し、その平均速度 (表面法線方向の平均速度<v」>または表面平行方向の平均速度<v」>)を測定する。

表面法線方向の平均速度<v₁>は、発光強度 *I* を固体表面からの距離 *z* の関数として測定することにより、次式を用いて測定する〔4〕。

$$I = \sum_{k} I_{0k} \exp\left(-\frac{z}{\tau_{k} \cdot \langle v_{\perp} \rangle}\right)$$
(1)

ここで、 τ_k はスパッタ原子の k 準位の寿命、 I_{0k} は k 準位からカスケード遷移した後に観測された発 光強度の z=0 (表面) における値である。(1) 式の片対数プロットから、平均法線速度< v_{\perp} >を求め ることができる。一方、表面平行方向の速度は、発光スペクトルのドップラー幅 $\Delta \lambda$ (半値全幅)か ら次式により求められる [5]。

(2)

$$\left\langle v_{\perp} \right\rangle = rac{\Delta \lambda}{2 \lambda_0}$$

ここで、んは観測者に対して静止した原子から見たスペクトルの波長である。

これらの平均速度を、入射多価イオンの運動エネルギーを一定にしたまま、異なる価数に対して 測定すれば、その価数依存性から、多価イオンの内部エネルギーが中性粒子放出に与える影響を調 べることができる。逆に、入射多価イオンの価数を一定にして、運動エネルギーを変化させれば、 その運動エネルギー依存性から、多価イオンの運動エネルギーが中性粒子放出に与える影響を抽出 できる。このように、多価イオンの価数(すなわち、ポテンシャルエネルギー)と運動エネルギー がスパッタ原子の速度に与える影響を、それぞれ区別して測定することが原理的に可能である。

一方、金属や半導体表面から放出された励起原子は、表面の酸素被覆率に強く影響を受ける。これは、吸着した酸素原子と基板原子との間に形成される電気二重層により、固体表面の実効的な仕事関数が変化するためで、言い換えれば、スパッタ原子と固体との電子トンネル遷移に対する障壁が変化することに起因する〔6〕。固体表面の酸素原子被覆率は、雰囲気の酸素分圧とイオンビーム入射量により決まるので、本研究では入射ビーム電流値と酸素ガス圧力をモニターしながら実験を行った。

今年度は衝突エネルギーを価数の制限なく自由に変化させ、さらに減速条件下でも二次電子を正確に測定するため、新たにリニアモーション減速二次電子コレクターを開発した。リニアモーション減速二次電子コレクターの概念図を図1に示す。本装置は、1keV以下の低速衝突と、減速条件下における入射イオンビームの収束及び二次電子捕集、固体表面の高精度な直線移動を実現する装置であり、減速レンズ(DL)、二次電子捕集電極(SEC)、減速電極(D)、直線移動機構(LM)から成る。設計性能としては、固体表面を10kVまでフローティングし、その状態で100eVまでの二次電子を捕集しながら高精度パルスモータ駆動により固体表面を直線移動することが可能である。二次電子電流と標的イオン電流は、フローティング電位上に設置された電流-電圧(I-V)変換アンプにより電圧



図1 開発したリニアモーション減速二次電子コレクターの設計図 DL,減速レンズ; SEC,二次電子捕集電極; D,減速電極; LM,直線駆動機構

変換し、オプティカルカップリング(光アナログ伝送リンク)によりファイバー伝送し、接地電位 上のパーソナルコンピューターで記録することができる。

実験は、高崎量子応用研究所 TIARA 内の試験用ビームラインで行った。永久磁石を用いた 10GHz 電子サイクロトロン共鳴イオン源[7]から、加速電圧 10kV で引き出された Ar³⁺イオンを静電レン ズで収束した後、90°磁場偏向型価数分析磁石で価数選別し、リニアモーション減速二次電子コレク ターに固定された多結晶 Ti 表面に垂直に入射した。Ti 標的は、光軸から表面までの距離 z を-20~ +20mm の範囲で移動できる。入射イオンビーム電流は、電流一電圧変換アンプ(ゲイン 1 V/µA) で電圧変換し、光アナログ伝送リンクを介してパーソナルコンピューターで記録した。Ar³⁺イオン 電流は約 1~2µA、電流密度は約(1.3~2.6)×10⁻² (A/m²)である。表面から放出された可視光は、直径 50 mm の平凸レンズで集光し、表面に対して平行な方向に設置した可視凹面回折格子分光器(焦点 距離 500 mm)の入射スリット上に倍率 1 で結像した。波長分散された光は出射スリット上に設置 した光電子増倍管により単一光子計数した。一方、Ti 表面から放出された真空紫外光は、可視分光 器から 180°の方向に設置された瀬谷波岡型真空紫外分光器により分光し、CsI 光電面を有する二次 電子増倍管により検出した。

固体内の発光を観測しないよう、光軸と基板との平行度を注意深く調整した。また、表面の自然酸化膜と吸着不純物を除去するため、測定前に Ar³⁺(30keV, 2μA)のビームを約1時間照射し、Ti I (520 nm)の発光強度がほぼ一定になったことを確認した。

衝突真空槽はターボ分子ポンプにより<5×10⁶Paまで排気し、ニードルバルブを介して酸素ガスを 導入した。真空度は冷陰極電離真空計で測定した。

3. 研究結果·考察

図2(a)にスパッタ励起原子からの真空紫外 発光の波長掃引結果を、図2(b)に可視発光の波 長掃引結果を、それぞれ示す。縦軸は入射イオ ンビーム電流値で規格化した発光強度で、光学 系の波長感度較正はしていない。真空紫外域で は表面で電荷交換し、かつ、後方散乱した Ar 原子からの発光(Ar I)と Ar⁺イオンからの発光 (Ar II)が観測された。可視域では、主に 380nm 以上の波長領域では Ti I が、380nm 以下の領域 では Ti II が観測された [8]。その他、スパッタ 粒子である Ti 原子からの発光 Ti I(291-296 nm) と不純物の脱離粒子であるH原子ライマンa線 (121.6nm)がかすかに観測された。図2(a)の 200nm以上の領域では感度が大きく下がってい るため、Ti I(291-296nm)線の発光強度は実際は かなり大きいと考えられる。また、616nm, 646 nm, 668 nm 付近のスペクトルは、それぞれ Ti II



図2 Ar³⁺(30 keV)照射 Ti 表面のスパッタ原子 発光スペクトル(a)真空紫外域(酸素分圧 6×10⁻⁵ Pa),(b)可視域(酸素分圧 1×10⁻⁴ Pa)

の 308nm, 323 nm, 334 nm のスペクトルの二次 光である。

スパッタ粒子である Tilと Till の発光強度が Ti表面雰囲気の酸素分圧に対して変化すること は、既に昨年度までの実験結果から明らかにな っていた [8,9]。しかし、昨年まではスペクト ルの波長分解能が良くない状態で測定していた ため、一部のスペクトルでは Til と Till を分離 できなかった。そのため、TiIとTiIIの発光強 度が酸素分圧に対して異なる依存性を示すかど うかを結論付けることができなかった。そこで、 今年度は可視分光器の波長分解能 Δλ(半値全 幅)を、昨年度までの 1.2nm から 0.4nm に向上さ せて測定を行った。その結果を図3に示す。分 解能を向上したことにより、発光電子の全角運 動量量子数Jを分離したスペクトル測定に成功 し、これにより、観測した波長範囲では Ti I と TiⅡを完全に分離することができた。表1(次 ページ)に同定したスペクトルの波長と遷移を まとめた。



図3 Ar³⁺(30 keV)照射 Ti 表面のスパッタ原 子の高分解能発光スペクトル(a) 300-350nm, (b) 460-530nm; 黒, 酸素分圧<1×10⁻⁷Pa; 灰色, 酸素分圧 5.8×10⁻⁵Pa

図3から明らかなように、TiIの発光強度とTiIIの発光強度は、酸素分圧の増加に対して正反対の変化を示した。酸素分圧を増加させることによってTiIのスペクトル強度はすべて減少したが、TiIIの発光強度はすべて増加した。

スパッタ励起原子からの発光強度が、表面の酸素被覆率(もしくは酸素暴露量)により変化する 現象は、Si, Al, Mo, Cu等の固体表面でも観測されており、いずれも酸化の初期過程において、表面

の電子バンド構造が変化することにより、スパ ッタされた励起原子の発光電子が固体側に遷移 する確率が変化することが原因であると報告さ れている。[6]

Ti表面でスパッタされたTi^{*}とTi^{+*}の発光電子 の上準位エネルギーを横軸にとり、酸素分圧 5.8×10^{5} Pa のときの発光強度 I_{M+O} と酸素分圧 1×10^{-7} Pa 以下のときの発光強度 I_{M} との比 I_{M+O}/I_{M} を縦軸にとったグラフを図4に示す。Ti^{*} と Ti^{+*}は、-6~-8eV 付近に横たわる Ti の禁止帯 を挟んで両極に分離している様子が分かる。こ れは次のようなモデルで定性的に説明できると 考えられる。Ti 清浄表面では価電子帯と Ti(2p)



図 4 高酸素雰囲気での発光強度 *I*_{M+O} と低酸素雰 囲気での発光強度 *I*_M との比 *I*_{M+O}/*I*_M の励起準位エ ネルギーとの関係; ○, Ti I; ●, Ti II

バンドとの間(-9~-11eV)[10]に禁止 帯が存在する。一方、酸素の単層吸着状 態では O(2p)と Ti(3d)バンドに挟まれた 禁止帯が-6~-8eV[11]に存在し、TiO₂結 晶表面ではこれが-4~-7eV[12]程度ま で上昇する。

これに対し、Ti^{*}(4p)準位は-3~-4.5eV に、Ti^{+*}(4p)準位は-9~-11eV に存在する。 運動量スパッタリングにより当初生成さ れた Ti⁺と Ti²⁺が表面から遠ざかる過程 で電子を励起状態に捕獲すると考えると、 清浄 Ti 表面では伝導帯から Ti^{*}(4p)準位 への遷移(共鳴中性化)が起こるが、 Ti^{+*}(4p)へは-9~-11eV の禁止帯のために 遷移が起こりにくい。逆に、酸素吸着に より禁止帯のエネルギー準位が上昇する と、O(2p)バンドから Ti^{+*}(4p)への共鳴遷 移が起こりやすくなるのに対し、伝導帯 と Ti*(4p)とのエネルギーがずれるため共 鳴中性化は起こりにくくなる。このモデ ルを確立するためには、表面の酸素被覆 率を定量化した測定が必要であり、今後 の課題である。

図5は668nm (334 nm スペクトルの二 次光)の発光強度の表面からの距離依存 性の片対数グラフである。図から分かる ように、二本の指数関数が含まれており、 したがって、二つの異なる上準位が関与 していると考えられる。主成分は破線で 示された曲線であり、寿命(10.6 ns [13]) のTi^{*}(3d²4s4p x³G)準位からの発光である と考えられる。この傾きから(1)式により < v_{\perp} >を求めた結果、< v_{\perp} >= (7.2±2.9)×10⁴ (m/s)を得た [8]。この値は低速イオン衝 突としては大きい値であり、運動量スパ ッタリングが支配的であることを示して いる。

· · · · · · -				
No.	Wavelength (nm)	Species and transitions		
1	307.86, 308.80	Ti II $3d^2({}^3F)4p \ z^4D^o{}_{J'} \rightarrow 3d^2({}^3F)4s \ a^4F_J$		
2	316.26, 316.85	Ti II $3d^2(^3F)4p \ z^4D^o{}_{J'} \rightarrow 3d^3 \ b^4F_J$		
3	318.65, 319.20 , 319.99	${\rm Ti}I3d^3(^4F)\!4p\;w^3G_{oJ'}\!\to 3d^24s^2a^3F_J$		
4	323.45, 323.66, 323.90, 324.20	Ti II $3d^2(^3F)4p \ z^4F_{\alpha J} \rightarrow 3d^2(^3F)4s \ a^4F_J$		
5	325.19, 325.29, 326.42	Ti II $3d^2({}^3F)4p \ z^4F_{\alpha J} \rightarrow 3d^2({}^3F_J)4s \ a^4F_J$		
6	328.77	Ti II 3d²(¹ G)4p z²H° _J \rightarrow 3d²(1G)4s b²G _J		
7	332.29, 333.52, 334.94	Ti II $3d^2(^1D)4p \ z^2P^o_{1/2} \rightarrow 3d^3 \ a^2P_{1/2}$		
8	334.19	Ti I $3d^2(^1G)4s4p(^3P^o) x^3G^o_3 → 3d^24s^2 a^3F_2$		
9	334.94	Ti II $3d^2(^1D)4p \ z^2P^o_{1/2} \rightarrow 3d^3 \ a^2P_{1/2}$		
10	336.12, 337.28, 338.38	Ti II $3d^2({}^3F)4p \ z^4G^o{}_J \rightarrow 3d^2({}^3F)4s \ a^4F_J$		
11	344.43, 346.15, 347.72	Ti II 3d²(³ F)4p z²G° _{J'} \rightarrow 3d³ b ⁴ F _J		
12	364.13, 366.22, 368.52	Ti II $3d^2(^2D)4p \ y^2F^o_{J'} \rightarrow 3d^3 \ b^2D_J$		
13	375.93 , 376.13	Ti II $3d^2({}^3F)4p \ z^2F^o_{\ J} \rightarrow 3d^2({}^3F)4s \ a^2F_J$		
14	392.45, 392.99, 394.78	Ti I $3d^2(^{3}P)4s4p(^{3}P^{o}) z^{3}P^{o}_{J^{r}} \rightarrow 3d^{2}4s^{2} a^{3}F_{J}$		
15	394.87	$Ti \ I \ 3d^3(^4F) 4p \ y^3D^{o}{}_{J'} \to 3d^24s^2 \ a^3F_J$		
16	395.63	$Ti \ I \ 3d^2(^1D)4s4p(^3P^o) \to 3d^24s^2 \ a^3F_J$		
17	395.82	Ti I $3d^2(^{3}P)4s4p(^{3}P^{o}) \rightarrow 3d^24s^2 a^3F_J$		
18	398.18, 398.98, 399.86	Ti I $3d^2({}^3F)4s4p({}^1P^o) y_3F^o{}_J \rightarrow 3d^24s^2 a^3F_J$		
19	398.25	Ti I $3d^2({}^3F)4s4p({}^3P^o) z^5S^o{}_{J'} \rightarrow 3d^24s^2 a^3F_J$		
20	466.65, 466.76, 468.19	Ti I $3d^2({}^3F)4s4p({}^3P^o) z^3G^o{}_J \rightarrow 3d^24s^2 a^3F_J$		
21	475.81 , 475.93	Ti I 3d ³ (² H)4p $x^{3}H^{o}_{J} \rightarrow 3d^{3}(^{2}H)4s a^{3}H_{J}$		
22	484.09	Ti I $3d^2(^1D)4s4p(^1P^o) y^1D^o_2 \rightarrow 3d^24s^2 a^1D_2$		
23	485.6	Ti I $3d^{3}(^{2}H)4p \ z^{3}I^{0}_{7} \rightarrow 3d^{3}(^{2}H)4s \ a^{3}H_{6}$		
24	488.51	Ti I $3d^{3}(^{2}G)4p \ y^{3}H^{o}_{6} \rightarrow 3d^{3}(^{2}G)4s \ a^{3}G_{5}$		
25	489.99, 491.36, 498.17	Ti I $3d^{3}(^{4}F)4p \ y^{5}G^{o}_{6} \rightarrow 3d^{3}(^{4}F)4p \ y^{5}G^{o}_{6}$		
26	499.11, 499.95, 500.72	Ti I $3d^{3}({}^{4}F)4p \ y^{5}G^{o}{}_{J'} \rightarrow 3d^{3}({}^{4}F)4s \ a^{5}F_{J}$		
27	501.42, 502.00, 503.59, 504.00	Ti I $3d^2({}^3F)4s4p({}^3P^o) z^3D^o_3 \rightarrow 3d^24s^2 a^3F_4$		
28	514.75, 515.22, 517.38, 519.30	Ti I $3d^2({}^3F)4s4p({}^3P^o) z^3F^o{}_{J'} \rightarrow 3d^24s^2 a^3F_J$		

