



## 平成 21 年度黎明研究成果報告集

Reports of JAEA's Reimei Research Program

April 1, 2009 – March 31, 2010

(編) 永目 諭一郎

(Ed.) Yuichiro NAGAME

先端基礎研究センター

Advanced Science Research Center

February 2011

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 (<http://www.jaea.go.jp>)  
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, 2011

平成 21 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) 永目 諭一郎

(2010 年 12 月 13 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 21 年度は応募総数 23 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とするため、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 2010-071

Reports of JAEA's Reimei Research Program  
April 1, 2009 – March 31, 2010

(Ed.) Yuichiro NAGAME

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

(Received December 13, 2010)

The Reimei (Dawn) Research Program is conducted based on public application to encourage original and/or unique ideas in the field of new frontier research of atomic energy sciences. The eight research subjects were accepted in the fiscal year 2009 that were carried out in collaboration with Advanced Science Research Center. The summaries of these research subjects are compiled in this report. We hope that new frontier research projects will be developed through the present Reimei Research Program.

Keywords: Reimei Research Program, Atomic Energy Science

目 次

1	粒子線治療およびイオンビーム育種のためのトラック内反応に関する基礎的研究	1
	泉 佳伸 (福井大学) 他	
2	量子ビームを活用したシトクロム <i>c'</i> の多元的精密構造・機能解析	9
	海野 昌喜 (茨城大学) 他	
3	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	14
	宮元 展義 (福岡工業大学) 他	
4	マイクロチップを利用したレアメタル超臨界二酸化炭素抽出の試み	20
	大橋 朗 (茨城大学) 他	
5	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	25
	鵜飼 正敏 (東京農工大学) 他	
6	二酸化アクチノイドのテンプレート低温水熱合成と物性化学的検討	29
	山村 朝雄 (東北大学) 他	
7	ポジトロニウム負イオンのレーザー分光	39
	立花 隆行 (東京理科大学)	
8	2光子角度相関による分子超励起状態ダイナミックスの新しい観測	44
	小田切 丈 (東京工業大学) 他	

## Contents

1. Study on Reactions in Track for Charged Particle Radiation Therapy and Radiation Breeding · · · · · 1  
Yoshinobu Izumi (Fukui University) et al.
  
2. Precise Structural and Functional Analyses of Cytochrome *c'* Revealed by Quantum Beams and  
Other Multiple Methods · · · · · 9  
Masaki Unno (Ibaraki University) et al.
  
3. Structural Analysis of Inorganic Semiconducting Nanosheet Colloids with Small-Angle  
Neutron Scattering and Photofunctions · · · · · 14  
Nobuyoshi Miyamoto (Fukuoka Institute of Technology) et al.
  
4. Application of a Microchip to Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lanthanoids · · · · · 20  
Akira Ohashi (Ibaraki University) et al.
  
5. 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 · · · · · 25  
Masatoshi Ukai (Tokyo University of Agriculture and Technology) et al.
  
6. Hydrothermal Synthesis of Actinide Dioxide at Low Temperature and Their Physicochemical  
Studies · · · · · 29  
Tomoo Yamamura (Tohoku University) et al.
  
7. Laser Spectroscopy of Positronium Negative Ions · · · · · 39  
Takayuki Tachibana (Tokyo University of Science)
  
8. A new Probe for the Dynamics of Superexcited States of Molecules by Two-photon Angular  
Correlation · · · · · 44  
Takeshi Odagiri (Tokyo Institute of Technology) et al.

# 1. 粒子線治療およびイオンビーム育種のための トラック内反応に関する基礎的研究

## Study on Reactions in Track for Charged Particle Radiation Therapy and Radiation Breeding

泉 佳伸<sup>1</sup>、松尾 陽一郎<sup>1</sup>、小嶋 崇夫<sup>2</sup>、清水 喜久雄<sup>3</sup>

Yoshinobu Izumi<sup>1</sup>, Youichirou Matuo<sup>1</sup>, Takao Kojima<sup>2</sup>, Kikuo Shimizu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>福井大学 附属国際原子力工学研究所

Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui

<sup>2</sup>大阪府立大学 産学官連携機構

Organization for Industry, University and Government Cooperation,

Osaka Prefecture University

<sup>3</sup>大阪大学 ラジオアイソトープ総合センター

Radioisotope Research Center, Osaka University

### 概要

粒子線照射に伴って細胞内部で起こる変化を研究した。細胞の生存率やシーケンス解析、さらには DNA マイクロアレイによる遺伝子発現応答の解析などを組み合わせるとともに、LET の異なるイオンビームによって形成されるトラック構造を反映した DNA への影響を統一的に明らかにし、粒子線治療やイオンビーム育種の微視的メカニズムと、生物効果・応答との関係の解明に資することを目的とした。

生存率の結果から、LET の上昇に伴って致死率が上昇する傾向が確認された。また、突然変異率は LET に依存し、陽子線照射(LET: 0.4keV/μm)の場合には、高 LET 炭素粒子線(LET: 107keV/μm)の場合と比較して約 10 倍程度低い(100Gy において比較)ことが示された。また、シーケンス解析の結果から、LET が異なる放射線では、変異のパターン及び誘発部位が異なっていた。LET が異なる放射線では、変異誘発のプロセス(損傷の発生形式および修復経路)が異なると考えられる。

We have been studying ion-beam induced mutation of the budding yeast, *S288c* (*RAD*<sup>+</sup>), as a model of the eukaryote cell. In the case of ion-beam irradiations, several features of deep interest can be observed, contrasting with the low-LET radiations such as gamma-rays. The yeast cells were irradiated with carbon ions (<sup>12</sup>C<sup>5+</sup>; 220-290 MeV) with the dose 50 to 200 Gy. Carbon ion beams were generated from the AVF cyclotron in JAEA or synchrotron in HIMAC.

When we analyzed the survival rate with different radiations, the survival rate was reduced along with the LET. While the mutation frequencies were enhanced along with the LET. The mutation frequency increased consistently with LET. This result indicates the high LET ion beam is more mutagenic than the low LET ion beam. Moreover, the remarkable feature of yeast mutations induced by carbon ions was that the mutation sites were localized near the linker regions of nucleosomes, whereas mutations induced by gamma-ray irradiation were located uniformly throughout the gene. In particular, in the low LET carbon ion

beam (LET:13 keV/ $\mu$ m), the mutational spectrum exhibited a predominance towards small deletions or insertion. In addition, the DNA expression level analysis revealed a characteristic of the DNA damage by the ion beam irradiation.

## 1. 研究目的

近年、イオンビーム照射による突然変異や細胞致死を用いた育種技術及び医療応用技術は大きな進展を遂げている。これらの技術の進展にとって、イオンビーム照射による生体効果の研究、特に細胞致死及び突然変異生成メカニズムの解明が不可欠である。

高 LET イオンビーム照射では、電離領域は飛跡（トラック）周辺に限定されるため、狭い領域での DNA 二本鎖切断などの特徴的な“クラスター損傷”が誘発されると考えられている [1]。そのため、イオンビーム照射ではガンマ線や化学変異源などとは異なる突然変異誘発経路を持つと考えられる。

そこで本研究では、高等生物のモデル系として酵母細胞を用い、イオンビームによる突然変異への寄与について解析を試みた。特に、イオンビーム照射によって誘発された変異パターンと LET との関係に注目し、生存率、突然変異率を評価し、シーケンス解析によって、誘発される突然変異のパターンを調べることを計画した。さらに、DNA マイクロアレイによる遺伝子発現応答の解析などを組み合わせるとともに、トラック内エネルギー付与分布の考察から、トラック構造を反映した DNA への効果を統一的に明らかにし、粒子線治療やイオンビーム育種の微視的メカニズムと、生物効果・応答との関係の解明に資することを目的とした。

共同研究者の清水らは [2] 以前に、高 LET(107keV/ $\mu$ m)のイオンビーム照射による突然変異スペクトルを報告してきた。この研究の結果から、イオンビーム照射の場合、突然変異はヌクレオソーム構造でのリンカーDNA 部分に局在し、ホットスポットを形成することが確認された。また、特定の塩基配列(ACA もしくは ACT 等)において CG→TA トランスバージョン突然変異を主体とした塩基置換が起きやすいことを明らかにした。ガンマ線の場合は、突然変異の位置は局在せず、遺伝子上に一様に分布するといった相違が見られた。

一方で、ヌクレオチド除去修復及び photolyase による修復に関する研究では、リンカー領域では早く、ヌクレオソームの中央では遅い修復を示した [3, 4]。また別の研究では、ブレオマイシンの添加によるピリミジン (6-4) pyrimidone 光化学反応生成と二本鎖切断が主にヌクレオソーム構造的に内側の DNA (Inter nucleosomal DNA) に位置することを示した [5]。これはリンカーDNA のようなヒストンタンパクから露出した部位は、鎖切断の頻度が高いことを意味している。このようにリンカー領域での二本鎖切断の発生頻度が高く、かつ発生した切断の修復が優先的であるならば、この領域において DNA 修復および合成を介する突然変異が優勢に選択されることが考えられる。この場合、おそらく 8-oxoG に起因する CG→TA トランスバージョン突然変異が優勢となる。一方のガンマ線では、二本鎖切断よりも、間接効果が主体となる酸化損傷の寄与が大きく、上述のプロセスを経由せず、結果として突然変異は一様に分布すると推測される。

以上の仮定を検証するために、本研究では LET の異なるイオンビームにおける生体影響を比較し、細胞の生存率、及び突然変異誘発について実験を行った。続いてシーケンス解析で、変異位置およびパターンを分析した。続いて、高 LET でのイオンビームにおける DNA への影響を特徴づけるために、DNA マイクロアレイによる、修復遺伝子の発現量の比較を行った。

## 2. 研究内容

本研究は、以下の3つの実験により構成される。

### (1) 細胞生存率・突然変異率の解析

細胞生存率および突然変異率の評価による、イオンビーム照射による細胞効果の分析を行った。

### (2) DNA シーケンス解析による変異塩基部位の解析

出芽酵母へのイオンビーム・ガンマ線照射の場合に得られる突然変異位置の解析を行ない、過去に得られている知見との比較・検討を行った。

### (3) DNA マイクロアレイ法による全遺伝子発現解析

DNA マイクロアレイ法、および RT-PCR を用いて発現量の定量評価を行った。

### 2.1. 細胞への照射方法

細胞への照射は、無菌状態を保ち、かつ容器によるエネルギーの減衰を低く抑えるため、ペトリディッシュ (50 mm) の表面を厚さ 7.5  $\mu\text{m}$  のカプトンフィルム (東レ・デュポン社) で覆った容器を用いた。容器内に細胞を吸着させたニトロセルロースメンブレンを配置し、照射実験を行った。細胞は 19.6  $\text{cm}^2$  のメンブレン上に最大で  $10^7$  個の細胞を配置した (図 1)。このときの細胞の層は  $^{12}\text{C}^{5+}$  (220 MeV/u) のビームの飛程よりも十分に薄く、照射したイオンビームは試料を貫通しているものと判断される。

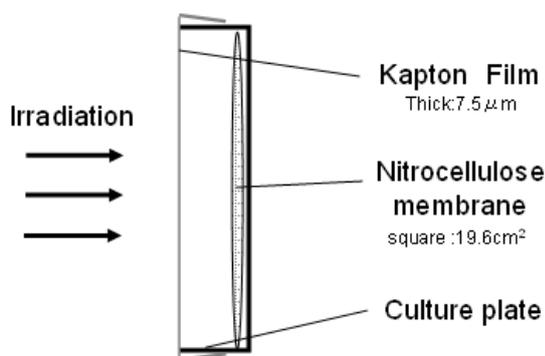


図 1 細胞への照射方法

照射方法としては、酵母サンプルに対し、LET が 13 keV/ $\mu\text{m}$  から 75keV/ $\mu\text{m}$  までの条件で、イオンビーム照射を行った。吸収線量は 10 - 200 Gy である。

イオンビーム照射は、独立行政法人 日本原子力研究開発機構 TIARA の AVF サイクロトロンによる炭素イオンビーム、及び放射線医学総合研究所 HIMAC のシンクロトロンを用いて加速された炭素イオンビームを用いた。イオン種は  $^{12}\text{C}^{5+}$  および  $^{12}\text{C}^{6+}$  で、エネルギーは 220 MeV/u 及び 290 MeV/u である。また、比較のために低 LET 放射線として、大阪大学 産業科学研究所の  $^{60}\text{Co}$  線源による  $\gamma$  線を 10~150 Gy 照射した。

### 2.2. 生存率及び突然変異率の測定法

酵母サンプルは YPD 培地 (1% Yeast, 2% peptone, 2% D-glucose, SIGMA) にて培養した。YPD 液体培地で 1 日、30°C でインキュベートした。ログ分裂段階 (OD = 0.8,  $10^7$  cell/ml) の酵母を 1/20 に希釈し 3h の培養の後、ろ過装置 (ミリポア; ビルリカ, MA) を用いてニトロセルロース膜に吸着させた。生存率の測定のために、メンブレンを照射後、固体 YPD 培地へ移した。生存曲線はコロニーの数を数えることによって得た。

イオンビーム及び  $\gamma$  線照射による突然変異率を測定するために、*URA3* 遺伝子による選択系を用いた。細胞を配置したメンブレンを照射後、5-FOA セレクションプレートに移した。30°C で 3 日間の培養後、独立して生残しているコロニーを計数した。5-FOA (5-Fluoroorotic Acid) は、*URA3* 遺伝子の活性によって分解されると増殖を阻害する物質を生じ、細胞を死滅させてしまう効果を持っている。*URA3* が突然変異を起こし、不活性になると細胞は生育を続ける [2]。本研究ではこの性

質を利用し、突然変異体を選択した。

### 2.3. シーケンス解析

炭素イオンビーム、 $\gamma$ 線照射により生成した *ura3* 株から DNA を精製するために、Qiagen®社の Tissue kit を使用した。精製した DNA に対し、PCR 法により *URA3* 遺伝子 (804bp) を増幅させ、ABI3100 システムを用い、シーケンス解析を実施した。

### 2.4. 遺伝子発現量解析

DNA 二本鎖切断修復遺伝子である *RAD52* (相同組換え修復に関与 [6])、*RAD50* (非相同末端結合に関与 [7])、及びヌクレオチド除去修復 [8] に関与する *OGG1*、およびミスマッチ修復 [9] に関与する *MSH2* 遺伝子の発現量に注目し、照射した細胞における各遺伝子発現量の応答をリアルタイム PCR により解析した。照射した細胞から mRNA を精製し、cDNA への逆転写反応の酵素と蛍光色素 (SYBR Green) が一体となった、iQ SYBR Green Supermix システム (Bio-Rad) を用いた。リアルタイム PCR の装置は Mini Opticon (Bio-Rad) を用いた。

DNA マイクロアレイは、LET:107keV/ $\mu\text{m}$  のイオンビームを照射した細胞  $1 \times 10^7$  cell から mRNA を精製し、DNA マイクロアレイ解析を行った。独立した 2 度の実験を行ない、得られた発現量の平均が対照群と 2 倍以上増加したものに注目した。

## 3. 研究結果

### 3.1. 細胞生存率及び突然変異率

TIARA 及び放射線医学総合研究所との共同研究を通じ、LET の異なるイオンビームによる生存率、突然変異率の解析を行った。

イオンビーム照射は LET が 13、25、50、75 及び 107 keV/ $\mu\text{m}$  の条件で行ない、加速した炭素イオンビームを照射した場合の生存率、及び突然変異率を評価した。

生存率の結果を図 2 に示す。LET の増加に伴って致死率が上昇する傾向が確認された。LET が増加した場合、先にも述べたとおり重篤な DNA 損傷である“クラスター損傷”が生成すると考えられる。LET の増加に伴って空間的に高密度の損傷が起き、修復が困難な DNA 損傷が形成され、結果として細胞致死効果も増すと予測される。

続いて LET:107、50、13 keV/ $\mu\text{m}$  の照射条件での突然変異率について実験を行った。また、比較として LET:0.2 keV/ $\mu\text{m}$  のガンマ線突然変異率の結果とあわせて図 3 に示す。突然変異率は生存率 50% 近傍の 100 Gy で最も高く、LET:107 keV/ $\mu\text{m}$  の場合で自然突然変異の約 90 倍、LET:13 keV/ $\mu\text{m}$  の場合で約 10 倍であった。突然変異率は LET に依存することが示された。生存率について述べたのと同様に、LET の上昇に伴って DNA の損傷が高密度化し、修復が行なわれにくくなるため、突然変異の頻度も増加することが想像できる。なお、LET が高くなれば損傷は高密度化する一方、同一吸収線量で比較すると細胞当たりを通過するイオンの数が減少し、結果として突然変異率は減少する状態となることが考えられるが、本研究の場合では LET が最も高い条件 (LET:107keV/ $\mu\text{m}$ ) でも 1 細胞あたり数 100 個のイオンが照射されているので、この効果を考えなくても良い。

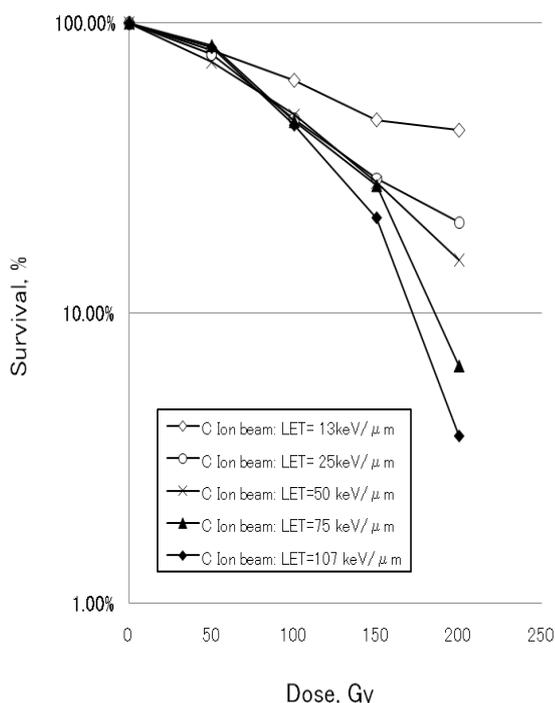


図2 細胞生存率

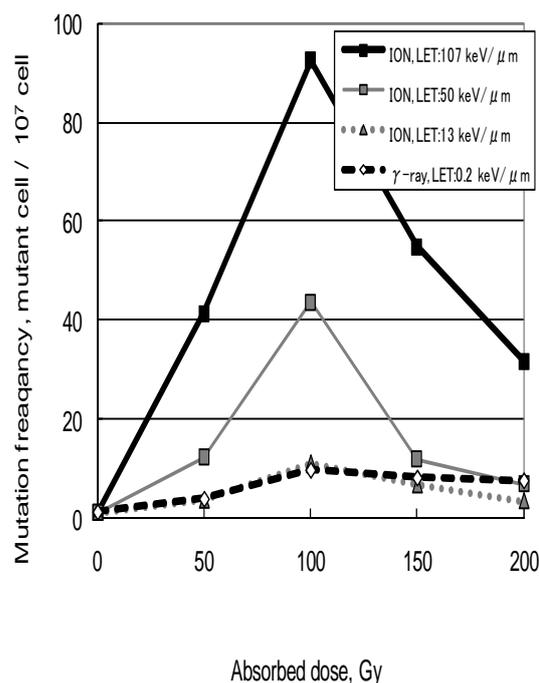


図3 突然変異誘発率

### 3.2. シーケンス解析による突然変異部位の特定

突然変異誘発部位を特定するシーケンス解析の過去の結果 [2] から、イオンビーム照射により誘発される突然変異の要因として、DNA 二本鎖切断ならびに酸化型前駆体 8-oxoG の寄与が示唆されてきた。そこで、本研究ではイオンビームの場合の酸化的損傷について検討するため、DNA 中の 8-oxoG を取り除く活性を持つ *ogg1*、及びミスマッチ修復の不活性株とのダブルミュータントである *ogg1-msh2* を用い、イオンビームによる突然変異を起こした細胞に対する塩基配列解析を行った。その結果、野生株と比較して配列全体に 8-oxoG の取り込みに起因する塩基置換変異 (CG→TA トランスバージョン突然変異) が誘発していることが明らかになった。従って、イオンビーム照射では 8-oxoG の酸化的な生成と DNA 鎖切断などの修復過程を経由する突然変異誘発が存在することが推測され、かつ生成する DNA 損傷・修復経路をはじめとする突然変異誘発の機構が線質によって異なることが示された。

また、LET の増加に伴って突然変異の頻度も増加することは、LET の上昇に伴う DNA 損傷の高密度化と関係があるという仮説が正しいならば、得られる突然変異のパターンは LET の増減で変化がみられるはずである。この観点から、シーケンス解析の比較を行ない、LET に依存した変異スペクトルの変化を調べた。

図 4 に、シーケンス解析の結果を示す。図 4(A)に炭素線 LET13 keV/μm、図 4(B)に比較のための炭素線 LET 107 keV/μm、そしてガンマ線のデータを図 4(C)に示す。それぞれサンプル数は 51、50、30 である。

