JAERI-Conf
2005-011

JP0550564

第9回黎明研究報告会　報告集
2005年6月28日、29日　東海研究所
先端基礎研究交流棟

2005年9月

（編）山下　利之

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, 2005

編集兼発行　　日本原子力研究所

JAERI-Conf　2005-011

第９回黎明研究報告会　報告集
2005 年 6 月 28、29 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）山下　利之

（2005 年 7 月 20 日受理）

黎明研究は、原研が原子力に関する基礎・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 16 年度に実施された黎明研究 38 件の研究成果の報告会が、2005 年 6 月 28 日と 29 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 2005-011

Proceedings of the 9th Symposium on JAERI's Reimei Research Program
June 28-29, 2005

(Ed.) Toshiyuki YAMASHITA

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

(Received July 20, 2005)

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 the Japan Atomic Energy Research Institute. The objective of the program is to encourage original and/or unique ideas in the field of fundamental nuclear science and nuclear energy. The Symposium on JAERI's Reimei Research Program carried out in the 2004fiscal year was held at Tokai Research Establishment on 28th and 29th of June 2005. 38 papers were reported through the short presentation followed by the poster presentation, and animated discussions were carried out by about 120 attendees. These presented papers were compiled in the proceedings. We hope that new researches will be grown and developed by the help of Reimei Research Promotion project.

Keywords: Reimei Research Program, Nuclear Science, Nuclear Energy

目　次

1　陽電子消滅励起イオン化質量分析法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
藤浪　眞紀（千葉大学）他
2　イメージングプレートを用いた半リアルタイム小型中性子モニターの基礎開発・・・・・・ 7
郡司　修一（山形大学）
3　ゲノム欠失と放射線感受性～アンバランス染色体を持つミュータントマウスは
ジャンク DNA の機能解析モデルとなるか～・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
新田　由美子（広島大学）他
4　放射性廃棄物有効利用のための新しいエネルギー変換法の開拓・・・・・・・・・・・・・18
吉田　朋子（名古屋大学）他
5　ナノ・ミクロスケール多重構造界面による超高伝熱促進・・・・・・・・・・・・・・・・24
功刀　資彰（京都大学）他
6　超低エネルギー（neV）中性子の閉じ込め・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・30
増田　康博（高エネルギー加速器研究機構）
7　新規技術展開によるタンパク質結晶育成の完全制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
高野　和文（大阪大学）他
8　磁気浮上電極電離箱の開発と環境放射線時系列相関研究・・・・・・・・・・・・・・・・39
的場　優（九州産業大学）他
9　電子バーンスタイン波を用いたプラズマ加熱・電流駆動の実験的検証と物理過程の解明・・45
長崎　百伸（京都大学）他
10　放射線誘導 DNA 損傷の検知・認識機構の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
小林　純也（広島大学）他
11　微生物によるポロニウムガス化の研究とバイオリメディエーションへの展開・・・・・・・57
百島　則幸（熊本大学）他
12　共鳴 X 線散乱によるウラン化合物のスピン・軌道状態の研究・・・・・・・・・・・・・・61
葛下　かおり（日本原子力研究所）他
13　水素は金属をやわらかくする！？・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・65
山中　伸介（大阪大学）他
14　斜入射中性子顕微鏡の設計と中性子ミラーの試作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・70
青木　貞雄（筑波大学）他
15　ボロン化合物タンパク質複合体の中性子解析による分子内損傷の構造生物学的研究・・・・76
森本　幸生（京都大学）
16　超ウラン化合物の強磁場挙動・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・81
本間　佳哉（東北大学）他
17　マウス pun 遺伝子マーカーを用いた放射線次世代影響の解析・・・・・・・・・・・・・ 85
白石　一乗（大阪府立大学）他

18 パラジウム107核変換断面積の光核反応による評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
宇都宮 弘章（甲南大学）他
19 超高速に加速したナノ微粒子固体への照射効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 93
柴田 裕実（京都大学）他
20 水素添加によるシリカの放射線発光特性の制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 98
永田 晋二（東北大学）他
21 深紫外コヒーレント光による同位体分離型原子ミラーの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・104
熊谷 寛（大阪市立大学）
22 ウラン・ネプツニウムを含む充填スクッテルダイト化合物の核磁気共鳴による研究・・・・・109
徳永 陽（日本原子力研究所）他
23 自己励起型光触媒の開発研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・114
蓼沼 克嘉（㈱化研）他
24 陽電子消滅と3次元アトムプローブによる「実機」原子炉圧力容器鋼の照射脆化機構の研究・120
永井 康介（東北大学）他
25 C60中のEC崩壊核種（ベリリウム-7）の半減期絶対測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・126
大槻 勤（東北大学）他
26 低線量放射線によるDNA2本鎖切断の修復機構可視化解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 131
冨田 雅典（(独)理化学研究所）
27 細胞下分解能中性子誘起αトラックマッピング法による生体内硼素輸送メカニズムの解明・・137
雨宮 邦招（東京大学）他
28 透過X線回折による結晶表面原子イメージング法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・143
田尻 寛男（(財)高輝度光科学研究センター）
29 核4重極相互作用によるウラン化合物の4重極/軌道物性の研究・・・・・・・・・・・・・・・ 149
高木 滋（東北大学）
30 産業利用のための新しいツールとしてのパルス中性子透過法の開発・・・・・・・・・・・・・155
鬼柳 善明（北海道大学）他
31 中性子結晶構造解析による蛋白質分子内静電ポテンシャルの実測・・・・・・・・・・・・・・161
千葉（鴨志田）かおり（産業技術総合研究所）
32 テクタイトの起源とガラスの欠陥構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・167
鈴谷 賢太郎（日本原子力研究所）他
33 単一同位体^{28}Si単結晶のフォノンフォーカシングを利用した低温X線検出器の研究・・・・・173
中村 龍也（日本原子力研究所）他
34 地衣菌の重金属耐性機構の解明－地衣菌はなぜ重金属に強いのか－・・・・・・・・・・・・・179
藤井 洋光（日本原子力研究所）他
35 化学分析の省力化を目指した油水向流型マイクロ抽出器の開発
－単一のマイクロ抽出器では難しいとされる向流多段抽出に挑戦する－・・・・・・・・・・・184
竹下 健二（東京工業大学）

36 クリプトビオシス状態時のクマムシにおける放射線耐性機構の解明・・・・・・・・・・・・ 189
堀川 大樹（北海道大学）他
37 イオンビームによるナノゲルチャンネルの創製と分離特性評価・・・・・・・・・・・・・・ 195
長谷川 伸（日本原子力研究所）
38 短寿命放射性核種(^{32}P, ^{33}P, ^{234}Th, ^{7}Be)による海洋生態系の食物網の
ダイナミックスに関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 201
鈴木 款（静岡大学）他

Contents

1. Positron Annihilation Induced Ion Desorption Spectrometry ・・・・・・・・・・ 1
Maki Fujinami (Chiba University) et al.
2. Development of Quasi-realtime Neutron Monitor Using Imaging Plate ・・・・・ 7
Syuji Gunji (Yamagata University)
3. Effects of Genomic Imbalance on the Susceptibility to Radiation ・・・・・・・・13
Yumiko Nitta (Hiroshima University) et al.
4. Exploring New Energy Conversion Methods for the Effective Use of Radioactive Wastes ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18
Tomoko Yoshida (Nagoya University) et al.
5. Ultrahigh Heat Transfer Enhancement by Nano- and Micro-scale Structure Formed on Surface ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24
Tomoaki Kunugi (Kyoto University) et al.
6. Confinement of Ultra Low Energy Neutrons ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30
Yasuhiro Masuda (High Energy Accelerator Research Organization)
7. Perfect Control of Protein Crystal Growth Using New Unique Techniques ・・・・ 34
Kazufumi Takano (Osaka University) et al.
8. Development of Magnetic Levitated Electrode Ionization Chamber and Researches on Several Time-series Correlation of Environmental Radiations ・・・・・・・・・39
Masaru Matoba (Kyushu Sangyo University) et al.
9. Experimental Demonstration of Plasma Heating and Current Drive by Electron Bernstein Waves and Understanding of Its Physics Process ・・・・・・・・・・ 45
Kazunobu Nagasaki (Kyoto University) et al.
10. Analysis of Recognition Mechanism of Radiation-induced DNA Damage ・・・・ 51
Jyunya Kobayashi (Hiroshima University) et al.
11. Investigation of Volatilization of Polonium with Microorganism and Application to Bioremediation ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 57
Noriyuki Momoshima (Kumamoto University) et al.
12. A Study of Spin and Orbital Order in Uranium Compounds by Synchrotron X-ray Resonant Scattering ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 61
Kaori Kuzushita (Japan Atomic Energy Research Institute) et al.
13. Hydrogen Makes a Metal Soft!? ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 65
Shinsuke Yamanaka (Osaka University) et al.

14. Design of a Grazing Incidence Neutron Microscope and Production of a Neutron Mirror ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
Sadao Aoki (Tsukuba University) et al.
15. Structural Studies on the Molecular Structure of Boron-protein Complexes with a Neutron Diffraction Method ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 76
Yukio Morimoto (Kyoto University)
16. Physical Properties of the Transuranium Compounds under High Magnetic Fields ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81
Yoshiya Homma (Tohoku University) et al.
17. Mouse Pink-eyed Unstable Mutation Frequency of F1 Mouse Born with Irradiated Sperm ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 85
Kazunori Shiraishi (Osaka Prefecture University) et al.
18. Evaluation of Nuclear Transmutation Cross Sections for ^{107}Pd by Photodisintegration ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
Hiroaki Utsunomiya (Konan University) et al.
19. Radiation Effects of Accelerated Nano-particle to Hypervelocity on Solids ・・・・ 93
Hiromi Shibata (Kyoto University) et al.
20. Irradiation Induced Luminescence of Silica Glasses Doped with Hydrogen ・・・ 98
Shinji Nagata (Tohoku University) et al.
21. Development of a New Deep-ultraviolet-light-induced Atomic Mirror with Isotope Separation ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 104
Hiroshi Kumagai (Osaka City University)
22. NMR Study of Uranium and Neptunium Filled Skutterudites ・・・・・・・・・・ 109
You Tokunaga (Japan Atomic Energy Research Institute) et al.
23. Developmental Study of a New Type Photo-catalyzer with Self-exciting Function ・ 114
Katsuyoshi Tatenuma (KAKEN, Inc.) et al.
24. Study of Irradiation Induced Embrittlement of Real Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels by Positron Annihilation and 3D Atom Probe ・・・・・・・・・・・・ 120
Yasuyoshi Nagai (Tohoku University) et al.
25. Electron-capture Decay Rate of ^{7}Be Encapsulated in C_{60} Cages ・・・・・・・・・ 126
Tsutomu Otsuki (Tohoku University) et al.
26. Imaging Analysis of the Mechanisms of Low Dose Radiation-induced DNA Double-strand Break Repair ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 131
Masanori Tomita (RIKEN)

27. Elucidation of Boron Transportation and Uptake into Biological Cells by Subcellular-resolution Neutron-induced Alpha Track Mapping Technique ・・・・ 137
Kuniaki Amemiya (Tokyo University) et al.
28. Imaging Surface Crystal Structures by Transmission X-ray Diffraction ・・・・・・ 143
Hiroo Tajiri (Japan Synchrotron Radiation Research Institute)
29. Studies of Quadrupole/Orbital Physics of Uranium Compounds by Nuclear Quadrupole Interaction ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 149
Shigeru Takagi (Tohoku University)
30. Development of a Pulsed Neutron Transmission Method as a New Tool for Industrial Application ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 155
Yoshiaki Kiyanagi (Hokkaido University) et al.
31. Measurement of Electrostatic Potential Inside Protein Molecule by Neutron Crystallography ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 161
Kaori Chiba-Kamoshida
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
32. Origin of Tektite and Defect Structure of Glasses ・・・・・・・・・・・・・・・・ 167
Kentarou Suzuya (Japan Atomic Energy Research Institute) et al.
33. A Cryogenic X-ray Detector Using a Phonon Focusing Effect of a Single Crystal of Silicon-28 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 173
Tatsuya Nakamura (Japan Atomic Energy Research Institute) et al.
34. Tolerance Mechanisms in Lichen Mycobionts to Heavy Metals –Why Lichen Mycobionts Resist Heavy Metals Damage– ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 179
Hiromitsu Fujii (Japan Atomic Energy Research Institute) et al.
35. Development of Oil-water Countercurrent Micro-extractor for Work-saving of Chemical Analysis –Challenge to Countercurrent Multistage Separation by a Micro-extractor— ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 184
Kenji Takeshita (Tokyo Institute of Technology)
36. Tolerance to γ-irradiation in Cryptobiotic Tardigrades ・・・・・・・・・・・・・・ 189
Daiki Horikawa (Hokkaido University) et al.
37. The Creation of Nanoscale Gel-channels Using Ion Beam Irradiation and the Estimation of the Separation Characteristics ・・・・・・・・・・・・・・・・ 195
Shin Hasegawa (Japan Atomic Energy Research Institute)
38. Study on Dynamics of Foodweb of Ecosystem in the Ocean Using Short-lived Radionuclide ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 201
Yoshimi Suzuki (Shizuoka University) et al.

JP0550565

1. 陽電子消滅励起イオン化質量分析法の開発

Positron annihilation induced ion desorption spectrometry

藤浪眞紀[1]，赤羽隆史[2]
M. Fujinami[1], T. Akahane[2]
[1]千葉大学工学部
Faculty of Engineering, Chiba University
[2]物質・材料研究機構　物質研究所
Advanced Materials Laboratory, National Institute of Materials Science

概要

静電輸送型の低速陽電子ビームを設計・開発し，金表面に吸着したアルカンチオール分子を陽電子消滅励起によってイオン脱離させ質量分析することに初めて成功した。陽電子を 2 keV でエタンチオール/金，ペンタンチオール/金試料に入射し，$C_2H_5S^+$, $CH_3(CH_2)_4S^+$に対応する分子イオンを検出した。フラグメントイオンは観察されず，分子イオンのみを選択的に励起していることを示している。同エネルギーの電子線ではイオンは観測されず，発生したイオンは陽電子衝撃によるものではなく，陽電子消滅励起によるイオン化であることを示唆している。

１．研究目的

表面に吸着した原子や分子の構造や電子状態の研究は表面科学において重要な題材の一つである。吸着原子分子と表面の相互作用に関する研究は，新たな触媒開発，電子材料などの結晶成長など応用面での波及効果も高い。また，最近では機能性ナノ構造体として，表面に吸着した原子・分子の利用も盛んである。一方で，その局所的な構造や電子状態は特にランダムに吸着した場合その解明は困難である。イオン脱離分光法は吸着の挙動を研究するのに有効な手法として期待されている。電子遷移による脱離は，電子衝撃，シンクロトロン放射光，レーザー光によって誘起される。しかしながらそれらの問題点は，イオン脱離の断面積が小さいことであり，電子や光は最表面のみを励起しているわけではなくその脱離機構は複雑であり，完全に理解されているわけではない。

陽電子はある種の物質に対して負や極めて小さい仕事関数をもち，表面状態陽電子として表面第一層に局在することが知られている。図１にその概略図を示す。これらの性質はすでに低速陽電子回折〔1〕，反射型高エネルギー陽電子線回折〔2〕，陽電子励起オージェ電

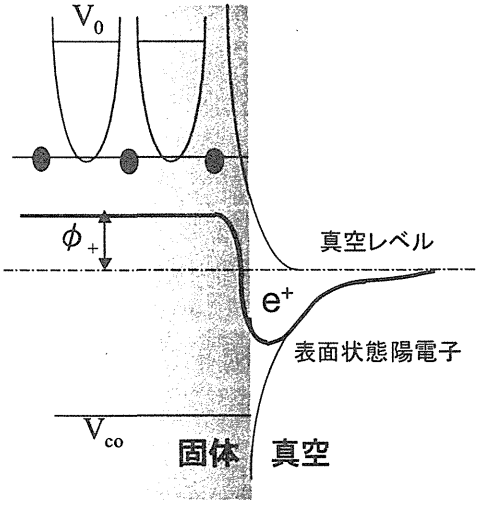


図 1　陽電子の固体表面でのポテンシャル。ϕ_+：陽電子仕事関数，V_0：イオン殻からの反発エネルギー，V_{co}：電子との相関ポテンシャル

子分光法〔3〕で利用され，その最表面選択性が示されてきている。理論的に石井ら〔4,5〕は陽電子が金属表面でポジトロニウムになり吸着分子の結合電子を消滅（励起）させる確率を計算している。その結果，そのポジトロニウム励起による断面積は，光励起脱離のそれよりもかなり高い値であることを示唆している。金沢ら〔6,7〕は，酸化したNi表面や水素終端されたNi酸化膜に陽電子を入射した実験を行い，脱離イオンを観測したと報告している。ただし，イオン種の同定は行っておらず，試料から発生した正の荷電粒子の総量を測定しているのみである。

陽電子による分子のイオン化は，Hulettら〔8〕により気体分子に対して行われている。3 keVの陽電子ビームによるイオン化におけるフラグメントイオンやその断面積は，同一エネルギーの電子と違いはない。高いエネルギー領域では，イオン化過程は荷電粒子の衝撃によるクーロン励起機構である。分子イオンは主にポジトロニウム形成の閾値あたりのエネルギーで陽電子を照射することにより得られる。それらのイオン化は気体分子によるポジトロニウム形成と解釈されている。ポジトロニウム形成閾値以下のエネルギーでは陽電子はフラグメンテーションを引き起こす。Surkoら〔9〕はPositron attachment機構を提唱しているが，これらのエネルギー領域ではイオン化機構は未解明である。

陽電子によるイオン化は表面研究に有力な方法であると期待されているが，いまだその実証はされていない。その問題点としては，質量分析に適した静電輸送の陽電子ビームの開発と適した試料を検討することである。前者に関しては，陽電子ビームのエネルギーの単色性やビーム径の精度はそれほど必要なく，直線型で輸送効率の向上を図る設計を行うことで解決できると考えた。後者の試料に関しては，なるべく陽電子の注入深さが浅くなるように密度が高い物質でかつ表面単分子膜の調製が容易な系を検討することが必要である。そこで基板としてAuを選択し，単分子膜が自己組織的に形成可能なアルカンチオール分子をAu表面に吸着させることとした〔10,11〕。また，これらの系はアルカンチオール分子の末端基を変化させることにより，化学的に修飾された表面を容易に形成できることから，機能性材料としても注目されている。陽電子の観点からもアルカンチオール/Au系は本実験に適している。Auは陽電子にとって負の仕事関数をもっており，密度も大きいので，陽電子が表面に拡散してくる確率が高いと期待できる。また低融点であり，欠陥をアニールアウトするのが容易である。アルカンチオールの硫黄原子が金と結合しているが，陽電子励起オージェ電子分光法の結果によれば，Cu上にSが覆われた場合，陽電子はSの電子と消滅することが示されている〔12〕。したがって，本系でもAuとSの結合電子が消滅によって励起され，脱離が容易となることを期待した。

2．研究内容

2．1　静電場輸送陽電子ビーム装置の開発

製作した静磁場型陽電子輸送装置を図2に示した。高エネルギー陽電子や線源からのγ線は本実験でのイオンの質量分析に障害にはならないため，直線型のビームラインになっている。真空度は10^{-7} Torrから10^{-8} Torrである。11 mCiの^{22}Naから発生した陽電子は，W減速材に照射される。W減速材は真空中でアニールされたものを用いたが，単結晶W(100)薄膜（1 μm厚），多結晶薄膜，メッシュを何枚か重ね合わせたものを比較した。減速材から再放出された陽電子はSOA型の引き出しレンズ系により引き出され，5段のアインツェルレンズ，2組のディフレクターで試料位置に収束照射された。減速材から試料位置まで1.2 mである。陽電子のエネルギーは2 keVで固定であり，試料をグラウンドに減速材を高電圧に浮かせている。なお，減速材からは二次電子も放出されている。したがって，電極の極性を変化させることにより，同一エネルギーの電子線も得ることができる。それにより電子線照射の実験も行うことが可能となる。

試料チャンバーには脱離したイオンの質量分析用に四重極型質量分析器（Q マス）を設置した。陽電子ビームは試料法線から 60° の方向から入射され，Q マスの入射口は試料法線方向にある。Q マスの入口直前には，正の荷電粒子を引き寄せるためのリング電極を設置した。試料は真空チャンバーとは絶縁し，質量スペクトルにおいてよりよい S/N 比が得られるように電位を可変できるようにした。質量スペクトルは M/z (M は分子量，z は価数) で走査し，パーソナルコンピューター (PC) によりデータを蓄積できる。PC からトリガー信号を Q マスとデジタルオシロスコープに送信する。Q マスでのアナログ信号をデジタルオシロスコープでデジタル処理し，PC にデータを転送する。Q マスは質量分解能は犠牲にして，最大の感度が得られるような設定にした。試作した装置写真を写真 1 に示す。

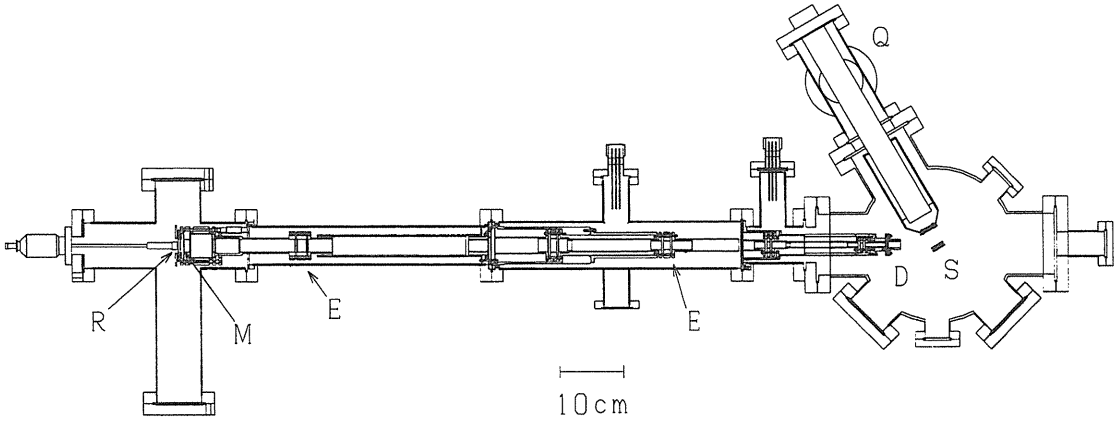


図 2　静電場輸送陽電子ビーム装置の概略図 : R:^{22}Na 線源, M: 減速材, E: アインツェルレンズ, D: ディフレクター, S: 試料, Q: 四重極質量分析計.

2．2　試料調製

エタンチオール (C_2H_5SH)，ペンタンチオール ($CH_3(CH_2)_4SH$)，エタノールは市販されている試薬をそのまま用いた。Au 基板は純度 99.95%で大きさ 20x20x0.5 mm である。800℃で 5 時間アニールして欠陥を除去した。硫酸と過酸化水素水（比は 3:1）で有機物を除去し，水およびエタノールで洗浄した。エタノール溶媒に溶かした 5 mM のエタンチオールおよびペンタンチオールに金基板を室温で 6 時間浸し，単分子膜を形成させた。

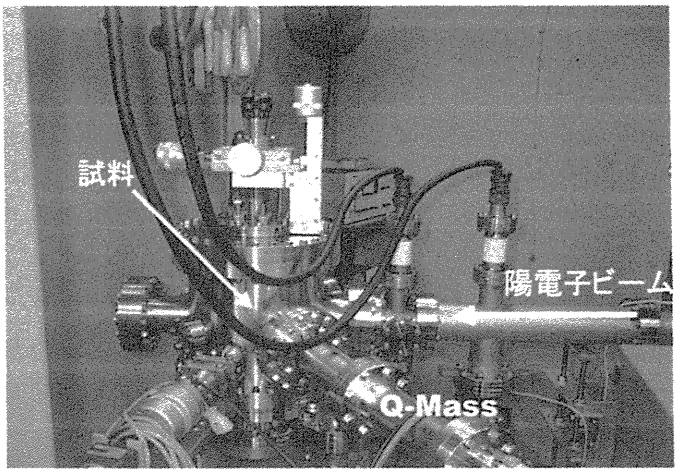


写真 1　試作した静電場輸送陽電子ビーム写真

3．研究結果

3．1　静電場陽電子ビーム性能

ビーム強度は，線源強度，減速材，静電レンズの輸送効率などによって決まる。陽電子では，再

放出現象を利用して単色陽電子ビームを得ているため，減速材の役割が大きい。ここでは最もよく使用されているWを用い，メッシュ（数枚重ねたもの），単結晶，多結晶でビーム径や強度を検討した。その結果が図3である。再放出された陽電子は結晶表面の法線方向に放出されることが知られており，当然結晶方位にも依存するため単結晶が有利であると予想される。しかしながら最も高い強度が得られたのはメッシュを数枚重ね合わせた減速材であった。これは減速材の効率の向上には欠陥除去のための2000℃以上でのアニールが必要になるが，単結晶では1μm程度の厚さのため，そのアニールが困難であり，欠陥が除去できていないためと考えている。また，単結晶内に存在している不純物炭素がアニール中に表面偏析することもその一因と思われる。最終的にビームラインのレンズ電位の最適化をおこなったところ11 mCi強度の線源で，4,000 cpsの陽電子が得られている（図3d）。

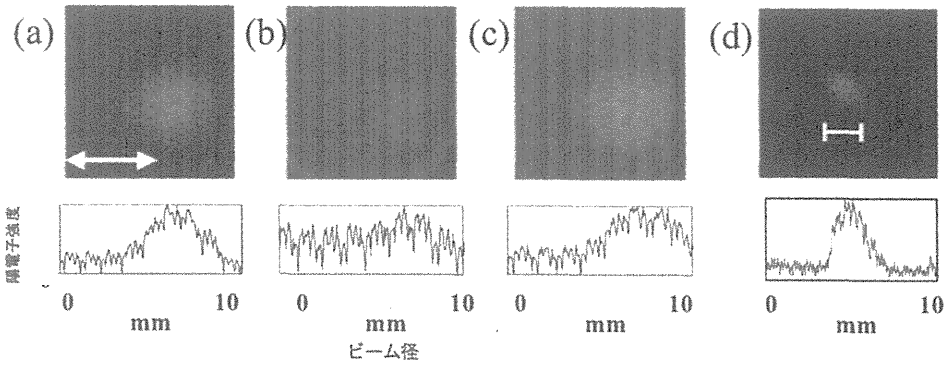


図3　陽電子ビームプロファイル (a) メッシュ（8枚重ね），(b) 単結晶薄膜，(c) 多結晶薄膜，(d) メッシュ使用時の試料位置での陽電子ビームプロファイル

3．2　陽電子励起脱離法の結果

図4(a)には2 keVの陽電子をエタンチオール/Au試料に照射した際に測定されたマススペクトルを示した。ここで試料の電位をQマス入口に対して15 Vに設定し，Qマス入口の電位とリング電極の電位は同じとした。質量分解能は低い設定ではあるためブロードではあるが，M/zが61の位置に明瞭なピークが観測され，これは$C_2H_5S^+$の分子イオンと帰属された。そのほかのフラグメントイオンはまったく観測されなかった。試料電位を0 Vにしたところピーク強度は1/2程度に減衰した。図4(b)には入射粒子を陽電子から電子に変更して測定したマススペクトルを示した。繰り返し測定回数は同じであるが，何らピークは観測されなかった。図5には試料をペンタンチオール/Auに変更して，陽電子(a)および電子(b)を2 keVで照射して得られたマススペクトルを示した。陽電子照射ではM/z＝103に明瞭なピー

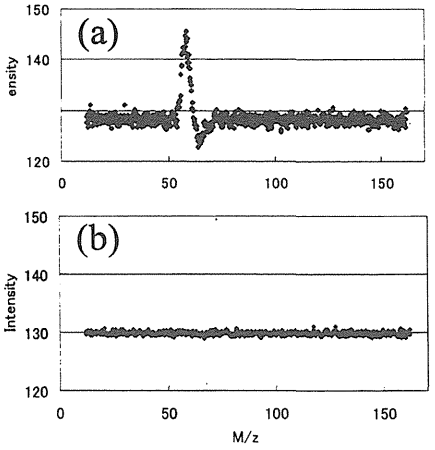


図4　アルカンチオール/金試料のマススペクトル。(a)陽電子励起，(b)電子励起

クが観測され，分子イオン $CH_3(CH_2)_4S^+$ と同定された。一方で，電子照射では何らピークは観測されない。また図6にアルカンチオール単分子膜なしのAu基板について2 keVの陽電子照射をした際のマススペクトルを示す。ここでもピークは観測されなかった。

ビームエネルギーが2 keVであり，ビームラインが直線型であるため，電子照射においても高エネルギーの陽電子が分子を照射することによる衝撃イオン化が考えられるが，ピークが観測されなかったことからこのイオン化はクーロン的な衝撃イオン化によるものではない。また，線源からの対消滅γ線によるイオン化も考えられるが，電子線照射の実験ではピークが観測されないため，γ線励起の可能性もない。さらに，イオンポンプを使用しているため，陽電子照射の際にイオンが試料に入射される可能性がある。ただし，keVオーダーのイオンで分子を励起した場合，フラグメントイオンの生成は避けられないので，イオン励起の可能性も低いと考えられる。

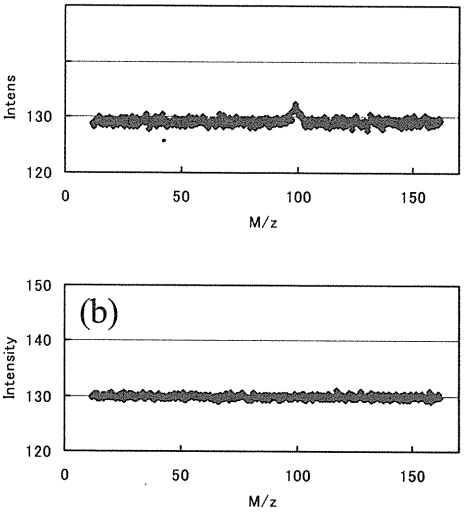


図5 ペンタンチオール/金のマススペクトル。(a)陽電子励起，(b)電子励起

分子イオンのみが測定されたことから陽電子による励起がソフトなイオン化であることが示された。クーロン的な荷電粒子の衝撃によるイオン化であれば2 keV程度のエネルギーでは荷電粒子の極性に依存しない。電子衝撃によるイオンの発生が認められないことから，本実験で測定されたイオンは，陽電子消滅による金ーイオウ間の結合電子の励起によるイオン脱離を初めて実証したデータと結論された。入射された陽電子は表面へ拡散し，金表面で表面状態陽電子として存在する。その後金ーイオウの結合軌道電子を対消滅によって励起し，アルカンチオール分子は正イオンとなり，脱離したものと考察される。ここでは陽電子のまま消滅しているのか，いったんポジトロニウムとなり消滅したかは判断できない。また石井らの理論計算との比較も困難である。それは理論計算では陽電子のエネルギーが数meVと非常に低い入射条件であることによる。最後にエタンチオール分子イオンとペンタンチオール分子イオンの強度が異なっている理由は，長いアルカン基をもつ場合イオン脱離の段階で中性化の確率が大きいためと考えている。以上，本実験は極めて初期の段階にあり，このイオン脱離のメカニズムを明らかにするためには今後さまざまな実験が必要である。

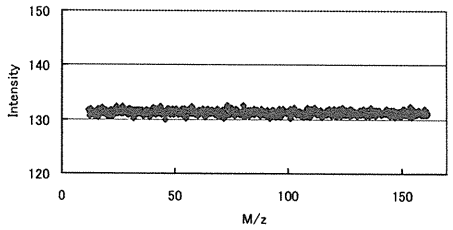


図6 金の陽電子照射によるマススペクトル

4．まとめ

陽電子によるイオン脱離を金基板上に配列したアルカンチオール単分子膜において直接観測することに成功した。陽電子を2 keVで入射したところ，分子イオンのみが観測され，フラグメントイオンが発生しないソフトイオン化であることが示された。また励起機構としては，クーロン的な衝撃イオン化ではなく，表面に局在した陽電子による結合軌道電子の対消滅による励起と考察された。今後，吸着種依存性，イオン強度の照射エネルギー依存性，脱離イオンエネルギー，陽電子消滅サ

イトの同定などを行い，脱離機構の解明を行っていく予定である。

参考文献

〔1〕 W.E. Frieze *et al.* Phys. Rev. B 31, 5628 (1985).
〔2〕 A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. 81, 2695 (1998).
〔3〕 A. Weiss *et al.* Phys. Rev. Lett. 61, 2245 (1988).
〔4〕 A. Ishii and Y. Murata, Surf. Sci. 273, 442 (1992).
〔5〕 A. Ishii and Y. Murara, Mater. Sci. Forum 105-110, 297 (1992).
〔6〕 I. Kanazawa *et al.* Appl. Surf. Sci. 116, 129 (1997).
〔7〕 Y. Terashima *et al.* Mater. Sci. Forum 363-365, 526 (2001).
〔8〕 L.D. Hulett *et al.* Mater. Sci. Forum 105-110, 273 (1992).
〔9〕 C.M. Surko *et al.* Phys. Rev. Lett. 61, 1831 (1988).
〔10〕 M.D. Porter *et al.* J. Amer. Chem. Soc. 109, 3559 (1987).
〔11〕 C.D. Bain *et al.* J. Amer. Chem. Soc. 111, 321 (1989).
〔12〕 D. Mehl *et al.* Phys. Rev. B 41, 799 (1990).

JP0550566

2.イメージングプレートを用いた半リアルタイム小型中性子モニターの基礎開発

(Development of Quasi-realtime Neutron Monitor Using Imaging Plate)

郡司修一 (S.Gunji)

山形大学理学部

Department of Physics, Yamagata University

概要

研究代表者は現在中性子用のイメージングプレートというデバイスとアバランシェフォトダイオードを使って、バッジタイプの中性子モニターの開発可能性を探っている。そのような事が可能かを試すには、実際に中性子ビームを中性子用のイメージングプレートに照射して、その応答を見てみる必要がある。そのため、今回原子力研究所のNOPにおいて、中性子照射実験を行った。中性子用のイメージングプレートに熱中性子を照射し、そこからの即時発光を光電子増倍管で検出できるかを調べた結果、明らかにバックグランドデータより、有為なカウント数が得られていた。しかしながら、スペクトルを調べた所、中性子に対応するピークははっきり見えておらず、中性子照射による即時発光は、非常に小さいという事が分かった。

1 研究目的

携帯型の中性子モニター検出器には様々なものが存在するが、重量が2kg程度のハンディータイプのものと100g程度のポケットタイプのものが主流であろう。作業を行っているときに常時携帯する事を考えるとポケットタイプのものが非常に有利である。現在中性子用ポケット線量計は、Siダイオード検出器の前面にLiFのコンバーターを配置したものが主流である。中性子が^{6}Liに捕獲されると2MeV程度のアルファー線が放出されるため、それをSiダイオードで検出するという原理である。しかしながら、この様な中性子用のリアルタイムポケット線量計は現在0.01mSv程度が検出感度の限界になっている。また測定できる中性子のエネルギーとしては15MeV程度が限界である。より高感度でエネルギー範囲が広い中性子用ポケット線量計が待ち望まれている。それらの条件を満たすには、中性子に対する反応断面積が高いコンバーターを使う事が重要である。その様な物質として^{157}GdはLiの100倍近い反応断面積を有しているため、^{157}Gdを使用すれば非常に感度が高い検出器を製作できる。そのため我々は^{157}Gdがコンバーターである中性子用イメージングプレートとアバラ

ンシフォトダイオードを利用した従来にない高感度の中性子用ポケット線量計の開発を現在計画している。研究代表者は超重粒子宇宙線検出器にイメージングプレートを応用するために、イメージングプレートの特性を数年に渡り研究してきた。その中で、イメージングプレートがパッシブな検出器としてだけでなく、ある程度アクティブな検出器としても利用できる事を見いだしてきた。つまり従来のイメージングプレートであれば、重粒子が照射された瞬間に即時発光現象という発光現象が起こる事が明らかになっている。もし、その即時発光現象が中性子用のイメージングプレートでも起こるのであれば、それを使って完全なリアルタイム中性子検出器を作る事ができる。しかしながら、この様な原理を応用した小型のポケット線量計に対する技術開発はあまり行われていないのが現状である。特に ^{157}Gd が中性子に対して高い反応断面積を持っているということを応用した検出器自体がまだポピュラーではなく、これから開発が進められなくてはならない分野である。以上の事から、まず中性子用イメージングプレートに中性子を照射して、そこからの即時発光を捕らえる事ができるのかを調べてみた。そして将来的にアバランシフォトダイオードと組み合わせて、どの程度の感度を持ったポケット線量計が開発できるのかを調べることを研究の目的とした。

2 実験のセットアップ

中性子用のイメージングプレート (Gd ドープ) に中性子を照射した場合、そこから起こる即時発光が十分な光量を持つかを図 1 のセットアップで測定してみた。実験は原子力研究所の NOP で行われ、中性子は熱中性子であると考えて差し支えない。ま

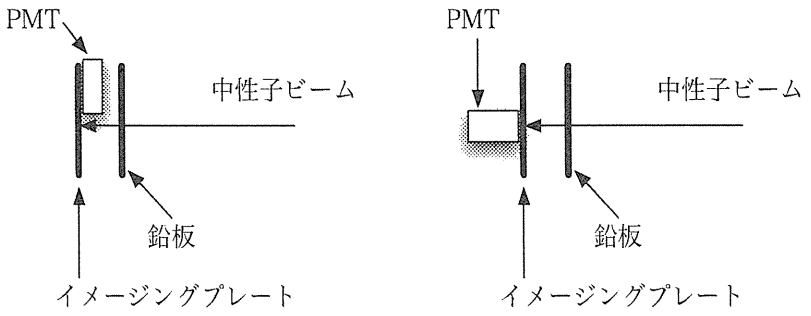


図 1: 左図は、中性子用イメージングプレートのすぐ脇に光電子増倍管を置いた場合のセットアップ。右図は、中性子用イメージングプレートに直に光電子増倍管をくっつけたセットアップ。右図の場合には、イメージングプレートの裏面をビーム側に向けて、表面と光電子増倍管はオプティカルグリースでくっついている。両者で鉛をイメージングプレートの前に置いているのは、ガンマ線によるバックグランドを防ぐためである。左図のセットアップをセットアップ 1 と呼び、右図のものをセットアップ 2 と呼ぶ。

たビームは5mmϕのコリメーターで絞られている。セットアップ全体はブラックシートで覆われ、光漏れを防いだ。また中性子用のイメージングプレートではなく、通常のBAS2025MS等を用いた実験も右図のセットアップで行っている。今後左図のセットアップをセットアップ1と呼び、右図のセットアップをセットアップ2と呼ぶ。

次に光電子増倍管からの信号は、図2の様な回路とDAQシステムで取得された。まず光電子増倍管 (H7415) に −1500V の電圧を印可し、光電子増倍管からの信号はPM AMP に入力した。PM AMP からの信号は2つに分岐され、一つはシェーピングアンプに入力された後に、DAQシステムであるVMEのADCに入力された。もう一つの信号は、ディスクリミネーターを通して、ゲートジェネレーターに入り、最終的にVMEシステムのトリガー信号として使われている。またトリガーの数を正確に数えるために、スケーラーを用いてある。

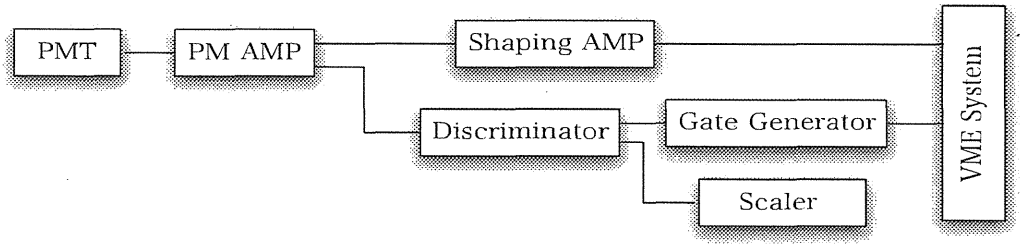


図 2: 回路系とDAQのセットアップ。図1のどちらのセットアップでもこのシステムが使われている。

3 実験結果

3.1 セットアップ1での結果

まずセットアップ1により、中性子ビームをONにした場合とOFFにした場合で、トリガーのレートがどの程度違っているかをスケーラーを使って調べた。以下の表1がその結果をまとめたものである。この結果を見ると、若干であるがビームONの時

表 1: ビーム ON、ビーム OFF ともに、およそ 600sec の測定を行い、レートを計算した。

	ビーム ON	ビーム OFF
トリガーレート [Hz]	0.27Hz	0.21Hz

のトリガーレートの方が高くなっているのが分かる。そこで、両者のパルスハイト分

布を比べてみた。その結果は図3に示されている。この結果を見た限りでは、両者の

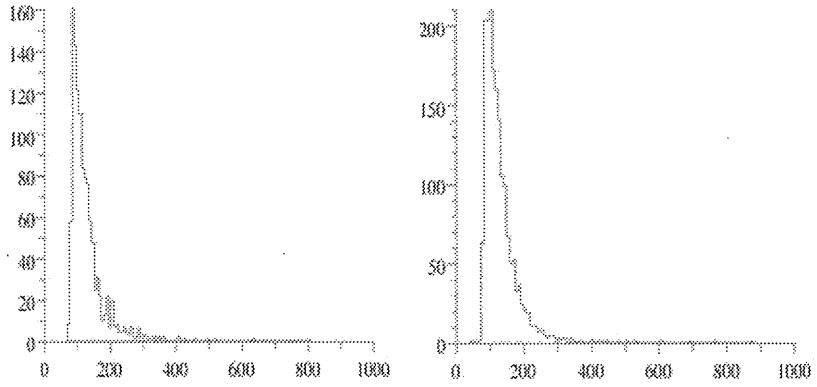


図 3: 左図が、ビーム OFF の時のパルスハイト分布であり、右図がビーム ON の時のパルスハイト分布である。　横軸が ADC のチャンネル。縦軸がカウント数である。特に両者のスペクトルに顕著な差は無い。

スペクトルに特に顕著な差違は無い。しかし、トリガーのカウント数が異なっている事を考えると、中性子からの即時発光は生じているが、その発光量が小さいことが推測される。

3.2　セットアップ2での結果

先ほどのセットアップ1の場合には、即時発光で生じた光を光電子増倍管で取得する際に大きな光のロスが考えられる。そこで、より光を光電子増倍管に集めて実験を行うため、セットアップ2での実験を行った。使用したイメージングプレートは2種類であり、片方は中性子に感度のある Gd ドープのイメージングプレートであり、もう片方は、中性子には感度のない通常の BAS2025MS というイメージングプレートである。以下の表2は、それぞれの実験のトリガーレートを示した表である。この表を

表 2: 実験に使用したイメージングプレートは2種類である。ビーム ON、ビーム OFF ともに、およそ 600sec の測定を行い、レートを計算した。

	ビーム ON	ビーム OFF
トリガーレート [Hz](中性子用 IP)	22.9Hz	2.4Hz
トリガーレート [Hz](BAS2025MS)	3.5Hz	2.0Hz

見ると分かるように、中性子用のイメージングプレートにビームを照射した際のトリ

ガーレートは明らかに他の場合より高い。またBAS2025MISにビームを照射した場合のトリガーレートの低さを考えると、光電子増倍管に中性子が当たり、それにより光電子増倍管が反応したという可能性は否定できる。以上の事を総合すれば、中性子用のイメージングプレートで明らかに即時発光が起こり、その光を光電子増倍管で捕らえたと言える。以下の図4は中性子用のイメージングプレートに中性子を照射した場合としなかった場合のパルスハイト分布である。明らかにカウント数が違っているの

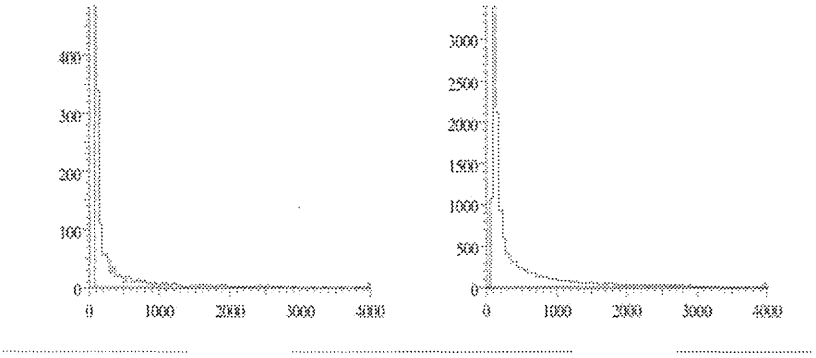


図 4: 左図がビームをOFFの時のパルスハイト分布。右図がビームをONの時のパルスハイト分布。横軸がADCのチャンネルで、縦軸がカウント数である。残念ながら、右図にはピークらしきものは見えなかった。

は分かるが、ONのパルスハイト分布には、特にピークらしきものは観測されなかった。このことは、中性子からの即時発光がノイズと完全に分離できるほど大きくはないという事を物語っている。

4 考察

今までの結果を整理すると、中性子用のイメージングプレートを使用して、中性子からの即時発光を捕らえることができるのは分かった。しかしながら、その光量が十分ではなく、バックグランドと現在完全に分離ができていない。光量の小さい理由として、以下の事が考えられる。

1. Gdをコンバーターとして使用した場合、中性子のキャプチャーの後で出てくるのは、主にベータ線とガンマ線である。両者とも物質に大きなエネルギーデポジットを与えにくいため、大きな光量が得られなかった可能性がある。

2. イメージングプレート内部で中性子捕獲時に十分な光が出たが、それがイメージングプレートの中を通って光電子増倍管に集まるまでに、光が減衰してしまった可能性がある。

もし1番目の理由で十分な光が得られない場合には、中性子を吸収した際にアルファー線を出すようなコンバーターを利用すれば問題ないと考えられる。最近ではBをドープしたイメージングプレートの開発が進んでいるみたいなので、この様なものを使えば、Gdほど中性子の捕獲反応は高くないが、そこそこの性能が出るのではないかと考えられる。また2番目の事が原因であれば、イメージングプレートの有感層の厚みを調整する事が考えられる。また現在は、有感層の裏にはベースの磁性層が存在するが、それは黒い物質であり、光を吸収しやすい。そこで、この磁性層と有感層の間に光を反射する反射材を入れておけば、より光が集まることが考えられる。

5 まとめと今後の課題

半リアルタイムな小型中性子モニターの開発を行うことを目的とし、中性子用のイメージングプレートに中性子を照射して、どの程度の即時発光が得られるかを調べてみた。実験の結果、ビームをOFFにしているバックグランド時に比べ、中性子を照射していた時には、10倍近いトリガーレートが得られた。また、中性子用のイメージングプレートでないBAS2025MSというタイプのものにも照射を行ってみたが、中性子用のイメージングプレートの数分の1のトリガーレートしか得られなかった。以上の事は、中性子用のイメージングプレートが中性子を捕まえて、即時発光を出している事を意味している。しかし、パルスハイト分布を見たところ、中性子からの即時発光の光は、残念ながらノイズと分離できるレベルではなかった。今後、この光量を増やす工夫として、イメージングプレートの中の中性子捕獲物質をB等に変えてみる工夫やイメージングプレートのベースの部分を違ったものに変えてみる事が重要であろうという結論に達した。

6 謝辞

今回原子力研究所のNOPを使用させて頂くに当たり、原子力研究所の鈴木氏及び奥山氏にお世話になった。ここで謝意を表したい。

JP0550567

3. ゲノム欠失と放射線感受性

～アンバランス染色体を持つミュータントマウスはジャンク DNA の機能解析モデルとなるか～

Effects of genomic imbalance on the susceptibility to radiation

新田由美子[1]、吉田和子[2]
Y.Nitta[1]、K. Yoshida[2]
[1]広島大学原爆放射線医科学研究所
Research Institute for Radiation Biology and Medicine, Hiroshima university
[2]放射線医学総合研究所
National Institute for Radiological Science

概要
ゲノム欠失ミュータントマウス $Pax6^{Sey3H}$ をモデル動物として用い、放射線の生物影響を研究した。（1）$Pax6^{Sey3H}$ のゲノム欠失を検索し、染色体 2 番 5.47Mb を欠失するミュータントマウスであることを明らかにした。（2）$Pax6^{Sey3H}$ の放射線感受性（発癌）を検索し、ゲノム欠失が急性骨髄性白血病の発症頻度を 30% 上げることを明らかにした。（3）$Pax6^{Sey3H}$ の放射線感受性（聴力）を検索し、ゲノム欠失が 130dB12kHz の音に対し致死であることをみつけた。（4）（3）を研究するための基礎研究として中性子線の生物影響を検索し、マウス内耳放射線障害モデルを確立した。すなわち、中性子線が新生仔マウスの内耳に惹起する形態変化を経時的に明らかにした。

1．研究目的

放射線感受性に関与する遺伝子の変異は、マウスで多く調べられてきた。一方遺伝子をコードしないゲノムジャンク部分の重要性も、遺伝病をはじめ多くの報告が出されつつある。ジャンク部分には、機能の明らかになっていない多数の RNA がコードされていることもわかってきた。これらの RNA が放射線によるゲノム障害修復に何らかの関与をすることは、十分あり得る。

私たちは、マウスの放射線誘発急性骨髄性白血病の発生機序について研究しているが、その理由は、放射線でマウスに急性骨髄性白血病を誘発させると、染色体 2 番の中間部欠失が必発するにもかかわらず、このゲノム領域にある既

知遺伝子の変異あるいはノックアウトだけでは、急性骨髄性白血病が誘発できないからである。2004 年 Sfpi1 遺伝子を一過性に抑制するマウスに急性骨髄性白血病を誘発できたと報告があった（参考文献１）。血球の分化異常と血球癌化との間に因果関係のあることに疑いはいないが、Sfpi1 遺伝子の変異頻度が、ヒトの急性骨髄性白血病で高くないこと、マウス急性骨髄性白血病でも 20%以下であること（島田ら未発表）は、当該ゲノム領域のジャンク部分の役割をひとつひとつ解明してゆかねばならないことを示している。

ゲノム欠失ミュータントマウス $Pax6^{Sey3H}$ を用いて、上記の研究目的を達成すべく、in vivo で研究遂行している。

２．研究内容と結果

I. ゲノム欠失マウス $Pax6^{Sey3H}$ の放射線感受性と白血病発症に関する研究

平成 13 年度黎明研究採択課題研究『放射線で誘発されるマウス急性骨髄生白血病の発癌機構の解析～がん抑制遺伝子部位を欠失するミュータントマウスモデルをモデルとして～』において、 $Pax6^{Sey3H}$ のゲノム欠失領域が 5.47Mb であることを明らかにした。このゲノム領域は、放射線誘発マウス白血病で高頻度に欠失する領域であること、既知遺伝子６つと未知遺伝子 17 がコードされた領域であること、遺伝子密度が低くジャンク領域が広いことも明らかになった（参考文献２）。そこで続いて、$Pax6^{Sey3H}$ のマウスの放射線感受性を発癌を指標に $^{60}Co\gamma$ 線による骨髄性白血病発症率が 30%高くなる結果を得、Journal of Radiation Research に報告した（参考文献３）。

II. 単色中性子線を新生仔マウスに照射したときの内耳の形態学的変化

１MeV 以下のエネルギーの中性子線が聴力に及ぼす影響を調べる目的で、１.0Gy の単色中性子線（1.026MeV）を生後７日齢のマウスに全身一回照射し、内耳の形態を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡により観察した。対象グループとして、^{137}Cs ガンマ線照射群および非照射群を設定した。単色中性子線照射群では、内耳に急性障害を認めた。コルチ器の大上皮縁(GER)細胞は、照射後 6 時間目からアポトーシスを認め、72 時間でほぼ消失した（図１）。同様のアポトーシスを、生後３日あるいは４日齢照射マウスにおいても誘導可能であった。有毛細胞表面の細胞膜突出を、72 時間目まで認め、144 時間以降では消失した（図２）。同 12 か月目では、内耳の血管条上皮細胞質にリポフスチン沈着を認めた。以上の変化は、^{137}Cs ガンマ線照射群および非照射群に認めなかった。以上のことを、Journal of Radiaiton Research に報告した（参考文献４）。

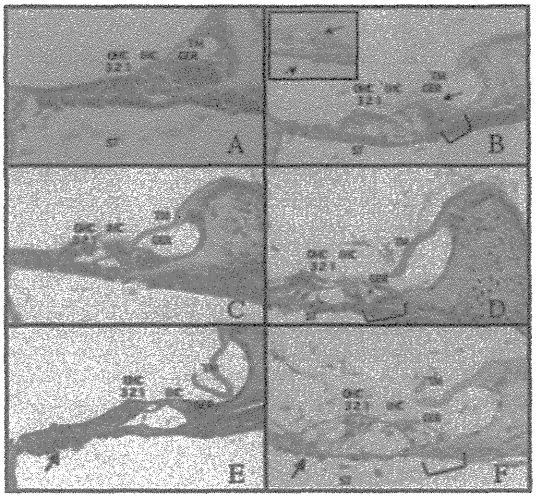


図１　コルチ器 H・E 染色。中性子線照射 6 (B), 24(D), 72(F)時間後と対応する対照群 (A, C, E)。TUNEL 反応陽性細胞(B →)。
OHC: outer hair cell; IHC: inner hair cell; GER: greater epitheliar ridge; tectorial membrane

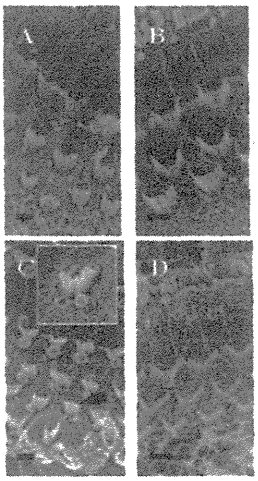


図２　コルチ器聴細胞の走査電子顕微鏡写真。中性子線照射 72(C), 144(D)時間後と対応する対照群 (A, B)。細胞質突出 (C)。
Bar＝5μm。

III. ^{252}Cf 中性子線のミュータントマウス内耳に及ぼす影響

ゲノム欠失の放射線感受性に及ぼす影響を明らかにする目的で、1.0Gy の中性子（平均エネルギー2.3MeV）を生後１, 4, 8 週齢のマウス（Pax6^{Sey3H}）に全身一回照射し（参考文献５、６）、生後２年齢まで、聴力検査と内耳形態の光学顕微鏡観察とを行った。聴力検査は、周波数と音量とを組み合わせた 9 種類の音波について行った（参考文献７）。130dB12kHz の音波は、放射線照射したミュータントマウスに致死作用を表したが、正常マウスには、startle response のみであった（表)。現在、組織像の検索を進行中である。

表 $Pax6^{Sey3H}$ への放射線と聴力への影響

	1M	2M	6M	12M	18M	24M
Cont none	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
Cont 1w	3/3	3/3	3/3	0/3	0/3	not tested
Cont 4w	not tested	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
Cont 8w	not tested	not tested	0/3	0/3	0/3	0/3
$Pax6^{Sey3H}$ none	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
$Pax6^{Sey3H}$ 1w	3/3*	3/3*	3/3*	not tested	not tested	not tested
$Pax6^{Sey3H}$ 4w	not tested	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
$Pax6^{Sey3H}$ 8w	not tested	not tested	0/3	0/3	0/3	0/3

*Three out of 3 mice tested were dead after startling with the sound of130dB12kHz for 5 seconds.

3．まとめ

ゲノムのジャンク部分には、機能の明らかになっていない多数の RNA がコードされているが、これらの RNA が放射線によるゲノム障害修復に何らかの関与していることは、あり得る。ミュータントマウス $Pax6^{Sey3H}$ は、Pax6 遺伝子を含む 5.47Mb 領域をヘミ欠失することがわかった。$Pax6^{Sey3H}$ の放射線感受性を急性骨髄性白血病発症を標的として求めたところ、急性骨髄性白血病発症頻度が 30%高いことがわかった。$Pax6^{Sey3H}$
の放射線感受性を聴力検査で求めたところ、@@Hs@@dB の音が致死作用を表すことがわかった。

参考文献

1. Rosenbauer F, Wagner K, Kutok JL, Iwasaki H, Le Beau MM, Okuno Y, Akashi K, Fiering S, Tenen DG. Acute myeloid leukemia induced by graded reduction of a lineage-specific transcription factor, PU.1., Nat Genet. 36, 624-630, 2004.

2. Nitta Y., Yoshida K., Tanaka K., Peters J. and Cattanach B. M., The mouse small eye mutant, *Del(2)Sey3H*, which deletes the putative tumor suppressor region of the radiation-induced acute myeloid leukemia is susceptible to radiation. ,in Molecular Mechanisms for Radiation－induced Cellular Response and Cancer Development. Ed.by K.Tanaka, T.Takabatake, K.Fujukawa, T.Matsumoto & F.Sato, Insitute for Environmental Sciences, Aomori, pp136-142. 2002.

3. Nitta Y., Yoshida K., Satoh K., Senba K., Nakagata N., Peters J., Cattanach B.M., Spontaneous and Radiation-induced Leukemigoenesis of the Mouse Small Eye Mutant, Pax6Sey3H, J. Radiat. Res., 46, 245-251, 2004.

4. Nitta Y., Araki N., Nitta K., Harada T., Ishizaki F., Ando J., Effects of high LET radiations on the inner ear of C3H/HeN mice during the neonatal developmental course. J. Radiat. Res., 46, in press.

5. Nitta Y., Kamiya K. and Yokoro K., Carcinogenic effect of *in utero* ^{252}Cf and ^{60}Co irradiation in *C57BL/6N x C3H/He F1 (B6C3F1)* mice. J. Radiat. Res., 33, 319-333, 1992.

6. Nitta Y. and Hoshi M., The relationship between oocyte apoptosis and ovarian tumors induced by high and low LET-radiations in mice. Intl. J. Radiat. Biol., 79, 241-250, 2003.

7. Rafael J.A., Nitta Y., Peters J., Davies K.E., Testing of SHIRPA, a mouse phenotypic assessment protocol, on *Dmd*^{mdx} and *Dmd*^{mdx3cv} dystrophin-deficient mice. Mammal. Genome, 11, 725-728, 2000.

JP0550568

4. 放射性廃棄物有効利用のための新しいエネルギー変換法の開拓

Exploring new energy conversion methods for the effective use of radioactive wastes

吉田朋子，田辺哲朗，アレンチェン，澤崎俊郎，杉江直大
T. Yoshida, T. Tanabe, A. Chen, T. Sawasaki and N. Sugie
名古屋大学大学院工学研究科

概要

現在処理処分されるものと扱われている放射性廃棄物を一つのエネルギー源と見なし，化学反応への利用など肯定的に人類に役立てる為の新しいエネルギー変換法を開拓することを目的として，本研究では，γ線を利用した水分解による水素製造に挑戦した．γ線による水の直接分解は効率が低いため，水中に固体金属を共存させ，コンプトン効果や光電効果等に付随する二次電子放出を促し，γ線を化学的効果の高い低エネルギーの電子・光子に変換することを試みた．固体材料から水へ放出される電子・光子の数やエネルギー，水の吸収エネルギーは，水中に共存させる固体材料の種類や幾何学的構造に依存することが分かり，これらを最適化することによって，実際に水の分解反応を促進させることに成功した．

1 研究目的

地球温暖化と公害の観点から見れば，原子力は優れたエネルギー源であることに疑いの余地はないが，放射性廃棄物に関する問題が，原子力の平和利用をためらわせる大きな原因となっている．現在，放射性廃棄物は処理処分されるもの，いわゆる人類の負の遺産として扱われているが，発想の転換を行って，これを一つのエネルギー源と見なし，化学反応への利用など肯定的に人類に役立てる事を考えてゆくことは重要な課題である．人間の監視のもと放射性廃棄物の持つエネルギーを有効利用することが出来れば，原子力の社会的受容性を高めることにも貢献できる．

しかし，放射性廃棄物からの放射線（γ線やβ線等）は，十分なエネルギーを有するにもかかわらず，透過力の高さ故に化学反応への利用は非常に効率が悪い[1]．例えば，γ線照射によって水から生成される水素の G 値（$G(H_2)$）は 0.5 以下と報告されている[2,3]．γ線 1 光子あたりのエネルギー約 1MeV を，化学反応に適した約 10eV の電子や光子 100,000 個に変えることは究極の理想であるが実現できない．しかし，これに近づけることは，不可能ではないはずである．例えば，γ線を固体に照射すると，固体内ではコンプトン効果や光電効果によって，より低エネルギーの光子や電子が発生する事は，よく知られた物理概念であるが，この時，固体材料の種類や構造を工夫すれば，γ線と作用する頻度を高めることができ，低エネルギー電子・光子へと効率良く変換できると考えられる．

本研究では，固体材料の形態（体積・表面積など），幾何学的構造，空間的配置，更には固体材料を構成する元素をも制御することによって，γ線を数 eV～数十 eV の多数の光子・電子に変換する新しい方法を開拓することを目的とする．また，この方法によって，実際に水の分解等の化

学反応を促進させ得ることを示す.

2 研究内容

γ線が水の中に入射すると，コンプトン効果によって高エネルギー電子(primary Compton electron)がまず発生し，この電子はその後の非弾性散乱過程を繰り返し，多数のより低エネルギーの電子（光電効果）や光子（蛍光）を水中に発生させる．このようにして発生したより低エネルギーの電子や光子もまた，衝突や非弾性散乱過程を繰り返し，更に低エネルギーの多数の電子や光子に変換されると考えられる．固体材料中においても水の場合と同様の過程が起こっているが，原子番号が大きく（電子数が多く）高密度な固体材料ほど，γ線と相互作用する頻度が高まり，固体内部で発生する低エネルギーの電子や光子の数は増加すると考えられる．

水中に固体材料を共存させると，入射γ線によって固体内で発生した多数の電子のうち，十分なエネルギーを持った電子は固体表面から水中に放出される．水中で発生した電子も固体材料に入射して，より低エネルギーの電子を発生させるため，これら電子の一部も水中へ放出されると考えられる．このように，固体材料を共存させることによって水中の電子の密度は，水のみの時と比べて増加し，水へのエネルギー付与が高まると理解される．

固体材料表面近傍の水の領域に放出される電子・光子のエネルギーや数，それらが水に与えるエネルギーは，共存させる固体材料の種類だけでなく，共存させる固体材料の幾何学的構造，例えば固体材料の厚さや並べた時の間隔などによっても変化することが容易に推測される．本研究では，様々な種類や形状の固体材料を水の中に入れγ線照射した時に，水中へ放出される電子の密度や水の吸収エネルギーを MCNP[4]コードを利用したモンテカルロシュミレーションによって評価すると共に，各固体材料を用いた時の水からの水素生成量について実験的に調べ，相互に比較検討を行っている.

3．研究結果

3-1. 理論計算を利用した実験体系のシミュレーション

Al，SS(Stainless Steel)，Pb の各金属板を２枚ずつ水の入った反応容器内に置き，周囲からγ線照射するという単純な系について（Fig.1），金属板に挟まれた水領域の平均的な吸収線量と 1keV 以下の低エネルギー電子の密度を MCNP コードによって計算した．金属板に挟まれた水の厚さを 1mm に固定して金属板の厚さを変化させた場合と，金属板の厚さを 1mm に固定して金属板に挟まれた水の厚さを変化させた場合について計算した結果を，それぞれ Fig.2 に示す．双方とも，金属板に挟まれた水領域の電子密度と吸収線量は，やはり Al<SS<Pb の順で原子番号の大きい金属板ほど増加することが確認された.

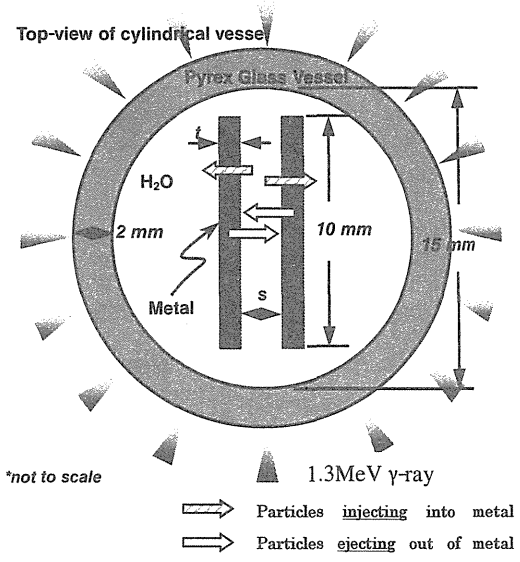


Fig.1 The geometry of a Pyrex glass vessel containing water and two vertical rectangular metal plates. The vessel is subjected to irradiation by 1.3 MeV photons from all directions.

一方，金属板の厚さを変化させると，厚さが 0.2-0.3mm の時に，金属板に挟まれた水領域の電子密度と吸収線量は共に最大に達し，共存させる金属板に適当な厚さがあることを示唆している．金属板が厚くなるほど，γ線の通過により金属板内で発生する低エネルギー電子の数は多くなるが，ある厚さ以上なると固体材料から放出する低エネルギー電子の数は増えず，逆にγ線遮蔽効果が大きくなることが考えられる．更に，シミュレーションから金属板の間隔が狭くなるほど，間に挟まれた水領域の電子密度と吸収線量が単調に増加することも分かった．金属板同士の間隔を狭くすると，一方の金属板から放出された高エネルギー電子が他方の金属板に衝突し，まるで電子増倍管のように，他方の金属板からより多くの低エネルギー電子を放出させると考えられる．（電子が金属板間を行き来する様子が鏡の反射（実際は反射ではない）に似ていることから，以後これをダブルミラー効果と呼ぶ）間隔が狭くなるほど衝突頻度が向上し，水へ放出される低エネルギー電子の数が増えるので，水の吸収線量も増大すると理解される．

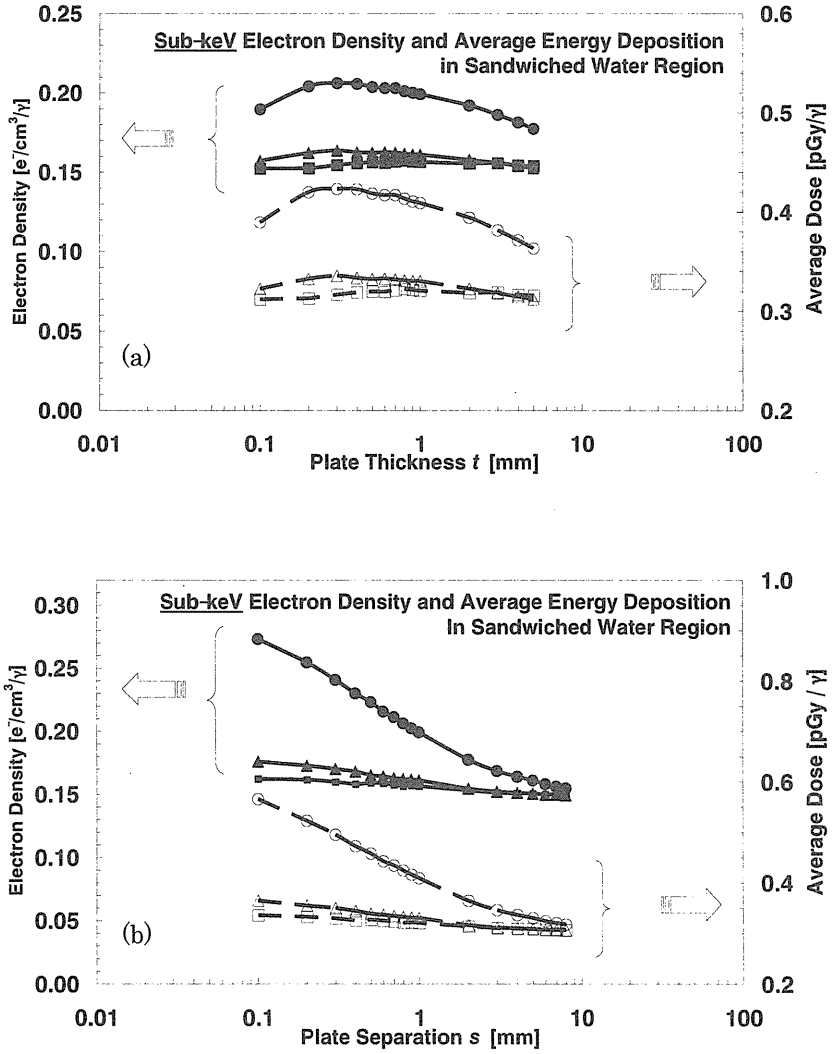


Fig. 2 Calculated number density of sub-keV electrons and average deposited energy, normalized per incident γ photon, in the water region sandwiched between the two metal plates in the geometry shown in Fig.1. (a) The separation distance *s* is kept constant at 1 mm while the plate thickness *t* is varied from 0.1 mm to 1 cm. (b). The plate thickness *t* is kept constant at 1 mm while the separation distance *s* is varied from 0.1 mm to 1 cm. ■, □: aluminum, ▲, △: stainless steel, and ●,○: lead.

3-2 γ線を利用した水の分解反応実験

3-2-1. 固体材料利用による水素生成効率の向上

水中に固体材料を共存させることによって実際に水の分解反応が促進されるかどうかを調べてみた．ステンレス（SS）製の反応容器の中に蒸留水 15ml と様々な金属片（60×1×0.2mm）を入れ，この反応容器内のガスを十分排気した後に，コバルト 60 照射装置を用いて 5.8kGy γ線照射を行った．γ線照射により生成した水素の定量にはガスクロマトグラフを用いた．ただし水素吸蔵金属である Pd や Ta 金属片を入れた場合には，金属片内の水素を昇温脱離させ定量した．水単位体積あたりの水素生成量を求め，これを水の中に入れた金属片の全体積（V_{metal}）に対してプロットしたものが Fig. 3 である．予想通り，γ線による直接分解（$V_{metal}=0$ の時）よりも，固体金属を共存させて，そこから放出される低エネルギーの電子や光子を利用する方が効果的であることが分かる．共存させる金属片の量が多いほど，更に原子番号の高い金属を共存させるほど，水単位体積あたりの水素生成量が増加することも確認された．

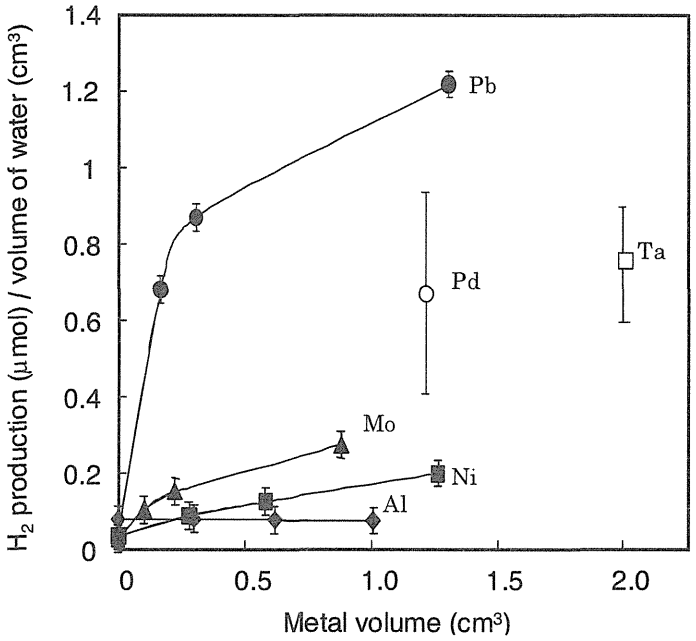


Fig.3 H_2 production per unit volume of water observed by gas chromatography and/or thermal desorption against the volume of metals coexisting with water. Thermal desorption was only performed on Ta and Pd.

3-2-2. 水の分解実験による実験体系の評価

次に水中に共存させる固体材料の形状や配置によって，水の分解効率がどのように変化するかを調べた．Fig. 4 のように，ステンレス容器に蒸留水 100ml と厚さ(t)の異なるステンレス板（SS 板：100×26×t mm）を等間隔に並べて入れ，この反応容器内のガスを十分排気した後に，5.8kGy γ線照射を行った．水単位体積あたりの水素生成量を SS 板同士の間隔に対してプロットした結果が Fig. 5 である．間隔が 0.5mm 以上では，水単位体積あたりの水素生成量は常に厚さ 0.2mm の SS 板を用いたものが高く，金属板で挟まれた水領域の電子密度と吸収線量が，適当な厚さの金属板に対して最大になるというシミュレーションの結果と対応している．更に，水単位体積あたりの水素生成量は，SS 板同士の間隔が狭くなるに従って著しく増加していることが分かる．

間隔が 0.2mm 程度に狭くなると，上述のダブルミラー効果が支配的になり，SS 板から水中への低エネルギー電子の放出が促進されるが，逆に間隔が高エネルギー電子の水中における飛程（数 mm）以上になると，この効果は現れず，水単位体積あたりの水素生成量も少なくなると考えられる．このように，実験結果はシミュレーションの結果と良く対応していた．

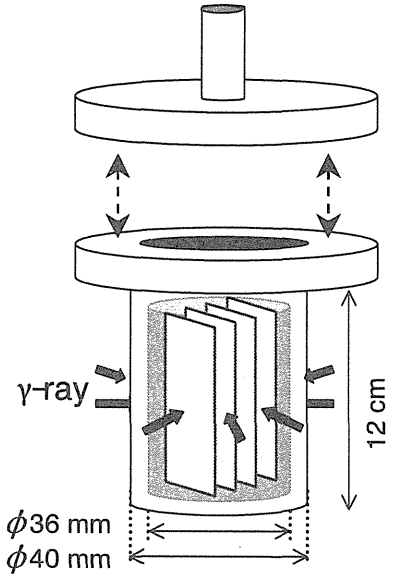


Fig.4 Schematic diagram of a stainless steel vessel containing 100ml of distilled water and metallic plates. The plates are aligned in parallel with the vessel, and equally spaced. The vessel is under γ-ray irradiation from all directions.

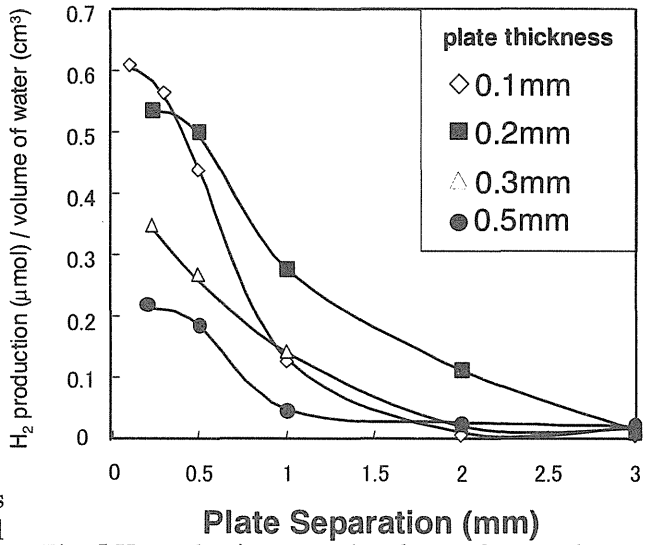


Fig. 5 H_2 production per unit volume of water observed by gas chromatography. Identical stainless steel metal plates are aligned with an equal separation distance (varied from 0.1 to 3 mm). The thicknesses of the plates are varied from 0.1 to 0.5 mm.

3-2-3. 理論計算による固体材料構造の最適化

以上のことから，本システムにおいて水素生成を促進するためには，水の中に低エネルギーの電子を出来る限り多く発生させるように，固体材料の種類や幾何学的形状を工夫することが重要な鍵となっており，これには理論計算によるシミュレーションが有効であることが示された．そこでFig. 6 のように，体積は同等で幾何学的構造の異なる固体材料のモデルを立て，周囲からγ線照射を行った時に，水の中に発生する 1 keV 以下の電子の密度を MCNP コードにより計算したところ，cell size が小さくなるほど水中での電子密度は高くなり，また水を内包する閉鎖型のハニカム構造の方が，開放型のフィラメント構造に比べて電子密度が常に高いことが示唆された．これは小さな領域に水を閉じ込めるとγ線と固体との相互作用の頻度も高くダブルミラー効果も起こしやすいためと理解される．

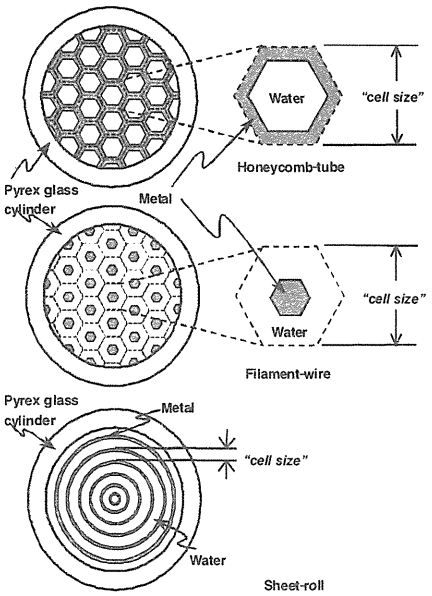


Fig. 6 Schematics of three types of test geometries: honeycomb-tube, filament-wire and sheet-roll, subject to radiation by 1.3 MeV photons from all directions. The ratio of the volume of water to metal is fixed at 10.

実際に，水の入った反応管の中にSS製チューブ（外径1.48mm，内径1.12mm，高さ100mm）565本を細密に詰めハニカムを模擬した構造を作成し5.8kGyγ線照射を行った．水素生成量を，水中にSS板を等間隔に並べた系や水のみの系と比較したものがFig.7である．反応容器に入れたSS製チューブとSS板の全体積は同等であったが，明らかにハニカム型構造の方が水素生成量は多い．シミュレーションを利用して共存固体材料の幾何学的形状を最適化すれば，水からの水素生成を飛躍的に向上させることも可能と思われる．

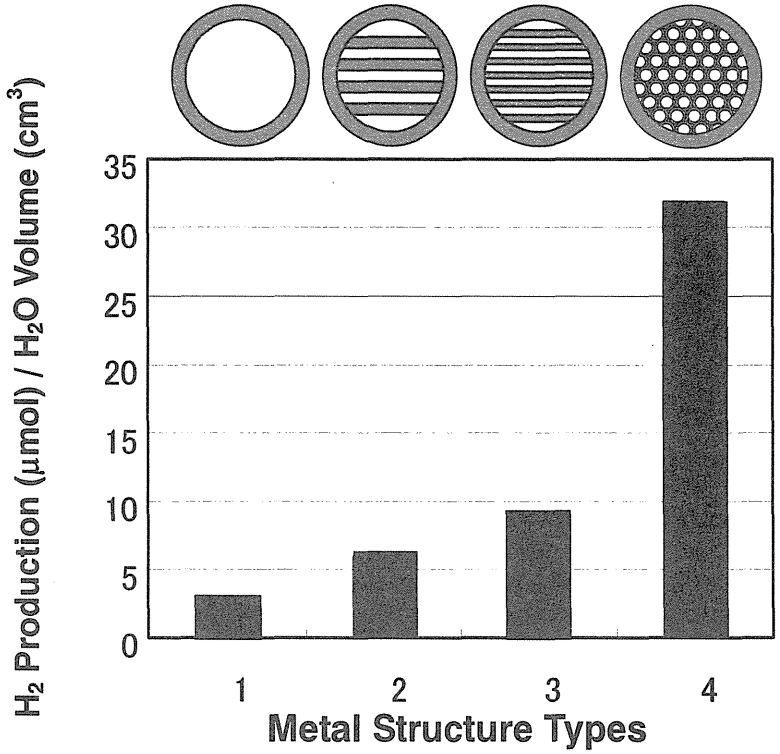


Fig. 7 H_2 production from water containing various SS structures. (1) water-only, (2) parallel SS plates of 0.5 mm thickness, separated by 0.5 mm (volume of metal: 40.6 cm^3), (3) SS plates of 0.3 mm thickness, separated by 0.2 mm (volume of metal: 44.1 cm^3), (4) Honeycomb-like structure with thin SS tubes (volume of metal: 41.5 cm^3).

4 まとめ

以上のように，本稿では，放射線を水や固体材料に照射した際のコンプトン効果や非弾性散乱による電子や光の発生を利用して，γ線を，化学反応を引き起こすのに十分かつ有効な数十eV～数eVの多数の特に電子に変換することにより，実際に水の分解反応が促進されることを示した．この時，水の中に低エネルギー電子を出来る限り多く発生させるように，固体材料の種類や幾何学的形状を最適化することが本システムにおける重要な鍵となっており，これには理論計算によるシミュレーションが有効であることも示した．高エネルギー放射線の特徴を活かした新しい水からの水素製造方法として確立できるよう，本システムの更なる改良・検討を行ってゆきたい．

参考文献

[1] P. Gehringer, E. Proksch, W. Szinovatz and H. Eschweiler, Appl. Radiat. Isot. 39 (1988) 1227.
[2] I. G. Draganic, M. T. Nenadovic and Z. D. Draganic, J. Phys. Chem., 73 (1969) 2564.
[3] G. Sunaryo, Y. Katsumura, I. Shirai, D. Hiroishi and K. Ishigure, Radiat. Phys. Chem., 44 (1994) 273.
[4] Jesmeister, ed. . F. Briesmeister, ed., MCNP™-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 4C, LA-137090M, Los Alamos National Laboratory, USA (2000).

JP0550569

5.ナノ・ミクロスケール多重構造界面による超高伝熱促進

Ultrahigh Heat Transfer Enhancement by Nano- and Micro-Scale Structure formed on Surface

功刀資彰[1]、芝原正彦[2]、河原全作[1]
T. Kunugi[1], M. Shibahara[2], Z. Kawara[1]
[1]京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻
Department of Nuclear Engineering, Kyoto University
[2]大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻
Department of Mechanical Engineering, Osaka University

概要

界面のナノスケールからマイクロメートルの構造を変化させた様々な多重構造を持った界面を実験的に作成し、界面構造変化によって界面の伝熱特性が流体温度分に大きな影響を及ぼしていることを実験的に明らかにするとともに、分子動力学によるミクロスケールでの伝熱機構の解明は、界面に接する流体の流動特性(特に、界面分子の拡散挙動)が大きな役割を果たしていることを明らかにした。今後の課題として、壁面の極近傍の流体温度分布の測定およびミクロンオーダまでの超大規模分子動力学シミュレーションの必要性が認識された。

１．研究目的

従来の熱工学や伝熱工学の分野においては、流体の抵抗軽減や伝熱促進などを目的として界面の微細構造を様々に変化させた研究が行われ、有用な知見が蓄積されてきた。しかしながら、それらの研究の対象とする構造のオーダは、最小でサブミクロン程度に留まっている。すなわち、サブミクロン以下の界面近傍の現象は、熱流動解析においては熱抵抗など、所謂、流体に接する界面の特性として理解されてきたためと考えられる。著者らは、市販のナノ粒子（CuO, アルミナ, 炭素ナノチューブ）を酸やアルカリを用いて金属表面（Cu, Al, ステンレス）にエッチングさせながら付着させる方法を開発し、界面に数十ナノメートルからサブマイクロメートルの界面粗さをつけることができるようになった[1]。このような表面処理を行った金属界面は、処理を行わない金属界面と比べて、同一条件では熱伝達率が大きく上昇するという伝熱実験結果を得ている[1,2]。これは、表面にナノスケールからマイクロスケールの粗さをもったポーラス構造が数マイクロメートル以内の厚さで形成されるため、界面の表面積が増加して境界層中の熱伝導層の温度分布が変化したことが原因と考えられるが、そのメカニズムは明らかではない。

そこで、本研究では、界面のナノスケールからマイクロメートルの構造を変化させた様々な多重構造を持った界面を実験的に作成すること、およびそのような界面構造変化によって界面の伝熱特性、界面に接する流体の流動特性がどのような影響を受けるか、実験および数値解析を用いて理論付けることを研究目的とした。

2．研究内容および結果

2．1実験的検討

図1は既設のナノ粒子多孔質層伝熱流動小型実験装置を用いて層流状態における強制対流伝熱実験を行った。実験装置は、平行平板型流路と水循環ポンプ及び加熱冷却系および流体温度計測系から構成されている。実験流路(長さ50cm×幅5cm×高さ5mm)は水平置きであり、流路上壁にナノ粒子多孔質伝熱面と通常の平滑金属伝熱面をそれぞれ用いた場合について、レイノルズ数800～1100程度、熱境界条件としては、上面をラバーヒータで一定温度に制御し、下面を恒温槽で一定温度に冷却した実験を行った。

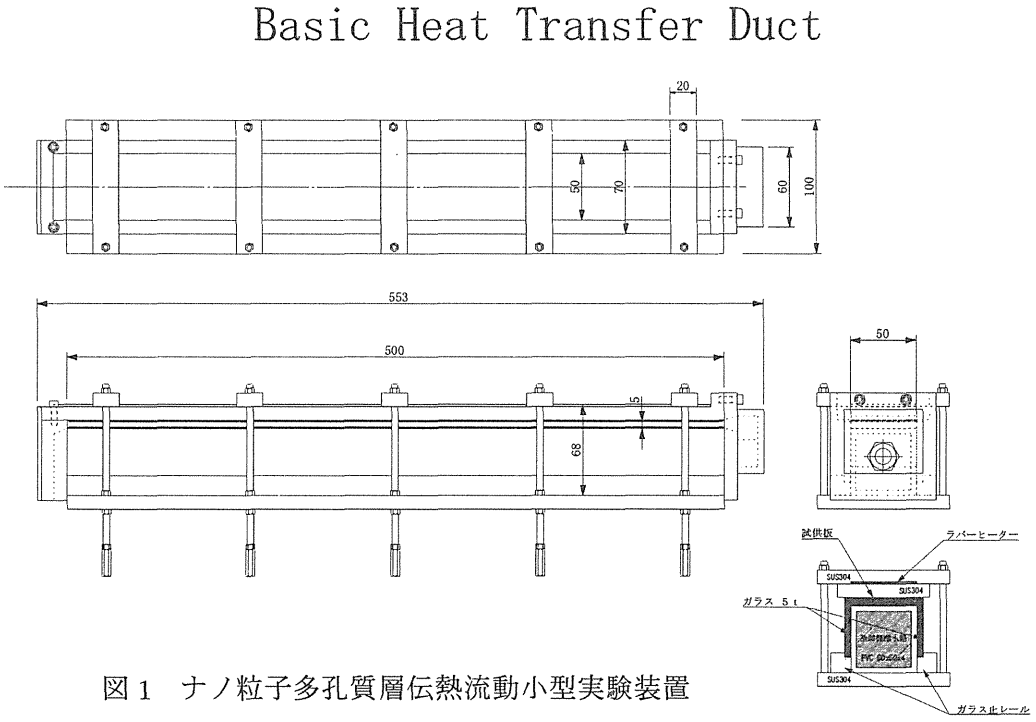


図1　ナノ粒子多孔質層伝熱流動小型実験装置

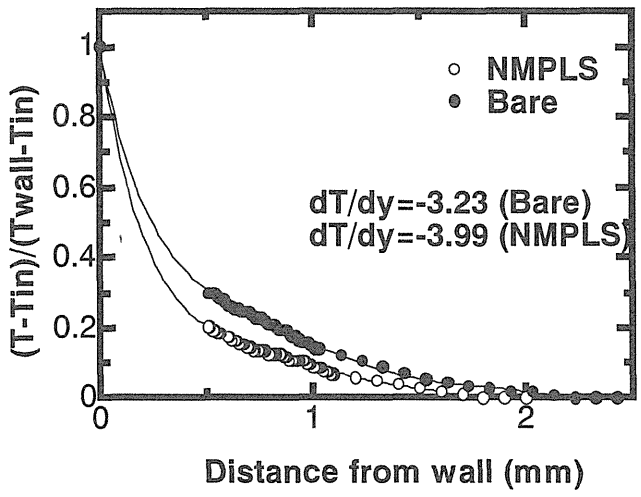


図2　ダクト内部の流体温度分布

（●印は平滑金属伝熱面、○印はナノ多孔質層（NMPLS）形成した伝熱面）

図2は平滑金属平板伝熱面とナノ粒子多孔質伝熱面を用いた場合のダクト内流体温度分布を測定した結果を示したものである。縦軸は入り口温度、壁温で規格化している。図中の実線は壁温と流体温度分布からフィッティングした壁面近傍の流体温度分布である。図中に示した温度勾配(dT/dy)はフィッティング式を一回微分した壁面温度勾配である。もしこのフィッティングが正しければ平滑金属伝熱面に較べてナノ粒子多孔質伝熱面はより大きな熱流束を引き出せることになる。このことを確認するため、壁面から0.5mm以内の流体領域の温度分布を測定するための25ミクロンの極小熱電対を製作予定である。

2．2ミクロスケール解析による伝熱機構検討

本研究では、ナノスケールの構造物の間隔に注目し、温度勾配のない定常系での分子動力学シミュレーションを行った。すなわち、界面微細構造およびその間隔の特性スケールが、界面近傍の流体分子の静的構造ならびに挙動に及ぼす影響に焦点を絞った解析を行った。特に、このような微細構造を持つ界面では流体層との界面の定義が問題となる。本年度の研究では、このようなナノスケールの微細構造を持つ界面は流体力学的には滑面と考えることができるため、界面に付着するナノスケールの構造物上部を流体相との界面として定義し、界面極近傍での流体分子の拡散現象について議論した。

図3に計算体系を示す。座標は界面水平方向をxy平面とし、界面垂直方向をz方向とする。z方向下部境界として原子3層の固体表面を作成し，その中心層を T_s K とする．次に，固体表面と界面構造体の上部に流体層があるとし，z 方向上部境界にはミラー境界条件を課し，上部境界から 2nm の距離の領域を T_f K で速度スケーリングによる温度補正を行った．流体分子密度は 1.23g/cm^3 として，流体分子は水分子と同等の特性を持つレナードジョーンズポテンシャル分子とした．固体表面および構造物は鉄原子に相当すると考えて，同等のレナードジョーンズポテンシャル関数を用いた．ここでは T_sK、T_fK をそれぞれ 350K として、定常系での解析を行った。1ns 間の緩和計算の後、系が熱平衡に達しているとみなして物理量の計測を 0.5ns 間行った。異原子・異分子間ポテンシャルパラメータは特に記述していない場合は Lorenz-Berthelot の組み合わせ法則により ε に関しては相乗平均、σ に関しては相加平均として求めた。数値解析法としては分子動力学法を用い、系内のすべての原子・分子に対するニュートンの運動方程式を Leap-Frog 法で時間積分した。数値積分における時間刻みは5fsとした。

図4に界面構造モデルを示す。図の濃色部分、淡色部分は、それぞれ界面付着構造、界面底部の表面を示し、z軸の垂直上方からみたxy平面図である。図4(a)～(f)はそれぞれ界面構造のz方向高さが約1nm以内で、水平方向スケールがそれぞれ、(a)1nm以下のランダム構造、(b)1.1×1.1nm、(c)1.1×2.2nm、(d)1.1×2.2nm、(e)2.2×2.2nm、(f)ほぼフラット構造、を持つ界面のxy平面をz軸の垂直上方よりみた図である。図4の濃色部分の界面構造はすべての場合同数の原子によって構成されている。そのため、図 4(b)-(e)の界面構造は全く同じ約 1nm の構造高さを持ち、図4(a)および(f)の場合は構造高さがいずれもそれより低くなっている。

ここで、構造スケールの違いによって構造間距離 La も同時に変化する。図4(a)～(f)に対して、それぞれおおよそ構造間の距離 La が(a) 0.7 nm、 (b) 1.71 nm、 (c) 2.56 nm、(d) 2.56 nm、(e) 3.41nm、(f) 5.61nm であると見積もった。また、いずれの界面構造も表面原子と同じ原子

からなるとし、同数の原子によって形成されている。したがって、すべての界面の条件で流体層の密度は一定となっている。界面(f)の場合の構造間距離 La は無限大であると考えられるが、ここでは結果表示のため境界長さと同等の 5.61nm として表示している。

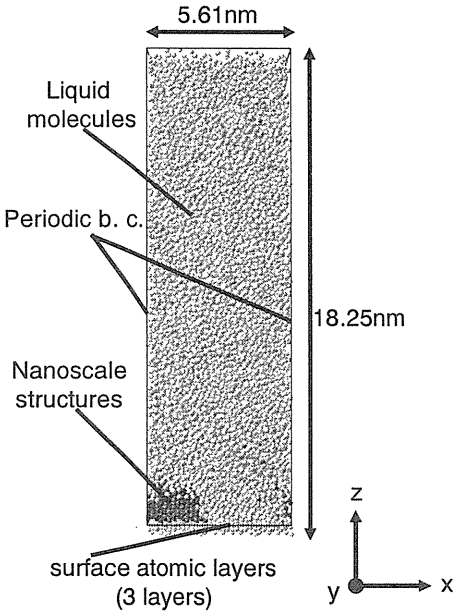


図 3　分子動力学計算体系

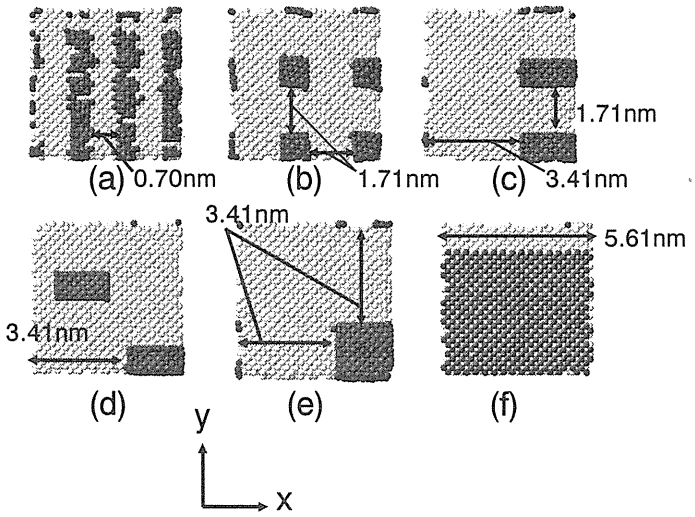


図 4　計算対象とした界面構造モデル

計算領域中に xy 平面に平行な検査面（z 方向に 0.5nm 間隔）を設け、一定時間内に検査面を通過して界面に近づいた流体分子数を Na と定義する。ここで、Na のカウントは 0.5ps の間隔で行った。次に、検査面を通過して界面に近づいた流体分子の界面垂直方向（z 方向）の平均 2 乗変位 Da と定義する。これらの物理量は界面垂直方向の流体分子の動きやすさに関連する物理量であり、巨視的には拡散係数と関連があると考えられる[6]。

次に、構造物間隔 La、界面からの距離 z ならびに検査面を通過して流入した流体分子数 Na との関係を図 5 と図 6 に示す。図の縦軸は単位検査面に対して一定時間に通過した流体分子数を示している。

ナノ構造上部を界面と定義していることから、界面(b)-(e)には z = −0.5nm の位置にも検査面がある[5]。図 5、6 から表面近傍 z = 0.5nm においては、ナノスケールの構造物がある界面[界面(c), (d), (e)]の方がフラットな界面[界面(f)]よりも、検査面を通過して界面に近づいた流体分子数 Na が多くなることが分かる。同様に、ナノスケールの構造物がある界面[界面(c), (d), (e)]の方が La = 0.70 または 1.71 nm[界面(a), (b)]よりも検査面を通過して界面に近づいた流体分子数 Na が多くなることが分かる。このことは、界面構造間隔の違いによって界面近傍 0.5nm の流体分子の挙動が異なることを示している。この挙動の違いは、ナノ構造物への流体分子の xy 平面での付着構造、あるいは、付着構造に囲まれた流体分子の存在割合に関連すると考えられる。

しかしながら、界面から 1.5〜2.5nm 離れた検査面においては、界面構造間隔 La の違いは Na に大きく影響していない。すなわち、フラットな界面あるいはサブナノメートルの界面構造間隔に比べて界面構造間隔が数ナノメートル程度である場合の方が、界面極近傍の流体分

子は動きやすい状態にあるが、その挙動の変化は界面極近傍に限られることを示している。ここで、本研究で示す界面構造が流体分子の拡散挙動に影響を与える距離は、あくまで本計算条件での流体密度の結果であり、原理的に流体分子の平均自由行程に依存すると考えられる。本計算条件では、界面(c),(d),(e)の場合に z=0.5nm での Na が大きくなっており、これは、既報での温度勾配のある非定常系における界面エネルギ伝達量の大小と相関しており[3-5]、界面近傍での分子拡散の変化が界面エネルギ伝達の促進と関係があると考えられる。

これらの結果から，温度勾配のない定常系においても，界面ナノ構造物の最上部を界面と定義した場合には，界面垂直方向の流体分子の拡散がフラットな面や構造物間隔が極めて小さい界面より促進されること，ならびにその変化は界面極近傍に限定されることが分かる.