表1 同定したスペクトルの波長と遷移



図 5 Ti I (334nm の二次光)スペクトルに対す る発光強度の距離 Z 依存性の片対数プロット; 破線と一点鎖線,指数関数;実線,二つの指数 関数の和(フィッティング曲線)

4. まとめ

低速多価イオン衝突による固体表面のスパッタリング過程を調べるため、リニアモーション減速 二次電子コレクターを開発し、これを用いてスパッタ粒子からの発光分光を行った。リニアモーシ ョン減速二次電子コレクターは、入射多価イオンの 10kV までの減速、二次電子の捕集と二次電子 電流計測、減速下での標的の高精度直線移動を可能にする装置であり、今年度はその製作と試験を 行った。今後、減速レンズの電位配置を最適化することにより、減速下での二次電子及び標的イオ ン電流の正確な測定を行う。

Ar³⁺を Ti 表面に照射した実験では、真空紫外域と可視域で発光スペクトルを多数観測した。真空 紫外域では後方散乱による Ar I 及び Ar II のスペクトルを観測した。可視域では Ti I と Ti II のスペ クトルを観測し、波長分解能を向上させた測定により、電子の全角運動量量子数を分離したスペク トルの取得に成功した。これにより、可視域のほぼ全てのスペクトルを完全に分離して観測するこ とができた。可視域の個々のスペクトルに対し、発光強度の雰囲気酸素分圧依存性を測定した結果、 Ti I の発光強度は酸素雰囲気の上昇に伴い減少すること、Ti II の発光強度は増加することが明らか になり、この現象を定性的に説明するモデル(仮説)を構築した。さらに、発光強度の固体表面か らの距離依存性を測定し、スパッタ粒子の表面垂直方向の平均速度を求めたところ、<v₁> = (7.2±2.9)×10⁴ (m/s)という大きな値が得られ、運動量スパッタリングが支配的であることが分かった。 今後は、衝突エネルギーや価数がスパッタリング過程に及ぼす影響を調べるとともに、酸素被覆率 を変えることにより、スパッタ励起原子と固体表面との相互作用を詳細に調べる予定である。さら に、核融合炉壁材料に対する測定を進め、プラズマパラメータとしてのデータを蓄積していく計画 である。

5. 引用文献

- N. Nakamura, M. Terada, Y. Nakai, Y. Kanai, S. Ohtani, K. Komaki, and Y. Yamazaki, Nucl. Instrum. Phys. B 232 (2005) 261.
- [2] M. Kimura, N. Nakamura, H. Watanabe, I. Yamada, A. Danjyo, K. Hosaka, A. Matsumoto, S. Ohtani, H.A. Sakaue, M. Sakurai, H. Tawara and M. Yoshino, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 28 (1995) L643.
- [3] J. Macek and S.Y. Ovchinikov, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2357.
- [4] R. Walkup and Ph. Avouris, Surf. Sci. 157 (1985) 193.
- [5] W.F. van der Weg and D.J. Bierman, Physica 44 (1969) 206.
- [6] S. Tsurubuchi and T. Nimura, Surf. Sci. **513** (2002) 539.
- [7] Y. Saitoh and W. Yokota, Rev. Sci. Instrum. 67 (1996) 1174.
- [8] K. Motohashi, Y. Saito and S. Kitazawa, J. Phys.: Conf. Ser. (to be published).
- [9] 本橋健次, 斎藤勇一, 北澤真一, JAEA-Review 2008-066 (2009) 9.
- [10] T. Kaurila et al., J. Electron Spect. Rel. Phenom. 88-91 (1998) 399.
- [11] E. Bertel, R. Stockbauer and T.T. Madey, Surf. Sci. 141 (1984) 355.
- [12] S. Munnix and M. Schmeits, Phys. Rev. B 28 (1983) 7342.
- [13] S. Salih and J.E. Lawler, Astron. Astrophys. 239 (1990) 407.

This is a blank page.

JAEA-Review 2009-026

2. ポジトロニウム負イオンの生成

Production of Positronium Negative Ions

長嶋泰之、函館俊秀、宮本あやか、満汐孝治、寺部宏基

Yasuyuki Nagashima, Toshihide Hakodate, Ayaka Miyamoto, Koji Michishio, Hiroki Terabe 東京理科大学 理学部

Department of Physics, Tokyo University of Science

概要

2006年に著者らは、タングステン表面に低速陽電子を入射すれば、表面からポジトロニウム負イ オンが自発的に放出されることを見出した。本研究では、ポジトロニウム負イオンの大量生成を目 指した実験を行い、タングステン単結晶(100)面にセシウムを蒸着すると、ポジトロニウム負イオン の生成率が2桁も向上することを発見した。この発見は、ポジトロニウム負イオンの研究の発展に 大きく寄与するものであり、エネルギー可変ポジトロニウムビーム開発にもつながる成果である。 本研究ではさらに、ポジトロニウム負イオンの束縛エネルギーを実験的に見積もることにも、初め て成功した。

The emission of positronium negative ions from metal surfaces has been studied. A dramatic change in the emission efficiency was observed upon coating a tungsten (100) surface with Cs. The emission from Cs deposited polycrystalline molybdenum and tantalum surfaces has also been observed. The binding energy of the ion has been estimated experimentally for the first time.

1. 研究目的

陽電子が電子と束縛して水素原子様束縛状態であるポジトロニウムを形成することは、よく知ら れている。陽電子は、さらにもうひとつの電子と束縛して、ポジトロニウム負イオンを形成するこ とがある。著者は2006年に、多結晶タングステンに低速陽電子を入射すると、表面からポジトロニ ウム負イオンが放出される現象を発見した〔1〕。2007年度の黎明研究では、ポジトロニウム負イオ ンの生成率がターゲットチェンバーの真空度に依存し、真空度を向上させると2週間以上にわたっ て安定した生成率が得られることを見出した。さらに、タングステン単結晶についても測定を行い、 (100)面からポジトロニウム負イオンが放出されることを確認した〔2,3〕。

2008 年度の黎明研究では、タングステン表面の状態を変化させてポジトロニウム負イオンの生成 量を増大させることを目指した。その結果、ターゲット表面にセシウムを1原子層以下蒸着するだ けで、生成率が2桁も向上することを発見した〔4〕。また、ターゲットの材質を変えることによっ て電子および陽電子の仕事関数を制御してポジトロニウム負イオンの検出実験を行い、束縛エネル ギーに関する定量的な情報を得る実験を行った。ポジトロニウム負イオンの分光学的な研究につい ては多くの理論的研究が報告されている[5]が、実験的研究はまだ行われていない。最近になって、 ドイツのマックスプランク研究所とミュンヘン大学の合同チームが、カーボン薄膜を用いて生成し たポジトロニウム負イオンを用いてレーザー分光を行うことを計画している。ただし、この方法で は生成率が低いため、実現は容易ではないと考えられる。本研究では、レーザー分光法ではなく、 金属表面におけるポジトロニウム負イオンの放出現象の観測と電子および陽電子の仕事関数に関す る情報を組み合わせることによって、世界に先駆けてポジトロニウム負イオンの束縛エネルギーを 実験的に決定することに成功した。

2. 研究内容

陽電子が物質中で電子と対消滅する断面積は、散乱の断面積と比べてかなり小さい。このため、 低エネルギーの陽電子が格子欠陥のない金属に入射すると、電子と対消滅する前にバルク中で熱化 して拡散し、一部は表面に戻ってくる。陽電子は電子と異なり、多くの金属に対して仕事関数 ϕ_+ が 負で、その場合は表面から自発的に放出される。また、清浄な金属表面にはポテンシャル井戸が形 成されており、陽電子の一部はそこにトラップされてから電子と対消滅する。さらに、表面で電子 との束縛状態であるポジトロニウムを形成して放出されることもある。

金属表面におけるポジトロニウムの仕事関数、すなわち、ポジトロニウムを生成して放出させる ために必要なエネルギー ϕ_{Ps} は、ポジトロニウムの束縛エネルギーが 6.8eV であることを考慮する と、電子と陽電子の仕事関数 ϕ_{-} および ϕ_{+} を用いて

 $\phi_{Ps} = \phi_{-} + \phi_{+} - 6.8 \,\text{eV} \tag{1}$

と書くことができる。 ϕ_{Ps} はほとんどの金属に対して負となることが知られており、このことは表面近傍で熱化した陽電子がポジトロニウムとして自発的に放出されることを意味する。

同様に、ポジトロニウム負イオンの仕事関数、すなわち、ポジトロニウム負イオンを放出させる のに必要なエネルギーは

 $\phi_{\rm PS^-} = 2\phi_- + \phi_+ - E_{\rm B} \tag{2}$

と書くことができる。ここで $E_{\rm B}$ はポジトロニウム負イオンの束縛エネルギー、すなわち、陽電子 と 2 個の電子に分離するために必要なエネルギーである。この値は理論計算によって精度の高い値 が得られている [5] のに対し、実験的に得られた例はない。理論計算による値 (7.13eV) と $\phi_{\rm L}$ お よび $\phi_{\rm +}$ の実測値 [6,7] を用いれば、タングステンの多結晶表面や(100)では $\phi_{\rm Ps}$ - は負となり、ポジ トロニウム負イオンが自発的に放出されることが示唆される。この考察に基づいて 2006 年に、 1500℃で焼鈍した多結晶タングステンに低速陽電子ビームを入射すると、表面からポジトロニウム 負イオンが放出される現象を発見した [1]。ただし放出率は 0.006%と低く、しかも 1 日経つと放出 量の大幅な減少が確認された。これはターゲット表面への残留ガスの付着が原因であると考えられ る。2007 年度には、ターゲットチェンバーの真空度を上げて測定を行ったところ、ポジトロニウム 負イオンが長時間 (2 週間以上) にわたって安定して放出されることがわった [2.3]。

このことは次のように解釈できる。電子および陽電子の化学ポテンシャルを μ_- 、 μ_+ とすれば、 電子と陽電子の仕事関数 ϕ_- 、 ϕ_+ は

$$\phi_{-} = D - \mu_{-}, \phi_{+} = -D - \mu_{+}$$
 (3)
と書くことができる。Dは表面電気 2 重層の効果をあらわす。これを(2)式に代入すれば

$$\phi_{Ps^{-}} = -2\mu_{-} - \mu_{+} - E_{B} + D \tag{4}$$

となり、*D*に依存することがわかる。2006 年の実験でポジトロニウム負イオンが時間とともに減少したのは、試料チェンバー内の残留ガス分子がタングステン表面に吸着することによって*D*が大きくなったためであると考えられる。

ところで、タングステン表面にアルカリ金属を蒸着すれば電子の仕事関数が小さくなることが知られている。このことは、*D*が小さくなり、この結果、ポジトロニウム負イオンの仕事関数は負の まま、絶対値が大きくなることを意味する。すなわち、ポジトロニウム負イオンの生成率が増大す ることが期待される。そこで本研究では、タングステン単結晶(100)面にセシウムを蒸着して、ポジ トロニウム負イオンの生成率の測定を行った。

さらに、ポジトロニウム負イオンの仕事関数が負であるモリブデン、および正であるタンタルの 多結晶についても、清浄な状態とセシウムを蒸着した状態で、ポジトロニウム負イオンの放出の様 子を調べた。その結果から、ポジトロニウム負イオンの束縛エネルギーの値を定量的に見積もるこ とに成功した。

3. 研究結果

セシウムを蒸着したタングステン(100)面からのポジトロニウム負イオンの放出

図1に、東京理科大学に設置された低速陽電子ビーム発生装置のターゲット周辺部を示す。2007 年度の黎明研究で用いた装置を改造し、ゲルマニウム検出器の向きを17度傾けて設置した。これに よって、ポジトロニウム負イオンの検出効率が向上した。装置の真空度は2.4×10⁸ Pa である。



図1 東京理科大学に設置された低速陽電子ビーム発生装置のターゲット周辺部。

ターゲットは、Aahus 大学から購入した厚さ 2µm のタングステン単結晶(100)面である。 15mm×10mm のものを、厚さ 25µm のタングステン多結晶板に、端を折り込んで取り付けた。ター ゲット前面には接地されたグリッドが設置されており、ターゲットに電位-Wをかけることによって 電場が生成され、放出されたポジトロニウム負イオンが加速される。この結果、2 光子消滅によっ て生成される γ線が大きくドップラーシフトする。ターゲットをホルダーに取り付け真空を引いた 後、1500℃で 30 分間通電加熱により焼鈍を行い、ターゲット中の格子欠陥を除去し表面を清浄にし た。セシウムの蒸着には、SAES Getter 社のディスペンサーを用いた。測定はターゲットを常温にし、 -3 kV を印加して行った。

得られたγ線エネルギースペクトルを図2に示す。(a), (b)はターゲット焼鈍前および焼鈍後に得 られたスペクトルである。(c)はターゲットを焼鈍した後にセシウムを 2.2×10¹⁴atoms/cm² (0.8ML) 蒸 着して得られたスペクトルである。

ポジトロニウム負イオンがターゲット表面付近の電場によって加速された後に自己消滅すれば、 その再のγ線のエネルギーは

$$E = \frac{1}{1 + \lambda - \sqrt{2\lambda + \lambda^2} \cos \theta} mc^2$$
(5)

となる。ただし $\lambda = eW/3mc^2$ であり、eは素電荷、mは電子の質量、cは光速度である。(5)式に 従って γ 線のエネルギーを計算すると 542keV となり、図 2 (b)ではこのエネルギーに小さなピーク が現れている。(c)からは、セシウムを蒸着するとこのピークが飛躍的に大きくなることがわかる。



図2 γ線エネルギースペクトル。(a)は焼鈍前、(b)は1500℃で焼鈍した後、(c)は焼鈍後に セシウムを 2.2×10¹⁴atoms/cm²(0.8ML) 蒸着して得られたスペクトルである。



図3 ポジトロニウム負イオン放出量の時間変化。 セシウムの蒸着量は 2.2×10¹⁴ atoms/cm² である。

また、セシウム蒸着後のポジトロニウム負イオン生成率の時間変化を図示すると、図3のように なった。生成率は、セシウムの蒸着直後は1.25%であり、その後およそ半日の間、0.7%以上を保持 した。1.25%の生成率は、セシウム蒸着前の値のおよそ 200 倍である。また、カーボン薄膜を用い て得られた過去最高の値(0.028%)[8]の45倍である。蒸着後1日を経れば生成率は0.1%程度に 低下するが、それでもカーボン薄膜を用いて得られた値よりも高い。

ポジトロニウム負イオン束縛エネルギーの上限値および下限値の決定

ターゲットをモリブデンおよびタンタル多結晶表面にして、タングステンと同様な測定を行った。 得られたγ線スペクトルを、図4に示す。

図4から、清浄なモリブデン多結晶表面からもわずかにポジトロニウム負イオンが放出されること、および、清浄なタンタル多結晶表面からはポジトロニウム負イオンは放出されないが、セシウムを蒸着することによって放出されるようになることがわかる。このことは、ポジトロニウム負イオンの生成ポテンシャル ϕ_{Ps} -が、モリブデン多結晶では負、タンタル多結晶では正であることを示している。一方 ϕ_{Ps} -は(2)式のように書けるから、モリブデンの場合は

$$\phi_+ + 2\phi_- - E_{\rm B} < 0$$
でありタンタルの場合は

 $\phi_{\perp} + 2\phi_{-} - E_{\rm B} > 0$

(6)