同じ炭素線であっても、LET:13keV/μm と 107keV/μm の条件では、変異のパターンが異なることが明らかになった。変異の位置、および部位についてはイオンビーム (LET:107keV/μm と 13keV/μm) で共通の変異は 6/50(12%)で、LET:13keV/μm のイオンビームとガンマ線で共通の変異は 11/50 (22%)であった。LET が異なることで、DNA の損傷の質が異なり、そのため修復経路も異なり、結

果として固定される変異誘発が異なるものと考えられる。

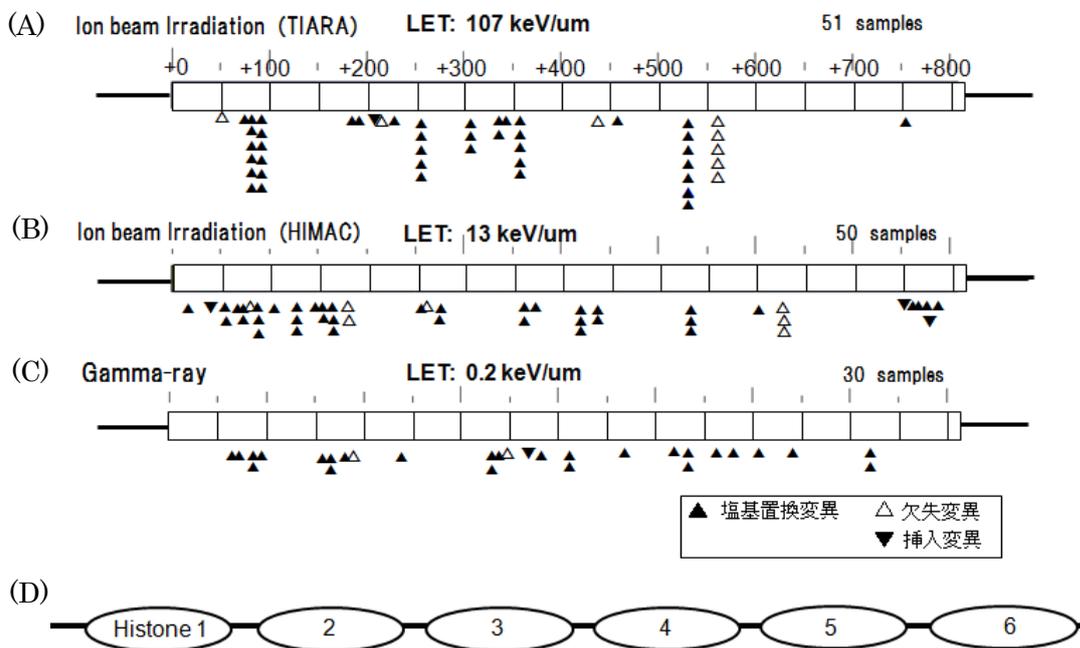


図4 シーケンス解析による突然変異誘発部位とヌクレオソーム構造の関係

次に、変異位置とヌクレオソーム構造との関係について考察する。先に述べたように、ヌクレオチド除去修復及び photolyase による修復に関する研究では、リンカー領域では修復は早く、ヌクレオソームの中央では遅い修復を示す。ここから次のことが予想される。イオンビームでの DNA 損傷は、DNA 上に位置特異性なく直接効果、間接効果により生じる。生じた DNA 鎖の損傷に対し、さらに間接効果によって生じた 8-oxoG がその修復過程において、修復が活発であるリンカー部分に優先的に取り込まれ、その結果として突然変異がリンカー部分に局在したと考えられる。一方、 $\gamma$  線では間接効果が主であるため、その突然変異はヌクレオチドプール中に生じた 8-oxoG が主要因の一つであると考えられる。それらの取り込みは、DNA 修復及び DNA 複製の際に行われる。そのため、リンカーDNA 以外の部分にも変異が見られ、全体としては分散した分布を示したと考えられる。

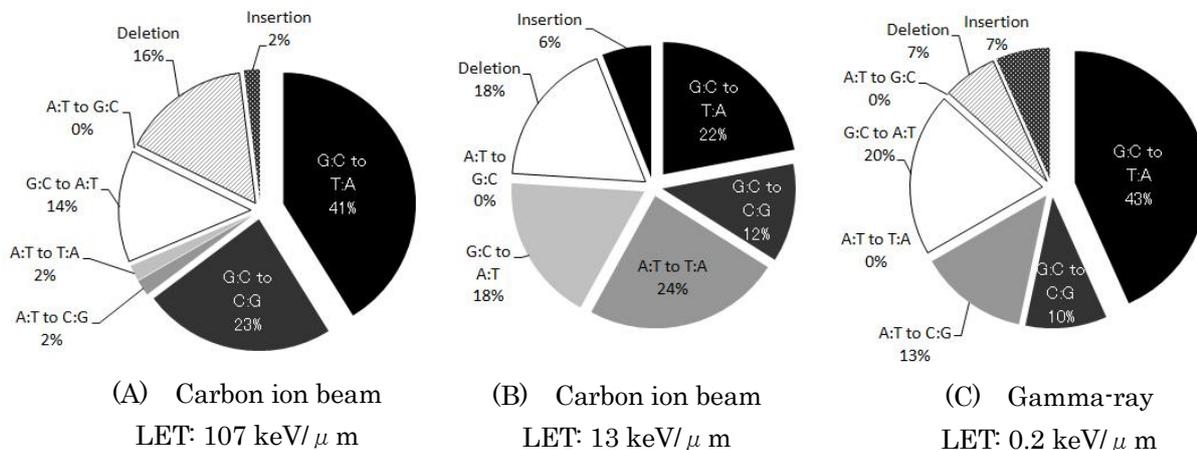


図5 イオンビームおよびガンマ線照射による突然変異パターンの比較

### 3.3. 遺伝子発現量解析

上記で予測した突然変異誘発経路の妥当性を評価するため、高 LET イオンビームの代表として LET:107keV/μm のイオンビームを照射した細胞での遺伝子発現量解析を行い、DNA 修復等の発現量の変動を分析した。解析は独立に2回行った。イオンビーム照射による発現プロファイルとしては、DNA 二本鎖切断修復、特に相同組換え修復反応に関与する *RAD51*、ヌクレオチド除去修復に関与する *RAD16* の発現量の増加が確認された(対照群と比較して2倍以上の増加)。一方で、酸化ストレスから細胞を防護する遺伝子 *TRR1*、*SOD1*、*AFT1*、*CTA1* 等の発現量も2倍以上の増加が見られた。これらの結果から、相同組換え修復の経路とともに非相同末端結合による修復の経路がイオンビーム照射による細胞応答のひとつの特徴であり、突然変異の抑制に大きく寄与していることが示唆された。これは、イオンビーム照射による DNA 損傷が主に二本鎖切断に起因するものであることを示しており、γ線による効果と異なる点である。以上の結果を踏まえ、今後はこれらの知見をもとに、放射線種によって生成する DNA 損傷・修復経路をはじめとする突然変異誘発の機構を明らかにし、粒子線治療およびイオンビーム育種のためのトラック内反応に関する新たな知見を得ていく予定である。

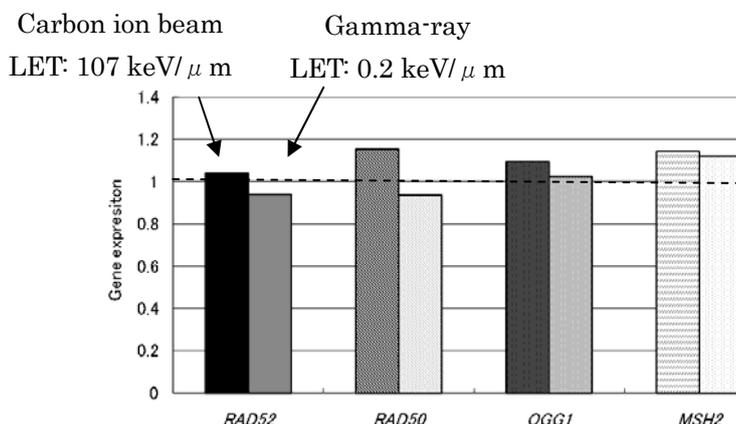


図6 イオンビームおよびガンマ線照射による各種修復遺伝子の発現応答の比較

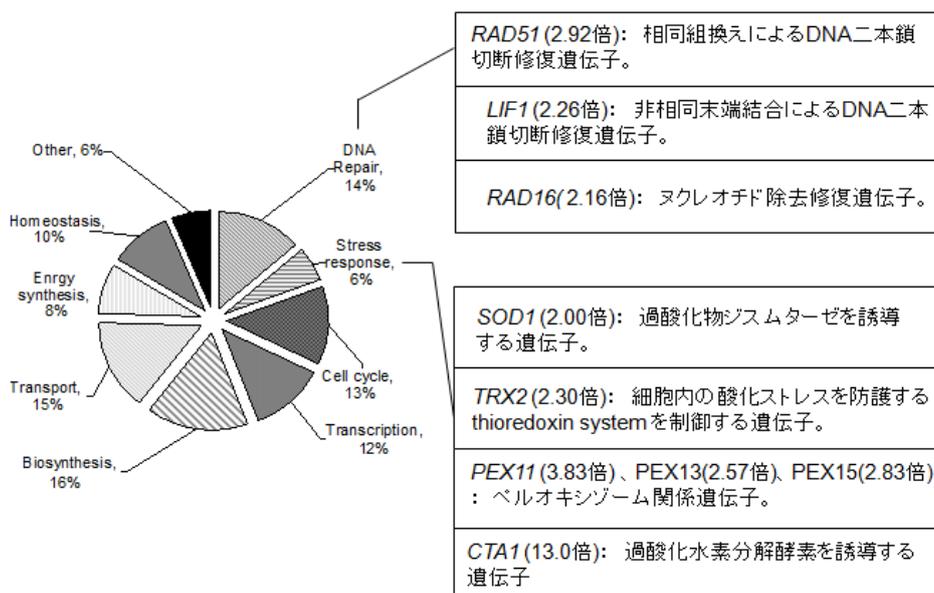


図7 DNA マイクロアレイによる全遺伝子レベルでの発現応答の比較

#### 4. まとめ

本研究によって、以下に記述する知見を得た。

- ・LET の異なる条件でイオンビーム照射実験を行ない、生存曲線を比較した。細胞致死には LET 効果が見られた。
- ・イオンビーム照射では、DNA 上の特異的な部位に突然変異が集中して生成する「ホットスポット」が見られた。また、炭素イオンビームにおいて LET 等の条件が異なる場合、突然変異の内容は異なった。LET が異なる放射線では、変異誘発のプロセス (DNA 切断・修復等) が異なると考えられる。
- ・遺伝子発現応答の解析から、イオンビーム照射の場合、相同組換え修復だけでなく、非同末端結合による修復プロセスも重要であることが示唆された。

#### 5. 参考文献

- [1] D. T. Goodhead, Initial events in the cellular effects of ionizing radiations: clustered damage in DNA, *J. Radioat. Biol.*, **65**, 7-17 (1994).
- [2] Y. Matuo, S. Nishijima, Y. Hase, A. Sakamoto, A. Tanaka, K. Shimizu, Specificity of mutation induced by carbon ions in budding yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Mutation Res.*, **602**, 7-13 (2006).
- [3] R.E. Wellinger and F. Thoma, TI Nucleosome structure and positioning modulate nucleotide excision repair in the non-transcribed strand of an active gene, *EMBO. J.*, **16**, 5046-5056 (1997).
- [4] B. Suter and F. Thoma DNA-repair by Photolyase Reveals Dynamic Properties of Nucleosome Positioning in Vivo., *J. Mol. Biol.*, **319**, 395-406 (2002).
- [5] J. M. Gale, K. A. Nissen and M. J. Smerdon, UV-induced formation of pyrimidine dimers in nucleosome core DNA is strongly modulated with a period of 10.3 bases, *Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **84**, 6644-6648, (1987).
- [6] L.H. Thompson and D. Schild, Recombinational DNA repair and human disease, *Mutat. Res.*, **509**, 49-78 (2002).
- [7] E. Heidenreich, and H. Eisler, Non-homologous end joining dependency of  $\gamma$ -irradiation-induced adaptive frameshift mutation formation in cell cycle-arrested yeast cells, *Mutat. Res.* **22**, 201-208 (2004).
- [8] M. L. Michaels, J. Tchou, A. P. Grollman, J. H. Miller, A repair system for 8-oxo-7,8-dihydrodeoxyguanine, *Biochemistry*, **31**, 10946-10948 (1992).
- [9] T. Ni, G. Marsischky, and R. Kolodner, *MSH2* and *MSH6* Are Required for Removal of Adenine Misincorporated Opposite 8-Oxo-Guanine in *S. cerevisiae*, *Mol. Cell.*, **4**, 439-444 (1999).

**謝辞：** 本研究は、日本原子力研究開発機構 平成 21 年度 黎明研究として実施しました。イオンビーム照射では、高崎量子応用研究所の TIARA を利用させて頂きました。JAEA 高崎量子応用研究所、TIARA 関係各位にお礼申し上げます。

2. 量子ビームを活用したシトクロム *c'* の多元的精密構造・機能解析Precise Structural and Functional Analyses of Cytochrome *c'*  
Revealed by Quantum Beams and Other Multiple Methods海野昌喜<sup>1</sup>、高階明子<sup>2</sup>、高妻孝光<sup>1,2</sup>Masaki Unno<sup>1</sup>, Akiko Takashina<sup>2</sup>, Takamitsu Kohzuma<sup>3</sup><sup>1</sup>茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター

Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University

<sup>2</sup>茨城大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

## 概要

シトクロム *c'* は、ある種のプロテオバクテリアのペリプラズムに存在するヘム蛋白質である。ヘム鉄は通常ヒスチジンを軸配位子とした 5 配位構造をとっているが、ガス状の二原子分子である一酸化窒素 (NO) は、本来の軸配位子であるヒスチジンと入れ替わり、ヘム近位側に結合する。今日までに報告されている NO 結合型のシトクロム *c'* の構造では、ヘム鉄に近接した Y 字型に見える電子密度図から、NO は二方向を向いて結合すると解釈されている。我々は、この構造に疑問を抱き、NO 結合様式・機構を明らかにしようと考え、自らさらに高分解能の構造解析や分光学的な実験を含めた他の多角的手法を使った研究を行ってきた。

Cytochrome *c'* (cyt *c'*) is a heme protein found in some proteobacteria. It contains a 5-coordinate (5c) His-ligated heme (heme c). Interestingly, NO is bound to the proximal side of the ferrous heme replacing the endogenous His ligand: the 5th ligand His flips away. In a previously reported crystal structure of the NO-bound cyt *c'*, the electron density for the putative NO was in "Y" shape and NO was modeled in two alternative bent conformations. We have suspected this ambiguous structure, and we planned to determine the crystal structures of cyt *c'* in several states by ourselves and to elucidate the NO binding properties and mechanism by using multiple methods.

## 1. 研究目的

一酸化窒素 (NO) は、様々な生物・器官において、シグナル伝達物質として働いていると考えられている[1]。哺乳類においては、 $\mu\text{M}$  レベルの NO と可溶性グアニル酸シクラーゼ (sGC) というヘム酵素とが相互作用をしてシグナル伝達が行われる。NO が sGC のヘム鉄に結合すると、それが引き金になり、GTP が cGMP に変換される。cGMP はセカンドメッセンジャーとなり、平滑筋収縮・血液凝固・神経伝達などの生理作用を制御している[2]。NO が sGC を活性化する機構については、様々な研究から、sGC のヘム鉄に配位しているヒスチジン側に NO が結合して、鉄とヒスチジン残基の結合 (Fe-His 結合) が切断されることにより、タンパク質構造に大きな変化が起こり、

cGMP の産生反応が活性化されると考えられている。気体である NO が結合する際に、Fe-His 配位結合の切断がどのようにして起こるのかという疑問は、多くの生化学者、生理学者において、最も関心をひいているものの一つとなっている。

シトクロム *c'* は、ある種のプロテオバクテリアのペリプラズムに存在するヘム蛋白質で、そのヘム鉄は、通常、ヒスチジンを軸配位子とする五配位構造をとっている。シトクロム *c'* の正確な生理機能はよく分かっていないが、今までの研究から、脱窒過程で生じる NO の解毒などを行っていると考えられている[3, 4]。分光学的な研究から、NO が結合した際のヘム周辺の構造は sGC のそれと似ており、Fe-His 結合が切断され、NO が結合してヘム鉄は五配位になると考えられている。これは、プロテオバクテリアのシトクロム *c'* が哺乳類 sGC の良いモデルになり得るということを示唆している。今までに 1.35Å 分解能の X 線結晶構造が報告されており、NO がヒスチジンを押しつけてヘムに配位しているモデルが示されている。しかし、NO の結合がヘム鉄の配位子であるヒスチジンを押しつけるほど強いにも関わらず、配位した NO のコンフォメーションが一義的に決まっていな（電子密度が二方向に分裂している）など、構造的には疑わしい点も多い。また、この結晶構造では、分光学的な証拠が示されていないため、NO がどの程度シトクロム *c'* に結合しているのか、そもそもヘム鉄の近辺に見えているのは NO の電子密度なのか、などの検証が行なわれていない。

そこで、本研究では、シトクロム *c'* の 1 Å 分解能を切るような超高分解能 X 線結晶構造解析に加え、結晶用顕微分光光度計を用い、NO が結合した状態などヘム鉄の配位状態を分光学的にも確かめながら、精密・正確な構造解析を行う。また、中性子結晶構造解析により、蛋白質や構造中の水の水素原子の位置まで決定し、気体の配位による構造変化や水素結合ネットワークの再配列などを可視化する。さらに、溶液試料の分光学的な解析と併せて、蛋白質の動きを見る。これらのことに併せ、sGC や一酸化窒素合成酵素 (NOS) との構造的相関や差異を見出し、シトクロム *c'* の生理機能について詳細な検討を行う。

## 2. 研究内容

我々のグループではこの研究を始める時点で、既に *Alcaligenes xylosoxidans* NCIMB11015 由来のシトクロム *c'* の結晶を得ていた。この結晶は、高輝度の放射光照射により、1Å 分解能を超えるような回折を示すことも経験済みであった。そこで、本研究開始時には、以下に示すことを行いたいと考えた。

1. 結晶の結晶化条件の改良：より高分解能 X 線結晶構造解析。
2. 結晶成長と中性子回折実験。
3. 結晶中のシトクロム *c'* のヘム鉄に NO や一酸化炭素 (CO) ガスを高占有率で結合させる条件の確立。
4. 結晶の吸収スペクトル測定、ヘム鉄の配位状態の観測。
5. NO 結合型や CO 結合型のシトクロム *c'* の精密な X 線構造・中性子構造解析。

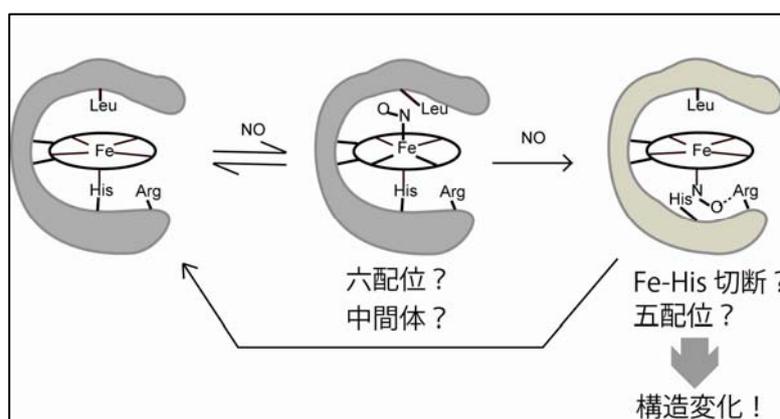


図1 唱されているシトクロム *c'* への NO 結合機構

## 6. 溶液試料の共鳴ラマン分光測定、NMR など分光学的解析。

本研究では、ただ単に高分解能の結晶構造を決めるのではなく、様々な手法を組み合わせ、水素原子の同定や電子状態を明らかにし、リガンド結合に伴う水素結合の再配列などについて詳細な議論を行うことを目指してきた。また、結晶の吸収スペクトルを測定し、NO や CO の占有率 (Occupancy) を見積もり、電子密度図の解釈に応用することが特色であった。難しいのは、吸収スペクトルを測定するには結晶が薄い方が適しており、中性子回折実験にはできるだけ巨大な結晶が適している、という課題をどう解決するか、という点であったが、これはまだ達成できていない。これが達成されればシトクロム *c'* の研究としては、世界初の成果となる。

また、五配位のNO結合型ヘムが生成する前に六配位のNO結合型ヘムの中間体があること(図1)が、溶液の共鳴ラマン分光法による以前の研究から提唱されている。結晶用分光光度計を利用し、反応を追跡し、液体窒素中に結晶を凍結することで中間体を結晶中に捕捉し、その構造解析を行う予定であったが、今のところ、酸化型、還元型の結晶吸収スペクトルを取るにとどまっている。

