JAERI-Conf
2003-021

JP0450296

第7回黎明研究報告会 報告集
2003年7月1、2日
東海研究所 先端基礎研究交流棟

2004年2月

(編)柴田　猛順

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは，日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは，日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319－1195 茨城県那珂郡東海村）あて，お申し越しください。なお，このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319－1195　茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319－1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2004

編集兼発行　日本原子力研究所

JAERI-Conf 2003-021

第7回黎明研究報告会　報告集

2003年7月1、2日　東海研究所　先端基礎研究交流棟

日本原子力研究所先端基礎研究センター

（編）柴田　猛順

（2003年10月22日受理）

黎明研究は、原研が原子力に関連する基礎・基盤研究の分野で、独創性、新規性に富んだ萌芽的研究に助成している公募型研究である。

平成14年度に実施された黎明研究51件の研究成果の報告会が、2003年7月1日と2日の両日、原研東海研究所先端基礎研究交流棟で開催された。各報告は、ショートプレゼンテーションとポスターにより行われ、約120名の出席者により活発な討論が行われた。

本報告書は、黎明研究から原研内外で多くの研究が進展する一助にするため、提出された黎明研究報告書をまとめたものである。

日本原子力研究所（東海駐在）：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

JAERI-Conf 2003-021

Proceedings of the 7th Symposium on JAERI's Reimei Research Program
July 1-2, 2003

(Ed.) Takemasa SHIBATA

Advanced Science Research Center
(Tokai Site)
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 22, 2003)

The Reimei(Dawn) Research Program is a research project based on public application to be conducted within the framework of the Reimei Research Promotion Project of Japan Atomic Energy Research Institute. The objective of the system is to encourage often vague or unique ideas in the field of fundamental nuclear science and nuclear energy. The symposium on JAERI's Reimei Research Program carried out at the 2002 fiscal year was held at Tokai Research Establishment on 1st and 2nd of July 2003. Each report of 51 papers was carried out by short presentation and poster, and the active discussion was carried out by about 120 attendees. Those presented papers are compiled in the proceedings. We hope that many new researchs grow and develop by the help of Reimei Research Promotion Project.

Keywords : Reimei Research Program, Proceeding, Nuclear Science, Nuclear Energy

目　次

1. 熱拡散同位体濃縮による炭素14年代測定年代域の拡大 1
北川　浩之（名古屋大学）
2. 高輝度放射光X線によるサブゼロ温度下蛋白質結晶構造解析のための技術要素開発 14
中迫　雅由（慶応義塾大学）
3. 「微分型」X線ラマン散乱分光法の開発 26
林　久史（東北大学）
4. レーザーを用いた単色原子ビームの発生と制御 36
佐藤　俊一（東北大学）
5. 酸化物セラミックスの照射効果に対する水素の役割 45
四竈　樹男（東北大学）
6. 光照射下でのスピン・クロスオーバー錯体の原子結合の可視化 57
高田　昌樹（名古屋大学）
7. 新規トリウム、ウラン化合物"トリウム、ウラン金属内包フラーレン"の物性研究 67
秋山　和彦（東京都立大学）
8. 遺伝子の組織特異的発現制御領域解析のためのイオンビームによるin vivoダイセクション
～イネのアントシアニン生合成転写制御因子をモデルとして～ 76
前川　雅彦（岡山大学）
9. 重イオン照射膜によるダイオキシンの分離回収 89
高橋　周一（明治大学）
10. イオン性液体を抽出相に用いる金属イオンの抽出分離系の構築 103
平山　直紀（金沢大学）
11. アグロバクテリア染色体ゲノムDNAのトポロジー変換 115
鈴木　克周（広島大学）
12. X線共鳴非弾性散乱実験用高エネルギー分解能2次X線分光器の試作 125
岩住　俊明（高エネルギー加速器研究機構）
13. 超音波メカノケミカルプロセスによる有機ナノ微粒子の作製と光化学的特性 135
加藤　隆二（産業技術総合研究所）
14. 光子を用いた宇宙年齢の測定 149
静間　俊行（原 研）
15. ヌクレオチドの軟X線照射による損傷作用の化学的過程に関する研究 160
清水　雄一（原 研）
16. 半減期11秒の^{20}Fを用いた超イオン伝導体中の拡散実験 164
片山　一郎（高エネルギー加速器研究機構）
17. 生細胞における可逆的アイソトープ効果の検証 174
宗田　孝之（早稲田大学）

18. 極低温における無機結晶のシンチレーション発光現象の解明 187
前畑　京介（九州大学）
19. NMR 測定技術の新展開：4 GPa 級圧力下での圧力誘起超伝導の研究 199
藤原　直樹（東京大学）
20. 特異な磁気的、光学的性質を有するランタノイド錯体の創製 209
西原　寛（東京大学）
21. 荷電多粒子系の自己組織化過程を支配する物理量は何か？電子密度の高分解能画像計測に
基づく動力学的・非平衡統計力学的検討 218
際本　泰士（京都大学）
22. 気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用 230
大島　康裕（京都大学）
23. 陽電子消滅法による原子炉圧力容器鋼中の空孔－不純物・添加元素複合体の移動および
結合エネルギーの測定 243
永井　康介（東北大学）
24. 量子接点の物理化学的合成 258
中林　誠一郎（埼玉大学）
25. 大強度陽子加速器における水銀ターゲットの安定性研究 267
伊達　秀文（東北学院大学）
26. T キューブレーザーを用いた高強度・短パルス・陽電子ビーム源の研究 277
細貝　知直（東京大学）
27. 人工光受容蛋白質の創成およびその物性 290
片岡　幹雄（奈良先端科学技術大学院大学）
28. 化学状態支配による核遷移（229m－Th による電子架橋過程の検証） 304
篠原　厚（大阪大学）
29. 自動周波数掃引 NMR スペクトロメーターの開発 317
加藤　治一（原 研）
30. ウランを含む充填型スクッテルダイト化合物の純良単結晶育成 326
松田　達磨（原 研）
31. 時計遺伝子操作による高等植物の開花時期・生産制御技術の研究 337
清末　知宏（香川大学）
32. パイロクロア型 4d・5d 系遷移金属酸化物の磁性と超伝導 346
吉村　一良（京都大学）
33. 中性子イメージングを医学応用するための基礎的研究 365
武田　徹（筑波大学）
34. ヒトゴーリン細胞より見出した X 線誘導 DNA 複製のメカニズムの解明 375
野村　純（千葉大学）

35. 中性子散乱による遺伝子と結合蛋白の相互作用の解明 383
大須賀敏明（千葉大学）
36. 高い強磁性転移温度を持つ希薄磁性半導体 GaN:Mn の磁性と伝導 386
堀　秀信（北陸先端科学技術大学院大学）
37. キャピラリープレートと液体シンチレーターを用いた高位置分解能イメージング中性子検出器の基礎開発 395
郡司　修一（山形大学）
38. MgB_2 中性子検出器の基礎実験と応用可能性の検討 404
石田　武和（大阪府立大学）
39. ユーグレナの放射線ストレス応答の解析 415
古田　雅一（大阪府立大学）
40. 中性子スピンエコー法による高分子集合体のナノ構造ダイナミクス 424
金谷　利治（京都大学）
41. 複合極限下における希土類・遷移金属化合物の磁歪異常の研究 435
加賀山朋子（熊本大学）
42. RI 蛍光 X 線非破壊分析法による浮世絵版画へのプルシャンブルー導入過程の研究 440
下山　進（吉備国際大学）
43. 植物におけるシグナル物質の移行と受容のリアルタイムモニタリング 455
鳥山　尚志(P.N 武藤尚志)（名古屋大学）
44. 発酵食品並びに成長因子を用いた放射線障害の防御作用の開発 466
渡邊　敦光（広島大学）
45. 光ポンプ NMR による物性研究：C_{60}-FET、ナノチューブの NMR 476
真庭　豊（東京都立大学）
46. 真空中でのレーザーアブレーションによる炭素クラスター生成 487
佐々木浩一（名古屋大学）
47. 非線形エネルギー経済モデルによる小型原子炉・自然エネルギー連系システムの設計研究 499
中田　俊彦（東北大学）
48. 水素イオンナノビーム形成の開発 512
石井　保行（原 研）
49. 高分解能 X 線非弾性散乱実験による遷移金属酸化物の励起状態の研究 523
福田　竜生（原 研）
50. アフィニティー結晶による合理的タンパク質結晶化法の開発
～運に頼らない手法の確立を目指して～ 537
柴田　直樹（姫路工業大学）
51. 中性子による新しい核励起と天体核物理 546
永井　泰樹（大阪大学）

Contents

1. Expansion of the Carbon-14 Dating Range, Based on Thermal Diffusion Isotopic Enrichment 1
KITAGAWA, Hiroyuki (Nagoya University)
2. Development of Technical Elements to Support Subzero Temperature Protein Crystalline Structure Analysis Using High-intensity Radiation X-rays 14
NAKASAKO, Masayoshi (Keio University)
3. Development of "Differential" X-ray Raman Scattering Spectrometry 26
HAYASHI, Hisashi (Tohoku University)
4. The Generation and Control of a Monochromatic Atomic Beam Using Laser 36
SATO, Shunichi (Tohoku University)
5. The Role of Hydrogen in the Irradiation Effects of Oxide Ceramics 45
SHIKOMO, Shigeo (Tohoku University)
6. Visualization of Atomic Bonds in Spin/Crossover Complex under Light Irradiation 57
TAKADA, Masaki (Nagoya University)
7. Physical Properties of a New Thorium-uranium Compound "Thorium and Uranium Metallic Fullerens" 67
AKIYAMA, Kazuhiko (Tokyo Metropolitan University)
8. In vivo Dissection for the Analysis of the Tissue-specific Gene Manifestation Control Region of Genes Using an Ion Beam - The Anthocyanin Biosynthesis Transfer Control Agent of Rice is Adopted as the Model - 76
MAEKAWA, Masahiko (Okayama University)
9. Separation and Recovery of Dioxins Using a Heavy Ion Irradiation Film 89
TAKAHASHI, Shuichi (Meiji University)
10. Construction of a Metallic Ion Extraction/Isolation System Using Ionic Liquid as the Extractor Phase 103
HIRAYAMA, Naoki (Kanazawa University)
11. Topology Transformation of the Agrobacterium Chromosome Genome DNA 115
SUZUKI, Katsuhiro (Hiroshima University)
12. Trial Fabrication of a Secondary X-ray Spectrometer with High Energy Resolution for Use in X-ray Resonant Inelastic Scattering Experiments 125
IWAZUMI, Toshiaki (High Energy Accelerator Research Organization)
13. Fabrication of Organic Nanometric Fine Particles Using an Ultrasonic Mechano-chemical Process, and Research into their Photochemical Characteristics 135
KATO, Ryuji (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

14. Space Dating Using Photons 149
SHIZUMA, Toshiyuki (Japan Atomic Energy Research Institute)
15. Research on the Chemical Processes of Nucleotide Damage Using Soft X-ray Irradiation ... 160
SHIMIZU, Yuichi (Japan Atomic Energy Research Institute)
16. Diffusion Experiment of ^{20}F with a Half-life Period of 11 Seconds in Superion Conductor ... 164
KATAYAMA, Ichiro (High Energy Accelerator Research Organization)
17. Verification of the Plastic Isotope Effects in Living Cells 174
MUNETA, Takayuki (Waseda University)
18. Elucidation of the Scintillation Light Emission of Inorganic Crystals at Ultra Low Temperatures 187
MAEHATA, Kyosuke (Kyushu University)
19. New Development in NMR Measurement Technology: Research on Pressure Induced Superconductivity under 4 GPa Class Pressure 199
FUJIWARA, Naoki (University of Tokyo)
20. Fabrication of a Lanthanoide Complex with Specific Magnetic and Optical Properties 209
NISHIHARA, Hiroshi (University of Tokyo)
21. Physical Quantification Dominating the Self-organization of Charged Multi-particle Systems: Dynamic and Nonequilibrium Statistical Dynamic Studies Based on High-resolution Image Measurements of Electron Densities 218
KIWAMOTO, Yasuhito (Kyoto University)
22. Complete Control of Gas Molecule Orientation and its Application in Dynamic Structure Determination 230
OSHIMA, Yasuhiro (Kyoto University)
23. Measurement of the Energies of Migration and Bonding of Complexes between Holes and Impurities/Additional Elements in the Steel of Reactor Pressure Containers Using an Annihilation Method 243
NAGAI, Kosuke (Tohoku University)
24. Physicochemical Synthesis of Quantum Contacts 258
NAKABAYASHI, Seiichiro (Saitama University)
25. Research on the Stability of a Mercury Target in a High-intensity Proton Accelerator 267
DATE, Hidefumi (Tohoku Gakuin University)
26. Research on a High-intensity, Short-pulse Proton Beam Source Using a T-cube Laser 277
HOSOGAI, Tomonao (University of Tokyo)
27. Creation of Artificial Photoreceptive Protein and Research on its Physical Properties 290
KATAOKA, Mikio (Nara Institute of Science and Technology)

28. Nuclear Transition Based on Dominant Chemical States: Verification of the Process of Electron Cross Linking in the (229m-Th) Isotope 304
SHINOHARA, Atsushi (Osaka University)
29. Development of an NMR Spectrometer Featuring Auto Frequency Sweeping 317
KATO, Harukazu (Japan Atomic Energy Research Institute)
30. Growth of High Quality Single Crystals of Skutterudite Compound Containing Uranium .. 326
MATSUDA, Tatsuma (Japan Atomic Energy Research Institute)
31. Research on the Control Technology of the Blossoming Period and Production of Higher Plants Based on Clock Gene Manipulation 337
KIYOSUE, Tomohiro (Kagawa University)
32. Magnetism and Superconductivity of Pyrochlore Type 4d and 5d Transition Metal Oxides... 346
YOSHIMURA, Kazuyoshi (Kyoto University)
33. Basic Research on the Medical Applications of Neutron Imaging 365
TAKEDA, Toru (Tsukuba University)
34. Elucidation of the Mechanism of X-ray Induced DNA Duplication Observed in Human Gorlin Cells 375
NOMURA, Jun (Chiba University)
35. Elucidation of the Interactions between Genes and Bonded Proteins Using Neutron Scattering 383
OSUKA, Toshiaki (Chiba University)
36. Magnetism and Conductivity of the Thin Magnetic Semiconductor GaN:Mn with a High Ferromagnetic Transition Temperature 386
HORI, Hidenobu (Japan Advanced Institute of Science and Technology, Hokuriku)
37. Development of a Neutron Detector Featuring High Position Resolution Imaging Using a Capillary Plate Liquid Scintillator 395
GUNJI, Shuichi (Yamagata University)
38. Basic Experiments of a MgB2 Neutron Detector and Studies on its Applicability 404
ISHIDA, Takekazu (Osaka Prefecture University)
39. Analysis of the Radiation Stress Response of Euglena 415
FURUTA, Masakazu (Osaka Prefecture University)
40. The Nano-structural Dynamics of Polymer Aggregates Using the Neutron Spin Echo Method 424
KANAYA, Toshiharu (Kyoto University)
41. Research on the Magnetic Strain Phenomenon of Rare Earth and Transition Metal Compounds under Multiple Extreme Conditions 435
KAGAYAMA, Tomoko (Kumamoto University)

42. Research on the Process of Introduction of Prussian Blue into Ukiyoe Prints Using the RI Fluorescent X-ray Nondestructive Analysis Technique 440
SHIMOYAMA, Susumu (Kibi International University)
43. Real-time Monitoring of Migration and the Acceptance of Signal Substances in Plants 455
TORIYAMA, Hisashi (P.N. MUTO, Hisashi) (Nagoya University)
44. Development of Radiation Hazard Prevention Action Using Fermented Foods and Growth Factors 466
WATANABE, Atsumitsu (Hiroshima University)
45. Research on Physical Properties Using Optical Pump NMR: NMR of C-60FET and Nanotubes 476
MANIWA, Yutaka (Tokyo Metropolitan University)
46. Production of Carbon Clusters by Laser Ablation in a Vacuum 487
SASAKI, Koichi (Nagoya University)
47. R & D of Nonlinear Energy, Economical Model and a Compact Reactor/Natural Energy Linking System 499
NAKADA, Toshihiko (Tohoku University)
48. Research on Hydrogen Ion Nano-beam Generation 512
ISHII, Yasuyuki (Japan Atomic Energy Research Institute)
49. Research on the Excitation States of Transitional Metal Oxides via High-resolution X-ray Inelastic Scattering Experimentation 523
FUKUDA, Tatsuo (Japan Atomic Energy Research Institute)
50. Development of Rational Protein Crystallization Using Affinity Crystals: Aiming at the Establishment of a Rigorous Technique that Does not Depend on Chance Success. ... 537
SHIBATA, Naoki (Himeji Institute of Technology)
51. New Nuclear Excitation by Neutrons, and Nuclear Astrophysics 546
NAGAI, Yasuki (Osaka University)

This is a blank page.

JP0450297

1. 熱拡散同位体濃縮による炭素14年代測定年代域の拡大

名古屋大学環境学研究科　北川浩之

1．研究目的

加速器質量分析法（AMS法）による放射性炭素（^{14}C）測定が可能となり約25年になる。放射能計測法（β線を計測）による^{14}C濃度の間接的な測定法と比較すると，^{14}C原子を直接計数するAMS法は著しく高い計数率で^{14}C濃度が測定でき、微量試料や極低濃度の^{14}C測定に有効である。実際，最新の加速器質量分析計を用いると，～数十マイクログラムの炭素試料でも精度よく^{14}C濃度を測定することが可能である。この微量試料の^{14}C測定技術は、考古学、地球環境科学、医学など多方面の研究に応用され、これらの研究分野の画期となった。しかし，AMS法による低濃度の^{14}C測定に関しては，従来法で達成された測定限界を超えることが未だ達成されていない。つまり，AMS法を用いれば測定が可能になると考えられる6万年より古い試料の炭素14年代測定法はいまだ確立されていない。

世界各地のAMS分析機関で達成された^{14}C濃度（$^{14}C/C$）の測定限界は10^{-15}程度で，10半減期（^{14}Cの半減期は5730年）以前の試料の年代測定は炭素14年代測定法では行えない。この問題を克服する有力な方法は，AMS法を用い^{14}C濃度を測定する以前に試料中の^{14}Cを同位体濃縮し，AMS法で^{14}C濃度の測定が可能なレベルまで^{14}C濃度を高めることである（以後、同位体濃縮法）。この考えは，70年代末にアメリカ・ワシントン大学のM. Stuiverやオランダ国立グローニンゲン大学のP. M. Grootes（現在ドイツ・キール大学）らによって提唱された[1,2]。彼らの研究グループは当時^{14}C濃度測定の主流であった放射能計測法に同位体濃縮法を応用した[3]。しかし、放射能計測法では^{14}C計測に少なくとも数グラムの炭素が必要で、同位体濃縮法を用いた^{14}C濃度測定には数キログラムの含炭素試料を要し、また大規模試料処理装置や同位体濃縮装置を必要として、日常的にこの方法を用いることはなかった。数キログラム炭素試料を年代測定に使えることは稀で、また数キログラムの試料を扱う実験には数週間の実験期間が要する実験は敬遠された。

本研究申請者とグローニンゲン大学同位体科学研究センターJ. van der Plichtは，微量試料の^{14}C測定に適したAMS法にこの同位体濃縮法を応用することで，6万年より古い年代測定が可能になるのではないかと考えた[4]。AMS法では

1）^{14}Cの高い計数効率での計数

2）微量試料測定

3）$^{14}C/^{12}C$及び$^{13}C/^{12}C$比の同時計測（同位体濃縮計数の決定）

が可能で、放射能計数法に同位体濃縮法を応用するより効果的であることが明らかである。AMS法を用いた^{14}C濃度決定では放射能計測法で必要な炭素の1/1000以下で、通常～1ミリグラムの含炭素試料で十分である。したがって、数グラムの含炭素試料で^{14}C濃度測定のための同位体濃縮が行える。また、比較的少量な試料を扱うことで同位体濃縮を行う装置の設計の自由度が増し、高い同位体濃縮が短時間で行える装置開発が可能である[2,3]。

グローニンゲン大学同位体科学研究センターの技術スタッフと十分な議論を重ね、ホー

ムメイドのガラス製熱拡散同位体濃縮カラムのプロットタイプを試作して，試料の ^{14}C を濃縮する実験をはじめた。0.5 g から 1g の炭素試料（実験では市販の一酸化炭素ガス）を用い，最終的には ^{14}C を十倍程度まで濃縮することに成功した[4]、この方法の有効性が実証された。しかし，この方法を実試料の ^{14}C 濃度測定に応用，つまりこの新年代測定法を実用化するために解決なければならない課題が多数残された。その後，van der Plicht や Grootes らと機会あるごとに議論を重ね，試験研究で明らかになった問題点の解決策を探ってきた。

本研究では，他に適当な年代測定法がない 5～7 万年前の試料の年代測定法として可能性がある，同位体濃縮法と AMS 法を組合した新しい年代測定法（IE－AMS 法、Isotope enrichment for AMS）の実用化に向けた基礎実験を行う。とくに，オランダ・グローニンゲン大学との共同研究で製作したプロットタイプ同位体濃縮カラムの改良、実試料の前処理装置の開発・製作を行い 6 万年より古い実試料の炭素 14 年代測定法の確立をめざす。

2．研究内容

ガラス熱拡散同位体濃縮シングルカラムを製作し同位体濃縮実験を行った。本研究では、①同位体濃縮に必要な実験期間が 1 週間（従来法では数ヶ月）に 2～3 半減期の炭素 14 年代測定の年代域が拡大可能な同位体濃縮カラムの設計・製作，②実試料の ^{14}C 同位体濃縮のために前処理装置の開発・製作に重点をおき、製作した装置を使い ^{14}C を含まない CO_2 ガス（グローニンゲン大学同位体科学センターに設置されている低バックグランド放射能計測法器び加速器質量分析計のバックグランドであることが確認された天然ガス期限の CO_2 ガス）を本研究で製作した装置を用い同位体濃縮を行い、日本原子力研究所 むつ事業所に設置されている 2.5M タンデム加速器質量分析計で $^{14}C/^{12}C$ 及び $^{13}C/^{12}C$ 比を測定し、製作した装置の性能及び問題点について考察した。

2－1．実験手順

本研究では、試料の炭素を燃焼（有機物試料）あるいは酸分解（炭酸塩試料）することで CO_2 ガスを生成し（ステップ１）、CO_2 より大きな同位体濃縮係数が得られることが理論的予想される一酸化炭素（CO）に還元し（ステップ２）、熱拡散同位体濃縮カラムを用い ^{14}CO の濃縮を行う（ステップ３）。同位体濃縮された CO ガスは、加速器質量分析法に適したグラファイト（固体状炭素）に還元し（ステップ４）、日本原子力研究所むつ事業所に設置されている加速器質量分析計を用い $^{14}C/^{12}C$ 比及び $^{13}C/^{12}C$ 比を測定した（ステップ５）。以下にその５つのステップに関しての詳細について報告する。

CO_2 生成装置（ステップ１）

数グラムの含炭素試料から CO_2 の生成装置は、放射能計測法における ^{14}C 濃度測定法で培

われてきた方法を参考に製作した。本研究では、炭素14年代測定法の試料として重要な木材等の有機物試料とサンゴや貝化石などの炭酸塩試料から CO_2 を生成する２つの装置の設計、製作を行った。

炭酸塩試料の炭素からの CO_2 の生成は、ヘリウム気流中でリン酸と反応させることで行った（図１）。炭酸塩試料と蒸留水をいれた 5L 丸底フラス反応容器に高純度ヘリウム（あるいは窒素）を15分間導入後、高純度リン酸を反応の状態を確認しながら加えた。本研究で用いた同位体濃縮カラムに導入できる 3ｇ炭素（炭酸塩 30ｇ）を完全にリン酸と反応させるには約30分が必要である。炭酸カルシウム試薬を用いた実験では 98-100 %　(n=5)の収率で CO を生成することができる。

有機物試料は石英燃焼管内で酸素ガスを用い燃焼した（図２）。燃焼性のよい試料や揮発性が高い試料も安全に確実に燃焼ができる装置の設計を心がけ、ワシントン大学、グローニンゲン大学など多くの炭素14年代測定機関が採用している２重の石英管を用いた燃焼装置を用いた。また、試料の急激な燃焼による爆発事故を避けるため試料を少しずつ燃焼する目的で移動式電気炉を用いた。炭素14年代測定法の標準物質であるシュウ酸は揮発性が高く爆発的に酸素気流中で燃焼する。移動式燃焼装置を用いることで、安全に燃焼することができた。燃焼管の後段の850℃に加熱した酸化銅充填電気炉では、不完全燃焼等で発生する CO ガスや未酸化の揮発性有機物を酸化した。試料に含まれる硫黄やハロゲンなどの不純物は、サルフックス充填電気炉で除去した。本研究で用いた同位体濃縮カラムに導入できる最大量２ｇ炭素を含む試料の完全燃焼は２時間以内で完了した。酸素流量を大きくすることで燃焼を短時間で行うことも可能であるが、安全性確保のため急激な燃焼は避けた。

酸分解あるいは燃焼で生成された CO_2 を捕集、精製するために図３で示す CO_2 精製装置を製作した。炭酸塩試料の場合は-178℃に液体窒素で冷却した CO_2 捕集とラップを用いることができるが、試料を酸素気流中で燃焼した場合、燃焼に使われなかった酸素が、-178℃に冷却したトラップに CO_2 とともに捕集される。燃焼完了後、捕集トラップ内を真空化することで捕集された酸素は排気されるが、その際に試料の CO_2 も一部排気される（排気速度にもよるが 5～10%の捕集効率の低下）。この問題を解決するために、温度制御が可能なトラップを考案し製作した（図４）。トラップ内に電熱線が封じこめられ、この電熱線を加熱することで、およそ-140℃～-178℃の温度範囲で温度制御が可能である。トラップの正確な温度決定はできていないが、CO_2 が完全に捕集でき、酸素が捕集できない条件を得ることができた。この温度制御型トラップを用いることで、CO_2 の捕集効率は 95～98%まで高めることが可能である。

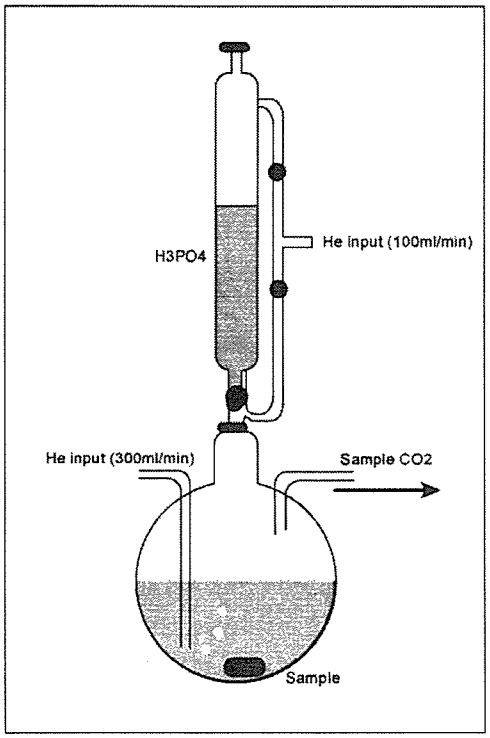


図１．炭酸塩反応装置．炭酸塩試料はリン酸（H_3PO_4）で分解される。10g の炭酸塩試料は 60 分内で完全に分解できる。

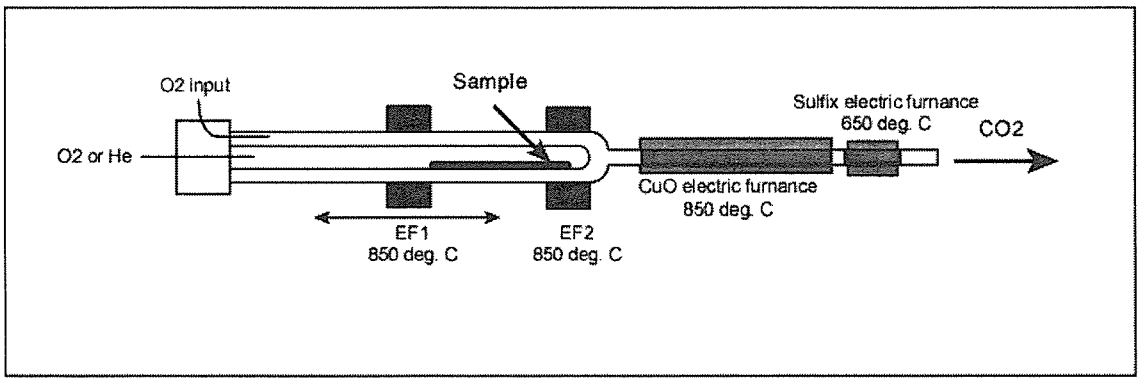


図２．有機物燃焼装置．内管にセットされた有機物試料は、内管に導入された He ガスで炭化される。その際に発生する揮発成分は、外管に導入された酸素で燃焼される。試料の炭化後、内管には酸素が導入され燃焼される。燃焼された試料は、850℃に加熱した酸化銅充填電気炉で完全に燃焼され、またサルフックス充填炉で不純物は除かれる。EF1 は移動可能な 850℃電気炉で、試料を安全に少しずつ燃焼することが可能である。3ｇの試料の完全燃焼に要する時間は約１時間である。

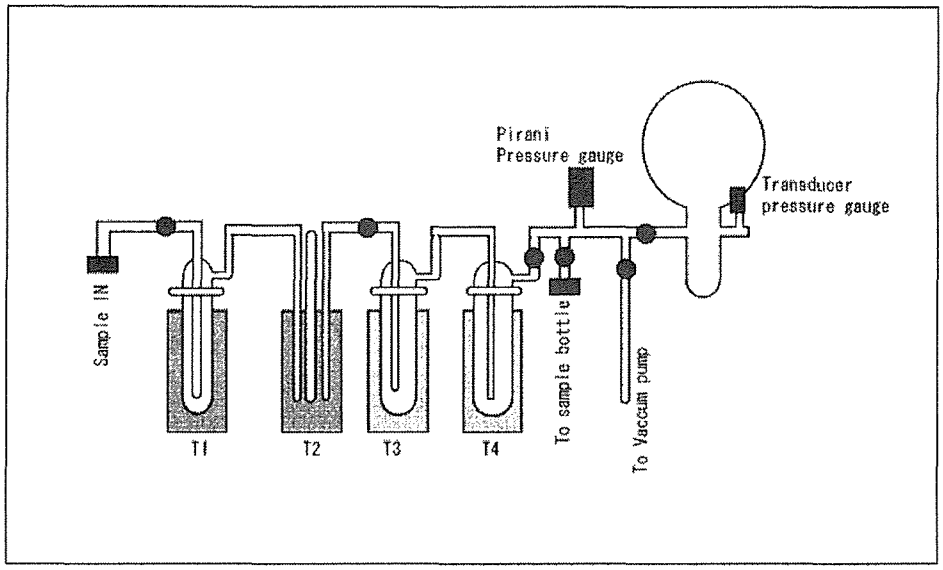


図３．CO_2捕集・精製ライン．燃焼あるいは酸分解で発生したガスに含まれる水分は、-100℃の冷媒で冷却されたT1、T2トラップで除去される。その後、温度制御可能なT3及びT4トラップで試料のCO2が捕集される。液体窒素温度（-178℃）ではCO_2と一部燃焼に用いたO_2ガスが捕集されるので、トラップ内を電熱線で加熱することで温度制御が可能になっている（図４）。捕集されたCO_2は一定体積の容器に拡散し試料ガス量を決定し、金属製の試容器に集めたられる。

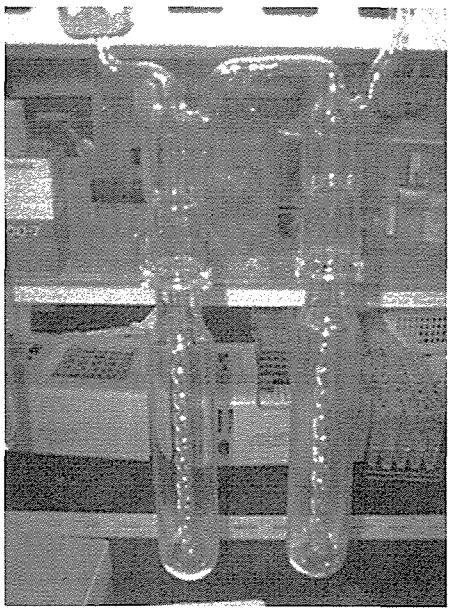


図４．新設計の温度制御型ガス捕集トラップ。トラップを液体窒素（-178℃）で冷却し、中心のニクロム線の発熱量（電圧変化で制御）させると、おおよそ-140℃～-178℃温度を制御することが可能である。

二酸化炭素から一酸化炭素（CO）の合成装置（ステップ２）

CO_2 の CO への還元方法にはさまざまな方法が考案されている。本研究では 400℃に加熱した亜鉛を用いる還元法（$2CO_2+Zn \rightarrow 2CO+ZnO_2$）を採用した。高温で CO_2 の還元は促進されるが、亜鉛の融点 419.4℃以上では還元炉の中で亜鉛粉末が一部溶融し固結する。そのシステム概念図について図５に示す。流量コントロールが可能なバルブを用い、試料 CO_2 は亜鉛とアスベストパウダーの混合物（重量費 1；10）が充填された還元カラムに導く。CO_2 の還元率は還元時の圧力（＝二酸化炭素の導入速度）の影響を強く受ける。本実験では 90-95%の CO_2 が CO に還元される 50ml/min 以下の速度で CO_2 を装置に導入し、システム内の圧力を一定に保った。

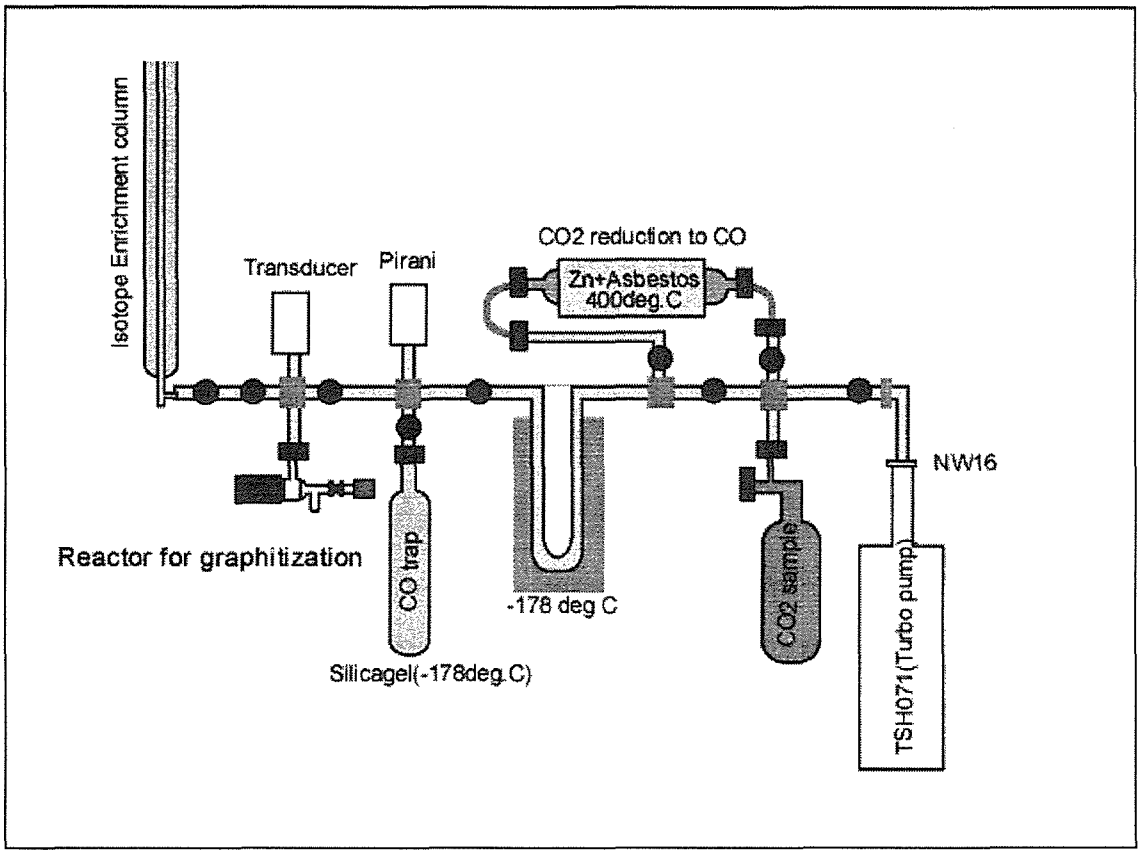


図５．CO 合成ライン。試料の CO_2 は 400℃に加熱した亜鉛粉末充填炉で CO に還元される。CO に還元されないで亜鉛充填炉を通りすぎる CO_2 は-178℃に液体窒素で冷却されたトラップで捕集される。還元炉には、亜鉛粉末とアスベストの混合物を充填した。アスベストは亜鉛粉末の固着を避けるために混合した。同位体濃縮を行う再に用いる最大炭素量２ｇを還元する化学等量の 1.3 倍の亜鉛をカラムに隙間なく充填できるだけのアスベスト（アセトンで洗浄・乾燥後、850℃で加熱）を混合し、還元炉に充填した。生成された CO ガスは液体窒素で冷却したシリカゲル充填にトラップに一旦捕集し、同位体濃縮カラムに適当な圧力で導入される。

同位体濃縮カラムの設計及び製作（ステップ３）

通常の実験室に設置できるシングル熱拡散カラムの設計・製作を行った。　熱拡散カラム内の同位体の移動過程は４つの要素で決定される（図６）。

（１）　水平濃度勾配を形成する熱拡散過程（Thermal diffusion:TD）

（２）　水平濃度勾配を打ち消す水平逆拡散過程（Horizontal back diffusion: HBD）

（３）　同位体的に質量の大きなガス分子を冷却管にそって下降させ、逆に同位体的に質量が小さいガス分子を熱線にそって上昇させる対流（Convection current : CC）

（４）　垂直濃度勾配を打ち消す垂直逆拡散過程（vertical back diffusion: VBD）

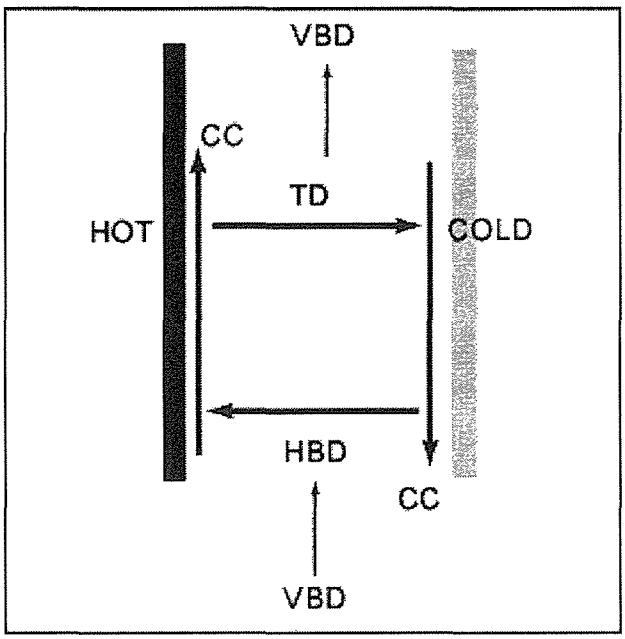


図６．熱拡散同位体濃縮過程.

熱拡散カラム内に同位体的に平衡が成立した際の同位体濃縮係数（$q_e{}^{14}C^{16}O$）は

$$q_e{}^{14}\mathrm{C}^{16}\mathrm{O} = \exp(HL/K_c + K_d))$$

の関係がある。ここでＬは熱拡散カラムの有効長である。同位体濃縮係数はＨ（熱拡散輸送係数）、Kc（対流混合係数）、Kd（垂直逆拡散過程係数）は、カラム直径(r_1)とその操作圧（p）によって影響を受ける。大きな同位体濃縮係数 $q_e{}^{14}C^{16}O(p)$ 及び $q_e{}^{14}C^{16}O(r_1)$ はそれぞれ Kd=Kc,

Kd=2Kc の場合である。実施の熱拡散カラムを製作するうえでの技術面を考え熱拡散同位体濃縮カラムを製作した（図７）。

本実験で製作したシングル熱拡散カラムは、熱拡散カラムは鉛直方向に設置した3mパイレックスガラスチューブ（内径 6mm）の中心に直径 0.2mmのプラチナーイリジウム線（Pt:Ir=85:15）を設置したものである。パイレックスガラスチューブの外側には摂氏 2℃の冷却水を循環させ、プラチナーイリジウム線とパイレックガラススチューブの温度差で熱拡散同位体分別を引き起こした。熱拡散同位体濃縮過程で、分子量の小さい CO は上昇し、一方分子量の大きな分子は下降する。^{14}CO が相対的に濃縮する最下部のサンプリングポイントで ^{14}CO が濃縮したガスの一部を採取し、加速器質量分析に用いた。

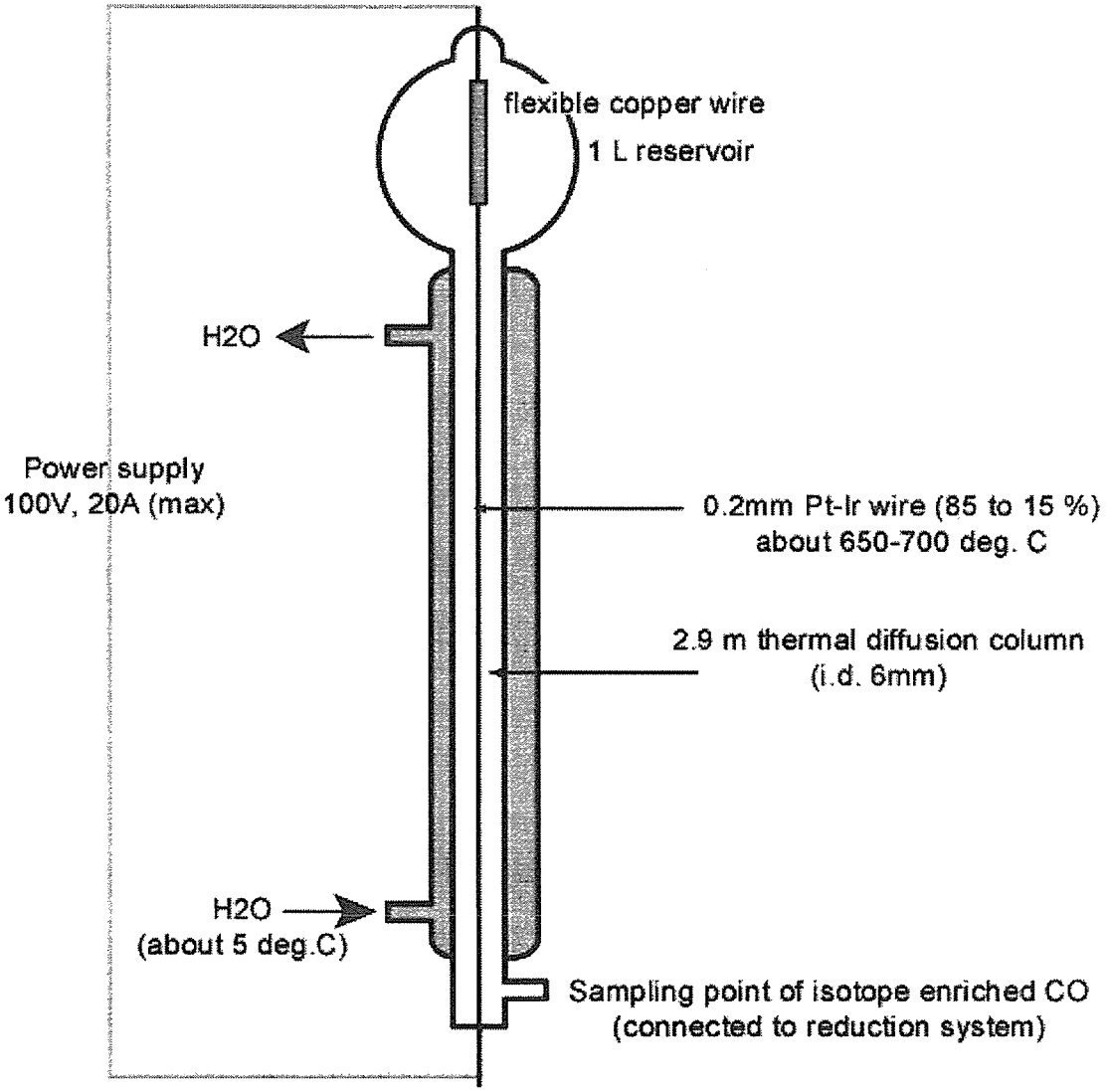


図７．熱拡散同位体濃縮装置。熱拡散カラム及び上部リザバーの総体積は 1400Ｌである。また再上部には、熱線がパイレックスガラス管のカラムと接触を避ける熱線位置調整装置機能がある。熱線を加熱（～700℃）するとことで引き起こされる熱線伸張（～1cm）による「たわみ」はリザバー内の同スプリングで解消した。

同位体濃縮されたCOガスからのグラファイト合成（ステップ４）

AMS法で$^{14}C/^{12}C$及び$^{13}C/^{12}C$比を測定するために、同位体濃縮されたCOは、鉄粉を触媒とし、水素ガスで還元した。

$$CO + H_2 \xrightarrow{Fe} C + H_2O$$

反応で発生するH_2Oは－20℃に冷却した冷媒で除去（図8）した。COからグラファイトを合成は以下の実験条件で行った。

- CO：H2＝1：1.2（20%ほど過剰な水素を用いた）
- C/Fe=1.0（重量比）
- 還元温度：630±20℃
- 反応容器の体積：5.7ｍｌ

COからグラファイトへの変換効率は合成されたグラファイトを再度燃焼してCO_2量を測定することで決定した。CO_2の体積測定誤差2%を考慮するとほぼ100%の変換効率である。一般的な反応時間は約3時間内である。

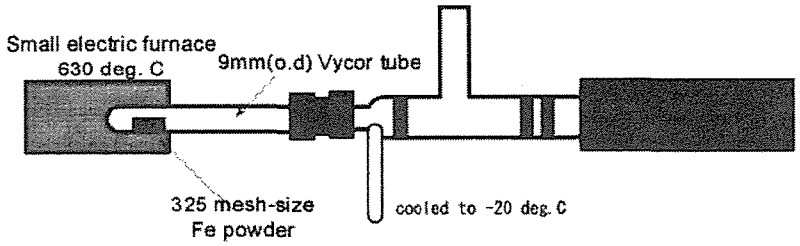


図８．COガスのグラファイト化反応容器

加速器質量分析（ステップ５）

合成されたグラファイト試料の$^{14}C/^{12}C$比及び$^{13}C/^{12}C$比は、AMS用カソードに圧入して、日本原子力研究所むつ事業所に設置されている加速器質量分析計を用いの測定した。表１には、加速質量分析を行ったリストを示した。$\delta^{13}C$値は合成したグラファイトの一部を燃焼してCO_2ガスを生成し、ガスイオンソース質量分析計で測定した値である。Lab-code欄のHOxIIは$^{14}C/^{12}C$測定の国際標準物質であるシュウ酸を示す。

表1. 加速器質量分析

Cathod #	Lab-code		Daysl	Isotope Enrichment	$\delta^{13}C$(‰)	Remarks
1	HOxII		std	no		
2	CO2blank			no		
3	TD1-0	25	1	no	-25.85	Rduction from CO_2 to CO
4	TD1-1	32	2	yes	1000.61	
5	TD1-2	33	3	yes	1683.61	
6	TD1-3	34	4	yes	1744.34	
7	TD1-4	39	5	yes	1704.25	
8	HOxII		std	no		
9	CO2blank			no		
10	TD5-0	138	0	no		Rduction from CO_2 to CO
11	TD5-1	139	1	yes		
12	TD5-2	140	2	yes		
13	HOxII		std	no		
14	CO2blank			no		
15	TD3-0	81	0	no	-14.80	Rduction from CO_2 to CO
16	TD3-1	82	2	yes	1140.25	
17	TD3-2	83	4	yes	1534.39	
18	TD3-3	84	5	yes	1529.30	
19	HOxII		std	no		
20	CO2blank					

3．研究結果

3－1．同位体濃縮係数

同位体濃縮は同位体濃縮期間とともに大きくなり 4 日で熱拡散平衡に達する。^{13}C に関する最大同位体濃縮係数 $^{13}q_e$=2.77($\delta^{13}C$=1744‰)が得られた。^{14}C に関する同位体濃縮係数は $^{14}q_e=^{13}q_e \times 2=5.44$ で、熱拡散同位体濃縮法を用いた年代測定可能な年代域が 13760 年の拡大したことになる。仮に熱拡散同位体濃縮法を用いない加速器質量分析法 ^{14}C 測定の測定限界は 55 k BP とすると、～7 万年前の試料の年代測定が可能であることになる。

熱拡散同位体濃縮カラムを用いた同位体濃縮度（$=q_e$）は、カラム内の CO 圧力に大きく影響される。現段階では最適なカラム内ガス圧を決定することができていないが、0.8 g から 1.2 g 炭素から成る CO ガスをカラム導入することで、5 倍程度の同位体濃縮が可能である。試料が十分にある場合は、熱拡散カラムに導入する試料量を最適化することで、q_e が 6 以上を得られる可能性がある。また、本研究で製作した熱拡散カラムは、以前グローニンゲン大学同位体科学センターで製作したプロットタイプと比較すると熱拡散カラムの上部のリザバー（図 7）が約 2 倍になっているが、同位体濃縮係数及び同位体濃縮速度に大きな改善がみられない。同位体濃縮係数のカラム内の圧力依存性を考えると、扱う試料

によって、上部リザーバーの体積を可変にすることで、年代測定試料静サイズの広い範囲に適応できる可能性がある(現在、検討中)。

３－２．加速器質量分析

表２．加速器質量分析の結果

#			13C/12C		14C/12C	
1	HOxII		1.08371E-02	0.035%	1.37695E-12	0.806%
2	CO2blank		1.09358E-02	0.032%	3.56693E-15	24.383%
3	TD1-0	25	1.07888E-02	0.056%	3.51062E-15	23.548%
4	TD1-1	32				
5	TD1-2	33				
6	TD1-3	34	3.03186E-02	0.175%	1.32539E-14	15.022%
7	TD1-4	39	2.94646E-02	0.093%	1.04433E-14	9.223%
8	HOxII		1.07793E-02	0.080%	1.36611E-12	1.101%
9	CO2blank		1.09905E-02	0.105%	4.18084E-15	29.068%
10	TD5-0	138				
11	TD5-1	139				
12	TD5-2	140	3.26610E-02	0.120%	9.99528E-15	15.022%
13	HOxII		1.07960E-02	1.507%	1.36802E-12	1.403%
14	CO2blank					
15	TD3-0	81	1.07864E-02	0.114%	5.75952E-15	19.633%
16	TD3-1	82	2.37590E-02	0.087%	6.75600E-15	11.817%
17	TD3-2	83	2.82528E-02	0.097%	5.55286E-15	20.369%
18	TD3-3	84	2.79961E-02	0.118%	7.91480E-15	10.106%
19	HOxII		1.06594E-02	0.156%	1.31759E-12	2.074%
20	CO2blank		1.09559E-02	0.098%	5.19790E-15	35.652%

同位体濃縮を行わない通常の放射能計測法及びAMS法では14C濃度測定限界であった、CO_2ガスを熱拡散同位体濃縮してAMS法で測定された$^{13}C/^{12}C$比と$^{14}C/^{12}C$比の関係について図８に示した。^{13}Cの同位体分別と^{14}Cの同位体分析には、熱拡散過程で質量数依存の同位体効果が存在することから同位体濃縮係数^{13}qと^{14}qには次の関係がある。

$$^{13}q=^{14}q$$

試料に^{14}Cが含まれているならこの関係が見られる。図９には同位体濃縮を行わない炭素14測定の測定限界以下の試料を同位体濃縮して測定された$^{13}C/^{12}C$比と$^{14}C/^{12}C$比を示した。図に示されるように、同位体濃縮試料には上記の関係が認められる。つまり、従来法では、^{14}Cが含まれないと考えられていた試料に極微量の^{14}Cが含まれていたか、あるいは試料CO_2をCOに還元したときに現代炭素が混入（コンタミネーション）したと解釈される。一例しか測定結果が得られていないが、

$$\frac{^{14}C/^{12}C(CO)}{^{14}C/^{12}C(CO_2)} = 0.984 \pm 0.33$$

の関係があり、CO2 をＣＯに還元する過程でのコンタミネーションの混入の証拠は見られない。本結果は、従来法の年代測定年代域を、本方法で拡大できる可能性を示唆してことを示している。

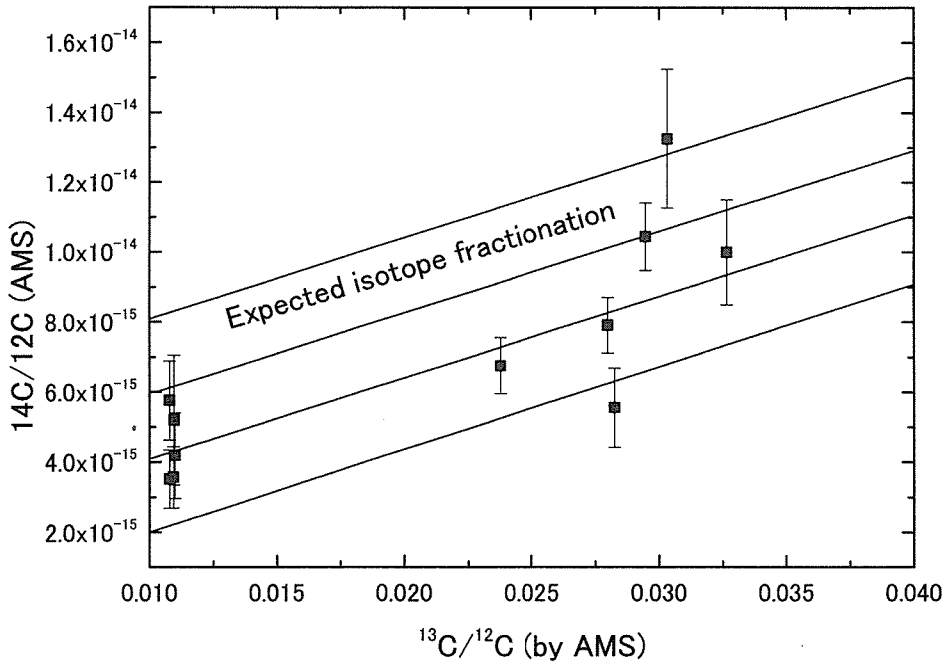


図 9. 同位体濃縮試料の $^{13}C/^{12}C$ 比と $^{14}C/^{12}C$ 比の関係。

４．まとめ

有機物試料及び炭酸塩試料に含まれる極低濃度の ^{14}C 濃度測定を行う熱拡散同位体濃縮装置の開発、製作を行った。現段階では十分な基礎実験が完了したとは言いがたいが、本装置を用いることで従来の同位体濃縮を行わない従来の炭素 14 年代測定法では測定できなかった、5 万年以前の試料の年代測定が可能である。この新しい年代測定法の確立を目指す実験を重ねれば、炭素 14 年代測定法の年代測定域を拡大でき、年代測定の画期になると思われる。

引用文献

[1] P. M. Grootes and M. Stuiver: The Quaternary isotope laboratory thermal diffusion enrichment system: description and performance. *Radiocarbon* 21, 139-164, 1979.

[2] P. M. Grootes and M. Stuiver: Enrichment of ^{14}C and sample preparation for beta and ion counting. *Radiocarbon* 22, 487-500, 1980.

[3] P. M. Grootes: Thermal diffusion isotopic enrichment and radiocarbon dating beyond 50000 years. *PhD thesis, Rijksunversiteit Groningen*, pp221, 1977.

[4] H. Kitagawa and J. van der Plicht: Enrichment of sub-milligram size carbon samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B 123, 218-220, 1997.

JP0450298

2. 高輝度放射光X線によるサブゼロ温度下蛋白質結晶構造解析のための技術要素開発

慶應義塾大学・理工学部・物理学科　中迫　雅由

１．研究目的

蛋白質結晶構造解析は構造生物学の大きな一翼を担い、蛋白質やその複合体の構造を解き明かしてきた。現在、高輝度放射光の利用によって、その量と質が大きく改善されつつある。同時に、蛋白質結晶解析の実験技術要素に関して更なる発展が望まれているのも事実である。

研究代表者は、SPring-8 の高輝度放射光を用いた効率的な蛋白質結晶構造解析を目指して、蛋白質結晶の放射線損傷を低減可能な極低温X線実験技術の開発を行ってきた[1-5]。現在までの開発成果は３５K～１９０Kという極低温領域でのX線回折実験を可能とし[6-9]、この成果は、困難な膜蛋白質の結晶構造解析や蛋白質の水和構造解析[10-16]に大きく貢献している。

一方、高輝度放射光X線を用いた室温及びサブゼロ温度下での回折強度データ収集技術は、依然として手つかずのまま残された課題である。巨大分子複合体結晶では低温凍結によって結晶性が劣化する場合が多く報告されている。今後、より巨大な蛋白質複合体の構造解析を考えた場合、室温及びサブゼロ温度下での実験技術開発は非常に重要である。また、サブゼロ温度領域では蛋白質の機能発現に重要な内部運動が生じることが知られており、蛋白質のダイナミクス解明にはこの温度領域での構造解析が不可欠である。

これまで開発してきた低温技術では、X線照射によって生じた放射線損傷の原因となるラジカルの拡散を低温凍結によって抑制する方法を採用してきた。一方、室温およびサブゼロ温度下では、蛋白質結晶の効率的凍結が不可能なため、ラジカル拡散抑制による損傷低減を利用することはできない。室温下での蛋白質結晶の放射線損傷は、減衰板を用いたとしても、避けられないことが判明している（図１右）。しかし、一方で、極く短いパルス状X線を照射した場合、室温下でも結晶の損傷回避が可能であることが、ＥＳＲＦ（ヨーロッパシンクロトン放射光施設）におけるミオグロビンや光感応性黄色蛋白質（Photo-active Yellow Protein）結晶に対する白色ラウエ回折実験によって示されてきた（図１左）。

このような実験結果に基づき、本研究ではX線ビームチョッパーとサブゼロ温度領域での回折実験に適した試料槽の開発を行い、高輝度X線の有効利用に寄与したい。X線ビームチョッパーにてアンジュレーターX線をm～μ秒オーダーのパルスとして試料に照射し、発生するラジカルの結晶内での蓄積を抑制することを試みる。同時に、操作が簡便な試料槽の開発し、サブゼロ温度領域での実験技術の構築を行う。これら開発される要素技術により、高輝度X線を用いた酵素反応の追跡や巨大蛋白質の構造解析を室温およびサブゼロ温度下で実

現したい。室温及びサブゼロ温度下でのデータ収集が可能となれば、これまで申請者が開発してきた極低温下でのデータ収集技術とあわせて、非常に広い温度領域での構造解析が可能となり、蛋白質の機能・構造相関を温度軸に関して探査するための実験を大きく拡大するものと期待される。世界的に見ても、第三世代放射光施設において、高輝度アンジュレーターX線を用いた室温及びサブゼロ温度下での蛋白質結晶構造解析実験は報告されていない。　このため、本技術開発が成功すれば、SPring-8 における構造生物学研究には新たな側面が加えらることになるであろう。

また、本研究では、上記技術完成後の実験に備えて、サブゼロ温度下での蛋白質の構造・機能相関解析実験に適した試料蛋白質の結晶構造解析、さらには、蛋白質の内部熱振動・機能相関解析に向けた準備実験も実施しておきたい。

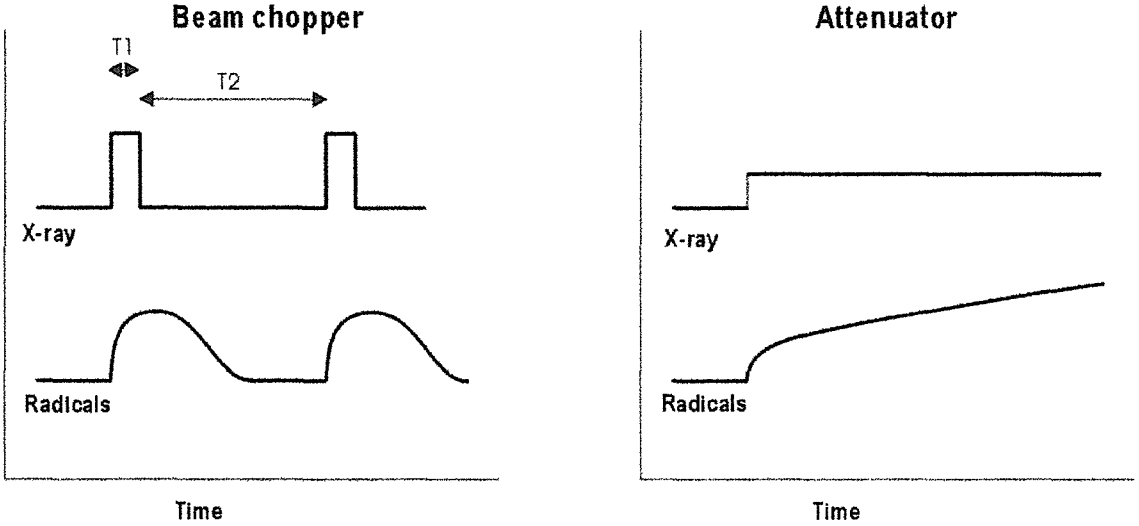


図１　X線照射下で蛋白質結晶内に発生するラジカル量（予想図）。
右：X線減衰板を用いて、入射強度を減じた場合。
左：ビームチョッパーにてパルスX線を照射した場合。

２．研究内容

上記研究目的のために、

（１）　高輝度アンジュレーターX線を用いた室温及びサブゼロ温度下X線回折実験技術に向けた要素技術開発
（１－２）X線ビームチョッパー
（１－２）サブゼロ温度領域用チャンバー

（２）サブゼロ温度下での実験に向けた実験・試料準備
（２－１）シタロン脱水酵素変異体の極低温結晶構造解析
（２－２）蛋白質熱振動の温度依存性

の２つの項目について開発研究、実験研究を行った。

（１－１）Ｘ線ビームチョッパー

Ｘ線ビームチョッパーとしては、将来、図２に示した様なタンタル製円盤にＸ線ビーム通過穴を様々な長さで穿ち、これを動圧モーターにて回転させることで、数μ～m秒のＸ線パルスをすることを想定している。また、同装置を SPring-8 蛋白質結晶構造解析用ビームライン BL41XU の実験ハッチ内最上流部に設置する。完成品では、パルス間隔を制御するためにガルバノシャッターをＸ線ビーム軸上に設置し、Ｘ線パルスの間隔（図１左 t2 参照）を適宜制御できるようにすることも視野に入れておく。現在、本装置の設置においては、BL41XU の他の測定機器との干渉はない。

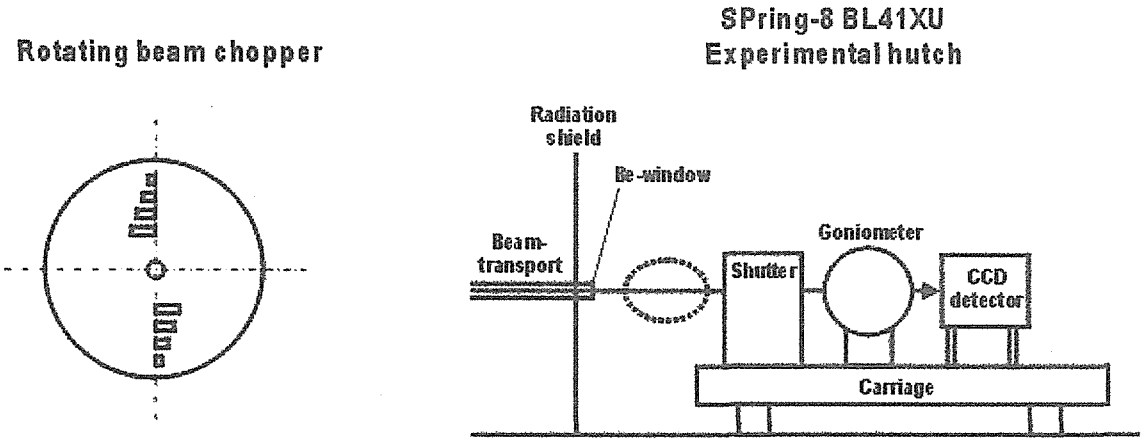


図２　Ｘ線ビーム高速チョッパー概念図
左：Ｘ線をパルス状に切り出す、動圧モーターにて回転する円盤
右：SPring-8 蛋白質結晶構造解析用ビームライン BL41XU での装置設置位置

本研究期間においては、予算的制約を鑑みて、Ｘ線ビーム高速チョッパーの中でも、高速動圧モーターをＸ線ビーム位置で安定に稼動させ、その振動などを外部に漏らさず、また回転円盤の脱離についての安全面も考慮した架台の設計と製作を行った。

（１－２）サブゼロ温度領域用チャンバー

本サブゼロ温度領域用チャンバーにおいては、１９０Ｋ以下の実験とは異なり、キャピラリー内に蛋白質結晶を設置する方法と、１９０Ｋ以下と同様に結晶マウントループを用いる方法を試みる。いずれの場合にも、サブゼロ温度下での抗凍結溶媒の選択が鍵となる。

第一の方法では、キャピラリーをフローセルとして使用し、定量送液ポンプから抗凍結剤溶液を、その濃度をグラジエント作製装置によって変化させながら

ら流す。キャピラリーはマイラー膜で仕切られた円筒の中に封じ込め、散乱・吸収の少ない低温ヘリウムガスを循環させる。抗凍結剤溶液には、1975年ごろに流行した低温酵素学研究で用いられた溶媒（メタノール、グリセロール、Methyl-Pentan-Diol (MPD) ）に加えて、エチレングリコール、ＰＥＧ４００などについてもフローセル実験を試みる。特に、温度を下げながら抗凍結材濃度を上昇させる作業については、標準的な蛋白質について何らかのデータベースを作成しておく必要があり、現在、試行中である。

このチャンバーは、蛋白質の低温物性研究や蛋白質の反応中間状態の構造解析、低温中性子回折実験、急速冷却が困難な巨大分子複合体結晶の構造解析に使用できるため、蛋白質結晶構造解析の守備範囲を大いに広げうるものと期待される。

第二の方法では、通常の極低温実験のように結晶マウントループによって結晶をピックアップするが、この場合でも抗凍結剤溶液の選択には工夫を要する。また、溶媒の蒸発を抑えるために、結晶ピックアップの後に一度鉱物油によって溶媒表面を被覆する必要がある。現在、通常の極低温解析実験に用いられる抗凍結溶媒の凝固点付近までについて試行している。

（２－１）シタロン脱水酵素変異体の極低温結晶構造解析

（理化学研究所・植物科学研究センターとの共同研究）

シタロン脱水酵素（ＳＤＨ）は、イネいもち病をもたらす糸状菌 *Pyricularia oryase* に産生される脱水酵素である。この酵素は、同糸状菌の感染に重要なメラニン生合成系を構成しているため、その阻害剤の開発が世界の製薬メーカーによって行われている。ＳＤＨは溶液中で三量体をとっているが、１７２個のアミノ酸残基で構成されるサブユニットは、６本の β－ストランドから成る β－シートと３本の α－ヘリックスからなる安定したバレル構造 (Met1-Trp153) と、フレキシブルなＣ末端領域 (Gly154-Lys172) に折り畳まれている。バレル構造の中心には、活性アミノ酸残基が集中する大きな活性ポケットがあり、この部分に基質シタロンが取り込まれ脱水反応が行われる[17,18]。

これまでに研究代表者らによって行われた阻害剤－酵素複合体の結晶構造解析から、C 末端領域が、バレル構造の活性ポケット入り口を開閉する扉のような働きをすることが示唆されている。また、分子生物学的手法によってＣ末端領域の一部分もしくは全部を取り除いたＳＤＨでは活性が非常に小さくなるか失われることが判明しており、フレキシブルなＣ末端領域は、活性部位を開閉する単なる扉としての役割ではなく、酵素活性に直接かかわる動的な動きをしているのではないかと興味をもたれている。本研究では、酵素反応のスナップショットをサブゼロ温度領域において捉えることを想定し、Ｃ末端領域に変位を

加えて基質との結合能力を少し低下させた変異体や活性ポケットを改変した変異体を作出するとともに、一部の変異体の酵素活性測定と結晶構造解析を実施した。

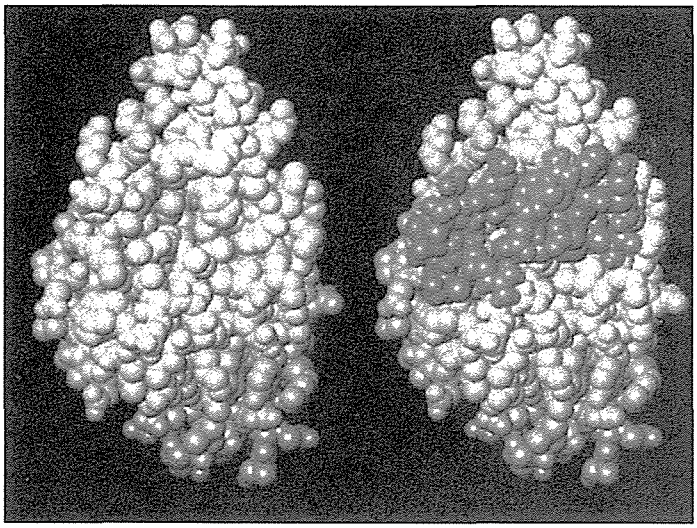


図３　シタロン脱水酵素の立体構造
左：シタロン脱水酵素（野生型）－阻害剤複合体の結晶構造（Ｃ末端領域を除外）。右：全体図。阻害剤（白）は、結合後Ｃ末端領域（赤）によって完全に覆い隠されてしまう。

（２－２）蛋白質熱振動の温度依存性
（日本原子力研究所・計算科学技術推進センター・
量子生命情報解析グループとの共同研究）

蛋白質は熱的に揺らいでおり、その揺らぎを利用して生理的に重要な化学反応や分子認識が行われる。蛋白質の熱的揺らぎが温度に対してどのように変化するのかを知ることは、単に物性物理学的な興味だけではなく、生理学的な観点からも重要であることが明らかにされてきた。温度上昇につれて、蛋白質の熱的揺らぎが、低温下（150 ～220 K）で固体的（ガラス）なものから液体的なものへ変化する（ガラス性転移）ことが示された[19-23]。更には、蛋白質がこの転移温度以上でないとその機能を発揮できないこと[20, 22]が明らかにされてきた。また、驚くべきことに、この転移は蛋白質の水和の程度に左右されることも知られている[22, 24]。蛋白質内部振動のガラス性転移は、多種多様な立体構造に基づいて様々な機能を発現させる蛋白質に共通な物理的性質であり、蛋白質の動作について一般的な物理的原理を解明するための大きな手がかりであると考えられている。

本研究では、ガラス性転移現象の実態を解き明かすためには、（１）水和水の

確実な同定、（2）蛋白質温度因子の高精度決定を考慮して、少なくとも 1.5 Å 以上の分解能で構造解析が可能なヒトリゾチームについて熱揺らぎの温度依存性を測定した。ここでは、現在までに確立されている実験技術によって、一度低温に急速冷却した蛋白質結晶を徐々に昇温しながら、蛋白質の温度因子を測定し、基準振動構造精密化によって、蛋白質熱揺らぎの温度依存性を精密に評価した。

3．研究結果

（1－1）X線ビームチョッパー用架台の設計と製作

図に架台の設計図を示す。現在、製作完了後の細部の手直しを実施中である。SPring-8 蛋白質結晶構造解析用ビームライン BL41XU においては、ビームトランスポートに設置されている Kirkpatrick-Boetze 型X線集光ミラーでのグランシングアングルが下方向に約 7 mrad であること、実験ハッチの出射ベリリウム窓の高さで 1358 mm、実験定盤までの距離が約 1 m であることを考慮し、設置位置でのX線ビームチョッパー円盤の高さを 1351 ± 20 mm 程度に調整可能としている。各部品にはシグマ光機製の精密光学実験用機器を利用し、高速動圧モーターをX線ビーム位置で安定に稼動させ、その振動などを外部に漏らさないようにした。また回転円盤の脱離についての安全面についても考慮した結果、架台上部を金属板で覆うこととした。

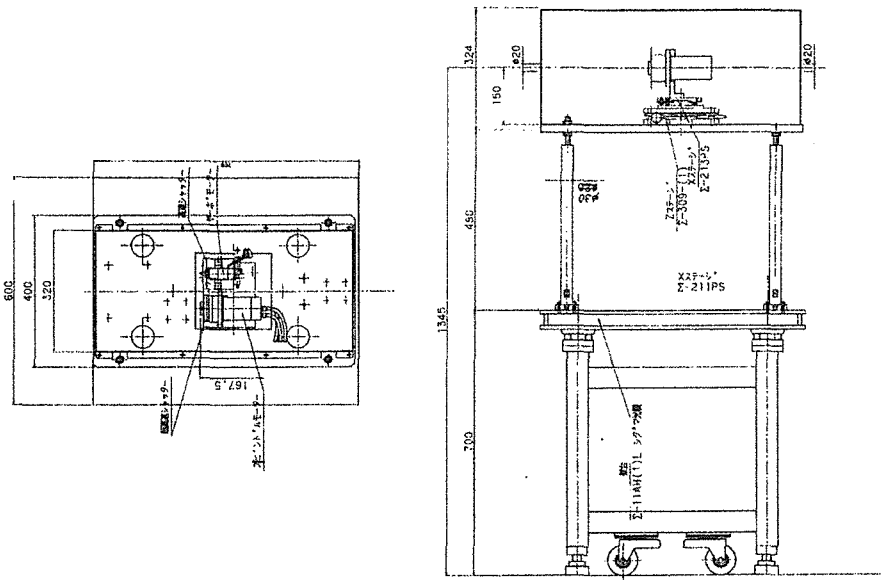


図４　X線ビームチョッパー用架台の設計図

左：上面図。右：側面図。X線ビームは図左方向から入射する。設置予定の動圧モーターも描いてある。

（１－２）サブゼロ温度領域用チャンバーの試作

まず、キャピラリーをフローセルとして使用する第一の方法について、研究室内の小型旋盤によって製作している。また、定量送液ポンプから抗凍結剤溶液を、その濃度をグラジエント作製装置によって変化させながら流す方法については、現在、検討中である。

通常の極低温実験のように結晶マウントループによって結晶をピックアップする第二の方法では、通常の極低温解析実験に用いられる抗凍結溶媒の凝固点付近までについては成功を見ているが、それより低い温度については、結晶を非破壊で冷却させるための抗凍結剤溶液の濃度と温度の関係を明らかにしてから実験を実施する。

（２－１）シタロン脱水酵素変異体の極低温結晶構造解析

本研究では、シタロン脱水酵が行う基質補足と酵素反応過程のスナップショットをサブゼロ温度領域において捉えることを想定し、Ｃ末端領域に変位を加えて基質との結合能力を少し低下させた変異体や活性ポケットを改変した変異体を作出するとともに、一部の変異体の活性測定と結晶構造解析を実施した。

まず、Ｃ末端領域の１６２番目のフェニルアラニンをアラニンに置換した変異体を作出し、その酵素活性を調べ、極低温結晶構造解析を行った。野生型酵素がMichaelis-Menten型であるのに対して、この変異体はアロステリック型の反応キネティクスを示した。また、円偏光二色性スペクトル測定からは、阻害剤非存在下では、Ｃ末端領域が阻害剤－酵素複合体で見られるような α－ヘリックスをとらないことが示唆された。

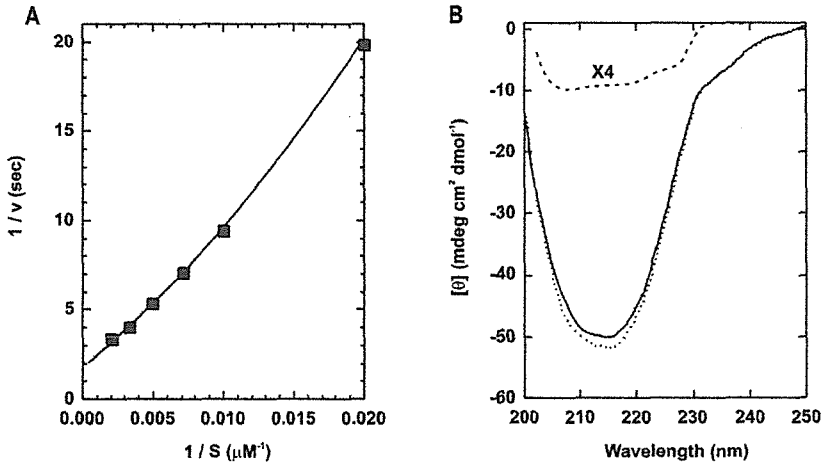


図５　ＳＤＨ変異体の生化学的特徴づけ

左：酵素反応キネティクス。右：阻害剤非存在下での紫外領域円偏光二色性スペクトル。実線が変異体酵素、破線が野生型酵素のものである。両者の差を拡大して上側に示してある。

変異体の結晶は、ポリエチレングリコール４０００を含む沈澱剤溶液を用いて得られた。同結晶の回折強度測定は、SPring-8 蛋白質結晶構造解析用ビームラインBL41XU において、37 K で行われた[25]。

分子置換解析によって構造解析を行い、さらに、結晶学的構造精密化（1.45 Å分解能）を経て最終モデル(Crystallographic R-factor 0.199)を得た。この構造モデルと野生型酵素１－阻害剤複合体の結晶構造モデルを比較した結果、阻害剤が存在しないことによって活性ポケットが少し開き気味に成っている事、三量体界面においては、基質の結合に伴って構造変化が発生し、その結果アロステリックな酵素キネティクスが生じる事が示唆された。また、フレキシブルな動きを持つと考えられるＣ末端領域は電子密度に現れず、結晶中でも極めて多様な立体構造をとることが示された。

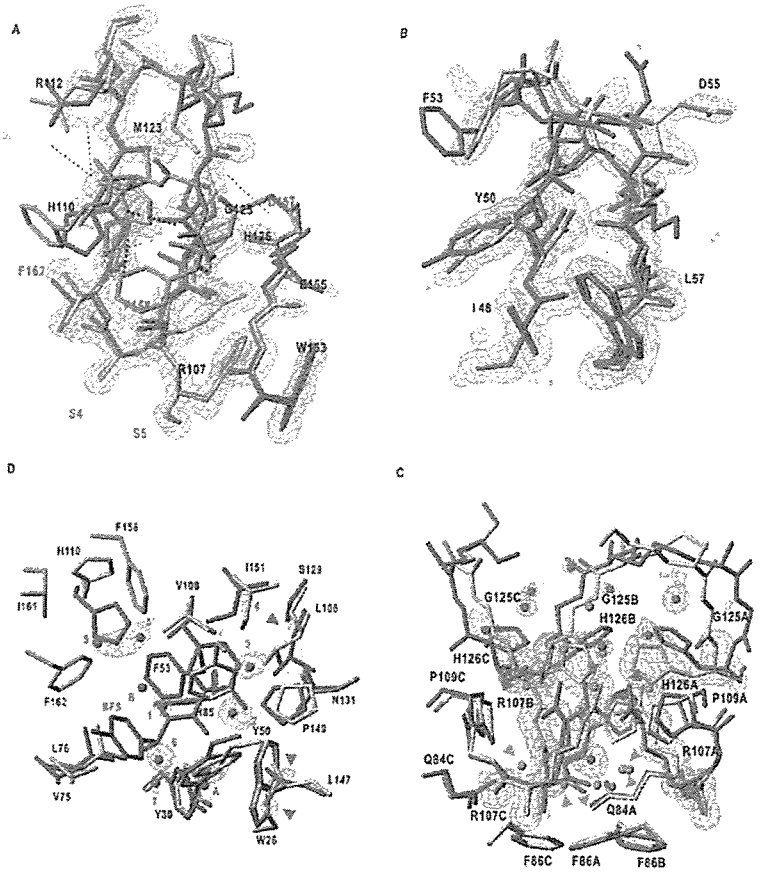


図６　変異体酵素の結晶構造解析で得られたモデルと電子密度図
（1.45 Å 分解能での結果）

Ａ：活性ポケットの活性中心付近での構造変化（緑：野生型のＣ末端領域、紫：野生型の活性ポケット)。Ｂ：活性ポケットの活性中心と反対側面での構造変化。Ｃ：活性ポケット内の水和構造、Ｄ：三量体形成界面における構造変化。

これらの結果、シタロン脱水酵素は図７に示すような極めてダイナミックな過程を経て基質補足を行うものと推察された。今後、このような過程をサブゼロ温度下でスナップショットとして捕らえるための変異体作出と結晶化を繰り返し行う予定である。

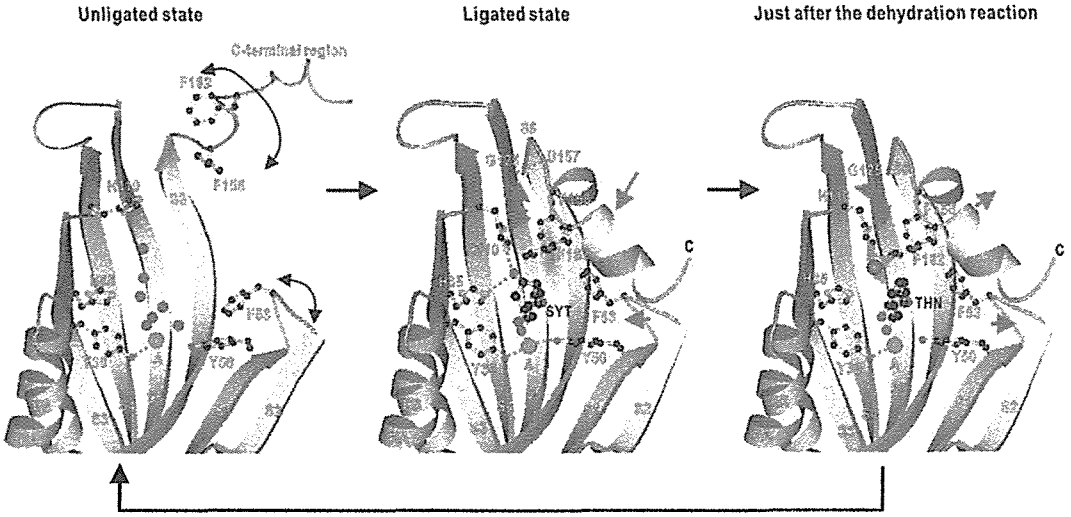


図７　シタロン脱水酵素の基質補足過程（結晶構造解析からの予想図）

（２－２）蛋白質熱振動の温度依存性 [26]

塩化ナトリウムで結晶化したヒトリゾチーム結晶を鉱物油で包埋し、液体エタンによって急速冷却した。測定は１１３Ｋから１９０Ｋ範囲の９点で、分解能 1.45 ～ 1.8 Å の低温構造解析を行った。また全測定は、一個の結晶について約１０日間にわたって行われた。一個の結晶を用いるのは、蛋白質の揺らぎについて定量的な議論を行うためである。結晶学的構造精密化では、まず、通常の結晶学的構造精密化によって蛋白質の非水素原子の温度因子を求めた（図８）。さらに、基準振動精密化を施すことで温度因子に対する蛋白質の純粋な内部振動と蛋白質全体の結晶格子に対する剛体的な外部運動を分離した（図９）。
図１０には、純粋な内部振動と蛋白質全体の結晶格子に対する剛体的な外部運動の温度依存性を示す。いずれの場合にも、155 K 以下の温度では温度に比例して増加するが、155 K 付近でその上昇率が急激に変化するようである。

蛋白質構成原子について、個々にこれらの振動度合いを調べてみると、その変化には３通りのパターンが見られた。まず、蛋白質の内部に存在する原子団については、測定した温度範囲で温度に比例した変化を示した。これに対して、溶媒に露出している部分では、155 K で折れ曲がりを示すものが多く、また、155 K 以上の温度で再び運動が小さくなってゆく領域が見出された。３番目の変化は、結晶内での分子間接触を担っており、また、従来構造決定がしにくいとされていた部分である。図１１には、３種類の温度依存性パターンを立体構造にマッ

ピングしてある。２番目のパターンを示す領域では、水和構造変化している部分もあり、ガラス性転移と水和の関係から見ても興味深い。

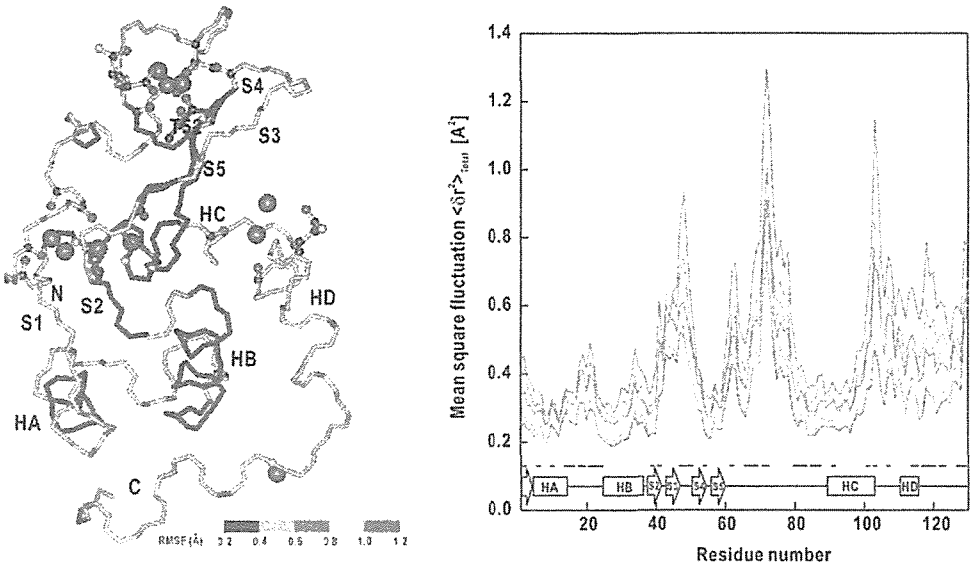


図８　ヒトリゾチームの立体構造（左）と熱振動の温度依存性（右）。

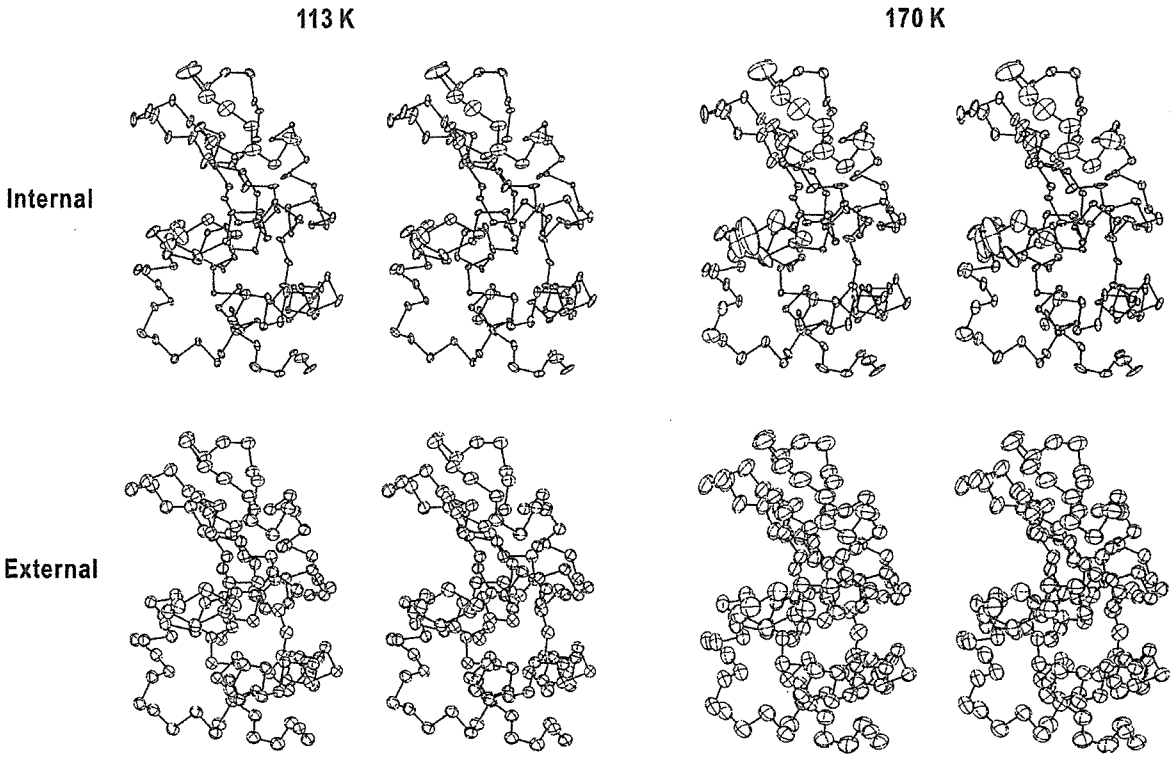


図９　基準振動精密化による蛋白質の純粋な内部振動（Internal degree of freedom）と蛋白質全体の結晶格子に対する剛体的な外部運動（External degree of freedom）の分離（ステレオ図）。

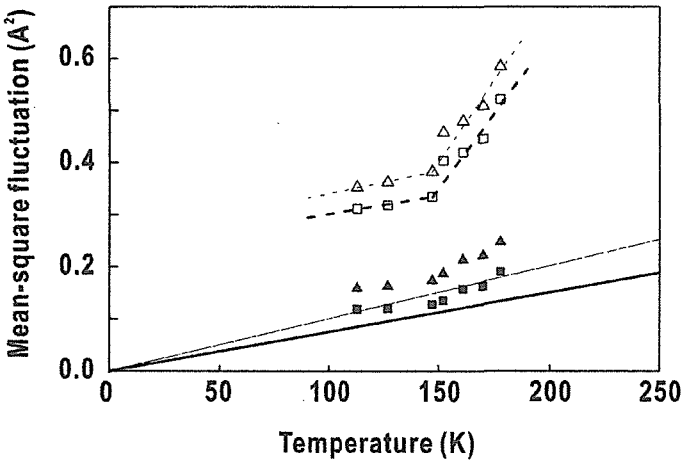


図１０　蛋白質の純粋な内部振動（full symbol）と蛋白質全体の結晶格子に対する剛体的な外部運動（open symbol）の温度依存性。

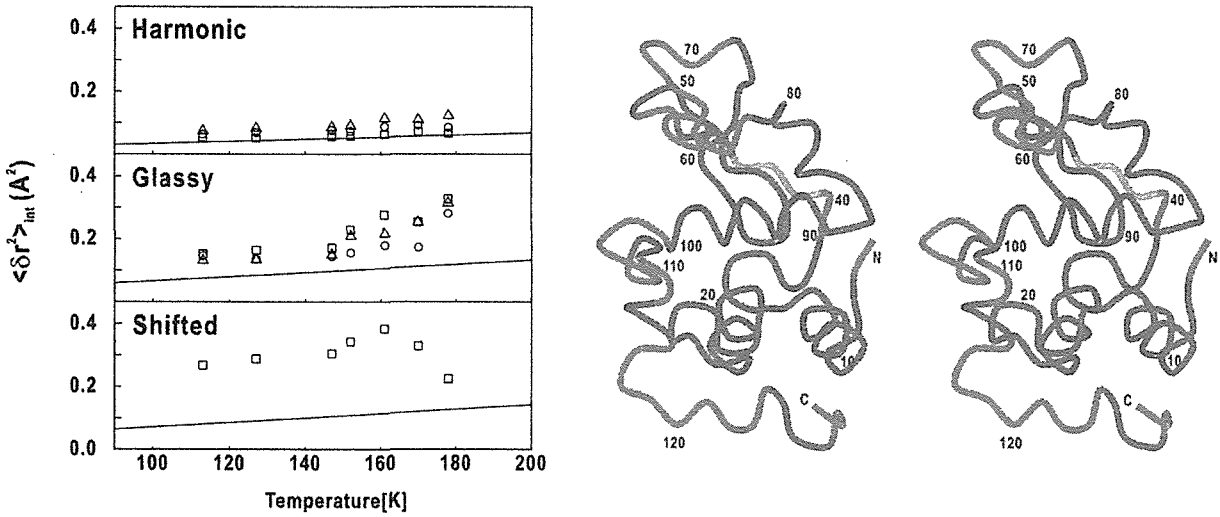


図１１　温度変化パターンの典型例（左）とその立体構造へのマッピング（右）。

上記の測定からは、ヒトリゾチームのガラス性転移温度が 155 ～ 160 K 付近であること、温度因子の温度変化率の変化に先駆けて部位特異的な揺らぎが分子内に生じること、分子揺らぎの不可逆的な再配置が生じることなどが明らかとなった。今後、同様な測定を他の蛋白質結晶に対して行うと共に、温度範囲をサブゼロ温度まで拡張して、蛋白質のガラス性転移の物理的実態に迫るとともに、ガラス性転移が何故蛋白質機能発現のトリガーになっているのかを解析してゆく予定である。

参考文献

1. 中迫雅由 (1998) *日本結晶学会誌* **40**, 107-113.
2. M. Nakasako, T. Ueki, *et al.* (1995) *J. Appl. Cryst.* **28**, 856-857.
3. 中迫雅由 (1999) *日本結晶学会誌* **41**, 47-56.
4. M. Nakasako (1999) *J. Mol. Biol.* **289**, 547-564.
5. M. Nakasako, H. Takahashi, *et al.* (1999) *J. Mol. Biol.* **291**, 117-134.
6. 中迫雅由、澤野成民、河本正秀 (2001)*理学電機ジャーナル* **32**, 8-15.
7. M. Nakasako, M. Sawano and M. Kawamoto (2001) *Rigaku J.* **18**, 47-53.
8. 中迫雅由、澤野成民、河本正秀 (2002) *放射光* **15**, 163-166.
9. M. Nakasako, M. Sawano and M. Kawamoto (2002) *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1318-1320.
10. M. Nakasako, M. Odaka, *et al.* (1999) *Biochemistry* **38**, 9887-9898.
11. M. Nakasako, T. Fujisawa, S. Adachi, *et al.* (2001) *Biochemistry* **40**, 3069-3079.
12. M. Nakasako (2001) *Cell. Mol. Biol.* **47**, 767-790.
13. 中迫雅由、肥後順一 (2002) *現代化学* **No.374**, 24-30.
14. M. Nakasako, F. Tsuchiya and Y. Arata (2002) *Biophys. Chem.* **95**, 211-225.
15. M. Nakasako (2002) *J. Biol. Phys.* **28**, 129-137.
16. J. Higo and M. Nakasako (2002) *J. Comp. Chem.* **23**, 1323-1336.
17. I. Yamaguchi, T. Motoyama and M. Nakasako (1998) *Rev. Toxicol.* **2**, 225-230.
18. M. Nakasako, T. Motoyama, *et al.* (1998) *Biochemistry* **37**, 9931-9939.
19. Hartmann, H., Parak, F., *et al.* (1982). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **79**, 4967-4971.
20. Rasmussen, B. F., Stock, A. M., *et al.* (1992). *Nature* **357**, 423-424.
21. Doster, W., Cusack, S. & Petry, W. (1989). *Nature* **337**, 754-756.
22. Ferrand, M., Dianoux, A. J., *et al.* (1993). *Proc. Natl. Acad. Sci.* **90**, 9668-9672.
23. Daniel, R. M., Finney J., Réat, V., *et al.* (1999). *Biophys. J.* **77**, 2184-2190.
24. Weik, M., Kryger, G., *et al.* (2001). *Acta Crystallogra. D* **57**, 566-573.
25. T. Motoyama, M. Nakasako *et al.* (2001) *Acta Crystallogra. D* **58**, 148-150 (2002).
26. Y. Joti, M. Nakasako, *et al.* (2002) *Acta Crystallogra. D***58**, 1421-1432 (2002).

JP0450299

3. 「微分型」X線ラマン散乱分光法の開発

（東北大学・多元物質科学研究所）　林　久史

1. 研究目的

1-1. 研究の背景

X線吸収微細構造（XAFS）分光は、元素選択的に系の局所構造情報が得られる、重要な構造研究法である。ところが現在、材料科学における XAFS 測定の対象は第4周期以降の元素が大部分であり、第2(C、N、O等)・第3周期元素（Si、P、S等）への応用は少ない。これは、軽元素の吸収端が軟 X 線領域にあるため、実験に高真空が必須で、かつ窓材が使えないという制約に起因する。

ところで XAFS スペクトルは吸収を直接測らずとも、X 線の非弾性散乱測定を通じて得る事ができる。硬 X 線を使う X 線非弾性散乱実験では、真空が不要の上、窓材も使えるので、生体関連分野で不可欠の液体試料を扱う事に困難はないばかりか、高圧セル、in-situ ガスセルの導入も容易である。X 線非弾性散乱（XAFS を与える X 線散乱は「X 線ラマン散乱（XRS)」と呼ばれる）法の短所は信号強度の弱さである。しかしこの問題は、SPring-8 など、第3世代と呼ばれる放射光光源の登場で大幅に改善され、すでに欧州の第3世代光源（ESRF）では、液体水の XRS から XAFS を抽出する試みがなされている[1]。とはいえ、そのシグナル/バックグラウンド（S/B）比は通常の XAFS スペクトルに比べ1桁近く悪く、広い応用にはまだ遠いレベルにある。XRS の応用には、さらなるブレークスルーが必要であるが、それはこれ以上の光源強度の増強に求めるべきではない。第3世代放射光が供給する X 線強度は、すでに 10^{13} カウント/秒のオーダーに達しており、これ以上強度を上げると試料や窓材を損傷しかねないからである。そこで本研究では、非弾性散乱の検出系にエネルギー変調法を採用する事で、ピーク構造に敏感な「微分型」スペクトルの測定を試み、XRS 分光の実用化に挑む。

1-2. 研究目的

本研究の主目的は、真空中での保持が困難な軽元素（Li-Cl）試料の XAFS スペクトルを高感度で測定できる「微分型」XRS 分光法を開発し、軽元素非晶質の基盤評価技術として XRS-XAFS 法を確立する事にある。

1-3. 関連分野の国内外の研究動向

XRS によって軽元素の XAFS を観測できる事は 35 年前から指摘されていたが[2]、その強度の弱さが災いし、世界的に研究例が少ない。しかし第3世代放射光の登場以降、状況は変わりつつある。1-1 で述べた様に ESRF ではすでに類似の興味の研究がはじまっているし、米国の第3世代放射光源 ALS に属するグループも、高感度 XRS 測定を視野にいれた分光器の開発に着手している[3]。しかし科学的に興味ある非晶質（概して低濃度）の局所構造決定に使用できるほど、良い S/B 比でスペクトルを測定できる装置/ビームラインはまだ存在しない。

2. 研究内容

2-1. エネルギー変調・X線ラマン散乱分光

本研究で試行したいエネルギー変調・X線ラマン散乱分光法について説明する。

オージェ電子分光法 (AES)は、現在有力な表面分析法のひとつであるが、初期においては二次電子などによるバックグラウンドにより、そのエネルギースペクトルの S/B 比は XRS とおよそ同程度であった。にもかかわらず AES が成功できたのは、エネルギー変調スペクトル（=微分スペクトル）の測定によって、ほぼ平坦なバックグラウンド成分を除去した事が大きい。本研究では AES の成功に倣って、XRS 分光にエネルギー変調法を採用する。図１にエネルギー変調・XRS 分光の概念図を示す。

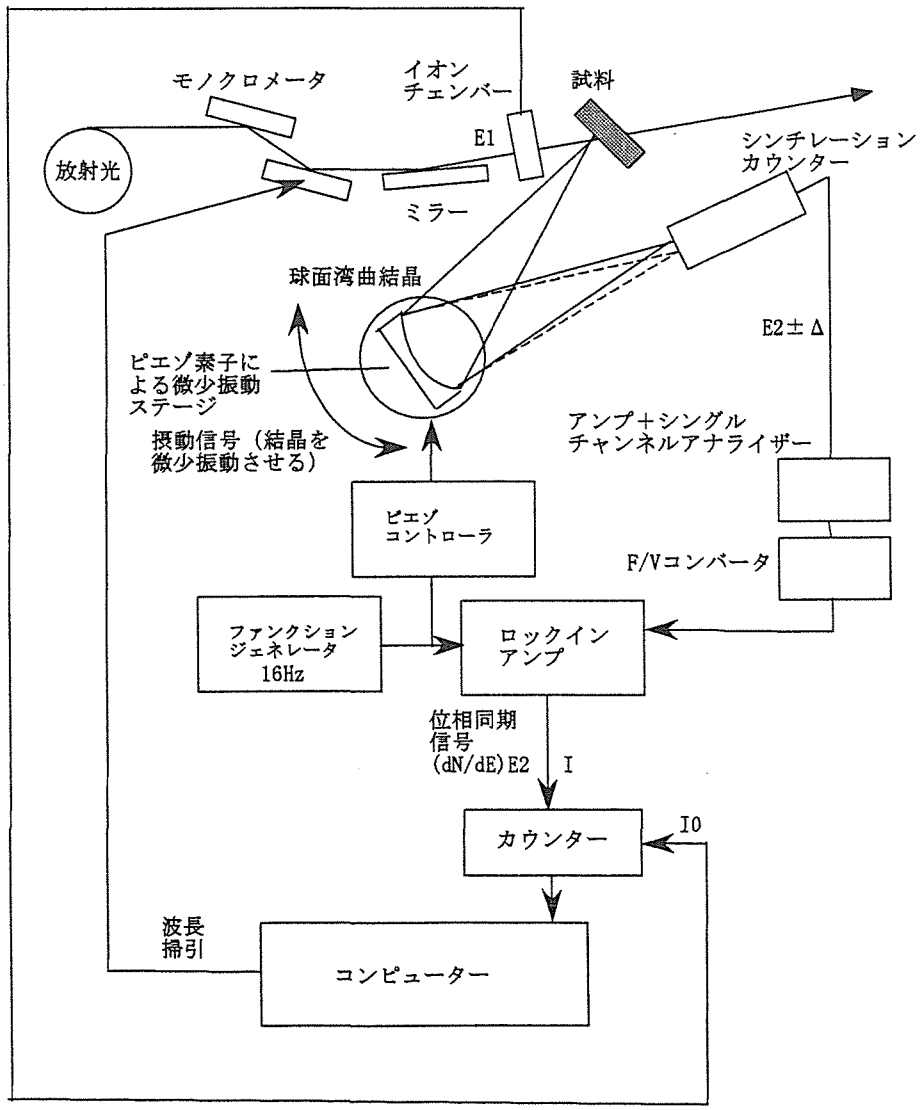


図１　エネルギー変調・XRS 分光概念図

信号強度が微弱で、しかも入射X線の高い単色性を必要（エネルギー幅< 2~3 eV）とするXRS測定には、放射光の利用が必須である。まずモノクロメーターで単色化し、X線ミラーで高次反射光をカットしたエネルギーE_1のX線を、イオンチェンバーで強度モニターしながら試料に入射する。そして、非弾性散乱されたX線を球面湾曲結晶で集光かつ分光し、シンチレーションカウンターで検出する。このときファンクションジェネレータからの摂動信号を、結晶の回転台にとりつけたピエゾ素子に伝え、結晶を振動させる。シンチレーションカウンターには、結晶の振動に応じて$E_2\pm\Delta$のエネルギーのX線が入射するので、これをロックインアンプで位相敏感検出する事で、E_2におけるエネルギー微分値を得る。検出するエネルギー範囲（$E_2\pm\Delta$）は固定のまま、入射エネルギーE_1を掃引して、エネルギー微分したXRSスペクトルを得る。

XAFS振動は通常、その振幅より大体5～10倍のなだらかなバックグラウンドに重なっている。微分スペクトル測定によって、平坦なバックグラウンド成分を除去できるので、その分S/B比が増大するはずである。また実験分解能が球面湾曲結晶できまる場合には、分光結晶の振動により回折条件を満たす角度幅が狭くなるため、エネルギー分解能の向上も期待できる。

2-2. 研究の独創性、新規性および類似研究との比較

硬X線のエネルギー変調分光については、最近SPring-8で試験的研究[4]が行われたが、研究代表者の知る限り研究例はこれのみである。無論、エネルギー変調法をXRS分光に適用する試みは、本研究がはじめてである。

2-3. 実験

実験は、JASRIのR&D課題「「微分型」X線ラマン散乱分光法の開発（課題番号R03A47XU- 0003N)」のもと、SPring-8のビームラインBL47XUで行った。

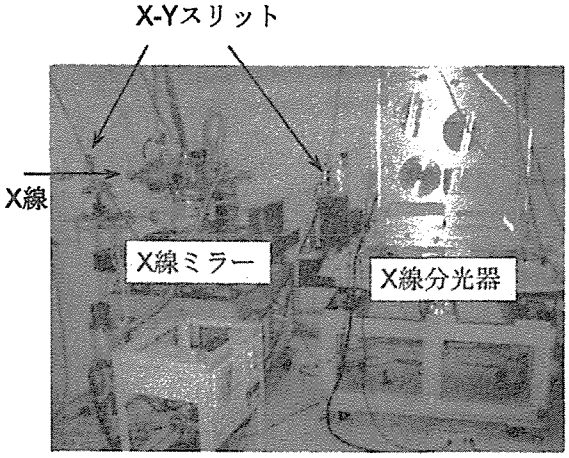


図2　光学系全体写真

図2にBL47XU内に組み立てた、光学系の全体写真を示す。BL47XUの2結晶モノクロメーターが供給するX線を、X線ミラーで高次光カットした後、試料に入射した。直接光とミラーからの散乱を防ぐため、ミラーの上流と下流両方に、X-Yスリットを設置した。試料からの散乱を自作のX線分光器（図3）で分光した。この分光器では、分光結晶として曲率半径820mmのSi(444)球面湾曲結晶を用いている。

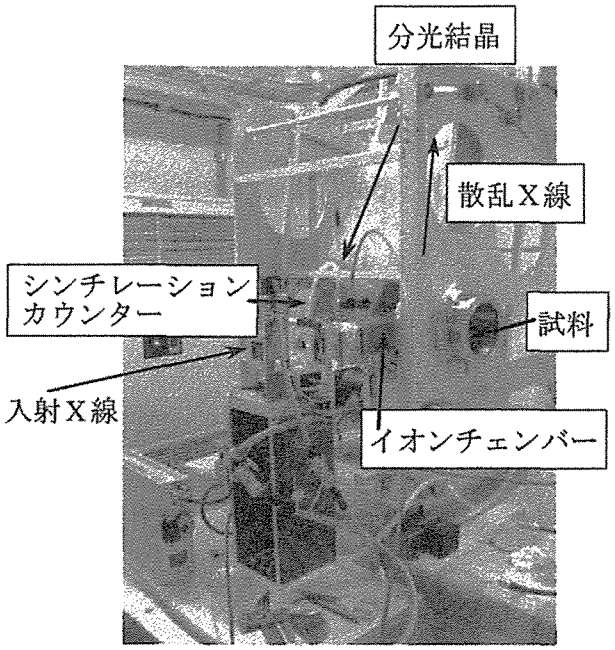


図3　X線分光器写真

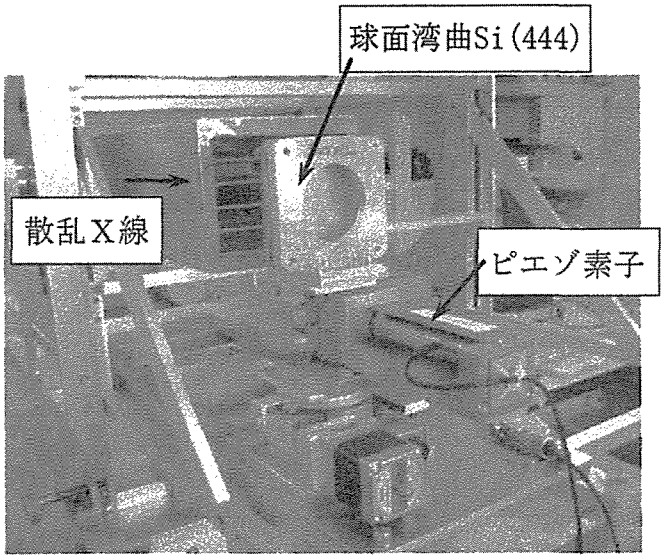


図4　分光結晶写真

図４に振動ステージにセットした分光結晶の写真を示す。実験に使用したピエゾ素子はPIEZOMAX 社の N-Z70M である。この素子は±10V の電圧をかけると±36μm 伸縮する。今回の実験では、ファンクションジェネレータ（Agilent-33120A）から振幅 4.6V、周波数 16Hz の正弦波を送りピエゾ素子を伸縮させた。これによって、シンチレーションカウンターで検出するX線のエネルギーは、8027.8eV を中心に、±0.7eV の変調が 16Hz でかけられた。

シンチレーションカウンターからの出力信号は、アンプ（ORTEC-570）で増幅した後、シングルチャンネルアナライザー(ORTEC-550A)を通し、レートメーター(ORTEC-449-2)に入力した。レートメーターからのアナログ出力を、ファンクションジェネレータからの正弦波を参照信号として、ロックインアンプ（EG&G Model-5210）で位相敏感検出した。5V のオフセットをのせたロックインアンプからのアナログ出力と、イオンチェンバーからの出力を V/F コンバータでパルスに変換して、デュアルカウンター（EG&G Model-994）で計測した。

XRS 測定用の試料には、LiF(100)単結晶、Be 金属、ダイヤモンド粉末を用いた。

分光結晶のブラッグ角は、銅の $K\alpha_2$ 線のピークにあわせた。銅 $K\alpha_2$ 線のエネルギー(8027.8eV)で弾性散乱を測定し、装置分解能を 1.1eV と見積もった。

3. 研究結果

3-1. XRS スペクトル

分光結晶を振動させずに入射エネルギーE_iを掃引して測定した、LiF 単結晶、Be 金属、ダイヤモンドの X 線非弾性散乱スペクトルをエネルギー損失(ΔE)に対して其々、図 5−7 にプロットした。

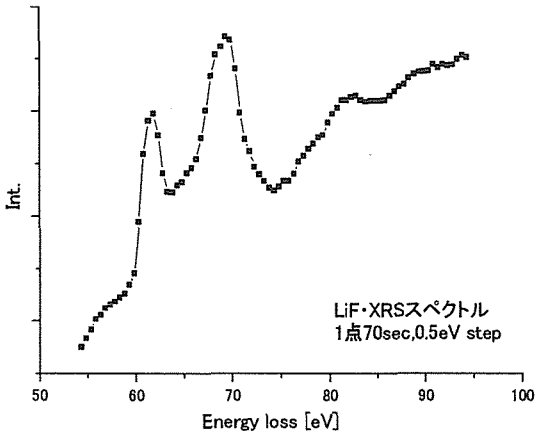


図 5　LiF の Li ラマン領域の非弾性散乱スペクトル

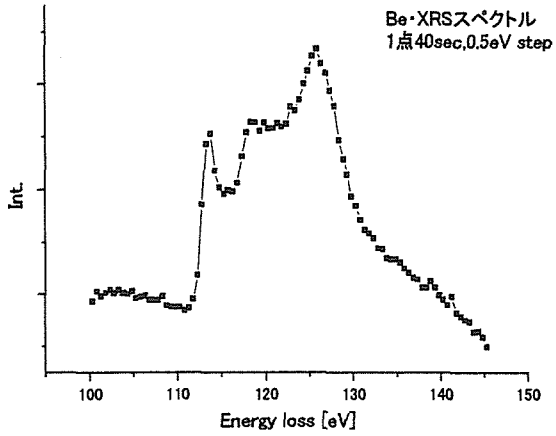


図6　Be 金属の Be ラマン領域の非弾性散乱スペクトル

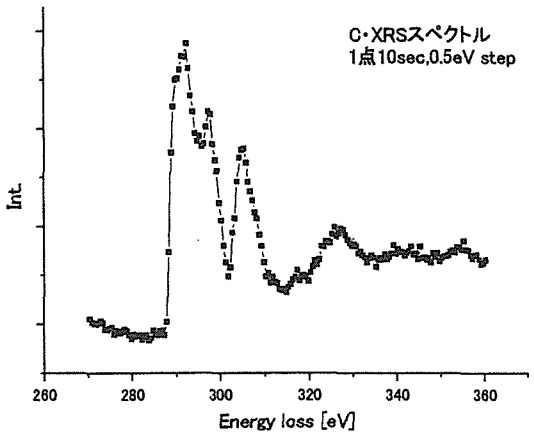


図7　ダイヤモンドのCラマン領域の非弾性散乱スペクトル

どの試料でも、吸収端に対応する ΔE 付近（Li-60eV;Be-111eV;C-284eV）に、特徴的なバンドが観測されている。これがX線ラマン散乱(XRS)であり、得られたバンドはX線吸収端構造(X-ray Absorption Near-Edge Structure: XANES)に対応する。

今回の実験条件では、価電子による非弾性散乱（コンプトン散乱）が、ΔE～100eV 近傍でピークをもつ。XRS スペクトルは、このコンプトン散乱と重なって観測される。XRS の立ち上がりが ΔE=295eV にあるダイヤモンドの場合、コンプトン散乱の影響は大きなものではないが、ΔE=111eV の Be 金属では XRS はコンプトンのピークに重なり、ΔE=60eV の Li ではピークの低エネルギー側のスロープに重なる。図 5−7 のスペクトルのバックグラウンド形状の違いは、このコンプトン散乱の影響のためである。

3-2. エネルギー変調 XRS スペクトル

分光結晶を振動させつつ入射エネルギーE_1を掃引して、散乱X線を位相敏感測定した、LiF 単結晶、Be 金属、ダイヤモンドの変調スペクトルを其々、図 8、9、10 に示した。

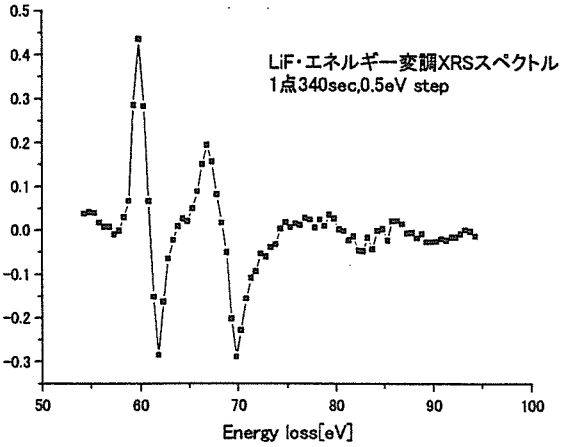


図 8　LiF のエネルギー変調スペクトル

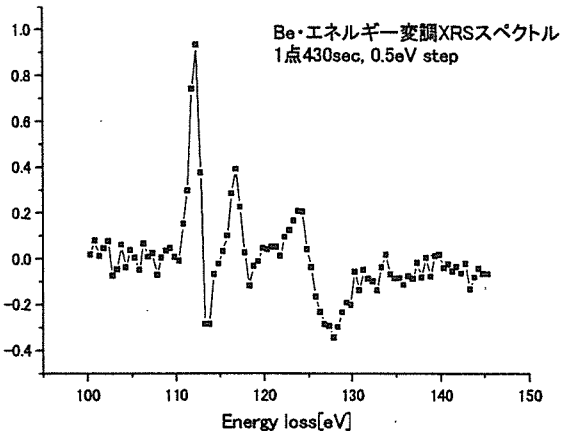


図 9　Be 金属のエネルギー変調スペクトル

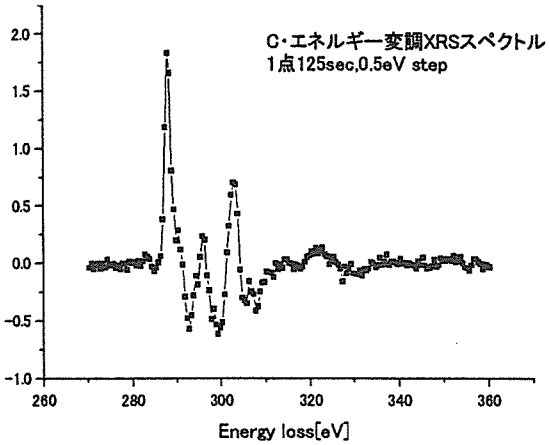


図 10 ダイヤモンドのエネルギー変調スペクトル

どの試料においても、吸収端近傍で明確な構造が観測されている。図 11－13 でこれらの変調スペクトルを、XRS スペクトルを数値微分したものと比較した。

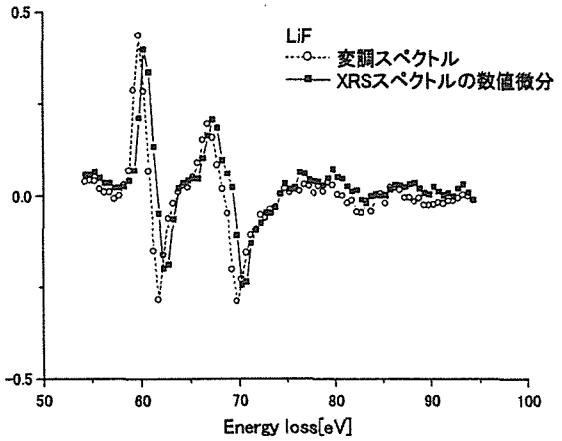


図 11　エネルギー変調スペクトルと XRS スペクトルの数値微分の比較（LiF）

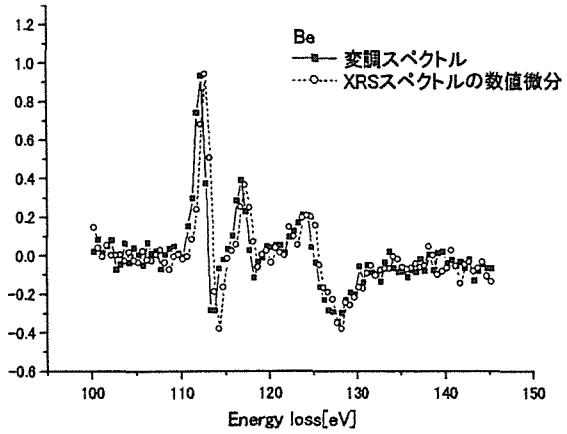


図 12　エネルギー変調スペクトルと XRS スペクトルの数値微分の比較（Be）

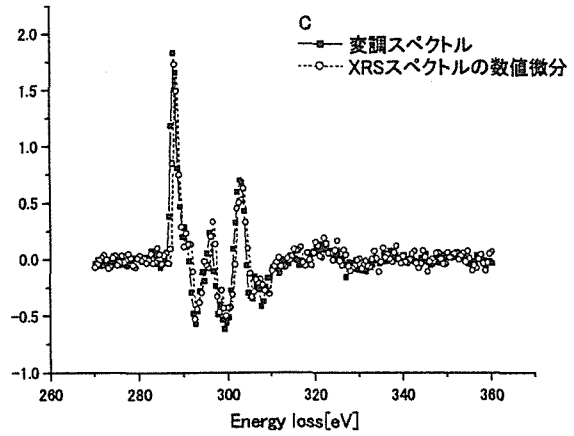


図 13　エネルギー変調スペクトルと XRS スペクトルの数値微分の比較（C）

両者は良い一致を示し、図8−10の変調スペクトルがXRSの微分であることを明示している。

4. 考察

こうして本研究によりはじめて、X線ラマン散乱の微分測定に成功した。2で述べた通り、微分測定のメリットは高S/B比と高分解能である。残念ながら今回の測定では、微分スペクトル測定には成功したものの、これらの利点を明確に示すには到らなかった。実際、図11−13の比較から、S/B比や分解能は通常法とほとんど同じである事がわかる。これは、以下の事が原因と考えられる。

まず今回の試験的測定では、変調条件が最適化されていないことを述べねばならない。今後、参照信号として正弦波でなく台形波を用いたり、より振動数をあげられるようにピエゾステージを改造する事で、S/B比はさらに向上するであろう。

また今回は検出器にシンチレーションカウンター（出力信号はパルス）を採用したので、ロックインアンプを通す都合上、パルス信号を一度、電圧信号に変換せざるを得なかった。この過程でノイズを拾っている可能性は大きい。近い将来、アナログ出力可能な、高感度X線検出器が開発されれば、微分測定法は一層魅力を増すであろう。

一方、アナライザーの変調によっても分解能の向上がみられない事は、今回のセットアップ（図1）で分解能を決めているのはアナライザーではなく、ビームラインのモノクロメーターである事を意味する。よって分解能をあげるには、モノクロメーターの下流側にもう1枚結晶を設置するなどして、入射X線の高分解能化をはかる必要がある。ただし、こうした操作は必然的に入射X線の強度低下をもたらすので、並行してS/B比改善の努力を行うことが肝要であろう。

こうした課題は残っているにせよ、ともあれ、X線ラマン散乱の微分測定が可能であるとわかった意義は大きい。図5が示唆するように、特にLi化合物（近年電池材料として注目されている）では、コンプトン散乱とのオーバーラップは重要な問題であるが、エネルギー変調法はこれを軽減しうるかもしれない。コンプトン散乱のオーバーラップがない系でも、低濃度試料（応用的に興味ある系の多くは、関心ある元素の濃度は数%程度）のXANESやEXAFSの検出に、エネルギー変調法は原理的に有効である。今後も、バックグラウンド低減の努力を中心とした、さらなる開発研究が望まれる。

5. まとめ

ピエゾ素子で微少振動する球面湾曲結晶を備えたX線発光分光器を開発し、SPring-8のビームラインBL47XUに導入、ロックインアンプで位相敏感測定を行い、世界ではじめてX線ラマン散乱の微分測定に成功した。今後、変調条件の最適化とモノクロメーターの高分解能化を行うことで、高S/B・高分解能のXAFS測定法として実用化が期待される。

文献

1. D.T.Bowron, M.H.Krisch, A.C.Barnes, J.L.Finney, A.Kaprolat, and M.Lorenzen, Phys.Rev.B, 62, R9223 (2000).
2. 鈴木　皇, 日本物理学会誌, 23, 12 (1968).
3. U.Bergmann and S.P.Cramer, Proc. SPIE, 3448, 198 (1998).
4. M.Suzuki, N.Kawamura, and T.Ishikawa, Proc. SPIE, 4145, 140 (2001).

4. レーザーを用いた単色原子ビームの発生と制御

東北大学多元物質科学研究所　佐藤俊一

1．研究目的

近年、半導体や情報記録素子に代表される材料の高機能化への動きがいっそう加速され、原子・分子レベルでの微視的構造を制御し、新機能を有する人工物質を創成する試みが盛んになりつつある。また、新たな方法によって物質表面や内部を高精度に測定する方法の開発も期待されている。我々はこのような動向を踏まえ、超高純度精製の新しいプロセス開発の試みとして、レーザー光と原子の相互作用を利用して原子を冷却するレーザークーリング[1]と呼ばれる技術を用いた新しい手法によって、単色原子ビームの発生と制御法の提案を行いその実現に向けて基礎研究を行っている。

2．研究内容

レーザークーリングは、原子に固有の共鳴周波数のレーザー光を照射して吸収と放出過程を繰り返すことにより、原子に力学的な力を及ぼし、運動すなわち速度を制御する技術である。一般に原子の共鳴周波数は、原子の種類や状態によって大きく異なっており、ほぼ単色光であるレーザー光を利用すれば、特定の原子のみに選択的に力を作用させることが可能となる。したがって以上のような要領で、超高真空中でレーザークーリングを行い、目的原子の速度分布を制御して、より狭い分布にすることによって、原子ビームの単色化を実現することができると考えられる。

温度 T の原子ビームは以下に示すような、Maxwell-Boltzmann 速度分布則に従って広がっている[1]。

$$f(v_z)=\left(v_z^{\,3}/2\tilde{v}^4\right)\exp\left(-v_z^{\,2}/2\tilde{v}^2\right)$$

ここで、$f(v_z)$は確率分布関数、v_zは原子の運動速度、m は原子質量、k_Bはボルツマン定数である。また、$\tilde{v}$ は$\sqrt{k_BT/m}$ で定義され、原子速度の２乗平均の平方根である。この速度分布はドップラー効果を生じるため、原子の吸収スペクトルも同様に広がっている。一般の原子では、この広がりは数 MHz 以上となり、周波数を制御された一般のレーザー光源のス

ペクトル幅よりも十分に広い。このような速度分布を持つ原子ビームに対して周波数を固定したままのレーザー光でクーリングを行うと、レーザースペクトル幅内の原子は減速されるものの、それ以外の速度を持つ原子は全く影響を受けないことになり、結局速度分布全体に対して一部分の原子しかクーリングされない。したがって、より低速度側で狭い幅を持った速度分布にするには、なんらかの方法で原子の速度変化に伴うドップラーシフトの変化分を補償する必要がある。すなわち、原子速度分布全体に渡って対応する周波数のレーザー光が存在するようにしなければならないが、一般的には次に示す二つの方法が知られている。

第一の方法は、レーザー光の周波数を時間的に掃引する方法であり、原子ビームはパルス状になる[2)]。第二の方法は、レーザー光の周波数は固定しておき、原子を磁場中に通してドップラーシフトをゼーマンシフトで補償する方法である[3)]。我々の目的である物質の精製という観点から、上記のレーザークーリング法を考えると、第一の方法では定常的な冷却原子ビーム状態を作り出すことができないため、分離プロセスがより複雑になるという欠点がある。また第二の方法では定常的な冷却原子ビーム状態を作り出すことが可能であるが、サブ T 程度の大きな磁場を必要とすることや、磁場を発生させるソレノイド部分でしかクーリングを行うことができず装置が大規模になってしまうという問題がある。

このような理由から、簡便で安価な方法として、我々は原子ビームのドップラー広がりよりは狭いものの、スペクトル的にブロードなレーザー光を用いる方法を提案する。

レーザー光の電場 $\boldsymbol{E}$ は、周波数 f_M で変調すると次式のように表される。

$$E/E_0 = J_0(\beta)\sin(2\pi f_0 t) + \sum_{n=1}^{\infty} J_n(\beta)\left[\sin 2\pi(f_0 + nf_M)t + (-1)^n \sin 2\pi(f_0 - nf_M)t\right]$$

ここで、E_0 は光の振幅、f_0 はレーザー中心周波数、βは変調指数、J_n は n 次のベッセル関数である。これより、複数の側帯波が中心周波数の両側に変調周波数 f_m の間隔で立つことが解る。このように、レーザーに周波数変調を行うと、単一周波数のレーザー光が、スペクトル的にブロードなレーザー光になる[4, 5)]。このようなレーザー光は、原子の速度変化に

伴うドップラーシフトの変化分を補償し、定常的な冷却原子ビームを作り出すことを可能にする。

本研究では、単色原子ビームの作製方法を確立するために必要なレーザー光源を開発し、その基本的特性を明らかにするために、セシウム原子のレーザークーリングを行った。

3．研究結果

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。オーブン内で加熱されたセシウム原子は、二つのアパーチャーにより十分細い定常的な原子ビームとなる。それに対向するように、スペクトル幅の広い２つのレーザー光を入射し、クーリングを行う。セシウム原子の基底状態には 9193 MHz という大きな超微細分裂（F=3, 4）がある。よって基底状態の F=4 から励起状態への遷移をクーリングのサイクルに用いた場合（メインレーザーの周波数に対応）、自然放出で基底状態の F=3 へ遷移してしまう一部の原子はメインレーザー光では励起できないことになる。そこで基底状態の F=3 から励起状態の F=4 に励起して原子をクーリングサイクルに戻すため、別のレーザー光源（ポンピングレーザー）が必要となる。チャンバー内は、４種類の真空ポンプを使用し、左側では 10^{-5}Pa、右側では 10^{-8}Pa 程度の高真空を保っている。セシウム原子の速度分布は、リットマン型外部鏡半導体レーザーをプローブレーザーとして用いて測定した。この時、光チョッパーでプローブレーザー光を強度変調し、発光を光電子増倍管で検出して、その強度を Lock-in アンプで測定した。

Fig.2(a)はメインレーザー光の FM 変調前のスペクトルである。Fig.2(b)は(a)のレーザーに対して電流を周波数 10 MHz で変調した場合のスペクトルであり、半値幅が約 300 MHz であることが解る。本文ではこの半値幅を、レーザー光のスペクトル幅と呼ぶことにする。変調電流を変えることにより、レーザー光スペクトルを約 500 MHz まで変化させることができることを確認した。本実験条件下では、セシウム原子速度分布の半値幅は約 260 MHz であるため、周波数変調によって十分な幅のレーザースペクトルが得られたと考えられる。

Fig.3 に、周波数変調を行っていない状態のレーザー光による、クーリング前後のセシウム原子ビームの速度分布変化を示す。レーザー光の中心周波数はドップラーシフト約?270 MHz に合わせた。図中 Before Cooling とは、レーザー光周波数をセシウム原子ビームの吸収スペクトルよりもはるかに高周波数側にした場合であり、レーザーの影響が全く無視できて、クーリングが起こっていないと考えられる場合である。図から解るように、レーザー光の中心周波数を?270 MHz に設定した場合、その速度に対応する原子の分布が減少し、それに対応して低速度側の原子分布が増加し、約?220 MHz にピークが現れている。このような結果は、異なる周波数に対しても観測されており、そのレーザー光の周波数に対応したドップラーシフトを持つセシウム原子のみが力を受けて減速され、低速度側にセシウム原子ビームのピークが生じることが解る。しかしながら、レーザー周波数が固定された場合は、その周波数に対応した原子は減速されるものの、大部分の原子の速度は全く変化していない。そこで、レーザー光のスペクトルを何らかの方法で広げることにより、原子分布をより低速度側に掃き寄せることが可能になると考えられる。

Fig.4 はレーザー光の中心周波数をセシウム原子のドップラーシフト約?280MHz に固定し、徐々にスペクトル幅を広げていった場合のセシウム原子ビームの速度分布変化の例を示している。レーザー光スペクトル幅が広がるにしたがって、速度分布のピーク速度が減少しており、わずかながらもその半値幅が狭くなっていることが解る。また、クーリングされる原子速度の幅はレーザースペクトル幅よりもやや大きい。これは、レーザースペクトルのすその部分でもクーリングが行われるためである。

熱力学的な原子ビームの到達温度は、原子速度分布の半値幅から求めることができる。熱平衡状態にある一方向に運動する原子ビームの場合、その到達温度は、Δn を原子速度分布の半値幅、l を共鳴波長とすると、

$$T = \Delta v^2 \lambda^2 m / (8 k_B \ln 2)$$

と表される。Fig.4 より、レーザー光スペクトル幅が 280 MHz の場合、セシウム原子ビーム

速度分布の半値幅は54 MHzであるので、この式よりその温度は6.1 Kであると計算される。

Fig.5は、Fig.4で得られた結果を基にして、レーザー光のスペクトル幅に対するセシウム原子ビームピーク強度比を表したグラフである。ここで、クーリングをしない場合のピーク値を1としてある。図より約200 MHzまでは、スペクトル幅を広げることによって冷却される原子が増加しピーク強度比も増加していることが解る。しかし、スペクトル幅が240 MHz以上では逆に減少している。ピーク強度が減少する要因のひとつは、光子のランダムな自然放出によって起こる横方向ヒーティングであると考えられる。原子は対向するレーザー光の吸収と放出過程を多数回繰り返すことによって減速するわけであるが、放出過程においては方向がランダムなために、全体としての向きは保たれるものの徐々に横方向の運動量が増加してビーム径が広がってしまい、原子密度が減少する。このような原子密度の減少により、原子ビーム全体の発光が減少し、これに伴ってピーク部の強度も減少していると思われる。同様の結果は他のクーリング実験でも報告されている[6]。

Fig.6は、レーザー光のスペクトル幅に対するセシウム原子ビームのピーク速度変化を示すグラフである。ただし、原子速度はドップラーシフトで表している。図より、レーザー光のスペクトル幅が広がるほど、ピーク速度は0に近づいていることが解る。レーザー光スペクトル幅が280 MHzの場合のピーク速度は、?53 MHzのドップラーシフトに対応し、これは原子速度にして45 m/sである。クーリング前が?342MHz（原子速度：292 m/s）だったことから、1/6以下に減速されたことになる。

参考文献

1) H. J. Metcalf and P. van der Stranten: Laser Cooling and Trapping, Springer-Verlag(1999)

2) W. Ertmer, R. Blatt, J. L. Hall and M. Zhu: Phys. Rev. Lett. 54(1985) 996-999.

3) W. D. Phillips and H. Metcalf: Phys. Rev. Lett., 48 (1982) 596-599.

4) K. Soichi and K. Tatsuya, IEEE. J. Quantum Electron.: QE-18(1982) 575-581.

5) S. Kobayashi, Y. Yamamoto, M. Ito and T. Kimura, IEEE. J. Quantum Electron.: QE-18(1982) 582-595.

6) D. Sesko, C. G. Fan, and C. E. Wieman: Opt. Lett. 5(1988) 1225-1229.

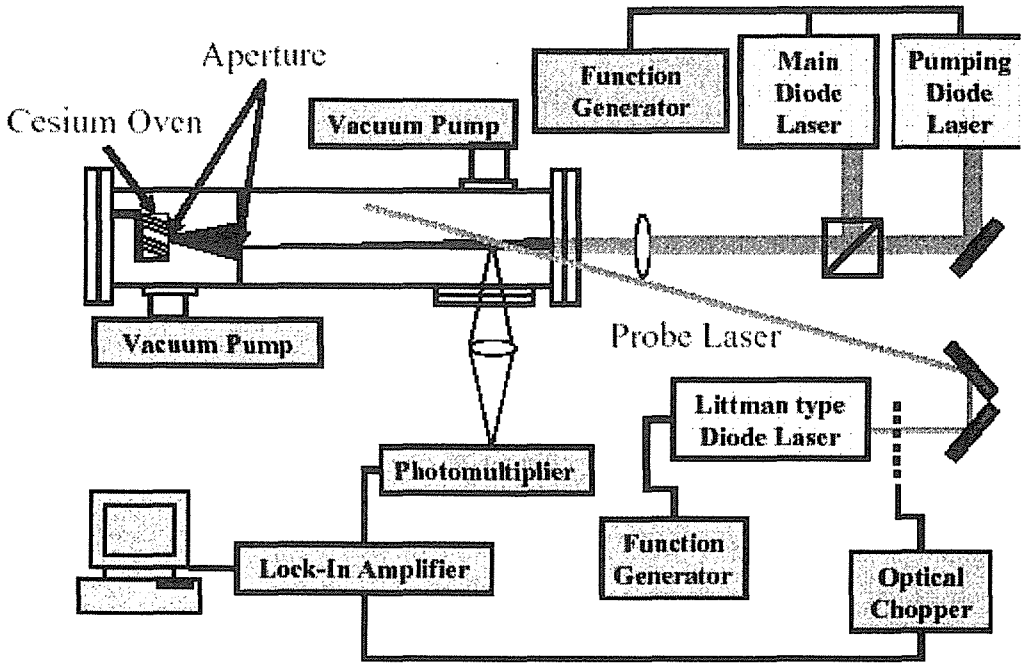


Fig 1 Block diagram of experimental setup for velocity distribution control of cesium atoms by frequency modulated diode laser.

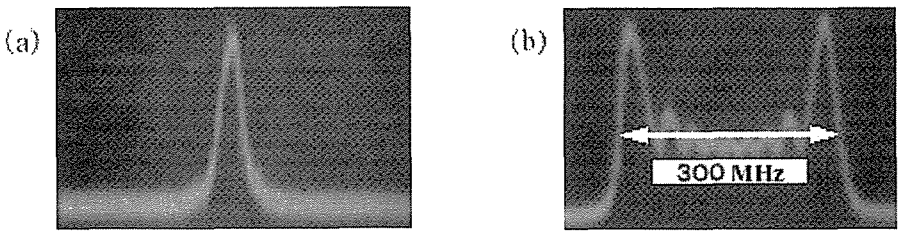


Fig.2 Spectral broadening of diode laser by frequency modulation. (a) before modulation, (b) after modulation.

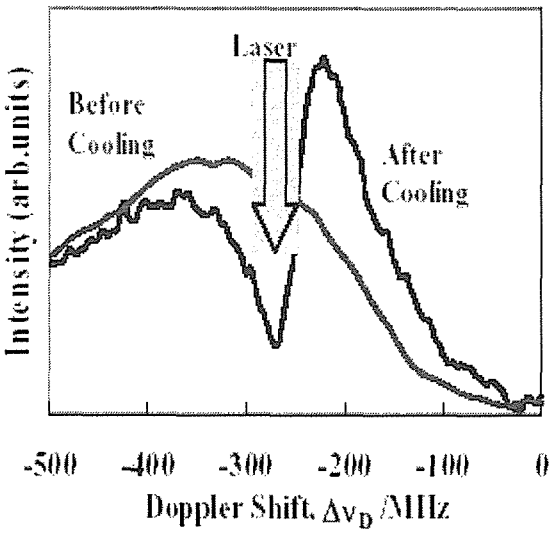


Fig.3 Variation of velocity distribution of cesium atoms without frequency modulation.

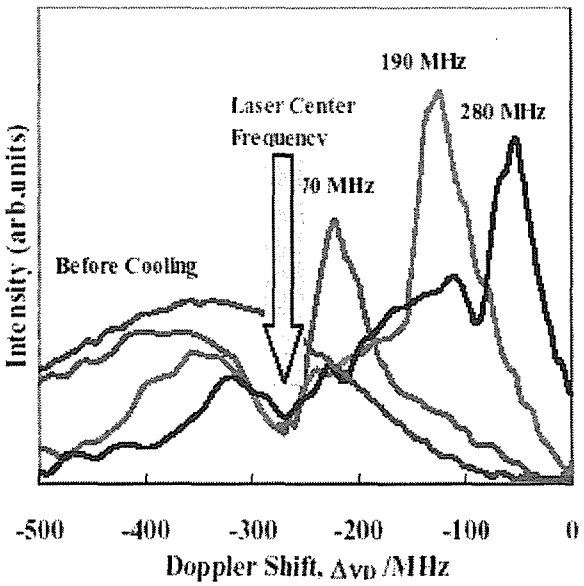


Fig.4 Variation of velocity distribution of cesium atoms for different spectral widths of frequency modulated diode laser.

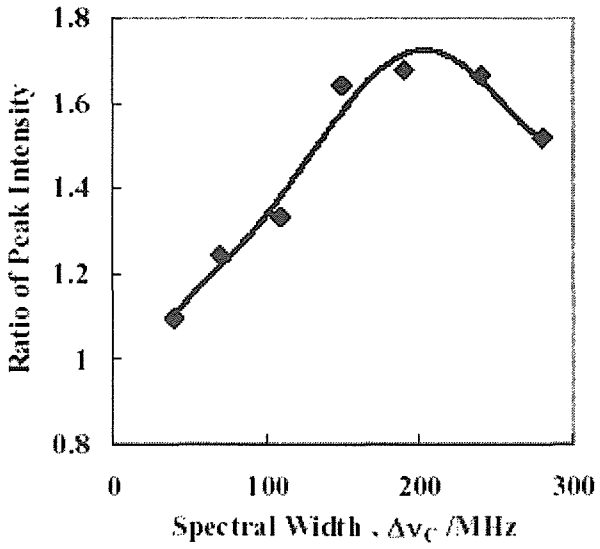


Fig.5 Variation of peak intensity ratio of velocity distribution as a function of laser spectral width.

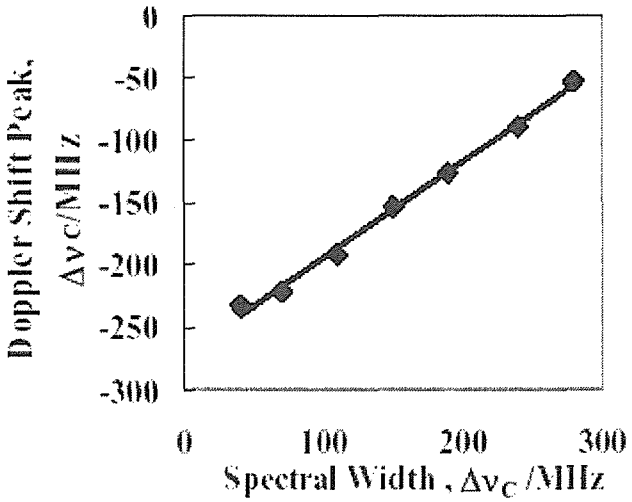


Fig.6 Variation of Doppler shift peak frequency of velocity distribution as a function of laser spectral width.

JP0450300

5. 酸化物セラミックスの照射効果に対する水素の役割

東北大学・金属材料研究所　四竈樹男、永田晋二、土屋文、　藤健太郎、本田明裕

１．研究の目的

酸化物セラミックスは電気絶縁材料、光学材料等多くの原子力分野での応用が期待されている。その照射効果に関しては、原子はじき出し効果、電子励起効果等の素過程から照射誘起微細組織発達、その結果としての特性変化が幅広く研究されてきている。基本的に金属系材料と比較してセラミックスの照射効果素過程は複雑であることが第一に指摘される。これは、複数の元素より構成されるために素欠陥の種類が多様になること、電子的相互作用が素過程の挙動に重要な影響を与えること、極微量不純物が大きな影響を持ちうることなどに起因していると考えられる。

近年、特に酸化物セラミックスの照射挙動に対して、水素が重要な役割を果たす可能性が指摘されてきている。具体的には、イオン照射におけるヘリウム・イオン照射と水素イオン照射との大きな質的な違い、シリカに代表される光学セラミックスの耐照射特性改善に対する水素添加の効果などが、実験事実として挙げられる。基本的には水素は照射により導入される素欠陥を安定化する一方、欠陥導入により生成される光学中心(光吸収中心、発光中心など)を不活性化する働きを持っていると推測される。これまでの溶融シリカ・コア光ファイバの耐照射特性改善の経験において、水素の存在が重要な役割を演じている可能性を本提案者らは共同研究者らとともに指摘してきている。ロシアにおいては、水素を積極的に光ファイバに添加して耐照射特性を改善しようとする計画があり、本提案者らを含む国際協力が進められている。

一方、酸化物セラミックス中の水素の挙動は、プロトン伝導体、固体電解質等の新しい機能性材料の新たな特性発現にも重要であるにも関わらず、定常下での拡散等の非常に基本的な部分での研究がこれまで進められてきているにすぎない。関連した材料開発を今後進めるには、非定常下での水素の酸化物セラミックス中での挙動評価が重要な課題となる。

本研究グループは、イオン結合酸化物セラミックス(アルミナ、マグネシア)と共有結合酸化物セラミックス(シリカ(結晶性、ガラス状))中の水素の挙動を、イオン加速器による後方散乱法により詳細に検討している。後方散乱法を用いた材料中の水素挙動のその場測定評価法は本研究グループが世界に先駆けて開発した手法であり、水素の挙動の定量評価に優れている。また、原子炉内におけるセラミック材料の機能特性その場評価において先端的な研究成果を挙げてきている。これらの手法を用いて、現在、原子力用光学材料としての溶融シリカに対する照射効果における水素の役割、プロトン伝導体を用いた直接エネルギ変換システム開発の可能性について、研究を進めている。

本研究においては、特にプロトン伝導体における照射誘起電気伝導現象を原子炉において検討し、電気伝導挙動に及ぼす水素の役割を検討した。照射誘起起電力に関して興味ある結果を得ており、現在、対象とするプロトン伝導体中の水素の挙動を、加速器を用いて分析している。ここでは、原子炉、及びコバルト６０ガンマ線照射場においてプロトン伝導

体に見出された興味ある電気伝導現象を主に報告する。

２．研究内容

以下に示すイオン結合性の強いセラミックス(アルミナは典型的な電伝導体、他の２つはプロトン伝導体であり、高温でイオン伝導性を示す。ストロンチウム系、プロトン伝導体２、のほうが構造的に安定でより高温でプロトン伝導体として動作することが確認されている。）の電気伝導挙動を、日本原原子力研究所大洗研究所の原子炉、JMTR(Japan Materials Testing Reactor) 内で照射下でその場測定した。試料寸法は、8mm 直径で厚さ 1mm のディスク状のものであり、両面に約 3mm 直径の電極が取り付けられている。電極はプラチナである。なお、プロトン伝導体の一部には両面に種々の薄膜を蒸着したもの、酸素イオンや金等の重金属イオンを加速器で打ち込んだものを用意した。測定では、ガードリングをつけたいわゆる３端子法を用い、主としてバルク電気伝導度を測定した。なお、ここでは、ガードリングは接地されており、電流測定電極は低インピダンス電流計を通して接地されている。照射温度は最大で 400℃程度、高速中性子フラックスは 2×10^{17}n/m^{2}s 程度、ガンマ線量率は、アルミナに対して約 1kGy/s 程度と評価される。本実験では、試料温度はガンマ線による核加熱で支配されるため、原子炉出力の増大と伴に温度が室温から 400℃付近まで上昇している。温度効果の評価のために炉外での加熱試験とコバルト６０ガンマ線を用いた照射誘起起電力の評価を別途行ったが、この原子炉照射における温度変化が観測された現象の解釈を複雑にしている。

表　1
用いたセラミック試料

アルミナ単結晶(サファイア)	Al_2O_3	電子伝導
高純度アルミナ多結晶焼結体	Al_2O_3	電子伝導
プロトン伝導体１	$CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-d}$	高温でイオン伝導
プロトン伝導体２	$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-d}$	高温でイオン伝導

表　2
使用した照射施設

原子炉
日本原子力研究所大洗研究所
材料試験炉、　JMTR
電子励起密度(Electronic excitation dose rate (gamma-rate)): 約　1kGy/s
高速中性子束: 約 $2x10^{17}n/m^2s$
照射温度: 室温－400℃

ガンマ線照射(コバルト６０照射セル)
日本原子力研究所高崎研究所
コバルト６０照射セル
電子励起密度(Electronic excitation dose rate (gamma-rate)): 約　1Gy/s
照射温度: 室温

3. 実験結果

放射線照射下において、電子伝導物質は電子励起効果(Electronic Excitation Effects)により電気伝導度を増大させる。これがいわゆる照射誘起電気伝導現象(RIC; Radiation Induced Conductivity)である。図1に本実験でアルミナ単結晶を用いて観測された照射誘起電気伝導現象の例を示す。原子炉、JMTRが50MWの最大出力で運転中に測定されたものである。いわゆるV-Iプロット(付加電圧に対して励起される電流をプロットしたもの)において、比較的良好なオーミック挙動を示し、測定が適切であることを示している。この温度ではアルミナの非照射下での電気伝導度は10^{-7}S/m程度以下であり、100V電圧付加時の誘起電流は100nA以下であるのに対し、本実験では1マイクロA程度の電流を観測している。この大きな電気伝導度が照射により誘起されたものである。照射誘起電気伝導度は、照射の進展に伴い減少し定常値に落ち着くことがしられており、本実験でもそのような傾向が明瞭に観測される。

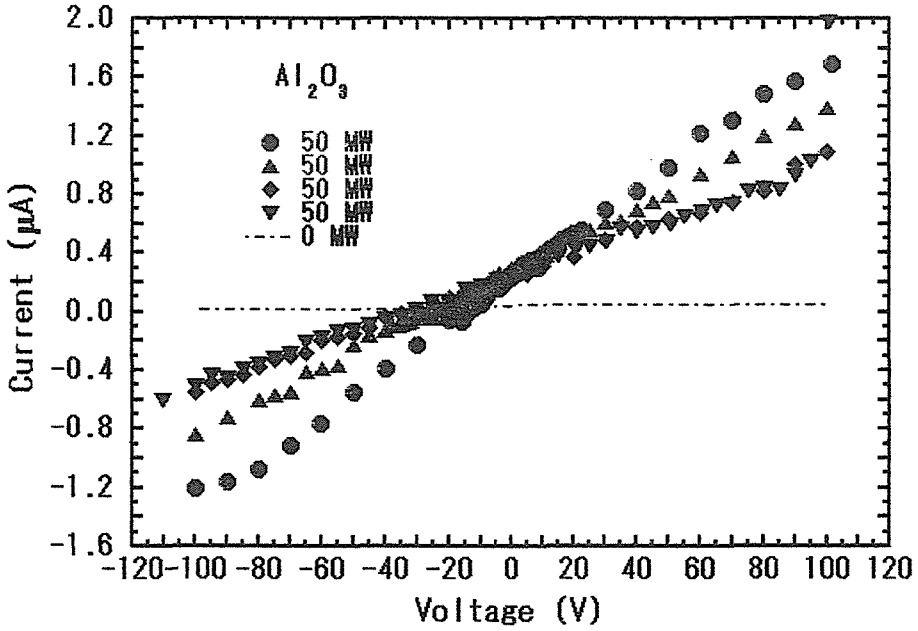


図1　アルミナの原子炉照射下での電気伝導挙動。JMTR50MW運転時。照射により励起された大きな電気伝導度(照射誘起電気伝導, RIC)と0V時の電流(照射誘起起電力, RIEMF) が観測される。

一方、電圧を付加しない状態でも電流が流れる現象、つまり、図1において、0Vのところで観測される電流が0Aとはならない現象、が見出される。これは電圧を付加しない状態でセラミックス板の両側の電極間に起電力が励起されて電流が駆動されていることを示している。この現象は照射誘起起電力(RIEMF; Radiation Induced ElectroMotive Force)と呼ばれる。典型的な照射誘起起電力は、1cm^{2}程度の試料システムに対して、1kGy/s程度の電子励起照射場で10-100nA, 5-10V程度である。本実験でも、約100nA程度、10V程度のTIEMFが観測されている。この現象は、一般的には、薄いセラミック絶縁体を高エネルギの電荷担体、通常は高エネルギ電子、が移動することにより生ずると解釈されてきた。しかしながら、最近の実験結果はこの伝統的な解釈に疑問を投げかけており、むしろ、セラミックスと電極界面での電荷のやりとりの重要性を指摘している。本実験では、照射の進展に伴い照射誘起伝導度が遷移的に低下していく過程で、照射誘起起電力で励起される電流が低下していく傾向があり、電子励起過程で励起され伝導に寄与する低エネルギ電子が照射誘起起電力発生に寄与していることを示唆している。

アルミナのこのような挙動はアルミナ試料に水素を含む薄膜を蒸着した場合にも、また、酸素、金イオンを打ち込んだ場合にも、基本的には大きな変化を示さなかった。このことは、アルミナの照射下での電気伝導挙動、つまり照射誘起伝導現象や照射誘起起電力発生機構には水素や界面構造はあまり寄与していないこと示していると考えられる。これはこれまでのアルミナにおける膨大な実験結果と整合する結果となっている。

図2にプロトン伝導体2の原子炉照射下での電気伝導挙動を示す。この測定は原子炉立ち上げ時に行っており、原子炉出力増大と共に、V-Iプロットがどのように変化するかを示している。

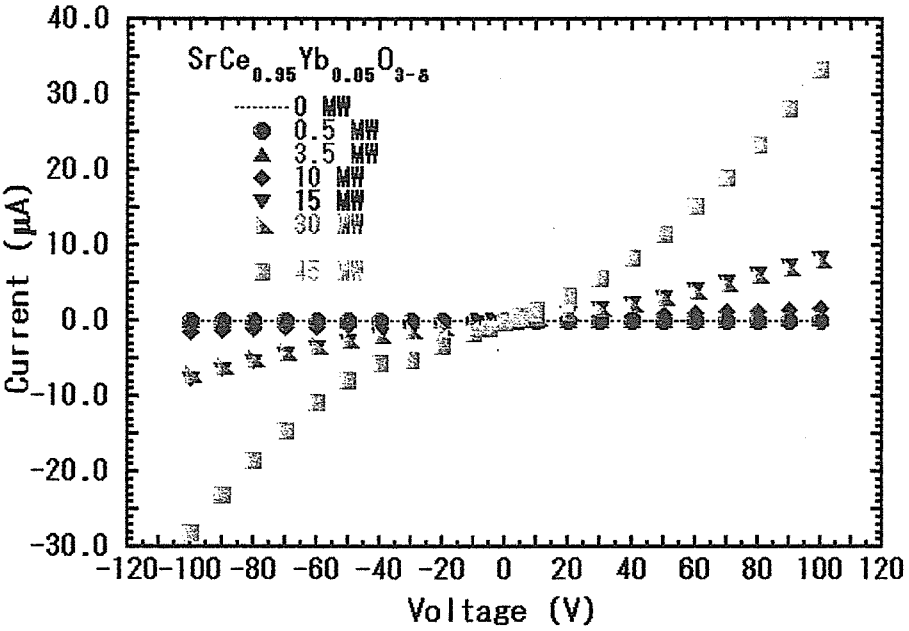


図２　プロトン伝導体２、$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-d}$、の原子炉照射下の電気伝導挙動。原子炉出力の増大と共に同じ電圧での励起電流が増大しており、電気伝導度が増大している。

ここで、注意すべきは、原子炉の出力増大に伴い、ガンマ線による核加熱率が増大し、試料の温度が上昇していることである。このため、観測された電気伝導度の増大は、前述の照射誘起電気伝導、RIC、による可能性と温度上昇による可能性との二つが考えられる。照射誘起電気伝導度は通常、電子励起密度に比例することがしられていることから、室温でコバルト６０ガンマ線照射を行い、電伝導度を測定した。結果を図３に示す。

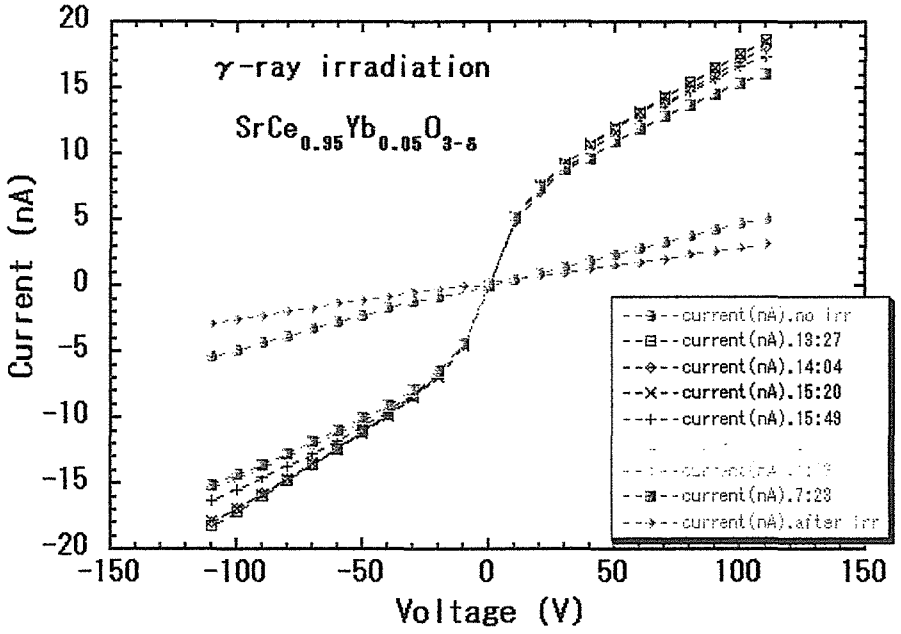


図３　プロトン伝導体２の室温、ガンマ線照射下での電気伝導挙動

図２と図３を比較すると二つのことが指摘できる。一つは、ガンマ線照射下では主として、電子励起による電子伝導が測定されているであろう事、その誘起電流が 100V に対してほぼ 13-15nA 程度であり、原子炉では電子励起密度がコバルト６０ガンマ線照射実験時のほぼ 1000 倍であり、JMTR 原子炉照射では 10-20 マイクロ A 程度の電流が照射誘起電気伝導として期待されるのに対し、JMTR 原子炉照射では 40-50 マイクロ A 程度が観測されることである。第２点としては V-I 曲線に明らかに相違があることである。ちなみにコバルト６０ガンマ線照射下で観測される V-I 曲線は、絶縁性電子伝導体に典型的なものである。
これらの結果から、JMTR 照射実験では、プロトン伝導体の電気伝導度には照射により誘起された電子伝導、つまり照射誘起電気伝導と一緒に、おそらくイオン伝導が同程度に寄与していると推定される。
参考に非照射下で、昇温した状態で測定されたプロトン伝導体の電気伝導挙動を図４に示す。

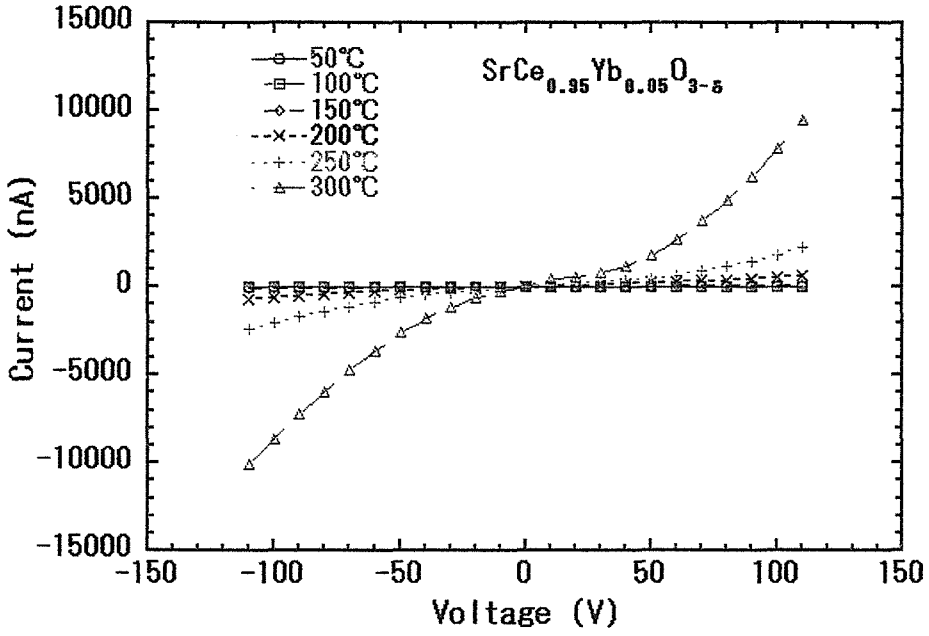


図４　非照射下でのプロトン伝導体２の電気伝導挙動。250℃以上で伝導度が大きく上昇するがこれはイオン伝導の寄与と考えられる。

250℃以上で測定されたV-Iプロットは JMTR原子炉照射で得られたものと形状がよく似ており、やはり、JMTR 照射下での実験ではイオン伝導が寄与していることを示唆している。更に指摘すべき点として、JMTR 原子炉照射下において、0V 時の励起電流、つまり照射誘起起電力が小さいことが挙げられる。

次に、プロトン伝導体１、$CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-d}$、で得られた結果について述べる。図５にプロトン伝導体１の JMTR 原子炉照射下での V-I プロットを示す。この測定は原子炉立ち上げ時に測定された。

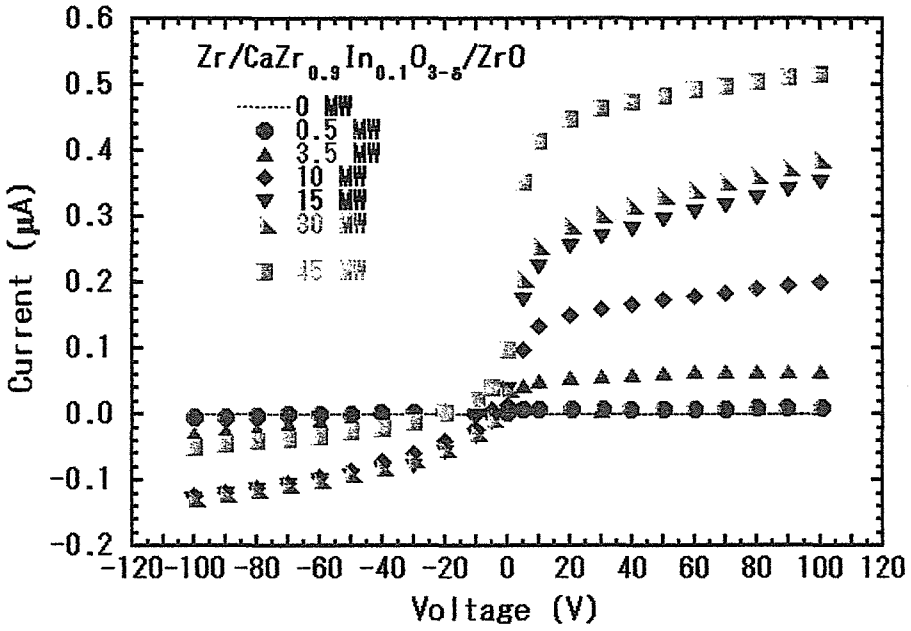


図５　プロトン伝導体１の JMTR 原子炉照射下での電気伝導挙動。

ここでは、プロトン伝導体中に酸素ポテンシャルの勾配を作ることを目的として、片側に Zr、もう一方に ZrO を蒸着している。

この試料においては、原子炉立ち上げ時に電圧に対する大きな非対称性が認められ、酸素過剰側を陽極としたときに大きな電流が観測されるが、非対称性はプラチナ電極のみのものでも程度は小さいが観測される。現在、この非対称性について検討中であるが、明確な解釈は得られていない。ここで測定される伝導度は小さく、照射誘起伝導度の寄与は比較的小さいと考えられる。つまり、ここでの伝導度はむしろイントリンジックな伝導で支配されていると推定される。また、照射の進展に伴い、一度増大した伝導度が著しく減少していくことが観測されている。図５においても負の電圧付加時にその現象が既に認められ始めている。これは照射の進展、ないしは温度の上昇と時間の経過に伴い、電荷担体が減少していくことを示している。考えられることとして、試料中に初期に含まれる(環境から吸収した)水素が抜けていくことが考えられる。この推測に基づけば、プロトン伝導体では照射下でもプロトン伝導が大きな寄与をしていることが推定される。プロトン伝導体１における照射誘起起電力は、アルミナで観測されるものとほぼ同程度であり、初期に、約 10V、100nA 程度である。しかし、プロトン伝導体では照射の進展に伴い照射誘起起電力は大き

く低下して行き、定常状態ではほぼ無視できる程度になってしまう。
図６にプロトン伝導体２の電気伝導挙動を示す。ここでは、プロトン伝導体の片側に Zr を蒸着しさらにそこに水素を加速器で打ち込んでいる。もう片側には ZrO を蒸着している。

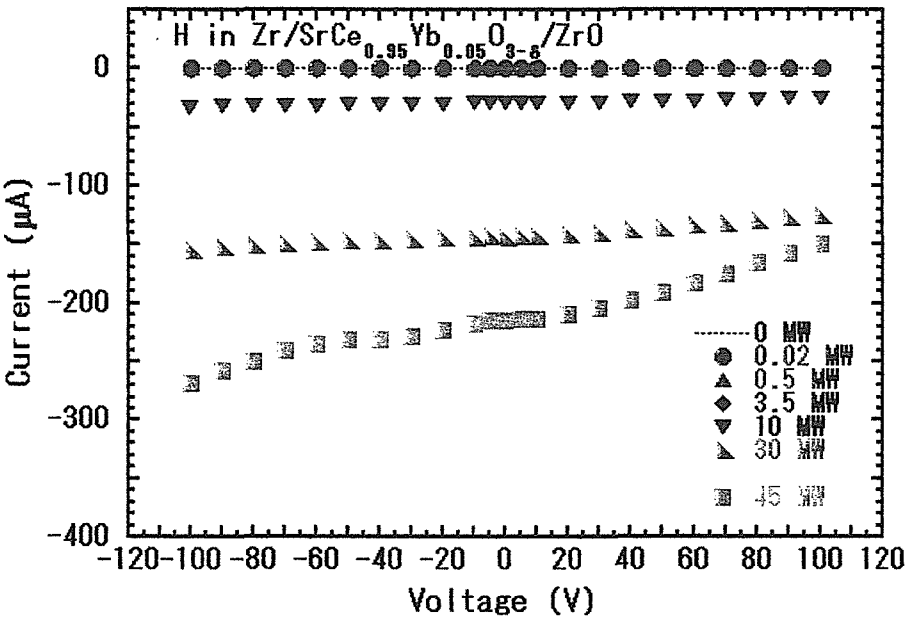


図６　プロトン伝導体２の JMTR 原子炉照射下での電気伝導挙動。ここでは、プロトン伝導体の片側の Zr を蒸着し水素を加速器で打ち込んでいる。もう一方の側には ZrO を蒸着している。

V-I プロットが非常に奇妙であることが解るが、これは原子炉の出力が上昇するに従い、大きな負のバイアス電流が発生することによっている。図２に示す、プラチナ電極を取り付けただけのものの V-I プロットに大きな負のバイアス電流を加えるとほぼこのプロットが得られる。このことは、この試料、つまり Zr と ZrO を蒸着し、更に Zr に水素イオンを打ち込んだもの、における電気伝導挙動はそのような処置をせず単にプラチナ電極を取り付けただけのものと基本的に同じであること、しかしながら、何らかの原因で大きな照射誘起起電力、RIEMF、が発生していることを示している。ここで測定された照射誘起起電力は電流値で約 200 マイクロ A、電圧は直接測定することが出来なかったが、外挿から約 500V と見積もられる。出力として 100mW 程度である。

4. 実験結果の考察

本研究では主として、セラミックスの放射線照射下での電気伝導挙動を界面と水素に着目して検討した。目標としては、基礎的にはセラミックス中の水素の挙動を評価することと、それを利用した耐照射セラミック機能性材料の開発につなげること、更には、照射誘起現象を利用した直接エネルギ変換システム開発の可能性を探ることである。ここでは、主として、照射誘起起電力現象(RIEMF; Radiation Induced Electromotive Force)について述べる。

この現象は、絶縁セラミックス／金属電極システムにおいて、絶縁体を挟む二つの電極間に照射下で起電力が発生する現象である。通常観測される起電力は、1cm^{2}程度の試料面において、1kGy/s程度の電子励起密度で、最大　10V, 100nA程度である。1g程度の試料に対して、1kGy/sの線量率は1Wのエネルギを付与するので、それに対して、発生する起電力は1マイクロW程度と非常に小さい。このため、この機構を用いた直接エネルギ変換は現実的ではないと一般的に考えられている。本実験でも大多数の試された系での起電力はこの程度のものであった。ただ一つ、プロトン伝導体2、$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-d}$の片側にZrを蒸着し、水素を加速器で打ち込み、さらに片側にZrOを蒸着した試料で極めて大きな起電力が見出された。この時に得られた起電力は、500V、200マイクロA程度、つまり、100mW程度の出力に相当する。これは放射線エネルギが変換されたとすると10%程度と異常に大きな変換効率となる。

単純な解釈としては、片側のZr膜に打ち込んだ水素がプロトン伝導体中を拡散し、もう片方のZrO薄膜中の酸素と反応する、いわゆる燃料電池反応が生じているとするものである。この系を選んだ動機の一つには、そのような想定があったことは事実である。しかしながら、上に述べたように、プロトン伝導が大きく寄与するとすれば、V-Iプロットにおいて、プロットの傾きがプロトン伝導の寄与により大きくなることが予期されるが、そのような観測はされていない。また、燃料電池反応から発生する起電力では、電流値は内部インピダンスをさげることにより大きくできるが、出力電圧は、数ボルト程度しか期待できないはずである。これらのことから、ここで生じている現象は、それほど単純なものでは無いと、今のところ解釈している。

一方、変換効率が10%程度というのは非常に大きな数字であり、そのままでは直ぐには納得できるものでは無いことは正直なところである。放射線エネルギではなく何らかの化学エネルギが大きく寄与している可能性が充分ある。ただし、その場合でも、このような小さなシステムから大きな出力が得られることは、充分、実用を検討する価値があると考えている。

今後、再実験を行い、現象を確認し、どのような条件でこのような大きな起電力が発生す

るかを検討すると同時に、加速器を用いた水素挙動評価を行い、起電力発生機構解明につなげてゆきたいと計画している。

5. まとめ

水素に着目し、セラミック絶縁体、及びプロトン伝導体の電気伝導挙動を放射線照射下で評価した。プロトン伝導体においても、室温付近では、照射により誘起される照射誘起伝導現象が支配的である場合が多いが、高温では、イオン伝導の寄与が大きくなることが多いことが見出された。原子炉内ではイオン伝導からプロトン伝導を識別することが、現時点では困難であり、直接の証拠は見いだせなかったが、実験事実の一部はプロトン伝導の寄与を示唆している。また、特定の系において大きな照射誘起起電力が見出された。この大きな起電力発生機構は現時点では不明である。今後、セラミックス中の水素挙動を検討することにより、機構解明を行い、この見出された大きな起電力発生機構を利用したエネルギ変換システムの実用化につなげてゆきたいと計画している。

JP0450301

6. 光照射下でのスピン・クロスオーバー錯体の原子結合の可視化

名古屋大学、大学院工学研究科　　高田　昌樹

1. 研究目的

近年、光誘起効果は、基礎的及び応用的側面からも大変注目を集めている。圧力、磁場、電場といったような外場とは異なり、光は結晶中の原子、分子を選択的に励起できるという特徴を有している。励起パワーが増加すれば励起密度も増加し、励起サイト間に相互作用が働けば、新しいタイプの相転移を見出す可能性も秘めている。しかし、この現象においては、最も基本的な物性ともいうべき結晶構造が詳細に研究されていないため、理解が深まらないというのが現状である。本研究の目的は、結晶構造を明らかにすることによって光励起現象を解明することである。

スピンクロスオーバー錯体、$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (ptz = propyltetrazole)は、Fe^{2+}イオンにおいて、温度誘起[1,2]さらには光誘起[3-5]のスピン転移が起きることでよく知られている。図 1 のように、Fe^{2+}イオンには、ptz に属す 6 個の窒素が配位している。温度の増加とともに、Fe^{2+}イオンは約 130K で low-spin (LS: S=0)から high-spin (HS: S=2)に転移する。さらに、グリーンレーザーによる光励起でも、50K 以下の低温で同様な転移が起こる(図 2)。Decurtins ら[3]、また、Hauser ら[4]は、この現象を Light-Induced Exited Spin-State Trapping (LIESST)と名付けた。LIESST 現象においては、時間とともに HS 相の密度が増加し、最終的には構造相転移が起こると考えられている。結晶構造は、高温の HS 相は単結晶構造解析により rhombohedral ($R\bar{3}$: Z=3)になることがすでに知られている[6,7]。本研究を始めるにあたり、まず温度誘起の LS-HS 転移による構造変化を調べた。その結果、空間群は変わらずに、格子定数の不連続な変化を伴い[図 3(a)]、また、Fe-N 間の結合距離も LS の約 2.0Å から HS の 2.2 Å へと変化する[図 3(b)]ことがわかった[8]。この結果は、放射光を用いた粉末回折法により決定したものである。粉末法は単結晶法とは違い、この系の激しい一次転移による twin, mosaicness, strain の影響を受けないため、低温下においても非常に有効な手段であることがわかる。

2. 研究内容

ここでは、主にスピンクロスオーバー錯体、$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ の放射光粉末法を用いた 91K における光励起下その場構造解析について報告する[9]。この温度(91K)では、光誘起

準安定構造も存在しないし、LIESST 現象も起こらない。本研究では、励起パワーの関数として光励起下での結晶構造を直接明らかにした。励起パワーはある臨界値(=55mW)を超えると現れる新たな相を発見した。その相の Fe-N 間の距離が約 2.1 Å であることから、光励起された HS 相の分子が凝縮した状態であると考えられる。

実験は、十分な角度分解能と統計精度のデータをかせぐために、SPring-8 の BL02B2 に設置されている大型デバイシェラーカメラを使用した（図 4)。カメラ半径は 286.5mm で、イメージングプレートを検出器としている。入射 X 線の波長は 1.0 Å に設定し、各 15 分程度の露光を行った。まず、単結晶のサンプルを、デバイシェラーリングが均一になるまでミクロスパーテルで注意深くすりつぶした。このリングの均一性は、解析結果の信頼性を大きく左右する。このようにして得られた粉末試料を、内径 0.5mm の石英製のキャピラリーに封入し、窒素ガス吹き付け型の低温装置で冷却した。波長 532nm の CW レーザーを集光レンズによってキャピラリー上に焦点を合わせた。レーザーのスポットサイズは、2mm 程度で X 線のビームサイズ(1mm×0.5mm)より十分大きくなっている。

図 5 に 91K で光励起条件を変えた時の粉末パターンを示した。そのパターンは、49mW 以下の弱い励起領域では、ほとんど変化していない。これらは、空間群 $R\bar{3}$ で全ての弱い反射も含めて実験データのフィッティングが可能であった。しかし、55mW 以上になると、19° 付近のブラッグ反射が低角側にすそを引いているようにに見える。これは、低温構造と高温構造の相が混在していると推測し、$R\bar{3}$ の 2 相モデルでリートベルト解析を行った。図 6 のように、計算（実線）は、実験データ（破線）をよく再現していることがわかる。

また、この状態から光照射をやめると、光照射前のパターンに瞬時に戻る。つまり、光励起下でのみ存在する構造であるということである。これは、いわゆる光励起後も準安定な状態が持続する LIESST 現象とは異なる。さらに、光照射後のパターンの時間発展を分単位で調べたが、1 分以内に構造変化は完了していた。

図 7 に 91K での構造パラメーターの励起パワー依存性を示した。格子定数[図 7(a)]は 49mW 以下の弱い励起領域では連続的に変化している。しかし、55mW 以上では 2 相目（四角）が突然現れる。図 7(b)は、リートベルト解析から得られた Fe-N 結合長の依存性である。結合長が 2.1 Å 近くあることから、2 相目は光励起によって凝縮した HS 相と考えられる。55mW 以上で、1 相目の結合長の不自然な減少が見られるが、これは 2 相同時に解析を行っている影響であろう。ここで特に強調したいのは、2 相目の格子定

数 a (=10.82-10.83 Å)が、高温相の値(=10.89 Å)よりも小さいことである。このことは、この現象が明らかに温度誘起では記述できないことを示している。また、Kusz ら[7]は、この物質が T_C (=130K)付近になると"disorder phase"になることを報告している。実際に、我々は T_C 付近で、"disorder phase"になることを確認している。光励起下で"disorder phase"が観測されていないことからも、本研究で観測した現象がレーザー照射による温度上昇によるものではないことを証明している。

3. 結果

得られた実験結果を、以下のように解釈を試みた。Fe^{2+}の HS 相の凝縮状態は、最近接間の相互作用を取り入れることにより説明することが出来る。まず、光励起された HS 相から LS 相への緩和率定数を γ とし、励起率定数を p とする。ここで、p は LS 状態から HS 状態への励起パワー P に比例している。定常状態では、本研究の実験で見られたように、n [= $p/(\gamma+p)$]は p とともに単調に増加する。図 8(a)の黒丸で示したように、この弱い励起領域では相互作用は無視することが出来る。しかし、図 8(b)のように強い励起状態になると、隣接 HS ペアー間の存在確立が n^2 に比例するので、HS 間の相互作用が無視できなくなる。現象論的[10]には、この相互作用は緩和率定数 $\gamma(n)= \gamma(0) \cdot e^{-\alpha \cdot n}$ の抑制として考えられる。ここで、α は、自己促進因子である。つまり、HS 密度が小さい状態から図 8 (b)の斜線で示したような密集した状態になると、有効寿命が延びることになる。そのような HS 領域は、長く生き残り、その後の光励起によってさらに成長し、さらに有効寿命を延ばすことになると考えられる。

本研究で観測された現象は、HS イオンがランダムに分布した n の値が小さい状態から、臨界励起パワー P_C で大きな n の値を持った凝縮状態への相転移とみなすことが出来る。特に、光励起された HS イオンの密度 n が、凝縮過程で著しく増加していることがわかる。実際に、図 7(c)に示したように、2 相目の体積比率 v_S は、55mW で 0.3、70mW で 0.5 近くになる。これまでの相転移（例えば磁気転移）に例えると、励起パワー P と n は、それぞれ外場（磁場）と秩序パラメーター（磁化率）に対応すると言えるだろう。

4. まとめ

本研究では、スピンクロスオーバー錯体$[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$において光励起下で放射光粉末回折実験を行い、その場構造解析を行った。その過程で、励起パワーPが臨界値(=55mW)を超えると、新たな相が出現することを見出した。得られた実験結果から、この相は、光励起された$[Fe(ptz)_6]$単位が凝縮した状態であるとの解釈を加えた。以上のように、放射光粉末回折法を用いたその場構造解析により、光励起された安定状態における新たな相の発見やその原子位置などを詳細に決定することに成功した。

現在は、光励起下で発見した新たな相にリートベルト解析だけではなくマキシマムエントロピー法(MEM)による電子密度解析を適用し、原子結合の可視化を行っているところである。光励起状態下で結合電子レベルまで明らかにすることが出来れば、光誘起相転移現象にさらなる理解を加えることができるであろう。いづれにしても、光励起下放射光粉末回折法は、これまで磁化率、ラマンなどで光誘起相転移の一部をモニターして議論を重ねてきたこの分野にとっては、非常に強力な手段となることは間違いない。

参考文献

[1] A. Hauser *et al.*, Inorg. Chem. **25** (1986) 4245.
[2] A. Ozarowski *et al.*, Inorg. Chem. **28** (1989) 2262.
[3] S. Decurtins *et al.*, Inorg. Chem. **24** (1985) 2174.
[4] A. Hauser *et al.*, J. Chem. Phys. **94** (1991) 2741.
[5] Y. Ogawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3181.
[6] L. Wiehl, Act. Cryst. B **49** (1993) 289.
[7] J. Kusz *et al.*, J. Appl. Cryst. **33** (2000) 201.
[8] Y. Moritomo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1015.
[9] Y. Moritomo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2609.
[10] A. Hauser *et al.*, Coord. Chem. Rev. **190-192** (1999) 471.

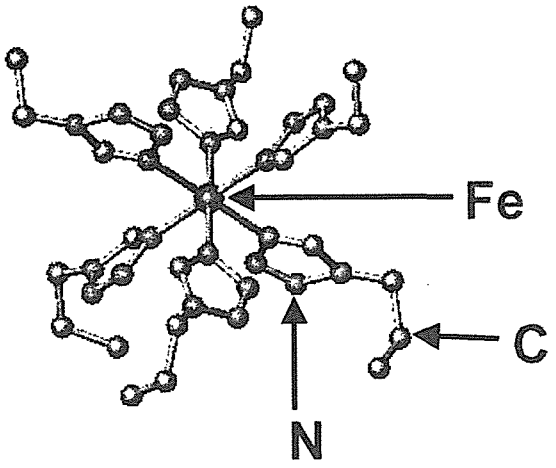


図 1　$Fe(ptz)_6$ユニットの結晶構造

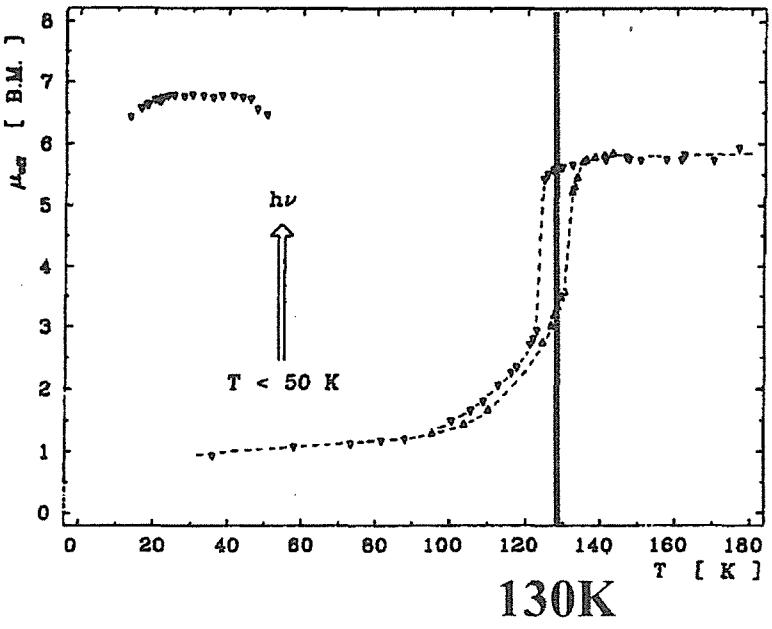
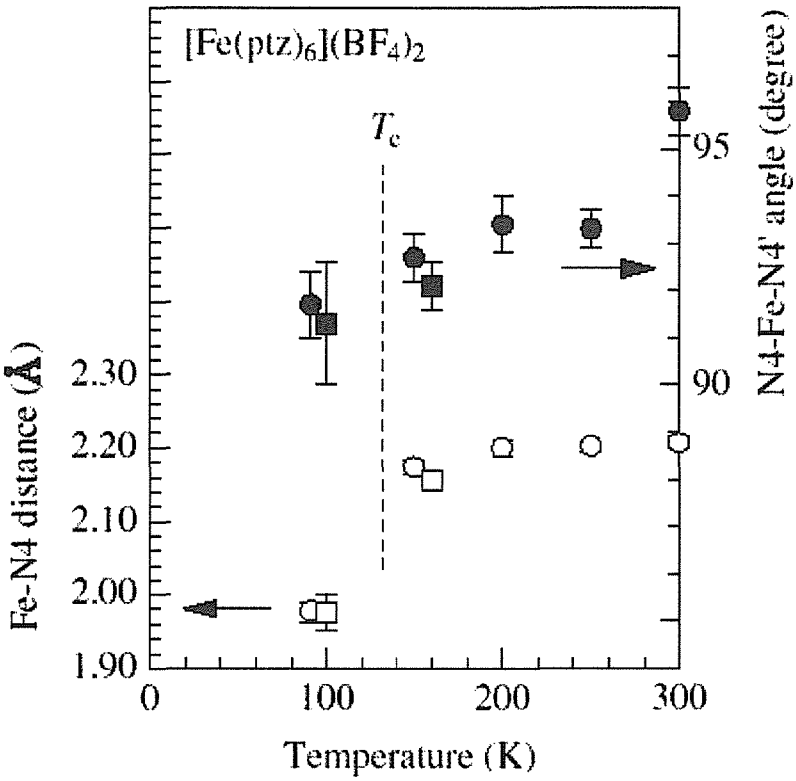
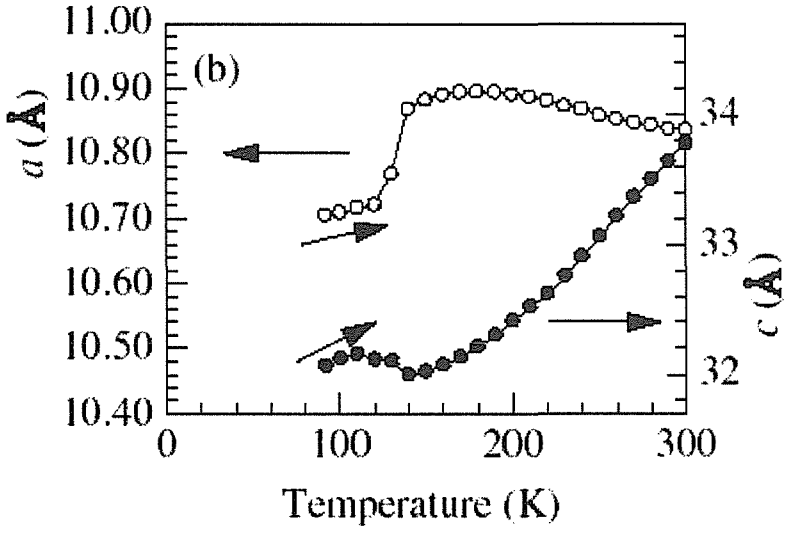


図 2　温度誘起及び光誘起による磁化率の変化[3]



(a) Fe-N 間の結合距離の温度変化



(b) 格子定数の温度変化

図 3 構造パラメーターの温度変化[8]

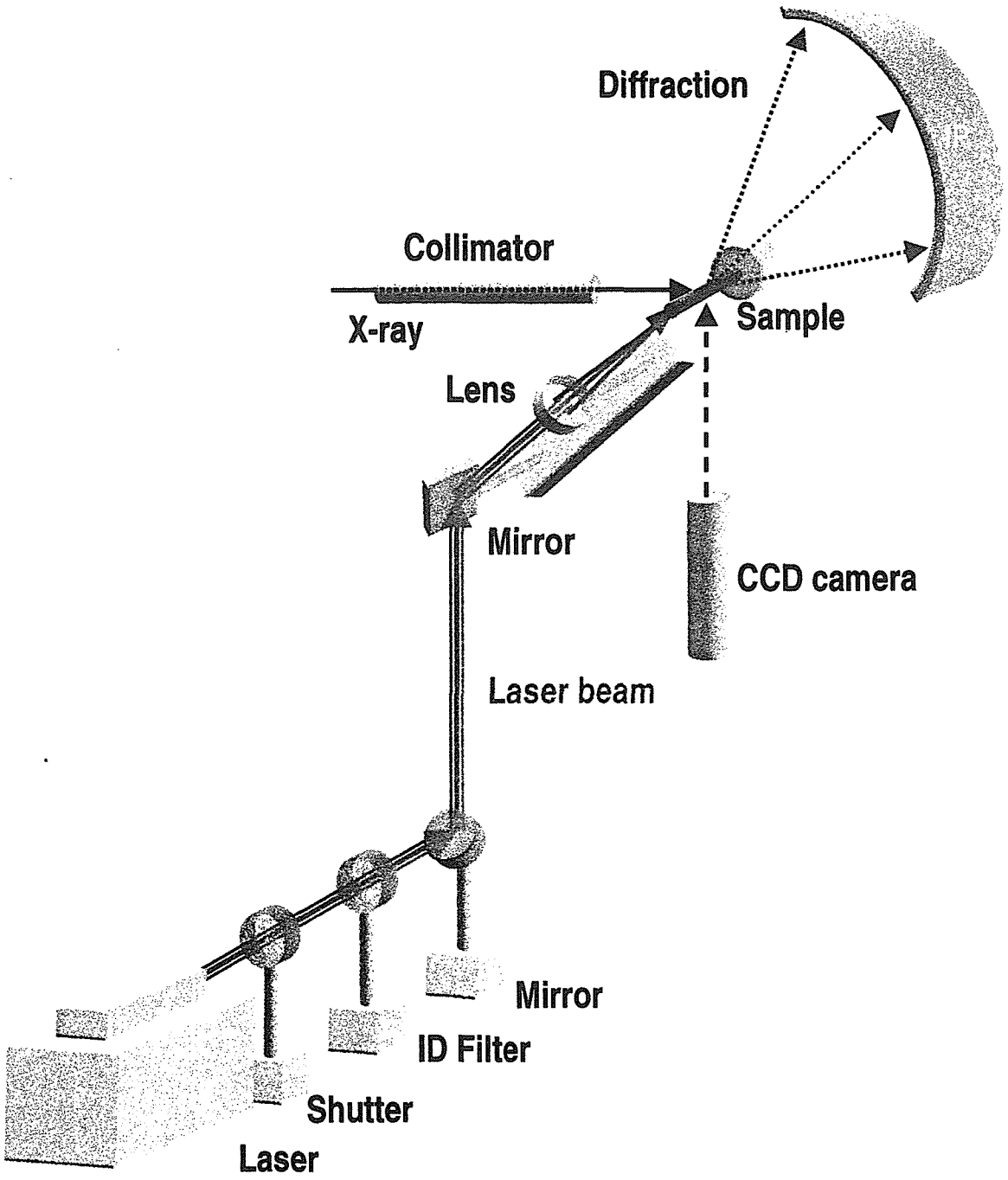


図 4　光照射下粉末回折装置の模式図@BL02B2(SPring-8)

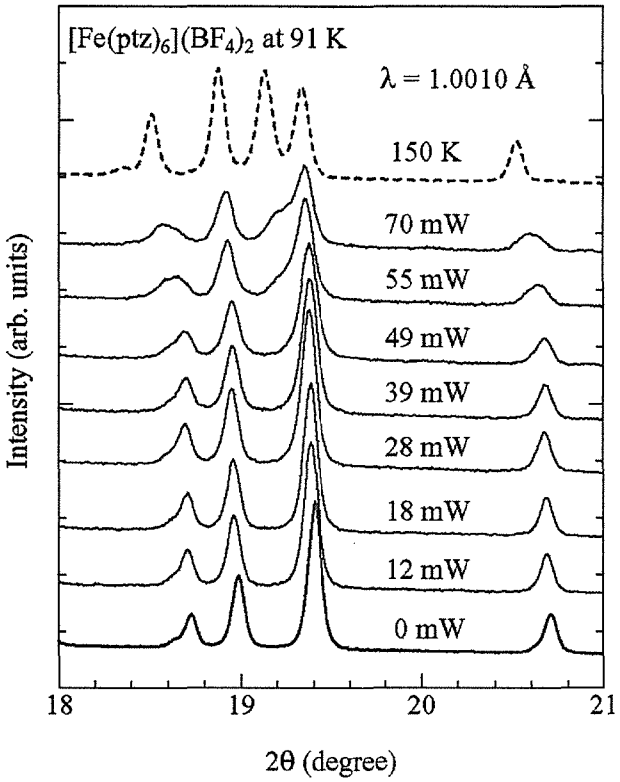


図5　91K での粉末回折パターンの光強度依存性[9]

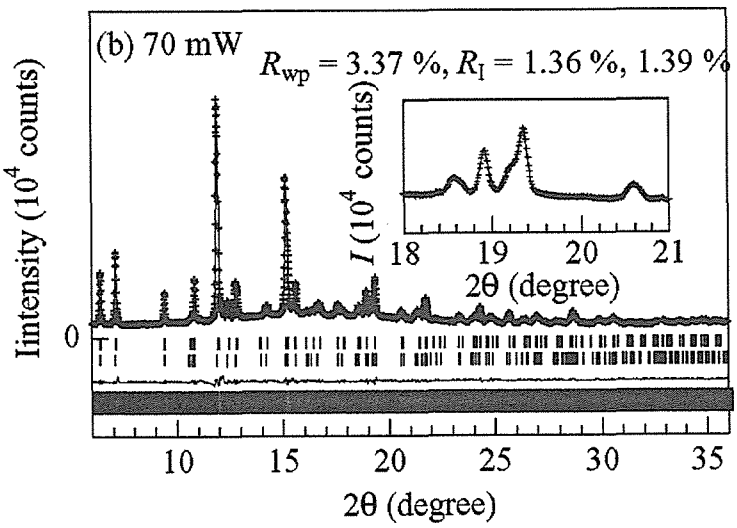


図6　リートベルト解析の結果 @91K & 70mW[9]

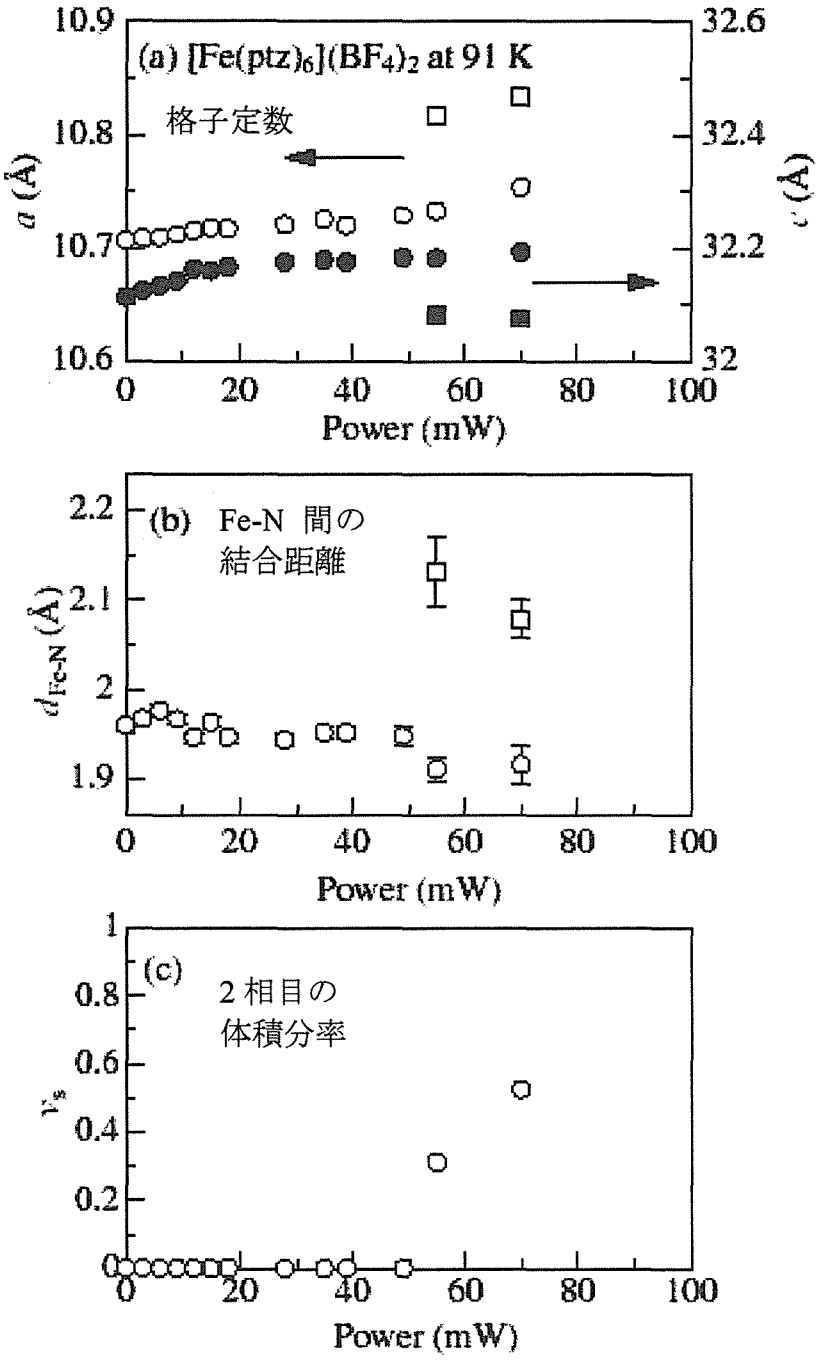


図 7　構造パラメーターの光強度依存性[9]

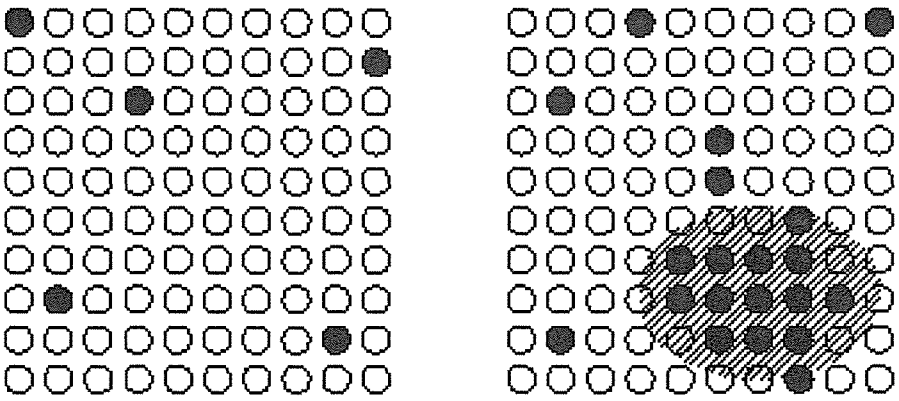


図8　光照射下でのHSイオン（●）とLSイオン（○）の分布の模式図[9]

JP0450302

7. 新規トリウム、ウラン化合物 “トリウム、ウラン金属内包フラーレン”の物性研究

日本原子力研究所先端基礎研究センター　秋山和彦、
筑波大学化学系　末木啓介
東京都立大学理学研究科　菊地耕一、兒玉健

1. 研究目的

C_{60}に代表されるフラーレンは黒鉛、ダイヤモンドに次ぐ第3の炭素同素体であると、近年、広く認識されるようになってきた。1990年Krätschmer、HuffmanらによるC_{60}の大量合成法の確立以来、フラーレンの研究は非常に盛んになってきている。これに伴い、ナノチューブ等のフラーレン類が新たに発見・合成されてきた。このフラーレン類の一種である金属内包フラーレンはフラーレンケージ内に金属原子が内包された非常にユニークな構造をしている。この様な構造から金属内包フラーレンは超原子性を持つことが期待され新規機能性材料の構成単位として非常に注目されている。

金属フラーレン研究においては都立大、名古屋大、岡山大等のグループによりランタノイド元素を内包したものが最も良く研究されてきた。我々はこれらランタノイド元素と同じくfブロック元素であるトリウム（Th）、プロトアクチニウム（Pa）、ウラン（U）、ネプツニウム（Np）、アメリシウム（Am）といったアクチノイド元素を内包した金属フラーレンの合成に初めて成功すると共に、ThとUを内包する金属フラーレンについては分光測定などにより内包金属原子の電子状態に関する知見を得ることができた。そして、Th、PaとU、Np、Amという2つのグループでは主成分となる金属フラーレンが全く異なるという新しい事実を見出した。[1] U、Np、Amはランタノイド元素の場合と同様に主成分となる金属フラーレンは$M@C_{82}$（@は内包を示す記号、Mは金属原子を示す。$M@C_{82}$は炭素数82個のC_{82}フラーレンに金属原子が内包されていることを示している。）であり、Th、Paでは$M@C_{84}$が主成分であることを見出した。[1,2] これまでの研究から金属フラーレンの中で最も安定なものは$M@C_{82}$であることが知られており、炭素数82は金属フラーレンの魔法数であると考えられてきたが、Th、Paではこれとは異なるフラーレンが安定となる。このようなアクチノイド金属フラーレンに特異的な性質は、内包されているアクチノイドイオンのイオン半径や電子状態が大きく関与しているものと考えられる。したがって、金属フラーレンの示す化学的性質とイオン半径や電子状態との相関を明らかにすることで金属フラーレンの生成機構や安定性を解明できるものと期待される。また、近年ThやUの化合物において超伝導の発現が報告されており、この新規のTh、U化合物であるTh金属内包フラーレンやU金属内包フラーレンの電気的特性を調べることも非常に興味深い。そこで本研究の目的は、ThとUについて分子構造を決定し、アクチノイド金属原子がフラーレンを安定化する機構に関する知見を、また、その電気

的な性質に関する知見を得ることである。

2. 研究内容

我々がこれまで合成に初めて成功したトリウム（Th）、プロトアクチニウム（Pa）、ウラン（U）、ネプツニウム（Np）、アメリシウム（Am）といったアクチノイド元素を内包した金属フラーレンは非常に興味深い化合物である。中でもThやUを内包する金属フラーレンについては他のアクチノイドの金属内包フラーレンとは異なり大量合成が可能であり、Thについてはこれまでの軽い金属元素を内包している金属内包フラーレンとは異なった性質を示しているという点で独創的であると言えよう。これらの金属内包フラーレンの性質については未知な部分が多く、従来、金属内包フラーレン研究で行われてきた炭素13核磁気共鳴（^{13}C-NMR）測定やX線吸収端微細構造（XAFS）測定、ESR測定といった分子構造やスピン状態に関する知見は、これらの新規Th、U化合物の性質を明らかにする上で非常に重要である

Th、U金属内包フラーレンの合成はアクチノイド元素専用のフラーレン製造装置を用いて行った。フラーレン合成に用いたアーク放電用の陽電極はTh、Uの硝酸塩をエタノールに溶解させ、多孔質の炭素棒に吸収させ作成した。このアクチノイド元素入り陽電極を用いてヘリウム（He）雰囲気、圧力400 Torr (53 KPa)の条件下で110 Aの直流電流でアーク放電を行い、アクチノイド金属内包フラーレンを含むススを製造した。ここで製造したススを二硫化炭素（CS_2）を用いて装置内を洗浄することで回収し、不溶成分をろ過しすることでフラーレン成分の抽出を得た。この抽出成分をトルエンに再溶解させ、高速液体クロマトグラム（HPLC）展開用の試料とした。この展開用試料をBuckyprepカラム及び5PBBカラムを用いてトルエンを展開溶媒とした2段階のHPLC分離を行い目的とする$U@C_{82}$、$Th@C_{84}$の単離を行った。これら単離を行った試料に対してXAFS測定及び13C-NMR測定を行った。

2-1. XAFS測定

単離を行った$U@C_{82}$および$Th@C_{84}$はCS_2に溶解後、溶液を石英プレート上に滴下し、XAFS測定の試料とした。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー（KEK-PF）BL-27BラインにおいてU及びThのL_{III}端吸収によって放出される蛍光を半導体検出器による測定することによって行った。

2-2. ^{13}C-NMR 測定

NMR 測定は通常不対電子を持つ物質に適用することはできない。U@C_{82} はこれまでの研究成果から不対電子をもつと考えられるため本測定は行わなかった。Th@C_{84} については単離を行った試料を CS_2 に溶解し、内部標準として重テトラクロロエタン、緩和剤としてクロムアセチルアセトナトを加えた後、周波数 125 MHz で ^{13}C-NMR 測定を行った。

3. 研究結果

3-1. U@C_{82} 及び Th@C_{84} の XAFS スペクトル

図 1 a) および 1 b) はそれぞれ U-L_{III} 吸収端、Th-L_{III} 吸収端の XAFS スペクトルである。酸化数決定を行うため、参照化合物として UCl_3、UO_2、Th 硝酸塩のスペクトルも示してある。

U@C_{82} の吸収端スペクトルは 4 価の参照化合物である UO_2 に比べ 5 eV ほど低エネルギー側にシフトしており、3 価の参照化合物である UCl_3 の吸収端と非常によく一致している。吸収端のエネルギーは目的としている原子の周辺環境や酸化状態により変化する。吸収端は原子内部の遮蔽効果により目的原子の酸化状態が低酸化状態であるならば低エネルギー側に、高酸化状態であるならば高エネルギー側へシフトする。したがって、C_{82} フラーレン中の U は UCl_3 同様、3 価であることが明らかとなった。この結果は HPLC や紫外可視近赤外（UV/vis/NIR）吸収から得られた形式電荷とも良く一致している。[1]

図 1 b) からは、C_{84} 中の Th ついて 4 価の参照化合物とした硝酸塩に比べておよそ 3 eV 程度の低エネルギーシフトが確認できる。一般的に知られている 3 価の Th 参照化合物は大気下で非常に不安定である。したがって、U の場合のように XANES スペクトルの比較を通して酸化数の議論をすることは非常に困難である。ここから得られる情報は C_{84} フラーレンに内包されている Th 原子の電子的な状態は硝酸塩に比べると多少還元的であるということである。

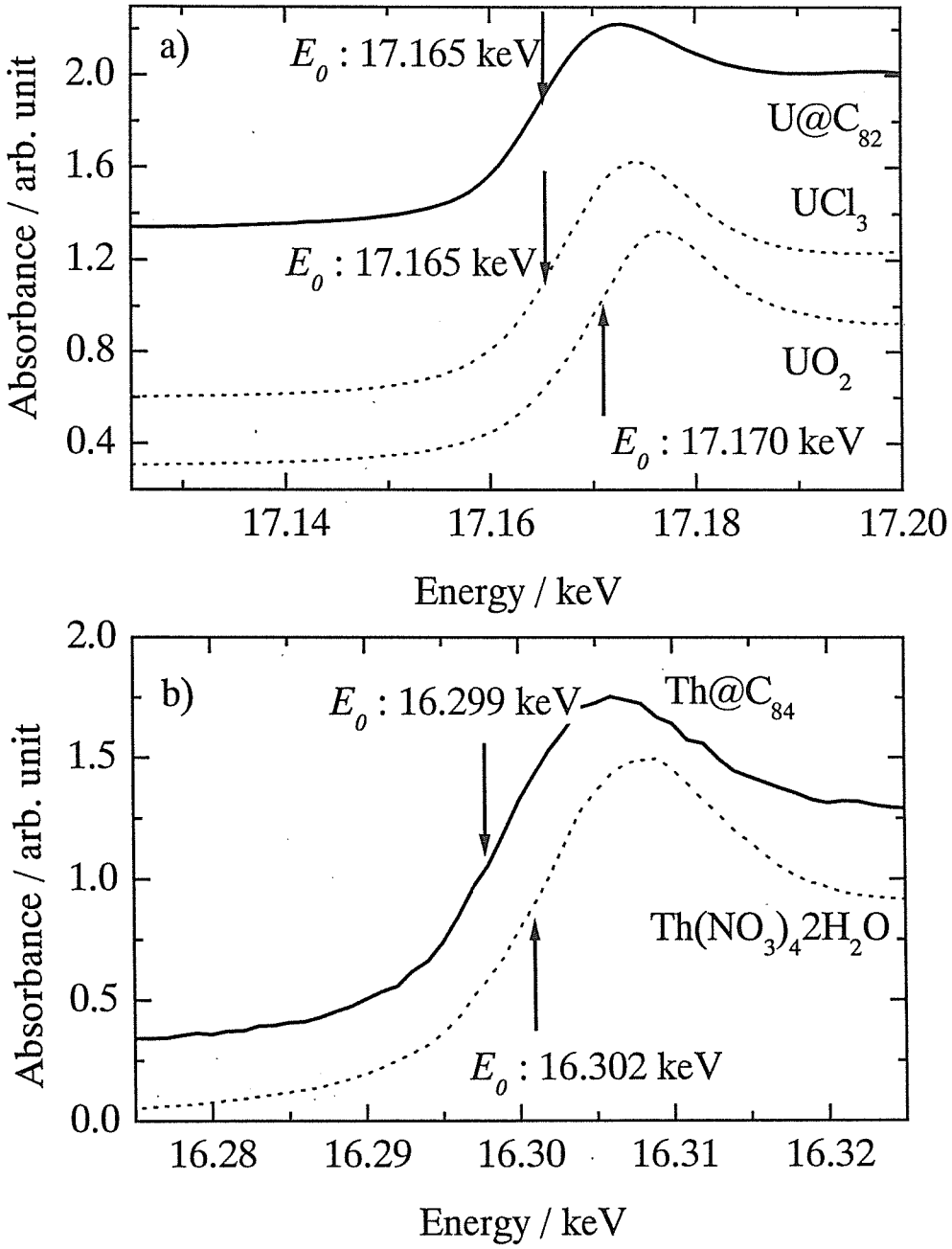


図 1. $U@C_{82}$ 及び $Th@C_{84}$ の XAFS スペクトル： a) $U@C_{82}$ の U-L_{III} 吸収端のエネルギーは 3 価の参照化合物である UCl_3 の吸収端と非常によく一致している。 b) Th-L_{III} 吸収端のエネルギーは参照化合物とした硝酸塩に比べておよそ 3 eV 程度の低エネルギーシフトが確認できる。図中の矢印は吸収端エネルギー E_0 を示している。

3-2. $Th@C_{84}$ の ^{13}C-NMR スペクトル

図 2 は観測された $Th@C_{84}$ の ^{13}C-NMR スペクトルである。このスペクトル中で＊印のついているシグナルは不純物由来と考えられ、$Th@C_{84}$ 由来と考えられるシグナルは計 11 本観測された。化学シフトは炭素原子核が受けるの遮蔽の大きさを示しており、その本数から分子の対称性などの分子構造に関する情報を得ることができる。C_{84} フラーレンには五・六員環の組み合わせにより 51593 種類の構造異性体が存在する。この中で比較的大気下でも安定になると考えられている構造は孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たす 24 種類の分子構造とされている。[3] これら 24 種類の構造異性体のうち観測された 11 本の NMR シグナル本数と一致する五・六員環の組み合わせを持つ異性体は D_{2d} 対称をもつものだけである。

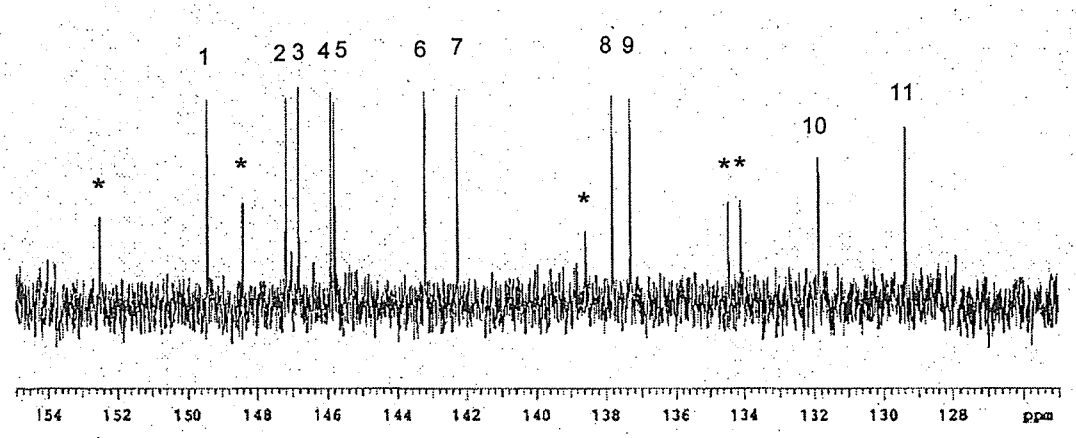


図 2. $Th@C_{84}$ の ^{13}C-NMR スペクトル： ＊印のついているシグナルは不純物由来と考えられ、$Th@C_{84}$ 由来と考えられるシグナルは計 11 本観測された。

これまでに報告されている金属内包フラーレンの分子構造では金属原子のフラーレン内部における位置は分子の中心ではなく、フラーレンケージから 2.4 Å 程度とに非常に近いところにある場合が多い。この場合、金属内包フラーレン分子の対称性は金属を内包しない場合とは異なる、いわゆる“対称性の崩れ“が見受けられる。また、近年いくつかの金属内包フラーレンについては先の IPR を満たさないフラーレンケージ構造を持つものが確認されており、[4] $Th@C_{84}$ 分子構造を決定する際、対称性の崩れや非 IPR ケージ構造を持ったフラーレンの可能性を考慮する必要がある。

対称性の崩れを考慮する場合、対象となるフラーレンケージ構造の対称性は観測結果から得られた D_{2d} より高い対称性である必要がある。そのような高い対称性を持つフラーレンケージは IPR、非 IPR のフラーレンケージを通して 7 種類しか存在しない。（表 1 参照） これら 7 種類のフラーレンケージについて NMR シグナル本数が観測された本数と一致するように Th 原子を対称性の主軸上に配置した場合の各ケージが示す NMR シグナル本数をシミュレートした結果を表 1 に示す。

表 1. IPR 及び非 IPR ケージと対称性の崩れを考慮した場合の NMR シグナル本数

	対称性	^{13}C-NMR シグナル	合計シグナル本数	主軸上に金属原子を配置	合計シグナル本数
IPR	T_d	1* + 3	4	2* + 13	15
IPR	D_{6h}	3* + 2	5	6* + 4	10
IPR	D_{3d}	2* + 6	8	4* + 12	16
IPR	D_{2d}	1* + 10	11	2* + 20	22
非 IPR	D_{6h}	7	7	14	14
非 IPR	D_{3h}	4* + 5	9	8* + 10	18
非 IPR	D_{2d}	1* + 10	11	2* + 20	22

*は無印のシグナル強度に対して半分の強度をもつシグナル本数。D_{6h} 対称を持つ C_{84} は主軸に配置した場合 NMR シグナル本数は 10 本となるが主軸よりずらすと極度に対称性が低下してしまう。

対称性の崩れた C_{84} フラーレンの示す NMR シグナル本数は D_{6h} 対称を持つ C_{84} フラーレンを除きどれも観測された 11 本のシグナル本数とは一致しなかった。D_{6h} 対称の C_{84} についても Th 原子の位置を主軸からずらすと極度に対称性が低下し、観測されたシグナル本数と一致する対称性は存在しない。これらの結果から考えると、対称性の崩れていない IPR 及び非 IPR を満たす D_{2d} 対称を持った C_{84} のみが観測されたシグナル本数と一致していることがわかる。この 2 種類の D_{2d} 対称を持った C_{84} 分子の分子構造を図 3 a)、b) に示す。

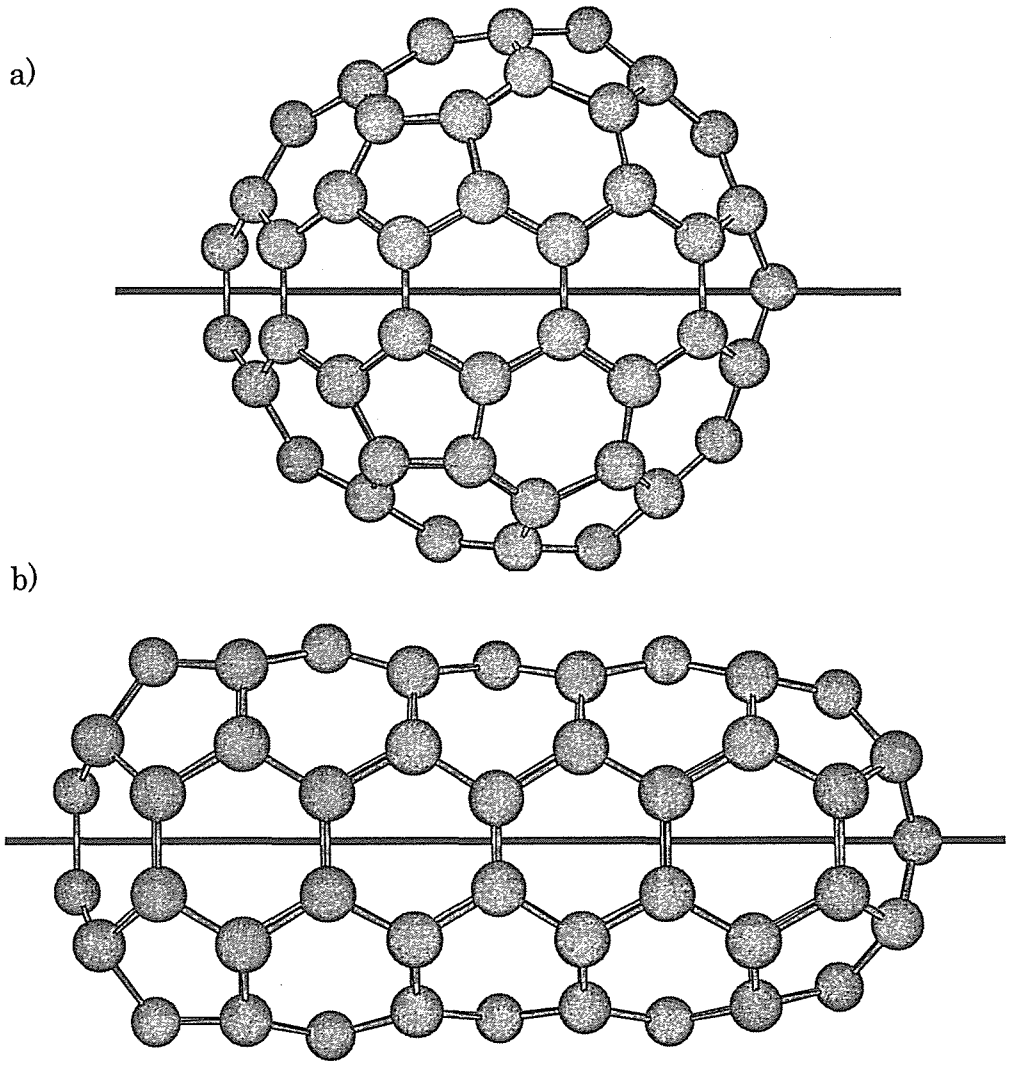


図 3. IPR、及び非 IPR の D_{2d} 対称をもった C_{84} 分子構造：a) IPR を満たす D_{2d} 対称をもった C_{84} 分子、及び b) 非 IPR の D_{2d} 対称をもった C_{84} 分子の分子構造。黒線は対称性の主軸（C_2 軸）を示している。

図 3 に示された金属を内包していないフラーレンの分子構造と Th 原子を内包している Th@C_{84} の分子構造とが一致するような Th 原子の C_{84} 分子内での位置は以下に示す 2 つの条件のうちどちらかを満たしたもののみが当てはまる。

一つは Th 原子が C_{84} 分子の対称中心に位置している場合である。この場合、C_{84} 分子中の Th 原子は周囲の炭素原子と遠く離れており非常に不安定な場に身をおいていることになる。

これとは別に対称性の主軸にそって Th 原子が非常に早い振動をしている場合も C_{84} 分子の対称性を維持できる条件としてあげられる。永瀬、小林らは図 3 a) の構造をもった C_{84} に対しての理論計算を行い、この C_{84} 分子の静電ポテンシャルは分子主軸である C_2 軸上の対称な位置にポテンシャルの最小値が存在することを予測している。(図 4 参照)[5] NMR 測定においては非常に長波長の電磁波を用いて分子構造を観測しており、測定のタイムスケールは X 線回折などに比べて非常に長い。このため、分子自身が非常に早い周期的な運動をしている場合、見かけ上、対称性が保持されているような結果が得られることがある。本研究では 125 MHz のラジオ波を用いており、Th 原子の C_{84} 分子内での周期的な運動が 10 GHz 程度であれば見かけ上、対称性が保持されているように見える。したがってポテンシャル的に安定な対称主軸上の 2 点間を 10 GHz 以上の周期で振動運動している場合は見かけ上 D_{2d} 対称を保持することができる。

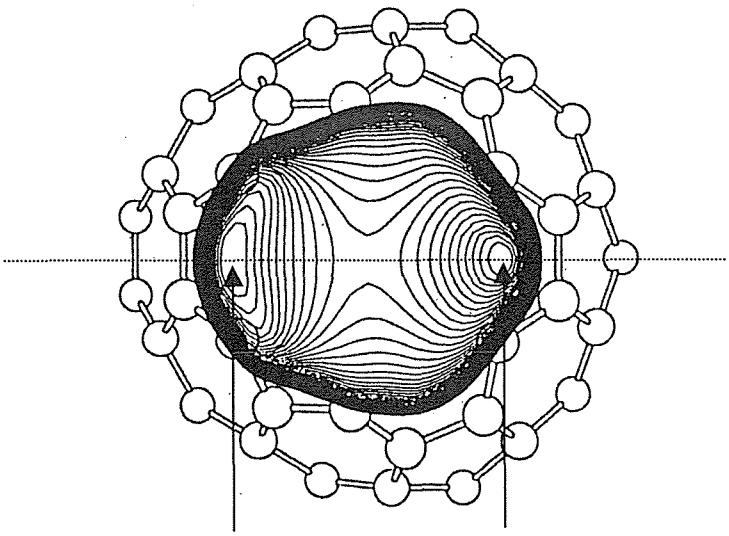


図 4. IPR を満たす D_{2d} 対称 C_{84} の静電ポテンシャル：点線はこの分子の対称主軸を示している。また、矢印はこの主軸上のポテンシャル最小点を示す。

通常金属内包フラーレン中の金属原子はケージの中心に存在することは無く、また、金属が 1 つしか内包されていないフラーレンでは分子軸に沿った振動運動を観測した例はこれまでに無い。したがってこの $Th@C_{84}$ は非常にユニークな構造を持った分子といえるだろう。

4. まとめ

U 及び Th の L_{III} 吸収端 XAFS 測定から、C_{82} に内包されている U 原子の酸化状態は+3 価であることを明らかにした。また、$Th@C_{84}$ の ^{13}C-NMR 測定を行い、Th を内包した C_{84} ケージの対称性は 2 種類の D_{2d} 対称が候補として上げられ、内包された Th 原子は C_{84} ケージの中心、又は、C_2 主軸上を非常に早い振動している可能性について明らかにした。

今後は Th、U の金属フラーレンに関して SQUID などの測定が行える程度までさらに大量に合成･単離をおこなう。一方で、理論計算などからこの、アクチノイド金属フラーレンの電子状態などを明らかにしてゆきたい。

参考論文

1. K. Akiyama *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 123, 181 (2001).
2. K. Akiyama *et al.*, Nanonetwork Materials: Fullerenes, Nanotubes, and Related Materials; ISNM2001, Eds. S. Saito, T. Ando, Y. Iwasa, K. Kikuchi, M. Kobayashi, and Y. Saito, American Institute of Physics Conference Proceedings, p 437.
3. D E. Manolopoulos *et al.*, J. Chem. Phys., 96, 7603 (1992).
4. T. S. M. Wan *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 120, 6806, (1998).
5. K. Kobayashi *et al.*, Chem. Phys. Lett., 261, 502 (1996).