(7)

が成り立つ。すでに測定されている電子や陽電子の仕事関数の値[6,7]を用いれば、ポジトロニウム 負イオンの束縛エネルギーは

 $7.0 \,\mathrm{eV} < E_{\mathrm{B}} < 7.3 \,\mathrm{eV}$ (8)

となる。ポジトロニウム負イオンの束縛エネルギーに関する情報が実験的に得られたのは、この研 究が初めてである。



 図4 モリブデンおよびタンタル多結晶からのポジトロニウム負イオンの観測結果。(a)モリブデン 多結晶焼鈍前のスペクトル、(b)1500℃で焼鈍した後のスペクトル、(c)焼鈍後にセシウムを 2.2×10¹⁴atoms/cm² 蒸着して得られたスペクトル、(d)タンタル多結晶焼鈍前のスペクトル、 (e)1500℃で焼鈍した後のスペクトル、(f)焼鈍後にセシウムを 2.3×10¹⁴atoms/cm² 蒸着して得られたスペクトル。

4. まとめ

次のような成果を得た。

- ①タングステン(100)面にセシウムを蒸着して、ポジトロニウム負イオンの生成の様子を調べた。この結果、セシウム蒸着前にくらべて、およそ 200 倍のポジトロニウム負イオン生成率が得られた。この値は、タングステン薄膜を用いて得られた過去最高の値の 45 倍である。
- ②モリブデンおよびタンタル多結晶からのポジトロニウム負イオンの放出現象を観測することによって、ポジトロニウム負イオンの束縛エネルギーの上限値と下限値が得られた。

本研究でポジトロニウム負イオンの生成率が飛躍的に増加したことによって、ポジトロニウム負 イオンに関する様々な研究が可能となった。そこで次のステップとして、ポジトロニウム負イオン にレーザーを照射して、ポジトロニウム負イオンの光解離を行うことを計画している。これによっ て、ポジトロニウム負イオンの基礎的な情報が得られ、理論計算との比較が可能となる。ポジトロ ニウム負イオンの光解離が成功すれば、生成が困難なエネルギー可変ポジトロニウム負イオンビー ムの実現も可能となる。本研究で得られた結果をベースとして、研究を大きく発展させていきたい と考えている。

5. 参考文献

- [1] Y. Nagashima and T. Sakai, New J. Phys. 8 (2006) 319.
- 〔2〕長嶋泰之、JAEA-Review 2008-066, 1.
- [3] Y. Nagashima T. Hakodate and T. Sakai, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 217.
- [4] Y. Nagashima T. Hakodate, A. Miyamoto and K. Michishio, New J. Phys. 10 (2008) 123029.
- [5] たとえば、A. A. Frost, M. Inokuti and J. P. Lowe, J. Chem. Phys. 41 (1964) 482; A. Igarashi, I. Shimamura and N. Toshima, New J. Phys. 2 (2000) 17; G. W. F. Drake and M. Grigorescu, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38 (2005) 3377.
- [6] A. H. Weiss and P. G. Coleman, in: Positron Beams and Their Applications, ed. P. G. Coleman (World Scientific, Singapore, 2000) p.129.
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D.R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 2004).
- [8] A. P. Mills, Jr., Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 717.

This is a blank page.

3. 放射線適応応答へのプロテインキナーゼ C の関与の分子的解析

Molecular Analysis of the Involvement of Protein Kinase C in Radioadaptive Response

立花 章

Akira Tachibana

茨城大学 理学部

Faculty of Science, Ibaraki University

概要

低線量放射線を予め照射した細胞に見られる放射線適応応答には、プロテインキナーゼC(PKC) が関与することが示唆されてきた。また、我々はこれまでに、低線量放射線照射時に PKCa が活性 化されることを示す結果を得ているが、PKCa が放射線適応応答の誘導に関与することを直接示す 結果はこれまでに得られていない。昨年、我々はマウス線維芽細胞株 m5S に対して PKCa の RNAi を行って、PKCa の発現を低下させた細胞では、低濃度過酸化水素による前処理を行っても、微小 核形成頻度が変化せず、放射線適応応答が見られないことを見出し、PKCa が放射線適応応答の誘 導に関与していることを示した。今回、さらに p38 MAPKa について RNAi を行って発現を低下さ せたところ、やはり放射線適応応答が見られないことを見出した。一方、PKCβ に関しては放射線 適応応答に影響を与えなかった。これらのことから、PKCa と p38 MAPKa は放射線適応応答に関与 するが、PKCβ は関与していないことが明らかになった。

Radioadaptive response is a biological defense mechanism that is induced by low-dose ionizing irradiation for cellular resistance to the genotoxic effects of subsequent irradiation. We have suggested that the radioadaptive response is mediated through the pathways involving protein kinase C (PKC) alpha and p38 mitogen-activated protein kinase. However, the molecular role of PKC is still largely elusive. We have revealed the involvement of PKC α in radioadaptive response by using RNAi protocol. Here, we studied the involvement of PKC β and p38 MAPK α in the induction of radioadaptive response. After introducing siRNAs for the target genes, the radioadaptive response in the m5S cells was examined. The radioadaptive response was suppressed in the cells treated with p38 MAPK α siRNAs, but not suppressed in the cells treated with p38 MAPK α plays important role in the induction of radioadaptive response. In contrast, PKC β is not involved in radioadaptive response.

1. 研究目的

細胞に低線量の放射線を照射すると、その後の高線量照射に対して抵抗性となる現象がヒトリン パ球で発見され、放射線適応応答と呼ばれている〔1〕。研究代表者は、マウス胎児由来2倍体細胞 株 m5S を用いて、放射線適応応答誘導の初期過程について検討を行ない、低線量照射によってプロ テインカイネースC(PKC) および p38 MAP カイネース(MAPK)が活性化されることを明らかに し、しかもこれらの間の相互作用によって、長時間にわたる適応応答誘導が生じることを示唆して きた〔2〕。従って、放射線適応応答では、これらカイネースが関与する細胞内情報伝達系が相互作 用をしつつ、低線量放射線刺激の受容とその後の情報伝達に重要な役割を果たしているものと考え られている。

低線量放射線照射時に PKC や p38 MAPK が活性化することは、放射線適応応答誘導にこれらの 細胞内情報伝達系が何らかの関与をしていることを示唆してはいるが、直接的に証明するものでは ない。また、PKC と p38 MAPK のいずれにも多数のサブタイプが存在するが、その中のどの分子種 が放射線適応応答の誘導に関与しているのかも明らかでない。

この点を明らかにするためには、特定の遺伝子の発現を抑制することができる RNA 干渉 (RNAi) 法を用いて、問題とするカイネースの遺伝子発現を低下させた細胞を作り、その細胞での放射線適 応応答を解析することが有効な方法である。我々は昨年、PKC のサブタイプの一つである α サブタ イプ (PKCα) に着目し、RNAi を用いてこの酵素の発現を低下させた細胞では放射線適応応答が見 られないことを明らかにした。従って、PKCα は放射線適応応答誘導に重要な役割を果たしている ものと考えられる。このように、RNAi は放射線適応応答誘導の解析に有効であると考えられる。 そこで、さらに他の PKC サブタイプである PKCβ、及び他のシグナル伝達系に関わる p38 MAPKα について検討し、これらの関与を明らかにすることを目指す。

放射線適応応答の研究は、適応応答の結果としての染色体異常やDNA 修復能に関する研究が殆 どであり、細胞内情報伝達に関する研究は国内外を通じて殆ど行われていない。その点で本研究は きわめてユニークである。本研究によって、細胞がどのようにして極微量の放射線を感知し、その 情報を処理するかという極めて重要な問題を解明する手がかりが得られることが期待される。

2. 研究内容

本研究では、我々がこれまでに放射線適応応答の解析に用いてきたマウス胎児由来線維芽細胞株 m5S を用いた。この細胞に LipofectAmine RNAiMAX(インビトロジェン社)を用いて二本鎖 RNA を導入した。目的遺伝子に対する siRNA は、インビトロジェン社の stealth RNA を用い、既に RNAi 効果が確認されている siRNA の3 種類が組み合わされたセットを用い、3 種類の中で RNAi 効果の 高いものを検討した。RNAi 効果を確認するために、siRNA を導入した細胞から全 RNA を抽出し、目的遺伝子に対する primer を用いた RT-PCR を行なって、遺伝子発現の程度を検討した。

siRNAを導入後、細胞を培養して、接触阻止がかかるまで増殖させ、さらに少なくとも3日間そのまま培養することによって、殆ど全ての細胞が細胞周期のG1期にある状態にする。

この細胞に 1µM H₂O₂を加え、5 時間培養することによって、適応応答の誘導を行なう。ここに、 5 Gy X 線を照射後、細胞をスライドグラスに播種し、3 時間培養した。小核試験のため、サイトカ ラシン B を加え、68 時間培養後、細胞を固定し、細胞核を染色する。顕微鏡で細胞を観察し、2 核 を持つ細胞のうち、小核を有する細胞の割合を調べた。

3. 研究結果

p38 MAPK α RNAi 細胞での放射線適応応答の解析 3.1.

p38 MAPKαに対する二本鎖 RNA(siRNA)3種類を導入した。導入した siRNAは、インビトロ ジェン社から購入したものである。導入した細胞の全抽出液を用いて、p38 MAPKαに対する抗体で ウェスタンブロット解析を行ったところ、いずれの siRNA によっても p38 MAPKa のタンパク質量 が減少していたことから、RNAiにより遺伝子発現が減少していることを確認した。

この細胞を、1µM H₂O₂で前処理し、5 Gy X 線照射により誘発される微小核形成頻度を指標とし て放射線適応応答を解析した。図1に示すように、通常の細胞は、5Gy X線照射により高頻度に微 小核を形成するが、1µMH2O2の前処理によって微小核形成頻度が減少しており、放射線適応応答が 生じたことを示している。RNAi を起こさない negative control siRNA 導入細胞や、LipofectAmine RNAiMAX のみで処理した細胞でも同様の結果が得られ、これらの処理は放射線適応応答には何ら 影響を及ぼさないことを確認した。

一方、p38 MAPKaの発現が低下した細胞では、5 Gy 照射単独の場合の微小核形成頻度は、無処 理細胞などでの5Gv照射単独のときの頻度と同程度であることから、p38 MAPKαの発現低下は微 小核形成に影響がないことが分かる。さらに、この p38 MAPKa RNAi 細胞を 1µM H₂O₂ 前処理し た後5Gy照射した場合の微小核形成頻度は、5Gy照射単独の場合と殆ど差は見られなかった。

これらの結果は、p38 MAPKαの発現が低下した細胞では放射線適応応答が抑制されていることを 示しており、p38 MAPKα が放射線適応応答の誘導に重要な役割を果たしていることが明らかになっ た。





p38 MAPKa RNAi 細胞での放射線適応応答 図1

縦軸は2 核細胞 100 個あたりの微小核細胞の数を示す。Control: RNAi 無処理細胞; RNAi(Neg): negative control siRNA 処理細胞; RNAi(42)、RNAi(43)、RNAi(44): p38 MAPKα siRNA 導入細胞;1: 非照射;2: 1μM H₂O₂ 5 時間処理;3: 5Gy X 線照射;4: 1μM H₂O₂5時間処理後、5GyX線照射。

3.2. PKC β si RNA 処理細胞での放射線適応応答の解析

PKCβに対する二本鎖 RNA(siRNA、インビトロジェン社)3 種類で m5S 細胞を処理した。この 細胞を、1 μ M H₂O₂で前処理し、5 Gy X 線照射により誘発される微小核形成頻度を指標として放射 線適応応答を解析したところ、図2に示すように、PKCβ siRNA 導入細胞では、1 μ M H₂O₂前処理し た後 5 Gy 照射した場合の微小核形成頻度は、5 Gy 照射単独のときの頻度に比べて顕著に低下して おり、siRNA 処理をしていない通常の細胞と同様、放射線適応応答が誘導されていることが明らか になった。

このことは、PKCβ siRNA 処理細胞では放射線適応応答の抑制がないことを示しており、PKCβ は PKCα とは異なり、放射線適応応答の誘導に関与していないことが示唆される。





4. まとめ

昨年度の研究で、PKCα が放射線適応応答の誘導に関与することを明らかにした。今回は、他の PKC サブタイプとして PKCβについて、放射線適応応答への関与について検討したところ、PKCβ は放射線適応応答誘導に関与していないことを示唆する結果が得られた。PKCβは、PKCα と同じく classical PKC グループに分類される PKC サブタイプであるが、両者はその機能や関与する経路が異 なり、それぞれの機能を失わせたマウスでは、各々に特徴的な表現型を示すことが知られている[3]。 従って、放射線適応応答においても、両者はその関与が異なるものと考えられる。

一方、p38 MAPKαの発現量が低下した細胞では、放射線適応応答が誘導されなかった。従って、 p38 MAPKαは放射線適応応答に非常に重要な役割を果たしているものと考えられる。p38 MAPK は、 転写因子など多くの核タンパク質をリン酸化し、細胞機能の調節に関わっていることが知られている。恐らく、p38 MAPK は核タンパク質をリン酸化することにより放射線適応応答の制御に関与しているものと考えられる。p38 MAPK には、α以外にβ、γ、δのサブタイプが知られており、そのそれぞれが異なる機能を持っていることが明らかにされている。今後、α以外の p38 MAPK サブタイプの関与についても検討を行なって、放射線適応応答に関与する p38 MAPK を明らかにする必要がある。

さらに、これらの細胞内情報伝達機構から適応応答現象が生じる過程に関しても解析を進めることが必要である。今回の結果は、今後のこれら放射線適応応答の分子機構解明のための端緒となるものである。

放射線適応応答は、生物学的に非常に重要かつ興味深い現象であると同時に、がん治療などへの 応用も期待されており、放射線適応応答誘導機構を明らかにすることは、学術的側面のみならず、 応用面でも極めて重要である。

5. 参考文献

- [1] M. S. Sasaki, Int. J. Radiat. Biol. 68 (1995) 281-291.
- [2] T. Shimizu, T. Kato, Jr., A. Tachibana, and M. S. Sasaki, Exp. Cell Res. 251 (1999) 424-432.
- [3] J. Roffey, C. Rosse, M. Linch, A. Hibbert, N. Q. McDonald, and P. J. Parker, Curr. Opin. Cell Biol. 21 (2009) 268-279.

This is a blank page.

4. 生体分子損傷の"その場修復"の研究のための高圧雰囲気下における 放射光電子分光・二次イオン質量分析法の開発

Development of a Synchrotron Radiation Aided PES/SIMS under a High Ambient Vapor Pressure as the Spectroscopy for the Induction and Repair Processes of Radiation Damage

鵜飼正敏¹、野中裕介¹、住谷亮輔¹、横谷明德²、藤井健太郎²、斎藤祐児³ Masatoshi Ukai¹, Yusuke Nonaka¹, Ryosuke Sumiya¹, Akinari Yokoya², Kentaro Fujii², Yuji Saitoh³

1東京農工大学 工学部

Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology ²日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター Advanced Research Center, Japan Atomic Energy Agency ³日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency

概要

液相分子の放射線損傷・修復過程を、溶媒和が規定する分子構造に特有な構造変化の観点から理解するため、シンクロトロン放射光を用いた元素・サイト・溶媒和構造に対する選択励起 と緩和の分光学の確立を目的とし、そのための高圧力雰囲気下での光電子分光・二次イオン質 量分析法の開発・確立を行っている。光電子分光実験については装置の改造を通じ、ほぼ安定 した測定が確立しつつあり、二次イオン質量分析法についても開発が進んでいる。

In order to understand the production and repair processes of damages induced by ionizing radiation under a mimetic bio-cell condition, we are on the way of development of a new spectroscopy using a liquid water micro-jet in combination with X-ray synchrotron radiation. An electron spectroscopy under a high pressure vapor has been successfully developed.

1. 研究目的

本研究では、生体分子等の溶液系分子に対する放射線損傷の定着過程の観測をめざすものであ る。放射線誘起反応は、エネルギーが局所的に付与された非平衡状態の緩和であるが、超励起と は放射線エネルギー付与の特異的強調である。そこで、放射線相互作用の起点である特異的励起 過程である超励起から放射線損傷へと時間発展する熱力学緩和のメカニズムを分光学的に観察す ることが放射線損傷研究の新展開に対する一つの可能性であると考えられる。 DNAの放射線損傷は酵素タンパク質群による除去修復が知られているが、それ以前の迅速な過程として局所的エネルギーの熱力学的緩和により、放射線照射以前の安定構造に向かう「その場修復」の存在が指摘されてきたが、これらの詳細は明らかではない。

以上より本研究では、内殻超励起分子のダイナミクスを結節点として原子・分子分光学と湿潤 生体系という二つの視点を総合し、超励起に開始される水溶液系での生体分子損傷研究の新側面 を解明するための新しい分光学的手法を開拓する。申請者、鵜飼は横谷明徳(原子力機構 先端基 礎研究センター)との協力の下で、シンクロトロン放射光励起・液体分子線分光法を確立し、液 相の水、水溶液ヌクレオチドのX線吸収スペクトルなどの測定を世界に先駆けて成功させた[1,2]。 この液体分子線分光法を格段に発展させて擬似的な細胞環境下での生体分子試料の状態を作り出 すとともに、真空下での水のような高蒸気圧試料が引き起こす高圧力雰囲気下での光電子分光と 質量分析法を確立することにより、生体分子への水和により規定された構造に特有な放射線誘起 構造変化をサイト選択的に特定して時間発展的に観測する。これにより、放射線の誘起する過剰 エネルギー状態が生体分子損傷として定着する熱的緩和過程と、その択一的な現象としての「そ の場修復」の端緒を明らかにする。

液体ビームを利用したシンクロトロン放射光励起による電子分光は、本申請の前駆課題の成功 と同時期にドイツ、スウェーデン、アメリカのグループにより成果が発表され始めた。しかし、 これらはいずれもこれまで困難であった液体試料の光電子分光といった物性物理における新規の 分光学的としてのものである。これに対して本黎明研究課題で開発されようとする方法論は、超 励起を利用して、元素・分子の結合サイト・溶媒和構造を選択的に用い、それを起点とする緩和 現象の時間発展を追跡することであり、これが、実は放射線損傷の定着のメカニズムそのもので あり、その択一的な現象として「その場修復」までもが観察されるというユニークなアプローチ は、申請者と協力者、横谷明徳の連携だからこそ可能な独創性の高い研究分野の開拓であると自 負するものである。

2. 研究内容

細胞中のDNAは多量の水和水を含む。分子表面には水分子同士の水素結合クラスターの鞘が覆 い安定構造を形成し、DNA自身とともに二重の安定構造が損傷修復における形状記憶となる。放 射線効果への溶媒和の役割はきわめて重要である。本研究ではDNAの構成単位であるヌクレオチ ドをモデル試料とし、水溶液試料に対する放射線損傷への水和構造と水和の効果、ならびに緩和 生成物の測定を、光電子分光と二次イオン質量分析の方法を用いて行う。

具体的な実験方法は、加圧した液体をミクロン径のノズルから真空中に噴出させ、ノズル径と 同サイズの層流液体分子線を発生させる。液体試料のヌクレオチド水溶液に対し、単色シンクロ トロン放射光により元素とサイト(核酸塩基中の窒素、リン酸基中の酸素等)を特定して内殻電 子を超励起し、放射線初期相互作用の部位を指定する。超励起状態の膨潤した励起軌道は、水和 に鋭敏な化学シフトを示すことから、溶媒和構造の違いまでも選択的内殻超励起により特定でき ると考えられる。内殻超励起状態の崩壊の際に放出される光電子・オージェ電子の化学シフト解 析から最初期の生成物を選択する。これが反応の時間発展の起点である。これらに遅延相関して 発生するイオンを観測し、反応の起点から時間発展した第二段生成物を特定する。 本黎明研究課題のねらいは、このような高真空を必要とする分光実験を劣悪な低真空でも安定して行える実験方法と条件を見出すことである。

実験技術の準備状況は以下のとおりである。1)液体分子線発生技術はすでにこれまでの研究により 試作・開発を重ねて確立した。2)静電分散型光電子分光器はSPring8での液体分子線実験に使用中で ある。3)リフレクトロン型飛行時間質量分析器は設計・製作を経て、農工大にて立ち上げ中である。液体 分子線試料の付近では、10²Pa以上の劣悪真空である。これに対して、光電子分光測定の信頼性を向上 させ、かつ、二次イオン質量分析法を実現するために、徹底した差動排気が不可欠である。本研究では そのための差動排気系を開発し、高圧雰囲気下での光電子分光法と二次イオン質量分析法を確立し、 エネルギー緩和の観点から反応の時間発展を追跡する。以上のように、本研究は生体分子の放射線損 傷に対する分子分光の観点からのまったく新しい研究法の開発である。加えて、光電子分光法・イオン 化質量分析法の適用範囲を固体・気体だけでなく、これまで実験的適用が困難とされてきた液体に拡充 させる基礎技術の開拓である。

3. 研究結果

本研究は、擬似的生体条件における生体分子 の溶媒和構造を、液体分子線試料技術を用いて 真空中に発生させ、シンクロトロン放射光による分 子の選択励起と光電子分光法および二次イオン 質量分析法を用いて時間相関追跡する研究法の 開発である。平成20年度にはSPring8のJAEA専 用ビームラインBL23SUに設置された液体分子 線・光電子分光装置(東京農工大学所有)に対し、 電子分光器の中枢電極の焼き出しを行いながら 光電子分光測定を行うことができるように改造を行 った。改造後の純水を用いた光電子・オージェ電 子分光測定をきわめて安定した状態で行うことが でき、水蒸気による高圧力雰囲気においても、電 子分光器電極の表面を安定化させることに成功し、 安定した液体からの光電子分光実験を行える装 置がほぼ確立したと考えられる。

一方、東京農工大学に設置した液体分子線分 光装置にリフレクトロン型の往復飛行時間(TOF) 質量分析計の立ち上げを行い、このために質量 分析計の排気装置(備品)の購入、装置ならびに



子・オージェ電子スペクトル

排気系の改造と、MCP粒子検出器の購入(以上、消耗品)を行った。また、農工大既存の計測機器を用いて、質量分析計の確認実験を継続中であるが、ほぼ本分析計が正常に稼動していることを確認した。

4. まとめ

上記の装置開発とともに、液体の水の光電子・オージェ電子分光を酸素のK殻吸収端近傍において行い、光電子・オージェ電子スペクトルの測定に成功した。これは予備的ながら、世界的にも新規のデータを含むものであるため、内外の学会での報告を行うとともに[3-5]、論文としても印刷準備中である[6]。

今後、光電子分光実験については平成21年度の黎明研究継続課題を通じて、放射光エネルギー と放出電子エネルギー両者に対する2次元電子スペクトル測定と、水溶液ヌクレオチドを試料とし た測定に発展させる。また、開発したリフレクトロンTOF質量分析計の確立を行うが、光電子分 光実験と同様もしくはそれ以上に、高圧力雰囲気化での運転の困難が予想され、徹底した差動排 気と加熱による電極安定化を通じて新規の質量分析技術の安定化を行う予定である。

5. 参考文献

- [1] 15 回真空紫外線物理国際会議(2007, Berlin)で代表的生物物理研究として口頭講演に採択。
- [2] M.Ukai, A.Yokoya, K.Fujii, and Y.Saitoh, Radiat. Phys. Chem. 77 (2008) 1265.
- [3] M Ukai, A Yokoya, Y Nonaka, K Fujii, and Y Saitoh, The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (Tokyo, September, 2008).
- [4] 野中裕介, 横谷明徳, 藤井健太郎, 斎藤祐児, 鵜飼正敏, 第 51 回放射線化学討論会(2008, 11 月, つくば).
- [5] 鵜飼正敏, 横谷明徳, 野中裕介, 藤井健太郎, 斎藤祐児, 第22回日本放射光学会年会・放射光科 学合同シンポジウム(2009年1月、東京).
- [6] M. Ukai, A. Yokoya, Y. Nonaka, K. Fujii, and Y. Saitoh, Radiat. Phys. Chem., in press.

Preparation of Short-Lived Nuclide, ²⁷Mg, and Its Application to Life Sciences

田野井慶太朗¹、斉藤貴之²、秋山有紀²、中西友子²

Keitaro Tanoi^{1, 2}, Takayuki Saito², Yuki Akiyama², Tomoko M. Nakanishi²

1東京大学 生物生産工学研究センター

Biotechnology Research Center, The University of Tokyo

2東京大学 大学院農学生命科学研究科

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

概要

植物のマグネシウム (Mg) 吸収・移行を解析するため、原子炉にて ²⁷Mg を作成し植物実験に用 いた。²⁷Mg の半減期は 9.46 分と非常に短いことから、²⁷Mg を原子炉内で作成した後、直ちに植物 に供する実験系を構築した。植物にはイネを用いた。イネに ²⁷Mg を吸収させた後、植物体の根と 葉をサンプリングし、イメージングプレートを用いて ²⁷Mg から出される β 線の検出を試みたとこ ろ、植物体中の ²⁷Mg を検出することができた。その結果、Mg は根から吸収された後、成熟葉より も新葉へ積極的に移行することが示唆された。

Magnesium-27 was produced by a research reactor, JRR3M, to study uptake and translocation manner in a rice plant. Since the half life of ²⁷Mg is very short (9.46 min), we developed an experimental system to perform ²⁷Mg uptake, immediately after production of the nuclide. After application of ²⁷Mg to the plant, the distribution of ²⁷Mg in the whole plant was investigated by an imaging plate (IP) which can detect beta-ray effectively. From the IP image, it was suggested that there was a preferential translocation of Mg to the new leaves rather than the mature leaves.

1. 研究目的

マグネシウム(Mg)は、あらゆる生命にとって必要不可欠な元素である。成人体内に約30g含まれており、Mgの欠乏は心筋梗塞等の虚血性心疾患の一因になるなど、生体の主要で重要なミネラルである。Mgの機能としては、酵素反応への寄与や細胞の代謝活動への関与[1]の他、植物細胞では光合成の要であるクロロフィルを構成する[2]など、その必須性および重要性は古くから知られている。しかし、恒常性、吸収、移行等に関する知見は非常に少ない。Mg研究が遅れている大きな要因として、利用しやすいアイソトープが存在しないことが挙げられる。天然のMg存在比は²⁴Mg:²⁵Mg:²⁶Mg =78.99:10.00:11.01であり、安定同位体のトレーサー利用は困難である。²⁸Mgは加速器で生成することはできるが、その娘核種は²⁸Alで放射性核種である。よってラジオグラフィ

ーなどのイメージングは不可能に近いなど、Mg トレーサー実験には遂行上困難な条件が重なって いる。そのため同じ二価カチオンである⁶⁰Co や⁶³Ni が代用され報告されている〔3〕ものの、実際 の Mg の挙動と異なることが多々指摘されている。

そこで本研究では、中性子線照射により²⁷Mg を作成し、短半減期(9.46分)であることを十分 に考慮した上でトレーサーとして利用する技法を確立することを目的とした。

2. 研究内容

2.1. 植物におけるマグネシウムの分布解析

イネ植物において Mg がどの組織にどの程度分布しているかについて調査を行った。イネはモデ ル植物であると同時に主要作物である。イネはゲノムデータベースが整備されており遺伝情報が得 やすいこと、また、シロイヌナズナに比べてバイオマスが大きいので、Mg の動態がより大きなレ ベルで明確に観察されると考え採用した。

<イネの栽培条件>

供試植物のイネ(Oryza sativa)品種には、日本晴を用いた。種子を有効塩素濃度約 0.5-1 %の次亜 塩素酸ナトリウムに 5 分間浸して種子消毒を行った。0℃の培養室にて、水道水中で発芽させた。お よそ 3 日後に発芽を確認した個体を、0.4 mM CaCl₂溶液に浮かせたネット上に移し、根を遮光して バイオトロン中、27℃、16 時間明期、8 時間暗期の長日条件の設定で栽培した。約 4 日後に地上部 が 2 cm 程度まで生育した時点で、生育の揃っている個体を選抜し、1/2 木村氏 B 液に移植した。水 耕液の pH が低下することを防ぐため、グッド緩衝剤(Good's buffer)の 1 つである MES (2-Morpholinoethanesulfonic acid, monohydrate : pKa[20 ℃] 6.15 : 使用最適 pH 5.5-7.0) を 5 mM とな

るように添加し、pH 5.5 に調整した。移植後の水耕液は原則として2日に1度交換した。 <Mg 欠乏処理>

播種後10日目のイネ幼植物の表面全体をイオン交換水により良く洗浄し、Mgを除去した水耕 液に移植して栽培した。対照区として通常の1/2木村氏B液での試験区も設けた。 <サンプリングおよびMg含有量分析の前処理>

±Mg 処理開始時点を0日目として、0、2、4、6、8日目に各5個体ずつをサンプリングした。 この際、概日リズムにより Mg 吸収量が変動する可能性も考慮し、昼期に揃えて(±3時間)サンプ リングを行った。イオン交換水を用いてイネ幼植物体全体を洗浄した後に、各葉、根を切断して新 鮮重量、最大葉長について生育調査を行った。その後、採取したサンプルはそれぞれ封筒に入れ、 60度に設定した乾熱器内で乾燥させた。そして乾燥重量を測定した後、12 ml の短試験管内で硝酸 3.0 ml を加え、およそ 105℃に設定したホットプレート上に設置したアルミブロックに立てて加熱 した。試験管を適宜攪拌し、固形物が消失した約2時間後に、120-140℃まで温度を上昇させて分解 を続け、さらに温度を上げて硝酸を完全に揮発させた。そして、0.1 N の希硝酸で 1.0 ml の定容と し、上清を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析に供した。測定は、幼植物体 5 個体からサンプ リングした各根、および各葉について行い、5 連のデータとした。

2.2. 原子炉内での²⁷Mg 作成と植物への吸収実験

放射性核種 ${}^{27}Mg$ は ${}^{26}Mg$ (n, γ) ${}^{27}Mg$ 反応で作成した。ターゲットには、酢酸マグネシウム (Wako

製・特級)の粉末を用いた。約100mgの酢酸マグネシウム粉末を高純度ポリエチレン袋に二重に封入し、キャプセルに入れた後、JRR-3のPN-1(熱中性子束: 5.2x10¹³ n/cm²・sec)にて20分間照射を行った。照射後直ちに開封して0.1NHClで粉末を溶解し、イネが生育している水耕液100mlへ添加し、イネ植物体へ吸収させた。30分後に植物体をサンプリングして imaging plate (IP)にて²⁷Mgを検出した。

3. 研究結果

3.1. イネにおける Mg の分布解析

図1にそれぞれ±Mg水耕液で栽培したイネ幼植物体の根および各葉におけるMg濃度の推移を示した。-Mg区におけるMg濃度は、植物体全体で処理開始後直ちに減少し、8日目まで減少し続け



た。このことは、Mgが植物体内を常時盛んに移行・循環していることを示していると考えられる。 その一方、通常栽培した+Mg区における Mg濃度はほぼ一定値で推移した。

図2に各サンプリング部位に含有される Mg総量の推移を示した。-Mg区において、下位-中位 (第1葉-第4葉)の葉でMg含有量が減少傾向を示したこととは対照的に、サンプリング2日目か ら展開を始めた第5葉、6日目から展開を始めた第6葉へMgは移行しており、Mgが不足すること により、下位の成熟葉から展開中の新葉への転流が認められた。-Mg区において、根および第1-2 葉に含有される Mg総量の合計は全体の約20%程度であり、同じく+Mg区に関しては10-20%程 度であった。つまり、Mgの大部分は地上部の中位以上の葉(第3葉-)に含有されていることを示 し、Mgは根で吸収されたまま留まる量は少なく、地上部上位葉へと輸送されていると考えられた。 また、-Mg区において植物体全体の Mg総量は減少していく傾向にあり、根から水耕液中へ受動 的に流出していることも考えられた。+Mg区における植物体全体の Mg総量は6-8日目の間でおよ そ2倍に増加した。



3.2. ²⁷Mgの作成と植物への吸収実験

中性子照射により生成された²⁷Mgは、生成後、10分程度でイネへの吸収実験に供することがで きた。その後30分吸収させた後、当初はゲルマニウムカウンターによるγスペクトロメトリーによ り検出・解析を行おうとしたが、葉においてカウントが全く得られなかったため、イメージングプ レートによる検出を試みた。これは、イメージングプレートではサンプルと検出部位が近いため検 出効率がより高くなるのではないかと予想したためである。その結果、定量性は求められなかった ものの²⁷Mgの分布を確認することできた。

イネ水耕液に添加した直後は、図3(a)に示すように²⁷Mgのみが検出されたものの、その50分後 では、図3(b)に示すように CI-38 や Na-24、Mn-56 等が検出された。これらの元素の由来について は、当初、袋等からの混入を予想していたが、当黎明研究評価委員会において委員の方より、一般 試薬として売られている試薬は、たとえ特級と記載があっても、検出可能程度な他元素の混入があ っても不思議ではないとの意見をいただいた。今後、本手法を用いるときは、より精製された Mg を用意する必要がある。



(b) イネへ吸収させた時点から 50 分後の水耕液の y 線スペクトル

30分間吸収させた後、イネを根の部分から切断して、イメージングプレート(IP)に張り付けた。 約1時間コンタクトしたのち、後日 FLA-5000 で画像の読み取りを行った。イネへの吸収と IP への コンタクトの様子を図4に示した。



- 図4 イネへの²⁷Mg実験の様子
- (a) イネ5本を100mlの水耕液にいれた状態で、²⁷Mgを添加した。
- (b) イネ2本を IP にコンタクトするときの様子。



- 図5 イメージングプレートによるイネ中の²⁷Mg 検出の様子。
 - (a) 根の黒化度に合わせた IP 像
 - (b) 本 IP 像を得る際のイネの写真
 - (c) 葉の黒化度に合わせた IP 象

IP 像を図 5 に示した。根におけるシグナルが強いのは、Mg が根表面への吸着していることと、30 分では根の吸収過程であることが示されている。茎の部分に着目すると、下部ほど²⁷Mg 量が多く 移行していることが示された。これは、根から地上部へ輸送される過程において、茎部位の各組織 に²⁷Mg が吸収されながら上部組織を目指していることを示唆している。古い葉(第3葉)、成熟葉 (第4葉)、新葉(第5葉)の3つの組織に着目すると、成熟葉よりも新葉の方が新しく小さい組織 であるにも関わらず Mg の到達が早かった。前の実験で、Mg が下位の葉から上位の葉への転流が 見られたが、ここでは、30 分という短い時間においても、新葉への Mg 優先的な輸送が見られた。

今回、4回同様の実験を試みて、葉が明確にイメージングできたのはこの1回のみであった。よって、再現性を確認することならびに、²⁷Mgの比放射能をさらに上げることが必要であるが、それには、照射サンプルとして²⁶Mgを用意するなどの検討が必要であろう。

4. まとめ

本研究では、半減期が約10分と非常に短い核種である²⁷Mgを原子炉にて作成し、その場で植物 吸収実験を行う系の構築を行った。その結果、イネは、新葉へMgを優先的に輸送している可能性 が示された。今後、本実験系による²⁷Mg作成に際しては、他元素の混入がないように照射試薬を 調製する必要がある。Mgは生命科学上非常に重要な元素であるため、研究の進展のためには、放 射性トレーサーが利用できる環境整備が必須である。今回試行した実験系は、²⁷Mgのトレーサー実 験は可能であったが、定量面で大きな課題を残した。²⁶Mgを酢酸マグネシウムの化学形で作成する ことができれば、現在の10倍の比放射能が得られ、定量的な解析ができる可能性がある。

5. 謝辞

本研究の一部は、原子力機構の施設利用により実施しました。感謝申し上げます。

6. 参考文献

- E. E. Conn, P. K. Stumpf, G. Bruening, R. H. Doi 著,田宮信雄,八木達彦訳「コーンスタンプ生 化学 第5版」(東京化学同人,1988年).
- [2] H. Marschner, Mineral Nutrition of Higher Plants 2nd eddition, Academic Press (1995).
- [3] M. D. Snavely, S. A. Gravina, T. T. Cheung, C. G. Miller, M. E. Maguire, J. Biol. Chem. 266(2) (1991) 824-829.

This is a blank page.

6. マイクロチップを利用したレアメタルの超臨界二酸化炭素抽出の試み

Application of a Microchip to Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lanthanoids

大橋 朗、金 幸夫 Akira Ohashi, Haeng-Boo Kim 茨城大学 理学部 Faculty of Science, Ibaraki University

概要

マイクロチップを用いた超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)/水二相系抽出法の開発を目的とした基礎 検討を行った。SC-CO₂相と水相の吸収スペクトルを同時に測定できる二相観測セルを用い、抽出試 薬として用いる予定の 8-キノリノール誘導体の分配定数を求めた。分配定数は、SC-CO₂の圧力が 高いほど大きくなった。また、8-キノリノール誘導体のヘプタン/水間の分配定数と SC-CO₂/水間の 分配定数の間に直線関係が成り立ち、ヘプタン/水間の分配定数を求めることで SC-CO₂/水間の分配 定数を推定することができることが示された。マイクロチップの合流部で SC-CO₂ 相と水相が分離 して流れる条件も検討した。SC-CO₂の圧力が 6 MPa の際は、二相が分離した流れが形成されたが、 圧力が 13 MPa の際には、相流ではなく二相が混合された状態で排出された。

Fundamental investigation on the supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction on the microchip was carried out. Firstly, the distribution constants of 8-quinolinol derivatives between SC-CO₂ and water were determined from the absorbance of 8-quinolinol derivatives both in the SC-CO₂ and aqueous phases. The distribution constants increased with the increase in the SC-CO₂ pressure. A linear relationship was observed between log $K_{D,org}$ and log $K_{D,CO2}$. The linear relationship between log $K_{D,org}$ and log $K_{D,CO2}$ suggests the possibility that one can estimate the $K_{D,CO2}$ value of a HA from its $K_{D,org}$ value. The optimum condition that the separation-flow of SC-CO₂ and water was formed at the cross section in the microchip was investigated. The separation-flow was observed at 6 MPa. However, the two-phase flow was disturbed at 13 MPa.

1. 研究目的

原子力発電で使われた燃料(使用済燃料)には、希土類元素をはじめとする様々なレアメタルが 含まれている。鉱物資源のほとんどを外国からの輸入に頼っている我が国にとって、使用済核燃料 からのレアメタルの回収技術の確立は、重要なテーマである。現在、U(VI)及びPu(IV)の分離を基礎 とする使用済核燃料再処理プロセスには、溶媒抽出法が用いられている[1]。しかし、従来の溶媒 抽出法では、操作後に有機溶媒を中心とする大量の放射性廃棄物が発生するという問題点がある。 超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)を抽出溶媒に用いた SC-CO₂抽出法は、有機溶媒を使わない環境に優 しい分離法として注目されている。SC-CO₂抽出法の原子力分野への適用は、有機溶媒を起源とする 廃棄物の発生量の大幅な低減が可能となる。しかしながら、超臨界流体に関する研究は、化学工学 系を中心とした応用に関する研究がほとんどであり、基礎的研究はまだ十分行われていない。その ひとつの原因として、超臨界流体を扱う研究では、高い圧力に耐えるために高価なサファイヤ製観 察窓や頑丈なステンレス鋼のセルを必要とするため、実験目的に応じセルを作り変えることが困難 であることが考えられる。

近年、マイクロチップを利用した化学分析システム構築の研究が盛んに行われている〔2,3〕。これは、ガラスやプラスチック基板に作られた幅数µmの流路で反応場と利用することで、基板上での迅速な分離や検出を可能にする。また、目的に応じたマイクロチップを自ら設計することで、様々な測定に対応することができる。もし、マイクロチップをSC-CO2抽出の測定に用いることができれば、高価なステンレス鋼製耐圧セルを必要としない。また、抽出挙動を直接測定できるようになることから、これまでステンレス鋼製耐圧セルでは測定困難であった比較的早い抽出速度の測定や、SC-CO2/水界面近傍における錯生成速度の測定が可能になるなど、より詳細にSC-CO2抽出機構を解明できるようになると考えられる。

本研究において、我々は、SC-CO₂抽出におけるマイクロチップを利用した測定法開発のための基礎研究として、SC-CO₂/水二相系マイクロチップ抽出観測装置の作成と二相の分離送流できる条件の検討を行った。また、金属イオンの抽出試薬として利用する予定の 8-キノリノール誘導体のSC-CO₂/水間の分配定数の決定を行った。

2. 研究内容

2.1. 試薬

8-キノリノール (HQ;特級、和光純薬製) は市販品を昇華精製して使用した。5-ニトロ-8-キノリ ノール (5-NO₂-HQ)、5-クロロ-8-キノリノール (5-Cl-HQ) は、東京化成工業株式会社の特級試薬を クロロホルム-ヘキサンで 3 回再結晶して精製したのち使用した。2-アセチル-8-キノリノール (2-Ac-HQ) は茨城大学工学部、山本嘉則氏より提供されたものをそのまま使用した [4]。5-エチ

ルオキシメチル-8-キノリノール (HO₂Q)、5-ヘキシ ルオキシメチル-8-キノリノール (HO₆Q)、2-メチル -5-ヘキシルオキシメチル-8-キノリノール (HMO₆Q)、 5-(2,2,2-トリフロオロエチルオキシメチル)-8-キノリ ノール (HFO₂Q) は、既報に従い合成、精製したも のを用いた [5,6]。

二酸化炭素は、純度 99.995%以上 (太陽日酸株式 会社)のものを使用した。水はイオン交換水を使用 直前に MILLI-Q Labo (日本ミリポア社)で精製して 用いた。その他の試薬は、試薬特級をそのまま使用 した。



図1 超臨界二酸化炭素/水間分配挙動測 定装置

(a) CO₂ボンベ (b) シリンジポンプ (c) 二 相間分配観測セル (d) 圧力計 (e) 光源 (f) ウォータージャケット (g) 回収瓶 (h) 小 型分光器

2.2. 8-キノリノール誘導体の超臨界二酸化炭素/水間の分配挙動測定

8-キノリノール誘導体の SC-CO₂/水間の分配挙動測定は、図1 に示した装置を組み立てて行った。 上部と下部にそれぞれ観察用サファイヤ窓を一対ずつ取り付けたステンレス鋼製の二相間分配観測 セル(日本分光株式会社)に、8-キノリノール誘導体水溶液を1.54 ml 加えた。その後、シリンジポ ンプ(ISCO MODEL 100DX)にて加圧した CO₂をセルに送り込んだ。セルに備え付けたウォーター ジャケットに恒温水を循環させ、セル内の溶液の温度を45℃に調整した。セル内の圧力は、ひずみ ゲージ式変換器を備えたセンサヘッド TDC-CSE とデジタル指示計 DLS-5011(東洋測器株式会社) を用いて、セルに導入するライン上で測定した。セル内の溶液をマグネティックスターラーにて20 分間攪拌後、5 分静置し、両相の吸光度より、8-キノリノールの分配比を求めた。吸光度の測定に

は、小型分光器 EPP2000(StellarNet-Inc 社)と USB2000

(OceanOptics 社)を使用した。ラインにはステンレスチ ユーブ (Swagelok Co.)を使用し、セルとストップバル ブ (ジーエルサイエンス株式会社)の間のラインは、デ ジタルファインサーモ DG2 (株式会社八光電気製作所) とボルトスライダーに連結したリボンヒーターによって 一定温度に加温した。また、試料のシリンジポンプへの 逆流を防止するため、逆流防止弁をシリンジポンプの下 流に取り付けた。SC-CO2の圧力を 7 ~ 20 MPa の間で 変化させ、分配定数の圧力変化も測定した。



図 2 マイクロチップ超臨界二酸化炭 素抽出装置概略図

(a) シリンジポンプ (b) マイクロチップ (c) バックプレッシャーレギュレーター (d) 実体顕微鏡

2.3. マイクロチップにおける SC-CO₂/水二相系の送流状態観測

マイクロチップにおいて SC-CO₂相と水相の二相層流が形成される条件を見出すための実験は、 図 2 に示した概略図の装置を組み立てて行った。マイクロチップ(マイクロ化学技研株式会社製)

は、2 つの分岐点と1 つの合流部をもつダブル Y の形 状のものを用いた。マイクロチップの固定には高圧用 チップホルダー(ICH-04K、マイクロ化学技研)を用 いた。マイクロチップへの送液には、シリンジポンプ

(ISCO MODEL 100DX)を用いた。チップの温度は顕 微鏡用の温調ステージを用いて 45℃に制御した。マイ クロチップの観察は、デジタルカメラ(C5060WZ、オ リンパス)を備え付けた実体顕微鏡(SZX9、オリンパ ス)で行った。マイクロチップを含む流路内の圧力は、 バックプレッシャーレギュレーター(日本分光)で制 御した。圧力や流速、マイクロチップの種類などを変 えて、マイクロチップの合流部で二相が分離して流れ る条件を検討した。それぞれの相の流速は、SC-CO₂ 相 0.25 ml min⁻¹、水相 0.001 ml min⁻¹で実験を行った。



図3 超臨界二酸化炭素/水間とヘプタン/水間の 8-キノリノール誘導体の分配 定数の相間関係

3. 研究結果

3.1. 8-キノリノール誘導体の超臨界二酸化炭素/水間の分配定数

SC-CO₂/水間の分配平衡後の 8-キノリノール誘導体の SC-CO₂ 相及び水相の吸収スペクトルを測定し、マスバランスより分配比を求めた。8-キノリノール誘導体の酸解離定数と水相の pH を用いて、8-キノリノール誘導体の SC-CO₂/水間の分配定数を求めた。全ての 8-キノリノール誘導体において、分配定数は SC-CO₂の圧力が高くなるほど大きくなった。これは、圧力、すなわち CO₂の密度が上昇することにより、8-キノリノール誘導体に溶媒和できる CO₂分子の数が増えたためであると結論付けできる [7]。得られた SC-CO₂/水間の分配定数の対数値 (log $K_{D,CO2}$) とヘプタン/水間で得られた分配定数の対数値 (log $K_{D,CO2}$) の比較を行ったところ log $K_{D,CO2}$ と log $K_{D,Org}$ との間に直線関係が得られた (図 3)。また、この直線関係は全ての圧力に対してみられた。この結果は、8-キノリノール誘導体の SC-CO₂/水間の分配定数を決める要因は、ヘプタン/水系での要因と同じであることを示している。さらに、今回測定していない 8-キノリノール誘導体に対しても、ヘプタン/水間の分配定数を求めることで、欠く圧力における SC-CO₂/水間の分配定数を予測することができることを示している。今回得られた結果は、マイクロチップ系における実験結果を解析するうえで大いに利用できると考えられる。

3.2. マイクロチップにおける超臨界二酸化炭素/水二相流形成の検討

SC-CO₂の高い圧力に耐えるには、市販の1.4 mmの厚さのマイクロチップでは不十分と考え、厚 さ4.1 mmのマイクロチップを作成し、それぞれのチップの耐圧性能を検討した。1.4 mmのマイク ロチップでは、チップを固定するホルダーへの留め方が悪かった場合などに割れてしまったが、し っかりと固定されれば予想に反して割れないことが分かった。4.1 mmのマイクロチップは、チップ を固定するホルダーにあわないため、接着剤を使いキャピラリーをチップに直接つないだ。厚くす ることによってチップの割れはなくなったが、高い圧力においてキャピラリーとチップの接着部分 より圧力漏れが生じてしまった。この結果より、今後の実験は、1.4 mmのマイクロチップを使用す ることにした。

SC-CO₂ と水をマイクロチップに流し、流れがどの様に形成されるかを観察した。圧力が 6 MPa と低い場合には、図4に示すようにきれいに二相に分かれた流れがチップの合流部に形成された。 しかしながら、圧力を 13 MPa にあげると二相が混合された状態になってしまった。これらの流れ

の乱れは、流速や温度などを変えても改善されなかった。この原因としては、SC-CO₂相側と水相側に接続した2台のバックプレッシャーレギュレーター間に圧力差が生じたため、もしくは、使用しているバックプレッシャーレギュレーターがスプリング型のものであるためであると考えられる。バックプレッシャーレギュレーターを、スプリング型からキャピラリー型にかえることで脈流が生じなくなり、きれいな相流を形成することができるのではないかと考えている。



図4 マイクロチップ合流部における超臨 界二酸化炭素相と水相の流れの顕微鏡画像 圧力 6 MPa

4. まとめ

本研究では、SC-CO₂ 抽出におけるマイクロチップを利用した測定法の開発を目的とした基礎的 研究を行った。8-キノリノール誘導体の SC-CO₂/水間の分配定数測定では、得られた値の対数値と ヘプタンから得られた分配定数の対数値との間に直線関係が得られ、8-キノリノール誘導体の SC-CO₂/水間の分配定数を決める要因は、ヘプタン/水系での要因と同じであることを示した。マイ クロチップにおいて SC-CO₂ 相と水相が二相に分かれて流れる条件の検討においては、圧力が低い 6 MPa では分離して流れていたが、圧力をあげた 13 MPa では脈流により二相が混合された状態で流 れるようになってしまった。マイクロチップの合流部において二相が分離して流れるようにするた めには、バックプレッシャーレギュレーターをキャピラリー型のものに変えるなど更なる改善が必 要である。なお、本研究の成果の一部は、すでに論文にて発表されている[8]。

5. 参考文献

- [1] G. R. Choppin, Solvent Extr. Res. Devel. Jpn. 12 (2005) 1-10.
- [2] 渡慶次, 内山, スリャドネフ, 菊谷, 月刊機械振興 (2001) 32-41.
- 〔3〕金, 久本, 佐藤, 火原, 月刊機械振興 (2001) 42-49.
- [4] Y. Yamamoto, M. Iwamura, H. Suzuki, N. Yoshimura, Proceedings of Symposium on Solvent Extraction (1992) 93.
- [5] K. Ohashi, R. Iwata, S. Mochizuki, H. Imura, K. Hiratani, H. Sugihara, Talanta 43 (1996) 1481-1487.
- [6] 星野, 大橋, 大橋, 分析化学 52 (2003) 775-780.
- [7] J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, Science 162 (1968) 67-73.
- [8] A. Ohashi, K. Yamato, H. Imura, K. Ohashi, J. Supercrit. Fluids 49 (2009) 315-322.

This is a blank page.

7.²⁴¹Am-Pd合金線源を用いた高分解能²³⁷Npメスバウアー分光測定の開発

Development of High Resolution Mössbauer Spectroscopy Using ²⁴¹Am-Pd Alloy Source

本間佳哉¹、中田正美²、芳賀芳範³、赤堀光雄²、逢坂正彦⁴、那須三郎³、中村彰夫³、北條喜一³ Yoshiya Homma¹, Masami Nakada², Yoshinori Haga³, Mitsuo Akabori², Masahiko Osaka⁴ Akio Nakamura³, Saburo Nasu³, Kiichi Hojo³

> ¹東北大学 金属材料研究所 Institute for Materials Research, Tohoku University

²日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency

³日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

⁴日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター 燃料材料試験部 Fuels and Materials Department, Oarai Research and Development Center, Japan Atomic Energy Agency

概要

微量の AmO_2 と Pd の混合粉末に対してカップリダクション法を適用して合金化を試み、高分解 能 ²³⁷Np メスバウアー分光用の ²⁴¹Am 線源として可能性を検討した。また、プルトニウム酸化物中 に β 壊変により蓄積した ²⁴¹Am を用いて ²³⁷Np 発光メスバウアー分光を測定し、酸化物燃料の化学 状態評価に対するメスバウアー分光法の利用を検討した。

We investigate a small amount of the ²⁴¹Am-Pd alloy source (37 MBq) for the high resolution ²³⁷Np Mössbauer spectroscopy, which is produced from AmO₂ and Pd powder by the coupling reduction method. We perform the ²³⁷Np emission Mössbauer spectroscopy for the ²⁴¹Am nucleus in the PuO₂.

1. 研究目的

²³⁷Np メスバウアー分光は、マイナーアクチノイドである Np の価数状態、電荷状態、磁気状態を 敏感に観測できるプローブである。メスバウアー効果が発見された数年後には着手され、1970 年代 には GM. Kalvius により定常的な分光技術として確立した。アメリカ、ヨーロッパ、ロシアの主要 原子力機関においてその分光法は普及したが、冷戦後は、欧州超ウラン元素研究所(ITU)においてそ の技術が継承されるのみとなった。我が国では、日本原子力研究所の佐伯、中田らが 1990 年代前半 に²³⁷Np メスバウアー分光に着手した。Np 錯体の価数評価に対して一定の成果を収めたが、ロシア から購入した²⁴¹Am 金属線源(200 MBq)の劣化により、Np 磁性化合物や酸化物燃料の評価を行うに は至っていない。

2003年日本原子力研究所・先端基礎研究センターに、塩川佳伸東北大学教授をリーダーとする超

ウラン物性グループ(現在、日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・芳賀グループに吸 収合併)が設立され、東北大学と原子力研究所のメンバーで我が国初の超ウラン化合物の物性研究 が開始された。水溶液電解法で作製した高純度のNp金属を原料として多数の純良Np金属間化合物 を作成したが、特にNpTGas系化合物では降温による多段磁気転移が観測された[1]。磁性を担う Npサイトを直接観測できるプローブとして²³⁷Npメスバウアー分光の利用が望まれた。試料輸送は 多くの制約があることから、東北大・金研・大洗センターにメスバウアー分光器を設置し、ドイツマ インツ大学より譲渡を受けた²⁴¹Am-Th合金線源を用いて³⁷Npメスバウアー分光測定を開始したが、 線源の劣化が確認された。一部、NpFeGasならびにNpSb2については、日本原子力研究開発機構の Pu棟に試料輸送して測定を試みたが、磁気構造を詳細に議論できるデータの観測には至っていない。 以上より、Np化合物の物性評価ツールとして²³⁷Npメスバウアー分光を適用するためには、²⁴¹Am 線源の入手が不可欠であるが、冷戦後の現在では自前での線源製造以外に道はない。

そこで本研究では、実験室レベルでの微量の²⁴¹Am線源を製造し、²³⁷Np発光メスバウアー分光

により線源の評価を行った。本研究の第1の 研究目的は、高分解能²³⁷Np メスバウアー分 光の開発に指針を与え、我が国の超ウラン物 性研究用に寄与することである。本研究の第 2の研究目的は、マイナーアクチノイドであ る Np、Am の振る舞いを評価するプローブと して²³⁷Np 発光メスバウアー分光を適用し、 燃料工学に寄与することである。

2. 研究内容

図1に²³⁷Npメスバウアー核の壊変図を示 す。²³⁷Npの励起状態である I=-5/2 から²³⁷Np の基底状態である I=+5/2 への 59.54keV の遷 移がメスバウアー分光に用いられる。ここで 着目すべき点は励起準位の寿命 $\tau_{1/2}$ が 59.54ns と非常に長いため、不確定性原理により反比 例するメスバウアー分光の自然幅 Γ_{nat} は 0.07mm/sとなり、最もポピュラーな⁵⁷Fe メス バウアー分光に匹敵する非常にシャープなス ペクトルが期待できることである。J.A. Stone とW.L. Pillinger は 1964 年に初めて²³⁷Np メス バウアー分光の観測に成功している [2]。彼 らは、²³⁷U と²⁴¹Am の線源を比較検討してい るが、β 壊変を伴う²³⁷U の方が、マトリック



図2²⁴¹Am線源における壊変過程の模式図

ス内にダメージをもたらす α 壊変を伴う ²⁴¹Am よりも無反跳分率が高く、短時間では大きな吸収が得られることを示した。しかし、²³⁷U は高濃縮の ²³⁶U を中性子照射する必要があり、しかも半減期

もきわめて短いため、その後は半減期の長い²⁴¹Am を線源とした²³⁷Np メスバウアー分光が普及した。しかし、図2に模式的に示すように、アルファー壊変は²⁴¹Am 線源そのものに後遺効果をもたらすため、どのようなマトリックス中に励起状態の²³⁷Np が存在するのかによって、スペクトルの形状が大きく異なる。

表1に過去に検討された²³⁷Np メスバウアー分効用²⁴¹Am 線源 [3,4]を示す。²⁴¹Am-Th 合金が 線幅の狭いシングルピークを示す 良好な線源であることが報告され ているが、経年変化などが未知数 である。そこで、²⁴¹Am 金属線源 が比較的半値幅が狭く、長期間利 用可能な標準線源としてITUなど では現在も利用されている。しか し、Am 金属単体は化学的に活性

表1 過去に検討された²³⁷Np メスバウアー分効用²⁴¹Am 線源

線源	半值幅(mm/s)	特徴・問題
AmO ₂	3.4	4価,5価のピーク分裂
²⁴¹ Am in UO ₂	6	核燃,サブピーク
Am ₂ O ₃	~200(合計)	多数ピーク分裂 常磁性緩和
²⁴¹ Am mertal	4.1	酸化
²⁴¹ Am-Th alloy	2.5	経年劣化
²⁴¹ Am-Cu alloy	10.8	析出、不均一
²⁴¹ AmPt ₅	14	AmPt ₂ , AmPt の混在

で大気中では急激に酸化するため、密封の製造技術が問題となる、一方、酸化物線源はアルファー 壊変により生成された複数の Np 価数状態がスペクトルに反映されてしまい、単一のピークは得ら れない〔5〕。また、酸化しにくい²⁴¹Am-Cu 合金や²⁴¹AmPt₅金属化合物も検討されているが、単相 とならないために線幅が広くなっている。

そこで我々は、単相が得られる Am 合金を検討して みるとことにした。Am の2元系状態図は、実験の制 約から数少ない組み合わせで知られているだけである が、図3に示す Am-Pd 系がロシアの V.M. Radochenko らにより報告されている〔6〕。彼らは AmO₂酸化物と Pd の粉末試料を還元雰囲気中でカップリングリダク ション法 (Coupling Reduction Method) により多数の組 成の合金、金属間化合物を作成して実験的に状態図を 決定している。ここで注目すべき点は、Pd への Am の 固溶限は 10%にも達していることであり、この範囲で



は Pd の fcc 格子の中に Am を均一に分散させることが可能である。彼らは同様な方法で Am-Pt 系状 態図も作成しているが、室温では Am の Pt マトリクスへの単一固溶はなく、Pt-Am 合金と AmPt₅ 金属間化合物の混合相となることが報告されており、表 1 の²⁴¹AmPt₅の線源で線幅の広いスペクト ルとなってしまうことも理解できる。ここで用いられたカップリングリダクション法は

 $AmO_2(s) + Pd(s) + H_2 \xrightarrow{900C} AmPd + H_2O$ で示されるように雰囲気ガス調整可能な電気炉だけで作製可能なため、酸化物としてのみ入手可能 な Am をグローブボックス内で作業するには適しており本実験でも採用した。日本原子力研究開発 機構・原子科学研究所(東海)の Pu 研究棟で取り扱い可能な表 2 に示す 37MBq の微量な ²⁴¹Am で 実験をした。カップリングリダクション法の予備実験としては CeO₂、Gd₂O₃、UO₂ と Pd の反応性 をX線回折により確認した。

²³⁷Np メスバウアー分光は、²³⁷Np の励起状態か ら基底状態への 59.54keV の遷移に伴うγ線を精密 測定する分光法であるため、どちらかが既知であ ればもう一方を定量評価することが可能である。 通常は基準となる線源(発光体)に対して、吸収 体の核準位の変位や分裂を観測する。そのために

表 2 作製した ²⁴¹Am-Pd 線源の組成

	「「フ」具	放射能	原子比	重量
兀茶	原丁重	(MBq)	(%)	(mg)
$^{241}\mathrm{Am}$	241	37	5	0.29
Pd	106.4		95	5.54

は、線幅の狭い単一の準位をもつ線源が必要であり、²⁴¹Am-Pd 合金はまさしくその候補と言える。 一方、基準となる吸収体に対し、線源の核準位の変位や分裂を観測する発光メスバウアー分光も、 励起状態の Np や線源マトリックスの化学状態に対して多くの情報を含んでいる。そこで表3に示 すように、製造・精製時より年数を経た PuO2酸化物に対して²³⁷Np 発光メスバウアー分光測定を行 った。β 壊変により 110MBq の²⁴¹Am が生成しており、通常の NaI シンチレータで測定が可能であ

る。2005 年にマインツ大学より譲 渡を受けた後、既に劣化が確認さ れている²⁴¹Am-Th 合金線源いつ いても、本研究計画中に分光器の 改良がなされたので再測定を行っ た。表4に本研究で用いた²³⁷Np 発光メスバウアー分光用線源とそ の測定条件をまとめた。

表3	経年により ²⁴¹ Amが生成した PuO2 酸化物の組成					
技種	半減期	放射能	放射能比	重量	原子比	
核性	(y)	(MBq)	(%)	(mg)	(at%)	
²³⁸ Pu	87.7	5.4	0.58	0.01	0.10	
²³⁹ Pu	24130	7.6	0.82	3.31	37.91	
²⁴⁰ Pu	6570	33	3.56	3.94	44.82	
²⁴¹ Pu	14.36	770	83.15	0.20	2.29	
²⁴² Pu	376000	0.065	0.01	0.45	5.05	
²⁴¹ Am	432	110	11.88	0.87	9.82	

表4 発光メスバウアー分光測定に用いた²⁴¹Am線源と測定条件

線源製造 線源払出元	調製法	組成	²⁴¹ Am 放射能 (MBq)	温度(K)	検出器
AGF	Pu 酸化物(経年生成)	(P11-9.8%Am)()	110	3.5	東北大
JAEA・大洗	$^{241}\text{Pu}\rightarrow \cdot \text{ decay } \rightarrow ^{241}\text{Am}$	$(1 u 5.6/0.4 m)O_2$	110	0.0	NaI シンチレータ
D. 墙	AmO_2 +Pd (900C in H ₂ (Ar))				D. 墙
FU 採	\rightarrow Pd-Am Alloy	Pd-5%Am	37	10	Fu /朱
JALA・宋伊	(coupling reduction method)				Ge 22D
一个小小小	アーク溶解		000	0 5	東北大
マインソ人子	(製造より約40年経過)	Th-5%Am	920	3.5	NaI シンチレータ