本研究では、結晶学者・構造生物学者と分光学者・生化学者という異なった分野の研究者が相補的に研究を行うことで、より詳細な議論ができるのが利点であり特徴である。

## 3. 研究結果

脱窒菌 *Alcaligenes xylosoxidans* NCIMB11015 を 30°C で培養し、充分増殖させた後に菌体を破碎し、30%飽和の硫酸アンモニウム(硫酸)分画での上清を透析後、陽イオン交換クロマトグラフィー (CM Sephadex, GE ヘルスケア)・サイズ排除クロマトグラフィー (HiLoad 26/10 Superdex 200 pg, GE ヘルスケア)・再び陽イオン交換クロマトグラフィーにより分離し、シトクロム *c'* を高純度で精製することができた。最後に高濃度硫酸透析により一度析出した結晶の再結晶により、高品質のシトクロム *c'* 試料を得た。

バッチ法、蒸気拡散法などの結晶化方法と、リザーバー溶液の条件を検索し、結晶化条件の最適化を行った。当初、硫酸を沈殿剤とした条件を検討していたが、ポリエチレングリコールを沈殿剤として用いた条件でも良好な結晶を得ることができた。

つくばの高エネルギー加速器研究機構内の Photon Factory (PF)、PF-Advanced Ring (PF-AR)において、得られた結晶の回折実験を行った。また、シトクロム *c'* 酸化型結晶を、ジチオナイトを含むリザーバー溶液にソーキングした還元型結晶や、NO発生剤 (NOC-12, DOJINDO) を用いたNO結合型結晶の作成を試みた。酸化型・還元型の構造は容易に決定することができたが、NO化型であると考えた結晶の構造解析では、NOの構造が容易には見られなかった。最近になり、還元剤をジチオナイトからアスコルビン酸に変えて同様の実験を行い構造解析したところ、Fe近隣に電子密度が見られ、酸化型・還元型で軸配位子だったHisの構造変化も見いだすことができた。Fe近隣の電子密度は以前の報告と同様、Y字型に分岐しており、まだその電子密度が二原子分子であるNOのものであるかどうかは検討の余地がある(図2)。

*A. xylosoxidans* のシトクロム *c'* の結晶は当初、空間群  $P6_5$  に属すると考えていたが、報告されている  $P6_522$  の結晶系でも解釈可能であり、格子定数は、 $a = b = 52.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 182.5 \text{ \AA}$  程度である。大きな結晶は得られているが、いずれにしてもc軸の格子定数が長すぎるため、現行のハード・解析ソフト両面で、水素原子を同定するための中性子構造解析を行うには適していない。中性子構造解析を成功させるためには、今後、格子定数が小さい結晶系の結晶を得るための条件検討を行う必要性がある。

結晶は再現性良く得られ、比較的高い確率で 1Å分解能付近の高分解能回折像が得られている。そこから得た還元型シトクロム *c'* の構造は、空間群  $P6_5$  で解析した時、1Å分解能で  $R$  値が 12.9 %,  $free-R$  値が 14.1 % と、Eady らの還元型の構造解析 (1.90Å分解能、 $R/free-R = 21.7/27.3$  %) と比較して非常に高精度での決定に成功した。また、高分解能であるため、構造中に 61 個の水素原子を同定し、さらに、個々の原子について異方性温度因子を用いて精密化することができ、例えばへム *c* に結合するシステインの異方性が明らかになるなど新しい発見も多い。これらのことは今後、機能を解明していくうえで、大きな情報を与えることが期待される。さらに、ごく最近、0.92Å分解能の回折データを得たので、さらに高分解能の解析を推し進めている。また、酸化型の高分解能構造についても、現在、解析が進行中である。

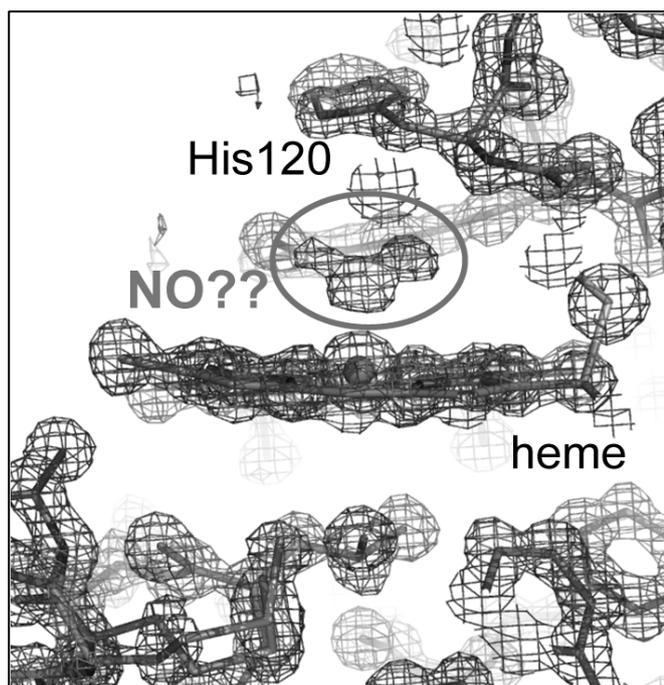


図 2 NOC-12 とアスコルビン酸で反応させたシトクロム *c'* 結晶から得られた 1.11Å 分解能の初期電子密度図

○で囲んでいる電子密度図は NO だと考えられるが、余剰な電子密度があり、NO 化型かどうかは検討の余地がある。

#### 4. まとめ

NO 結合型の構造解析についてはさらに詳細な検討が必要である。Fe 近隣に見いだされる電子密度は NO に由来しない可能性もある。このため、NO 化型結晶 (仮) を作成した方法で溶液試料を調製し、ラマン分光法などの分光学的手法を用い、リガンドの正体を特定する。また、グローブボックスの利用や、結晶の吸収スペクトル測定などもさらに詳細に行っていく。また、光解離実験を行い、NO の結合・解離機構についての知見も得る。

現在、X線では 0.92Å分解能の回折データを得られているが、中性子回折実験は未だできていない。中性子回折のためのビームタイムが限られていることが一つの理由であるが、最大の理由は、結晶単位格子の格子定数が大きいことである。X線の場合、入射ビームの *divergency* は大きくないが、中性子の場合、ビームを絞る手段が限定的になり、強度を稼ぐ時に *divergency* が大きくなる。そのため、回折点が重なってしまう。(シトクロム *c'* の結晶は一軸が 180Å以上ある。) 中性子結晶構造解析を行うには、ハード面での進歩を期待するか別の結晶系の結晶を作ることである。シトクロム *c'* 自体は 127 残基と小さな蛋白質分子であるため、別の結晶系で格子定数が小さなものができる可能性は大きい。今まで結晶は硫酸アンモニウム (硫安) を沈殿剤として得ていたが、ポリエチレングリコールを沈殿剤としても、結晶を得る条件を見つけている。今後は、構造解析・反応解析と並行して格子定数が小さな新規結晶系で体積が大きな結晶の結晶化条件検索も行っていく。

今後、水素原子レベル・電子レベルでシトクロム *c'* の構造・機能をつまびらかにしていきたい。

5. 参考文献

- [1] Schmidt, H. H. W., and Walter, U. (1994) *Cell* 78, 919-925
- [2] Denninger, J. W., and Marletta, M. A. (1999) *Biochim. Biophys. Acta* 1411, 334-350
- [3] Meyer, T. E., and Kamen, M. D. (1982) *Adv. Protein. Chem.* 35, 105-212
- [4] Moore, G. R., and Pettigrew, G. W. (1990) *Cytochrome c, Evolutionary, Structural and Physiochemical Aspects*, Springer-Verlag, Berlin
- [5] Lawson, D. M., and Eady, R. R. (2000) *EMBO J.* 19, 5661-5671

### 3. 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\*<sup>1</sup>、原田 啓吾<sup>1</sup>、高橋 篤史<sup>2</sup>、中戸 晃之<sup>2</sup>

Nobuyoshi Miyamoto, Atsushi Takahashi, Teruyuki Nakato, Daisuke Yamaguchi

<sup>1</sup>福岡工業大学工学部生命環境科学科

<sup>1</sup>Department of Life, Environment and Materials Science, Fukuoka Institute of Technology

\*e-mail:miyamoto@fit.ac.jp

<sup>2</sup>東京農工大学大学院生物システム応用科学府

<sup>2</sup>Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering (BASE), Tokyo University of Agriculture and Technology,

#### 概要

半導体無機ナノシートと粘土鉱物ナノシートを混合した複合コロイド系を、光化学反応を制御するための反応場として応用することを念頭に置いて以下の検討を行った。まず新規半導体ナノシート液晶の合成をこころみた。半導体性の層状ペロブスカイト化合物である  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を剥離して  $\text{CaNb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシートが水に分散したコロイドを調製し、クロスニコル観察によってその液晶相を同定した。次に、ラポナイト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  複合コロイドの詳細な構造解析を試みた。希薄な  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシートコロイドおよびラポナイトナノシートコロイドはそれぞれ単独では明確な構造が同定されないが、これらを混合することで液晶構造が新たに形成されることが明らかとなった。さらにメチルビオロゲンがドーブされたフルオロヘクトライト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  複合コロイドの光化学反応を詳細に検討した。既に報告していた Laponite/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  系と類似の光化学反応（光照射による長寿命のメチルビオロゲンジカチオンの生成）が確認され、また条件によってはラジカルがさらに長寿命化することが分かった。

In view of future application of the double component nanosheet colloids of semiconducting nanosheets and clay mineral nanosheets as a reaction medium of controlled photochemical reactions, we investigated the three points as follows. First, we synthesized new semiconducting nanosheet liquid crystal. We prepared semiconducting  $\text{CaNb}_3\text{O}_{10}^-$  nanosheets dispersed in water by exfoliation of the layered perovskite  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , and characterized its liquid crystal phase by the observation with crossed polarizers. Second, the structure of the double component nanosheet dispersions of Laponite and  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  were investigated by small-angle X-ray scattering. While no particular structure is found in single component colloids of Laponite or  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  nanosheets, new liquid crystal structure emerged after mixing these two materials. Finally, we examined in detail the photochemical reactions of the double component nanosheet colloids of fluorohectorite and  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$ , doped with methyl viologen. By photo-irradiation, long-lived methyl viologen radical cation was formed, similarly to the previously reported Laponite/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  system. The life-time of the radical was even elongated under a certain condition.

## 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]。さらに我々は最近、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 [8 - 10]。

そこで我々は、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、層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ から得られる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おける光化学反応の検討を行った [11, 12]。この系に紫外光を照射すると、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。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たものと考えられる。2種のナノシートはメソスケールのマイ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ことが推測された。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。

そこで、これらの混合コロイドの構造解析、光反応過程における構造変化、光反応過程に影響を与える因子を明らかにし、光メカニカル応答に基づく新材料を設計す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開始した。紫外光照射下で紫外可視スペクトル・中性子小角散乱 (SANS) を同時計測する装置を構築して予備的な検討を行ったところ、光反応の進行と連動してSANSプロファイル（すなわちコロイド構造）が変化する様子をリアルタイム測定することに成功した。また、本複合コロイド系をさらに発展させ、機能材料や構造解析実験に最適な新しい物質系（2種類のナノシート液晶物質）を得ることに成功した。

本研究では、さらなる新規物質系の開拓と構造・光化学反応の詳細な検討を目標として、層状ペロブスカイト系新規半導体ナノシート液晶の合成、ラポナイト/ $Nb_6O_{17}^{4-}$  複合コロイドの詳細な構造解析、フルオロヘクトライト/ $Nb_6O_{17}^{4-}$  複合コロイドの光化学反応の検討を行った。

## 2. 研究内容

### 2.1. 層状ペロブスカイト系新規半導体ナノシート液晶の合成

$K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $Nb_2O_5$  を 1.1: 2:3 のモル比で混合して電気炉で焼成し (1200°C、12 時間)、 $KCa_2Nb_3O_{10}$  を合成した。 $KCa_2Nb_3O_{10}$  (10g) を 5 M の硝酸中で 3 日間攪拌し水で洗浄することで  $HCa_2Nb_3O_{10}$  を得た。 $HCa_2Nb_3O_{10}$  粉末をテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液中で 60°C で 4 日間攪拌し、遠心分離で未反応物を除去することで  $Ca_2Nb_3O_{10}$  ナノシートを含むコロイド溶液を得た。得られたコロイド溶液をエバポレータで濃縮し、クロスニコル下での目視観察および偏光顕微鏡による観察を行った。

## 2.2. ラポナイト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$ 複合コロイドの詳細な構造解析

合成ヘクトライト (Willber Ellis 社製ラポナイト)、 $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート、水を種々の割合で混合した試料を調製し、Rigaku 社の Nanoviewer を用いて小角 X 線散乱による構造解析を行った。

## 2.3. フルオロヘクトライト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$ 複合コロイドの光化学反応の検討

遠心分離によって不純物を除去して調製した液晶性のフルオロヘクトライトナノシート/水コロイド<sup>13</sup>にメチルビオロゲン( $\text{MV}^{2+}$ )とニオブ酸ナノシート( $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$ )を加えることで、種々の組成の複合コロイドを調製した。窒素バブリングを行った複合コロイド試料に光照射を行い、照射後の紫外可視吸収スペクトルの変化を時分割測定することで、 $\text{MV}$  ラジカルカチオンの生成と消滅の過程を検討した。

## 3. 研究結果

### 3.1. 新規半導体ナノシート液晶の合成

半導体性の層状ペロブスカイト化合物である  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を出発物質として、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシートが水に分散したコロイドを調製し、その液晶性を同定した。

1.7 wt% の  $\text{CaNb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシートコロイドを石英セルに導入してクロスニコル下で観察したところ、定常的な複屈折が観察された (図 1)。偏光顕微鏡観察でも、液晶相に特有のテクスチャと干渉色が観察された。一方、ナノシート濃度が低い (0.4 wt%) 場合、このような挙動は観察されず、コロイドは等方相であった。ただし流動を与えた場合、一時的な複屈折性が現れた (図 2)。このように、濃度が高い場合にのみ定常的な複屈折を示す液晶相が発現した。これらの結果は、これまでに報告されているナノシート液晶に典型的な挙動であり、本系が新たな「ナノシート液晶」であることが分かった。

半導体的性質を持つナノシート液晶はこれまでのところ、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  [7, 14]、 $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$  [15]、 $\text{HNb}_3\text{O}_8$  [16] と  $\text{HTiNbO}_5$  [16] の 4 種類しか報告されていない。したがって、本研究で  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ナノシート液晶が同定されたことは基礎・応用の両面において極めて大きな意義がある。例えば半導体ナノシート/メチルビオロゲン/粘土鉱物ナノシート複合コロイド系を構築するための新たなナノ部品として用いることができるばかりでなく、構造制御された高分子との複合材料合成にも応用可能である。また層状ペロブスカイト化合物は、ナノシートの厚さや化学組成を広い範囲で制御可能であることが知られており、液晶の構造や相挙動、複合化したコロイドや複合材料の物性を幅広く制御できる可能性がある。今後このような応用研究を念頭に置いて、液晶の構造同定、液晶相挙動の詳細な検討、化学組成等のバリエーションの拡張を進めていく予定である。

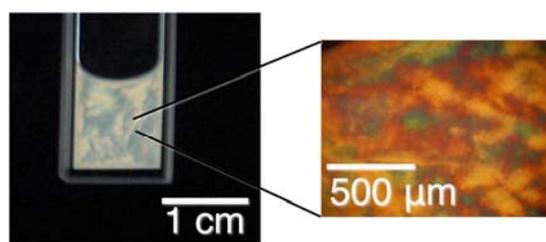


図 1 層状ペロブスカイト系ナノシート液晶 (1.7 wt%) の目視および偏光顕微鏡によるクロスニコル観察結果。

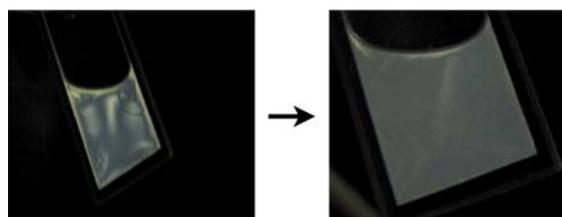


図 2 層状ペロブスカイト系ナノシートコロイド (0.4 wt%) が示す流動複屈折の観察結果。流動直後 (左) および数秒静置して緩和した後 (右) をクロスニコルで観察した。

### 3.2. ラポナイト/ $K_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 複合コロイドの構造解析

単独では明確な構造が同定されない希薄な  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシートコロイドおよびラポナイトナノシートコロイドを混合することで、あらたな液晶構造が形成されることが明らかとなった。

1wt.%の  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート単独のコロイドは異方的な SAXS パターンを示すものの、ピークは全く確認されなかった(図 3a)。つまり位置秩序を持たないネマチック的な液晶相であることが示唆される。ところが、このコロイドに 0.1 wt.% のラポナイトナノシートを共存させた場合、底面間隔 61 nm のラメラ構造に帰属される複数のピークが現れた(図 3b)。ラポナイト濃度を 0.3、0.5、1.0 wt% と増加させると、底面間隔はそれぞれ 50 nm、49 nm、46 nm と減少した(図 3c-e)。

一方、ラポナイトコロイド濃度を 1.0 wt% に固定して、共存する  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート濃度を变化させる検討も行った。ラポナイト単独のコロイドは完全な等方相であり、SAXS プロファイルは等方的でピークは現れない。 $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート濃度が 0.1 wt% の場合も特徴的なピークは現れなかったが、プロファイル自体は異方的となった(図 4a)。 $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート濃度が 0.3 wt%、0.5 wt% の場合、底面間隔 41 nm のラメラ構造に帰属される複数のピークが出現した(図 4b,c)。さらに  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート濃度が 1.0 wt% まで増加すると、底面間隔は若干増加して 46 nm となった(図 4d)。

ラポナイトナノシートは約 30 nm と非常に小さく、液晶相の形成が困難である。したがって、観察されたラメラ構造はいずれの場合も  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシートの配向によって生じたものであると考えられる。ラポナイトが共存することによって系全体の自由体積の総和が減少し、 $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシートの液晶転移が誘起されたものと推測される。これまで、非常に高い濃度の  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート液晶にラポナイトを混合した場合に底面間隔が減少することを見いだしていたが<sup>11</sup>、今回のように、規則構造を持たないコロイド同士の混合によって新たな構造形成が誘起されることは、初めて見いだされた事実である。この結果は、ナノシートコロイドに基づいたより多彩な構造形成が可能であることを示す極めて重要な知見である。

### 3.3. フルオロヘクトライト/ $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}]$ 複合コロイドの光化学反応の検討

FHT/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  系複合コロイドにメチルビオローゲン(MV)をドーブした系の光化学挙動を検討したところ、既に報告した Laponite/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  系 [11, 12] と類似の光化学反応(長寿命のメチルビオ

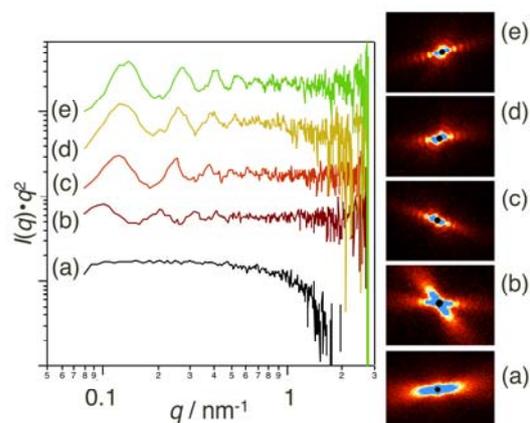


図 3 ラポナイトナノシート/ $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$  ナノシート混合コロイドの SAXS パターン。 $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$  濃度は 1.0 wt%。ラポナイト濃度は (a) 0、(b) 0.1、(c) 0.3、(d) 0.5 または (e) 1.0 wt%、

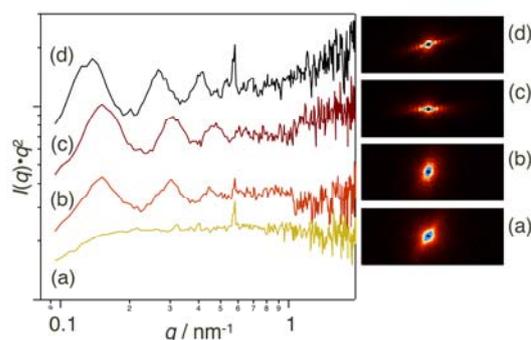


図 4 ラポナイトナノシート/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシート混合コロイドの SAXS パターン。ラポナイト濃度は 1.0 wt%。 $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  濃度は (a) 0.1、(b) 0.3、(c) 0.5 または (d) 1.0 wt%、

ロゲンジカチオンの生成)が確認され、また条件によってはラジカルがさらに長寿命化することが分かった。

光照射前後での複合コロイド ( $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}] = 1\text{g/L}$ 、 $[\text{Clay}] = 10\text{g/L}$ 、 $[\text{MV}^{2+}] = 0.1\text{mM}$ ) の紫外可視吸収スペクトルを図5に示す。光照射前はナノシートの光散乱に起因する左上がりの曲線のみが観察されたが、光照射後では550nm付近にメチルビオロゲンラジカルカチオン( $\text{MV}^+$ )ダイマーに帰属される吸収帯が現れた。一方フルオロヘクトライトの代わりにラポナイト用いた場合は  $\text{MV}^+$  モノマーが生成することが既に分かっている。粘土鉱物の種類(粒子径や層電荷密度などが影響していると思われる)によって、種々の有機色素の吸着状態・会合状態が変化することが知られており、本系ラジカルカチオンの場合もそのような影響を受けているものと推測される。