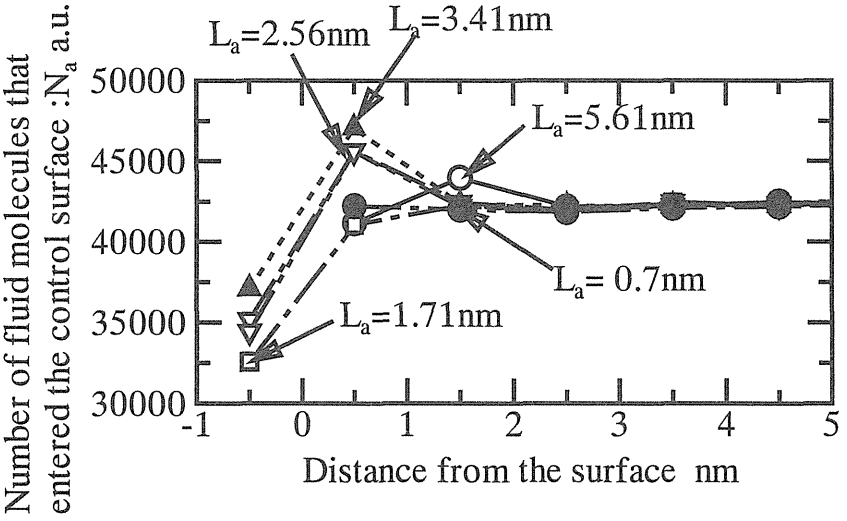


図 5　界面からの距離 z における検査面を通過して流入した流体分子数 Na 分布
（構造物間隔 La をパラメータとして）

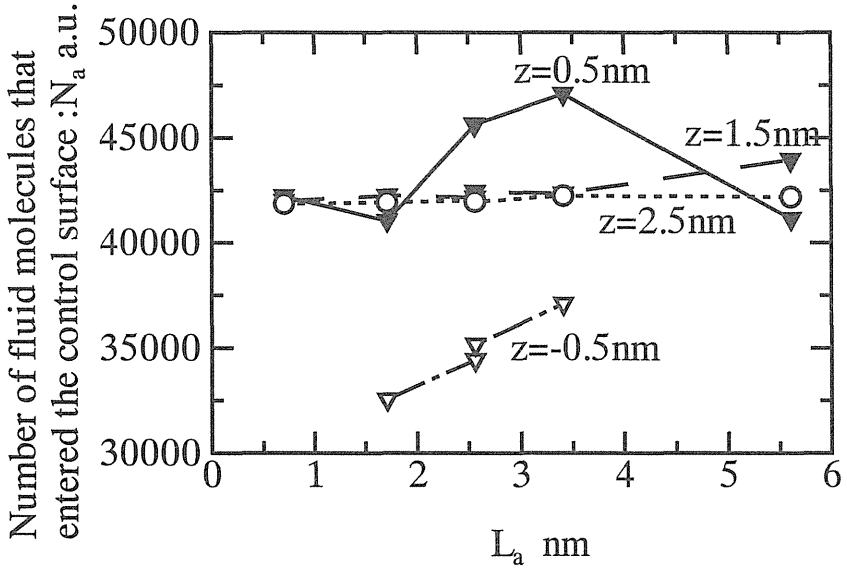


図 6　構造物間隔 La と検査面を通過して流入した流体分子数 Na の関係
（界面からの距離 z をパラメータとして）

以上の分子動力学解析の結果、以下の知見が得られた。

(1) 界面近傍には 1～2nm 程度の分子の付着層が存在するが、表面に付着するナノメートルスケールの構造物間隔はその付着層の界面垂直方向の分布には大きな影響を与えない。
(2) 表面に付着するナノメートルスケールの構造物間隔は、固液界面極近傍の流体分子の拡散挙動に関係する。
(3) 表面に付着するナノメートルスケールの構造物間隔が数 nm の場合の方が、完全なフラットな界面や界面構造物間隔がより小さい場合固液界面極近傍の拡散挙動が促進される。
(4) 表面に付着するナノメートルスケールの構造物間隔が、界面近傍分子の拡散挙動に及ぼす影響は界面極近傍に限定される。
(5) 表面に付着するナノメートルスケールの構造物間隔が界面近傍分子の拡散挙動に及ぼす影響は、非定常系での構造物間隔が界面エネルギ伝達量に及ぼす影響と相関している。

3．まとめ

界面のナノスケールからマイクロメートルの構造を変化させた様々な多重構造を持った界面を実験的に作成し、界面構造変化によって界面の伝熱特性が流体温度分布に大きな影響を及ぼしていることを実験的に明らかにしたが、壁の極近傍の流体温度測定が今後の主たる課題として残った。分子動力学によるミクロスケールでの伝熱機構の解明は、界面に接する流体の流動特性(特に、界面分子の拡散挙動)が大きな役割を果たしていることを明らかに出来たが、実際の現象とのスケール差を詰めるため、ミクロンオーダまでの超大規模分子動力学シミュレーションの必要性が認識された。

謝辞

本研究を遂行するに当たり、日本原子力研究所東海研究所および関西研究所のスーパーコンピュータを利用させて戴いた、記して感謝する。

参考文献

[1] 功刀資彰、向　勝己、「固体と流体との間の熱交換システム」、特願 2004-542803、出願日平成 14 年 10 月 10 日、および、功刀資彰、芝原正彦、向　勝己、「熱伝達媒体とその製造方法」、特願 2003-296974、出願日平成 15 年 8 月 21 日、特許第 3629029 号　(平成 16 年 12 月 17 日).

[2] Kunugi, T., Muko, K. and Shibahara, M. , Superlattices and Microstructure, Vol.35, 3-6(2004), 531-542.

[3] 芝原正彦，功刀資彰，香月正司，機論，70-693, B(2004), 1273-1278.

[4] Shibahara, M., Kunugi, T., Muko, K. and Katsuki, M., International Symposium on Micro/Nanoscale Energy Conversion & Transport (2004)51-53.

[5] 芝原正彦，功刀資彰，向　勝己，香月正司，機論，投稿中.

[6] 日本機械学会編，原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション，コロナ社 (1996).

JP0550570

6.超低エネルギー（neV）中性子の閉じ込め

Confinement of Ultra Low Energy Neutrons

増田康博
Y. Masuda
高エネルギー加速器研究機構素粒子原子核研究所
Institute of Particle and Nuclear Studies,
High Energy Accelerator Research Organization

概要

He-II を用いた超冷中性子（UCN）源は、発生源である He 中での UCN の損失が非常に小さく、低エネルギーUCN の蓄積に適した特徴を持っている。この特徴を活かすため、１６年９月、冷凍器内の UCN 容器を真空ベークし、壁に付着する水素等の原子を除去し、容器に起因する UCN 損失を少なくした。そして、同年１１月 UCN 発生実験を行い、容器に蓄積された UCN は、２倍近くに増大したことを確認した。また、UCN エネルギースペクトル測定装置の接続の為の UCN バルブの開発と製作を行い、UCN を用いてその性能を確認した。今回の研究期間である平１６年１１月２６日から平１７年２月２８日の間では、それらの実験データの解析を行った。その結果、今回のスパレーション中性子による UCN 蓄積量は、グルノーブルの冷中性子ビームによる UCN 発生をすでに上回っていることを確認した。また、UCN 検出器の改良も行った。そして、He-II フォノンによる UCN 損失を小さくし、低エネルギーUCN 蓄積量をさらに増やすため、He-II を 1.2K から 0.5K まで冷却する装置を製作した。

１　研究目的

超冷中性子（UCN）は、物質内の原子核のポテンシャル（Fermi ポテンシャル、~300neV）以下のエネルギーを持つ中性子で、物質表面や磁気ポテンシャルで全反射される。この為、物質容器、また、磁気ポテンシャル内に閉じ込められ、中性子電気双極子能率（EDM）、β崩壊、中性子反中性子振動、重力、中性子原子核反応実験等、特色ある実験に応用される。これらの実験は、***宇宙における物質創成の研究に、重要な役割を持っている。***

これらの実験では、容器内に閉じ込められた UCN の基本的な性質、つまり容器内

でのUCN寿命、密度、そして、エネルギースペクトル等の基本パラメータを知ることが重要である。また、UCNのパルス性も重要となる。我々は、中高エネルギー陽子によって発生するスパレーション中性子を、超流動ヘリウム（He-II）のフォノンで、UCNにする新世代のUCN源を持っている。(Phys. Rev. Lett. 89(2002)284801) これまで***このUCN源の基本パラメータのデータは、これまで世界に存在してない。***今回の研究は、この基本パラメータを求めるのが目的であった。

我々以外に、Los Alamos（米）、PSI（スイス）、Munchen（独）は、固体重水素を用いて、Grenoble（仏）、NIST（米）は、我々と同様He-IIを用いて、現在世界最強であるグルノーブルのタービン型UCN源を超える新世代UCN源の開発を進めている。UCN実験では、実験容器内に蓄積されるUCN密度が最も重要である。固体重水素内では、He-IIに比べて、単位時間あたりのUCN生成率は大きいが、UCN寿命が一万分の一で、蓄積されるUCNの数は、かなり小さい。また、GrenobleとNISTの場合、He-IIは中性子発生源である原子炉から遠く離れた位置にしか置けず、この為、発生するUCNの数は、我々のものに比べ二桁程度小さい。我々のUCN密度は、世界最強となるものである。（日本物理学会誌2004年5月号３００ー３０７頁）

2　研究内容

UCN実験では、100neV以下のUCNが主に使用され、低エネルギースペクトルが重要である。***He-II UCN源は、低エネルギーUCNの蓄積に優れた特徴をもっている。***

どのUCN源でも、容器内のUCN寿命の間、UCNが蓄積される。固体重水素は、中性子吸収断面積を持つため、UCN寿命は0.1秒と短かく、UCN密度が低くなる。従来のUCN源（GrenobleのUCNタービン）と同様、UCN発生時のスペクトルを持ち、高いエネルギー成分が多い。しかも、真空中に取り出すと、固体重水素のFermiポテンシャル（130neV）分、エネルギーが高くなってしまう。一方、He-IIは中性子吸収がなく、実験条件をうまくすれ

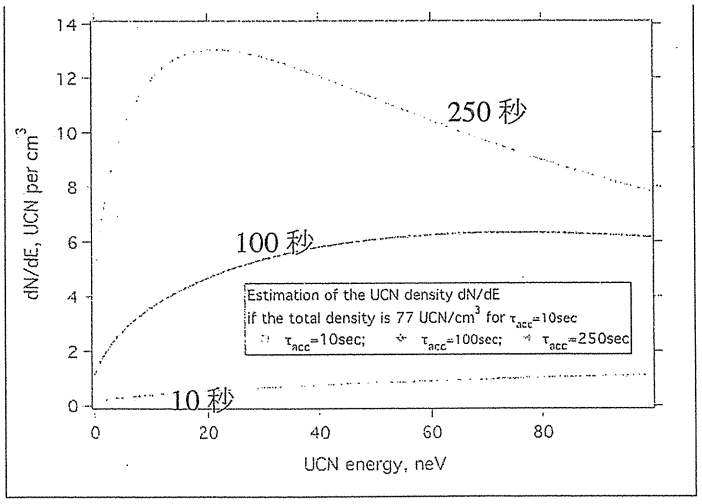


図１　貯蔵容器内のUCNスペクトルの予想値

ば、UCNの寿命はβ崩壊の寿命である886秒に近い値が実現される。また、He-IIのFermiポテンシャルは10neVと低く、He-IIからの取り出す時のエネルギー上昇も無視できる。

UCNは、容器壁（例えば、表面に吸着した水素）との相互作用でも失われるが、UCNエネルギーが低いほど、UCNと容器壁との単位時間当たりの衝突回数は少なくなり、UCN寿命は長くなる。その結果、UCN密度が高くなる。図1にUCNの平均寿命が、10秒、100秒、そして250秒の時のUCNスペクトルの予想値が示されている。低エルギーでUCN密度を上げるには、UCN寿命が特に重要であることがわかる。

我々のUCN源では、UCNを発生源であるHe-IIから取り出し、UCNスペクトルを重力ポテンシャル（100neV/m）を用いて測定することができるが、GrenobleやNISTでは、He-IIからUCNを取り出せず、測定は不可能である。よって、***He-II UCN源スペクトルの測定は、我々にしかできない実験である***

3　研究成果

He-IIUCN源の特徴である長いUCN寿命を活かすため、UCN容器の真空ベーキング装置の開発と製作を行った。これは、UCN損失の原因であるUCN容器壁に存在する水素を取り除く為である。He-II温度を1.2Kから0.5Kまで下げる為の3He冷凍器の製作等を行った。これはHe-II内のフォノン密度を小さくし、フォノンによるUCN損失を小さくする為である。改良された装置で、1.2KでのUCN発生を行い、容器に蓄積されたUCNは、これまでに比べて、２倍近くに増大したことを確認した。そして、このUCN蓄積量は、グルノーブルの冷中性子ビームによるHe-II内UCN発生をすでに上回っていることを確認した。また、UCN検出器の試験を行い、その改良を行った。平１７年５月にHe-IIの温度が0.5Kにまで下がることを確認した。0.5K He-IIによるUCN発生は、１７年６月に行う予定である。当初の研究目的は、低エネルギーUCNのスペクトルを重力スペクトロメータで測定することにあったが、He-II温度を低くすることは、UCN容器の真空ベーキングとともに、低エネルギーUCNの効率的な蓄積に特に重要である。低エネルギースペクトルの測定に用いる重力スペクトロメータを接続するため、UCNバルブを開発し製作した。そしてUCNを用いてUCNバルブの性能を確認した。１７年度中に、臨界エネルギー100neV、容積６リッターのUCN容器内で、UCN密度を現在世界最強であるグルノーブルのタービン型UCN源の１０倍にし、低エネルギーUCNスペクトルを測定する予定である。

4　まとめ

研究期間は、平１６年１１月２６日から平１７年２月２８日と当初予定より短かったが、

平１６年度の研究の流れのなかで、研究を進めることができた。その間外国からの研究者と実りある議論をすることができた。ドイツのハーンマイトナー研究所から、すでに重力スペクトロメータが届いている。平１７年度中にUCN源に接続し、当初の目的であるHe-IIスパレーションUCN源のエネルギースペクトルの測定を行う予定である。その後、J-PARCの陽子ビームラインに接続することを考えている。大強度陽子ビームを持っている世界の主要研究所は、グルノーブルのタービン型UCN源を超えるスパレーションUCN源計画を進めている。我々のUCN源をJ-PARCに接続すれば、これらを凌駕するものとなり、この分野に大きく貢献できると考えている。

7. 新規技術展開によるタンパク質結晶育成の完全制御

Perfect Control of Protein Crystal Growth using New Unique Techniques

高野和文[1,2,3]、安達宏昭[2,4,5]、松村浩由[2,6]
K. Takano[1,2,3], H. Adachi[2,4,5] and H. Matsumura[2,6]
[1]大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻
Department of Material and Life Science, Osaka University
[2]大阪大学創晶プロジェクト
SOSHO Project, Osaka University
[3]科学技術振興機構・さきがけ
PRESTO, JST
[4]大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻
Department of Electrical Engineering, Osaka University
[5]大阪大学先端科学イノベーションセンター
Center for Advanced Science and Innovation, Osaka University
[6]大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻
Department of Materials Chemistry, Osaka University

概要

本研究では、簡便かつスピーディーにタンパク質結晶育成を核形成から成長にいたるまでを制御できる独創的なシステムの開発を行った。我々が最近世界に先駆けて発表した溶液攪拌法やレーザー核形成法などの手法を組み合わせることで、このタンパク質結晶育成における難問の解決に取り組んだ。その結果、溶液攪拌法とレーザー核形成法を駆使することで、タンパク質結晶の核形成から成長（高品質化）に至る過程を完全にコントロールできることが明らかとなった。

1 研究の背景

構造ゲノム科学と呼ばれるタンパク質の３次元構造を解き明かそうとする研究が、近年、米国、欧州、日本をはじめ、世界的な規模で盛んになっている。タンパク質の構造解析や機能解明は、病気の治療や創薬に直結するため、詳細なタンパク質の立体構造決定が不可欠である。日本ではタンパク 3000 プロジェクトが平成１４年度から発足し、５年間で全基本構造の約１／３に当たる 3000 解析を目的としている。一般に、タンパク質の立体構造を決定するには、X線結晶構造解析法が有効な手段であるが、そのためにはタンパク質の良質な単結晶が必要である。しかしながら、タンパ

ク質の結晶育成は難しく、高品質・大型結晶が得られにくいため、研究の障壁となっている。特に、タンパク質複合体などの巨大分子の構造解析や水素原子位置決定に必要な高分解能データ収集、中性子線回折解析には、育成が極めて困難な1 mm角以上の大型結晶が必要なことから解析例は非常に少なく、大型タンパク質結晶の育成技術開発が求められている。

タンパク質溶液から結晶を析出させるためには、過飽和度を高くする必要があるが、タンパク質のように分子量が大きい物質においては、過飽和度を極めて高くしないと結晶化しない。極めて高い過飽和度の溶液では、一度結晶化が始まると、結晶核の大量生成や結晶の急成長のため、結晶の大きさ・品質に問題が生じる場合が多い。これに対して、結晶成長過程は低過飽和溶液中が理想とされている。したがって、核形成と成長の両方をコントロールすることは極めて困難な問題とされている。これまで溶液濃度などを制御する手法などの開発が試みられているが、まだまだ実用的なものはない。

この様な状況の中、我々はこれまでの概念を覆す新しい結晶化技術を幾つか開発することに成功している。これら個々の技術はそれぞれ斬新かつ有効な手法であるが、さらにこれらの技術を組み合わせることにより、タンパク質結晶の核形成から成長に至る過程を完全にコントロールできるこれまでにないシステムの構築が可能と思われる。低過飽和溶液中で強制的に結晶を析出させる、つまり結晶核を生成させることができれば、極めて高品質な結晶の育成が可能となる。あるいは、高過飽和溶液中で結晶核生成を抑えることができれば、高品質結晶の成長を促進することが可能である。

2 研究内容

タンパク質の結晶育成溶液にフェムト秒レーザー光を照射することで、低過飽和溶液においても強制的に核発生が生じ、低過飽和溶液中で結晶の成長が進む[1]。またタンパク質結晶化溶液の激しい攪拌による前処理も刺激により核形成が促進する[2]。逆に継続的な穏やかな攪拌は、溶液の均一化により結晶核生成を抑え、高品質結晶の成長を促進する[3-5]。これらの現象は我々のグループが発見したものであり、実用的な技術となっている。またこれらの技術で作製した結晶は、X線解析に十分な品質であることが証明されている[5-6]。そこで本研究では、これらの技術を組み合わせ、結晶核形成から成長に至るまでを完全制御し、高品質結晶をこれまでにない短期間に作製する。レーザーもしくは攪拌前処理により強制的に核発生させ、穏やかな継続攪拌により成長を促進する。そして、タンパク質結晶育成完全制御システムを創製する。

実験対象とするタンパク質は、リゾチームのようなモデルタンパク質から、創薬に結びつくものや膜タンパク質も含まれる。

3 研究結果

我々はこれまでに溶液撹拌法という新しい手法がタンパク質結晶の核形成や高品質化に有効であることを見出している。そこで撹拌速度と核形成および成長、沈殿剤濃度の関係をリゾチームを用いて調べたところ、低沈殿剤濃度（結晶化しにくい条件）では、攪拌が核形成を阻害し、穏やかな撹拌が成長過程に有効であることがわかった。また、高沈殿剤濃度では、攪拌が核形成を促進させた[7]。これらの結果は溶液撹拌により核形成と成長を制御できることを意味している。

そこで溶液攪拌法を用いて、タンパク質結晶の核形成と成長の両方の制御を試みた。アデノシンデアミナーゼとその阻害剤との複合体（ＡＤＡcomp）を用いて、核形成に影響を及ぼす初期攪拌

（Pre-stirring）と成長過程に寄与する後期攪拌（Post-stirring）、およびそれら両方（Re-stirring）の効果を検証した。Pre-stirring は、結晶化後３時間攪拌しその後攪拌を停止し、Post-stirring は、結晶化３日後に攪拌を開始させる。攪拌速度は 50rpm とした。実験は、（ａ）攪拌なし（No-stirring）、（ｂ）連続攪拌（Continuous-stirring）、（ｃ）Pre-stirring、（ｄ）Post-stirring、（ｅ）Re-stirring で行った。その結果、Continuous-stirring、Post-stirring、Re-stirring で高品質結晶が得られた。これは、結晶の成長（高品質化）に成長過程の溶液攪拌が寄与していることを意味している。また、Pre-stirring と Re-stirring では、結晶の析出が早かった。このことは、結晶化初期の攪拌およびその後しばらくの静置期間が結晶の核形成を促進させていることを示している。これらの結果、初期攪拌と後期攪拌の両方を実施した Re-stirring において、高品質結晶が最も早く作製され、溶液攪拌により結晶の核形成と成長の両方を制御することができた[8]。図１に得られた結晶の写真を示す。また、溶液撹拌の手法と核形成および成長の関係も明らかにした[9]。

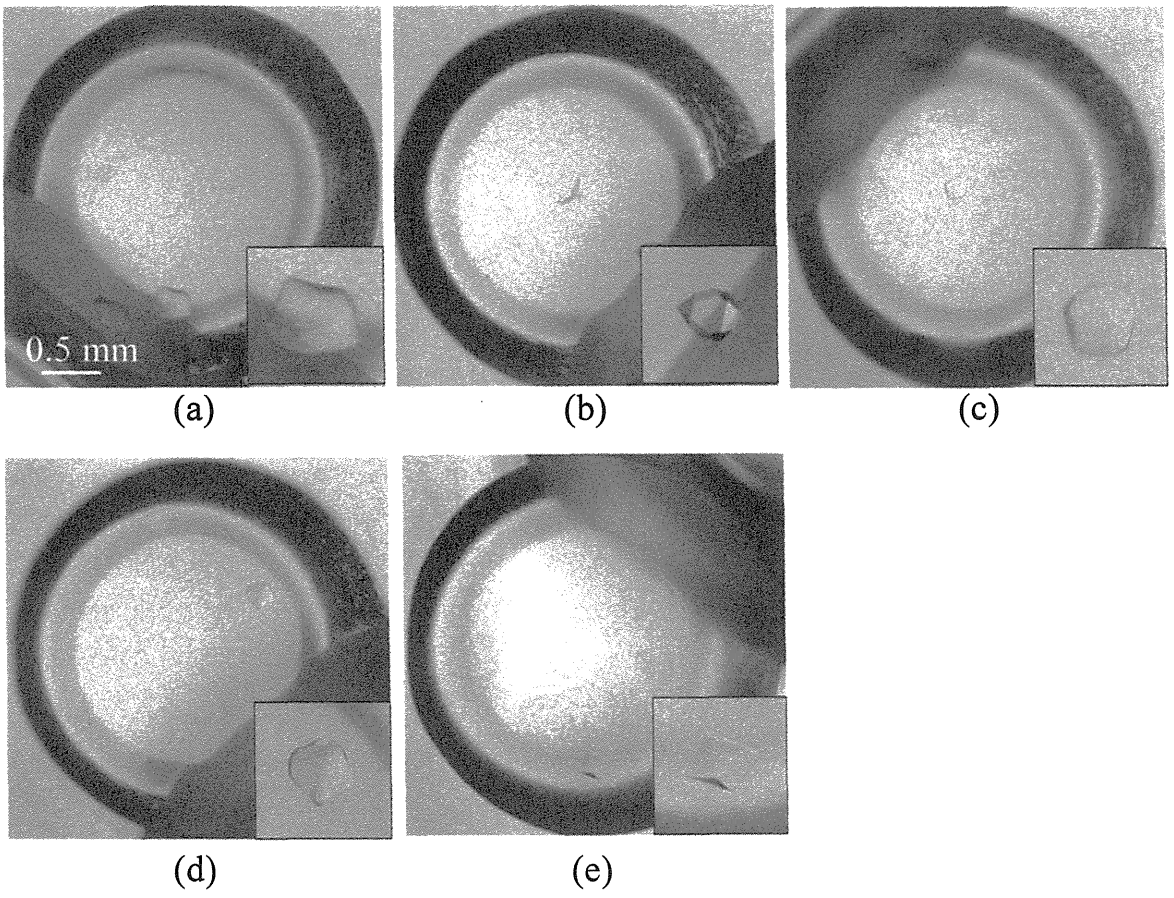


図１　各種溶液攪拌法により得られたアデノシンデアミナーゼ複合体の結晶
（ａ）No-stirring、（ｂ）Continuous-stirring、（ｃ）Pre-stirring、（ｄ）Post-stirring、（ｅ）Re-stirring

タンパク質の核形成を制御する他の手法として、我々が開発したフェムト秒レーザーによる核形成がある。そこでこのレーザーによる核形成と溶液撹拌によるＡＤＡの高品質化を試みた。その結果、古典的な手法では全く結晶が得られなかったＡＤＡにおいて、レーザーまたは溶液撹拌手法単

独で高品質結晶の作製に成功したが、レーザーと溶液撹拌を組み合わせた手法では、非常に高い確率で高品質結晶を得ることに成功した[10]。図２に得られた結晶の写真を示す。

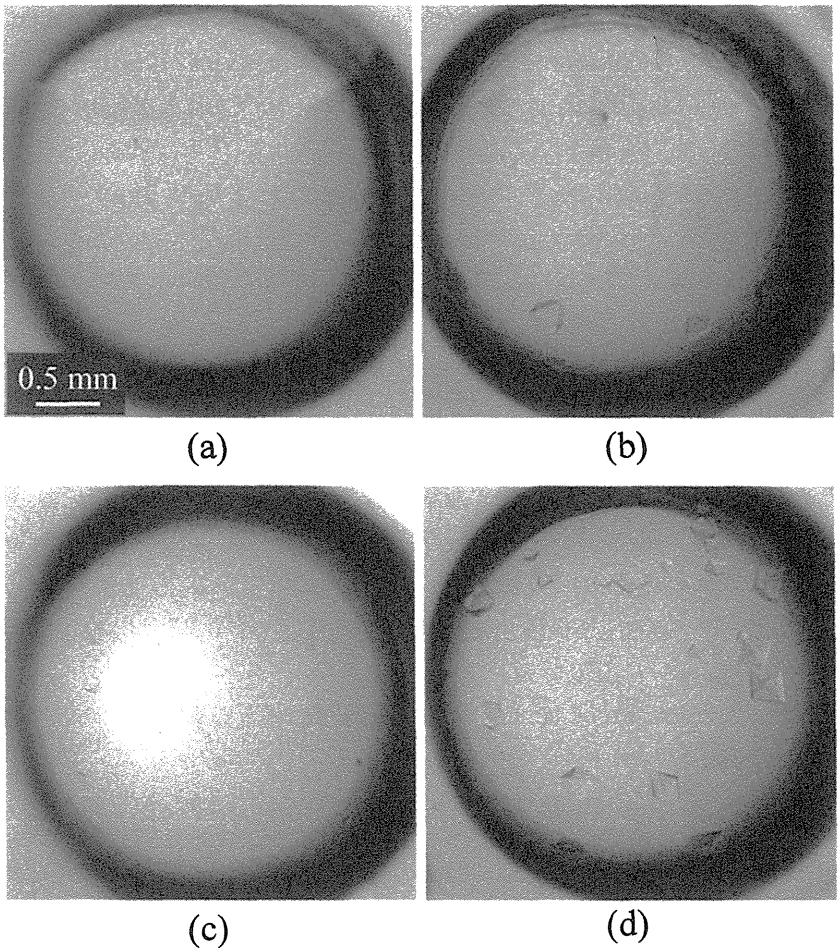


図２　各種手法により得られたアデノシンデアミナーゼ複合体の結晶
（ａ）古典的手法、（ｂ）レーザー核形成法、（ｃ）溶液攪拌法、
（ｄ）レーザー核形成＋溶液攪拌法

また、結晶化や高品質化がさらに困難とされる膜タンパク質についても、レーザーにより高品質化に成功し[11]、さらにレーザーと溶液撹拌を用いてより高品質な結晶の作製にも成功した[unpublished]。

４　まとめ

溶液攪拌法やレーザー核形成法など我々が最近世界に先駆けて発表した手法を組み合わせることで、タンパク質結晶の核形成から成長（高品質化）に至る過程を完全にコントロールできるこれまでにないシステムの構築を行った。これらの研究の結果、溶液攪拌の速度や時期などの条件を選択することで、または溶液攪拌とレーザー核発生法を組み合わせることで、タンパク質結晶の育成を

制御できることが分かった。

参考文献

[1] H. Adachi, K. Takano, Y. Hosokawa, T. Inoue, Y. Mori, H. Matsumura, M. Yoshimura, Y. Tsunaka, M. Morikawa, S. Kanaya, H. Masuhara and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L798.

[2] H. Adachi, A. Niino, H. Matsumura, K. Takano, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L243.

[3] H. Adachi, K. Takano, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L1025.

[4] H. Adachi, K. Takano, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L314.

[5] H. Adachi, H. Matsumura, K. Takano, A. Niino, T. Inoue, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L1161.

[6] H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: J. Synchrotron Rad. **11** (2004) 121.

[7] M. Yaoi, H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L686.

[8] A. Niino, H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, T. Kinoshita, M. Warizaya, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1442.

[9] M. Yaoi, H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1318.

[10] H. Adachi, A. Niino, S. Murakami, K. Takano, H. Matsumura, T. Kinoshita, M. Warizaya, T. Inoue, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) in press.

[11] H. Adachi, S. Murakami, A. Niino, H. Matsumura, K. Takano, T. Inoue, A. Yamaguchi, Y. Mori and T. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1376.

※本研究成果は、参考文献[7]−[11]の５報で論文発表し、本助成金を受けた研究成果であることを謝辞で述べた。この場を借りて、本助成金を受けたことに重ねて御礼申し上げます。

JP0550571

8. 磁気浮上電極電離箱の開発と環境放射線時系列相関研究

Development of magnetic levitated electrode ionization chamber and researches on several time-series correlation of environmental radiations

的場　優[1]、川口俊郎[1]、池田伸夫[2]、若林源一郎[2]
M.Matoba[1], T.Kawaguchi[1], N.Ikeda[2], G.Wakabayashi[2]

[1]九州産業大学工学部
Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University
[2]九州大学大学院工学研究院
Faculty of Engineering, Kyushu University

概　要

我々は、放射線が物質に与える影響として最も基本的な現象を基礎とした「電離箱」の性能向上を目指して、「磁気浮上電極無接触読み出し型電離箱」装置を開発している。

本研究では、この装置の感度を更に大きく向上させるとともに、複数稼動システムとして相関測定の可能なシステムの開発を試みた。また、測定が期待されながら、感度の点で不明な環境放射線の変動の詳細、特にその時系列相関の測定の可能性について、原理的調査を行った。ここに、その成果を報告する。

1．研究目的

本研究は、我々のグループが長年にわたって開発してきた磁気浮上電極電離箱システムについて、複数のシステムを並列に稼動させ、「時系列データ間の相関」を観測し、新たな知見を得ることを目的として行った。

まず、以前から開発してきた磁気浮上電極電離箱システムの性能の評価を詳細に行った上、これを2系統で並列稼動させる。一方は密閉し、環境放射線（バックグラウンド）の線量率を測定する。他方にはフィルターを通したガスを電離箱内に流入させ、ガスに含まれる放射性物質から放出される放射線線量率とバックグラウンドの線量率との和を測定する。両測定値の差から、放射性ガスからの放射線線量率を求めることができる。この方法により、放射性ガスからの放射線量の検出感度を調査する。また、気体電離箱の感度は電離体積が大きくなる程よくなることが分かっている。現在の電離体積（1ℓ）を一般的に使われている電離箱の体積（～10ℓ）程度まで大きくすることにより、更に低レベルの線量率測定の可能性を追求する。具体的には、電離体積～8ℓの装置を製作し、感度評価を行う。次に、システムを3系統にし、データの相関が観測できるよう工夫する。2系統システムの差動測定でバックグラウンドを高精度で測定し、第3系統目のシステムについて性能評価を行う。すなわち、第3系統目のシステムの浮上電極の電荷をゼロ（電荷収集電極とアース電極間の電位をゼロ）に設定し、バックグラウンド計測を行い、装置の検出限界の決定を試みる。更に、差動計測システムを、空調の稼動・非稼動状態、コンクリート・非コンクリート建屋、電磁波遮蔽室、

あるいは１系統を九州産業大学に、もう１系統を数ｋｍ離れた九州大学の実験室に設置するなど、様々な条件で稼動させ、得られたデータは相関データとして処理して、環境放射線の変動の詳細を探る。最後に、環境放射線モニタ用の標準システム、ラドン（気象・黄砂・地震の影響）や中性子（太陽フレアの影響）の計測に特化したシステム、電離箱を使用した超高抵抗測定装置、また環境中などの微量電荷に関わるあらゆる現象の測定器、あるいは、家庭用の負イオン発生装置の影響調査用として、その応用の可能性を幅広く検討する。

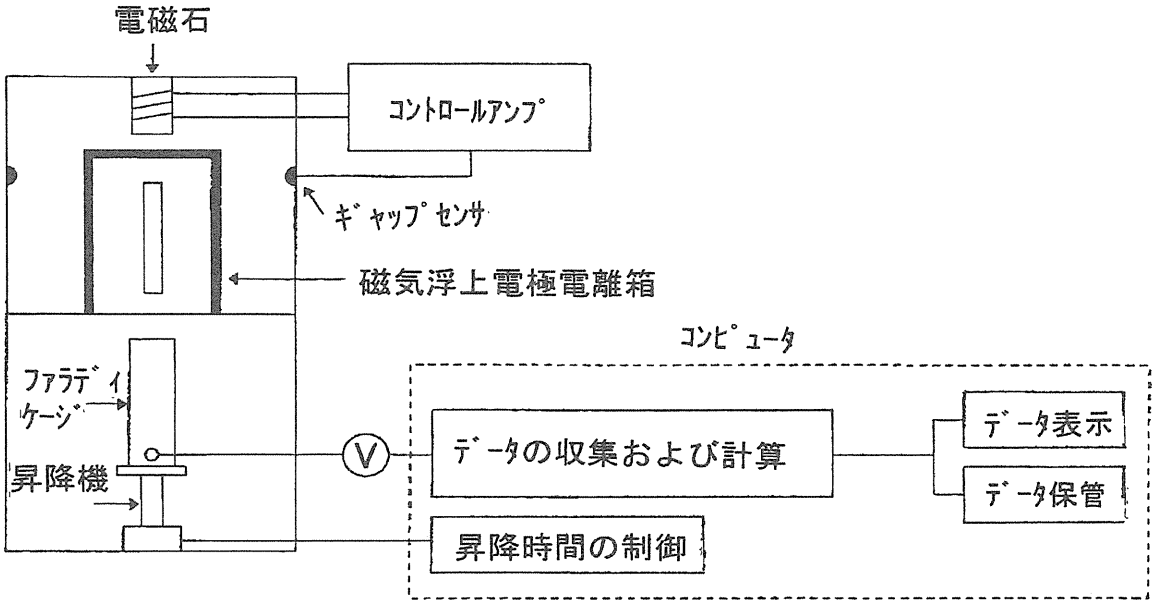
２．研究内容

１）磁気浮上電極電離箱の開発

電離箱は構造が簡単で感度も安定しており、またＸ線やγ線の線量測定におけるエネルギー特性が良好なことから、放射線量の基準校正用、電離放射線モニタ用、あるいは、大気中放射能汚染モニタ用、更に大地や建築資材などから放出されるラドンに対する環境放射線モニタ用として、幅広く用いられている。しかし、電離箱は放射線が気体を電離することによって生じる電離電流を直接測定するため、他の放射線検出器に比べて感度が極めて低く、低レベルの放射線線量の測定には不向きとされている。電離箱により電離電流を直接測定するには、増幅度の高い直流増幅器が必要となる。直流増幅器は、ドリフト成分の存在などから、最高感度の振動容量増幅器でも電離電流値で 10^{-15}A(1fA)のオーダーでの安定した測定は簡単でない。電流測定に限っても、測定機器の暗電流や絶縁体でのリーク電流、あるいは気中電磁波などの影響により、fA 以下の電流を直接測定することは難しく、ケーブルの摩擦電気効果、絶縁体の機械的圧力効果、電子部品の表面の電気化学効果、更には抵抗体の低周波帯ノイズにいたるまで注意を払わなければならない。これらの点を踏まえて、我々は、電極を磁気浮上させ、漏洩電流を最小限にした磁気浮上電極電離箱を開発してきた。磁性体を電子制御技術によって長時間空中に磁気浮上させる技術は、天秤、真空計など多くの計器に使われているが、この磁気浮上技術を電離箱に応用したのが当グループの磁気浮上電極無接触読み出し型電離箱である。開発した「磁気浮上電極無接触読み出し型電離箱を用いた低レベル放射線自動計測システム」は、磁気浮上電極無接触読み出し型電離箱による計測をコンピュータ制御により完全に自動化し、電離箱による放射線の計測では世界最高の感度域まで到達させたものである。

環境放射線の線量率は場所によって異なり、また時間的に周期的な変動をする。環境放射線の平均的な線量率は 0.04～0.09μSv/h であるが、一般的な電離箱線量計の感度は 1μSv/h 程度であり、測定は不可能である。環境放射線の測定で一般的に用いられているシンチレーション検出器（例、アロカ TCS-171 など）でも、最小計測可能線量率は 0.01μSv/h であり、環境放射線線量率の変化の測定精度は限られている。本システムの感度は 0.001μSv/h 程度であるが、これは電離電流値として 1×10^{-17}A に相当する。このような検出器は現在のところ本システム以外に存在しない。

第１図に開発している磁気浮上電極電離箱の概略図を示す。電離箱は円筒型アクリル製で内部はアクアダグを塗布しており、通電性になっている。電荷収集電極は電磁石とギャップセンサの働きで空中に浮上している。浮上電極へは静電帯電器によって非接触で正電荷を帯電する。浮上電極上の電荷は、電極を浮上させたままの状態でファラデーケージに挿入することによって非接触で読み取る。つまり、浮上電極の電荷はファラデーケージによって誘導



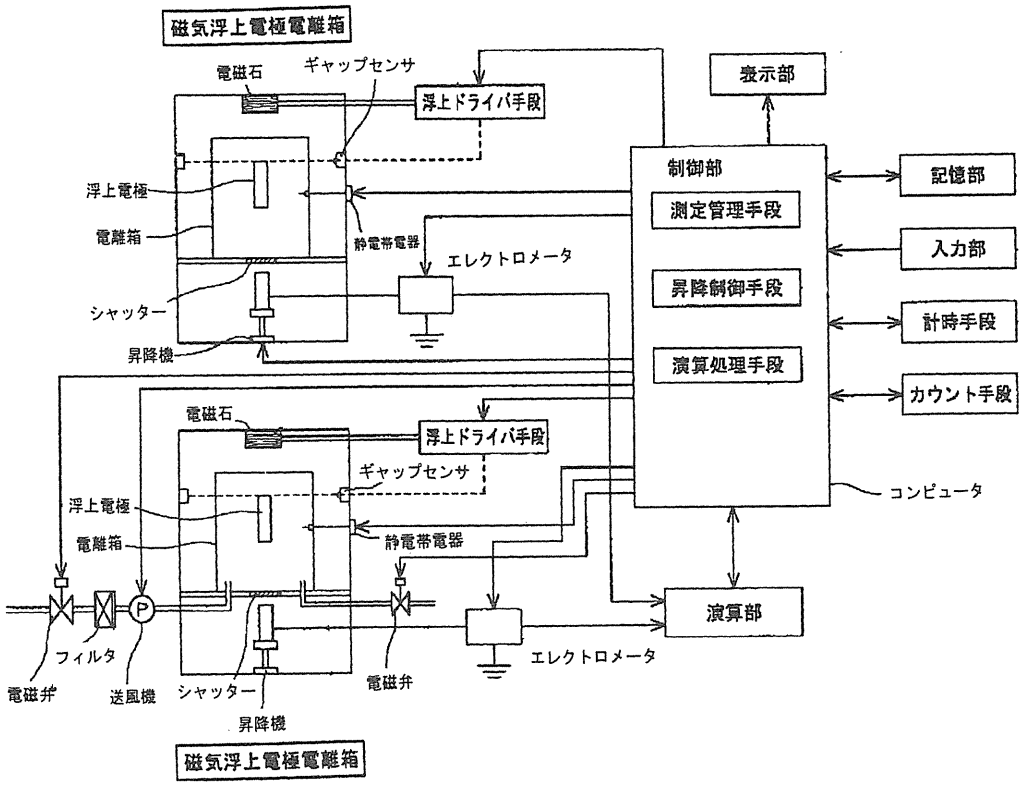
第１図　磁気浮上電極電離箱を用いた低レベル放射線自動計測システム

電荷として写し取られ、ファラデーケージの内電極と外電極の電位差を微小電圧計（エレクトロメータ）でケージ電圧として読み取る。すなわち、浮上電極の電荷は、ファラデーケージの静電容量とケージ電圧の積として求めることができる。従って、一定時間間隔でファラデーケージに電極を挿入して、その時間間隔における電極上の減少電荷量を測定し、これを測定時間で除することによってその時間間隔における平均電離電流を計測し、また線量率を求めることができる。

電極の磁気浮上はコントロールアンプによって制御され、データ収集・処理のためのコンピュータとは切り離されている。ファラデーケージの昇降は昇降機によってなされ、昇降時間間隔はコンピュータの画面上から設定する。電極上の電荷量はファラデーケージおよびエレクトロメータを通してコンピュータに取り込まれ､計算処理後リアルタイムで電離電流(あるいは線量率）として画面上に表示され、またファイルに保存される。ファイルはエクセル形式にしており、ファイル表示画面上でさまざまな統計処理を行うことができる。またデータを取り出し、他のコンピュータで処理を行うことも可能であり、更にインターネット回線で離れた場所に転送することも容易である。

２）差動相関測定型の磁気浮上電極電離箱システムへの拡張

第２図に本研究で開発した「差動型低レベル放射線計測システム」の概略図を示す。上段の磁気浮上電極電離箱は密閉されており、環境放射線（以下、バックグラウンドという）の線量率を測定する。下段の磁気浮上電極電離箱はフィルターを通したガスを電離箱内に流入させることができ、ガスに含まれる放射性ガスの線量率とバックグラウンドの線量率との和を測定する。上段と下段の装置の測定値の差をとれば、ガスに含まれる放射性ガスの線量率を求めることができる。実験の結果、この装置の測定誤差（標準偏差）はバックグラウンド



第２図　差動型低レベル放射線自動計測システム

測定値の約2%であった。従って、両装置で測定した結果が有意の差として認め得るのはバックグラウンド線量率の2%以上ということになる。判別できる線量率をRMS値～5%と見積もれば、測定可能な放射性ガスの放射線線量率は約$0.003\mu Sv/h$ということになる。電離箱は電離体積が大きいほど感度が良くなるので、電離体積を現在（1ℓ）よりさらに大きくすることによって、これ以下の低線量率の測定も可能になる。現在市販されている標準的な放射性ガス線量計の電離体積は10ℓ程度であるので、我々は、従来から開発してきた1ℓ型に加え、8ℓ型の電離体積を有する電離箱容器を製作し、試験を行った。

３．研究成果

１）システムの性能評価結果[1]

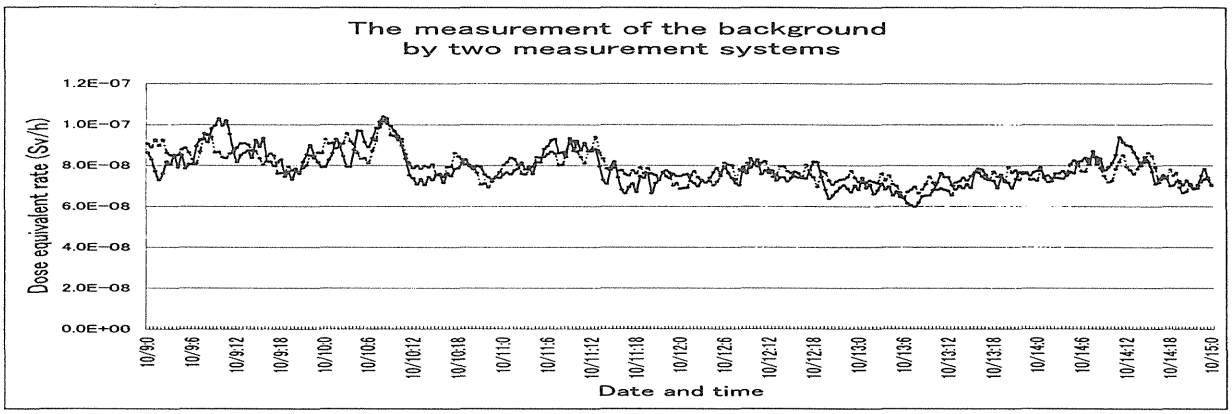
本システムの装置自体の検出可能限界を評価するため、浮上している電極の電荷をゼロ（電荷収集電極とアース電極の間の電位をゼロ）にした場合について、バックグラウンド放射線の測定を行った。これによって得た測定値の標準偏差から、検出可能限界を評価した。その結果、検出可能限界（RMS値）は、① 電離電流$2.3\times10^{-17}A$、② 線量当量率0.002μSv/h、③ ラドン濃度0.6Bq/m³、となった。但し、システムの電離体積は1ℓであり、電離箱内は常温・常圧にし、計測中電離箱は密封した状態でのデータである。また、8ℓ型装置について試験を開始し、出力が1ℓ型の装置に比較して、電離体積に比例して増加していることを確かめ、更に感度の評価を行った。

2）システムの信頼性評価と環境バックグラウンド測定[2]

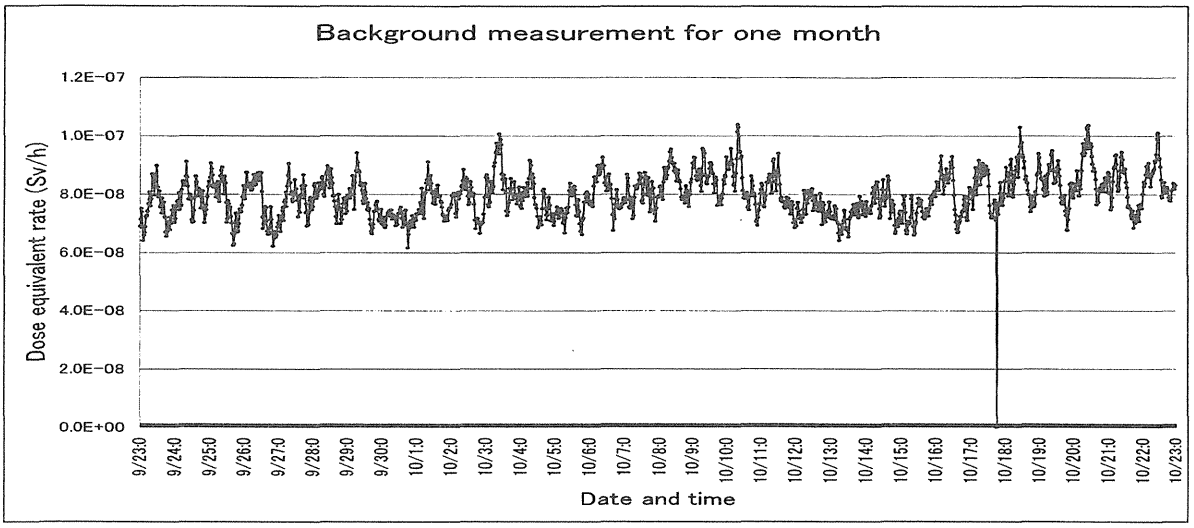
システムの信頼性を確認するため、システムを2系統にし、バックグラウンド放射線（環境放射線線量）を差動型で測定した。結果を第3図に示す。横軸は日時、縦軸は線量当量率（μSv/h）である。線量当量率の変動は2系統ともほぼ同じ傾向で推移しており、システムの信頼性を確認することができた。

第4図に、1ヶ月間バックグラウンド放射線の測定を行った結果を示す。バックグラウンド放射線は空気中のラドン濃度と相関があり、ラドン濃度は日変動をすることが知られている。図からバックグラウンド放射線は日変動しており、ラドン濃度の日変動に対応していることが見てとれる。グラフ中測定値がゼロを示しているところがあるが、これは電極に静電帯電器で電荷を補充した時のものであり、一度帯電（700V程度）すれば、約1ヶ月間帯電することなく連続測定が可能であることが確認できる。

計測したバックグラウンド放射線の線量率は、0.06～0.09μSv/hの範囲で周期的な変動がみられる。放射線計測協会の文献によると、福岡の線量率の変動はおよそ0.05～0.09μSv/hの範囲内にあり、本計測システムが正常に稼動していることが確かめられた。



第3図　2台の装置による並列計測（計測時間間隔は30分）



第4図　バックグラウンド放射線の1ヶ月間連続測定結果（計測時間間隔は30分）

3）大気中のラドンおよび低レベル放射性ガス測定用としての調査結果

本研究で開発した磁気浮上電極電離箱システムの新しい応用として、大気中のラドンおよび低レベル放射性ガスの測定について調査・検討を行った。大気中には宇宙線や大地などからのγ線が存在し、ほかにも大地などから放出されるラドンなどによる放射線が存在する。ラドンは崩壊によって娘核を生じ、これらが大気中放射線として空気を電離する。とりわけコンクリート建築内部などではラドン濃度が高く、建物内部でのラドン濃度と人体の関連についても多くの研究がなされている。しかし、高感度の装置は濃縮型であり、崩壊生成核種の合成半減期のため、時間間隔 40 分以下の詳細な変化を観測することは簡単でない。本電離箱は現在数分間隔でのオンライン測定が可能になっており、大気中ラドン濃度の微妙な変化にも追随することができるようになった。また、環境ラドン測定を長年精力的に行っている名古屋大学工学部のグループの調査を行い、本研究で開発している装置についての客観的な評価を行った。ラドン濃度の計測は大気循環の研究など気象学や環境科学の分野でも注目されていており、本システムの貢献が期待される。

原子炉施設、非密封放射線使用施設や粒子加速器施設などにおいて、本計測システムを放射性ガスモニターとして使用すれば、これまで測定不可能であった超低レベルの放射性ガスの測定システムの確立が期待できる。このような観点から、九州大学工学部をはじめ、近畿大学原子力研究所、および京都大学原子炉実験所などの放射線管理グループを訪問し、関係の研究者と様々な問題について、調査・意見交換を行った。

4．まとめ

以上述べてきたように、本研究で開発したシステムは従来型の電離箱をベースとするシステムの性能を大きく上回ることが確かめられた。現在、放射性トリチウムの法的規制値を測定できる電離箱システムは存在しないが、本システムの差動測定により感度を法的規制値以下にすることができ、大気中トリチウムの放射能濃度を監視する必要のある施設の安全管理を合理的に行うことが視野に入ったといえる。

本研究では、また、環境放射線モニタ用の標準システム、ラドン（気象・黄砂・地震の影響）や中性子（太陽フレアの影響）の計測に特化したシステム、電離箱を使用した超高抵抗測定装置、あるいは環境中などの微量電荷に関わるあらゆる自然現象の測定装置として、その応用の可能性について、様々な検討を行った。この結果、数多くの新たな可能性が考えられることが分かり、今後の研究開発が大いに期待される。

本研究を実施するにあたって、日本原子力研究所、九州産業大学、九州大学、名古屋大学、近畿大学、京都大学などの関係者の方々に多大なご支援をいただいた。このことをここに記して、謝意を表したい。

参考文献

[1] 日本原子力学会　2005 年春の年会（東海大学）金子素久他

[2] IEEE Nuclear Science Symposium（Rome）2004　published in the Conference Record and to be submitted for publication in IEEE Transactions on Nuclear Science. T. Kawaguchi et al.

JP0550572

9. 電子バーンスタイン波を用いたプラズマ加熱・電流駆動の実験的検証と物理過程の解明

Experimental Demonstration of Plasma Heating and Current Drive by Electron Bernstein Waves and Understanding of its Physics Process

長崎百伸[1]、諫山明彦[2]、吉村泰夫[3]

K. Nagasaki[1], A. Isayama[2], Y. Yoshimura[3]

1 京都大学エネルギー理工学研究所

Institute of Advanced Energy, Kyoto University

2 日本原子力研究所那珂研究所

Naka Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

3 核融合科学研究所

National Institute for Fusion Science

概要

電子バーンスタイン波を用いたプラズマ加熱・電流駆動を理論・実験両面から調べた。O-X-B モード変換と X-B モード変換のためのレートレーシング計算コードを開発し、ヘリカル系や球状トーラスの磁場形状に適用し、アクセス条件・吸収分布について評価した。O-X-B、X-B モード変換は双方ともに新しい加熱・電流駆動手法として用いることが期待できる。吸収分布は磁場の非一様性のため屈折率の平行成分が大きくなり、強いドップラーシフトが生じる。ヘリカル系では、その磁場の特異性から、弱磁場側から遅波 X-mode を入射することにより X-B 加熱が可能である。ヘリオトロン J 装置や LHD 装置において、X-B モード変換と考えられる加熱が観測された。従来の第 2 高調波 ECH と同程度の高い蓄積エネルギーが得られている。

1 研究目的

電子サイクロトロン波共鳴加熱（ECRH）は、1keV を越える磁場閉じ込め核融合プラズマから数 eV 程度のプロセスプラズマに至る広範囲なプラズマパラメタ領域において、プラズマ生成、電子の加熱・電流駆動（ECCD）、MHD 不安定性の抑制、熱・粒子輸送解析等多岐にわたる目的に用いられている。近年、トカマク装置ではベータ値の上限を決定する新古典ティアリングモードの安定化が重要課題の一つとなっており、ASDEX-U、DIII-D、JT-60 等、世界の装置で ECCD による安定化実験が成果を挙げている[1-3]。通常、伝搬モードは正常波（O-mode）・異常波（X-mode）といった電磁波が用いられるが、電磁波にはカットオフと呼ばれる密度上限が存在し、プラズマの電子密度がカットオフ密度よりも高くなる場合にはプラズマ中を伝搬することができない。高密度プラズマを生成・加熱し、また、その特性を調べるためにはカットオフ密度に依らず加熱・制御できる手法の開発が望まれている。電子サイクロトロン周波数帯域において電子密度に関係なくプラズマ中を伝搬できる波として電子バーンシュタイン波（EBW）があり、EBW はカットオフ密度が存在しない、低電子温度（～10eV）においても吸収係数が高いという長所を有する。EBW を用いた加熱は理論的解析がなされているものの、プラズマ外部から直接励起することができないため、実際の実験ではほとんど利用されてこなかった。近年、アンテナ技術や理論計算の発展により EBW にモード変換するための伝搬角度の同定が可能となり、EBW の利用が現実的なものになっている[4]。本研究の目的は、O-X-B や X-B といったモード変換を用いて EBW をプラズマ中に励起し、密度上限のないプラズマ加熱・電流駆動を実験的に行い、EBW の伝搬および吸

収について調べることである。モード変換を用いて EBW をプラズマ中に励起し、密度上限のないプラズマ加熱・電流駆動を実験的に試み、高密度での効果的な電子加熱と高い電流駆動効率を探求する。

2 レイトレーシング計算

2.1 O-X-B 加熱

EBW の伝播及びパワー吸収を計算するため、レイトレーシングコードの開発を進めている[5]。プラズマパラメタの非一様性が弱く、また、幾何光学近似が有効であると仮定すると、波の軌跡は以下の微分方程式を数値的に解くことによって得ることができる。

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\sigma}=\frac{\partial D}{\partial \mathbf{k}},\ \frac{d\mathbf{k}}{d\sigma}=-\frac{\partial D}{\partial \mathbf{r}},\ \frac{dt}{d\sigma}=-\frac{\partial D}{\partial \omega}, \qquad (1)$$

ここで $D(\omega, \mathbf{k}, \mathbf{r})=0$ は波の局所的な分散関係であり、$\mathbf{r}(\sigma)$, $\mathbf{k}(\sigma)$ and $t(\sigma)$ はそれぞれ波の軌跡に沿った位置、波数ベクトル、時間を表している。EBW を励起する前の電磁波の分散関係は冷たいプラズマ近似によって与えることができる。計算手法は H-1 ヘリアック装置のために開発されたレイトレーシングコードと同様である[6]。電磁波の吸収係数は誘電率テンソルにおいて弱相対論的効果を入れて求めることができる。一方、静電波である EBW の分散関係は熱いプラズマ近似を用いて求めることができる。

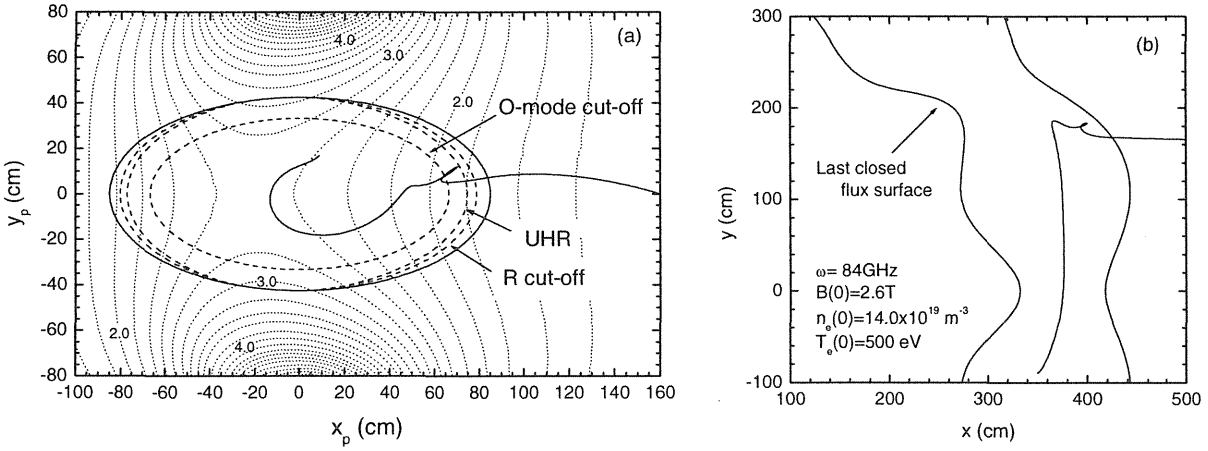


図1 LHD配位におけるO-X-B モード変換によるレイの軌跡、(a)ポロイダル断面投影図、(b)トロイダル断面図

まず、モデル配位として大型ヘリカル装置 LHD を考える。図 1 は O-X-B 変換におけるレイ軌跡の例を示している。レイは水平ポートのトーラス外側から入射されている。入射角が O-X モード変換のための最適値になったとき、O-mode は X-mode となりカットオフ層を超えて高密度領域へ入ってゆく。その後、低密度側へ戻ってくる X-mode は高域混成共鳴層（UHR）に到達すると、運動論的効果により X-mode は UHR において吸収されずに EBW へと変換される。生成された EBW は高密度領域へと伝播し、ドップラーシフトした共鳴条件が満たされる位置において波のエネルギーは電子の運動エネルギーへと変換される。

LHD, CHS のようなヘリカル配位では強い磁気シアーがあるため、ポロイダル磁場は小半径が変わるとともに大きく変化し、プラズマ周辺領域ではトロイダル磁場と同程度になる。この磁場特性は O-X モード変換のためのミリ波入射条件やEBW のパワー吸収分布に影響を与える。O-X モード変換のための最適入射角はトロイダル角、ポロイダル角双方ともに調整しなければならない。例えば、図 1 の場合の最適入射角は、トロイダル角 20.7 度、ポロイダル角 13.0 度である。磁気シアーによって O-mode と X-mode が結合するため、偏波面もカットオフ層でO-mode となるように注意して調整する必要があろう[7]。図 2 にパワー吸収分布を示すように、強くドップラーシフトしていることがわかる。$N_{||}$ のアップシフトは磁場の非一様性から来る幾何的な効果である。この効果はトカマクよりもヘリカル系において強い。

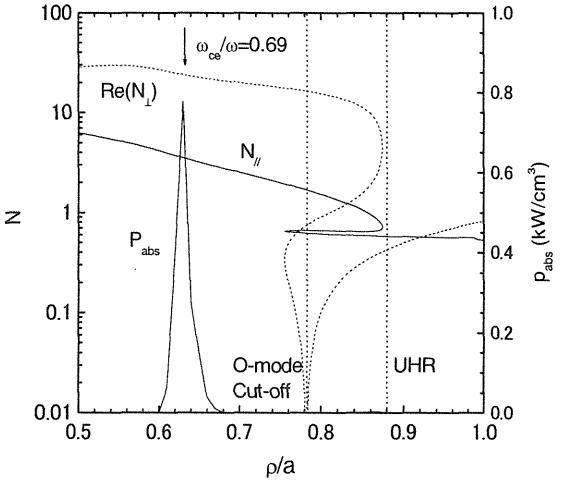


図 2　屈折率とパワー吸収分布

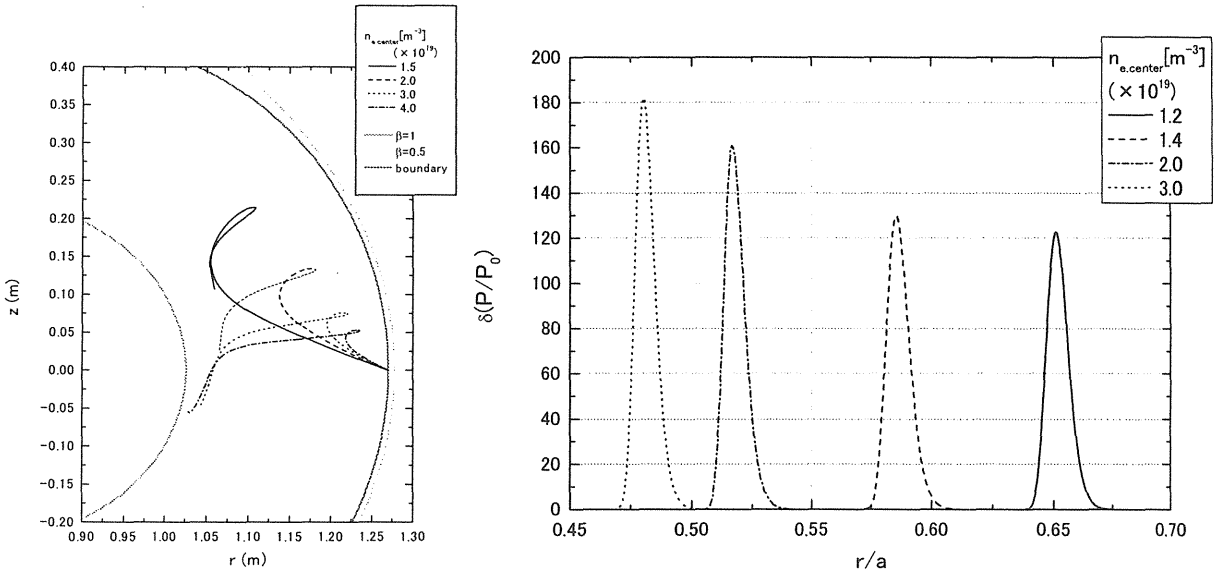


図 3　球状トーラスにおける O-X-B モード変換のレイトレーシング計算、(a) レイの軌跡、(b) パワー吸収計算

球状トーラスは通常のトカマクに比べポロイダル磁場が強く、そのため、ヘリカル系と同様、トロイダル磁場のみによる近似が行えず、プラズマパラメタの変化を 3 次元で計算しなければならない。図 3 は球状トカマク実験装置 NSTX をモデルにしたレイトレーシング計算結果である。中心電子密度が高いほど早く EBW に変換され、共鳴層方向へと伝播する。電子密度が上がるにつれて最適入射角度はプラズマ外側方向へと移動するが、最適入射角度範囲はポロイダル角度で 9 度、トロイダル角度で 8 度程度の差しか見られない。吸収位置はプラズマ中心領域へとシフトし、より局所的に吸収が起きる。これらのレイトレーシング計算より、球状トーラスにおいて O-X-B 加熱は可能であり、吸収分布の制御を磁場・電子密度等により行うことができると考えられる。

2.2 X-B 加熱

ヘリカル系トーラスプラズマでは、その3次元磁場配位の特異性から、低磁場側からの入射により遅波X-B加熱が可能である。波があるトロイダル入射角で低磁場側真空容器ポートから入射されると、波は高磁場領域からプラズマへ入り、エヴァネセント層に当たることなくUHR層にアクセスすることができる。X-modeはUHR層に到達する前にサイクロトロン共鳴層を横切るので、計算にはX-modeの吸収を考慮に入れなければならない。プラズマパラメタ $B(0) < 2.9$ T, $n_e < 3.0\times10^{19}$ m^{-3} ではX-modeの最大吸収率は30%である。EBWの吸収位置は磁場強度と電子密度に強く依存している。図4はX-Bモード変換加熱が可能な入射角「窓」の電子密度依存性である。レイはトーラスの上側から入射されている。X-Bモード変換加熱が可能な入射角領域はO-X-Bモード変換に比べてかなり広い。B(0)=2.7Tでは、トロイダル角範囲45 度、ポロイダル角範囲20 degとなる。

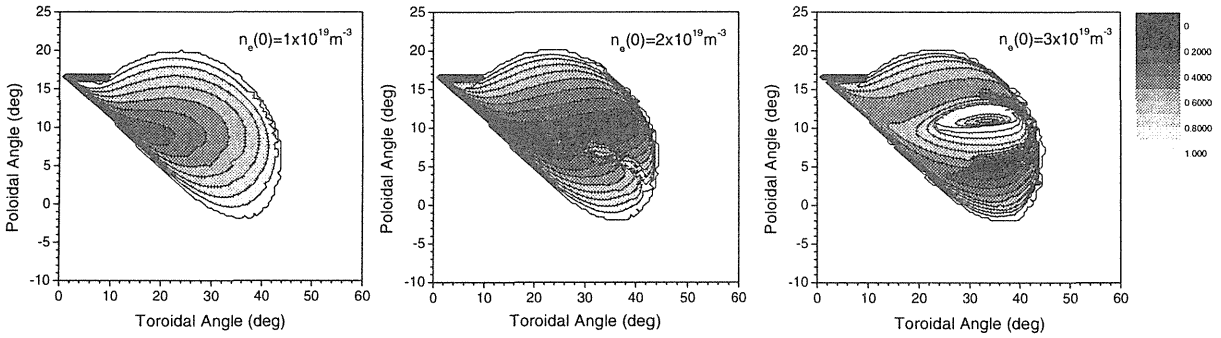


図4 X-Bモード変換加熱における入射角窓の密度依存性

3. 電子バーンスタイン波加熱実験

3.1 ヘリオトロンJにおけるX-Bモード変換加熱

53.2GHz ECHを用いたプラズマ実験をヘリオトロンJ装置において進めた。ヘリオトロンJはヘリカル軸ヘリオトロン磁場配位であり、MHD安定性と良好な粒子閉じ込めの両立を目指した準等磁場概念によって設計された装置である[8]。ヘリオトロンJの主なパラメタは、主半径 R=1.2 m、平均小半径 a=0.1-0.2 mで、低磁気シアの回転変換 $\iota/2\pi$=0.3-0.8を有する。 53.2 GHz ECHシステムは、最大パワー400 kW、パルス幅50 msecの高パワーミリ波をヘリオトロンJ真空容器中に入射する。入射モードはTE_{02} modeであるため、1回通過吸収は高くなく、真空容器壁からの多重反射が重要な役割を果たす。図 5 は 53.2 GHz ECH によって生成・加熱されたプラズマの時間発展である。平均電子密度は 放射崩壊なしに 3.8×10^{19}m^{-3} にまで到達した。この電子密度は第2高調波X-modeのカットオフ密度 1.75×10^{19}m^{-3} よりも十分に高く、基本O-modeのカットオフ密度 3.5×10^{19}m^{-3} をやや超えている。最大磁場強度においても53.2 GHz ECH の第2高調波X-mode共鳴層は最外殻磁気面よりも外に位置し、基本波共鳴層は周辺領域 r/a>0.8 に位置する。中心加熱の磁場強度依存性を調べるために磁場強度をスキャンした。図6は蓄積エネルギーW_pの磁場強度依存性を示している。 第2高調波X-modeの共鳴層が磁気軸中心に位置する場合に蓄積エネルギーのピークが見られるとともに、磁場強度が上がるにつれてもう一つのピークが現れる。このとき、第2高調波X-mode共鳴層は閉じ込め磁気面内には存在せず、また、基本波共鳴層もr/a>0.8にのみ位置する。磁場が B=1.32 T (ω_0/ω=0.69)を超えると中心の電子温度が上昇し、分布はピークし始める。この実験では電子温度の絶対値を測定することはできなかったが、ECE計測から評価されるパワー吸収分布及びECE信号減衰時間はECHパワーが直接プラズマ中心領域に吸収されてい

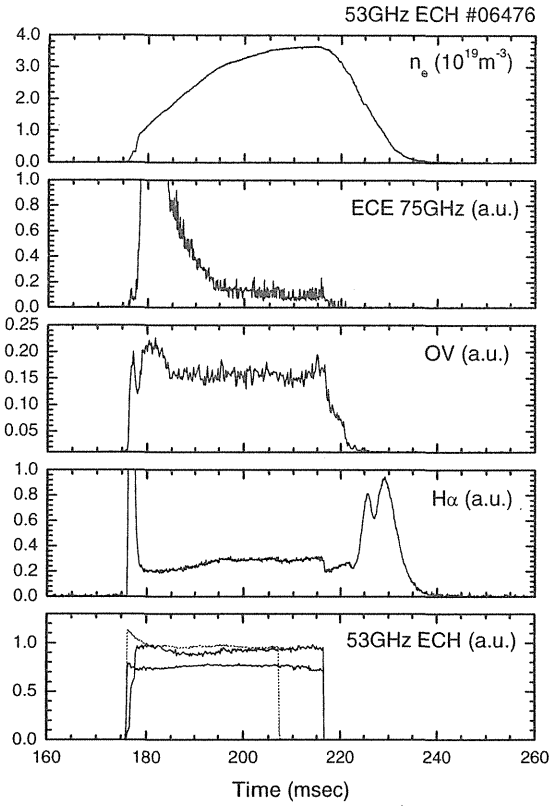


図5(左図) ヘリオトロンJにおける53.2GHz ECHプラズマの時間発展

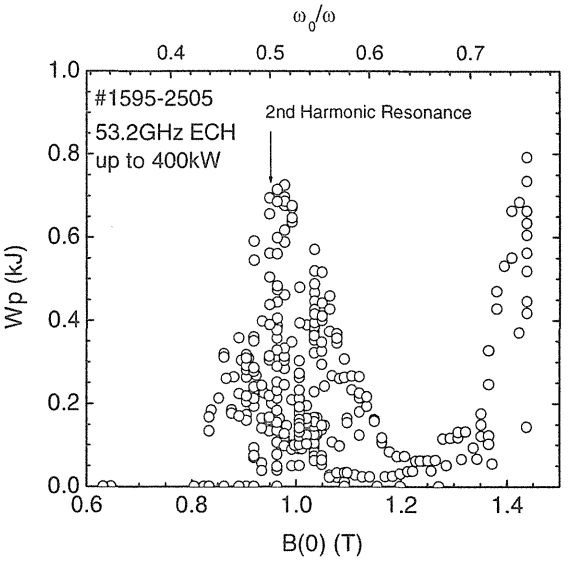


図6（上図）蓄積エネルギーの磁場強度依存性

ることを示している。粒子排出現象は第2高調波ECHに比べ弱い。H_α 強度の急激な増加は放電中発生せず、密度制御は比較的容易であった。

この加熱効果は通常の電磁波共鳴では説明することはできず、X-Bモード変換によるEBWによる加熱の可能性が高い。基本波共鳴層は磁場強度が1.29Tより大きくなったとき最外殻磁気面内に存在する。壁からの反射によって生成された遅波X-modeは基本波共鳴層を通過してプラズマ中に伝播してゆき、高域混成波共鳴層においてEBWに変換される。モード変換のためのアクセス窓は、ヘリオトロンJの3次元磁場構造のためコーナー部の、あるポロイダル角に限られる。磁場の強い非一様性のため屈折率の平行成分$N_{\parallel}$はトロイダル方向への伝播中に1よりも大きくなり、その結果、強いドップラーシフトした共鳴条件となる。

3.2 LHDにおける電子バーンスタイン波加熱実験

84GHz ECHパワーをNeターゲットプラズマへと入射し、入射角や偏波面を制御し、34Hzの100%パワー変調を行った。ターゲットプラズマは82.7GHz ECHを用いて生成し、NBIで維持した。図7に示すように、ECHパワーの変調によるECE変調が検出されている。ミリ波を高磁場側からX-modeに結合するように入射した場合、ECR層から低磁場側でピークした狭いパワー吸収分布が得られた。一方、O-modeを高磁場側から入射した場合、パワーの吸収が幾分か起きているが、吸収分布はECR層から高磁場側に位置し、また、X-mode入射ほど狭いものとはならない。入射X-modeが何らかの機構でO-modeへと変わり、O-modeの吸収が主たるものとなったためと考えられる。ミリ波を低磁場側から入射した場合、こうした狭いパワー吸収分布はX-mode、O-modeのどちらにおいても得ることができていない。これらの結果は、高磁場側入射によりX-Bモード変換加熱が行われていることを示している。

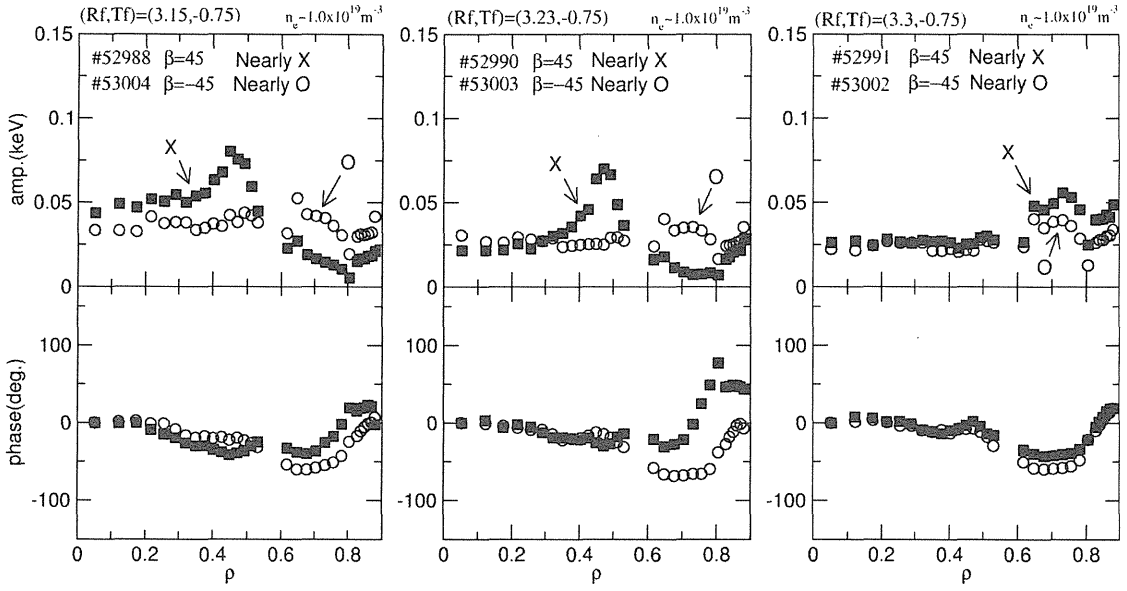


図7 LHDにおけるX-B実験で得られたECE信号のFFT解析結果

4. まとめ

トーラス装置における電子バーンスタイン波を用いた電子加熱・電流駆動について理論及び実験の両側面から研究を行った。理論ではLHDなどのヘリカル装置や低アスペクト比トカマクである球状トーラスの配位に対応したレイトレーシング計算コードを開発した。O-X-B 加熱では、O-X モード変換効率を向上させるために入射角と偏波面を注意深く制御する必要がある。パワー吸収分布のプラズマパラメタ依存性は弱く、実験においてO-X-B 加熱を実証するのには好都合である。ヘリカル系では、遅波X-B モード変換加熱は、その磁場形状から入射角をトロイダル方向に傾けることによって弱磁場側ポートからの入射によって可能である。入射角は低密度領域ではに比べてかなり広く、高密度プラズマを必要とするO-X-B 加熱よりも実験条件が緩和される。実験では、ヘリオトロンJやLHDにおいてX-B モード変換による加熱が観測された。ヘリオトロンJでの実験では、コアプラズマ領域に電磁波共鳴層が存在しない条件においても第2高調波X-mode加熱と同様の蓄積エネルギー1kJ を超えるプラズマを維持することができている。O-X-B モード変換を用いたカットオフ密度を超える EBW 加熱・電流駆動研究・実証は世界的にもまだ始まったばかりであるが、カットオフ密度が存在しないこと、吸収効率が高いことなどから、重要な課題となってゆくであろう。特に、球状トーラスでの定常運転では通常の電流駆動法が利用できないため、EBWによる電流駆動が重要な役割を占めることになる。

参考文献

[1] A. Isayama, et al., Nucl. Fusion 43 (2003) 1272-1278
[2] K. Nagasaki, et al., Nucl. Fusion 43 (2003) L7-L10
[3] K. Nagasaki, et al., 20th IAEA Fusion Energy Conference, 2004
[4] K. Nagasaki, et al., Fusion Technol. 32 (1997) 287-295
[5] K. Nagasaki and N. Yanagi, Plasma Phys. Control. Fusion 44 (2002) 409
[6] K. Nagasaki, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 617
[7] K. Nagasaki, et al., Phys. Plasmas 6 (1999) 556
[8] T. Obiki, et al., Nucl. Fusion 41 (2001) 833

JP0550573

10. 放射線誘導 DNA 損傷の検知・認識機構の解析

Analysis of recognition mechanism of radiation-induced DNA damage

小林純也[1]、坂本修一[2]、松浦伸也[3]
J. Kobayashi[1], S. Sakamoto[2], S. Matsuura[3]
[1]広島大学大学院医歯薬学総合研究科
Graduate School of Biomedical Sciences, Hiroshima University
[2]京都大学放射線生物研究センター
Radiation Biology Center, Kyoto University
[3]広島大学原爆放射線医科学研究所
Research Institute for Radiation Biology and Medicine, Hiroshima University

概要

細胞が放射線被曝するとゲノム DNA に二重鎖切断損傷が発生する。これらの DNA 損傷は細胞にとって有害であることから、細胞は損傷を直ちに検知認識し、チェックポイントにより細胞増殖をとめて、損傷を DNA 修復する。たとえ、1個の DNA 損傷でも見落とすと、遺伝子変異、癌化につながる可能性があることから、DNA 損傷の検知認識機構はこれら一連の放射線誘導細胞応答の中でも非常重要であるが、これまでそのメカニズムはほとんど明らかにされていない。したがって、本研究では、DNA 損傷、特に DNA 二重鎖切断損傷の検知認識機構を明らかにすることを目的とし、近年、DNA 損傷認識への関与が示唆される NBS1 及びヒストン H2AX が DNA 損傷発生時に形成する複合体の構成因子を TOF-MS 型質量分析計により同定し、DNA 損傷認識機構の全容を明らかにすることを試みた。その結果、われわれは DNA 損傷検知認識複合体の回収・精製から構成タンパク質同定にいたる一連の解析法を確立できた。その方法では既にこの複合体に含まれることが示唆されていたタンパク質を同定するとともに、構成因子として新規に RPA を明らかにした。RPA は DNA 損傷の発生とともにフォーカスを形成することから、DNA 損傷検知認識に機能することが示唆された。まだ、NBS1, γ-H2AX が形成する DNA 損傷検知認識複合体の完全な解析にいたっていないが、この解析をさらに進めることにより、DNA 損傷の検知・認識機構の全容を明らかにできると考えられる。

1 研究目的

遺伝子情報がおさまっているゲノム DNA は放射線などによりしばしば損傷を受ける。ゲノム DNA に損傷が発生すると遺伝子変異・発癌・細胞死など重大な障害が起こるのを防ぐために、損傷 DNA は即座に DNA 修復される。細胞が DNA 修復を開始するためには、DNA 損傷の発生を発見・認識し、DNA 修復タンパク質を DNA 損傷部位に集合させ（リクルートメント）、DNA 修復を開始させる必要がある。これまでの放射線影響研究から DNA 修復には相同組換え、及び非相同末端修復の主に二つの機構が存在し、それらの機構に関与する遺伝子も詳細に明らかになっている。一方、DNA 修復を開始するためには DNA 損傷の検知・認識の機構は非常に重要であるが、その機構は長年、全くの謎であった。近年、放射線などによる DNA 二重鎖切断（DSBs）損傷の発生時にクロマチンの構成因子の一つであるヒストン H2AX が急速にリン酸化され、DSBs 発生部位に集合することが報告された（フォーカス形成）。我々を含めて複数の

グループが、DSBs 発生時にヒストン H2AX のフォーカス形成部位に NBS1, BRCA1, MDC1, 53BP1 などの DNA 修復タンパク質が共局在し、ヒストン H2AX と物理的に結合することが明らかになった。また、H2AX ノックアウト細胞ではこれらのタンパク質の DSBs 部位へのリクルートメントが起こらないことから、ヒストン H2AX が DNA 損傷認識に機能すると考えられている。さらに最近、放射線高感受性遺伝病であるナイミーヘン症候群の原因遺伝子である NBS1 が DNA 損傷認識に機能する可能性も提示された。p53, Chk2, SMC1 をはじめとする DNA 損傷細胞応答関連遺伝子をリン酸化する ATM の DNA 損傷部位へのリクルートメント、及びその活性化に NBS1/hMRE11/hRAD50 複合体が関与すると明らかにされた。DNA 損傷発生後、ATM は早期に活性化されて、さまざまな放射線細胞応答を制御すると考えられることから、その ATM の活性化に関係する NBS1/hMRE11/hRAD50 は ATM の上流で DNA 損傷認識機構に機能することが示唆される。このように、最近になって DNA 損傷認識に関係する候補遺伝子が提示されつつあるが、未だ DNA 損傷認識機構の全容については明らかではない。

ナイミーヘン症候群原因遺伝子 NBS1 の発見者である松浦伸也（広島大、教授）をはじめ、我々のグループは長年、NBS1 及びヒストン H2AX 機能の解析をすすめてきた。本研究では NBS1、ヒストン H2AX が DNA 損傷認識に関与するという近年の知見をもとに、NBS1、ヒストン H2AX を中心とした DNA 損傷認識機構を解明するのが本研究の目的である。DNA 損傷認識はこの２つの因子のみで制御されるのではないと考えられるので、DNA 損傷認識時にこれらの因子が形成する DNA 損傷検知認識複合体の構成タンパク質を TOF-MS 型質量分析計を使った最新の解析技術で同定し、同定したタンパク質の機能及び NBS1, ヒストン H2AX との相互作用を明らかにすることにより、DNA 損傷認識機構の全容を明らかにすることを本研究では目指している。

2 研究内容

DNA 損傷認識機構にはヒストン H2AX、NBS1 だけでなく、それ以外の様々な因子が関与することが考えられるが、NBS1 が ATM を DNA 損傷部位へリクルートメントし、活性化を誘導することが、下流で起こる DNA 損傷細胞応答の要の一つであると考えられる。それ故、まず NBS1 遺伝子を欠く NBS 細胞で、DSB によって活性化される ATM Cascade に異常があるかを検討する。さらに、NBS1 と ATM とのインターラクション、および ATM の DSBs 部位へのリクルートメントに必要な NBS1 の領域の決定を行う。また、ATM のリクルートメントに関与する領域を欠いた変異型 NBS1 発現細胞を作製し、ATM により下流の細胞応答シグナルの異常の有無を検討する。これにより、NBS1 による ATM の DNA 損傷部位へのリクルートメント、活性化機構を明らかにする。