8. 遺伝子の組織特異的発現制御領域解析のためのイオンビームによる *in vivo* ダイセクション ~イネのアントシアニン生合成転写制御因子をモデルとして~

岡山大学資源生物科学研究所　前　川　雅　彦

1．研究目的

形質発現は、鍵となる遺伝子によるタンパク質生産を組織特異的（時間的・空間的も含む）に制御する機構が作動してはじめて成立する．そのために，遺伝子の組織特異的活性化ををもたらすプロモータ領域の解析は重要である．遺伝子発現の組織特異性について解析するに当たり，イネのアントシアニン発現は好適の形質である．それは，まず可視的であること，従来の遺伝子分析によって形質と遺伝子との対応が明確であること，またイネアントシアニンの転写制御因子として組織特異性が異なる３種の対立遺伝子(*Pl*^{j}, *Pl*^{w}, *Pl*^{i})が申請者らによって明らかにされていて，しかもその一つである *Pl*^{w} 遺伝子が単離されていること，による．Fig.1 に示すように，特に，*Pl*^{j} と *Pl*^{w} 遺伝子では葉身葉鞘以外の各部の着色について相補的関係が成り立ち，*Pl*^{j} では葉節と茎節に着色し、*Pl*^{w} では果皮と節間に着色する．実際に *Pl*^{j} と *Pl*^{w} 遺伝子をヘテロにすると全身が完全に紫のイネができる（ヘテロ効果）．仮に，*Pl*^{j}/ *Pl*^{w} の個体で *Pl*^{j} あるいは *Pl*^{w} の組織特異的発現を制御するプロモーター領域に何らかの変異が生じた場合，直ちにそれは形質発現に反映され，ある部位が緑色となり，組織特異性を制御するプロモーター領域の解析が容易になると期待される．

プロモーター領域の制御特性を明らかにするには，欠失クローンを作成したり，あるいは変異を導入してそれを植物に形質転換して発現を調べることが必要であるが，本手法と *Pl*^{j}/ *Pl*^{w} という特殊な材料を用いれば形質転換する必要がなく，また通常の圃場段階で実際の形質の変異として組織特異的制御をとらえることができ，比較的容易にその制御領域を明らかにすることができると考えられる．一方，イオンビームはその大きな LET によって植物 DNA に欠失変異を生ずることが明らかにされていて（Shikazono et al.2001），このことはイオンビームを DNA 切断メスとして用いることが可能であることを示している．

以上のことより，本研究では，育成した準同質遺伝子型系統 T-65Plj に T-65Pl^{w} を交雑して得た種子（遺伝子型は *Pl*^{j}/ *Pl*^{w}）に，欠失変異を生ずることが報告されているイオンビームを DNA 切断メスとして用い，照射 M1 での形質発現が組織特異的に緑色となる個体を作出する．作出した個体の自殖固定系統についてゲノミック DNA を抽出し，既に単離されている *Pl*^{w} の配列を基に，Inverse PCR を行い，組織特異的なアントシアニン発現制御のプロモーター領域を明らかにすることを目的とする．

1．研究内容

Pl^{j} / *Pl*^{w} の交雑種子の作成

イオンビーム照射による変異を作出するためにはある程度の量の種子が必要であるため，交雑種子２０００粒作成を行う．この際，自殖種子の混入を防ぐためT-65Plj には劣性遺伝子マーカー*lg* を持たせておき，一方，花粉親には優性遺伝子 *lg*$^{+}$を有するT-65Plw を供試した．花粉親に玄米が紫色になるT-65Plw を用いることで，照射Ｍ１集団にT-65Plj の自殖種子の混入を再チェックできる．

Pl^{j} / *Pl*^{w} の交雑種子の突然変異源処理および M1 集団での組織特異性変異体の選抜

Pl^{j} / *Pl*^{w} の交雑種子に，欠失変異を生じやすいとされているイオンビームを照射（主たるイオン種として $^{12}C^{5+}$を利用）し，M1 集団を養成する． 変異がなければ完全に紫色のイネばかりであるが，もし *Pl*^{j} あるいは *Pl*^{w} のプロモーター領域の組織特異性を制御する領域に変異が生じていると，ある組織だけは緑色を示す個体が生ずるはずである．こういう変異体を選抜する．

Pl^{j} 遺伝子のクローニングおよび各遺伝子のプロモーターの塩基配列決定

Pl^{j} 遺伝子を有する準同質遺伝子型系統の葉身から抽出した mRNA から cDNA ライブラリーを構築し、この中から *Pl*^{w} 遺伝子の cDNA，*OSB1* をプローブにして *Pl*^{j}遺伝子のクローニングを行い，塩基配列を決定する．さらに，*Pl*^{j} および *Pl*^{w} の cDNA の塩基配列を基に，Inverse PCR を行い各遺伝子のプローモーターの塩基配列を決定する．

得られた変異系統の *Pl*^{j} あるいは *Pl*^{w} のプロモーターの塩基配列決定

得られた固定系統は *Pl* あるいは *Pl*^{w} の変異系統であるから，抽出されたゲノミック DNA で Inverse PCR を行い，正常なプロモーターの比較から変異領域を決定する．

2．研究結果

イオンビームを組織特異的発現解析のメスとして利用するに当たり，本実験ではイネのアントシアニン発現をモデルとして用いることにした．特に，全身にアントシアニンが蓄積する Pl^{j} と Pl^{w} のＦ１を照射材料として用いることにし

たが，まず，この交雑種子を作成する必要がある．交雑方向は，自殖種子をチェックできるように，劣性遺伝子マーカーである無葉舌遺伝子（*lg*）を導入してある Pl^{i} 系統に葉舌がある（lg^{+}）Pl^{w} 系統の花粉を受粉した．*lg* 遺伝子は幼苗の時に明瞭な発現をするために，自殖の検定は用意である．その結果，1562 粒の交雑種子が得られた．

得られた交雑種子に，$^{12}C^{5+}$のイオンを 40Ｇｙと 50Ｇｙで処理することにした．これは，Maekawa et al. (2003)の結果より，この線量がイネにおいては効果があると認められていたからである．その結果，Table1 に示すように，いずれの処理でも，発芽率が高く，生存率も高かった．コントロールに用いた種子 ha 少ないが，これは多くの種子を照射処理に用いたためである．さらに，40Ｇｙと 50Ｇｙのいずれの集団でも，葉身が緑色となる変異体が，それぞれ 2.2%，1.4%認められた（Fig.2）．発芽率が高く，生存率も高かったものの，突然変異源として効果があったものと考えられる．これらは，いずれも幼苗の段階の調査で，今後，追跡調査するとともに，成体での変異も調べていく予定である．

Table 1. Number of plants germinated and number of mutants observed in M1 of Pl/ Plw F1 irradiated with $^{12}C^{5+}$

Dose	No.seeds irradiated	No.plants germinated	No. mutants
40Gy	661	589(89.1%)	13(2.2%)
50Gy	891	794(89.1%)	11(1.4%)
Cont.	10	6(6.0%)	0

Note; Observation was conducted after 10 days from seeding.

アントシアニンを組織特異的に蓄積させる *Pl* 遺伝子座には 3 種のアリル，Pl^{j}，Pl^{w}，Pl^{i}があるが，Pl^{w}だけは特徴的に種皮にアントシアニンを蓄積させる．Pl^{w}を台中 65 号(T-65)に導入した準同質遺伝子型系統，T-65-Pl^{w}の葉身の cDNA ライブラリーを作成し，トウモロコシの *B-Peru* cDNA をプローブにして 31 クローンを得た．そのうちの一つだけは他とは異なる配列を示し，これを *OSB1* とした．残りは長さは異なるものの，同じ塩基配列をしめすことから最も長いものを *OSB2* とした．*OSB1* は 2.2kb あり，588 個のアミノ酸をコードしている．これはすでに単離されているイネの *Ra1* と 99.2%の相同性があった．ただし，C-末端に 2bp の欠失があり，そのためフレームシフトを生じ 44 個のアミノ酸が異なっていた．一方，*OSB2* は 1.8kb あり，451 個のアミノ酸をコードしている．*OSB2* は C-末端ドメインを欠失していた．*OSB1*，*OSB2* ともにトウモロコ

シの *R/B* ファミリーと同じ bHLH ドメイン,酸性 N-末端ドメインや核移行シグナルを有していて,*myc* 型の bHLH タンパク質をコードするものと推定された.

Pl 遺伝子座の他のアリルについて *OSB1* と *OSB2* の特異配列をプローブにして RFLP 分析を行った.その結果,T-65-Pl^{j} では *OSB1* のバンドが検出されず,*Pl*^{j}は*OSB1* を欠失しているものと推定された.T-65-Pl^{w}では1.1kb と1.0kb の 2 本のバンドが検出された.これは, *Pl*^{w} の *OSB1* の C-末端で生じた 2bp のためにここに BamHI サイトが形成されたことによるものであった.一方,*OSB2* に関しては,それぞれのアリルで異なる大きさのバンドが 1 本認められた.これらの結果は,アリル毎に *OSB1* および *OSB2* に相当する領域の塩基配列が異なることをしめしている.

得られた *OSB1* と *OSB2* が *Pl*^{w} の表現型に係わっているかを調べるために,T-65 と T-65-Pl^{w} の交雑 F2 で *OSB1* および *OSB2* のサザン分析における多型と *Pl*^{w} の遺伝子型の分離を調べた.その結果,*OSB1* と *OSB2* のバンド多型と *Pl*^{w} の遺伝子型は共分離していた. この結果は,*OSB1* と *OSB2* が近接して存在し,これらが *Pl*^{w} 遺伝子を構成していることを示唆している.

さらに, 各*Pl* アリルの*OSB1* と*OSB2* の転写量を調べた.その結果, *OSB1* に関しては T-65-Pl^{w} と T-65-Pl^{j} のみで発現していて,T-65-Pl^{j} の転写物が T-65-Pl^{w} より 100 倍も多かった.一方, *OSB2* は T-65-Pl^{w} と T-65-Pl^{j} のみで発現していて,T-65-Pl^{w} ではいずれも発現していることが明らかとなった (Fig.3).

そこで, 日本晴の第4染色体の全シークエンスが明らかになった (Feng et al.2002) ことから, *OSB2* の相同領域を検索し, 6730bpに 8 種のプライマーを設計し, PCR を行った. その結果, Fig.4 に示すように, OSB2-1 とOSB2-2 プライマーでPl^{j}では増幅されないことが判明した. また, OSB2-2 プライマーではT-65 やPl^{i}も増幅しなかった. 増幅できた産物についてシークエンスを行ったところ (Fig.5), *OSB2* の下流側が明らかになり, 結局, 3' 側はほとんど変異がないことが判明した. まだ, 判明していない領域は *OSB2* の第1エキソンから第3エキソンと第5エキソンと第6エキソンであった. 現在, Pl^{j} のcDNA から, これらのシークエンスを明らかにする予定である.

T-65-Pl^{w} のゲノッミクライブラリーから *OSB1* と *OSB2* のゲノミック配列を含む領域を単離し, それぞれのゲノミック構造を調べた.その結果,*OSB1* は約 6.3kb の長さがあり,11個のエキソンと10 個のイントロンからなっていて, その構造はすでに単離されている *Ra1* とよく似ていた.一方,*OSB2* は8個のエキソンからなるが, 約24k と非常に長く, 特に第2

イントロンと第6イントロンがそれぞれ6.6kb と14kb と長い特徴的なゲノッミク構成となっていた.さらに, *OSB1* から約10kb 下流に*OSB2* の3'側の一部が重複していることが判明し,これを*OSB2-dup* とした (Fig.6). 一方, *OSB1* と*OSB2* 間の距離は不明であった. そこで, *OSB1* と*OSB2* の遺伝子構成が明らかになったことから, *OSB1* と*OSB2* の組み換え個体が得られるものと仮定して, Fig.7 に示すように, *OSB1* だけ発現する T-65Pl^{i} と *OSB1*, *OSB2* をともに発現する T-65Pl^{w} の間で交雑を行い, F2 で生育後期まで葉身葉鞘が濃い紫色に着色する Pl^{i}型で, 玄米が紫色になる Pl^{w}型を探した. F2 7915 個体を調べた結果, 目的とするもの2個体が得られ, このことから, *OSB1* と*OSB2* は0.05ｃMの距離にあることが判明した.

3. まとめ

Pl^{j}/ Pl^{w} 交雑種子, ６６１粒と891 粒に $^{12}C^{5+}$を40Gy と50Gy それぞれ照射した. それぞれのＭ１集団で, 葉身が緑色となる変異体が, 2.2％と 1.4％得られた. 成体時での表現型については現在調査中である.

得られた変異体の遺伝子変異を明らかにするために, Pl^{j} 型における *OSB2* のシークエンスを行った. 日本晴の第４染色体における *OSB2* 相同領域, 約6730ｂｐに PCR プライマーを設定して増幅を行った. その結果, 5'側での増幅がみられず, 3'側のシークエンスの結果から, 5'側に変異があるものと推定された.

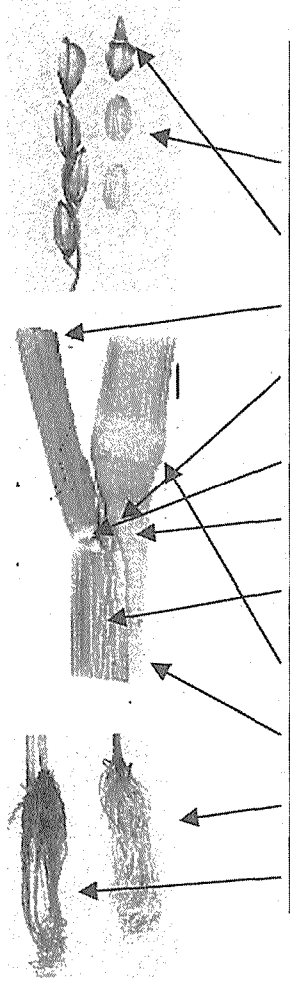
引用文献

Feng, Q. et al.. Sequence and analysis of rice chromosome 4. Nature. 316-320. 2002.

Maekawa, M., Y. Hase, N. Shikazono and A. Tanaka. Induction of somatic instability in stable yellow leaf mutant of rice by ion beam irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2003(in press).

Shikazono, N., A. Tanaka, H. Watanabe and S. Tano. Rearrangements of the cDNA in carbon ion-induced mutants of *Arabidopsis thaliana*. Genet. 157: 379-387. 2001.

TISSUE-SPECIFIC ANTHOCYANIN PIGMENTATION



TISSUE	Pl^j	Pl^w	Pl^i
BROWN RICE			
BROWN RICE UNDER THE LIGHT			
LEAF BLADE			
LIGULE			
LEAF COLLAR			
AURICLE			
LEAF SHEATH			
PULVINUS			
INTERNODE			
ROOT			
ROOT UNDER THE LIGHT			

Fig.1. Tissue-specificic anthocyanin pigmentation regulated by three *Pl* alleles.

JAERI-Conf 2003-021

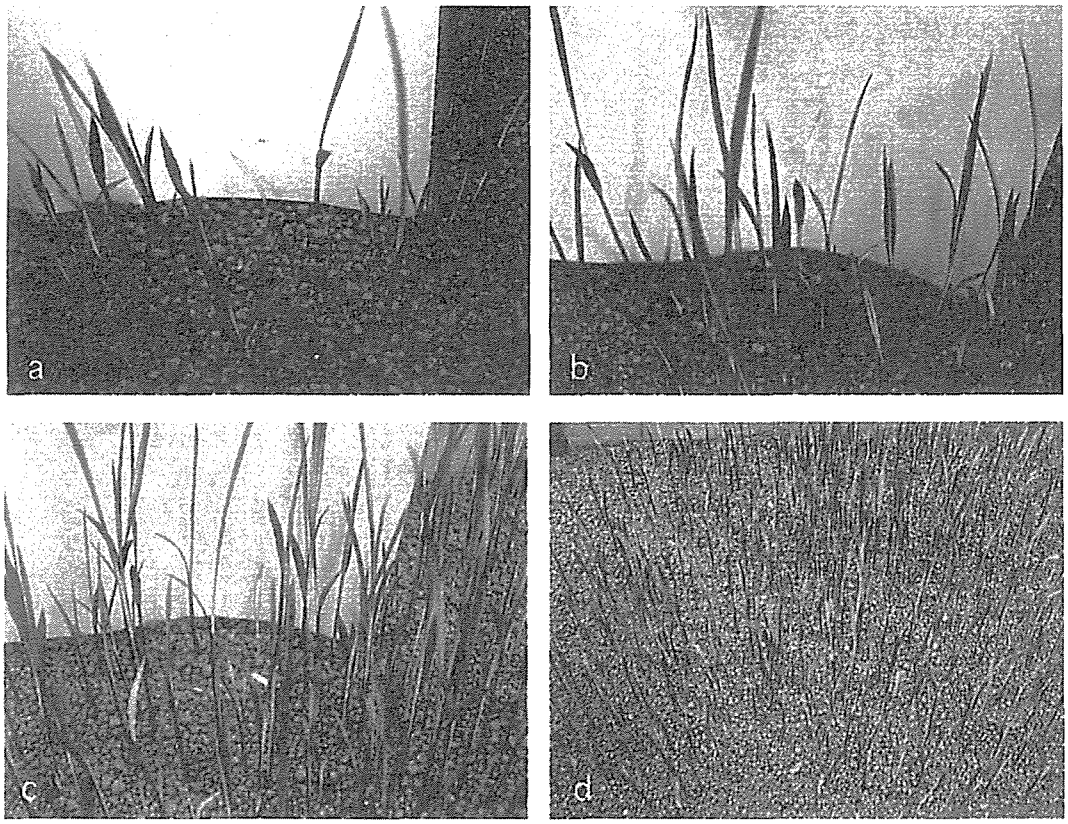


Fig.2. Mutants obtained in M1 plants of Pl/Plw F1 irradiated with carbon ion beam.
a; Green leaf plant by 40 Gy irradiation. b and C; Green leaf mutants by 50 Gy irradiation. d; M1 plants by 50 Gy irradiation.

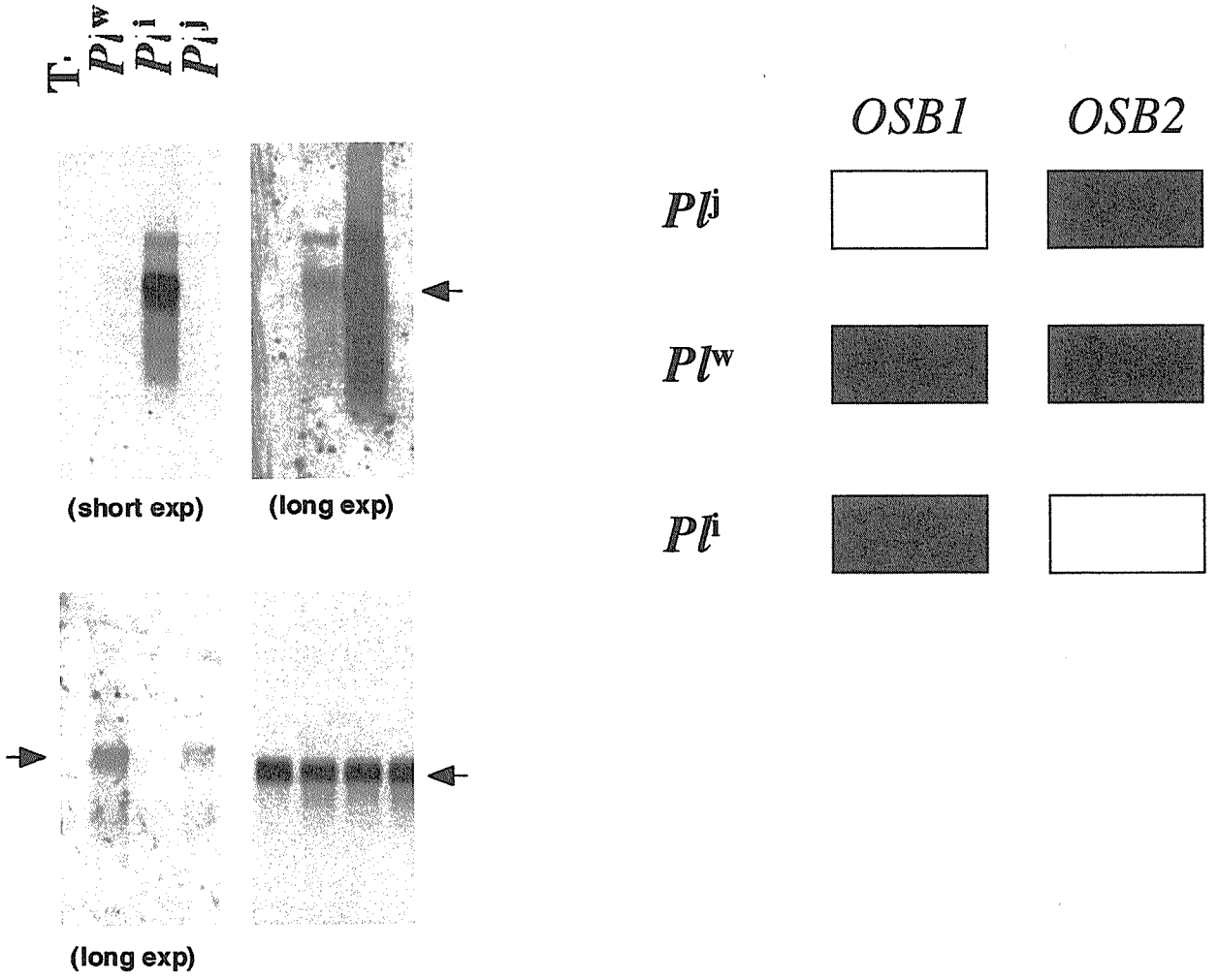
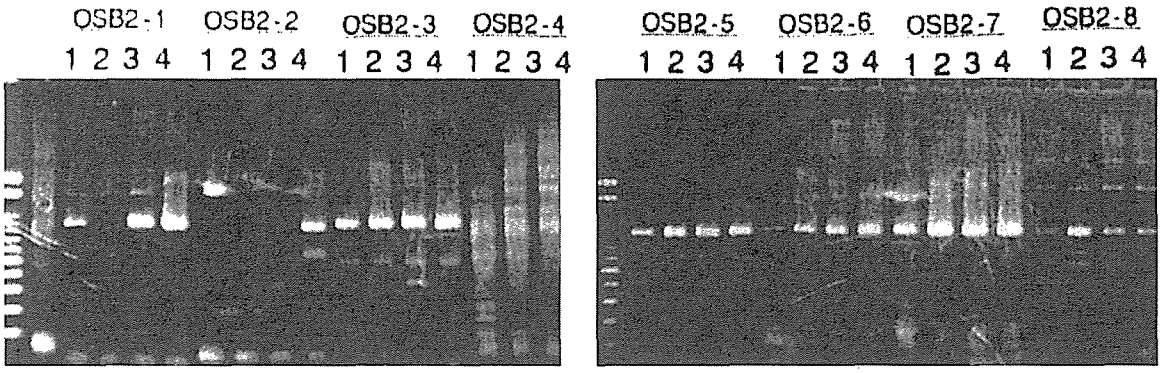


Fig.3. *Pl* allele-specific exression.



1; T-65. 2; Pl. 3; Pli. 4; Plw.

Fig.4. PCR-amplified bands of T-65, Pl, Pli and Plw in the genomic region of OSB2.

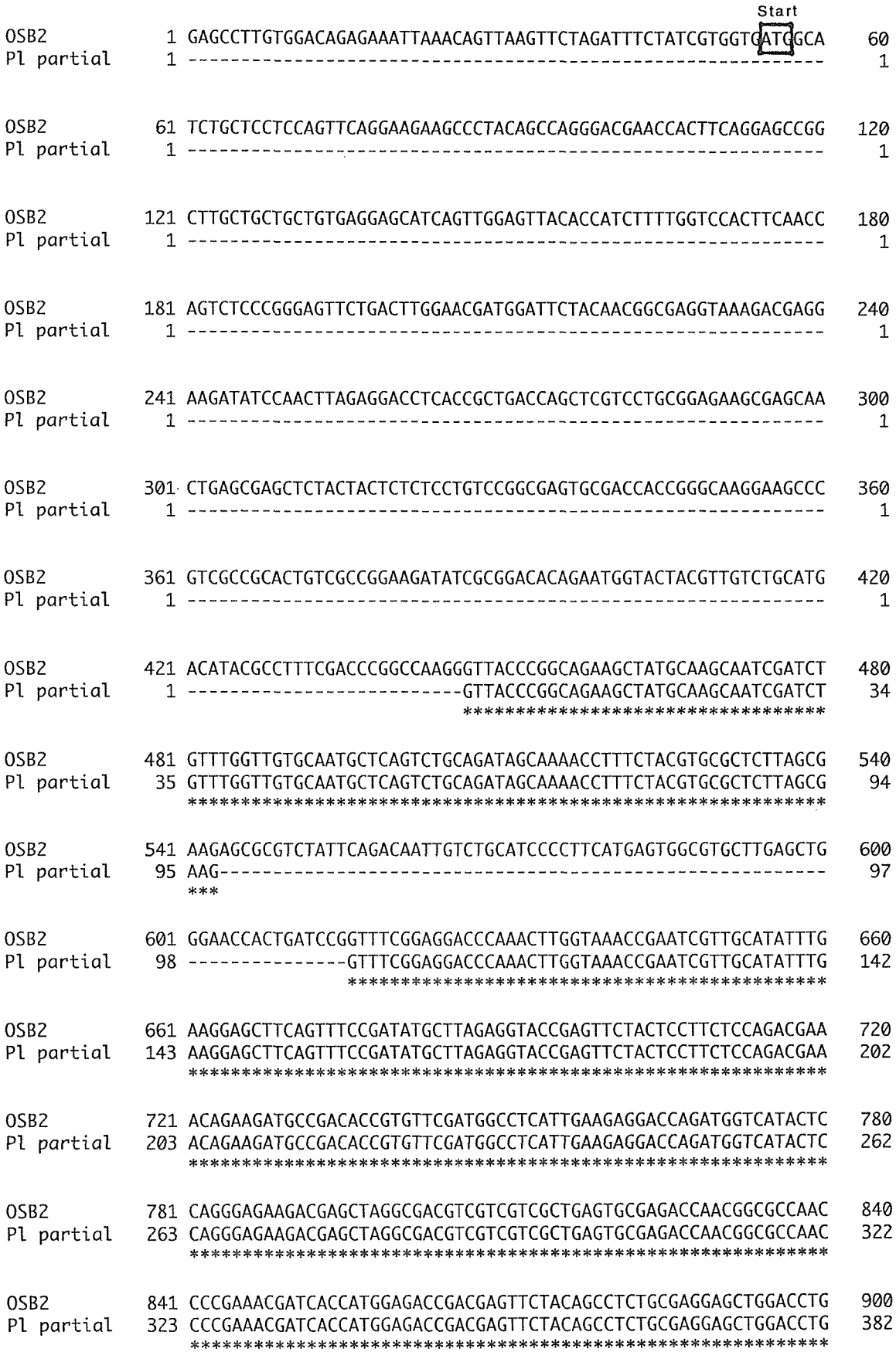


Fig.5. DNA sequence alignment between OSB2 and Pl partial.

```
OSB2          901 GACCTCGGTTCTTATCAGCTAGTCCCGACGTCGGCACGGGAGACGGTGGCTGCGGCGGCG   960
Pl partial    383 GACCTCGGTTCTTATCAGCTAGTCCCGACGTCGGCACGGGAGACGGTGGCTGCGGCGGCG   442
                  ************************************************************

OSB2          961 GCGGCGGCTAACGATGTCGACGGCGTTGCATACTCTCACGCCTCGTGTTTCGTGTCATGG  1020
Pl partial    443 GCGGCGGCTAACGATGTCGACGGCGTTGCATACTCTCACGCCTCGTGTTTCGTGTCATGG   502
                  ************************************************************

OSB2         1021 AAAAGAGCGAACCCGGCGGAGAAGGTGGTGGCCGTGCCGATGACTGCAGGCATAGAGTCA  1080
Pl partial    503 AAAAGAGCGAACCCGGCGGAGAAGGTGGTGGCCGTGCCGATGACTGCAGGCATAGAGTCA   562
                  ************************************************************

OSB2         1081 CAGAAGTTGCTGAAGAAAGCTGTAGGCGGCGGCACCGCATGGATGAGTAATATTGATGAT  1140
Pl partial    563 CAGAAGTTGCTGAAGAAAGCTGTAGGCGGCGGCACCGCATGGATGAGTAATATTGATGAT   622
                  ************************************************************

OSB2         1141 CGTGGTAGCGTGGCAATAACGACGACTCCAGGAAGTAACATCAAGAGCCATGTCATGTCA  1200
Pl partial    623 CGTGGTAGCGTGGCAATAACGACGACTCCAGGAAGTAACATCAAGAGCCATGTCATGTCA   682
                  ************************************************************

OSB2         1201 GAGAGAAGGCGCCGAGAGAAGCTCAACGAGATGTTCCTCATTCTGAAGTCACTACTCCCC  1260
Pl partial    683 GAGAGAAGGCGCCGAGAGAAGCTCAACGAGATGTTCCTCATTCTGAAGTCACTACTCCCC   742
                  ************************************************************

OSB2         1261 TCCGTCCGCAAGGTTGACAAGGCATCCATACTTGCAGAAACGATAACCTACCTCAAAGTG  1320
Pl partial    743 TCCGTCCGCAAGGTTGACAAGGCATCCATACTTGCAGAAACGATAACCTACCTCAAAGTG   802
                  ************************************************************

OSB2         1321 TTAGAGAAAAGAGTGAAAGAGCTGGAGTCCAGCAGCAGGGAGCCATCGCGTTGGCGCCCA  1380
Pl partial    803 TTAGAGAAAAGAGTGAAAGAGCTGGAGTCCAGCAGCAGGGAGCCATCGCGTTGGCGGCCA   862
                  ********************************************************* ***
                                                Stop
OSB2         1381 ACCGAAATTGGACAGGGGAAGGCGCCGTAAGATCACCGGGAAGGAGGTCTATGAGATCGG  1440
Pl partial    863 ACCGAAATTGGACAGGGGAAGGCGCCGTAAGATCACCGGGAAGGAGGTCTATGAGATCGG   922
                  ************************************************************

OSB2         1441 TGTCAGTGGTGGTACCTCGTCGGTACCTCGTCAACACCGTACGTATATGATATGCATGTA  1500
Pl partial    923 TGTCAGTGGTGGTACCTCGTCGGTACCTCGTCAACACCGTACGTATATGATATGCATGTA   982
                  ************************************************************

OSB2         1501 TAAGATCACCGGGCAGGAGGTCTCTGAGATGGATGTCATACGGTGTTGACGAGGTACCGT  1560
Pl partial    983 TAAGATCACCGGGCAGGAGGTCTCTGAGATGGATGTCATACGGTGTTGACGAGGTACCGT  1042
                  ************************************************************

OSB2         1561 ACGTATGATATATAGTTATCGTTTTCATTATGGAAAAAAAATTCCGAATTACCTCGTGTA  1620
Pl partial   1043 ACGTATGATATATAGTTATCGTTTTCATTATGGAAAAAAAATTCCGAATTACCTCGTGTA  1102
                  ************************************************************

OSB2         1621 CTATAAAAGACGCGAATATTAGGGAAGAATCTAATATCAAATAATTAGAAGGGGTGAGGT  1680
Pl partial   1103 CTATAAAAGACGCGAATATTAGGGAAGAATCTAATATCAAATAATTAGAAGGGGTGAGGT  1162
                  ************************************************************

OSB2         1681 TTCGAATCCAGGTCGTCTATCACACCACCTTGTGAAGCTAGCCGGAAAACCCCTAAGCGT  1740
Pl partial   1163 TTTGAATCCAGGTCGTCTATCACACCACCTTGTGAAGCTAGCCGGAAAACCCTTAAGCGT  1222
                  ** ************************************************* *******

OSB2         1741 TTTTTTACCTCCATGTACTATTGGTGCCATCTGAATTACCGCTTACTAAT            1790
Pl partial   1223 TTCTCTACCTCCATGTACTATTGGTGCCATCTGAATTACCGCTTACTAAT            1272
                  ** * ********************************************
```

Fig.5. DNA sequence alignment between OSB2 and Pl partial (continued).

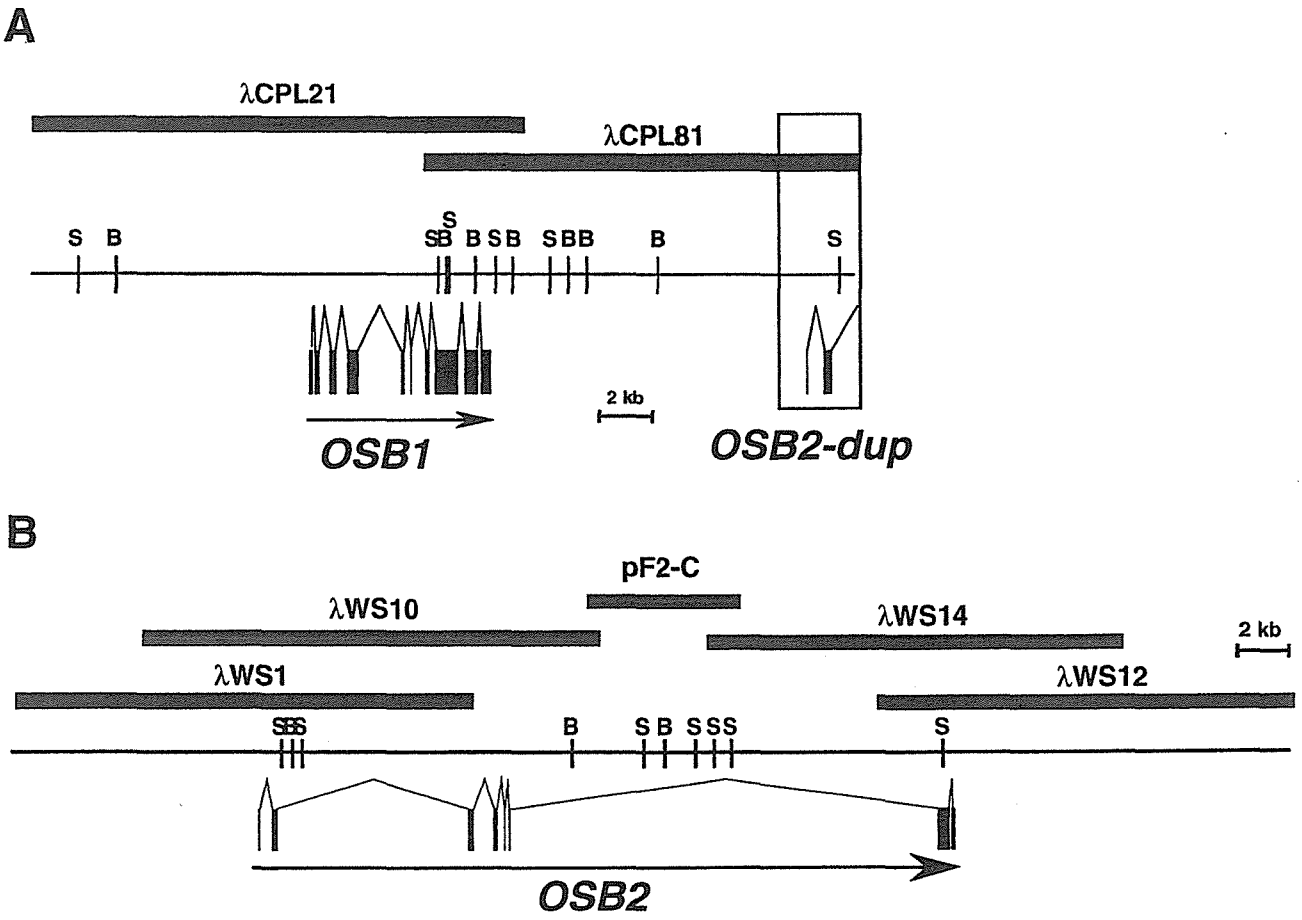
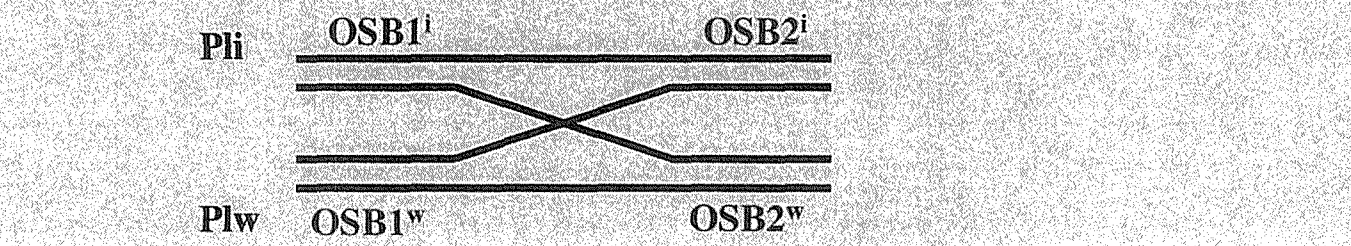


Fig.6. Restriction map of the genomic regions corresponding to *OSB1* and *OSB2*. (A) restriction map of *OSB1*. Relative positions of exons and introns corresponding to *OSB1* and *OSB2-dup* are indicated below the map. The region identical to a part of *OSB2* is surrounded by an open box. Orientation of *OSB1* and *OSB2-dup* is indicated by arrows. (B) Restriction map of *OSB2*. Relative positions of exons and introns are indicated. Orientation of OSB2 is indicated by an arrow. B; *Bam*HI. S; *Sal*I.



(b)

01F1-38 Cr20-60 00-820 Pli x 00-819 Plw

	Plw	Purple leaf margin	Pli	Pli	
Cross comb.	Purple grain	White grain	Purple grain	White grain	Total
Pli x Plw	6030	2	2	1879	7913

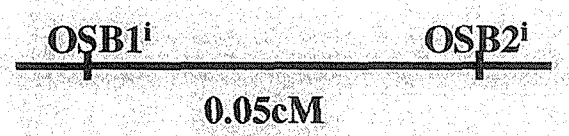


Fig.7. Recombination between *OSB1* and *OSB2*. (a); Recombination model between *OSB1* and *OSB2*. (b); Obtained recombinants in the F2 of the cross between T-65 Pli and T-65 Plw.

JP0450303

9. 重イオン照射膜によるダイオキシンの分離回収

明治大学　理工学部　　高橋周一・飯田論史・大林義隆

1．研究目的

日本において、汚染実態などの調査が始まり、海底の土や焼却処理施設の排水などからダイオキシン、臭素化・塩素化ダイオキシンが次々と検出されている。これら内分泌攪乱物質の毒性には、皮膚障害や精子形成機能の低下、先天性形態異常などの影響が指摘されており、世界保健機関(WHO)でもこれら物質から人間の健康と環境を保護する必要があると報告している。ドイツにおいては、長らくその制限値が10mg/kg(10ppm)と規定されていたが、その危険性から順次引き下げられ、今ではその誘導体により細かく規制され 1~100μg/kg(1~100ppb)となっている。ハロゲン化ダイオキシンの毒性や汚染実態の調査、解明は始まったばかりだが、同時に汚染防止及び環境保全の方策も検討すべき時期であると考える[1]。

多くの研究機関において、ダイオキシンの毒性・危険性の研究やその分解方法の検討は進められているが、膜による内分泌攪乱物質分離除去の研究は未だ少ないのが実状である。高分子材料を用いた他のダイオキシン分離除去の研究は、北海道大学において報告がなされている。サケの白子に含まれる DNA を利用したフィルムや DNA 固定化ビーズを調製し、ダイオキシン誘導体をその飽和水溶液から 80%以上除去出来たことを報告している[2]。これはDNA 分子の塩基対間にあるナノレベルの隙間を利用し、複数のベンゼン環からなる平面構造のダイオキシン類を除去するという研究である。また、各企業から既に活性炭や複合炭素材を利用した高分子吸着剤が商品化されている。深刻な汚染状況となっているダイオキシン類の除去は、その規制とともに重要な使命となっており、更なる研究開発と早急なる分解・分離除去等の対応が期待される。

本研究では、このような背景をふまえ膜処理技術のパーベーパレーション法を利用することで汚染水から内分泌攪乱物質を分離回収する事を最終目的とした。ダイオキシンは水に難溶であり、1ppm 以下のダイオキシン汚染水からの分離回収となる。現実には ppb オーダーの低い濃度でさえ問題となっており、低濃度からの分離回収のため重イオン照射により調製したナノポアメンブレムを利用して高い分離性能を持った膜の開発を目的に黎明研究をスタートさせた。

2．研究内容とアプローチ

ハロゲン化ダイオキシンの水溶存濃度は 1 ppm 以下である。このオーダーの濃度からダイオキシンを分離濃縮するには、高分子薄膜の設計が最重要である。ダイオキシンの構造、溶解度パラメータを考えると通常の機能性高分子膜には何らかの改質が必要であり、この方法に重イオン照射による穿孔を利用しようと考えた。

過去に原子力研究所高崎研究所にて PET 膜への重イオン照射実験を行い、数ナノメートル径の孔が形成され低分子気体でクヌーセン流れを示す事を見いだし、海外論文誌に発表した[3]。このナノオーダーの孔にダイオキシン親和物質をグラフトさせることにより、高透過性、高分離性能の膜を設計する。

本研究の特色及び独創性はナノテクノロジー、特に重イオン照射により調製したナ

ノポアメンブレムを利用した内分泌攪乱物質の分離濃縮であり、生成した孔壁にダイオキシン親和物質を選択的にグラフトさせることでダイオキシン水溶液濃度との関係を見いだしていくことである。ナノオーダーの孔は制御される必要があり、ベースポリマーには最高の気体透過係数を有するガラス状のポリアセチレンであるポリ（1-トリメチルシリル-1-プロピン)、耐薬品性、安定性に優れたエンジニアリングプラスチックであるポリスルホンの使用を予定し、研究をスタートさせた。ダイオキシンはモデル化合物であるジベンゾパラダイオキシンを用いた。分離濃縮には、パーベーパレーションシステム（浸透気化装置）を用い、ガスクロマトグラフィーにてダイオキシンの定量を行った。重イオン照射及びグラフト重合時のガンマ線照射は原子力研究所高崎研究所にておこなった。次の章で、原子力研究所にて行った実験をまとめて記載する。

3．原子力研究所における実験

黎明研究に伴う原子力研究所での実験内容は表１に示した。

表１　原子力研究所高崎研究所出張内容

日付	目的	サイクル数	内容
2002年7月3日	Xeイオン照射	2サイクル（１２枚）	試料はPETを用意。フルエンスを変化させることで膜における重イオン照射の効果を把握する。
2002年9月6日	Xeイオン照射	3サイクル（１８枚）	試料はPET、ポリアセチレン、ポリスルホンを用意。
2002年10月4日	Xeイオン照射	2サイクル（１２枚）	試料：PET。ナノポアの調製実験用及びダイオキシン透過実験用
2002年12月20日	Xeイオン照射	1サイクル（６枚）	試料をポリイミドに変更。
2003年2月4日	Xeイオン照射	1サイクル（６枚）	試料：ポリイミド。ダイオキシン透過実験用
2002年9月27日	γ線照射	－	重イオン照射PET膜へのグラフト重合
2002年10月25日	γ線照射	－	重イオン照射PET膜へのグラフト重合
2002年11月8日	γ線照射	－	重イオン照射PET膜へのグラフト重合
2003年2月13日	γ線照射	－	重イオン照射ポリイミド膜へのグラフト重合
2003年2月26日	－	－	結果報告・打ち合わせ

4．黎明研究の成果

上記、目的を踏まえ黎明研究を遂行した。ダイオキシン分離膜は重イオン照射を利用して調製するため、先ず重イオン照射による膜への影響を詳細に検討した。この詳細な検討を二報の論文にまとめることが出来たので本報告書に一部ずつ添付した。研究結果は以下の二つの項目（５章・６章）に分類して報告する。

５章：重イオン照射膜の構造変化と孔径コントロール

６章：重イオン照射膜によるダイオキシン分離

5．重イオン照射膜の構造変化と孔径コントロール

5－1　材料

重イオン照射によるポリマー膜構造の変化を把握するため、ヘキストジャパン社製のポリエチレンテレフタレート(PET)膜を使用した。

5－2　重イオン照射

重イオン照射は原研高崎研究所内多孔膜作成装置を利用した。照射イオンは $^{129}Xe^{23+}$ (450MeV) であり、AVF サイクロトロンから供給された。フルエンスは 3×10^{3} から 3×10^{9} ions/cm^2 の範囲で変化させ、その構造変化を観察した。照射したフルエンスとPET 膜サンプル名の関係を表２にまとめた。

Table 2 Samples of this study

Membrane	fluence (ions/cm^2)	Thickness (μm)	density (g/cm^3)
PET	-	38	1.40
Xe-3	3.0×10^{3}	38	1.39
Xe-6	3.0×10^{6}	38	1.40
Xe-7	3.0×10^{7}	38	1.40
Xe-8	3.0×10^{8}	38	1.39
Xe-9	3.0×10^{9}	38	1.40

5－3　キャラクタリゼーション

5－3－1　動的粘弾性測定

動的粘弾性測定 (DMA) は、PERKIN-ELMER 社製、DMA-7e を用いて行った。測定温度範囲 25~160℃、周波数 1Hz にて損失正接(tan δ)を各重イオン照射サンプルにて求めた。サンプルは、株式会社ダンベル製、専用ダンベルカッターにて 15 × 5mm の大きさにカットした。昇温速度は 3℃/min、動的、静的応力はそれぞれ 4.00e+5pa、4.80e+5Pa とした。

5－3－2　DSC 測定

ガラス転移温度(Tg)及び融点(Tm)の測定は、PERKIN-ELMER 社製、示差走査熱量計 DSC7 を用いて行った。昇温速度 20℃/min 、サンプル重量は約 10mg で行った。尚、サンプルの測定前には必ず標準試料として In（インジウム）と n-オクタンで温度と比熱容量の補正を行った。

5－3－3　引っ張り試験

引っ張り試験は島津製作所製 AGS-H 5kN AUTOGRAPH を用いた。引っ張り速度は 5 mm/min、治具荷重は 5kN/500kgf とした。サンプルは JIS K-6251-6 に準じ、

ダンベル社製、ダンベルカッター SDMK-1000-D を用いてカットした。

5－3－4　顕微 FT-IR

顕微 FT-IR 測定は堀場製作所製 FT-IR system FT-720 を用いて行った。重イオン照射におけるポリマーの構造変化は一般の FT-IR では捉えることが出来なかったため、顕微 FT-IR 装置を用いた。

5－3－5　孔径測定

重イオン照射膜は特定のエッチング剤（本研究ではアルカリ水溶液）により、確実な多孔膜を作成できる。このエッチング時間を制御することによりナノ孔径のコントロールを行った。孔径測定は西華産業株式会社に依頼し、ナノパームポロメータ及びパームポロメータを用いて孔径分布及び最大孔径を算出した。

5－4　結果

5－4－1　重イオン照射膜の構造変化

重イオン照射膜の化学構造変化は一般の赤外線吸収スペクトルでは捉えることが困難であったため、顕微 FT-IR にて測定を行った。過去の文献でも、重イオン照射膜の化学構造変化を FT-IR を用いて調査しているものがあり、その結果と一致する結果を得た[4~8]。図 1 に顕微 FT-IR 測定の結果を示した。図中、重イオン照射した Xe-9 の 1044 と 1087 cm^{-1} における増加はアモルファス層に起因するものであり、重イオン照射によって PET 結晶層の一部がアモルファス層に変化したピークと考えられる。また、1176、1238 及び 1253 cm^{-1} の増加はエステル結合 C-O-C 伸縮におけるものであり、重イオン照射によってエネルギーを与えられた事によるピーク増加と考えられる。これらは、上記過去の論文においても支持されている。

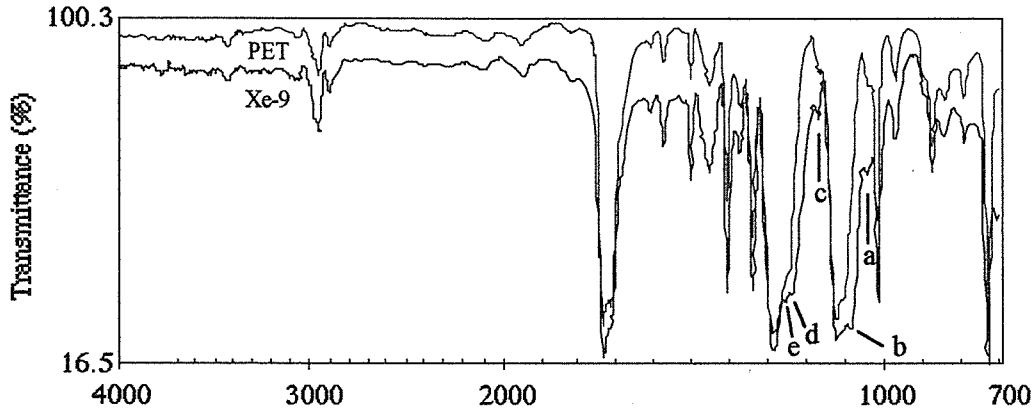


Figure 1 *Micro-FTIR spectra of PET and heavy ion irradiated PET (Xe-9). a: 1044cm^{-1}, b: 1087cm^{-1}, c: 1176cm^{-1}, d: 1238cm^{-1}, e: 1253cm^{-1}.*

熱的な測定（DSC 測定）においても僅かな変化を捉えた。表３に DSC 測定の結果を示す。ガラス転移温度は重イオン照射のフルエンス増加とともに高温側に僅かにシフトし、融解のエンタルピーは同様に減少した。これは、重イオン照射による架橋構造の増加とアモルファス層の増加を示唆するものであり、上記顕微 FT-IR の結果を支持していると考えられる。

Table 3　The thermal characterization by DSC

Membrane	Tg (℃)	Tm (℃)	ΔHm (J/g)
PET	81.5±0.2	255.9±0.2	43.8±0.1
Xe-3	82.8±0.2	255.4±0.4	43.9±0.2
Xe-6	81.3±0.1	255.4±0.6	42.9±0.4
Xe-7	82.0±0.1	256.0±0.3	43.3±0.2
Xe-8	82.1±0.2	254.9±0.4	43.3±0.2
Xe-9	82.2±0.2	254.7±0.3	43.2±0.2

また、動的粘弾性測定において、重イオン照射による架橋構造形成を裏付けるデータを得ることに成功した。架橋構造の裏付けは今まで得られておらず、有用なデータであると考える。重イオン照射膜とバージン PET 膜の温度に対する tan δ の変化を図２に示した。バージン PET 膜(a)と比べ、他の重イオン照射膜(b~f)はどれも tan δ の値が増加し、また、若干ピーク位置も高温側にシフトしている。一般的に tan δ の増加は衝撃吸収能力の増加を表し、強度の増加、即ち架橋構造の形成を意図するものと考えられる。ピークシフトも表３のガラス転移点のシフトを裏付けている。

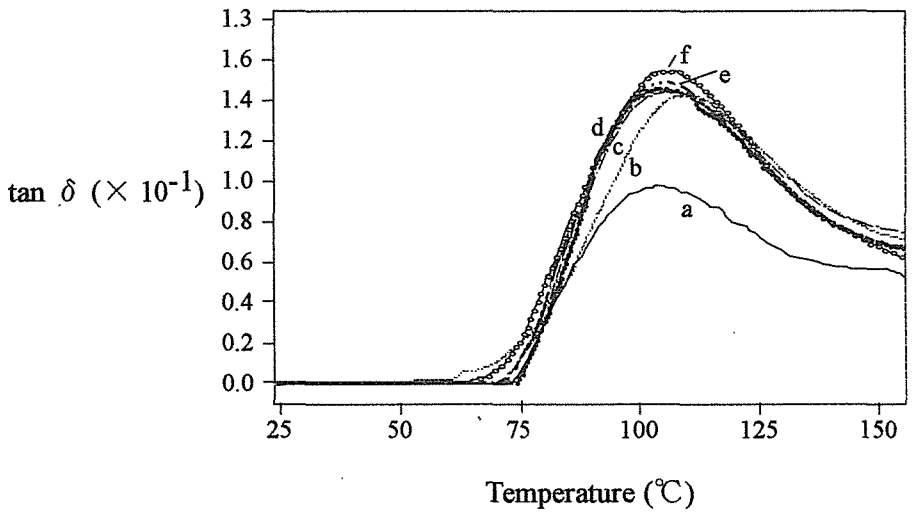


Figure 2 *Temperature versus dynamic loss (tan δ) curves for PET and Xe ion irradiated PET membranes at different fluences.*
a: PET, b: Xe-3, c: Xe-6, d: Xe-9, e: Xe-7, f: Xe-8.

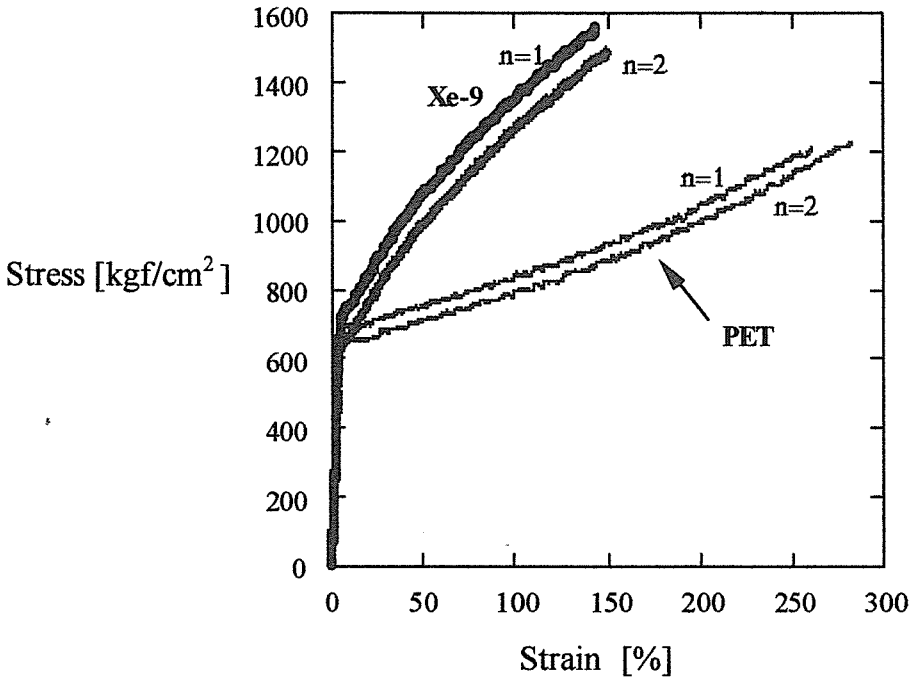


Figure 3 Typical stress-strain curves for PET and Xe ion irradiated PET (3.0×10^9 ions/cm^2).

図３に引っ張り試験の結果を示した。これまでの測定結果は架橋構造の形成とアモルファス層の増加を捉えた僅かなデータ変化であったが、引っ張り試験において架橋構造の存在を顕著に捉えることが出来た。図３の応力－歪み曲線から重イオン照射による応力の顕著な変化が確認できる。これは架橋構造形成の影響によるものと考えられ、バージン PET 特有の粘り強い材質から架橋構造の形成により、より強い材質へと変化している。しかしながら、重イオン照射によるイオンの貫通から穿孔コア領域も形成され、若干脆くなる傾向(Strain→150%)を示した。

以上の結果から重イオン照射によって図４の様な構造変化を起こしているものと推察した。イオンが通過したコア部の周りに架橋層（ペナンブラ部）が形成され、膜の強度を増加させているが、引っ張り作用等による歪みに対してはコアの形成から脆さが出てしまうものと考察した。

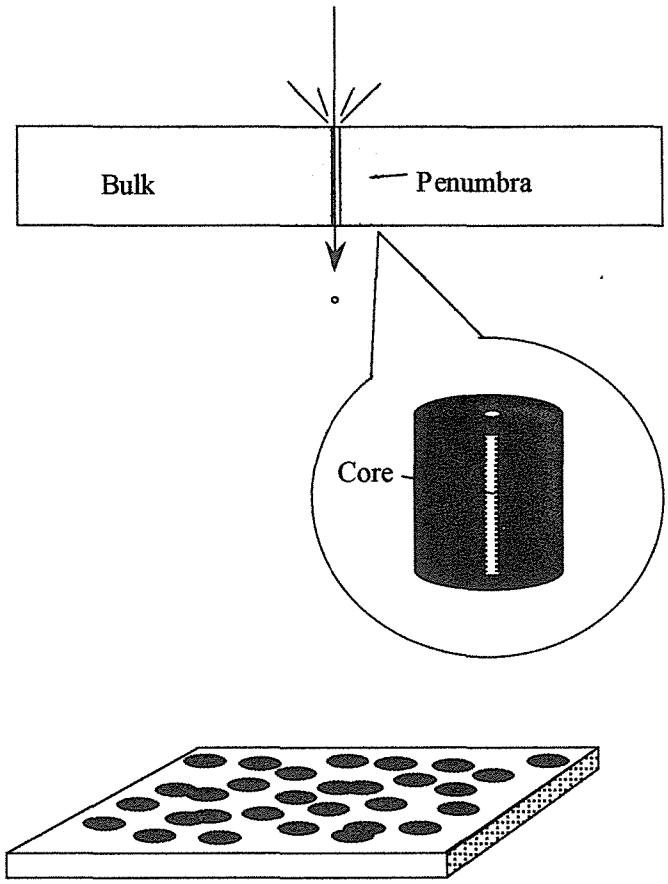


Figure 4 *Schematic representation of the structure change induced by heavy ion irradiation*

5－4－1　重イオン照射膜の孔径コントロール

次にフルエンスを 3×10^9 ions/cm^2 に固定し、孔径のコントロールを試みた。これは、ダイオキシン分離を試みる際、グラフト重合する孔壁となるため、孔径のコントロールは重要な因子となり得る。本研究においては、水酸化ナトリウムを使用したアルカリエッチング操作により、孔径コントロールを行った。

1N または 6N の水酸化ナトリウム溶液を 60℃に維持し、重イオン照射膜を一定時間（秒単位）浸漬する事で、孔径を変化させた。孔径は西華産業（株）に依頼し測定した。その結果を表４に示す。

Table 4 *Pore diameter distribution and maximum pore diameter as a function of the etching-time or etchant in etched PET membrane. The membranes were irradiated with Xe ion (3×10^9 ions/cm^2)*

Etchant	Etch-temp. (℃)	Etch-time	Pore diameter distribution (nm)	Maximum pore diameter (nm)
6N - NaOH	60	60 sec	—	—
6N - NaOH	60	110 sec	—	—
6N - NaOH	60	120 sec	1.5-3.8 6.7-9.2	40.6
6N - NaOH	60	135 sec	3.8-5.0 22.6-38.2	38.2
1N - NaOH	60	26 min	—	—
1N - NaOH	60	28 min	23.9-39.8	39.8

孔径のナノオーダーでのコントロールは数値的にばらつきもあり、精密なコントロールには至っていない。また、表中の横線は「測定不可能」を示しており、明確な孔の生成に至っていない領域である。孔は重イオンの通過したコア部を中心にエッチング剤（ここでは水酸化ナトリウム溶液）が浸食することで形成される。6N の水酸化ナトリウム溶液では、エッチング時間 120 秒でナノサイズの孔が形成され、時間とともに孔径が広がっていくものと推察している。また、フルエンスに依存した複数箇所でその現象が起こっており、全体的として孔径分布に大きなバラツキを生じたものと考える。

しかし、これらの孔径コントロールは気体透過測定において制御出来ていることが判明した。ナノオーダーの孔より、気体透過挙動はクヌーセンフローを示している。図５に気体透過測定結果を示した。透過させた気体はヘリウム、酸素、窒素、炭酸ガスであり、横軸にその分子量の平方根の逆数を、縦軸に気体透過係数を示した。エッチングによりナノオーダーの孔を形成した膜は直線関係を示し、クヌーセンフローの透過挙動を示していることがわかる。孔径分布が小さい領域の 6N-120sec は透過係数が低く、孔径分布が大きい領域の 6N-135sec、1N-28min はその順に高い透過係数を示す結果となった。この結果は今後の重イオン研究に応用できるものと期待している。

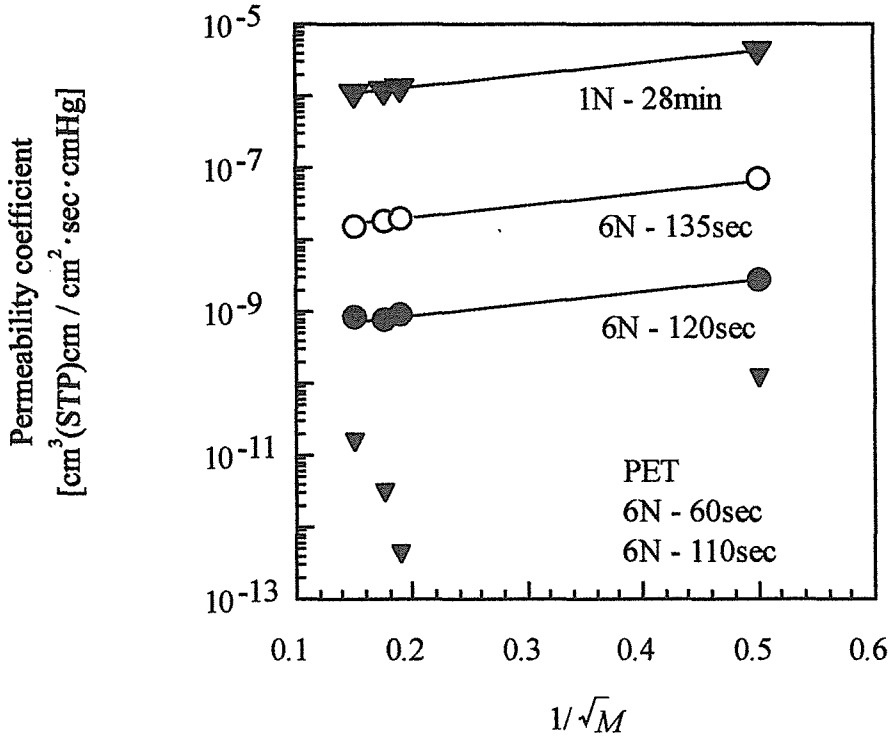
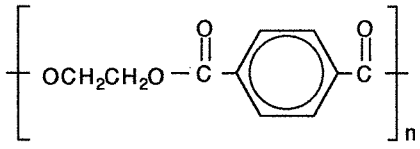


Figure 5 *The relationship between permeability rate and the reciprocal of the square root of the gaseous molecular weight at 303K.*

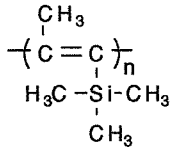
6．重イオン照射膜によるダイオキシン分離

6－1　使用材料（膜）の準備

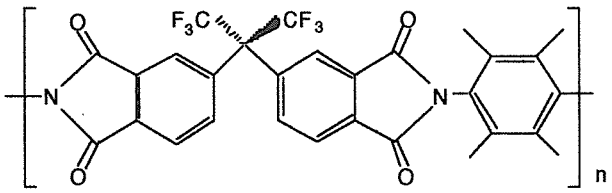
ダイオキシン分離膜にはポリアセチレン(PTMSP)膜、ポリエチレンテレフタレート(PET)膜及びポリイミド(6FDA-PI)膜を用いた。PET 膜は５章同様ヘキストジャパン（株）社製の市販フィルムを用い、PTMSP 膜及び 6FDA-PI 膜は重合・製膜して使用した。PTMSP の数平均分子量は Mn=385000、重量平均分子量は Mw=1850000 であり、6FDA-PI は分子量測定が不可能であったため、粘度測定を行い、その本質粘度は η=0.53 であった。また、当初、この研究材料に水処理膜として使用されているポリスルホン膜を含めていたが、重イオン照射実験（９月６日）による劣化が激しく使用に至らなかった。使用したポリマー構造は図６に示した。



ポリエチレンテレフタレート
[PET]



ポリ-1-トリメチルシリル-1-プロピン
[PTMSP]



6FDA ポリイミド
[6FDA-TeMPD]

図６　ダイオキシン分離に用いたポリマーの構造

6－2　パーベーパレーション(PV)測定

PV 法によるダイオキシン分離測定は、黎明研究予算にて作成した図 7 のバッチ式透過測定装置を用いて行った。膜の支持体には多孔ステンレス板を用い、膜を保持するために Fluoropore type FP-065 pore size 0.65μm（(株) 住友電工製）を支持体と測定膜の間にセットした。測定時には供給液をセルの上側から注ぎ入れ、セル内部での供給液を均一にするためかくはん機でかくはんした。かくはん速度は毎分 400 回転とした。ここで供給液は非常に希薄であり、セル容積（60ml）も小さいために循環ポンプを用いて供給液の入った 1000ml 三角フラスコとセル上部とを循環させた。供給液ダイオキシン濃度は膜性能評価のため高濃度 0.7ppm で行った。セル温度に関しては高温槽内にセルを入れ、一定温度（75℃）を保持した。なお、膜が膨潤に達したかどうかは、分離係数が一定になることより判断した。

透過測定は、測定開始時に透過側真空コックを閉じ、同時にサンプル管を液体窒素で冷却し測定開始とした。透過してきた蒸気はサンプル管にて回収し、測定開始時、

終了時の透過側圧力、測定温度、供給液組成、透過液組成を測定した。なお、測定に際し透過側圧力は5 mmHg 以下に保持し、測定終了時に透過液を採取した。供給液組成、透過液組成の分析に関しては、(株) 島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-18A を使用し、カラムはキャピラリーカラム DB-Dioxin を用い、検出器には水素炎イオン化検出器 (FID) を使用した。(Colum temp. ; 180℃、INJ temp. ; 180℃)。ここで、透過液はエタノールを加え、十分ダイオキシンを溶解させてから組成を決定した。透過流束(Flux)、分離係数 α を求める式を以下に示す。

$$Flux(g/m^2 \cdot hr)=Q/A \cdot t \quad (1)$$

$$\alpha=(XA/XB)/(YA/YB) \quad (2)$$

ここで、Q は透過液重量 (kg)、A は有効膜面積 (m^2)、t は測定時間 (hr) を表し、(2) 式における XA、XB はそれぞれ透過液中の A(有機溶媒) と B(水)の重量分率を、YA、YB は供給液中の A(有機溶媒)と B(水)の重量分率を表す。

実験にはモデルダイオキシンとしてジベンゾパラダイオキシンを使用した。

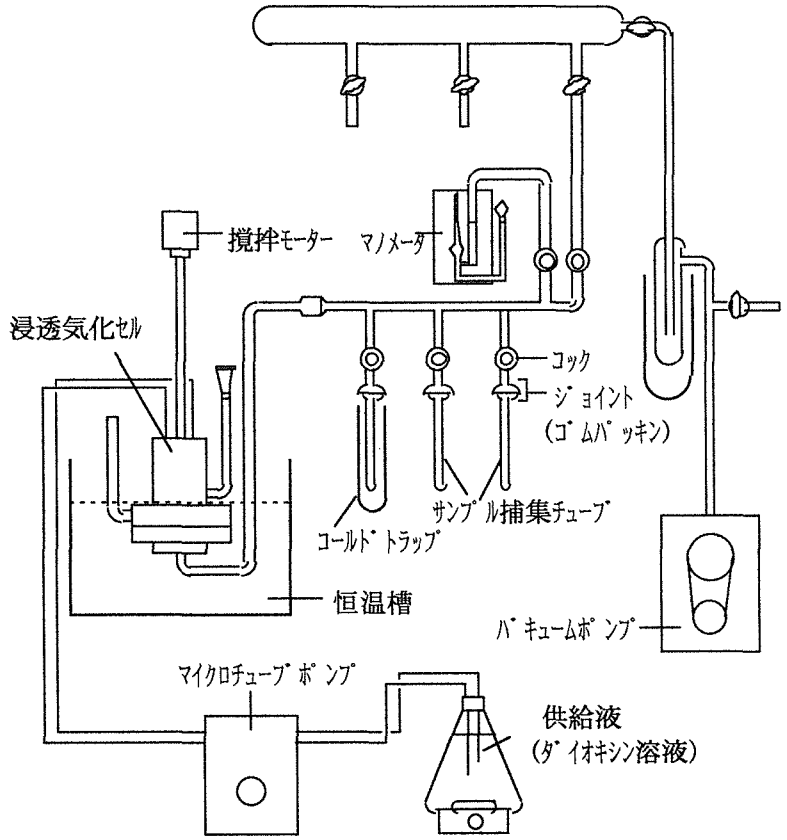


図7　パーベーパレーション装置

6－3　結果

重イオン照射の影響を詳細に調査した PET 膜でダイオキシン濃縮分離実験を行った。重イオン照射処理は全て Xe イオンであり、フルエンスは 3×10^9 ions/cm^2 に統一した。バージン PET 膜、重イオン照射 PET 膜の他、エッチング処理重イオン照射 PET 膜、アミングラフト多孔 PET 膜、ジビニルスルホングラフト多孔 PET 膜を用意した。エッチング処理膜は５章で示した 6N-NaOH 120 秒エッチングを施した。また、グラフト処理膜は、6N-NaOH 120 秒エッチングを施した PET 膜にアミノスチレン、ジビニルスルホンをそれぞれガンマ線照射にてグラフト処理した。γ線は 4Mrad、グラフト量はそれぞれ膜に対して 2wt%であった。結果的に PET 膜においてはモノマーが殆どグラフトされなかった。また、ダイオキシン溶液の透過実験では、バージン PET 膜、重イオン照射 PET 膜は測定できたが、透過 Flux が最大で 2[g/m^2 ・ hr]であり、分離係数αはガスクロマトグラフィーの検出限界により測定できなかった。また、他の改質膜は、精密な孔径コントロールが出来ていないために、分離膜として機能しなかった（分離係数：０）。

PTMSP 膜では、重イオン照射による変化は全くなかった。また、ダイオキシン分離実験では 60℃において高い分離係数（約 53）を示した。

次に、耐熱性及び強度が高く、航空材料にも用いられているポリイミド(PI)を選択し、同様にダイオキシン分離実験を行った。透過量を向上させるため、骨格内（酸無水物成分）にトリフルオロメタンを二つ含む 6FDA 系ポリイミド(6FDA-PI)を用いた（図６参照)。その結果を PTMSP 膜の値とともに図８に示した。トリフルオロメタンの存在で立体障害を起こし、膜構造が疎な構造になっているものと考えられ、透過 Flux が高い値を示した。また、重イオン照射処理をすることで Flux は増加した。これは重イオン照射によるダメージを受けたためであると考察している。エッチング処理はせず、重イオン照射処理後γ線照射によりアミノスチレンをグラフトさせた膜（グラフト重イオン 6FDA-PI) は、重イオン照射のダメージをグラフト物が補い、重イオン照射 6FDA-PI 膜より Flux を低下させている。ポリマー膜を用いたダイオキシン水溶液分離においては、ダイオキシンに対する顕著な分離性を示す膜を開発することは出来なかったが、図８に示すような直線関係が成立する結果を得た。

今後は、より高い親和物質を調査・検討し、ポリマー内や孔壁にグラフトさせる、又はキャリアーとなる物質をポリマー内に埋め込むなど、図８の直線関係の右上に位置するような膜の開発を目指して研究を行っていく。また、同時に濃縮したダイオキシン溶液を効率よく分解する分離濃縮－放射線分解一体型システムの構築を図りたい。

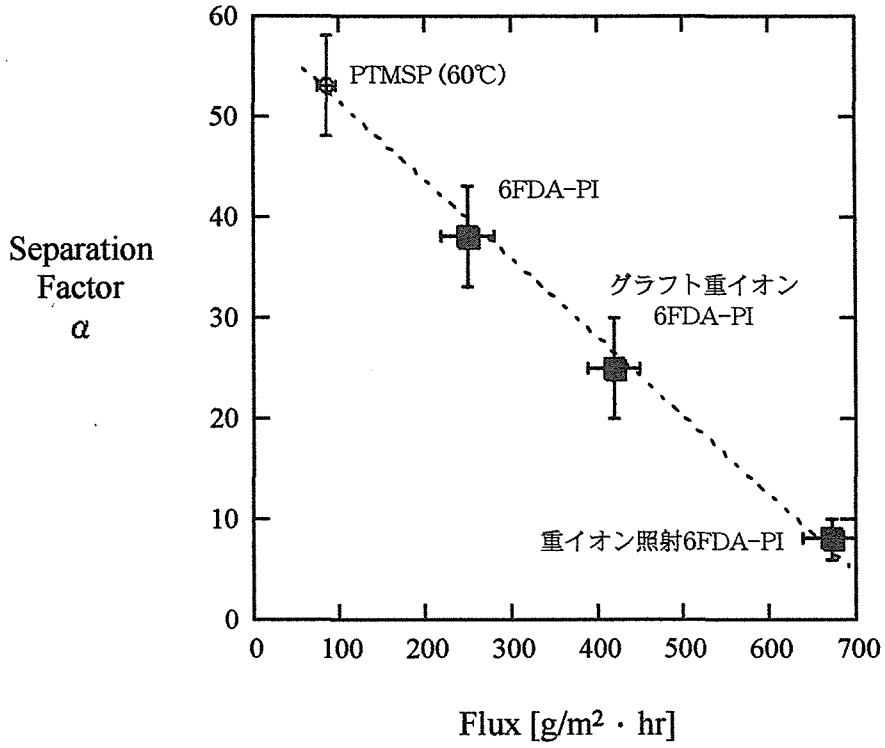


Figure 8 *Dependence of separation factor on flux in the pervaporation at 75℃.*

7．まとめ

黎明研究を遂行させ、以下の結果を得、二報の投稿論文を提出している。

重イオン照射によるポリマー膜への影響を詳細に検討し、架橋構造の誘発とアモルファス領域の増加を数値的に捉えることに成功した。また、気体透過測定において、クヌーセンフローにおける透過量コントロールをエッチング操作によって可能にさせた。

また、ポリマー膜を用いたダイオキシン水溶液分離においては、ダイオキシンに対する顕著な分離性を示す膜を開発することは出来なかったが、透過 Flux と分離係数において直線関係が成立する関係を得ることができた。

＜参考文献＞

(1) 宮田秀明：“ダイオキシン”岩波書店、東京、1999

(2) M. Yamada, K. Kato, M. Nomizu, K. Ohkawa, H. Yamamoto and N. Nishi, *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 949.

(3) S. Takahashi, M. Yoshida, M. Asano, T. Tanaka, T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 206.

(4) A. Biswas, S. Lotha, D. Fink, J. P. Singh, D. K. Avasthi, B. K. Yadav, S. K. Bose, D. T. Khating, A. M. Avasthi, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B 1999, **159**, 40.

(5) K. Ciesla and W. Starosta, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B 1995, **105**, 115.

(6) C. Trautmann, T. Steckenreiter, H. Fuess and E. Balanzat, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B 1997, **131**, 159.

(7) D. Fink, L. T. Chadderton, F. Hosoi, H. Omichi, A. Schmoldt, Rad. Eff. Def. Sol. 1995, **133**, 121.

(8) D. Fink, F. Hosoi, H. Omichi, T. Sasuga, L. Amaral, Rad. Eff. Def. Sol. 1994, **132**, 313.

10. イオン性液体を抽出相に用いる金属イオンの抽出分離系の構築

金沢大学理学部　　平山　直紀

1．研究目的

溶媒抽出法は、放射性元素を含むさまざまな金属イオン種の分離・分析のための手法として幅広く用いられている。この方法は、微量分離分析から工業用分離精製までのあらゆるスケールで利用可能であり、また、分離機能向上のための多段法への展開や、コスト効率向上のためのリサイクル技術の利用など、拡張性も非常に高い。しかしながら、溶媒抽出法では多量の揮発性有機溶媒を必要とするため、環境に対する負荷の軽減という昨今の社会的要請に応えることは難しい。有機溶媒を用いない二相間分配分離法として、固相抽出法が近年分析化学分野で著しい発展を遂げているが、この方法では工業的ニーズに応えるためのスケールアップは容易ではない。

一方、同様の問題を抱える有機化学分野では、100℃より低い融点を持つイオン性液体がここ数年注目を集めている。不揮発性であるイオン性液体を合成反応のメディアとして用いることで、大気汚染や有機廃液処理などの環境問題を解決できる。また、イオン性液体は極性が高く、さまざまな有機金属化合物を溶かすことが可能であるため、特に触媒反応への利用が精力的に研究されている。これらの事実から明らかなように、イオン性液体は極性有機溶媒の代替物質として利用しうるのみならず、従来の有機溶媒では持ち得なかった特性を示す有用な物質と考えることができる。現時点ではイオン性液体はまだ高価な試薬であるが、有機化学分野での積極的な利用を考えると、そう遠くない将来、普通に溶媒として利用可能な物質となるであろう。

本研究の目的は、イオン性液体の持つ高い将来性に着目して、これを金属イオンの溶媒抽出分離における抽出相に利用するための突破口を開くことにある。上に記したようなイオン性液体の特性は、各種金属キレートの抽出溶媒に求められる性質に比較的近いものであり、これまで研究されてきた抽出試薬の中にはイオン性液体でも利用可能なものが少なくないと考えられる。さらに、溶媒和特性などイオン性液体特有の性質を巧妙に利用すれば、従来の溶媒抽出法では不可能であったさまざまな分離機能を発現させることが可能であると期待できる。

イオン性液体を分離・分析化学に利用する研究は従来ほとんど報告がない。

これには費用的要因が大きく作用しており、近年報告されている例もキャピラリー電気泳動分析法などイオン性液体の使用量の少ないものが主流であり、溶媒抽出法に関する報告はイオン対抽出法をベースにしたごく少数に留まっている[1-4]。しかし、イオン性液体は化学物質としてはさほど特殊な構造ではないため、ニーズが高まれば製造コストも下がると期待される。また、イオン性液体が不揮発性であることを考えれば、適切な洗浄・精製条件を検討することにより有効な再利用を図ることも十分可能であると思われる。さらに、イオン性液体は塩であることから、陽陰イオンの組み合わせを考慮することによりその溶媒としての特性を多彩に制御できる。以上の点を考慮すると、現時点でのコスト面の問題を甘受してでも、本研究のようなイオン性液体の利用研究を早期に実施することがきわめて重要であると考え、本研究を立案した。

2．研究内容

本研究は、金属イオンの溶媒抽出分離における非水相すなわち抽出相にイオン性液体を利用するための各種基礎検討を行うことを主眼としている。本研究では、合成が比較的容易でかつ水と混和しないイオン性液体であるヘキサフルオロリン酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([bmim][PF_6], 図１)を抽出相に用い、以下の内容を実施した。

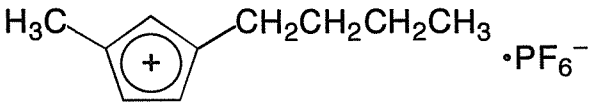


図１　[bmim][PF_6]の構造

1. 既存抽出試薬のイオン性液体抽出系への適合性の評価

イオン性液体は、粘度が低く水と混和しない点では既存の有機溶媒と類似しているが、不揮発性や高い極性、特異な溶媒和特性などの点を考慮すると、安易にこれらと同列に論じることはできない。そこで、本研究ではまず、従来よりよく知られたキレート抽出試薬である8-ヒドロキシキノリン(Hq)を用いたキレート抽出法をイオン性液体抽出系に適用し、２価遷移金属イオンの抽出挙動を調べることにより、この抽出系の持つ抽出分離機能を評価した。そしてその結果を基に、イオン性液体抽出系の利用が有効な抽出形態について検討を行った。

2. イオン性液体抽出系用の新規抽出試薬の設計・開発

上記1.の検討結果を基に、イオン性液体抽出系でより高い機能を発揮できる抽出試薬の設計・開発を行う必要がある。本研究では、そのための基礎検討として、これまでニトロベンゼン等比較的極性の高い溶媒を用いる抽出系で機能を発揮する各種試薬の設計・開発を手がけてきた経験を踏まえ、置換基導入による配位子の極性制御について検討を行った。

3. 使用済みイオン性液体のリサイクルに関する検討

現時点では、イオン性液体はかなり高価な試薬であり、使い捨てにするのはコスト面であまりにもリスクが大きい。また、環境負荷軽減の観点からもイオン性液体の効率的利用が求められる。しかしながら、不揮発性であるイオン性液体では、通常の有機溶媒のような蒸留回収等の手法は適用が難しい。そこで、抽出溶媒として利用済みのイオン性液体の洗浄方法について検討を行い、その再利用の可能性を探る必要がある。そこで本研究では、そのための基礎検討として、Hq抽出系における抽出相の酸による洗浄により、イオン性液体の再初期化が可能かどうか検討を行った。

3．研究結果

1. イオン性液体[bmim][PF_6]の合成

今回抽出溶媒として検討した[bmim][PF_6]は、常温液体で水と混和しないイオン性液体の中で最も合成しやすいものの一つである。合成手順はHuddlestonらの方法[5]に従い、以下のように行った。

等モル量(1.2mol)の1-メチルイミダゾールと塩化*n*-ブチルを80℃で３日間還流し、得られた黄色透明、強粘性物質を放冷後、酢酸エチル100mlで３回洗浄し、残余の酢酸エチルを70℃で減圧留去して塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾール([bmim][Cl])を得た。([bmim][Cl]は水と混和するイオン性液体である。）これを温かいうちにテフロンビーカーに移し、水600mlを加えた後、撹拌しながら60%ヘキサフルオロリン酸230ml(1.56mol)をゆっくりと加え一晩撹拌した。撹拌を止め、二相に分離したら上相(水相)を取り除き、水100mlで酸性を示さなくなるまで洗浄を繰り返した。最後に遠心分離後さらに注意深く水を取り除いて[bmim][PF_6]を得た。（本来はこのあとに乾燥操作があるが、今回はこれを抽出溶媒として用いるため、乾燥操作は行わなかった。）^{1}H NMR (acetone-d_6, vs. TMS)の測定結果は文献値と一致した。

2. 抽出実験方法

[bmim][PF_6]の使用量を最小限とするため、抽出実験は水相：抽出相の容積比を5:1として行った。標準的な実験手順は以下の通りである。

10^{-3}M Hqを含む抽出相1mlと、1-2mgl^{-1}の２価金属イオン(Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+})、10^{-2}M緩衝剤(クロロ酢酸、酢酸、2-モルホリノエタンスルホン酸、または*N*-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-3-アミノプロパンスルホン酸)、10^{-1}M硝酸カリウムを含む水相5mlとを混合して45分間振とうした。両相を遠心分離後、水相のpHを測定し、残余金属濃度をフレーム原子吸光法により定量した。抽出相の金属濃度は、これを5-10倍容積の1M硝酸で45分間逆抽出回収後、同様にフレーム原子吸光法で定量することによって求めた。なお、抽出相溶媒には[bmim][PF_6]のほか、比較対照としてクロロホルムを用いた。

3. Hqを抽出試薬とした２価遷移金属の抽出挙動解析

[bmim][PF_6]とクロロホルムを抽出溶媒に用いた四種類の２価遷移金属イオンの抽出曲線を図２に示す。全体として、[bmim][PF_6]はクロロホルムよりも高い抽出能を示し、特にZn^{2+}とCd^{2+}ではその傾向が顕著である。Hqを用いずに[bmim][PF_6]のみで抽出を行った場合にはこれらの金属イオンは全く抽出されないことから、[bmim][PF_6]がキレート抽出用の溶媒として機能していることが確かめられた。

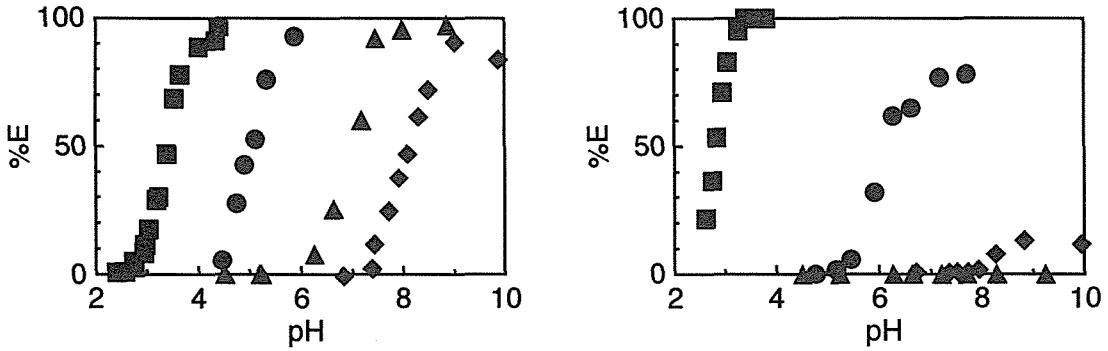


図２　[bmim][PF_6](左)およびクロロホルム(右)を抽出相に用いた際の２価遷移金属イオンの抽出曲線
■ Cu^{2+}, ● Ni^{2+}, ▲ Zn^{2+}, ◆ Cd^{2+}

クロロホルムを抽出相に用いた場合においては、Cu^{2+}やNi^{2+}が

$$M^{2+} + 2Hq_{(e)} \rightleftarrows Mq_{2(e)} + 2H^{+} \qquad (1)$$

(添字eは抽出相を示す)という化学式で抽出されるのに対し、今回の条件で抽出されていないZn^{2+}やCd^{2+}はよりHq濃度の高い条件で

$$M^{2+} + 4Hq_{(e)} \rightleftarrows Mq_2(Hq)_{2(e)} + 2H^{+} \qquad (2)$$

という形で抽出されることが知られている[6]。そこで、[bmim][PF_6]を抽出相に用いた場合の抽出化学種について検証を行った。

Zn^{2+}とCd^{2+}について、[bmim][PF_6]を抽出相に用いた場合の分配比(D)の対数を水相のpHに対してプロットした結果を図３に、Hqの初濃度($C_{Hq,e}$)の対数に対してプロットした結果を図４に示す。どちらのプロットでも傾き約２の直線が得られたことから、[bmim][PF_6]抽出相を用いた場合にはCu^{2+}やNi^{2+}のみならずZn^{2+}やCd^{2+}も(1)式に従って抽出される、すなわち抽出化学種はMq_2となることが示

された。これをクロロホルム抽出相の場合と比較すると、少なくともZn^{2+}やCd^{2+}は$Mq_2(H_2O)_2$という水和錯体として抽出されていると推定される。言い換えると、[bmim][PF_6]抽出相においては$Mq_2(Hq)_2$のように極性部分を遮蔽した化学種よりも$Mq_2(H_2O)_2$のように極性部分を有している化学種の方がより安定に存在できると考えることができる。これは、[bmim][PF_6]が低級アルコール程度の極性を示す溶媒であるという最近の物理化学的研究成果[7,8]とも適合する。

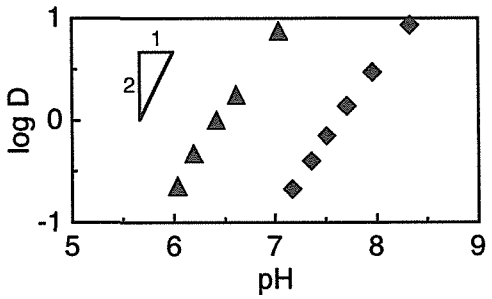


図３　[bmim][PF_6]抽出相を用いた際の分配比とpHとの関係
▲ Zn^{2+}, ◆ Cd^{2+}

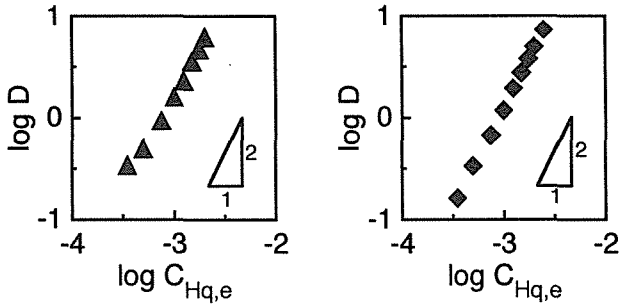


図４　[bmim][PF_6]抽出相を用いた際の分配比とHq初濃度との関係
▲ Zn^{2+} (pH 6.5), ◆ Cd^{2+} (pH 7.9)

4. 抽出における協同効果の検証

上記3.で示した仮説を検証するための方法として、中性単座配位子トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド(TOPO)を用いる協同抽出を試みた。無極性・高疎水性種が抽出に有利であれば(すなわち仮説が否定されるならば)、

$$M^{2+} + 2Hq_{(e)} + iTOPO_{(e)} \rightleftarrows Mq_2(TOPO)_{i(e)} + 2H^+ \qquad (3)$$

のような反応が生じ(i = 1,2)、抽出能が高まるはずである。

抽出相に10^{-2}M TOPOを共存させた際の抽出曲線を図５に示す。Cu^{2+}およびNi^{2+}の場合には両抽出相ともTOPOによる協同効果が見られなかった。このことは抽出化学種が四配位型のMq_2であることを示唆するものである。一方、Zn^{2+}およびCd^{2+}の場合にはクロロホルム抽出相で強い協同効果が見られたのに対し、[bmim][PF_6]抽出相ではむしろ抽出を阻害する結果となった。これは、$Mq_2(TOPO)_i$化学種の形成が抽出に不利に作用することを意味しており、上記仮説を支持するものである。

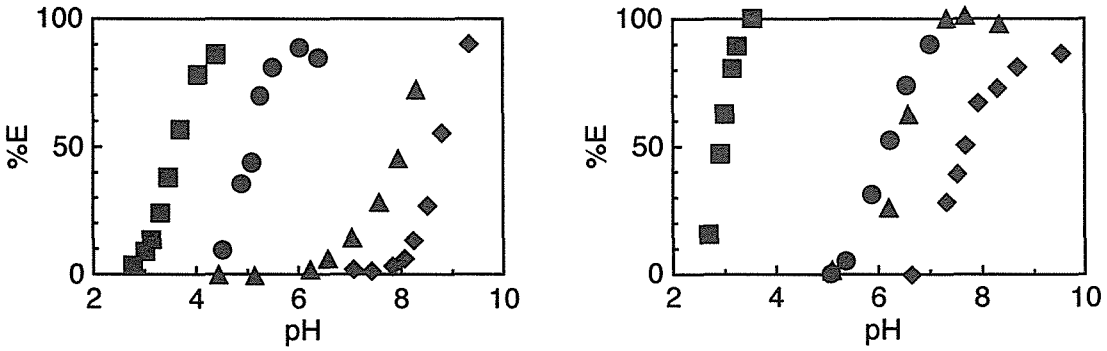


図５　[bmim][PF_6](左)およびクロロホルム(右)を抽出相に用いた際の２価遷移金属イオンのHq–TOPO系協同抽出曲線
■ Cu^{2+}, ● Ni^{2+}, ▲ Zn^{2+}, ◆ Cd^{2+}

5. Hqへの置換基導入の効果

上記の結果より、[bmim][PF_6]抽出相を用いる場合には、抽出試薬である配位子自体にもある程度の極性を持たせることが抽出機能増大に有効であると期待できる。そこで、Hqに置換基を導入して極性を高めるという観点から、5-クロロ-8-ヒドロキシキノリン(HClq)、5,7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリン(HCl_2q)、8-ヒドロキシ-5-ニトロキノリン(HNO_2q)の３種類の誘導体の利用について検討を行った。

それぞれの誘導体を用いて得られた抽出曲線を図６に示す。金属イオンの種類を問わずHq < HClq < HCl_2q < HNO_2qの順で抽出能が増大した。この順は配位子の酸性の強さの順と一致するため、これだけで極性自体の効果を議論するこ

とはできないが、抽出化学種が水和物であると考えられるZn^{2+}やCd^{2+}で特に際だった抽出能増大が見られることから、極性を有する配位子がイオン性液体溶媒系で有利に働くことは間違いないであろう。

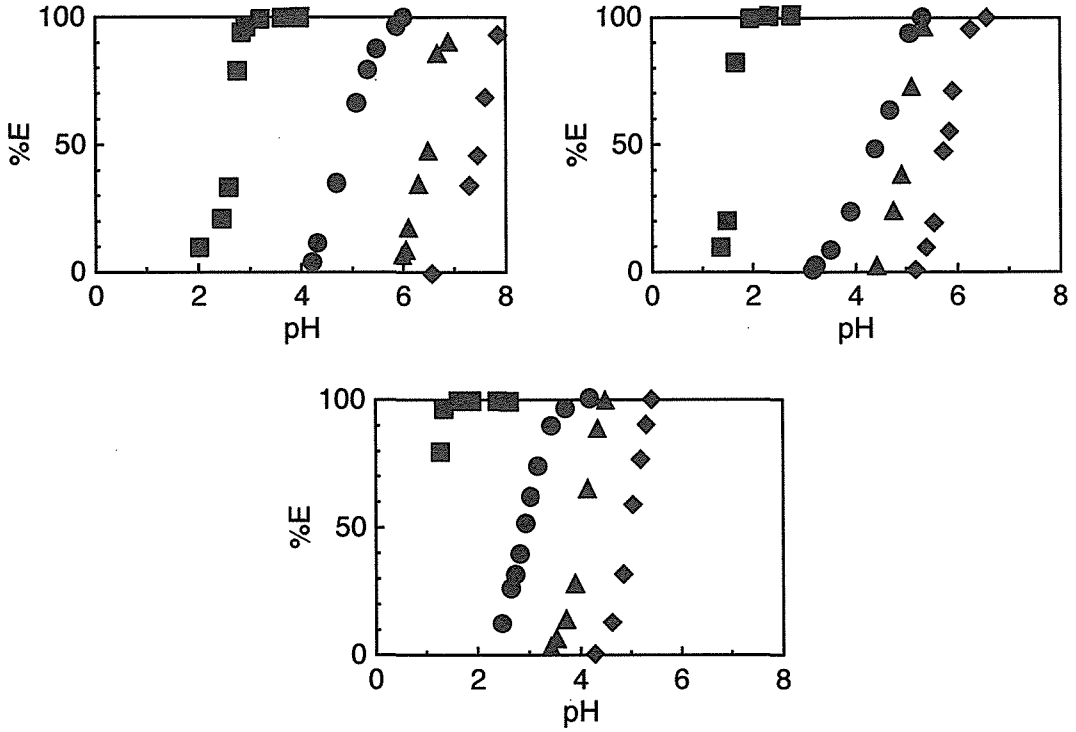


図６　極性Hq誘導体を抽出剤に用いた場合の抽出曲線
(左上) HClq, (右上) HCl_2q, (下) HNO_2q
■ Cu^{2+}, ● Ni^{2+}, ▲ Zn^{2+}, ◆ Cd^{2+}

6. 酸洗浄による抽出相の再初期化

一度抽出実験で使用した[bmim][PF_6]相を再度抽出に用いる方法としては、次の２種類の選択肢が考えられる。

(A) 抽出試薬を[bmim][PF_6]相に残したまま洗浄する（狭義の再利用）

(B) 抽出試薬を[bmim][PF_6]相から取り除く（再初期化）

今回の実験で用いているHqは酸性条件下でプロトン化し(H_2q^+)水溶性となることから、本研究では(B)のルートについて検討を行った。

10^{-3}M Hqの[bmim][PF_6]溶液を、そのままCu^{2+}の抽出に用いた場合、５倍容積

の1M硝酸で振とう洗浄(抽出実験における逆抽出操作に相当)後、水と振とう洗浄してCu^{2+}の抽出に用いた場合、同様の操作をもう一度繰り返してCu^{2+}の抽出に用いた場合、さらにもう一度繰り返した場合の４通りを比較した。結果を図７に示す。２～３回の酸洗浄でCu^{2+}がほとんど抽出されなくなったことから、少なくとも今回の実験条件では、逆抽出後の抽出相をもう一度酸洗浄することによって[bmim][PF_6]相をある程度まで再初期化できることが確かめられた。ただし、今回の系はPF_6^-を含んでいることから、これより強い酸での洗浄は分解によるHFの生成を伴うことになり、この点が今後の検討課題と言えるであろう。

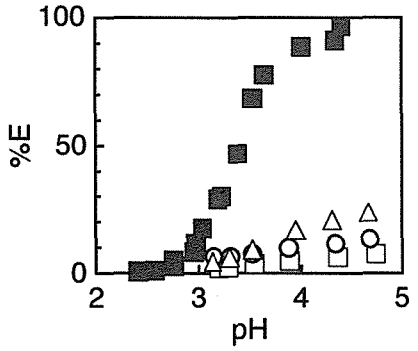


図７　[bmim][PF_6]相を酸洗浄した後のCu^{2+}の抽出曲線
■洗浄なし，△洗浄１回，○２回，□３回

4．まとめ

本研究の結果、イオン性液体(少なくとも[bmim][PF_6])はキレート抽出における抽出相として利用できることが確かめられた。Hqを抽出剤に用いて２価遷移金属イオンを抽出する場合には、[bmim][PF_6]はクロロホルムよりも抽出能の高い溶媒として機能し、抽出化学種も極性の高い水和錯体と推定された。また、抽出剤の極性を高めることも[bmim][PF_6]抽出系では有効であると示唆された。

イオン性液体は、極性が高くかつ系内に高疎水性のイオン種を多量に有することから、分離化学的視点では主としてイオン対抽出の溶媒としての可能性が模索されてきていた。しかし、原理的に対イオンの量的制御が困難であることを考えると、本研究のようにキレート抽出の溶媒としての利用を推し進める方がより有効と思われる。具体的には、希土類イオンのような配位数の大きい金属イオンをキレート抽出分離する際にこの溶媒の特性が発揮されるのではないかと期待される。

極性を有する化学種の方が抽出に有利であるというイオン性液体抽出相の特徴は、キレート抽出試薬開発のみならず協同抽出試薬開発にも新たな方向性を与える。従来の協同抽出試薬は、水和水を取り除き抽出化学種の極性を低下させるという意図の下に用いられているが、この系では、疎水性を高めながら極性も高めるという試薬が有効になると予想される。

その一方で、イオン性液体自体の開発も重要な意味を帯びてくる。本研究では[bmim][PF_6]を用いて実験を行っているが、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩型のイオン性液体は1-アルキル基の炭素鎖長を制御することによって物性を巧妙に変化させることができる。このことから、抽出系に応じたイオン性液体を選択・設計(ファインチューニング)していくことも重要となっていくと予想され、現在その観点からヘキサフルオロリン酸1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム([hmim][PF_6])やヘキサフルオロリン酸1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム([omim][PF_6])の利用についても検討を始めている。

他方、水と混和しないイオン性液体は現在のところPF_6^-やBF_4^-、$(CF_3SO_2)_2N^-$などハロゲン(特にフッ素)を含む疎水性陰イオンを持つものに限定されており、合成や精製、廃棄の際に従来の揮発性有機溶媒とは異なる形で地球環境に負荷

を与えることが避けられない。この点を解消し、真のグリーンケミストリーの実現を図るためにも、ハロゲンを含まない疎水性イオン性液体の開発が急務となるであろう。

最後に、本研究に協力してくれた金沢大学理学部化学科４年・川澄人己嬢と金沢大学大学院自然科学研究科物質化学専攻博士前期課程１年・出口美香嬢に謝意を表する。

５．参考文献

[1] S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1201 (1999).

[2] A. E. Visser, R. P. Swatolski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3596 (2000).

[3] M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 2124 (2001).

[4] A. E. Visser, R. P. Swatloski, S. T. Griffin, D. H. Hartman, R. D. Rogers, *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 785 (2001).

[5] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **1998**, 1765 (1998).

[6] J. Stary, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).

[7] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 591 (2000).

[8] S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, A. Samanta, *Chem. Commun.*, **2001**, 413 (2001).

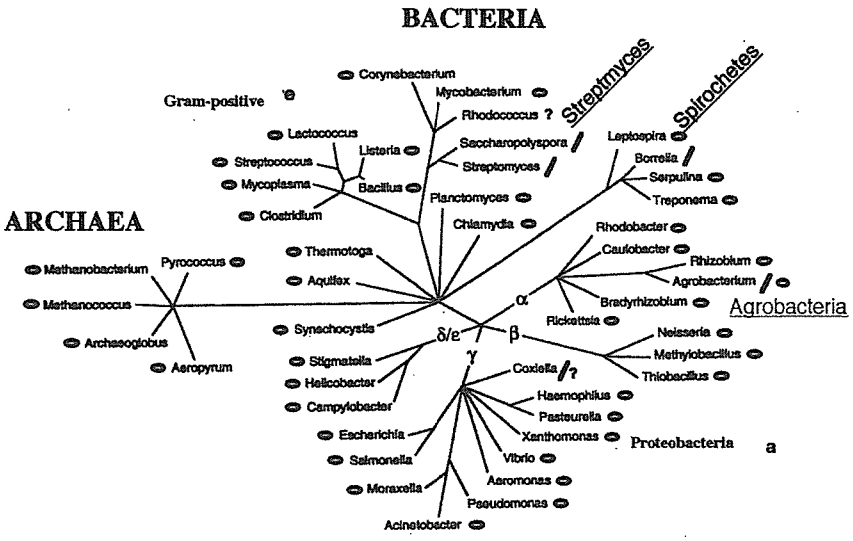
11. アグロバクテリア染色体ゲノムDNAのトポロジー変換

広島大学理学研究科　　鈴木 克周

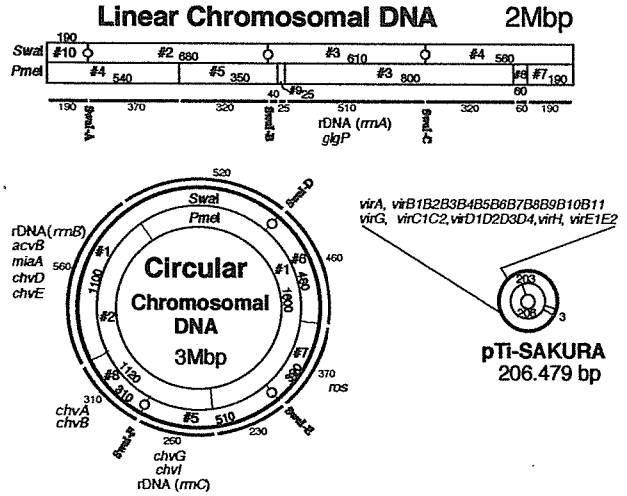
＜背景および目的＞

従来、全ての細菌が環状の染色体を持っていると思われていたが、近年真核生物に特有であるとされてきた線状染色体を持つ細菌が報告された（図表１上段）。線状の染色体をもっている細菌としては３つのグループがある。*Borrelia Spirochetes*、放線菌目の *Saccharopolyspora* や *Streptomyces* ならびに、最近になり注目されはじめた *Agrobacterium* がある。アグロバクテリアは植物細胞にＤＮＡを注入する特徴で良く知られている生物である。双子葉植物に感染するグラム陰性の土壌細菌で、クラウンゴールと呼ばれる腫瘍の形成を誘導する。アグロバクテリアは200kb以上の巨大なTiプラスミドを持ち（図表１中段）、その一部であるT-DNAが植物細胞内へ移行してゲノムに組み込まれる。その結果、T-DNA上の遺伝子が植物細胞内で発現してクラウンゴールを形成する(2)。この感染系は外来遺伝子の導入によるトランスジェニック植物作成の一躍を担っている点でも重要な生物である。つい最近になり染色体DNAを２種類もっていることが明らかにされた。環状の染色体を大小持っているものや、環状と線状の染色体を持っているものもの（図表１中段）があり、ゲノムの進化を研究する上で格好の材料である。本研究では後者のアグロバクテリアを用いた。線状と環状の染色体を合わせもつ細菌はアグロバクテリアのみであり、アグロバクテリアを研究することにより真核生物の線状染色体へと発展していった糸口が発見できると期待するからである。この点からも詳細なゲノム研究が望まれるが、大腸菌を用いたクローニングが不可能なために線状染色体の最末端領域は塩基配列の点でも機能の点でも未解明な状態である。

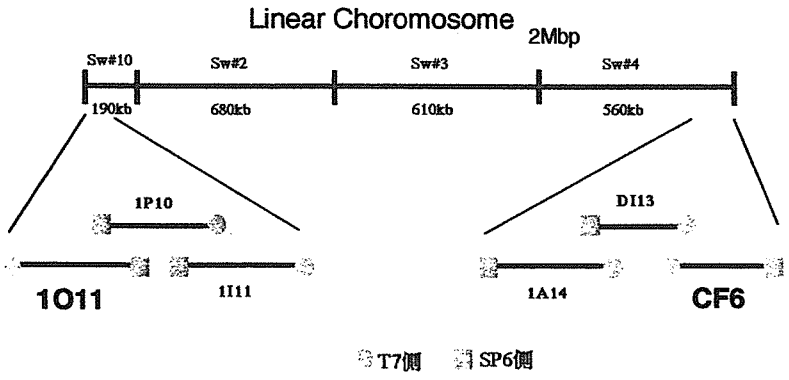
著者等は既に、*A.tumefaciens* MAFF301001 株のゲノム地図を作成した後に、Fosmidクローンとλファージクローンで構成されるゲノムライブラリーの整列化により線状染色体（２Mbp）の全てをカバーするLinkage Mapの構築に成功している。図表１中段に線状染色体左右末端に最も近い組み換え体のみを表示してある。これらの情報と試料を出発材料起点として活用することで、アグロバクテリアの線状染色体末端の解析が可能となった。本研究では、１）最末端部域の塩基配列の特徴を把握し、　２）末端部近傍に見出されるORFが線状維持に必要か等の情報を得るために、線状染色体末端領域にベクターを挿入した変異体を作成した、　３）更に、末端領域を部分的に欠失し左右末端領域間で結合して、線状の染色体を強制的に環状化することが可能であるかなどこれまで誰も試みられなかった課題に着手した。



細菌・古細菌の染色体DNAの形状



A. tumefaciens MAFF301001 の染色体地図



線状染色体 左右両末端両付近を保持する
組換体クローン

図表 1

＜染色体最末端領域の塩基配列の特徴＞

内容

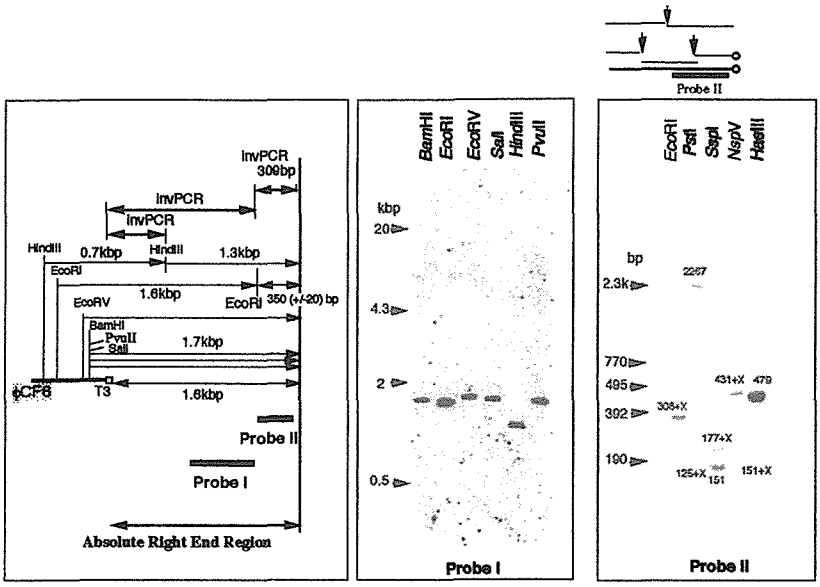
様々な観点から詳細なアグロバクテリアゲノムの研究が進められつつあるが、線状染色体の最末端領域は大腸菌を用いたクローニングが不可能なために塩基配列の点でも機能の点でも未解明な状態であった。塩基配列が明らかになれば人為的に加工することが可能となると共に、予め特徴を把握して加工部位形状などをデザインできるからである。本研究では右末端に最も近い組み換え体クローンの右端を起点としてインバース PCR 法で右側最末端にアプローチした。

結果

右末端に最も近い組み換え体クローン CF6（図表１下段）の Sp6 端の小断片をプローブとしてゲノミックサザン実験を行ったところ、多くの制限酵素を用いた場合に CF6 の Sp6 端から 1.6kbp の距離をもつシグナルが得られた。このことは、CF6 の Sp6 端から 1.6kbp 先が最末端であること意味している。CF6 の Sp6 端塩基配列を基にして互いに逆向きの一対のオリゴヌクレオチドプライマーをデザインした。制限酵素で切断したゲノミック DNA を自己閉環して鋳型として使用しインバース PCR を行い塩基配列を決定した。この塩基配列を基にプライマーを作成してインバース PCR を更に行うという作業を繰り返した。最後に伸長し得た（あるいはこれ以上はインバース PCR でも伸長できない限界の）309 塩基長の増幅産物（図表２上段左の Probe II）をプローブにしたゲノミックサザン実験（図表２上段右）でみられるシグナルの長さと既に得ている塩基配列中の酵素切断部位との照合によって残された最末端までの距離（図表２上段右の X）は 40bp であると結論された。このサザン実験では最末端を含む小断片とそれに隣接する小断片を検出している。最末端を含む小断片のシグナルは最末端を含まない隣接小断片のシグナルよりも明らかに弱い。これに似た現象は別のプローブを用いた更に長い断片を検出した場合にもみられたがシグナル強度の差は小さい。図表２上段中で EcoRI のみが最末端部を含まない断片で強度が他より強い。以上のシグナル強度の差は最末端を含む小断片になんらかの構造上の特性を反映していると考えられる。

この部位を含む最末端近傍の 2712bp の塩基配列上の特徴を解析した。全塩基配列との比較分析でホモログはみられなかった。G+C%は４７％であり、細胞の全 DNA の G+C%が６０％であるのに比して有為に G+C 量が少ない。最末端部 309bp では 39%と更に少なくなっている（図表２中段左）。2712bp の Watson 鎖配列上でスキャンしてみると最末端に近い部分で特に C が極端に少ない。最末端部 309bp で AT はストレッチを成しパリンドロームが見られるので（図表２下段）、最末端部では複雑な高次構造をとっている可能性がある。

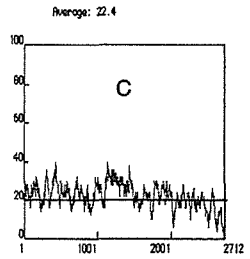
ORF 候補として 200bp 以上の大きさをもつものは４個あり（図表３中段の太い矢印）、いずれも最末端からは離れている。特に染色体内部側に向いた ORF は蛋白質をコードしている可能性が最も高い。



線状染色体右末端近傍DNAのインバースPCRによる増幅と増幅産物をプローブに用いた末端分析

右末端近傍の塩基の片寄り

	Total DNA	2712b		309b	
		%			
C	- 60	22	47	15	39
G	-	24		24	
A	- 40	24	53	33	61
T	-	29		28	



右末端近傍のWatoson鎖でのCの減少

GAATTCGAGT CTTGAAACCG AGATGATGAG GGTAGCACCC CTTCGACATG GGAGGATTCC

ATAAACATAT ATTTATATAA ATACACACAC AAAAACATAT AAAATATGTG CTGCATTGAA

TTGTATATGA ATATTTGAGG GCGGATGAAA ATCCGTGGCC AGAATCTTGC GTTTACGGCC

TGCAGTTTGC GGATTGCGGG ACGATAACGC GTAAATATAT GATATTTATG TTAAAATTGT

CGATTTTGCT GGAGAATGAT TATGCGCGGA AACCATACGA ATGGAATAGA CTTGATTAGA

GCGGAGATC-3` --> Absolute End

309 base Nucleotide sequence of the Watson strand at the extrem right end region

右末端最近傍のWatson鎖でのATストレッチと繰り返し配列

図表2

＜染色体末端領域へのプラスミド挿入変異による解析＞

◆ 内容

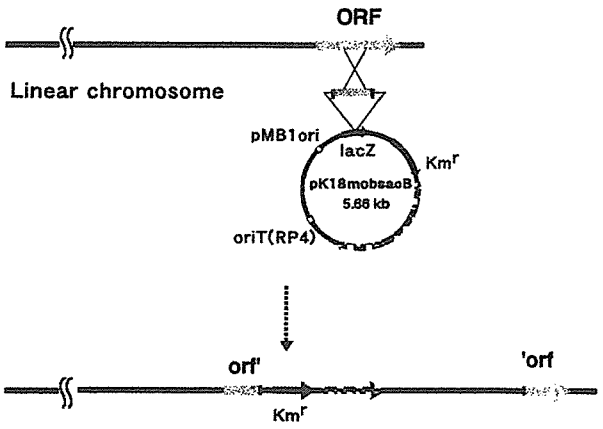
A.tumefaciens の線状染色体では線状の維持にかかわるどのような遺伝子をコードしているのか、末端部は特有のタンパク質が結合する場となっているはずであるがどのようなタンパク質が働いているのか全く分っていない。前章で記載したようにMAFF301001 の右側末端部域はアグロバクテリアではじめて最末端から 40bp まで塩基配列が決定された。その 40bp から内側 2712bp の塩基配列上には蛋白質をコードしていると有為に推定される ORF が見出されたが（図表３中段の最長の矢印）、それは不可欠なタンパク質遺伝子なのか、もしくはその構造自体に複製に関わる原因があるのか理解するために、末端部域への挿入変異体作成を試みた。まず、末端領域の小断片を組込み用ベクター pK18*mobsac*B にクローニングした。そのプラスミドをアグロバクテリウム細胞内に conjugation により移行すると、クローニングされた部位と染色体の間で相同組み換えが起り、プラスミドがその領域に挿入された形になると染色体上のORF は分断されて機能しなくなるはずである（図表３上段）。染色体末端部位が構造変化した変異体が生育可能かどうか？変異体が生育してくれば、細胞内の線状染色体は線状を維持しているか？環状に変化していないか？などについて探索した。

なお、この実験では環状分子と線状分子の検出を単純化するため MAFF301001 rif 細胞株から Ti プラスミドを除去した細胞株 *A.tumefaciens* MNS-1 を研究材料として使用した。

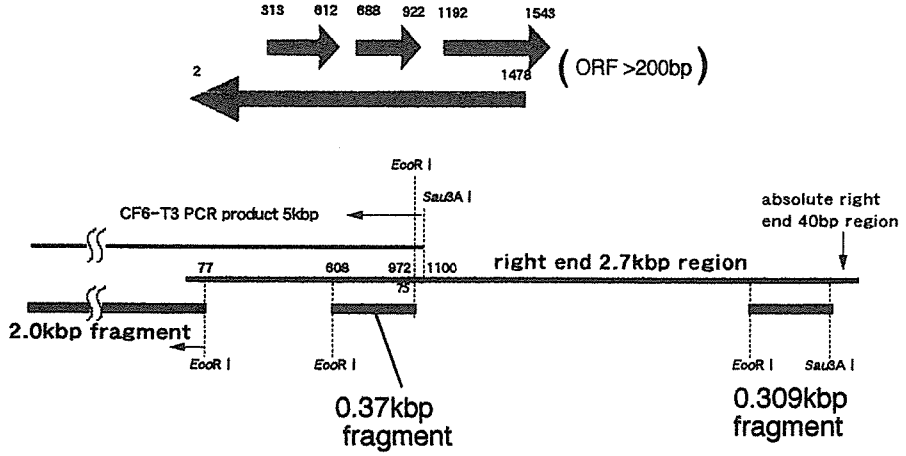
◆ 結果

線状染色体右末端近くのフラグメント CF6-T3PCRproduct を *Eco*R I で切断して得た約 0.37kbp 断片は最長 ORF の内部であるので ORF 破壊用にクローニングした。また、最末端部の約 0.37kbp 断片、2.7kbp フラグメントの左端からさらに左の 2.0kbp 断片をクローニングした。これらはそれぞれ逆向きにクローニングされたプラスミドも確認できた。これら５つのベクター（pK18*mobsac*B 2.0、pK18*mobsac*B 0.37、pK18*mobsac*B r 2.0、pK18*mobsac*B r 0.37、pK18*mobsac*B0.3）をそれぞれアグロバクテリウムに conjugation によって注入した。クローニングした領域と染色体の間で相同組み換えが生じてプラスミドが挿入されるはずである。得られたコロニー数をクローニング領域毎に比較すると、0.37kbp 断片を有するプラスミドでのコロニー数よりも 0.3kbp 断片を有するプラスミドでのコロニー数は著しく低く、末端に近い部位で組込み効率が落ちることが判明した。組み換え体細胞の全 DNA を無傷のまま調整してパルス電気泳動（PFGE）法で分析したところ、線状染色体が検出された（図表３下段左）。プラスミドが挿入目標とした線状染色体の右末端の *Swa* I #4（560kbp）内に挿入されているかどうか確認するためにサザンハイブリダイゼーションを行った。図表３下段右に示したように、ベクターである pK18*mobsac*B をプローブとしたシグナルが目標の *Swa* I 断片 *Swa* I #4 内に検出された。

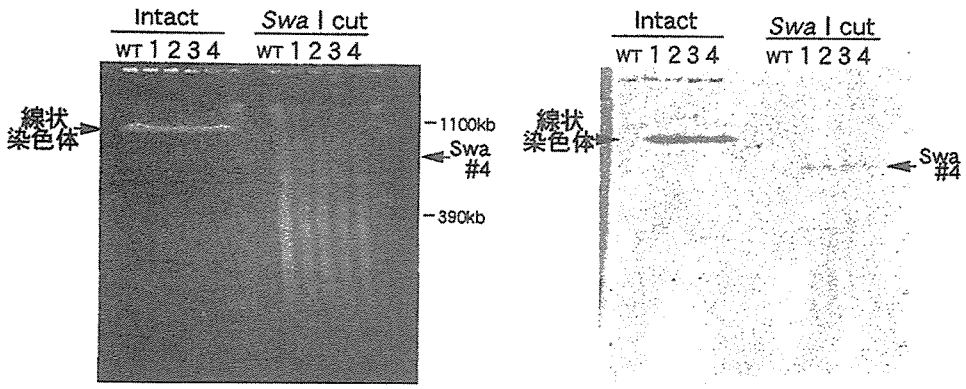
従って最長の ORF は線状構造維持に必須な ORF でないと判明した。しかし、最末端に近い領域では組換え効率が低いことも合わせて把握でき、最末端近傍とやや内部とで微細な DNA 構造あるいは結合蛋白質の差異が示唆される。



染色体上ORF挿入破壊実験のモデル



線状染色体右末端2.7kbp領域



パルス電気泳動(EtBr)　　サザンハイブリ(pK18mobsacB)

サザンハイブリダイゼーションによるプラスミド挿入位置の確認

図表3

＜染色体左右量末端部融合の試み＞

◆ 内容

線状染色体をもつアグロバクテリアとは異なる分類群に属するアグロバクテリアでは環状の染色体を２種類有しているものも存在する。線状染色体をもつアグロバクテリアで線状染色体の両末端を結合して環状化する試みが成功すればアグロバクテリアで染色体の進化を実験的に再現することにもなる。また、線状染色体は複製時に一時的に環状化するという仮説が提出されている。この説に従えば線状染色体の両末端は頻繁に近接して存在することになる。環状化の頻度を知ることができれば上記の仮説を検証することにもなろう。

◆ 結果

第一期実験

この試みは当初は細胞に放射線を照射して二本鎖切断を高頻度に誘起して修復課程で両末端が結合したクローンをスクリーニングしようと試みた。残念ながら、放射線を照射して得た細胞株はいずれも線状染色体を維持していた。

そこで、数万あるいは数千万細胞に一つというように極めて低頻度で生じた細胞株をも容易にスクリーニングできるように工夫を繰り返しながら実施した。

第二期実験

相同組み換えは細胞内で高頻度に生じることが知られている。前章で得られた末端域DNA をプローブとしたサザン実験の結果、左右両末端近傍の間には DNA の相同性がみられなかったので、相同組み換えが生じうるように一方の末端付近に残りの一方の末端付近のDNA断片をもつプラスミドを挿入した組み換え体細胞株を作成することにした。左側末端近傍の断片としては図表１の下段に示したフォスミドクローン 1O11 のT7 側断片を用いた。

次に、相同組み換えを起こした細胞のみを容易に選別するために薬剤超感受性となる遺伝子を用いた。sacB 遺伝子は Sucrose(蔗糖)を高濃度に添加した培地上で生育阻害を起こす。この遺伝子を挿入しておき、相同組み換えに伴ってsacB遺伝子が無くなるように設計した。

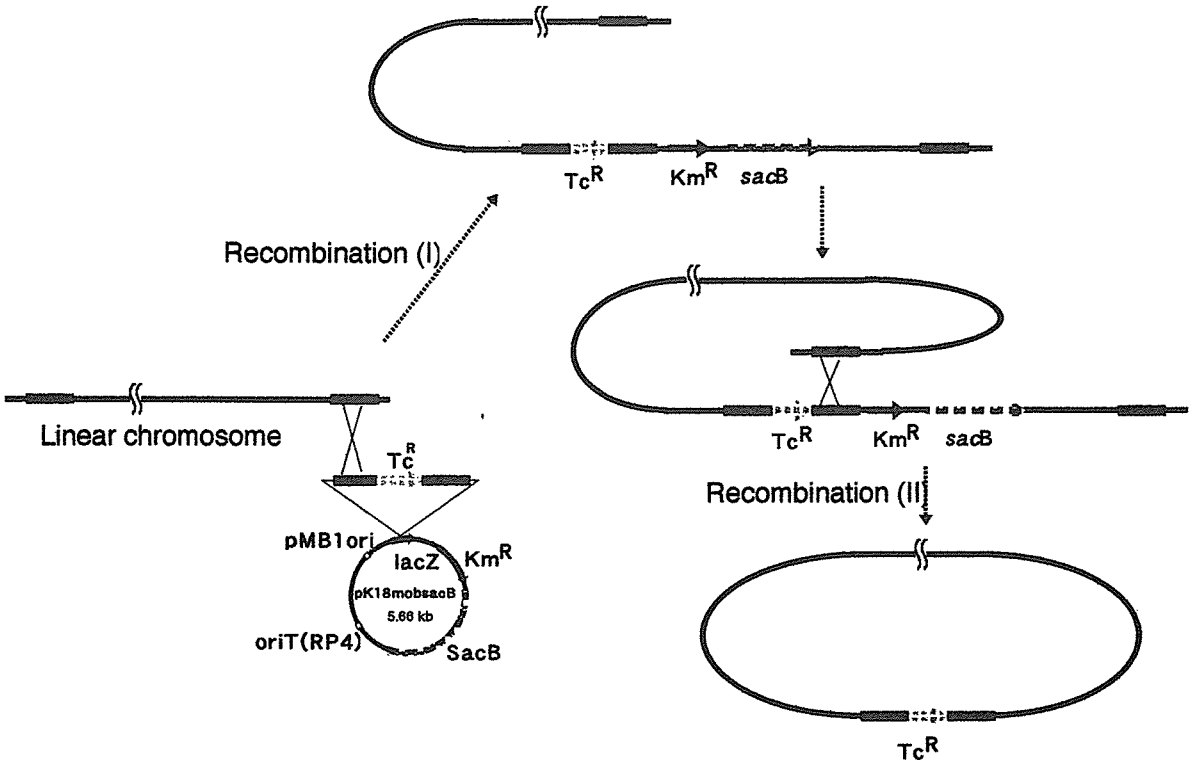
以上の二つの要素を同時に盛り込んで作成したプラスミド（pK18*mobsac*B 2.0-0.8）を導入して構築した組み換え体細胞株を高濃度Sucrose 培地上で培養したところ予想どおり細胞株は生育せず、正常に生育する細胞株を低頻度で生じた。しかし、これらの低頻度出現株の DNA を分析したところいずれも線状染色体を維持していた。これは、左右両末端間での組み換え頻度が極端に低く、プラスミドが脱落してしまう頻度の方が高いためと考えられた。

第三期実験

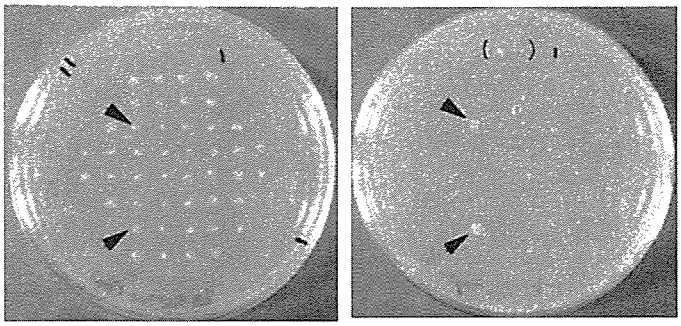
目標とする細胞株へとより効率良くアプローチするために、プラスミドが脱落してしまう細胞株の出現を抑止する工夫を行った（図表４上段）。挿入するプラスミドでは

薬剤耐性遺伝子を挟み込むように左右両末端の小断片を配置して置いてある。このプラスミドを保持する組み換え体細胞株を、この薬剤を添加した高濃度 Sucrose 培地で培養することにより、プラスミドの脱落を起こしたものの出現は抑えて環状化した細胞が有利に生育することができる。薬剤耐性遺伝子として Gm^R 遺伝子を用いたところプラスミドが不安定であったので、強力な転写ターミネーターを有する Tc^R 遺伝子に差し換えたところ安定なプラスミド（pK18*mobsac*B 2.0-0.8Tc）を作成できた。

最新の改良型プラスミド（pK18*mobsac*B 2.0-0.8Tc）を挿入した組み換え体細胞株を Tc を添加した高濃度 Sucrose 培地で培養したところ細胞株は生育せず、正常に生育する細胞株を低頻度出生じた。染色体が環状化されたとすればベクターにコードされる KmR 遺伝子が sacB 遺伝子と共に無くなるはずである。Tc を添加した高濃度 Sucrose 培地で正常に生育できるようになった細胞株４５個（図表４下段の左）を Km 添加培地に移植したところ４３個は期待した通り Km 感受性を示した。一方、残りの２個は Km 耐性を示した。（図表４下段の右）。今後、これら Km 感受性の細胞株を分析して染色体の環状化が起こっているかどうか検証する必要がある。



耐性遺伝子導入よる染色体末端部融合体選別の効率化



LB+Sucrose+Tc　　LB+Km

Sucrose+Tc耐性細胞株コロニーのKm感受性

図表４

＜まとめ＞

半世紀も前のマックリントックの染色体観察から提起されていた課題であった真核生物の線状染色体の維持については、近年テロメラーゼやterminal inverted repeats構造として解明されてきた。アグロバクテリアの線状染色体ではどのような機構が働いて線状の維持が行われているのか未だに不明であるばかりでなく、塩基配列を含めた構造さえも調べられていない状態であった。環状の染色体と線状の染色体を併せ持つ細菌はアグロバクテリアのみである。アグロバクテリアの線状染色体を調べることによって、原核生物の環状染色体から真核生物の線状染色体との深い溝を埋める糸口が発見できるのではないかという期待を持ちながら染色体物理地図作成から研究を開始した。

本研究ではアグロバクテリア線状染色体の末端最近傍まで塩基配列を決定し構造上の特徴をつかむことができた。最末端を含む部位に特殊構造があることを把握できたが、分子実態は未解明なままである。未だ取得できない僅か４０塩基とあわせて、解明する必要がある。

最末端近傍にはORFがみられないことが判明した。真核生物の染色体でもテロメア近くに遺伝子がまれな事象と対応している。末端の複製維持の機構のために遺伝子発現できない部位なのかもしれない。今後、末端の複製維持に必要な遺伝子を解明する必要がある。最末端近傍からわずか離れた領域で見出したORFは細胞株の増殖と線状染色体維持に必須では無かったが、ここから最末端部にかけての部分で末端特異的な結合蛋白質が結合する場となっている可能性は高い。末端近傍でプラスミド挿入頻度が低いという結果も示唆的であるので、今後この領域で詳細に挿入変異体を作成する実験や欠失型変異体を作成して検証する必要がある。

両末端部間の融合の試みでは、第三期までの様々な改良が必要であったのは、細胞内で左右両末端間の出会う頻度が極めて低いことを反映していると考えられる。従って、線状染色体複製時に両末端が融合するというもモデルは否定された。 第三期実験で有力な融合体候補細胞を得ることができた。これを用いて至急に染色体癒合の正否を決定しなければならない。

＜謝辞＞

染色体左右両末端融合の試みの第二期と第三期実験で植物生物学講座植物分子細胞構築学研究室の菅原健児君が中心となって実験してくれたことをここに明記します。

染色体左右両末端融合の試みの第一期実験で、細胞の放射線感受性を測定して下さり照射細胞を送付下さった日本原子力研究所高崎研究所の菊地正博博士に深謝致します。末期に生じたディスククラッシュで業務部第１課と先端基礎研究センターの皆様に御迷惑を御掛けしたことをお詫び致します。

JP0450304

12. X線共鳴非弾性散乱実験用高エネルギー分解能2次X線分光器の試作

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所物質科学第1研究系　岩住俊明

1. 研究目的

遷移金属酸化物を中心とする強相関電子系物質の研究では、高温超伝導・超巨大磁気抵抗・多重極秩序状態・非 s 波超伝導・スピン正孔分離等これまでの物性物理学には無かった新現象・新概念が続出し、疾風怒濤の時代を迎えている。そして夥しい研究の結果、物質中の電子の内部自由度であるスピン・電荷・軌道から出発する新しい物性物理学観が発展しつつある。この中で、強相関電子系物質中で生じていることが予測されているにも関わらずこれまでの実験手法では間接的にしか観測できない、Zhang-Rice Singlet 状態や上部ハバードバンド分散、軌道秩序化や軌道波分散等を直接観測する手法として、硬 X 線領域でのX線共鳴非弾性散乱（RIXS）実験法が注目を集め始めている。

二次光学過程である X 線発光スペクトル（XES）、特に内殻電子をしきい値近傍へ励起したときのスペクトルである RIXS は、一次光学過程である X 線光電子分光やX線吸収分光などに含まれる情報に加えて遷移する電子の中間状態に関する詳細な情報を含むことができるという特徴を有する実験手法である。そのため、強相関電子系物質の研究の進展とは別に、近年分光学的見地から実験的・理論的な興味を集めていた。XES はその信号強度が極度に小さいため本格的な実験が始まったのは高輝度放射光が得られるようになった最近の事であり、真空紫外領域・軟 X 線領域での研究の進展に較べ、硬 X 線領域での研究は多少後れをとっている。国内では'94 年に現東北大学多元研の宇田川等による世界的にも先駆的な研究[1]が1件あるが後続の研究はとぎれ、その後は主として米国ブルックヘブン研究所のグループにより研究が進められ RIXS による強相関電子系物質の研究が注目されるようになった。その後ヨーロッパや米国の第3世代大型放射光施設に専用のビームラインが設けられるようになったが、国内では申請者を含むグループによる系統的な実験が始まるまでは、実験的な進展は見られていなかった。申請者等はこれまで、発光 X 線の分光系として海外のグループが採用しているローランド分光法ではない円筒分光法を採用し、その分光法の特徴を生かして RIXS の磁気円二色性（MCD）・多電子励起状態の観測・電荷移動遷移と励起終状態電子配置の相関・入射光と発光との角度相関等の測定を行ってきており、新しい物質評価法としての認知を得るようになってきている。

申請者等の実験手法を強相関電子系物質研究に応用する場合の最大の問題点は、調べたい物性量に対する実験上のエネルギー分解能の悪さである。これまでの研究での代表的なエネルギー分解能は 10keV 付近で約 2eV であり、このエネルギー分解能では目的とする強相関電子系物質特有の新現象を捉えるのに1桁、詳細情報を得るのに2桁エネルギー分解能が足りない。現在 RIXS 研究用として世界的にもっともエネルギー分解能の良い米国ブルックヘブン研究所やアルゴンヌ研究所の例でも、10keV 付近で約 0.2eV でしかない。強相関電子系物質に期待される新現象の詳細研究を行うためには 10keV 付近で数 10meV 程度のエネルギー分解能を実現する必要がある。本研究ではこのような RIXS 測定のエネルギー分解能の向上をねらった分光光学系の中心部をなす非対称ヨハンソン型分光結晶を開発

し、RIXS 測定を強相関電子系物質の評価法の一つとして確立することを目的とする。

本研究の特徴は、通常の 2 次 X 線分光系で高エネルギー分解能化と引き替えに犠牲になる空間分解能や対応可能なエネルギー範囲の制限を出来る限り引き起こさず、なおかつ検出効率を上げるため集光するという新しい光学系を実現する点にある。空間分解能やエネルギー範囲の制限があると、対象と出来る物質群を制限してしまうことになり、RIXS 測定を強相関電子系物質の評価法の一つとして確立することは不可能である。本申請で製作をした非対称ヨハンソン型分光結晶を用いる光学系はこれまで提案されておらず、本研究独自のものである。

[1] Y. Udagawa et al., J. Phys. Soc. Jpn., 63, 1713 (1994).

2. 研究内容

2.1 高エネルギー分解能 RIXS 研究の必要性

二次光学過程である XES の中でも内殻電子をしきい値近傍へ励起したときのスペクトルである RIXS は、一次光学過程である X 線光電子分光やX線吸収分光などに含まれる情報に加えて遷移する電子の中間状態に関する詳細な情報を含むことができるという特徴を有する実験手法である。広い運動量空間でデータを得ることができれば物質の電子系の素励起の分散を得ることが可能となり、中性子非弾性散乱よりもエネルギーの高い素励起を調べるのに適した手法となる。中性子非弾性散乱に比較して小さな試料で測定可能であること、光電子分光に比較して試料環境を選ばないことや光学遷移の選択則を満たしていることに因るデータの帰属の容易さ等の利点を有しているが、信号強度が極度に弱いと言う欠点もある。エネルギー分解能を上げようとするとそれだけ信号強度が落ちるので、現状では信号強度との兼ね合いで RIXS 研究用として世界的にもっともエネルギー分解能の良い例でも 10keV 付近で約 0.2eV でしかない。RIXS を利用して

- 中性子非弾性散乱や光電子分光と比較しうるデータを得る。
- 中性子非弾性散乱や光電子分光では得られない、RIXS の特長を生かした情報を得る。
- 特に強相関電子系物質に期待される新現象の詳細研究を行う。

等の目的のためには 10keV 付近で数 10meV 程度のエネルギー分解能を実現する必要がある。

2.2 高エネルギー分解能 RIXS 測定装置の全体像

RIXS で得られる信号のエネルギー分解能をこれまで以上に上げるためには、入射 X 線・散乱 X 線のエネルギー分解能をともに同程度にあげていく必要がある。高エネルギー分解能 RIXS 測定を行うために光学系に要求される条件は、

- 対応するエネルギー範囲はできる限り広い方が良い（対象とする試料を限定しないようにするため）。通常の結晶分光の低エネルギー極限である 2keV 付近から 15keV 付近までが使えることが望ましい（目標値）。
- 入射光のエネルギー分解能 $E/\Delta E$ は～1000000（目標値）。
- 入射光は可変偏光とし、水平偏光・垂直偏光・円偏光が任意に切り替えられること（将来の偏光依存測定を可能とするため）。
- 試料上で 5μm 角以下に集光されていること（試料上の発光点のサイズが散乱光側分光装置のエネルギー分解能に直結するため）。
- 入射光の発散角は水平・垂直とも約 8mrad（約 0.5° ）以下であること（運動量空間分解能を上げるため）。
- 散乱光のエネルギー分解能 $E/\Delta E$ は～1000000（目標値）。
- 入射光・散乱光のエネルギー分解能をここまで上げながらそれぞれ十分な強度を確保し、現実的な時間で測定が可能であること。

等である。上記条件を満たすようにするには、光源・ビームラインから実験装置まで全体を高エネルギー分解能 RIXS 測定専用に設計する必要がある。光源としては将来的にはSASE-FEL やX線レーザー等も検討対象になるが、現状では強度・輝度共にアンジュレータしか解がない。

高エネルギー分解能 RIXS 測定用ビームライン及び実験装置のおおよその光学系を図1に示す。アンジュレータから出たX線を湾曲円錐台ミラーで平行化し、ビームラインの前置分光器でのエネルギー分解能及びスループットを上げる。湾曲円錐台ミラーは現時点で制作可能な最も回転楕円面に近い反射面を作りだし、多少拡がりのあるアンジュレータ光をほぼ理想的な平行光に変換する。前置分光器の直後に高エネルギー分解能分光器を設置し入射光のエネルギー分解能を高める。高エネルギー分解能分光器の前に前置分光器を入れるのは、高エネルギー分解能分光器にアンジュレータ光の熱負荷が掛かるのを避けるためである。高エネルギー分解能分光器の直後に偏光変調用光学素子を配し、水平偏光・垂直偏光・円偏光を任意に切り替えられるようにする。実験装置直前にカークパトリックーバエズ型集光ミラーを組み込み、試料部でのスポットサイズを 5μm 角以下に縮小する。スポットサイズの大きさは以下に述べる散乱光側分光装置からの要請による。散乱光側分光装置としては下図右側に示したような非対称ローランド配置の２次X線分光器を開発する。この分光器は通常の対称ローランド配置の分光器とは異なり分光結晶に非対称ヨハンソン型結晶を用いることにより、集光効率を落とさずにエネルギー分解能を向上させることが可能である。但し非対称度が高まるほど分光可能なエネルギー範囲が狭まるため、多種類の分光結晶を準備しておくか、もしくは回転・傾斜機構を付加して一つの分光結晶でカバーできるエネルギー範囲を広げられるようにおく必要がある。また、集光点であるローランド円筒の母線上には、エネルギー分解能を劣化させるエネルギー分散が生ずるが、分散方向に位置敏感型一次元ディテクターを設置して計測することにより、母線上に生ずるエ

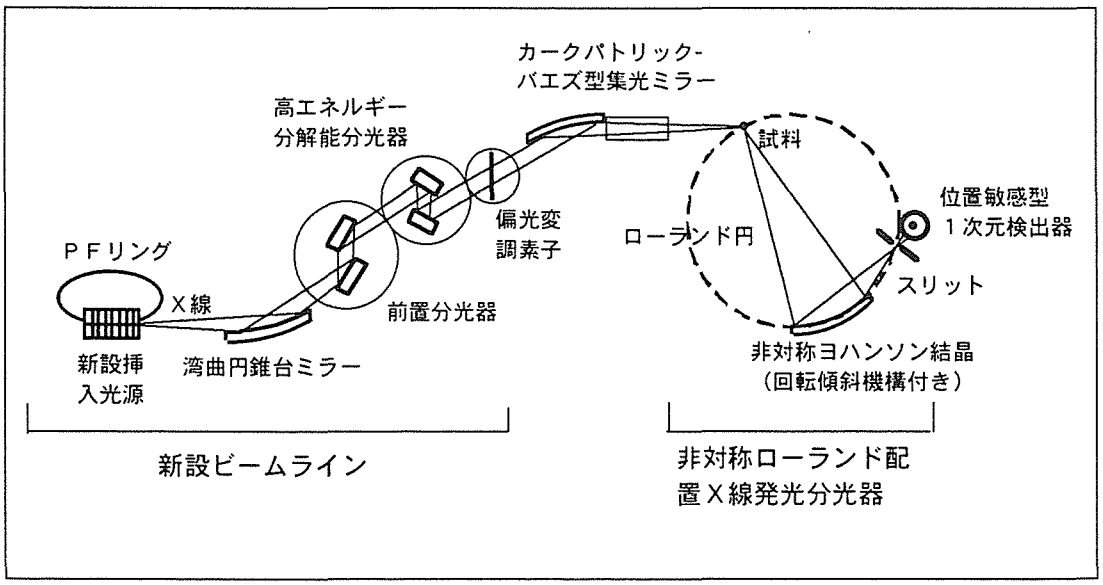


図1

ネルギー分散を一度に取り込み、エネルギー分散を積極的に活用する。このような配置だと発光X線のエネルギー分光と集光を同時に行うことができるため、入射光を連続的に変えながら発光スペクトルを捉えるという２変数のマップ測定が容易であるという特徴を持つことになる。

2.3　２次X線分光器の詳細

入射X線側の光学系が光源から得られるX線をハイスループットで高エネルギー分解能化することだけを主目的にすればよいのと異なり、散乱X線側の光学系にはハイスループットで高エネルギー分解能化すること以外に以下のような条件が加わる。

- （入射光側はほとんど平行と見なせるX線束を扱うだけであるのに対し）点光源から全立体角に拡がる散乱X線を処理する必要がある。
- （入射光側が位置固定であるのに対し）試料周辺のできるだけ広い立体角の散乱X線に対応できるよう、分光光学系そのものが試料を中心として位置可変である必要がある。

散乱光側分光装置を高エネルギー分解能化しようとした場合、これまでの球面湾曲結晶を用いた対称ローランド型配置の延長では高エネルギー分解能化と引き替えに測定できる散乱 X 線の方位や対応可能なエネルギー範囲が犠牲になってしまう。より具体的に指摘すれば、以下のような問題が生じる：

- 球面湾曲結晶を利用する場合背面反射条件からはずれるほどエネルギー収差が大きくなってしまうので、高エネルギー分解能化を目指す場合には背面反射条件からのずれの小さな領域で使用するしかない。その場合、対応可能なエネルギー範囲は使用する結晶の格子定数で決まってしまい、各種元素の吸収端に対応できない。
- 背面反射に近い条件で利用する限り集光点が試料のごく近傍にきてしまうため、試料保持や試料環境変化のための装置との干渉が避けられない場合が出てくる。その場合測定できる散乱X線の方位が限定される。

また方位や対応可能なエネルギー範囲が犠牲にならないよう複数の結晶を組み合わせて複数回の分光を行うことによる高エネルギー分解能化を行う場合には、強度を稼ぐための集光系が組めない。ところが RIXS 測定では、測定できる発光X線の方位は運動量空間の測定可能領域に、エネルギー範囲の制限は対象物質群の制限に直結してしまうため、そのような制限のある状態では RIXS 測定を強相関電子系物質の評価法の一つとして確立することは不可能である。また、ただでさえ強度の弱いX線共鳴非弾性散乱を集光せずに測定するのは、（第３世代大型放射光光源を利用するとしても）現実的ではない。本研究では、そのような制限を出来る限り引き起こさず、なおかつ検出効率を上げるため集光するという新しい光学系を考案・試作したことに特色がある。

新光学系として図１右に示したような非対称ローランド配置の２次X線分光器を新たに考案した。この分光系は通常の対称ローランド配置の分光器とは異なり分光結晶に非対称

ヨハンソン型結晶を用いることにより、

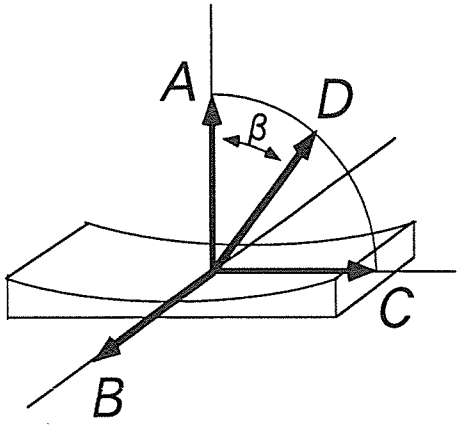
- 非対称ヨハンソン型結晶の非対称度を高くとることにより、通常の対称ローランド配置の分光器よりもエネルギー分解能を向上させることが可能である。
- 複結晶型ではなく１結晶型分光系であるため集光が可能である。
- 集光点が試料位置から離れているため、試料保持や試料環境変化のための装置との干渉がなく、原理的には分光方位に制限がない。
- 分光結晶の非対称度は任意に設計可能であるので目標とする分解能を得ることが可能である。

等の利点を生じさせることができる。ところが非対称ヨハンソン型結晶の利用に当たっては、非対称ヨハンソン型結晶の作成方法が確立していない、広いエネルギー範囲に渡って使用する場合には何種類もの分光結晶を用いなければエネルギー分解能を維持することができない、等の欠点がある。実は非対称ヨハンソン型結晶そのものは非対称度が小さいものに限ってはすでに実在する。ギニエカメラ用の分光結晶がそれである。ギニエカメラでは実験室系で小角散乱実験を行うためにＸ線管から得られる発散Ｘ線束の単色化・集光化の目的で非対称ヨハンソン型結晶が用いられている。ところが、通常低指数の反射を用いていること・実験室系に収まる程度の装置規模になることなどの要請から非対称度が小さいものに限られており、非対称度の大きなヨハンソン型結晶の作成方法はまだ確立していない。そこで作成方法に関しては次節に記載するように対称ヨハンソン型結晶を作りその非対称面を利用することを試みた。また一つの結晶での対応エネルギー範囲の狭さについては非対称ヨハンソン型結晶に回転傾斜機構を付加し広いエネルギー範囲に渡ってエネルギー分解能を維持できるようにすることを試みた。集光点であるローランド円筒の母線上には、エネルギー分解能を劣化させるエネルギー分散が生ずるが、分散方向に位置敏感型１次元検出器を設置して計測することにより、母線上に生ずるエネルギー分散を一度に取り込み、エネルギー分散を積極的に活用する。このような測定系を実現すると発光 X 線のエネルギー分光と集光を同時に行うことができるため、入射光を連続的に変えながら発光スペクトルを捉えるという２変数のマップ測定が容易であるという特徴を持つことになる。

2.4　本研究において試作した非対称ヨハンソン型結晶について

高エネルギー分解能 RIXS 測定のための散乱光側分光装置の心臓部に当たる非対称ヨハンソン型結晶は、図２に示すような設計思想に基づいて作成を行った。対称ヨハンソン型結晶の散乱面の結晶方位をA、円筒面の母線方向の結晶方位をB、A・Bに垂直な結晶

図２



方位をCとする。Bに垂直なA・C面内にAからβ度だけ傾いた結晶方位Dが存在すれば、この結晶面Aに対する対称ヨハンソン型結晶は、結晶面Dに対する非対称ヨハンソン型結晶として利用することが可能である。ヨハンソン型結晶の作成を行うときには通常Aおよびローランド半径だけを指定しB・C方位を指定することはないが、このような面内方位指定を行うことにより、１つのヨハンソン型結晶で１方位の対称ヨハンソン型結晶と複数の方位に対する非対称ヨハンソン結晶としての役割を持たせることが可能となる。今回試作を行った結晶は、Ge 単結晶を利用しAを<1, 1, 1>・Bを<1, -1, 0>・Cを<-1, -1, 2>としたものである。この場合、Dとして<2, 2, 0>・<0, 0, 4>・<1, 1, 3>・<3, 3, -1>等が存在することになり、分光したいエネルギーおよび必要なエネルギー分解能に応じて格子面を選べばよいことになる。

今回の設計思想に基づいた非対称ヨハンソン型分光結晶では使用する結晶の対称反射面方位と母線方向方位により非対称反射の非対称度が決定されてしまうが、将来的には面内方位指定とギニエカメラ用の非対称度の小さいヨハンソン型結晶の加工技術を組み合わせることにより、任意の角度に任意の方位を設定した非対称ヨハンソン型分光結晶を作成することが可能になるものと期待される。

3. 研究結果

3.1 面内方位を指定した対称ヨハンソン結晶の試作

2.4 節で記述したように、Ge 単結晶で面内方位を指定した Ge<111>対称ヨハンソン型結晶を製作した。製作は湾曲結晶分光器の製作実績が多く今回のような特殊な仕様にも対応可能で信頼度の高いサンゴバンＣＤＪ株式会社に依頼した。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設に既存の２次Ｘ線分光器に組み込んでエネルギー分解能の評価が行えるよう、ローランド半径として 250mm を採用した。結晶の大きさは予算の許す範囲で大型のものを作るよう依頼したところ、母線方向 30mm、母線と垂直方向 70mm のものが製作できた。面内方位の指定は特に製作上の障害とはならなかったようで、通常の面内方位指定のない対称ヨハンソン型結晶の場合と同様にローランド半径誤差１％程度（光学的測定による）のものが入手できた。

3.2 実験室系での試作分光結晶の評価

通常のＸ線管球を利用して結晶の評価を行ったが、面内方位、(111)反射のロッキングカーブ幅、(111)反射ロッキングカーブ幅の結晶表面における場所依存性、格子面の曲率とも十分に実用に耐えるものであることがわかった。(111)反射以外の反射面での評価は評価装置の都合でまだ実行できていないが、(111)反射での結果から比較的低次の反射面については十分な性能がでていることが期待できる。

3.3 放射光を利用した試作分光結晶の評価

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設に既存の２次Ｘ線分光器に組み込んでエネルギー分解能の評価を行うことを計画した。既存の２次Ｘ線分光器は円筒分光法を採用しており、分光結晶としてはヨハン型の結晶を利用している。試作分光結晶はヨハンソン型であるため本来は円筒分光法の分光結晶としては適当ではないが、試料位置から分光結晶までの距離に比べて試作分光結晶のサイズが小さいことからヨハン型との差が小さく、レイトレースによるシミュレーションでは分解能に差が出ないことが予測された。

実験は放射光研究施設のBL16A1で行った。ビームラインのモノクロメータは通常Si(111)反射を用いるが、入射光のエネルギー分解能を上げるため Si(333)反射を利用した。代表的な強相関電子系物質である Mn 酸化物の研究に応用することを考慮して、入射光エネルギーは Mn K 吸収端付近 6.5keV に設定した。この時入射光のエネルギー分解能はビームラインモノクロメータの熱負荷などによる結晶ひずみを考えなければ 0.1eV 弱になっているはずであり、結晶ひずみを考慮しても適当にビームを制限することにより 0.1eV 程度にできると期待された。入射光の弾性散乱を捉えることが目的であったため試料位置に置くものは何でも構わなかったので、クライオスタット先端の銅製の試料台に直接入射光を照射

した。２次Ｘ線分光器に付属しているヨハン型結晶の代わりに試作した分光結晶を取り付け、Ge(333)反射を利用して散乱光を分光するよう設定した。入射光のビームサイズから理想的な Ge(333)反射のエネルギー分解能も約 0.1eV 程度になるはずであった。このエネルギー領域での検出限界エネルギー分解能は２次Ｘ線分光器に利用している１次元検出器の位置分解能で制限されており、計算上約 0.3eV になる。実測の結果は分光結晶及び１次元検出器の使用位置により多少の変動があったが 0.27～0.34eV の範囲内であり、試作分光結晶の(333)反射が検出限界よりも良いエネルギー分解能を有していることがわかった。従って試作分光結晶は(333)反射よりも低い指数の反射ではほぼ理論値通りの性能を発揮するであろうことが期待される。このことは非対称度をうまく設定することにより、ある低次指数の反射面を対称反射で分光するときよりも一桁程度エネルギー分解能をあげることが可能であることを意味しており、目標としていたエネルギー分解能 E/ΔE～1000000 は無理としても 100000 は優に到達可能であることを示唆している。今回試作した結晶で非対称(113)反射を 6.5keV 付近で利用する場合、理想的には 30meV 程度のエネルギー分解能を持つことが期待され、強相関電子系物質にみられる新しい物理現象の詳細研究を行うのに十分であることがわかる。実際に非対称反射面を使ったエネルギー分解能の評価は残念ながらまだできていない。

3.4 今後の課題

上述したように研究年度内に対称ヨハンソン型結晶としての評価を行うことで、目的である非対称ヨハンソン型結晶としての利用時の性能予測を行った。今後は実際に非対称反射のロッキングカーブ測定や非対称ローランド配置でのエネルギー分解能測定を行うことが必要である。また、回転傾斜機構を付加することによる分光可能エネルギー範囲の拡大の実測も不可欠である。今後しばらくこれらの課題に取り組んで非対称ローランド配置の問題点を洗い出し、最終的には高エネルギー分解能 RIXS 測定装置の製作を行い、強相関電子系物質でみられる新しい物理現象の詳細研究に取り組みたい。

4. まとめ

強相関電子系物質中で生じていることが予測されているにも関わらずこれまでの実験手法では間接的にしか観測できない新しい物理現象を捉えるため、高エネルギー分解能X線共鳴非弾性散乱実験装置を考案し、その散乱光側の分光系である2次X線分光器の心臓部に当たる非対称ヨハンソン型分光結晶の作成法の考案及び実際にその作製法に沿った非対称ヨハンソン型分光結晶の設計・試作・評価を行った。

本研究を行うにあたり考案した新たな非対称ヨハンソン型分光結晶作成法では、対称ヨハンソン結晶の面内方位を指定することで1つのヨハンソン型結晶で1方位の対称ヨハンソン型結晶と複数の方位に対する非対称ヨハンソン結晶としての役割を持たせることを可能にした。将来的には今回の作成法とギニエカメラ用の非対称度の小さいヨハンソン型結晶の加工技術を組み合わせることにより、任意の角度に任意の方位を設定したような非対称ヨハンソン型分光結晶の作成を行うことが可能となるものと期待される。

新たな非対称ヨハンソン型分光結晶作成法に沿って実際に Ge 単結晶を用いた非対称ヨハンソン型分光結晶を作成し、対称ヨハンソン型分光結晶としての評価を実験室系及び放射光を使って行い、(333)反射よりも低い指数の反射ではほぼ理論値通りの性能を発揮するであろうことが期待されることが判明した。このことは強相関電子系物質にみられる新しい物理現象の詳細研究を行うのに十分なエネルギー分解能を持った非対称ローランド配置2次X線分光系が製作可能であることを意味する。実際に非対称反射面を使ったエネルギー分解能の評価は残念ながらまだできておらず、今後の課題である。

13. 超音波メカノケミカルプロセスによる有機ナノ微粒子の作製と光化学的特性

産業技術総合研究所　光反応制御研究センター　　加藤　隆二

1．研究目的

1－1　はじめに

本研究の目的は有機ナノ微粒子の新しい作成法として、超音波メカノケミカルプロセスの可能性を試し、また作製した有機ナノ微粒子の光化学特性を調べ、その特異性の発現の可能性を検討するところにある。この報告書においては、まず背景としてソノケミストリーと有機ナノ微粒子作成法の現状について概説し、実際に試した超音波メカノケミカルプロセスによって得られた結果について述べる。可能性の探索という側面が強いため、あえて失敗した結果についても記述を行っている。

1－2　ソノケミストリー（超音波化学）について

ソノケミストリーは古くて新しい研究領域といわれており、20 世紀の初めに船のスクリューにおける異常音の発生の解析からソノケミストリーの基本原理であるキャビテーション（気泡の発生と圧壊）が発見、解析されている。このキャビテーションによって発生する高温高圧状態はホットスポットと呼ばれ、このホットスポットで分子が熱分解されることがソノケミストリーの基本原理とされている。ところがこのような均一系の溶液中での反応だけではなく、固体界面や粒子の存在下では異なる効果が重要になってくる。超音波によって液中に強い流れ（音響ストリーミング）が発生し、液中の固体粒子同士がお互いを融解させるほど強く衝突を起こし、せん断応力によって結晶の破壊が進む。また、固体表面近傍での特異な気泡（マイクロジェット）の発生が起こる。このマイクロジェットは、とがった特異な形状を持ち、固体に針で突いたような孔をあける。

ソノケミストリーはすでに微粒子作製の新しい手法として注目されている。上述のホットスポットでの分子の熱分解反応を直接利用した例として、液中の金属カルボニル分子の熱分解による金属微粒子の作製がある。金属カルボニル分子は溶液によく溶け、蒸気圧が高いため、溶液に超音波を照射したときに生じる気泡中にガス分子として存在する。その後、急激な圧壊によって気泡が押しつぶされたときに、ガス中に残った金属カルボニル分子が熱分解される。金属カルボニル分子は熱的に不安定であり、熱によってカルボニル基が簡単にはずれてしまい、金属原子のみが残る。もともと気泡中にあった分子のみが分解されているので、その数は少なく、また急激に冷やされるために多孔質の金属ナノ微粒子が生成するのである。また、別の方法として水中の金属イオンのソノケミカル還元反応がある。強力超音波を水に照射すると、OH ラジカルや H ラジカルが発生し、これらが水や添

加物と反応し、金属イオンの還元を起こさせることができる。この方法を用いて金ナノ微粒子や、パラジウムナノ微粒子の合成が行われている。しかしながら有機物質のナノ微粒子化は、ほとんど行われておらず、これからのターゲットのひとつとなっている。

これまで我々は有機液体のソノケミストリーの研究を進めており、ベンゼンに超音波を照射することでアモルファスカーボンが生成することを見いだし、その反応が塩化物液体の混合によって加速されることを明らかにしてきた。その後、この反応が強力超音波による気泡の生成と圧壊（キャビテーション）によって進行していること、反応が気泡の内部の気体で起こっていることを明らかにした。また、この反応を用いることで、ベンゼンからフラーレンが生成することを見いだした。さらに固体粒子を共存させ、固体粒子間の衝突を機械的な作用として加えた超音波メカノケミカル反応を研究した。その結果、クロロベンゼンに塩化亜鉛粒子を添加した系ではアモルファスカーボンが主な生成物であり、それに加えて均一液体中ではみられなかった少量のグラファイト粒子の生成が認められた。これは、均一液体中のキャビテーションによって液体分子が熱分解されることでアモルファスカーボンが生成し、固体粒子どうしの激しい衝突によってその一部が結晶性の高いグラファイトが生成したものと考えている。また、ジクロロベンゼンとニッケル粒子が共存した系においては、カーボンナノポリヘドロン（グラファイトシートがバルーン状になった中空のグラファイト）が生成した。以前の研究からジクロロベンゼンの均一液体ではクロロベンゼンより効率よくアモルファスカーボンが生成することがわかっていたが、結晶性の高い生成物は得られていなかった。生成が確認されたカーボンナノポリヘドロンはニッケル粒子の衝突による機械的な効果によるものと考えることができ、粒子の種類によって結晶性の生成物に違いがあることがわかる。さらにジクロロベンゼンに塩化亜鉛粒子を添加した系では、結晶性の高い生成物としてカーボンナノチューブの生成を確認した。同時にカーボンポリナノヘドロンも生成していた。

このような結晶性の高い生成物が生じる詳細な機構についてはわからない点が多いが、強力超音波による固体粒子同士の激しい衝突によって生じる高温・高圧の極限反応状態が重要であると考えている。添加粒子によって生成物が異なっていることは比重によって加速される速度が異なり、衝突の強さが変わることに加え、固体表面の弾性、さらには触媒機能も関係しているのかもしれない。詳細は不明な点も多いが、ともかく、超音波メカノケミカルプロセスが新しい超音波化学効果として様々な展開が期待できることを示すことができた。

１－３　有機ナノ微粒子合成手法の現状

いままでのナノ微粒子の研究は主に無機材料について行われてきた。化学的手法で金属

イオンの還元を行うことで、コロイド粒子を作成する方法は古くから研究されており、赤い色を示す金コロイドはステンドグラスの色として使われているように、古くから産業技術として定着し、使われてきた技術である。近年、半導体の微粒子についてもナノ微粒子化の作成方法が数多く提案され、多くの応用に展開がなされている。特に酸化物半導体である酸化チタンは、水中に分散したナノコロイド粒子として光触媒に応用され、種々の有害物処理に使われている。また、このコロイドを堆積させ、焼結することで得られるナノ微粒子膜は、広い表面積を持ち、板材と同じ形状をしていながらナノ微粒子の物性を失っていないため、機能性電極や光触媒、また色素増感型太陽電池などの応用が盛んに行われている。

一方、有機材料についてみてみると、近年その機能化、応用展開には驚くべきものがある。いままでは、いわゆるプラスチックと総称されるように、様々な容器や装飾材料として使われてきた有機材料であるが、最近ではエレクトロニクスにおける重要な機能材料として注目されている。複写機の心臓部である感光ドラムの材料が有機材料に完全に置き換えられ、有機材料を使った電界発光素子（有機 EL）も実用化されている。また、有機トランジスタなどの素子開発は活発であり、有機太陽電池にも注目が集まっている。このような機能性有機材料の開発において、有機材料の形態制御は重要な課題であり、特にエレクトロニクスデバイスへの応用においては界面の創出や制御が必要であり、受光素子においては界面の面積の増大が課題である。そこで有機材料のナノ微粒子化の手法の開発が注目され、下に示すように多くの手法の開発が進められている。ナノ微粒子化によって有機材料の形態変化のみならず、新しい物性が得られる可能性もあり、新しい材料科学の観点からも注目を集めている。いままで検討されてきた有機ナノ微粒子の作成法について概観する。

ガス中蒸発法

真空中で有機結晶を加熱すると蒸気になり、温度の低いところに付着する。これは蒸着と呼ばれ、有機薄膜を作製する主要な方法のひとつとなっている。この条件下で不活性ガスを導入すると、薄膜形成が起こる前に分子同士が集まり、微粒子が形成されて低温基板に付着する。このようにしてサイズのそろった有機ナノ微粒子を作製する手法が試されており、有機顔料として有名なフタロシアニン類などで成功している。この方法は大量に作製できるメリットを持つ反面、蒸気圧が充分に低い有機分子にしか適用できない問題点も持っている。

再沈法

これは水に不溶な有機結晶をアルコールなどに溶かし、その溶液を水中に射出すると、アルコールは素早く水に分散してしまい、残った不要な有機物がナノ微粒子になるという方法である。すでに多くの有機分子に適用され、有機ナノ微粒子を作製するユニークな手法として確立しつつある。

液中レーザーアブレーション法

固体表面に強力なレーザーを照射すると、表面が高温状態になり、あるしきいエネルギーを越えると結晶から分子が放出される現象をレーザーアブレーションという。このレーザーアブレーションを液体中で起こさせると、放出された分子が集まり、有機ナノ微粒子が形成される。まだ適用範囲は限られているが、溶媒の選択や温度の調整によって粒径の制御が可能な場合もあり、新しい手法として注目されている。

１－４　本研究の目的

本研究では、超音波メカノケミカルプロセスを用いて、有機ナノ微粒子を作製する手法について検討する。液中に有機結晶を入れておき、そこに強力超音波を照射すると、マイクロジェットによる固体の破壊と微粒子化、音響ストリーミングによるさらなる微粒子化とメカノケミカルな作用による表面改質が起こることが期待される。ともかく有機結晶を液中に入れ、強力超音波を照射して、微粒子化の様子を調べるところからはじめ、いろいろな条件下での観察からメカニズムや制御法を探索していく。

本手法は簡単に言えば、超音波で結晶を砕いてナノ微粒子化する手法であるので、考えられるメリットとして、結晶純度の維持、結晶構造の保持、表面の改質があげられる。具体的にはこれらのメリットを生かす工夫を行いながら研究を進める。

結晶純度の維持

有機結晶では極微量の不純物が物性に大きな影響を与えることが知られている。特に電導現象においては少量の不純物が電子・正孔のトラップとなるため高純度化が重要な課題である。本手法では充分に生成した結晶を出発物質として用いるだけで高純度のナノ微粒子の作成が可能になる。

結晶構造の保持

有機分子の結晶構造は結晶成長条件によって異なる場合があり、これを結晶の多形という。この結晶の多形によって色や性質が大きく異なる場合があり、ナノ微粒子の作製においても結晶構造の制御が重要な課題のひとつである。本手法では出発物質の結晶構造が保持される可能性が高いので、結晶多形を制御したナノ微粒子作製手法として有力である。

表面の改質

結晶が破砕されたときに生じる結晶表面は、バルクの結晶の構造を必ずしも反映していない。有機ナノ微粒子の研究開発では特異な表面の創出が大きな課題になっている。本手法では破砕して生じた表面を、粒子のさらなる衝突によってメカノケミカルに改質する可能性が考えられ、また、他の種類の粒子との衝突によって表面分子の移動が誘発される可能性もある。

２．研究内容と結果

２－１　基本合成法

図１、２に用いた超音波発生器を模式的に示す。図１はホーン型と呼ばれる構造であり、(b)はカップホーン型と呼ばれる構造である。周波数はともに 20kHz であり、出力はホーン型が 300W、カップホーン型が 600W である。

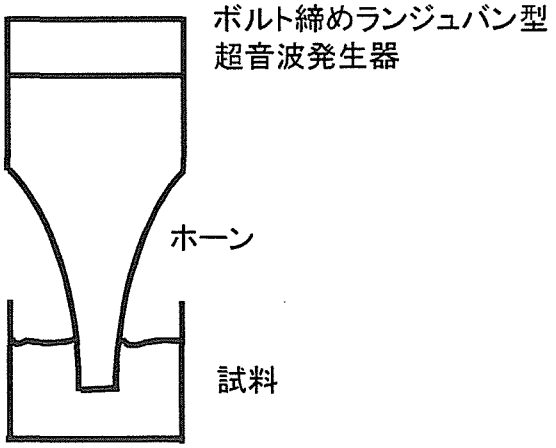


図１　ホーン型超音波発生器を用いた装置

ホーン型を使った装置では試料溶液をガラス容器に入れ、ホーンを直接差し込んである。

試料容器は氷水で冷やし、温度の上昇を抑えてある。カップホーンを用いた装置では水を流すことで試料容器の温度上昇を抑えてあり、超音波の照射はカップホーンの液中に試料を入れたガラス容器を浸けて行った。

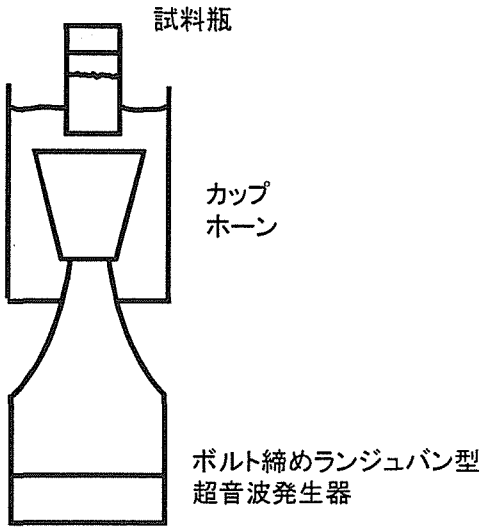


図２　カップホーン型超音波発生器を用いた場合

試料は水中に有機結晶を入れたものである。これに超音波を照射することによって結晶の微粒子化が起こる。超音波の照射によって結晶から粉状の微粒子が舞い上がり、透明であった液体が濁ってくる。10 分程度の照射によって、かなり濁った液体が得られた。この濁りは時間とともに薄れてくるが、１週間以上たっても完全に透明になることはなく、様々な大きさの有機微粒子が生成したものといえる。このような微粒子化現象は、ホーン型、カップホーン型の両方の装置で同様に観測された。そこで条件を統一するため、以下に示す実験はすべてホーン型の装置を用いて行っている。参考のために実験室で通常使われている小型の超音波洗浄機で試したところ、すこしは濁った液が得られるものの、その効率はここで用いた強力超音波発生器の数十分の一程度であると思われ、ここで用いたような強力超音波発生装置の使用が重要である。

用いた試料は、アントラセン、ペリレン、テトラセン、スチルベン、銅フタロシアニン（図３に分子構造）であり、どの分子においても程度の差はあるものの、微粒子化が観測された。つまり、本手法は対象物に強く依存しない微粒子化の手法といえる。超音波の照射によって、すべての結晶が微粒子化するわけではないので、超音波照射後、数十分待ち、大きな結晶粒子が沈殿した後に、濁った上澄み液を採取し、場合によっては遠心分離器に

かけてさらに上澄みを得た。

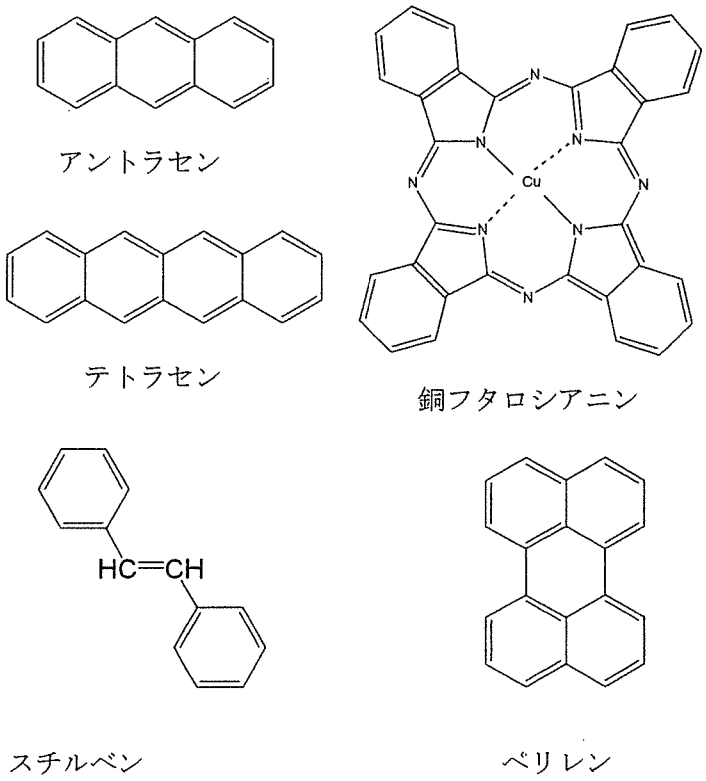


図３　使用した分子の構造式

生成した微粒子のサイズと分布について、走査型電子顕微鏡(SEM)と動的光散乱法を用いて検討した。図４にペリレンについてのSEM写真を示す。

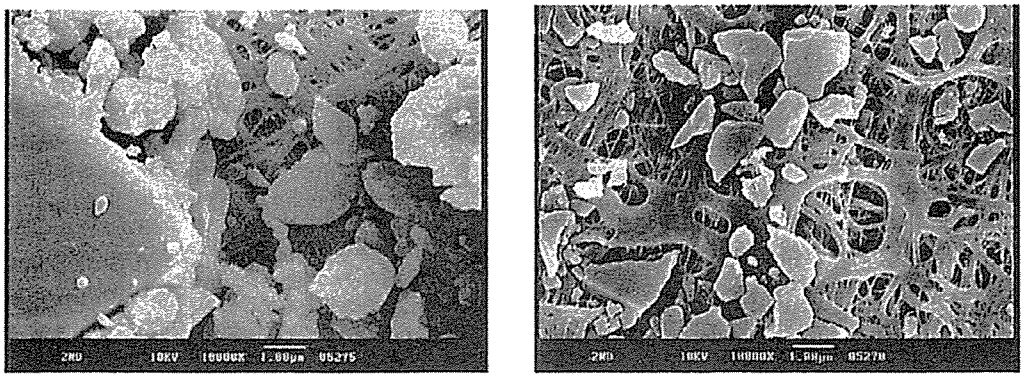
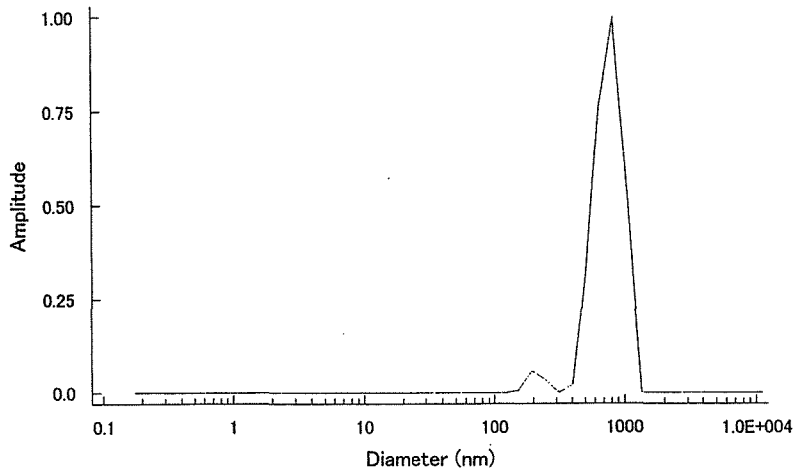


図４　ペリレンSEM像：照射前　　照射後

図４から明らかなように、超音波の照射によって大きな結晶はなくなり、微粒子が多くなっていることがわかる。微粒子の大きさの分布は数マイクロメーターから数十ナノメーターまであるようにみえる。

粒径分布の一例として、アントラセンにおいて、動的光散乱の測定を行った結果を図５に示す。



動的光散乱法による粒径分布：アントラセン（上澄み）

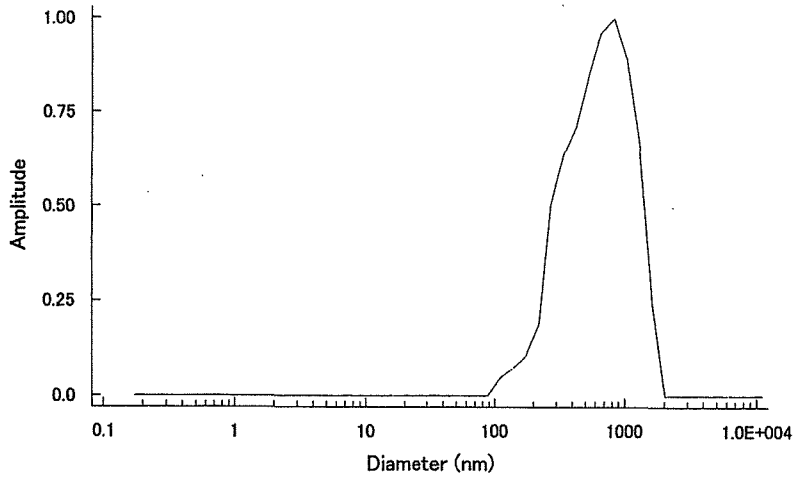


図５　動的光散乱法による粒径分布：アントラセン（遠心分離後の上澄み）

図５から明らかなように、超音波照射で生成する微粒子は平均粒径が 500-700nm 程度であり、100 ナノメーター程度の微粒子も混入していることがわかる。遠心分離（ここでは 2000rpm で７分間）した後の上澄みをみると、粒径分布は小さなほうに移動しており、遠心分離法によって小さな粒子を取り出すことができる可能性を示している。また、メンブレンフィルター等でのろ過を試みたが、フィルターへの吸着が起こり、成功していない。フィルターの材質などの絵検討が必要であると考えている。

経験的なことではあるが、試料として用いる有機結晶の量が多いほど効率よく微粒子化が進むようである。これは微粒子同士の衝突が微粒子化の促進のために重要な寄与をしているためと考え、ガラスビーズ（粒径 100 マイクロメーター）を混入させて超音波の照射を行った。その結果、ガラスビーズの添加によって微粒子化の効率は上がる感触を得たが、同時にガラスビーズの粉砕も起こっていた。ビーズの材質の検討が必要であると思っている。

２－２　蛍光測定

作製した微粒子の光学的特性を調べるために蛍光スペクトルと蛍光寿命の測定を行った。まず、アントラセンについて測定を行った。アントラセン結晶の蛍光寿命は結晶の純度に非常に敏感である。これは光によって生成したアントラセンの励起状態が励起子として結晶中を動き回り、結晶中に極微量に存在する不純物にとらえられてしまうためである。アントラセン結晶では、注意深くゾーンメルティング法で精製することで、蛍光測定において不純物の効果を事実上無視できるレベルまで下げることができる。このように精製したアントラセン結晶を水に入れ、強力超音波を照射することで、超高純度のアントラセン微粒子が作製できる。

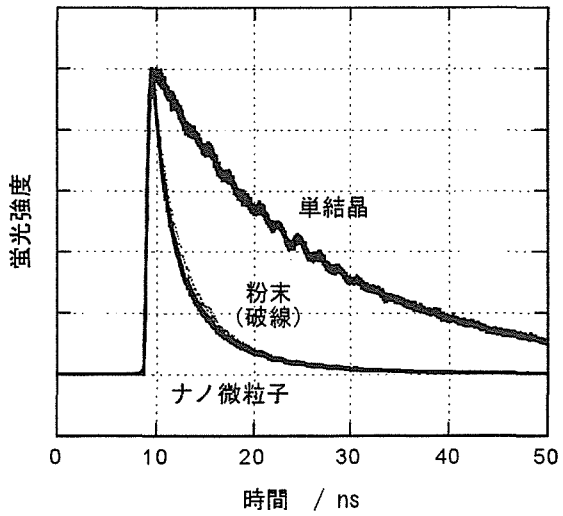


図６　アントラセンの蛍光減衰曲線

図６はアントラセン単結晶、粉末結晶、水中のナノ微粒子における蛍光の減衰曲線である。アントラセン結晶の蛍光寿命は結晶の形態に強く依存することが知られており、これ

は蛍光の再吸収の効果として理解されている。つまり、単結晶のように、光の散乱が少ない場合、試料結晶表面で反射が起こり、結晶から蛍光が出にくくなる。この間に再び蛍光が結晶に吸収され、再び発光するということを繰り返すのである。このため、再吸収が起こると蛍光スペクトルの短波長側が弱くなり、また蛍光寿命が長くなる。図６に見られているように、単結晶を粉末にしたときの寿命の違いは、この効果を反映しているものと考えることができる。ナノ微粒子では蛍光の減衰は粉末と同程度であり、微結晶化によって励起状態のトラップとなるような不純物や欠陥の導入が起こっていないことを示している。つまり、出発物質の高い純度が保たれていることを示している。また、粉末と同様な減衰を示すということは、いいかえると、ナノ微粒子にすることで蛍光測定における再吸収の効果を軽減、もしくは除外することが可能になるということである。

ナノ微粒子化によって、表面の改質が生じる可能性がある。ペリレンにおいて、超音波によってナノ微粒子化することで蛍光スペクトルが大きく変化することを見いだした。これは再沈法やガス中蒸発法で得られた微粒子でも観測されており、ペリレンナノ微粒子に共通する性質のようである。図７にペリレン微粒子の時間分解蛍光スペクトルを示す。時間初期では短波長側に構造を持ったスペクトルが観測され、寿命約 5ns で減衰し、長波長側にブロードに広がるスペクトルが残り、ペリレン結晶のものとよく対応したものになる。つまり、時間初期に見える蛍光は微粒子特有のものであると考えることができる。ペリレンの結晶では蛍光は分子２つが会合した状態（エキシマー）から放出されることが知られている。ナノ微粒子で得られた短波長側のスペクトルは溶液中の分子に構造が似ているものの、非常にブロードであり、結晶表面上で形成されるモノマーユニットを持つシェルからの発光であると考えているが、詳細はまだ不明である。

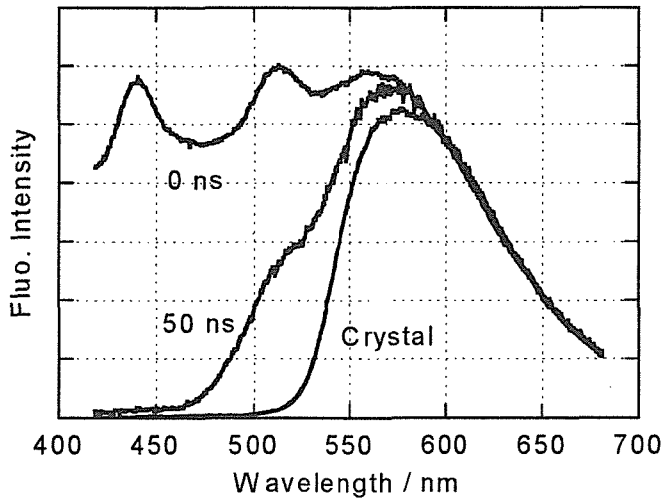


図７　ペリレンナノ微粒子と結晶の時間分解蛍光スペクトル

２－３　結晶多形の維持

常温常圧のペリレン結晶には二つの結晶形が発現することが知られている。これらはα型とβ型とされ、上述のようにエキシマーを作るものがα型であり、作らないものがβ型と言われている。図８にα型ペリレンとβ型ペリレンの蛍光スペクトルを示す。また、参考のために溶液中のペリレン分子のスペクトルも示す。ここで注意が必要なことは、β型は溶液中の分子に似たモノマー発光を示すわけではなく、分子間相互作用により溶液中の分子とはかなり異なる特徴的な発光スペクトルを示すということである。つまり２－２で観測された発光は、モノマー発光であり、β型の結晶からの発光ではないのである。

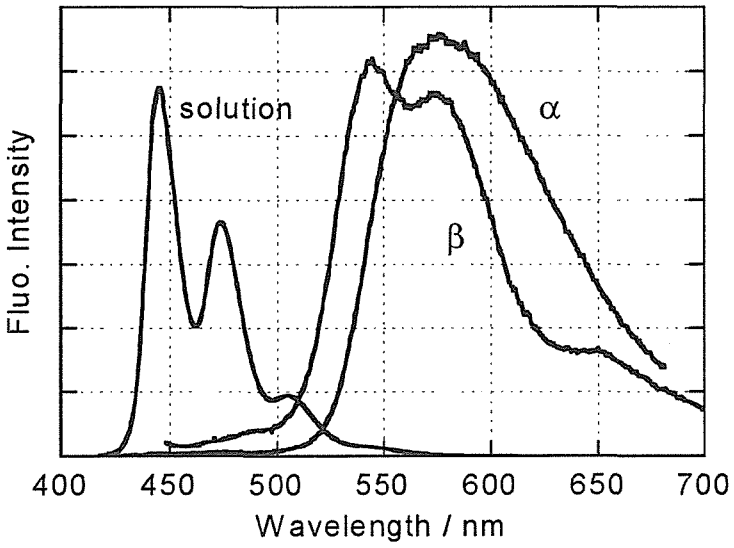


図８　α型とβ型ペリレン結晶の蛍光スペクトル

通常ペリレンを結晶化すると、α型の結晶のみ得られる。特殊な条件下で結晶成長を行うことでβが得られる。ここではトルエン溶液を非常にゆっくり蒸発させたときにβ型が半ば偶然得られたのでそれを用いて微粒子化の検討を行った。図９にβ型ペリレン結晶に超音波を照射して得られた微粒子の蛍光スペクトルを示す。また、時間初期のα型のペリレン微粒子のスペクトルも示す。β型微結晶ではα型微結晶にみられた時間初期のモノマー的な発光は観測されておらず、この発光はα型結晶に特有の現象であるように思える。

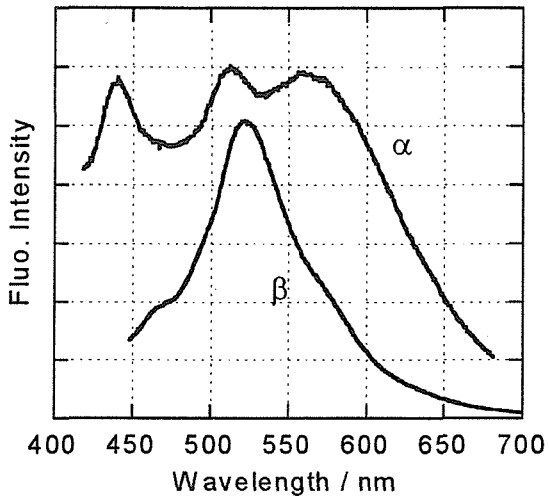


図９　α型とβ型のペリレン微粒子の発光スペクトル

得られたナノ微粒子の蛍光スペクトルは、結晶のものよりも短波長側が強くなっている。これは再吸収の効果によるものと考えることができる。そのように見てみると、超音波微粒子化によってβ型ペリレンの結晶構造は維持されていることがわかる。つまり出発物質の結晶多形を制御することができれば、多形を保ったままの微粒子を作ることができるということである。これはガス中蒸発法などの他の手法では困難なことである。つまり、他の手法では一度結晶をバラバラにしてしまうため、出発物質の結晶形が必ずしも保たれないという問題点がある。

２－５　機能化の試み

ここで検討した方法をさらに展開し、新しい微粒子をデザインするためにいくつかの試みを行った。必ずしも充分に成功しているものばかりではないが、このような試みは次のステップに重要であると考えている。

２－５－１　結晶多形の制御

フタロシアニンは光電変換材料などに応用される機能性有機材料のひとつである。興味深いことにその機能は結晶構造に強く依存することが知られている。また、結晶構造が、粉砕や摩擦、溶媒蒸気への暴露など化学的な外的条件に強く依存することも興味深い。そこでフタロシアニン結晶の微粒子化の過程において、超音波照射によって結晶構造が変化するかどうか検討した。

図９に銅フタロシアニンの吸収スペクトルを示す。溶液では 690nm に鋭い吸収が見られる。市販されている銅フタロシアニンには微粒子が混在しているため、粉末をアセトンに分散させるだけで色のついた液体が得られる。吸収を測定したところ、610nm と 700nm に二つのピークを持つ吸収が得られた。これは結晶に特有なものであり、この二つのピークの強度比が結晶構造を反映していると言われている。この分散液に強力超音波を照射し、その後の吸収スペクトルを測定したところ（図10破線)、700nm の吸収が相対的に小さくなっていた。これは超音波照射によって微粒子同士が衝突し、メカノケミカルな効果によって結晶形が変化したものと考えている。

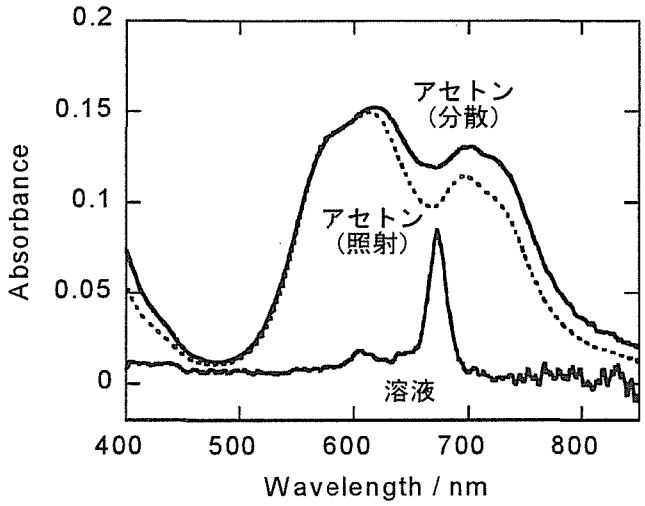


図 10 銅フタロシアニンの吸収スペクトル

２－５－２　複合微粒子の作製

微粒子を他の分子でコートした複合微粒子の作製を試みた。ひとつの方法は二つの種類の結晶を水に入れ、同時に超音波照射を行い、粒子同士の衝突によってお互いの分子の移動を起こさせるというアイデアである。簡単に言えば、分子の“なすりつけ”である。

アントラセン結晶は 420nm 付近に、またテトラセン結晶は 530nm 付近に蛍光のピークを持つ。また、アントラセン結晶にテトラセン分子をドープさせた研究から、アントラセン結晶中のテトラセン分子の発光スペクトルはテトラセン結晶の発光スペクトルとは異なり、490nm, 530nm 付近にピークを持つことがわかっている。このことからテトラセン分子がアン

トラセン微結晶の表面になすりつけられれば、テトラセン分子の蛍光が観測されるはずである。表面は分子数が少なくバルク結晶の蛍光に埋もれてしまうことも考えられるが、アントラセンからテトラセンへは励起エネルギー移動が効率よく起こることが知られており、この増感蛍光効果によってテトラセン分子の蛍光の観測が可能になると考えた。図１１にアントラセンとテトラセンの混合系に強力超音波を照射した後の蛍光スペクトルを示す。時間初期(0ns)にはアントラセン結晶とテトラセン結晶の発光スペクトルのみが観測されているが、遅い時間領域(20ns)のスペクトルにはテトラセン結晶とは異なったテトラセン分子と帰属できる発光スペクトルが得られている。このことから超音波照射によって、微粒子同士の衝突が誘起され、テトラセン分子がアントラセン微粒子へ若干量なすりつけられたものと考えられる。

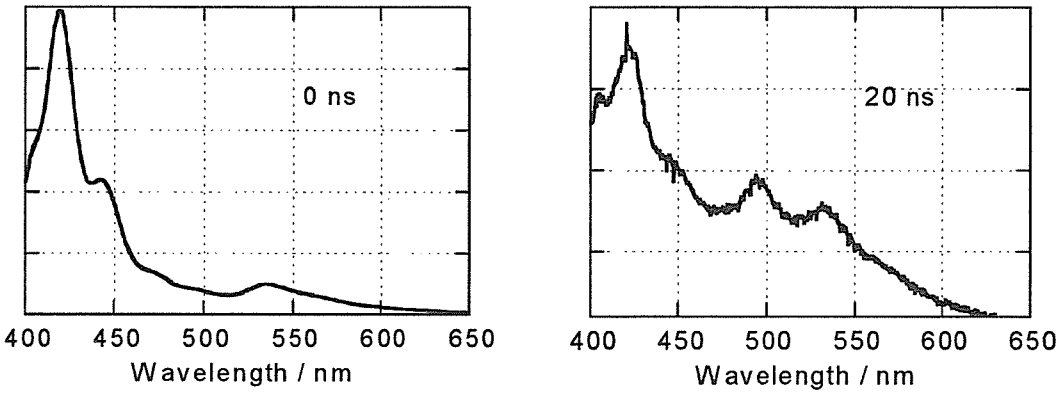


図１１　アントラセンとテトラセンの混合系の蛍光スペクトル

３．まとめ

これまでの研究で、強力超音波を照射することで、簡単に水に沈まない程度には小さい有機微粒子を作製することができることがわかった。この方法はどんな有機結晶にも応用できる特徴を持つため、有機コロイドの研究、結晶表面の研究などの試料を調製する方法として有力であると思われる。また、メカノケミカルな効果による表面改質の可能性があり、今後の工夫により実現できるものと考えている。さらに溶液中の分子の吸着が表面での光化学反応による改質なども考えられ、機能性有機微粒子の作成法としてこれからさらなる展開がすすめられると考えている。

JP0450305

14. 光子を用いた宇宙年齢の測定

日本原子力研究所　関西研究所　光量子科学研究センター
静間　俊行、早川　岳人

1．研究目的

^{187}Rは４．４ｘ１０^{10}年の半減期で、^{187}Osへベータ崩壊する。この半減期は、宇宙年齢（約１．３７ｘ１０^{10}年）や、太陽系の年齢（約４．５ｘ１０^{9}年）と同程度であるため、恒星内の元素合成過程で生成された^{187}Reと^{187}Osの組成量がわかれば、元素合成時の年代を推定できることが知られている[1]。これまで、^{187}Reは純粋なr-processのみで合成されると考えられていたが、図１に太線で示しているように、以下のようなs-processからの寄与が存在する。

I. ^{184}W(n,γ)^{185}W(n,γ)^{186}W(n,γ)^{187}W(β-decay)^{187}Re
II. ^{185}Re(n,γ)^{186}Re(n,γ)^{187}Re （^{186}Re基底状態を経由するパス）
III. ^{185}Re(n,γ)^{186m}Re(n,γ)^{187}Re （^{186}Re核異性体を経由するパス）

これらのs-processパスは、^{187}Osと^{187}Reの生成量に寄与するため、^{187}Osと^{187}Reの初期量を正確に見積もるためには、上記の反応断面積データが必要となる。しかし、^{185}Re(n,γ)^{186m}Reについては、信頼できる実験データが存在しない。また、^{185}W(n,γ)^{186}W、^{186}Re(n,γ)^{187}Re、^{186m}Re(n,γ)^{187}Re反応については、中性子照射の際、標的核となる^{185}W、^{186}Re、^{186m}Reが放射性核種のため、これらを標的核として用いることは非常に困難である。そこで、上記反応の逆反応である光核反応(γ,n)を用いて、中性子捕獲反応の断面積の定量を行う。本研究では、特に、^{186}Re経由での中性子捕獲反応に着眼し、その逆反応過程である^{187}Re(γ,n)^{186}Re、^{187}Re(γ,n)^{186m}Reの反応断面積測定を行う。

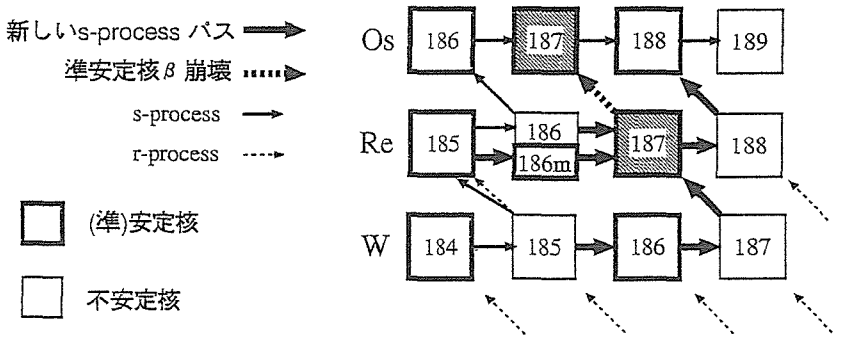


図１．^{187}Reと^{187}Os近傍核の恒星内での元素合成パス。

2．研究内容

鉄よりも重い元素に対する恒星内元素合成過程は、超新星爆発において急激に中性子捕獲反応が起きる過程（r-process）と、Asymptotic Giant Branch（AGB）星でゆっくりと中性子捕獲反応が起きる過程（s-process）から成る。s-processの反応速度は、一般的に、ベータ崩壊よりも遅いため、s-processはベータ崩壊に対して安定な線に沿って進んで行く。しかしながら、中性

子捕獲とベータ崩壊が競合する場合（図１では、^{185}W と ^{186}Re）、ベータ不安定核に対しても中性子捕獲反応が重要になる。このような核種は、中性子捕獲とベータ崩壊の分岐点に位置することから、Branching point nucleus (分岐点核)と呼ばれており、s-process の組成量を正確に知るためには、分岐点核に対する中性子捕獲断面積データが必要となる。しかしながら、分岐点核は、ベータ崩壊に対して不安定であり、一般的に、標的核として用いることが困難なため、このような核に対する中性子捕獲の反応断面積測定は、ほとんどの場合行われていない。本研究で着目している ^{186}Re に対しても、これまで、中性子捕獲に対する反応断面積は測定されていない。そこで、本研究では、逆反応過程である光吸収中性子放出反応を用いて、中性子捕獲断面積を求める。

光核反応 ^{187}Re(γ,n)^{186}Re、および、^{187}Re(γ,n)^{186m}Re の断面積測定では、入射ガンマ線ビームとして、産業技術総合研究所において利用可能なレーザー逆コンプトンガンマ線[2]を用いる。図２に、その発生装置の概念図を示す。電子蓄積リング、テラス(TERAS)では、エネルギー200～800MeV、電流値 400～600mA の電子ビームを蓄積できる。衝突点において電子ビームとレーザービームが相互作用し、相対論的コンプトン散乱により、MeV 領域のガンマ線が発生する。生成ガンマ線のエネルギーEγは、電子ビームとレーザービームが正面衝突した場合、

$$E\gamma = 4\gamma^2 E_p \qquad (1)$$

となる。ただし、γ≈電子ビームエネルギー(MeV)/0.511、E_p はレーザーの光子エネルギーである。したがって、Nd:YLF レーザー（波長 1054μm）の２倍高調波を用いた場合、1.4～22MeV の光子エネルギーをもつガンマ線ビームを得ることができる。産業技術総合研究所のレーザー逆コンプトンガンマ線ビームの特徴は、光子エネルギーを比較的簡単に変更でき、準単色で、ほぼ 100%の直線偏向をもつことである。ガンマ線ビーム強度は、蓄積リングへの電子ビーム入射直後で、毎秒 10^5 個程度で、約８時間の電子ビームの寿命にしたがって減衰する。

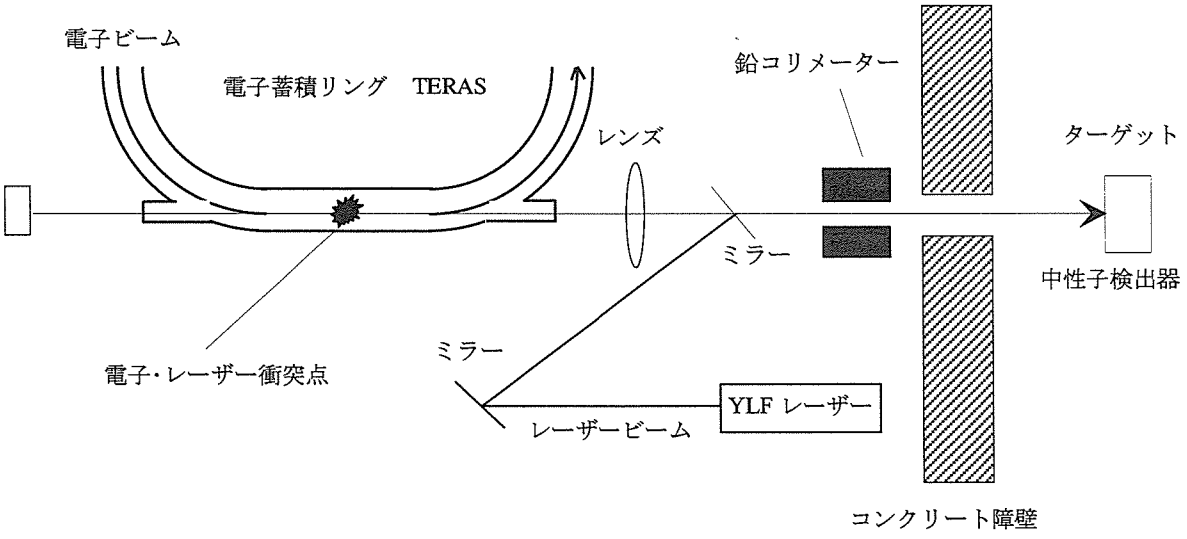


図２．レーザー逆コンプトン散乱ガンマ線発生装置の概念図。

光核反応後、即座に放出される中性子を計測することによって、$^{187}Re(\gamma,n)^{186}Re$ と $^{187}Re(\gamma,n)^{186m}Re$ の全反応断面積を測定する。本研究では、甲南大学で開発された中性子検出器を使用する[3]。この検出器には、８本の BF_3 比例計数管が、４本づつ、それぞれ、中心（ターゲット位置）から１１ｃｍと１３ｃｍの距離にリング状に配置されており、全体がポリエチレンで覆われている。放出された速中性子を、ポリエチレン中で減速させ、熱中性子に変換後、BF_3 比例計数管で検出する。これにより、BF_3 比例計数管での中性子検出効率を上げることが可能となる。図３に中性子検出器の効率の測定値とモンテカルロシミュレーション MCNP を用いた計算値との比較を示している。

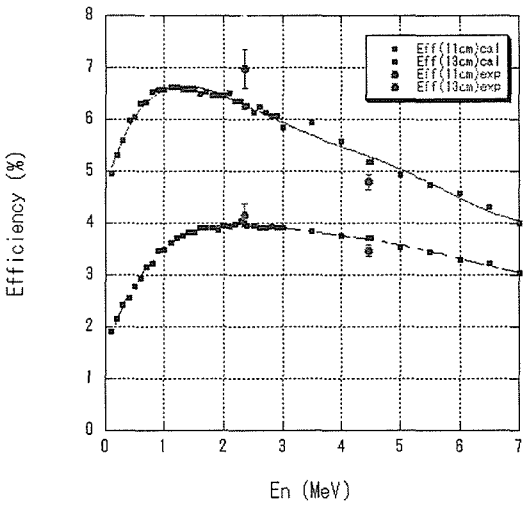


図３．中性子検出器の検出効率。

電子蓄積リングでは、周回電子ビームの制動放射により、連続エネルギースペクトル光が放出される。レーザー逆コンプトンガンマ線を用いた実験では、この制動放射光がターゲット核と光核反応を起こし、バックグラウンド計数を形成する。そこで、Ｑスイッチ法によりレーザービームをパルス化し、中性子検出との時間相関を取ることにより、バックグラウンド計数の見積もりを行う。

上述の測定では、$^{187}Re(\gamma,n)^{186}Re$ と $^{187}Re(\gamma,n)^{186m}Re$ 反応を区別することができず、両断面積を足し合わせた量(σ_{TOT})が得られる。そこで、レーザー逆コンプトンガンマ線の照射後、すぐに、^{186}Re 基底状態からの崩壊ガンマ線を測定することにより、$^{187}Re(\gamma,n)^{186}Re$ 反応の断面積(σ_g)を測定する。したがって、σ_{TOT} と σ_g から、$^{187}Re(\gamma,n)^{186m}Re$ の反応断面積(σ_m)は、

$$\sigma_m=\sigma_{TOT}-\sigma_g \qquad (2)$$

として得ることができる。図４に、^{186}Re の崩壊様式を示している。基底状態は、スピン・パリティ 1^- をもち、９０．６時間の半減期で娘核 ^{186}W（β^+/EC decay）、^{186}Os(β^- decay)へ崩壊する。一方、^{186}Re 核異性体は、スピン・パリティ（8^+）をもち、半減期２ｘ１０^{5}年で ^{186}Re の基底状態へ崩壊する。^{186}Re 核異性体は、非常に長い半減期をもつため、基底状態からの崩壊ガンマ線の測定へ影響を及ぼさない。^{186}Re 基底状態のベー