生成する  $\text{MV}^+$  の量やその寿命は、粘土濃度や用いる粘土の種類によって変化した。吸収スペクトルの時分割測定データから  $\text{MV}^+$  の最大生成量( $[\text{MV}^+]_{\text{max}}$ )と寿命( $\tau_d$ )を評価し、まとめたものが表1である。フルオロヘクトライト系では、ラポナイト系に比べて寿命は長いが、最大生成量は小さくなっている。

このように、フルオロヘクトライトを用いた場合でも、類似の光化学挙動を示すことが分かった。フルオロヘクトライトはラポナイトとは異なって液晶性を有するため、光反応の進行に伴う構造変化に関する検討を行う際に、より詳細な議論が可能になるものと期待される。

#### 4. まとめ

半導体性の層状ペロブスカイト化合物である  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を出発物質として、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートが水に分散した新しい半導体ナノシート液晶の合成に成功した。また、単独では明確な構造が同定されない希薄な  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  ナノシートコロイドおよびラポナイトナノシートコロイドを混合した際に、新たな液晶構造が形成されることを明らかにした。さらにフルオロヘクトライト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  複合コロイドにおいてラポナイト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$  系と類似の光化学反応(長寿命のメチルビオロゲンジカチオンの生成)が確認された。今回得られた成果を踏まえて、複合コロイド系の光反応について中性子小角散乱等を用いた詳細な検討を行っていけば、ナノシートに関する基礎的に重要な知見が得られるばかりでなく、光エネルギー変換・貯蔵、光メカニカル素子などへの具体的な応用が開けてくるものと期待される。

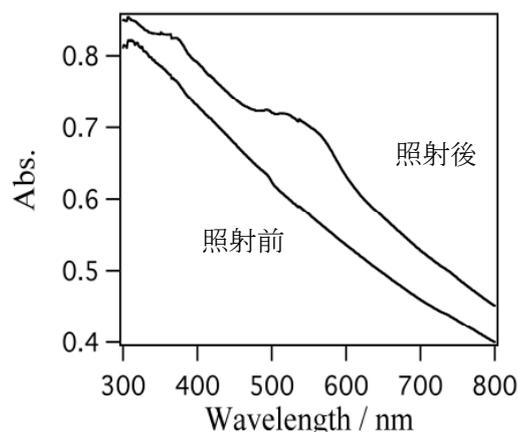


図5 メチルビオローゲン/フルオロヘクトライト/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$ 複合コロイドに光照射したときの紫外可視吸収スペクトルの変化。各成分の濃度は  $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}] = 1\text{g/L}$ 、 $[\text{FH}] = 10\text{g/L}$ 、 $[\text{MV}^{2+}] = 0.1\text{mM}$ 。

表1 メチルビオローゲン/粘土鉱物/ $\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{4-}$ 複合コロイドにおける光化学反応結果。FHはフルオロヘクトライト系、Lapoはラポナイト系を示す。

	[Clay] / $\text{gL}^{-1}$	$[\text{MV}^+]_{\text{max}}$ / mM	$\tau_g$ / h	$\tau_d$ / h	生成物
FH	5	0.0072	0.87	9.7	ダイマー
	10	0.0028	1.7	19	
	20	0.0011	0.52	13	
Lapo	5	0.069	0.5	10	モノマー
	10	0.066	0.3	11	
	20	0.020	0.2	8	

## 5. 謝辞

小角X線散乱測定では、物質材料研究機構の山内悠輔博士にご協力頂きました。また、日本原子力研究機構先端基礎研究センターの山口大輔博士、元川竜平博士、熊田貴之博士、小泉智博士には研究に関する助言と支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。

## 6. 参考文献

- [1] Sasaki, T.; Watanabe, M.; Hashizume, H.; Yamada, H.; Nakazawa, H., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 8329-8335.
- [2] Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K., *Chem. Commun.* 2002, 2378-2379.
- [3] Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M., *J. Mater. Chem.* 2004, *14*, 165-170.
- [4] Kaschak, D. M.; Lean, J. T.; Waraksa, C. C.; Saupe, G. B.; Usami, H.; Mallouk, T. E., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 3435-3445.
- [5] Sasaki, T.; Nakano, S.; Yamauchi, S.; Watanabe, M., *Chem. Mater.* 1997, *9*, 602-608.
- [6] Saupe, G. B.; Waraksa, C. C.; Kim, H.-N.; Han, Y. J.; Kaschak, D. M.; Skinner, D. M.; Mallouk, T. E., *Chem. Mater.* 2000, *12*, 1556-1562.
- [7] Miyamoto, N.; Nakato, T., *Adv. Mater.* 2002, *14* (18), 1267-1270.
- \*[8] 中戸晃之; 宮元展義, 粘土コロイドが形成する液晶とゲル. *機能性粘土素材の最新動向*, 小川誠 編, シーエムシー出版: 2010; pp 299-314.
- \*[9] 中戸晃之; 宮元展義, *液晶* 2010, *14* (2), 108-117.
- \*[10] Nakato, T.; Miyamoto, N., *Materials* 2009, *2*, 1734-1761.
- [11] Miyamoto, N.; Yamada, Y.; Koizumi, S.; Nakato, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 4123-4127
- \*[12] Nakato, T.; Yamada, Y.; Miyamoto, N., *J. Phys. Chem. B* 2009, *113*, 1323-1331.
- \*[13] Miyamoto, N.; Iijima, H.; Hirokazu, O.; Yamauchi, Y., *Chem. Commun.* 2010, in press.
- [14] Miyamoto, N.; Nakato, T., *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 6152-6159.
- [15] Nakato, T.; Yamashita, Y.; Kuroda, K., *Thin Solid Films* 2006, *495* (495), 24-28.
- [16] Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A., *Chem. Commun.* 2004, 78-79.

\*本黎明研究の成果について公表した論文

## 4. 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

マイクロ化学チップを利用した超臨界二酸化炭素/水間の分配挙動測定法の開発を行った。マイクロ化学チップ内の圧力と温度を制御でき、12 MPa の圧力まで耐えられる装置を作成した。マイクロ化学チップの超臨界二酸化炭素相側の流路に疎水性処理を施すことにより、接触時間が比較的長い(0.58 秒)状態で、二相層流を形成することに成功した。本装置を用い、圧力 10 MPa、温度 45 °C の条件化で  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の超臨界二酸化炭素相から水相への分配挙動を測定した。流速を遅くし超臨界二酸化炭素相と水相の接触時間を長くすることで水相に分配される  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の濃度が高くなった。本方法が、超臨界二酸化炭素/水間の分配挙動測定法として利用可能であることを示した。

Measuring method of the distribution behavior between supercritical carbon dioxide and water by a microchip was developed. This method allows us to control pressure and temperature and withstand pressure up to 12 MPa in the microchip. Surface modification of the microchannel by dichlorodimethylsilane induced spontaneous phase separation of the supercritical carbon dioxide and aqueous phases in the microchip. Maximum contact time of the aqueous phase to the supercritical carbon dioxide phase was obtained as 0.58 seconds. In this method, the distribution behavior of  $\text{Co}(\text{acac})_3$  between supercritical carbon dioxide and water was measured at 10 MPa and 45 °C. Enhancement of the concentration of  $\text{Co}(\text{acac})_3$  distributed into the aqueous phase was observed by lengthening the contact time of both phases. It was demonstrated that the method developed in this study could be used to measure the distribution behavior between supercritical carbon dioxide and water.

#### 1. 研究目的

近年、中国やインドなどの国々の経済発展に伴い、レアメタルの価格の高騰が起きている。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、レアメタルの安定供給の確立は重大なテーマである。使用済核燃料廃棄物中には様々なレアメタルが含まれていることから、これら廃棄物中からのレアメタル回収法の確立が模索されている。超臨界二酸化炭素抽出法は、環境に優しい抽出法として注目されている。特に原子力分野において、二次的放射性廃棄物を生み出さないことから、放射性廃棄物中のレアメタル回収法としての検討が行われている [1]。超臨界二酸化炭素抽出に関する研究は、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。超臨界二酸化炭素抽出法の更なる発展のためには、抽出速度や抽出機構などの基礎的研究の蓄積が必要である。

近年、マイクロ化学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 $\mu\text{m}$ の流路を反応場として利用することで、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化学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、マイクロ化学チップを超臨界二酸化炭素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、超臨界二酸化炭素/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、より詳細に超臨界二酸化炭素抽出機構を解明できるようになると考えられる。しかしながら、マイクロ化学チップやチップと流路の接続部の耐圧性やチップ流路内の圧力や温制御の困難さのためにマイクロ化学チップを利用した超臨界二酸化炭素抽出法の研究はこれまでに行われていない。

本研究において、我々は、マイクロ化学チップを利用した超臨界二酸化炭素/水間の分配挙動測定装置の開発を行い、本装置の超臨界二酸化炭素抽出法に関する基礎的研究の手法としての可能性について検討を行った。

## 2. 研究内容

### 2.1. 試薬

ガラス表面のシラン処理剤に用いたジクロロジメチルシラン(純 98%以上、東京化成工業株式会社)は購入してそのまま用いた。トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III) ( $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、特級、同仁化学)は、昇華生成して用いた。二酸化炭素は、純度 99.995%以上 (太陽日酸株式会社)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。

### 2.2. マイクロ化学チップにおける超臨界二酸化炭素/水間の分配挙動測定

マイクロ化学チップにおける超臨界二酸化炭素/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。マイクロ化学チップはスタンダードマイクロ化学チップ(ICC-DY15G、寸法 70 x 30 x 1.4 mm、マイクロ化学技研)を用いた。マイクロ化学チップは、2つの分岐点と1つの合流部をもつダブル Y の形状の流路をもち、チップ合流部分(図 1 の点線マル部分)の長さは 120 mm、合流部流路幅は 160  $\mu\text{m}$  でガラス製である。また、流路中央部はガイド構造を有しており、このガイドは二相の分離を促進する働きをしている。

マイクロ化学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。マイクロ化学チップへの送液には、シリンジポンプ(ISCO MODEL 100DX)を用いた。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ を溶解した超臨界二酸化炭素相の送液は、マイクロ化学チップとシリンジポンプの間に取り付けられたステンレス鋼製の耐圧フローセル(日

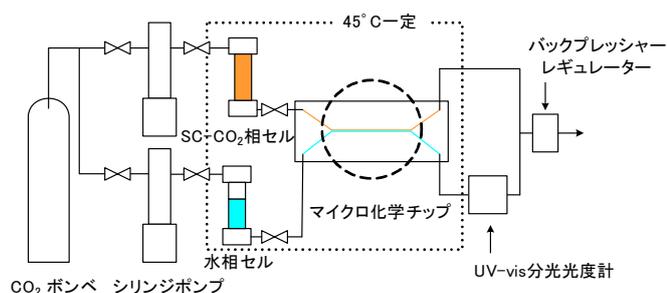


図 1 : マイクロ化学チップ超臨界二酸化炭素/水間分配挙動測定装置

本分光株式会社、容量 10 ml)に既知量の  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を加え、超臨界二酸化炭素に溶解させた後に、シリンジポンプで加圧した二酸化炭素を送り、押し出すことで達成した。水相の送液も同様に行った。超臨界二酸化炭素相から水相に分配された  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の濃度測定には、マイクロ化学チップの水相側出口付近に取り付けたマルチチャンネル可視紫外分光器 MD-2015(日本分光株式会社)を用いた。セルには光路長 0.5 cm の耐圧製フローセルを用いた。マイクロ化学チップの温度調整は温調ステージ MATS-555R0(東海ヒット株式会社)と熱伝導シート(アスカ電子株式会社)を用いて行った。マイクロ化学チップの観察は、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。マイクロ化学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。流路には 1/16 インチの PEEK 製またはステンレス鋼製のチューブを用いた。流路での温度低下を防ぐため流路にはリボンヒーターを撒きつけ温度を 45 °C に保った。圧力や流速などを変えて、マイクロ化学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。

### 2.3. マイクロ化学チップ流路のシラン処理

マイクロ化学チップの超臨界二酸化炭素側流路の疎水性を高めるためにシラン処理を行った[4]。流路を 0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液と水で洗浄後、流路に Air ガスを吹き付けて乾燥させた。その後、110 °C のオーブンで 1 時間乾燥し、チップ内の水分を完全に除去した。水相側流路に脱水トルエン、超臨界二酸化炭素相側流路に 1 wt% ジクロロジメチルシラントルエン溶液を  $30 \mu\text{l min}^{-1}$  の流速でマイクロシリンジポンプを用い 30 分間送液した。その後、脱水トルエン、脱水メタノールの順でチップ内を洗浄した。Air ガスで乾燥した後、110 °C のオーブンで 1 時間乾燥させた。

## 3. 研究結果

### 3.1. マイクロ化学チップにおける超臨界二酸化炭素/水二相流形成の検討

マイクロ化学チップを用いた超臨界二酸化炭素/水間の化学種の分配挙動測定を行う装置を作成するためには、以下の項目について克服しなければならない。1) 二酸化炭素の臨界圧力(7.4 MPa)以上のマイクロ化学チップの圧力耐性及び系内の圧力制御、2) マイクロ化学チップ流路内の温度制御、3) マイクロ化学チップ合流部において  $\text{Co}(\text{acac})_3$  が分配するのに十分な接触時間を有した状態での超臨界二酸化炭素/水相の二相層流形成。

まず初めにマイクロ化学チップの圧力耐性に関して検討した。市販のマイクロ化学チップを高圧用チップホルダーに固定した。PEEK 製チューブをホルダーに接続し、加圧した二酸化炭素をマイクロ化学チップに送ったところ、8 - 12 MPa の間で圧力負荷によるチップの破損は起こらなかった。また、シリンジポンプとバックプレッシャーレギュレーターに表示された圧力の値が同じであったことから系内の圧力は一定に保たれていることが分かった。圧力を 12 MPa より高くするとチップホルダーと接続したチューブが外れてしまう現象が度々起こった。従って、今後の実験は臨界圧力よりも十分高く、チューブが外れる心配のない 10 MPa の圧力で行うことにした。

マイクロ化学チップの温度制御は、既に上述したように温調ステージと熱伝導シートを用いて行った。マイクロ化学チップをホルダーに固定するとホルダーによりチップの下に隙間ができてしまい温調ステージによりチップの温度を制御するできなかつた。温調ステージとマイクロ化学チップの間に熱伝導シートを敷き詰めて、温調ステージの熱がチップに伝わるようにした。非接触赤外線放射温度計でマイクロ化学チップ表面を測定したところ  $45 \pm 0.2^\circ\text{C}$  の範囲で温度を一定に保てることを確認した。

最後にマイクロ化学チップ合流部にて二相層流が形成される条件を検討した。超臨界二酸化炭素の流速を  $739 \mu\text{l min}^{-1}$ 、水相の流速を  $246 \mu\text{l min}^{-1}$  で流したところチップ合流部に二相層流が形成さ

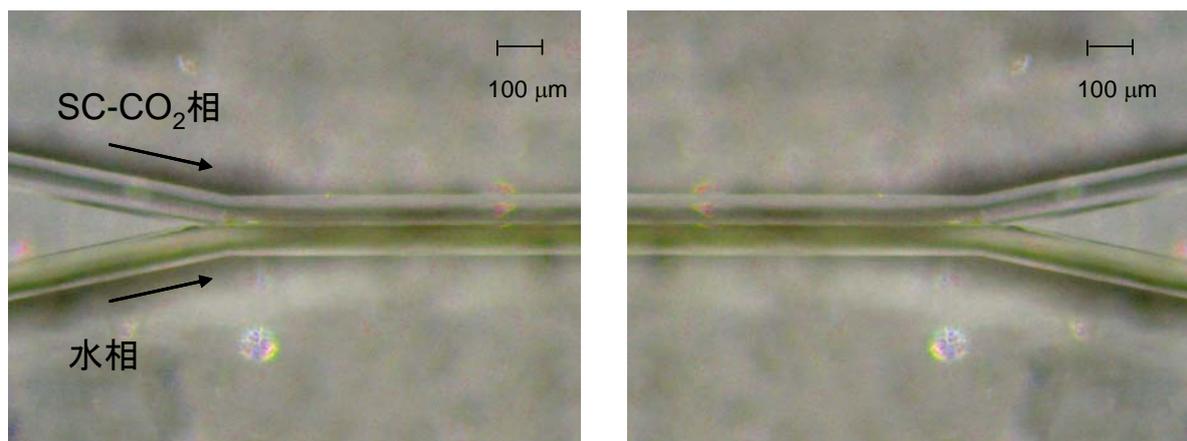


図 2：マイクロ化学チップ導入部及び分岐部における超臨界二酸化炭素相と水相の流れの顕微鏡画像

圧力 10 MPa、温度 45 °C、流速：超臨界二酸化炭素相 111  $\mu\text{l min}^{-1}$ 、水相 74  $\mu\text{l min}^{-1}$

れたが、流速を下げると層流が乱れてしまった。水相が超臨界二酸化炭素相に接触する最長時間は約 0.05 s であり、化学種の分配挙動を測定するための十分な接触時間を得ることができなかった。合流部での層流を安定化させるために超臨界二酸化炭素相側流路をシラン処理したマイクロ化学チップを用いて再度検討を行った。シラン処理を施したマイクロ化学チップを用いたところ、図 2 に示すように超臨界二酸化炭素の流速を 73.9  $\mu\text{l min}^{-1}$ 、水相の流速を 36.9  $\mu\text{l min}^{-1}$  において安定した二相層流を形成できた。図 2 の水相に色がついているのは、相分離をわかりやすいようにするために水溶性ポルフィリンを溶解させたためである。このときの水相の超臨界二酸化炭素相に対する接触時間は、0.58 s である。これ以上流速を遅くすると層流が乱れてしまった。この原因としては、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脈流が生じてしまった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、きれいな層流が形成され、より遅い流速での実験が可能になると考えている。分配挙動を測定するのに十分な接触時間が実現したと考え、本実験装置を用いて  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の超臨界二酸化炭素相から水相への分配挙動を測定した。

### 3.2. マイクロ化学チップを用いた $\text{Co}(\text{acac})_3$ の超臨界二酸化炭素/水間分配挙動測定

マイクロ化学チップの超臨界二酸化炭素相流路側の手前に取り付けた耐圧製フローセル(10 ml)に  $\text{Co}(\text{acac})_3$  を溶解したメタノールを 100  $\mu\text{l}$  添加した。フローセルに超臨界二酸化炭素を送り込み、 $\text{Co}(\text{acac})_3$  を超臨界二酸化炭素に溶解させた。 $\text{Co}(\text{acac})_3$  の濃度は  $2.75 \times 10^{-5} \text{ M}$  とした。 $\text{Co}(\text{acac})_3$  を溶解した超臨界二酸化炭素相と水相をマイクロ化学チップに送液し、超臨界二酸化炭素相から水相に分配した  $\text{Co}(\text{acac})_3$  をマルチチャンネル可視紫外分光器で検出した。図 3 は、マイクロ化学チ

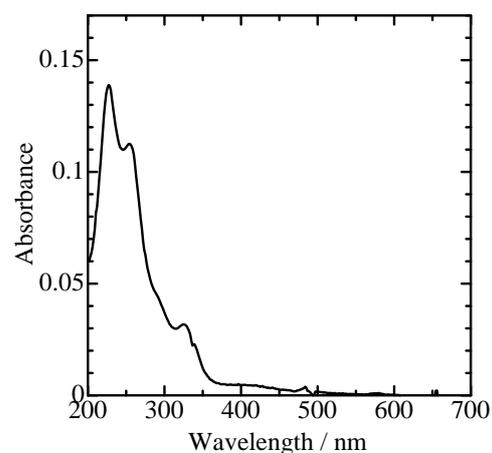


図 3：マイクロ化学チップ内で超臨界二酸化炭素相と接触後の水相から得られた吸収スペクトル

圧力 10 MPa、温度 45 °C、接触時間 0.58 s

チップ合流部で超臨界二酸化炭素と接触し、分離された水相から得られた吸収スペクトルである。スペクトルの形状より、得られたスペクトルは超臨界二酸化炭素相から水相に分配した  $\text{Co}(\text{acac})_3$  によるものであることが分かった。 $\text{Co}(\text{acac})_3$  の 324 nm のモル吸光係数  $7.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用い水相に分配された  $\text{Co}(\text{acac})_3$  濃度を計算した。また、得られた結果より式(1)を用い分配比  $D$  を算出した。

表 1 それぞれの流速条件で得られた接触後の水相の  $\text{Co}(\text{acac})_3$  濃度と分配比

Flow rate / $\mu\text{l min}^{-1}$		Contact time / s	$[\text{Co}(\text{acac})_3]_{\text{w}} / 10^{-5} \text{ M}$	log $D$
$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$			
111	74	0.54	0.23	1.05
74	37	1.08	1.01	0.35

$$D = \frac{[\text{Co}(\text{acac})_3]_{\text{CO}_2, \text{init}} - [\text{Co}(\text{acac})_3]_{\text{w}} (v_{\text{w}} / v_{\text{CO}_2})}{[\text{Co}(\text{acac})_3]_{\text{w}}} \quad (1)$$

ここで、 $[\text{Co}(\text{acac})_3]_{\text{CO}_2, \text{init}}$  と  $[\text{Co}(\text{acac})_3]_{\text{w}}$  はそれぞれ  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の超臨界二酸化炭素相中の初濃度と測定された水相中の濃度を示す。また、 $v_{\text{w}}$  と  $v_{\text{CO}_2}$  はそれぞれ水相と超臨界二酸化炭素相の流速を示す。2つの流速条件で得られた結果を表 1 に示す。流速が遅い系でより水相への  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の分配が確認された。これは、水相が超臨界二酸化炭素相に対する接触時間が長くなったためであると説明できる。平衡状態における  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の 10 MPa、45 °C の超臨界二酸化炭素と水間の分配比  $D$  は  $10^{-1.2}$  である。測定で得られた分配比の値は、平衡時の値よりも大きい。従って、本研究では、平衡に達する前の分配挙動の初期段階を測定していると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、マイクロ化学チップを利用した超臨界二酸化炭素/水間の分配挙動測定装置の開発を行った。マイクロ化学チップの合流部に超臨界二酸化炭素/水の二相層流を形成することに初めて成功した。また、本方法を用いて  $\text{Co}(\text{acac})_3$  の超臨界二酸化炭素相から水相への分配挙動を測定することに成功した。これまで測定困難であった比較的早い超臨界二酸化炭素/水間の抽出速度測定への適用も可能であり、超臨界二酸化炭素抽出法の実用化に関する基礎研究への貢献が期待できる。現時点では、接触時間が 0.58 s となる流速より遅くすると脈流のため二相層流が乱れてしまう問題がある。より遅い流速でマイクロ化学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。

#### 5. 参考文献

- [1] G. R. Choppin, *Solvent Extr. Res. Devel. Jpn.*, **12** (2005) 1-10.
- [2] 渡慶次, 内山, スリヤドネフ, 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] T. Maruyama, H. Matsushita, J. Uchida, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, *Anal. Chem.*, **76** (2004) 4495-4500.