我々を含めて複数のグループの知見から、DNA 損傷認識には NBS1/hMRE11/hRAD50 複合体及びヒストン H2AX が中心的役割を果たしていると考えられるので、これらの因子が DNA 損傷発生時に形成する複合体に含まれる因子（タンパク質）を分離・精製し、DNA 損傷認識複合体の構成タンパク質を同定する。具体的にはリン酸化ヒストン H2AX（γ-H2AX）及び NBS1 に対する抗体を用いて、DNA 損傷発生時にこれらが形成する複合体を細胞抽出液から免疫沈降法で回収する。回収した複合体は TOF-MS 型質量分析計で分析し、同定を行う。また、ATM も DNA 損傷認識機構の一翼を担っていると考えられるので、ATM 複合体についても同様に解析・同定を行う。以上により、ヒストン H2AX, NBS1, ATM とともに DNA 損傷認識に関与する可能性のある候補タンパク質を明らかにする。

同定した候補タンパク質については抗体を作製して免疫沈降法で実際にヒストン H2AX, NBS1, ATM と複合体形成をしているかを検討する。また、DNA 損傷認識に機能するタンパク質の場合は、DSBs 部位にリクルートメントされると考えられるので、免疫蛍光染色法によりその有無を検討する。これらにより候補タンパク質を絞り込んだあと、さらに siRNA を用いてこれらのタンパク質の発現を抑制した場合に DNA 修復タンパク質のリクルートメント、細胞周期チェックポイント、DNA 修復の開始に影響するかを解析

する。

以上の解析により、NBS1, ヒストンH2AXとともにDNA損傷認識複合体を形成する関連因子を同定し、機能及び互いの相互作用を解明することにより、DNA損傷検知・認識機構の全容を明らかにする。また、これまでの研究ではDNA損傷認識への関与が示唆される遺伝子を個々に遺伝子ノックアウトや発現抑制することにより解析が行われ、これらの研究により個々の遺伝子の機能は解明されたが、さらなる候補遺伝子の同定やDNA損傷認識機構の全容には迫ることができずにいた。しかし、本研究でヒストンH2AX, NBS1, ATMと複合体を形成するDNA損傷認識関連因子を一網打尽的に回収し、それらを質量分析計で同定するという方法であり、これまでの関連分野の研究では行われていない独創的、画期的な方法であり、従来の研究では同定できなかった新規の関連因子を明らかにできるとともにDNA損傷認識機構の全容に迫ることができると考えられる。

3 研究結果

3－1 ATMとNBS1の相互作用の解析

これまでの報告から、NBS1はATMの活性化にかかわることが示唆されているので、正常型NBS1遺伝子を欠くNBS細胞で、DSBs誘導時のATMのリン酸化ターゲットであるp53, Chk2, SMC1のリン酸化について検討した（図1）。p53のSer-15のリン酸化は、5 Gy照射1時間後では正常細胞に比べ、リン酸化レベルが低かったが、4時間後では正常細胞と変わらなかった。p53のSer20のリン酸化も抑制されていた。Chk2、SMC1のリン酸化もNBS細胞では正常細胞よりも低下していた。また、in vitroでIR照射後のATM活性を検討すると、NBS細胞では正常細胞よりもATM活性の上昇が低く抑えられていた。次に、ATMとNBS1がインターラクションをするかを、ATM抗体を用いた免疫沈降法で検討すると、IR非照射ではこれらの結合は見られなかったが、IR 10 Gy照射1時間後ではATMとNBS1の結合が確認された。また、大腸菌で合成したrecombinant NBS1を用いて同様に結合すると、N末（FHA, BRCT domainを含む）を欠くrecombinant NBS1もATMと結合することができた。これらの結果から、NBS1はDSBs発生にともないATMと結合して、ATM活性化を制御することによりATMの下流の細胞応答に関与することが示唆された。recombinant NBS1を用いた結合実験から、NBS1の中央部からC末にかけての領域がATMとの結合に必須であることが明らかになったので、詳細な結合領域の決定と、ATM Cascadeの活性化とのかかわりについて現在解析を続けている。

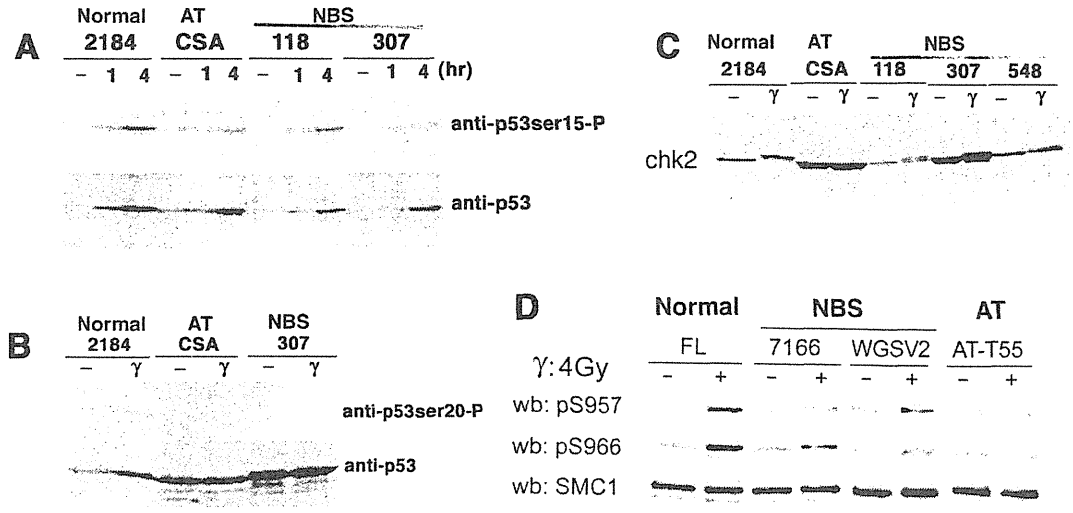


図1 NBS細胞におけるATM substrateのリン酸化

A p53のSer15のリン酸化、B p53のSer20のリン酸化、C Chk2のリン酸化、D SMC1のリン酸化

3－2 NBS1, γ-H2AX が形成する DNA 損傷検知認識複合体の構成因子の探索

我々は DNA 損傷検知認識複合体の同定法として、γ線照射あるいはエトポシド（topoisomerase II の活性を阻害することにより DSBs を誘導する）処理で細胞に DSBs を誘導した後に、細胞内タンパク質を可溶化、NBS1 複合体やγ-H2AX に対する抗体で免疫沈降して複合体を回収、回収した複合体を SDS-PAGE で泳動した後に、分離した個々のバンドを切りだし、TOF-MS 解析用の試料を作製し、TOF-MS 型質量分析計（ブルカー社 Biflex IV）でペプチドマッピング法によりタンパク質を同定した。

このような一連の解析の中では使用細胞の決定と細胞の可溶化方法、使用抗体の決定が重要であるので、一連の解析に先立ちこれらの条件検討を行った。抗体の作製は NBS1 については NBS1 の C 末領域を認識するラビットポリクローナル抗体を作製した。また、NBS1 は hMRE11, hRAD50 で複合体を作って常に機能するので、市販の抗 hMRE11 ポリクローナル抗体（Novus 社）も検討に用いた。これらの抗体が実際に免疫沈降法に使用可能かは IP-WB 法で NBS1、hMRE11、hRAD50 が共沈するかで確認し、この２種の抗体は使用可能であった。γ-H2AX 抗体については、ヒストン H2AX のリン酸化領域を含むペプチドでウサギを免疫して抗血清を作製し、抗血清はリン酸化、非リン酸化細胞ペプチドカラムで精製しリン酸化型 H2AX にのみ反応する抗体を作製した。作製した抗体が免疫沈降に使用可能かについては、IP-WB 法で既知のインターラクションタンパク質が回収されることで使用可能なことを確認した。次に、使用細胞及び可溶化法の決定であるが、接着細胞の HeLa 及び浮遊細胞である EB ウイルスでトランスフォームした lymphoblastoid cells (GM2184)を用い、可溶化条件としては一般的な IP buffer (50 mM Tris, 150 mM NaCl, 0.5% NP-40)を用いた全細胞抽出液作製及び、Dignam 法により作製した核抽出液の両者について、NBS1 あるいはγ-H2AX 抗体を用いた IP-WB 法及び免疫沈降銀染法で検討した。NBS1 抗体を用いた場合には、HeLa, GM2184 細胞の両方からの全細胞抽出液、核抽出液でともに効率的な免疫沈降が IP-WB 法で確認された。しかし、γ-H2AX の場合では、HeLa 細胞では全細胞抽出液、核抽出液でともに、γ-H2AX は効率的に抽出されないことが WB で確認され、免疫沈降銀染法でもγ-H2AX 複合体が効率的に免疫沈降されないことが確認された。一方、GM2184c 細胞の場合には、全細胞抽出液、核抽出液でγ-H2AX の可溶化が確認され、γ-H2AX 抗体複合体の回収も免疫沈降銀染法で確認できた。また、DNA 損傷検知認識複合体の免疫沈降法の回収には大量の細胞が必要だと考えられ、上記の条件検討の結果からも GM2184 細胞を用いることとした。また、細胞可溶化法としては簡便に多量のタンパク質抽出液を集められる IP buffer を用いた全細胞抽出液作製法で行うこととした。

これまでの報告から、免疫沈降法で回収したタンパク質複合体から構成タンパク質を TOF-MS 法で同定するためには 3-5 x 10^7 個程度の細胞が必要である。このような大量の細胞に DSBs を誘導するためにはγ線処理よりはエトポシドのような薬剤処理の方が簡便であるので、最初の実験としては GM2184 細胞をエトポシド（50 μg/ml）で１時間処理して DSBs の誘導を行った後に細胞を回収し、全細胞抽出液を作製して、免疫沈降法で DNA 損傷認識複合体を回収し、個々のタンパク質の同定を行った。抗 hMRE11 ポリクローナル抗体を用いて免疫沈降し、SDS-PAGE 電気泳動を行うと、図２A のようなバンドパターンが確認された。これらのバンドパターンの一部はコントロール IgG による免疫沈降とオーバーラップしていたが、抗 hMRE11 個体でのみ確認されるバンドもあった（図２A 1-6)。これらのバンドを切りだし、トリプシン処理後サンプル調製を行い、TOF-MS 型質量分析計で解析すると、1: hMRE11, 2: NBS1, 3: hRAD50, RPA70, 5: alpha 1 type VII collagen precursor, 6: glycoprotein 96 であった。これら一連の解析から、抗原である hMRE11 及び、hMRE11 と強固に結合することが知られる NBS1、hRAD50 が回収、同定できたとから、この解析システムは DNA 損傷認識複合体を同定するために十分に利用可能であるといえる。次に、抗 NBS1 抗体を用いて、同様の解析を行うと、抗 hMRE11 抗体とほぼ同じバンドパターンが得られた。これらのバンドを切りだして解析を行うと、hMRE11, NBS1, hRAD50, RPA70 が同定された。これらの結果から、RPA70 が DNA 損傷検知認識にかかわる可能性が考えられたので、抗 RPA70 抗体でγ線照射後の挙動を免疫染色

で検討したが、フォーカス形成は見られなかった。しかし、RPA70 と複合体形成をしている RPA34 についてはγ線照射に伴うフォーカス形成が確認された。また、RPA34 はγ線照射後にクロマチンに強固に結合した。これらの結果から RPA34/70 は NBS1/hMRE11/hRAD50 複合体と結合して、DNA 損傷認識に機能することが示唆された。現在、さらに様々な DNA 損傷誘導でのこれら因子のインターラクション及び、siRNA 実験によって、DNA 損傷認識での機能の解析を続けている。

抗γ-H2AX 抗体での免疫沈降では、２種類のラビットポリクローナル抗体及び１種類のマウスモノクローナル抗体を用いて検討を行った。一部のバンドパターンはコントロール IgG と異なっていたが、多くのものはオーバーラップしていた。この結果では質量分析解析まで行うことができないので、現在、一連の解析における、条件の検討を行い、γ-H2AX 複合体の回収に適した方法を確立しつつある。

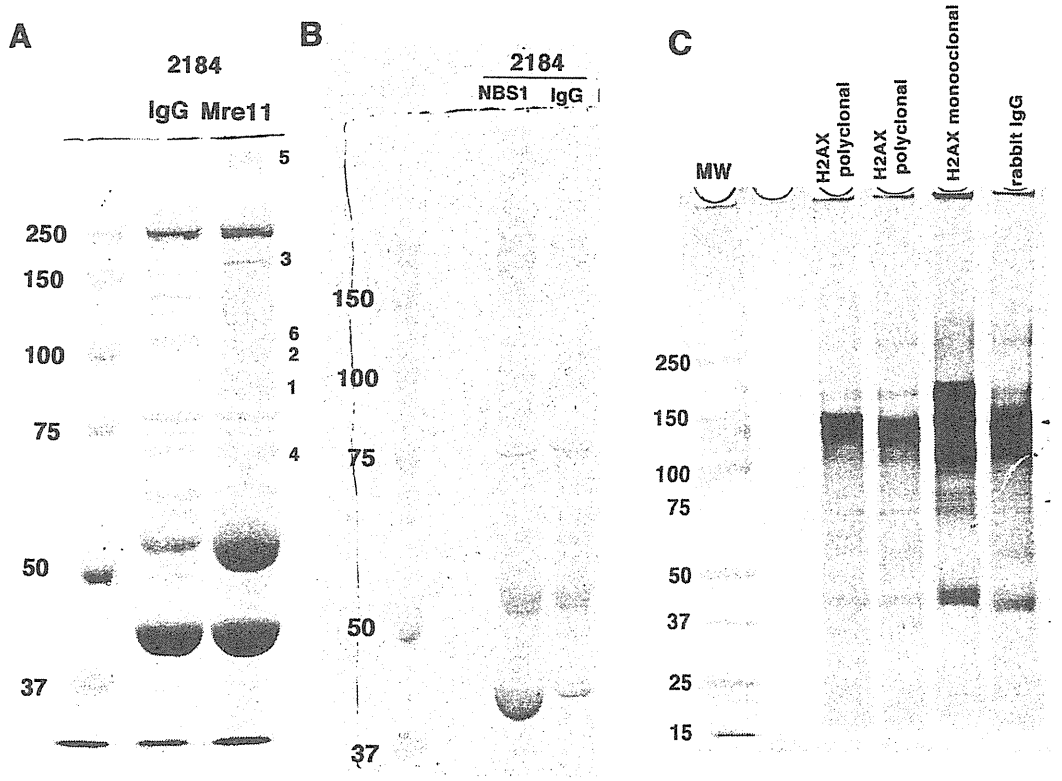


図２　免疫沈降法による DNA 損傷認識複合体の分離
GM2184 細胞をエトポシド（50 μg/ml）で１時間処理した後に、細胞抽出液を作製し、抗 hMRE11 (A)、抗 NBS1 (B)、抗γ-H2AX (C)抗体、及び rabbit IgG（コントロール）で免疫沈降した後に、免疫沈降物を SDS-PAGE 泳動し、CBB 染色あるいは銀染色を行った。

４　まとめ

細胞に DNA 損傷が発生すると、直ちに損傷を検知認識し、DNA 修復する。DNA 損傷を１個でも見落とすと遺伝子変異、発癌につながる可能性があることから、DNA 損傷の検知認識機構は非常に重要なシステムであるが、その機構はいまだ明らかでない。本研究ではこの DNA 損傷の検知認識機構の解明を目的とし、これらの機構に含まれるであろう NBS1 複合体, γ-H2AX が構成する複合体の構成因子の同定を TOF-MS 型質量分析計で行った。その結果、NBS1 複合体に含まれる新規因子として、RPA を明らかにし、RPA が DNA 損傷認識に関与する可能性を示した。本研究ではエトポシド誘導 DNA 損傷のみでの解析を行ったが、今回確立した解析法を用いて、γ線などさまざまな DNA 損傷条件で、NBS1 複合体とともにγ-

H2AX 複合体も合わせて解析を続けることにより、DNA 損傷の検知・認識機構の全容が解析できると考えられる。また、放射線細胞応答の多くの部分の制御をになう ATM が NBS1 とインターラクションすることにより機能調節されることを本研究で明らかにしたが、この結果は ATM も DNA 損傷検知認識複合体に含まれることを示唆している。したがって、DNA 損傷とともに形成される ATM 複合体の構成因子も同様な方法で、解析することにより、ATM の DNA 損傷認識へのかかわりも明らかにできると考えられる。

参考文献

[1] Kobayashi J, Antoccia A, Tauchi H, Matsuura S, Komatsu K. (2004) NBS1 and its functional role in the DNA damage response. *DNA Repair*, **3**, 855-861.

[2] Kobayashi J. (2004) Molecular Mechanism of the Recruitment of NBS1/hMRE11/hRAD50 Complex to DNA Double-strand Breaks: NBS1 Binds to gamma-H2AX through FHA/BRCT Domain. *J. Radiat .Res.*, **45**, 473-478.

JP0550574

11. 微生物によるポロニウムガス化の研究とバイオリメディエーションへの展開

Investigation of Volatilization of Polonium with Microorganism and Application to Bioremediation

百島則幸[1]、福田紋子[2]、石田昭夫[1]、吉永千恵[1]
N. Momoshima[1], A. Fukuda[2], A. Ishida[1], C. Yoshinaga[1]
[1]熊本大学理学部
Faculty of Science, Kumamoto University
[2]熊本大学大学院自然科学研究科
Graduate School, Kumamoto University

概要

微生物により一部の無機元素は揮発性化合物に転換され大気へ放出されることが知られているが、本研究では放射性元素であるポロニウムのガス化を調べた。種類がわかっている3種類の微生物についてポロニウムの揮散を調べたところ、何れの種も揮散活性を持っていることが明らかになった。しかし、その揮散活性は種により大きく異なり、その能力は3桁以上も違いがあることが明らかになった。最も高い活性を示した種は、培養実験の対数増殖期に最高の揮散活性を示し、その後も高い活性を維持した。またこの微生物は、蒸留水に微生物を懸濁させた貧栄養状態でもポロニウム揮散の高い活性を示した。この微生物を用いることでポロニウムをガス化して溶液から気相に選択的に取り出すことが可能でありバイオリメディエーションへの展開が期待できる。

1 研究目的

微生物は化合物や物質を作り出したり分解したりすることで、環境中で重要な役割を演じている。森林土壌における有機物分解はその良い例であり、これにより炭素、窒素、水素などの元素は環境中を循環している。微生物は有機化合物だけではなく無機化合物に対しても作用することで、無機元素の環境動態にも深く関わっている。微生物の無機元素への作用のひとつに、無機元素のガス化がある[1)]。すなわち無機元素を揮発性の化合物に変えることで、これらの元素の土壌圏あるいは水圏から大気圏への移行を引き起こしている。水銀、砒素などは微生物の働きにより揮発性化合物となり大気へ移行していることが知られている。

ポロニウムは周期表で16属に位置し、酸素、硫黄、セレン、テルルの下にある元素で、同位体はすべて放射性である。環境中ではウラン系列に属するPo-210（半減期138日）が最も長寿命の放射性核種であり、他にPo-214やPo-218などの短半減期核種がある。ポロニウムはアルファ壊変核種であるため、被ばくの観点からは体内被ばくが重要である。大気中に存在するポロニウムは無機的な発生源、主には地表面から大気へ移行したラドンの壊変に由来することが知られている。最近、室内実験においてポロニウムが微生物の作用によりガス化されることが明らかとなった[2,3)]。このことは微生物の作用によりポロニウムが大気へ移行する経路が環境中に存在して

いる可能性を示唆している。これまでの実験ではポロニウムのガス化を担っている微生物の種類や実態は明らかにされていないことから、本研究ではポロニウムのガス化活性を持つ微生物種を明らかにすることを目的とした。本研究では、種類がわかっている微生物を用いてポロニウムガス化の実験を行い、ガス化活性能力の有無、また、その活性の大きさを調べることでガス化の実態の解明を目指した。ガス化率の大きな微生物を入手することで、ポロニウムを選択的に水溶液から気相へ取り出すことができるバイオリメディエーション技術への展開を図ることとにした。

2　研究内容

種類が明らかである３種類の微生物についてガス化率を調べた。Po-208 トレーサを含む培地を三角フラスコに入れ、120℃で 20 分加熱滅菌処理した後、前培養した微生物を少量加え 30℃で振とう培養を行った（培養実験）。培養中は三角フラスコには 0.2μm のメンブランフィルターを通して連続的に空気を導入し、培養液上部の空気を液体シンチレータへバブリングさせることでガス化したポロニウムを捕集した。定期的にシンチレータの放射能を液体シンチレーションカウンターで測定することでガス化率を評価した。次に高いポロニウムガス化率を示した２種類の微生物について、Po-208 トレーサを入れずに 30℃で培養を行った。培養で得た微生物を蒸留水で繰り返し洗浄することで培地を含まない微生物の懸濁液を調製した。この微生物懸濁液に Po-208 トレーサを加え 30℃で振とうを行った（懸濁実験）。培養実験と同様の方法で揮発性ポロニウムを捕集しガス化率を調べた。

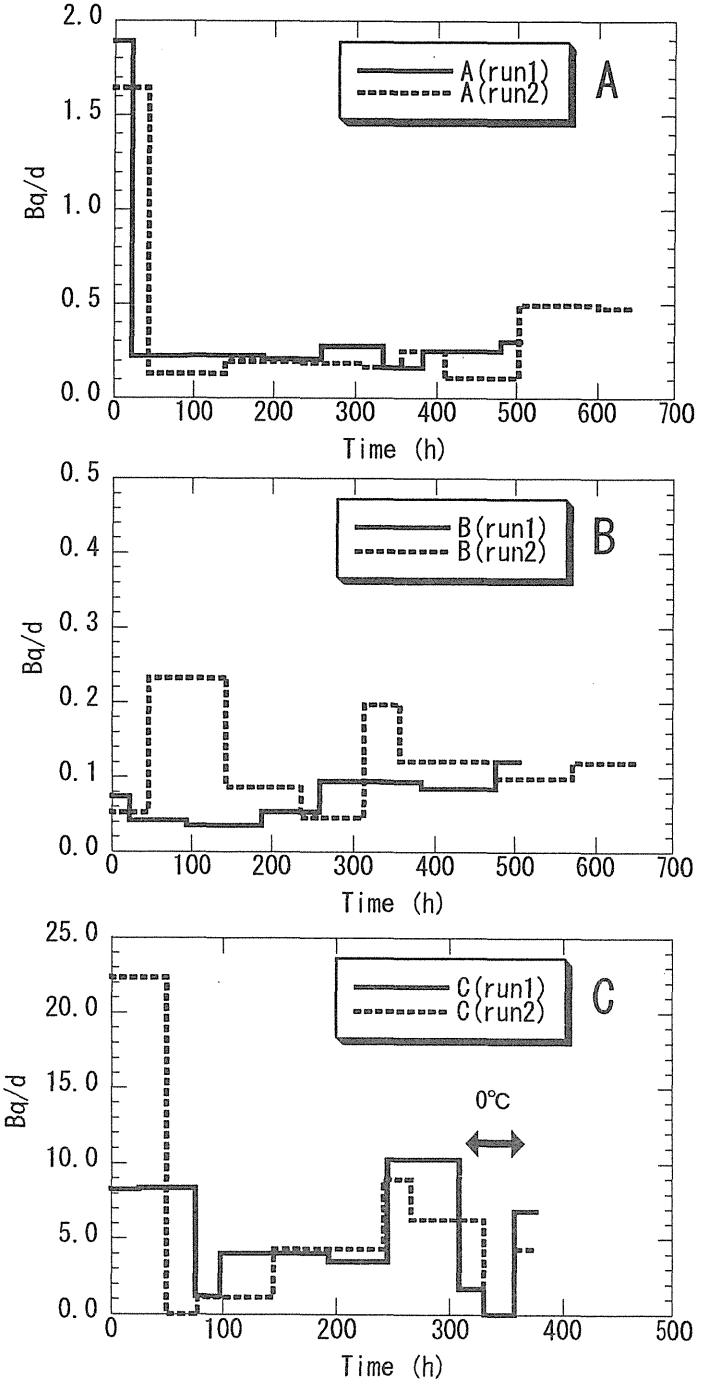


図１　培養実験におけるポロニウムの揮散量

3　研究結果

調べた３種類の微生物はいずれもポロニウムのガス化を引き起こすことがわかった。ここでは微生物を A、B、C と呼ぶことにし、培養実験の結果を図１に示す。縦軸はシンチレータに捕集

されたPo-208の放射能から計算した一日当たりのPo-208の揮散量で、横軸は培養時間を示す。培地及び添加したPo-208トレーサ量はすべて同じであるので、揮散量は揮散率と考えることができる。培養実験における微生物の増殖は、使用した培地の量からすると数日で飽和に達していると考えられる。微生物Aと微生物Bに培養開始後に見られる高い揮散量は対数増殖期に対応したものと考えられる。しかし、微生物Bは培養開始後の高い揮散ピークは観察されなかったし、揮散量の値も他の微生物と比べると、一桁から二桁低い。微生物Aは対数増殖期に高い揮散量を示したが、その後は低い値を示した。一方、微生物Cは培養開始後に最も大きい揮散量を示し、その後も高い揮散量を継続して示した。培養は基本的には30℃で行ったが、微生物Cは316時間～357時間の間一時的に0℃に温度を下げて培養を行った。そして再び30℃に戻した。0℃では揮散量は低下しほぼゼロを示した。30℃に戻すと揮散量は回復した。このようにポロニウムの揮散が微生物の活動によるものであり、微生物の種類によりポロニウム揮散能力が異なることが明らかになった。

比較的高い揮散能力を示した微生物Aと微生物Cについて、培地との関係を見るために懸濁実験を行った。蒸留水にほぼ飽和量に相当する微生物を懸濁させたことから、微生物は培地がない貧栄養状態に置かれたことになる。懸濁実験の結果を図2に示す。

どちらの微生物もポロニウムの揮散を行ったが、微生物Aの揮散量は先に示した培養実験開始直後の値より大きく減少し、一桁低い値を示している。一方、微生物Cは貧栄養状態の懸濁液中にも関わらず高い揮散量を示した。この懸濁液を143時間後から4℃で790時間までほぼ27日間保存した後、再び30℃に戻して培養を続けた。このように長期間に渡り低温保存したにもかかわらず高い揮散量が見られ微生物Cの高いポロニウム揮散活性が確認された。1196時間後に栄養源としてトリプトンを懸濁液に添加したところ、ポロニウムの揮散活性が大幅に増加した。1363時間後に過酸化水素を懸濁液に加えてポロニウム揮散活性を調べた。加えた過酸化水素は微生物活性を十分抑制する濃度とした。その結果ポロニウムの揮散は全く起こらなかった。

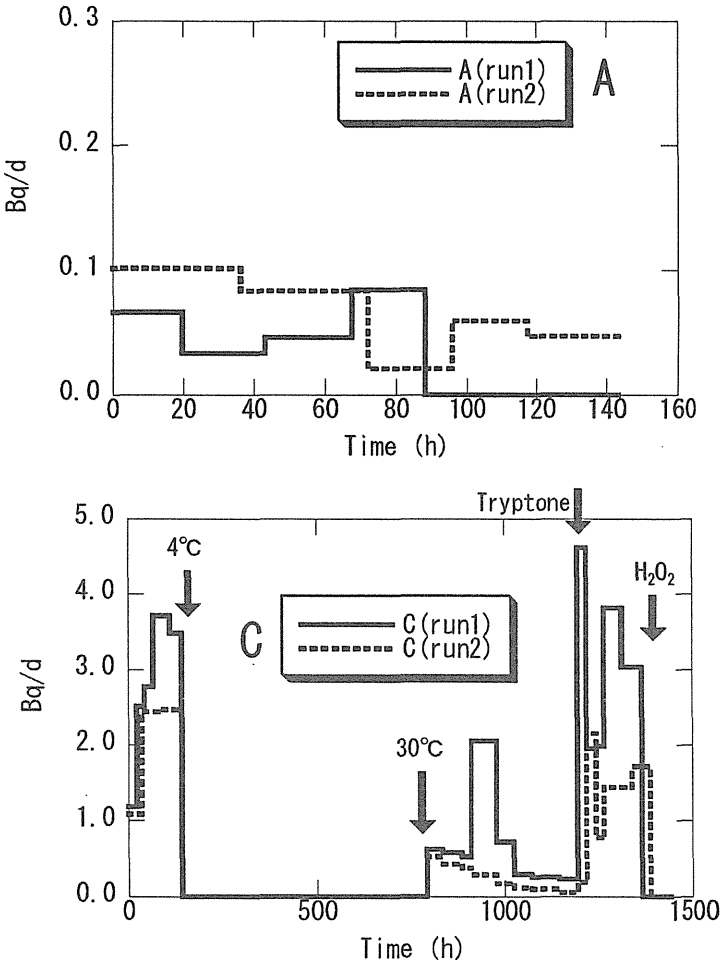


図2　懸濁実験におけるポロニウムの揮散量

4　まとめ

水溶液中のポロニウムイオンをガス化して気相へ放出する微生物種が特定された。調べた微生物ではポロニウム揮散活性に大きな差があることが明らかとなり、微生物Cが一番

高い活性を示した。この微生物は貧栄養状態でも高い活性をある程度維持することができると考えられる。微生物Cを利用することで、ポロニウムを高濃度で含む溶液から選択的にポロニウムをガスとして回収する道が開けると期待される。なお、揮散したポロニウム化合物の化学形は不明であるが、シンチレータ溶媒への高い親和性から有機形ポロニウムと考えられ、また、硝酸+過酸化水素溶液にトラップされることから硝酸で分解されると考えられる。

参考文献

[1] J. S. Thayer, Biological methylation of less-studied elements, Appl. Organometal. Chem., 16, 677-691 (2002).
[2] N. Momoshima, Li-X. Song, S. Osaki, Y. Maeda, Biologically induced Po emission from fresh water, J. Environ. Radioactivity, 63, 187-197 (2002).
[3] N. Momoshima, Li-X. Song, S. Osaki, Y. Maeda, Formation and emission of volatile polonium compound by microbial activity and polonium methylation with methylcobalamin. Environ. Sci. Technol., 35, 2956-2960 (2001).

JP0550575

12. 共鳴X線散乱によるウラン化合物のスピン・軌道状態の研究

A study of spin and orbital order in uranium compounds by synchrotron x-ray resonant scattering

葛下かおり[1]、石井賢司[1]、大和田謙二[1]、坪田雅己[1]、村上洋一[1,2]、金子耕士[3]、目時直人[3,2]、池田修悟[3,4]、芳賀芳範[3]、大貫惇睦[3,4]、S. Wilkins[5]、N. Bernheoft[6]、G. H. Lander[5]

K. Kuzushita, K. Ishii, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murakami, K. Kaneko, N. Metoki, S. Ikeda, Y. Haga, Y. Onuki, S. Wilkins, N. Bernhoeft, G. H. Lander

[1]日本原子力研究所放射光科学研究センター

Synchrotron Radistion Reserrch Center

[2]東北大学大学院理学研究科

Graduate School of Science, Tohoku University

[3]日本原子力研究所先端基礎研究センター

Advanced Science Reserrch Center

[4]大阪大学大学院理学研究科

Graduate School of Science, Osaka University

[5]European Commission, JRC, Institute for Transuranium Elements

[6]CEA Grenoble, DRFMC/SPSMS

概要

同じ結晶構造を持つが、磁気構造が異なる 2 つの物質 $UNiGa_5$, $UPtGa_5$ において共鳴散乱を観測した。両物質で通常は非磁性であるガリウムの K 吸収端で超格子反射に非常に大きな増幅が見られた。それぞれの偏光成分のアジマス角依存性は、ウランの磁気モーメントから発生するガリウムサイトでの双極子場の方向で説明がつく。このことから、ウラン 5f バンドのスピン軌道分極がガリウム 4p バンドの軌道分極を誘起した結果、ガリウムサイトで共鳴磁気散乱が観測されたと考えられる。また、ウラン M_4 吸収端での $UNiGa_5$ (1/2 1/2 1/2)反射のアジマス角依存性では軌道秩序の寄与は明確には見られなかった。

1 研究目的

超伝導や重い電子系など興味深い物性を示すウラン化合物が数多くあり、その物性はウランの 5f 電子が担っており、その電子状態を知ることは非常に重要である。5f 電子はスピン軌道相互作用が非常に大きく、スピン秩序に伴って軌道秩序も存在していることが示唆されている。

共鳴散乱法は、ある元素の吸収端のエネルギーを持つ X 線を用いることにより、特定の元素の特定の準位の電子の情報を選択的に得ることができる手法である。従って、ウランの M 吸収端、ガリウムの K 吸収端付近のエネルギーの X 線を用いることで、それぞれウランの 5f 電子、ガリウムの 4p 電子の秩序状態の情報を別個に得ることができる。また、磁気秩序や軌道秩序により生じた共鳴反射強度は、散乱ベクトル周りに試料を回転(アジマス回転)する、つまり量子化軸が回転することにより周期性を持ち、それからその秩序状態のモデルを類推することができる。

遍歴性が強い反強磁性物質である UGa_3 では、非磁性元素であるガリウムサイトで、共鳴 X 線散

乱による超格子反射が観測されている[1]。これはウランの 5f 電子とガリウムの 4p 電子の混成を通してガリウムの 4p 電子のスピンあるいは軌道秩序が誘起されているためであると考えられているが、どちらの秩序によるものかは確定していない。これは、UGa_3 が立方晶によるドメイン構造を持つため、アジマス角依存性が明確に現れない為である。

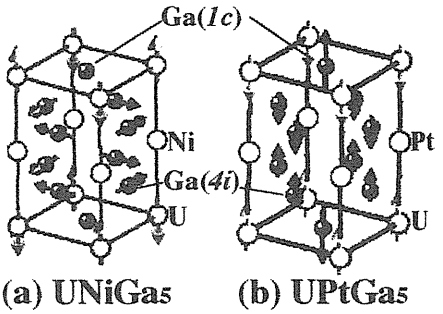


図 1: (a)$UNiGa_5$ と(b)$UPtGa_5$ の磁気構造

そこで、我々はドメイン構造のない正方晶である $UTGa_5$ に着目した。同じ結晶構造を持つ反強磁性体の $UNiGa_5$, $UPtGa_5$ では、その磁気構造が異なっていることが中性子回折実験から明らかとなっている[2]。図 1 に示すように、$UNiGa_5$ では最隣接ウランのスピンがそれぞれ反平行に並んでいる G 型であるのに対し、$UPtGa_5$ では c 面内では同一方向に並んでいるものが、一層毎に逆を向いている A 型を示す。これはウランと *4i* サイトのガリウムとの距離により相互作用の符号が変わることで、5f 電子のスピンおよび軌道の秩序状態が変化していると提唱されている[3, 4]。

本研究では、この２つの物質 $UNiGa_5$, $UPtGa_5$ におけるスピン・軌道の秩序状態を共鳴 X 線散乱法によりウラン・ガリウム両サイトで観測することを目的としている。

2 研究内容

$UNiGa_5$, $UPtGa_5$ について共鳴散乱実験を SPring-8 BL22XU の 4 軸回折計を用いて行った。アンジュレーターから発生する放射光はその偏光成分のほとんどが水平方向を向いている。今回用いた回折計は散乱面が水平面内にあるため、その入射光はπ偏光である。試料にはそれぞれ(111)面と(001)面を削りだした単結晶を用い、冷凍機で試料の温度制御を行った。ガリウムの K 吸収端及びウランの M_4 吸収端近傍の X 線を用いて、超格子反射の観測および、その反射強度の各偏光成分(π-σ', π-π')のアジマス角依存性を測定し、それぞれのサイトでの秩序状態を調べた。

3 研究結果

ネール温度よりも十分低温である 6 K にて、$UNiGa_5$ では(5/2 5/2 5/2)が、$UPtGa_5$ では(0 0 13/2)の超格子反射がガリウムサイトで観測された。これは、中性子散乱実験で示された磁気構造に対応する反射である。これらの反射強度のエネルギー依存性を図 2 に示す。いずれにおいても、吸収端で反射強度の大きな増幅が見られている。$UNiGa_5$ では吸収端から充分低いエネルギー(10.32 keV)で測定したところ、その強度は約 2 cps であり実に 300 倍もの増幅であることが示された。通常、磁性を担っている遷移金属における増幅がたかだか数倍であるのと比較すると、非磁性であるガリウムサイトで観測された増幅は驚くべき大きさである。共鳴散乱は軌道磁気モーメントの分極により生じる。つまり、この結果はガリウムの 4p バンドの軌道磁気モーメントがウランの磁気あるいは軌道磁気モーメント

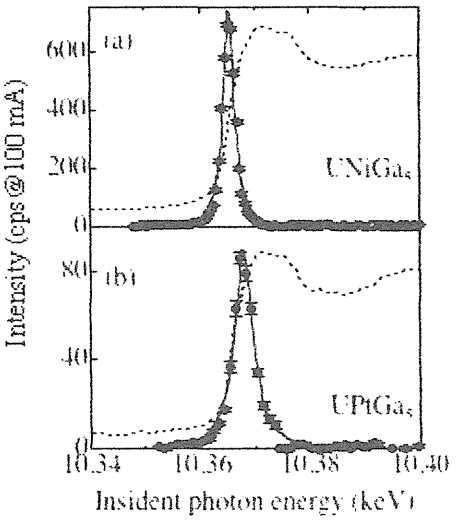


図 2: (a) $UNiGa_5$ の(5/2 5/2 5/2)反射、(b) $UPtGa_5$ の(0 0 13/2)反射強度のガリウム K 吸収端近傍でのエネルギー依存。

により誘起されることを示している[5]。エネルギー依存性は$UNiGa_5$では10.365 keVに、$UPtGa_5$では10.367 keVにピークを持ち、幅も$UPtGa_5$の方が太く、これらの違いはバンド構造の若干の違いによるものであろう。

それぞれの反射強度が最高となるエネルギーで各偏光成分のアジマス角依存性を測定した。共鳴散乱強度を決定する構造因子は下に示すように、散乱面とモーメントとの角度により変化する。

$$F \propto (\vec{\varepsilon}_i \times \vec{\varepsilon}_f) \cdot \vec{m}$$

ここで、$\vec{\varepsilon}_i$, $\vec{\varepsilon}_f$はそれぞれ入射光、散乱光の偏光ベクトル、$\vec{m}$はモーメントを表す。図 1 に示したように、ガリウムサイトでは、ウランの磁気モーメントにより双極子場を発生していると考えた。ガリウムサイトでは、この双極子の影響のみが存在するとして構造因子を計算し、適当なスケール因子をかけることで、得られたアジマス角依存性のデータをフィッティングした。図 3 に$UNiGa_5$の結果を示す。<001>が散乱面内に横たわった時にアジマス角を 0 度と定義している。π-σ'とπ-π'で同じスケール因子をかけることで非常に良い一致が得られている。同様に、図 4 に$UPtGa_5$の結果を示す。<100>が散乱面内に横たわった時にアジマス角を 0 度と定義している。試料面が(001)面で削りだしてある為、測定した反射の散乱ベクトルが試料面に対して垂直ではなく、全てのアジマス角で測定できなかったが、2 つの反射でよい一致を示している。$UPtGa_5$の磁気構造では(1 0 11/2)反射では *1c* サイトのみを、(1 1 11/2)では *1c*, *4i* 両サイトを反映している。上述のように、両物質において、アジマス角依存性はウランの磁気モーメントからの双極子場のみで説明できる。従って、ガリウムサイトでの共鳴散乱の起源は磁気のみで、ウラン 5f バンドのスピン軌道分極により、ガリウム 4p バンドの軌道分極が誘起されたと考えられる。

各反射強度の温度依存性を測定したところ、中性子散乱実験で決定されたネール温度(86 K: $UNiGa_5$, 26 K: $UPtGa_5$)以上では反射強度が観測されない。この結果もこれらの反射が磁気によるものであることを支持している。

最後にウラン M_4 吸収端エネルギー(3.7205 keV)で$UNiGa_5$の(1/2 1/2 1/2)反射のアジマス角依存性を測定した結果を示す。$UNiGa_5$では磁気構造と同じく G 型の軌

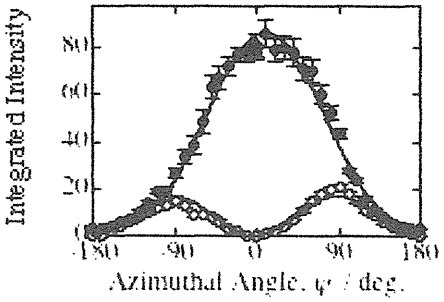
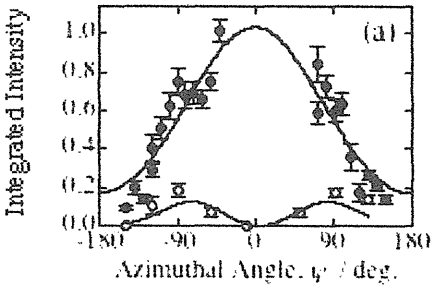


図 3: $UNiGa_5$の(5/2 5/2 5/2)反射の各偏光成分のアジマス角依存性。●はπ-σ'、○はπ-π'のデータ、実線はフィッティング結果を示す。



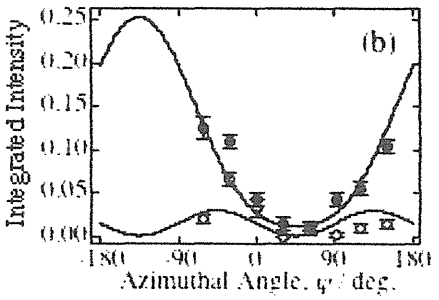


図 4: $UPtGa_5$の(a)(1 0 11/2)反射、(b) (1 1 11/2)反射の各偏光成分のアジマス角依存性。

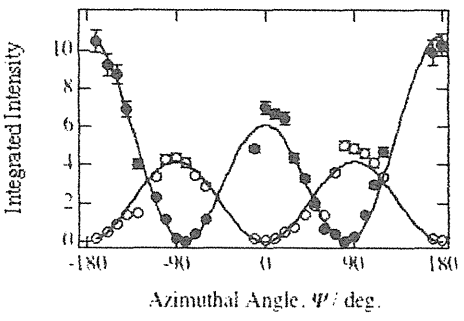


図 5: $UNiGa_5$の(1/2 1/2 1/2)反射の各偏光成分のアジマス角依存性。測定したエネルギーはウラン M_4 吸収端(3.7205 keV)。

道秩序が提唱されている[4]。もし、ウラン 5f 軌道に秩序が存在すれば、アジマス角 0 度に対して非対称依存性が得られるはずであるが、図 5 に示すように、積極的にそれを支持する結果は得られなかった。

4 まとめ

$UNiGa_5$, $UPtGa_5$ について、共鳴 X 線散乱法を用いて研究を行った。その結果、通常は非磁性であるガリウムサイトで磁気散乱が観測された。これはウラン 5f バンドとガリウム 4p バンドとの混成を通して、ガリウム 4p バンドで軌道磁気モーメントの分極が誘起された結果である。ガリウムの軌道磁気モーメントのの向きはウランの磁気モーメントからの双極子場で説明がつくことが、各偏光成分のアジマス角依存性を測定することにより示された。また、ウラン 5f では軌道秩序が示唆されているが、それを示す明確な結果はガリウムサイトでもウランサイトでも見られなかった。

参考文献

[1] D. Mannix *et al.*, Phys. Rev. Lett., **86** (2001) 4128.

[2] Y. Tokiwa *et al.*,J. Phys. Soc. Jpn., **71** (2002) 725.

[3] K. Kaneko *et al.*, Phys. Rev. B, **68** (2003) 214419.

[4] T. Hotta, Phys. Rev. B, **69** (2004) 054405.

[5] M. Usuda *et al.*, Phys. Rev. B, **69** (2004) 224402.

JP0550576

13. 水素は金属をやわらかくする！？

Hydrogen Makes a Metal Soft?

山中伸介、 宇埜正美、 黒崎健、 牟田浩明
S. Yamanaka, M. Uno, K. Kurosaki, H. Muta
大阪大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka University

概要

我々のグループが独自に開発したバルク状金属水素化物の作製方法を利用し、バルク状チタン水素化物を作製する。チタン水素化物の様々な機械特性とその発現機構を明らかにする。

1 研究目的

これまで我々のグループでは、金属と水素の相互作用について、熱的・化学的・電気的・機械的特性について測定し、分子軌道計算などでそれらの特性を考察してきた。既に原子力材料の1つであるジルコニウム合金の水素脆化について調べるため、世界で初めてジルコニウム水素化物のバルク材を作製し(図 1)、バルク材でしか測定することのできない水素化物のさまざまな未知の特性を明らかにしてきている。また、ジルコニウムと同属元素であるチタンに注目し、チタンのバルク状水素化物を作製するための技術を新たに開発し、様々な特性を測定、評価している(図 2)。

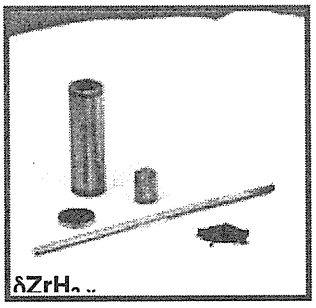


図 1 バルク状ジルコニウム水素化物

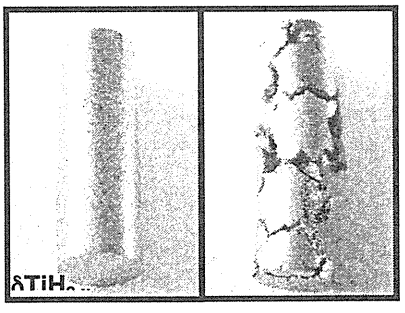


図 2 バルク状チタン水素化物

(作製条件を最適化することで、ひび割れの無い綺麗な水素化物(左)が得られた。)

その結果、チタン水素化物の、熱的・化学的・電気的特性はジルコニウム水素化物と類似しているものの、機械的性質はジルコニウムのそれとは全く挙動が異なり、異常に柔らかい機械特性を示す事を発見した。(組成 $TiH_{1.75}$ でヤング率 31.46 GPa、剛性率 10.76 GPa。これらの値は金属チタンの約3分の1程度である。) 我々の発見した性質を利用すれば、加工が難しくこれまでは作製が困難だった微小で複雑な部品の加工にも応用できる。さらには、当該研究で得られる知見をチタン以外の金属にも応用できれば、様々な種類の金属の加工が容易にできる可能性がある。金属・水素系の研究の多くが、水素吸蔵合金或いは構造材の水素脆化に関するものであるのに対し、当該研究は、材料の機械的性質或いは加工技術に注目している点で、水素吸蔵合金の研究と視点が全く異なる。また、水素脆化の研究とは逆に、水素が金属へ与える影響を積極的に利用していく点が、大変独創的であるといえる。このような視点で金属・水素系の研究を進めようとする例は、国内外を通してみても非常に稀である。そこで本研究ではこのような水素化物の特異な物性の発現する機構に注目し、以下の研究を行った。

2 研究内容

バルク状チタン水素化物で、様々な水素濃度・寸法の試料が安定して得られる技術を開発した。作製したチタン水素化物に対し、超音波音速測定、ビッカース硬さ試験等を実施した。

量子力学電子状態計算により、チタン水素化物が金属の3分の1程度の固さしか持たない理由について研究すると同時に、チタン以外の金属についても計算を実施し、チタンと同様の挙動をとる金属を探った。

チタン以外の金属について、バルク状水素化物の作製を試みた。具体的には、チタンや過去に研究したジルコニウムの周囲の金属の一つであるイットリウムを水素化し、バルク材の作製を試みた。得られた試料について、それぞれ、熱的・化学的・電気的性質・弾性率・ビッカース硬さなどを中心に測定した。

3 研究成果

図3および図4はバルク状のチタン水素化物およびイットリウム水素化物の外観写真である。ここに示す試料形状以外でも、純金属から安定して試料を作成することが可能となった。尚、その試料密度は格子定数測定から計算される理論密度比で 98~100 %であり、試料内部に気孔等がほぼ含まれていないことがわかった。加えて試料に超音波を照射したところ、試料内部および表面にmicrocrack(いわゆるひび割れ)もないことがわかった。ジルコニウム水素化物およびチタン水素化物は出発材料の金属と同様の銀白色を呈したが、イットリウム水素化物は出発材料の金属の銀白色から暗青色に変化した。X 線回折測定より、いずれの試料も酸化しておらず単相であることが確認されたので、このような水素化物の色の違いは、IV 族に属するジルコニウムおよびチタンと、III 族に属するイットリウムの、族の違いを反映したものである可能性もある。

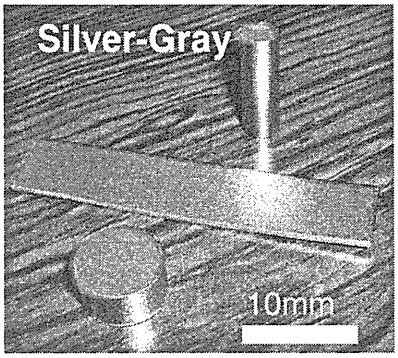


図 3. バルク状チタン水素化物

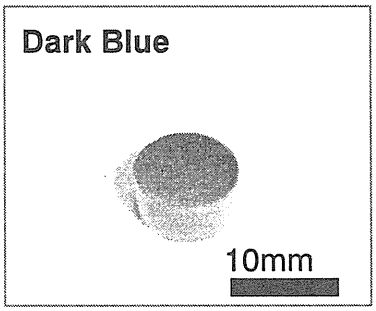


図 4. バルク状イットリウム水素化物

図 5、図 6 および図 7 はジルコニウム水素化物、チタン水素化物、およびイットリウム水素化物の格子定数をそれぞれ示したものである。これらの図からもわかるように、格子定数の水素濃度依存性は 3 金属間で大きく異なっている。これは、ジルコニウム、チタン、イットリウムと水素との相互作用の相違を反映したものであると推察される。

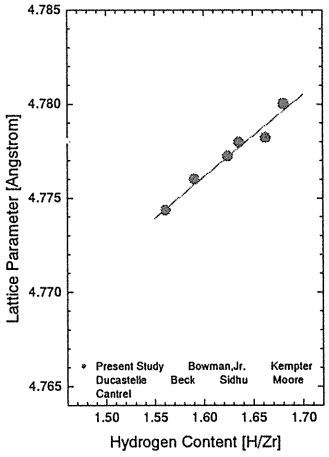


図 5. ジルコニウム水素化物の格子定数

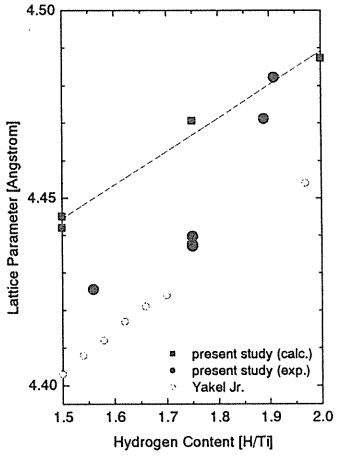


図 6. チタン水素化物の格子定数

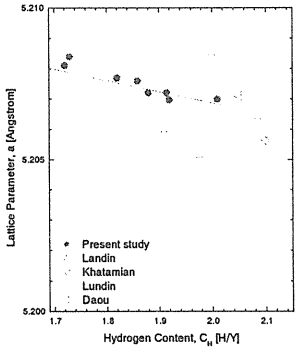


図 7.イットリウム水素化物の格子定数

図 8、図 9 および図 10 はジルコニウム水素化物、チタン水素化物、およびイットリウム水素化物の弾性率をそれぞれ示したものである。これらの図からもわかるように、弾性率の水素濃度依存性は 3 金属間で大きく異なっている。先に示したように、これら 3 金属と水素との相互作用は異なっていると考えられたので、ここで示した弾性率の相違も同様のメカニズムによって支配されているものと考えられる。

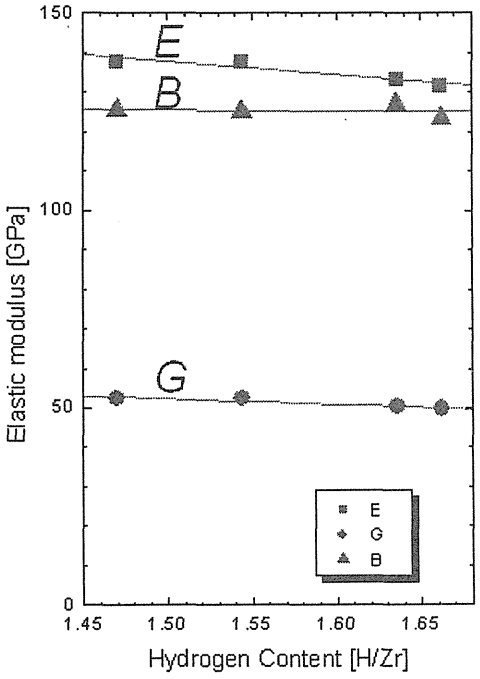


図 8. ジルコニウム水素化物の弾性率

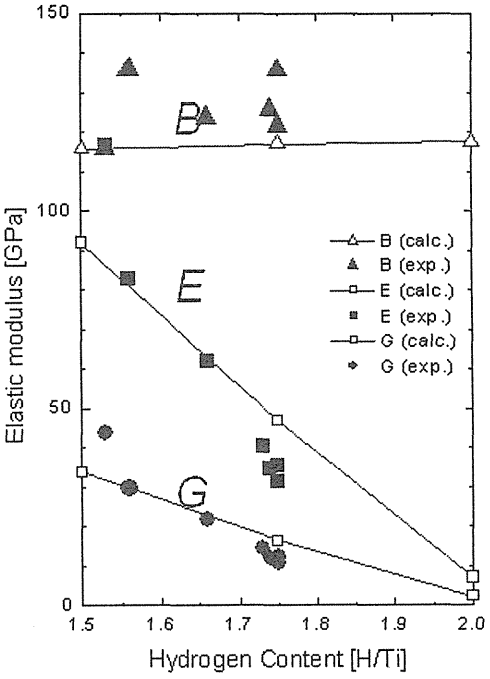


図 9. チタン水素化物の弾性率

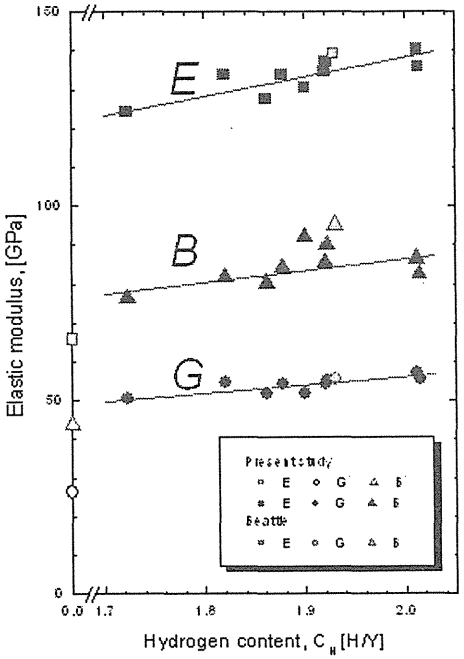


図 10.イットリウム水素化物の弾性率

従って、いずれの金属も水素によって"軟らかくなる"わけではなく、軟らかくなるか固くなるかは、金属の種類に依存することがわかった。

4 まとめ

我々は、バルク状のジルコニウム、チタンおよびイットリウム水素化物を、クラックや気孔のない状態で作成する技術を確立することに成功した。その結果、バルク状の試料でしか測定不可能な機械的性質を評価することができた。ジルコニウム水素化物の弾性率は水素濃度と共に緩やかに減少し、チタン水素化物の弾性率は急激に減少し、イットリウム水素化物の弾性率は緩やかに増加した。この違いは、これらの水素化物の格子定数の水素濃度依存性の結果から、これら 3 金属と水素の相互作用の相違によるものであると推察された。

参考文献

[1] R. C. Bowman, Jr., B.D. Craft, J.S. Cantrell and E.L. Venturini. *Phys. Rev.* **B31** (1985) 5604.

[2] C. P. Kempter, R.O. Elliott and K.A. Schneider, Jr., *J. Chem. Phys.*, **33** (1960) 837.

[3] F. Ducastelle, R. Caudron and P. Costa. *J. Phys.*, **31** (1970) 57.

[4] R. L. Beck, *Am. Soc. Metall. Trans.*, **Q55** (1962) 542.

[5] S. S. Sidhu, N.S.S. Murthy, F.P. Campos and D.D. Zauberis., *Adv. Chem. Ser.*, **39** (1963) 87.

[6] K. E. Moore and W.A. Young., *J. Nucl. Mater.*, **27** (1968) 316.

[7] J. S. Cantrell, R.C. Bowman, Jr. and D.B. Sullenger., *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 918.

[8] H. L. Yakel Jr., *Acta Crystallogr.*, **11** (1958) 46.

[9] N. A. Landin, L. A. Izhvanov, A. S. Chernikov and V. P. Kalinin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **16** (1971) 274.

[10] D. Khatamian, W. A. Kamitakahara, R. G. Barnes and D. T. Peterson, *Phys. Rev.*, **B21** (1980) 2622.

[11] C. E. Lundin and J. P. Blackledge, *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 838.

[12] J. N. Daou and P. Vajda, *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 10907.

[13] A. G. Beattie, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 3219.

JP0550577

14. 斜入射中性子顕微鏡の設計と中性子ミラーの試作

Design of a Grazing Incidence Neutron Microscope and Production of a Neutron Mirror

青木貞雄、渡辺紀生
S. Aoki, N. Watanabe
筑波大学・物理工学系
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

概要

本研究では、ミラーによる中性子全反射現象を利用した走査型および結像型の斜入射中性子顕微鏡光学系の提案と中性子が結像可能なウオルターミラーの試作を行った。

中性子に対する反射鏡素材の屈折率を用いて中性子に対する反射率を求めた。軟X線でも評価可能な試作用素材としてパイレックスガラスを選択し、光学素子として収差の少ないウオルターミラーを採用することにした。ウオルターミラーは真空レプリカ法によって製作し、波長 5nmの軟X線を用いて結像性能を評価し、およそ2μmの分解能を得た。波長 1nm の中性子用ウオルターミラーを設計し、同様の性能が得られる可能性を示した。

1 研究目的

中性子は物質との相互作用が電子線やX線と異なるので、物質の吸収による透過像コントラストがユニークな性質を示す。特に、水素との相互作用が著しく大きいことは、生体などの水を含んだ試料に対する特異的なプローブとして期待が大きい。この性質を利用した中性子顕微鏡の実現は、材料の物性研究や生命科学への応用も広い。

しかしながら、中性子顕微鏡実現には大きな困難が存在する。ナノメートルの波長領域では、あらゆる物質の屈折率がほぼ1に近く、可視光顕微鏡のような屈折レンズ光学系や直入射反射光学系の採用が難しくなる。

この問題を解決する手段のひとつとして、屈折率がわずかに1より小さいことを利用した全反射現象の応用である。斜入射ミラーは斜入射角の小さい領域での全反射を利用したもので、臨界波長より長波長の中性子を同一焦点に結像する。斜入射ミラーを結像に用いるには、楕円面あるいは放物面ミラーのような非球面ミラーが必要になる。特に、中性子顕微鏡の対物ミラーは収差が小さく、観察視野の大きなものが要求される。斜入射の単一ミラーではコマ収差が極めて大きく、観察視野を大きくすることができない。この欠点を補うものとして、X線顕微鏡用に開発されてきたウオルターミラーがある。このミラーは、光軸に沿って楕円面と双曲面を連結した内面反射光学系で、ひとつの焦点を共有している。コマ収差が軽減されているので、比較的広い視野の観察が可能である。加えて、開口数も比較的大きいので、高い分解能が得られる。

ウオルターミラーは要求される加工精度の高さから、製作が極めて難しく、中性子の結像に使われたことはない。本研究では、これまで技術的に困難であった非球面の斜入射ミラー（ウオルターミラー）を中性子の結像素子として新たに設計を行ない、中性子顕微鏡の対物ミラーとしての適性を検討する。中性子の波長領域は1nm前後と想定し、ミラー素材の検討と試作および同波長領域のX線を用いて結像評価を行なう。加えて、走査型および結像型の2種類の斜入射中性子顕微鏡光学系を提案する。

2 研究内容

2．1 中性子ミラーの反射率

波長１ｎｍ前後の中性子の物質に対する屈折率は極めて１に近く、ほとんどの物質に対して１より小さい。近似的に屈折率nは

$$n \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi}\rho b$$

で与えられる〔1〕。ここでλは中性子の波長、ρは単位体積あたりの原子数ρ、bは原子の干渉性散乱長である。大気の屈折率を１とすると、中性子が鏡面にすれすれ入射する斜入射領域では全反射が起こる。全反射が起こり始める臨界斜入射角θｃと屈折率の関係はスネルの法則より

$$\cos\theta_c = n$$

と書ける。θｃが極めて小さいとして近似すると

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\rho b}{\pi}}\lambda$$

が求まる。鏡面に対する中性子の反射率は、X線と同様にフレネルの反射率の公式から求められる。波長 1ｎｍの中性子に対する斜入射反射率のグラフを図１に示す。図から明らかなように原子数密度の大きなダイヤモンドは比較的大きな斜入射角まで高い反射率を保つ。本研究では、実用的な観点から、X線ミラーに用いられているパイレックスガラスを鏡面材料として検討する。波長１ｎｍの中性子に対するパイレックスガラスの全反射臨界角は約 11.8mrad と計算される〔1〕。

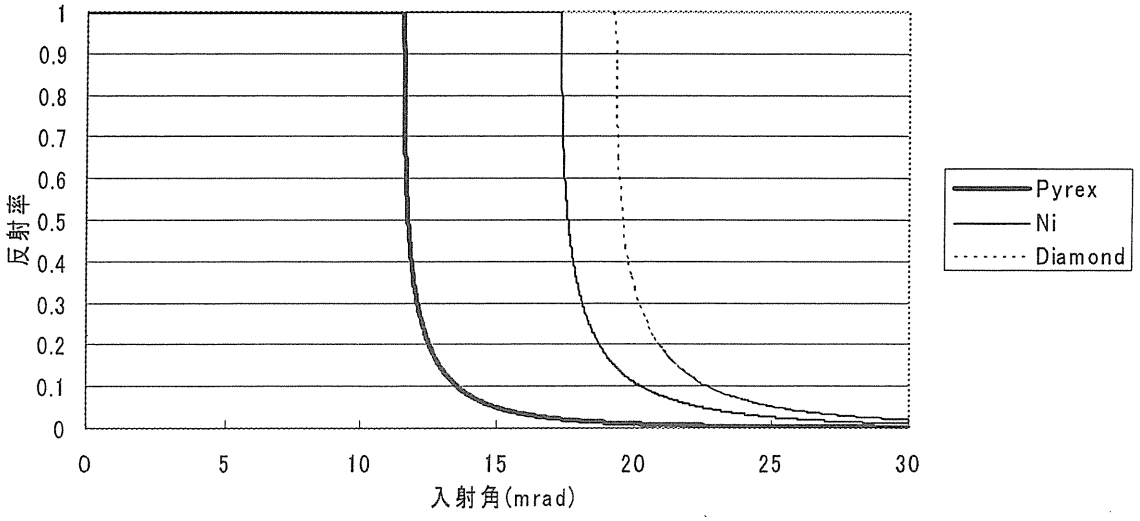


図１ 中性子の反射率（波長１ｎｍ）

2．2 ウオルターミラー中性子顕微鏡光学系

ウオルターミラーの設計例示す。ウオルターミラーは、図２のような１つの焦点を共有する同軸上の回転楕円面と回転双曲面の組み合わせからなる斜入射光学系である。ミラーは真空レプリカ法によって製作する〔2〕。

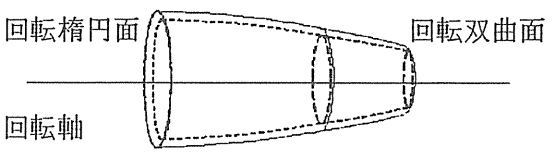


図２ ウォルターミラー

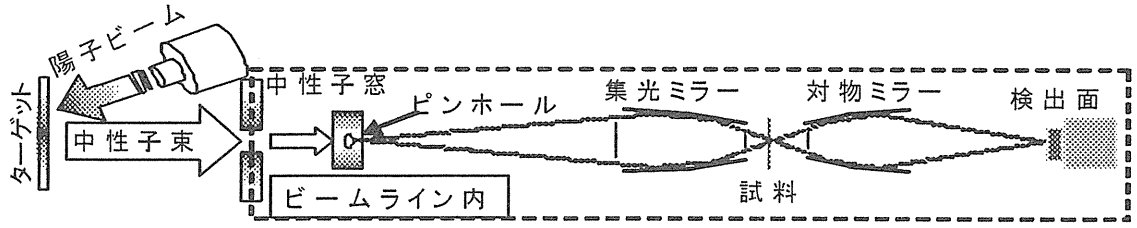


図３　結像型中性子顕微鏡

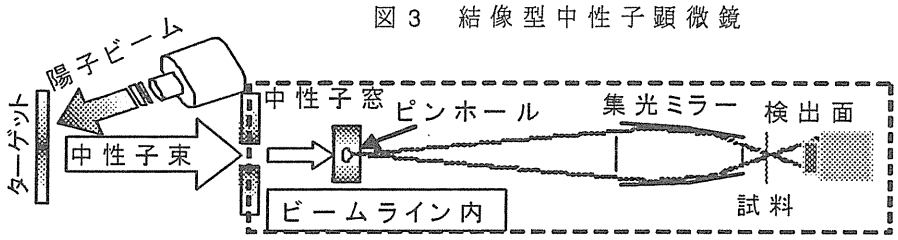


図４　走査型中性子顕微鏡

中性子顕微鏡光学系は、結像型および走査型の２種類を提案する。結像型中性子顕微鏡は、図３のように中性子束を結像用対物ミラーの開口に合わせて集光ミラーで試料に集光照射し、その透過した中性子をミラーによって拡大結像する。走査型中性子顕微鏡は、図４のように中性子束をピンホールによって光源の大きさを決め、ウオルターミラーによってその縮小マイクロビームを生成する。試料は２次元の走査ステージに配置され、その透過強度あるいは散乱強度を２次元画像として記録する。走査型は場所毎の定量性に優れ、結像型は時間変化に対応しやすい特徴を持つ。

３　研究結果

３．１　ウオルターミラーの製作

中性子反射率の計算値を参考に中性子ミラーの反射面にパイレックスガラスを検討した。評価には提案中性子より波長の長いプラズマ軟Ｘ線（波長 5ｎｍ）を光源にした。図５にパイレックスガラスに対する５ｎｍ中性子反射率を示す。斜入射角が 60mrad 以下であれば自由に設計できる。

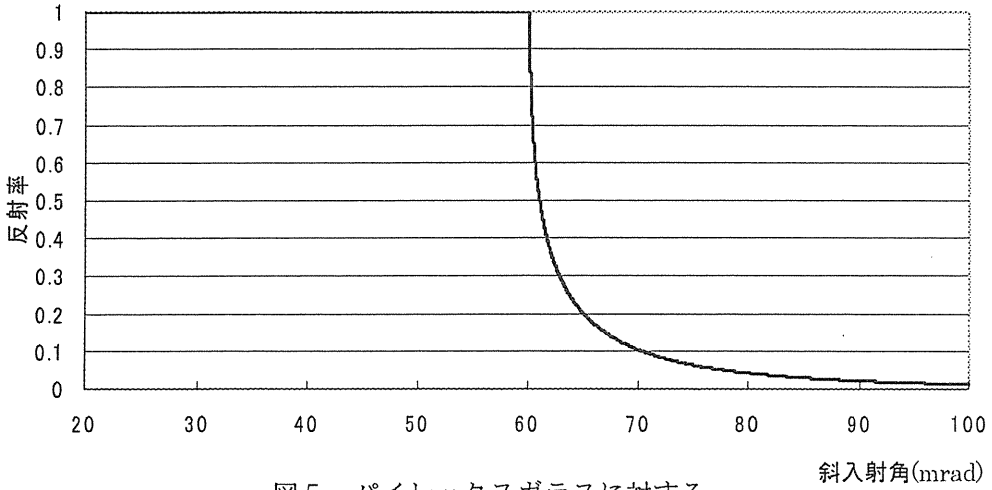


図５　パイレックスガラスに対する
波長５ｎｍ中性子反射率

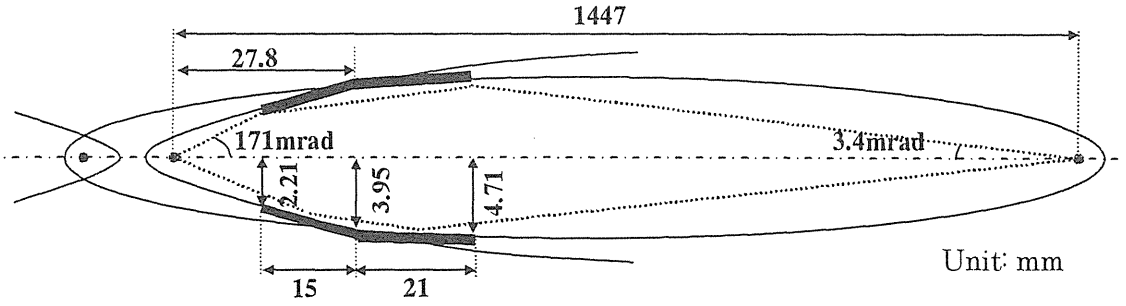


図6　ウオルターミラー設計値

波長5nm軟X線用に試作した平均斜入射角40mrad、焦点間距離約1.5m、倍率50倍のウオルターミラー設計値例を図6に示す。

ウオルターミラーの試作は真空レプリカ法によって行った。初めに、数値制御精密旋盤によって金型母材（タングステンカーバイド）を設計値に沿って研磨加工し、パイレックスガラスパイプ内に金型母材を挿入して真空排気する。ガラスパイプを周辺から一様に加熱し、軟化点に達した後、大気圧によってガラスパイプが金型表面まで圧縮される。ガラスに金型の形状ならびに研磨表面を転写した後、加熱を停止し温度を下げる。常温に戻る際に金型とガラスの熱膨張率の差（金型が若干大きい）を利用して離型する。図7に研磨加工された金型母材(a)とプリカウオルターミラー(b)およびその形状誤差（c）を示す。形状誤差は0.5μm以下に収まっている。

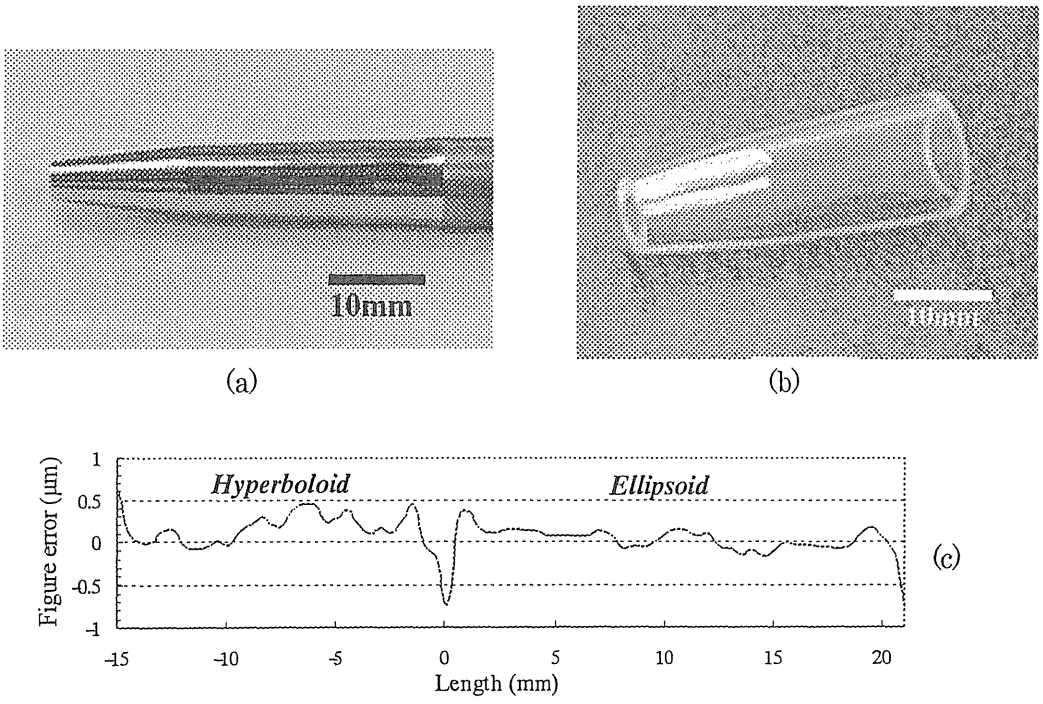


図7　ウオルターミラー母材(a)とレプリカミラー(b)および形状誤差(c)

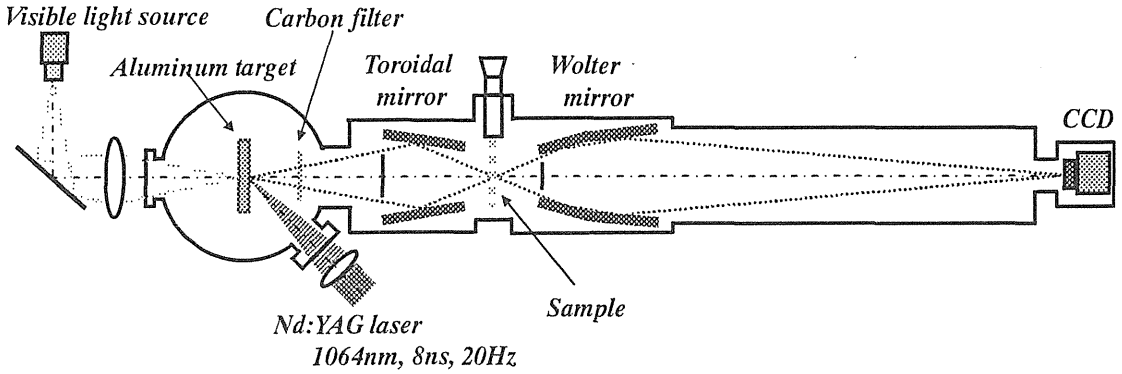
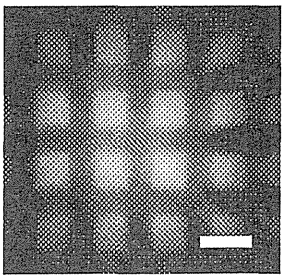
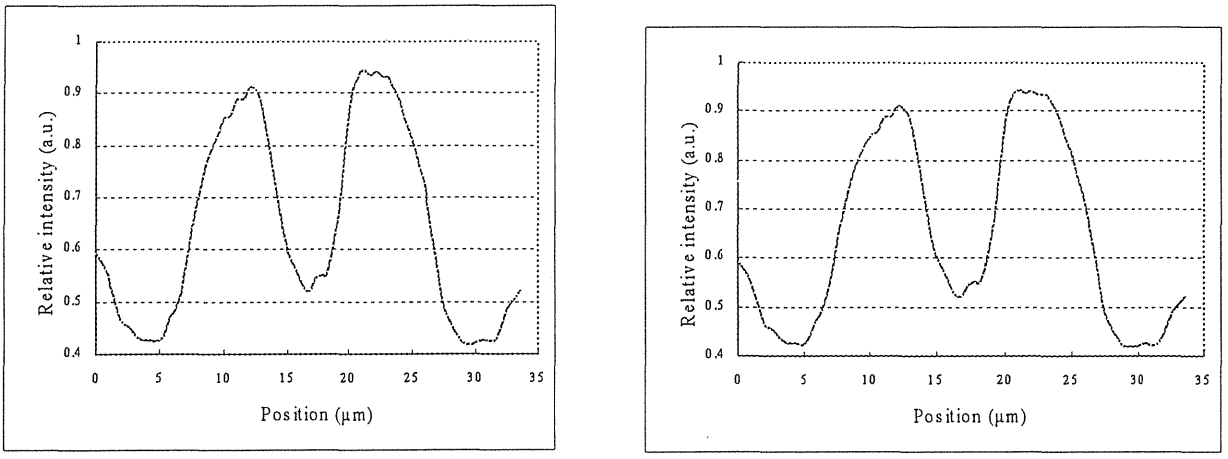


図８　ウオルターミラー評価光学系



露　光：　1shot (525mJ)
検出器：　CCD camera

図９　軟Ｘ線拡大像（銅 2000 番メッシュ）
スケールバー：10 ミクロン



(a)　　(b)

図１０　軟Ｘ線メッシュ画像のエッジプロファイル　(a)横、(b)縦

３．２　ウオルターミラーの評価

製作されたミラーの評価は、レーザープラズマ軟Ｘ線を用いた結像によって行った。光学系を図８に示す〔3〕。本研究で用いた軟Ｘ線は空気による吸収が著しいので結像光学系はすべて真空中に配置した。軟Ｘ線励起用レーザーの仕様は波長 1064ｎｍNd-YAG レーザー、パルス幅８ｎｓ、繰り返し周波数 20Hz である。レーザーをレンズによって集光しターゲットに照射する。ターゲット上の集光点の大きさは数 10μｍ程度になる。軟Ｘ線発生用ターゲットにはアルミニウム薄板を用い、ターゲットからの微小飛散粒子（デブリ）除去には炭素薄膜（1.25μｍ厚）を用いた。炭素薄膜は可視光除去フィルターの役目も兼ねている。この組み合わせによる軟Ｘ線スペクトルは 5.ｎｍを中心とした準単色Ｘ線分布を示す。ターゲットから発光する軟Ｘ線は集光ミラーによって試料に照射する。画像検出器にはＸ線用 CCD カメラを用いた。

図９に銅製2000番メッシュ（周期12.7μm）の軟X線像を示す。軟X線画像は１パルスのレーザー照射によって得られたので、振動等による外乱はない。メッシュのエッジ近辺のプロファイルを図１０に示す。エッジの立ち上がりからおよそ1.5μmの分解能が得られた。

４　まとめ

以上の議論から波長1nmの中性子用ミラーとして図１１の設計例を示す。倍率は10倍、平均斜入射角は10mradに設定した。ミラーの性能は、主にミラーの形状誤差と表面粗さによって決まる。理想的な結像の形状誤差dの許容条件は、用いる波長をλ、斜入射角をθとすると$d<\lambda/8\sin\theta$で与えられる。中性子の波長1nmで斜入射角10mradとすると$d<12.5$nmとなる。図７（ｃ）で示したように、部分的には満足されているが、ミラー全体ではこの形状誤差を満足していない。一方、表面粗さの影響はデバイウオラーの式

$$R = R_0 \exp\left\{-\left(\frac{4\pi\ \sigma\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right\}$$

で表わされる。ここでRは最終的な反射率、R_0は理想的な反射率、σは平均２乗表面粗さである。指数項の値が１まで許されるとすると、今の場合、σはおよそ8nmとなる。金型母材のσは7nm,ガラスミラー内面のσは5nmなので表面粗さの許容条件は満足している。

実験によって得られたX線画像の評価とミラーに要求される許容形状誤差と表面粗さの検討から、現状技術では、ミラーの性能は形状誤差に依存することが分かった。結論として、比較的長波長の中性子（1nm以上）に対しては２μm程度の分解能を持つ中性子顕微鏡が製作可能であることが言える。

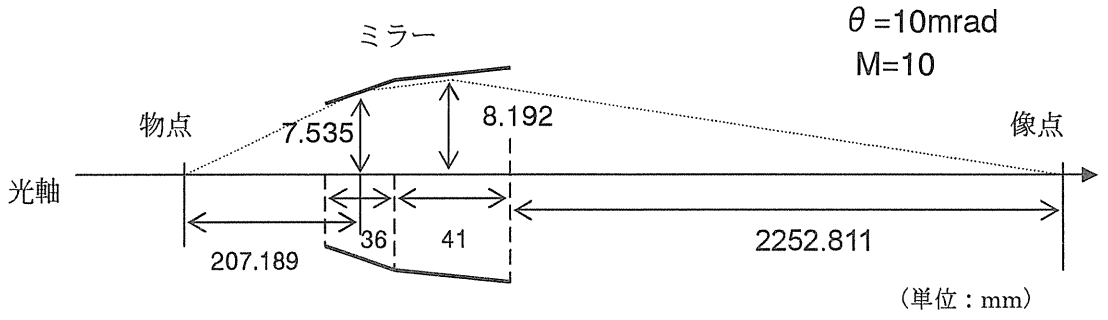


図１１　ウォルターミラー設計例（波長1nm）

参考文献

〔1〕 J.Daillant and Alain Gibaud (Eds.), X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Springer (1998) 169.

〔2〕 S.Aoki, M.Shiozawa, K.Kamigaki, H.Hashimoto, M.Kokaji, Y.Setsuhara, H.Azechi, M.Yamanaka, T.Yamanaka, Y.Izawa and C.Yamanaka, Jpn.J.Appl.Phys.26(1987)952.

〔3〕 M.Hoshino, S.Aoki, N.Watanabe, S.Hirai, Proceedings of SPIE, Volume5533 (2004)85.