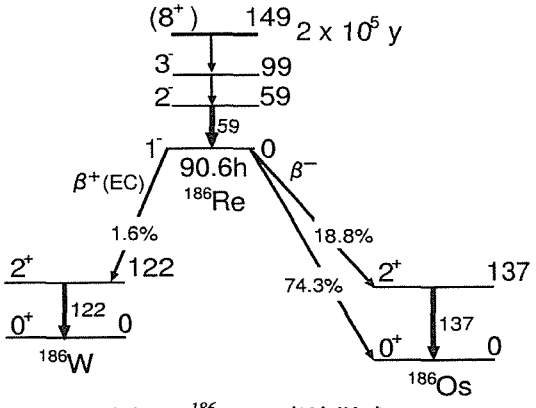


図４．^{186}Re の崩壊様式。

タ崩壊においては、^{186}W のスピン・パリティ2^+、励起エネルギー１２２keV の状態が１．６%、^{186}Os の基底状態（スピン・パリティ0^+）が７４．３%、スピン・パリティ2^+、励起エネルギー１３７keV の状態が１８．８%の分岐で生成される。その際、^{186}W では１２２keV のガンマ線、^{186}Os では１３７keV のガンマ線が放出される。^{186}Re の崩壊におけるそれぞれのガンマ線の相対強度は、内部転換係数１．８３（^{186}W、１２２keV）、１．２９（^{186}Os、１３７keV）を考慮すると、０．５７%（^{186}W、１２２keV）、８．２%（^{186}Os、１３７keV）となり、^{186}Os のスピン・パリティ2^+状態から基底状態への崩壊ガンマ線（１３７keV）の計測が、最も効率が良いと考えられる。

本研究では、光核反応 A(γ,n)B の断面積から中性子捕獲反応 B(n,γ)A の断面積を求める。一般的に、A(a,b)B 反応と B(b,a)A 反応の断面積σ_{AB}、σ_{BA}の関係は、個別釣合の原理から、

$$\frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{BA}} = \frac{p_b^2}{p_a^2}\frac{(2I_B+1)(2I_b+1)}{(2I_A+1)(2I_a+1)} \tag{3}$$

と求めることができる。ここで、P は運動量、Iは角運動量である。しかしながら、実験室系の反応では、光核反応 A(γ,n)B と中性子捕獲反応 B(n,γ)A は、完全な逆反応の関係ではない。光核反応 A(γ,n)B では、A 核の基底状態から B 核の励起状態が生成される。一方、中性子捕獲反応 B(n,γ)A では、B 核の基底状態から A 核の励起状態が生成される。そこで、実際の解析では、光核反応と中性子捕獲反応のモデル計算を行い、得られた実験値を再現するようにパラメータを決め、逆反応過程の断面積を求める。

中性子捕獲反応 ^{185}Re(n,γ)^{186m}Re の断面積測定は、原研 JRR-４の熱中性子を用いて行う。JRR-４の最大熱出力は、３．５MW で、最大熱中性子束５．３ｘ１０^{13}／ｓ／ｃｍ^{2}である。簡易照射筒施設 D パイプ（最大熱中性子束４．３ｘ１０^{13}／ｓ／ｃｍ^2）に Re 試料を配置し、熱中性子の照射を行う。天然に存在する Re 元素には、^{185}Re が３７．４%、^{187}Re が６２．６%含まれている。したがって、中性子照射では、^{185}Re、^{187}Re の両元素に対する中性子捕獲反応が起きる。^{185}Re に対しては、^{186}Re 基底状態と核異性体が生成される。一方、^{187}Re に対しては、^{188}Re が生成される。本研究で測定するのは、^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲反応断面積であり、^{186}Re 核異性体の半減期が、２ｘ１０^{5}年と長く、一方、^{186}Re 基底状態（半減期９０時間）と ^{188}Re(半減期１７時間)の半減期が比較的短いため、一定期間（数ヶ月程度）原子炉のプールに保管し、^{186}Re と ^{188}Re の基底状態の放射能を軽減させる。その後、照射試料を原子炉より取り出し、^{186}Re 核異性体からの崩壊ガンマ線をゲルマニウム検出器を用いて測定する。図４に示しているように、^{186}Re 核異性体は、２ｘ１０^{5}年の半減期で ^{186}Re の基底状態へガンマ遷移する。これらの遷移は、エネルギーが低く、大きな内部転換係数をもち、ガンマ線遷移確率は小さくなる。したがって、このようなガンマ線をゲルマニウム検出器で測定することは困難である。そこで、前述と同様に、基底状態のベータ崩壊の後に放出される、^{186}Os のスピン・パリティ2^+状態から基底状態への崩壊ガンマ線（１３７keV）を測定する。

中性子捕獲反応の断面積を求めるためには、照射した熱中性子の個数を正確に知る必要があ

る。そこで、Re 試料と同時に、Al-Co 試料に中性子照射を行う。Al-Co 試料は、あらかじめ、^{59}Co の含有量がわかっており、中性子捕獲反応により生成された ^{60}Co の放射能の強度から、入射中性子数を定量できる。

３．研究結果

原研 JRR-４を用いて熱中性子の照射実験を行った。簡易照射筒施設 D パイプに、天然 Re 試料を２枚（４３．８ｍｇと５８．１ｍｇ）、および、中性子フラックス校正用に、Al-Co ワイヤーを２本（１．７４ｍｇと４．５８ｍｇ）配置し、熱中性子の照射を行った。この実験では、目的としている ^{186}Re 核異性体の以外に、^{186}Re 基底状態（半減期９０．６時間）、^{188}Re 基底状態（半減期１７時間）の放射性核種が生成される。そこで、これらの放射能を減衰させ、^{186}Re 核異性体からの崩壊ガンマ線を低バックグラウンドで測定するために、４ヶ月間、JRR-４のプール中で保管した。その後、原子炉より取り出し、JRR-４共同利用施設内の開封フードにおいて、Re 試料と Al-Co ワイヤーの密封処理を行った。

次に、JRR-４共同利用施設内のゲルマニウム検出器を用いてガンマ線の測定を行った。図５

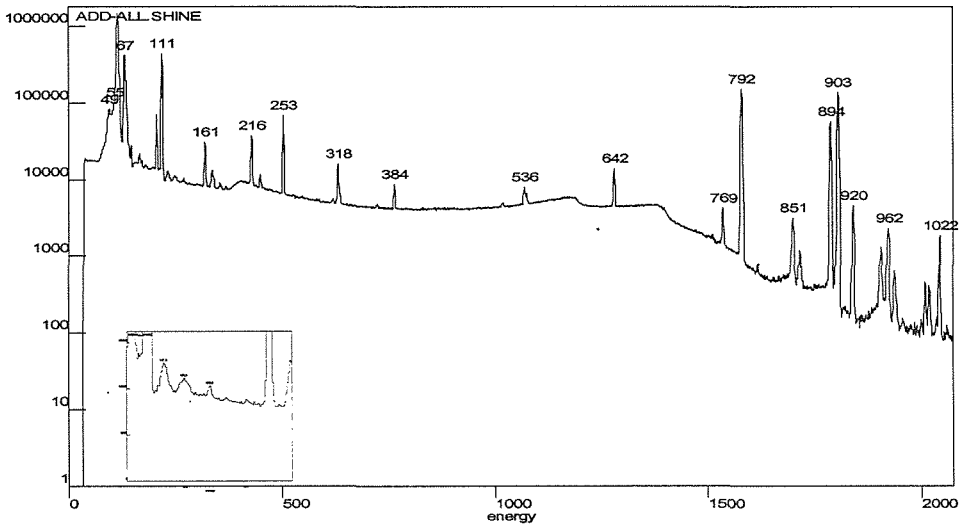


図５．Re 試料からの放出されたガンマ線のエネルギースペクトル。

に、Re 照射試料から放出されたガンマ線のエネルギースペクトルを示している。^{186}Re 核異性体の崩壊に伴って放出される ^{186}Os の１３７keV のガンマ線が確認できる（図５の左下パネル）。その他、強く現れているガンマ線は、^{184}Re のベータ崩壊に伴うガンマ線である。^{184}Re は、速中性子による ^{185}Re(n,2n)反応により生成されたものと考えられる。^{184}Re は、基底状態の半減期が３８日であり、励起エネルギー１８８keV に、１６９日の半減期をもつ核異性体が存在する。基底状態、核異性体ともにベータ崩壊し、ガンマ線を放出する。したがって、これらのガンマ線の崩壊曲線を求めることにより、実験データの分析方法のチェックを行うことができる。

中性子フラックスの校正を行うために、Al-Co 試料のガンマ線エネルギースペクトルの解析

を行った。^{59}Co(n,γ)反応により生成された^{60}Coのベータ崩壊に伴い放出される２本のガンマ線（１１７３、１３３３keV）のピーク面積を求め、^{60}Co標準線源のエネルギースペクトルと比較することにより、以下の式を用いて、中性子フラックスの見積もりを行った。

$$\Phi = \frac{N_0}{\sigma N_t \Delta T} \tag{4}$$

ここで、σは^{59}Coの中性子捕獲断面積(３７．１８b)、N_tは^{59}Coの個数、ΔTは中性子照射時間（６時間）である。また、N_0は照射後すぐの^{60}Coの個数で、

$$N_0 = \frac{N_\gamma}{B_R \varepsilon} \frac{1}{\lambda \Delta t} e^{\lambda T} \tag{5}$$

と表すことができる。ただし、N_γは^{60}Coの崩壊ガンマ線（１１７３、１３３３keV）の計測数、B_Rはその分岐比、εはゲルマニウム検出器の検出効率、λは^{60}Coの崩壊定数、Tは中性子照射後からの経過時間である。上記２式を用いて、中性子フラックスとして、３．５０（２５）ｘ１０^{13}個／ｓ／ｃｍ^{2}を得た。ここでの誤差は、主に、^{60}Co標準線源の強度誤差とゲルマニウム検出器の検出効率からきている。また、実際の中性子ビームには、速中性子も含まれているが、ここでは、すべて熱中性子によるものと仮定して中性子数の見積もりを行った。このようにして得られた中性子フラックスを用いて、^{185}Reから^{186}Re核異性体への中性子捕獲断面積を求める。

図４に示すように、^{186}Re核異性体は、２ｘ１０^{5}年の半減期で、ガンマ線を放出し、基底状態へ遷移する。その後、９０．６日の半減期で、^{186}Osのスピン・パリティ2^+状態へベータ崩壊（分岐比：１８．８%）し、１３７keVのガンマ線を放出する。したがって、^{186}Re核異性体からの１３７keVのガンマ線の生成率は、^{186}Re基底状態を経由する連続した放射性崩壊として取り扱う必要がある。今、核種A（個数N_A、崩壊定数λ_A）が崩壊して核種B（個数N_B、崩壊定数λ_B）になり、連続して核種Bが崩壊し核種C（個数N_C）になる場合、それぞれの状態の崩壊率は下記のようになる。

$$\frac{dN_A}{dt} = -\lambda_A N_A \tag{6}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -\lambda_B N_B + \lambda_A N_A \tag{7}$$

$$\frac{dN_C}{dt} = \lambda_B N_B \tag{8}$$

核種Aの初期量をN_0として、この連立微分方程式を解くと、

$$N_A(t) = N_0 e^{-\lambda_A t} \tag{9}$$

$$N_B(t) = \frac{\lambda_A N_0}{\lambda_B - \lambda_A}(e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) \tag{10}$$

$$N_C(t) = N_0(\frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A} e^{-\lambda_A t} + \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} e^{-\lambda_B t}) \tag{11}$$

となる。ここで、時刻 t は、中性子照射後からの経過時間である。^{186}Re の場合、$\lambda_B >> 1/t >> \lambda_A$ となるので、(10)式は、

$$N_B(t) \cong N_0 \frac{\lambda_A}{\lambda_B} \tag{12}$$

と一定になる。したがって、(8)式より、核種 C の生成率は、

$$\frac{dN_C}{dt} = N_0 \lambda_A \tag{13}$$

となり、核種 C の生成率も一定の値となる。したがって、核種 A、B の連続崩壊による、時間 Δt（計測時間）の間の核種 C の生成個数は、

$$N = N_0 \lambda_A \Delta t \tag{14}$$

となる。１３７keV のガンマ線に対するゲルマニウム検出器の検出効率をε、^{186}Os のスピン・パリティ 2^+状態へのベータ崩壊分岐比を B_R、１３７keV の内部転換係数をα、１３７keV ガンマ線の計測数を N_γとすると、

$$N_\gamma = \frac{\varepsilon B_R}{1+\alpha} N = \frac{\varepsilon B_R}{1+\alpha} N_0 \lambda_A \Delta t \tag{15}$$

一方、中性子照射による ^{186}Re 核異性体の生成数は、

$$N_0 = \sigma_m \Phi N_{Re} \Delta T \tag{16}$$

と書ける。ここで、σ_m は ^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲断面積、Φは照射中性子フラックス、N_{Re} は ^{185}Re の個数、ΔT は中性子照射時間である。したがって、式(15)、(16)より、^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲断面積として、

$$\sigma_m = \frac{N_\gamma(1+\alpha)}{\varepsilon B_R}\frac{1}{\lambda_A \Delta t}\frac{1}{\Phi N_{\mathrm{Re}} \Delta T} \tag{17}$$

が得られる。

ゲルマニウム検出器の効率は、^{133}Ba、^{152}Eu 標準線源を用いて実測を行った。図６に、検出効率のデータをプロットしている。検出効率曲線は、次式の関数を用いて最小２乗法によるフィッティング[4]から求めた。

$$\varepsilon = \exp\{[(A+Bx+Cx^2)^{-G}+(D+Ex+Fx^2)^{-G}]^{-1/G}\}$$

$$x = \log(E_\gamma / E1),\ y = \log(E_\gamma / E2) \tag{18}$$

ただし、E1=１００keV、E2=１０００keV である。図６にフィッティング曲線、表１にパラメータをまとめている。

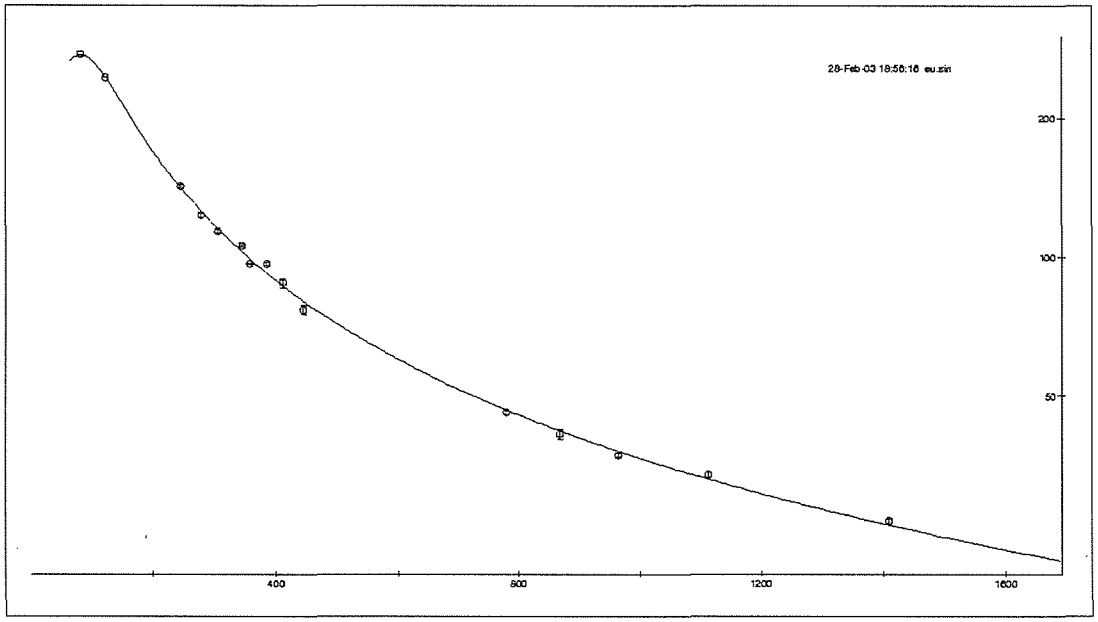


図６．ゲルマニウム検出器の効率。縦軸は検出効率／１０００、横軸はエネルギー。

表１．検出効率のフィッティングパラメータ

A	B	C	D	E	F	G
5.94	0.629	0	3.6	−0.983	−0.0166	15

式(17)に、それぞれの値を代入し、^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲断面積として、σ_m=０．６７(１４)ｂを得た。この値は、これまで知られている値（基底状態への中性子捕獲

断面積の約 0．3%≈0．3b）より2倍程度大きなものとなっている。図7に、原研核データベース(JAERI-JENDL-3.3)より得られた ^{185}Re から ^{186}Re 基底状態（実線）、^{185}Re から ^{186}Re 核異性体（点線）への中性子捕獲断面積の評価値を示している。^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲断面積の値は、統計模型を用いて評価されている。今回の実験で得られた中性子捕獲断面積は熱中性子エネルギーに対応するため、その値を再現するように評価値をシフトし（図7破線）、天体核反応において重要なエネルギー（kT=30keV）に対応する値として、σ_m(kT=30keV)=0．033bを得た。一方、^{185}Re から ^{186}Re 基底状態への中性子捕獲断面積は、kT=30keV で、1．55b[5]なので、^{186}Re 核異性体経由の ^{187}Re への s-process の寄与は、^{186}Re 基底状態経由に比べて小さいものと考えらる。

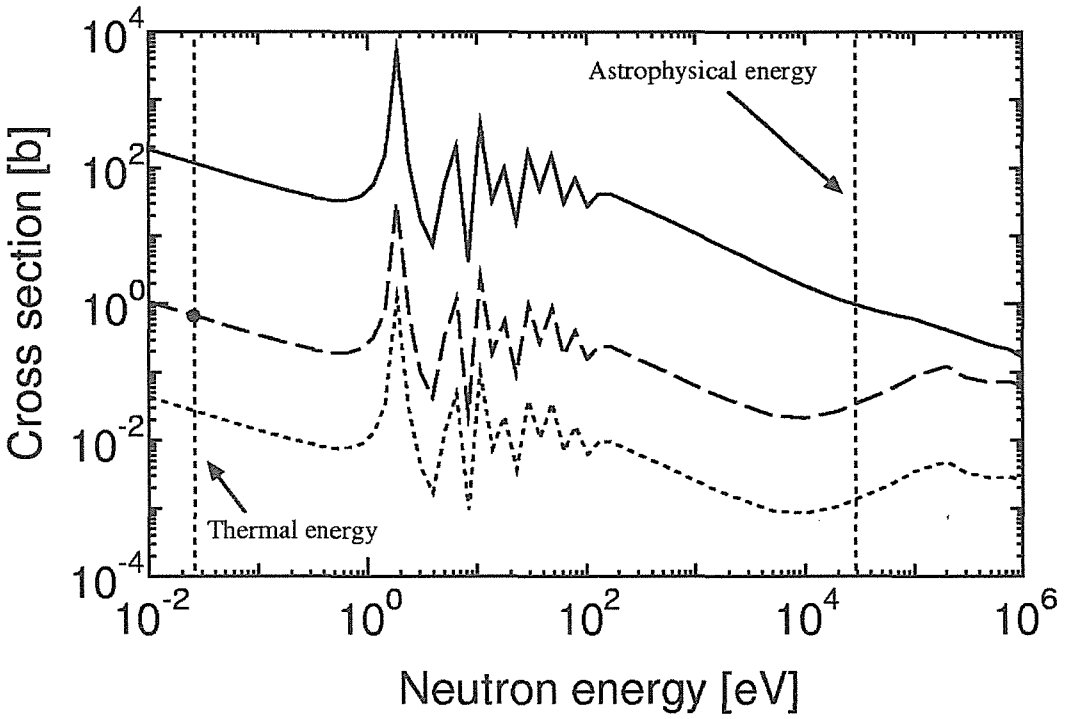


図7．JAERI-JENDL における ^{185}Re から ^{186}Re への中性子捕獲断面積の評価値。実線は基底状態への捕獲断面積、一方、点線は核異性体への捕獲断面積を示している。黒丸は今回得られてた実験値である。垂直の点線は、左が熱中性子エネルギー、右が天体核反応のおきる中性子エネルギーを示している。

s-process の分岐点である ^{185}W、^{186}Re では、中性子捕獲反応とベータ崩壊が競合する。完全に熱平衡状態にある中性子スペクトルは、Maxwell-Boltzmann 分布をしており、

$$\Phi = \sqrt{E_n}\exp(-E_n / kT) \tag{19}$$

と表すことができる。したがって、中性子捕獲断面積の平均値は、

$$\langle\sigma\rangle = \frac{\langle\sigma v\rangle}{v_T} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\int_0^\infty \sigma(E_n) E_n \exp(-E_n / kT) \mathrm{d}E_n}{\int_0^\infty E_n \exp(-E_n / kT) \mathrm{d}E_n} \tag{20}$$

となる。ここで、平均速度 $v_T = \sqrt{2kT/m}$ となる。したがって、中性子捕獲率は、$\lambda_n = n_n \langle\sigma\rangle v_T$ となる。通常、$\langle\sigma\rangle$ として、kT=３０keV の反応断面積を用いる。一方、ベータ崩壊率は、$\lambda_\beta = \ln 2 / t_{1/2}$ で表される。

r-process からの寄与による ^{187}Re の量を $N_r(^{187}Re)$、^{187}Re のベータ崩壊による ^{187}Os の量を $N_{rad}(^{187}Os)$ とすると、$N_r(^{187}Re)/N_{rad}(^{187}Os)$ 比は、^{187}Re のベータ崩壊率 λ_β(=1.64x10^{-11}/y)、^{187}Re の r-process による生成率 λ_r、および、r-process からの期間 Δ を用いて以下のように表すことができる[5]。

$$\frac{N_{rad}(^{187}\mathrm{Os})}{N_r(^{187}\mathrm{Re})} = \frac{(\lambda_\beta / \lambda_r)[1-\exp(-\lambda_r \Delta)] - [1-\exp(-\lambda_\beta \Delta)]}{\exp(-\lambda_r \Delta) - \exp(-\lambda_\beta \Delta)} \tag{21}$$

図８に、$N_{rad}(^{187}Os)/N_r(^{187}Re)$ 比と Δ の関係を示している。$N_r(^{187}Re)/N_{rad}(^{187}Os)$ 比を求める際、光核反応 ^{187}Re(γ,n)^{186}Re、^{187}Re(γ,n)^{186m}Re の断面積を用いる予定であったが、反応断面積の測定実験が行われていないため、文献[6]から、統計模型を用いて得られた計算値からの $N_r(^{187}Re)/N_{rad}(^{187}Os)$ 比を使用した。

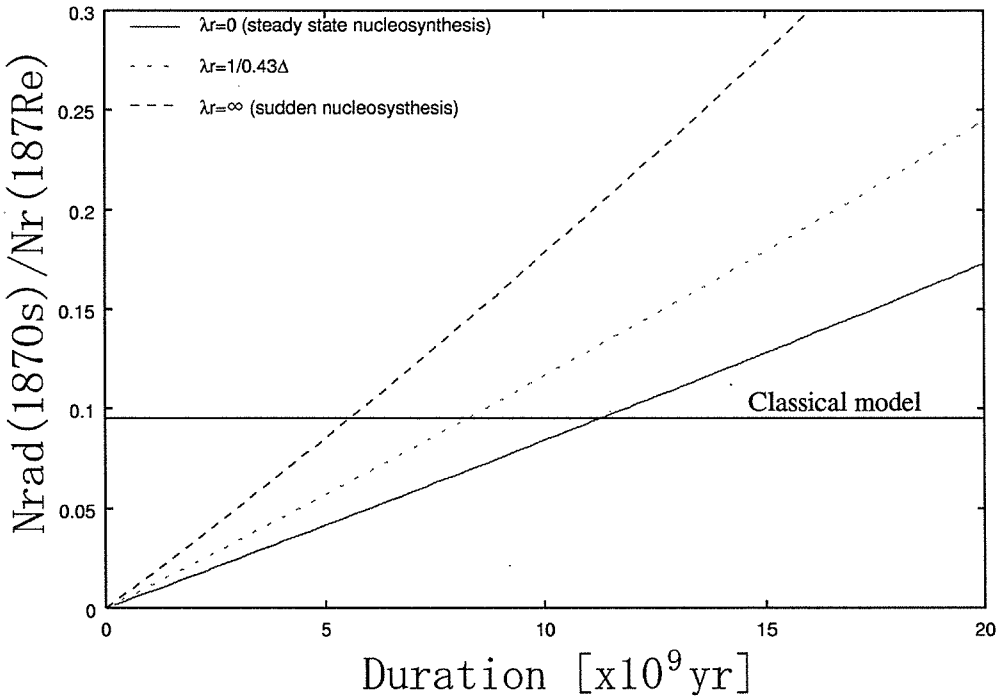


図８．$N_{rad}(^{187}Os)/N_r(^{187}Re)$ 比と r-process duration Δ の関係。

その結果、r-process duration として、Δ=１１．３ｘ１０^{9}年(λ_r=0)、Δ=８．４ｘ１０^{9}年(λ_r=1/0.43Δ)、Δ=５．５ｘ１０^{9}年(λ_r=∞)が得られる。これらの値は、いずれも、現在、宇宙年齢として知ら

れている１３．７ｘ１０^{9}年と矛盾しない。今回は、^{186}Re 分岐点における中性子捕獲断面積として、計算値を用いた。より精度良く r-process からの期間を決定するためには、分岐点核の中性子捕獲断面積を実験的に決め、$N_{rad}(^{187}Os)/N_r(^{187}Re)$比を求める必要がある。

４．まとめ

^{187}Re の半減期は、４．４ｘ１０^{10}年であり、宇宙年齢（１．３７ｘ１０^{10}年）と同程度の ^{187}Os オーダーのため、r-process の発生からの経過時間を推定できる。そのためには、^{187}Re と娘核 ^{187}Os の r-process による元素合成時の初期量を正確に知る必要がある。これまで、^{187}Re は r-process のみで合成されると考えられていたが、s-process からの寄与が存在する。本研究では、分岐点核 ^{185}W と ^{186}Re に関する中性子捕獲断面積を実験的に求め、^{187}Re と ^{187}Os への s-process の混ざりを推定する。^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲断面積測定は原研JRR-4を用いて行い、中性子捕獲断面積として、σ_n=０．６７（１４） b を得た。この値は、これまで知られている値（^{185}Re から ^{186}Re 基底状態の中性子断面積の約３％）に比べ、約２倍である。原研核データベース(JAERI-JENDL-3.3)より得られた ^{185}Re から ^{186}Re 基底状態、^{185}Re から ^{186}Re 核異性体への中性子捕獲断面積の評価値を用いて、天体核反応において重要なエネルギー(kT=３０keV) に対応する値として、σ_m(kT=３０keV)=０．０３３ｂを得た。一方、^{185}Re から ^{186}Re 基底状態への中性子捕獲断面積は、kT=３０keV で、１．５５ｂで、^{186}Re 核異性体への断面積の５０倍程度である。したがって、^{186}Re 核異性体経由での ^{187}Re への s-process の寄与は、少ないと思われる。一方、光核反応 ^{187}Re(γ,n)^{186}Re、^{187}Re(γ,n)^{186m}Re の断面積測定は、実験的には求められていないが、これまでの計算値を用いて$N_{rad}(^{187}Os)/N_r(^{187}Re)$比を決め、r-process からの期間の推定を行った。その結果、５．５～１１．３ｘ１０^{9}年が得られ、現在、知られている宇宙年齢１３．７ｘ１０^{9}年と矛盾しないことが解った。より精度良く r-process からの経過時間を決めるためには、分岐点核 ^{185}W、^{186}Re の中性子捕獲断面積を実験的に求める必要があり、逆反応過程である ^{186}W(γ,n)^{185}W、 ^{187}Re(γ,n)^{186}Re、^{187}Re(γ,n)^{186m}Re の反応断面積を決定する必要がある。

参考文献

[1] K.Yokoi *et al.*, Astron. Astrophys. 117 (1983) 65

[2] H.Ohgaki *et al.*, Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res. A 375 (1996) 602

[3] H.Utsunomiya *et al.*, Phys. Rev. C 67 (2003) 015807

[4] D.C.Radford, http://radware.phy.ornl.gov/info.html

[5] F.Kappeler *et al.*, Astrophys. J. 366 (1991) 605

[6] C.Arlandini *et al.*, Astrophys. J. 525 (1999) 886

JP0450306

15. ヌクレオチドの軟X線照射による損傷作用の化学的過程に関する研究

関西研究所光量子科学研究センター　　清水　雄一、荻原　徳男

1. 研究目的

X線、γ線などの放射線の生物への影響については、これまでは、主として放射線防護の観点から、細胞死あるいは個体死について多くの研究が行われてきた。近年、生物に低線量の放射線を予め照射しておくと、その後の高線量放射線に対して生物が抵抗性を示す現象（放射線ホルミシス効果）が指摘され、生物がわずかな量の放射線に対してどのような仕組みで応答しているのかなどについて、より初期的な、すなわちDNAのような分子レベルでの研究の一層の必要性が強く叫ばれている。

放射線によるDNAの損傷作用は物理および化学的な過程を経て細胞死に至る。これまでの研究によると、放射線の生物作用の 90%は化学的過程の関与する作用であり、励起・電離を伴う極初期の物理過程に続いて起こる。化学的な見地からのDNAの放射線損傷機序は放射線照射での水の励起による水和電子と水酸ラジカルの生成、水酸ラジカルの核酸塩基への付加によるラジカル付加体生成、その糖部分からの水素引き抜きによる糖部分での炭素ラジカル生成が鎖切断に至る主な過程であると説明されてきた。また、塩基放出による損傷作用も提案されている。このように、従来の放射線によるDNAの損傷は、分子レベルでは、放射線のエネルギーが、先ず、水に直接付与され、水から生成したラジカルがDNAに二次的に作用する間接作用によって起こる。また、ラジカルと塩基の反応は非選択的であり、すなわちどの塩基が反応するかは特定されず、損傷は炭素結合の切断反応を通して進行する。そして、いずれの損傷作用にも塩基の反応が関与する。

我々は放射線の一種であるX線、特に物質との相互作用が大きい軟X線の先端科学への有効利用法の開拓の一環として、軟X線の化学的利用の研究を推進している。軟X線の中でも、波長が 2.33～4.36nm（エネルギー:284～532eV）の水の窓域軟X線は炭素および窒素の吸収は受けるが、水は透過するという特徴を持っている。このため、この光を用いる水溶液系の化学反応では、炭素あるいは窒素の特定原子のみを直接、選択的に励起できる可能性があり、これまでにない特異な化学反応が期待される。しかし、これまで、この波長域には適当な実用光源がなかったこともあり、この波長域の光を用いる化学反応に関する研究報告例はほとんど見あたらない。もちろん、今回の提案研究テーマのような研究についても同様である。

本研究テーマでは、特異な放射線である水の窓域軟X線を用いて、DNA水溶液の照射による損傷作用の化学過程を研究する。上述したように、従来のX線を含めたDNAの放射線照射では、水を介する間接作用によって損傷過程は進行するが、水の窓域軟X線照射では、水を介さずに、放射線のエネルギーがDNAに直接付与される直接作用による損傷過程が主になることが予測され、従来とは異なる損傷作用の発現が期待される。特に、水の窓域軟X線の中でも窒素の発振波長 3.3nm（381eV）を用いると、DNAの塩基中の窒素原子のみを励起できる可能性があるので、従来の炭素原子の切断に基づく損傷過程とは全く異なる窒素原子が関与する新しい損傷機序の発現が期待される。このような、DNAの分子レベルでの放射線損傷作用機序の化学的な解明は新しい損傷過程の発見という放射線生物学

上の学術的な興味ばかりでなく、損傷初期の化学的過程と密接に関係する放射線ホルミシス効果に関する研究や将来の合理的な放射線防護基準の検討などにも寄与できる。また、この一連の研究を通して、新しい化学的放射線防護剤の開発などの放射線利用技術の新たな開拓に資することができるので、応用的な観点からも非常に重要であると考える。

2. 研究内容

本研究課題では、DNAなどのヌクレオチドの水溶液にレーザープラズマX線源などからの水の窓域軟X線光を照射することによって、従来の水を介する間接作用とは異なる、水を介さない直接作用によるヌクレオチドの損傷過程が発現するかどうかを、分子レベルでの化学反応の観点から検証する。

前述したように、DNAの損傷作用には塩基の反応が関与する。塩基の構成原子は主に炭素と窒素であり、炭素は糖部分にも存在するが、窒素は塩基にのみ存在する。このため、DNAの直接作用による損傷過程を分子レベルの化学反応から検証するためには、窒素原子の反応を取り上げるのが最も効果的である。したがって、水の窓域軟X線光は窒素のみを直接、選択的に励起できる窒素の発振波長 3.3nm (381eV) を使用する。一方、DNA 中には、その同族の RNA を含め、5種類の塩基が存在し、それぞれが窒素原子を含有する。そこで、塩基を選択基準にして、反応を単純化し、その過程を明確化するために、一種類の塩基だけから成る DNA のモデル物質をターゲットとして、ポリヌクレオチドホモポリマーを主に取り上げる。ここでは、主として一本鎖ではあるが、側鎖 (NH_2) に窒素を有するアデニンのヌクレオチドの poly(A) をモデル物質として、この水溶液試料へ窒素の発振波長 (3.3nm) の水の窓域軟X線光を室温で照射する。また、照射による損傷性に及ぼす添加物の効果などの化学反応因子の影響について検討する。すなわち、水酸ラジカルの捕捉剤であるヨウ素などの添加効果から水の関与度および酸素などの雰囲気の影響から水酸ラジカルの生成・反応挙動への影響などを調べ、ヌクレオチドの損傷過程における直接作用の寄与を化学的に検証する。

照射後の試料は紫外吸収分光測定により、アデニンの塩基の UV スペクトルの変化を調べ、塩基中の窒素の反応性を検討する。また、高速液体クロマトグラフ測定により、分子量の変化を調べ、照射損傷による結合切断反応過程を検討する。赤外吸収分光測定からは、アミノ基などの官能基の変化を調べ、塩基中の窒素の反応性を検討する。

3. 研究結果

具体的には、①実用的な水の窓域軟 X 線光源の開発と②そのアデニンのヌクレオチドの水溶液への照射効果の検討を重点に研究を進めた。先ず、①では、水の窓域軟 X 線として窒素の発振光（波長 3.3 nm）を目標として、小型化でき、操作性に優れ、実験室規模で使用できる実験室光源として最適な窒素クライオガスターゲットを用いるレーザープラズマ X 線源の開発を進めた（図１）。その結果、液体窒素を用いて直径が１㎜以下のファイバ

一状の緻密な窒素クライオターゲットを20分以上作成することができ、高密度ターゲットの実現によるレーザープラズマX線光の高輝度化への基礎的なデータが得られた。[1]現在、この窒素クライオターゲット照射用のレーザー装置(Nd:YAGレーザーからの2倍波532 nm光を使用)およびその光学系の調整を行っている（図2）おり、早急な軟X線光の発生を目指して開発を行っている。

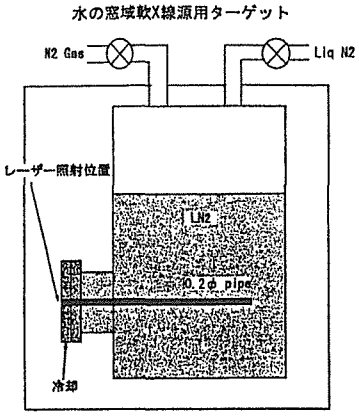


図1 レーザープラズマX線源

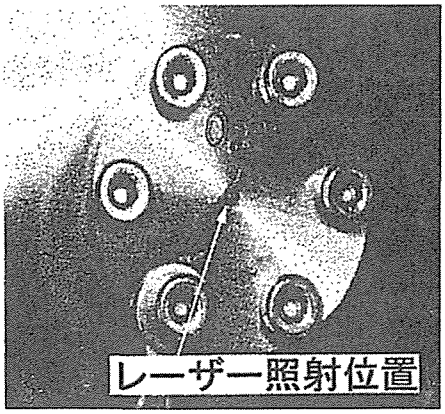


図2 窒素クライオターゲット

また、併行して既存の放射光発生施設からの水の窓域軟X線を利用することを進め、立命館大SRセンターの軟X線光学素子評価ビームライン（BL-11）に、ヌクレオチド水溶液試料照射用の真空チャンバー装置一式を搬入し、据え付けを行った（図3）。この装置は試料照射用の真空チャンバー部とBLの真空保護のためのインターロックシステム部から構成されている。[2] チャンバーはロータリーポンプとターボポンプによって10-7Torr台に保時でき、反応容器ホルダー、蛍光スクリーンビームモニター、Be窓（200 μm厚）およびビーム強度モニター（5 μmダイアモンドコートSi基板）などが取り付けられている。反応容器は円筒形のパイレックスガラス製（直径:3 mm、長さ:50 mm）で、両側に軟X線フィルターとしてのSi3N4膜（200 μm厚）が装着されている。この容器はチャンバー内の可動式X-Yステージ状の反応容器ホルダーに取り付けて使用される。BL-11において、このチャンバー内の反応容器のSR光源からの距離はおよそ10.3 mである。この装置の真空度の状況やインターロックシステムなどについて確認・作動試験を行い、充分な真空性能（真空度：ca.2 x 10^{-7} Torr）および高真空時でミリ秒でのBLとの緊急遮断動作を示すデータが得られ、装置全体の安全性を確認できた。近々、BLに接続し、早急にこの装置を立ち上げて水の窓域軟X線照射実験に入る予定である。

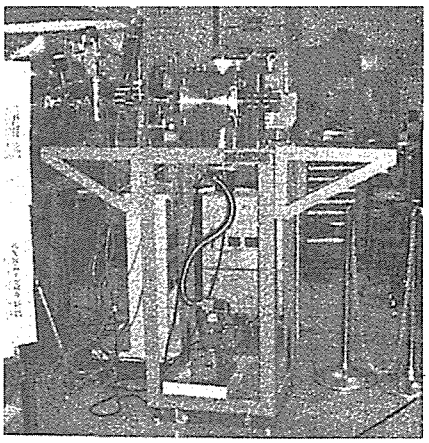


図3 真空チャンバー装置

②については、照射用ヌクレオチド試料として、DNAに含まれる4種類の塩基のうちの側鎖に窒素原子を含むアミノ基を有するアデニンのみを塩基成分とするオリゴアデニル酸ホモポリマーを選択した。この試料は、高速液体クロマトグラフィーを用いて短時間に

IEC DEAE-420N、移動相に２種類の濃度の異なるリン酸バッファーを用いるグラジィエント溶離法）を用いて短時間に高分離度で分析できることがわかり、照射によるクロマトグラムの微小な変化のデータも取得できることが明らかになった（図4)。また、数十$\mu\ell$のオリゴアデニル酸ホモポリマー水溶液をフロースル型セルに充填して、マイクロシリンダー状内面反射装置を用いた赤外吸収測定および超ミクロセルを用いた紫外吸収測定によってそれぞれのスペクトルを得ることができることがわかった。

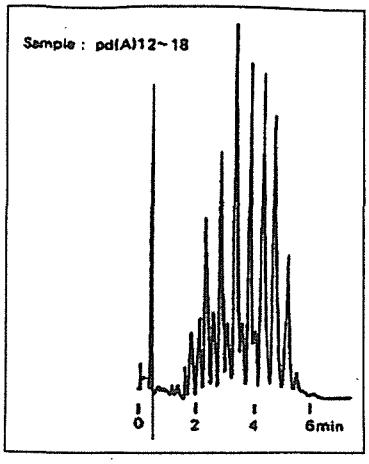


図４　高速液体クロマトグラフィー分析

両側にSi_3N_4X線フィルターを備えたガラス製反応容器に、このオリゴアデニル酸ホモポリマー水溶液を充填して高真空下（10^{-6}台）で５時間以上保持できることがわかり、現在この容器を図３に示した真空チャンバー装置に装着して、水の窓域軟Ｘ線を照射することを進めている。

4. まとめ

本研究テーマでは、特異な放射線である水の窓域軟Ｘ線を用いて、DNA水溶液の照射による損傷作用の化学過程を研究するために、①実用的な水の窓域軟Ｘ線光源の開発と②そのアデニンのヌクレオチド水溶液への照射効果の検討を重点に研究を進めた。その結果、①では、実験室光源としての窒素クライオガスをターゲットに用いるレーザープラズマＸ線源の開発においては、窒素クライオターゲットの開発までは順調に進んだが、実際にこのターゲットにレーザー光を照射して水の窓域軟Ｘ線光を発生させる実験は研究期間内ではできず、今後の課題である。一方、実光源としての放射光施設からの軟Ｘ線の利用においては、水の窓域軟Ｘ線照射用の真空チャンバー装置を立命館大SRセンターの軟Ｘ線ビームラインに据え付けることができたので、この装置をビームラインに接続して、早急な立ち上げを予定している。②では、反応容器やその周辺装置の製作を進めるとともに、主としてオリゴアデニル酸ホモポリマー水溶液試料の高速液体クロマトグラフィーによる分析条件を検討し、良好な分析条件を得ることができ、照射に伴う微小な変化をこの分析装置で追跡できることがわかった。また、赤外および紫外吸収分析でも同様な結果が得られた。このように、試料やその分析などの準備はほぼ整えられたので、今後は、先ず放射光施設からの軟Ｘ線光を使用して実験のための照射を行う条件整備を進める予定である。

引用文献

[1] 荻原徳男、清水雄一、平成14年度光量子科学研究シンポジウム, 2002年11月(JAERI-Review印刷中)。

[2] Y.Shimizu, JAERI-Review 2001-046, 63 (2002).

16. 半減期１１秒の ^{20}F を用いた超イオン伝導体中の拡散実験

高エネ機構；片山一郎（研究代表者）、鄭淳讃、川上宏金、石山博恒、宮武宇也、東條栄喜，小柳津充広、榎本一志，原研；左高正雄、岡安悟、須貝宏行、岩瀬彰宏、市川進一，西尾勝久、日本アドバンスト；杉山康治、物質・材料機構；高田和典、渡辺遵，青森大；矢萩正人、橋本恭能

1. 研究目的

現在、高エネ機構と原研東海研が共同して原研東海研タンデム施設に短寿命核ビーム実験装置を建設中である。当初は高エネ機構田無分室時代に開発した重イオンライナックの性能 1MeV/u でスタートするが、近い将来 3 段目のライナックを整備することでタンデム施設の超伝導ライナックと組み合わせ、6 MeV/u 迄加速することが可能となる。この装置はイオン源と質量分離器を組み合わせて得るタイプの短寿命核ビームであり、エネルギーが上記のように数 MeV/u 迄であるが、エネルギー精度が数％で揃っている特長を有す。ビーム強度は短寿命核生成のタンデム加速器のビーム強度と実験室の放射線を扱える遮蔽能力で決まり、核種によるが毎秒 10^8 から 10^6 個の粒子強度が期待される。当装置はまたイオン源からの１価イオンを ECR 型のチャージブリーダーで電荷数を上げることができ、核分裂片を再加速できる性能をもつ。加速核種の種類の点では核破砕タイプの施設の方がまさるが、安定核近傍の短寿命核については強度について遜色はない。核物理分野では当初はエネルギーの点で軽い元素の天体核反応等が中心となるが、短寿命核そのものの崩壊を利用する実験には丁度適当なエネルギー値となっている。我々はこのビームを用いた学際研究として短寿命核原子の固体中拡散過程の研究を提案している。* この短寿命核を用いた拡散研究の特徴は以下の通りある。

１） 質量数２０以下の軽元素では適当な寿命の放射性核種が少ないため、これ迄拡散過程の研究への利用は少なかった。しかし測定装置を工夫することにより短寿命核は軽元素についての新しいプ拡散プローブとして利用できる。

２） 短寿命であることから固体に打ち込むとその寿命の時間で放射平衡に達し入射数と同じ数の崩壊数が得られる。すなわち大きな比放射能をもつ。

３） ただし寿命が短いため一般的に拡散距離が僅かであり測定できる拡散定数が大きいものに限られる。

実験方法としては短寿命核の崩壊形式から二種類の方式が考えられる。その一つは短寿命核がβ遅延荷電粒子（陽子またはα粒子）を放出する場合、もう一つはβ線およびγ線のみの崩壊の場合である。前者の場合は拡散により短寿命核が移動し、それに伴い発生する荷電粒子の固体中のエネルギー損失量が変化するのでそのエネルギースペクトルおよび時間スペクトルを測定することでその効果を求める。後者の場合、固体中の数ミクロンの拡散移動の効果はβ線、

---

* 共同研究者、建設者： 高エネ機構；鄭淳讃、川上宏金、石山博恒、宮武宇也、東條栄喜，小柳津充広、榎本一志，原研；左高正雄、岡安悟、須貝宏行、岩瀬彰宏、市川進一，西尾勝久、日本アドバンスト；杉山康治、物質・材料機構；高田和典、渡辺遵，青森大；矢萩正人、橋本恭能

γ線に強度およびエネルギーの何れにもほとんど現れないので前者の方式はとれない。この場合は古来行われてきたスライス状に切り出してそれぞれの放射能強度を測定する。ただし短寿命核であるため迅速性が要求され、オンラインでこの一連の操作ができることが必要となる。

当黎明研究では ^{20}F の拡散実験ということでそのための拡散実験装置の製作、とりわけその制御系の整備を行った。当報告ではこの装置製作の状況と ^{20}F, ^{18}F の拡散実験の計算機シミュレーション結果に加えて、荷電粒子を用いた拡散過程のプロトタイプ実験として行っている ^{8}Li 実験の状況も合わせて報告する。

2．研究内容および結果

2－1拡散実験装置

現在つくば高エネ機構で製作中の拡散実験装置を図1に示す。古典的なサンプル切り出し（セクショニング）をオンラインで行うことができることが従来法と違うだけで、汎用性を持った装置である。即ち当面試料温度の上限がやや低いことを除けば（600℃程度）、固体拡散実験全てを対象とすることができる。しかしまずはこの迅速性を生かし、かつ前述のように長寿命放射性核種がない場合に着目し、従来放射性核種を用いた拡散研究が行われてない元素としてF元素をとりあげた。とくに超イオン伝導体である CaF_2 はよく議論されてきた物質であり[1]、また拡散過程の興味深い計算機シミュレーションの結果[2]）があることから最初の実験としてふさわしいと考えた。使用する核種として ^{20}F（半減期11秒）または ^{18}F（110分）を考えると、それぞれ 1.5MeV および 511keVγ線を測定することになる。F の拡散距離1 μm のオーダーは照射後試料を Ar ビームを用いてスパッタリングで削ることよって測定する。この装置の機能を以下にまとめる。

- Aの試料スタックより照射試料を一つ取りだし、Bの短寿命核ビーム照射部に送る。
- 試料温度が一定になったのち、そこでその試料に短寿命核を打ち込み、拡散を行う。標的部は 600C 迄温度可変である。

(c) 続いてその試料をCのエッチング部に移動し、ECR イオン源からの Ar ビームを用いてスパッタリングを行う。ECR イオン源は高エネ機構で東條が中心となってこのために開発したものである[3]）。C部ではエッチングで飛散した破片をテープ上に集め、それからの放射線を測る機能も有す。

(d) 試料は次ぎにDの測定部に移動し、試料の残留放射能測定を行う。

(e) 次ぎに試料をEのエッチング深さ測定部に移し、レーザー変位計を用いて2次元的にスキャンを行い、凹み量の測定を行う。

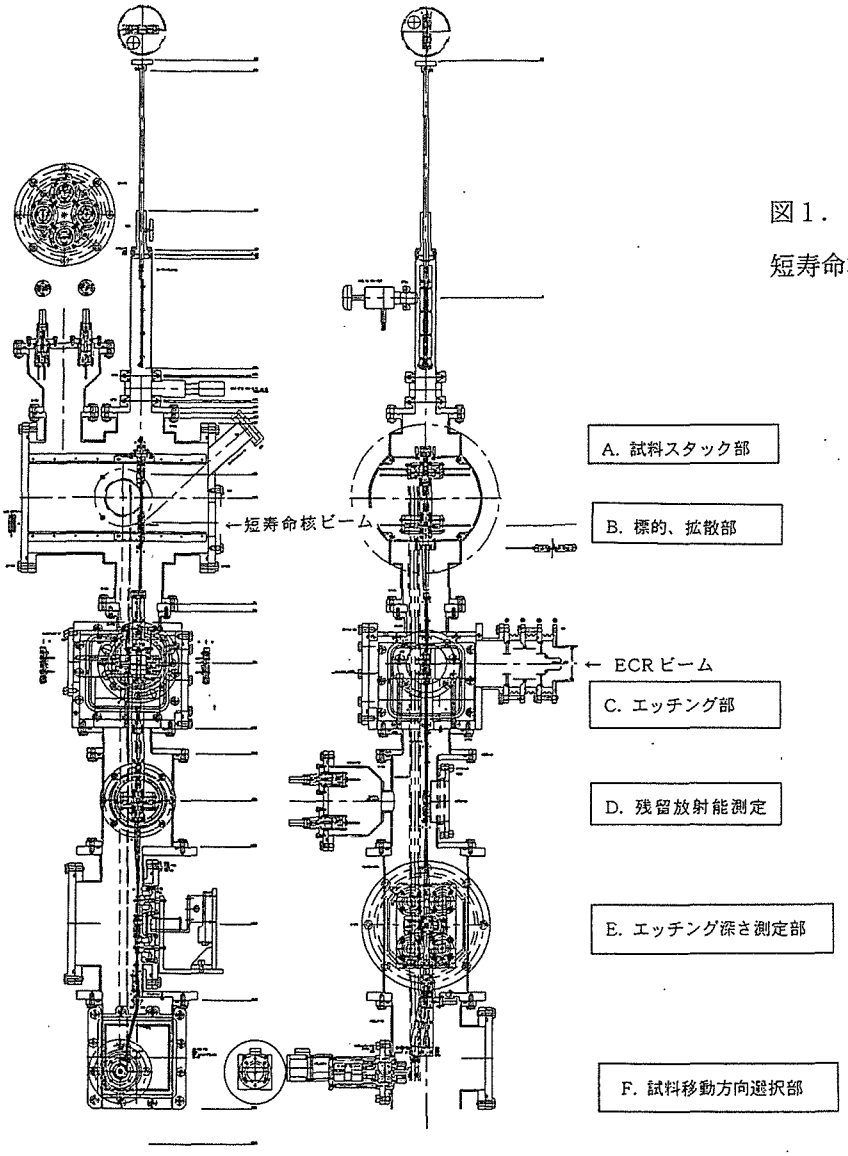


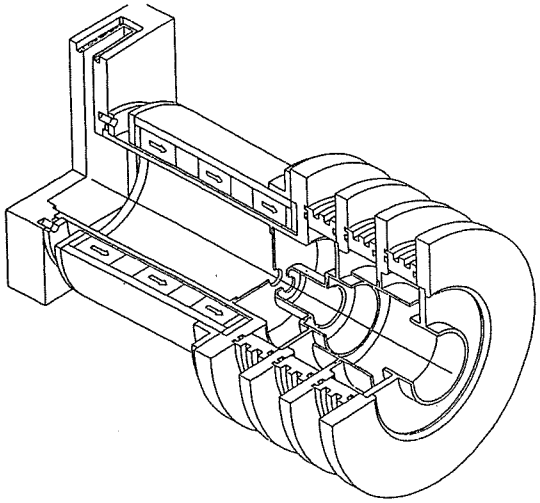
図1.
短寿命核拡散実験装置

(f) このあと選択モードとしてこの試料を使用済みとして最下部の保管箱に入れるか、再度チェーンとゴンドラにより（図示はなし）B部に運び、再照射することが可能である。

以上が一回あたりの手順である。この装置の特徴は試料の移動に自然落下を用いてることで極めて単純な構造で短時間で確実な動きが実現できることである。

図2はエッチング用の Ar ビームをつくる ECR イオン源の立体図および仕様の諸元を示す。図3はこのビームを用いてエッチングした CaF_2 のレーザー顕微鏡写真を示す。ここでは CaF_2 の帯電防止対策がまだ行われてないこともあり、照射時間の割りにエッチング深さは大きくなっていない。

図4は当拡散実験装置の制御対象となるエレクトロニクス機器を中心とした制御の流れを示す。



イオン価数	1価専用
イオン種	Ar, Kr その他
ビーム電流	＞1 emA
ビーム電圧	数 kV (max 10kV)
ビーム径	≦ φ 10
引出側の動作圧力	≦ 4×10^{-6} torr
マイクロ波周波数	2.45GHz
マイクロ波平均入力	≦ 300W (CW/Pulse)
プラズマ室内寸	φ 78 × 110
本体部外寸	φ 140 × 150
レンズ部外寸	φ 185 × 100

図2．エッチング用 Ar ビームの ECR イオン源と諸元

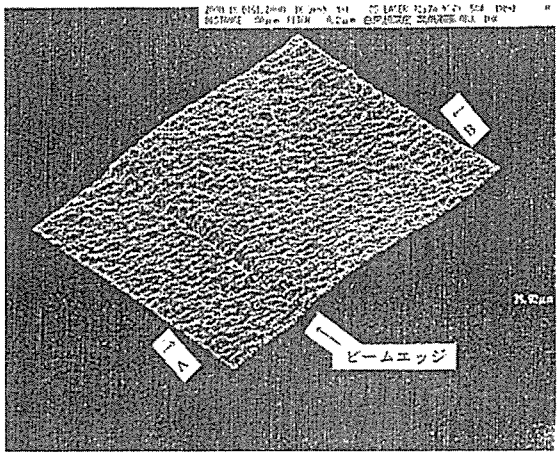


図3．
8keVAr+ビームによる CaF_2 の
エッチング溝のレーザー顕微鏡
による測定
(100μA, 約10分、エッチング
深さ約1μm、ただし試料の
帯電防止対策は行っていない)

前述のように自然落下を用い、各操作は試料を空圧シリンダーで開閉するピンでとめられ、加えて位置だしを行う。今回製作した制御装置は図5に示すように制御本体と操作パネルからなる。操作パネルの画面を図6に示す。手動制御で各操作を個別に行うモードと、一連の流れに沿って自動的に行うモードとを選択して使用する。

現在拡散実験装置本体は各部品ができあがったところで平成15年度に組立テスト、16年度にビームテストを目指している。

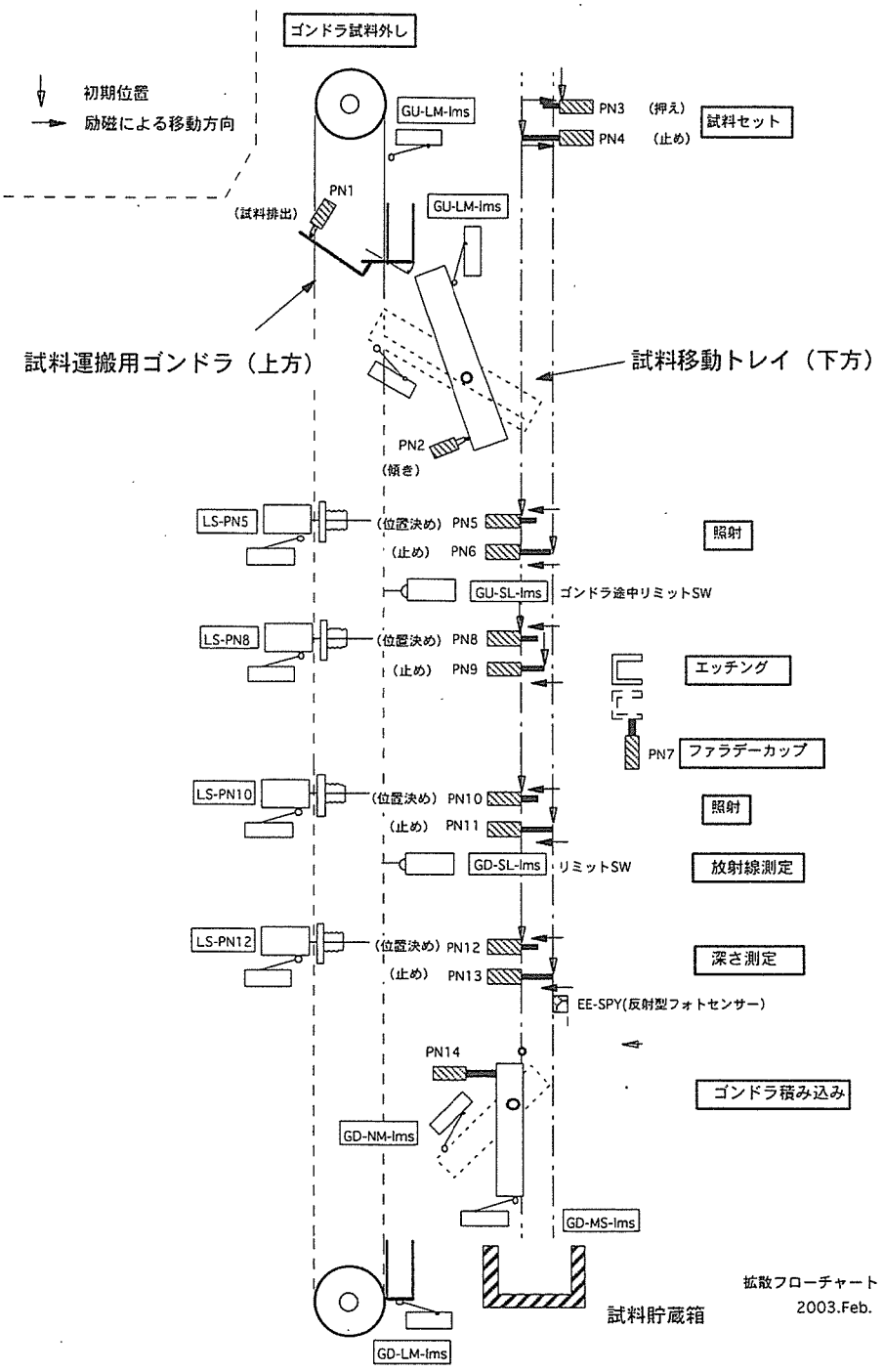


図４．拡散実験装置の制御の流れをつくるエレクトロニクス機器の配置。自由落下で移動する試料はエアーシリンダーで駆動されるピンで止められ、同じメカの別のピンで押さえて位置決めする。この一組のピンを順に操作することにより短寿命核ビーム照射、エッチング、残留放射能測定、エッチング深さ測定、試料再使用/保管、等の一連の制御を行う。

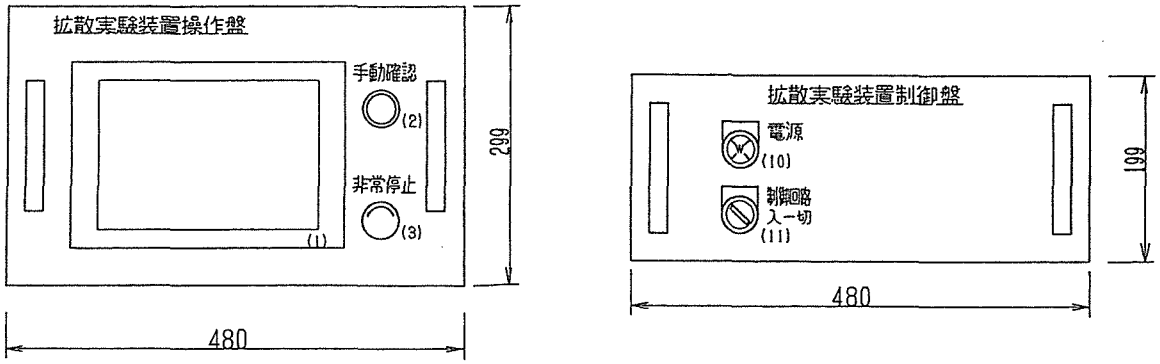


図５．拡散実験装置制御回路。操作盤は現場または取り外して 100m 離れた計数室でも使用可能である。　制御盤はシーケンサーを中心に、各素子の制御を行うリレーおよび半導体スイッチ等で構成されている。

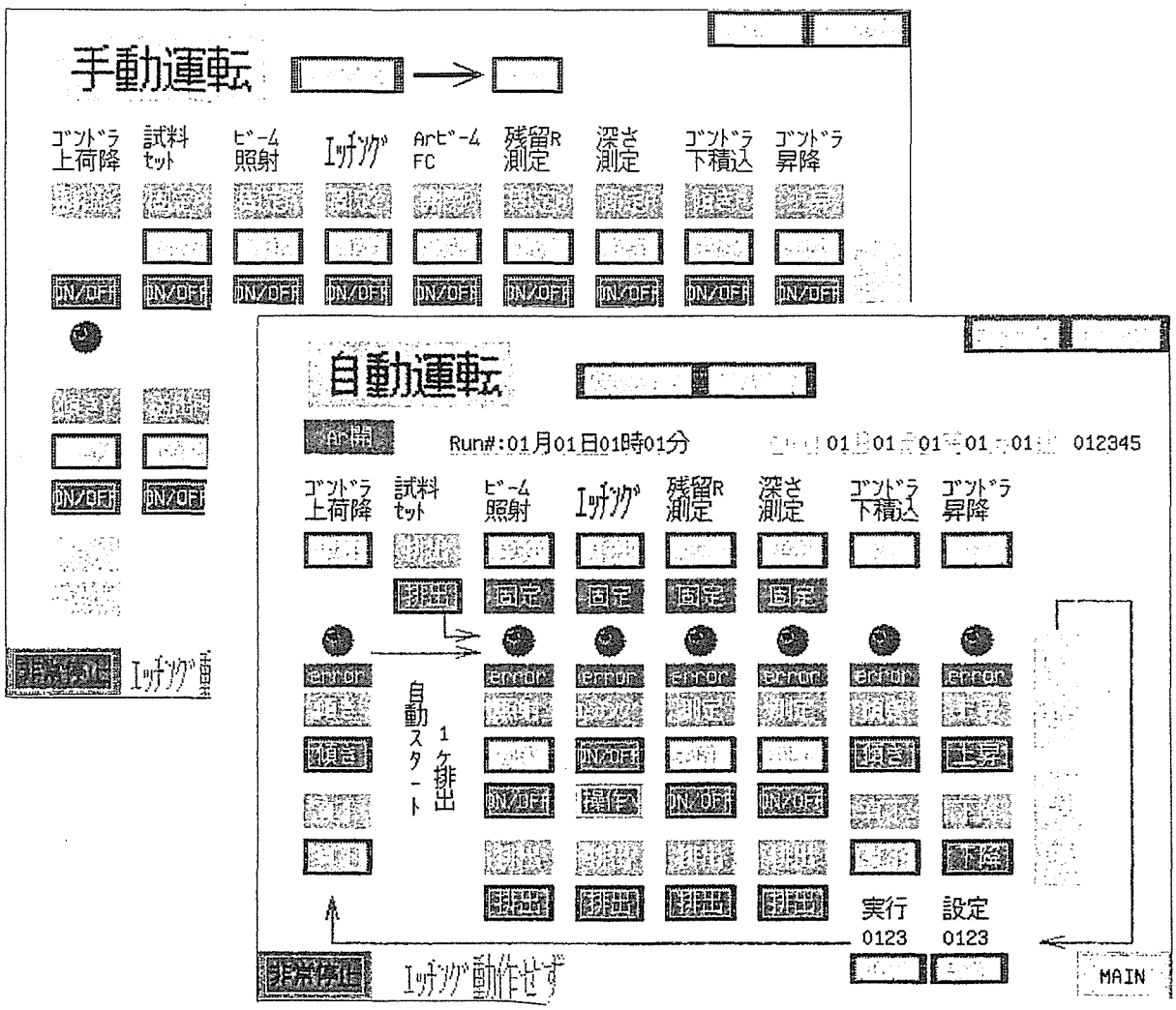


図６．制御盤（図５）の制御タッチパネル。　個々の素子を個別操作する手動モードと試料照射からエッチング、放射線測定する一連の操作をタイミングをとって行う自動モードが用意されている。

２－２．^{20}F, ^{18}F を用いた　CaF_2 中のＦ自己拡散の研究

CaF_2（蛍石）は超イオン伝導体として知られている。すなわち電場がかかると F^- イオンが格子間をジャンプして移動することで電気伝導性を示す。その強さは 600C で $3x10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ 程であり、これは $10^{-11}cm^2/s$ 程度の拡散定数に相当する。このとき Ca は格子点から動かず、F^- はぎっしり詰まった単純立体格子の中を一つ F^- が何らの原因でジャンプすると近くの F^- イオンがその空いた F- 格子を埋めるように移動し、この繰り返しによって F^-は移動する［２］。電場がかかってないときは置かれた温度によって上記のジャンプが生じ、これが拡散を引き起こす。従来は電気伝導率の測定からキャリアとしての F^- イオンの動きが求められてきた。また超イオン伝導体のキャリアイオンについての核磁気共鳴(NMR)を求め、ホッピング周波数を求め拡散定数を求めることも行われている。今回の F 自身をトレーサーとしてその拡散効果を直接測定することから超イオン伝導体に関する理論的モデル及び他の実験手法による拡散定数測定結果と比較検討することができ、CaF_2のさらに精緻な理解につながることを目指す。

図７に ^{20}F(半減期 11 秒)を 17 秒打ち込み後 30 秒ごとに表面より 0.5mm づつエッチングしてその破片中の ^{20}F を測定することで ^{20}F の深さ分布を求めるシミュレーション結果を示す。ただしビーム停止時間後室温に冷却すると仮定している。同様な ^{18}F(半減期 110 分)の結果を示す。測定条件については打ち込み深さと打ち込み時間の組み合わせの中で最適なものを図のようなシミュレーションの手法をもとに今後検討していく。ここで拡散定数として $1x10^{-8}cm^2/s$ を仮定しているが、この値は 1000K 近くに対応する。当初の実験としては実験上の容易さから拡散定数の大きい他の超イオン伝導体が適当かもしれない。その候補の一つは β-PbF_2 である。600K で CaF_2 の 10^6 倍の伝導率を示し、陽イオン側の伝導の寄与もあると解釈されているので［４］この物質についてＦ拡散の温度依存性を測定するのがおもしろいかもしれない。

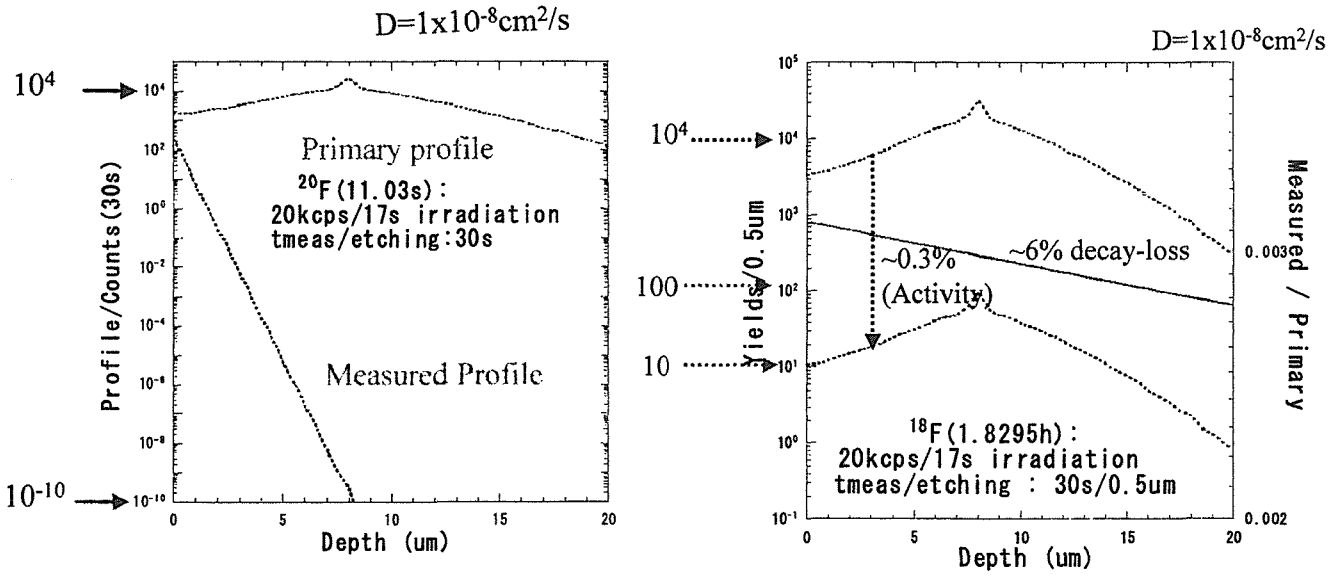


図７．Ca F_2 中の ^{20}F および ^{18}F の拡散分布のシミュレーション（詳しくは本文参照）

2－3　^{8}Li ビームのプロトタイプ実験

^{8}Li（$T_{1/2}$=0.8 秒）は Li 同位体の中でβ遅延α粒子を放出する特徴ある原子核である。すなわちβ崩壊で ^{8}Be の第一励起状態 2^{+}に到達し、そこから２つのαに崩壊する。幅は粒子放出の自然幅が 1MeV 近くあるため１個のα粒子は中心エネルギーが 1.2MeV、幅は 600keV と広がっている。　当初この大きな自然幅のためαエネルギースペクトルの変化から拡散距離を求める難しさが懸念されたが、研究グループの鄭の解析から高エネルギー部の積分値の測定強度変化から拡散効果を定量化できることが示された [5,6]。^{8}Li は ENMA の標的として ^{9}Be を用い、タンデムビームの ^{7}Li により得た。ENMA は高分解能磁気スペクトログラフであるが各４重極電磁石が独立電源を有しているため収束面上での運動量分散を下げて使用することが可能なことを利用した。しかし分散を下げることに伴ない縦倍率が大きくなり収束面上に置いた８mmΦの拡散試料上の ^{8}Li 量が減少することがあり、実際は試料と同一面積を持つ SSD により、最も

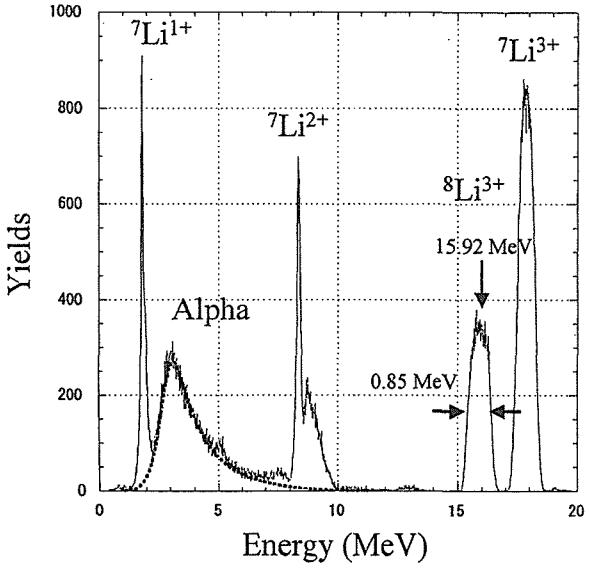


図８.
磁気スペクトログラフ ENMA による ^{9}Be (^{7}Li, ^{8}Li) ^{8}Be の粒子スペクトル。3MeV の幅広いピークが ^{8}Be の２αの和ピークである。

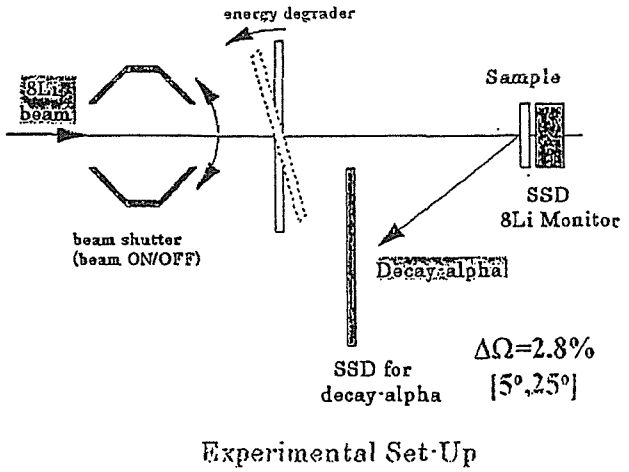


図９.
ENMA を用いた ^{8}Li の拡散実験の装置概念図。^{8}Li は 24MeV の ^{7}Li ビームを 42μm の Be 標的にあてて製造した。16.6 MeV の ^{8}Li はデグレーダーで減速し、LiAl に 2.5μm の深さに 4μm の広がりをもって打ちこんだ。

収量の上がる ENMA の条件を求めた。その量は ENMA 標的に 300enA の $^{7}Li^{3+}$が照射されるとき約 300cps であった。こうして得た SSD による ^{8}Li のスペクトルを図 8 に示す。3MeV 近くに見える広いピークが 2 αの和ピークである。このビームを試料の約 50cm 上流に置いた図 9 に示す Al デグレーダーでエネルギーを調整し，試料にインプラントし、そこからビーム入射と反対方向に出るアニュラー SSD で受けるアルファが最大となるようにその位置(厚さ)を調整した。またさらに上流に同図に示すように菱形状のビームストッパーを 90 度回転させてビームを on/off する。アニュラー SSD のスペクトルは単調に指数関数状にエネルギーと共に減衰するもので低エネルギー部にはβ線が混入している。β線の寄与は試料に代えて置いた SSD に十分深く打ち込んだときのアルファ線とアニュラー SSD のβ線との同時計数により判断できる。この結果からβ線の影響の少ない 500keV 以上を積分してα線強度とした。図 10 に 2002 年 5 月に測定した結果を示す。縦軸は上記のα線測定強度、横軸は時間である。1.5 秒の ^{8}Li 打ち込み、ビームオフ 5 秒間の測定のサイクルで測定した。図の 3 本のカーブは試料の常温、150℃, 300℃, に対応する。試料として原研、青森大で共同研究してきた LiAl を使用した [7]。LiAl 中で Li は格子中に生じた空孔を介して拡散することが知られており、NMR により拡散定数の温度依存性が測定されている。この結果との比較検討と未測定温度の新データを得るのが目標である。同数の ^{8}Li を打ち込んでいるが拡散効果により、時間スペクトルに変化が生じている。この結果から拡散定数を求める解析を進めている。この検討から明かになったことに試料表面の平滑度の不十分さがあり、次回の改善点となっている。最近許認可が下り ^{7}Li ビームが使用可能になった RMS で天体核のテストが行われ、^{8}Li の収量が ENMA に比して 5-10 倍強力であることが明らかになった。次ぎの実験は試料表面の平滑度を改善して RMS コースで実験を行うことを予定している。

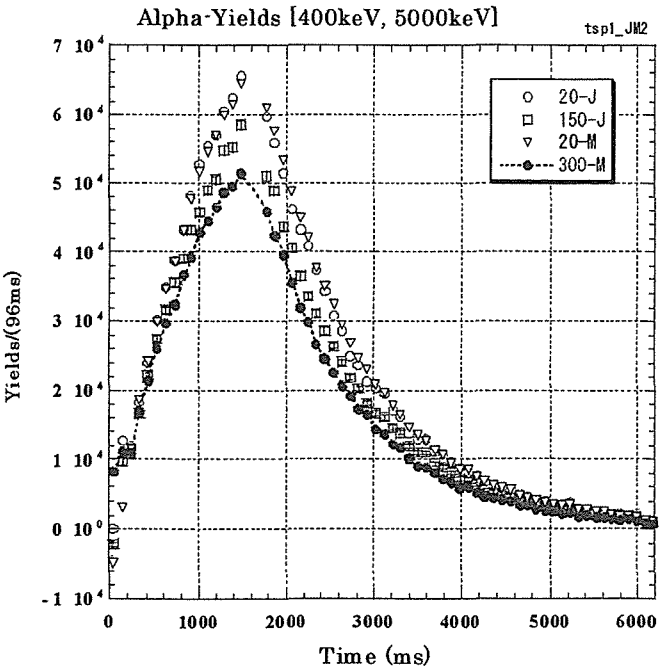


図 10.
LiAl の温度をパラメーターとしたα生成量（500keV から 5MeV 迄を積分）の時間スペクトル。データは LiAl の 25, 150, 300℃に対応する。系統的なシフトは LiAl 中の ^{8}Li の拡散効果による。ビームは 1.5 秒照射、4.5 秒休止の繰り返しで行った。

3．まとめ

現在原研タンデム施設で建設中の短寿命核ビーム実験装置の学際研究のテーマとして短寿命核を用いた固体中の拡散過程を提案している。その特徴と実験法について議論した。このための拡散実験装置を現在製作しているが、今回の黎明研究でその制御系を開発整備することができた。当装置による最初の実験として超イオン伝導体中のＦイオン拡散を準備している。この実験シミュレーション結果ともう一方の実験法である ^{8}Li のβ遅延α粒子を測定するプロトタイプ実験の現状を合わせて報告した。

謝辞

超イオン伝導体についてご教示をうけた京大金子豊先生にお礼申しあげます。

References

1. 小藤吉郎　日本結晶学会 26 (1984) 122.

2. .Y.Kaneko and A. Ueda , Jour. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3064.

3. 東條栄喜他‘拡散実験 2.45GHz ECR イオン源のビーム引出し特性’(’ 21 世紀連合シンポジウム‘ Contribution ） (2002.11.25, 東京)

4. 工藤、笛木著“固体アイオニクス”(講談社)

5. S.C.Jeong et al, ‘Simulation Study on the Measurement of Diffusion Coefficient in Solid Materials by Short-Lived Radiotracer Beams’ (2002, Preprint)

6. S.C.Jeong et al, ‘Simulation of radiotracer method for diffusion studies using short-lived radioactive nuclear beams’ Contribution paper to 20th ICACS (2003, India)

7. H. Sugai et al, Phys. Rev. B52 (1995) 4050.

JP0450307

17. 生細胞における可逆的アイソトープ効果の検証

早稲田大学・理工学部　　宗田孝之、吉岡　亨、平倉　穣

はじめに

重水（D_2O）は通常の水（H_2O）に比べると電子構造はほとんど同一なのにもかかわらず神経活動は低下し、代謝活動は大幅に低下し、卵の発生は抑えられ長時間の D_2O 処理では死にいたることは確認されていたが、その分子機構については不明のまま長い時間が経過した。たとえば、重水素(D)置換による赤外やラマン分光による分子振動モード特定や、NMR による分子の立体構造解析が広く行われているが、それが生体構成分子に及ぼす機能変化の解明にまでは届かなかった。

最近、吉岡らの研究グループが以下のことを見出した。mGluR1 CHO 細胞の Ca^{2+}イオンチャネル機能は、細胞の環境を H_2O から D_2O に変えたときはほぼ即座に低下し、もう一度 D_2O を H_2O に置き換えると機能はほぼ回復するが、それにかかる時間は機能低下に要する時間に比べて圧倒的に長くなる。すなわち、ポンプピングがヒステリシスを描くことがはじめて見出されたのである。このヒステリシス現象の物理を説明するために提唱された作業仮説は次の２つである。作業仮説１:「生体分子でも H-D 置換の本質は量子ゆらぎ（ゼロ点エネルギー）の変化である。」。　作業仮説２:「D 置換による質量変化で、チャネル蛋白質の構造変化が鈍くなる」。いずれも、H も D も電子配置および核の電荷は同じなので、H-D 置換により分子の電子構造は変化しない。したがって原理的には、分子の立体構造も変化しないということが仮説提唱の理由である。

この作業仮説を確認することが本研究の主要目的であり、その遂行のために理論計算と実験を行った。

理論計算

D/H 置換効果を理論的に調べるために、まず 20 種類のアミノ酸の真空中での最適化構造を計算した。C-H 結合は、O-H 結合や N-H 結合に比べて結合エネルギーが強く、D 置換されにくいと考え、本研究では、C-H 結合は D 置換されていないものと仮定した。全てのアミノ酸について 0-4000cm^{-1} の波数域において、D 置換前後の IR スペクトルとラマンスペクトルをすべて計算した。ここで注意すべきは、電子系は H でも D でも同じであるということである。

[計算方法]

全ての計算は、密度汎関数理論 [1] (Density Functional Theory: DFT)の Kohn-Sham 法 [2] に基づいて実行された。基底関数系には 6-31G(d,　p)を用いる。また交換相関汎関数には、Becke の 3 パラメータ勾配補正交換汎関数 [3] (B3)と、Lee-Yang-Parr の勾配補正相関汎関数 [4] (LYP)をあわせた B3LYP を使用した。非経験的および半経験的分子軌道プログラム Gaussian98W[5] を用いて全ての第一原理計算を行う。また計算から得られた基準振動数に対してスケーリング因子 0.96 を乗じた(これは文献[6]で推奨されているスケーリング因子の小数点二桁である)。IR およびラマンスペクトルは、計算されたノーマルモードの IR 吸収能あるいは散乱強度をもった各々標準偏差 4cm^{-1} (半値全幅 9cm^{-1})の正規分布で与えられるスペクトルの重ね合わせとして計算した。

[計算結果と考察]

計算結果の例として、グルタミン(Gln)とアスパラギン(Asn) を取り上げる。振動解析には、図 1 に示されている立体構造を用いた。D/H の表記は置換した H 原子位置を明示するためのもので

ある。

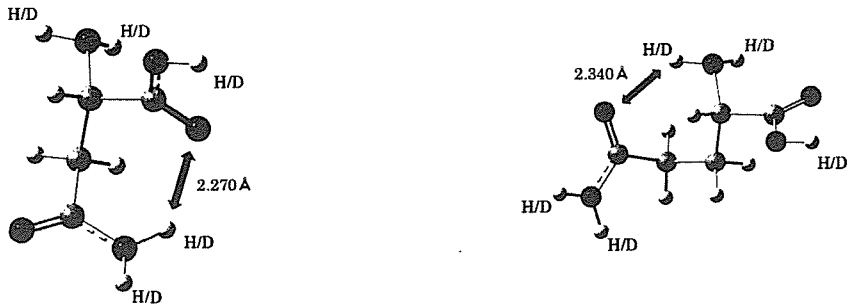


図 1. 第一原理計算から得られた Asn(左)と Gln（右）の真空における立体構造

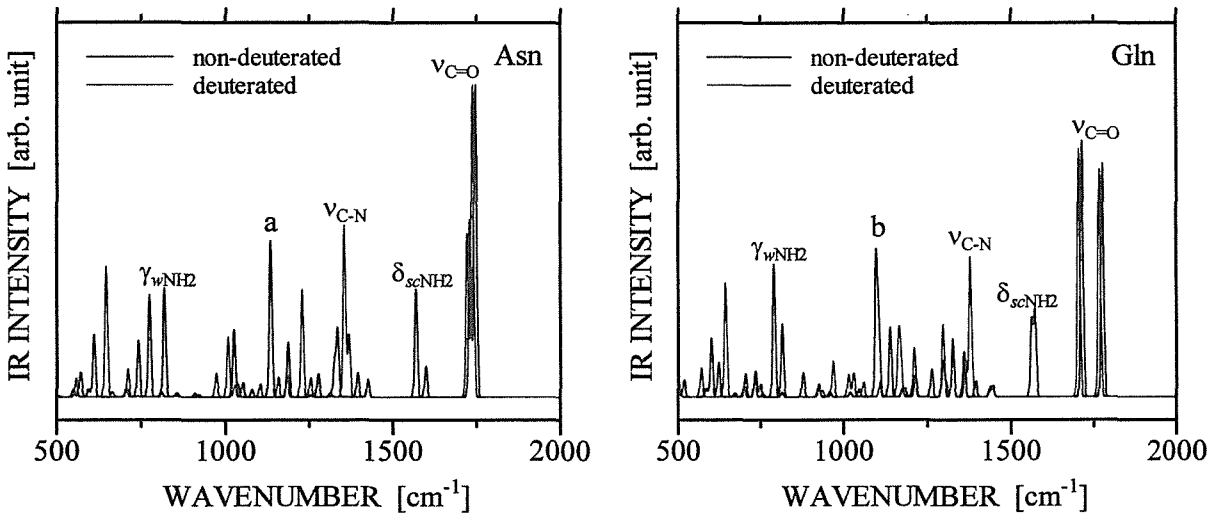


図 2. 図 1 の立体構造をもとに第一原理計算した Asn(左)と Gln（右）の IR 吸収スペクトル。

これら 2 つの分子を取り上げたのは、ノーマルモードが D/H 置換で変化することを示しやすい分子だからである。図 2 に計算された IR 吸収スペクトルを示す。赤線が D 置換した場合、黒線が置換前のスペクトルである。N 末端の 2 種類の N-H 変角(δ_{NH_2} ≈1580 cm^{-1}, γ_{NH_2} ≈821cm^{-1})は明らかに D/H 置換で低波数側にシフト(δ_{ND_2} ≈1183 cm^{-1}, γ_{ND_2} ≈663 cm^{-1})する。Asn の場合、

a とラベルした吸収は、おもに不斉炭素の C 原子とそれに結合する H 原子の変角振動と C 末端 C-O-H 結合の C-O 伸縮振動ならびに O-H 変角振動が組み合わさったノーマルモードある。Gln の場合、b とラベルした吸収は、おもに不斉炭素の C 原子と N 末端 N 原子の伸縮と C 末端 C-O-H 結合の C-OH 伸縮が逆位相になって振動し、かつ O-H 変角振動も組み合わさったノーマルモードである。図 2 からわかるように、いずれの場合も D 置換した場合対応するノーマルモードが消失する。

計算結果が示すように、D/H 置換の質量変化に伴い振動周波数変化のみならず振動形態（固有ベクトル）すなわちノーマルモードまでもが変化する。この結果は、仮説 1 の妥当性を示したばかりか、分子の“ゆらぎ”の変化がノーマルモードのレベルでも起きていることを示す新たな知見である。分子構造が複雑なタンパク質でも、ノーマルモードのレベルで分子のゆらぎが変化することは容易に想像される。これが仮説 2 の傍証となると考えられる。たとえば、vibrational interaction によって分子間の情報伝達がなされていると考える立場[7]にたつと、D/H 置換はノーマルモードが変化することによって本来の情報伝達を妨げ、巨視的なレベルでの機能が変化する、とする解釈が成り立つのかもしれない。ゆらぎと機能との詳細な関係を調べることが今後の実験課題となろう。

実験

- 実験 1. – アミノ酸における可逆的アイソトープ効果の確認

上にのべた計算結果との対応を見るために、まずアミノ酸レベルで D/H 置換時の可逆的アイソトープ効果を IR 吸収あるいはラマン散乱スペクトルの変化に着目して実験的に調べた。

[実験方法]

ラマン散乱スペクトルは、当研究室で開発した顕微ラマン散乱分光装置を用いて記録した。励起レーザーとしては、“生体の窓”を考慮して He-Ne レーザー（632.8 nm）を用いた。集光された散乱光は、焦点距離 32ｃｍの単一チェルニタナー分光器を通し、1024ch の CCD 検出器によって記録された。レーリー散乱光を遮蔽するために、ノッチフィルタを用いている。

IR 吸収スペクトルは、全反射減衰(ATR)測定ユニットを装着したフーリエ変換赤外分光光度計（Diamond20, JEOL 社製）により記録した。ATR ユニットは、全反射プリズムにダイアモンドを使用しており、赤外光はこのプリズムと試料の接触面で 2 回だけ全反射される。測定可能範囲はプリズム表面の直径 2 mm の円の内側である。積算回数は 16 回とし、分解能は 4 cm^{-1} であった。ATR 法を選択したのは H_2O, D_2O による吸収の影響を最小にとどめるためである。

測定手順は以下のとおりである。(1) D_2O 中のアミノ酸スペクトル測定、(2) そのまま再結晶化した後スペクトル測定、(3) それを H_2O 中に再度溶かした時のスペクトル経時変化（1 分後、６０分後）測定をそれぞれ実行した。

[実験結果と考察]

典型的な例として、アミノ酸中で最も構造の簡単なグリシン(Gly)についての測定結果を図 3-5 に示す。

(1) 図 3 において、赤線が D_2O 中でのラマン散乱スペクトル、黒線が H_2O 中でのラマンスペ

クトルを示している。D_2O 中でシグナルが強度変化とともに大きなシフトを示す、あるいは消失する吸収ピークは、-OH/D と-NH/D の振動に関係しいていることが確認できた。これらの特徴は他のアミノ酸でも確認された。これらの実験結果は、理論計算の仮定および結果が妥当であることを証明している。

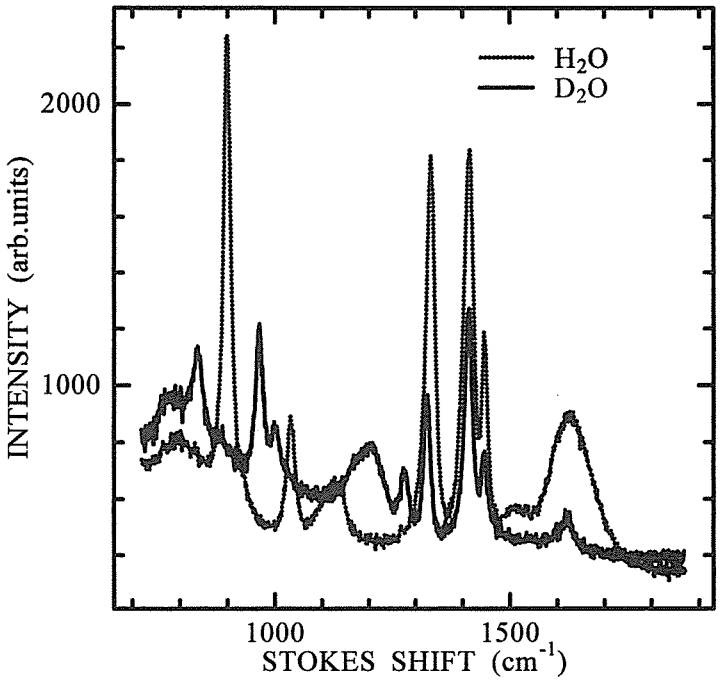


図 3. Gly の H_2O 中（破線黒色）と D_2O 中（実線赤色）でのラマン散乱スペクトル。

(2)図 4 は D_2O 中に溶かした Gly を再結晶化させた後、取得したラマン散乱スペクトルである。再結晶化後 5 日までは図のスペクトル形状の大きな変化はなかった。興味深いことは、再結晶のスペクトルは、各のアミノ酸が D_2O 中にある時のスペクトルと H_2O 中にあるときのスペクトルの重ねあわせでよく再現できることである。この結果が示唆することは、再結晶化（自然乾燥再結晶化）された Gly 結晶の中に結晶水として D_2O が含まれていること、一方でその結晶の表面付近では H→D 置換が起きている、ということである。再結晶化過程中に、大気に暴露している結晶表面から D→H 置換が進行したと考えるのは自然である。しかしながら、D 置換体のほうがゼロ点エネルギーの減少分だけ全エネルギーが低いので、D→H 置換が完全には進行しなかったと考えられる。

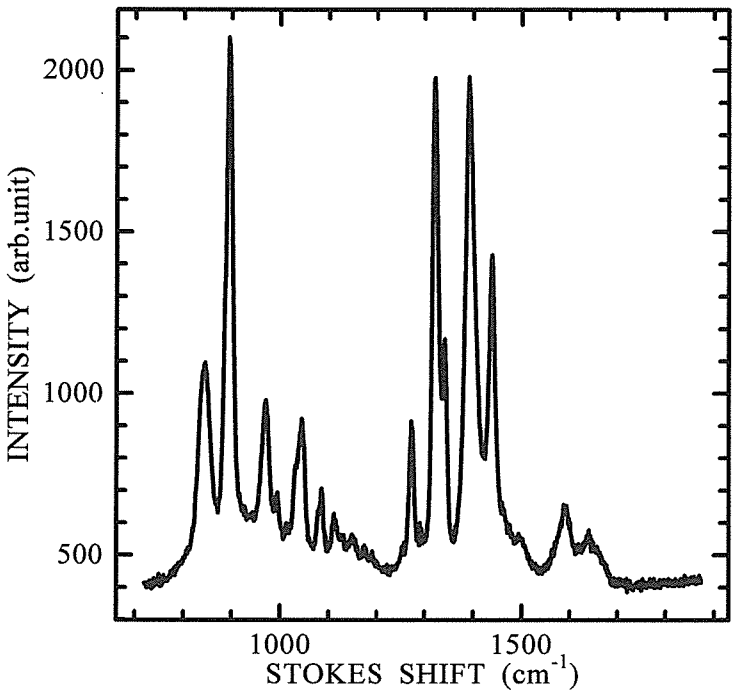


図4. D_2O 溶媒から再結晶化させたGlyのラマン散乱スペクトル。

このことは、簡単な実験であるにもかかわらず、示唆に富む結果である。チャネルタンパク質のような複雑な立体構造をもつ分子を考えよう。分子内部で比較的原子が密集している箇所においても H→D 置換が起きているとき、この分子を H_2O 中に放置しても、そのような分子内部まで D→H 置換が完全に起きるにはかなり時間がかかるとみてよいであろう。これが Ca^{2+}イオンのポンピングにヒステリシスが出現した主な原因であると推測される。

図4のスペクトルを再現するときに用いた H_2O 中 Gly と D_2O 中 Gly スペクトルの重みと、表面積/体積比率との関係は現在調査中である。これは、真空乾燥が未だうまく行えないことによる。

(3) 図5は、D_2O 溶媒から再結晶させた Gly を H_2O に溶かした場合の ATR スペクトルの経時変化を示している。図5からわかるように、経時変化はほとんどなく、1分後のスペクトルさえ H_2O 中のそれとほぼ同じであった。アミノ酸のような小さな分子では、全エネルギーの低いほうから高いほうへの遷移であるにもかかわらず、D 置換体が H_2O に暴露されてすぐに D→H 置換が生じていることを示している。この結果は、アイソトープ置換が可逆的であることを示すものであるが、複雑な立体構造を持つ分子の D 置換体が、H_2O に暴露された表面から D→H 置換が生じそれが完結するまでには所定の時間がかかるであろうという推測を、直ちに否定するものではないことに注意するべきである。

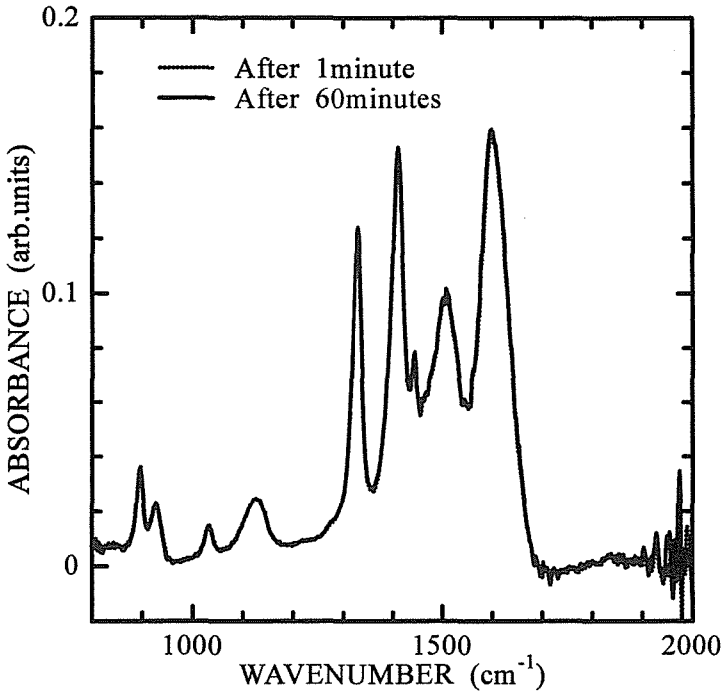


図 5. D_2O 溶媒から再結晶させた Gly を H_2O に溶かした場合の IR-ATR スペクトルの経時変化。
1 分後（破線黒色）と 60 分後（実線赤色）の IR-ATR スペクトルはほぼ重なっている。
背景の H_2O スペクトルに関しては補正を施している。

以上の結果から、提唱していた２つの仮説の確認という当初の目的は、ほぼ達成できたものと考えられる。

- 実験 2. - D_2O 中の神経細胞の観察

次に、H_2O 中と D_2O 中の細胞で変化が見られるかどうかを確かめてみた。以下に示す結果は、吉岡が米国オレゴン健康科学大学にて共同研究者とともに得たものである。

[実験方法] マウス海馬 CA1 の錐体ニューロンの初代培養細胞を化学的に固定した後、チューブリンを赤色にアクチンを緑色に染色した。同一試料を２つ用意し、ひとつは H_2O 中もうひとつは D_2O 中に置いて顕微鏡写真を撮影した。

[実験結果] 図 6 に H_2O (左図) ならびに D_2O (右図) 中での海馬錐体細胞の顕微鏡写真を示す。いずれの図でも中央で輝いているのが核である。H_2O 中では、アクチン（緑色部分）が先端部分だけに露出しているように見える。一方、D_2O 中ではそれが細胞表面いたるところで露出しているように見える。一見、H→D 置換により細胞骨格タンパクであるチューブリンが収縮したと考えられそうである。H_2O と D_2O 中の細胞で、これほど明確な細胞骨格タンパクの変化を記録したのは、今回が初めてである。

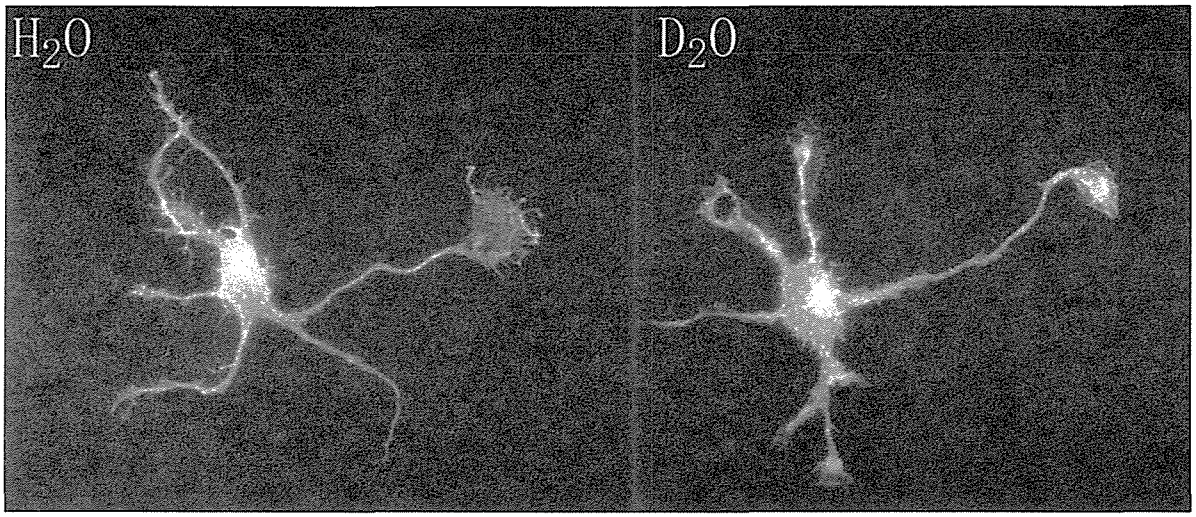


図 6. H_2O および D_2O 中の海馬錐体細胞（初代培養）の細胞骨格タンパク質の分布。赤く染まっているのがチューブリン、緑色に染まっているのがアクチンであり、いずれの図においても中央で強く輝いているのが核である。H_2O 中では先端部分を除いてチューブリンが圧倒的に多く存在している。一方、D_2O 中では細胞表面にアクチンが多数露出しているのがわかる。

- 実験 3. - In-gel assay と分光法の組み合わせ実験法の確立を目指して

この実験結果を受けて、H_2O と D_2O 中においてチューブリンに何が起こっているのかを、分子の構造に敏感な IR スペクトルとラマンスペクトルにより検出する実験に着手した。将来的に In-gel assay と分光測定を組み合わせることを念頭に置き、市販の精製チューブリンを使用せず、マウスの脳からチューブリンを精製することからはじめた。この実験は未完であり本報告書提出後も継続実施する予定である。

チューブリン抽出は付録 I に記載のプロトコルに従った。しかし、以下のような問題点が生じた。まず、方法 4 と方法 5 を行うと回収できるチューブリンの量が極端に減少してしまうことがわかった。当初、このままでは分光測定がおぼつかないと判断し、脳の量を増量（1 g）したところ、今度はホモナイズがうまくいかないことがわかった。試行錯誤の結果、ホモジナイズがうまくいくのは、脳の量が 0.5 g 未満のときであることを突き止めた。この条件では、方法 3 の段階で抽出できるチューブリンは高々20 μM 程度であり、方法 4 の段階まで進むとその量は一挙に方法 3 のときの 1/10 となることを確認した。したがって、分光測定を行う試料作製時には、4 と 5 の段階へは進まずに、3 を終了した後直ちに電気泳動することとした。

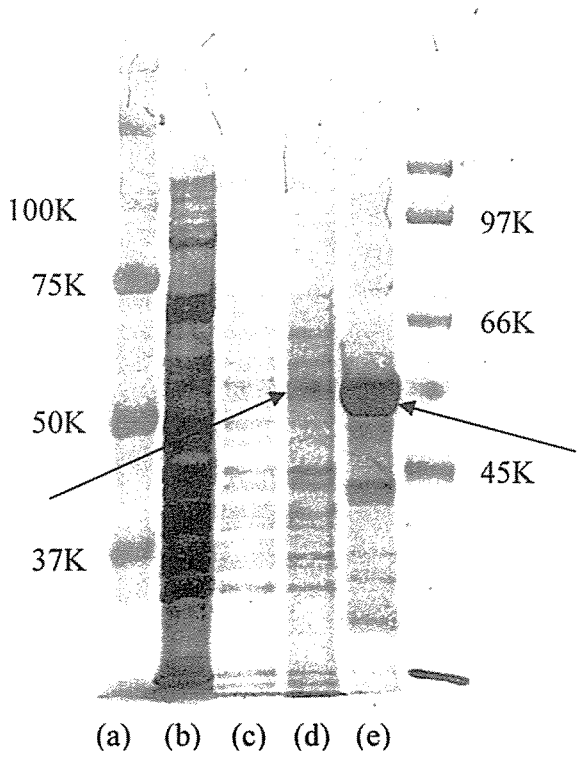


図 7. ウエスタンブロットによるチューブリンバンド（矢印）の確認。
数字は分子量を表す。(a)と(f)はそれぞれ色付マーカーと色なしマーカー。
(b)は付録 I のプロトコルで方法 3 の段階（重合後）での上澄み液、(c)は付録 I のプロトコルで方法 4 の段階（脱重合）での沈殿、(d) は付録 I のプロトコルで方法 4 の段階（脱重合）での上澄み液、(e)は市販のチューブリンを電気泳動したもの。

電気泳動は付録 II に記載のプロトコルに従って行った。結果を図 7 に示す。図 7 には付録 I のプロトコルの方法 3 までの時点、方法 4 まで行ったときの上澄みならびに沈殿双方についての泳動結果も示している。確認のため市販のチューブリンについても電気泳動を行っている。可視化するためにウエスタンブロット法（付録 III）を用いた。図 7 の矢印で示したのがチューブリンバンドである。染色せずに対応するバンド部分を切り出して分光測定用試料としている。2 次元電気泳動も試みた。この方法によるチューブリンの抽出もうまくいっているが、ここでは割愛する。

現在、抽出したゲル中のチューブリンのアイソトープ効果の有無と程度を IR-ATR 測定とラマン散乱測定により検証中である。予備的な実験結果を図 8-9 に示す。図 8 は切り出したままのチューブリンを含むゲルを H_2O に浸潤させて IR-ATR 測定したときに得られたスペクトルである。比較のためにアクリルアミドゲルそのもののスペクトルも示している。いまのところ詳細な解析ができていないのでチューブリンのみからのシグナル特定には至っていない。しかしながら、図 8 はゲル中でもチューブリンのスペクトル同定が可能であることを示唆するものである。

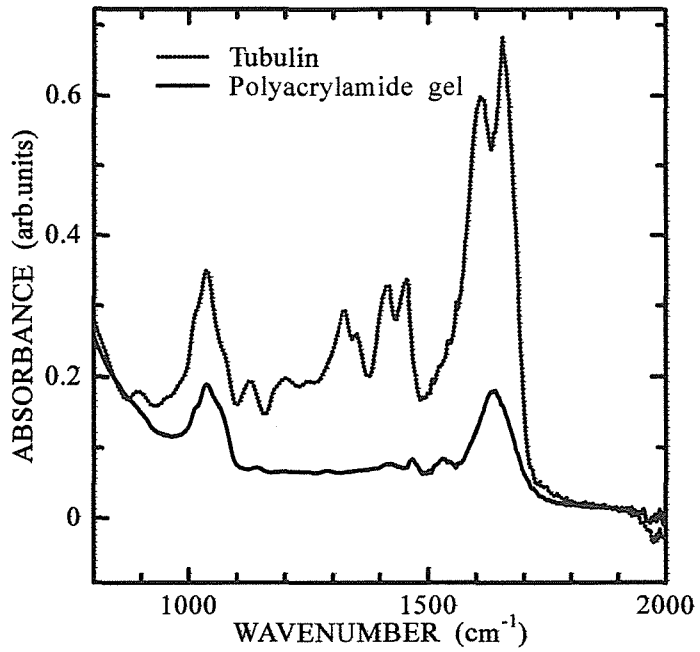


図 8. 抽出されたチューブリンを含むゲルを切り出し、H_2O に浸潤後測定された IR-ATR スペクトル（破線黒色）。
アクリルアミドゲルそのもののスペクトル（実線赤色）も比較のため示している。

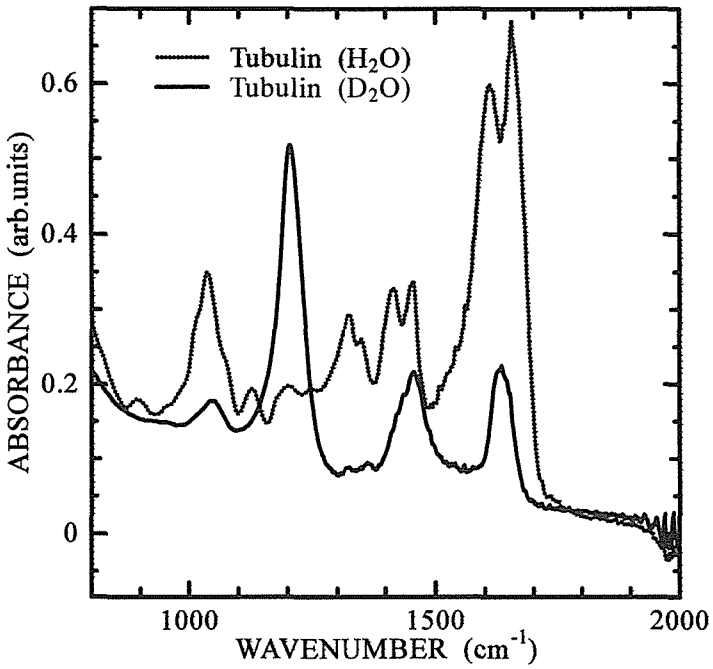


図 9 抽出されたチューブリンを含むゲルを切り出し、D_2O（実線赤色）と H_2O（破線黒色）に浸潤後測定された IR-ATR スペクトル。

図9はH_2Oの代わりにD_2Oに浸潤させたときのIR-ATRスペクトルである。比較のために図8のスペクトルもあわせて示している。図9は、少なくともチューブリンもH_2O中とD_2O中で、そのノーマルモードを大きく変化させていることを示唆している。現時点では図6に示されている変化がこのノーマルモード変化に対応できるのではないかと考えている。このノーマルモードの変化が構造変化を示すものかどうかについては、今後の確認を含めた実験の中で明らかにしていく予定である。これらの実験についての詳細はいずれ報告するであろう。

研究成果のまとめ

生細胞における可逆的アイソトープ効果を説明するために、我々が提唱した作業仮説は次の2つである。作業仮説1:「生体分子でもH-D置換の本質は量子ゆらぎ（ゼロ点エネルギー）の変化である。」。　作業仮説2:「D置換による質量変化で、チャネル蛋白質の構造変化が鈍くなる」。これらを検証すべく、理論シミュレーションと実験を行った。D_2O中ではH→D置換により分子の“ゆらぎ”が小さく（分子の全エネルギーがゼロ点エネルギーの変化に応じて減少する）なるだけでなく、分子の“ゆらぎ”の変化がノーマルモードのレベルでも起きていることがわかった。また小さな分子ではアイソトープ効果は可逆的であることもわかった。これらの結果は、作業仮説を支持するものであった。以前に観測された可逆的アイソトープ効果のヒステリシスは、分子の大きさと立体構造の複雑さにその原因を求めることができることが示唆された。H_2OとD_2O中の神経細胞で、明確な細胞骨格タンパクの変化を見出した。

参考文献

1. R.G.Parr, W.Yang著、狩野 覚、関 元、吉田 元二 監訳、「原子・分子の密度汎関数法」シュプリンガー・フェアラーク東京 1996.
2. W.Kohn and L.J.Sham, *Phys.Rev.* **A140**, 1133(1965).
3. A.D.Becke, *J. Phys. Rev.* **98**, 5648(1993)
4. C.Lee, W.Yang and R.G.Parr, *Phys. Rev.* **B37** , 785(1998)
5. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.Arobb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J.Amontgomery, Jr, R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D.Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayara, Q.Cui, K.Morokuma, D.Kmaick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortioz, A.G.Baboul, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, C.Gonzalez, M.Head-Gordon, E.S.Replogle, and J.A.Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
6. A.A.El-Azhury and H.U.Suter, *J. Phys.Chem.* **100**, 15056(1996)
7. M. Kubo, K. Odai, T. Sugimoto, and E. Ito, *J. Biochem.* **129**, 869(2001).

付録 I　チューブリンの調整

[試薬]

1 mM GTP-RB, 0.1 M MES(pH6.4), 1mM EGTA, 1mM GTP, 0.5 mM $MgCl_2$, グリセリン

[方法]

1. マウス脳 1 g に対して 1 ml の 1mM GTP-RB を加え、ホモナイズする。
2. 冷却遠心機で 100,000G, 60 分（4°C）遠心し、上澄みを取る。
3. 上澄みに対して 8 M のグリセリンを含む 1 mM GTP-RB を等量加え、37°C で 20 分間加温し、100,000G, 60 分（25°C）遠心して再構成してチューブリンを沈殿として回収する。
4. 沈殿に 1 mM GTP-RB を 100 μl 加えてホモナイズし、4°C に 30 分間放置後、100,000G, 60 分（4°C）遠心し、上澄みを回収する。
5. この過程をもう一度繰り返す。

付録 II　一次元電気泳動

[試薬]

30%　アクリルアミド溶液：29.2%アクリルアミド＋0.8%メチレンビスアクリルアミド

分離用ゲル緩衝液：1.5 M Tris/HCl (pH8.8)

濃縮用ゲル緩衝液：0.5 M Tris/HCl (pH6.8)

10% 過硫酸アンモニウム

TEMED

x 4 試料用緩衝液：0.25 M Tris/HCl (pH6.8)、40%グリセリン、BPB(少量)

泳動用緩衝液：トリス 3 g、グリシン 14.4 g、SDS 1 g を DW に溶解し 1 リットルとする。

活性染色液：0.1 M 乳酸

フェナジンメトサルフェート (0.4 mg/ml)

ニトロブルーテトラゾリウム (1.6 mg/ml)

1 M Tris/HCl (pH8.6)

NAD (1.05 mg/ml)

固定液：7% 酢酸

	分離用ゲル	濃縮用ゲル
ゲル濃度	10 %	4 %
アクリルアミド	6.7 ml	1.4 ml
分離用ゲル緩衝液	5.0 ml	-
濃縮用緩衝液	-	2.5 ml
DW	8.2 ml	6.1 ml
TEMED	0.02 ml	0.01 ml
過硫酸アンモニウム	0.08 ml	0.03 ml

[方法]

A. 分離用ゲルの作製

1. 泳動プレートをエタノールで洗い、シールパッキンを周囲にセットして泳動プレートを重ね、ダブルクリップで4ヶ所を固定して立てる。
2. アクリルアミド溶液、分離用ゲル緩衝液、DW を混合して脱気し、過硫酸アンモニウム、TEMED を加えて静かに混同してプレート間に流し入れる。
3. ゲル溶液の上に DW またはブタノールを重層し1時間以上おき、ゲルが固まるのを待つ。

B. 濃縮用ゲルの作製

1. ゲル上の溶液を取り除き、DW で洗う。
2. アクリルアミド溶液、濃縮用ゲル緩衝液、DW を混合し脱気し、過硫酸アンモニウム、TEMED を加えて静かに混合してプレート上端までいれて、この液は棄てる。
3. 新たにゲル溶液を流しいれ、泡をよけながらコームを差し込む
4. 1時間ほどしてからコームを静かに抜き、ウェルを泳動用緩衝液で洗う。

C. 泳動

1. 泳動槽下槽に泳動用緩衝液を入れておき、プレートのシールパッキンをはずして泳動槽に固定する。このときゲル下端に泡が入らないようにする。
2. 試料に 1/3 量の x4 資料用緩衝液を加え、ウェルに入れる。
3. 試料の上に泳動用緩衝液を静かに重層する。
4. 泳動槽を電源につなぎ、泳動槽上槽に泳動用緩衝液を満たす。
5. 20 mA で約2時間半電流を流す。
6. BPB がゲルの中ほどまできたら泳動を中止する。
7. プレートを泳動槽からはずし、プレートを離しゲルをカミソリで切り、染色液に浸す。

[活性染色]

1. ゲルを乳酸水素酵素の染色液に浸し、暗所に 20 分ほど置く。
2. 十分発色したところで一度水洗いしてから 7%酢酸で固定する。

1 mM GTP-RB, 0.1 M MES(pH6.4), 1mM EGTA, 1mM GTP, 0.5 mM $MgCl_2$, グリセリン

[方法]

付録 III　ウエスタンブロット

[試薬]

x4SDS 試料用緩衝液：0.25 M Tris/HCl (pH6.8)、40%　グリセリン、8% SDS, 10% 2-メルカプトエタノール、BPB　少量

泳動用緩衝液：トリス 3 g、グリシン 14.4 g、SDS 1 g を DW に溶解し 1 リットルとする。
ブロット用溶液：25 mM トリス、192 mM グリシン、0.02% SDS、20% メタノール
PBS：0.2 g KH_2PO_4、2.9 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$、8 g NaCl、0.2 g KCl を DW に溶かし 1 リットルとする。
TPBS：0.1％になるように Tween20 を PBS に溶解する。
5％スキムミルク溶液：5％になるようにスキムミルクを PBS で溶解する。
一次抗体溶液：5％スキムミルク溶液で 10,000 倍に希釈する。（αチューブリン：10,000 倍希釈、βチューブリン：5,000 倍希釈）
二次抗体溶液：5％スキムミルク溶液で 5,000 倍に希釈する。
染色液：0.1％ CBB、50％ エタノール、DW
脱染色液：50% メタノール、10％AA、DW

[方法]

1. 試料に 1/3 量の x4SDS 試料用緩衝液を加え、沸騰水中で 5 分間加熱する。色のついていないマーカーも一緒に加熱する。
2. ゲルのウェルを泳動用緩衝液で 2-3 回洗ったあと、ゲルを電気泳動槽に固定する。
3. ウェルを泳動用緩衝液で満たしてから、試料とマーカーをウェルの底に静かに入れる。このとき、試料は同じ濃度になるようにウェルにのせる量を調節する。マーカーは色付も色がついていないのも 5μl ほどのせる。
4. 泳動槽に泳動用緩衝液を入れ、20mA で約 2 時間半泳動する。
5. 泳動終了後、ガラス板からゲルをはずし、ブロット用溶液に 5 分間浸す。
6. ゲルの大きさに切った濾紙 6 枚と、PVDF メンブレイン 1 枚を用意する。
7. PVDF メンブレインをメタノールに浸してから DW に入れ、ブロット用溶液に浸す。濾紙もブロット用溶液に浸す。
8. ブロット装置の電極板の上に濾紙を 3 枚置き、その上にメンブレインをのせる。
9. その上に泡が入らないようにゲルをのせ、その上に濾紙を 3 枚置く。
10. 電極版をのせて電源につなぎ、2mA/cm^2 で 1 時間電流を流す。
11. 泳動終了後、メンブレインを 5%スキムミルク溶液に浸し、1 時間ブロッキングする。
12. スキムミルクを棄て、一次抗体溶液に 1 時間浸す。
13. 抗体溶液を棄て、TPBS で 5 分間 4 回洗う。
14. 二次抗体溶液に 30 分間浸す。
15. 抗体溶液を棄て、TPBS で 5 分間 4 回洗う。
16. 発光液に 5 分間浸してから、ラップに包む。
17. スキャンナーに暗所で約 5 分間かけてうつす。
18. 画像処理装置で発光したバンドを検出する。
19. メンブレインを染色液で 5 分間浸透し、その後脱染色液で約 30 秒浸透後 DW で洗う。

JP0450308

18. 極低温における無機結晶のシンチレーション発光現象の解明

九州大学・大学院工学研究院　前畑京介、有馬秀彦、執行信寛
九州大学・大学院総合理工学研究院　武部博倫、渡辺幸信

1．序論

日本原子力研究所と高エネルギー加速器研究機構の統合計画により、現在建設が進んでいる大強度大型加速器を使った研究施設では、エネルギー領域が数 100MeV 以上の中性子精度良く高い効率で検出する次世代型の測定システムが要求される。

運動エネルギーをもった原子核や電子などの荷電粒子が物質に入射したとき、入射粒子の運動エネルギーは電磁的な相互作用により物質に付与され、物質を構成する原子または分子を電離あるいは励起状態にする。現在利用されている比例計数管、半導体検出器およびシンチレーションカウンターなどの粒子検出器は、荷電粒子が物質中を運動する際の励起に起因する電離、シンチレーション発光を検出記号としている。それに対して、電荷をもたない中性子は物質を構成する原子核との反応により反跳陽子や核分裂による原子核を生成し、これらの荷電粒子による励起が検出記号になる。通常、中性子の検出においては、γ線が高いバックグラウンドとして存在する。γ線の光子が物質中の入射した場合は光電効果、コンプトン散乱または電子―陽電子対生成などの原子や分子を構成する電子との相互作用を通して運動エネルギーを持った電子が生成され、バックグラウンド信号となる。γ線によるバックグラウンド信号を低減するためには、電子数の少ない原子番号が小さい元素で構成される物質を使用する必要がある。したがって、高エネルギーの中性子を高い効率で精度良く検出するためには、γ線に対する感度が低く、入射した中性子を高い効率で荷電粒子に変換し、荷電粒子のエネルギー情報を高い精度で読みだす機能を同時に有する必要がある。このような機能を有効に活用するためには原子番号が小さい元素で構成された固定の大型形状が望ましい。電離過程を利用する半導体検出器は構成元素の原子の原子番号が大きくγ線に対する感度が高くコストがかかるために、高エネルギー中性子検出に利用するのは困難である。これに対して大型の固体シンチレーターは種々の原子核、素粒子実験において利用されている。しかしながら、高エネルギー中性子検出用固体シンチレーターの開発研究はまだ十分になされていない。

オックスフォード大学において前畑等は、いくつかの金属フッ化物結晶のβ線入射に対するシンチレーション発光強度温度依存性を室温から 4.2K の液体ヘリウム温度にわたり予備的に測定した。測定から LiF 結晶のシンチレーション発光強度が 65K 近傍から 50K にかけて発光強度が急激に増加し、4.2K までほぼ一定の発光強度を保持することを確認した。このシンチレーション応答特性は、ある種の無機結晶が極低温に冷却されると非常に高性能な固体シンチレーターとして利用できる可能性があることを示唆する。さらに、1K より低い低温まで冷却した場合にシンチレーション発光強度がさらに増加することも期待される。しかしながら、1K より低い極低温領域において、電子入射とα粒子等の原子核入射による応答特性の違いやシンチレーション光の波長スペクトル構造など、無機結晶のシンチレーション発光現象の物理的機構は詳細に解明されていない。極低温における無機結晶のシンチレーション発光を詳細に解析するためには、試料のシンチレーション光の分光計測や波形観測が必要となるが、これらの処理に必要な計測機器は冷却装置内に取り付けることはできない。

本研究では、無機結晶試料を 1K 以下の温度領域に冷却可能な冷凍機に取り付け、室温から 500mK までの温度領域におけるシンチレーション光の波形および波長スペクトル計測

を行うことを目指している。このシステムでは、冷凍機のコールドステージに取り付けられた無機結晶試料のシンチレーション光は光ファイバーにより冷凍機外部にある計測機器へ伝送される。このとき、試料が取り付けられたコールドステージへの熱流入を少なくするために、１本の光ファイバーでシンチレーション光が伝送されることが望ましい。そこで、リチウムガラスシンチレータを用い室温においてシンチレーション光を１本の光ファイバーで伝送し波長スペクトル計測が可能かどうか調べた。

2．極低温シンチレーション光計測システム

オックスフォード大学では、宇宙暗黒物質探索用の大型極低温マイクロカロリーメータを開発している。この検出器は12mKの極低温に保持された1kgのサファイア結晶と暗黒物質が相互作用した際の非常にわずかな温度上昇を超伝導薄膜温度計により高感度で計測するものである。このときに、バックグラウンドとして、γ線の事象を除去する必要がある。そこで、γ線が入射したときのサファイア結晶のシンチレーション光の情報が必要となった。そこで、前畑等は予備実験として、室温から4.2Kの液体ヘリウム温度領域にわたりLiF、MgF_2およびCaF_2の金属フッ化物結晶試料をβ線で照射し、このときのシンチレーション発光強度温度依存性を測定した。図2-1から図2-3にこのときの測定結果を示す。図からわかるようにLiF結晶の発光強度は65K近傍から50Kにかけて発光強度が急激に増加し、4.2Kまでほぼ一定の発光強度を保持する。また、MgF_2結晶の発光強度も同様の温度依存性を示している。一方、CaF_2結晶の発光強度の温度依存性はLiF結晶やMgF_2結晶の場合とは異なるが、低温に冷却すると発光強度が増加する。このような発光強度温度依存性を詳細に調べることで、ある種の無機結晶は極低温に冷却すると非常に高性能の固体シンチレーターへ応用できる可能性があることを示唆する。また、1Kより低い低温まで冷却した場合にシンチレーションがさらに増加する可能性も期待される。しかしながら、電子入射とアルファ粒子等の原子核入射による応答特性の違い、シンチレーション光の波長スペクトル構造など、無機結晶の極低温におけるシンチレーション発光の物理的機構の解明はなされていない。

本研究では、図2-4に示すようなコンパクト型ヘリウム3クライオスタットを利用した極低温シンチレーション光計測システムの構築を目指している。クライオスタットの0.3Kステージ上に無機結晶試料と放射線源を保持するためのホルダーを取り付ける。試料を冷却する際には断熱するため、クライオスタット内部は高真空に保持される。また、α線またはβ線が入射したときに試料で発光するシンチレーション光を分析するための分光システム等をクライオスタット内に設置することはできない。そこで、0.3Kステージに取り付けられた試料で発光したシンチレーション光を光ファイバーにより、クライオスタットの断熱真空槽外壁の室温領域まで伝送する。この場合、試料が取り付けられたコールドステージへの熱流入を少なくするために、１本の光ファイバーでシンチレーション光が伝送されることが望ましい。クライオスタット外部において、シンチレーション光のパルス波形の観測、パルス波高よる応答特性の観測及び分光器による波長スペクトルの観測を行う予定である。

極低温シンチレーション光計測システムを構築するためには、１本の光ファイバーで伝送する必要がある。そこで、本研究ではリチウムガラスシンチレータを用い室温においてシンチレーション光を１本の光ファイバーで伝送し波長スペクトル計測が可能かどうか調べた。

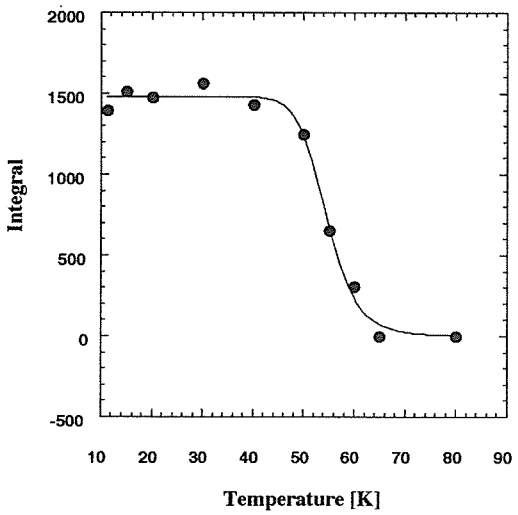


図 2-1 LiF 結晶のシンチレーション発光強度温度依存性

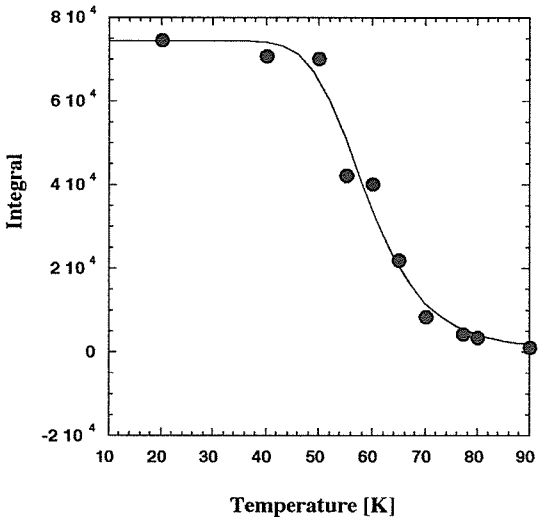


図 2-2 MgF_2 結晶のシンチレーション発光強度温度依存性

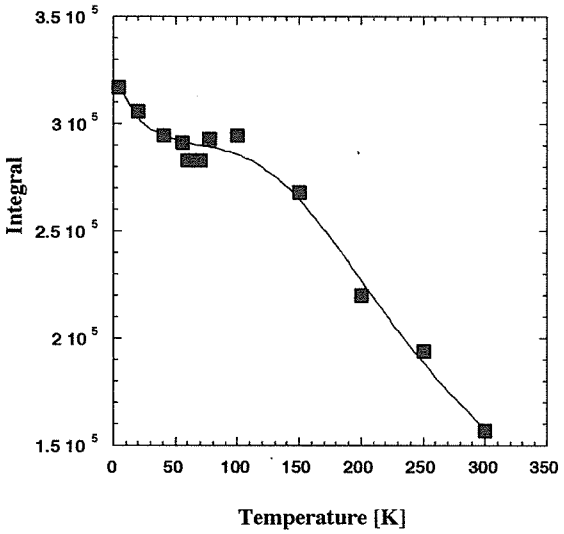


図 2-3 CaF_2 結晶のシンチレーション発光強度温度依存性

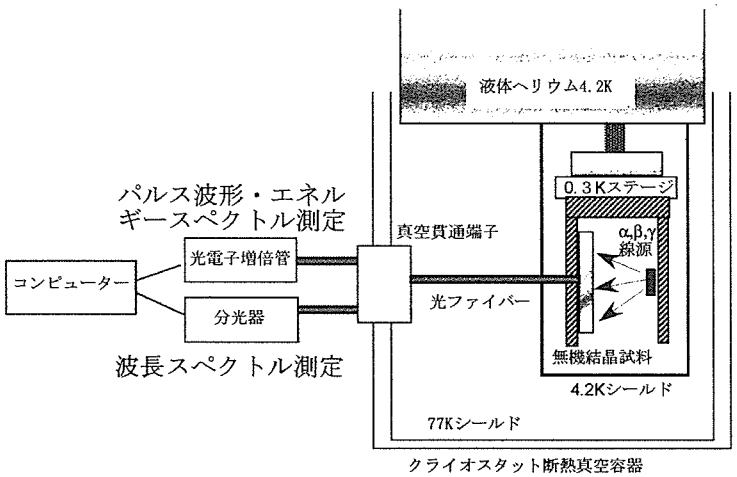


図 2-4 極低温シンチレーション光計測システム

3．光ファイバーによるリチウムガラスシンチレータのシンチレーション光伝送試験

3．1　リチウムガラスシンチレータ

セリウムで活性化されたリチウムを含む石英ガラスが中性子検出器として一広く用いられており、各種のリチウムガラス及びホウ素ガラスの性質について研究されている。リチウム系のもので観測された光出力は平均としてホウ素含有ガラスの値の十倍以上もあるのでよく用いられている。石英ガラス内のセリウムは有用な量のシンチレーション光を発生するための活性化物質に過ぎない。その発光のピークはスペクトルの青色領域にあり、これはガラス内のCe^{3+}の位置に関連している。現在、SiO_2、LiO_2、Al_2O_3、MgOやCe_2O_3をいろいろと混合したシンチレーションガラスが製造されている。また、ガラスの密度を上げるためにBaOが用いられることもある。

高速電子エネルギーを光に変換する絶対シンチレーション効率の測定値は通常1～2%であり、ガラス組成中のリチウム濃度に反比例して変化する。荷電粒子に対する応答は直線的ではなく、通常同じエネルギーの電子に対する値より小さい。例えば、1 MeVの陽子、重陽子およびα粒子に対する光の出力は1 MeVの場合に比べてそれぞれ1/2.1、1/2.8および1/9.5である。

ガラスシンチレーターは光の相対的出力が非常に低く、アントラセンの20～30%しかないにもかかわらず、他の一般的なシンチレーターの使用が無理な厳しい環境下で、ベータ線やγ線の測定にも使われることがある。その例として、極低温、高温あるいは腐食性の化学的環境にシンチレーターをさらさなければならない場合などである。ガラスシンチレーターの減衰時間は50～70nsであり、高速の有機シンチレーターと遅い無機シンチレーターの中間にある。これは他のガラスと同じ方法で製造されるので、円筒形以外の形状のものも容易に入手できる。例えば、長さ20cmに至る直径0.1～1mmの線状のものも市販されていて特別な方向性を持った検出器用に用いられる。また粉末のような小さい直径の球としても入手でき、多孔質のシンチレーターを満たした箱の中を放射性物質を流すようなフローセル中で使用することができる。

ガラスは通常放射性物質のトリウムやカリウムを含むので、シンチレーターを低計数率の所で用いバックグラウンドを低く抑える必要がある場合には使用に際し十分注意する必要がある。通常のガラスシンチレーターでは材料100g当たり毎分100～200個の崩壊が自発的なバックグラウンドとなる。現在、トリウムを低減した材料を用いて製造し、α放射性物質の汚染を最低にしたガラスシンチレーターを入手できる。これらの低バックグラウンド用ガラスのバックグラウンド放射能は材料100g当たり毎分20崩壊以下である。

中性子検出器として用いる場合、ガラス中のリチウム成分は6Liを95%またはそれ以上に濃縮して使用する。β粒子検出器として使用する場合には、この濃縮は必要ではなくむしろ中性子バックグラウンドがあればかえって邪魔になる。したがって、天然リチウムか6Liを破損したリチウムを用いて製造された商品を目的に応じて選択する。

本研究では、セリウム活性化リチウムガラスシンチレータとしてLevy West研究所製GS20を使用した。このシンチレータは96%の^{6}Liと4%の^{7}Liから構成される濃縮リチウム

を 7.2 重量%含んでいる。厚さ 2mm の GS20 の熱中性子に対する効率は 95%である。GS20 の の物理化学的特性を表 3-1 に示す。また、表 3-2 には種々の放射線入射における出力パルス波高の相対比較を示す。

表 3-1　リチウムガラスシンチレータ GS20 の物理化学的特性

密度　(g/cc)	屈折指数	最大発光波長 (A)	光出力 (アントラセン100%)	^{60}Co での減衰時間 (ns)	融解点 (℃)
2.5	1.55	3950	25	100	>1000

表 3-1　リチウムガラスシンチレータ GS20 の出力パルス波高相対比較

5.8 MeV α	0.68 MeV β	482 keV γ	975 keV γ	熱中性子
80	250	98	210	3.48

３．２　シンチレーション光伝送試験

図 3-1 に光ファイバーによる GS20 リチウムガラスシンチレータのシンチレーション光伝送試験システムを示す。このシステムでは、GS20 シンチレータのシンチレーション光が 1 本の光ファイバーでモノクロメーターまで伝送される。モノクロメータで設定された波長成分のシンチレーション光子が光電子増倍管の光電陰極に到達して、電圧パルス信号へと変換される。光電子増倍管の窓にはシャッターを付け、シャッターを開けたときと閉じたときそれぞれの計数値から正味の計数値を求めた。光電子増倍管の電圧パルス信号は整形増幅され、タイマー付き計数器により一定時間内計数される。図 3-2 の写真に示すように放射線源と GS20 シンチレータは 60 mm x 60 mm x 10 mm の大きさの 2 枚の銅板で保持され、光ファイバーは銅板に開けられた直径 1mm の穴から導入し、ファイバーの先端は GS20 シンチレータの表面に接する。光ファイバーの遮光に黒色のビニールチューブを使用した。図 3-3 に GS20 リチウムガラスシンチレータのシンチレーション光伝送試験システムの写真を示す。

３．２．１　モノクロメータと光電子増倍管

モノクロメータを利用することで、シンチレーション光に含まれる波長成分を測定することができる。

波長が光路長に依存して干渉を起こし光の強度が変わるのを利用して、光路長を可変することで分光する干渉型分光器と、分散素子を利用して分光する分散型分光器に大別することができる。分散素子としてはプリズムとグレーティングが代表的であるが、プリズムはグレーティングに比べ分散度を高くしにくいため、波長分解能を上げにくいこと、グレーティングが幾何学的計算によって波長を示せるのに対し、プリズムは屈折率という物性に依存しているため、波長の読み取りに不等間隔目盛りや特殊なカムなどを用いる必要があ

ること、プリズムはその素材が透過できる素材でしか使用できないことなどの不便があるため、現在、グレーティングが広く用いられている。

本研究では、シンチレーション発光機構を結晶内のミクロな励起現象により解明することを目的としているので、波長域が200nmから800nmに対応可能なモノクロメーターとして、ジョバンイボン社の周差補正凹面ホログラッフィックグレーティングを用いたH-20UVモノクロメーターを使用した。図3-4にモノクロメータH-20UVの波長に対する相対強度を示す。

モノクロメータで設定された200nmから800nmの波長域に感度のある光電子増倍管として、浜松ホトニクス社製の光電子増倍管R955-07を使用した。この光電子増倍管は広域測光器、原子吸収測光器、放射測光器や他の光学機材として用いられている。図3-5に光電子増倍管R955-07の量子効率の波長依存性を示す。

3．3　測定結果

GS20リチウムガラスシンチレータを照射するための放射線源として、強度3.3MBqの$^{90}Sr/^{90}Y$ β線源を使用した。まず、光ファイバーを用いずに、β線入射によるGS20シンチレータのシンチレーション光を直接モノクロメータに入射した。このとき、ホルダーとして使用している銅板の直径1mmの穴がシンチレーション光のコリメータとなる。このときの波長スペクトルを図3-6に示す。モノクロメータで設定した波長に対して10秒間計数した。図よりβ線を入射したときのGS20リチウムガラスシンチレータのシンチレーション光は波長388nmにピークを有することがわかった。

図3-7には5本の光ファイバーによりGS20シンチレータのシンチレーション光をモノクロメータまで伝送したときの波長スペクトルを示す。この測定では、計数時間を長くとり設定した波長あたり1分間として、統計精度を良くした。最大強度を示す波長は388nmであり、光ファイバーを用いずに測定した結果図3-6に示されるスペクトルを再現している。

図3-8には1本の光ファイバーによりGS20シンチレータのシンチレーション光をモノクロメータまで伝送したときの波長スペクトルを示す。モノクロメータで設定した波長に対して20秒間計数した。最大強度を示す波長は388nmであり、光ファイバーを用いずに測定した結果図3-6に示されるスペクトルを再現している。

次に、強度3.7MBqの^{241}Am α線源を取り付けた。このとき、1本の光ファイバーによりGS20シンチレータのシンチレーション光をモノクロメータまで伝送したときの波長スペクトルを図3-9に示す。β線入射時とは異なり、最大強度を示す波長は395nmであった。

以上の結果から、β線及びα線入射によるリチウムガラスシンチレータのシンチレーション光を1本の光ファイバーでモノクロメーターまで伝送し、波長スペクトルが得られたことがわかる。

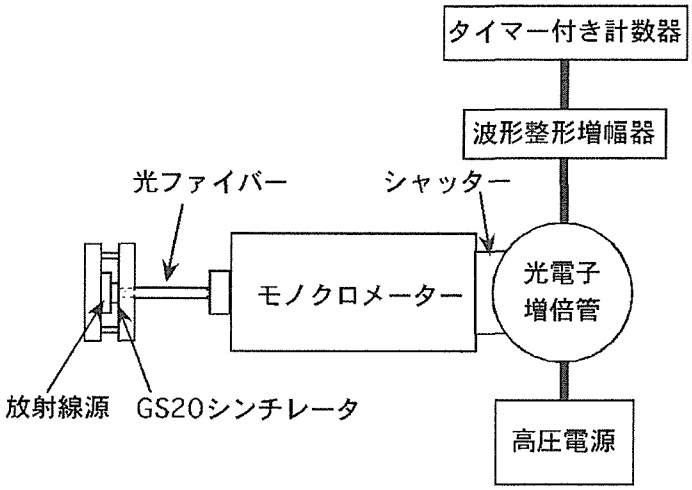


図3-1 光ファイバーによるシンチレーション光伝送試験システムの構成

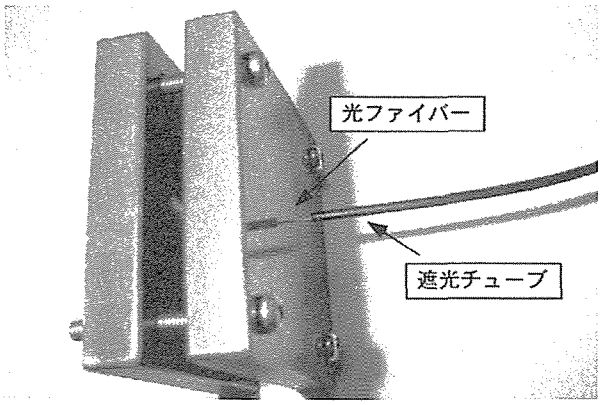


図3-2 シンチレータホルダーと光ファイバー挿入部の写真

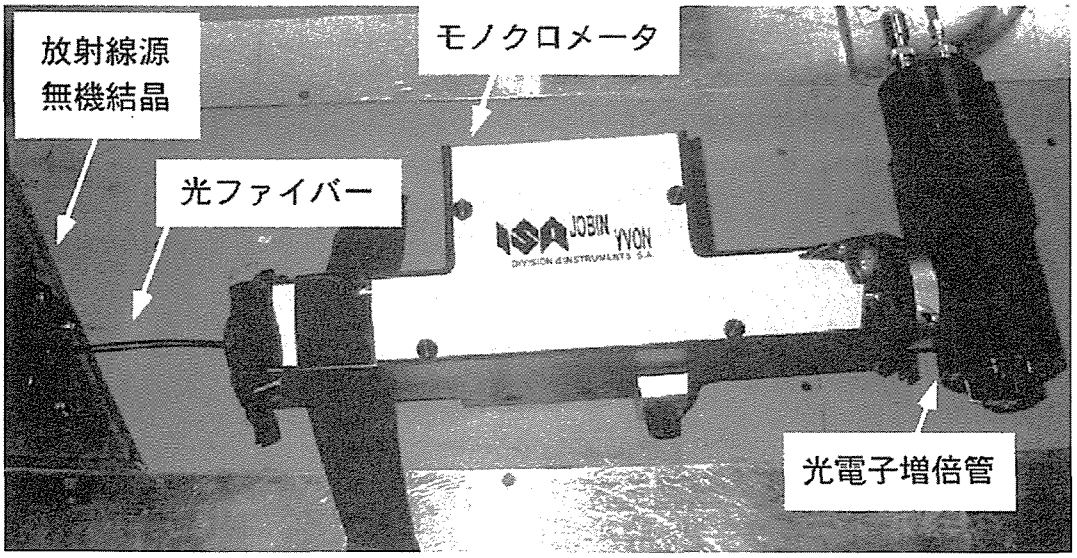


図3-3 光ファイバーによるシンチレーション光伝送試験システムの写真

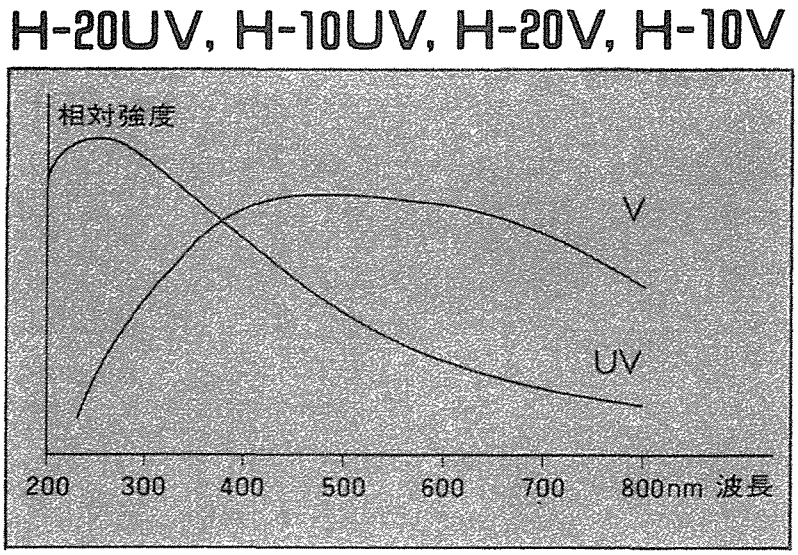


図3-4 モノクロメータH-20UVの波長相対強度

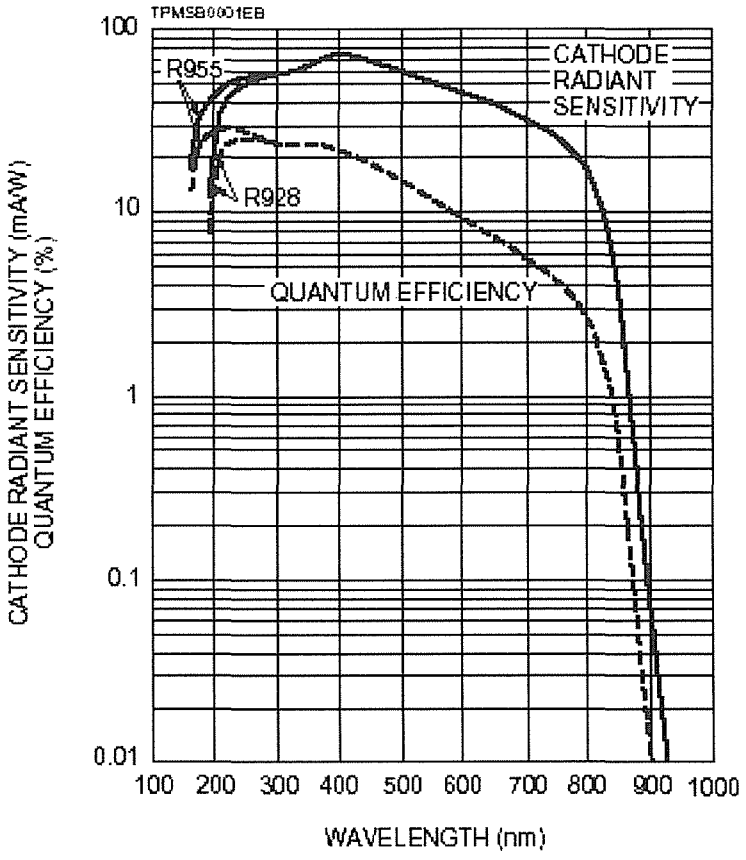


図3-5 光電子増倍管R955の量子効率の波長依存性

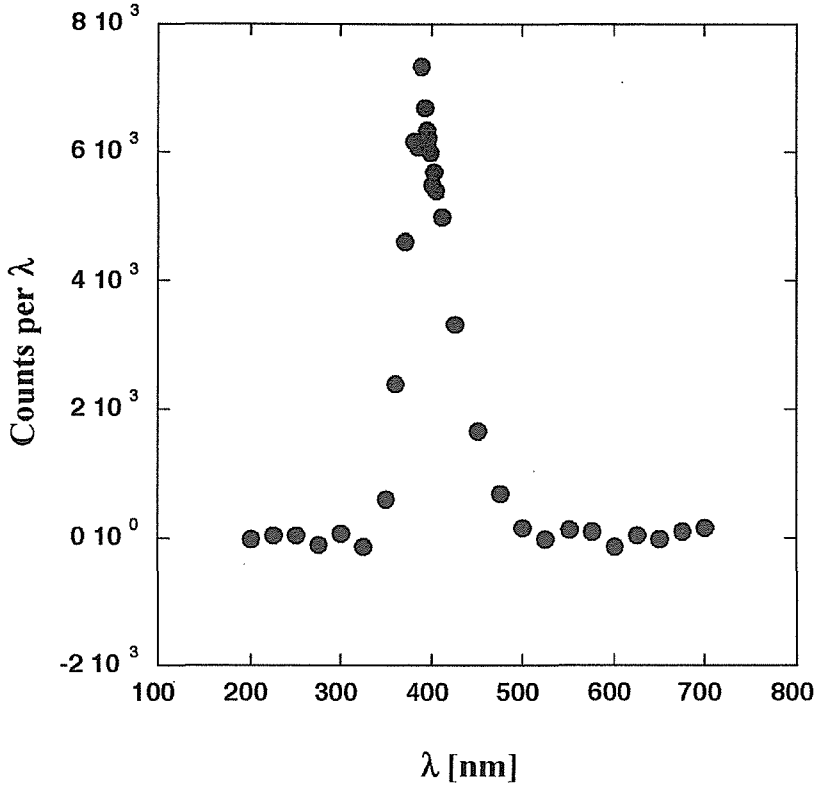


図3-6 β線入射によるGS20シンチレータのシンチレーション光を直接モノクロメータに入射したときのシンチレーション光波長スペクトル

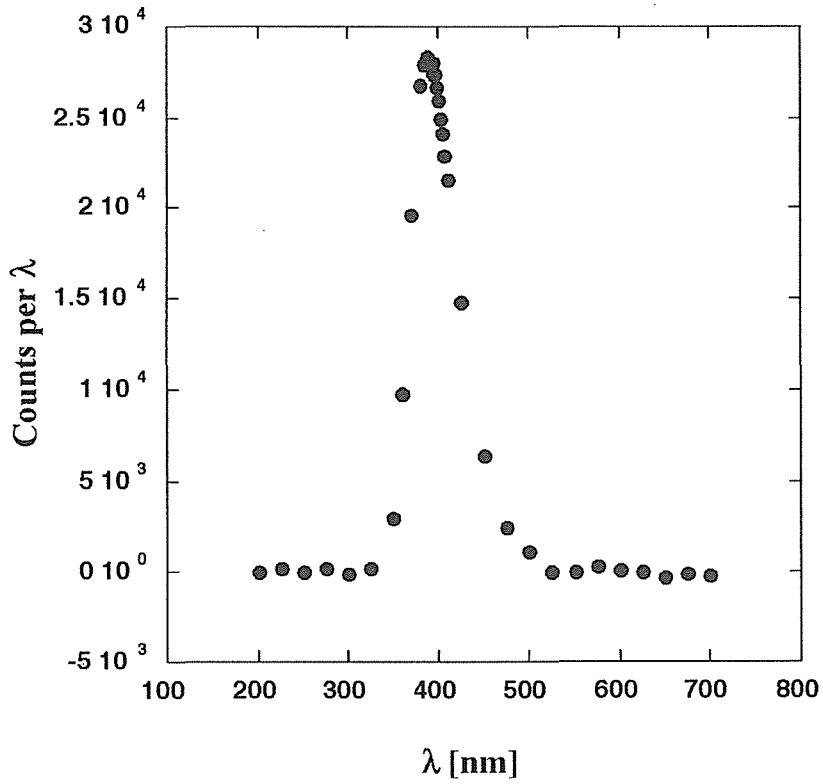


図3-7 β線入射によるGS20シンチレータのシンチレーション光を5本の光ファイバーで伝送したときのモノクロメータに入射したときのシンチレーション光波長スペクトル

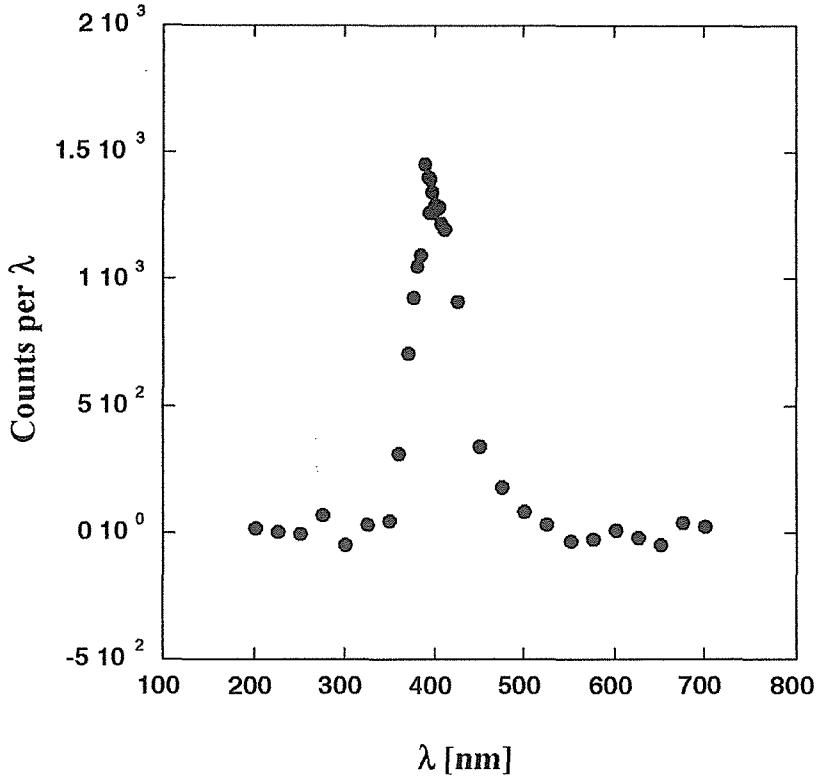


図3-8 β線入射によるGS20シンチレータのシンチレーション光を1本の光ファイバーで伝送したときのモノクロメータに入射したときのシンチレーション光波長スペクトル

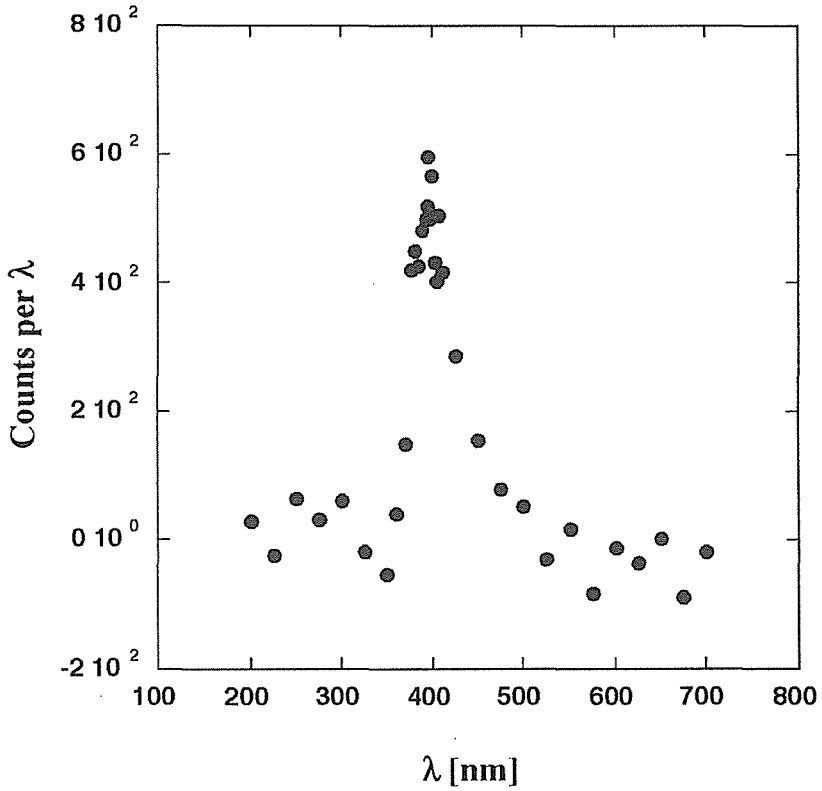


図3-8 α線入射によるGS20シンチレータのシンチレーション光を1本の光ファイバーで伝送したときのモノクロメータに入射したときのシンチレーション光波長スペクトル

４．まとめと今後の展開

本研究では、無機結晶試料を 1K 以下の温度領域に冷却可能な冷凍機に取り付け、室温から 500mK までの温度領域におけるシンチレーション光の波形および波長スペクトル計測を行うことを目指し、室温において GS20 リチウムガラスシンチレータのシンチレーション光を１本の光ファイバーで伝送し波長スペクトル計測が可能かどうか調べた。

モノクロメータを用いて、光ファイバーによる GS20 リチウムガラスシンチレータのシンチレーション光伝送試験システムを構築した。本研究で構築したテストシステムにより、β線及びα線入射によるリチウムガラスシンチレータのシンチレーション光を１本の光ファイバーでモノクロメーターまで伝送し、波長スペクトルが得られた。このことから、１本の光ファイバーにより、結晶のシンチレーション光を伝送することが可能であることが実証された。

今後、種々の無機結晶試料について、室温から 500mK までの温度領域におけるシンチレーション光の波形および波長スペクトル計測を行う予定である。

JP0450309

19. NMR測定技術の新展開:4GPa級圧力下での圧力誘起超伝導の研究

東大物性研　藤原直樹

共同研究者　毛利信男(埼玉大理)、上床美也(東大物性研)、松本武彦(NIMS)
本山直樹、内田慎一(東大新領域)

1.　研究目的

スピンダラー銅酸化物 $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ は3 GPa（3万気圧）の圧力下で超伝導になる物質として1996年以来物性研究者に広く知られている物質である。[1] この物質の研究意義は物性物理研究的側面と技術開発的側面双方を有する。

物性物理としては、この物質は低次元銅酸化物であることから、高温超伝導体や有機超伝導体と比較しうる強相関電子系であり、電子の遍歴局在の問題、あるいは低温での超伝導出現といった普遍的な物理を有することが挙げられる。特にこの系は、高温超伝導体とは類似点が幾つかある。即ち、

1）高温超伝導体同様、梯子格子平面上の伝導が重要であり、ホール濃度は高温超伝導体と同程度であると見積もられている。
2）酸素を介した銅の1次元鎖を有し、キャリアは1次元鎖から供給される。
3）相図上スピンギャップの減少と超伝導の出現が関連づけられて議論される。

等である。[1-6] この系の遍歴伝導の問題、及び超伝導状態のペアリング対称性等を調べることは強相関物質系を理解する上で極めて重要である。[7-12]

しかし、この系は3Gpaの高圧をかけて初めて超伝導になるため、一時騒がれたことがあるわりには、あまり良く解っていない。一つには、3GPaの高圧ではキュービックアンビルを用いた抵抗測定等のマクロ測定しか確立していないことによる。物質のミクロ測定には共鳴実験手段による高圧下測定が必要である。特に、超伝導対称性の決定には、核磁気共鳴法（NMR）が必要不可欠である。このことは、高温超伝導体ですでに周知の事実である。しかし、NMRでは多量の試料を必要とするため、上述のキュービックアンビル法では行えない。結局、従来からあるクランプセル法を使わざるを得ないのであるが、この方法では通常2 GPaが限度である。このことが障害になって高圧下NMRは殆どされていない。実際に高温超伝導体では世界中のいたる所でNMRが行われたにもかかわらず、この系ではCa置換等の周辺の研究しか行われていないことから[13-15]、この障害の高さを推測することが出来る。確かに、フランスで唯一3GPaまで圧力をかけてNMRを行っているグループがあるが、彼らは常伝導状態でのスピンギャップの圧力依存性については調べたが、超伝導状態での測定は行っていない。[16,17]　我々の目的は超伝導状態のミクロな情報をNMRより導き出すことである。

物理測定技術開発の目的としては、従来2 GPa 程度までしか到達されていない圧力の限界を引き上げ4 GPa近くまでの圧力下汎用NMR測定を可能にすることである。[この圧力はクランプセルで実現する世界最高記録に相当する。]　ただ、このクランプセル法は始めに圧力をかけた後ネジにより圧力を維持しようとする為、温度低下とともに圧力が減少する。最終目的としては、この方法の欠点を克服するため、圧力セルはそのまま用いて定荷重方式による圧力下 NMR 装置の開発をすることである。現在のところ定荷重方式圧力下NMR測定は世界に例を見ない。

2. 研究内容

すでに研究の目的でもふれたように、世界の研究状況をみても、ミクロなレベルで梯子格子銅酸化物の超伝導状態の研究は行われていない。圧力をかけたり、Ca 置換などにより、梯子格子上のキャリアを変えた実験はおこなわれているが、いずれも超伝導状態近傍の周辺的研究に留まっていて、肝心なことは何も解っていない。目的でもふれたが、CuBe 合金によるクランプセル法圧力測定では 2 GPa が限度である。この問題を克服するため、市販されていない極めて特殊な NiCr の合金を使うことにより、液体窒素温度で 3.5GPa まで出すことに成功した。

物性研究の側面では、超伝導状態の対称性を求めることが一番の急務であるが、それに対してはこれまで高温超伝導体で行われてきた方法をそのまま踏襲した。即ち、NMR シフト、縦緩和率 $1/T_1$ 測定から調べた。同時に、超伝導が出現するような圧力下では金属状態になっているが、$1/T_1$ においてこれまでに低圧で観測されているスピンギャップが、どのようになるかという視点での研究を行った。このことは、高温超伝導体のアンダードープ領域ではキャリア濃度を増すと擬ギャップは減少するという事実[12]と比較検討する上でも重要なテーマである。

3. 研究結果

ここで発表する主な内容は最近 Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 137001 に掲載された結果から引用している。

a) 超伝導の確認

まず、圧力セルであるが、NiCr 合金の圧力セルを図 1 に示す。圧力セルの中のサンプル空間の大きさは Φ4 x 20mm である。試料の大きさは 4 x 2 x 1 mm である。この圧力セルで実際に超伝導が実現していることを、このセルを取り付けた NMR プローブの共鳴周波数 fr 測定から確かめた。共鳴周波数はおよそ $fr=(LC)^{-1/2}$ で与えられる。超伝導になれば、サンプルに巻いた L の値が変化することになるので、T_c で共鳴周波数が変化することになる。共鳴周波数の温度変化を幾つかの磁場に対してプロットしたものを図 2a に示す。

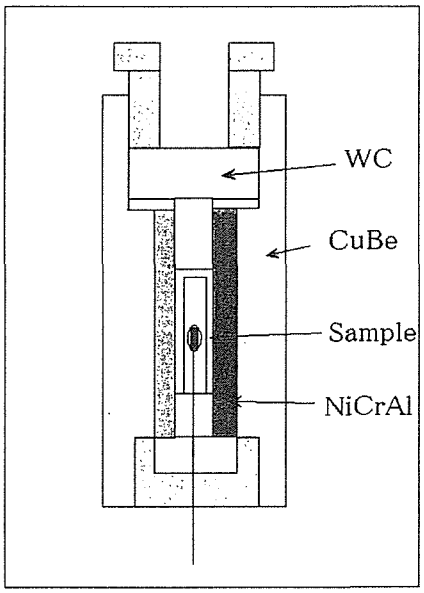


図 1

図 2 のメインパネルで fr の変化する温度を各磁場に対してプロットしたものが図 2b である。

この図はH-T_c特性を示すものである。ここで注意が必要なのであるが、高温超伝導体ではこの特性はH-T_{irr}曲線として同定されている。[18] T_{irr}は本来ac 帯磁率とｄｃ磁化が同じH-T_c 依存性を与えるはずであるのに、実は異なるH-T依存性を示したことから見出された現象であり、磁場をCuO平面に垂直にかけたとき、flux lineが揺らぎだす温度を示している。高温超伝導でこのような議論が盛んにされてきたのは、超伝導がCuO平面で起こっていることと深く関係している。

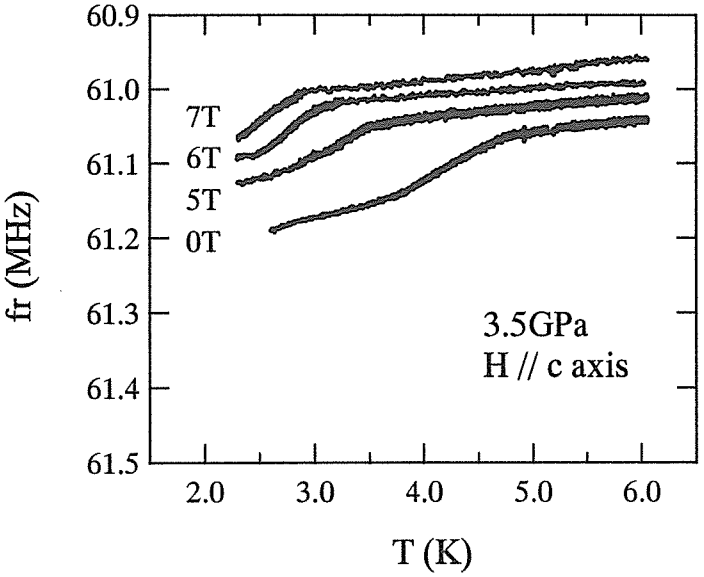


図 2a

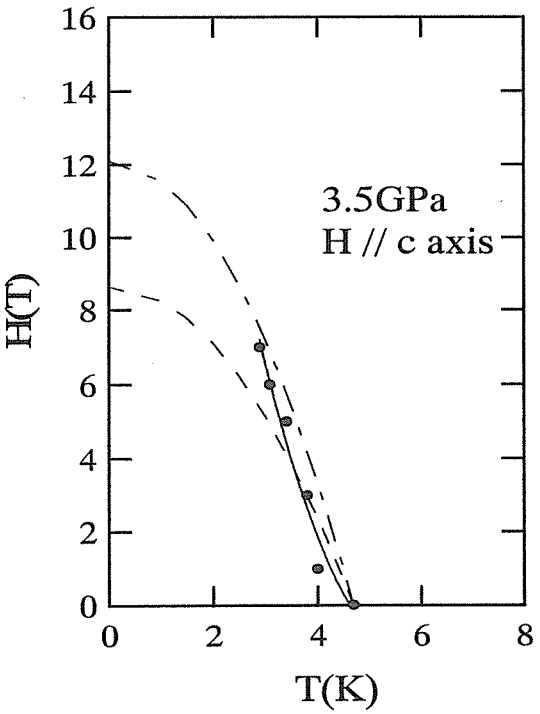


図 2b

しかし、今の場合、磁場は平面に垂直にかけられており、flux は平面の間にトラップされている。このような場合では、flux の動きはまず起こりえないと思われる。従って、図 2b は H-T_c であると考えるのが自然である。　パウリリミットは T_c=4.7K なので 8.65T になる。図のダッシュ曲線は H_c-T_c 特性であり、ダッシュドット曲線はＧＬパラメーターを１にとった時の H_{c2}-T_c 特性である。尚典型的な場合とし GL パラメータを 1 に取ったのであって特に根拠はない。ここで特筆すべきことはパウリリミット近くまで超伝導が消滅せずに残っていることである。このことから、この系の超伝導状態は極めて磁場に対して安定であるといえる。

b）NMR スペクトル

NMR スペクトルを図 3 に示す。図には常圧、常圧でサンプルをセルの中に入れた状態、圧力中の NMR スペクトルを示した。圧力セルは非磁性合金でできているため、スペクトルにほとんど影響を及さない。磁場は梯子方向にかけられており、梯子サイトと鎖サイトの信号が重ならないことも、この磁場方向で実験を行う長所のひとつである。梯子サイトと鎖サイトの同定は $SrCu_2O_3$ と $CuGeO_3$ の核四重極相互作用の大きさの違いから同定される。[19] 梯子サイトの信号は矢印で示したように高磁場側に現れる。常圧ではこの系は面内で金属的伝導を示すが、面間方向では半導体的伝導を示す。しかし、3.5GPa の高圧では、どの方向にも金属的になる。圧力をかけることにより、金属状態が安定するとともに、面内伝導の異方性も抑えられる。まず、初めに梯子サイトの緩和率 $1/T_1$ 続いてシフト K の結果を示す。

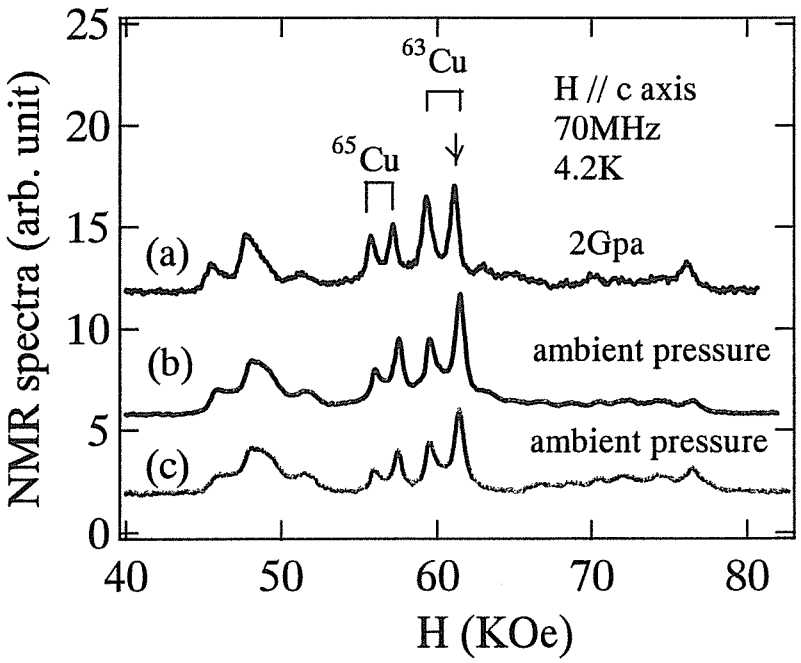


図 3

c）梯子サイトの緩和率 $1/T_1$

緩和率はごく一般的な飽和回復法で測定した。図4に測定結果を示す。

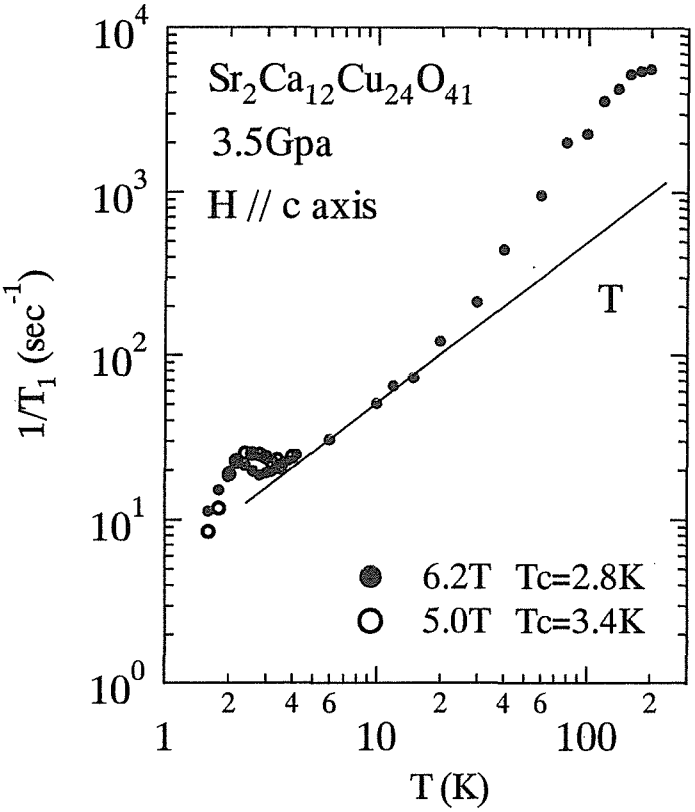


図4

この実験結果から、非常に異常な金属状態が起こっていることがわかる。ます、高温領域で指数関数的振る舞いを示していることは特筆すべきことである。確かに、絶縁体の量子スピン系の基底状態は量子液体状態であり励起にはスピンギャップを伴う。この状態は少しホールが入った状態でも当てはまることが理論的に調べられている。絶縁体ないし半導体状態で見られるスピンギャップは、高圧下の金属状態でも現れることを示している。

$$1/T_1 \propto \exp(\Delta/T)$$

高温の $1/T_1$ から求まるギャップの値は 175K である。

更に低温では T に比例する依存性が低温でピークを伴って現れる。このピークの現れる位置は T_c に対応している。実際に磁場を下げると T_c が上がるので、それに対応してピーク位置の温度も上がっている。この T に比例する依存性とピークの起源は何かが問題になってくる。もし T に比例する成分が電子系のゆらぎと無関係であるならば、超伝導状態でも存在するはずである。しかし、実験結果はそうなっていない。T に比例する成分は T_c 以下で現れないので電子系に本質的であると結論できる。ピークに関しては vortex ないし磁束

の揺らぎで現れる可能性が高温超伝導体でたまに見出されている。しかし、この場合は H_{c2}-T_{irr} 曲線の説明でも触れたように、磁場が CuO 平面に垂直にかけられている状況で現れる。高温超電導体でも今の場合のように磁場が平面に垂直にかけられている場合にはピークは現れない。[20] さらに、もしピークが磁束の揺らぎで起こっているならば $1/T_1\gamma_N^2$ はプルーブする核の種類によらず、磁束の揺らぎだけで決まるはずである。この値は高温超伝導体にくらべ 25-80 倍大きな値であり [20,21]、vortex や磁束の動きによる局所的磁場揺動が起源であるとは考えられない。これらの考察から T に比例する成分やピークは同じ電子系の揺らぎから現れていると考えられる。 T に比例する成分とピークはいわゆるコリンハ則と超伝導状態での状態密度の発散に由来する。

d）梯子サイトのシフト

磁場が CuO 平面に垂直にかけられている場合、Cu 核では大きな各四重極相互作用が働いているので生のシフトのデータは H^{-2} 依存性をしめす。($K(H, T) = K(T) + K_1/H^2$) H^{-2} でプロットして零磁場に外挿した値 K(T)の温度依存性を図 5 に示す。K(T) は 軌道成分 K_{orb} とスピン成分 K_{spin} からなり、K_{orb} は温度変化しない。図 5 に示したように、高温のデータは、梯子量子スピン系の理論式によく合う。[22] この時のギャップの値は 217K で $1/T_1$ から求めたものとよい一致を示す。図 5 に示した計算式のうち K_0 は約 0.25%であるが、その大部分は軌道からの寄与であると考えられる。Tc 近傍で詳しく取ったシフトのデータを図 6 に示す。T_c は磁場とともに変化するのでいくつかの生データ K(H,T)も載せておく。ここで最も大きな特徴は T_c 近傍でシフトに変化が現れないことである。低温領域ではスピン帯磁率が小さくなるため現在の実験精度では観測し得ないのか、本質的に T_c の近傍で変化しないのかは将来に残された問題である。

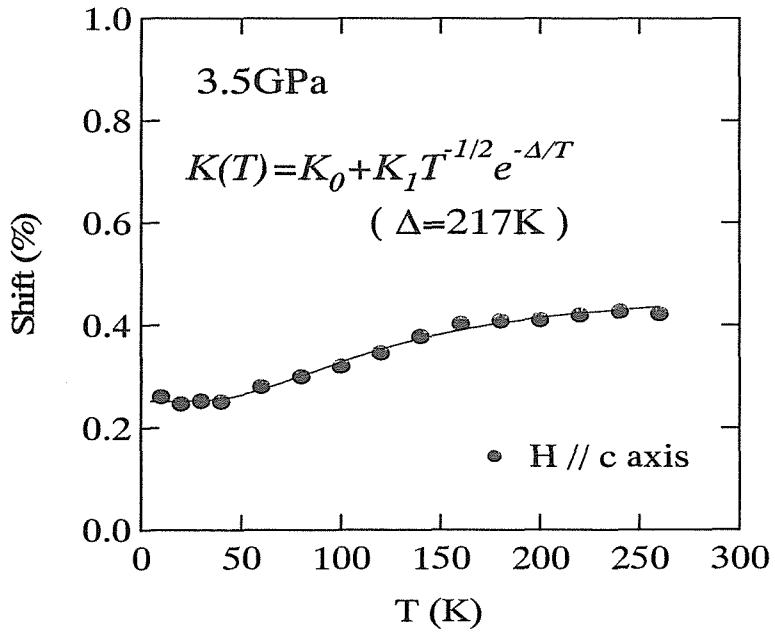


図 5

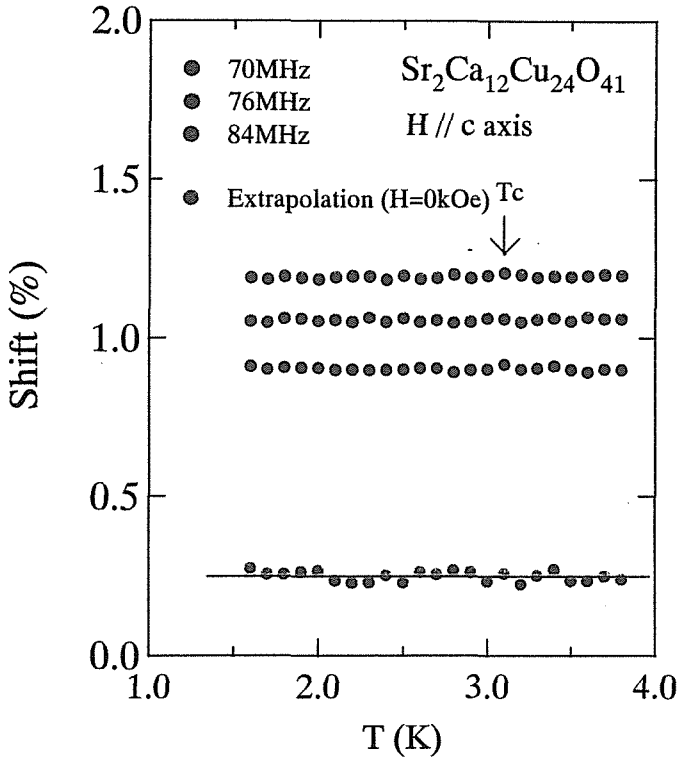


図6

f) 考察

梯子系でも超伝導は 2 次元平面で起こっていると考えられるが、常伝導状態は極めて異常であることが、$1/T_1$ とシフトの結果より明らかになった。まず、金属の状態であるにもかかわらず、低 Ca 置換領域の絶縁体ないし半導体状態で見られたスピンギャップが観測されたことである。超伝導状態は s-波的なピークを示し、準粒子励起に有限のギャップがあることを示している。さらにこの系の超伝導はスピンギャップが現れる高温とは離れた低温領域で見られる点も高温超伝導とは大いに異なる。

常伝導状態でスピン活性型励起成分とTに比例する成分が見られるが、通常の金属やスピン揺らぎのある金属という範疇では説明できない。この結果を説明するためには、この系の構造が関与していると思われる。本来金属であるからk空間で取り扱われるべき問題であるが、実空間でのスナップショットを考えると実験結果を説明することができる。ホールがない系の基底状態は横木方向のスピンが対を形成していると大雑把に考えられる。そこにホールが入るとスピン対はこわれ、スピンとホールの拘束状態が生じると考えられる。図9A)に示すように、高温ではスピン対は三重項状態であるが、温度が下がると一重項状態に陥る（図9B)。このときの励起が指数関数的変化として現れる。一重項になっても、スピンホール対はある程度自由に動くので、通常の金属のように、T に比例する成分が現れる。超伝導はこの対のスピンが更に対を作って超伝導が現れると考えられる。この結合の引力は、おそらくこの系が強相関電子系なので磁気的であると思われるが、ごく普通のフォノン結合が何らかの影響を及ぼしているかどうかは、よくわからない。

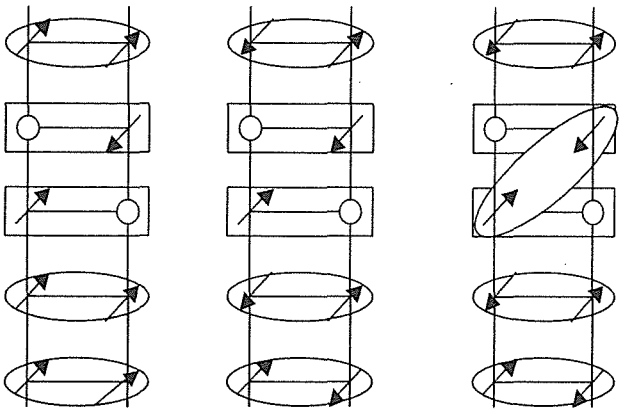


図9

最後に、特筆すべきことは、この系はスピンギャップがあるため大部分のスピンは一重項になっているので、高温超伝導体と異なり大きな反強磁性揺らぎが存在しない。このことは、構造がよく似ているにもかかわらず、何故この系では T_c が低いのかについて手がかりを与えているかもしれない。

4. まとめ

梯子系銅酸化物で実現されている圧力誘起超伝導の発見は 1996 年に遡るが、ミクロなレベルで調べることは誰もできなかった。我々は、3.5GPa の圧力下で NMR を行うことで、今回世界で始めてこの超伝導のミクロな情報を得ることに成功した。この系の超伝導は、準粒子励起に有限のギャップを伴うという意味で s 波的である。 スピンギャップは超伝導が起こるような金属であるにもかかわらず存在する。金属状態では 2 つの励起モードがあり、超伝導はスピン活性型モードとは別の、T に比例する励起モードと関係している、等が主たる結論である。

5. 後記

この研究は、毛利信男（埼玉大）上床美也（物性研）松本武彦（NIMS）内田慎一（東大新領域)、本山直樹（東大新領域）各氏との共同研究である。この高圧 NMR の研究は約 4 年に及ぶ試行錯誤の中から生まれたものであり、圧力誘起超伝導という強力なモチベーションによって支えられてきた。各氏のうち一人でも欠ければ成果は現れなかったと思われるほど、各段階で重要な役割を担っていただいたので、ここに感謝の意を表したいと思う。尚この研究の推進にあたり、原研黎明研究はもとより、99 年度科学研究費奨励研究 A, 小笠原財団研究助成、島津財団研究助成、02 年度科学研究費基盤研究 C により支えられてきたので、ここに感謝の意を表したいと思う。

参考文献

[1] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2764 (1996)

[2] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando, J. Solid. State. Chem., **95** 230 (1991)

[3] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **78** 1980 (1997)

[4] S. Katano, T. Nagata, J. Akimitsu, M. Nishi, and K. Kakurai, Phys. Rev. Lett. **82** 636 (1999)

[5] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, and N. Mori, Phys. Rev. Lett. **81** 1091(1998)

[6] N. Motoyama, T. Osafune, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B**55** R3386(1997)

[7] D. H. Johnston, Phys. Rev. B, **54** 13009 (1996)

[8] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, Phys. Rev. B **45** 5644 (1992)

[9] T. M. Rice, S. Gopalan and M. Sigrist, Europhys. Lett. **23** 445 (1993)

[10] M. Sigrist, T. M. Rice, F. C. Zhang, Phys. Rev. B **49** 12058 (1994)

[11] H. Kontani and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **80** 5619 (1998)

[12] See for example, H. Yasuoka, *et. al.* Hyperfine Interactions **49** 167(1989):
Strong Correlation and Superconductivity, Springer, Berlin **89** 254(1989):
Rossat-Mignod, *et. al. Dynamics of Magnetic fluctuations in HighTc materials*, Plemum Press, New York, 35 1990: Physica, B**169** 58(1991)

[13] K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato, and Y. Koike, Phys. Rev. Lett. **78** 1992(1997)

[14] K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu, Phys. Rev. B**57** 11533 (1998)

[15] T. Imai, K.R.Thurber, K.M. Shen, A.W.Hunt, and F. C. Chou, Phys. Rev. Lett. **81** 220(1998)

[16] H. Mayaffre, P. Auban-Senzier, M. Nardone, D. Jerome, D. Poolblanc, C. Bourbonnais, U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Science **279** 345 (1998)

[17] Y. Piskunov, D. Jerome,P.Auban-Senzier,P.Wzietek, U. Ammerahl,G.Dhalenne, and A. Revcolevschi, Eur. Phys. J. B **13** 417 (2000)

[18] A. P. Malozemoff, et. al. Phys. Rev. B **38** 7203 (1988)

[19] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B**57** 1124 (1998)

[20] B. J. Suh, et. al., Phys.Rev. Lett. **76** 1928 (1996)

[21] M. Corti, et. al., Phys. Rev. B **54** 9469 (1996)

[22] M. Troyer, H. Tsunetsugu, and D. Wurtz, Phys. Rev. B 50 13515 (1994)

JP0450310

20. 特異な磁気的・光学的性質を有するランタノイド錯体の創製

東京大学　大学院理学系研究科　　西原　寛、村田昌樹、南川卓也、渡邊雅之

1. 研究目的

希土類金属錯体は特有の磁気的、光学的性質のために近年様々な新化合物が合成されている。しかしこれらの研究の妨げとなるのは、その分子構造の制御である。これは希土類金属においては様々な大きな配位数をとることや、ランタノイド収縮といわれる一連のイオン半径の変化のため、構造を推測することや制御することが難しいためである。しかしとくに分子磁性の分野ではスピン間の相互作用について調べるためにその分子構造を制御することは重要である。そこで本研究ではレドックス活性なキノン部位を有する新しい配位子を開発してLaからYbまで一連の同じ構造を持った希土類錯体を合成し、希土類金属錯体の中心金属の違いによる物性の変化がより明確になる系を創製し、その系を用いて、分子内および分子間の磁気的相互作用の希土類元素の違いによる変化を調べることを目的とした。

2. 研究内容

上記目的のために、本研究では希土類金属とアミノキノンの特性を生かした新しい錯体系を構築し、希土類とキノンの相互作用について研究をおこなった。その本研究内容は２項目に大別される。項目１の内容は、「ランタニドーキノン中性錯体の合成と物性」項目２の内容は、それらの還元体の合成と物性である

3. 研究結果

項目１　ランタニドーキノン中性錯体の合成および物性

まず、希土類金属の構造を制御することのできる配位子として新たにアミノキノン系配位子Lを設計し、それを用いて希土類金属錯体$[Ln(L)_2(OTf)_3]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, and Yb; OTf = $CF_3SO_3^-$)を合成することを計画した。この配位子はN, N, Oの３つの原子で希土類金属イオンに二つ配位するように設計されており、アミノキノン部位の酸化還元および酸塩基に対する応答を用いて希土類金属の物性を制御でき、希土類金属錯体の中心金属の違いによるアミノキノン部位との相互作用の変化がより明確になる系を構築できる。

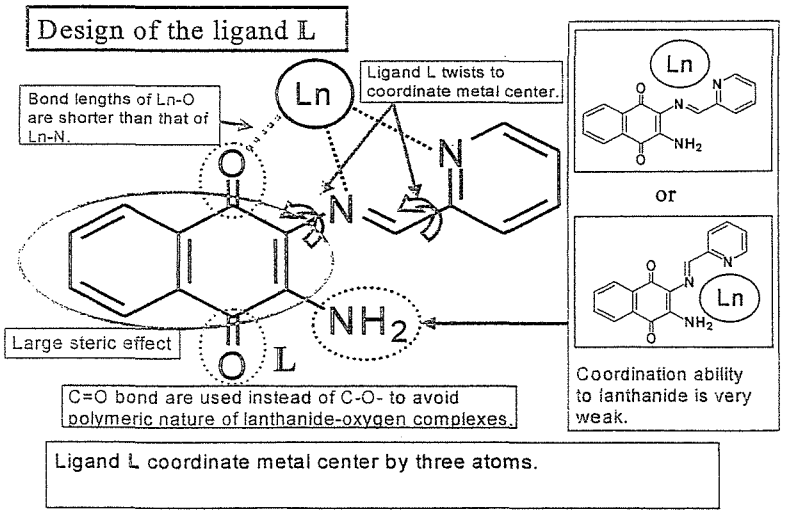
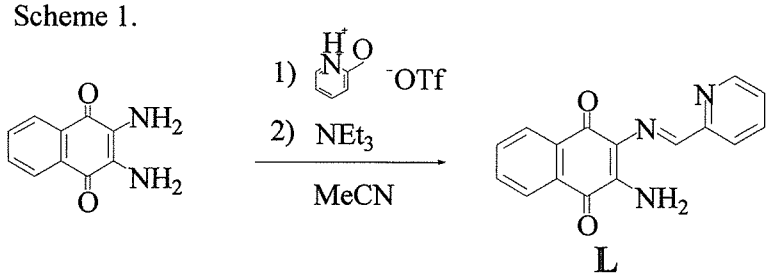


Fig. 1. Design of the ligand L for controlling the structure of lanthanide complexes

配位子Lは2,3-ジアミノナフトキノンのアセトニトリル溶液中にピリジン-2-アルデヒドトリフルオロメタンスルホン酸塩を加え、トリエチルアミンで中和することにより合成した（Scheme 1）。

Scheme 1.



つぎにこの中心金属と配位子Lとの反応において金属1つにつき、配位子が2つまでしか配位できないことを、金属イオン－配位子混合溶液のスペクトル(Fig. 2)の解析により明らかにした。

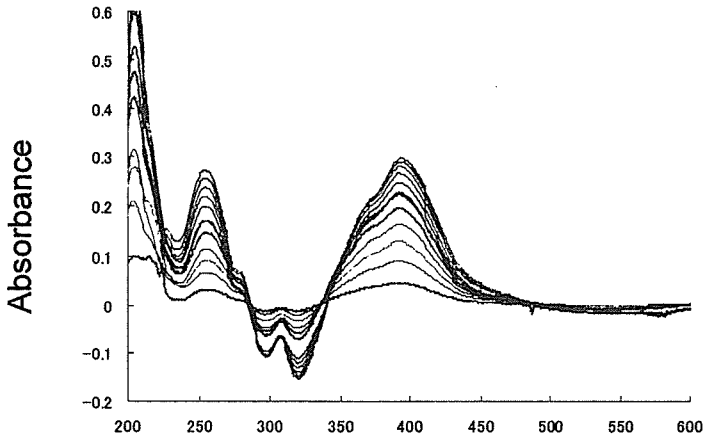
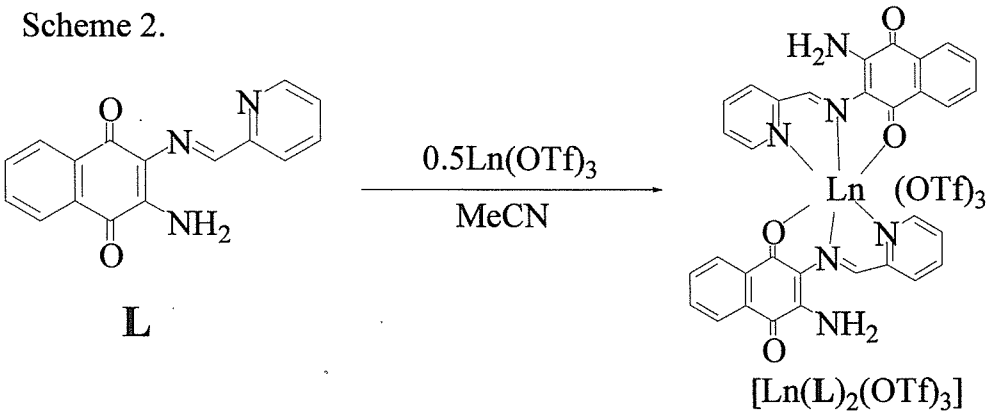


Fig. 2. Differences in UV-vis spectra in acetonitrile of the ligand L and $La(OTf)_3$ (0.25 – 3 eq) from the spectrum of L.

さらに2当量のLとトリフルオロメタンスルホン酸ランタニドをアセトニトリル中で反応させることで錯体を合成した（Scheme 2）。

Scheme 2.



(Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)

L 錯体の X 線結晶構造解析の結果、2 つの L がピリジンの N 原子、イミンの N 原子、キノンの O 原子で中心金属に配位し、3 つのトリフレートが配位した 9 配位の構造となっていることを明らかにした。Fig. 3 に Dy 錯体の構造を示す。すべての錯体において Dy 錯体とほぼ同様の配位構造であることを明らかにした (Table 1)。また、赤外および電子スペクトルの結果から中心金属を変化させても配位子の電子状態はほとんど変化しないことを示した。

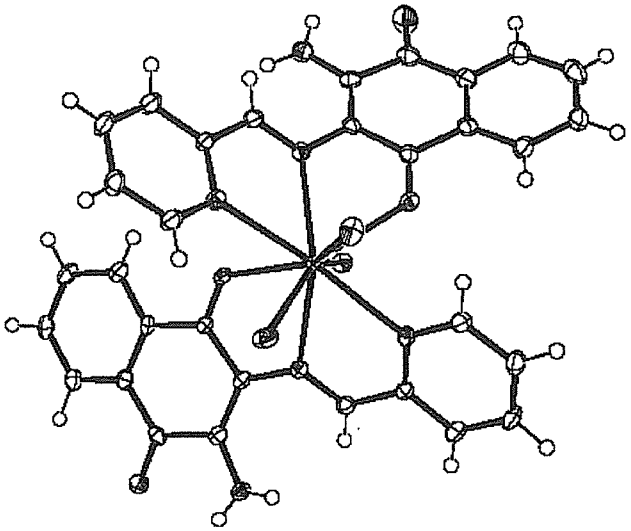


Fig. 3. ORTEP drawing of $[Dy(L)_2(OTf)_3]$. Trifluoromethanesulfonates are omitted except for coordinating oxygen.

Table 1. Crystallographic Parameters of the Lanthanide Complexes of L

complex	$[La(L)_2(OTf)_3]$ ·2(MeCN)	$[Pr(L)_2(OTf)_3]$ ·2(MeCN)	$[Nd(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)	$[Sm(L)_2(OTf)_2(H_2O)]$ · (OTf)2(H_2O) (MeCN)
cryst syst	triclinic	triclinic	orthorombic	orthorombic
space group	P *1*	P *1*	P*bca*	P*bca*
V(Å^3)	2298.5(31)	2273.5(21)	10202.0(37)	9470.9(43)
Z	2	2	8	8
$R(F_0)/R_w(F_0)$	0.140/0.196	0.137/0.186	0.045/0.051	0.046/0.053

comlex	$[Eu(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)	$[Gd(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)	$[Tb(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)	$[Dy(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)
cryst syst	orthorombic	orthorombic	orthorombic	orthorombic
space group	P*bca*	P*bca*	P*bca*	P*bca*
V(Å^3)	10138.6(36)	10103.1(35)	10133.3(51)	10060.6(23)
Z	8	8	8	8
$R(F_0)/R_w(F_0)$	0.035/0.042	0.043/0.048	0.069/0.105	0.027/0.030

complex	$[Ho(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)	$[Er(L)_2(OTf)_3]$ ·4(MeCN)	$[Tm(L)_2(OTf)_3]$ ·3(MeCN)	$[Yb(L)_2(OTf)_3]$ ·3(MeCN)
cryst syst	orthorombic	orthorombic	monoclinic	monoclinic
space group	P*bca*	P*bca*	P*21/n*	P*21/n*
V(Å^3)	9780.2(52)	9982.2(27)	4971.5 (38)	4952.2(30)
Z	8	8	4	4
$R(F_0)/R_w(F_0)$	0.097/0.115	0.064/0.074	0.055/0.065	0.030/0.042

次にX線構造解析で解析された結果のうち配位子内の結合長について検討し、配位子そのものに比べ錯体ではキノン部位のC=O二重結合が長くなったことからキノン部位から中心金属に対して電子を供与していることを示した。

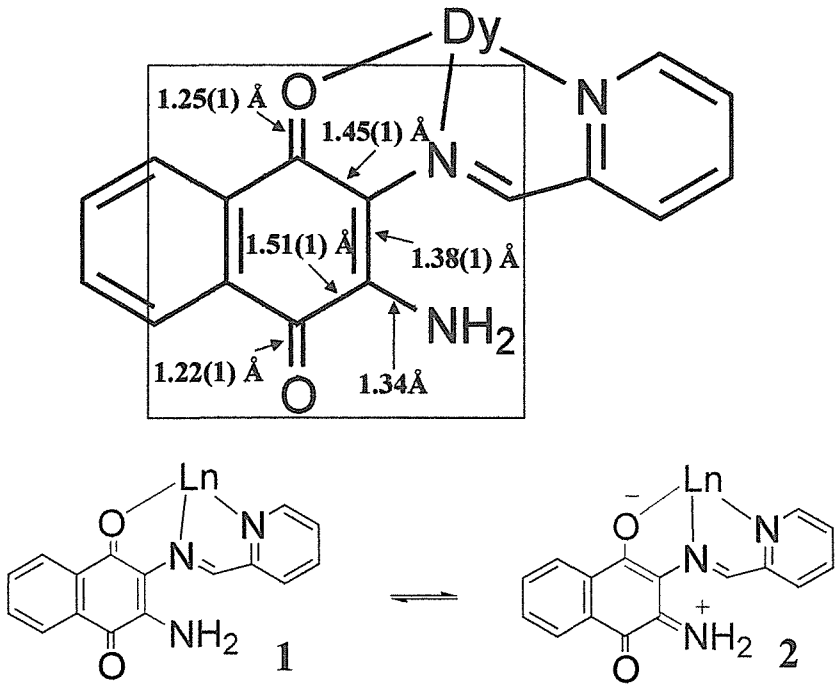


Fig. 4. Bond lengths in the ligand of the Dy complexes and its electronic structure.

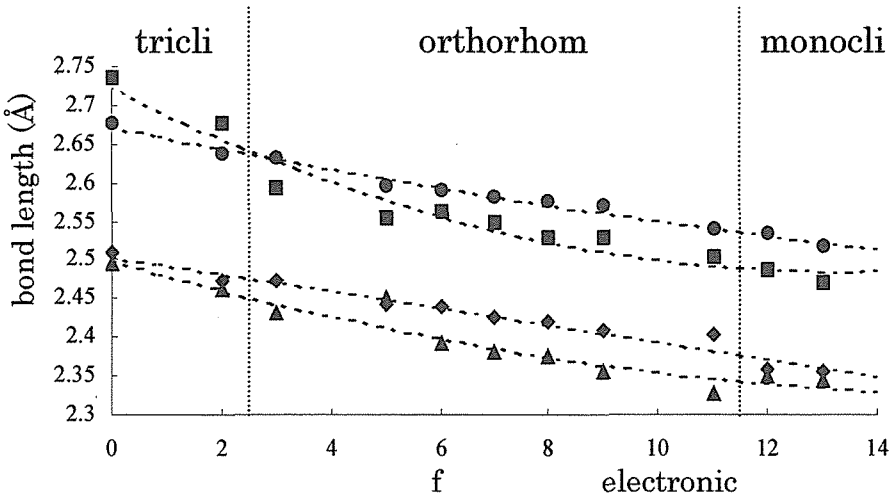


Fig. 5. Average lanthanide-oxygen and lanthanide-nitrogen bond lengths (Å) *vs.* f electronic configuration. ●Ln-O (pyridine), ■ Ln-O (imine), ◆ Ln-N (quinone), ▲ Ln-N ($^{-}$OTf).

中心金属周りの各結合長の平均値はイオン半径の減少に伴い La から Yb まですべてほぼ 0.2 Å 減少した (Fig. 5)。しかしランタノイド収縮以外の要因による変化が二つあった。一つは Pr から Nd への 2 つの窒素原子との結合長の変化であり、もう一つは Er から Tm へのトリフラート酸素原子との結合長の変化である。またこの二つの変化に伴い晶系も三斜晶系から斜方晶系、斜方晶系から単斜晶系へ変化しており、ここで分子構造に変化があることが分かった。

La 錯体と Dy 錯体の配位構造を Fig. 6 に示す。ここで O2、O5、N5 のなす三角形を plane 1 とし O8、N3、O11 のなす三角形を plane 2 とする。すると La 錯体ではこの二つの平面のなす角が開いているので CASP 形の配位構造であり、Dy 錯体では平行なので TTP 形の配位構造をとっているといえる。この二面角の中心金属に対する変化を Fig. 7 に示す。これにより Nd 錯体付近で配位構造が CASP 形から TTP 形に配位構造が変化していることが分かる。この変化を二つの配位子のうちねじれが大きい方の配位子のピリジン平面とナフトキノン平面のなす角度から検討した。それによるとこの錯体は配位子をねじることにより安定な TTP 形の配位構造をとることができる。しかし La, Pr 錯体においては、イオン半径が大きいために配位子をねじって TTP 形の配位構造をとることができず、CASP 形をとっている。

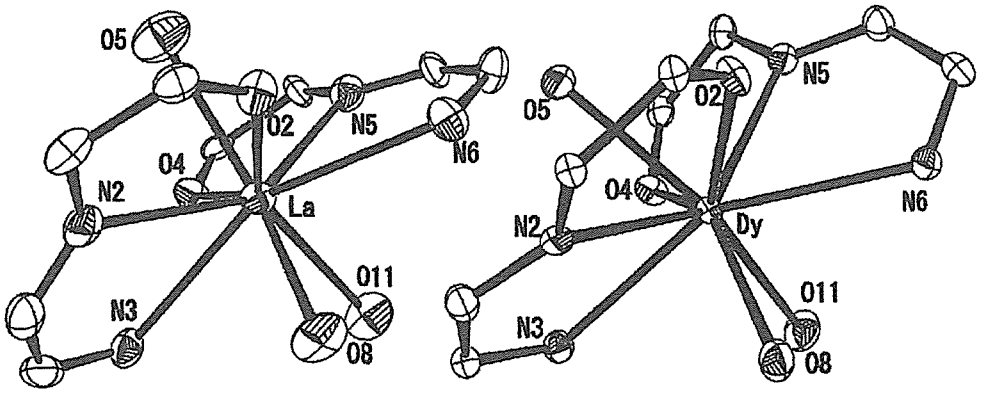


Fig. 6. Coordination structure of the La and Dy complexes.

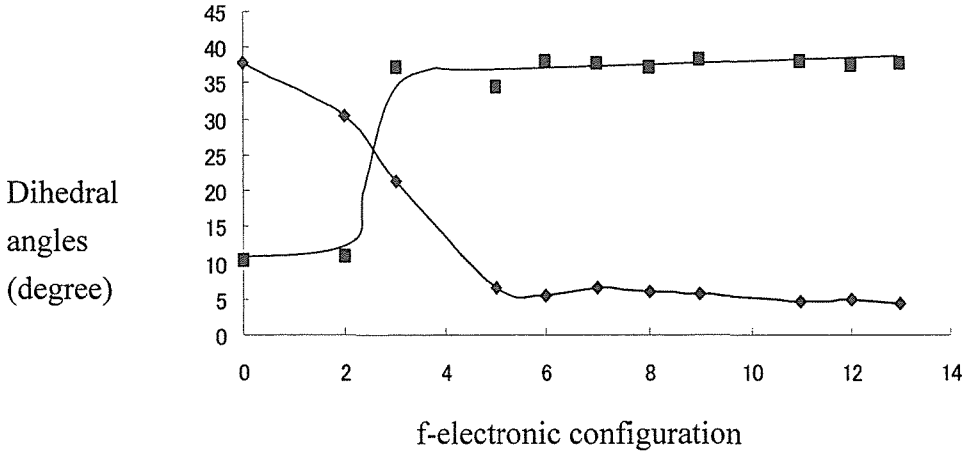


Fig. 7. Dihedral angles vs f electronic configuration; ● pyridine plane and naphthoquinone plane, ■ plane1 and plane 2.

またイオン半径が小さくなると配位子同士の距離も縮まり、中心金属周りの立体障害が大きくなる。これによって Er 錯体と Tm 錯体では分子構造が変化する (Fig. 8)。このように配位子に対して中心金属のイオン半径が大きい時は安定な配位構造をとれないことが、小さい時は立体障害が大きくなることが、分子構造をきめる要因となっていることが分かった。以上をまとめると、配位子がねじれることによってこの錯体は TTP 型の配位構造をとることができるが、ランタンやプラセオジムでは中心金属のイオン半径が大きく配位子をねじってより安定な TTP 型の配位構造をとることができず、CASP 型の配位構造をとったと考察した。また中心金属が Er から Tm に変化する際に、立体反発をさけるためトリフレート原子が回転し分子構造が変化すると考察した (Fig. 9)。

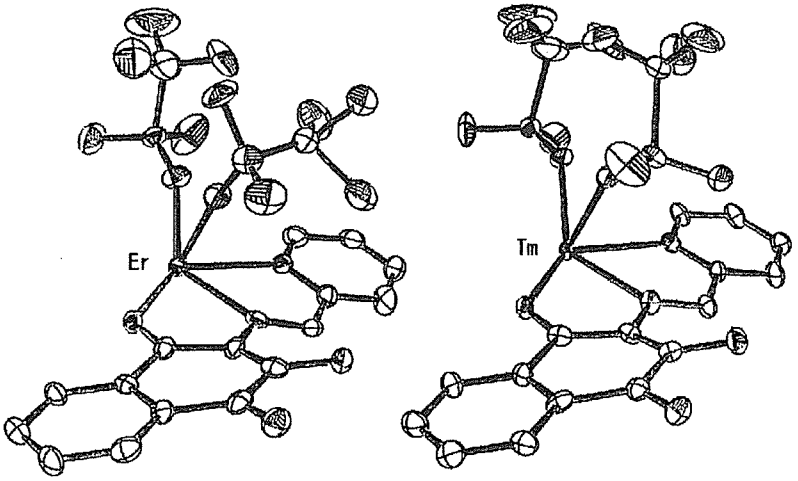


Fig. 8. Molecular structure changes from Er to Tm.

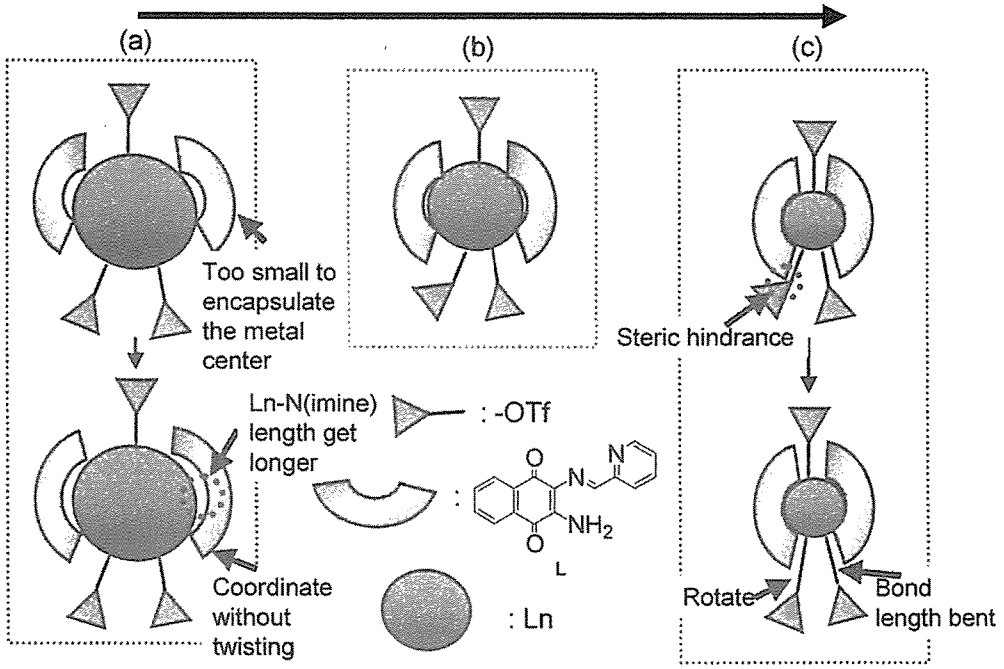


Fig. 9. Molecular structure of the complexes when the size of the metal center is large (a), suitable (b), and small (c).

中性錯体の物性として、プロトネーション挙動を明らかにするとともに、電気化学測定結果から希土類金属の電子求引効果によって配位子部分のセミキノン状態へ酸化還元電位が、正方向にシフトすることを示した(Fig. 10)。

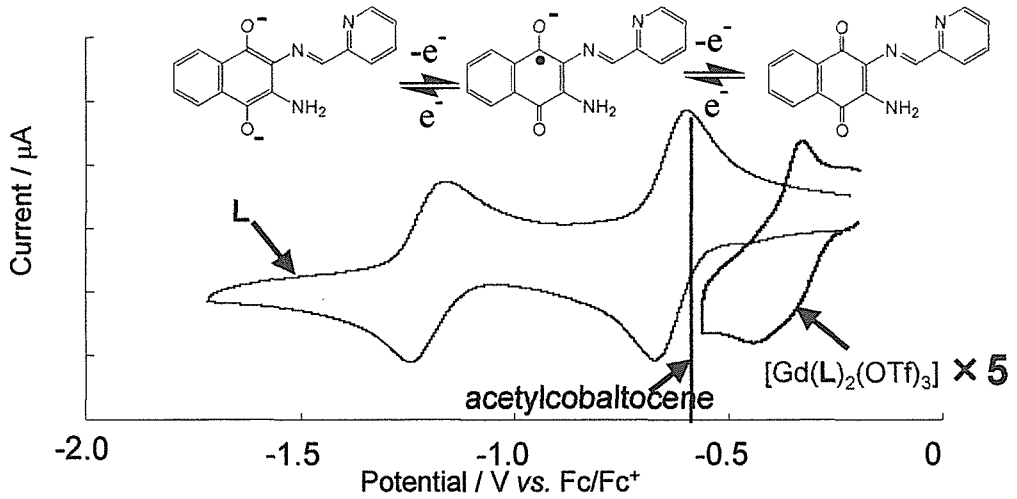
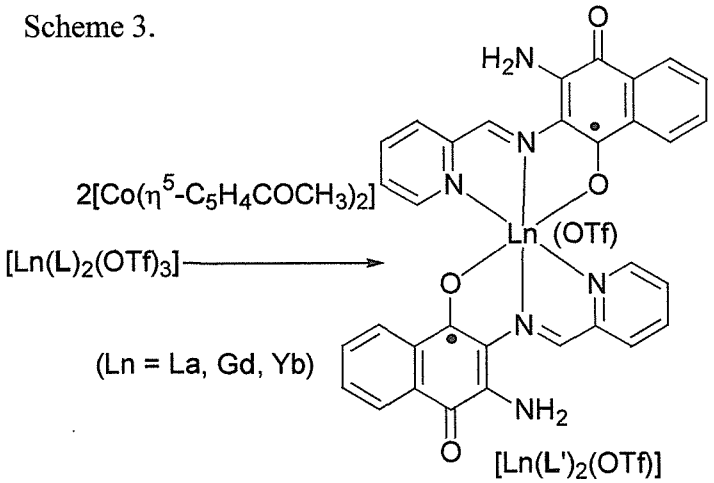


Fig. 10. Cyclic voltammograms of L and [Gd(L)2(OTf)3]in 0.1 mol dm^{-3} Bu_4NClO_4-MeCN at a 5 mm-o.d. glassy carbon disk electrode.

項目２　ランタニドーキノン還元錯体の合成及び物性

$[Ln(L)_2(OTf)_3]$をアセチルコバルトセンで還元することにより、それぞれの配位子が一電子ずつ還元された還元体$[Ln(L')_2(OTf)]$ (Ln = La, Gd, Yb) を合成した(Scheme 3)。

Scheme 3.



還元体はセミキノン型であり，配位子上に有機ラジカルに由来する電子スピンを持っている。この電子スピンと希土類のｆ電子スピンとの相互作用についてESR を用いて調べた (Fig. 11) 。$[La(L)_2(OTf)_3]$の250K の測定において g = 2.00 に鋭いシグナルが観測された。これにより配位子上に有機ラジカルのスピンが存在している事が分かった。この錯体は25～30 K でｇ＝4 付近にシグナルが現れる。これは配位子

間の相互作用による三重項に由来すると考えられる。また $[Gd(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$ の ESR においてシグナルが低温においても幅広であることからGd の f 電子スピンと配位子上のスピンの間に相互作用があると考えられる。

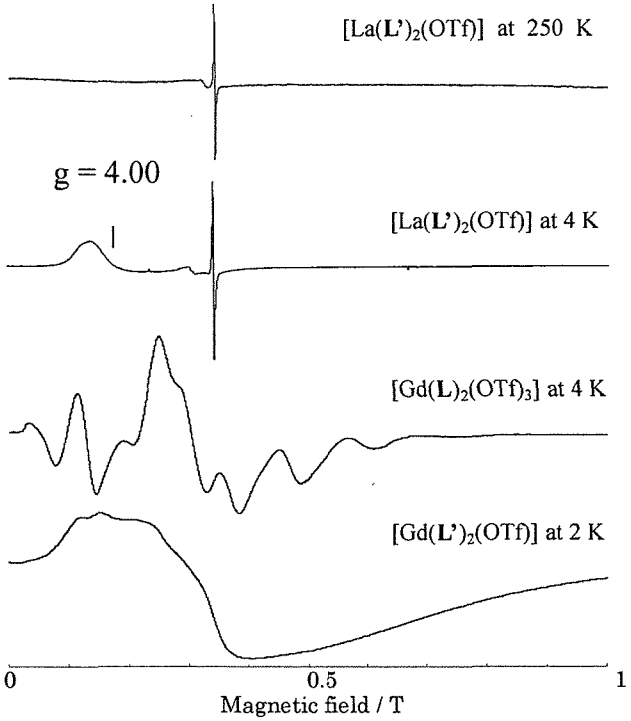


Fig. 11. ESR spectra of $[La(\mathbf{L'})_2(OTf)]$ at 250 K, $[La(\mathbf{L'})_2(OTf)]$ at 4K, $[Gd(\mathbf{L})_2(OTf)_3]$ at 242K, and $[Gd(\mathbf{L'})_2(OTf)]$ at 2 K.