## 5. 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

鶴飼 正敏<sup>1</sup>、住谷 亮輔<sup>1</sup>、安廣 哲<sup>1</sup>、横谷 明德<sup>2</sup>、藤井 健太郎<sup>2</sup>、斎藤 祐児<sup>3</sup>  
Masatoshi Ukai<sup>1</sup>, Ryosuke Sumiya<sup>1</sup>, Satoshi Yasuhiro<sup>1</sup>,  
Akinari Yokoya<sup>2</sup>, Kentaro Fujii<sup>2</sup>, and Yuji Saitoh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東京農工大学 大学院工学府

Department of Applied Physics, Tokyo University of Agriculture and Technology

<sup>2</sup>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

<sup>3</sup>日本原子力研究開発機構 放射光科学研究ユニット

Synchrotron Radiation Research Unit, 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的确立を目的とし、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、ほぼ安定した測定法が確立し、二次イオン質量分析法についても制御・計測系を含む開発を進めることができた。

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 ambient vapor pressure for liquid beam samples has been successfully developed. A “reflectron”-type time-of flight mass spectrometer for secondary ion mass spectrometry from a liquid sample has also been 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の放射線損傷に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的手法を開拓する。鶴飼らは、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方法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、鶴飼らの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SPring-8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、 $10^2$ Pa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中に発生させ、シンクロト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追跡する研究法の開発である。本課題はH20年度黎明研究課題の継続であるが、すでにH20年度において前駆的成果が得られている。すなわち、A) SPring-8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、電子分光器の焼き出しを行いながら測定できるように改造し、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て、液体試料に対する光電子分光実験を安定して行える装置がほぼ確立した[3-5]。また、B)東京農工大学にてリフレクトロン型往復飛行時間（TOF）質量分析計の立ち上げを行った。これらを発展させてH21年度には以下のとおり実施した。

A') SPring-8における放射光電子分光実験を、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次元光電子スペクトル測定へと発展させて確立するためには、限られた実験時間を効率的に運用して膨大なデータの蓄積を可能にすることもソフト面の重要な課題である。しかし、BL23SUビームラインでの実験は、本課題実験以外、すべて超高真空が担保される必要があるため、本実験実施後にビームラインを速やかに超高真空に復帰させる後処理のために深刻な実験時間のロスがあった。

そこで実験時のみ液体分子線・光電子分光装置をビームラインに設置し、実験終了後は直ちに退避するための移動機構を建設した。これにより後処理を実験時間外で行うことが可能となり大幅なロスの軽減を行った。これにより後処理までを含めた実験では利用することを断念していた短期間の実験時間にも対応できるようになった。あわせて、BL23SUのビームラインの液体分子線分光実験に特化した高輝度化調整と、放射光ビームラインの分光器の出射波長（励起エネルギー）と連動した光電子分光器の運転のためのソフトウェアを開発により効率化をはかっている。

B') 一方の液体分子線試料に対するリフレクトロンTOF質量分析法の確立のために、高蒸気圧雰囲気下で、かつ、高密度の液体分子線試料に対して効率的なイオン生成が行えるように質量分析計イオン源を改造するとともに、イオン引き込みのための高精度・高速パルス化高圧電源の設計・製作、ならびに真空系の強化を行った。

C') さらに、本研究は、液相分子の放射線初期過程の情報を上記により開発した光電子分光実験と質量分析にて取得するための分光法を開発するものであり、水溶液ヌクレオチドを試料とした測

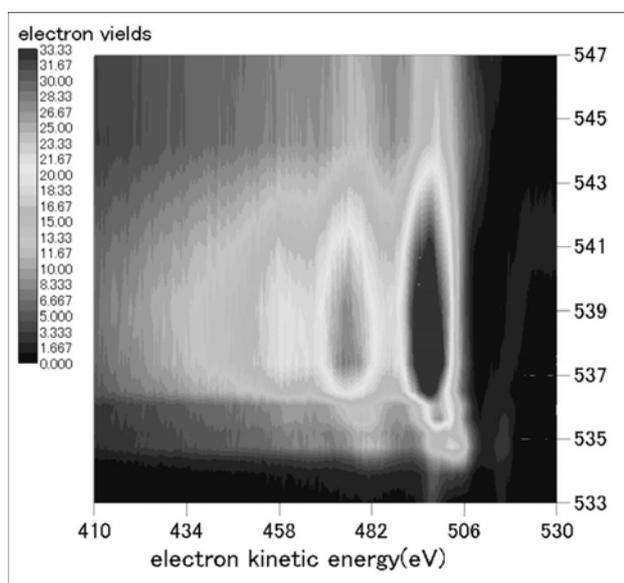


図1 酸素のK殻吸収端近傍での水の二次元光電子・オージェ電子スペクトル

定に発展させる計画である。このための準備として、窒素元素 X 線吸収端近傍における吸収スペクトルを精査してヌクレオチドに特有の電子状態の存在を見出した。

#### 4. まとめ

本課題の成果として、酸素のK殻吸収端近傍において行った液体の水のオージェ電子分光の成果を論文発表するとともに[6]、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次元光電子分光についての予備的な結果にもとづく研究提案を、第11回電子分光と電子構造に関する国際会議にて行った[7]。また、リフレクトロン質量器の開発の進展状況について原子衝突研究協会年會にて報告した[8]。窒素元素X線吸収端近傍におけるヌクレオチドに特有の新しい内殻励起状態について論文発表した[9]。

以上、本黎明研究課題を通じて、高圧力雰囲気下にある液体分子線試料に対するシンクロトロン放射光を用いた光電子分光実験ならびに2次元光電子スペクトル測定法、そして、液体分子線試料に対するリフレクトロンTOF質量分析計を開発した。本分光法により、生体分子に対する、放射線初期励起という物理的現象と、損傷の定着（あるいは、その場回避）という化学的過程とを連関してとらえることができるような新規の生物物理学的研究を進展させていきたいと考えている。

#### 5. 参考文献

- [1] X-ray absorption spectra near the nitrogen *K*-edge for nucleotides in water solutions, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, and Y. Saitoh, 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV15), (2007, Berlin), *Selected Oral Presentation in Life Science*.
- [2] X-ray absorption spectrum for guanosine-5'-monophosphate in water solution in the vicinity of the nitrogen *K*-edge observed in free liquid jet in vacuum, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, and Y. Saitoh, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 1265 (2008).
- [3] Synchrotron Radiation Photoelectron Study for Primary Radiation Effects in Bio-solutions: Electron Spectra for Liquid Water and Absorption Spectra for Nucleotides in the Soft X-ray Region, M. Ukai, A. Yokoya, Y. Nonaka, K. Fujii, and Y. Saitoh, The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, (Tokyo, September, 2008)
- [4] 液体分子線光電子分光法による酸素 K 殻吸収端近傍における水の光電子スペクトル, 野中裕介, 横谷明德, 藤井健太郎, 斎藤祐児, 鶴飼正敏, 第 51 回放射線化学討論会 (2008, 11 月, つくば)
- [5] 水液体分子線に対する O *K*-殻吸収端近傍での光電子分光, 鶴飼正敏, 横谷明德, 野中裕介, 藤井健太郎, 斎藤祐児, 第 22 回日本放射光学会年會・放射光科学合同シンポジウム (2009 年 1 月, 東京)
- [6] Synchrotron radiation photoelectron studies for primary radiation effects using a liquid water jet in vacuum: total and partial photoelectron yields for liquid water near the oxygen *K*-edge, M. Ukai, A. Yokoya, Y. Nonaka, K. Fujii, and Y. Saitoh, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 1202 (2009).
- [7] Synchrotron radiation photoelectron studies for primary radiation effects in bio-solutions: Two dimensional electron spectra for liquid water in the soft X-ray region, M. Ukai, Y. Nonaka, R. Sumiya, S. Yasuhiro, A. Yokoya, K. Fujii, and Y. Saitoh, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICES-11), (Nara, October, 2009).
- [8] 生体溶液試料に対する二次イオン質量分析法の開発, 住谷亮輔, 安廣哲, 野中裕介, 鶴飼正敏, 横谷明德, 藤井健太郎, 原子衝突研究協会第 34 回年會 (2009 年 8 月, 東京).
- [9] X-ray absorption spectra of nucleotides (AMP, GMP, and CMP) in liquid water solutions near the nitrogen *K*-edge, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, and Y. Saitoh, *Chem. Phys. Lett.*, **495**, 90 (2010).

## 6. 二酸化アクチノイドのテンプレート低温水熱合成と物性化学的検討

## Hydrothermal Synthesis of Actinide Dioxide at Low Temperature and Their Physicochemical Studies

山村 朝雄、李 徳新、本間 佳哉

Tomoo Yamamura, Dexin Li, Yoshiya Homma

東北大学金属材料研究所

Institute for Materials Research, Tohoku University

## 概要

U(IV)溶液にアルデヒドを作用させると、60°C までの低温で  $\text{UO}_{2+x}$  の水熱合成が進行することが判明した。低温での  $\text{UO}_{2+x}$  生成物は、大きな不定比性  $x$  と有機物の取り込みを示し、 $\text{UO}_{2.1}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_{2.5})$  のような組成を与えた。帯磁率の測定より、アセトアルデヒドを添加剤としたとき、450°C ( $x \sim 0.06$ ) では常磁性  $\text{U}^{5+}$  の寄与、140°C ( $x \sim 0.12$ ) で反磁性  $\text{U}^{6+}$  の寄与を示した。このような新たな二酸化アクチノイドの調製法と物性化学制御は、核燃料製造法としての新たな発展のみならず、無機-有機ハイブリッド物質の可能性の観点から大変興味深い。

Hydrothermal synthesis of  $\text{UO}_{2+x}$  was found to proceed at least at 60 °C when a certain type of aldehyde is added to U(IV) solution. The product of  $\text{UO}_{2+x}$  obtained at low temperatures shows a larger value of non-stoichiometry  $x$  and also an inclusion of organic components: the component was found as  $\text{UO}_{2.1}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_{2.5})$  for cyclohexylaldehyde as additive. From the susceptibility measurements, the product obtained at 450 °C ( $x \sim 0.06$ ) shows a contribution of paramagnetic  $\text{U}^{5+}$ , in contrast to that obtained at 140 °C ( $x \sim 0.12$ ) shows a contribution of diamagnetic  $\text{U}^{6+}$ . The low-temperature hydrothermal synthesis with aldehyde will motivate us to a new challenge not only for a new fabrication method of the nuclear fuel, but also for a preparation method of inorganic-organic hybrid materials.

## 1. 研究目的

二酸化ウラン ( $\text{UO}_2$ ) を核燃料に用いるには、酸化物の結晶形、粒径、O/U 比の制御を行うことが必要であり、従来法ではADU法や  $\text{UO}_3$  から  $\text{UO}_2$  への還元を含む一連の多段階のプロセスが用いられる。この従来法や、新たに研究されたゾルゲル法と比べて、超臨界水熱合成法は簡便、安価なプロセスで結晶形、結晶サイズを制御可能という利点があることを報告した(文科省原子力システム研究開発事業、超臨界水利用 MOX 燃料リサイクルと材料健全性に関する技術開発、山村朝雄、2007-2009 年度)。しかし、超臨界水は 347°C-226 気圧以上の温度-圧力であり、金属材料

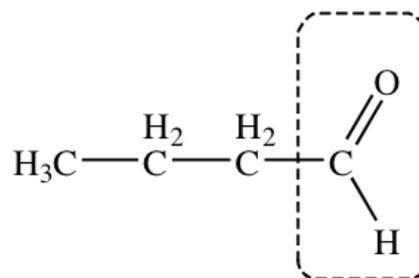


図 1 プロピオンアルデヒド。点線枠内がアルデヒドの特性基であるホルミル基 (CHO)

の腐食、高压容器中での高放射性物質の安全対策、高压ガス保安法等、実用化へのハードルが残っている。

再処理溶液中にあるウラン6価の硝酸ウラニルからの  $UO_2$  の生成には超臨界水とエタノールの添加が必要である (図2、”>390°C, Ethanol”)。地球化学的な物質生成の模倣より始まった水熱合成は比較的低温で物質合成できることが特徴である。実際、セリウム3価イオンから蛍石型  $CeO_2$  の反応が 160°C でも進行する [2]

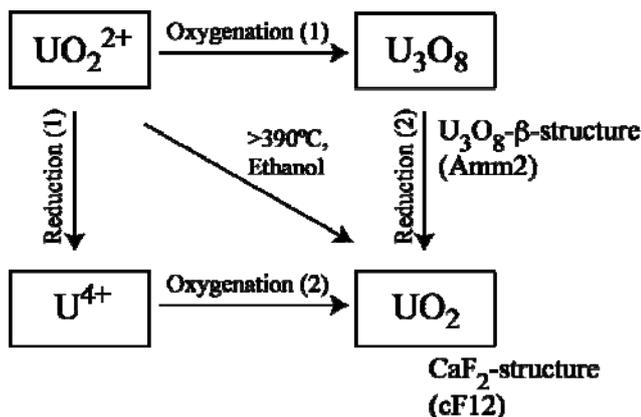


図2 ウランの水熱合成に対して提案された反応機構 [2]

[1]。最近の著者らの研究の結果、 $UO_2$  の水熱合成これ自体には超臨界条件を必要としないことが判明した [2]。酸化還元を伴わないウラン4価イオンに対してプロピオンアルデヒド (図1) を添加剤として作用させることにより、100°C までの低温の条件で  $UO_2$  結晶の低温水熱合成が可能であることを著者らは見いだした (図2、Oxygenation(2))。さらに低温でも本反応が進行する可能性がある。

このようなプロピオンアルデヒドの役割は解明されていない。添加剤なしでは6価に酸化された  $UO_2$  が生じる。アルデヒドよりも強い還元剤としてアルコールを加えても酸化物は進行しない。水熱合成結晶化において、有機化学種の添加により、興味深い構造を有する新しい材料が合成できることは広く知られている [3, 4]。プロピオンアルデヒドは、 $U^{4+} \rightarrow UO_2$  の酸化物化を進行させる触媒であるだけでなく、アモルファスでなく結晶を低温・短時間で形成するためのテンプレートと考えることができよう。

本研究では、二酸化アクチノイド純良結晶の調製をマイルドな条件で行うことが期待できる、結晶形成テンプレートを用いる低温水熱合成法の開発を行い、得られた結晶の物性化学的検討を行う。酸化物生成の反応機構の解明のみならず、原子炉用 MOX 燃料製造法の開発の観点からも重要な研究である。本研究では、特に、テンプレート有機物の有する生成物の構造と物性の制御能力に着目する。以上のことから、本研究の目的は、テンプレート候補の種々のアルデヒドを添加し、種々の温度・圧力における生成物を結晶学的、磁気物理的観点から検討を行うことである。

## 2. 研究内容

研究の内容は3項の研究結果と対応させて記述する。

3-1 項 (水熱合成) では、表1に示すように、(A) アルデヒドではない参照グループ、(B) 非芳香族アルデ

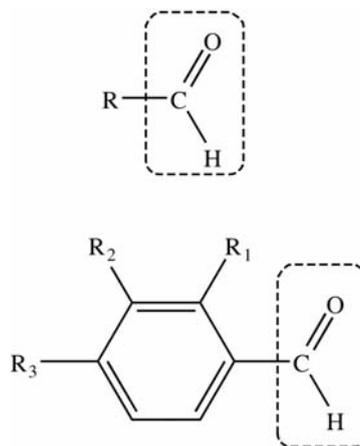


図3 本研究で検討したアルデヒド類 (上: 非芳香族アルデヒド、表1のB1~B5。下: 芳香族アルデヒド、表1のC1~C5)。置換基 (R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>) を表1のように様々に変化させたアルデヒドに着目した。

ヒド (図 3 上)、(C) 芳香族アルデヒド (図 3 下) について、代表的な反応条件 (温度 390°C、170°C など、反応時間 30 分間) で水熱合成反応を行った。生成粒子の性状を目視および走査型電子顕微鏡 (SEM) により確認した。粉末 X 線回折 (XRD) により二酸化アクチノイドの生成を確認し、有望な添加剤として 3 種類のアルデヒドを選定した。

表 1  $UO_{2+x}$  および  $ThO_2$  生成の温度条件の添加剤依存性

No.	Class	Name <sup>3)</sup>	Formula	Num. of C <sup>1)</sup>	Lowest temperature to give pure $AnO_{2+x}$ based on XRD /°C <sup>2)</sup>	
					U	Th
A1	Non	---	---	0	nc	200
A2		Methanol	CH <sub>3</sub> OH	1	450	170
A3	Alcohol	Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	2	450	≤170
A4		Ethylene glycol	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	2	300	≤200
A5	Ammonium salt, amine	Ammonium carbonate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	nc	≤170
A6		Hexylamine	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	6	450	≤170
B1		Acetaldehyde (AA)	R = CH <sub>3</sub>	2	100	200
B2		Propionaldehyde (PA)	R = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3	60	170
B3	Non-aromatic aldehydes	Butylaldehyde	R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4	>390	
B4		Cyclohexanecarbaldehyde (CA)	R = C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	7	80-100	200
B5		Citronellal	R = CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7	200-390	nd
C1		Salicylaldehyde	R <sub>1</sub> = OH, R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H	7	390	nd
C2		Benzaldehyde	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = R <sub>3</sub> = H	7	>390	nd
C3	Aromatic aldehydes	Telephthalic-aldehyde acid	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = H, R <sub>3</sub> = COOH	8	200-450	nd
C4		Vanillin	R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> = OCH <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> = OH	8	≤450	nd
C5		Piperonal	R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> = OCH <sub>2</sub> O	8	≤450	nd

<sup>1)</sup> Number of carbon atoms in additive molecule <sup>2)</sup> Italic value shows lower temperature between  $UO_{2+x}$  and  $ThO_2$ . nc: No Condition included in this study. Grayed condition indicates the condition below 100°C. <sup>3)</sup> Abbreviations are shown in parenthesis.