JP0550578

15. ボロン化合物タンパク質複合体の中性子解析による分子内損傷の構造生物学的研究

Structural studies on the molecular structure of Boron-Protein complexes with a Neutron Diffraction method

森本幸生
Y. Morimoto
京都大学原子炉実験所
Research Reactor Institute, Kyoto University

概要

硼素（ボロン）を含む化合物あるいは酵素活性阻害剤とタンパク質分子の複合体の中性子結晶構造解析から、中性子を捕捉したボロン原子（^{10}B）の核分裂による短飛距離α線によるタンパク質分子内の３次構造（立体構造）に与える損傷、具体的にはペプチド鎖の破断あるいは立体構造変化、を明らかにし、タンパク質分子の機能発現あるいは機能損傷のメカニズムを構造生物学的に明らかにする。

1　研究目的

ボロン中性子捕捉療法においては、ボロンの核分裂により生成するα線を細胞破壊に用いている。中性子線量、エネルギーなどの選択により、細胞破壊のレベルを調整する。一般にα線等によるＤＮＡ損傷は知られており、これが細胞破壊へとつながるが、ＤＮＡと同等あるいはそれ以上の確率で、タンパク質分子にも影響を与える。ここではおそらくペプチド鎖の切断などが起きると予想されるが、これを原子レベルで確証した例はない。

これまで高等動物の細胞内の代謝を制御する酵素タンパク質あるいは多機能タンパク質分解酵素複合体、機能性球状タンパク質の結晶構造解析、構造生物学的研究を行ってきた。複合体酵素は粒子内に３カ所の空洞があり、粒子中央の空洞内壁にあるサブユニットにまたがったアミノ酸によって協調的に酵素活性が行われることを示した。この活性を阻害する阻害剤との複合体調製を行って、活性阻害機構を明らかにするため現在結晶解析が進行中である。複合体調製に用いた阻害剤は、タンパク分解活性を完全に阻害する目的で合成され、これには種々のボロンを含む化合物が選択された。この時ボロンと中性子捕捉によって発生する短飛距離のα線のタンパク質分子

の立体構造に及ぼす影響を考察するに至り、本研究を発案するに至った。ボロン中性子捕捉療法に代表される中性子癌治療、医療照射においては、損傷を受けるＤＮＡ複製機構のみならずタンパク質分子そのものの立体構造変化、損傷も大きく寄与する。この場合の分子内部に損傷を受けたタンパク質分子の機能、挙動をふくめた構造生物学的な研究は、非常に興味深い問題を含んでいると考えられる。従って上で示した酵素複合体とボロン含有阻害剤との複合体調製をはじめとして、他の酵素分子あるいは球状タンパク質の中性子回折による構造解析を行うと共に、この時ボロン化合物を付加したタンパク質結晶を調製し、これの中性子照射およびX線解析と中性子回折による構造解析を行い、分子構造の解明を行うことを目的とした。これとともに上記ボロン含有化合物のX線結晶構造解析もめざした。

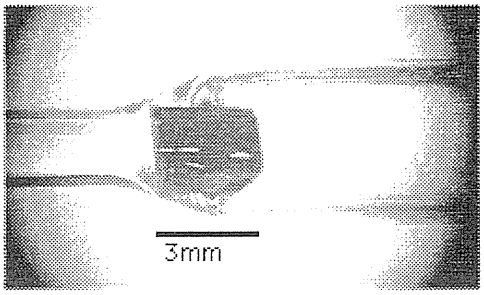
2　研究内容

本研究では我々が扱ってきた身近な構造解析の対象タンパクとして複合体酵素プロテアソーム、ヒト赤血球ヘモグロビン、リゾチームなどを用いて、ボロン化合物との複合体、あるいはタンパク質分子そのものに化学的にボロン原子を付加した試料（結晶）を用いて、X線および中性子構造解析を行うことによりボロン原子周辺あるいは分子全体に及ぼすα線の影響を原子レベルで明らかにするものである。中性子回折実験には現在原研東海研究所のJRR-3M原子炉生物回折装置BIX-3を用いるが、この中性子回折実験に適した良好な結晶を得ることを当初の目的とし、その回折実験結果から得られるタンパク質構造と機能の関係を探る。次にこの計画で用いる阻害剤（Ｃ１９）（１）あるいは捕捉療法で用いられるボロン化合物（２）との複合体あるいは付加共結晶化を行い、これも中性子回折用に大きな結晶を調製する。中性子による解析ではプローブとしての中性子によりボロン原子核の変化が予想されるので、まずＸ線による解析を行い、中性子照射を行った後Ｘ線解析およびおよび中性子線による解析を行う。この時波長１Å程度の中性子によるＣ１９のボロン（極力^{10}Ｂを用いた化合物を調製する）の核分裂により、周辺アミノ酸およびペプチド鎖の構造変化あるいは破断などが起これば、その局所的な一点だけの構造変化で活性が阻害されるのか、あるいはそれが全体（少なくとも周辺の２次構造（αヘリックスが多い））の立体構造形成のための水素結合の切断などを引き起こし、タンパク質分そのものの機能を失って活性を喪失するのか、などが判断できる。

3　研究結果

（１）ヒトヘモグロビンの中性子解析

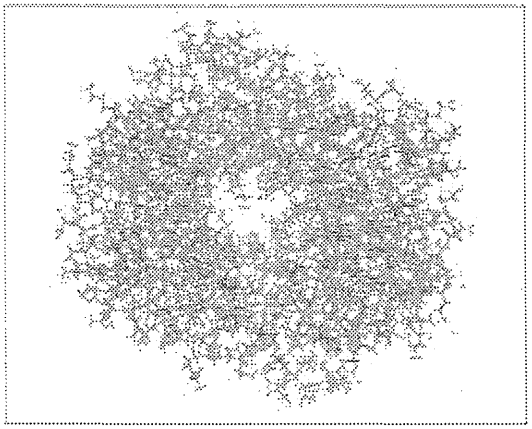
ヒト血液から抽出した赤血球よりヘモグロビン（Ｈｂ）の結晶化を行った。ヘモグ

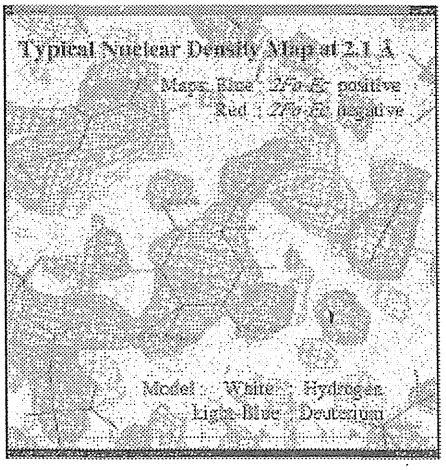


ロビンは4量体を形成し、分子量は約６５ｋＤａである。硫酸アンモニウムを沈殿剤とし、重水溶媒中から結晶化を行った。１％Ｈｂ，4.3M NH_4, 1.94M SO_4, 0.242M PO_4, pH 6.27 の条件で結晶化を行い、３ｘ３ｘ４ｍｍの良質の結晶を得た。中性子回折実験は、原研 JRR-3M 原子炉に設置された BIX-3 回折装置を利用した。このＨｂ結晶の格子は、a=63.792, b=84.445, c=54.347Å, ?=99.33°, で空間群 $P2_1$ であり、今まで解析されたタンパク質中性子構造の中でも最も大きい部類に入る。格子が大きいため波長 2.9Å, 振動角 0.3° で露光時間１１０分、合計１２００フレームの静止写真回折データを収集した。得られた回折反射を Denzo/Scalepack で処理を行い、全反射数５６，０７３、うちユニーク反射２１，８４１を得た。下に処理の結果を示す。

Shell	Lower	Upper	Linear R	Square R	Completeness(%)
	2.18	2.10	0.219	0.260	49.6
(All)	100.0	2.10	0.099	0.100	70.5

これらのデータからＨｂ４量体の構造を決定した。ＣＮＳによる構造の精密化を行い、現在Ｒ値２３．８３%、フリーＲ値３０．９９%、重水素９６０個、軽水素３５７４個を決定した。





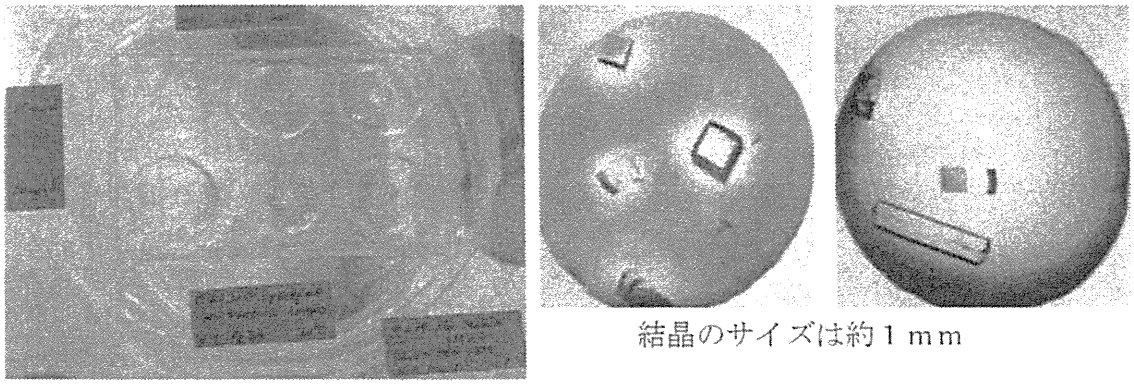
（２）タンパク質分解酵素、消化酵素の結晶調製

牛肝臓から抽出したプロテアソーム２０Ｓ粒子と、ボロン含有阻害剤（Ｃ１９）および通常の活性阻害剤との複合体結晶調製を行った。ボロン含有化合物は、BF_4 を合成材料としたジペプチドとの化合物であり、プロテアソームのβサブユニットの活性部位を阻害する。等量モル存在下での結晶化において微結晶（０．０２ｍｍ）の結晶

を得ることができたが、プロテアソームの精製純度を上げるため精製カラムの最適化を行っている。またαアミラーゼとして高純度精製タカアミラーゼの結晶化を行い、中性子回折実験に適するような結晶を得ることができた。これは軽水中で結晶化されたため、現在重水溶媒中での溶媒交換を行っている。

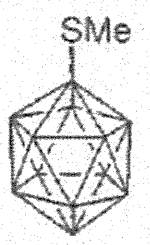
（3）リゾチーム・ボロン化合物との共結晶化

中性子捕捉療法で用いられるボロン化合物（2）とリゾチームとの複合体結晶化を行った。通常リゾチームは酢酸ナトリウム緩衝液で塩化ナトリウムを沈殿剤としてpH4.5近傍で結晶化を行うが、複合体調製のため塩化ナトリウムの他にポリエチレングリコールによる結晶化を行った。結晶化条件はリゾチーム濃度5-10%、pH4-7、5-10%塩化ナトリウム、10-20%ポリエチレングリコール4000、温度4，15，20度である。



結晶のサイズは約1mm

ボロン化合物は、下に示すカルボラン $C_2B_{10}H_{12}$ を主官能基として各種アルキル基を接合させた化合物であり、比較的分子量が大きい。リゾチームの結晶格子は約50Åであり、結晶中に占めるタンパク質の割合は約50%と予想される。これ以外の空間は通常、溶媒あるいは沈殿剤が占め、タンパク質分子の分子表面電荷などを中和し、結晶格子の中で充填される。従ってこの大きな官能基および長いアルキル鎖を同時に持つ化合物が、この溶媒領域を乱すと良質な結晶成長が期待できない。従ってイオン強度の高い塩化ナトリウムを用いずよりマイルドなポリエチレングリコールを用いた。pHおよびタンパク質濃度を種々変化させることにより、種々の結晶を得ることができた。結晶のサイズは0．2mmから約1mmであり、X線および中性子回折に適した結晶が得られていると考えられる。中性子回折実験では重水置換が必要であり、このため重水溶媒中に結晶を浸すことが求められるが、この時共結晶化したボロン化合物が結晶から抜け出してしまう可能性があるため、共結晶化時の化合物濃度を調製して結晶



化を行っている。またこのボロン化合物単体での結晶構造解析をめざして結晶化を行ったが、水系、アルコール系溶媒での結晶化では、現在結晶は得られていない。

4 まとめ

ヘモグロビンの中性子回折では分解能２Åと、分子量が比較的大きなタンパク質としては、高分解能での解析に成功した（３）。ただしヘモグロビン結晶は、単斜晶系であり、収集すべき逆空間範囲は１８０度必要である。現在設置されている回折装置では、良質なデータ収集を行うためには３ヶ月以上を要する。現在この解析での核密度分布図では、分子中のヘム近傍に存在するプロトンに起因するボーア効果の検証のため、さらに高分解能データ収集が求められる。ボロン化合物との複合体解析でも同様の分解能が求められるため、さらに良質な結晶および測定時の保存方法を考案する。プロテアソーム阻害剤結晶では分子量が非常に大きいため、現在はまだ回折実験に適する結晶は得られていない。またこの阻害剤は、抗ガン剤としてアメリカの製薬企業からの独占販売となり、現在日本では認可されていないため、入手困難である。類似化合物での複合体調製を試みる。タカアミラーゼおよびリゾチームについては、比較的大きな結晶が得られているため、これらについては重水置換を含め準備を進めている。また今回の実験に用いたボロン化合物については、カルボランという大きな官能基の影響からか、リゾチーム結晶においては、通常の結晶化条件では得られない大きな結晶を得ることができた。これはカルボランが結晶中のタンパク質分子同士の相互作用に影響を与えていることが考えられる。これをうまく利用することにより、結晶中でのタンパク質分子同士のスペーサーとして結晶成長を制御できる可能性を示唆するものであると考えている。なお、中性子回折実験およびデータ収集、結晶の重水置換に関して、日本原子力研究所東海研究所、栗原和男博士、玉田太郎博士、黒木良太博士らの協力を得た。ここに謝意を述べる。

参考文献

(1) J.Adams, M.Behnke, S.Chen, A.A.Cruickshank, L. R. Dick, L.Grenier, J.M.Klunder, Y.T.Ma, L.Plamondon & R.L.Stein. Bioorganic & Medical Chemistry Letters, 8, 333-338 (1998)

(2) R.G.Kultyshev, J.Liu, S.Liu, W.Tjarks, A.H.Soloway, & S.G.Shore. J.Am.Chem.Soc., 124, 2614-2624 (2002)

(3) Y.Morimoto. in Int.Nat.Workshop, "Hydrogen and Hydration in Proteins and Nucleic Acids", Univ.of Tokyo, (2005)

JP0550579

16. 超ウラン化合物の強磁場挙動

Physical properties of the transuranium compounds under high magnetic fields

本間佳哉、小山佳一、青木大
Y. Homma, K. Koyama, D. Aoki
東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University

概要

本研究課題は、東北大・金研と原研先端研の協力のもと作成された超ウラン化合物 $NpTGa_5$ の強磁場挙動を明らかにすることを目的とした。強磁場測定に先立ち、SQUID を用いた磁化測定ならびに電気抵抗測定・比熱測定を行い、無磁場下、弱磁場下での状態を明確にした。圧力下での強磁場磁化を測定するための専用セルの開発・校正を行い、東北大学・金研・大洗センターから東北大学・金研・強磁場センター（仙台）へ試料を移動する際の安全対策について検討を行った。現在マシンタイムを控えている状況である。

１．研究目的

本研究代表者を含む東北大・金研・塩川研と日本原子力研究所・先端研のメンバーにより、我が国初のネプツニウム化合物の物性研究が進められている。東北大で開発された水溶液電解法によるネプツニウム金属調製技術ならびに原研で先鋭化された単結晶育成技術を結集して、これまで海外でのみ行われてきた超ウラン化合物の物性研究を我が国で萌芽させ、さらに従来のウラン化合物の研究だけでは十分な理解が得られない5f電子の振る舞いを深く理解することを目的としている。従って、強い放射性を克服しての良質試料の作成に加えて、種々の測定技術を駆使することも研究推進の重要な鍵である。

現在我々は、高い超伝導転移温度(T_C=18.5K)を示す **$PuCoGa_5$** の発見に刺激を受けて、**$NpTGa_5$**（**T**=遷移金属）の物性研究を精力的に進めている。ドハース・ファンアルフェン効果により **$NpCoGa_5$** や **$NpRhGa_5$** において円柱状フェルミ面が観測され、高圧下で超伝導を示す **$CeRhIn_5$** 等と同様に重い電子が２次元的な伝導面を伝播することが明らかになってきた。近藤効果と RKKY 磁気相互作用の拮抗領域で新奇な磁性や伝導が期待されることから、高圧と強磁場の多重極限状態での **$NpTGa_5$**（**T**=遷移金属）の振舞いを調べることを目的とした。

２．研究内容

２．１　試料作成

試料作成のプロセスは、大きく分けてNp金属調製と単結晶育成に分けられる。各プロセスの概要を以下簡潔に触れておく。

金属調製プロセスは東北大学･金研･アクチノイド元素実験棟（茨城県･大洗）に設置されている専用グローブボックス内で行った。まず購入したNpO_2粉末1gを硝酸に溶解後乾固し、溶解度の高い硝酸ネプツニルにする。これを塩酸に溶かして電解液とした。水冷式ガラス製セルの底部に水銀を入れてその上に電解液を満たし、水銀を直流電源の陰極に繋ぎ、数アンペアの電流で電解を行った。還元されたNp金属は陰極の水銀とアマルガムを形成した。このアマルガムを坩堝に入れ、１２００℃で分留することにより、ボタン状のNp金属、約１ｇを得ることが出来た。

得られたNp金属と他の構成元素である遷移金属T、ならびにフラックスでもあるGaを薄型坩堝に装填し、石英管封入した。この封入作業は専用グローブボックス内に防護カバーで覆われたガスバーナーで行った。このアンプルをアクチナイド元素棟の鉄セル（放射性防護を施した鉄製のボックスで、アクセス用のグローブと遠隔操作用のマニピュレータを装備している）内に設置した管状炉内で１１００℃から徐冷し、結晶を過飽和析出さた。冷却後再度２００℃に加熱してフラックスを溶融し、遠心分離機により単結晶を得た。図１に最も大きな結晶の得られた$NpCoGa_5$の写真を示す。

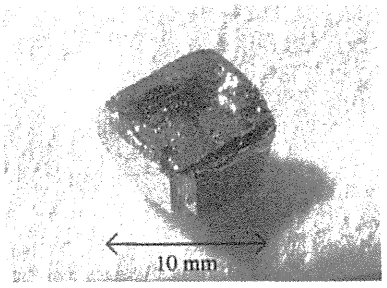


図１．$NpCoGa_5$単結晶

２．２　基礎物性測定

強磁場測定に先駆け、大洗センター内で基礎物性測定を行った。磁化率及び5.5Tまでの磁化曲線は汎用のSQUID磁力計で測定した。電気抵抗は4端子法によりHe3温度まで行い、比熱は断熱法により1.5Kまで測定した。

２．３　試料密閉化と安全検討

Npは1g当り26.1MBqの強放射能を帯びたRIであるため、管理区域内での計測や施設間での試料移動は放射線障害防護法に則った手順を踏む必要がある。金属材料研究所は大洗センターに加え、仙台においてもRIの使用が可能なアルファー放射体実験室を併設するため、試料の移動は可能である。ただし、安全に実験を遂行するために試料はJISで定められた密封線源と同等の性能を有することを自主的に定め、図２に示すピストンシリンダー圧力セルに対してJIS-Z-4821に準拠した密封線源等級別試験ならびに漏洩試験を行い、容器の健全性を確認した。

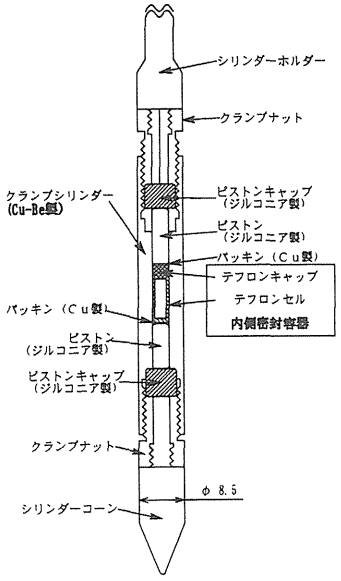


図２．高圧用ﾋﾟｽﾄﾝｼﾘﾝﾀﾞｰ

2．4　強磁場用引き抜き磁化測定装置の開発およびセルの圧力校正

分担者の小山は、超音波モーターを用いた引き抜き駆動機を開発した。強磁場センター内の 27T ハイブリッドマグネットならびに 15T 無冷媒マグネットに設置可能で、1cm 程度の引き抜き距離でも感度よくシグナルを検出できる。上で示した圧力セルはこの磁化測定装置に装着可能で、Sn 標準試料を用いて 0～1.2GPa までの圧力校正を行った。以上により Np 化合物の高圧下強磁場磁化測定が可能となった。

3．研究結果

$HoCoGa_5$ 型正方晶構造を有する **1-1-5** 化合物においては、超伝導体や重い電子系物質が多数発見され、我が国でも **$CeTIn_5$** や **$UTGa_5$** の研究が精力的に行われている。米・ロスアラモスと独・カールスルーエの共同グループは、その研究の延長で高い超伝導転移温度を示すアクチナイド化合 **$PuCoGa_5$(T_C=18.5K)**ならびに **$PuRhGa_5$(T_C=8.7K)** を発見した。

表1．単結晶育成した**$NpTGa_5$**化合物
(磁気構造は目時らの中性子回折による)

Fe 118K:AF(1/2,1/2,0) 78K:Anomaly	**Co** 47K:AF(0,0,1/2)	**Ni** 30K:F 18.5K(1/2,1/2,1/2)
Ru	**Rh** 36 K: AF(0, 0, 1/2) 32K: AF(0, 0, 1/2)	**Pd**
Os	**Ir**	**Pt** 26 K:AF

そこで我々は、表1に示した**$NpTGa_5$**単結晶をフラックス法により系統的に作成し、磁化・電気抵抗・比熱等の測定によりその基礎物性が明らかにしてきた。中でも **$NpFeGa_5$(n=30)**は **$PuCoGa_5$(n=32)**と同様に偶数の価電子 n を有するため、共に大きな 2 次元的なフェルミ面を持つことがバンド計算から推察されており、両者の比較は興味深い。

図3に**$NpFeGa_5$**単結晶の磁化率を示す。いずれの方向でもピークを示す T_N=118K で反強磁性転移していると考えられる。ピークの折れ曲がりは[100]および[110]方向で明瞭であるが[001]方向では緩やかなピークであることから、[100], [110]方向を内包する(001)面内に磁気モーメントが向いていると推察される。また、[001]方向の磁化率は T^*=77K で折れ曲がりを示し、磁気構造がわずかに変化していると考えられる。

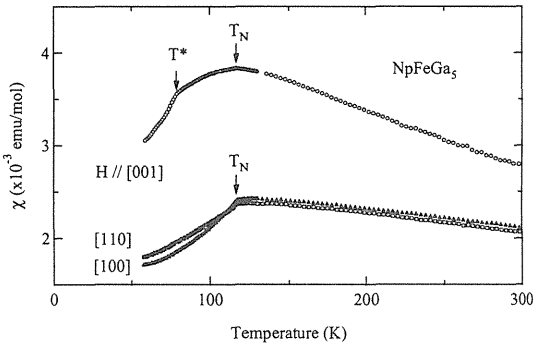


図3．**$NpFeGa_5$**単結晶の磁化率

図4に**$NpFeGa_5$**単結晶の低温比熱を示す。T_N=118K では明瞭な相転移が現れ、さらに T^*=77K においても僅かながら異常が観測された。また低温部を C/T vs T^2 でプロットすると電子比熱係数はγ=29mJ/mol となった。これまでも多くの Np 化合物で二段の磁気転移が報告されており、夫々の磁気構造の安定性と f-d 混成の相関を議論する上で高圧下強磁場磁化の測定は有用である。

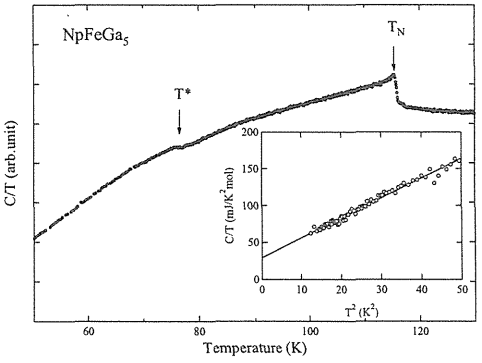


図4．**$NpFeGa_5$**単結晶の低温比熱

図5に示すように、磁気相転移は電気抵抗にお

いても観測される。T_N 以下で電気抵抗は急激に増加をはじめ、T^*より少し高い温度で減少に転じた後、20K 以下では再び僅かな増加を示す。反強磁性転移に伴い SDW によりギャップが形成されると考えられる。

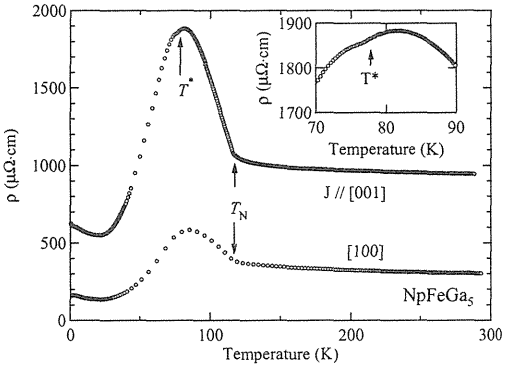


図５．**NpFeGa$_5$**単結晶の電気抵抗

このNpFeGa$_5$に対して既に原研の目時・金子・本多らは中性子回折実験が行っており、Q=(1/2, 1/2, 0)の磁気ブラッグピークを118K以下で観測し、c-typeの反強磁性体であることを結論付けている。しかも、Q=(1/2, 1/2, l)の散乱強度はQ依存性を示し、Npサイトに加えFeサイトがモーメントを持つ可能性が示唆された。しかし、T^*=77Kの異常の起源は十分に明らかに出来てはいない。強磁場実験と平行して我々は^{57}Feならびに^{237}Npメスバウアー分光を進めている。^{57}Feメスバウアースペクトルより118K以下で発生した内部磁場はブリルアン関数的に増加を示し、Npに加えFeが磁気モーメントを持っていることが実証された。本研究課題の主要部分である、高圧下強磁場磁化測定は、平成17年3月以降のマシンタイムで順次遂行していく予定である。

４．まとめ

東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターで作成したNp化合物単結晶 **NpTGa$_5$** を同附属強磁場超伝導センターに送付して、ハイブリッドマグネットを用いた高圧下強磁場磁化測定を遂行するための、法的・技術的手順を確立した。本研究予算の殆どは、密封線源に準拠した安全性を保持する高圧セルの開発に用いた。Np 化合物の強磁場におけるファーストデータが本報告の提出期限に間に合わなかったことを陳謝する。

JP0550580

17. マウス pun 遺伝子マーカーを用いた放射線次世代影響の解析

Mouse pink-eyed unstable mutation frequency of F1 mouse born with irradiated sperm

白石一乗、小嶋崇男夫

K. Shiraishi, T. Kojima

大阪府立大学先端科学研究所

Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Pref., Univ.

概要

これまで低線量域放射線での次世代影響は明細に研究されていなかった。今回、変異原高感受性のマウス P 遺伝子を指標として、低線量域での電離放射線の胎児および次世代における影響を検討した。X 線照射による 0.5Gy/min 程度の線量率での 10 回の間欠照射を行い、0.8～4.5Gy の照射における突然変異頻度を測定した。その結果、胎児、及び次世代への影響は観察されなかった。続いて、低線量連続照射実験のために大阪府立大学・先端科学研究所の所有するコバルト 60 線源を利用した。0.004Gy/min の線量率で、胎児での復帰突然変異を観察した。積算線量で 4.0、6.0 Gy 照射された胎児の突然変異頻度は上昇しなかったが、その出産頭数は減少した。このことから、生物個体は子孫への突然変異を上昇させるような放射線影響に対する防御機構を持っている可能性がある。

1 研究目的

これまで、放射線の生物影響は原爆被曝者、放射線事故の疫学的調査や、高い線量で行われた動物実験での結果と放射線量のゼロの値を原点として結んだ直線外挿から推測されてきた。そのため、放射線防護の見地からすると、いかなる微量な放射線であろうとも生体に害を及ぼすと考えられてきた。さらに、チェルノブイリ原子炉事故、セミパラチンスク核実験の被曝者においては、被曝した人の孫の世代でも突然変異頻度の上昇が見られるとの報告もある。その一方で低線量の原爆被曝者では、延命や発ガンリスクの低下といった疫学調査の結果も存在している。実際の社会生活での被曝は多くの場合、低線量域で起こるので、そこでの研究報告は非常に重要な知見を含んでいる。しかしながら、これらの報告の多くは疫学的検証の成果であり、被曝線量の推定、標本の収集等、データ作成の点でばらつきが介在する可能性は否定できない。さらに、動物実験においては低線量域での実験は対照群との差が出にくいため、膨大な時間と労力が必要とされ

るので、研究報告があまりなされていないのが現状である。

本申請者はこれまで、マウスの pink-eyed dilution (P) 遺伝子の復帰突然変異を指標に照射された精子から生じる次世代マウスへの影響を検証してきた。この復帰突然変異は放射線に対して高感度であり、復帰突然変異した細胞を一つずつ測定できるため、必要な実験動物が少なくて済むという利点がある。この P 遺伝子を指標として、電離放射線での低線量域における胎児及び次世代への影響を検証することを本研究の目的とした。

2 研究内容

実験に使用するマウスはメラニン合成系に関与する P 遺伝子に突然変異の入った C53BL/6J pink-eyed unstable (pun) と呼ばれる系統のマウスである。メラニン合成系に関わる P 遺伝子の変異はマウス個体の体毛および網膜上皮色素細胞を淡色化させるが、 pun 変異は P 遺伝子の部分的重複によって生じており、発生過程での相同組み換えにより野生型に復帰する。pun マウスでは P 遺伝子が正常に発現しないため毛根細胞や網膜色素細胞などで色素沈着が見られないが、復帰突然変異を起こした細胞では黒班化する。この黒班の数を実体顕微鏡下で測定することで、容易に突然変異頻度を求めることができる (図１)。

まず、突然変異原試験で感受性の高いことが知られている受精後 10.5 日目の雌マウスに照射を行った。X 線発生装置 (ラジオフレックス 350) を使いて、0.08～0.45Gy の範囲で 10 回分割照射を行い、生まれたマウスから網膜色素細胞の標本を作製し、その復帰突然変異頻度について検証した。また、低線量分割照射を行った雄マウスから生まれる次世代マウスでの生じる復帰突然変異頻度について検証した。さらに、0.004Gy/min 低線量域を使って同様の実験を行った。

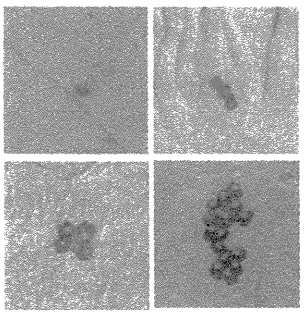


図１ 復帰突然変異した網膜色素細胞

3 結果

3.1 間欠照射での胎児及び次世代への影響

胎生 10.5 日の妊娠マウスに 0.08～0.45Gy (線量率：0.5Gy/min) で 10 日にわたり 10 回の間欠照射を行った。その子孫マウスの網膜上皮細胞から復帰突然変異頻度を得た (表１)。全ての線量にわたり、非照射群との統計有意差 (T-test, P>0.05) は認められなかった。さらに、同様の実験を雄マウスに１回当たり 0.2, 0.5, 1.0Gy の照射で行った (積算

線量は各線量の10倍)。照射された雄マウスを直ちに交尾させ、得られた子マウスに生じた復帰突然変異を次世代影響とした。2Gy 照射では変異頻度の上昇は認められなかった(T-test, P>0.05、データ非表示)。一方、0.5、1.0Gy/minでの照射では子マウスを得ることが出来なかった。このことは、これまで報告してきた1Gy/min の線量率での 6Gy 照射(参考文献1)よりも重篤な障害である。

照射線量 (×10Gy)	眼球数	黒斑数±標準偏差
0	773	10.3±3.0
0.08	59	11.8±3.7
0.16	32	10.9±3.3
0.24	32	10.5±3.5
0.45	44	10.7±3.4

表1：10.5 日齢胎児への 10 回間欠照射での突然変異

3.2 低線量連続照射場の作成

本研究では、低線量率の放射線照射を行うために大阪府立大学先端科学研究所放射線総合科学研究センターのコバルト60照射施設を利用した。本照射施設は4つの照射室及び照射プールを備えており、数μGy/h~10 kGy/h の範囲での照射が可能である。今回の照射実験では公称 3.7 TBq のコバルト60ガンマ線源を装備した第3照射室を使用した。本照射室の平面図を図2に、保温器と照射装置の写真を図3に示す。線源は巻上式照射装置に装荷されており、照射室外からワイヤを介して操作する。

放射線場の測定には、米国ビクトリーン社製ラドコン 500 型照射線量率計と同社製電離箱（容量：33 ml）を使用した。測定器は、独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センターにおいて校正を行い、照射線量率-照射線量計出力電流間の校正係数を得たものを使用した。この測定器により、大阪府立大学先端科学研究所放射線総合科学研究センターの第 3 照射室に設置されている公称 3.7 TBq のコバルト60ガンマ線源による照射場の値付けを実施した。線源の周囲の水に対する吸収線量率分布を図4に示す。マウスの照射に際しては、事前に保温器内の照射線量率を測定した。

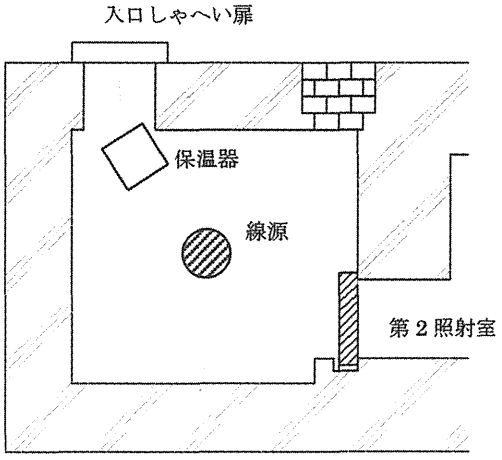


図2 大阪府大コバルト第3照射室平面図

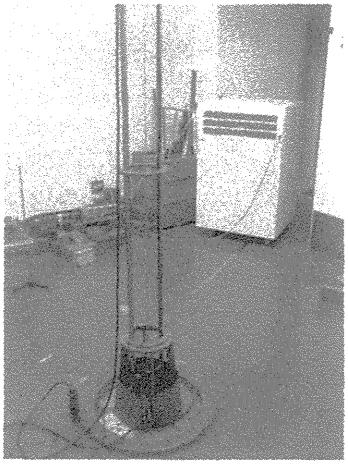


図３　照射室内の照射装置と保温器の配置

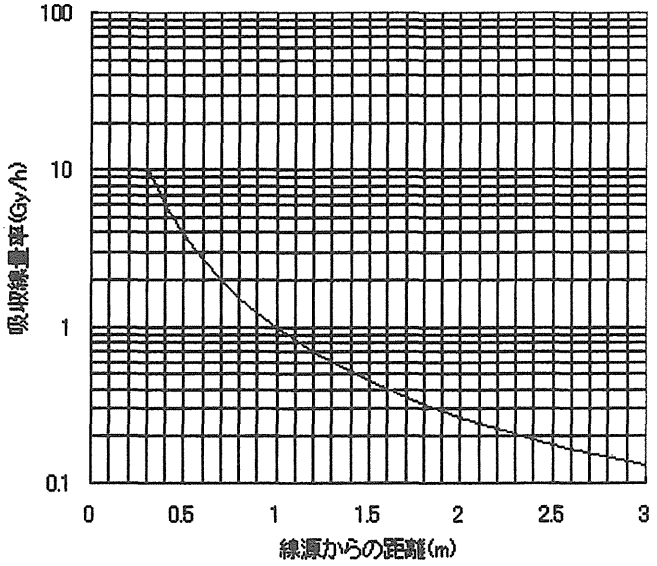


図４　コバルト第３照射室の吸収線量率分布

3.3　低線量連続照射における胎児への影響

低線量連続照射場での放射線影響を調べるために、大阪府立大学・先端科学研究所の所有するコバルト 60 ガンマ線源を使用した低線量照射場を前述のように構築した。この線量場で 0.004Gy/min の線量率作成に成功したので、この条件で実験を行った。胎生 10.5 日の妊娠マウスは 24℃±0.5 の条件で積算線量 4Gy, 6Gy になるように連続照射された。各線量で１０匹ずつ実験を行った。ほとんどの妊娠マウスでは子供が生まれないか、生後２日までに食殺された。生存できたマウスは積算線量 4Gy、6Gy 照射で、各３匹、５匹得られたが、それらの変異頻度の上昇は認められなかった(T-test, P>0.05、データ非表示)。1Gy/min の線量率での 6Gy 照射で 半数程度に子供が減ることは報告があったが、それよりも重篤な結果になった。

4　まとめ

今回、低線量での間欠照射と連続照射による、マウス胎児及び次世代への影響を P 遺伝子復帰突然変異を用いて報告した。１０回に分けた間欠照射ではマウス胎児への影響は観察されなかった。また次世代影響も観察されなかったが、5Gy、10Gy の間欠照射では不妊となった。また、胎生 10.5 日の妊娠マウスへの低線量連続照射は著しく、出産頭数を減少させたが、その突然変異頻度は上昇しなかった。これまでの研究結果で 1Gy/min の線量率で積算線量 6Gy までは雄マウスに生殖能力があることが解っている。今回の実験により急性照射より連続照射の方が発生過程に大きく影響することが示された。これは、放射線で

損傷した胚や精子を積極的に排除することで、次世代へゲノム異常を伝搬させないための防御機構である可能性がある。このような現象にはアポトーシス機構が関わっていると考えられる。生物のゲノム安定性の機構は個々の細胞における DNA 修復、細胞周期制御、さらにアポトーシスなと様々な段階で保持されているが、個体発生過程においてもその機構が積極的に関与していることが考えられる（参考文献２）。

参考文献

[1]Shiraishi, K., Shimura, T., Taga, M., Uematsu, N., Gondo, Y., Ohtaki, M., Kominami, R., Niwa, O., Persistent induction of somatic reversions of the pink-eyed unstable mutation in F1 mice born to fathers irradiated at the spermatozoa stage. *Radiat. Res.*, 157. 661-667. 2002.

[2] Shimura, T., Toyoshima, M., Taga, M., Shiraishi, K., Uematsu, N., Inoue, M., Niwa, O., The novel surveillance mechanism of the Trp53-dependent s-phase checkpoint ensures chromosome damage repair and preimplantation-stage development of mouse embryos fertilized with x-irradiated sperm. *Radiat. Res.*, 158. 735-742. 2003.

JP0550581

18. パラジウム 107 核変換断面積の光核反応による評価

Evaluation of nuclear transmutation cross sections for ^{107}Pd by photodisintegration

宇都宮弘章[1]、秋宗秀俊[1]、山県民穂[1]、早川岳人[2]、静間俊行[2]
[1]甲南大学理工学部
Department of Physics, Konan University

[2]日本原子力研究所　光量子科学研究センター
Advanced Photon Energy Research Institute, JAERI

概要

高レベル核廃棄物中に含まれる長寿命核分裂生成物の１つであるパラジウム 107 核の中性子捕獲断面積は、加速器駆動システム（ADS）による核変換の基礎データとして重要である。本研究では、産業技術総合研究所で生成される準単色レーザー逆コンプトンガンマ線を用いて、パラジウム 108 核の光中性子反応断面積を測定し、このデータを統計モデル計算に対する強い制約として利用し、keV 領域でのパラジウム 107 の核変換断面積を評価する。

1　研究目的

高レベル核廃棄物中に含まれる長寿命核分裂生成物の中性子捕獲断面積は、加速器駆動システム（ADS）や他の中性子源による核変換の基礎データであり、経済協力開発機構原子力局（OECD/NEA）の R&D の対象となっている[1]。中性子捕獲断面積の測定は、強い中性子源と放射性標的物質が不可欠であり、n-TOF(CERN)[2]、LANSCE(USA)、J-PARC(日本)で提案されているものの、その実現は容易ではない。一方、中性子捕獲によって安定核に変換される LLFP に対しては、光中性子反応の測定によって、逆反応である中性子捕獲反応断面積を評価することが可能である。このような LLFP には、Cl-36（半減期 30 万年），Se-79（65 万年），Zr-93（153 万年），Pd-107（650 万年），Sm-151（90 年）等の核種がある。

本研究は、産業技術総合研究所準単色レーザー逆コンプトンガンマ線を用いて、パラジウム 108 核の光中性子反応断面積を測定し、このデータを統計モデル計算に対する強い制約として利用し、keV エネルギー領域においてパラジウム 107 の核変換断面積を評価することを目的とする。

安定核に対する中性子捕獲反応断面積は核データベースとして良く整備されているが、パラジウム 107 のような放射性核種に対する中性子捕獲断面積は測定されていない。LLFP は、天体核物理では s プロセス分岐核と呼ばれる。すなわち、s プロセス（遅い中性子捕獲による重元素合

成過程）において、中性子捕獲とβ^-崩壊の分岐が起こる核である。最近天体核物理分野では、放射性核種の中性子捕獲断面積を、安定核の光中性子断面積から評価することに成功している[3-5]。そこでは、光中性子反応(γ, n)は、統計モデルによって中性子捕獲反応(n, γ)に翻訳される。この手法を、原子力核データとしてのパラジウム 107 核の中性子捕獲断面積の評価に適用する。

2 研究内容

2.1 パラジウム 108 標的

ISOFLEX 社から濃縮度 99.6±0.01%のパラジウム 108 同位体試料を 800 mg（図１）購入し、プレス機で直径 8 mm 面密度 1444 mg/cm^2 の金属ペレット（図２）を作成した。パラジウム 108 標的試料はアルミニウム製の容器に格納した。

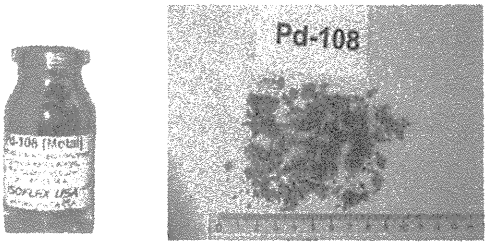


図１ 試料容器（左）とパラジウム 108 試料（右）

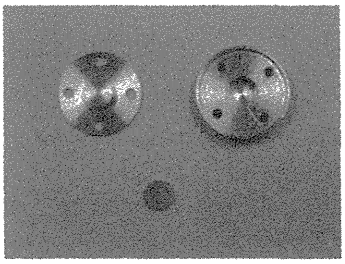


図２ パラジウム 108 標的（下）アルミニウム格納容器：蓋（上左）本体（上右）

2.2 レーザー逆コンプトンガンマ線

産業技術総合研究所で生成されるレーザー逆コンプトン（LCS）ガンマ線を、パラジウム 108 標的試料に照射した。図３は、LD 励起固体レーザーからの２倍波（波長 526 nm グリーン）レーザーが、産総研 TERAS に蓄積された電子に正面衝突（逆コンプトン散乱）して、LCS ガンマ線が発生する様子を示す。2004 年 12 月に行なった実験では、９つのエネルギー（平均のエネルギーで 9.36, 9.44, 9.57, 9.98, 10.29, 10.51, 10.94, 11.39, 11.60 MeV）の LCS ガンマ線を用いた。

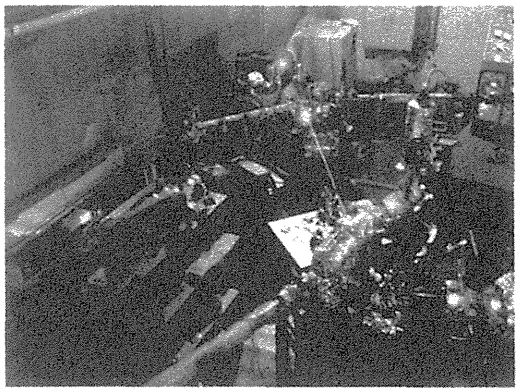


図３ レーザー逆コンプトンガンマ線の生成

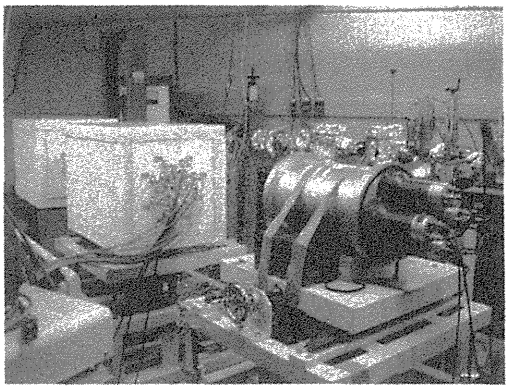


図４ トリプルリング中性子検出器（奥）とガンマ線モニター用 NaI(Tl)検出器

2.3 中性子検出器

図４は、本研究のために新たに導入したトリプルリング中性子検出器を示す。縦横 360mm 長さ 500mm(外側のシールドを除く)の高密度ポリエチレン体系中に、内側から４本、８本、８本の合計 20 本の He-3 比例計数管（9.9 気圧）が３重のリング状に配置されている。ポリエチレン体系の中央に、パラジウム 108 標的試料を置き LCS ガンマ線で照射した。発生した中性子は、ポリエチレン体系中で減速した後、He-3 管で検出した。

3 研究結果

現在、パラジウム 108 核の光中性子反応断面積を決定するためデータ処理を進めている。

4 まとめ

当年度前半は、新レーザー（LD 励起固体レーザーINAZUMA（イナズマ））の導入と調整を行ない、後半はパラジウム 108 標的の準備、新中性子検出器（トリプルリングカウンター）の製作、産総研 LCS ガンマ線を用いたパラジウム 108 核の光中性子断面積測定を行なった。現在、データ処理中である。今後、光中性子断面積を決定し、既存データ[6]との比較、統計モデルによるパラジウム 107 核の中性子捕獲断面積の評価を行なう。評価される中性子捕獲断面積に基づき、パラジウム 107 の核変換および天体核物理学（s プロセス）に関する考察を行なう。

参考文献

[1] 資料 http://www.nea.fr/html/ndd/reports/2002/nea3109.html
[2] U. Abbondanno et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 161103-1 (2004).
[3] K. Sonnabend *et al.*, Nucl. Phys. A**718**, 533c (2003); ibid. A**719**, 123c (2003).
[4] P. Mohr *et al.*, Phys. Rev. C**69**, 032801(R) (2004).
[5] T. Shizuma *et al.*, submitted to Phys. Rev. C.
[6] A. Lepretre, H. Bell, R. Bergere, P. Carlos, A. Deminiac, and A. Veyssiere, Nucl. Phys. **A219**, 39 (1974).

JP0550582

19. 超高速に加速したナノ微粒子固体への照射効果

Radiation effects of accelerated nano-particle to hypervelocity on solids

柴田 裕実、今井 誠
H. Shibata, M. Imai

京都大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Kyoto University

概 要

ナノメータからミクロンの大きさの微粒子を静電加速器で加速して毎秒数 km から 100 km の速度にした後、種々の材料(金属・セラミックス・高分子等)にぶつけると、月にあるようなクレーターがナノからミクロンサイズで形成される。例えば、地球周辺の衛星の残骸(スペースデブリ)には、多くの微小粒子が含まれていて、回収された多くの飛翔体にはスペースデブリによる多数の衝突痕が観察され、宇宙探査や宇宙活動などに与える影響が大きな問題となっている。本研究は衝突の際、放出される光やX線を分光器で、イオンを飛行時間質量分析器で、衝撃波を圧電素子で測定し、また、標的材料の衝突痕を観察することによって超高速微粒子と物質との相互作用を解明しようと始められた。

1. 研究目的

本研究提案者は 2003 年 5 月まで所属した東京大学・原子力研究総合センター・重照射研究設備(HIT)のバン・デ・グラーフ加速器で微粒子を加速し、宇宙塵の模擬計測を行う計画を進め、サブミクロンからミクロンサイズの微粒子を世界最高速に加速した。本研究では直径 0.05ー1μm の微粒子を数 km/s から 100km/s の速度に加速した後に、種々の材料に衝突させた時に起こる現象を調べる。このような微粒子が固体に衝突した際にはプラズマ状態になり、イオンや小さなクラスター衝突とも違った現象を引き起こし材料の改質を促進すると考えられる。更に、超高速微粒子は固体との衝突の際に衝撃波を生じ、固体内では相当な圧力(100 万ー1000 万気圧)と相当な温度(1000ー10,000℃)を生じる。 このような条件下ではクレーターの形成、溶融、相転移を起こすことが、また速度が 1000 km/s にも達すると慣性核融合反応を起こすことも知られている。

固体標的に衝突の際、放出される光(UV から赤外)、X線、イオン等を光マルチチャンネル分光器、X線分光器、飛行時間型質量分析器等を用いて測定する。また、圧電素子を用いて衝撃波を音響測定する。以上はオンライン・リアルタイム計測であるが、照射後、試料上に生成されたクレーターを走査型電子顕微鏡やレーザー顕微鏡、EPMA などを用いて形状や生成物質を観察・計測することによりそのでき方や構造、変性を調べ、微粒子と固体の相互作用の解明を行うのが本研究の目的である。

2. 研究内容

微粒子イオンとはクラスター(原子数が数個から 10^5 個程度)イオンより大きいものを一般には指している。その形態はアモルファス、多結晶、単結晶とあるが、MV 級の高エネルギー静電加速器 [1-6]で用いられているものは大体直径 0.01～10 ミクロン程度の導電性物質で多結晶のものが多い。最近では高分子やセラミックスなどの絶縁物の周りを金属や導電性高分子でコーティングして加速する方法も開発されている [7-8]。

この大きさのものが加速されると約 1～100 km/s の速度にまでになるが、そのようなものが固体に衝突したらどのような現象が起こるであろうか。加速された微粒子の全エネルギーは数 100 GeVー数 TeV と途轍もなく大きなエネルギーになっていて、物質と衝突した際に、その全エネルギーがフェムト(10^{-15})秒からピコ(10^{-12})秒程度の極めて短い時間で放出される。例えば、直径 1 ミクロン位の微粒子が 10km/s 位の速度で固体に衝突すると固体内に衝撃波が生じ、圧力は 100 万気圧以上に局所温度は数千から数万度に達し、衝突したところはプラズマ状態になったり [9]、蒸発したりしてクレーター状の衝突痕ができる。

これはまさに隕石が地球や月に衝突してクレーターができる現象と同じ様相に見えるが、ミクロな系での衝突過程の詳細についてはまだ十分には理解されていない。この様な劇的な衝突は新しい材料の創製や改質が可能になると考えられ、材料科学や物性科学から見ると興味ある題材を提供するので、その衝突機構の解明が急がれる。

加速された超高速微粒子の応用例の一つとして、宇宙探査機に搭載することのできる小型で軽量な宇宙塵計測装置・捕集装置の開発を行っている。その開発においては、宇宙塵が検出器に衝突した時に起こる現象を模擬するために、色々な種類、サイズの微粒子を加速し衝突させて様々な測定、例えば電荷測定、質量分析、光学測定等、を行い超高速微粒子と物質の相互作用を調べている。

3. 研究結果

3.1 微粒子静電加速器の粒子加速原理と特徴

静電加速器の加速原理は(1)式で表わされる。

$$mv^2 / 2 = QU_{acc} \quad (1)$$

ここで、m は粒子の質量、v は粒子の速度、Q は粒子に帯電した電荷、U_{acc} は微粒子イオン源と標的間の電位差(加速電圧)である。

微粒子加速器は微粒子イオン源、静電加速器、ビーム計測用ビームライン、衝突実験用チャンバーから成る。図 1 に微粒子加速ビームラインと微粒子の電荷・速度計測システム及び速度による微粒子選別回路系を示す。

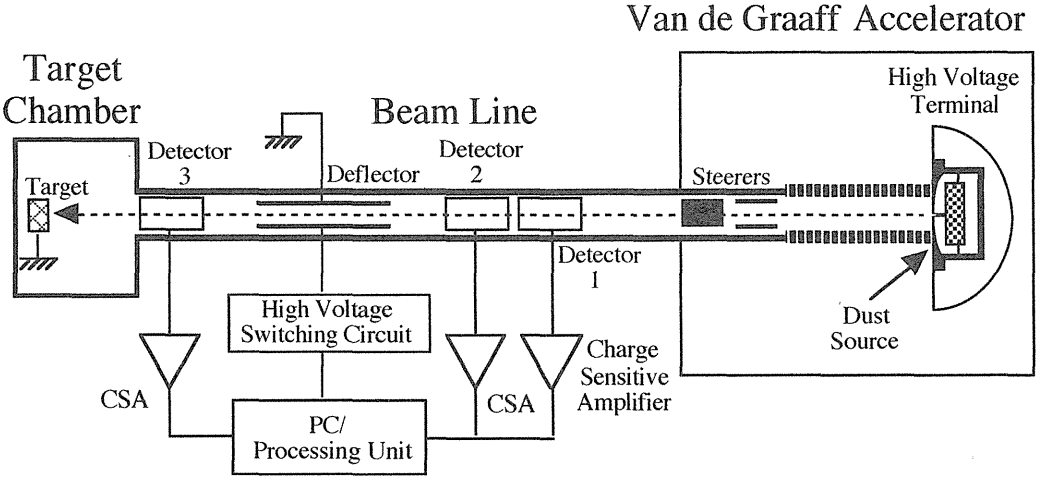


図 1 微粒子加速ビームライン及び微粒子速度弁別回路系

微粒子は微粒子イオン源で帯電させられる。加速後の微粒子は電荷と速度に関して分布を持っており、それらを測定するために円筒コンデンサー型の荷電粒子モニターを3台用いている。電荷を帯びた粒子が検出器を通過したとき、検出器の金属円筒に電荷が誘起され、その電荷量を電荷感応型前置増幅器によって測定するとともに、3台のモニターの間の飛行時間を測定し速度を算定する。加速電圧はわかっているので、(1) 式により粒子の質量が求めることができる。これらの測定によって必要とする電荷と速度を持った微粒子だけを平行平板型静電偏向器を用いて弁別し、衝突実験用チャンバーに導き実験に用いる。チャンバーは実際に人工衛星に搭載する飛行時間型質量分析器等の計測器をそのまま真空中に入れ、色々な角度からの照射が可能なように設計されている。

3.2 加速実験の結果

図 2(a), (b)に銀及び炭素微粒子の加速結果を示す。図 2(a)は微粒子の直径と速度の相関を示しており、マックス・プランク核物理研究所(ドイツ)及びケント大学(イギリス)における鉄微粒子の加速結果と共に示す。直径は測定された電荷と速度の値を(1)式に当てはめて計算された質量から微粒子が球体として算出された。2ー3 MV で加速された微粒子は約 1ー100km/s の速度を持っていることがわかる。

図 2(b)は微粒子イオン源で帯電し加速された後、測定された単位質量当たりの電荷(比電荷)と質量の関係を示す。同じ密度の物質の場合、帯電する電荷量が同じであれば質量が小さい方が大きな速度を持つことになるが、質量が小さいと帯電量も小さい傾向がある。微粒子に帯電する比電荷は微粒子イオン源の帯電方法によって決まると考えられ、微粒子の質量と一定の相関を持っている。ここで用いられたイオン源には先端が球状(直径数ミクロン)の帯電針が使われており、そこに微粒子が接触する(あるいは近づく)時に誘起される電荷と針先からの強電場による電界放出の釣り合いで帯電電荷量が決まる。

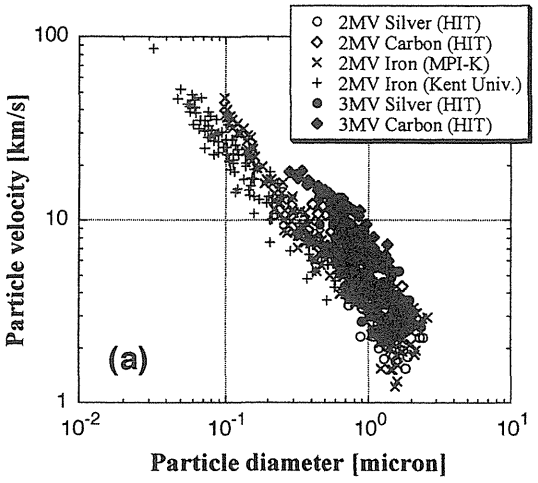
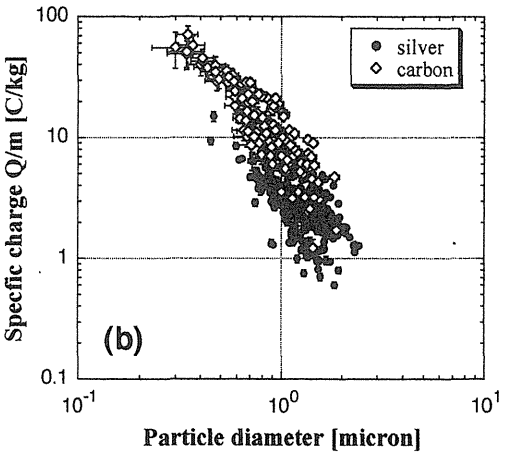


図 2(a) 加速された微粒子の速度と直径の関係



(b) 加速微粒子の比電荷と直径の関係
(陽子の比電荷は$-1x10^{8}$C/kg)

3.2 超高速微粒子の衝突痕の例

微粒子と標的の衝突メカニズムを調べるために標的に残された衝突痕を走査型トンネル顕微鏡(STM)、レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡等を用いて解析している。この実験で用いられている速度では、大抵の場合、標的にクレーターを生じるのでその穴の直径や深さ、リムのでき方などを調べることで衝突現象をある程度理解できる。また、ミクロな衝突メカニズムは衝突の際放出される光、X線や粒子を計測したりする事で解明できると思われる。更に衝突の際、衝撃波が形成されるのでその測定も圧電素子を用いて計測している [10, 11]。

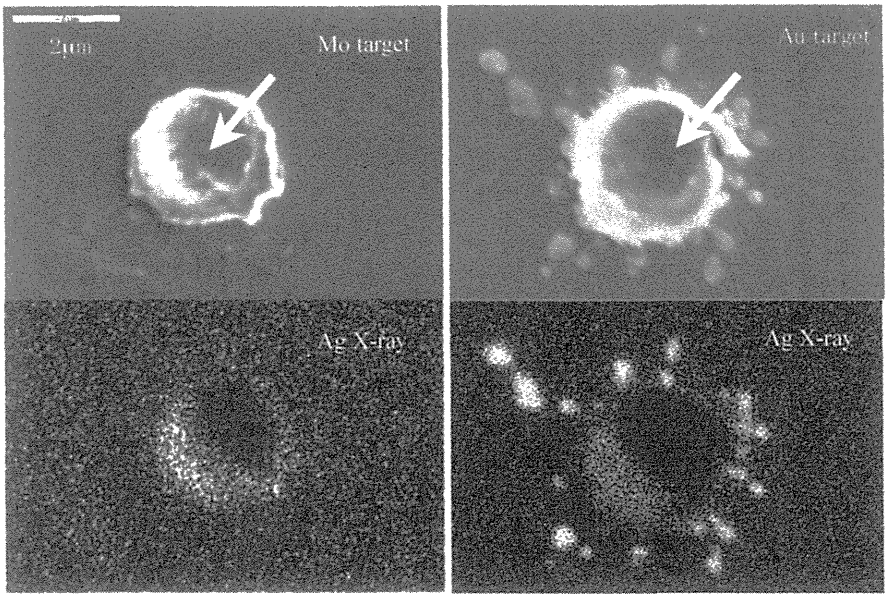


図3 モリブデン(左)及び金(右)標的に銀粒子が衝突した痕跡の例
(走査型電子顕微写真(上)と銀の特性X線(下)によるマッピング)

図 3 にこのような衝突でできた衝突痕を走査型電子顕微鏡で観察したものの一例を示す。上部の写真が電子顕微鏡写真、下部の写真は特性X線の2次元図である。標的はモリブデン(左)と金(右)の場合を示すが、この2種類の金属で衝突の仕方がかなり違うことがわかる。特に金では銀粒子が周りに飛び散っており、これは穴があく前に一旦潜り込み、その後爆発的に飛び散ったと考えられる。一方、モリブデンではこのような痕跡は見えず銀は全部潜り込んでしまっていると思われる。銀粒子の入射方向が右斜め上 45 度位であるが、ちょうどその方向に穴の中に両標的とも銀が停留しているのがX線の2次元像から推測できる。

3.3 衛星搭載用飛行時間型質量分析器(TOF-MS)による実験結果

加速された超高速微粒子の応用例の一つとして、宇宙探査機に搭載することのできる小型で軽量な小型で高性能のイオン反射方式飛行時間型質量分析器(Time-Of-Flight Mass Spectrometer : TOF-MS)の開発を行っている。その開発においては、色々な種類、サイズの微粒子を加速し衝突させ、微粒子と固体との衝突によって引き起こされる現象を調べ、そのメカニズムを解明する必要がある。この分析器は人工衛星に搭載された時には宇宙塵の質量や速度といった物理量だけでなく、宇宙空間で宇宙塵が固体に高速衝突した時に入射粒子がプラズマ化される現象を利用し、そこで発生したイオン(宇宙塵の構成元素)を分析し、その化学組成を推定するものである。1986 年にハレー彗星探査のために搭載された分析器と同じ原理のものであるが、さらなる小型化、軽量化、高性能化を目指している。

5ー20 km/s 程度に加速された炭素微粒子を3種類の金属標的に衝突させ質量スペクトルの測定を行った。金標的の場合に平行電場反射型 TOF-MS で得られた質量スペクトルの一例を図 4 に示す。以下に Al、Mo、Au 標的のそれぞれで得られたスペクトルの特徴を示す。

(a) Al 標的(衝突速度 6.5 - 17.4 km/s) : Al 標的からのイオンも検出されているが、再現性が低く、他のピークよりも小さい。また、クラスターイオンは検出できなかったが、多価イオンが検出された。特定できないピークが多数あり、クラスター・多価イオンが発生していると考えられる。

(b) Mo 標的(衝突速度 7.7 - 19.0 km/s) : Mo 標的の場合、再現性が高いことが特徴としてあげられる。ほとんどのスペクトルに Na^+のピークが観測された。また、Al 標的からのスペクトルに比べて入射炭素のクラスターイオンが顕著に見られる。

(c) Au 標的(衝突速度 5.0 - 15.5 km/s) : Mo 標的と同様に、スペクトルの再現性が高く、炭素のクラスターイオンが検出された。

質量分解能は衝突粒子の物性や速度の違い、標的物質との組み合わせによって多少幅があるが、直線型 TOF-MS の場合、20 程度であった。一方、平行電場反射型 TOF-MS の場合では 70 以上が得られた。また、炭素粒子の衝突実験において曲面電場反射型では 200 以上の質量分解能が得られている。この値は 1986 年にハレー彗星を対象としたダスト計測器の質量分解能以上のものになっている。

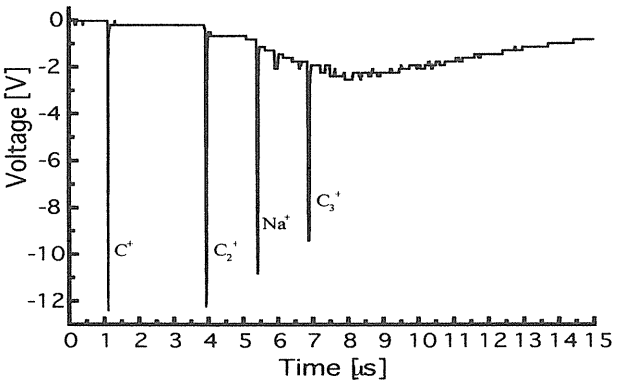


図 4 炭素微粒子が金標的に衝突した時に得られた質量スペクトルの一例

4. まとめ

本研究では 10ー100km/sの超高速に加速されたナノメータからミクロンサイズの微粒子を様々な物質に衝突させ、超高速微粒子と物質との相互作用を調べるため、その際放出される光、X線、イオンを分光器や飛行時間質量分析器で、また衝突の時に固体中に生じる衝撃波を圧電素子で測定しようと機器開発行い、衝突イオン化質量スペクトル、衝撃波測定、電子顕微鏡によるクレータ観察などが行われている。

本研究は以下の方々及び各大学の大学院生や卒論生との共同研究の一部として行われた。
小林紘一（元東大原総センター、㈱パレオラボ)、岩井岳夫、尾亦孝男（東大原総センター)、佐々木晶(東大理)、工藤久昭(東大院工)、奥平恭子、長谷川直、矢野創、藤原顕（JAXA･ISAS 惑星)、大橋英雄(東京海洋大海洋環境)、河村亨、野上謙一（獨協医大物理)、宮地孝、長谷部信行（早大理工研)、南繁行（大阪市大工)、濱邊好美(㈱加速器分析研究所)

参考文献

[1] H.Shelton, C.D.Hendricks, Jr., R.F.Wuerker, "Electrostatic acceleration of micro-particles to hypervelocity", J. Appl. Phys. **31** (1960) 1243.
[2] H. Fechtig, E. Grün, J. Kissel, "Laboratory simulation", In: J.A.M.McDonnell (ed.) "Cosmic Dust", Wiley-Interscience Publications, (1978) 607.
[3] P.W. Keaton et al., "A hypervelocity - microparticle - impacts laboratory with 100 - km/s projectiles", Int. J. Impact Eng. **10** (1990) 295.
[4] 福沢文雄, "微粒子イオンビーム (マクロンビーム)", 応用物理 **60** (1991) 21.
[5] M.J. Burchell et al., "Hypervelocity impact studies using 2MV Van de Graaff accelerator and two-stage light gas gun of the University of Kent at Canterbury", Meas. Sci. Technol. **10** (1999) 41.
[6] H.Shibata et al., "Microparticle acceleration by a Van de Graaff accelerator and application to space and material sciences", Radat. Phys. Chem. **60** (2001) 277.
[7] M.J. Burchell et al., "Impact ionization experiments with low density conduting polymer-based micro-projectiles as analogues of solar system dusts", Planet.Space Sci.,**50** (2002) 1025.
[8] M.Stübig et al., "Laboratory simulation improvement for hypervelocity micrometeorite impacts with a new dust particle source", Planet. Space Sci. **49** (2001) 853.
[9] J.Kissel, F.R.Krueger, "Ion formation by impact of fast dust particles and comparison with related technique", Appl. Phys. A**42** (1987) 69.
[10] T.Miyachi et al., "Response of Piezoelectric Lead-Zirconate-Titanate to Hypervelocity Silver Particles", Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 1496.
[11] T.Miyachi et al. "Real-time detector for hypervelocity microparticles using piezoelectric material", Adv. Space Res. **34** 935-938 (2004).

JP0550583

20. 水素添加によるシリカの放射線発光特性の制御

Irradiation induced luminescence of silica glasses doped with hydrogen

永田晋二[1]、山本春也[2]、藤健太郎[1]、土屋文[1]、四竈樹男[1]
S. Nagata[1], S. Yamamoto[2], K. Toh[1], B. Tsuchiya[1], T. Shikama[1]

[1]東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku Universirty
[2]材料開発部、原研高崎研究所
Department of Material Development, JAERI

概要

放射線照射によるシリカガラスの光伝達特性は水酸基やフッ素など微量不純物元素によって大きく変わることが知られている。シリカガラスは光伝達の媒体としてだけでなく、電離放射線によってそれ自身が可視光域の発光を生じるため、放射線センサとしても有望である。本研究ではシリカガラスに含まれる水酸基および水素がイオンビーム誘起発光におよぼす影響を明らかし、水素添加にとる発光特性の制御の可能性をさぐることを目的として、水酸基濃度によるイオンビーム誘起発光特性の温度、照射量、電子励起密度依存性を測定し、さらに発光特性に深く関係すると思われる水素挙動を定量的に調べた。

1．研究目的

核分裂・核融合炉の計測計装システムとして、伝達情報量が大きくかつ電磁場の影響を受けにくい光ファイバーを用いた伝送系が注目されている。光ファイバーの母材となるシリカは光を伝達するだけでなく、電離放射線によって可視光領域の発光を生じるので、放射線センサとして利用することも可能である。とくにシリカ中の酸素欠損に由来するとされる青色発光は、これまで電子・イオンビームに対する発光材料として商品化されている硫化亜鉛やルビーなどの発光にくらべ、放射線に対する感度はやや劣るものの、逆に高照射量でも発光強度が減少しないことが特徴である。一方、シリカの照射特性はppm程度の濃度の不純物によって大きく変わり、フッ素添加や水素処理[1]が放射線下でのシリカファイバーの光透過吸収特性に改善に役立つことが知られている。酸素欠損に起因する発光も水素・水酸基に大きく依存することが予想され、水素添加によって発光特性の制御が期待される。しかし、固体内水素の定量は困難であるため、一部のプロトン伝導性酸化物をのぞいて、セラミクスにおける水素と照射欠陥との相互作用については不明な点が多い。また、イオンビーム誘起発光では、入射粒子のエネルギー付与により発光中心の生成・消滅が同時に進行する点が現象を複雑にしているため、イオン誘起発光特性と水酸基・水素との関連についてはほとんど調べられていない。本研究では、発光に対する水酸基・水素の役割に着目し、シリカガラスのイオンビーム誘起発光特性を制御するために、照射による構造欠陥と水素との相互作用を明らかにすることを目的に、発光特性および構造変化におよぼす水素・水酸基の影響、および水素挙動を定量的に評価した。

2．研究内容

本研究では、まず、水酸基濃度の異なるシリカガラスに対しイオンビーム誘起発光を系統的に測定し、水酸基と発光特性との関係を明らかにし。さらに水素濃度および添加水素の存在状態を調べることで、水素が発光特性に与える影響について検討した。シリカガラス中の欠陥についての研究では紫外光の吸収端となるE'センターを電子スピン共鳴(ESR)により測定する方法が主流であるが、本研究では、青色発光として捉えられる酸素欠損にともなう発光をイオン照射下におけるその場測定したが特徴である。具体的には可視領域での発光強度の照射量依存性、入射ビームエネルギー依存性、温度依存性を測定し、酸素欠損に起因する発光への水素・水酸基濃度による影響について検討した。水酸基濃度の異なる市販試料を準備するとともに、水素イオン注入水素を行い、シリカガラス内の水素濃度、化学結合状態について調べた。イオンビームを用いた発光分析および水素分析は日本原子力研究所高崎研究所および東北大学金属材料研究所で行った。

試料には、10 mm x 10 mm, 厚さ 0.5 mm の形状を持つ OH 基含有量の異なる透明石英（東芝セラミック社製：T-1030, T-2030, T-4040）および、単結晶石英を用いた。公表されている試料の不純物組成を表 1 に示す。

表１．透明石英ガラス中の不純物濃度（wt. ppm）

	Al	Fe	Na	K	Cu	B	OH
Fused Silica (T-1030)	15	0.8	2	1	0.05	0.3	200
Fused Silica (T-2030)	20	1	2	2	0.05	0.3	1
Synthesized Silica (T-4040)	0.1	0.1	0.05	0.05	<0.01	<0.01	800

イオンビーム誘起発光測定は、静電加速器から得られるイオンビームを真空散乱槽内に置いた試料にあて、真空槽内に挿入した光ファイバーを介して可視領域（300～800nm）の発光スペクトルを分光することにより行った。図１に実験配置を示す。入射エネルギーは 1.7～2000 keV の範囲で、入射粒子束は 10^{13}～10^{14} ions/m^2s として、室温から 700K の試料温度で発光分析を行った。表面近傍の水素濃度分布を測定するためには反跳粒子検出(ERD)法を用いたほか、Si-O-H, Si-H などの水素化学結合状態についてはフーリエ変換赤外分光実験(FTIR)により調べた。シリカガラス内に水素が入ることによる構造変化、発光特性の変化を系統的（イオン種、イオンエネルギー、照射率、温度などについて）に調べた。とくに酸素欠損型欠陥に起因すると考えられている 460nm(2.8eV)および 390nm(3.1eV)の発光および、非架橋酸素正孔（NBOHC）に起因する 650nm(1.7eV)発光について照射挙動と水素との関連を調べた。

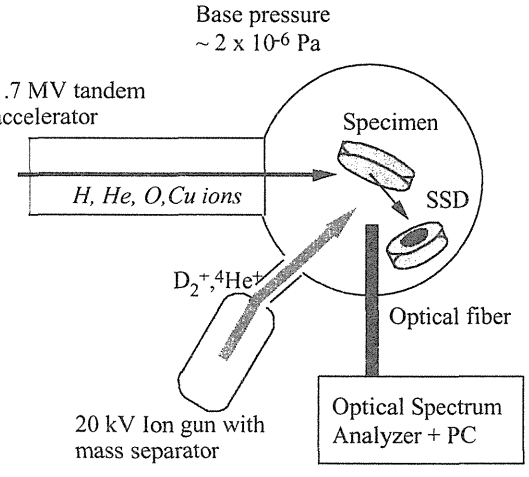


図１．イオン誘起発光測定のための実験配置

3．研究成果

プロトンビーム入射によるシリカガラスからの 可視領域での発光スペクトルは３つの特徴的なピークが約 390nm, 460nm, 650nm に現れる。390nm 460nm の青色発光は酸素欠陥に起因し、650nm の赤色発光は NBOHC に起因するものと考えられる。３種類のシ

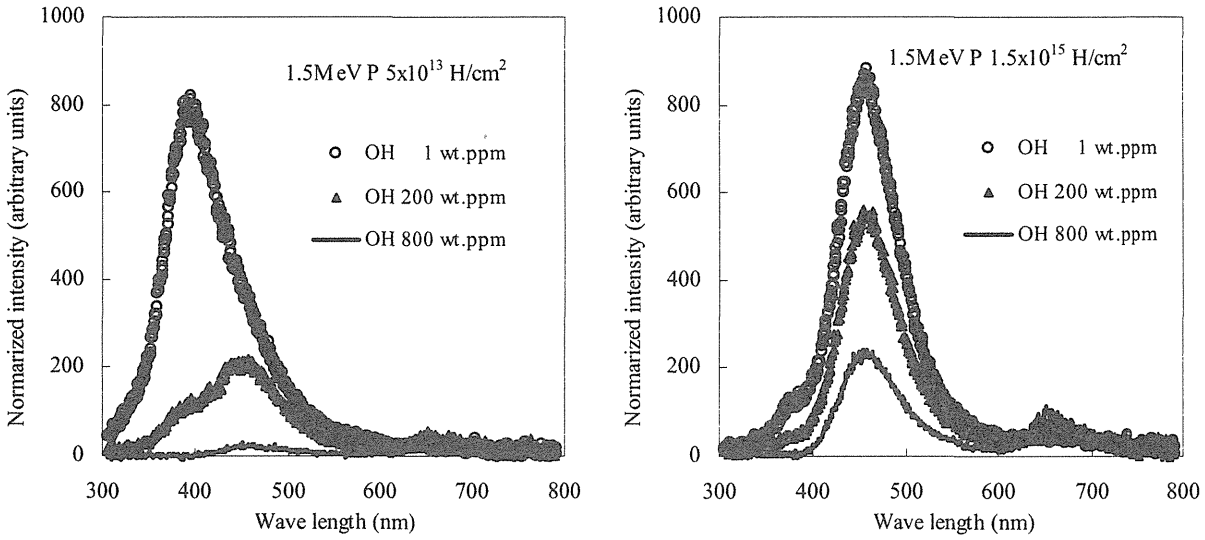


図２．1.5 MeV プロトンを入射したばあいの種々の OH 基濃度をもつシリカガラス試料からの典型的な発光スペクトル。照射量 $5x10^{13}H/cm^2$（右）、および照射量 $1.5 \times 10^{15}H/cm^2$

リカガラスからの発光スペクトル例を図２(a),(b)に示す。OH 濃度の違いにより、スペクトルの強度に大きな差異が見られた。特に、照射初期には OH 基の少ない溶融シリカにおいて 390nm に強い発光が現れるが、OH 基の多い合成シリカではこのピークは全く見られなかった。この発光は酸素欠損に起因するとも不純物 Ge に起因するとも言われるが、現段階では明らかでない。$10^{15}/cm^2$ 程度の照射量では、発光強度の中心は 460nm 発光に移り、390nm 発光はほとんど検出できないほど微弱になった。図３に 1.5MeV プロトン照射にともなう 390、 460、 650nm 発光強度の照射量依存性を、図４に OH 濃度によるそれぞれの強度変化を示す。低 OH 濃度試料に見られる 390nm 発光は照射量の増加とともに急激に減少するとともに 460 nm 発光強度が支配的となる。640nm 発光強度は照射初期に増加し、$10^{15}H/cm^2$ 以降の照射量でほぼ一定である。シリカガラスの OH 基濃度が増加すると、NBOHC に起因すると思われる 650nm ピーク強度も増加する一方で、酸素欠損型の欠陥（ODCs）に起因するとされる 390 および 460 nm の発光強度は減少する。高濃度 OH 試料に対する FTIR 測定の結果、約 $2x10^{16}H/cm^2$ 照射後では照射前に比べ OH 基による $3670cm^{-1}$ の吸収が約 30% 減少した。イオン照射にともない OH 基の分解および NBOHC の生成があると仮定すると、はじき出された水素が ODCs に捕捉され、H(I)中心を形成することも考えられる。

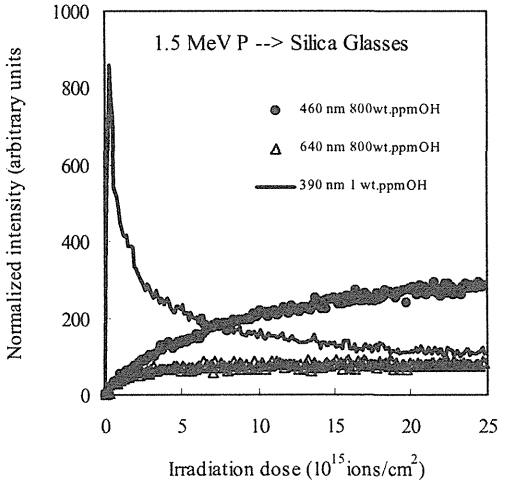


図３． 1.5 MeV プロトン入射による 390, 460, 640nm 発光強度の照射量依存性。

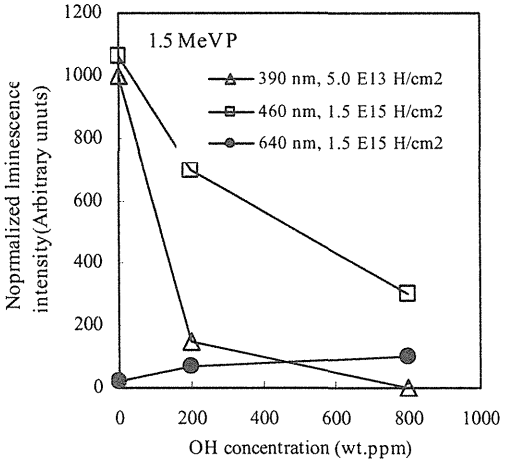


図 4. 1.5MeV プロトン入射による発光強度の OH 濃度依存性

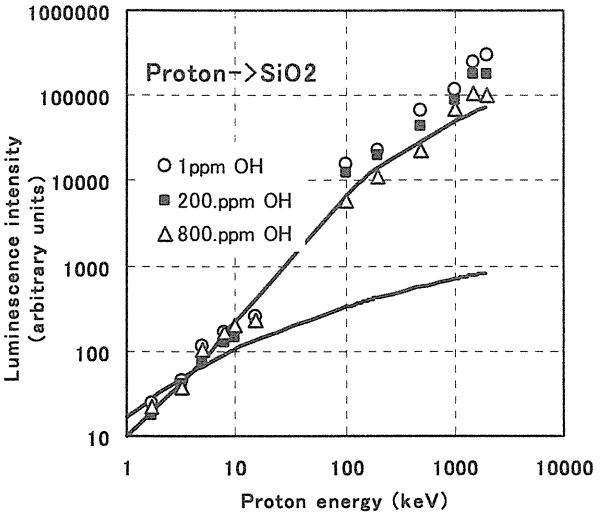


図５．460nm 発光強度のプロトン入射エネルギー依存性

図５にプロトン入射による 460nm 発光強度の入射エネルギー依存性を示す。図中に入射イオンのエネルギー損失によって発光中心が生成され、入射イオンの電子励起によって発光すると仮定した場合の発光強度の計算結果を示す。実験値に沿った実線は電子的エネルギー損失によっても発光中心が生成するとした場合であり、核的エネルギー損失のみで発光中心が生成される場合には高エネルギーにおける発光強度の増加を表すことができない。460nm の発光中心となる前駆体がどのようなものかは不明であるが、高エネルギーイオンでは主に電子励起によって発光中心が作られていると考えられる。

水酸基濃度に注目すると、100keV 以上の入射エネルギーでは濃度が低いほうが発光強度が大きく、それ以下のエネルギーでは水酸基濃度による発光強度の違いにはっきりとした傾向がみられなかった。電子的エネルギー付与による発光中心の生成は OH 基に影響されることが予想される。

表 2. 未照射試料に含まれる水酸基基濃度の公称値、FTIR 測定による 3670cm-1 の吸収ピークの大きさ、ERD 測定による水素濃度

試料	nominal OH (wt.ppm)	FTIR 3870cm-1 peak area (arbitrary units)	H Just after evacuating (wt.ppm)	H after evacuating for a day (wt.ppm)
Fused silica T-2030	1	0.2	260	110
Fused silica T-1030	200	9.4	690	410
Synthesized silica T-4040	800	38.1	980	980

未照射試料に含まれるそれぞれの OH 基濃度の公称値、および FTIR 測定による 3670cm-1 の吸収ピークの大きさ、ERD 測定による水素濃度を表２に示す。試料中に十分な OH 濃度があり吸収ピークが明確な場合には、OH 基の公称値と FTIR 測定の結果は良く一致する。一方、ERD 測定で得られた水素濃度は、OH 濃度に比べ高い水素量を示した。真空中に長時間置くことで水素濃度の減少がみられることから、分子状の水素が試料中に存在することが予想される。また、FTIR では OH 以外に水素に対応する吸収は観測されなかった。いずれの試料にも Si-O-H あるいは Si-H などの明確な化学結合をしていない 100～200wt. ppm 程度の水素が存在すると考えられる。室温で 5keV の重水素イオン注入を行った場合の試料中水素濃度プロファイルの変化および、表面・内部における水素濃度の変化をそれぞれ図７、図８に示す。シリカガラス表面には未照射の場合にも高濃度の水素が捕捉されている。注入された水素は投影飛程近傍（約 100nm）に蓄積するとともに、投影飛程にくらべはるかに深い領域まで分布していることがわかる。対数表示では 10^{18}D/cm^2 以上の照射量でも滞留水素量は増え続けているように見えるが、線形表示ではほぼ飽和に達しており、室温での水素飽和量は $1x10^{21}$H/cm^3 程度であった。

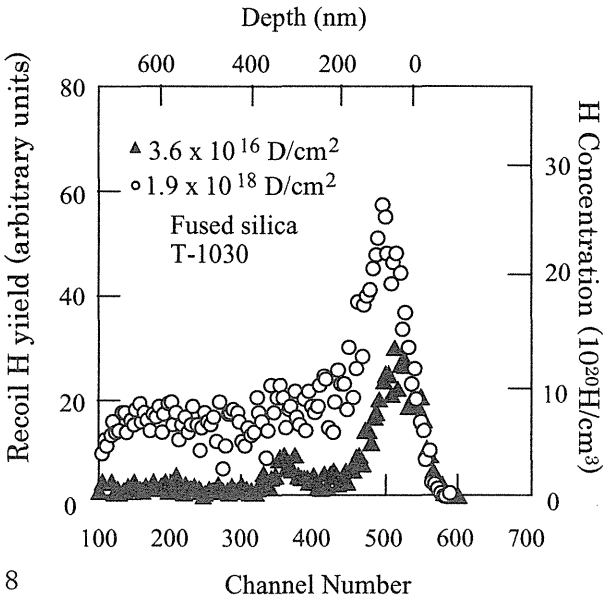


図６．5keV 重水素イオン注入かにおける水素濃度プロファイルの変化

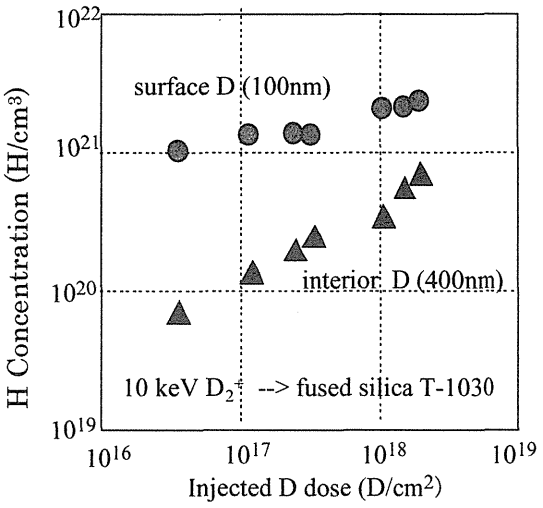


図７．5keV 重水素イオン注入かにおける捕捉水素濃度の照射量依存性

真空中において 10 分間の等時焼鈍実験を行った際の未照射試料中および、5keV 重水素注入試料中の水素・重水素保持量の変化を図８に示す。未照射試料では２段階の水素放出過程が見られる。まず、400～700 K の時焼温度で比較的移動しやすい内部の水素が移動し、表面で捕捉され、800K 以上の温度でさらに放出が起こる。400～700 K で移動する水素は OH として結合していない水素と推測される。一方、注入重水素の加熱再放出では、もともと試料中に存在していた軽水素と 800K 以下での放出挙動に際立った違いが現れる。内部の水素濃度は 700K まではほとんど変化することなく、800K 以上で急激に減少する。また、表面の重水素量は増加することなく、内部重水素よりも低い熱処理温度で放出される。これらの違いは、残留ガスからの軽水素供給と表面での水素分子再結合における同位体効果によるものと思われる。後者についての詳細は解明されていないが酸化物表面における水素吸放出では軽水素と重水素とのあいだに極めて大きな同位体差が確認されており [2, 3]、

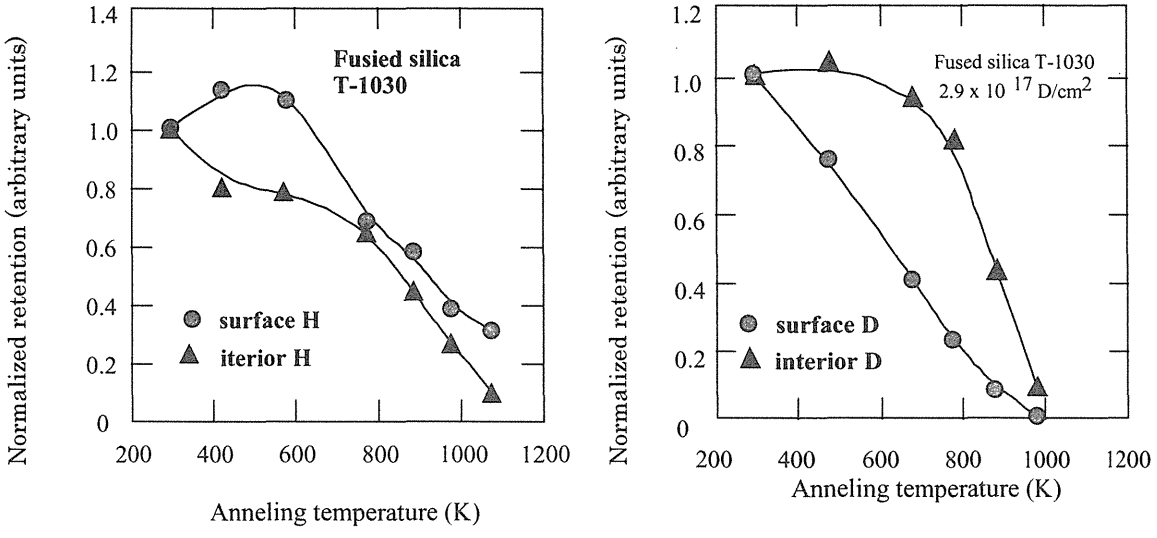


図 8. 真空中における 10 分間等時焼鈍による未照射試料中の残留水素量（a），5keV 重水素注入試料中の重水素保持量（b）の変化。

水分子を介した解離および分子再結合における同位体効果と考えられている。内部から拡散してきた重水素はすばやく水素と入れ替わり放出されるため、表面での重水素蓄積が見られないと予想される。FTIR 測定においても低エネルギー水素注入では OH 基による 3670cm^{-1} の吸収の増加がみとめられ、800 K 以上で放出される注入水素は OH 結合を形成していると考えられる。

４．まとめ

プロトンビーム入射によるシリカガラスからの 可視領域での発光スペクトルは３つの特徴的なピークが約 390nm, 460nm, 650nm に現れる。これらの発光特性は OH 基濃度により大きく異なる。酸素欠損型欠陥に起因するとされる 460nm の青色発光に注目すると、とくに 100keV 以上のプロトン入射エネルギーでは、OH 基濃度の増加とともに発光強度が小さくなる。電子励起によって発光が起こるとともに、発光中心も電子励起によって生成されていると考えられ、OH 基が存在する場合には、イオンによって付与されたエネルギーが OH 基の解離や NBOHC の生成に費やされることで発光強度が減少すると予想される。ERD による水素分析の結果、市販のシリカガラス中には水酸基を構成するもののほか、分子状あるいは他の化学結合状態にある水素が常温、常圧で 100wt. ppm 以上存在することがわかった。OH 結合をしていない水素は、700K 以下の熱処理で取り除くことが可能である。一方、水素イオン注入によって試料に滞留する水素は OH 結合を形成すると考えられ、室温において 1000wt. ppm 程度の OH 結合を導入できる。したがって、水素添加によるシリカガラスのイオンビーム誘起発光特性制御の可能性は十分に高いと結論される。

参考文献

[1]H.Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, Phys. Rev. B38 (1988) 12772.

[2] K. Morita, H. Suzuki, K. Soda, H. Ishiwara, H. Nakamura, T. Hayashi, M. Nishi, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 1461-1465.

[3]S. Nagata, S. Tokunaga, B. Tsuchiya, N. Ohtsu, T. Sugawara, T. Shikama, J. Alloy. Compd. 356(2003) 326-329.