これらの錯体の磁化率の測定を行った。$[La(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$ と$[Gd(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$の 300 K においてのχT の値 0.724, 及び 8.47 (cm^3 K mol^{-1}) は錯体のスピンがそれぞれ独立な場合の値に近く、スピン間の相互作用が弱いことが分かった。 300 K から温度を減少させると$[La(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$ の χT の値も減少する。これは分子内に強磁性的相互作用があることから、分子間の反強磁性的相互作用によるものであると考えられる。また$[Gd(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$のχT の温度変化を$[La(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$と比較すると、100 K 以下の温度領域において$[La(\mathbf{L'})_2(OTf)_3]$にはない顕著なχT の減少が見られる。このことから配位子上のスピンと Gd の f 電子スピンとの間に弱い反強磁性的相互作用がある事がわかった。

4. まとめ

アミノキノン系配位子 **L** を合成し、その希土類金属錯体$[Ln(\mathbf{L})_2(OTf)_3]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, and Yb; OTf = $CF_3SO_3^-$)を合成した。また単結晶 X 線構造解析によりこれらの錯体の構造を決定した。その結果、分子構造がイオン半径の減少によって変化した。これから配位子に対して中心金属のイオン半径が大きい時は安

定な配位構造をとれないことが, 小さい時は立体障害が立体障害が大きくなることが, 分子構造をきめる要因となることを明らかにした。またこの錯体の還元体 [Ln(L')$_2$(OTf)] (Ln = La, Gd, Yb) を合成し Gd 錯体においてスピン間に相互作用があることを明らかにした。

5. 発表論文

"Synthesis of Novel Lanthanide Complexes with Quinone-containing Ligands and Their Redox Controlled Magnetic Interaction", T. Nankawa, M. Watanabe, M. Murata, and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **32**(3), 286-287 (2003).

21. 荷電多粒子系の自己組織化過程を支配する物理量は何か？
電子密度の高分解能画像計測に基づく動力学的・非平衡統計力学的検討

京都大学 総合人間学部 [1] 大学院エネルギー科学研究科 [2]　際本泰士 [1]，田中　仁 [2]

１．研究目的

クーロン相互作用をする電子のみで構成される多粒子集合体（純電子プラズマ）が自発的に秩序構造を形成する過程を，密度分布の高分解能画像計測にもとづき統計的物理量の実測を中心に据えて実験的に検討する．

磁場と電場で閉込めた純電子プラズマは孤立系として長時間維持することができる．磁場に直交する面内の電子の巨視的な流れは，ラーモア半径より大きなスケールで巨視的に見れば理想流体の二次元渦運動と等価であり，その密度は渦度に比例する．

本研究では初期条件・境界条件を精密に制御して，自発的に発展する電子密度分布の微細構造を高感度のCCDカメラで計測し，その画像データを基に主要な物理学的積分量を評価して，自己組織化過程を支配する物理的要素を究明することを目的とする．

２．研究内容

２．１　非中性プラズマの作る２次元非圧縮性渦

正負いずれか一方のみの電荷を持つ多数の自由粒子が集まった集団を非中性プラズマと呼ぶ．この集団を一様磁場の中に入れ，磁場に垂直方向な面で電位障壁を作るとする．このような障壁を２ヶ所に設けると，この間に粒子は閉じ込められる．これを現実化するには粒子を導入する必要があるから，実験では図１に示すように，磁力線に沿って円筒シェルを並べ，各円筒に電位をかけて，電位障壁を作る．粒子を導入するときは，粒子源側の電位障壁を無くして粒子が通過できるようにする．この後障壁電位を高くして，粒子を反射する．対称性よくこの電位配位を作ると，数千秒間の長い閉じ込めが可能である．

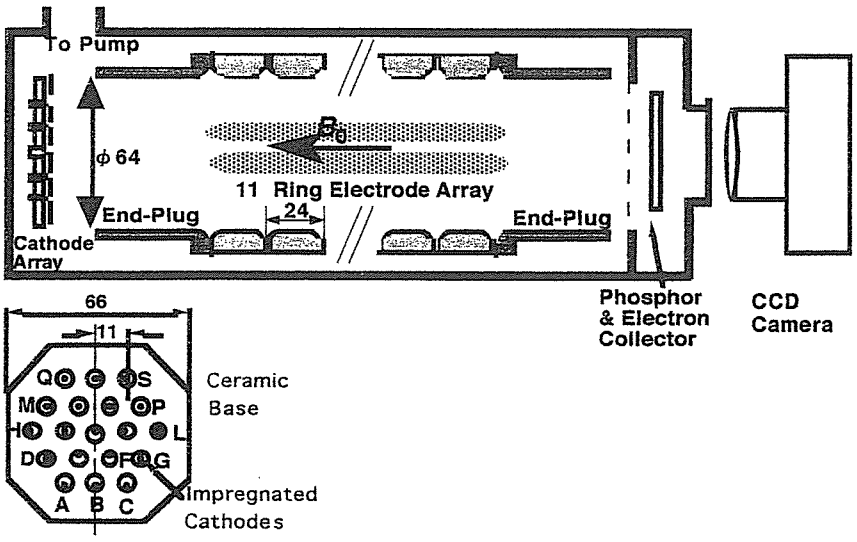


図１．純電子プラズマの閉じ込めと計測を行う実験の配位

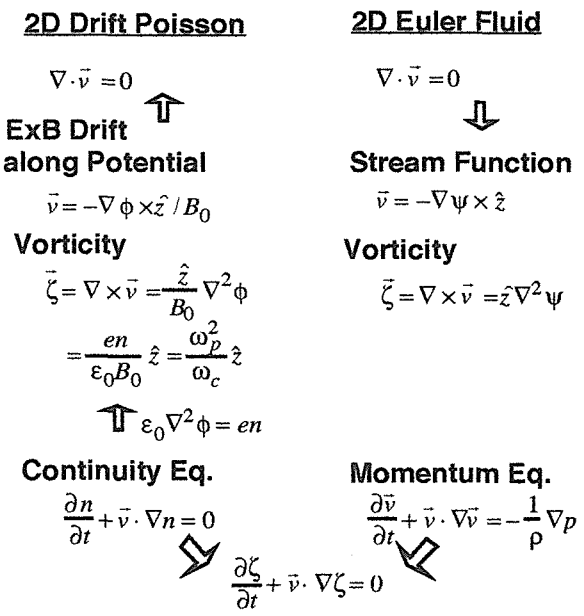


図２．磁化電子プラズマとと完全流体の対応

一様な強磁場に沿って電位の谷間を２つ作ると，これに挟まれた空間に在る電子の集団は磁力線に沿って往復運動をしつつ，この方向（z軸方向にとる）に一様な柱状の分布を作る．電子の柱状分布の運動は磁場に垂直な二次元の面内に限られる．この負電荷の分布により電場 $\vec{E}=-\nabla\phi$ が発生すると，電子はこの電場と磁場 $\vec{B}$ の両方に直交して速度 $\vec{u}=\vec{E}\times\vec{B}/B^2$ でドリフトしつつ，サイクロトロン運動を行う．磁場が強くてラーモア半径が電子密度分布の半径より十分小さい場合は，電子の位置はこの円運動の中心（案内中心）で代表させることができる．（ドリフト近似）

このように強く磁化された電子集団の運動の流れ $\vec{v}(x,y)$ は電場に直交するから，この流れは等電位面 $\phi(x,y)$ に平行となる．即ち電位と流れ関数 $\psi(x,y)$ は相似関係にある．実際磁場方向の単位ベクトルを $\hat{z}=\vec{B}/B$ にとると，$\vec{v}=\hat{z}\times\nabla\psi=\hat{z}\times\nabla\phi/B$ の関係が要請されるから，$\phi(x,y)=B\psi(x,y)$ の比例関係が得られる．更に，$\nabla\cdot\vec{v}=\nabla\cdot(\hat{z}\times\nabla\phi)/B=0$ よりこの流れは非圧縮性である．一方渦度は一般的な定義にしたがって計算すると $\vec{\zeta}(x,y)=\zeta(x,y)\hat{z}=\nabla\times\vec{v}(x,y)=\hat{z}\nabla^2\phi/B=\hat{z}en(x,y)/\varepsilon_0 B$ の関係を満たす．ここに最後のところで純電子系での Poisson 方程式を代入した．つまり，渦度 $\zeta(x,y)$ と密度 $n(x,y)$ とは比例する．この結果，密度分布の磁場方向長さを L とすると，渦度の面積分である循環は電子の総数に比例するという実験上便利な関係

$$\Gamma=\iint dxdy\zeta(x,y)=\iint dxdy\,en(x,y)/\varepsilon_0 B=eN/\varepsilon_0 BL$$

が導かれる．更に，電子プラズマが閉込められた空間では電子は生成・消滅しないから，その密度は連続の式を満たす．従って定数をかけただけの渦度も連続の式を満たすことになる．理想流体の渦度の保存則が運動方程式の回転微分により導かれることと対照的であるが，電子プラズマの案内中心を要素とする系は散逸の無い流体系と渦運動に関しては全く同じ方程式系を作ることが以上で示された．

この対応を図２に示す．

２．２　電子プラズマの渦糸を作る

電子の渦糸は一様磁場の中で電極に囲まれた真空の空間に電子ビームを導入して作る．電子ビーム源にはテレビジョンに使われているカソードを 19 個並べた．それぞれは独立に動作できるため，様々な放出分布のパターンを作ることができる．実験における代表的なパラメタを述べると，最大磁場が３秒ほどのパルス幅で 0.048T，各渦糸内の電子密度分布の $1/e$ 半径が 0.3mm で長さ L が 230mm 程度，１本の渦糸に含まれる電子

数N_vが10^7程度である．このような渦糸を最大19本まで初期条件として形成することができる．また電子渦糸を繰り返し入射して，数百本の糸分布の混合と緩和，更に一部の能動的流出を組み合わせることにより，多様な連続分布を作ることができる．これを背景分布として，更に糸分布を重畳するのが本実験の基本的技術である．

実験は初期条件として密度分布を設定して，後は電子群に自由な運動をさせる．ある時刻の密度分布$n(x,y)$を計測すると，これは渦度分布$\zeta(x,y)$に比例する．さらに密度分布と円筒境界面が接地されている条件を与えると，二次元近似で電位分布$\phi(x,y)$が数値的に決定される．これは流れ関数$\psi(x,y)$と等価である．このように求めた$\zeta(x,y)$と$\psi(x,y)$を基にして，様々な統計物理量を決定することができる．

2．3　電子プラズマ渦を観測する

計測は次のように行う．現象は3次元空間の中で進行するが，もし磁場方向に一様と近似できれば二次元の容器断面内の分布に全てが集約される．表示の上ではこれは大きな利点であるが，それ以上に画像計測ができるという計測面の利点が大きい．この実験では天体観測用のCCDカメラを用いる．このカメラは512x512の画素を持ち，かなりの高感度である．

あらかじめ設定した観測の時刻に片側の電位障壁を取り払うと，電子は磁力線に沿って閉じ込め域から流出する．この電子群を7.5kVの電位に設定した蛍光面に衝突させると，電子密度を磁力線に沿って積分した2次元電子密度に比例した発光強度分布が瞬間的に発生する．この二次元映像は真空窓を透過して大気中におかれたCCDカメラで検出し，二次元の数値データとして読出す．電子数と輝度との間の比例関係は実験的に確認してある．

蛍光面の電子捕集面は200A厚のアルミニウム膜を蒸着してある．この裏にガラス面をベースとしてCCD感度が最も高い赤色を発光する蛍光剤を塗った．4kV以上に加速された電子はアルミ膜を通り抜けて蛍光剤に到達し発光させることができる．励起によってエネルギーを失った電子はアルミ膜に捕集されるので，この電流を外部に取り出し計測する．この時間積分をとると，これは捕集された全電子の電荷量に等しいから，発光強度分布と組み合わせることにより，密度分布を絶対値として決定することができる．

計測のたびに破壊を伴うこの方法の短所を克服するには再現性を高める以外に方法はない．我々は電子総数などのマクロな物理量の初期値について最大で2%以下のばらつきまでは許容しているが，わずかな初期変動により現象の進行速度が微妙に変化することは，いまのところ避けることができない．

3　研究の結果

実験結果のいくつかについて以下に報告する．

３．１　３本の渦糸が背景渦の寄与により対称に配位する過程

磁化された電子のみで構成された渦糸の運動を追跡する．図３に示すのは初期分布として渦糸を３本直線状に作った場合の，電子密度（渦度）分布の時間変化をスナップショットとして表したものである．上段が渦糸以外に渦度が無い場合，下段が密度が数十分の一程度の低密度の渦を背景に重畳した場合を示す．

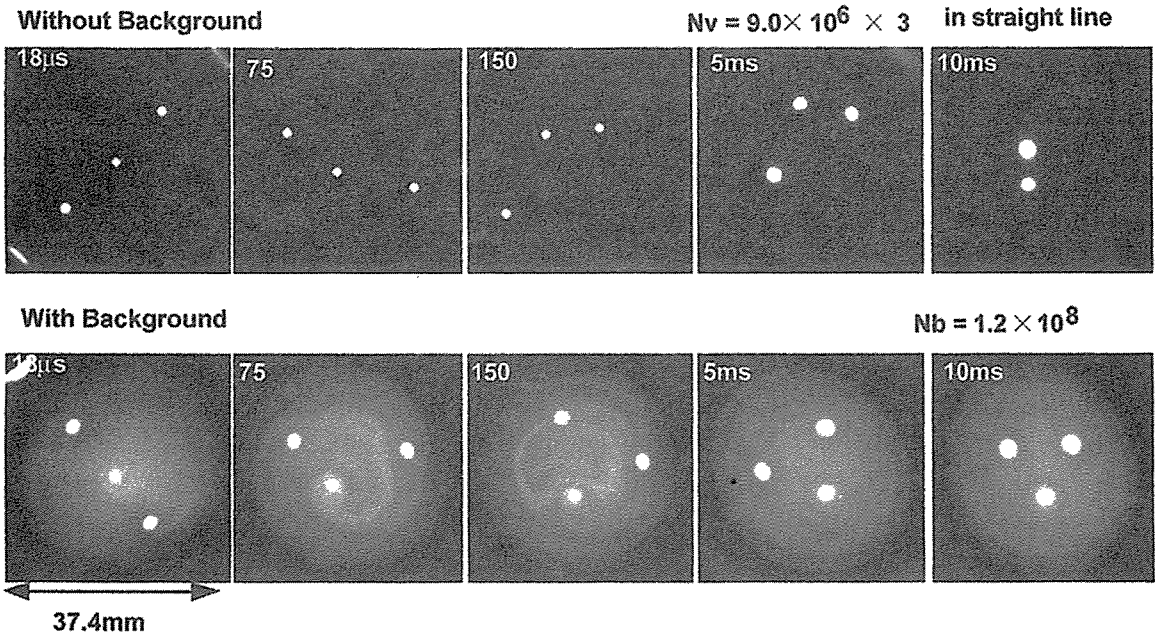


図３．３本の渦糸の運動の時間変化を密度分布のスナップショットとして示す．

背景渦が無い場合は３本の渦糸の間の位置関係はいつまでも定まらない．この運動は点渦の運動を記述する Hamiltonian 形式の方程式に従う．但し理論的には，境界のない場合の点渦の運動は決定的であるが，この実験のように円筒に囲まれた３つの点渦の運動は境界に発生するイメージ渦との相互作用の効果によりカオスになる．

これに比べて，背景に渦が存在する場合は，数百 μs 程度の時間経過のうちに正三角形の頂点の位置に近づいてくる．この正三角形の程度は渦糸の作る三角形の面積を周の長さで割って共通の係数をかけたパラメタ Sを定義すると，正三角形では大きさにかかわらず最大値の１となり，直線の場合は０である．

いろいろな形状と高さの背景密度分布に対して実験的に観測される $1-S$を時間の関数としてプロットして，一例を図４に示す．観測によれば，はじめの数百 μs は振動するが，時間経過とともに限りなく０に近づくことが分かった．X 印は背景渦度がない場合の $1-S$を示している．図３の印象のとおり，$1-S$は０と１の間を振動する．最後には１本が周辺部に移動して観測できなくなる．ここに定量的に表された結果を使って，Sの価が例えば0.9 以上に落ち着く時間を比較すると，落ち着きに要する時間 (Settling Time) は背景渦度の高さよりも，循環（即ち背景渦を構成する電子の総数）に強く依存しており，循環が大きいほど短くなることが分かった．これは渦糸が動き回るにつれて

背景分布を掻き回し，背景の密度分布ははじめの 100μs のオーダーで凸凹になって，初期分布の面影をほとんど残さないほど甚だしく変形することが効いているためであろう．

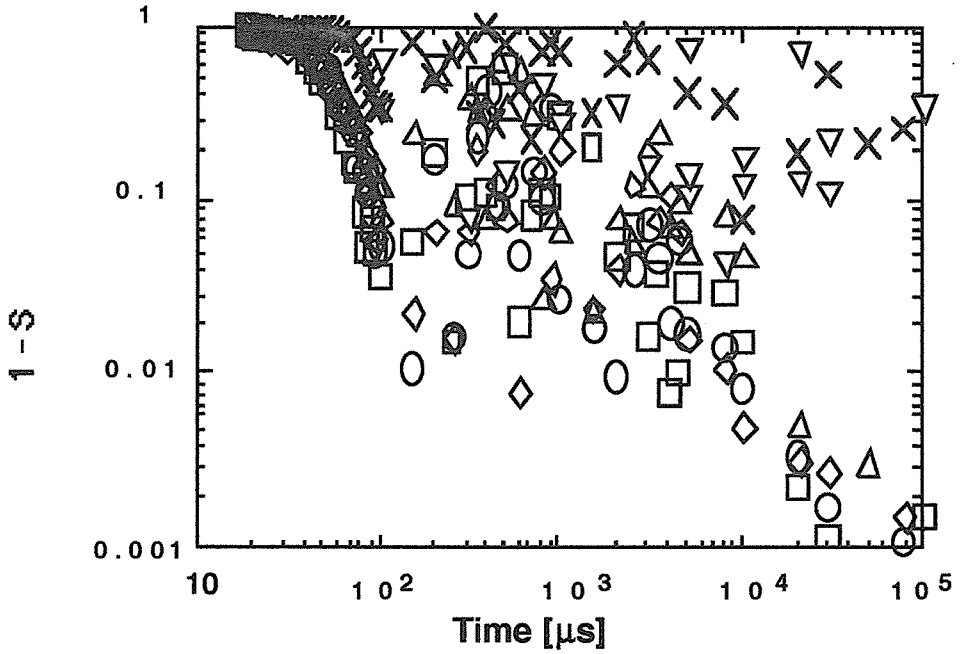


図４．いろいろな背景分布におかれた三本の渦糸が形成する三角形の対称性の時間変化．

この過程におけるいくつかの積分量を検討する．

エネルギー：　$U = \frac{1}{2}\iint dx\,dy\,n(x,y)\phi(x,y)$

正準角運動量：　$P_\theta = \iint dx\,dy\,r^2 n(x,y)$

エンストロフィー：　$Z_2 = \iint dx\,dy\,n(x,y)^2$

この積分においては，図２に示した対応関係を利用しており，渦パラメタで表すには，適当な定数を掛ける必要がある．図５においては初期値で規格化したので，定数は不要である．

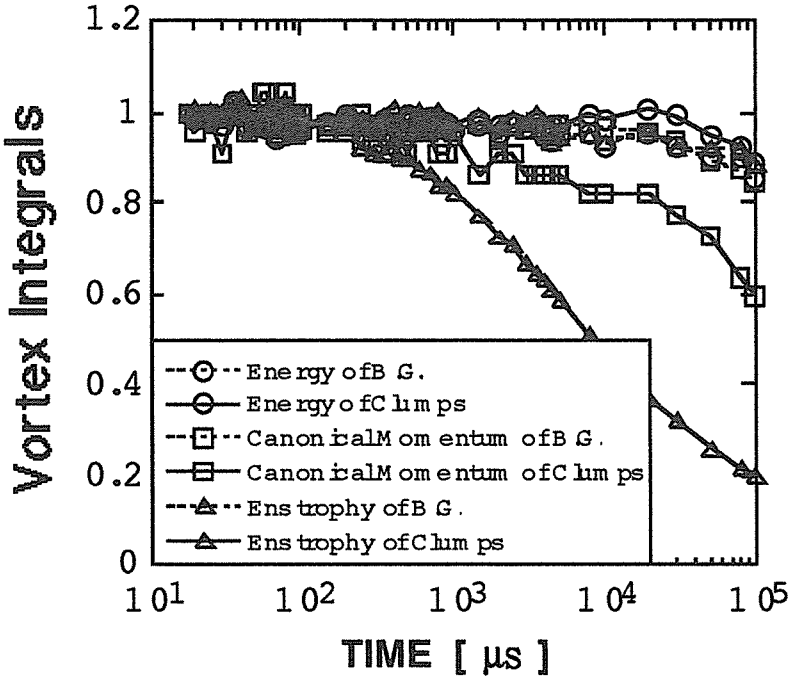


図５　渦に関する積分量の時間変化．

完全流体（Euler 流体）においては，これらの積分量は保存する．ここでは渦糸からの寄与と背景渦からの寄与を分離して評価してみた．渦が１回転する特性時間は数十μsであるから，エネルギーと正準角運動量はその 100 倍ほどの時間保存されていることが分かる．しかしエンストロフィーは特性時間の数倍の時間で減衰する．その減衰分のほとんどが渦糸（有限断面であるから渦紐というのが適切か？）の変形に帰すというのがこの実験の結果である．正準角運動量がエンストロフィーに次いで減衰し始める．ここでも渦紐の変化が減衰の主要部である．背景渦からの積分量への寄与は比較的よく保存されている．エネルギーはこのなかでもっとも保存性が高い．エネルギーと同程度以上に保存されるのが全粒子数である．これは渦パラメタに翻訳すると，全循環の保存性が高いことを意味している．

次にエントロピーを評価してみよう．エントロピーは次の２通りで定義する．

流体エントロピー：$S_F = -\iint dx\,dy\left[p\ln p + (1-p)\ln(1-p)\right]$　但し $p = n/n_{\max}$

シャノンエントロピー：$S_S = -\iint dx\,dy\left(n/n_0\right)\ln\left(n/n_0\right)$　但し $n_0 = N/LR_w^2$

図６にこの２つのエントロピーの時間変化を表す．ここでは渦全体の寄与と，背景渦からの寄与を抽出したものをそれぞれ示している．

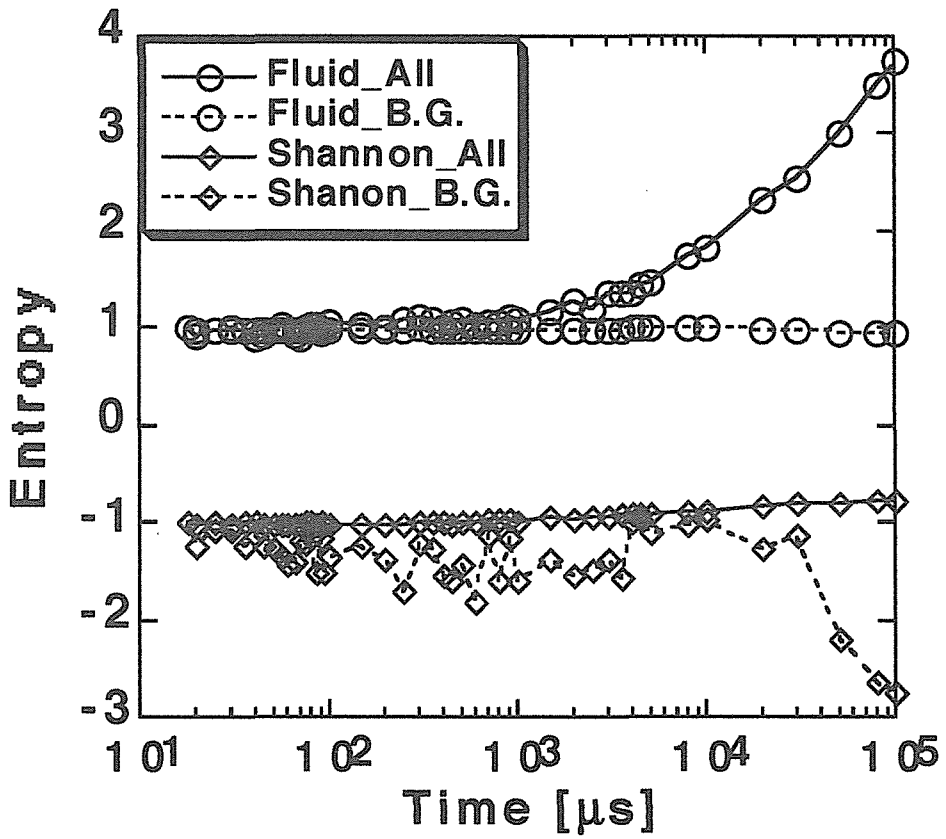


図６　背景渦の中におかれた３本の渦紐系のエントロピーの時間変化

どちらの定義にしたがっても，エントロピーが増大することが読みとれる．しかしながら背景渦の寄与を見ると，流体エントロピーはほぼ不変，シャノンエントロピーはむしろ減少の傾向にある．

従来の統計力学的モデルでは渦紐は渦糸であるとみなして（つまり数学表現ではデルタ関数で表して），乱雑さの強まるのは背景渦のほうであるとしている．我々の実験の検討においては，エントロピーの定義に工夫を要することを意味しているのであろう．それはそれとして，図５，図６のいずれにおいても渦紐の寄与が時間変化において強い影響を与えていることが見られたのであるから，渦紐の形状変化についてもう少し検討を加えてみる．図７に渦紐の渦度の最大値（n_{max}）,循環（Γ_v），半値における断面積を時間の関数としてプロットする．全て初期値で規格化してある．この解析によれば，循環は観測の全時間にわたり保存されている．つまり渦紐の identity はよく保たれている．これに対して，その形状は ms のオーダーの時間スケールで広がって行く．ここに示された渦紐の分布の広がりが，図５，６に見られた緩和表現の基である．渦紐の形状緩和の原因がどこにあるのか現在は明瞭ではないが，背景渦および他の渦紐との相互作用（流れのシア）による可能性とクーロン衝突による拡散過程による可能性が今のところ考えられる．これについては 40 倍の強磁場下での実験を近い将来に行うので，遠からず回答が得られる．

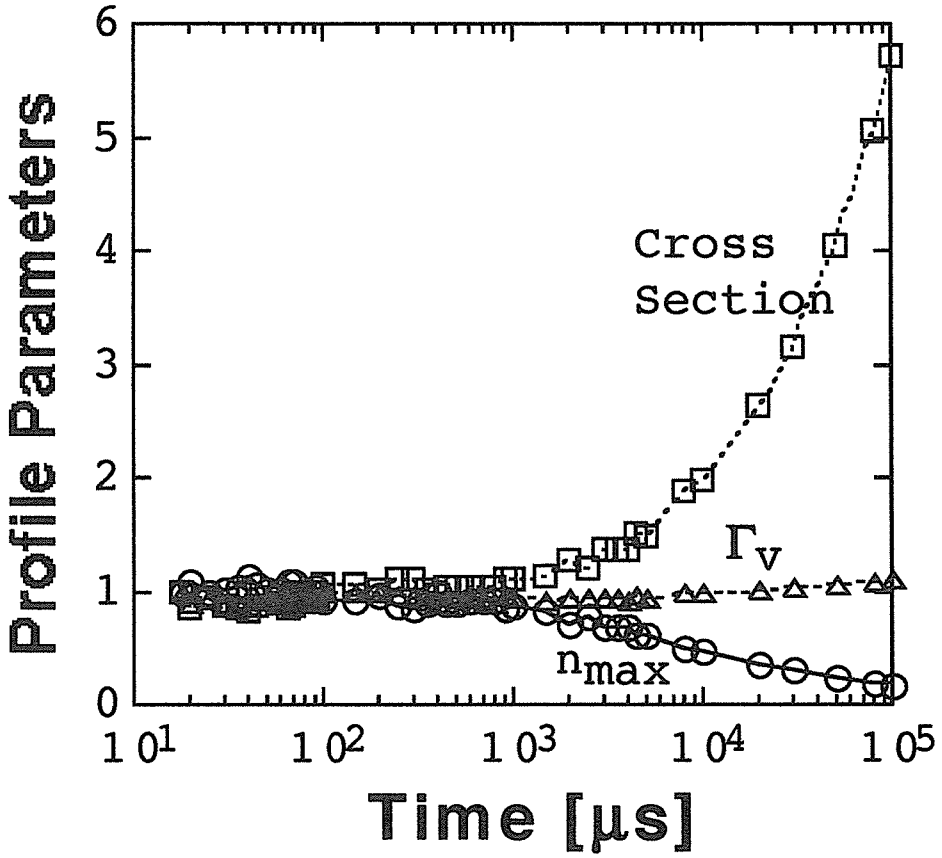


図７　渦紐の形状パラメタの時間変化

3．2　不安定性による渦度分布の緩和

流れの速度に空間的な勾配（シア）があると，その部分をはさむ両側から巻きこむような変形が成長する．これがKelvin-Helmholtz不安定性とよばれるもので代表的な流体の不安定性現象である．非中性プラズマにおいては密度分布自体が流れの不均一性を伴うので，例えばリング状に中空の密度分布があると同じ機構で不安定性が成長する．これを歴史的にはDiocotron不安定性と呼んでいる．この物理過程を時間的に追跡した例を図８に示す．ここで示すのは密度分布であるが，磁場方向に一様な磁化電子プラズマの密度分布は渦度分布と等価である．

図８に示されるように初期分布はリング状である．ここでは周方向のモード数がm=2の変形が成長する．この成長はきわめて速く，20μsにはすでに大きな変形を示し，40μsには分布がちぎれて２つのかたまりになり，その後55μsにはその塊が互いに巻きこみ，85μsには合体する．合体した中心部をとりまいて細い帯状の構造が残るが，径方向に回転測度が減少するため次第に巻きこみを強めて数百μs経過すると，軸状に最大値をもち軸対称形のなだらかな分布になる．この後の分布の緩和は極めて緩やかである．

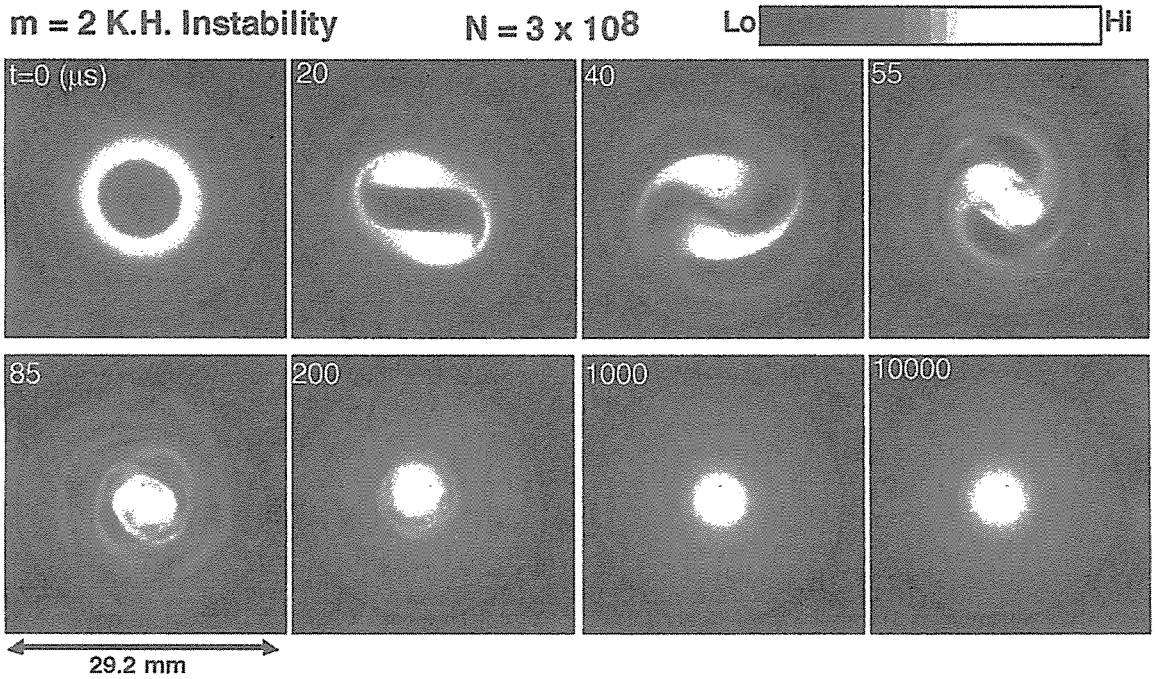


図８　ホロー状の渦度（電子密度）分布から成長するKH不安定性による密度分布の緩和

図８に示した例について，加えて更に細いリングの初期分布から成長するm＝３の不安定性について，プラズマとともに回転する座標系で見た等電位分布（従って流れ関数の等高線）を実験データから数値的に導出した結果を図９に示す．色コードで示したものが密度分布である．そのまわりに描いた黒い曲線群が流れ関数の等高線を表す．

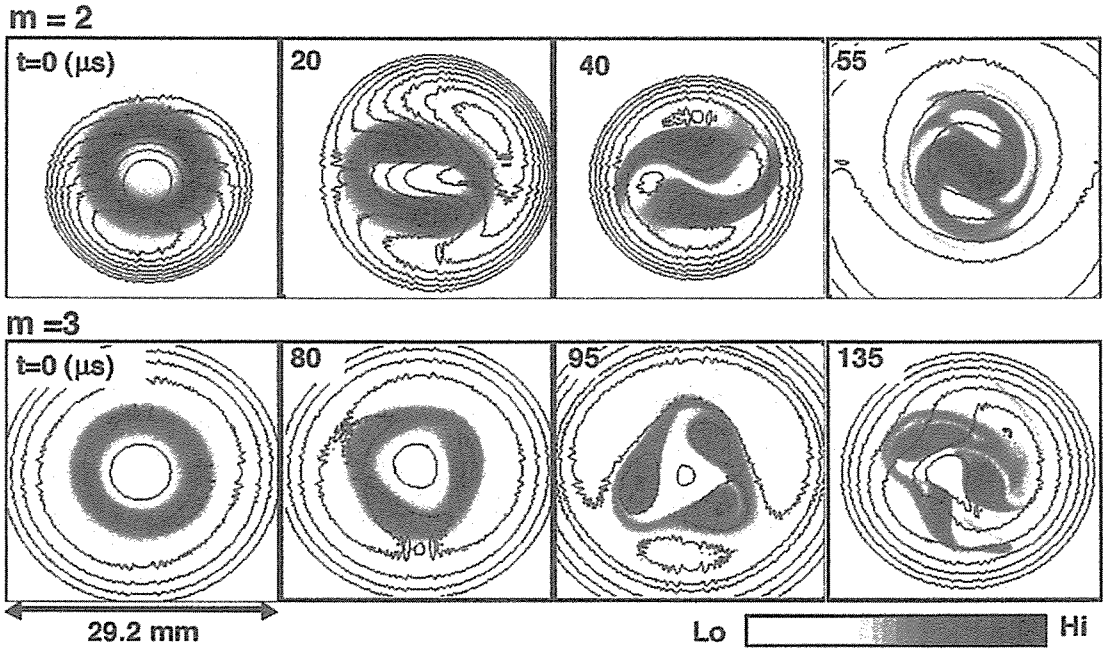


図９　m=2, m=3 の KH 不安定性に伴う乱流における流れ関数

m＝2 の不安定性について，このプラズマ渦系の循環（全粒子数），エネルギー，正準角運動量，エンストロフィーを図８にサンプルした画像データ群から評価した結果を時間の関数として図 10 に示す．すべて初期値で規格化してある．数％の不規則なばらつきは実験の再現性に起因するとみなさねばならない．

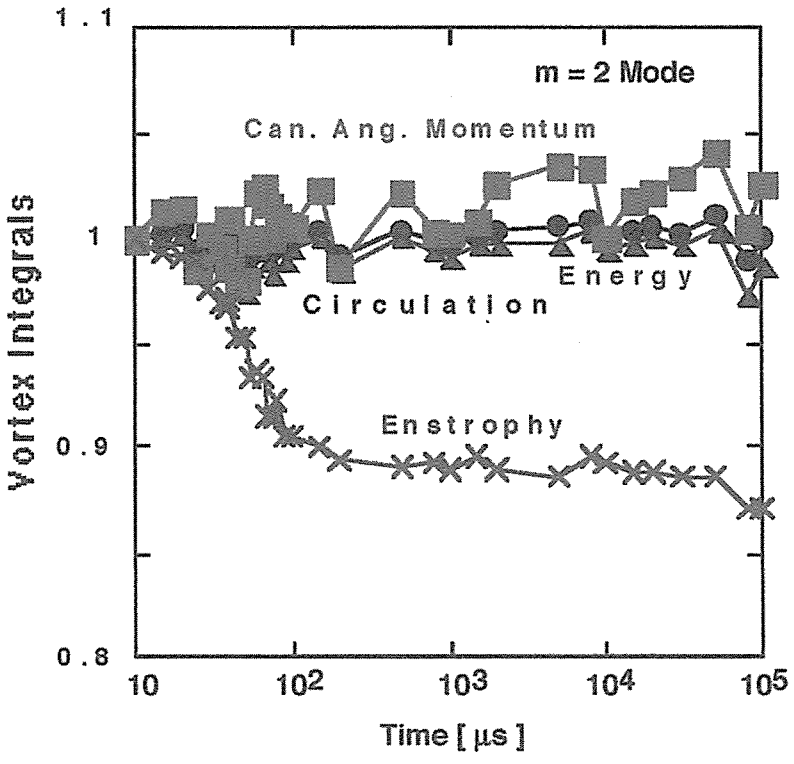


図 10　m=2 不安定性の成長に伴う渦の積分量の時間変化

したがって，循環，エネルギー，正準角運動量の３つの積分量は 0.1s の間保存されると判断される．ここで顕著なのはエンストロフィーの急激な減少である．図８に対応させると，85μs までのフレームに示した密度分布の急速な変化がエンストロフィーの減少として現れていると考えてよい．

図９下段に示した m＝3 のモードの成長にともなう積分量の時間変化を，同様に図 11 に示す．基本的には m＝2 の場合と同様のことが言える．ただし ms オーダーの長いスケールの時間帯において，低次の積分量（循環，エネルギー，正準角運動量）の減少が検出される．これは恐らく密度の分布が径方向に広がって，計測の視野の外に粒子の一部が出たためと考えられる．つまり，物理的に意味のある減衰ではなくて，計測上の問題がここでは現れたということである．

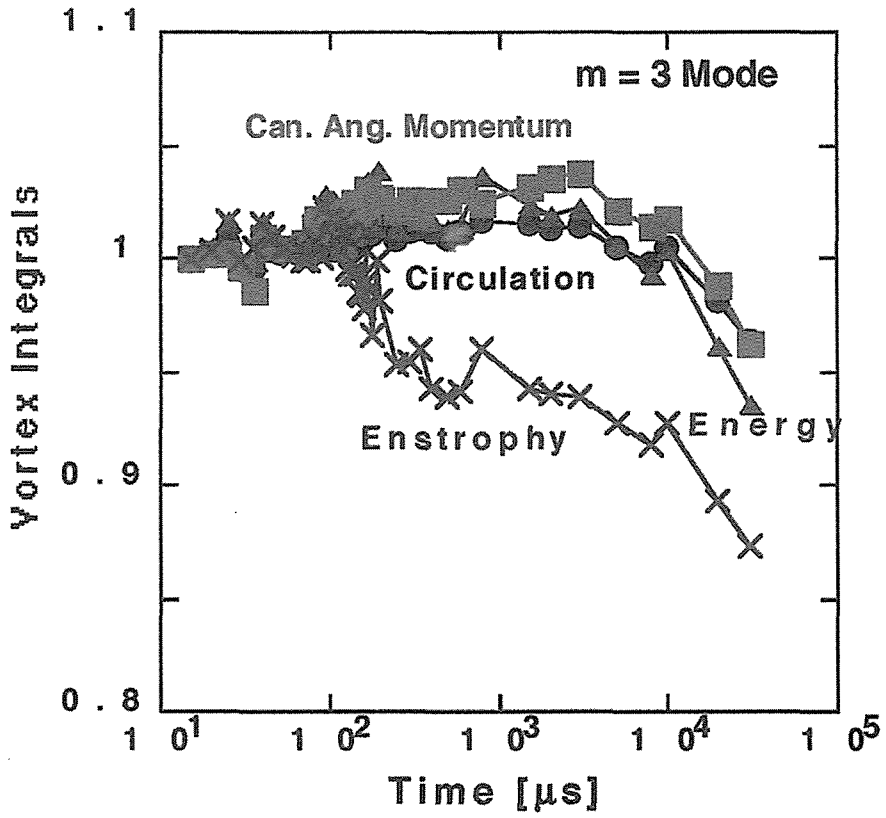


図 11　m=3 不安定性の成長に伴う渦の積分量の時間変化

４　まとめ

強く磁化された純電子プラズマにおいて磁場方向に一様な条件を与えて，磁場に垂直な平面内の二次元集団運動に注目すると，巨視的には極めて散逸の小さな完全流体と等価である．二次元の密度分布は磁力線にそって電子を抽出し蛍光面を発光させることにより，画像的に詳細に計測することができる．渦度が電子密度に対応することから，渦度分布が直接決定される．ポアソン方程式に円筒境界条件を与えて二次元の密度分布から電位分布を決定すると，流れ関数を決定することができる．画像データの数値処理においては，ベースとなる密度分布を周方向にはフーリエ級数展開し，径方向にはベッセ

ル関数で級数展開することにより極めて精度よく記述することができる．いったん級数のアレイで表現された密度分布からは解析的に積分が可能となり，様々な物理量を高速に評価することができた．

我々の開発した電子密度分布の制御技術と，画像計測技術，更に上述の画像処理技術を組み合わせることによって，純電子プラズマによって発現する二次元渦運動の時間発展を，視覚的にまた統計力学的に記述することができた．この結果から本研究課題について結論を以下のようにまとめることができる．

(1) 渦の緩和過程は我々の実験によれば，循環，エネルギー，正準角運動量を保存量としてエンストロフィーが減少することで特徴づけることができる．

(2) エントロピーに関してはまず，いかに定義するかという基本的な問題がある．実験の面では背景渦のなかに生まれる細かな構造を高い空間分解能で計測する必要がある．現在の計測器の分解能では粗視化が避けられないため，渦紐の形状緩和の方が強く現れる．緩和過程から導かれる準定常分布の選択において，エントロピーの緩和が本質的か否かについては，計測面の分解能を高めることが必要である．これには検出器の性能向上をはからねばならない．

参考文献

[1] Y. Kiwamoto, K. Ito, A. Sanpei, A. Mohri, T. Yuyama and T. Michishita, "Accelerated Merging of Electron Vortices in Background Vorticity", Journal of Phys. Soc. Japan Lett. Vol.68, No.12 (1999) pp.3766-3769.

[2] Y. Kiwamoto, K. Ito, A. Sanpei, A. Mohri, and T. Yuyama, "2-D Interaction of Discrete Electron Vortices", in Non-neutral Plasma Physics III (AIP Conference Proceedings 498) pp.99-105 (1999).

[3] Y. Kiwamoto, K. Itoh, A. Sanpei and A. Mohri, "Dynamics of Electron-Plasma Vortex in Background Vorticity Distribution", Phys. Rev. Lett. Vol.85, No.15 (2000) pp.3173-3176.
[15] Y. Kiwamoto, "Electron Vortex in Action", Movies in CD-ROM, J. Plasma Fusion Researches, Vol.76 No.1 (2000).

[4] Y. Kiwamoto, K. Itoh, A. Sanpei and A. Mohri, "Two-dimensional Vortex Dynamics in a Potential-Confined Electron Plasma", Invited paper for 3rd International Conference on Open Magnetic Systems for Plasma Confinement, July 3-8, 2000,Tsukuba Japan: Transactions of Fusion Technology, Vol.39, No.1T, FUSTE8(1) (2001) pp.119-126.

[5] Y. Kiwamoto, K. Itoh, A. Sanpei , "Controlled Experiment of Two-dimensional Vortex Dynamics in Electron Plasma", J. Plasma Fusion Research SERIES, Vol. 4 (2002) pp.124-130; Invited paper IX-2 in the 11th International Toki Conf. Dec, 3-8, 2000,Toki Japan.

[6] K. Ito, Y. Kiwamoto, A. Sanpei, "Field Analysis of Two-Dimensional Dynamics of Non-neutral Plasma by Imaging Diagnostics and Examination by Sector-Probing", Jpn. J. Applied Phys. Vol.40, 2558 (2001).

[7] 際本泰士「非中性プラズマ中の渦運動」日本物理学会誌（依頼解説及び表紙）Vol.56, 253 (2001).

[8] 際本泰士「非中性プラズマの渦」プラズマ・核融合学会誌（依頼解説）Vol.77, 338 (2001).

[9] A. Sanpei, Y. Kiwamoto, K. Ito, "Generation of Vorticity Hole Surrounding a Point Vortex in a Nonneutral Plasma", J. Phys. Soc. Jpn. (Lett.) Vol.70, No.10 (2001).

[10] Y. Kiwamoto, K. Ito, A. Sanpei, Y. Soga, T. Yuyama and T. Michishita, "Interaction of Electron Vortices under the Influence of Background Vorticity Distribution", in *NON-NEUTRAL PLASMA PHYSICS IV* (AIP 2002) pp.464-473 ed by F. Anderegg, Lutz Schweikhard and C. Fred Driscoll (ISBN 0-7354-0050-4); Invited paper in the 2001 Workshop on Non-neutral Plasma, held at Univ. Califirnia at San Diego, USA on July 30- August 2, 2001.

[11] A. Sanpei, K. Ito, Y. Soga and Y. Kiwamoto, "Characteristics and Generation Mechanism of Holes in an Extended Electron Vortex", ibid. pp. 480-485. (contributed paper).

[12] K. Ito, A. Sanpei, Y. Kiwamoto, "Electron Vortex Dynamics and Two-Dimensional Field Analysis", ibid.pp. 474-479. (contributed paper).

[13] Y. Kiwamoto, K. Ito, A. Sanpe, and Y. Soga, "Strong Effects of Background Vorticity Distribution on the Dynamics of Coherent Vortices in Electron Plasma", Physica Scripta T98 (2002) pp.34-37; Invited paper in "International Topical Conference on Plasma Physics: New Plasma Horizons", held at Faro, Portugal on 03-07 Sept, 2001.

[14] 際本泰士：「純電子プラズマを用いた渦の研究」日本物理学会2001年秋季大会招待講演（45分）徳島文理大学2001年9月18日.

[15] Y. Kiwamoto, A. Sanpei, K. Ito, " Bifurcation in the evolution of vortex structure in a magnetized pure electron plasma", "*Bifurcation Phenomena in Plasmas*" ed. by Sanae-I. Itoh and Yoshinobu Kawai, Kyushu University (ISBN 4-9901142-5-6) (2002) pp.114-127. Invited paper in the Intenational Workshop on Bifurcation Phenomena in Plasmas held at Fukuoka on Dec.3-5, 2001.

[16] A. Sanpei, Y. Kiwamoto, K. Ito, Y. Soga, "Formation of a Vortex Crystal Cell Assisted by a Background Vorticity Distribution", to be publlished in Phys. Rev. E (2003).

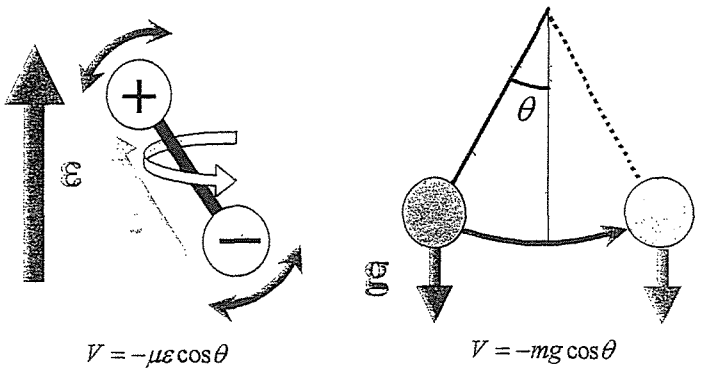
22. 気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用

京都大学大学院理学研究科化学専攻　　大島康裕

1．本研究の目的

化学現象の微視的理解には分子に関する構造論的情報が不可欠である。有力な分子構造決定法の１つであるＸ線回折は、絶対的な３次元原子配置を決定できることが最大の利点であり、タンパク質のように極めて複雑な分子の構造解析に活用されている。もう１つの実験的手法である分光学的測定は、検出感度・微量成分の選択性・時間分解能が極めて高く、反応進行中に現れる短寿命中間種の研究法として他の追従を許さない。ただし、スペクトルのみから直接的に構造を決定することは困難であり、分子が複雑になるほど不確実性が増大する。この困難を克服する方法論の模索が本研究の動機である。回折法において立体配置が得られる理由は、結晶の３次元周期構造が逆格子空間に射影されるためである。この類推で、実空間における分子配置を制御パラメーターとして周波数軸のみの情報を多次元化すれば、構造決定法としての分光計測の可能性を大きく広げることができるのではないだろうか？　本研究課題は、この単純ながら今まで省みられてこなかった着想に基づいている。

分子配置がある程度限定されることは、液晶・膜・表面などにおいても起こりうるが、分子固有の性質の解明には自由空間中に孤立した状態での研究が必須である。気相中の分子はおのおのが独立に回転しており、その空間配向はまったくランダムである。一般に、計測しうる物理量は極めて多数の分子に関する集団平均であるので、そこから得られる情報は分子の方向性に依存しない等方的なもののみに限られる。一方、何らかの方法ですべての分子の向きを揃えることができれば方向性を持つ情報を引き出すことが可能となり、実験的知見は飛躍的に増大する。このような観点から、特に、化学反応の立体効果を解明する目的で、いくつかの分子配向の制御法が提案・実現されている [1]。それらは、不均一電場や直線偏光を用いて特定の配向の分子のみを選択する手法と、強力な外部場を用いて強制的に分子集団の配向を揃える手法の２つに大別される。そのうちで、強静電場と分子の相互作用を利用する方法は、極性分子であれば一般的に適用できる上に、分子の「あたま側」と「おしり側」を区別した配列（orientation）が作り出せるという重要な利点があり、1990 年代より先駆的な研究がなされている [2, 3]。その結果、強い電場中での分子の振る舞いと振り子の運動の類似性が指摘されている（図１）。つまり、分子の双極子モーメントと電場との静電相互作用が回転エネルギーより大きくなると、もはや分子は回転することができず相互作用ポテンシャル中に



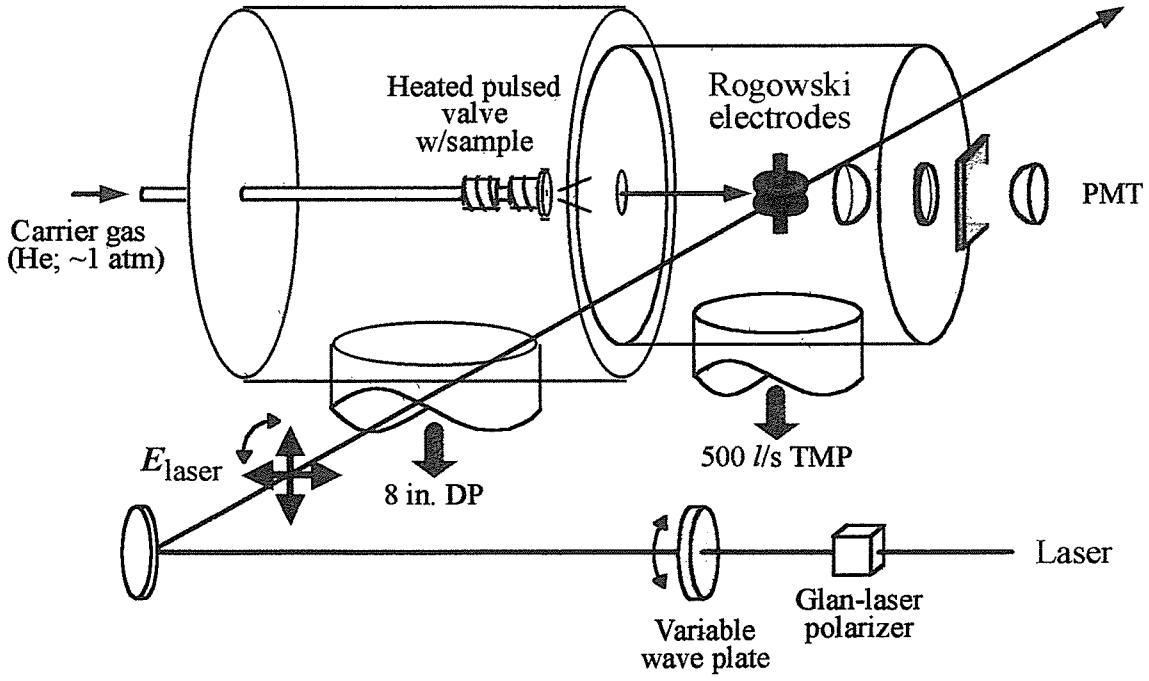
［図１］　極性分子の pendular 状態と振り子の運動

拘束された往復運動をするようになる。運動の振幅（＝振り子のふれ幅）は電場とともに減少するので、十分に強い電場中では双極子モーメントと電場ベクトルが平行になるように分子の配向が揃う。このような状況は、振り子にちなんで pendular 状態と呼ばれる。

強電場による pendular 状態に関しては、すでに１０年以上にわたり研究がなされているにも関わらず、解決すべき問題が数多く残されている。特に、電子励起した分子の強電場下での振る舞いは励起分子が多様な動的過程（緩和や化学反応など）を示す面からも非常に興味深い対象であるが、極めて限られた研究例しか報告されていない。また、pendular 状態の量子力学的記述が導出されているのは、現在のところ直線形などの対称性の良い構造を持つ分子に限られている [4, 5]。そこで、本研究課題では、①強電場中の孤立分子に関する電子スペクトルを測定する装置を新たに製作するとともに、②対称性の悪い分子をも包括する pendular 状態に関する一般的解析法を確立し、③従来の分光法では特定が困難だった電子励起状態の電荷分布や反応性と直接相関するパラメーターの決定へと適用することを目的とした。

２．研究方法

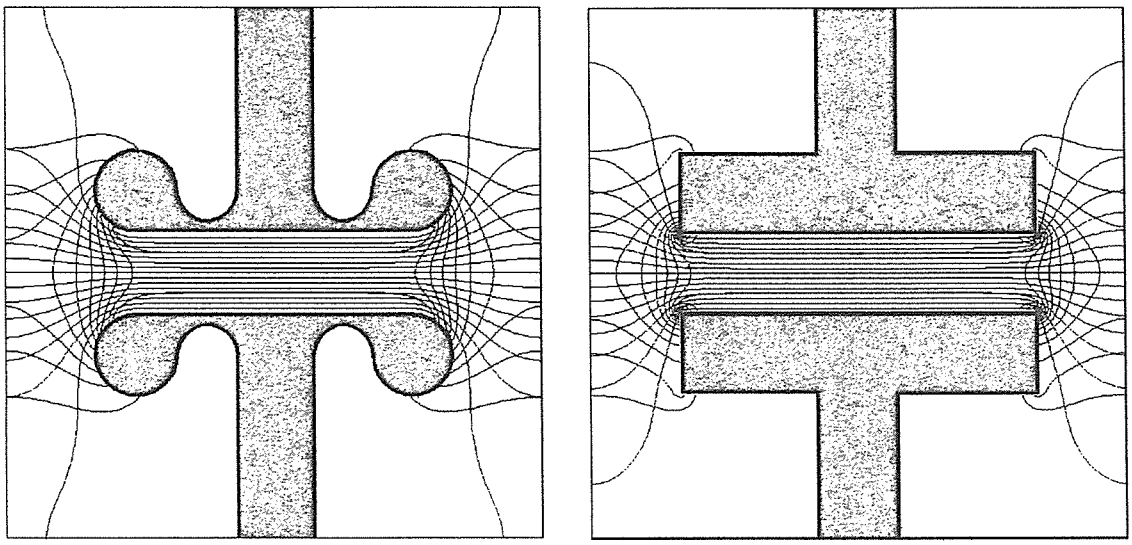
本研究においては、強電場下にある孤立分子の電子スペクトル測定法としてレーザー誘起蛍光(LIF)法を用いている。実験装置の模式図を図２に示す。LIF 以外の電子遷移測定法としては共鳴多光子イオン化が挙げられるが、イオン検出を可能とするために静電場印加用電極の形状が制限され、達成しうる電場強度は今回の実験装置に比較して数分の１程度に止まる [6]。多様な分子を対象として pendular 状態を研究する上では、できるだけ強い電場を分子に加えることが本質的であり、この観点から LIF の採用が唯一の選択と考えられる。



［図２］ 強電場下にある孤立分子のレーザー誘起スペクトル観測装置の模式図

LIF 観測装置は、差動排気された２つの真空チャンバーから構成されている。第 1 のチャンバーは８インチの油拡散ポンプによって排気され、超音速ジェット生成用のパルスバルブが設置されている。バルブに直結した金属製の試料溜めに固体サンプルを封入し、バルブと溜め全体を周囲に巻き付けたシースヒーターで加熱する。生成したサンプル蒸気を多量の He ガスと混合してバルブ先の細孔（穴径 0.8 mm）から噴出する。ガスパルス中の分子は He と衝突を繰り返し、ガス全体が断熱的に膨張するにつれて内部温度は極低温にまで冷却される。この超音速ジェットの中心部を円錐型のスキマー（穴径 1 mm）で切り出して分子線とし、排気量 500 l/s のターボ分子ポンプによって排気された第２のチャンバーに導入する。分子線はチャンバー中央に設置された２枚の電極間を通過し、電極中心部で直角方向から進行してきたレーザー光の照射を受ける。レーザー波長が試料分子の電子遷移と共鳴していれば、幾らかの分子が電子励起されて引き続いて蛍光を放出する。分子線と同一方向に放出された蛍光を２枚の凸レンズにより集光し、光電子増倍管(PMT)によって検出する。その際に、PMT の前面に適当な光学フィルターを設置してレーザーの散乱光をカットした。励起光源は XeCl エキシマーレーザー励起の色素レーザーであり、波長分解能は 0.2 cm^{-1} 程度と見積もられる。何枚かのミラーやレンズを用いて出力光のビーム径を絞ったのち Glan-laser 偏光子を透過させて偏光度を向上させた。レーザー光は直線偏光しているが、可変波長板（今の場合半波長板として使用）によって偏光面を静電場の電場ベクトルと平行もしくは垂直に設定した。

できるだけ強い静電場を達成するために、本装置においては Rogowski 型と呼ばれる電極を用いた。この電極は円筒対称性を持ち、その断面図は図３左のような形状である。電極の端部が曲面で構成されているので電場はなだらかに変化し局所的に増大する部分がない。このため、尖った端部を有する平行平板電極（図３右）と比較して飛躍的に放電を抑制することができ、より高い電圧の印加（つまりより強い電場の生成）が可能である。実際に使用した



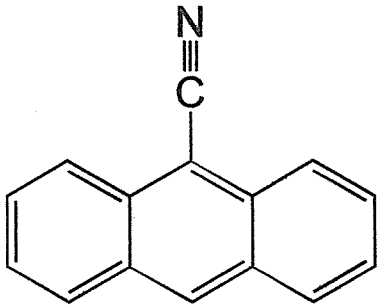
[図３] Rogowski 型電極（左図）と平行平板電極（右図）。赤線・青線はそれぞれ、上下電極に絶対値の等しい正負の電圧を印加した場合の等電位面と等電場面を示す。

電極はステンレス鋼を旋盤加工した後に表面を電解研磨したものであり、直径 1 cm で極板間隔は 3 mm に設定した。上下２枚の電極にそれぞれ正負 30 kV までの電圧を印加することが可能である。この上限値は、現有の高圧電源の性能で制限されている。電源電圧の出力変動は 0.1 %以下である。極板面の平坦度と極板間隔は 0.1 mm 以下の精度を有すると考えてよいので、±3 %以内の精度で最大 200 kV/cm までの電場を生成することが可能である。また、電極間でのレーザー光のビーム径は 0.5 mm 以下であり、蛍光観測領域はレンズ系によって直径 1 mm 程度に制限されているので、端部の影響による電場の不均一性は無視できる。

３．研究結果

（１）強電場中における９－シアノアントラセンの電子スペクトル観測

前節で述べた強電場中の分子に関する LIF 測定装置の性能評価、ならびに、pendular 状態にある一般的な分子のスペクトルに対する解析法の確立を目的として、９－シアノアントラセン（9CNA; 図４）の電子遷移観測を行った。この分子を研究対象としたのは、以下に列挙するような実験・解析上の利点を有するためである。第１に、9CNA には ~380 nm 付近に大きな吸光度を持つ S_1–S_0 遷移（基底状態から第一励起状態への電子遷移）が存在し、さらにバンドオリジン（S_1 における振動励起がない領域）付近の蛍光収率はほぼ 100 %であるので [7]、電子遷移を LIF 検出するのに適している。第２に、9CNA は比較的大きな永久電気双極子モーメントを持ち（S_0 での値は 4.4 D）、回転定数は小さい（最も大きい A 定数が 1 GHz 以下）であることが、われわれの以前の研究から明らかになっている [8, 9]。双極子モーメント対回転定数の比が大きいほど回転エネルギーよりも電場との相互作用が大きな影響を持つので、9CNA は pendular 状態の極限的振る舞いを研究する上で適当な分子といえる。第３に、9CNA は C_{2v} 点群に属する構造を持つ非対称コマ分子であり、対称性の低い一般的な分子の pendular 状態を考慮する上での典型例とみなせる。

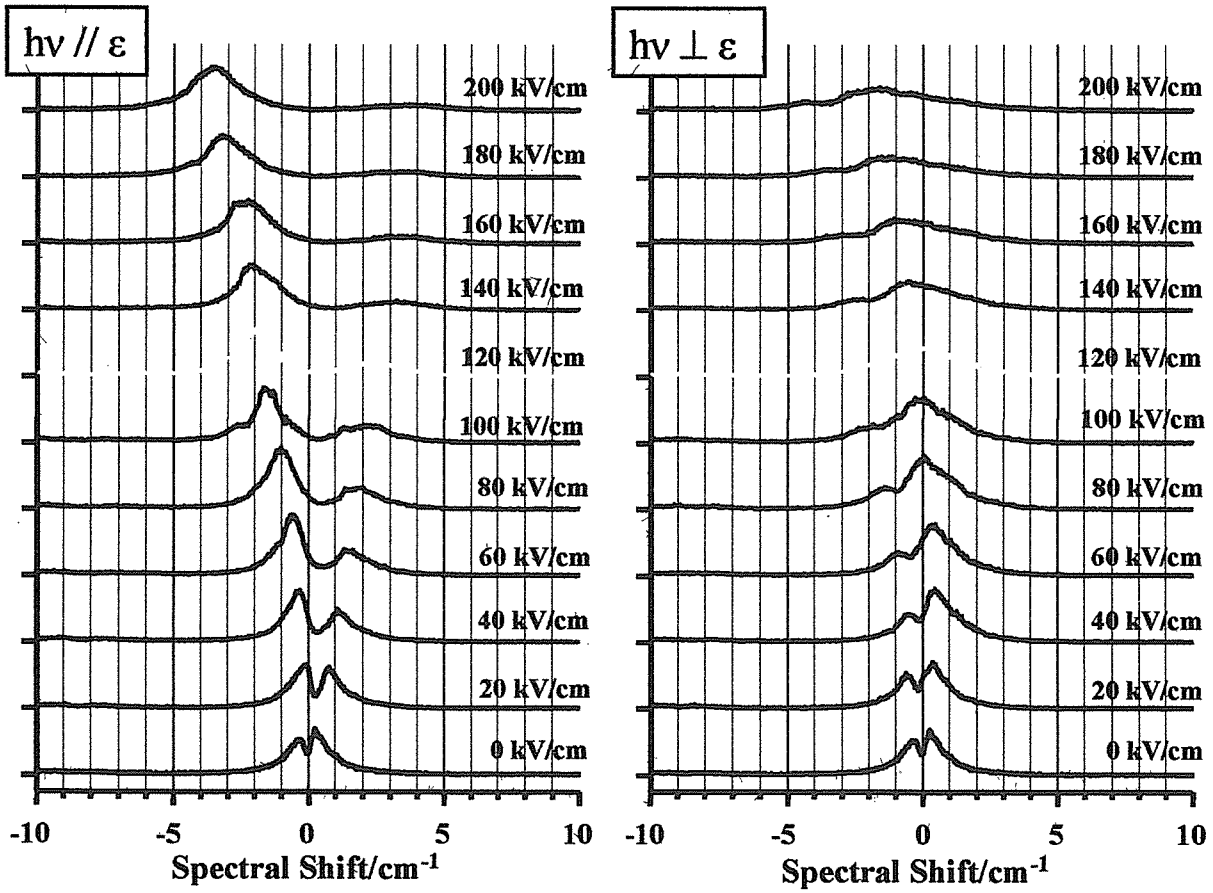


[図４] ９－シアノアントラセン

実験結果としては、前節の LIF 観測装置を用いて 9CNA の S_1–S_0 遷移オリジンバンド領域を 0 ~ 200 kV/cm の間のさまざまな電場強度のもとに測定した（図５）。一般に、気相分子の電子遷移は回転状態の変化に対応する多数の微細な線スペクトルから構成されるが、9CNA の場合は回転定数が小さいので現在のレーザー分解能ではその１本１本を分離することができない。つまり、観測されるバンドの形状は回転微細構造をレーザーの波数幅で convolute した、いわゆる回転輪郭となっている。このバンド形状が、印加した電場強度とともに顕著に変化していくことが明らかである。また、静電場とレーザーの偏光との相対的角度によってもスペクトルは大きく異なる。静電場と偏光ベクトルが平行な場合では、電場の印加によって低波数側と高波数側の２つのピークに分裂する。ピーク強度でみると前者の方が後者より数倍

大きい。２つのピークともシフト量は電場に比例している。また、ピークの幅も電場とともに増大する。一方、静電場と偏光ベクトルが垂直な場合では、バンド全体が幅広くなっていき、中心が低波数側に若干シフトしていくという変化を示す。

以上の実測のスペクトルを解析するためには、強い電場中での分子の回転運動を量子力学的に記述することが必要である。現在のところ、非対称コマ分子の pendular 状態に関する考察は未だ不十分な状態にあり、電場が弱い場合の解析法を援用した研究例がほとんどである。つまり、自由回転の波動関数を基底として電場との相互作用を取り入れた Hamiltonian 行列を構築し、それを直接対角化することによってエネルギー固有値を求めている。このような従来の手法では、今回のように回転定数が小さく電場が強い pendular 状態極限に近いケースを記述するには膨大な数（数千以上）の基底が必要となり、実際上解析は極めて困難である。そこで本研究では、現実的な計算速度を実現する近似的解析法を新たに開発した。そのアルゴリズムの概要は以下の通りである。①回転の角運動量を記述する座標系を、電場がない場合には適当な慣性主軸系から、外部電場との相互作用ポテンシャルが簡潔な形で表現できる双極子モーメント固定系へと unitary 変換する。②全 Hamiltonian を、双極子モーメント軸回りに関して対称な回転運動エネルギーとポテンシャルからなるゼロ次項と、残りの非対称な

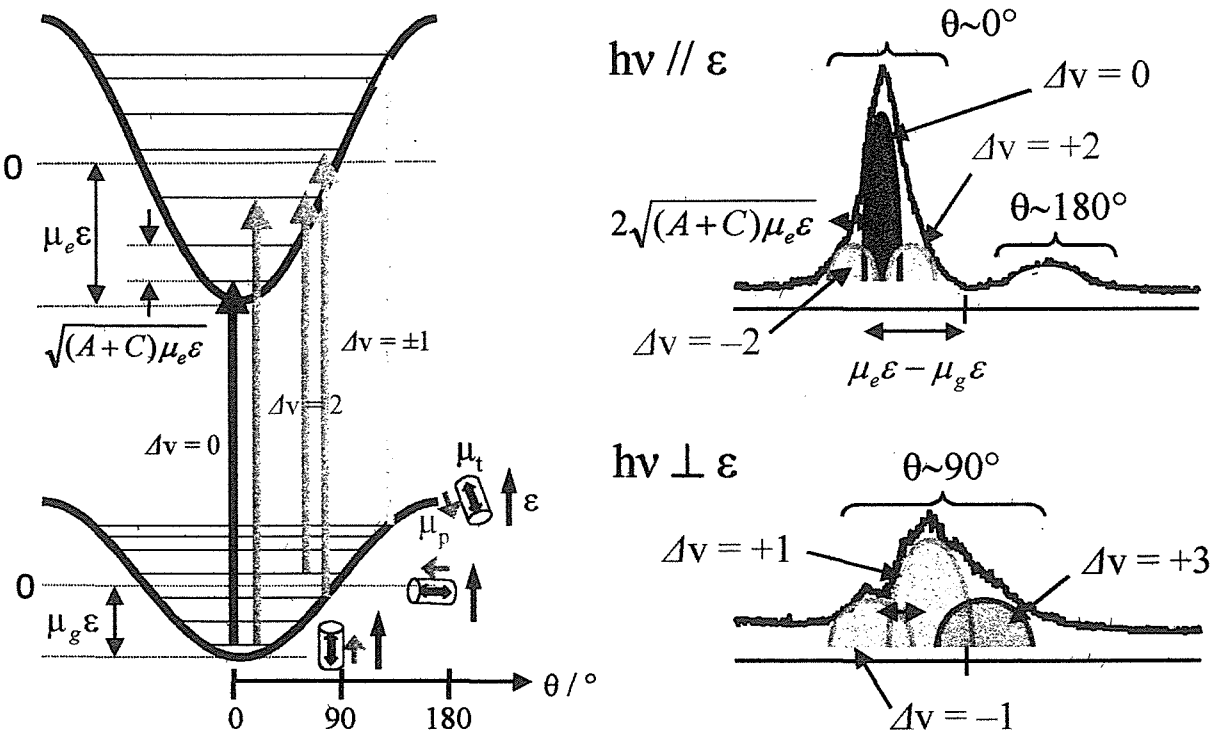


[図５] 電場中における 9CNA の S_1–S_0 遷移オリジンバンドの LIF スペクトル。横軸は電場 0 kV/cm の際のバンド中心からの相対シフトで示している。左側は静電場とレーザーの偏光ベクトルが平行な配置で観測したもの、右側は垂直の配置のもの。

回転項に分割し、ゼロ次の Hamiltonian に対する固有値および固有関数を、適当な自由回転の基底を用いた行列の対角化によって求める。③ゼロ次の固有関数を用いて非対称回転項に関する２次摂動計算を行ない、最終的な全エネルギーを求める。遷移強度は、ゼロ次の固有関数を用いて計算する。

今回の解析法は、単に計算速度の面で従来の問題点を解消しうるばかりでなく、スペクトルの全体像を簡潔に解釈する上でも有益である。その理由は、②で得られるゼロ次の固有関数が、対称コマ分子に関する pendular 状態極限の基底と一致することに由来する。電場との相互作用ポテンシャルとエネルギー準位構造を模式的に図６左に示す。電場が強い極限においては、分子の運動はポテンシャル中の「振り子」振動になるので、量子力学的固有状態には振動量子数 v が対応する。低エネルギー領域では「振り子」は調和振動子と近似することができ、固有エネルギーは v の簡単な関数 $E = h\nu(v + 1)$ となる。ここでνは回転定数 A, C、双極子モーメントμ、電場εを用いて$\nu = [(A+C)\mu\varepsilon]^{1/2}$ と表される。また、相互作用ポテンシャルの障壁はμおよびεに比例し、電子励起によりμが増大する場合には励起状態のポテンシャルの方が深くなる。電子遷移の選択則は、永久双極子モーメントと遷移双極子モーメントとのベクトル間の相対角度に依存する。9CNA のように両者が平行な場合では、電場と偏光が平行ならば$\Delta v = 0, \pm2, \ldots$、垂直ならば$\Delta v = \pm1, \pm3, \ldots$である。

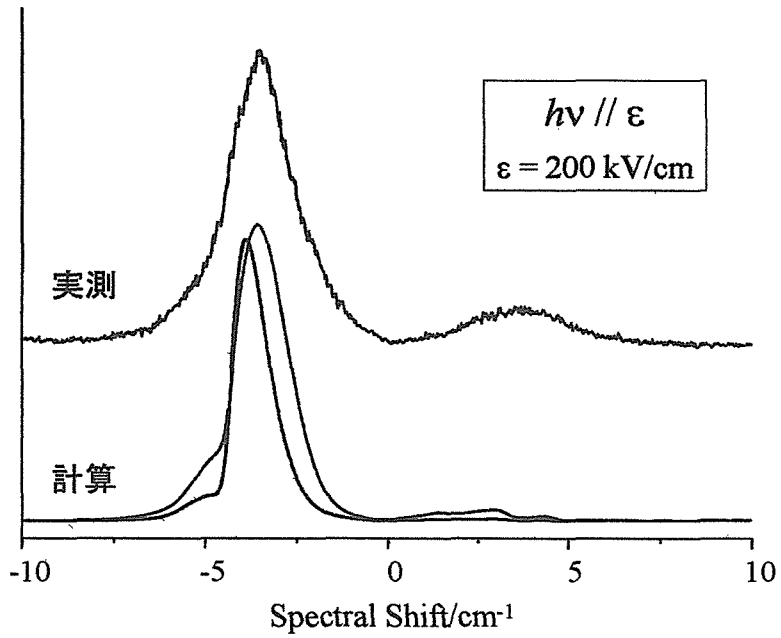
以上の結果をもとにスペクトルの概形を帰属すると図６右のようになる。電場と偏光が平行なケースでは、$\theta = 0$ もしくは 180°で遷移双極子が偏光ベクトルと平行になり、この領域で存在確率が大きい振動基底状態近傍もしくは高 v 状態からの遷移が強くなる。分子線中の振



［図６］ pendular 状態のエネルギー準位模式図（左図）とスペクトルの帰属（右図）

動分布としては、基底状態が最も大きな割合を占め、高エネルギー準位ほど徐々に減少することを考慮すると、低エネルギー側の強いピークと高エネルギー側の弱いピークは、それぞれ双極子と電場が平行および反平行の配置からの遷移と帰属される。これは、9CNA においては電子励起によって双極子モーメントが増大することを意味する。ピークのシフト量は、電子励起による双極子モーメントの変化量と電場強度の積にほぼ比例する。電場と偏光が垂直なケースでは、$\theta = 90°$近傍に存在分布が大きい状態からの遷移が強く観測され、その位置は平行なケースでの２つのピークのほぼ中間となる。

本研究の考察によって、スペクトルの概形を合理的に帰属することができたので、定量的な解析によってその確認を行った。つまり、前述の解析アルゴリズムに基づいてシミュレーションを行い、実測スペクトルと比較した。結果を図７に示す。シミュレーションにおいては状態分布をどのように見積もるかが重要であるが、まず第１に、高電場中において完全に熱的平衡状態が達成されて Boltzmann 分布となると仮定して計算を行った。ここで、内部温度は電場が無い場合での分子線中の回転温度 10 K と等しいとした。この計算結果は実測と大きく異なったが、これは、分子線中では衝突による緩和過程はほとんど無視できるため平衡状態から顕著にずれた分布となるためと考えられる。そこで、分子が電場の存在する領域に「飛び込む」とともにエネルギー準位が変化するのにつれて、電場が無い状態で平衡状態にあった分布が断熱的に移行すると考えて計算を行った。この場合は、実測をほぼ再現することができ、特に低エネルギー側の強いピークは満足すべき一致をみた。この際、ピーク位置を再現する条件から、電子励起による双極子モーメント変化が 1.3 D 程度であることが明らかになった。高エネルギー側のピークに関しては一致度が低いが、解析に取り入れている状態数が不十分であることや、分布移行の非断熱性等の問題があると考えられる。また、非対称回転項を摂動として取り扱った場合の収束性についても問題があり、特に高い振動状態で大きなずれを生ずると考えられる。現在より厳密な取り扱いを開発中である。

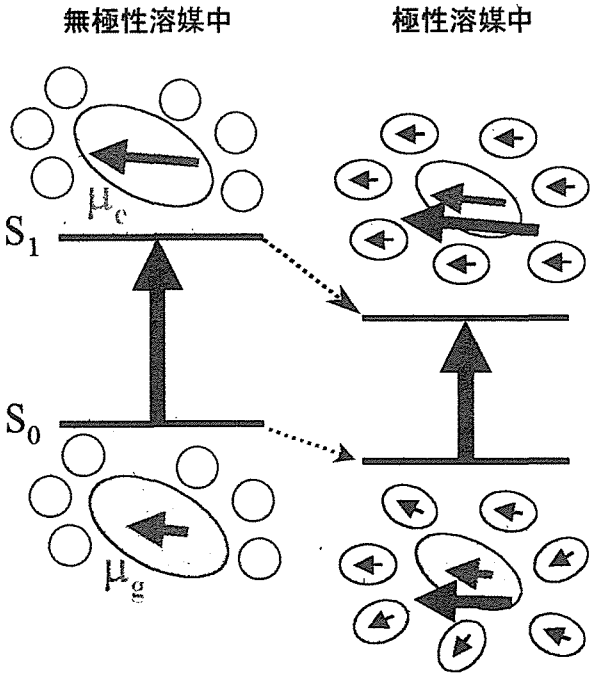


[**図７**]強電場中における 9CNA の LIF 実測スペクトルと計算シミュレーションとの比較。黒線は 10K における Boltzmann 分布を仮定し、赤線は断熱的な移動を仮定した結果。双極子モーメント変化は 1.3 D とした。

（2）クマリン色素の pendular 状態スペクトル観測と双極子モーメント変化の決定

前節の研究結果から、強電場中におかれた分子の電子遷移バンドの形状と電気双極子モーメント（正確には電子励起による変化量）の定量的相関が明らかになった。電気双極子は分子内での電荷分布を反映する最も基本的な構造パラメーターであり、特に、電子励起状態に関しては動力学的過程を議論する上での基礎的情報となる。電子励起状態における双極子モーメントを実験的に決定する方法としては、電子スペクトルに対する Stark 効果測定が主に用いられてきた。つまり、回転構造まで完全に分離した測定により弱い電場によって誘起される微小なシフトや分裂を計測する方法であるが、比較的大きな分子では回転線の密度が増大するので極めて高いエネルギー分解能が必要となる。このため、光励起ダイナミックス研究の上で重要な対象である芳香族分子に関して、励起状態の双極子モーメントが決定されている例は極めて限られているのが現状である。一方、強電場を加えることによって分子を pendular 状態に移行させれば、高いエネルギー分解能を必要としなくともスペクトル形状から双極子変化を十分な精度で決定しうると考えられる。特に、回転定数の小さな分子ほど pendular 状態極限を達成しやすいので、従来法の適用が困難な系に対してその有用性を発揮できると期待される。

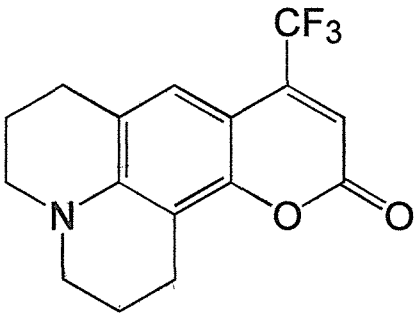
電子励起による双極子モーメント変化が重要である分子の一例として、溶媒の極性によって電子遷移が大きなシフトを示すために局所環境の蛍光プローブとして用いられるものが挙げられる [10]。溶媒に依存したシフトは、基底状態と励起状態における双極子モーメントが大きく異なるために、溶媒が形成する電場による安定化に差が生じるためと説明されている。例えば、電子励起によって双極子モーメントが増大する場合は、溶媒の極性が大きくなるほど電子遷移は低波数シフト（赤色シフト）を示す（図８）。シフト量が溶媒の極性を示すパラメーターとして用いられることもあり、また、溶媒の誘電率に対するシフト量依存性から双極子モーメント変化を推定することも一般に行われている。さらに、溶液中や固体マトリックス中における測定から、励起状態の双極子モーメントを決定する様々な方法が考案されている。また、高速時間分解計測により近年活発に研究されるようになった溶媒和ダイナミックスに関しても、双極子モーメント変化は本質的役割を果たすと考えられている。これらの凝縮相における研究結果を解釈する上で、媒質の摂動を受けていない気相孤



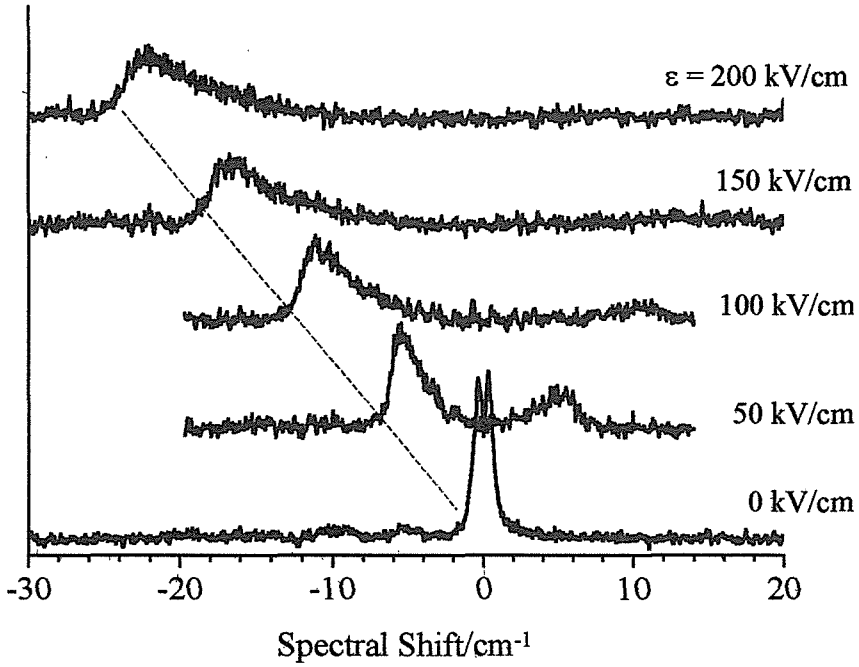
［図８］電子遷移に対する溶媒効果

立状態での実験結果は最も基本的参照値として不可欠であると考えられる。

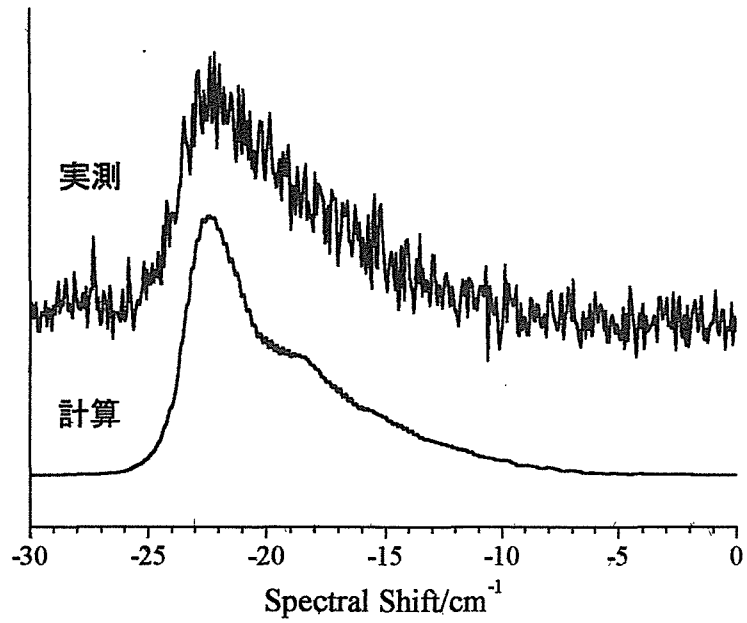
本研究では、典型的蛍光プローブの一種であるクマリン153（C153；図9）を対象として、その pendular 状態における S_1–S_0 スペクトル測定を行った（図10）。電場強度に対するバンド形状の変化は、前節の9CNA の場合と類似であるが、シフトの絶対量は5倍以上大きく、200 kV/cm におけるシフト量は 20 cm^{-1} を超える。対応するシミュレーションの結果を図11に示す。この分子の場合も、永久双極子と遷移双極子はほぼ平行と見なせることが知られている。シフト量の比較から、双極子モーメント変化が 7.1 ± 0.4 D と決定することができた。



[図9] クマリン153



[図 10] 電場中における C153 の S_1–S_0 遷移オリジンバンド LIF スペクトル。横軸は電場 0 kV/cm のバンド中心からの相対シフト。静電場とレーザーの偏光ベクトルが平行な配置で観測した。



[図 11] 強電場中における C153 の LIF 実測スペクトルと計算シミュレーションとの比較。双極子モーメント変化は 7.1 D とした。

今回の気相孤立状態における実測値を、従来の凝縮相中の実験や分子軌道計算による結果と比較したのが表１である。Solvatochromism（吸収の溶媒シフト）やStokesシフト（吸収と発光のエネルギー差）の測定のように電子遷移の溶媒依存性から間接的に見積もる方法では、非常に大きなばらつきを示しており、孤立状態の値からの差が大きい。溶液中で双極子モーメントを直接測定する方法として提案されている integral electrooptical emission, transient dc photocurrent, time-resolved microwave conductivity に関しては、前者２つは若干大きめな値を与え、後者は大きく過小評価している。どれも有意に孤立状態の値からずれており、実測データから双極子モーメントを導出する上での仮定を検討する必要があると思われる。固体マトリックス中のelectroabsorption測定は、マトリックス媒体の影響が大きい。分子軌道計算では、極性の高い励起状態用に半経験的にパラメーターを調節している AM1 法は当然ながら実測値と良い一致を示す。ただし、この手法は励起エネルギー等の分子定数の再現性は非常に悪い。非経験的計算法である HF/CIS や DFT による結果は全く一致しておらず、さらに大規模な基底関数の使用ならびに高レベルの電子相関の考慮が必要であることを示している。

C153と同様にクマリン系色素であるクマリン151に関しても、同様の実験を行なっている。予備的な結果では双極子モーメント変化は3.6 DとC153の半分程度であり、置換基の差異、特にチッ素原子周囲構造のflexibilityが顕著な効果をもたらすことが確認された。

［表１］様々な手法により得られたC153の双極子モーメント変化

Method	Δμ (D)	Reference
AM1 HF/CIS	7.2–7.5	[11,14]
AM1 HF/CI5	7.3	[22]
PM3 HF/CI5	4.5	[13]
MNDO HF/CIS	7.9	[16]
INDO/s HF/CIS	7.5	[21]
ab initio HF/CIS (3-21G)	4.9	[18]
ab initio HF/CIS (6-21G*)	3.7	[21]
DFT B3LYP/CIS	15.3	[19]
DFT BHLYP/MRCI	10.7	[19]
Solvatochromism	6.5	[11]
Solvatochromism	2.2–2.3	[13]
Stokes shift	4.1, 7.5	[12]
Integral electrooptical emission	8.0 ± 1.1	[15]
Transient dc photocurrent	9.0 ± 0.5	[17]
Time-resolved microwave conductivity	4.9 ± 0.5, 5.4 ± 0.5	[20]
Electroabsorption	(4.4 ± 0.3)–(7.0 ± 0.4)	[18]
Pendular-state spectroscopy	7.1 ± 0.4	This study

4．まとめと将来展望

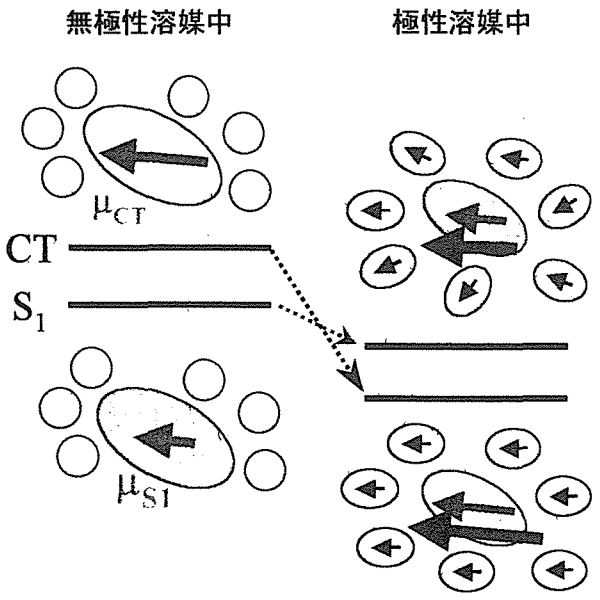
本研究の目的と対応して研究結果をまとめると、以下の３点となる。

① 強電場中で孤立分子の電子スペクトルを測定する装置を新たに製作し、200 kV/cm という世界最高レベル[23]の電場強度のもとでレーザー誘起蛍光観測を実現した。

② 対称性の悪い分子をも包括するpendular状態に関する近似解法を導出した。特に、pendular状態極限の振動量子数を用いてエネルギー準位構造や選択則が簡潔に表現されることを明らかにし、実測スペクトルの帰属に利用できることを示した。

③ 上記２つの成果のもとに、強電場中の電子スペクトル測定を、従来の分光法では困難であった大きな芳香族分子の電子励起による双極子モーメント変化の決定に応用した。特に、蛍光プローブとして多用されているクマリン系色素に対して、孤立状態における実験値を5 %以内という充分な精度で決定することに初めて成功し、従来の凝縮相中における静的および動的研究の解釈に不可欠な基本的参照値を提供した。

将来展望としては、まず第１に本来の大目的であったpendular状態を利用した配向制御による詳細な分子構造パラメーター決定へと展開していきたいと考えている。本研究によって、pendular状態での電子スペクトルを利用すれば、バンドの一部分を選別して励起することにより配向が揃った分子を選択できることが明らかになった。これは、従来の研究では分子集団全体の配向度のみが考慮されてきたのと対照的である。この本研究独自のアイディアを活用すれば、従来の限界を凌駕する高度な分子配向を実現しうる可能性がある。２つめの方向性は、より直接的に動力学研究を指向するものである。双極子モーメント変化が大きければ高電場の印加によってかなり大きな電子遷移シフトを誘起することが可能であり、実際C153では20 cm^{-1}を超えるシフトが達成されている。もし、２つの近接する電子励起状態が存在して両者における双極子モーメントの差が大きければ、高電場印加によって振電状態のエネルギー関係を逆転しうる可能性がある。これは、電荷移動反応、つまり、局所励起(S_1)状態に近接してイオン対(CT)状態が存在する分子で、溶媒の極性が増大するとCT状態が大きく安定化して２状態の入れ替わりが起こる現象と直接対応している(図12)。pendular状態電子スペクトルでは、電場は連続的に制御可能であるので２状態の入れ替わりを詳細に吟味することが可能である。また、気体孤立状態のスペクトルは凝縮相中と比較して極めて狭いバンド幅を示すので、スペクトルから得られる情報は圧倒的に多い。以上の観点から、溶液反応の理解



[図 12] 電荷移動反応の溶媒依存性

に対してユニークな貢献が期待できる。

以上の展開を目指す上での課題は、まず第１に、さらに高い電場強度の実現が挙げられる。強電場の達成は、２状態の入れ替わりを実現するには本質的に重要である。また、比較的小さい双極子モーメントもしくは大きな回転定数を有する分子に対しても pendular 状態生成が可能となり、適応性が大きく広がる。現状で電場強度の最大値を制限しているのは高圧電源の出力性能（±30 kV）であり、±100 kV 電源の導入や極板間隔の縮小により、MV/cm の電場が実現可能であると考えている。薄膜中などでは、この程度の電場によって実際に電荷移動反応が促進されることが報告されている。第２は、より高度の分光法との結合である。pendular 状態による配向制御に関しては、電子スペクトルをプローブしながら赤外レーザーを用いて振動遷移を励起する２重共鳴分光法の適用などが考えられる。動的挙動の追跡には、蛍光寿命測定などの時間分解計測や波長や偏光を選択した発光検出が極めて有用な情報をもたらすはずである。第３は、pendular 状態に関するより厳密な解析法の追求である。現在、非対称コマ分子の pendular 状態に関する理論的考察を進めており、極限における基底の関数形が非等方２次元調和振動子と同一になることを初めて明らかにしている。この基底を用いれば摂動展開の収束性に関する問題は回避できることが示され、エネルギー準位や選択則の具体的導出を行なっているところである。この解析が完了すれば、真に分子全般に関する pendular 状態の量子力学的記述が得られることになる。

謝辞

本研究は、私の研究グループの一員である、京都大学大学院理学研究科博士課程化学専攻の歸家令果君との共同研究として進められた。実験・理論の両面全般にわたる同君の多大な貢献に感謝する。また、クマリン 151 の測定に関しては、京都大学理学部化学教室の佐藤太一君との共同研究であり、ここに感謝したい。

参考文献

[1] H. J. Loesch, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 555 (1995); および引用文献参照。

[2] H. J. Loesch and A. Remscheid, *J. Chem. Phys.* **93**, 4779 (1990).

[3] B. Friedrich and D. R. Herschbach, *Nature*, **353**, 412 (1991).

[4] M. Peter and M. W. P. Strandberg, *J. Chem. Phys.* **26**, 1657 (1957).

[5] A. I. Maergoiz and J. Troe, *J. Chem. Phys.* **99**, 3218 (1993).

[6] H. Li, K. J. Franks, R. J. Hanson, and W. Kong, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8084 (1998).

[7] A. Amirav, C. Horwitz, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **88**, 3092 (1988).

[8] K. Egashira, Y. Ohshima, and O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1131 (2001).

[9] Y. Ohshima, R. Kanya, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, submitted to *J. Mol. Spectrosc.*

[10] P. Suppan and N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

[11] K. Rechthaler and G. Köhler, *Chem. Phys.* **189**, 99 (1994).

[12] M.-L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **99**, 17311 (1995).

[13] M. Ravi, T. Soujanya, A. Samanta, and T. P. Radhakrishnan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 2739 (1995).

[14] P. K. McCarthy and G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem.* **97**, 12205 (1993).

[15] W. Baumann and Z. Nagy, *Pure & Appl. Chem.* **65**, 1729 (1993).

[16] P. V. Kumar and M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **103**, 3038 (1995).

[17] S. N. Smirnov and C. L. Braun, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2875 (1998).

[18] A. Chowdhury, S. A. Locknar, L. L. Premvardhan, and L. A. Peteanu, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9614 (1999).

[19] A. Mühlpfordt, R. Schanz, N. P. Ernsting, V. Farztdinov, and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3209 (1999).

[20] A. Samanta and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8577 (2000).

[21] D. V. Matyushov and M. D. Newton, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8516 (2001).

[22] F. Cichos, R. Brown, and Ph. A. Bopp, *J. Chem. Phys.* **114**, 6834 (2001).

[23] M. Okruss, B. Rosenow, and A. Hese, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 286 (1994).

JP0450311

23. 陽電子消滅法による原子炉圧力容器鋼中の空孔－不純物・添加元素複合体の移動および結合エネルギーの測定

東北大学・金属材料研究所　　永井　康介

1．研究目的

本研究は、原子炉圧力容器鋼中に含まれる不純物・添加元素と空孔の複合体を、陽電子消滅法、特に空孔サイトの元素分析ができる同時計数ドップラー広がり法と陽電子寿命法を用いて検出し、複合体の Fe 中での移動および結合エネルギーを直接求めることを目的とする。

軽水炉型原子炉の高経年化対策の最重要課題である圧力容器鋼（低合金鋼 A533B）の照射脆化の主原因は、超微小 Cu 析出物といわれている[1-3]。この照射脆化のメカニズムを明らかにすることは、原子力の安全を第一に考える国民の期待に応える上で非常に重要である。

最近我々は、Fe-Cu モデル合金中の超微小 Cu 析出物の陽電子量子閉じ込め現象を発見し、高分解能電子顕微鏡等の他の実験法では検出が困難であった超微小 Cu 析出物を検出し、照射促進 Cu 析出過程と析出物の構造を実験・理論両面から明らかにしてきた[4-9]。これらの研究は、陽電子消滅の内外の研究者や原子炉材料の研究者から高く評価・注目されて来ている。特に、我々の第 1 報および発表に接した、この分野の権威である米国のローレンス・リバモア国立研のグループも、同様の研究を開始してきている。

上記研究により、Cu の析出過程が非常に早いことがわたってきたが、そのメカニズムは未だに理解されているとは言えない。その原因の一つは、空孔と Cu との相互作用が完全に理解されていないことである。また、実際の圧力容器鋼では、Cu 以外の不純物・添加元素（Ni, P, Mn, C 等）が Cu の析出に強く影響すると考えられている。照射によって導入される空孔とこれら元素との複合体の形成や、その移動および結合エネルギーの測定は、Cu 析出に対する影響を、現象論ではなく原子レベルから理解するのに必要不可欠である。さらに、最近は計算機能力の進歩とともに、分子動力学（MD）法に基づいた析出過程のシミュレーションが広く行われているが、そこでは原子の移動・拡散に関する多くのパラメータが用いられている。しかしながら、従来はその直接的な実験測定はおこなわれていない。それは、空孔－不純物複合体を直接検出出来なかったためである。

本研究では、空孔型欠陥に敏感である陽電子をプローブとして利用する。従来から用いられている陽電子寿命法に加えて、最近開発された同時計数ドップラー広がり法は、陽電子と消滅する相手の電子の元素分析が可能であるので、空孔－不純物・添加元素複合体を検出できる。これらの手法を用いて、低温（液体窒素温度）の電子線照射で導入した空孔の焼鈍挙動を詳細に調べることによって、複合体が動き出す温度を測定し、移動および結合エネルギーを評価する。

2．研究方法

2．1．試料

試料は、Fe-0.05wt%Cu, Fe-0.3wt%Cu 合金、および、原子炉圧力容器鋼に含まれ Cu の析出過程に影響を与えると考えられている元素を添加した2元系合金：Fe-1.5wt%Mn, Fe-0.7wt%Ni, Fe-0.05wt%P, Fe-0.5wt%C, Fe-0.5wt%Si を、高純度金属（Fe:4N, Cu:5N, Ni:4N, Si: 5N）およびフェロ合金（FeP, FeC, FeMn）をアーク溶解することにより作製した。また、参照のため、純 Fe も準備した。その後、Fe-C 合金以外は、合金中の C, O, N 等の不純物を除去するために、水素雰囲気で焼鈍を行った。

作製した合金試料を、825℃で均一化処理を施した後、圧延切断を行い、8mm×8mm×0.4mm のサイズにした。825℃, 4 時間の溶体化処理後、氷水に焼き入れした。焼き入れを行ったのは、溶質を析出させないためである（特に Fe-Cu, Fe-C 合金の場合。その他の合金は、室温での固溶限以下である。）。825℃における熱平衡空孔濃度は、従来報告されている空孔生成エンタルピーのデータから、原子割合で 10^{-7} (0.1ppm)程度以下であると考えられるので[10]、残存焼き入れ空孔の影響は無視できる。

このようにして準備した試料に、低温電子線照射を行った。日本原子力研究所 高崎研究所の2号加速器を用いて、2.5MeV の電子線を液体窒素温度で照射した。照射量は、1.0×10^{18} e/cm^2 である。照射に関しては、低温照射に実績のある九州大学応用力学研究所の蔵元教授のグループと共同で行った。

2．2．測定手法

電子の反粒子である陽電子は、材料に入射すると材料中の電子の1つと対消滅し、多くの場合2本のγ線をほぼ正反対方向に放出する。この消滅γ線を検出することによって、消滅前の電子の状態を調べる方法が、陽電子消滅法である。陽電子のプローブとしての最大の特徴は、その「サイト選択性」（「選り好み」）と「自己探索性」にある。材料に入射した陽電子は 数 ps の短時間で熱化し、消滅までの間（約 100ps 程度の平均寿命）材料中を 100~ 200nm 程度拡散して自分の好きなサイトを探しまわり、それを見つけるとそこに局在して消滅する。陽電子の好きなサイトが、我々がいま調べたい対象である場合、陽電子はそこを高感度で検出し、そのサイト固有の情報をもった消滅γ線を放出するので、他の手法では得られない非常に有用な固有情報を与えてくれる。

陽電子の好きなサイトの典型的な例が、空孔型欠陥である[11-14]。陽電子は正の電荷ゆえに原子核からクーロン反撥力を受ける。このため、原子核のない空孔やその集合体では陽電子の感じるポテンシャルが下がり、陽電子の捕獲が起こる。以上の性質を利用して、低温照射によって導入した欠陥の焼鈍回復挙動を、以下で述べる2つの手法で調べた。

2．2．1．陽電子寿命法

陽電子寿命法は、古くから最も一般的に用いられている測定方法である。陽電子寿命は陽電子の周りの電子密度に反比例する。空孔内では消滅の相手となる電子の密度は低いので、陽電子がそこに捕獲されると陽電子寿命は長くなる。図1に鉄中の空孔、空孔集合体に捕獲された陽電子寿命の理論計算値を示す[15]。3次元的空孔集合体が大きくなるにしたがって、陽電子寿命が延びる。このことを利用して、陽電子寿命から空孔集合体の大きさを見積もることができる。

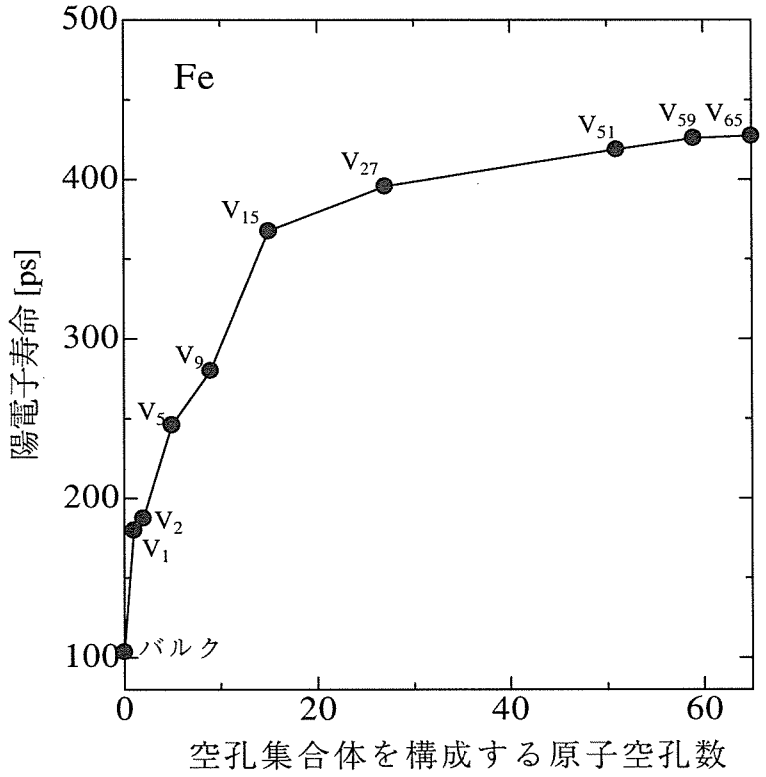


図7：鉄中の空孔および（3次元）空孔集合体に捕獲された陽電子寿命の理論計算値。

2．2．2．同時計数ドップラー広がり（CDB）法

陽電子が消滅する相手の電子が属する元素の同定を可能にする手法として、陽電子消滅同時計数ドップラー広がり（Coincidence Doppler Broadening, CDB）法が最近開発された[16-20]。陽電子・電子対が2光子対消滅するとき、消滅前後のエネルギーと運動量の保存則よって、2本の消滅 γ 線のなす角（2π からのずれを θ とする）とエネルギー（E_1, E_2）が決まる。図2のように、陽電子・電子対の運動量 $\vec{p}$ の γ 線に垂直

方向成分を p_T、γ 線方向成分を p_L とおくと、

$$p_T = mc\theta, \tag{1}$$

$$E_1 = mc^2 - \frac{E_B}{2} + \frac{cp_L}{2}, \tag{2}$$

$$E_2 = mc^2 - \frac{E_B}{2} - \frac{cp_L}{2}, \tag{3}$$

となる（m：電子の静止質量、c：光速、E_B：電子の束縛エネルギー）。(2)式又は(3)式のどちらか一方を利用して、２本のうち一方の消滅 γ 線のエネルギー分布を測定することにより、p_L 方向の運動量分布を得る方法が通常のドップラー広がり法である。$\vec{p}$ は正確には消滅した陽電子・電子対の運動量であるが、通常の場合、陽電子は充分熱化した後消滅するので、ほぼ電子の運動量と考えて差し支えない。

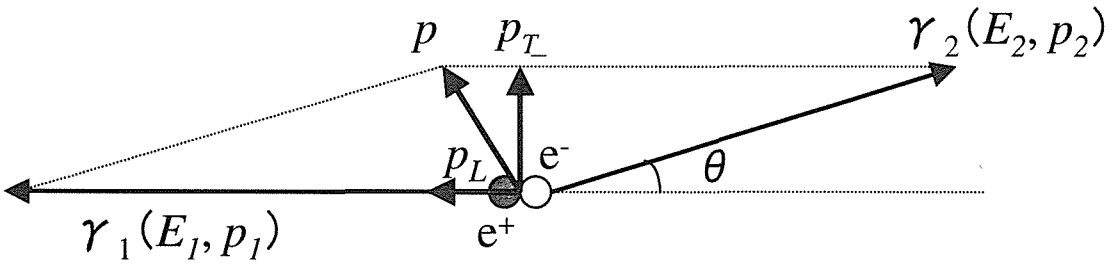


図２：陽電子・電子対消滅の概念図。CDB 法では γ 線方向の運動量を測定する。

さて、内殻電子は原子核近傍に局在しているため、不確定性原理により、運動量は高い成分をもつ、すなわちその分布は伝導電子に比べて幅広い分布となる。また、陽電子は同じ正電荷を持つ原子核の付近にはあまり近づけないので、陽電子が内殻電子と消滅する割合は伝導電子のそれと比べてかなり小さい。このため、内殻電子の運動量分布を測定するためには、十分にバックグラウンドの低い運動量分布の測定が必要である。ところが、通常のドップラー広がり法では、バックグラウンドが高く内殻電子を精度よく測定することは難しい。

これを解決する方法が、２本の γ 線のエネルギーを CDB 法で、バックグラウンドを通常のドップラー広がり法に比べて約３桁減らすことができる。(2)式と(3)式より、２つの γ 線のエネルギーの和は、

$$E_1 + E_2 = 2mc^2 - E_B \tag{4}$$

で束縛エネルギーを除いて一定になるが、この条件下で２つの γ 線のエネルギーの差を取ると、

$$E_1 - E_2 = cp_L \tag{5}$$

となり、再び γ 線方向の運動量を測定できる。これが CDB 法の原理である。図3に通常のドップラー広がり法と CDB 法によるスペクトルの違いを示す。横軸は運動量であるが、内殻電子の運動量分布を反映するのは 12×10^{-3} mc 以上の運動量領域（以下、高運動量領域と呼ぶ）である。同時計数を取ることによって、初めて内殻電子を調べることが可能になったことがわかる。

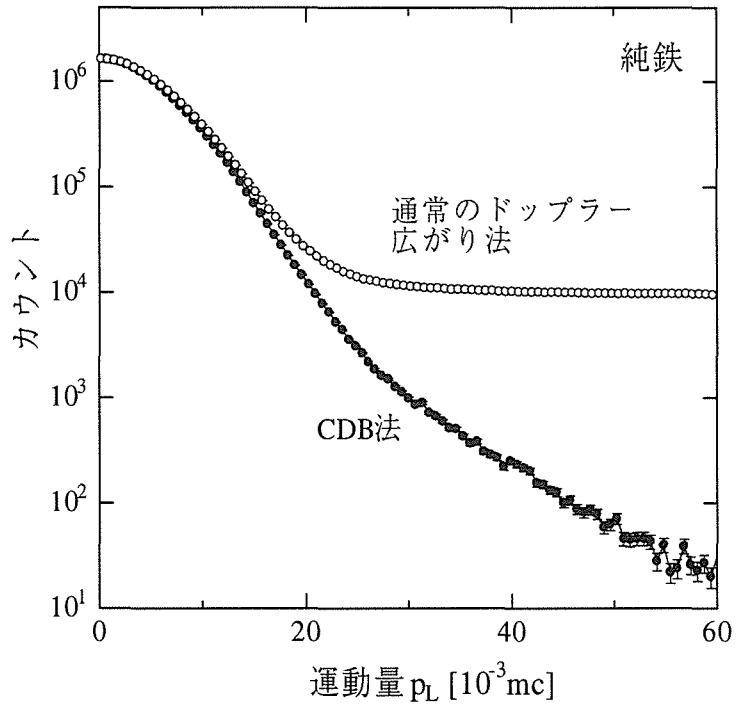


図3：通常のドップラー広がり法と同時計数ドップラー広がり（CDB）法の比較（試料は純 Fe）。

CDB スペクトルの実際の解析では、その比率曲線：

$$R(p_L) = N(p_L)/N_0(p_L) \tag{6}$$

を導入する。これは総カウントで規格化された各 CDB スペクトル $N(p_L)$ を、基準となる元素固体の CDB スペクトル $N_0(p_L)$ で割り算したものである。高運動量領域において $R(p_L)$ が一定であれば、陽電子は基準とした元素のみと消滅していることを示し、一定でなければ、基準とした元素以外の元素と消滅していることを意味する。高運動量領域の比率曲線の形状は元素固有であり、その形状から陽電子が消滅する相手の元素が同定できる。本研究では、基準として純 Fe の CDB スペクトルを用いた。図4に、純 Fe を基準とした純 Cu の CDB 比率曲線を示す。高運動量領域に、24×10^{-3} mc 付近をピ

ークとする幅の広いピークが現れる。これがCuの内殻電子（正確には3d電子）との消滅によるものであり、この形状を観察することによって陽電子消滅相手の電子の元素分析をすることができる。

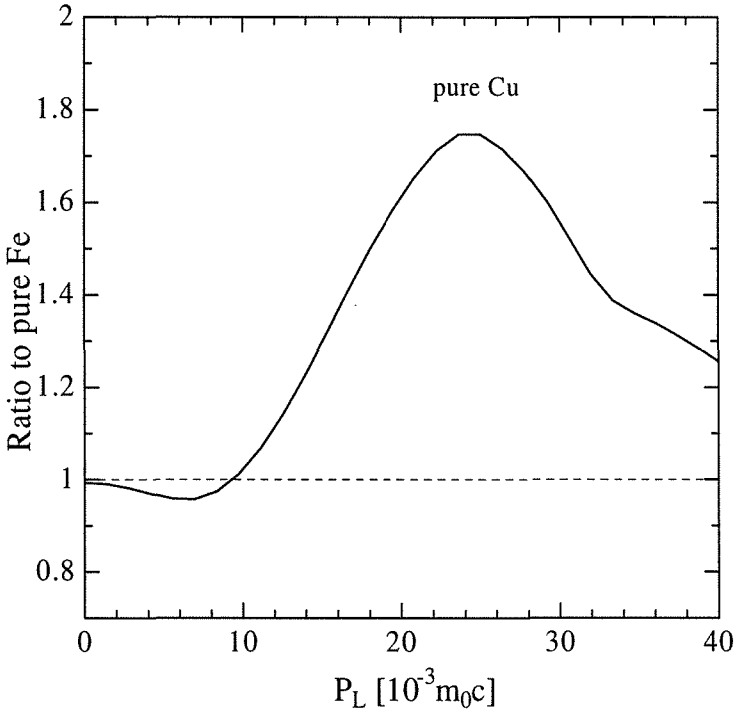


図4：純Feを基準とした純CuのCDB比率曲線。

比率曲線の変化が僅かな場合、あるいは、その変化を定量的に扱いたい場合に、Sパラメータ、とWパラメータを導入する。SパラメータはCDB全スペクトルに対する低運動量領域（本研究では0~4×10^{-3} *mc*）の割合、WパラメータはCDB全スペクトルに対する高運動量領域（本研究では12~20×10^{-3} *mc*）の割合と定義する。Sパラメータは、伝導電子との消滅の寄与が支配的であり、陽電子が空孔型欠陥に捕獲されると増加する。一方、Wパラメータは、Sパラメータの増加を補うように減少するが、内殻電子との消滅の寄与が支配的であるため、陽電子の消滅相手の電子の属する元素の種類によって敏感に変化する。

図5に、原子炉中性子照射（照射温度～100℃）した純Feおよび Fe-0.3wt%Cu合金のS-Wパラメータ相関の等時焼鈍回復挙動を示す。純Feの場合、照射によって空孔集合体が形成するため、S パラメータは増加し、W パラメータは減少する。250℃から450℃の温度領域で(S, W)点はほぼ直線的に未照射純 Fe の点に移動する。これは、空孔集合体の単純な回復を示す。一方、Fe-Cu合金では、純Feと同様に照射によってS

パラメータが減少するが、Wパラメータはほとんど減少しない（あるいは、純Feの場合よりも大きい値をとる)。これは、陽電子のCuの電子との消滅を示し（図4のピークによる寄与)、空孔、空孔集合体の内表面がCu原子で覆われていることを意味する。250℃から450℃の温度領域では、空孔、空孔集合体が回復するためSパラメータは減少するがWパラメータは増加し、(S, W)点は純Cuのそれに近づく。これは、欠陥を含まないCuクラスターが形成し、そこに陽電子が捕獲されて消滅していることを示す。600℃から650℃でCuクラスターは回復し、照射前の状態に戻る。

このようにして、CDB法によって、陽電子消滅サイトの元素の情報が得られる。本研究では、照射によって導入された空孔と添加元素の複合体の同定を試みる。

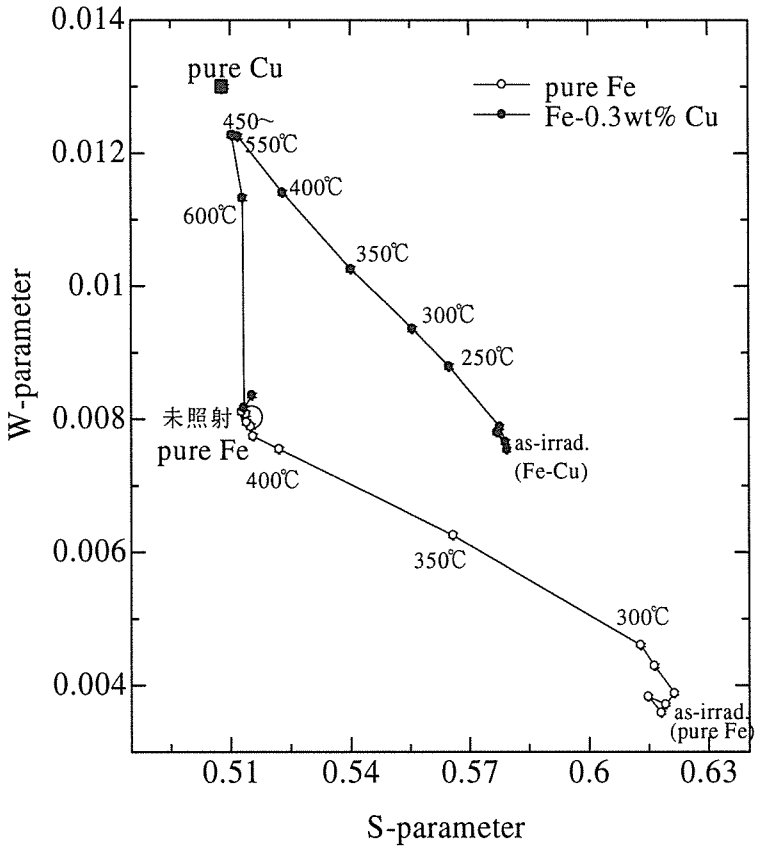


図5：原子炉中性子照射（照射温度～100℃）した純Feおよび Fe-0.3wt%Cu 合金のS-Wパラメータ相関の等時焼鈍回復挙動

2．3．測定装置

図6に低温測定チェンバを示す。液体窒素温度で電子線照射した試料を、液体窒素に

漬けたまま陽電子線源を装着し、温度を上げることなく測定チェンバに装着しなければならない。チェンバは、主に、二重構造のガラス管の液体窒素デュワー、試料ホルダー、試料ホルダーを挿入する石英管からなる。まず、二枚の試料は、液体窒素を入れた別の容器の中で陽電子線源をサンドイッチするようにして、試料ホルダーに装着する。その後、液体窒素に漬かった石英管に挿入する。その際、試料温度が上がらないように、また、水分が入らないように、乾燥したヘリウムガスを石英管内に注入する。試料の位置は、陽電子寿命測定、同時計数ドップラー広がり測定が同時に行えるように決めてある。

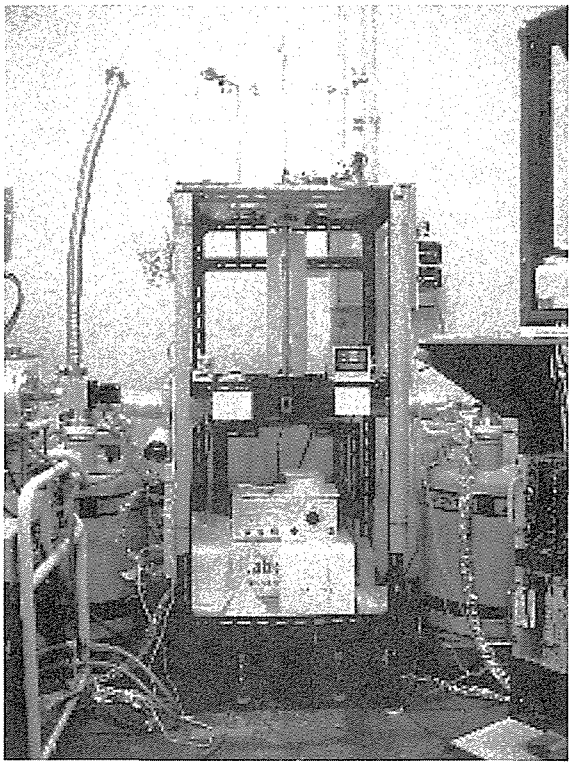


図６：陽電子消滅測定用低温チェンバ

３．研究結果・考察

３．１．純 Fe

２元系合金の前に、まず純 Fe の照射後等時（20 分）焼鈍回復挙動（100K～450K）の結果について述べる。図７に陽電子寿命の結果を示す。陽電子寿命スペクトルは、350K 以下では２成分、400K 以上では完全に照射前の状態に回復しており１成分でよ

く解析できた。空孔への捕獲を示す長寿命成分（τ_2）は、100K～230K の温度領域で175ps 程度であり、単空孔（V_1）に対応している。すなわち、230K 以下では空孔は動かないことを示している。240K 以上では完全に回復するまで、τ_2は 280ps 程度となる。これは空孔クラスターV_9程度に相当する。240K がステージ III と呼ばれ、空孔が動いて空孔同士が結合してクラスターを作り安定化することを示している。

また、長寿命成分の強度 I_2をみると、240K 付近で減少している。これは、上述のように、空孔の一部は結合して空孔クラスターを作るが、その他はシンクで消滅するためである。注目すべきは、空孔が動く温度よりも低温（100K～200K）で I_2が大きく減少していることである。これは、格子間原子、格子間原子クラスターの移動によってその一部が空孔と再結合し空孔を消滅させる過程を示す[21-24]。

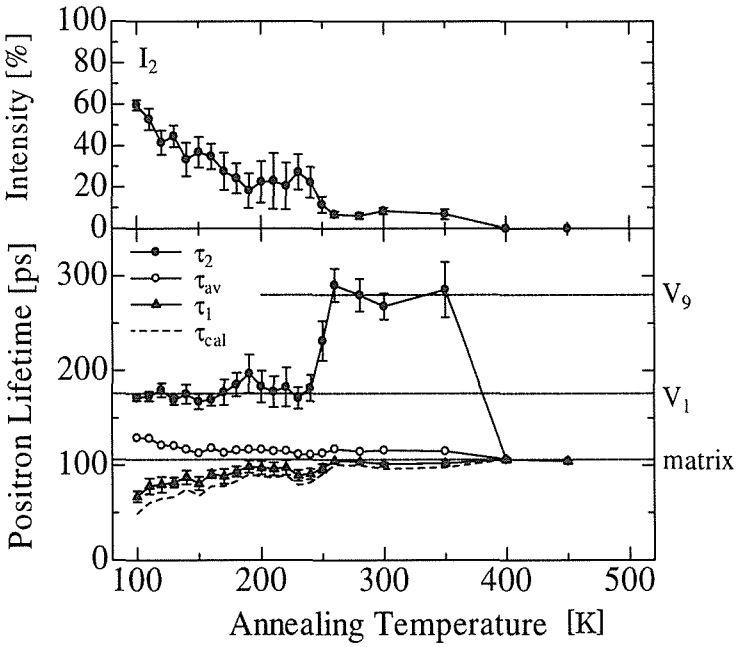


図 7 ：電子線照射した純 Fe の陽電子寿命の等時焼鈍回復挙動

100K～200K の温度領域を、より精度よく調べるために、図 8 (a)に CDB 測定で得られた S-W 相関、図 8 (b)に S, W パラメータの等時焼鈍回復を示す。試料が純 Fe なので、S-W 相関は照射直後の点から照射前の点に向かって、直線上を移動している（図 8 (b)）。S(W)パラメータは、まず 100K～150K で一度減少（増加）し、次に 170K～200K で再び減少（増加）している。これらはそれぞれ、過去に電気抵抗測定により報告されているステージ $I_{D,E}$およびステージ II によく対応している。前者は、はじき出し損傷によってできた格子間原子が移動して空孔と再結合する過程、後者は、ステージ I の後にできた小さな格子間原子集合体が移動して空孔と再結合したり、さらに大きな格子間原子

集合体を形成する過程である。

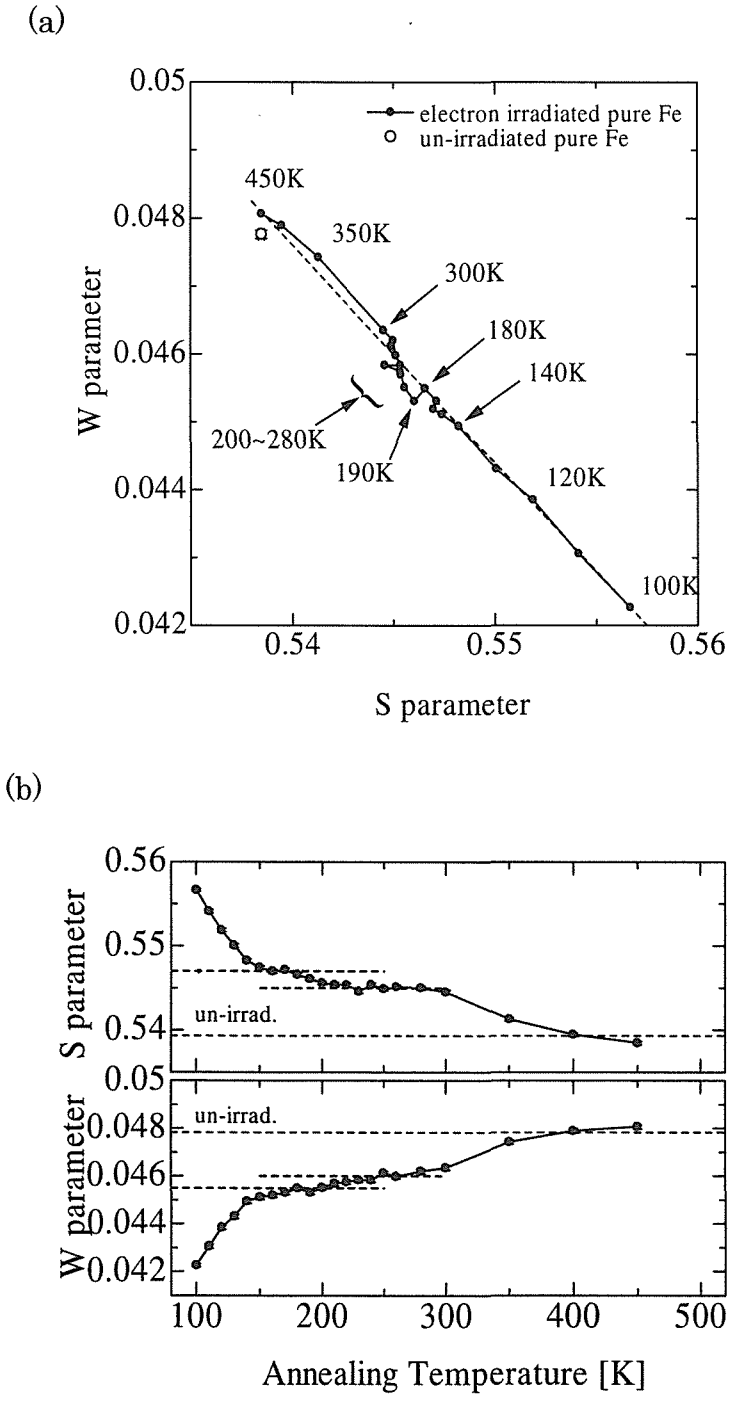


図８：(a) 電子線照射した純 Fe に対する S-W 相関の焼鈍回復挙動と、(b) S, W パラメータの焼鈍回復挙動。

3．2．Fe-0.05wt%Cu 合金

3．1．の結果をふまえて、Fe-0.05wt%Cu 合金の等時焼鈍回復挙動（100K～600K）の結果を述べる。図9に陽電子寿命の結果（赤）を示す。比較のため、純 Fe の結果（黒）も示す。陽電子寿命スペクトルは、500K 以下では2成分、550K 以上では1成分でよく解析できた。空孔への捕獲を示す長寿命成分（τ_2）は、2成分解析ができた全温度領域で 175ps 程度であり、単空孔（V_1）に対応している。

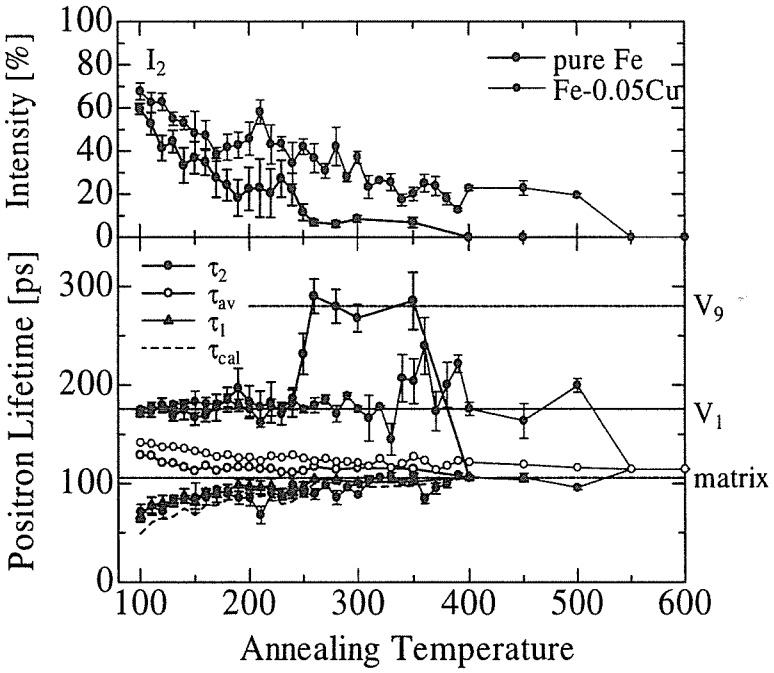


図9：電子線照射した Fe-0.05wt%Cu の陽電子寿命の等時焼鈍回復挙動

まず、100K～200K では、長寿命成分の強度が若干減少するが、純 Fe の場合と比べると減少がかなり抑制されていることがわかる。これは、格子間原子、あるいはその集合体の移動が、Cu 原子によって抑制されていることを示している。Fe 原子よりも原子サイズが大きい Cu 原子は、従来、格子間原子との相互作用は考えられていなかった。しかしながら、本研究の結果、実は相互作用があり、空孔メカニズムだけではなく、例えば混合ダンベルの形で Cu 原子が移動する、という可能性が初めて見いだされた。原子炉圧力容器鋼の照射脆化で問題となる Cu の照射促進析出過程を考慮する上で、格子間原子も重要である可能性が示された。

次に、240K 以上の温度領域では、τ_2 は 175ps 程度のままである。純 Fe とは大きく異なり、空孔集合体は形成せず単空孔のままであることがわかる。これは、空孔が移動し

ても、シンクで空孔が消滅する前に、空孔-Cu 複合体を形成し、安定化して動きにくくなることによる。空孔-Cu 複合体についての議論は、CDB の結果の部分でおこなう。550K 以上ではもはや陽電子寿命は２成分には解析されないが、照射前のバルクの寿命よりも 5ps 程度長い。これは Cu 原子が原因で、純 Fe の場合に比べて転位が多量に生成した可能性を示唆するが、詳細は今後の課題である。

図１０に CDB 比率曲線の一部を示す。低運動領域の増大と高運動量領域の低下はどの曲線についても見られた。これは陽電子が空孔型欠陥に捕獲されたことを示している（S パラメータの増加と W パラメータの減少に対応する）。しかし、図４にみられるような Cu に特有の幅の広いピークは見られなかった。これは、電子線の照射量が少ない（フレンケル対生成が数十 ppm 程度）ために、空孔濃度が低く、検出できなかったと考えられる。照射量を増やせば比率曲線にピークが観察できると考えられる。

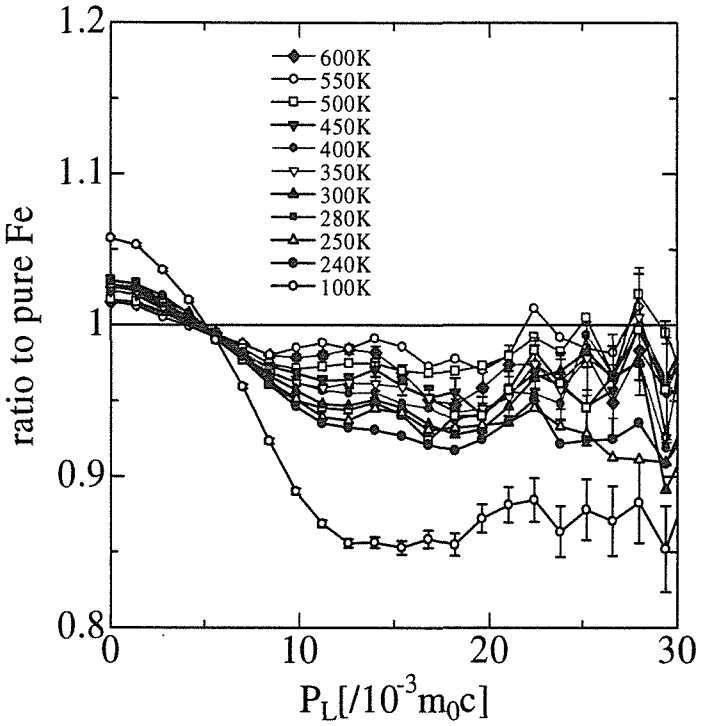


図１０：電子線照射した Fe-0.05wt%Cu にたいする CDB 比率曲線の焼鈍挙動

図１１(a)に CDB 測定で得られた S-W 相関、図１１(b)に S, W パラメータの等時小村回復を示す。図１０の比率曲線から予想されるとおり、S-W 相関は照射直後から照射前の点に向けてほぼ直線上を移動しているが、300K～330K 付近のみ直線からはずれ、直線の上方に移動している。これが僅かな Cu の信号と考えられる。図１１(a)の S パラメータの変化を詳しく見ると、まず、100K～170K で一度減少し、次に 220K～250K の焼鈍で再び減少する。２度目の減少がステージ III での空孔の移動に対応する。

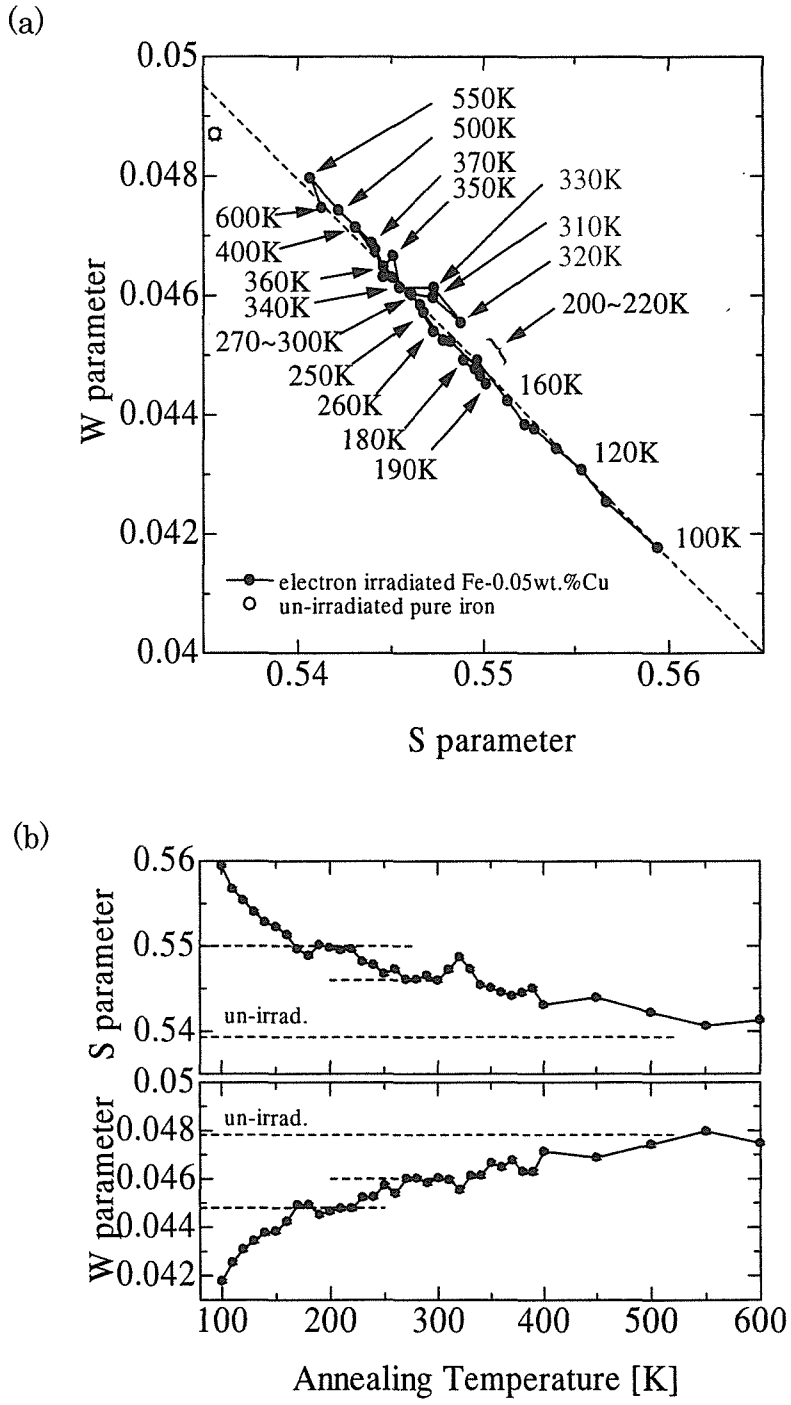


図１１：(a) 電子線照射した Fe-0.05wt%Cu に対する S-W 相関の焼鈍回復挙動と、(b) S, W パラメータの焼鈍回復挙動。

純 Fe の場合と異なり、空孔集合体を作らないので（陽電子寿命より）、空孔-Cu 複合体を形成し安定化していると考えられる。300K になると、空孔-Cu 複合体も解離し、より安定と考えられる空孔-Cu_2等が生成していると思われる。300K を空孔-Cu 複合体が解離する温度と考えると、空孔-Cu 複合体の結合エネルギーはおよそ 0.4eV 程度と見積もられる。この値は従来考えられている値（0.1~0.2eV）[25] に比べると大きいが、Cu の析出過程が非常に早いことを説明するには、結合エネルギーが大きい方がよい。

4．まとめ

以上で述べたように、試料（純 Fe, Fe-Cu 合金等）を電子線照射し、照射試料を液体窒素に漬けたまま陽電子消滅測定（CDB および陽電子寿命測定）によって、等時焼鈍回復を調べた。陽電子寿命より、純 Fe では 240K 以上で空孔クラスターが形成するのに対して、Fe-Cu 合金では空孔クラスターが形成せず単空孔のままであることがわかった。これは、空孔が移動して空孔-Cu 複合体を形成し、安定化して動きにくくなることを示す。また、S パラメータは 250K~300K では一定であるが、300K 以上で変化する。300K を空孔-Cu 複合体が解離する温度と考えると、空孔-Cu 複合体の結合エネルギーはおよそ 0.4eV 程度と見積もられる。この値は従来考えられている値（0.1~0.2eV）に比べると大きいが、Cu の析出過程が非常に早いことを説明するには、結合エネルギーが大きい方がよい。また、純 Fe では空孔が移動する温度以下（100K~150K）でも空孔濃度の顕著な減少が観察されたが、Fe-Cu 合金ではその減少が抑制された。この温度領域は、純 Fe 中の格子間原子が移動する温度領域であるため、従来考えられていなかった、格子間原子と Cu 原子の相互作用を示唆する。このため、照射誘起 Cu 析出では格子間原子も重要であることが初めて明らかになった。

一つの試料の焼鈍挙動を測定するのに、およそ 3 週間程度を要するため、現在のところ完了した測定は、純 Fe および Fe-Cu 合金のみであるが、他の合金についても順次行う予定である。測定方法としては確立したので、同様にして結合エネルギーが求められると期待できる。また、より正確な結合エネルギーの値を求めるには、等時焼鈍回復挙動を調べるよりは、２つ以上の温度での等温焼鈍回復挙動を調べるとよいので、今後、本装置を用いて行う予定である。

参考文献

[1] W. J. Phythian and C. A. English, J. Nucl. Mater. **205**, 162 (1993), and references cited therein.
[2] P. J. Othen, M. L. Jenkins and G. D. W. Smith, Phil. Mag. A **70**, 1 (1994).
[3] G. R. Odette, C. L. Liu and B. D. Wirth, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **439**, 457 (1997), and references cited therein.

[4] Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and F. Kano, Phys. Rev. B, **61**, 6574 (2000).
[5] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, and M. Saneyasu, Phys. Rev. B **63**, 134110 (2001)
[6] Y. Nagai, T. Chiba, Z. Tang, T. Akahane, T. Kanai, M. Hasegawa, M. Takenaka, and E. Kuramoto, Phys. Rev. Lett. **87**, 176402 (2001).
[7] Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai, M. Saito and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B 65, 045108 (2002).
[8] Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai and M. Saito, Phys. Rev. B **65**, 195108 (2002).
[9] 永井康介、長谷川雅幸：「金属」**71**, 742 (2001).
[10] 例えば、H. E. Schaefer, K. Maiser, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger and J. Diehl, Scripta Metallurgica **11**, 803 (1977).
[11] P. Hautojärvi, P. (ed.), *Positron in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979).
[12] W. Brandt and A. Dupasquier (ed.), *Positron Solid-State Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1983).
[13] M. J. Puska and R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994).
[14] A. Dupasquier and A. P. Mills Jr. (eds), *Positron Spectroscopy of Solids* (IOS Press, 1995).
[15] H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara and M. Kiritani, Met. Sci. Eng, in press.
[16] K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup and J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **38**, 241 (1977).
[17] S. Matsui, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 187 (1992).
[18] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen and K. G. Lynn, Phys. Rev. Lett. **77**, 2097 (1996).
[19] P. E. Mijnarends, A. C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut and A. Bansil, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 10383 (1998).
[20] 河裾厚男、放射線、**24**, 21 (1998).
[21] 石野栞：「照射損傷」東京大学出版会 (1979).
[22] F. Maury, M. Biget, P. Vajda, A. Lucasson and P. Lucasson, Phys. Rev. **14**, 5303 (1976).
[23] A. Vehanen, P. Hautojarvi, J. Johansson and J. Yli-Kauppila, Phys. Rev. B**25**, 762 (1982).
[24] S. Takaki, J. Fuss, H. Kugler, U. Dedek and H. Schultz, Rad. Eff., **79**, 87 (1983).
[25] 例えば、堂山昌男：日本金属学会会報 25 巻, 808 (1986).

24. 量子接点の物理化学的合成

埼玉大学理学部基礎化学科　中林誠一郎

研究目的

コンダクタンスが$2e^2/h$で量子化された量子接点をビーカーの中で化学的に合成した。準２次元的に成長した亜鉛フラクタルを、互いに混ざり合わない水と４－メチル－２ペンタノンの界面上で電気化学的に作成し電極として用いた。フラクタルの周囲にリング状の銅電極が設置されており、それと亜鉛原子が接触したときのコンダクタンスは、室温で量子化されることを確認した。

研究内容

本研究では、量子電子デバイスとしての働きをもつ、特異な構造をビーカー中で作成することを試みた。電子のド･ブロイ波長（～nm）より更に小さな構造を人工的に作成できるようになるにつれて、量子力学的手法はより重視されてきている。ナノ構造の構築という共通のルートをたどったこれら二つの対照的な手法は、部品の組み立てと本体の解体という概念に基づいている。化学者という視点からは前者の方がよりもっと魅力的である。化学は原子を構築することを目的とした技術を多く有する学問だからである。本文では、電気化学的な合成によってナノ構造を構成することに成功したことを報告する。量子力学的手法によって電子移動を調節することが可能である。

量子力学的な電子輸送のための本質的な構造は二つの金属本体間における原子の架橋構造である（２，３）。そのような構造を形成するための手法は以前報告した。；たとえば、STM をもちいた探針野操作により、金基質と金探針との間に金のナノワイヤを形成する手法がある（4-6）。もう一つの例は機械的破壊制御接点法（MCB 法）による原子の架橋構造を機械的に巨視的加工を施すというものである。これらふたつのテクニックは、二つの金属本体間にナノ－原子架橋を組み立てる手法のうち最も信頼性があり再現性のある手法であるけれども、STM も MCB 法も特別な装置や技術を要求されるので、より単純で簡便な手順に発展されることが期待される。自発的な過程に基づく化学的な手法は、そのような構造を作り出す方法としては最も将来性のあるもののうちの一つである（１０－１３）。しかし、超高真空でない実験系では、原子結合の際には常に周囲の汚染に悩まされる（１１，１３）。これは、原子の接点は化

学的に活性であり、その結果として結合の電気的性質がしばしば周囲の大気に含まれる汚染物質の吸着により変わってしまうからである。この観点から、本文に記述されている 2 次元金属フラクタル法では、量子接点自身が純粋な有機溶媒によって空気から密封されているという点が優れている。

研究結果

二つの混ざり合わない液体の界面において、溶媒の分子配向は溶液のバルクにおけるそれとは異なる（１４－１７）。ニトロベンゼンと水の界面の場合、特に電気化学ポテンシャルを印加したとき、われわれはニトロベンゼンが界面で液晶のように配列し、それによって界面において屈折率の偏光異方性が誘起

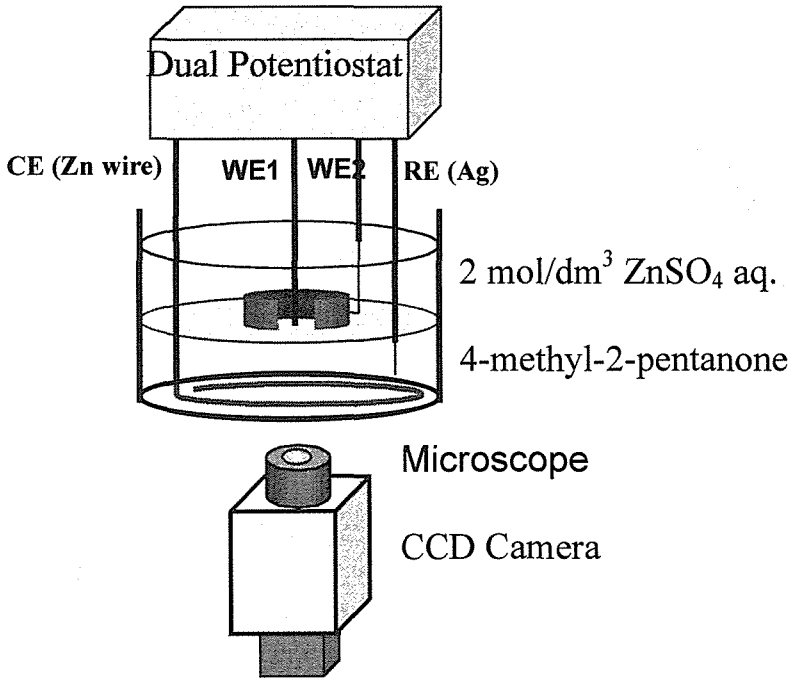


Figure 1

The schematic representation of the experimental set-up for the synthesis of zinc metal-leaf around carbon electrode (WE1, -5.0V) at the immiscible liquid-liquid interface. The quantum electron transport was measured with the same set-up by observing the time profile in the current across the copper electrode (WE2, -0.122 V), where the current is due to the electron transport from the copper electrode to the Zn fractal electrode. CE and RE in the figure represent the counter electrode and reference electrode, respectively.

されたということを明らかにしてきた（１４）。

混ざり合わない界面は、たいへん面白い反応場である。界面における電気化学的な金属析出は特殊な方式をとり、それによって主に界面においては金属析出の局在化が引き起こされるが、バルクの溶液内には析出しないということが起きる（１８－２０）。そして、準 2 次元的な析出物が界面で形成される。それは歴史的に金属樹と呼ばれている（２１）。

亜鉛金属樹をつくるため、そして量子電子移動を観察するための実験装置図の概念図を Figure 1 に示す。本研究では、4－メチル 2－ペンタノンと 2mol/dm^3 硫酸亜鉛水溶液の間の液－液界面をつかった。Zn 金属樹をつくるために、直径 0.3cm の炭素電極（WE１）を、先端部分が正確に界面に接するように設置した。対極（Zn）と擬似参照電極（Ag）を水溶液に設置した。Ｚｎ金属樹の形態は印加電圧の関数として検討された。Zn イオンの還元電流と析出物の形態は電位によって変化する。電流は Zn の析出ぶつの面積がおおきくなるにつれて大

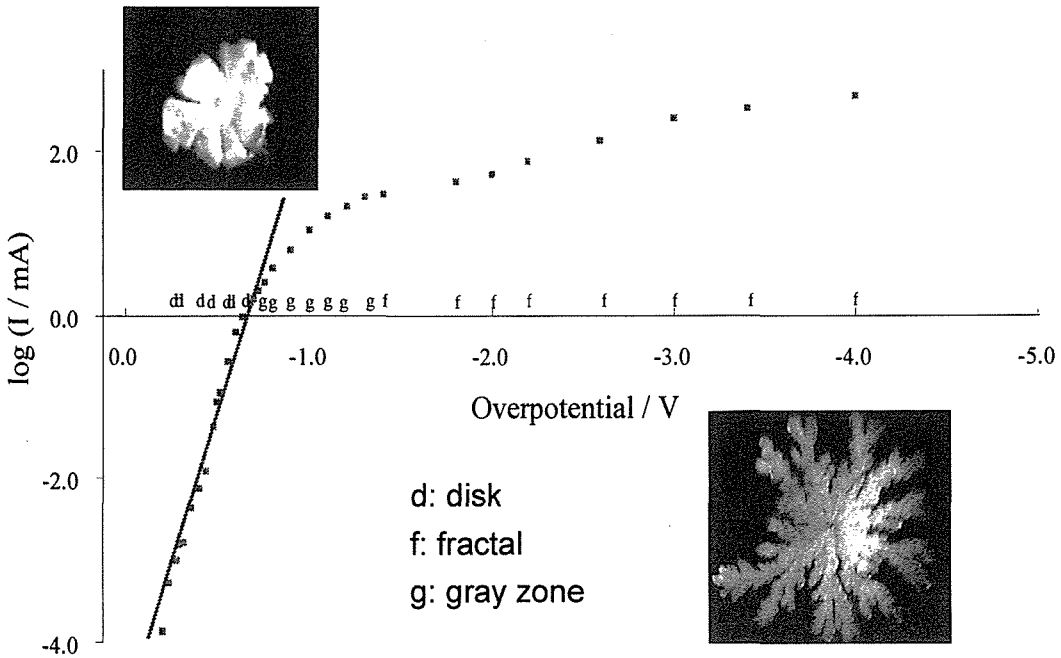


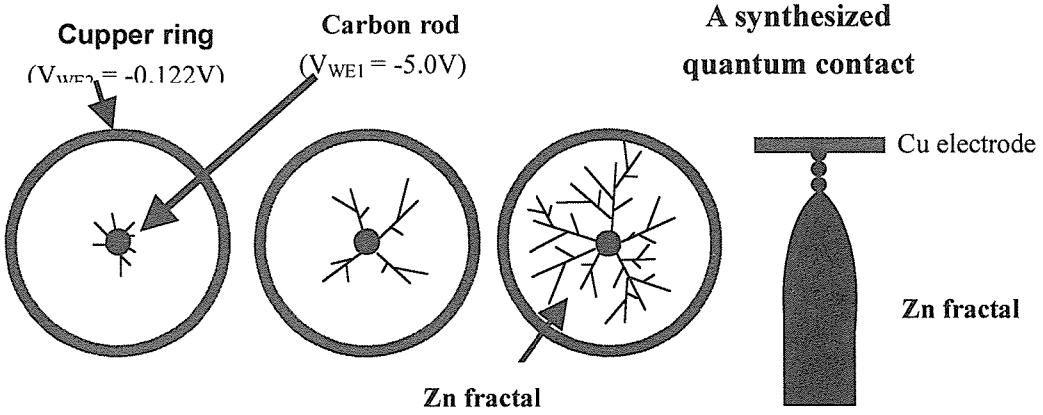
Figure 2

Logarithm of the sampling current as a function of the final potential. 'd', 'f' and 'g' along the potential axis denote the pattern of the deposit and the pictures at the upper left and lower right are typical shapes of the deposit, disk (d) and fractal (f), respectively. In the region of (g), the obtained pattern was inconsistent and not fixed.

きくなる.電極領域が変化したことによる影響を減らすために、電流は電位を印加した直後に測定した。電極電位は平衡電位（－０．１２２ｖｓ　Ag）から特定の電位にステップさせて、ステップさせてから１ｍｓ後に得られた電流応答の高さを最終的な電位の関数としてプロットした。Figure 2 に示すように、小さい過電圧領域では、電位を印加するにつれて電流は指数関数的に増加する。

しかし、平衡から離れた電位領域では、電流値の飽和が観測された。この電流の変化と同様に過電圧を大きくしていくと、Zn 金属樹の析出形態はディスク状からフラクタル状に変化した。電流の指数関数的増加は、いわゆるＴａｆｅｌの関係と一致する。それは電極反応の速度を表す、つまり亜鉛の析出は電気化学的な電子移動に律速になるということを表す。しかし、過電圧の高い領域で見られる電流値の飽和したということは、反応速度は亜鉛イオンの拡散が律速担っているということがいえる（２１）。平衡から離れた領域、たとえば－5.0Ｖでは、析出物のフラクタル次元は、拡散律速凝集体（DLA）の次元の値と同一のものである：D=1.6－1.7（２１）。これは亜鉛原子の析出は亜鉛イオンと析出物との衝突する度に進行するということを表している。それと同時に、界面の亜鉛イオンの拡散はバルク溶液中のそれよりも速いことを意味しており、そしてそれはおそらく液－液界面では分子は特殊な移動をするためである。

確実に金属樹は薄くバルク溶液中にゆっくりと成長するが、平衡から離れた電位領域における析出形態は準 2 次元 DLA によって検討することができる。フラクタルの枝の先端部分における反応前線は、界面に局在した最上級の原子層から構成されている。たとえ最高位の表面の亜鉛金属原子層が空気中で容易に酸化されるとしても、これらのフラクタル先端の原子は、電気化学的ポテン



Scheme1. S. Nakabayashi *et al*

シャルが制御され、空気から保護されているために、酸化に悩まされることはない。

デュアルーポテンショスタット（日厚計測　DPGS－１）を使って、亜鉛フラクタル電極（WE１）と曲げた銅板電極（直径 4.5mm　WE2）の電気化学ポテンシャルは共通の参照電極を基準として制御した。亜鉛電極の電位は－5.0V にセットし、銅電極の電位は電気化学反応が進行することのない平衡電位に保持した。銅電極の模式図を Scheme 1 に示す。亜鉛フラクタルの成長する様子を CCD カメラで観察するのと同時に、銅電極に流れる電流の時間変化を測定した。Figure 3 に示すように、ちょうど衝突する直前に微量の電流が（ca. 0.1mA）銅電極に流れていた。この電流は銅電極界面の亜鉛イオンの濃度が変化したことによって生まれたのかもしれない。そして、それは亜鉛フラクタルの枝が成長し銅電極に近づいたことによって引き起こされた。亜鉛フラクタルと周囲の銅リング間の衝突の直後電流の増加が観察された。電流の増加は単調

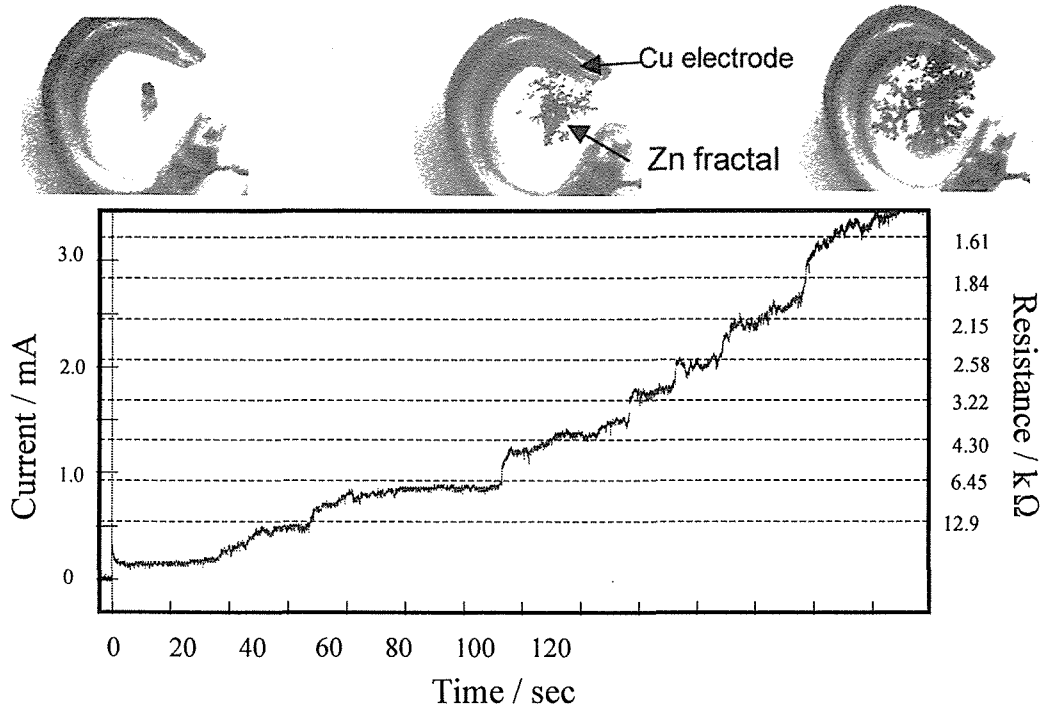


Figure 3

The time evolution of the current observed through the copper electrode. The potentials of the zinc and the copper electrodes were set at -5.0 V and at the equilibrium (-0.122V) to the common quasi-reference electrode, respectively. The pictures above are the growth of the zinc fractal electrode observed by a CCD camera. The dotted lines indicate the current steps corresponding to ΔV /12.9 kΩ.

ではなく、階段のような輪郭であった。

原子架橋を通した電子輸送の通常の理論によれば、階段電流が観測されるときの量子化された抵抗値は、$h/2e^2$=12.9kΩであるはずである（１－３）。目で追ってみると、図中では⊿V／12.9kΩに相当するステップを示す点線で電流応答は部門分けされている。ここで⊿V は亜鉛フラクタルと銅電極間の電位変化であり、すなわち 5.0－0.122＝4.88 である。観測された階段の高さはそれぞれ正確に同じではないが、4.88V／12.9ｋΩ＝378μA という値にかなり近い値であった。観測された現象は、亜鉛フラクタルと周囲の銅電極との間の接触したときの抵抗が 12.9ｋΩ／N ずつ減少したということを示唆している。ここで N は量子コンタクトが形成された回数である。

亜鉛フラクタルは正に分極させることによって電気化学的に溶解させることができるので、このフラクタル枝を銅電極に衝突させる実験は容易に繰り返すことができる。これらの亜鉛フラクタルを析出と溶解を繰り返す過程は電極電位を制御することで容易に再現できる。亜鉛フラクタルの先端部分と周囲の銅との間に形成した接触は、階段電流を測定するたびに新しいものができる。それはフラクタル枝先端領域に位置する亜鉛原子は亜鉛イオンとして減少しているからである。124 回行った後も、異なる抵抗値を与える接触の回数は、抵抗値の関数としてカウントした。得られたヒストグラムを Figure 4 に示す。階段一つあたりの電流値に対する基礎的な抵抗値は 12.9ｋΩではなくて 13.5ｋΩであった。ヒストグラムは 13.5ｋΩ／N（N＝1,2,3.....）にピークを持つ。最初の電流の増加について、フラクタルの枝がたった 1 つで銅リングに接触したとき、一つの階段が観察された。もし二つの枝が同時に接触したら、階段の高さは二倍になる。接触の数が増えるにつれて、新しい接触が形成される時はいつでも電流は跳ね上がる。これは、13.5ｋΩ／N のように抵抗の調和関数得られた、最も有望な理由である。数分のうちに、多くの接点が形成されたとき、この調和関係は見られなくなる。なぜなら量子化された抵抗の間隔はどんどん減少し、最終的には量子抵抗に変わってバルク抵抗が現れるからである。興味深いことに、ヒストグラム中のそれぞれの接触に対応する（たとえば 13.5／2、13.5／4――――）起生は隣の奇数に対応するそれよりもより頻繁に起こるということである。今までのところでは、量子化された抵抗のヒストグラムの似たような構造は、STM や MCB の実験では報告されていない。ほとんど全ての場合に

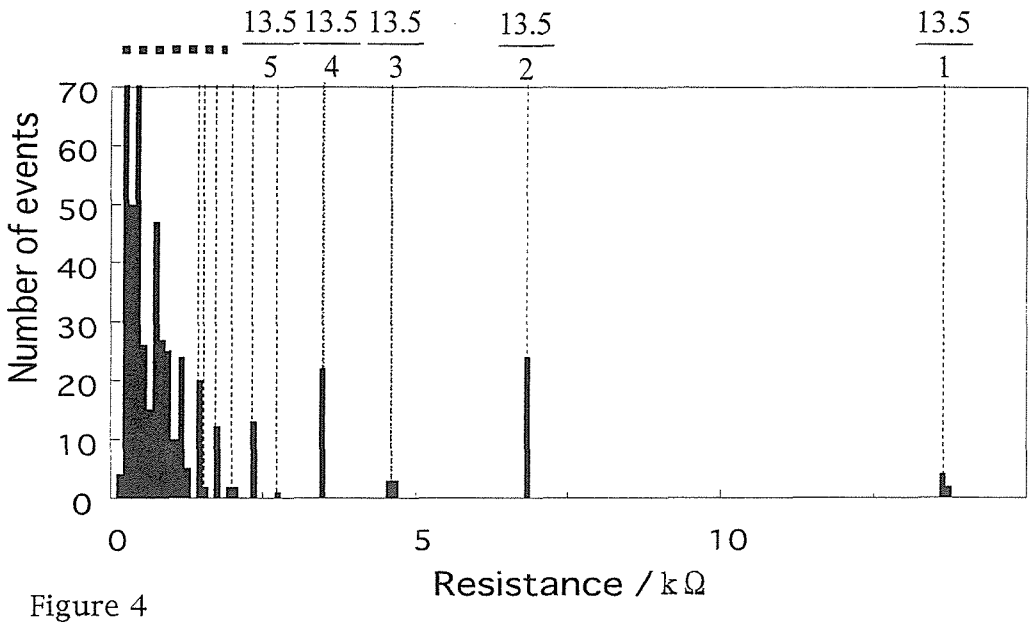


Figure 4

The histogram of the number of the events when each different resistance value was obtained. The harmonics (13.5/N kΩ) were shown above.

おいて、より高い調和性をもてピークの高さに単調な減少が見られたという報告がされてきた（5,10)。この場合において、このヒストグラム中の偶数／奇数の関係は亜鉛の電気的構造よりもむしろ亜鉛フラクタルの DLA 構造に影響されたものであると推測する。12.9ｋΩと 13.5ｋΩという抵抗値の矛盾に対する答えはこの時点でははっきりしていない。しかし、この矛盾がｄ－金属ではしばしば見られること、そして 12.9kΩという普通の抵抗値は一般的にｓｐ金属でみられることを考え合わせると（5,7,8)、この違いは確実に亜鉛原子の電気的特性によるものである。

まとめ

このフラクタル法はほかの金属にも適用可能であり、さらに、磁場のように環境を制御した研究にも適用できる（２０)。そのうえ、この手法は量子金属コンタクトの物理や化学を知る上で最も簡単で有望な手法である。私たちは本研究が量子力学デバイスのビーカー中での合成という扉を開くはじめの一歩になると信じている。

参考文献

1. C. W. J.Beenakker, H. van Houten, in *Solid State Physics,* vol 44, H. Ehrenreich, D. Turnbull, Eds. (Academic, New York, 1991).
2. N. D. Lang, *Phys. Rev. B.* **52**, 5335 (1995).
3. A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, T. N. Todorov, *Phys. Rev. B.* **52**, 5036 (1995).
4. H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature.* **395**, 780 (1998).
5. J. L. Costa-Kramer, *Phys. Rev. B.* **55**, R4875 (1997).
6. M. R. Sorensen, M. Brandbyge, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B.* **57**, 3283 (1998).
7. J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, L. J. de Jongh, *Nature.* **375**, 767 (1995).
8. E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. L. Yayati, B. Ludoph, A. M-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature.* **394**, 154 (1998).
9. A. I. Yanson, I. K. Yanson, J. M. van Ruitenbeek, *Nature.* **400**, 144 (1999).
10. C. Z. Li, N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 894 (1998).
11. C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozi. J. S. Bunch, N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333 (2000).
12. A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, D. B. Robinson, *Appl. Phys. Lett.* **74,** 2084 (1999).
13. C. Z. Li, A. Bogozi, W. Huang, N. J. Tao, *Nanotechnology.* **10,** 221 (1999).
14. S. Nakabayashi, K. Matumoto, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **396,** 397 (1995).
15. J. C. Conboy, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 983 (1997).
16. A. G. Volkov, D.W. Deamer, Eds., *Liquid-Liquid Interfaces. Theory and Methods* (CRC Press, New York, 1996).
17. L. Zeiri, S. Efirma, *Langmuir.* **13,** 4722 (1997).
18. L. Zeiri, S. Efirma, M. Dautsch, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 9757 (1997).
19. S. Nakabayashi, R. Aogaki, A. Karantonis, U. Iguchi, K. Ushida, M. Nawa, *J. Electroanal. Chem.* **473**, 54 (1999).
20. A. Bunde, S. Havlin, Eds., *Fractals and Disordered Systems*

(Springer, New York, 1996).
21. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods,* 2nd Ed. (John Wiley & Sons, New York, 2001).

JP0450312

25. 大強度陽子加速器における水銀ターゲットの安定性研究

伊達秀文（東北学院大学工学部）
二川正敏（日本原子力研究所）

1．研究目的

次世代の中性子供給源として、日本原子力研究所および高エネルギー加速器研究機構との共同開発により大強度陽子加速器の研究が認められ、現在計画が進行中である。この加速器では、1μs の持続時間を持つ陽子パルスを 25Hz で連続して重金属ターゲットへ照射することにより多量の中性子を発生させ，生命科学や物質科学等の先端科学分野の研究を行うことを目的としている。このとき入射されるエネルギーは5MW であることから、陽子が連続照射された場合、固体ターゲットでは溶融することが予想される。そこで、冷却系へ回流することで、連続的に冷却が可能である液体重金属の一種である水銀をターゲットとして使用することが予定されている。Fig.1 に原研で検討されている水銀ターゲットの概念図を示す．幅 350mm，高さ 82mm，長さ 800mm のステンレス鋼製の片持ち扁平ターゲット容器の内部を，水銀が陽子ビームを横切るように流れるクロスフロー構造である。

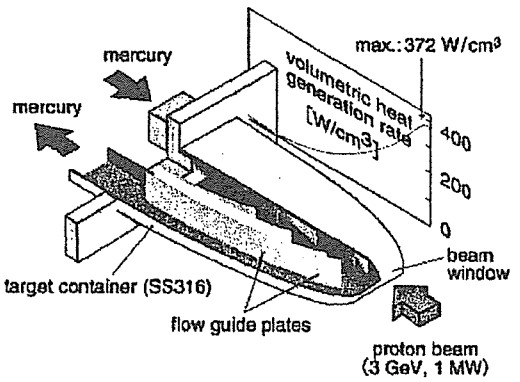


Fig.1 Concept of the mercury target.

ステンレス鋼製の容器に充填された水銀に 1μs の持続時間を持つ陽子パルスを照射すると、水銀内部で局所的な加熱による熱膨張を起す。瞬間的かつ局所的な熱膨張は水銀中に圧力波を発生させ、膨張波となって伝わり、ステンレス鋼製容器に動的負荷を与え容器構造の健全性に影響する。[1] その動的負荷に伴い、圧力波は水銀とステンレス容器との接触界面に負圧を生じさせる。特に，液体／固体金属界面における圧力波（液体金属中）から応力波（固体金属中）への動的相互変換は，複雑な衝撃連成問題となる。液体／固体金属の音響インピーダンスの異差から，急速変形時にその界面で巨視的あるいは微視的な不連続変形に伴う負圧が起こると考えられる。このことにより液体界面近傍では，いわゆるキャビテーションが生じる条件が成立するため，固体側界面でキャビテーション壊食による損傷が懸念され，固体金属容器の寿命を決定する因子の一つとなる。スプリットホプキンソン棒法（SHPB）を用いたモデル試験でも、水銀に接触している試験片端面に壊食が確認された。[2] 大強度陽子加速器の安全性は、ステンレス鋼製容器の構造健全性に強く依存しているので、上述したような壊食が実機に発生すれば重大な問題を引き起こす。

本研究では上述した圧縮型SHPB 棒法を用いて、水銀中でステンレス鋼試験片に衝撃を与え、表面に形成される損傷形態の発生と進展を種々のコーティング試料との比較において検討した。一方、前述したようにキャビテーション発生の基本用件として、液体内における負圧の発生が必要である。そこで、圧縮型SHPB 法で試験片に発生した損傷の負圧の大きさとの関連を明らかにするために、直接引っ張り型SHPB 装置を試作し、負圧と損傷量の関係を明らかにすると伴に、損傷の局所化すなわち衝撃力の集中についても明らかにした。

キャビテーションの崩壊により形成される損傷はマイクロ、ナノメーターオーダーの塑性変形が端緒となるため、その微小領域における機械的特性はスケール依存性を考慮すれば、巨視的な特性と異なることが予想される。したがって、その損傷の発生、成長の評価には損傷を受ける材料の微視的領域における機械的特性を知ることが重要である。結晶粒界および粒内さらにき裂先端のような材料のナノスケール領域の機械的特性を評価するため

の方法として押し込み試験が有効であると考えられる。[3] そこで、キャビテーションの崩壊による微小領域に働く壊食力を評価し、かつターゲット材料の微視的応力・ひずみ関係得るために、押し込み深さ－荷重曲線から逆解析的に応力ひずみ曲線を求める方法を提案し、ステンレス鋼とその水銀への浸漬材における特性をこの手法により評価し、その妥当性を明らかにした。さらに、動的押し込み試験装置を試作し、動的に得られた押し込み深さ－荷重曲線から、静的押し込みと同様に逆解析的に応力ひずみ曲線を求め、ひずみ速度依存性を確認した。

2．液/固体金属界面の衝撃壊食に及ぼす表面硬化の影響

2.1 実験方法

実験には、ホプキンソン棒法を用いた平面ひずみ波入射装置を用いた。ホプキンソン棒法試験装置に液体試料用チャンバーを設けて、液体試料に平面ひずみ波を負荷できる。実験装置の模式図をFig.2に示す。装置は、直径16mm、長さ 500mm の衝撃棒、1500mmm の入力棒、1500mm の出力棒、φ40mm、長さ 500mm の衝撃吸収棒および液体試料用のチャンバーから構成される。水銀の厚さは約5mm とした。また、入出力棒ともに片方の端部はネジ部となっている。

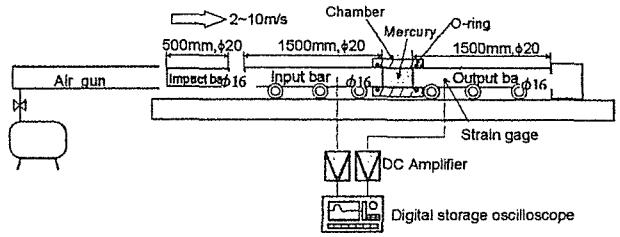


Fig.2 Experimental apparatus.

入出力棒は直径が 16mm、試料用チャンバーの内径が16.1mm として、その間には O-リングを挿入し、拘束無く移動できる。空気銃から打ち出された衝撃棒は、入力棒に応力波を発生させ、応力波は入力棒、水銀、出力棒へと伝播する。それぞれの棒には、マルエージング鋼(0.2%耐力:2.0GPa)を用いた。液体試料が試験中平面ひずみ状態に保たれるように、試料用チャンバー肉厚を約25mm とし、十分な剛性を持たせた。ひずみ測定位置は、入力棒では衝撃棒との衝突面から 700mm とし、出力棒では水銀との境界から 700mm とした。空気銃の 2 箇所 (2点間距離 825mm) には光センサーを設置して、衝撃棒の速度を測定した。試料長さ L は 5mm とし、衝撃棒の速度 V は 2.7, 5.7, 8.4m/sec で行った。試験後の表面状態の変化について、レーザー顕微鏡による表面観察及び、断面形状測定、画像解析による面積損傷率から評価した。

2.2 供試材料

試料として、ターゲット候補材料である 316ss 及び、表面処理を施した 316ss を用いた。試験片は、Fig.3 に示すようなφ16 x 5 mm の円柱であり、入出力棒先端に固定するためネジ部を設けた。

表面処理として、被覆処理と表面硬化処理を行った。被覆材は TiN と CrN であり、両者とも PVD-イオンプレーティング法によるセラミックスコーティングである。この 2 つのコーティングの膜厚は約 10μm である。表面硬化処理は浸炭法の一種である Kolsterise 法 [4] (以後, K と表記する.) により行った。

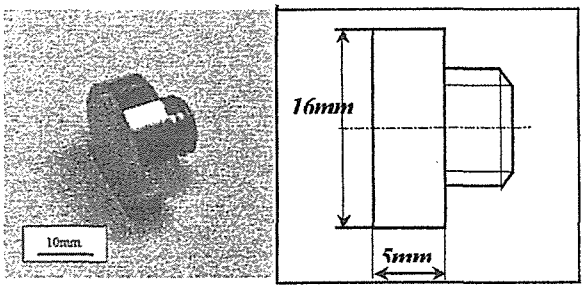


Fig.3 Specimen configuration.

2．3 結果及び考察

衝撃速度が 8.4m/s のときに形成された代表的な衝撃壊食損傷のマクロ写真を Fig.4 に示す。衝撃速度 2.7、5.7m/s では、316ss には明瞭な損傷が確認できたが, 表面処理材ではほとんど確認できなかった。各表面硬化処理により損傷の程度が異なるが、界面近傍の水銀中に発生したキャビティー崩壊に伴うピットの形成が観測され、基材の316ss に比べ表面硬化処理により損傷の程度を低減できることが確認できる。これらの画像を試験片全面に渡り撮影し, その後画像解析を行うことで損傷面積率及び単位面積当たりのピット数を定量的に評価した。Fig.5 に損傷面積率とピット発生数との関係を示す。衝撃速度が、8.4m/s の場合、損傷の程度は、316ss が著しく、TiN,CrN が同程度で、K が最も少ない。

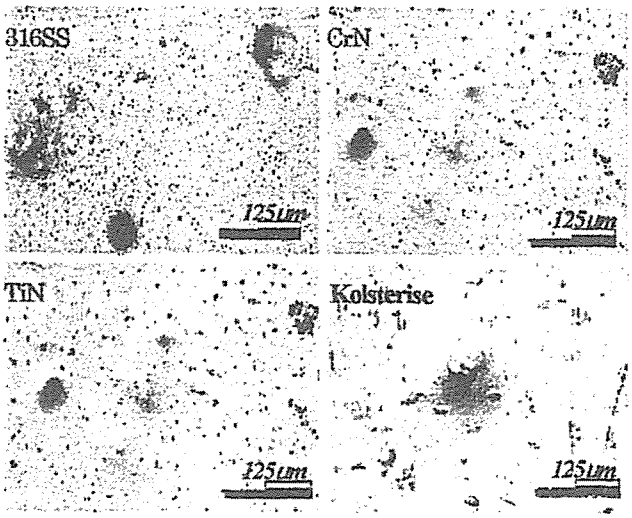


Fig.4 Photographs of specimens subjected cavitation damage in mercury at 10 impacts with 8.4m/s.

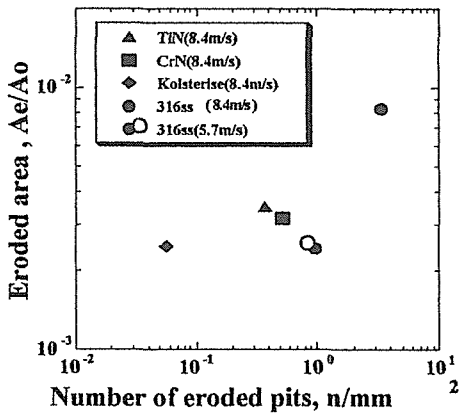


Fig.5 Relationship between number of eroded pits and eroded area.

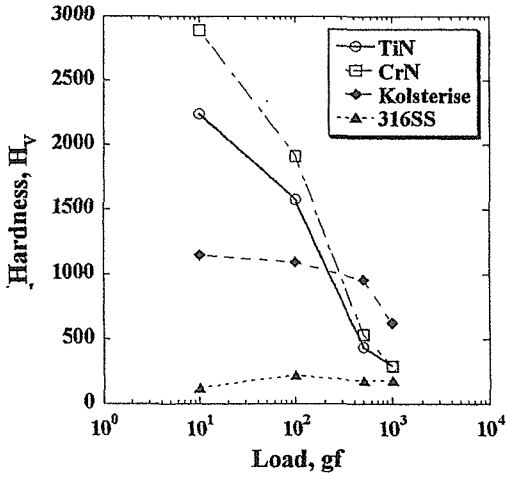


Fig.6 Relationship between load and hardness.

さらに、硬度と損傷の相関について評価するために、押込み荷重を変化させて各試料表面の硬度を測定した結果をFig.6に示す。被覆材であるTiN,CrNは、押込み荷重を増加するにしたがって、硬度の低下が顕著である。Kでも同様な傾向が見られるが、被覆材に比べ穏やかに変化する。316ssの硬度は押込み荷重に依存せずほぼ一定値を示し、他に比べ低い硬度を示す。

表面改質材の場合、硬度は押込み荷重により変化することから、押込み深さ依存性が有ることが分かる。そこで、硬度の深さ依存性について、圧痕形状から幾何学的に圧痕深さを求めて、押込み深さに対する硬度変化についてプロットした結果をFig.7に示す。被覆材TiN、CrNともに押込み深さが約6μm以上で急激に硬度が低下する。一方，K処理材の硬度は深さと共に穏やかに低下し、押込み荷重1kgf以下でKの押込み深さは、316ss基材の約1/2である。

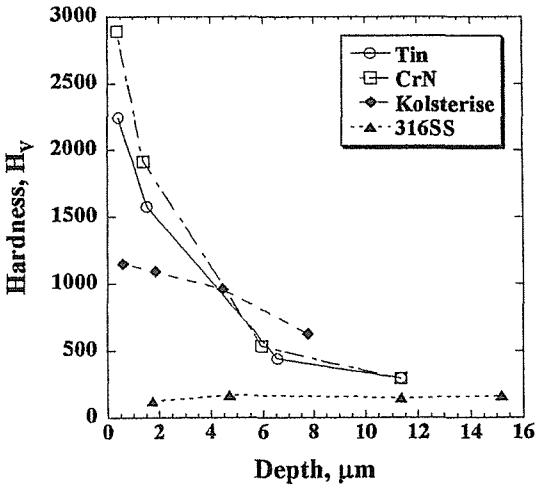


Fig.7 Relationship between indent depth and hardness.

損傷形態としてピットの深さを、レーザー顕微鏡により計測した結果を、計測部分のマイクロ写真と共にFig.8に示す。これより、316ss材の比較的大きなピットの深さは約10~15μmであり、そのピット径に対する深さdの比は、15.8%である。表面効果により、ピット深さはかなり浅くなっており、特にK材は316ssの1/3以下となる。

また，ピット底部のマイクロ写真をFig 9に示す。316ss材では多数のスリップラインが観測され、塑性変形が支配的となっている。K材も同様であるが、スリップラインは316ssに比べ少なく、き裂も観察される。一方、被覆

材にはき裂が多数観測され、TiN は周方向のき裂のみが観測されているのに対して、CrN では半径方向のき裂も中心部には多数観測される。

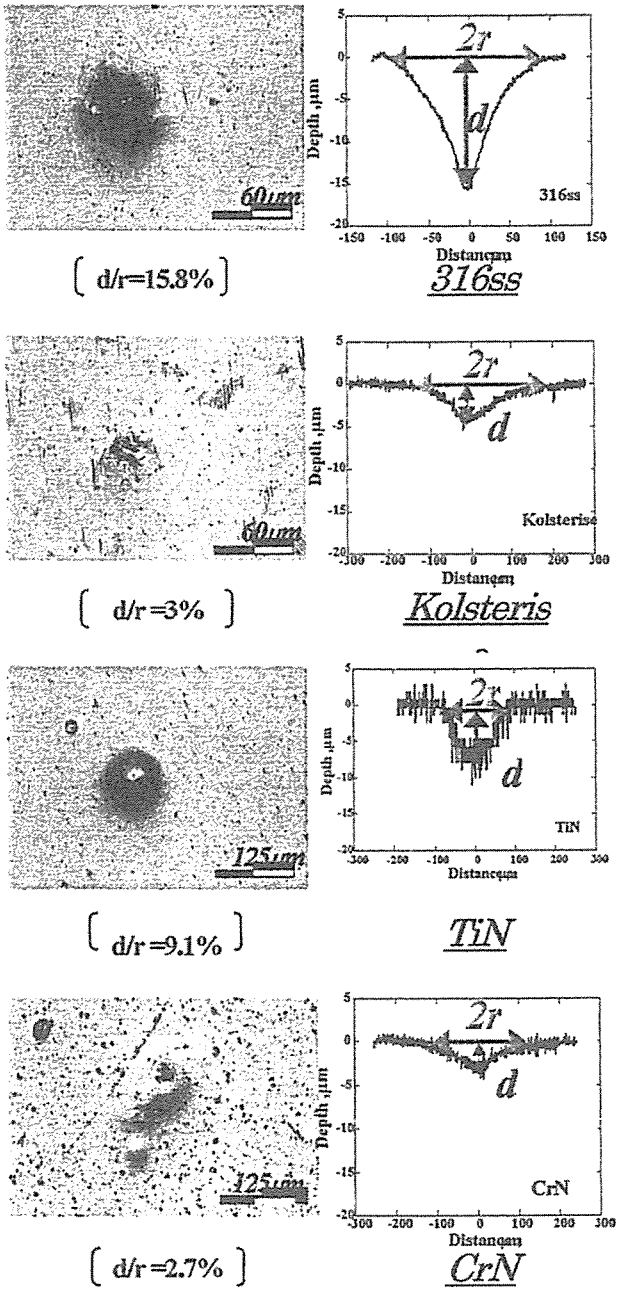


Fig.8 Photographs and depth-profiles for typical pits.

表面処理材の硬度は計測深さにより変化することから、衝撃壊食とその抑止因子の一つである硬度との相関について考察するために、衝撃により形成されたピット深さに対応する硬度を用いる。すなわち、表面処理を施していない 316ss に形成された代表的なピット深さ 10~15μm 程度を形成する押込み荷重 500gf 対する各表面処理材の硬度により評価する、Fig.10 に H_v(500gf)と衝撃壊食抵抗 R_{ie} との関係を示す。ここで，R_{ie} は、損傷面積率の逆数(1/(Ae/Ao))で表す。この結果から、衝撃壊食抵抗は硬度の上昇と共に増加し、その順位は K>CrN>TiN>316ss となることが分かる。

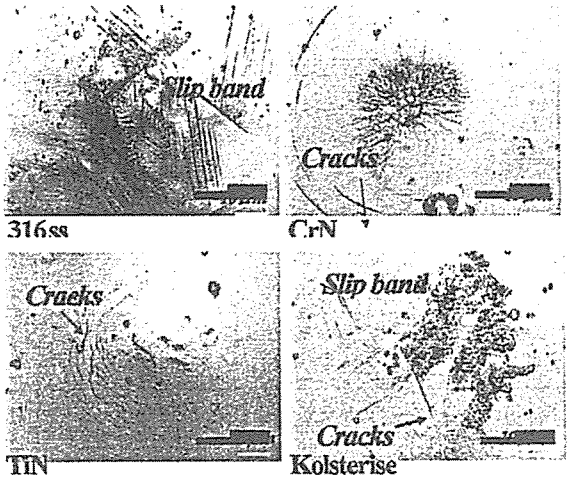


Fig.9 Micrographs of the bottom of pit.

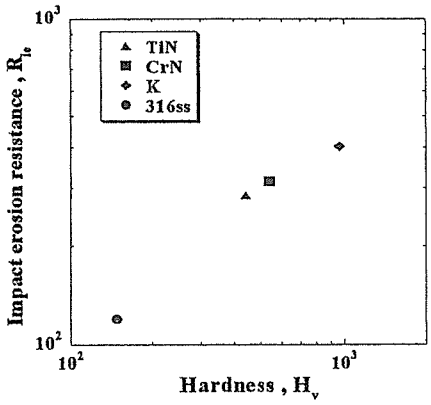


Fig.10 Relationship between hardness and erosion strength.

さらに，古典的音響振動法により得られたキャビテーション侵食試験結果[5] と比較するために、次のような手法を取った。すなわち、SHPB では先の損傷面積率の逆数を、音響振動法で得られた平均侵食速度（MDP-Rate）の逆数をそれぞれ侵食抵抗 R_e とし、硬度と共に 316ss の値を基準として規格化する。このようにして得た R_e を硬度に対してプロットすると、Fig11 のようになり，侵食抵抗が硬度と良い相関を示すことが確認できる.

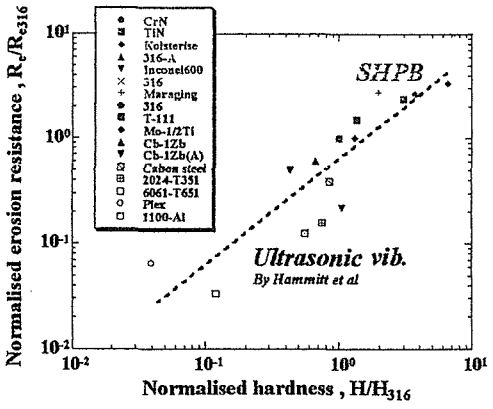


Fig.11 Relationship between R_e/R_{e316} and H/H_{316}

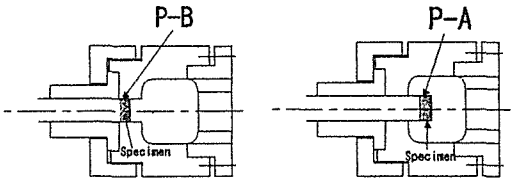
2.4 まとめ

平面ひずみ波入射試験装置により、液体/固体金属界面の衝撃壊食損傷に関する実験を行い、316ss に対して行った表面処理（CrN,TiN,Kolsterise）の損傷抑制効果について調べた．衝撃速度 2.7、5.7m/s、10 回衝撃後では、表面硬化処理材にはほとんど損傷を確認できなかった。8.4m/s、10 回衝撃では、処理材にも損傷は確認でき、衝撃壊食強度は H_v(500gf)値と良い相関を示した。従って、ある衝撃大きさに対して適度な改質層厚さを有する表面硬化処理は、衝撃壊食損傷を十分低減できる可能性があると結論できる。今後は、表面効果層の長期耐久性が課題である。

3．引張応力波の入射により発生する損傷について

3．1　試験装置および方法

試験装置には、Fig.12 に示す直接引張り方式の SHPB 試験機の入力棒側を用いた。直径 15mm、長さ 3000mm のステンレス弾性棒端に直径 50 mm 長さ 1m の衝撃ブロックを取り付け、さらに衝撃ブロックに直径 50mm、長さ 1500mm の衝撃吸収棒を接触させる。衝撃棒がガス圧駆動により左方に移動し、衝撃ブロックに衝突することにより弾性棒内に引張り波が発生する。右端の試験片に向かって伝ぱした引張り波は試験片/水銀界面で負圧を発生させると同時に、弾性棒内を反射圧縮波として自由端に向かって伝ぱする。衝撃ブロック内で発生した圧縮波は衝撃吸収棒により吸収されるため、基本的には弾性棒内には 1 つの引張り波が入射される。衝撃力は 50，60，70 MPa の 3 種とし、衝撃回数を最大 50 回とした。試験片は Fig. 3 に示す圧縮試験片に類似の直径 15mm、厚さ 10 mm であり、弾性棒端にネジ止めした。試験片端面は 1000 番までの耐水研磨紙と 0.3 μm のダイアモンドスラリーで研磨し、鏡面仕上げとした。水銀溜であるコンテナ容量は約 800ml である。実験では試験片位置を、図中 P-A、P-B で示す 2 ヵ所に変えて行った。P-A は弾性棒端に取り付けた試験片をコンテナー中央まで押し出し試験片全面を水銀に浸漬したもので、今後この試験を浸漬試験と呼ぶ。一方、P-B は試験片を取り付けた試験片を図中左方へ、すなわち弾性棒が通っている管内に引き込み試験片端面を管出口から 70mm 位置にセットした試験であり、今後この試験を接触試験と呼ぶ。試験後、試験片に生じた壊食糧は天秤とレーザー顕微鏡を用いて評価した。



(a) Contact test　　(b) Immersion Test

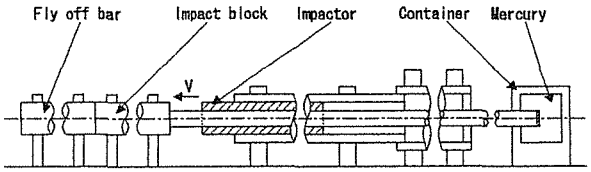
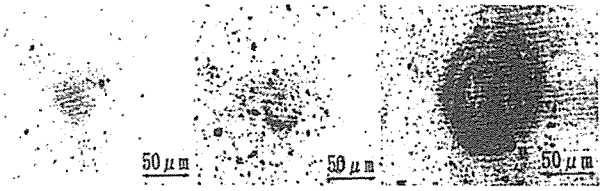


Fig. 12　Erosion test apparatus by tensile waves

3．2　結果及び考察

3．2．1　浸漬試験

Fig. 13 に浸漬状態で、衝撃力 70MPa で 10，30、50 shot 後の試験片端面中央部に発生した壊食状況を示す。



(a) 10 shots　　(b) 30 shots　　(c) 50 shots

Fig. 13　Evolution of eroded pits by shot

10 shot では僅かな塑性変形によるくぼみと幾つかのピットが観察される。30 shot ではピットの成長と増加がみられ、中央では2～3 個の合体も観察される。50 shot になる

と直径50μm強にまで成長したピットが観察される。このとき、レーザー顕微鏡で観察された試験片端面における損傷面積率をFig. 14に示す。縦軸はレーザー顕微鏡の5倍で観察した全視野における壊食した面積の比の対数値を示している。いずれのshot数においても試験片端面中央に極端な壊食が表れ、外周に向かって壊食量は急激に低下する。衝撃力が低下すると共に壊食量が低下するのは当然であるが、最外周の壊食面積比で標準化すればFig. 15に示すようにほぼ同一の直線で表すことができ、衝撃力、shot数に関らず、中央の壊食面積は常に最外周の約10倍となる。壊食量に及ぼす衝撃力とshot数との関係をFig. 16に示す。

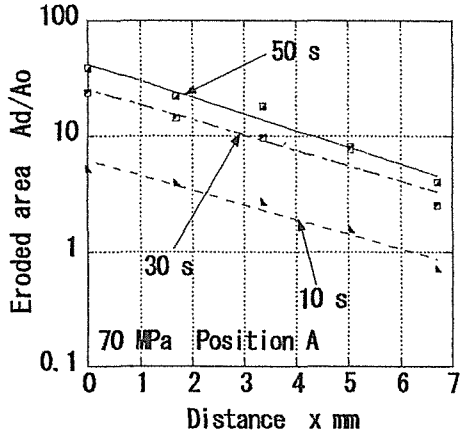


Fig. 14 Profiles of eroded area

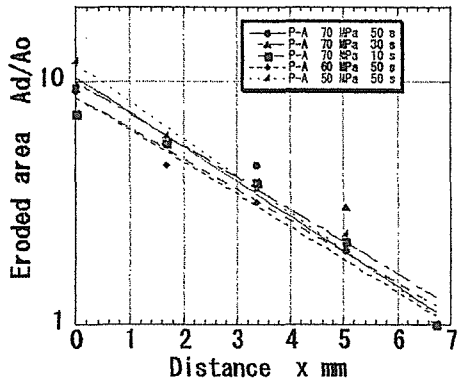


Fig. 15 Coincidence of normalized eroded profile

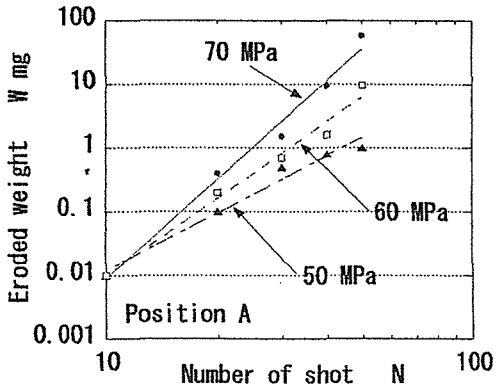


Fig. 16 Dependence of shot number on eroded weight

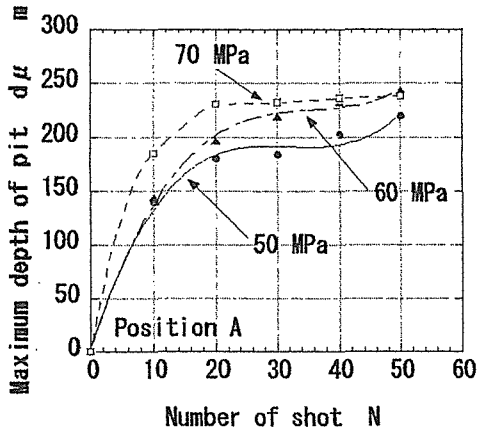


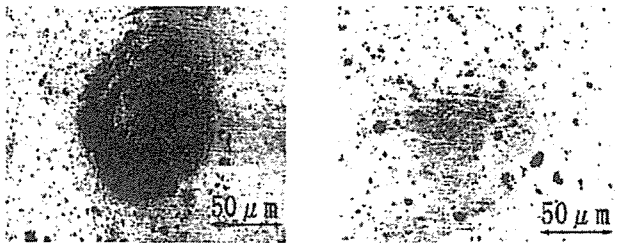
Fig. 17 Evolution of eroded pit depth

壊食量と衝撃回数の対数値はほぼ直線関係にあり、衝撃力が大きいほどその勾配は大きい。例えば、50 shotsで比較すると、50MPaと70MPaでは約100倍の違いが現れ衝撃力の影響が極めて大きいことが明らかである。中央に発生する最大ピットの深さをshot数に対して示した結果がFig. 17である。いずれの衝撃力においても衝撃開始時に急激に深さが増加し、その後一定値を示し再び増加する傾向を示している。Fig. 16に示す壊食量との比較で考察するとピット深さがほぼ一定値で推移しても壊食量は増加していることから、深さの進展が停滞している期間は壊食面積が増加している期間と考えられる。

3．2．2 接触試験

衝撃力70MPa、衝撃回数50 shotにおける接触試験で得られた試験片中央の壊食状態を前掲した浸漬試験の結果と共にFig. 18に示す。接触試験においては、中央に塑性変形によるわずかなくぼみは観察されるが、浸漬試験で見られるような大きな損傷は見られず、磁歪振動試験で観察されるような試験片全体に均一なピットの分布が見られる。[5] 接触試験と浸漬試験の損傷量の比較をFig. 19に示す。対数値においていずれも直線であることは同様

であるが、壊食量は浸漬試験の結果がはるかに大きく、また Fig.20 に示す壊食面積分布からも明らかなように浸漬試験の結果と比較して均一な壊食が発生することが分かる。



(a) Immersion test (b) Contact test

Fig. 18 Appearance of eroded pits by contacting test

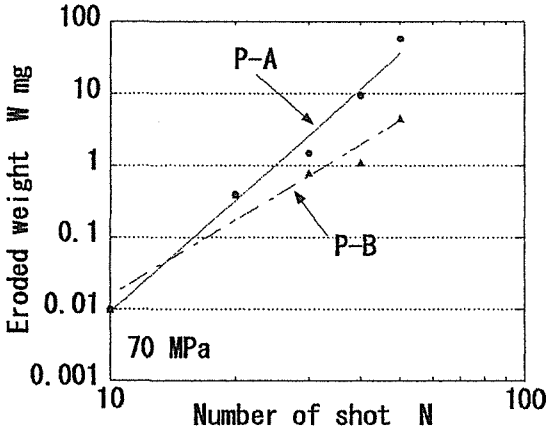


Fig. 19 Dependence of the position of the specimen in mercury on the eroded weight

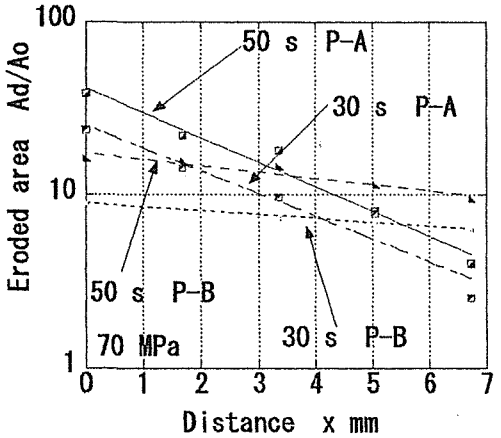


Fig. 20 Dependence of the position of the specimen in mercury on the eroded profile

3．3 まとめ

引張り型 SHPB 法を用いて液体／固体金属界面への負圧入射試験を行い、316ss 試験片端面に発生する損傷について検討した。発生する損傷は衝撃力依存性が大きく、また浸漬試験と接触試験においては壊食形態が大きく異なることが明らかになった。衝撃中の試験片周りの流れの解明が今後の課題である。

4．押し込み試験によるナノ領域の機械的特性の評価

4．1 実験

試験片にはオーステナイトステンレス鋼の一種である sus316L を用いたが、材料特性の変化をも評価するために、ターゲット金属である水銀中に浸漬し脆化させた試験片を用いた。浸漬条件は 150℃の水銀中に 100～1000 時間である。押し込み試験は、浸漬の前後に行なわれた。試験には 1.2 μm の半径を持つ半球圧子とベルコビッチ圧子を用いた。負荷速度は、半球圧子の場合 0.28mN/s であり、ベルコビッチ圧子では 2.6mN/s である。負荷は最大荷重で 1 秒間保持し、除荷した。除荷速度はいずれの圧子においても、負荷と同様である。荷重と深さの精度はそれぞれ 19.6 μN と 1 nm である。

4．2 材料定数の同定

球状圧子により計測された押込み荷重-深さ曲線（*P-h* 曲線）に対して、次に示すようにカルマン・フィルタを用いた逆解析を行い腐食表層部の材料定数の同定を行った。Chen らは円錐圧子などの場合、押し込み深さに対して相似的に応力分布が圧子直下に形成されるために、押し込み荷重曲線から一義的に材料定数を同定できないことを数値解析により示唆している。[6] 著者らは複数の頂角が異なる圧子に対して有限要素法による順解析結果から得た学習データに基づき最適の材料定数を抽出する手法を提案してきた。[3] しかしながら、限定された微小領域に対して、複数の圧子により計測することは容易でない。そこで、複数の圧子と同様の効果が得られる接触角が連続的に変化する球圧子により計測された荷重/深さ曲線に対して逆値問題を設定して材料常数を同定する手法を新たに提案する。まず、材料構成式を式(1),(2)に示す指数関数型と仮定すれば、同定すべき式中の各材料定数は E：弾性係数、σ_y：降伏応力、A：加工硬化係数、及び n：加

工硬化指数となる。

$$\sigma = E\varepsilon \qquad \sigma \le \sigma_y \qquad (1)$$

$$\sigma = A(\varepsilon_0 + \varepsilon)^n, \varepsilon_0 = (\sigma_y/A)^{1/n} - (\sigma_y/E) \qquad \sigma \ge \sigma_y \qquad (2)$$

また、未知パラメータの同定において用いる行列を(3)～(6)のように与える。

$$C = \begin{pmatrix} \sigma_y \\ A \\ n \end{pmatrix} \quad 、 \quad E = \begin{pmatrix} \Delta\sigma_y & 0 & 0 \\ 0 & \Delta A & 0 \\ 0 & 0 & \Delta n \end{pmatrix} \qquad (3)$$

$$Z = \begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & K \end{pmatrix} \quad 、 \quad R = \begin{pmatrix} \Delta P & 0 \\ 0 & \Delta K \end{pmatrix} \qquad (4)$$

$$Y = \begin{pmatrix} P_F & 0 \\ 0 & K_F \end{pmatrix} \qquad (5)$$

$$H = \frac{\partial Y}{\partial C} = \begin{pmatrix} dP_F/d\sigma_y & dP_F/dA & dP_F/dn \\ dK_F/d\sigma_y & dK_F/dA & dK_F/dn \end{pmatrix} \qquad (6)$$

ここで、C及びEは同定すべきパラメータ（σy, A及びn）及びパラメータの推定誤差である。Z及びRは実測値及び測定系誤差であり、P及びKは押し込み荷重及び押し込みの変化量である。YはFEMによる解析値である。HはCに対するYの変化率である。以下、同定手順をFig.21に示す流れ図に従って記述する。

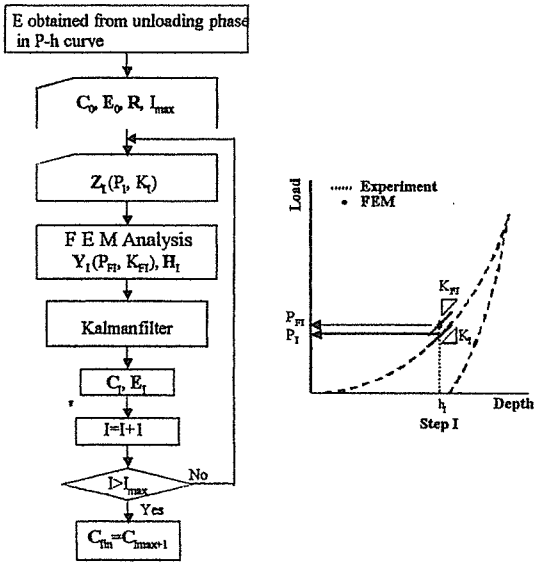


Fig. 21　Flow chart of inverse analysis

1. C_0, R, E_0及びI_{max}を入力する。ここで、C_0は推定する定数の初期値、R及びE_0は測定値及び推定値の誤差、I_{max}は解析の負荷過程におけるP-h曲線の分割数（総ステップ数）である。

2. ステップI（I=1,2,…,I_{max}）における測定値Z_Iを入力する。

3. FEM解析により、ステップIにおける解析値Y_I及び変化率H_Iを算出する。

4. ステップIにおける各値（C_{I-1}, R, E_{I-1}及びZ_I）と解析値（Y_I及びH_I）に対して、式(7)、(8)に示すカルマン・フィルタによりステップIにおける推定値C_Iを算出する。

$$C_I = C_{I-1} + E_I H_I R^{-1}(Z_I - Y_I) \qquad (7)$$

$$E_I = (E_{I-1} + H_I^T R^{-1} H_I)^{-1} \qquad (8)$$

5. 再び3に戻り、推定された定数C_Iを用いてステップI+1の解析を行う。この手順をI_{max}まで繰り返し行い、最終的にC_{fin}を算出する。

ここで、逆解析に用いたFEMモデルの全節点数は3859、総要素数は3710であり、圧子接触部近傍の最小要素寸法は0.087x0.087μm²である。なお、ヤング率は、押し込み荷重深さ曲線の除荷過程から求めた。[7] 著者らは、均質材料を対象として、本解析手法の妥当性をすでに確認している。[8]

4．3　結　果

4．3．1　水銀への浸漬による硬度の変化の評価

Fig. 22にベルコビッチ圧子を用いて得られた荷重／深さ・深さ曲線を示す。その曲線のこう配は硬度に相当する。浸漬しない試験片と100 h浸漬した試験片とでは違いは明白である。すなわち、浸漬しない材料のこう配は深さに依存せず一定であるが、水銀に接触している表面層のこう配は浸漬の影響を受けない材料のこう配より明らかに大きい。これは、水銀への浸漬による硬度の増加を示している。浸漬材の結果にdcで示す明らかなこう配の変化が見られる。このdcは深さ方向に明らかな硬さの変化があることを示している。一般の硬度の測定において、圧子が試験片に与える深さは、試験片厚さの1/7以

下であることが求められている。したがって、dcから浸漬により硬化した層のさらに内部の層の影響が現れていると考えられる。Fig. 23は逆解析により材料定数を定量的に評価するために球形圧子を使って得られた荷重ー深さ曲線を示す。最大押し込み深さは明らかに水銀への浸漬により減少している。

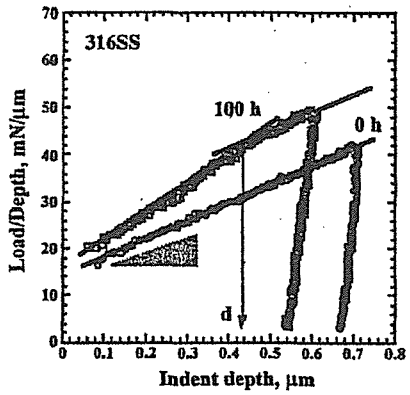


Fig. 22　L/D-L curve measure by using Berkovich indenter

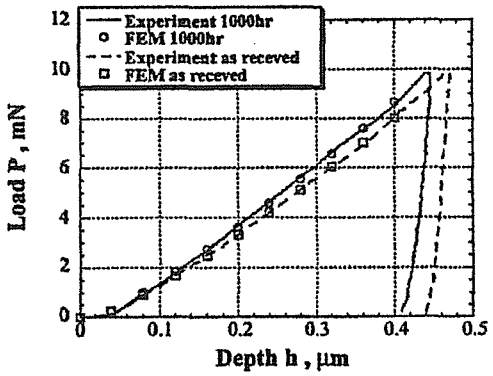


Fig. 23　Experimental P-h curves using a spherical indenter and the corresponding numerical predictions for corroded and as received 316ss

Table　1 Identified material constant

	σ_y(MPa)	A(MPa)	n
As received	281	1379	0.421
1000 h immersion	404	1186	0.344

Table 1にそれぞれ求められた材料定数を示す。水銀に接触していた表面層の降伏応力は下部層あるいは未浸漬試験片の降伏応力より約 40%高い結果が得られ,塑性係数と加工硬化指数は浸漬試験片で低くなった。求められた材料定数を用いて単軸引っ張り試験の有限要素法による解析を行ない、水銀脆化の応力・ひずみ関係への影響を検討した。計算された応力ひずみ関係をFig. 24に示す。図から明らかなように一様伸びが未浸漬材の約70%まで減少した。

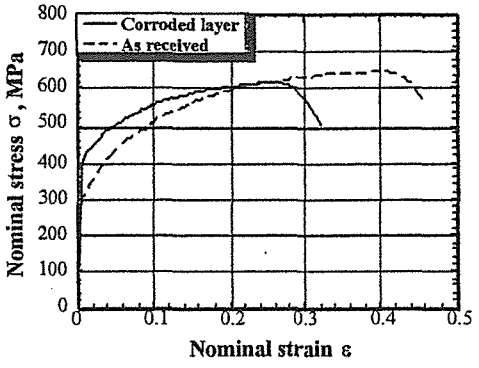


Fig. 24　Numerically predicted nominal stress-strain Curves for corroded and as received 316ss

4．4　まとめ

微小圧子の押し込み試験と逆解析法により、微小領域の機械的特性を評価する方法を開発し、水銀に浸漬したSUS316L の脆化を評価することでその妥当性を明らかにした。

5．動的押し込み試験機の試作と実験

5．1　試験装置

Fig. 25に試作した動的押し込み試験機の概要図を示す。下図は試作した動的押し込み試験機の全体図であり、上図は押し込み部の拡大図である。直径 5mm、長さ 1000mm のステンレス製弾性棒端にビッカース圧子をねじ込み試験片に接しさせる。試験片は、外形 5mm、肉厚 1mm、長さ 20mm の管状突起をもつロードセルの突起部に差し込まれる。動的押し込み荷重は突起部に貼られたゲージ長 1mm のひずみゲージにより計測した。押し込み深さは圧子と弾性棒間に 0.5mm のリン青銅板を取り付けリン青銅板の変位をレーザー変位計により計測した。

5．2　実験結果および検討

この装置により、アルミニウム（A1050）を対象に

動的押し込み試験を行い、前節で述べた逆解析を用いて求めた応力ーひずみ曲線をFig. 26に示す。動的押し込み試験の結果は静的試験の結果と比較してひずみ速度依存性が観察されることから、動的押し込み試験を用いても、充分動的応力ーひずみ曲線を得ることが可能であることが明らかになった。

5．3　まとめ

動的押し込み量を計測するためのレーザー変位計の導入が遅れたために充分なデータ収集と解析を行うことが出来なかった。また、動的押し込み力が小さいためにロードセルの感度と実験精度の向上が今後の課題である。

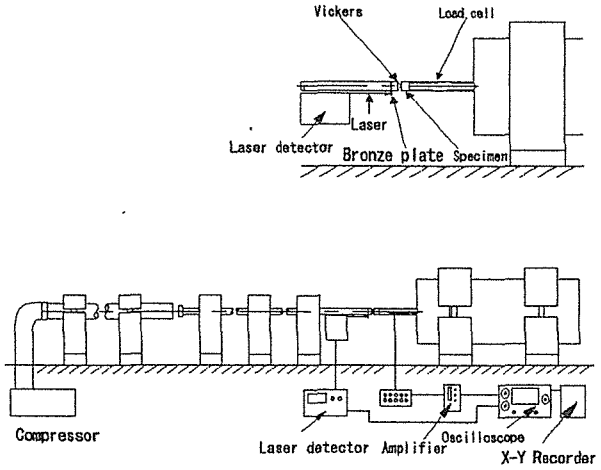


Fig. 25　Dynamic indentation test apparatus

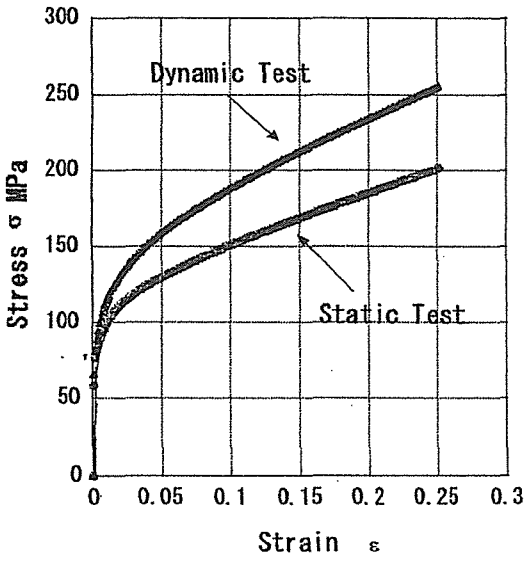


Fig. 26　Stress-strain curves by dynamic indentation test

6．結　論

1）圧縮波により形成された壊食の成長過程から、衝撃壊食強度はビッカース硬度値とよい相関を示した。

2）適度な改質層厚さを有する表面効果処理は衝撃壊食損傷を低減出来る。

3）引張り波入射による壊食の形成には試験片周りの水銀の流動特性が大きく影響する。

3）微小圧子の押し込み試験と逆解析法との組み合わせにより、微小領域の応力ーひずみ曲線を求めることができる。

4）動的押し込み試験機で微小領域の動的特性を評価することが可能である。

参考文献

(1)　M.Futakawa, K. Kikuchi, H. Conrad and H. Stedmeser, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, A-439, (2000) 1-7.

(2)　M. Futakawa, H. Kogawa, Y. Midorikawa, R. Hino, H. Date and H. Takeishi, Proc. of fourth international Symposium of Impct Engineering, 1, (2001) 339-344.

(3)　M.Futakawa, T. Wakui, Y. Tanabe and I. Ioka, J. Mater. Res., 16, (2001) 2283- 2292.

(4)　Thomas Bell et al. ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, (2002) 49.

(5)　R.Garcia, et al. Correlation of Cavitation Damage with Other Material and Fluid Properties, EROSION BY CAVITATION OR IMPINGEMENT, (1966) 239.

(6)　Y.T.Cheng, C.M.Cheng, J.Mater. Res., 14, (1999), 3493-3496.

(7)　二川正敏、R.W. Steinbrech、涌井隆、倉部誠、表面技術、50、(1999) 58－62.

(8)　M.Futakawa, I.Ioka, T.Wakui, Y.Tanabe, 10Th APCNDT Brisbaine (2001).