3-2 項 (生成物の同定) では、選定された 3 種類のアルデヒドに対して、種々の反応温度で水熱合成反応を行った。検討した反応温度は 450°C (36 MPa)、390°C (22 MPa)、300°C (8.6 MPa)、200°C (1.6 MPa)、170°C (0.8 MPa)、140°C (0.36 MPa)、100°C (0.10 MPa)、80°C (0.047 MPa)、60°C (0.020 MPa)、40°C (0.007 MPa) である (390°C 以上に対する圧力値は実測値のみ。300°C 以下は実測値および文献値 [5])。XRD により蛍石型構造を有する二酸化アクチノイドの生成を確認しながら、生成温度の下限を探索した。

XRD 測定結果に対するリートベルト解析により、蛍石構造のフレームワークについて格子定数の決定を行った。生成物に対する熱分析 (TGA) とともに、誘導結合プラズマ分光装置 (ICP) および CHN (炭素・水素・窒素) 元素分析装置による組成分析により  $UO_{2+x}$  の不定比性  $x$  の決定を行った。同時に、 $UO_2$  無機フレームワークにより取り込まれた有機物質の組成分析を行った。

3-3 項 (磁性の検討) では、生成物をゼロ磁場冷却 (ZFC) あるいは 0.5 T の磁場中での冷却 (FC)

において、2 K から 300 K の間で帯磁率  $\chi$  の測定を行った。この帯磁率曲線の常磁性領域について、修正キュリー・ワイス則 (MCW)

$$\chi = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{8m_{\text{FW}}(T - \Theta_{\text{P}})} + \chi_0 \quad (1)$$

による解析を行い、有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  (単位:  $\mu_{\text{B}}/\text{atom-U}$ )、ワイス温度  $\Theta_{\text{P}}$  (単位: K) を決定した。

3-4 項 (トリウムとの比較) としてアクチノイドにおけるウランとの比較として、水熱合成によるトリウム硝酸塩からの二酸化トリウムの生成条件の検討を行った。

3-5 項 (総合検討) として、本体系が反応性、同定、および磁性という物性化学の観点からの総合検討を行った。

### 3. 研究結果

#### 3.1. 水熱合成

水熱合成のための反応容器は、本体はハステロイ C-276 製、フタはインコネル製であり、シールには SUS316 製の厚み 1 mm の O-リングをそれぞれ作製して用いた。加熱には 150 W のカートリッジヒーター 5 本により反応温度 ( $T_{\text{proc}}$ ) まで昇温した (反応温度 450°C の場合に昇温に要する時間は約 25 分間)。30 分間反応温度を維持した後、ヒーターの加熱を止め、冷却水を循環するアルミ板を反応容器に密着することにより室温まで冷却し (同約 30 分間)、開封した。内容物を取り出し、遠心分離器により上澄みを分離し、固体を数回純水により洗浄したのち、真空乾燥を行った。生成物の目視と SEM の測定を行った。

表 1 には添加剤として用いた有機物と、この化学式、炭素数を示すとともに、XRD により  $\text{UO}_2$  や  $\text{ThO}_2$  の生成が確認された反応温度の下限値を示した。

非芳香族アルデヒドでは、鎖長が短いアセトアルデヒド (略称 AA、表 1 の B1)、プロピオンアルデヒド (略称 PA、表 1 の B2) では  $\text{UO}_2$  が生成するが、鎖長が長いブチルアルデヒド (B3) では生成しないことが判明した。また、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド (略称 CA、表 1 の B4) や、シトロネラル (B5) では  $\text{UO}_2$  が生成した。芳香族アルデヒドではいずれもタール状の有機物質や他のウラン酸化物の混入が見られた。

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアルデヒドは 200°C の反応で  $\text{UO}_2$  を生成したことから低温水熱合成に有望なアルデヒドとして選び、水熱合成可能な温度の検討を行った。

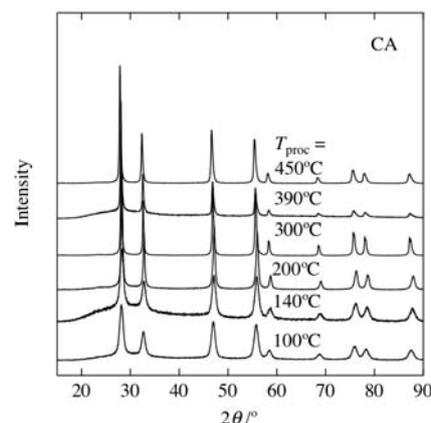


図 4 シクロヘキサンカルボキシアルデヒド (CA) 添加水熱合成で生成した  $\text{UO}_2$  の XRD (反応温度  $T_{\text{proc}}$ : 450°C ~ 100°C)

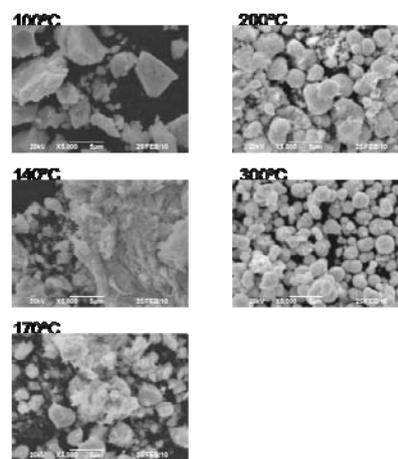


図 5 CA 添加水熱合成で得られた  $\text{UO}_2$  の SEM (5,000 倍、反応温度  $T_{\text{proc}}$  を写真右上に表示)

### 3.2. 生成物の同定

プロピオンアルデヒドに加えて、シクロヘキサンカルボキシアルデヒドを添加した場合でも 100°C までの低温で  $\text{UO}_2$  が生成した (図 4)。収率の点でもシクロヘキサンカルボキシアルデヒドの方が高い結果を示した。一方、反応温度が 170°C 以下になると明確な結晶の形を確認できなかった (図 5)。一方、プロピオンアルデヒドについては低温に至るまで結晶の形が維持された (図 6)。アルデヒドはアルコールがカルボン酸にまで酸化される間にある中間体であり、酸化剤としても還

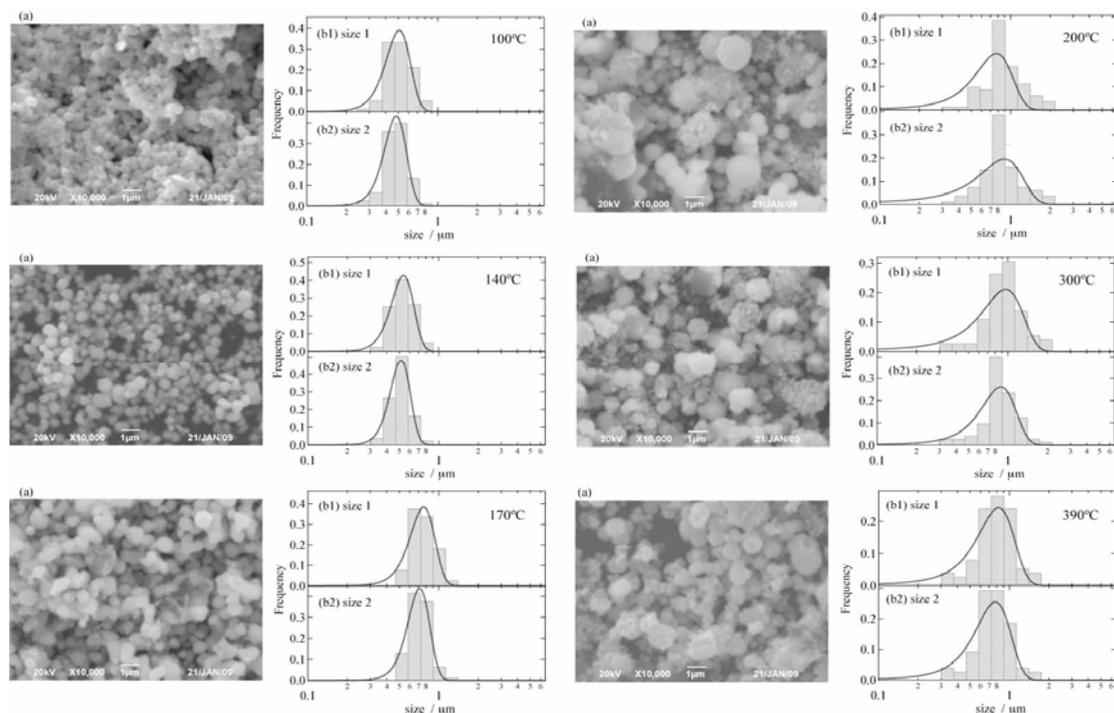


図 6 プロピオンアルデヒド (PA) の実験で得られた  $\text{UO}_2$  の SEM 画像 (5,000 倍) と粒径分布 (反応温度  $T_{\text{proc}}$  はヒストグラム中に示す)

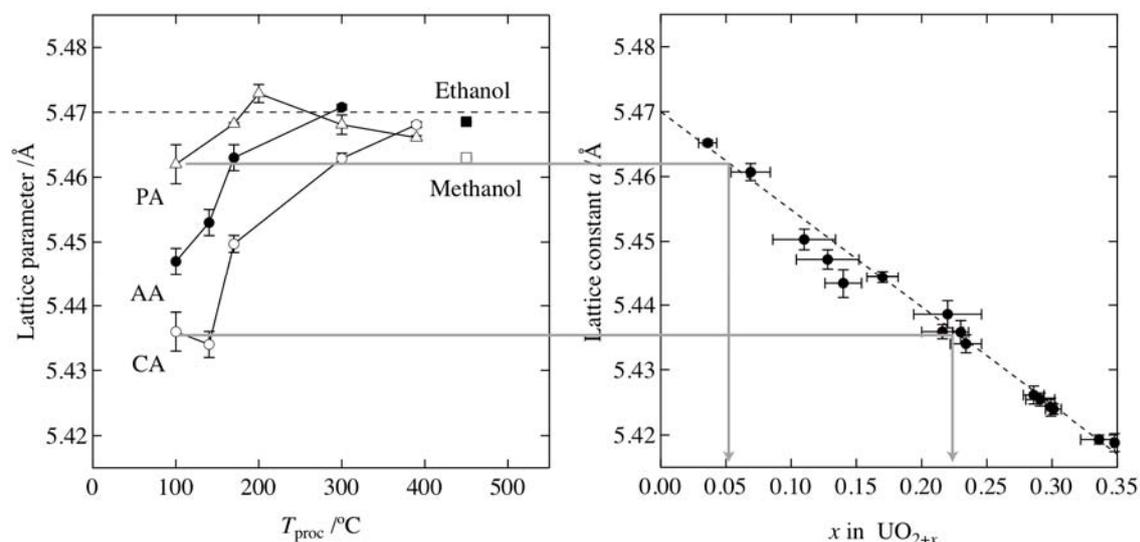


図 7 種々の添加剤と温度で水熱合成された試料の格子定数と、これらの既報 [6] による不定比性との対応

元剤としても機能する非常に反応しやすい物質であり、この機能が  $\text{UO}_2$  の酸化物化における活性化エネルギー低下の機能を果たしていることを示唆する。

これら生成物の XRD には、螢石構造に基づく反射以外の不純物は含まれなかった。XRD のリートベルト解析により決定された格子定数の水熱反応温度に対するプロットを図7に示す。エタノールの450°Cでの反応では格子定数が  $5.469\text{\AA}$  と  $\text{UO}_2$  の文献値に一致する。反応温度が低くなるに従い、格子定数が小さくなり、CA や AA では  $5.44\text{\AA}$  と、 $\text{UO}_{2.2}$  に対応する。ここで、PA では格子定数の低下が低く、添加剤の種類により、水熱合成温度と不定比性の対応が異なることも判明した。

$\text{UO}_{2+x}$  の熱重量分析 (TGA) では、800°C までの昇温において、重量は2段階の減少を示す。これは350°C 付近で  $\text{UO}_{2+x} \rightarrow \text{UO}_{2.35}$  という螢石構造における最大限の酸化、その後  $\text{U}_3\text{O}_8$  までの酸化として理解できる[7]。本研究で調製された試料の TGA (図8) によれば、いずれの試料も温度の上昇とともに重量が減少した。図8の結果は、このような  $\text{UO}_{2+x}$  の単純な酸化による重量増大とは明らかに異なる。温度上昇とともに重量減少を示すことから有機物の寄与を考える必要がある。

有機物混入を検討する観点から、試料の元素分析を行った。ウラン、水素、炭素、窒素の分析結果を得て、図7より決定したウラン酸化物  $\text{UO}_{2+x}$  を除外した有機物の組成分析の結果を反応温度 ( $T_{\text{proc}}$ ) に対して示す (図9)。この結果によれば、450°C においてはいずれも有機物の取り込みは少なく、例えばエタノールではほとんどないことを示す。水熱合成温度の低下とともに、アセトアルデヒド (AA) に示されるように、水素、炭素含有量は300°C で極大を迎えてその後減少するが、酸素含有量は単調増加を示した。例えば、この AA の結果は、図8の傾向と一致する。すなわち、図8ではいずれの反応温度での TGA も450°C までで重量変化を完了し、これ以上の温度で重量変化を示さない。加えて、重量変化が最大であるのは、反応温度300°C の物質である。

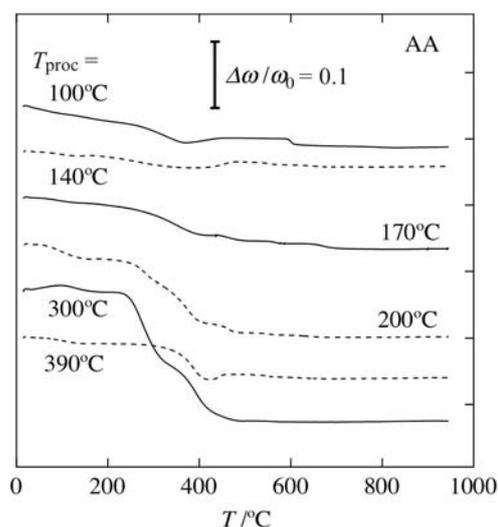


図8 アセトアルデヒド (AA) を添加し種々の温度で水熱合成した試料の熱重量分析 (TGA) 結果

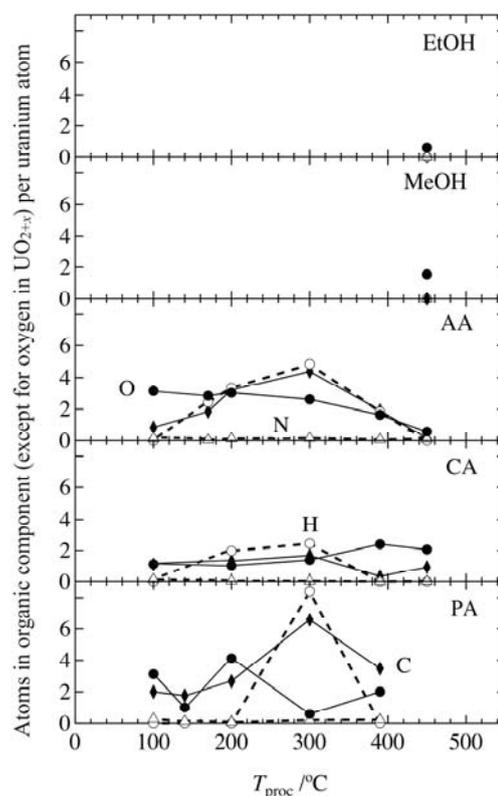


図9  $\text{UO}_2$  に対する CHNO 元素の比率の水熱合成温度 ( $T_{\text{proc}}$ ) に対する依存性

図9の結果より、300°Cにおける試料の典型的な組成を評価すると、AAに対して $UO_{2.1}(C_5H_5O_{2.5})$ 、CAに対して $UO_{2+x}(C_{1.5}H_2O)$ であることが判明した。

ここで、一つの疑問が生じる。生成物であるウラン酸化物にこのような有機物の取り込みがあるとすれば、図7に示す格子定数の低下は有機物の取り込みと関係する可能性は排除できるか、という疑問である。これについては、後に3-3項および3-5項で再び検討する。

### 3.3. 磁性の検討

蛍石構造の結晶構造をもつ $UO_2$ において $U^{4+}$ は $5f^2$ 配置であり、 $T_N = 30.8\text{ K}$ 以下で反強磁性秩序を示す。磁気構造は横方向triple-q構造であり、 $1.74\ \mu_B/\text{atom-U}$ の秩序モーメントを持つ[8]。 $T_N$ 以上の温度では常磁性であり、 $2.8\text{-}3.1\ \mu_B/\text{atom-U}$ の磁気モーメントを有する。他方、不定比 $UO_2$ 、すなわち $UO_{2+x}$ では、 $U^{4+}$ の一部において $U^{5+}$ あるいは $U^{6+}$ への酸化があると理解されている。X線光電子分光(XPS)の結果によれば、 $x = 0.09$ において $U^{4+}$ と $U^{6+}$ が存在する[9]。さらに、温度とともに $\mu_{\text{eff}}$ と $|\chi_p|$ が減少すること、 $x > 0.1$ に対しては帯磁率曲線が4 Kにピークをもつことが知られている[10]。

$UO_2$ と他の酸化物の固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ の研究[11]より、 $UO_2$ に非磁性イオンや磁性イオンが不純物として混入するとどのような磁性を示すかが知られている。 $M = Th^{4+}(5f^0)$ 、 $La^{3+}(4f^0)$ 、 $Zr^{4+}(4d^0)$ のような非磁性イオンの混入の場合、非磁性イオンMの濃度の増大とともに $\mu_{\text{eff}}$ と $T_N$ が低下する。 $U^{6+}$ は $5f^0$ であり、この混入の場合にも同様の挙動が予想される。 $M = Pr^{3+}(4f^2)$ 、 $Nd^{3+}(4f^3)$ のような磁性イオンの混入の場合、 $T_N$ は一定であるが、 $T_N$ 以下の帯磁率が反強磁性のように低下せず、温度の減少とともに増大する。 $U^{5+}(5f^1)$ の混入の場合にも同様の挙動が期待できる。

メタノールを添加剤として、450°Cで調製した試料は、 $x \sim 0.01$ であると同定され、このFC、ZFCでの帯磁率を図10に示す。この帯磁率曲線は基本的に $UO_2$ と同様のものである。エタノールやメタノールを添加して450°Cで生成した試料の帯磁率曲線は、30 K以下の温度でFCとZFCの違いを生

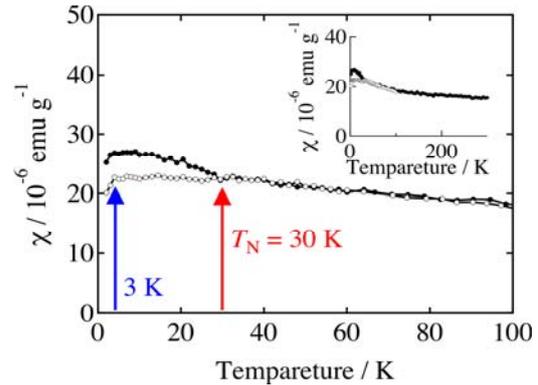


図10 メタノール添加450°C条件で生成した試料の帯磁率曲線 (●はFC、○はZFC)

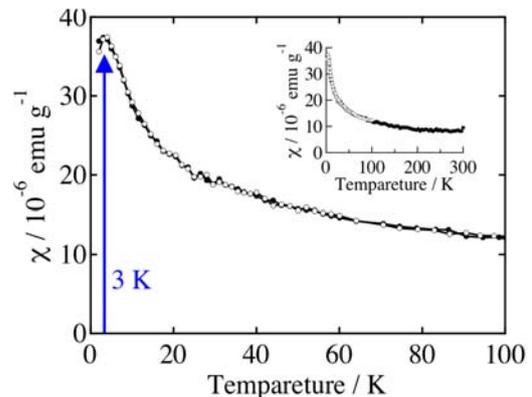
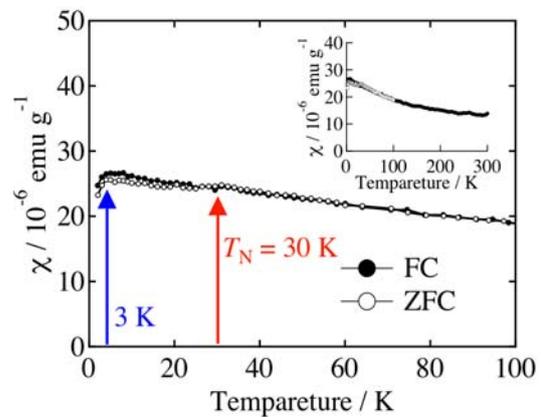


図11 AA添加で生成した試料の帯磁率曲線 (上は450°C条件、下は140°C条件)

じることから、 $T_N = 30 \text{ K}$  という  $\text{UO}_2$  の文献 [8] と一致する。他方、 $T_N$  以下の温度で帯磁率が增大する傾向を示すことが異なるが、これは常磁性イオン ( $\text{U}^{5+}$ ) が  $\text{U}^{4+}$  に加わったことを示す。 $T_N$  以下の温度で、FC 帯磁率が、ZFC 帯磁率より大きいことから、 $T_N$  以下の温度では強磁性成分が存在することを示す。もう一つの相違点は、 $T_N = 30 \text{ K}$  に加えて、 $3 \text{ K}$  に弱いピークが観察できることであり、 $T_N = 3 \text{ K}$  と反強磁性的相互作用の弱い成分があると考えられることができる。

他方、アセトアルデヒド (AA) を添加剤とした場合 (図 11)、温度が  $450^\circ\text{C}$  のとき ( $x \sim 0.06$ ) ではこれとほぼ同様であるが、 $140^\circ\text{C}$  のとき ( $x \sim 0.12$ ) には  $T_N = 30 \text{ K}$  の AF 転移が消失し、 $3 \text{ K}$  の弱い AF 的相互作用をもつ物質に変化することがわかる。