Np 化合物の電子状態解析ツールとしての²³⁷Np メスバウアー分光には、マインツ大学より譲渡を 受けた²⁴¹Am-Th 合金線源と同レベルのギガオーダーの高強度線源が望ましい。そこで非密封 RI の 使用に関する変更申請を、数度の水戸原子力事務所におけるスクリーニングを経た平成 21 年 3 月に 提出した。図4に示すように、東北大学・金属材料研究所・附属量子エネルギー材料科学国際研究セ ンター・アクチノイド元素実験棟に設置されている²³⁷Np メスバウアー分光器内を 3GBq までの²⁴¹Am を使用可能 とする許可申請である。高強度のγ線を遮蔽するように クライオスタットの周囲に鉛を巻き付けると同時に、非 密封α核種である²⁴¹Amの体内被曝を避けるために、線 源の着脱時にバッグイン・バッグアウトできるシステム を導入した。専用のビニールバック、ならびに線源にド ップラー速度を与える加振機(トランスデューサ)を上 下動する架台システムを本研究予算で設置した。



3. 研究結果

3.1. 合金化の評価

予備実験として、非放射性CeO₂、Gd₂O₃酸化物をPdと1200℃固相反応させ、混合比の評価を行った。X線回折の結果を図5(a),(b)に示す。状態図は多数報告されていて、CeのPdに対する固溶限は11%であり、CePd₅とCePd₃の金属間化合物が存在する。25%Ce-Pdの混合比ではCePd₃が形成しても

矛盾がないが未反応のCeO,の 回折ピークだけが観測された。 しかし、固溶範囲内の5%Ce-Pd は、Pdのピークだけで、しかも 格子は広がっていることから、 CeがPdに均一に固溶した合金 が形成していることがわかる。 一方、Gdの場合はPdに対する 固溶限は7%と低く、CePd₇と CePd3の金属間化合物が存在す る。そのため、5%Gd-Pdでは Gdは殆どPdに固溶したが、未 反応のGd₂O₃が検出された。固 溶限を超えた25%Gd-Pdでは相 は不均一となりブラッグピー クは不明瞭となった。



次に U-Pd 系に対してカップリングリダクション法の熱処理温度、熱処理時間の評価を行った。U の Pd への固溶限は 9%であり、近傍には U_{0.11}Pd_{0.89}のラインコンパウンドが存在することを考慮し て、混合比は 5%U-Pd とした。まず、管理区域実験室(金研・大洗センター・アクチノイド棟)の グローブボックス外でグラムオーダーの試料作製を行った。図6(a)は Ar-3%H₂雰囲気中、800℃ と 1000℃の温度で固相反応させた 5%U-Pd 試料の X 線回折図形である。800℃については 1 時間と 10 時間の熱処理を行った。比較のために未処理の 5%U-Pd 混合粉末の結果もプロットしてある。一 見すると、熱処理により UO₂のピーク高さが大きく 減少しているように見える。 ここではさらに表5に示す ように、UO₂とPdの(111) ブラッグピークの積分強度 比から、反応の進行度を定 量評価した。定量性を高め るために、予めUO₂単体を Ar+H₂雰囲気で焼成して結 晶歪の緩和と化学量論組成 への調整を図っておいた。 結晶粒がランダムな配向で あり、UO₂のブラッグピー クに反映されないUはPd



に固溶していると仮定すると、合金化度を試算することが出来る。800℃、1時間の熱処理では 殆ど反応が進んでおらず、800℃、10時間の熱処理でも3割程度が反応しているに過ぎない。さ らに1000℃、10時間の熱処理においてもUO2の半分強が合金化しているだけで、未反応UO2の合 金化には熱処理の温度を上げるか反応時間を増やす必要がある。

試料	Pd-5%U						Pd-5%Am
実験環境	グローブボックス外 試料重量 ~1g Ar+3%H ₂			グ 言 (秤	ローブボ 試料重量 量での組 He+1%	ックス内 ~5mg 成誤差大) (H ₂	
日下プロセフ	泪入凶	800°C	800°C	1000°C	800°C	900°C	900°C
反応ノロビス	化百饭	1hr	10hr	10hr	2hr	7.5hr	5hr
強度比(%) I ₁₁₁ (AnO ₂)/I ₁₁₁ (Pd)	$10.5\pm$	11.1±0.6	7±0.4	4.8±0.3	33 ± 5	41±7	120 ± 20
合金化度(%) 1-I ₁₁₁ (UO ₂)/I ₁₁₁ (Pd)	0	~ 0 (-6±13)	33±8	54±6			

表5 X線回折における AnO₂(111)と Pd(111)ピークの積分強度比と試算した合金化度

以上の結果を踏まえて、日本原子力研究開発機構の Pu 研究棟内のグローブボックス内で、表2 に示した Pd-5%Am 線源に相当する mg オーダーの Pd-5%U および Pd-5%Am に対してカップリング リダクション法を行った。ただし、グローブボックス内では、炉は 900℃までが加熱可能であり、 運転時間は日中のみに制限されている。そのような条件で固相反応させた Pd-5%U のX線回折パタ ーンを図6(b)に示す。ただし、作業中での試料の減量を恐れて混合直後のX線回折測定を行っ ていないため合金化度は試算できなかった。ボックス内で作成した試料の強度比 I₁₁₁(UO₂)/I₁₁₁(Pd) ならびに I₁₁₁(AmO₂)/I₁₁₁(Pd)はいずれもボックス外の結果に比べ大きな値となった。これは微量試料 の秤量を十分な精度で行えないために 5%よりも多く酸化物を添加した可能性がある。Pd-5%Am に おいては酸化物のピークがかなりブロードになっていることから、原料の AmO₂ 自身がセルフラデ ィエーションにより変質していたと推測される。このような状況で Pd-5%Am の固相反応における 熱処理温度と反応時間は不十分なものであったが、作業工程の制限から、専用のアルミ容器に密閉 して ²⁴¹Am 合金線源とした。

3.2. 分光器の評価

本黎明研究の予算により、図7に示すように²³⁷Np メスバウアー分光器の専用架台を設置した。 この際以下の点を考慮して改良した。

- 冷凍機の機械振動の影響を軽減する。
- ② 線源駆動系全体を電動で上下動可能とする。
- ③ 非密封線源の安全な着脱を可能なとす

る。



図7 メスバウアー分光器の写真



付加するドップラー速度が大きい²³⁷Np メスバウアー分光では⁵⁷Fe メスバウアー分光ほどの高分解 能は必要としないが、装置分解能は線源の分解能よりはるかに高いことが必須である。²³⁷Np メスバ ウアー分光装置の性能評価として、冷凍機型クライオスタット内に線源(⁵⁷Co-Rh)と吸収体(α-Fe)の 双方を装填して実験した。図8にこの条件で測定した Fe 箔の⁵⁷Fe メスバウアー吸収スペクトルを 示す。クライオスタットの底に線源が達するように加振棒を長尺に変更すると、線幅は 0.45mm/s から 0.73mm/s に広がった。しかし、表1に示すように²⁴¹Am 線源は最も分解能の高い²⁴¹Am-Th 合 金でも 2.5mm/s に達するため、この冷凍機型分光器内で²³⁷Np メスバウアー分光測定が十分可能で ある。

3.3. ²³⁷Np 発光メスバウアー分光測定

図9にTh-5%Am 合金線源に対する²³⁷Np 発光メスバウアースペクトルを示す。ドイツ・マインツ 大学の Gutlich 教授の好意により、所定の輸入手続きを経て入手した線源であるが、製造から既に 40 年以上の歳月が経っている。アイソマーシフト -22mm/s の位置にある線幅 10mm/s 程度の主要な発光ピ ークに加え、ブロードな肩構造が左右に広がっている。 セルフラディエーションによる欠陥の蓄積や酸化による Am₂O₃(常磁性緩和によりブロードなピークになること が知られている)の生成などにより線源が変質している ことが考えられる。このような状況で、長期安定使用が 可能でしかも線幅が狭いことが期待できる²⁴¹Am-Pd 合 金線源の製造を計画した。



数日の測定で図9程度の発光スペクトルを得るには、 ²³⁷Np 発光メスバウアー分光 譲渡を受けた Th-5%Am 合金線源程度の GBq オーダーに近い高強度が望ましいが、本黎明研究では

Pu研究棟内で取り扱い可能な 37 MBg の²⁴¹AmO₂に対し て Pd との合金化を試みた。そのため、吸収体の²³⁷Npの 娘核種である²³³Paからのγ線の方が²⁴¹Amよりも高強度 になる可能性があり、選択的に分光する必要がある。図 10に37MBqの²⁴¹Am-Pd 合金をクライオスタットの線 源位置に、NpO,を吸収体位置に設置した時のγ線スペク トルを示す。検出効率の高い Nal シンチレータで測定す ると両者のスペクトルが重なってしまうので、ここでは 半導体検出器を使っている。波高分析器を用いて吸収体 透過後の 59.54keV のγ線を選択的に分光可能であった。 この条件で測定した²³⁷Np 発光メスバウアースペクトル を図11に示す。アイソマーシフ-4.2mm/s と-26.7mm/s に半値幅9.9mm/sと6.4mm/sの発光ピークが観測された。 これらは、AmO2酸化物において α 壊変の後遺効果によ り生成した Np⁴⁺と Np⁵⁺の励起準位に対応しているもの と考えられる。合金では自由電子のスクリーニングによ りアルファー壊変により導入されたイオン状態は直ぐに 緩和してしまうと考えられ、合金化が十分に進行してい ないと推察される。一方、アイソマーシフト-20.6mm/s の位置には半値幅 0.5mm/s のシャープなピークが見られ る。これが合金中の²⁴¹Amからの発光によるものか、単 なるノイズなのか現状では判断できない。さらに合金化 を進行させた高強度の線源を用いた実験が今後必要であ る。



図10 Th-5%Am 合金線源と NpO2吸収体 に対する y 線スペクトル



本研究課題とは独立に JAEA の徳永、神戸らは NMR 分光によるアクチノイド二酸化物 AnO₂の多極子秩序の研究を行っていた。本研究進行中に JAEA の逢坂が作製した(Pu,Am)O₂酸化物を東北大・ 金研のアクチノイド元素実験棟に輸送したので、これを線源とした²³⁷Np 発光メスバウアー分光を



行った。図12は(Pu,Am)O2酸化物を線源位置にとNpO2を吸収体位置に配置した時のγ線スペクト ルである。この酸化物の中には²⁴¹Puがβ壊変して生成した²⁴¹Amが110 MBq存在する。やはり線 源からのγ線は吸収体からより強度は弱いが、NaIシンチレータでも青くハッチングした。この肩 構造としとて観測可能であった。この領域を選別して測定すると図13のメスバウアースペクトル が得られた。酸化物線源特有の2本のピークが観測され、固相反応過程における未反応の²⁴¹AmO2 からの発光メスバウアースペクトル同様に、Np⁴⁺と Np⁵⁺の励起準位に対応しているものと考えら れる。しかし、ピークの位置はそれぞれ-1.1mm/s と-23.8mm/s となっており、混晶の(Pu,Am)O2と純

粋な AmO₂ではピークの位置が僅かにずれている。この違いは結合状態や欠陥状態を反映している ものと推察される。スペクトルの解析結果を表6に纏めた。



また、2 種類の酸化物線源のアイソマーシフトの違いは、線源マトリックスの化学状態を反映しており、²³⁷Np メスバウアー分光は酸化物燃料の評価に有効なプローブとして期待が持たれる。

東北大学金研大洗センターのアクチノイド元素実験棟における RI 使用に関する変更申請提出を 平成 21 年 3 月に済ませ、平成 21 年度中には 3GBq の²⁴¹Am の非密封線源をメスバウアー分光器内 で使用可能となることを予定している。本黎明研究の継続は認められなかったが、研究メンバーの 理解と協力のもと、日本原子力研究開発機構の NUCEF において、1GBq 程度の高強度²⁴¹Am 合金線 源を製造し、²³⁷Np メスバウアー分光を定常的に計測できるようにする計画である。

5. 謝辞

東北大学金研大洗センターにおける RI 変更申請は、鈴木吉光氏、渡部信氏、原光雄氏、放射線主 任の栗下裕明先生、四竈樹男センター長のご指導・ご協力のもと行われました。Pu 研究棟での作業 では、管理室ならびに研究室の諸兄に多大なるご協力を頂きました。(Pu,Am)O₂ 混晶酸化物をメス バウアー線源に転用する際は、徳永陽氏、神戸振作氏に有意義な情報を頂きました。酸化物燃料に 関しては小無健司先生に有意義な議論をして頂きました。

6. 参考文献

- D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, H. Sakai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Haga, R. Settai and Y. Önuki, J. Phy. Soc, Jpn. 74 (2005) 2323.
- [2] J. A. Stone and W. L. Pillinger, Phys. Rev. Lett. 13 (1964) 200.
- [3] B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, S. L. Ruby, M. B. Brodsky and D. Choen, Phys. Rev. B 171 (1968) 316.
- [4] J. M. Friedt, R. Poinsot, J. Rebizant and W. Müller, J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 279.
- [5] V. M. Filin, V. W. Gorbunov and S. A. Ulanov, J. Radioanal. Nucl. Chem. 143 (1990) 125.
- [6] V. M. Radochenko, A. G. Seleznev, V. D. Shushakov, R. R. Droznik, M. A. Ryabinin, L. S. Lebedeva and V. Ya. Vasilyev, J. Radioanal. Nucl. Chem. 143 (1990) 261.

JAEA-Review 2009-026

8. 中性子小角散乱を活用した 半導体無機ナノシートコロイドの構造解析とその光機能

Structural Analysis of Inorganic Semiconducting Nanosheet Colloids with Small-Angle Neutron Scattering and Photofunctions

宮元展義

Nobuyoshi Miyamoto 福岡工業大学 工学部生命環境科学科 Department of Life, Environment and Materials Science, Fukuoka Institute of Technology

概要

紫外光照射下で中性子小角散乱および紫外可視吸収スペクトルを同時計測する装置を構築した。この装置を用いて、半導体ナノシート/粘土鉱物ナノシート/メチルビオロゲン/水の複合コロイドに紫外 光を照射した際の、光誘起電子移動反応に伴うコロイド構造変化のその場観察を試みた。複合コロイ ドに紫外光を照射すると、酸化ニオブナノシート中の励起電子に帰属されるブロードな吸収帯(600 -800 nm)およびメチルビオロゲンラジカルカチオンに帰属されるピーク(600 nm)が現れ、さらにSANS プロファイルのq = 0.095 nm⁻¹付近にピークが出現した。これらの吸光度やSANS強度は光照射強度や時 間の関数として変化した。これらの結果から、光誘起電子移動反応に伴ってナノシートがもつ電荷が 変化したことに伴ってコロイド構造が変化したことが推測された。さらにはヘクトライトの代わりに 液晶性を示す粘土鉱物ナノシート(フルオロヘクトライト及びフッ素四ケイ素雲母)を用いた場合に も、類似の光反応が進行することが分かった。

I built up an apparatus for in-situ measurements of small-angle neutron scattering (SANS) concurrently with UV-visible spectroscopy under UV-irradiation; by using this apparatus, I investigated the structural change during photoinduced electron transfer reactions in aqueous colloidal systems composed of semiconductor liquid crystalline nanosheets, clay mineral nanosheets, and an electron acceptor methylviologen. In the visible spectrum after UV-irradiation, broad band (600 - 800 nm) due to excited electrons in the niobate nanosheets and a peak (600 nm) due to methylviologen radical cations were observed, accompanied by a SANS signal (a peak at q = 0.095 nm⁻¹). The aborbance and SANS intensity varied with irradiation time and intensity of UV-light. I suppose that the structure of the colloid was modified due to the change in nanosheet charges upon photo-induced electron transfer reaction. Similar photochemical reactions were also observed for the colloidal systems containing newly found liquid crystalline clay mineral nanosheets (fluorohectorite and fluortetrasilisic mica) in stead of hectorite.