JP0550584

21. 深紫外コヒーレント光による同位体分離型原子ミラーの開発

Development of a new deep-ultraviolet-light-induced atomic mirror with isotope separation

熊谷 寛
H. Kumagai
大阪市立大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka City University

概要

シリコン原子のレーザー冷却光源を用いると、近共鳴のエヴァネッセント波が誘起できる導波路構造表面で、同位体分離機能を持つ双極子力反撥型の原子ミラーを構築できる。

シリコンに自然に含まれている同位体は、質量数 28、29、30 の 3 種類で、その存在比は各々92.2%、4.7%、3.1%である。既に開発した波長 252nm、単一周波数、CW コヒーレント光源はそのスペクトル幅が、各同位体の共鳴線幅よりも狭くできるため、単一の同位体だけにミラー作用することができ、同位体分離型の原子ミラーを開発できる。本研究では、シリコン原子の同位体分離型原子ミラーの開発を目指し、シリコン同位体原子の精密分光、周波数精密同調技術の開発、同位体分離型原子ミラーの設計および作製技術の開発を行った。

1. 研究目的

1995 年に米国でルビジウム原子気体のボースアインシュタイン凝縮が実証され、国内外の 20 箇所余りで、ルビジウム、ナトリウム、リチウム、水素、ヘリウムの元素を用いて、追試が行われて来た。原子は、レーザー冷却、蒸発冷却を通して極低温になると波動性が顕著になる。位相空間密度を高めることで、隣接する原子波同士が重なりあい、BEC 等の量子縮退を起こし、コヒーレントな原子集団として振る舞う。原子波レーザーは、このコヒーレントな原子集団の一部が切り取られたもので、高輝度化など課題はあるものの、応用研究を開始する段階に来ている。しかし、このようなレーザー冷却はアルカリ金属等でしか実現されておらず、当該分野を工学的にも先導・発展させるには、半導体などの有用な元素での取組みが急務である。

シリコン原子のレーザー冷却波長は深紫外域の 252.4nm であり、単一周波数、高光出力を必要とするため、開発の困難さから実用的な光源が全く開発されてこなかった。国外では類似研究は全くなく、国内では 2 例ほどシリコンのレーザー冷却を目指した深紫外コヒーレント光源を開発する試みがあったが、結果として必要とされる性能を得ることができず、当該研究を継続していない。

研究代表者は、世界に先駆けて実用的なシリコンのレーザー冷却光源の開発に成功した（2000 年 3 月文部科学省プレス発表）。類似研究が全くなく、独創的な技術開発である。具体的には、波長 252.4nm(波長可変)、線幅高々12MHz、出力 154mW を実現していて、シリコン原子のレーザー冷却の必要条件を満たしている[1,2]。

このようなシリコン原子のレーザー冷却光源を駆使すると、近共鳴でエヴァネッセント波が誘起できる導波路構造表面で、同位体を区別して働く双極子力による原子ミラーを構築できる。

シリコンに自然に含まれている同位体は、質量数 28、29、30 の 3 種類で、その存在比は各々92.2%、4.7%、3.1%である。既に開発した波長 252nm、単一周波数、CW コヒーレント光源はそのスペクトル幅が、各同位体の共鳴線幅よりも狭くできるため、単一の同位体だけにミラー作用することが

でき、同位体分離型の原子ミラーを開発できる。このような基盤技術は、核スピンを基板上にデザインする技術のシリコン原子の原子ホログラフィーの基礎になる。核スピンを持たない質量数 28 のシリコンウエハの上に、核スピン 1/2 を持つ質量数 29 の同位体シリコン原子を制御・配列させる技術は、不純物をまったく添加しなくても核スピンをキュービットとして利用できる固体量子位相ゲートの実現への展開性がある。固体量子位相ゲートは、量子通信路符号化技術において量子状態を制御するために極めて重要な素子で、量子コンピュータにおいては基本構成要素になる。

本研究では、上記のように、既に開発している深紫外コヒーレント光による同位体分離型原子ミラーの開発を目指した要素技術の開発を行うことを目的としている。

2.研究内容

シリコン原子の同位体分離型原子ミラーの開発を目指し、以下の研究を行った。

2.1 シリコン同位体原子の精密分光

核スピンを持つ質量数 29 や核スピンは持たないが質量数 30 のシリコン同位体は、質量数 28 の存在比が 92.2%に対して、質量数 29、30 は各々4.7%、3.1%と少なく、また分光的には 9 割以上を占める質量数 28 のシリコン原子の吸収線のドップラー広がりの中に埋もれてしまうため、原子吸収スペクトルは全く調べられていなかった。

研究代表者が世界に先駆けて開発したシリコン原子冷却用深紫外コヒーレント光源を用いて、シリコンを電極材料にしたホロカソード放電管の光ガルバノ効果による放電電流の微小変化を検出して、シリコン同位体原子の精密原子分光を行う。既に開発しているシリコン原子冷却用深紫外コヒーレント光源は、波長 252nm、線幅 12MHz 以下、出力 154mW であり、シリコン同位体原子の光ガルバノ吸収分光ができる唯一の光源である。

2.2 周波数精密同調技術の開発

原子ミラーを機能させるためには、原子の吸収線から僅かに正に離調する必要がある。したがってシリコン同位体原子を反射させるために、シリコン原子冷却用深紫外コヒーレント光源の周波数微調技術の開発を行う必要がある。研究代表者は既に、原子の光ガルバノ分光により、目標となるシリコン同位体原子の周波数を決め、その目標周波数に向かってコヒーレント光源の周波数を精密同調するにあたって、非線形結晶における２つの異なる周波数での屈折率、温度係数の違いを利用した、2 重共振器特有の新しい周波数微調技術を提案してきた。

2.3 同位体分離型原子ミラーの設計および開発

シリコンの同位体分離型原子ミラーの設計にあたって、深紫外光を強く閉じ込めることができる導波路構造を設計する。また同位体分離型原子ミラーの作製技術の開発も行う。

3. 研究結果

3.1 シリコン原子（質量数 29）の精密原子分光 [3)]

まず最初に、スペクトル幅 0.1nm 程度のナノ秒チタンサファイヤレーザーの第 3 高調波を用いて、広帯域に光ガルバノ分光を行った。その結果、レーザー冷却遷移と同様の 3 重項状態間の遷移の、6 本のうち 4 本が観測できた。他にチタンやアルミニウムのスペクトル線も観測されているが、陰

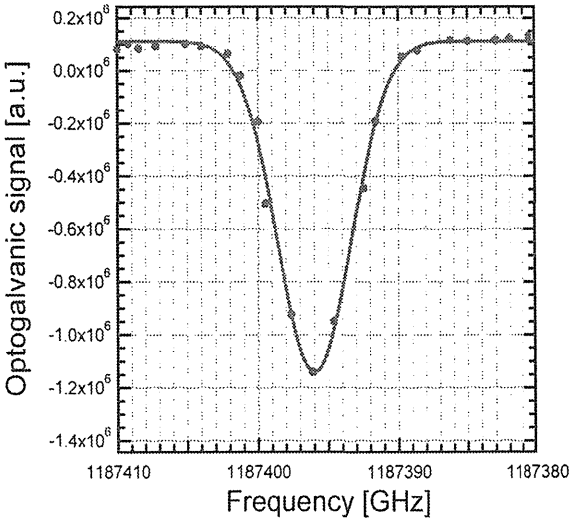


図1 狭線幅レーザーによる光ガルバノスペクトル

極の抵抗値を下げるために、含有されているためである。レーザー冷却波長では、そのスペクトル幅が、0.1nm 程度あり、レーザーの線幅で制限されていることが判明した。図 1 に共振器内部にエタロンを内蔵したナノ秒チタンサファイヤレーザーの第 3 高調波による、レーザー冷却波長での光ガルバノ分光実験の結果を示す。スペクトル幅が数 GHz で、シリコンのドップラー広がりと同程度のレーザー線幅になっていることがわかる。さらに開発した CW 単一周波数深紫外コヒーレント光源を用いて光ガルバノ分光を行い、シリコン原子（質量数 28）から周波数シフトした位置に、同位体シリコン原子（質量数 29）のスペクトルを初めて観測した。

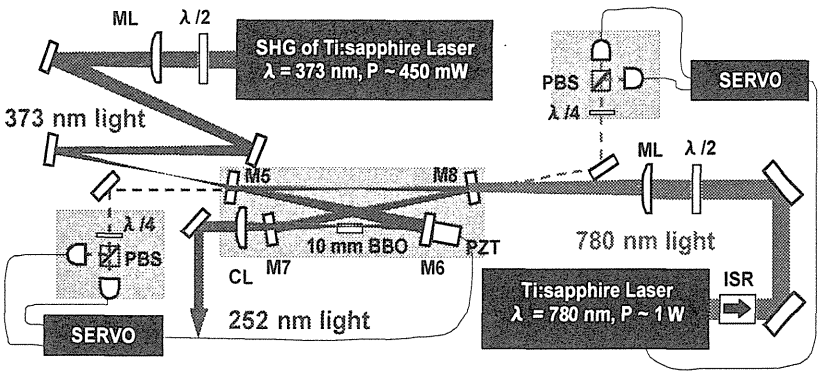


図2　第２段目の外部共振器の概略図

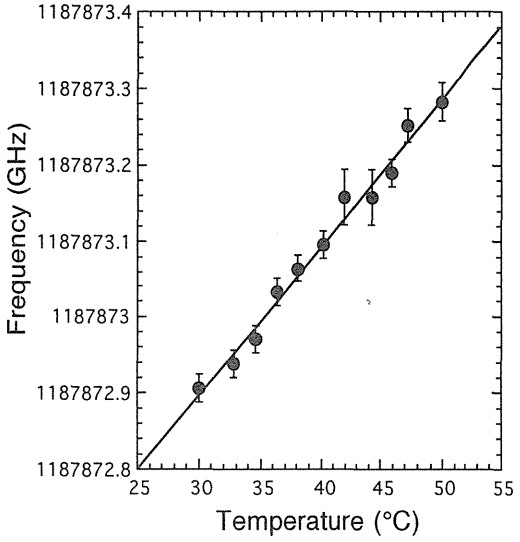


図3　252nmコヒーレント光の周波数精密制御

3.2　深紫外コヒーレント光源の精密同調技術の開発

研究代表者が開発した CW 単一周波数深紫外コヒーレント光源において、その周波数制御を簡便にできる手法を発案した。特許出願もしている。具体的には、373nm 光源の周波数は固定し、その単一周波数により、図 2 の第 2 段目の共振器の共振器長を固定した。それから和周波発生用の BBO の温度を上昇させる。そのとき、共振器は 373nm 光が共振するように、共振器長が僅かに変化することになる。そしてもう一方の入射レーザーである 780nm 光はその共振器で同時共振できるように周波数を変化させることになる。結果的に 780nm 光の周波数が変化することにより、図 3 に示すように、252nm 光の周波数が 2MHz/0.1℃で微調できることを実証した。同手法は大変安定的に周波数制御できるため、シリコン原子のレーザー冷却用 CW 光源を用いた同位体シリコンの光学的分離のための分光実験でも威力を発揮した。

3.3　シリコン原子用原子ミラーの設計[4)]

ルビジウムなどの原子ミラーの研究例はあるが、シリコン原子の原子ミラーの研究例は今までに一例もない。ルビジウムであれば、プリズムの反射面に銀コーティングするだけで良いが、シリコン原

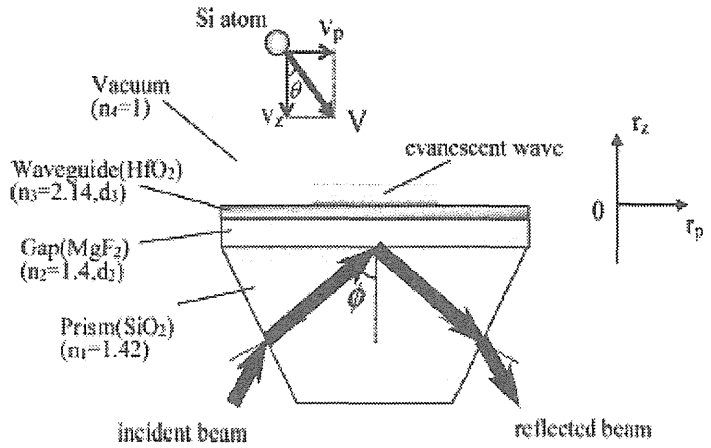


図4　シリコン原子の原子ミラー

子の共鳴波長は 252nm の深紫外域なので、同様のコーティングでは強いエバネッセント場が生じない。本研究で、世界で初めて、シリコン原子の原子ミラーを提案及び設計した。図 4 に示すように、プリズム面に低屈折率媒質層、高屈折率媒質層をコーティングすることで、高屈折率媒質層に光電界を閉じ込めることができて、表面に強いエバネッセント場を発生できることを明らかにした。媒質層の厚さの最適値は、マックスウェル方程式の境界条件から求めることができ、石英プリズムを用いた場合、ギャップ層として MgF2 層（膜厚 1287nm）、導波路層として Hf02 層(膜厚 15nm)が最適であることがわかった。図 5 に示すように、シリコン原子の運動方程式から、原子線の原子ミラー表面近くの軌道を求めて、光強度に依って原子の反射面の高さ、つまり位相を制御できることを見いだした。

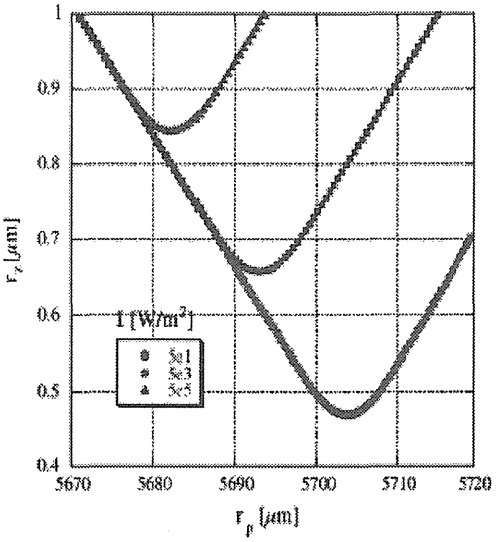


図5 原子ミラーの反射特性

3.4 シリコン原子用原子ミラー作製技術の開発

シリコン原子用原子ミラー作製において、高屈折率材料の膜厚は 15nm 程度であり、膜厚の制御が極めて難しい。そこで、研究代表者が以前軟 X 線ミラー作製において開発した、酸化物の原子層堆積法を用いて、その精度を試すことにした。酸化物の原子層堆積法は図 5 に示すように、例えば Al2O3 薄膜であれば、トリメチルアルミニウムガスと水蒸気もしくは過酸化水素ガスを交互に基板表面に供給する。トリメチルアルミニウムガス同士、または、水蒸気同士は、メチル基同士あるいは OH 基同士の反撥で一層分しか化学吸着されない。繰り返し最表面の化学反応を起こさせることで、0.1nm 精度でデジタル的に酸化物を堆積させることができる。図 6 に示すように、トリメチルアルミニウムガスと過酸化水素ガスを用いた室温成長の場合で、0.17nm ごとにデジタル的に Al2O3 薄膜を堆積できることが、分光エリプソメーターのその場観察から判明した。サファイヤプリズムを用い、ギャップ層に Si02 層

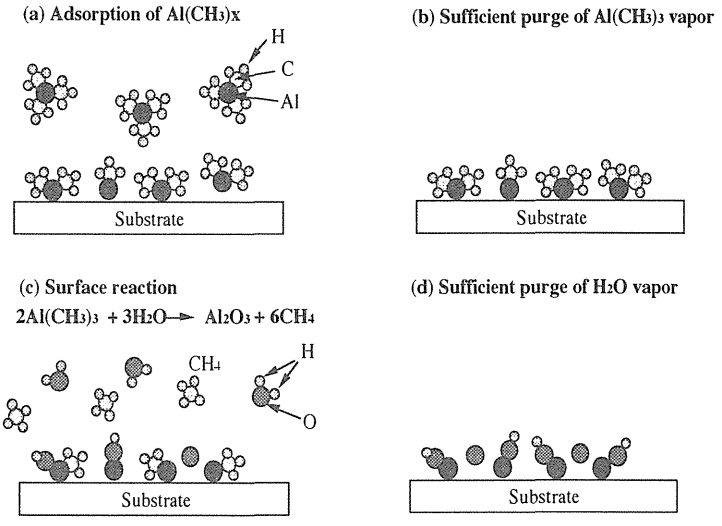


図6 表面化学反応を利用する原子層堆積のメカニズム

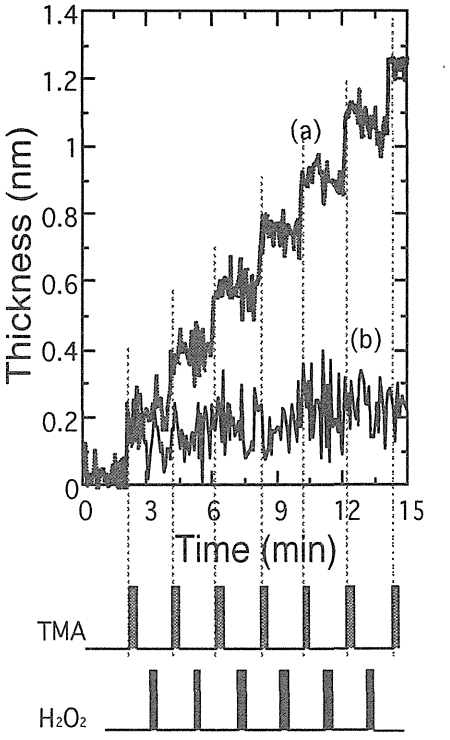


図7 A1203膜の原子層堆積

を用いると、この Al2O3 薄膜を導波路層として用いることができる。本研究では初めて、シリコン原子用原子ミラー作製のための作製技術を開発した。

4. まとめ

シリコンに自然に含まれている同位体は、質量数 28、29、30 の 3 種類で、その存在比は各々92.2%、4.7%、3.1%である。研究代表者が開発した波長 252nm、単一周波数、CW コヒーレント光源はそのスペクトル幅が、各同位体の共鳴線幅よりも狭くできるため、単一の同位体だけを反射することができ、同位体分離型の原子ミラーを開発できる。本研究では、シリコン原子の同位体分離型原子ミラーの開発を目指し、シリコン同位体原子の精密分光、周波数精密同調技術の開発、同位体分離型原子ミラーの設計および作製技術の開発を行った。

参考文献

1) H. Kumagai, K. Midorikawa, T. Iwane and M. Obara, "Efficient sum-frequency generation of continuous-wave single-frequency coherent light at 252 nm with dual wavelength enhancement", Opt. Lett. **28**, 1969-1971 (2003).

2) H. Kumagai, "Development of a Continuous-Wave, Deep-Ultraviolet, and Single-Frequency Coherent Light Source- Challenges toward laser cooling of silicon", IEEE J. Selected Topics in QE **10**, pp.1252-1258 (2004).

3) A. Kunieda, H. Kumagai, T. Iwane, S. Shimizu, K. Midorikawa and M. Obara, "Fine spectroscopy of neutral silicon atoms", Rev. Laser Engineering **32**, pp. 469-474 (2004).

4) S. Shimizu, T. Iwane, A. Kunieda, H. Kumagai, K. Midorikawa, and M. Obara, "Design of atomic mirror for silicon atoms", Science and Technology of Advanced Materials **5**, pp.581-583 (2004).

JP0550585

22. ウラン・ネプツニウムを含む充填スクッテルダイト化合物の核磁気共鳴による研究

NMR Study of Uranium and Neptunium Filled Skutterudites

徳永　陽[1]、松田達磨[1]、青木大[2]、芳賀芳範[1]

Y. Tokunaga[1], T. Matsuda[1], D. Aoki[2] and Y. Haga[1]

[1]日本原子力研究所先端基礎研究センター, [2]東北大学金属材料研究所

[1]Advance Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

[2]IMR Tohoku University

概要

充填スクッテルダイト化合物は、熱電変換材料としての応用が期待され、１９９０年代から盛んに研究が行われてきた。特にここ数年は、希土類イオンを含んだ充填スクッテルダイト化合物において、四重極秩序や重い電子状態、異方的超伝導などの多彩な基底状態が発見され、その電子状態そのものが物性研究の重要なトピックスのひとつとなっている。本研究で我々はウランやネプツニウムなどのアクチナイドイオンを含む充填スクッテルダイト化合物に着目し、核磁気共鳴法を用いてその 5f 電子状態を探った。

1　研究目的

充填スクッテルダイトの面白さは、同一の結晶構造でもその構成元素の組み合わせにより様々な基底状態が出現することであろう。これまで Pr をはじめ、Ce、Sm といった希土類を含む充填スクッテルダイト化合物において、金属絶縁体転移、四重極秩序、重い電子超伝導といった数多くの興味深い現象が発見されている[1]。しかしこれら希土類系充填スクッテルダイト化合物の研究が、その豊富な物質群を背景に精力的に進められているのに対し、アクチナイドイオンを含む充填スクッテルダイト化合物の研究はほとんど行われていないのが現状である。これは合成された化合物の種類が依然として少ないのに加え、ウラン、ネプツニウム等の放射性物質の取り扱いそのものが困難なためである。しかし充填スクッテルダイト化合物の電子状態を包括的に理解するには、４ｆ電子系から５ｆ電子系へと研究を発展させることは極めて重要と考えられる。一般に5f 電子は４ｆ電子よりも遍歴的な性質を持ちやすく、磁気秩序と重い電子超伝導の共存といった新奇な基底状態の発現が期待される。

このような状況を踏まえ、我々は研究の新たなアプローチとして、アクチナイドを含む充填スクッテルダイト化合物の核磁気共鳴(NMR)による研究を開始した。NMR は原子核と電子との間の磁気的な相互作用(超微細相互作用)を利用して固体内の電子状態を探るユニークな測定手段であり、固体電子物性の研究では重要な実験技術となっている。しかし充填スクッテルダイト化合物を対象とした NMR 研究は、Pr 系の化合物において僅かに報告[2,3]があったのみで、当然ながらアクチナイド系では全く行われていなかった。今回測定を行った UFe_4P_{12} は T_c=3K の強磁性絶縁体で、現時点で 5f 電子を含む充填スクッテルダイト化合物としては発見された唯一のものである。このため近藤絶縁体としての可能性も含めて、その 5f 電子状態に注目が集まっている。

2. 研究内容

UおよびNpを含む化合物の研究を行うには、その強い放射性のため取り扱いに特別な設備が必要となる。このため通常は多額の費用と準備期間が必要となる。しかし本研究では、既にUおよびNp化合物の取扱いの実績のある日本原子力研究所東海研究所ならびに東北大学金属材料研究所大洗施設の設備を利用することによりこの問題を解消した。今回のNMRを行ったUFe_4P_{12}の粉末および単結晶試料は、松田(原研)により合成されたもので、その合成方法、基本物性は文献[4]に報告されている。一方、ネプチニウムを含む充填スクッテルダイト化合物の探索は青木（東北大）を中心として現在も精力的に進められている。

核磁気共鳴測定は日本原子力研究所先端基礎研究センターウランNMR研究グループ所有の9T超伝導マグネットおよびパルス法NMR測定装置を用いて行った。また本研究では特に単結晶試料での磁場角度分解 NMR 測定を実施するため新たに磁場中での試料回転機構を開発した。これらの装置を用い、磁場掃引 NMR スペクトル測定およびスピン-格子緩和時間の測定を 1.4-300 K の温度領域、1 - 5.5 T の磁場領域において実施した。NMR測定を行った^{31}P核は核スピン I=1/2 を持ち、四重極モーメントは持たない。このため今回得られた電子系の情報はすべて磁気的な超微細相互作用に起因するものとなる。

3. 研究結果

第1図の挿入図にUFe_4P_{12}の粉末試料で得られたスペクトルを示す。このときスペクトルの形状はP核位置での電子系がつくる超微細磁場の磁場角度分布に対応している。得られたスペクトルは超微細磁場が軸対称の異方性を持つ場合に観測される典型的な粉末パターンとなっており、この粉末パターンの解析から対称軸に並行および垂直方向の Knight shift ($K_{//}$および$K_{\perp}$)を求め

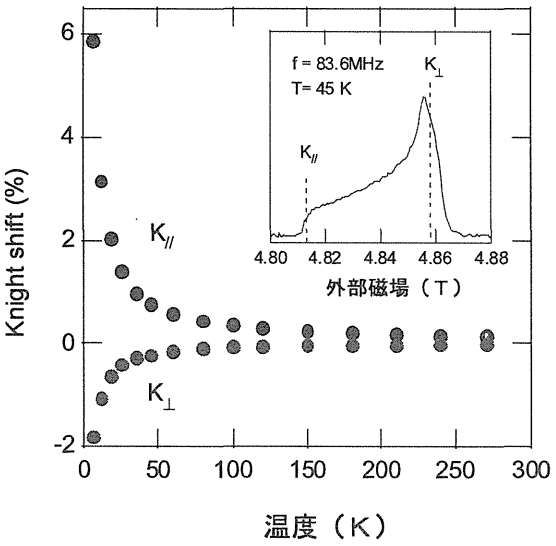


図1：Knight shift の温度依存性（挿入図）
粉末試料で得られた NMR スペクトル

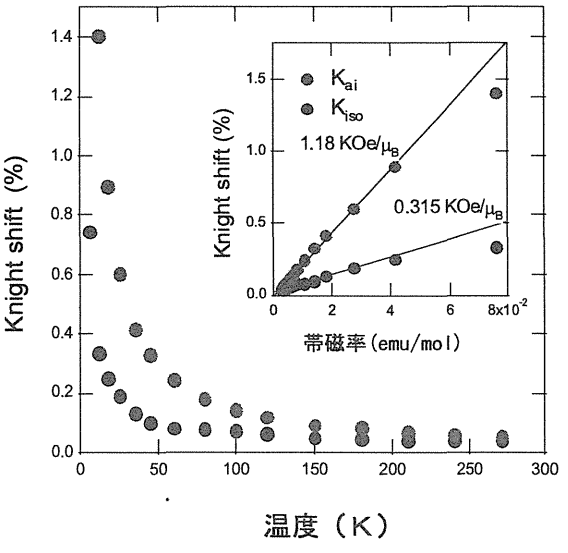


図2：Knight shift の等方的成分(K_{iso})及び異方的成分(K_{ai})の温度依存性の温度依存性（挿入図）K-χプロット

ることが可能である（第1図参照）。さらに得られた$K_{//}$および$K_{\perp}$を用いてKnight shiftを等方的成分(K_{iso})および異方的成分(K_{ai})を評価し、その温度依存性を調べた （第2図)。全温度領域でK_{iso} に比べてK_{ai} が大きくなっていることがわかる。このことはP核の位置での超微細磁場が異

方的であることを示している。実際、Knight shift を帯磁率に対してプロットしたいわゆる K-χ プロットから電子系と原子核スピンとの超微細結合定数を求めることができるが、その値は異方的成分が 1180 Oe/μ_B、等方的成分が 315 Oe/μ_B と、前者が後者に対して約 4 倍程度大きくなっている。Pr 系充填スクッテルダイト $PrFe_4P_{12}$ では同様の実験から異方的成分が 139 Oe/μ_B、等方的成分が 137 Oe/μ_B と評価されている[2]。今回得られた UFe_4P_{12} の超微細結合定数はこれらに比べ大きく、且つより異方的になっていることがわかる。

粉末試料で観測された異方的な超微細相互作用の起源を明らかにするため、我々は単結晶試料を用いて磁場角度分解 NMR スペクトルの測定を行った。第３図にその結果を示す。横軸 θ は外部磁場を結晶の<００１>方向から<１１０>方向へ傾けていった際に、<００１>軸と磁場がなす角度に対応する。θ が変化すると伴に、最大６本のピークが連続的にその位置を変えていく様子が見て取れる。さらに<００１>や<１１１>といった結晶軸の方向ではこれら６本のピークが重なり、それぞれ３本もしくは２本のピークとなっていることがわかる。この６本のピーク位置の角度依存性をプロットしたものが第５図(a)である。

一般に充填スクッテルダイトでは希土類もしくはアクチナイド元素 (今の場合は U 元素)の周りを１２個のプニクトゲン(同じく P 元素) が取り囲んでいる(第４図参照)。このときもしＵサイトに磁場方向を向いた局在磁気モーメントが存在すると仮定すると、それらは古典的な磁気双極子相互作用を通じて周囲の P サイトにその位置に応じた内部磁場（双極子磁場）を及ぼすことになる。この双極子磁場の大きさは、局在磁気モーメントの大きさと向き、さらに各 P サイトと U との相対位置により決定される。第５図(b)に実際に１２の P サイトについてこの双極子磁場の角度依存性を計算した結果を示す。結晶の対称性から任意の磁場方向では１２のサイトは６つの非等価のサイトになり、６本の曲線が得られている。ただし結晶の対称性を反映して<００１>や<１１１>といった軸方向で各線は３つないしは２つの値に収束することがわかる。

第５図に示すように左図の実験結果と右図の計算結果は絶対値以外は定性的には非常に良く一致している。このことは計算のモデルがある程度正しく物質の電子状態を反映していることを示唆している。すなわち UFe_4P_{12} ではほとんどのスピン密度はＵサイトに局在しており、他の Fe や P サイトには大きな磁気モーメントは存在しないと考えられる。また計算で説明されない余分なピークが観測されていないことから、我々の試料がＵの欠損等がない良質な単結晶であることが結論される。

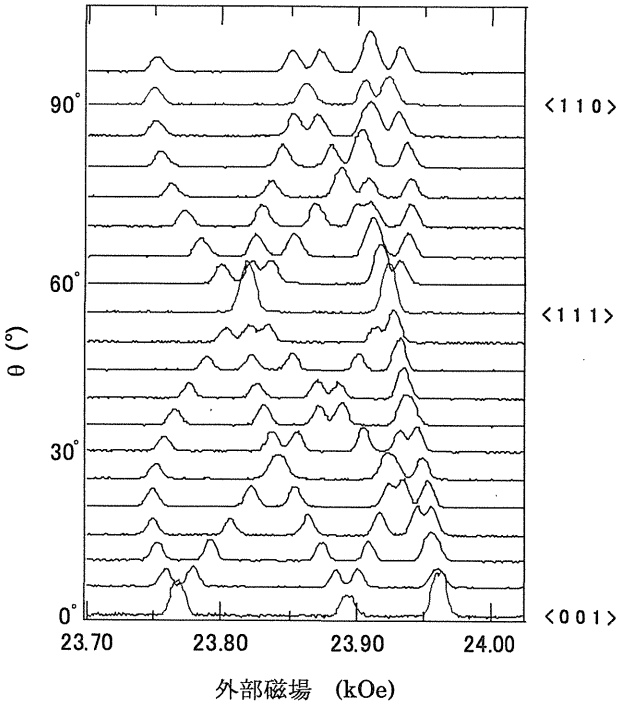


図３：単結晶で得られた ^{31}P-NMR スペクトルの磁場角度依存

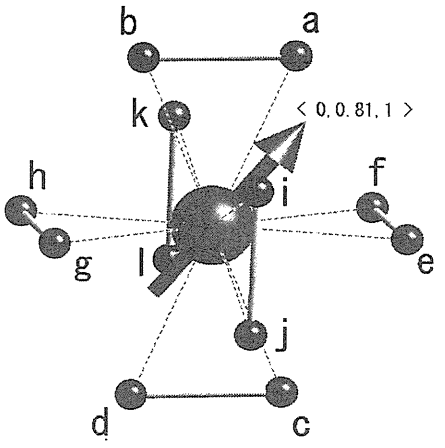


図４：Ｕサイトと隣接する１２個の P サイト (本文参照)

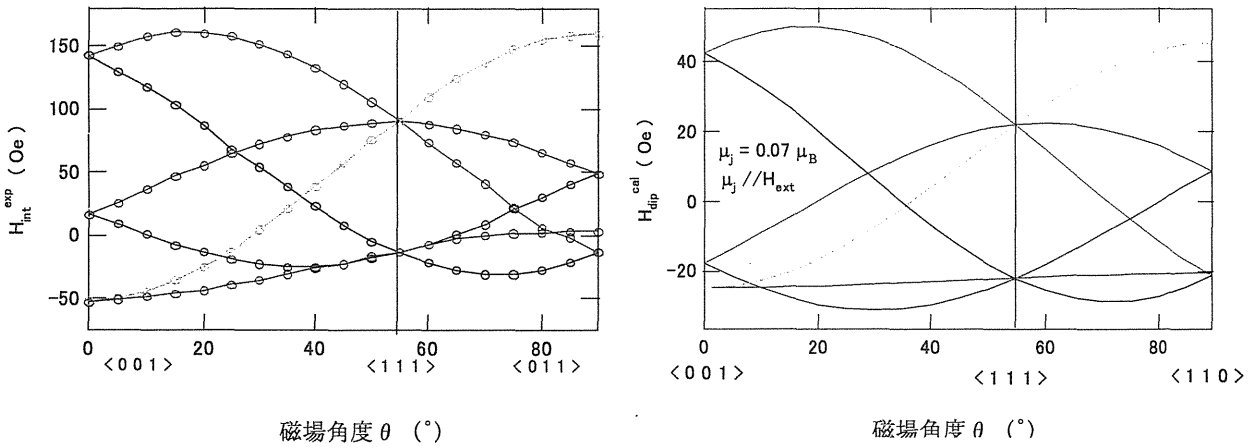


図 5：P サイトにおける超微細磁場の磁場角度依存性 (a)実験結果 [温度 50K、磁場 2.4 T] (b) 計算から求めた双極子磁場 横軸 θ は外部磁場を結晶の<0 0 1>方向から<1 1 0>方向へ傾けていった際に、<0 0 1>軸と磁場がなす角度。(本文参照)

最後にスピン-格子緩和率($1/T_1$)の測定結果をもとに 5f 電子スピンの動的特性について議論する。第 6 図に 1 T から 5.5 T までの磁場で測定された $1/T_1$ の温度依存性を示す。低磁場下(H=1T)では、温度の低下とともに $1/T_1$ の値は徐々に大きくなり、100K 以下で値はほぼ一定となる。さらに温度を下げると T_C=3.15 K よりも僅かに高温側で $1/T_1$ はピークを示し、その後急激に減少する。一方、高磁場下(H>1T)では、$1/T_1$ の値が一定となる温度領域は徐々に狭くなり、より高温側から $1/T_1$ の減少が見られるようになる。また低磁場で見られたピークは高磁場中では観測されなくなる。

一般にある原子核の核スピンの緩和が局在したモーメントの揺らぎによって支配され、且つその揺らぎの特徴的な周波数 ω_{fl} がモーメント間の交換相互作用によって決まっている場合、$1/T_1$ は温度に依存せず一定となる。その値は主にモーメントの大きさと、交換相互作用および超微細結合の大きさによって決まっており、ある程度定量的に評価できる。今回我々は帯磁率から得られた UFe_4P_{12} の有効磁気モーメント $\mu_{eff}=3\,\mu_B$ および強磁性転移温度 3.15 K 等から、上記の局在モーメントによる緩和機構で期待される緩和率の値を見積もった。その結果、その値は実験で観測された $1/T_1$＝一定の値と比較的良く一致することがわかった。このことから $1/T_1$ が温度に依存しない温度領域ではやはり核スピン緩和は局在モーメントの揺らぎに拠って支配されているものと考えられる。

しかし緩和を支配するそのような局在モーメントの揺らぎ ω_{fl} が U-U 間の交換相互作用のみで決まっている場合、$1/T_1$＝一定の振る舞いは高温まで続くことが期待される。ところが実際は高温側では温度の上昇とともに $1/T_1$ が徐々に小さくなっている。このこと

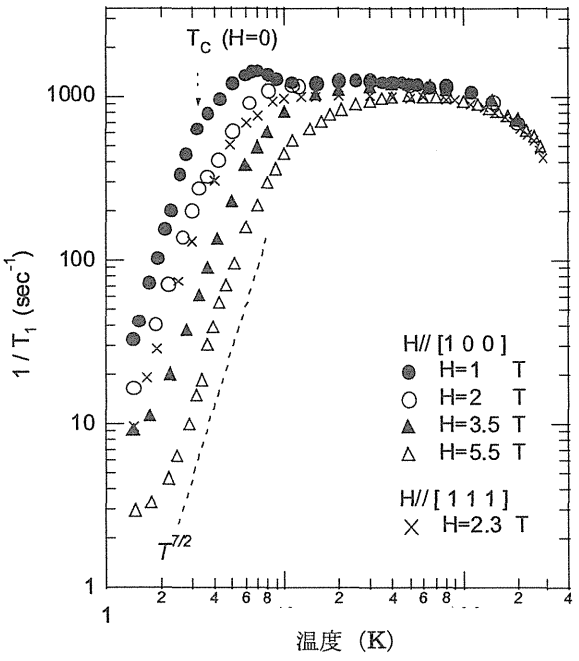


図 6：スピン-格子緩和時間 $1/T_1$ の磁場および温度依存性

は高温領域においてω_{fl}を上昇させる何らかの機構が存在していることを示唆している。$1/T_1$の値から局在モーメントの揺らぎの大きさω_{fl}を求めたところ、その温度依存性が高温ではほぼT^2に比例することが見出された。じつは同様の$\omega_{fl} \propto T^2$振る舞いがPr系充填スクッテルダイトの$PrOs_4Sb_{12}$[2,5]おいても報告されている。このT^2の温度依存性の起源については現在のところ不明であるが、充填スクッテルダイトに共通の物理が存在するのかもしれない。

最後に低温で見られる大きな磁場変化を伴う$1/T_1$の振る舞いについてふれる。この振る舞いは基本的にこれまで他の強磁性絶縁体で観測された$1/T_1$の振る舞いと共通している[6,7]。一般に強磁性絶縁体の秩序相では熱的に励起されたマグノンによる緩和過程が支配的となるが、磁場によりこのマグノンの励起ギャップが増大するため、結果として磁場中では$1/T_1$が抑制される[8]。また今回、低温で観測された$T^{7/2}$に比例する$1/T_1$の温度依存性も、理論的に3つのマグノンが関係した緩和過程で期待されるものと一致している。ただ残念ながら今回の測定では転移温度3 Kに対して最低温度が1.4Kであり、十分な低温とは言いきれない。強磁性秩序状態での磁気励起と核スピン緩和過程の詳細を議論するには更なる低温領域での測定が必要と思われる。

4. まとめ

今回、我々はアクチナイドを含む充填スクッテルダイト化合物UFe_4P_{12}において、最初の核磁気共鳴による研究を行った。NMRスペクトル測定およびスピン-格子緩和時間の測定から、少なくともUFe_4P_{12}に関しては、静的および動的特性とも5f電子は局在的な描像で良く理解されることがわかった。しかしながら希土類を含む充填スクッテルダイト化合物では、元素の組み合わせより様々な4f電子基底状態が出現しており、アクチナイドを含む充填スクッテルダイト化合物が今回のUFe_4P_{12}のようにすべて局在的な5f電子状態を持つとは限らない。アクチナイドを含む新規な充填スクッテルダイト化合物の発見が期待される。

なお本研究を通じて充填スクッテルダイトの5f電子状態を探る上でNMRは非常に有効な測定手段であることが明らかになった。またその必要性から、今回新たに磁場角度分解NMR技術を開発し測定に成功した。この技術は単結晶試料を用いた測定では非常に有効であり、今後他のウラン・超ウラン化合物の研究においても重要な武器になると思われる。^{235}U核、Np核の直接観測も視野に入れながら、今後もアクチナイド系充填スクッテルダイトのNMR研究を継続し発展させて行きたい。

参考文献

[1] 最近のレヴューとしては、H.Sato, Y.Aoki, T.Namiki, T.D.Matsuda, K.Abe, S.Osaki, S. R.Saha and H.Sugawara, Physica B **328** 34 (2003).

[2] K.Ishida, H.Murakawa, K.Kitagawa, Y.Ihara, H.Kotegawa, M.Yogi, Y.Kitaoka, Ben-Li Young, M.S.Rose, D.E.MacLaughlin, H.Sugawara, T.D.Matsuda, Y.Aoki, H.Sato, and H.Harima, Physical Review B **71**, 024424 (2005)

[3] J. Kikuchi *et al.* unpublished.

[4] T.D.Matsuda, A.Galatanu, Y. Haga, S. Ikeda, E. Yamamoto, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Takeuchi, K. Sugiyama, K. Kindo, R. Settai and Y.Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **73** 9 (2004).

[5] H.Kotegawa, M.Yogi, Y.Imamura, Y.Kawasaki, G.-q.Zheng, Y.Kitaoka, S.Ohsaki, H.Sugawara, Y.Aoki, and H.Sato, Phys. Rev. Lett. **90** 027001 (2003).

[6] J.Barak, A.Gabai, and N.Kaplan, Phys. Rev. **B** 9, 4914 (1947).

[7] M.W.Pieper, J.Kötzler and K.Nehrke, Phys. Rev. **B** 47, 11962 (1993).

[8] T.Oguchi and F.Keffer, J. Phys. Chem. Solids **25** 405 (1964).

[9] D.Beeman and P.~Pincus, Phys. Rev. **166** 359 (1968).

JP0550586

23. 自己励起型光触媒の開発研究

Developmental study of a new type photo-catalyzer with self-exciting function

蓼沼 克嘉、鈴木 潤

K.Tadenuma, J.Suzuki

(株) 化研

概要

U を坦持した酸化物光触媒を調製し, 電流-電位曲線の測定および酢酸分解反応試験, 水完全分解予備試験を行った. 特に光電流および酢酸分解に特徴的である Pt/TiO_2 の組成ものについて, 顆粒状 TiO_2 を基材・触媒として材料検討を実施した. これまでの段階では U 坦持の効果については明瞭な触媒機能改善を指示する現象はみられてはいない.

1 研究目的

これまで酸化チタンなど酸化物に対し β 線, γ 線, X 線等照射による触媒機能に関しての報告がなされている. これらはその高エネルギーを利用して酸化物のバンドギャップに対する電子遷移に直接に作用させる方法で, 多くは触媒と励起源が分離しているものである. これにおいて水の完全分解反応などが確認されている. 触媒と励起源を一体化させる例としては, 公開特許公報 2000-167387 および 2003-21695 にみられるのみである. 前者は光触媒粉末とモナザイトなどの放射性鉱物粉末を基材に保持させたもの, 後者は光触媒およびシンチレータ (固体) からなるものである. これらは γ 線のほか α 線利用の可能性も暗示しているが, 詳細検討の報告はない.

新規触媒励起源として α 線の可能性の確認を行うにあたり, 光触媒に ^{238}U を接触させた場合について予想される触媒励起のメカニズムは次があげられる. (i) シンチレータの発光による励起作用, (ii) 二次的に発生した電子による電離作用や励起作用, (iii)α 崩壊に伴う γ 線照射. このうち (i)(ii) は間接的な励起となる. (i) について, α 粒子のシンチレータの ZnS(Ag) についてみると, この最大蛍光波長は 450nm ですなわち可視光域である. 可視光応答型とされる光触媒材料 $In_{1-x}Ni_xTaO_4(0 < x < 0.2)$ はその吸収 402nm において量子収率は 0.66%と低い. 210 と 310nm に最大蛍光波長をもつ BaF_2 は, γ 線や X 線に対しては有効であるが, 反応速度はシンチレータの蛍光収率と蛍光強度に依存する. (ii) のケースでは, RI の崩壊により放出される放射線のエネルギーは keV 程度から 10MeV 程度までであるが, 荷電粒子が keV 以下で生じる弾性散乱によって損失を受けて数百 eV 以下に減速される際に二次的に電子が発生する. その場合の平均電離エネルギーは半導体の場合には数 eV 程度となる. しかしここで触媒反応の生じる頻度を考えると, α 粒子の電離能に関する試算により例えば劣化ウランによるイオン対の発生は 7×10^8 個/sec 程度と見積もられるが, 通常屋外の平均的な紫外線の光子数は 10^{15}photon/sec であり, その量子効率を含めても荷電粒子による反応速度はきわめて小さいことが予想される. したがって励起源とする上では強い α 線源が必要とされる. (iii) は γ 線量から励起確率は高くないと予想される. 以上により, RI 坦持による水の完全分解反応のような高活性の触媒作用を期待することは出来ない.

従って本研究では微量の α 線源のもと, 既存の光触媒反応に対して RI 坦持の効果を検討し, 将来的に高強度の線源の下での触媒反応を実施する上での励起に関する知見を得ることを目的とした. そのため既存の光触媒をもちいて光電極反応測定を行い, RI 共存下での電流-電位曲線を比較した. また酢酸の分解反応の検討を行った. あわせて水中に触媒を分散させて暗所/明所での水素発生の予備検討も実施した. α 線照射用触媒兼基材として顆粒状 TiO_2 を用い触媒活性の測定した. 以上から RI 坦持効果の評価と最適な触媒探索を試みた.

2 研究内容

光触媒は, TiO_2, Pt/TiO_2[1)], WO_3/TiO_2[5)], MoO_3/TiO_2, ZrO_2[4)], $SrTiO_3$, $Sr_2Nb_2O_7$[2)], $Sr_2Ta_2O_7$[3)], $KLaNb_2O_7$[3)] を対象とした. TiO_2 は P-25（日本アエロジル製）を使用した. ZrO_2 は東ソー製 TZ-0 を使用した. WO_3, MoO_3, $SrTiO_3$, K_2CO_3, $SrCO_3$, La_2O_3, Nb_2O_7, Ta_2O_7 は高純度化学研究所製を使用した. Pt/TiO_2 は既報にしたがい調製した [1)]. WO_3/TiO_2, MoO_3/TiO_2 は純水中 WO_3 ないし MoO_3 を含む P25 スラリーを調製, 乾燥・焼結により得た. $Sr_2Nb_2O_7$[2)], $Sr_2Ta_2O_7$[2)], $KLaNb_2O_7$[3)] はそれぞれ既報に従って調製した.

電流-電位曲線の測定には, 北斗電工製ポテンショスタット HA-151, ファンクションジェネレータ HB-104, 横河電機製テクノコーダー Type3078 を使用した. 対極は Pt メッシュ電極, 参照極は Ag/AgCl 電極とした. 作用極の調製は, ガラスプレパラート上に Pt ペーストで 26×26mm の電極面を作成, ここに触媒粉末をアセトン中に分散, スラリーとしたものを塗布, 焼成とした. 測定は窒素導入下 触媒塗布面に光照射しながら 0.1M Na_2SO_4 水溶液中で測定した. U の導入は, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ をアセトンに溶解, 触媒塗布面に滴下含浸後焼成することにより行った. 光源は殺菌灯 10W 2 本を使用した.

酢酸の分解反応は気相流通系において実施した. 石英製チューブに触媒を薄く敷き詰め, He 雰囲気中 酢酸（11ppm, ）を導入した. このときの流速は 5mL/min とした. 光照射し生成ガスを GC-TCD(Shimadzu, GC-8A, Active Carbon, He キャリアー) で分析した. 気相反応用 U 坦持物は, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ のアセトン溶液を触媒粉末ないし顆粒状物に含浸, 焼成して得た. 光源は殺菌灯 8w 4 本を使用した.

水素発生予備検討は, バイアル瓶に U 坦持触媒と精製水をいれ, フィルムでシールした後キャップで密閉して暗所に放置した. 水素生成量はガス検知管を用いた.

3 研究結果

3.1 U/TiO_2 の電子状態

光触媒評価に当たり TiO_2 と U の相互作用に関して拡張 Huckel 法 [6)] を利用して簡易に電子状態を推定を試みた. U は Ti を一部置換したものを便宜上用いた. 図 1 には anatase の場合の状態密度を示す.

E_f は anatase が-14.4372eV, U の一部置換 anatase が-14.7159 eV である. U 置換側で伝導帯に相当する-9eV 付近のピークが縮小して高エネルギー側へバンドが広がりっており, Ti-0 非結合性軌道が非局在化していることが推測される.

3.2 光電極反応

図 2 には光照射下のおける触媒の電流-電位曲線を示す. ガラス基板上の触媒粉末が均一に平面状ではないため同一の触媒においても電極ごとに各プロファイルには相違がみられた. 個々のプロファイルの解析については現段階では出来ていない. TiO_2, WO_3/TiO_2, Pt/TiO_2 のほか, MoO_3/TiO_2 については光照射により光電

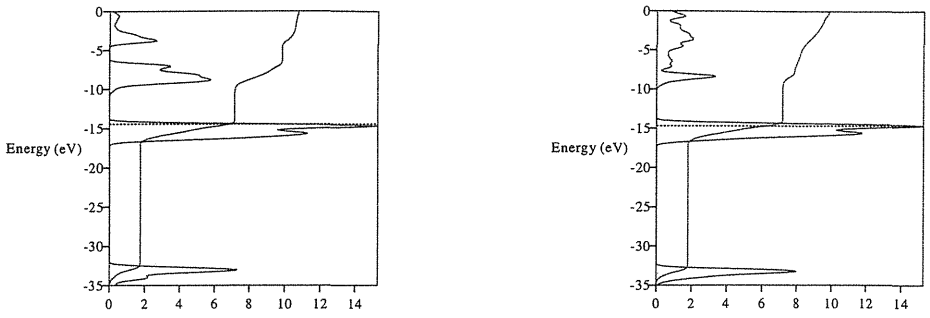


図 1: anatase, TiO_2 の状態密度（左より anatase, U 置換 anatase）

流（上側の曲線）が比較的明瞭に観測される傾向が見られた．そのほかの試料については暗時と比べて大きな差異は現れなかった．図 3 には上の電極試料に U を坦持したものの電流-電位曲線を示す．TiO_2 は顕著な光電流の増減は観測されていない．一方 WO_3/TiO_2, Pt/TiO_2, $KLaNb_2O_7$ に関しては，無坦持で 0.2V 付近から，WO_3 では 0.5V から 0.8V にかけての plateau でみられた光電流は消失した．この範囲の電流は光子束が支配的であり，界面の電荷移動の速度論には影響されないとされている [7]．また Pt/TiO_2, $KLaNb_2O_7$ においては 0.4V 付近に TiO_2 と同様の酸化反応のピークが観測された．

3.3 酢酸の分解反応

TiO_2 による酢酸の光分解については気相光コルベ反応として詳細な検討がなされている [8]．この反応は次の 2 つの見かけの反応とされている．

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (1)$$

$$2\ CH_3COOH \rightarrow C_2H_6 + H_2 + 2\ CO_2 \qquad (2)$$

表 1 には各触媒の酢酸分解反応生成物を示す．ブランクの試験では CO, CO_2 以外は観測されなかった．また各成分については物質収支がとれていない．非照射下において 1h. 接触させたが気相中には酢酸の分解生成物は確認できなかった．引き続き照射を行い 1h. 2h. の時点で測定を行ったところ分解生成物が等濃度で観測された．ZrO_2, $SrTiO_3$ 以外で CH_4 が検出され，Pt/TiO_2 のみ H_2 の発生が確認された．

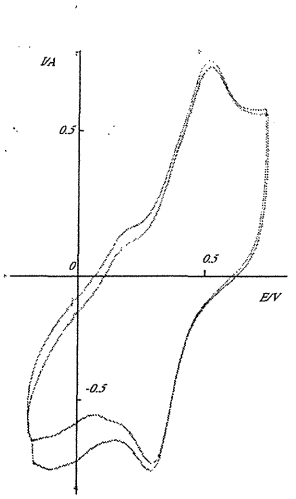
この結果より，気相との接触ならびに U の保持量の改善をはかるため，多孔質性の顆粒状 TiO_2（1.18mm 以上 1.50mm 以下）を用い，これに Pt 坦持，U 含浸を行い試験に供した．その結果 Pt 坦持でみられた H_2 および CH_4 生成は U/Pt 坦持では確認できず，CO_2 生成も非坦持と同程度となった (表 2)．

3.4 水素発生予備検討

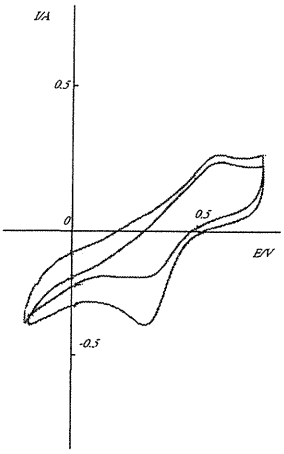
顆粒状 $U/Pt/TiO_2$ について 50h. 保持し H_2 生成をチェックしたが，検出されなかった．光照射も行ったが生成を確認することは出来なかった．

4 まとめ

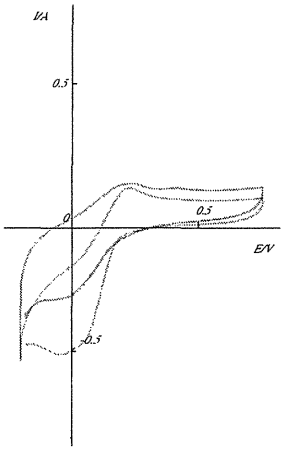
U を坦持した酸化物光触媒を調製した．電流-電位曲線の測定および酢酸分解反応試験により坦持の効果に関して比較検討を行った．この段階では U 坦持の効果については明瞭な触媒機能改善を指示する現象はみられなかった．U の保持量を改善を目指して，多孔質性の顆粒状 TiO_2（1.18mm 以上 1.50mm 以下）を基材に用い，酢酸分解反応試験および水完全分解予備試験を実施した．



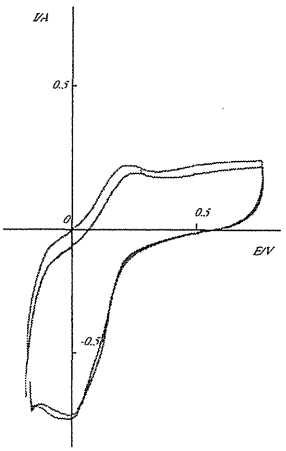
(1) TiO_2



(2) WO_3/TiO_2

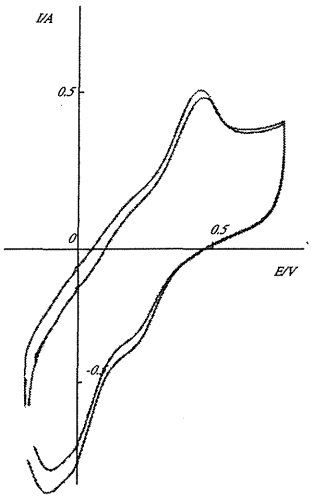


(3) Pt/TiO_2

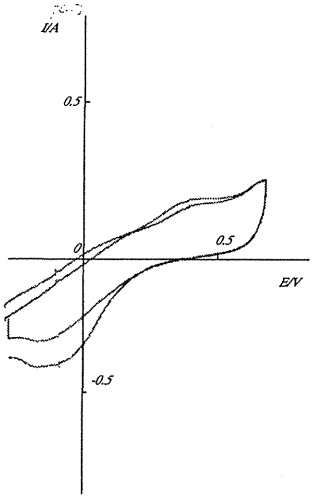


(4) $KLaNb_2O_7$

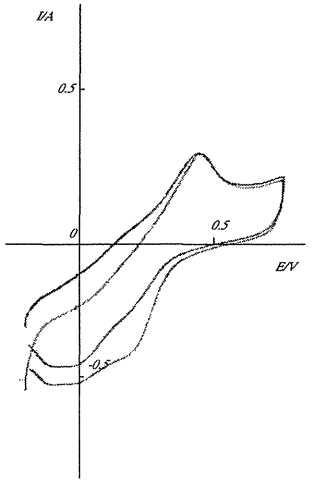
図 2: 各触媒の電流ー電位曲線



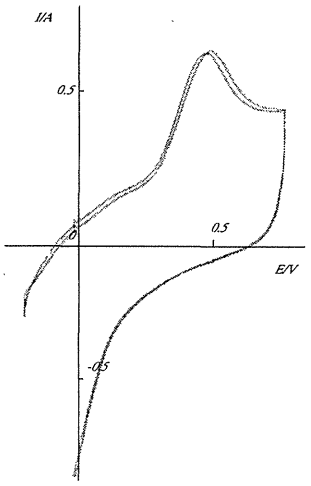
(1) U/TiO_2



(2) $U/WO_3/TiO_2$



(3) $U/Pt/TiO_2$



(4) $U/KLaNb_2O_7$

図 3: U 坦持後の触媒の電流一電位曲線

表 1: 酢酸分解反応の生成物（単位：ppm, 光照射 2h 後）

種類	成分 [1]			
	H_2[2]	CO	CH_4	CO_2
TiO_2	0	177	325	1690
Pt/P25	(696)	28	195	1518
WO_3/P25	0	157	763	2229
ZrO_2	0	53	0	641
$SrTiO_3$	0	0	0	556
$Sr_2Ta_2O_7$	0	100	131	1206
$Sr_2Nb_2O_7$	0	0	68	228
$KLaNb_2O_7$	0	0	87	532

[1] C_2H_6 ほか, 生成は確認されず

[2] キャリアーガス: He による

表 2: 酢酸分解反応生成物による U 坦持効果の比較（単位：ppm）

添加剤	成分 [1]			
	H_2[2]	CO	CH_4	CO_2
—	0	29	0	285
Pt	(13050)	0	378	936
U/Pt	0	0	0	242

[1] C_2H_6 ほか, 生成は確認されず

[2] キャリアーガス: He による

参考文献

1. W. Zhao, C. Chen, X. Li, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, J. Phys. Chem. B, **106**. 5022 (2002)
2. A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, J. Phys. Chem. B **104**, 571 (2000)
3. A. Kudo, Chem. Mater., **9**, 664 (1997)
4. K. Sayama, H. Arakawa, Phys. Chem., **97**, 531 (1993)
5. T. Tatsuma, S.Saitoh, P. Ngaotrakanwiwat, Y. Ohko, A. Fujishima, Langmuir, **18**, 7777 (2002)
6. Landrum, G. A. YAeHMOP: Yet Another extended Huckel Molecular Orbital Package. YAeHMOP is freely available on the WWW at URL: http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html
7. W. W. Dunn, Y. Aikawa, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **103**, 3456 (1981)
8. 佐藤, 触媒, **24**, 321 (1982)

JP0550587

24. 陽電子消滅と３次元アトムプローブによる「実機」原子炉圧力容器鋼の照射脆化機構の研究

Study of Irradiation Induced Embrittlement of Real Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels by Positron Annihilation and 3D Atom Probe

永井康介[1]、宝野和博[2]、鈴木雅秀[3]
Y. Nagai[1], K. Hono[2], M. Suzuki[3]
[1]東北大学 金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University
[2]物質・材料研究機構
National Institute for Materials Science
[3]日本原子力研究所 東海研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

概要

陽電子消滅法と３次元アトムプローブ法を同一条件の試料に対して適用することによって、原子炉圧力容器鋼の照射脆化の主因と考えられている超微小 Cu 析出物やマトリックス欠陥を観測し、圧力容器鋼の脆化機構を調べた。その結果、実機の圧力容器鋼の監視試験片と、同一材料を材料試験炉で加速照射した試料（照射速度が監視試験片よりも約４桁高い）では脆化機構が大きく異なることがわかった。すなわち、照射速度の低い実機監視試験片では、材料試験炉で加速照射した試料よりも約１桁低い照射量から超微小 Cu 析出物の形成によって脆化が起こるのに対して、照射速度の高い材料試験炉照射試料では超微小 Cu 析出物はほとんど形成されず、空孔型欠陥（マトリックス欠陥）の形成によって脆化が起こることがわかった。このことは、将来の照射脆化を予測する上で、照射速度を考慮することが重要であることを示している。

1　研究目的

本研究の目的は、原子炉圧力容器鋼の照射脆化の主因と考えられている超微小 Cu 析出物やマトリックス欠陥を、最先端の陽電子消滅法と３次元アトムプローブ法を同一条件の試料に対して適用することによって観察し、その脆化機構を解明することである。

照射誘起超微小 Cu 析出物は、高分解能透過型電子顕微鏡でも観察が困難であるため、長年の研究にもかかわらず、その形成・成長機構は明らかでない[1]。最近、３次元アトムプローブ（3DAP）法によって、超微小 Cu 富裕析出物の形態や密度等を定量的に解析できるようになり、Cu をはじめとする溶質（・不純物）の原子レベルの振る舞いが詳細に明らかになりつつある[2]。しかし、圧力容器鋼の照射脆化は、超微小 Cu 析出物だけでなく、マトリックス欠陥と呼ばれる照射損傷（転位ループ、空孔集合体、空孔－不純物複合体等と考えられているが、未だその実体は解明されていない）によっても引き起こされるが、これらは、3DAP では観察することができない。一方、空孔型欠陥に関しては、陽電子消滅法が非常に有効である[3]。さらに、我々が最近発見した「陽電子量子閉じ込め」現象を利用することによって、陽電子消滅法では従来不可能と思われて

いた超微小 Cu 析出物の原子・電子構造も明らかにできるようになった[4,5]。

以上の進歩をふまえて、溶質原子を１つ１つ見ることができる3DAP法と、空孔、空孔集合体、超微小析出物を敏感に検出できる陽電子消滅法を、同一条件の試料に相補的に適用し、個々の測定のみでは不可能であった原子炉圧力容器鋼の照射脆化機構を、原子レベルから明らかにする。我々は既に、Fe-Cuモデル合金に対して、中性子照射によって導入された空孔がCuと複合体をつくり、それが移動して空孔・Cu集合体を形成すること、空孔はCu集合体内部に蓄えられること等を明らかにしてきた[5]。本研究では、これらの結果をもとに、上記の手法を実用鋼に適用する。特に、Cu析出物形成に対する照射速度の効果、Cu以外の溶質・不純物原子のCu析出物への偏析等を明らかにする。

2　研究内容

2－1 試料

実機の圧力容器鋼として、本研究では日本原電１号炉（コルダー・ホール炉、約 20 年間稼働後 1997 年停止）の C-Mn 鋼を用いた[7]。化学組成を表１に示す。Cu は 0.14-0.19 wt%含まれている。監視試験片に対する高速中性子（>1MeV）の照射速度は 4.2×10^{8} n/cm^2-s、照射温度は 240℃である。一方、材料試験炉（JMTR）による照射では照射速度が 3.6×10^{12} n/cm^2-s であり、監視試験片に比べて約 4 桁高い。照射温度は 220℃であり、監視試験片の照射温度とほぼ同じである。

表１：C-Mn 鋼の化学組成（wt%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	N
0.10	0.23	1.1	0.014	0.015	0.17	0.096	0.14-0.19	0.054	0.027	0.006

図１に降伏強度増加の照射量依存性を示す。照射速度の低い監視試験片の方が、JMTR 照射試料よりも約１桁低い照射量（10^{17} n/cm^2 程度）から降伏応力が増加していることがわかり、低照射量領域における強化の照射速度依存性が明瞭に観測されている。ところで、照射脆化はこの強化にほぼ比例すると考えられている。このような照射速度依存性は、脆化（強化）機構の違いによると考えられる。そこで、同程度の脆化が起きている監視試験片と JMTR 照射試料（図１の矢印）に対して陽電子消滅および 3DAP 測定を行った。照射量はそれぞれ 2.7×10^{17} n/cm^2（20 年間）、2.2×10^{18} n/cm^2（7 日間）である。

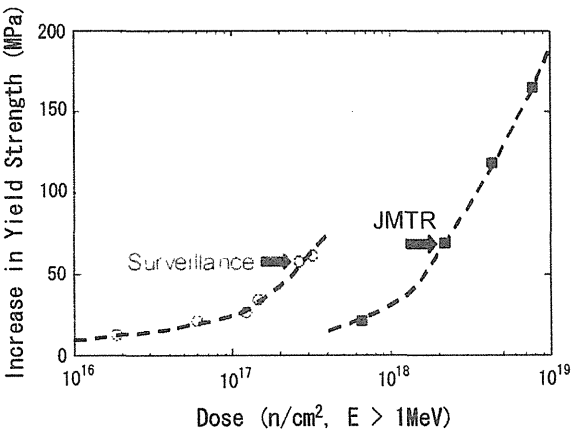


図１：C-Mn 鋼の監視試験片および JMTR 照射試料の降伏強度増加の照射量依存性

2－2　実験方法

陽電子消滅

材料中の陽電子は、消滅までの間に材料中を拡散して、陽電子親和性の超微小析出物や空孔型欠陥といった自らの好きなサイトを探しまわり、それらを見つけるとそこに局在して消滅する。このような他のプローブにはない特異な自己探索の性質を利用することによって、陽電子親和性の超微小析出物や空孔型欠陥を高感度に検出することができる。本研究では、陽電子消滅同時計

数ドップラー広がり（CDB）測定と陽電子寿命測定を行った。

CDB法は、2本の消滅γ線のエネルギーを、同時計測によって高精度・低バックグラウンドで測定することによって、陽電子の消滅相手となった電子（特に内殻電子）の運動量分布を測定し、その電子が属する元素を同定する方法である[8]。本研究では、特にCuの*3d*電子との消滅が主となる高運動量領域の運動量分布を同定し、超微小Cu析出物への陽電子捕獲を検出する。CDBスペクトルの実際の解析では、その比率曲線：$R(p_L)=N(p_L)/N_0(p_L)$ 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スペクトルを用いる。図2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*付近に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がCu電子と消滅したことを同定できる。

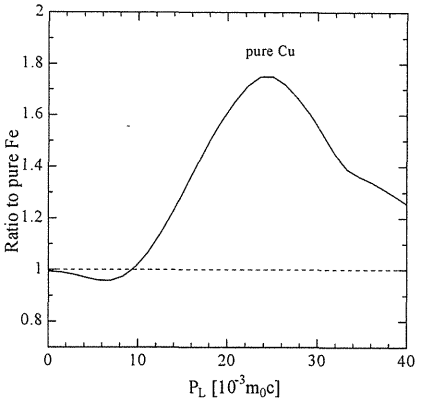


図2：純Feを基準とした純CuのCDB比率曲線。

CDB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 18~30×10^{-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。特にCu電子と消滅すると、CDB比率曲線における24×10^{-3} *mc*付近のピークに対応してWパラメータは大きくなる。

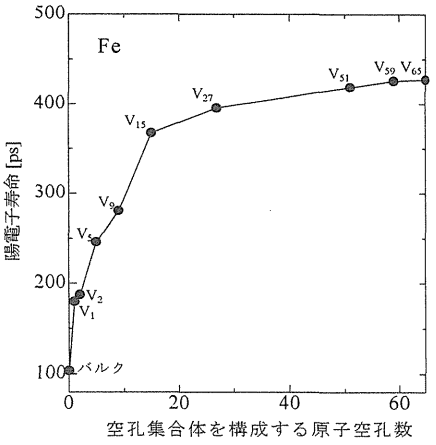


図3：鉄中の空孔および（3次元）空孔集合体に捕獲された陽電子寿命の理論計算値。

陽電子寿命測定は、空孔型欠陥の検出に用いる。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3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[9]。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。

3次元アトムプローブ（3DAP）

3DAP は、電界イオン顕微鏡（FIM）と位置敏感型検出器とを組み合わせることにより、試料から試料表面の直径 10 数 nm 程度の領域における２次元的な原子の分布を測定し、これを深さ方向に拡張していくことで試料中における原子の３次元的な濃度分布を測定する実験手法である[10]。FIM と同様に、先端直径 100nm 程度以下に加工した針状試料に数 kV の直流高電圧を加えて試料表面に電界強度数 10V/nm 程度の非常に強い電界を発生させ、さらにパルス状の高電圧により試料原子そのものを超高真空中で蒸発させる（電界蒸発）。蒸発した原子は陽イオンとなって位置敏感型検出器に到達する。この時の飛行時間を計測することにより、質量分析を行う。同時に、位置敏感型検出器で得られる原子の入射位置からその原子の面内方向の座標を求める。さらに、試料原子の電界蒸発は試料の最表面から順序よく起こることを利用して、収集した原子の個数に比例した深さ方向の座標を与えることにより、検出器によって得られた試料原子の２次元的な濃度分布を深さ方向に拡張する。

電界蒸発したイオンが持つエネルギーは、蒸発の際の緩和などによって一定ではない。このことが質量分解能に影響を与える。この問題を解決するために、本研究で用いた 3DAP 装置は、リフレクトロンと呼ばれるイオンのエネルギー補償装置を持つ。これによって、質量分解能が大幅に向上し、原子番号が隣接する Fe と Mn 等の元素の区別が可能である。特に、本研究で対象とする超微小 Cu 析出物の観察、特に Cu 析出物への Cu 以外の元素（Mn, Ni 等）の偏析等を直接観察する場合は必要不可欠である。

3　研究結果

図４に、監視試験片および JMTR 照射試料の CDB 比率曲線を示す（図１矢印の試料）。参考のために、純 Cu と JMTR で中性子照射（100℃、8.3×10^{18}n/cm^2）した純 Fe の比率曲線も示す。監視試験片の CDB 比率曲線には、陽電子の Cu 電子との消滅を示すピークが明瞭に観測された。これは、超微小 Cu 析出物が形成し、そこに陽電子が捕獲されていることを示す。一方、陽電子寿命は 120ps（１成分）であった。これは、欠陥を含まない Fe や Cu 中の陽電子寿命（110ps 程度）に近い。以上の結果から、監視試験片では、1) 10^{17}n/cm^2 程度の低照射量から超微小 Cu 析出物が生成していること、2) 空孔型欠陥はほとんど残存していないこと、3) 従って、図１に示されている照射脆化は、超微小 Cu 析出物が原因であることがわかった。

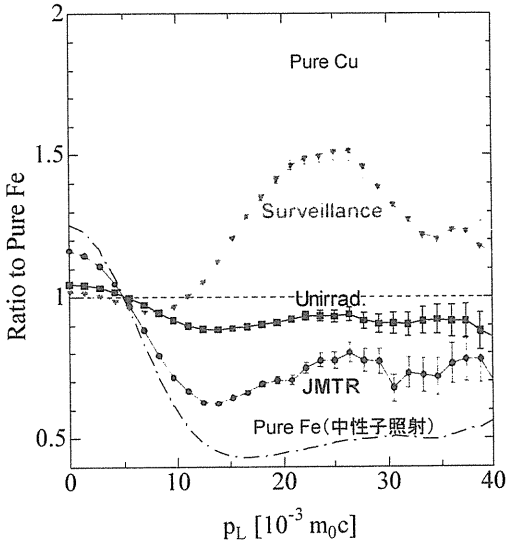


図４：C-Mn 鋼の CDB 比率曲線

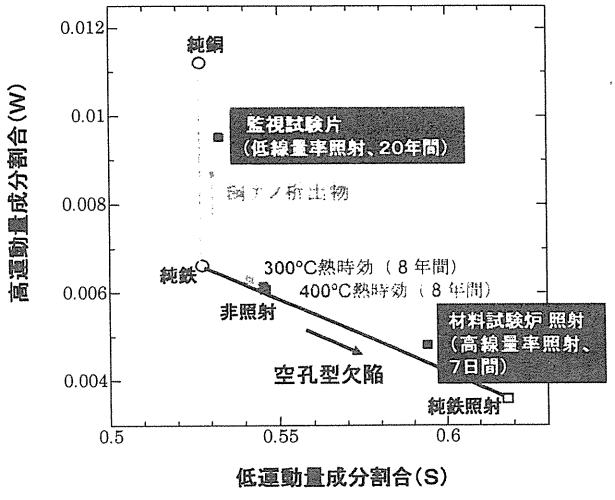


図５：C-Mn 鋼の S-W 相関図

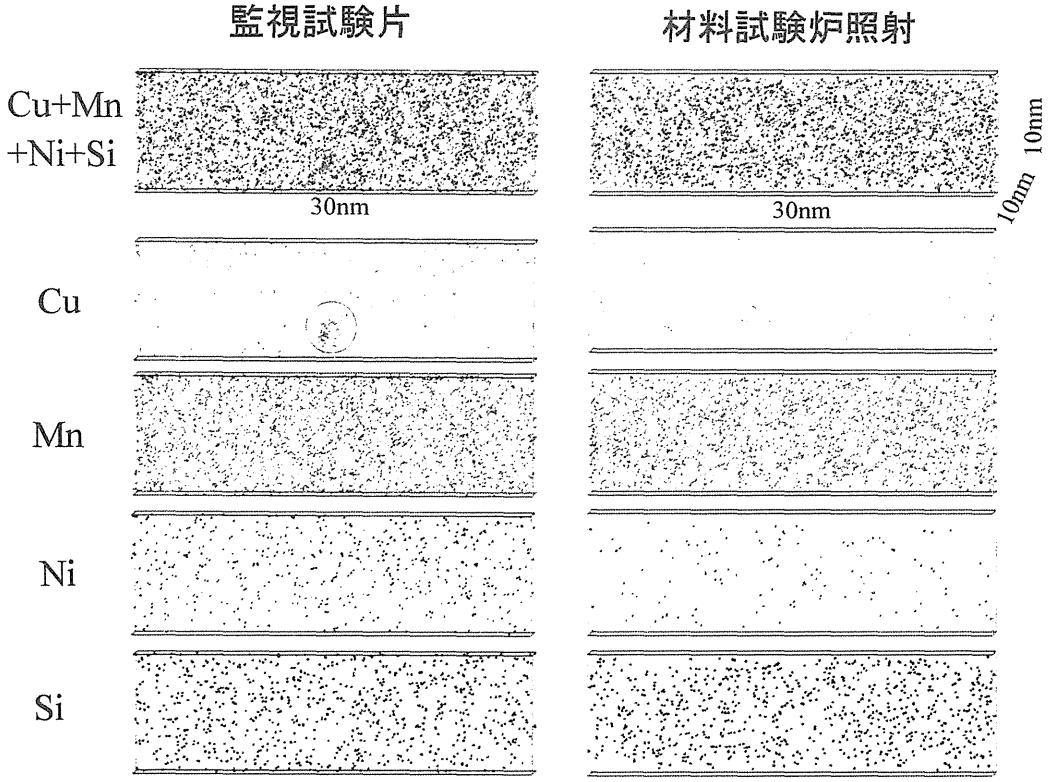


図６：C-Mn 鋼の 3DAP 元素マップ（Cu, Mn, Ni, Si）

JMTR 照射試料に対する CDB 比率曲線は、監視試験片のそれとは大きく異なっている。Cu 電子との消滅を示すピークはほとんど観測されず、かわりに低運動量領域が増大し高運動量領域が低下している。これは陽電子が空孔型欠陥へ捕獲されていることを示す。陽電子寿命は、176ps（80%）と 30ps の２成分に解析できた。長寿命（176ps）成分は、ほぼ単空孔の寸法の空孔型欠陥への陽電子捕獲に対応する。Fe 中の空孔は室温で十分に移動可能なので[11]、空孔単独では残存し得ない（照射温度は 240℃）。よって、空孔は不純物や転位ループと複合体を形成して存在していると考えられる。これらの結果から、JMTR による加速照射試料では、1) 監視試験片よりも照射量が１桁程度多い（10^{18}n/cm^2 程度）にもかかわらず Cu 析出物はほとんど形成していないこと、2) その代わりにマトリックス欠陥（空孔－不純物複合体や転位ループ）が形成し、それが照射脆化の原因であることがわかった。

この傾向の違いをより明確に示すために、図５に S-W 相関図を示す。監視試験片試料の(S,W)点は、純 Fe と純 Cu を結ぶ線上にあり、Cu 析出物への陽電子捕獲を示している。一方、JMTR 照射試料の(S,W)点は、中性子照射した純 Fe の近くにあり、空孔型欠陥への陽電子捕獲を示している。なお、図５には、同一材料を照射せずに 300℃および 400℃で 70,000 時間（８年）熱時効した試料の(S,W)点も示す。これらの点の位置は、未照射試料とほぼ同じである。これは、監視試験片に見られた Cu 析出物は、熱時効だけでは形成せず、中性子照射によって初めて形成することを示している。

図６に 3DAP 元素マップを示す。上記陽電子消滅法によって明らかになったように、JMTR による加速照射試料では超微小 Cu 析出物は観察されなかったが、監視試験片では Cu 原子 60 個程

度からなるCu析出物が観察された。Cu析出物にMn, Ni, P 等の不純物・溶質原子が偏析しているという報告が過去にあるが[12]、本試料ではそのような偏析は認められなかった。10^{17}n/cm^{2}程度の低照射量ではまずCu 原子のみの析出物が形成し、さらに照射量が増えると他の元素原子がCu析出物に濃化すると考えられる。

このような照射速度の違いによって生じる差異は、以下のように説明できる。Cu原子は、照射によって導入された空孔と位置交換することによって移動し、その結果Cu析出物が形成される。高照射速度では空孔や格子間原子の生成率が高いので、それらが動いてお互いに集合体を形成し、空孔型あるいは格子間原子型転位ループ（マトリックス欠陥）を数多く形成する。このため、新たに導入された空孔の多くは、Cu原子と位置交換してCu原子を移動させる前に、シンクである転位ループで消滅してしまう。一方、低照射速度では空孔や格子間原子の生成率が低いので、それらの集合体の生成率も低く、結果として空孔がシンクで消滅する前に、より長距離移動し、その過程でCu原子を移動させる。こうして、低照射速度ではCu析出物形成が、高照射速度ではマトリックス欠陥形成が優先的に起きると考えられる。

4　まとめ

陽電子消滅法と3DAP法を用いることによって、原子炉圧力容器鋼の照射脆化機構、特に超微小 Cu 析出物とマトリックス欠陥形成を明らかにした。実機（コルダー・ホール炉）の原子炉圧力容器鋼（C-Mn鋼）の監視試験片と、同一材料の材料試験炉（JMTR）による加速照射試料（照射速度が監視試験片よりも約4桁高い）では脆化機構が全く異なることがわかった。すなわち、照射速度の低い実機監視試験片では、JMTRで加速照射した試料よりも約1桁低い照射量から超微小Cu析出物の形成によって脆化が起こるのに対して、照射速度の高いJMTR照射試料では超微小 Cu 析出物はほとんど形成されず、空孔型欠陥（マトリックス欠陥）の形成によって脆化が起こることを明らかにした。このことは、将来の照射脆化を予測する上で、照射速度を考慮することが重要であることを示している。また、日本に数多く存在する沸騰水型軽水炉（BWR）や加圧水型軽水炉（PWR）の圧力容器鋼の照射速度は、本研究で調べたコルダー・ホール炉とJMTRの中間領域である。本研究の手法を用いて、これらの実機の圧力容器鋼中で照射脆化機構を解明することが強く望まれる。

参考文献

[1] G. R. Odette, C. L. Liu and B. D. Wirth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **439**, 457 (1997).
[2] M. K. Miller, P. Pareige, and M. G. Burke, *Mater. Char.* **44**, 235 (2000).
[3] A. Dupasquier and A. P. Mills Jr. (eds), *Positron Spectroscopy of Solids* (IOS Press, 1995).
[4] Y. Nagai et al., *Phys. Rev. B*, **61**, 6574 (2000).
[5] Y. Nagai et al., *Phys. Rev. B* **63**, 134110 (2001)
[6] Y. Nagai et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 176402 (2001).
[7] M. Suzuki *et al.*, *Effects of Radiation on Materials: 18th International Symposium, ASTM STP* 1325, 379 (1999).
[8] P. Asoka-Kumar et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2097 (1996).
[9] H. Ohkubo et al., *Met. Sci. Eng A* **350**, 95 (2003).
[10] K. Hono: *Mater. Sci.*, **47**, 621 (2002).
[11] A. Vehanen et al., *Phys. Rev. B* **25**, 762 (1982).
[12] P. Pareige, K. F. Russell and M. K. Miller, *Appl. Surf. Sci.* **94/95**, 362 (1996).

JP0550588

JAERI-Conf 2005-011

25. C60 中の EC 崩壊核種(ベリリウム-7)の半減期絶対測定

(Electron-capture decay rate of ^{7}Be encapsulated in C_{60} cages)

大槻勤、結城秀行、笠木治郎太

T. Ohtsuki, H. Yuki, J. Kasagi

東北大学大学院理学研究科原子核理学研究施設

Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

概要

β崩壊のひとつの形式である軌道電子捕獲崩壊(Electron Capture (EC)崩壊)核種の半減期は物理的・化学的環境のパラメータ(化学形、圧力、温度等)の関数としてどのように変化するか？これは Segre らが 1947 年に提唱した古くからの問題である。しかし、環境の変化が半減期に最も影響しやすいと予想される EC 崩壊核種 ^{7}Be でも、わずかな半減期の変化(0.1%程度)の報告がなされているにすぎなかった。特殊な内部環境を持つとされるフラーレン(C_{60})に ^{7}Be を内包させ、金属ベリリウム(Be metal) 中に ^{7}Be をドープした試料と半減期の比較測定を行った。^{7}Be の半減期は Be metal 中よりも C_{60} 中の方が 0.83%程度短くなることが分かった。

1. 研究目的

放射性同位元素の崩壊定数（半減期）は放射性原子核が単位時間に崩壊する確率(λ[s^{-1}])で表され、このλは環境や時刻によって変わらないとされている。しかし例外的に、β崩壊のひとつの形式である軌道電子捕獲崩壊 (Electron Capture (EC)崩壊　) では、半減期は物理的・化学的環境のパラメータ(たとえば、結晶形や化学形、圧力、温度等)の関数として変わる可能性があるとされている。なぜなら、EC 崩壊は原子核位置に存在する電子(主に 1s や 2s 電子)を原子核に取り込んで崩壊し(p+e-→n+ν)、その EC 崩壊の確率は軌道電子の原子核位置の密度に依存するからである。　これはイタリア人科学者の Segre らにより 1947 年に提唱された古い問題である[1-2]。しかし、軌道電子の影響を受けやすいとされる EC 崩壊核種である ^{7}Be の半減期では、わずかな変化(0.1%程度)の報告がなされているにすぎず、実験で充分に確証されているわけではなかった[3]。

一方、フラーレン(C_{60})[4-5]に異種元素を内包させることができれば、原子レベルでの有害物質の閉じ込めや安定な原子レベルのデバイス、生体などへの応用、新しい磁性や超電導の出現などの実用化への可能性が生まれる。そこで大量合成が可能な C_{60} や C_{70} に異種原子を内包させ、それらの機能性を発掘しようとする試みが精力的になされている[6-8]。しかし残念ながらアーク法やレーザー蒸発法などの方法では異種原子内包 C_{60} の大量合成までには至っていない。そこでどのような元素が、すでに造られた C_{60} に後天的にドープ可能か研究を重ね、核的反跳法を用いて ^{7}Be を C_{60} 内にドープする方法を見い出した[9-11]。

本実験の目的は C_{60} 内に EC 崩壊核種である ^{7}Be を核的反跳法を用いて内包させ、金属ベリリウム(Be metal)中の ^{7}Be の半減期とそれぞれの環境下で比較精密測定を行なうことである。

2. 研究内容

EC 崩壊核種 ^{7}Be の半減期を正確に測定するために、物理形や化学形の異なった試料を全く同じ条件で比較測定することが、系統誤差を少なくするうえで重要である。本実験では C_{60} 中に ^{7}Be が内包された試料(^{7}Be@C_{60})及び金属ベリリウム(Be metal)中に ^{7}Be をドープさせた試料(Be metal (^{7}Be)を比較測定に用いた[12]。

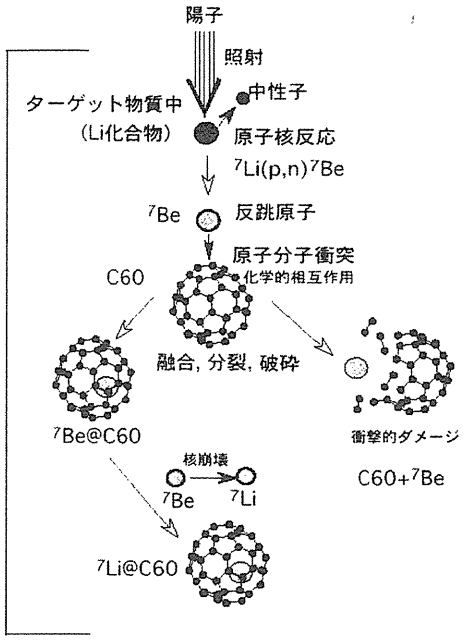


図１：C_{60} と ^{7}Be を生成するための化合物の混合物を陽子で照射した場合にターゲット物質中で起こると予想される過程。

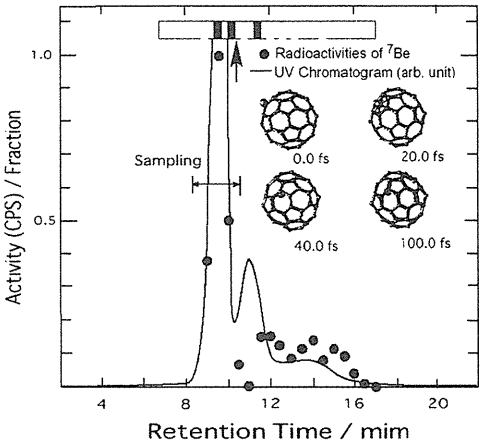


図２：C60 及び 7Be を取り込んだ C60 のクロマトグラム；7Li(p,n)7Be 反応による 7Be 生成後のラジオクロマトグラムと分子動力学シミュレーション（単位はフェムト秒）

^{7}Be@C_{60} の製造はそれほど難しくない。最初に、C_{60} と核反応で ^{7}Be を生成するためのソース物質であるリチウム化合物（たとえば Li_2CO_3）を C_{60} が溶けやすい二硫化炭素（CS_2）中で均一に混ぜ合わせ、CS2 を取り除いたものを高純度アルミニウム箔で包んでターゲットとし、東北大学サイクロトロン RI センターのサイクロトロンの 16MeV の陽子によって照射した。ターゲット物質中では ^{7}Li(p,n)^{7}Be 反応が起き、この反応では中性子と即発γ線の放出を伴うので、核反応生成物の ^{7}Be（EC 崩壊核）は反跳を受ける。この反跳核の運動エネルギーは数百 keV にも達し、化学結合のエネルギーに比較するとはるかに大きい。この反跳エネルギーによって ^{7}Be 原子と C_{60} はターゲット物質内で一連の原子分子衝突を起こす。生成された ^{7}Be はその反跳エネルギーにより、うまくいけば C_{60} ケージを壊すことなく C_{60} 中に内包化できる。照射物質（C_{60} とリチウム化合物）中でどのようなことが引き起こされるのか、図１にまとめた。陽子照射の後、高速液体クロマトグラフ装置(HPLC)を用いて空の C_{60} と ^{7}Be 原子が内包された C_{60} を分離抽出した。図２に HPLC による C_{60} と ^{7}Be の分離挙動を示す。C_{60} の紫外吸収(UV)クロマトグラムと Ge 検出器により 478keV のγ線でトレースされた ^{7}Be のラジオクロマトグラムを比較してみると、C_{60} と ^{7}Be フラクションは全く同じ保持時間(Retention Time)を持つことがわかる。これは C_{60} ケージ内に ^{7}Be が取り込まれたことを示唆している[10-11]。このことは第一原理分子動力学を用いたシミュレーションを行った結果、Be 原子が C_{60} に挿入が可能であることが裏付けられた。図２中には核的反跳を受けた Be 原子が C_{60} ケージの６隕環中央をすり抜けて内包される様子を示した[8,11]。本実験では ^{7}Be の放射能を含んだ C_{60} のフラクションを分取し、半減期の測定試料として用いた。

比較試料として Be metal（10φ×0.3*t* の板状のもの）を準備する。石英管内にこれを真空封入した後、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで 50MeV まで加速された電子線を制動放射に変換し照射を行った。50MeV の電子線を直接試料に照射すると、損傷が大きく Be の格子が破壊されるので、電子を Sweep マグネットで掃引し、試料に制動放射のみを照射した。この照射によって

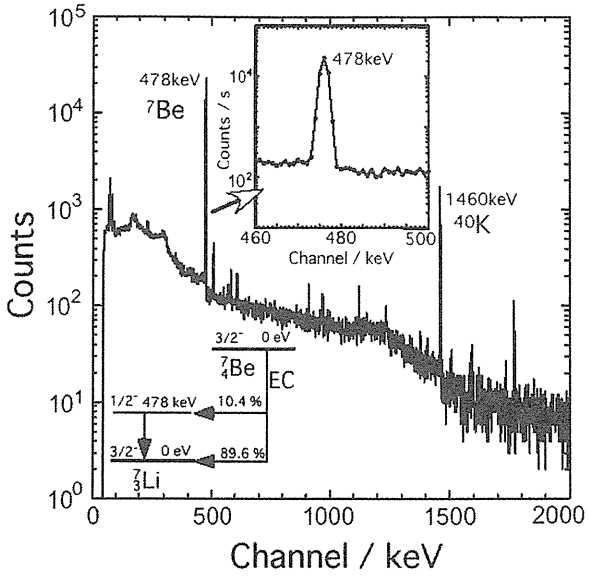


図 3：^{7}Be@C_{60} 試料からの典型的なγ線スペクトル。また、図内に ^{7}Be からの崩壊形式を示す。

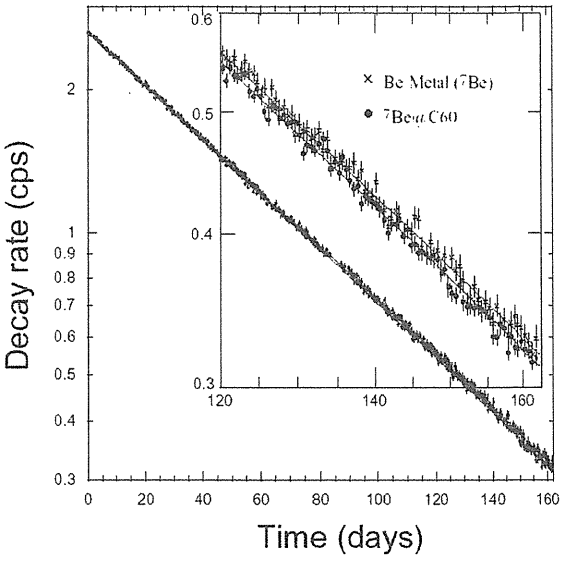


図 4：^{7}Be@C_{60} 試料及び Be metal(^{7}Be)の崩壊曲線の比較（測定開始後 130 日～160 日の拡大図）。

核反応 ^{9}Be(γ,2n) ^{7}Be が起こり、Be metal 内に均一に分布した ^{7}Be を適量製造することができる。照射された Be metal (^{7}Be)を真空に保ちながら電気炉中に 1150℃で約 1 時間放置することにより、放射線損傷を受けた金属格子(hcp 構造)をできるだけ回復させる。ちなみに Be metal の融点は 1270℃である。

調整されたふたつの試料を自動試料交換測定装置（^{7}Be@C_{60} と Be metal (^{7}Be)それぞれの試料を取り付けたアームが Ge-γ線検出器の前面に交互に移動する装置）に取り付け測定を行った。この装置の測定位置の再現性は 0.01mm 以下であり、充分な精度で再現される。測定では Ge-γ線検出器からのシグナルは波高分析装置により波高弁別されたスペクトルを測定終了後にコンピュータ(PC)に送られ保存される。Ge-γ線検出器では ^{7}Be の崩壊後、^{7}Li の励起状態から放出される 478keV の gamma 線をを検出する(図３)。この検出器は相対効率 50%(1 インチの NaI 結晶と比較した効率)、半値幅 1.8keV と分解能に優れているので、^{7}Be 線源以外からのγ線は排除できる。正確な時間間隔で測定を行うために、標準電波を受信して、自動的に正しい時刻・日付を修正するシステムを測定用コンピュータ(PC)に導入した。本システムにより、測定開始時間は標準時間との差が 1 秒以内に保たれている。各々の試料の測定時間は 6 時間（21570 秒（5 時間 59 分 30 秒）にセットし、30 秒を試料の移動時間）とする。測定システムの不感時間(dead time)を極力少なくするために、検出器の計数率をそれぞれ 2.7cps(^{7}Be@C_{60}) と 2.5cps(Be metal(^{7}Be))に調整した。本測定では測定全般にわたって 8 秒～9 秒の dead time であった。この値は測定時間(6 時間)に対して 0.04%程度であり、本研究での測定結果の誤差範囲内である。%精度よりも充分に小さい値を与えている。測定室内温度は 20℃に保たれており、測定中の幾何学的な影響による計数率の誤差を少なくしている。測定は約 170 日間 330 回繰り返し行われた。

3. 研究結果及び考察

図 3 に ^{7}Be@C_{60} 試料において取得された典型的なγ線スペクトルを示す。大きなγ線のピークは ^{7}Be の 478keV と自然放射線である 40K の 1461keV のみであることが分かる。目的である ^{7}Be の 478keV のピーク面積は台形法を用いて求めた。Ge 検出器で得られたγ線解析の手法はこれまでに多くの報告があり、高精度で光電ピーク面積を計算できる。図 4 にふたつの試料の ^{7}Be の放射性崩壊の様子を

表１：これまでに報告されたさまざまなホスト中での ^{7}Be 半減期

Host materials	$T_{1/2}$ (days)	References
C_{60}	52.68±0.05	This work
Beryllium metal	53.12±0.05	This work
Lithium fluoride	53.12±0.07	[13]
Graphite	53.107±0.022	[14]
Boron nitride	53.174±0.037	[14]
Tantalum	53.195±0.052	[14]
Gold	53.311±0.042	[14]

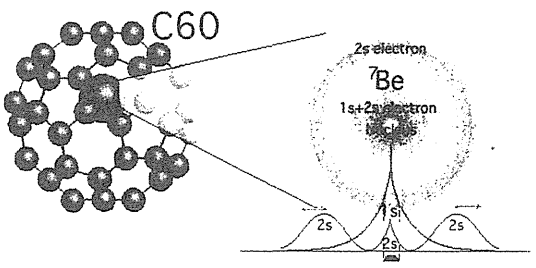


図５：C_{60} 中での Be 原子の電子状態を示す概略図

測定経過日数の関数として示した。ここでは測定開始時の計数率（cps）を 2.5(cps)に規格化し、ふたつの崩壊曲線を直接比較できるようにプロットした。また、130 日から 162 日のプロットを拡大して、崩壊速度の違いが分かるようにした。この２本の崩壊曲線を MINUIT program を用いて誤差付きでフィッティングし、C_{60} 中と Be metal 中での ^{7}Be の半減期はそれぞれ $T_{1/2}$=52.68±0.05 日及び $T_{1/2}$=53.12±0.05 日と求められた。表 1 にこれまでに報告された半減期と本実験で求められた値との比較を示す[13-14]。文献からの半減期は、測定に標準時間を取り入れた値のみ採用した。本実験で求められた C_{60} 中の ^{7}Be の半減期は Be metal 中の半減期より 0.83%短く([100×（$\lambda(C_{60})$-λ(Be metal))/λ(Be metal)]、さらにこの値は、これまでのさまざまな化学形[3]や高圧下[15-16]で測定されたどの値よりも短い値を提示している。

本実験において EC 崩壊核種 ^{7}Be が異なったホスト環境（特に C_{60} 内という特殊な環境）でその半減期が大きく変化するということが示された。図 5 に Be 原子の 1s 及び 2s 電子がどのような分布を持つか概略を示す。Be 原子は、孤立系では $1s^2 2s^2$ の簡単な電子構造を持ち、原子核位置での 1s(k 殻)及び 2s(L 殻)電子の密度比は軌道電子捕獲比(L/K capture ratio)として示される。Be 原子孤立系では、この L/K capture ratio は理論的に約 10%程度と見積もられている。さらに、さまざまなホスト物質中での ^{7}Be の L/K capture ratio の計算もあり、その値は数%のばらつきを与えている[17-18]。これらの違いは Be 原子の外殻である 2s 電子が環境の影響(物理形や化学形、圧力等の違い)によって L/K capture ratio が変化する可能性を示している。たとえば Be 原子の 2s 電子が化学結合により結合相手に引き寄せられると、相対的に原子核位置での電子密度(特に 2s 電子において)は Be 原子孤立系よりも減少するであろう。原子核位置での 2s 電子の密度が減少した分、EC 崩壊の崩壊確率を減少させる可能性がある。

本実験結果では、C_{60} 中の ^{7}Be の半減期はこれまでの測定値よりも短い結果が得られている。この事実の定性的説明として次のような理由が考えられないか。(1) ^{7}Be 原子は C_{60} 内でゲージ内移動により高速で回転して C_{60} 内壁との衝突が起こる。いわゆる C_{60} 内での高圧状態が原子核位置での電子密度の増加をもたらしている。(2)いかなる ^{7}Be 原子もホスト中で正の価数をもち、2s 電子の原子核位置での存在確率は孤立系よりも小さい。報告されている半減期はこのような環境で測定され、孤立系として存在する環境ではなかった。これに対して C_{60} 内部にある ^{7}Be 原子は原子孤立系として存在し、本来の中性 ^{7}Be 原子の半減期を示している可能性がある。今後これらの定量的な解明には、理論的知見を得るとともに、圧力や温度変化等を組み合わせ系統的実験が必要であろう。

4. まとめ

本研究では C_{60} 中に ^{7}Be を内包させて、その半減期を精度良く比較測定を行った。系統的誤差を少なくするために Be metal 中に ^{7}Be を適量製造し、C_{60} 中に内包された ^{7}Be とそれぞれの半減期を比較

測定した。$^{7}Be@C_{60}$ と Be metal(^{7}Be)状態で、それぞれの ^{7}Be の半減期は $T_{1/2}$=52.68±0.05 日と $T_{1/2}$=53.12±0.05 日であった。C_{60} 中に取り込まれた場合の ^{7}Be の半減期はこれまでに報告された値より約 0.8%短い結果を得た。C_{60} 中では Be 原子は高圧状態で存在するだろうか、また Be 原子が $1s^2 2s^2$ の孤立系を与えているだろうか。さらに、ヘリウム温度での低温測定を行い、理論計算とともにメカニズムの解明を進めていく予定である。

本研究遂行にあたり、多くの助言を頂いた三頭聡明氏および高宮幸一氏に謝意を表する。さらに放射性同位元素製造にあたり東北大学サイクロトロン RI センター及び東北大学原子核理学研究施設の加速器クルーに感謝する。

参考文献

[1] E. Segre, Phys. Rev. **71**, (1947)274.
[2] R.F. Leininger, E. Segre, C. Wiegand, Phys. Rev. **76**, (1949)897.
[3] H.W. Johlige, D.C. Aumann, H.J. Born, Phys. Rev **C2**, (1970)1616.
[4] H.W. Kroto et al., Nature 318, (1985)162.
[5] W. Kratschmer et al., Nature 347, (1990)354.
[6] Z. Wan et al., Phys Rev. Lett 69 (1992)1352.
[7] T. Hirata et al., J. Vac. Sci. Technol. A14, (1996) 615.
[8] K. Ohno et al., Phys Rev. Lett 76 (1996)3590.
[9] T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett., 81, (1998)967.
[10] T. Ohtsuki et al., J. Chem. Phys., 112, (2000)2834.
[11] T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett. 77, (1996)3522.
[12] T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett. 93, (2004)112501.
[13] M. Jaeger et al., Phys. Rev. C 54, (1996)423.
[14] E.B. Norman et al., Phys. Lett. B 519, (2001)15.
[15] W.K. Hensley, W.A. Bassett, J.R. Huizenga, Science 181, (1973)1164.
[16] L. Liu, C.A. Huh, Earth and Planetary Sci. Lett. 180, (2000)163.
[17] A. Ray et al., Phy. Rev. C66, (2002)012501(R).
[18] P.A. Voytas et al., Phy. Rev. Lett. 88, (2002)012501.