興味深いことは、(1)  $T_N$  として  $30 \text{ K}$  と  $3 \text{ K}$  の2つが観察できるが、試料の XRD では不純物相は検出できず、単一成分しか存在しないこと、(2) どの反応温度に対しても、観察される特徴温度は  $30 \text{ K}$  と  $3 \text{ K}$  のみであり、これらの中間の温度は見られないことである。

### 3.4. トリウムとの比較

水熱反応時間を 3~60 秒の間で制御した我々の最近の別の研究によれば、反応時間が短いときには  $\text{UO}_3$  が生成するが、反応時間が長くなるに従い  $\text{UO}_3$  は消滅して  $\text{UO}_2$  のみになる [12]。このように、二酸化ウランを生じる水熱反応では、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{UO}_3$ 、 $\text{U}_3\text{O}_8$ 、 $\text{UO}_2$  という種々の形態の間における平衡の成立を示唆する (図 12、Oxygenation—Dissolution の各(1)および(2)の平衡反応、Reduction—Oxydation の(1)の平衡反応)。このような平衡状態によるバッファーが二酸化ウラン酸化物化の前段にあることはウランの結晶成長にとって有利である。

ウランの対照として検討したトリウムの酸化物化では、生成した  $\text{ThO}_2$  結晶の形状は螢石構造の成長を示唆するものではなく、微細な結晶の集まりに過ぎない (図 13)。トリウムの酸化状態は 4 価しかないので、酸化的溶解過程が存在せず、 $\text{ThO}_2$  は酸にも難溶である事実はよく知られている。このような難溶性であることの逆として、核発生と核成長におけるバ

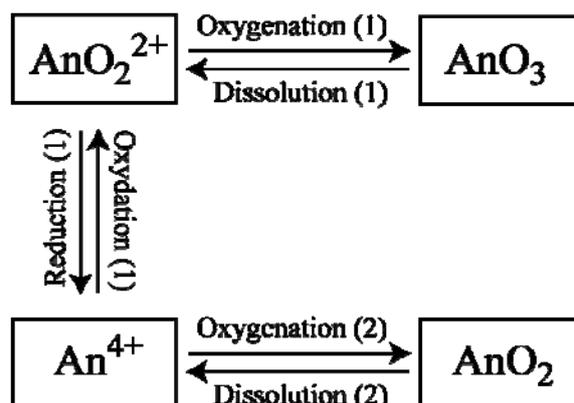


図 12 ウランおよびトリウムの水熱合成に対して提案された反応機構

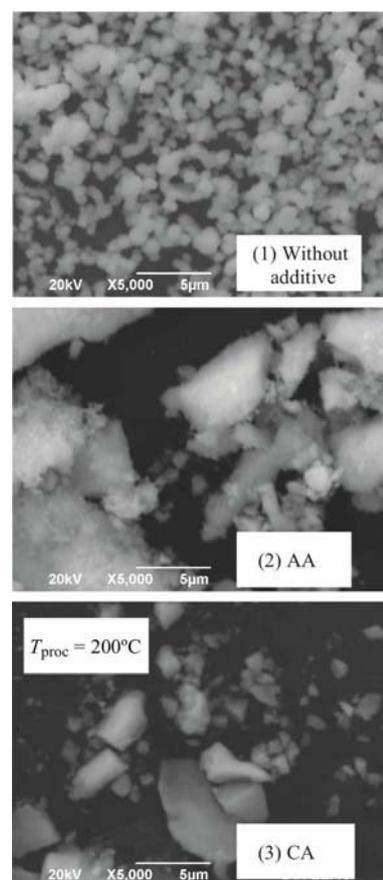


図 13 シクロヘキサンカルバルデヒド (CA) の実験で得られた  $\text{ThO}_2$  の SEM (5,000 倍)

ッファーの欠如を指摘できよう。また、トリウムではウランに比べて高い温度でしか酸化物が進行しないことも判明した。このことはトリウムに比べてウランのアルデヒドとの反応性の高さを示唆する。

### 3.5. 総合検討

図 14 にこれらの帯磁率曲線の 30 K 以上の常磁性領域における MCW フィッティングの結果を示す。これより、低い  $T_{\text{proc}}$  では、各パラメータは  $\text{UO}_{2+x}$  として報告されている値に近づく。すなわち、 $T_{\text{proc}}$  の低下とともに  $\Theta_p$  は増大することから、強磁性相互作用の影響が増大する傾向が示唆される。他方、 $T_{\text{proc}}$  の低下とともに  $\mu_{\text{eff}}$  は低下し、結合性あるいは配位子場の影響の強さを示唆する。この  $\Theta_p$  は  $\text{UO}_{2+x}$  よりも依然として大きいといえる。 $T_{\text{proc}} = 450^\circ\text{C}$  においても、生成物は  $\text{UO}_{2+x}$  と同一ではない。この結果を表 2 に示す。

U(IV)にアルデヒドを作用させることによる水熱合成法を報告した。XRD の結果に基づき、生成物は純粋な  $\text{UO}_{2+x}$  であると同定した。高い  $T_{\text{proc}}$  ( $450^\circ\text{C}$ ) における水熱合成では、生成物は  $T_N \sim 30$  K を有する  $\text{UO}_2$  であり、不純物として  $\text{U}^{5+}$  を微量 ( $x \sim 0.01$ ) に含有する。低い  $T_{\text{proc}}$  では、 $x > 0.06$  において何らかの有機物を含む。 $\text{U}^{4+}$  の酸化による  $\text{U}^{6+}$  の含有とともに、反強磁性的挙動が消失する。

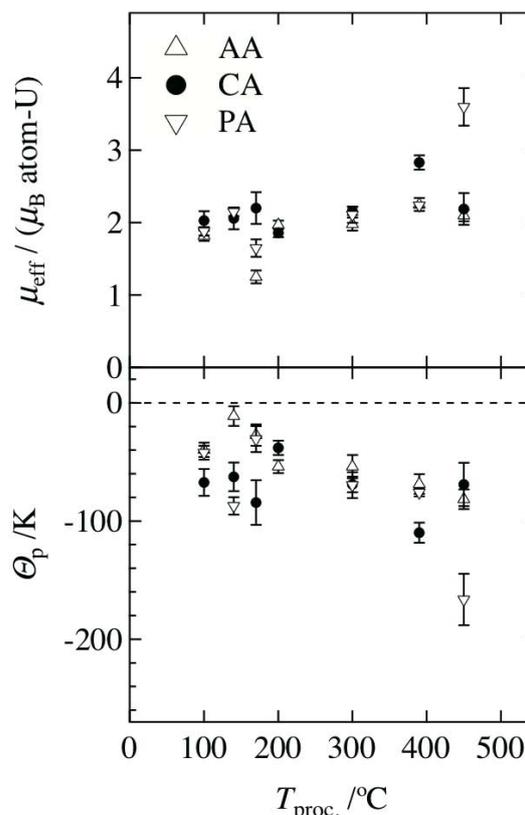


図 14 帯磁率の MCW 解析により得られた有効磁気モーメント (上) と Weiss 温度 (下) の水熱合成温度 ( $T_{\text{proc}}$ ) 依存性。点線は定比  $\text{UO}_2$  に対する値を示す。

表 2 添加剤と反応温度の違いによる不定比性  $x$  と帯磁率曲線の結果のまとめ

Additive	Preparation Condition	$x$	Magnetic Properties	$\mu_{\text{eff}} / \mu_B$	$\Theta_p / \text{K}$	Oxidation state of U
MeOH	450 $^\circ\text{C}$	0.01	Similar to $\text{UO}_2$ . Inclusion of paramagnetic ions.	2.9	-209	+4, +5
		-0.06		2.1	-82	
AA	140 $^\circ\text{C}$	-0.12	Disappearance of $T_N$ due to too weak AF. Inclusion of diamagnetic ions.	1.2	-12	+4, +6

本研究で試みた水熱合成反応は 69 条件にのぼり、これら全ての試料について多種の測定を行った。このような研究には多量の実験量が必要で、この体系の全貌を完全に出現せしめるには 1 年間の研

究期間では十分でなく、またマンパワーも必要である。

本研究の成果に基づき、今後必要な展開研究としては以下のように考えている。(1) 生成物、純良結晶の育成と、この化合物の結晶構造の同定により、有機物分子の取り込みがどのように行われているのかを  $\text{UO}_2$  の蛍石構造立方晶の骨格との関連で解明すること。(2) 現在は温度の制御により付随的な圧力の制御を行ったが、この制御を別個に行うことも可能である。例えば、低温において高圧印加を背圧弁により行った場合の酸化物化と結晶形性の促進の検討に資する可能性があり確認したい。(3) このような生成物の電気炉中での焼成を行い、前後の変化について検討を行う。以上によりアルデヒドの二酸化アクチノイド生成に対するテンプレート結晶形性能を確認する。(4) このように物質同定の詳細な検討の後に、詳細な物性化学の分析を行いたい。

#### 4. まとめ

以上のように本年度は蛍石型構造のフレームワークのみに着目して研究を行ったが、低温水熱合成におけるアルデヒドの汎用的な有用性を明らかにすることができ、 $60^\circ\text{C}$  までの低温で  $\text{UO}_{2+x}$  の水熱合成が進行することが判明した。低温での  $\text{UO}_{2+x}$  生成物は、大きな不定比性  $x$  と有機物の取り込みを示し、 $\text{UO}_{2.1}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_{2.5})$  のような組成を与えた。帯磁率の測定より、アセトアルデヒドを添加剤としたとき、 $450^\circ\text{C}$  ( $x \sim 0.06$ ) では常磁性  $\text{U}^{5+}$  の寄与、 $140^\circ\text{C}$  ( $x \sim 0.12$ ) で反磁性  $\text{U}^{6+}$  の寄与を示した。出願 [12] につながる顕著な成果を得た。

#### 5. 参考文献

- [1] C. Sun, et al., *Nanotechnol.*, 16 (2005) 1454.
- [2] 山村朝雄ら、アクチノイド酸化物の結晶の製造方法、PCT/JP2009/055458.
- [3] A.J. Norquist, et al., *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 3837.
- [4] N. Xu, et al., *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 8748.
- [5] W. T. Parry, et al., *ASME International Steam Tables for Industrial Use (Based on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam; IAPWS-IF97)*. ASME Press (The American Society of Mechanical Engineers): New York, 2000.
- [6] V. A. Alekseyev, et al., *Internat. Geology. Rev.*, 23, 1229.
- [7] K. T. Scott, et al., *J. Nucl. Mater.*, 8 (1963) 307.
- [8] J. Faber, et al., *Phys. Rev. B* 14, 1151 (1976).
- [9] G. Rousseau, et al., *J. Sol. State Chem.*, 182 (2009) 2591.
- [10] A. Arrott, et al., *Phys. Rev.*, 108 (1957) 948.
- [11] 日夏幸雄, ウラン複合酸化物の磁氣的性質, 日本原子力学会誌, 36 (1994) 714.
- [12] 山村朝雄ら、アルデヒドを用いた水熱合成反応の制御方法. P20100092, 2010年6月25日.

#### 6. 謝辞

住友化学(株)つくば研究所の森知紀氏、東北大学大学院工学研究科・博士課程学生の大田卓氏、日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・徳永陽氏には、議論、実験においてご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。

## 7. ポジトロニウム負イオンのレーザー分光 Laser Spectroscopy of Positronium Negative Ions

立花 隆行

Takayuki Tachibana

東京理科大学理学部第二部物理学科

Department of Physics, Tokyo University of Science

### 概要

大量生成法の発見によって、ポジトロニウム負イオンに関する本格的な実験的研究が可能となった。本課題では高エネルギー加速器研究機構の低速陽電子実験施設とパルスレーザーを組み合わせたポジトロニウム負イオンのレーザー分光測定装置の開発を行い、世界で初めてポジトロニウム負イオンの光脱離を観測することに成功した。この結果はポジトロニウム負イオンの実験的研究分野の発展に大きく寄与するものであり、非常に重要な成果である。

A new apparatus for experimental studies on the positronium negative ions has been developed at the KEK-PF slow positron facility. The ions are emitted into vacuum from the Na deposited surface of a tungsten target bombarded with pulsed slow positrons. The apparatus allow the study of the process of the Ps<sup>-</sup> photodetachment when it is combined with the use of an intense pulsed laser synchronized to the positron beam.

### 1. 研究目的

陽電子が電子と束縛して水素様束縛状態であるポジトロニウムを形成することは良く知られている。ポジトロニウムの研究は、これまで実験と理論の両面から盛んに進められてきた。例えば、Chuら[1]は、ポジトロニウムのレーザー分光測定を行うことによって、 $1^3S_1 - 2^3S_1$ 間のエネルギーを精密に測定している。

陽電子はさらにもう1つの電子と束縛した状態、すなわちポジトロニウム負イオンを形成することがある。ポジトロニウム負イオンはレプトンのみからなる3体の束縛状態という興味深いイオンであるために、1946年にJ.A. Wheeler[2]がその存在を予想して以後、数多くの理論的研究の対象となってきた[3-6]。特に光脱離断面積の理論計算は、英国[5]や日本[6]のグループによって積極的に行われており、そのなかでFeshbach共鳴の存在が予測されている。

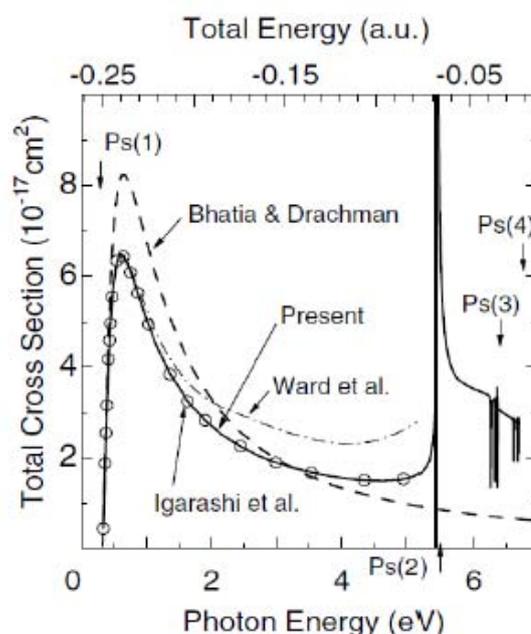


図1 ポジトロニウム負イオンの光脱離断面積の理論値[6]

実験的研究では、1981年にA.P Mills[7]が、陽電子ビームをカーボン薄膜に入射するとビーム下流側からポジトロニウム負イオンが放出することを発見し、その存在を証明した。また、この現象を生成源に用いることでポジトロニウム負イオンの消滅率を測定した。しかしながら、その後続く実験の報告はわずかに数件にとどまっている。これは、上述のようなカーボン薄膜を用いる方法では生成率（入射陽電子数に対するポジトロニウム負イオン生成数の割合）が0.03%程度と極めて低く、しかも他に有効な方法がなく、本格的な実験的研究を行うことが実質的に不可能であったためである。

最近、本研究代表者が所属する東京理科大学長嶋研究室において、ポジトロニウム負イオンを大量生成にする画期的な方法が発見された[8,9]。それは、アルカリ金属を蒸着したタングステン表面を用いる手法である。まず、タングステン表面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する現象が観測された。清浄なタングステン表面を用いた場合の生成率は0.01%以下と極めて低いが、表面にNaを蒸着して電子の仕事関数を減少させると生成率が最大で2%以上にまで向上することが明らかとなった。この結果は、カーボン薄膜を用いた手法に比べて70倍以上も大きい。

この大量生成法の見つけによって、ポジトロニウム負イオンに関する様々な実験的研究を展開することが可能となった。そこで本課題では、大量生成法を用いたポジトロニウム負イオンのレーザー分光測定装置の開発を行い[10]、ポジトロニウム負イオンに関する本格的な実験的研究を世界に先駆けて開始することを目的としてきた。

## 2. 研究内容

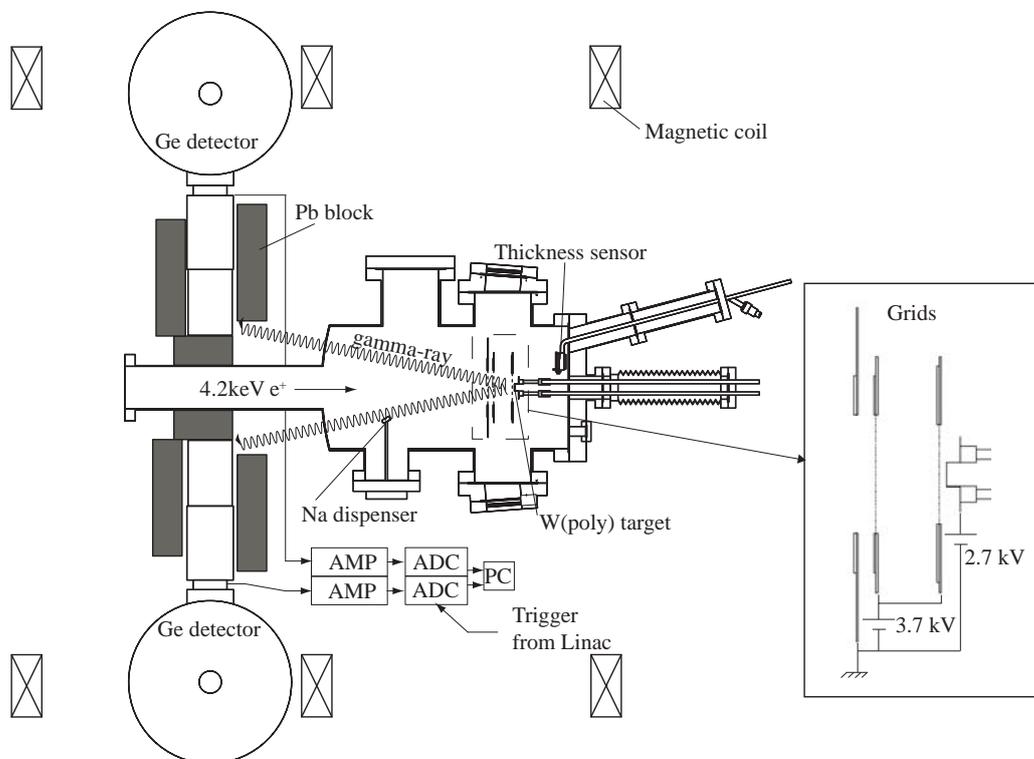


図2 KEKで開発したポジトロニウム負イオンレーザー分光測定装置の概略図[10]

製作したレーザー分光測定装置の概略図を図2に示す[10]。ポジトロニウム負イオンのレーザー

分光には、高い光子密度が得られるパルスレーザーを使用しなければならない。したがって低速陽電子ビームもレーザーに同期したパルス状のものである必要がある。そこで、高エネルギー加速器研究機構内の低速用電子実験施設において装置の開発を行った。この施設では、繰り返し 50Hz、パルス幅約 12ns のパルス状低速陽電子ビームを使用することができ、パルスレーザーと同期させることが可能である。到達圧力  $3 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空装置内に、厚さ 25 $\mu$ m の多結晶タングステン、電場調整用のメッシュ電極、パルスレーザー導入のための合成石英窓、蒸着用の Na ディスペンサーを設置した。また、真空を破ることなくタングステンをアニールできる機構を備えており、1500 度で 30 分間の通電加熱によってタングステン中の格子欠陥を除去し表面を清浄にした。2 枚のメッシュ電極には 3.7kV、タングステンには 2.7kV の電圧がそれぞれ印加されている。 $\phi 5$ mm のアパーチャーにより成形されたパルス状陽電子ビームは、4.2keV のエネルギーで分光装置内に入射してくる。2 枚のメッシュ電極を透過後に 0.5keV まで減速するが、最終的には 1.5keV まで加速してからタングステン表面に到達する。

ポジトロニウム負イオンの生成はエネルギースペクトルの測定から確認した。Na を蒸着したタングステンに低速陽電子ビームを入射すると、タングステン表面からポジトロニウム負イオンが放出する。このイオンは、タングステンとメッシュ電極間の電場によってビーム上流方向に加速するので、自己消滅する際に放出する  $\gamma$  線がドップラーシフトして検出される。これにより、通常の対消滅によって発生する  $\gamma$  線とポジトロニウム負イオンからの  $\gamma$  線を区別することができる。

しかしながら、パルス状の陽電子ビームを用いてポジトロニウム負イオンを生成する場合、その検出は容易ではない。パルス状低速陽電子ビームを用いると、放出される複数本の  $\gamma$  線が検出器に同時に入射してしまい、結果としてパイルアップを起こしてしまうためである。そこで、この困難を解決するための新たな手法の開発を行った。それは、 $\gamma$  線検出器をターゲットから十分遠ざけ、加えて、検出器に鉛のスリットを設けて検出効率を大幅に下げることである。一方、この方法では検出効率が下がり統計精度が大幅に低下しまうが、検出器を 2 台設置することにより十分な計数が得られるようにした。この手法により、パルス状低速陽電子ビームを用いても、ポジトロニウム負イオンを検出することを可能とした。パルス状陽電子ビームを用いて測定したエネルギースペクトルを図 3 に示す。データの積算時間は 73000 秒である。530keV 付近にポジトロニウム負イオンの 2 光子自己消滅に由来する  $\gamma$  線ピークがはっきりと確認できる。

詳しい計算によれば、レーザー光照射により光脱離したポジトロニウム負イオンのうち 75% はオルソポジトロニウム 3 光子自己消滅するために、ドップラーシフトにより観測されていた 2 光子消滅ピークの強度が著しく減少することになる。つまり、このピークの振る舞いから光脱離を観測することができる。

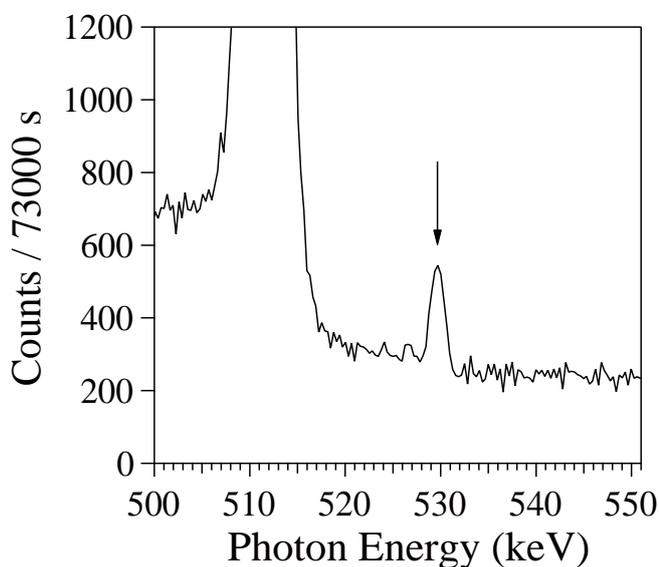


図 3 Na を蒸着したタングステン表面にパルス状陽電子ビームを照射した際に測定したエネルギースペクトル。

光脱離を引き起すために、生成したポジトロニウム負イオンにNd:YAGレーザー(波長1064nm、繰り返し25Hz、パルス幅8-12ns、最大出力1.3J/pulse)からの光を照射するための光学系を設置した。タングステン表面から放出したポジトロニウム負イオンが、タングステン直前のメッシュ電極を透過後すぐにレーザー照射されるように光軸を調整した。レーザー出力のタイミングは、ピンホール付の光電子増倍管を用いて、タングステンに陽電子ビームを照射した際に発生するX線とレーザー光のタイミングを任意の場所で測定し、実際の照射地点までの距離を補正して決定した。パルス状陽電子ビームの繰り返しは50Hzであるに対して、レーザーのパルス周波数を25Hzに調整することで、ビーム照射/非照射時の測定を交互に行うことができるようにした。これにより、同一の測定条件下でデータを比較することができるようにした。

### 3. 研究結果

ポジトロニウム負イオンにパルスレーザーを照射した場合としない場合の比較を図4に示す。データの積算時間はそれぞれ57250秒である。パルスレーザーの照射によって530keVの2光子消滅ピークが減少しており、光脱離が起こっていることは明らかである。この結果は、ポジトロニウム負イオンの光脱離を世界で初めて観測した大変重要な成果である。

### 4. まとめ

高エネルギー加速器研究機構の低速陽電子研究施設とパルスレーザーを組み合わせたポジトロニウム負イオンのレーザー分光測定装置の開発を行い、ポジトロニウム負イオンの光脱離を観測することに成功した。この結果はポジトロニウム負イオンの実験的研究分野の発展に大きく寄与するものであり、非常に重要な成果である。

今後、光脱離断面積の測定および共鳴状態の観測をして、ポジトロニウム負イオンの基礎的な情報を得ることを目標とする。レーザーの照射位置や出力タイミングなどについて、パルス毎ごとのレーザー照射条件を同時に計測する機構を取り付ければ、精度の高い測定が可能になると考えている。これにより、先行している理論計算の結果と比較ができる。

また、本課題で開発した測定手法の応用性は高い。例えば、光脱離の手法を用いることで生成が困難なエネルギー可変のポジトロニウムビームの生成が実現できる。あるいは、陽電子パルスビームを用いたγ線計測法は、陽電子を用いた新しい分析技術に応用できる可能性がある。これら本研究で得られた結果や測定手法をベースとして、研究を大きく発展させたい。

### 謝辞

この研究は、満汐孝治、寺部宏基、長嶋泰之（以上東京理科大学）、五十嵐明則（宮崎大学）、和田健、兵頭俊夫、久我隆弘（以上東京大学）、栗原俊一、柳下明（以上KEK）との共同で行ったものである。本実験を行うにあたってご助力いただいたKEK放射光施設および入射施設の方々、特

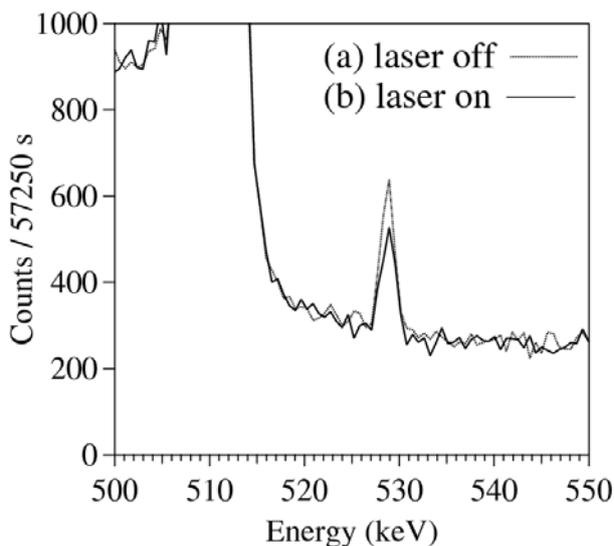


図4 レーザーを照射した場合としない場合のエネルギースペクトルの比較

に、設楽哲夫先生、大澤哲先生に感謝を申し上げる。

## 5. 参考文献

- [1] S. Chu, A.P. Mills, Jr., and J.L. Hall, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1689
- [2] J.A. Wheeler, Ann. N.Y. Acad. Sci. 48 (1946) 219
- [3] A.A. Frost, M. Inokuti, J.P. Lowe, and J. Chem. Phys. 41 (1964) 482
- [4] Y.K. Ho, Phys. Rev. A 19 (1979) 2347
- [5] S. Ward, J.W. Humberston, and M.R.C. McDowell, J. Phys. B 20 (1987) 127
- [6] A. Igarashi, I. Shimamura, and N. Toshima, New J. Phys. 2 (2000) 17
- [7] A.P. Mills, Jr., Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 717
- [8] Y. Nagashima, T. Hakodate, A. Miyamoto, and K. Michishio, New J. Phys. 10 (2008) 123029
- [9] K. Michishio, T. Tachibana, H. Terabe, A. Miyamoto, and Y. Nagashima J. Phys. Conf. Ser., 199 (2010)
- [10] T. Tachibana, K. Michishio, H. Terabe, K. Wada, T. Hyodo, T. Kurihara, A. Yagishita, and Y. Nagashima, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 621 (2010) 670

## 8. 2光子角度相関による分子超励起状態ダイナミックスの新しい観測

A new Probe for the Dynamics of Superexcited States of Molecules  
by Two-Photon Angular Correlation

小田切 丈、田邊 健彦

Takeshi Odagiri, Takehiko Tanabe

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

## 概要

2光子角度相関理論 (H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40** (2007) 617) を検証するため、水素分子の放射光励起に伴い、超励起状態を経て生成する2つのLyman- $\alpha$ 光子対の放出角度相関を測定した。ガス圧 0.13 Pa において測定した角度相関は理論予測に近づき、理論に対する肯定的な結論を得た。ガス圧 0.40 Pa において測定した角度相関は 0.13 Pa におけるそれと異なった。この結果から、量子もつれ原子対と周辺水素分子の反応という新しいタイプの反応を見出し、その反応断面積を見積もった。

The angular correlation of two Lyman- $\alpha$  photons in the photodissociation of a hydrogen molecule through the formation of the superexcited states of H<sub>2</sub> has been measured to verify the recent theory for the two-photon angular correlation (H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40** (2007)617). We have found that the experimental angular distributions measured at the hydrogen gas pressure of 0.13 Pa seem to approach the theoretical one, which supports the theory. From the change of the angular correlation with the pressure we found the reaction of the entangled pair of H(2p) atoms with an H<sub>2</sub> molecule that efficiently changes the entanglement.

## 1. 研究目的

分子超励起状態は電離しきい値より大きな内部エネルギーをもつ中性の状態であり、自発的な電子放出(自動電離)、または、中性解離などにより崩壊する。以前より理論的に予言されていたものを、過去に著者らの所属する研究グループにより初めて実証した。今では、この状態は、放射線化学初期過程において過剰なエネルギーを有するいわゆる「ホット原子」生成の前駆体であり、反応中間体として星間大気における気相反応から炭化水素のW値、さらには凝縮相における真空紫外フォトリシスにおいても今やその重要性が認知されている[1]。従って、分子超励起状態の生成・崩壊ダイナミックスの解明は放射線化学初期過程の理解にとって重要であるばかりでなく、放射線化学における多くの現象理解に深く関わる。現在、電離しきい値近傍の超励起状態に限っては比較的研究が進んできた。しかし極紫外領域に存在するより高エネルギーの分子超励起状態については、理論的、実験的困難さから、研究例は極めて限られている。

著者らは、従来、中性解離フラグメントが放出する蛍光を検出することにより実験的困難さを克服し、分子超励起状態の観測に成功してきた。最近では、放射光励起に伴い蛍光光子を2個放出する中性解離過程 ( $AB+h\nu\rightarrow AB^{**}$ (分子超励起状態) $\rightarrow A^*+B^*\rightarrow A+h\nu'+B+h\nu''$ ) の断面積測定により、他

のいかなる方法でも観測不可能な高い分子超励起状態をスペクトル中に捉えることに初めて成功した[2, 3]。しかし、理論研究の欠如もあり、高い状態密度ゆえ複雑に重なり合ってしまうピーク構造に対する解析は困難を極める。そこで本研究では、蛍光の偏りに着目した超励起状態ダイナミクスに対する新しい研究を提案したい。

蛍光の偏光、つまり、蛍光光子放出方向の異方性はフラグメント角運動量の空間的偏りを表し、ダイナミクスのプローブとなることが以前より知られている[4]。上述の2光子放出過程の場合、超励起状態の中性解離により2つの蛍光光子が放出される点で従来研究と大きく異なる。1光子放出過程で放出される光子には超励起状態由来のものよりむしろ直接電離に起因するものが多く、そのため、振動子強度分布がシャープなピーク構造とならない場合が多い分子超励起状態に対しては、1光子の偏光は必ずしもよいプローブとはいえないことが多い。一方、直線偏光放射光の吸収による分子超励起状態からの2光子放出の場合、それぞれの光子放出方向は相関を持ち、特徴的な角度相関パターンを示すという理論が最近発表された[5]。理論は、水素分子の中性解離による量子もつれH(2p)原子対の波動関数と2次相関関数の計算から、図1に示すような複雑なパターンを予言した。この形は解離原子対の量子もつれと超励起状態の電子状態対称性を鋭敏に反映している。この理論が正しいとすると、2光子角度相関は分子超励起状態ダイナミクスに対するプローブとなりうるであろう。そこで本研究では、水素分子超励起状態から放出される2光子の放出角度相関を測定し、上記理論の検証を行うことを目的とする。

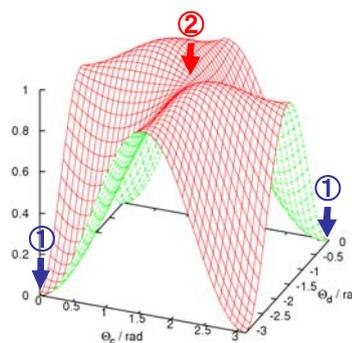
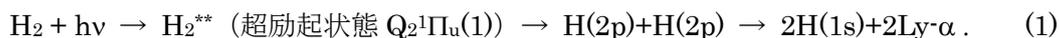


図1 水素分子からの2つのLyman-α光子放出における理論的2光子角度相関[5]。θ<sub>c</sub>、θ<sub>d</sub>は検出器c、dの、励起光偏光方向から測った設置方向を表す。①、②については本文参照のこと。

## 2. 研究内容

水素分子に対する2光子放出過程は以下の反応式で表される。



この反応における中間超励起状態が  $Q_2^1\Pi_u(1)$  状態であることは著者らの以前の研究で明らかになっている[2]。反応式(1)における2つのLyman-α光子の同時計数を、光子放出方向の関数として測定することにより、2光子放出角度相関を測定する。図2に実験装置の概念図を示す。ガスセルに設置した2つの真空紫外光子検出器により2光子を同時計数する。真空紫外光子検出器としては、マイクロチャンネルプレートに光学窓(MgF<sub>2</sub>)を組み合わせたものを用いる。セルと検出器対全体を放射光の光軸に対して回転することにより、入射放射光の偏光方向に対する検出器配置を変化させ、同時計数測定を行う。

検出器の設置方向は励起放射光の偏光方向からの角度で指定することにし、例えば、図2の配置では、左側にある検出器”c”の位置をθ<sub>c</sub>=0°、右側にある検出器”d”の位置をθ<sub>d</sub>=180°と表現すること

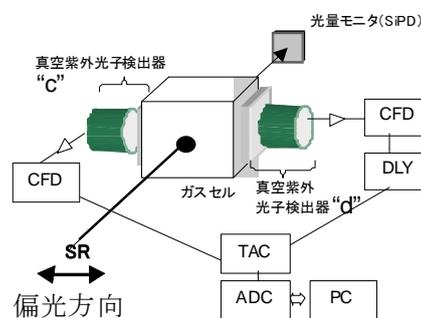


図2 実験装置の概念図。

とにする。容易にわかるように、この装置では、 $\Theta_d - \Theta_e = 180^\circ$  という条件が常に成り立つ。つまり、図 1 に示した理論的角度相関関数において、①→②→①という断面に着目し、検証を行うことに対応する。実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (KEK-PF) における BL20A において行った。

### 3. 研究結果

図 3 に角度相関の測定結果を理論的角度相関とともに示す。ガスセル内のガス圧 0.13 Pa において、2つの光子検出器を入射放射光の偏光方向と垂直に設置したとき (図 1 における②の配置) に比べ、両検出器を偏光方向と平行に設置したとき (図 1 における①の配置) の同時計数確率はおよそ 0.6 程度であった。このように、理論予測の明暗比 100% (図 3 における実線参照) とまではいかないものの、明確な角度相関を示した。この結果は前述の角度相関理論[5]を肯定的にサポートするものである。ただし、その角度相関はガスセル内圧力を変えると変化し、圧力 0.40 Pa においてはほぼ相関がなくなるという結果が得られた。

この圧力による変化は何に起因するものだろうか。ガス圧の増加とともに、解離生成した H(2p)原子と周辺水素分子の衝突頻度は高くなる。H(2p)原子を含む衝突反応のうち、角度相関の変化を引き起こすと考えられるものとして、(i) 軌道角運動量移行衝突 ( $H(2p)+H_2 \rightleftharpoons H(2s)+H_2$ )、あるいは、(ii) 磁気量子数移行衝突 ( $H(2p,m)+H_2 \rightleftharpoons H(2p, m' \neq m)+H_2$ )、が挙げら

れる。しかし、すでに測定されている両過程の断面積から平均自由時間を見積もると、いずれも数 100 ns のオーダーであり、Lyman- $\alpha$ 光子放出の寿命 1.6 ns よりずっと長い。つまり、これらの反応では、図 3 に示された角度相関の圧力変化を説明できない。著者らは、図 3 に見られる角度相関の圧力変化は、量子もつれした H(2p)原子対と周辺環境との相互作用に起因すると結論付けた。平均自由時間が 1 ns 程度であることから、この新しいタイプの反応断面積は、およそ  $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2$  と見積もられる。この断面積値は気相反応としては類を見ないほど大きいものである。

### 4. まとめ

角度相関理論[5]を検証するため、水素分子の放射光励起に伴い超励起状態を経て発生する 2つの Lyman- $\alpha$ 光子の放出角度相関を測定した。ガスセル内圧力 0.13 Pa において測定した角度相関は、明暗比 100%とまではいかないものの、理論予測に近づき、理論に対する肯定的結果が得られた。明暗比が理論ほど大きくない理由としては、光子検出器が有限の立体角を持つこと (図 3 の実線と+印の差)、入射光の偏光度が 1 より小さいことなど、諸要因があげられる。それに加え、上述のように、角度相関の圧力変化を引き起こす量子もつれ原子対の反応の影響が考えられる。この理論と

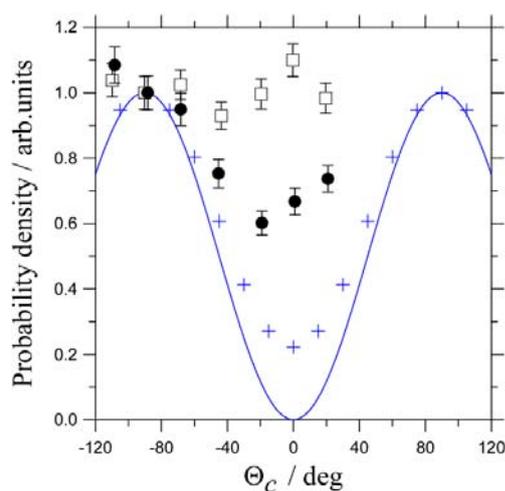


図 3 ガスセル内圧力 0.40 Pa (□)、0.13 Pa (●) において測定した H<sub>2</sub>からの 2 光子角度相関。入射光子エネルギーは 33.66eV。実線は図 1 に示した理論的角度相関関数の一断面 (図 1 中の①→②→①断面) を表し、+印はそれを光子検出の立体角でたたみ込んだ結果である[6]。各測定における統計誤差を誤差棒により示した。

実験の違いに対する検証は、より深い現象理解につながる今後の研究課題である。角度相関が超励起状態ダイナミックスのプロブとなりうるかを検証するという当初の目的に対しては道なかばであるが、量子もつれ原子対の反応という新たな物理現象を提唱するという当初予想されていたものとは異なる方向に研究が進展しつつある。近年、量子情報科学において、量子もつれの発生・観測・特性評価・制御等に関する研究が盛んであるが、本研究の結果は、質量ある粒子系の量子もつれが環境により変化する様子を示したのものとして、このような分野の研究としても注目をあびつつある。以上の研究結果は、文献[6]に詳述してある。

## 5. 参考文献

- [1] Y. Hatano: “Interaction of photons with molecules – cross-sections for photoabsorption, photoionization, and photodissociation”, *Radiat. Environ. Biophys.* **38** (1999) 239
- [2] T. Odagiri, M. Murata, M. Kato and N. Kouchi: ” ( $\gamma$ ,  $2\gamma$ ) studies on doubly excited states of molecular hydrogen”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** (2004) 3909
- [3] T. Odagiri, K. Funatsu, T. Tanabe, I. H Suzuki, M. Kitajima and N. Kouchi: “The generation of a pair of photons from superexcited states of nitric oxide around the double ionization potential”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** (2009), 225101
- [4] R. J. Van Brunt and R. N. Zare: “Polarization of atomic fluorescence excited by molecular dissociation”, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 4304
- [5] H. Miyagi, A. Ichimura and N. Kouchi: “Theoretical study on the angular correlation of two Lyman- $\alpha$  photons generated by single-photon absorption of a hydrogen molecule”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 617
- [6] T. Tanabe, T. Odagiri, M. Nakano, I. H Suzuki and N. Kouchi: “Large pressure effect on the angular distribution of two Lyman- $\alpha$  photons emitted by an entangled pair of H(2p) atoms in the photodissociation of H<sub>2</sub>”, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 173002

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	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	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立方メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>
比体積	立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	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

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	1 <sup>(b)</sup>	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz		s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N		m kg s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電荷, 電流量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
静電容量	ファラド	F	C/V	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光照度	ルーメン	lm		cd sr <sup>(c)</sup>
放射線量	ルクス	lx		lm/m <sup>2</sup>
放射線種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		m <sup>2</sup> cd s <sup>-1</sup>
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
酸素活性化	カタール	kat		s <sup>-1</sup> 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) 測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、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。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間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。  
 (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

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
表面張力	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>	m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> =s <sup>-2</sup>
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-3</sup>
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電荷密度	ジュール毎平方メートル	J/m <sup>2</sup>	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
表面電荷	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>
	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h	10 <sup>-21</sup>	ゼプト	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	ヨクト	y

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°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1ha=1hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
リットル	L, l	1L=1l=1dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1t=10 <sup>3</sup> 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 <sup>-19</sup> J
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> 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 <sup>11</sup> m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm <sup>2</sup> =(10 <sup>-12</sup> cm) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベベル	B	
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 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> cd m <sup>-2</sup>
ファ	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> 10 <sup>4</sup> lx
ガラ	Gal	1 Gal=1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>
マクスウェル	Mx	1 Mx=1G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T
エルステッド <sup>(c)</sup>	Oe	1 Oe ≐ (10 <sup>3</sup> /4π)A m <sup>-1</sup>

(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
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
フェルミ	f	1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ) 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 <sup>-6</sup> m