1. 研究目的

層状チタン酸塩などの層状半導体無機結晶を剥離することで半導体無機ナノシートが得られる [1,2]。半導体無機ナノシートは光活性や光触媒活性などの魅力的な物性を有していることから、 これを「ナノ部品」として利用して機能分子と複合化するなどの方法によって、さまざまなナノ機 能材料の創製が行われてきた〔3-6〕。さらに宮元らは最近、溶媒中に分散した無機ナノシートが自 発的にメソスケールの構造を形成する液晶相転移現象を見いだした〔7〕。このような「やわらかい」 規則構造を利用すれば、固体材料では不可能な「マトリックス中への物質の出入りを伴う反応」や 「大きな刺激応答性の付与」が可能となり、いわば「生体を模倣」した超精密な構造構築と高度な 機能をもつ機能材料の創製が期待される。

そこで宮元らは、光エネルギー変換・貯蔵をおこなう機能材料への応用を念頭に置いて、酸化ニ オブ半導体ナノシート液晶とアルミノシリケートナノシート(電子アクセプターのメチルビオロゲ ンを表面に吸着させたナノシート)の混合コロイド系について検討を行った[8]。この系に紫外光 を照射すると、半導体である酸化ニオブナノシートが光励起されてナノシート中に励起電子が生じ、 この電子が粘土鉱物ナノシート上に吸着したメチルビオロゲンに伝達され、非常に長寿命のメチル ビオロゲンラジカルカチオンが生成した。2種のナノシートはメソスケールのミクロ相分離構造を 形成してドナーとアクセプターを空間的に分離しており、その結果電荷の再結合反応が抑制されて 非常に長寿命のラジカルカチオンが生成しているものと推測された。このように、コロイド中のナ ノシートが形成している超構造が光反応と密接に関連しているものと考えられたが、構造解析や構 造と光機能の関連に関する検討は行っておらず、メカニズムの詳細は未だ不明である。そのため高 機能な光触媒などの具体的なゴールを設定して、機能材料を合理的に設計していく段階には至って いない。

本研究では、光反応過程での複合コロイド溶液の構造の変化を明らかにし、光反応メカニズムに ついての知見を得ることを目的として、中性子小角散乱法と分光法を組み合わせた手法による複合 コロイド系の光反応の解析を試みた。

2. 研究内容

固相法によって合成した層状ニオブ酸塩 (K₄Nb₆O₁₇)を剥離剤であるプロピルアン モニウムと反応した後、水で繰り返し洗浄 することによって半導体ナノシートを合成 した。粘土鉱物ナノシートは、ヘクトライ ト (Willber Ellis 社製 Laponite)、フルオロ ヘクトライト (トピー工業社製)、フッ素四 ケイ素雲母 (トピー工業社製)を水に分散 し、遠心分離で不純物を除去することによ って得た。フルオロヘクトライトおよびフ ッ素四ケイ素雲母のナノシートコロイドに



図1 光照射下での紫外可視吸収スペクトル/中性 子小角散乱同時計測装置。

ついては、偏光顕微鏡観察、キャピラリーに封入した試料のクロスニコル観察、および中性子小角 散乱測定により液晶相転移挙動とその構造の検討を行った。

次に、半導体ナノシート、粘土鉱物ナノシート、メチルビオロゲン、水を所定の割合で混合する ことによって、複合ナノシートコロイドを調製した。中性子散乱用石英セルに複合ナノシートコロ イドを注入して3方コックで密栓し、不活性ガスで20-60分ほどバブリングしたのち、紫外光照射 下、紫外可視スペクトルおよび SANS の同時計測を行った。

中性子散乱測定は、SANS-J-II(日本原子力研究開発機構 JRR-3M 原子炉)に、専用セルホルダを 設置して行った(図1)。光照射は、SANS 装置の脇に置いた超高圧水銀ランプの光を光ファイバに よって導光して行った。紫外可視吸収スペクトル測定では、サンプルセルの中性子ビームが照射さ れる部分の直下にプローブ光(Hg、W/Krの複合ランプ光源)を光ファイバによって導光した。透 過光をコリメータレンズと光ファイバを介して、Stella Net 社製の CCD 型分光装置に導き、測定を 行った。

3. 研究結果

3.1. 測定装置の構築と稼働

光照射下で紫外可視吸収スペクトルと中性子小角散乱を同時計測する装置の設計・構築を行い (図 1)、充分なスペックで稼働することを確認した。紫外可視スペクトルは、波長範囲 190-850 nm のデータを波長分解能 1 nm で数秒で取り込むことが出来る。また、光照射による紫外可視吸収ス ペクトルへの影響はごくわずかであり、光照射中においてもスペクトル測定を問題なく行うことが 出来た。この紫外可視スペクトル測定と同時に、同一セル中のサンプルに対して、SANS 測定を行 うことが可能であり、0.03-2 nm⁻¹の q 範囲において、数分間隔のデータの取込みを行ったところ、 本研究に充分な S/N 比のプロファイルが得られた。

3.2. 新規ナノシート液晶試料の合成と構造解析

2種類の新規ナノシート液晶系(フルオロヘクトライトおよびフッ素四ケイ素雲母)の同定に成 功した。フルオロヘクトライトナノシートコロイドは0.3 wt. %以上で液晶相が出現した。偏光顕微 鏡像(クロスニコル観察)では液晶に特有のテクスチャと干渉色が見られた(図2)。このナノシー



図 2 フルオロヘクトライトナノシート液晶 (6 wt. %)の偏光顕微鏡像



図3 フルオロヘクトライトナノシート液 晶(5 wt. %)の SANS パターン。

ト液晶について、中性子小角散乱による構造解析を行った結果(図3)、q=0.19,0.40 nm⁻¹にピーク が現れ、基本面間隔が約33 nmのラメラ相の存在が明らかとなった。フッ素四ケイ素雲母系でもほ ぼ同様の結果が得られ、0.2 wt. %以上で液晶相が出現し、中性子小角散乱によりラメラ相の存在が 確認された。

今回同定された液晶性粘土鉱物ナノシートをこれまでのヘクトライトの代わりに用いれば、「電子 ドナードメイン」(液晶性半導体ナノシートのドメイン)に加えて、電子アクセプタードメインの構 造変化を中性子小角散乱によって詳細に検討できるため、より効果的に光反応解析を行うことが出 来るものと期待している。

3.3. 紫外可視スペクトルによるコロイドの光反応の検討

中性子散乱実験を行うための予備検討として、紫外可視分光装置のみを用いて、種々の酸化ニオ ブナノシート+メチルビオロゲン+ヘクトライト系についての詳細な光反応解析をおこなった。そ の結果、光反応に直接関与しないはずのヘクトライト濃度が反応に最も大きな影響を与えることが 分かり、コロイドの微構造や系の粘性率が、光反応制御の上で重要な役割を果たしていることが明 らかとなった [9]。また、ヘクトライトの代わりにフルオロヘクトライトを用いた系についても同 様の検討を行ったところ、類似の光化学反応が進行することが明らかとなった。これらの検討によ り、今後、中性子小角散乱による光反応過程での構造解析実験や機能材料設計における物性の最適 化をより効果的に行える見通しが得られた。

3.4. 紫外可視スペクトル/中性子小角散乱の同時測定による光反応過程の解析

酸化ニオブナノシート+メチルビオロゲン/ヘクトライ トナノシート系について、紫外可視スペクトルおよび中 性子小角散乱の同時測定による光反応過程の検討を行っ た。各成分の濃度はメチルビオロゲン0.3 mM、酸化ニオ ブ2 wt. %、ヘクトライト0.3 wt. %とした。光照射を行うと、 半導体ナノシート中に生成した励起電子に帰属されるブ ロードな吸収帯(600 - 800 nm)およびメチルビオロゲンラ ジカルカチオンに帰属されるピーク(600 nm)が現れ、さら にSANSプロファイルのq = 0.095 nm⁻¹付近にピークが出現 した。これらのシグナルの時間変化を図4に示す。SANS の積分散乱強度(0.0068 < q < 0.0117)と紫外可視スペクト ルの吸光度 (600および800 nm)の変化は光照射と連動して おり、またSANSのピークは照射光強度が強い場合のみに 現れることが分かった。

酸化ニオブナノシート、ヘクトライトナノシートとも 負の電荷を有しており、通常は静電反発力によってコロ



図4 酸化ニオブナノシート/メチルビオ ロゲン/ヘクトライトナノシート複合コロ イド溶液の光反応過程における(a)SANS 強 度(0.0068 < q < 0.0117 の積分強度)およ び、波長(b)600 nm、(c)800 nm における UV-Vis スペクトルの吸光度の時間変化。

イドが安定に保たれている。本実験では、光誘起電子移動反応に伴ってナノシートがもつ電荷が変 化し、新たな凝集構造などが形成されたものと推測された。この現象について詳細な検討を行って いけば、当初の目的であった光反応のメカニズム解明のみならず、光応答性の機能材料などへの応 用にもつながるものと考えている。

4. まとめ

紫外光照射下で紫外可視吸収スペクトル・中性子小角散乱を同時計測する装置を構築し、半導体 ナノシート/粘土鉱物ナノシート/メチルビオロゲン複合ナノシートコロイド系の光化学反応を検討 することで、構造変化を伴う光誘起電子移動反応光反応が進行することを明らかにした。今後、本 装置を用いた系統的な実験を行えば、光反応のメカニズムに関する有用な知見が得られるものと期 待される。得られた知見をフィードバックして物性の最適化を行うことにより、光エネルギー変換・ 高機能光触媒・光デバイス等の複合ソフトマター材料への応用が可能になるものと考えている。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、日本原子力研究機構先端基礎研究センター強相関超分子研究グルー プの山口大輔氏には多大なるご協力を頂きました。また同グループの元川竜平氏、熊田高之氏、小 泉智氏および東京農工大学大学院生物システム応用化学教育部中戸晃之准教授には貴重なご助言を 頂きました。ここに感謝の意を表します。

6. 参考文献

- [1] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, J. Am. Chem. Soc.118 (1996) 8329.
- [2] N. Miyamoto, H. Yamamoto, R. Kaito, K. Kuroda, Chem. Commun. (2002) 2378.
- [3] N. Miyamoto, K. Kuroda, M. Ogawa, J. Mater. Chem. 14 (2004) 165.
- [4] D. M. Kaschak, J. T. Lean, C. C. Waraksa, G. B. Saupe, H. Usami, T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3435.
- [5] T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi, M. Watanabe, Chem. Mater. 9 (1997) 602.
- [6] G. B. Saupe, C. C. Waraksa, H.-N. Kim, Y. J. Han, D. M. Kaschak, D. M. Skinner, T. E. Mallouk, Chem. Mater. 12 (2000) 1556.
- [7] N. Miyamoto, T. Nakato, Adv. Mater. **14** (2002) 1267.
- [8] N. Miyamoto, Y. Yamada, S. Koizumi, T. Nakato, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 4123.
- [9] * T. Nakato, Y. Yamada, N. Miyamoto, J. Phys. Chem. B **113** (2009) 1323.

*本研究成果について公表した論文

This is a blank page.

表1. SI 基本単位					
甘木旦	SI 基本ì	单位			
本平里	名称	記号			
長さ	メートル	m			
質 量	キログラム	kg			
時 間	秒	s			
電 流	アンペア	Α			
熱力学温度	ケルビン	Κ			
物質量	モル	mol			
光 度	カンデラ	cd			

表2. 基本単位	立の例	
組立量	SI 基本単位	
加工业	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速 さ , 速 度	メートル毎秒	m/s
加 速 度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度,質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比 体 積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) ,濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝 度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率 (6)	(数字の) 1	1
比透磁率的	(数字の) 1	1

(a) 量濃度(amount concentration)は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのこと を表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

	SI 組立単位				
組立量	反折	初旦	他のSI単位による	SI基本単位による	
	有你	記与	表し方	表し方	
平 面 角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m	
立 体 角	ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 ^(b)	$m^{2/}m^{2}$	
周 波 券	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹	
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²	
圧力,応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²	
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$	
仕 事 率 , 工 率 , 放 射 束	ワット	W	J/s	$m^2 kg s^{-3}$	
電荷,電気量	クーロン	С		s A	
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-1}$	
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²	
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$	
コンダクタンス	ジーメンス	\mathbf{S}	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$	
磁束	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^1$	
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$kg s^{2} A^{1}$	
インダクタンス	ヘンリー	Η	Wb/A	$m^2 kg s^{-2} A^{-2}$	
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K	
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd	
照度	ルクス	lx	lm/m^2	m ⁻² cd	
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹	
吸収線量,比エネルギー分与,	ゲレイ	Gv	J/kg	$m^2 e^{-2}$	
カーマ	/ • I	сцу	ong	111 5	
線量当量,周辺線量当量,方向	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² e ⁻²	
性線量当量, 個人線量当量		51	ong		
<u>酸素活性</u>	カタール	kat		s ⁻¹ mol	

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや

 (a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもにマ コヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (c)潮光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。
 (b)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。
 (f)を放けため構成していて、温度差や温度問隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide)は、しばしば誤った用語でradioactivityと記される。
 (b)単位かーベルト(F) 2002 70 205) についてはCIP (Miss) (g)単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

	表4.	単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例
--	-----	--------------------------

	S	I 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2 kg s^2$
表 面 張 九	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	$m m^{-1} s^{-1} = s^{-1}$
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表 面 電 荷	ウーロン毎平方メートル	C/m^2	m ⁻² sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m ⁻² sA
誘 電 率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透磁 率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^{2} kg s^{2} K^{1} mol^{1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 s^{-3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語							
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号		
10^{24}	э 9	Y	10^{-1}	デシ	d		
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с		
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m		
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ		
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナノ	n		
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р		
10^{6}	メガ	Μ	$10^{.15}$	フェムト	f		
10^{3}	キロ	k	$10^{\cdot 18}$	アト	а		
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z		
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	У		

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位					
名称	記号	SI 単位による値			
分	min	1 min=60s			
時	h	1h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	•	1°=(п/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad			
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²			
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³			
トン	t	1t=10 ³ kg			

_

_

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される数値が実験的に得られるもの				
名称	記号	SI 単位で表される数値		
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J		
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg		
統一原子質量単位	u	1u=1 Da		
天 文 単 位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m		

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

表8.SIに属さないか、SIと併用されるその他の単位					
名称 記			記号	SI 単位で表される数値	
バ	I	ル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa	
水銀	柱ミリメー	トル	mmHg	1mmHg=133.322Pa	
オン	グストロ	- <i>L</i>	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m	
海		里	Μ	1 M=1852m	
バ	-	ン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})2=10^{-28} \text{m}^2$	
1	ッ	ŀ	kn	1 kn=(1852/3600)m/s	
ネ	-	パ	Np	cI単位しの粉結的な間径は	
ベ		ル	В	対数量の定義に依存。	
デ	ジベ	ル	dB -)	

表9.固有の名称をもつCGS組立単位					
名称	記号	SI 単位で表される数値			
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J			
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N			
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s			
ストークス	\mathbf{St}	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$			
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	1 sb =1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²			
フォト	$^{\rm ph}$	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx			
ガル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²			
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$			
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$			
エルステッド ^(c)	Oe	$1 \text{ Oe} \triangleq (10^3/4\pi) \text{A m}^{-1}$			

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 🌢 」 は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称					記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
V	ン	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
V				L	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		\sim		7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	工		ιV	5		1フェルミ=1 fm=10-15m
メ	ートル	/系	カラゞ	ット		1メートル系カラット=200 mg=2×10-4kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力			IJ	ļ	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー)4.184J(「熱化学」カロリー)
Ξ	ク			\sim	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$

この印刷物は再生紙を使用しています