JP0450313

26. Tキューブレーザーを用いた 高強度・短パルス・陽電子ビーム源の研究

東京大学大学院工学系研究科付属原子力工学研究施設

（研究代表者） 上坂充

（グループ構成員） 細貝知直、木下健一、飯島北斗

1. 研究目的

本研究の最終的な目標は実験室サイズの高強度超短パルス陽電子ビーム源を開発することである。本研究では、レーザープラズマ電子加速のコンパクトさと短パルス性、高輝度性を活かした陽電子ビーム源の開発を行う。平成 14 年度は陽電子発生の最も重要な部分であるレーザープラズマ加速による高エネルギー電子ビーム発生のメカニズムについて詳細な検討を行う。

2. 研究内容

2.1 はじめに

物性や生体研究の分野で陽電子利用が広がりを見せている。これらの応用研究には、線形電子加速器からの高エネルギー電子（～100MeV）を重金属コンバータに入射し制動放射やカスケードシャワーを起こし発生させた陽電子が使われている。しかし、これは大型加速器施設を用いなければならず、誰もが簡単に利用できる実験室サイズの陽電子ビーム源ではない。

一方、近年のTキューブレーザーと呼ばれる卓上テラワットレーザーの急速な技術開発によりレーザープラズマ電子加速の研究が急速に進展している。レーザープラズマ電子加速とは高強度レーザーパルスがプラズマ中を通過する際に励起するレーザー航跡場と呼ばれる超強電界の波を用いて電子を加速するもので、従来の電子加速器を 1/100～1/1000 のサイズに小型化できると期待されている。もし、現在の大型加速器を用いた陽電子源の加速器部分をレーザープラズマ加速に置き換えてしまうことができれば、実験室サイズのコンパクトな陽電子ビーム源を実現できるだけでなく、レーザープラズマ電子加速器の大きな特徴である超短パルス性と高輝度性を兼ね備えた利用価値の高い全く新しいタイプの陽電子ビーム源を構築できる可能性がある。本研究では「Tキューブレーザーを用いた高強度・短パルス陽電子ビーム源の研究」の第一段階として、プラズマ波破砕を用いたレーザープラズマ電子加速について、特に、プラズマ中におけるレーザープレパルス効果に注目し、指向性の良い高エネルギー電子ビームの発生機構に関する詳細な検討を行った。

2.2 プラズマ波破砕による電子入射と加速

臨界密度以下のプラズマ中に入射された超短パルス高強度レーザーの後ろにはレーザーパルスのポンデロモーティブ力よって大振幅のプラズマ波（航跡場）が励起される。プラズマ波破砕による電子入射-加速スキームを用いる自己入射型プラズマ電子加速では、プラズマ中の自由電子が非線形プラズマ波中に捕獲されプラズマ波の破砕とともに航跡場へ入射し加速されプラズマより放出される。このスキームによって励起されるプラズマ波の加速勾配は～100GV/m にも及び、波長は（密度 10^{18}～10^{19} cm^{-3} に対して）10～100 μm 程度になる。したがって、プラズマ中で捕獲加速される電子は加速長が～100 μm 程度であっても数十 MeV 以上のエネルギーまで加速され、軸方向にはフェムト秒オーダーの超短パルスバンチ長を持つ。[1, 2]

レーザーの強度が十分に大きくない場合には [3]、プラズマ波は振幅がしきい値 $E_B \sim [2(\omega/\omega_{pl})-1]^{1/2} mc\omega_{pl}/e$ を越えた場合に破砕する。（ω、ω_{pl} はそれぞれレーザーおよびプラズマ周波数である。）この現象は $\lambda_{pl}\, dN/dx \sim 1$ の急峻な密度分布をもつプラズマ中で発生する。[4]（$\lambda_{pl}=2\pi\omega_{pl}/c$ 、λ_{pl} はプラズマ波長である。）しかし、一般のガスジェットで作り出されるガスと真空との境界における密度勾配 $N/(dN/dx)$ は～200/500 μm 程度と緩やかであり、高強度レーザーが集光されただけではプラズマ波は破砕しない。そこで、我々は本研究において、レーザーのナノ秒スケールのプレパルスを利用し、プラズマの密度勾配を急峻化することを提案している。一般に、基本波長におけるレーザーのプレパルスとメインパルスのコントラスト比は 1：10^5～1：10^7 程度である。もし、レーザーの集光に焦点距離の短い光学系を用いれば、すなわちレーリー長 L_R の短い場合は、プレパルスの集光でガスジェット中にレーザーの伝播方向に衝撃波を伴ったキャビティーが形成される。この場合、レーザーのエネルギー $W(x) \sim 1/(1+(x/L_R)^2)$ （x はレーザー進行方向の座標、集光点を $x=0$ とする。）は集光点近傍にのみ入力されキャビティーの大きさはほぼレーリー長 L_R の長さとなる。キャビティー内部では電子衝突によってプラズマの加熱が進む。プレパルス集光強度 $I=10^{13} Wcm^{-2}$ で 2ns の照射の場合、最終的なプラズマ密度と電子温度はそれぞれ $10^{18}cm^{-3}$、T_e=150eV に達しキャビティー境界には衝撃波が形成される。衝撃波の緩和深度（Relaxation depth）$\delta x \sim (M/m)^{1/2} l_i$ （M、m はそれぞれイオン、電子の質量 l_i はイオンの平均自由行程）はプラズマ波長 λ_{pl} より短いため、メインパルスに励起されたプラズマ波は効率良く破砕する。

メインパルスはキャビティーの外でも内部と同様に自己収束による伝播でプラズマ波（レーザー航跡場）を励起する。プラズマ波破砕に伴って放出される電子はこの後続のレーザー航跡場の中へ入射し加速される。本研究では、具体的な電子入射条件、プラズマパラメーター等についての詳細を実験結果とシミュレーション結果に基づいて議論している。

2.3 実験

2.3.1 超音速ガスジェット

プラスマ波破砕を電子入射に用いるレーザープラズマ電子加速実験では真空容器中に設置されたパルス駆動超音速ヘリウムガスジェットに、チタンサファイアレーザー光（波長 790nm、最大出力 12TW-50fs）を集光パワー密度 1-1.5 $\times 10^{19}$ Wcm^{-2} で、集光する。臨界密度以下のプラズマとレーザーパルスの相互作用実験では真空中へのガス入射がターゲットとして頻繁に用いられる。できるだけ良く定義された実験を行うために、以下の要求を満足するようにガスターゲットを設計する。

1．熱運動および流体挙動に起因するガスの真空中への拡散と膨張を押さえ、限定された空間にのみガスを入射する。
2．ガスターゲットのコラムは真空領域と～数百ミクロン以下のシャープな境界を持つ。
3．ガス密度は 10^{18-20} cm^{-3} を満足し、できる限り均一な空間密度分布を持つ。
4．ガス入射による真空機器への負荷が少ない。
5．レーザー光路上へのガスの拡散による絶縁破壊が発生せず、これに起因するレーザーの集光状態の低下がない。

このような時間空間的に良く定義されたガスターゲットを実現するために、レーザーパルスと同期させたパルス状の超音速ガスジェットをターゲットに用いた。図 1 に超音速ガスジェットターゲット発生装置の概略を示す。超音速ガスジェットターゲット生成装置は軸対称型ラバルノズルと高速パルス駆動ソレノイドバルブで構成される。ノズルの出口直径を 2.0mm とし、ヘリウムガス（比熱比 $\gamma = 1.66$）に対して出口マッハ数 4.2 となる形状に設計した。このノズル

とバルブの組み合わせを用いた場合のノズル出口付近の空間密度分布を図 2 に示す。X軸はガスの流れ方向、Y軸はノズル横方向、のZ軸はスロート上流の淀み点密度で規格化された密度を示す。図 2 に示す通り、音速入射の場合と比べ [5]、非常に指向性の高いガス流れが形成され、ノズル出口からほぼ5mm 程度の下流まで均一密度の領域が形成される。[6] このガスジェットコラムの出口近傍の均一な密度領域にレーザーパルスを集光する。また、ノズル出口付近密度とノズル淀み点圧力の関係を図 3 に示す。パルスバルブに印加するガス圧力を5－20気圧とすることで、出口ガス密度を $7\times10^{18}-3\times10^{19}$ c m^{-3}の任意の値に制御した。バルブのパルス電流駆動時間は 5ms とし、これによりバルブの全開時間は約 50μs となった。バルブの全開時間に指向性の良い出口マッハ数 4.2 の衝撃波フリーの超音速流が形成されるので、このタイミングにレーザーパルスを同期させた。

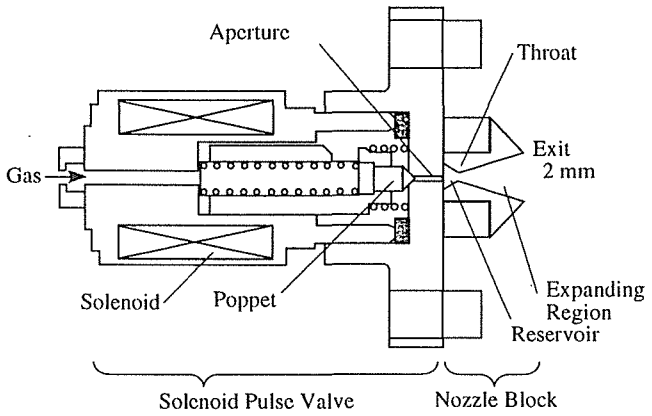


図1 超音速ガスターゲット発生装置概略

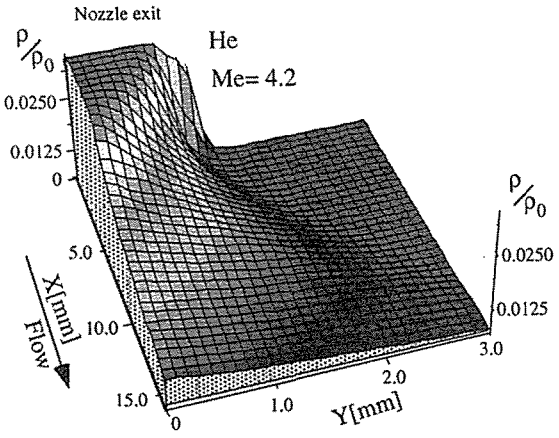


図2 ノズル出口のガスの空間密度分布

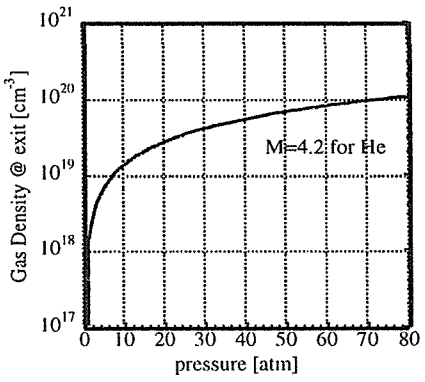


図3 淀み点圧力と出口ガス密度

2.3.2 レーザー装置

本研究には、BM インダストリー社製 12TW-50fs チタンサファイアレーザーを用いている。このシステムはチャープパルス増幅法を用いた超短パルス高強度レーザーである。パルスエネルギー最大 600mJ、基本波長λ＝790nm、パルス幅 50fs、繰り返し 10Hz が定格である。図４に実験配置の概略、図５に横方向から見たノズル出口付近の CCD イメージを示す。直径 50mm、*p*-偏光のレーザーパルスは真空レーザー伝送路を通って真空容器へ導かれ、軸外し放物面鏡（F=3.5）を用いてガスジェットのフロントエッジ(ノズル出口より高さ 1.3mm)に集光される。本研究ではターゲットにおけるレーザー強度を最大 5TW とした。集光ピーク値の $1/e^2$ におけるスポット全幅は 7.5μm である。したがって、レーザーパルスの最大集光強度は 1.0×10^{19}Wcm^{-2}（レーザー強度パラメータ：a_0~2.0）の相対論的強度に達する。このスポットに対して計測されたレーリー長は 53μm である。

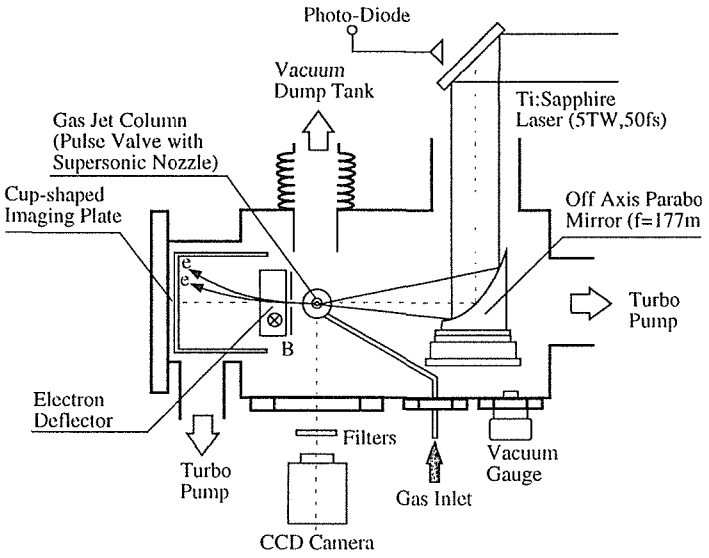


図４実験装置概略図

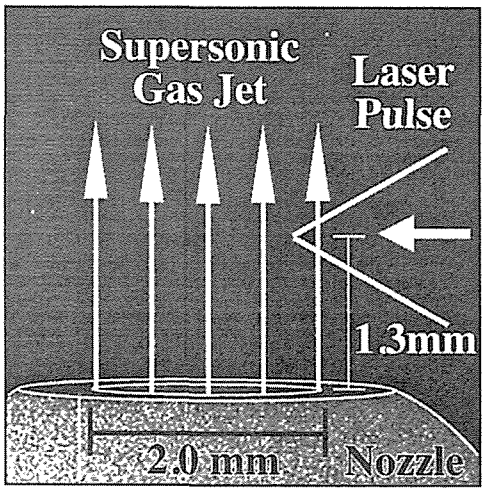


図５横方向から見たノズル出口付近の CCD イメージ

2.3.3 レーザープレパルスの制御

本研究では、プラズマ波破砕によるレーザー航跡場への電子入射過程におけるレーザープレパルスの影響を調べる。特に、メインパルスの数ナノ前から存在するナノ秒プレパルスが指向性の良い高エネルギー電子発生に与える影響を詳細に調べる。ナノ秒プレパルスの大きさ、形、パルス幅は、12TW レーザーシステムの再生増幅器中に設置されているポッケルスセルのタイミングを調整することによって制御する。このとき、メインパルスのピーク値は一定を保つようにマルチパス増幅器の YAG レーザーの励起パワーを調整する。12TW レーザーのパルス波形は図４に示される通り、レーザー伝送線路中に設置したフォトダイオードでモニターされる。図６(a)-(c)に典型的なレーザーパルスの波形を示す。図６に示す通り、通常のレーザープレパルスは約-5ns から-1ns に見られる。(ここで、時刻＝０はメインパルスの立ち上がりとする。)

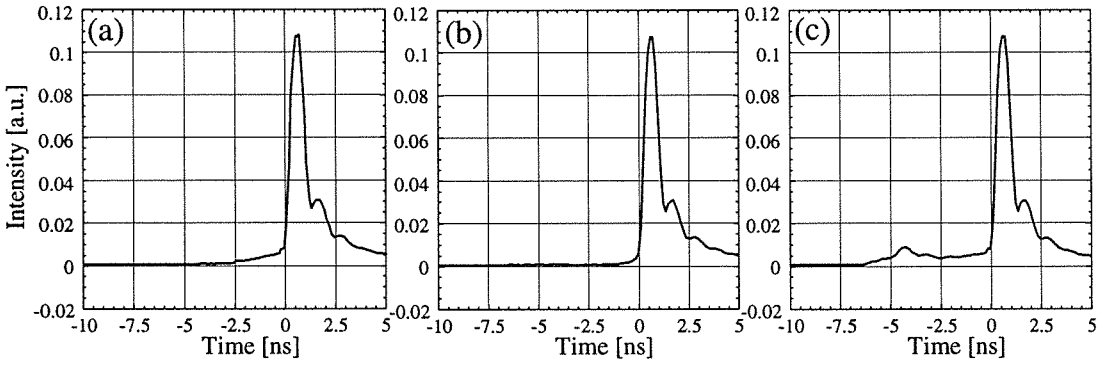


図６　典型的なレーザーパルス波形
プレパルス幅：(a)-2.5ns、(b)-1ns、 (c)-5ns

2.3.4 計測システム

図４に示す通り、ガスジェットから発生する高エネルギー電子ビームはイメージングプレートをカップ状に加工した検出器で観測する。カップの内壁と底面がフィルムタイプの検出器であるため、前方方向への電子放射の空間分布を広範囲にわたって観測できる。カップ検出器の底面はレーザーの集光点から180mm の位置に固定された。レーザーパルスやX線による露光を防止するために、イメージングプレートの表面は厚さ 12μm のアルミフォイルで覆われている。また、発生した電子ビームのエネルギースペクトルは永久磁石を用いた電子偏向器を用いて計測する。アパーチャー付きの電子偏向器をノズル後方

に設置し、電子偏向器中の磁場によって曲げられた電子をカップ検出器の底面で観測する。底面の電子の分散分布からエネルギースペクトルを求めることができる。この検出器を用いた実験装置配置では、約 40MeV までの電子を検出することができる。さらに、レーザーとガスジェットの相互作用領域（レーザー集光点付近）で発生するプラズマからの可視光放射をレーザー伝播方向の 90 度の方向から CCD ゲートカメラを用いて観測する。その際、レーザー光を遮断するためにブルーパスフィルターを CCD カメラの前に設置した。

2.4 数値計算

レーザープレパルスが初期プラズマに与える影響を評価するために二次元流体モデルを用いた数値シミュレーションを行う。[4] 基礎方程式、境界条件、初期条件の詳細は添付の発表文献に譲り詳細は省略するが、全てのパラメータは実験条件を反映するように選ぶ。図 7 に計算の初期条件に用いた密度分布の概略を示す。さらに、上記の流体シミュレーションにて得られたプラズマの分布を初期条件としてメインパルスに対する PIC シミュレーションを行う。本研究では *Moving window technique* と呼ばれる計算手法を用いているが、詳細は参考文献 [7,8] に譲る。ここでも、流体シミュレーションの場合と同様、レーザーの各パラメータは実験条件を反映するように選ぶ。

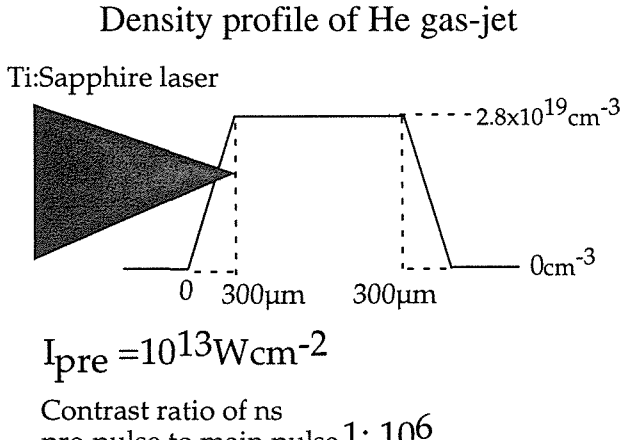


図 7　二次元流体シミュレーションに用いたガス密度分布の初期条件

2.5 結果と考察

流体シミュレーションによって得られたレーザープレパルス入射後の横方向と縦（レーザー伝播）方向のプラズマ密度の分布を図８（a)、(b)に示す。(a)に示す通り、横方向には、これまでに発表されている文献［9］の結果と同様に中心部分がくぼんだ凹型の密度分布が形成されている。しかし、文献［9］とほぼ同じ集光密度の実験であるにもかかわらず、縦方向(b)では文献の結果と異なり、レーザーパルスの光導波を発生させるプレチャネルは形成されない。本研究の実験が文献と大きく異なる点は、焦点距離の短い光学系を用いることである。(a) と(b)の結果より、短焦点の場合はレーザープレパルスによってプレチャネルは形成されず、レーリー長程度の大きさ（～100 μm）のキャビティーが形成される。(a) (b)ともにレーザープレパルス照射の 2ns 後は、キャビティー中のプラズマの膨張による衝撃波の伝播の様子が明確にあらわれている。伝播する衝撃波によりキャビティー端の密度勾配は急峻化し、約 2ns 後には衝撃波前面の厚さがおよそプラズマ波長と同程度のスケール長（～10 μm）になる。したがって、レーザープレパルス加熱で発生した衝撃波による密度の成長と急峻化をうまく利用すると、プラズマ波破砕による電子入射に都合の良い初期密度分布を形成できると予想される。

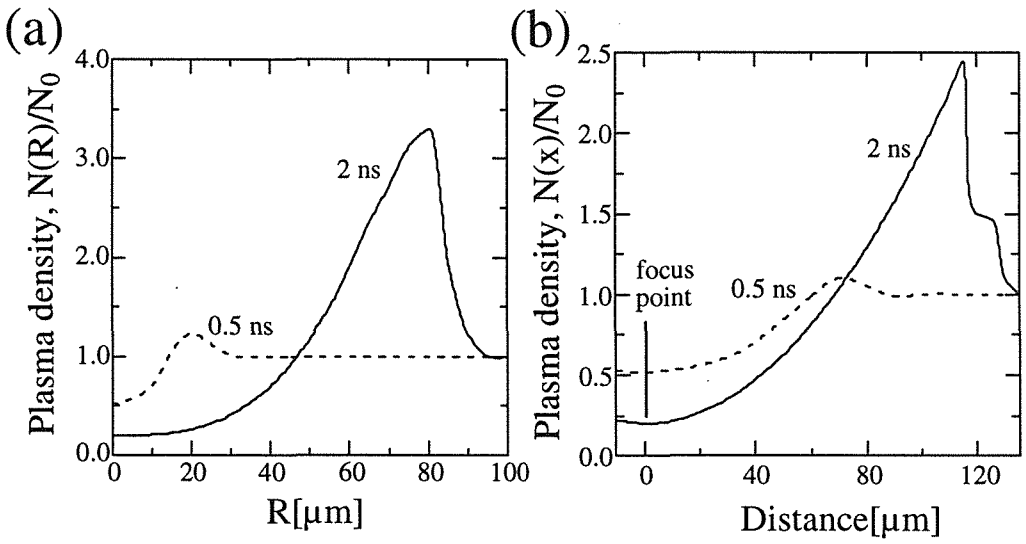


図８　流体シミュレーションによって得られたレーザープレパルス入射後の横方向(a)と縦（レーザー伝播）方向(b)のプラズマ密度分布

図９(a)-(c)は、イメージングプレート製のカップ状検出器の底面における電子分布（図上部）と横方向から CCD カメラで観測したプラズマの可視光放射の様子を示す。(a)-(c)はガス密度 $2.8\times10^{19}cm^{-3}$、メインパルス強度 4.8TW であるが、それぞれ異なったレーザープレパルス条件（６(a)-(c)）に対応している。(a)のレーザープレパルスの照射条件は、コントラスト比：$1/10^6$、パルス幅：～2.5ns、エネルギー：メインパルスの～10％である。このとき検出器底面の中央部に鋭い指向性をもつ電子ビームが観測された。(b)のレーザープレパルスの照射条件は、コントラスト比：$1/10^6$ パルス幅：～1ns 以下、エネルギー：メインパルスの～10％以下である。このとき電子の信号は観測されなかった。(c)のレーザープレパルスの照射条件は、コントラスト比：$1/10^6$、パルス幅：～5ns、エネルギー：メインパルスの～10％以上であり、さらに、プレパルス波形にもピークをもつ。このとき検出器底面の中央部分には飛び散った電子スポット群が観測された。

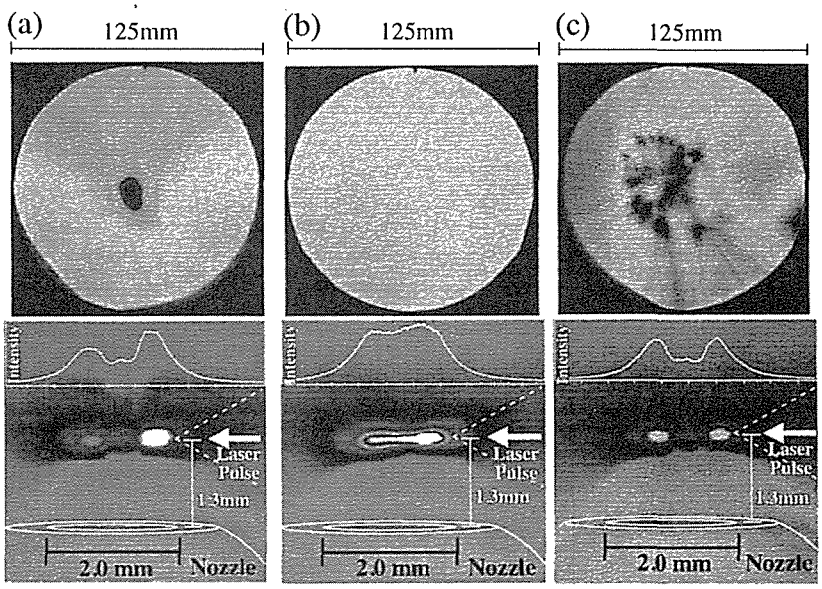


図９　カップ状検出器の底面における電子分布（図上部）と横方向からの CCD カメラで観測したプラズマの発光の様子（図下部）
プレパルス幅：(a)-2.5ns、(b)-1ns、(c)-5ns

流体シミュレーションの計算結果とカップ状イメージングプレートの実験結果より高エネルギー電子ビームの発生には以下の解釈が為される。最初のケース(a)では、集光強度 $10^{13}Wcm^{-2}$、2-3ns のパルス幅をもつレーザープレパルスによって生成される衝撃波は伝播過程で密度分布をプラズマ波長オーダーの幅で急峻化し、メインパルスで励起されるプラズマ波を効率的に破砕させ、電子のレーザー航跡場への入射を生ずる。結果として指向性の良い電子ビームを発生させる。第二のケース(b)では、1ns のパルス幅をもつレーザープレパルスではガスに入力されるプレパルスエネルギーが(a)に比べ小さいためキャビティー内部に強い衝撃波を駆動できず急峻な密度分布を形成できない。したがって、プラズマ波破砕による電子入射が起こらず高エネルギー電子が発生しない。最後に、プレパルス波形にもピークをもつ(c)の場合は、衝撃波波面の流体的不安定性が電子ビームのプロファイルに大きく影響していると推定される。プラズマ波破砕過程における電子入射は密度勾配に沿う向きに発生し、その後の航跡場で加速される。衝撃波面に複数の衝撃波の重なりによる擾乱が存在すると、電子入射の方向はこの波面の乱れの影響を直接受ける。実験では、プレパルスをマルチパルスにした場合にのみ飛散した電子の分布が観測されており、我々の推測を裏付けた結果をとなっている。

図 9(a)-(c)（下図）は、横90 度方向から CCD カメラで観測したプラズマの可視光放射の様子を示している。これよりレーザー伝播軸方向のプラズマの発光プロファイルもまたレーザープレパルスに大きく依存していることがわかる。(a),(c)はともに両端が明るいダンベル型であり、(b)は明るさの分布がフラットな横長型である。(a)は(c)に比べプレパルスのエネルギーが小さいが、エネルギーを増加させるに伴いダンベル両端の強

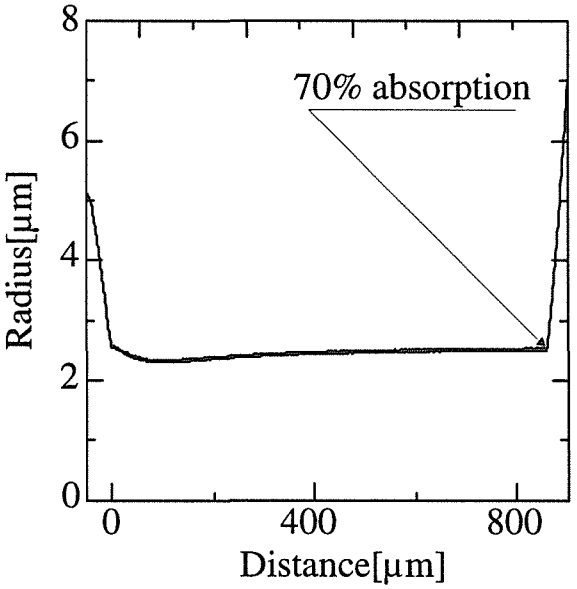


図１０二次元 PIC シミュレーションの結果
（レーザースポットサイズの変化）

い発光部分の相対距離が大きくなる。このプレパルスとプラズマの発光プロファイルの相関は実験的に再現性良く得られており、上記のプラズマキャビティーの形成と大きく関係があると思われるため今後詳細にわたって調べていく必要がある。

図 10 に二次元 PIC シミュレーションの結果を示す。図はレーザースポットサイズの伝播に伴う変化を示している。レーザーパルスの自己収束に必要な臨界パワーは $P_{cr}=1.7\cdot 10^{-2}n_{cr}/n$[TW] であり、$N_e=2.8\times10^{19}cm^{-3}$ に対しては P_{cr} ～0.9TW である。したがって、4.8TW のメインパルスに対しては自己導波を生ずる。計算結果によると自己導波距離は 0.8mm であり、レーザーの集光点より約 0.8mm にわたってレーザー航跡場が形成されることになる。また、実験では検出器の計測限界である４０MeV までの電子が観測されている。したがって、加速勾配は～50GeV/m である。図 11 に実験で得られた発生電子ビームの典型的なエネルギースペクトルと PIC 計算で得られたエネルギースペクトルを重ねて示す。発生電子のスペクトルは指数関数分布であり、実験結果と計算結果は極めて良い一致を示している。発生電子のエネルギー分布にマクスウエル分布の仮定すると実験値、計算結果ともに有効電子温度～10MeV になる。また PIC シミュレーションで得られた電子ビームのパルス幅は 40fs、電荷数は～100pC である。指向性の良い電子ビームの放出角度は～2.5 度でありこれは横方向幾何学的エミッタンスの値は～0,1πmm mrad となる。

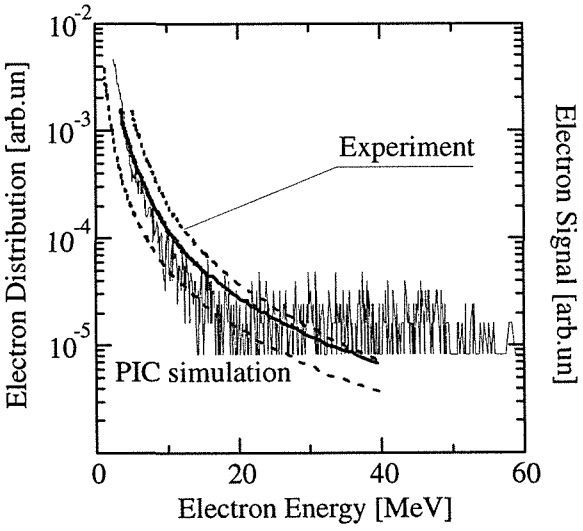


図１１　典型的な発生電子ビームの
エネルギースペクトル

3.結果とまとめ

Tキューブレーザーを用いた高強度・短パルス陽電子ビーム源研究の第一ステップとして、そのもっとも基礎となる超短パルス高強度レーザー照射による電子ビームの発生について研究を行った。特に、プラズマ波破砕スキームを用いた電子自己入射型のレーザー航跡場加速におけるレーザープレパルスの効果について詳細な研究を行った。

プラズマ波破砕スキームを用いた電子自己入射型のレーザー航跡場加速において、指向性の良い MeV オーダーの電子ビームの発生はレーザープレパルスに大きく依存していることを世界で初めて確かめた。本研究で明らかになったレーザープレパルス効果の概略を図 12 に示す。レーリー長～50-100 μm 程度の短焦点光学系を用いる場合、レーザープレパルス照射でプラズマキャビティーが形成される。同時に、その加熱効果でキャビティー内部に強い衝撃波を駆動するため初期密度分布が急峻化する。プラズマ波長程度の幅をもつ急峻な密度分布が形成される衝撃波面においては、メインパルスが励起するプラズマ波が効率良く破砕し、プラズマ波中に捕獲されていた電子がキャビティー外のレーザー航跡場に入射される。上記の電子入射と加速プロセスを用いて指向性の良い MeV 電子ビームを発生させるには、プレパルスのエネルギー、形、パルス幅等を適当に制御することが必要である事が示された。

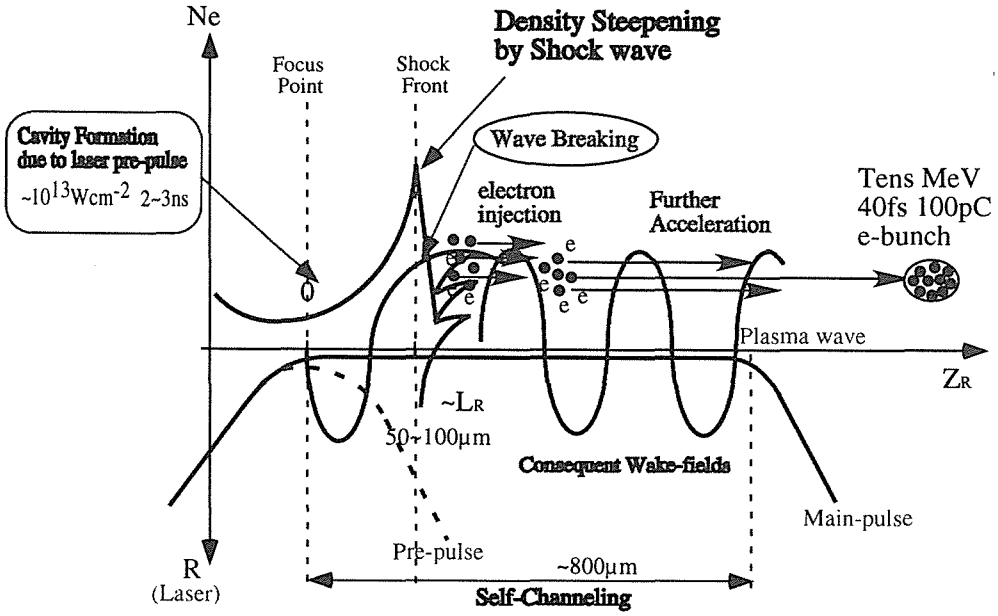


図１２レーザープレパルス効果を用いた電子入射と加速の機構の概略

本研究で得られた電子ビームは、エネルギー最大 40MeV、パルス幅 40fs、電荷数～100pC/shot、横方向幾何学的エミッタンスの値は～0,1πmm mrad であった。

14 年度の本研究では、プラズマ波破砕スキームにおけるプレパルス効果を研究する中でプラズマ中の電子の入射-加速機構を明らかにし、さらに、MeV オーダーのエネルギーを持つ指向性の良い超短パルス電子ビームの発生に成功したことで研究の第一段階はクリアしたと考えられる。次の段階として、今後は、キャピラリー光導波路[10]を用いた電子ビームの追加速、さらにその追加速された電子を用いた高強度短パルス陽電子発生と研究を一歩づつ進めていきたいと考えている。

最後に、本研究結果は米国物理学会誌（Physical Review E ）2003 年 3 月号に掲載される予定である。また、平成 15 年 3 月 11 日に東京大学本郷キャンパスにおいてプレス発表された。

参考文献

[1] S.V. Bulanov, *et.al*, Phys. Rev.E **58**, R5257 (1998)

[2] N. Hafz, *et.al*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **455**, 148 (2000)

[3] S.V. Bulanov, V.I. Kirsanov, and A.S. Sakharov, JETP Lett. **53**, 565 (1991)

[4] R.G. Hemker, N.M. Hafz, and M. Uesaka, Phys. Rev. ST , **5**, 041301 (2002)

[5] D.L.Musinski, *et.al*, PlasmaPhys. Rev.E , **24**, 731(1982)

[6] T. Hosokai, *et.al*, *PROC.* EPAC2002, 981 (2002)

J. D. Anderson, Jr, *Modrrn Compressible Flow with Histrical Perspective 2nd Edition*, Chap.5, (Mc Graw Hill,1989)

[7] Ya. B. Zel' dovich, Yu.P. Raizer, Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamics phenomena}, v. 1, p.342; v.2 p.515 (Academic Press, New York, 1967)

[8] A. A. Samarskii, E. S. Nikolaev, *Numerical method for grid equations*, v.1, 2, (Birkhauser Verlag, 1989)

[9] J. Faure, *et.al*, Phys. Plasmas **7**, 3009 (2000)

V.Malka, *et.a*, Science **298**, 1596 (2002)

[10] T.Hosokai, *et.al*, Opt.Lett.**25**,10(2000)

27. 人工光受容蛋白質の創成およびその物性

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科
片岡幹雄、今元泰、上久保裕生、山崎洋一、白井久美子

1．研究目的

ゲノムプロジェクトの進展により、さまざまな生物のゲノム DNA 塩基配列が決定されてきている。DNA 塩基配列があらわに決定しているのはアミノ酸配列であるため、コードしている蛋白質のアミノ酸配列は容易に理解されるようになった。次の課題は、これらの蛋白質が細胞内でどのような構造をとり、どのような機能を発揮しているのか、をゲノム情報から引き出すことにある。ゲノム創薬やテーラーメイド医療を現実のものとするためにも、蛋白質の構築原理、すなわち、アミノ酸配列が、蛋白質の立体構造と機能を特定するメカニズムを明らかにしなければならない。蛋白質の立体構造解析、折畳みや安定性解析など、この課題に関連する多くの研究が国内外で盛んに研究されている。アミノ酸を改変し、その影響を調べる方法は、蛋白質研究の基本技術となっている。我々も、いくつかの蛋白質について、アミノ酸置換、欠損、挿入などを駆使して、蛋白質構築原理を理解するための研究を行ってきている。この方法では、それぞれのアミノ酸の役割を明らかにしたり、重要なアミノ酸残基を同定したりすることができる。一方、相同蛋白質のアミノ酸の相同性は、低いものでは 50%以下である。この事実は、全てのアミノ酸が同等に重要ではない、あるいは構造形成に寄与しない余剰な情報が配列中に存在することを示唆している。それでは、余剰な情報は一体どのように配列中に存在するのであろうか。それに対する答えは二つ考えられる。一つは、「意味のある情報を持たないアミノ酸が配列中に存在することによる余剰性」であり、もう一つは「異なった種類のアミノ酸が同じ構造情報を持つために生じる余剰性」である。前者を site redundancy 、後者を class redundancy という[1,2]。このような余剰な情報を識別することも、設計原理の理解には必須である。しかし、アミノ酸置換などにより情報が余剰であることを結論するためには、膨大なネガティブデータを蓄積する必要があり、現実的ではない。我々は、配列を単純化することで、この問題に迫ることを試みることにした。構築原理を理解するためには、蛋白質を創ってみせればよい。ランダムペプチドを作成して、その物性を調べ、進化させるという研究は、阪大の四方らにより試みられている[3]が、この方法では、進化の目的地があいまいであり、進化の分子機構を考える上では、意味の後付けにならざるを得ない。デノボデザインでは、最終構造を与えるが、機能は特に指定されない。我々は、蛋白質立体構造の設計指針を得るために、既存の蛋白質のアミノ酸配列を単純化し、その配列から、基になった蛋白質へ進化させるという新しい方法を提案したい。この方法は、偶然に頼らざるを得ない分子進化の実験に対して、合理的な設計原理に基づいて進化の方向を決定しうるという利点がある。正しい方向に進化しない場合は、仮説となった設計原理が誤りであることを意味する上、必要なアミノ酸と、重要性の低いアミノ酸を識別することもでき、一次構造に書き込まれた情報の正しい理解を促すものと期待できる。

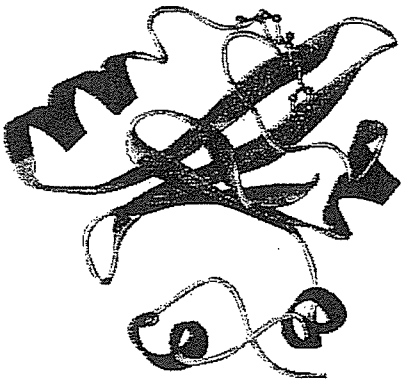


図 1.　PYP の結晶構造
(PDB ID：2PHY)

また、折畳まれて機能する蛋白質になる配列と折畳まれないポリペプチドとを識別することも重要な課題であるが、これまでこのような観点の研究は少なかった。このためには、まず、蛋白質に固有な物性を明らかにする必要がある。しかし、現存の蛋白質を用いて物性を調べたとしても、明らかにされた物性が蛋白質に固有なものであるとは限らない。それは、むしろソフトマターに共通する物性である可能性がある。我々は、単純化に成功した配列と、失敗した配列を用いて、中性子非弾性散乱によ

り、動的物性をていねいに評価し、ソフトマターの一般的物性と、蛋白質であるために本質的な物性を、識別・解明することも目的とした。これらの物性が発現される配列上の特徴を解明することができれば、蛋白質設計原理の指針を得ることにおおいに寄与できると期待される。

本研究において、単純化する配列のターゲットを、イェロープロテイン(Photoactive Yellow Protein、以下 PYP) とした。PYP は、紅色硫黄細菌 *Ectothiorhodospira halophila* の産生する光受容蛋白質であり[4]、負の走光性に関与すると考えられている[5]。PYP は、125 個のアミノ酸から成る比較的低分子量 (14kDa) の水溶性蛋白質であり、高分解能構造解析がなされている (図 1) [6]。69 番目のシステインに発色団 *p*-クマル酸が、チオエステル結合しており、吸収極大波長を 446nm 持ち、鮮やかな黄色を呈している[7-9]。本研究では「天然様の構造を形成すると黄色を呈するため、呈色によって構造形成の有無を判断することができる」という利点に着目し、単純化蛋白質のモデルとして PYP を用いることとした。

2．研究方法

1) 単純化の指針

単純化には、二通りの方法が考えられる。一つは、余剰と思われる配列を欠損させ、最短の長さの配列を作成することであり、他は、できるだけ少数種類のアミノ酸で配列を構成することである。我々は既に、欠損を用いた構造改変を進めているが、系統的な研究が困難であることから、本研究目的には合致しないため、本研究においては、後者の方法を採用することにした。

単純化の条件を以下のように定めた。

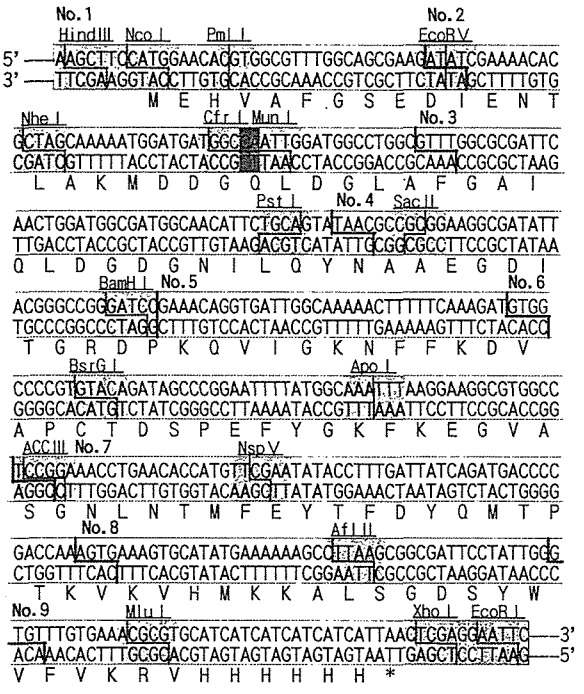
1．親水性残基は、全てセリンに変える。(Ser, Thr, Asn, Gln, His → Ser)
2．疎水性残基は、全てバリンに変える。(Ala, Val, Leu, Ile, Met → Val)
3．酸性残基は、全てアスパラギン酸に変える。(Asp, Glu → Asp)
4．塩基性残基は、全てリジンに変える。(Lys, Arg → Lys)
5．芳香族残基は、すべてフェニルアラニンに変える。(Phe, Tyr, Trp → Phe)
6．1 番目のメチオニン、69 番目のシステインおよびプロリン、グリシンはそのまま残す。

6 番目の条件のうち、前二つは、開始コドンがメチオニンであること、唯一含まれるシステインは発色団の結合部位であることからくる必然的な条件である。また、結晶構造解析によれば、いくつかのグリシンは、ラマチャンドランプロットにおけるグリシン特有の二面角を取っており、また、プロリンは、折り返し構造に多く見られるため、構造形成に重要な役割を持っていることが示唆されるため、残すこととした。全ての条件を満たすと、開始メチオニンを除けば、8 種類のアミノ酸で構成されるポリペプチドとなる。また、単純化を緩めるための以下の緩和条件を設定した。

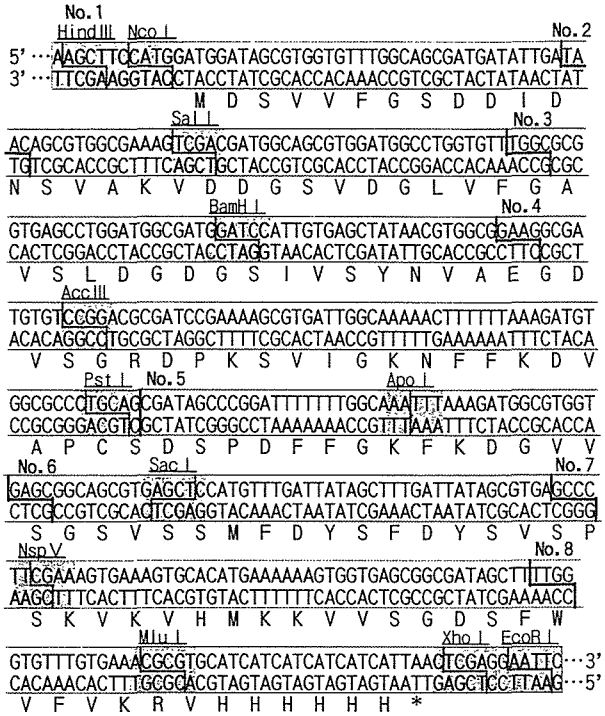
a．これまで明らかにされている 6 種類の PYP 様蛋白質のうち 5 種類以上で保存されている残基を置換せずに残す。
b．1．の条件をはずす。
c．2．の条件をはずす。

以下、1−6 の条件で設計された単純化 PYP を sPYP0、緩和条件 a を満たすように設計した単純化 PYP を sPYP Ⅰ、緩和条件 a と b を満たすように設計した単純化 PYP を sPYP Ⅱ、緩和条件 a と c を満たすように設計した単純化 PYP を sPYP Ⅲ と呼ぶ。なお、全てにおいて、精製を容易にするために、C 末端に 6 残基のヒスチジン (His-tag) を付加した。設計した遺伝子の塩基配列を図 2 に示す。

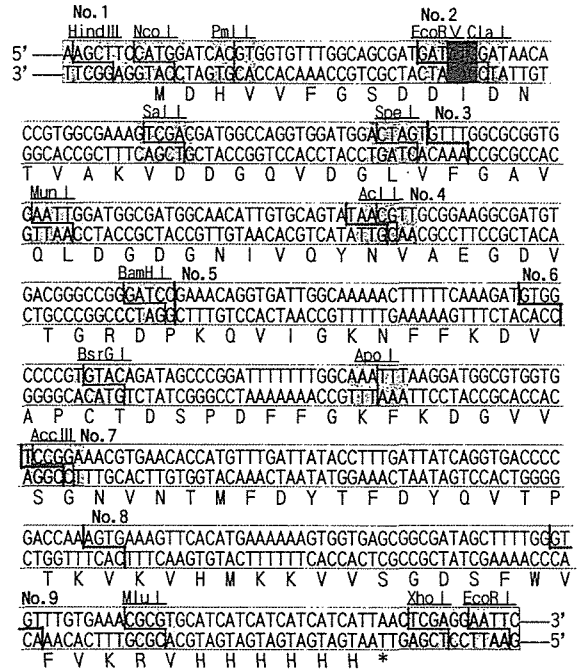
野生型(+His-tag)



sPYPI



sPYPII



sPYPIII

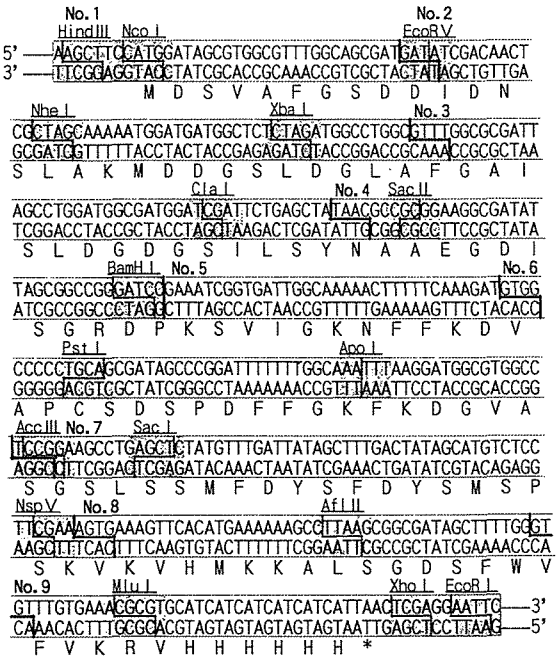


図２．設計された単純化 PYP および野生型（+His-tag）の遺伝子。制限酵素切断部位を赤線で、認識部位をピンクで示す。緑の線は、合成された断片の位置を示す。

2）単純化 PYP 遺伝子の設計と精製

単純化 PYP 及び野生型(+His-tag)をコードする塩基配列は、単純化指針に従って設計されたアミノ酸配列に基づいて設計した。その際、大腸菌の至適コドンを基準とし、キメラ蛋白質の作成を念頭に置いて制限酵素認識部位が単純化 PYP と野生型(+His-tag)とで同じ位置にできるだけ多く存在するよう配慮して、コドンを選択した。また、5'末端と 3'末端に、クローニングベクターpUC19 のマルチクローニングサイトに挿入するための制限酵素認識部位（Hind Ⅲ/EcoR Ⅰ）を、その内側には蛋白質発現ベクターpET-16b に挿入するための制限酵素認識部位（Nco Ⅰ/Xho Ⅰ）を付加した。これを、ほぼ 40～70 塩基対（base pair：bp）ずつ、5'末端が 4 塩基突出するよう分割し、PROLIGO 社に委託してオリゴヌクレオチドを合成した。

合成されたオリゴヌクレオチドは、合成段階で生じた短いオリゴ DNA 断片を多く含むため、精製して用いた。合成オリゴヌクレオチドは一本鎖 DNA の状態にあるので、アニーリングにより、8 個（sPYP Ⅰ）あるいは 9 個（sPYP Ⅱ、sPYP Ⅲ、野生型(+His-tag)）の各断片を相補鎖同士結合させて、二本鎖 DNA とした後、アガロースゲル電気泳動により分離・精製した。次に、T4 Polynucleotide Kinase により 5'-OH 末端をリン酸化し、sPYP Ⅰは 4 個ずつ、sPYP Ⅱ、sPYP Ⅲ、野生型(+His-tag)は 4 個と 5 個を、T4 DNA Ligase により結合した。アガロースゲル電気泳動により、目的の長さを持つ DNA 断片を分離した後、得られた断片をクローニングベクターである pUC19 に導入し、大腸菌 XL2-Blue に形質転換して、設計した塩基配列のうち半長を含むプラスミドのクローンを得た。ここで一度、塩基配列を確認し、正しい配列を持つプラスミドを選出した。正しい配列を持つ半長同士を T4 DNA Ligase により結合して全長とし、pUC19 に導入した後、XL-2Blue に形質転換してクローン化した。再度、全長の塩基配列を確認し、それを蛋白質発現ベクターである pET-16b に導入した。目的遺伝子を組み込んだ pET-16b は、XL-2Blue に形質転換して増幅した。

3）キメラ PYP をコードする遺伝子の作製

野生型(+His-tag)と sPYP Ⅲの間でキメラを作製した。キメラ PYP をコードする遺伝子は、カセット変異導入法により作製した。設計された合成遺伝子において、野生型と sPYP Ⅲには、同じ位置に同じ制限酵素が 12 個存在する。その中から Nco Ⅰ, EcoR Ⅴ, Sac Ⅱ, Acc Ⅲ, Xho Ⅰの 5 つの制限酵素部位を選択した。この結果、アミノ酸配列は 4 つの断片に分解される。野生型(+His-tag)から生じた DNA 断片（カセット）と sPYP Ⅲから生じたベクター、あるいは、sPYP Ⅲから生じた DNA 断片（カセット）と野生型から生じたベクターとを T4 DNA Ligase により結合し、野生型の配列の一部が sPYP Ⅲになったキメラを作製した。なお、ライゲーションには Roche 社 Rapid Ligation Kit を用いた。

4）蛋白質の発現・精製

目的遺伝子を組み込んだプラスミド pET-16b を、宿主大腸菌 BL21(DE3)に形質転換して目的蛋白質を強制発現させた。sPYP Ⅰに関しては、発現用菌体として BL21(DE3)以外にも、BL21(DE3)pLysS、Rosetta™(DE3)を用いた。蛋白質発現の確認は、SDS ポリアクリルアミドゲル電気泳動法により行った。

大腸菌により強制発現させた PYP は、発色団を持たない apo 蛋白質であり、封入体を形成している。この封入体を 8M Urea で完全変性させ、apo 蛋白質を可溶化した。8M Urea で可溶化後すぐに、野生型の場合は Urea 濃度を 4M に希釈し、同時に発色団である *p*-クマル酸無水物を添加して再構成を行っ

た[9]。

再構成後の試料から、陰イオン交換樹脂（DEAE Sepharose Fast Flow（Amersham Biosciences 社））を用いたカラムクロマトグラフィーにより、holoPYP を分離・精製した。PYP の発色団に由来する吸収極大波長 446nm における吸光度（Abs_{446}）と、蛋白質一般がもつ吸収極大波長 278nm における吸光度（Abs_{278}）との比（Abs_{278}/Abs_{446}）が 0.44 になるまでカラムクロマトグラフィーを繰り返した。

apoPYP(+His-tag)、発色団を再構成しなかった単純化 PYP は、His-tag を利用したアフィニティークロマトグラフィーにて分離・精製を行った。まず、6M Urea, 100mM NaH_2PO_4, pH8.0 にて変性させた試料を Ni^{2+}-Chelating Sepharose Fast Flow（Amersham Biosciences 社）に吸着させ、6M Urea, 100mM NaH_2PO_4, pH6.3 を用いて非特異的に吸着した蛋白質を洗い流した後、6M Urea, 100mM NaH_2PO_4, pH4.5 にて目的蛋白質を溶出した。キメラ蛋白質の場合は、20mM Na_2HPO_4, 500mM NaCl, pH7.4 に試料を溶解し、Ni^{2+}-Chelating Sepharose に吸着させた後、10mM imidazole を添加した緩衝液にて非特異的に吸着した蛋白質を洗い流し、500mM imidazole を添加した緩衝液にて目的蛋白質を溶出した。精製は、SDS-PAGE にて他の蛋白質由来のバンドが認められなくなるまで、主に Ni^{2+}-Chelating Sepharose にて行い、不十分であるときには DEAE Sepharose を組み合わせて行った。なお、この操作は、AKTA prime クロマトグラフィーシステム（Amersham Biosciences 社）を使用した。

5）単純化 PYP の溶液構造および物性の評価

作製された単純化 PYP の溶液構造は、紫外可視吸収スペクトル、CD スペクトルおよび X 線溶液散乱により評価した。吸収スペクトルは、分光光度計 SHIMADZU UV2400PC、UV2450、CD スペクトルは、日本分光 CD J-725 を用いて測定した。放射光を用いた X 線溶液散乱測定は、高エネルギー加速器研究機構 放射光実験施設 BL10C および SPring-8 40B2 において、また研究室線源による溶液散乱測定は、リガク溶液散乱測定システムを用いて行った。どの測定においても、試料温度は、全て 20℃に制御した。

単純化 PYP の物性は、光反応（M 中間体の崩壊過程の速度論的解析）および構造安定性（尿素変性実験）により調べた。過渡吸収は、Ocean Optics マルチチャネル CCD 分光器 S2000 で測定し、尿素変性は SHIMADZU UV2400PC により、
440nm の吸光度変化により評価した。

3．結果

1）単純化 PYP の発現量

単純化 PYP 及び野生型(+His-tag)の発現は、大腸菌 B 株由来 BL21(DE3)にて試みた。sPYP Ⅱ、sPYP Ⅲ、野生型(+His-tag)は野生型同様発現するが、sPYP Ⅰは発現量が非常に少ないことが SDS-PAGE により確認された（図 3）。この結果に基づき、sPYP0 は、発現の可能性が低いと判断したので、発現系の構築は行なわなかった。培養条件や発現条件を変えても、sPYP Ⅰの発現量の増加はみられなかった。宿主大腸菌を目的蛋白質の宿主大腸菌に対する細胞毒性を抑えることのできる BL21(DE3)pLysS や出現頻度の低いコドンを含む塩基配列にコードされた蛋白質の発現を促進することのできる Rosetta™(DE3)に変更して、発現量を検討したが、増加は見られなかった。sPYP Ⅰの発現量が少ないのは、正しく折り畳まれなかったために、内在性のプロテアーゼで切断された可能性が考えられる。

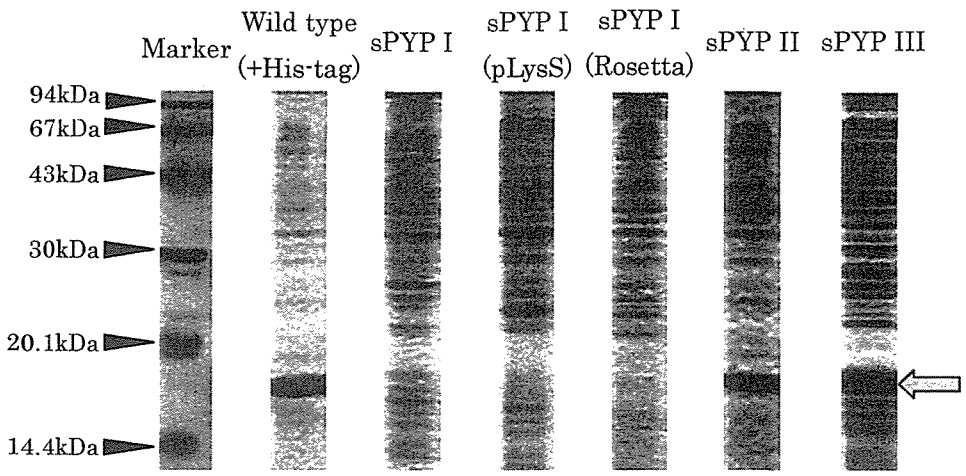


図３．　野生型(+His-tag)と単純化 PYP の発現。
IPTG 添加の４時間後に菌体を回収し、超音波破砕して SDS-PAGE に流した。

２）発色団の再構成

発現が確認された sPYP Ⅱ・sPYP Ⅲ・野生型(+His-tag)は、発色団を持たない apo 蛋白質の状態で発現されるため発色団を再構成する必要がある。封入体として発現した apo 蛋白質を 8M Urea で可溶化した後、Urea 濃度を希釈して構造形成させると同時に *p*-クマル酸を加えて蛋白質内部に取り込ませることで再構成を行った。

野生型と野生型(+His-tag)は、通常の条件で再構成が可能であった。しかし、sPYP Ⅱ、sPYP Ⅲは再構成されず、Urea 濃度の希釈条件下（3M, 2M, 1.5M）にて検討したが再構成は見られなかった。そこで、アポ蛋白質として精製した後、発色団の再構成を試みることにした。精製蛋白質に *p*-クマル酸無水物を加え、静置した後、未反応の *p*-クマル酸を除去した。

このようにして精製、再構成後の野生型、野生型(+His-tag)、sPYP Ⅱ、sPYP Ⅲの吸収スペクトルを図４に示す。野生型(+His-tag)の吸収極大波長は野生型と同様 446nm であり、C 末端に His-tag が付くことによる発色団周辺の環境への影響は無いことがわかった。sPYP Ⅱ、sPYP Ⅲは、芳香族側鎖を持つアミノ酸に由来する 280nm 付近の近紫外部に吸収帯を持つが、可視部に吸収を持たず、発色団を結合できないことがわかった。

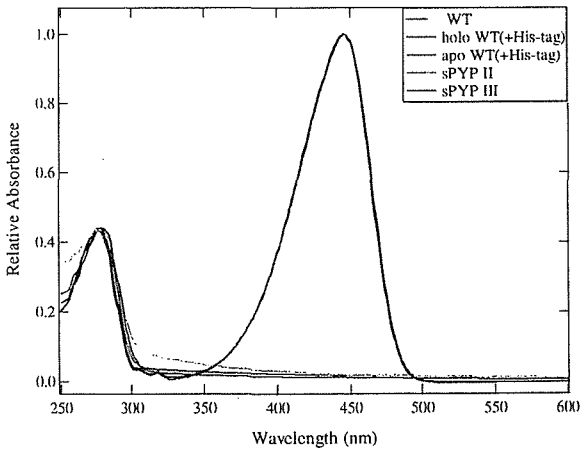


図４．　野生型、野生型(+His-tag)、及び単純化 PYP の紫外可視吸収スペクトル。

３）単純化 PYP の二次構造

単純化 PYP の二次構造を、遠紫外部 CD スペクトルにより評価した（図５）。比較のために、野生型、holo 野生型(+His-tag)、apo 野生型(+His-tag)の 222nm で規格化したスペクトルも共に示す。apo 野生

型(+His-tag)は、holo 野生型(+His-tag)と同様、PYP に特徴的な 222nm と 205nm 付近に 2 つの負のピークを持つが、apo 体のほうが 200-220nm において負に大きくなっている。これは、発色団の結合により二次構造が変化することを示している。sPYPⅡ、sPYPⅢの CD スペクトルは、野生型のスペクトルとも、完全変性した PYP の CD スペクトル[10]（図 5 挿入図 curve3）とも異なり、215nm 付近にβシートに由来する負のピークがあり、また 222nm 付近にαヘリックスに由来する肩がみられた。sPYPⅡ、sPYPⅢは、二次構造を獲得しているが、それは野生型 PYP のものとは異なる。また、発色団を再構成し得る apo 野生型(+His-tag)とも異なったおり、sPYPⅡ、sPYPⅢは、発色団を結合できる構造には折り畳まれていないと推察された。

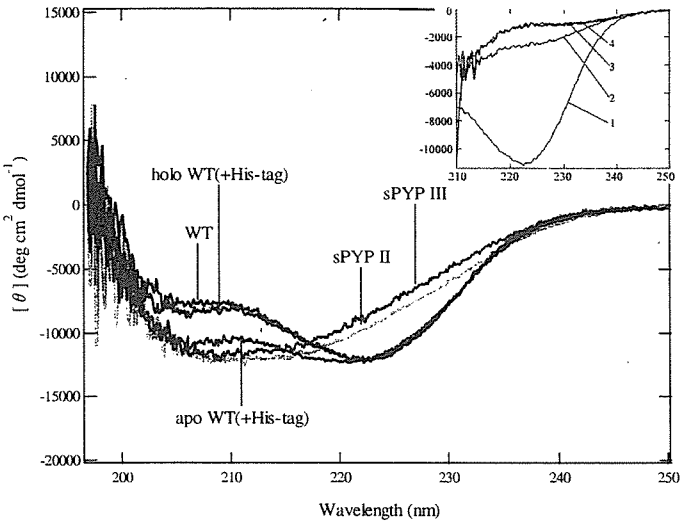


図 5． 単純化 PYP と野生型の遠紫外部 CD スペクトル。
挿入図は参考文献[10]より引用。curve1 は天然状態 PYP、curve2 は 6M urea における PYP、curve3 は変性状態の PYP、curve4 はM中間体からの変性状態を表す。

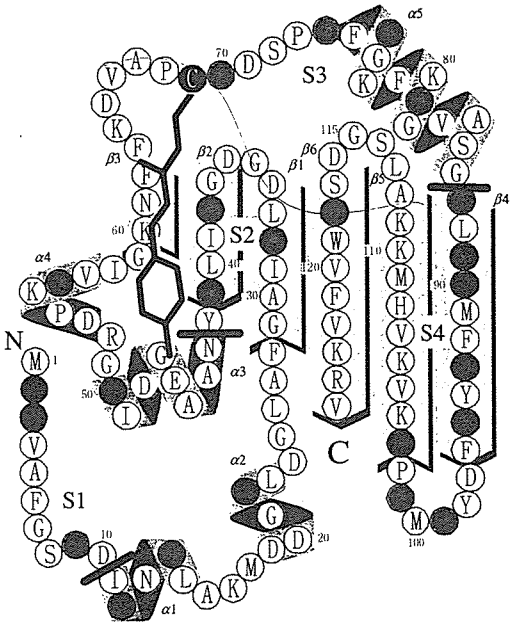


図 6． キメラ PYP の基本単位。
基本単位の境界線。
方針に従って置換する残基。
βシート。
αヘリックス。

4）キメラ PYP の作製とその構造の評価

上述の結果より、配列全体に渡っての単純化は不可能であることが示された。そこで、部分的な単純化が可能であるのかを検討した。部分的な単純化は、野生型(+His-tag)と sPYPⅢ間で配列の一部を入れ換えることにより行った。以後、部分的に単純化した配列を持つ PYP をキメラ PYP と総称する。

蛋白質の構造形成における一般的な傾向として、蛋白質の内部にあるアミノ酸は疎水性側鎖を持つことが挙げられる。水溶性の球状蛋白質では、疎水性側鎖を分子の内部に詰め込んだ疎水性コアを形成し、蛋白質表面を親水性にすることが、折り畳みの主なドライビングフォースとなっている[11]。疎水性残基の側鎖間のパッキングが疎水性コアの形成には重要であり、疎水性残基が構造形成に大きく影響を及ぼすと考えられる。そのため、まず、疎水性残基を単純化していない sPYPⅢを部分的な単純化に採用した。

二次構造を考慮して分割した 4 つの断片を部分的単純化の基本単位とした。2 番目と 4 番目の部分は

βシートを、3番目の部分はαヘリックスを主に含む（図6）。キメラ PYP は、sPYPⅢの配列が1～4番目のどの部分に組み込まれているかを基準に命名する。例えば、3番目のセグメントが sPYPⅢの配列で他は野生型の配列であるキメラは、S3、1番目と4番目のセグメントが sPYPⅢの配列であるキメラは、S14 などである。こうして、考えうる全てのキメラの遺伝子を合成し、発現系に組替えた。

まず、キメラ PYP の発現と発色団の取り込みについて検討した。全てのキメラ PYP は、大腸菌 B 株由来 BL21(DE3)にて大量発現していることが SDS-PAGE 電気泳動により確認された。発色団の再構成を行なったところ、S24、S124、S134、S234 以外の全てのキメラで再構成することができた。S34 は、再構成可能であるが、その効率は 3%程度ときわめて低かった。

呈色が確認された 1 segment を組み合わせたキメラ（S1, S2, S3, S4）及び 2 segments を組み合わせたキメラ（S12, S13, S14, S23, S34）は精製し、SDS-PAGE 電気泳動にて精製度を確認した後、構造、物性の評価を行なった。

精製後のキメラ PYP（1 segment と 2 segments）の吸収スペクトルを野生型(+His-tag)と比較した結果を図7に示す。測定は、M 中間体が長寿命化している可能性を考慮し、その蓄積を防ぐため、暗条件下に放置した後に行った。

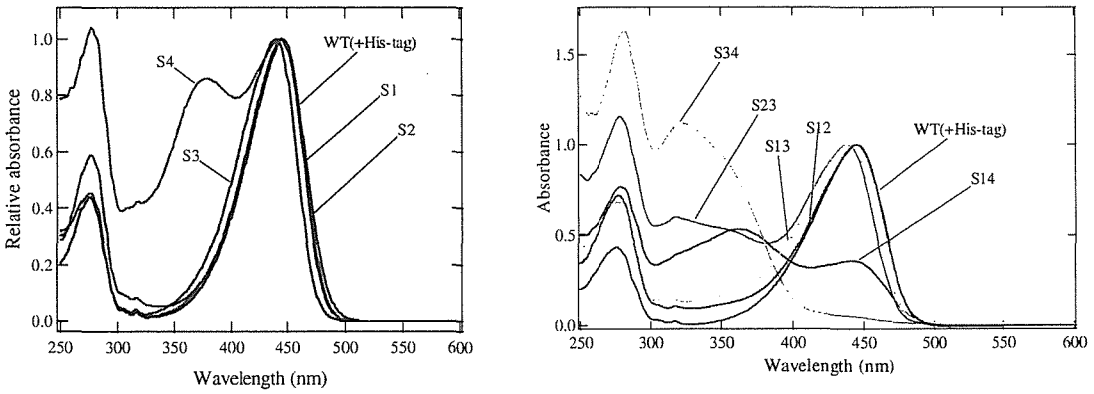


図7．キメラ PYP と野生型の紫外可視吸収スペクトル。
（左）1セグメントのキメラ、（右）2セグメントのキメラ。

1セグメントのキメラは、S4 を除き、ほぼ野生型と同様のスペクトルを示した。S3 では、吸収極大波長が 3nm 程度短波長シフトしているが、この部分が発色団の結合部位を形成していることを反映しているものと思われる。S4 では短波長成分が見られ、単純化が発色団周辺の構造に影響を与えていることを示唆する。2 セグメントのキメラでは、S12 がほぼ野生型様のスペクトルを示したのに対し、S13 が吸収極大波長の短波長シフトを示した。一方、S14、S23 では、短波長成分が見られ、S34 では短波長成分のみとなった。さらに詳細に検討してみると、キメラ S12、S13、S14 の吸収スペクトルの特徴は、キメラ S2、S3、S4 と同じであり、S1 の変異は、発色団周辺の環境に影響を及ぼさないことが示された。

次に、キメラ PYP の二次構造を、遠紫外部 CD スペクトルにより評価した（図8）。スペクトルは、形を比較するために 222nm で規格化した。測定は、M 中間体が長寿命化している可能性を考慮し、その蓄積を防ぐため、暗条件下に放置した後に行った。

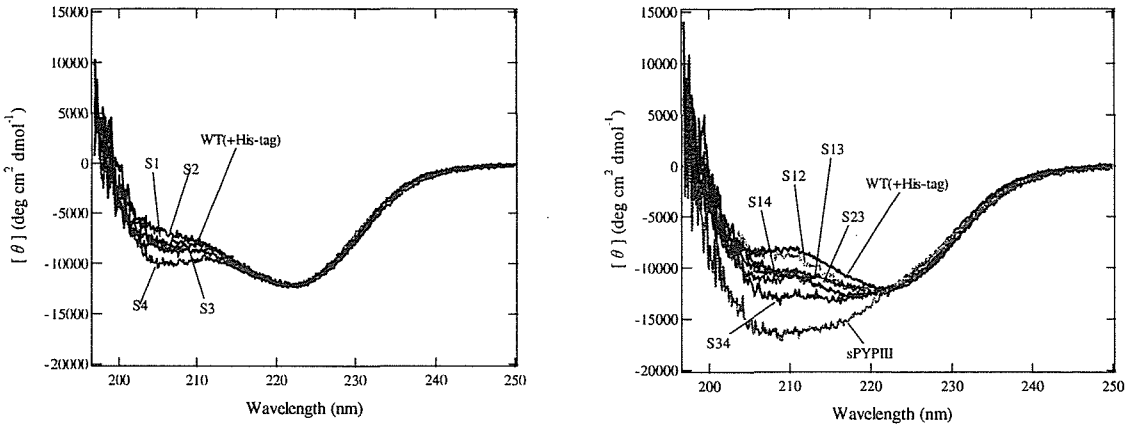


図８．　キメラ PYP と野生型の遠紫外部 CD スペクトル
（左）１セグメントのキメラ、（右）２セグメントのキメラ

キメラ S1、S3 は野生型(+His-tag)と同様のスペクトルを示すことから、野生型(+His-tag)とほぼ同じ二次構造を保持していると考えられる。キメラ S2、S4 は、天然状態の二次構造を若干失っていることが示唆される。しかし、その CD スペクトルは、完全変性した PYP や sPYP Ⅱ、Ⅲのスペクトルとは明らかに異なっている。したがって、蛋白質全体の構造変化は起きておらず、天然様の構造を保持していると考えられる。キメラ S12 は、野生型に近いスペクトルを示しているが、215nm 付近が野生型に比べ若干負に大きくなっていた。キメラ S13、S14 は、PYP に特徴的な２つの負のピークを保持しているものの、205nm 付近のピークが野生型(+His-tag)に比べ負に大きくなっていた。キメラ S23 では、205nm 付近のピークが逆に小さくなっていた。このように、キメラ S12、S13、S14、S23 は、天然状態の二次構造を若干失っているが、２つの負のピークが存在し、そのピークは 222nm のほうが 205nm よりも大きいという PYP に特徴的なプロファイルを示すことから、天然様の二次構造を保持していると考えられる。S34 では２つの負のピークが消失し、sPYP Ⅱ、Ⅲに近いスペクトルを示していることから、非 PYP 様の二次構造を形成していると考えられる。また、吸収スペクトルと同様、S12、S13、S14 の

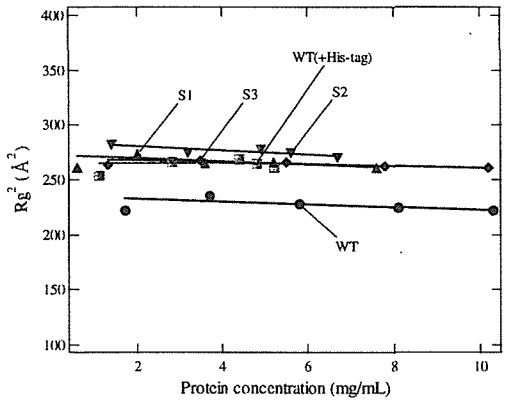


図９．　キメラ PYP の慣性半径の蛋白質濃度依存性

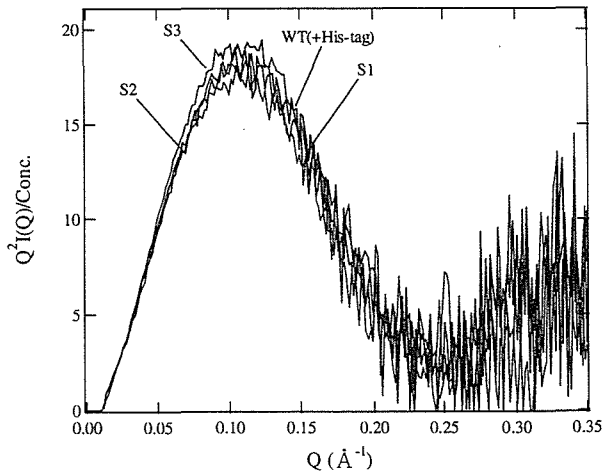


図 10.　野生型とキメラ PYP の X 線溶液散乱プロファイル。

CD スペクトルは、それぞれ S2、S3、S4 の CD スペクトルと同一であり、S1 の変異が他の部分の二次構造に影響を与えないことが示された。

野生型とほぼ同様の二次構造をもつと考えられる 1 セグメントのキメラ PYP、S1、S2、S3 のサイズや形状を評価するため、X 線溶液散乱測定を行った。S4 や 2 セグメントのキメラは会合体を形成しやすく、溶液散乱測定が困難であった。

慣性半径の濃度依存性を図 9 に、溶液散乱プロファイルをクラツキープロット表示したものを図１０に示す。His-tag を付加したことによる慣性半径の増加が、野生型（+His-tag）で観測されているが、同様の慣性半径の増加が全てのキメラで観測されている。溶液散乱プロファイルは、野生型 (+His-tag) のプロファイルと同一であり、S1、S2、S3 は、形状、サイズとも野生型様の性質を保っていると結論できる。

5）キメラ蛋白質の物性の評価

野生型と同様の溶液構造を示したキメラ PYP の構造安定性を評価するため、尿素変性実験を行ない、天然状態と変性状態との自由エネルギー差、$\Delta G(0)$を求めた。変性に伴う吸光度の変化から、変性状

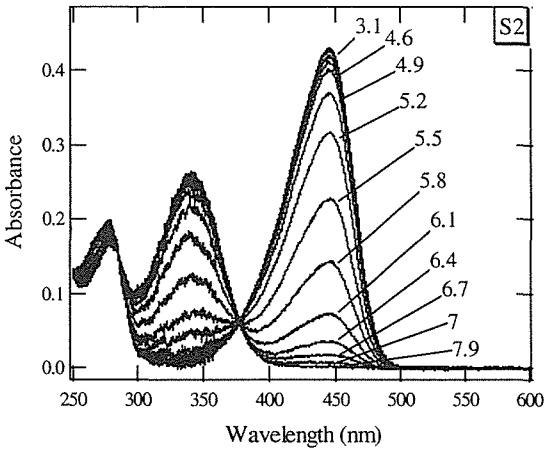


図 11.　キメラ PYP、S2 の尿素変性。
グラフ中の数値は、尿素濃度(M)を表す。

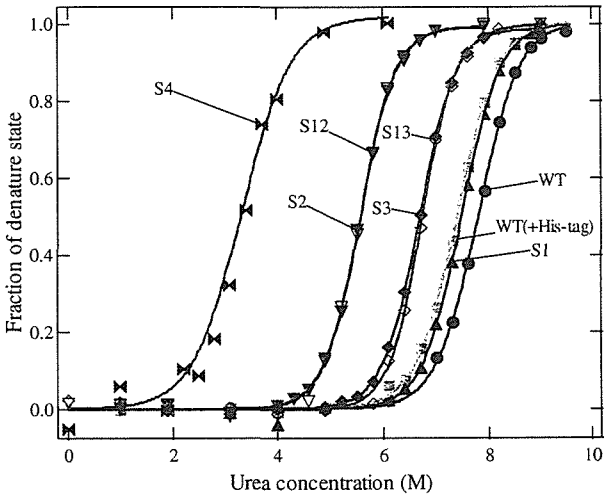


図 12.　キメラ PYP の変性曲線。

態の割合を求め、変性曲線を求めた（図 12）。S4 以外は、二状態的変性反応を示した。S2 の例を図 11 に示す。図 12 から、各キメラ PYP の熱力学的パラメータを求めた。その結果を表 1 に示す。$\Delta G(0)$ の値を比較すると、キメラ S1 は野生型及び野生型(+His-tag)と同程度の安定性を保持していた。また、キメラ S2 と S12、S3 と S13 それぞれの$\Delta G(0)$値もほぼ等しく、S1 部分の変異が構造不安定化の要因にはならないことが示唆された。野生型と各キメラ PYP とを比較すると、キメラ S3、S13 は約 1 kcal/mol、キメラ S2、S12 は約 3 kcal/mol 不安定化していた。キメラ S4 は、最も不安定化していることが示唆された。キメラ S3、S13 が α ヘリックスを主に含む領域の単純化を行っているのに対し、キメラ S2、S12、S4 は β シートを含む領域の単純化を行っている（図 6）。β シート領域の単純化のほうが、α ヘリックス領域の単純化よりも構造を不安定化することから、構造安定性への寄与は β シートのほうが α ヘリックスより大きいといえる。

表 1. 尿素変性実験より得られた野生型及びキメラ PYP の熱力学的パラメータ。

	$\Delta G(0)$ [kcal/mol]	変性中点濃度
Wild type	12.0±0.2	7.8
WT(+His-tag)	11.9±0.2	7.4
Chimera S1	11.8±0.3	7.5
Chimera S2	9.2±0.2	5.6
Chimera S3	11.2±0.2	6.7
Chimera S4	(5.0)	(3.4)
Chimera S12	9.1±0.3	5.6
Chimera S13	11.4±0.2	6.8

次に、短波長成分を含まないキメラ PYP（S1, S2, S3, S12, S13）について、M 中間体の崩壊速度を調べることで、機能物性を評価した。M 中間体の崩壊過程は、過渡吸収スペクトルを測定することにより評価した。典型例として、S2 の過渡吸収スペクトルを図 13 に示す。

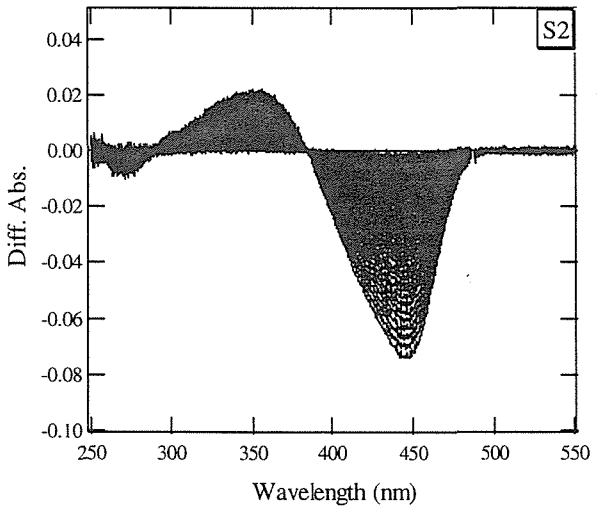


図 13. キメラ S2 の過渡吸収スペクトル。

全ての試料において、S2 と同様、光照射直後、380~500nm の吸光度の減少と 290~380nm の吸光度の増加が見られ、時間経過に伴い、暗状態の回復を表す 380~500nm の吸光度が増加し、M 中間体の崩壊を表す 290~380nm の吸光度が減少した。過渡吸収スペクトルの 446nm 付近の吸収極大波長における吸光度を時間に対してプロットした結果を図 14 に示す。

図 14 のプロットを単一指数関数近似することにより崩壊速度定数を求めた。結果を表 2 に示す。ただし、キメラ S13 は single exponential では近似することができなかった。これは、速く回復する成分と遅く回復する成分の 2 成分を含むためである。そこで、キメラ S13 については 2 指数関数近似し、85%を占める速い成分の崩壊速度定数を示してある。野生型と比較して、野生型(+His-tag)、キメラ S1 は同程度の寿命であるが、キメラ S2 と S12 は 10 倍、キメラ S3 と S13 は 1000 倍も長寿命

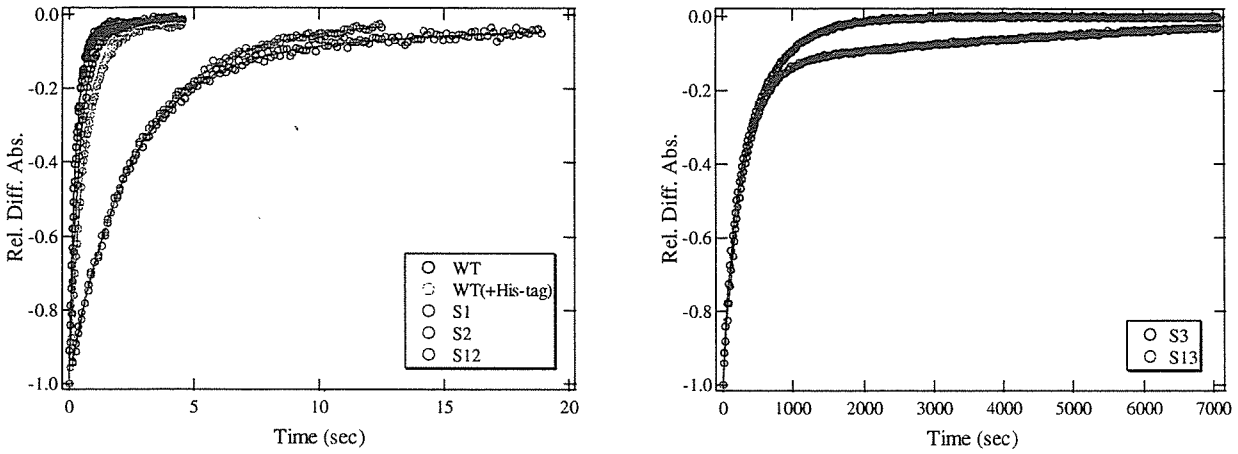


図 14. 野生型およびキメラ PYP の光照射後、446nm 付近の吸光度の時間変化。
M 中間体が著しく長寿命化していた S3 および S13 を、他のキメラとは別記載した。

表 2. 野生型とキメラ PYP の崩壊定数の比較。

	崩壊速度定数 k [1/s]
WT	3.7
holoWT+His-tag	1.6
Chimera S1	2.3
Chimera S2	0.38
Chimera S3	0.0025
Chimera S12	0.38
Chimera S13	0.0036

化していた。

PYP は、光の吸収に伴い発色団の *trans-cis* 異性化が起こり、次いで発色団のプロトン化が起こる[12]。そして、再異性化と脱プロトン化を経て暗状態に戻る。また、暗状態では蛋白質内部にある残基が、M 中間体では溶媒に露出し、蛋白質全体の大きなコンフォメーション変化が起こることが報告されている[13]。つまり、M 中間体の崩壊過程には、発色団の再異性化と脱プロトン化、蛋白質全体の大きな構造変化が含まれている。発色団は、α5 や β シートに存在する疎水性残基の幾つかによって形成された高度に疎水的な環境下に置かれている。よって、発色団の再異性化速度は、発色団周辺の疎水的環境そのものか、疎水的環境を支える全体的な蛋白構造の安定性に左右されると考えられる。キメラ S2、S12 は、M 中間体のスペクトルは、野生型と同じであった。したがって、M 中間体における発色団周辺の環境は野生型に等しいと考えられる。また、尿素変性実験において、構造の不安定化が示されている。これらを考え合わせると、キメラ S2、S12 の M 中間体の長寿命化は、後者の要因に由来すると考えられる。一方、キメラ S3 の M 中間体の長寿命化は、発色団周辺の環境が野生型と異なることから、前者の要因に由来すると思われる。キメラ S13 は、キメラ S3 部位の変異を持つことから、回復の速い成分に

関してはキメラS3同様、前者の要因により長寿命化していると考えられる。

4．まとめ

「構造情報を減らすためにアミノ酸側鎖を小さくする」という方針に従って配列を設計し、遺伝子の全合成により単純化PYPを作製した。大腸菌による強制発現を試みたが、sPYPⅠは十分な発現量を得ることが出来なかった。それに対し、方針を緩和したsPYPⅡ、Ⅲは大量に発現した。sPYPⅠは置換残基数が多いために不安定要因が蓄積し、正しく折り畳むことができず、内在性プロテアーゼにより切断されたことが発現量の低下の原因と推察される。大量発現したsPYPⅡ、Ⅲは、発色団を再構成することができなかった。発色団の再構成には、少なくとも2つの過程が考えられる。apo蛋白質が保持する疎水場に発色団が結合する過程と、Cys69と共有結合する過程である[9]。sPYPⅡ、sPYPⅢでは発現して、何らかの構造をとってはいるが、正しい構造に折畳まれるための情報が不足し、疎水場を形成することが出来ず、発色団の再構成能を失ったと考えられる。αヘリックスの形成には局所的な相互作用が優勢であるが、β構造では非局所的な相互作用が要求され、折畳みにおいては長距離相互作用が重要になる。sPYPⅡ、Ⅲは、β構造が優勢な二次構造をとっているようなCDスペクトルを与えた。apo野生型との二次構造の差異が非局所的相互作用の違いによるとすると、発色団の再構成には、非局所的相互作用や長距離相互作用による構造安定化が要求されると考えられる。

一般的な機能性蛋白質のモデルとしてPYPを用い、単純化PYPの創製を目指した。60残基程度のSH3ドメインやBPTIでは全領域に渡る単純化が可能であることが知られているが[2,14]、それより大きい125残基から成るPYPにおいては、構造、機能を保ったままの単純化は不可能であることが判明した。これは、おそらく、正しい構造を維持するための長距離相互作用が失われることにより、不安定要因が蓄積したためと思われる。

次いで、部分的な単純化が可能であるかを、二次構造を考慮して分割した4つの断片を部分的単純化の基本単位とし、キメラ蛋白質を用いて検討した。分割した各断片の特徴を以下列挙する。

1番目（S1領域）：N末端の10残基から成る二次構造を形成していない領域

2番目（S2領域）：N末端部の2本のαヘリックスとPYPの骨格を成す6本のβシートのうちの2本を含む領域

3番目（S3領域）：発色団と水素結合ネットワークを形成する残基を含むαヘリックスと、発色団を結合するCys69を含むループ部分及びα5から成る領域

4番目（S4領域）：PYPの骨格を成す6本のβシートのうち3本を含む領域

単一セグメントのキメラのうち、S1、S2、S3は、溶液構造、吸収スペクトルとも野生型に近く、構造的には、単純化が可能であった。S4は、短波長成分を含むようになり、安定にホロ蛋白質を形成することができなかった。また、S2では構造の不安定化が起き、S4の安定性は著しく低下していた。一方、S2、S3領域の単純化は、M中間体の著しい長寿命化をもたらし、機能的に不安定化がもたらされたと考えられる。原始蛋白質では、構造、機能とも不安定であったが、安定になる変異が蓄積して現存の蛋白質に進化してきたと考えると、今回の結果は、より原始PYPに近い状態が得られたと考えてもよいであろう。すなわち、逆進化の過程を辿っているといえる。また、2セグメントにわたる単純化のうちS1を含むキメラは、構造的にも機能的にも、各セグメントの単純化の効果の和で表現されるのに対し、それ以外の2セグメントキメラは、それぞれのセグメントへの効果の和以上の影響を与えた。すなわち、S1の単純化は、S1だけにおさまっていることを示す。また、各セグメントが、構造的にまと

まったドメインを形成しており、ドメイン内におさまる単純化は持続できるが、ドメイン間の相互作用に関係する領域の単純化が困難であることを示唆する。SH3 や BPTI は、単一ドメインの蛋白質であるため、ドメイン間の相互作用は無視できる。そのため、全体にわたる単純化が可能であると考えられる。

キメラ蛋白質の性質から、S1 領域は、PYP の構造、機能に大きな役割を持たない領域、S2 および S4 領域は、発色団と蛋白質との相互作用に本質的な領域であり、構造と機能の両者にかかわっている領域であり、S3 領域は、機能発現に重要な役割を持つ領域であることが示された。部分的単純化の手法は、構造、機能保持に重要な役割を持つ領域を明らかにするために有効である。

今回の部分的単純化は、二次構造を考慮して 4 つの領域に分割したものを基本単位に用いた。蛋白質は、一般的に、主鎖の水素結合という局所的な相互作用により二次構造を形成し、主鎖－側鎖間、及び側鎖同士の長距離相互作用により三次構造を形成する。今回用いた部分的単純化の基本単位と異なる構造単位を用いれば、新たな部分的単純化の可能性が生じる。構造単位としては、二次構造、モジュールが考えられる。モジュールは、蛋白質の三次構造における α 炭素の距離情報により決定される構造単位であり、コンパクトなコンフォメーションを持つ。今後は、二次構造やモジュールという新たな構造単位を基本とした部分的単純化を行い、「構造形成・機能発現に関与するアミノ酸が配列中にどのように存在するのか」について更なる知見を得ることで、蛋白質の構築原理を解明したいと考えている。

キメラ蛋白質並びに sPYP Ⅱ、Ⅲ遺伝子の合成、蛋白質の発現、精製にほとんどの時間が費やされため、中性子非弾性散乱実験を行なうまでにはいたらなかった。

5．参考文献

[1] Kuroda, Y.&Kim, P.S. (2000) *J. Mol. Biol.* 298, 493-501.

[2] 赤沼哲史, 黒田　裕 (2001) *生物物理* 41, 224-229.

[3] Yamaguchi, A., Yomo, T., Tanaka, F., Prijambada, I. D., Ohhashi, S., Yamamoto, K., Shima, Y., Ogasahara, K., Yutani, K., Kataoka, M. & Urabe, I. (1998) *FEBS Lett.* 421, 147-151.

[4] Meyer, T.E. (1985) *Biochim. Biophys. Acta.* 806, 175-183.

[5] Sprenger, W.W., Hoff, W.D., Armitage, J.P.&Hellingwerf, K.J. (1993) *J.Bacteriol.* 175, 3096-3104.

[6] Borgstahl, G.E.O., Williams, D.R.&Getzoff, E.D. (1995) *Biochemistry* 34, 6278-6287.

[7] Baca, M., Borgatahl, G.E.O., Boissinot, M., Burke, P.M., Williams, D.R., Slater, K.A.&Getzoff, E.D. (1994) *Biochemistry* 33, 14396-14377.

[8] Hoff, W.D., Dux, P., Hard, K., Devreese, B., Nugsteren-Roodzant, I.M., Crielaard, W., Boelens, R., Kaptein, R., Van Beeumen, J.&Hellingwerf, K.J. (1994) *Biochemistry* 33, 13959-13692

[9] Imamoto, Y.,Ito, T., Kataoka, M.&Tokunaga, F. (1995) *FEBS Lett.* 374, 157-160.

[10] Ohishi, S., Shimizu, N., Mihara, K., Imamoto, Y.&Kataoka, M. (2001) *Biochemistry* 40, 2854-2859.

[11] Fersht, A. (2002) *Structure and Mechanism in Protein Science : A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding Fourth printing,* FREEMAN, New York, pp22-24.

[12] Imamoto, Y., Mihara, K., Tokunaga, F.&Kataoka, M. (2001) *Biochemistry* 40, 14336-14343.

[13] Rubinstenn, G., Vuister, G.W., Mulder, F.A., Dux, P.E., Boelens, R., Hellingwerf, K.J.&Kaptein, R. (1998) *Nat. Struct. Biol.* 5,568-570.

[14] Riddle, D.S., Santiago, J.V., Bray-Hall, S.T., Doshi, N., Grantcharova, V.P., Yi, Q.&Baker, D. (1997) *Nat. Struct. Biol.* 4, 805-809.

JP0450314

28. 化学状態支配による核遷移（229m-Thによる電子架橋過程の検証）

（阪大院理[1]、東北大金研[2]、金沢大理[3]）篠原厚[1]、三頭聰明[2]、高宮幸一[4]、横山明彦[3]、高橋成人[1]

1．研究目的

1．1．はじめに

原子の電子系と原子核は、超微細相互作用として知られている文字通り微細な作用以外、ほとんど独立に扱われている。しかしながら、核壊変の中には、電子捕獲壊変や内部転換過程のように、原理的に電子系の状態が関与し得る過程も少なくない。本研究グループの一部のメンバーが以前精力的に取り組んだ「電子遷移による核励起(NEET)」[1,2]もそのひとつで、最近、NEET以外にも「逆内部転換過程」や「電子架橋過程」[3]等の可能性が理論的に指摘されている。特に、核遷移と電子系のエネルギー範囲が重なる重核領域で、そのような動的な核ー電子相互作用が無視し得なくなり、21世紀の大きなテーマの一つとして注目されている「(超)重元素の科学」のひとつの特徴的なテーマとしても興味深い。

本研究グループでは、このような、核と原子系の双方が関与する現象を研究するための分光学的方法論の確立を目指すと同時に、229-Thや235-Uに見られる非常に低い原子核の励起準位と原子系の相互作用を探る事を目的に研究を進めている。特に本研究では、電子架橋過程の非常によい検証の場になり、かつ観測されれば初の紫外光領域γ線放出核となる 229m-Th(励起エネルギー：約3.5eV)の壊変特性[4]の観測を具体的目的とした。現在までに、種々の229m-Thの生成法を検討・実験し、その直接の壊変の検出（世界初の紫外線領域γ線の観測）と次ステップの研究計画（化学状態による核壊変コントロール）を進めている。

1．2．研究の背景と経緯

核と原子系の相互作用は、電子系の準位に現れる静的なhyperfine interactionとしてよく調べられている。動的な相互作用は理論的には種々の現象が予言されているが、実験的検証はあまり進んでいない。このなかで、本研究グループが検証に貢献した「電子遷移による核励起（NEET)」は貴重な実験例である。結果として非常に小さいが有意のNEET現象が観測され、核ー原子系の電気的・磁気的相互作用に関して知見を得た。NEETを含む逆内部転換過程や電子架橋過程（EB過程）は重い原子核と原子系で条件が揃う可能性が高く、不安定な原子核を含めると可能性はさらに広がる。

核壊変と内殻課程

周知のように、原子系の内殻励起に続く脱励起過程として、特性X線放出とオージェ(Auger)電子放出、及びCoster-Kronig遷移と呼ばれるsub-shell間の同様の過程がある。原子核の脱励起過程は、通常、γ線放出が早いが、競争過程として内部転換過程がある。この過程は、電子密度が核領域でゼロでないため起こるもので、核遷移のエネルギーが仮想光子として内殻電子に吸収され、電子がイオン化する過程として理解できる。核準位間のスピンに大きな開きがあり、実在光子放出（γ線放出）が遅くなる場合に、相対的に目立った過程となる。また、内殻電子を吸収する過程として、電子捕獲壊変がある。これは、核内で陽子と電子から弱い相互作用により中性子ができる反応（中性子崩壊の逆過程）が起こるもので、β^+壊変と競争する。また、このように直接的に内殻電子と相互作用する過程以外に、α壊変やβ壊変による核電荷の変化に伴う原子系の再配列の過程で、残余エネルギーが電子に与えられてイオン化もしくは電子励起を起こす場合がある。前者をshake-up、後者をshake-offと呼んでいる。核と原子系のより微細な相互作用を考えると、当然、上記の逆過程もしくはより高次な過程が考えられる。

電子架橋過程

図1に示すように、電子の励起を経由する核遷移の高次過程で、内部転換過程のように、一旦電

子が核遷移のエネルギーを受け取り仮想的励起状態になり、次に実在光子を放出し可能な励起状態に電子が遷移するという過程である。結果として、核遷移で放出されるエネルギーhνは電子をある励起状態に上げ残りのエネルギーhν'を放出することになる。当然内部転換過程と競争することになり、その実証は困難を極め、唯一93-Nbの30.7-keV核異性体遷移でその現象を示唆する実験結果[3]が得られているにすぎない。電子系の状態（化学状態）が核遷移に影響する興味ある過程であるが、まだまだ実験的検証が必要と思われる。

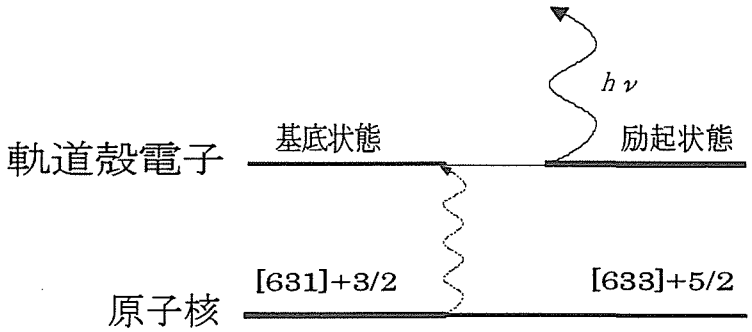


図1. 電子架橋過程による崩壊図式

経緯と目的

本研究で着目した229m-Thは励起エネルギーが約3.5eVといわれ、Thの第1イオン化エネルギーより低いため、単純には内部転換過程は起こらない。そのため、この電子架橋過程の非常に良い検証の場となる。これまで多くの理論的アプローチ[5,6,7,8,9,10]に加え、EB過程の検証も含めた229m-Thのγ線放出(紫外領域)の試みがなされてきたが、今だ直接壊変は観測されていない[11,12,13]。我々は放射化学的手法を駆使し、229m-Thの直接壊変の測定とThの化学系に対する半減期の変化を調べることで、EB機構の検証を行うことを目的としている。これまでに、233-U中や230-Th(γ,n)反応による229m-Thを化学的に分離し、光子測定やα線測定を行い、229m-Thの直接壊変の検出を試みているが、未だ有意な結果は得られていない。本研究では、光子検出法の改良と229m-Th生成の新しい方法の開発と実施を行い、直接壊変の検出を目指した。

2．229m-Th測定の方法論

2．1．229m-Thの核特性

229-Thの核準位を図2に示す。229-Thには、基底状態と非常に近接した準位が存在することは以前から予測されており、図2中、基底状態のすぐ上に核異性体229m-Thの準位が示されており、そのエネルギーには、先に述べたように3.5eVの値が記されている。より高いエネルギーの準位は、主に233-Uのα崩壊とその際に放出されるγ線の観察から確認された。また、近年、229-Acのβ^-壊変に伴うγ線の観測から、229-Thについて新たな準位が発見されたという報告がなされた[14]。

229m-Thの準位のスピンが3/2+であり、また、Nilsson準位が[633]であるといったことは、理論的には以前から予測されていたが、実験的には、230-Th（d,t）散乱実験によって確認された[15]。この実験からは、励起エネルギーの値が<5eVと報告されており、実験[3]と比較して全く異なる実験手法から矛盾しない結果が得られ、信憑性を高めている。

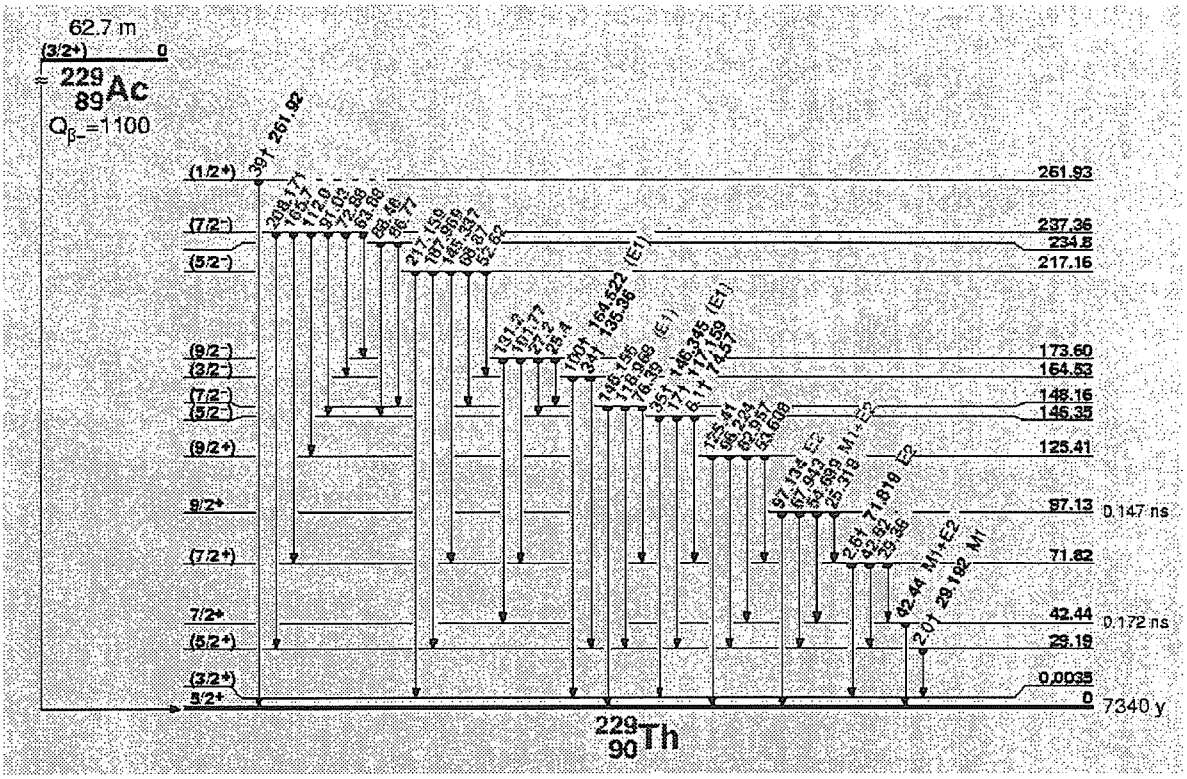


図 2.　229-Th の核準位図

2．2．229m-Th の生製法

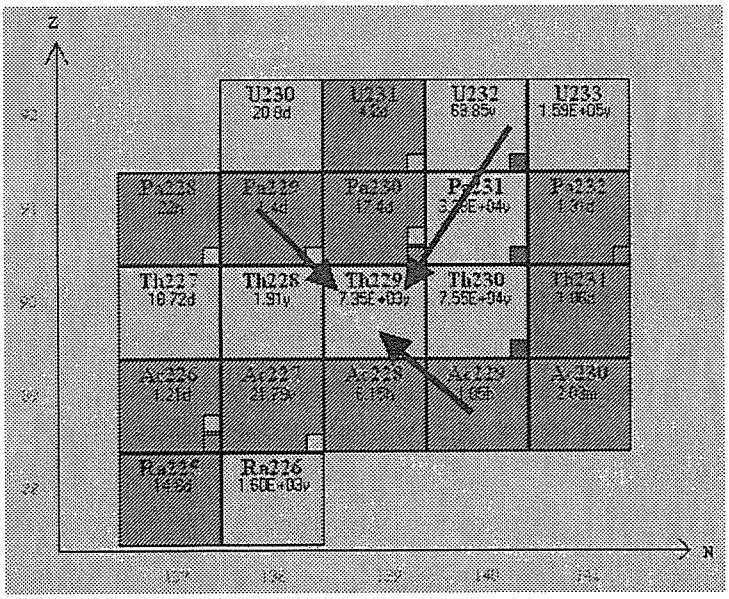


図 3.　229-Th のまわりの核図表

229m-Th を生成するには、核反応による直接的な生成か 229-Th の励起、もしくは 229-Th の親核種の製造を行いその壊変生成物として得る方法が考えられる。本研究では 229-Th の励起以外のあら

ゆる可能な方法を検討し、実際に生成を試みている。図3で分かるように、229-Thへ壊変するパスとしては233-Uのα壊変、229-Acのβ－壊変、229-Paのβ＋壊変がある。放射化学的手法を駆使することで、個の全てのパスを実現することが出来る。ただし、各壊変過程で229m-Thに分岐する確率はことなり、233-Uからは1%以下、229-Acからは数10%から半分程度、229-Paからはかなり分岐しにくいことが推定される。また、230-Th（γ,n）反応や232-Th(p,p3n)反応で直接229-Thと同時に229m-Thを作ることも可能である。229m-Thの検出には、以下に述べる光子測定とα測定で相補的結果を得ることが必要であるが、どちらに重点を置いて実験をするかはそれぞれの製造法とそれに続く化学的処理の方法に依存する。

2．3．229m-Thの検出法1（光子測定）

これまでに述べたように、励起核229m-Thが、核異性体遷移（γ線遷移）によって脱励起する場合、約350nmの光子を放出すると予測されている。また、電子架橋過程を経由して遷移した場合は、500nm付近の可視光が電子系から放出されると予測されているため、この波長領域の放出光子を測定することが、229m-Th核の崩壊現象の観測とEB過程の検証ために必要である。

233-Uは、その放射平衡中に常に229m-Thを含むということから、これまでに、233-U試料を直接光子測定するといった試みが行われてきた。これらの実験結果から、350nm、500nm付近に光子放出成分が観測されたと報告されたが、後にこれらは、試料のα線による空気中の窒素、石英容器等の励起や、ウラン自体の蛍光などの影響であると指摘され否定された[13,16]。

我々は、これらの問題点を解決するために、イオン交換などの化学分離を用いてトリウム原子を単離精製し、トリウム試料以外からのα線などの放射線の影響を除いた試料を用いて光子測定を行っている。

低バックグラウンド光子計数装置

図4に装置の模式図を示した。検出器には低バックグラウンド用の光電面を備えた光電子増倍管を用い、0.3cps程度にまで熱雑音、回路系でのバックグラウンドを低減させている。また、試料からの放出光は、試料を楕円体リフレクターで覆い、第二焦点に集光することにより、高い集光効率（立体効率：約60%、350nmにおける反射率：約70%）での検出を実現している。

これまでの結果より、^{229}Th試料からの光子放出は、非常に低いバックグラウンドと競合するほど弱いことが分かり、分光をせずに集めた全ての光をそのまま直接光電子増倍管の光電面に入射させて光子測定を行ってきた。

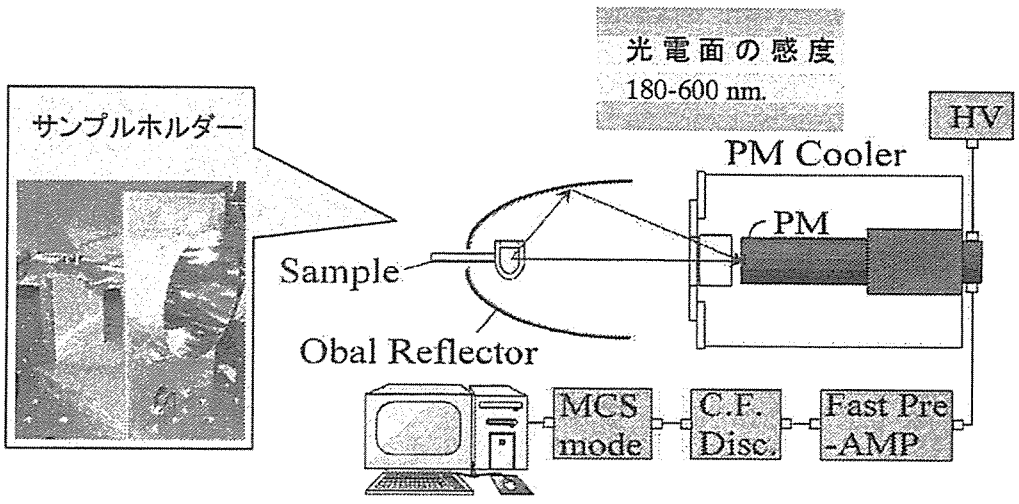


図4. 光子測定装置

また、実際に229m-Thから放出されている光子の波長が、検出領域外である可能性も考えられるため、波長領域の異なる検出器を用いた光子測定実験も準備している。まずは、現在得られている3.5±1.0eVという励起エネルギーの最高値である4.5eVを想定した場合、約100nmの光に相当するということから、100nmから300nmの光に対して高い検出効率を持つ光電子増倍管を購入し、図5に示すような真空チャンバーなどの測定系の作成を行っている。

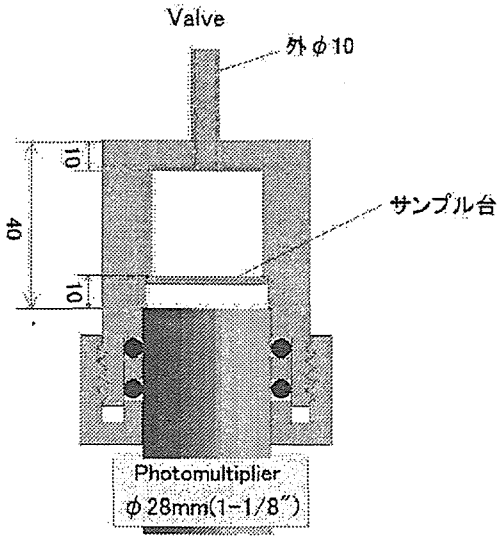


図5. 高エネルギー光子測定用チャンバー

波長弁別光子計数装置の開発

現在のところ、主だった減衰成分は観測されておらず、波長別の時間依存性を知ることが求められている。また、もとより電子架橋過程等の崩壊機構を議論するためには、分光し、波長別に放出光子数及び、その時間依存性を議論することが必須であるため、現在、分光器を導入した高効率光子測定の導入を進めている。この新たな実験系の構想及び装置について図6に示す。まず、これまで一点（第二焦点）に集光し、光電面に入射させていたが、分光器を導入するには、検出器に入射させる前に一度レンズを用いて集めた光を平衡光線にする必要がある。このために、現在凹型レンズを用いることを考えているが、広い波長範囲の光の全てを平行にすることは困難であり、光ファイバーを導入する可能性も考慮に入れている。光ファイバーを用いた場合、楕円体リフレクターにより集光された点に入射口の大きい（20mm程度）光ファーバーも設置し、そのまま分光器の入射スリットまで運ぶ。一度平衡光線にしたものを分光器に通すと、分光した光は波長に依存して分散されているため、波長情報が光の進行方向に対して垂直な横方向の位置情報で表すことができている。ここで、横方向の位置検出型の光検出器を設置すれば位置別、つまりは波長別に独立した光測定を行うことができる。この光検出器として浜松ホトニクスの16チャンネルリニアアノード光電子増倍管を選定し、本研究費で購入した。これは、縦長の短冊形の光電面が16個横に並んでおり、それぞれの光電面に入射した光子を独立に測定できるものである。

試料からの放出光が非常に弱いと考えられるため、この新たな光測定にも、これまでと同様に非常にバックグラウンドの低いフォトンカウンティングが必要不可欠である。現在の最も大きな問題点は、このマルチアノード光電子増倍管を用いてフォトンカウンティングができるかとう点にある。われわれは、そのための工夫として、光電面をペルチエ素子を用いて冷却することによる光電面からの熱雑音の低減と、16チャンネルすべてのアウトプットシグナルを独立の回路を組んでスケーラーによりカウンティングすることを予定している。

これらの工夫をしても、目標とする測定が達成できない場合、分光後、検出器の前にイメージイ

ンテンシファイアを入れることにより微弱な光を増幅されることを考えている。イメージインテンシファイアとは、光電面とマルチチャンネルプレート(MCP)と蛍光面が一体となったもので、光電面にて光を光電子に変換し、そのまま光電子を MCP によって増倍し、最後にもう一度蛍光面によって電子を光に変換するといったものであり、入射した光子が増倍されて蛍光面から出てくる、といった実験器具である。

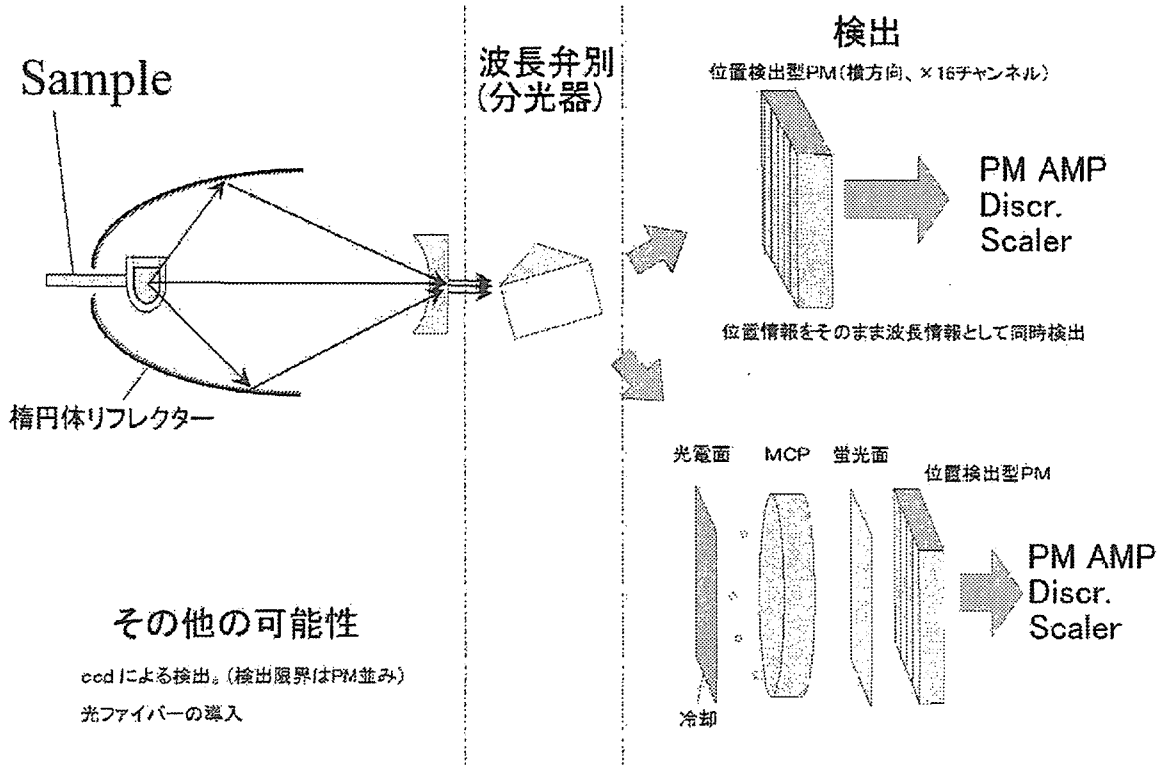


図 6. 分光器を導入した光子測定系

2．4．229m-Th の検出法 2（α線測定）

光子測定は、電子架橋過程等の 229m-Th について最も興味深いとされる崩壊機構の解明には必要不可欠であるが、これまでの実験例が示すとおり、検出された光が核現象によるものであると証明することが、非常に困難である。また、核反応等の新たな方法によって 229m-Th が効率よく生成できたとしても、多くの場合トリウムの同位体を多く含むため、測定試料の放射能が強くなり、光子測定を行うことはますます困難となる。

われわれは、相補的な 229m-Th の崩壊現象の観測方法として、明確な核現象であるα崩壊に伴うα線測定を行っている。229-Th という核種は、β崩壊安定核であり、基底状態は、7345 年の半減期を持つα崩壊核種である。229m-Th に対して予測される崩壊経路のなかでもα崩壊は、核異性体遷移や電子架橋過程に比べて非常に遅い経路であると考えられている。図 7 に 229-Th、229m-Th の準位とそれがα崩壊した際の娘核種である 225-Ra の励起準位を示した。229-Th は、そのα崩壊おいて、スピンと回転準位が等しい 225-Ra の準位に遷移しやすい。229m-Th のα崩壊についても同様の傾向がみられると仮定すると、229-Th よりも高いエネルギーのα線（5036keV、4930keV、、）が放出されると予測できる。このα線エネルギーを、229-Th を含むα崩壊系列核種の系統性に当てはめると、5036keV が主なα崩壊経路(分岐比:約 50%)とした場合、その部分半減期が約 600 年、4930keV

が主であると仮定した場合、部分半減期が約 3000 年と予測される。この値より、229m-Th の生成量がナノモルオーダー程度と比較的多く、核異性体遷移などの早い崩壊経路の半減期が極端に短くなければ、十分に測定が可能であると見積もることができる。

実際のα線測定は、一般的な方法で行っており、シリコンの半導体検出器を用いて、真空中で測定している。測定試料は、水酸化物やフッ化物としてサマリウム原子と共沈させた沈殿線源としているが、ポリカーボネイトの表面捕集型フィルターを用いることにより、20 数 keV という非常に高い分解能での測定を実現している[17]。

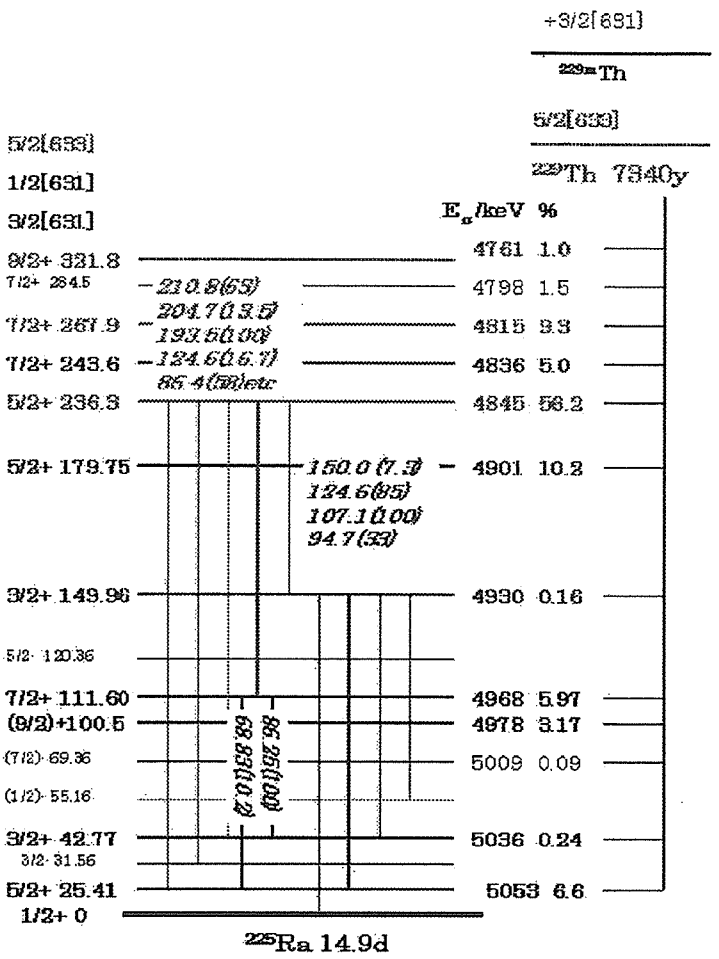


図 7. 225-Ra の核準位図

3．229m-Th 検出実験および結果

3．1．233-U のα崩壊法

233-U は、α崩壊核種であり、229-Th に遷移する。この際に、約 1-2%が励起準位（229m-Th）を経由し、放射平衡中に常に 229m-Th を含むという結果になる。先にも述べたとおりに、これまでに 233-U 試料をそのまま光子測定するという試みが多くなされ、また、試料自体の放射能や蛍光の影響などにより成功には至っていない。本研究でも、233-U を用いた実験を行ってきた。われわれは、これまでの問題点を解決するために、化学分離を用いることにより 229-Th を 233-U や他の娘核種から分離するといった工夫を行った。

実験概要

化学分離には陰イオン交換法を用いるが、229m-Th の半減期は実験的に決定されておらず、理論計算も崩壊経路によって幅広くみ積もられていることから、仮に半減期が短くてもできるだけ測定が可能であるように、図 8 に示すような送液ポンプとガス圧を利用した迅速なイオン交換装置を開発した。この装置により、数分での化学分離及び測定試料作成が可能となり、229m-Th の半減期が分単位の場合にまで対応して検出できるようになった。

測定に関しては、光子測定の項で述べた測定系を使用することにより、高効率の光測定と、一光子検出に近い測定を行ってきた。使用した光電子増倍管の検出波長は、180nm−550nm と期待される光の波長 350nm を幅広くカバーしている。

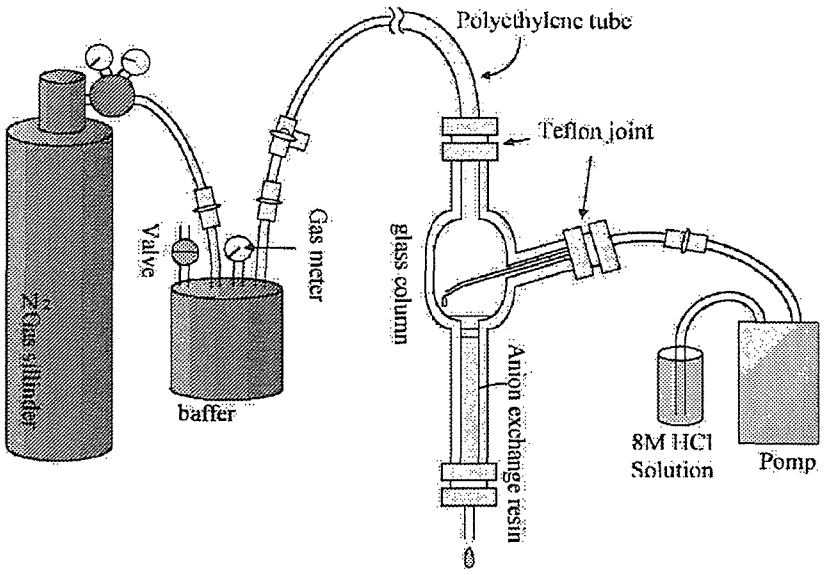


図 8.　迅速イオン交換装置

また、229m-Th 以外の光子起源と考えられる原因を検証するため次のような実験を行った。まず、蛍光やα線による影響を検証するために 229g-Th 試料測定した。また、229m-Th と 229m-Th のない試料との比較という意味でのもっとも厳密なバックグラウンド測定として、溶離ピーク外の溶離液の測定を行った。

結果

229m-Th 溶液試料、蒸発乾固試料の双方からバックグラウンドに対して有意な光子放出を観測したが、減衰は観測されなかった。結果の一例を図 9 に示した。229m-Th 起源の光子が検出されているが、妨害光子によってその減衰がみえていない可能性もあり、光子検出の項で述べたように、短波長側をカバーする PM による測定系や分光器を導入した新たな光子検出系の構築を行っている。

その他の光子放出成分を確認する実験結果として、溶離ピーク外の溶離液試料から少ないカウントレイトの成分が観察されたが、不純物からの放射線による影響が見えている可能性を考え、イオン交換分離の改良を考えている。

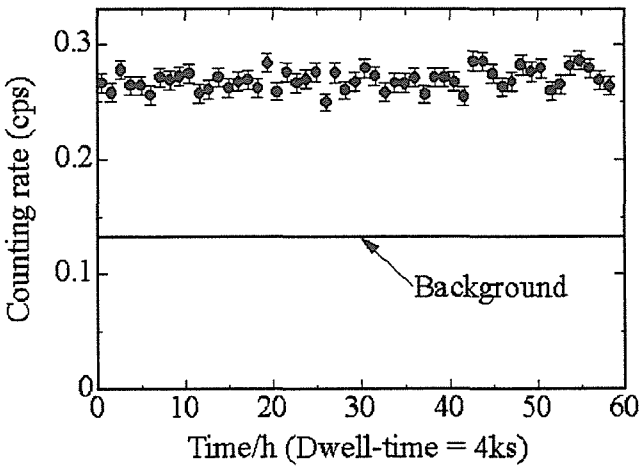


図 9.　233-U 試料から分離した 229mTh 測定試料の光子測定結果

3．2．228-Ra(n,γ)229-Ra 核反応法

これまでに229m-Thを核反応を用いて生成、実験したという報告はなされていない。われわれは、いくつかの核反応を利用した229m-Thの直接生成や、理論的には229m-Thに遷移すると予測される親核種の生成、実験を試みてきた。まず、その中でも228-Ra(n,γ)229-Raという核反応を用いた実験について述べる。生成する229-Raは、半減期が4分と短いため、すぐにβ^-壊変して229-Acになる。さらに、229-Acは、半減期62分でβ^-壊変して229-Thになる。229-Acが壊変してしまう前に、照射した試料から229-Acを迅速に分離精製し、α線測定を行えば、229m-Thの半減期が極端に短い場合でも検出が可能である。また、229m-Thの半減期が、ある程度長ければ（$T_{1/2}$＝数時間）、一定時間（約3時間程度）229-Acの崩壊を待ち、229-Thを成長させ、その後陰イオン交換法により229-Thを精製し、測定すると、半減期が議論できる。また、このときの試料には、ターゲット起源の228-Thが含まれるが、その他のトリウムの同位体は無く、比較的229-Thの同位体純度が高いため光子測定試料にも適している可能性がある。

実験概要

照射試料である228Raは、232-Th系列の中に228-Raが存在しているので、300gの232-Thから分離精製した。娘核種が成長してくるため、照射の1週間前と3日前に0.1M TTA- 0.01M DB18C6を用いた溶媒抽出により228-Raを精製した。中性子照射は、原子炉にて行った。照射試料溶液をできるだけ少量に蒸発させ、石英ボート上に移して完全に乾固させた。それを石英管(内径6mm)に移し、真空封入し、圧気輸送管につめて中性子を照射した。照射時間は、60分間であった(熱中性子束：2.8×10^{13} n/cm^2/sec)。

照射後は、できるだけ迅速に2M塩酸に溶解した。生成したと考えられる229-Raは、この間にほとんど全て229-Acに崩壊する。その後、陽イオン交換法にてPb、Biなどの娘核種、ターゲットであるRa、そして目的核種である229-Acを含むAcの3つのフラクションに分離した。ここで、Acフラクションを一度γ線測定し、229-Acが生成されている事を確認し、溶液を2つに分けた。一方は、50μgのサマリウムを加え、塩基性水酸化物沈殿として共沈させ、表面捕集型のマイクロフィルター上に吸引ろ過、次いで真空乾燥してα線測定線源とした。もう一方は、^{229}Thの成長をAcの単離から3時間たつ時間まで待ち、その後、陰イオン交換法によりThを単離精製し、同様にα測定試料とした。また、10%ほどを分取して光子測定試料とした。

結果

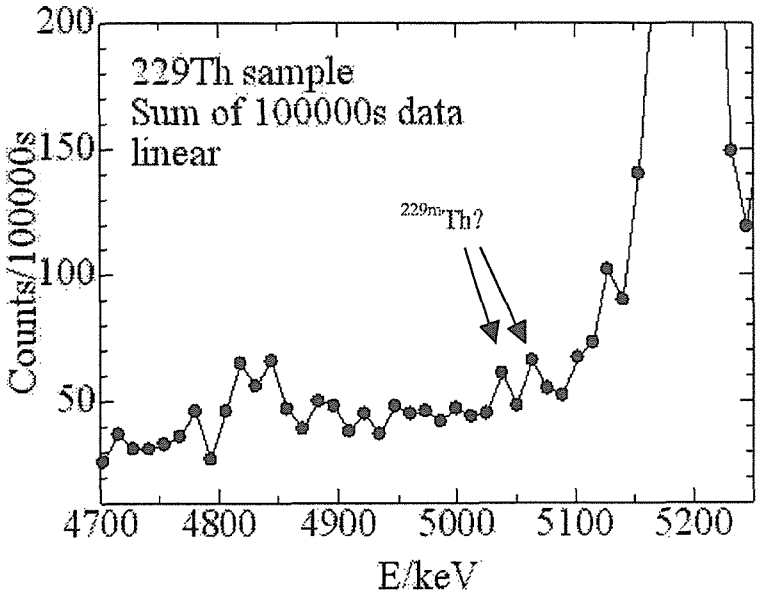


図10. 229-Th試料のα線測定結果

α線測定に関して、非常に高分解能（約26-30keV）のα線スペクトルが得られ、ターゲット起源である228-Acからの228-Thの成長が時間経過と共に観察された。これにより、Acの分離精製に成功したことが確認できた。
229m-Thに対して期待できる領域におけるα線スペクトルを図10に示す。229m-Thに関する関心領域にピークらしきものが見られた。統計量はこの実験方法では、他の実験法ほどは期待できないので、現在の課題としては、再現性の確認と228-Thに起因するバックグラウンドを減らす方法を検討している。
光子測定は、バックグラウンドに対して有意な成分が観測されたが、減衰は見られず、233-Uでの実験結果と同様の状態である。分光器を導入した光子測定系の開発を急いでいる。

３．３．制動放射線照射法

核反応を用いた229m-Th製造の試みとして、制動放射線を利用して230-Th(γ,n)229-Thという反応による直接生成と、232-Th(γ,p2n)229-Ac という反応による親核種の生成を行い、α線測定を試みた。

実験概要

230-Thをターゲットとして用いた実験では、直接229m-Thを生成するため、化学分離はThを核反応副生成物や核分裂生成物などから精製することを目的とし、ターゲットである230-Th自体や多量にできる同位体は除くことはできず、光子測定を行うことはできない。化学分離の手法は、硝酸系における陰イオン交換のみであるが、核分裂生成物をできるだけ除くために、トリウムの収率はある程度犠牲にして行った。精製した Th の溶液は、サマリウムとフッ酸を加え、フッ化物としてサマリウムと共沈させた。

232-Th(γ,p2n)229-Ac 反応を利用した実験では、断面積は小さいことが予想されるが、ターゲットである232-Thが多量に手に入るという利点がある。実際の実験では、232-Thを約1.0g使用して行った。照射後の化学分離は、多量の樹脂を用いた陰イオン交換法により、ターゲットなどの Th を除き、また、それでも残っているミクロ量の Th は、さらに溶媒抽出、陽イオン交換によって完全に除いた。また、溶媒抽出と陽イオン交換では、副反応性生物や核分裂生成物もほとんど除かれ、Acフラクションが得られる。しかしながら、Acと性質が良く似ているLaやCeなどのランタノイドの一部は、分離されずに含まれる。そのため、一度行った光測定実験では、強い La の放射能が妨害となることがわかっただけであった。α測定試料は、これまでと同様サマリウムと共沈させた沈殿線源である。この実験でも228-Raを使用した実験と同様にAcを分離するため、Acをそのまま測定試料とする方法と、その崩壊を待ち成長したThを分離して測定する方法の両方を行った。

結果

230-Thを用いた実験に関しては、229m-Thのα線エネルギーとしての関心領域にα線のピークが観測されたが、ターゲットに含まれる不純物である 232-Th から生成物である 231-Th が崩壊した231-Paのα線ピークであり、229m-Thによるイベントがあったとしても区別することができないことが判明した。

232-Th をターゲットとした実験に関しては、非常に高分解能のα線ピークの観測に成功し、229-Ac 測定試料について、229m-Thに対する関心領域に、図11に示すようなα線ピークが観測された。これは、360000秒分の測定データの積算であり、このことからフッ化物である229m-Thの半減期を支配している崩壊成分（トリウム原子が絶縁体に近い状態にあることから、主に核異性体遷移と考えられる。）の半減期が予測していた範囲の中でもかなり長い可能性が考えられる。

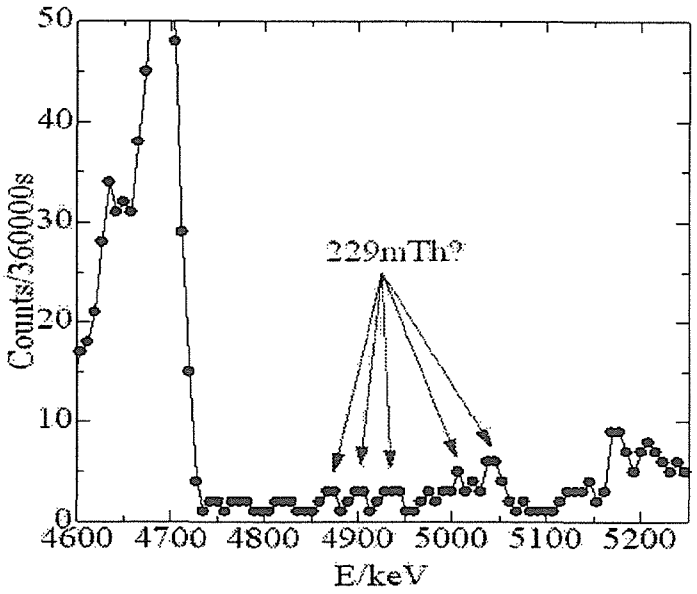


図 11. 229-Ac 試料の α 線測定結果

3．4．232-Th(p,p3n)229-Th 核反応法

232-Th ターゲットにプロトンを照射し、232-Th(p,p3n)229-Th 反応により 229-Th を直接生成するといった実験手法である。この実験においても、229-Th を直接生成するため、化学分離では Th の同位体を分けることはできず、光子測定には適さない。しかし、計算コードにて算出した断面積の値は、比較的高く、ターゲットも比較的豊富に用いることができるため、予想生成量は多く、α線が観測される期待はその他の方法と比べて大きい。

実験概要

AVF サイクロトロンを利用して 232-Th(20μg)にプロトンを照射した。照射時間は 7 時間、ビームエネルギーは 36MeV、カレントは約 1μA であった。ビームエネルギーは、計算コードの結果を参考にし、229m-Th の断面積が下がり始めるほど低エネルギーになる寸前で、できるだけ 228-Th の断面積を低くできるように考えて設定した。

照射後、試料は、化学分離によって Th を精製した。ターゲットを塩酸に溶解後、塩酸系の陰イオン交換によって主に Pa などを分離除去し、続いて硝酸系の陰イオン交換によって Th を主に核分裂生成物やバッキングのアルミニウムなどから分離して、精製した。試料は 3 つに分けたが、一つは沈殿線源作成に失敗してしまったため、残りの 2 つを一つはフッ化物として、他方を水酸化物としてサマリウムと共沈させた。

測定に関しては、その他の実験と同様の方法にてα線測定を行った。

結果

水酸化物沈殿線源に関しては、分解能が悪かった(約 34keV)。この原因は、アルミニウムを除くための溶離液を多量に流したにもかかわらず残っており、Th のフラクションに含まれてしまったためと考えられる。

フッ化物沈殿線源に関しては、十分な分解能が得られた(約 27keV)。照射後すぐの短い時間変化に対しては、特に目立つ傾向は見られなかったが、360000 秒の積算すると、図 12 に示すように 229m-Th に対して期待される領域にピークが観測された。現在、この実験結果の再現性の検証を考えている。また、228-Th の生成量が予測していた量よりも多く、妨害となったため、ビームエネルギーを少し下げて実験を行う予定である。

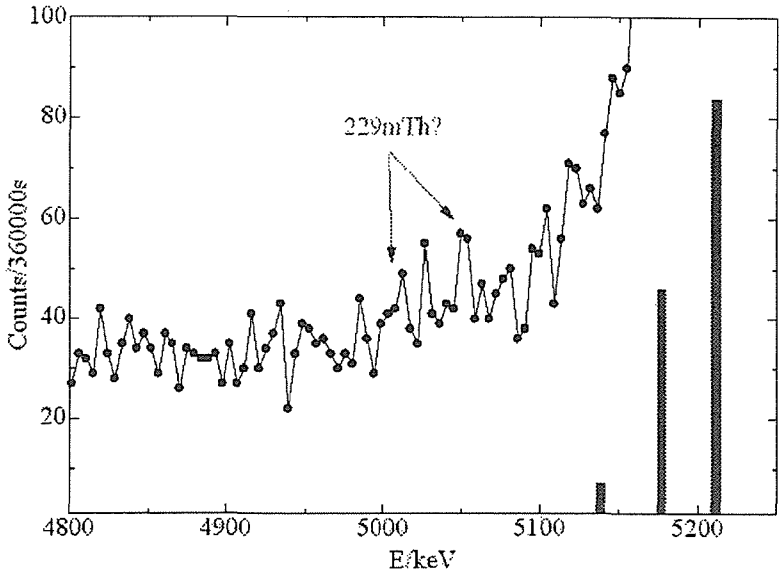


図 12.　229-Th 試料の α 線測定結果

4．総合的な考察と今後の展望

α線測定は、確実な核現象であり、観測されるα線のエネルギーとその分岐比によって、おおよその部分半減期が導出でき、実際に観測される半減期を測定できれば、229m-Th の主な崩壊（核異性体遷移、電子架橋機構）の半減期を求めることができる。また、沈殿の化学系を変えることにより、観測される半減期の変化を観測することも可能である。これは、詳細ではないが、化学形、つまり外殻軌道電子の状態に対する崩壊機構の変化の研究となる。

現在のところ、5050keV から 5000keV 付近が非常に可能性が高いと考えており、それぞれの実験法における結果がそれぞれ矛盾しないこと、そして、同一実験法における再現性の確認を試みている。異なった実験法における結果が一致すれば、229m-Th の核現象をとらえている可能性が非常に高くなる。また、おおよその半減期を導出できれば、このα線エネルギー領域に早い成分のα線崩壊核種は、229m-Th 以外には考えられないことから、229m-Th による現象であると証明できる。

光子測定に関しては、現段階では特になにも議論することができず、実験方法の困難さが強調されるだけに終わっているが、本研究では、励起エネルギーが 3.5eV 付近であるということには、信憑性があると考え、今後、様々な実験法、実験装置を用いてこのエネルギー領域の光子測定を進める。また、本文で述べたように１光子カウンティング可能な分光器を開発を本研究費の補助の元で進めている。核異性体遷移にて放出される光子と電子架橋過程を経由して放出される光子は、それぞれエネルギーが異なることから、崩壊機構を検証するためには、光子のエネルギーを測定することは必要不可欠である。崩壊機構によって崩壊率、つまり、半減期が異なるので、検出されたエネルギー（波長）に対して減衰する成分の半減期は異なるはずである。今後、新しい測定系によりそれぞれの崩壊機構の崩壊率がわかる可能性がある。さらに、それぞれの崩壊機構によると考えられる放出光子の放出率の比から、その化学形に対するそれぞれの崩壊機構の占める割合が求められ、様々な化学形（電子配置）に対する崩壊機構の比の変化が観測、議論できる。

本研究はまだまだ初期の段階であるが、その目的が達成された暁には、電子架橋過程という新しい原子系と核系の相互作用による現象が原子核の壊変モードに加わることになる。また、化学系による半減期コントロールの可能性も出てくるため、大きな波及効果も期待できる。

5．研究成果発表

1) T. Mitsugashira, M. Hara, T. Ohtsuki, H. Yuki, K. Takamiya, Y. Kasamatsu A. Shinohara, H. Kikunaga, and T. Nakanishi
"Alpha-Decay from the 3.5eV Isomer of ^{229}Th"
Journal of radioanalytical and nuclear chemistry (2003) in press.

2) 笠松良崇、木村博和、高宮幸一、二宮和彦、八津川誠、柴田誠一、山名元、大久保嘉高、三頭聰明、篠原厚
「^{228}Ra を用いた ^{229m}Th の生成とその崩壊特性の研究」
第 46 回放射化学討論会、札幌市、2002 年 9 月 23 日－25 日.

3) 笠松良崇、高宮幸一、三頭聰明、二宮和彦、八津川誠、山名元、大久保嘉高、柴田誠一、川瀬洋一、篠原厚
「超低エネルギー励起核 ^{229m}Th の崩壊特性に関する研究」
第 37 回原子炉実験所学術講演会、大阪府泉南郡、2003 年 1 月 29 日－30 日.

6．参考文献

[1] M. Morita, Prog. Theor. Phys., **49** (1973) 1574.
[2] 斎藤　直，篠原　厚，馬場　宏，応用物理，**54** (1985) 898.
[3] D. Kekez, A. Ljubici and B. A. Logan, Phys. Rev. Lett.**55** (1985) 1366.
[4] R. G. Helmer and C. W. Reich, Phys. Rev. C**49** (1994) 1845.
[5] V. F. Strizhov and E. V. Tkalya, Sov. Phys. JETP**72** (1991) 387.
[6] E. V. Tkalya, et al., Sov. J. Nucl. Phys.**55** (1992) 1611.
[7] A. M. Dykhne, N. V. Eremin and E. V. Tkalya, JETP Lett. **64** (1996) 345.
[8] E. V. Tkalya, et al., Phys. Scr.**53** (1996) 296.
[9] A. M. Dykhne and E. V. Tkalya, JETP Lett.**67** (1998) 251.
[10] E. V. Tkalya, A. N. Zherikhin and V. I. Zhudov, Phys. Rev. **61** (2000) 064308.
[11] G. M. Irwin and K. H. Kim, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 990.
[12] D. S. Richardson, et al., Phys. Rev. Lett.**80** (1998) 3206.
[13] R. W. Shaw, J. P. Young, S. P. Cooper and O. F. Webb, Phys. Rev. Lett.**82** (1999) 1109.
[14] K. Gulda, et al., Nucl. Phys. A**703** (2002) 45.
[15] D. G. Burke, P. E. Garrett, Tao Qu and R. A. Naumann, Phys. Rev. C**42** (1990) R499.
[16] J. P. Young, R. W. Shaw and O. F. Webb, Inorg. Chem.**38** (1999) 5192.
[17] Mitsugashira, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem.**239**(2) (1999) 345.

JP0450315

29. 自動周波数掃引NMRスペクトロメーターの開発

日本原子力研究所先端基礎研究センター
加藤治一、酒井宏典、徳永陽、神戸振作、R.E. Walstedt

1. 序論

核磁気共鳴（NMR）という測定手段は固体電子物性を研究するにあたって広く用いられており、微視的な観点から磁性の静的・動的性質を明らかにする手段として特に有効である。また、磁性ばかりでなく、電子構造に依存する相互作用（電気四極子相互作用）も同時にみることができるという特長を兼ね備えた有用な手段である。

一般的に固体物性研究用として用いられているパルスNMR装置のブロックダイアグラムを図 1 に示す。標準信号発生器（①）で生成した任意の周波数の電磁波を、デジタルパルス発生器（②）の指令に従ってRFパルスの形にし、高周波パルス増幅器（③）を用いて強度を増幅した後、NMRプローブ（④）に入力する。NMRにおいては、試料中の対象となる核の共鳴条件$\omega_0=\gamma H_0$（γは核磁気回転比で核種によって決まる定数）が満たされる時にのみRFパルスの吸収が起こる。得られた信号をNMR信号受信機（⑤）にて受信し、信号積算・平均化を行ったのちパーソナルコンピューター（PC、⑥）等で最終的なデータを得る。

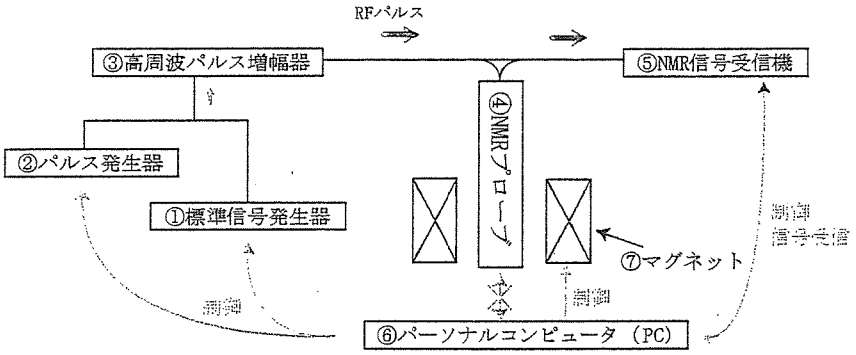


図 1　NMR測定ブロックダイアグラム

このような装置を用いて最初におこなうのは共鳴条件を探りスペクトルを測定することであるが、これには二つの手法がある。（1）磁場掃引：測定周波数ω_mを固定しておき、外部磁場H_{ext}を連続的に変化させる。H_{ext}を掃引させるのはマグネット（図 1 の⑦）に流れる電流を変化させることによって達成される。なお、NMR共鳴は$H_{ext}=\omega_m/\gamma$（超微細磁場H_{int}があるときは$\omega_m/\gamma - H_{int}$）の時に観測される。（2）周波数掃引：$H_{ext}$を固定しておき（零磁場も含む）$\omega_m$を掃引する。$\omega_m$が$\gamma(H_{ext}+H_{int})$に一致する時にNMR共鳴が観測される。（図 2）ここでω_mは標準信号発生器（①）で生成する高周波の周波数に従うため、PC上から容易に制御が可能である。

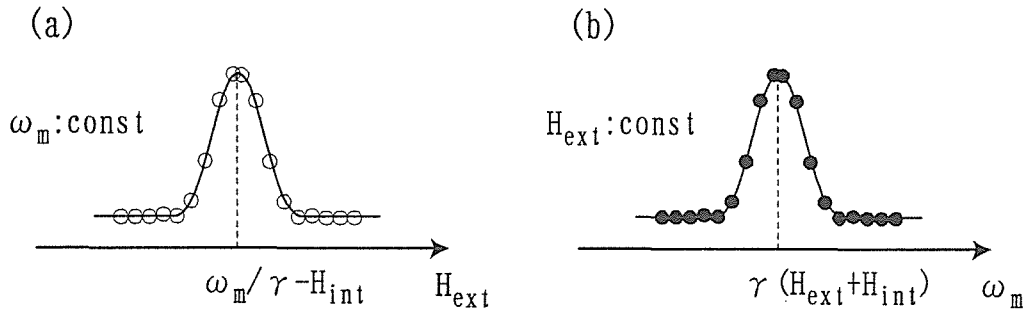


図2　磁場掃引スペクトル(a)と周波数掃引スペクトル(b)

さて、NMR 測定にあたって試料部に効果的に RF パルスを与える為には、NMR プローブが共鳴回路をなしており、その共鳴周波数ω_cがω_mに一致している必要がある。NMR プローブとして、ω_mのレンジ・測定温度・必要とされる感度等により様々なものが考案されているが、もっとも簡単なプローブ（図 3）を例にとり話を進めていこう。ここで C は可変コンデンサーの容量である。L はコイルのインダクタンスである。理想的にはこのような共鳴回路のω_cは

$$\omega_c = \frac{1}{\sqrt{LC}} \qquad (1)$$

で表される。　このプローブは、L を固定して C を適当な値に調整することにより、$\omega_c = \omega_m$が満たされるよう設計されている。

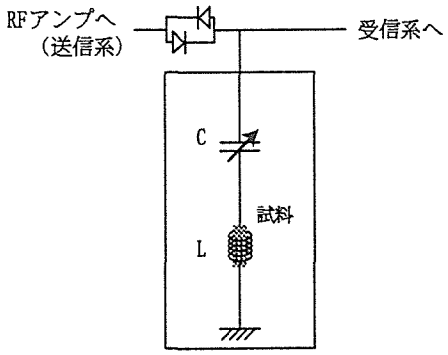


図3　従来の典型的な NMR プローブ

磁場掃引法（図 2a）においては、ω_mは一定である。ω_cはH_{ext}にあまり強く影響しないので、初めに一端$\omega_c = \omega_m$になるように C を調整してしまえば、スペクトル測定はただマグネットの電流を変化させるだけで達成される。一方、周波数掃引法（図 2b）はω_mを順次変化させて測定していく方法であるため、ω_m一点ごとに C を調整していく必要がある。しかしながら、報告者の知るかぎり、従来までの装置ではすべて C の調整は手動で行って

きた。このため、周波数を変えるたびに実験者が一定時間かけて$\omega_c = \omega_m$になるようCの調整をして、その後初めて一つのω_mに対して信号強度が得られるといった非常に煩雑な手順が要求されていた。従って、十数MHz程度の狭い範囲の周波数範囲のスペクトルを取るのでさえ、長時間（数日あるいは数週間）にわたって研究者が手動でこの作業を続けなければならなかった。たとえば、図4はUSb_2中の^{235}U核スペクトルを一定磁場でとったものであるが、これを測定するだけでまる一週間近くかかっている。

本研究の目的は、周波数掃引につきものであった欠点を改良し、自動的にスペクトルを得られるような装置を新規に開発することにある。もしこのような測定システムが実用化されれば、研究者の労力が著しく軽減されるばかりではなく、従来まではとうてい無理であった広い周波数範囲にいたるまでスペクトルを得られるようになるため、特に零磁場中において得られる情報が今までに比して格段に増加すると期待される。

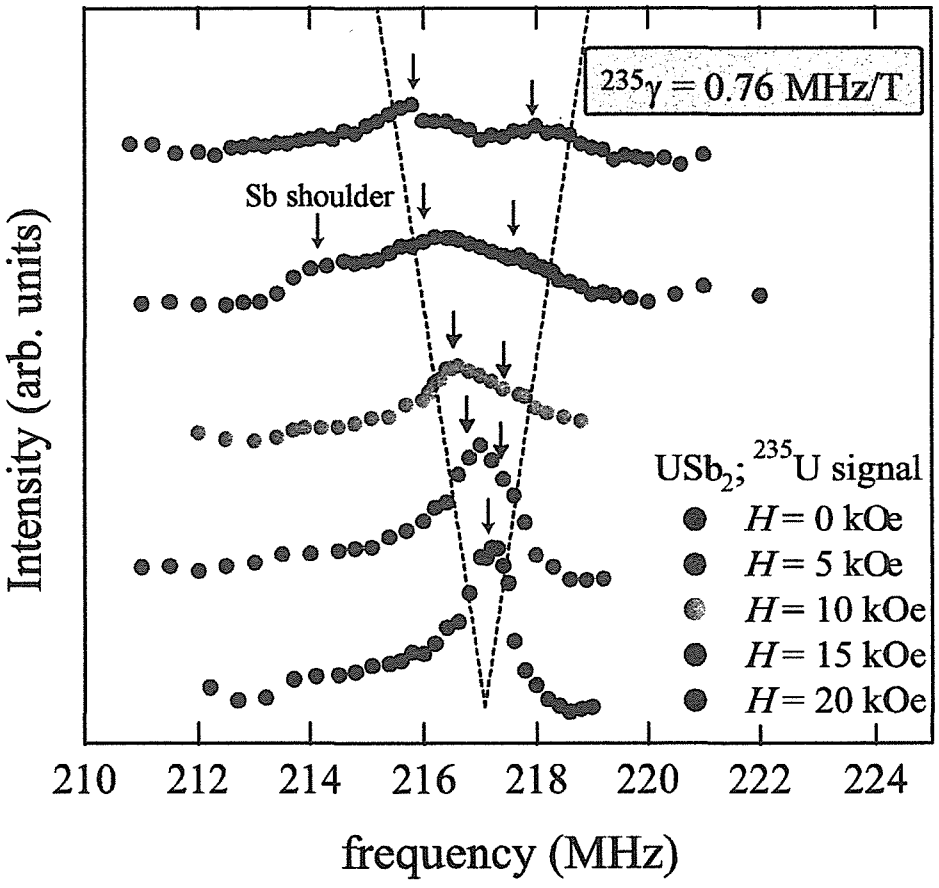


図4　USb_2中の^{235}U核の周波数掃引スペクトル

2. 予想される効果；報告者の研究内容と絡めて

報告者は現在、原研先端研ウラン NMR 研究グループに所属しておりウランを初めとする 5f 電子系化合物の物性探索を NMR によって行っている。ウラン化合物は、5f 電子の電荷・スピン・軌道の自由度が複雑に絡まり合って異方的超伝導、非フェルミ流体的振る舞い、四極子秩序など様々に興味ある物性を示す。重い電子状態など興味ある現象を特徴づける有効エネルギースケールが小さいため、5f 電子は外場の影響を受けやすい。このような、多少の磁場で系の電子状態が全く変化してしまうような系を NMR で研究するにあたって、磁場掃引法で共鳴を観測しても解析が複雑になりがちである。また、四極子秩序を示すような系を研究する場合など、電気的な相互作用のみ取り出して観測しようとするためには零磁場中の測定が望ましい。このように、周波数掃引によって NMR 測定をしなければならない場合が数多く存在する。しかしながら、既に述べたように従来までの装置では周波数掃引スペクトルをとることは非常な根気を要する作業と時間が必要である。特に現在報告者は、5f 電子磁性を直接見ることを目標に、原研ならではの ^{235}U 核を使った U-NMR を目指しているが、^{235}U 核の NMR 信号は、系の電子状態によって数 MHz 程度から時には数 GHz までおよんで存在することが通常であり、どこにあるかわからない共鳴信号を探すためにそのような広い範囲にわたって周波数スペクトルを測定することは、原理的には不可能でないにしろ非常に効率が悪く、実際的には出来ないに等しかった。このため、NMR 測定を通じてウラン化合物の電子物性を調べることは、原理的というよりもむしろ実験テクニック上の問題から著しく制限されていた。本測定システム完成の暁には、U-NMR を通じて 5f 電子磁性を直接捉えることが可能になるであろう。

3. 実験計画

3.1 概略

自動周波数掃引にあたって重要になるのは、①C の調整を PC で行えるようにすることと、その調整過程において②$\omega_c = \omega_m$ を判定することである。本研究では、既存の NMR プローブにステッピングモーターおよびネットワークアナライザを付加することにより、自動周波数掃引を可能にしようと努めた。ステッピングモーターは、専用のコントローラーによって、非常に微細な精度で軸の回転角度を調整することができる。NMR プローブにおいては、可変コンデンサーはプローブ上部まで延びた回転軸と連結されており、この軸を回転させることによって C を変化させることができる。よってステッピングモーターを通じて C の調整をコンピューター制御するのは難しい事ではない。(→①の問題の解決) ネ

ットワークアナライザは既に市販されている装置で、電子回路の多様な情報を一瞬にして解析することができる。これを用いてω_cを解析する。(→②の問題の解決)

3.2 装置

上記のような考えに基づき、測定装置を図5のように組み上げた。ネットワークアナライザーに直接高出力RFパルスを入力してしまうと装置が壊れるおそれがあるため、RFラインとネットワークアナライザは方向性結合器により weak couple させる。研究計画の初段階として、図3のようなもっとも簡単なNMRプローブを用いた。ここで可変コンデンサーとして羽型バリコンを使用した。テスト試料としてCuOを用いた。

3.3 測定プログラム

従来までの手動による周波数掃引NMRスペクトルの測定プロシージャを図6aに示した。今回の自動周波数掃引の開発にあたり、測定プロシージャを図6bのように変更した。すなわち、ステッピングモーターを用いて可変コンデンサーの回転軸を一定角度回した後、ネットワークアナライザによってω_cを測定し、ω_mをω_cと等しくなるように設定した後に、RFパルスを発生させるように測定プログラムを構成する。後に議論するように、この流れは均一なスペクトルを測定する為には不適格であるものの、研究計画の初手としては間違っていないと信ずる。ともあれ、これらの測定プロシージャにより、自動周波数掃引が可能になると期待される。測定プログラムは thamway 社の NMR 測定プログラムを改良し、Visual basic により作成した。

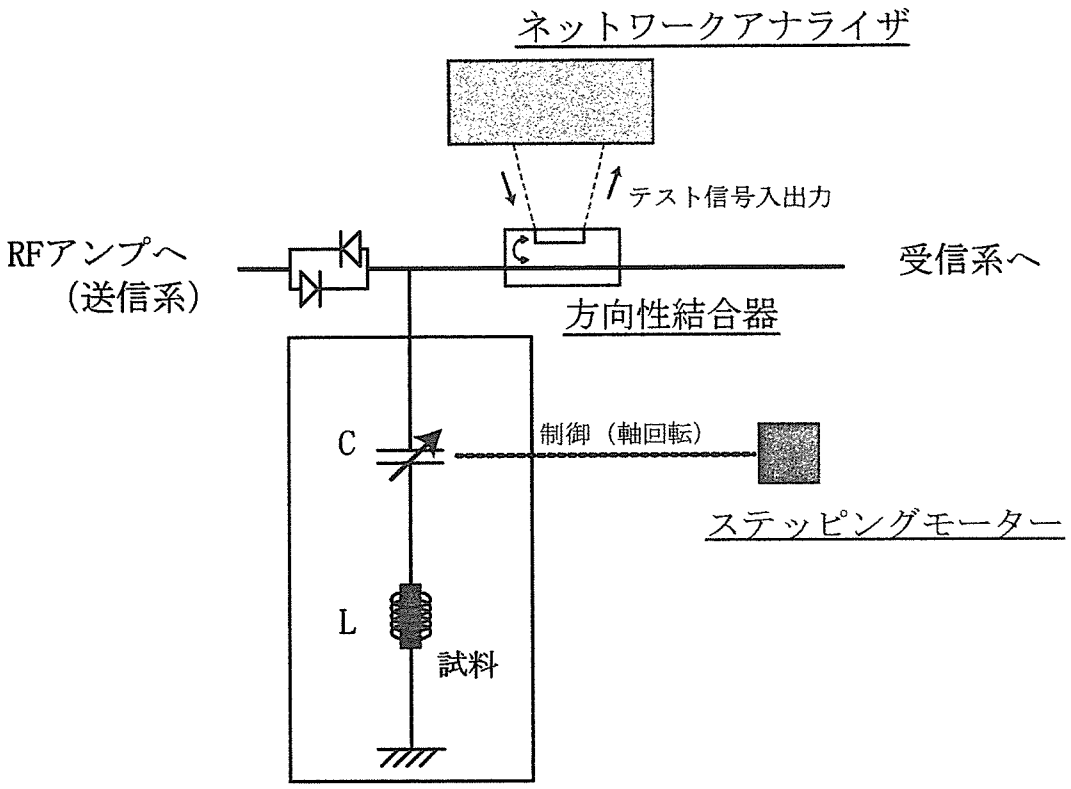


図5　改良されたNMRプローブ

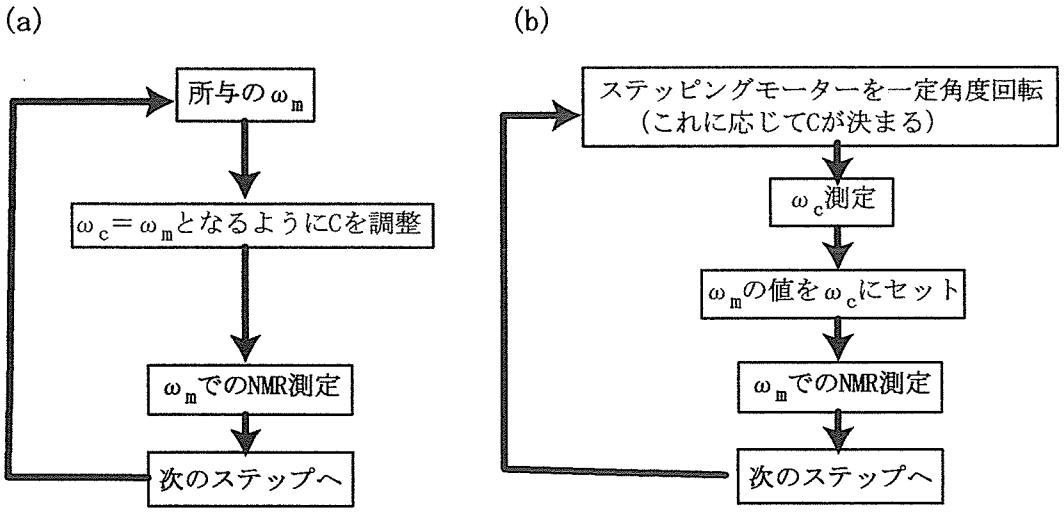


図6　従来までの測定プロシジャ(a)と今回試した測定プロシジャ(b)
のブロックダイアグラム

4. 結果

現在（2003年3月末）のところ、ステッピングモーター・ネットワークアナライザのセットアップを終え、これらの装置が図5のスキームにて動作しうることを確認した。特に、ネットワークアナライザは方向性結合器を通しても十分NMRプローブの共振回路特性を測定しうることを実験的に確認した。また、図6bのプログラムもほぼ完成している。NMR測定本ルーチンはthamway社製のプログラムを基本にして、今回の研究計画にも適用できるよう改良した。また、図6bにおけるステッピングモーター回転ルーチンおよびω_c測定ルーチンを作成した。これによって、測定装置個々はPC上で遠隔操作できるようになっている。現時点では自動周波数掃引によるスペクトル測定には成功していないものの、あとはすべての装置がPCを通じて有機的につながり連動させることで、測定プロシージャを完成させるだけの段階になっている。現在、調整中である。

また、研究の進展を通じて様々な問題点が具体的に浮かび上がってきた。これらの問題を順次解決し、装置を拡張していくことで、自動周波数掃引スペクトロメーターがより使いやすく、実用に近づくものと考える。

- 可変コンデンサーの回転軸とCの関係

  実際にステッピングモーターで一定角度ずつ回転軸をずらしていってω_cを測定してみると、各ステップによってω_cの変化は大きく異なる。今回用いたプローブにおいては低周波領域（ω_c～10MHz程度になる）では回転角を変えてもω_cはあまり変化しなかったのに対し、高周波領域（ω_c～30MHz程度）では少し回転角をかえるだけでおおきくω_cが変化した。図6bのような方法で実際にスペクトルをとるとなると、低周波領域では密にデータがとれるが、高周波領域では疎にしかとれとないことになり、もし共鳴ピークが高周波領域にあった場合見逃してしまうことにもつながりかねない。今後は、周波数領域によって回転角を適度に変化させるようプログラムを改良したほうがいいかもしれない。

- 可変コンデンサーに対するフィードバック（任意のCに向けて）

  Cは可変コンデンサー回転軸の角度によって決まる。NMR測定に際して図6bに示したようなプロシージャでは「回転軸の運動→（Cの変化）→ω_c測定→ω_m決定→NMR測定」といった、もっとも簡単な手法を用いている。この方法だと回転軸の運動に対するルーチンがプログラム上でかなり省力化されている。しかしながら今のままでは、「任意のCに向けて適当なフィードバックをかけながら回転軸の運動をさせ

ることにより、C を設定する」ことができない。この作業は次の観点で重要である。今回使用したNMRプローブは可変コンデンサーを一つ含むのみであるが、より感度のよい測定の為には可変コンデンサーを二つ組み合わせた共鳴回路を組むのが望ましい。ここで二つある可変コンデンサーのうち一つは主にω_cを調整（チューニング）するために、もう一つはインピーダンスを50Ωに整合（マッチング）するために使われる。特にマッチング作業の為には、共鳴回路のインピーダンスをみながらC_Mを相応の値に設定する必要が出てくる。このような測定の際には上記の作業は必須である。

- 装置のセーフティロック

  測定途中でω_mがω_cから極端にずれることにより、RFパルスがNMRプローブに入らず、出力側にそのまま伝わるようなことになれば、NMR受信系は壊れてしまう。RF パルスの入力／出力を常にモニターし、このようなことが起こらないよう、また起こったとしても即時にRFパルスを遮断するような仕組みを作る必要がある。また、RF ラインとネットワークアナライザは方向性結合器を通じてカップルしており、限度を超えた強度のRFパルスがネットワークアナライザにむけて漏れ出る可能性がないとはいえない。図6bのプロシージャにおいてNMR測定中（高出力RFパルス発生中）はRFスイッチ等を用いてネットワークアナライザとRFラインを分離する仕組みを考えた方がよいかもしれない。

- コンデンサーの保護；測定終了のタイミング

  現在コンデンサーとして使っている羽型バリコンは、メカニカルに強く、コンデンサーの回転軸をいくら回してもコンデンサー自体が壊れることはない。自動掃引スペクトロメータの試作段階として、羽型バリコンを使うことは適当であろう。しかしながら、将来いずれかの段階で、このコンデンサーを引き抜き式のコンデンサーや、Voltronicsコンデンサー等に置換したいと考えている。これらのコンデンサーは残留Cが小さいことや、低温でも使い易いことなどから高感度NMR測定に広く使われている。しかしながらこれらのコンデンサーは、メカニカルな可動範囲が決まっており、限度を超えて力を加えるとコンデンサーを破壊してしまうことがままある。このとき、ステッピングモーターがコンデンサーの可動範囲をこえても運動することをさけるために、過剰な負荷がかかりそうなときに、測定プロシジャを止める仕組みが必要である。

5. まとめ

自動周波数掃引 NMR スペクトロメーター装置を企画した。現在のところ、自動掃引には至っていないが、ステッピングモーター・ネットワークアナライザーを従来までの NMR 測定装置に組み込むことにより、完成にむけある程度の目算を得た。本研究は、酒井宏典氏、徳永陽氏、神戸振作氏、R. E. Walstedt 氏（以上原研先端研ウラン NMR グループ研究グループ）との共同研究である。

JP0450316

30. ウランを含む充填型スクッテルダイト化合物の純良単結晶育成

日本原子力研究所先端基礎研究センター[a]
大阪大学大学院理学研究科[b]
松田達磨[a]、芳賀芳範[a]、徳永陽[a]、山本悦嗣[a]、大貫惇睦[a,b]

1 研究目的

1.1 序論

希土類やアクチナイド元素を含む、いわゆるf電子系化合物は、f電子のもつスピン、軌道、電荷の自由度に対して、近藤効果やＲＫＫＹ相互作用、四重極相互作用などの競合が重い電子状態や非フェルミ液体的異常、非ＢＣＳ超伝導、軌道秩序といった多彩な物性の発現を引き起こしていると考えられている。これらの現象の物理的起源を明らかにするためには、同様な現象を示す物質の探索や同じ結晶構造の物質を系統的に研究を進めることが、普遍的な理解を進める上で必要不可欠だと考えられる。このような系統的研究対象として近年注目を集めている化合物に、充填型スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} (R：希土類、ウラン、T：Fe, Ru, Os、X：P, As, Sb) がある。この化合物は、各構成元素を変えることで、超伝導、磁気秩序、重い電子状態、非フェルミ液体的異常、四重極秩序と多彩な物性を示し、f電子系の重要な研究テーマを数多く含む興味深い化合物である。本研究では、この充填型スクッテルダイト化合物の中でウランを含む化合物について、未だ研究報告がなされていないことに注目し、いわば新物質開発として結晶育成を試み基礎物性を明らかにすることを目的としている。

1.2 重点型スクッテルダイト化合物の特徴と興味点

充填型スクッテルダイト化合物の結晶構造は図1 (a) に示すような $CoAs_3$-type (sukutterudite) の構造にある12個のプニクトゲンに囲まれた間隙に希土類やアクチナイド元素が入り込んだ結晶構造をとる (図1 (b))。別の見方をすれば、遷移金属を中心とする8面体の間隙にR元素が入り込んだ形である (図1 (c))。体心立法格子をとり、空間群は $Im\bar{3}$ である。この結晶構造の特徴は、a-軸に対して4回軸ではなく2回軸を持つことである (図1 (d))。

バンド計算によると、希土類のfレベルは、比較的深い位置にあるにもかかわらず、R元素の周囲のプニクトゲンの配位数の多さから、p-fの混成が強いと考えられている。実際、Ce化合物のほとんどがCe4価に近い半導体、半金属、あるいは非フェルミ液体的異常を示す。さらに、注目すべき点は、Pr化合物における近藤効果的異常に伴う重い電子状態の発見、四重極秩序転移、さらに最近、重い電子状態からの超伝導相の発

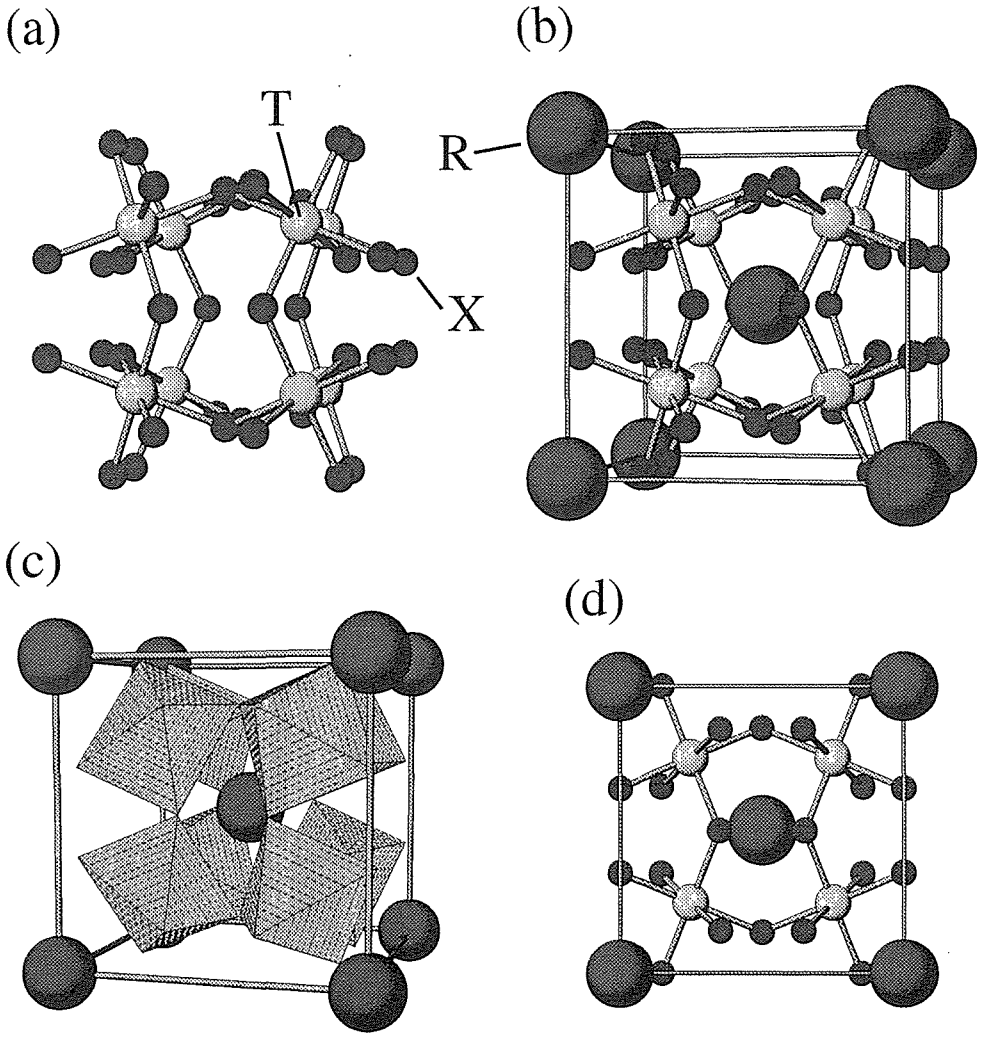


図 1: (a) スクッテルダイト化合物 TX_3 と (b) 充填型スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} の結晶構造。(c)T 元素を中心とする 8 面体の間隙に R 元素が入る。 (d)[100] 方向から見た図。

見と、Pr化合物としては、異例の物性が数多く観測されていることである。このようなf電子状態が深く関わった興味深い物性を示す化合物であるが、U元素を含むスクッテルダイト化合物に期待されるものは、大きく以下の２つがあげられる。１） 充填型スクッテルダイト化合物は、もともと電子-フォノンのカップリングが強いことに起因すると考えられる転移温度の高い超伝導がLa化合物で観測されている。またPr化合物においても超伝導物質が発見されている。さらに、ウランを含むものとして唯一報告されている強磁性半導体のUFe_4P_{12}においてGuertinらによって行われた高圧下の予備的実験の結果、強磁性絶縁体からの金属転移を経て、超伝導の発現の可能性が指摘されているが、1987年以降一切詳細なデータ等報告がなされていない。このことから近年の圧力技術の発展も視野に入れることで、U系の新しい超伝導物質の発見の可能性を秘めている。２） ウランの５ｆ電子は、一般に4f電子に比べ遍歴性が強く、価数は不明なことが多いが、仮にUが４価とした場合、f電子状態は、Pr化合物と同じ状態が期待できる。前述したPr化合物に見られる異常物性には、このf電子の結晶場基底状態の縮重度が、秩序転移や近藤効果的異常にかかわっていると考えられることから、U化合物においても同様な物性が観測される可能性がある。以上のような点において、ウランを含む充填型スクッテルダイト化合物の結晶育成は、f電子系の特異な物性の解明に、新しい知見をもたらす可能性が期待される。

2 研究内容

2.1 試料育成

希土類元素などを含む充填型スクッテルダイト化合物育成には加圧合成による多結晶育成とフラックス法による単結晶育成が行なわれている。我々は、フラックス法を用いた単結晶育成を行なった。フラックス法とは加熱して溶かした溶媒物質（フラックス）に、育成したい化合物の構成元素を一旦溶かし込み、ゆっくりと温度を下げることで過飽和状態を作り出し、結晶を析出、成長させる方法である。特に目的の化合物に含まれる元素をフラックスに用いる方法を自己フラックス法という。フラックス法のメリットを以下にあげる。

- 蒸気圧の高い元素を含む化合物育成に有効

- 格子欠陥等が少なく、融点以下の冷却過程で歪み等の影響の少ない極め純良な単結晶育成が可能
- 母材に含まれる不純物がフラックスに取り込まれるため、母材の純度に影響されにくい
- 母材のしこみ量に影響されにくく育成化合物の組成比に自然にコントロールされる
- 装置は簡便で低コストでできる

一方でこの法は、フラックスそのものの選択や3元系以上になった場合の配合比決定、温度コントロール等実験条件の決定が難しく、経験に頼らざる負えない部分が多い。さらに大きな結晶育成が困難であったり目的の物質以外の結晶等の混入の可能性もある。

充填型スクッテルダイト化合物には、P、As、Sbなど蒸気圧の高い物質が含まれていることからフラックス法にようる育成が有効である。フラックスの選定は、これまでTorikachvili [1]や[2]らによる報告を参考にし、X=Pについては錫フラックスをX=SbについてはSbの自己フラックスによって試みた。

3 研究結果

3.1 試料育成

UT_4P_{12}及びUT_4Sb_{12}について、それぞ錫フラックス、Sb-自己フラックス法により単結晶育成を行なった。母材の純度、仕込み量等を表1にまとめた。金属ウランの表面は酸化しているため硝酸を用いてエッチングした。母材とフラックスの元素を表1に示したような比でタンマン管に入れ、さらに石英管に真空度～10^{-6}Torrまで排気して封入した(図 2)。封入した石英管を電気炉に入れて図3のような温度コントロールを行なった。電気炉による育成を終えた後、中身を錫フラックス法の場合は塩酸に、Sb-自己フラックス法の場合は王水に2～3日浸してフラックスの除去を行ない単結晶試料の有無を確認した。その結果、図 4 に示すように、UFe_4P_{12}の単結晶育成に成功した。ウラン化合物の場合は、化合物からの放射線を観測することで、ウランを含むか否か容易に判断がつく。単結晶は、それぞれ(100)や(110)、(111)その他いくつかの特徴的な結晶

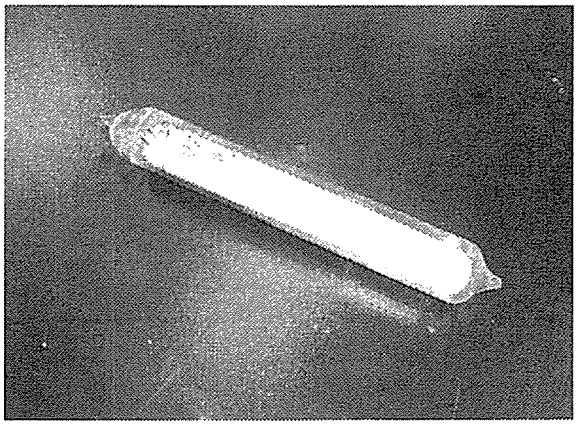


図 2: タンマン管に母材を入れ、石英管に真空封入した状態。

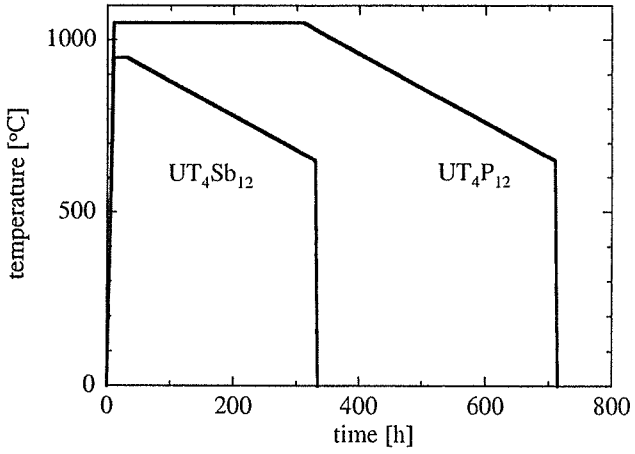


図 3: 電気炉の加熱曲線

面が出ており、(100) においては、スクッテルダイト化合物に特徴な２回対称のラウエパターンが得られる事が確認できた。図５に、(100) のラウエ写真を模写したものを示す。このウラン充填型スクッテルダイト化合物の育成は、アメリカの Maple らのグループに続き、国内では初めての例である。

最適な育成条件を探るため UFe_4P_{12} については配合比を変え、またタンマン管の容量の範囲内で全体の仕込み量を変化させた。その結果、表１に示したように明らかにフラックスである錫の量をウランに対する比として 50 から 40 へと減らすことで育成量が増加することが明らかとなった。また、全体の仕込み量そのものに対しも総量が多いほど育成量がわずかに増える傾向が見られることが明らかとなった。UCo_4P_{12} は、今回のトライにおいて目視しできる大きさで、ウランを含む化合物は見当たらなかった。この T=Co の充填型スクッテルダイト化合物は希土類を含む化合物すら未だ詳細な研究がなされておらず、今後育成条件を変えることで育成可能か否かを調べる必要がある。

T=Ru において、今回のトライで育成には成功しなかった。しかしながら、希土類を含む RRu_4P_{12} については、多結晶のみならず、最近都立大の研究グループらによってフラックス法による単結晶育成に成功している。さらに過去の報告によれば、T=Ru, Os において R=Th を含む充填型スクッテルダイト化合物の存在が知られていることから、ウラン充填型スクッテルダイトの単結晶育成の存在の可能性は高いと考えられる。このことから、UFe_4P_{12} から得られた仕込量の情報、あるいは希土類を含む RRu_4P_{12} の育成条件を調べることで、単結晶育成の可能性を探る必要性があると考えられる。

3.2 UFe_4P_{12} の ^{31}P 核 NMR スペクトル

図 6 は温度 50 K 磁場約 5T における UFe_4P_{12} の ^{31}P 核 NMR スペクトルを示した図である。挿入図はウランのサイトに磁気モーメント $0.45\mu_B$ を仮定した時の磁気双極子場から計算されるスペクトルである。実験で観測されるスペクトの線幅は 20 G～30 G と非常に狭く、計算から求めらるスペクトルと非常に良い一致を示す事から、得られた試料がウラン欠損のない純良な単結晶であることが確かめられた。また、ウランの位置に仮定した磁気モーメントのみでスペクトルが説明できることから、Fe サイトの磁気的な寄与がないといえる。この事は、$LaFe_4P_{12}$ におけるメ

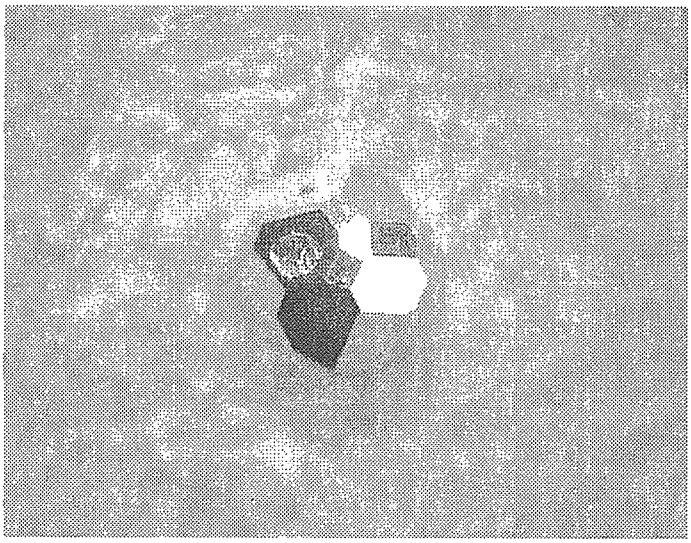


図 4: UFe_4P_{12} の単結晶。直径は約 1.5mm。

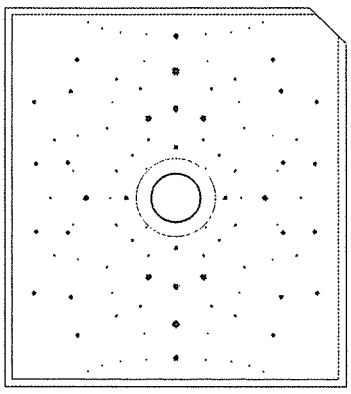


図 5: UFe4P12 の (100) におけるラウエ写真を模写したもの。

表１：単結晶育成を試みたウラン充填型スクッテルダイト化合物

UT_4P_{12}

元素	純度	形状
U	99.99%	塊
P	99.99%	塊
Sn	99.99%	塊

T 元素	純度	形状	g	mol 比 (U:T:P:Sn)	合計仕込み量 (g)	育成量 (U に対する%)
Fe(#1)	99.99%	粉末	0.8306	1:4:20:50	25.9998	5
Fe(#2)	99.99%	粉末	0.7447	1:4:20:50	23.3900	3
Fe(#3)	99.99%	粉末	0.8058	1:4:20:50	25.3090	7
Fe(#4)	99.99%	粉末	1.0559	1:4:20:40	27.1449	16
Fe(#5)	99.99%	粉末	1.1885	1:4:20:40	30.7089	21
Fe(#6)	99.99%	粉末	1.2400	1:4:20:35	29.0486	※
Co	99.99%	粉末	1.2901	1:4:20:45	31.5399	0
Ni	99.99%	粉末	0.8976	1:4:20:50	25.9751	※
Ru(#1)	99.9%	粉末	1.5959	1:4:20:50	28.2172	0
Ru(#2)	99.99%	粉末	1.7552	1:4:20:40	26.0767	※
Rh	99.99%	粉末	1.30042	1:4:20:50	22.2153	※
Os	99.9%	粉末	2.6095	1:4:20:40	21.8344	※

※は現在育成中の化合物

UT_4Sb_{12}

元素	純度	形状
U	99.975%	塊
Sb	99.9999%	塊

T 元素	純度	形状	g	mol 比 (U:T:P:Sn)	合計仕込み量 (g)	育成量 (U に対する%)
Ru	99.9%	粉末	2.223	1:4:20	16.952	※

※は現在育成中の化合物

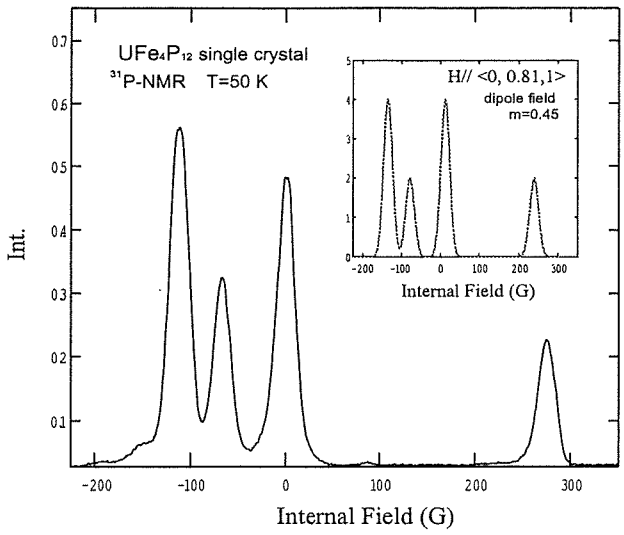


図 6: 温度 50 K、磁場約 5 T における UFe_4P_{12} の ^{31}P 核 NMR スペクトル。挿入図はウランサイトに $0.45\mu_B$ の磁気モーメントを仮定し、それがつくる dipole fileld から計算されるの ^{31}P 核 NMR スペクトル。(原研先端研ウラン NMR グループの徳永氏の実験結果より)

スバウアーの結果と矛盾がない。

3.3 磁気特性

磁気特性は、市販されている SQUID 磁化測定装置を用いて温度範囲 1.8 K～300 K について行なった。図 7 に磁化の温度依存性を示す。挿入図は低温かつ低磁場での磁化を測定したものである。温度約 3.1K で強磁性転移を示すことがわかる。この温度はこれまでの中性子回折実験の報告などと矛盾がない。帯磁率をキュリーワイス則を仮定してフィットして定数部分を差し引き、逆帯磁率にしたものを図 8 に示す。これから求めた、キュリー温度は Θ_P=4.7 K と正の値を示し、強磁性転移温度 3.1 K と比較的良い一致を示す。高温から求めた有効磁気モーメントは、$2.2\mu_B$ である。一般にウラン化合物において、ウランの価数は不明なことが多いが、仮にウラン 4 価、もしくは 3 価とした場合、有効磁気モーメントはそれぞれ 3.58 と $3.62\mu_B$ であることから、小さい値を示していることがわかる。このことは、ウランの f 電子の状態が、遍歴的であるか、測定温度範囲より大きな結晶場分裂により、小さな有効磁気モーメントを示している可能性があると考えられる。

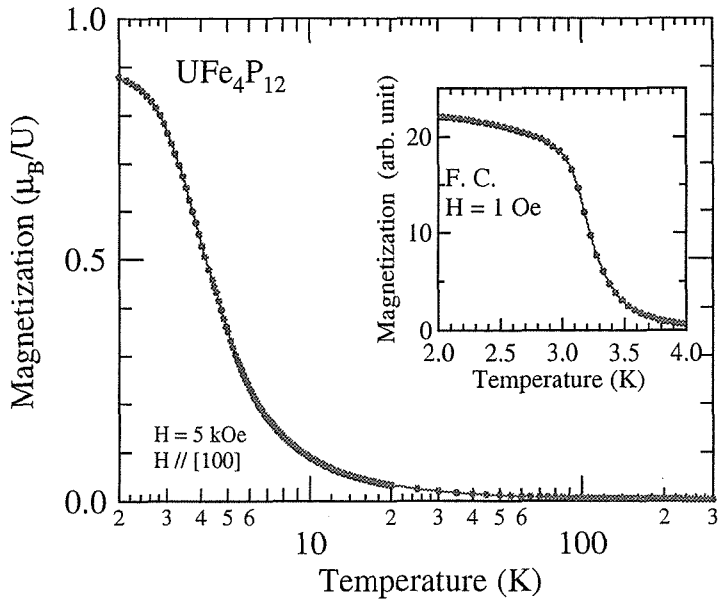


図 7: 磁化の温度依存性。挿入図は磁場 1 Oe での Field cool で測定した温度依存性。

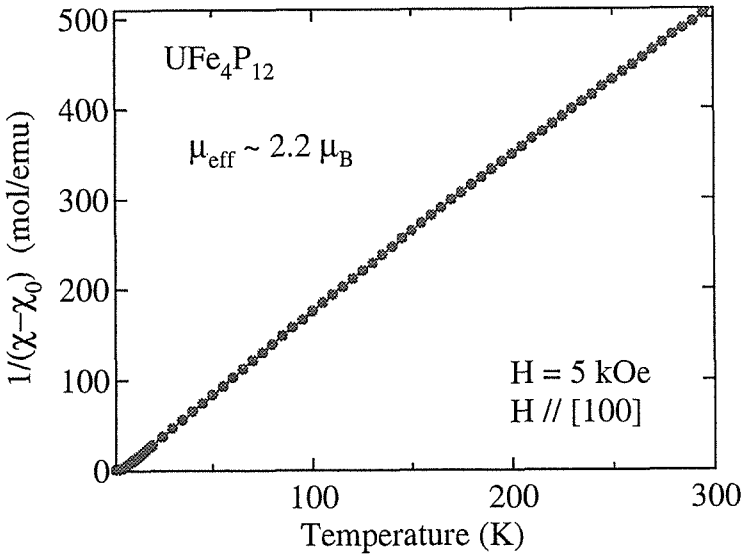


図 8: 逆帯磁率

4 まとめ

ウランを含む充填型スクッテルダイト化合物の合成を錫フラックス法によって行ない、UFe_4P_{12}について単結晶育成に成功した。育成条件を変え数度の育成を試みることによって、単結晶育成に適した仕込み量の条件の手がかりを得ることに成功した。このようにして育成された単結晶は、X線のラウエパターン及び^{31}P核のNMRスペクトルから純良な単結晶であることが確かめられた。磁化の温度依存性からT_C約3Kの強磁性転移を確認した。高温の帯磁率から求めた有効磁気モーメントは約$2.2\mu_B$と、ウランの価数が3価、4価から期待される値よりも小さくい事が分かった。このことから、ウランのf電子状態は、結晶場によって大きくエネルギー準位が分裂しているか、もしくは遍歴的になっている可能性が高い。

参考文献

[1] M.S. Torikachvili, J.W. Chen, Y. Dalichaouch, R.P. Guertin, M.W. McElfresh, C. Rossel, M.B. Maple and G.P. Meisner: Phys. Rev. B 36 (1987) 8660.

[2] N. Takeda and M. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 868.

[3] M.S. Torikachvili, C. Rossel, M.W. McElfresh, M.B. Maple, R.P. Guertin and G.P. Meisner: J. Magn. Magn. Mater., 54-57 (1986) 365.

[4] S.V. Dordevic, N.R. Dilley, E.D. Bauer, D.N. Basov, M.B. Maple and L. Degiorgi: Phys. Rev. B 60 (1999) 11321.

[5] D.J. Braun and W. Jeitschko: J. Less-Common. Met. 76 (1980) 33.

[6] R.P. Guertin, C. Rossel, M.S. Torikachvili, M.W. McElfresh, M.B. Maple, S.H. Bloom, Y.S. Yao, M.V. Kuric and G.P. Meisner: Phys. Rev. B 36 (1987) 8665.

[7] H. Nakotte, N.R. Dilley, M.S. Torikachvili, H.N. Bordallo, M.B. Maple, S. Chang, A. Christianson, A.J. Schultz, C.F. Majkrzak and G. Shirane: Physica B 259-261 (1999) 280.

31.（時計遺伝子操作による高等植物の開花時期・生産制御技術の研究）

（香川大学・遺伝子実験施設）　（清末 知宏）

１．研究目的

本研究は、生物時計遺伝子を人為的に操作し高等植物の開花時期、及び、生産性を制御する技術を開発することを目的としている。

植物は動物と同じように固有の生物時計を有している。例えば、日中に花が咲き夜には花が萎む植物を暗室に移動しても、光情報がないにも関わらず日中に花が咲き夜には花が萎む現象が認められる。このように約２４時間周期の植物の生物時計は、遺伝子発現を指標に正確に評価することができる。光合成遺伝子の１つであるCAB(クロロフィルab結合蛋白質)遺伝子の遺伝子発現はサーカディアンリズムを示し、この現象はプロモーターによって制御されていることが知られている。CAB遺伝子のプロモーターの下流にレポーター遺伝子を連結し植物体に導入すると、レポーター遺伝子活性に明確なサーカディアンリズムが認められるからである。

我々は、モデル植物であるシロイヌナズナを用いた解析から、LKP1、LKP2、LKP3という時計制御因子を見い出し研究を行っている。LKP1、LKP2、LKP3はLOVドメインと呼ばれる青色光受容に関わると考えられる部位の他に、ユビキチン系の蛋白質分解に機能すると考えられるF-box、蛋白質ー蛋白質相互作用に関与すると考えられるkelchリピートを有するユニークな制御因子である（図１）。

これらの遺伝子に変異が起こった突然変異体植物やこれらの遺伝子が過剰に発現している形質転換体では、CAB遺伝子の発現や葉の開閉運動を指標としたサーカディアンリズムに狂いが生じることがこれまでの解析から分かっている（図２）。これらの変異体では開花時期に異常が認められ、特に過剰発現体では、シロイヌナズナの開花促進が認められる長日条件で開花時期遅延が認められた（図３）。この開花遅延の打破には低温処理は無効であった（図３）。これらの結果は、LKP1、LKP2がサーカディアンリズムを制御しているだけではなく、植物の開花時期決定にも影響を及ぼす因子であることを示している(図４)。

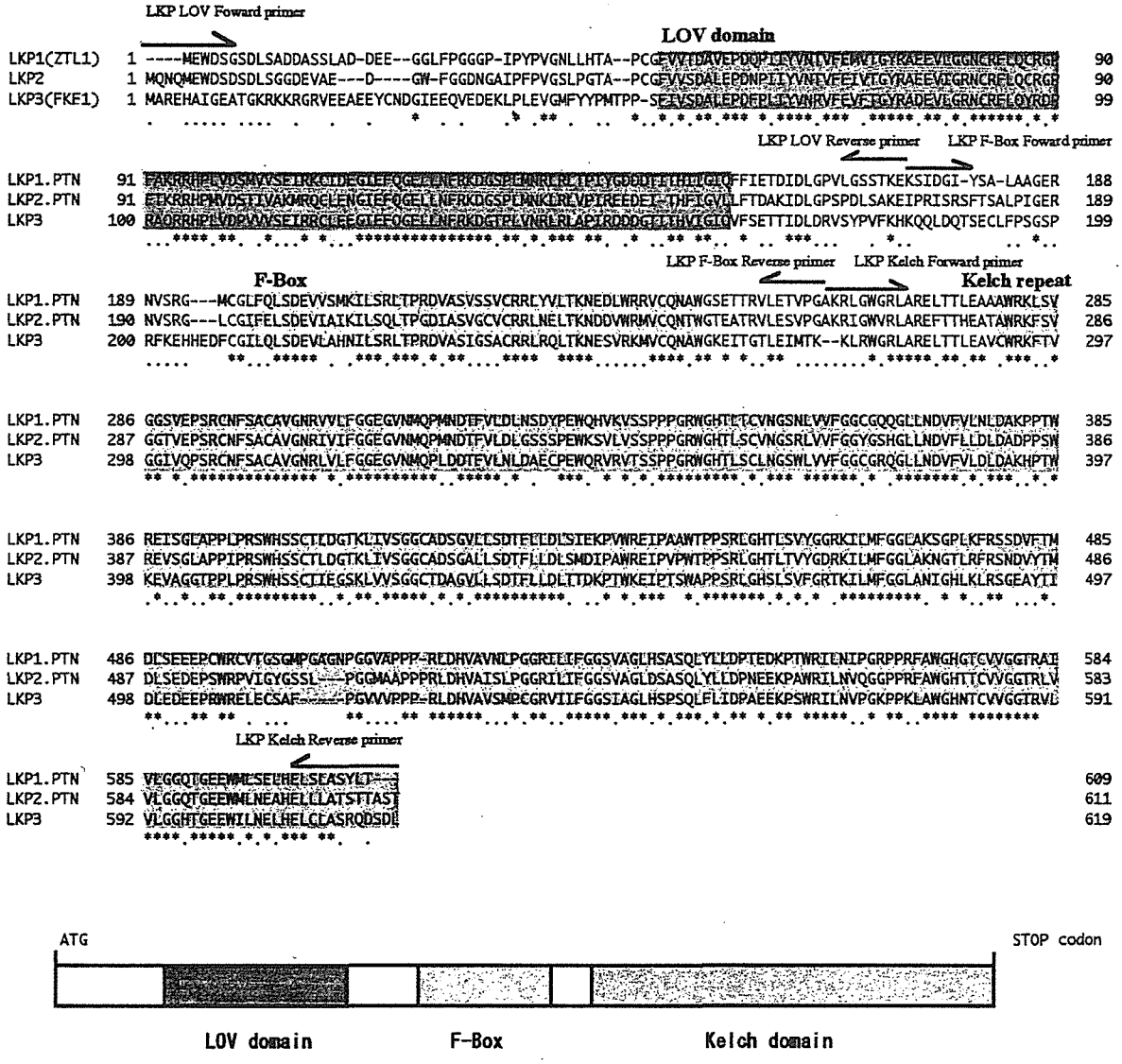


図1

LOV kelch protein (LKP) のアライメントとタンパク質構造

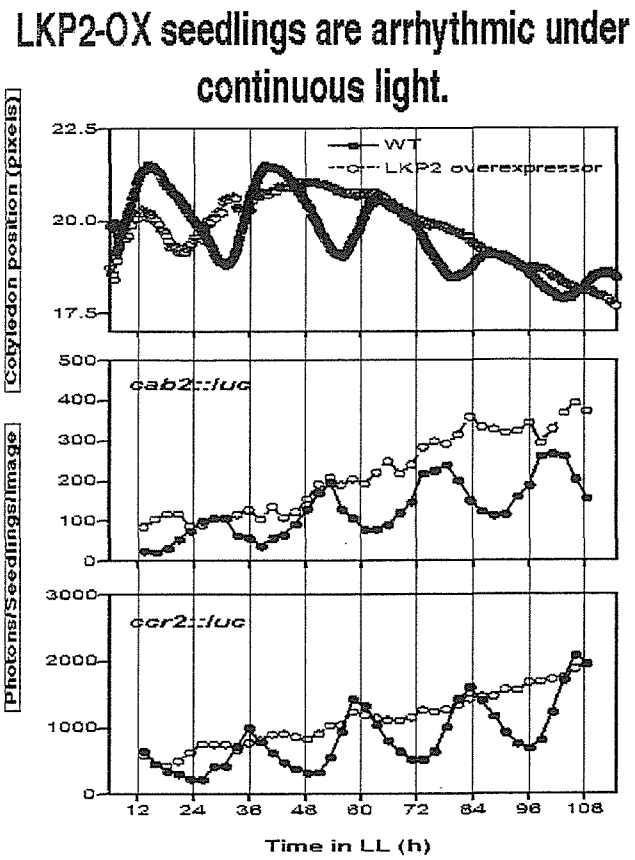


図２　LKP2 過剰発現体における内生リズムの消失

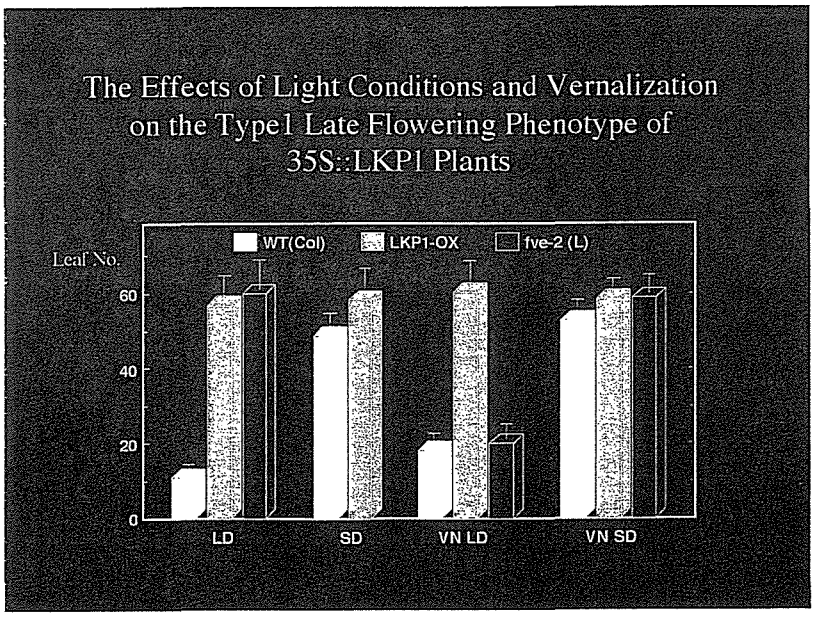


図３　LKP１過剰発現体での開花遅延

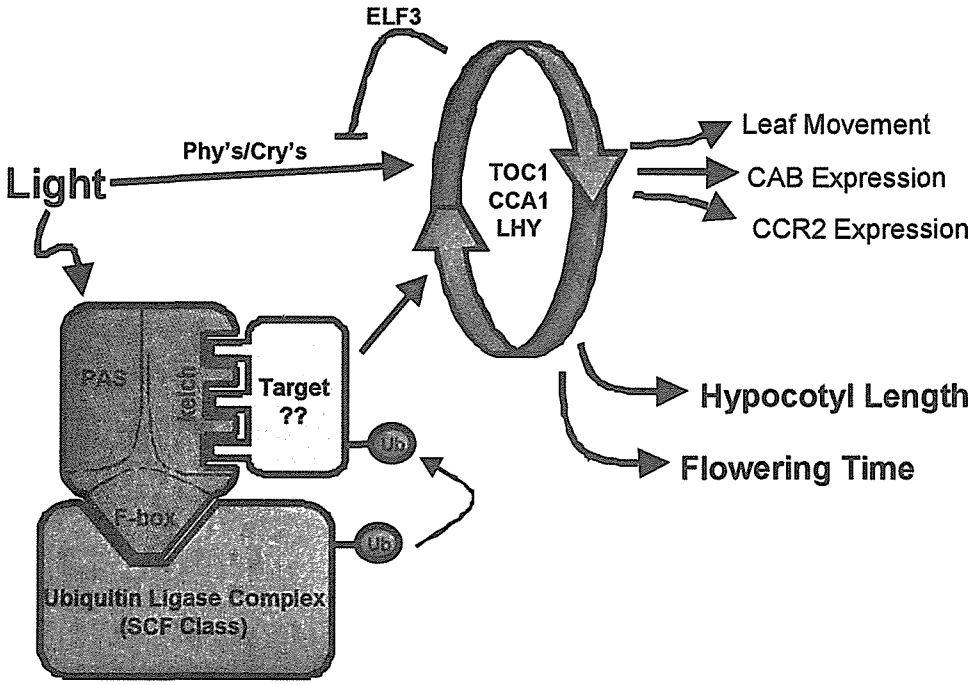


図４　LKP の想定される機能

２．研究内容

LKP1 、LKP2 遺伝子は申請者らがモデル植物シロイヌナズナのゲノム解析を糸口として見い出した新規生体内時計制御因子である。これらの遺伝子に変異がある突然変異体やこれらの遺伝子を構成的に過剰発現させた植物体では、サーカディアンリズムに異常が見られるだけでなく、開花遅延がおこることがこれまでの研究で明らかとなっている。本研究では、これらの遺伝子の cDNA をグルココルチコイド誘導性プロモーターの支配下におき、植物体の生活史の任意の時期に、任意の期間、人為的に過剰発現させることにより、高等植物の開花時期を自由に制御する技術の開発を行う。多くの高等植物の開花時期は暗期の長さ（日長時間）により制御されている。種子植物は、栄養生長を経て十分な栄養分を貯え、生殖生長を行い、開花・結実し繁殖しているが、この栄養生長から生殖生長に切り替えに暗期の長さを外部環境シグナルとして用いているわけである。暗期の長さ（日長時間）は主に葉に存在している受容体によって感知され、そのシグナルが茎頂部に伝わり、開花のプログラムが起動すると考えられている。LKP1、LKP2 はこれまでの研究とその構造から、受容体に受け取られたシグナルの細胞内伝達に関与していると考えられる。つまり、本研究はこの暗期の長さ（日長時間）という外部シグナルを伝える効率を任意に変えてやることで、高等植物の開花時期と種子生産を制御する技術を開発するものである。本技術開発が成功すれば、簡単にしかも低エネルギーで各種植物の開花時期が制御できる。

これまでの研究からLKP2cDNAを植物体発現用ベクターpBE2113に組み込み、シロイヌナズナ植物体に導入した場合、開花遅延が認められる形質転換植物体が生じることが明かとなっている。このベクターはカリフラワーモザイクウイルスの３５S プロモーターを有し、導入された遺伝子を構成的に発現させるベクターである。また、蛍光タンパク質である GFP の cDNA の下流に LKP2cDNA を連結させ、融合タンパク質として発現できるようにしたコンストラクトをpBE2113 を用いて植物体に導入した場合も同様な開花遅延が認められた。

そこで、GFPcDNA-LKP２cDNA をグルココルチコイド誘導性プロモーターの支配下に置き、そのコンストラクトを植物体に導入し、グルココルチコイドを形質転換植物体に与えることで遺伝子発現のスイッチを ON することとした(図５)。グルココルチコイドは植物体に与えて暫くすると不安定となり、発現誘

導が見られなくなる（スイッチが OFF になる）ことが知られている。この性質を上手く利用することで、LKP2 の ON、OFF が行えると考えた。

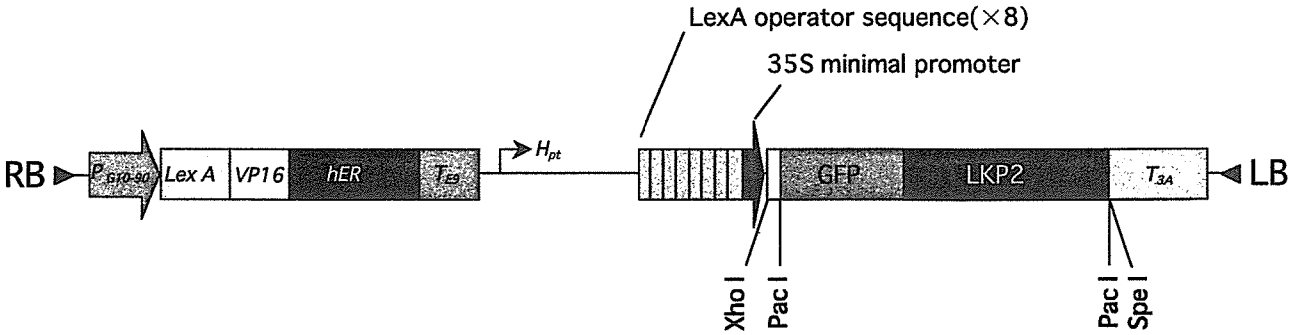


図５　pER8 と GFP-LPK2

３．研究結果

２種類のオリゴ DNA プライマー（TTAATTAACCATGAGTAAAGGAGAAGAACT、ATTAATTAATCAAGTACTTGCAGTGGTAGA）を設計し、PCR により GFPcDNA-LKP２cDNA の量末端に PacI 制限酵素サイトを導入した。PCR で増幅された目的 DNA のサブクローニングを行った後、シークエンス反応を行い、目的部分に PCR によるエラーがないことを確認した。

サブクローニングされた GFPcDNA-LKP２cDNA を PacI 酵素を用いてベクターから切り出し、グルココルチコイド誘導性植物体発現用ベクターである pER8 の PacI サイトに Ligation 反応により導入した。コピー数、挿入の方向を制限酵素処理と PCR 法により調べ、正しい方向に１コピー挿入されたクローンを２系統選抜した（図６）。

選抜したクローンの各々のプラスミドを disarm された *Agrobacterium tumefaciens* に各々導入し、シロイヌナズナ植物体に感染させた後に開花・結実させ、T1 種子（3.06g＝約 15 万粒、3.14g＝約 16 万粒）を得た。

現在 T１種子のハイグロマイシンによる選抜を行っている。我々の条件では通常、T1 種子の１％前後が形質転換 T１植物体として生育する。

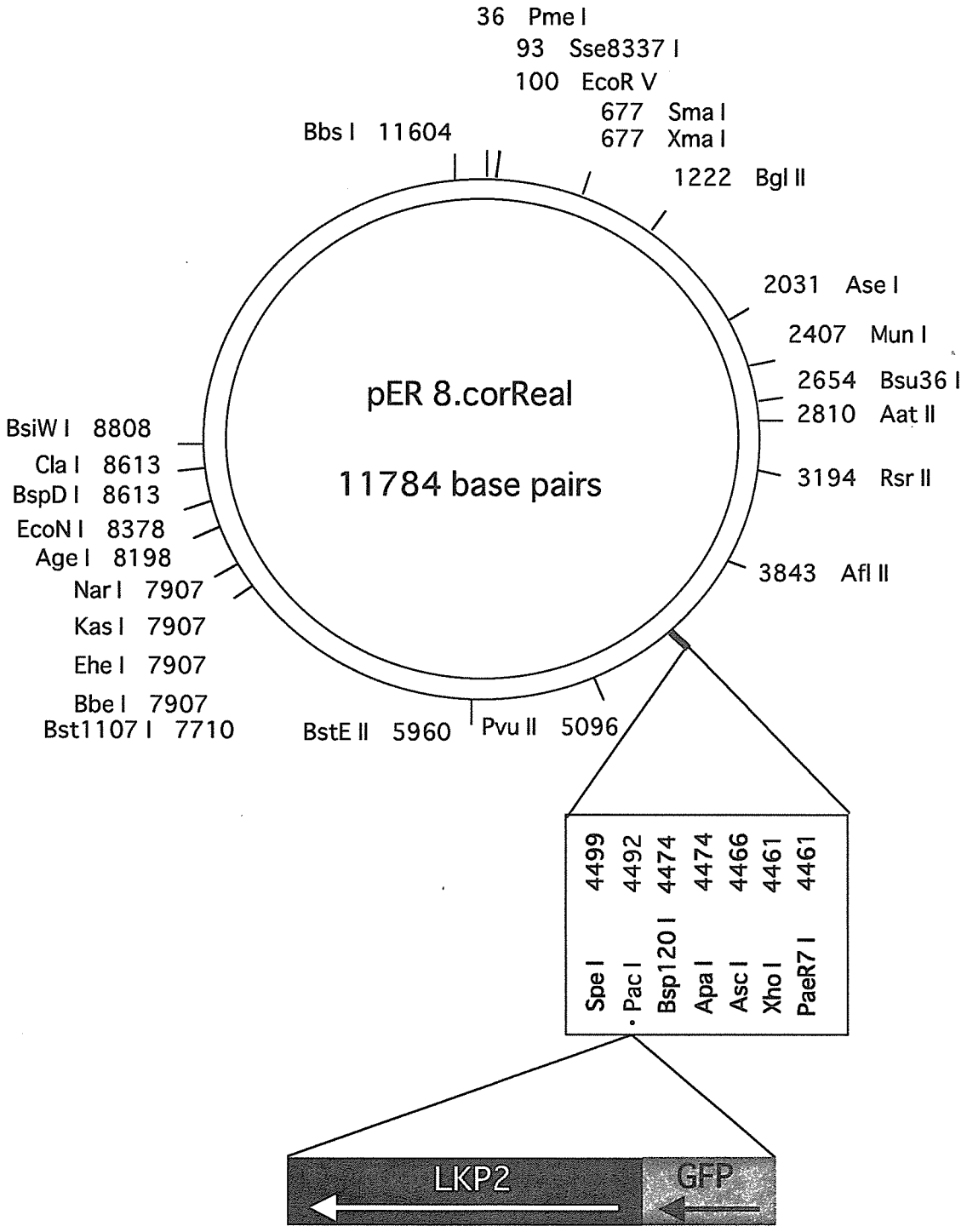


図６　pER8 への GFP-LKP2 の挿入

4．まとめ

35S::LKP２cDNAを導入したシロイヌナズナ植物体では開花遅延、胚軸伸長、サーカディアンリズムの消失が知られている。今回、グルココルチコイド誘導性プロモーターの制御下に LKP2cDNA をおくことで、これらの現象をグルココルチコイドにより制御することを試みた。また、LKP２の発現を可視化する目的でGFPcDNA-LKP2cDNAを実験に用いた。これまでの研究から、35S::GFPDNA-LKP２cDNAでも35S::LKP２cDNAと同様な現象が観察されている。

RT-PCR及びLKP2プロモーター::GUS（β-glucuronidase）を用いた実験から、LKP2 は葉で遺伝子発現が構成的に起こっていると考えられる。35S::LKP２cDNA 導入シロイヌナズナで認められた現象は、本来ならば葉でしか起こらない遺伝子発現が他の器官でも起こるようになったからなのか、遺伝子発現のレベルが高まったからなのか分からない。今回の実験で用いたグルココルチコイド誘導性プロモーターを使うことで、任意の時期に任意の場所（器官）で遺伝子発現をコントロールできるので、この疑問に対する答えが得られるのではないかと考えられる。

現在得られている T1 種子から発育する T1 植物には導入遺伝子がホモまたはヘテロで組み込まれていると考えられる。遺伝子導入植物を統計的に評価する場合には、均一な遺伝子組成の植物集団を用いる必要がある。また、導入された遺伝子の染色体上に位置により発現のレベルが異なること（positional effect）が知られている。従って、今後Ｔ１植物体の中から、グルココルチコイドにより誘導が十分に起こる個体を選抜し、自花受粉により得たＴ２個体の中から、導入遺伝子をホモで持つ個体を選抜し、その子孫であるＴ３個体を用いて生理学的な実験を行い、その結果を統計学的に解析する必要がある。

今回の研究は研究開始から終了までの期間が短く、世代交代にある程度の時間が必要な植物個体を使った実験を期間内に完結することができず残念であったが、今後の研究のための材料基盤（シーズ）を作成することができたと考えている。

本研究の機会を与えて頂いた黎明研究制度関係者各位に深く感謝致します。

JP0450317

32. パイロクロア型 4d・5d 系遷移金属酸化物の磁性と超伝導

京都大学大学院理学研究科化学専攻
吉村一良

1．研究目的

強相関電子系の中でパイロクロア型磁性化合物はスピンや電荷のフラストレーションが大きいことで注目されている．正四面体の頂点共有ネットワークによって成り立っているパイロクロア格子の格子点上に反強磁性スピンが存在したときに現れる強い磁気フラストレーションの効果で磁気秩序が消失する現象が数多く見出され，またその際に軌道秩序等の量子効果によってスピン・一重項状態が実現されることも大いに期待されている．このようなパイロクロア化合物が金属伝導を示す場合，その大きな磁気フラストレーションを用いて超伝導になることが予想され，最近 $Cd_2Re_2O_7$ というパイロクロア型酸化物が超伝導を示すことが初めて見出された[1, 2]．約 1K と低い転移温度にも関わらず，この超伝導化合物は，スピンフラストレーション系としての磁性との関連で非常に注目を集めている．

この化合物は，1965 年に Donohue らが合成を行い低温(4.2K)まで金属的挙動を示すことが見出され[3]，1979 年に Blacklock らにより低温 2K までの比熱測定から電子比熱係数 γ が 13.3 mJK^{-2}/Re mol であること[4]が報告されていた．ごく最近，我々は Tc=1.1 K において超伝導性を発現することを見出した[1]．抵抗率の磁場依存性を測定し決定した上部臨界磁場は 0.8 T であり，その T_c 直下における H_c の温度依存性からクーパー対を形成している準粒子の有効質量はかなり重くなっていることが明らかになってきた．この重い電子系的振る舞いは，スピン(または電荷)フラストレーションに起因するものと考えられる．更に，この物質では正常状態の振る舞いにも異常であることが明らかになってきた．

パイロクロア系 4d・5d 遷移金属酸化物では $Cd_2Re_2O_7$ 以外に $Pb_2Ru_2O_7$, $Bi_2Ru_2O_7$, $Cd_2Os_2O_7$, $Tl_2Ru_2O_7$, $Pb_2Re_2O_7$ など，金属伝導を示すものが数多く知られており，これらの物質の単結晶試料を合成しその磁気的性質を調べ，更に新奇超伝導体の探索を行うことが本研究の目的である．これによって，新たな超伝導の発現が見出されれば，その超伝導機構が強い反強磁性相互作用を媒介としたものである可能性が高く，P 波や D 波のクーパー対の対称性を持ったエキゾティックな超伝導であることが期待される．

現在まで，3d 遷移金属のパイロクロア酸化物は比較的数多く研究が行われてきたが，

4d･5d 遷移金属酸化物の場合については強相関電子物性の基礎的研究の例はあまりなく，我々の $Cd_2Re_2O_7$ の研究がパイロクロア系での初めての超伝導の発見であった．本研究では 4d･5d 遷移金属のパイロクロア型酸化物に的を絞り超伝導体の探索を行うことを中心課題としており，4d･5d 遷移金属の物理・化学の発展にも大きく貢献できると考えている．

パイロクロア化合物はポストペロブスカイト化合物として大いに期待されており，新たな超伝導体の発見はそのブレイクスルーとなり得る重要課題であるので，黎明研究で行うに相応しいと考えた．$Cd_2Re_2O_7$ では帯磁率 χ と電気抵抗率 ρ が T*=200K で異常を示しており正常状態での温度依存性において異常な振る舞いが現れている．この振る舞いは，パイロクロア格子が 4 量体を形成しスピン自由度が失われる相転移であることが最近明らかになってきた．また，T*以上で反強磁性的な磁気フラストレーション効果が大きく現れていること，T*以下で反強磁性的フラストレーションが解消され強磁性的なスピン揺らぎが観測されること（Cd 核の NMR 測定によって）が明らかになってきており，超伝導発現機構と密接な関係があると考えられ注目されている．また，この系では，$Cd_2Os_2O_7$ や $Tl_2Ru_2O_7$ のように電荷やスピンのフラストレーションに起因した金属絶縁体転移を示す物質も存在が知られている．酸素量制御や圧力を加えるなどの方法でフラストレーションの効果を解放せずに内在したまま対凝縮に利用する事が重要ではないかと考えている．また，同様な手法でこの金属絶縁体転移を抑えることができれば，第二，第三の超伝導の発現につながる可能性も高い．$Cd_2Re_2O_7$ の超伝導機構を解明する上でも第二第三の超伝導体を探索することが重要である．

我々は，他の金属的なパイロクロア型酸化物である $Pb_2Ru_2O_7$, $Bi_2Ru_2O_7$ についての NMR 実験から，パウリ常磁性を示し遍歴性の強いこれらの化合物にあっても，反強磁性的なスピン揺らぎの増強が観測されることを見出した[5]．このスピン揺らぎの増強が金属的パイロクロア型酸化物において一般的に観測されうることを期待して $Cd_2Re_2O_7$ の研究を行った．また，Cd 核および Re 核は，NMR 実験に都合の良い核でもある $^{111,113}Cd$ 核の核スピンはどちらも 1/2, $^{185,187}Re$ 核の核スピンはどちらも 5/2 で比較的磁気回転比が大きく，自然存在比も大きいので，NMR を用いた研究によって電子状態を微視的に明らかにすることを目指した．

2．研究内容

パイロクロア型酸化物は，結晶学的には $A_2B_2O_6O'$で表される．A サイトは，アルカリ土類イオンや希土類イオンが占め，B サイトは，3d, 4d, 5d 遷移金属イオンが占めることが多い．パイロクロア型には数多くの酸化物が属し，それらの化合物の中には，

金属的挙動を示すものから絶縁体まで物性は多岐にわたっている．特に，$Tl_2Mn_2O_7$ は巨大磁気抵抗効果を示すこと[6]で知られ，$Tl_2Ru_2O_7$ [7]や $Cd_2Os_2O_7$ [8]は，金属絶縁体転移を示すことで知られている．このようにパイロクロア型酸化物は，興味深い物性を示す物質が多く存在しているにもかかわらず，近年になるまで詳細な研究は行われてこなかった．

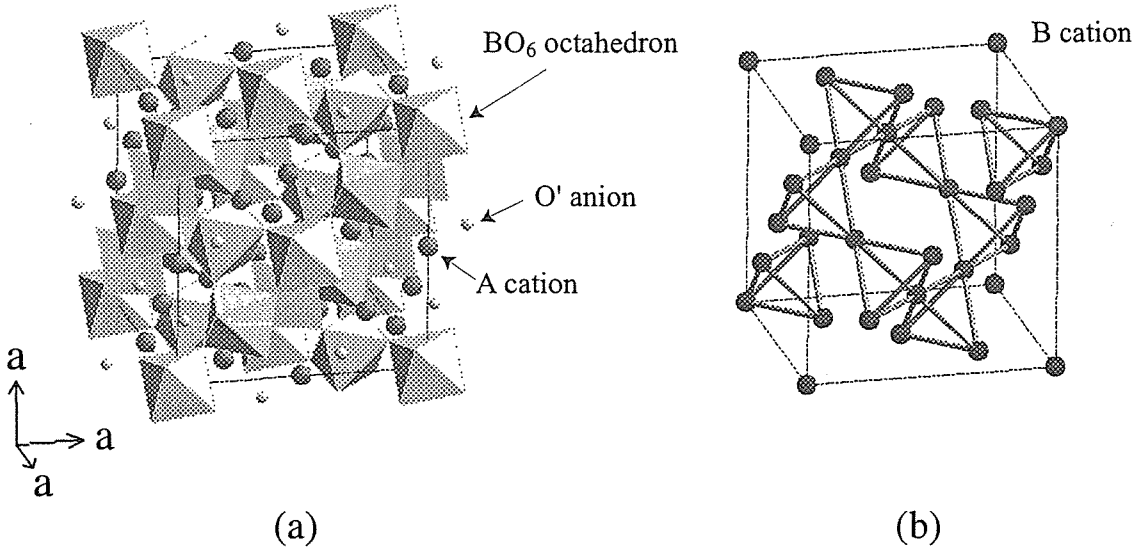


図１．(a) 立方晶パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ の結晶構造．(b) B カチオンのパイロクロア格子．

大半のパイロクロア型酸化物は，立方晶(空間群 Fd3m)に属し，BO_6 八面体がジグザグに頂点共有で繋がり，三次元的なネットワークを形成する．AO'_2 単位構造がその間隙に挿入される格好になっている．その様子を図１．(a)に示す．パイロクロア型酸化物の大きな特徴は，A サイト，B サイトともに，正四面体が頂点共有で結合した三次元ネットワーク構造である，いわゆる“パイロクロア格子”となっていることである．図１．b)に B サイトのみを図示した．A サイトを非磁性イオンが，B サイトを磁性イオンが占め，かつ，磁性イオン間に反強磁性的相互作用が働くときには，スピン間にフラストレーションが生じる．このように幾何学的なスピン配置に基づくフラストレーションを，特別に“幾何学的フラストレーション（Geometrical Frustration)”と呼ぶ．このようなフラストレーションをもつ系では，基底状態のエネルギー縮退度が非常に高く，その縮退を解くために新奇な基底状態，例えば，スピン 1 重項状態(スピン液体状態)，重い電子系の振舞などが出現する可能性がある．

C15 Laves 相金属間化合物 YMn_2 では，スピン液体状態が実現しているとされている

[9]. スピネル型バナジウム酸化物 LiV_2O_4 においては，酸化物で初めて，低温において重い電子状態が観測されたが，バナジウムのパイロクロア格子の磁気的なフラストレーションが原因であると議論されている[10]. 元来，局在電子系において盛んに研究が行われてきたパイロクロア格子系であるが，このように，遍歴電子系においてもフラストレーション効果が重要であることが示唆される.