JP0550589

JAERI-Conf 2005-011

26. 低線量放射線によるDNA2本鎖切断の修復機構可視化解析

Imaging analysis of the mechanisms of low dose radiation-induced DNA double-strand break repair

冨田 雅典

M. Tomita

独立行政法人理化学研究所・加速器基盤研究部

Cyclotron Center, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

概 要

低線量放射線（X線、重粒子線（マイクロビーム））によるDNA2本鎖切断(DSB)の生成・修復過程、放射線適応応答を、修復タンパク質がDSB生成部位にフォーカスを形成することを指標に、免疫染色法による可視化解析法を用いて検討した。DNA複製に伴うDSBによるバックグランドを排除し、DSB修復タンパク質のリン酸化部位特異的抗体を用いることにより、0.1 Gyの低線量X線によるDSBの生成・修復を定量的に解析した。重粒子線を照射した場合、DSB修復タンパク質は、粒子の飛跡に沿って局在した後、X線ではフォーカスが消失する照射8時間後においても巨大なフォーカスを形成して残存することを解明した。また、放射線適応応答により、DNA-PK、ATMに依存してγ-H2AXのフォーカス数が減少することを新たに見出した。以上より、DSB修復タンパク質のフォーカス形成（局在変化）を指標とした可視化解析は、DNA損傷の重篤度を反映する生物線量計として利用できることを示すことができた。

1．研究目的

DNAには、放射線や紫外線、活性酸素だけでなく、DNA複製や細胞分裂の過程などにおいてさまざまな損傷が生じている。中でもDNA2本鎖切断(DSB)は、もっとも修復困難であるとともに、修復ミスの原因となりやすい重篤な損傷である。そのため、DSBの生成、修復効率は、放射線リスク評価において極めて重要な指標のひとつとなる。

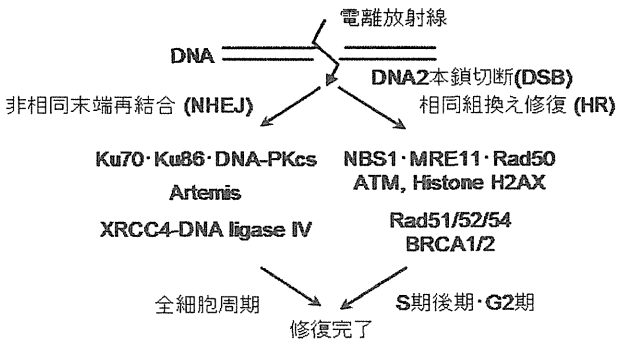


図1 DNA2本鎖切断修復経路

ヒトを含め哺乳類細胞では、DSBは非相同末端再結合(NHEJ)と相同組換え(HR)の２つのDSB修復経路により速やかに修復される（図１）。近年、ヒストンH2AXやNBS1等のHR関連タンパク質が、DSB生成部位にフォーカスを形成することが見出された。フォーカス形成は、X線で1 Gy以下の低線量でも検出可能であるが、DNA複製において生じる内因性のDSBに対してもフォーカスを形成することが問題となっていた。近年、国際宇宙ステーションの使用に際して、宇宙環境下での低線量重粒子線のリスク評価が問題となっている。重粒子線の場合には、たとえ１粒子のヒットであって

も致死的損傷となりうるため、DNA損傷の空間分布や重篤度を考慮することが重要である。

本研究では、低線量放射線に対するDSBの修復機構を、DSB修復タンパク質のフォーカス形成を指標とした可視化解析法により解明することを目的とした。放射線には、X線だけでなく重粒子線（重イオンマイクロビーム）も用いた。さらに、低線量放射線を事前に照射することにより、その後の放射線生物効果が軽減される放射線適応応答(RAR)についても検討を行った。以上より、フォーカスの形状や解消効率を指標として、個々の損傷の重篤度をも評価し得る新しい生物線量計としての可能性を検討した。

２．研究内容

２－１．DNA複製による内因性DSBとの分離検出方法の確立

HR関連タンパク質のフォーカス形成検出において、DNA複製に伴う内在性のDSBに対してフォーカスを形成することが妨げとなる。DNA複製期の細胞がBrdUを取り込むことを利用し、DNA複製期細胞を分離評価可能か検討した。また、細胞周期におけるNHEJ、HR関連タンパク質の低線量放射線に対するフォーカス形成について検討した。細胞は、スライドチェンバー(Lab-Tek, Nunc)上に培養した。ヒドロキシウレア（HU）による細胞周期同調は、1 mMのHUを含む培養液で24時間培養して行った。BrdUのパルスラベルは、30 μg/mlのBrdUを含む培養液で10分間インキュベートすることにより行った。250 kVpX線の照射には、X線発生装置（RIGAKU）を用いた。M期同調には、30 ng/mlのノコダゾール(Noc)を含む培養液で４時間インキュベートを行った。細胞の固定には、図２(1)の方法を用いた。2N HCl-0.5% Triton X-100で37℃、30分間処理した後、0.1% Tween 20を含むPBS(-)で溶解した10% BSAによりblockingを行った。１次抗体には、rabbit anti-γ-H2AX(Upstate)、rabbit anti-NBS1(Oncogene)、rat anti-BrdU(Harlan Sera-Lab)、mouse anti-BrdU(Lab Vision)、当室で作成したrabbit anti-DNA-PKcs pT2638抗体を用いた。２次抗体には、Alexa Fluor 488 anti-rabbit IgG、Alexa Fluor 546 anti-mouse IgG (Molecular Probes)、Texas Red anti-rat IgG (Jackson ImmunoResearch Laboratories)抗体を用いた。観察は、共焦点レーザー顕微鏡(FV500、オリンパス)を用いて行った。

２－２．低線量重粒子線によるDSBの生成、修復効率の検討

DNA末端標識法(TUNEL法)とDSB修復タンパク質に対する免疫染色を用い、低線量重粒子線によるフォーカスの形成とDSBとの対応を検討した。照射は、理化学研究所のリングサイクロトロンにおいて、95 MeV/u ^{40}Arイオン(LET 300 keV/μm)を用いて行った。TUNEL法は、MEBSTAIN Apoptosis Kit II (MBL)を用いて行った。Biotin-dUTPは、Rhodamine Red-X-conjugated Streptavidin (Jackson ImmunoResearch Laboratories)を用いて検出した。

重イオンマイクロビームを用いて、重粒子のヒットとDSB修復タンパク質のフォーカス形成との関係をさらに解明するため、CR-39上にHeLa細胞を培養した試料を作成し、日本原子力研究所・高崎研究所・TIARA施設の重イオンマイクロビーム照射装置を用いて、11.5 MeV/u ^{40}Arイオンの照射を行った[1,2]。照射容器の問題から、細胞の固定には4% パラホルムアルデヒドを用いた図２(3)の方法を用いた。CR-39のエッチングは、[2]に従って行った。

２－３．放射線適応応答(RAR)におけるDSB修復タンパク質の役割

低線量放射線の事前照射が、その後の高線量照射によるγ-H2AXのフォーカス形成にもたらす影響を検討した。まず、HeLa細胞において適応応答が生じる照射条件を、[3, 4]を参考に、細胞増殖数を指標として検討した。2x10^{5}細胞をT25フラスコに播種し、24時間後にX線0.1 Gyを照射した。照射12時間後

にX線2 Gyを照射し、12時間後の細胞数を比較した。DNA-PK、ATMの関与を確認するために、DNA-PK、ATM両者をほぼ完全に阻害する20 μMのwortmannin (Sigma)を用いた。Wortmanninは、0.1 Gy照射の30分前に添加した。放射線適応応答の効率は、[3]から以下の式により算出した。

RAR ＝（0.1 Gy＋2 Gy照射細胞数／0.1 Gy照射細胞数）／（2 Gy照射細胞数／非照射細胞数）

γ-H2AXフォーカス形成への影響は、0.1 Gy照射12時間後に1 Gyを照射し、30分後に細胞を固定することにより検討した。抗体は、mouse anti-γ-H2AX抗体(Upstate)を用いた。さらに、DNA-PK、ATM、NBS1の関与を検討するために、RNAiを用いた。siRNAには、Silencer Validated siRNA ATM (Ambion)、および当室で配列決定したNBS1、Ku86に対する21 bpのdsRNAを用い、コントロールにはScramble II Duplex (Dharmacon)を用いた。導入は、siPORT Lipid (Ambion)を用い、実験の３日前に行った。

２－４．生物線量計としての定量測定、検出系の簡便化、検出感度の向上に向けた技術開発

以上の結果を元に定量性や検出手法の簡便化、高感度化を検討した。まず、細胞の固定法について図２に記載した３通りの方法を用いて行い、NBS1、リン酸化 ATM、γ-H2AX のフォーカスを比較した。リン酸化 ATM の検出には、mouse phospho-ATM (Ser1981)抗体(Cell Signaling)を用いた。次に、抗体反応をワンステップで行い簡便化するため、FITC 標識抗γ-H2AX 抗体(Upstate)、Alexa546 標識抗 BrdU 抗体(Molecular Probes)を用いて免疫染色を行い、X線 0.1Gy 照射後のフォーカス数を計数して、２－１の結果と比較した。

図２ 比較した３通りの固定法

(1)
↓ PBS(-) wash on ice, 3 times
↓ cold-methanol on ice, 20 min
↓ cold-acetone on ice, 2-3 sec
↓ air dry
↓ Blocking

(2)
↓ PBS(-) wash on ice, 3 times
↓ 95% ethanaol + 5% acetic acid, 10 min
↓ 1% formaldehyde+0.25% Triton X-100 in PBS(-), 5 min
↓ Blocking

(3)
↓ PBS(-) wash on ice, 3 times
↓ 4% paraformaldehyde, 30 min
↓ PBS(-) wash
↓ 0.1 % Triton X-100 in PBS(-), 10 min
↓ Blocking

３．研究結果

３－１ DNA 複製による内因性 DSB との分離検出方法の確立

NBS1 やγ-H2AX が、DNA 複製によって生じた DSB に対してフォーカスを形成することを、HU を用いて検討した。図３に示すとおり、HU 処理後の NBS1 およびγ-H2AX のフォーカスが、BrdU のフォーカスと一致することを確認した。この結果、DNA 複製阻害によって生じる DSB に対してもフォーカスを形成することを確認した。さらに M 期に同調し、その後のγ-H2AX のフォーカス形成を観察したところ、非照射細胞でのフォーカスは S 期で顕著に観察された。X線 0.1 Gy 照射後のγ-H2AX およびリン酸化 DNA-PKcs(T2638)のフォーカス形成を観察したところ、どちらも細胞分裂期を除き、フォーカスが観察された。

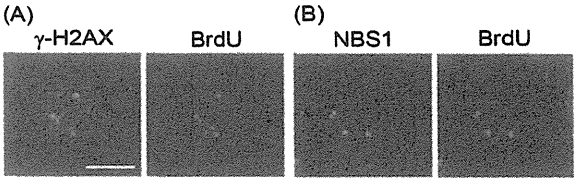


図３ HU によるフォーカス形成
（A）γ-H2AX と BrdU、(B) NBS1 と BrdU フォーカスとの共局在。Bar size = 10 μm。

つぎに、この BrdU を用いた方法で、非同調の対数増殖期の HeLa 細胞におけるγ-H2AX およびリン酸化 DNA-PKcs(T2638)のフォーカス数を検討した。0.1 Gy のX線でも明瞭なフォーカスが観察され（図４(A)）、フォーカス数は線量依存的に直線状に増加した（図４(B)）。非照射および 0.1 Gy 照射 30 分後のフォーカス数は、γ-H2AX が 1.42 ± 0.17、6.78 ± 0.29、リン酸化 DNA-PKcs が 1.26 ± 0.21、4.98 ± 0.25 であった。回帰直線は、γ-H2AX foci/cell = 46.1D + 2.66、リン酸化 DNA-PKcs

foci/cell = 44.8D+0.93 (Dは線量(Gy))となった。この値は、増殖停止したヒトMRC-5細胞における36 foci/Gy [5]より高い値であるが、対数増殖期の非同調の細胞で計数した結果が反映されたものと推測される。また、γ-H2AXのフォーカスは、照射8時間後には非照射細胞とほぼ同程度まで減少した(図4(C))。この結果から、低線量X線によるDSBの修復は、照射後8時間程度でほぼ完了すると示唆された。一方、リン酸化DNA-PKcsのフォーカスは照射後の減少が遅く、照射8時間後でも有意に観察された(図4(C))。DNA-PKcsの脱リン酸化[6]は、γ-H2AXとは異なり、DSBの修復を反映していないと推測された。

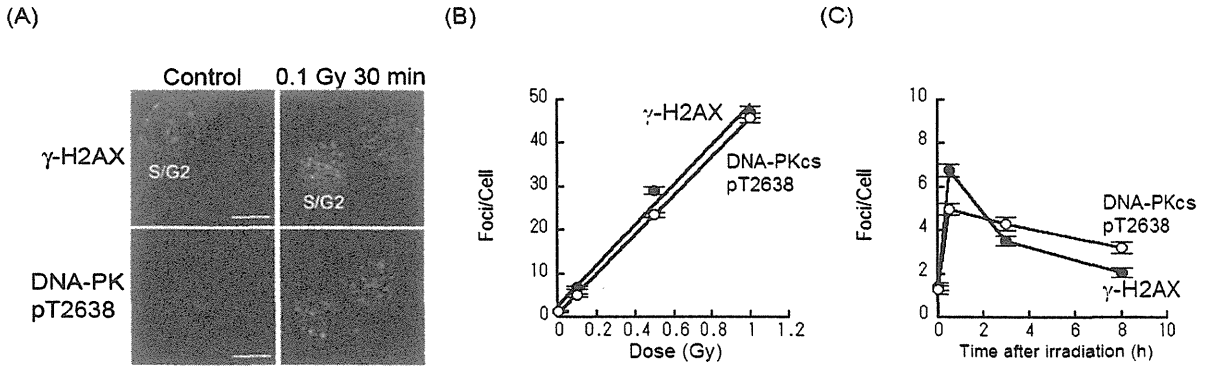


図4　低線量X線によるγ-H2AX、リン酸化DNA-PKcs(T2638)のフォーカス形成
(A)非照射(Control)およびX線0.1 Gy照射30分後のフォーカス。BrdUを取り込んだ細胞をS/G2と示した。Bar size = 10 μm。(B)フォーカス数の線量依存性 (C)フォーカス数の計時変化。50細胞を計数した。誤差はSEM。

3－2　低線量重粒子線によるDSBの生成、修復効率の検討

図5(A)に0.2 Gy Arイオン照射30分後のTUNEL法による染色結果を示した。dUTPのシグナルの大半は、γ-H2AXフォーカスとは一致しなかった。この結果は、γ-H2AX等の修復タンパク質がDSB生成部位にフォーカスを形成することにより、末端標識が妨げられた結果であると判断した。そのため新たに、ビーム方向に対してほぼ水平にスライドガラスをおき、細胞核を粒子が横切るように照射する方法を用いて検討した。図5(B)のように、照射後30分までNBS1が粒子の飛跡に沿って直線状に局在することを明らかにした。その後、3時間目では点状に存在するようになり、8-16時間目では細胞核の一部に集まって巨大なフォーカスを形成する様子を捉えた。また、γ-H2AX他も同じ挙動を示すこともあわせて確認した。

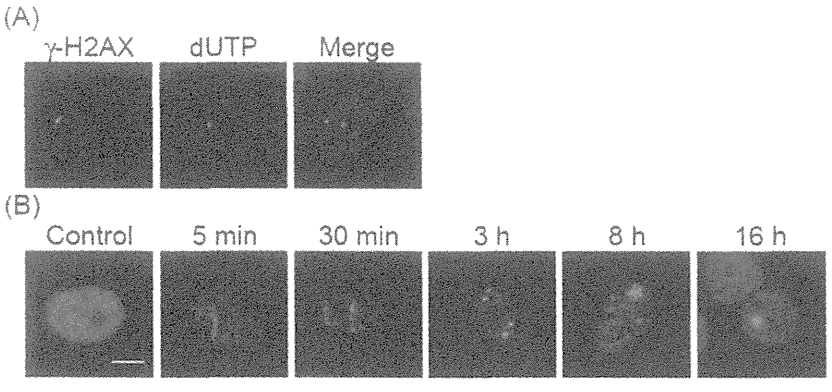


図5　低線量Arイオンによる DSBの可視化
(A) Arイオン0.2 Gy照射30分後のγ-H2AXとdUTP (B) Arイオン0.2 Gy照射後のNBS1の局在変化。Arイオンは、写真の下から上へ細胞核を横切る方向に照射した。Bar size = 10 μm

図6(A)にArイオンマイクロビーム照射30分後のγ-H2AXフォーカスおよびCR-39のエッチピットを示した。細胞が動くため若干のずれはあるものの、Arイオンの照射によりフォーカスが生じることを確証できた。(B)では、Arイオンマイクロビーム照射後のγ-H2AXフォーカスの計時変化を示した。照射5分後では小さいフォーカスが観察されるが、その後巨大なフォーカスとなって照射8時間後においても残存した。

以上の結果から、細胞に重粒子線を照射した場合、DSB修復タンパク質は、粒子の飛跡に沿って局在した後、巨大なフォーカスを形成し、長時間にわたり残存することが証明された。

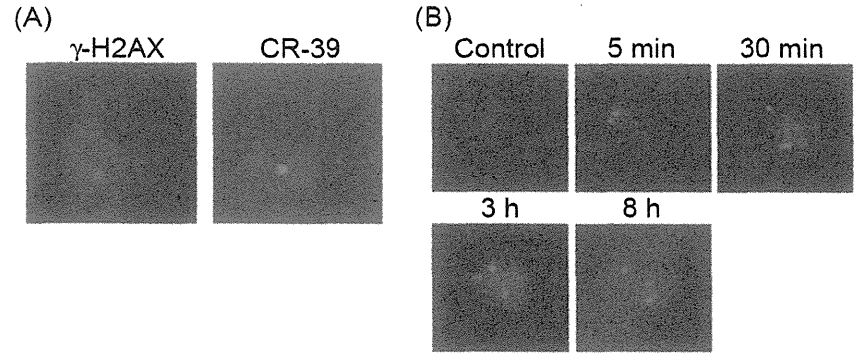


図6　重イオンマイクロビームによるγ-H2AXのフォーカス形成
(A) Arイオン照射30分後のγ-H2AXとCR-39のエッチピット
(B) Arイオン照射後のγ-H2AXの計時変化

3－3　放射線適応応答 (RAR)におけるDSB修復タンパク質の役割

細胞増殖数を指標として、HeLa細胞における放射線適応応答の条件を確認したところ、X線0.1 Gyを、X線2 Gy照射の12時間前に照射することにより、細胞増殖数の低下が抑制された。RARの効率は1.17であった（図7(A)）。次に、DNA-PK、ATMを阻害する濃度のwortmanninを、0.1 GyのX線照射前に添加したところ、RARの効率は1.01となった。この結果から、用いた条件で、HeLa細胞においてもRARが生じること、およびRARへのDNA-PK、ATMの関与が示唆された。

図7(B)に、コントロールおよびKu86、NBS1、ATMに対するsiRNAを導入したHeLa細胞における、γ-H2AXのフォーカス数を指標としたRARの結果を示した。0.1 Gy照射12.5時間後におけるγ-H2AXのフォーカス数は、非照射細胞とほぼ同程度であった。コントロールのsiRNAを導入した細胞では、X線0.1 Gyの事前照射により、1 Gy照射30分後のフォーカス数が減少した。一方、Ku86、ATMのsiRNAを導入した細胞では、1 Gy照射単独の場合と顕著な差はみられなかった。また、NBS1のsiRNAを導入した場合、コントロールとほぼ同様のフォーカス数の減少が観察された。以上から、RARにより、DNA-PK、ATMに依存して、γ-H2AXのフォーカス数が減少することが示唆された。

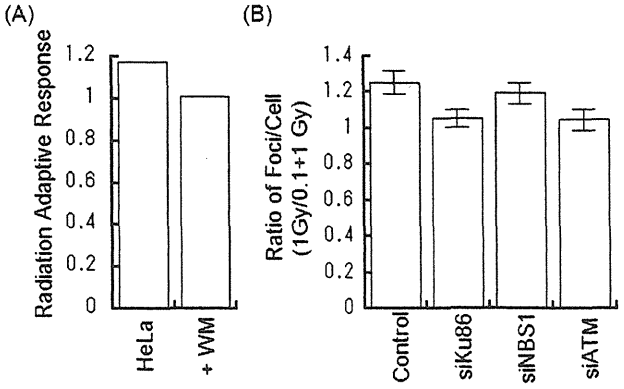


図7　放射線適応応答(RAR)
(A) HeLa細胞の増殖数を指標としたRAR。X線0.1 Gy照射12時間後に2 Gyを照射、12時間後の細胞数からRAR効率を求めた。
(B) 0.1 Gyの事前照射によるγ-H2AXフォーカス数の減少。X線0.1 Gy照射12時間後に1 Gyを照射、30分後に細胞を固定した。30細胞を計数した。誤差はSEM。

3－4　生物線量計としての定量測定、検出系の簡便化、検出感度の向上に向けた技術開発

図2に記載した3種類の細胞固定法を比較した結果、(1)の冷メタノール・アセトンを用いた場合、X線5 Gy照射30分後のNBS1、リン酸化ATM、γ-H2AXフォーカスが、すべて鮮明に観察された。(3)の4% パラホルムアルデヒドを用いた方法では、NBS1のみ若干不鮮明であった。(2)の方法では、リン酸化ATM以外のフォーカスは観察できなかった。よって本研究では、冷メタノール・アセトンを用いた固定法を主に用いた。次に、FITC標識抗γ-H2AX抗体およびAlexa546標識抗anti-BrdU抗体を用いて、ワンステップで抗体染色を行うことにより、定量的な解析が可能であるか検討した。図8(A)に示したように、X線0.1 Gy照射30分後のγ-H2AXフォーカス、BrdUを取り込んだ細胞（右下）を、鮮明に可視化することができた。γ-H2AXフォーカスは、6.24 ± 0.24 foci/cells（図8(B)）であり、図4(B)の結果とほぼ同じ値が得られた。免疫染色は、最も抗体の性質自体に左右されるため、今後はペプチドのデザインから検討を重ねていきたい。

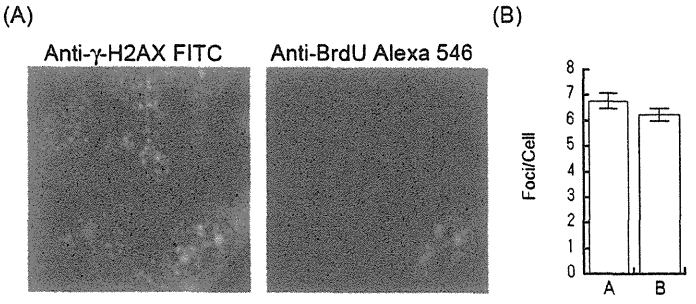


図8　蛍光標識抗γ-H2AX、BrdU抗体による免疫染色
HeLa細胞はX線0.1 Gy照射30分後に固定した。(A) 蛍光標識抗γ-H2AX抗体、BrdU抗体による2重染色
(B) フォーカス数の比較。A：図4(B)の結果、B：蛍光標識抗体を用いた場合。50細胞を計数した。誤差はSEM。

4．まとめ

（1）BrdUの取り込みを指標としてDNA複製によるDSBをもつ細胞を可視化することにより、0.1 Gyの低線量X線によるDSB修復タンパク質のフォーカスを定量的に解析できた。

（2）重粒子線照射により、DSB修復タンパク質は、粒子の飛跡に沿って局在し、その後巨大なフォーカスを形成して長時間にわたり残存することを証明した。

（3）放射線適応応答により、DNA-PK、ATMに依存してγ-H2AXフォーカス数が減少することを見出した。

以上より、フォーカス形成を指標とした可視化解析系は、低線量放射線の性質およびDNA損傷の重篤度を反映できる生物線量計として利用できることを示すことができた。今後更に検討を重ねていき、将来的には宇宙実験等への応用を検討していきたい。

5．謝辞

日本原子力研究所高崎研究所での研究において、ご協力いただきました舟山知夫先生、小林泰彦先生（イオンビーム生物応用研究部）をはじめとする研究所の皆様に心より感謝いたします。

6．参考文献

[1] Y. Kobayashi et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 210, 308 (2003).
[2] 坂下哲也ら、JAERI-Tech, 2004-007.
[3] Y. Miura et al., Int. J. Radiat. Biol. 78, 913 (2002).
[4] A. Chen and K. Sakai, J. Radiat. Res. 45, 239 (2004).
[5] K. Rothkamm and M. Lobrich, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 100, 5057 (2003).
[6] T. Wechsler et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 101, 1247 (2004).

JP0550590

27. 細胞下分解能中性子誘起αトラックマッピング法による生体内硼素輸送メカニズムの解明

Elucidation of boron transportation and uptake into biological cells by subcellular-resolution neutron-induced alpha track mapping technique

雨宮邦招[1]、中沢正治[1]、高橋浩之[2]、中川義信[3]、江里口正純[4]、柳衛宏宣[4]、久智行[4]、K.Amemiya[1], M.Nakazawa[1], H.Takahashi[2], Y.Nakagawa[3], M.Eriguchi[4], H.Yanagie[4], T.Hisa[4], 西澤直子[5]、長坂征治[5]、丸山一雄[6]、笠岡敏[6]、宮武伸一[7]、櫻井良憲[8]、古林徹[8]、眞島利和[9]、N.Nishizawa[5], S.Nagasaka[5], K.Maruyama[6], S.Kasaoka[6], S.Miyatake[7], Y.Sakurai[8], T.Kobayashi[8], T.Majima[9], 安田仲宏[10]、横田博実[11]
N.Yasuda[10], H.Yokota[11]
[1]東京大学・大学院工学系研究科
Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo
[2]東京大学・人工物工学研究センター
Research into Artifacts, Center for Engineering, The University of Tokyo
[3]香川小児病院
National Kagawa Children's Hospital
[4]東京大学・先端科学技術研究センター
Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo
[5]東京大学・大学院農学生命科学研究科
Department of Global Agricultural Science, The University of Tokyo
[6]帝京大学・薬学部
School of Pharmaceutical Sciences, Teikyo University
[7]大阪医科大学・大学院医学研究科
Osaka Medical College
[8]京都大学・原子炉実験所
Research Reactor Institute, Kyoto University
[9]産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
[10]放射線医学総合研究所
National Institute of Radiological Sciences
[11]静岡大学・大学院農学研究科
Department of Applied Biological Chemistry, Shizuoka University

概要

がんの硼素中性子捕捉療法において治療効果判定の際に極めて重要な細胞内硼素分布情報の取得・硼素薬剤の取込みメカニズムの解明を目指し、固体飛跡検出法と密着型顕微鏡法を組み合わせた細胞下分解能の中性子誘起αトラックマッピング法を開発する。

1 研究目的

硼素中性子捕捉療法（Boron Neutron Capture Therapy： BNCT[1]）は、硼素を含む化合物に腫瘍集積性を持たせ、外部から照射される少量の熱中性子との核反応で生ずるα線・Li反跳核を用いて腫瘍細胞にダメージを与える新しいタイプの放射線がん治療法である。BNCT の特徴は生成したα

線・Li 反跳核の飛程が細胞１個分程度（～10μm）であり、放射線エネルギーの全てを細胞１個の範囲内に落とすため殺細胞性が極めて高いことである。また硼素薬剤が腫瘍細胞のみに集積していれば、隣接する正常細胞を傷つけることなく腫瘍のみを選択的に撃退できるため、浸潤の激しい腫瘍（悪性脳腫瘍・悪性黒色腫等）を患部の機能を温存したまま根治できる画期的な治療法である。現在、BSH 及び BPA と呼ばれる腫瘍集積性硼素化合物が見出されており、さらに十分に集積比・取込量を上げるべく硼素薬剤の化学修飾や新規硼素薬剤の開発が盛んに行われているが、その取り込み機構は必ずしも解明されておらず、またそれを調べるための細胞内微小器官のレベルでの硼素薬剤の分布測定法自体も開発途上の段階にある。

そこで本研究では硼素分布測定法のひとつである中性子誘起αオートラジオグラフィ法[2-8]を高度化し、詳細な細胞構造イメージ中に硼素分布をマッピングする手法を開発・要素技術を確立して各種硼素薬剤による BNCT の治療効果の評価や硼素薬剤の輸送メカニズムの解明に資するデータを取得することを目的とする。具体的には次節に詳述するように、硼素－中性子反応により発生したα・Li トラックとともに、紫外線暴露により細胞の“影絵”をプラスチックポリマー上に記録、同時観察する手法を開発することであるが、これを高分解能化し細胞内微小器官のスケールで観察できるようにすること、また処理時に硼素薬剤の分布が変化しないような試料調整法を確立・データの信頼性を保証することが肝心となる。

細胞内の放射線感受性は細胞核（感受性高）と核外（感受性低）とで大きく異なる上、荷電粒子タイプの放射線はその飛跡に沿って極めて狭い範囲に高密度な損傷をもたらす性質があるため、細胞内でのα・Li 粒子の発生分布を知ることは、BNCT の治療効果を判定する上で薬剤の腫瘍選択性にも増して重要な情報である。本研究が開発を目指す手法を用いることで、BNCT で急務とされる新規硼素薬剤開発のための硼素薬剤の詳細な局在情報が得られるものと考えられる。

細胞内硼素分布測定法としては現在、αオートラジオグラフィ法のほか、硼素化合物の抗体を用いた免疫染色法[9]および二次イオン質量分析法（SIMS）による元素分布マッピング[10]が主流である。しかし現状の方法では細胞内構造まで画像化するには難がある、固定・染色などの処理を必要とする場合に水溶性硼素薬剤が溶出する可能性がある、などの問題を抱えている。本研究で提案する手法は高分解能な上、固定・染色を施すことなく処理することが可能で、より信頼性の高い細胞内硼素分布計測が可能になるものと期待される。

2　研究内容

従来行なってきた高分解能αオートラジオグラフィ手法の概略を図１に示す。硼素薬剤を含む細胞試料の切片を CR-39 プラスチックに載せる。中性子照射により硼素－中性子反応で生じたα・Li 粒子が潜在飛跡として CR-39 に記録され、その後の紫外線照射により細胞透過像が CR-39 に記録される。エッチング処理により粒子飛跡はエッチピットとして、細胞像はレリーフとして CR-39 表面に現れるので、AFM を用いて高分解能に測定する。本研究では特に①αトラック・細胞同時イメージングの際に必要な紫外線顕微鏡法について、光源パワー等の条件を検討し、100nm を切る分解能でのαトラックマッピング法を確立する、②細胞試

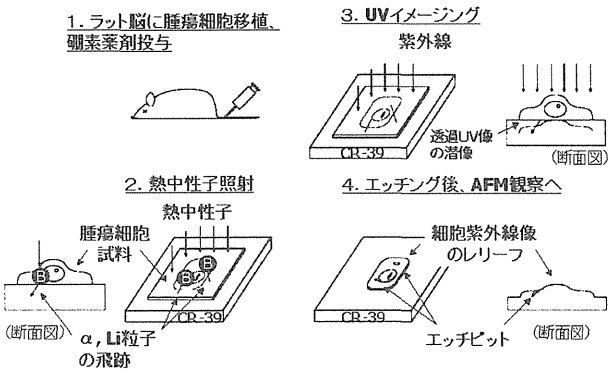


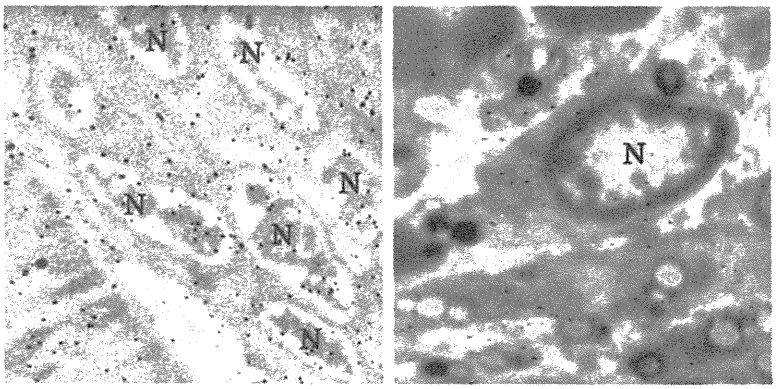
図１：高分解能αオートラジオグラフィ法の概略図。

料そのものの AFM 直接観察法を応用し、真に細胞内オルガネラレベルでの硼素分布測定法を開発する、③組織試料の凍結固定など、より信頼性の高い試料の調整法を検討する、などの点について重点的に研究を行なった。

3 研究結果

3．1 紫外線照射法と細胞試料処理法の改良

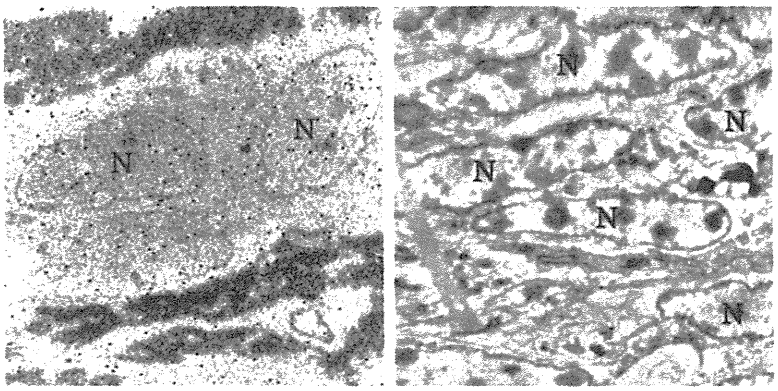
従来の紫外線イメージング法は細胞内の核酸による殺菌紫外線の吸収コントラストが CR-39 プラスチックに焼き付けられる手法で、核酸が多く集まっている部分はCR-39 上では盛り上がったレリーフとして撮像されていた（細胞組織試料は電子顕微鏡用試料作成の処方にのっとり、組織をグルタルアルデヒド・オスミウム酸で二重固定しエポン樹脂に包埋した後、ウルトラミクロトームで 300nm 厚に切片化したものを使用)。しかしその後の実験の結果、総 UV 照射量がほぼ一定でも、UV の強度によって得られる像が全く異なることが判明した。すなわち、UV 強度約 4mW/cm^2（10W の殺菌等から 5mm の距離）で 5 時間照射した場合（従来の照射条件）は核酸部分が盛り上がったレリーフが現れる（図２a）が、約 0.9mW/cm^2（10W の殺菌等から 150mm の距離）で 24 時間照射した場合は核酸部分が凹んだ像が得られることがわかった（図２b：α トラック（黒いドット)との同時観察を確認するため、図２のいずれの試料も ^{241}Am からのα線を照射してある)。



a（20μm スキャン） b（20μm スキャン）

図２：UV 強度による取得細胞像の違い。N：細胞核。

さらに解像度を上げる目的で、殺菌等からの紫外線を 3mm 径のコリメータ（1mm 厚のアクリル樹脂板に穴を開けたもの）を通して擬似的に点光源となるようにした。このとき、UV 出力は約 0.5mW/cm^2 であり、細胞像は核酸部分が凹んだ像として撮像されると考えられる。図３が得られた結果の例である（α トラックとの同時観察を確認するため、いずれの試料も ^{241}Am からのα線を照射してある)。特に図３b はオスミウム酸固定時間を通常の 10 倍かけて行なった試料を用いて得られた結果であるが、細胞膜・細胞核膜や各種オルガネラ（ミトコンドリアなど）の膜構造までが極めて明瞭に画像化できていることがわかる。オスミウム酸は細胞内の膜構造部分を固定する薬品であり、必然的に膜構造部分に集積しているものと思われる。オスミウム酸固定の時間が長いほど、図３b のような顕著な膜構造像が得られることから、



a（20μm スキャン） b（20μm スキャン）

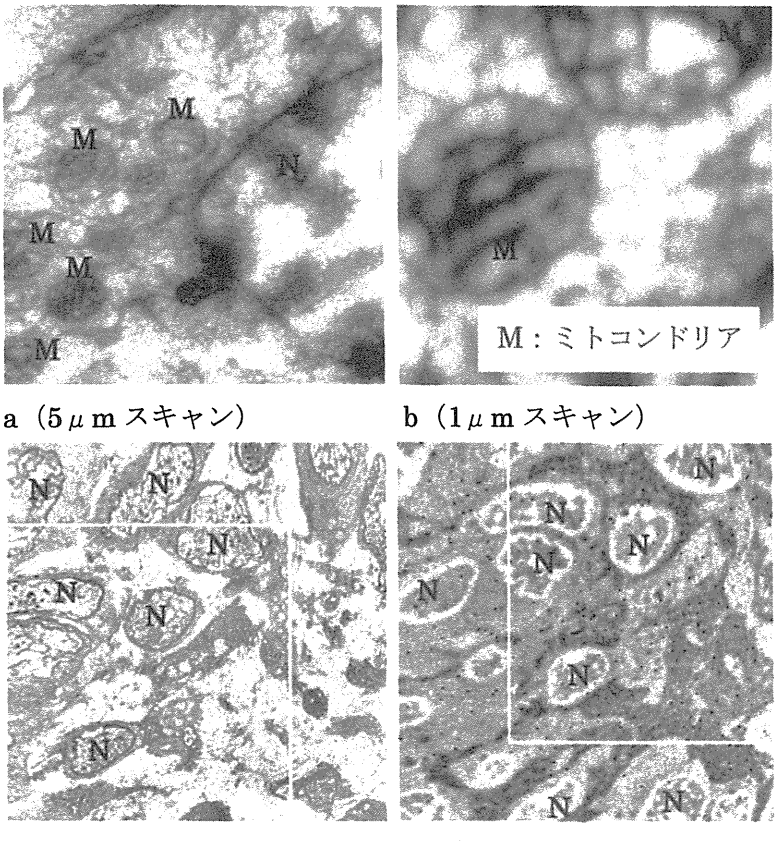
図３：高解像な細胞内構造像とα トラックとの同時観察例。
N：細胞核。黒いドットがα トラック。

このような画像は細胞内のオスミウム酸が殺菌紫外線に晒されることで何らかの化学反応を引き起こし、CR-39 上に像を生じているものと思われる。この反応は UV 強度が弱い時には核酸による UV 吸収コントラストが CR-39 に焼き付けられるよりも支配的になり、図３のような画像が得られるものと考えられる。図３b は電子顕微鏡観察に匹敵する解像度であり、かつαトラックとの同時観察も達成されていて、オルガネラレベルでのαトラック分布・すなわち、硼素薬剤分布の測定が可能になるものと思われる。ただし、本手法は組織を化学固定・樹脂包埋することが必須であり、オスミウム酸固定等により細胞内硼素分布に変化がないかどうか注意する必要がある。なお、図３b はαトラックが微小なため低倍率の画像では判別しにくい。高倍率の画像で超高分解能観察を行なったり、低倍率で多くの細胞の観察を行なうなど、観察目的に合わせて最適なエッチング条件や観察視野のサイズを探索することも重要である。

３．２　切片試料の直接観察像の利用

前節で示したオスミウム酸長時間固定組織試料を用いた細胞イメージング手法は高分解能な細胞内硼素分布測定を行なうための有力な手法となり得るものの、組織を長時間溶液に浸す必要があり、その際に硼素薬剤が移動して細胞内硼素分布が本来のものと変わってしまう可能性が残る。したがって、化学溶液による処理は極力避けられることが望ましい。

最近、樹脂包埋した細胞組織試料の切片そのものを AFM で観察したところ、電子顕微鏡レベルの細胞内構造の像が得られたとの報告がなされた[11]。この手法を利用し、CR-39 のエッチング処理前に、載っている細胞切片そのものの AFM 像を取得しておき、エッチング後の細胞 UV 像およびαトラック像の同時観察像と位置合わせすることで詳細な細胞内構造像中でのαトラックマッピングを試みた。図４が得られた結果の例である。図４a は CR-39 上にマウントした 300nm 厚の細胞切片（電顕用処方により作成）に 10W 殺菌灯の UV を 5mm の距離で 5 時間照射した時の細胞切片そのものの AFM 画像（図４b はミトコンドリア部分の拡大図）、図４c は図４a の試料をエタノール中にて超音波洗浄した後の細胞切片そのものの AFM 像、図４d は図４c の試料を 70℃の 7N 水酸化ナトリウム水溶液中にて 2 分間エッチングした後に CR-39 上に現れた細胞 UV 像のレリーフとαトラック（あらかじめ ^{241}Am のα線を照射した試料を用いている）の AFM 同時観察像である。図４b を見て



a（5μm スキャン）　b（1μm スキャン）

c（30μm スキャン）　d（30μm スキャン）

図４：細胞切片試料の直接観察像の応用。N：細胞核。

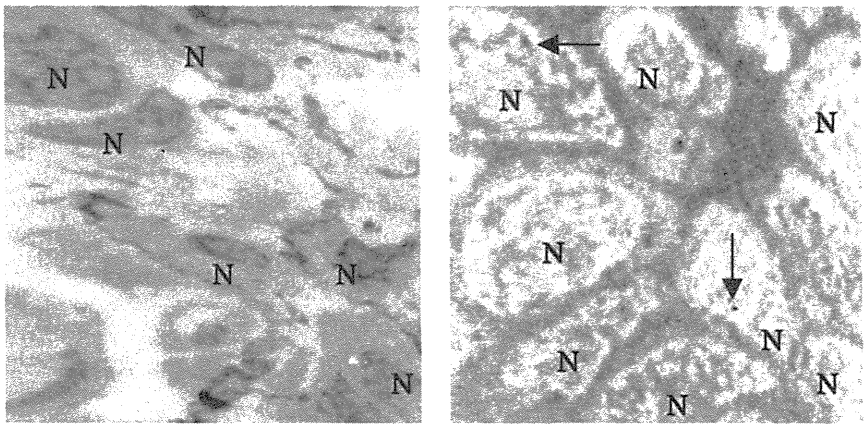
わかるように、詳細に細胞内構造が観察できていることがわかる。これは紫外線を吸収する部位の分子がUV照射により化学変化を起こし、溶け出したりガス状になったりして物質が失われた結果と考えられる。このことは図4cで見られるように、エタノール処理によって変性分子が除去され、切片上の構造が高コントラストで得られていることからもわかる。図4cと図4d中の白線で囲んだ部分は、同一の細胞像に相当する部分である。このように通常の紫外線透過像のみでは観察できなかった微細な細胞内構造も、細胞切片そのもののAFM観察によって高分解能に撮像でき、これらの画像を重ね合わせることによってオルガネラレベルでの細胞内硼素分布計測が可能になるものと考えられる。

3．3　試料の信頼性向上のための調整法

前節までに述べてきた組織試料はいずれも化学固定を施したものである。しかし、BNCTに用いられる水溶性硼素薬剤は、化学固定の作業で薬剤の分布が変わる可能性が指摘されてきたことは既に述べた。そこで試料の信頼性を向上させる為、高圧急速凍結法により処理した組織試料を用いることとした。細胞80%近くは水で構成されており、微細構造を観察しようとする場合、できる限り生きた状態で試料を作成する事が望ましい。そのための最も理想的な方法と考えられているのが急速凍結法である。この方法は凍結の際に水の結晶化に伴う体積増加による微細構造の変形や破壊を引き起こすため、細胞内にできるだけ氷晶が出来ないようにする事がもっとも大事となる。水を冷却すると液体から固体に変化し始める。冷却を続けるとまず小さな氷晶が形成されてそのサイズが増し、結晶化の核となる。さらに冷却すると核を中心に再結晶が起こり氷晶が一気に成長する。しかし氷晶形成が進むと液の粘性が高まるためにある程度の時点で成長が止まり、水が過冷却されてガラス状になる。そのため氷晶を成長させないためには再結晶温度以下まで一気に冷却する必要がある。一般的に氷晶のサイズが10nm以下なら観察の大きな障害にならないと考えられており、そのためには10000℃/秒以上の冷却速度が必要となる。

一方で水は2050bar圧力下では融点が-22℃まで下がり、理想的には過冷却を-90℃まで保てる。この近傍の圧力下で冷却すると氷の結晶の成長速度を抑えることができ、常圧と比べて2桁遅い凍結速度となる。つまり、100℃-500℃/秒程度の速度で凍結した領域も良い凍結が可能となり、この高圧下で実際に試料を両側から凍結した場合、厚さ200～600μmの領域まで良い凍結状態となる。その凍結試料中のガラス状の水分をアセトン等の有機溶媒で置換を行った後に樹脂に包埋する。

ラットに腫瘍細胞を植え付け、その後に硼素薬剤を注射で投与した。投与量は^{10}Bの重さが50mg/kgとなる量で、これは実際に治療で用いられる量である。薬剤投与の6時間後にラットを安楽死させ移植した腫瘍組織の摘出を行なった。高圧凍結器はバルテック社の高圧凍結器HPM010を用い、金属製のキャリアーに入れて高圧急速凍結を行なう。その後アセトンで凍結置換した後に



a（20μmスキャン）　　b（20μmスキャン）

図5：高圧急速凍結試料の切片直接観察像（a）と
αトラック（矢印）・細胞UVイメージ同時観察像（b）。N：細胞核。

エポキシ樹脂に包埋して恒温器内で固めた。

高圧凍結、置換の後に樹脂に包埋された試料を超ミクロトームとダイアモンドナイフを用いて試料を300nm厚の切片にした。切片の載ったCR-39をポリプロピレンの容器に並べて、容器の蓋を閉めてシリコンのシーリング剤で外側を覆い、蓋に開けた穴から99.5%O_2で空気の置換を行った。日本原子力研究所東海研究所の医療用照射炉JRR4で熱中性子を4×10^{13}n/cm^{2}程度照射した。低圧水銀灯で4mW/cm^{2}の強度のUVを5時間照射した後に切片をAFMで直接観察した（図5a)。その後70℃、7NのNaOHで2分エッチングを行い、UV像とαトラックをAFMで観察した（図5b)。切片直接観察像は、化学固定切片には及ばないものの細胞核の形状や細胞膜などが明瞭に可視化できている。UV レリーフ像については従来と同様に細胞核部分が浮かび上がり、細胞質・細胞外領域の区別も可能である。中性子照射により発生したα・Liトラックも同時観察できていることがわかった。従って化学固定を用いることなく高分解能αオートグラフィが可能であることが示された。

4 まとめ

BNCTにおける細胞内硼素分布計測のために従来開発してきた高分解能αオートラジオグラフィ法をさらに高度化し、UV 照射や試料調整法の検討・試料直接観察法の応用や凍結試料の利用等により、真にオルガネレラレベルでかつ信頼性の高い硼素薬剤分布計測を可能にする手法を開発した。

BNCTにおけるαオートラジオグラフィ法は硼素分布を定量的かつ視覚的に測定するにとどまらず、実際に中性子を照射した際の電離性荷電粒子の発生分布を調べることができるもので、バックグラウンドとして発生するプロトンも検出できることから、治療時の線量分布も同時に計測できる手法である。しかしこれを細胞内微小器官のスケールで測定する工夫はこれまで皆無であった。本研究で開発した手法は細胞内微小器官スケールでの観察を可能にするもので、BNCTで急務とされる新規硼素薬剤開発のための硼素薬剤の詳細な局在情報が得られるものと考えられる。

今後は実際に各種硼素薬剤を含んだ腫瘍細胞組織等を用い、中性子照射によるαトラック発生を行なって、BNCTにおける真にオルガネラレベルでの細胞内硼素薬剤分布計測を実施・BNCTの治療効果の評価や硼素薬剤の輸送メカニズムの解明に資するデータを取得していく予定である。

謝辞

本研究は日本原子力研究所研究用原子炉JRR-4を用いて行われた。スタッフの方々のご協力に感謝いたします。

参考文献

［1］H. Hatanaka, Y. Nakagawa, Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 28, p1061 (1994).
［2］G.R. Solares, et al., Radiat. Res., 144, p50 (1995).
［3］K. Ogura, et al., Radiat. Meas., 31, p389 (1999).
［4］雨宮　邦招，他，放射線，26, p79 (2000).
［5］雨宮　邦招，他，放射線，27, p55 (2001).
［6］K. Amemiya, et al., Nucl. Instr. and Meth., B187, p361 (2002).
［7］K. Amemiya, et al., J. Nucl. Sci. Tech. Supplement 4 (2004).
［8］K. Amemiya, et al., Radiat. Meas. (in press).
［9］T. Kageji, et al., J. Neuro-Oncol., 59, p135 (2002).
［10］D.R. Lorey II, et al., Anal. Chem. 73, p3947 (2001).
［11］N. Matsko, et al., J. Structural Biol., 146, p (2004) 334.

JP0550591

28. 透過X線回折による結晶表面原子イメージング法の開発

Imaging Surface Crystal Structures by Transmission X-ray Diffraction

田尻寛男
Hiroo Tajiri
（財）高輝度光科学研究センター　利用研究促進部門I
Materials Science Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8

概要

透過X線回折を用いた表面・界面構造解析手法の開発を行った。超高真空中における透過X線回折測定を実現するために、超高真空用X線遮蔽装置および薄膜試料に対応した通電加熱試料ホルダーを製作、透過X線回折実験を行った結果、同測定法が表面構造解析に適用可能であることを示した。さらに、表面X線回折強度のみから結晶表面像を回復させることを試みた。その結果、Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag 表面再構成構造について実験値から実際に構造決定を行うのに十分な構造イメージを得ることができた。

1．研究目的

異種原子吸着等により形成される表面再構成構造の原子配列を精密に知ることは、表面固有の低次元性に由来した電子状態や物性を解明する上で不可欠であるとともに、理論計算と組み合わせたボトムアップ型のナノデバイス設計・製作にとっても必須の基礎情報である。構造解析の観点では、バルクの場合X線回折という万能手法が確立されている。しかし、表面の場合に目を移すと、表面X線回折、低速電子線回折、反射高速電子線回折（RHEED)、透過電子線回折、イオン散乱、光電子回折、走査トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡など多岐にわたる表面特有の手法が存在するものの、どのような表面構造であっても確実に構造決定できる手法が確立されているとはいえない。

放射光の出現により結晶表面のX線回折法による構造解析が可能となったわけであるが、表面X線構造解析はバルクのそれと比較すると限定的であり測定精度は高いとはいえず、万能手法と呼ぶにはほど遠いのが現状である。さらに、ただでさえ微弱な表面数層からの回折強度と多軸回折計による逆格子空間上の点マッピングによる測定のため、表面X線回折測定は多大な時間を要するといった測定上の困難がある。他方、運動学的回折理論により解析できるため、決定される原子配列の信頼度は他の表面解析手法の追随を許さないが、得られた測定データの解析法にも大きな困難がある。表面のもつ低次元性のためにバルク構造解析における結晶学的直接法はいまのところ表面の場合には適用できないからである。したがって、特異な物性を示すことが期待される単位胞が大きな複雑な表面構造の構造解析においても構造モデル依存型の解析に頼らざるを得ないため、その構造を解くことが非常に難しい。

しかし、逆に、高い測定精度、高効率な測定を実現する表面X線回折測定手法と非経験的構造解析手法を開発することができれば、表面X線回折はバルクX線回折と同様、構造解析の万能手法となり得る。さらに、界面の場合には唯一の構造解析手法ともいえ、界面のキャラクタリゼーションにおいて非常に強力なツールでもある。そこで、我々は高精度、高効率な表面X線回折測定法として、X線を試料表面に垂直入射し、透過した回折パターンを測定する透過X線回折(TXD)法を表面X線回折に応用することを提案する。TXD法は多軸回折計を用いたロッキング測定ではなく写真法による測定であり現状の測定法に比べ測定時間を大幅に短縮できる。これは、逆格子空間において透過型実験配置では Ewald 球が多数の表面構造由来の二次元逆格子ロッドと交差するので、多数のロッド回折強度を同時に測定できるためである。また、試料のX線照射領域が測定中ほとんど変化しないため、測定誤差を格段に低減でき高精度測定が可能である。これまで、研究代表者は、大気中の実験ではバルクからの熱散漫散乱（TDS）を抑制することで TXD による表面・界面構造解析が可能であることを示した[1]。

本研究では、エピタキシャル Si/Bi/Si(001)試料の大気中 TXD 測定を行い、測定法の定量性を評価する。また、表面X線回折に必要不可欠な超高真空（UHV）中測定を可能とするため、TXD測定を行うための試料作製装置（試料ホルダー）およびバックグラウンド除去のためのX線遮蔽装置を UHV 装置に組み込み、UHV 中における TXD 実験を行い、その実験可能性を検証する。

他方、国内外の大型放射光施設ではコヒーレントX線を用いた Oversampling 法[2]によるバルク構造イメージングが盛んにおこなわれている。しかし、空間分解能は今のところミクロンオーダーにとどまっており、また、我々が問題としている周期性構造には適用できない。そこで、表面 X 線構造解析においても構造モデルに依存しない非経験的解析手法を開発する。具体的には Hybrid-Input-Output (HIO) アルゴリズム[3]や Charge-Flipping (FL) アルゴリズム[4]を用い、表面再構成構造を表面方向に投影した二次元表面投影構造の非経験的構造解析を試みる。これらのアルゴリズムを使った解析法は実空間法に分類され、測定精度が十分高い場合には原子配列の決定のみならず、電子密度分布をイメージングできる可能性も秘めている。以下にその内容および結果を報告する。

2．研究内容および結果

2．1　界面構造からの透過X線回折

半導体表面上のナノスケール細線について近年多くの報告がなされるようになった。この細線構造を積極的に制御できれば、ナノスケール配線方法としての可能性があることは想像に難くない。しかし、実用的には配線構造を界面に埋め込む必要があり、界面において原子レベルの細線構造が安定して存在しているという報告は少ない。サーファクタントとして知られるBiはSi(001)表面上で自己組織化により細線（表面Bi細線）を形成する[5]。表面Bi細線は、原子レベルで欠陥が全くない直線構造を持つ上、水素や酸素ラディカル雰囲気中でも安定であるため、デバイスへの応用が大きく期待されている。表面Bi細線は、残念ながら量子ワイヤとしての性質をもたないため、それ単体ではデバイスとしての利用価値はないが、あらたな一次元構造を作製するための母体としての利用が考えられる。また、界面に埋め込まれることで構造が変化し量子ワイヤとし

ての物性を発現することは十分考えられ、界面でもBi細線構造が固定されているかは興味深い。そこで、エピタキシャルSi/Bi/Si(001)試料を用い、界面に埋め込まれたBi細線からの透過X線回折パターンを測定し、界面構造解析への適用可能性を探った。

Si/Bi/Si(001)試料（サイズ：20×18×0.4 mm ）は、あらかじめ中心付近の厚さを化学エッチングにより数μmまで薄くしてバルクからのTDSを抑制する工夫をしている。白木法処理した基板をUHV中でヒーター加熱することで酸化膜を除去し清浄表面を得た後、Biを蒸着しながら約870 Kでアニールすることでで Bi細線を作製した。さらにSiキャップ層を48 nmまでエピタキシャル成長させた。大気中でのX線回折実験は、大型放射光施設SPring-8の表面・界面X線構造解析ビームラインBL13XU[6]のハッチ1で行った。Biからの蛍光X線によるバックグラウンドを防ぐため12.4 keVの入射X線エネルギーを使用した。二次元検出器にはイメージングプレートを用いた。カメラ長は130 mmである。Bi細線が破壊されずに界面に固定されている場合、回折パターンはその一次元性からライン状となることが予想される。しかるに、図1の矢印で示すようにライン状の回折パターンが測定され、たしかに界面にBi細線が存在することが定性的に示された。詳しい結果は現在解析中であるが、Siキャップ層をエピタキシャル成長させた後もBi細線構造は固定されているものの、基板Si層に大きな緩和を生じていた表面Bi細線構造（Double-coreモデル）[7]とは異なる構造を持つと考えられる。特筆すべきは、露光時間がわずか10分であることである。Bi細線は一次元構造であるため、二次元表面に比べてもさらに希薄な系であり従来法では測定が困難であるが、高効率なTXD法によればこのような希薄な界面構造からの回折X線測定も可能であることを示している。

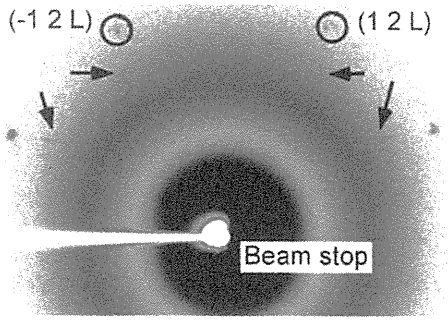


図 1. エピタキシャル Si/Bi/Si(001)試料からの透過 X 線回折パターン。

2．2　超高真空中 TXD 測定法の開発

本研究の UHV 実験において克服すべき課題は、極力バックグラウンドノイズを下げるということである。ノイズ元として、バルクからの TDS、ビームパス上の散乱体（真空装置の入射、出射X線用 Be 窓など）からの散乱が挙げられる。これらノイズは図 2(a)に示すように二箇所ある Be 窓直後に配置した X 線遮蔽装置、ビームストッパーによって遮蔽する。そこで Ta 製の UHV 用 X 線遮蔽装置を新たに製作した（図 2(b)参照)。また、薄膜化した試料を効率的に加熱するための通電加熱型の Mo 製試料加熱ホルダーも製作した（図 2(c)参照)。

UHV 中の X 線回折実験はビームライン BL13XU のハッチ 3 で行った。なるべく広い逆格子空間にアクセスできるように入射 X 線エネルギーは 30 keV を選んだ。BL13XU のハッチ 3 では S2+D2 表面X線回折計および UHV 装置が利用できる。UHV 装置は RHEED、液体窒素による試料冷却装置、蒸着セルを備え、X線によるその場測定が可能なシステムを持つ。実際に適用する系として散乱能の高い Ag 原子を含む Si(111)-√3×√3-Ag（以下、√3-Ag）表面を選んだ。√3-Ag 表面は表面新物質作製のテンプレートとしても有望である。

中心部を数μm まで薄膜化、白木法処理した Si(111)試料（サイズ：24×5×0.4 mm）を 1400 K

付近まで加熱し Si(111)-7×7 清浄表面を作製した。次に試料温度を 770 K でアニールしながら Ag を蒸着セルにより 1 モノレイヤー蒸着し、√3-Ag 表面を作製した。良質な同表面が得られたことは RHEED を用いて確認した。バルクからの TDS を極力抑えるため液体窒素試料冷却装置により試料を 200 K まで冷却し、√3-Ag 表面からの透過 X 線回折パターンの測定を試みた。透過回折パターンはイメージングプレートで測定した。

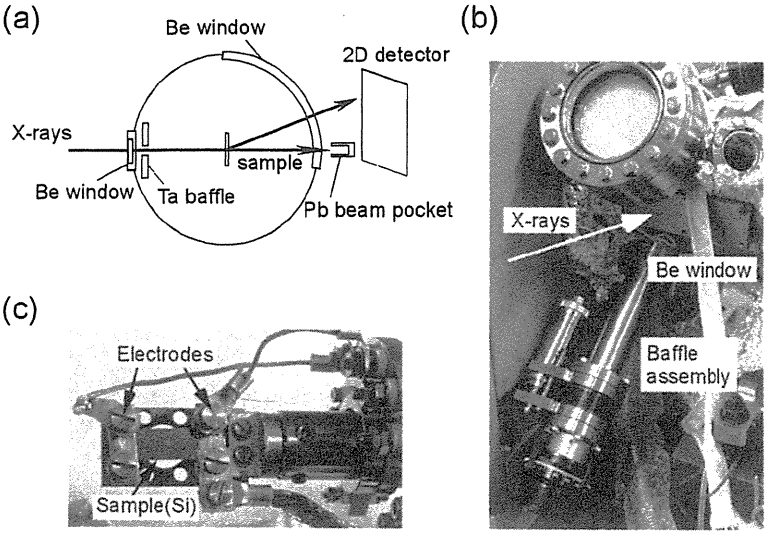


図 2. (a)超高真空実験配置。(b) X 線遮蔽装置。(c)通電加熱型の透過試料ホルダ。

図 3(a)に UHV 中の 400μm 厚 Si(111)試料からの透過 X 線散乱パターンを示す。バルクからの TDS のみが強調されており、他のバックグラウンドは Ta 製 X 線遮蔽装置で効果的に遮蔽されている。試料温度を下げるとともに薄膜試料を用いることでバルクからの TDS を低減した結果、図 3(b)のように√3-Ag 表面由来の分数次反射を測定することができた。露光時間は 30 分であった。試料作製条件が最適化されておらず、現状では表面構造解析を行うのに必要な高次の反射を測定するには至っていないが、バックグランドの大幅な低減を達成することができ、測定法それ自体の問題は解決できた。より良い試料の準備方法を確立することで解析に耐える測定が可能となる。

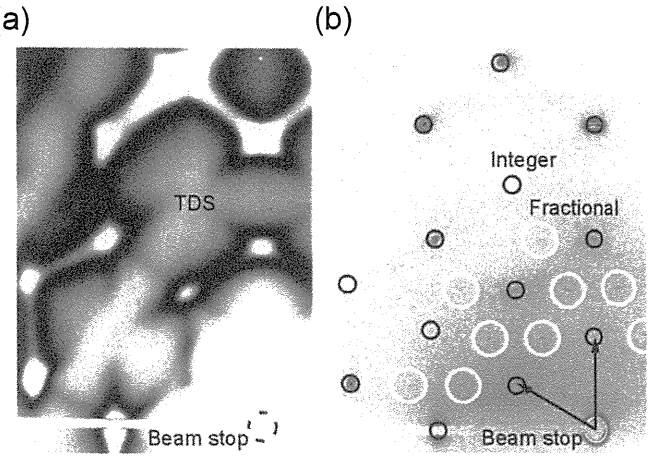


図 3. (a)400μm 厚 Si(111)からの熱散漫散乱パターン。(b)数μm 厚基板上に作製した Si(111)-√3×√3-Ag 表面再構成構造からの透過 X 線回折パターン。

2．3　表面 X 線回折強度からの位相回復

結晶学的直接法は、atomicity（電子密度が正であること、原子の存在しないところでは電子密度がほとんどゼロ）を利用して非経験的に結晶からのX線散乱振幅の位相成分を回復する方法であり、古くはSayreの式[8]に代表される構造因子の振幅（絶対値）間の相関関係からその位相を回復するものである。しかし、表面X線回折では、測定データが原子構造パラメータ数に比べ十分多いとはいえない上、系統的なデータ欠損のある測定データしか得ることができないので、このいわゆる直接法を適用することはできない。しかし、計算機能力の向上に伴い、原子構造パラメータ等を最適化する代わりに単位胞内の電子密度分布をiterationによって直接回復する実空間

法が活発に研究されるようになってきた。代表的なものに、HIOアルゴリズムとFLアルゴリズムがある。特に非結晶構造のコヒーレントX線散乱を測定すれば、HIOアルゴリズムを用いてOversampling法により電子密度分布を直接求めることができる。これらのアルゴリズムでは、必要な情報は測定された構造因子の振幅（絶対値）のみ（HIOアルゴリズムの場合は全電子数も必要）であり、atomicityの観点からはHIO, FLアルゴリズムは共に結晶構造解析、すなわち表面結晶構造解析にも適用できる。したがって、これら二つの非経験的構造解析法の表面構造解析への適用可能性を吟味した。

まず、十分高次の反射を含む測定誤差のないシミュレーションデータ（データ数：10000）を用いて、Dimers, Adatoms and Stacking-faults（DAS）構造[9]としてよく知られるSi(111)-7×7表面の構造イメージングを試みた。アルゴリズムにはHIOアルゴリズムおよびFLアルゴリズムを用いた。図4(a)に得られた表面構造イメージと対応する構造モデルを示す。データ欠損がなく、完全な高分解能データではこのように表面結晶構造イメージを回復することができる。しかし、測定誤差も含まれる実験データ（データ数：約1300）の場合には優位な構造イメージを得ることはできなかった。他方、単位胞に含まれる原子数が比較的少ない表面再構成構造であれば、HIOアルゴリズムを用いて構造解析が可能であることがわかった。その一例として$\sqrt{3}$-Ag表面構造イメージングを実験データから試みた例を図4(b)に示す。単位胞内の原子総数9に対し、データ数が約300の場合である。Ag原子とSi原子が熱振動も含めてよく再現されていることがわかる。特に、Ag原子の熱振動異方性は従来の構造解析結果[11]と定性的に一致している。すなわち、構造解析としては厳密な表現ではないが、荒っぽい意味で表面構造がイメージされたと考えることができる。

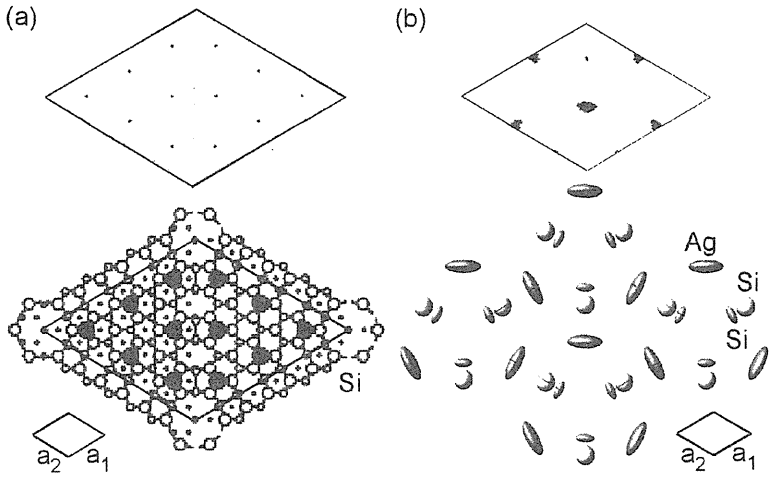


図 4. 位相回復アルゴリズムより得られた表面構造イメージと構造モデル。(a)DAS 構造[9]を用いたシミュレーション結果。(b) HCT 構造[10]の実験値により得られた結果。

3．まとめと今後の展開

エピタキシャル Si/Bi/Si(001)を試料とした TXD 実験から、TXD が界面構造決定にも有効であることが確認された。一次元結晶である Bi 細線からの回折 X 線が測定できたことから、希薄な系についても TXD 法が適用可能であることを示した。さらに、UHV 中での TXD 測定を可能とするために、UHV 用 X 線遮蔽装置および薄膜試料にも対応した通電加熱試料ホルダーを製作し、同装置を用いて$\sqrt{3}$-Ag 表面再構成構造からの回折 X 線を測定することに成功した。今後、試料作製条件を最適化することで、表面構造解析に耐えうる TXD データが収集可能になると期待される。

さらなる装置開発を進めてTXD法の可能性をさらに深く追求したいと考えている。

また、既存のアルゴリズムを用いて実空間法による表面構造イメージングを試み、√3-Ag表面構造について構造決定を行うのに十分な構造イメージを得ることができた。測定点数が少なくデータ欠損も多い表面X線回折データから効率よいイメージングを可能とする新たなアルゴリズムの開発をさらに進めていきたい。

謝辞

大型放射光施設SPring-8のビームラインBL13XUにおけるX線回折実験では坂田修身博士(高輝度光科学研究センター，ビームライン担当者）にご助力いただき、また多くの励ましをいただいた。良質のエピタキシャル Si/Bi/Si(001)試料は、矢代航博士、三木一司博士（物質材料機構ナノマテリアル研究所）にご提供いただいた。高橋敏男先生（東京大学物性研究所)、菊田惺志先生には有益な議論を交わしていただいた。以上に述べた方々にここで改めて感謝を申し上げる。本研究はSPring-8利用研究課題2004B0052-ND1d-npの下で行われた。

参考文献

[1] H. Tajiri, O. Sakata, and T. Takahashi, Appl. Surf. Sci. 234 (2004) 403.
[2] J. Miao, T. Ishikawa, B. Johnson, E. H. Anderson, B. Lai, and K. O. Hodgson, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 088303.
[3] J. R. Fienup, Appl. Opt. 21 (1982) 2758.
[4] G. Oszlanyi and A. Suto, Acta. Cryst. A60 (2004) 134.
[5] K. Miki, D. R. Bowler, J. H. G. Owen, G. A. Briggs, and K. Sakamoto, Phys. Rev. B59 (1999) 14868.
[6] O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito, and M. Takahasi, Surf. Rev. Lett. 10 (2003) 543.
[7] J. H. G. Owen, K. Miki, H. Koh, H. W. Yeom, and D. R. Bowler, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 226104.
[8] D. Sayre, Acta. Cryst. 5 (1952) 60.
[9] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi: J. Vac. Soc. Technol. A3 (1985) 1502: Surf. Sci. 164 (1985) 367.
[10] T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa, and S. Kikuta, Jpn. J. Appl. Phys., Part2 27 (1988) L753.
[11] H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang, and H. Kawata, Phys. Rev. B68 (2003) 035330.

JAERI-Conf 2005-011

JP0550592

29. 核４重極相互作用によるウラン化合物の４重極／軌道物性の研究

Studies of Quadrupole/Orbital Physics of Uranium Compounds by Nuclear Quadrupole Interaction

高木　滋

S. Takagi

東北大学 大学院 理学研究科

Physics Department, Graduate School of Science, Tohoku University

概要

重い電子系化合物 URu_2Si_2 について、まず、U5*f* の４重極モーメントがアニオンである ^{101}Ru の原子核の NQR によりプローブできること、また NQR 共鳴周波数 $\nu_{2Q}(T)$ の大きい温度変化は singlet 基底状態モデルにより自然に説明できることを明らかにする。次いで、永年謎とされてきた T_0=17.5 K 以下での隠れた秩序を理解するため、隠れた秩序による、結晶の対称性を破るような電場勾配および超微細磁場が、^{101}Ru 核 NQR に及ぼす影響について一般的に考察する。その結果、観測された T_Q≅13.5 K 以下での $\nu_{2Q}(T)$ の増大は、U5*f* の４重極モーメントの秩序により説明できることを示す。最後に、^{29}Si 核 NMR スペクトルの付加的線幅の結果を考え合わせて、巨視的な物性が異常を示す T_0 で秩序化するのは、U5*f* の８重極モーメントと考えられることを示す。

1　研究目的

本研究は、主として U 化合物について４重極/軌道に由来する物性を、非 U 原子（以下アニオンと呼ぶ）の原子核の NMR/NQR により微視的立場から解明することを目的とする。

最近 U をはじめとする *f* 電子系化合物で、４重極などの多重極モーメントあるいは軌道の自由度に由来する物性が多くの関心を集めている。しかし、微視的な立場からの研究は不十分なのが現状である。

U の安定同位元素の中で NMR/NQR が可能なものは唯一 ^{235}U であるが、^{235}U は自然存在比が極めて少ない。また、U 化合物では U の 5*f* 電子の軌道角運動量が完全には消失していないため、特に電子相関の強い物質など興味深い物性を示す物質では、^{235}U 核の核磁気緩和時間 T_1 が短く NMR/NQR の観測は困難である。このため NMR/NQR による研究はアニオン核が中心にならざるを得ない。しかし、アニオン核の NMR/NQR が U の 5*f* 電子の４重極/軌道をはたして感知し得るものなのか、また感知し得るとしてその機構はどのようなものであるのかは、従来まったく未解明であった。

最近我々は、遍歴電子型の反強磁性体 UGa_3 の $^{69/71}Ga$ 核の核磁気緩和率 $1/T_1$ が常磁性状態において異常な振舞を示すことを見出し、この異常の原因を考察する過程で、アニオン核が U の 5*f* 電子の４重極/軌道と結合する機構として Transferred Quadrupole Interaction（TQI）という新しい概念を提唱した［１］。U の 5*f* 軌道は、軌道により異なる異方的な混成を通じてアニオンの *p* ま

たは d の各軌道と混成するが、この混成の異方性を反映して p または d の各軌道の占有率は $5f$ の軌道(または4重極)により異なることになり、結果としてアニオン核位置の電場勾配にも違いが生じる。また、$5f$ の4重極/軌道の揺らぎは、これと混成するアニオンの p または d 軌道の揺らぎを引き起こし、このアニオンの軌道揺らぎはアニオン核の核4重極緩和を引き起こす。この機構は、アニオン核の核磁気モーメントが磁性原子の磁気双極子モーメントを感知する Transferred Hyperfine Interaction の機構と対比するべきものであり、我々の TQI の命名もこの対応によっている。

本研究は、この TQI の考え方を応用し、主に U 化合物の中で4重極/軌道物性の観点から特に興味深い物質を対象として、アニオン核の NMR/NQR によりこれらの物質の物性を微視的な立場から解明することを目的とする。計画当初は URu_2Si_2、UCu_2Sn、UGa_3 の3物質を主要な対象とする予定であったが、後述するように URu_2Si_2 で永年の謎の解明にせまる重要な進展が見られたため、主に URu_2Si_2 に注力する結果になった。そこで本報告書でも URu_2Si_2 に限って詳述するが、密接に関連する立方晶 Γ_3 基底 Pr 系化合物 $PrAg_2In$ の NMR や、UGa_3 の秩序状態の NMR でも本研究により進展があったことを付言しておく。

2 研究内容

重い電子系化合物 URu_2Si_2 は正方晶 $ThCr_2Si_2$ 型の結晶構造を持ち、T_0 = 17.5 K で2次相転移、T_c ~ 1.2 K で超伝導転移を示す。帯磁率は大きな異方性を示す。c 軸帯磁率 χ_c は、T > 150 K では Curie-Weiss 的に増大するが 50 K 近傍にブロードなピークを示した後、T < 50 K で著しく減少する。a 軸帯磁率 χ_a は、常温まで温度依存性を示さず van Vleck 的な振舞をする。比熱や電気抵抗には、T_0 で相転移に対応する大きな異常が見られる。中性子回折により $T < T_0$ で反強磁性秩序(AF)が見出されたが、反強磁性秩序モーメント μ_{ord} が(0.02-0.04) μ_B/U と非常に小さいため、巨視的物理量の異常の大きさと小さい μ_{ord} との著しいアンバランスから、AF は $T<T_0$ での真の秩序ではなく「隠れた秩序(Hidden Order=HO)」の存在が考えられるようになった。

過去数年間に、圧力下中性子回折と圧力下 ^{29}Si 核 NMR により、AF は圧力により誘起されるが、常圧に外挿すると AF 領域は体積比率で1%程度以下と非常に少なく、残りの圧倒的部分は HO 領域であることが明らかになった。しかし HO 領域でどのような秩序が起きているのかは、URu_2Si_2 が注目されるようになってから 20 年近くもの間、謎のまま残されている。理論的には HO について様々なモデルが提唱されている。その中に U$5f$ の多重極(4重極または8重極)秩序のモデルがある。帯磁率が非常に異方的であることから局在モデルに基づき U を $(5f)^2$ と考えると、基底多重項(J=4, L=5, S=1)は結晶場により5つの singlet と2つの doublet に分かれる。U-U 間の多重極相互作用により、低温で多重極モーメントが秩序化するとするモデルである。

本研究では、北大の網塚と茨城大の横山によって育成された純良単結晶試料を用いて、①I=5/2 で核4重極モーメントを持ち、時間反転対称性から U$5f$ の4重極モーメントと直接結合し得る ^{101}Ru 核 NQR と、②I=1/2 で核4重極モーメントを持たず、U$5f$ による磁気的な寄与、具体的には磁気双極子モーメントと8重極モーメントのみをプローブする ^{29}Si 核 NMR とを相補的に用いて、隠れた秩序について新しい知見を得た。

本研究で用いた単結晶試料は、tetra-arc 炉において Czochralski 法で作製し 1000℃で1週間アニールしたものである。^{101}Ru 核 NQR/^{29}Si 核 NMR スペクトルは、いずれも2位相検波したスピン・エコー信号を FFT することにより得た。^{29}Si 核 NMR では、スペクトル線幅が充分狭いため1つの周波数での測定で全体のスペクトルが得られる。これに対し ^{101}Ru 核 NQR では、スペクトル線幅が広く、核磁気回転比が非常に小さいこともあって、異なる周波数数点での測定をつなげて全

体のスペクトルを得た。^{101}Ru 核 NQR、^{29}Si 核 NMR とも核磁気緩和時間 T_1 が非常に長く、また核の自然存在比が少ないため、特に単結晶試料では信号対雑音比が悪く、精度のよい測定のためには多数回の積算が必要であった。

3 研究結果

① 実験結果：^{101}Ru 核 NQR

Ru サイトの局所対称性が S_4 なので、^{101}Ru 核の核４重極モーメントと、核位置での電場勾配 V_{zz} との結合を表す核４重極相互作用ハミルトニアンは、少なくとも $T>T_0$ の何ら秩序のない状態では式（1）のようになる。

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left(3I_z^2 - I(I+1)\right). \qquad (1)$$

^{101}Ru 核スピンのエネルギー準位は図１のようになり、２つの NQR 信号が観測される。$\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$, $\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ 遷移の NQR 周波数をそれぞれ ν_{2Q}, ν_{1Q} とすると、$T>T_0$ では $\nu_{2Q}/\nu_{1Q} = 2$ である。

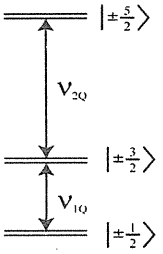


図１：核４重極相互作用による ^{101}Ru 核スピンのエネルギー準位の分裂の様子

図２に、^{101}Ru 核 NQR の $\pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}$ 遷移の共鳴周波数 $\nu_{2Q}(T)$の温度変化を示す。$\nu_{2Q}(T)$は、$T>T_0$=17.5 K では温度降下とともに単調に減少するが、更に温度を下げると T_0 より数 K 低い T_Q≅13.5 K 以下で僅かではあるが有意に増大する。しかし、T = 5.9 K でも ν_{2Q}/ν_{1Q} は 2.0010±0.0018 と誤差範囲内で 2 に等しい。

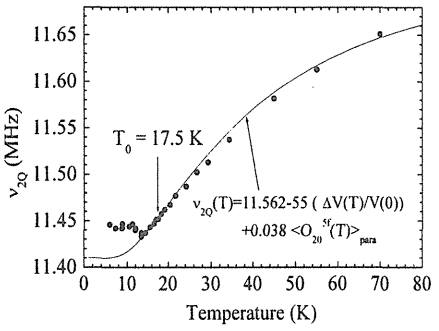


図２：ν_{2Q} の温度変化の実験結果と $<O_{20}(T)>$ を用いた計算結果

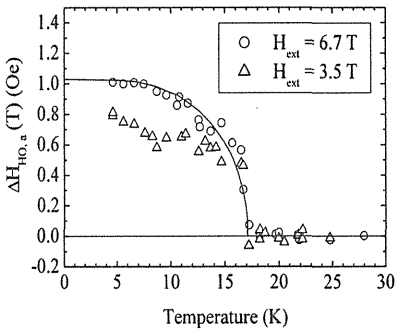


図３：H_{ext}//a-axis の ^{29}Si 核 NMR の付加的線幅 $\Delta H_{HO,a}$ の温度変化

② 実験結果：^{29}Si 核 NMR

^{29}Si 核 NMR スペクトルは、$T<T_0$ で、巨視的磁化に比例する線幅に加えて付加的な線幅 ΔH_{HO} を示す。図３は H_{ext}//a-axis のときの $\Delta H_{HO,a}(T)$ である。$\Delta H_{HO,a}(T)$ は T_0=17.5 K から出現し、H_{ext}=6.7 T では分子場近似による秩序変数のような温度変化を示す。しかし、磁場を下げると H_{ext}=3.5 T では T_Q 以下で H_{ext}=6.7 T とは明瞭なずれを示す。H_{ext}//c-axis の $\Delta H_{HO,c}$ も同様に T_0 から出現するが、T_0 より 2-3 K 低い温度でほぼ完全に消失する。

③ 考察（１）－f 元素を含まない一般の金属・半金属における NQR 周波数の温度変化－

NQR 周波数 $\nu_Q(T)$は、f 元素を含まない一般の金属・半金属では、格子の体積の膨張を反映して、

温度上昇とともに$\nu_Q(T)=\nu_Q(T=0))\{1-\beta\Delta V(T)/V(T=0)\}$（但し$\beta>0$）にほぼ従って減少する。$URu_2Si_2$では、熱膨張の測定より格子の体積は温度とともに単調に増大することが明らかになっているので、図２の$\nu_{2Q}(T)$の温度による増大は、f元素を含まない一般の金属・半金属での電場勾配の機構では説明できない。すなわち、URu_2Si_2ではRu核の電場勾配に他の寄与があることを示している。

④ 考察（２）－Ru核の核４重極モーメントとU5f電子の４重極モーメントとの相互作用（TQI）－

時間反転対称性が同じであることから、Ru核の核４重極モーメントはU5f電子の４重極モーメントと直接結合し得る。この相互作用（TQI）を、U-Ruのbondが結晶中で持つ対称性に対し不変な形で表すと、以下の式（２）、（３）のようになる。ここで、$P_{\alpha\beta}(1)$は対応する４重極モーメント間の結合定数であり、括弧内の数字は図４中のU原子の位置を表している。χ_aが温度依存性を示さないため、結晶場の低エネルギー状態にsingletとdoubletは混在しないと考えられるので、式（３）でO_{yz}、O_{zx}を含む項は省略してある。

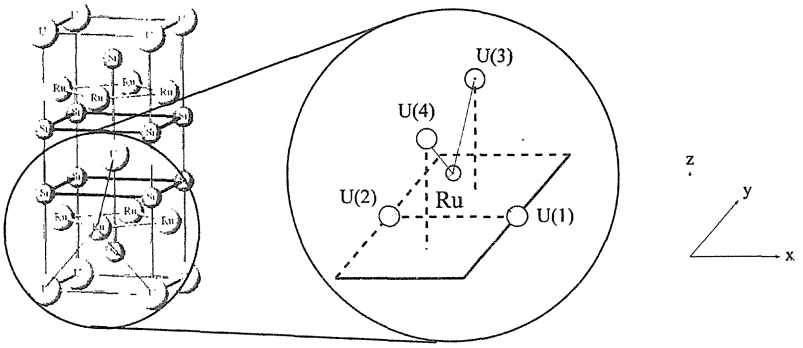


図４：URu_2Si_2の結晶構造とRuサイトの局所対称性

$$H_{Q-f}=\frac{eQ}{4I(2I-1)}\left[\begin{array}{l}V_{zz,f}\left(3I_z^2-I(I+1)\right)+2\times\dfrac{\left(V_{xx,f}-V_{yy,f}\right)}{2}\left(I_x^2-I_y^2\right)+2V_{yz,f}\left(I_yI_z+I_zI_y\right)\\+2V_{zx,f}\left(I_zI_x+I_xI_z\right)+2V_{xy,f}\left(I_xI_y+I_yI_x\right)\end{array}\right]. \quad (2)$$

ここで、

$$V_{zz,f}=P_{11}(1)\{O_{20}(1)+O_{20}(2)+O_{20}(3)+O_{20}(4)\}+P_{12}(1)\{O_{22}(1)+O_{22}(2)-O_{22}(3)-O_{22}(4)\}+---.$$

$$\begin{aligned}2V_{22,f}&=V_{xx,f}-V_{yy,f}=P_{21}(1)\{O_{20}(1)+O_{20}(2)-O_{20}(3)-O_{20}(4)\}\\&\quad+P_{22}(1)\{O_{22}(1)+O_{22}(2)+O_{22}(3)+O_{22}(4)\}+---\end{aligned}$$

$$2V_{yz,f}=P_{41}(1)\{-O_{20}(3)+O_{20}(4))\}+P_{42}(1)\{O_{22}(3)-O_{22}(4))\}+P_{35}(1)\{O_{xy}(1)-O_{xy}(2)\}+---. \quad (3)$$

$$2V_{zx,f}=P_{41}(1)\{O_{20}(1)-O_{20}(2))\}+P_{42}(1)\{O_{22}(1)-O_{22}(2))\}+P_{35}(1)\{-O_{xy}(3)+O_{xy}(4)\}+---.$$

$$2V_{xy,f}=P_{55}(1)\{O_{xy}(1)+O_{xy}(2)+O_{xy}(3)+O_{xy}(4)\}+---.$$

である。

$T>T_0$では$\langle O_{ij}(T)\rangle=0$[(ij)≠(20)]であるが、Uサイトの局所対称性が正方対称なので$T>T_0$でも$\langle O_{20}(T)\rangle\neq0$である。このとき、式（３）より$V_{zz}$の項のみが残り、式（１）は以下のようになる。

$$H_{Q-f} = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\left(3I_z^2 - I(I+1)\right) \times 4P_{11}(1)\left\langle O_{20}{}^{5f}(T)\right\rangle . \qquad (4)$$

これは、$T>T_0$ で U5f の４重極モーメント$\langle O_{20}{}^{5f}(T)\rangle$が、NQR 周波数に寄与することを意味する。

一方、$T<T_0$ でもし４重極秩序が起きれば、秩序する４重極モーメントと秩序ベクトルに依存はするが、結晶の対称性からは許されない、V_{zz} 以外の電場勾配成分もゼロではなくなり、NQR 周波数に影響を及ぼすことになる。

しかし、以上の考察からは、一般に核４重極モーメントと f 電子の４重極モーメントとの結合を表す TQI の結合定数、式（３）の $P_{\alpha\beta}(1)$が、実際に測定可能な程度の大きさであるか否かはわからない。$YbCu_2Si_2$ は URu_2Si_2 と同一結晶構造をとり、しかも ^{63}Cu 核 NQR と ^{174}Yb 核 Mössbauer 分光がともに報告されている。^{174}Yb 核 Mössbauer 効果の核４重極分裂から Yb の 4f による$\langle O_{20}{}^{4f}(T)\rangle$を推定し、^{63}Cu 核 NQR の共鳴周波数の温度変化を再解析した結果、純良な試料で NQR 線幅が狭ければ、$P_{11}(1)$は充分観測可能な大きさであることがわかった。以上の考察から、一般にアニオン核位置での電場勾配により、f 電子の４重極モーメントをプローブできるものと考えられる。

⑤ 考察（３）－$T>T_0$ における ^{101}Ru 核 NQR 周波数$\nu_{2Q}(T)$の温度変化－

以上の考察に基づき、まず $T>T_0$ における$\nu_{2Q}(T)$の温度変化を、U5f の４重極モーメント$\langle O_{20}{}^{5f}(T)\rangle$の温度変化の立場から考察する。局在モデルに基づき U を $(5f)^2$ と考える立場からは、$(5f)^2$ の結晶場レベル・スキームをどのように取るかで、大別して２つのモデルが提唱されている。

１つはΓ_5-doublet を結晶場基底状態とするモデルである。このモデルではΓ_5-doublet が O_{20} に内部自由度を持たないため、低温まで$\langle O_{20}{}^{5f}(T)\rangle$が温度変化するためには、異なる O_{20} を持つもう１つのΓ_5-doublet が（関与する４状態の）近藤温度程度の中に存在しており、かつ f と伝導電子との混成の効果をも顕に考慮することが必要になる。しかし現状では、この立場からは single impurity の場合でさえ理論との比較は不可能である。

これに対し、結晶場基底状態を singlet と考えるモデルが提唱されている。このモデルでは、U-U 間の多重極相互作用により基底状態の singlet と励起状態の singlet 間に多重極モーメントが induce され、これが低温で秩序化するのが HO であるとしている。このモデルでは、関与する singlet が一般に異なる O_{20} を持つので、$\langle O_{20}{}^{5f}(T)\rangle$の温度変化を理解するのは容易である。実際、図２に示すように、$T>T_0$ の$\nu_{2Q}(T)$の温度変化は、

$$\nu_{2Q}(T) = 11.562 - 55\left(\Delta V(T)/V(T=1.6K)\right) + 0.038\left\langle O_{20}{}^{5f}(T)\right\rangle , \qquad (5)$$

によりよく再現される。ここで、第１項と第２項が、Ru の外殻電子および格子による寄与で、f 電子以外の電場勾配への寄与に対応する。第３項が TQI を通しての$\langle O_{20}{}^{5f}(T)\rangle$の寄与で、$\langle O_{20}{}^{5f}(T)\rangle$は Santini らが４重極秩序モデル[２]で用いている結晶場レベル・スキームで計算してある。なお、第２項による温度変化は、$T=T_0$ で-2 kHz、T=30 K でも-7 kHz 程度のオーダーに過ぎず、温度変化の主要な部分は第３項に依っている。これは、f 元素を含まない一般の金属・半金属では、NQR 周波数$\nu_Q(T)$は温度とともに単調に減少し、低温領域ではその減少が極めて少ないことと対応している。

⑥ 考察(４)－結晶の対称性を破る電場勾配/超微細磁場が ^{101}Ru 核 NQR に及ぼす影響の考察－

$\nu_{2Q}(T)$は、T_0=17.5 K では異常を示さず、T_0より数 K 低い T_Q≅13.5 K 以下で僅かではあるが有意に増大する。$\Delta V(T)/V(T$=1.6 K)も格子定数の比 c/a も、T_Qでは極大・極小などを示さず単調に温度変化するので、T_Qにおける$\nu_{2Q}(T)$の温度変化の異常な振舞は、f電子以外の電場勾配への寄与に依るとは考えられない。

そこで、$T<T_0$での HO を理解するため、^{101}Ru 核に対する以下のハミルトニアンについて考察する。

$$H = \frac{eQV_{zz,\text{non-}f}}{4I(2I-1)}\left(3I_z^2 - I(I+1)\right) + H_{Q-f} - \gamma_N\hbar\left(I_x H_{HF,x} + I_y H_{HF,y} + I_z H_{HF,z}\right). \qquad (6)$$

ここで、第１項は U5f 以外の電場勾配への寄与、第２項は式(２)－(３)に示した TQI による寄与で、４重極秩序により結晶の対称性を破る電場勾配成分が生じる可能性を含めて式(２)－(３)のすべての項を考慮する。U5f の磁気双極子モーメントと８重極モーメントは、その時間反転対称性から ^{101}Ru 核の核磁気モーメントと結合する、ないし結合し得ることを考えて、HO が磁気双極子や８重極の秩序の場合に超微細磁場が生じる可能性を第３項で考慮している。考察の結果「$\nu_{2Q}(T)$が増大するが、$\nu_{2Q}(T)/\nu_{1Q}(T)$=2 である」という $T<T_Q$ の実験結果の重要な特徴は、結晶の対称性を破る電場勾配 V_{yz}, V_{zx} によってのみ説明可能であることがわかった。式(３)より O_{22} や O_{xy} に反強的な４重極秩序が起きれば $V_{yz}\neq 0$、$V_{zx}\neq 0$ となる。以上の結果から、$\nu_{2Q}(T)$の温度変化は T_Q≅13.5 K での U5f の４重極秩序によってのみ理解できるものと考えられる。なお、T_Q≅13.5 K での異常は、以前の弾性定数$(C_{11}-C_{12})/2$ の異常や、最近の我々の ^{29}Si 核 NMR の付加的線幅の異常とよく対応している。

⑦ 考察(５)－^{29}Si 核 NMR と $T_Q<T<T_0$ での隠れた秩序－

^{29}Si 核 NMR スペクトルの付加的線幅$\Delta H_{HO}(T)$は、特に $H_{ext}//a$-axis では 1 Oe 程度と極めて微小であるが、スペクトルがほぼ一様に広がること、$\Delta H_{HO}(T)$が単調ではない温度変化を示し始める温度がほぼ T_Q に対応することから、T_0 で生じる HO を反映すると考えられる。$T_Q<T<T_0$ では ^{101}Ru 核 NQR の$\nu_{2Q}(T)$に異常がないことから、この温度領域では４重極秩序はないと考えられる。また U5f の磁気双極子の秩序であれば、ΔH_{HO} の大きさから考えて極微小モーメントの秩序となり、巨視的異常の大きさを説明できない。よって ^{29}Si 核 NMR の結果は、U5f の８重極モーメントが $T=T_0$ で秩序化することを示すものと考えられる。

４　まとめ

重い電子系化合物 URu_2Si_2 について、U5f の４重極モーメントが、アニオンである ^{101}Ru の原子核の NQR によりプローブできること、NQR 共鳴周波数$\nu_{2Q}(T)$の大きい温度変化は singlet 基底状態モデルにより自然に説明できることを明らかにした。更に、隠れた秩序による、結晶の対称性を破るような電場勾配および超微細磁場が、^{101}Ru 核 NQR に及ぼす影響についての一般的な考察から、T_Q≅13.5 K 以下での$\nu_{2Q}(T)$の増大は、U5f の４重極モーメントの秩序により説明できることを示した。また、^{29}Si 核 NMR の付加的線幅の結果を考え合わせると、巨視的な異常に対応する T=17.5 K で秩序化するのは、U5f の８重極モーメントと考えられることを示した。

参考文献[１] S. Takagi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 469.
[２] P. Santini and G. Amoretti, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1027.