本研究では研究目的に記した $Cd_2Re_2O_7$ を中心とするパイロクロア型遷移金属酸化物系について，単結晶や良質な試料合成を行い，その巨視的および微視的両面から固体物性的な評価を行い，特に超伝導の発現機構について実験的知見を得ることを目指し，それと並行して超伝導転移を示すパイロクロア型新奇遷移金属酸化物を探索する.

用いる実験手段としては，まず固相反応法で得られた多結晶試料をもとに，化学輸送法，フラックス法，溶媒移動浮遊帯域（TSFZ）法を用いて単結晶育成を行う. 試料の評価および結晶構造解析として粉末X線回折による相同定，クーロメトリー法・熱重量分析による組成分析，電子線回折・電子顕微鏡による構造観察を行う. 巨視的な電子物性測定として電気抵抗測定・磁化率測定を行う. さらに微視的な電子状態の測定手段として核磁気共鳴（NMR）を 350mK から 700K 程度まで行う. 以下に具体的な計画・方法を述べる.

(1) 必要な実験装置の作成：電気抵抗，磁化率，ホール係数，核磁気共鳴（NMR）および核四重極共鳴（NQR）の測定が 1.5 K から 700 K まで行えるように，測定系を調整，それぞれの温度域に対応した測定プローブの設計・製作を行った. NMR, NQR の測定には既存のフェイズ・コヒーレント型のマルチ・フェイズースピン・エコー核磁気共鳴装置を用いた.

(2) 試料の合成および評価：高純度原材料を用いて，固相反応法により良質な試料の合成を行った. まず石英管に原料を真空封入し，固相反応法により多結晶試料を作成した. 得られた試料を既存の粉末X線回折装置により評価を行った後，既存の単結晶作成用反応炉（化学輸送炉，フラックス炉，TSFZ 炉）を用いて，良質な単結晶作成を行った. またこれと並行して $Cd_2Re_2O_7$ 系などを中心に，合成・評価を繰り返して超伝導転移を示すパイロクロア型新奇遷移金属酸化物を探索を行った.

(3)結晶構造解析，組成分析：既存の電子顕微鏡付属の EDS 分析器によってカチオン組成比を決定し，クーロメトリー装置を用いた電気化学的方法および既存の熱重量分析装置によって酸素量を決定することにより，パイロクロア酸化物全体の組成を決定する. さらに既存の電子線回折装置及び電子顕微鏡を用いて結晶構造解析を行い，Re など 4d・5d 遷移金属サイトおよび酸素サイトの結晶学的な対称性を明らかにし，結晶構造パラメータの精密化を行った.

(4)巨視的物性の測定：得られた単結晶試料について既存の電気抗率測定装置，および既存の SQUID 磁化測定装置により，巨視的な電気的・磁気的物性を遷移金属・酸素サイトの組成・構造が化学的にキャラクタライズされた試料について系統的に測定しフラストレーション効果について調べ，新規超伝導体の探索を行った．

(5)NMR 測定：得られた試料について，前年度作成したプローブおよび改良された測定装置を用いて核磁気共鳴測定を行い，各サイトのミクロな電子状態の観察を詳細に行った．

(6)得られた結果の解析と考察：得られた結果について整理し，特に酸素・遷移金属サイトにおける超伝導転移に伴う量子効果やスピン・フラストレーション，スピン一重項状態の有無等を確認し，4d・5d 遷移金属サイト間のスピン相関からその超伝導発現の微視的起源，ミクロな電子状態について有益な実験的知見をまとめた．

3．研究結果

3．1　試料合成

$Cd_2Re_2O_7$ の多結晶試料は，固相反応法によって合成を行った．まず，Re_2O_7 (250℃で昇華，融点=297℃)，および，金属 Re (融点=3180℃)の粉末を石英管中に真空封入し，200℃の熱処理を行い，$3Re_2O_7+Re \rightarrow 7ReO_3$ の固相反応によって，原料の ReO_3 (400℃で分解)を得た．次に，$2CdO+5/3ReO_3+1/3Re$ の固相反応により，出発原料である CdO，Re 金属，ReO_3 を定比組成になるよう秤量混合，ペレット化した後，アルミナ製のタンマン管に挿入し，それを真空封入石英管内に入れ，まず，200℃ 付近で数時間置いた後，1℃/min 程度で徐々に温度を上げて，最終的に 800-1000℃で 24 時間熱処理を行った．

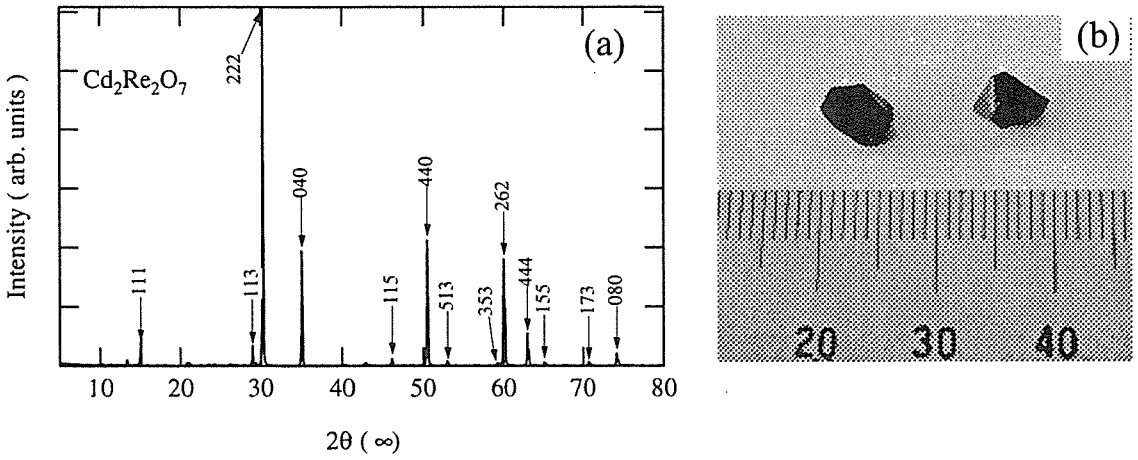


図２．(a) $Cd_2Re_2O_7$ の粉末 XRD パターン．(b) $Cd_2Re_2O_7$ 単結晶の写真．

粉末 XRD パターンを図２．a)に示す．すべての回折ピークは，立方晶パイロクロア型構造により指数付けが可能であり，単相試料であることが分かる．得られた試料の格子定数は，10.221 Åであった．粉末試料合成の段階で，熱処理の終わった真空石英管端に，小さなサイズではあったが，黒色の単結晶が成長していた．このことから，単結晶育成が容易であることが予見され，実際，ヨウ素を輸送剤にした化学輸送法により，5 mm 角のサイズの $Cd_2Re_2O_7$ の黒色・金属光沢を有する単結晶を得ることに成功した．図２．b)は，その単結晶の写真である．

３．２　超伝導性

$Cd_2Re_2O_7$ の超伝導性について述べる．$Cd_2Re_2O_7$ の超伝導性発見は，我々によるものと独立に，しかも同時期に，東京大学・物性研究所の廣井研究室によっても行われた[2]．また，数週間遅れで米国 Oak Ridge 国立研究所の Jin らによっても報告されている[11]．
図３．a)は，$Cd_2Re_2O_7$ の焼結結試料について，零抵抗を観測した最初のデータである．

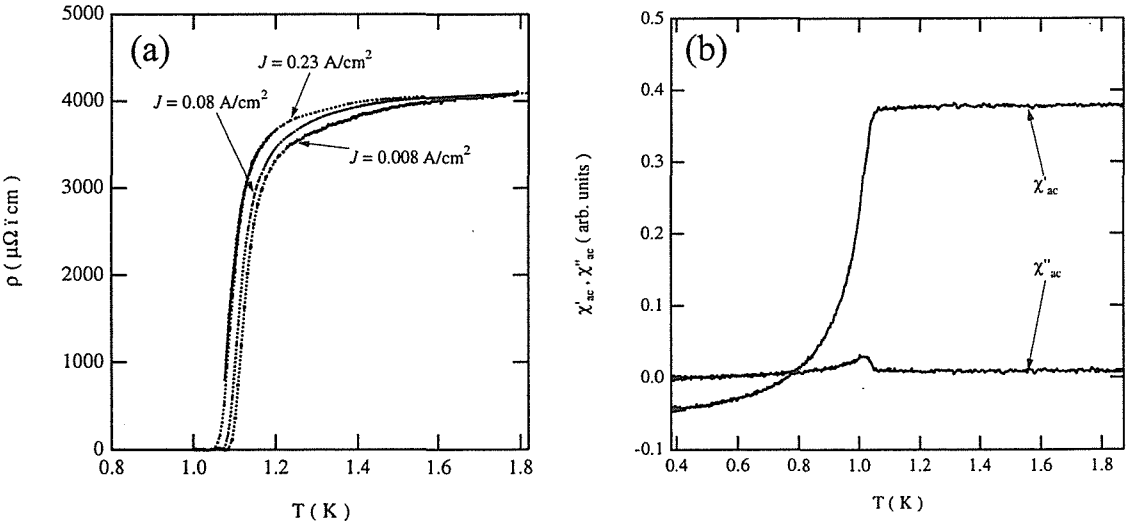


図３．$Cd_2Re_2O_7$ 焼結試料の極低温領域(0.3 K<T<1.8 K)における (a) 電気抵抗率，(b) 交流帯磁率の温度変化．

$T \rightarrow T_c$=1.1 K において，急激に電気抵抗値は減少し始め，それ以下の温度で零抵抗を示す．T_c 直上の残留抵抗率は多結晶試料であることを反映して，かなり大きなものになっているが，単結晶を用いて測定した場合，この残留抵抗率は 15-20 $\mu\Omega$cm 程度になる．この違いは多結晶試料における結晶粒界効果によるものである．多結晶試料 $Cd_2Re_2O_7$ に含まれているであろう不純物成分のうち，超伝導を示すものとしては Cd 単体金属，または，Re 単体金属が考えられるが，これらは第 1 種超伝導体として知ら

れている．Cd 金属は，T_c=0.56 K，臨界磁場 H_c=30 Oe で，Re 金属は，T_c=1.7 K, H_c=198 Oe である．試料中の表面・界面等に存在する不純物の超伝導ならば，電流密度を高くすると弱結合部分の超伝導状態は破られるはずである．図３．a)において電流密度依存性も記した．確かに，約 1.7 K 以下で若干の電流密度依存性が確認され，不純物として少量の Re 金属が含まれていると予想される．電流密度を高くすると，若干の T_c の減少は見られるが，依然超伝導は観測されており，次に述べる交流帯磁率・臨界磁場の測定から，この超伝導はバルク本来の性質であることが明らかになった．

図３．(b)は，図３．(a)の測定に用いた試料の交流帯磁率 $\chi=\chi'-i\chi''$ の実部 χ'，および，虚部 χ'' の温度変化である．1.7 K での異常は観測されず，1.1 K での超伝導転移のみが観測された．しかも，虚部 χ'' は超伝導転移温度において非常に小さなピークしか示さず，この試料中の超伝導弱結合部分は非常に少ないことが分かった．χ' の減少分から見積もられる超伝導体積分率は，T=0.3 K において，およそ 50 %程度であり，$Cd_2Re_2O_7$ がバルク超伝導を示すことが明らかとなった．

超伝導体を特徴づけるパラメータのうち，超伝導コヒーレンス長 ξ は，クーパー対の空間的大きさを表す物理量として重要であり，臨界磁場 H_{c2} から，$\xi=\sqrt{\dfrac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(T)}}$ によって求められる．ここで，ϕ_0 は磁束量子である．図４．(a)は，先ほどの粉末試料を用いて電気抵抗率の磁場依存性を測定した結果である．超伝導状態は，上部臨界磁場 H_{c2} において常伝導状態に転移する．各温度に対して，この臨界磁場をプロットすれば H—T 相図が書ける．超伝導体の H_{c2} は磁場中における超伝導電子対の軌道効果とスピン配列に伴う常磁性効果によって決まり，弱結合近似での H_{c2} の振舞いは Werthamer らによって厳密に定式化されている[12]．図４．b)中の鎖線は，Clean 極限のスピン軌道相互作用を考慮しない orbit 効果のみによる Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH)モデルの理論曲線によるフィットの結果である．T=0 K への外挿値は $H_{c2}(T\rightarrow 0)\sim 0.8$ T である．この見積もりは，弱結合近似における最大値を与える．なぜなら，常磁性効果は spin-orbit 散乱により弱められ，また強い電子-格子，電子-電子相互作用が働くと，paramagnetic limit は電子状態密度の renormalization 効果のために補正を受けるからである．この H_{c2} 値は Re 金属の臨界磁場(198 Oe)より 40 倍も大きい．また，これから見積もられるコヒーレンス長は，$\xi(T\rightarrow 0)\sim 200$ Å である．

ここでこの超伝導が clean 極限か，dirty 極限であるかを議論するために，この物質の平均自由行程を粗くではあるが見積もった．

単純金属における Drude の式 $\rho = \frac{\hbar(3\pi^2)^{1/3}}{e^2 l} n^{-\frac{2}{3}}$ から，単結晶の ρ 0～10 $\mu\Omega$cm の値と，バンド計算で見積もられているキャリアー密度 n～0.05/Unit Cell～5x10^{19} cm^{-3} を用いて，平均自由行程 l～1x10^4 Å となる．すなわち，上で求められた ξ の値と比較すると，$l \gg \xi$ となっており，非常にきれいな極限(clean limit)の超伝導体であることがわかり，上の $H_{c2}(T\rightarrow 0)$ の見積もりで用いた WHH モデルの仮定は妥当である．

さらに特徴的なことは，図４．(b)における T_c 直下の H_{c2} 曲線の傾き $\left(\frac{1}{T_c}\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c}$ が，約 1 T/K^2 と大きなことである．この傾きは，有効質量 m*の 2 乗に比例する量であり，このことは，この $Cd_2Re_2O_7$ の超伝導状態の Cooper 対を磁場によって破壊したときに現れる準粒子の有効質量は比較的重いことを示唆しており，多少大きな電子比熱係数 γ に対応している．我々の比熱測定の結果は，電子比熱係数 $\gamma(T\rightarrow 0)$=14.7 mJK^{-2}/Re mol で，Debye 温度は 530 K と見積もられた．この値は，1979 年の Blacklock らの報告値[4] γ=13.3mJK^{-2}/Re mol とほぼ一致している．また，T_c，および T_c での比熱の飛び ΔC は，1.06 K および 18.8 mJK^{-2}/Re mol と見積もられ，$\Delta C/\gamma T_c$ は，1.2 となって，弱結合の BCS 理論の予言値 1.43 よりも少し小さいことが分かった[13].

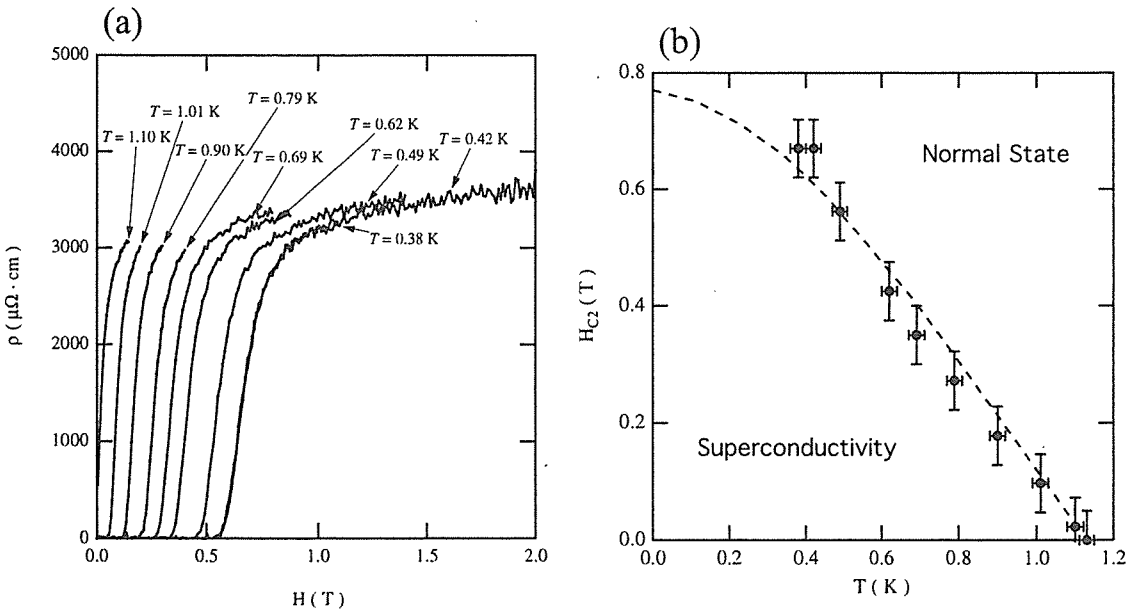


図４．a) 各温度での電気抵抗率の磁場依存性．(b) H—T 相図.

３．３　常伝導状態

図５．a) は，単結晶の電気抵抗率の温度変化である．室温から T*～200 K まで電気

抵抗率の温度依存性は，温度に対する勾配は正ではあるが，あまり大きくない．ところが，T*において，その勾配が大きく変化し，抵抗率は急激に減少してゆくことが明らかになった．T*での異常は，帯磁率においても観測され，後述するように，2 次の構造相転移がこの温度で起こることがわかっている．また抵抗率は 100 K 付近に非常にブロードな上に凸の曲線を描き，その後，再び下に凸となる．図５．b) は，ρ—T^2 プロットであり，約 60 K から低温の領域においては，抵抗率 ρ は，T^2 則に従っておりFermi 液体的であることがわかる．T^2 項の係数 A は，0.018 $\mu\Omega$cm/K^2 であった．

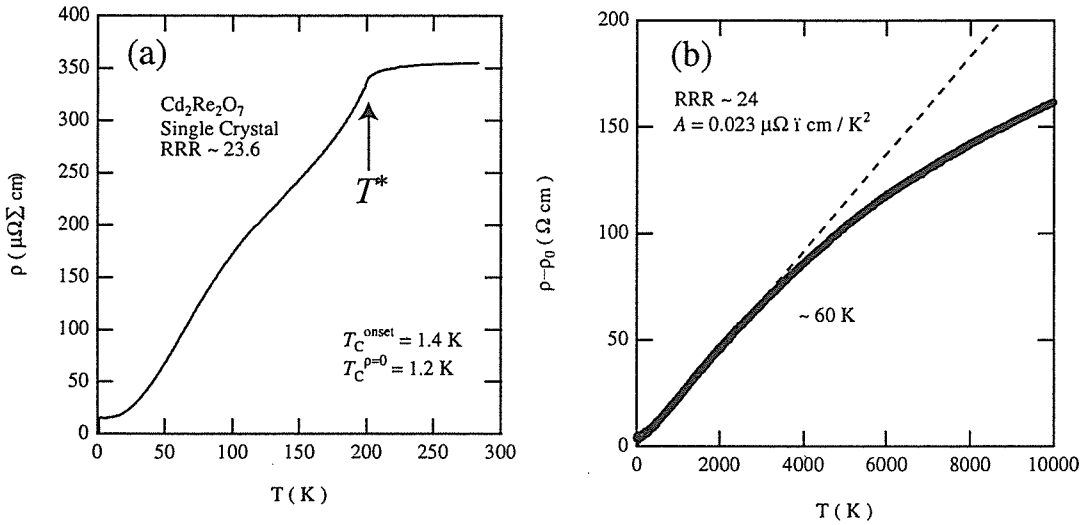


図５．a) 単結晶 $Cd_2Re_2O_7$ の電気抵抗率の温度依存性．(b) ρ—T^2 プロット．

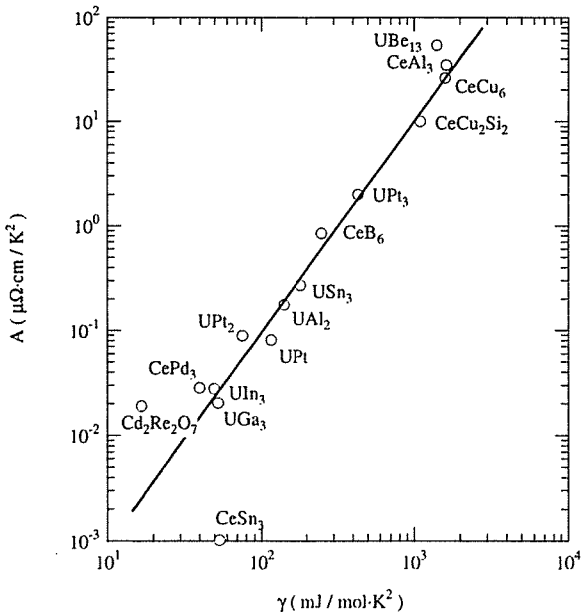


図６．電気抵抗の T^2 項の係数 A と比熱の γ の関係．

先に述べた電子比熱係数γと A を用いて，いわゆる Kadowaki-Woods プロット[14]を行うと，図６のようになる．$Cd_2Re_2O_7$ は，一連の重い f 電子系化合物とほぼ同じ直線上に載ることが分かり，本化合物の物性が電子相関効果によっていると考えることができる．バンド計算によって，は 2.7 mJK^{-2}/Re mol (立方晶パイロクロア型構造を仮定)と計算されており[15]，実測のγ=14.7mJK^{-2}/Re mol は，キャリアーの有効質量の増大を示していると考えられる．

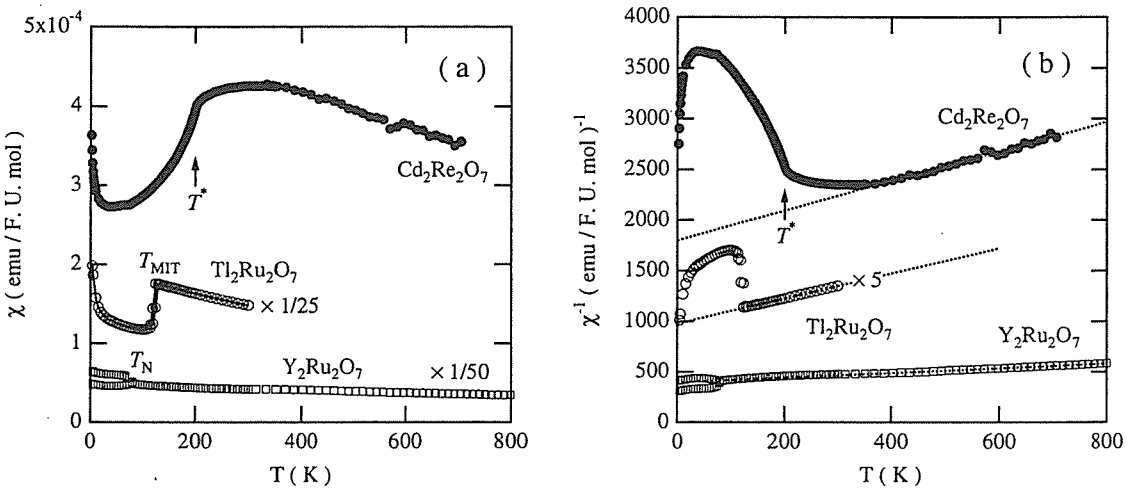


図７．$Cd_2Re_2O_7$ の(a) 帯磁率，(b) 逆帯磁率の温度依存性．

次に帯磁率の温度変化を示す．図７．a), (b)は $Cd_2Re_2O_7$ の帯磁率，逆帯磁率の温度依存性を示したものである．比較のために，関連化合物である $Y_2Ru_2O_7$, $Tl_2Ru_2O_7$ のデータもスケールを変えてプロットしてある．図７．a)から，室温付近では帯磁率の温度依存性は小さく，温度を下げていくと，T*において帯磁率の温度依存性は大きくなり，急激に減少を始める．低温における帯磁率の上昇は不純物によるものであり，本質的ではないと考えられる．一方，絶縁体であるパイロクロア型酸化物 $Y_2Ru_2O_7$ は，Ru^{4+} ($4d^4$, S=1) サイトに局在磁気モーメントをもつ系で，スピンフラストレーションが顕著に効く系として典型的である．この化合物は高温領域で Curie-Weiss 則 ($\chi=\chi_0+C/(T-\theta)$) に従う．非常に大きな負の Weiss 温度 (θ ～—1100 K)をもち，T_N=76.5 K でスピン・フラストレーションに起因する複雑な長距離磁気秩序を示す[16]．また，$Tl_2Ru_2O_7$ は T_{MIT}～120 K で金属-絶縁体転移を示す系で，高温絶縁体領域においてやはり Curie-Weiss 則に従う．この Weiss 温度も負で大きい (θ ～—600 K)[17]．$Cd_2Re_2O_7$ も高温領域において (T>400 K)負の大きな Weiss 温度 (θ ～—1500 K) をもつ Curie-Weiss 則に従うことが図７．b)からわかる．これらの化合物の主な交換相互作用は反強磁性的で

あり，θの大きな絶対値は，パイロクロア格子の幾何学的スピン・フラストレーションによってもたらされたものであることが類推される．Curie-Weiss 曲線から見積もられる有効磁気モーメント p_{eff} は，1.88 μ_B/Re で，孤立スピン S=1/2 の出す磁気モーメントの値$\mu=2\sqrt{S(S+1)}=1.73\mu_B$に近い．もし，それぞれの Cd, Re カチオンの形式電荷を決めるなら，$Cd^{2+}(4d^{10}5s^0)$，$Re^{5+}(5d^26s^0)$が適当で，磁性を担うのは Re^{5+}カチオンであり，局在電子モデルの立場では S=1 の磁気モーメント$\mu_{eff}=2.8\mu_B$が有効モーメントとして観測されると思われる．ただし，$Cd_2Re_2O_7$ は局在電子系ではなく，遍歴電子磁性体であるので，有効磁気モーメントは遍歴電子の局所的スピンの揺らぎによってもたらされると考えられる．このことは後で述べる Cd 核 NMR 核スピン-緩和率 $1/T_1$ 測定からも明らかである．

3．4　T*における２次の構造相転移

図８は，低温粉末 X 線回折像を示しており，T*以下において，(200)の超格子回折ピークが現れる様子がわかった[18]．この T*での構造相転移が，比熱測定の結果から 2 次転移であることは，すでに Hanawa ら，Jin らによって指摘されている[19, 20]．図９に示したように電子線回折像においてもこの超格子ピークを確認している．これらの超格子ピークは室温の結晶構造の各軸方向の 2 倍周期に対応する．この超格子反射を合理的に説明付けられる結晶構造モデルとして，今のところ，図１０に示す構造が妥当であると考えている．室温の立方晶パイロクロア格子においては，すべての Re 四面体は等価であるが，T*以下の低温の結晶構造は，一つおきにその Re 四面体の拡大と縮小が起こるとする(ブリージング・モード的な alternating tetramerization)モデルである[18]．同様のモデルが，Hanawa らによっても提出されている[19]．このモデルでは，四面体の陵方向が[110]方向であり，一つおきの四面体の拡大・縮小が交互に現れるものと考え，低温相の 2 倍周期構造がこのモデルでうまく説明できる．低温相の結晶構造は現在のところ，未だ確定的ではなく，酸素イオンの位置も含めた構造解析を，粉末 XRD および中性子回折パターンの Rietveld 解析や，四軸単結晶 X 線回折によって現在継続中である．Re-Re 結合長の変化は，すなわち Re の電荷秩序(配列)とも考えられ，このモデルが正しいとすれば，Re の電荷の再配置が T*で行われていることになり，Re の電子状態も T*において大きく変化していると考えられる．これに対応したバンド計算が播磨[15]によって行われ T*以下での構造相転移が Band Jahn-Teller 的な機構で起こっていることが示唆されており，低温相の電子状態とも密接に関係していて興味深い．

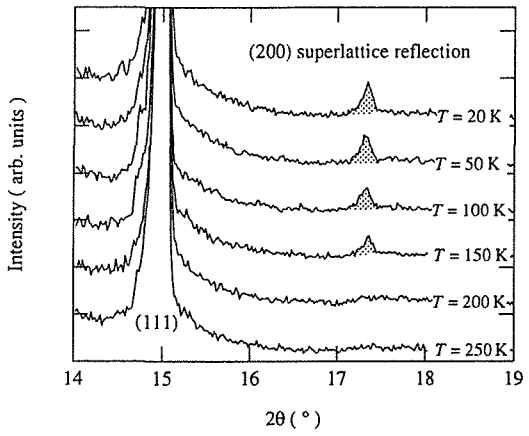


図８．各温度における $Cd_2Re_2O_7$ の粉末 X 線回折像.

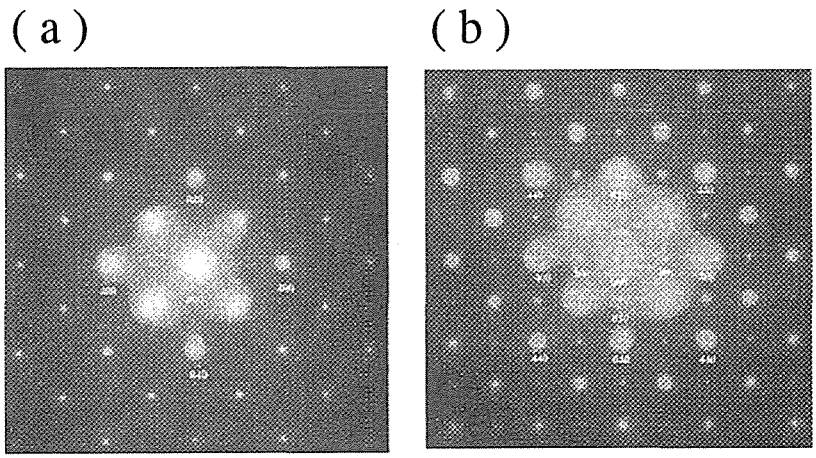


図９． (a) 室温， (b) T=120 K における透過型電子顕微鏡を用いて測定した電子線回折像.

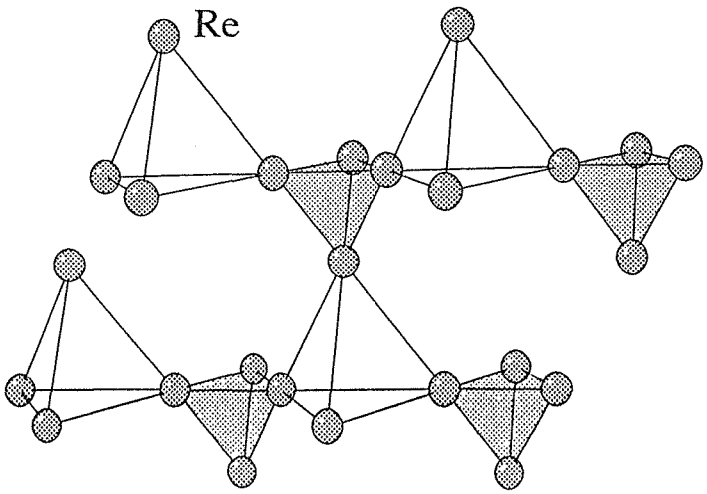


図１０．Re 四面体ネットワークの alternating tetramerization モデル.

3．5 ^{111}Cd 核 NMR 測定結果

この系の磁気的性質を微視的に明らかにするため，$^{111,\ 113}$Cd 核 NMR 測定を行った結果について述べる[18]．^{111}Cd 核，^{113}Cd 核は，どちらも核スピン I=1/2 で，同じ情報を与えるため，以下，自然存在比の大きい ^{111}Cd 核の測定結果のみを示す．図１１は，$Cd_2Re_2O_7$ 粉末試料の ^{111}Cd 核の T=1.8 K における磁場掃引 NMR スペクトルである．非対称な ^{111}Cd 核 NMR スペクトルは，^{111}Cd 核の核スピンが I=1/2 であり核四重極相互作用が存在しないので，異方性ナイトシフト K_{aniso} によって与えられる粉末パターンであるとして解析できる．すなわち，観測されるナイトシフトは，$K=K_{iso}+K_{aniso}(3\cos^2\theta-1)$ で表され，$\theta=0$，$\pi/2$ に対して $K_{//}$と $K_{\perp}$を定義すると，$K_{iso}=(K_{//}+2K_{\perp})/3$ および $K_{aniso}=(K_{//}-K_{\perp})/3$ により，K_{iso} と K_{aniso} を決めることができる．$K_{//}$と $K_{\perp}$とは，図１１に示したように，NMR スペクトルのエッジの位置を微分曲線を用いて決めた．このようにして決めた K_{iso} および $K_{//}$と $K_{\perp}$を温度に対してプロットした図が図１２である．

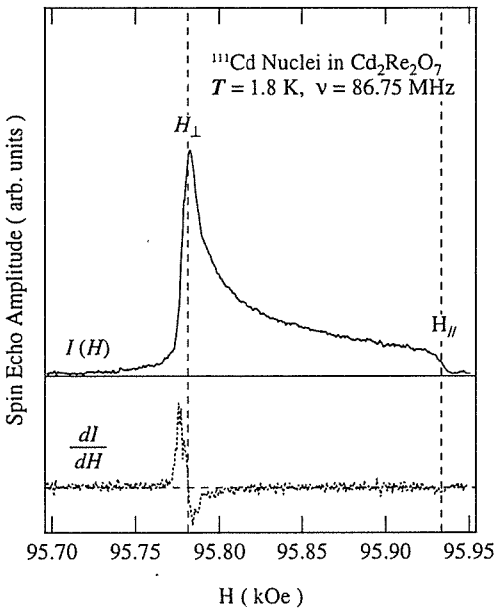


図１１．$Cd_2Re_2O_7$ 粉末試料の ^{111}Cd 核の T=1.8 K，ν=86.75 MHz における磁場掃引 NMR スペクトル．

まず，ナイトシフトの温度変化は，Cd 核の位置で感じる超微細磁場の温度変化であり，低温において静帯磁率で見られた Curie 項の立ち上がりに相当する K の立ち上がりは一切観測されておらず，このことからも静帯磁率の低温の Curie 項の立ち上がりは，不純物または格子欠陥の効果によるものと結論できる．ナイトシフトおよび Cd NMR スペクトルの形状は，T*であまり大きく変化せず，ナイトシフトの温度変化は静

帯磁率の温度変化と似ている．すなわち T*での構造相転移は，反強磁性秩序のような磁気秩序を伴っていないことがわかる．もし長距離磁気秩序が発生すれば，Cd 核位置において Re の磁気モーメントによる内部磁場を感じ，スペクトルの位置・形状が大きく変化するはずであるからである．しかし，構造相転移によって，Re の 5d 電子状態は変化しているはずで，静帯磁率の減少の起源を明らかにするため，いわゆる K—χ プロットを行った．K—χ プロットは，ナイトシフトを温度を媒介変数として静帯磁率に対してプロットするものである．図１３は，図１２の K_{iso} を単結晶の静帯磁率に対してプロットしたものである．ここで，静帯磁率χから低温の Curie 項を不純物・格子欠陥の効果であるとして，差し引いてある．

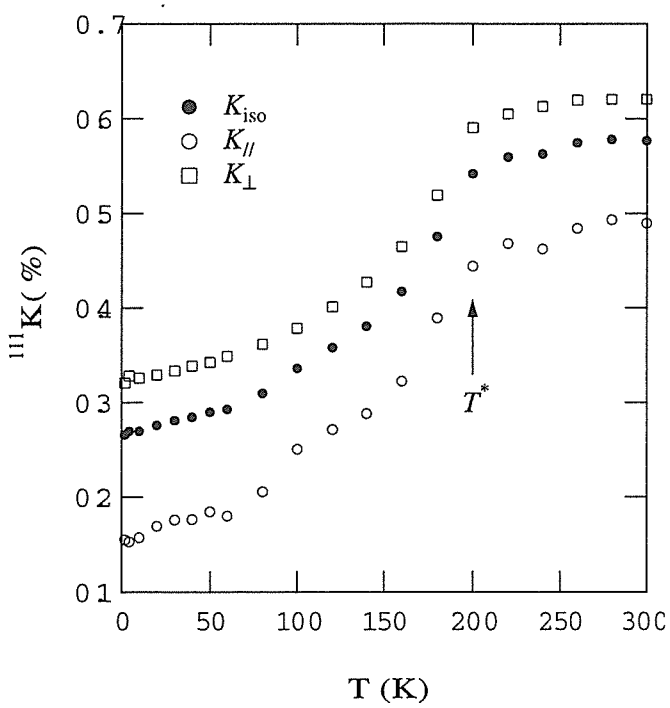


図１２．^{111}Cd 核のナイトシフト K_{iso}, $K_{//}$, $K_{\perp}$の温度変化.

一般に観測されるナイトシフト K_{obs} は，電子スピンによる寄与 K_{spin}，電子軌道による寄与 K_{orb}，内核電子による寄与 K_{core} が考えられる．一方，観測される静帯磁率も，電子スピン，軌道による常磁性帯磁率 χ_{spin}, χ_{orb}，および，内核電子による反磁性帯磁率 χ_{dia} が考えられる．このうち温度変化するのは，電子による K_{spin}, χ_{spin} であり，これらはトランスファー超微細結合定数(今の場合，非磁性の Cd 核の NMR を観測しているので)を介して，$K_{spin}=A_{thf}\chi_{spin}$ で結ばれる．したがって，K—χ プロットの直線の傾きから，超微細結合定数 A_{thf} を決めることができる．今，Cd 核では $K_{orb}=0$ であり，また

K_{core} は十分小さいとして無視し，χ_{dia} は，相対論的 Hartree-Fock 理論計算により決められている値を用いて，χ_{dia}=8.97x10^{-5} emu / Re mol とする．これらから，各寄与を分離することが可能となる．まず明らかなのは，低温相の超微細結合定数が，+198 kOe/μ_B であることである．高温相においては K—χ の直線性が成立しない．このことは，T* において，Cd-Re 間の距離に依存する RKKY 的な相互作用を媒介にして，トランスファー超微細結合定数が連続的に変化すると考えると説明がつく．またχ軸の切片から，軌道帯磁率を決めることができ，χ_{orb}=1.4x10^{-4} emu/Re mol と相当大きな値をもつことも特徴的である．このように静帯磁率の T*以下における減少は，スピン帯磁率の減少に相当することが K—χ プロットから明らかとなった．

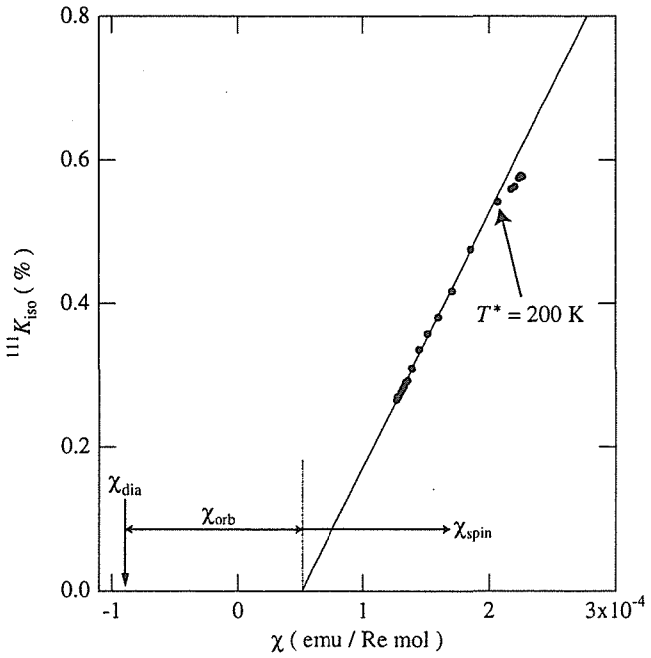


図１３．$Cd_2Re_2O_7$ の ^{111}Cd 核の K_{iso} を，温度 T を媒介変数としてχに対してプロットしたK—χプロット．

次に ^{111}Cd 核のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ について述べる．図１４は，^{111}Cd 核の $1/T_1$ の温度変化を示す．内挿図は $1/T_1T$ の温度変化であり，単純なフェルミ液体的金属に見られる Korringa 則 ($1/T_1T$=一定)に従っていないことがわかる．

高温の $1/T_1$ の絶対値を，局在モーメントの極限の式[21], $1/T_1=(2\pi)^{1/2}\left(A/\hbar\right)^2(S(S+1)/(3\omega_{ex})$を使って見積もることができる．ここで $A/\hbar$ は超微細結合定数，ω_{ex} は交換周波数で，S=1 を仮定して Weiss 温度 θ =—1500 K を使うと，ω_{ex}～1.4x10^{14} sec^{-1} である．これから $1/T_1$～5.8x 10^4 sec^{-1} となり，300 K での実験値はこれよりもずっと小さく，高温

で観測される Curie-Weiss 的振る舞いは遍歴電子モデルの範疇で考える必要があることがわかる.

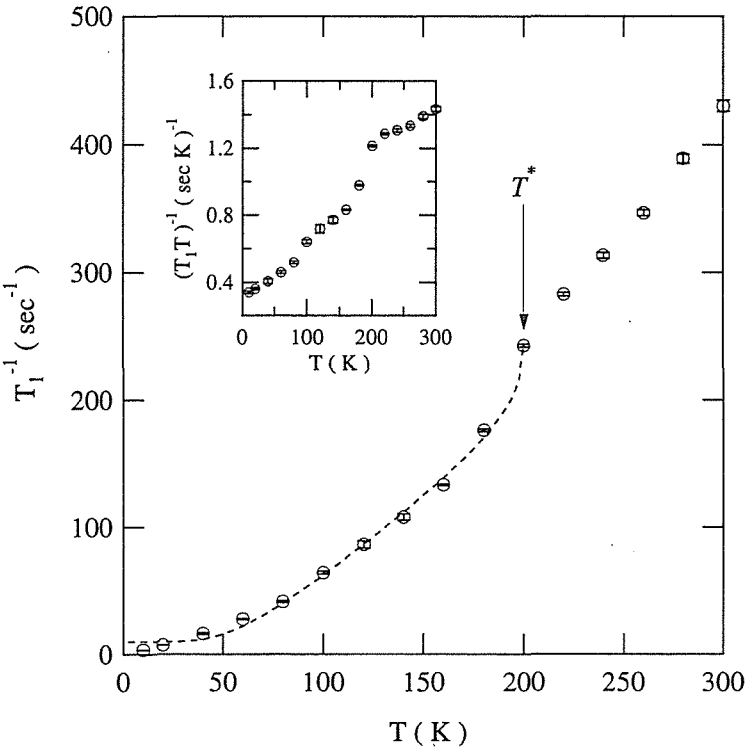


図１４. $Cd_2Re_2O_7$ における ^{111}Cd 核のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度変化. 内挿図は $1/T_1T$ の温度変化. 点線は BCS タイプの関数を用いたフィッティング曲線を示す.

また, T*以下で $1/T_1$—T 曲線は, 温度に対して下に凸である. このスピン・ギャップ的な振る舞いは, 先に明らかになったスピン帯磁率の減少を考え合わせると, T*以下において, この系の擬ギャップ状態を示すものであると考えられる. 銅酸化物高温超伝導体で反強磁性-超伝導体境界近傍において見いだされている擬ギャップ状態とのアナロジーが浮かぶ. この擬ギャップ状態も, 電荷とスピンの強い結合によってもたらされているのかもしれない. いずれにせよ, スピン励起の減少は, T*以下の電気抵抗減少とも対応しており, 超伝導発現と大きく関連していると考えられる.

４. まとめ

以上, 現在までに $Cd_2Re_2O_7$ について明らかになっている実験結果について述べてきた. 以下にまとめておくと,

1) $Cd_2Re_2O_7$ は, パイロクロア型酸化物において初めて超伝導を発現することが明らか

になった(T_c～1.1 K, $H_{c2}(T\rightarrow 0)$～0.8 T).

2) T_c 直上において，多少重い電子的振る舞いを示す．T_c 以下でも準粒子が重い有効質量をもつことと対応する．

3) T*～200 K において，2 次の構造相転移を示し，パイロクロア格子はいわゆる四量体を形成する．その際，帯磁率・電気抵抗率ともに T*以下において大きく減少を示す．

4) ^{111}Cd-NMR 測定から，T*以下においてはスピン励起が減少し，系は擬ギャップ（高温超伝導のスピン・ギャップと類似）状態にあることが明らかとなった．

現在も $Cd_2Re_2O_7$ の物性については，各グループが様々な実験・研究を行い，次々と異常な物性が明らかになってきている．例えば，ホール係数[22]，ゼーベック係数[23]など輸送性質も，特異な振る舞いをすることがわかってきている．また，120K 付近で新たな構造相転移が見つかっており，この系の電子状態との関係が注目されている[24]．さらに，圧力効果による超伝導転移温度の上昇や構造相転移温度の変化などが報告されていて興味深い[25]．Re の NQR の緩和時間測定によって大きなコヒーレンスピークが超伝導転移温度の直下で観測されており，電子対の対称性は S 波で BCS 的であることが明らかになっている[26]．このようにパイロクロア型 $Cd_2Re_2O_7$ は，格子・スピン・電荷・軌道といった多くの自由度が絡み合った非常に興味深い系であると考えられる．本年度は，$Cd_2Re_2O_7$ 系についての詳細な物性を研究したが，平成１５年度以降，パイロクロア系の新規超伝導体の探索を行い，新たな超伝導体発現機構に関して調べていく予定である．

最後に，これらの研究結果は多くの共同研究者の方々(大野浩之（京大理），加藤将樹（京大理），酒井宏典（原研先端研），加藤治一（原研先端研），神戸振作（原研先端研），Russell E. Walstedt（原研先端研），松田達磨（原研先端研），芳賀芳範（原研先端研），池田修悟（阪大理），大貫惇睦（原研先端研，阪大理），松畑弘文（総産研）の各氏)の上に成り立っていることを書き添えておく．

参考文献

[1] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter 13, L785 (2001).

[2] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. 87, 187001 (2001).

[3] P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz, Inorg. Chem. 4, 1152 (1965).

[4] K. Blacklock and H. W. White: J. Chem. Phys. 71, 5287 (1979).

[5] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt: J. Phys. Chem. Solids 63, 1039

(2002).

[6] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, Nature 379, 53 (1996).

[7] H. S. Jarrett, A. W. Sleight, J. F. Weiher, J. L. Gillson, C. G. Frederick, G. A. Jones, R. S. Swingle, D. Swartzfager, J. E. Gulley, and P. C. Hoell: "Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena", (R. D. Parks, Ed., Plenum, New York, 1977) p. 545.

[8] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss: Solid State Comm. 14, 357 (1974).

[9] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakmura, J. Deportes, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck: J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1329 (1993).

[10] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen: Phys. Rev. Lett. 78, 3729 (1997).

[11] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus: Phys. Rev. B 64, 180503(R) (2001).

[12] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg: Phys. Rev. 147, 295 (1966).

[13] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, Y. Onuki: Physica C 378-381, 43 (2002).

[14] K. Kadowaki and S. B. Woods: Solid State Commun. 58, 507 (1986).

[15] H. Harima: J. Phys. Chem. Solids 63, 1035 (2002).

[16] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashima, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai: J. Phys. Soc. Jpn. 69, 888 (2000).

[17] H. Sakai, M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge: J. Phys. Soc. Jpn. 71, 422 (2002).

[18] H. Sakai, H. Kato, S. Kambe, R. Walstedt, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura: Phys. Rev. B 64, 100509(R) (2002).

[19] M. Hanawa, J. Yamaura, Y. Muraoka, F. Sakai, Z. Hiroi: J. Phys. Chem. Solids 63, 1027 (2002).

[20] R. Jin, J. He, J. R. Thompson, M. F. Chisholm, B. C. Sales, E. W. Plummer, and D. Mandrus: [cond-mat/0108402] (2001).

[21] T. Moriya: Theor. Phys. 16, 33 (1956).

[22] 廣井善二, 瀧川仁: 固体物理 37, 253 (2002).

[23] D. Huo, A. Mitsuda, Y. Ishikawa, I. Sakurai, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, S. Kambe, R. E. Walstedt: J. Phys.: Condens. Matter 14, L257 (2002).

[24] Z. Hiroi, J. Yamada, Y. Muraoka and M. Hanawa: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. 71, (2002).

[25] Z. Hiroi, T. Yamauchi, T. Yamada, M. Hanawa, Y. Ohishi, O. Shimomura, M. Abliz, M. Hedo and Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn. 71, 1553 (2002).

[26] O. Vyaselev, K. Arai, K. Kobayashi, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa and Z. Hiroi: Phys. Rev. Lett. 89, 017001 (2002).

JP0450318

33. 中性子イメージングを医学応用するための基礎的研究

研究代表者　筑波大学　臨床医学系，武田　徹
筑波大学　臨床医学系，板井悠二
筑波大学　臨床医学系，呉　勁
筑波大学　臨床医学系，ティティルイン
筑波大学　臨床医学系，松村　明
芝浦工業大学　先端工学研究機構，土屋佳則
日立製作所　基礎研究所，米山明男
日本原子力研究所　松林政仁

1. 研究目的

中性子の医療応用として行われている中性子補足法（BNCT）による腫瘍の治療では，用いられる含ホウ素化合物が腫瘍組織内部にまで深く取り込まれていることが治療効果を決定するうえで重要である．化学療法においても同様であるが，使用する薬剤が癌組織にどの程度の量がどのような深さまで到達しているかという情報は重要である．しかし現実には，癌組織表層，あるいは周囲の組織にどの程度集積しているか不明な場合が多い．BNCTでは腫瘍や分裂の活発な細胞に取り込まれるホウ素化合物としてボロカプテイト（BSH），パラボロフェニルアニン（BPA）が用いられている．BPAの取り込み状況はあらかじめポジトロン断層撮影法（PET）により知ることが出来るが[1]，PETの空間分解能は現在4mm程度であり，癌組織内部，周辺部の薬剤分布状況を知るためにはPETの空間分解能では不十分である．最近ではBPAの生体組織内の分布状況を組織薄片の中性子ラジオグラフィにより2次元的に観察する試みが行われている．[2,3]しかしより厚みのある生体試料で薬剤の分布を知ることが理想である．国内ではラット全身像の中性子ラジオグラフィ撮影の例などがあるが[4]，生体組織はそのほとんどが水分であり中性子の吸収が大きいことから中性子ラジオグラフィには不利であるため，得られる情報を医療に結びつけるには至っておらず，国内外を通して中性子ラジオグラフィが医学分野に適用されている例は多くない．

我々のグループは放射光を用いた高エネルギーX線による位相X線CT[5]，蛍光X線CT[6]の

診断応用研究により癌組織などの生体組織の３次元高分解画像を得ている．特に干渉計を用いた癌組織の３次元イメージングを世界に先駆けて実施している．さらにこれらの技術を中性子ラジオグラフィの医療応用に発展させ得るか検討している．CT技術を中性子イメージングの分野に適用することで，薬剤の組織内分布状況が立体的に観察出来るものと期待され，より効果的なBNCT治療や，他の新しい試みが可能と考えられる．X線イメージングでは組織の密度差，または屈折率差などにより画像を収集しており，たとえば癌組織と正常組織は密度の相違として表現される．一方，病理組織を対象に中性子CTを実施することの利点は，断面積の違いを利用した造影物質を併用することなどにより医学領域における未知の情報が立体的に得られる可能性を持っていることである．

生体組織内の微量元素の分布は，病変や薬剤の取り込み状況に対して重要な情報を与えるが，中性子暴露時に発生するγ線の計測により特定の元素の検出を行うことが出来ればより多くの病変現象の理解に有用である．いまのところ中性子による画像の医学応用のためには，臨床に応用できる情報を引きだす方法など未解明の要素が多い．しかし薬剤浸透状況などの情報が得られるならば将来の新薬開発や，より効果的なBNCTによる治療を始めとして医学，医療分野の発展に大きく貢献することが出来る．事実，BNCTを実施している研究グループの中性子CTに対する興味や期待には大きいものがある．本研究では中性子の吸収が大きく一般には困難とされる生体試料に対して中性子ラジオグラフィをあえて適用し，これが医学目的に応用できる可能性を考察するとともに将来の新薬開発や医療診断，治療技術に対する基礎的な情報を得ることを目的とする．

2. 研究内容

本研究では医学における中性子ラジオグラフィCTの可能性を追求するため，種々の生体標本の２次元および３次元画像撮像を原研JRR-3M炉室，ガイドホールに設置の熱，冷中性子ラジオグラフィ装置[7]にて実施した．

まず生体組織切片の２次元中性子ラジオグラフィ像の撮影を行い，X線像，光学顕微鏡像と比較し，生体試料に対する中性子イメージングの適用について考察した．また，骨の中性子CT像撮像を行いX線イメージングでは困難な骨内部軟部組織の観察が可能であるかを確め，加齢による骨の変化の観察を試みた．さらに造影物質を用いたイメージングの可能性を知るため，ガドリニウム造影剤を封入したファントムの中性子CT撮影によりその造影効果を観測した．

2-1 中性子ラジオグラフィ装置

日本原子力研究所JRR-3Mに設置されている熱，および冷中性子ラジオグラフィ装置（TNRF-2，CNRF）にてラジオグラフィ実験を実施した．ラジオグラフィ装置での中性子線束を表1に示す．撮影には中性子イメージングプレート（BAS-ND2025，富士写真工業）[8]，または冷却CCDカメラ（C4880，浜松ホトニクス）[9]を使用した．CCDカメラは223Kで動作させ，ピクセルサイズは18μmである．冷中性子ラジオグラフィでは照射視野が小さいため，イメージングプレートを水平にスキャンして視野を確保するとともに，スキャンスピードを調節することで露光時間を決定した．

表1．原研中性子ラジオグラフィ装置の中性子線束および照射視野．

ラジオグラフィ装置	中性子線束 ($n\ cm^{-2}\ s^{-1}$)	照射視野 (mm^2)
TNRF-2（熱中性子）	1.5×10^8	255×305
CNRF（冷中性子）	2.3×10^8	20×50

2-2 試料および撮影条件

生体組織切片

中性子吸収画像撮影のために生体組織として肝臓癌VX-2を含むホルマリン固定したウサギ肝臓を用いた．これをおよそ30mm角，2～5mm厚にスライスして試料とした．試料はポリビニル袋またはアルミニウム箔で包んだうえ，イメージングプレートカセット表面，または中性子コンバータカバーにテープで固定した．露光時間は熱中性子で2秒または3秒，冷中性子で2.4秒とした．

骨

中性子CT撮影のためウサギの大腿骨，および2週齢，104週齢ラットの大腿骨，腰椎を用いた．長さは3～10cm，直径は3～10mmである．骨採取後は表面の筋肉などをできる限り除去し，ホルマリン固定した．CT撮影はTNRF-2，CCDカメラを用いて行った．CT撮影はおよそ1時間で，この間試料が乾燥するのを避けるため，試料をアルミニウム箔で包み，試料回転ステージ上に固定した．露光時間は3秒とし，試料を1度刻みに回転して180プロジェクションの撮影を行った．

ファントム

中性子ラジオグラフィでの造影効果を確認するために内径3mmの穴，または内径2～4mmの

パイプを組み込んだ直径10mm，15mm のアルミニウム合金ファントムを用意し，蒸留水，MRI用ガドリニウム造影剤（ガドペンテト酸ジメグルミン注射液，日本シエーリング株式会社）を封入してCT撮影を行った．CT撮影は骨CT撮影と同条件で実施した．

2-3 X線マモグラフィおよび組織観察

組織切片は比較のためにX線マモグラフィ撮影を実施した．使用機器は汎用X線マモグラフィ装置（Mammomat 3000，Siemens）でX線フィルム（MIN-R，Kodak）を用い，23 kV，6.3 mAs の条件で撮影した．また，ウサギ肝臓切片は0.05mm厚の薄片にスライスしHE染色を施したのち，光学顕微鏡観察により組織を同定した．

2-4 データ処理

イメージングプレートの読み取りには富士写真工業のBAS-2000，またはBAS-1800 を使用した．読み取り空間分解能は熱，冷中性子でそれぞれ100 および50 μm である．ウサギ肝臓切片については生体組織切片の画像評価のため，得られた画像を8bit に変換し，背景からの強度および標準偏差（S.D.）を求めたうえ，正常組織と他の組織の強度比を算出した．BASによるイメージングプレートの画素値は中性子吸収量と比例した値（Photo-Stimulated-Luminescence，PSL）で表され，またX線フィルムのスキャンデータはアクリルファントムの撮影によりX線吸収量とフィルム黒化度の比例関係を確認しており，これをもとに中性子ラジオグラフィとX線マモグラフィの画質の比較も試みた．

CT再構成はフィルター補正逆投影（Filtered Back-Projection，FBP）法にて行った．

3. 結果および考察

3-1 生体組織切片

様々な厚さのウサギ肝臓切片中性子ラジオグラフィ撮影の結果，今回設定した露光時間（熱中性子：2秒，冷中性子2.4秒）では2mm程度の厚さの切片で最も良く癌，正常組織などを観察することができた．厚さ約2mmの癌組織を含むウサギ肝臓切片のイメージングプレートによ

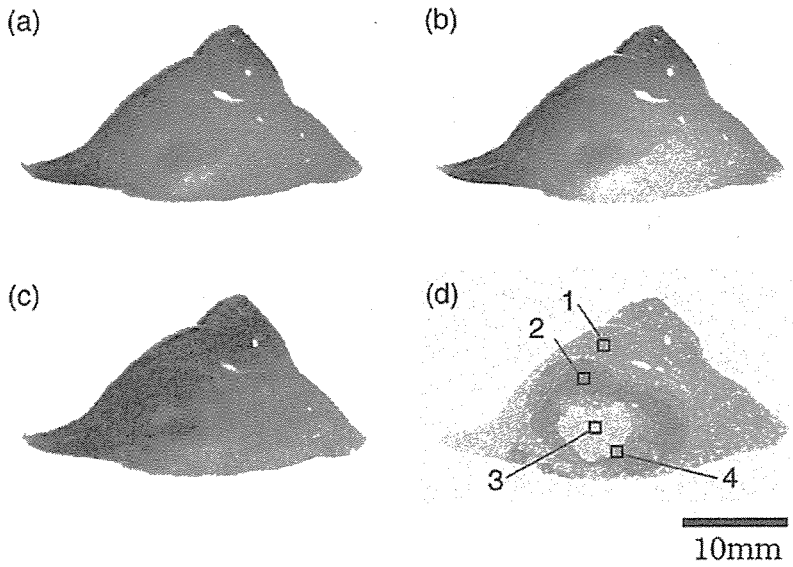


図1．厚さ約2mmの癌組織を含むウサギ肝臓切片．（a）：熱中性子ラジオグラフィ，（b）:冷中性子ラジオグラフィ，（c）：X線マモグラフィ，（d）：切片写真（HE染色）．1：正常組織，2：癌組織，3：硝子状変性，4：癌周辺組織

る中性子ラジオグラフィ，X線マモグラフィおよびHE染色後の切片写真を図1に示す．コントラストが切片全体で勾配を持っているのは切片作製時にわずかな厚さの変化が生じたためである．X線マモグラフィとの比較では熱，冷中性子ラジオグラフィの方がコントラストの良い画像が得られた．また，図1（d）に1～4で示した各組織の代表的な部分の平均画素値と標準偏差を表2に示す．冷中性子ラジオグラフィの画像は他に比較していずれの組織でも標準偏差が小さく，画質の良さを裏付ける結果となった．また，正常組織と比較した各組織の平均画素値を図2に示す．平均画素値のX線マモグラフィとの比較では熱，冷中性子ラジオグラフィにおいて癌組織でそれぞれ87%，78%，硝子状変性組織では96%および88%であった．このように組織の違いによる画素値の変化はX線マモグラフィよりも中性子ラジオグラフィ，特に冷中性子で大きい結果が得られた．このことは生体組織切片の撮像に冷中性子ラジオグラフィがより適していること

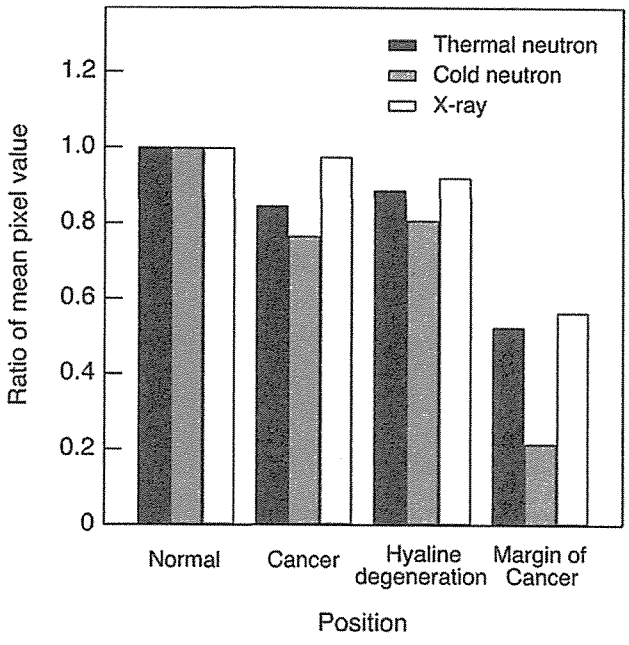


図2．各組織と正常組織との平均画素値の比較．

を示している.

表2. 各組織の中性子ラジオグラフィおよびX線マモグラフィ画像の平均画素値と標準偏差.

組織	熱中性子		冷中性子		X線	
	平均値	S.D.	平均値	S.D.	平均値	S.D.
1 正常組織	194.9	10.5	200.1	7.8	233.7	9.0
2 癌組織	164.9	7.1	153.2	6.6	228.0	9.8
3 硝子状変性	173.0	11.3	161.8	7.6	215.4	9.5
4 癌周辺領域	102.3	9.4	43.1	9.5	131.8	10.3

血管を多く含むラット肝臓正常組織の中性子ラジオグラフィおよびX線マモグラフィ像を図3に示す. 造影剤を使用していないにもかかわらず, 血管が描出された. 切片はホルマリン固定されており, ホルマリンが浸透した血管と肝臓組織とのわずかな水分量の違いがコントラストと発生させたと考えられる. 特に冷中性子ラジオグラフィで良く血管が観測でき, およそ100 μ m径の細さまで描出できている. イメージングプレート読み取り分解能にも依存するが, 中性子イメージングプレートの空間分解能(およそ60 μ m) [10]にほぼ匹敵する.

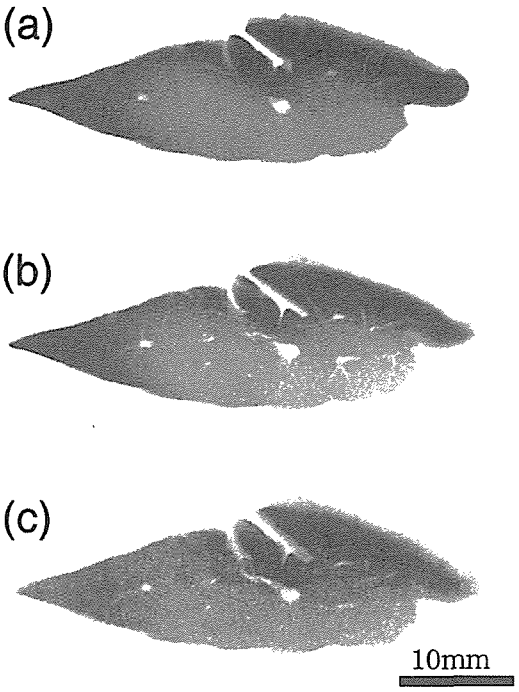


図3. ウサギ正常肝臓組織. (a) : 熱中性子ラジオグラフィ, (b) : 冷中性子ラジオグラフィ, (c) : X線マモグラフィ.

3-2 骨CT撮影

熱中性子によるウサギ大腿骨の熱中性子ラジオグラフィによる投影像およびCT像を図4に示す. カルシウムを多く含み中性子吸収の少ない骨表面と, 水分を多く含み中性子をより多く吸収する骨内部が明瞭に区別できている. この撮影により, 中性子ラジオグラフィCTで骨内部の軟部組織の描出が可能であることが判明した. 次に骨の加齢による変化が観測可能であるかを確認するために撮影した2週齢, 104週齢のラット大腿骨の投影像, CT像を図5に示す. 内部組織と骨表面のコントラストは8週齢ラット骨よりも老齢ラット骨の方が高く, 表面と内部組織の境界もはっきりしている. これらの中性子CT像から成長期にある若い骨が水分を多く含ん

でいることが推定できる.

また，同じラットの腰椎の中性子CT像と，CT値のラインプロファイルを図6に示す．腰椎表面には除去しきれなかった筋肉が見えているが，骨の輪郭，内部軟部組織が良く観察できている．腰椎においても8週齢のラット骨の方が中性子の吸収が大きく水分量が多いことが伺える．ラインプロファイルでも8週，104週齢の差が現れており，老齢ラット骨は骨表面部分でより中性子吸収の少ないことが読み取れる．このように中性子ラジオグラフィCTで，加齢による骨の変化をとらえられることが確認できた.

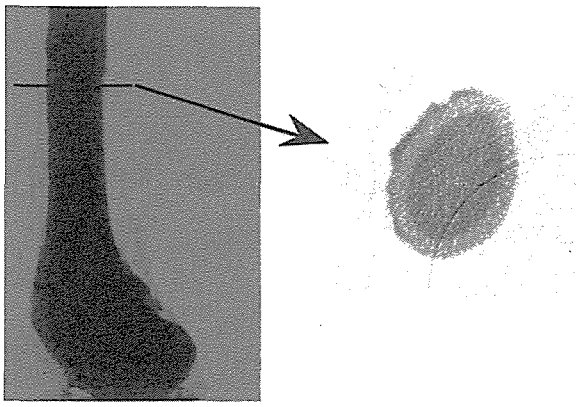


図4．　ウサギ大腿骨．左：投影画像，右：CT画像

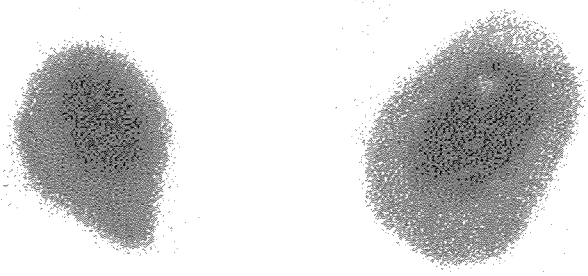


図5．ラット大腿骨CT像．左：8週齢，右：104週齢

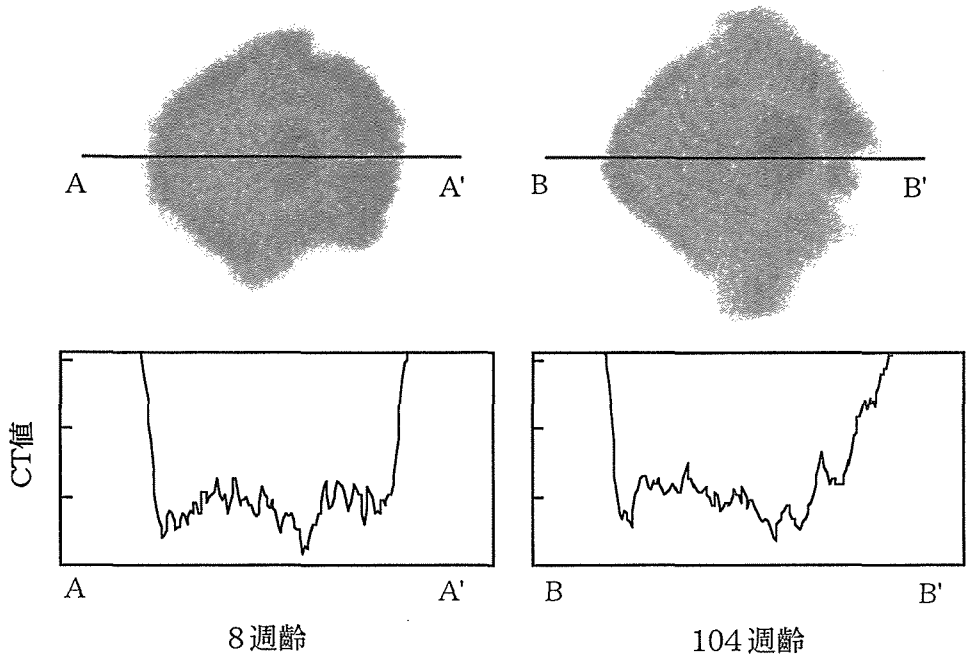


図6．ラット腰椎CT像およびA-A', B-B'のラインプロファイル．左：8週齢，右：104週齢.

3-3　ファントムCT撮影

MRI用ガドリニウム造影剤を封入したファントムの熱中性子CT画像を図7に示す．造影剤は蒸留水で希釈しており，濃度の差をCT値の変化として観測することが出来た．使用した造影剤

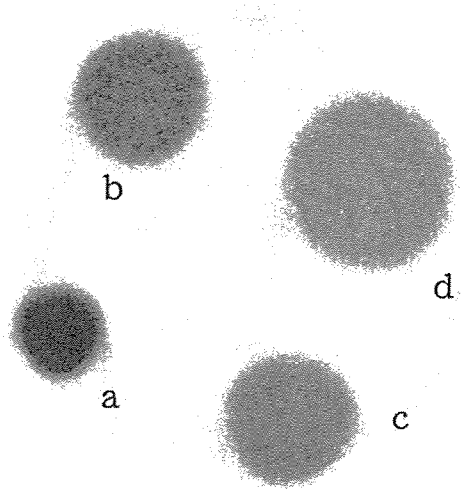


図7．ガドリニウム造影剤を封入したファントムのCT像．

の成分は主に炭素，水素であるが，原液で5×10^{-4} mol/mlのGd原子を含んでいるため蒸留水よりも中性子吸収は顕著であり，16倍に希釈した造影剤でも蒸留水とのCT値の差を観測できることが判明した．蒸留水で希釈した造影剤の平均CT値とGd濃度との関係を図8に示す．最も濃度の高い原液では中性子吸収量が大きく，造影剤の入っている穴の部分で本来均一に観測されるべきCT値に勾配が生じており，平均CT値の見積もりに誤差を含んでおり，実験ごとの多少のばらつきもあるも

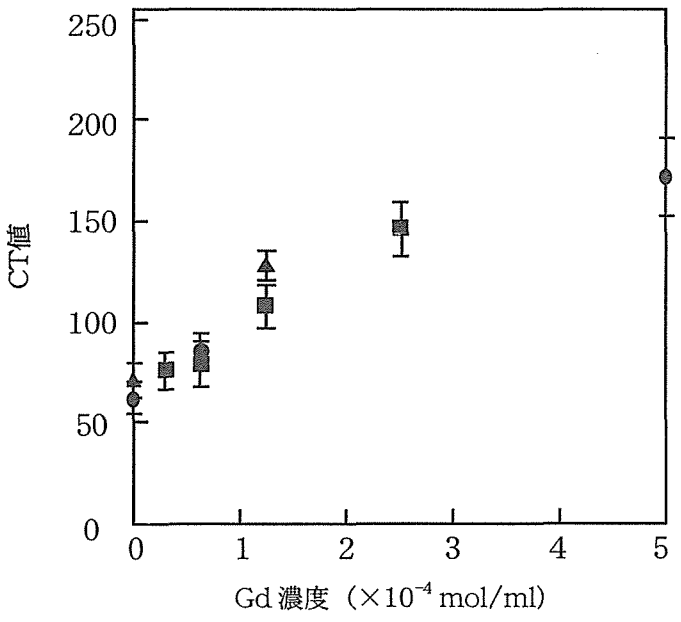


図8．Gd造影剤を封入したファントムの平均CT値とGd濃度との関係．

のの，希釈した造影剤のCT値は蒸留水のCT値を含めてGd濃度にほぼ比例する結果となった．CT値に生じる勾配の補正法はすでに提案されており[11]，今後，より詳細なデータ収集と合わせて試みたいと考えている．生体組織は多くの水分を含んでいるが，本実験で使用したGd造影剤は良好な造影効果があることが判明した．

4. まとめ

中性子ラジオグラフィを医学応用するための基礎的研究として，主に生体組織切片の吸収画像撮影，骨のCT，造影剤のファントム実験を実施した．中性子ラジオグラフィはわずかな水分量の変化をとらえることが出来るため，組織切片の撮影により，正常，癌組織の描出が可能であることが示された．骨のCT撮影ではX線イメージングでは観察不可能な骨内部の軟部組織を描出できた．また，加齢による骨の変化も観測できた．今後，骨の水分量，Ca量の同定などが課題となる．また，骨内部には網目状の構造を持つ細かい骨梁が存在することから，これを観察するためさらに空間分解能の高いCT撮像が求められる．イメージングプレートによるCTも試みられているが[12]，これを生体試料用に特化した装置を作製し，これによる撮像を今後進める予定である．ファントム実験では水を多く含む試料でもGd造影剤は十分な造影効果があることを示唆する結果が得られた．さらに他の造影物質の探索や，実際に生体組織に注入した試料の中性子イメージングが期待される．

中性子の吸収のため，水分を多く含む生体試料の中性子ラジオグラフィは困難であり，水分量観察を目的とした生物応用[13]の他には生体への適用は多くは試みられていない．しかし本研究により，小型の試料に対しては生体組織観察が可能であることが判明した．本研究は中性子ラジオグラフィの基礎医学分野に対する新しい可能性を示した．

謝辞

本研究を遂行するにあたり，中性子ラジオグラフィ装置の運転を行っていただいた安藤　均氏，石川靖志氏に心より感謝いたします．また，X線マモグラフィ撮影を行っていただいた放射線技師万本涼子氏，実験に必要な工作を行っていただいた小林浩三氏，さらに試料切片を担当していただいた方々にお礼申し上げます．本研究を資金面などでご支援ご指導いただきました先端基礎研究センターの皆さまに心よりお礼申し上げます．

参考文献

[1] 小野公二 Radioisotopes 46 (1997) 688.
[2] J. P. Pignol et al., The British J. Radiol. 71 (1998) 320.
[3] H. Yanagie,et al, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 424 (1999) 122.
[4] K. Kato et al., Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A 377 (1996) 123.
[5] T. Takeda et al., Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A467-468 (2001) 1322.
[6] Q. Yu et al., J. Synchrotron Rad.8 (2001) 1030.
[7] M. Matsubayashi et al., Neutron Radiography (4), Gordon and Braech Science Publishers 415, 1993.
[8] N. Niimura et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 349 (1994) 521.
[9] M. Matsubayashi et al., Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A 377 (1996) 107.
[10] H. Kobayashi and M. Saitoh, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 424 (1999) 1.
[11] Y. ikeda et al., Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A 377 (1996) 85.
[12] H. Kobayashi et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 424 (1999) 221.
[13] T.M. Nakanishi et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 424 (1999) 136.

投稿論文

Imaging of rabbit VX-2 hepatic cancer by cold and thermal neutron radiography, Y. Tsuchiya, M. Matsubayashi, T. Takeda, Jin Wu, Thet-Thet-Lwin, A. Yoneyama, A. Matsumura, Y. Itai, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A (投稿中).

JP0450319

34. （ヒトゴーリン細胞より見出したX線誘導DNA複製のメカニズムの解明）

（千葉大学教育学部養護教育講座）
（研究代表者　野村　純、グループ構成員　鈴木　信夫、喜多　和子、菅谷　茂）

1，研究目的

ヒトの遺伝子DNAが、電離放射線などにより傷が生じると、この傷により細胞のDNA合成レベルが低下し、細胞は死に至ることさえある。この現象は、生物種を問わない不変のものとして知られている。ただし、例外的に、Ataxia telangiectasia患者由来の細胞では、電離放射線に致死高感受性でありながら、通常のDNA合成レベルの低下は見られないということがこれまでの知見であった。ところが、私共は、X線照射後DNA合成レベルが急激に上昇するという現象をゴーリン患者由来細胞で見出した[1]。この発見から、従来の定期DNA合成と不定期DNA合成以外に、第3のDNA合成の世界があると予測している。

ゴーリン症候群は、母斑基底細胞癌症候群（nevoid basal cell carcinoma syndrome：NBCCS）の別名であるが、神経皮膚症候群の1種である。常染色体優性遺伝を示し、加齢と共に基底細胞母斑や基底細胞癌などを多発する高頻度発癌性の遺伝疾患である[2]。原因遺伝子の候補として、膜貫通型の癌抑制遺伝子であるPTCHが報告されている。本症候群に発症する癌に対して放射線療法を行うと癌腫が縮小せず、逆に増大する現象も知られている。このようなゴーリン症候群の患者由来の細胞（ゴーリン細胞）を我々は用い、本症候群での特異な放射線応答の分子メカニズムを明らかにするため、細胞学的・分子生物学的解析を行ってきている。これまでに、上述のDNA合成上昇と連動して、X線照射後に核小体数が増大することを報告している[3]。核小体はRNAと塩基性のタンパク質からなるもので、RNA代謝の活発な癌細胞などでは、数と体積が増大することが見出されている。従って、我々の見出した2つの現象は、高頻度発癌との関連で、興味が持たれる[3]。

放射線に対する細胞応答に関わる遺伝子を同定するには、mRNA Differential Display法が有効であることを我々は立証してきている[4]。従って、本研究では、mRNA Differential Display法を用い、ゴーリン症候群由来の細胞において、X線照射後に発現量が変動する遺伝子を検索することとした。

2，研究内容

1）細胞の樹立とDNA合成レベルの測定

ゴーリン症候群の患者よりインフォームドコンセントを得た後、繊維芽細胞（NBCCS1 cellとNBCCS3 cell)を樹立した。同様に、正常人より細胞（FF cell)を樹立した。細胞の培養は、イーグル最小培地に10%牛胎児血清を加えた培地を用い、5%二酸化炭素を含む37度湿潤環境下で行った。[^{14}C]deoxythymidine ([^{14}C]dThd) によるプレラベルした細胞を用い、X線照射3時間後のDNA合成レベルを[^{3}H]deoxythymidine ([^{3}H]dThd) の取り込みによ

り測定した(Fig.1) [1]。レベルの値は $^{3}H/^{14}C$ として補正した。

2） X線応答に関わる遺伝子の検索

X線照射前後のゴーリン細胞において発現量の変わる遺伝子を、既報[4]に従い、mRNA Differential Display 法により探索した。この方法の概要を Fig. 2 に示した。X 線(2Gy)照射後 3 時間の細胞より RNA を TRIZOL(GIBCO/BRL)を用い抽出した。オリゴ dT プライマーを用い、逆転写反応により cDNA を合成した。Differential Display kit (TaKaRa biochemicals)を用い、照射前後の細胞で発現の異なる遺伝子断片を、 pCR 2.1 vector (Invitrogen)にクローニングした。クローニングした DNA 断片の塩基配列を決定し、検索ソフト BLAST を用い、既知の遺伝子との相同性を調べた。

得られた候補遺伝子のうち、４つの遺伝子について、X 線照射後の発現レベルを各遺伝子の合成プライマーを用い、RT-PCR 法で測定した。プライマーは以下の配列を用いた。

GAPDH; 5'-GAAGGTGAAGGTCGGAGTC-3', 5'-GAAGATGGTGATGG-GATTT-3'. *KIAA0648*; 5'-CACGCACGACAATGTTTACT-3', 5'-TCTTCTTCA-TAAAGGCATGGCTA-3'. *Beta-sarcoglycan A3b*; 5'-TCCTTTCAGTAGATGCC-TTTT-3', 5'-AGTGGCCTGCTTCGATTTA-3'. *Anti-oncogene of flat epitherium cancer* 5'-TGCACTCGGGTTCAGAAGTA-3', 5'-GTCACCATTTGGGGGACATA-3'. *SMT3A*; 5'-TGAAATCACCAGACTAATGC-3', 5'-AGTGGCCTGCAATTTGCA-GTTATGTTGTCG-3'. 各遺伝子の発現量は、GAPDH の発現量をもとに補正した。

3） SMT3A 遺伝子の機能阻害実験

得られた候補遺伝子のうち、SMT3A 遺伝子について、アンチセンスオリゴヌクレオチド（アンチセンスオリゴと略する）を用いた機能阻害実験を FF 細胞で行った。アンチセンスオリゴ処理は、既報 [4]に従って行った。アンチセンスオリゴとして 5'-CTCGGACATGGCTTCCGAGC-3' 、比較のためのランダムオリゴとして 5'-CGGACTGACCCTGGTTAGCC-3'を用いた。6 日間細胞を培養後、SMT3A 遺伝子発現レベルを RT-PCR 法にて測定した。同時に、X 線照射後の DNA 合成レベルも測定した。概要を Fig.1 に示した。

3，研究結果

1） ゴーリン細胞におけるＸ線照射後のＤＮＡ合成：

正常細胞では、X 線(2Gy)照射後に DNA 合成レベルは低下したが、今回使用した NBCCS1 細胞では、既報[1]と同様に DNA 合成レベルの上昇がみられ、2Gy では非照射レベルの約 2 倍であった（データ省略)、また、紫外線照射

の場合では、既報[1] と同様に合成レベルの上昇は見られなかった（データ省略)。

2）DNA 合成レベル上昇に関わる遺伝子：

X 線(2Gy) 照射と非照射それぞれの NBCCS1 細胞より RNA を抽出し、２０のプライマーの組み合わせにより、RT-PCR を行った。X線照射と非照射で、mRNA 量を反映する可能性のある２倍以上の差があるバンドの濃さを示す物を候補として選んだ (Table1)。

X線照射後発現レベルが上昇した遺伝子として３つ、 *beta-sarcoblycan A3b, KIAA0648, anti-oncogene of flat epitherium cancer*、逆に低下した遺伝子を１つ 、*SMT3 homolog1* (*SMT3A*) 、を得た。候補遺伝子のX線照射後の発現の増減を、再度 RT-PCR で確認した。各遺伝子のプライマーを用いて行ったところ、４つの遺伝子のうち２つで確認された (Table1)。SMT3A については、NBCCS1 と NBCCS3 細胞共に、X線照射後に発現レベルの低下が再確認され、正常細胞ではレベル変動は見られなかった (Fig.3)。

3）*SMT3A* の発現と DNA 合成との関連：

FF 細胞で SMT3A 遺伝子のアンチセンスオリゴを用い、SMT3A 遺伝子の発現を抑制した (Fig.4)。発現レベルがランダムオリゴでは８０％の低下が見られ、アンチセンスオリゴ処理では 66%まで低下した。このアンチセンスオリゴ処理単独では、DNA 合成レベルに顕著な変動は見られなかった (Fig.5)。しかし、X 線を照射すると、３時間後に DNA 合成レベルが非照射の場合に比べ 2Gy 照射で３倍近く、また 4Gy 照射では２倍近く上昇した (Fig.5) 。一方、ランダムオリゴ処理では合成レベル上昇は見られなかった(Fig.5)。

4，まとめ

本研究では、mRNA Differential Display 法を用い、ゴーリン症候群由来の細胞においてX線照射後に発現量が変動する遺伝子を検索することとした。その結果、ユビキチン様タンパクである SMT3A 遺伝子の発現量がX線照射後低下することが明らかとなった。さらに、正常細胞においても、SMT3A 遺伝子のアンチセンスオリゴを用い SMT3A 遺伝子の発現を抑制すると、X 線照射後の DNA 合成能の上昇が見られた。今回の発見は、X線照射後の DNA 合成レベルの上昇は特異な細胞においてのみ見られる現象でなく、普遍的な現象の可能性を示唆している。

これまでに、我々の研究室では、紫外線応答に関わる遺伝子をヒト放射線感受性 RS 細胞を用い Differential Display 法にて同定してきている(Table.1)

[4][5][6]。今回、これらの遺伝子とは別個のものである SMT3A 遺伝子が同定された。SMT3A はユビキチン様タンパクで、標的となるタンパクの修飾に関わると推測されているが、標的タンパクは同定されていない[8]。興味あることに、ヒトとマウスでは SMT ファミリーとして、３つの遺伝子（SMT3A, SMT3B, SMT3C）が知られており、アミノ酸配列で 48％相同性を持つ SMT3C 遺伝子では放射線応答に関わる RAD51/RAD52 と結合する報告がある[9]

最近、SMT3A が DNA 修復過程に働く glycosylase と結合すること[10]、また SMT3A に対する抗体を用いた実験から、熱、エタノール、活性酸素などによりフリー SMT3A タンパクが他のタンパクと結合することが報告されている[11]。このことは、ストレスに対する細胞の防御機構を SMT3A のタンパク修飾により制御している可能性を示唆しており、環境への適応、生物進化の面からも今回見出した SMT3A の新たな役割は非常に意義があろう。

参考文献

[1] Fujii et al. (1997) Biochem. Biophys. Res. Com.. 240, 269-272.
[2] Gorlin (1995) Dermatol. Clin. 13, 113-125.
[3] Dezawa et al. (1999) J. Lab. Clin. Med. 134(6):585-91.
[4] Kita et al. (2000) Biochem. Biophys. Res. Commun. 274, 859-864,.
[5] Higuchi et al. (1998) Biochem. Biophis. Res. Comm., 248, 597-602.
[6] Kikuno et al. (1998) Biochem. Biophis. Res. Comm., 253, 519-523.
[7] Hahn et al. (1998) Nat. Med. 4(5):619-622.
[8] Chen et al.(1998) Biochem. Mol .Biol. Int. 46(6):1161-74.
[9] Shen et al. (1996) Genomics 36(2):271-9.
[10] Hardeland et al. (2002) EMBO J. 21(6):1456-64.
[11] Saitoh et al. (2000) J. Biol. Chem. 275(9):6252-8.

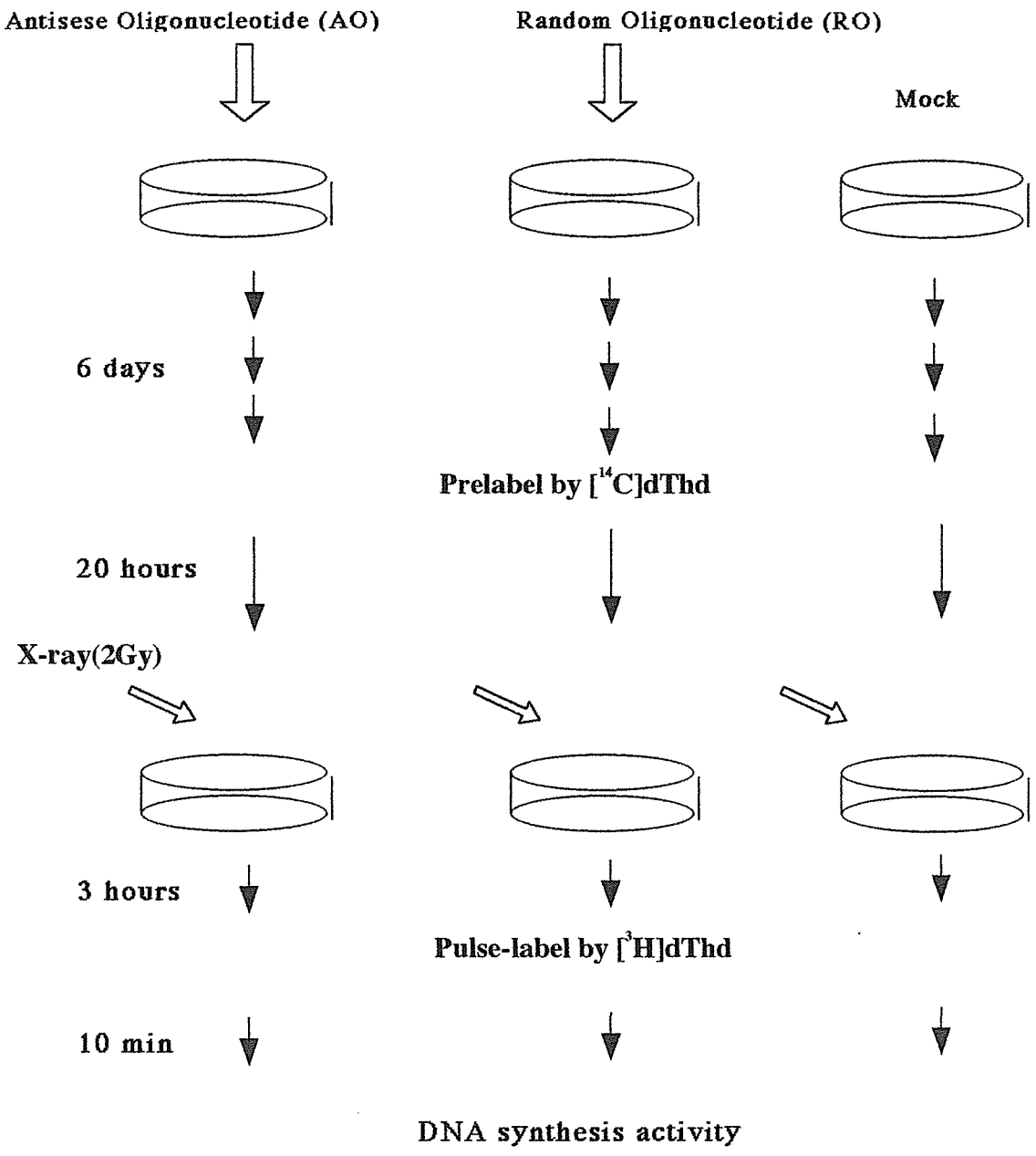


Fig.1. Summary of DNA synthesis analysis in oligonucleotide-treated cells.

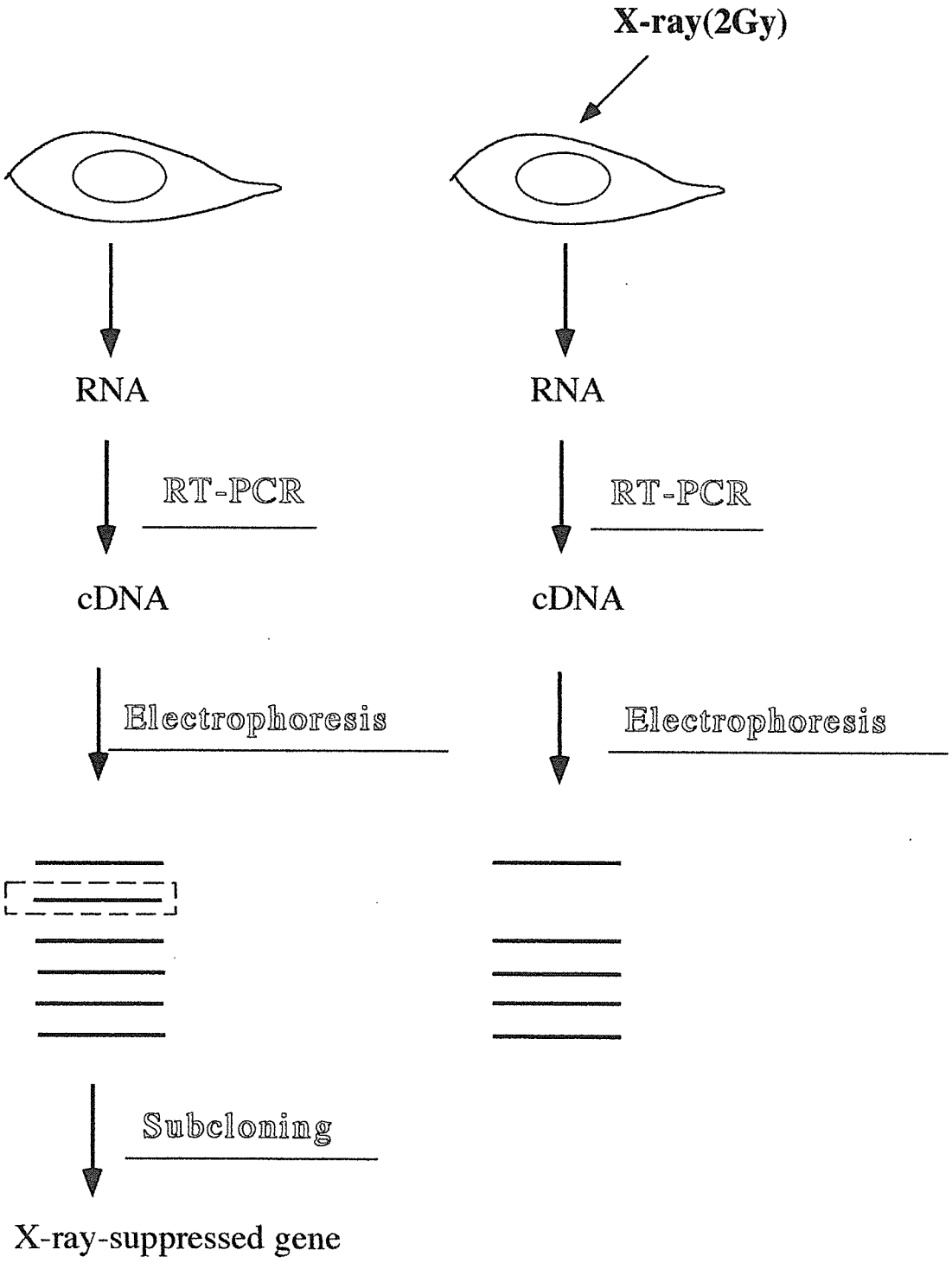


Fig.2. Summary of mRNA differential display methods

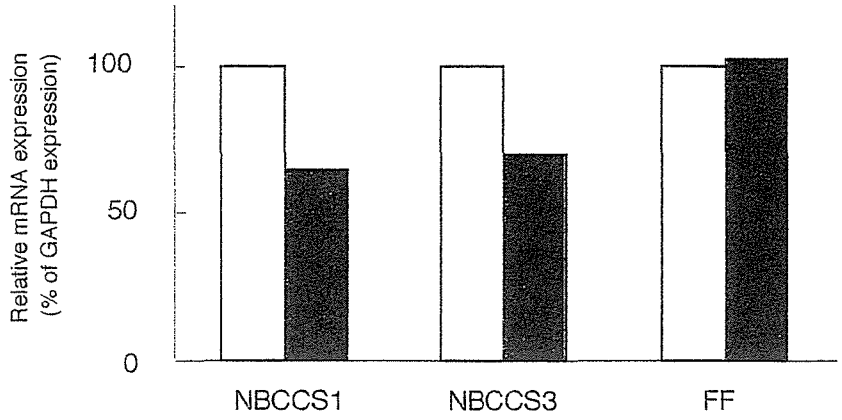


Fig.3. RT-PCR analysis of *GXD-3* (*SMT3A*) mRNA expression levels in NBCCS1, NBCCS3 and FF cells 3hr after X-ray (2Gy) irradiation. Open column, mock irradiation ; black column, X-ray irradiation .

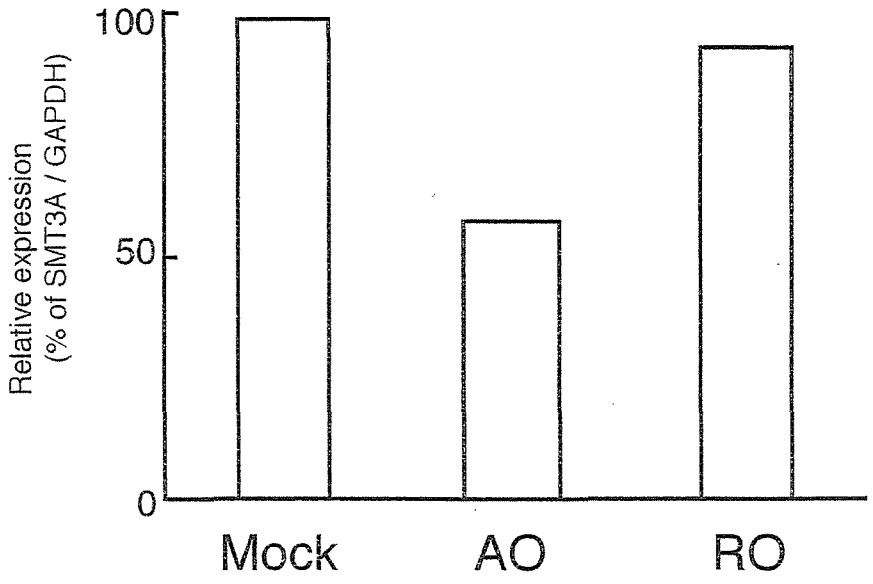


Fig.4. RT-PCR analysis of *SMT3A* mRNA expression levels in oligonucleotide-treated FF cells. Cells were cultured in medium containing TE (mock), AO or RO for 6 days. Thereafter, mRNA was extracted from each culture and RT-PCR was performed for *SMT3A* and *GAPDH*. The graph showed the ratio of relative expression levels (*SMT3A* / *GAPDH* (%)).

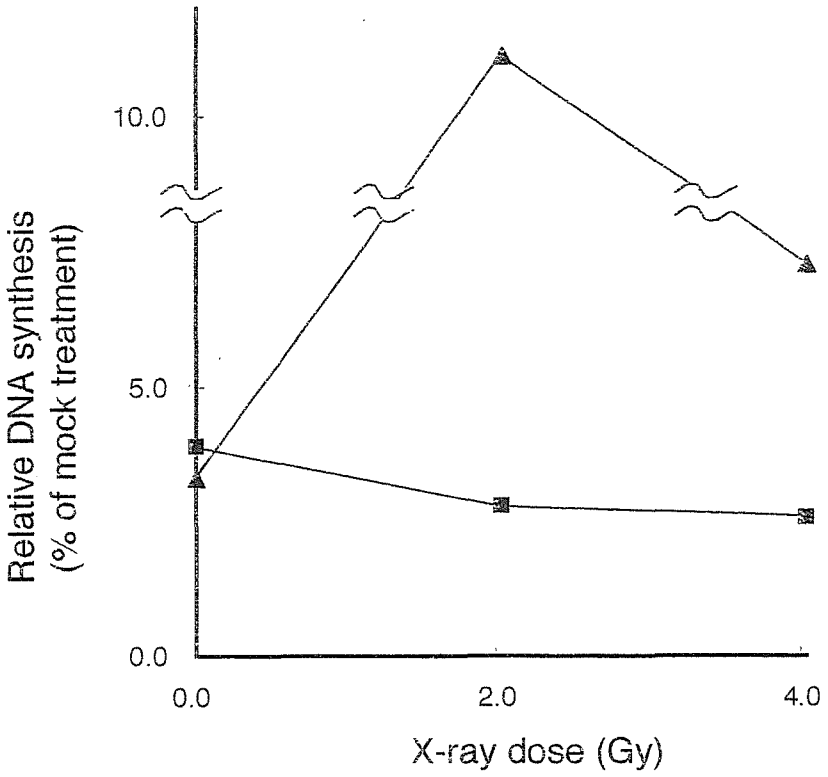


Fig.5. Cellular DNA synthesis activity after X-ray irradiation in the oligonucleotides-treated FF cells. Cells were cultured in the medium containing AO or RO for 6 days. After X-ray irradiation, levels of DNA synthesis were examined by pulse-labeling methods. The graph shows the relative DNA synthesis activity of AO-treated (triangles) and RO-treated (squares).

Table1. Differentially expressed mRNA in X-ray-irradiated NBCCS Cells

Clone	Effect of X-ray	Northern (RT-PCR)	Homology search (accession number)
GXU5	Up	Confirmed in NBCCS1 cells	Human beta-sarcoglycan A3b mRNA(U31116)
GXU6	Up	Not confirmed	Homo sapiens mRNA for KIAA0648 protein(AB014548)
GXU20	Up	Not confirmed	Homo sapiens genomic DNA of 9q32 anti-oncogene of flat epitherium cancer(AB020878)
GXD3	Down	Confirmed in NBCCS1, NBCCS3 cells	Homo sapiens SMT3 homolog1 (NM006936.1)

Table2. Genes found by our previous studies

Gene	Stress	Possible function
nucleophosmin	UVC	Refractoriness to UVC cell killing
Syndecan-1	UVC	Refractoriness to UVC cell killing
rheb	UVC	Susceptibility to UVC cell killing
Bip/GRP78	UVC	Refractoriness to UVC mutagenicity
leu-13	IFN	Refractoriness to X-ray cell killing

JP0450320

35. 中性子散乱による遺伝子と結合蛋白の相互作用の解明

千葉大学 ﾌﾛﾝﾃｨｱﾒﾃﾞｨｶﾙｾﾝﾀｰ 理学部 大須賀敏明

[研究目標の妥当性]

最近の中性子散乱実験によって、蛋白質の構造が詳しく調べられている。本研究では、結晶蛋白の中性子散乱から結合蛋白の構造を解明することを目標とする。

[研究手法の適切性]

従来、蛋白の構造は主にX線を用いて調べられてきたが、蛋白分子の水素の位置は決定できなかった。最近では、中性子散乱によって水素の位置が詳しく決定できるようになったため、この結果にもとづいた蛋白分子の結合構造の解析は、新しい研究手法である。

[研究の進展状況]

中性子散乱により、蛋白分子の水素の位置が決定できるようになり、X線の解析と検討することにより、結合蛋白の構造を適切に解析できるようになった。

蛋白分子はほぼ等量の水とともに結晶を作る。蛋白結晶内部の水の位置が、最近の中性子散乱によって詳細に判明してきた。図1は中性子散乱で見たﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝ結晶[1L2K]であり、原子力研究所で行われた実験である。結晶に存在する水の酸素を緑で示し、水素を白で示している。中性子散乱では、水素の位置が判別できるために水の位置がX線よりわかる。図1では、蛋白表面で水素が判別できる水と水素が判別できない水を識別できている。分子表面での拡大図を図2に示す。

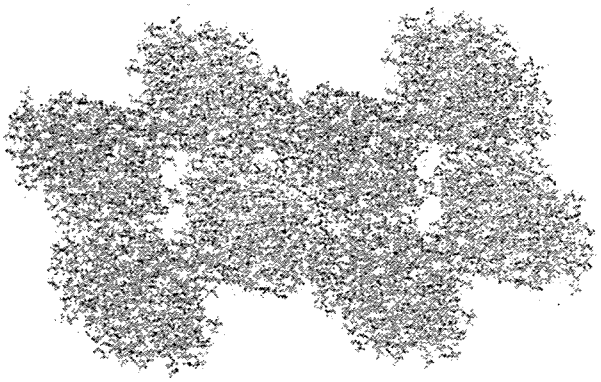


図１中性子散乱[1L2K]が決定したﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝ結晶中の水の位置(緑)見える

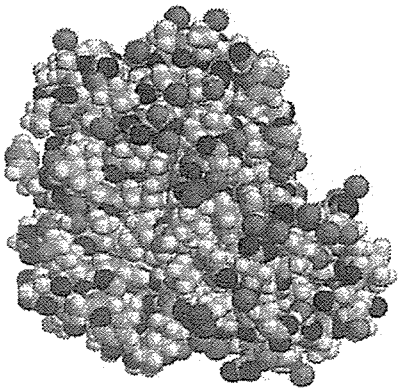


図２ﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝ結晶中の水の位置(緑)水素の位置が決定されない水が多く

中性子散乱では、決定される原子の位置精度に１Å程度の誤差はあるものの、水は、結晶を維持する分子間力を持つことを、本研究で明らかにした。本研究では、図1,2のような分子表面の水の位置に基づいて、水素核磁気共鳴、誘電分散や比熱の測定によって検討されてきた蛋白結晶の性質を、更に詳しく明らかにした（図３）。

図1,2で示されたﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝ分子表面から、距離が近い水ほど水素の位置も、判定できることがわかっていた。本研究では、これまでの分子表面からの距離の解析に加えて、水素が判明する水と判明しない水にかかる分子間力の空間異方性を初めて分析した。図3の横軸は左の方が、水にかかる分子間力が空間的に一様であることを示し、右の方がﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝ表面との水和のように、特定の向き以外では、水にかかる分子間力が大きく減少することを示している。縦軸は、水の全個数に占める比率で、黄色線は水素がふたつ判明する水、赤線は水素がひとつ判明する水、黒線は水素がひとつも判明できない水を示す。分子間力の空間異方性が大きい右では、水の水素の判別度が高く、水はﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝと水和する可能性が高い。分子間力の空間異方性が少ない左では、水の水素の判別度が低く、水はﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝと水和しない。

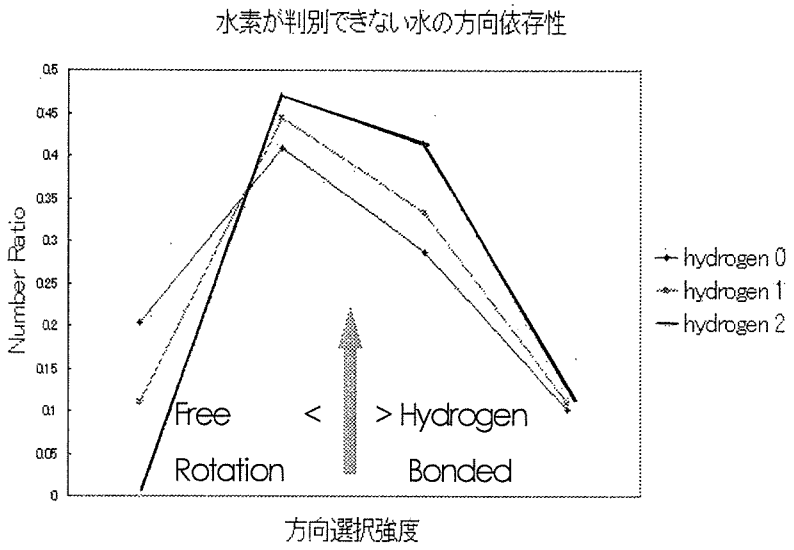


図 3　ﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝ分子表面における分子間力の空間異方性。分子間力の空間異方性が少ない左では、

水の水素の判別度が低く、ﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝと水和していないが、存在することを示し、分子間力の空間異方性が大きい右では、水の水素の判別度が高く、水はﾐｵｸﾞﾛﾋﾞﾝと水和している可能性が高い。水素がふたつとも判明する水は黄色線(**hydrogen 2**)で、右の方が高く、水素がひとつも判明しない水は黒線(**hydrogen 0**)で、左の方が高くなっている。

本研究では、最近の中性子散乱から解析した分子間力にもとづいて、結合蛋白の構造を決定できるようになった。従来から蛋白分子間の相互作用は、静電場や水和にもとづいた解析が行われていたが、本研究では分子間力を詳しく考慮して、結合蛋白の構造を解析することができた。

[将来の展望]

結晶蛋白の中性子散乱を　X線、NMRなど従来からの実験とともに解析することによって、蛋白分子の結合構造をより詳細に解明することが可能となる。

参考文献

日本原子力研究所「水素 水和構造をふくめた新しい構造生物学の開拓」
平成 12 年度科学技術振興調整費　開放的融合研究報告書

JP0450321

36. 高い強磁性転移温度を持つ希薄磁性半導体 GaN:Mn の磁性と伝導

研究代表者	北陸先端科学技術大学院大学・材料科学研究科・教授	堀　秀信
構成員	北陸先端科学技術大学院大学・材料科学研究科・助手	山本良之
	株式会社 ULVAC・技術開発部第一研究室・研究員	園田早紀
	大阪大学極限科学研究センター・教授	金道浩一
	財団法人高輝度光科学研究センター・利用促進部門・研究員	佐藤真直

1. 研究目的

(研究背景と国内外の研究状況)

半導体中にドープされた磁性元素によって強磁性を示す希薄磁性半導体は伝導性をキャリアーでコントロールできる半導体の性質を持ちながら、同時に強磁性体の性質をもつ。このような希薄磁性半導体の性質は磁性を電気信号で制御できるなど、今までにない大きな可能性を期待させる。

1990 年代より III-V 族ベースの希薄磁性半導体 (In,Mn)As、(Ga,Mn)As が合成され、それがかなり高い温度 (T_C ~ 110 K) で強磁性を示す事が発見され、以降爆発的に多くの研究がなされてきた。その後ごく最近まで"室温以上の高い T_Cを持つ"材料の探索と言う点で、大きな進展は見られなかった。しかし我々は黎明研究に本プロポーザルを提案する段階では、まだ色々な点でプレリミナリーな研究の段階であったが、(Ga,Mn)N が室温以上の高い強磁性半導体である事を確認していた。そしてこの強磁性物質としての基本的な性質を調べる事、その強磁性出現の物理的理由を調べる事が興味の持たれる所であった。また半導体として GaN は n 型を作りやすいのに対し、GaN:Mn は p 型半導体であり、更にワイドバンドギャップ半導体であることより、「室温で透明な光学的性質を持つ強磁性体」となっている点が応用上注目されている。このような状況の中で我々は次のような研究目的でこのプロジェクトを提案した。

(研究目的)

ウルツァイト型の結晶をもつ半導体 GaN に Mn 不純物を導入した希薄磁性半導体は、「磁性不純物をわずか数%しか含まないのになぜ最高 900 K 前後の非常に高いキューリー温度を持つのか。」を調べるため、まず Mn 濃度と強磁性出現条件の関係を調べる事を本研究の目標とした。その上で今までの実験の追加実験を行いこれらの結果を合わせて強磁性出現のモデルを議論することを研究目的とした。

2. 研究内容

我々の試料は MBE を利用して、精密な成分コントロールにより作成される。特にこの成膜に重要な事は NH_3 を窒素源に利用する点である。これは ULVAC 社の Sonoda によって発見され、(Ga,Mn)N に~ 10%までの Mn を導入するためのポイントになった技術である。この膜はサファイヤ基板の上に成膜されるが GaN との格子定数のミスマッチがかなり大きいことが一つの問題点である。このミスマッチは膜が薄ければ界面でかなりの変形に耐えられる事を利用して緩和させる。まずよりミスマッチの小さい AlN 膜の薄い膜をまず形成しておき、次に可能なかぎり低温でGaN膜を積層し、高温で最終のGaNバッファー層を厚く形成することで実現できる。このバッファー層の上に窒素源とGa源を互に制御しながらGaN:Mnを成膜する。この時両者の蒸発速度を制御することにより濃度を変える。
実際に成膜されたGaN:MnのMn濃度はあらかじめ計画し、制御するが、成膜時のコントロール条件とずれてくる可能性が大きい。そのため成膜後、何らかの実験的方法により実測する必要がある。我々は北陸先端大の SIMS と EPMA の両方で成分比較・決定の基礎的な方法を確立し、最終的に EPMA を使い、そのスペクトル強度比較により濃度を決定する方法を採用した。

2.1 GaN:Mn の X 線回折結果

成膜された GaN:Mn の膜質は X 線回折により調べられる。その結果、成膜された GaN:Mn は単相でウルツァイト構造の GaN と同じであることが確認された。

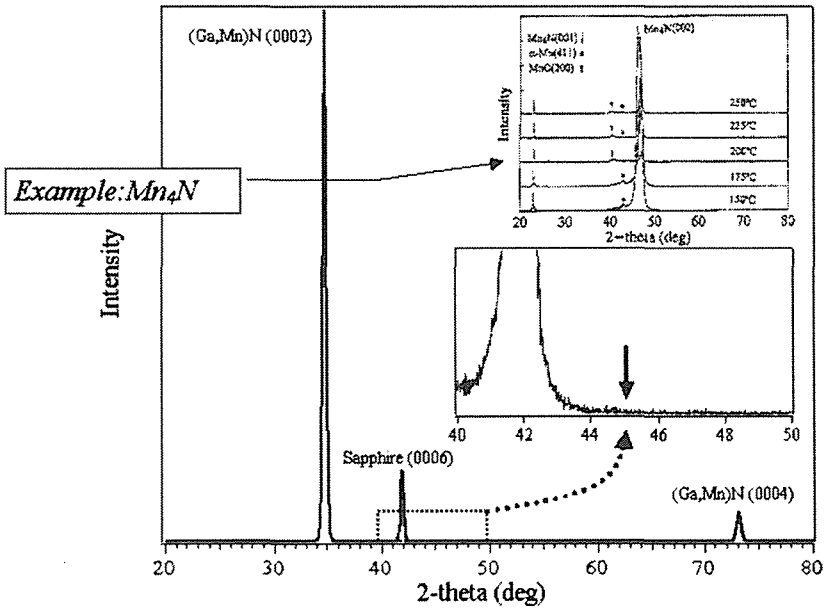


図 1. GaN:Mn の X 線回折パターン

それは下図の X 線回折パターンから明らかである。もしこのデータのノイズくらいの強さの強磁性不純物による回折線があったとすると、例えば T_C = 700 K 近くの Mn_4N が図の矢印のところに析出していると仮定すると、少なくとも1万分の1以下の割合しかそれが存在しない事が示される。GaN:Mn は結晶構造上、GaN と同じ結晶構造ではあるが、Mn の導入の効果は回折線の幅の広がりとして観測される。このことは Mn 導入により、ウルツァイト型の結晶構造は維持されるが、かなり空間的に分布し、広がりがあることを意味する。

この X 線の実験の結果は「GaN のウルツァイト型結晶場に入った Mn 不純物がなぜ強い交換相互作用を持ち、高い T_C になるのかと言う問題をしらべれば良い」ことを示す。他方で、そもそも GaMn も Mn_4N も非常に T_C が高いことから、要素として Ga, Mn と N の交換相互作用は大きいことを意味する。それで GaN:Mn はそれらの結晶構造とは異なるウルツァイト型結晶場であり、ウルツァイト構造はこれら強い交換相互作用が強めあう構造になっているのではないかと予想される。実際このことはランダムに Mn が入った場合を想定して、理論的に実際計算が行われ室温以上の高い T_C の予想がされていた。希釈磁性半導体の磁性原子はランダムな不純物状態で入っており、ランダム性や希薄性は一般に T_C を減少させる。これ等の効果がどのように効くかはこの物質の磁性の濃度変化を調べる事でかなりの程度理解できるものと思われる。このことについて次の図の事が注目される。

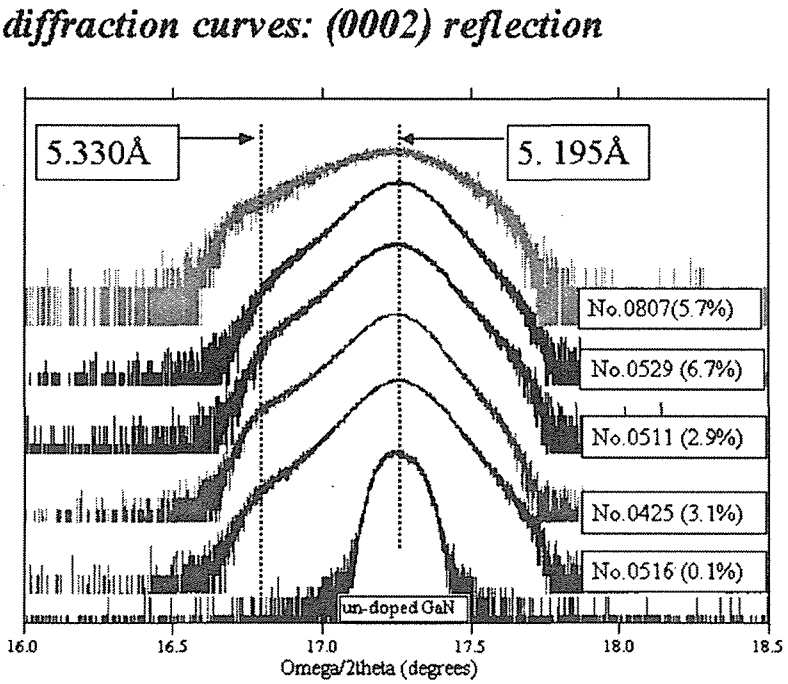


図 2. GaN:Mn の回折線の濃度変化

図2はX線のGaN:Mnの高分解能回折線を拡大したものである。一番下のシャープな回折線はpure なGaN の回折線であり、Mnが入るにつれ幅が広がる。同時にブロードな回折線にはプラス、マイナス両サイドにサテライトと思われる肩が見られる。このことはMnがはいると同時にMnが全くランダムではなくGaと同じ対称性ではあるがコサイン関数的に濃度変調がかかっている事を意味する。これは高濃度にドープしたMnはある程度規則的にGaサイトに入っている事を意味する。もしそうであれば、GaN:Mnの高いT_Cの機構の一部はその規則性に由来している事になる。以上のX線回折のデータを基に磁化のMn濃度依存性を調べた。

2.2. GaN:Mnの磁化測定

まず6%という比較的高濃度のMnを含み室温以上の高い強磁性転移温度をもつ結晶についての残留磁化の温度変化を測定した。

GaN:Mnの磁化過程の生データと反磁性成分をひいた結果を図3に示す。

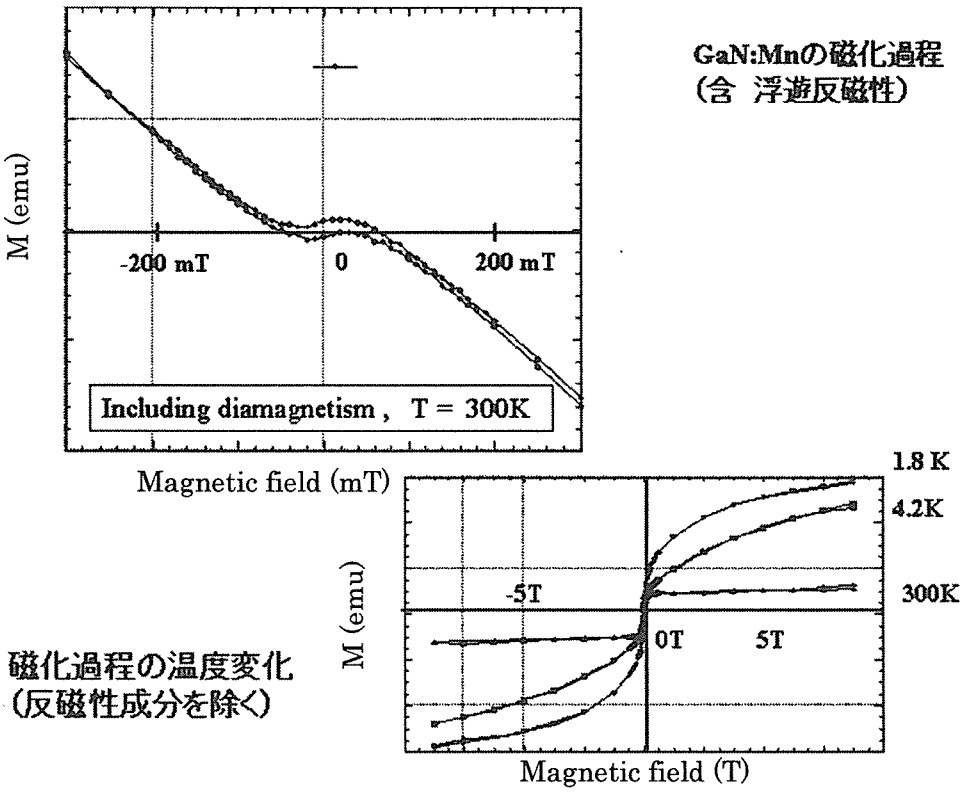


図3 GaN:Mnの磁化過程

この図でわかるように室温で強磁性をしめす明確なヒシテリシスが観測されている。低温ではこれに常磁性的な磁化過程が重畳されている。

この部分をより詳しく調べるため、低温で作った残留磁化が室温まで残る事を

利用して得た磁化の温度変化のデータが図 4 である。図でわかるように、この結晶の残留磁化の大きさは室温から約 10 K までは一定であるが、より低い温度では磁場を掛けないにもかかわらず低温になるにつれて急激に残留磁化が増加する現象が観測されたことになる。

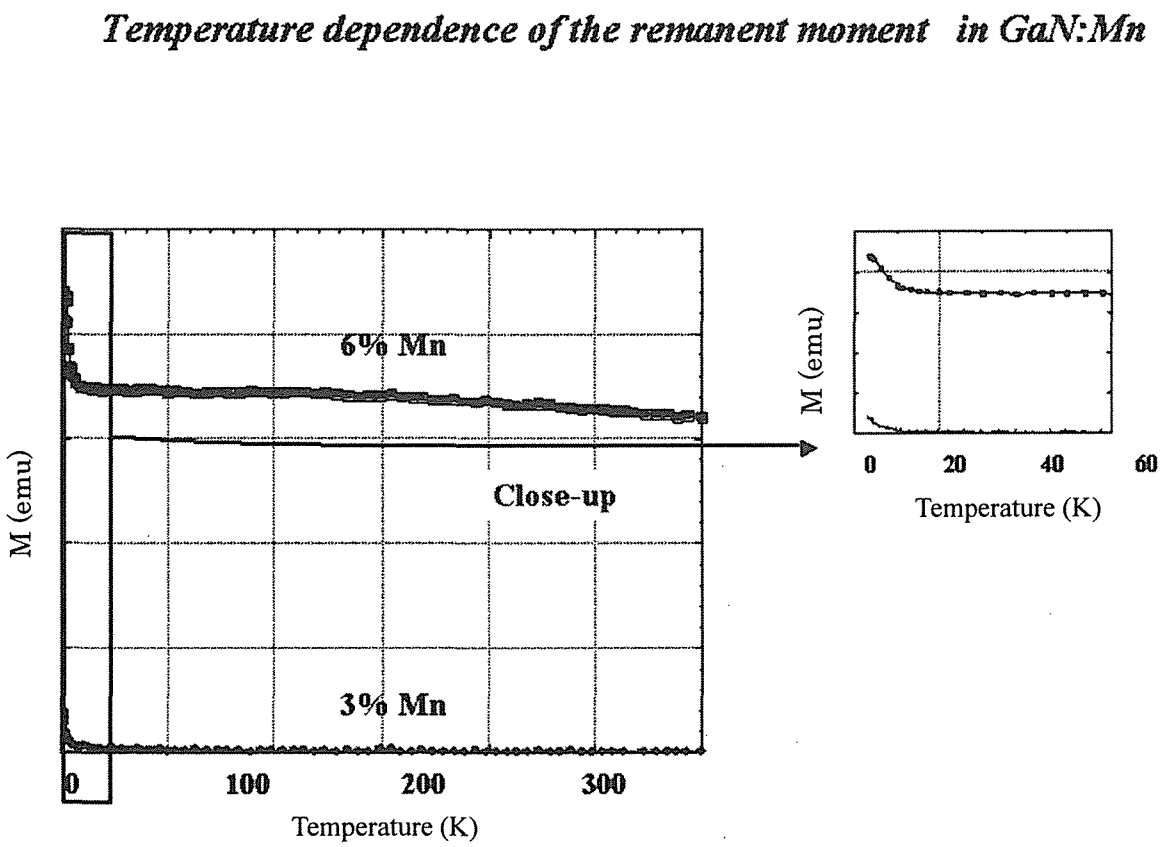


図 4. 残留磁化の温度変化

このデータで注目されるのは、低温度領域で高温とは異なる強磁性が存在するという点である。この磁化過程の温度変化を結果としてまとめると、「GaN:Mn は常磁性的な磁化の部分、T_C が比較的低い強磁性、T_C が非常に高い強磁性が共存している磁性体であることが示唆されている」と言ってよいであろう。

これらの性質はすべて Mn 不純物状態の違いに由来している(他の磁性不純物等ではなく)と思われる。このような磁性の多様性は、金属中の電子のように空間局在性のない伝導体中での交換相互作用では考にくいが、半導体的のような比較的局在性の強い物質では可能である。つまり局在性の強い物質の電気伝導性は、基本的にホッピングによるものであり、交換相互作用はそのホッピング伝導とともに引き起こされると考えられる。このような場合のスピン偏極の原因として二重交換相互作用モデルが適用される場合が多い。この場合、1)ホッピングの

path から外れる Mn イオンは他の Mn と結合せず孤立して常磁性、2)ホッピングがなくなった状態でもイオン間どうしで結合して強磁性になっているのが低 T_C の強磁性、3)ホッピングによる交換相互作用が強く働く場合が室温以上の高い T_C の強磁性にそれぞれ対応していると考えるのが、最も考えやすいモデルであろう。事実、本プロポーザル提案以後幾つかの物質でも室温で強磁性を示す希薄磁性半導体発見の報告がなされてきたが、いずれも同様な磁化過程の性質を示している。また比較的低温度の T_C をもつ GaAs:Mn でさえ、それほど大きくはないが低温での磁化の増加が観測されている。これらの振る舞いは、磁性半導体ではキャリアーの温度依存性に反映されるはずである。

2.3. GaN:Mn の輸送測定

我々はキャリアーの局在性を見るため磁気抵抗、及びホール抵抗測定を行った。結果として低温度領域でホール抵抗の変化が観測された。その実験結果を図 5 に示す。この磁気抵抗の温度変化では低温で磁気ドメインの効果と見られるゼロ磁場付近の変化が見られる。これはいわゆる異常磁気抵抗の磁場領域である。図 6 には電気抵抗とホール抵抗測定から求めたキャリアー濃度依存性のデータを示す。図 6 の左で示すように低温にいくにつれて電気抵抗の増加が見られる。

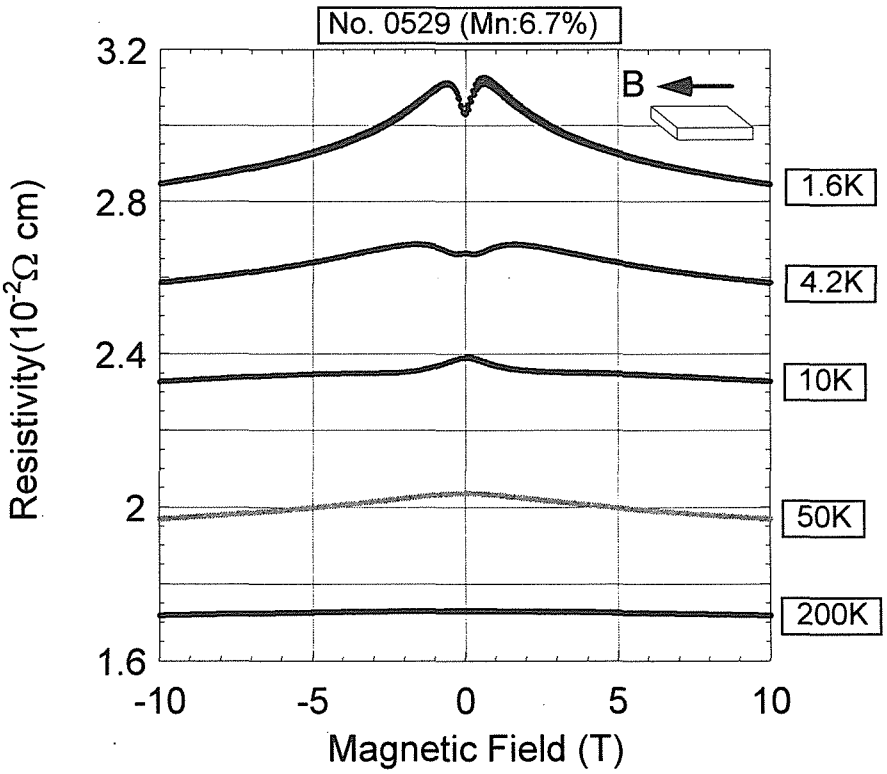


図 5. 磁気抵抗の温度依存性

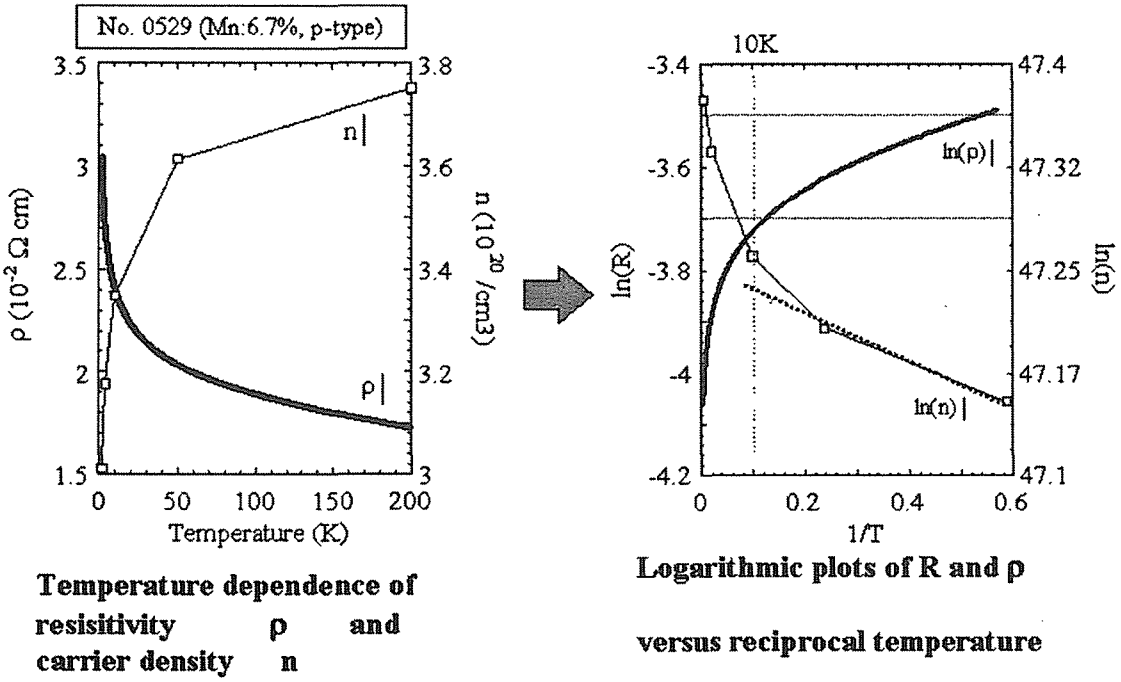


図 6. 電気抵抗及びキャリアー濃度の温度依存性

一般に電気抵抗はキャリアー濃度、緩和時間、有効質量によって変化する。この図のキャリアー濃度はホール効果から見積もったものが示してある。この両者の温度変化の様子は非常によく似ているといってよい。従って低温での電気抵抗の温度依存性は、主にキャリアー密度の温度変化によると言ってよいであろう。GaN の固有のエネルギーギャップは紫外領域になるので、GaN:Mn のトラップの原因は他の理由と考えられる。通常この物質の作成時におこる＋と－の電荷補償のずれによるものと理解されているようである。それによるキャリアータイプはホール測定の符号から p-型であることがわかっている。

このホール効果の実験結果は低温になるにつれて電荷が減少するが、電気抵抗の変化とよく対応し、低温での振る舞いの主な原因がキャリアートラップによることを示している。以上の実験結果から考えられるホッピングによるモデルを確認するためには濃度依存性の実験が不可欠である。

2.4 磁化の濃度依存性

Mn 濃度はいわゆる仕込み量と実際の成膜後とで多少ずれが生じる。前に述べたように我々は、EPMA のスペクトル強度の比較から濃度を決定する方法をとった。図 4 で明確に分かるように、3%の Mn 濃度では高い温度での強磁性成分は

全く見られず、低温で残留磁化による磁化の増加が現れる。これは 6%の時に見出されたと類似のゼロ磁場での自発磁化の増加に対応して現れたものと考えて良いであろう。Mn 濃度の結果をまとめると次の表になる。

表 1. 磁気特性の Mn 濃度依存性

希薄磁性半導体 GaN:Mn の磁性のMn濃度依存性

Sample	Mn concentration	Method of buffer layer	Magnetic behaviour
0529	**6.7**	Plasma-MBE	**400K以上でヒシテリシス**
0807	**5.7**	NH_3-MBE	**〃**
0425	**3.1**	Plasma-MBE	**～常磁性（極わずかの強磁性成分）**
0803	**3.0**	NH_3-MBE	**Heでヒシテリシス確認 室温では常磁性**
0511	**2.9**	Plasma-MBE	**^{4}He温度以上で常磁性**
0516	**~0.1**	Plasma-MBE	**^{4}He温度以上で常磁性**

これらの結果は「低い温度でトラップされた電子系が形成する強磁性」と、「高い温度での伝導体の電子が大きな役割を果たす強磁性」とは異なった強磁性であり、高い温度ではホッピング電子によって、より強い磁性的結合をする結果、高い T_Cを示すというモデルが有力であることを支持している。X線の濃度依存性のところで議論したように、高分解能回折線より Mn 濃度がコサイン関数的に空間分布していることが観測され、そこから Mn は X 線に干渉パターンが現れる程度には規則的に入っていることが導かれた。このことが非常に高い強磁性転移温度を示す一因になっているものと思われる。

3. 研究結果

本研究では GaN:Mn の Mn 濃度の変化を中心に調べてきた。高分解能 X 線回折により、Mn の濃度の増加と共に GaN の回折線の幅が広がり、回折線の肩としてサテライトピークが表れることが分かった。そのことはまず、Mn 原子が Ga サイト

に入る事を意味し、しかもコサイン的に空間変調がかかったように入ることも意味する。以上の事を考察することで意外にもMnが規則的にGaサイトに置換して入ると言えることが分かった。

輸送測定により磁気抵抗やホール抵抗、キャリアー依存性は強磁性の性格に大きく影響を与えていたことが分かった。また濃度が 3%と 6%を境として磁気的性質が大きく変わるという結論を得た。6%以上の濃度の GaN:Mn は低温の T_C と高い T_C を持つ2種類の強磁性成分をもつ。その高い方の T_C の値は室温をはるかにこえた、900 K 前後の値を示す。この原因はホッピング伝導による二重交換相互作用メカニズムによるといいうモデルを強く支持する結果を与えた。Mn 濃度 3%前後の試料は低い T_C の強磁性を示すが、室温以上の高い T_C は示さない。この他孤立したMnによる常磁性はすべての試料で観測された。以上が本実験としての結論である。

4. まとめ

このような混合した磁性体を説明するには局在性の強い性質に対応するモデルにより始めて説明がつくことをこの全体の研究結果のまとめてとして強調したい。高い T_C が数%のMn濃度でなぜ実現するかについての本研究の結果はそもそもGa-Mn, Mn-N 間のスピン相関が他に比べて非常に強い事とウルツァイト型結晶構造がさらにその性質を強調する構造ではないかと言う事を強く示唆している。その上でランダムネスによる T_C の低下は、意外にもMnが規則的に結晶中に入る傾向があるためあまり大きくないのではないかという点もこの研究結果から予想される事である。この予想を検証するためには、より近代的な放射光を使った実験が有力かもしれない。以上、本研究補助金によりGaN:Mnの濃度変化から多くの知見が得られた。この結果の一部は Physica B 324 (2002) 142 及び IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 38 (2002) 2859. で報告され、大きな反響を得ている。また近々開催される強磁場物理国際会議には最近観測した強磁場下のホール効果の結果を解析して報告する予定である。

このような幸運に恵まれた研究を推進するために、本黎明研究補助金の推薦・決定いただいた関係各位に対し、ここに心から深く感謝の意を表する所である。

JP0450322

37. キャピラリープレートと液体シンチレーターを用いた高位置分解能イメージング中性子検出器の基礎開発

山形大学・理学部　郡司修一、門叶冬樹

1　研究目的

物質の構造を解明する方法として、X線や中性子線は大きな威力を発揮する。例えばX線や中性子線を物質に照射し、その散乱X線や中性子線を2次元のイメージング検出器で測定すれば、その物質の構造が解明できる。生物の構造解析を行う場合は、生物が主に水素等の軽い元素で出来ているため、中性子は良く散乱される。しかしX線は相互作用を起こしにくい。そのため、生物分野では、中性子線の方が良く使われており、高い感度を持った中性子のイメージング検出器が求められている。

X線のイメージング検出器としては、ガスマイクロストリップ検出器等を初めとする様々な良い検出器が現在存在するが中性子のイメージング検出器に関しては、まだまだ発展の途中である。確かに現在までに中性子の検出器としてリチウムガラス(セリウムドープ)のシンチレーションファイバーや^{3}Heのガスカウンター等が開発されており、それらは様々な良い特性を持っているが、熱中性子検出器としての全ての条件を満たしているわけではない。リチウムガラスの場合は、ファイバーの径が数100μmのものが現在製作でき、さらに時間分解能が100nsec以下という良い値を示す。しかしながら、リチウムガラスの密度が2.5g/cm^{3}と大きいため、中性子とガンマ線の弁別能力がそれほど高くない。一方^{3}He検出器の場合には、位置分解能は100μm程度のものが存在し、気体であるためガンマ線にはほとんど感度が無く、中性子だけを選択的に捕まえられるという利点を持っている。しかしガスカウンターであるため時間分解能を数μsec以下にする事は非常に難しい。この様に中性子のイメージング検出器に要求される良い位置分解能、高い時間分解能、ガンマ線のバックグランドの高いリジェクションエフィシエンシーの3つを同時に満たす検出器はまだ存在しないのである。

一方我々は今までに細かくセグメント化されたガス比例計数管として、キャピラリープレートというデバイスを開発してきた。キャピラリープレートとは、直径数10μmで厚みが数100μmのガラスの毛細管を数万本束ねたものであり、全体の直径が数cmで厚みが数100μmの薄い円盤の形をしている(図1の左図参照)。そして、このキャピラリープレートをガスチェンバーの中に置き、プレートの上面と下面に電圧を印可することで、セグメント化されたガス比例計数管を開発してきた(図1の右図参照)。今回我々は、このキャピラリープレートをX線検出用のガス比例計数管として使うのではなく、中性子検出用の液体シンチレーションファイバー検出器として使用してみた。液体シンチレーターはガンマ線の検出効率が低く、さらに厚みを薄くすればほとんどガンマ線を検出しない。しかし、液体シンチレーターに中性子捕獲用の物質をドープすれば、中性子には大きな感度を持たせる事ができる。それによりガンマ線のバックグランドをリチウムガラス検出器よりも少なく抑え、10μm程度の位置分解能と数100nsecの時間分解能をもった熱中性子検出器を開発する事ができる。現在開発を進めている検出器の概略図を以下の図2に示す。我々はこのキャピラリープレートの片側を液体シンチレーターに浸し、毛細管現象で液体シンチレーターを吸い上げ、キャピラリープレートの端面を処理することで、長さ800μm直径6μm程度の液体シンチレーションファイバー検出器を製作する事を試みた。本研究の目的は、

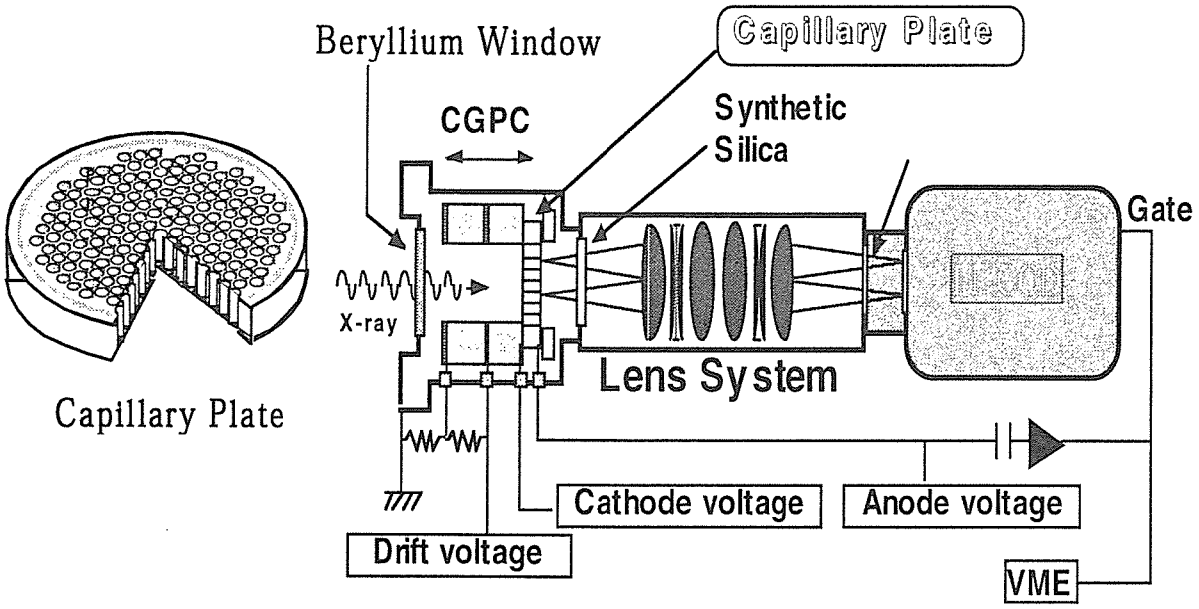


図 1: 左図はキャピラリープレートの概念図。直径数 10μm、厚さ 800μm 程度のガラスの毛細管を数万本束ねたものである。右図は、キャピラリープレートを希ガス中に設置し、ガス蛍光比例計数管として使用した例。キャピラリープレートの上面と下面には、電極が蒸着されており、電圧が印可されている。これにより個々のキャピラリーがセグメント化されたガス増幅領域を形成する。またガス増殖が起こる際には、同時に励起発光が生じるので、この励起発光を光学系とイメージインテンシファイド CCD で捕らえることで、撮像型の検出器となる。

キャピラリープレートに液体シンチレーターを毛細管現象で吸わせる技術と液体シンチレーターを封入する技術を確立し、新しい中性子検出器を製作する事である。

2 研究内容

この検出器を製作するに当たり、重要な点が 4 点ある。まず一つ目は、キャピラリープレートの内面処理物質の選定と液体シンチレーターの種類である。液体を毛細管に吸わせる場合、その吸い上げる力は液体と管面物質との分子間力 (表面張力) が大きな役割を果たす。内面処理に関しては、できるだけ光を反射する物質が望ましい。また液体シンチレーターとしては、できるだけ発光量が大きいものが望ましい。特にガドリニウムをドープした BC521 やボロンをドープした BC523A が販売されている。これらの特性を試すことが非常に重要であり、さらにリチウムをドープする事が可能であるかを調べる必要がある。しかし、それぞれに対して最適な物質を使用しても、毛細管現象が起こるかどうかは定かではない。そのため、多くの材料を試してみる必要がある。二つ目は、毛細管現象を利用して、液体シンチレーターを均一にキャピラリー

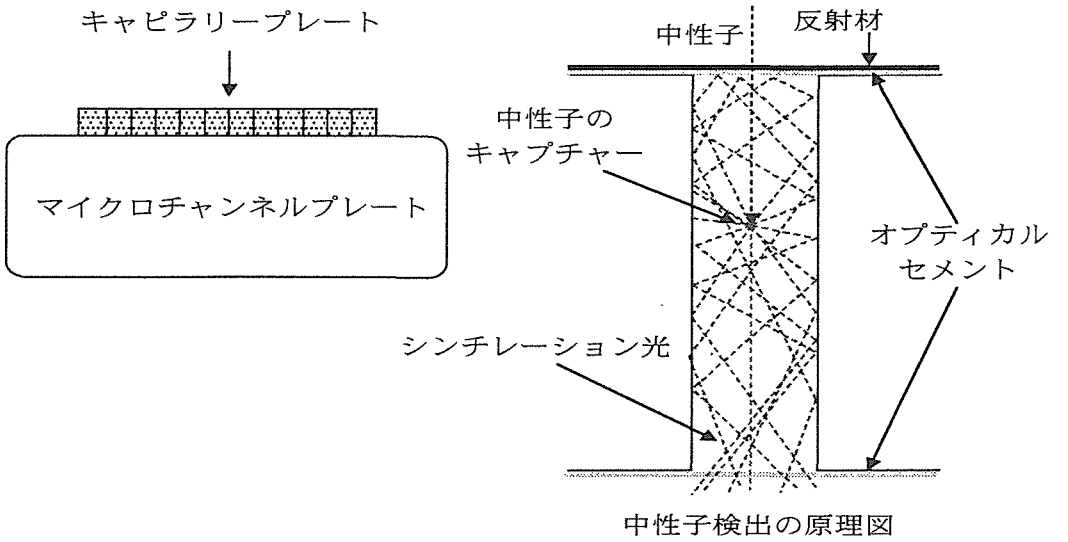


図 2: 左図は我々が現在計画している検出器の概念図。各々のキャピラリーの中に液体シンチレーターが封入されており、それがマイクロチャンネルプレートに接続されている図。右図は1本のキャピラリーの図。中性子捕獲用の物質がドープされた液体シンチレーターと反応して、シンチレーション光が出る。この光をマイクロチャンネルプレート等のデバイスで読み出す。

プレートに吸わせる技術を確立することである。この研究を始める前に、キャピラリープレートに液体を吸わせてみたが、単純な方法では、均一に液体シンチレーターがキャピラリーに吸われなかった。それをいかにして均一に吸わせるかというのが第二の問題点である。三つ目は、液体シンチレーターを吸わせたキャピラリープレートを如何にシールするかである。キャピラリーの片側は、光学的なデバイスとカップリングを取るため、透明でなくてはならない。また逆側は光を反射させるため、反射剤でシールする必要がある。しかも、それぞれのキャピラリーに入っている液体が上面の隙間や下面の隙間に漏れ出さないようにしなくてはいけないし、時間的な劣化も防がなくてはいけない。四つ目に、製作された検出器を光電子増倍管等の光学的デバイスと接着して中性子に照射して、信号が出るかをチェックしてみる必要がある。そして、最終的にマイクロチャンネルプレートとの接続を行い、良い位置分解能が得られるかをテストする必要がある。しかしながら研究に使用できる期間は、わずか6ヶ月程度であるため、以上全てをテストすることは事実上不可能である。そこで我々は、上記に示した液体シンチレーターやキャピラリー表面に施すべきコーティングの最適化を行わず、とにかく2つ目から4つ目の実験を行うことにした。また4つ目の実験に関しては、光電子増倍管を接着した実験だけを行った。

3 研究結果

3.1 毛細管現象の実験

毛細管現象によって液体が吸い上げられる高さは、以下の式によって決定される。

$$h = \frac{4T\cos\theta}{d\rho g} \tag{1}$$

上の式のノーテーションは以下の通りである。

h	:	液が吸い上がる高さ
T	:	表面張力
d	:	管の直径
g	:	重力加速度
ρ	:	密度
θ	:	接触角

上の式からも分かるように、液体を毛細管で吸い上げる場合には、液の密度が軽いこと、管の直径が細いこと、表面張力が大きいこと等が挙げられる。液体シンチレーターの場合、密度は軽く、キャピラリーの径も数10μm程度なので、液体を高く吸い上げることに適している。最後の表面張力であるが、これは管と液体の分子間力に起因した力である。これに関しては、液体シンチレーターとガラスとの間だの分子間力によるため、実際に様々な物質で試してみる必要がある。そこで我々は、基礎的な実験として、100μm径、長さ800μmのキャピラリープレートを用意して、水、エタノール、ベンゼン系液体シンチレーター、キシレン系液体シンチレーター、サンゴバン製BC525液体シンチレーター(ガドリニウム2%ドープ)の5つの液体を毛細管現象で吸い上げる実験を行った。その際に、我々は2つの方法を試した。この方法が図3に示されている。方法1では、シャーレに液体を入れ、その中にキャピラリープレートを沈めるという方法である。方法2では、シャーレに脱脂綿を入れて、そこに液体を十分吸わせて、その上にキャピラリープレートを設置するという方法である。方法2では、キャピラリープレートの上面が液体の水面よりも高くなるように調整した。5つの液体と2つの方法での実験を行った結果、方法1の場合、毛細管現象で液体を吸い上げることはできるが、均一に液体が穴に詰まらないという結果が一般的に得られた。方法2の場合には、全てにおいて、均等に液体が毛細管現象で吸い上げられた。図4の左図は実際に方法1でエタノールを吸い上げた場合の拡大写真である。写真からも分かるように、所々で吸い上げに失敗している事が分かる。一方右図は方法2で液体シンチレーターを吸い上げた時の拡大写真である。非常に均一に液体シンチレーターが吸い上げられている事が分かる。従って、我々は方法2を採用することにした。また毛細管現象の理論からすれば、穴の径が細くなれば細くなるほど、液体を吸い上げやすいはずなので、今後の実験には穴の径が6μm、高さ800μmのキャピラリープレートを使用することとした。

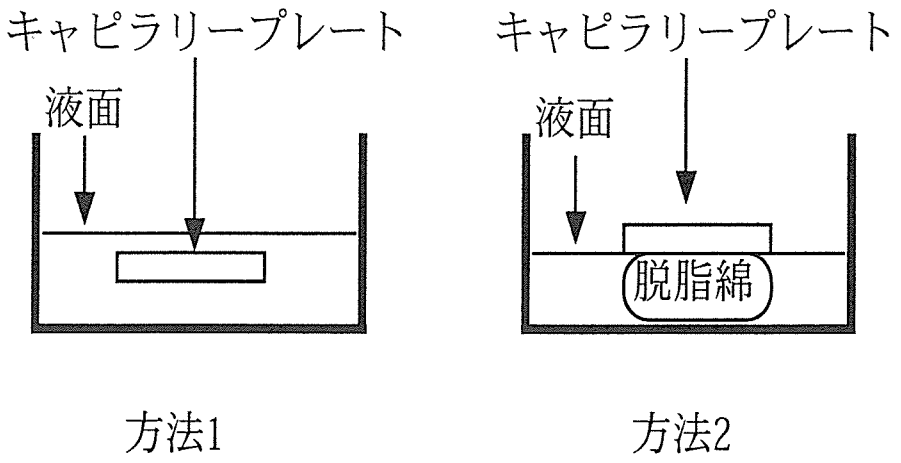


図 3: 左図は方法 1 の概念図である。単純にシャーレの液体の中にキャピラリープレートを沈め、約 1 日間放置するという方法を採っている。右図は方法 2 の概念図である。まずシャーレの中に脱脂綿を置き、それに液体を十分吸わせる。そして、その上にキャピラリープレートを置く。その際に液面がキャピラリープレート上面より上に出ないように調整する。そして約 1 日間放置する。両方の実験ともクリーンルームで行われている。

3.2 液体シンチレーターの封入技術

液体シンチレーターを封入する際には、片面が光デバイスに接続される事を考えた場合、光学的に透明な物を使う必要がある。また、もう片方の面は光を反射させるために、反射剤を付けなくてはいけない。しかし、単に透明なシート等をかぶせて側面だけを張り付けるという方式では、シートとキャピラリー表面に隙間ができて液体シンチレーターが流れ出してしまう。そこで、我々は光学的な接着剤 (オプティカルセメント) を液体シンチレーターの上に薄く塗りつけ、固めてしまうという方法を採った。

その場合にも主に 2 つの方法で実験を行った。まず方法 1 では、オプティカルセメントの主剤と硬化剤をかき混ぜて、およそ 3~4 時間クリーンルームに室温で放置する。するとある程度粘性が出てくるので、それを下半分が液体シンチレーターにつかったままのキャピラリープレート上面に塗り、その上から VM2000 という 3M 社製の反射剤をかぶせて、10g 程度の重しを置いて室温で放置した。しかしながら、その場合、オプティカルセメントがキャピラリープレートの脇に流れ出してしまい、うまく液体シンチレーターを封入する事ができなかった。

次に方法 2 として、まず下半分が液体シンチレーターにつかったままのキャピラリープレートを冷凍庫に約 6 時間放置しておいた。これは液体シンチレーターの固体化する温度にかなり近い温度である。一方オプティカルセメントは主剤と硬化剤をかき混ぜた後に、ホットプレートで約 6 時間暖めておいた。オプティカルセメントは暖めると硬化のスピードが早まるという性質を持っている。次に、下半分が液体シンチレーターにつかったままのキャピラリープレートを冷凍庫から出してきて、上面部

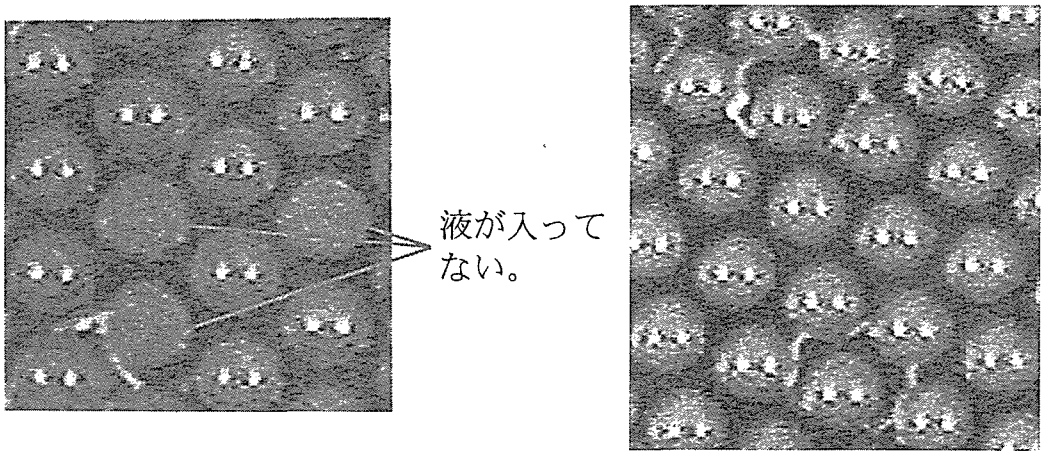


図 4: 左図は方法 1 でエタノールを吸い上げた場合の拡大写真である。吸い上げが不均一であることが分かる。右図は方法 2 で液体シンチレーターを吸い上げた場合の拡大写真である。非常に均一に液体シンチレーターが吸い上げられていることが分かる。両者の写真とも 140 倍の倍率で撮影されている。

分にオプティカルセメントを塗って、その上から VM2000 をかぶせて、10g の圧力をかけて、室温で 6 時間放置した。この場合には、オプティカルセメントが脇から流れ出すこともなく、VM2000 が非常にしっかりキャピラリープレートの上面に接着できた。この様子は、図 5 の左図に示されている。さらにキャピラリープレート下面をオプティカルセメントだけで封じきるために、キャピラリープレートをひっくり返して、素早くオプティカルセメントを塗った。そして室温で 6 時間放置し、硬化させた。図 5 の右図には、オプティカルセメントだけで硬化させたキャピラリープレート下面の写真が示されている。この右図を見ると、多少オプティカルセメントの表面が白濁している感じを受ける。現在その原因はまだよく分からないが、オプティカルセメントと液体シンチレーターが若干混ざった可能性と、オプティカルセメントに多少の気泡が混ざっていたことによると考えられる。

3.3 基礎的な中性子照射実験

一応封入ができた液体シンチレーター入りのキャピラリープレートを光電子増倍管に接続して、信号を取得するために以下の図 6 の様なセットアップで実験を行った。まずキャピラリープレートと光電子増倍管をオプティカルグリースで接着し、光電子増倍管からの信号は、シェーピングアンプ (シェーピングタイムが 0.25μsec) と ADC を挿入した VME システムで処理し、エネルギースペクトルを取れるようにした。また中性子源としては、カリフォルニウム (^{252}Cf) を使用した。ただしカリフォルニウムは、中性子の他に、アルファー線やガンマ線も出てくるため、一応アルファー線やガンマ線を止めるために中性子源と検出器の間には 0.3cm の鉛の板を挿入した。また

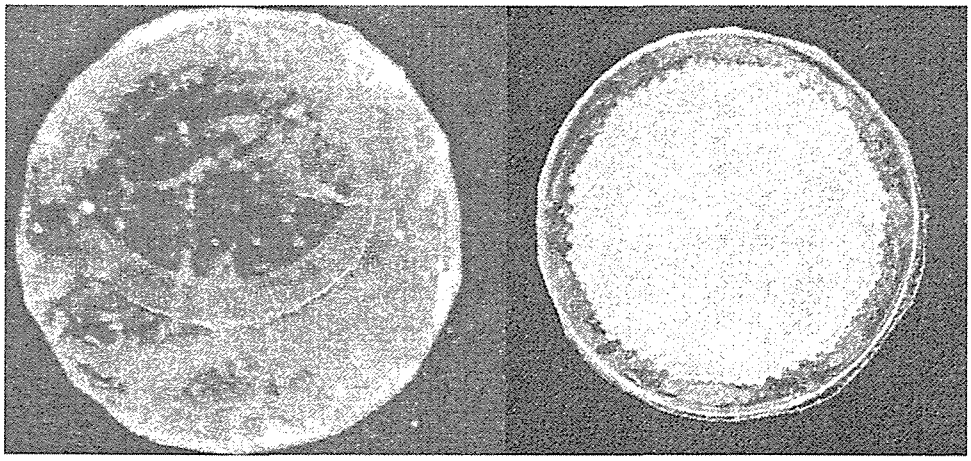


図 5: 左図はキャピラリープレートをオプティカルセメントとVM2000という反射材でシールした時の写真。反射剤が貼ってあるため周りの物が写ってしまい、あまり綺麗にシールされていない様に見えるかもしれないが、実際には綺麗にシールされている。右図はオプティカルセメントだけでキャピラリープレートの反対側をシールした写真。多少白濁現象がみられる。

中性子のエネルギーをできるだけ落とすために、鉛の後に水の入った容器 (水の厚さは 3cm) を設置した。そして、検出器に線源を 5 分照射して、エネルギースペクトルを取得した。また同様に中性子源を照射しないで、同様の実験を行い、エネルギースペクトルを取得した。そして最後に液体シンチレーターの封入されていないキャピラリープレートに対しても、中性子源を照射して同様の実験を行った。

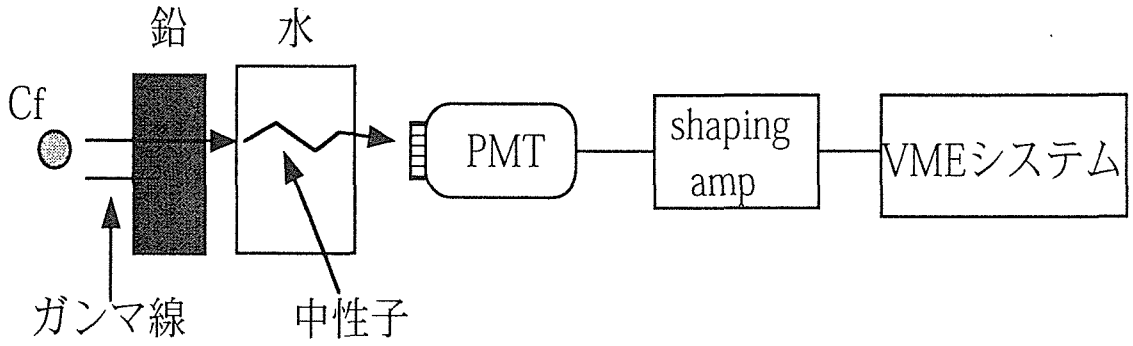


図 6: 実験のセットアップ。　鉛の厚みは 0.3cm で水の厚みは 3cm である。しかしながら完全にガンマ線を止めることができたかどうかの確証は現在ない。

以下の図 7 には、その時に取得されたエネルギースペクトルが示されている。左上図は液体シンチレーター入りのキャピラリープレートを光電子増倍管に接続し、中性子源を照射した時のエネルギースペクトルであり、右上図は液体シンチレーターが入っていないキャピラリープレートに中性子源を照射した時のエネルギースペクトル

である。左下の図は液体シンチレーターが入ったキャピラリープレートに線源を照射しなかった時のエネルギースペクトルである。左側の上下の2つの図を見比べると、明らかに違いが見えている。多少ガンマ線も混入していた可能性は完全には否定できないが、中性子と液体シンチレーター入りのキャピラリープレートが反応していることを示している。また上の2枚の図を見比べると、やはり違いが観測される。これは線源からの放射線が液体シンチレーターと反応しているという事を物語っている。

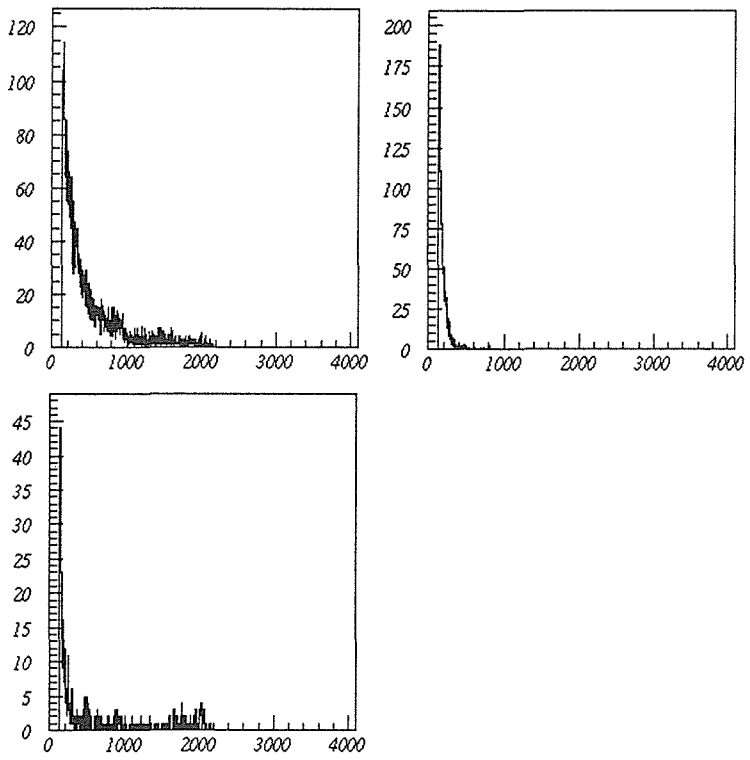


図 7: 左上図は液体シンチレーターを封入したキャピラリープレートに光電子増倍管を接続して、中性子源を照射したときのエネルギースペクトル。右上図は液体シンチレーターを封入していないキャピラリーに中性子源を照射したときのエネルギースペクトル。左下の図は、液体シンチレーターを封入したキャピラリーに線源を照射しなかった時のエネルギースペクトル。全て図において、横軸がエネルギーに対応しており、縦軸はカウント数である。3つのグラフで明らかに違いが見えている。

4 まとめ

以上の実験から得られた結論を箇条書きにまとめ、以下に示す。

1. キャピラリープレートで毛細管現象を起こさせ、液体を全ての穴に均一に吸い上げる技術を確立した。100μm 径のキャピラリープレートで、色々な液体を試した

ところ、全てに対してうまく吸い上げることに成功している。これは液体シンチレーターの種類を変えても、ほとんど問題なく吸い上げられることを意味している。また実験結果や毛細管現象の式から考えて、より細い管径を持ったキャピラリーでも、問題なく吸い上げられる。

2. 液体シンチレーターを吸わせたキャピラリープレートのシール技術をほぼ確立した。またシールをする際の温度管理が非常に大切である事が現在分かっている。ただし、原因がまだ特定できていない白濁現象が存在するので、それを解決する必要がある。
3. 液体シンチレーターを封入したキャピラリープレートを光電子増倍管に接着して、中性子源を照射した。その一連の実験から確かにキャピラリープレートに封入された液体シンチレーターから信号が出ている事が確認された。ただし現在ガンマ線がどの程度鉛を突き抜けてきたのかという見積は行えていない。

5 今後の課題

以下に今後改善しなくてはならない事や、実験すべき事をまとめてみた。

1. 現在シールする技術はほぼ確立したものの、液体シンチレーターの白濁現象が現在多少存在する。その原因の候補として、1つはオプティカルセメントと液体シンチレーターが混ざる事によって起こるという仮説ともう一つは、オプティカルセメントに気泡が多く混ざっているという仮説である。前者が原因であれば、よりシールする際の温度管理を行えば、解決できる可能性がある。つまり液体シンチレーターを冷やして固化させておき、そこにかなり粘性が強く固まりかけているオプティカルセメントを塗れば、混ざる事をかなりの割合で防ぐことができるからである。またオプティカルセメントへの気泡の混入に関しては、真空装置に入れて脱泡すれば、かなり気泡が抜けるので、その方法を今後試すべきである。
2. 今回は、キャピラリー内面に何もコーティングを施さなかったが、光をそれぞれの穴に閉じ込めてオプティカルデバイスに導くには、必要な事である。今後これに関しては、キャピラリープレートの内面を蒸着して、試してみたいと考えている。
3. 線源の照射実験により、キャピラリープレートの液体シンチレーターで何かしらの反応が起こったという事は確認できた。しかしながら中性子源から選択的に中性子だけを選択できたのかどうかは、現在定かではない。何かしらの方法でガンマ線による反応ではないという事を証明する実験が今後必要であると思われる。

JP0450323

38. MgB_2中性子検出器の基礎実験と応用可能性の検討

大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野 : 石田武和 (研究代表者)、川又修一
大阪府立大学大学院 工学研究科 数理工学分野 : 加藤勝
日本原子力研究所 東海研究所 先端基礎 : 片桐政樹、森井幸生、新村信雄
日本原子力研究所 東海研究所 物質科学部 : 北條喜一、岡安悟
大阪府立産業技術総合研究所 材料技術部 : 鈴木義彦、佐藤和郎
大阪電気通信大学 工学研究科、理研 : 倉門雅彦
高エネルギー加速研究機構 低温工学センター : 和気正芳
岩手大学 工学部電気電子工学科 : 道上修

1. 研究目的

MgB_2は金属系では最高の超伝導転移温度40Kを持つ物質であり、基礎物性解明や応用が期待されている。我々はこの物質がホウ素を含む化合物であることに着目した。ホウ素の同位体^{10}Bは非常に高い確率で中性子と核反応する。本研究の目的は、超伝導状態のMgB_2に中性子を照射させ、核反応エネルギーによりMgB_2の超伝導性を破壊して、生み出される電気抵抗の変化をパルス的にキャッチするホットスポット型中性子検出器の作製と基礎実験、そしてその応用可能性を評価することである。

2. 研究内容

＜中性子検出の現状＞

中性子は電荷をもたない質量$m = 1.0087$u、スピン$s = 1/2$、磁気モーメント$\mu_n = -1.9132$erg/Gを有する粒子である。中性子特有の性質をうまく利用することで、特徴ある物質構造研究が可能となる。物質の構造を特定するために、X線回折法はよく利用されている。X線を物質に照射して、Bragg反射されるX線を観測し解析することで物質の結晶構造を知るのである。X線の代わりに中性子線を利用するのが中性子回折法である。中性子回折法では水素、リチウム、酸素など軽元素の位置を高精度でとらえることができるので、タンパク質の構造解析に役立つと期待されている[1]。

現在、我が国のプロジェクトの一つとして日本原子力研究所と高エネルギー加速器研究機構を統合して大強度陽子線加速器を建設する計画が進んでいる。この施設では大強度パルス中性子源が計画されており、数多くの物性研究が予定されている。以上のように中性子を用いた研究が増してくる中、現状では短時間に多くの中性子を測定できる検出器がない。現在利用されている代表的な中性子検出器は、BF_3計数管や^{3}He比例計数管であるが、共にガス入

り計数管であるため、中性子の信号を十分得るためには相当の容積が必要となり、使用電圧も数千Ｖ程度ときわめて高電圧である。

そこで我々はMgB_2を利用した新しい中性子検出器を提案し作製を試みた。

＜MgB_2ホットスポット型中性子検出器＞

ホウ素には質量数が10と11の同位体が存在する。自然界中での割合は^{10}B:^{11}B=20% : 80% であり、うち^{10}Bは$^{10}B(n,\alpha)^{10}Li$という核反応を起こす。熱中性子に対してこの核反応断面積は3835 barnにも達する。中性子のエネルギーが30keVまで、この反応断面積は$1/v$に比例する。核反応の際、発生したα粒子とLi粒子それぞれに1.47MeVと0.88MeVのエネルギーが分配される。MgB_2の密度は$2.63g/cm^3$であるので、α粒子のMgB_2中での飛程は2.85μmである。この距離を進む間にα粒子のもつエネルギーが熱としてMgB_2中へ開放される。半径1μmの球状の空間で、この熱が消費されたとして計算すると約1.5Kの温度上昇が局所的に生じることになる。

そこで我々はMgB_2を使って、ホットスポット型中性子検出器の作製を試みた。あらかじめ冷凍機中でMgB_2を超伝導状態に保っておく。中性子が照射されれば上記の核反応で発生したα粒子とLi粒子がMgB_2中に散乱されて、各粒子の持つエネルギーがMgB_2中で熱という形で放出される。そのためMgB_2の超伝導性が局所的に壊されて電気抵抗が発生する。このパルス的な電気抵抗の変化をモニターすることで、我々は中性子を検出することができる。MgB_2は冷凍機中で常に冷却されているので、熱拡散後は再び超伝導状態に戻り次の中性子の到来に備える。

この検出器の応用可能性として、図１のように配置すれば、位置分解能が向上し中性子回折の検出装置として利用できる。また、電気抵抗の変化がパルス的であることから、時間分解能が良く中性子モニタリング装置としての可能性もある。

＜MgB_2トンネル接合型中性子検出器＞

今回の実験では、ここで述べるMgB_2トンネル接合型中性子検出器作製までは至らなかったが、ホットスポット型中性子検出器の後に続く検出器として、その検出原理を簡単に触れておく。前述のホットスポット型中性子検出器では中性子の飛来を感知することは可能であるが、その量までを知ることは困難である。そこで、我々は次の検出器としてトンネル接合型のものを考えている(図２参照)。MgB_2-絶縁体-MgB_2の超伝導トンネル接合を作成し、両

端に適当な直流電圧Vをかける。ホットスポット型と同様に、中性子と^{10}Bの核反応でMgB_2中へ放出された巨大なエネルギーで、MgB_2超伝導体中のクーパーペアが引き離されて準粒子が生まれる。この準粒子がバイアス電圧Vによって絶縁体をトンネルし、トンネル電流が流れる。トンネル電流の大きさは破壊されたクーパーペアの量に比例するはずなので、我々は照射された中性子の量を知ることができる。熱励起によって生じるトンネル電流がノイズの原因となるが、超伝導転移温度T_cの1/2程度まで冷却すれば無視することができるので、MgB_2のT_cが40Kであることを思い出せば、冷凍機で熱励起を無視できる温度を実現できる。

3. 研究結果

＜実験＞

①MgB_2薄膜

我々はサファイア(C面)基板上に、カルーセル型多元同時スパッタ装置を用いて膜厚200nmのas-grown MgB_2薄膜を作成した[2]。この作成方法には高温アニールプロセスが不必要であるので、今後期待される複雑なデバイス開発や接合、また積層薄膜作成などに有利である。作成した薄膜に電子ビーム描画装置を用いて線幅1μm蛇行パターンを作成した。図3がMgB_2薄膜検出素子模式図とSEM写真である。パターンニングによって、中性子に対するMgB_2の有感面積を広げている。電流源と電圧計はワイヤーボンディングにより四端子に接続した。パターンの繰り返し数は395回であり、MgB_2パターン部分の総延長はおよそ50cm、常伝導状態での電気抵抗値は$\rho = 150\mu\Omega\cdot$cmという値を仮定すると約3.6MΩと見積もることができた。我々はこのパターニングを施したユニットを6つ作成した。

②中性子照射

日本原子力研究所東海研究所のJRR-3において、MgB_2薄膜の中性子照射実験を行った。まず冷凍機用サンプルホルダーをAlで自作した。円形の図4と直方体の図5をネジで接続する。ホルダー中央にMgB_2薄膜検出素子を配置しネジとGE7031ワニスで固定する。周囲のネジを利用して保護用カバーをとり付ける。ホルダー裏面には温度計を1~3と、マンガニン線で作製したヒーターを3つ(100$\Omega\times$1、50$\Omega\times$2)配置する(図6~図8を参照)。図9がサンプルホルダーを冷凍機にセットした時の写真である。MgB_2薄膜の微小な温度変化も観測できるように、照射実験中はMgB_2薄膜6ユニットのうち1つ

を利用して、電気抵抗値が転移カーブの中点になるようフィードバックをかけ温度を制御した。図10が測定回路図である。

＜実験結果＞

自作したサンプルホルダー

図11は我々が自作したサンプルホルダーの冷凍機冷却時の温度変化を表したものである。図中の温度計1～3は図8に対応している。この結果から、サンプルホルダー上部円形部分と下部直方体部分に温度差が生じていることがわかる。上部・下部それぞれを独立に製作し、ネジ止め部分の接触面積をわずかにしたことで温度勾配が発生したと考えられる。これにより、外部からホルダー下部への余計な熱流入と流出を防ぐことができている。また温度計2と3の温度差を見ると数K程度であることから、ホルダー下部では温度がほぼ均一になっていると考えてよいことがわかる。以上より、下記で述べるMgB_2薄膜の温度測定は全て温度計3で行っている。

①MgB_2薄膜

図12は冷凍機冷却中に測定したMgB_2検出素子5ユニット(温度制御に用いた1ユニットを除く)の電気抵抗値の変化である。5ユニットそれぞれにSample#1～#5の番号を割り振った。

Sample#1は室温で1.2kΩの電気抵抗値を示していたが、冷却温度が163Kに達すると急に4.7MΩを指した。原因として1μmのパターニング部分についた埃などの不純物が冷却によってはがれ落ちた可能性が挙げられる。Sample#2と#3については冷却温度が10Kに達した段階で抵抗に急峻な変化が現れた。Sample#4は冷却するにつれて電気抵抗値が増加し半導体的な振る舞いを見せた。1μmパターニング部分に半導体と同様の電気抵抗を示す不純物が付着した可能性が考えられる。Sample#5も#2や#3と同様に冷却温度10K付近で電気抵抗値に急な変化を見せたが、室温付近での値は計算から予想される3.6MΩと大きく食い違った。どこかで接触していた疑いがある。

以上の結果をもとに、5ユニットのうち欠陥が少ないと推測されたSample#1と#2について、温度制御を行った状態でより詳しく電気抵抗値を測定した。図13がその結果である。超伝導転移温度T_cは14.2Kと低めであるが、転移幅は0.6Kと非常にシャープであった。T_c低下の要因が微細加工のダメージによるものかどうか現在調査中である。

②中性子照射

欠陥が少ないと思われるMgB_2薄膜検出素子Sample#1を選んで中性子照射実験を行った。図14は実験中の高速デジタルオシロスコープの写真とバイアス電圧$V_{bias} = -20V$、温度T=14.2990Kのもとでの電圧波形である。MgB_2薄膜からの電圧信号を前置増幅器と主置増幅器で増幅し観測している。図中の.lc1と.lc2の信号は回路図10の信号それぞれに対応している。図ではパルス的な信号が確認できているが、観測装置のオシロスコープが非常に高感度であるため、現時点では中性子照射によるMgB_2薄膜の電圧変化なのかどうか断定できるまでには至っていない。得られた中性子照射実験のデータファイルが17482個あり、現在それらの解析に急ピッチで取り組んでいるところである。

4. まとめ

○ MgB_2薄膜に電子ビーム描画装置を用いて線幅1μm、総延長約50cmの蛇行パターンを作成することに成功した。

○ パターニングを施したMgB_2薄膜の超伝導特性を調べると、超伝導転移温度T_cが14.2Kに低下したことがわかった。その原因が微細加工によるものかどうか現在検討中である。しかし将来的に、中性子の量までカウントできるMgB_2超伝導トンネル接合(STJ)検出器を視野に入れると、T_cの減少は熱励起によるノイズの減少につながるので感度向上に寄与する可能性がある。

○ JRR-3において中性子照射実験を行った。現時点では観測されたパルス信号が、中性子照射によるMgB_2薄膜の電気抵抗変化であるのかどうか断言できるまでには至っていない。

本研究は戦略的創造研究推進事業(JST-CREST)の研究領域:「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」に新規プロジェクトとして採択された。黎明研究の続きとして、今後もこの研究を継続しMgB_2を利用した中性子検出器の開発を実現させる予定である。

謝辞

本研究に際し、通信総合研究所・関西先端研究センターの王鎮、齋藤敦、島影尚の各氏に大変お世話になった。また、実験の準備等で本学大学院生の高橋健一君にサポートしてもらった。ここで改めて感謝致します。

参考文献

[1] N. Niimura, Y. Minezaki, T. Nonaka, J. C. Castagna, F. Cipriani, P. Hoeghoej, M. S. Lehmann, and C. Wilkinson, Nature Structural Biology, 4 909-914 (1997)

[2] Atsushi Saito, Akira Kawakami, Hisashi Shimakage, and Zhen Wang Supercond. Sci. Techol., 15 (2002) 1-5

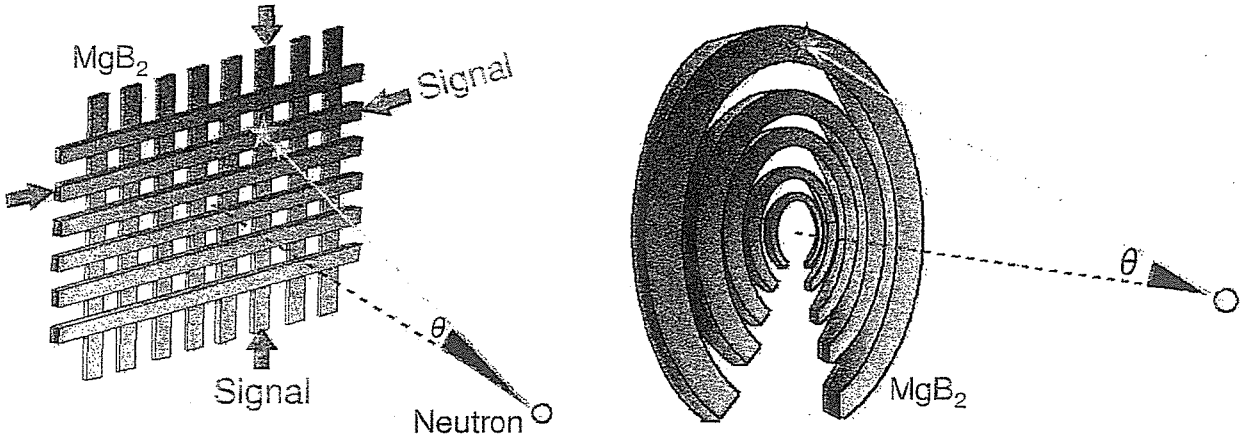


図 1: ホットスポット型中性子検出器の応用例

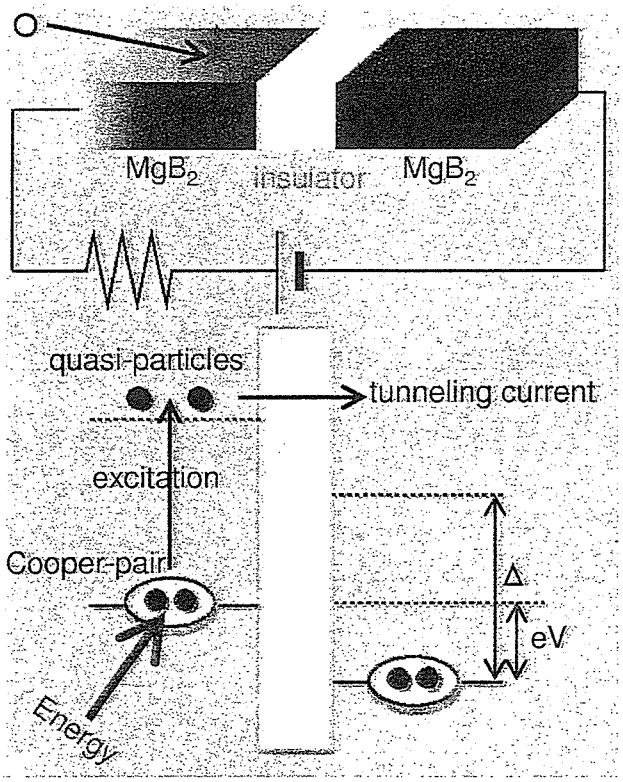


図 2: MgB_2 トンネル接合型中性子検出器

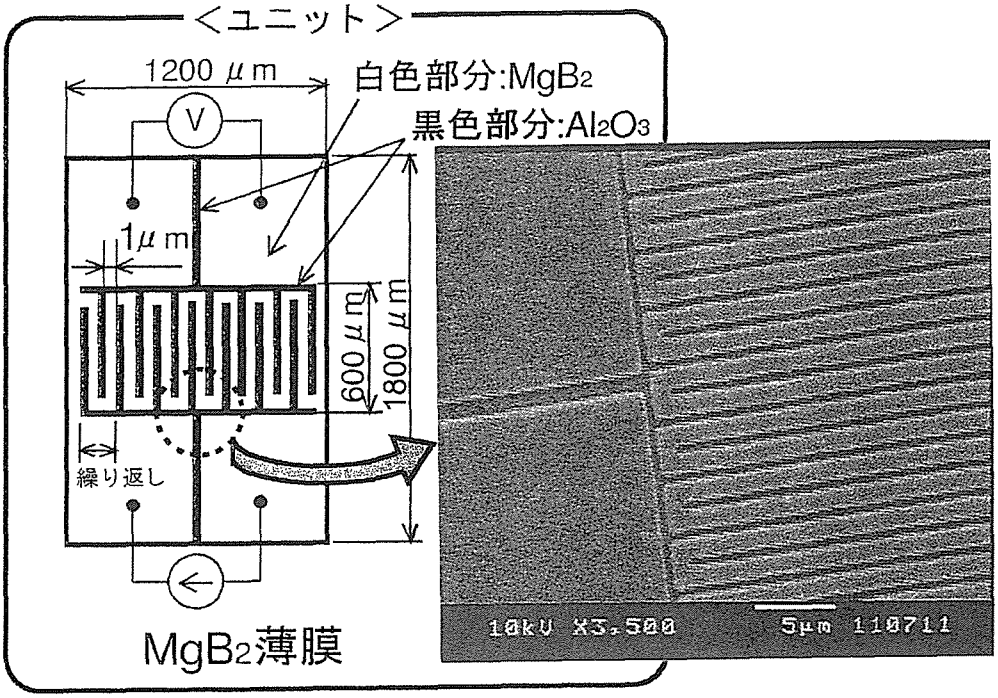


図 3: MgB_2 中性子検出素子と SEM 写真

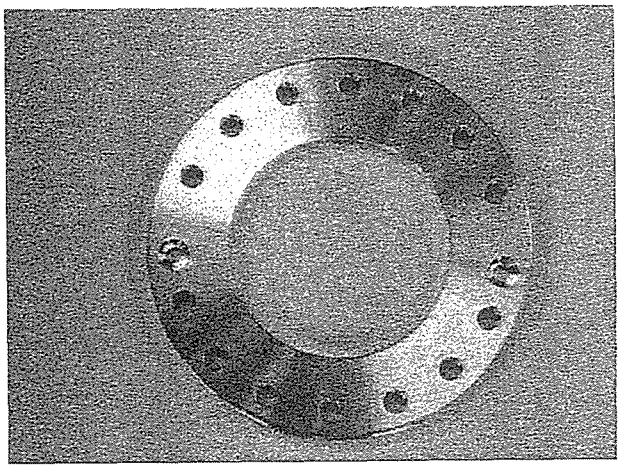


図 4: サンプルホルダー上部円形部分

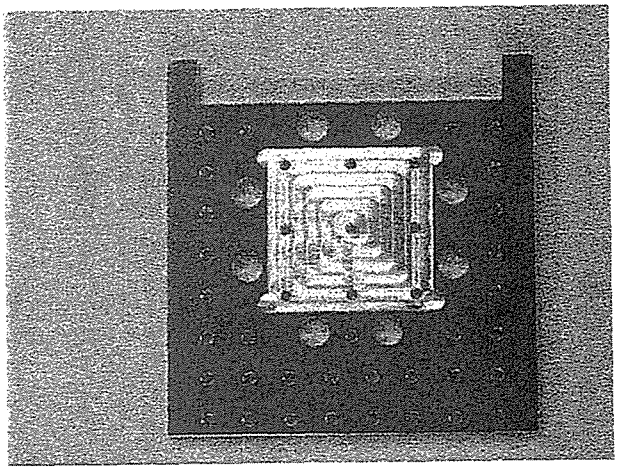


図 5: サンプルホルダー下部直方体部分

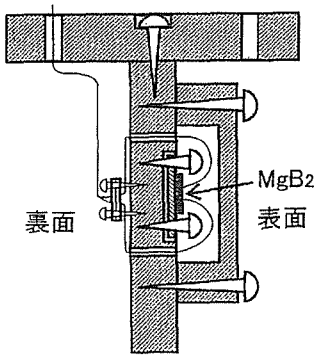


図 6: サンプルホルダー断面図

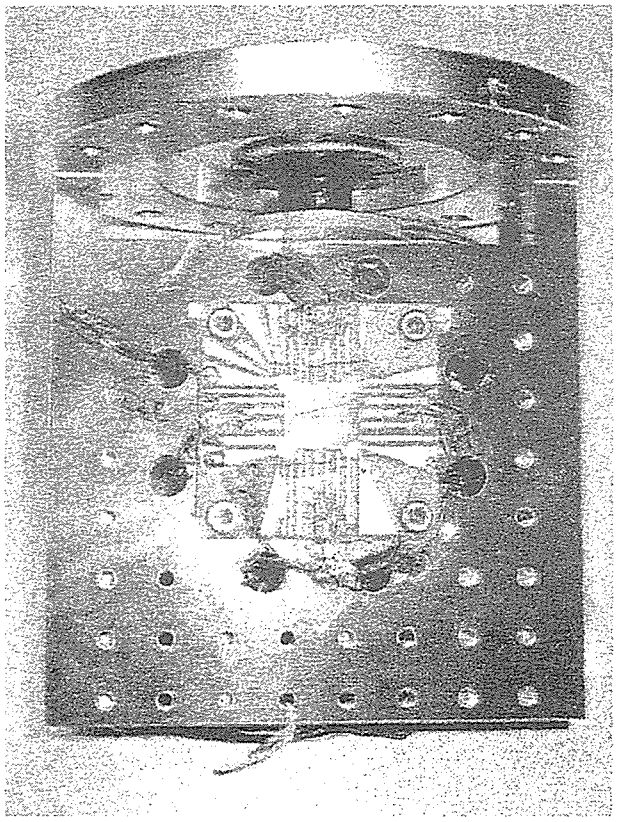


図 7: サンプルホルダー (表面)

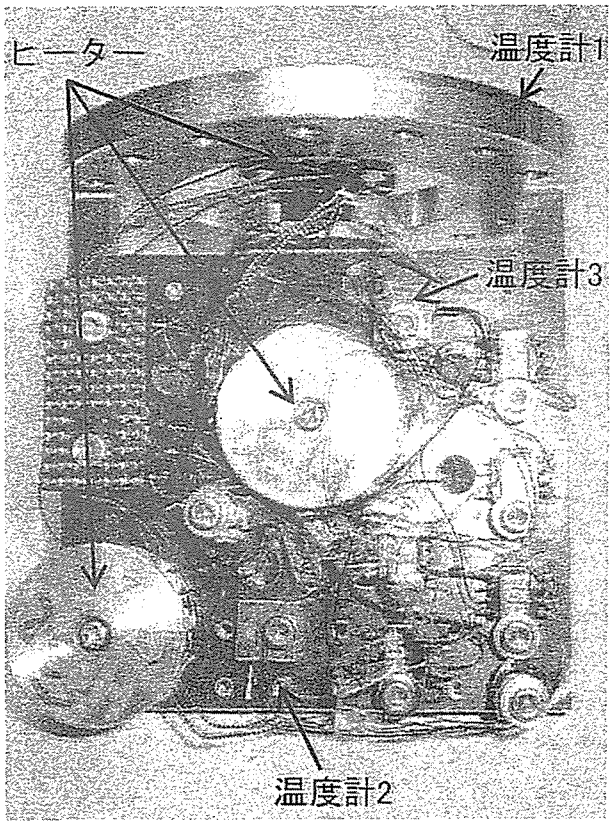
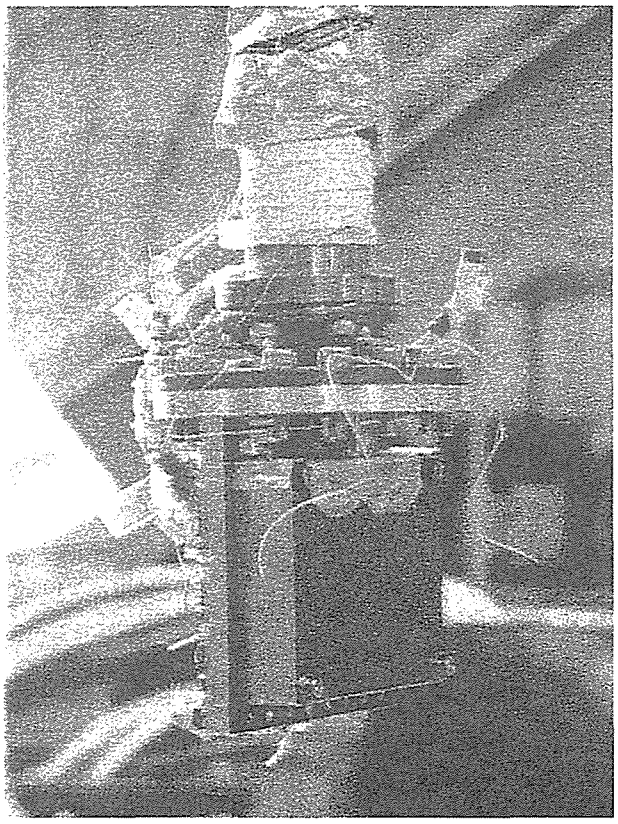


図 8: サンプルホルダー (裏面)



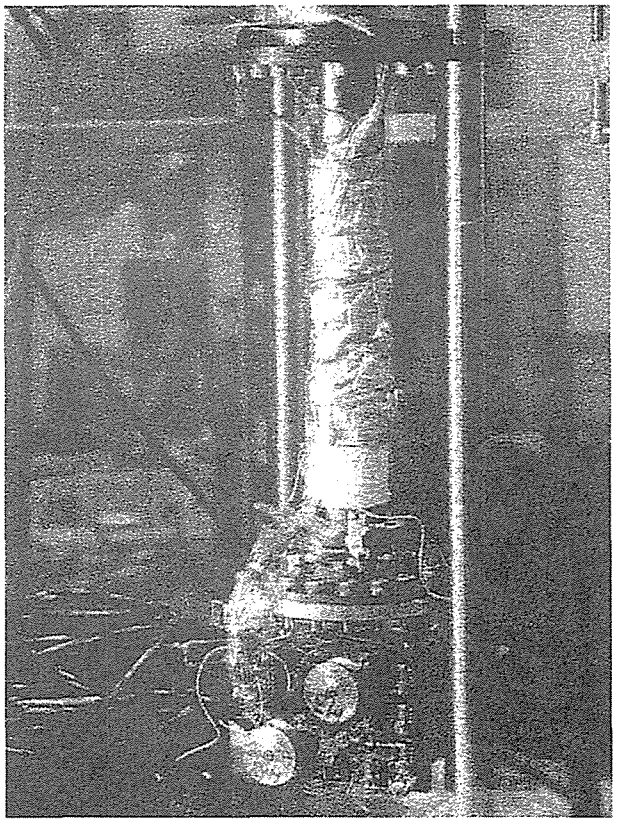


図 9: 中性子照射実験の写真

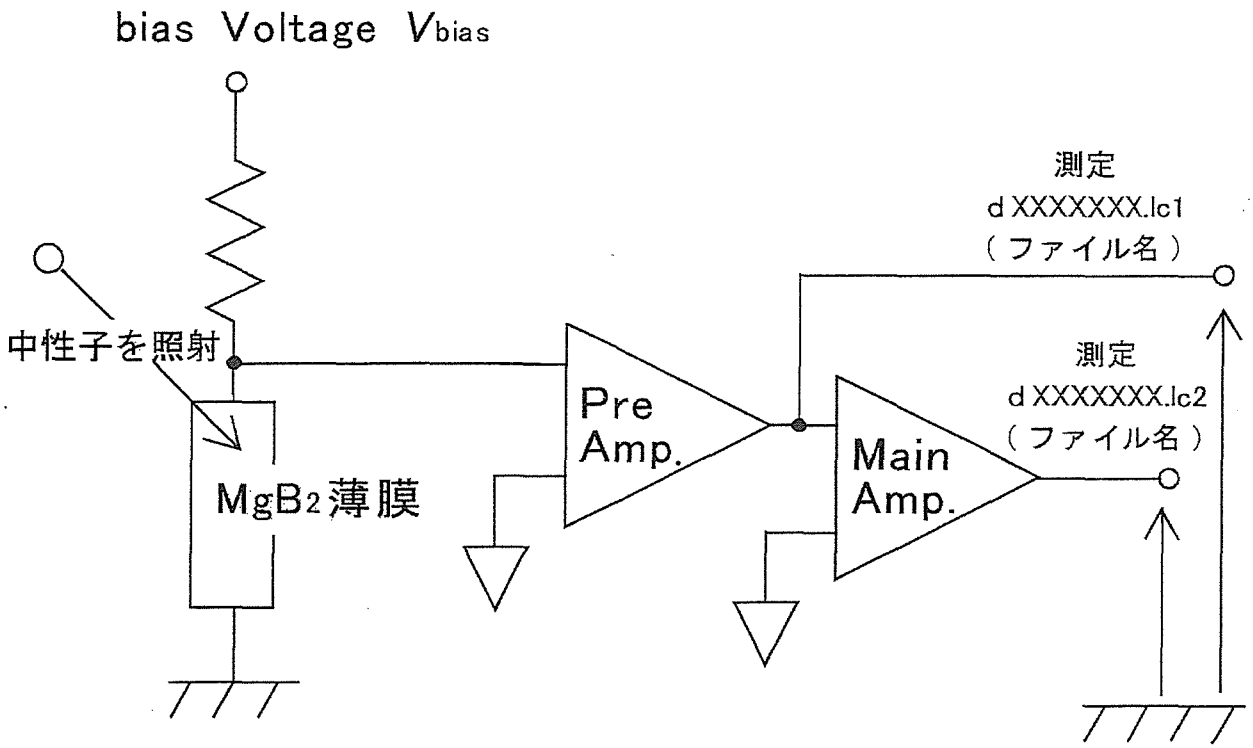


図 10: MgB_2 中性子検出測定回路

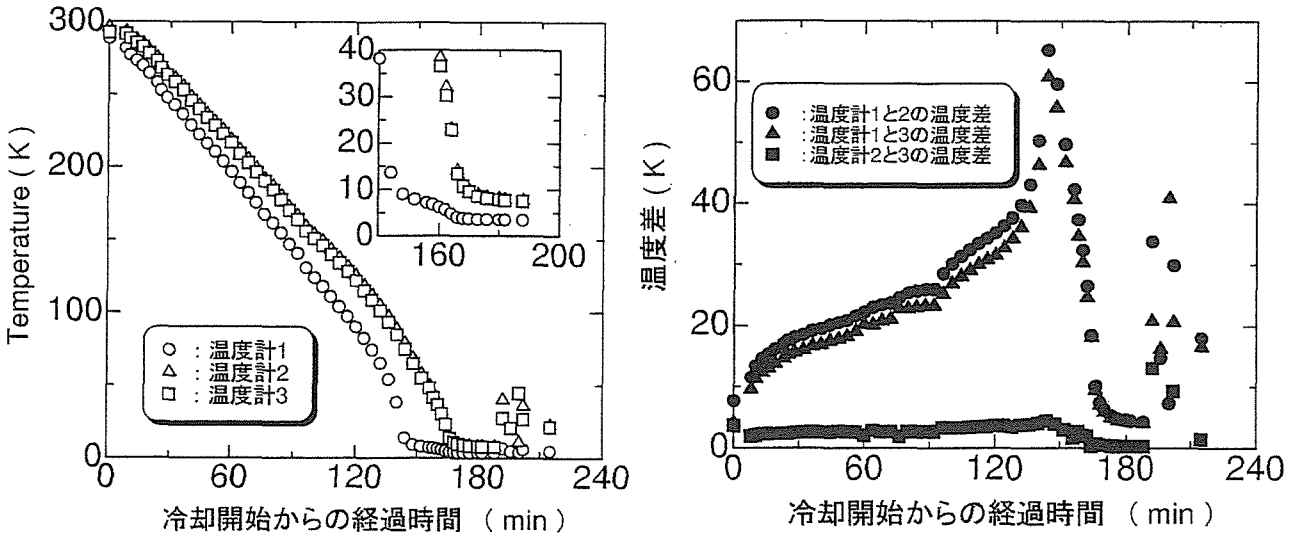


図 11: 冷凍機冷却時のサンプルホルダー温度変化

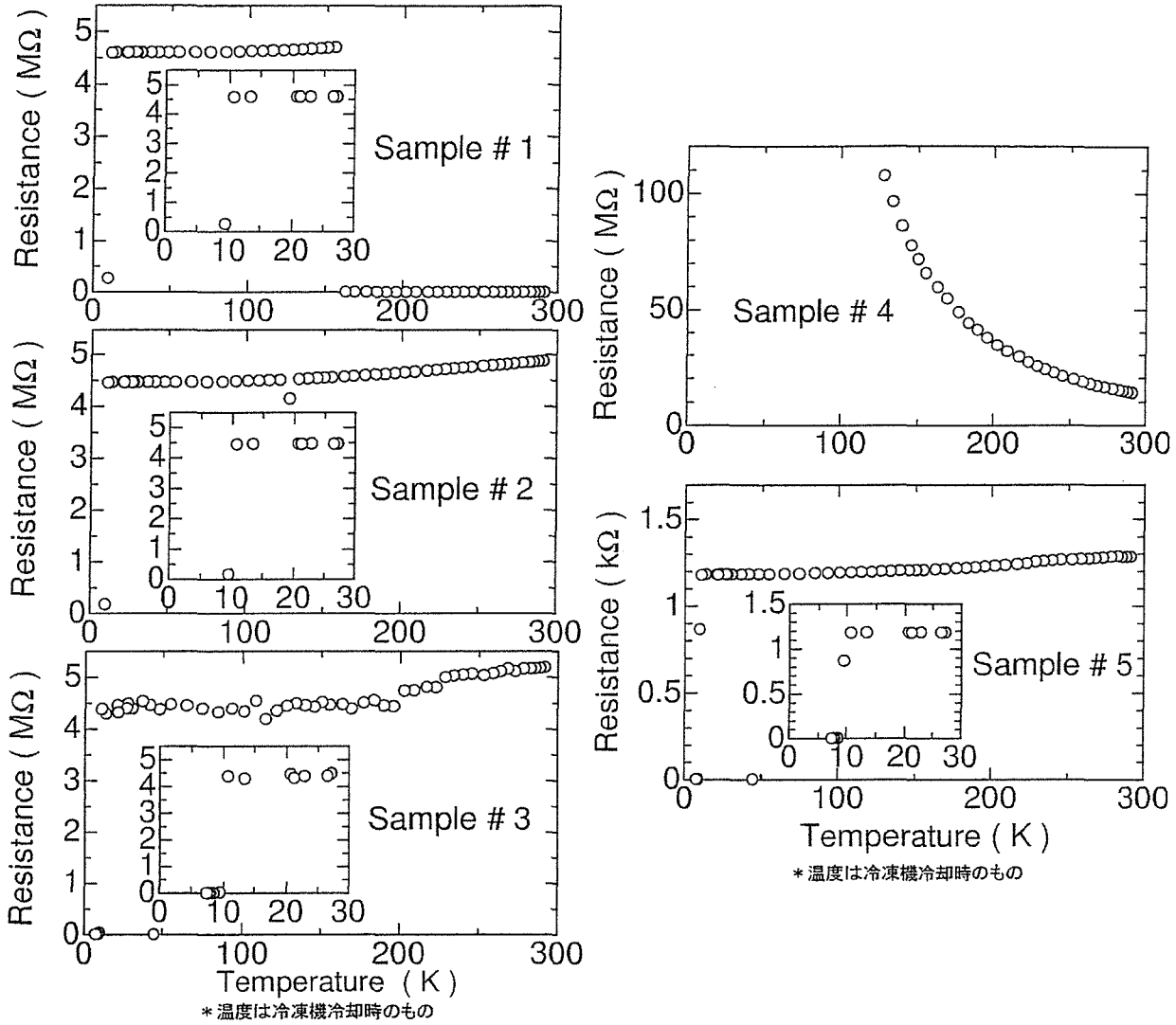


図 12: 冷凍機冷却時にモニターした MgB_2 薄膜の超伝導特性

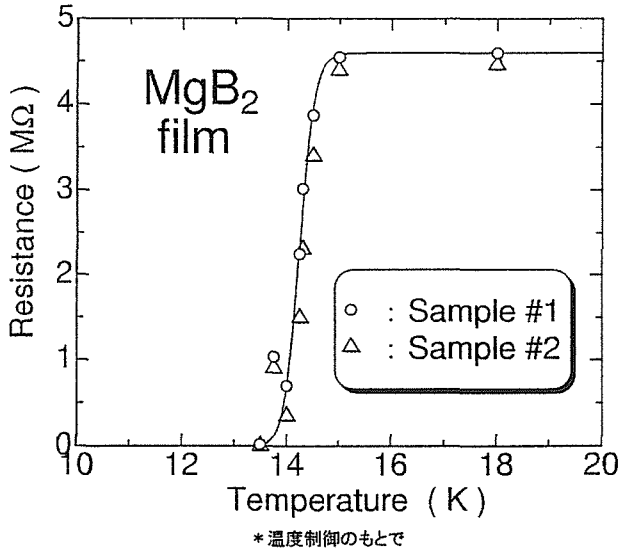
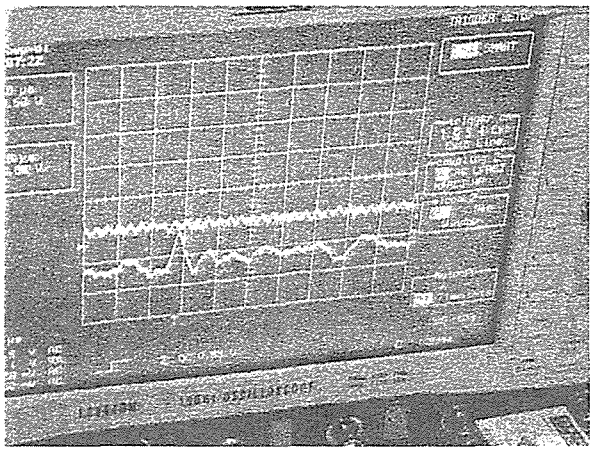
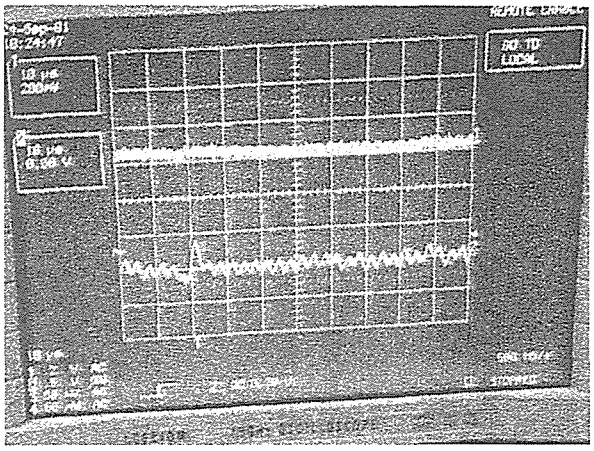
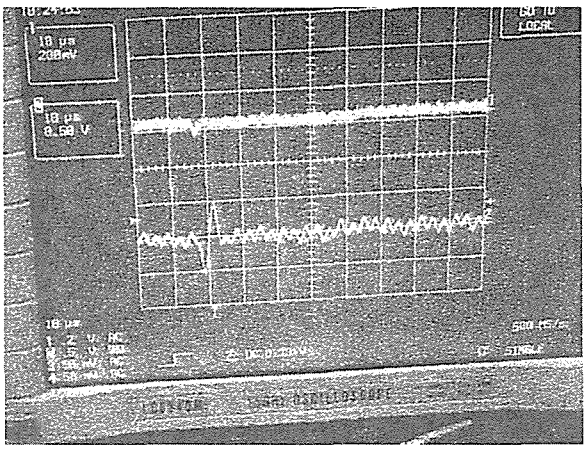


図 13: 温度定点制御して測定した MgB_2 薄膜 Sample#1、Sample#2 の超伝導特性







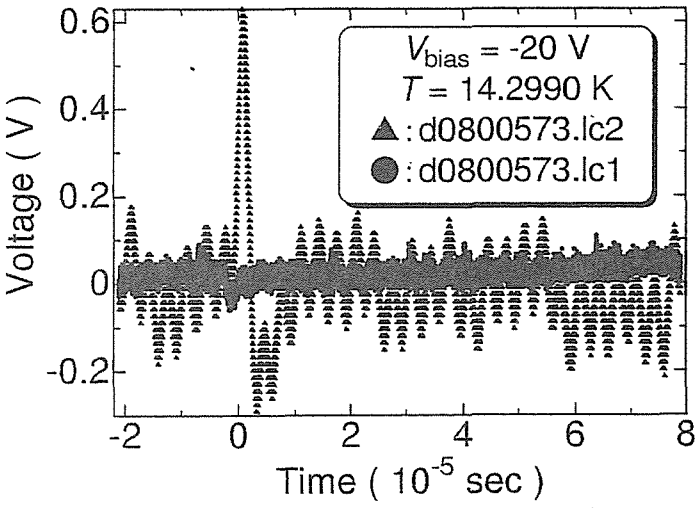


図 14: 中性子照射の際の MgB_2 検出素子の電圧波形データー例

JP0450324

39. ユーグレナの放射線ストレス応答の解析

大阪府立大学先端科学研究所　古田雅一
大阪府立大学大学院農学生命科学研究科　宮武和孝

1．研究目的

放射線照射はジャガイモなど根菜類の発芽防止、果実の熟度調節など食品保蔵技術として実用化されている。またこれらの放射線照射に伴い、呼吸量の増大やショ糖など還元糖の蓄積などがこれらの農作物において観察されている。さらに照射後の切り花にショ糖溶液を与えることにより放射線障害が軽減されることも明らかにされている。しかしながら、これらの生理機構に関する研究は少ないのが現状である。ユーグレナ（*Euglena gracilis*）は葉緑体を有する単細胞光合成植物であると同時に鞭毛を持ち、運動性を有するため、動物、植物の双方に分類されるユニークな単細胞真核生物である(1)。

酵母においては、温度ストレス、塩ストレス、酸化ストレスを付加した際、トレハロースを蓄積することが報告されており、変性したタンパク質の凝集を抑制し、タンパク質の復元に関与しているとされている(2)(3)。

ユーグレナは貯蔵多糖としてデンプンの異性体であるβ-1，3-グルカン、パラミロンを細胞内に蓄積する。パラミロンの平均重合度はグルコース単位で約 700 であり、β-1，3-結合のみから成ることが証明されている（1)。パラミロンは塩ストレスが与えられると分解し、ショ糖の異性体であるトレハロースを蓄積する。Fig. 1 にこの代謝経路の概略を示す。ト

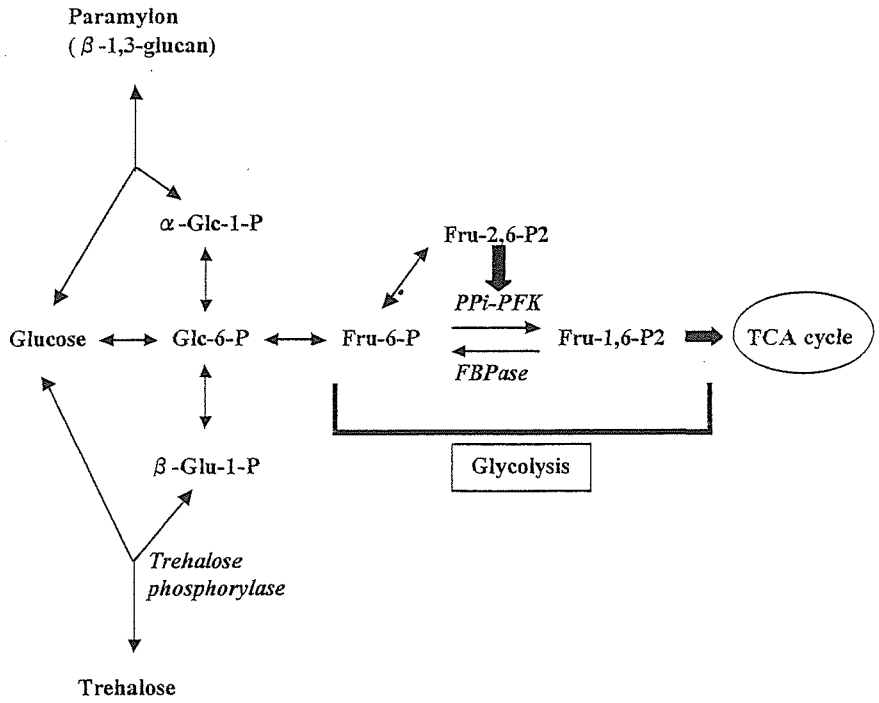


Fig. 1. パラミロンの分解とトレハロースの生合成に関与する糖代謝系
Fru-2, 6-P_2により解糖系の鍵酵素 PPi-PFK の働きが促進される。

レハロースは細胞内の浸透圧の維持に寄与していることが明らかにされている。また塩ストレスの情報伝達においてはチロシンリン酸化タンパク質が関与している可能性が示唆されている。また、高温、低温ストレス時にもトレハロースを蓄積することも報告されている。トレハロースのこのような機能は、放射線ストレスによる細胞の障害からの保護にも同様に働くことが考えられ、放射線ストレス時にもトレハロースが蓄積し、放射線応答に関与している可能性がある。

ユーグレナの放射線に対する半数致死線量 D_{50} は野生株において 320 Gy であり、細菌と同等以上に低抗性が強いことが知られている(4)。しかし、ユーグレナの放射線ストレス応答と糖代謝の関係は明らかにされていない。ユーグレナにおける放射線応答機構を明らかにすることは、他のストレス応答との関連性についての知見が得られるだけでなく、光合成を行うより高等な植物に属する農作物の放射線処理による糖代謝の変動を伴うストレス応答の機構解明の基礎的知見を提供するもの期待される。そこで本研究では ^{60}Coγ線を用い、ユーグレナの野生株のみならず葉緑体を欠損した突然変異株に対しても生育．形態への影響を調べることによって放射線影響の基礎知見を得るとともに、トレハロースを始め種々の糖代謝産物への影響を検討することによって、ユーグレナにおける放射線応答機構解明の糸口を見いだすことを当面の目標とした。

2．研究内容

2-1　ユーグレナの放射線感受性

前節で述べたようにユーグレナは放射線抵抗性が比較的強いことが知られている。そこで *Euglena gracilis* Z 株（野生株）及び SM-ZK 株（葉緑体欠損株）を用いて生育に対する ^{60}Coγ線放射線照射の影響について検討した。

従属栄養培地として Koren-Hunter（KH）培地を用い、それぞれの細胞を坂口フラスコ内で光照射下で対数増殖期までしんとう培養した培養液を試験管（30 mmφ）を 10 ml ずつ分注し、それぞれ 100, 300, 500, 700. 1000 Gy の ^{60}Coγ線を照射した。照射後そのまま培養を継続し、240 時間までの細胞数をコールターカウンターを用いて測定することにより、生育曲線を求めた。

2-2 放射線照射ユーグレナのパラミロンとトレハロース含量の変化

^{60}Coγ線照射後のユーグレナ培養液を１ml ずつ経時的に採取し、ユーグレナの貯蔵糖質パラミロン、及びトレハロース含量の変化を調べた。

パラミロンの定量は以下の手順に従って行った。遠心分離により回収したユーグレナ細胞にアセトン１ ml を加え、粗抽出液を遠心分離（800 g, 4℃、5 分）し、沈殿を回収した。アセトン処理を 3 回繰り返した後、回収した沈殿を 1% SDS 1ml に溶解し、65℃、5 分間加熱後、遠心分離により回収した。この処理を３回繰り返した後、回収した沈殿を 1ml の 0.5 N NaOH に溶解し、フェノール硫酸法によりグルコース量としてパラミロン含量を求めた。

トレハロースの定量は以下の手順に従って行った。採取した 1ml の細胞懸濁液を蒸留水で

洗浄後、2ml の 80%エタノールで抽出した。遠心分離（800 g, 4℃、5 分）後、得られた上清を遠心エバポレーターで乾固し 100μl のトリメチルシリル（TMS）試薬（無水ピリジン：ヘキサメチルシシラザン：トリメチルクロロシラン＝1.25：0.25:0.125 (v／v)）を加え、75℃で 45 分間インキュベートした。この試料 4μl をガスクロマトグラフィー（GLC）に供した。標準として既知濃度のトレハロース溶液を同様に TMS 化したものを用いた。GLC はガスクロマトグラフ（島津 GC-7A）を用い、カラムは SE－30、トレハロースの TMS 誘導体の検出は水素炎イオン化検出器（FID）で行った。分離条件は初期温度 240℃、最終温度 280℃、昇温速度 4℃／min に設定した。キャリアーガスには窒素を用い、流量 50 ml／min で行った。

さらに従属栄養培地（Koren-Hunter 培地）を取り除き、リン酸緩衝液にけんだくした状態でも ^{60}Coγ線照射を行い、同様にパラミロンとトレハロースの定量を行った。実際には以下の手順で実験を行った。坂口フラスコで対数増殖期に達したユーグレナ培養液から遠心分離（500 g, 5 分）により細胞を回収し、15mM リン酸緩衝液（KPB）（pH6.8）に懸濁した。これを上と同様の試験管に分注し、同じ条件で 3 時間振漫培養を行い、走査電子顕微鏡を用いて細胞の形態が通常の釣鐘形に戻るのを確認した後、^{60}Coγ線を照射し、経時的に細胞を採取してパラミロンとトレハロースを定量した。さらに、照射 1 時間前のしんとう培養中の細胞に、従属栄養培地と同濃度（66.7 mM）のグルコースを照射に添加した場合についても同様の測定を行った。

2-3　トレハロースホスホリラーゼ活性の測定

ユーグレナですでに明らかにされているパラミロンからトレハロースに至る代謝経路の中の鍵となる酵素の一つ、トレハロースフォスフォリラーゼについて ^{60}Coγ線を線量を変えて照射した場合の細胞あたり酵素活性の経時変化を調べた。1ml の細胞懸濁液を採取し、蒸留水で洗浄後、0.1 mM PMSF, 0.01 mM ロイペプチン、20 mM EDTA を含む 50 mM MES buffer (pH 6.0) 100 を加え、超音波破砕した。遠心分離（15000×g, 4℃、15 分）後、上清を粗酵素液とした。100 mM グルコース、20 mMβ-グルコース-1-リン酸、50mM MES buffer (pH 6.0) に粗酵素液 25 μl を加え、計 50μl として 37℃、5 分間酵素反応させた。反応停止は 92℃、2 分間加熱することで行なった。遊離した無機リン酸を次のように測定した。反応液 10ml に 25mM モリブデン酸アンモニウム 400 μl、50mM アスコルビン酸 200 μl を加え、そのたびによく攪拌した。これに純水を加え計 1ml として攪拌後、100℃、10 分間加熱し、水冷後、820 mmの吸光度を測定した。標準として 10μg リン／ml リン酸溶液を用いた。

3．研究結果

3-1　ユーグレナの放射線感受性

前節で述べたようにユーグレナは放射線抵抗性が比較的強いことが知られている。そこでこれを確認するために ^{60}Coγ線放射線照射後のユーグレナの生育に対する影響について検討した。

Fig. 2 に ^{60}Co ガンマ線照射後の *Euglena gracilis* Z 株（野生株）及び SM-ZK 株（葉緑体欠損株）の増殖曲線を示す。300 Gy までの照射ではユーグレナの増殖曲線はコントロールに比べ、対数増殖期に入るまでの時間の遅れがわずかであり、定常期に達するまでの細胞数の増加には殆ど影響が見られなかった。一方、500 Gy 以上の線量では線量の増加に従い、生育速度と定常期での細胞数が共に低下した。しかしながら 1000 Gy 照射時でも細胞数の上昇が約 120 時間以降に観察され、細胞は完全には死滅しなかった。Z 株（野生株）及び SM-ZK 株（葉緑体欠損株）の放射線感受性には顕著な差は見られなかった。

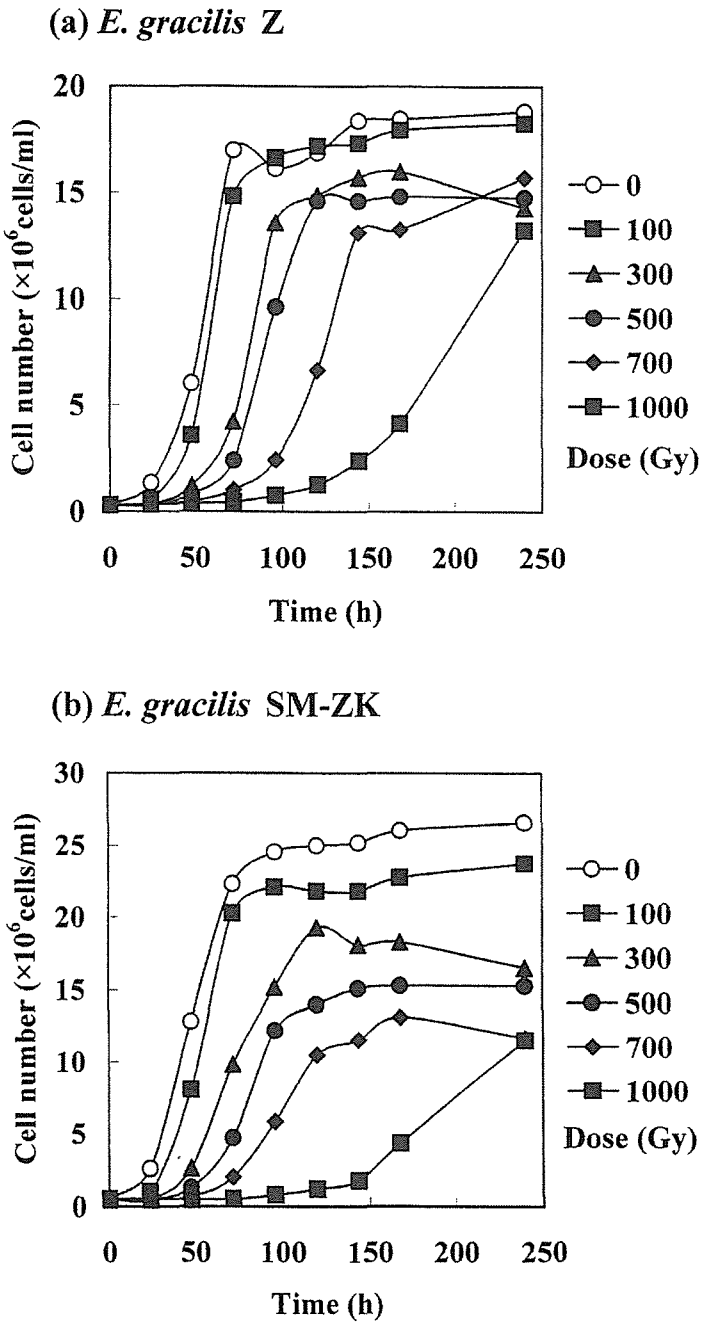


Fig. 2. ^{60}Co γ線照射後のユーグレナの増殖曲線
(a) Z 株（野生株）(b) SM-ZK 株（葉緑体欠損株）

ユーグレナの形態は Fig. 3 に示すように通常は紡錘形で運動性を有するが、照射後、増殖を停止している期間に次第に球形に変化し、運動性を失った。これは塩ストレスを与えた際に見られるユーグレナの形態変化と類似していたが、塩ストレスではストレス解除まで、時間経過に伴い細胞は継続して膨張するのに対し、放射線ストレス時には培養の継続に伴い、誘導期を経て対数増殖期に達すると通常の形態、運動性を取り戻した。

以上の結果により、ユーグレナは以前の報告通りに放射線に抵抗性であることがあらためて示され、^{60}Co ガンマ線照射後の形態変化の間に、放射線に対応するために塩ストレスと類似の何らかの変化が生じていることが期待された。

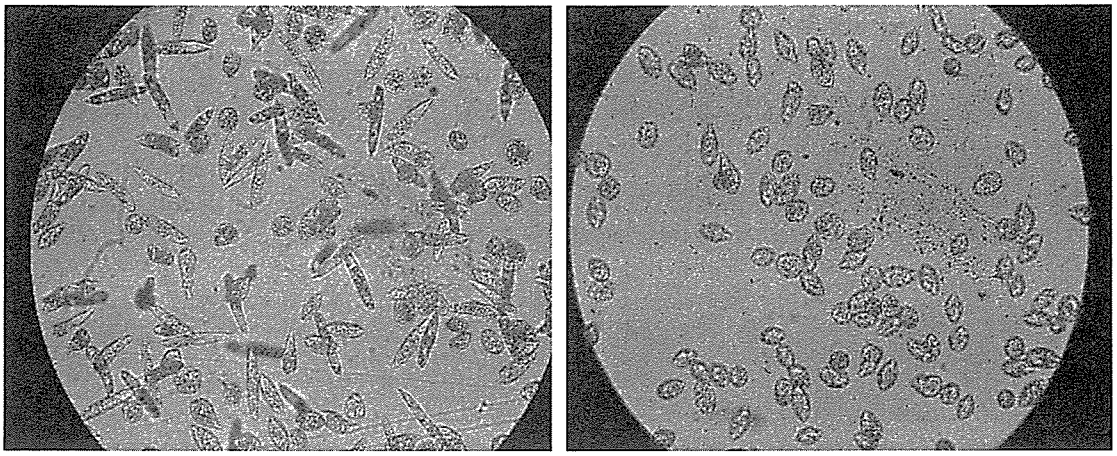


Fig. 3. ^{60}Co γ線照射後のユーグレナの形態変化
左：照射前　　右： 500 Gy 照射後

3-2　放射線照射ユーグレナのパラミロンとトレハロース含量の変化

ユーグレナは食塩溶液下では塩ストレス応答として、パラミロンを分解し非還元性二糖類に属するトレハロースを合成することをすでに我々は見いだしており、適合溶質として細胞内の浸透圧維持に寄与する可能性が示唆されている。トレハロースは酵母や細菌において熱ショックや酸化ストレス時に高濃度に蓄積し、熱ショックに対する細胞タンパク質の安定化、保護に重要な役割を果たすことも報告されている (3)。また、ユーグレナにおいても高温、低温ストレス時にトレハロースの蓄積が報告されている。そこで、放射線照射時においても同様にパラミロンの分解とそれに伴うトレハロースの蓄積がおこる可能性があると考え、^{60}Co γ線 1000 Gy まで線量を変えて照射したユーグレナ細胞に含まれるパラミロン、及びトレハロース含量を経時的に測定した。いずれの照射条件においてもパラミロン含量は照射直後から減少を始め、10 時間で約 40%が分解された。しかしながらパラミロンの減少に線量依存性は見られなかった (Fig. 4)。

一方、トレハロース含量は照射後数時間内に急激に増加し、コントロールと比較して２倍以上に達した。その後トレハロース含量は緩やかに減少する傾向にあったが、大きな変化は見られなかった。また、トレハロース蓄積量に線量依存性は見られなかった (Fig. 5)。これらの応答に関しては Z 株 (野生株)、SM-ZK 株 (葉緑体欠損株) の間に顕著な差は見られなかった。

ユーグレナにおいてトレハロースはβ-グルコース-1-リン酸とグルコースを基質としてトレハロースホスホリラーゼにより生合成される (Fig. 1 参照)。従属栄養培地として用いた KH 培地は炭素源として 66.7 mM のグルコースを含むため、γ線照射後に起こるトレハロース合成になんらかの影響を与える可能性が高い。そこで *Euglena gracilis* Z 株 (野生株) を用い、グルコースを KH 培地ごと除去するために 15 mM リン酸緩衝液 (KPB) (pH6.8) にけんだくし、照射後の細胞内パラミロン、トレハロース含量をそれぞれ測定した。その結果、

KH 培地を除去し緩衝液に懸濁した状態で 500 Gy のγ線を照射すると、照射後の細胞内パラミロン含量の変動が見られなかった。パラミロンと同様に、緩衝液下での照射ではトレハロース含量の変動も見られなかった。1000 Gy 照射時にも細胞内糖含量の変動は見られなかった。一方、外来性グルコースが照射後のユーグレナのトレハロース合成に与える影響を検討するため、リン酸緩衝液に KH 培地と同じ濃度（66.7 mM）のグルコースを添加した条件で、^{60}Coγ線 500 Gy を照射した。その結果、2 時間後に KH 培地を除去しないで照射した場合と同程度にトレハロース含量の増加が見られ、10 時間後までに最大値の約 40%の量まで減少した（Fig. 6）。

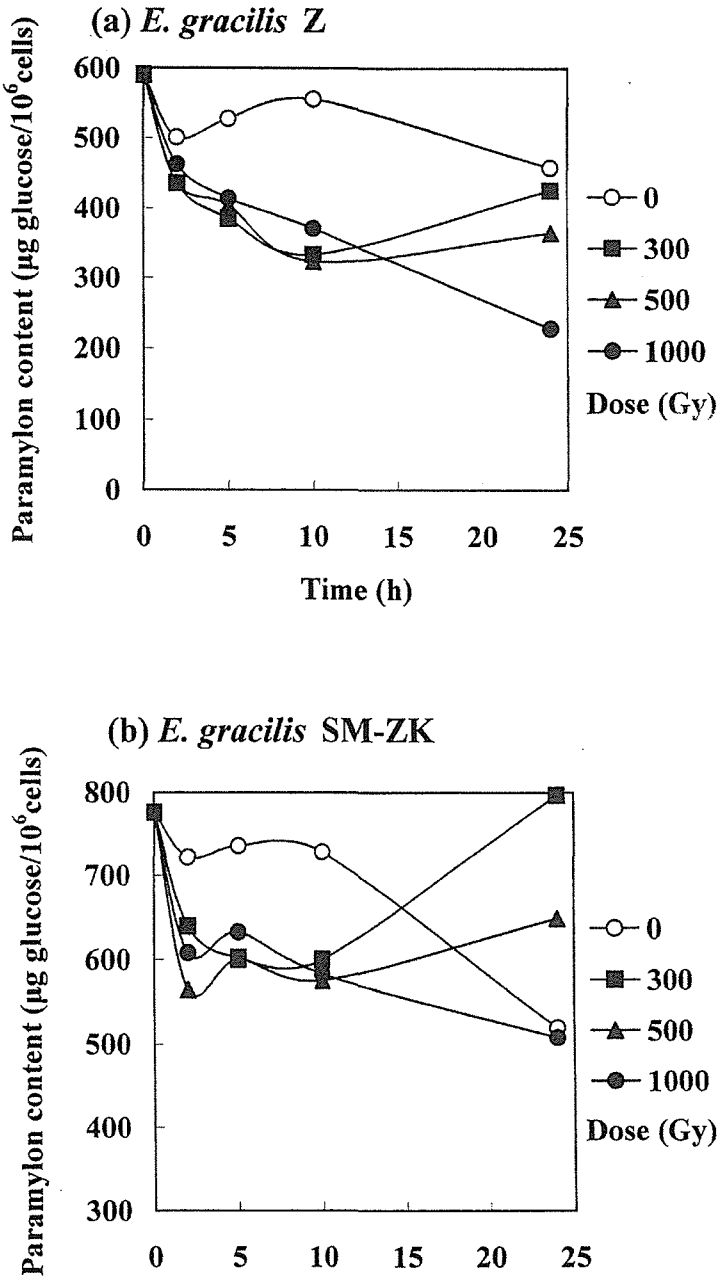


Fig. 4. ユーグレナ培養液の ^{60}Coγ線照射後のパラミロン含量の減少
(a) Z 株（野生株）(b) SM-ZK 株（葉緑体欠損株）

3−4 放射線照射後のトレハロースホスホリラーゼ活性の変動

ユーグレナのトレハロース代謝においてトレハロースホスホリラーゼ（TP）はトレハロース合成の最終段階の酵素である（1）。そのためユーグレナが放射線ストレスに応答してトレハロース合成を促進される原因として TP の活性が増加している可能性が高い。そこでγ線照射後の TP 活性の変動を測定し、放射線ストレス応答におけるトレハロース代謝について検討した。2−3 の方法により、500、1000 Gy のγ線照射後の細胞について TP 活性を測定した。タンパク質量あたりの TP 活性の増加は 5QO Gy 照射後には全く見られず・1000 Gy 照射では 2 時間後にわずかな増加傾向が見られた（Fig. 7）。

4．まとめ

本研究により、^{60}Coγ線に対し、ユーグレナの野生株（Z株）も葉緑体を持たない変異株（SM-ZK 株）もともに放射線ストレスに対して高い抵抗性を有することが確認された。このことはユーグレナの放射線抵抗性に対しては効率のよい活性酸素消去系を備えた光合成系の寄与は小さいことが示唆される。また照射後、ユーグレナが再び増殖を開始するまでの期間（誘導期）が長くなっていることから、この間にゲノム DNA はじめ細胞内の生体分子に生じた種々の放射線障害の修復が生じることが予想される。この誘導期においてグルコースを含む従属栄養培地、K-H 培地中におけるユーグレナ細胞のパラミロン含量は減少し、トレハロース含量は約急激に増加することが観察された（Fig. 4, 5 参照）。このことから照射後のユーグレナの修復過程でトレハロースが生体分子を保護し、効率のよい放射線障害の回復に寄与していることが期待される。またこの現象は塩ストレスによって生じるパラミロンの分解とそれに伴うトレハロース合成と類似しており、照射後の細胞の形態も塩ストレス時と似た変化を示すことから、ユーグレナの放射線ストレスに対する応答機構も塩ストレスと類似である可能性がある。しかし両者のトレハロース蓄

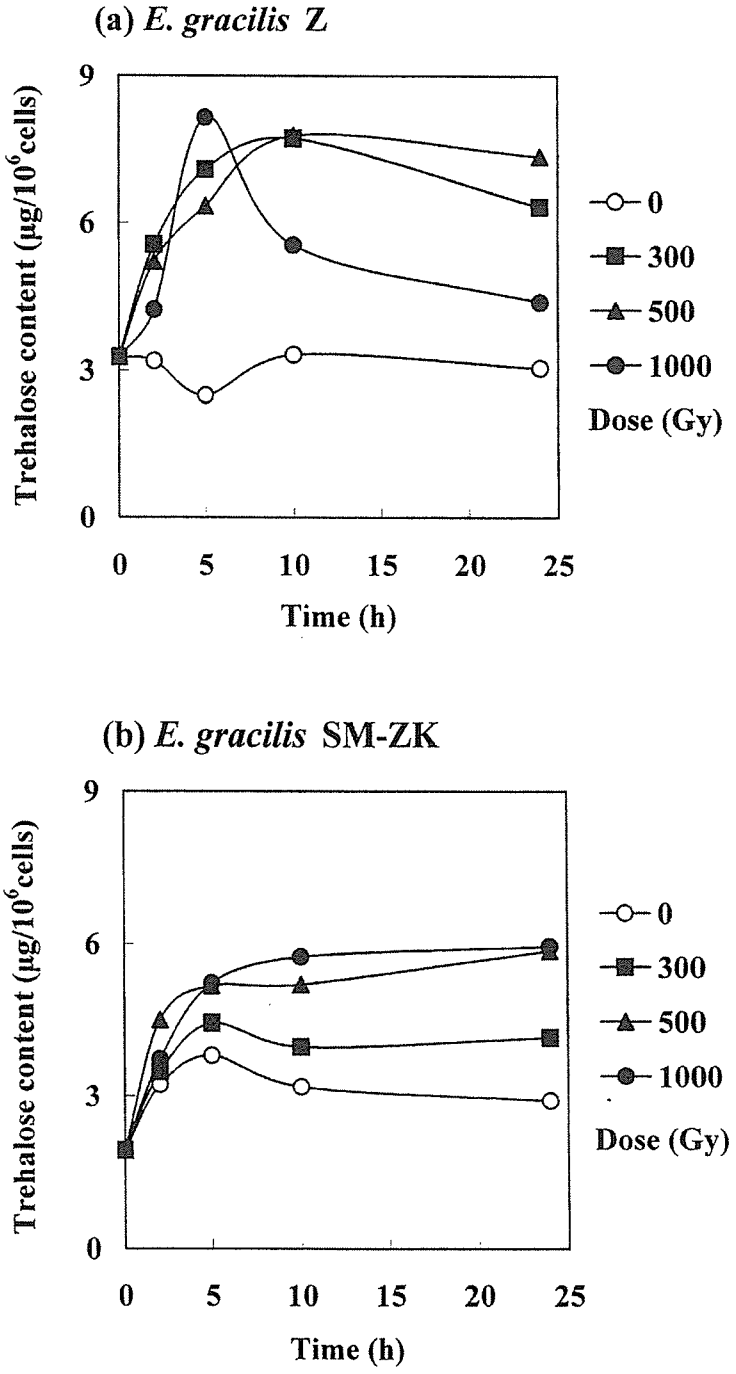


Fig. 5. ユーグレナ培養液の ^{60}Coγ線照射後のトレハロース含量の減少
(a) Z 株（野生株）(b) SM-ZK 株（葉緑体欠損株）

積量を比較すると大きな違いが見られる。例えば、150 mM の塩ストレスを与えた場合のトレハロース含量を測定すると、放射線ストレス時の約 5 倍の 90 μg/10^6cells まで増加する。それに比べ、500 Gy の ^{60}Co γ線照射後、10 時間以内に生成したトレハロースは約 12 μg/10^6cells であり、パラミロン分解によって生じたグルコースが、塩ストレスと同様に直接トレハロース合成に利用されだとすると、その割合は塩ストレスの場合の約１０％となる。このことからユーグレナの放射線ストレス応答には塩ストレスとは異なる機構が存在する可能性もある。

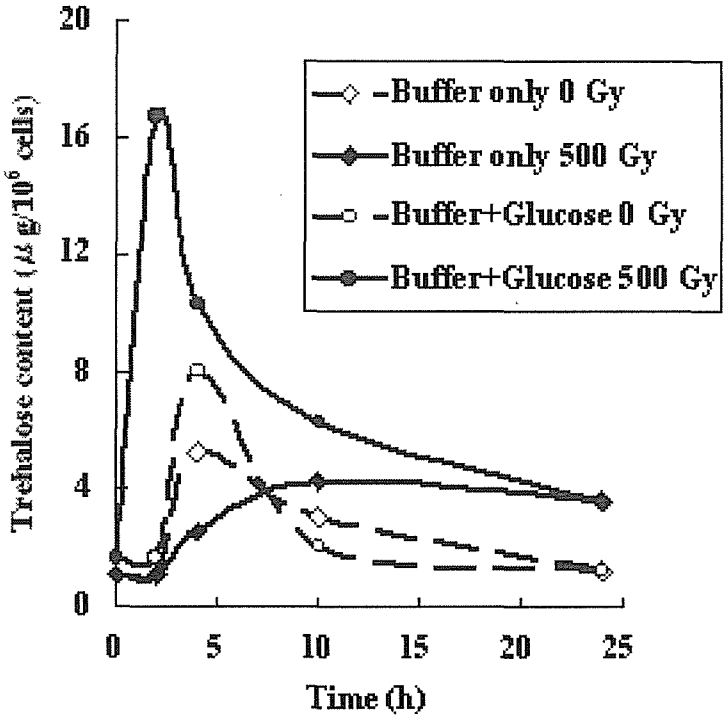


Fig. 6. リン酸緩衝液にけんだくしたユーグレナとグルコースを添加したリン酸緩衝液にけんだくしたユーグレナ(Z株（野生株)) の ^{60}Co γ線照射後のトレハロース含量の変化の差。

ユーグレナのトレハロースホスホリラーゼ(TP)は、β-グルコース-1-リン酸とグルコースからのトレハロース合成を触媒する最も重要な酵素である (Fig. 1)。本研究において、^{60}Co γ線照射後、TP 活性の増加が小さいこと、さらに、グルコースを含まないリン酸緩衝液においてはパラミロン、トレハロース含量の変動は共に小さいこと、グルコースを添加するとトレハロースの増加が回復することが明らかになった (Fig. 6 参照)。このことからトレハロースの合成には TP の基質であるグルコース量の変動が影響する可能性が高いと予測される。ユーグレナ細胞内のグルコース量はパラミロンの分解及び培地からの供給という二経路のみならず解糖系や TCA 回路などの呼吸系の働き具合にも左右される。

ユーグレナでは塩ストレス付加により、Fru-2,6-P_2 の含量が低下する。この糖はユーグレナの解糖系に存在するピロリン酸依存性のホスホフルクトキナーゼを活性化する働きをもつため、この糖の減少により、PP_i－PFK 活性が低下し、パラミロン分解性生物が TCA サイクルへと流れる解糖系がせき止められ、トレハロース合成が促進されると考えられる (Fig. 1 参照)。一方、放射線ストレスでは、高等植物などにおいて、照射後の呼吸活性が増加する

ことが知られている。そのため、ユーグレナにおいても呼吸活性の増加により解糖系が促進され、Fru-2,6-P_2 はむしろ増加し、グルコースはトレハロース合成より TCA サイクルへと流れる可能性が高いと考えられる。今回は、パラミロンの分解とトレハロースの蓄積の関連性が塩ストレスと比較して小さかったため、^{60}Co γ線照射後のユーグレナ細胞に放射性同位元素でラベルした糖質を与えることによるパルスーチェイス実験は行わなかったが、パラミロンの分解によりトレハロースが生成しているのかどうかを確認することは重要であると考えられる。今後は、照射後の呼吸活性、Fru-2,6-P_2 の変化などを測定し、塩ストレスと放射線ストレスにおける情報伝達の違いと共通性について更なる検討を行いたい。

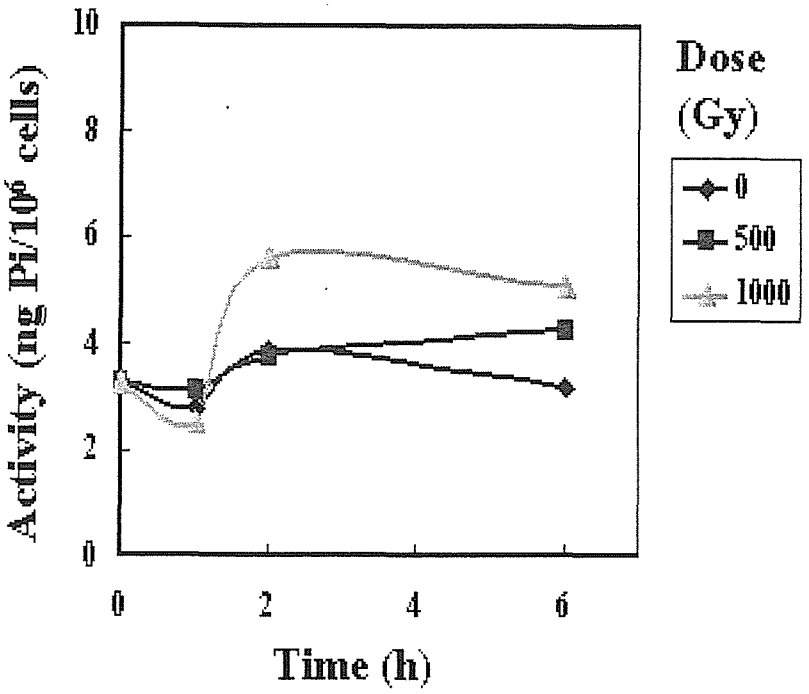


Fig. 7. ^{60}Co γ線照射によるユーグレナ（Z 株（野生株））のトレハロースホスホリラーゼ活性の変動

これからの宇宙開発の進展に伴い、宇宙空間あるいは月面などの閉鎖系生活環境下で人を含めた動物が共存できる環境を作り、同時に食糧になり得る生物によるリサイクルシステムを構築することが極めて重要になると期待される。ユーグレナは他の光合成生物に比べ、高い炭素固定能と栄養価を有していることが知られているが、同時に高い放射線抵抗性を有していることが本研究により確認され、またトレハロースのように有用な糖類の含量が増大することも明らかにされた。このことは、他の糖類や栄養素についても照射環境によっては代謝変動により増加する可能性があり、今後の研究の進展により、高紫外線・高放射線の宇宙環境下でユーグレナが有効な資源として利用できる可能性が期待される。

5．参考文献

(1) 北岡正三郎、“ユーグレナ － 生理と生化学- ”学会出版センター.

(2) Arguelles, J.C. (2000) Arch. Microbiol., 174, 217-224.

(3) Benaroudj, N., Lee, D.H., and Goldberg, A.L. (2001) J. Biol. Chem., 276(26), 24261-24267.

(4) Netrawali, M.S., and Nair, K.A.S. (1983) Int. J. Radiat.Biol. 43(1), 19-30.

JP0450325

40. 中性子スピンエコー法による高分子集合体のナノ構造ダイナミクス

京都大学化学研究所　　金谷利治
原研先端基礎研究センター　　小泉　智

1．研究目的

高分子に代表されるソフトマターの研究は近年急速な発展を見せている。エントロピーとエンタルピーの微妙なバランスの上に構築される構造は、高分子ブレンドのミクロ相分離構造の例を挙げるまでもなく、多様を極め、様々な構造が次々に発見されてきた。このような多彩な構造を制御し、新たな機能や性能を発現させようという動きは、時代の要請と相まって最近の「ナノ構造制御」の流れにつながる。このような流れのなか、X線・中性子小角散乱測定や光学・電子顕微鏡トポグラフィーなどのナノ構造解析の技術の進歩により多大な情報が集積され、新たな機能構造の創製を助けている。その一方、人工筋肉として期待される高分子ゲルの外場応答性などのダイナミクスが関わる物性は多いが、ナノ構造のダイナミクスに関する研究は、その測定手段がほとんどないこともあり大きく遅れている。そのなかにあり、中性子スピンエコー法はナノスケールの構造を直接プローブして、ダイナミクスを測定できる手段として注目を浴びている。

中性子スピンエコー法についてみれば、F. Mezei により開発された原理を基に、１９７０年代初頭にグルノーブルのラウエ・ランジュバン研究所（ILL）に初の実用機が建設された [1]。その後、約２０年間はスピンエコー研究はフランス、イギリス、ドイツを中心とするヨーロッパの独壇場であったが、９０年代になり JRR-3M の NSE 分光器が立ち上がり、日本においてもハード的な研究環境が整った（改善すべき点は多々あるが）。しかし、スピンエコー分光器を利用し、分光器に適したサイエンスを見つけ、そのデータを適切に解析し、有用な情報を引きだすことにおいて、全体としてみれば、まだヨーロッパの水準には達していない。

一方、中性子スピンエコー法に適したサイエンスとされるソフトマター研究、特に高分子研究の日本のレベルは高く、様々なナノ構造高分子集合体が創製され、新たな機能が発見されている。このような物質のダイナミクスの情報は新たな機能発現メカニズムの解明を促し、それを基にしたさらなる新規材料開発へつながるのは論を待たない。

このような状況を鑑み、本研究においては、表面グラフト高分子鎖および高分子ゲルという典型的高分子集合体を取り上げ、そのナノスケールダイナミクスの解明を行なう。それにより、日本における中性子スピンエコー法を用いたソフトマターのナノスケールダイナミクス研究の確立を目指す。

2．研究内容

1）表面グラフト高分子鎖のナノスケールダイナミクス

固体表面に片端を固定された高分子グラフト鎖は学問的にも実用的な意味でも重要な問題を多く含んでいる。例えば、コロイドの安定化、接着、表面滑り、表面レオロジーの問題などである。本研究では、2 つの高分子ブロック共重合体が選択溶媒中で作る高分子会合ミセルを表面グラフト鎖の例として取り上げた。

用いた試料は１つが重水素化ポリスチレンと通常のポリイソプレンのブロック共重合体(PSDPI)であり、それぞれの重量平均分子量 Mw は 7400 および 18500 である。もう一つが重水素化ポリスチレンと通常のポリブタジエンのブロック共重合体(PSDPB)で、それぞれの重量平均分子量 Mw は 11100 および 23000 である。分子量分布はそれぞれの試料に対して Mw/Mn<1.07 である。これらの高分子を選択溶媒である重水素化 n-デカンに溶かすと、ポリスチレンが凝集してコアを作り、n-デカンに溶解するポリイソプレンもしくはポリブタジエンがコロナとなり、図１に模式的に示すような会合数約 80-200 の高分子ミセルを形成する。濃度が低いときにはミセルは孤立しているが、濃度が高くなると図１（下）に示すように格子を組む。

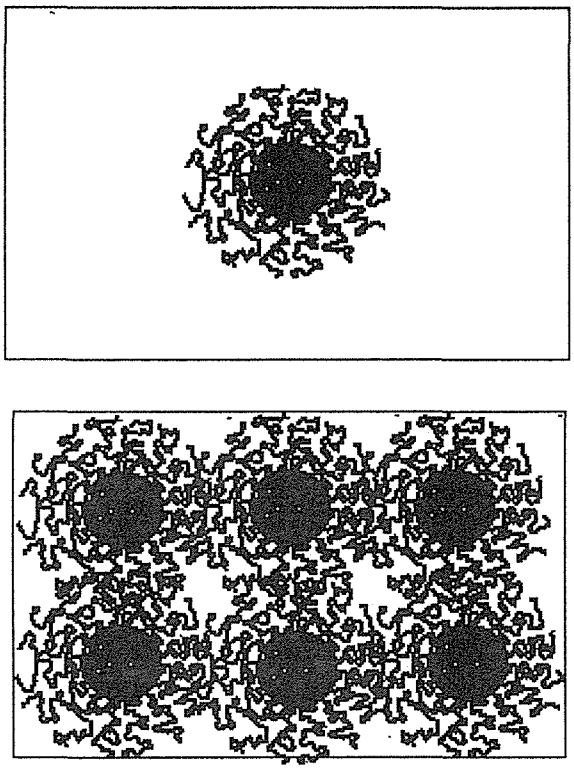


図１．高分子ミセルの模式図。（上）孤立ミセル、（下）格子を組んだミセル

溶媒 n-デカンの散乱長密度は重水素化ポリスチレンコアにほぼ一致するため、中性子散乱測定においてはミセルのコロナ部分の構造と運動を観測することになる。

2）流動場における高分子ゲルのナノスケールダイナミクス

高分子等のソフトマター系は、その構造がエンタルピーとエントロピーの微

妙なバランスの上に構築されているため、一般に外場刺激に対して大きく反応する。この外場応答性は高分子ゲルの人工筋肉への応用や体積相転移を用いたナノスケールバルブへの応用に際して、重要な問題となる。本申請では、世界に先駆け、外場（流動場）における高分子ゲルのナノスケールダイナミクスを調べることを提案した。しかし、原研の改３号炉が１１月で運転を停止し、現時点では流動場におけるデータは出ていない。しかし、それに先駆け静置場における高分子ゲルのナノダイナミクスを調べ、興味深い結果が出たので、本報告書では静置場における高分子ゲルのダイナミクスに付いて述べる。

本研究では 2 つのタイプのポリビニルアルコール(PVA)ゲルを用いた。一つはジメチルスルホキシド(DMSO)と水の体積比 60/40 の混合溶媒で生成するゲルであり、もう１つがほう砂を含む水溶液中で作るゲルである。前者の架橋点は微結晶であり、後者のそれは水素結合であるため、前者では架橋点の寿命が無限大であるのに対して、後者の寿命は有限である。中性子散乱測定においては、溶媒はすべて重水素化物を用いた。

３）中性子散乱測定

小角中性子散乱測定は東海村原研改 3 号炉に設置されている東大物性研の SANS-U 分光器およびユーリッヒ研究センターの小角散乱装置を用いた。

中性子スピンエコー測定は東海村原研改 3 号炉に設置されている東大物性研の NSE 分光器およびユーリッヒ研究センターのスピンエコー装置を用いた。前者でカバーしたQ範囲は 0.03-0.13 $Å^{-1}$ であり、フーリエタームの範囲は 0.08–15ns であり、後者のそれは 0.05- 0.24 $Å^{-1}$ と 0.1 – 22 ns であった。

３．研究結果

１）高分子ミセルコロナ鎖のダイナミクス

(i) 構造解析

ダイナミクスの研究においても、構造的情報は不可欠である。まず、高分子ミセルの構造について小角散乱装置を用いて調べた。図 2 にポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体の高分子濃度 Cp = 0.2, 0.5, 2 wt%における小角散乱強度 I(Q)を示す。この濃度領域では、ミセルは孤立して存在していると考えられるが、２％の溶液では小角側で散乱強度の減衰が見られ、２％の溶液においても構造因子の影響が無視できないことが分かる。それで、孤立ミセルの構造解析は0.2%のデータを用いて行なった。まず、散乱強度I(Q)の対数を Q^2 に

対してプロットすると、良好な直線関係が得られた。これはいわゆる Guinier プロットと呼ばれているものであり、切片よりミセルの分子量、傾きより回転半径 Rg を求めることができる。I(0)の切片より、このミセルの会合数が 78.8 であることが分かった。さらに、中空の球を仮定することにより、ミセルのコアの半径 R_1、コロナの厚み R_B、ミセルの半径 R_2 を求めたところ、R_1 = 68, R_B = 151, R_2 = 219 Å と求めることができた。これらのミセルの構造パラメーターを基にミセルの形状因子を絶対値で計算した。その結果を図 3 に細い実線で示した。低いQ範囲では実測値との一致はよいが、高いQ範囲では一致はかなり悪い。これは、コロナにおける高分子鎖のゆらぎ（ブロッブ散乱）によると考え、その寄与をホモポリブタジエンの溶液散乱を測定することにより、評価して、計算に加えた。すると、実測値と非常によい一致を示した（太い実線）。

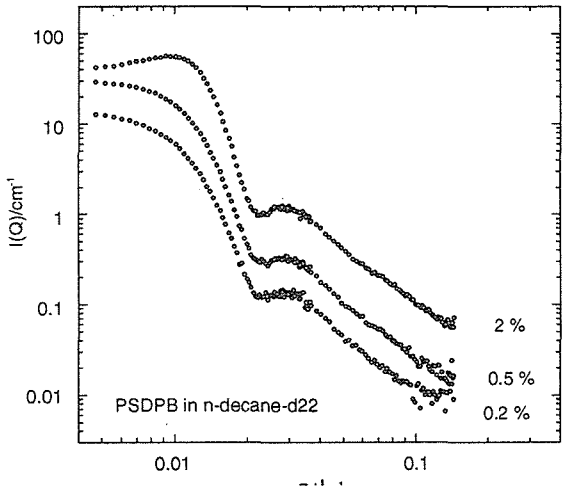


図 2。ポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体の小角散乱強度 I(Q)

(ii)ダイナミクス – 呼吸モードもしくは Zimm モード? –

図 4 にスピンエコー法により測定された重水素化ポリスチレンとポリイソプレンの共重合体の 2wt%溶液の規格化中間散乱関数 I(Q,t)/I(Q,0) を示す。その減衰挙動は複雑で、約 2ns 以下の非常に速い減衰とそれに続く遅い減衰が観測された。さて、これをどのように解析すればよいのだろうか？

スピンエコー法を用い溶液中の高分子鎖の運動は精力的に研究

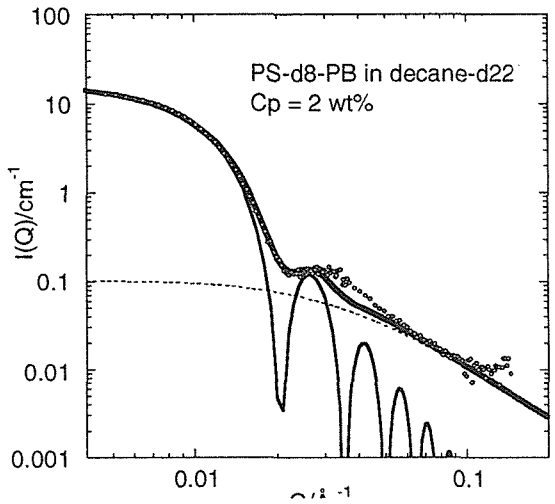


図 3．構造パラメーターから計算したミセルの形状因子と実測値の比較

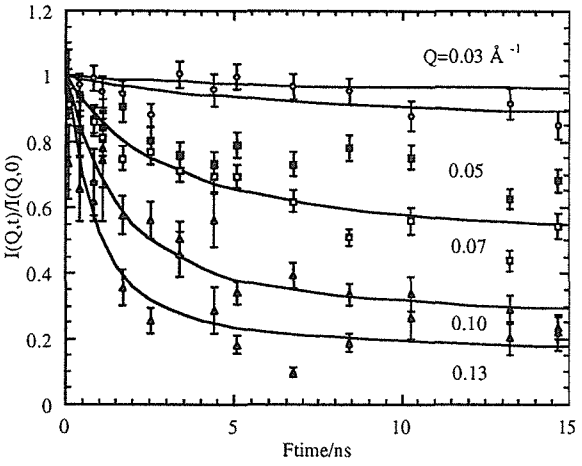


図４．PSDPI の中間散乱関数と呼吸モードの理論曲線

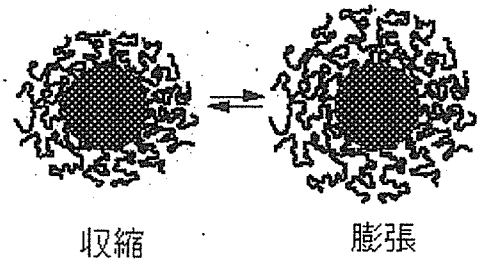


図５．呼吸モードの模式図

されてきた。それによると、高分子鎖が溶液中を拡散するとき溶媒と相互作用し、いわゆる Zimm モードとして記述できる [2]。しかし、高分子ミセルでは状況は一変する。まず、呼吸モードについて説明しよう。ある表面に高分子鎖の一端が固定されているとする。これを溶媒に浸すと、浸透圧により溶媒は分子鎖の森の中に浸入し、分子鎖は伸長する。逆に伸長した鎖はエントロピー力により縮まろうとし、溶媒を吐き出す。するまた、浸透圧が上がり、溶媒の浸入が起こる。このように、浸透圧と高分子鎖のエントロピー力の兼ねあいにより、高分子は収縮・膨潤を繰り返すことになる（図 5 参照)。これを呼吸モードと呼び、1986 年に de Gennes [3] により理論的に予想されている。理論によると呼吸モードは

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(E(z)\frac{\partial u}{\partial z}\right)=\frac{\eta}{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial t} \qquad (1)$$

により記述できる。ここで u は局所変位、E(z) は深さ方向 z の浸透圧、x はブロッブの相関長、h は摩擦係数である。

高分子ミセルのコロナ部分では高分子鎖の一端は核の球表面に固定されており、図 5 に模式的に示す様な収縮と膨張を繰り返す呼吸モードが予想できる。

Farago ら [4] は幾つかの高分子系のスケーリング則を用い、de Gennes の理論を球表面での呼吸モードに拡張し、次の方程式を得ている。

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{kT}{r^5}\frac{\partial}{\partial r}y_n\right)-\frac{\eta\lambda_n}{r^4}y_n=0 \tag{2}$$

$$y_n=u_{r,n}r^2 \tag{3}$$

彼らに従い、(2) 式を数値的に解き、濃度揺らぎをフーリエ変換し、中間散乱関数 I(Q,t) を計算した。結果を図４に実線で示した。Q が大きなところでは、理論と実験の一致はよく、高分子ミセルの呼吸モードが確認できたが、低 Q では必ずしも一致はよくなかった。これは、理論では、横揺れモードを無視していることやコロナ部分の濃度分布をステップ関数で近似しているためと思われる。

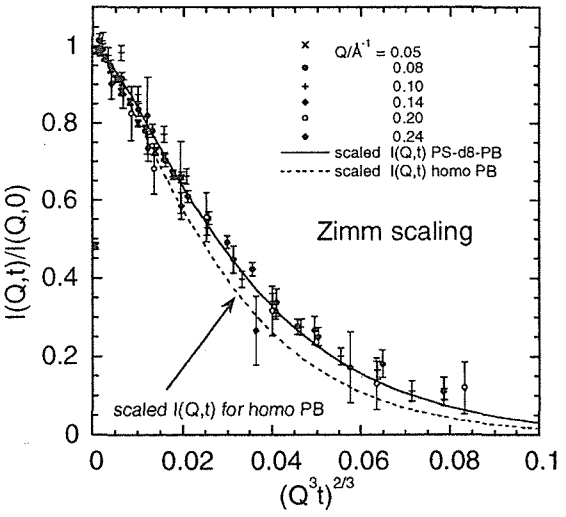


図７．PSDPB の中間散乱関数の Zimm スケーリング。ホモポリマーの結果を点線で示してある。

次に重水素化ポリスチレンとポリブタジエンの共重合体について、スピンエコー測定を行なった。図７に濃度2wt%の溶液の規格化中間散乱関数 I(Q,t)/I(Q,0)を示す。重水素化ポリスチレンとポリイソプレンの共重合体の場合と異なり、速い減衰が観測されず、呼吸モードでデータをフィッティングできなかった。そこで、溶液中の高分子鎖の運動をよく記述する Zimm モデルを用いて解析を進めた。Zimm モデルについては、de Genns により中間散乱関数が次のように計算されている [5]]。

$$\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)} = \int_0^\infty du \exp\left\{-u-(\Gamma_z t)^{2/3} h\left[\frac{u}{(\Gamma_z t)^{2/3}}\right]\right\} \quad (4)$$

$$h(y) = \frac{4}{\pi}\int_0^\infty dx \frac{\cos x^2}{x^3}[1-\exp(-y^{-3/2}x^3)] \quad (5)$$

$$\Gamma_z = \frac{1}{6\pi}\frac{k_B T}{\eta_s} Q^3 \quad (6)$$

これに従うと中間関数は$(Q^3t)^{2/3}$でスケールできることが分かる。よって、格化中間散乱関数 I(Q,t)/I(Q,0)を$(Q^3t)^{2/3}$に対してプロットした（図７）。きれいなマスターカーブが得られ、Zimm モードが強く示唆された。比較のためにほぼ同じ分子量のホモポリブタジエン溶液の Zimm スケーリングの結果を点線で示してあるが、ミセルの場合には少し減衰が遅くなっているのが分かる。これは、ミセルの場合、鎖の一端が固定されているために起こったと考えられる。

さて、ここで考えなければならないことは、なぜ重水素化ポリスチレンとポリイソプレンの共重合体では呼吸モードが観測されたのに対し、水素化ポリスチレンとポリブタジエンの共重合体では呼吸モードが消失し、Zimm モードが観測されたのかということである。呼吸モードが出現するにはコロナ部分の内部と外部で充分な浸透圧差が生じる必要がある。コロナ鎖のグラフト密度が低い場合には浸透圧差が生じにくいことが予想される。そこで、重水素化ポリスチレンとポリイソプレンの共重合体ミセルおよび重水素化ポリスチレンとポリブタジエンの共重合体ミセルのグラフト鎖密度を計算したところ、2.44 と 1.37 chains/nm^2 となり、呼吸モードが消失した重水素化ポリスチレンとポリブタジエンの共重合体ミセルではかなりグラフト密度が低いことが分かった。これが呼吸モード消失の原因であると考えられる。

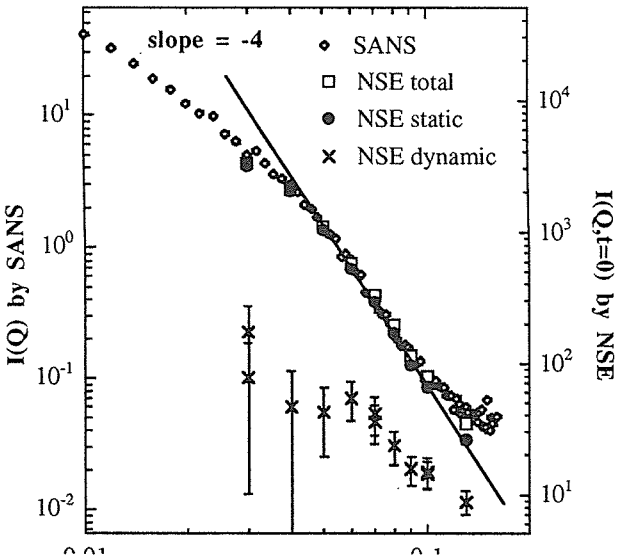


図 8. DMSO/水混合溶媒中の PVA ゲルの小角散乱強度。静的および動的ゆらぎに分離した。

2）高分子ゲルのナノスケールダイナミクス

(i) ジメチルスルホキシド(DMSO)/水混合溶媒中で生成するPVAゲル

ジメチルスルホキシド(DMSO)と水の体積比60/40の混合溶媒で生成するPVAゲルについては、以前種々の分光器を用いて、非常に広い空間スケールで構造を明らかにした [6]。

今回ダイナミクスを調べたQ範囲はいわゆるポロド領域と呼ばれる散乱強度がQ^{-4}に比例して減衰し、架橋点である微結晶を見ている領域である（図 8)。このゲルの規格化中間散乱関数I(Q,t)/I(Q,0)を図9に示す。2-3ns以下の非常に速い減衰と全く減衰しない成分が存在することが分かる。よく知られているように、小角散乱では時間ゼロのゆらぎが観測されるが、スピンエコーではその後のゆらぎの時間発展が観察できる。ここで観測された中間散乱関数は現象的には、非減衰項f_Qを用いて次のように書くことができる。

$$I(Q,t)=I(Q,0)\left[(1-f_Q)\phi(t)+f_Q\right] \tag{7}$$

非減衰項は時間に依存しないゆらぎ、すなわち完全に凍結したゆらぎをあらわす。すなわち、本PVAゲルのゆらぎはほとんど凍結されたものであることが分かる。図8に小角散乱で観察したゆらぎを凍結ゆらぎと動的ゆらぎに分離した結果を示してある。

さて、動的なゆらぎの原因は何であろうか？可能性としては2つ考えられる。すなわち、架橋点の間の非晶鎖の運動か微結晶の準平衡位置回りでの揺らぎである。本測定は、ポロド領域で行われていること、また微結晶の相関は非晶鎖それに比べて弱いことを考慮して、ここでは微

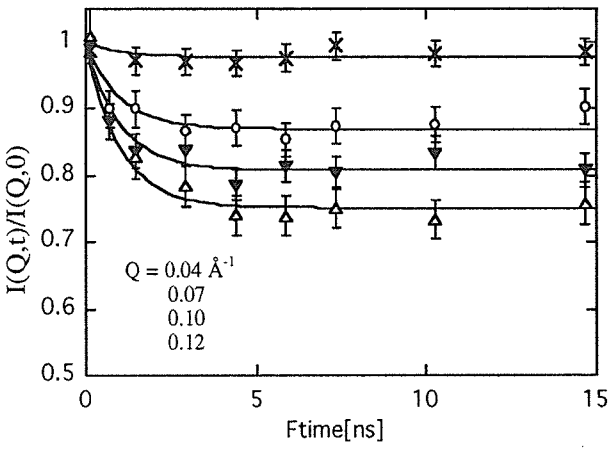


図 9。DMSO/D2O 中における PVA ゲルの I(Q,t)/I(Q,0)

結晶の準平衡位置回りでのゆらぎとして解析した。準平衡位置回りでのゆらぎによる変位の分布がガウス型であるとすると、非減衰項f_QのQ依存性は

$$f_Q = \exp\left(-<l^2>Q^2/3\right) \qquad (8)$$

と書ける。実際、f_Qを Q2 に対してプロットするとよい直線関係が得られ、$<l^2>$ = 67 Å^{2}ともとまった。すなわち、微結晶は平衡位置の回りで 8.2 Å 程度ゆらいでいることが分かった。

次に、ほう砂水溶液中における PVA ゲルの動的挙動について調べた。このゲル

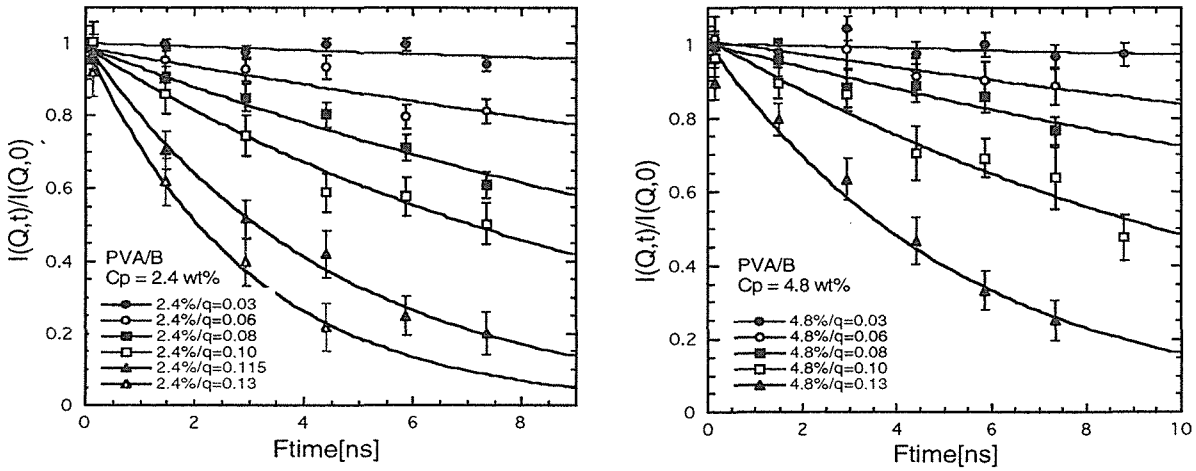


図10. ほう砂水溶液中 PVA ゾル〔左〕とゲル〔右〕の中間散乱関数

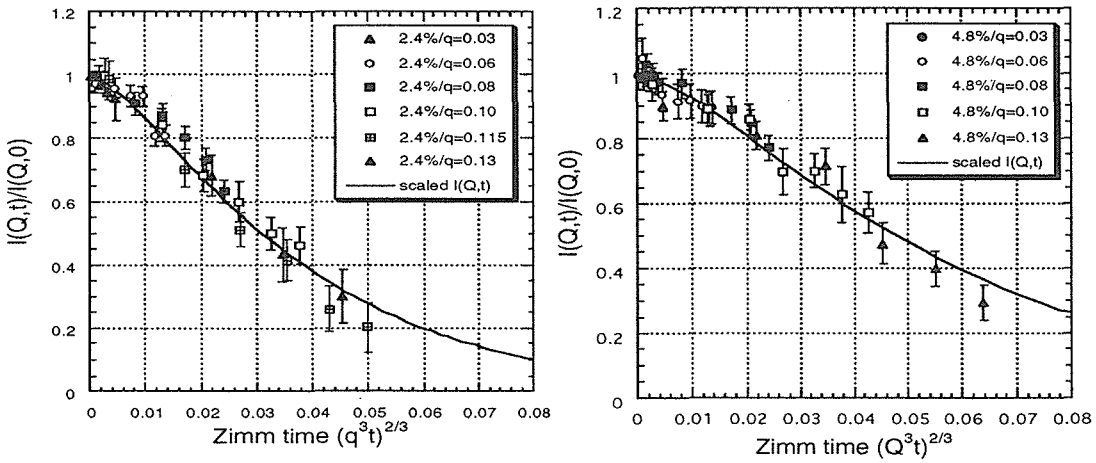


図 11. ほう砂水溶液中 PVA ゾル〔左〕とゲル〔右〕の中間散乱関数の Zimm スケーリング

では架橋点が水素結合であるため、架橋点の間で入れ換えが起こる。本研究では重合度約６００の PVA をもちいたが、この分子量におけるゾル-ゲル転移濃度は 3.6%である。転移濃度の上下、すなわち 2.4%および 4.8%の溶液についてスピンエコー測定をおこなった。図 10 にそれぞれの規格化中間散乱関数 I(Q,t)/I(Q,0)を示した。上述の DMSO/水中の PVA ゲルと異なり、非減衰成分は観測されず、このゲルのゆらぎはすべて動的なものであることが分かる。このデータを Zimm スケーリングしてみた。その結果を図 11 に示す。ゾルにおいてもゲルにおいても、Zimm スケーリングがよく成立した。また、ゲルとゾルの粘度の比は約 200000 であるのに対して、減衰速度の比は約 2 である。この原因は、水素結合による小さな相互作用が積み重なり巨視的には巨大な効果になうたためであると推察している。

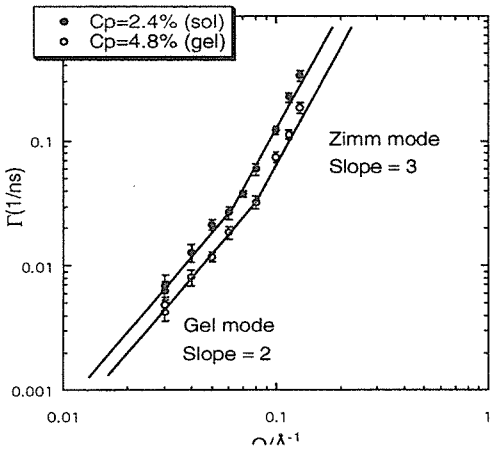


図 12. 初期減衰速度のQ依存性

初期減衰速度（第一キュムラン）の Q 依存性をゲルとゾルについて図 12 に両対数プロットした。Qの大きな領域では傾きは-3 となり Zimm モードを裏付けたが、低いQ領域では-2 となり、ゲルモードが観察されていることが示唆された。このように同じ PVA ゲルでも架橋点の種類によりそのナノスケールのダイナミクスが大きく影響を受けることが明らかである。

4. まとめ

本研究では高分子ミセルのコロナ鎖のダイナミクスと２つのタイプのポリビニルアルコールゲルのナノメータースケールにおけるダイナクスを調べた。

ミセル系では浸透圧とエントロピー力の兼ね合いで起こる呼吸モードを実験的に発見した。この呼吸モードはミセルコア表面のコロナ鎖のグラフト密度が下がると消失することが明らかとなった。すなわち、グラフト密度の相違により高分子鎖の運動が協同運動的なものから個別運動的なものへと変化していく様子が捉えられた。

一方、PVA ゲルのダイナミクスの研究においては、小角散乱により測定されるゆらぎを動的なゆらぎと静的な（凍結した）ゆらぎに分離することに成功した。その結果、DMSO/水混合系で形成される PVA ゲルではそのゆらぎがほとんど凍結されていることが分かった。反対に、ほう砂水溶液中で形成される PVA ゲルでは、静的なゆらぎはなくすべてが動的な揺らぎであることが明らかになった。これは、架橋点が水素結合で架橋点同士の交換が可能であるためであると考えられる。

本研究で明らかにしたようなナノスケールのダイナミクスはいままで他の方法では測定することのできなかったものであり、それだけで価値があると考えられるが、それだけではなく、ゲルの粘着性や物質選択性を考えるときこのようなダイナミクス研究がその本質を明らかにするものと期待される。

文献

1] Neutron Spin Echo, Lecture Notes in Physics, 128, ed. F. Mezei, Springer, Berlin, 1979.

2] 金谷利治、RADIOIOSOTOPES, **46**, 317, 1997 およびその中の文献。

3] P. G. de Gennes, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II **302**, 765 (1986).

4] B. Farago, M. Monkenbusch, D. Richter, J. S. Huang, L. J. Fetters, andA. P. Gast, Phys. Rev. Lett. **71**, 1015 (1993).

5] P. G. de Gennes and E. Dubois-Violette, Physics, **3**, 181 (1967)

6] T. Kanaya, H. Takeshita, Y. Nishikoji, M. Ohkura, K. Nishida, K. Kaji, Supramolecular Science, **5**, 215-221 (1998)

41. 複合極限下における希土類・遷移金属化合物の磁歪異常の研究

熊本大学工学部　　加賀山朋子

1．研究目的

熱膨張係数の小さい（あるいは負の値をもつ）インバー合金や、外部磁場による大きな外形変化がアクチュエーター等に利用されている超磁歪合金といった実用材料においては、いずれも磁性と体積の相関、すなわち磁気体積効果が重要な特質である。前者は自発磁化によって生じる自発磁歪、後者は外部磁場によって強制的に生じる強制磁歪である。一方、磁気体積効果は、磁性によって体積が変化するだけでなく、逆に体積を変えることによって磁性の変化が生じるという形でも現れる。

磁気的な相互作用は距離の関数であるので、磁性の研究では構成元素を置換する等の手段を用いて格子定数、すなわち原子間距離を変えた試料による磁性の違いを調べるというのがこれまで国内外で多くとられてきた研究方法である。この場合、原子間距離の違い以外の要素が必ず入ってしまうことが定量的な解析の難しい原因となる。そこで、組成を変えずに原子間距離を操作できる高圧下の物性測定は、より精密に定量的な解析にたえるデータを得ることができるという点でたいへん有効な手段である。しかしこれまでの高圧下の磁性研究は、多くは磁化測定や電気抵抗測定であって直接的に磁歪現象を高圧下で測定するということはほとんどなされていない。

X線回折等の手段で高圧下での格子定数の情報を得るというのが通常考えられる手段であるが精度が限られる。申請者のグループで開発した温度・圧力・磁場の3つの熱力学的変数を同時に制御する物性測定装置と歪みゲージ法を用いた熱膨張、磁歪の測定手法は、体積(あるいは長さ)の相対変化の測定が高圧下でも簡便にできるということが大きな特徴であり、すなわちこれによって、高圧下において自発磁歪、強制磁歪の測定が可能となっている。例えば、下図は最近得られたα-Mnの熱膨張の高圧下での測定結果である。反強磁性転移温度以下で体積が膨張しており、高圧下ではこれが次第に抑えられていく様子がわかる。

しかし、この方法にはまだ問題点がいくつかあり、とくに圧力媒体との関係や磁場中での特性については明らかにしていかなければならない。本研究は、希土類や遷移金属の化合物・合金の高圧下における磁気体積効果を詳細に調べるために、歪みゲージ法を用いた複合極限下の磁歪測定技術を確立することを目的とする。

2．研究内容

ひずみゲージは薄い電気絶縁物のベースの上に抵抗線（あるいは箔）を形成したもので、測定対象物の表面に接着してその電気抵抗を測定する。一般にひずみゲージの抵抗変化は微少な値であるためホイートストンブリッジ回路を用いて 10^{-6} オーダーのひずみ量は簡単に測定することができる。より高精度の熱膨張測定法としては電気容量法があるが高圧下の測定には不向きであるし、X線回折法などの光学的な手段は精度を追求するならばかなりの強度の光源が必要となり、大学の実験室レベルではむずかしい。その点、ひずみゲージ法は簡便であり、高圧下で使用するための条件は主に、ゲージを貼れる大きさの試料を少なくとも２つ（理由は後述）入れられるだけの試料空間があること、及び電気測定のためのリード線を外に取り出せることの２点だけである。この条件を満たすものとして、ピストン・シリンダー型の高圧装置を用いる。ひずみゲージを用いれば高圧下の熱膨張異常や体積磁歪を容易に観測でき、高圧下での測定がむずかしい磁化の圧力効果に関する知見なども得られる。実際の測定では，温度や圧力などの（ひずみ以外の）外場によるひずみゲージの抵抗変化を取り除くために、あらかじめ外場中のひずみ量のわかっている標準試料を被測定試料と同じ環境におき、それぞれに貼ったひずみゲージの電気抵抗を比較する、いわゆるアクティブ・ダミー法で測定する。通常の熱膨張測定での標準試料には、熱膨張曲線が既知で試料の入手・加工が容易なものとしてCuを用いてきた。ところが、ある程度以上の高圧下では、Cuに貼りつけられたひずみゲージの抵抗が予想される試料の歪み量以上に大きく変化してしまい、アクティブ・ダミー法で補償しきれないことがたびたび生じた。またその後、ゲージ線をピストン・シリンダーの軸方向、すなわち荷重がかかる方向に対してどのような向きに置くかによってデータが違うことがわかってきた。どのような液体を媒体として加圧しても高圧になるにしたがって粘性が増加し、次第に静水圧性は悪くなる。つまり方向性がない理想的な静水圧条件からはずれて、荷重をかける方向が特別な軸となり力のかかり方が方向によって違ってくることになる。また、低圧領域でも温度低下による媒体の固化時にデータが乱れるということがある。これは通常の電気抵抗測定などの場合にはほとんど検出されないが、熱膨張測定の時には問題となってくるものである。本研究はこれらの問題に対する解決策を得るために、高圧下におけるひずみゲージの特性と圧力媒体との関係などについて調査する。

ここで得た最適な条件を適用し、さまざまな磁歪試料の測定を複合極限下でおこなっていく。

3．研究結果

Cr は Neél 温度 T_N=310 K でスピン密度波（SDW）転移を示す遍歴反強磁性体である。Cr の T_N は圧力によって大きく減少することが電気抵抗の測定より知られている。本研究では、反強磁性の SDW 状態と格子系との関係を明瞭にするために、高圧の下の熱膨張測定を試みた。高圧力はピストン形シリンダー型装置を用いて発生した。熱膨張はモリブデンを標準物質として歪みゲージによって測定した。

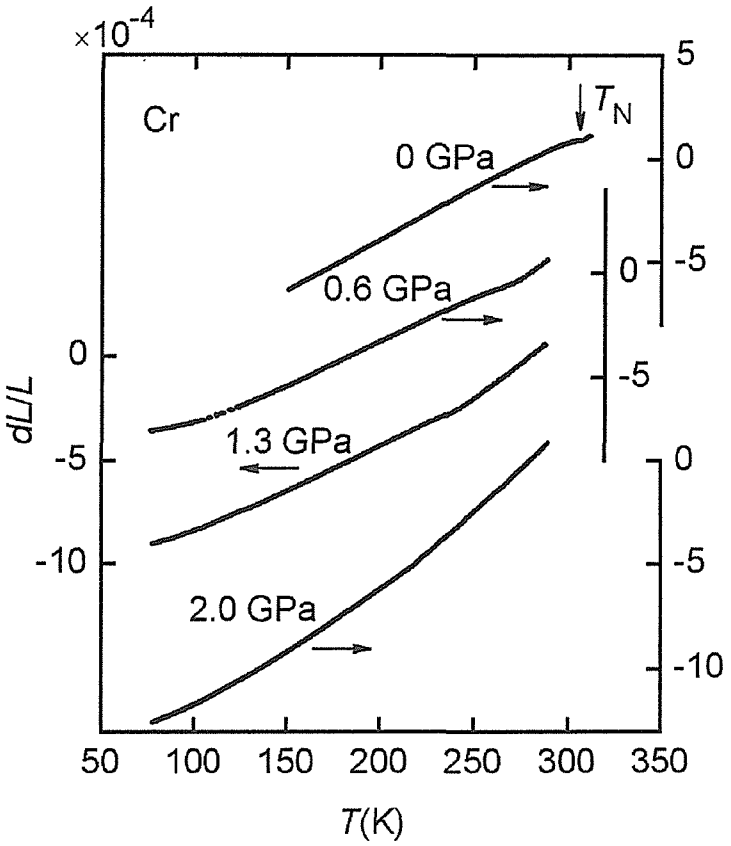


図 1 高圧力下における Cr の熱膨張曲線

図 1 は高圧力下において測定した Cr の熱膨張曲線である。それぞれの圧力下で 280 K を基準とした長さの相対変化を示している。0 GPa では 310 K 付近に反強磁性転移による折れ曲がりが見られる。SDW 状態の形成による副格子の磁化の増加にともなって格子が膨らむ様子が観測されていることになる。pure な Cr では、反強磁性転移が 1 次相転移であることが知られているが、この測定においては転移点での不連続なとびは明瞭には観測できていない。圧力の増加とともに転移点は低温側へ移っていくことがわかる。

このような変化を詳しく見るために図 1 を温度で微分して得た熱膨張係数 α にしたものを図 2 に示す。常磁性状態から反強磁性状態に転移するとともに α は急激に減少し、その後温度降下とともに再び増加する。常圧（0 GPa）では T_N 付近にするどい負のピークを持ちこれは高圧力下での α(T)の形とは異なるように見える。高圧力下において α は T_N で急激に減少し SDW の形成にともなって増加する。T_N は圧力の上昇とともに低温側へ移動し、T_N 近傍の α(T)のふるまいは緩やかになる傾向が見られる。このことは、常圧で一次相転移で

あったCrのSDW転移は高圧力下で二次的なものに変化していることを反映しているものと考えられる。

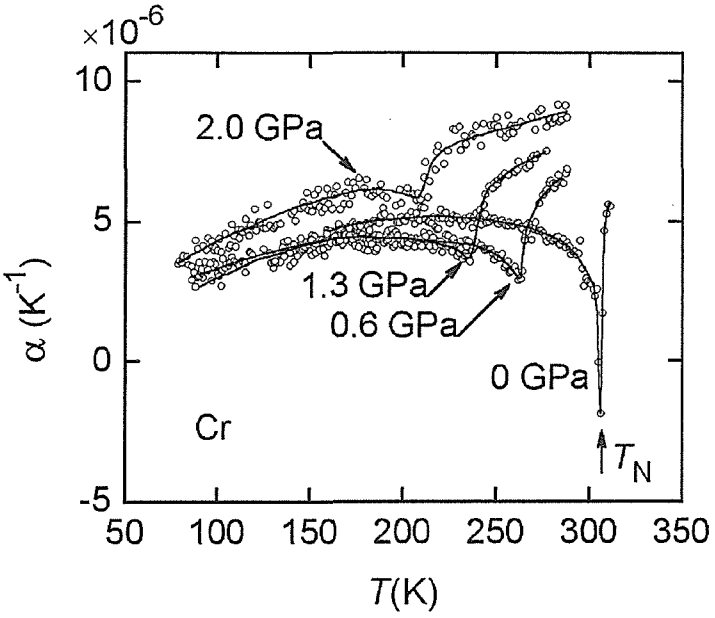


図 2 高圧力下における Cr の熱膨張係数

図 3 に、図 2 から決定した磁気転移点 T_N の圧力依存性を示した。T_N は初め圧力に対してほぼ直線的に減少するが、次第に減少率が小さくなる傾向が見られる。初期の圧力係数は過去の電気抵抗測定によって報告されたものとよく一致している。図 3 中の曲線は $T_N(P) = T_N(0)\exp(-aP)$ という理論式にあてはめたものである。ここで $T_N(0) = 303.8$ K、$a = 0.176$ GPa^{-1} となった。

次に、Cr の反強磁性転移による副格子の磁化の増大にともなって生じる自発磁歪を見積もるため、図 1 の dL/L の T_N より高温領域を低温まで外挿して常磁性成分の熱膨張を見積もり、それを差し引いた。これを長さではなく体積の相対変化に換算したものが次の図 4 に示してある。T_N 以下で温度の低下とともに自発体積磁歪が増加しており、高圧力になるにしたがってそれが小さくなっていることがわかる。

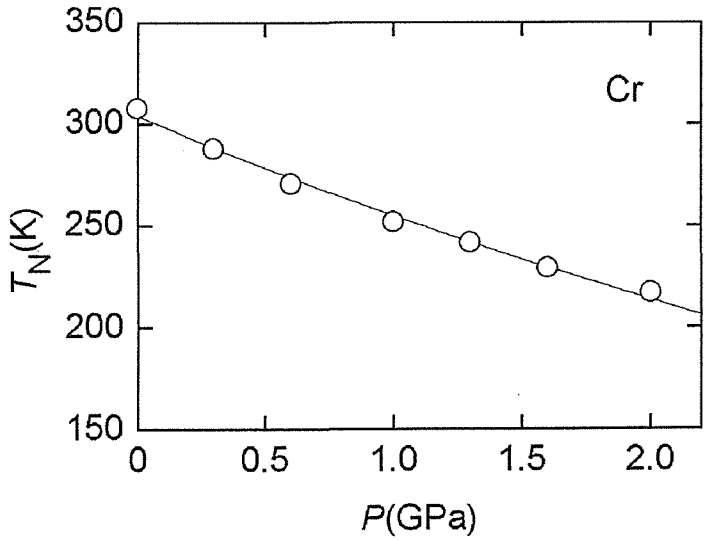


図 3 Cr の T_N の圧力依存性

そこでTNの半分の温度における自発体積磁歪の大きさの圧力依存性を示したのが図 4 の内挿図である。圧力の増加とともに上に凸の曲線を描き、2 GPa 付近で消失していることがわかる。

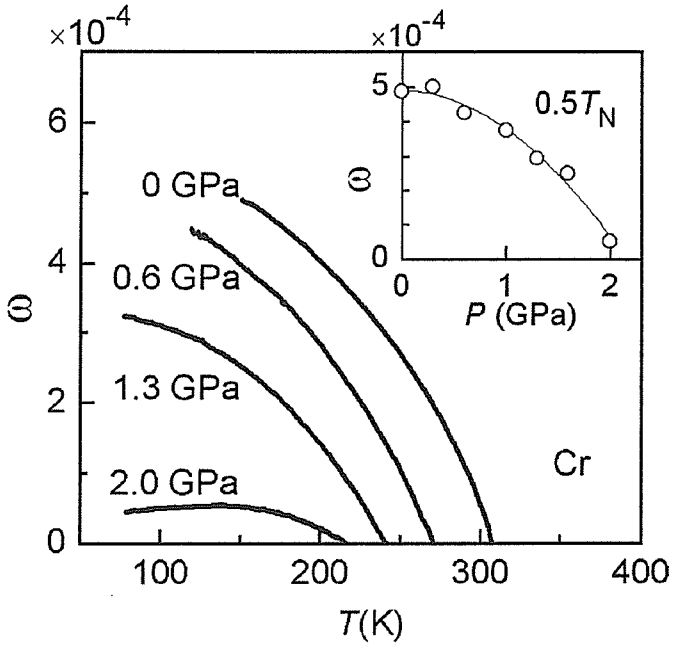


図 4 高圧力下における Cr の自発体積磁歪。内挿図は T_N の半分の温度の時の自発体積磁歪の値。

4．まとめ

いくつかの遷移金属合金や希土類化合物について高圧力下の熱膨張を測定した。その結果、さまざまな興味深い現象が見いだされた。

JP0450326

42. ＲＩ堂光Ｘ線非破壊分析法による浮世絵版画へのプルシャンブルー導入過程の研究

吉備国際大学（研究代表者）　下山　進
礫川浮世絵美術館　館長　松井　英男

１．研究目的

1830年代に始まった北斎や広重の浮世絵風景版画では、青色の着色料として従前より用いられてきた植物由来の染料“藍（インジゴ）”に代わって、輸入人造顔料の“プルシャンブルー（別名としてベロ藍、ベレンス、ヘロリン等と呼ばれる）”が使用された。それまで使用されてきた藍は、摺刷性が悪く、色調も暗いくすんだ青色で、清澄感のある広い面積の空や海の彩色には不向きであった。これに対して、プルシャンブルーは、摺刷性ならびに発色も良く、また退色もなく、藍の諸欠陥をおぎなって余りある優れた顔料として急速に藍に取って代わり普及した。このプルシャンブルーによる爽やかで且つ鮮明な薄青色や深みが有り且つ澄明な濃紺色によって新鮮な感覚の“青”の表現が可能となったことから、プルシャンブルーは浮世絵版画史上に新たな風景画ジャンルを確立する上で重要な物質的基盤となった。さらには、国際的に高い芸術的評価を受けている北斎や広重作品が誕生するためにも、このプルシャンブルーの出現は不可欠なものであった。

このプルシャンブルーが浮世絵版画に導入された時期については、江戸末期の随筆「真佐喜のかつら」の中で“プルシャンブルー（本文中ではヘロリンと記載されている）は文政１２年（１８２９年）の摺物に使用が始まり翌天保元年（１８３０年）には青色濃淡のみの藍摺り絵が発行された”と紹介されて以来“プルシャンブルー天保元年（１８３０年）説”が長年にわたり受け入れられてきた。近年になり、藍とプルシャンブルーの色調の違いに注目して、作品中の青色の使用状況が見直され、天保期以前にもプルシャンブルーが使用されていたのではないかとの疑問が高まった。そして複数の研究者によれば、S. Izzard は文政７～８年（１８２４～１８２５年）、R. Keyes は文政８年（１８２５年）、樋口一貴は文政５年（１８２２年）、新藤茂は文政４年（１８２１年）の作品にプルシャンブルーが使用されていると指摘している。

しかしながら、彼等が主張するプルシャンブルーであるとの判定は、科学的な測定・分析に基づいた客観的な結論ではなく、色調の違いによる判定であって、且つその判断の基準も明確に示されていない。色調による判定、言い換えれば肉眼レベルでの判定は、その作品を観察する照明光源の違いによる色味の変化や個人差が伴い決定的なものとはならない。事実、文政４年（１８２１年）頃に摺られたものとされる五渡亭国貞の美人画「江戸八景ー木母寺母雪ー」では、美人の衣装と川面の青色は肉眼的にプルシャンブルーと推定されたが、本研究代表者下山らの光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる非破壊分析の結果、プルシャンブルーの使用は否定され、すべて藍であると同定された。このことからも、プルシャンブルー使用の信憑性ある報告は、科学的分析による客観的証明を得た上でなされる事が必須であると痛感させられる。

また、H. Smith によれば、商業出版物である浮世絵にプルシャンブルーが使用され普及した経済条件を考えると、輸入量の増大と購入単価の低廉化の二つが必要条件であるとし、文政期における経年的なプルシャンブルー輸入量増大と取引価格低下傾向を示す統計から、文政期中におけるプルシャンブルー使用の可能性は高い確率で肯定されるとしている。このことを勘案すれば、文政初期にプルシャンブルーが導入され、そして文政末期の爆発的な増大と普及が行われたとする一つの仮説が提案される。しかし、ここにおいても、最も重要なことは藍とプルシャンブルーの確実な科学的分別同定である。

このように、プルシャンブルー導入過程の研究は、浮世絵風景版画の発展という美術史上の重要な研究課題であって、プルシャンブルー使用の科学的証明とその導入の時期を明確にし、浮世

絵の人文科学的な美術史研究にたいして自然科学的な研究の基盤を確立することが本研究の最大の目的である。

２．研究内容

２－１　標準試料「青色着色料」の調製

各標準試料は、表１に示したそれぞれの試料を水で溶いて米のりと共に版木の上で刷毛を用いて混ぜ、その上に紙をのせ、馬連（ばれん）で押し付けながらこすって摺った。紙は、高知県紙業試験場の調査で江戸期に漉かれたものと判定された楮（こうぞ）繊維のもので、礬水（どうさ／膠と明礬の水溶液）を塗布して滲み止めを施し乾燥して用いた。試料Ｉは、アオバナ（*Commelina communis* L.）の花弁をしぼって取り出される青色の色素溶液を和紙に含浸させ乾燥させた“青花紙（田中直染料店／京都）”から水で溶出させた濃青色の液を用いた。試料Ⅱは、タデアイ（*Polygonum tinctorius* Lour.）で染色した藍染綿布片を麦芽水飴（創健社製）を溶解した水溶液中で 10 時間煮沸し、引き出して冷水に漬けてもみ、布片から落ちた青色の沈殿物を用いた。試料Ⅲは、ホルベイン工業㈱から提供されたプルシャンブルー｛ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸鉄（Ⅲ）カリウム FeK[Fe(CN)6]｝を用いた。

表１　標準試料の調製に用いた着色料

試料名	由来	主成分
Ⅰ．露草	アオバナの花弁	コンメリニン
Ⅱ．藍	タデアイの葉	インジゴ
Ⅲ．プルシャンブルー	合成	ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸鉄（Ⅲ）カリウム

２－２　分析対象とした浮世絵版画

本研究において分析の対象とした浮世絵は、制作年代が確定しているものを主体に、文政初期（1818 年）から天保７年（1836 年）までの 18 年間に制作された 128 点におよぶ礫川浮世絵美術館所蔵の浮世絵である。この一覧を表２に年代順に示した。

２－３　装置及び測定方法

（１）分光測色計

積分球を備え、測定径をφ８mm とφ３mm のいずれかに切り替えることができ、小面積部分の測色に適したミノルタ製ＣＭ－２６００ｄ型分光測色計を使用した。本研究においては、先ず、この測色計を使用して、各標準試料と浮世絵に摺りこまれている青色着色部分の分光反射スペクトルを測定し比較検討した。

（２）ＲＩを線源とする蛍光Ｘ線分析装置

放射線強度 1.85 MBq の ^{241}Ａｍを励起線源として用いる既存の蛍光Ｘ線分析装置と検出器の窓に用いられているベリリウム膜の厚さを既存のそれよりも 1/3（0.5 mil）に薄くした改造型検出器に放射線強度 3.7 MBq の ^{55}Ｆｅを励起線源として取り付けた新たな蛍光Ｘ線分析装置の両方を使用した。既報と同様に、いずれも試料面から約 3 ～ 5 ｍｍの空間を置いて線源部を固定し、大

気中で直接測定した。尚、新たに準備した励起線源（^{55}Ｆｅ）と改良型の検出器による蛍光Ｘ線分析装置のエネルギー校正は、金（0.2 mm 厚板、純度 99.95 %）、鉛（0.1 mm 厚板、99.9 %）、銀（0.5 mm 厚板、99.98 %）、スズ（0.5 mm 厚板、99.99 %）、チタン（0.1 mm 厚板、99.5 %、いずれもニコラ製）を用い、金のＭα：2.121 keV、鉛のＭα：2.342 keV、銀のＬα：2.984 keV、スズのＬα：3.443 keV、チタンのＫα：4.508 keV をそれぞれ基準値にして行った。

３．研究結果

３－１　標準試料から得られた分光反射スペクトル

標準試料Ⅰ～Ⅲから得られた分光反射スペクトルをそれぞれ図１に示した。図１から明らかなように、各標準試料は、それぞれ固有の分光反射スペクトルを持っていることがわかった。すなわち、試料Ⅰ（露草）のスペクトルには 600 nm と 650 nm 近辺に特徴的な二つの吸収域があり、試料Ⅱ（藍）のスペクトルには 650 nm よりも長波長側に特徴的な強い反射が現れる。そして、これらのスペクトルに対して、試料Ⅲ（プルシャンブルー）のスペクトルは、試料ⅠあるいはⅡのスペクトルとは全く異なるものであって、400～550 nm 近辺になだらかな反射ピークを持つが 600 nm よりも長波長側には特徴なピークは全く現れない。これらのことから、同じ青色の着色料であっても、得られる分光反射スペクトルから、それが「露草」「藍」あるいは「プルシャンブルー」のいずれであるのか識別することができる。すなわち、実物の浮世絵に着色されている青色の部分から分光反射スペクトルを測定し、そのスペクトル特性を標準試料のそれと比較すれば、その着色料を明らかにすることができる。

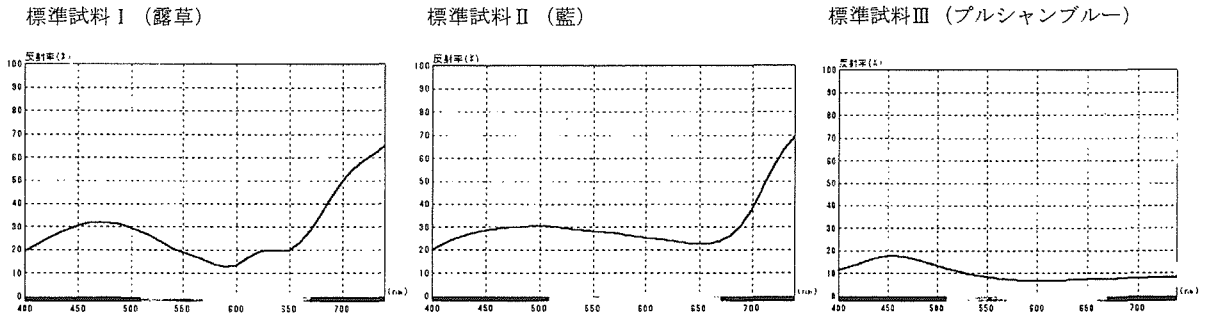


図１　標準試料Ⅰ（露草）、Ⅱ（藍）およびⅢ（ﾌﾟﾙｼｬﾝﾌﾞﾙｰ）の分光反射スペックトル

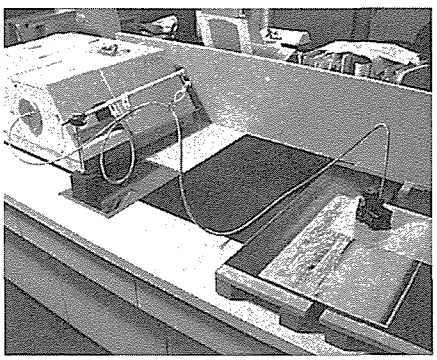


写真１　光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル分析装置による浮世絵の非破壊分析

光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル分析装置によって浮世絵の着色料を分析する状況を写真１に示した。当初は、この三次元蛍光スペクトル分析によって「露草」と「藍」を確認し、一方では^{241}Ａｍを励起線源とする蛍光Ｘ線分析によって「プルシャンブルー」の主成分元素である鉄の存在を確認しながら、それぞれの着色料を判別同定する計画であった。しかし、上述のとおり分光反射スペクトルによって青色着色料を明確に識別できることが明らかとなったことから、先ず浮世絵の青色部分について、それぞれ分光反射スペクトルを測定し着色料の判定を行った。

３－２　分光反射スペクトルによる実物の浮世絵に使用された青色着色料の判定

浮世絵を青色に着色している部分から分光反射スペクトルをそれぞれ測定した状況を写真２に示した。

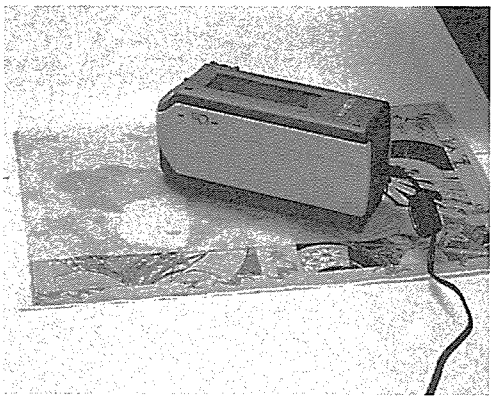


写真２　CM-2600d 型分光測色計による浮世絵着色料の分光反射スペクトル測定

写真３に示した浮世絵（試料№2）の薄い青色部分（Ｂ２）から得られた分光反射スペクトルを図２に示した。次に、写真４に示した浮世絵（試料№3）の青色部分（Ｂ３）から得られた分光反射スペクトルを図３に示した。さらに、写真５に示した浮世絵（試料№42）の青色部分（Ｂ４２）から得られた分光反射スペクトルを図４に示した。



写真３　歌川国定「多賀大領」（試料№2）

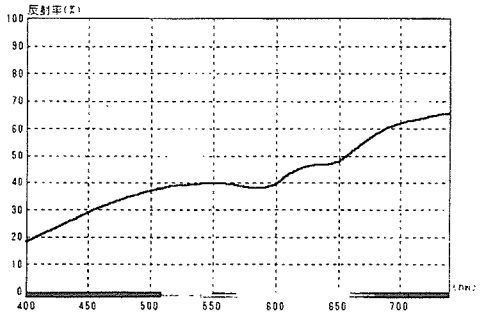


図２　B2 から得られた分光反射スペクトル

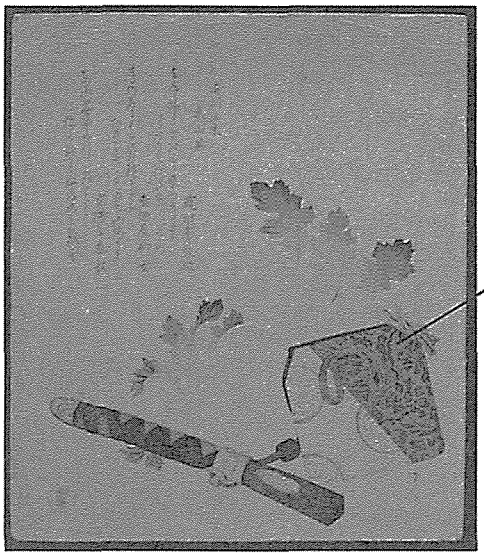


写真４　柳々居辰斎「庭訓往来」

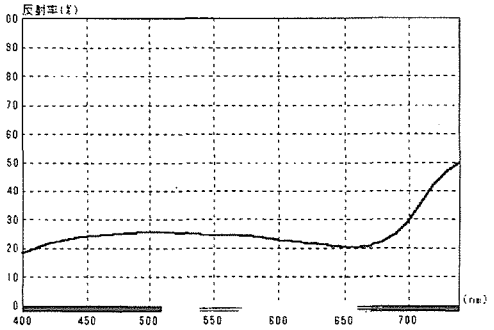


図３　B3 から得られた分光反射スペクトル



写真５　芦ゆき「所作事九枚続之内」

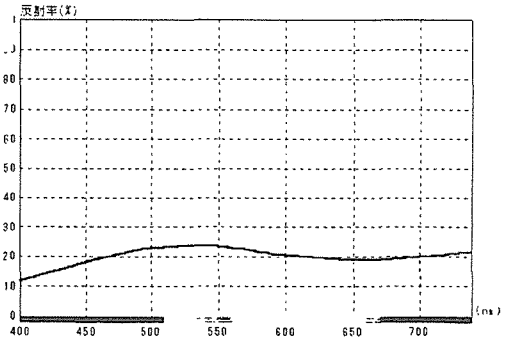


図４　B42 から得られた分光反射スペクトル

浮世絵の青色の部分からそれぞれ得られた分光反射スペクトル（図２～４）と標準試料Ⅰ～Ⅲからそれぞれ得られた分光反射スペクトル（図１）を比較すれば明らかなように、浮世絵試料№2（写真３）に使用されている青色の着色料から得られたスペクトルには標準試料Ⅰ（露草）のスペクトル特性が同じように現れており、また浮世絵試料№3（写真４）に使用されている青色の着色料から得られたスペクトルには標準試料Ⅱ（藍）のスペクトル特性が同様に現れている。そして、さらに浮世絵試料№42（写真５）に使用されている青色の着色料から得られたスペクトルには標準試料Ⅲ（プルシャンブルー）のスペクトル特性が同じように現れている。以上の結果から、

浮世絵試料No.2（写真３）に使用されている青色の着色料は「露草」であり、浮世絵試料No.3（写真４）に使用されている青色の着色料は「藍」であり、そして浮世絵試料No.42（写真５）に使用されている青色の着色料は「プルシャンブルー」であると判定することができる。

同様にして、文政初期（1818 年）から天保７年（1836 年）までの 18 年間に制作された 128 点の浮世絵の全てについて、それぞれの青色の部分から分光反射スペクトルを測定して図１に示した標準試料Ⅰ～Ⅲの分光反射スペクトルと比較し、浮世絵に使用されている青色の着色料をそれぞれ判定した。この結果を表２に一覧で示した。

３－３　ＲＩ蛍光Ｘ線分析

次に、上記の分光反射スペクトルによって「プルシャンブルー」であると判定することができた浮世絵の青の着色料について、先ず ^{241}Ａｍを励起線源として用いたＲＩ蛍光Ｘ線分析を行い、プルシャンブルー固有の主成分元素である鉄元素の確認を行った。

そしてさらに、その「プルシャンブルー」は、ヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸鉄（Ⅲ）カリウム FeK[Fe(CN)6] であるのか、あるいはヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸鉄（Ⅲ）アンモニウム Fe(NH4)[Fe(CN)6]であるのか、すなわちカリウム塩か、あるいはアンモニウム塩のいずれのものか確認するため、新たに準備した励起線源（^{55}Ｆｅ）と改良型検出器（検出窓のベリリウム膜厚を薄くした検出器）による蛍光Ｘ線分析を行った。もし、カリウム元素の存在が確認されれば、そのプルシャンブルーは前者のカリウム塩と判定することができ、それが確認されなければ、そのプルシャンブルーは後者のアンモニウム塩であると推定することができる。

写真６に ^{241}Ａｍを励起線源として用いたＲＩ蛍光Ｘ線分析装置（写真左側）と新たに準備した ^{55}Ｆｅを励起線源とし改良型検出器を使用したＲＩ蛍光Ｘ線分析装置（写真右側）による浮世絵の分析状況を示した。

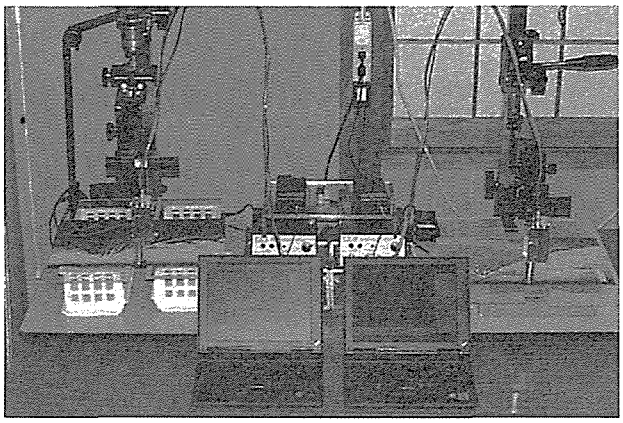


写真６　^{241}Ａｍを線源とするＲＩ蛍光Ｘ線分析装置（写真左側）と ^{55}Ｆｅを線源とするＲＩ蛍光Ｘ線分析装置（写真右側）による浮世絵着色料の非破壊分析状況

写真７に示した浮世絵（試料No.77）の青色部分（Ｂ77）は、前記の分光反射スペクトルによって「プルシャンブルー」であると判定された個所である。この部分（Ｂ77）と着色料が何も摺られていない白色の部分（W77）のそれぞれから ^{241}Ａｍ線源を用いて測定したＸＲＦスペクトルを図

５に示した。尚、測定時間（live time, LT）はいずれも 3600 s（1 時間）とした。

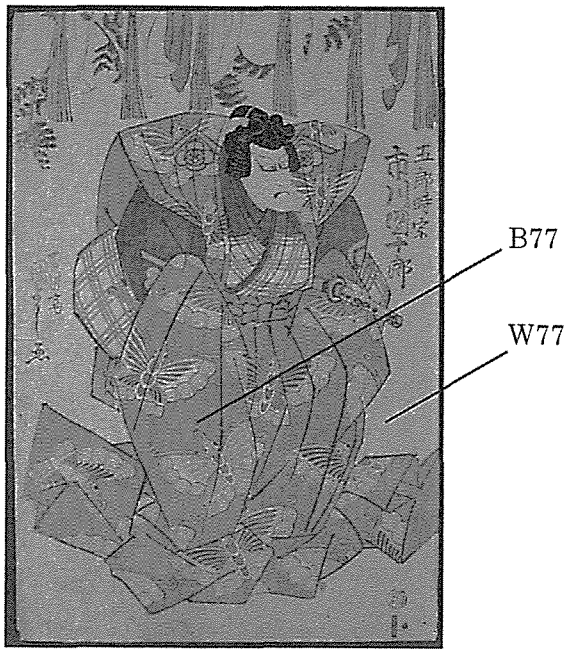


写真７　歌川国芳「五郎時宗 市川団十郎（河原崎座正月）」

B77　　W77

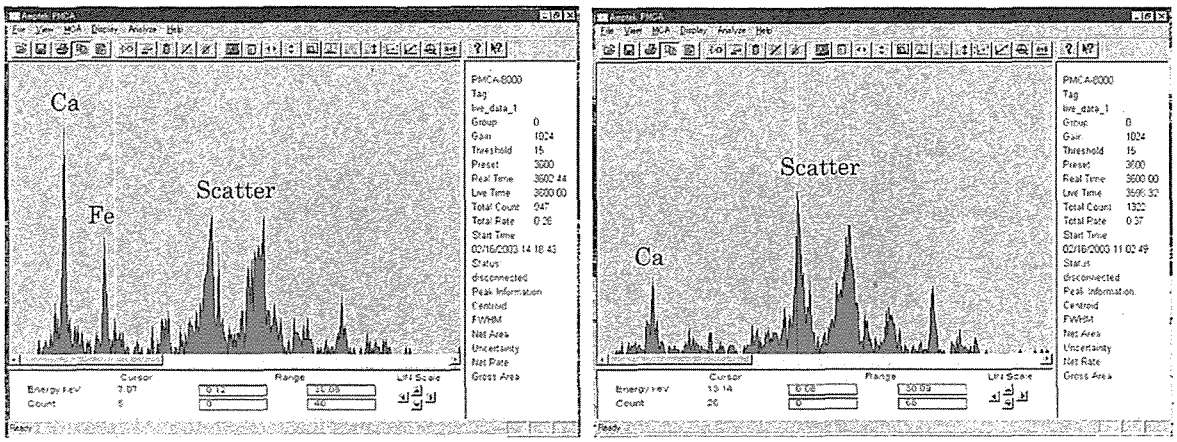


図５　青色の部分（B77）および白色の部分（W77）からそれぞれ得られたＸＲＦスペクトル

図５に示した青色の部分（B77）から得られたＸＲＦスペクトルと白色部分（W77）から得られたＸＲＦスペクトルを比較すれば明らかなように、この浮世絵（試料№77）に使用されている青色の着色料は、鉄を主成分元素とする「プルシャンブルー」であることがわかる。
この浮世絵に「プルシャンブルー」が使われていたことが明らかになったことは重要である。なぜならば、この浮世絵は、天保２年（1831 年）１月興行の役者絵であることから、その前年度（天保元年／1830 年）に制作されたものであると言える。すなわち、浮世絵の青色が「藍」から「プルシャンブルー」に移行したのは、天保元年（1830 年）の後半であると明確に示唆している。

そしてさらに、この浮世絵の青色の部分（B77）について、新たに準備した ^{55}Ｆｅの励起線源と改良型検出器を用いるＲＩ蛍光Ｘ線分析を行った。この ^{55}Ｆｅ線源を用いて得られたＸＲＦスペクトルを図６に示した。尚、測定時間（live time, LT）はいずれも 18000 s（5 時間）とした。

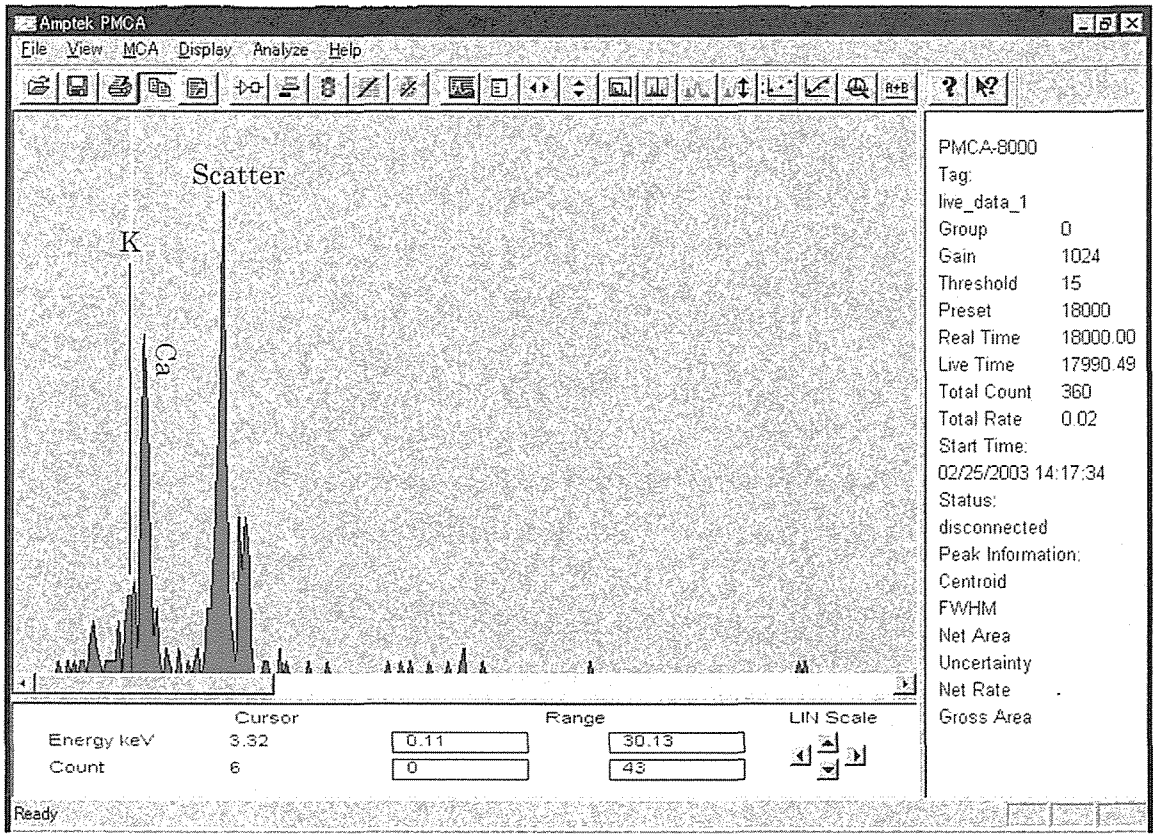


図６　青色の部分（B77）から ^{55}Ｆｅ線源によって得られたＸＲＦスペクトル

図６のＸＲＦスペクトルから明らかなように、この浮世絵の青色の部分（B77）からカリウム元素が検出された。このことから、ここに使用されたプルシャンブルーは、カリウム塩のヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸鉄（Ⅲ）カリウム FeK[Fe(CN)6] であることがわかる。

このようにして、前記の分光反射スペクトルによって「プルシャンブルー」と判定された浮世絵の青色の着色料について、それぞれ ^{241}Ａｍを励起線源とするＲＩ蛍光Ｘ線分析を行った。尚、このときの測定時間（LT）はいずれの場合も 3600 s（1 時間）とした。
そしてさらに、ランダムに選定した浮世絵については、^{55}Ｆｅを励起線源とするＲＩ蛍光Ｘ線分析を行った。この場合の測定時間（LT）は、全て 18000 s（5 時間）とした。これらの結果を表３に一覧で示した。

表３に示したように、今回の分析の対象とした浮世絵に使用されている「プルシャンブルー」は、いずれもカリウム塩であった。しかし、浮世絵に使われている「プルシャンブルー」が全てカリウム塩であると言い切ることはできない。さらに、測定を重ねる必要がある。

４．まとめ

本研究の結果は、以下のようにまとめる事ができる。

① 作年月の特定が可能であり浮世絵作品数の過半を占める役者絵では、天保元年（1830）の前半までは本藍が使用され、天保２年正月からはすべてプルシャンブルーが使用されていた。正月興行の役者絵では一部の作品は前年中に制作されるものもあるので、プルシャンブルー使用への移行期は天保元年の後半である推定される。

② 合巻（版本）の表紙および袋の錦絵摺においても、天保元年の作品では本藍が使用され天保２年の作品からはプルシャンブルーが使用されていた。この時代は、新刊本の発売は一般に刊記の発行年の前年末で、その制作は刊年の前年秋頃となる。従ってプルシャンブルー使用の移行期は①と同様に天保元年の後半と推定される。

③ 風景画では、制作年は確定しにくいが、文政後期の制作と推定される広重および国芳作品においてプルシャンブルーの使用が確認された。この時期はまさに風景画ジャンルの確立期であり、作品数は多くないが、風景画の構成に重要な要素である空や水の青色にうってつけのプルシャンブルーの使用が、メインの役者絵などへの使用に先立ち、試行的に検討されたことが想定される。

④ 注文制作品であり高価な絵具使用も可能な摺物においても、今回の調査対象に関する限り、天保元年まではプルシャンブルーの使用は確認されなかった。既報の輸入統計資料によるとプルシャンブルー落札単価は文政前半期に急速な低下を示すが、輸入量の増大を伴うまでは上記①～③に示されるようにプルシャンブルーの一般使用に至らなかったと推察される。

⑤ 上方役者絵においては文政１０年（1827）に早くもプルシャンブルーの使用が確認された（浮世絵試料№42、43）。輸入統計資料では、文政９年（1826）よりプルシャンブルー落札量の急増が認められ、文政１１（1828）年には文政前半期の１０倍にも達している。長崎からの輸送経路を考えれば、東錦絵に先立ち上方役者絵で文政１０年にプルシャンブルーが使用されたことは十分に説明されうる。これに関連して③の風景画に於けるテスト使用は、従来の文献的なプルシャンブルー使用が文政１２年の藍摺団扇絵に始まるとする説を１～２年遡る可能性も考慮される。

⑥ 北斎および広重のプルシャンブルー使用の代表的風景画である冨嶽三十六景と東都名所（喜鶴堂版）シリースでは、意外にも青色絵具としてプルシャンブルーと本藍の混用が確認された。すなわち、プルシャンブルー使用の一般化が始まった天保初期には、本藍が一挙にプルシャンブルーに置き換えられたのではなく、プルシャンブルーにまじって本藍の使用が少なくとも天保４～５年までは継続されていたことを意味する。この新発見は、風景画の発展に於いて、本藍とプルシャンブルー使用の画質への影響を考察すべき美術史上の新課題を提供するものである。

⑦ 以上の結果より、近年科学的検証なく安易にプルシャンブルー使用開始期が文政前期に遡るとする主張は科学的確証が得られない限り根拠のないものである事が明白である．　以上

表2　分光反射スペクトルによる判定結果（1／4）

試料No.	絵師名	シリーズ題名	サイズ	年代(和暦)	年代(西暦)	青色着色料		
						露　草	藍	プルシャンブルー
1	魚屋北溪	三都之内／大坂疋田唐物(紅毛美人)	角判	文政1-12	1818-1829		○	
2	歌川国貞	多賀大領　市川団十郎　紅梅姫　瀬川菊之丞	団扇絵	文政2:己卯	1819.05	○		
3	柳々居辰斎	庭訓往来　東山燕	角判	文政2-3年	1819-1820		○	
4	歌川国貞	坂東三津五郎御名残狂言・雪月花七変化の内／うかれ奴	大判	文政3:庚辰	1820.09		○	
5	歌川国貞	坂東三津五郎御名残狂言・雪月花七変化の内／朝妻ふね	大判	文政3:庚辰	1820.09		○	
6	溪斎英泉	[無題英泉あぶな絵十二枚シリーズ]／[青いすだれ]　No.6	大判	文政3:庚辰	1820c		○	
7	国広	塩の長蔵　嵐橘三郎	大判	文政4:辛巳	1821.01		○	
8	溪斎英泉	東都呉服屋三幅対／ほていや	大判	文政4:辛巳	1821		○	
9	溪斎英泉	東都呉服屋三幅対／ほていや	大判	文政4:辛巳	1821		○	
10	溪斎英泉	東都呉服屋三幅対／まつさかや	大判	文政4:辛巳	1821		○	
11	歌川国貞	江戸八景／木母寺暮雪	大判	文政4:辛巳	1821		○	
12	歌川国貞	江戸八景／花屋しき　秋月	大判	文政4:辛巳	1821		○	
13	歌川国貞	浮世名異女図絵／東都　二丁町風	大判	文政4:辛巳	1821c		○	
14	歌川国貞	浮世名異女図絵／洛東　白拍子	大判	文政4:辛巳	1821c		○	
15	葛飾北斎	馬盡／駒止石	角判	文政5:壬午	1822	○		
16	葛飾北斎	馬盡／馬除 [近江八景]	角判	文政5:壬午	1822		○	
17	歌川国貞	当世三十二相／世事がよさ相	大判	文政5:壬午	1822a		○	
18	歌川国貞	集女八景／遠寺晩鐘	大判	文政5:壬午	1822c		○	
19	溪斎英泉	今様美人拾二景／しんきそう	大判	文政5:壬午	1822p		○	
20	溪斎英泉	浮世四十八手／あだに取組手	大判	文政5:壬午	1822p		○	
21	歌川国貞	七代目市川団十郎悴市川新之助宮参の図	大判	文政6:癸未	1823.11		○	
22	溪斎英泉	[男山　剣菱]	角判	文政6:癸未	1823		○	
23	溪斎英泉	美艶仙女香／すゞみかな	大判	文政6:癸未	1823		○	
24	溪斎英泉	美艶仙女香／はつ雪や	大判	文政6:癸未	1823		○	
25	溪斎英泉	御利生結ぶの縁日／日本橋西川岸　地蔵尊	大判	文政6:癸未	1823		○	
26	歌川国貞	隅田川雪之勝景／瀬川路考(見立)	大判	文政6:癸未	1823		○	
27	溪斎英泉	廓の四季志　吉原要事／玉屋内薄雲　三月　中の町桜	大判	文政6:癸未	1823a		○	
28	歌川国貞	当世道行振／小さん　金五郎	大判	文政6:癸未	1823c		○	
29	歌川豊国	岩藤　団十郎, おはつ　半四郎, おのへ　紫若	大判	文政7:甲申	1824.03		○	
30	歌川国貞	稲野半兵衛　幡随長兵衛 八百屋半兵衛「男山恵源氏」	大判	文政7:甲申	1824.11		○	
31	溪斎英泉	[猿面　烏帽子]	角判	文政7:甲申	1824		○	
32	溪斎英泉	浮世風俗美女競／酒韻美 [料理を載せた盆を持つ仲居]	大判	文政7:甲申	1824		○	
33	溪斎英泉	浮世風俗美女競／看花復飲酒 [文晁落款の杯を手にする芸者]	大判	文政7:甲申	1824		○	
34	溪斎英泉	浮世風俗美女競／幻眞臨鏡現 [仙女香を持って鏡の前に座る遊女]	大判	文政7:甲申	1824		○	
35	溪斎英泉	「三猿」の内「聞かざる」,「言わざる」:[墨堤を行く親子]	大判	文政7:甲申	1824		○	
36	溪斎英泉	萬壽嘉々見／[手鏡を見る花魁]	中判	文政7:甲申	1824a		○	

表2　分光反射スペクトルによる判定結果（2／4）

試料No.	絵師名	シリーズ題名	サイズ	年代(和暦)	年代(西暦)	青色着色料		
						露　草	藍	プルシャンブルー
37	溪斎英泉	浮世美人十二箇月／四月　郭公　初鰹	大判	文政8:乙酉	1825		○	
38	歌川国貞	萩野屋八重桐　瀬川菊之丞	大判	文政9:丙戌	1826.01		○	
39	歌川国芳	出村新兵衛　松本幸四郎，玉屋新兵衛　坂東三津五郎	大判	文政9:丙戌	1826.03		○	
40	歌川国丸	[化粧をおとす美人]	団扇絵	文政9:丙戌	1826		○	
41	歌川豊国Ⅱ	三津五郎　重忠，団十郎　景清，粂三郎　あこや	大判	文政10:丁亥	1827.01		○	
42	芦ゆき	所作事九枚続之内／けいせい　中村松江　*(上方役者絵)*	大判	文政10:丁亥	1827.01			○
43	芦ゆき	所作事九枚続之内／少々　澤村国太郎　*(上方役者絵)*	大判	文政10:丁亥	1827.01			○
44	歌川広重	浅草観世音千二百年開帳	大判	文政10:丁亥	1827		○	
45	歌川国芳	通俗水滸伝豪傑百八人之一人／花和尚魯知深	大判	文政10:丁亥	1827c		○	
46	歌川国芳	通俗水滸伝豪傑百八人之一個／撲天鴟李応	大判	文政10:丁亥	1827c		○	
47	歌川国芳	通俗水滸伝豪傑百八人之一個／雲裡金剛宗萬･独火星孔亮	大判	文政10:丁亥	1827c		○	
48	歌川国貞	白玉　岩井紫若，揚巻　岩井粂三郎，助六　団十郎	大判	文政11:戊子	1828.03		○	
49	歌川国貞	岩井粂三郎　郷の君	大判	文政11:戊子	1828.07		○	
50	歌川豊広	三十一年慈悲成吉例朝比奈	横長判	文政11:戊子	1828		○	
51	歌川国芳	稗史水滸伝(初編上下)上:表紙	2冊合	文政12:己丑	1829		○	
52	溪斎英泉	牛若六歌仙	角判	文政12:己丑	1829		○	
53	溪斎英泉	新吉原遊君七小町／雨乞小町	大判	文政後期	1826-1829		○	
54	溪斎英泉	よしはら三美人／松葉屋内粧い	大判	文政後期	1826-1829		○	
55	歌川広重	東都名所拾景　道灌山　*(風景画)*	大判	文政後期	1826-1829		○	○
56	歌川国芳	当盛春景色(三枚続／左)　*(風景画)*	大判	文政後期	1826-1829			○
57	歌川国芳	当盛春景色(三枚続／中)　*(風景画)*	大判	文政後期	1826-1829			○
58	歌川国芳	当盛春景色(三枚続／右)　*(風景画)*	大判	文政後期	1826-1829			○
59	歌川国芳	山海名産尽／相模ノ堅魚　*(風景画)*	大判	文政末期	1827-1829			○
60	歌川国貞	[鏡中役者大首]／城木屋おこま　岩井紫若(上演年代:1830.03)	大判	(天保2:辛卯)	(1831c)			○
61	歌川国貞	蒙古國流将公ガ妻妙昌蛙女　中村歌六　*(役者絵 藍 使用の下限)*	大判	天保1:庚寅	1830.06		○	
62	溪斎英泉	[四睡　虎模様帯の花魁]　*(摺物)*	角判	天保1:庚寅	1830		○	
63	溪斎英泉	殺生石後日怪談／殺生石後日怪談三編(袋)上帙　*(版本)*	合巻袋	天保1:庚寅	1830		○	
64	溪斎英泉	殺生石後日怪談／殺生石後日怪談三編(袋)下帙　*(版本)*	合巻袋	天保1:庚寅	1830		○	
65	溪斎英泉	殺生石後日怪談／(表紙)三編上帙壱と二　*(版本)*	四切く	天保1:庚寅	1830		○	
66	歌川豊国Ⅱ	蝙蝠紋散らし枠,役者大首二様／岩井紫若(大首二様)	大判	天保1:庚寅	1830c		○	○
67	葛飾北斎	冨嶽三十六景／凱風快晴	大判	天保1:庚寅	1830c		○	○
68	葛飾北斎	冨嶽三十六景／山下白雨	大判	天保1:庚寅	1830c		○	○
69	葛飾北斎	冨嶽三十六景／甲州　三嶋越	大判	天保1:庚寅	1830c		○	○
70	春梅斎北英	当世化粧鏡／岩井紫若　下女おたけ	大判	天保1:庚寅	1830c			○
71	歌川国芳	本朝水滸伝剛勇八百人一個／犬村礼儀	大判	天保1:庚寅	1830c			○
72	歌川国貞	当世江戸寿ゝ女／中村座前(小間絵)	大判	天保前期	1830-1833		○	○

表2　分光反射スペクトルによる判定結果（3／4）

試料No.	絵師名	シリーズ題名	サイズ	年代(和暦)	年代(西暦)	青色着色料		
						露　草	藍	ﾌﾟﾙｼｬﾝﾌﾞﾙｰ
73	歌川国貞	假名手本忠臣蔵／假名手本忠臣蔵　第五段目	大判	天保前期	1830-1833			○
74	溪斎英泉	新吉原江戸町二丁目　佐野槌屋内佐喜栄 たより/あやの	大判	天保前期	1830-1833			○
75	溪斎英泉	[雲龍打掛の花魁]	大判	天保前期	1830-1833			○
76	歌川貞秀	六曜星	団扇絵	天保1-14	1830-1833		○	
77	歌川国芳	五郎時宗　市川団十郎　（河原崎座正月「河津繋ｶﾞｹ曽我本説」）	大判	天保2:辛卯	1831.01			○
78	歌川国芳	工藤左衛門祐経　松本幸四郎（河原崎座正月「河津繋ｶﾞｹ曽我本説」）	大判	天保2:辛卯	1831.01			○
79	歌川国芳	十郎祐成　沢村源之助（河原崎座正月「河津繋ｶﾞｹ曽我本説」）	大判	天保2:辛卯	1831.01			○
80	歌川国貞	中村歌六　団七女房おかぢ	大判	天保2:辛卯	1831.05			○
81	歌川国貞	[雲型バックに役者自筆俳句付大首]／沢井又五郎　中村芝翫Ⅲ	大判	天保2:辛卯	1831.07			○
82	歌川国貞	[雲型バックに役者自筆俳句付大首]／佐藤与茂七　尾上菊五郎	大判	天保2:辛卯	1831.08			○
83	歌川国貞	[役者自筆俳句付大首]／松王　市川団十郎	大判	天保2:辛卯	1831.09			○
84	歌川国貞	[役者自筆俳句付大首]／菅丞相　沢村源之助	大判	天保2:辛卯	1831.09			○
85	歌川国貞	[役者自筆俳句付大首]／梅王　瀬川菊之丞	大判	天保2:辛卯	1831.09			○
86	歌川国貞	坂東三五郎　實誉秀佳信士　道行鳥邊山	大判	天保2:辛卯	1831.12			○
87	歌川豊国Ⅱ	東都名所(背景藍摺役者大首)／東都名所両国　三世中村芝翫	大判	天保2:辛卯	1831		○	○
88	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　壱	版本	天保2:辛卯	1831			○
89	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　壱(再刻)	版本	天保2:辛卯	1831			○
90	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　弐	版本	天保2:辛卯	1831			○
91	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　弐(再刻)	版本	天保2:辛卯	1831			○
92	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　三	版本	天保2:辛卯	1831			○
93	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　四	版本	天保2:辛卯	1831			○
94	歌川国貞	風流相生盡／卯春新板　足を洗う美人	大判	天保2:辛卯	1831			○
95	歌川国芳	東都名所／大森	大判	天保2:辛卯	1831c		○	○
96	葛飾北斎	冨嶽三十六景／礫川雪ノ旦(校合摺)	大判	天保2:辛卯	1831c		○	
97	葛飾北斎	冨嶽三十六景／礫川雪ノ旦	大判	天保2:辛卯	1831c		○	○
98	歌川広重	東都名所(幽斎書き)／真崎暮春之景	大判	天保2:辛卯	1831p			○
99	春梅斎北英	[熊谷次郎直実・中村歌右衛門　小萩実ハ敦盛・岩井紫若]	大判	天保3:壬辰	1832.02			○
100	歌川国貞	第二番目　五変化所作事　沢村訥升	団扇絵	天保3:壬辰	1832.05			○
101	歌川国芳	江戸の花五人男	大判	天保3:壬辰	1832c			○
102	葛飾北斎	[紫陽花に燕]	大判	天保3:壬辰	1832c			○
103	歌川広重	[雪中椿に雀]	大短冊	天保3:壬辰	1832p			○
104	歌川国貞	御名残　藤原ノ時平公　中村芝翫	大判	天保4:癸巳	1833.09			○
105	溪斎英泉	[雪結晶模様の着物の茶屋女]	大判	天保4:癸巳	1833a			○
106	歌川広重	東海道五拾三次之内／蒲原　夜之雪	大判	天保4:癸巳	1833c			○
107	歌川広重	東海道五拾三次之内／金谷　大井川遠岸	大判	天保4:癸巳	1833c			○
108	歌川広重	東海道五拾三次之内／坂之下　筆捨嶺	大判	天保4:癸巳	1833c			○

表2　分光反射スペクトルによる判定結果（4／4）

試料No.	絵師名	シリーズ題名	サイズ	年代(和暦)	年代(西暦)	青色着色料		
						露　草	藍	ﾌﾟﾙｼｬﾝﾌﾞﾙｰ
109	歌川広重	東海道五拾三次之内／三島　朝霧	大判	天保4:癸巳	1833c			○
110	歌川広重	東海道五拾三次之内／庄野　白雨	大判	天保4:癸巳	1833c			○
111	歌川広重	東海道五拾三次之内／日坂　小夜ノ中山	大判	天保4:癸巳	1833c			○
112	歌川広重	東海道五拾三次之内／品川　諸侯出立(異板)	大判	天保4:癸巳	1833c			○
113	葛飾北斎	諸国名橋奇覧／足利行道山くものかけはし	大判	天保4:癸巳	1833c			○
114	歌川国芳	箱王丸　市川海老蔵	大判	天保5:甲午	1834.01			○
115	歌川国貞	俳優當世家賀見／額蔵　市川九蔵	大判	天保中期	1834-1839			○
116	歌川国貞	花鳥余情吾妻源氏／花鳥余情吾妻源氏　下巻序図［年増］	中判	天保中期	1834-1839			○
117	歌川国貞	花鳥余情吾妻源氏／花鳥余情吾妻源氏　中巻序図［娘］	中判	天保中期	1834-1839			○
118	歌川国貞	東海道五十三次之内[国貞美人中判]／蒲原図	中判	天保中期	1834-1839			○
119	歌川国芳	[応龍]	大判	天保中期	1834-1839			○
120	歌川広重	東都名所(蛤隅枠)／亀戸天満宮境内雪	大判	天保5:甲午	1834		○	○
121	歌川広重	近江八景之内／堅田落雁	大判	天保5:甲午	1834			○
122	歌川広重	近江八景之内／唐崎夜雨	大判	天保5:甲午	1834			○
123	歌川広重	東都名所(蛤隅枠)／日本橋之白雨	大判	天保5:甲午	1834			○
124	歌川広重	近江八景之内／比良暮雪	大判	天保5:甲午	1834			○
125	歌川国貞	五十三次ノ内品川　小夜衣お七　尾上菊五郎	大判	天保6:乙未	1835.04			○
126	溪斎英泉	木曾街道／木曾街道続ノ壱日本橋雪之曙	大判	天保6:乙未	1835			○
127	歌川豊国Ⅱ	ゑほし折求馬　沢村納升	大判	天保6:乙未	1835			○
128	歌川国貞	不破伴左衛門　市川海老蔵	大判	天保7:丙申	1836.09			○

表3 プルシャンブルーと判定された青色着色料のRI蛍光X線非破壊分析結果(1／2)

試料No.	絵師名	シリーズ題名	サイズ	年代(和暦)	年代(西暦)	確認元素 線源:^{241}Am	確認元素 線源:^{55}Fe
42	芦ゆき	所作事九枚続之内／けいせい　中村松江	大判	文政10:丁亥	1827.01	Ca, Fe	-
43	芦ゆき	所作事九枚続之内／少々　沢村国太郎	大判	文政10:丁亥	1827.01	Ca, Fe	-
56	歌川国芳	当盛春景色(三枚続／左)	大判	文政後期	1826-1829	Ca, Fe	K, Ca
57	歌川国芳	当盛春景色(三枚続／中)	大判	文政後期	1826-1829	Ca, Fe	K, Ca
58	歌川国芳	当盛春景色(三枚続／右)	大判	文政後期	1826-1829	Ca, Fe	K, Ca
59	歌川国芳	山海名産尽／相模ノ堅魚	大判	文政末期	1827-1829	Ca, Fe	K, Ca
60	歌川国貞	[鏡中役者大首]／城木屋おこま　岩井紫若	大判	天保1:庚寅	1830.03	Ca, Fe	-
66	歌川豊国Ⅱ	蝙蝠紋散らし枠,役者大首二様／岩井紫若(大首二様)	大判	天保1:庚寅	1830c	Ca, Fe	K, Ca
67	葛飾北斎	冨嶽三十六景／凱風快晴	大判	天保1:庚寅	1830c	Ca, Fe	K, Ca
68	葛飾北斎	冨嶽三十六景／山下白雨	大判	天保1:庚寅	1830c	Ca, Fe	K, Ca
69	葛飾北斎	冨嶽三十六景／甲州　三嶋越	大判	天保1:庚寅	1830c	Ca, Fe	K, Ca
70	春梅斎北英	当世化粧鏡／岩井紫若　下女おたけ	大判	天保1:庚寅	1830c	Ca, Fe	-
71	歌川国芳	本朝水滸伝剛勇八百人一個／犬村礼儀	大判	天保1:庚寅	1830c	Ca, Fe	-
72	歌川国貞	当世江戸寿ゝ女／中村座前(小間絵)	大判	天保前期	1830-1833	Ca, Fe	-
73	歌川国貞	假名手本忠臣蔵／假名手本忠臣蔵　第五段目	大判	天保前期	1830-1833	Ca, Fe	-
74	溪斎英泉	新吉原江戸町二丁目　佐野槌屋内佐喜栄 たより/あやの	大判	天保前期	1830-1833	Ca, Fe	-
75	溪斎英泉	[雲龍打掛の花魁]	大判	天保前期	1830-1833	Ca, Fe	-
77	歌川国芳	五郎時宗　市川団十郎　(河原崎座正月「河津繋ガケ曽我本説」)	大判	天保2:辛卯	1831.01	Ca, Fe	K, Ca
78	歌川国芳	工藤左衛門祐経　松本幸四郎(河原崎座正月「河津繋ガケ曽我本説」)	大判	天保2:辛卯	1831.01	Ca, Fe	-
79	歌川国芳	十郎祐成　沢村源之助(河原崎座正月「河津繋ガケ曽我本説」)	大判	天保2:辛卯	1831.01	Ca, Fe	-
80	歌川国貞	中村歌六　団七女房おかぢ	大判	天保2:辛卯	1831.05	Ca, Fe	-
81	歌川国貞	[雲型バックに役者自筆俳句付大首]／沢井又五郎　中村芝翫Ⅲ	大判	天保2:辛卯	1831.07	Ca, Fe	-
82	歌川国貞	[雲型バックに役者自筆俳句付大首]／佐藤与茂七　尾上菊五郎	大判	天保2:辛卯	1831.08	Ca, Fe	-
83	歌川国貞	[役者自筆俳句付大首]／松王　市川団十郎	大判	天保2:辛卯	1831.09	Ca, Fe	-
84	歌川国貞	[役者自筆俳句付大首]／菅丞相　沢村源之助	大判	天保2:辛卯	1831.09	Ca, Fe	-
85	歌川国貞	[役者自筆俳句付大首]／梅王　瀬川菊之丞	大判	天保2:辛卯	1831.09	Ca, Fe	-
86	歌川国貞	坂東三五郎　實誉秀佳信士　道行鳥邊山	大判	天保2:辛卯	1831.12	Ca, Fe	-
87	歌川豊国Ⅱ	東都名所(背景藍摺役者大首)／東都名所両国　三世中村芝翫	大判	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	K, Ca
88	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　壱	版本	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
89	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　壱(再刻)	版本	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
90	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　弐	版本	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
91	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　弐(再刻)	版本	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
92	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　三	版本	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
93	歌川国安	新編金瓶梅／(表紙)第一輯　四	版本	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
94	歌川国貞	風流相生盡／卯春新板　足を洗う美人	大判	天保2:辛卯	1831	Ca, Fe	-
95	歌川国芳	東都名所／大森	大判	天保2:辛卯	1831c	Ca, Fe	-

表3 プルシャンブルーと判定された青色着色料のRI蛍光X線非破壊分析結果(2／2)

試料No.	絵師名	シリーズ題名	サイズ	年代(和暦)	年代(西暦)	確認 元素	
						線源：^{241}Am	線源：^{55}Fe
97	葛飾北斎	冨嶽三十六景／礫川雪ノ旦	大判	天保2:辛卯	1831c	Ca, Fe	K, Ca
98	歌川広重	東都名所(幽斎書き)／真崎暮春之景	大判	天保2:辛卯	1831p	Ca, Fe	-
99	春梅斎北英	[熊谷次郎直実・中村歌右衛門　小萩実ハ敦盛・岩井紫若]	大判	天保3:壬辰	1832.02	Ca, Fe	-
100	歌川国貞	第二番目　五変化所作事　沢村訥升	団扇絵	天保3:壬辰	1832.05	Ca, Fe	-
101	歌川国芳	江戸の花五人男	大判	天保3:壬辰	1832c	Ca, Fe	-
102	葛飾北斎	[紫陽花に燕]	大判	天保3:壬辰	1832c	Ca, Fe	-
103	歌川広重	[雪中椿に雀]	大短冊	天保3:壬辰	1832p	Ca, Fe	-
104	歌川国貞	御名残　藤原ノ時平公　中村芝翫	大判	天保4:癸巳	1833.09	Ca, Fe	-
105	溪斎英泉	[雪結晶模様の着物の茶屋女]	大判	天保4:癸巳	1833a	Ca, Fe	-
106	歌川広重	東海道五拾三次之内／蒲原　夜之雪	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
107	歌川広重	東海道五拾三次之内／金谷　大井川遠岸	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
108	歌川広重	東海道五拾三次之内／坂之下　筆捨嶺	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
109	歌川広重	東海道五拾三次之内／三島　朝霧	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
110	歌川広重	東海道五拾三次之内／庄野　白雨	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
111	歌川広重	東海道五拾三次之内／日坂　小夜ノ中山	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
112	歌川広重	東海道五拾三次之内／品川　諸侯出立(異板)	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
113	葛飾北斎	諸国名橋奇覧／足利行道山くものかけはし	大判	天保4:癸巳	1833c	Ca, Fe	-
114	歌川国芳	箱王丸　市川海老蔵	大判	天保5:甲午	1834.01	Ca, Fe	K, Ca
115	歌川国貞	俳優當世家賀見／額蔵　市川九蔵	大判	天保中期	1834-1839	Ca, Fe	K, Ca
116	歌川国貞	花鳥余情吾妻源氏／花鳥余情吾妻源氏　下巻序図 [年増]	中判	天保中期	1834-1839	Ca, Fe	K, Ca
117	歌川国貞	花鳥余情吾妻源氏／花鳥余情吾妻源氏　中巻序図 [娘]	中判	天保中期	1834-1839	Ca, Fe	K, Ca
118	歌川国貞	東海道五十三次之内[国貞美人中判]／蒲原図	中判	天保中期	1834-1839	Ca, Fe	-
119	歌川国芳	[応龍]	大判	天保中期	1834-1839	Ca, Fe	-
120	歌川広重	東都名所(蛤隅枠)／亀戸天満宮境内雪	大判	天保5:甲午	1834	Ca, Fe	-
121	歌川広重	近江八景之内／堅田落雁	大判	天保5:甲午	1834	Ca, Fe	-
122	歌川広重	近江八景之内／唐崎夜雨	大判	天保5:甲午	1834	Ca, Fe	-
123	歌川広重	東都名所(蛤隅枠)／日本橋之白雨	大判	天保5:甲午	1834	Ca, Fe	-
124	歌川広重	近江八景之内／比良暮雪	大判	天保5:甲午	1834	Ca, Fe	-
125	歌川国貞	五十三次ノ内品川　小夜衣お七　尾上菊五郎	大判	天保6:乙未	1835.04	Ca, Fe	-
126	溪斎英泉	木曾街道／木曾街道続ノ壱日本橋雪之曙	大判	天保6:乙未	1835	Ca, Fe	-
127	歌川豊国Ⅱ	ゑほし折求馬　沢村納升	大判	天保6:乙未	1835	Ca, Fe	-
128	歌川国貞	不破伴左衛門　市川海老蔵	大判	天保7:丙申	1836.09	Ca, Fe	-

JP0450327

43. 植物におけるシグナル物質の移行と受容のリアルタイムモニタリング

名古屋大学名古屋大学生物分子応答研究センター　鳥山　尚志（P.N. 武藤　尚志）
古市　卓也
日本原子力研究所高崎研究所　松橋信平

1．研究目的

高等植物の様々な器官間情報伝達は、物質輸送を伴わない経路と、通導組織（導管・篩管）を通じて輸送された物質がシグナルとなる経路とに大別される。後者による情報伝達は、植物個体の機能統御・分化に重要な役割を果たすと考えられている。しかしながら、植物個体内での情報伝達機構については、シグナル物質およびシグナル受容の非破壊的な経時的分布計測法が確立されていないため、これらを対応付けた知見は得られていない。このような背景から、シグナル物質の移行・分布およびシグナル受容を同時に可視化する技術の早急な開発が切望されている。

我々は、カルシウム依存性発光蛋白質・エクオリンを遺伝子導入したシロイヌナズナ個体を用いて、シグナル受容可視化技術の開発を試み、シグナル物質である糖を受容した細胞で起こる一過性$[Ca^{2+}]_{cyt}$（細胞礎質カルシウムイオン濃度）上昇が、糖添加処理を行った部位から離れた部位へと時間とともに伝播していく様子の可視化に成功し、報告した。この一過性$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇に伴う発光の移動速度計測に加え、^{14}Cで標識したスクロースの移動速度計測、および茎部の表面電位計測の結果から、糖シグナル受容のメカニズムが、1．細胞への糖の取り込み、2．糖の取り込みに伴う膜電位の変化、3．電位依存型 Ca^{2+}チャネルの開孔というプロセスで行われることを推定した。また、我々が世界で初めてクローン化に成功した植物電位依存型カルシウムチャネル・AtTPC1 の解析結果もこのプロセスを支持している。しかしながら、^{14}Cで標識したスクロースの移行計測では、情報伝達で重要な役割を果たすシグナル物質の経時分布に関するリアルタイムの詳細な情報が得られていないため、エクオリンの発光分布との対応が明らかになっていない。

本研究は、植物内情報伝達機構の解明研究に不可欠な、シグナル物質の移行・分布可視化計測とシグナル受容可視化計測を同時に行うリアルタイムモニタリング技術の確立を目的とする。このために、シグナル物質である^{11}Cで標識したスクロースの移行に対応した一過性$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇をモデル系とし、原研が開発したポジトロンイメージング法によるポジトロン放出核種標識シグナル物質の移行・分布可視化技術と、名古屋大学が開発したエクオリン発光によるシグナル受容の可視化技術およびシグナル伝達に伴う植物表面電位変化計測技術を組み合わせた同時計測を試み、計測手法としての確立を図る。本研究で同時モ

ニタリング計測法が確立できれば、糖以外のシグナル伝達についても応用可能であると考えられる。これまでに優れた方法がないために研究が遅れていた植物の個体レベルにおける情報伝達機構解明に向けて大きなブレイクスルーになると期待される。

2. 研究内容

本研究では、糖の移動と$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇の相関メカニズムについてそれぞれの経時分布を可視化することにより、更に詳細な知見を得る。

まず、このために必要となるシグナル物質の移動と$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇を同時測定する実験系を構築する。ポジトロン放出核種を用いたポジトロンイメージング計測では、ポジトロン標識化合物の植物体内での移動をリアルタイムでモニタリングすることができる。これを同じく非破壊モニタリングであるエクオリン発光（$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇）測定および表面電位測定と同時に行うことで糖の移動と$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇の相関性を明らかにする。この実験系をより高感度なものとするため、従来のエクオリンと比較してはるかに高い発光強度を示すエクオリン-GFP キメラ蛋白質を発現する形質転換シロイヌナズナを作成する。

さらに、$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇がみられる組織について、その機能を司る遺伝子について発現レベルでの詳細な解析を行う。個体レベルでエクオリン発光を測定した際、糖処理を行った個体においてすべての葉が発光を示すのではなく、発光を示す葉とそうでない葉が同一個体中に混在している。このことは、各葉の栄養条件（シンクかソースか？）によって決定されていると考えられる。$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇は、糖トランスポーターによるH^+共輸送により形成される膜電位変化により引き起こされると考えられることから、糖トランスポーターの葉間での発現量を RNase Protection Assay 及び RT-PCR 法によって比較する。またエクオリン発光が観測された葉について、$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇以降の遺伝子発現制御を同様に解析する。

これまでにシロイヌナズナ糖トランスポーターである AtSUC1 及び AtSUC2 破壊株の選抜に成功している。これらをエクオリン導入株と交配し、糖応答性$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇におけるこれら遺伝子の役割を蛋白質レベルで解析する。

3．研究結果

＜1＞植物個体の条件設定

これまで、エクオリンを用いたカルシウムイメージングを行う場合には植物を水平方向に固定してイメージングを行っており、葉での発光を効率的に計測するために斜めに静置した角シャーレ上に這わせるように茎を伸長させ、葉の向きがそろうよう生育させたものを使用してきた。しかしながら、ポジトロンイメージングでは垂直方向での固定が必要であり、茎部、葉柄などが物理的により強靭な植物が必要となった。また、イメージング時のノイズを低減するために茎部の湾曲も最小限に抑える必要がある。そこで、本研究では植物を植物生長用の小型ポット内で無菌的に生長させたものを用いることとした。

エクオリンを用いたカルシウムイメージングを行う場合、あらかじめ細胞内に発現するアポエクオリンを発色団であるセレンテラジンと会合させてエクオリンを構成させる必要がある。植物個体を 2.5 μM のセレンテラジンを含む液体培地に 14 時間浮かべておくことによってこの反応を行う。セレンテラジン処理後の植物をポジトロンイメージング用の装置内にて 20℃、湿度 60％の条件下で 1 時間静置した後に、以下のイメージング計測を行うこととした。

＜2＞シロイヌナズナ個体における糖移行のポジトロンイメージング

これまでの我々の研究成果より、$[Ca^{2+}]_{cyt}$ 上昇は糖、硝酸およびアンモニウムイオンによって同様の機構によって引き起こされることが明らかとなっている。$[Ca^{2+}]_{cyt}$ 上昇をエクオリン発光として検出するためにはその検出限界の問題から比較的高濃度（50 mM ～100 mM）の化合物を負荷する必要があるので、高濃度の非標識化合物によって植物体内に移行するポジトロン核種標識化合物が希釈されるおそれがある。そこでまず、これら 3 種の化合物から、カルシウムイメージングとの同時測定に耐え得る（この条件下で個体内への取り込みが明確にポジトロンイメージングできる）ものを選別することとした。ポジトロンイメージングでは上述の植物個体の根部に標識化合物を負荷した後（図 1 参照）、地上部（茎、葉、花など）への標識化合物の移行および蓄積を計測

した。

糖化合物として ^{18}F 標識されたグルコース（^{18}FDG）を用いたポジトロンイメージングでは、植物個体への移行が明瞭な画像として得られた（図２）。^{18}FDG のシロイヌナズナ個体内での蓄積濃度は、葉の付根や花の付根のような節の部分で高く、茎のような組織では比較的低濃度であった。しかしながら、^{13}N 標識された硝酸イオンおよびアンモニウムイオン（$^{13}NO_3^-$、$^{13}NH_4^+$）を用いたイメージングでは明瞭な画像を得ることが出来なかった。そこで以後の実験には ^{18}FDG を用いた糖移行と受容のイメージングに重きを置くこととした。

図２で示した個体について、各部位における ^{18}FDG の経時的移行量を図３に示した。上層の茎（ROI 3）や葉の付根となる節部分（ROI 2）では ^{18}FDG 蓄積量は直線的に増加したものの、^{18}FDG 吸収部位である根との間に節を経ない最下層の茎（ROI 1）では一定周期（20～30 分）をもって急激に減少するという特徴的な動きが見られた。図２で示したように節部分では通常の茎部分と比較して高濃度の ^{18}FDG が集積していることがわかる。この節部分（ROI 2）を通過することにより、ROI 3 では ROI 1 でみられるような周期的変動が起こらなくなっていることから、根からの養分吸収において節部分はダムのような役割を果たしているのではないかと考えられる。生理学的に考察すると、根から吸収された無機養分は、葉や腋芽などへの養分分配が規律的に行われる必要がある。加えて、過剰濃度の養分吸収や過剰な水吸収は組織に損傷を与えるおそれがあることからこのような緩衝機能を節部分が担うようになったと考察される。ROI 1 で見られる周期的変動の要因としては、連続した糖吸収による細胞質の酸性化（糖が H^+ と共輸送されることによる）や細胞内 ATP の枯渇（糖/H^+ 共輸送に必要な細胞内外 H^+ 濃度勾配は H^+-ATPase によって ATP 依存的に形成される）が推測されるので、今後の検討が必要である。

＜3＞ポジトロン測定環境におけるカルシウムイメージング

高感度 VIM-CCD カメラを用いた微量発光測定では、フォトンレベルでのイメージングを行う必要があるのでポジトロンイメージングを行うチャンバー内をアルミホイル、暗幕等を用いて完全に遮光した。また、糖の根からの吸収に好適な温度 22℃、湿度 60％に維持した。PETIS の性質（構造）上、放射能と発光を同方向から計測・撮影することが出来ない為、斜め方向に VIM-CCD カ

メラを配置して計測することとした（図１参照）。実際にカルシウムイメージングを行うことで撮影角度および遮光条件などを最適化した後、以下の同時イメージングを行った。

＜4＞ポジトロン/カルシウム同時イメージング

シロイヌナズナの葉で起こる糖応答性$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇と、個体内を移行した糖分子の分布との相関性の有無を明らかにするために、ポジトロン/カルシウム同時イメージングを行った。エクオリンを用いたカルシウムイメージングでは下層から上層の葉へと$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇を反映したエクオリン発光が移動する様が見て取れるが、これは全ての葉に均等に起こる現象ではなく、個々の葉の栄養条件（シンクかソースか？）やそれに付随した糖/H^+共輸送体などの発現量によって発光が見られる葉とそうでない葉が混在している。本研究ではエクオリン発光が見られる葉と、見られない葉で糖移行の様式が異なることを見出した（図４）

上述の^{18}FDGの取り込み像（図４上図）を基にROI 1-6を設定し、各部位における^{18}FDGの経時的移行量を図４下図に示した。この個体でも結果＜2＞の項で述べた節部分（ROI 2）による移行量（速度）の緩衝作用が見られた。節部分に相当するROI 2およびROI 4では通常の茎部分と比較して高濃度の^{18}FDGが直線的に移行してきていることが見て取れる。葉に相当するROI 5およびROI 6では、その移行量の変化に差異が見られる。ROI 5では、^{18}FDG負荷から15分後までの間、全く^{18}FDGの移行が見られないのに反してROI 6では^{18}FDG負荷直後から直線的に移行量が増加している。これらの葉が非常に近接している（約１cm）ことに加えて、それぞれの葉の付け根に相当する節部分（ROI 4およびROI 2）における移行量はほぼ同程度であることから、ROI 5およびROI 6は異なる性質を持った葉であることが推察される。エクオリン導入シロイヌナズナをそれぞれショ糖を含む培地と含まない培地上で生育させたとき、ショ糖を含まない培地で生育させた植物体の切り取り葉でのみ糖に応答した発光が見られる。これは、自立栄養的に光合成を行っている葉に糖が移行した場合にのみ糖応答性$[Ca^{2+}]_{cyt}$上昇が起こることを示している（Furuichi et al. 2001b）。

通道組織内における糖の移行は濃度依存的な自由拡散に因るところが大きい

ことから、ROI 5 では、^{18}FDG 負荷から 15 分間は葉から放出される光合成された糖の流れと根から吸収された糖（^{18}FDG を含む）の流れが拮抗しており、その後逆転が起こって ^{18}FDG の葉（ROI 5）への移行が起こったと考えられる。ただし、実験に用いた植物は14時間遮光したものであり、装置への固定や ^{18}FDG 負荷のために 10～20 分間弱い光にさらされただけであり、光合成による糖生成の影響は考えにくいので、何らかの要因（植物ホルモンなど）が節部分（ROI 4）や葉柄部分、葉のいずれかに作用して起こる現象である可能性も高く、遺伝子レベルでの解析が必須であると考えられる。

ROI 5 では、^{18}FDG 負荷の 15 分後から ^{18}FDG の移行が見られるのに同期して、$[Ca^{2+}]_{cyt}$ 上昇を反映したエクオリン発光が計測された（図５）。この結果は植物個体内を移行した糖がそれを受容した葉において $[Ca^{2+}]_{cyt}$ 上昇を引き起こすという現象を直接的に証明する非常に興味深いものである。

4. 終わりに

本研究では、エクオリン導入シロイヌナズナ個体とポジトロン核種標識化合物 ^{18}FDG を用いることで、本研究の課題タイトルである「植物におけるシグナル物質の移行と受容のリアルタイムモニタリング」を文字通り実現することに成功した。しかしながら測定条件の設定や改良に大部分の時間を費やし、行うことが出来なかったモニタリング以後の遺伝子発現解析や、本研究で新たに明らかとなった糖移行時における現象について今後更なる研究を進めていきたい。

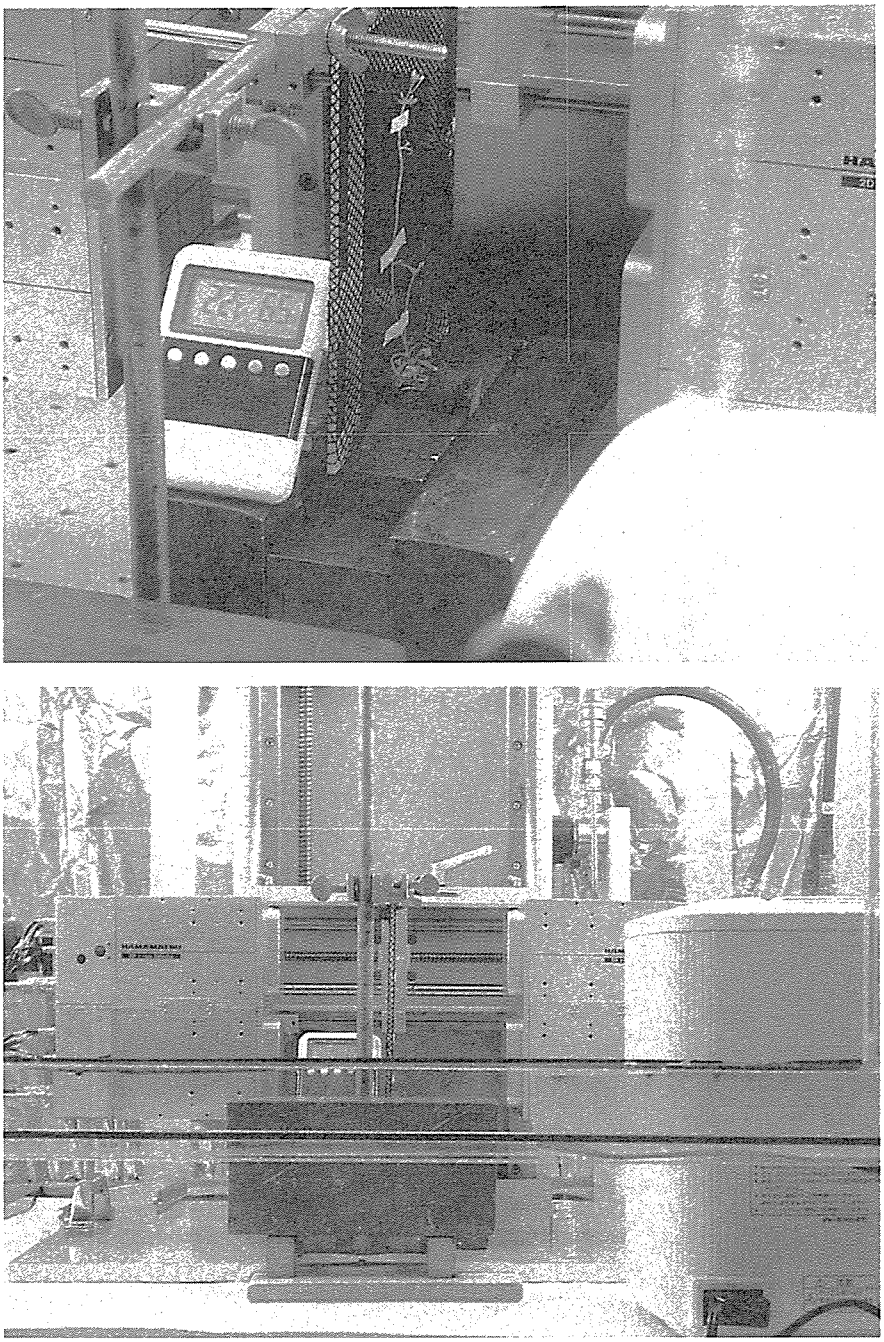


図１　シロイヌナズナ個体のポジトロンイメージング法

（上）シロイヌナズナ個体を木綿ネット上にサージカルテープを用いて固定し、PETIS計測器間に静置した。根部は10 mlバイアル瓶に入れた液体培地に浸した。ポジトロン標識化合物を負荷する際にはこのバイアル瓶に添加した。（下）水平方向から見た図。写真右側の加湿器を置いてある位置にCCDカメラを設置し、カルシウムイメージングを行った。

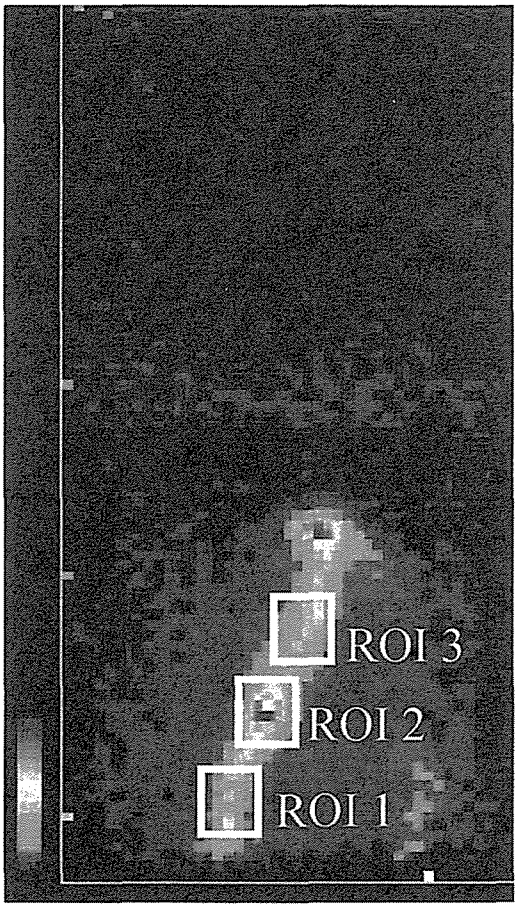


図２　シロイヌナズナ個体への^{18}FDGの取り込み

ポジトロンイメージング像。図中のROI 1～3は図３に示した^{18}FDG移行量計測領域を示す。ROI 1:茎（最下層）、ROI 2:節（葉の付根）、ROI 3:茎（上層）

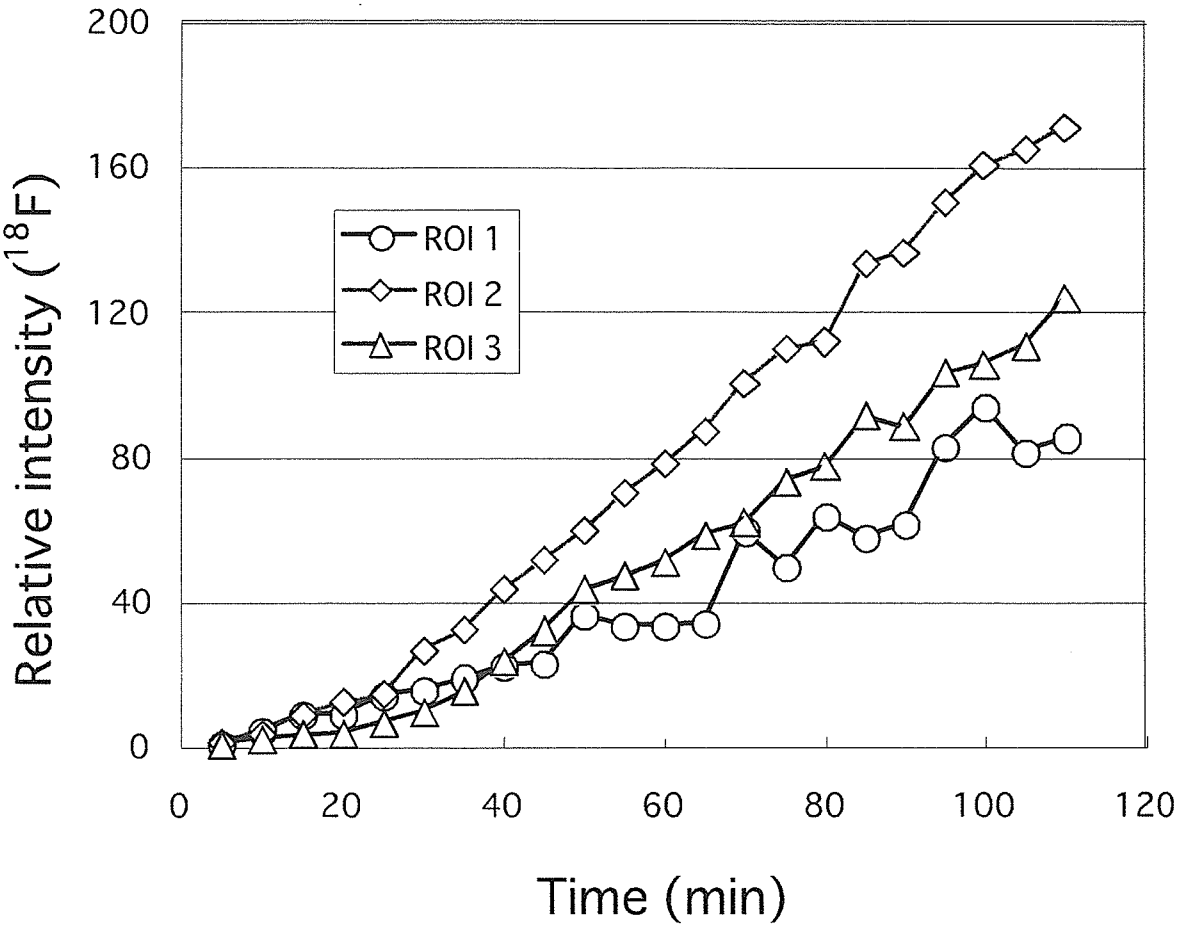


図３　シロイヌナズナ茎部における^{18}FDGの移行

図２に示した各領域の経時的放射線量を計測した。ROI 1:茎（最下層）、ROI 2:節（葉の付根）、ROI 3:茎（上層）

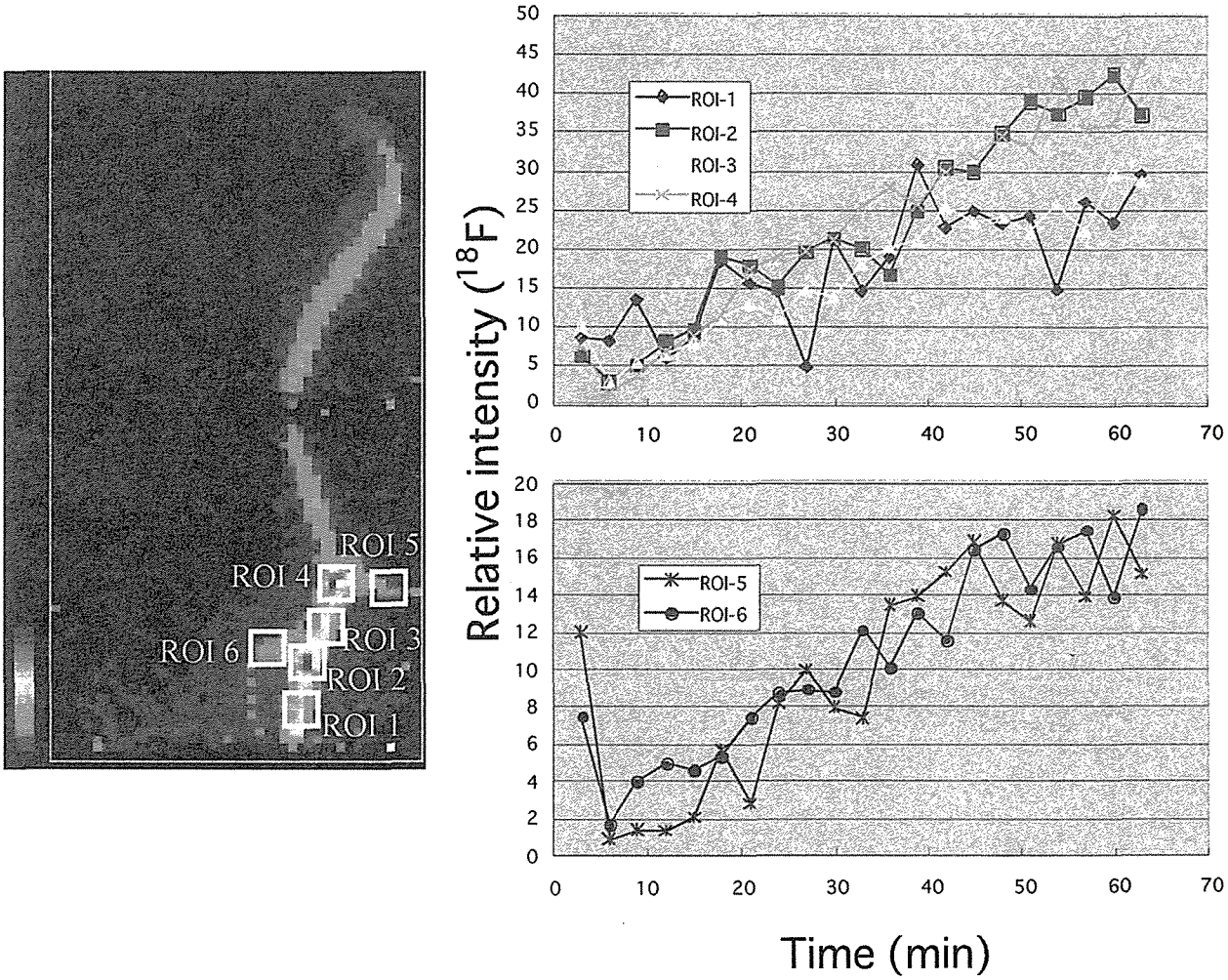
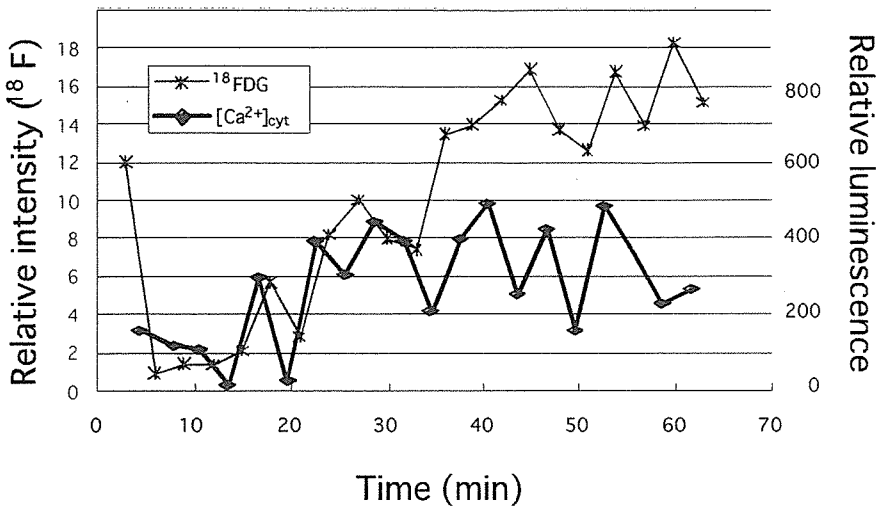


図４　ポジトロン/カルシウム同時イメージング（１：ポジトロン）

（左）ポジトロンイメージング像。（右）各領域の経時的放射線量。ROI 1:茎（最下層）、ROI 2:節（葉の付け根）、ROI 3:茎（上層）、ROI 4:節（葉の付け根）、ROI 5:葉、ROI 6:葉



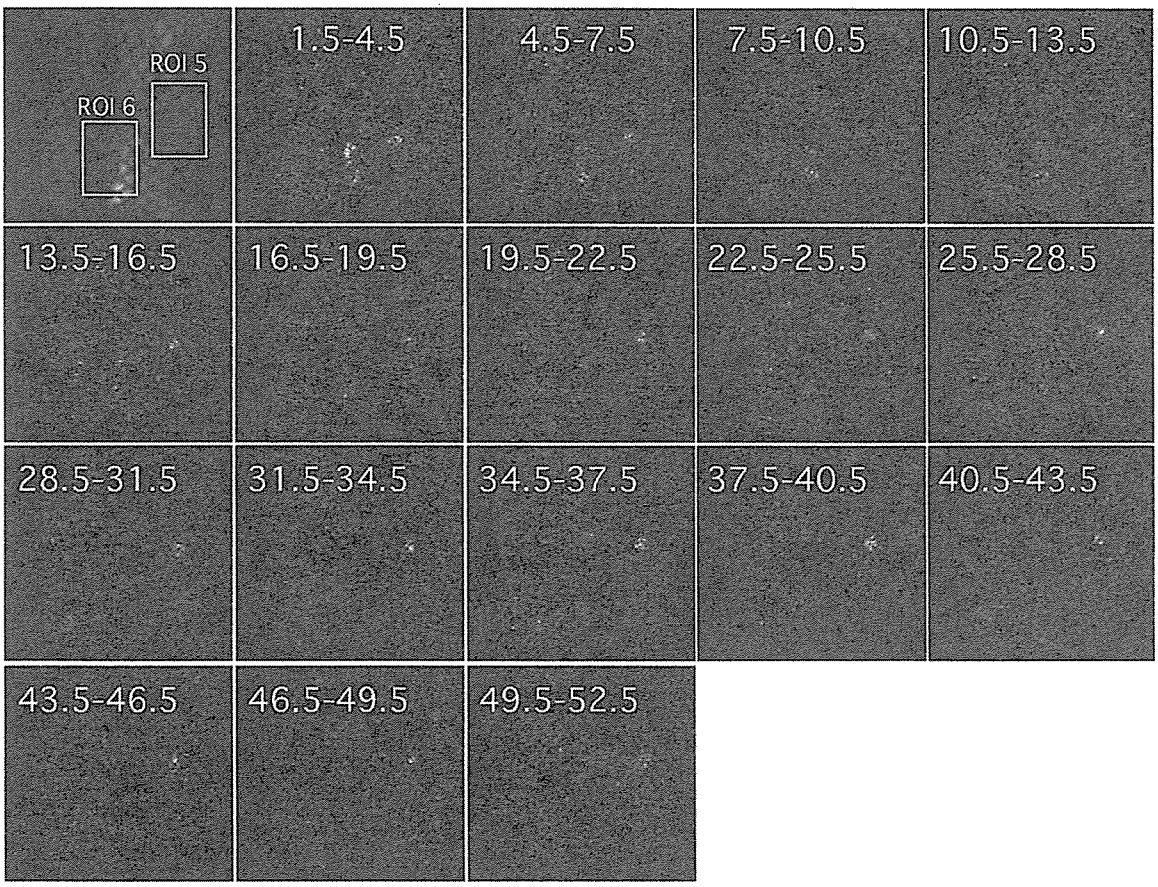


図5　ポジトロン/カルシウム同時イメージング（2：カルシウム）

（上）図４のROI 5に相当する葉の３分間毎のエクオリン発光強度を数値化し、放射活性と共に示した。^{18}FDG:放射活性、$[Ca^{2+}]_{cyt}$:エクオリン発光強度。（下）エクオリン発光のイメージング画像。

JP0450328

44. 発酵食品並びに成長因子を用いた放射線障害の防御作用の開発

広島大学原爆放射能医学研究所細胞再生学研究分野　渡　邊　敦　光

1. 研究目的

1999年9月30日に東海村で起こった臨界事故では尊い2人の命を失った。骨髄死は骨髄移植により、皮膚は皮膚移植により改善されたが、消化管死については助ける手だてがなかった。この消化管死を助けることが出きるならば今後起こってはいけないが、起こる可能性のある放射線事故に対して被曝者を助けることを可能にする。骨髄死に関しては、骨髄移植やHst-1遺伝子を導入することにより骨髄死を助けることが出来るようになった。しかし、消化管死に対する防御の方法については報告はない。そこで、消化管死を助けることが出きる物質もしくは遺伝子治療が出来るならば、人類に対して多大な貢献をするはずである。そこで本研究の目的は消化管死の防御の方法を見出すことにある。

2. 研究内容

発酵食品（味噌、ヨーグルト等）・キノコ類並びにVEGF、FGFなどのサイトカインの外MCLI等のベクターをマウスに投与し、種々のX線（4Gy/分）線量を全身に1回照射し、3日半後に動物を屠殺し、小腸を取り出し、固定し、HE染色を行い、小腸の腺窩再生 を計測しX線単独群に比べて有意に増加しているものをまず検索する。その後投与量、投与時期などを検討しさらに作用機序を分子のレベルで解析する。

又、骨髄死を検索する目的で2Gy/分で全身照射を行い生存率を検討する。

更に細胞増殖因子を腹腔内に投与し腺窩再生を検討する。

1. 研究結果

3-1. 味噌を用いた研究

味噌を1週間前より投与し、全身照射を行うと対照の普通餌に比べて有意に腺窩再生を高めることを以前に報告した。(1-3) そこで本研究では熟成度の異なる味噌で検討した。動物は6週齢雄 Crj :B6C3F1 マウスを用いた。味噌は味噌中央研究所より赤辛口米味噌の発酵前期（仕込み後２～３日のもの)、発酵中期（仕込み後 120 日のもの）並びに完熟味噌（仕込み後 180 日のもの）の凍結乾燥品をオリエンタル酵母 MF 餌に 10%になるように混入し、固形飼料を作成した。地域差を見るために広島県食品工業センター製の淡色辛口米味噌の非熟成味噌（仕込み後 10 日目のもの)、熟成初期（仕込み後 60 日)、熟成後期（仕込み後 90 日）並びに過熟成（仕込み後 180 日）を同様に固形飼料を作製した。

6週齢の雄B6C3F1マウスに照射1週間前より各々の餌を屠殺時まで投与した。4Gy/分の線量率で全身照射を行い、3日後に剖検し、小腸をカルノア液で固定し、パラフィン標本を作製し、HE 染色後、腺管あたりの再生腺窩を計測した。第1表にその結果を示す。10Gy 並びに 12Gy 照射群では完熟味噌が他の群の味噌よりも有意に再生が増加した。次に生産地の違いを 12Gy 照射で比較した。第２表に示すように生産地が異なっても発酵初期の味噌よりも熟成味噌の方が腺窩の再生が増加した。更に 2Gy/分で全身照射を行い生存率を調べると、普通餌の群より味噌群が長く生存し、完熟味噌の方が長く生存した。(第1図)

そこで次に有効成分の解析のため完熟味噌並びに仕込み 10 日目の味噌の分画を試みた。味噌にほぼ同量の熱水を加え熱水抽出し、濾過後、濾液を減圧濃縮し、凍結乾燥を行い、これを水溶性画分とした。濾過した後の固形分を凍結乾燥し、エーテルを加え、エーテル抽出を行った。溶媒層を減圧濃縮を行い、油溶性画分とした。エーテル抽出後の固形分を乾燥し、これを固形分とした。こ

れらを腺窩再生並びに生存率を検索した。第3表に12Gy照射後の小腸腺窩の再生の結果を示す。仕込み10日目の分画前の味噌には腺窩再生力は無いが、油溶性画分と、固形分に活性が新しく出現した。このことは水溶性画分に再生を阻害するような物質が含まれていることを示唆する。しかし260日では何れの分画にも活性が認められた。このことは260日熟成の味噌には全ての画分に各々異なった有効成分が含まれていることとなる。

更に7Gy全身照射の生存率では仕込み260日目の水溶性画分が一番長く生存した。一方260日固形分は生存率が短縮した。(第2図)　以上の結果は生存率に関与する有効成分は260日熟成味噌の水溶性画分に効果があり、固形物分画には阻害物質が存在することとなる。小腸腺窩再生活性は全ての画分にあることから、生存率並びに腺窩再生に関する物質は異なった物質であることが示唆される。

3-2.　コーカサス地方のヨーグルトの効果

コーカサス地方では長寿の人が多く、その理由としてこの地方の特産のヨーグルトを飲んでいるからと考えられている。そこでヨーグルトの放射線防御作用があるかを検討した。ヨーグルトを10,000rpmで遠心し、上精を10倍に希釈し、10Gy並びに12Gyの照射を行い小腸腺窩再生、並びに8Gyで全身照射した動物の生存率を調べた。何れの場合にもヨーグルトは放射線防御作用を示した(第4表、第3図)。しかし製造後6ヶ月保存されたヨーグルトの放射線防御作用活性は消失した。この結果は味噌にしてもヨーグルトにしても発酵が大切であるこるが特にヨーグルトの場合は発酵直後が効果が高いことが判明した。

3-3. キノコの効果

霊芝並びにアガリスクを 5%、2.5%並びに 1.25%を MF 餌に混入し、小腸腺窩再生並びに生存率を検索した。8Gy では 5%の霊芝のみが他の群に比べて有意に小腸腺窩再生が増加した。10Gy 並びに 12Gy 照射群では 5%の MAK は他の群に比べて有意に増加した。2.5%並びに 1.25%霊芝群は MF 群に比べて有意に増加した。(第４表) アガリクスでは 10Gy では 2.5%並びに 1.25%は MF 群に比べて有意に増加した。12Gy に於いては 5%群で有意に増加した。7Gy 照射での生存率は 5%霊芝が他の群に比べて有意に増加した。しかしアガリクスにはそのような効果は認めなかった。(第５表) 予備的に 6Gy 照射した動物の精巣の精細管の直径は 5%の霊芝は MF 群やアガリクス群に比べて有意に増加した。

3-4. VEGF

動物細胞発現ベクターpTRACER に組み込みこのベクターとカチオン性 DNA 細胞導入薬(DMRIE)を混合したものを腹腔内に注入し、遺伝子導入後 24 時間後、10Gy 並びに 12Gy 全身照射後腺窩再生を検討した。何れの場合でも非投与群に比べて有意に再生腺窩が増加した。(第６表)

4. まとめ

発酵食品である味噌は仕込み直後の味噌に比べて 260 日間熟成させることにより放射線照射後の小腸腺窩再生や生存率を高めた。この結果は産地の違いはなく熟成が大切であることが判明した。有効成分の分画を試みたが、小腸腺窩再生や生存率の効果が異なる分画にあることが示唆された。しかしどの様な物質が効果を示すかは不明である。コーカサス地方のヨーグルトにも放射線による腺窩再生能力並びに生存率を増加させる効果があった。キノコ類の霊芝並

びにアガリクスについては霊芝の高濃度群では腺窩再生並びに生存率に対する放射線防御作用を示した。しかしアガリクスにはその効果は少なかった。更にVEGF 投与で腺窩再生を増加させたことは放射線防御作用を解析する上で重要な知見であると考えられる。

引用文献

1. 渡辺敦光，高橋忠照，石本達郎，伊藤明弘：マウスのX線照射による小腸障害に対する味噌の効果. 味噌の科学と技術，39, 29-32, 1991.
2. 渡辺敦光：味噌の放射線防御作用並びに消化管の制癌効果 —特にマウス・ラットを用いて—. 食の科学 246, 92-101, 1998.
3. 小原正之，陸恵梅，濱田仁美，西岡輝之，影山典子，石村美祐，白木克尚，上坂敏弘，加藤修，渡辺敦光，川野一之：完熟味噌によるマウスの放射線防御作用. 味噌の技術と科学，50, 21-27, 2002.

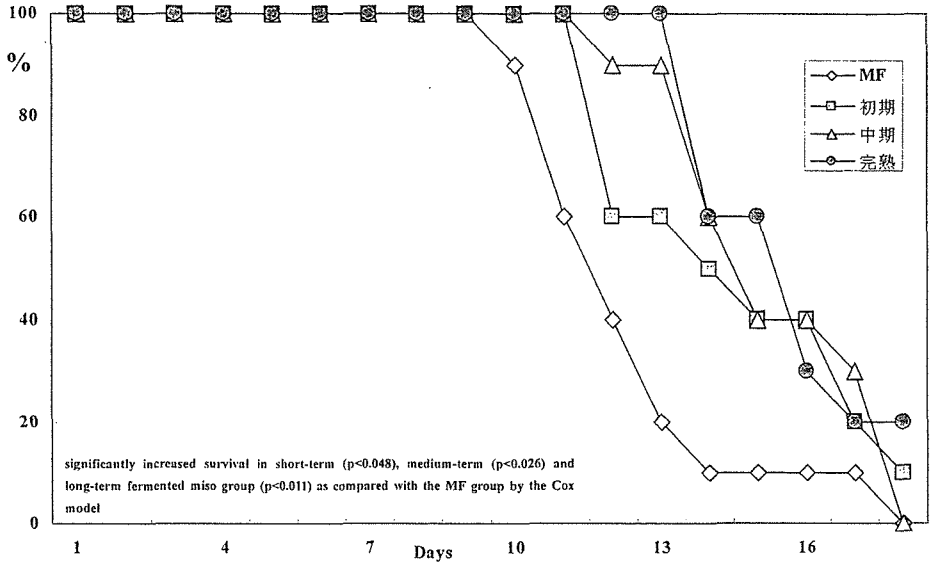
第１表　Ｘ線照射後の小腸腺窩再生

	0 Gy	7 Gy	8 Gy	10 Gy	12 Gy
完熟味噌（仕込み後 180 日）	125.2±12.7	103.0±11.6	87.4±9.1**	68.5±9.3**	50.0±5.2**
発酵中期（仕込み後 120 日）		108.4±13.9**	84.4±11.7	55.1±5.4**,a	43.9±5.1**,a
発酵初期（仕込み後 2～3 日）		112.5±14.0**	97.3±13.7**	53.0±6.4*,a	41.0±6.5**,a
MF（対照）	123.7±13.1	97.6±10.8	80.8±8.9	48.7±7.1	30.3±5.8

味噌：（社）中央味噌研究所提供
(平均値±SD)
**: MF に対し有意差あり (p<0.01)
a：完熟味噌に対し有意差あり (p<0.01)

第２表　生産地の違いによる味噌の放射線防御作用
12Gy　Ｘ線照射後の小腸再生腺窩数

	中央味噌研究所 赤辛口米味噌		広島県食品工業センター 淡色辛口米味噌	
完熟味噌	仕込み後 180 日	50.0±5.2	54.1±9.4	過熟成　仕込み後 180 日
発酵中期	仕込み後 120 日	43.9±5.1	40.1±8.7	熟成後期　仕込み後 90 日
			32.4±8.7	熟成初期　仕込み後 60 日
発酵前期	仕込み後 2~3 日	41.0±6.5	36.4±8.7	非熟成　仕込み後 10 日
MF（対照）		30.3±5.8	31.4±7.2	MF

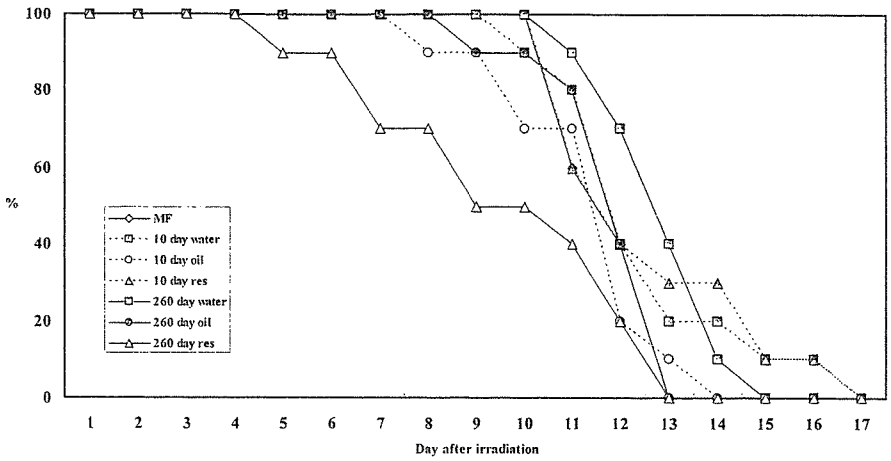


第１図　８ Gyでの生存率

第3表　味噌分画による 12Gy 照射後の小腸腺窩再生

	腺窩再生
対照	**14.3±4.7**
10 日目水溶性	**11.0±4.1**
10 日目油性	**23.7±7.0****
10 日目残差	**30.3±7.2****
260 日目水溶性	**26.8±7.8****
260 日目油性	**24.3±4.9****
260 日目残差	**30.1±6.2****

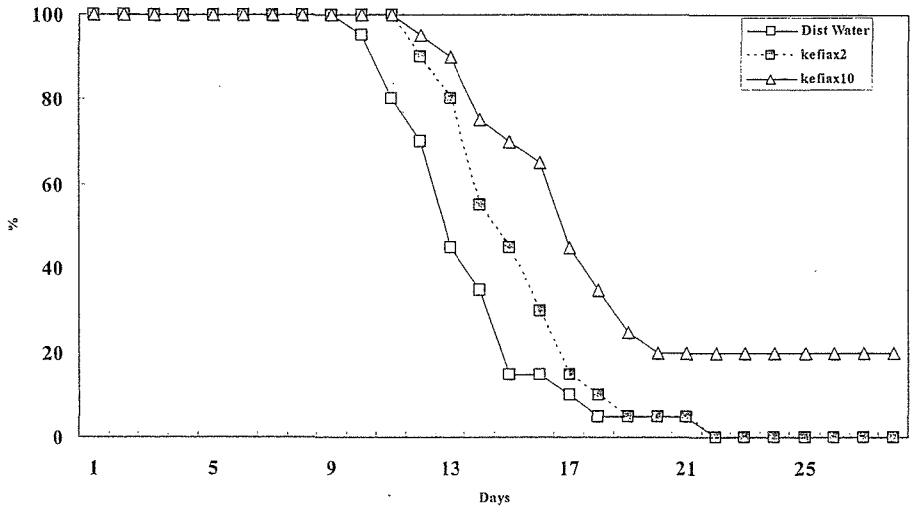
＊：対照に比べて有意差あり(P<0.05)
＊＊：対照に比べて有意差あり(P<0.01)



第２図　７Gy照射後生存率

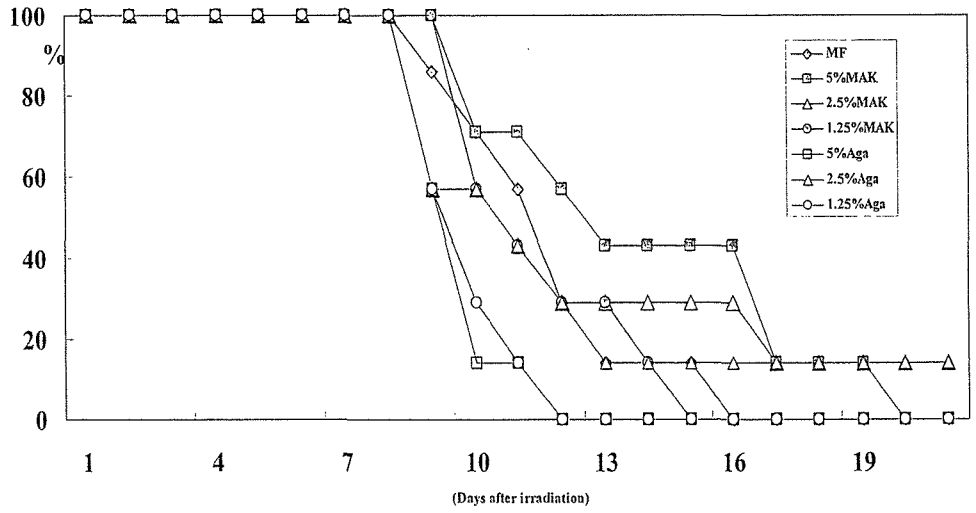
第４表　Ｘ線照射後の腺窩再生

Group	0 Gy	10 Gy	12 Gy
MF	120.0±12.5	54.9±8.8	30.3±10.4
Kefia　x10		72.3±11.6*	56.9±10.9*



第３図　8 Gy投与後の生存率

第4表　７Gy照射後の生存率



第５表　腺窩再生

	0 Gy	8 Gy	10 Gy	12 Gy
MF	116.53±13.39	84.54±11.74	43.74±8.42	24.76±5.62
5% MAK		117.00±12.47	68.06±9.63	43.77±7.64
2.5% MAK		81.38±10.41	52.52±8.90**	28.08±5.49**
1.25% MAK		87.88±11.21	51.72±7.59**	29.78±4.44**
5% Agaricus		81.06±10.06	42.50±6.60	27.52±4.68*
2.5% Agaricus		83.52±10.18	49.98±7.30**	26.38±3.85
1.25% Agaricus		82.60±10.47	51.78±8.29**	27.02±4.98

5% MAK was significantly different from other groups. (P<0.01)

*: Significantly difference from MF group (P<0.05)

第６表　放射線照射後の腺窩再生

Group	0 Gy	10 Gy	12 Gy
MF	123.2±12.9	72.9±9.6	45.2±8.6
VEGF		84.5±11.5**	70.1±6.9**

** : Significantly different from MF value (P<0.01)

JP0450329

45. 光ポンプNMRによる物性研究：C_{60}-FET、ナノチューブのNMR

東京都立大学大学院理学研究科：真庭　豊、松田和之

１．研究の目的と背景

核磁気共鳴（ＮＭＲ）法は、物質のミクロな構造・電子状態を調べる有効な方法である。原子・分子の運動状態（拡散、回転など）や結合状態などの情報はもとより、物質のミクロな磁気的電気的状態を明らかにして、磁性や超伝導などの物性発現機構を研究する極めて強力な手段の一つとなっている。しかし、感度が低いことが最大の弱点であり、この事情により、その対象は大きく制限されてきた。すなわち、注目する原子核数の少ない界面・薄膜などの微細領域や、誘電体・半導体などの長いスピン・格子緩和時間をもつ物質系では、ＮＭＲの観測に大きな困難がともなうことが多い。そこで、本研究の目的は、光照射法を導入し、このようなＮＭＲの弱点を克服して、界面・薄膜などの微細・ナノ領域のＮＭＲを可能にする方法を研究すること、また、その物性研究への応用の可能性をあきらかにすることである。特に、C_{60}単分子層、C_{60}−FET、カーボンナノチューブなどへ適用し、その電子状態を解明する。

背景：光ポンプNMRは、電子系の吸収遷移に対応する円偏向レーザ を照射し（図１）、同時に核磁気共鳴（NMR）を観測する方法である。電子スピンと核スピン間の超微細相互作用により、核スピンの分極が増大され、強いNMR信号の観測が可能となる。その発見は古く、１９６８年のランペルまでさかのぼることができる〔1〕。しかし、超伝導体、磁性体、誘電体などの物性発現機構を研究する物性研究者からは、この現象は十分に注目されてきたとは言い難い。１９９５年、ベル研究所のティコ、バレットとダバックが半導体量子井戸へ適用し〔2〕、スピン空間における位相的からまりとも言うべき準粒子、ｽｶｰﾐｵﾝを発見したと報告し、漸く日の目を見た感がある。しかし、彼らの発見以降も、国内外を問わず、光ポンプ NMR の物性応用への可能性は広く十分に検討されるには至っていない。しかし、この技術は、単に信号強度を増強するだけではなく、バンド選択的な特徴や、励起状態のスピンキャリアーの情報を含み、優れた可能性を内在している。本計画では、このような背景のもとに、光ポンプNMRの特徴をフルに活用した物性研究の方法論の確立を目指している。

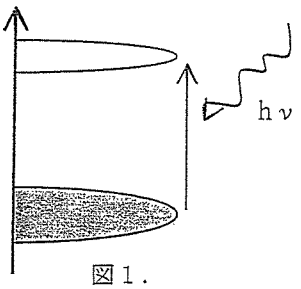


図１.

光ポンプNMR装置を立ち上げ、特に、申請者らが長年研究してきたフラーレンやカーボンナノチューブ系へ適用しその有効性を実証したいと考え計画された。

2．光照射NMR法

Lampelは、1968年、試料として高純度シリコンを用いて、光照射法による核の動的磁化の観測に成功した。基本原理は、電子スピン系をその共鳴周波数のマイクロ波で照射して飽和させることによる核磁化の動的増強現象（Overhauser効果）であるが、Lampelの方法は光励起された電子スピンによる非共鳴的Overhauser効果を用いている点に特徴がある。

核スピンIが電子スピンSとFermi接触相互作用$AI\cdot S$で結合した半導体を考える。核スピンと電子スピンの磁気回転比を、それぞれ、γ_n、γ_S、温度T、磁場H_0における熱平衡磁化を$\gamma_n(h/2\pi)I_0$、$\gamma_e(h/2\pi)S_0$とすると、Overhauser効果による核磁化の増大因子は、

$$\frac{\langle I_z\rangle}{I_0}=1-s\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \qquad (1)$$

で与えられる。ここで、$s=(S_0-\langle S_z\rangle)/S_0$は飽和因子である。（簡単のため、核スピンと電子スピンともに1/2の場合を考える。このとき、$\gamma_e/\gamma_n=S_0/I_0$となる。）

通常は、強い共鳴マイクロ波磁場により電子スピンを飽和（$\langle S_z\rangle=0$、$s=1$）して、γ_S/γ_n倍（～1000倍、^{29}Siでは3310倍）だけ増大した信号が観測される。光照射法では、バンド間吸収に対応した強い光照射によって伝導帯に電子を励起する。核スピンの緩和時間T_1が、この励起電子との相互作用で決まる場合、$\langle S_z\rangle$を制御することにより核磁化の増大が達成される。励起電子の寿命をτ、電子スピンの縦緩和時間をτ_1とすると、sは

$$s=\frac{\tau_1}{\tau+\tau_1}\left[\frac{G_--G_+}{2S_0}+1\right] \qquad (2)$$

で与えられる。$G_-(G_+)$は光照射によって、スピンマイナス（プラス）状態へ遷移される電子の割合である。非偏光の光を用いた場合、$G_- = G_+$なので、

$$s = \frac{\tau_1}{\tau + \tau_1}、 \qquad \langle I_z \rangle = I_0 - \frac{\tau_1}{\tau + \tau_1} S_0 \qquad （3）$$

となる（光照射 Overhauser 効果）。一方、円偏光の場合は、$G_- - G_+ \neq 0$となり、（2）式の括弧内の値は、$>>1$となることが可能であり、極めて大きな核磁化の増大が期待される。即ち、$(G_- - G_+)/2S_0 >> 1$のとき、

$$\begin{aligned} \langle I_z \rangle &= I_0 - \frac{\tau_1}{\tau + \tau_1}\left[\frac{G_- - G_+}{2} + S_0\right] \\ &\approx \frac{\tau_1}{\tau + \tau_1}\left[\frac{G_+ - G_-}{2} + S_0\right] \approx \frac{\tau_1}{\tau + \tau_1}\frac{G_+ - G_-}{2} \end{aligned} \qquad （4）$$

となる。ここで、光ポンプ NMR の信号強度（$\propto <I_z>$）は印加磁場 H_0 にも温度 T にも直接的には依存しないことは興味深い。

（注：一般に、100%の円偏光の光を用いた場合でも、バンド構造により 100%の電子スピンの偏極を得ることはできない。）

光照射 NMR の特徴：

（1）光照射により縦緩和時間 T_1 が短くなる。光励起電子により、核スピンの緩和が誘起され、著しい T_1 の減少が起こる。T_1 の長い誘電体、半導体などの極低温の NMR に有利である。

（2）バンド選択的である。光の波長を変えることにより、バンド選択的な情報が得られる。

（3）強い信号増大による微細（微小）領域の NMR が達成される。

（4）励起電子状態についての情報が得られる。

（5）光照射状態（電子励起が起こっている状態）、光照射を切って平衡状態に戻っている電子状態の観測がともに可能である。

３．研究組織と研究経費

代表者：東京都立大物理学専攻　真庭　豊

共同研究者：東京都立大物理学専攻　松田 和之

配分予算額：2,500 千円

使用内訳

設備備品：NMR 用温度コントローラ　920 千円

その他　消耗品、研究材料費、旅費など：1,580 千円

４．光ポンプ NMR 装置

2002 年度、幸い、他の予算により Ti:Sapphier　CW 波長可変レーザを導入することが可能になった。これと既設の 9.4T の高分解能 NMR マグネット、NMR スペクトルメータと連動させ光照射 NMR 装置を立ち上げた。本予算では、温度コントローラを設備備品として購入した。また、光照射用 NMR プローブを作製した。装置の概念図を図２に示す。

波長領域は、700-950 nm (1.31-1.77eV) である。出力は、＞～１W である。励起用グリーン固体レーザ（８W)の出力は、Ti:Sapphier レーザをバイパスさせて試料に導くことができ、532 nm (2.33 eV)においても光照射実験が可能である。

串状パルス列により核スピン系を飽和した後、このパルス列と同期した電磁シャッターを通し、時間 τ_L の間レーザ照射を行った。(図２の最下段)

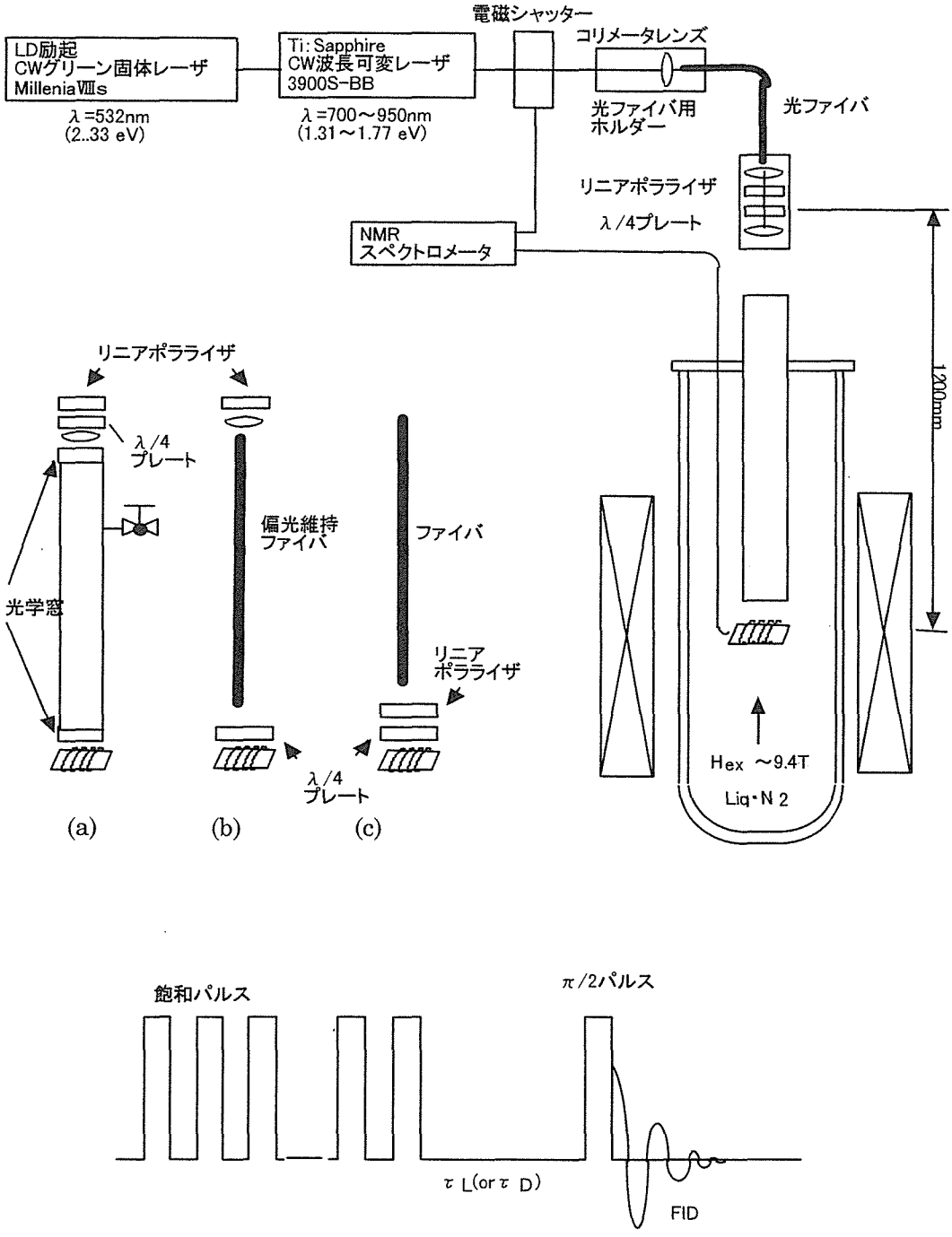


図２　光照射 NMR の概念図

４．１　光照射用NMRプローブ

Ti:サファイヤーレーザを出た光は、NMRスペクトロメータと連動した電磁シャッターを通り、コリメータレンズで集光され光ファイバーに導入される。その後、超伝導マグネット上部の光照射用プローブをとおして試料に照射される。プローブとして、図２の中段に示した（a),(b),(c)の３方法が検討された。マグネット上部から試料までの距離は1.2 mである。

(a)プローブ上部にリニアポラライザー、λ/4板を置き、円偏光の光（σ^+とσ^-）を集光レンズ、光学窓を介して試料に照射する。偏光度の調整はプローブ上部の室温空間で行うことができる。

(b) プローブ上部の室温空間にリニアポラライザーを置き、直線偏光した光を偏光維持ファイバーで試料まで導入され、試料直前のλ/4板で円偏光にされる。室温のリニアポラライザーにより円偏光度、即ち、σ^+とσ^-を選択できる。

(c) 光ファイバーにより直接試料直前に置かれたリニアポラライザー、λ/4板に導かれ円偏光にされる。リニアポラライザーによる発熱が問題となる。

NMR用コイルは板状試料に巻かれ、液体窒素、液体ヘリウム、温度コントロールされたヘリウムガス中などに置かれている。(a)は、もっとも簡便で、光学部品の磁場中低温における光学特性の変化を考えなくて良いが、高密度の窒素やヘリウム中を通過するので、それによる偏光度の変化が問題となる可能性が考えられる。この点を検討するために、円偏光の光を液体窒素中を通し、通過した光の偏光度を測定した。液体窒素がないとき（室温の空気を通過した光）の円偏光度は８６％であったが、約６ｃｍの液体窒素を通過させると５６％に落ち、好ましくないことが明らかになった。一方、(b)ではλ/4板、(c)では加えてリニアポラライザーが磁場中低温に置かれることになるが、このような磁場中低温における光学特性を検討した結果、特に問題になることはないことが分かった。しかし、(b)では高価な偏光維持ファイバーを使用する必要があり、(c)ではリニアポラライザーによる発熱が問題となる。本実験では、液体窒素、又は液体ヘリウム中に試料を置き、(c)の配置で実験データを収集した。

4．2　光照射 NMR 実験

試料は高純度シリコンウエーハ（ニラコ、品番 SI-500441，n-type　抵抗 high，方位(111))、GaAs ウエーハ(ニラコ、品番 880205，　ドープなし，方位(100)) を用いた。10mmx５mm 程度に切った平板試料に NMR コイルを直接巻き、磁場に対して垂直になるように固定した。レーザ光は試料面に垂直（即ち磁場に平行になるよう）に入射した。

図３に ^{29}Si－NMR の結果を示す。液体窒素温度（77K)、9.4T の測定である。串状パルスにより核スピンを飽和させた後、τ_Lの間、円偏光（σ^+またはσ^-）のレーザ（波長 771nm）を照射した。その後、直ちに$\pi/2$パルスにより自由減衰

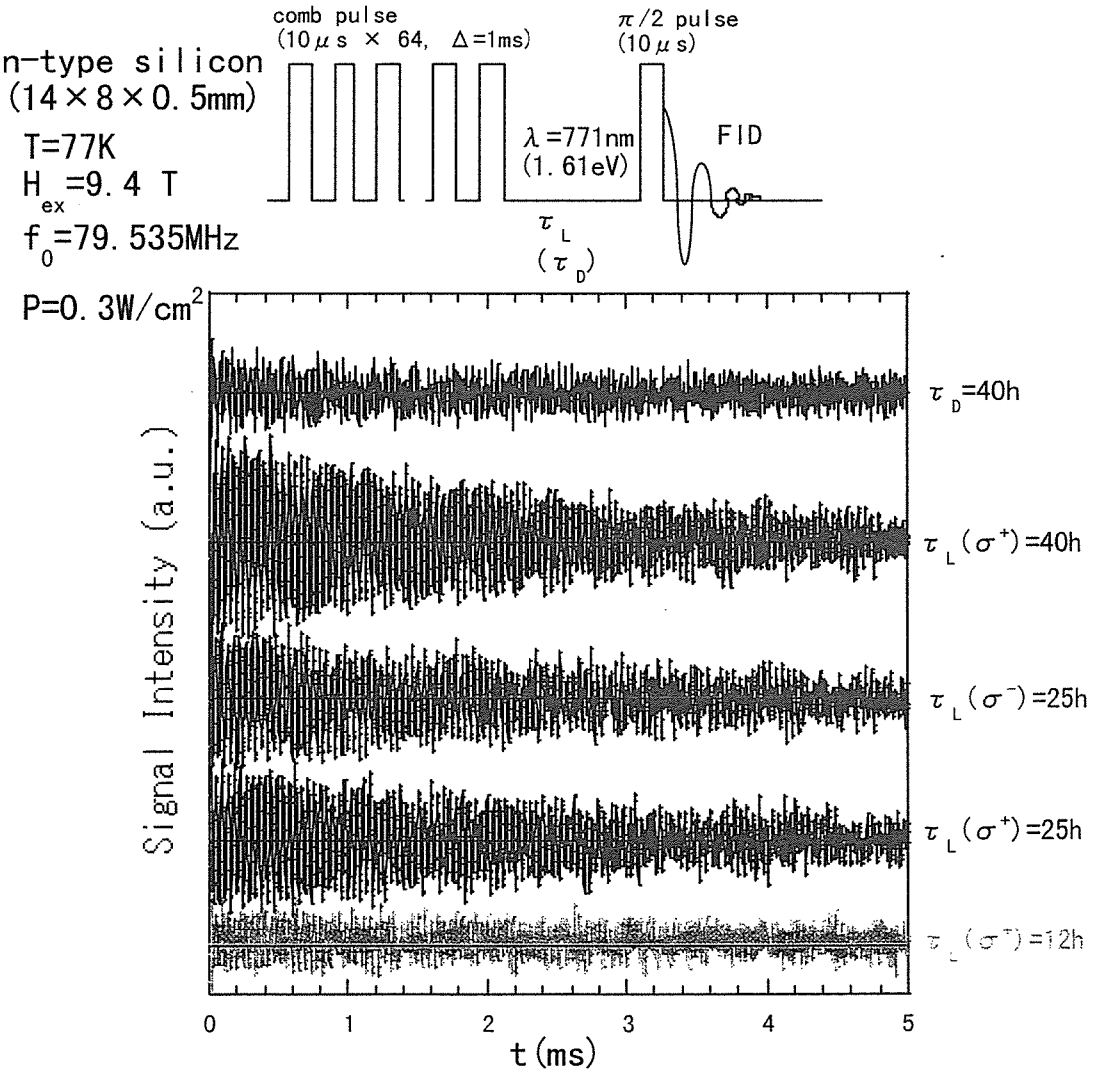


図３．高純度シリコンウェーハの ^{29}Si-NMR の FID 信号

信号（FID）を観測した。光照射を行わないダーク（最上段）の場合と比較して、光照射によりおおよそ 4 倍の信号増大が観測された。ここで、レーザ照射時の信号は光浸入長に対応した試料表面付近からの信号強度が増強されていることに注意する必要がある。

図４はGaAsウェーハの光照射^{69}Ga-NMRの結果を示す。測定は、液体ヘリウム温度（4.2K），外部磁場9.4T，照射光波長826.6nmで行った。使用したパルス列はシリコンの場合と同じであるが、FID信号はフーリエ変換されスペクトルに変換されている。また、図５にはσ^-偏光照射の場合の信号強度の照射光波長依存性と、その測定時の照射光強度を示す。信号強度は、ダークの待ち時間τ_D=660秒における信号で規格化している。光ポンプNMR信号は照射する波長に極め

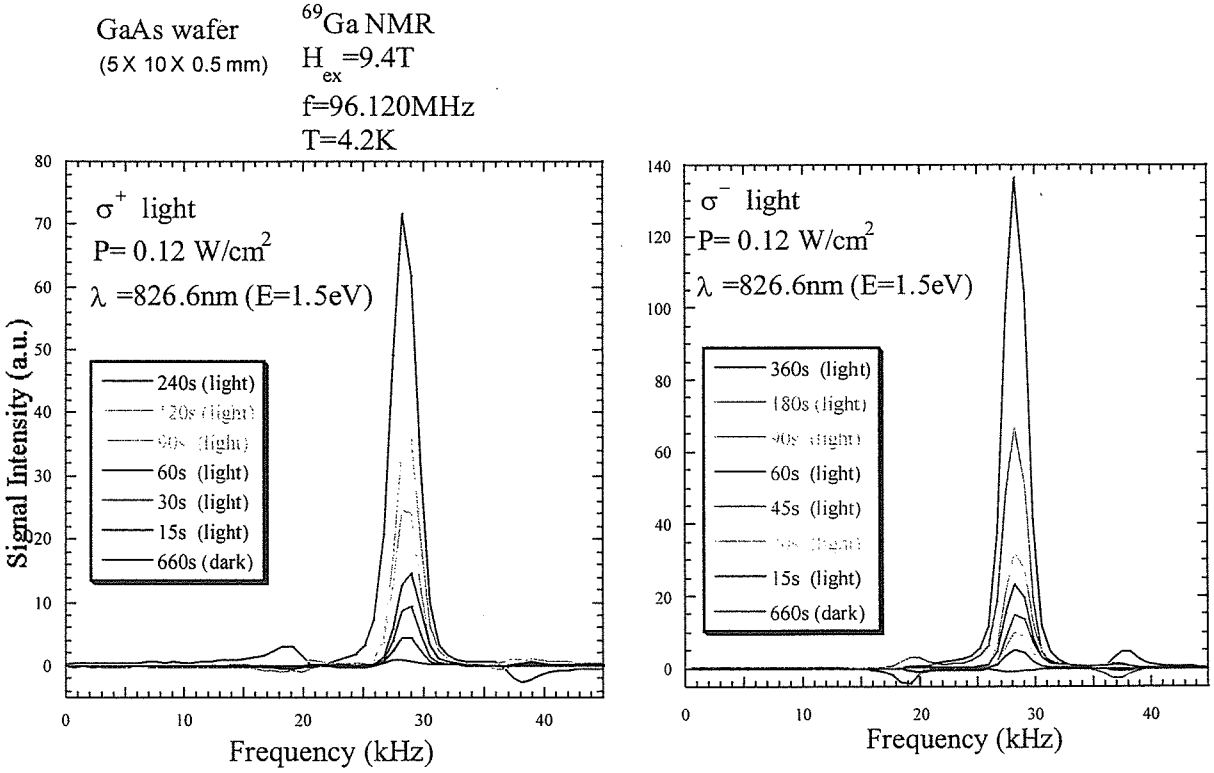


図４．GaAsウェーハの^{69}Ga-NMRスペクトル。（右）σ^-偏光　（左）σ^+偏光

て敏感であり、エネルギーギャップ（約 1.53eV）以上の光波長に対応する 810nm 以下ではほぼ一定の増大効果を示したが、821nm 付近の非常に狭い波長域で顕著な信号増大が観測された。この 821nm 付近での信号増強は光照射により励起されたエキシトンに起因していると考えられる。また、830nm 付近を境界にして信号位相の反転が観測された。このような極めて敏感な信号増大効果の起源は、まだ十分には明らかにできていない。

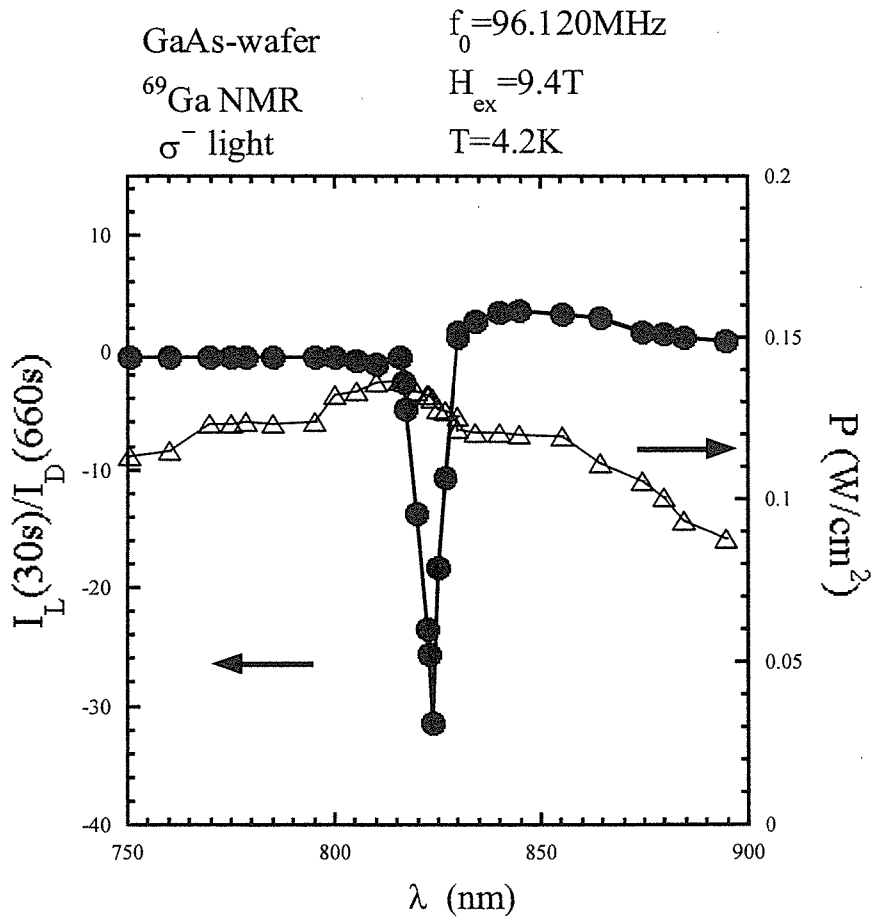


図５．光ポンプ NMR 信号強度の照射光波長依存性

図６は信号強度の光照射時間依存性を示す。光照射に対して、光ポンプ NMR 信号の飽和は観測されなかったが最大 150 倍の信号増大が達成された。

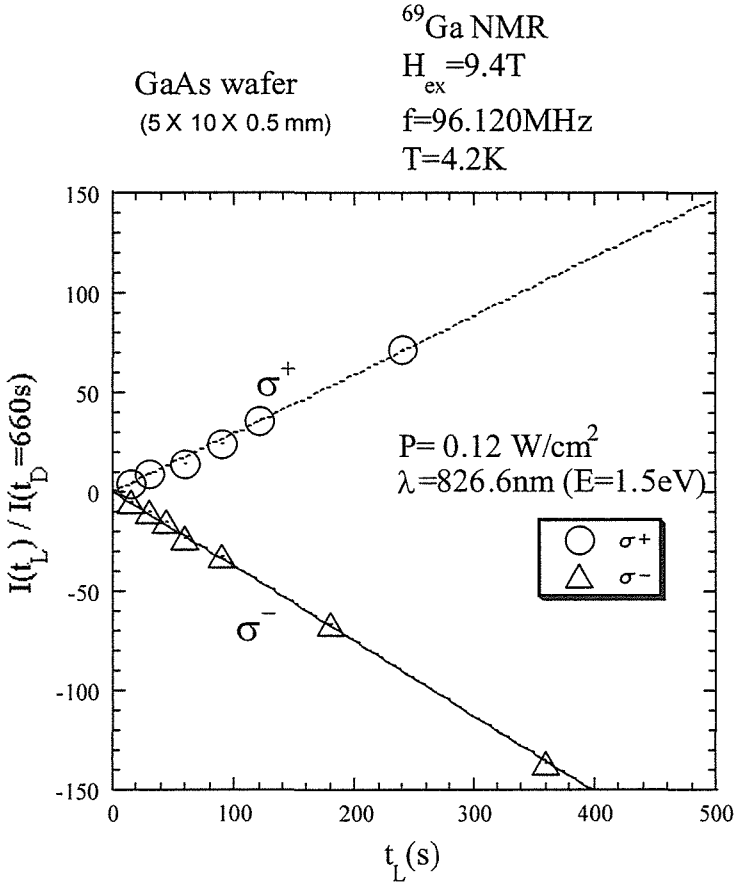


図６．光ポンプ NMR 信号強度の光照射時間依存性

5　まとめと課題

光照射ＮＭＲ実験装置の立ち上げを行い、シリコンおよびＧａＡｓウェーハの光照射実験を行った。顕著な信号増大効果を達成したが、その増大機構についての十分な考察はまだ行われていない。印加磁場が 9.4Ｔと高いため、光照射 Overhauser 効果と光ポンプ効果の区別が明確にできていない。さらに、T_1が短くなったことによる信号増大の可能性も含まれている。これらの問題は、実験

データの積み重ねにより明らかにされることである。いずれにせよ、バンド選択性、光励起された電子によるNMR信号の明確な変化（増大）を観測することに成功した。今後基礎データの積み重ねと、フラーレン、ナノチューブ系への応用を行うとともに、システムのブラッシュアップを行い、使い勝手の良いシステムを完成させたいと考えている。

黎明研究課題として採択して頂いたことに心よりお礼申し上げたい。

参考文献：

〔1〕G.Lampel, Phys. Rev. 20 (1968) 491.