JP0550593

30. 産業利用のための新しいツールとしてのパルス中性子透過法の開発

Development of a pulsed neutron transmission method as a new tool for industrial application

鬼柳善明[1]、加美山隆[1]、平賀富士夫[1]、松林政仁[2]
Y. Kiyanagi, T. Kamiyama, F. Hiraga, M. Matsubayashi
1.北海道大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Hokkaido University
2.日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Institute

概要

パルス中性子源を用いて飛行時間法を用いて透過画像を取得することができる。この場合、各画素のデータはエネルギー依存の透過率の情報、即ち中性子断面積の情報を持っている。この断面積の低エネルギー領域では、多くの場合、結晶構造を反映した構造を持つ。この構造を調べることによって、マテリアルの内部状況の概要を知ることができる。SUS304とSUS308の溶接片について、透過測定を行い、断面積を評価した結果、場所によって結晶構造が変わっていることが示された。また、SUS304の表面処理材、熱処理材について透過測定を行った結果、熱処理材と表面処理材では、断面積に違いがあらわれた。クラスターサイズがこれに関与していると思われる。これらの実験を通して、パルス中性子透過法が材料の評価においても、有用な情報を提供できることが示された。今後は、これらを正確に評価するための、解析コードシステムの開発が平行して行われる必要がある。

1 研究目的

中性子は物質研究などで有用なプローブである。中性子ビーム実験を行える中性子源としては、定常中性子源である原子炉とパルス中性子源である加速器、特に陽子加速器を用いたスポレーション中性子源がある。日本でも、原研JRR-3と高エネルギー機構のKENSがあり、中性子ビーム実験に使われている。さらに、J-PARCに大型加速器中性子源JSNSが建設中である、JSNSは現在のKENS中性子源の３００倍の強度となり、世界的にもトップレベルのスポレーション中性子源となる。このような時期にあたり、中性子をより産業界に近いプローブとして利用するための方法として、パルス中性子透過法を考えた[1-4]。

中性子の透過撮影は、中性子ラジオグラフィーとして既に定着している。この方法は、主に原子炉のような定常中性子源において行われており、パルス中性子源ではあまり行われてこなかった。しかし、パルス中性子源を用いた透過撮影では、飛行時間法でエネルギー決定を行うため、一つの画素にエネルギー依存の情報が入ることになり、以下のような特徴がでてくる[5]。

(1) エネルギー依存の２次元画像

コントラストとの違った画像データが一度に得られ、被写体の識別が容易になる。

(2) 透過スペクトルのブラッグエッジの利用

（ブラッグエッジ：中性子波長＝２ｘ格子面間隔のところに現れる、断面積の急激な減少）

a. 物体の識別や同定が可能になる。

b. 物質特有のブラッグエッジから相変化が見える。

c. エッジの位置の変化によって、歪みさらには残留応力の評価ができる。

(3) 共鳴吸収スペクトル解析

a. 非破壊の元素分布測定が可能になる。

b. 共鳴幅から温度情報が出せる。

c. 微量元素分析ができる。

従って、従来の定常中性子源を用いた中性子ラジオグラフィーとは質的に異なる情報を与えられる。本研究では上記（2）に関連して、２種類のステンレススチールの溶接片における、溶接位置の決定と位置依存の構造の変化の様子を調べること、また、表面処理したステンレスと熱処理したステンレスの結晶状態の違いについて実験的に調べることを目的とした。

2　研究内容

2.1　散乱ビームの透過率への影響のシミュレーション

散乱されたビームが近隣の検出器ピクセルへ入射し、影響を与えるかどうかは、測定の信頼度を見積もる上で重要である。そのために、実験体系を模擬した体系についてシミュレーション計算を行った。計算では平行ビームが試料に入射すると仮定し、1cm 厚の鉄を透過した後での透過スペクトルを得た。ここでは実際に使う SUS 材料ではなく鉄としたが、このことは本質的な差は無いと考えられる。入射ビームは 2mm 角とし、検出器のピクセルサイズも 2mm 角にした。このビームが鉄を透過したあと、検出器の隣接するピクセルにどれくらい入射してくるかを求めた。

2.2　パルス中性子透過実験

パルス中性子源としては、北海道大学にある電子加速器と高エネルギー加速器研究機構のパルス中性子源 KENS を用いた。両中性子源とも固体メタンを減速材として用いている。溶接片は厚さが 0.1cm であったため、散乱強度が低いため統計精度が必要であった。そこで統計精度を上げるために KENS 中性子源をもちいた。この場合の飛行距離は、約 38m である。一方、表面および熱処

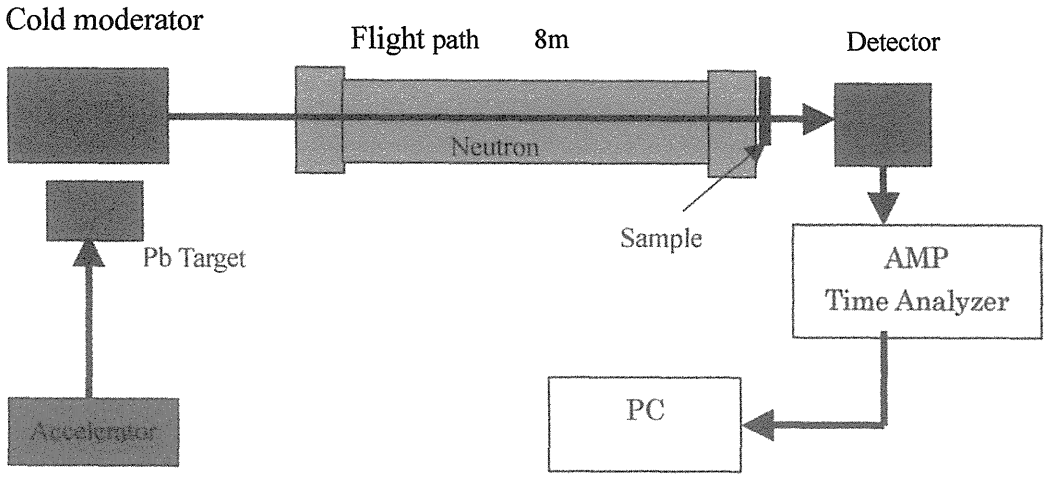


図１　測定体系の概略　（北大体系）
中性子エネルギー分析は飛行時間法で行う。

理材は 1cm であったので、北大においてもある程度の統計が得られるので、北大で行った。その実験体系の概要を図１に示す。飛行距離は約８ｍである。中性子源からパルス状に発生した中性子がサンプルを透過し、２次元位置敏感型検出器で検出される。検出器は８ｘ８の独立したチャンネルをもつ光電子増倍管に直接 Li グラスを８ｘ８で貼り付けた高計数率中性子検出器である[6]。図２にその写真を示す。Li グラスのサイズは 1.7x1.7mm^{2}で、それが 2.2mm ピッチで並んでいる。１

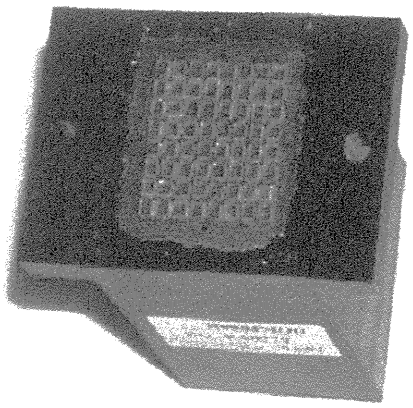


図２　８ｘ８ピクセルタイプ Li グラス検出器

ピクセルあたりのカウントレートは 0.24x10^{6}n/sec/pixcel であり、このカウントレートは世界トップクラスである。検出効率は４気圧の He-3 検出器とほぼ同じである。測定面積はあまり大きくないが、この検出器を用いることによって、非常に効率よく透過撮影ができるようになった。透過中性子のエネルギー分析は、飛行時間法で行った。

透過試料として用いた溶接片はSUS304とSUS308を溶接したものであり、図３に示すような形状をしている。厚さ 1mm で幅 15mm、高さ 11mm である。SUS304 はオーステナイトで SUS308 はオーステナイト 82%、フェライト 18% である。それらの中性子断面積は図４に示すようなブラッグエッジ形状を持っている。これから、中性子波長 4.2Å当たりの構造を調べれば、両者の違いが識別できることが分かる。この性質を用いて、溶接箇所がどこかは分かっていないので、溶接箇所がどこかを決められるかどうかが、ここでの一つの目的である。また、溶接することによって、結晶状態が場所によって変わるのかどうかも合わせて情報を得ることを目的としている。

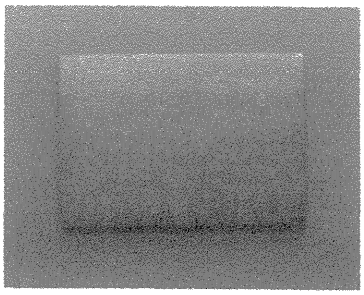


図３　溶接片サンプル

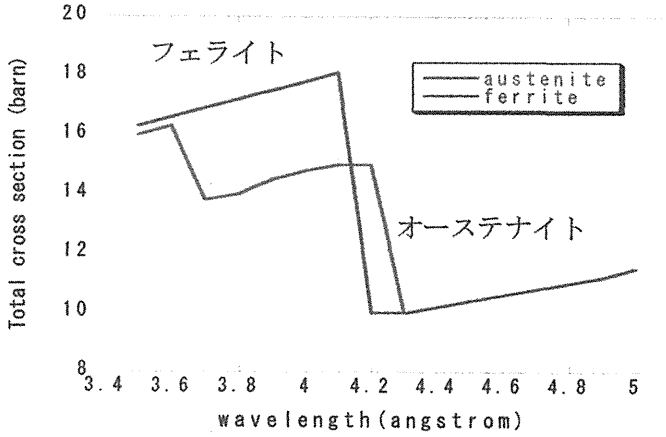


図４　オーステナイトとフェライトの中性子全断面積

SUS304 試料は厚さ 1cm で大きさが 10cm^2 で、表面研削材とウオータージェットピニング材の表面だけを加工したものと、熱処理によって全体に処理が行われたものについて、位置による違い、処理法による違いがあるかについて調べた。これらの材料は、残留応力測定用のサンプルとして加工されたものである。

３　研究結果

3.1　透過シミュレーション

中性子がサンプルで散乱された後は、検出器のどのピクセルにも入らないのが理想である。しかし、サンプルで浅い角度で散乱された中性子が近隣のピクセルに入射する可能性があるため、それによる透過スペクトルへの影響をモンテカルロ法でシミュレーションした。入射ビーム（2mm 角）が入射する検出器ピクセルでのカウントを１に規格化した場合の隣接ピクセルでの強度を図５に示す。図の横軸はサンプルから検出器までの距離である。図中、2mm は隣のピクセル、6mm は一つおいて隣のピクセル,8mm は二つとなりのピクセルとなる。いずれも 10^{-5} のオーダーであり、問題にならないことが分かった。また、サンプルと検出器の距離が 30cm までは混入の割合が急激に減少するが、それ以上では、減少が少ないため、40cm 位離せばよいことも分かった。

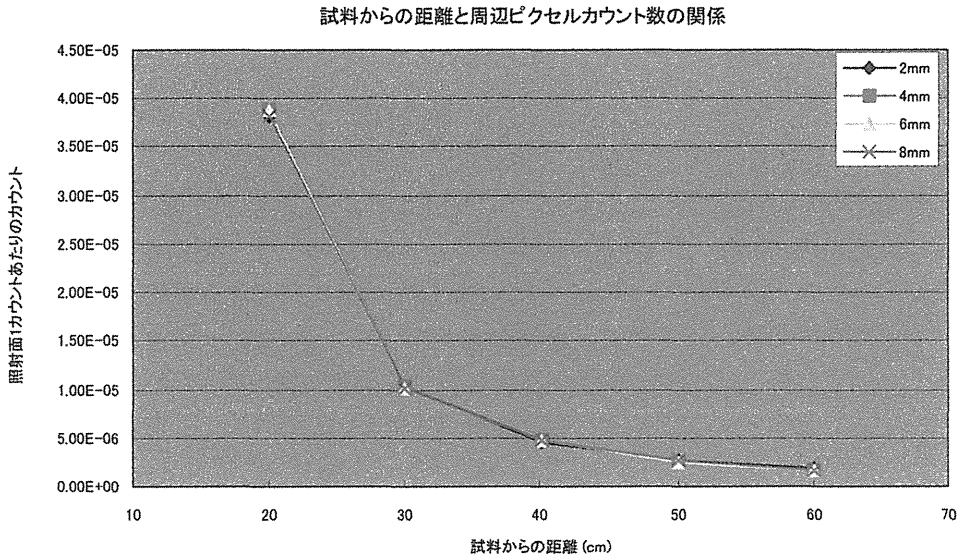


図５　サンプルから検出器の距離による隣接ピクセルへの散乱中性子の混入の割合

3.2　透過分光測定

(a)　SUS 溶接材

図６に溶接片実験における、あるピクセルでの入射と透過の中性子波長スペクトルを示す。透過スペクトルにおいて４Åのあたりにディップが観測されている。これが、ブラッグカットオフになる。このデータから、各位置における波長依存の断面積を求める。測定では、図３に示したサンプルの長手方向を上下方向にした。即ち、９０度回転した形で測定をおこなった。図７にサンプルの横方向の４位置における断面積を示す。長波長側と短波長側は断面積が同じであるのに、その間では、断面積の構造が大きく違っているのが分かる。従って、長波長と短波長のところが正確に測られていると考えられるので、中間領域の断面積構造の変化は、結晶構造の変化を反映したもので、ローカルに結晶が崩れていることを示していると考えられる。この溶接片では、比較的狭い範囲で構造が変わっていることが示された。SUS304 と SUS308 の断面積構造の違い、即ち 4.2Åあたりの違いをもとに、溶接位置が決められるどうかについて見てみた。縦方向と横方向について大きく分けて、データを調べてみた結果、縦方向に分けて見たときに、それらしき違いが見られた。その結果を図８に示す。下から２段目までは、４.0Å から 4.2Åまでゆっくりと断面積が減少しているが、上２段は 4.2Åで急激な減少を示している。従って、このあたりが溶接位置ではないかと考えられる。

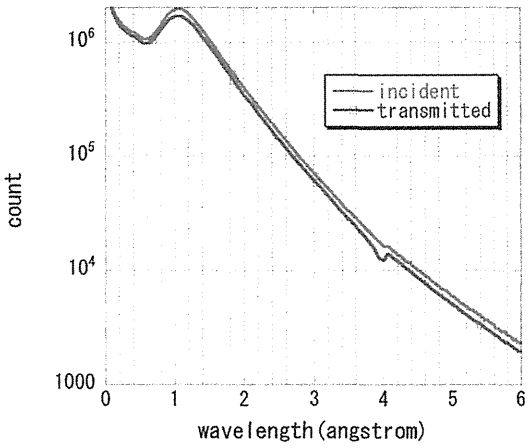


図６　入射と透過中性子の波長スペクトル

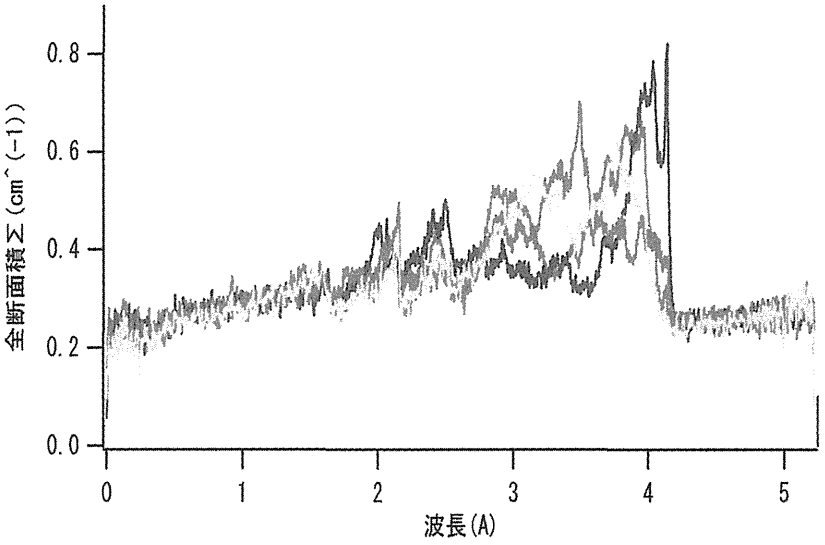


図７　サンプル横方向４ピクセルの中性子断面積

（b）SUS 処理材

SUS304 の熱処理、表面処理(切削、ウオータージェットピニング（WJP)）の３種の材料について透過測定を行って得た断面積を図９に示す。この材料に関しては、場所による違いがなかったので、全面積に対する断面積を示してある。もともとは、残留応力に関する測定を目的としたサンプルではあったが、表面処理であるため、中性子透過ではその差が見られないことが予測されていた。ところが、図９に示すように、断面積でブラッグエッジが現れる位置には差がないものの、断面積の値が、表面処理材と熱処理材では異なっていた。その比をとったものを図 10 に示す。波長４Åあたりでもっともさが大きく、およそ 15%となっている。短波長、長波長側は一定値で、１より 2-3%程度小さくなっているが、これは中性子強度の規格化による誤差であると考えられる。全てのサンプルの厚さは 1cm であり、その実測した差は１%にもならなかった。従って、断面積に表れた絶対値の差は、散乱過程によるものと考えられる。図 11 に波長高分解能で測定したブラッグエッジのあたりの透過率の一例を示す。エッジの立ち上がりにおいて 0.01Åの差も見られないことから、結晶構造の上で何か差があった訳ではない。話はそれるが、この実験結果は、歪み測定が十分可能であることを示している。従って、この原因としては断面積ではなく、中での散乱において、熱処理材において前方に抜ける中性子が増えていることを示している。ここで考えられるのは、グレインサイズの違いである。グレインサイズが適当な大きさになると、一度回折した中性子が同じグレインの中でもう一度散乱する確率が増える。そうすると、入射と同じ方向に散乱されるために、見かけ上散乱断面積が小さくなって見えるはずである。この現象が起きるためには、２度散乱されることが必要であり、実際断面積が減少し

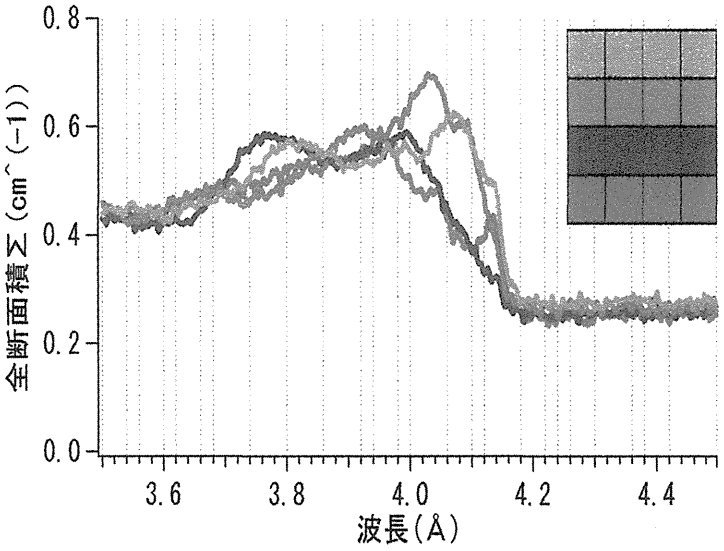


図８　断面積を横方向に切って示したもの

ているところも、断面積が大きな所になっている。これはあくまでも仮説であるが、この見解が正しいかどうかモデルをたてたシミュレーションによって検証することが必要であろう。

4 まとめ

パルス中性子透過法によって、透過方向にたいする結晶構造あるいは相に関した情報が得られることが示された。透過法は測定時間が早いと言う利点があり、内部情報を簡便に早く知るためには非常に有用な方法である。今回は、残留応力測定まで行かなかったが、それが出来る分解能を持っていることは実証できた。残留応力測定は、2mm 角程度の所を回折でみるため、時間がかかる。本方法でまず概要をしらべ、必要な所を精密に測定すると言うことが、実験の効率化の上で役立つであろう。今後は、解析コードの開発を進め、より詳細な情報を得られるようにすることが重要である。

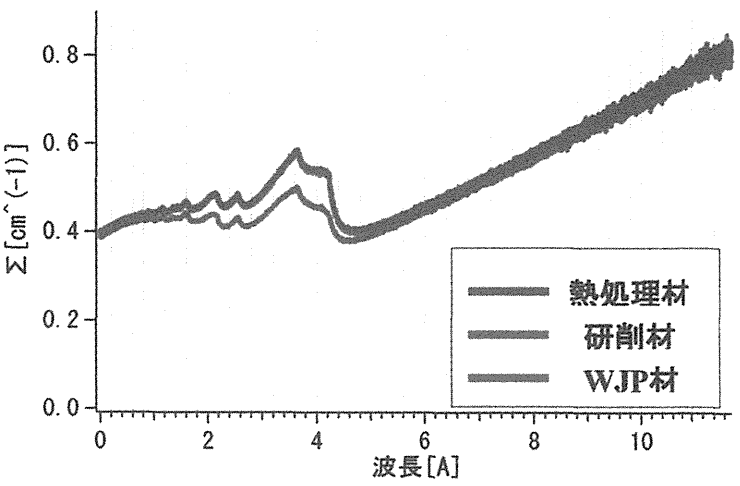


図９　熱処理材、研削材、WPJ 材の中性子全断面積

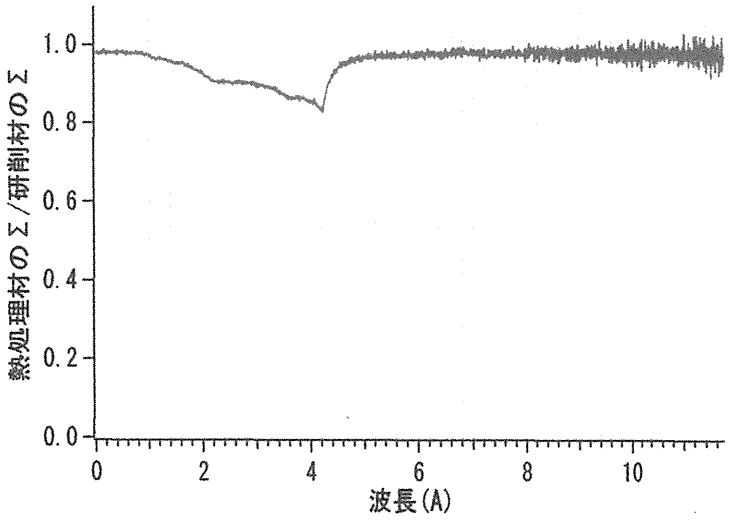


図 10　熱処理材と研削材の断面積の比

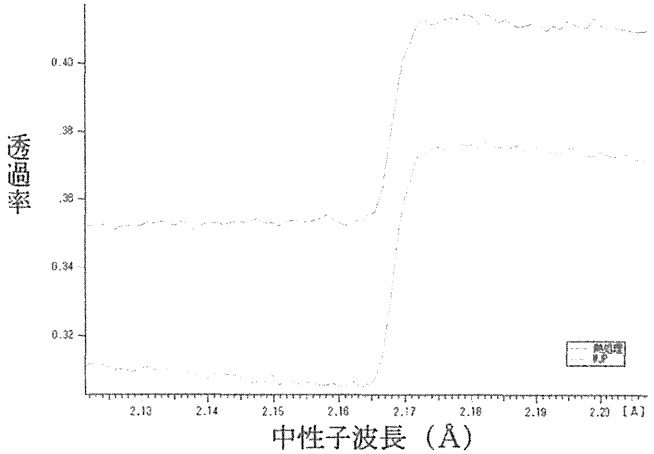


図 11　ブラッグエッジ位置

参考文献

[1] Y. Kiyanagi, et. al., Some experimental studies on time-of-flight neutron radiography at pulsed sources, Proc. 7th WCNR, Rome, Italy, Sep. 16-22 (2002).

[2] Y. Kiyanagi, T. Kamiyama, H. Iwasa and F. Hiraga, Characteristics of a New Type Neutron Radiography Using Time-of-Flight Method, Proc. 11th APCNDT, Teju iland, Korea, Nov. 2-8 (2003).

[3] J. R. Santisteban, et. al., Nucl. Instr. Meth., Physic Research A 481, 765-768(2002).

[4] J. R. Santisteban, et. al., Phase analysis and imaging by TOF neutron transmission, Proc. 16th ICANS, Dusseldorf-Neuss, Germany, May 12-15 (2003).

[5] Y. Kiyanagi and H. Iwasa: Cold Neutron Radiography Using Low Power Accelerator, JAERI-M 93-228 Vol.2, pp.796-801(1993)

[6] K.Mizukami, et. al., Characteristic of a two-dimensional position sensitive neutron detector using small pixels of Li-glass, Proc. IPN2004, Tokyo, Japan, Jan. 13-15(2004).

JP0550594

31. 中性子結晶構造解析による蛋白質分子内静電ポテンシャルの実測

Measurement of electrostatic potential inside protein molecule by neutron crystallography

千葉(鴨志田) かおり

Kaori Chiba-Kamoshida

産業技術総合研究所、生物情報解析研究センター
Biological Information Research Center, AIST
日本原子力研究所、中性子利用研究センター
Neutron Science Research Center, JAERI

E-mail: kchiba@neutrons.tokai.jaeri.go.jp

概要

ヒトリゾチームの中性子結晶構造解析ではじめて観測された局在水素により、蛋白質の骨格構造であるペプチド結合の平面性が弛緩するというモデルについて、この水素の局在の原因と考えられる、蛋白質自身が形成する静電ポテンシャルとの関連を調べるため、各アミノ酸の主鎖アミド窒素の ^{15}N-NMR のケミカルシフトと、このアミド窒素を含むペプチド結合周辺に中性子結晶構造解析で観測された水素や酸素との相関を調べた。また、モデル物質カプリロラクタムを用いた速度論的な ^{13}C-NMR 実験から、ペプチド結合周辺の水素イオン濃度が高いと、シス—トランス転移の活性化エネルギーが激減することがわかった。

1、研究目的

中性子結晶構造解析は、X線では観測することの難しい水素や重水素を、蛋白質内の非水素原子と同程度に観測することのできる手法として知られている。しかし現状の装置では mm オーダーのサイズの結晶と数週間に及ぶマシンタイムが必要なことと、中性子結晶構造解析できる結晶の単位格子サイズに限界（100Å程度）があり、測定が可能なのは分子量が小さな、非常に限られた蛋白質のみである。幸運にも中性子結晶構造解析を実行することができた場合でも、得られた水素の情報から生命科学にとって重要などのような情報を引き出すことができるかという具体的な報告や提案はまだ殆どなされていない。ひとつの理由は、近年X線結晶構造解析の分解能が飛躍的に向上したため（最高分解能 0.66Å）、X線に対して相対的に分解能の低い中性子結晶構造解析（日本原子力研究所、BIX-3 での最高分解能 1.5Å）で水素の位置を観測しなくても、高分解能のX線結晶構造解析で得られた水素以外の原子のより精密な原子位置及び結合電子の方向から水素の位置を決定できるのではないかという意見が生命科学者の中には根強くあることがあげられる。本研究は、蛋白質の中性子結晶構造解析がおかれた現状を踏まえた上で新たな中性子結晶構造解析データの利用法を開拓すべく、蛋白質自身が形成する静電ポテンシャルを観測する唯一の手段として中性子結晶構造解析で得られた水素の分布の情報を利用できる可能性について検討することを目的とする。

2、研究の背景

蛋白質の結晶構造解析では分子を構成する原子の数が有機低分子と比較して格段に多いため、結晶構造解析で決定しなければならないパラメーターの数に比べて十分な数のブラッグ反射を観測することが難しい。超高分解能X線結晶構造解析（0.66Å分解能）においてさえ、原子間距離や角度の制約（restrain）を課してモデル分子構造構築をせざるをえないのが現状である（文献1）。これより低い分解能で行われる通常の蛋白質結晶構造解析や、核磁気共鳴(NMR)による蛋白質立体構造解析では、原子間距離や角度だけでなく、ペプチド結合の平面性（図1）等の基本構造についても強いrestrainを加えた解析をせざるを得ない。その影響は中性子結晶構造解析による蛋白質解析において、より深刻である。これまで中性子結晶構造解析は有機低分子化合物での原子核位置の精密測定や、結晶内化学反応に伴う水素の動きの解明に貢献してきた。しかしrestrainを導入した中性子結晶構造解析で得られた蛋白質モデル構造では、せっかく中性子結晶構造解析で水素を直接観測することができても、与えたrestrainの影響が解析結果であるモデル構造に大きな影響を及ぼす場合が多いため、この水素の結合距離や角度について議論することが難しい。このような状況のもと、我々は蛋白質であるヒトリゾチームの中性子結晶構造解析から生物学的に重要などのような情報を引き出すことができるか、試行錯誤を繰り返しながら慎重に立体構造解析を行った（文献2）。その結果、蛋白質の主鎖カルボニル酸素近傍にこれまで他の如何なる方法によっても観測されたことのない溶媒の水溶液由来の重水素の局在が示唆された（図2）。しかし、室温程度の中性子結晶構造解析で得られた分解能は最高でも1.5Åであり（ヒトリゾチームの例では1.8Å）この程度の分解能の結晶構造解析データでは、約20%程度のデータが構築したモデルの最終構造に合わないのが常である。従って、この中性子の正のピークが真に重水素原子の存在によるものかどうかということを蛋白質の結晶構造データのみから判断することはできない。そこで、このピークが重水素の局在である可能性を、中性子以外のプローブで検証しようと考えた。着目したのは、この局在重水素がペプチド結合を形成している主鎖カルボニル酸素の近傍に観測されている点である。さらにその重水素のピークの伸びている方向がカルボニル酸素の孤立電子対の方向ではないかと思われた。ペプチド結合は、ノーベル化学賞を受賞したポーリングらにより（文献3）、主鎖カルボニル基のπ電子と隣の残基のアミド窒素の孤立電子対が電子共鳴構造をとるために、固い平面構造を形成するとされ（図1）、これは蛋白質分子の基本構造として生化学の教科書の冒頭に明示されている。従って、もし中性子結晶構造解析で観測された局在水素と、ペプチド結合中のカルボニル酸素との間に、電子状態に影響を与えるような相互作用があるとしたら、その影響は隣のアミド窒素にも及ぶはずである。実際、ヒトリゾチームの高分解能X線結晶構造解析でペプチド結合が歪んでいた35番のグルタミン酸（Glu35）などのいくつかのアミノ酸では、確かに^{15}N-NMRのケミカルシフトの高磁場シフトがみられ、これらのアミノ酸でのペプチド結合の歪み（軟化）は、我々のモデルでよく説明することができた。

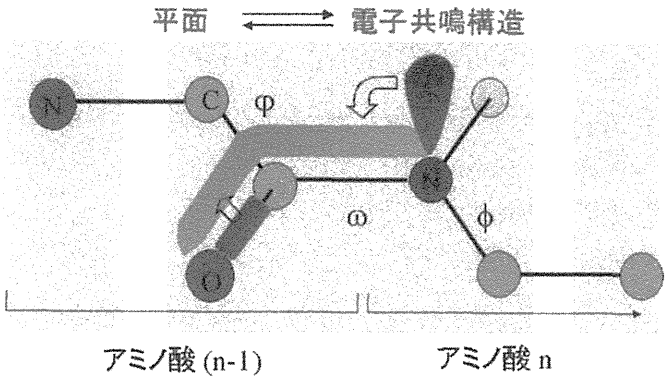


図1　蛋白質の骨格構造であるペプチド結合

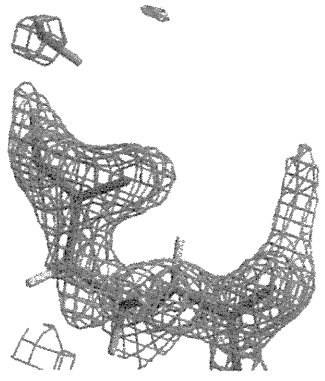


図2　ヒトリゾチームの活性中心で新たに観測された中性子の正のピーク(黄)

しかし、同様にペプチド結合が歪んでいた約半数のアミノ酸残基では、対応するアミノ酸での^{15}N-NMRのケミカルシフトが高磁場シフトしていなかった。これは昨年度末の段階で、早急に確認しておくべき重要な問題点であった。^{15}N-NMRのケミカルシフトが^{13}Cや^{1}Hに比べて環境の影響を強く受けるという性質は、NMRによる蛋白質の立体構造解析において欠くべからざる要素である。同じ種類のアミノ酸でも、各々の置かれた環境により^{15}Nのケミカルシフトが異なるため、蛋白質分子中の個々のアミノ酸の識別には絶大な威力を発揮してきた。しかし、^{15}Nのケミカルシフトが具体的に「環境」とどのような相互作用をした結果ケミカルシフトに違いが出るかという点についてこれまでわからないとされてきた。そこで本研究ではまず、ヒトリゾチームの主鎖アミド窒素の^{15}Nのケミカルシフトと、ペプチド結合回りに中性子結晶構造解析で観測された重水素、及び水和構造との関連について、その詳細を調べた（第3項）。本研究では^{15}Nのケミカルシフトを、一次近似として、ケミカルシフトの解釈としては最も基本的な、核を取り囲む電子雲の密度のみで解釈しようと試みた。従来のNMR研究との相違点は、溶媒である水と蛋白質との間に、中性子結晶構造解析で観測された溶媒由来の局在プロトンや水和水中の水素が主鎖アミド基の^{15}N核周りの電子雲に与える影響をも取り込んだ点である。更に^{15}Nラベルヒトリゾチームを作成して、^{15}Nのケミカルシフトが水素イオン濃度変化に依存してどの様な変化を見せるかについても観測を行った（第4項）。

我々のペプチド結合の歪みモデルには、化学的に根本的な問題点もあった。これはペプチド結合のカルボニル酸素に共有結合で水素が結合した場合、カルボニル炭素とアミド窒素を結ぶ結合の二重結合性が増大すると考えられる点である。これは、ペプチド結合の簡単なモデル物質であるカプリロラクタム（図3）及びこのカルボニル酸素がプロトネーションされたカプリロラクタム塩酸塩のX線結晶構造解析データ（文献4）からも支持されていた。カルボニル酸素付近のプロトンとペプチド結合の歪みに関するこの矛盾の原因を明らかにするため、カプリロラクタムの水溶液中でのシス—トランス異性化反応速度を^{13}C-NMRで直接観測し、その温度依存性及びプロトン濃度依存性を詳細に調べた（第5項）。

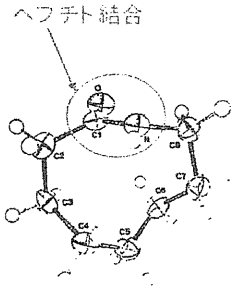


図3　カプリロラクタム

現在のところ、蛋白質であるヒトリゾチームの中性子結晶構造解析で新たに観測された水素の影響を、高分解能X線結晶構造解析による非水素原子の位置及び溶液中のヒトリゾチームの^{15}N–NMRの実験結果と合わせて解釈した結果から、①中性子結晶構造解析で観測された、ペプチド結合のカルボニル酸素付近に観測された重水素は、②カルボニル酸素と相互作用して③ペプチド結合の共鳴構造を崩し、④ペプチド結合の固い平面性を緩和するため⑤そのうちの幾つはは高分解能X線結晶構造解析でペプチド結合歪み（最高20度程度）として観測されると考えている。本黎明研究では、この①の「新たに観測された局在水素」と我々のモデルの検証を進める一方、この「新たな水素の局在」が、蛋白質自身が形成する極端な負の静電ポテンシャルによって引き起こされ、この極端な負の静電ポテンシャルによる水素（プロトン）の局在が蛋白質の機能の一端を担う可能性について検討した（第6項）。

3、中性子結晶構造解析で観測された水素及び水和構造と^{15}N-NMRのケミカルシフトの相関

ヒトリゾチームのペプチド結合が平面からどの程度歪んでいるかは、蛋白質の立体構造データバンク（プロテインデータバンク;PDB）に登録されていて、SHELXを用いて解析された比較的高分解能のX線データ（PDB;1JSF,1.15Å分解能、pH4.5）を用いて計算した。^{15}Nのケミカルシフトデータはケミカルシフトデータバンク(BioMagResBank;bmr)に登録されたpH3.8(bmr5130)及びpH4.0(bmr2542)のデータを利用した。図4はヒトリゾチーム主鎖アミド窒素のケミカルシフトをアミノ酸毎に示したものである。図中にアミノ酸の種類と番号（S36；36番目のセリン、等）が示してあるものは、X線構造（Prpteom Data Bank;1JSF）でペプチド結合が10度以上歪んで観測されたものである。大きくペプチド結合が歪みながらアミド窒素のケ

ミカルシフトがあまり高磁場シフトしていなかったアミノ酸（E4、I56、N60、S80）について改めて中性子結晶構造解析結果を見てみたところ、着目している主鎖カルボニル酸素と同じペプチド結合内で共鳴構造をとっているアミド窒素に結合している水素に、水分子や、フレキシブルな他のアミノ酸側鎖の先端などにある酸素が強く相互作用していることがわかった。これらの結果より、ペプチド結合内のアミド窒素のケミカルシフトは、中性子結晶構造解析で主鎖カルボニル酸素近傍に水素が観測される場合は高磁場に、一方アミド窒素に直接結合している水素に、水分子などの酸素が強く相互作用している場合は低磁場にシフトする傾向があり、溶媒由来の酸素や水素の影響をきちんと取り込めば、少なくともこれらの9個のアミノ酸に関して、アミド窒素のケミカルシフトは加算的に解釈できることがわかった。これは逆に、これまでデータバンクに情報が蓄積されながらあまり利用されることのなかった膨大な ^{15}N のケミカルシフトデータを、中性子結晶構造解析データと併用することによって、蛋白質の骨格構造である主鎖周りの水和の状態を観測する新たなプローブとして利用できる可能性を示唆している。

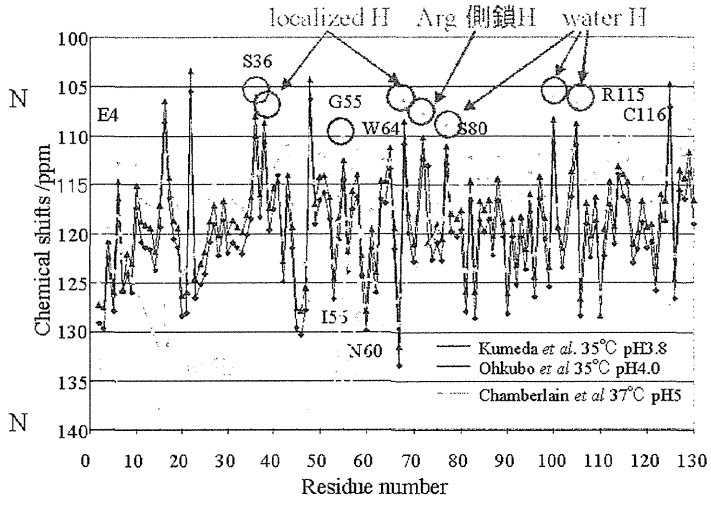


図4　各アミノ酸の主鎖アミド窒素の ^{15}N ケミカルシフト

4、^{15}N-NMR のケミカルシフトのプロトン濃度依存性

まず最初に、ヒトリゾチームのモデルとして、Glu を含む短いペプチドを pH 滴定し、酸性領域での Glu の ^{15}N のケミカルシフトが pH が下がるに従って高磁場シフトするかどうか観測を試みたが、^{15}N のケミカルシフトに影響が出るほど pH が低下すると、溶液に露出したペプチド結合は分解しやすくなることがわかった。蛋白質では、プロトンを引き付けやすい局所構造が存在していたとしても、その周辺を同じ分子内の他のアミノ酸で取り囲んで、ペプチド結合の切断のような副反応を抑えることができる。そこで次に ^{15}N-ラベル酢酸ナトリウムを用いて、蛋白質分子中の窒素が全て ^{15}N ラベルされたヒトリゾチームを作成した。作成した ^{15}N ラベルヒトリゾチームを緩衝液に溶かし、産業技術総合研究所の高磁場 NMR 装置（日本電子、ECA800）を用いて、ヒトリゾチームの立体構造が壊れない範囲で ^{15}N-HSQC スペクトルの pH 変化を測定した。これによって、幾つかのアミノ酸では、溶液中のプロトン濃度が僅かに増減しただけで、^{15}N のケミカルシフトが大きく変化するのが観測された。詳細については現在解析中である。

5、水溶液中でのシス-トランス転移速度とプロトン濃度の相関

カプリロラクタム（図3）は結晶中ではトランス構造をとっている。しかしこれを一旦室温付近の溶媒に溶解すると、すぐにシス体とトランス体の混合物になり、両者の量比は溶媒の種類や温度によって異なる（文献5）。室温付近でのシス-トランス転移速度は NMR で直接観測するには速すぎるため、実験ではまず、カプリロラクタムの結晶をシス-トランス転移が十分遅い、-80 度程度に冷却したメタノー

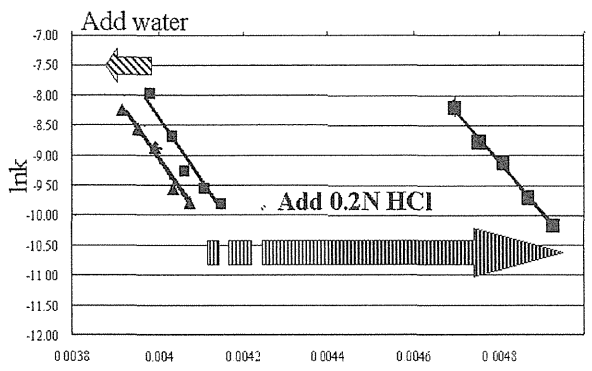


図5　^{13}C NMR によるカプリロラクタムの trans-cis 異性化反応速度の溶媒依存性

ルベースの溶媒に溶解し、その後転移速度がNMRで実測される温度まで上昇させて測定を行った。(1)メタノール中、(2)メタノール-水混合溶媒（4:1）、(3)メタノール-1規定塩酸水溶液混合溶媒（4:1）の三種類の溶媒中でのトランス-シス転移速度は（3）＞（1）＞（2）の順で減少した。これらの結果より、溶液中に水分子が増えると転移速度がわずかに遅くなるのに対し、ここに塩酸が添加されると、かなり低温でもペプチド結合の異性化反応が起こるようになった。これは、転移のための活性化エネルギーが逆に劇的に低くなったことを示す。これらの結果から、30%程度の水分子を含む蛋白質の中性子構造解析で観測されたペプチド結合のカルボニル酸素付近に局在する水素の寄与は、有機低分子の結晶構造解析結果よりも、溶液中でのそれに近いことがわかった。

6、静電ポテンシャルにより引き起こされるペプチド結合の歪みが蛋白質機能に及ぼす役割

以上の研究結果は、ヒトリゾチームの中性子結晶構造解析ではじめて示唆された局在水素の存在を、より確からしいものとした。Glu35はヒトリゾチーム分子の酵素機能の中心となるアミノ酸であり、側鎖のカルボキシル基のpKaがフリーのものに比べて異常に高いことが知られていて、これは^{13}C-NMRによるpH滴定実験でも確認されている。pD4.3で行われた中性子結晶構造解析では図2に示したように、緑色のX線マップに対して、黄色の中性子のマップでは左側の側鎖カルボキシル基で重水素の付加と思われる伸びが観測された。

リゾチーム分子中のアミノ酸側鎖のpKaは、リゾチームの構造から計算された静電ポテンシャルとよい相関があることがわかっている（文献7）。極性アミノ鎖残基の水素付加の状況は、蛋白質の酵素活性と密接にも関係する重要な研究テーマであるが、多くの極性アミノ酸は蛋白質分子表面に局在しており、興味深いアミノ酸側鎖の多くは結晶中でもフレキシブルであった。当初、分子内の極性残基を静電ポテンシャルの指標として用いるべく、蛋白質内の異なる部位に存在する極性残基の側鎖のプロトネーションの度合い中性子結晶構造解析で比較しようと試みたが、多くの極性アミノ酸では土台となる側鎖の非水素分子の構造そのものが揺らいでおり、これにどの程度の水素が結合しているかを見積もって比較することは難しかった。これに対して、今回分子内静電ポテンシャルのプローブとして注目した主鎖は側鎖に比べて自由度が小さく、着目したカルボニル基もアミド基も蛋白質分子の骨格構造として分子全体に亘って存在するため、分子全体におけるプロトンの偏りやすさを比較するには絶好のターゲットであることがわかった。最も重要なポイントである、主鎖カルボニル酸素付近に新たに観測された水素も、本研究による多角的な検討によりその信憑性が強く示唆された。また、Glu35のように、中性子結晶構造解析で局在水素として観測された場合だけでなく、はっきりと水和水の一部としてアサインされる水素も、ペプチド結合の化学的な性質に局在水素と同等の影響を与えることから、その分布も蛋白質内静電ポテンシャルと相関が高いと考えられる。

ペプチド結合が、蛋白質分子自身が形成する負の静電ポテンシャルによって引き起こされるプロトンの局在によって軟化するという我々のモデルは、単にこれまでデータバンクに登録されてきた膨大な数の蛋白質の構造で、ペプチド結合が実は歪んでいるかもしれないという構造上の提案をするだけではない。ペプチド結合が押し曲げられて歪んでいるのではなく、電子の共鳴構造、つまり原子間の結合状態が変調を受けて軟化すると考えている点が重要である。我々のモデルは現在議論の的になっているシトクロムcオキシダーゼのプロトンポンプ機能を説明できる可能性もある。シトクロムcオキシダーゼはミトコンドリア内膜に貫通した膜蛋白質であり、電位の低いミトコンドリア内部（図6下）から、エネルギーとなるATPを合成するためにプロトンを蓄えている二重膜の膜間スペース（図6上）へ、正電荷を持つプロトンを運んでいる。大阪大学の月原らにより提案されたプロトンポンプモデルの（文献7）では図に矢印で示したプロトン運搬の経路の出口を、固い平面構造をとると言われている主鎖ペプチド結合（丸印）が塞い

でおり、このペプチド結合を経由してどうやってプロトンを膜間スペースへ搬入するかがこのモデルの鬼門となっていた。図6にspace-fillモデルで示されているように、このペプチド結合周辺には多くの負の電荷をもつアミノ酸が配置されている。直線付近より上側が膜間スペースに露出している領域で、この領域では溶液中の過剰なプロトンによって側鎖の負電荷の影響が中和されうる。しかし、表面に近く、負の電荷を持ったアミノ酸残基から近いが、溶媒との接触が起きにくい、蛋白質内部に埋もれた領域では、ヒトリゾチームの例と同様な現象が起こりうるのではないかと考えられる。つまり、ミトコンドリア内部から分子内を運ばれてきたプロトンが、電位の低い部位にあるこのペプチド結合の主鎖カルボニル酸素に引き付けられ、このカルボニル酸素とプロトンの相互作用が起こっている間のみペプチド結合が軟化して、ある確率でプロトンがミトコンドリア内膜へ運ばれる。プロトンが外れたペプチド結合は従来の電子共鳴構造を取り戻して平面に戻る。このように負の静電ポテンシャル中に存在するペプチド結合が運ばれてきたプロトンの逆流防止弁として働いている可能性も考えられる。

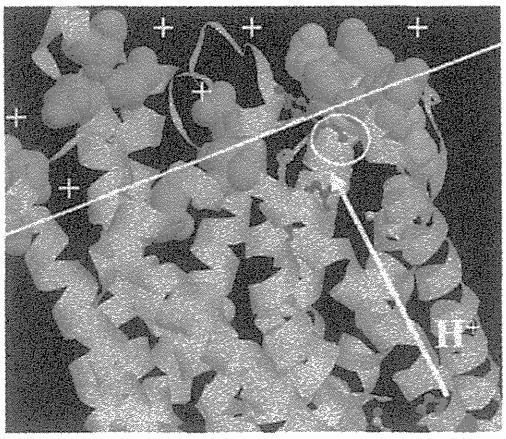


図6 シトクロムcオキシダーゼのプロトンポンプ機能におけるペプチド結合

7、まとめ

ヒトリゾチームの中性子結晶構造解析により新たにその存在が示唆された主鎖カルボニル酸素近傍の水素について多角的な検証を行った結果、水分子が多く含まれる蛋白質結晶中では水溶液中と同様に、局在した水素によってペプチド結合が柔らかくなることが示唆された。これは、*sp2*型であるべきペプチド結合付近の電子軌道が、局所的に*sp3*型に移行しつつあることを示す。蛋白質の骨格構造の物性を左右するペプチド結合周辺の水素の分布は、蛋白質自身が形成する静電的ポテンシャルを反映していると考えられ、両者の密接な関係によりプロトンポンプ等の蛋白質の機能をよく説明できる可能性もあることがわかった。

8、謝辞

本年度の研究に関して、堤遊氏（東京理科大学）、大原高志博士（日本原子力研究所）、油谷克英先生（理化学研究所）中西洋志先生、根本直博士（産業技術総合研究所）新村信雄先生（茨城大学）のご協力に心より感謝致します。

【参考文献】

1. Howard, E. I. *et al.*. Ultrahigh Resolution Drug Design I: Details of Interactions in Human Aldose Reductase-inhibitor Complex at 0.66 Angstroms. *Proteins: Struct.,Funct., Genet.* **55** 792-804 (2004).
2. Chiba-Kamoshida, K., Matsui, T., Chatake, T., Ohhara, T., Ostermann, A., Tanaka, I., Yutani, K. and Niimura, N., 投稿準備中
3. Pauling, L. *et al. Proc. Natl. Acad. Aci. USA* **37**, 205-211 (1951).
4. Dunitz J. D. & Winkler F. K. Amide Group Deformation in Medium-ring Lactams. *Acta Cryst.* **B31**, 251-263 (1975).
5. Tsutsumi, Y., Nakanishi, H. and Chiba-Kamoshida, K. Chemistry Letters Vol 34, No. 3, 334-335 (2005)
6. Chatake, T. et al.. *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **50** 516-523 (2003).
7. Takahashi, T., Nakamura, H. & Wada, A. *Biopolymers* **32(8)**. 897-909 (1992).
8. Tsukihara T et al.. Proc Natl Acad Sci U S A. 100(26):15304-9 (2003)

JP0550595

32. テクタイトの起源とガラスの欠陥構造

Origin of tektite and defect structure of glasses

鈴谷賢太郎、柴田　薫

K. Suzuya, K. Shibata

日本原子力研究所中性子利用研究センター

Neutron Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

概要

白亜紀／第三期の巨大隕石の衝突によって恐竜は絶滅したというのが最近の研究による定説である。この巨大隕石衝突説の有力な証拠が、衝突の際の衝撃や高温状態によって生じたといわれる酸化物ガラス、テクタイト（tektite）である。元来、ガラスや液体などの乱れた構造を決定するのは困難であるが、もしテクタイトの構造を明らかにすることが出来れば、代表的な酸化物ガラスであるシリカガラス・ゲルマニアガラスの構造との比較から、このテクタイトが如何なる成因を得て生まれたものであるのかを知る重要な手がかりが得られる。そこで、まずテクタイトの主成分である SiO_2 のみから成り立っている代表的な酸化物ガラスシリカ（SiO_2）ガラスと同じく代表的なゲルマニア（GeO_2）ガラスの構造を中性子回折・高エネルギーX線回折によって調べた。その結果、これらのガラスは、ほぼ正四面体に近い SiO_4 (GeO_4)ユニットが頂点の酸素を共有することで網目状に連結したネットワーク構造を作っており、そのネットワーク構造は４面体ユニットが６つ連結したリング（６員環）を中心に広いサイズ分布を持つ大変空隙（欠陥）の多い構造であることが明らかになった。この結果は、複雑なガラス構造（特にネットワーク構造）でも定量的な議論が可能であることを初めて示したもので、従来の結合距離や配位数による短距離構造だけの解析から比べ，飛躍的な進歩である．また、シリカガラスとテクタイトのパルス中性子回折結果の比較から、テクタイトはシリカより乱れたネットワーク構造をもち、その乱れの原因は、巨大隕石衝突の高温-急冷プロセスにあると推定された。

1 研究目的

テクタイト（tektite）は、地球上の特定地域で見いだされる天然のガラスである。天然のガラスとしては、古代人の石器の材料として有名な黒曜石（obsidian）がもっともよく知られているが、これは火山の噴火により地表に流れ出したマグマ（溶岩）が急冷されることによって出来たものであるため、発見された地層の化学組成・元素とは当然密接な関連性がある。しかし、テクタイトは、発見された地層とはそういう関連を持たない。地層の年代から考えると、テクタイトは、約 70～1470 万年前に他の場所から飛来したとしか考えられないものなのである。それではテクタイトはどこから来たのか、そしてそれはどのようにして出来たのであろうか？これは公式的な発見以来 200 年以上を経過した今日でも不明なミステリアスな問題である。長い間テクタイトは、隕石の一種と考えられていた。最近の研究では、約 70～1470 万年前に巨大な隕石が地球に衝突した際に高温で溶融され吹き飛ばされた地表のケイ酸塩物質が気化・急冷によってガラスとなり衝突場所（巨大クレーター）から遠く離れた地域まで飛来したとする説が有力である [1]。また、月の石や巨大クレーター付近の物質の化学分析からも、テクタイトは、地球起源の物質であることは間違いないとされているが、ガラスの生成過程などが不明であり、巨大隕石衝突説で全てが解決した訳ではない。この問題であるガラスの形成過程を調べるには、テクタイトの熱的性質と構造（変化）の関係を明らかにする必要があるが、これまでの研究は元素分析が主であり、構造の研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、テクタイトとその成分のほとんどを占めるシリカ（SiO_2）ガラス、類似のゲルマニア（GeO_2）ガラスの構造を、我々が独自に開発してきたガラスなどのアモルファス物質の中距離構造解析法（中性子回折、SPring-8 での高エネルギーX線回折、計算機シミュレーションの併用）によって明らかにし、それらの比較から、恐竜絶滅などの主要因とされる巨大隕石衝突説 [2] の有力な証拠で、200 年来の謎であるテクタイトの起源、生成過程を推測することを目的とする。

2 研究内容

実験試料には、信越石英製の高純度石英ガラスをシリカガラスとして用いた。また、ゲルマニアガラスは、和光純薬製 99.99%の GeO_2 結晶粉末をプラチナるつぼに入れ、大気中で 1350℃、12 hrs 溶融し、炉冷によって得られた GeO_2 ガラスを用いた。テクタイト試料には、もっと良く知られているテクタイトであるモルダバイト（産地チェコ、南ボヘミア地方、モルダウ川流域, South-Bohemia, Czech Rep.）を選んだ。モルダバイトの一般的な組成はモル比で、SiO_2 79.6 %, Al_2O_3 9.7 %, K_2O 3.6%, CaO 2.2 %, MgO 1.9%, FeO 1.8 %である。モルダバイトは、数百万年前にドイツの Ries 地方に巨大隕石が落下し、現在ある巨大な Ries クレーター（直径 27 km）が生成された際に、その時の衝撃で地表にあった岩石が溶け空中に飛び散りガラス化したものがチェコに飛来したテクタイトであると言われている。

ガラスの精密な構造解析を行うには、回折パターン I(Q)を可能な限り大きな散乱ベクトル Q まで測定する必要がある。Q は、散乱角を 2θ、波長をλとした場合に、$Q=4\pi\sin\theta/\lambda$であるので、大きな Q まで I(Q)を測定するには出来るだけ小さい波長を用いる必要がある（2θはせいぜい 150 deg 程度が限界である）。通常の X 線回折で用いられる短波長 X 線は、Mo-K α(0.71 Å, 17.44 keV）がせいぜいであり、原子炉から得られる中性子もモノクロメータの性能から 1 Å がだいたい限界である。それより短い波長は通常得られないか、得られても非晶質物質の回折実験に使える程の強度を持たない。そこで、本研究では、短波長の X 線回折（高エネルギーX線回折）実験を行うため、SPring-8 BL04B2 を利用した。また、中性子回折は、熱中性子領域よりも高エネルギーの熱外中性子を有効に利用できるパルス中性子回折実験を高エネルギー加速器研究機構 KENS HIT-II によって行った。SPring-8 は、現在、国内で高強度の高エネルギーX線が安定して得られ

る唯一の世界最大級の放射光実験施設であり、高エネルギー加速器研究機構 KENS は国内でパルス中性子散乱実験が可能な唯一の実験施設である。(現在、世界最大級のパルス中性子散乱実験施設J-PARC JSNS が、日本原子力研究所　東海研究所に建設中である。)

はじめに高エネルギーX線回折実験の概要を説明する。本研究で利用した SPring-8 BL04B2 は、SPring-8 の大きな特徴の一つである高エネルギーX 線の利用を目的として我々と共同研究者によって設置された [3]。ここでは、 37.8keV (0.33 Å) , 61.7 keV (0.20 Å) , 113.4keV (0.11 Å,)の単色光の利用が可能である. この BL04B2 に設置された非晶質物質用二軸回折計を図 1 に示す。本回折計は, 広い散乱ベクトル Q 領域に広がる非晶質物質のブロードな回折パターンを, 高エネルギーX線を使って透過法で精度良く測定することを目的に設計された非晶質物質専用回折計である. 回折計の構成はステップスキャン法による測定を主目的とした標準的なもので, ビームモニタ, 入射スリット, 二つの受光スリット, 試料ステージ, 検出器で構成される. 本研究では、試料周りの空気散乱の低減を図るため真空チャンバーが導入した. この真空チャンバーとダイレクトビームストップ, 検出器への十分な遮蔽により, 極めて低いバックグランドが実現された. 検出器には Ge 半導体検出器を用いて、試料からの蛍光, コンプトン散乱を可能な限り除去した。図 2 に本研究で測定したシリカ (SiO_2) ガラスの回折パターン I(Q)を示す. 8時間程度の測定時間で Q=35 $Å^{-1}$ まで統計精度良い回折データが得られている. ビームサイズは横0.7mm, 縦1mm である.

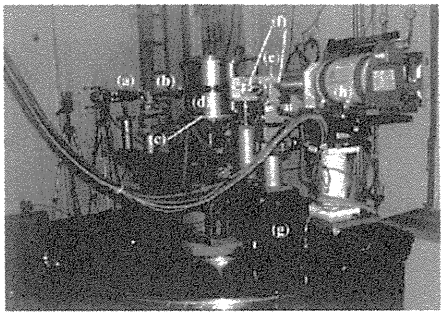


図1　SPring-8 BL04B2 回折

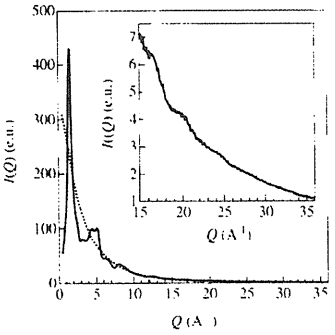


図2　シリカガラスの回折強度

次に、パルス中性子回折実験について説明する。パルス中性子とは、加速器によって加速された電子や陽子を重金属のターゲットに衝突させたときにおきる核破砕反応によって生じる中性子のことで、加速器のパルス周期によって周期的に中性子が発生することからそう呼ばれる。時間原点から検出器で中性子が検出されるまでの飛行時間 (time of flight = TOF) を測定することにより、中性子のエネルギー (波長) を決定することができる。そこで、パルス中性子回折は、TOF 中性子回折とも呼ばれる。この方法によると、モデレーターを通して試料まで飛んでくる幅の広いエネルギー領域の中性子を利用することができる。高エネルギー加速器研究機構の中性子散乱実験施設 KENS にある HIT-II 分光器 (図3) では、特にエネルギーの高い熱外中性子領域の利用によって、Q_{max} > 50 $Å^{-1}$ の高 Q 領域までの回折パターンの測定が可能で、精密な非晶質物質の構造解析が行われている。実験では、ガラス試料を粉砕し、バナジウムセルに入れて測定した。入射エネルギー分布や検出器立体角の補正はバナジウム棒の測定により行われ、その他、吸収・多重散乱補正によって、正確なガラスの構造因子 S(Q)が決定された。

高エネルギーX線回折および中性子回折によるガラスの回折実験から得られる構造因子 S(Q)あるいはそのフーリエ変換により得られた実空間関数は, 等方的な物質からのいわゆる1次元の構造情報であり, この情報のみからガラスの3次元構造を特定することは困難である. そこで、我々は、X 線・中性子回折データの

併用と逆モンテカルロ法（Reverse Monte Carlo Simulation Method：RMC 法）の適用により、ガラスの３次元構造を特定した。RMC 法とは、あるサイズの原子（イオン）を物質の原子数密度を満たす箱の中で動かして，回折実験から得られる構造因子 $S(Q)$あるいはそのフーリエ変換により得られた実空間関数とコンシステントな３次元構造モデルを構築する手法である。図４に RMC 法により得られたシリカガラスの構造モデルから計算された X 線・中性子回折パターンと回折実験データを示す．両者は、X 線、中性子ともに見分けがつかない程よく一致しており、このことから、この構造モデルは X 線、中性子回折の両実験データを十分に再現できる程度の信頼性を有していることがわかる。



図３　KEK KENS HIT-II 分光器

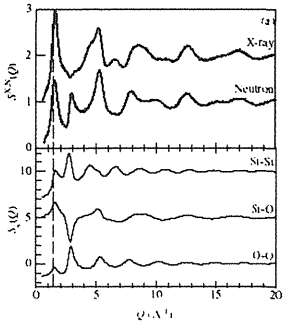


図４ シリカガラスのＸ線・中性子回折データと RMC 解析

３　研究結果

高エネルギーＸ線回折、パルス中性子回折そして逆モンテカルロ法から得られた 3 次元構造モデルの検討から SiO_2 と GeO_2 ガラスの構造はほぼ同じような構造を持っていることが判明した。どちらも SiO_4, GeO_4 の四面体が構造ユニットであり、その頂点の酸素を共有するネットワーク構造を持っている。その構造を図５に示す。しかしながら、この図からも判るように、両者のネットワーク構造の隙間（欠陥）には違いがあるようにみえる。そこで、この違いを定量的に理解するために、この RMC 構造モデルから（四面体ユニットが形成する）リング構造のサイズ分布を計算した。その結果を図６に示す。

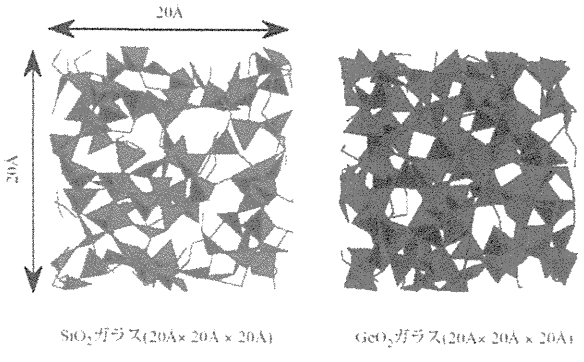


図５　SiO_2 および GeO_2 ガラスの３次元構造

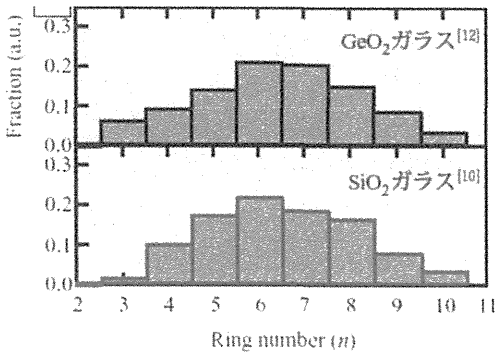


図６ SiO_2 および GeO_2 ガラスのリングサイズ分布

SiO_2 および GeO_2 ガラスのリングサイズ分布は、互いによく似ているが、やはり少し異なっている事がわかる。SiO_2 ガラスでは、SiO_2 結晶の主要な構成リングである（6 個の SiO_4 四面体から形成されている）6 員環が最も多いが、6 員環を中心に広いサイズ分布があることがわかる。一方、GeO_2 ガラスでは、6 員環とともに 7 員環が最も多く存在し、また 3 員環の割合が SiO_2 ガラスの場合に比べて大きいのが特徴的である。

つまり、GeO_2 ガラスでは、最小リングである 3 員環から 6 員環を越える大きなリングまでより広いサイズ分布を持っていることが判明した。このような SiO_2 ガラスと GeO_2 ガラスのネットワーク構造の違いは、今回実験的にはじめて明らかになった事実である。図 6 に示されたようなリングのサイズ分布や 3 員環のような小さなリングは、SiO_2 および GeO_2 の結晶中には存在しないもので、これこそ微結晶モデルでは表すことのできないネットワーク形成ガラスの構造的な特徴である。また、リングサイズ分布のような中距離構造に関する統計的な特徴は、ガラスに普遍的な異常物性（30 K 以下での熱伝導率の異常な温度依存性や 10 meV 以下の低エネルギー励起など）と密接な関係があり、今後ガラスの特異な物性を理解する上で大変重要な構造情報となるであろう。

テクタイトのガラス構造は、SiO_2 が主成分であることから、上記の SiO_2 ガラスに類似の構造と推定できる。テクタイトの構造解析は、高エネルギーX線回折と RMC 法による解析が完了していないが、パルス中性子回折の結果からそのおおよその構造を伺い知ることができる。図 7 に SiO_2 ガラスとテクタイト（モルダバイト）のパルス中性子回折による構造因子 S(Q)を示す。

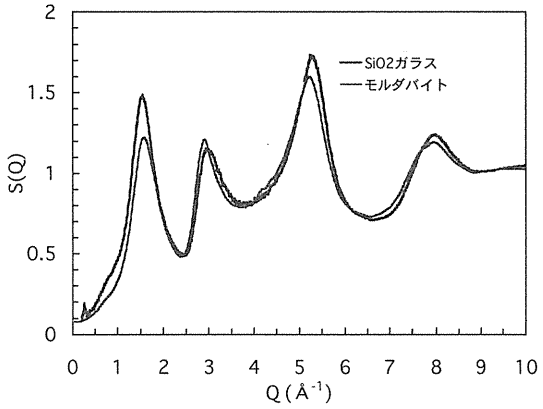


図7　SiO_2 ガラスとテクタイトの中性子回折による構造因子 S(Q)

両者の S(Q)は大変良く似ており、これは基本的にテクタイトガラスの多くの部分が SiO_2 ガラスに類似の SiO_4 四面体を構造ユニットとするネットワーク構造であることを示している。しかしながら、SiO_2 ガラスにおいて強く鋭い 1.55 $Å^{-1}$ 付近のピーク（First Sharp Diffraction Peak: FSDP という）は、テクタイトでは、位置はほとんど変わらないものの、ピーク強度は落ちて半値幅は拡がっている。これは、テクタイトのネットワーク構造が、SiO_2 ガラスに比べて乱れており、規則的な領域が少ないことを意味している。ただし、ピーク位置は変わっていないので、その規則性の周期（リングーリング間の距離など）は変わっていない。この原因として、SiO_2+Al_2O_3 のネットワーク形成成分に対して、K_2O などのネットワーク・モディファイアー（Network modifier, 網目修飾酸化物）成分が 10 %程度存在するので、その影響を受けて乱れていること、テクタイトのネットワーク構造が、シリカ融体の構造に近いこと、などが考えられる。シリカ融体の S(Q)は、シリカガラスに比べて、ピーク位置は変わらないもののピーク強度が減少し幅が拡がるなどテクタイトに類似の特徴をもっているからである。つまり、テクタイトは、なんらかの急冷によって液体構造が凍結・ガラス化され、シリカの融体構造を強く反映するものとなったと解釈ができる。この解釈は、テクタイトが、巨大隕石衝突によって飛び散ったシリケートの液滴あるいはガス状のものが、高速飛行による空冷により急冷されて出来上がったものであるという通説のプロセスを考えると、合理的な解釈であると思われる。これで、テクタイトの成因が判明した訳ではなく、今後、急冷度とガラス構造の関係解明、さらにテクタイトの成因

解明へむけて、急冷SiO_2、急冷SiO_2+Al_2O_3ガラスの測定等を進める必要があると考えられる。

4 まとめ

本研究は、テクタイトの主要成分で代表的な酸化物ガラスであるシリカ（SiO_2）ガラス、類似のゲルマニア（GeO_2）ガラスの構造を、高エネルギーX線回折、パルス中性子回折、逆モンテカルロ法の併用によって明らかし、複雑なガラス構造（特にネットワーク構造）でも定量的な議論が可能であることを初めて示したものである．これは従来の結合距離や配位数による短距離構造だけの解析から比べ，飛躍的な進歩である．本研究によりガラスなどの非晶質物質の構造解析は新しい段階に入ったと言ってよいであろう．また3次元の大きな構造モデルを得ることにより，ネットワーク構造におけるリング構造（欠陥、空隙）とそのサイズ分布も議論できるようになった．一方で、本法のテクタイトのような多成分系のガラスへの応用は容易ではなかった。しかし、シリカ（SiO_2）ガラスとテクタイトのパルス中性子回折結果の比較から、テクタイトはシリカより乱れたネットワーク構造をもち、その乱れの原因は、巨大隕石衝突の高温-急冷プロセスにあると推定された。今後、テクタイトのネットワーク構造の解明や、急冷SiO_2+Al_2O_3ガラスとの比較により、急冷度と構造の関係、そしてテクタイトの成因が完全に解明されることが望まれる．

参考文献

[1] W. v. Engelhardt et. al., Geochim. Cosmochim. Acta 51 (1987) 1425.
[2] W. Alvarez, "T. Rex and the Crater of Doom", (1997) Princeton University Press.
[3] S. Kohara, K. Suzuya et. al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A467-468 (2001) 1030.

JP0550596

33. 単一同位体 ^{28}Si 単結晶のフォノンフォーカシングを利用した低温 X 線検出器の研究

A cryogenic x-ray detector using a phonon focusing effect of a single crystal of silicon-28

中村龍也[1]、片桐政樹[1]、横山淳[2]、浮辺雅宏[3]、大久保政隆[3]
T. Nakamura[1], M. Katagiri[1], A. Yokoyama[2], M. Ukibe[3], M. Ohkubo[3]
[1]日本原子力研究所 中性子利用研究センター
Neutron Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute
[2]日本原子力研究所 物質科学部
Department of Materials Science, Japan Atomic Energy Research Institute
[3]産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門
Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

概要

高検出効率と高エネルギー分解能を有する X 線検出器を実現するため、単一同位体で構成されたシリコン単結晶(^{28}Si)の特定面上に超伝導トンネル接合フォノンセンサを配置した低温 X 線検出器を提案しその実現性を検討した。本検出器では Si 基板で X 線は光電吸収され Si 中に励起されたフォノンを基板表面に配置したフォノンセンサで検出する。フォノン検出量を増大するために Si 特有のフォノンフォーカシングの生じる面にフォノンセンサを配置し、さらに単一同位体のみからなる ^{28}Si 基板を使用することが本提案のアイディアである。天然シリコン単結晶(^{nat}Si)と単一同位体シリコン単結晶(^{28}Si)の二つを用意しフォノン検出量の比較を試みたが、^{28}Si ウエハは不純物濃度が高くフォノン検出量を評価することができなかった。一方、^{nat}Si 上に製作したセンサは正常に動作し基板中にて X 線励起により発生するフォノンを検出可能であることを確認した。

1 はじめに

数-10keV のエネルギー領域の X 線は先端科学技術研究（物性研究、宇宙物理研究など）、医療あるいは産業利用（主に材料分析など）などで多く利用されている。それらの応用において使用される X 線検出器には常に検出効率とエネルギー分解能の向上が要求され改良が行われてきた。エネルギー分解能の向上に関しては、歴史的にシンチレータ、ガス検出器、半導体検出器、そして超伝導検出器へと開発が進み、現在では 5.9 keV の X 線に対して 4.5 eV の分解能を有するものも実現している[1]。一方、検出効率に関してはエネルギー分解能の向上に相反する形となっているのが現状である。一例を挙げると Si 半導体検出器では 5.9 keV X 線に対して 130 eV のエネルギー分解能、数 10%の検出効率、数 cm^2 の有感面積をもつものがあるが、数 eV のエネルギー分解能を有する超伝導検出器では検出効率が 10%以下、面積は $10^{-4}cm^2$ と極端に低い。超伝導検出器は高エネルギー分解能のみを必要とするある種の応用に特化した場合には有効であるが適度なエネルギー分解能と良好な検出性能を有する Si や Ge などの半導体検出器にただちに置き換わる

我々は、高検出効率、かつ高エネルギー分解能を有することが期待されるフォノン検出型X線検出器に着目した。本検出器は、基板中にX線励起されたフォノンをその表面に配置された超伝導フォノンセンサで検出する低温X線検出器であり高検出効率と高エネルギー分解能とが期待できる。本検出方式による検出器に関してはフォノンセンサを多数アレイ化することでフォノン収集量を増大する開発がなされ5.9keVX線に対して約300eVのエネルギー分解能を達成された[2]。しかし、このエネルギー分解能は汎用シリコンドリフト検出器のそれと比較して約3倍劣るもので素子1つ1つのフォノン収集効率を本質的に改善する必要がある。

本研究課題ではSi特有のフォノンフォーカシングの生じる面にフォノンを配置すること、単一同位体で構成されるシリコン単結晶(^{29}Si)を用いることで低温下における同位体散乱によるフォノン減衰を低減すること、の二つによりフォノン収集効率を改善することを提案し検証することを目的とした。

2. フォノン検出型低温X線検出器

図1にフォノン検出型低温X線検出器の構造を示す。検出器は、シリコン単結晶（厚さ～1mm）上に数100nmの厚さの超伝導薄膜よりなる超伝導トンネル接合型(Superconducting Tunnel Junction, STJ)フォノンセンサを製作した構成である。Si基板に入射したX線はSiとの光電吸収により多数の非熱的フォノンを励起する。これらのフォノンは結晶中を不純物や同位体などによる散乱を受けながら結晶表面にまで伝搬する。Si基板表面に製作されたSTJフォノンセンサは到達したフォノンを検出する。STJ フォノンセンサは原理的には超伝導体のエネルギーギャップ以上（Nbの場合 3meV）のエネルギーを持つフォノンに対して感度を有するためX線で励起された低エネルギーフォノンを効率的に信号として検出することができる。X線により生じた電離電荷を収集するタイプの半導体検出器ではその付与エネルギーの約60%が信号に寄与することのできないフォノンとして損失していることを考えるとフォノン検出型検出器は高検出効率、高エネルギー分解能を実現する上で有望である。

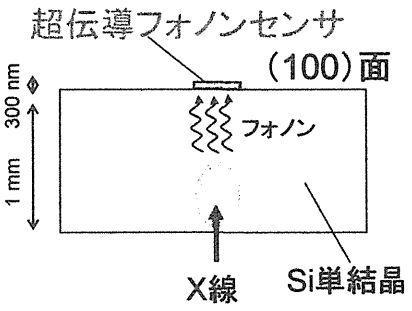


図1 フォノン検出型低温検出器

(1) フォノンフォーカシング

Si中で励起されたTHz(10^{12})オーダーの周波数をもつフォノンは結晶中の不純物や同位体による弾性散乱、電子やフォノンによる非弾性散乱やフォノン崩壊によって拡散する他に固体中を散乱されずに弾道的に飛行することが知られている。特に弾道フォノンは方向選択的に伝播し結晶表面に強いフォノンパターンを形成する(フォノンフォーカシング)。Siの非等方的な性質は非等方的な弾道フォノンエネルギーの伝播を示し、例えば(100)面などの特定結晶面にこのようなフォノンフォーカシングを生じ、アルファ線を用いた実験から確認されている[3]。したがって、フォノンセンサをSi単結晶の特定面上に製作することで励起フォノンを効率的に収集することが可能と考えられる。

(2) 単一同位体^{28}Si単結晶基板の使用

高純度Si単結晶を数K以下に冷却した状態において放射線などの入射により非熱的なパルスフォノンが励起された場合には非調和減衰と同位体散乱がフォノンの伝播に影響を与える。天然

のシリコンでは質量数の異なる3つの同位体(質量数 28,29,30)がそれぞれ 92.2%、4.7%、3.1%の割合で混在しており、単一同位体である Si 単結晶を放射線吸収基板として用いることで同位体散乱の影響が原理的になくなると考えられる。近年ではシリコン-28 の純度が 99.85%であるような単結晶も得られ熱伝導率が従来のシリコンに比べて常温において 60%、2K 程度の低温においても数倍も向上することが報告もあり[4]このような単一同位体 Si ウエハを基板として用いる。

3. 検出器性能の見積もり

1mm 厚さの Si 単結晶を使用した場合の検出器性能を 5.9 keV に対する応答として見積もる。

(1) 検出効率

検出効率は以下の式で与えられる。

$$\eta = 1 - exp\,(-151.8\,\rho t)$$

ここで、ρ: Si 密度(2.32 g/cm^3)、t: 検出層厚さ、である。
フォノン検出では Si 厚さ 1mm が検出層厚さとなるため上式より計算すると 100%近い検出効率となる。汎用 Si 検出器では測定が困難な 20keV X 線に対しても約 60%の検出効率を有することになる。また、同位体散乱がなくなった場合にはフォノンの平均自由行程もさらに伸びるためフォノンが表面に到達できる範囲で Si 基板をさらに厚くすることも可能となり高エネルギーX 線に対する検出効率において有利となる。

(2) エネルギー分解能

ここではセンサの電気雑音の効果を考えない理想的な場合における検出器の到達エネルギー分解能を見積もる。検出器収集フォノン数がポアソン分布に従うと仮定した場合におけるエネルギースペクトルの半値幅ΔE は以下の式で与えられる。

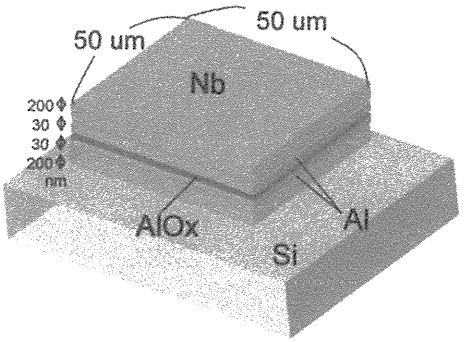
$$\Delta E = 2.35\,(\varepsilon E F / \eta_{phonon})^{1/2}$$

ここで、ε:フォノンセンサの感度(準粒子励起に要するエネルギー、~3 meV for Nb sensor), E: 入射 X 線エネルギー、F: ファノ因子(~0.2)、η_{phonon}: フォノン収集効率、である。
今、Si (100)面に配置された 50x50 μm^2 の面積を有するフォノンセンサを仮定する。フォノンフォーカシングがなく等方的にフォノンが散乱される場合には$\eta_{phonon} \sim 1/4\pi\ S/r^2 = 2x10^{-4}$ と低いためΔE=300eV となる。一方、[100]方向へのフォノンフォーカシングがある場合、付与エネルギーの約 1/3 が弾道フォノンにより表面に到達するという報告があり[5]、これらすべてを検出したとするとΔE=15 eV と見積もられる。これは、汎用 Si 半導体検出器によるエネルギー分解能よりも8倍良い値である。さらに単一同位体ウエハの場合には同位体散乱効果がなくなることが期待され、理想的には弾道フォノンに寄与していなかった残りの 2/3 のフォノンのうちの多くがフォノン収量に寄与することになりさらにエネルギー分解能が改善する。すべてのフォノンを収集することができると超伝導検出器と同等のΔE~4 eV となる。

4. 実験および結果

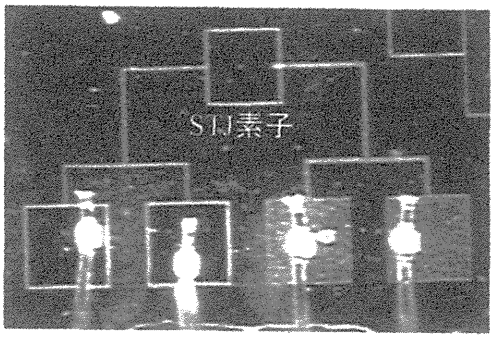
フォノンフォーカシングと単一同位体単結晶使用によるフォノン収集効率の改善を確認するため、天然シリコン単結晶と単一同位体からなるシリコン単結晶の二つを用意しそれぞれの基板上に超伝導トンネル接合フォノンセンサを形成し極低温下におけるフォノン検出量を評価することを計画した。
まず、2 種類の Si ウエハを用意した。それぞれ 625μm 厚の天然ウエハの上に 50μm 厚の天然

Si、あるいは ^{28}Si のエピ層を MBE で製作したものを購入して使用した[6]。^{28}Si ウエハでは不純物、同位体比の向上を図ることが困難でメーカに 2 回ほど試作したが抵抗率が~1Ωcm のものしか入手できなかった。同位体散乱効果をみるためには不純物密度を十分さげること、同位体比を上げることの両方が必要不可欠であるが入手したウエハはどちらも満足していない。この原因としては ^{28}Si 濃縮したウエハの製作において使用される $^{28}SiH_4$ 原料ガスに、初回は P（リン）と思われる不純物が多く、二回目は水分濃度が高かったためであるとのことであった。したがって、^{28}Si ウエハに関しては時間的制約もあり残念ながら満足なウエハを得ることはできなかった。一方、天然 Si ウエハでは >1000 Ωcm と良好なものが得られた。したがって、このウエハ上にフォノンセンサを製作しフォノンを介した X 線検出を検証することとした。



（b）構造

Si 基板上に製作する超伝導トンネル接合(STJ)フォノンセンサは産業総合技術研究所において製作した。図 2 に素子構造と製作した素子の写真を示す。フォノンセンサは角型、50x50 μm² としフォノンフォーカシングを生じる Si (100)面上に製作した。センサ構造は Nb(200nm) -Al(30nm)-AlOx(~1nm)-Al(30nm)-Nb(200nm)-SiO_2-Si で、各層はスパッタで積層しイオンミリング、リアクティブイオンエッチング、リフトオフにより整形した。フォノン検出に適する素子構造とするため超伝導エネルギーギャップの異なるニオブとアルミの積層により準粒子トラップ層をもつ構造(ニオブ/アルミ/絶縁膜/アルミ/ニオブ)とし信号出力を増大した。



（b）写真 (50x50 μm² 素子)

図 2 超伝導トンネル接合フォノンセンサ

試作した検出器を ^4He-^3He 冷凍機内に設置し 400-500 mK に冷却して動作させた。フォノンセンサを動作させるため外部より 150 gauss の磁場と 100 nA のバイアス電流を印加した。素子の電気特性試験においては 4 端子により I-V 測定を行い、放射線計測測定においては冷凍機外部から Be 窓を通して ^{55}Fe X 線源を用いて 5.9keV X 線を入射した。放射線信号の読み出しには電荷感応型前置増幅器 (Ortec 142AH)を使用した。

(1) 製作素子の電気特性試験

図 3 に製作した超伝導素子の正常動作を確認するため行ったフォノンセンサの IV 測定結果を示す（4.2K)。天然 Si 上に製作したフォノンセンサは整流性を示した。正常動作した天然 Si 上フォノンセンサの I-V 特性から本センサのエネルギーギャップは 1.2 meV であることが分かった。1THz のフォノンのエネルギーは 4.1 meV であるので本フォノンセンサの有感下限フォノン周波数は 0.3THz と見積もら

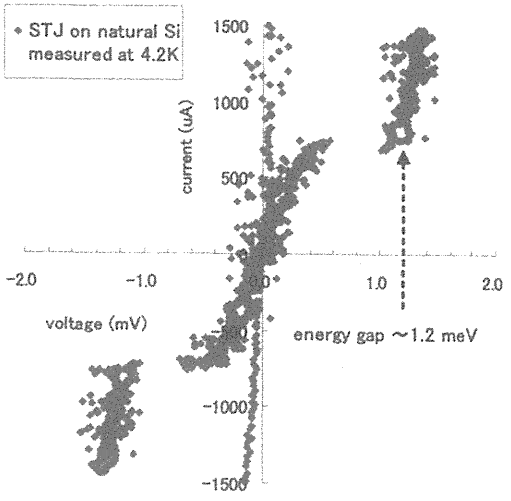


図 3 I-V 測定結果

れた。実際のフォノン検出エネルギー下限については電子回路雑音も含めて考慮する必要があるため信号読み出し系を接続した状態で評価する必要がある。読み出し雑音まで含めた本センサのフォノン感度は 190eV であった。(次項参照)

(2) X 線励起フォノン検出試験

^{nat}Si 基板上にフォノンセンサを製作した試作検出器を動作温度である 400 mK まで冷却しフォノンセンサ上面より 5.9keV X 線を全面照射した。図 4 にはフォノンセンサ信号の波高分布を示している。入射した X 線は合計厚さ 400 nm のフォノンセンサ Nb 薄膜にて 10%程度が吸収されるが残りは基板のエピ Si 層 50 μm に吸収される。図の 920 ch 付近のピークはフォノンセンサの超伝導薄膜に直接光電吸収されたイベントによるものである。900ch から 200ch 程度まで続く低い尾はフォノンセンサに直接吸収されたイベントによるものである。さらに 200ch より低いところにおいてはカウント数が増加していることがわかる。

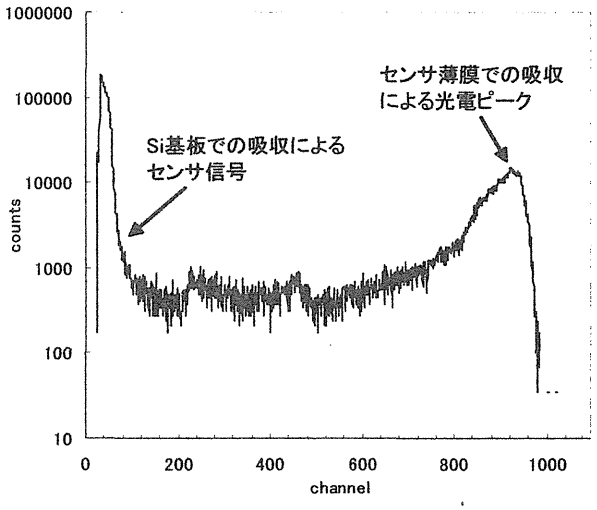


図 4　x 線入射によるフォノンセンサの波高分布

線源を取り外して電子回路雑音による信号波高を測定したところ 30 ch であった。この値本センサの検出下限フォノンエネルギーを見積もると 0.076eV/μm² (190 eV)であった。本センサ感度、イベント数比などを考えると 30-200 ch にカウントされているイベントは Si 基板中で吸収された X 線による励起フォノン信号と考えられ、本低温検出器が正常に動作していることが確認できた。

(3) x-線ビーム入射試験

Si 基板中で発生した励起フォノンのフォノンセンサによる収集エネルギーを評価するため 10x10μm² にコリメートした 6keV X 線ビームをフォノンセンサ上流から素子中央部分に入射した。図 5 はそのようにして測定したフォノンセンサのエネルギースペクトルである。検出したフォノンの多くは 200-300 eV にあり、また、最大フォノンエネルギーは 400-450 eV であった。Si 基板中における 6 keV X 線はセンサ直下 20 μm の厚さ中で約 50%が吸収される。したがって、フォノンフォーカスがある場合、最低その半分の 3 keV 程度のエネルギーが観測されるはずであるが検出された値はそれより 1/6 であった。また、仮に Si 中を等方的に伝播すると仮定した場合においてもこのようにセ

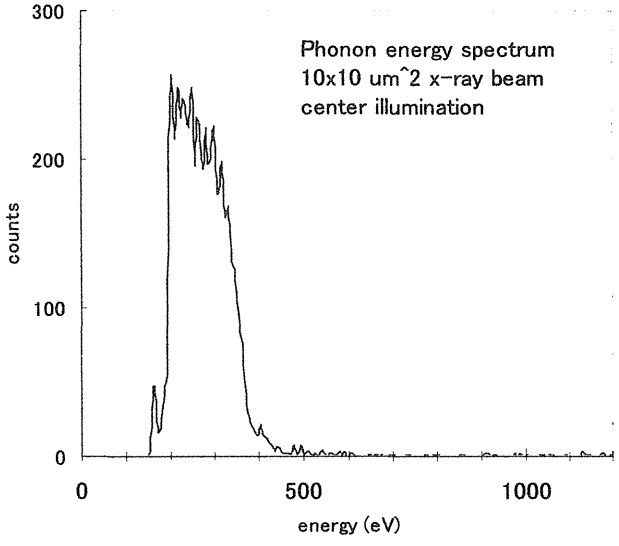


図 5　X 線ビーム(10x10μm²)をセンサ中央直下に入射したときのフォノン信号スペクトル

ンサ直下での吸収の場合にはフォノンセンサへのエネルギー付与は2900 eV程度と見積もられ実測値が大幅に低いことが分かった。これはSi基板内で発生したフォノンがフォノンセンサへ入射する段階でフォノンロスが生じていると考えられる。今回製作したフォノンセンサは製作技術の問題からSi基板上に300 nmのSiO_2膜を製膜しているが、これがフォノンロスの原因である可能性がある。

5 まとめ

^{28}Si単結晶上のフォノンフォーカスを生じる面にフォノンセンサを配置した低温X線検出器を提案しその検証を試みた。1mm厚のSiを吸収体とする検出器の性能を計算から見積もったところ5.9keVのX線に対してほぼ100%の検出効率を有し電気雑音を無視したエネルギー分解能はフォノンフォーカシングにより15 eV、同位体効果低減によりそれ以下さらには4eVせまることが期待された。実際の検証においては不純物濃度の低い良質な^{28}Siウエハが得られなかったため同位体散乱効果の低減を評価することはできなかった。一方、^{nat}Si上のものは正常動作し基板中でX線励起されたフォノンを検出することができた。検出したフォノンのエネルギーはフォノンフォーカス、あるいは、等方的にフォノンが伝播すると仮定したいずれの場合よりも約1/6と低いものであった。

今後の課題としてはまず良質な^{28}Si単結晶の獲得に努め同位体散乱の効果を検証する必要がある。それと同時にフォノンセンサ自身のフォノン感度の向上も必要不可欠であるのでセンサ構造の改造を図る（具体的にはSiO_2層の削除）。引き続きフォノンを利用した高検出効率、高エネルギー分解能を有する低温X線検出器の実現に向けて開発を継続していく予定である。

[1] K. Irwin, Nucl. Instr. And Meth. A 444 (2000) 184.
[2] M. Kurakado et al., Review of Scientific Instruments 68 (1997) 3685.
[3] F. Probst, et al., Nucl. Instr. And Meth. A 280 (1989) 251.
[4] T. Ruf, et al., Solid State Communications 115 (2000) 243.
[5] B. Young, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2795.
[6] Isonics corporation, http://www.isonics.com/

JP0550597

34. 地衣菌の重金属耐性機構の解明 -地衣菌はなぜ重金属に強いのか-

Tolerance mechanisms in lichen mycobionts to heavy metals -Why lichen mycobionts resist heavy metals damage-

藤井洋光[1]、原光次郎[1]、山本好和[1]、尾崎卓郎[2]、大貫敏彦[2]
H. Fujii, K. Hara, T. Ozaki, T. Ohnuki
[1]秋田県立大学 生物資源科学部
Department of Bioresource Sciences, Akita Prefectural University
[2]日本原子力研究所 先端基礎研究センター
Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

概要

銅耐性を示す地衣菌（*T. atrata* 菌）の銅無毒化機構が、生体内で生産されるペプチドやタンパク質との結合による銅の隔離によるものか、細胞壁成分との結合による細胞内透過の防御によるものかを生理、生化学的に検討した。XANES により *T. atrata* 菌塊に吸着した銅には１価と２価の成分があることがわかった。銅添加により細胞内でグルタチオンが誘導されること、吸着した銅の多くが細胞壁に存在することが明らかとなった。さらに、細胞壁にメラニンが存在することを明らかとしたことで、*T. atrata* 菌が細胞内外で銅を無毒化する機構を有することを見出した。*T. atrata* 菌は銅ストレス条件下に曝された場合、大部分の銅を細胞壁成分であるメラニンに吸着させることで銅の細胞内への進入を軽減していると考えられる。さらに、細胞内に進入した銅は GSH との反応などにより、毒性の低い状態になる。これらの２つの機構を有するため、*T. atrata* 菌は銅への高い蓄積性や耐性を示すことが明らかになった。

1 研究背景と目的

地衣類とは、菌類と藻類との共生生物である。藻類は光合成産物を菌類に供給し、菌類は乾燥や紫外線などのストレス因子に抗する物質を生産して共生体周囲の環境を安定化する。ある種の地衣類は鉱山地帯の重金属濃度の高い環境に適応し、銅、鉛、亜鉛、カドミウムおよびウランなどを濃集することが知られている[1], [2, [3]。

銅は必須微量元素として多くの生物に利用されるが、生育への最適濃度範囲が狭く、低濃度でも高い毒性を示しやすい。銅イオンは1価と2価の化学形をとり、それぞれ異なった化学的な性質を示す。1価の銅はSH基との親和性が高く、2価の銅はCOOH基やOH基との親和性が高い。銅耐性を示す微生物の有する銅無毒化機構として、生体内で生産したSH基を含むペプチド、タンパク質との結合による重金属の隔離や、OH基やCOOH基を含む細胞壁成分との結合による細胞内透過の防御などが知られている。一方、地衣類については、このような銅無毒化機構は知られていない。しかし、地衣類が他の生物が生育できないような重金属汚染環境に高度に適応するという事実は、地衣類が重金属に対して何らかの生理応答を示し、重金属の毒性を制御している可能性を示唆する。地衣類は共生体であるため、共生体から菌類と藻類を分離し、個々に扱うことが重金属環境適応機構の生理、生化学的研究に適する。Yamamoto ら(2000)は、約 450 種の地衣菌を地衣体から分離するのに成功し、それらから数種の銅耐性菌を見出した[4]。銅耐性を示す地衣菌の一つである *Tremolecia atrata* は銅に対して高い集積性および耐性を示すことが知られている。しかし、銅を無毒化する機構の解明は不明である。

そこで、*T. atrata* 菌塊に吸着した銅の化学形を推定し、銅無毒化機構が生体内で生産されるペプチドやタンパク質との結合による銅の隔離によるものか、細胞壁成分との結合による細胞内透過の防御によるものかを生理、生化学的に検討した。

2 研究材料

British Columbia（カナダ）で採取された *Tremolecia atrata* の地衣体から分離した地衣菌培養株（*T. atrata* 菌）を用いた。*T. atrata* 菌は直径 1 mm ほどの黒色菌塊を形成する（図 1）。



図 1　研究材料（左から *Tremolecia atrata* 地衣体、培養株、菌塊）

3 研究内容

T. atrata 菌塊に吸着した銅の化学形の決定

1.2 mM の硫酸銅(II)を含む malt-yeast エキス培地（MY 培地）で *T. atrata* 菌塊を培養し、銅と接触させた。24 時間後に菌塊を回収し、還元雰囲気で洗浄後、X 線吸収端構造(XAENS)分析に供した。菌塊内の銅 XANES スペクトルを銅標準化合物のそれと比較し、化学状態を評価した。対照微生物として銅無毒化機構について多くの研究がある酵母を用いた。

１価としての銅の挙動（銅無毒化ペプチドの誘導）

0.012 mM の硫酸銅(II)を含む HEPES 溶液に *T. atrata* 菌塊を加え、銅と接触させた。48 時間後に菌塊を回収、洗浄し、液体窒素中で菌塊を破砕した。菌塊に含まれるグルタチオン(GSH)量を総グルタチオン定量キットによる酵素リサイクリング法で定量した。

２価としての銅の挙動（細胞壁成分との結合）

0.12 mM 硫酸銅(II)を含む HEPES 溶液に生細胞または細胞内成分を溶脱させた細胞壁塊を加え、銅と接触させた。接触開始から経時的に溶液を回収し、溶液中の銅濃度を発光プラズマ誘導 IPS-AES よって測定した。

細胞壁成分メラニンの合成

メラニン合成阻害剤(Tricyclazole)を 10 ppm 添加した HEPES 溶液および MY 培地で *T. atrata* 菌を培養し、10 日後に HEPES 溶液試験区の培地の状態を観察した。さらに、28 日後に MY 培地試験区の菌塊の状態を観察した。

4 研究結果

T. atrata 菌塊に吸着した銅の化学形の評価

T. atrata 菌塊内の銅と銅標準化合物の XANES を比較した結果、*T. atrata* 菌塊に吸着した銅には１価と２価の成分があることがわかった(図 2)。微生物の銅無毒化機構として細胞内で２価の銅が GSH によって１価に還元され、主に１価の状態で毒性の低い GSH-Cu(I)複合体、MT-Cu(I) (MT：メタロチオネイン)複合体を形成することが知られている。これら知見から、*T. atrata* 菌の細胞内でも同様な機構が存在すると考えられる。一方、XANES により観察された *T. atrata* 菌内での２価の銅の割合は、酵母中でのその割合より顕著に高く、*T. atrata* 菌が２価の銅に対して高い吸着能を示すことがわかった。

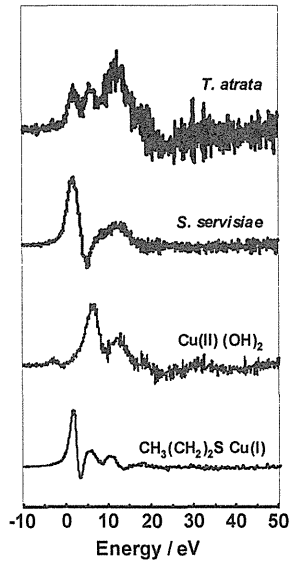


図 2 菌塊および標準銅化合物の XANES スペクトル

１価としての銅の挙動（銅無毒化ペプチドの誘導）

銅添加により誘導された *T. atrata* 菌内のグルタチオン(GSH)量についての結果を図 3 に示す。両元素との接触により４８時間以内に *T. atrata* 菌内での GSH の合成が見出された。GSH は重金属結合タンパク質であるフィトケラチンの基質であり、自身は結合により細胞内で重金属を無毒化する。これらの事実と透過型電子顕微鏡・エネルギー分散型スペクトル(TEM/EDS)により細胞内に銅が検出されたこと、およびX線吸収端微細構造スペクトル(XANES)により１価の銅が検出されたことは、*T. atrata* 菌塊中の銅の一部は細胞内に取り込まれ、GSH の関わる反応経路により無毒化されることを示唆する。

２価としての銅の挙動（細胞壁との結合）

T. artara 菌の細胞壁塊と生細胞塊に吸着した銅の経時変化を図 4 に示す。銅の吸着量は、細胞壁塊、生細胞塊のどちらにおいても接触時間とともに増加した。接触 3 時間後以降では、両者の吸着量に顕著な差が見られ、細胞壁塊では生細胞塊に比べ、3 時間で約 1.2 倍、168 時間では約 1.4 倍の銅が吸着していた。これらの結果より、*T. atrata* 菌に吸着した銅の多くは細胞壁に吸着していることが示唆された。

細胞壁成分メラニンの合成

10 日後の HEPEP 溶液試験区の写真と 28 日後の菌塊を図 5 に示した。阻害剤を添加した試験区の溶液の色が赤茶に変化した。阻害剤を添加した試験区の 28 日後の菌塊は黒から赤茶に変色していた。これらの結果より、メラニン合成阻害による培養液の赤色化が確認され、*T. atrata* 菌細胞壁の黒色がメラニン由来であるとわかった。黒色色素であるメラニンは菌類の細胞壁に存在する。1,3-ジヒドロキシファフタレンが酸化的に重合したポリマーであるため、構造中に多くの OH 基を有する。そのため、２価の銅との親和性は非常に高い。これらの結果から、２価の銅が細胞外でメラニンと結合して無毒化する機構が示唆された。

多くの地衣類は、地衣成分と呼ばれる地衣類固有の二次代謝産物を生産し、多いときには 10(重量/重量)%程度になる。銅を濃集するある種の地衣類は psoromic acid と呼ばれる地衣成分を生産し、銅と複合体を形成することで銅の毒性を軽減すると考えられている(Purvis ら、1990)。しかし、重金属汚染地帯に生息するすべての地衣類に含まれる銅が、このように複合体を形成しているわけではない(Brown ら、1991)。また、*T. atrata* は地衣成分を生産しないことが知られている。

地衣成分の多くは、芳香族ポリケチドとして分類される化合物である。一方、メラニンは地衣成分と同じ芳香族ポリケチド化合物であり、両者は同一の生合成初期段階を介して合成される。これらの事実は、*T. atrata* が重金属汚染環境に適応するために、地衣成分を生産する代謝経路の代わりに多量のメラニンを生産する合成経路を進化させた可能性を示唆する。

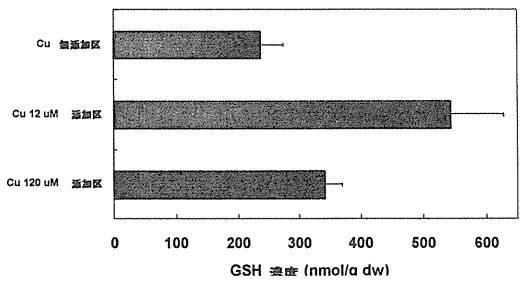


図 3　銅添加により誘導された GSH 量

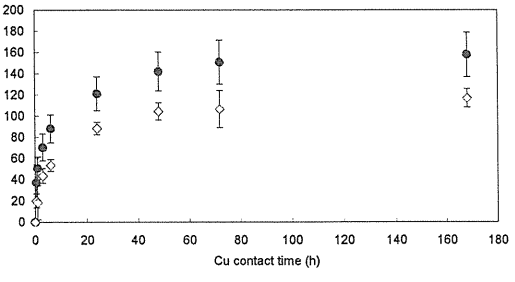


図4　銅接触時間変化による細胞壁・細胞全体の吸着量

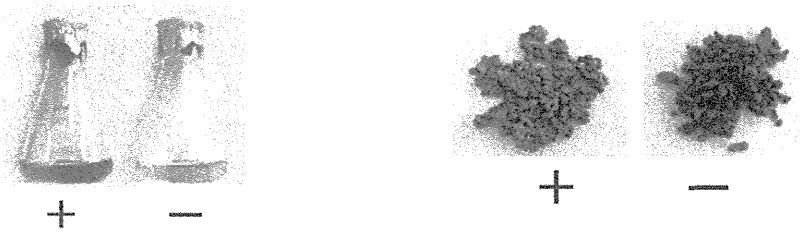


図5　阻害剤による赤色色素生産と菌塊の変色

5　まとめ

本研究では、*T. atrata* 菌が細胞内外で銅を無毒化する機構を有することを見出した[5]。その銅無毒化モデルを図６に示す。*T. atrata* 菌は銅ストレス条件下に曝された場合、大部分の銅を細胞壁成分であるメラニンに吸着させることで銅の細胞内への進入を軽減していると考えられる。さらに、細胞内に進入した銅は GSH との反応などにより、毒性の低い状態になる。これらの２つの機構を有するため、*T. atrata* 菌は銅への高い蓄積性や耐性を示すことが明らかになった。

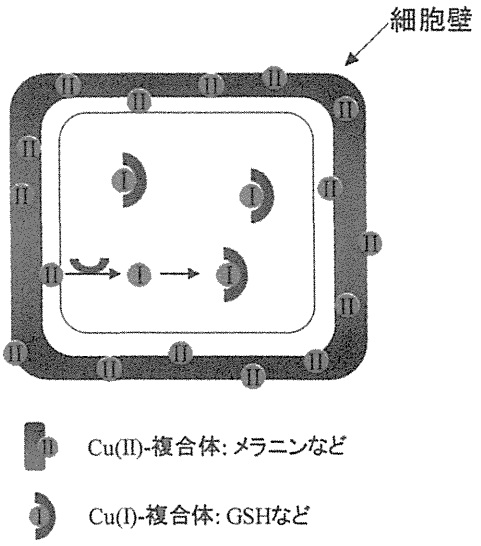


図６　*T. atrata* 菌の銅無毒化機構モデル

参考文献

[1] Brown, D.H., Lichen mineral studies-currently clarified or confused? Symbiosis, 11, 207-223, 1991.

[2] Nash III, T.H., Metal tolerance in lichens. 1990 In: SHAW, A.J. (ed): Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects, 119-131. Boca Raton.

[3] Purvis O. W., The occurrence of copper-psoromic acid in lichens from cupriferous substrata Lichenologist, 22(3) 345-354, 1990.

[4] Yamamoto Y. et al., Effect of copper concentration on the growth of cultured mycobionts of lichens. Bibliotheca Lichenologica, 82: 251-255, 2002.

[5] H. Fujii, K. Hara, K. Komine, T. Ozaki, T. Ohnuki, and Y. Yamamoto. Accumulation of Cu and its oxidation state in *Tremolecia atrata* (rusty-rock lichen). Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences (in press).

JP0550598

35. 化学分析の省力化を目指した油水向流型マイクロ抽出器の開発

― 単一のマイクロ抽出器では難しいとされる向流多段抽出に挑戦する ―

Development of Oil-water Countercurrent Micro-extractor for Work-saving of Chemical Analysis

― Challenge to Countercurrent Multistage Separation by a Micro-extractor ―

竹下 健二
Kenji Takeshita
東京工業大学　資源化学研究所
Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

概　要

内筒回転型のマイクロ遠心抽出器を用いて、油水向流流れの流動特性とZn抽出特性を調べた。その結果、内筒ローターの物性が油水二相流の形成に大きく影響し、内筒表面をテフロンで疎水・撥水加工することによって、内筒表面で有機相が微粒化された「安定な油水二相流」を形成することができた。次いでリン酸エステルによるZn抽出実験を行った結果、第3の力として遠心力と化学的相互作用（疎水相互作用）を利用することによって、油水向流による多段抽出を本装置内で達成できるとの見通しを得た。

1．研究目的

核燃料再処理工場をはじめ原子力施設ではシステムの運転状況確認のため、多種多様な化学分析が行われており、その中で液々抽出（溶媒抽出）技術は重要な分析手法として広く利用されている。本研究では化学分析への利用を目的とした液々抽出を対象として、安定した油水間の向流流れを可能にした革新的なマイクロ抽出器を開発することを目的とした。マイクロ抽出器の開発により高速処理化、分析操作の大幅な省力化、分析技術者の被ばく低減、分析廃液の低減化を同時に達成することができる。

これまでに数多くの研究者がマイクロ反応器（図1）を用いた液々抽出について検討をしてきたが、現状をレビューする限り、マイクロ抽出器の実用化は難しい状況にある。即ち、マイクロ反応器の微細流路（50μm～数 mm）に有機相（油相）と水相を同時に安定に流すには、たとえ操作的に容易な並流（流路の同じ方向に二相を流す）操作であっても、流速等の操作条件と使用流体の物性（表面張力、粘度など）は厳しく制限される。低流速では有機相と水相間の表面張力差のために、高流速では粘度差のために、安定した二相界面を形成することはできず、界面は振動し、分裂する。二相流動の安定域に狭い範囲に限定される（黒田ら：平成15年化学工学会秋の大会 A2A06）。九州大学の後藤らは、有機相にリン酸エステルとトルエンを用い、水相にはCuを含む硝酸水溶液を用いて微細流路（流路幅0.1mm、流路長3cm）で並流操作を行い、Cu抽出実

験を行ったが、１つの反応器での段効率は 0.2 にも満たない（平成 15 年第 22 回溶媒抽出討論会予稿集 B-6)。１段の抽出平衡を達成するにも長い流路で安定した二相流れを達成しなければならない。結論的に言えば、現行のマイクロ反応器を用いた液々抽出操作は流動の不安定さと抽出速度の遅さから実用技術として利用できる状況にはなく、再処理工場での化学分析への適用には更なる研究が必要である。

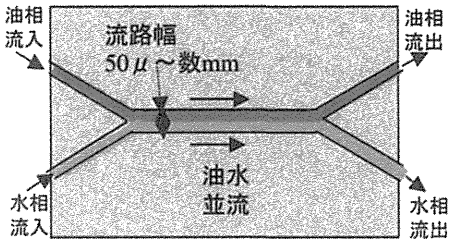


図1 従来型マイクロ抽出器

微細な流路内で油水二相を安定に流すには、微細流路に流体を押し出す力と重力以外に流体に均質に作用する第３の力が必要である。図２に示すような「二重円筒型マイクロ抽出器」によって回転する内筒と外筒の間の狭い円環状流路に旋回流を発生させて第３の力として遠心力を作用させると、油水間に「安定した向流流れ」(従来の遠心分離器は液々並流)を形成することができ、多段抽出（仮想的に多数の抽出平衡器が流れ方向に並んでいる状態）を達成できる。狭い円環型流路における二相流は広い操作範囲（油水流速、内筒と外筒の回転数）で安定であることは汎用の３次元熱流動解析ソフトによる予備計算によって確認している。このとき油水両相にはテーラー渦と呼ばれる微細な渦流が発生し、目的物質の水相から油相への物質移動は大幅に促進される。従来のマイクロ抽出器の問題点（流動不安定と物質移動の遅さ）は一挙に解決される。本研究は「第３の力(遠心力)」によって油水向流の安定性を図るという、従来のマイクロ反応器研究では検討されていない新規なコンセプトに基づく提案であり、こうしたマイクロ反応器の実現性を検証する。

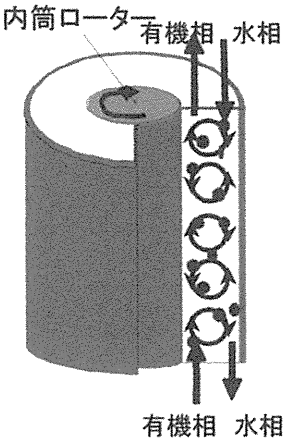


図2 液々向流型遠心抽出器

２．研究内容

現行のマイクロ抽出器（図 1）による油水間の抽出操作では操作的に容易な、油相と水相の２相を同じ方向に流す並流操作であっても、流動が大変不安定であり、安定した流れの確保には流速などの操作条件と使用流体の物性（表面張力、粘度など）が厳しく制限される。更に一段の抽出平衡の達成にも長い流路を必要とする。本研究で提案している「二重円筒型マイクロ抽出器」(図2)ではこうした現行のマイクロ抽出器の問題点を一挙に解決することができる。円環状の微細流路内に旋回流を発生させることで油水の並流操作はもとより、向流操作も可能になる。こうした旋回流では油水各相にはテーラー渦と呼ばれる微細渦流が形成され、油水間の物質移動が大幅に促進される。向流操作により一つの抽出器で多段抽出（多数の仮想的な抽出平衡器が存在する状況）が達成できる。本研究は従来のマイクロデバイスとも、現行の遠心抽出器とも全く異なったコンセプトに基づく提案であり、実験的な検証によってその実現性を明らかにするために、本研究では以下の項目を検討した。

研究項目

(1) 二重円筒型マイクロ抽出器の設計, 製作

・油水二相間の向流流動に対する安定領域を評価及びテーラー渦列の発生条件の評価
・二重円筒型マイクロ抽出器の設計（円環状マイクロ流路の幅と流路長の決定）及び製作。
(2) 金属イオン抽出実験
・リン酸エステルを用いた亜鉛抽出実験
・段塔モデルによる理論抽出段数の解析
・運転条件（軸方向の液流速、回転数など）と理論抽出段数の関係の評価

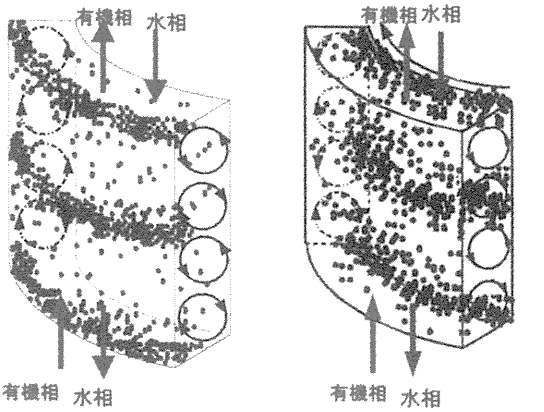
3．研究結果

油水向流型遠心抽出器

油水向流流動の安定性条件を調べるために、図2の遠心抽出装置の内筒と外筒間の流路幅を15mmとして可視化による油水流動の観察を可能にした。また、油水向流流動にとって内筒の表面物性は重要であり、通常のステンレス（SUS316）製および疎水・撥水効果のあるテフロン製を用いて流動状態を比較した。装置の有効高さは250mmである。水相（連続相）として100mg-Nd/LのNd水溶液を流速25ml/minで装置上部から下部の方向に流し、有機相（分散相）として5mmol/LのD2EHPA-Dodecane溶液を流速25ml/minで装置下部より吹き込んだ。有機相はTaylor渦に巻き込まれながら上昇し、液々向流接触流れを達成した。抽出温度は25℃で一定とした。

油水向流型遠心抽出器内の流動特性

水相の粘度を3cpと6cPに変化させ、油水向流流動の可視化実験を行った。有機相には、β－カロテンで呈色させた10mM D2EHPA／ドデカン溶液を用いた。ローターにはSUS製とテフロン製の2種類を用いた。図3には水相の粘度3cpにおける可視化実験の結果を示す。内筒が低回転（150rpm～200rpm）の場合にはいずれのローターともに有機相は大きい油滴のまま流路内を上昇するが、回転数が250rpmより大きくなると、有機相はテーラー渦の噴き出し位置の外筒表面に輪状構造体として蓄積した。さらに内筒回転数を上昇させると図3に示すようにSUS製ローターでは輪状構造が更に発達したが、テフロン製ローターでは、内筒側のテーラー渦の噴き出し口にも有機相滴の輪状構造が形成された。内筒表面の有機相の輪状構造体は強いせん断応力のために、細かく微粒化されていた。更に回転数を大きくすること(400rpm)で、この内筒側の有機相は図4に示すように内筒側全体に有機相滴が広がって「きれいな油水向流流れ」が形成された。この二相流は、有機相が分散（微粒化）されなが



(a) SUS製ローター　(b) テフロン製ローター

図3　3cp水相における油水流動
内筒回転数400rpm

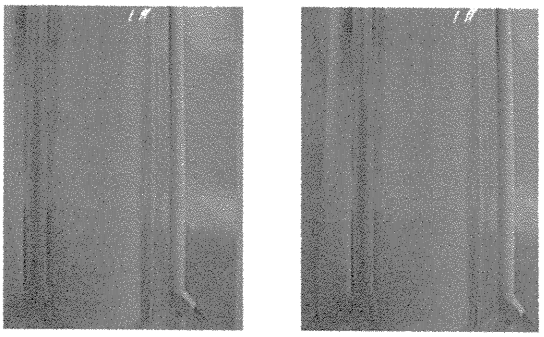
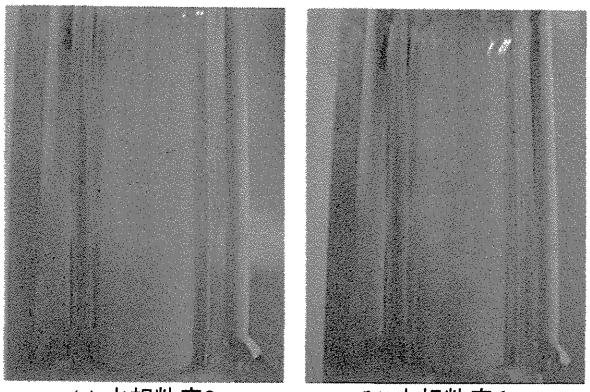

(a) 300rpm　(b) 400rpm

図4　遠心抽出器の内筒表面における
有機相の自己組織化

ら上昇しており、微粒化した有機相と水相の間で高い物質移動速度を達成できるものと考えられる。



(a) 水相粘度3cp　(b) 水相粘度6cp

図5 内筒回転数250rpmにおける有機相の自己組織化に対する水相粘度の影響

図5には水相の粘度 6cP における有機相の流動可視化実験の結果を示す。内筒はテフロン製ローターを用い、内筒回転数は 200rpm～400rpm に変化させた。 3cp の実験と同様、内筒回転数が 200rpm で外筒側に有機相の輪状構造が形成され、内筒回転数を 250rpm に上げると内筒側にも有機相の輪状構造が形成されるが、図に示すように、この有機相の構造形成は 3cp の場合より明瞭であり、水相の粘度増加が有機相の構造安定化に寄与しており、有機相と親和性が高い疎水性ローター上に、安定した自己組織的な有機構造体を形成することができた。図6に示すように内筒回転数を 400rpm に上げると外筒側の輪状構造も内筒側へ移行し、内筒表面のみに有機相が微粒化・分散された「完全な向流型油水二相流」を形成できた。

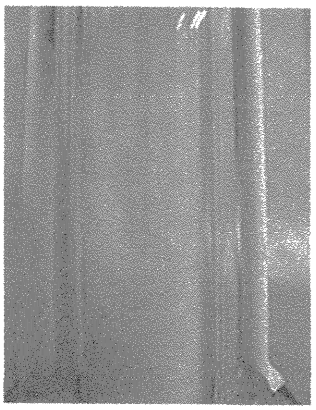


図6 水相粘度6cp、内筒回転数450rpmにおける有機相の可視化

有機相と水相を向流で流して安定した液液向流操作を行うには、重力と表面張力のほかに遠心力場などの第３の力を作用させる必要がある。ウィスコンシ大の Baier らは内筒及び外筒が同時に回転する遠心抽出器を設計し、遠心力場において油水両相にテイラー渦を発生させ、安定した向流の液液二相流の形成に成功しているが、外筒と内筒の両方を回転させることから装置の構造及び操作が複雑になり、実用化は困難である。それに対して、本研究では第３の力として遠心力と化学的相互作用（疎水相互作用）を利用することによって、内筒が回転するだけの単純なリアクターを用いて有機相分散性に優れた油水向流流れを作ることに成功した。

テフロン製ローターを用いた遠心抽出器による Zn 抽出試験

図7には Zn 抽出試験結果から求めた抽出理論段数を示す。内筒はテフロン製ローターを用い、水相粘度は 3cp と 6cp に変化させた。水相粘度 3cp では内筒回転数 425rpm で、理論段数は一段を超え、450rpm では 1.2 段を示した。疎水・撥水性のテフロン製ローターを用いることによって、本遠心抽出器による向流多段抽出の可能性が示された。次いで水相粘度を 6cP に上昇すると、内筒回転数 360rpm において理論段数は一段を越え、更に回転数を 400rpm まで増加すると、安定した油水向流流れが形成され、

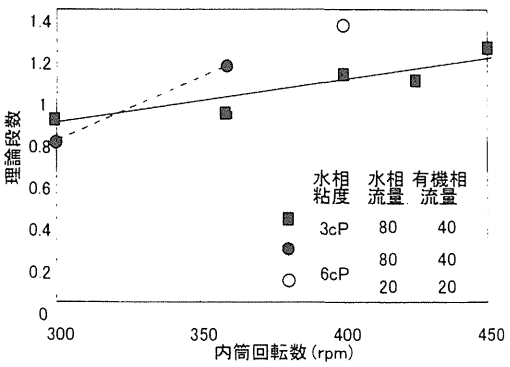


図７理論段数の評価

理論段数は 1.4 段程度に増加した。この条件では、水相の完全混合槽列数（トレーサーのステップ応答法により評価）と抽出の理論段数がほぼ同程度であることから、水相と有機相の接触効率が非常に高いものと考えられ、一般に抽出操作で問題となる有機相側の物質移動抵抗が本抽出装置によって大幅に低減できたものと考えられる。

４．まとめ

内筒回転型のマイクロ遠心抽出器を用いて、油水向流流れの流動特性と Zn 抽出特性を調べた。その結果、内筒ローターの物性が油水二相流の形成に大きく影響し、内筒表面をテフロンで疎水・撥水加工することによって、内筒表面で有機相が微粒化された「安定な油水二相流」を形成することができた。また、水相粘度を増加してテーラー渦を安定化することで、有機相ホールドアップの増加による油水接触効率の向上、水相の軸方向混合拡散の抑制がそれぞれ可能であった。これらの結果から、テフロン製ローターを用いた内筒回転型遠心抽出器によって油水向流による多段抽出を達成できるとの見通しを得た。今後は内筒と外筒間の流路を狭くしてリアクターをさらにマイクロ化することによって効率的な液々多段抽出装置が製作できるものと思われる。

JP0550599

36. クリプトビオシス状態時のクマムシにおける放射線耐性機構の解明

Tolerance to γ-irradiation in cryptobiotic tardigrades

堀川大樹[1]、片桐千仞[2]、桑原幹典[3]
[1]北海道大学大学院　地球環境科学研究科
Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University
[2]北海道大学　低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University
[3]北海道大学大学院　獣医学研究科
Graduate School of Veterinary Medicine ,Hokkaido University

概要

活動状態およびクリプトビオシスに陥ったオニクマムシ *Milnesium tardigradum* に対して1－9kGyの線量の ^{60}Coγ線を照射し、生存判定を行い、その後の繁殖能力の有無を検証した。実験の結果、*M. tardigradum* に対するγ線照射24時間後の LD_{50} は、活動状態時で3.62kGy、クリプトビオシス状態の場合では3.14kGyであり、非常に高い放射線耐性を持つことが示され、完全に死滅するのに9kGyの線量を必要とした。飼育実験の結果から、*M. tardigradum* は照射線量が高くなるほど照射後の生存期間が短くなり、1kGy以上の照射で不妊化することが明らかになった。

1. 研究目的

クマムシとは、緩歩動物門（Tardigrada）に属する動物群のことである。多くの陸生クマムシ類は、周囲の水がなくなると完全に脱水して半永久的な乾燥休眠状態に陥る。この状態では、個体はいかなる生命活動も示さず、クリプトビオシス（cryptobiosis）とよばれる。しかし、クリプトビオシス状態のクマムシに水を与えると、クマムシは給水して再び元の活動状態に復帰する。クリプトビオシス状態にあるクマムシは、－253℃の低温から＋151℃の高温、真空、6000気圧の高圧、殺虫剤の噴霧、そして5.5kGyのX線照射に対して耐性を持つことが知られている〔1〕。しかし、一般的に、クマムシは実験室内での飼育が難しいため、この生物を扱った研究はきわめて少なく、クマムシにおけるストレス耐性のメカニズムは全く明らかにされていない。

しかし、最近になって、陸生クマムシの一種であるオニクマムシ *Milnesium tardigradum* の実験室環境下での継代飼育が確立されてきた〔2〕。この種を継代飼育することで、これまで検証できなかった様々な耐性のメカニズムが、生理学的あるいは分子生物学的な手法により研究を進めることが可能になると思われる。

そこで、本研究では、γ線を照射した *M. tardigradum* の生存可能線量を検証するとともに、飼育環境下で、これまで明らかにされてこなかった照射後の生存日数や繁殖能の有無の追跡調査を行う。

2. 研究内容

2－1　*M. tardigradum* の実験室環境下における飼育

茨城県土浦市の市街地に群生している地表性のコケ類を採取して実験室に持ち帰り、蒸留水を入れたシャーレ内に浸して 12-24 時間放置した。 実体顕微鏡でシャーレ内を観察し、コケから出てきた *M. tardigradum* をピペットで水ごと吸い取り、1.5%寒天を底に敷いた直径 2.4cm の培養皿に蒸留水とともに移し、24－26℃で飼育した。餌としては、未同定の陸生ヒルガタワムシを与えた。数日後、単為生殖によって産み落とされた卵を回収し、孵化した次世代の個体を同様に飼育し、継代した。なお、実験室環境下でのオニクマムシの寿命は、40-60 日ほどであることが報告されている〔2〕。

2－2　*M. tardigradum* の cryptobiosis への誘導

照射実験には、孵化後 2－3 週間の未成熟な個体を用いた。*M. tardigradum* をクリプトビオシス(乾燥状態)に誘導するためには、比較的高い相対湿度の環境下で乾燥させる必要がある〔3〕。直径 6mm 高さ 10mm のチューブ内に個体(n=10-15)を水滴とともに入れ、グリセロール溶液を用いておよそ 85%の相対湿度に調節したデシケーター内で 24 時間乾燥させた (Fig. 1. A)。その後、チューブをシリカゲル入りのデシケーター内に移し、γ線照射をするまでの期間(3-40 日)、保存した。また、活動状態の *M. tardigradum* (Fig. 1. B) は、チューブ内におよそ 100μl の蒸留水の入ったチューブ内に入れて、照射実験に使用した。

2－3　γ線照射から 24 時間後の *M. tardigradum* の生存判定

上記の条件で乾燥状態に誘導した個体と、活動状態の個体に 1, 2, 3, 4, 6, 9kGy の ^{60}Co γ線を照射した。照射後、乾燥状態の個体にただちに蒸留水を与えた。照射してから 24 時間後に実体顕微鏡で観察し、動いている個体を「生」、動かない個体を「死」とし、生存判定を行った。

2－4　γ線照射後の *M. tardigradum* の生存期間および繁殖能の有無

上記のγ線照射 24 時間後に生存していた個体を飼育し、その後の生存日数と産卵・孵化の有無について、30 日間まで、各線量ごとに追跡調査した。

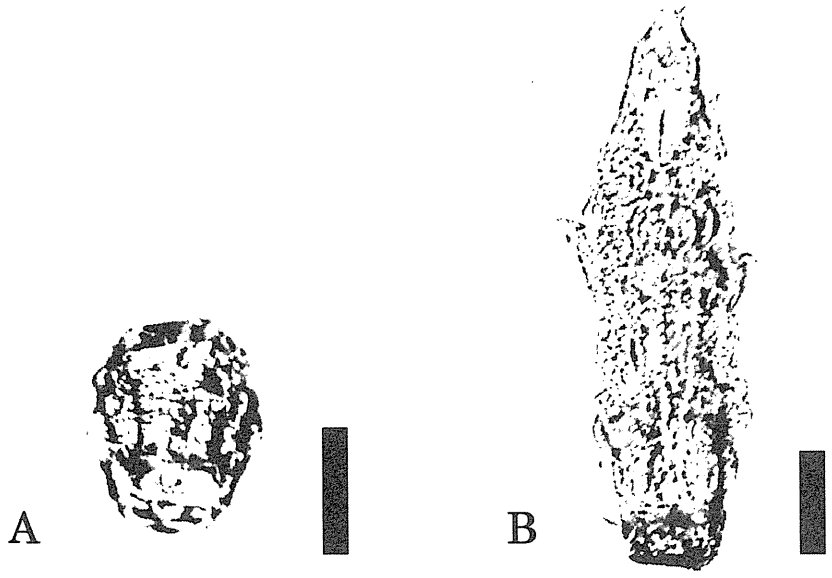


Fig. 1.　*M. tardigradum* のクリプトビオシス(乾燥状態)時(A)と活動状態時(B)の写真. Scale bar = 100μm

3. 研究結果

3－1 γ線照射から24時間後の *M. tardigradum* の生存判定

M. tardigradum は、2kGy までのγ線照射に対しては、活動状態および乾燥状態のどちらの場合も生存率が65%以上だった (Fig. 2)。しかし、3kGy の照射では、活動状態の場合では、生存率が 62.2%だったのに対し、乾燥状態の場合では 20%と、顕著な差が見られた。どちらの状態の場合も、4kGy と 6kGy の照射では、生存率は 40%未満になり、9kGy では、すべての個体が死滅していた。単回帰分析より、LD_{50} を算出したところ、活動状態の場合は 3.62kGY、乾燥状態の場合では 3.14kGy であった (Table 1)。

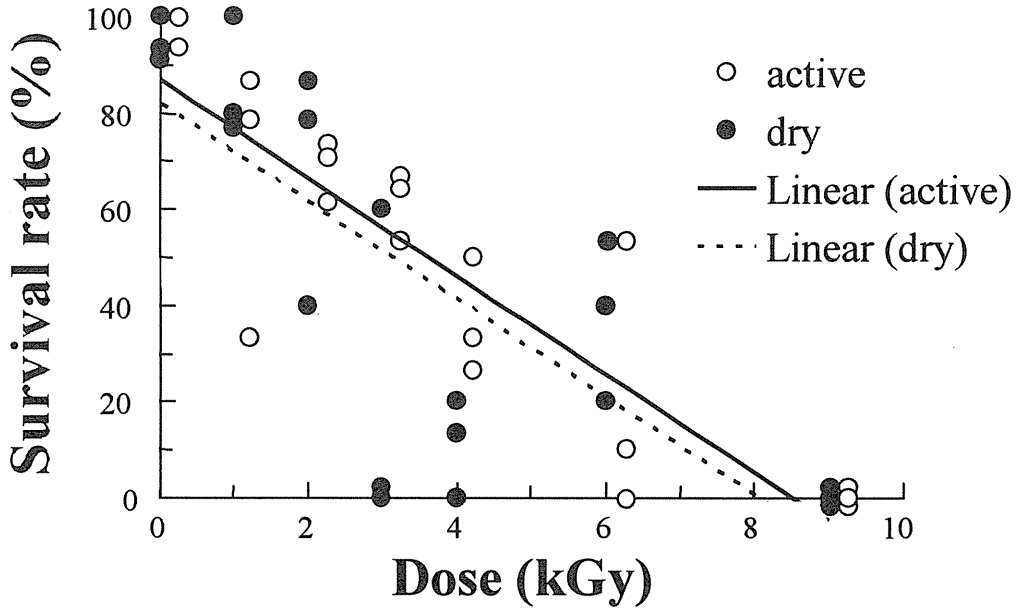


Fig. 2. γ線照射24時間後における活動状態(○)および乾燥状態(●)の *M. tardigradum* の生存率

Table 1. 活動状態および乾燥状態における *M. tardigradum* の γ線照射における LD_{50}

state	LD_{50} (kGy)
active	3.62
dry	3.14

3−2　γ線照射後の *M. tardigradum* の生存期間および繁殖能の有無

活動状態および乾燥状態のどちらにおいても、γ線の照射線量が高くなるにつれて生存期間が短縮する傾向が見られたが、活動状態と乾燥状態の場合で生存期間に顕著な差は見られなかった(Fig. 3)。また、どちらの場合でも、非照射条件 (0kGy) では、活動状態・乾燥状態に関係なく産卵および孵化が見られたが、照射条件では、産卵については、活動状態の場合における 2kGy 照射でのみ産卵が認められただけであり、それも孵化にはいたらず、次世代に子を残せなかった(Table 2)。

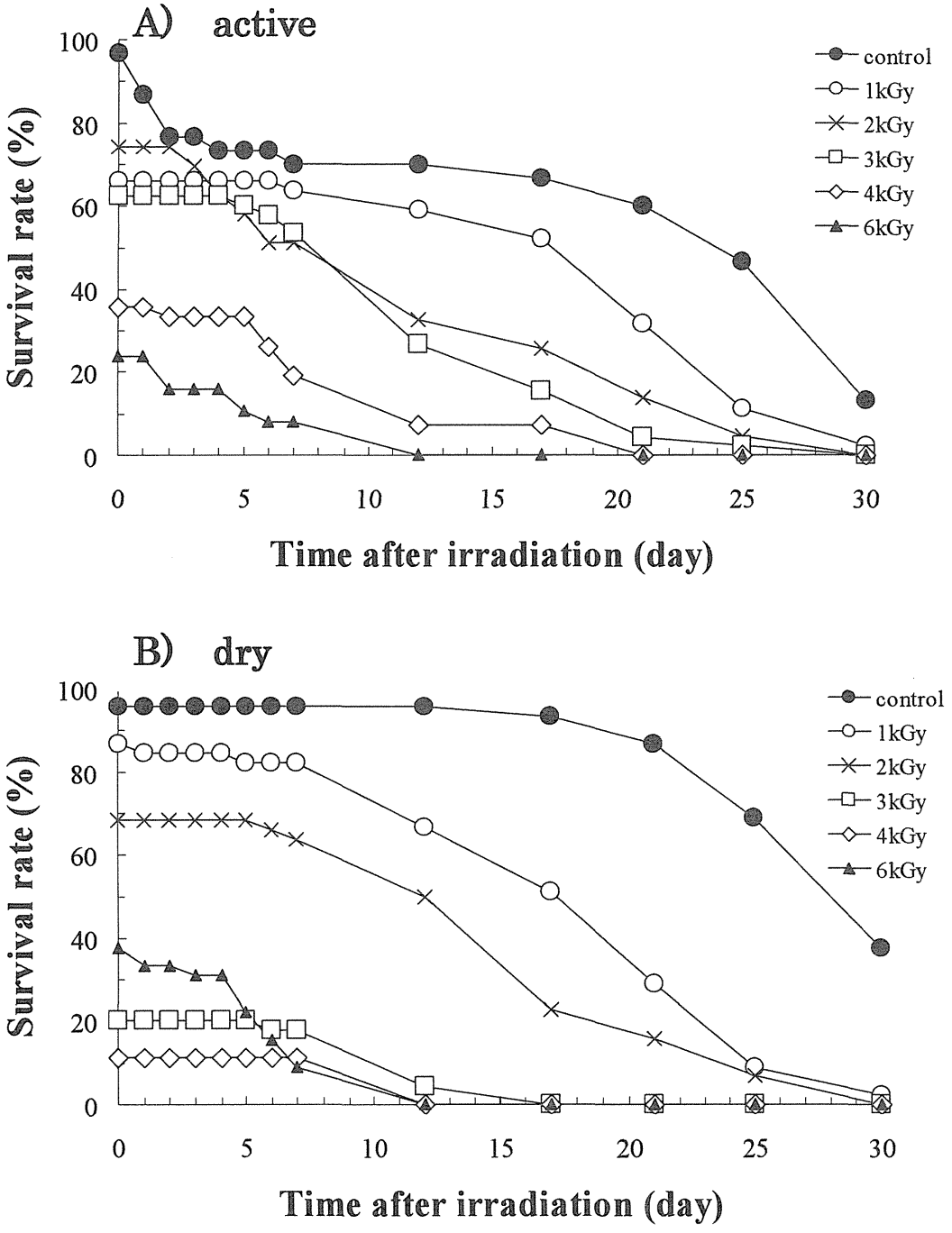


Fig. 3.　活動状態(A)および乾燥状態(B)の *M. tardigradum* に対するγ線照射後の生存曲線

Table 2. γ線照射後の *M. tardigradum* の活動状態および乾燥状態の生存期間および産卵率・孵化率の比較

Dose (kGy)	*N*	Minimum life-span (days)	Maximum life-span (days)	Spawning rate (eggs/N)	Hatchability (%)
hydrated					
0	29	1	30<	1.31	81.6
1	29	7	30<	0	-
2	32	3	25	0.09	0
3	28	5	25	0	-
4	15	2	17	0	-
6	9	2	7	0	-
dry					
0	43	12	30<	0.65	82.1
1	39	1	30<	0	-
2	30	6	25	0	-
3	9	6	12	0	-
4	5	7	7	0	-
6	17	1	7	0	-

4. まとめ

ヒトの $LD_{50(30)}$ が 4Gy であることを考えると、クマムシ *M. tardigradum* は、60Co γ線に対して高い生存能力を持つことが本研究の結果から示された。しかし、クリプトビオシスに陥り乾燥した個体と、活動状態の個体との間で、放射線耐性の顕著な違いは見られなかった。クマムシは、活動状態時には体内の水分含量率がおよそ80%であるが、脱水してクリプトビオシスに陥ると、3%以下に低下することが知られている〔3〕。放射線による生体への損傷の原因ついては、生体内に含まれる水が放射線照射によって各種ラジカルとなり、このラジカルがDNAをはじめとする生体構成物質と化学反応を起こした結果であると考えられている。しかし、十分に水和した活動個体も、体内の水分量が極端に減少した乾燥個体も、γ線照射に対して、ほぼ同等の耐性があることから、これは、*M. tardigradum* が、1)高い放射線損傷修復を持つことと、2)高線量による生体物質への損傷は、水を介したラジカル反応よりも、直接的な作用であることが示唆される。現在、このような観点から、γ線照射による *M. tardigradum* の DNA 損傷を評価するため、Single - Cell Gel Electrophoresis (SCGE) assay を用いた実験に取り組んでいる。

また、本研究における飼育実験により、*M. tardigradum* は 1kGy 以上のγ線照射によって不妊化することが、初めて明らかになった。今後は 1kGy 未満の線量を照射することで、より正確な繁殖能限界線量について検証していきたい。

クマムシは、発達した組織や器官を有する高等生物であり、細菌などの単細胞の放射線耐性微生物とは異なる放射線耐性機構があるかもしれない。このため、今後、クマムシの放射線耐性機構を解明することで、高等生物が高度の放射線耐性を獲得する可能性につながると思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、始終丁寧なご指導を下さった日本原子力研究所高崎研究所イオンビーム生物応用研究部の小林泰彦氏・坂下哲哉氏に心より御礼申し上げます。

5. 参考文献

〔1〕 Wright, J. C. (2001) Cryptobiosis 300 years on from van Leuwenhoek: what have we learned about tardigrades? *Zool. Anz.*, 240 (3-4), 563-582.

〔2〕 Suzuki, A. C. (2003) Life history of Milnesium tardigradum Doyere (Tardigrada) under a rearing environment. *Zool. Sci.*,20 (1), 49-57.

〔3〕 Horikawa, D. D. and Higashi, S. (2004) Desiccation tolerance of the tardigrade Milnesium tardigradum collected in Sapporo, Japan, and Bogor, Indonesia. *Zool. Sci.*, 21(8), 813-816.

〔4〕 Crowe, J. P. (1972) Evaporative water-loss by tardigrades under controlled relative humidities. *Biol. Bull.*, 142 (3), 407-416.

JP0550600

37. イオンビームによるナノゲルチャンネルの創製と分離特性評価

The creation of nanoscale gel-channels using ion beam irradiation and the estimation of the separation characteristics

長谷川 伸
S. Hasegawa
日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

概要

イオンビームの利用により作製した微細孔を有する高分子膜（イオン穿孔膜）の微細孔内壁の表面層（数～数百 nm）を利用して、直径が数十 nm～数百 nm サイズのナノゲルチャンネルの創製を試みるとともに、化学修飾反応を利用して、光学活性基をナノゲルチャンネルへ導入することで、光学活性物質を認識できる高選択性分離膜への変換を試みた。

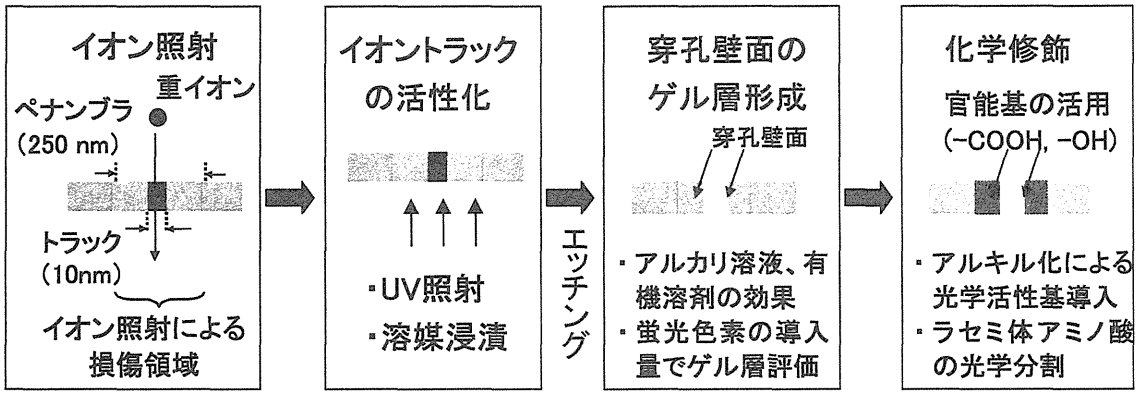
孔径数十 nm の微細穿孔を作製するためには、イオントラック（5～10nm）のみ選択的にエッチング速度を向上させる必要があるため、種々のイオン種で得られたポリエチレンテレフタレート(PET)膜のイオントラックの溶媒浸漬による活性化(溶解速度の向上)を試みた。イオントラックの活性化は、エッチング液が膜を貫通する時間（貫通時間）を電気伝導度測定で求めることで評価した。7 種類の溶媒について活性化を比較したところ、貫通時間は減少し、約 1 時間で一定となった。特に、N-メチルピロリドン(NMP)とヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPTA)への浸漬が最も効果的（貫通時間が 1/2 以下に減少）であることから、両親媒性で極性の高い溶媒への浸漬が、イオントラックの活性化に最も効果的であることが分かった。

次に、孔径 120nm の PET イオン穿孔膜の穿孔膜壁面への化学修飾を、光学活性物質担体である N-ブロモアセチル-L-フェニルアランニンメチルエステルのアルキル化反応を利用して行った。化学修飾したイオン穿孔膜を介した D, L-フェニルアラニンの透過実験において、1 時間後、分離係数 α(L 体/D 体)＝1.6 と、L 体の優先的透過に成功した。また、1 時間透過の繰り返し試験では、5 回後においても α ＝1.4 と繰り返し耐性を示した。

微細孔の壁面を溶かさず、イオン穿孔膜微細孔壁面へナノゲル層を形成するため、エッチング液濃度（0.02M～2.0M）とエッチング温度(0.5℃～40℃)による膜厚減少量とゲル層の形成量を調べた。ゲル層に存在するカルボキシル基が蛍光色素と反応することを利用して、ゲル層の生成量を蛍光強度として評価した。40℃、0.02M で 96 時間浸漬した時、膜厚減少量が 350nm と低い値を保持し、蛍光強度も 800 以上と高い値を示したことから、アルカリ濃度が低く、溶液温度が高いことが、膜厚減少を抑え、ゲル層の生成を増大させる条件であることが分かった。今後、このナノゲル壁面への化学修飾反応を利用した光学活性基を導入することで、より効率的な分離膜への展開が期待できる。

1 研究目的

高エネルギー重イオン照射施設を利用した新規有機材料の創製の一つに、微細孔を有するイオン穿孔膜の作製が挙げられる。本研究では、イオン穿孔膜の微細孔内壁の表面層（数～数百 nm）を利用して、直径が数十 nm～数百 nm サイズのナノゲルチャンネルを創製することを目指した。具体的には、イオンビーム照射後に、UV 照射、溶媒浸漬などによりイオントラックを活性化することで、その溶解速度を上昇させ、ナノレベルの穿孔作製条件、および、アルカリ溶液や有機溶剤による穿孔壁面のゲル層形成条件について検討した。さらに、光学活性な医薬品などの高選択的分離膜の創製を目的に、化学修飾反応を利用して、光学活性基をナノゲルチャンネルへ導入することで、金属、光学活性分子を認識できる高選択性分離膜への変換を試た。



2　研究内容

本研究の目的を達成するため、これまで表面化学修飾法が確立されている PET イオン穿孔膜を用いて、以下に示す３つの内容について検討した。

（1）イオントラックの活性化による微細穿孔の作製：イオン穿孔膜の微細孔の孔径を数10nm～数百 nm に調製するためには、イオンビームによるダメージ領域であるイオントラック（5～10nm）のみ選択的にエッチング溶液に溶解する（高い溶解速度をもつ）必要がある。そこで、イオントラックの活性化によるエッチング速度の向上を試みた。具体的には、溶媒浸漬によるイオントラックの活性化について、照射イオン種、照射線量の効果を考慮し評価した。

（２）ナノゲルチャンネルの化学修飾と光学分割特性：ゲル層に存在する PET 由来のカルボキシル基のアルキル化反応を利用して、L-フェニルアラニン(L-Phe)の化学構造を有する光学活性基の導入を検討した。更に、光学活性基を修飾したナノゲルチャンネルを有するイオン穿孔膜を用いて、D, L-フェニルアラニン(D,L-Phe)ラセミ体の光学分割を試みた。

（３）イオン穿孔膜微細孔壁面へのナノゲルゲル層の形成：微細孔表面に数ー数百 nm のゲル層を作製するため、アルカリエッチング液の濃度、温度、およびアルコールなどの有機系添加剤の効果を検討した。ゲル層に存在するカルボキシル基が蛍光色素と反応することを利用して、ゲル層の生成量を蛍光強度として評価した。

3 研究結果

（1）イオントラックの活性化による微細穿孔作製

種々のイオン種で得られたイオントラックの溶媒浸漬による活性化を、エッチング液が膜を貫通する時間（貫通時間、Tb)）を電気伝導度測定で求めることで評価した[1]。ここで、Tb が短い（トラックの溶解速度 Vt が速い）ほど、照射前の PET 膜の溶解速度 Vb に対する Vt の比 Q 値（＝(Vt / Vb）が大きくなり、より微細な円柱状孔が作製できる。したがって、Tb に対する浸漬溶媒、イオン種、照射線量の効果について検討した。

38μm の PET 膜に $^{84}Kr^{20+}$(520MeV、フルエンス 3×10^{6} ions/cm^2)を照射後、310nm 以下の波長の紫外線を表裏 3 時間ずつ、計 6 時間照射した。40℃の N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）に浸漬し、時間に対する Tb の変化を調べた。Tb は浸透時間とともに減少し、約 1 時間で一定となった（図 1)。そこで、浸漬時間を 1 時間とし、Tb に対するジメチルスルホキシド(DMSO), エタノール(EtOH), ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPTA), 0.2M HCl の浸漬効果を調べた（図 2）。親水性の高い EtOH、 0.2M HCl、及び、一般的な極性溶媒である DMF、DMSO の Tb は、350～400 分と、未浸漬試料（597 分）に比べ、1.7～1.5 倍促進するのに対し、NMP,HMPTA の Tb は、295, 297 分と Tb は 2 倍に促進した（表 1）。NMP、HMPTA は、両親媒性かつ高極性の有機溶媒であることから、トラックへの浸透のために親水性が、疎水的なポリマー領域の活性化のために高極性が重要であると考えられる。

次に、異なるイオン種、$^{40}Ar^{8+}$(150MeV), $^{84}Kr^{20+}$(520MeV)、$^{129}Xe^{23+}$(450MeV)について、イオントラックの活性化を NMP で行い、そ

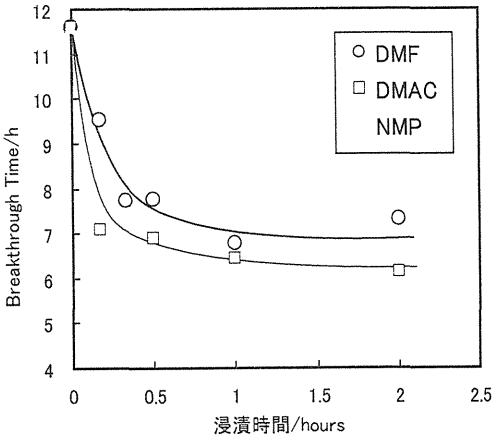


図 1 PET イオン穿孔膜の有機溶媒浸漬時間に対する貫通時間（Tb）の変化。照射イオン： $^{84}Kr^{20+}$(520MeV)

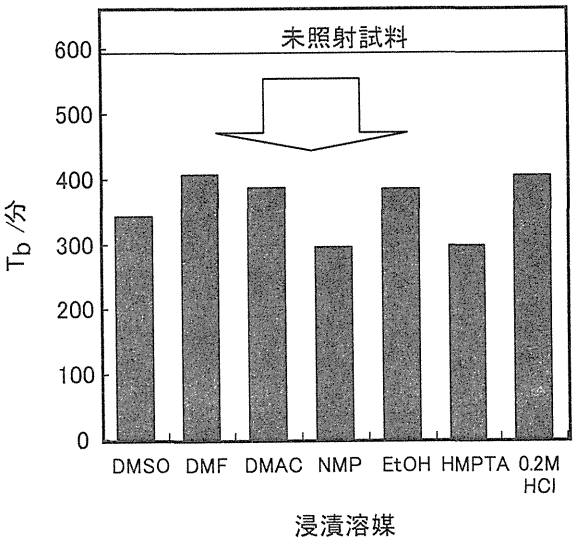


図 2 PET イオン穿孔膜の種々の有機溶媒浸漬に対する貫通時間変化。イオン種： $^{84}Kr^{20+}$(520MeV) 浸漬時間：1 時間。

表 1 PET イオン穿孔膜の浸漬溶媒の種類に対する貫通時間変化

浸漬溶媒	Breakthrough Time /min
DMSO	342
DMF	407
DMAC	386
NMP	295
EtOH	385
HMPTA	297
0.2M HCl	405

の貫通時間を比較したところ、それぞれ、274、295、320 分と大きな影響はなかった。また、異なるフルエンス、3×10^6, 3×10^7, 3×10^8 ions/cm^2 について、Kr^{20+}(520MeV)で照射、NMP による活性化後のサンプルの貫通時間は、それぞれ 295，280，151 分であり、フルエンス 3×10^8 の場合、フルエンス 3×10^6, 3×10^7 ions/cm^2 より、高い値を示した。この差異は、フルエンスが大きい場合、イオントラックの重なりにより貫通時間が減少したものと推測される。

（2）ナノゲルチャンネルの化学修飾と光学分割特性

PET 膜に Xe イオン照射後、310nm 以下の紫外線 6 時間照射及び 40℃の NMP 中へ 1 時間浸漬し、0.3M 水酸化ナトリウム(NaOH)溶液中 40℃でエッチングすることで、孔径 120nm の円柱孔を有するイオン穿孔膜を作製した[3]。

壁面へ修飾する L-Phe 構造を有する N-ブロモアセチル-L-フェニルアラニンメチルエステル(N-BrAc-L-PheOMe)は、L-フェニルアラニンメチルエステル塩酸塩を DMF 溶媒中、トリエチルアミンで脱塩酸した後、ブロモアセチルブロマイド(BrAcBr)と反応させて合成した（図 3)。微細孔内壁への L-Phe 基の修飾反応はフッ化カリウム（KF）を触媒に用いたアルキル化反応を利用し、PET のカルボキシル基を N-BrAc-L-PheOMe)と反応させることで行った(図 4) [4]。 PET イオン穿孔膜を反応溶液に浸漬しても、微細孔内部への反応溶液は供給できないため、イオン穿孔膜をフィルムホルダにセットし、シリンジを用いて反応溶液の微細孔内へ強制的に送液することで反応を行った。

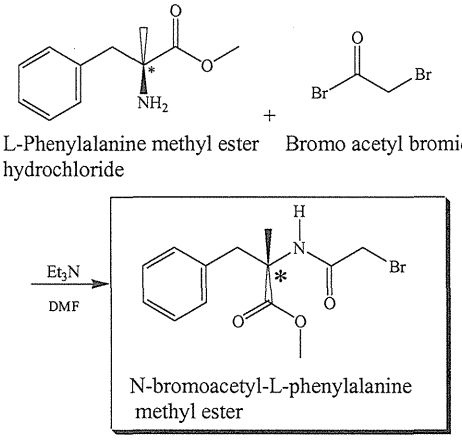


図 3　N-BrAc-L-PheOMe の合成

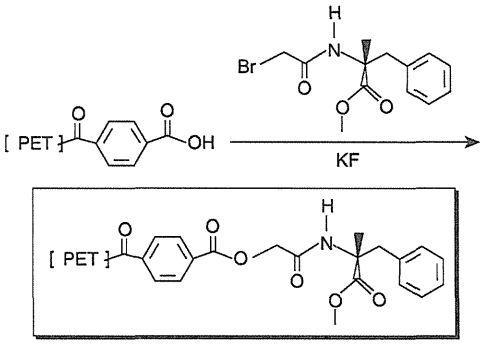


図 4　加水分解 PET の N-BrAc-L-PheOMe とのアルキル化反応

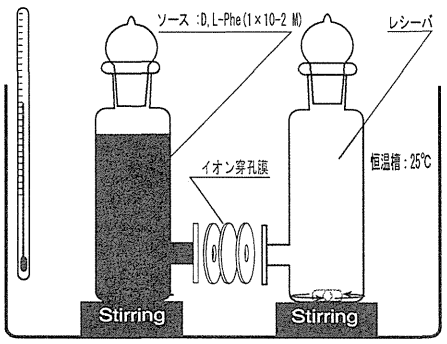


図 5　水平 2 セル型膜透過セルを用いた光学分割実験の概要

表 2　L-Phe 基を修飾した PET イオン穿膜を用いた D, L-Phe の光学分割における分離係数

時間/hours	分離係数 α （L体/D体）
1	1.4
5	1.2

光学活性基を化学修飾したイオン穿孔膜を、水平2セル型膜透過セルにセットし、0.5mM $CuSO_4$ 水溶液/CH_3CN=60/40vol%を溶媒とし、初期濃度 1×10^{-2}M の D,L-Phe の溶液を用いて分離実験を 25℃で行った(図 5)。光学分割の評価は、分離係数 α(L 体/D 体)で行った。1時間及び5時間の透過実験で α =1.4、1.2 と、L-Phe が優先的に透過することが確認できた。(表 2) L-Phe の優先的な透過は、細孔内に修飾したフェニルアラニンメチルエステルと、D-Phe の相互作用による吸着によると考えられる。この修飾膜を用いた D,L-Phe の光学分割に対する1時間透過の繰り返し試験では、5回繰り返しにおいても α =1.4 と、L 体の優先的透過が保持されること確認できた(図 6)。

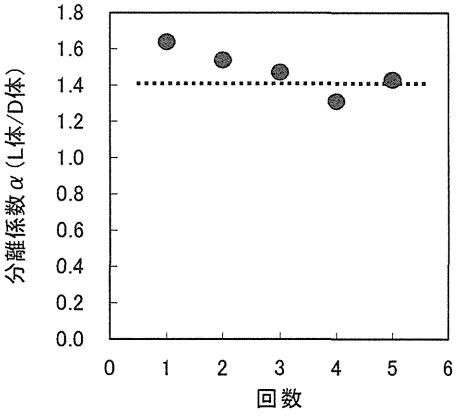


図 6 L-Phe 基を修飾した PET イオン穿孔膜を用いた D, L-Phe の光学分割における繰り返し試験

（3）イオン穿孔膜微細孔壁面へのナノゲル層の形成

イオン穿孔膜微細孔壁面をナノゲル層に変換するためには、微細孔の壁面を溶かさず（すなわち、PET 膜は溶解せず)、ゲル層を形成する必要がある。そこで、PET 膜を用いて、温度、エッチング濃度による膜厚の減少とゲル層の形成量を調べた。ゲル層に存在するカルボキシル基が蛍光色素と反応することを利用して、ゲル層の生成量を蛍光強度として評価した。

アルカリエッチングにおいて、エタノールを添加した場合、より蛍光強度が高くなることを見出したため、ゲル層形成条件として、0.02、0.05、0.08M NaOH の H_2O/EtOH=50/50 vol% 溶液において、0.5、20、40℃における膜厚減少と蛍光強度を測定した。図 7(a)に示すように、0.5℃では、ほとんど蛍光強度が見られないのに対し、20℃では、0.08M、浸漬 72 時間以上で蛍光強度 700 以上を示した。図 7(b)に示すように、浸漬 72 時間、96 時間では、膜厚減少も 370、640nm と比較的低い膜厚減少量で高い蛍光強度（700 以上）を示した。40℃の

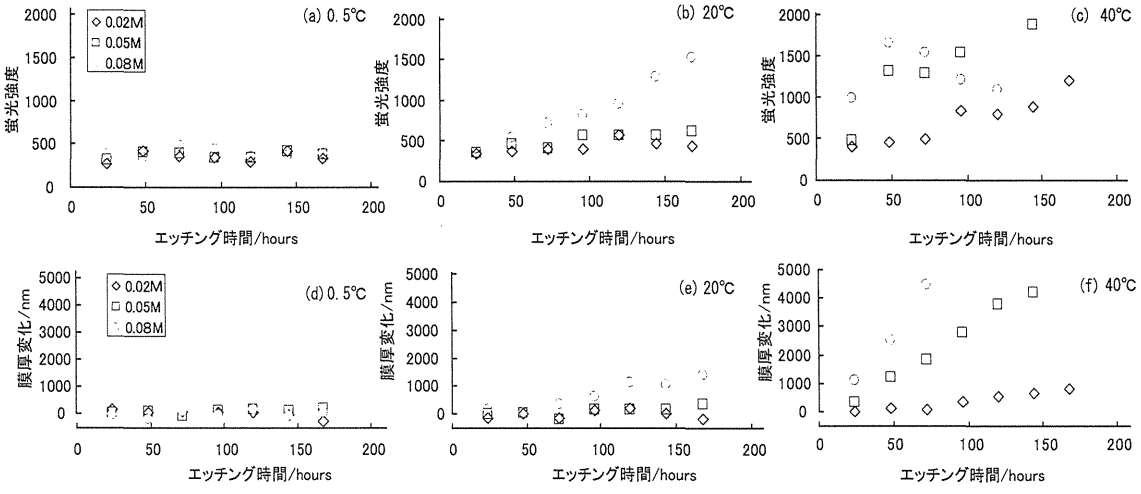


図 7 PET イオン穿孔膜の微細孔壁面のゲル形成時間対する蛍光強度(a～c),と膜厚減少量変化(d～f):(a,d)0.5℃, (b,e) 20℃, (c, f) 40℃

場合、0.02M 浸漬 96 時間以上で蛍光強度が 800 以上になり、特に 96 時間浸漬で、膜厚減少量も 350nm と低い値を保持した（図 7(c)）。一方、0.05M、0.08M では、72 時間浸漬において、蛍光強度が最大 1820、1543 と、ゲル層の生成量が増大したが、膜厚減少量が 4.5μm と大きくなった。以上の検討より、アルカリ濃度が低く(0.02M)、溶液温度が高い(40℃)ことが、膜厚減少量を抑え、ゲル層の生成を増大させる条件であることが分かった。今後、このナノゲル壁面への化学修飾反応を利用した光学活性基を導入することで、より効率的な分離膜への展開が期待できる。今回の検討では、孔径が数十～数百 nm のゲル層の利用の可能性を示すことができたが、今後は、更にディメンションが、１桁～２桁小さなイオントラック由来のナノゲルチャンネルについて研究と展開を行う予定である。

謝辞

本研究は、日本原子力研究所における平成１６年度黎明研究課題に採択されて実施されました。本研究を行うにあたり、日本原子力研究所から支援を頂き、無事に終えることができました。心より感謝いたします。

参考文献

[1] Z. Zhu, Y. Maekawa, H. Koshikawa, Y. Suzuki, N. Yonezawa, M. Yoshida, Role of UV light illumination and DMF soaking in production of PET ion track membranes, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 217, 2004, 449-456

[2] 廣木章博・浅野雅春・八巻徹也・吉田勝、ポリマー材料フォーラム 212, 2004, 123

[3] P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann and V. Vutsadakis, Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions, Nuc. Instr. and Meth. B 146, 468-474, 1998.

[4] Y. Maekawa, Y. Suzuki, K. Maeyama, N. Yonezawa, M. Yoshida, Visualization of Chemical Modification of Pore Internal Surfaces Using Fluorescence Microscopy, *Chem. Lett.*, 33, 150-151, 2004.

JP0550601

JAERI-Conf 2005-011

38. 短寿命放射性核種（^{32}P、^{33}P、^{234}Th、^{7}Be）による海洋生態系の食物網のダイナミックスに関する研究

Study on dynamics of foodweb of ecosystem in the ocean using short-lived radionuclide

鈴木　款[1]、山本政義[2]、山田正俊[3]、青野辰雄[3]

Y．Suzuki[1], M. Yamamoto[2], M.Yamada[3], T.Aono[3]

[1] 静岡大学理学部

Faculty of Science, Shizuoka University

[2] 金沢大学自然計測応用研究センター

Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

[3] 独立行政法人放射線医学総合研究所

National Institute of Radiological Sciences

概要

海洋の有機物動態の複雑なシステムを定量的に把握するためには、有機物の分解速度、あるいは年齢の測定と有機物の変化に関係する分解あるいは補食の過程を区別する研究が必要である。この研究をする手段として、天然に存在している放射性同位体の幾つかを同時に測定することにより新たな段階を切り開くことができる。特に短寿命の放射性核種である、P-32、Th-234、Pb-210 の測定と有機物のサイズ別分画を組み合わせすることにより、粒子状有機物、植物、動物プランクトン、微生物の間の有機物動態の時間スケールを明らかにすることが目的である。研究結果から、粒子態 ^{234}Th の 80%が 0.6-500 μm 粒子画分にあった。実験開始から生物の活動が著しく大きくなるまでの期間は、0.6-500 μm 粒子サイズの ^{234}Th が約 150 dpm/m^3/day の割合で除去される。クロロフィル濃度が著しく上昇した期間（プランクトンブルーム初期）は、粒子態 ^{234}Th の海水からの除去割合が極めて小さくなる。一方 ^{32}P は深さと共に減少し、粒子態有機物の回転速度を計算すると 11 日から 30 日程度であることをが明らかになった。これらの回転速度は季節により異なる。有機物生産の高い時期には回転速度は速いことが示唆された。

1　研究目的と背景

地球温暖化等の環境変動に伴い海洋および陸上の生態系がどのように変化あるいは応答するのかを理解することは極めて重要な課題である。海洋の低次生態系は栄養塩（硝酸塩、リン酸塩、鉄等）、植物プランクトン、動物プランクトン、微生物、原生動物により構成されている。海水中の有機物は粒子態および溶存態、さらには粒子態有機物は様々なサイズ、溶存有機物は様々な分子量およびコロイド部分に分けられる。これらの複雑な有機物の生産速度、分解速度、沈降速度、粒子化速度および捕食速度を知ることは CO_2 および栄養塩とのバランスおよび海洋生態系の維持機構を理解する上で極めて重要である。そのために、近年有機物の実態解明に関する研究は活発に行われている。この変化の激しい有機物の挙動を短寿命放射性核種を用いて研究し、それらの研究から海洋の生態系、特に低次生態系の安定性とダイナミックスに関する研究を行うことが目的である。放射性核種は生物に濃縮あるいは吸着されて有機物と共にある時間スケールでサイクルしている。問題は

いつ、どこで、どのような条件で有機物に吸着あるいは生物に取り込まれるのか。生物生産時なのか。それとも二次的に取り込まれたのか。あるいは粒子化の過程なのか。放射性核種は本当に有機物循環の研究にどの程度寄与するのか。これらの問題はほとんど定量的には解明されていない。本研究の目的は P-32/33、Pb-210/Po-210、Th-234 測定と有機物のサイズ別の分別、生物種の分画により有機物と放射性核種との相互の関係（生産時、分解時等）、植物プランクトン、動物プランクトン、微生物、原生動物、栄養塩、有機物の間のダイナミックスな関係を明らかにすることである。

2 研究内容

海洋の生物生産過程と分解過程における有機物の挙動（増加、減少、吸着、凝集、沈降）と放射性核種との相互の関係をそれぞれのステージでの定量性を明確にすることである。実験場所として静岡大学の目の前が駿河湾であり、駿河湾は海洋研究の場所としては、外洋性の湾として、本研究をするのに適している。調査船としては静岡県水産試験所の駿河丸が定期的に利用できる。また、駿河湾の表層、380m もよび 680m の海水は常時ポンプにより汲み上げられている。焼津の水産試験所内に 500L の水槽がすでに設置されている。本水槽に海水を入れてメソコスム実験を行う。これらの実験装置と現場観測により、海水中の有機物を粒子および溶存に、粒子をサイズ別（2μm、0.4μm）に分けて捕集濃縮する。これらの捕集した有機物中の炭素／窒素、有機物成分および実験時のプランクトン種、バクテリアと P-32/33、Pb-210/Po-210、Th-234 の放射性核種を測定する。この装置は任意に有機物生産を増加させる（栄養塩等の添加あるいは 680m の汲み上げ水の利用）。あるいは装置全体を暗くして分解過程だけをつくり出すことにより、有機物と放射性核種の関係をより定量化すると同時に、どのような生物過程がより定量的であるかを把握することができる。海水中の有機物の挙動に関わるそれぞれの生物過程（生産、分解、沈降、凝集等）の放射性核種からみたモデル定量化とその定量化に関する因子の抽出を行い、海洋生態系のダイナミックスの制御因子の解析のためのパラメーターを考察する。

3 研究結果

2004 年 10 月に駿河湾の水深 400m から 500 リットルの海水を汲み上げ、培養槽に入れた。水温を 16 度に保ち、海水は注入された空気によってゆっくりと混合した。システムは野外に設置し、上部には光を透過するアクリルボードを載せ、海洋表層と同じような環境条件にした。分析のための海水は、タンクの上層部からチューブを用いて採水を行い、サイズ分画のろ過を行った。測定項目は、Th-234、Pb—210、Po-210、塩分、栄養塩、粒子態炭素および窒素、クロロフィルおよびプランクトン種である。

栄養塩、POC、PON、クロロフィル a とピグメントの濃度変化を Fig. 1 に示す。またサイズ分画した ^{234}Th の濃度変化を Fig. 2 に示す。タンクに取水した海水試料中の ^{234}Th 濃度は 1.4 dpm/l で、^{234}Th/^{238}U 放射能比は 0.58 であった。また実験期間中、溶存態 ^{234}Th は検出されなかった。海水中の ^{234}Th 濃度は、壊変による減衰よりも早く減少し、実験開始後 12 日目で海水中の ^{234}Th は検出下限以下になった。しかし 20 日目に 0.1-0.2 dpm／l とわずかに増加した。サイズ分画の結果、粒子は２つのグループ、> 500μm と 0.6-500μm の粒子画分に分類することができた。> 500μm 粒子画分に比べて 0.6-500μm 粒子画分の ^{234}Th 濃度が実験開始から 12 日目までに著しく減少した。しかしながら実験 5 日目から 7 日目にかけて、クロロフィルが著しく増加した期間は ^{234}Th 濃度の大きな減少はなかった。POC/^{234}Th 比の変化を Fig. 3 に示す。実験開始時の粒子サイズの大きい、> 500μm 画分の POC/^{234}Th 比は、0.6-25μm 粒子画分の POC/^{234}Th 比よりも高かった。その後、クロロフィルの増大に伴って、POC/^{234}Th 比は大きくなった。> 500μm 粒子画分の POC/^{234}Th 比は、実験初期か

ら 20 倍程しか増加せず、報告されている値と大きな差はなかった。小さい粒子画分の POC/^{234}Th 比は、実験初期から 200 倍以上も増加し、また報告されている値よりも 1000 倍以上大きなものであった。20 日目にこれらの比が 1000 を越えた理由は有機物の種類やバクテリアによる影響が大きいと考えられる。

培養タンク実験での ^{234}Th 存在量と除去割合を計算すると、海水中の ^{234}Th 濃度は実験開始から 7 日目まで 0.6-500 μm 粒子画分の ^{234}Th 濃度が全体の 6-8 割を占めていたが、この期間の除去割合もクロロフィルの急激な増加のあった 5 日目から 7 日目を除いて、100-170 dpm/m^3/day と大きかった。> 500μm 粒子画分の ^{234}Th は、実験 2 日目から 5 日目と 7 日目から 12 日目に大きく除去された。 0.6-25 μm 粒子画分の POC/^{234}Th 比は、生物の活動の増加に伴い、高くなった。またこの粒子画分の POC と PON の濃度パターンとクロロフィルの濃度パターンが類似していることから、0.6-25μm 粒子画分は living な有機物であることが考えられる。今回の培養実験から次の結果が得られた。 1) 駿河湾水深 400m から取水した海水から溶存態 ^{234}Th は検出されず、また粒子態 ^{234}Th の 80%が 0.6-500 μm 粒子画分にあった。 2) 実験開始から生物の活動が著しく大きくなるまでの期間は、0.6-500 μm 粒子サイズの ^{234}Th が約 150 dpm/m^3/day の割合で除去される。 3) クロロフィル濃度が著しく上昇した期間（プランクトンブルーム初期）は、粒子態 ^{234}Th の海水からの除去割合が極めて小さくなる。 4) プランクトンブルームが終えた後、海水中の ^{234}Th はすべて除去された。つまり培養実験では海水中の懸濁態 Th の挙動が粒子サイズ 0.6-25μm の living な有機物に支配されていたことが考えられた。

Pb-210 のサイズ別の粒子態有機物の時間変化を測定した。実験の開始時には粒径の大きなサイズが卓越しているが、時間と共に小さいサイズの割合が増加している。Po-210 のサイズ分布と Po/Pb 比のサイズ分布の時間変化からも同様の結果が得られた。生物生産の開始時には大きなサイズの粒子態有機物に放射性物質は存在しているが、有機物の分解と共に粒子サイズの小さい有機物の割合が増加している。このことは、放射性物質の挙動は有機物の生産時と分解時とで異なることを示唆している。

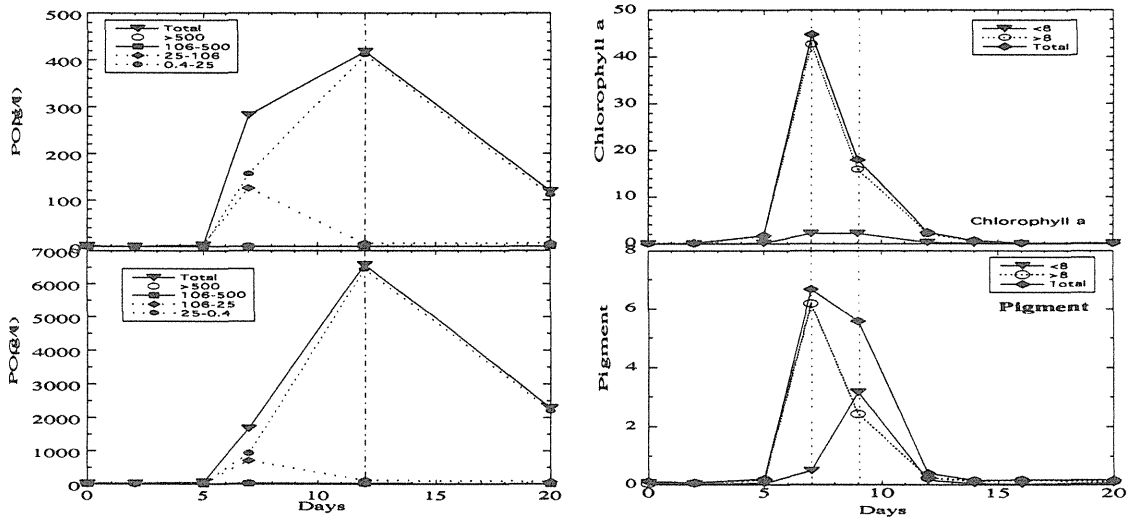


Fig.1 Temporal variations of phosphate, silicate, nitrate, nitrite, ammonium, chlorophyll a, pigment, POC and PON in the tank.

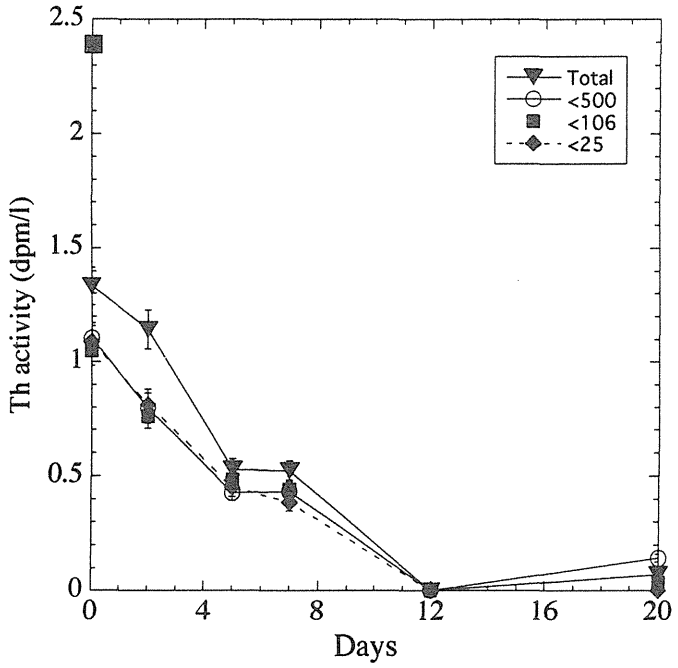


Fig. 2 Temporal changes of ^{234}Th activity in the culture tank

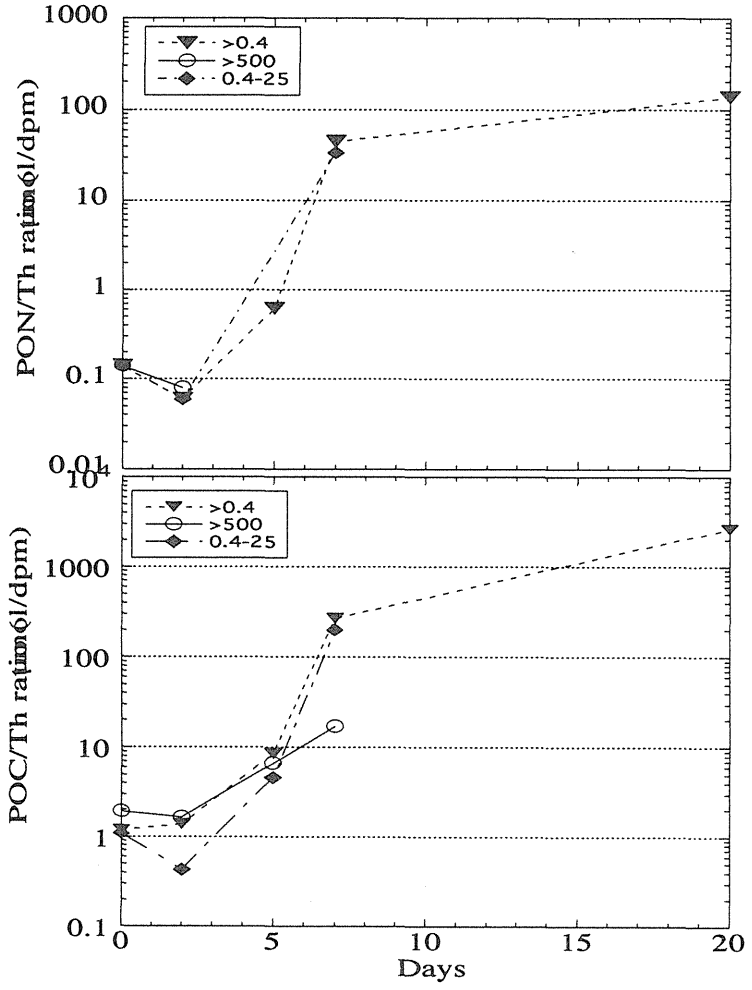


Fig. 3 The variations of POC/^{234}Th and PON/^{234}Th ratios in the particle fractions

駿河湾における粒子状有機物の ^{32}P 濃度の鉛直分布と季節変動を測定した．2004 年の 2 月は 10m で 0.11dpm/m^3 と 30m で 0.09dpm/m^3 とほとんど差がみられなかった。しかし、2004 年 8 月は 10m で 0.30dpm/m^3 と濃度が非常に高く 20m で 0.13dpm/m^3 と急速に濃度が低くなっている。さらに、50m は 0.05dpm/m^3 と深度と共に大きく濃度が減少していく傾向がみられた。2004 年 10 月は 10m で 0.028dpm /m^3 であり、30m で 0.017dpm/m^3 であった。

^{32}P 濃度を変動させる要因として以下の 3 つが考えられる。①季節的に変化を起こす要因として生物生産量の違いがある。②鉛直状の濃度差を与える要因として海水の混合による有機物の輸送がある。③これも季節的に変化を起こす要因として有機物の分解の速さがある。^{32}P をトレーサーとして用いて駿河湾における粒子状有機物の輸送速度とみかけの年齢を求めた。10m の試料の 1mgP あたりの ^{32}P の割合は 0.028 dpm/mgP であり、30m の試料は 0.022dpm/mgP である。10m、30m の有機物の年齢が同じとすると $^{32}PO_4^{3-}/^{31}PO_4^{3-}$比から同じ割合だけ壊変で減少している。したがって、その減少分の割合を k と置く。2 つのボックスの PO_4^{3-}の平均濃度が 10m のボックスで 0.47μmol/L、30m のボックスで 0.49μmol/L であるから、$^{32}PO_4^{3-}/^{31}PO_4^{3-}$比をそれぞれ 10m で 0.028k dpm/mgP、30m で 0.022k dpm/mgP と計算することができる。10m で $^{31}PO_4^{3-}$は 14.6mgP 存在することから、1m^3 あたりに $^{32}PO_4^{3-}$は 0.409k dpm/m^3 あることになり、30m も同様にして 0.334k dpm/m^3 となる。

浮遊性有機物は海水と挙動を共にするとすると海水の交換速度はつまり有機物の輸送速度となる。2 月は k=3.95、 8 月は K=1.67、 10 月は k=5.05 であった。海水の交換速度つまり有機物の輸送速度は 2 月は 10m と 30m 間で 4.2 日、 8 月が 10m と 20m 間で 10.4 日、また、20m～50m 間が 16.4 日、10 月が 10m と 30m 間で 1.6 日であった。これから有機物の年齢を求める。モデル計算で求めた理論上の $^{32}PO_4^{3-}/^{31}PO_4^{3-}$比と実測値の有機物中の $^{32}P/^{31}P$ 比の差からみかけの年齢を求めると 2 月が 28.2 日、8 月が 10.9 日、10 月が 33.2 日であった。この結果は冬期にバクテリアの活性が低く、有機物の分解が遅くなることで有機物の年齢が高くなり、夏期は逆に低くなるという予想と一致した。この有機物のみかけの年齢はバクテリアが少なからず年齢を決める因子として大きく関与していると考えられる。

4 まとめ

海水中の有機物の挙動と放射性物質の挙動は深く関連している。特に有機物のサイズは放射性物質の挙動を決めるだけでなく、反対にどのようなサイズの有機物がどの程度時間スケールで回転しているかを予測する上でも極めて役に立つことが明らかになった。

参考文献

Craudia, R. B. and Ken, O. B., 1999, Variability of inorganic and organic phosphrus turnover rates in the coastal ocean. *NATURE*, **398**, 502-505.

Lal, D. and Lee, T., 1988, Cosmogenic 32P and 33P used as tracers to study phosphrus recycling in the upper ocean. *NATURE*, **333**, 752-754.

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

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
線量等量	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=0.1nm=10^{-10}m

1 b=100fm^2=10^{-28}m^2

1 bar=0.1MPa=10^5Pa

1 Gal=1cm/s^2=10^{-2}m/s^2

1 Ci=3.7×10^{10}Bq

1 R=2.58×10^{-4}C/kg

1 rad=1cGy=10^{-2}Gy

1 rem=1cSv=10^{-2}Sv

（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　1m^2/s=10^4St(ストークス)(cm^2/s)

圧力	MPa(=10bar)	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(=10^7 erg)	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= 4.18605J（計量法）

= 4.184J（熱化学）

= 4.1855J（15℃）

= 4.1868J（国際蒸気表）

仕事率　1 PS(仏馬力)

= 75 kgf·m/s

= 735.499W

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9回黎明研究報告会　報告集

2005年6月28日、29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