〔2〕R.Tycko et. al., Science 268 (1995) 1460.

〔3〕T.Pietraβ et. al., Phys. Rev. 53 (1996) 4428.

46. 真空中でのレーザーアブレーションによる炭素クラスター生成

名古屋大学大学院 工学研究科 電子工学専攻
佐々木 浩一, 荒巻 光利, 門田 清

1 研究目的

炭素原子が複数個結合してできた炭素クラスターは、幅広い分野における産業的応用が期待されている。フラーレンやナノチューブに代表されるように、炭素クラスターは特定のサイズ及び分子構造に依存した特性を発現することが知られているが、その生成の詳細なメカニズムは十分に理解されていないのが現状である。

現在までに実用化されている主な炭素クラスターの生成手法としては、アーク放電法及びレーザーアブレーション法等が挙げられる。いずれの手法においても、雰囲気ガスを満たした容器内において、原材料となる固体炭素材料（グラファイト等）をアーク放電あるいはレーザー照射により原子状に分解する。分解・放出された炭素粒子は雰囲気ガス粒子と衝突する。その結果、放出粒子の運動速度が減少して冷却されると同時に、放出粒子の密度分布が局在化することにより、気相での三体衝突が生じてクラスターの生成が促進されるものと解釈されている。

逆に、雰囲気ガスの存在しない真空中において炭素クラスターの生成を行おうとする場合では、短時間のうちに原料となる炭素粒子が飛散してしまい、三体衝突反応の頻度が低下するために、フラーレンやナノチューブのような、ある程度サイズの大きなクラスターまでは成長しないと一般的には考えられてきた。このことは、過去に報告されているレーザーアブレーションによる炭素クラスター生成の研究において、真空中で生成される最大の炭素クラスター C_n の構成原子数 n は30程度に留まるという実験結果からも支持されてきた。

しかしながら、筆者らのグループは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体（ETFE：$(-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-)_n$）をレーザーアブレーションのターゲット材料に用いると、真空中でも構成原子数 n が400にまで達する巨大炭素クラスターイオン種 C_n^+ が効率的に生成される現象を質量分析から見出した。この結果は従来の理解と大きく異なり、極めて興味深い現象として、既にJapanese Journal of Applied PhysicsのExpress Letterで速報した[1]。図1に典型的な正イオンの質量スペクトルを示す。

真空中での巨大炭素クラスターイオン種の生成は産業的な応用面においても重要な意義を持つと考えられる。すなわち、従来のガス雰囲気中では困難であった、指向性及びエネルギー可変性を備えたイオンビーム状のクラスター生成が可能である。加えて、生成されたクラスターの質量分離に電場や磁場を用いた従来の技術が適用できることから、新規クラスターイオンビーム源等のプロセス技術開発につながることが期待される。

以上述べた偶然ともいえる発見に基づき、巨大炭素クラスター生成メカニズムの解明を目的として、いくつかの仮説を実験的に検証する形で本研究を進めた。まず、筆者らが所有するレーザーアブレーション・飛行時間型質量分析装置を用いて、照射するレーザーパルスのショット数を変えてレーザーアブレーションを行い、アブレーション後のターゲット表面のエロージョン形状と、質量分析結果から得られるクラスター生成効率との相関を調べた[2]。次に、ターゲットのポリマー

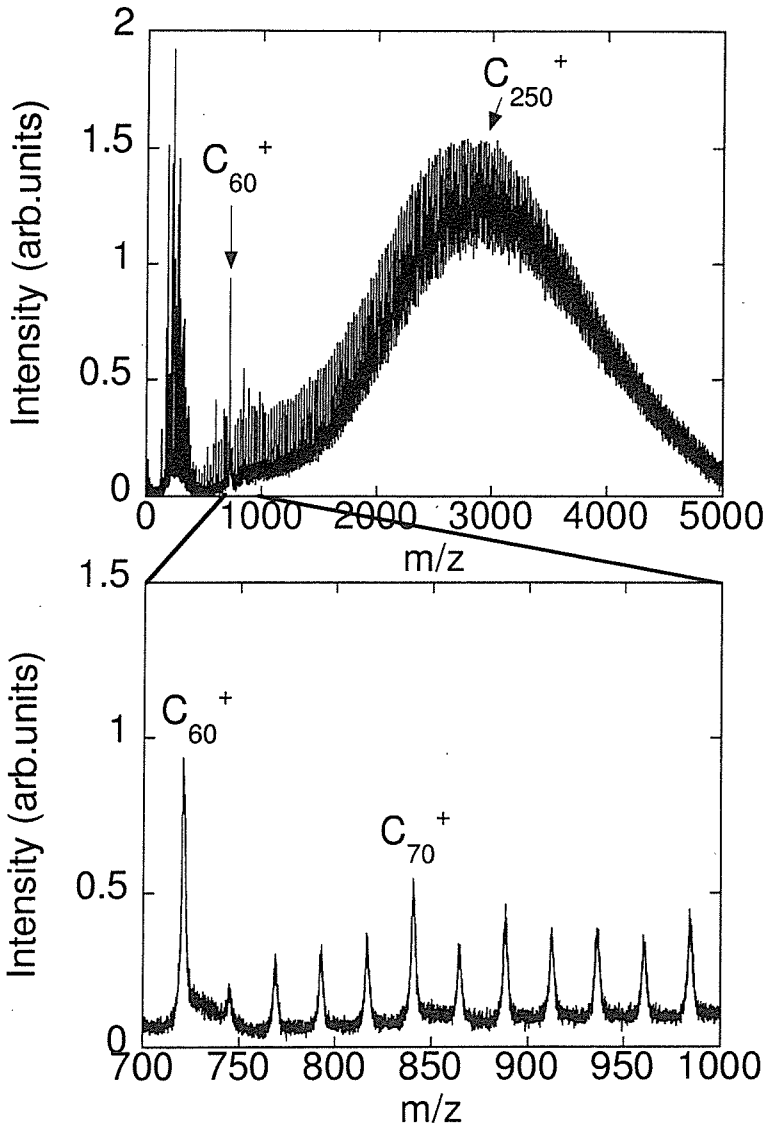


図 1: ETFE をターゲットとした場合の典型的な正イオン質量スペクトル

材料の化学構造及び化学組成の違いに注目し、複数のポリマー材料をターゲットとして用いた場合のクラスター生成効率の違いを比較した [3]。さらに、2台のレーザー発振装置を用いて、まず一方のレーザー照射によりターゲット表面の状態を変化させておき、さらに別のレーザーでアブレーションを行った場合のクラスター生成効率の違いを調べた。以上の実験結果から、巨大炭素クラスター生成のメカニズムを検討した。以下に研究の概要と得られた成果を述べる。

2 実験装置

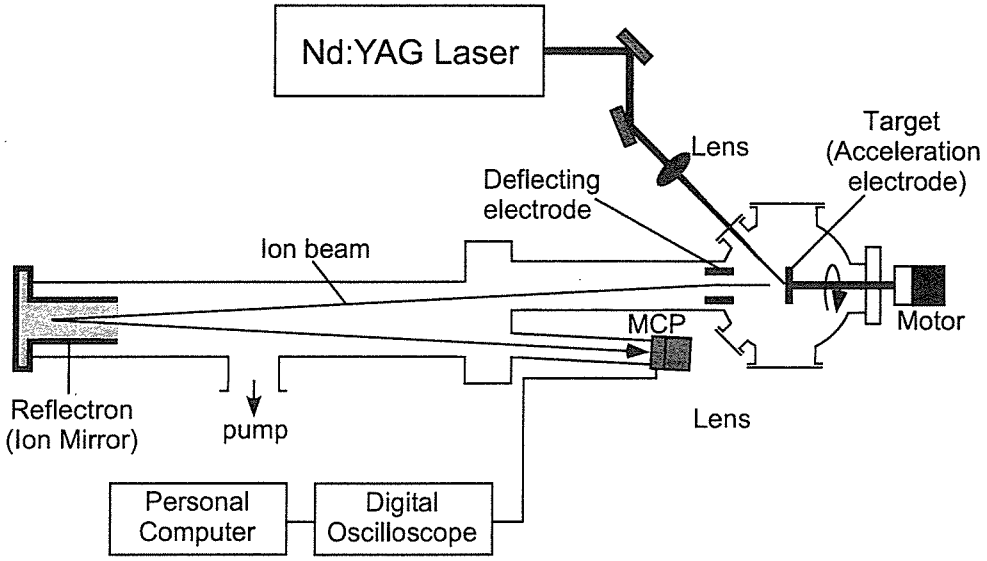


図 2: 実験装置模式図

図2にレーザーアブレーション装置と飛行時間型質量分析装置の模式図を示す。円形容器の中央にターゲットが設置され、斜め45度方向からレーザーを集光照射することによりアブレーションを行った。生成されたイオンは加速電極にパルス電圧を印加することにより加速され、約2.1 mの空間を飛行した後、マイクロチャンネルプレート検出器で検出され、その飛行時間から質量数が決定された。なお、質量分解能を向上させる目的で、反射電場（リフレクトロン）を用いてイオンの折り返しを行って検出した。容器全体はポンプを用いて真空排気されており、到達真空度は 1×10^{-7} Torr である。

3 実験結果

3.1 ターゲット材料のエロージョン形状とクラスター生成効率との相関

これまでに提唱されているクラスター生成メカニズムの一つの仮説として、アブレーションによりターゲット表面に形成されたクレーター内部において、放出粒子が局所的に高密度・高圧力のまま閉じ込められるために、衝突反応が促進されて巨大クラスター生成に寄与する可能性が指摘されている。そこで、ETFEをターゲット材料として、新品のターゲットの状態からレーザーパルスを同一箇所に連続照射して、そのショット数の増加に対するターゲットのエロージョン形状の変化と、巨大炭素クラスターイオン種の生成効率の相関を調べた。本実験では、レーザーパルスショット数を50ショットずつカウントしながらアブレーションを行い、50ショット毎に平均化処理を行った質量スペクトルをデータとして記録した。アブレーションに用いたレーザーはNd:YAGレーザー基本波（波長1.06 μm）とした。

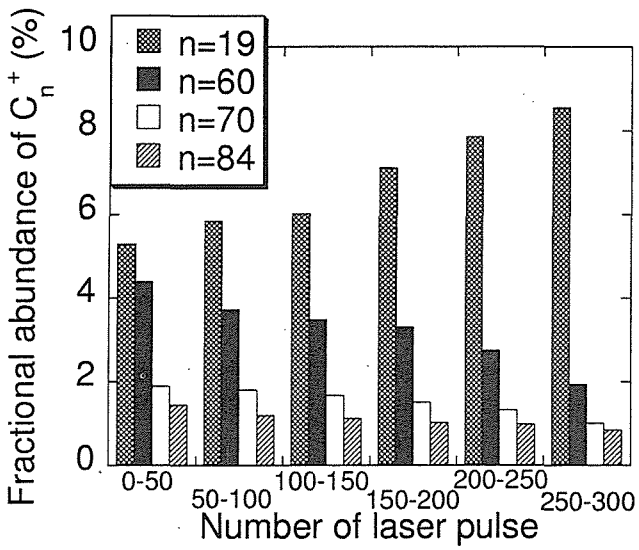


図3: 炭素クラスターイオン種信号強度のショット数依存性

図3は、観測された質量スペクトルのうちいくつかの炭素クラスターイオン種について、質量スペクトル中に占める割合を算出し、そのショット数に対する依存性をプロットしたものである。実験の結果、レーザー照射を全く受けていないターゲットに対して、50ショットずつ計300ショットまでアブレーションを行った場合、ショット数の増加に伴い、質量スペクトルに占める巨大な炭素クラスターイオン種の割合が減少していく傾向があることが分かった。この結果は、ターゲットであるポリマーに対して連続したレーザー照射を行うことにより、ポリマーの

表面状態が徐々に変化し、レーザーアブレーションにより C_{60}^{+} のようなサイズの大きな炭素クラスターイオンが生成されにくくなっていることを示している。

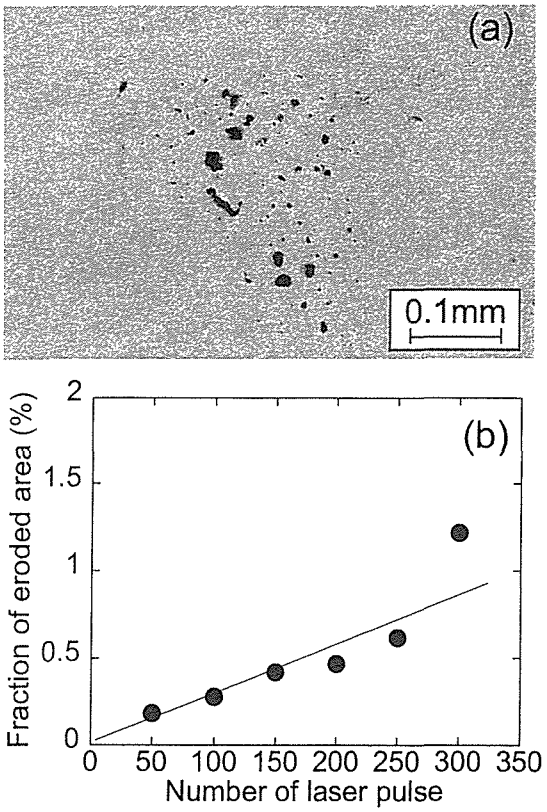


図 4: (a) レーザー照射後のターゲット SEM 画像, (b) クレーター開孔率のショット数依存性

そこで、レーザー照射によって誘起されたターゲット表面エロージョン形状の変化が炭素クラスター生成効率に寄与する現象について検証するべく、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、レーザー照射を受けたターゲットポリマー表面の形状観察を行った。図 4(a) に 300 ショットのレーザー照射を受けた後の ETFE 表面の SEM 画像を示す。SEM 観察の結果、レーザー照射後の ETFE 表面には、多数のクレーターが形成されていることが分かった。しかしながら、レーザーショット数を変えて照射したそれぞれのターゲット表面の SEM 観察の結果、表面に形成されたクレーターの数、サイズ、および密度ともにショット数に比例して増加していく傾向を見出した。図 4(b) に、SEM 画像から評価した、表面に形成されたクレーターの開孔率のショット数依存性を示す。以上の結果から、ショット数の増加と共に表面に形成されるクレーターが増加していく傾向と、巨大炭素クラスターイオン種の生成効率が低下していく傾向との間には、明らかに負の相関が存在するといえる。結論として、レーザーアブレーションによってポリマー表面に誘起されたクレーター内部での衝突反応は、巨大炭素クラスターの生成メカニズムとし

て大きく寄与するものではないことが分かった。

3.2 広範囲のポリマー材料をターゲットとした場合のクラスター生成効率の違い

真空中における巨大炭素クラスター生成という新しい知見が得られた理由は、ターゲット材料にETFEを選択したことにある。ETFEは先にも述べたように、炭素の他に水素とフッ素を含むポリマーである。筆者らはこれまでに、炭素（グラファイト）、炭素の他に水素のみを含むポリマー（ポリエチレン等）、及び炭素の他にフッ素のみを含むポリマー（ポリ四フッ化エチレン等）をターゲットとして実験を行ってきたが、いずれも巨大炭素クラスターは観測されなかった。したがって、真空中における巨大炭素クラスター生成の第二の仮説として、レーザーアブレーションにより放出された粒子群（プルーム）について、炭素のみの雰囲気、炭素と水素からなる雰囲気、及び炭素とフッ素からなる雰囲気に比べ、炭素、水素、フッ素が同時に存在する雰囲気はクラスター生成のための化学反応性が高い可能性が考えられる。

そこで、異なる化学組成及び化学構造を持ったポリマーをターゲットとした同様の質量分析を繰り返し、得られた質量スペクトルの比較から、ポリマーの含有元素とその組成が巨大炭素クラスター生成に与える影響について調べた。特に、ETFEの異性体であるポリフッ化ビニリデン（PVDF)や、ハロゲン元素と水素を含むポリマーについて重点的に調べた。アブレーションに用いたレーザーはNd:YAGレーザー基本波（波長1.06 μm）とした。データは、ターゲットを回転させて照射位置の分散化を図りながら、500ショットのアブレーションを行って得られたスペクトルを平均化処理したものである。

まず、ETFEと同様に水素とフッ素を両方含み、なおかつ化学構造がETFEとは異なるPVDFをターゲット材料として用いて、真空中においてレーザーアブレーションを行い、正イオンの質量分析を行った。PVDFの化学構造式は$(-CH_2-CF_2-)_n$と表される。図5に観測された正イオン質量スペクトルの一例を示す。ETFEターゲットの場合の質量スペクトルと比較すると、やはりC_{400}^+程度までの巨大炭素クラスター正イオン種が観測され、ETFEとほぼ同様の質量スペクトルとなることが分かった。図5に見られるように、C_{60}^+に際立って強度の高い質量ピークを観測しており、ETFEターゲットで観測された質量分布と酷似している。結論として、真空中におけるPVDFのレーザーアブレーションで生成されたイオン種とETFEで生成されたイオン種はほぼ同一であり、アブレーションプルームの化学組成に関する巨大炭素クラスターの生成効率に関して、これらふたつのターゲットに差異は認められなかった。

上述したPVDFをターゲットとした質量分析の結果より、真空中のレーザーアブレーションによりサイズの大きな巨大炭素クラスターが生成される機構として、

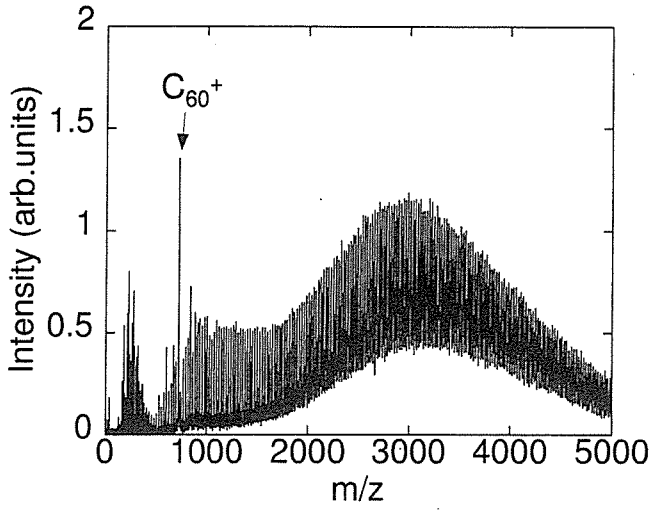


図 5: PVDF をターゲットとした場合の典型的な正イオン質量スペクトル

炭素の他に水素とフッ素を含むポリマーの化学組成が炭素クラスター生成効率に寄与している可能性が示された。そこで、さらに他の化学組成を持つポリマー材料をターゲットに用いて同様の質量分析を行った。まず、水素と塩素を含んだポリマーとしてポリ塩化ビニル (PVC) をターゲットとして用いた。化学構造式は $(-CH_2-CHCl-)_n$ と表される。観測された典型的な正イオン質量スペクトルを図 6 に示す。

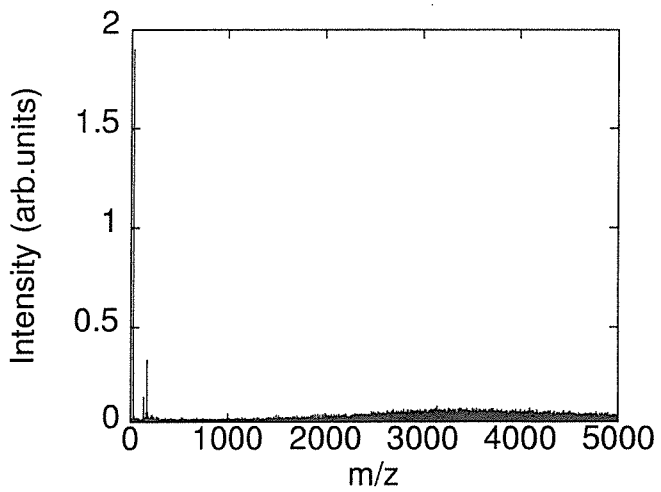


図 6: PVC をターゲットとした場合の典型的な正イオン質量スペクトル

実験の結果、サイズの大きな炭素クラスターイオン種の信号を含めて、イオン種の信号はほとんど観測されなかった。質量スペクトル中には、水素原子イオン

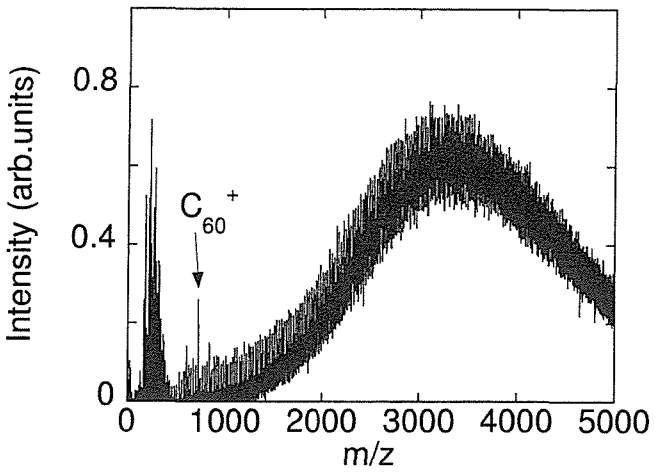


図 7: CTFE をターゲットとした場合の典型的な正イオン質量スペクトル

H^+ の信号と、質量の軽いイオン種がわずかに観測されたのみであった。上記の結果は、ターゲット中に含まれる塩素原子の反応性がフッ素原子のそれと比較して大きく異なることが無ければ、水素とハロゲン元素の両方を含むプルーム中での二体反応によって炭素クラスターの生成が促進されるとする仮説に反する。しかしながら、PVC の化学組成は、水素原子に対する塩素原子の割合が少なく（H:Cl = 3:1)、ETFE および PVDF における水素原子とフッ素原子の存在比（H:F = 1:1）とは異なっており、この点に関しては今後検討を要する。

続けて、水素は含まず、塩素とフッ素の二種類のハロゲン元素を含むポリマーである塩化三フッ化エチレン（CTFE) をターゲットに採用して質量分析を行った。化学構造式は $(–CF_2–CFCl–)_n$ と表せる。図 7 に CTFE をターゲットとした場合の正イオンの質量スペクトルを示す。図 7 の質量スペクトルに見られるように、信号強度は若干低いものの、多数の巨大炭素クラスターイオン種 C_n^+ $(n \leq 400)$ の信号を観測した。

したがって、ターゲットであるポリマー材料の化学組成に注目して行った質量分析の結果を総合的に考慮すると、ポリマー材料における水素およびハロゲン元素を両方含む化学組成が、真空中における巨大炭素クラスター生成に必須の条件とは考えにくい。しかしながら、炭素のほかに水素とフッ素を両方含む二種類のポリマー（ETFE、PVDF) ではいずれも巨大炭素クラスターイオンを観測しており、水素とフッ素を含む組成がクラスター生成効率に寄与している可能性は残る。また、上記の検証の過程において、新たな二種類のポリマー材料（PVDF、CTFE) をターゲットとした場合においても真空中で巨大炭素クラスターが生成されることをはじめて見出した。この発見も本研究における黎明的な一つの成果として意義深いものと考えられる。

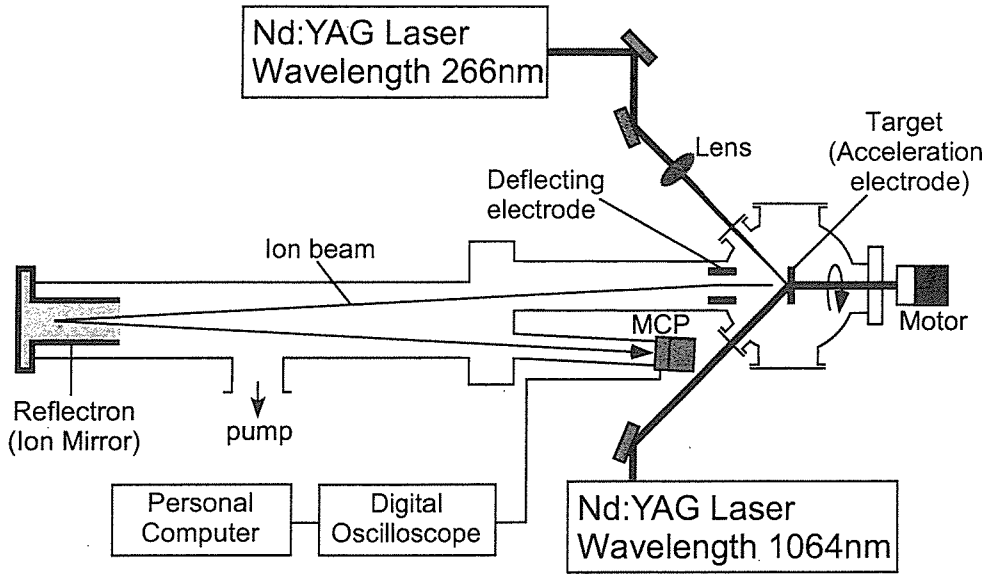


図 8: ダブルパルス実験装置

3.3 2台のレーザーを用いたアブレーション試験

以上の実験結果から、表面エロージョン形状以外のターゲット表面状態の変化が巨大炭素クラスター生成効率に寄与している可能性が示唆された。そこで、2台のパルス Nd:YAG レーザーをわずかな時間差をおいて続けて照射する実験を試みた。まず第一のレーザーを弱い強度で照射してターゲット表面を加熱・励起し、これらを可制御に変化させながら第二のレーザーでアブレーションを行うものである。本手法により、加熱用レーザー照射によるターゲット表面の変化がクラスター生成効率に与える寄与について調べた。図8に実験装置の概略図を示す。加熱・励起用のレーザーには Nd:YAG レーザー基本波（波長 1.06 μm）、アブレーション用レーザーには Nd:YAG レーザー四倍高調波（波長 266 nm）をそれぞれ用いた。どちらもパルス幅が約 10 ns のパルスレーザーであり、発振のタイミングは外部より制御した。正・負イオンの質量スペクトルを観測し、加熱用レーザーを照射した場合としなかった場合の質量スペクトルを比較して、クラスター生成効率の違いを調べた。図9に典型的な負イオンの質量スペクトルを示す。図9(a) は加熱用レーザーを照射せずにアブレーションのみを行った場合、図9(b) は加熱用レーザーを照射してから 100 ns 後にアブレーションレーザーを照射して観測した質量スペクトルである。加熱用レーザーを照射してアブレーションを行った場合のほうが明らかにイオンの信号強度が増大することが分かった。加熱用レーザーを照射しただけではイオンの信号は検出限界以下であった。また、2台のレーザー強度の合計の強度でアブレーションのみを行っても信号強度は増大せず、クラスターの増加はレーザー強度に対して線形な現象ではない。したがって、加熱用レーザーを照

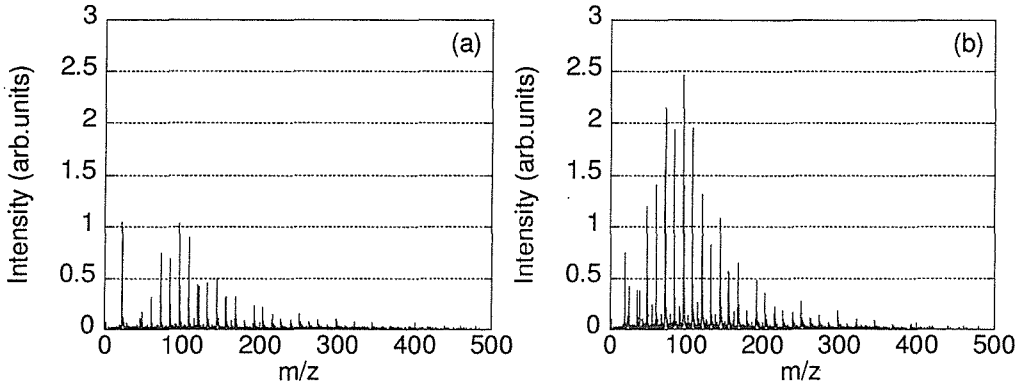


図 9: (a) 加熱レーザーを照射しなかった場合, (b) 加熱レーザーを照射した場合の負イオン質量スペクトル

射したことによるターゲットポリマー表面の変化が、炭素クラスターイオン生成効率の向上に寄与していると考えることができる。

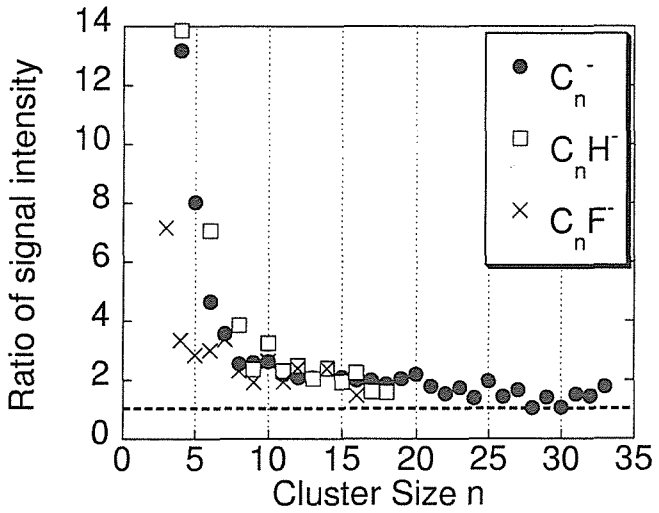


図 10: 炭素クラスターイオン種の信号強度増加率

図 10 に、負イオン質量スペクトルのうち、炭素クラスターイオン、水素化炭素クラスターイオン、及びフッ化炭素クラスターイオンの信号強度の増加率を、クラスターの炭素原子数 n を横軸にとってプロットしたものを示す。炭素クラスターのサイズに注目した場合、サイズの小さなクラスターを中心にその信号強度が著しく増加していることが分かった。

また、正イオンについても同様に、加熱用レーザーを照射した後にアブレーションを行った場合のほうが、炭素クラスターの信号強度が増大し、クラスターイオンの生成効率が向上していることが見出された。正イオンの場合でも、構成原子数 n が 40 以下の比較的小さな炭素クラスターの増加が著しいことがわかった。

以上のことから、2 台のレーザーを併用することにより、レーザー強度を増大させなくても効果的に炭素クラスターの生成効率を向上させることができることを見出した。現在までに、加熱用レーザーを照射したことによるターゲット表面状態の変化の詳細については特定されていないが、この相関を明らかにすることにより巨大炭素クラスターを含めたクラスター生成メカニズムの解明が期待される。

4 まとめ

本研究により、真空中におけるポリマー材料のレーザーアブレーションによる炭素クラスター生成に関して以下のことが分かった。

- レーザーパルスのショット数を変えて行った実験結果から、ターゲット表面に形成されたクレーターの開口率の増加と、質量スペクトルにおける巨大炭素クラスターの生成効率の低下とが、負の相関を示していることが分かった。したがって、ターゲット表面に形成されたクレーターが巨大炭素クラスターの生成メカニズムに寄与するものであるとは考えにくい。

- 各種ポリマー材料の質量分析の結果から、炭素の他に水素とフッ素を含む PVDF、及び炭素の他に塩素とフッ素を含む CTFE の二種類のポリマーで ETFE と同様の巨大炭素クラスターイオン種を観測した。一方、炭素の他に水素と塩素を含む PVC では炭素クラスターイオン種を観測できなかった。以上の結果から、ターゲットの化学組成として、炭素の他に水素とハロゲン元素を両方含むことは巨大炭素クラスターの生成にとって必須ではない。しかしながら、水素とフッ素を両方含むことが巨大炭素クラスター生成の条件である可能性がある。

- 過去には報告がない新たな二種類のポリマー（PVDF、CTFE）をレーザーアブレーションのターゲットに用いた場合でも、真空中で C_{400}^{+} に達する巨大炭素クラスターイオン種が観測されることをはじめて見出した。

- 2 台のレーザーを用いて行ったアブレーション実験の結果から、アブレーションの直前に加熱用レーザーを照射することで、生成される炭素クラスターイオン種の信号強度が著しく増大することを見出した。したがって、ターゲット表面における状態の変化がクラスター生成効率に大きく影響すると考えられる。

以上の研究成果により、真空中でのレーザーアブレーションにより炭素クラスターイオン種が効率的に生成される現象に関して、そのメカニズムを解明する上での一定の指針が得られたと考えられる。今後は、より詳細なターゲット表面の分析を通じて、クラスター生成との相関を明らかにする必要がある。また、本研究の成果から、ポリマーのレーザーアブレーションを活用した新規炭素クラスターイオン源の研究開発への発展も期待される。

謝辞

本研究は，当研究室の大学院生である柴垣寛治君および神谷保徳君の協力によって遂行されたものであり，記して謝意を表する。また，柴垣寛治君には本報告書をまとめるにあたっても絶大なる協力をいただいた。重ねて謝意を表するものである。

参考文献

[1] K. Shibagaki, K. Sasaki, N. Takada, and K. Kadota
Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L851.

[2] K. Shibagaki, N. Takada, K. Sasaki, and K. Kadota
Appl. Surf. Sci. **197-198** (2002) 598.

[3] K. Shibagaki, N. Takada, K. Sasaki, and K. Kadota
J. Appl. Phys. **93** (2003) 655.

47. 非線形エネルギー経済モデルによる小型原子炉・自然エネルギー連系システムの設計研究

東北大学大学院工学研究科技術社会システム専攻　（中田俊彦）
米国ローレンス・リバモア国立研究所　（ラモント・アラン）
米国ローレンス・バークレー国立研究所　（シントン・ジョナサン）

研究課題1　非線形エネルギー経済モデルによる自然エネルギーシステムの統合評価

1. 目的

1990年代以降、地球環境問題が深刻化し、とりわけCO_2等の温室効果ガスによる地球温暖化問題が関心を集めるようになった。1997年には、地球温暖化防止京都会議が開催され、温室効果ガスの削減を定めた京都議定書が採択された。再生可能エネルギーはCO_2の排出がないことから、21世紀に重要な役割を担うエネルギーとして注目されている。2002年のヨハネスブルグサミットでは、エネルギー全体に占める再生可能エネルギーの割合を増加させるという努力目標が、持続可能な開発に向けた実施計画に盛り込まれた。

代替エネルギーとしての再生可能エネルギーは、資源制約が少ないことから持続可能性がきわめて高く、潜在的に一定の供給力を担う可能性がある。そのうえ、風力発電等の再生可能エネルギーは、分散型電源としても注目を集めている。再生可能エネルギーの普及に向けてグリーン電力認証システムが施行されたり、すでに欧米等で導入されている固定価格買取制度やRPS (Renewable portfolio standard)等の再生可能エネルギー導入促進策の検討も始まっている。

しかしながら、再生可能エネルギーは、以下のさまざまな問題を抱えているために、導入が順調には進んでいないのが現状である。第1に、再生可能エネルギーは、エネルギー変換効率や設備利用率が低いため、大きな出力を得るには広大な土地が必要になる。第2に、太陽、風力といった再生可能エネルギーは気象条件に左右されるために、その出力は不安定である。第3に、再生可能エネルギーの資源は地域によって偏在しているため、導入可能な範囲は限定される。また、再生可能エネルギーの電力系統への連系が増加するにつれて、送電系統の電圧や周波数に影響を及ぼす可能性も指摘されている。

本研究では、再生可能エネルギーの導入促進の1つの手段として、総合自然エネルギーシステムを提案する。このエネルギーシステムを設計、解析、評価し、その結果をまとめてみた。はじめに、考案した総合自然エネルギーシステムの特徴を要約し、エネルギーシステムのモデル化と解析手法について述べる。つぎに、エネルギーシステムの運用特性に着目した解析結果を考察し、さらにシステムの性能評価、経済性評価について述べる。

2. 総合自然エネルギーシステム

2.1 総合自然エネルギーシステムの特徴

これまで、1種類の再生可能エネルギーだけを対象にした性能と評価の研究は数多くなされてきた。たとえば、藤村らは太陽光エネルギーの導入の可能性を評価し、Karaらは地中熱利用ヒートポンプを利用した地熱エネルギーの評価を行っている。

しかし、気象条件に左右され出力が不安定であるため、1種類の再生可能エネルギーだけでは、安定したエネルギー供給を行うことが困難である。エネルギーの安定供給を行うために、複数の再生可能エネルギーを組み合わせたエネルギーシステムの設計研究が、近年になり欧米を中心として始まっている。たとえば、Bassam (2001)は北ドイツを対象に、Rozakisら(1997)やKaldellisら(2001)はギリシャを対象にして、再生可能エネルギーを組み合わせたエネルギーシステムの評価を行っている。しかし、国内では、まだ再生可能エネルギーを組み合わせたエネルギーシステムの研究は見当たらない。そこで、日本の国土の特徴を考慮して、複数の再生可能エネルギーを組み合わせた総合自然エネルギーシステムを考案した。その特徴を以下にまとめる。

・町村単位の比較的小さな地域を対象とする。
・1種類ではなく複数の再生可能エネルギーを組み合わせる。

・対象地域の特性によって、利用する再生可能エネルギーが異なる。
・既存の電力系統と連系し、出力が不足した場合のバックアップとして用いる。
・余剰電力は、連結する系統を通して電力会社に売却する。

このシステムの電力部門は、現行の電気事業法によれば特定電気事業に該当する。特定電気事業には、「他者の供給能力に依存することなく、自ら保有する電気工作物により、その供給地点の需要に応じることが可能であること」が求められている。したがって、電力のバックアップを系統電力に依存する本システムはその基準を満たすことができず、発電だけでなく送電、配電にかかるすべての独自の設備を保有する必要がある。本研究は、電気事業法等の規制緩和を前提として行っている。

2.2 モデル化と解析手法

人口約 9,000 人の岩手県葛巻町を対象地域として解析を行った。この地域は、酪農などの第一次産業が基盤産業であるため、バイオマス資源が豊富に存在している。また、既に太陽光発電や風力発電の設備が設置されているため、解析に必要な気象データを得ることができる。導入の可能性を検討する再生可能エネルギーとして、対象地域の特性から、太陽光発電(PV)、風力発電(Wind)、バイオマス発電(Biomass)、地熱ヒートポンプ(GHP)の 4 種類を選択した。総合自然エネルギーシステムは、これら 4 種類の再生可能エネルギーと系統電力、石油熱源、ガス熱源を組み合わせたシステム構成となる。このエネルギーシステムのモデル構成を図 1 に示す。モデルは、需要ノード、市場ノード、エネルギー変換ノード等の複数のノードから構成され、ノード間のリンク上でエネルギー量と価格の 2 種の情報が伝達される。

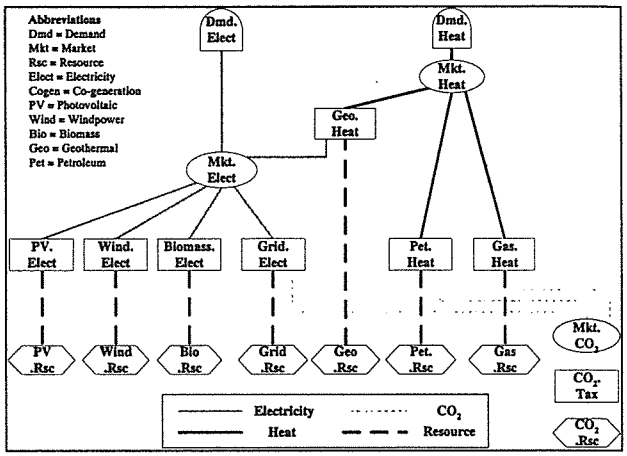


図 1 モデルの構成

需要データ、日射量データ、風況データは、1 時間刻み 1 年間にわたる下記のデータ(8,760 個)を用いて解析を行った。東北電力平成 12 年度総需要実績から、春秋期(4 月、5 月、9 月、10 月、11 月、3 月)、夏期(6 月、7 月、8 月)、冬期(12 月、1 月、2 月)の 3 期について平日、休日の需要カーブを作成した。対象地域とした岩手県葛巻町が管轄区域に含まれる東北電力二戸営業所の平成 12 年度販売電力量から、人口規模により対象地域の電力需要を推算し、作成した需要カーブに当てはめ、電力需要データを作成した。熱需要データは、建築分野の研究を参考にして暖房と給湯の需要カーブを作成し、葛巻町の石油製品等の使用量を考慮して熱需要データを作成した。日射量データは葛巻町から提供されたデータを使用した。風況データは風力発電事業者から提供されたデータを使用した。また、風況データは風車の性能曲線に当てはめてデータ変換を行った。

各エネルギー変換ノードに与えたコスト、性能データを表 1 に示す。

解析コードとしては、米国ローレンス・リバモアと共同開発中のエネルギー経済モデル META·Net を使用した。複数のエネルギーのなかで、需要家がどのエネルギーを選択するかは、各市場(Market)で判断する。市場では、制約条件を考慮し、各エネルギー変換モジュールのエネルギー供給価格の情報から、システム全体としてもっとも経済的になるように、各エネルギーに供給量を割

表1 入力データ

Type	Life (years)	SCC (10^3/MW)	AOC ($/MWh)	I/O coefficient
Electricity				
PV	30	5000[a]	8.81[a]	1
Wind	20	2000[a]	20.64[a]	1
Biomass	20	9330[b]	16.29[b]	4[b]
Heat				
GHP	30	2250[c]	0.26[c]	0.25*1 0.75*2
Petroleum	10	125[d]	0.014[d]	1.18
Gas	10	92[d]	0.010[d]	1.25

SCC: specific capital cost, AOC: ancillary operating cost
*1 Electricity, *2 Geothermal
[a]Assumptions to the Annual Energy Outlook 2002
[b]Kuzumaki town, Iwate prefecture
[c]Takasugi et el
[d]The Institute of Energy Economics, Japan

り当てる。

需要ノードには価格弾力性を設定し、その値に基づく需要供給曲線によって需要と価格の均衡点が求められる。市場ノードには価格感応性を設けている。もっとも価格の低いエネルギーだけを選択するのではなく、価格が競合する他のエネルギーにもある程度供給量を割り当てるように、この値によって調整される。

これまでの他の研究では、主にシステムの出力特性が評価されていて、経済性についてはほとんど議論されていない。本研究では、システムの出力特性だけなく、経済性についても評価を行う。

3. 結果および考察

3.1 電力の供給内訳と電力価格

電力供給の解析結果を以下に述べる。はじめに、風の強い期間(2000年4月3日(月)～4月9日(日))の電力の供給内訳を図2に示す。風力発電が稼動している場合には、電力需要の大部分は風力発電による電力によって供給される。風力発電による電力で地域の全電力需要を賄うことができないときは、その不足分を系統電力で補っている。太陽光発電による電力はごくわずかで、バイオマス発電によるほとんど供給されない。

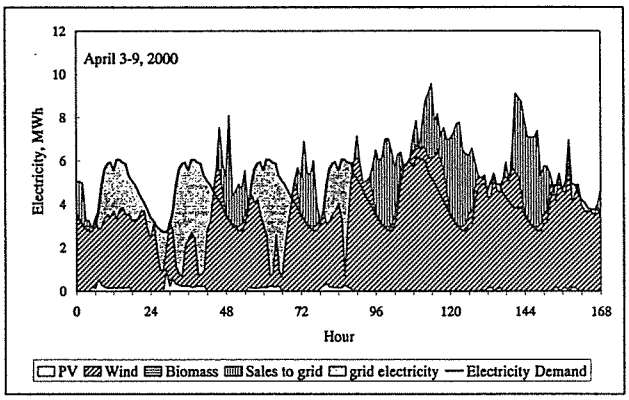


図2 電力の供給内訳（風の強い期間）

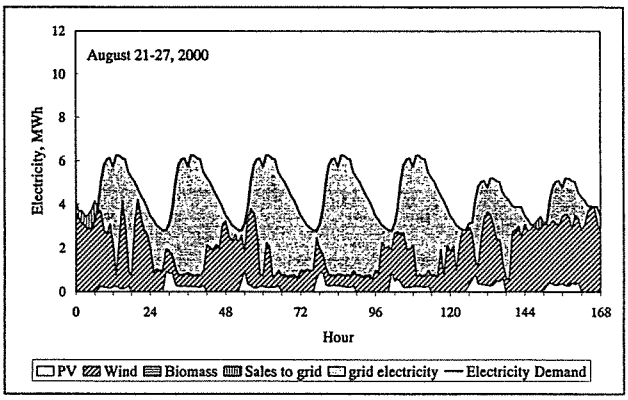


図3 電力の供給内訳（風の弱い期間）

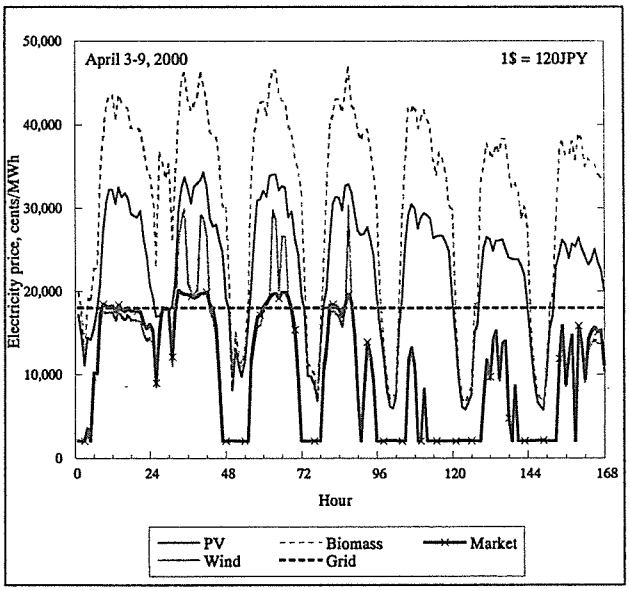


図4 電力価格の変動

図3に、風の弱い期間(2000年8月21日(月)～8月27日(日))の供給内訳を示す。この期間の電力供給は、風力発電による発電量が少なく全電力需要

を賄うことができないため、系統電力の供給量が多くなる。

つぎに、電力価格の変動を図4に示す。実際に地域に供給される電力の価格は、図中の Market の線が表している。風力発電が稼動しているとき、風力発電の電力価格は2,000～3,000 cents/MWh で推移し、他の電力価格に比べてかなり安価である。したがって、風力発電による電力が地域に供給される電力の大部分を占める。しかし、風が弱くなり、風力発電による発電量が少なくなると、発電量の不足から風力の電力価格は急激に上昇する。そして、風力発電の電力価格が他の発電技術の電力価格よりも割高になると、市場は他の発電技術による電力を優先的に選択し、その電力を地域に供給することになる。風力以外の発電技術には、太陽光発電とバイオマス発電、バックアップの系統電力がある。風力発電の発電量が少ないときの他の3つの電力価格を比較すると、太陽光発電は23,000～30,000 cents/MWh、バイオマス発電は40,000～50,000 cents/MWh、系統電力は 18,000 cents/MWh であり、市場ではこの価格情報から系統電力を優先的に選択する。したがって、風力発電の発電量が不足し、その電力で地域の全電力需要を賄うことができない場合には、系統電力によって不足分の多くが補われることになる。

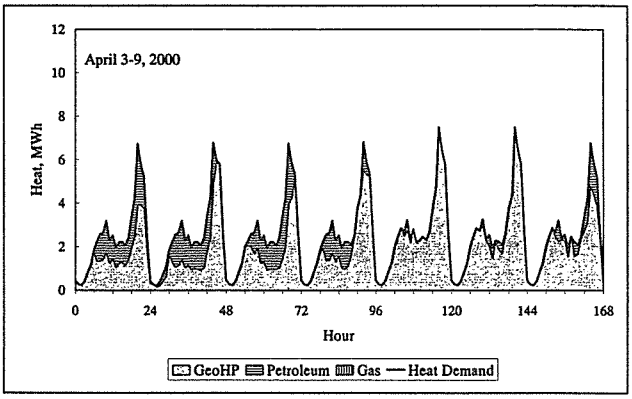


図5 熱の供給内訳

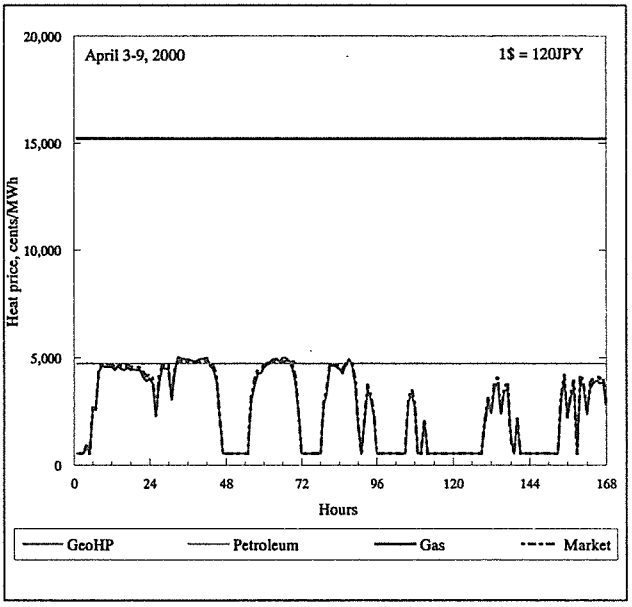


図6 熱価格の変動

3.2 熱の供給内訳と熱価格

熱の供給内訳を図5に示す。結果をみると、GHP と石油が主要な熱源になっており、バイオマス、ガスによる熱供給はほとんど行なわれない。

つぎに、図6に熱価格を示す。GHP の動力源は電力であるため、GHP によって供給される熱の価格は電力価格に左右される。したがって、電力価格の変動と比較してみると、GHP の熱価格は、電力価格に追従しながら変動していることがわかる。つまり、電力価格が低い場合には、GHP の熱価格も低くなり、電力価格が高い場合には、GHP の熱価格も高くなる。GHP の熱価格が低い場合には、その熱価格は500～1,000 cents/MWh であり、他の熱源の熱価格と比較して、最も低くなるためにおもに GHP で熱供給が行なわれる。いっぽう、GHP の熱価格が高い場合には、その熱価格は 5,000 cents/MWh 前後である。このとき、石油の熱価格は4,730 cents/MWh であるため、2つの熱価格はほぼ同等になる。このため、石油による熱供給量は GHP と同程度まで増加する。ガスの熱価格は石油の約3倍高く、GHP の熱価格が上昇しても競争力を持たないために、ガスによる熱供給はほとんど行われない。

3.3 最適な設備構成

図7に、解析から得られた総合自然エネルギーシステムの最適な設備構成を示した。

システムの全発電容量は15.8MW であった。そのうち風力発電設備が93%を占めており、電力供

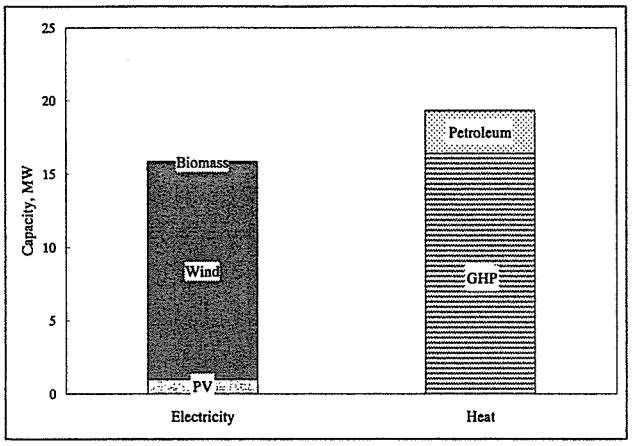


図 7 最適設備構成

給は地域の風力エネルギーに大きく依存していることがわかる。熱供給設備は、地熱ヒートポンプ(GHP)が 16.4MW、石油（灯油）が 2.9MW、となり、ガス設備は導入されず、トータルで 19.3MW となった。熱供給の大部分は、GHP によって行なわれることがよくわかる。

3.4 二酸化炭素排出量の削減効果

総合自然エネルギーシステムと従来型のエネルギーシステムの CO_2 排出量の計算値を図 8 に示した。排出量の算出には、化石燃料に関しては、環境省地球環境局温室効果ガス排出量算定方法検討会が発表している CO_2 排出係数を、系統電力に関しては、電気事業連合会が発表している CO_2 排出係数を用いた。各数値を表 2 に示す。

算定した CO_2 排出量は、建設および設備維持の作業によって発生する CO_2 は考慮せず、エネルギー変換過程でのみ発生する CO_2 だけを対象としているため、再生可能エネルギーを利用したエネルギー変換技術からは CO_2 は発生しない。

従来型のエネルギーシステムを利用した場合、1 年間に CO_2 が 6,980 TC 排出される。いっぽう、総合自然エネルギーシステムを利用した場合には、CO_2 を 1,970 TC 排出することになる。従来型のエネルギーシステムと比較すると、72%の CO_2 排出量を削減することになり、非常に大きな CO_2 削減効果が得られる。

表 2 CO_2 排出係数

	Emission coefficient (TC/MWh)
Petroleum	0.066135
Gas	0.059017
Grid power	0.101182

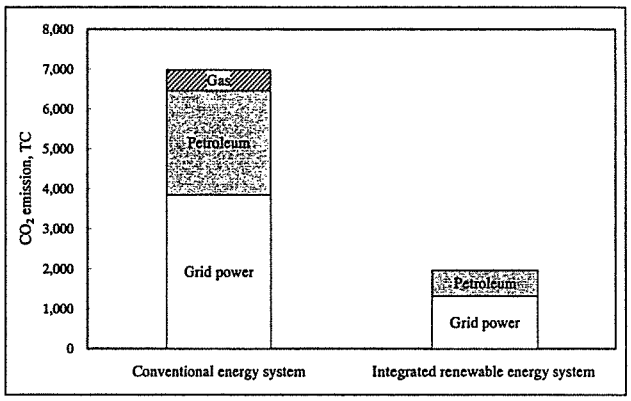


図 8 CO_2 排出量の比較

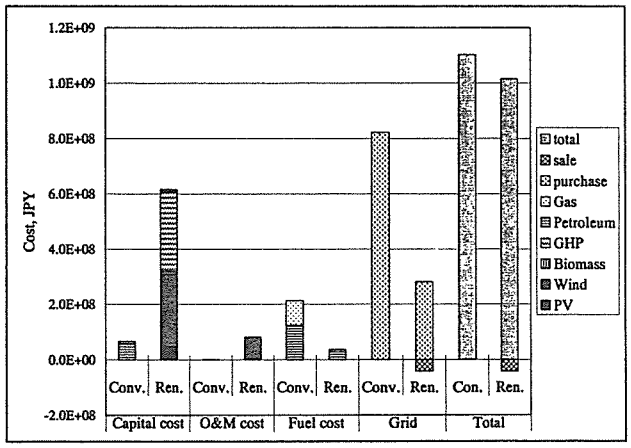


図 9 システム全体のコスト比較

3.5 システム全体の運用コスト

従来型のエネルギーシステムと総合自然エネルギーシステムの運用コスト(固定費、運転維持費、燃料費）を図 9 に示した。ただし、固定費に関しては、割引率 5%とした減価償却費に換算して計上した。

従来型のエネルギーシステムの場合、運用には年間あたり 11.0 億円の費用が必要である。いっぽう、総合自然エネルギーシステムの場合、年間に 10.2 億円が必要になる。したがって、総合自然エネルギーシステムを利用することによって、現在の運用コストに対して 7.9%のコスト削減が可能

になる。また、余剰電力の系統への売却分は4,200万円になる。この売却分も考慮すると、11.8%のコスト削減が期待できる。

ただし、本研究で行なった解析では、発電された電力は既存の送電、配電設備を任意に使用して供給されるものとし、送電、配電等の設備費用は考慮していない。

4. 結論

複数の再生可能エネルギーを組み合わせた総合自然エネルギーシステムの運用特性、CO_2 排出量と経済性への影響を評価し、以下のことが明らかになった。

4.1 エネルギーシステムの運用特性について

風力発電、太陽光発電、バイオマス発電、GHPの4種類の再生可能エネルギーについて導入の可能性を検討した。風力発電と GHP については、経済的に導入することが可能であることが明らかとなった。反対に、太陽光発電とバイオマスコージェネレーションについてはほとんど導入されないことが明らかとなった。

この理由として、風力発電は、単位発電容量あたりの建設費が安く、燃料費がかからないため、供給する電力の価格は、1kWh あたり 2〜3cents（1cent = 1.2 円）と非常に安価であるためであると考えられる。現在、一般家庭で使用されている系統電力（従量電灯）の価格は、基本料金を含め1kWh あたり約 21 円であることを考えると、風力発電による電力は、現在の 1/5 以下の価格で供給されることになる。そして、この安価な電力を用いると、動力源が電気である GHP による熱の供給価格も低下することになり、風力発電と GHP の導入量が多い原因であると考えられる。

4.2 CO_2 排出量について

総合自然エネルギーシステムを利用した場合の二酸化炭素 CO_2 排出量を算定した。従来型のエネルギーシステムと比較すると、対象地域で1年間に 72%の CO_2 排出量が削減できることが明らかとなった。

将来、京都議定書が発効されると、各地方自治体に削減目標が課せられると想定される。この総合自然エネルギーシステムは、CO_2 削減目標の達成のために、有効な方策であると考えられる。

4.3 エネルギーシステムの運用コストについて

総合自然エネルギーシステムの1年間の運用コストを算出した。従来型のエネルギーシステムと比較すると、8%のコスト削減が可能となり、余剰電力の売却分も考慮すると 12%のコスト削減が可能となる。

また、総合自然エネルギーシステムは再生可能エネルギーを利用するため、従来型のエネルギーシステムに比べ化石燃料の消費量が少ない。将来、北欧等で導入されているような炭素税が課税される場合、化石燃料の消費量が少ない総合自然エネルギーシステムを利用することによって、エネルギーシステムのコストの削減効果はますます大きくなると考えられる。

参考文献

1. Lamont, A. (1994) *User's guide to the META*Net economic modeling system version 1.2,* UCRL-ID-122511, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
2. US Department of Energy, Energy Information Administration. (2001) *Assumptions to the Annual Energy Outlook 2002*, Washington DC.

研究課題2　小型原子力発電所の導入可能性のシミュレーションモデルによる解析

Design for an optimum energy system having small nuclear power in Japan.

1. 目的

原子力発電所は、発電時に CO_2 や SO_X、NO_X を排出しないため、電力部門から排出される CO_2 を削減するためには非常に有効なオプションであると考えられている。原子力発電所は、その規模によって2つに分けることができる。ひとつは主に1,000 MW以上の出力を有する原子力発電所（大型原子力）と、もうひとつは30 MW以下の出力を持つ発電所（小型原子力）である。日本では、既存の原子力発電所はすべて大型原子力発電所である。

大型原子力が日本の電力部門に及ぼす影響の解析は、これまでにいくつか行われてきている（Nakata, 2002; Sato *et. al.*, 1999）。これらの研究では、大型原子力は日本のエネルギーセキュリティの中で重要な役割を担っており、CO_2 排出量削減の面でも非常に重要であると結論づけている。しかし、日本に小型原子力を導入した場合の解析は行われていない。そこで、本研究では、小型原子力を導入した場合に、発電構成に及ぼす影響や、CO_2 排出量の変化についてシミュレーションモデルを開発して解析した。

2. 小型原子力の現状

現在、米国では4つの小型原子力開発が行われている。ひとつは Nuclear Energy Research Initiative (NERI) が開発している Encapsulted Nuclear Heat Source (ENHS)である。2つめは Westinghouse Electric Company が開発している International Reactor Innovative and Secure (IRIS)、3つめは General Atomics (GA)が開発している Remote-Site Modular Helium Reactor (RS-MHR)である。そして4つめは TRIGA Power System (TPS)で、RS-MHR と同様に GA が開発を行っている。

米国を中心とした共同体によって開発が行われている小型原子力もある。Gas Turbine Modular Helium Reactor (GT-MHR) は GA（米国）、MINATOM（ロシア）、Framatome（フランス）、Fuji Electric（日本）が共同で開発を行っている。また、Pebble Bed Modular Reactor (PBMR) は Pebble Bed Modular Reactor (Pty) Ltd.（南アフリカ）と Exelon（米国）が共同で開発を行っている。中国では精華大学の Institute of Nuclear Energy Technology (INET)が中心となって 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor (HTR-10) を開発している。

日本では、日本原子力研究所（JAERI）が高温ガス炉のひとつである、High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR)を開発している (JAERI 1994)。HTTR の出力は30MW であり、2001年12月に最大出力を達成している。

3. 解析方法

3.1. Multi Node Model (MNM)

小型原子力の特徴のひとつに、電力消費地に近接して立地できることがある。そのため、解析にあたっては発電所の地理的条件を考慮できるモデルで解析する必要がある。そこで本研究では、発電所の立地を考慮することのできる Multi Node Model（MNM）を作成して解析を行った。

MNM は、電力消費地および発電設備を都道府県単位で 60 点に分割したモデルであり、実際の送電系統と電力消費地の分散を考慮して解析することができる。Figure 1 に、MNM の概要を示す。

本研究では、発電所として、大型原子力、小型原子力、石炭火力、石油火力、LNG 火力、LNG コンバインド、一般水力、揚水式発電の8種類を想定した。発電所の容量は、2000 年度の値を用いた（Table 1）。また、Table 1 には、各発電所の燃料価格と熱効率の値も示してある。シミュレーションは、年間需要パターンを、Table 2 のように7パターンに分類して、1時間ごとで行った。

3.2. 小型原子力発電所

本研究では、小型原子力として High Temperature Test Reactor (HTTR)を想定した。その理由は、現在開発中の小型原子力の中でもっとも実用化に近い段階にあることと、高温ガス化炉であるため、システムに本質的な高い安全性が備わっているからである。

本研究では、小型原子力発電所の立地点につい

て、電力の消費地に近いこと、海岸部であることの2点を考慮して、Figure 2のように想定した。

3.2.1. 小型原子力発電所の容量について

本研究では、小型原子力発電所の1つのユニットの発電容量を、HTTRの発電容量と同じ30 MWとした。また、ひとつの地点にユニットが0個の場合から20個の場合までについて解析を行った。また、本研究では、小型原子力発電所の発電容量は日本全国で同じであるとしている。これは、規格を統一することで建設コストや建設期間、運転維持費を削減できるためである。

日本全体での発電容量は以下の式で求められる。ここで、IC は日本全体の小型原子力発電所の容量、N はそれぞれの地点でのユニットの数である。

$$IC = N \times 36 \text{ sites} \times 30 \text{ MW} \quad (1)$$

たとえば、6ユニットをそれぞれの地点に建設したと想定した場合、日本全国での小型原子力発電の発電容量は6.48 GWとなる。これは、大型原子力発電を6基建設した場合に相当する。

3.2.2. 小型原子力発電所の価格とコスト条件

表3に、本研究で用いたコスト条件を示す。小型原子力の燃料価格は、HTTRが現在開発中の技術であるため、商業運転を開始した場合の価格は明らかではない。そこで、本研究では小型原子力の燃料価格について、大型原子力の燃料価格を元に以下の3ケースを設定して解析を行った。

1. Half fuel price: 燃料価格が大型原子力発電の半分となるケース（0.63 cents/kWh）
2. Standard fuel price: 燃料価格が大型原子力と同じとなるケース（1.26 cents/kWh）
3. High fuel price: 大型原子力発電所の倍の燃料価格となるケース（2.52 cents/kWh）

4. 解析結果

4.1. 小型原子力が電源構成に与える影響

Figure 3に、standard fuel priceケースでの電源構成の変化を示す。この図より、以下のことが明らかとなった。

小型原子力の年間発電量は、発電容量とともに増加する。たとえば、発電容量が3.4 GWの場合には、年間総発電量のうち3.6 %を小型原子力発電が占めることになる。さらに、発電容量が6.48 GWの場合には、7.2 %となり、発電容量が3.24 GWの場合の2倍となる。また、小型原子力発電の容量が増加するにつれて、大型原子力発電と石炭火力発電の割合が急激に低下している。しかし、石油火力発電やLNG火力、LNGコンバインド発電の発電量はほとんど変化していない。

これは、発電所と電力消費地との距離に関係している。多くの大型原子力発電所と石炭火力発電所は、東京、名古屋、大阪といった大電力消費地から離れた場所に立地している。そのため、送電ロスが大きく、総発電コストが上昇する原因となっている。いっぽう、多くのLNG火力やLNGコンバインド発電所は大電力消費地に近接して立地しているため、送電ロスが少ない。小型原子力発電は、電力消費地に近接して立地すると想定したため、送電ロスが少なく、大型原子力や石炭火力などの電力消費地から離れた地点に立地している発電所を代替したものと考えられる。

石油火力発電所が、小型原子力発電所が導入されてもほとんど影響されていないのは、電力消費地と発電所との距離だけではなく、石油火力発電所が電力供給で果たしている役割とも関係している。Figure 4に、需要パターンA（maximum demand days in summer）の場合の電源構成を示す。石油火力発電所は、主に昼間の電力需要が大きい時間帯に稼働している、つまりピーク対応として稼働していることがわかる。反対に、小型原子力はベースロードとして稼働している。これは他の需要パターン（B-G）でも同様である。したがって、小型原子力発電と石油火力発電とでは、電力供給における役割が異なる。そのため、小型原子力発電所が導入されても石油火力発電所はほとんど影響されなかったと考えることができる。

4.2. 小型原子力の燃料価格による影響

燃料価格ごとの発電構成の変化をFigure 5に示す。燃料価格がhalf fuel priceとstandard fuel priceでは、小型原子力の年間発電量は変化していないが、high fuel priceでは、他のケースと比較して、小型原子力の年間発電量が大きく減少していることがわかる。これは、小型原子力の燃料価格が、他の電源の燃料価格と比較した場合の相対的な価格差が原因である。それぞれの発電所の

燃料価格（Table 3）を比較すると、half fuel price と standard fuel price の場合には、小型原子力の燃料価格は水力発電についで安い価格となっている。しかし、high price case では、大型原子力や石炭火力発電の方が低い燃料価格となっている。大型原子力や石炭火力発電は、電力消費地から遠距離ではあるが、送電ロスを考慮しても十分小型原子力よりも低いコストで電力供給が可能となるため、high fuel price では、需要地に近接して立地している小型原子力よりも、遠距離にあるが、小型原子力よりも低いコストで電力供給が可能な大型原子力や石炭火力が選択され、結果として小型原子力の年間発電量が減少したものと考えられる。

Table 4 に、小型原子力発電を導入したことによる総費用の変化について示す。この表から、half fuel price と standard fuel price ケースでは、小型原子力発電所の建設費を考慮しても、現在より低いコストで発電が可能であることがわかる。反対に、high fuel price ケースでは、年間発電費用は増加することがわかる。この結果に基づいて、損益分岐点を求めると、燃料価格が 1.69 cents/kWh 以下であれば、現在よりも低いコストで発電が可能となる。Table 4 に、大型原子力を導入した場合の年間発電コストについても示してあるが、建設費用を考慮した場合には、大型原子力を増設することはあまり適切な選択肢ではないことがわかる。

4.3. CO_2 排出量に及ぼす影響

Figure 6 に、電力部門の CO_2 排出量の変化を示す。この図より、小型原子力発電の発電容量が増加するにつれて、CO_2 排出量が減少していくことがわかる。発電容量が 3.24 GW の場合には、CO_2 排出削減量は 5.8 mmTC となり、これは 1990 年の日本の年間 CO_2 排出量の 2.0%に相当する。また、発電容量が 6.48 GW の場合には、削減量は 9.8 mmTC となり、1990 年の日本全体の CO_2 排出量の 3.4 %に相当する。このように、小型原子力発電の導入によって、CO_2 排出量が減少するのは、主に石炭火力発電所の発電量が減少することによるものである。

5. 結論

本研究では、小型原子力を導入した場合に発電部門に与える影響を評価した。結果より、以下の結論が得られた。

小型原子力の年間発電量は、発電容量とともに増加する。また、小型原子力発電の容量が増加するにつれて、大型原子力発電と石炭発電の割合が急激に低下しているが、石油火力発電や LNG 火力、LNG コンバインドの発電量はほとんど変化しない。

また、小型原子力の燃料価格は、half fuel price と standard fuel price では、発電量は変化しないが、high fuel price では、発電量が大きく減少することが明らかとなった。また、half fuel price と standard fuel price ケースでは、小型原子力発電所の建設費を考慮しても、現在より低いコストで発電が可能であるが、high fuel price ケースでは、年間発電コストが増加することが明らかとなった。

電力部門の CO_2 排出量は、小型原子力の発電容量が増加するに従って減少し、発電容量が 6.48 GW の場合には、CO_2 排出削減量は 9.8 mmTC となり、1990 年の日本全体の CO_2 排出量の 3.4 %に相当することが明らかとなった。

以上より、小型原子力を導入することは、発電コスト削減の面でも、CO_2 排出量削減の面でも有効であることが明らかとなった。

参考文献

Japan Atomic Energy Research Institute. (1994). *Design of High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR)*, JAERI-1332, Japan Atomic Energy Research Institute.

Nakata, T. (2002). "Analysis of the impacts of nuclear phase-out on energy systems in Japan", *Energy* 27 (4) 363-377.

Sato, O., Shimoda, M., Tatematsu, K. and Tadokoro, Y. (1999). "CO_2 Emission Reduction Strategy and Roles of Nuclear Energy in Japan" [in Japanese], *JAERI-Research 99-015*, Ibaraki, Japan Atomic Energy Research Institute.

Takahashi, M. (2001). Personal communication, 9 January 2001.

Table 1 Specifications of power plants

Type	Installed capacity (MW)	Fuel price (cents/kg)	Thermal efficiency (%)
Large nuclear	45,083	1.26 cents/kWh*	32.10
Coal	31,030	5.97	38.98
Oil	51,960	23.50	37.04
LNG boiler	37,482	30.30	38.13
LNG combined	24,913	30.30	43.27
Pumped hydropower	21,034	None	None
Conventional hydropower	16,877	None	None
Total	228,379		

*includes thermal efficiency

Table 2 Demand patterns

	Pattern	Days
A	Maximum demand days in Summer	3
B	Weekdays in Summer	98
C	Weekdays in Winter	95
D	Weekdays in Spring and Autumn	97
E	Holidays in Summer	21
F	Holidays in Winter	26
G	Holidays in Spring and Autumn	25

Source: Takahashi 2001

Table 3 Specifications of power plant costs

Type		Specific capital cost ($/kW)	Fixed O&M cost (cents/kW-year)	Fuel cost (cents/kWh)
Large nuclear		2,950	2.84	1.26
Small nuclear	Half fuel price	1,000	0.44	0.63
	Standard fuel price	1,000	0.44	1.26
	High fuel price	1,000	0.44	2.52
Coal		2,167	2.36	2.08
Oil		1,667	1.37	5.83
LNG-fired boiler		1,583	1.44	5.48
LNG combined		1,000	1.53	4.73
Pumped hydropower		5,000	8.33	0.00
Conventional hydropower		2,500	2.50	0.00

1$ =120 JPY.

Table 4 Summary of costs and benefits (Billion US$)

		Annual O&M cost	Reduction of O&M cost	Additional capital cost*	Total benefit
Without small nuclear		25.52	±0.0	None	±0.0
	Half fuel price	24.32	1.20	0.60	+0.60
Small nuclear**	Standard fuel price	24.68	0.84	0.60	+0.24
	High fuel price	25.40	0.12	0.60	-0.48
Large nuclear**		24.46	1.06	1.30	-0.24

* Interest rate is 5 percent/yr, and period of depreciation is 16 yr.
** Installed capacity of nuclear power is 6.48 GW.

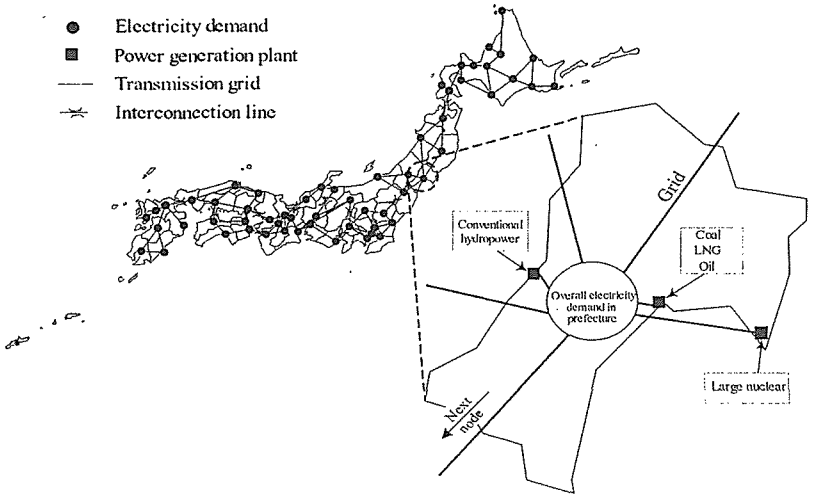
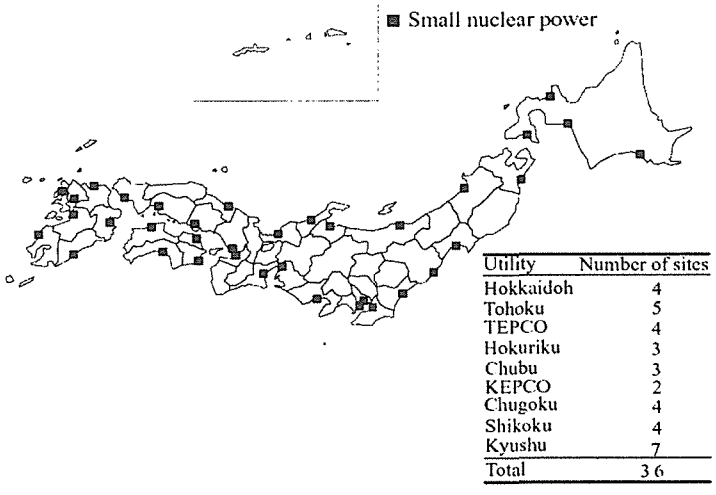
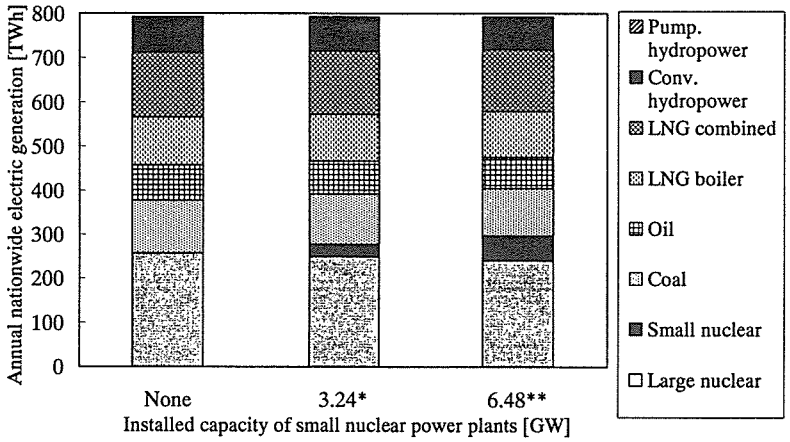


Figure 1 Schematic structure of Multi Node Model (MNM)



Utility	Number of sites
Hokkaidoh	4
Tohoku	5
TEPCO	4
Hokuriku	3
Chubu	3
KEPCO	2
Chugoku	4
Shikoku	4
Kyushu	7
Total	36

Figure 2 Tentative locations of small nuclear power plants



*3.24 GW = 30 MW × 3 units × 36 sites
**6.48 GW = 30 MW × 6 units × 36 sites

Figure 3 Changes in electric generation with small nuclear power at standard fuel price

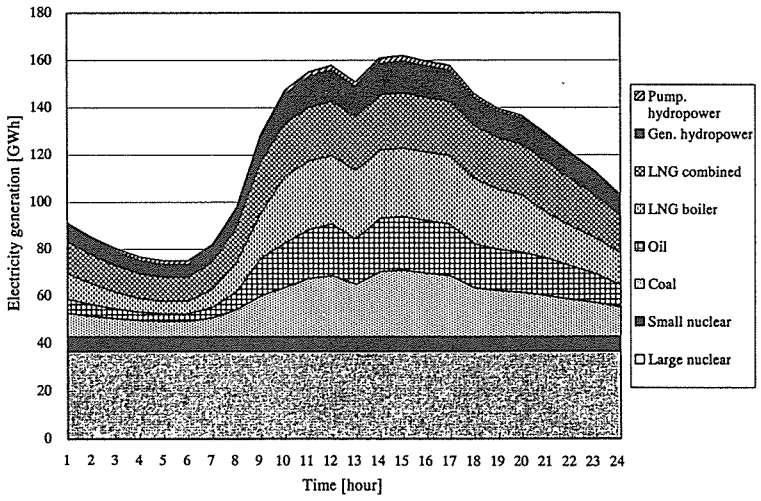


Figure 4 Supply power sources at demand pattern A (Maximum demand days in summer)

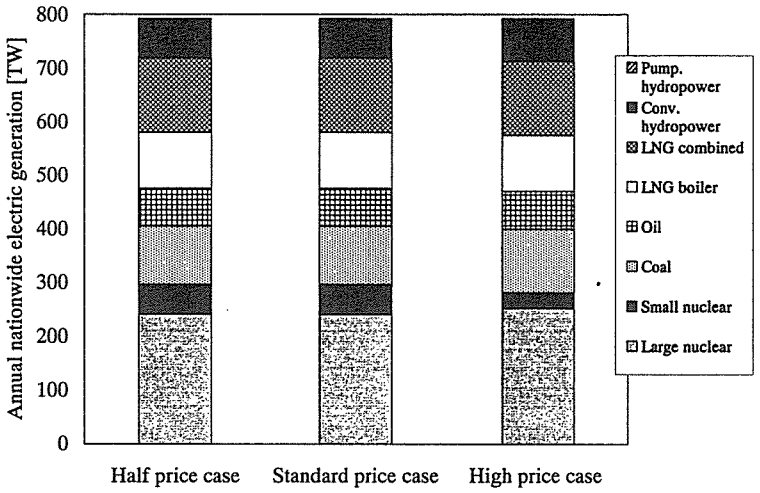


Figure 5 Comparison of annual electric generation between assumed price cases. (Installed capacity of small nuclear power is 6.68GW (= 36 sites×6 units × 30 MW)

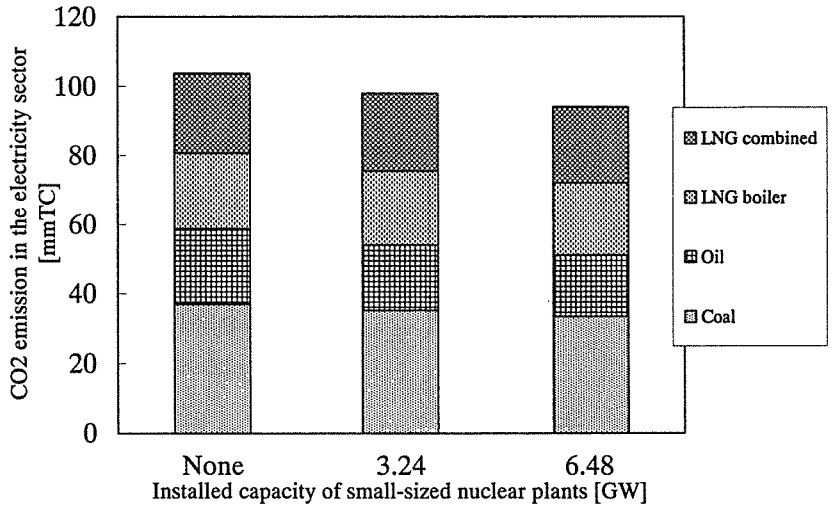


Figure 6 Annual CO_2 emission in the electricity sector at standard fuel price

JP0450330

48. 水素イオンナノビーム形成の開発

日本原子力研究所　ビーム技術開発室
研究代表：石井保行、グループ構成員：磯矢彰、荒川和夫

【研究目的】

ビームサイズ1 μm 程度の MeV 級軽イオンビームを使用したマイクロ PIXE 分析により、生物細胞内の微量元素分布から、微量元素の代謝機構等の研究が進んでいる[1)]。また、半導体デバイスの急速な発展により加工線幅はナノメール級になり、内部構造も多層化し、複雑化しており、デバイス内の欠陥等の研究が必要となっている[2)]。これらの研究では非破壊で内部構造の観察が可能な、数 100keV から MeV 級の軽イオンによるナノビームが最も有効な測定手段一つである。本研究開発では、軽イオンから重イオンまでのガスイオンで、世界に先駆けて MeV 級の高エネルギー化が可能な静電場のみのビーム集束レンズを用いて、100keV 程度の低エネルギー数十 nm 径のナノビーム形成の基礎形成技術の確立を目指す。

これまで低エネルギー（100keV 級）のイオンナノビームは、液体金属イオン源を用いて開発されてきた。液体金属イオン源ではビーム光学上の光源をμm程度に小さくできること、及び発生ビーム電流が大きいためスリットによりエミッタンスを小さく制限しても集束点で数十 pA 程度の電流量が得られることから高縮小率のビーム集束系を必要としない。このため、電子顕微鏡等に用いられている縮小率 10^{-2} 程度の磁気又はアインツェルレンズを使用したビーム集束系によりナノサイズのビーム形成が達成されている。この金属イオンのナノビームは、スパッタリング効果が大きいという特徴を利用して主に物質表面の加工に利用されている。

しかしながら、金属イオンは、照射による標的試料の損傷の問題から、物質表面の局所分析や生物細胞の分析に利用できない。一方、水素やヘリウムイオンでは、照射による試料の損傷が小さいために分析利用が可能であり、さらに物質透過能力が高いことを利用すれば物質内部の情報を得ることも可能である。

これまで、低エネルギーのガスイオンによるサブミクロン以下のビームサイズの形成は、ビームエネルギー幅の小さなイオン源が開発されていないこと、及び高縮小率を有するレンズシステムの設計が困難であったために、実現されていない。

我々は、低エネルギーガスイオン（主として水素イオン）を用い、イオンの引き出しを「プラズマ噴き出し方式」で行うという独自に開発したデュオプラズマトロン型イオン源[3)]と、ビームの集束と加速を同時に行う静電場のみによる高縮小率レンズ系を考案した[4)]。

この集束系により、計算上 10^{-4} オーダーの縮小倍率が得られ、数十 nm まで集束可能である。これにより 100keV 軽イオンで数十ｎｍサイズの世界最小ビーム形成技術の確立を目指す。

【研究内容】

1）ナノビーム形成装置及び黎明研究期間での開発事項

ナノビーム形成装置はデュオプラズマトロン型イオン源、ビーム集束レンズ系及びビーム径測定装置により構成されており、この装置は水素イオンビーム 35keV で 0.28μｍを形成した超マイクロイオンビーム形成装置（図－１）を基に開発を行っている。

本装置でのビーム径の縮小は集束レンズ系の加速電圧を上げることで、大きな縮小率を得ることが出来るため、加速電圧を上げることでのビーム径縮小は可能であるが、本黎明研究期間の開発では、ビームエネルギーを上げずにビームを絞ることを目的とし、イオンビームの光学系を再構築することでビームエネルギーを上げずにビーム径の縮小を目指した。この目的を可能とするのに一番寄与が大きい、イオン源からレンズ系へ入射するビームの発散角の低減を電極系の開発を通して行い、ビーム径縮小を行った。

1）　イオン光学系の設計

【集束レンズ系】

本研究で使用されるレンズは、電極入り口部に形成される単孔レンズによる集束作用と電極間の一様電場によるビームの加速作用を利用したビーム集束用加速レンズである。このレンズの集束倍率（M）は

$$M=\frac{\beta}{\alpha}\sqrt{\frac{E_f}{E_i}}=\frac{\beta}{\alpha}\sqrt{\frac{V_f}{V_i}}=\frac{1}{1-\frac{a}{f_s}} \qquad (1)$$

で表せ、α及びβは入射及び出射角度、V_i及びV_fは入り口及び出口の電圧、a 及びf_sは物点からレンズの主面までの距離及び物点側の焦点距離である。レンズの入り口と出口の電圧比を大きくすることにより、縮小率を大きくすることができる特徴を有する。このビームの加速集束系を実現するために、加速レンズの電場解析コード等を用いてビーム軌道計算を行い、高縮小率が得られる電極系の配置と数 10nm 級の小さな球面収差を目指した。

この研究期間ではレンズ縮小率の（１）式で示すように、イオン源からレンズ系へ入射

するビームの発散角（α）を低減することと、見かけ上の物点の大きさ（図－２中のρ_m）を小さくすることでビーム径の縮小を試みた。このコンセプトの基に設計したイオン源の引き出し電極の概念図を図－２に示す。

このイオンビーム引き出し系では従来型[5]に比べて計算上イオン源から発散角の小さなビームを発生させられるが、引き出し電圧を高くする必要があるため、（１）式の N 値を大きくできない。この欠点をレンズ系に対する見かけ上の物点の大きさを小さくすることでこの不利益点の補足を行う。

レンズ系の光学パラメータを表－１に示す。

２）数 100eV で低エネルギー幅、且つ小発散角なビームを発生する高輝度ガスイオン源の開発

ナノビーム形成装置のイオン源には、イオンビームをナノメートル級に集束するため集束点での収差の低減と、集束レンズ（後述する“加速レンズ”）系での大きな縮小率が必要となる。色収差の低減にはイオン源で発生するイオンビームのエネルギー幅の縮小と、レンズ系で大きな縮小率を稼ぐためには、数 100eV で且つ散角 10^{-3}rad オーダーのイオンビームを加速レンズ系に入射する必要がある。これらの条件を満たすイオン源として図－３に示すデュオプラズマトロン型イオン源の開発を行った。

このイオン源において発生ビームのエネルギー幅を低減するため、デュオプラズマトロンタイプイオンに非磁性のアノード電極を用いて、低真空中で発生したプラズマをアノード電極に開けた小さな孔から高真空中に噴き出させ、この領域で引き出し電極によりイオンと電子を分けることにより、イオンビームを発生する“高真空領域プラズマ噴き出し”方法を開発してきた。さらに、噴き出したプラズマ中の最大電子エネルギーが 60eV 程度であるため[6]、100eV 程度のイオンビームが発生可能である。そこでこのイオン源を用いて水素イオンビームを発生させ、そのエネルギー幅の測定を静電場平行平板型エネルギー分析器で行った結果、100eV で 1eV 程度のエネルギー幅であることを確認した。一方、ビーム発散角を低減するために、高真空中に引き出したプラズマに対して平板引き出し電極に電圧を印加することによりプラズマシースを形成し、このシースと電極間の短い距離でイオンビームをビームを加速する手法を採用することで発散角の縮小化を行った。

ナノビーム形成用イオン源は、これまで開発してきたデュオプラズマトロン型イオン源を採用し、ビームエネルギー幅を±1eV 以内に押さえるため、高真空領域プラズマ噴き出し方式を採用した。しかし、発散角に関しては、これまでの開発してきたプラズマシース

と電極間でのビーム加速により低減を行う方法では 0.1μm以下ビーム形成には不十分であることから、ナノビーム用イオン源では図－3（A）に示すアノード中心孔の周りにPierce angle のテーパーを付けた非磁性の電極を採用した。イオンビームの発生はプラズマを引き出し電極近傍まで噴き出させるのではなく、引き出し電極に数 100V を印加することで、このアノード孔近傍から発生させる方法を採用した。この方法の場合、高真空中にプラズマを噴き出すことでビームエネルギーの広がりを押さえることと、Pierce angle によるビームの平行引き出しが可能となる。

【発散角の測定】

Pierce angle を持つアノードを図－3示すようにナノビーム形成装置のイオン源に装着し、イオン源内の引き出し電極に印加する電圧をパラメータとして、引き出し電流の特性測定を行った。この測定データを基にイオン源からレンズ系に入射するビームの発散角を見積もった。このとき、レンズ系に入射するビーム電流は第1及び第2加速レンズ間をビーム電流測定チェンバーとして用いることにより測定した。

この特性測定結果の一例を図－4に示す。ビーム電流 I_{in} 及び I_{thlt} はそれぞれイオン源での発生ビーム電流及びレンズ系入射するビーム電流を表す。前者のビーム電流はレンズ系直前の単孔（0.2φmm）を持つ絞り電極で、後者のレンズ系入射ビーム電流はビーム電流測定チェンバーにより測定した。この図から各ビーム電流は引き出し電圧により上昇している。同じデータを用いてイオン源で発生したレンズ系へ入射ビーム電流の電流の比率（I_{thlt}/I_{in}）を図－5に示す。この比率は引き出し電圧の 600V 程度まで増加するが、よれより高い電圧ではほぼ一定になっている。このことは、引き出し電極 600V 程度までは透過率が上昇するが、これより先では、変わらないことが分かる。

この引き出し電流の関係を用いて、発散角を見積もった。計算を行うに当たり、絞り電極に入射するイオンの密度がほぼ一様で、この電極孔に開けた単孔の面積と電流が比例すると仮定した。この計算結果を図－6に示す。この図から、ナノビーム径の形成条件であるレンズ系入射ビームの発散角 10^{-3}rad のビームは引き出し電圧 400V 程度印加すれば得られることが分かった。この図から引き出し電圧 600V のとき最小発散角は 3.8×10^{-3}rad であったが、この引き出し電極 600V 以上では発散角はほぼ一定であった。

レンズ系での縮小率は、（1）で示したように、入射及び加速エネルギーの比の 1/2 乗に比例するため、入射するビームのエネルギーが小さい方が縮小率を稼げる。そこで図－5のデータを基にビーム径測定実験では、イオン源でのビーム引き出し電圧を 400V に設定した。

2）加速レンズ系によるビーム軌道とレンズ配置の最適化

加速レンズ系は中央に単孔を開けた円形平板電極を二枚重ねた構造になっている。加速レンズ系は第1及び第2加速レンズで構成されており、二組の加速レンズのうち、第2加速レンズの組み立てには、専用に開発した軸回転誤差 1μmの回転テーブルと読みとり誤差 1μm のダイヤルゲージを用いて行った。この組み立てにより光軸のズレを±3μm にすることが出来た。一方、第1加速レンズでは実像を作る必要が無いため、光軸ズレによる影響が小さいので、光軸のズレはレンズ工作精度の 10μmで組み立てた。

レンズ間の光軸合わせは約 1m 離して置いた光源からの光が最強になる位置に設定した。

3）ナノメートルサイズのビーム径測定装置

ナノメートル級のビーム測定では、通常ビームを走査し半導体のレリーフパターンから発生する二次電子の発生量の増減やこのパターン像の鮮明さによりビーム径が評価されている。しかしながら、ビームを走査することにより種々の収差が新たに発生し、ビーム径の増大を引き起こす原因となる。そこで、本開発では直接ビーム径の測定を行う方法を開発した。

ナノビーム径を測定するために、超マイクロイオンビーム形成装置で開発したビーム径測定装置を改造して、ナイフエッジ及びナイフエッジ移動装置の高空間分解能化を行った。このナノビーム径測定装置では、ビームに対してナイフエッジを垂直に横切らせ、このナイフエッジの下流側に設置したファラディーカップにより減衰電流を測定し、このビーム電流減衰曲線からビーム径を見積もる。この装置の分解能はナイフエッジの鋭さ、ナイフエッジの移動分解能及びビーム電流測定精度に依存する。ナイフエッジは数 10 ナノメートルのビーム径を測定するため、先端の曲率半径は数ナノが必要であり、材質としては keV 領域の高密度イオンビームを数 10 分程度照射するため、熱伝導が良く、且つ表面にガスが溜まりにくいこと等が必要である。これらの条件を考慮してダイヤモンドナイフエッジを使用した。また、エッジの位置の移動及び読みとり精度としてともに 10nm 以下を必要とする。このためナイフエッジの移動には圧電素子を使用し、このエッジの位置測定には位置分解能 0.01μm のレーザー変位計を使用した。ビーム電流測定には、集束点で数 10pA 以上の電流を得ることが出来るため、ファラディーカップとピコ・アンペアーメータを使用して行った。

4）ビーム径測定実験

イオンビームの集束には、イオン源で発生する安定したビーム電流を必要とする。本装置のイオン源はイオン源内の金属表面からの出ガスや冷却水の温度の平衡に要する時間と

して1時間以上必要とする。このためビーム径測定実験には最低この時間程度ウォーミングアップした後、実験を行った。

ビーム径測定実験ではイオン源での発散角測定を基に発散角 10^{-3}rad オーダーのイオンビームをレンズ系に入射させるため、及び第1加速レンズで縮小率を稼ぐため、引き出し電圧 400V 以上で行った。表－1に示す軌道計算よりイオン源からのビーム引き出し電圧が低くなったため、実験による最適値は第1及び第2加速電極の印加電圧を 6.2kV 及び 46kV であった。

【ビーム径測定結果】

これまでのビーム径測定実験で得られたビーム径の結果を図－7に示す。この図からビーム径を見積もるには、集束点でのイオン部分布の考察が必要となる。本ナノビーム形成装置のビーム形成方法の場合、第1加速レンズで作る発散角でビームは約 140mm 発散し、ビーム径は数 mm になる。この後、第2加速レンズの手前の 0.3mm ϕ の孔を持つ絞り電極によりビームの中心部分のみこのレンズに入射させるため、集束点でのイオン分布は一様イオン分布の部分が多い平らなフラットトップ型になっていると考えられる。そこで、ビーム径を図－7に示したビーム電流に対して、二つの平坦部と減衰電流部にそれぞれ最小二乗法で直線フィッティングし、これらの直線によって出来る交点の x 座標の長さをビーム径とした。この方法の場合、イオン分布にガウス分布を採用し、この半値幅をビーム径とするより、約 10%オーバーエスティメイトな値となる。

このビーム径の見積もり方法を採用すると、図－6に示した実験結果のビーム径は 0.16 μm となる。

【まとめ】

水素イオンビームによりナノビームを形成するため、イオン源としてデュオプラズマトロンタイプイオン源に対してイオンビーム平行引き出し電極系を開発し、発散角 10^{-3}rad オーダーの水素イオンビームの発生を可能とした。加えて加速レンズ系のアライメント精度の向上を行った。さらに、ビーム測定系のナイフエッジ位置分解能の向上を行い、ナノビーム測定が可能なビーム径測定装置を開発した。これらの開発を基に、ビーム径測定実験を行い 46keV の水素イオンビームにより、ビーム径 0.15 μm (160nm) を形成できた。このビーム径は数 10keV 水素イオンビームとしては世界最小である。

【引用文献】

1）A. Sugimoto, et al., Int. J. PIXE 9(1999)151

2）T. Hirao, T. Hamano, T. Sakai, I. Nishiyama, , Nucl. Instr. And Meth. B158(1999)260

3）Y. Ishii, R. Tanaka, A, Isoya, Nucl. Instr. And Meth. B113(1996)75

4）A, Isoya, Proceedings of the International Conference on Application of Nuclear Techniques, Grete, Greece, Jun, 1991, p.334

5）Y. Ishii, A. Isoya, K. Arakawa, T. Kojima, R. Tanaka, Nucl. Instr. And Meth. B181(2001)71

表－1

第1加速レンズの倍率（M_1）　＝ 7.092

入射エネルギー ＝ 500V

加速エネルギー ＝ 5kV

N値 ＝ 10

第2加速レンズの倍率（M_2）　＝ 86.957

入射エネルギー ＝ 5kV

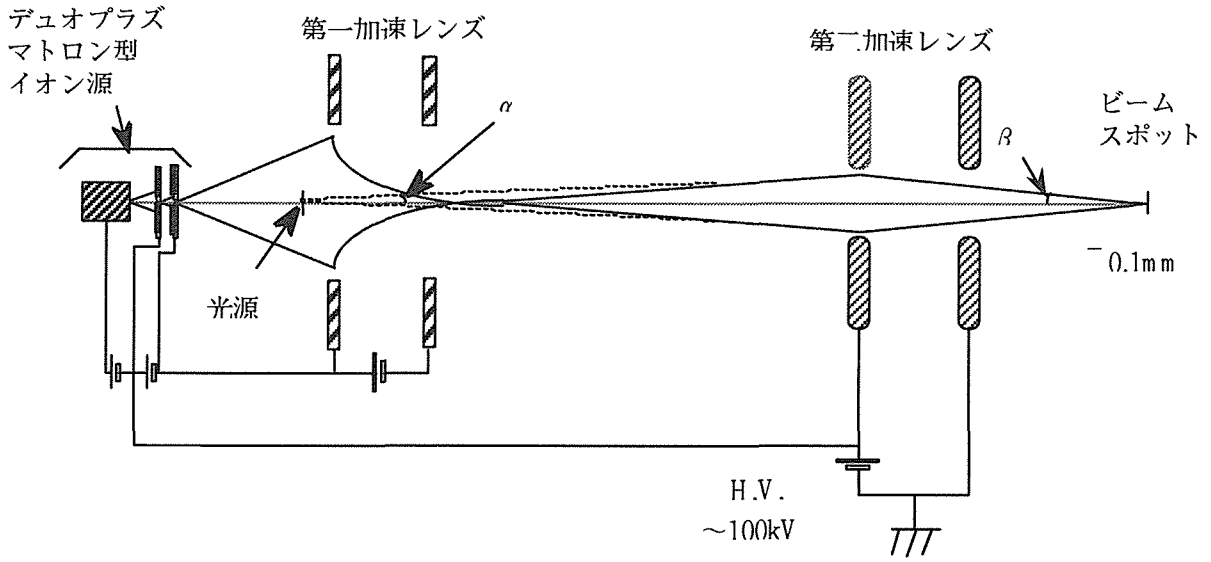
加速エネルギー ＝ 50kV

N値 ＝ 10

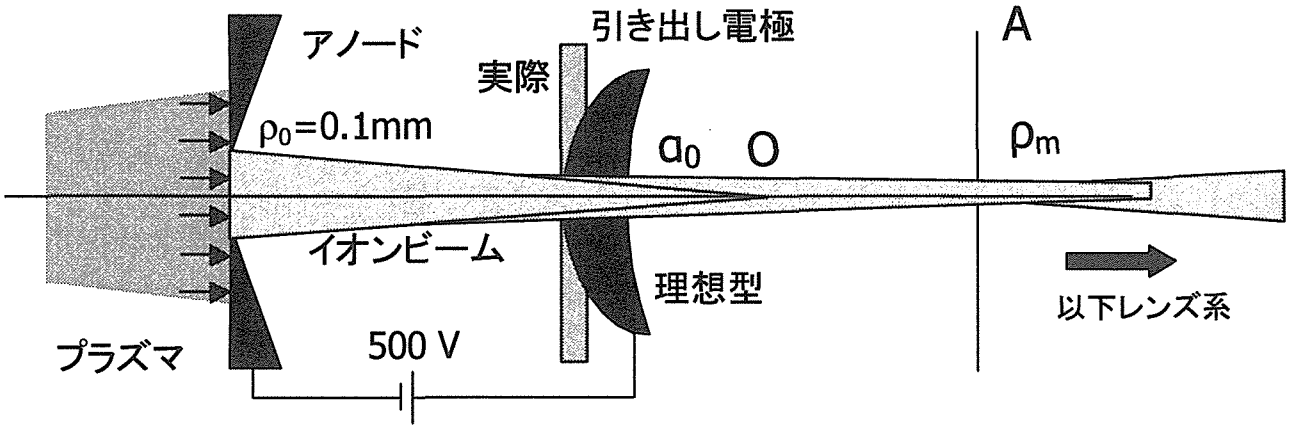
トータル倍率（$M=M_1 \times M_2$）　＝ 6.167×10^{-2}

入射ビーム径 ＝ 0.05mmϕ とすると

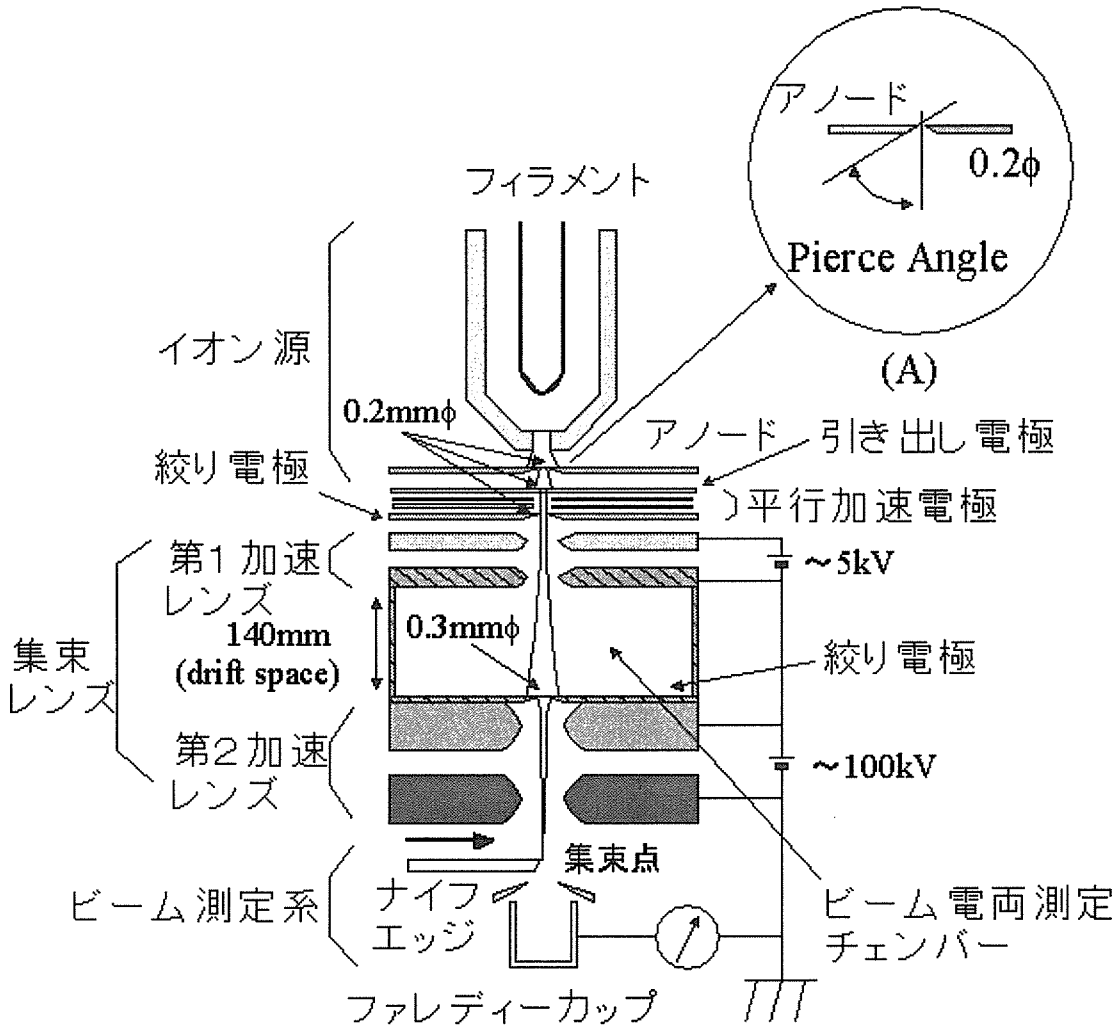
最終ビーム径 ＝ 8.1×10-5mmϕ ＝ 81nm（計算値）



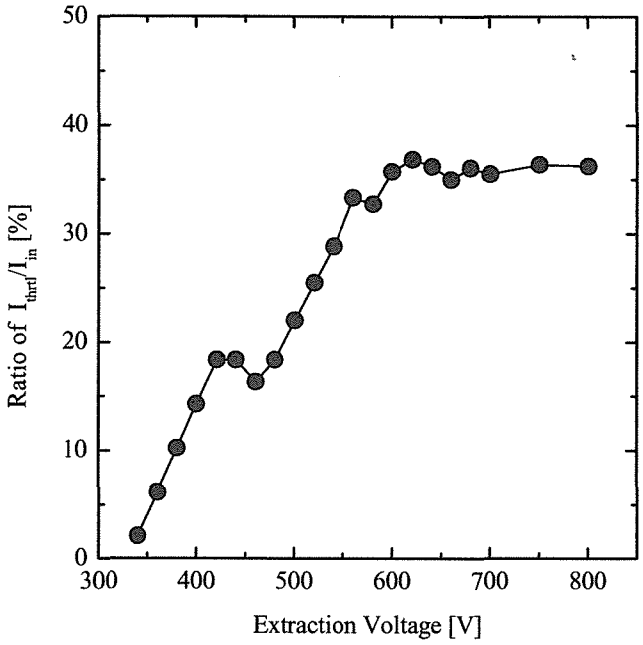
図－1　超マイクロイオンビーム形成装置概念図、α：入射ビームの発散角、β：出射ビームの発散角、$N=\dfrac{\text{入射ビームエネルギー}(E_f)}{\text{加速ビームエネルギー}(E_i)}$



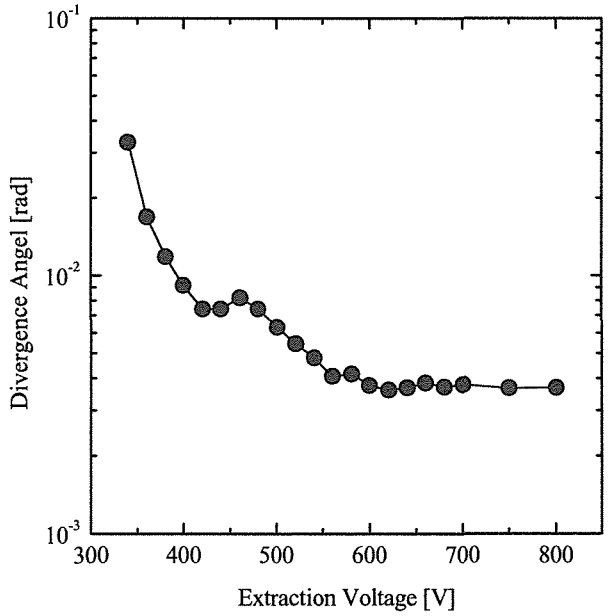
図－2　イオンビーム引き出し電極系の概念図



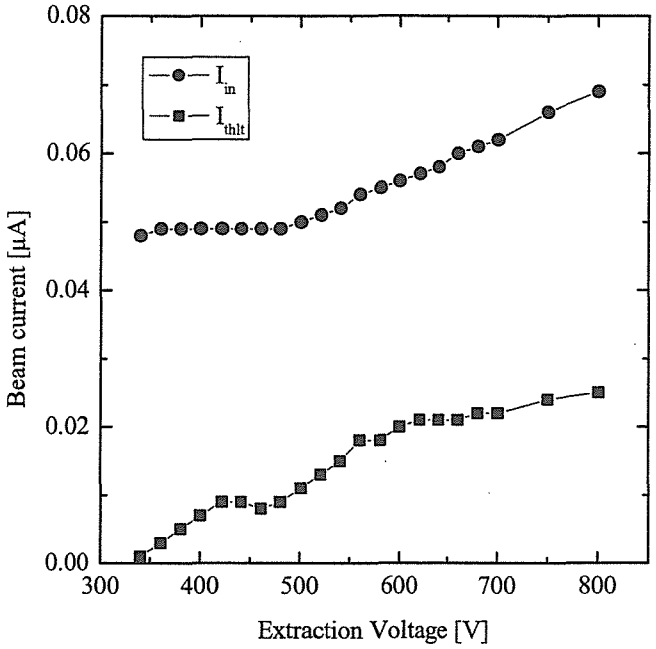
図－3　ナノビーム形成装置のデュオプラズマトロンタイプイオン源、集束レンズ系及びビーム径測定系



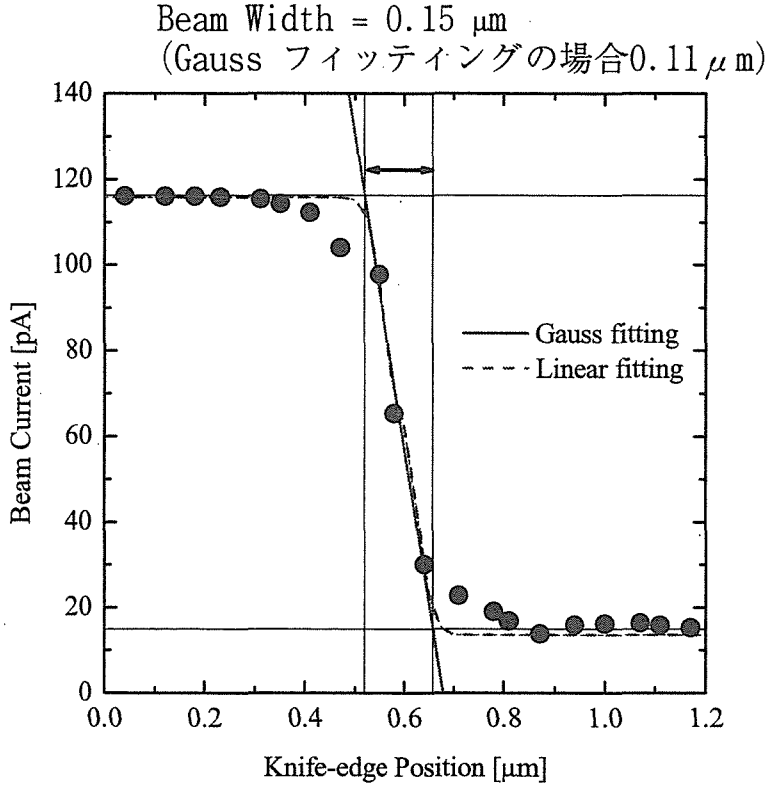
図－５　引き出しビーム電圧（V）をパラメータとしたイオン源からの発生ビーム電流に対するレンズ系入射ビーム電流の比（I_{thtl}/I_{in}）



図－６　イオン源引き出し電圧とレンズ系入射ビームの発散角の関係



図－4　引き出し電圧（V_{ext}）に対する絞り電極に入射する電流（I_{in}）及びビーム電流測定チェンバーに入射する電流（I_{thlt}）との関係



図－7　ナイフエッジ移動距離とビーム電流の関係及びビーム径

JP0450331

49. 高分解能X線非弾性散乱実験による遷移金属酸化物の励起状態の研究

日本原子力研究所 放射光科学研究センター　福田竜生
〃　〃　水木純一郎
京都大学 化学研究所　山田和芳

1 研究目的

遷移金属酸化物には、Cu系の高温超伝導、Mn系の巨大磁気抵抗など、基礎物性及び応用の両面から興味深い性質を示すものが多く見られる。これらの物質はいわゆる強相関電子系と呼ばれるものであり、物質中の電子同士が強く相関を持っているために理論的にも実験的にも完全な理解からは程遠い状況である。しかしながら、あるいはそれゆえに、現在の物性物理の大きなテーマの一つとして精力的に研究が進められており、より興味深い物性が発見される可能性が大きい、夢のある物質系であると思われる。

物性測定というのは、何らかの外乱を加えた場合の応答の測定の事であり、本質的にその途中に必ず励起状態を含むものである。又、有限温度では、物質は熱振動によって励起状態にあることもよく知られている。このように、物性研究にはその物質の基底状態のみならず励起状態の研究が欠かせない。広いQ空間にわたる励起状態の研究、すなわち広い$\chi(Q,\omega)$の測定には、中性子散乱実験が非常に強力な測定手段となることが以前から良く知られており、実際に実験がなされてきている。これは、中性子散乱によって、興味ある物性研究に必要な(Q,ω)領域に比較的容易にアクセスできるという事情によっている。これに対しX線散乱では、興味あるQの領域ではエネルギーが非常に大きくなり、高エネルギー分解能が要求されるために実験が非常に難しくなるという事情があって、これまでほとんど実験で用いられることはなかった。

最近、SPring-8の共用ビームラインBL35XUで、高分解能X線非弾性散乱実験が可能になってきている。これは、極精密に温度制御されたSi完全結晶のほぼ後方散乱となるBragg反射をモノクロメータ及びアナライザとして利用し、$|dE/E|$で10^{-6}～10^{-7}という非常に高エネルギー分解能を実現するX線非弾性散乱実験の行なえるビームラインである。ここの実験ステーションでは、例えばSi(11,11,11)面を利用することによって、E=21keVの入射光でエネルギー分解能1.2meVという、この型の分光器としては世界最高水準(ほぼ理論限界)を達成している。これは、大輝度を得られる第三世代のシンクロトロン放射光施設とそこに設置された挿入光源、アナライザSi完全結晶の微細加工技術、モノクロメータやアナライザ結晶の精密温度制御等、多くの技術的な発展の結果可能になってきたものである。

我々は、この装置を用いる事で遷移金属酸化物の励起状態がどの程度測定可能であるか、テスト実験を行った。その結果を、図1に示す。これは、高温超伝導物質の一つである$La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$の励起スペクトルの測定結果であり、矢印で示すところに見られるように、フォノンのピークが精度良く観測できる事が分かった。このスペクトルは約6時間で得られたものであり、又、ビームサイズは0.1mm以下と、非常に小さいものである。X線非弾性散乱のこうした特徴は、場合によっては中性子非弾性散乱以上の成果が十分期待できるものである。さらに、ストライプ構造等の電子濃度の構造やその揺らぎは、直接的には電子の揺らぎを直接観測するX線(非弾性)散乱実験によってのみで可能なものである。

本研究では、X線非弾性散乱法の持つこうした特徴を生かした測定手法の開発と、それを用いた遷移金属酸化物の励起状態の研究を進めるものである。

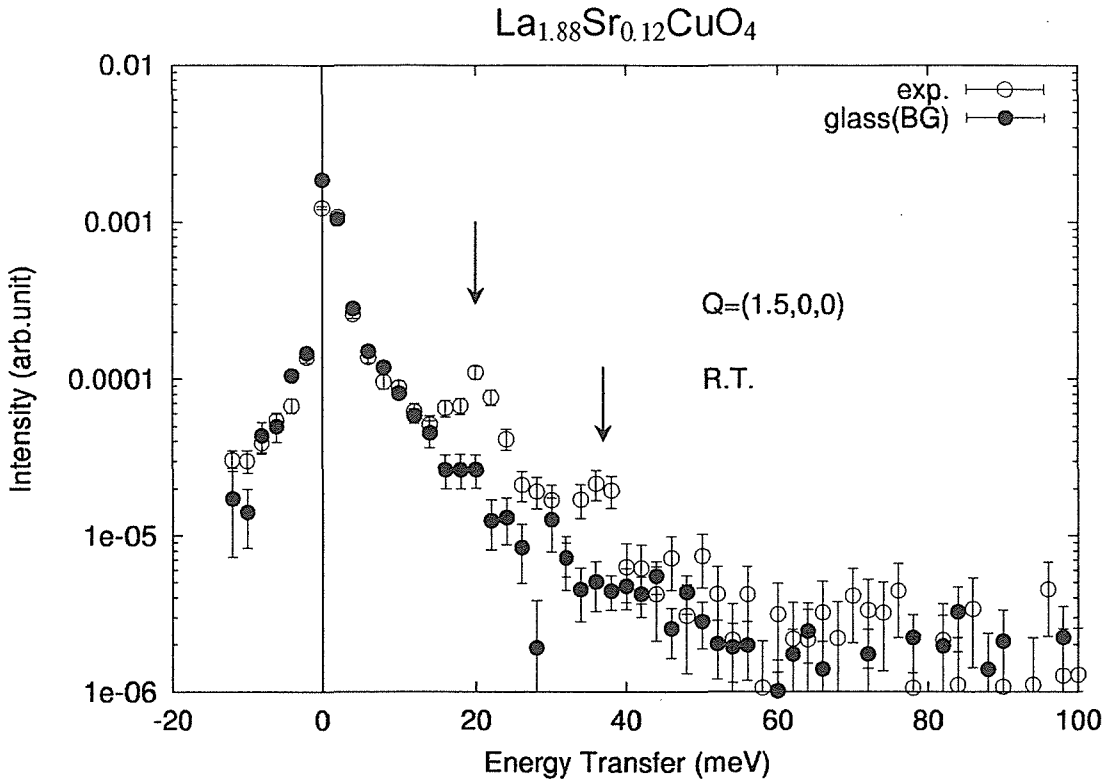


図 1: $La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$ の X 線非弾性散乱スペクトル ($\mathbf{Q} = (1.5, 0, 0)$, R.T.)

2 研究内容

本研究は、申請当初の実験計画は、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の濃度勾配試料を用いたストライプ構造に関する測定を目指し、

- 新型冷凍機の設計・作製
- 最適な測定条件の洗い出し
- ストライプ構造からくるフォノンの異常や新ピークの探策

ということを行なう内容であった。

物性研究を進める上で、温度というのは非常に重要なパラメータの一つである。特に遷移金属酸化物の場合には、超伝導や金属-絶縁体転移、電荷秩序といった重要な相転移点は室温以下の低温の場合が多く、精密に温度制御のできる冷凍器の使用が求められる場合が多い。又、本研究で用いた $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の場合、温度-ホール濃度 (x) の相図上の一つの相で超伝導が生じることが分かっている。即ち、x がもう一つ重要なパラメータとなってくる。

最近、京都大学化学研究所の山田研究室で、試料中のホール濃度が空間的に徐々に変化しているような $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の単結晶 (濃度勾配単結晶) 育成に成功している。この

結晶を用いると、測定する試料の位置を変化させていくだけで、濃度変化が測定可能となる。これにより、複数の異なるホール濃度を持つ試料を用いる従来の方法に比べて労力・時間ともに節約できるとともに、測定条件を厳密に同じにする事ができるためにより信頼性のあるデータの取得も可能となる。ただしこの方法は、大型試料を必要とする中性子非弾性散乱実験では用いることは出来ず、微小な試料で実験可能なX線非弾性散乱実験独特の実験方法となっている。

この方法の実現のためには、試料位置を精密に制御できる冷凍機が必要である。ビームラインで準備してある標準型の冷凍器にも、X線ビームに対する位置合わせや温度変化に伴う試料位置の変動の補正の為に、試料の位置合わせ機構が付いているが、全て手動となっており、ビームを停止した上で作業する必要があるだけでなく、ゲージもないために精度良く移動させることが出来ない。又、十分なストロークがないため、大型の濃度勾配単結晶試料を用いても、広範囲にわたるx依存性を測定することが出来ない。そこで本研究では、このX線非弾性散乱実験の特徴を生かす実験方法の実現を目指し、この方法に不可欠な、試料位置の精密な制御の可能な冷凍機を準備する事が適当と考えたものである。

ところが、申請予算のうち一部のみ認められることになったため、新しい冷凍機の導入は見送り、ビームラインに標準装備の冷凍機を自動制御できるよう改良 (ステージの追加) をして対応することとした。ただし、ステージ用のスペースが限られているため、取れるストロークや実験条件に制限がかかることになった。

次に、シンクロトロンX線を用いた高分解能非弾性散乱実験は、まだ世界でも例が少なく、実験技術の面でも開発するべき点が多くある。例えば、図1に示したテスト実験では、$La_{1.88}Sr_{0.12}CuO_4$試料を薄く削ったものを薄いガラス基板にのせ、ラウエ条件 (透過法) で実験したものであるが、図からすぐ分かる通り、バックグラウンドのほとんどの部分はこのガラス基板によるものと考えられる。このため、ガラス基板を用いずに試料を支えるようなゴニオメータや試料ホルダーを製作することで、S/N比は格段に良くなる事が期待される。又、ブラッグ条件 (反射法) での実験との比較等の、最適実験条件の探策が重要であると思われる。

物性測定の点に関しては、本章の最初に少し触れたように、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$の濃度勾配試料を用い、様々な温度やxで (特に動的) ストライプ構造に関する観測を目指すものである。より具体的には、

1. 考えられているストライプ構造から推定されるQの位置近辺で、フォノンノ分散関係に異常が見られないか

2. 1に関して、超伝導転移点の上下で差が見られないか

3. 1や2のホール濃度依存性はどうか

4. ストライプ構造からくる新しいピークが見られないか

等を行ない、ストライプ構造と電子相関、あるいはその結果とも考えられる高温超伝導などの関係について議論しようとするものであった。

ところが実際に始めてみると、フォノンの測定で少し興味ある結果が得られたこと、使用できるビームタイムが非常に限られていること等により、ストライプ構造に関するピークの探策等は、ごく限られたものにとどまっている。

以上の事から、次章では、

- 冷凍機位置調整用ステージの設計・作製
- 最適測定条件の探策
- 動的ストライプによる励起の探策
- フォノン測定

の順に、研究結果を述べていくことにする。

3 研究結果

3.1 冷凍機位置調整用ステージの設計・作製

図2に、ビームライン側で準備してある冷凍機の図面および写真を示す。

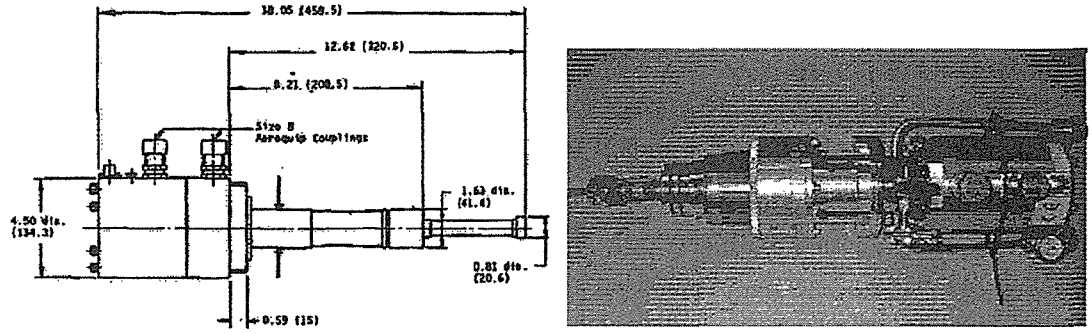


図 2: ビームラインで準備してある冷凍機 (図面は冷凍機のマニュアルより)

これは、DE-202という相当古いタイプのHe循環型冷凍機であるが、BL35XUの試料ステージ部に設置されているゴニオメータ (Huber社製512.1:図3) で使用できるように治具 (キャリアー) が取り付けられており、ゴニオメータのアクセサリとして納品されたものである。

この冷凍機を用いる場合、一番問題となってくるのは、いかにして試料方向のストロークを確保するかという点である。現在得られている濃度勾配試料では、勾配のついた部分の長さが50mm近くに達している (図4)。このため、出来るだけストロークを長く取れる事が望ましい。すなわち、冷凍機を持ち上げ気味にして、冷凍機とゴニオメータとの間のスペースを広げることが考えられる。一方、冷凍機の真空保持のためにはBe窓が用いられるが、これの大きさが決まっており、ここで持ち上げる長さが制限される。

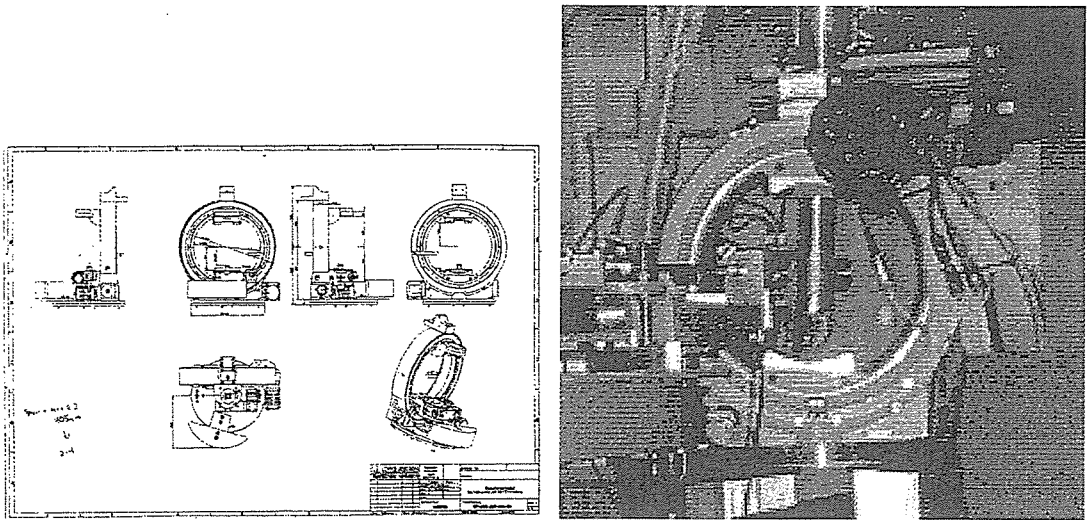


図 3: BL35XU の試料ステージ部に設置されている 4 軸型ゴニオメータ (図面はステージ設計のためにビームライン担当者より)

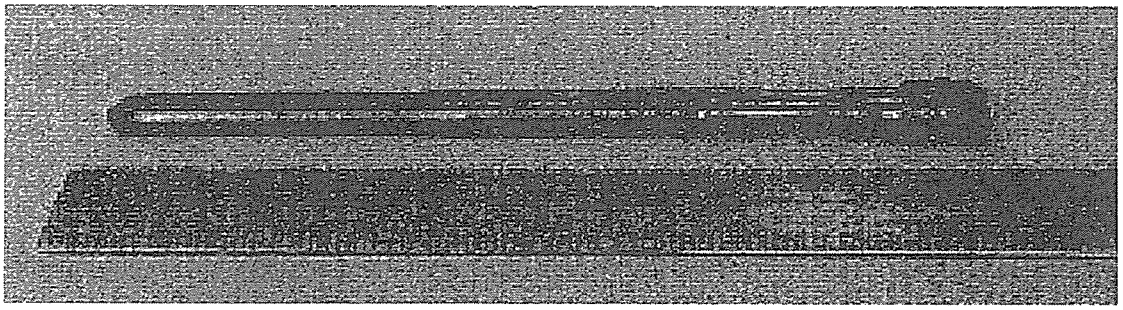


図 4: 傾斜濃度勾配 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 単結晶 (京都大学化学研究所 山田研究室 池内氏より)

これらを考えると、現在あるキャリアーを生かそうとすると数 cm しか隙間が出来ないため、キャリアーを取り外し、そこに新しいステージを取り付ける以外方法はないと思われる (図 5)。この時、キャリアーには手動ながら試料位置微調整のための XY ステージが付いている。これは最初のビーム位置に対する試料位置合わせには非常に重要な役割を果たし、なくてはならないものである。今回の改造ではこれを取り外してしまうため、これに変わるステージを組み込まなくてはならない。

次に、(He 循環型の) 冷凍機では、放射による熱伝導を防ぐために遮蔽を用いることが多い。この冷凍機でもこれが用いられていたが、これを用いると Be 窓の大きさの制限がよりきつくなるため、試料に合わせて実験毎に Al ホイルで自作することとした。実験に用いる X 線は比較的高エネルギー (10~30meV) であることもあり、冷凍機目一杯の能力を必要とするほど低温での実験をしない限り、これで大丈夫と思われる。実際実験した結果、30K での測定には何の支障もなく、場合によっては 10K 近くでの測定も可能であることが分かった。

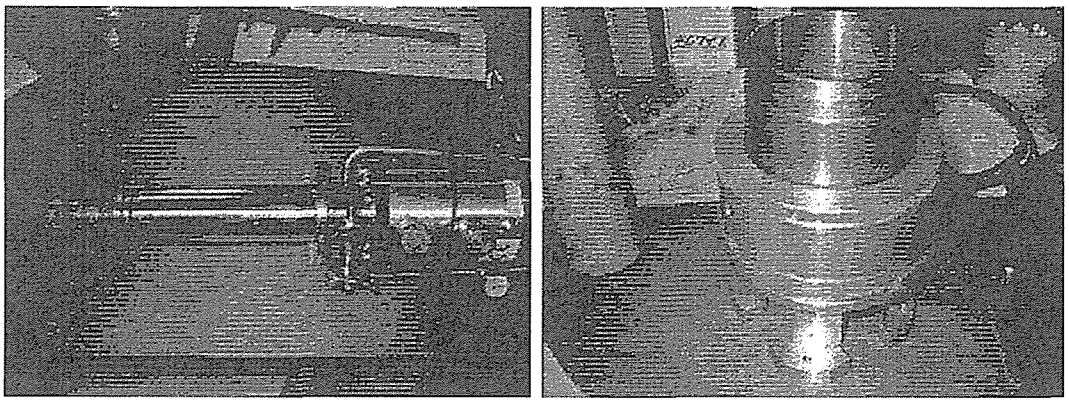


図 5: キャリアーを取り外して使用

さらに、ゴニオメータの機械的強度の問題からあまり大きな装置は乗せられないというような点を考慮し、SPring-8や国内外の放射光施設で同様の機能を持つステージを作成した経験のある神津精機 (株) の設計の方と相談しながら図 6のようなステージを作成することとした。

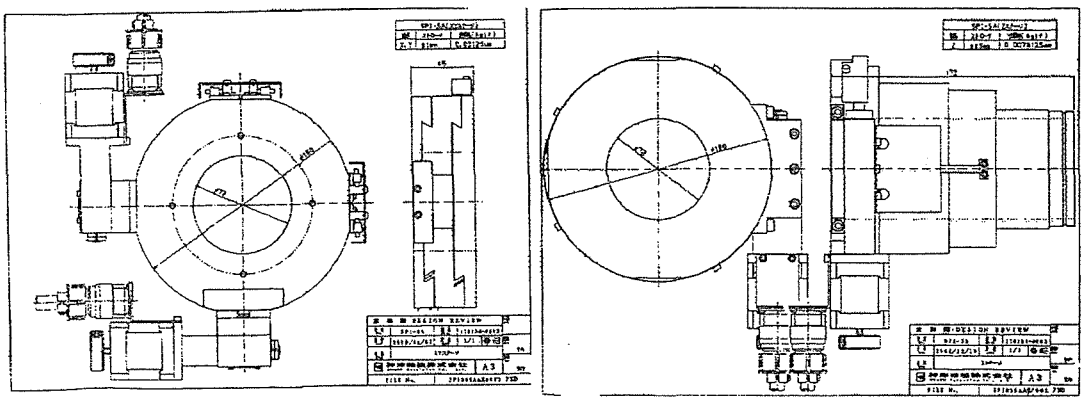


図 6: ステージ図面

これは、ゴニオメータ ϕ 軸に垂直な平面内の XY 軸がそれぞれ ±1mm、ϕ 軸の軸方向のストロークを ±15mm 取ることができるものになっている。さらに、装置制御用コンピュータから自動制御できるようなコントローラ及びケーブル類も準備することとした。

完成したステージを組み込み、ゴニオメータにのせて動作確認をしているところの写真を図 7に示す。

ゴニオメータの角度 ($\chi \sim 0°$) によっては、ゴニオメータに付いているビーム調整用治具にぶつかるために Z 軸のストロークが短くなる場合もあるが、少しずらせばフルストローク確保できることとなった。又、X 及び Y 軸のストロークが ±1mm 程度しかないため、試料の形状に合わせて試料ホルダーを作る必要があることも分かった。ビーム位置を移動させながら測定するためには、試料ホルダーが正確に出来ていないと試料移動

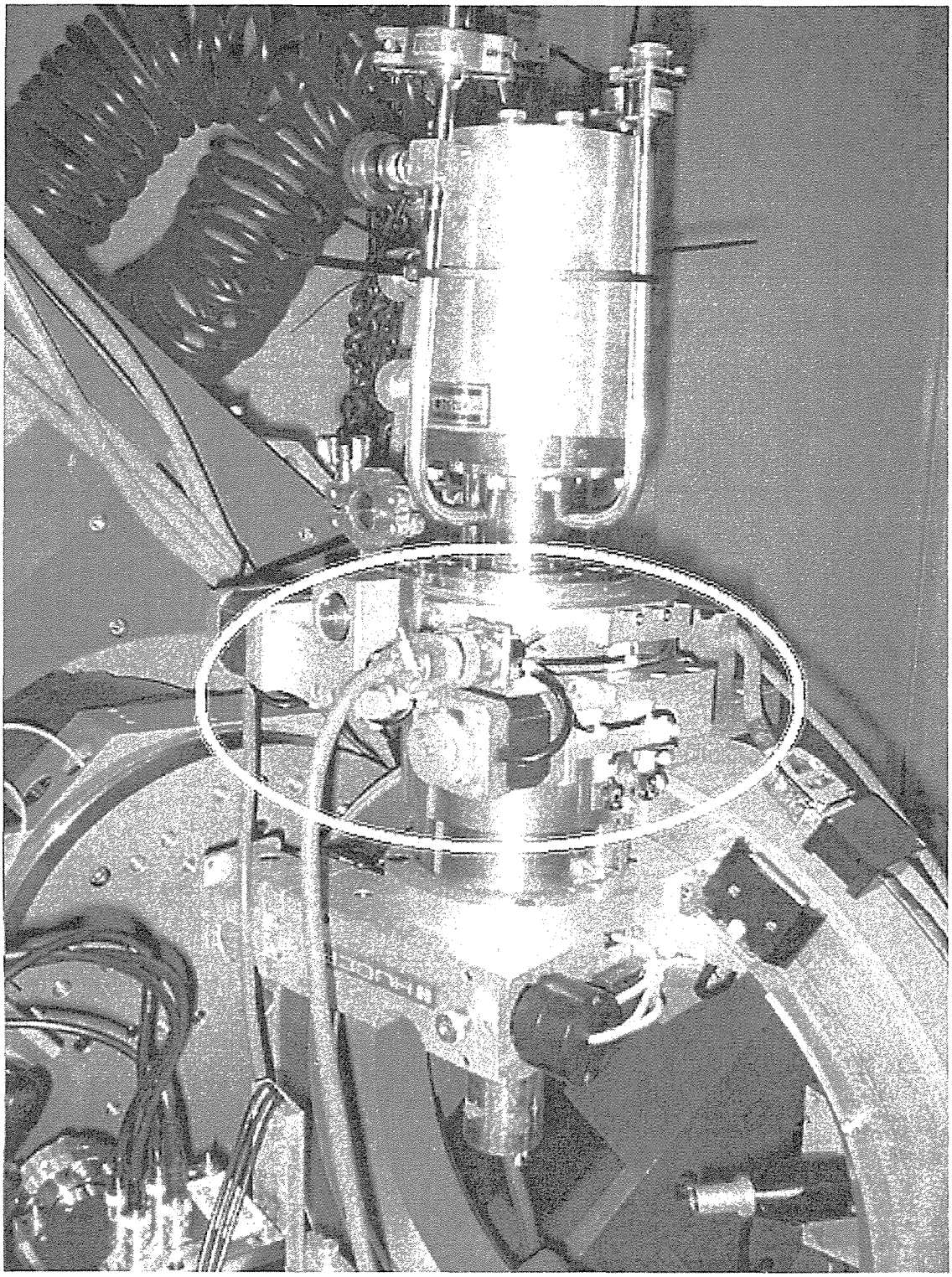


図 7: テストの時の様子 (楕円で囲った部分が作成したステージ部)

中にストロークの範囲外に外れてしまうため、ホルダーの制作が難しいということも分かってきた。さらにこれには、低温に冷やすことによって冷凍機のコールドヘッド部が収縮したりねじれたりする影響もプラスして効いてくる。このあたりの改善のためには、冷凍機から新しく作成するか、あるいは冷凍機のコールドヘッド上で働くステージ (ピエゾ素子によるもの等) の導入を考える必要があると思われる。

3.2 最適測定条件の探策

まだ、シグナルが見えるかどうかのテスト実験を行なったところであるため、次のステップとして、実際の実験を進めて行くためのより良い測定条件を探策する必要がある。容易に考えられる改良点は、

- ガラス基板を取り除く
- 透過法と反射法とを比較検討する

という二点である。

まず、以前の実験で用いていたガラス基板を取り除いた。確かにバックグラウンドは軽減したようであるが、これは思ったほどの効果は見られなかった。後の実験を進めて行くうちに分かってきたことであるが、ΔE =0meVのところに見られる弾性散乱のピークは、ガラス基板よりも試料の結晶性に関係があるようで、モザイクネスの小さい結晶ほどこの成分は小さかった。実際、Siの完全単結晶のスペクトルを取ると、弾性散乱の成分は全く見られず、フォノンの励起のみが観測されるようである。

次に、透過法と反射法で強度を比較した。図 8 に結果を示す。

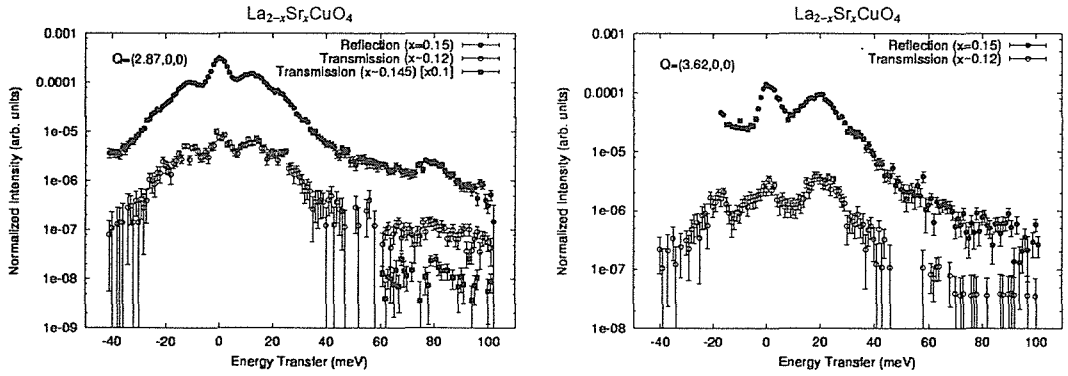


図 8: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の $Q \simeq$(2.87,0,0),(3.62,0,0) でのエネルギースキャンの、透過型と反射型の比較

透過と反射という以外はほぼ同じ条件での測定であり、当然のことながらスペクトル形状はほぼ重なる。しかし、反射の方が 1 桁も強度が強いということが分かった。これは、侵入長を考えた場合の測定している試料の体積の大きさ以上の差がある (2~3 倍) ようである。今のところ、その理由は良く分かっていない。

3.3 動的ストライプによる励起の探策

ストライプ構造からの励起状態を含む電子励起状態の探策は、実験時間が限られているためにある程度場所を絞って観測していくことになるが、それでも非常に難しい。場合によっては場当たり的な実験に近くなる。

最初は、ストライプの周期に対応する Q=$(n/8,0,0)$ あたりで、フォノンの分散に異常が見られないかどうか調べた。動的ストライプ構造があれば、フォノンが影響をうけるという理論的な示唆があったためである [1]。しかし、実験では特に大きな異常は見られなかった。このフォノン測定では別の結果も得られており、これについては次節で述べる。さらに、フォノンの励起はほぼ 100meV 以下のエネルギー領域で観測されることから、これ以上のエネルギー領域で励起が見られれば、フォノン励起以外の励起があることになる。そこで高エネルギー部にターゲットを絞って実験を行なった。

図 9 に、高エネルギー領域で、エネルギーを一定に保ちながら Q を変化させたスキャンを示す。このピークは、非常に強いピークであり、非常に広いエネルギー範囲で見ら

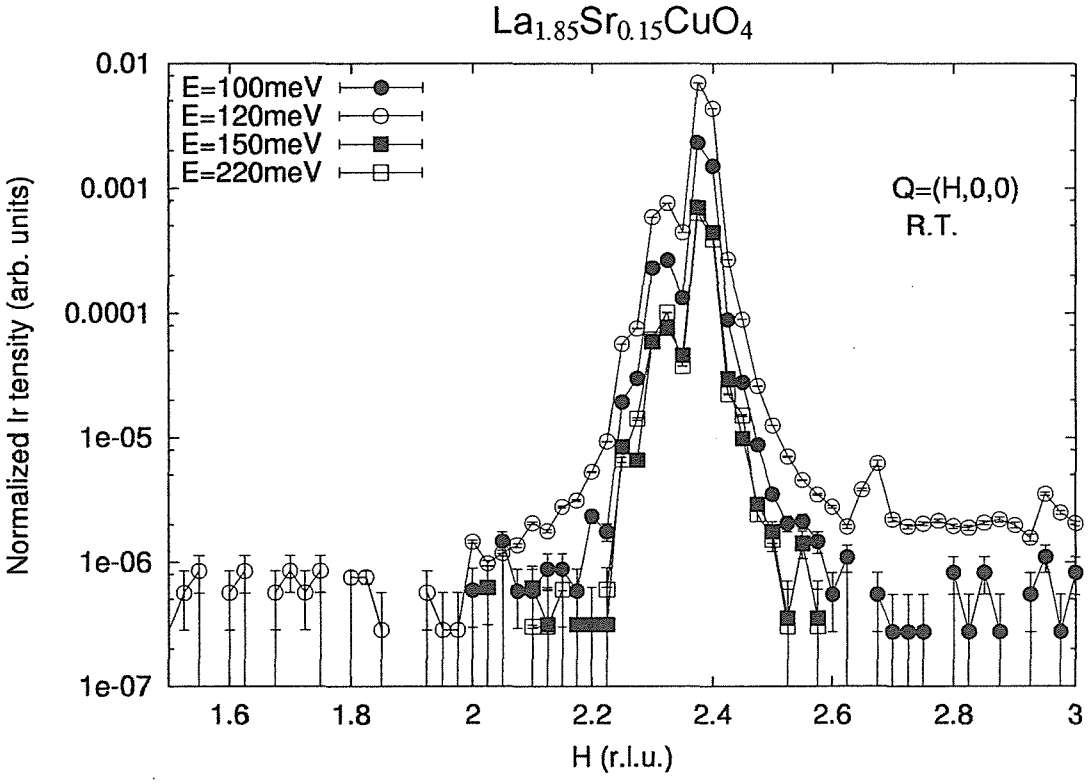


図 9: $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の Q =(H,0,0), H =1.5~3 での constant-E スキャン

れている。ただし、以下の点から、これは何かニセピーク (測定系の問題等) を測定してしまったのではないかと考えている。

- 場所によってはフォノンのピーク以上に強い

- 結晶周期に対応する折り返しが見られない (H =2.2~2.3 に観測されたピークに対し、H =1.7~1.8 や 3.2 近辺 (これは数点のみ測定した) にはピークは全く見えなかった)

いずれにしても、再測定 (探策) を行なう必要があると考えている。

3.4 フォノン測定

$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ に関して、Q =(H,0,0) 方向でのフォノンの測定を行なった。まずはじめは室温で実験した。ただし、冷凍機を用い、試料まわりを真空引きして行なった。これは、空気散乱によるバックグラウンドを軽減するためである。

フォノン測定の一例として、図 10 に $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の Q =(3,0,0) でのエネルギースキャンのプロファイルを示す。

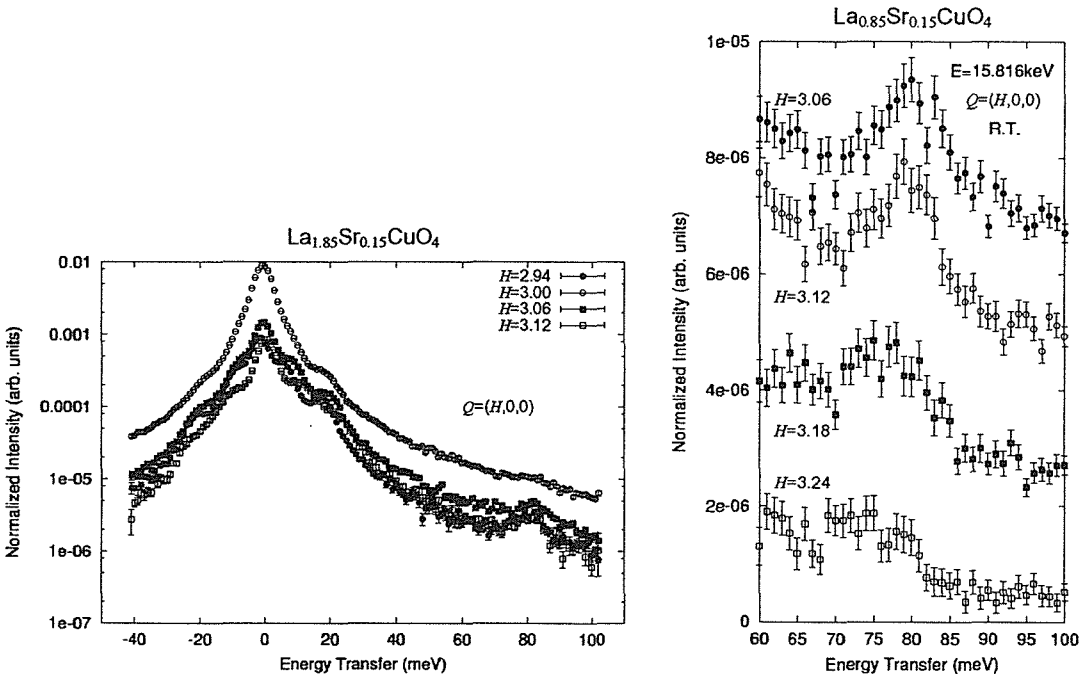


図 10: $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の Q =(3,0,0) 近傍でのエネルギースキャン

左図の Q=(3,0,0) のデータは、Bragg 点のごく近傍であるためにバックグラウンドが高くなっている。実際には、禁制反射のために弾性散乱の Bragg ピークは観測されないはずであるが、痕跡が残っていて分解能で取りこんでしまっているか、あるいは非弾性散乱の成分が残っているものと思われる。このため、X 線非弾性散乱実験では Bragg 点のごく近傍はバックグラウンドの上昇があるために測定は難しくなる。

Q =(2.87,0,0) と (3.62,0,0) のデータは、図 8 の反射型のデータが対応する。これらを含めて、取得した全体をまとめたものを、図 11 に示す。

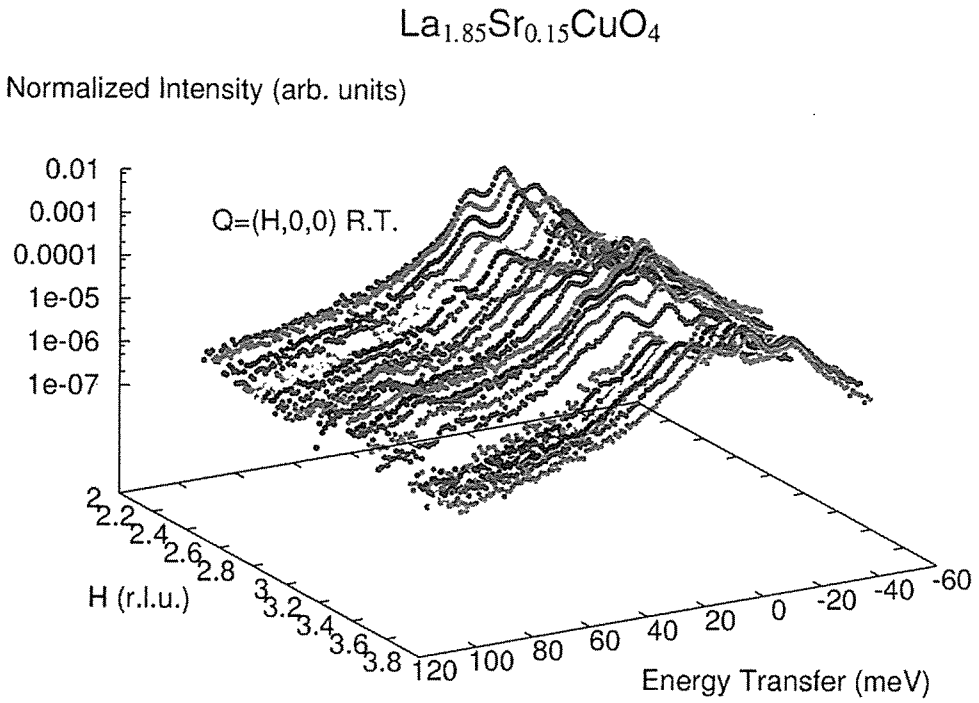


図 11: $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の Q =(H,0,0) 方向のエネルギースキャン全体図

図 10 あるいは図 8 からすぐ分かるように、ΔE =0meV を中心とする弾性散乱の大きなピークの他に、低エネルギー領域 ($|\Delta E| < 30$) 及び高エネルギー領域 (ΔE ~80meV) にピークが見られる。これらは、中性子散乱の実験結果 [2] や古典的なモデル計算 [3] と対応しており、フォノン励起のピークだと考えられる。実際にはこれらの中間のエネルギー領域にも励起が存在するものと思われるが、強度が弱いために見えないものだと考えられる。ただし、この領域のバックグラウンドは少し大きく、これはフォノン励起が存在するものと考えて説明することが出来る。

低エネルギー領域のピークには分散を持っており、モデル計算から推測されるものとほぼ一致しているが、最高エネルギー (ΔE ≃80meV) のフォノンは、ホールドーピング (x の増加) を行なうと、ソフト化 (エネルギーの低下) を起こすことが知られている [2, 4, 5, 6]。このフォノンモードは CuO_2 平面内の Cu-O 結合の伸縮モードに対応しており、このブランチの異常が超伝導の発現に密接に関係しているという議論もされてきている。又、高温超伝導体以外にも Ni[7, 8] や Mn[9] 等のペロフスカイト構造を持つ遷移金属酸化物で同様のソフトニングが観測されており、電荷秩序との関係も議論されている [10]。図 10 の左図には、このモードの部分を拡大したものを示している。

図 12 に、この最高エネルギーフォノンモードの測定結果を分散関係にまとめたものを示す。なお、以前に行なわれている x =0.0 及び x =0.1 に対応する La_2CuO_4 のこのモードの測定結果 (中性子非弾性散乱)[2] も同時に示してある。又、ピークの強度変化も同時

に示した。

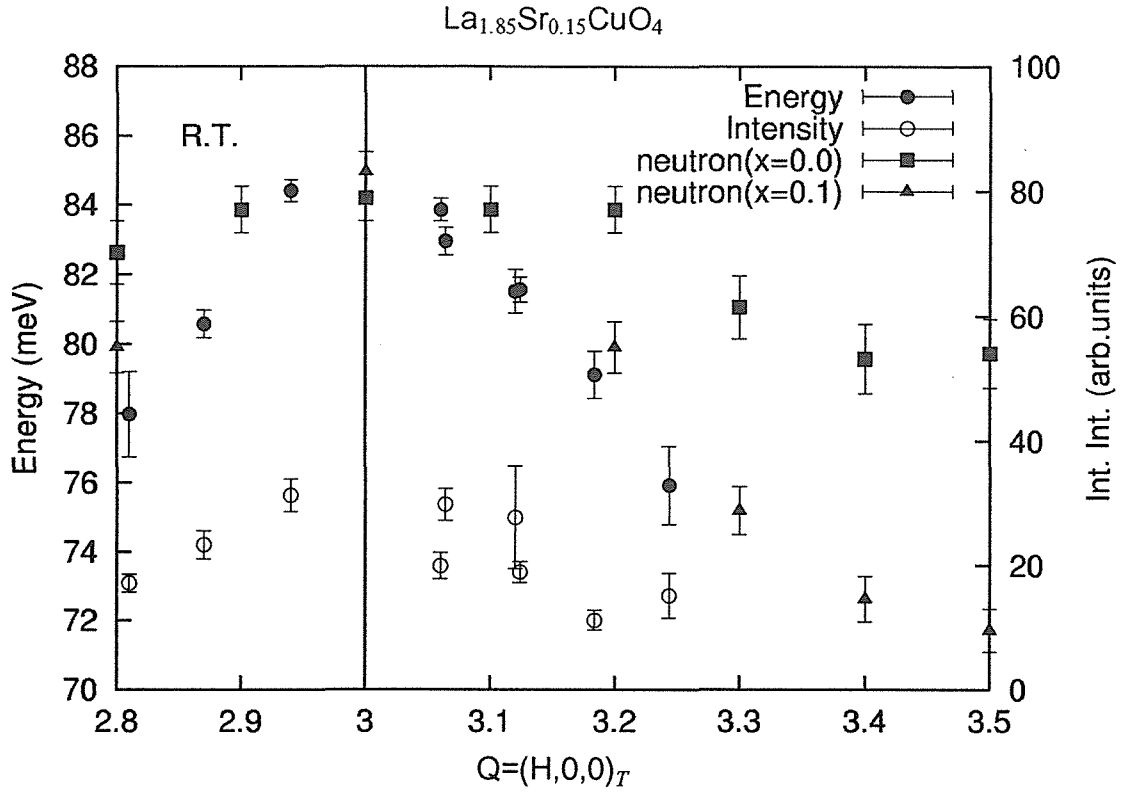


図 12: $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の最高エネルギーフォノンの分散関係とピーク強度のエネルギー依存性

これを見て分かるように、$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ の最高エネルギーフォノンの分散関係は、x =0.1とほぼ同じ(見方によってはソフトニングが少し大きい)傾向を示しており、ホールドープ量xが0から0.15に大きくなるにつれてソフトニングが大きくなるという結果を示している。又、このフォノンモードのピークの強度は、ゾーン境界である Q =(3,0,0)(CuO_2面を考えた場合にはゾーン中心)で最大であり、そこから離れるにつれて急速に弱くなる。これは、X線散乱の構造因子の Q 依存性を反映しており、モデル計算でも同様の結果が得られる。

ここまでは、既に中性子非弾性散乱実験によって分かっていた事であるが、この後、低温及びオーバードープ領域 ($x \simeq 0.29$) の試料での実験を行なった。$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ は、xが大きくなると大型単結晶の作製が困難になり、オーバードープ領域での中性子非弾性散乱実験 (cm^3オーダーの試料が必要) は数少ない。これに対し、X線非弾性散乱実験は、小さな試料 (0.1mm角程度) でも十分に実験可能である。

実験の結果、最高エネルギーの Cu-O結合伸縮モードのソフト化は、オーバードープ領域では元に戻るということが分かってきた。すなわち、x =0.29の試料では、分散関係は図12中の中性子散乱による x =0.0の結果にほぼ重なる。さらに温度変化は、ゾーン

境界の位置で約2meV程度エネルギーが低下する様子が見られたが、フォノンブランチ全体の形状は室温と超伝導状態とでほとんど変化しないということも分かってきた。これは、超伝導の転移温度に比べて非常に高エネルギーのフォノンモードを観測していることを考えると、当然の結果と思われる。これらの詳しいことに関しては、現在データ整理をして投稿準備中である。

4 まとめ

本研究では、以下のことを行なった。

- 試料位置を微調し、あるいは試料にビームの当たる位置を移動させながら測定をするために必要なステージを設計・作成した。
- 実際の実験を進める上での実験条件の洗い出しを行なった。
- $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$の動的ストライプによる励起(電子の揺動)の探策を行なった。起源不明のピークが見つかったが、さらに詳しい測定が必要である。
- $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$のフォノンの測定を行なった。最高エネルギーフォノンのソフトニングを観測することができ、オプティマムドープ領域で拡大することが確認できた。又、これがオーバードープ領域で元に戻る(ソフトニングが小さくなる)事が観測された。

今後は、

- 試料ホルダーまわりを使いやすいものにするため、新しい冷凍機の導入、あるいは冷凍機のコールドヘッドに取り付け可能なステージの開発を行なう
- 見つかった起源不明ピークのより詳細な測定(Q、E、温度、ドープ量等に対する依存性)を進める
- この他のピークの探策(実際に、静的なストライプ構造のある$La_{2-x}Ba_xCuO_4$や$La_{2-x}Sr_xNiO_4$を用いた測定等)
- 最高エネルギーフォノンのソフトニングの、ドーピング量依存性の測定

等を進めて行きたいと考えている。1番目は、実験をスムーズに進めるために必要な装置開発である。2番目と3番目は、中性子非弾性散乱実験では観測できず、X線非弾性散乱実験でのみ観測可能な測定を目指すものであり、4番目は小さな試料で測定できるというX線非弾性散乱実験の特徴を用い、今回作成したステージの機能を最大限に生かす実験である。

今後、本研究テーマとなっているX線非弾性散乱実験による遷移金属酸化物の励起状態の測定は、この分野で非常に重要な測定手段となっていくのは間違いない。実際、今

回行なったエネルギー領域の実験は、中性子非弾性散乱では大型単結晶を用いる事が出来たとしても非常に難しい実験である。一方、より低エネルギーの領域や、磁気励起といった分野は、まだまだ中性子非弾性散乱でしか行なえないものであり、X線と中性子の両方を相補的に用いて研究を進めて行くことが必要だと思われる。

参考文献

[1] E. Kaneshita, M. Ichioka, and K. Machida. Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 115501.

[2] L. Pintschovius, N. Pyka, W. Reichardt, A. Yu. Rumiantsev, N. L. Mitrofanov, A. S. Ivanov, G. Collin, and P. Bourges. Physica **B174** (1991) 323.

[3] S. L. Chaplot, W. Reichardt, L. Pintschovius, and N. Pyka. Phys. Rev. **B52** (1995) 7230.

[4] R. J. McQueeney, J. L. Sarrao, and R. Osborn. Phys. Rev. **B60** (1999) 80.

[5] L. Pintschovius and M. Braden. Phys. Rev. **B60** (1999) R15039.

[6] R. J. McQueeney, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, P. W. Stephens, and R. Osborn. Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 077001.

[7] L. Pintschovius, W. Reichardt, M. Braden, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi. Phys. Rev. **B64** (2001) 094510.

[8] J. M. Tranquada, K. Nakajima, M. Braden, L. Pintschovius, and R. J. McQueeney. Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 075505.

[9] W. Reichardt and M. Braden. Physica B **263-264** (1999) 416.

[10] M. Braden, W. Reichardt, S. Shiryaev, and S. N. Barilo. Physica C **378-381** (2002) 89.

50. アフィニティー結晶による合理的タンパク質結晶化法の開発 ～運に頼らない手法の確立を目指して～

姫路工業大学大学院理学研究科　柴田直樹

1．研究目的

タンパク質の立体構造解明はタンパク質の機能、さらには生命現象のメカニズムを明らかにする上で極めて重要な役割を果たしてきた。また最近ではポストゲノムプロジェクトとしてゲノム産物であるタンパク質の立体構造を解明することを目的として構造ゲノム計画が欧米と日本で始まったばかりである。X線結晶構造解析法はNMR法と共に立体構造解明のための最も重要な手法として位置づけられているが、その最大のネックはターゲットとなるタンパク質試料の結晶を作成しなければならないことにある。それは構造解析可能な良質の結晶を得ることが一般に非常に困難であることに原因がある。構造ゲノム計画を遂行する上で構造解析の迅速化が進んでおり、X線回折データの測定とデータ解析のための計算技術の進歩によりデータ測定から最終構造の決定までにかかる時間は非常に短縮されてきているが結晶化技術はあまり進んでいないのが現状である。

一般にタンパク質の結晶化は塩析などによる溶解度の減少を利用してなされている。たいていの場合規則性を持たない沈殿になってしまうが、温度、pH、イオン種などの条件が結晶成長に有利な条件になった場合に限り結晶が析出してくる。そのような条件はタンパク質の種類によってまちまちであり、何万通りにもなる条件の組み合わせの中から結晶化条件を見つけだすには非常に時間がかかり、貴重なサンプルを大量に必要とするし、結晶化条件が見つからない場合も多い。

結晶化の技術については経験と勘に頼っていた時代に比べ過去の成功例から導き出された成功率の高い条件を初期的に試す方法によって飛躍的に改善された。しかしこの方法は万能ではなく、結局はもっと数多くの条件を検索する必要があるケースが多い。それに対応するためロボットを用いることで成功率の低さをカバーする方法が開発されているがこれも万能ではない。それに対して本申請課題ではある特定の構造未知のターゲットタンパク質と複合体を形成する構造既知タンパク質の結晶（アフィニティー結晶と呼ぶ）の隙間にターゲットタンパク質を埋め込むことによって確実にターゲットの構造解析を行うため方法の開発を行うことを目指すものである。

2．研究内容

本研究課題は確実にターゲットタンパク質を結晶化するための全く新しい手法であるアフィニティー結晶を世界に先駆けて開発することを目指すものであるが、その具体的な研究内容について以下に述べる。

タンパク質結晶は分子間に溶媒分子によって満たされた大きな隙間があり溶媒領域と呼ばれている。分子量が小さな物質は溶媒領域を経由して外部から結晶内部に浸透できることが知られているが、より大きな分子であるタンパク質が結晶内部にまで到達し、しかも特異的な部位に特異的な配向で配列することが可能であるならばタンパク質複合体の結晶を得ることができる。ここで互いに特異的に複合体を形成する２種類のタンパク質があるとする。どちらか一方のタンパク質単独での結晶がすでに得られていて、もしその結晶中の分子間に十分なスペースがあるとするともう一方のタンパク質分子が結晶中の特定の位置に入り込み、特定の配向で配列させることが可能となるはずである。ここではそのような結晶をアフィニティー結晶、それに結合する構造を知りたい分子をターゲットタンパク質と呼んでいる。このようにして複合体の結晶ができることから確実にターゲット分子の構造解析ができる。例えば

あるタンパク質に対する抗体の結晶がある場合、その溶媒領域にターゲットである抗原タンパク質を埋め込めば構造未知の抗原タンパク質の構造解析ができる。

この方法の最大のメリットは、大量の試料が必要で手間と時間のかかるスクリーニング法を必要とせずに確実に結晶が得られることにあるが、もう一つの大きなメリットは分子量があまり大きくなければ膜タンパク質にも対応できることにある。ここでは詳細に述べないが膜タンパク質は水溶性のタンパク質に比べ遙かに結晶を得るのが難しい。構造ゲノム計画でもそれが災いして膜タンパク質の解析に関しては悲観的であることから本研究テーマのような確実な結晶化法の開発は実用化に数年以上かかっても十分にその役割を果たすものと期待される。

一般に溶媒領域は４０％～６０％程度になるといわれており、結晶化された分子と同程度のタンパク質分子を溶媒領域に詰め込めることになる。しかし、現実には溶媒領域を完全に埋めることは不可能であり、データベースに登録されている様々な結晶構造とそれらの結晶中でのパッキングを検討してみたところ２０～３０％程度が限度であろうかと考えている。溶媒領域にタンパク質分子を埋めるという方法がなされていないのはこの埋め込める大きさの限界が理由であると思われるが、この方法が実用化が構造ゲノム計画に与えるインパクトの大きさを考えるとこの限界を引き上げるための研究を遂行するに値すると判断した。

本研究の最終的な目的は合理的タンパク質結晶化法の開発であるため抗体または抗体フラグメントの結晶をアフィニティー結晶として用いることを視野に入れている。抗体フラグメントを用いる場合、限界分子量は 10kDa 程度であると予想されるが、多くのタンパク

質は10kDa以上であるため何らかの方法で分子量限界を引き上げる必要がある。本申請課題では結晶中から結晶格子から特定の部位のタンパク質分子を間引きさせることで結晶中に十分大きな溶媒領域を確保する方法を確立することでこの問題を解決することを目指す（図１）。

タンパク質結晶は水素結合など非共有結合による分子間相互作用によって維持されているため機械的にもろい。そのため架橋剤によって結晶中の分子を共有結合させることで機械的強度を向上させることがある。市販されている架橋剤には特異性の高いものが数多くあり、これを利用すれば非常に限られた箇所だけ架橋させることができる。結晶は高度に分子の運動が束縛され特異的な環境に保たれたものであるため、結晶の対称性にも依存するが、結晶格子中の特定の分子だけが架橋される可能性が十分にある。アフィニティー結晶を構築する分子は構造既知であるので結晶中での分子のパッキングから架橋反応の可否の予想と適切な架橋剤の選択ができる。

一番困難なステップは架橋反応後、架橋されなかった分子を遊離させることであるが、これは結晶成長の駆動力となる沈澱剤を取り除くかその濃度を下げるのが一番自然な方法である。急激な変化は結晶にダメージを与えることが多いため必要に応じて蒸気拡散法や透析法などによって穏やかに環境変化をさせる。どの程度分子が遊離されたか確認するために実際にＸ線回折データを収集し構造解析を行う。完全に遊離されていなくても占有率からどの程度遊離されたか見積もることができる。架橋されなかった分子をほぼ完全に取り除くことができれば架橋された分子だけでできた結晶ができる（図１）。

本来は抗体フラグメントをアフィニティー結晶として抗原となる未知分子を結晶中に浸透・結合させるステップがあるが、結晶化に必要な大量の抗体の調製には多額の予算と時間がかかり、１年の研究期間では遂行するのは困難であると判断した。まず試料が市販されていて結晶化条件と立体構造が明らかなタンパク質を用いて最も難しいステップのための基礎データを集積する方が効率的に研究を進められると判断した。選択的に架橋される分子とされない分子が生ずるためには結晶学的非対称単位中に少なくとも２分子存在する必要がある。

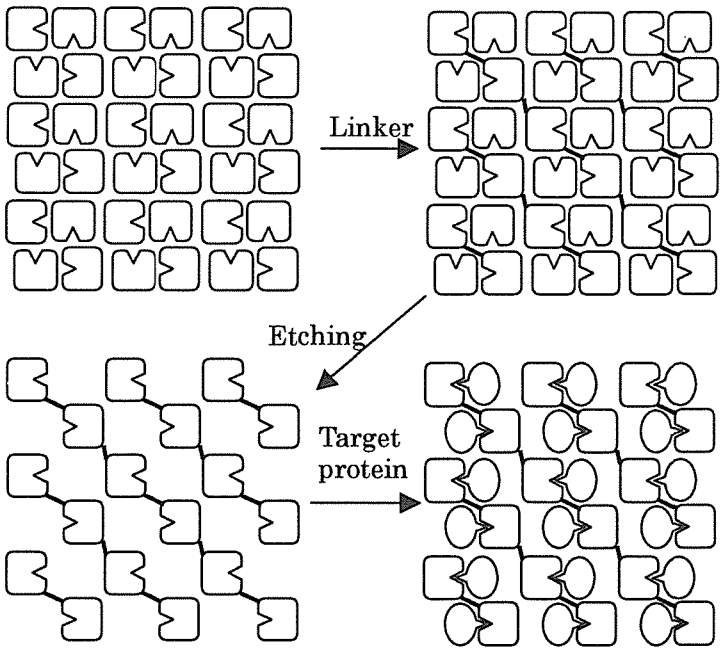


図１．アフィニティー結晶による結晶化

3．研究結果

Ⅰ．リンカーによる結晶中の分子の架橋反応

（1）リゾチームの場合

リゾチーム結晶には正方晶、斜方晶、単斜晶、三斜晶の４種が知られている。これらの中で単斜晶は非対称単位中に２分子存在するため、本研究のターゲットとなる。リゾチーム単斜晶（図２ａ）はタンパク質濃度40 mg/ml、2％ 硝酸ナトリウム、50 mM 酢酸緩衝液（pH 4.3)、温度２０℃という条件で再現性良く得られる。

リゾチームには８個のシステインが存在するが、すべてジスルフィド結合を形成しているためフリーのチオール基は存在しない。架橋反応にはシステイン残基を利用できないためリジン残基またはN末端のアミノ基を利用して架橋反応を行うことにした。好都合なことに非対称単位中の２分子が互いに接触している部分には架橋される可能性のあるリジン残基のペアが存在しないことが結晶構造からわかっている。また、結晶構造から２分子のうち一方が優先的に架橋されることが予想される。

架橋反応には４種類の架橋剤を用いた（表１)。これらは市販の架橋剤の中ではスペーサーの長さが短いものである。濃度は 0.01, 0.1, 0.5, 2.0 %の４種類、温度２０℃、反応時間１時間で行った。

表１

架橋剤	スペーサーの長さ
Dimethylpirnelimidate (DMP)	9.2 Å
Dimethylsuberimidate (DMS)	11.0 Å
Disuccinimidyl suberate (DSS)	11.4 Å
Bis(Sulfosuccinimidyl) suberate (BS3)	11.4 Å

反応終了後、沈澱剤を含まない緩衝液にソーキングした（図２ｂ)。５分後には結晶がかなり溶解し（図２ｃ)、１０分後には完全に溶解した。

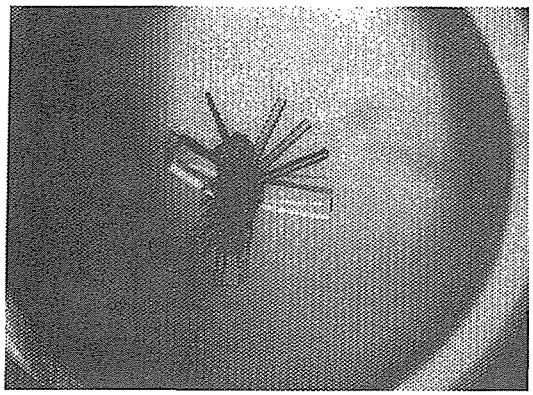


図２ａ　単斜晶リゾチーム結晶（架橋前）

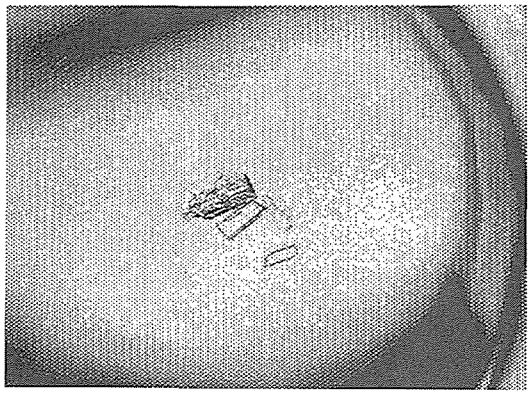


図２ｂ　単斜晶リゾチーム結晶（架橋反応後）



図２ｃ　単斜晶リゾチーム結晶（沈澱剤除去後５分後）

Ⅱ．ミセルまたは共存タンパク質の取り込みによる結晶間隙拡張の試み

Ⅰで述べた架橋反応とエッチングによる溶媒領域拡張に依らないより簡単な方法を試みた。アフィニティー結晶中の間隙よりも大きなパーティクルを高濃度で導入すると、結晶成長の過程でパーティクルが取り込まれるかどうか調べてみた。取り込まれる場合にはネイティブ結晶とは異なる結晶系が得られる可能性がある。

リゾチームとキシロース異性化酵素（グルコースイソメラーゼ）について１０％の界面活性剤と１０％のタンパク質（表２）共存下で結晶化を行った。なお、キシロース異性化酵素は 15 % PEG400 または同濃度の MPD によって結晶化される。その結果表２に示すすべての条件でキシロース異性化酵素の結晶が得られた。得られた結晶を SDS-PAGE で調べたところトリプシンインヒビターの場合を除いて共存タンパク質の存在が確認された（図３）。またチトクロムｃの場合ではキシロース異性化酵素の結晶が赤色を呈しており（図４）、チトクロムｃが取り込まれたことを定性的に示していた。そこでヘムの可視光領域での吸収を利用してキシロース異性化酵素との濃度比を見積もったところ、およそ 1:10 となり、結晶格子から見積もった濃度比とほぼ一致した。

表２

界面活性剤	Lauryldimethylamine-N-oxide
	β-octylglucoside
タンパク質	リゾチーム（15,000）
	チトクロムｃ（12,000）
	FMN 結合タンパク質（14,000 x 2）
	リボヌクレアーゼＡ（14,000）
	トリプシンインヒビター（20,000）
	キシラナーゼ（21,000）

括弧内の数字は分子量を表す

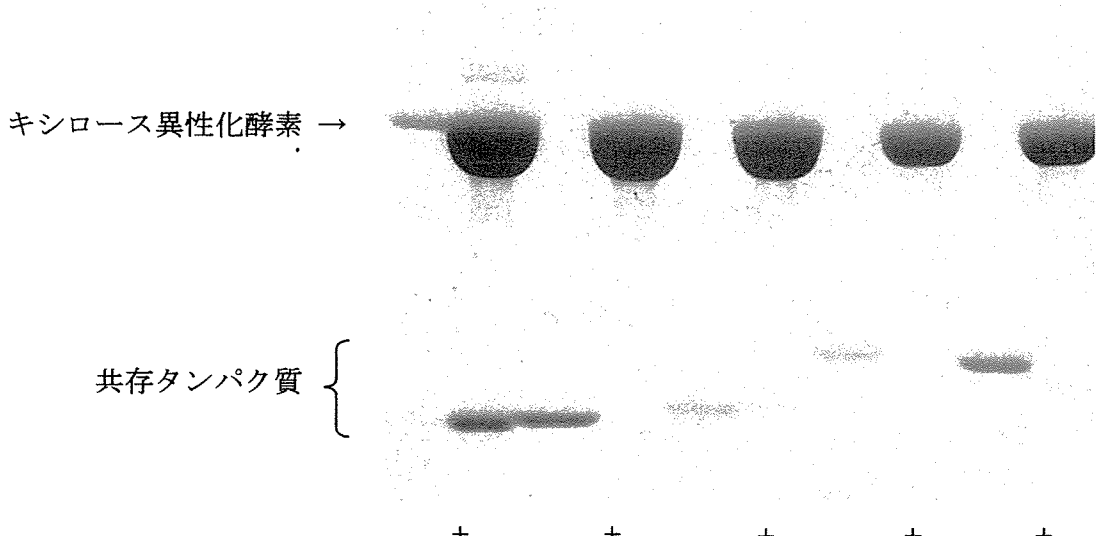


図３　キシロース異性化酵素と共存タンパク質の SDS-PAGE

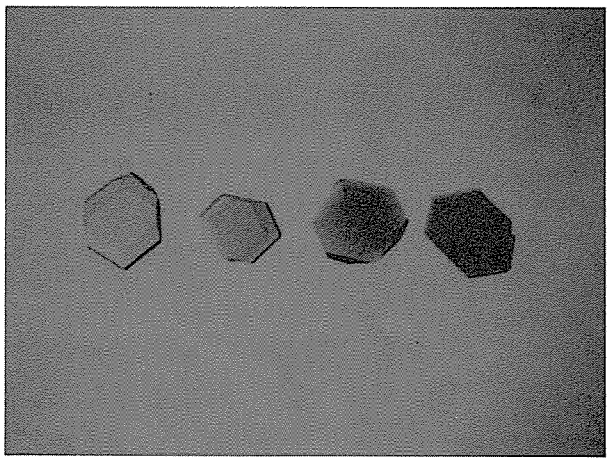


図４　チトクロムｃ存在下での
キシロース異性化酵素の結晶
左から 10, 20, 40, 100 mg/ml
チトクロムｃ

表３

	＋リゾチーム	＋チトクロムｃ	ネイティブ*
Wavelength (Å)	1.00	0.92	
Resolution limit (Å)	2.61	2.10	1.65
Space group	*I*222	$P2_12_12$	*I*222
Unit cell (Å)			
a	91.61	84.69	93.9
b	96.18	93.13	99.7
c	101.26	98.34	102.9
Measured reflections	341,005	776,454	
Unique reflections	13,770	46,084	
R_{merge}	0.052 (0.098)	0.074 (0.266)	
Completeness (%)	98.6 (85.6)	99.5 (98.0)	

*Dauter *et al. Acta Cryst.* B46, 833 (1990)

タンパク質結晶において溶媒含量が 50 %の場合、結晶中でのタンパク質濃度は 550 mg/ml 程度に見積もられる。キシロース異性化酵素の結晶は空間群 *I*222 で非対称単位中に１モノマー（Mr 43,000）が存在し、D_2対称によって四量体が形成される。すでに Protein Data Bank に登録されている構造（ID: 6XIA）を見ると溶媒領域が同様に D_2対称を持つ小房を形成し、そこに１～２万程度の分子が２つ入り得るスペースがある。従って１モノマーあたり 1/4 分子の共存タンパク質が存在できることになる。分子量 12,000 の共存タンパク質が小房に２分子入る場合にはおよそ 40 mg/ml の濃度で存在すると見積もられる。

次に結晶化を行った条件下で動的光散乱法によって粒子径を見積もった。その結果トリプシンインヒビター以外ではすべてモノマーとして存在することがわかったがトリプシンインヒビターについては分子量１０万以上の粒子となっていることが分かった。このことから沈澱剤の影響で粒子が大きくなったことがトリプシンインヒビターのみ取り込みが見られなかった理由であると考えられる。

リゾチームとチトクロムｃについてはＸ線回折強度データ測定を行い、それぞれ構造精密化を行った。その結果、リゾチームの場合ではネイティブと同型の結晶であったが、チトクロムｃではパッキングは似ているものの異なる空間群であった。リゾチームまたはチトクロムｃ分子の電子密度を確認することは出来なかったため、なぜチトクロムｃの場合では異なる空間群となるように結晶成長したか不明である。

Ⅲ. 結晶間隙への分子の取り込み

キシロース異性化酵素を用いると共結晶化法により結晶中の溶媒領域にターゲット分子を導入出来ることが明らかとなった。しかし、キシロース異性化酵素ではターゲット分子として分子量２万程度までしか適用できないし、抗体のような機能を持たないためアフィニティー結晶として利用できない。果たして、キシロース異性化酵素で用いた共結晶化法をその他のタンパク質結晶に適用できるのかどうか検討した。

そこでキシロース異性化酵素よりも分子量が大きく、すでに報告されている結晶化条件で大きな溶媒チャネルがあることがわかっているカタラーゼに注目した。カタラーゼの場合では結晶中の分子のパッキングから分子量１０万程度までの分子を取り込むことが可能であると推定される。キシロース異性化酵素の場合と同様に共存タンパク質存在下で結晶化を行った。その結果、チトクロムｃでは結晶が得られたが、リゾチームの場合では結晶が得られなかった。その他カタラーゼの結晶化を抑制するタンパク質が存在するため、キシロース異性化酵素に比べ共存タンパク質の影響を受けやすいことがわかった。そこで、大きな溶媒チャネルから分子が取り込まれることを期待してソーキング法によって共存タンパク質を取り込む実験を行った。

カタラーゼは含ヘムタンパク質であるため、キシロース異性化酵素の場合のようにチトクロムｃのヘムの吸光度を利用して共存タンパク質濃度を見積もることが出来ない。従って電気泳動の結果から判断する必要がある。キシロース異性化酵素を用いた場合の電気泳動の結果と比べると同程度のモル比で共存タンパク質が取り込まれていると判断できる(図４)。

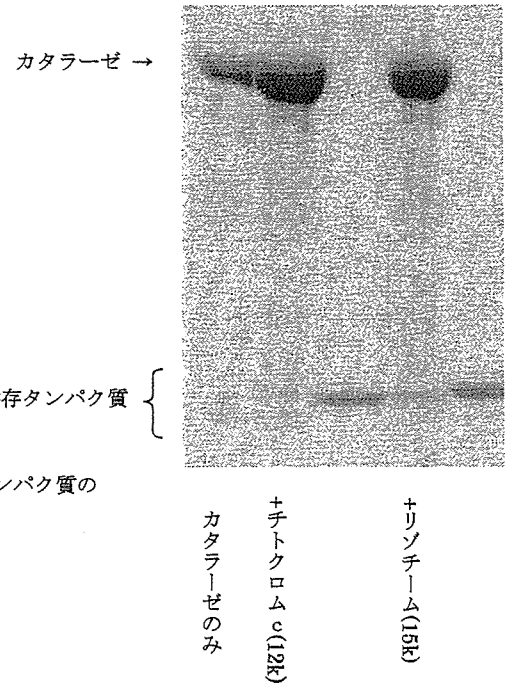


図５　カタラーゼ結晶と共存タンパク質のSDS-PAGE

JP0450332

51. 中性子による新しい核励起と天体核物理

大阪大学・核物理研究センター　永井泰樹、嶋　達志

東京工業大学・原子炉研究所　井頭政之、大崎敏郎

1）　研究目的

本研究は原子核の速中性子捕獲反応で全く新しい励起モードが存在する事、そしてその性質を実験的に解明する事によりこの反応の理論模型をより堅固なものとし「星の進化と元素の起源」模型構築に寄与する事を目的とする。

この新励起モードは従来中性子捕獲反応では未確認のスピン反転した磁気双極子（M1）励起状態である。恒星進化の過程で合成される様々な元素とその存在量は「恒星の世代」に特徴的と考えられるので「恒星進化と元素起源」の模型を構築する事がビッグバン宇宙の歴史を解明する上で重要である[1]。ところで鉄以上の重元素は恒星内で鉄を種に速中性子（恒星内温度相当）捕獲反応で合成されるので重元素合成の模型構築には不安定核を含む種々の原子核についてその速中性子捕獲反応断面積測定が不可欠である[2]。実際の重元素合成は安定核よりも多くの不安定核をもとに進行するのでこれら原子核の中性子反応断面積は理論計算で求められている。従来中重核の断面積は核のレベル密度が大きい事もあり統計模型により計算されている。ところで理論の妥当性は安定原子核の測定で得る情報－速中性子捕獲反応機構等－をもとに検証される必要がありそのため安定原子核についての詳細な研究が極めて重要である。

ところでAu, Tl, Pb等の重核の中性子捕獲ガンマ線

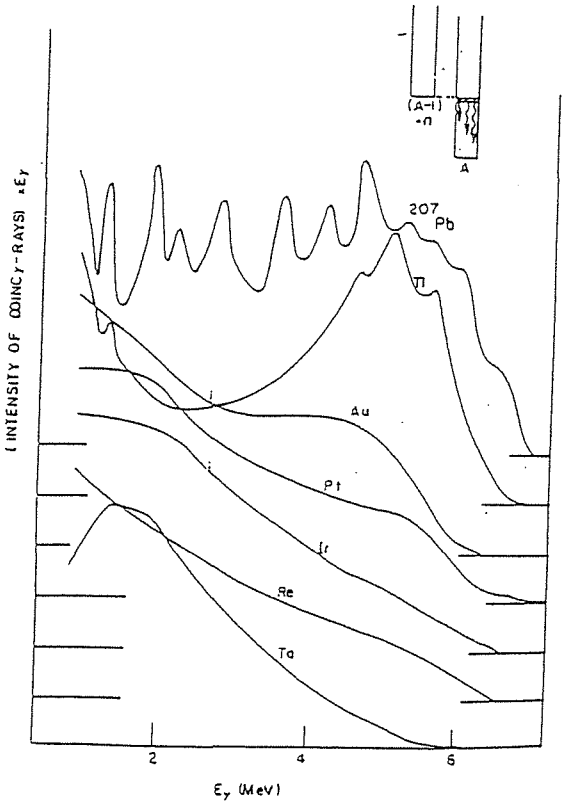


図1．　種々の原子核に対するγ線スペクトル Au, Tl, Pbでバンプが成長している事が分る。

スペクトルは図1に見る様に5.5MeV付近にバンプを持つ事が1960年代から知られている。(Ta, Ir等はバンプ無し) [3]。この状態がどの様な性質を持つかについてはその後の精力的は研究にも関わらず未解決である。我々は中重原子核の中性子捕獲反応で観測されているこのバンプが新しい核励起モードであると考え強い関心を持っている。ところで^{206}Pb,^{208}Pb核は5.8MeV付近に$J^{\pi}=1^{+}$のM1励起状態が陽子及びガンマ線の非弾性散乱実験で観測されておりこの状態は$h_{11/2}$軌道の陽子が$h_{9/2}$軌道に又$i_{13/2}$軌道の中性子が$i_{11/2}$軌道にスピン反転した状態である[4]。中性子捕獲実験で観測されているバンプがこのスピン反転した状態であるとの事実は未だ証明されていない。しかしバンプの原子核質量に対する依存性、即ち陽子が$h_{11/2}$軌道にあるいは中性子が$i_{13/2}$軌道にあると考えられる原子核でバンプが観測されている事から考えてスピン反転した状態の可能性があると考えている。

2)　研究内容

上記したように中性子捕獲による「異常バンプ」は鉛でも観測されている。そこで^{207}Pbを標的に中性子捕獲γ線スペクトルを測定する。^{207}Pbを標的にするのは中性子捕獲後の原子核^{2087}Pbでは$J^{\pi}=1^{+}$の状態が観測されているからである[4]。我々が着目するγ線はこの状態から基底状態へ遷移する際に放出される 5.846MeV である。そのため高エネルギー分解能且つ高S/N比で測定する必要があるので大容量のGe半導体検出器を使用する。我々の解釈によればこのγ線は入射中性子エネルギーに依存しないはずである。そこで中性子エネルギーを変化させてγ線スペクトルを測定する。又このスピン反転した $J^{\pi}=1^{+}$状態は中性子捕獲後の核の質量に対しては大きく変化しないので ^{208}Pbを標的とする中性子捕獲γ線スペクトルを測定し^{207}Pbの結果と併せて我々の解釈の妥当性を検証する。

更に1960年代から広範囲の中性子エネルギーに対してNaI(Tl)検出器を用い詳しくγ線スペクトルが調べられているAu標的についても速中性子捕獲反応スペクトルを測定する。

ところで^{207}Pbや^{208}Pbは散乱断面積が非常に大きくこれら標的からの散乱中性子が検出器に入り込み検出器内で大きなγ線バックグランドを発生し中性子捕獲γ線スペクトルの測定を難しくしている事でよく知られている。そのためGe検出器は散乱中性子に対して充分な遮蔽力を備えている必要がある。我々はNaI(Tl)検出器で充分な経験をつんでいるのでGe検出器による測定は可能であると考えている[5]。

図2に我々の実験のセットアップを示す。実験は東京工大原子炉研のペレトロン加速器からのパルス化陽子ビームをLi標的に照射し^{7}Li(p,n)^{7}Be反応で速中性子を生成した。この中性子はLi標的から陽子ビーム軸上約15cm離れた位置にあるPbあるいはAu標的に捕獲され、即発γ線を発生する。そして、このγ線はGe半導体検出器で測定される。ここでGe検出器はPbあるいはAu標的に散乱され検出器に入ってくる中性子を激減

させるために ^{6}LiH を検出器前面にセットしてある。即ちここで散乱中性子は H で減速され、しかる後大きな反応断面積をもつ ^{6}Li(n,α)T 反応で余分のγ線を放出することなく消滅する。また Ge 検出器の側面及び背面にはボロン入りポリエチレン、鉛等の遮蔽材がおいてあるがこれらは実験室内で散乱された中性子が直接 Ge 検出器に入ってくるのを減衰させると共に外部γ線を減衰させるために用いている。

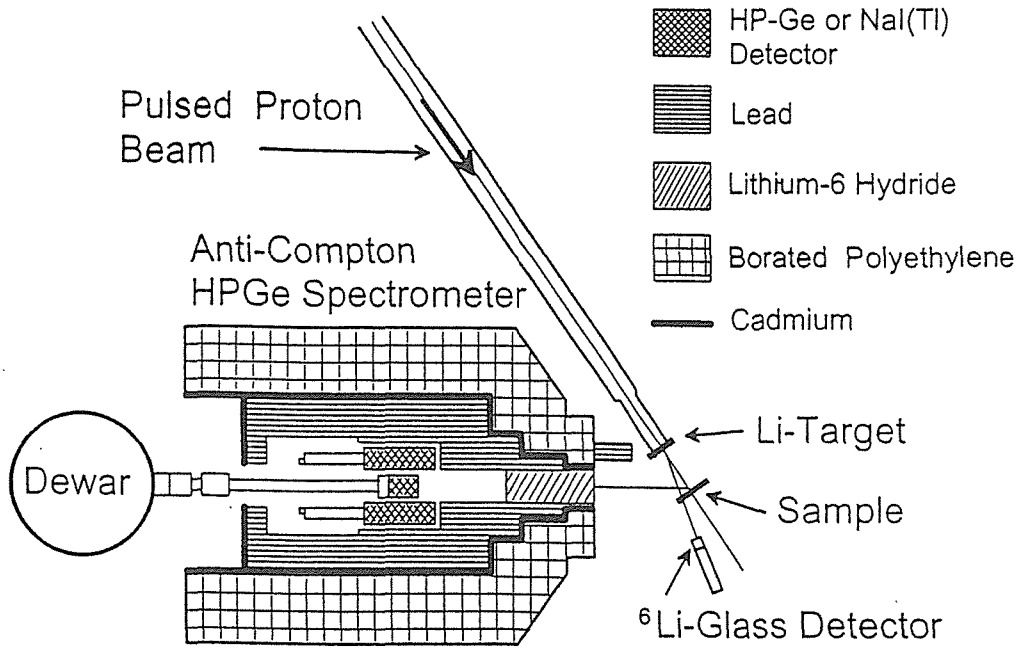


図２．アンチコンプトン Ge 測定器系の実験セットアップ。
高分解能で大容量の Ge 検出器をアンチコンプトン用の NaI(Tl)検出器が取り囲む。Ge 検出器前面には LiH そして側面にはボロン入りポリエチレンを置いて標的で散乱される中性子が Ge 検出器に入射するのを阻止している。

３）　研究結果

速中性子による Pb 及び Au 原子核標的の捕獲γ線スペクトルを Ge 半導体検出器で測定することに世界で初めて成功した。Au 標的について Time of Flight(TOF)スペクトルを図 3 に、41keV から 70keV 中性子及び熱中性子に対する捕獲γ線スペクトルを図 4a 及び図 4b に示す。図 3 の TOF スペクトルで 3000 channel 附近のピークは Li 中性子標的で発生するγ線によるものであり、2500 channel にピークを持つバンプは Au の速中性子捕獲反応γ線による。このスペクトルから Li と Au 標的によるγ線イベントが明確に分離されていること及びバックグランドのイベントが極めて少なく Ge 検出器が散

乱中性子に対し十分に遮蔽されていることが分る。Ge検出器のエネルギー校正は標準γ線源及びエネルギー値が高精度で分っている。^{56}Fe の中性子捕獲γ線を用いて行った。又、図4bの熱中性子はLi標的の直後に3.4 cm厚のポリエチレンを置いて得た。レベル密度の高いAu標的で、熱中性子、keV中性子捕獲γ線スペクトルで数多くの不連続γ線が観測された事、両者のスペクトルに明確に差があることから本研究にとり重要な結果が得られた。

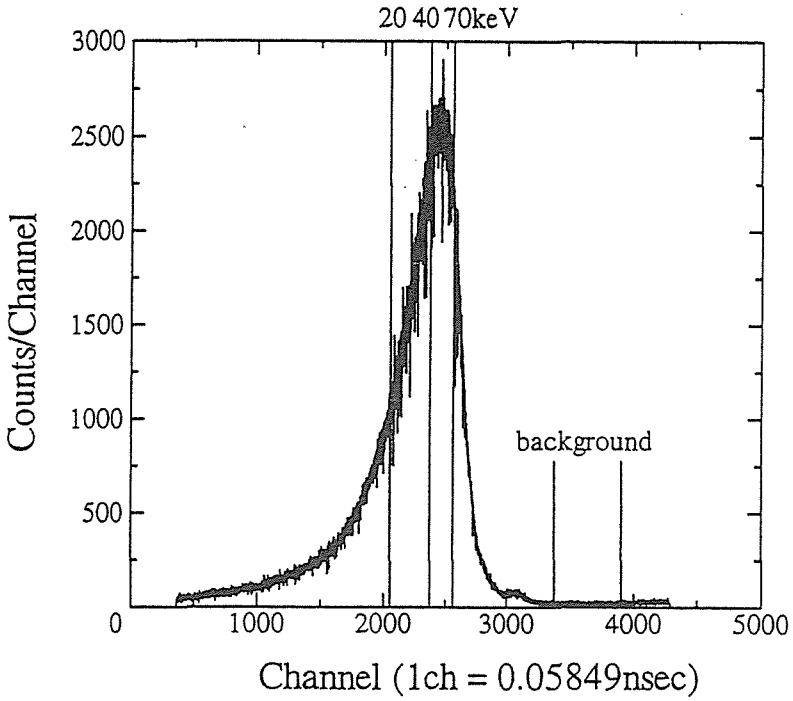


図3．金標的のTime of Flight (TOF) スペクトル。
ここで3000 channel附近のピークはLi中性子標的で^{7}Li(p,γ)^{8}Be反応で発生するγ線がGe検出器に入射した結果であり、2500 channelにピークを持つバンプはAuの速中性子捕獲反応γ線によるものである。

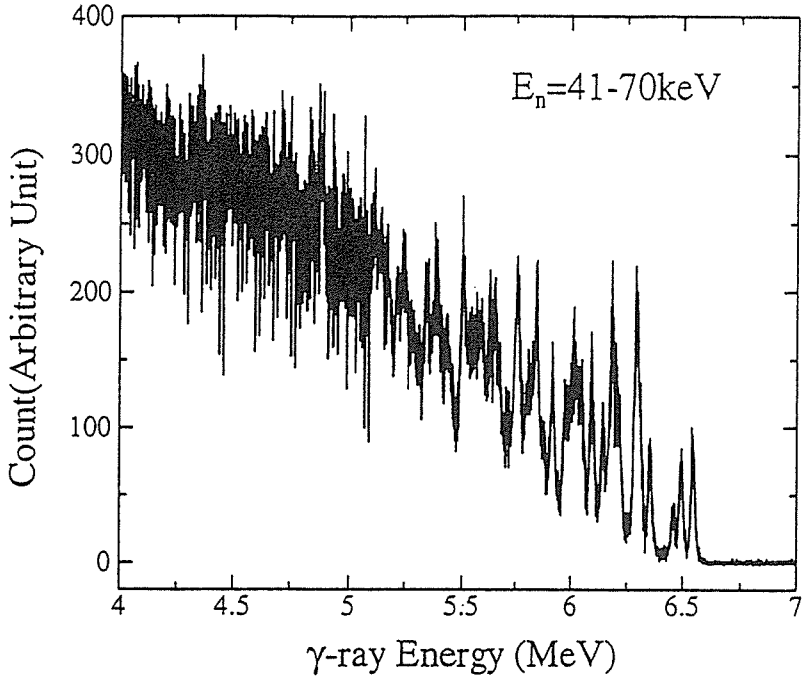


図 4a. 金標的による 41～70 keV　中性子捕獲γ線スペクトル。

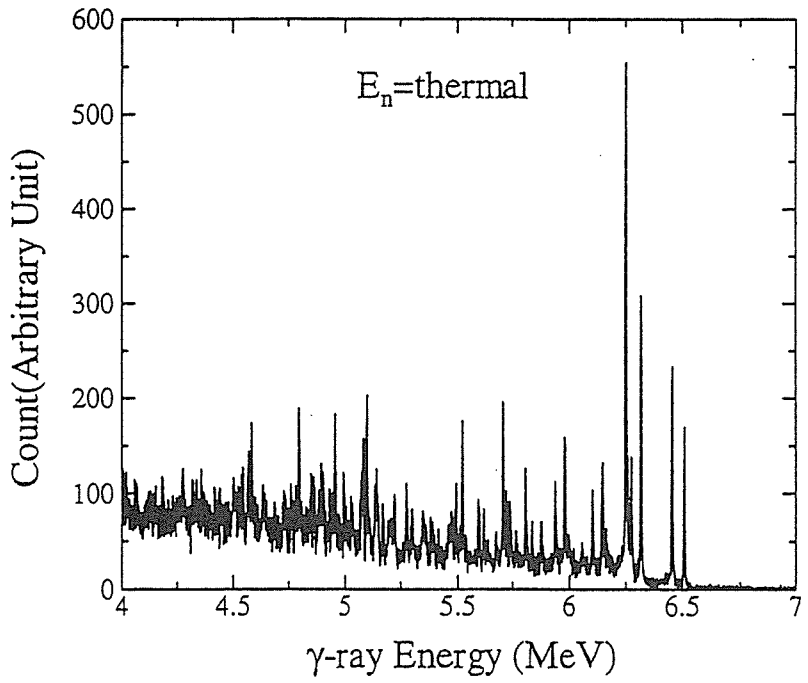


図 4b. 金標的による熱中性子による捕獲γ線スペクトル。

4）まとめ

金、タリウム、鉛等の中性子捕獲反応からのガンマ線スペクトルでは5.5MeV付近に「異常なバンプ」と呼ばれるバンプが存在することが古くから知られ、その起源解明の研究が精力的に行われて来たが謎は残ったままである。一方中性子捕獲実験とは全く異なる研究で^{206}Pb, ^{208}Pb核はそれぞれ5.800MeV及び5.846MeVにJπ=1+のM1励起状態が存在する事が陽子及びガンマ線の非弾性散乱実験で発見されている。そしてこの状態は$h_{11/2}$軌道の陽子が$h_{9/2}$軌道に又$i_{13/2}$軌道の中性子が$i_{11/2}$軌道にそれぞれスピン反転した状態と理解されている。この単純な構造を持つ$J^{\pi}=1^{+}$の状態が中性子捕獲反応で励起されると言う事に着目する研究者はこれまでいなかった。我々は天体核物理の興味から原子核の中性子捕獲反応実験を行っているが、上記バンプと$J^{\pi}=1^{+}$励起の2つの現象が密接に関連しているのではないかと発想した。そこで我々が独自に開発した「即発不連続γ線検出法」により高エネルギー分解能で高感度のアンチコンプトンGe検出器を用いて、Pb及びAu標的について速中性子捕獲γ線スペクトルの測定実験を行った。その結果世界で初めてkeV中性子の不連続γ線スペクトルを得た。Auについては、同一のGe検出器で熱中性子の捕獲γ線の測定に成功しておりPbの結果を含めて現在解析中であるが極めて重要な結果が得られたと考えている。

又、Ge検出器を用いて行った本研究の解析途中でNaI(Tl)検出器を用いた天体核研究に関連して新たな着想が生まれたことを付言しておきたい。

5) 謝辞

本研究の遂行に当り、研究パートナーの東名敦志、牧井宏之、瀬川麻里子諸氏及び本研究の機会を与えて頂きました関係者の皆様にお礼申し上げます。

引用文献

[1] Clayton D.D., Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis (The University of Chicago Express, Chicago and London, 1983)

[2] Burbidge E., Burbidge G., Fowler W. and Hoyle F., Rev Mod. Phys. 29 (1957) 547

[3] G.A.Bartholomew, E.D.Earle and A.J.Ferguson, and I. Bercqvist., Phys. Lett. 24B(1967) 47

[4] K. Wienhard et al., Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 18, S.I.Hayakawa M.Fujiwara et al., Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1624, R.Ratzek et al., Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 568, H.Ohgaki et al., Nucl. Phys. A649 (1999) 73c

[5] Y.Nagai et al., Astrophys. J. 372 (1991) 683, Igashira et al., Astrophys. J. 441 (1995) L89, T.Ohsaki et al., Nucl. Instr. Meth. A425 (1999) 302

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1　SI基本単位および補助単位

量	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
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表2　SIと併用される単位

名称	記号
分，時，日	min，h，d
度，分，秒	°，′，″
リットル	l，L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10^{-19} J

1 u=1.66054×10^{-27} kg

表3　固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	m·kg/s^2
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N·m
工率，放射束	ワット	W	J/s
電気量，電荷	クーロン	C	A·s
電位，電圧，起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	℃	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表4　SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å= 0.1 nm=10^{-10} m

1 b=100 fm^2=10^{-28} m^2

1 bar=0.1 MPa=10^5 Pa

1 Gal=1 cm/s^2=10^{-2} m/s^2

1 Ci=3.7×10^{10} Bq

1 R=2.58×10^{-4} C/kg

1 rad=1 cGy=10^{-2} Gy

1 rem=1 cSv=10^{-2} Sv

表5　SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^{9}	ギガ	G
10^{6}	メガ	M
10^{3}	キロ	k
10^{2}	ヘクト	h
10^{1}	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

（注）

1. 表1－5は「国際単位系」第5版，国際度量衡局 1985年刊行による。ただし，1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
2. 表4には海里，ノット，アール，ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
3. barは，JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
4. EC閣僚理事会指令ではbar，barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換　算　表

力	N(=10^5dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度　1 Pa·s(N·s/m^2)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度　1 m^2/s=10^4St(ストークス)(cm^2/s)

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm^2	atm	mmHg(Torr)	lbf/in^2(psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10^7erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1

1 cal = 4.18605 J（計量法）

= 4.184 J （熱化学）

= 4.1855 J （15 °C）

= 4.1868 J（国際蒸気表）

仕事率　1 PS（仏馬力）

= 75 kgf·m/s

= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
	3.7×10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

（86年12月26日現在）

第7回黎明研究報告会 報告集 2003年7月1、2日 東海研究所 先端基礎研究交流棟

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています。