

# 講演論文



## X線吸収微細構造(XAFS)研究の進展 — 時分割 XAFS を中心として —

野村 昌治

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 (〒305-0801 つくば市大穂 1-1)

X線吸収微細構造(XAFS、X-ray Absorption Fine Structure)を用いた構造や電子状態に関する研究は、広い研究分野で活発に行われている。その多くは物質の静的な構造・電子状態に関する研究であるが、近年、*in-situ* 環境下での動的構造変化を実時間で追跡する実験が行われている。物質構造科学研究所の放射光科学研究施設は我国初のX線を利用出来る放射光施設として1982年より共同利用に供され、フォトンファクトリー(Photon Factory、PF)の愛称で親しまれている。本稿ではフォトンファクトリーで行われている時間分解 XAFS 実験の性能と応用例、今後の展望について紹介する。

### 1. XAFS

XAFSは物質によるX線吸収スペクトルに観測される微細構造である。X線吸収端に近い部分の構造をX-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)とかNear Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)と呼び、主にX線を吸収する原子の酸化状態やその原子の周りの対称性に関する情報をもたらす。酢酸銅は $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 型の二核構造を採っているが、水溶液中ではこの構造がこわれ、単核構造になっている。図1に示すように、二つの状態が異なっていることはXANESに明瞭に現れている。一方、吸収端から50eV程度より高エネルギー側に観測される構造はExtended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)と呼ばれ、この振動を抽出して、 $k$ 空間から実空間へフーリエ変換することによって、X線散乱実験における動径分布関数に対応する情報を与える。これらのデータをモデル構造と比較することで、X線を吸収する原子の周りの構造に関する情報が得られる。

詳細は教科書<sup>1,2)</sup>を参照して頂きたいが、XAFSは固相、液相、気相いずれにも適用でき、高温、低温、高圧、各種雰囲気下と試料環境を選ばずに出来る非

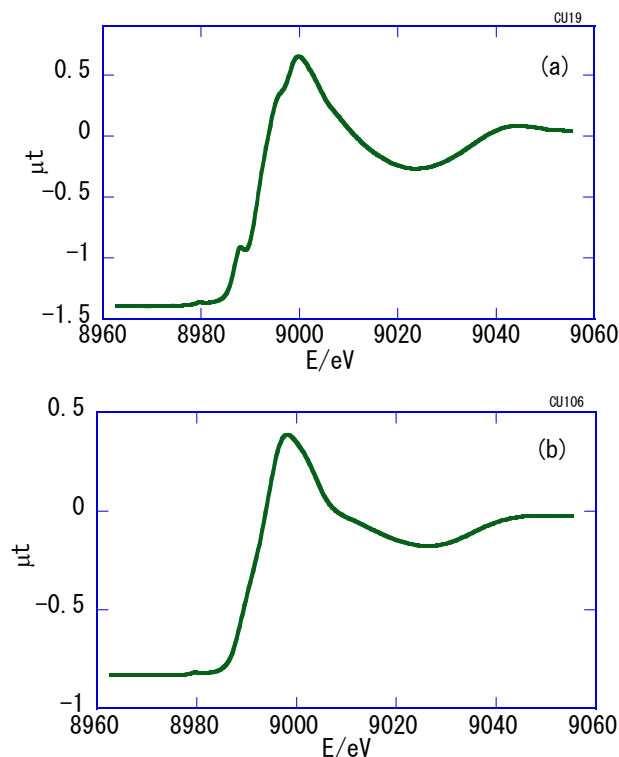


図 1. 粉末(a)と水溶液中(b)の酢酸銅の XANES スペクトル。

破壊の実験法であり、観測する吸収端を持つ原子の周りの局所構造に関する情報を選択的に与える実験法である。イオウ以上の原子については大気中またはHe雰囲気や低真空中で容易に実験を出来る。このため、担持触媒の研究に多用されている。また、実験法を工夫することで、表面敏感な情報を得たり、蛍光X線分析に準じた高感度の実験をすることも可能であり、各種電子材料中のドーパントや環境試料、生体試料への応用も行われている。触媒研究者にとって、触媒の調製過程や反応過程を*in-situ*環境下で、かつリアルタイムで観察することは大きな夢であり、時分割 XAFS 法が用いられている。

## 2. 時分割 XAFS 実験法

XAFS 実験は通常、図 2 に示すように、白色の放射光を二結晶分光器で分光し、そのエネルギーを次々と変えながら一本のスペクトルを得ている。この時、所定の角度に止まって、所定の時間信号を蓄積することを繰り返しているため、1 本のスペクトルを測定するのに十数分を要している。一方、一つ一つの角度で止まらずに、分光器を掃引しながらスペクトルを測定する方法が **Quick XAFS 法** である。このような方法では分から秒程度の時間でスペクトルを測定することが可能である。このような方法を用いて、アルミナに担持した Cu/ZnO 触媒の昇温還元過程で Cu(II)→Cu(I)→Cu(0) の変化が追跡<sup>3)</sup>など多くの研究がなされている。

Quick XAFS 法は通常の XAFS 実験と装置を共用でき、各種環境下での実験を容易に行えるという利点を有するが、1 本のスペクトルの中でも測定点ごとに、測定時刻が異なるため、高速の測定には向いていない面がある。これに対して、1 本のスペクトルの全域を同時に測定する方法が **Dispersive XAFS (DXAFS)** である<sup>4)</sup>。DXAFS 法では図 3 に示すように、白色の X 線を弯曲結晶ポリクロメーターで分光し、異なるエネルギーの X 線が異なる方向へ進行するように制御する。集光点に試料を置くことで、試料の厚さや組成むらによるスペクトルの歪みを最小にしており、一次元の検出器を用いて同時測定している。可視紫外域におけるマルチチャンネル測定と原理的に同一である。

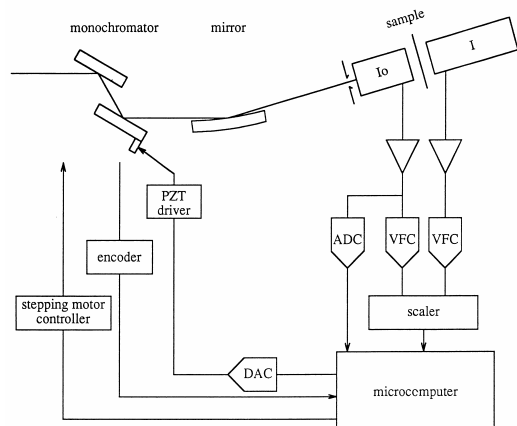


図 2. XAFS 実験のセットアップ図。Quick XAFS では二結晶分光器の角度を連続的に変えることで、短時間での測定を可能にしている。

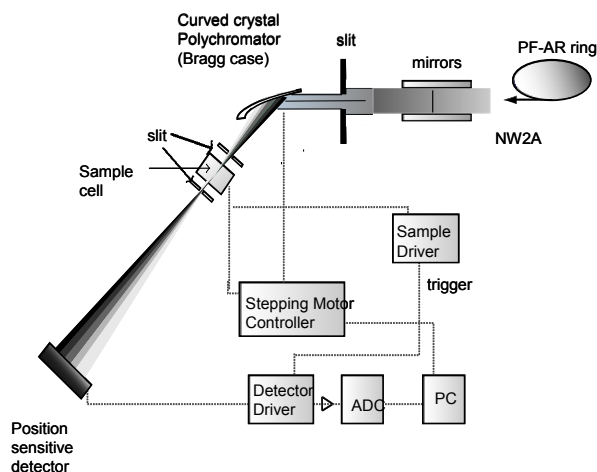


図 3. DXAFS 実験系。入射してくる白色 X 線を弯曲結晶ポリクロメーターで分光し、一次元検出器を用いてスペクトル全域を同時に測定している。

筆者らは DXAFS を用いて、NO<sub>x</sub> の分解反応に高い活性を持つ Cu-ZSM-5 触媒の昇温還元過程を 1 秒毎に測定した。図 4 に示すように EXAFS を解析した動径構造関数は時間とともに変化し、最初 ZSM-5 中に孤立していた Cu(II)O が 450K 付近では Cu(I) に還元され、更に 600K 付近ではゼオライトのケージの外に出て、Cu(0) のクラスタとなることが明らかになった<sup>5)</sup>。

上記の研究は PF の偏向電磁石から発生する放射光を光源とするため、X 線強度が十分でなく、時間分解能は秒であったが、近年はより強度の高い X 線を得られる専用光源と専用ビームラインを整備し、MCM-41 に担持した白金触媒の酸化・還元過程を 60ms の時間分解で追跡している。この反応は室温で進行し、水素吸着した白金に酸素を導入すると、

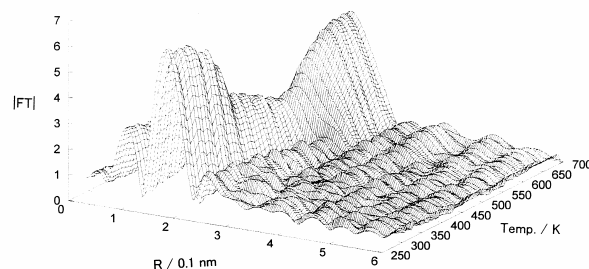


図 4. Cu-ZSM-5 触媒の昇温還元処理中の Cu 原子周りの構造変化。

900ms 以内に酸素によって約半分の水素がはぎ取られ、当初の白金 13 原子から成る Pt13 クラスタが崩壊する。その後、酸素が白金と反応して白金が酸化される様子が観測された。一方、還元過程では酸化された白金の約 1/3 の酸素が水素によってはぎ取られるのと同時に Pt13 骨格が成長する様が見られた<sup>6)</sup>。

### 3. 時分割 XAFS の今後

放射光は数十 ps 程度の長さのパルス光であり、このパルス性を活用すると単寿命の化学種の構造・電子状態を研究することが可能となる。しかしながら、多くの放射光施設では放射光の強度を上げるため、数十 ps のパルスが数 ns 間隔に連続しており、一つのパルスを取り出すことは容易でない。Photon Factory の PF-AR リングでは、リングの中に一つの電子塊しか存在しないため、1.26 $\mu$ s 毎に 70ps の放射光パルスが飛来する。人間の目で電源周波数に対応した電球の明るさの変化が見られないように、時定数の長い検出系を使用していると直流的であるが、高速の検出系を用いるとパルスとして扱うことが可能となる。高速の検出系としては一本のラインを検出器として、残りの部分を電荷メモリーとして CCD を使う方法や高速のシリコンマイクロストリップ検出器を用いる方法が考えられ、両者のテストをしている。

図 5 には英国 Daresbury 研究所で開発された XSTRIP と呼ばれるシリコンマイクロストリップ検出器と PF-AR リングの光源を組み合わせ測定した銅箔の XAFS スペクトルを示す。S/N 比は十分でないものの 70ps の放射光パルス一発で銅箔の XAFS スペクトルが測定され、信号を蓄積することで S/N 比が改善する様子が見て取れる。この方法を応用することで、レーザー等で励起した準安定状態の化学種等の研究が可能となる。実際、米国の ALS では通常の XAFS 光学系を用いて、太陽エネルギー利用への応用が考えられる [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (bpy=bipyridine) をレーザーで励起した 50ps 後の XAFS を測定している<sup>7)</sup>。この様な実験法は pump-probe 法と呼ばれているが、通常一つのスペクトルを得るために何千から何万回かの励起・測定

を繰り返すことが必要になり、対象と出来る試料が極めて限定される。XSTRIP 検出器を用いた DXAFS

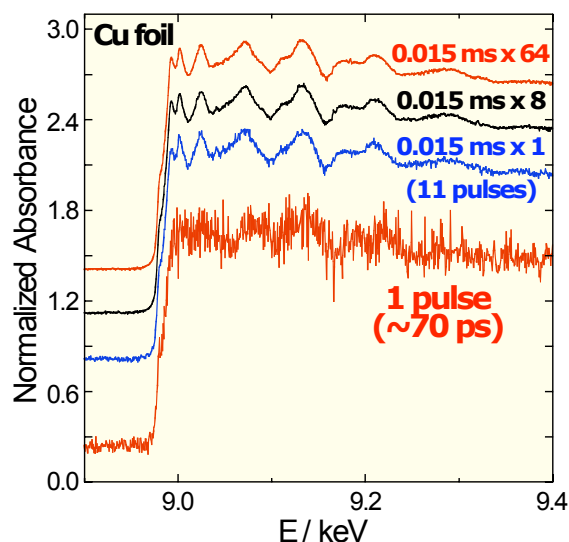


図 5 シリコンマイクロストリップ検出器を用いて測定した銅箔の XAFS スペクトル。S/N 比は十分でないが、70ps のパルス一発で XAFS を測定出来、これを 10 回程度繰り返すと、解析に耐えるスペクトルが得られる。

を用いると、今後の光源強度の改善や検出系の感度向上によって、単寿命化学種の研究を妥当な繰り返し回数で測定することが可能となると期待される。

### 4. まとめ

時分割 XAFS 実験手法はようやく確立して来ており、いよいよ応用研究のフェーズに入ってきている。関心のある方は是非ご相談下さい。

また、Photon Factory には XAFS 以外にもタンパク質の構造解析、結晶構造解析、粉末構造解析、確度分解光電子分光等々、放射光を用いた多くの実験ステーションが整備されている。これらの実験装置は全国の大学、研究所の研究者に開かれており、申請・審査の後無償で利用出来るので、LEBRA と同様に皆さんの研究の一助となれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 太田俊明編、「X線吸収分光法—XAFS とその応用—」、アイピーシー(2002)。
- 2) 宇田川康夫編、「X線吸収微細構造 XAFS の測定と解析」、学会出版センター(1993)。

- 3) J. Als-Nielsen, G. Grubel and B. S. Clausen, *Nucl. Instrum. and Methods*, **B97**, 522 (1995).
- 4) T. Matsushita and P. Phizackerley, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2223 (1981).
- 5) A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogre, K. Asakura, M. Nomura and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 801 (2001).
- 6) A. Suzuki, Y. Inada, M. Ushiro, S. Nagamatsu, Y. Koike, T. Fujikawa, K. Asakura and M. Nomura, 投稿準備中。
- 7) W. Gawelda M. Johnson, F. M. de Groot, R. Abela, C. Bressler and M. Chergui., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5001.

## スーパーダイヤモンド合成を目指して

山本 寛、岩田 展幸

日本大学理工学部電子情報工学科 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

## 1. まえがき

$C_{60}$  が  $sp^3$  的結合によって3次元的に共有結合した3次元結晶性  $C_{60}$  ポリマーは、紫外線照射や高温・高圧下によって合成されてきた[1]。これは、ダイヤモンド以上の硬度を持ち、ultrahard fulleride とも呼ばれる[2]。さらにこの物質を発展させ、分子同士が無秩序に結合した非晶質構造とすれば、弾性・粘性に富むものとなる。それは超硬質、超軽量、超柔軟という驚異的な特性を持ち、スーパーダイヤモンドと呼ぶにふさわしい優れた材料となるもの期待される。しかし、 $C_{60}$  光重合反応や高温・高圧下での反応機構については未だ明確になっていない。また、従来のプロセスでは得られるポリマーの形状や大きさに限界があり、応用へ向けての検討も進んでいない。

本報告では、現在までに試みられてきた  $C_{60}$  ポリマー研究を概観した後、著者らの開発している自由電子レーザー(FEL)による光励起3次元  $C_{60}$  ポリマー化プロセス[3]について紹介する。波長可変性を特長とする FEL[4]を用いれば、紫外から赤外にわたる広範囲の帯域の中から任意の波長を選び  $C_{60}$  に照射することが出来る。このとき、 $C_{60}$  に混入したハロゲン元素(ヨウ素)を光照射によってアクセプタとして作用させ、 $C_{60}$  のエネルギー不安定化をもたらし、重合反応を促進するという新しい手法も開発された。さらに、デバイス応用を視野に入れ、 $C_{60}$  薄膜成長中に FEL 照射を行いながらポリマーを成長させる試みについても紹介する。

2.  $C_{60}$  ポリマー研究の動向

$C_{60}$  分子の  $\pi$  電子による二重結合の一部が切れ、隣接する  $C_{60}$  分子(モノマー)間に架橋が生じた状態  $(-C_{60}-)_n$  を  $C_{60}$  ポリマーという。Rao ら[5]は固体  $C_{60}$  薄膜に光( $N_2$  レーザ、波長 337nm)を照射すると  $C_{60}$  はポリマーを形成することを報告した。その反応機構

として光環化付加反応(2+2)が提唱された。隣接する  $C_{60}$  分子の(C=C)二重結合が平行でかつ  $4.2\text{\AA}$  より近い距離にあるときに光が当たると、2+2 環化付加反応によって隣接分子をつなぐ四員環が形成されるという。光ポリマー化は  $C_{60}$  が自由に回転している 260K より高い温度でのみ進行する。また、固体  $C_{60}$  が酸素と結合していると光誘起ポリマー化は起こりにくいことも指摘されている。

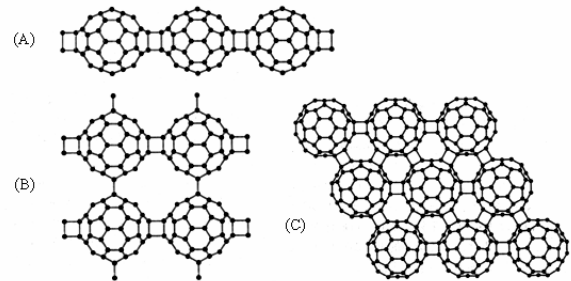


図1 代表的、 $C_{60}$  ポリマー相 (A) 1次元斜方晶相、(B) 2次元正方晶相、(C) 2次元三方晶相

高温高圧処理を施した  $C_{60}$  は新しい凝集相を形成する。Iwasa ら[6]は酸素を遮断した雰囲気中で結晶を高温高圧(300~800 °C, ~5 GPa)で1時間処理した後、常温常圧に戻した試料を分析した。その結果、熱処理温度が 300~400 °Cの範囲では格子定数の縮まった fcc (F)相が形成され、X線回折のピーク幅は約 20%広くなり、 $C_{60}$  分子間の距離が約  $0.1\text{\AA}$  短くなることを示した。また、500~800 °Cでは三方晶 trigonal 相(図 2(C))、700 °C-4 GPa と 600 °C-3 GPa では2次元的な三方晶相と正方晶 tetragonal (図 2(B))の混合物[7]、300 °C-8 GPa では1次元的な斜方晶 orthorhombic (図 2(A))が得られることも報告されている。さらに高温・高圧で処理すればダイヤモンド級に硬いアモルファスな超硬炭素が得られると Moret ら[8]は報告している。

最近、Blank ら [9] や Chi ら [10] に引き続き、Yamanaka ら [11] は  $C_{60}$  2次元ポリマー単結晶を出発物質として、15 GPa の高圧処理によって3次元ポリマー単結晶を合成することに成功し、その詳しい結晶構造を解析した。

一般的な  $C_{60}$  ポリマーの特徴としては、 $sp^3$  結合の出現、分子間距離の短縮化、対称性の低下、分子内 C=C 伸縮振動のソフト化、有機溶媒に不溶などがあげられる。 $C_{60}$  ポリマーは準安定状態であり、加熱 (~200°C) すると元のモノマーに戻るといった特徴もある。その際、ポリマーの結合を切ってモノマーに戻る活性化エネルギーは約 1.25 eV である。中でも興味深い物性はその硬度である。密度 3.5 g/cm<sup>3</sup> のダイヤモンドを密度 2.7 g/cm<sup>3</sup> のポリマーで傷をつけることができると報告されている [3]。ポリマーの密度とビッカース硬度の関係をみると、フラーレンポリマーは密度こそ低いものの極めて高い硬度を示しており [12]、超硬度材料として大いに期待される。

フラーレン重合体合成との関連において、グラファイトにホールドーピングすることで、比較的低温・低圧条件のもとで層間を共有結合させてダイヤモンドを合成するプロセスは興味深い。基底状態のグラファイトとダイヤモンドの間には、一原子当たり約 0.3 eV のエネルギーを励起しなければ越えられないエネルギーの壁が存在する。圧力を印加することでこのエネルギーの壁はしだいに減少し、40 GPa を超えると壁はほぼ消失する。つまり、グラファイトからダイヤモンドへの構造変化が可能となる。これが一般的に知られている人工ダイヤモンドの高圧合成の原理である。Nakayama ら [13] の報告によると、グラファイトにホールドーピングを行い、そのドーピング量を増す (~0.25 /atom) ことで、エントロピーダイアグラムは圧力印加と同様のカーブを描くという。価電子帯に正孔が励起された状態ではグラファイト構造が著しく不安定になり、安定なダイヤモンドへ構造変化するのであるが、言い換えれば、ホールドーピングを行ったグラファイト中の炭素原子は、超高圧下におけるエネルギー状態と同一視することが出来る。

このことはグラファイトと同じ表面構造を持つフ

ラーレン、 $C_{60}$  に対しても有効であると期待される。例えば、Endo ら [14]<sup>1</sup> はボロンを用いたカーボナノチューブへのホールドーピングと熱処理 (~2000°C) でナノチューブ同士を結合させることに成功している。本報告で紹介される著者らの開発したハロゲンを用いた光励起ホールドーピング法はこのような効果を期待したものである。

### 3. 実験方法

#### <3・1>バルクプロセス

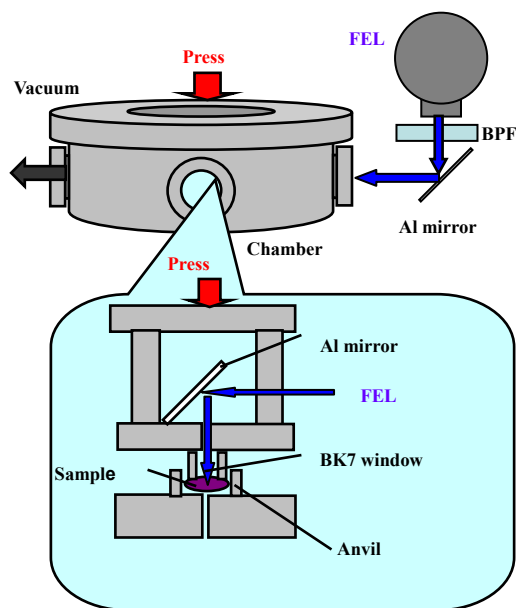


図2 FEL照射プロセスの装置模式図

試料は真空中で加圧・レーザ照射することにより作製した。図2に用いた装置の概略を示す。 $C_{60}$  粉末のみのサンプルと、 $C_{60}$  と  $I_2$  を mol 比 1:4 で混合した2種類を出発原料とした。それを SUS304 製アンビルに詰め、光学ウィンドウ (BK7 または合成石英製) を蓋として圧力を加えた。真空排気、アンビル加熱後に、FEL を光学ミラーならびに狭帯域フィルター (BPF) を通して試料に照射した。得られる試料は、高さ約 1 mm、直径 5 mm φ の円盤状である。

FEL 波長は可変であり、基本波を 1050~1800 nm の波長範囲で変化させ、その3倍高調波を用いた。特に、本学で開発された FEL は強い高調波を発振で



きるところに特徴がある[15]。特に、1450 nm の 3 倍高調波(450 nm)、1725 nm の 5 倍高調波(345 nm) は詳しく検討した。450 nm はベンゼン環の結合エネルギーより見積った、 $C_{60}$  の二重結合を打ち切るのに必要なエネルギーに相当する波長である。BPF を通した場合には 0.1 mJ/Pulse 以下の小さなレーザ強度となったが、450 nm や 345 nm FEL 高調波は比較的強度が高く、それぞれ約 0.5 mJ/Pulse、約 2 mJ/Pulse であった。繰り返し周波数は 2 Hz で 120~300 min の照射を行った。

### <3・2> 薄膜プロセス

$C_{60}$  分子のマイカ基板上への蒸着時に、波長 1350 nm の FEL(第 3 高調波を含む)を照射した。FEL パルスの繰り返し周波数を 2 Hz とし、その強度は 2.3 mJ/pulse であった。PBN クヌードセンサーより  $C_{60}$  を蒸着し、真空度は  $2 \times 10^{-5}$  Pa、基板温度は 42°C、蒸着速度は約 2.1 Å/s とした。同条件で FEL を照射せずに  $C_{60}$  薄膜を作製し、比較試料とした。

### <3・3> 評価方法

試料の評価にはラマン分光装置、X 線回折装置を使用した。特に、ラマン分光において  $C_{60}$  分子の  $A_g(2)$  振動モードに着目した。IR およびラマンスペクトルには  $C_{60}$  分子の対称性の低下により、それまで縮退していた分子振動による多くの新しいピークが出現する。また、アルゴンイオンレーザ励起のラマン散乱の測定において、 $C_{60}$  の分子振動のうち C=C 伸縮振動に由来する  $A_g(2)$  振動(五角形が伸縮する“ペンタゴナルピンチ”モード)の振動数が、励起光強度が  $50 \text{ mW/mm}^2$  を超えると  $1469 \text{ cm}^{-1}$  から  $1460 \text{ cm}^{-1}$  にシフトする原因もポリマー化によるものだとされている[5]。その変化量は重合反応の指標として用いることができる。

## 4. 結果および考察

BPF を用いて波長を 350~600 nm まで変化させながら照射を行ない、X 線回折によって得られた試料の格子定数を評価した。図 3 に測定結果の一例を示す。変化量は小さいものの、波長約 500 nm の FEL 照射において面間隔の縮小効果が大きいことが分かった。ただし、紫外域でのレーザ強度は著しく低下

している可能性を検討する必要がある。

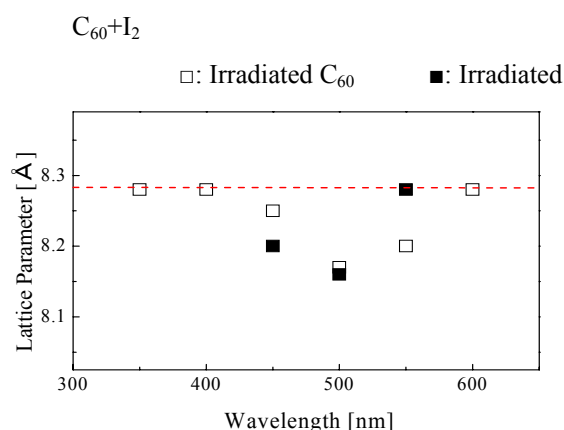


図 3 FEL 照射試料の格子定数における波長依存性

図 4 に 450 nm FEL 照射試料におけるラマン分光結果を示す。 $C_{60}$  試料のピークは約  $3 \text{ cm}^{-1}$  レッドシフトし、 $I_2$  添加サンプルでは  $8 \text{ cm}^{-1}$  に達した。また、345 nm FEL 照射試料のラマン分光結果を図 5 に示す。ここでは明確なピーク分裂が観察された。これは試料による照射光の吸収によって、表面近傍のみで光重合反応が進んだ結果であると考えられる。そのピーク変化量に着目すると、 $C_{60}$  では約  $8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $I_2$  添加サンプルでは約  $10 \text{ cm}^{-1}$  に及ぶ大きなピークシフトが確認された。いずれの波長の照射実験においても、明確な  $I_2$  添加効果が確認できた。一方、X 線回折ピークのブロード化と格子定数の減少が観察され、ポリマー化の進行が確かめられた。

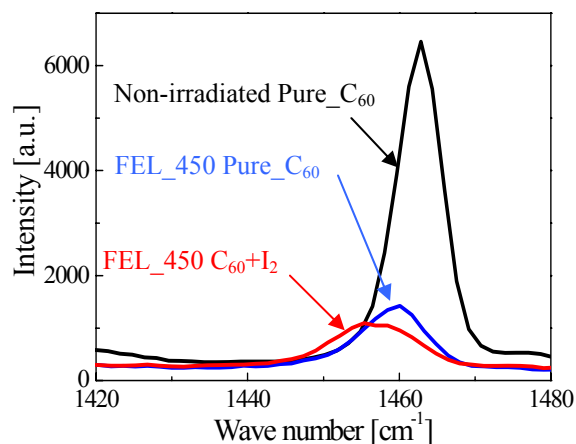


図 4 450 nm FEL 照射試料のラマンスペクトル

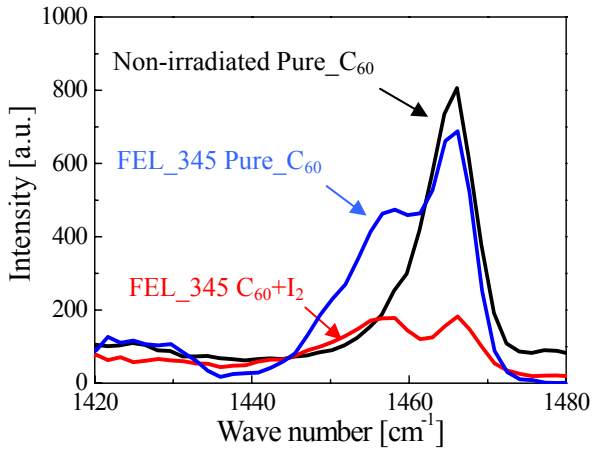


図5 345 nm FEL 照射試料のラマンスペクトル

一方、FEL 照射薄膜プロセスによって作製された試料のラマン分光の結果を図 6 に示す。C<sub>60</sub> 薄膜で 1469 cm<sup>-1</sup> に観察された Ag (2) ピークは FEL 照射下で作製された膜では 8.1 cm<sup>-1</sup> 低エネルギー側にシフトした。既に述べたように、このラマンピークシフトは明確なポリマー化反応の進行を示唆している。スペクトル中にはなお一部未反応の部分が残されているが、これは今後照射条件の最適化によって減少させることは可能であると思われる。今後、膜厚を厚くする過程において、ポリマーからモノマーへの変化が生じる可能性についても検討を加える必要があるだろう。

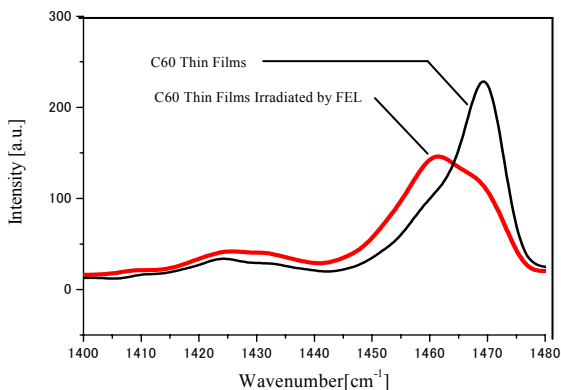


図6 1350 nm FEL 照射薄膜のラマンスペクトル

## 5. まとめ

以上、フラーレン C<sub>60</sub> ポリマーに関する研究の概

略を述べた後、著者の試みてきた C<sub>60</sub> ポリマー合成実験の概略を紹介した。C<sub>60</sub> とヨウ素混合粉末を真空中で加圧・FEL 照射することによって得られた試料のラマンピークシフト量の大幅な増加と X 線回折等の結果より、FEL の波長選択照射とヨウ素添加による光励起反応によりポリマー化反応を大幅に促進できることを明らかにした。しかし、その反応は試料の光吸収のため、表面近傍でのみ進行しており、比較的大きな試料を作製するにはプロセスの改善が必要となることも分かった。そこで、C<sub>60</sub> 薄膜成長中の FEL 照射によって連続的にポリマーを成長させる可能性も検討した。反応温度や時間に関する検討は今後の課題であるが、明確なポリマー化反応を確認することができた。この手法によって厚膜が形成できれば、硬度等の機械的性質や電気物性についての解析を進める予定である。

## 謝辞

最後に、FEL 照射実験においては継続が認められた文部科学省、学術フロンティア推進事業（平成 17 年度～19 年度）にもとづく本学電子線利用研究施設の全面的な協力を頂いた。ここに深く感謝申し上げる。また、本研究の一部は日本大学研究助成、総合研究（平成 18 年・19 年度）の支援を頂いた。

## 参考文献

- [1] P. C. Eklund and A. M. Rao Eds., *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Springer, Berlin, 1999.
- [2] V. D. Blank et al., *Diamond Related Mater.*, 7(1998)427.
- [3] H. Yamamoto, N. Iwata, R. Hashimoto, and S. Ando, Photon-Assisted Synthesis of C<sub>60</sub> Polymers by Laser Irradiation, *Applied Surface Science*, (2007). (To be published)
- [4] H. P. Freund and J. T. M. Antonsen, *Principles of Free-Electron Lasers*, Chapman & Hall, London, 1992.
- [5] A. M. Rao et al., *Science*, **259**(1993) 955.
- [6] Y. Iwasa et al., *Science*, **264**(1995) 1570.

- [7] M. Nunez-Regueiro et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995)278.
- [8] R. Moret et al., *Europhys. Lett.*, **40**(1997)55.
- [9] V. D. Blank et al., *Carbon*, **36**(1998)319.
- [10] D. H. Chi et al., *Phys. Rev.*, **B68**(2003)153402.
- [11] S. Yamanaka et al., *Phys. Rev. Lett.*, **96**(2006)076620.
- [12] 山中, 久保, 固体物理, **41**(2006)407.
- [13] H. Nakayama et al., *J. Phys. Condens. Matter.*, **41**(2002) 817.
- [14] M. Endo et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **5**(2005)1099.
- [15] Y. Hayakawa et al., *Nucl. Instr. And Meth.*, **A507**(2003) 404.

## LEBRA-PXR を利用した研究成果

寒河江登志朗

日本大学松戸歯学部 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

### 序論

生体の硬組織に見られる鉱物の種類は 60 種類以上に及ぶことが知られている (Lowenstam and Weiner, 1989)。骨や歯のエナメル質、象牙質、セメント質は無機質成分として生体アパタイトとして知られる炭酸イオンが沢山含まれたハイドロキシアパタイト結晶である (LeGeros, 1991)。しかし、これらの組織ごとに結晶性は異なっており (LeGeros, 1991; Elliott, 1994)、また、人体の中でもっとも結晶性の良いと言われるエナメル質の結晶においても部位的に組成に差異があることが知られている (Sakae et al: 1997, Sakae et al.: 2003)。生体内の環境でアパタイト結晶を沈殿させることは著しく困難であり (Nancollas, 1982)、生体アパタイトの形成機構は依然として未解明である。生体アパタイトを含めて生体鉱物は正常な硬組織に限ったものではなく、病理的な石灰化物にも出現する。

生体鉱物の解析を進める上で、X 線法は重要な手がかりを与えてくれる。従来の研究室レベルでの X 線回折装置を使って様々な生体鉱物の解析を行ってきた (Sakae et al, 2003)。しかし、従来型の X 線装置では様々な制約から知りえる情報は限られたものであった。

日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設、LEBRA、は 100MeV の LINAC をベースに電子線の新しい利用法としてパラメトリック X 線、PXR、の光源の開発に成功した (Hayakawa et al., 2005)。この PXR は従来型の X 線管球タイプあるいは回転対陰極型の X 線発生と異なり、数々の特性を持った X 線が使える。ここでは、この LEBRA-PXR を用いて生体鉱物の研究に応用した例を報告する。

### 実験方法

ここでは以下の 6 つの方法による LEBRA-PXR の利用研究実験について報告する。

#### LEBRA-PXR Diffraction

X 線回折法は結晶解析の基本的な方法で、結晶の様々な性質を明らかに出来る。PXR による回折実験は PXR 自身の性質を探求する目的では行われているが、通常の X 線回折法とおなじように PXR 光源を用いて回折実験を行っている例は殆んど知られていない (Sakae et al., 2006)。

検索対象の結晶に、a) モノクロメータに使用するグラフィイト、b) 鉱物石英、c) 鉱物アパタイト、d) 鉱物カルサイトを用了。実験条件などは Sakae et al.(2006)に詳しく述べられている。

鉱物石英と鉱物アパタイトでは回折パターンを得たが、鉱物カルサイトでは得られなかった。これは i) LEBRA-PXR が極めてスペクトル幅の小さい X 線源であるため厳密な Bragg 条件で回折するため、完全結晶に近いほど回折ピーク幅が小さくなり、使用したゴニオメータなどの精度では荒すぎたため、ii)

X 線強度不足であったため、iii) 鉱物カルサイト結晶の内部に格子歪などがあるため。

LEBRA-PXR Diffraction を実際に誰でも利用可能な状態にするためには、ゴニオメータなどの機器構成から再検討して構築していく必要がある。

#### LEBRA-PXR Imaging

X 線の透過力を利用した X 線透過像観察は幅広い分野で活用されている。LEBRA-PXR が従来型の X 線透過装置と決定的に異なる点は、X 線の単色化の程度が極めて高いことと、X 線ビームの優れた平行度にある。このため、LEBRA-PXR による X 線透過像はキレのよいボケの少ないものが期待される。ヒトの歯の研磨標本を厚さを変えて作成した。

LEBRA-PXR は放射する X 線の波長をある範囲で自由に変えることができる。X 線透過の程度は物質の組成と密度によるため、適切な波長を選択することで X 線透過像の改善が期待できる。

#### LEBRA-PXR 3D Imaging Trial

X 線の平行性が良いこと、ならびに物質透過性にも優れていることが予備的実験で明らかとなってきた。そこで将来的に X 線 3D-CT を目指して、歯の厚い標本 (1mm) での X 線透過像観察実験を行った。

#### LEBRA-PXR Quantitative Imaging Analysis

短波長 X 線を用いることにより、物質の X 線吸収係数からその存在量が計算できる。ここではインプラントを埋入したラビットの骨の定量化を試みた。

#### LEBRA-PXR Phase Contrast Imaging

LEBRA-PXR が平行性の良い、位相のそろった X 線であることから、超大型施設あるいは特殊な装置でしか行われなかった位相コントラスト・イメージングに挑戦できる。

軽元素からなる物質を軟 X 線領域の波長で位相コントラスト・イメージングを試みた。観察対象は、骨芽細胞様細胞を培養し、nodule が形成された培養皿と歯の研磨標本である。

#### LEBRA-PXR Element Analysis by X-ray Absorption Edge

LEBRA-PXR が波長可変であり、スペクトル幅の少ない単波長 X 線であることから、元素特有の X 線吸収端を探し出すことが出来ると考えた。いくつかの試料を試行錯誤して、化石恐竜卵殻中の Sr の吸収端を検出することに成功した。

### 結果と考察

#### LEBRA-PXR Diffraction

Fig.1 に X 線回折実験の構成を示した。写真の右の X 線放射窓からでてきた LEBRA-PXR は鉛のシリ

ットを通過して、試料結晶に照射される。回折 X 線はイオンチャンバーで計数し、記録した。

Fig.2 が得られた回折パターンである。グラファイト結晶の場合、回折パターンは明瞭に観測された。鉱物石英と鉱物アパタイトの場合も、強度は低いが回折パターンが記録できた。しかし、鉱物カルサイトについては幾度かの試行錯誤をおこなったが、明瞭な回折パターンを得られなかった。

#### LEBRA-PXR Imaging

歯の研磨標本を用いて撮影した LEBRA-PXR 透過像を Fig.4 と Fig.5 に示した。Imaging Plate (Fuji Film) を使って 20 分間の露出でエナメル質と象牙質が明瞭に判別できた。20 分間の露出は、LEBRA-PXR が 1 0 0 MeV の LINAC を使って 2 Hz、マクロパルス： $<20 \mu\text{s}$ 、マイクロバンチ： $<10 \text{p s}$ 、という条件であるため、実際に X 線照射した時間は約 20 ミリ秒程度となる。

Fig.6 に X 線波長を変えて撮影した透過像の比較を示した。15 KeV と 19 KeV で同じインプラント埋入骨試料を撮影した場合、この場合は 15 KeV のほうが明瞭な像を得た。また、LEBRA-PXR の X 線透過像と歯科用デンタル・レントゲン像を比較した場合 (Fig.7) 明らかに LEBRA-PXR のほうが鮮明に観察できた。

歯の研磨標本の X 線透過像は明瞭に撮影できた。露出に要した時間は、実際に X 線が照射された時間としては 1 秒以下であり、このことはこの LEBRA-PXR による X 線撮像がきわめて低線量 X 線であるかを物語っている。

今後、この低線量 X 線透過像撮影法をさらにさまざまな条件で試す必要がある。

#### LEBRA-PXR 3D Imaging Trial

X 線透過像の応用の一つとして厚い歯の研磨標本 (1 mm) の撮影を試みた (Fig.8)。エナメル質と象牙質が見分けられ、象牙質の斜めの境界線が見分けられた。X 線の出力と検出器の精度が上がれば、3 D-CT も可能と考えられる。

#### LEBRA-PXR Quantitative Imaging Analysis

Fig.9 にインプラントを埋入したラビットの骨の定量化を試みた例を示した。標本の厚さと標本の元素構成から標本中に含まれるアパタイト量を計算した。その結果、既存の緻密骨では約 4 0 % であるが、新生骨は 2 0 % 以下であった。

#### LEBRA-PXR Phase Contrast Imaging

Fig.10 に歯の研磨標本を用いた位相コントラスト・イメージングの写真を示した。図の矢印で示したところは、象牙質の中で原生象牙質と 2 次象牙質の境界線である。通常の生物顕微鏡では象牙細管の走向の違いで見分ける程度の微細な違いである。位相コントラスト撮影によって、この境界線を明らかに出来た。これはこの種の組織の研究に大なる能力を持っているということを示唆したものである。

Fig.11 には骨芽細胞様細胞を培養した培養皿を位相コントラスト法で撮影したものである。矢印で示した部位に石灰化した骨様物質が顕微鏡的に存在する。位相コントラスト法ではこれらの部位に位相の

違いを見ることが出来た。

元素の X 線吸収端を調べることによって元素分析が可能であることを LEBRA-PXR で証明した。Fig.12-13 はアルゼンチン産出の化石恐竜卵殻の写真である。この卵殻の薄片を作成し、LEBRA-PXR の波長を変えながら探索した結果、16.1 KeV に吸収端をもつ Sr の存在が確認された (Fig.14)。この物質は X 線回折法により *cerestine* であることが判明した。

X 線吸収端を利用した研究として XAFS (X 線吸収端微細構造解析) が知られている。LEBRA-PXR は水平方向に数%の波長分散があるため、1 枚の写真でこの XAFS をおこなうことが出来る。Fig.15-17 はこのような目的で撮影した X 線像である。検出器の精度が現状では微細構造解析に適していないため、今後の検討課題であろう。

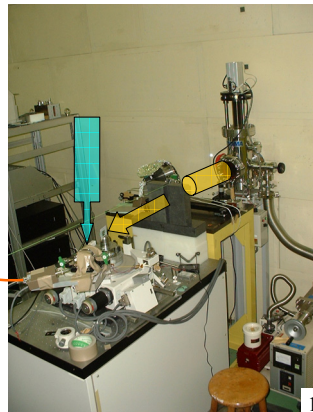
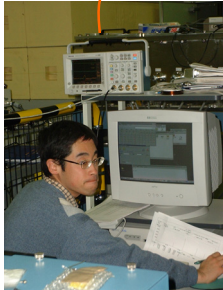
#### 謝辞

この研究は日本大学量子科学研究所 電子線利用研究施設 LEBRA において行われたもので、LEBRA 関係の研究者、PD、松戸歯学部の中田浩史博士、佐藤俊紀君、豊田千枝君、諏訪武利君、沼田靖子君など多くの方々の協力の下に行われた。研究経費は LEBRA の学術フロンティア推進事業、科学研究費 (17591927)、日本大学学術研究助成金 (総合研究、S04-019、S05-029) によっている。

#### 引用文献

- Elliott, JC: Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Elsevier, Amsterdam, 1994.
- Nancollas GH: Biological Mineralization and Demineralization. Springer-Verlag, 1982.
- Hayakawa et al.: Status of the parametric X-ray generator at LEBRA, Nihon University, NIMB, 2006
- LeGeros, RZ: Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Karger, 1991.
- Lowenstam, H. Weiner, S.: On Biomineralization, 1989.
- Sakae T, Suzuki K, Kozawa Y: A short review of studies on chemical and physical properties of enamel crystallites. In Koenigswald W.v. and Sander M. eds., Tooth Enamel Microstructure, Balkema, Rotterdam, 1997.
- Sakae T, Chigono Y, Nagai N: Micro-beam X-ray diffraction analysis of human tooth enamel from EDJ to enamel surface. J Hard Tissue Biol., 2003.
- Sakae et al.: Application of LEBRA-PXR to the diffraction analysis of minerals (J Miner Petrol Sci, 2006

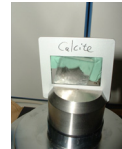
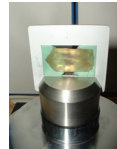
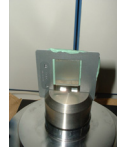
## First Novel Recording System



1

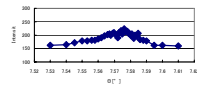
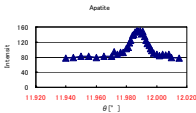
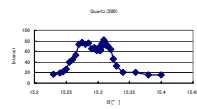
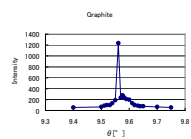
## Materials

Graphite, Quartz, Fluorapatite, Calcite



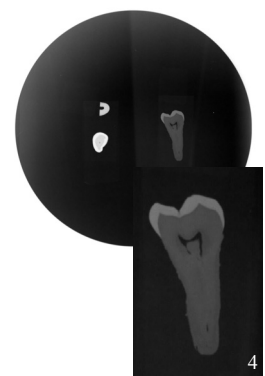
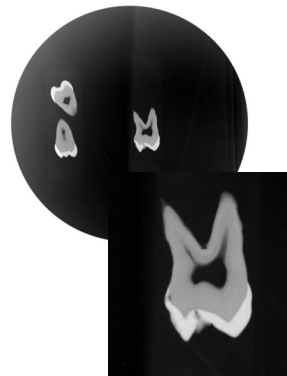
2

## LEBRA-PXR Diffraction from Graphite, Apatite, Quartz Crystals



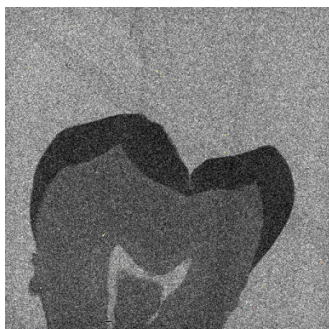
3

## Human Teeth (13.47KeV, 20min, IP)



4

## Human Tooth, 厚さ100 μm (LEBRA-PXR, 13.5KeV, 7min, CCD)

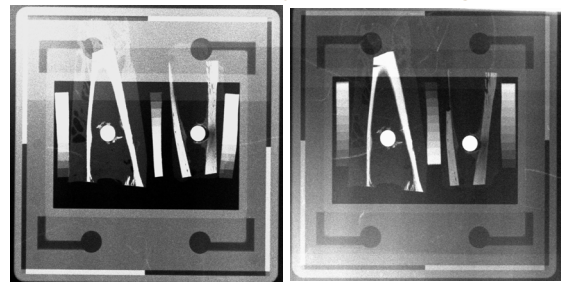


エナメル質と象牙質が明瞭に識別される。

背景部分に接着テープの重なりまで認められる。

5

## Effect of X-ray Wavelength



Ti-implanted rabbit tibia bone with aluminium step-wedges. Left: 15 KeV (0.827 Å), Right: 19 KeV (0.653 Å). LEBRA-PXR

6

### LEBRA-PXR Radiographic Study - Bone Formation Around Ti-Implant -

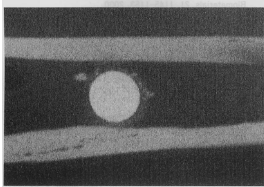


Fig. 3 Image of new bone surrounding the implant taken by LEBRA-PXR imaging (7 keV, 1.771 Å). The implant was observed to be radiopaque with 2.6 mm diameter. A layer of new bone was observed, one portion of which was observed to be calcified much like the surrounding cortical bone.

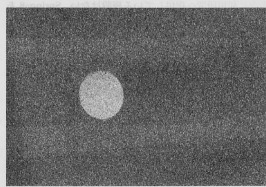
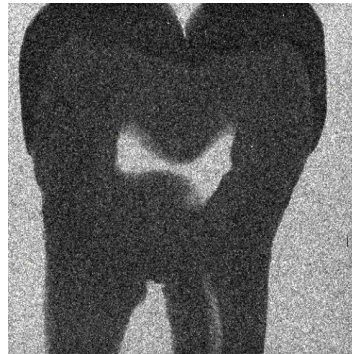


Fig. 4 Image of new bone surrounding the implant taken by a dental x-ray machine. The implant was observed to be radiopaque with 2.6 mm diameter. The new bone as well as the cortical bone surrounding the implant were observed to be indistinct and radiopaque. The discrimination of structures was almost impossible in the image.

左: PXR 撮影、右: 歯科用X線撮影

7

### Human Tooth, 厚さ1000 $\mu$ m (LEBRA-PXR, 13.5KeV, 7min, CCD)

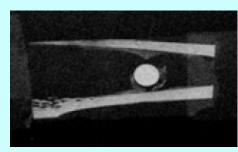


厚さ1mmの  
歯の標本

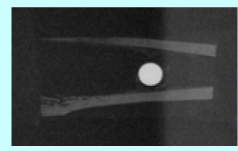
エナメル質  
と  
象牙質が  
明瞭に  
区別されている

8

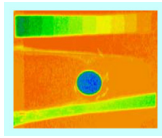
### LEBRA-PXR Radiographic Study - Quantitative Radiography -



- ・ 左上: 7 KeV
- ・ 左下: 13 KeV

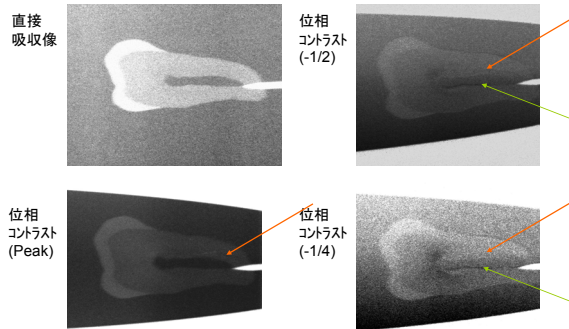


- ・ 右下: X線透過度の  
カラーマップ表示



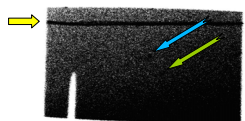
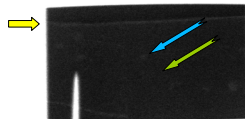
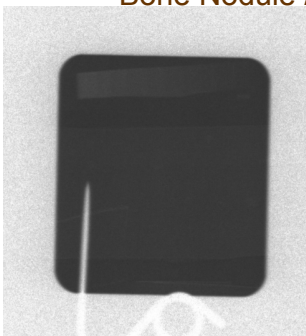
9

### 日大 LEBRA-PXR 歯の位相コントラスト・イメージング



10

### LEBRA-PXR Phase Contrast Study - Bone Nodule / Cell Culture -

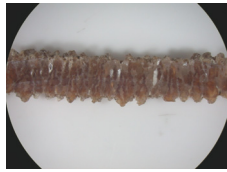


11

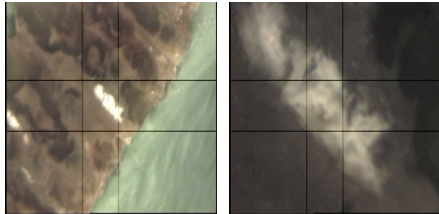
### Titanosaurs Egg Shell



12

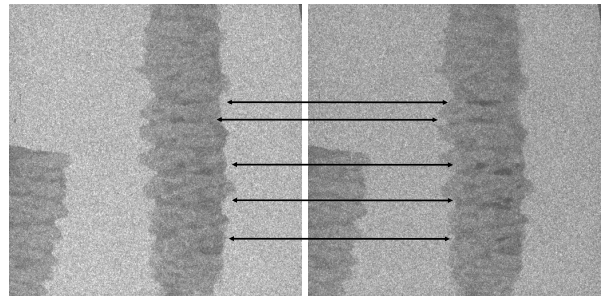


Section of  
Titanosaurs Egg  
Shell



13

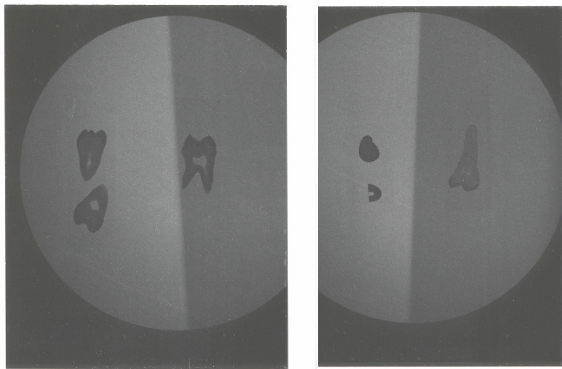
LEBRA-PXR radiograms of the Titanosaurus egg  
shell sections.



Left: X-ray energy; 16.0 KeV (0.775 Å). Right: X-ray energy 16.2 KeV (0.765 Å).  
X-ray absorption K edge for Sr is 16.10 KeV (0.7699 Å). The higher the X-ray  
energy, the greater the X-ray absorption of the interested material. Note the left and  
right ends of the arrows.

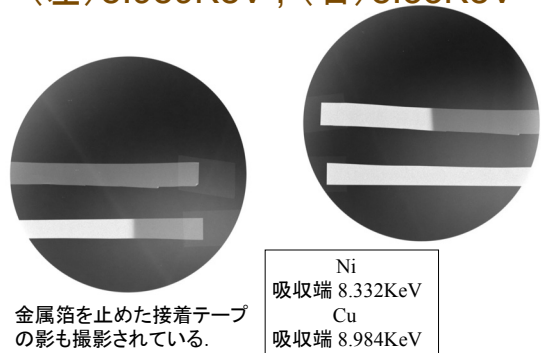
14

Human Teeth (13.47KeV, 30min, Pol57)



15

Ni箔, Cu箔(10μm, 20min, IP)  
(左)8.989KeV, (右)8.33KeV

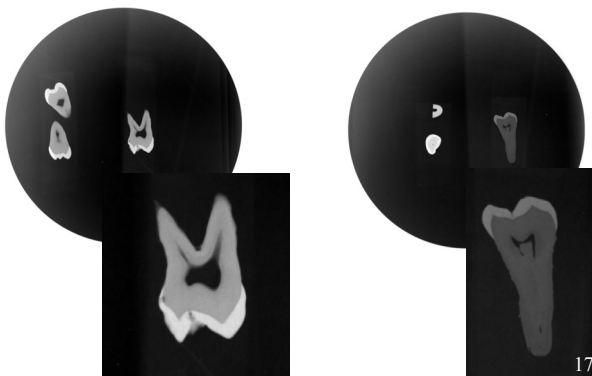


金属箔を止めた接着テープ  
の影も撮影されている。

Ni  
吸収端 8.332KeV  
Cu  
吸収端 8.984KeV

16

Human Teeth (13.47KeV, 20min, IP)



17

### LEBRA-PXR の特徴とその利用

- きれいな単色X線 — 余分な単色化装置が不要
  - X線回折: ピークプロファイル解析(結晶格子の乱れ...)
  - X線元素分析: 定量化...
  - 位相イメージング: 対象試料の内部構造解析...
- 即時に波長可変 — 多波長の実験
  - X線イメージング: 対象試料に最適な波長で撮像
  - X線元素分析: X線吸収端による元素分析
- 水平方向にわずかな波長分散 — 短時間でXAFS
  - X線吸収端微細構造解析
- 高輝度超短パルスX線 — 短時間で時系列分析
  - マイクロ秒~ピコ秒解析

18



## 【施設報告I】

# 電子線形加速器の動作および利用状況

田中俊成<sup>1</sup>, 早川建<sup>1</sup>, 早川恭史<sup>1</sup>, 野上杏子<sup>1</sup>, 中尾圭佐<sup>1</sup>, 佐藤勇<sup>1</sup>, 桑田隆生<sup>1</sup>, 境 武志<sup>1</sup>,  
榎本収志<sup>2</sup>, 福田茂樹<sup>2</sup>, 大沢 哲<sup>2</sup>, 古川和朗<sup>2</sup>, 道園真一郎<sup>2</sup>

- 1 日本大学電子線利用研究施設 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1 日本大学理工学部船橋校舎)
- 2 高エネルギー加速器研究機構 加速器研究施設 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1)

## 1. はじめに

2006年度の日本大学電子線利用研究施設における125MeV電子線形加速器の稼働状況について報告する。2003年度から開始された電子線利用研究施設の共同利用は、その利用件数と利用時間が着実に伸びてきている<sup>[1]</sup>。これと共に、自由電子レーザー(FEL)とパラメトリックX線(PXR)を光源とした利用研究の開拓が進むにつれ、光源の安定性に対する要求も高度になってきた。このため、施設としても供給する光源の質的向上を目指した加速器の安定度改善が重要な課題となってきた。

現在、電子線利用研究施設における電子線形加速器の高性能化と光源の高度利用について高エネルギー加速器研究機構(KEK)との間で共同研究を進めているが、ここでの研究課題は共同利用における光源の安定化・高度化の課題と密接な関係にある。現状で電子線利用研究施設が取り組んでいる主要な課題としては、

- 1) 加速器冷却水温度安定度の改善
- 2) 電子ビーム軌道および電子ビーム電流安定度の改善
- 3) FEL共振器ミラーの耐性強化
- 4) PXR発生装置の安定度の改善
- 5) 測定装置・解析装置の充実

が挙げられる。このうち、5)は共同利用の体制に負うところが大きく、加速器や光源の性能とは別の課題として扱うべきであるため、この報告では先の4課題について述べる。

## 2. 加速器運転時間の推移

### 2.1 最近1年間の運転

最近1年間(2006年2月～2007年1月)の加速器稼働時間を月単位でまとめた結果を図1に示す。それぞれの月のデータは左から、クライストロン1号機と2号機の通電時間、1号機高圧印加時間、2号機高圧印加時間およびビーム加速時間を示している。これによると夏季の一斉休暇を含む8月と、工事により後半から加速器が停止した12月は運転時間が顕著に短い。それらを除いて概ね150時間/月のビーム利用が行われていることが分かる。

クライストロン通電時間とビーム加速時間の差は、主に毎日の加速器立ち上げ時における機器のウォームアップ時間と、クライストロン出力RF窓での放電・真空悪化の頻度を抑制するよう最初のクライストロン高圧印加時に高圧を徐々に上げる際にかかる時間の合計である。クライストロンの長パルス運転

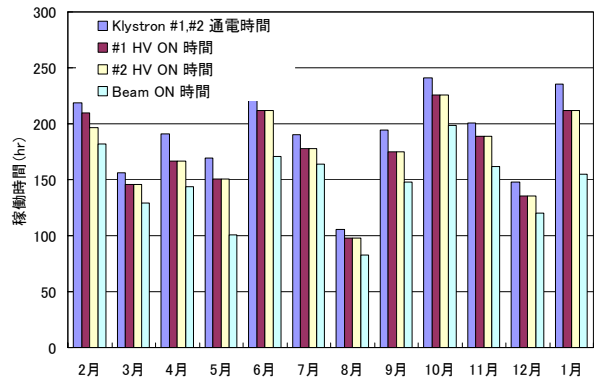


図1. 2006年2月から2007年1月までの電子線形加速器稼働時間の月ごとの推移。各月のデータは左からクライストロン通電時間、クライストロン1号機および2号機の高圧印加時間、ビーム加速時間を示す。

を実現するために過去に行っていたような長期間にわたるクライストロン・エージングは、動作が安定した現在では行っていない<sup>[2]</sup>。しかしクライストロンRF窓の破損を可能な限り避けることが重要であることから、運転日の最初の高圧印加の際には、短時間ではあるがRF窓のエージングを兼ねて慎重に立ち上げを行っている。

短時間エージングにかかる時間は、通常では1時間以内程度である。しかし、数日あるいは1週間以上加速器運転を停止した後の再立ち上げでは、より長時間を要している。特にPV3040Nを使用しているクライストロン2号機では長い停止日数の後ではRF窓での放電が起き易くなり、エージングを慎重に行わないと使用電圧まで印加できない場合が多く、その際には特に長時間を要する。このような状況から、1ヶ月当たりでは運転日数およびクライストロンの状況に依存し合計しておよそ20～50時間の短時間クライストロン・エージングを行っている。

### 2.2 共同利用開始からの運転時間の推移

電子線形加速器の運転時間を、共同利用開始時からの推移として年度ごとに見ると表1のようになる。2003年度はクライストロンの長パルス運転の安定化実現のためにエージングを長期にわたって行ったため、高圧印加時間は長い。その後は長期のエージングはほとんど行わず、共同利用実験の増加とともに年間200時間程度の割合で順調にビーム加速時間が伸びている。2006年度では、最終的にクライストロン通電時

表1. 2003年共同利用開始以来の年別線形加速器運転時間の推移。2006年度は2007年2月上旬までの記録に基づいているため、実際より低い値となっている。最近1年間の結果は2006年2月から2007年1月までの期間についてのものである。

|                | LV ON Time<br>(hr) | #1 HV ON Time<br>(hr) | #2 HV ON Time<br>(hr) | BEAM ON Time<br>(hr) |
|----------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| F.Year 2003    | 2406.27            | 1588.70               | 1894.30               | 852.90               |
| F.Year 2004    | 1829.65            | 1353.57               | 1350.43               | 1082.28              |
| F.Year 2005    | 1763.37            | 1529.22               | 1510.23               | 1325.55              |
| F.Year 2006    | 1999.53            | 1829.48               | 1829.48               | 1520.58              |
| Last 12 Months | 2281.35            | 2096.27               | 2083.67               | 1755.80              |
| Total Time     | 7998.82            | 6300.97               | 6584.45               | 4781.32              |

間が約2300時間、クライストロン高圧印加時間が約2100時間、そしてビーム加速時間は約1800時間になると予想される。加速器オペレーターは高圧印加時には制御卓に必ず着座するため、これを実際の運転時間と見做すと、年間2100時間の運転は運転スタッフが少ない現状ではオペレーターに大きな負担となっている。

加速器および光源の共同利用は基本的に週4日間、火曜日から金曜日までの日中とし、月曜日は加速器その他の保守・維持のため、また土曜日は利用実験の予備日として通常の運転計画から除外してある。しかし、利用者の都合があるため運転計画は柔軟に対応している。従って、例えば最近1年間の運転日数は201日間で、週4日のみの運転では年間50週運転したことになるが、実際に50週運転しているわけではなく、月曜日や土曜日の運転も必要に応じて行った結果である。

実験の内容によっては徹夜の24時間運転が望ましい場合もあるが、現状の少ないスタッフ人数で継続的な共同利用を維持するには、当面は日中のみの運転に限らざるを得ず、年間運転時間は現状でほぼ上限に近いと考えられる。

### 3. 加速器と光源の状況

#### 3.1 加速器冷却水温度の高精度化

電子線形加速器の動作安定度は加速器冷却水温度の変化の影響を強く受け、これが主要な原因となって加速ビームのエネルギー変動を招いていることが、これまでに蓄積された詳細な加速器動作記録から明らかになっている。この数年間、その改善を図るため老朽化した部分を優先的に冷却装置の更新・高精度化を行っている<sup>[3]</sup>。温度安定度の目標は東大原子力工学研究施設で実現した $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ である。また、冷却水温度の影響以外にも電子ビームの安定度を損なう現象が生じており、今後安定化を図るために現象の解明を進めているので、現状を報告する。

冷却装置については、まず2004年度末に老朽化した塩ビ配管を撤去し金属配管に置き換える工事と、やはり老朽化した冷凍機の更新工事を行った。基本的にはこのときの工事では冷却水安定度の改善までは得られないが機械装置の信頼性は高まった。この

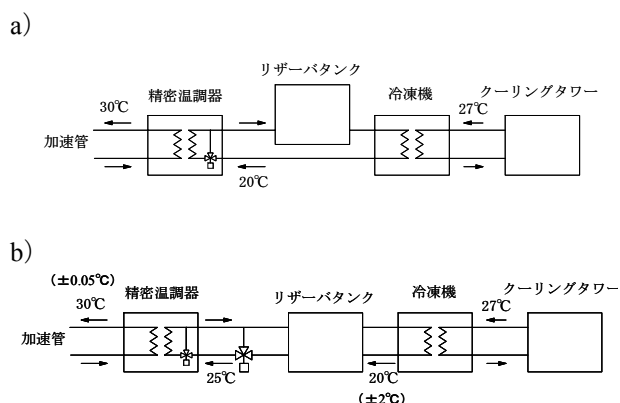


図2. 冷却系工事による装置構成の変化の概念図。a)2004年度末の工事後の冷却系で、冷凍機が更新された。b)2005年度末に冷水循環系に三方弁を追加。

工事後、冷凍機循環冷水温度と加速器冷却用の精密温調器出力冷却水温度との相関について長時間にわたる測定を行った結果、精密温調器の熱交換器において冷水温度の短時間における変化を十分補償できず加速器冷却水温度にその変化が反映していることが分かった。このときの冷却水温度安定度は $30 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で、加速器の安定度に明らかな影響が見られた。冷水温度は冷凍機のコンプレッサーの動作によって $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲で鋸歯状の変化を示すため、急激に水温が変化するタイミングでは三方弁による熱交換器での温度制御が十分な精度で追従できないことが原因である。そこで冷水温度の変化を抑制する手段として、2005年度末には冷水循環系の途中に三方弁を挿入した(図2参照)。これは冷凍機により冷却された水と精密温調器から戻った水の混合比を三方弁で制御することで、精密温調器に向かう水の温度変化を抑制することが目的である。この工事後、冷却水温度は短時間での安定度はほぼ $30 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ まで安定化することが出来た。しかし、数時間にわたる間でのゆっくりとした原因不明の変動が残り、精密温調器の構成に問題があるうえ老朽化の問題もことから、さらに $0.01^{\circ}\text{C}$ 程度の安定度を目指すには精密温調器の更新が必要であると判断した。

精密温調器の構成における問題は、冷水との間の熱交換器を通過した冷却水が直接加速管に送られて

いるため、熱交換器出口での温度制御の精度がそのまま冷却水温安定度に反映することであった。そこで、これまで加速管から戻った精密温調冷却水を貯めているリザーバータンクの容量が約110ℓと比較的小さかったので、2006年度に精密温調器を更新することとし、リザーバータンク容量を約800ℓのものに置き換え、加速管から戻ってきた冷却水を先に熱交換器を通して温度制御してからリザーバータンクに貯め再び加速管に送ることを検討した。

精密温調器の更新後の測定によると、加速管と電磁石系に送られる水量は合計250ℓ/minでリザーバータンクの水が完全に送り出されるには単純計算でも3分以上かかる。これに対して熱交換器出口で最大でも2分以内の周期で小刻みに水温が上下するように三方弁の動作を調整することで、リザーバータンク内で水が攪拌され水温の平均化の効果が現れると期待された。

現在調整運転中の暫定的な結果ではあるが、この改良により精密温度計による測定では加速管に送る直前のリザーバータンク出口での冷却水温度が $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 以内に安定化されていることが分かった。今後、この安定度改善の効果を詳細に調査する予定である。

### 3.2 PXR安定度の改善

PXR発生装置から隣接する大実験室に取り出されるX線の強度は電子ビームの挙動、すなわちビームエネルギー、軌道、集束の変化に大きく依存することが分かってきた。これについては、加速器冷却水温度の安定化によって改善される要素と、それ以外の原因による電子ビーム安定化対策が必要な要素に分けられる。現在長時間にわたる運転の間に起きるビームエネルギー変動に対してはエネルギーの自動フィードバックを行うことで、ほぼ $\pm 0.05\%$ の安定度を実現している。これに対して、ビーム軌道と集束状態の変化に関してはまだ有効な対策がとられていないのが現状で、今後の課題である。

ビームに起因する問題以外に、PXR発生装置側の問題としてPXR発生用ターゲットSi結晶の冷却性能がある。ターゲット結晶は電子ビームが直接入射し

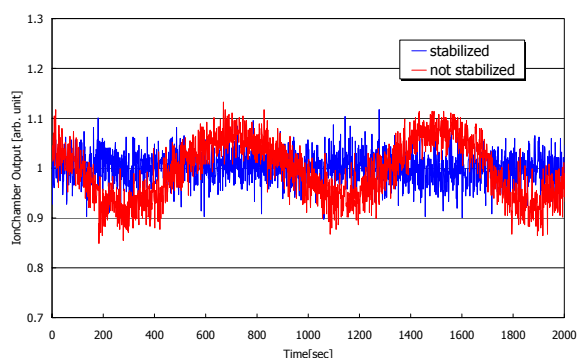


図3. 精密温調器冷却水温度安定度改善によるPXR出力変動の変化。ターゲットSi結晶冷却水の温度変化を $\pm 0.2^\circ\text{C}$ から $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に改善することで周期約13分の出力変動が解消した。

イオン化による入射電子のエネルギー損失を生じるため発熱する。このため、電磁石系を冷却する精密温調器から冷却水を分岐してターゲットの冷却に用いていたが、精密温調器の調整が不十分で冷却水温度が $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の範囲で変動していた。この水温変化に一致してPXRの出力が変動していることが確かめられたことから、精密温調器の調整を行い $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に安定度を改善したところ、図3のように約13分周期で $\pm 10\%$ の周期的な出力変動がほぼ解消した。

しかし図3から分かるように、PXR出力の大きな周期的変動は解消したものの、やはり変動振幅としては $\pm 10\%$ 近い細かな変動が観測されており、これは冷却水圧力が高いために生じている冷却系配管の振動が、ターゲットに影響を及ぼしている可能性が考えられた。そこで、PCのCPU冷却用の冷却装置を改造し、精密温調器から切り離して独立にターゲットを冷却する方法を試みた。現在、この冷却方法によるPXR出力安定度の改善についてデータを収集し効果を確認中であるが、細かな変動の振幅が1/5程度まで抑制されていると思われる。ただし、X線の強度変化についてはこれだけで問題が解消しているわけではなく、数10分のX照射実験の開始から終了の間にやはり10%程度の変化が見られることから、今後別の変動要因を追求する課題が残っている。特に、屈折コントラスト画像の高品質化にはロッキングカーブの変動抑制が鍵を握ることから、ビーム安定度改善も含めてシステム全体の高性能化の追求が重要である<sup>[4][5]</sup>。

### 3.3 電子ビーム安定度の課題

電子銃の出力電子ビーム電流は、3極管である電子銃のグリッドパルス電圧で制御されている。ところが、グリッドバイアス電圧とグリッドパルス電圧がともに一定にも拘らず、ビーム出力をONしてから1時間程度はビーム電流が徐々に増加し、1%以上変化してその後漸く落ち着くという現象が確認された<sup>[6]</sup>。この間に、ほぼ同じ傾向で加速器出口のビーム軌道が0.6mm以上変化していることも確認され、これらが原因となって、加速器運転開始直後は特にビームが不安定であった。そこで、電子銃周辺機器の動作と電子銃出力電流変動との関係を調べた。

まずグリッドパルサーの動作との関係を調べるため、電子銃高圧電源ON、電子銃下流側との間のゲートバルブOPENのまま数時間経過した状態で、グリッドパルサーをONにした直後からの出力ビーム電流変化を測定した。この結果、ON状態になってからの時間的変化に起因すると考えられる電流変化は観測されなかった。すなわち、グリッドパルサーのON状態はこの点に関しては安定であると考えられる。

つぎに、やはり電子銃高圧電源ONのまま数時間経過した後、ゲートバルブOPENにより電子銃付近の真空度が変化した直後からビームを出力し電流変化を測定した。この場合にも、真空度変化に依存すると考えられる電流変化は観測されなかった。これ

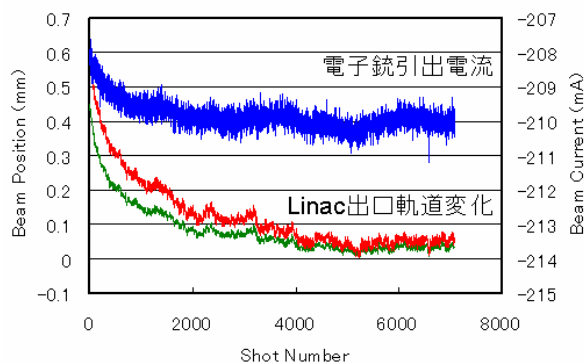


図4. 電子銃高圧電源ON後1時間以内の、電子銃ビーム出力電流と、加速器出口ビーム軌道の変動。軌道変化は水平方向（上側）と鉛直方向（下側）の両方を示している。

は、ゲートパルブのOPEN/CLOSEにより生じる真空度の変化程度では電子銃出力電流に影響しないことを意味する。

電子銃高圧電源ONを数時間維持した後では、グリッドパルサーのON状態の安定度とゲートパルブのOPEN/CLOSEによる真空度変化が電子銃出力には影響しないことが確認されたことから、さらに電子銃高圧電源OFFの状態を数時間維持した後ONし、100kVまで昇圧してからビーム出力を開始し電流変化を測定した。このときには、図4のように明確に電流変化とビーム軌道変化が観測された。

このように電子銃高圧電源ON直後から1時間程度に電子銃出力電流と加速器出口ビーム軌道が変動しその後安定になる現象は、原因が今のところ全く不明でありその解明は今後の課題である。しかし、対処法としてはビーム利用開始の1時間以上前に電子銃高圧電源を昇圧してあれば、この問題は少なくとも避けられることが確認された。

長時間運転の間には、上のような過渡的現象とは別に、やはり原因不明の電子銃出力電流変動が1%程度の振幅で生じている。最近の調査ではFELの発振強度がこの変動を反映していることが分かり、原因追求と対処法確立のためさらに詳細な測定を始めている。

2006年11月ごろから電子銃で放電が原因と思われるガス放出による突発的な真空度悪化が観測され、12月にはその頻度が1時間に1回程度となり実験に支障を来すようになった。この問題は電子銃カソード交換を12月下旬に行った後にも続いたため、2007年1月にアノード表面の研磨と絶縁碍子交換を行った。アノード表面にはカソード物質が薄くコーティングされた状態で、ウエネルト電極と向き合う位置の一部に放電痕が多数見られた。絶縁碍子は内側表面が黄色く変色していたが、明らかな放電痕は確認されなかった。これらの研磨と交換の後には放電が生じていない。

### 3.4 FEL共振器ミラーの損傷

2003年に銀蒸着銅基板ミラーの使用を開始し、共

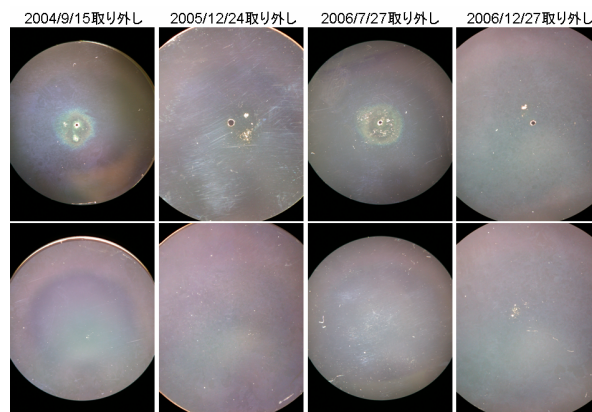


図5. 過去4回交換した銅基板銀蒸着FEL共振器ミラーの損傷具合の写真。上が上流、下が下流のミラー。写真の拡大率は一定ではない。

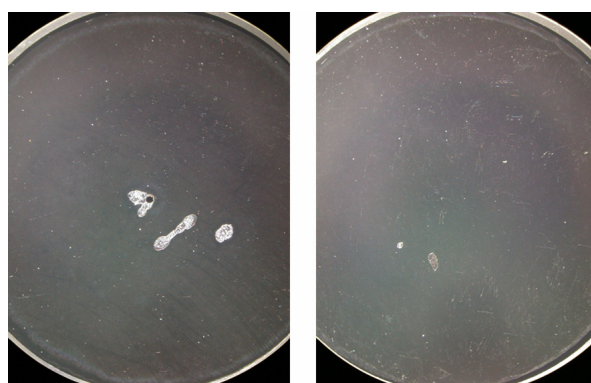


図6. シリコン基板銀蒸着ミラーの試験結果。左が上流、右が下流のミラー。制作方法に問題があるのか不明だが、明らかに銅基板ミラーよりも耐性が低いことが判明した。

同利用にFELを供給出来るようになったが、このミラーの耐性は十分ではなく、その後4回ミラーの更新を行っている。これまでに損傷を受けて取り外したミラーの損傷具合はそれぞれ図5の写真のようになっており、上流下流の両方のミラーで損傷が起きているが、特徴的なのはいずれの場合もFEL取り出し用結合孔のある上流側ミラーの損傷がより激しいことである。耐性の高いミラーを入手できる見込みは不明であるため、当面はFELの発振レベルが低下した際には交換することで対応する以外に方法がない。従って、ミラーは消耗品として予備を常に用意しておくことが必要である。

なお、図6に試験的にシリコン基板の銀蒸着ミラーを製作し発振実験を行った後のミラーの写真を示す。シリコンでは数mJ/pulseの出力が得られた直後に出力低下が起きてしまい、銅に比べて容易に損傷を受けることが判明した。

### 3.5 電子銃出力波形に見られるパルス内電流変化

2006年12月に、2004年5月から使用していた電子銃カソードを交換した。この間、電子銃の直ぐ下流にあるCTでモニターしていた電子銃出力電流波形はRFパルス開始に同期した特徴的な電流波形を示していた。LEBRAではFEL発振の安定化のために電

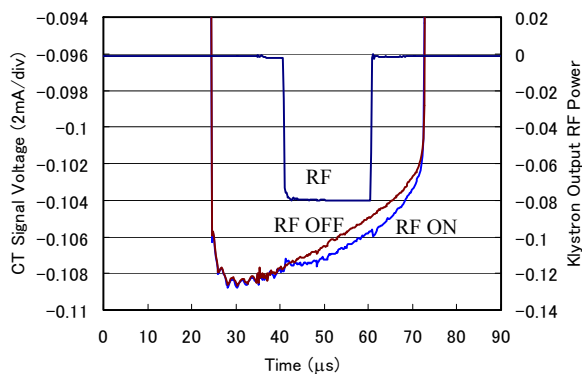


図7. RFパルスに同期して、そのON/OFFにより電子銃出力ビーム波形が変化する様子。信号の平坦部を縦軸方向に拡大して示している。

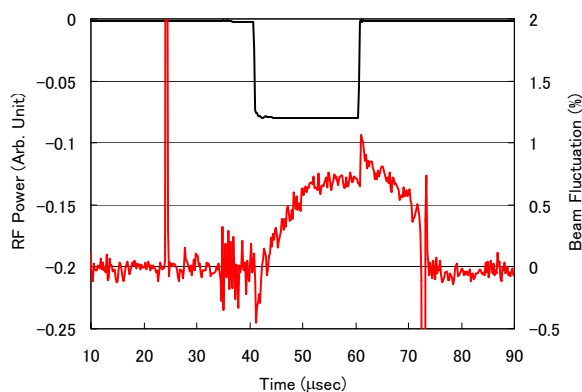


図8. 図7の信号の差から求めた、RFがOFFのときのピーク平坦部の値に対する変化の割合。RFパルス開始で一旦階段状に電流値が減少し、その後緩やかに増加、RF終了でさらに階段状に増加しその後は緩やかに減少している。

子銃から約50 $\mu$ sのパルス幅でビームを出力しそのうち20 $\mu$ sだけ加速している。2006年1月の測定結果として、図7にRFのON/OFFによって電子銃出力電流波形が変化する様子を、信号平坦部を拡大して重ね、RFパルス波形と共に示す。実際には測定に用いているCT出力信号のdroopによりビーム電流波形は完全に平坦ではない。図において明らかにRFパルス開始に同期してビーム電流波形が変化しており、電子銃出力のトリガータイミングをずらしても同じであった。

RFのON/OFFによる電流波形の差を、RFがOFFのときのピーク平坦部の値に対する変化の割合として求めた結果を図8に示す。これを詳細に見ると、RFパルス開始において階段状に一旦電流値が下がって、その後緩やかに増加し、RFパルス終了においてさらに階段状に電流値が増加、その後は緩やかに減少している。図の72 $\mu$ s付近で緩やかな減少が途切れ急激に変化が0%になっているのは、ここでビームパルスが終了しているためである。つまり、この変化は電氣的な雑音によるものではないことを示唆している。このような現象の原因として、下流側から電子ビームの一部が逆加速されカソードを衝撃するこ

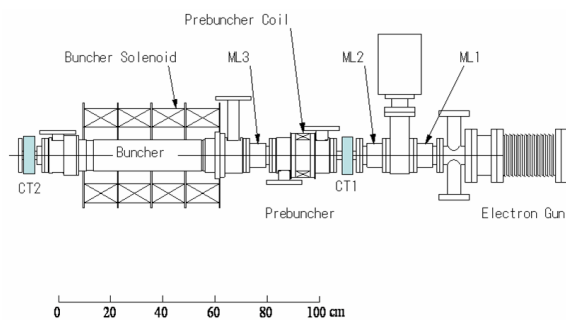


図9. 125MeV電子線形加速器入射部の構成。

とによる出力電流の増加、すなわちバックボンバードメントが考えられる。図9に電子線形加速器の入射部の構成を示す。電流値をモニターしているCT (CT1) よりも下流にあるプリバンチャーのさらに下流の、バンチャー直前の磁気レンズ (ML3) の励磁電流を調整すると図8の様子が変化的ことから、バンチャーでの逆加速ビームによる可能性が高い。図8において、バンチャー側から逆加速されるビーム電流の割合は約0.3%と見積もられる。カソード衝撃による電流増加がなければ、波形上ではRFパルスONの間だけ単に0.3%の電流減少として観測されるはずだが、緩やかな立ち上がりで全体として約0.7% (衝撃による電流のみでは1%) の電流増加が生じている。

2006年12月下旬のカソード交換直前には、図7の電流波形変化はさらに顕著に現れていた。しかし、カソード交換後に同様のビーム波形観測を行ったところ、RFパルスに同期して逆加速ビームによる矩形の電流減少が観測されたが、RFパルス中の緩やかな増加は認められなかった。取り外したカソードアセンブリのグリッドには多量の含浸物質が付着していたことから、グリッドからのビーム放出が疑われる。したがって、カソード使用時間に依存して逆加速ビームの影響が大きくなる可能性があり、今後も電流波形を観測し電子銃の振舞いを調べる予定である。

#### 4. まとめ

LEBRAの共同利用開始後増加してきた電子線形加速器の運転時間は、2006年度には約2100時間となった。これは現行の体制による日中運転時間としては限界に近い数字である。加速器と光源の安定度向上が継続的に取り組まれてきているが、この数年冷却系の改造・更新工事を重ね確実に冷却系に起因する不安定要素が取り除かれつつあり、光源の安定度も着実に向上している。それ以外の要因による電子ビームの変動に関してはまだ対処法の確立していない部分もあるが、機器各部の監視を続けることにより原因の特定が進んでいる。FELに関しては、共振器ミラーの耐性が不足しており、新たなミラーの入手や対策を検討中である。この問題が解決するとより大強度で安定したFELの供給が可能になると期待されている。

## 参考文献

- [1] T.Tanaka et al., Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 31st Linear Accelerator Meeting in Japan (Aug. 2-4, 2006 Sendai, Japan) 12-14.
- [2] T.Sakai et al., Proceedings of the 21st International Linear Accelerator Conference (LINAC2002, Gyeongju, Korea, 2002.8) 712-714.
- [3] T.Sakai et al., Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 31st Linear Accelerator Meeting in Japan (Aug 2-4, 2006, Sendai, Japan) 765-767.
- [4] Y.Hayakawa et al., AIP Conference Proceedings 879, SYNCHROTRON RADIATION INSTRUMENTATION: Ninth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SR2006, 28 May - 03 Jun, Daegu, Korea) (2007) 123-126.
- [5] T.Kuwada et al., AIP Conference Proceedings 879, SYNCHROTRON RADIATION INSTRUMENTATION: Ninth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SR2006, 28 May - 03 Jun, Daegu, Korea) (2007) 1968-1971.
- [6] K.Hayakawa et al., Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 31st Linear Accelerator Meeting in Japan (Aug 2-4, 2006, Sendai, Japan) 747-749.

## LEBRA-FEL の特性 - 利用実験への手引き -

早川 建

日本大学量子科学研究所電子線利用施設  
(〒274-8501 千葉県船橋市 習志野台 7-24-1 日本大学理工学部船橋校舎 物理実験B棟)

日本大学量子科学研究所電子線利用施設(LEBRA)において共同利用実験に供している自由電子レーザーの主だった特性について報告する。発振波長領域は 1250~6000nm、スペクトル幅(半値全幅):~1%、ビーム径:ポート出力窓の所で~30mm(全幅)、偏光:直線偏光(ポート出力窓の所で水平方向)、マクロパルス幅:~10 $\mu$ s、マイクロパルス幅:~200fs、マクロパルスエネルギー(2000nm 近傍で最大):10~30mJ、高調波:非線形結晶の利用により、紫外から可視光の領域で基本波の 1/100~1/10 程度のパワーの光が利用できる可能性がある。

### はじめに

自由電子レーザー(FEL)は非常に広帯域な波長可変性を持ち、様々な分野の研究者に強力な研究手段を提供している。さらに、FEL は波長可変性以外にも通常のレーザーと異なる特性を持っている。また、一般的な FEL の特性の他に、LEBRA-FEL 固有な特性も当然存在する。実験計画を立てる際に、これらの特性を理解していれば、効果的に且つ効率的に実験を行うことができると思われる。LEBRA-FEL のスペクトル、パルス構造、空間分布、エネルギー密度、発振波長と出力の関係、高調波利用の可能性、安定性等について、紹介する。

### 1. 加速器と電子ビーム

FEL の特性の多く、特にパルス構造は電子ビームの特性に由来する。他の多くの FEL 施設がそうであるように、LEBRA でも大電力のマイクロ波によって加速する常伝導の電子線形加速器が使われている。電子ビームを 100MeV 程度まで加速するためには、数十 MW のマイクロ波電力を必要とするため、パルス的に運転される。このパルスはマクロパルスと呼ばれ、LEBRA-LINAC では、このパルス幅が 20 $\mu$ s で、電子線形加速器のパルス幅としては非常に長い。これは後述する FEL の利得の小ささを補うためである。加速は図 1 の概念図に示すように、電子ビームとマ

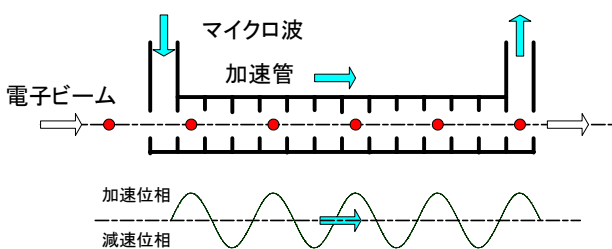


図1. マイクロ波加速の概念図。

イクロ波がほぼ等速度で加速管中を伝播する時、加速位相に同期した電子は常に同じ強さの力を電場から受けることを利用している。加速エネルギーは加速電場から受ける力の強さと移動距離の積なので、加速エネルギーを一定にするためには、すべての電子がマイクロ波の同じ位相に居て、同じ強さの力を受ける必要がある。このため、加速管に入射する前に電子をごく狭い位相範囲に集群する。この電子群をバンチ(マクロバンチ)あるいはマイクロパルスと呼ぶ。FEL 発生装置を通過する時の電子ビームのマクロパルスとマイクロパルスの関係及び、パルス幅、電流値などを図2に示す。電子ビームのパルス構造

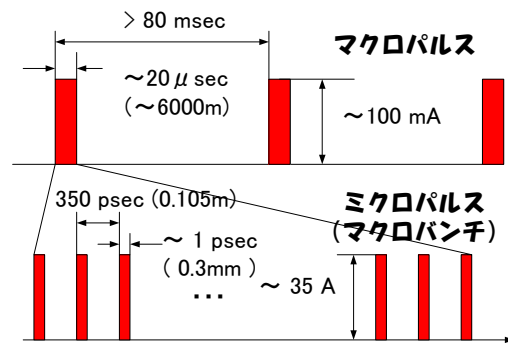


図2. 電子ビームのパルス構造。

が FEL のパルス構造に反映される。

### 2. FEL の発生

加速された電子ビームはアンジュレータを通過する時蛇行運動をし、加速エネルギーとアンジュレータの特性で決まる波長の光(アンジュレータ放射光)を放出する。この光が、光共振器に蓄積され、後続の電子ビームと次々に相互作用することにより、増幅され、発振に至る。図5に FEL 発生装置の概略を示す。LEBRA-FEL の場合、電子は垂直方向に振動する。後述の変更の向きはここで決まる。

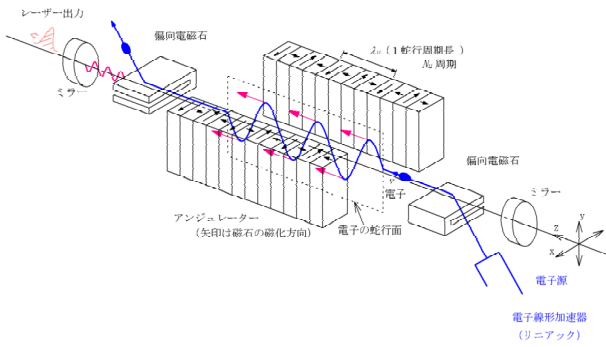


図 3.FEL 発生装置の概略。

## 2.1 FEL のパルス構造

FEL のパルス構造は当然電子ビームのパルス構造を反映している。電子ビームと同様の二重構造をしているが、発振が飽和に達するまで、その利得に対応して、数 $\mu\text{s}$  から十数 $\mu\text{s}$  の時間が必要なため、マク

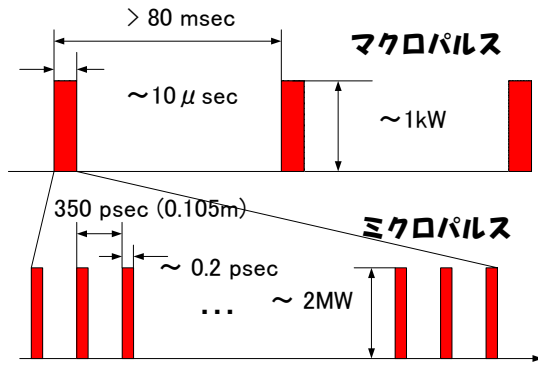


図 4.FEL のパルス構造、電子ビームのパルス構造に依存する。

ロパルス幅は  $10\mu\text{s}$  前後となっている。マイクロパルスのパルス幅は波長  $1.5\mu\text{m}$  の自己相関波形の測定ではパルス幅 $\sim 200\text{fs}$  となった。この値は波長によっても、調整によっても変わる。

## 2.2 FEL の利得

FEL の発振波長 $\lambda$ は

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} (1 + K^2)$$

のように表される。ここで $\gamma$ は静止エネルギーで規格化した電子ビームエネルギーで、MeV 単位で表したエネルギーのおよそ 2 倍の数値となる。 $\lambda_u$ はアンジュレータの周期長、 $K$ は規格化した磁場の強度で、アンジュレータパラメータと呼ばれ、LEBRA-FEL では 1~1.5 である。光が共振器を 1 往復する間の利得 Gain は  $K=1$  の時、概ね、

$$\text{Gain} \propto I\sqrt{\lambda}$$

である。一方、共振器から失われる（取り出される）エネルギーの割合 Loss は概ね、

$$\text{Loss} \propto \lambda^{-1}$$

である。すなわち、波長が短くなるに従って、利得は低下しロスが増大するため、正味の利得は波長が短くなるに従って、減少する。さらに、 $K$ が 1 より小さくなると利得は急激に減少するので、現在の加速エネルギーの上限  $100\text{MeV}$  では、安定に発信させることのできる波長の下限は  $1.25\mu\text{m}$  である。

## 2.3 飽和

光共振器に蓄積された光のパワーは利得に対してマクロパルスの持続時間が十分長ければ飽和に達し、ほぼ一定となる。この様子を図 5 に示す。電子ビーム(ch4)のマクロパルスの立ち上がりには  $8\mu\text{s}$  ほど遅れて FEL(ch2)が飽和に達し、ほぼ一定の出力レベルが電子ビームのマクロパルス終了まで続く。このパルスが FEL のマクロパルスになる。飽和レベル  $p_s$  は概ね、波長に反比例する。

$$p_s \propto \lambda^{-1}$$

従って、波長が短いほど飽和レベルは高くなるが、利得は相対的に小さいため、飽和に達するまでの時間が長くなり、光のマクロパルスのパルス幅は短くなる。逆に、波長が長ければ利得が大きいため、飽和に達するまでの時間が短く、パルス幅は長くなるが、飽和レベルは低くなる。従って、マクロパルスあたりのエネルギーは利得と飽和レベルの兼ね合いで決まる。LEBRA-FEL の場合、波長  $2\mu\text{m}$  あたりが最もエネルギーが大きくなる。これより、波長が長くなっても短くなくてもエネルギーは減少する。

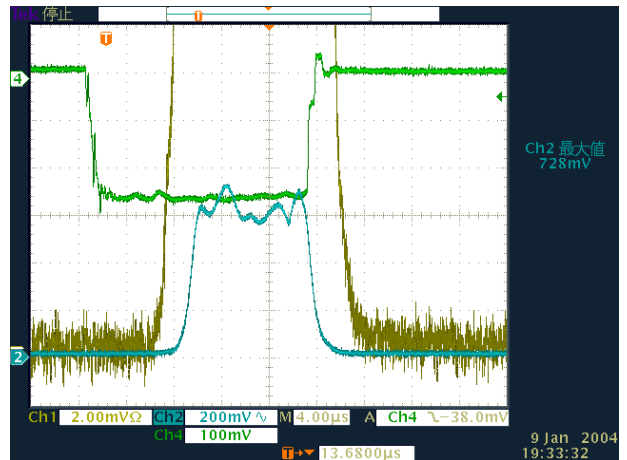


図 5. FEL の出力が飽和した様子 (ch2)、ch 4 は電子ビーム・マクロパルスの波形。



## 2.4 スペクトル

LEBRAA-FEL は前述のように、マイクロパルスのパルス幅が短いことが、スペクトルに影響している。スペクトルとパルス幅は相補的な関係にあり、一方が小さくなればもう一方は大きくなる。波長  $1.5\mu\text{m}$  で、パルス幅が  $200\text{fs}$  の場合、スペクトルの幅は 1% (半値全幅) 程度になるはずで、実測されるスペクトルもその程度である。

## 2.5 空間分布

光を数十m先の実験室まで運ぶため、光共振器から取り出された直後に平行ビーム補償装置 (図5) を使って平行ビームにしている。平行ビーム補償装置は楕円ミラーと放物面ミラーを組み合わせた物で、共振器ミラーに穿たれた孔から放出された FEL 光が楕円ミラーの位置に作るスポットの大きさで平行化される。平行ビームの半径は半値幅で、

$$r[\text{mm}] \cong \frac{1500\lambda[\mu\text{m}]}{\rho[\text{mm}]}$$

となる。ここで、 $\rho$  は貫通孔の半径である。すなわち、ビーム径は波長に比例する。例えば、貫通孔の半径が  $0.2\text{mm}$ 、波長  $3\mu\text{m}$  のとき、ビーム径は  $45\text{mm}$  となるはずである。ところが、取り出しポートのところでの実測値は波長によらず、全幅で  $30\text{mm}$  程度であった。これはビーム輸送ラインの途中にビーム径を制限する障害物が存在することを示唆する。実際、FEL 光をモニターするため、実験室に送る手前で、ハーフミラーにより一部光を取り出しているが、このハーフミラーの有効径が約  $30\text{mm}$  であり、ビーム径を制限している主な、障害物だと考えられる。ハーフミラーを大口径の物に交換することを検討している。

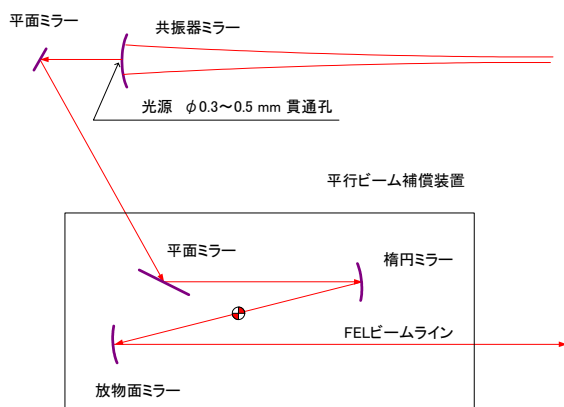


図6. 平行ビーム補償装置の概念図。

## 2.6 偏光

光共振器内では、電子が垂直方向に振動するため、偏光も垂直方向の直線偏光であるが、FEL ビームラインを伝送する間に、何度も鏡で反射され、取り出しポートの位置では、水平方向の直線偏光になる。

## 2.7 波長とエネルギー

前述したように、マクロパルスあたりのエネルギーは利得と飽和レベルの兼ね合いによって決まる。図6に様々な電子エネルギーとアンジュレータパラメータの組合せによって発振させた FEL マクロパルスあたりのエネルギーの実験地を示す。調整によって、同じ組合せでも発振レベルが異なるが、傾向は示している。すなわち、波長  $2\mu\text{m}$  付近に最大値を持ち、長波長側はゆっくりと、短波長側は急激に出力が減少する。

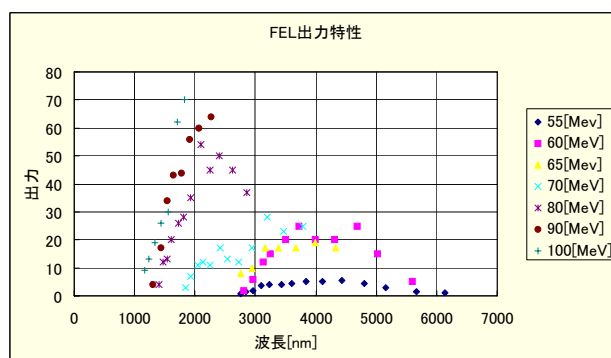


図7.マクロパルスあたりの FEL パワーの実測値 (相対値)。

## 2.8 安定性

FEL の安定性は電子ビームの安定性に強く依存している。また、波長が短くなるほど発振に必要な条件が厳しくなるので、現在は、絶えずオペレータが介在し、調整を続けないと FEL を維持できない。一方、長波長では、電子ビームの加速エネルギーの自動調整により、長時間維持することができる。図8

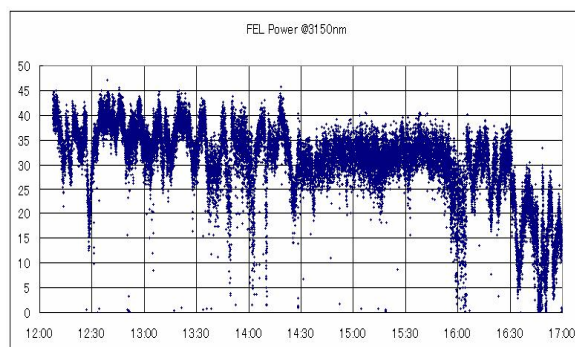


図8. エネルギーフィードバックのみで維持した FEL パワーの推移。波長  $3150\text{nm}$ 。

に電子ビームの加速エネルギーの自動調整のみ行った場合の FEL パワーの推移を示す。およそ 5 時間に亘って維持されている様子を示す。電子ビームの安定性については改善の余地が有り、短波長側でも、FEL を自動的に維持することができるようになると思われる。

## 2.9 高調波の利用

FEL の発振に付随して、非線形高調波と呼ばれる高調波が発生する。非常に高い次数まで存在し、コヒーレントな光であるが、基本波と比べると弱く ( $10^{-4} \sim 10^{-3}$ ) また、調整のよっても大きく変動する。利用に際しては、基本波の影響を排除する光学系が必要と思われる。

非線形光学結晶と呼ばれる素子を利用して高調波を得る方法を検討している。基本波と高調波に対して透明な光学結晶で、その結晶により FEL 光を 2 次の高調波に変換したり、基本波と 2 次の高調波を同時に通過させることにより、3 次の高調波を発生させたりすることができる。数～数 10% の変換効率が見込めるので、非線形高調波に比べ、ずっと強い光が利用できる。通常のレーザーでは広く行われている技術であるが、FEL に応用して例はほとんど無い。FEL の波長を変化させた時、どの程度まで、追従できるかは不明である。

## まとめ

LEBRA-FEL の現状における主な特性を表 1 にしめす。これらの値は、今後の改良により、変化する可能性がある。

表 1. LEBRA-FEL の特性

|         |           |             |
|---------|-----------|-------------|
| 発振波長    | 1250~6000 | nm          |
| スペクトル   | ~1        | % (半値全幅)    |
| マクロパルス  | ~10       | $\mu$ s     |
| マイクロパルス | ~200      | fs(@1500nm) |
| 繰返      | 2~12.5    | Hz          |
| 偏光      | 直線        | 水平方向        |
| エネルギー   | ~10       | mJ (マクロパルス) |
| 空間分布    | 30        | mm (直径全幅)   |

## PXRにおけるコヒーレンスとは一体何か？

早川 恭史\*<sup>A)</sup>, 早川 建<sup>A)</sup>, 稲垣 学<sup>B)</sup>, 桑田 隆生<sup>A)</sup>, 中尾 圭佐<sup>B)</sup>, 野上 杏子<sup>A)</sup>, 境 武志<sup>A)</sup>,  
佐藤 勇<sup>A)</sup>, 田中 俊成<sup>A)</sup>,

<sup>A)</sup> 日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設

<sup>B)</sup> 日本大学理工学研究科量子理工専攻

### Abstract

電子線利用研究施設 (LEBRA) では当学術フロンティア推進事業開始依頼、パラメトリック X 線放射 (PXR) による波長可変単色 X 線源開発に取り組んできたが、2006 年度までに X 線吸収微細構造 (XAFS) や回折強調型位相差イメージング (DEI) の実験に成功するに至っている。これらの応用は高品質な X 線ビームを要求するため、一般には大型放射光以外では効率の良い実験が困難であるとされている。通常の粉末回折などよりも先に、XAFS や DEI で成果を上げた事実は PXR の質的な特徴を端的に示していると言えよう。特に DEI を実現するには波面の揃った空間コヒーレンスの良い X 線源が不可欠であるが、電子ビームサイズや伝播距離等の PXR 線源の幾何学パラメータではこの線源の空間コヒーレンスの良さを説明することができない。現実に DEI が得られていることは、PXR はカオス光源ではなく単純に van Cittert-Zernike 定理を幾何学的に適用して考えるべきではないことを示唆している。

### 1. LEBRA-PXR の現状

日本大学電子線利用研究施設 (LEBRA) では、文部科学省学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」の開始よりパラメトリック X 線放射 (PXR) に基づく単色 X 線源の開発を進めてきた<sup>[1,2]</sup>。2004 年 4 月に PXR 発生装置からの X 線ビームの観測に成功し、それ以後は基礎的な PXR ビームの特性研究とともに PXR の応用を模索してきた。これまで得られた成果としては、

- X 線吸収イメージング
- X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定
- 回折強調型位相差イメージング (DEI)

が挙げられる<sup>[3,4,5]</sup>。これらはいずれも波長可変性、比較的広く一様な照射野、高分解能で一次関数的な波長分散という PXR ビームの特性を有効利用した応用である。

一方、当初の計画にあった粉末やタンパク質結晶の回折においては全く成果は得られていない。実際に PXR を用いて回折線が観測されるのは完全結晶を用いた場合のみである<sup>[6]</sup>。これらは PXR ビームの極一部を切り出して用いるという発想であり、通常の線形加速器における平均電流の制約とそれに伴う光子数の少なさが直接的にデメリットとして効いてしまう。その反面、通常レベルでの回折実験は、レーザーのような単色性やコヒーレンスを持つ X 線が得られないという前提の元で確立した測定手法であり、PXR の質的な特徴が生かされているとは言い難い。

PXR 応用の現状は、通常の X 線源において難易度の高い実験が比較的順調に推移している反面、一般的に容易とされるような測定が困難であるのは奇妙な感じがするかもしれない。しかしながら、それぞれの測定原理や前提条件に立ち戻って考えれば、合理的であるといえる。

\*E-mail: yahayak@lebra.nihon-u.ac.jp

### 2. X 線領域におけるコヒーレンス

コヒーレンスとは波の可干渉性のことで、離れた時空点における相関と言い換えることもできる。一般には時間コヒーレンスと空間コヒーレンスに分離して扱えることが多い。以後は波として光 (電磁波) を考えていく。

時間コヒーレンスは時間方向の相関で、電磁波のスペクトル分布とフーリエ変換の関係がある (Wiener-Khinchine 定理)。X 線領域では特性 X 線の輝線スペクトルや結晶分光による単色化が一般的で、通常得られるスペクトル幅  $\Delta\hbar\omega/\hbar\omega$  は  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  程度である。従って、フーリエリミットで決まる時間方向のコヒーレンス長は波長  $\lambda$  が  $1 \text{ \AA}$  の場合、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  ( $0.3 \sim 3 \text{ fs}$ ) 程度となり、これが分光後に得られる光子束を構成する各々の波束の長さである。これ以上のコヒーレンス長を得るには完全結晶の非対称反射を組み合わせた超高分解能分光器や核ブラッグ反射を用いる必要がある。

空間コヒーレンスに関しては図 1 のように 2 次元平面で単純化して以下に考察を行うことにする。光源から距離  $L$  離れた点で光を観測する場合、光源サイズ  $d$  によって生ずる最大の光路差は  $d^2/8L$  程度と近似できる。これが波長以下ならば光源サイズにわ

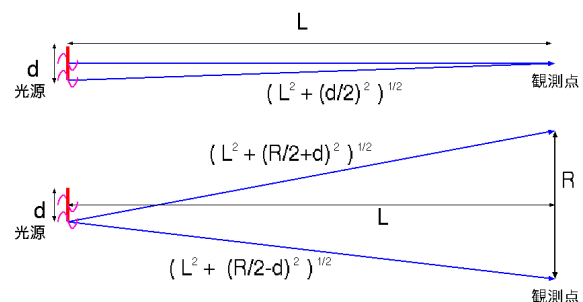


図 1: 光源に起因する光路差と可干渉領域

たる積分を実効しても波の干渉効果がキャンセルされずに残る。光源がこの条件満たす場合には、たとえ光の波束が短くても波としての振舞を期待することができ、条件を満たさない場合には光の振舞は粒子的に説明可能となる。具体的に波長  $1 \text{ \AA}$  の場合について数値を見積ると、 $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$  の場合には、 $L > d^2/8\lambda \sim 0.13 \text{ m}$  であるが、これが  $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$  となると  $L > 13 \text{ m}$  というように長い伝播距離が必要となってくる。このような事情から、放射光 (SR) を含めた既存の光源よりコヒーレントな X 線ビームを得ようとする場合には、 $10 \text{ }\mu\text{m}$  程度の光源サイズが一つの目安となっている。

空間的に離れた 2 点が可干渉となる条件はさらに厳しくなり、互いに可干渉なコヒーレント領域のサイズを  $R$  とすると、光源サイズ起因の光路差

$$\sqrt{L^2 + (R/2 + d)^2} - \sqrt{L^2 + (R/2 - d)^2} \sim dR/L$$

が波長以下になるのが最低条件となる。逆にコヒーレント領域サイズ  $R$  を確保するのに必要な伝播距離の条件として書き直すと、 $L > dR/\lambda$  となる。これは van Cittert-Zernike 定理で決まる空間コヒーレンス条件の大まかな近似となっており、SR を始めとする既存の X 線源におけるコヒーレンスの評価によく用いられている。 $\lambda=1 \text{ \AA}$  に対して  $1 \text{ mm}$  のコヒーレント領域を確保するには、 $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$  の場合には、 $L > 100 \text{ m}$ 、 $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$  では  $L > 1000 \text{ m}$  になる。大型 SR では光源サイズ  $10 \text{ }\mu\text{m}$  という値は現実的なものであり、また位相差イメージングや X 線干渉実験を行うビームラインでは実際に  $100 \text{ m}$  から  $1 \text{ km}$  の伝播距離を確保している。

現在の X 線領域での空間コヒーレンスの評価は、上述のような van Cittert-Zernike 定理を幾何学的に適用する方法が一般的であるが、これは既存の X 線源が短い波束の集合である「カオス光源」となっているからである。このカオス光源においては、厳しい分光によって時間コヒーレンス長を伸ばすよりも、幾何学的に空間コヒーレンスを確保し、完全結晶による非対称反射を利用して拡大する方が大抵は有利である。特に大型 SR の場合は  $100 \text{ m}$  を超える長さのビームラインを用意できることもあり、X 線領域では空間コヒーレンスについてのみ考えることが一般化している。

### 3. PXR におけるコヒーレンス

#### 3.1 PXR と van Cittert-Zernike 定理

ここで、van Cittert-Zernike 定理を上述の簡略化された形で機械的に LEBRA-PXR に適用してみる。光源サイズをターゲット結晶上の電子ビームスポットサイズであると考え、実測はできてはいないが LEBRA のリニアックの設計性能から直径  $0.5 \text{ mm}$  程度と推定される。波長  $1 \text{ \AA}$  の場合、 $0.1 \text{ mm}$  程度のコヒーレント領域を確保するのに必要な伝播距離を前節の近似式を用いて求めると、 $L > 500 \text{ m}$  になってしまう。これは  $L \sim 8 \text{ m}$  程度で DEI 測定が可能となっている現実と整合しない。この状況のひとつの

解釈としては、上述の空間コヒーレンスの議論の前提としていた短い波束の集合という光源状態が PXR の場合は当てはまらない、ということが考えられる。言い換えれば、良いコヒーレンスが要求される DEI の成功は、PXR のビームが既存の X 線源に比べてかなり長い波束を持った光子で構成されていることを示唆しているのかもしれない。

#### 3.2 PXR と Bragg 回折の比較

PXR は現象的には X 線 Bragg 回折と似ており、しばしば入射 X 線を相対論的な荷電粒子で置き換えた現象として説明される。PXR の物理的な描像としては、

- 相対論的荷電粒子の進行方向にローレンツ圧縮された電場によって結晶原子が分極され、PXR はその際に発生する双極子放射であり、X 線の入射によって生ずる分極に近いために回折 X 線も同じようなものが得られる。(古典電磁氣的描像)
- 入射荷電粒子の電場を担う仮想光子が Bragg 回折されたものが PXR と解釈できる。結晶から運動量をもたらすことにより、エネルギー・運動量の関係を満たすリアルな光子となる。(量子論的描像)

というのがよく用いられる。一方、具体的な PXR の断面積計算については、新田らの半量子論的な理論が成功を収めている<sup>[7]</sup>。この理論においては結晶をブロッホ波で表される古典的な電磁ポテンシャルとして扱い、そこでの相対論的な荷電粒子の散乱振幅の摂動近似として PXR の断面積を導いている。PXR の電磁波としての起源は結晶内でブロッホ波をつくっている平面波のうちの一つであることから、荷電粒子の運動エネルギーの一部を用いて結晶内の平面波を外に取り出す現象として PXR を解釈することも可能かもしれない。

ここで逆に、Bragg 回折と PXR の違いについて考えてみると、入射粒子である荷電粒子が結晶を貫通するという点が挙げられる。結晶が完全結晶である場合、Bragg の回折条件を満たす X 線は消衰距離と呼ばれる距離を進むと大部分が透過波から散乱波に移行する。結晶配置がブラッグケースである場合、消衰距離で透過波は減衰し散乱波として結晶の外に放出されてしまうため、X 線は結晶の深部まで到達しない。これが分光 X 線の時間コヒーレンスの制約となるわけだが、PXR の場合は入射波を担う荷電粒子が消衰距離に制限されずに貫通するため、単なる結晶分光では得られない時間コヒーレンスが実現されている可能性がある。

以上の議論をまとめて考察してみると、結晶の厚さに渡って存在している平面波成分と PXR の時間コヒーレンスとの関係が鍵として浮かんできそうである。PXR が完全結晶の厚さと同程度の長さの波束を持つという可能性も考えられる。

#### 3.3 散乱現象としての PXR

ここで PXR を図 2 のようなシンプルな散乱現象として考えてみる。エネルギー  $E$  と運動量  $\mathbf{p}$  を持つ入

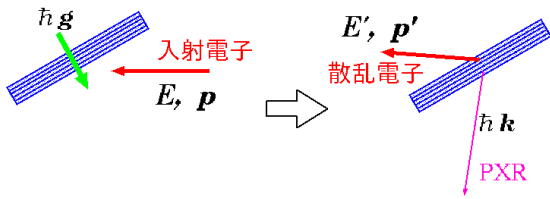


図 2: 散乱現象としての PXR

射電子は結晶から逆格子ベクトル  $\mathbf{g}$  で決まる運動量  $\hbar\mathbf{g}$  をもらって散乱され、エネルギー  $E'$  と運動量  $\mathbf{p}'$  に遷移する。ここでエネルギー・運動量保存則

$$\begin{aligned} E &= E' + \hbar|\mathbf{k}|c \\ \mathbf{p} + \hbar\mathbf{g} &= \mathbf{p}' + \hbar\mathbf{k} \end{aligned}$$

を満たす光子が PXR として放出される。ここで結晶が完全結晶である場合、運動量移行  $\hbar\mathbf{g}$  は極めて精度良く決まっており、揺らぎが非常に小さい。これは不確定性を考えると、散乱の生じる位置の不確かさが大きいことに相当する。つまり、この散乱によって発生する光子は局在化しておらず、長い可干渉距離を持つことが期待できる。これは先に述べた結晶内でブロッホ波を形成している平面波の 1 つを PXR の波束の起源とする描像と整合するものと思われる。

### 3.4 電子多重散乱とコヒーレンス

現実の電子と結晶の相互作用においては、電子は媒質内の個々の原子による散乱を多数受け、媒質内をランダムウォークしながら進んでいく(多重散乱)ために、PX<sub>R</sub>の単純な散乱としての見通しが悪くなる。しかしながら、電子は相対論領域であるので多重散乱で受ける電子速度の向きの変化は極僅かであり、速さもほぼ光速で一定に近い。また、PX<sub>R</sub>の特性によって X 線の波長は結晶軸に対する放出方向によって決まり、電子の入射角度が僅かに変化しても放出方向と波長の関係は変わらない。これらの性質

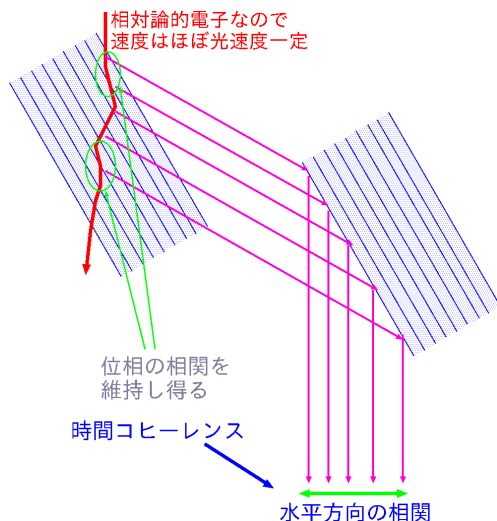


図 3: 電子多重散乱

は図 3 に示すように、結晶表面で発生する PX<sub>R</sub> と結晶深部で多重散乱を受けた電子による PX<sub>R</sub> の位相の相関が維持され可干渉であることを示唆する。つまり、多重散乱によって PX<sub>R</sub> の時間コヒーレンスを急速に破壊されることはなく、電子が通過する結晶厚がコヒーレント長となる可能性である。多重散乱の効果を含めて結晶全体による PX<sub>R</sub> の波面形成についての知見が PX<sub>R</sub> のコヒーレンスの理解にとって重要であると思われるが、PX<sub>R</sub> の波面に関する基礎研究はまだこれからといった状況である。

また図 3 のように時間方向のコヒーレンスは第 2 結晶の反射によって水平方向にある程度変換されるように思える。実際には PX<sub>R</sub> は単純な平面波ではないので時間コヒーレンスと空間コヒーレンスの分離が簡単にはできない状態になっているのかもしれないが、この描像は LEBRA-PX<sub>R</sub> が非常に良い水平方向の空間コヒーレンスを持つことを説明できる。水平方向に並んだ周期光源と見做せるので、このあたりはタルボ干渉計の手法に似ている<sup>[8]</sup>。

### 3.5 干渉像としての PX<sub>R</sub> ビーム

これまでの PX<sub>R</sub> の干渉性の議論は、1 個の電子によって発生する X 線の可干渉についての考察である。電子ビームは当然多数の電子で構成されているので、いわゆるコヒーレント放射や自由電子レーザーのアナロジーでは異なる電子からの PX<sub>R</sub> の干渉が問題であるように思えるかもしれない。PX<sub>R</sub> の実験条件では電子の波長単位での集群は起こらないので、個々の電子の寄与は互いにインコヒーレントである。すなわち、多数の電子による振幅の増大は期待できず、トータルの PX<sub>R</sub> 強度は電子数に比例する。この方面においては、PX<sub>R</sub> の他のカオス光源との違いは明確ではない。

しかしながら、PX<sub>R</sub> は元々 1 個の電子による放射が結晶の周期性による干渉の結果として現実的に観測可能な強度となる現象である。逆に結果として観測された PX<sub>R</sub> の光子は前節までに議論した干渉過程を経ているはずであり、PX<sub>R</sub> の空間プロファイル自体が干渉像である。1 個の電子が PX<sub>R</sub> を放出する確率は 1 より小さくせいぜい  $10^{-5}$  程度であるので、多数の電子を用いて統計的に蓄積することにより干渉像としての PX<sub>R</sub> プロファイルを観測していることになる。PX<sub>R</sub> の線形なエネルギー分散もこの干渉像形成に伴うものであり、この分散の本質的なエネルギー分解能と可干渉距離には密接な関係があると思われる。以上を踏まえると、PX<sub>R</sub> の応用は干渉像を光源とした実験として見ることができ、位相差イメージングに関して言えば「干渉像の変化」より位相物体を検出していることになる。この点、やはり前述のようにタルボ干渉計の手法に良く似ている。

### 3.6 カオス光源との比較

ここで PX<sub>R</sub> と従来のカオス光源との違いをもう少し具体的に考察してみる。図 4 にあるように PX<sub>R</sub> の場合は結晶配置が (+, -) であるならば、比較的広い波長分散と(放射円錐の)広がり角を持ったまま輸送することができる。前節の議論で云えば「干渉像」の

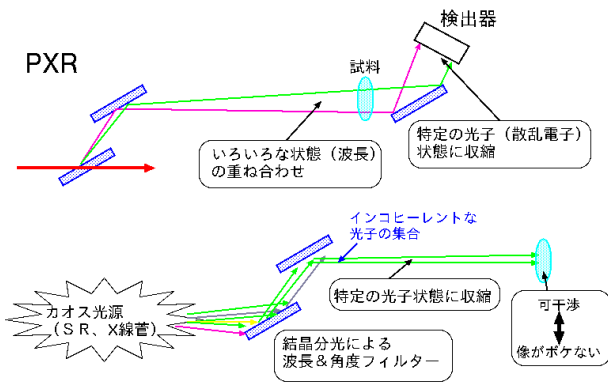


図 4: PXR と分光されたカオス光源との比較

まま最後の検出器まで PXR ビームが運ばれていることになる。この状態では途中のサンプルやアナライザーを経由するときも含めて、1つの電子を起源とする様々な光子状態が同時に輸送されており、これらによって観測面で干渉パターンの形成が可能となる。

一方、SR などのカオス光源において単色化のために完全結晶による分光を行うと、同時に角度に関するフィルタリングも受けることになる。PXR のように同じ電子を起源とする複数の状態を都合良く輸送することができないので、分光で得られる X 線ビームは互いにインコヒーレントな光子の集合である。単色化によりそれぞれの波束の長さは長くはなるが、これを用いて何らかの干渉像を観測するには幾何学的に van Cittert-Zernike 定理を適用して十分な空間コヒーレンスを確保する必要がある。

位相差イメージングのケースで考えると、カオス光源の場合は位相像取得に必要な空間コヒーレンスを得るには厳しい点光源化が必要で、結果的に像のボケは生じにくい。(逆に像がボケやすい条件では位相差イメージ自体得られない。)それに比べ、PXR は可干渉性は X 線の発生メカニズムに起因し、厳しい点光源化をしなくても干渉像が得られるが、その反面、幾何学的に像がボケることが起こりうる。実際、位相差イメージングの像がボケることが観測されており、PXR のカオス線源との本質的な違いを示すものと云える。

#### 4. 課題と展望

以上の PXR のコヒーレンス、特にコヒーレンス長とターゲット結晶厚との相関はまだ仮説の段階に過ぎないので、今後実験的な検証を進めていく必要がある。そのためにはこれまでのエッジ強調や DEI による位相差イメージングで得られた知見を生かし、PXR に適した完全結晶干渉計の設計・開発を進めていく必要がある。また、プリズム的な屈折型の光学素子も検討するべきであろう。

結晶厚 0.1 ~ 1 mm に相当するコヒーレント長が実現されていた場合、これはちょうど通常レベルの結晶分光 X 線 (0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$ ) と核共鳴散乱 (0.1 ~ 100 m) の中間領域で、非対称反射を利用した高分解能 2 結晶分光器で得られる X 線と同程度となる。これがシン

プルな対称反射の組み合わせで得ることができ。しかもイメージングに適した状態となってるならば、これまでの位相差イメージングに加えてさらに高度なホログラフィーや X 線顕微鏡のような応用も期待できる。このような将来的な応用の発展のためには、PXR の波面光学的な基礎研究を進めると共に、PXR の特性を有効利用する測定手法を原理的なところまで立ち戻って検討し、開拓していく姿勢が重要になると思われる。

#### 参考文献

- [1] Y. Hayakawa, et al., Nucl. Instrum. Methods B **227**, (2005) 32.
- [2] K. Hayakawa et al., Proc. of the 26th Linear Accelerator Meeting in Japan, (2001) 110.
- [3] Y. Hayakawa, et al., Nucl. Instrum. Methods B **252**, (2006) 102.
- [4] Y. Hayakawa et al., Proc. of the 1st Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan, (2004) 60.
- [5] Y. Hayakawa, et al., CP879, SRI2006 (AIP), (2007) 123.
- [6] T. Sakae et al., J. of Mineralogical and Petrological Sciences **101**, (2006) 10.
- [7] H. Nitta, Phys. Lett. A **158**, (1991) 270.
- [8] A. Momose et al., Jpn. J. Appl. Phys. **45**, (2006) 5254.

## 2006年度LEBRA共同利用状況

田中俊成, 佐藤勇, 早川建, 早川恭史, 桑田隆生, 境 武志, 野上杏子, 中尾圭佐  
 日本大学電子線利用研究施設 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1 日本大学理工学部船橋校舎)

### 1. はじめに

2006年度の日本大学電子線利用研究施設における125MeV電子線形加速器の稼働状況については、このシンポジウムの「施設報告Ⅰ」において報告しているので詳細は割愛する。ここでは2003年度開始以来の電子線利用研究施設共同利用の推移を含め、共同利用及び利用環境の現状について報告する。

### 2. 加速器の稼働と利用状況

加速器の稼働は、この1年間のクライストロン通電時間で見ると2300時間、クライストロン高圧印加時間では2100時間、ビーム加速時間では約1800時間となっている。また運転日数は200日に達している。日中のみの運転で週4日運転を基本としているので、年間を通して休暇期間を除いてほぼ毎週運転していることになり、稼働率は非常に高い。

図1に共同利用開始以来の月間加速器利用件数の推移を示す。2003年度から2004年度前半にかけて加速器と自由電子レーザー（FEL）の安定化のために多くのマシンタイムを割いていたが、その後は圧倒的に多くのマシンタイムを利用実験に供給することが、各利用項目の推移から明らかである。2004年度からはパラメトリックX線（PXR）の利用が始

まり、現在利用実験はFELとPXRでほぼ同件数の利用がある。また、2005年度から2006年度にかけては加速器安定度向上のためにビームエネルギーおよびビーム軌道のフィードバック動作を試験するために利用実験の合間にマシンスタディを行ってきた。マシンスタディも含めて2006年度の加速器利用件数（1日に実施された加速器利用課題数の総数）は210件になる。運転日数は202日の予定であるので、特にFEL利用に関しては利用者間で照射時間帯の調整をお願いし、複数の実験課題を実施した日もある。今後も、利用効率と利用件数の増加を図る必要があると考えられ、利用者間での調整を円滑に進める体制が必要である。

FELとPXRの利用実験は、利用申請書（LEBRAホームページからダウンロードできる「電子線利用研究施設実験課題申請書」）に記入し電子メール添付により申請を行うことが慣例となっている。基本的に、週単位でFELとPXRのビームラインを切り替え、加速器調整による時間的損失を短くする対策をとっていること、また月曜日をメンテナンス日、土曜日を予備日として原則として利用実験は組み込まないようにしていること、の二点の制約を設けているが、現状ではマシンタイムに空きがあれば可能な

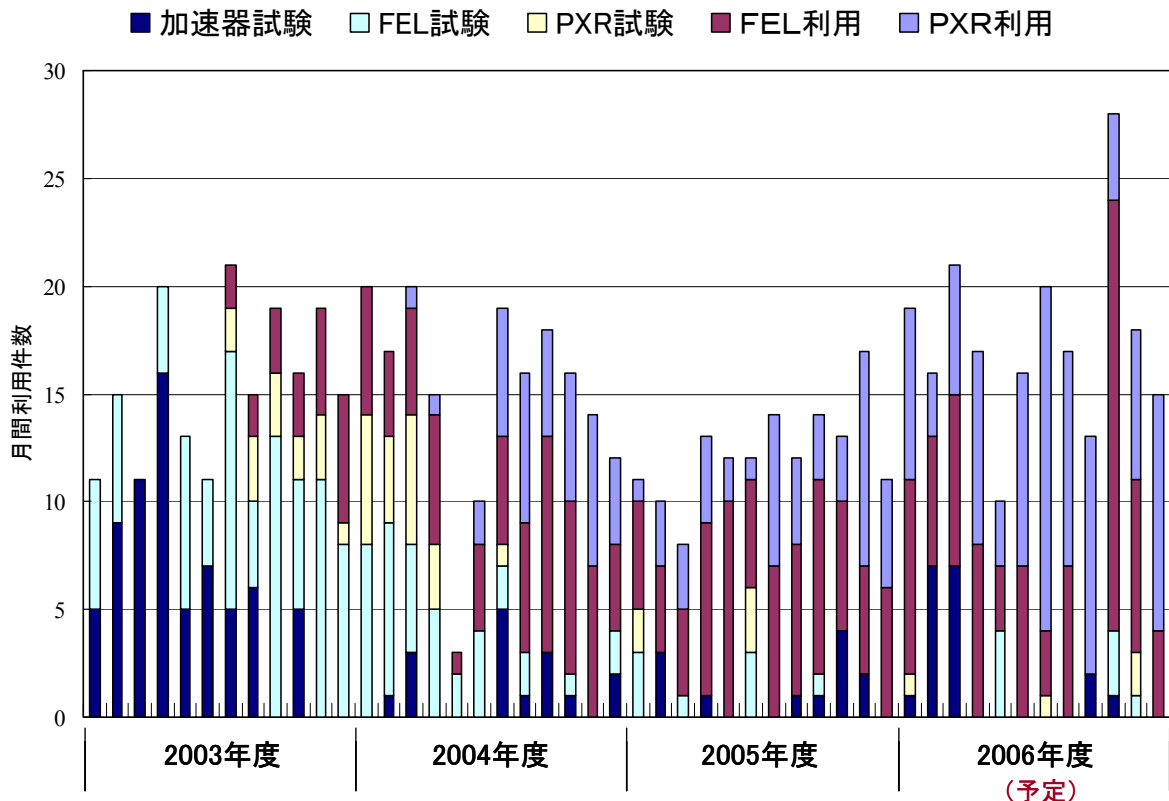


図1. 共同利用を開始した2003年度以来の月間加速器利用の推移。2006年度は実験申込み状況による予定値を示している。

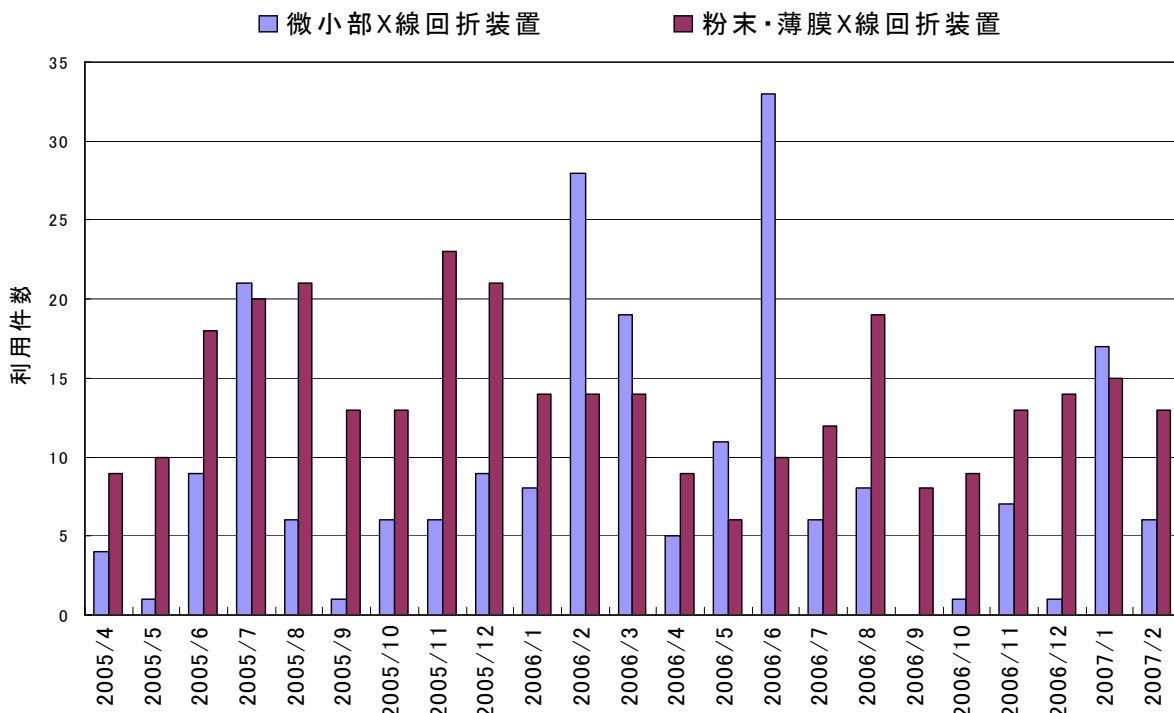


図2. 2005年度以来の微小部X線回折装置と粉末・薄膜X線回折装置の月間共同利用状況。

限り利用者からの実験申込みを受け入れている。従って、実験申込み課題によって課題採択の可否を判断することは現段階では行っていない。しかし今後、実験申込み件数が大幅に増加した場合には利用者間の調整のみでは処理出来なくなるので、将来的には実験課題採択を行う機関の設置もあり得る。

### 3. X線発生装置の利用状況

LEBRAにはPXRの利用に先駆けて、予備実験用として、また実験技術の向上と訓練を目的としてX線回折装置が3台導入されている。これらは、加速器の光源利用とは独立に研究に利用できるため、これらの共同利用も進めている。このうち微小部X線回折装置と粉末・薄膜X線回折装置には多くの利用者がおり、図2にこの2年間における月間利用件数（ほぼ利用日数に一致）の推移を示す。年間利用日数はどちらの装置も約100日となっている。

これらのX線回折装置は加速器のビームを利用する光源の利用実験とは異なり、装置の取扱について講習を受けた後、装置管理者に利用申請を行い申込み順に従って自ら操作し実験を行うことが出来る。

### 4. 共同利用設備の整備状況

学術フロンティア推進事業の研究費のうちから、共同利用を進める上で必要な共通使用のものに対する支出を行い、これまでに各種装置・設備・部品類を拡充・整備してきたので、その一部を紹介する。

#### 4.1 物品管理室

主に光学素子関係の部品を保管するため除湿庫を備え、必要に応じて利用者が照射実験光学系を組め



図3. 物品管理室内の写真。書庫、休憩用ソファ、光学素子関係部品保管用除湿庫を備えている。

るようミラーやフィルター等の光学素子、さらに赤外線用の保護メガネを保存している。また、この部屋を施設外からの利用者が休憩や仮眠、さらには少



人数の研究打ち合わせ等のためにも使えるよう、ソファを置いている。

#### 4.2 医学レーザー照射実験室 1

動物を持ち込み照射実験が行えるよう、小動物の自動飼育装置を備えている。このため、この部屋だけは室内照明の自動制御装置を新たに設置してある。また、小動物（ネズミ）が室外に出られないよう出



図4. 医学レーザー照射実験室 1 の中にある動物自動飼育装置（写真奥）。手前右は照射用に組み立てた光学系。

入り口にネズミ返しを取り付けられる。

#### 4.3 生命科学レーザー照射実験室

細胞培養や培養細胞の照射、細胞等の抽出作業も行えるよう、このための実験・処理設備を整備してある。この際に室外空気による試料の汚染を避ける必要があり、部屋の出入り口に透明ビニールで囲った前室を設けてある。また、当初細胞照射用にクリーンベンチを1台のみ設置してあったが、照射用とは別の目的に利用するためのクリーンベンチをさらに1台設置した。

照射用クリーンベンチ内にはFELの光束を広げて平行光を照射するための拡大光学系が設置してある。現在組み込んである光学素子では、FEL出力ポートのビームサイズが約6~7倍に拡大される。



図5. 生命科学レーザー照射実験室。室内と外の間の空気の流れを抑制するため、出入り口に前室を設けてある。



図6. 光電子分光レーザー照射実験室の光学用部品保管棚（左）とラマン分光測定装置（右手前）。

#### 4.4 光電子分光レーザー照射実験室

光電子分光レーザー照射実験室には、利用者が自ら必要な光学系を組み立てる際に提供するため、光学用部品を揃えて保管棚に保存してある。どの実験室において必要な光学部品も、利用者はこの保管棚から持ち出して利用することが出来る。

また、この部屋にはFEL照射実験とは独立に、あるいは照射実験と平行して、照射試料の特性変化を調べることが出来るようラマン分光測定装置を設置してある。

#### 5. まとめ

LEBRAの電子線形加速器の性能高度化とFEL及びPXRの利用研究の進展に伴い、共同利用件数とビーム利用時間が増加しつつある。これに対応して、施設側としてはより利用研究を進めやすい環境の整備を進めている。学術フロンティア推進事業の予算のうち、共通経費として組まれている予算の多くはこれらの整備に割かれている。

## 【O1-01】

### 金属酸化物のレーザー光誘起現象，X線誘起現象ほか望月グループの研究状況

藤代史<sup>1</sup>，望月章介<sup>1,2</sup>

1 日本大学大学院総合基礎科学研究科（東京都世田谷区桜上水3-25-40）

2 日本大学文理学部物理学科（東京都世田谷区桜上水3-25-40）

今年度，文理学部望月グループは「光やX線による物質状態の制御と高機能物質の創製」を主題に以下に掲げる項目の研究を行った。

1. 金属酸化物の紫外レーザー光誘起フォトメモリー現象  
価電子励起による酸素欠陥生成，価数変化，構造変化
2. 金属酸化物のX線誘起フォトメモリー現象  
内殻励起による酸素欠陥生成，価数変化，構造変化
3. 赤外光の可視化
4. マイクロ波プラズマ結合レーザーアブレーション装置のテスト・改良

シンポジウムではこれらの詳細を報告するが，この報文集では1と4について記す。

#### ●金属酸化物の紫外レーザー光誘起フォトメモリー現象の研究

我々は2000年に発見した「金属酸化物の室温で起こる紫外レーザー光に誘起されたフォトメモリー現象」[1, 2]に関して以下の研究を継続して行った。これまでにバルク試料，薄膜試料，セラミック試料等を主に種々の金属酸化物を対象に研究してきたが，それらの研究では，試料雰囲気との交換（酸素ガス $\leftrightarrow$ 真空）レーザー光照射に伴う光スペクトルの変化は，

- (1) 真空中では酸化物表面での紫外レーザー光子場に助けられた酸素の会合脱離，
- (2) 酸素ガス中では酸化物表面での紫外レーザー光子場に助けられた酸素分子の解離吸着

と解釈した。つまり，現象の進ダイナミクスは試料表面の試料体積に占める割合に支配されており，メモリー速度やメモリーの消去速度が系のサイズに依存し，ナノメートル粒子試料ではこれら速度が大きくなるであろうと想像される。そこで， $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , anatase  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ 等のナノ粒子試料を作製または準備し，紫外レーザー光誘起フォトメモリー現象を室温にて調べた。これらの試料のいくつかでナノ粒子化は現象の変化速度の増大に有効であるとの結果を得た[3, 4]。また，この研究では我々の2000年よりの現在までの研究成果を総括し，紫外レーザー光誘起フォトメモリー現象の励起子理論[5]による解釈を行った[4]。この理論的研究では入射レーザー光子のエネルギー $\hbar\omega$ が酸化物のエネルギーギャップ  $E_g$  より大きい場合と小さい場合に分けて論じた。

#### I. $\hbar\omega > E_g$ の場合

バンド間励起によりつくられた自由電子と自由正孔は，格子振動の波動の量子（フォノン）と相互作用する。かかる場合には，励起子の併進運動に関する励起子バンドの幅  $B$  と励起子を構成する電子・正孔間のクーロンエネルギー  $U$  をして電子・フォノン相互作用に由来する格子緩和エネルギー  $E_{\text{LR}}$  等の相対的な大小関係によって，つぎの三つの形態のいずれかをとることが豊沢による励起子の理論的研究成果 [5]が教えてくれる。

- (1)  $e + h$  : 電子と正孔がキャリアとなって自由に結晶中を動き回る状態
- (2)  $ex$  : 電子と正孔が水素原子様の対を形成して結晶中を動き回る自由励起子状態
- (3)  $S_e + S_h$  : 電子と正孔が隣接サイトに局在したオフセンター型自己捕獲励起子状態

上記(3)の自己捕獲励起子状態では、電子・フォノン相互作用と正孔・フォノン相互作用の符合が異なる場合には、電子と正孔が別々のサイトに捕らえられたオフセンター型励起子状態になり、ポテンシャルエネルギーが低下すると予想される。その極端な例として電子・フォノン相互作用が電子・正孔間のクーロンエネルギーや自由励起子のバンド幅より大きい場合には自己捕獲正孔  $S_h$  に電子を捕らえたオンセンター型の状態 ( $e + S_h$ ) が形成され、これが結合を切ってオフセンター型の ( $S_e + S_h$ ) 状態に転移し、原子が放出される可能性がある。この場合、結合切断の為にエネルギーはオンセンター型の自己捕獲励起子 ( $S_h + e$ ) の内部エネルギーの一部が担うことになる。しかし、 $SrTiO_3$ 、アナターゼ  $TiO_2$ 、 $ZnO$  等の如く半導体ではエネルギーギャップは原子間の結合エネルギーより小さく1段階の光励起である1光子励起では原子の放出は起こり得ず、不可避免的に結晶欠陥を含んでいる結晶表面の原子のみが放出される可能性がある。

## II. $h\nu > E_g$ の場合

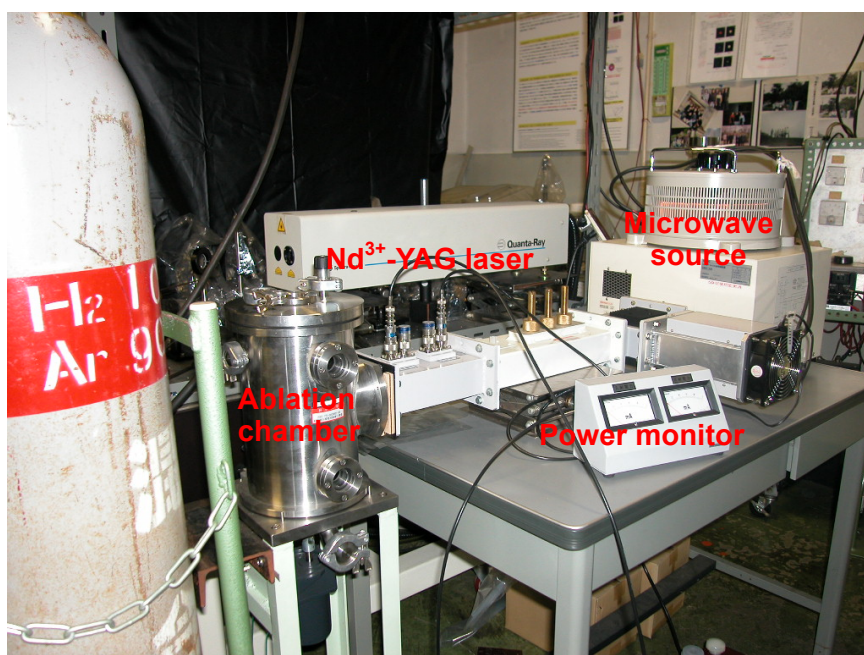
$Eu_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ガラス等の物質の 3.8 eV レーザー照射による光誘起酸素脱離や白色ルミネッセンス成分の増大は、固体内部の原子的構造と異なる表面構造（欠陥構造）の存在が不可欠である。この表面層をクラスター（分子）と見なすと、その光学的特性は電子で占有された最高のエネルギーの状態（HOMO）と電子で占有されていない最低エネルギーの状態（LUMO）のエネルギーによって決まる。そして、クラスター内の電子・核振動相互作用を考えると、白色ルミネッセンスの発生が理解できる。また、酸素イオンが正孔を捕らえた状態である  $O^-$  状態も白色ルミネッセンスに寄与し得る。

今年度は紫外レーザー光のほかに、内殻電子励起によるメモリー効果を期待して、量子科学研究所のパラメトリック X 線を室温にて  $Eu_2O_3$  に照射して、フォトルミネッセンススペクトルの変化を調べた。X 線照射で  $Eu^{3+}$  イオンの赤色発光線の強度は減少したが、X 線照射による非輻射性トラップの生成によるものか  $Eu^{3+}$  イオンの価数変化によるものか現在のところ不明である。

## 2. マイクロ波プラズマ結合レーザーアブレーション装置のテスト・改良

昨年度よりテスト、改良作業を行っている。マイクロ波プラズマ等の安定度は極めて良いことが判った。プラズマは酸素、アルゴン・水素、窒素等のプラズマである。しかし、導波管とアブレーションチャンバーを隔離する石英ガラスが熱で破損し、現在、テフロンとの交換を急いでいる。

また、マイクロ波照射で金属酸化物の光学特性が大きく影響されることを確かめている。今後、これを光触媒の可視光動作に利用しようと考えている。



文献

1. S. Mochizuki, T. Nakanishi, Y. Suzuki and K. Ishi  
*Applied Physics Letters* 79 (2001) 3785-3787.
2. S. Mochizuki, Y. Suzuki, T. Nakanishi and K. Ishi  
*Physica B* 308-310 (2001) 1046-1049
3. S. Mochizuki, F. Fujishiro, T. Mochizuki and H. Yamamoto  
*physica status solidi (c)* 4 (2007) 518-520.
4. 望月, 藤代, 飯野, 芝田, 浅地, 鈴鹿, 橋本, 中里, 中村  
“金属酸化物の室温で起こる消去可能なフォトメモリー現象の研究 I”  
日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要 No.42 (2007) 205-220.
5. Y. Toyozawa, *Physica B+C* 117&118 (1983) 23.

## PXR による位相差イメージング法の確立と応用

高橋由美子<sup>1</sup>, 早川恭史<sup>2</sup>, 桑田隆生<sup>3</sup>, 境武志<sup>3</sup>, 寒河江登志朗<sup>4</sup>, 鈴木薫<sup>1</sup>

1 日本大学理工学部 (〒101-8308 千代田区神田駿河台 1-8)

2 日本大学量子科学研究所 (〒274-8501 船橋市習志野台 7-24-1)

3 日本大学大学院総合科学研究科 (〒274-8501 船橋市習志野台 7-24-1)

4 日本大学松戸歯学部 (〒271-8587 千葉県松戸市栄町西 2-870-1)

## はじめに

LEBRA PXR のコヒーレントな性質を活用し、従来の吸収コントラスト法(レントゲン)では撮像が困難であった軽元素試料でもコントラストを得ることが可能な位相差イメージング法の光学系構築、生物・材料応用を目標として研究を行ってきた。

生体組織における骨格など比較的 X 線の吸収が大きい部位は吸収コントラスト法により明瞭な画像が得られるが、軟部組織などでは吸収が小さいため明瞭な像を形成しない。これに対し、位相シフトの相互作用断面積は軽元素領域で吸収相互作用断面積の約 1000 倍の感度を有するため、位相情報から画像を形成すれば生体軟部組織や有機材料でも明瞭なコントラストが得られる<sup>1)</sup>。位相情報は X 線に対する物質の複素屈折率  $n=1-\delta-i\beta$  の  $\delta$  に由来するが、この値は通常の光学系では無視される程、極めて微小であり、これを検出するためには高平行で波面の揃ったプローブが必要である。このような理由から位相コントラストを実現するためにはミクロン・オーダーの微小光源(理想的には点光源)や数 10m におよぶ光路長などが必要とされてきた<sup>2)3)</sup>。しかし PXR の本質であるコヒーレント性は有限ビームサイズ、数 m 程度の光路長でもイメージングを実現できる可能性がある<sup>4)</sup>。PXR を用いた位相差イメージングは PXR の基礎特性検証と同時に実用応用の観点からも興味深い。

## 実験方法

位相情報を取り出す方法としては、①干渉計を用いる方法、②結晶角度アナライザを用いる方法、③微小光源を用いる方法が現在研究されているが<sup>5)</sup>、本研究では比較的広い範囲の位相差を感度良く検出

でき、屈折角の定量評価が可能である②の回折強調法(DEI: Diffraction Enhanced Imaging)の光学系を採用した。試料を透過し、僅かに波面が変調した X 線をアナライザ結晶で回折すると、その変調の度合いが回折角に反映されるので、アナライザの角度に依存した位相勾配の像が形成される。但し、画像には吸収による効果も含まれている。

光学系の配置を図 1 に示す。PXR 発生装置の第二結晶に対し、(+,-)配置になるようアナライザ結晶を配し、第二結晶とアナライザ結晶のビームパスに試料を置く。アナライザ結晶からの回折線はイメージング・プレート(IP)、CCD などの 2 次元検出器で検出する。X 線エネルギーは 14~20 keV を用いた。試料として動植物(くも、葉)、プラスチックなどを観察した。

## 位相コントラスト画像

例として、イエオニグモ乾燥標本の位相コントラスト像を図 2(b)に示す<sup>6)</sup>。吸収コントラスト像(図 2(a))に比べて組織の細部が明瞭であり、特に歩脚部の拡大図(c),(d)で比較すると位相コントラスト像(d)では筋肉組織の状態が細部まで観察できる。また、アナライザ結晶角度に依存したコントラスト変化、エッジ強調など、位相情報に起因するコントラストが確認できた。しかし、画像解像度が十分とは言えず、また測定中にロッキングカーブが変動するとい

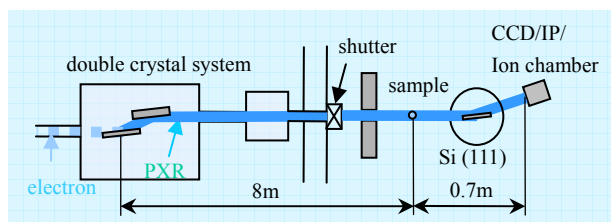


図 1 DEI 光学系

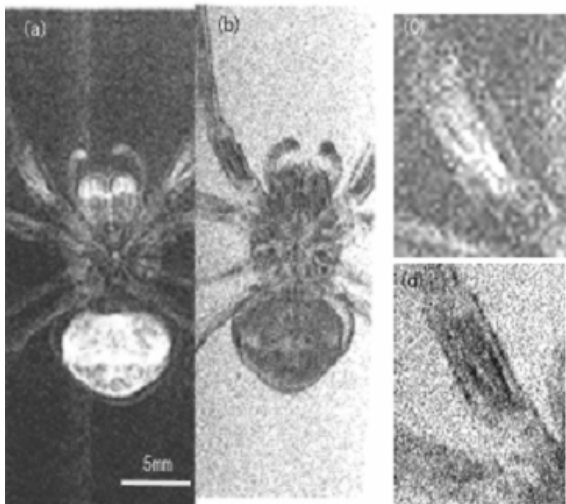


図2 イエオニグモ乾燥標本

(a) 吸収コントラスト, (b) 位相コントラスト,  
(c), (d) それぞれ(a), (b)の歩脚部拡大図  
E = 14keV, 撮影時間 15 min (net 21 ms)

う問題がある。これらはビームの安定性、ビームサイズ、光学系の精度等が関係していると考えられるため、各々の原因と画像への影響を検討した。

### 光学系の改善

電子ビームの安定性はビームフィードバック機構が導入されて大幅に改善されたが、試料入射ビーム強度の経時変化(図3)を観測すると約15分周期の変動が顕著である。この振動はアナライザ結晶での回折強度にも反映されている。原因は第一結晶の冷却系に伝わる振動であることが分かり、冷却方法を改善した結果、この振動は除去できた。また、アナライザ結晶からの回折強度は入射ビーム強度には無い長周期のシフトを示すことから、アナライザ結晶自体も変動していると考えられる。レーザ変位計で計測したところ、アナライザ結晶の角度変化は約1秒/時間であり、ロッキングカーブの半価幅が5.8秒(Si(111)反射, E = 16 keV)程度に対し、無視できない値である。ゴニオメータの高精度化、重量アップなどにより対策を検討している他、画像に直接影響するアナライザ結晶・結晶ホルダーの改善により熱・歪みへの対応を図っている。さらに測定計全体をカバーで覆うことにより、光学系の温度変化を室温変化の1/2以下に抑えられることが分かった。

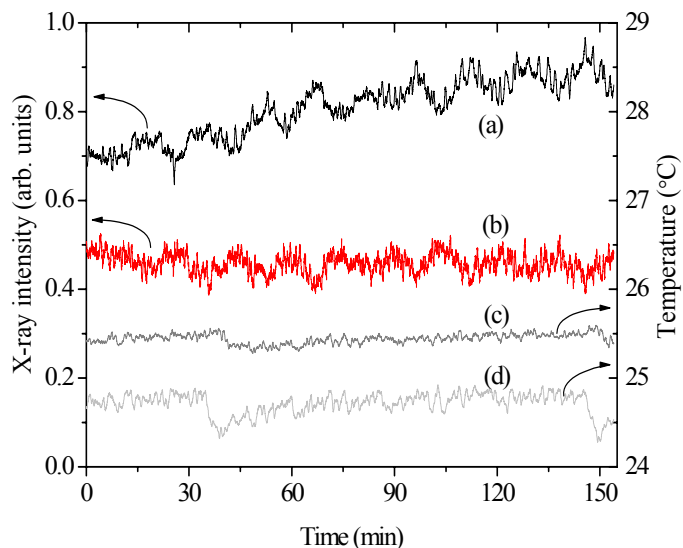


図3 経時変化

(a)アナライザ結晶からの回折 X 線強度, (b)ビーム取り出し口近傍での入射 X 線強度, (c)カバー内温度, (d)カバー外温度

検出器ではイメージ・インテンシファイア付き冷却 CCD の新規導入によって S/N の改善が期待できる。

### ビームサイズ

通常の発散光では光源の大きさに起因する画像のボケが生じるが、コヒーレント光源である PXR において、ビームサイズが画像に与える効果を実測によって評価することは PXR の特性を明らかにするためにも重要である。そこで、光軸に垂直に配置したテストパターンの透過像を、検出器位置を変えて測定した。結果を図4に示す。この結果から有限の光源ビームサイズを仮定して画像のボケを計算すると、テストパターンと検出器(IP)の距離  $r = 50 \text{ cm}$  のとき、水平方向で5%、垂直方向では12%、 $r = 100 \text{ cm}$  のときには水平方向で11%程度となることが分かった。現在の位相コントラスト像ではビームサイズの効果も画像解像度に影響していると考えられる。これは、試料-アナライザ結晶-検出器間の距離を短縮できるような光学系の配置を修正することで有る程度の改善は可能である。第一結晶位置における電子ビームの変動がさらに精密に制御されれば、実効的な X 線のビームサイズが縮小できる。

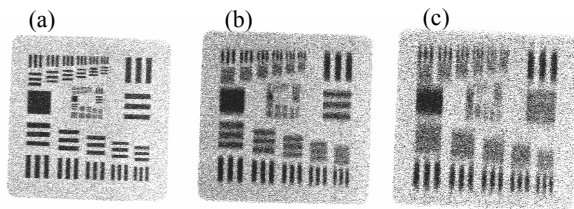


図4 テストパターンの透過 X 線像  
 (a)  $r=0$  cm、(b)  $r=50$  cm、(c)  $r=100$  cm  
 $r$  は試料-検出器間の距離

### 位相差イメージング・ユーザグループ

2006年5月より、ビームタイムの効率的利用と基礎実験の分担・データの共有を目的とする位相差イメージング・ユーザグループを発足し、活動を行っている。メンバーは本報告の報告者らであり、本報告はこのユーザグループによって実験・検討された事項の一部をまとめたものである。

### まとめ

本年度は画像解像度向上のための問題点の抽出、現状調査、改善方法の検討といった地味な作業が中心となったが、一部、応用実験も始まっている<sup>6)</sup>。今後はこれらの改善効果の確認、さらなる高度化の検討とともに応用実験を推進する。また、PXRを光源とすることによって、実質的にミリ秒オーダーでの撮像が可能であること、放射光などに比べて1桁以上大きいビームサイズであるにも関わらず詳細な位相コントラストが得られるなど、特異な性質も明らかになってきた。PXRの基礎特性の実験的検証を行い、その特性を生かしたイメージング手法として発展させていきたい。

### 謝辞

本研究を行うに当たり、研究の全般に渡り、常にご指導・ご助力いただいている高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設教授、飯田厚夫先生に感謝致します。また、位相コントラスト像の改善はビームの安定性や温度管理など光源スタッフの努力による成果が大きく、実験におけるサポートにも感謝致します。

本研究の一部は、文部科学省学術フロンティア推進事業(継続)の他、日本学術振興会 科学研究費補助

金 基盤研究 C (課題番号 17560046)、日本大学学術研究助成金(総合研究)(代表:山本寛)による補助のもとで行われました。

### 引用文献

- 1) A. Momose and J. Fukuda: *Med. phys.* **22**, 375 (1995)
- 2) S. W. Wilkins, T. E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany and A. W. Stevenson: *Nature* **384**, 335 (1996)
- 3) 松井純爾, 籠島靖, 津坂佳幸, 横山和司, 高井健吾, 竹田晋吾, 山崎克人: *放射光* **13**, 298 (2000)
- 4) Y. Hayakawa, I. Sato, K. Hayakawa, T. Tanaka, A. Mori, T. Kuwada, T. Sakai, K. Nogami, K. Nakao and T. Sakae: *Nucl. Instr. and Meth. B* **252**, 102 (2006)
- 5) R. Fitzgerald: *Phys Today*, **53**, 23 (2000)
- 6) T. Kuwada, Y. Hayakawa, K. Nogami, T. Sakai, T. Tanaka, K. Hayakawa and I. Sato: *AIP Conf. Proc.* **879**, 1968 (2007)
- 7) Toshiro Sakae, Yasushi Hayakawa, Akira Mori, Takao Kuwada, Takeshi Sakai, Kyoko Nogami, Toshinari Tanaka, Ken Hayakawa and Isamu Sato: *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **101**, 10 (2006)



## 粉末 X 線回折法による結晶性医薬品結晶多形定量的分析に与える ケモメトリックス法のインパクト

大塚 誠<sup>1</sup>, 寒河江登志朗<sup>2</sup>

1 武蔵野大学薬学研究所

2 日本大学松戸歯学部

### 要旨

医薬品中の結晶形の違いは、保存中の物理・化学的な安定性と同様に打錠特性や溶解挙動のように重要な製剤特性に影響を与えていることが知られている。一方、特に最近注目を集めている Process Analysis Technology は、実際の医薬品の製造プロセスにおける熱的変動や機械的ストレスがこれらの多形転移現象を引き起こす現象を継続的に計測し、製剤品質の変動を抑制することを目的としている。現在、粉末 X 線回折(XRPD)による結晶化度解析が、最も汎用されているが、粉末粒子配向性の問題から、その精度は、十分とはいえない。本研究では、数種結晶多形について、物理的混合物を作成し、XRPD により測定したデータに関して、解析ソフト面から、これら結晶粒子の配向による影響を受けない検量モデルの構築を統計学的手法であるケモメトリックス法を適用することを試みた。検量線の作成は、Principal component regression (PCR), Partial least squares (PLS)などの統計学的手法を X 線回折の解析に応用することで最適統計モデルを構築し、結晶多形含有量の予測精度を評価した。

### 【緒言】

医薬品には、結晶構造の異なる多形が多く存在し、様々な物理化学的特性に変化を与えることが知られている。特に難溶性薬物の溶解度及び溶解速度を通して製剤のバイオアベイラビリティに直接関連するため、製剤の品質を確保する上で重要な問題の一つである。実際、医薬品の製造プロセスで行われる再結晶化、粉碎、造粒、乾燥、製錠などの熱的変動や機械的ストレスによる安定性の変化により多形転移現象が現れ、それらの操作条件やロットの差異により品質の保持された製剤の供給を妨げることが知られている。このような医薬品の製造過程のプロセスバリデーションとして、製剤特性を定量的に評価する方法として、粉末 X 線回折、熱量測定、FT-Raman、FT-NIR<sup>1)</sup>などによる結晶化度の測定が報告されている。今回、演者らは結晶多形が報告されている抗精神薬カルバマゼピン (CBZ), 喘息薬テオフィリン (TH) をモデル化合物として、結晶多形の代表的な測定法である粉末 X 線回折測定法の評価方法について検討した。得られた回折データをもとに従来から報告されているピーク高さ法、ピーク面積法や Wakelin's 法と、化学計測量をコンピュータにより多変量解析する手法として近年注目されているケモメトリックス法を利用し比較検討した。ケモメトリックス法として主成分回帰分析法 (PCR) を用い最適統計モデルを構築し、結晶多形含有量を評価した。各々方法で得られた検量線の相関係数、95%予測限界、95%信頼限界、精度、バイアスについて比較検討した。

### 【実験】

#### 1. 試料の調製方法

TH 原末を 95℃の精製水から再結晶し、得られた結晶を吸引ろ過し、その後 89%RH のデシケータ中で室温にて乾燥し TH 1 水和物 (THM) を、100℃で 3 時間真空乾燥し、無水物 (THA) をそれぞれ調製した。次に THM 含有量が 0-100%となるように THM と THA を物理的に混合し、種々の標準物質を調製した。

CBZ form I は、報告に従って XRPD および DSC により確認し実験試料とした。CBZ Form III は、Form I を 50%-エタノール水溶液中で再結晶させた後に減圧乾燥を行い、得られた CBZ dihydrate を 115℃で 3

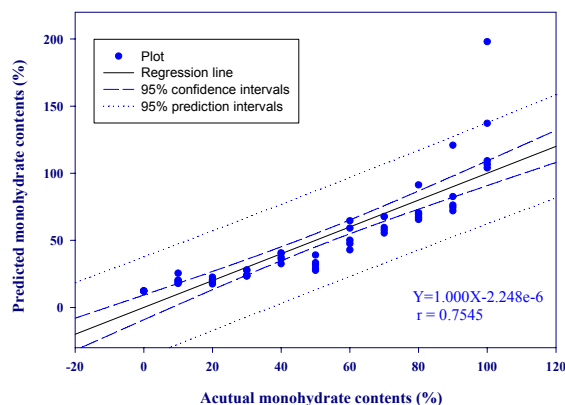


Fig.1 Correlation Curve by Peak Height Method

時間乾燥させた。次に CBZ Form III が 0-100 % (w/w) となるように互いの粉末を混合した。種々の混合物は、振動ミルによる粉碎および試料充てんにおける加圧の有無で 4 通りに試料を調製した。

## 2. 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折プロファイルは、RINT-Ultima (RIGAKU) を用い (線源に CuK  $\alpha$  線を用い、30kv-14mA、スキャンスピード 1 deg/min、測定回折角 5-40 deg の条件) ガラス板に種々の標準物質を充填し、粉末 X 線回折を各々 5 回ずつ測定した。

## 3. 検量線の作成

絶対検量線法：ピーク高さ法、ピーク面積法により得られる検量線は粉末 X 線回折測定における回折ピークのうち 11.6, 14.7, 27.2° のピーク強度の高さおよび面積の合計を用い作成した。

Wakelin 法：全回折ピークの二次正規化を行い Wakelin 法<sup>2)</sup>についても検討を行った。

$$X_{\beta} = Y(\theta) / X(\theta) \cdots \cdots (1)$$

$$X(\theta) = I_{S_{\beta}}^{**}(\theta) - I_{S_{\alpha}}^{**}(\theta) \cdots \cdots (2)$$

$$Y(\theta) = I_c^{**}(\theta) - I_{S_{\alpha}}^{**}(\theta) \cdots \cdots (3)$$

$I_{S_{\alpha}}^{**}(\theta)$ : Secondary normalization of diffraction intensity on THA

$I_{S_{\beta}}^{**}(\theta)$ : Secondary normalization of diffraction intensity on THM

$I_c^{**}(\theta)$ : Secondary normalization of diffraction intensity on mixture with THM and THA

$X_{\beta}$ : Crystallinity of THM

主成分回帰分析法 (PCR)：主成分回帰分析法 (PCR) による検量線は Pirouette ソフトを用い、以下の理論を適応し、コンピュータに計算させ作成した。

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + E = TP' + E \cdots \cdots (4)$$

X : Spectral data matrix      T : Score matrix

P' : Loading matrix      E : Residual matrix

また得られた検量線からバイアスおよび精度<sup>3)</sup>を検討した。

PLS 回帰法により作製したキャリブレーションモデルは、相関係数 (r)、バイアス (Bm) および精度 (Am) を算出し面積法と比較することにより検討した。

### 【結果及び考察】

#### 1. TH 擬似多形の定量法の比較

粉末 X 線回折測定法を用いた種々の定量法による予測値と実測値の関係直線を Fig. 1-Fig. 4 に示した。ここに示した予測値と実測値の関係は、傾き 1、切片 0 の直線になるはずであるが、得られた関係直線は若干、理論値とのずれが生じたものの、ほぼこれに従う結果となった。しかし Wakelin 法では、得られた検量線の切片が -6.207 と大きくかけ離れていることより水和物含量を過小評価する傾向が現れた。

一方、相関係数を比較すると、Wakelin 法と PCR 法では、ピーク高さ法及びピーク面積法よりも有意に高い値を示した。これは、水和物の含有量の多い試料の定量値の精度、すなわち水和物の針状結晶の形態による粒子配向が大きく影響していると考えられる。また、バイアス及び精度の統計値を示した

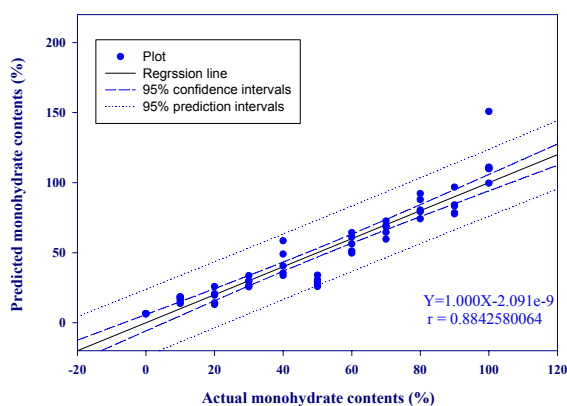


Fig. 2 Correlation curve by peak area method

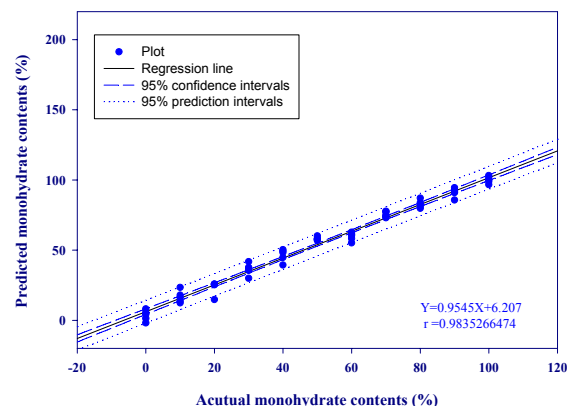


Fig. 3 Correlation Curve by Wakelin Method

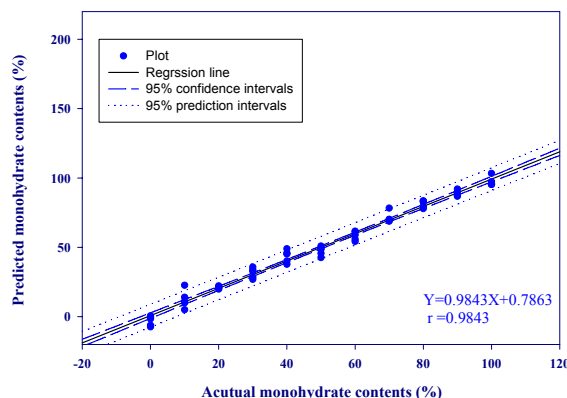


Fig. 4 Correlation Curve by PCR

Table.5 より、相関性の良好であった前項の方法では高い値を示したが、とりわけ PCR 法が有意に高い値を示した。これは、PCR 法が統計学的手法により粒子配向の少ない回折ピークに重みを置いて検量モデルを構築していることによると考えられた。

以上の結果から、結晶粒子配向による測定変動を含む粉末 X 線回折測定データから、より正確に結晶多形の含有量を定量的に評価する手法として、ケモメトリックス法は、統計学的评价の観点から最も信頼性の高い定量方法であることが明らかとなった。

## 2. CBZ 結晶多形の定量方法比較

粉末 X 線回折測定法を用いた CBZ の XRPD 測定結果は、試料充てんの圧力により粒子配向が起こり、特定のピークの変動が大きくなる傾向を示した。これらの XRPD データから従来法であるピーク面積法により算出された予測値と実測値の関係から検量線は、 $r = 0.8486$ ,  $B_m = 75.12\%$ ,  $A_m = 75.40\%$  であり、直線性の低い検量モデルとなった。一方、これらのデータから PLS 回帰法により解析された予測値と実測値の関係から、試料充てん加圧の検量モデルに及ぼす影響を比較した。加圧されていない種々の試料より算出した検量モデルは、 $r = 0.9799$ ,  $B_m = -2.48\%$ ,  $A_m = 10.05\%$  であった。

一方、加圧されている種々の試料は、 $r = 0.9838$ ,  $B_m = 0.911\%$ ,  $A_m = 11.85\%$  の結果を示した。試料充てん加圧および未加圧での結果を統合した検量モデルより算出した数値は、 $r = 0.9837$ ,  $B_m = 0.5660\%$ ,  $A_m = 10.22\%$  であった。相関係数を比較すると、大きな差は認められなかった。これたの結果から PLS 法はピーク面積法より有意な値を示した。これは、本手法が統計学的手法に基づき結晶粒子配向の少ない回折ピークに重みをおいて検量しているためである。

以上の結果より、結晶粒子配向性の変動により影響を受けたデータから結晶多形の含有量を定量的に評価する手法として、PLS 法は、検量モデル作成に有効な手法であることが明らかとなった。

### 【参考文献】

- 1) M. Otsuka, F. Kato, and Y. Matsuda, APPS Pharmsci.2 (1) article 9 (2000)
- 2) H. Yoshino, Y. Hagiwara, M. Kobayashi, and M. Samejima, Chem. Pharm. Bull. 32 (4) 1523-1536 (1984)
- 3) Andrew D. Trafford, Roger D. Jee, Anthony C. Moffat, and Paul Graham, Analyst. 124 163-167 (1999)

| Quantitative method | Percentage mean bias (%) | Percentage mean accuracy (%) |
|---------------------|--------------------------|------------------------------|
| Peak height         | -52.31                   | 62.64                        |
| Peak area           | 12.60                    | 31.79                        |
| Wakelin             | 13.56                    | 15.33                        |
| PCR                 | 3.201                    | 8.689                        |

Table 1. Comparison with Mean Bias and Accuracy of THM by Various Method

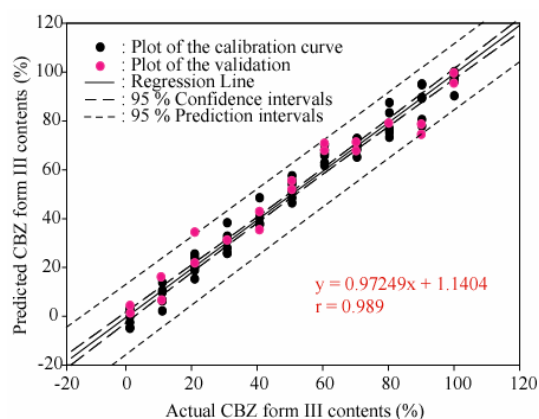


Fig. 5 Calibration curve of the CBZ Form III by PLS method with mixed data of low and high pressure conditions.

Table 2. Mean bias ( $B_m$ ) and mean accuracy ( $A_m$ )

| Quantitative method | mean bias (%) | mean accuracy (%) |
|---------------------|---------------|-------------------|
| Peak area method    | 75.12         | 75.40             |
| PLS method (low)    | -1.878        | 9.442             |
| PLS method (high)   | 0.911         | 9.320             |
| PLS method (mixed)  | -1.094        | 9.381             |

【O1-04】

## 低出力レーザー照射が骨芽細胞の BMPs 発現と石灰化に与える影響

清崎丈司<sup>1</sup>, 馬谷原琴枝<sup>1</sup>, 山口明邦<sup>1</sup>, 岡田慶子<sup>1</sup>, 三井教裕<sup>1</sup>, 鈴木直人<sup>2,4</sup>, 清水典佳<sup>1,3</sup>

1 日本大学歯学部歯科矯正学教室, 2 生化学教室(〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13)

3 日本大学歯学部総合歯学研究所臨床研究部門, 4 機能形態部門(〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13)

### 【目的】

我々は *in vivo*<sup>1</sup>, *in vitro*<sup>2</sup> の実験系で低出力レーザー照射の骨形成促進作用を報告してきた。そこで、骨芽細胞が合成・分泌し、細胞の分化に最も影響を与えていると考えられている Bone Morphogenetic Protein (BMP) や骨形成に関連する転写因子に着目し、低出力レーザーや自由電子レーザー (FEL) 照射による骨芽細胞への影響について検討した。

### 【材料と方法】

マウス株化骨芽細胞 (MC3T3-E1) を 10 cm ディッシュに播種し、コンフルエントになった時点で、Ga-Al-As 半導体レーザー (波長 830nm, 松下産業機器パナラス) を高さ 280 mm の位置から直径 120 mm の範囲に照射されるように調整し、50%, 2Hz (0.25 秒照射, 0.25 秒非照射) の条件で 10 分 (1.91 J/cm<sup>2</sup>) 照射し、1, 3, 6, 9, 12, 24 および 48 時間後に細胞を回収し、mRNA およびタンパクを抽出した。骨形成タンパク質である BMPs および骨芽細胞の分化や骨形成に関連する転写因子である Runx2, Osterix, Dlx5 および Msx2 の遺伝子発現は、real-time RT PCR 法によって、BMPs タンパク発現は Western blot 法によって調べた。また、培養液に BMPs の antagonist である noggin を添加し、その 1 時間後に低出力レーザーを同条件で 10 分照射し、24 時間後に細胞および培養上清を回収した。回収した細胞からタンパクと mRNA を抽出し、BMP のシグナル伝達因子である Smad1 のリン酸化や、骨形成に最も重要な転写因子である Runx2 の発現について検討を行った。さらに、回収した培養上清を用いて MC3T3-E1 を 14 日間培養し、Ca 定量キットを用いてディッシュ内に形成された石灰化物の定量を行った。

FEL については、MC3T3-E1 を 5cm ディッシュに播種し、コンフルエントになった時点で、波長 1,750 nm, 2

Hz (20 [秒 × 2/秒) で総エネルギー量が 5 J (0.254 J/cm<sup>2</sup>) の条件で照射し、6 時間後に細胞を回収し、mRNA 抽出を行い、BMP-2 の発現を real-time RT PCR 法によって調べた。

### 【結果】

低出力レーザー照射によって、BMP-2, 4 の遺伝子発現は 6 時間後から、BMP-6, 7 の遺伝子発現は 9 時間後から有意に増加した (Fig.1)。また、BMP-2, 4, 6 および 7 のタンパク発現は 12 時間後から有意に増加し、48 時間後にピークを認めた。Runx2, Osterix, Dlx5 および Msx2 の遺伝子発現は、12 および 24 時間後に有意に増加した (Fig.2)。また、低出力レーザー照射により増加した Runx2 の遺伝子発現量および Smad1 のリン酸化は、noggin 添加によって control レベルまで減少した (Fig.3)。さらに低出力レーザーを同条件で MC3T3-E1 に 10 分照射後、48 時間経過した培養上清を用いて MC3T3-E1 を 14 日間培養すると、control に比べて石灰化物形成が顕著に増加し、noggin 添加によって control レベルまで減少した (Fig4)。

また、FEL 照射 6 時間後の BMP-2 発現が control に比較して有意に増加した (Fig5)。

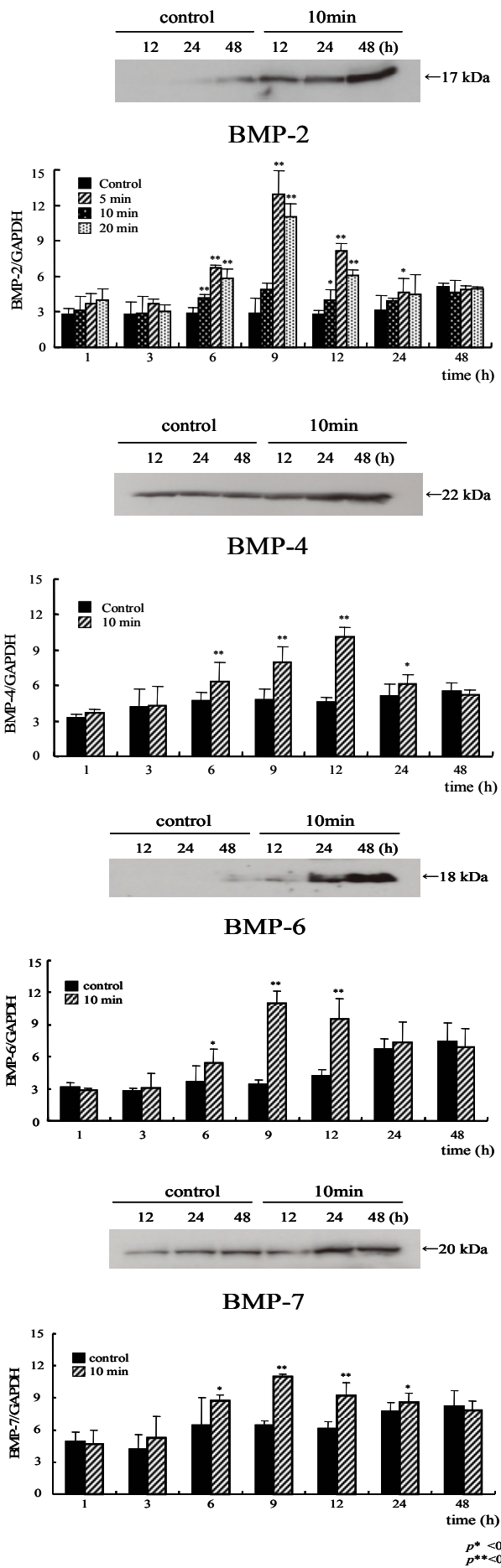


Fig.1 低出力レーザー照射によるBMPs発現

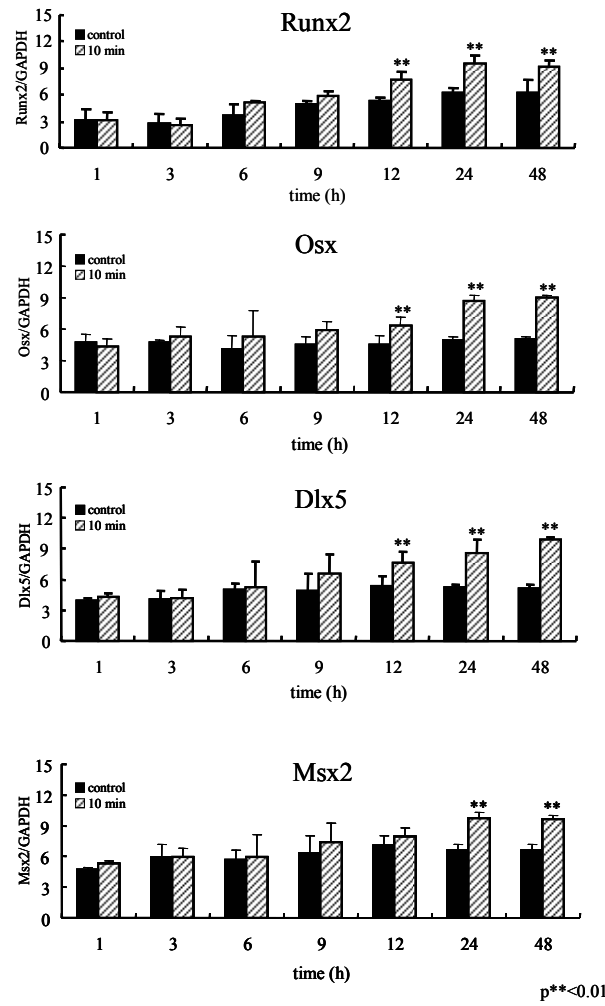


Fig.2 低出力レーザー照射による骨形成関連転写因子発現

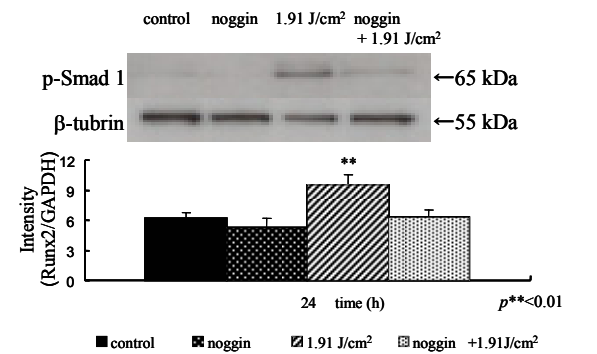


Fig.3 noggin添加におけるSmad1のリン酸化、Runx2発現の抑制

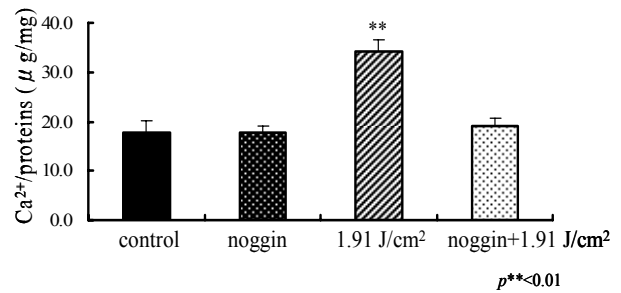


Fig.4 低出力レーザー照射によるCa沈着量

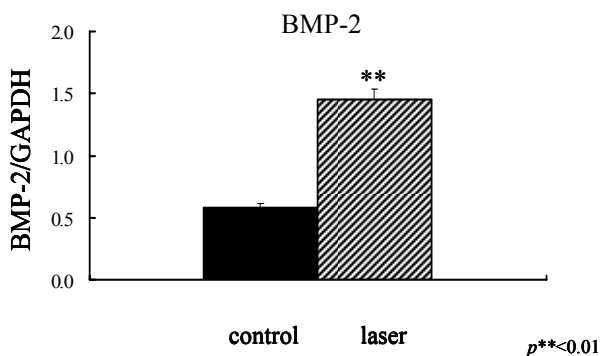


Fig.5 FEL照射によるBMPs発現

#### 【考察および結論】

矯正治療では骨修復を伴う治療が多く、低出力レーザー照射によりその修復を促進できれば、治療期間の短縮や、治療後の後戻りの防止に有効であると考えられる。本研究ではレーザー照射による骨形成促進作用機序について検討を行うため、マウス株化骨芽細胞(MC3T3-E1)を用い、レーザー照射による BMP および骨形成に関与する転写因子の発現について検討を行った。BMP は骨芽細胞の分化に最も影響を与える骨形成タンパクであり、smad1 のリン酸化を介して Runx2 の発現を誘導することが報告されている<sup>3</sup>。さらに Runx2 は骨形成に必須の転写因子であることも知られている<sup>4</sup>。低出力レーザー照射により BMPs の遺伝子発現およびタンパク発現が増加し、in vitro における石灰化を促進したことから低出力レーザー照射は骨芽細胞の BMPs 発現増加を介して骨形成促進することが示唆された。さらに noggin により BMP のレセプターへの結合を阻害すると、BMP のシグナル伝達因子である smad1 のリン酸化は減少し、Runx2 発現も減少した。このことは BMP が Runx2 の発現を誘導するという報告<sup>5</sup>と一致しており、低出力レーザー照射による BMP 発現の増加が smad1 のリン酸化を介して骨形成転写因子 Runx2 発現を促進し骨芽細胞の分化を誘導促進すると示唆された。

また、FEL 照射によっても BMP-2 発現が増加したことから、FEL もまた骨芽細胞の骨形成促進作用があることが示唆された。今後、各種成長因子および転写因子についてさらに検討していきたいと考えている。

#### 【引用文献】

1. Ozawa Y, Shimizu N, Kariya G, Abiko Y. Low-energy

laser irradiation stimulates bone nodule formation at early stages of cell culture in rat calvarial cells.

Bone. 1998 Apr;22(4):347-54.

2. Saito S, Shimizu N. Stimulatory effects of low-power laser irradiation on bone regeneration in midpalatal suture during expansion in the rat. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 1997 May;111(5):525-32.

3. Sowa H, Kaji H, Hendy GN, Canaff L, Komori T, Sugimoto T, Chihara K. Menin is required for bone morphogenetic protein 2- and transforming growth factor beta-regulated osteoblastic differentiation through interaction with Smads and Runx2. J Biol Chem. 2004 Sep 24;279(39):40267-75. Epub 2004 May 18.

4. Komori T, Yagi H, Nomura S, Yamaguchi A, Sasaki K, Deguchi K, Shimizu Y, Bronson RT, Gao YH, Inada M, Sato M, Okamoto R, Kitamura Y, Yoshiki S, Kishimoto T. Targeted disruption of Cbfa1 results in a complete lack of bone formation owing to maturational arrest of osteoblasts. Cell. 1997 May 30;89(5):755-64.

5. Lee MH, Kim YJ, Kim HJ, Park HD, Kang AR, Kyung HM, Sung JH, Wozney JM, Kim HJ, Ryoo HM. BMP-2-induced Runx2 expression is mediated by Dlx5, and TGF-beta 1 opposes the BMP-2-induced osteoblast differentiation by suppression of Dlx5 expression. J Biol Chem. 2003 Sep 5;278(36):34387-94. Epub 2003 Jun 18.

## 自由電子レーザー転写による機能性材料の直接描画

鈴木 薫

日本大学理工学電気工学科（〒101-8302 千代田区神田駿河台 1-8-14）

## 1. はじめに

分子振動を共鳴励起する自由電子レーザー光や電子共鳴励起に必要な紫外線波長可変エキシマレーザー光によるレーザー転写法によりポリ乳酸やキトサンなどのバイオマテリアルを動物の歯や爪のような生体硬組織の表面上にマーキングする方法の開発、及び2フォトンプロセスによりその機能性を高めることを実験の目的とする。バイオマテリアルとは医療や歯科分野において、生きている細胞や組織と接触して用いることや、生体に移植することを目的とした材料<sup>(1)</sup>のことである。要件としては組織反応による炎症や体外排除が無いことを指標として種々の金属やセラミック、プラスチックなど広く素材が探求され、インプラントや医療用具、薬物送達用材料、組織代替材料、人工臓器などが開発されている。動物から抽出された原料をもとに人工材料を作る場合には、コラーゲン繊維やキチン・キトサン膜、牛骨などの生物バイオマテリアルと、水酸化アパタイト人工骨やポリ乳酸などの化学的に合成された非生物バイオマテリアルが存在する。この内で、蟹や蝦の殻などに含まれる動物性の食物繊維であるキチンから処理・抽出したキトサンは生体適合性の高い人口皮膚や縫合糸及び生体接着剤<sup>(2)</sup>として、トウモロコシなどの植物を原料とした生分解性樹脂であるポリ乳酸<sup>(3)</sup>は薬物送達用ゲルや人工肝臓の骨格及び食品包装材・熱接着剤などとして一般的に用いられている。この両者を本研究では生体硬組織上に接着してマーキングを施す時の原料溶媒とした。

生体硬組織<sup>(4)</sup>とは動物の骨<sup>(5)</sup>や歯、爪、角などを言い、貝の殻や真珠などもその一種である。犬や猫などのペットにおける血統や飼い主及び牛や豚などの家畜における飼育環境などの情報は耳標装着や ISO 規格マイクロチップ(11784, 11785)の皮下への埋め込みなどによって記録されているが、動物愛護の観点から問題視されており、無血で非破壊な個体識別法の開発が求められている。そこでペットや家畜の爪や歯などの表面にマーキングを施し、個体の識別を行う方法が検討<sup>(6)</sup>されている。この時に生体硬組織の表面を傷付けることはできなく、生体に直接接触するため無毒でなければならない。一般的なマーキングの方法であるインクジェット法では毒性のある速乾性のインクを用いており、レーザーマーキング法では微小な穴を空ける破壊型であるため適していない。そこで任意の溶媒を所定のパターンに転写できるレーザー転写法<sup>(7)</sup>を用い、溶媒の固有な分子振動に共鳴吸収する波長を選択し、最適な波長を特定するために自由電子レーザーを光源としている。ここで、キトサンとポリ乳酸の硬度や密着力を評価し、マーキングにお

ける適性を検討した。また、生体硬組織の発する生体蛍光とキトサンやポリ乳酸の蛍光は似通った波長であるため、識別用蛍光剤として可視光領域は液体レーザー媒質の Rhodamin6G を、近赤外光領域は六員環と五員環が四方向から-N や-NH で結合した中心に Zn が配位した Zinc phthalocyanine を添加し、視認性について検討している。

## 2. 実験装置と方法

キトサンやポリ乳酸などのバイオマテリアルにより生体硬組織の表面にマーキングを施す方法として図1に示したレーザー誘起前方転写(Laser Induced forward Transfer : LIFT)法<sup>(7)</sup>を用いた。LIFT法は、レンズで集光したレーザー光をベースプレート上にスピンコートされた材料に照射し、間隔 80  $\mu\text{m}$  で対向する基板側に転写するものである。光源には日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設(Laboratory for Electron Beam Research and Application Institute of Quantum Science, Nihon Univ. :

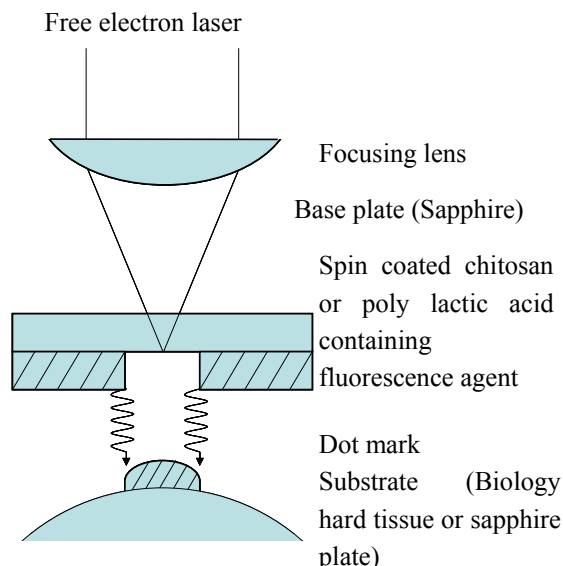


図1 自由電子レーザー誘起前方転写装置の概略図  
Fig.1 Schematic diagram of free electron laser induced forward transfer (FELIFT) method.

LEBRA-IQS-NU)に作製された自由電子レーザー(Free Electron Laser : FEL)を用い<sup>(9)</sup>、直線型電子線形加速器の電子エネルギーは 40~125 MeV、電子ビームのパルス幅 : 20  $\mu\text{s}$ 、電

子ビームのパンチ長：3.5 ps，加速周波数：2856 MHz，繰返し周波数：1~12.5 Hz，クライストロン：30 MW×2 段，アンジュレータ：ハルバック式（全長：2400 mm，最大磁束密度：1.2 T），発振波長：0.8~6 μm，マイクロパルスは 80 MHz で駆動され約 500 fs 幅のパルス列が 1600 shots でマクロパルスを構成している。発振波長としてはバイオマテリアルの C-H 伸縮振動に共鳴する 3.38 μm を選択した。生物性バイオマテリアルの一種であるキトサン（Chitosan）は蟹や蝦などの殻などに含まれる動物性の食物繊維であるキチンから処理・抽出され、キトサンのアミノ基を化学修飾させて水溶性としたキトサン誘導体（大日精化工業、ダイキトサンコート G、硬化温度：200℃）を用いた。非生物性バイオマテリアルの一種であるポリ乳酸（Poly lactic acid：PLA）はトウモロコシを原料として醗酵によりブドウ糖から乳酸化したポリ乳酸水分散体（ミヨシ油脂、PL-2000、硬化温度：90℃、平均粒径：2 μm）を用いた。ベースプレートにはこの波長を透過するサファイア基板にバイオマテリアルまたはバイオマテリアルに可視光領域の液体レーザ媒質用蛍光剤である Rhodamin6G (Rh6G) を添加したものと、近赤外光領域の蛍光剤である Zinc phthalocyanine (Zn-PC) を添加したものをスピコートして用いた。スピコート後の造膜温度による硬度特性をダイナミック超微小硬度計（島津製作所、DUH-201S）によって、密着力特性をマイクロクラッチテスター（CSM Inc.，MST）によって測定した。マーキングを行ったベースプレート側、基板側におけるバイオマテリアル又は蛍光剤添加バイオマテリアル及び犬や猫・牛の爪や歯などの生体硬組織の一種を Photoluminescence（PL：金門製作所，He-Cd レーザ；IK5251R-C +分光計器，ATRAS-25）測定、赤外分光光度計（FT-IR：島津製作所，FT-IR8900）により定性分析を行い評価した。

### 3. 実験結果と検討

#### 〈3・1〉バイオマテリアルの硬度と付着強度特性

図 2 はキトサンとポリ乳酸をサファイア基板にスピコートし、その後の造膜温度を常温から 250℃まで変化させたときの押し込み硬度の測定結果である。これは試料に三角錐圧子（稜間角：115°）を押し込む過程で、押し込み深さを計測し変形抵抗を測定することで薄膜の表面強度を評価するものである。キトサンは造膜温度が 200℃で押し込み硬度が最大となり、ポリエチレンテレフタレート（PET）の約 10 倍の硬度が得られ、非常に硬いことが分かる。ポリ乳酸は造膜温度が 100℃付近で押し込み硬度が最大となり、PET と同程度の硬度であることが判明した。

基板とバイオマテリアルとの密着力を測定するために、図 3 に示したマイクロクラッチテスターによって測定した。この時に、摩擦力と摩擦係数が僅かに増加し、押し込み深さが僅かに減少する加重閾値：Tc1 は膜が削れ始めていることを示している。更に加重を増して加重閾値：Tc2 にすると、摩擦力と摩擦係数が急激に振動し、押し込み深さも急激

に減少する点では写真から剥離が起きていることが分かる。図 4 はバイオマテリアルの造膜温度に対する密着力特性を示している。キトサンは造膜温度が 200℃で膜が削れ始める加重閾値：Tc1 と膜の剥離が起きる加重閾値：Tc2 が最

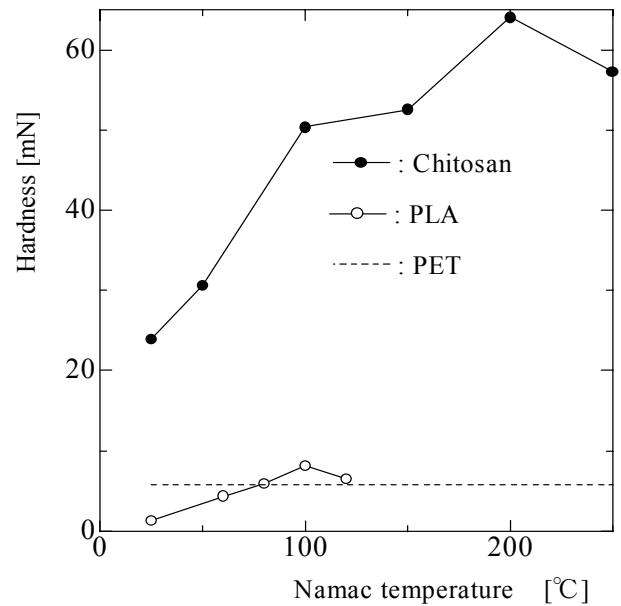


図 2 バイオマテリアルの造膜温度に対する押し込み硬度特性

Fig.2 Namac temperature dependence of dynamic hardness of biomaterials.

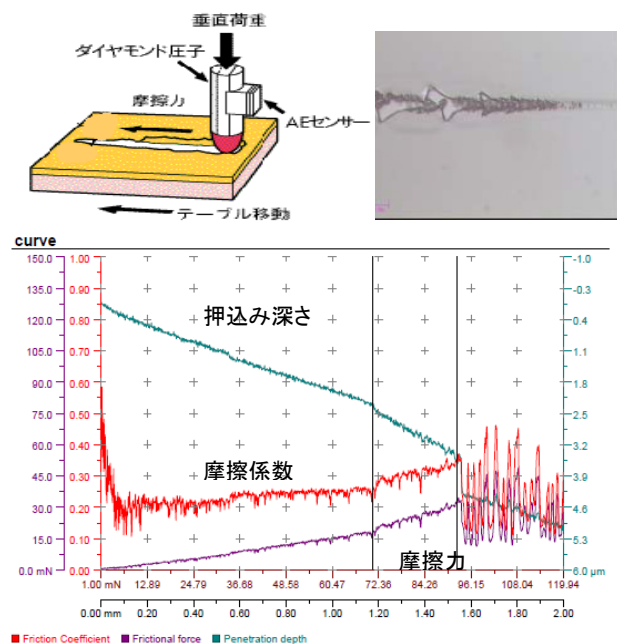


図 3 マイクロクラッチテスターによる密着力測定結果の一例

Fig.3 Sample data of adhesion strength by measuring micro scratch tester.



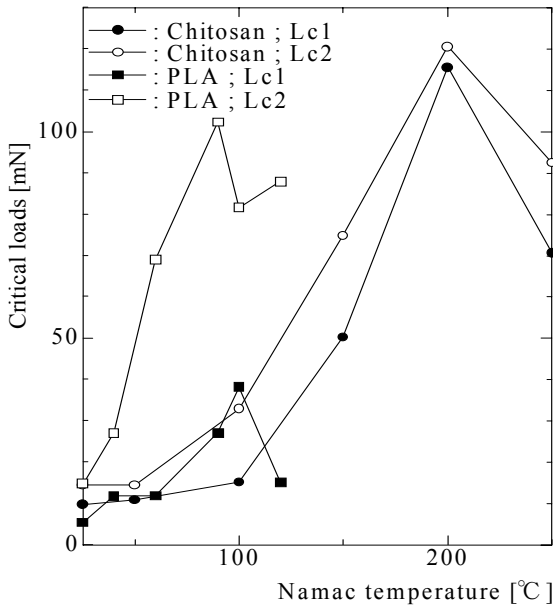


図4 バイオマテリアルの造膜温度に対する密着力特性  
Fig.4 Namac temperature dependence of adhesion strength of biomaterial.

大となっている。両者の差は少ないため、キトサンは表面が硬く、削れ始めると直ぐに剥離に至ることが分かる。これに対して、ポリ乳酸では造膜温度が90~100°C付近でTc1とTc2が最大となっている。しかし両者の差は非常に大きく、ポリ乳酸は表面が軟らかいため直ぐに削れ始めるが、剥離し難く密着性に優れている。ポリ乳酸は熱可塑性であるため、高温状態で溶融し付着しやすくなったものと考えられる。キトサンはカチオン性のポリマーであるため、生体硬組織のケラチンなどのアニオン性蛋白質と強く結合するため密着力が強いことが予想されるが、本稿では基板がサファイアであるためその性質が発揮されていないものと思われる。

### 〈3・2〉 バイオマテリアルと生体硬組織の光学特性

図5はキトサンとポリ乳酸及び生体硬組織の内で犬と猫の爪においてFT-IR特性を測定した結果である。ポリ乳酸の場合、1750  $\text{cm}^{-1}$ にはC=Oの伸縮振動による吸収が、2960  $\text{cm}^{-1}$ にはC-Hの伸縮振動による吸収が、3300  $\text{cm}^{-1}$ にはO-Hの伸縮振動による吸収が確認されている。ポリ乳酸をサファイアベースプレートにスピコートした直後ではこれらの吸収に加えて2000  $\text{cm}^{-1}$ から4000  $\text{cm}^{-1}$ にかけて緩やかな吸収が存在し、90°Cに加熱して硬化させたときにはこれが消失している。キトサンでは、2960  $\text{cm}^{-1}$ のC-H伸縮振動による吸収が小さくなり、3465  $\text{cm}^{-1}$ の-NH<sub>2</sub>伸縮振動による吸収が加わっている。犬と猫の爪では水分が多いためかO-Hの伸縮振動による吸収は大きい、C-Hの伸縮振動の吸収は小さい。よってポリ乳酸では波数: 2960  $\text{cm}^{-1}$ 、即ち波長: 3.378  $\mu\text{m}$ を、キトサンではこの波長に加えて波数: 3465  $\text{cm}^{-1}$ 、即ち波長: 2.886  $\mu\text{m}$ を自由電子レーザにおいて選択

すれば爪へのFELIFT時の損傷は少ないものと予想される。図6はスピコートしたキトサンとポリ乳酸及び生体硬組織である犬や猫・牛の爪や歯のPL測定を行った結果であ

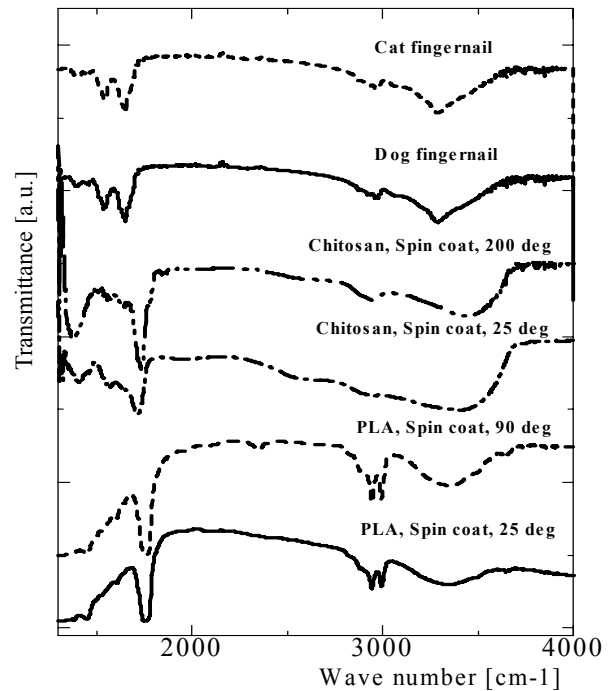


図5 バイオマテリアルと生体硬組織のFT-IR特性  
Fig.5 FT-IR property of biomaterial and biology hard tissue.

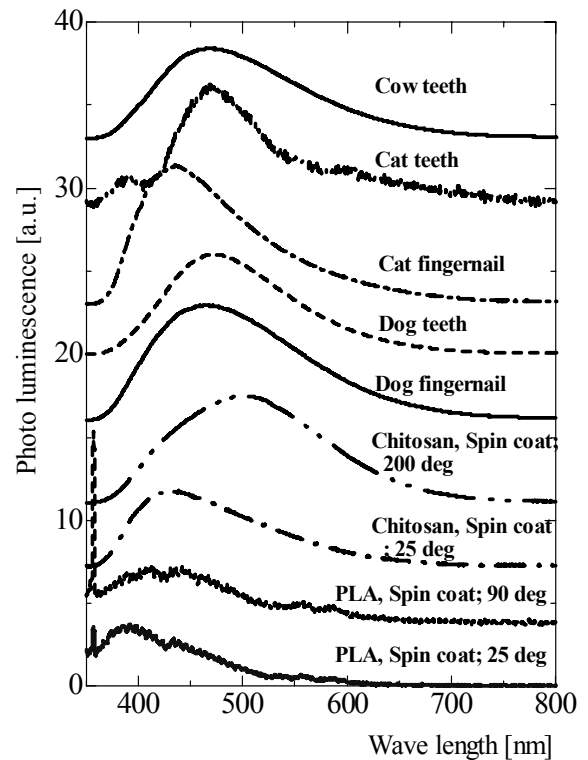


図6 バイオマテリアルと生体硬組織のPL特性  
Fig.6 Photoluminescence property of biomaterial and biology hard tissue.

る。スピコートした直後におけるポリ乳酸のPL発光は390 nm 付近にピークを有するブロードなPL発光が認められた。これを90℃に加熱するとポリ乳酸水分散体が熱硬化反応を起こし結晶化が進展するため、ブロードなPL発光のピークは430 nm 付近へとシフトしている。キトサンも同様に常温では430 nm に認められるピークが200℃では硬化によって500 nm へとシフトしている。また、犬の爪と歯及び猫と牛の歯は465~470 nm 付近に、猫の爪は435 nm 付近にブロードな生体蛍光のピークを有している。従って、350~600 nm 付近の生体が発する蛍光を避けることによって、視認性の良好なマーキング用蛍光物質を選定できる。

### 〈3・3〉自由電子レーザー転写によるポリ乳酸のマーキング

自由電子レーザー転写によりキトサンとポリ乳酸のマーキングを行った結果の一例を図7に示す。自由電子レーザーのエネルギーを1.2~17 mJの範囲とし、ドットの間隔は200 μm、3×3 mmの正方形で、3~7カ所にドットマーキングを行った。図7の(a)と(b)はキトサンの転写後における基板側の8倍と64倍の拡大写真で、(c)と(d)はポリ乳酸の転写後における基板側の拡大写真である。照射エネルギーを高くすると膜厚が厚くなっていることが分かる。基板側にポリ乳酸は円形に転写され、その直径は約30 μmであった。

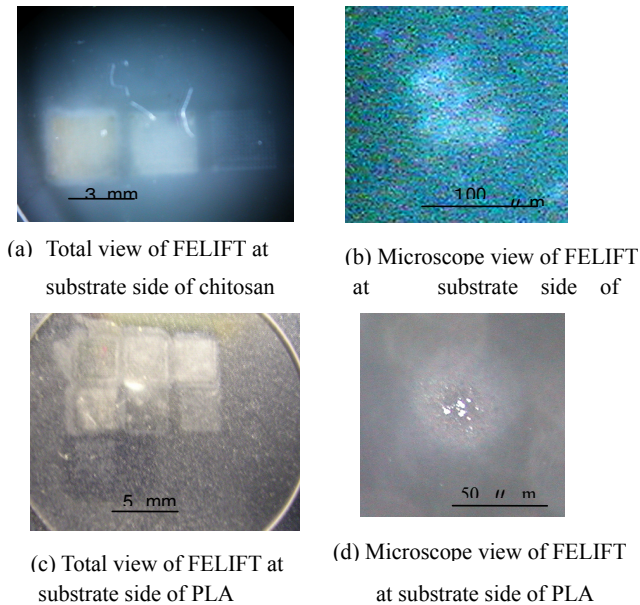


図7 自由電子レーザー転写によるバイオマテリアルマーキングの顕微鏡写真

Fi.7 Microscope view of marking pattern of biomaterial by FELIFT.

これに対して、キトサンは一部が欠けた状態で転写され、直径も90 μmと大きくなっている。

〈3・4〉蛍光物質を添加したバイオマテリアルのPL特性  
可視光領域の液体レーザー媒質用蛍光剤であるRh6Gをキトサンとポリ乳酸に添加したときのPL発光特性を図8に示す。

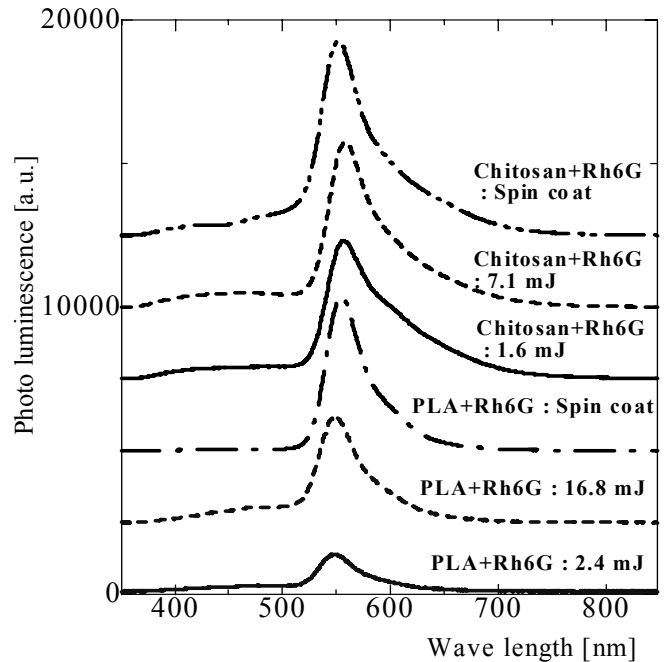


図8 Rh6Gを添加したバイオマテリアルのPL特性  
Fig.8 Photoluminescence property of biomaterial containing Rh6G

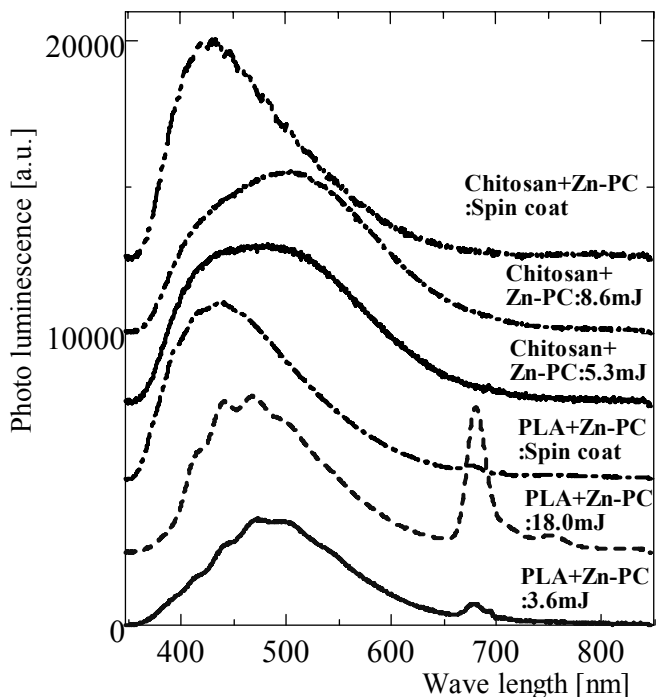


図9 Zn-PCを添加したバイオマテリアルのPL特性  
Fig.8 Photoluminescence property of biomaterial containing Zn-PC

Rh6Gを添加したキトサンとポリ乳酸をスピコートした直後のベースプレート側では430 nm 付近にキトサンのブロードなピークが僅かに、400 nm 付近にポリ乳酸のブロードなピークが非常に小さく観測される。これに加えて、非常に

高強度な Rh6G の蛍光が 550 nm 付近に観測される。自由電子レーザーで LIFT を行った後の基板の上に転写されたマークではブロードな PL 発光のピークがキトサンでは 450 nm 付近へ、ポリ乳酸でも 470 nm 付近へとシフトしており、熱硬化反応が起こっているものと思われる。また、自由電子レーザーのエネルギーを大きくすると 550 nm 付近に観測される Rh6G の蛍光は増大し膜が厚くなる傾向を示しており、この程度のエネルギーでは Rh6G の損傷は起こらないことが分かる。Rh6G は液体レーザー用の媒質として知られ蛍光の発光効率がよく、自由電子レーザーによる LIFT における損傷にも耐えることが判明した。また、キトサンやポリ乳酸及び生体硬組織などの生体蛍光ピーク波長は似通っているが蛍光の強度が非常に強く識別が可能であった。しかし、劇物であるため毒性が強いため生体硬組織へのマーキングには不適である。

図 9 は炭素の六員環と五員環が四方向から-N や-NH で結合した中心に Zn が配位したフタロシアニン構造<sup>(10)</sup>を有する Zn-PC をキトサンやポリ乳酸に添加したときの PL 発光特性である。Zn-PC は近赤外光の領域である 700 nm 付近で発光する蛍光剤であるため、400~600 nm に存在する生体蛍光との識別が容易である。また、平面的な C-H 結合の構造をしているため直線的な C-H 結合を有する蛍光材料よりも損傷に強いのではないかと考えて、これをキトサンやポリ乳酸に添加した。Zn-PC 添加ポリ乳酸をスピコートした直後のベースプレート側では 430 nm 付近にポリ乳酸水分散体のブロードなピークに加えて、680 nm 付近に Zn-PC による非常に微弱な蛍光が観測される。これに対して、自由電子レーザーで LIFT を行った後の転写されたマークでも 680 nm 付近に PL 発光は検出されるが、その強度はレーザーの照射エネルギーに対して強くなり、損傷に非常に強いことが分かる。このように、Zn-PC は自由電子レーザーの波長をポリ乳酸の C-H 伸縮振動に共鳴する 3.38  $\mu\text{m}$  を選択したとしても、炭素の六員環と五員環が四方向から-N や-NH で結合した中心に Zn が配位した平面的な結合をしているため損傷に強い構造となっている。また、350~600 nm 付近に存在する生体が発する蛍光を避けることができるため、視認性の良好なマーキング用蛍光物質であることが分かる。しかし、Zn-PC をキトサンに添加した場合には、キトサンの発する蛍光のほうが Zn-PC よりも強いために Zn-PC の蛍光がほとんど観測されていない。

#### 4. まとめ

生体硬組織の表面を傷つけ付けること無く、無毒なバイオマテリアルであるキトサンとポリ乳酸をマーキングのマトリクス原料とし、生体蛍光との識別用蛍光剤を任意に添加して所定のパターンに転写できるレーザー転写法を用い、バイオマテリアルの-CH 伸縮振動に共鳴吸収する波長(3.38  $\mu\text{m}$ )を選択できる自由電子レーザーを光源として直描ドットマーキングを行った。そのとき、ドットの間隔は 200

$\mu\text{m}$ 、3×3 mm の正方形にマーキングが可能であり、基板側に転写されたキトサンの直径は 90  $\mu\text{m}$  で、ポリ乳酸の直径は約 30  $\mu\text{m}$  であった。また、犬や猫・牛の歯や爪などの生体硬組織による生体蛍光とキトサンやポリ乳酸の蛍光は似通った波長であるため、識別用蛍光剤として可視光領域は液体レーザー媒質の Rhodamin6G を、近赤外光領域は Zn-PC を添加した結果、Rh6G は蛍光の発光効率がよく自由電子レーザーによる LIFT における損傷にも耐えるが、バイオマテリアルや生体硬組織の蛍光ピーク波長が似通っていることが判明した。これに対して、炭素の六員環と五員環が四方向から-N や-NH で結合した中心に Zn が配位したフタロシアニン構造を有する Zn-PC をポリ乳酸に添加したときには 680 nm 付近に PL 発光が確認され、生体蛍光との識別も容易であると同時に、自由電子レーザーによる LIFT における熱損傷に耐えるため、視認性の良好なマーキング用蛍光物質であることが判明した。しかしキトサンに添加した場合には、キトサンの発する蛍光のほうが Zn-PC よりも強いために Zn-PC の蛍光がほとんど観測されていないため、近赤外光領域で蛍光の発光効率の高い蛍光物質の探求が必要である。

生体硬組織にバイオマテリアルをマーキングする場合に、密着力や耐久性が問題となる。ポリ乳酸は熱可塑性であるため、レーザー転写時にはアブレーションにより高温状態で熔融し付着しやすくなったものと考えられる。しかし、表面硬度はキトサンの 1/6 程度と低いことや、動物の歯などにマーキングした場合には唾液内の消化酵素によって消化されてしまう。これに対して表面硬度が高く、キトサンはカチオン性のポリマーであるため、生体硬組織のケラチンなどのアニオン性蛋白質と強く結合するため密着力が強いことが予想される。また、消化酵素によって分子間の結合が切れない動物性の食物繊維であるため口腔内での耐性は高いが、生体の酵素リゾチウムで最終的には分離消滅するため、レーザー転写法によるマーキングの媒質に用いる生分解性高分子としては有用である。

## 文 献

- (1) 田畑泰彦編著：「バイオマテリアル」コロナ社, pp.25-34 (2003)
- (2) M. Ishikawa : “Photocrosslinkable Chitosan Hydrogel as a Wound Dressing and a Biological Adhesive”, Trends in Glycoscience and Glycotechnology, Vol.14, pp.331-341 (2002)
- (3) R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, and Y. Couturier : “Comparative biodegradation study of starch-and poly lactic acid-based materials”, J. Polymers and the Environment, Vol.9, No.1, pp.11-17 (2002)
- (4) 松本歯科大学大学院硬組織研究グループ：「Hard Tissue 硬組織研究ハンドブック」松本歯科大学出版会, pp.335-386 (2005)
- (5) Tuan Vo-Dinh : “Biomedical Photonics HANDBOOK”, CRC PRESS, pp.833-854 (2003)
- (6) D. A. Stark, and P. M. Kulesa : “Photoactivatable green fluorescent protein as a single-cell marker in living embryos”, Developmental Dynamics, Vol.233, No.3, pp.983-992 (2005)
- (7) J. Bohandy, B. F. Kim, F. J. Adrian, and A. N. Jette : “Metaldeposition at 532 nm using a laser transfer technique”, J.

- Appl. Phys., Vol.63, No.4, pp.1158-1162 (1968)
- (8) A. L. Mercado, C. E. Allmond, J. G. Hoekstra, and J. M. Fitz-Gerald : "Pulsed laser deposition vs. matrix assisted pulsed laser evaporation growth of biodegradable polymer thin films", Appl. Phys. A, Vol.81, No.3, pp.591-599 (2005)
- (9) K. Suzuki; "Phosphorus doped diamond-like carbon films deposited by plasma-assisted free electron and ArF laser ablation method", Proceedings of SPIE, 5713 (2005) 610-617
- (10) J. Frabian : "Near-Infrared absorbing dyes", Chem. Rev., Vol.92, pp.1197-1226 (1992)

## PXR を用いた透過法によるエネルギー分散型 XAFS 測定

稲垣 学<sup>1</sup>、早川 恭史<sup>2</sup>、佐藤 勇<sup>1</sup>、早川 建<sup>2</sup>、田中 俊成<sup>2</sup>、桑田 隆生<sup>1</sup>、境 武志<sup>1</sup>、  
野上 杏子<sup>2</sup>、中尾 圭佐<sup>2</sup>、滝川 達也<sup>3</sup>、大角 勇介<sup>3</sup>、岡部 博<sup>3</sup>、森 啓<sup>4</sup>

1 日本大学大学院総合科学研究科 (〒 274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

2 日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設 (〒 274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

3 日本大学理工学部物理学科 (〒 101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

4 日本大学薬学部 (〒 274-8555 千葉県船橋市習志野台 7-7-1)

## 1 序論

日本大学電子線利用研究施設 (LEBRA) では、125 MeV 電子線形加速器を基盤としたパラメトリック X 線放射 (PXR) による X 線源の開発、実用化を試み、2004 年には実際に PXR ビームの観測に成功した [1]。その後、LEBRA では PXR の利用実験を開始し、自由電子レーザーと共に、施設利用者への供給を行っている [2]。現在の LEBRA-PXR システムの性能を表 1 に示す。LEBRA-PXR 発生装置はシリコン完全結晶を用いた二結晶型のシステムであり、6.0 – 20 keV まで連続的にエネルギー可変で単色 X 線を発生させることが可能である。また、指向性の高い X 線を供給できること、X 線出力窓の直径 ( $\phi 100$  mm) に由来する広範な照射野を持つことなどの特徴を活かし、通常の X 線吸収イメージに加え、位相差イメージングなどの研究が進められている [3]。

表 1: LEBRA-PXR システムの性能。

|                  |                                      |
|------------------|--------------------------------------|
| 電子線エネルギー         | 100 MeV                              |
| 加速周波数            | 2856 MHz                             |
| パルス幅             | 10 – 20 $\mu$ s                      |
| 繰り返し数            | 2 – 5 Hz                             |
| 第一結晶             | Si(111) 0.2 mm 厚                     |
| 第二結晶 (反射用)       | Si(111) 5 mm 厚                       |
| X 線エネルギー Si(111) | 4 – 20 keV (設計性能)<br>6 – 20 keV (実績) |
| X 線出力窓           | 直径 100 mm                            |
| (カプトン窓)          | 125 $\mu$ m 厚                        |

次に、PXR エネルギーの特徴について簡単に説明する。速さ  $v = \beta c$  の電子がブラッグ角  $\theta$  で逆格子ベクトル  $g$  をもつターゲット結晶に入射した際に発生する PXR のエネルギー  $\hbar\omega$  は、

$$\hbar\omega = \frac{\hbar c^* |\vec{g}| \sin\theta}{1 - \beta \cos\theta}$$

と表される [4]。ここで  $c^*$  は結晶媒質中の光速であり、 $\phi$  は電子の速度に対する X 線の放出方向の角度である。ブラッグ条件  $\phi = 2\theta$  の周辺では、 $\phi$  が  $\Delta\theta$  だけシフトした場合の PXR のエネルギー  $\hbar\omega'$  を、

$$\hbar\omega' \approx \hbar\omega + \frac{d(\hbar\omega)}{d\theta} \Delta\theta \approx \hbar\omega \left(1 - \frac{\Delta\theta}{\tan\theta}\right)$$

と近似することができ、 $\Delta\theta$  に比例したエネルギー分散を持っていることがわかる。つまり、ターゲット結晶から十分に遠い場所で観測すると、その照射野内において

水平方向の位置に関する一次関数的なエネルギー分散を示し (図 1)、このような特徴を生かしたエネルギー分散型 X 線吸収微細構造 (DXAFS: energy Dispersive X-ray Absorption Fine Structure) 測定への応用が期待されている [5]。

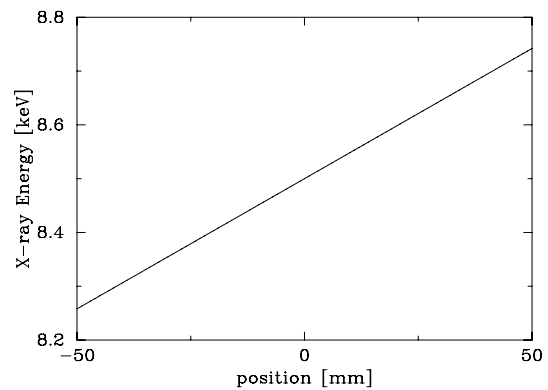


図 1: エネルギー 8.5 keV の理論的なエネルギー分布

LEBRA-PXR を用いた DXAFS 測定では、線源の中心波長をターゲット元素の吸収端付近に設定することにより、水平方向の強度分布が XAFS スペクトルに対応することになる。つまり、広範な照射野で、広視野検出器で測定することにより、サンプルや検出器を移動させずに、一度に数百 eV の範囲の X 線吸収スペクトルを測定することが可能である。これは、DXAFS 測定を行う上で LEBRA-PXR が持つ非常に優位な点であるが、反面、PXR のホロービーム状の空間分布が問題となる。結晶内での電子ビームの多重散乱の効果により PXR ビームのプロファイルは均一化されるが、結晶の実効厚の薄い低エネルギーでは、この PXR 特有のホロービーム状の分布が残ってしまう。また LEBRA では、湾曲結晶を用いていないため、焦点にサンプルを設置することが困難なので、一度に X 線吸収スペクトルを得るには長いサンプルが必要となる。しかし、このような測定方法では、サンプルの不均一性に由来する吸収量の違いがスペクトルに影響することが問題となる。以上のことから、LEBRA-RXR を用いた DXAFS 測定を行うには、空間分布の規格化、サンプルの不均一性を補正する方法の確立が必要となる。そこで本研究では、PXR を用いた DXAFS 測定の予備的実験として、強度の空間分布の変化とサンプルの不均一性を補正する方法を試みた。

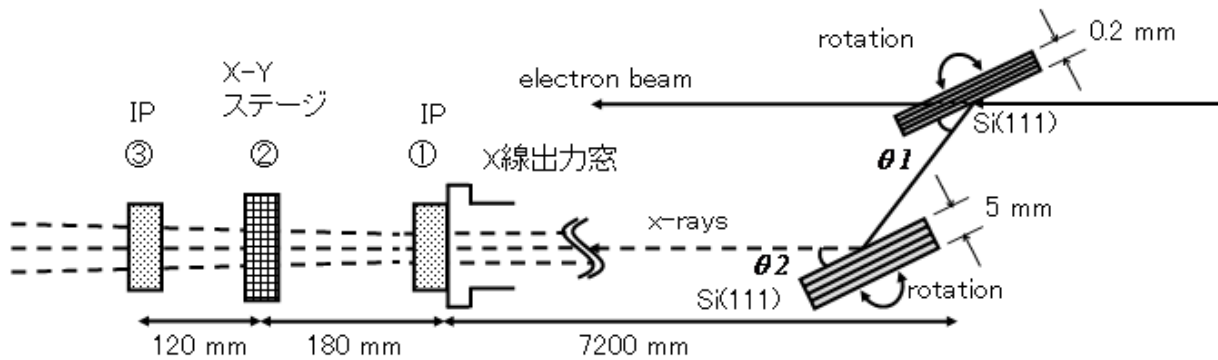


図 2: 本実験のセットアップ概略図

## 2 実験方法と結果

本実験は図 2 で示したセットアップで測定を行い、測定内容に応じてイメージングデバイスを図中の ① または ③ に設置した。

### 2.1 PXR 強度の空間分布変化の測定

第二結晶の角度  $\theta_2$  を変化させることで、ホロービーム状の強度の空間分布が狭まることは理論上分かっている<sup>[4]</sup>。そこで、第二結晶の回転角  $\theta_2$  をピーク角 (イオンチェンバーで測定した強度が最も強い角度) から変化させたとき、結晶の実効厚の違いによるホロービーム状の空間分布の変化を図 2① にイメージングプレート (IP) を設置し測定した。このとき、エネルギー 10 keV の PXR を照射し 60 分間 (照射積分時間: 約 72 ms) 測定した。その結果、ピーク角ではホロービーム状の空間分布が顕著に現れ (図 3(a))、回転角  $\theta_2$  をピーク角から  $4/1500^\circ$  動かすと、ホロービームの形状が変化し、同じ強度での空間分布を比較した場合、X 線のビーム径が小さくなっていることがわかった (図 3(b))。

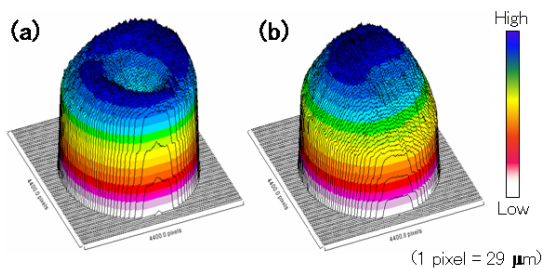


図 3: PXR 強度の空間分布変化。(a) はピーク角での空間分布、(b) はピーク角から  $4/1500^\circ$  回転させた空間分布。使用した PXR エネルギーは 10 keV で、IP は図 2① に設置した。

### 2.2 蛍光 X 線の影響測定

サンプルから発せられる蛍光 X 線が、吸収端直前や途中にある微細な構造に影響を与えてしまう恐れがある。立体角  $4\pi$  でサンプルから発せられる蛍光 X 線を確率的に減少させる簡単な手段として、サンプル-検出器間の距離を確保する方法がある。もう一つは、蛍光 X 線のエネルギーに応じた適切なフィルターを用いて、サン

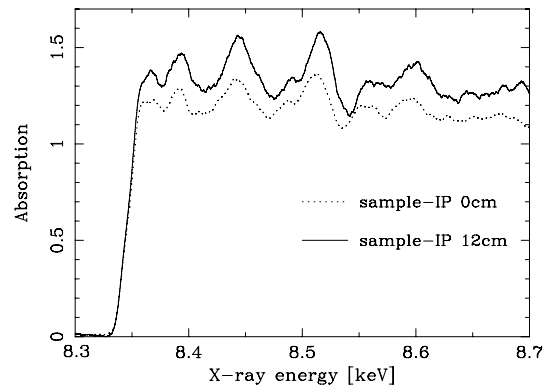


図 4: サンプル-IP 間を変えた XAFS スペクトル。使用した PXR エネルギーは 8.5 keV である。サンプル-IP 間が 0 cm の場合、サンプル、IP 共に図 2① に設置した。サンプル-IP 間が 12 cm の場合、サンプルは図 2②、IP は図 2③ に設置した。

プルから発せられる蛍光 X 線を吸収させる方法である。今回、前者の方法で蛍光 X 線の XAFS スペクトルに及ぼす影響を測定した。用いたサンプルはニッケルの薄膜 ( $5 \mu\text{m}$  厚) で、エネルギー 8.5 keV の PXR を照射し 60 分間 (照射積分時間: 約 72 ms) 測定した。サンプル-IP 間が 0 cm の場合は、サンプル、IP 共に図 2① に設置し、サンプル-IP 間が 12 cm の場合は、サンプルは図 2② の X-Y ステージに固定し、IP は図 2③ に設置し測定を行った。その結果、サンプル-IP 間を変えても XAFS スペクトルに大きな差異は見られなかった (図 4)。また、サンプル-IP 間の距離によって X 線の吸収量に違いが生じる理由は、X 線は出力窓から大気中に出るため、空気による減衰を受けるので、距離に依存して吸収差が生じ、その効果を考慮していないためである。

### 2.3 透過法による DXAFS 測定

#### 2.3.1 IP を用いた DXAFS 測定

厚さが不均一なサンプルでは、厚さによる X 線の吸収量の違いが XAFS スペクトルに影響を及ぼす。厚さが不均一なサンプル (薄膜を叩いて作成) の補正方法の一つとして、X-Y ステージを用いてサンプルを無作為に揺動させ、サンプル厚の均一化を試みた。用いたサンプルはニッケルの薄膜 ( $5 \mu\text{m}$  厚) で、エネルギー 8.5 keV の PXR を照射し 60 分間 (照射積分時間: 約 72 ms) 測定した。サンプル-IP 間を 12 cm にし、サンプルは図 2②

の X-Y ステージに固定し、IP は図 2③ に設置した。その結果、不均一なサンプルを揺動すると、揺動していない様なサンプルとほぼ同じスペクトルを得ることができた (図 5)。しかし、これは揺動を行ったことによりサンプルの不均一さを一種の平均化をただけで、本質的には向上していないと考えられる。これは、均一なサンプルを揺動した場合、見かけ上厚くなり吸収量が増加したことから示唆される。

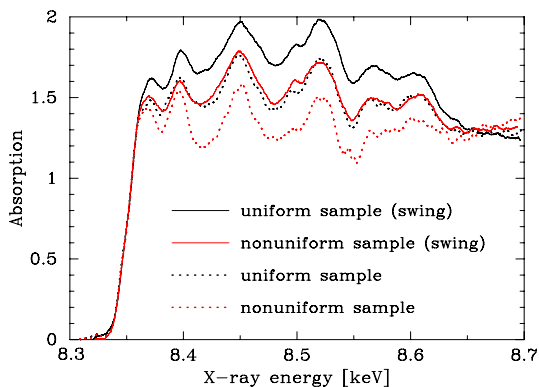


図 5: IP を用いた XAFS スペクトルの測定。PXR エネルギーは 8.5 keV で、サンプルはニッケルの薄膜 (5  $\mu\text{m}$  厚) を使用した。実線はサンプルを揺動、破線はサンプル固定したことを表し、黒色は均一なサンプル、赤色は不均一なサンプルを示す。

### 2.3.2 CCD を用いた DXAFS 測定

IP に比べ分解能が良い CCD カメラをイメージングデバイスとして用い、XAFS スペクトルの測定を試みた。測定に用いたサンプルは純鉄 (Fe) の薄膜 (10  $\mu\text{m}$  厚) と顆粒状の赤錆 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) で、エネルギー 7.11 keV 付近の PXR を照射し 30 分間 (照射積分時間: 約 36 ms) 測定した [6]。図 6 からわかるように、Fe と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  では K 吸収端のエネルギーが高エネルギー側にシフトしていることが明らかである。図 6 中に記してある矢印は、CCD の一回の測定範囲である。つまり CCD は IP に比べ視野が狭いので、数回の測定を行わないと図 6 のような XAFS スペクトルを得ることができない。

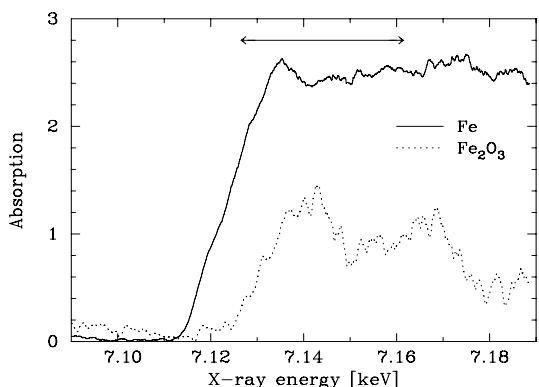


図 6: CCD を用いた XAFS スペクトルの測定。PXR エネルギーは 7.11 keV 付近で、サンプルは Fe の薄膜 (10  $\mu\text{m}$  厚) と顆粒状の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を使用した。実線は Fe の薄膜、破線は顆粒状の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。図中の矢印は、CCD の一回の測定範囲である。

## 2.4 電子ビームと PXR のエネルギー分解能の関係

線形加速器部の四極電磁石の電流値を変えて、K 吸収端のスペクトルの立ち上がりの変化を調べた。マクロパルスが 10  $\mu\text{s}$  の電子ビームに伴う PXR のマクロパルス内構造を調べるために、NaI(Tl) シンチレータと光電子増倍管を組み合わせた検出器で PXR の強度を測定した。図 7 左から、四極電磁石の電流値を変えるとマクロパルス内で PXR 強度分布が変化することがわかった。用いたサンプルはポラロイドフィルムの感光剤 (AgBr) に含まれる臭素 (Br) で、エネルギー 13.5 keV 付近の PXR を照射し 30 分間 (照射積分時間: 約 36 ms) 測定した [7]。パルス内の PXR 強度が図 7 左 (b) のようになるように電子ビームを調整した場合、K 吸収端の立ち上がり方が鋭くなった (図 7 右 (b))。これは、ターゲット上での電子ビームサイズが小さくなり、PXR のエネルギー分解能が向上したためと考えられる。

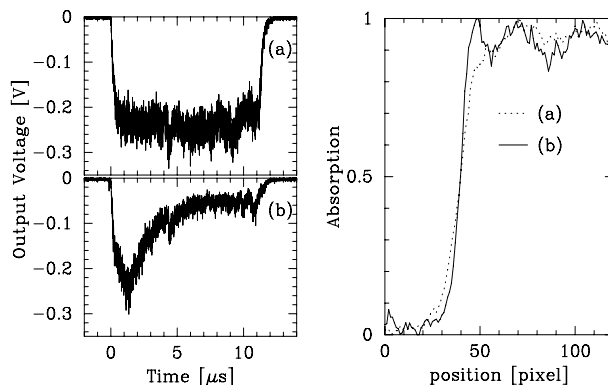


図 7: K 吸収端スペクトルの測定。(a) は電流値変更前、(b) は電流値変更後。PXR エネルギーは 13.5 keV で、サンプルはポラロイドフィルムの感光剤 (AgBr) に含まれる臭素 (Br) を使用した。

## 3 考察および今後の課題

### 3.1 PXR 強度の空間分布

第二結晶の回転角  $\theta_2$  をピーク角から移動させると、ホロービームの形状が変化し、同じ強度での空間分布を比較するとビーム径が小さくなっていることがわかった。ここで、 $\theta_2$  がブラッグ角とほぼ同じ角度になると、X 線のビーム径が最小となることから [4]、ピーク角からプラス方向に回転させることでブラッグ角に近づいたと考えられる。しかし、今回の測定ではピーク角から  $4/1500^\circ$  回転させたところでホロービームの形状が確認できなくなったため、第二結晶のあおり角などのパラメータを変えて測定する必要がある。

### 3.2 PXR による DXAFS 測定

まず、XAFS スペクトルにおける蛍光 X 線の影響を調べるために、サンプル-IP 間の距離を変えて測定した。設置スペースの問題から二箇所では測定できなかったが、XAFS スペクトルに大きな差異は見られなかった。これは今回の測定方法では、蛍光 X 線よりも空気による X 線の減衰の影響の方が大きかったためだと思われる。そのため、サンプルからの蛍光 X 線を直接測定できる方法で、その強度を調べ、さらに蛍光 X 線を吸収

させるフィルターを用いて、その影響を除去できるか検証しなければならない。

次に、透過法による DXAFS 測定において、不均一なサンプルに対する補正方法として、揺動を用いて均一化を試みた。厚さが不均一なサンプルの揺動を行うと、揺動していない均一なサンプルとほぼ同じスペクトルを得た。しかしこれは、見かけ上スペクトルが似ているだけで、サンプル厚が薄い部分を透過した X 線を主に検出したにすぎず、サンプルから本来、得られる XAFS スペクトルではないと考えられる。今後、このようなサンプルに対しては、均一さに依存しない蛍光法による DXAFS 測定でスペクトルが取得できるかを検討する。

最後に、線形加速器部の四極電磁石で電子ビームを調整すると、マクロパルス内での PXR 強度が変化することがわかった。さらにマクロパルス前半部で PXR 強度が強くなるように調整すると、K 吸収端の立ち上がり方が鋭くなった。これは、ターゲット結晶上で電子ビームサイズが小さくなり、PXR のエネルギー分解能が向上したためであると考えられる。このことから、四極電磁石による電子ビームを調整することにより、鮮明な XAFS スペクトルを得ることが示唆される。線形加速器部の各パラメーターやパルス幅などを調整し、DXAFS 測定に最適な電子ビームの状態を見つけることで、PXR による DXAFS 測定の性能が向上するであろう。

## 参考文献

- [1] Y.Hayakawa et al., Present Status of the Parametric X-ray Generator at LEBRA : Proceedings of the 1st Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan (August 4-6, 2004, Funabashi Japan) 22-24.
- [2] T.Tanaka et al., Status of 125MeV Linac and Light Source at LEBRA: Proceedings of the 2nd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 30th Linear Accelerator Meeting in Japan (July 20-22, 2005, Tosu, Japan) 28-30.
- [3] Y.Hayakawa et al., Advanced Applications of PXR at LEBRA, Nihon University: International Conference on Charged and Neutral Particles Channeling Phenomena (July 3-7, 2006, Frascati (Rome), Italy).
- [4] Y.Hayakawa et al., Simulations to the project of a PXR based X-ray source composed of an electron linac and a double-crystal system: Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B227 (2005) 32-40.
- [5] K.-H.Brenzinger et al., How Narrow is the Linewidth of Parametric X-Ray Radiation? : Phys. Rev. Lett. 79, pp. 2462-2465, 1997.
- [6] 大角 勇介 他., パラメトリック X 線放射を利用した、ヘモグロビンと鉄化合物の XAFS 測定: 学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」: Proceedings of this Meeting.
- [7] 滝川 達也 他., NaI(Tl) シンチレーション検出器によるパラメトリック X 線放射の時間構造測定: 学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」: Proceedings of this Meeting.



## インプラント周囲における新生骨の LEBRA-PXR 観察

諏訪武利<sup>1</sup>, 寒河江登志朗<sup>2</sup>, 中田浩史<sup>1</sup>, 沼田靖子<sup>1</sup>, 早川恭史<sup>3</sup>, 田中俊成<sup>3</sup>, 早川 建<sup>3</sup>, 佐藤 勇<sup>3</sup>,  
小林喜平<sup>1</sup>

1 日本大学松戸歯学部顎口腔義歯リハビリテーション学講座

2 日本大学松戸歯学部組織・発生・解剖学講座

3 日本大学量子科学研究所

### I 緒言

近年, インプラント治療は高齢社会および歯科医療技術の進歩に伴い増加傾向にある. 歯科インプラントは高いオッセオインテグレーション(結合組織を介在することなくインプラントと骨が直接結合する)を必要とし, 骨のモデリングおよびリモデリングの過程で, 新生骨を増してインプラントを長期安定へ導くことが求められている.

これまでわれわれは, インプラント周囲の新生骨の形成を 3 パターンに分類できることを報告した<sup>1)</sup>. したがって, 単に骨の新生・再生の形態学的側面ばかりでなく, 組成と構造を関連させてインプラント周囲に生じる骨の新生・再生過程を詳細に検討する必要性が高まってきている.

そこで本研究は, LEBRA-PXR を用いてインプラント周囲における新生骨の詳細な評価を行った.

### II 材料および方法

#### 1. 実験動物

実験プロトコールは, 日本大学松戸歯学部実験動物倫理委員会の承認を得て実施された (No. ECA-02-0019). 実験動物は, 1 週間以上予備飼育した 13 週齢のウサギ (New Zealand White Rabbit, 雄, 体重 2.50±0.13 kg) を 9 羽使用し, 6 羽をインプラント実験用, 3 羽をコントロールとした.

#### 2. 試料材料

インプラント試験体は, 直径 2.8 mm, 高さ 8.0 mm のチタン合金にアパタイト粉末によるブラスト処理を行ったものである<sup>2,3)</sup>.

#### 3. 埋入方法

埋入は, 全身麻酔下にて滅菌生理食塩水を注水下で膝関節から末梢 20 mm の脛骨に緻密骨の長軸に対し垂直に直径 2.8 mm のインプラントドリルで深さが反対の緻密骨に達するよう約 8 mm の埋入窩の形成を行った. 埋入は左右両側に 1 本ずつ行った. 埋入後にインプラント体の動揺がないことを確認した. コントロールは, 外科処置を施さなかった.

#### 4. 非脱灰標本の作製

実験動物は, インプラント埋入 1, 2, および 4 週後にペントバルビタールナトリウム溶液耳静脈内過剰投与にて安楽死させた. 取り出した左右側脛骨は, 生理食塩水で十分洗浄した後でエタノールによる浸漬固定を行い, 非脱灰標本作製するために, 70~100 %エタノール系列および 100 %アセトンにより骨組織の脱水および脱脂を行い, 樹脂 (オステオレジン包埋キット<sup>®</sup>: 和光純薬工業) に包埋した. 試料は, 脛骨の骨髄部で長軸に対し平行かつ, 8.0 mm のインプラント体の長軸に垂直な方向で, さらに骨幅の中心部にダイヤモンドディスク (Isomet<sup>®</sup>: Buhler) を用いて薄切し, 無染色の脛骨非脱灰標本 (約 160 μm) を作製した. 本研究では, 海綿骨部の切片を対象とした.

#### 4. 分析方法

分析装置は、偏光顕微鏡、LEBRA-PXR および PSPC-Micro-XRD を使用した。偏光顕微鏡は、骨のコラーゲンおよびアパタイトの情報を得ることができ、特に結晶および線維の方向について有効である。LEBRA-PXR は、適切な波長の設定が可能石灰化の評価が可能である。PSPC-Micro-XDR は、微小部領域の結晶分析に適している。

### III 結果および考察

#### 1. 偏光顕微鏡による観察

図 1 には、3 つの観察方法のうち特徴的で分かりやすい検板法の観察結果を示す。新生骨は、コラーゲン線維による青色の強い偏光特性を示す部分を観察し、週齢を重ねるごとに厚みを増した。

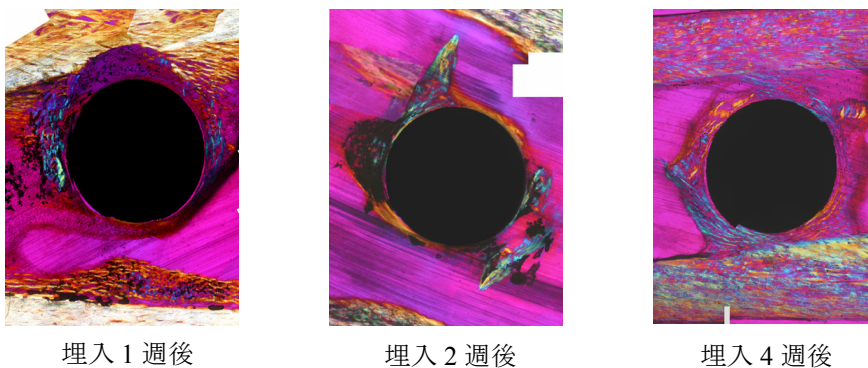


図 1 埋入 1, 2 および 4 週後の偏光顕微鏡.

#### 2. LEBRA-PXR による観察

図 2 には、LEBRA-PXR (7 KeV, 1.77Å) および歯科用 X 線撮影の写真を示す。新生骨は既存骨と比較すると、全体的に弱い不透過像として観察されたが、部分的な違いが大きく、既存骨に近い不透過像として観察された部分もあった。埋入 1 週後では、インプラントを覆う新生骨を 1 層の不透過像として観察した。埋入 2 週後では、埋入 1 週後に比較して、新生骨の厚みを増していた。埋入 4 週後では、埋入 1 週後および 2 週後に比較して全体的に新生骨の厚みを増していた。従来使用されている歯科用 X 線撮影において、新生骨の像は不明瞭であった。

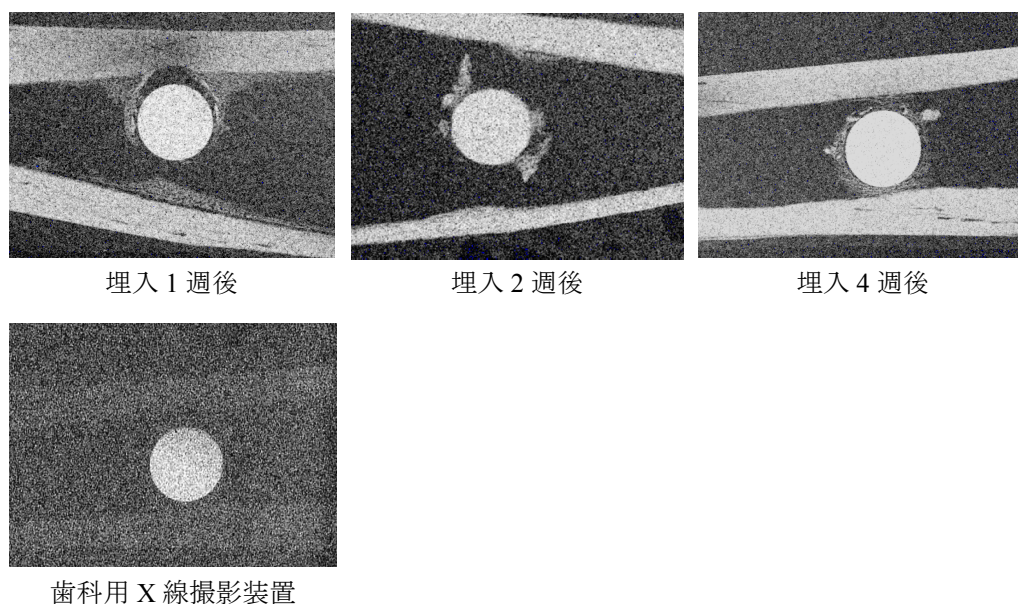


図 2 埋入 1, 2 および 4 週後の LEBRA-PXR 像 (7 KeV, 1.77Å) および歯科用 X 線撮影装置.

13 KeV では、皮質骨と新生骨を確認することはできたが、新生骨の石灰化の違いまで確認することは困難であった (図 3)。

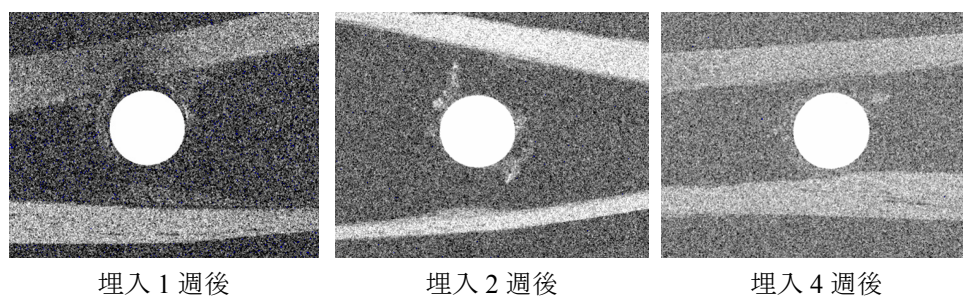


図 3 埋入 1, 2 および 4 週後の LEBRA-PXR 像 (13 KeV, 0.954 Å)。

LEBRA-PXR では、ほぼ任意に波長を変えることにより、従来以上の解像度の撮影を可能とした。

アルミステップを使用して LEBRA-PXR 撮影 (図 4) を行い、骨のアパタイト換算量を求めた。新生骨で最も低い石灰過度、部位 A では、アルミ箔 1 枚に相当しアパタイト換算量 6.29, 最も高い石灰化度、部位 B では、アルミ箔 3 枚に相当し 18.9 であった。既存骨 C および D では、アルミ箔 5 枚から 7 枚に相当しそれぞれ 31.4 および 44.0 であった。今後、試料の厚みをより均一にすることにより更に精度の高い定量化が可能であると思われる。

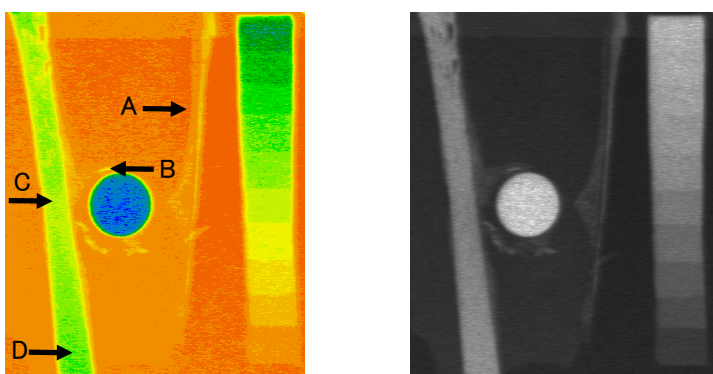


図 4 アルミステップを使用した LEBRA-PXR 像 (7 KeV, 1.77Å)。

### 3. PSPC-Micro-XRD による分析

これまで予備実験を含め 100 点以上の測定を行った。新生骨のアパタイトの回折パターンは、非常にばらつきがあるため、測定部位は、インプラントに直交するように縦横、石灰化度の高いと思われる場所を詳細に測定するため合計 43 点を 600 秒で行い、結晶性の高い部位を絞り込み、その中で最も高い部位を 7200 秒の長時間で計測することにより、ばらつきを少なくなるようにした。既存骨は、結果にばらつきが少ないため代表的なもの 1 つを用いた。今回、生体アパタイトの代表的なピークである 002 の半価幅を解析ソフトにより求めて、結晶性の経時的な評価を行った。

図 5 には、各週齢の新生骨および既存骨の XRD パターンを示す。全てにおいて 002 のピークが検出された。埋入 1 週後では、測定部位がインプラントと隣接していたため、チタンのピークも検出された。PSPC-Micro-XRD の分解能は 0.04 度であるため、0.04 以上であれば半価幅に差があると判断した。002 の半価幅の比較では埋入 1 週後と 2 週後、埋入 1 週後と 4 週後で拡がりの違いを認めた。埋入 2 週後と 4 週後では、違いを認めなかった (表 1)。

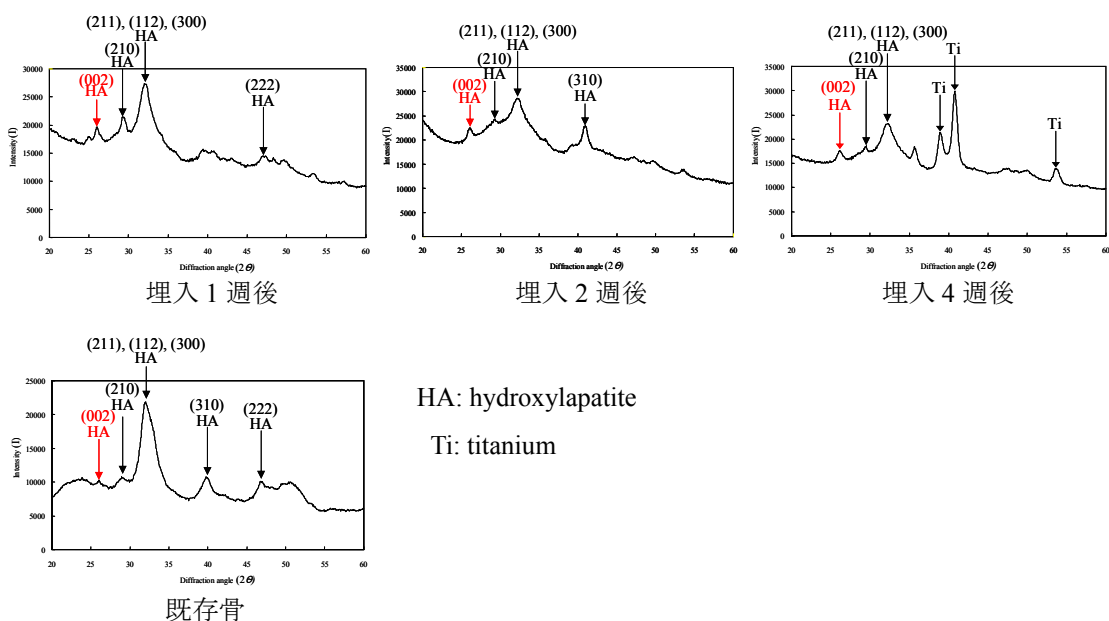


図5 埋入1, 2 および4 週後のPSPC-Micro-XRD パターン.

表1 PSPC-Micro-XRD における 002 の半価幅.

| 埋入1週後 |       |                  | 埋入2週後 |       |                  | 埋入4週後 |       |                  | 既存骨  |       |                  | HA (standard) |        |      |     |
|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|------|-------|------------------|---------------|--------|------|-----|
| 2θ    | do(Å) | I <sub>0</sub> B | 2θ    | do(Å) | I <sub>0</sub> B | 2θ    | do(Å) | I <sub>0</sub> B | 2θ   | do(Å) | I <sub>0</sub> B | 2θ            | d(Å)   | I    | hkl |
| 26.1  | 3.41  | 15.0 0.69        | 26.0  | 3.42  | 25.4 0.56        | 26.0  | 3.42  | 19.9 0.56        | 26.0 | 3.42  | 11.0 0.45        | 25.879        | 3.4400 | 40.0 | 002 |

骨は生体アパタイトの結晶で造られていることから、骨の質を示すとも考えられるため、骨質は埋入1週後において未熟であり、埋入2週後において成熟し、埋入4週後では、ほぼ変わらなかった。このことから、埋入2週後以降の骨質はさらにこの後改造をうけることにより既存骨の骨質に近づくものと考えられる。

#### IV. 結論

LEBRA-PXR, 偏光顕微鏡およびPSPC-Micro-XRDを用いてインプラント周囲における新生骨の評価を行い以下の結論を得た。

1. LEBRA-PXRではX線波長を適切に設定することで、新生骨の明瞭な識別を可能とした。
2. LEBRA-PXRと他の実験装置を併用することで、インプラント周囲における新生骨を詳細に評価することが可能となった。

#### V. 今後の検討課題

1. LEBRA-PXRを利用し新生骨の定量化を行う。
2. 更に他の実験装置を併用し詳細な評価を行う。
3. インプラント埋入初期だけでなく、長期間の評価を行うことにより、初期の段階で長期間の予後が予測を行えるようにする。

#### VI. 謝辞

本研究で利用したPXRは、LEBRAに設置されたものであり、LEBRAの関係者各位に深く謝意を表します。

また、本研究費の一部は平成12年度および平成18年度日本大学量子科学研究所電子線利用施設研究所学術フロンティア推進事業(代表:小嶋勝衛)、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究費(C)課題番号

18592145, 代表：小林喜平) によって行われた.

## VII. 参考文献

- 1) 中田浩史, 寒河江登志朗, 町田 健, 加藤仁夫, 小林喜平: ブラスト処理したインプラント周囲の骨形成パターン—ウサギ脛骨における反射電子像観察—, 日口腔インプラント誌, 16 : 477-484, 2003.
- 2) LeGeros RZ, LeGeros JP, Kim Y, Kijkowska R, Zheng R, Bautista C, Wong JL: Calcium phosphates in plasma-sprayed HA coatings, Ceramic Transactions, 48: 173-189, 1995.
- 3) Salgado T, LeGeros JP, Wang J: Effect of alumina and apatitic abrasives on Ti alloy substances, Bioceramics, 11: 683-686, 1998.

## 生体高分子 X 線結晶構造解析グループの研究状況：過去と今

宍倉 文夫

日本大学医学部化学（〒173-8610 板橋区大谷口上町 30-1）

## はじめに

学術フロンティア推進事業（日本大学量子科学研究所）の一つとして生体高分子 X 線結晶構造解析グループ（Nihon University Structural Research Group: NUSRG）は、X 線結晶構造解析を実施できる実験準備室を立ち上げ<sup>1</sup>、整備してきた。現在では、生体高分子の精製から結晶作製及び X 線回折実験と構造モデルの精密化までの実験を行えるようになってきている。今までに複数の生体高分子の立体構造を明らかにして公表した<sup>2,3</sup>。ここでは、7 年間（2000 年から 2005 年と継続の 2 年間）に亘る研究成果と NUSRG の現状を報告したい。

## 現在までの研究成果

これまでに得られた研究成果のうち 2000 年から 2005 年（5 年間）については、すでに学術フロンティア推進事業の成果報告集<sup>4</sup>に掲載した通りである。その中で、日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設に X 線結晶構造解析準備室を整備したこと。この立ち上げには、文部科学省高エネルギー加速器研究機構<sup>5</sup>の若槻壯一教授（物質構造科学研究所）並びリガク X 線研究所<sup>6</sup>の山野昭人博士と長谷川智一博士にご指導を仰いだ。実験準備室に設備した機器を共同利用して結晶化用サンプルの精製から結晶作製、さらに X 線回折実験を実施して立体構造のモデルを作製することを可能にしたことなどは、特記したい成果である。図 1 に NUSRG で可能な実験と構造解析の手順を示す。現在では、導入した機器類を

図 1 X 線結晶構造解析実験の手順

- 1 タンパク質の精製
- 2 結晶化
- 3 X 線回折と回折像の収集
- 4 構造の精密化とデータベースへ登録
- (5 論文の公表)

使用して生体高分子 X 線結晶構造解析技術に関する講習会を開催できるようになり、結晶作製技術と X 線回折実験から構造モデルの精密化までの技術を学内及び近隣の大学の研究者に技術移転をおこなって

いる。また、結晶作製法とその原理については、筆者の所属する日本大学医学部の「生命分子化学」、「自然科学実験 II（化学実習）」並び同大学院の「講義・実習」に取り上げ、医学を学ぶ学生に生命を形づくる生体高分子の立体構造がどのように明らかにされているかその研究法の一部を学ぶ機会としている。

一方、当該研究期間に学術フロンティア推進事業の主要事業の一つである PXR は、2004 年 4 月に光源の発振に成功した。今では PXR の応用利用研究に課題が移っている。NUSRG は PXR を光源にして放射光並みの X 線結晶構造解析を実施できる研究体制を念頭に、PXR の光源を待望し、これまで実験準備室をその利用研究にふさわしく整備してきた。それへの移行期間における今、グループメンバーの研究レベルを世界並みに維持するため、世界の放射光施設との交流を進めたい。

## 2005-2006 年度における現状

NUSRG は学内および学外から当該グループに参加している数名の共同研究者からなる（図 2）。現有の X 線回折装置は、実験室タイプ（R-axis 4++）と

図 2 NUSRG のメンバー

- 高木 尚（東北大学大学院生命科学研究科）
- 杉田博昭（筑波大学生物科学系）
- 後藤寿夫（徳島大学総合科学部生命科学教室）
- 鈴木知彦（高知大学理学部生化学教室）
- 佐俣哲郎（麻布大学環境保険学科）
- 沼田 治（筑波大学生物科学系）
- 奥 忠武（日本大学生物資源学部農芸化学科）
- 桑田隆生（日本大学大学院総合科学研究科）
- 石川紘一（日本大学医学部薬理学教室）
- 宍倉文夫（日本大学医学部自然科学系）

PXR 用の回折装置の 2 台である。実験室タイプは常時運用しているものの PXR 光源用の回折装置は、未だ PXR 光源を X 線回折実験に利用する環境が整備されていないこともあり、待機状態である。この理由の一つは、今のところ試料直前のビームサイズが約 10 cm 径あり、一般に回折実験に利用している

100  $\mu\text{m}$  径から程遠いことにある。最近、放射光のビームサイズは 10  $\mu\text{m}$  とか 6  $\mu\text{m}$  まで改良されて、1  $\mu\text{m}$  も夢でない。

NUSRG では現有の実験室タイプの X 線光源を搭載した回折装置を使って研究活動を進める場合、極めて time consuming な研究環境になっている。これは、同時に、新規参入者には NUSRG で X 線結晶構造解析実験をおこなうことに魅力を著しく欠く要因となっている。現有の実験室タイプの X 線回折装置では、適切な回折像を収集するため結晶サイズを 200  $\mu\text{m}$  程度に成長させることが不可欠なこと。これを満たすサイズの結晶を作製することに困難を伴い、さらに時間がかかることが多い。従って、X 線結晶構造研究の流れはより小さな良質の結晶でより簡便に（放射光を利用して）回折像を収集する傾向にある。私たちは PXR もそのような光源として期待している。それへの移行まで、NUSRG メンバーの研究を発展させるために世界の放射光施設と交流を進めることが必要になった。

筆者（NUSRG の責任者）は、平成 18（2006）年度日本大学海外派遣研究員短期 B に応募した。派遣目的は「超高分子タンパク質結晶作製技術と先端的な X 線結晶構造解析技術の導入及びヨーロッパの放射光施設（Diamond：英，ESRF：仏）と日本大学 X 線結晶構造解析グループとの研究交流の推進をはかり NUSRG のメンバーが結晶化レベルの問題で研究に支障をきたさないようにしたいためであった。

#### Diamond（イギリス）放射光施設との交流

Diamond (Diple And Multiple Output for the Nation at Daresbury) Light Source, Ltd は South Oxfordshire, Didcot から車で約 20 分の Chilton 村にある。Imperial College London の岩田想教授 (Diamond の Fellow) を訪ね、Diamond に構築中の Macromolecular Crystallography 関係のビームラインを見学させていただいた。岩田先生は Imperial College London に研究室、2007 年 1 月から稼動する Diamond に細胞膜タンパク質関係の研究室を新設、さらに日本（浜川崎）に新しい研究室を構築中とのこと。研究者は、私のメモによると、総数 50 名近くになる。私たちの NUSRG の近況とこの度の訪問の目的を説明し、当方の研究態勢の不十分さをカバーするため今後の研究に関わる支援をお願いした。

#### ESRF（ヨーロッパ）放射光施設との交流

The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) はフランス・グルノーブルに位置する。

リヨン空港 (St Exupery) から Satobus で南へ約 1 時間の距離にある。この施設の周辺にはさまざまな研究機関が集合 (Polygone Scientifique) し、ESRF はそのうちの一つである。同じ敷地内には EMBL (The European Molecular Biology Laboratory), PSB (The Partnership for Structural Biology), ILL (Institute Laue Langevin), IBS (Institute de Biologie Structurale) などが同所してこの分野ではヨーロッパ随一の研究施設となっている。2006 年夏、若槻壯一先生の紹介で Sean McSweeney 教授 (Macromolecular Crystallography) の研究室を訪問した。同教授の案内で、主に ESRF と PSB の構造生物学研究者を訪ねて意見を交換した。Dr. Hignette Oliver (Optics Group) には、日大の PXR 光源についての公表されているデータを示し、私たちが X 線回折実験に PXR 光源を利用することに対しての評価とコメントを聞いてみた。McSweeney 教授には、日大の研究者、大学院生、並びにポストドクを派遣する場合の共同研究の受け入れの可能性を尋ねた。英語かフランス語ができれば大いに歓迎するとのことであった。また、帰り際に結晶試料を空輸する場合の細かい注意点や結晶をマウントする Crystal Cap (一箱) をシンクロトロン内の実験室まで取りにいてくれた。

Diamond の岩田想先生との連携や ESRF の Sean McSweeney 先生との連携も今は個人的に支援を受ける程度に過ぎないが、NUSRG メンバーの研究の発展のために、放射光レベルの実験ができるルートを開発しておきたい。勿論、国内国外の放射光施設を利用するには、まず利用申請書を提出し、許可を得て始めてビームタイムを割り当てていただけるのであるが。私にとって、こちらから研究者を派遣するときにはどのようにコンタクトをとったらよいかなど NUSRG メンバーの今後の研究活動のために意義のある体験となっていることは確かである。この分野で世界の一線で通用する成果を挙げるには、放射光レベルの高分解能の研究ができるかが一つの暗黙の条件であることは論をまたない。

2006 年 5 月、東京大学は放射光連携研究機構を創設した。同年 6 月に開催された放射光連携研究機構の開設を祝うシンポジウムで小宮山宏総長は「総長室に Out-Station (シンポジウムではこのように紹介した) を設置して東京大学の生命理学の教官が日本を代表する 2 大放射光施設 (SPring-8 と PF) を利用できるような連携機構」と説明されていた。日大量子科学研究所の PXR は、放射光並みの X 線回折実験が可能になれば、この分野でも世界に誇れるユニークな研究施設になるだろう。

文部科学省は、2002年(～2006年)から開始した「タンパク質3000」プロジェクトの総括シンポジウムを2月27日東京フォーラムで開催した<sup>7</sup>。このプロジェクトで918個の新しい(他との相同性が30%以下)タンパク質の構造が決定され、その中でドメインが新規なフォールド(かたち)をもつ122種類の立体構造のモデルが報告された。文部科学省の担当者から「さらに生命・医・薬科学などに有用なターゲットタンパク質の立体構造の解析に焦点を当てた年間100億円強の後継のプロジェクトを推進する」という趣旨の提言があった<sup>7</sup>。

## 終わりに

2000年から始まった日本大学量子科学研究所の学術フロンティア推進事業に携わってきたNUSRGのメンバーと筆者にとって、この度の推進事業で立ち上げた生体高分子X線結晶構造解析実験準備室は、学内の研究基盤の底上げに寄与していると考えてよさそうだ。大掛かりな実験施設を必要とするかのような現代構造解析実験が、実は生化学実験が可能な小研究室でも可能であるという私たちの例がこの分野の研究者の増大に寄与していると思う。事実、最近の例では、筆者の所属する医学部の同僚が化学教室の小実験室でウイルスタンパク質の結晶化に取り組み、作製した結晶が日本大学量子科学研究所の実験準備室に備え付けられている実験室タイプのX線回折装置で実験するには不向き(約最大50 $\mu$ m長)であったため、SPRING-8の放射光施設で回折像を収集することになった。

このように生体高分子の立体構造解析という敷居の高い(と思われた)実験が普通の研究室、それよりもさらに小規模の実験室で可能であるということは、化学生物系研究室の研究並び研究技術の底上げになっている。これも日本大学量子科学研究所の学術フロンティアがもたらした意識改革の一つと見做せる。私たちの成果は一部論文<sup>2, 3, 8-12</sup>になり、他の立体構造データはPDBに登録<sup>13</sup>した。また、DDBJに登録<sup>14</sup>した一次構造のデータをもとに順次それらの立体構造を明らかにしていきたい。

## 引用文献

- 1 宍倉文夫 生体高分子立体構造解析実験室の立ち上げ 日大医雑誌 61: 179 (2002).
- 2 T. Kuwada, T. Hasegawa, I. Satoh, K. Ishikawa, F. Shishikura. Crystallization and preliminary x-ray diffraction study of hemoglobin D from the Aldabra giant tortoise, *Geochelone gigantea*. Protein and Peptide Letters 10: 422-425 (2003).
- 3 T. Kuwada, T. Hasegawa, S. Sato, I. Sato, K. Ishikawa, T. Takagi, F. Shishikura. Crystal structures of two hemoglobin components from the midge larvae *Prosilocerus akamusi* (Ortholacidae, Diptera). Gene: in print (2007).
- 4 小嶋勝衛(代表). 学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」 pp. 804-870, 1431-1443 (2005).
- 5 高エネルギー加速器研究機構とは「電子線形加速器の高性能化とその高度利用」に関する共同研究(2004年4月～2007年3月)が締結され、その研究課題の一つとして「結晶構造高次解析に関する研究」が実施されている。
- 6 NUSRGで公表した立体構造はリガクX線研究所の回折装置で回折像を収集し、構造モデルの精密化はNUSRGのコンピュータに搭載のプログラムソフトで解析した。
- 7 タンパク3000総合シンポジウム「タンパク3000の成果と今後のタンパク研究展望」予稿集 東京国際フォーラムホールB, 2007年2月27日。
- 8 F. Shishikura, K. Takami. The amino acid sequences of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -globin chains of hemoglobin from the Aldabra giant tortoises, *Geochelone gigantea*. Zoological Science 18: 515-526 (2001).
- 9 宍倉文夫 爬虫類のヘモグロビン: ゾウガメ (*Geochelone gigantea* と *Geochelone nigra*) グロビンの分子進化 日大医学雑誌 61: 263-276 (2002).
- 10 F. Shishikura. Leech hemoglobin: Primary structures of four kinds of globins from *Haemadipsa zeylanica* var. *japonica*. Micron 35: 123-125 (2004).
- 11 F. Shishikura. The complete amino acid sequences of four globins from the land leech *Haemadipsa zeylanica* var. *japonica*. Comparative Biochemistry and Physiology 137B: 443-454 (2004).
- 12 F. Shishikura, H-a, Takeuchi, T. Nagai. Axolotl hemoglobin: cDNA-derived amino acid sequences of two  $\alpha$  globins and a  $\beta$  globin from an adult *Ambystoma mexicanum*. Comparative Biochemistry and Physiology 142B: 258-268 (2005).
- 13 PDB 登録 (acc. nos) : 1V75, 1WMU, 1X3K, 1X46.
- 14 DDBJ 登録 (acc. nos) : AB072353, P83131, P83132, P83134, P83135, AB116518, AB116519, AB1165120, AB1165121, AB116522, AB116523, AB116524, AB119122, AB119123, AB119124, AB119125, Q7M421, Q7M422, AB186047, AB186048, AB185144, AB185145, AB185146.



## 節足動物の酸素運搬蛋白質ヘモシアニンの結晶構造解析

桑田隆生<sup>1</sup>、杉田博昭<sup>2</sup>、宍倉文夫<sup>3</sup>、佐藤勇<sup>1</sup><sup>1</sup> 日本大学大学院総合科学研究科 (〒102-8251 東京都千代田区五番町 12-5)<sup>2</sup> 筑波大学生物科学系 (〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1)<sup>3</sup> 日本大学医学部 (〒173-8610 東京都板橋区大谷口上町 30-1)

## 序論

比較的少数であったはずの祖先型の蛋白質が、進化の過程でどのようにして機能を多様化させてきたのか、その過程を明らかにすることは生物学上非常に重要な課題である。蛋白質が機能の多様化を果たす上で、遺伝子の塩基配列置換や遺伝子重複が主要な機構であることは広くみとめられているが、加えて、遺伝子が重複を起こさずに新たな機能を獲得する現象に注目が集まっている。この現象は遺伝子共有と呼ばれ、遺伝子が本来の機能を維持したまま新規機能を獲得し、結果、多機能分子として機能すると言うものである。分子進化の過程では、遺伝子共有に続く遺伝子重複によって共有されていた機能の専門化がそれぞれの遺伝子コピーで起こり、蛋白質機能の多様化が生じてきた可能性が考えられている。このような分子自身の進化機構に加えて、蛋白質の分子進化はそれら分子を持つ生物の進化過程からも大きな影響を受けることが知られている。これは生物における生理・生態等の変化が、個々の蛋白質に対する機能的制約に影響を与えることに起因しており、より詳細な分子進化過程の解明には生物の進化学的情報も考慮に入れて解析することが重要であることを示唆している。

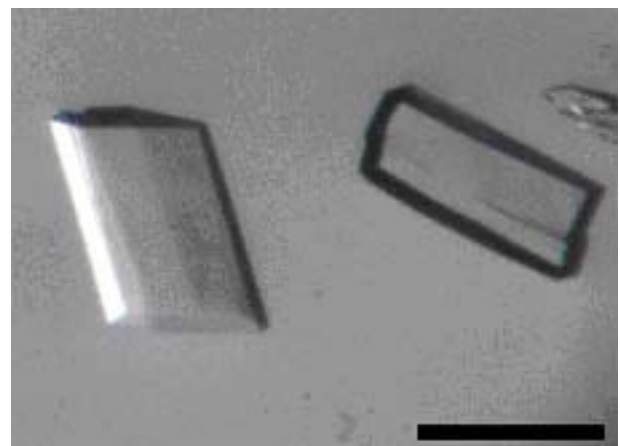
節足動物の酸素運搬蛋白質ヘモシアニン(Hcy)は、一次構造の異なる複数のサブユニット蛋白質からなる多重 6 量体として体液中に存在している。この Hcy サブユニットは、遺伝子重複や欠損、遺伝子共有による新規機能の獲得や機能分化、を繰り返す複雑な進化過程を経てきたことが予測されている(Kuwada and Sugita, 2000)。また節足動物はその進化過程で生態や生理機構を大きく変化させており、その過程で機能分子である Hcy がその機能、構造をどのように変化させてきたのか、その分子進化の解明は分子進化に関する諸説を検証する上で重要な知見を与えてくれるものと期待できる。

しかし節足動物 Hcy の立体構造に関する知見は極めて貧弱で、わずかに 2 例だけサブユニット蛋白質

の立体構造が部分的に判明しているに過ぎず、酸素結合解離に伴う構造変化といった基本的な情報すら定かではない(Magnus, et al. 1994)。また、分子進化学的研究においても、Hcy 相同蛋白質との類縁関係に焦点を当てた報告が殆どであり、機能の多様化に着目しその解明を試みた例は少ない。そこで本研究では、節足動物の進化過程における Hcy の機能・構造変化の過程を解明することを目的とし、その前段階としてカブトガニ *Tachypleus tridentatus* の Hcy サブユニットの酸素結合解離に伴う構造変化の解明を試みた。

## カブトガニ Hcy サブユニットの結晶化

本研究では、カブトガニ *T. tridentatus* の Hcy サブユニットをゲルろ過クロマトグラフィー及びイオン交換クロマトグラフィーにより分離精製(Sugita and Shishikura, 1995)した。精製後の Hcy サンプルは、酸化型 Hcy 結晶化サンプルとして pH8.5 buffer へ、脱酸素型サンプルとして pH7.5 buffer にそれぞれ置換し(Decker and Sterner, 1990)、限外ろ過により濃縮し結晶化サンプルとした。



(図 1) 脱酸素型 Hcy サブユニットの結晶。

Scale bar = 0.2mm。

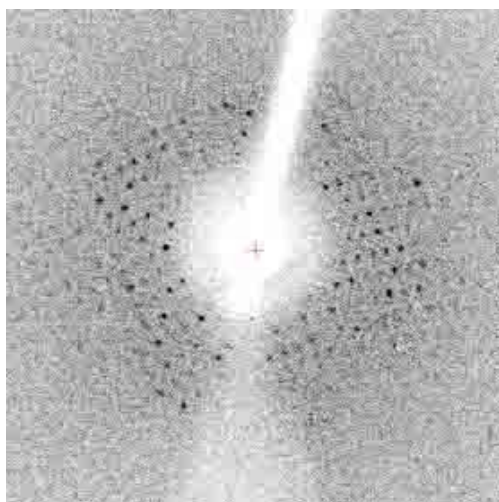
既知のアメリカカブトガニの結晶化条件(Hazes et al., 1993; Liu and Magnus, 2002)を参考とし、PEG (polyethylene glycol)を含む結晶化剤を調整し、カブ

トガニ Hcy サブユニットの結晶化条件の探索を行なった。なお、脱酸素型 Hcy の結晶化では、Decker & Sterner (1990)の方法に基づきサンプルの脱酸素化を行い窒素雰囲気下での結晶成長を試みた。

結晶化条件探索の結果、脱酸素型 Hcy では微小ながら単結晶(0.2 x 0.1 x 0.04 mm) (図 1)を成長させることに成功し、X 線回折データの収集を試みた。一方、酸化型 Hcy では双晶の成長を確認するには至ったが、X 線回折データを収集するに十分な単結晶を得るには至っていない。

### 脱酸素型 Hcy サブユニットの X 線回折実験

X 線回折実験は、日本大学電子線利用研究施設に設置されている、単結晶 X 線回折装置(X線発生装置 : ultraX18、検出器 : R-AXIS VI<sup>++</sup>)を用いて実施した。なお、脱酸素型 Hcy 結晶は空気中での酸化を防ぐため、予め窒素雰囲気下で凍結した後、フラッシュクーリング法による X 線回折実験へと用いた。しかし、X 線回折パターン(図 2)は 7Å 分解能程度の反射しか得られず、結晶構造の決定に必要な良質な回折データを収集するには至らなかった。なお、得られた回折データを解析すると格子定数は最長辺で 300 Å を超えると推測され、当該研究施設の X 線回折装置では X 線強度の不足により、立体構造決定に十分な回折データの収集が困難であることが予想された。



(図 2) 脱酸素型 Hcy サブユニット結晶の X 線回折像。

### 結論・今後の課題

本研究では、酸素結合解離に伴う Hcy の構造変化を明らかにすることを目的とし、カブトガニの Hcy サブユニットの結晶構造解析を試みた。脱酸素型 Hcy において単結晶の作成に成功したものの、良質

な回折データの収集には至らなかった。一方、酸化型 Hcy においては、双晶の作成には成功したものの、回折実験には至っていない。今後は結晶化条件の最適化を進めると共に、高輝度 X 線源を用いた回折データの収集を試みる予定である。また、他の節足動物 Hcy については、一次構造解析に基づく分子系統学的手法を用いて、その分子進化過程の解析を進めると共に、随時生理学的・構造生物学的手法に基づき、その機能、構造の変化過程を解明する予定である。

### 引用文献

- Decker, H., and Sterner, R. (1990) Nested allostery of arthropodan hemocyanin (*Eurytelma californicum* and *Homarus americanus*): The role of protons. *J. Mol. Biol.*, **211**, 281-293.
- Hazes, B., Magnus, K. A., Bonaventura, J. B., Dauter, Z., Kalk, K. H., and Hol, W. G. J. (1993) Crystal structure of deoxygenated *Limulus polyphemus* subunit II hemocyanin at 2.18 Å resolution: Clue for a mechanism for allosteric regulation. *Prot. Sci.*, **2**, 597-619.
- Kuwada, T., and Sugita, H. (2000) Evolution of hemocyanin subunits in mygalomorph spiders: Distribution of hemocyanin subunits and higher classification of the Mygalomorphae. *Zool. Sci.*, **17**, 517-525
- Liu, S., and Magnus, K. A. (2002) Preliminary crystallographic studies of *Limulus polyphemus* hemocyanin subunits IIIa, IIIb and IV. *Biochem. Biophys. Acta*, **1596**, 177-181.
- Magunus, K. A., Hazes, B., Ton-That, H., Bonaventura, C., Bonaventura, J., and Hol, W. G. J. (1994) Crystallographic analysis of oxygenated and deoxygenated states of arthropod hemocyanin shows unusual difference. *Proteins*, **19**, 302-309.
- Sugita, H., and Shishikura, F. (1995). A case of orthologous sequences of hemocyanin subunits for an evolutionary study of horseshoe crabs: Amino acid sequence comparison of immunologically identical subunits of *Carcinoscorpius totidicauda* and *Tachypleus tridentatus*. *Zool. Sci.*, **12**, 661-667

Toll-like receptor 3 (TLR3) を介した human  $\beta$ -defensin 2(hBD-2)の産生浅野正岳<sup>1</sup>、茂呂周<sup>2</sup>

1. 日本大学歯学部、病理学教室（〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13）
2. 日本大学大学院総合科学研究科（〒102-0073 東京都千代田区九段北 4-2-1 市ヶ谷東急ビル 6 階）

## 序論

TLR ファミリーは細胞膜貫通型のタンパク質であり、細菌やウイルスの構成分子など様々な分子形態を認識するレセプターとして働き、生体防御において極めて重要な役割を果している。TLR3 は TLR ファミリーに属し、ウイルス増殖の副産物である double strand RNA (dsRNA) を認識することが明らかとなっている。TLR3 はまた、ヒト腸管上皮細胞に発現されており、腸管における生体の恒常性維持に貢献しているものと考えられる。

一方 human  $\beta$ -defensin-2 (hBD-2) は陽イオン性のシステイン残基に富むペプチドで多くの上皮細胞に発現され、細菌やウイルスの感染を防御することが知られている。

ヒトの大腸癌由来の培養細胞である HT-29 において dsRNA 刺激が粘膜免疫で重要な働きをする polymeric immunoglobulin receptor (pIgR) の発現を増強することが示されている。また HT-29 において hBD-2 の発現が認められている。これらの事実に基づき、今回我々は HT-29 細胞の dsRNA での刺激が、hBD-2 の産生を引き起こすか否かについて検討した。

## 結果

本研究の結果、dsRNA を作用させることによりヒト腸管上皮細胞である HT-29 細胞において hBD-2 の産生が増強されることを確認した (図 1)。hBD-2 の発現は、*Salmonella minnesota* 菌由来の lipopolysaccharide によっても増強された。また同様の刺激で TLR3 自体の発現が増強されることを確認したが、この効果は dsRNA にのみ観察された (図 2)。Small inhibitory RNA (siRNA) を用いて TLR3 を knockdown させると、dsRNA 刺激による hBD-2 産生は減少した。また TLR3 に対する siRNA の transfection は TLR4 の発現および dsRNA 刺激によ

る hBD-1 の産生には影響を及ぼさなかったために TLR3 特異的な発現抑制であることが確認された。このことから dsRNA 刺激が TLR3 特異的に細胞内に伝達される事が明らかになった。さらに TLR3 のシグナルが transcription factor である NF- $\kappa$ B によって伝達されていることが報告されているが、本実験で確認された dsRNA の作用が NF- $\kappa$ B 依存性のものであるか否かを確認する目的で NF- $\kappa$ B 阻害剤を作用させたあとの dsRNA の刺激効果について検索した。その結果、HT-29 細胞における hBD-2 の産生は、NF- $\kappa$ B 阻害剤である TPDC によってほぼ完全に阻害された。また luciferase 実験により dsRNA 刺激後の luciferase 活性を測定したところ、dsRNA 刺激が luciferase 活性を約 1.5 倍増強することが判明した。以上の結果から、TLR3 の下流で NF- $\kappa$ B の活性化が関与していることが明らかとなった。

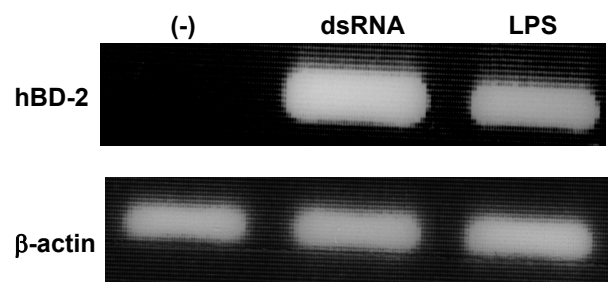


図1 dsRNA刺激はhBD-2の産生を増強した。

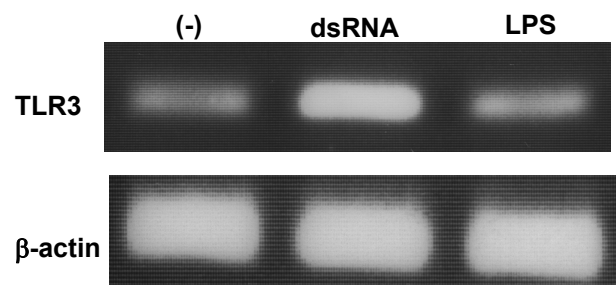
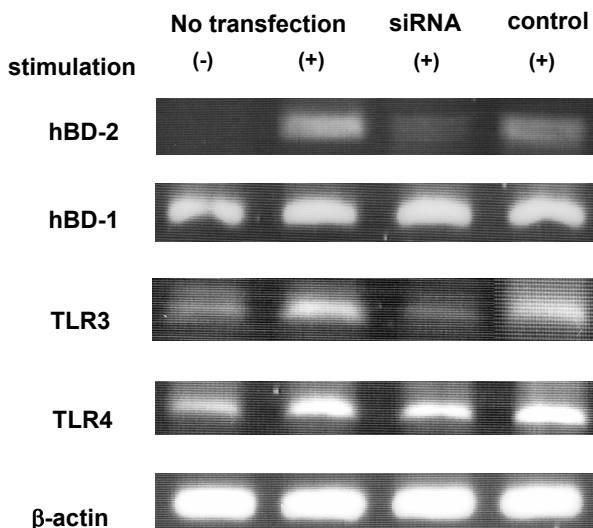


図2 dsRNA刺激はTLR3の産生を増強し



**図3 TLR3に対するsiRNAのtransfectionはTLR3の発現を低下させ、その結果dsRNAによるhBD-2の発現増強効果を低下させた。**

#### 考察

hBD-2 は細菌やウイルスの感染に対して防御的に働くペプチドと考えられているが、ヒト腸管上皮においても dsRNA 刺激により発現が顕著に増強された。このことは腸管におけるウイルス感染に対して効果的に機能する可能性を示唆するものであった。また dsRNA はウイルス増殖の副産物であり、これに対して敏感に HT-29 が反応したことは腸管上皮細胞がウイルス感染に対して非常に迅速なそして極めて強力な反応をする能力を持っていることを示すものであった。今後は人工的に作成した recombinant hBD-2 が実際のウイルス感染に対して抑制的に機能するか否かについて検討していきたいと考えている。また口腔粘膜上皮における hBD-2 の発現が知られており、hBD-2 の発現増強効果を指標に歯科の臨床で使用されている低出力レーザーの治療効果判定にも応用可能なものと考えられた。

#### 文献

1. Mestecky, J., and M. W. Russel. 1997. Mucosal immunoglobulins and their contribution to defence mechanisms: an overview. *Biochem. Soc. Trans.* 25: 457.
2. Eckmann, L., and M. F. Kagnoff. 2005. Intestinal

mucosal responses to microbial infection. *Springer Semin. Immun.* 27: 181.

3. Ganz, T., and I. Lehrer. 1998. Antimicrobial peptides of vertebrates. *Curr. Opin. Immunol.* 10: 41.

4. Semple, C. A., P. Gautier, K. Taylor, and J. R. Dorin. 2006. The changing of the guard: Molecular diversity and rapid evolution of  $\beta$ -defensins. *Mol. Divers.*

5. O'Neil, D. A., E. M. Porter, D. Elewaut, G. M. Anderson, L. Eckmann, T. Ganz, M. F. Kagnoff. 1999. Expression and regulation of the human  $\beta$ -defensins hBD-1 and hBD-2 in intestinal epithelium. *J. Immunol.* 163: 6718-6724.

6. Schneeman, T. A., M. E. C. Bruno, H. Schjerven, F. E. Johansen, L. Chady, and C. S. Kaetzel. 2005. Regulation of polymeric Ig receptor by signaling through TLR 3 and 4: Linking innate and adaptive immune responses. *J. Immunol.* 175: 376-384.

## 動物実験系を応用した自由電子レーザーの生物学的効果の検証

多田充裕<sup>1</sup>、久保山昇<sup>2</sup>、木場秀夫<sup>3</sup>、岸川道子<sup>4</sup>

1 日本大学松戸歯学部歯科総合診療学講座 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

2 日本大学松戸歯学部口腔分子薬理学講座 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

3 日本大学松戸歯学部口腔病理学講座 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

4 日本大学松戸歯学部生化学・分子生物学講座 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

## 序論

レーザーの臨床応用に関しては、外傷など軟組織に対する創傷治癒促進効果などのほか、関節炎に対する消炎鎮痛効果などが報告されており、レーザー治療の有用性が確認されているものの、そのメカニズムについては、未だ十分に解明されていない。とくに関節炎の炎症抑制に関するレーザー照射の報告は、臨床治療の報告が先行しており、その基礎的検討は必ずしも十分ではなく、臨床における照射条件についても論拠に基づいたものはほとんどみられない。本研究では、自由電子レーザー照射の生物学的効果についてラットを用いた *in vivo* 実験系を応用して実証することを目的とし、Type 2 collagen のブースター免疫による関節リウマチの病態モデルを作成して自由電子レーザー（以下、FEL）照射を行い、FEL 照射による炎症抑制効果について検討を行った。

## 材料および方法

## 1) 実験材料

実験動物は、生後 5 週齢の Lewis (ルイス) 系雌性 (SPF) (日本チャールズリバー株式会社) を用いた。飼育は室温  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度  $55 \pm 5\%$ 、12 時間ごとの明暗サイクルの環境下で、飼料 MF (オリエンタル酵母工業) および脱イオン水を自由摂取させ 14 日間予備飼育した後、これを実験に供した。

抗原にはウシⅡ型 collagen (collagen from bovine tracheal cartilage) および Adjuvant Peptide (Muramyl Peptide) を含む Freund's Adjuvant Incomplete (Difco Lab) のエマルジョンを用いた。

## 2) 実験方法

7 週齢の Lewis 系雌性ラットに初回感作として、抗原であるウシⅡ型 collagen (0.8mg) および Adjuvant Peptide (0.2mg) を含む Freund's Adjuvant Incomplete のエマルジョンを、動物 1 匹当たり 1ml を 0.1ml 約 10ヶ所に分けて背部に皮内投与し、初回感作の 7 日後および 14 日後に同エマルジョンを尾根部より 0.1ml 皮内投与して関節炎を発症させた(図 1)。

FEL 照射装置は日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設に設置されているものを使用した(図 2)。FEL 照射の条件としては、1,750 nm の波長で 5~6J/pulse であり、500 秒間照射を行った。総照射エネルギー密

度は 5~6 J/cm<sup>2</sup> であった。

動物は 1 群 2 匹とし 3 群に分け、第 1 群は正常 (無処置) 群、第 2 群は collagen 感作を行ったが FEL 照射をおこなわなかった collagen 感作群、第 3 群は collagen 感作を行った後に FEL 照射を行った collagen 感作+FEL 照射群とした。実験期間中は動物の一般状態を毎日観察し、週 2 回体重測定と週 1 回採血を行った。関節炎の肉眼的所見に関しては、週 1 回ノギスを用いて後肢足および膝関節の厚さにより評価した。

また、各群のラットの血清を用いて炎症性サイトカインである IL-1 $\beta$  および IL-6 の定量を、ELISA-kit にて行った。

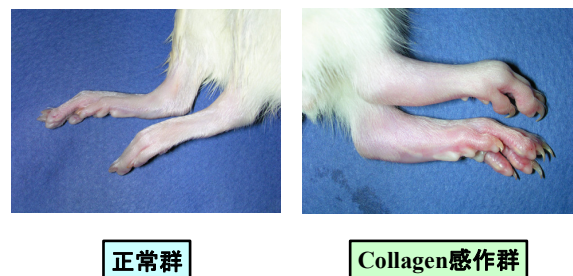


図 1. collagen 感作後の足跡の腫脹

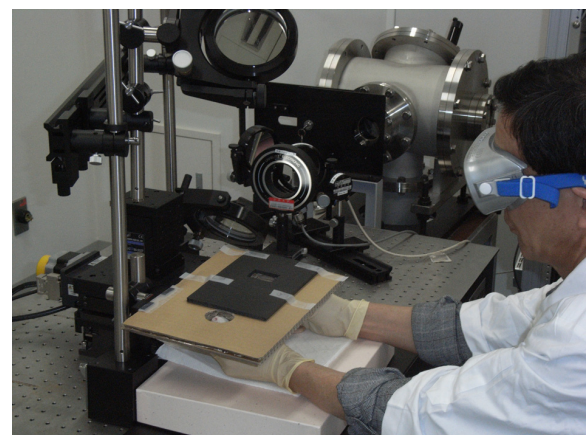


図 2. FEL 照射実験風景

## 結果

- 1) 低出力レーザー照射による抗腫脹効果について  
第 2 群 (collagen 感作群) は、collagen 接種前後

肢の足容積  $3.08 \pm 0.13\text{mm}$  から関節炎発症（接種後 14 日目）により  $5.30 \pm 0.99\text{mm}$  に腫脹し、接種後 28 日目まで漸次に腫脹し、28 日目の腫脹率は 117.5%であった。第 3 群（collagen 感作群+FEL 照射群）は、接種前・後肢の足容積  $3.0 \pm 0.39\text{mm}$  に対して、接種後 28 日目には  $5.33 \pm 0.19\text{mm}$  で 126.7%の腫脹率を示した。腫脹抑制率は、第 3 群において接種後 3 日目で 5.9%、7 日目で 18.4%、9 日目で 22.2%、12 日目で 21.4%を示した（図 3、4、5）。

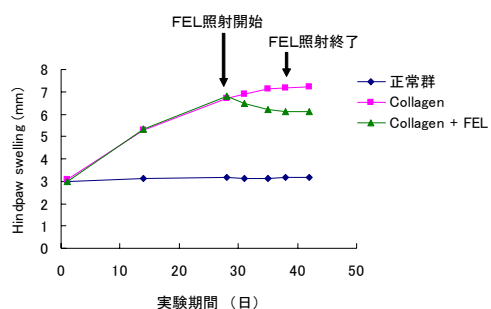


図 3. 足跡腫脹の厚さ

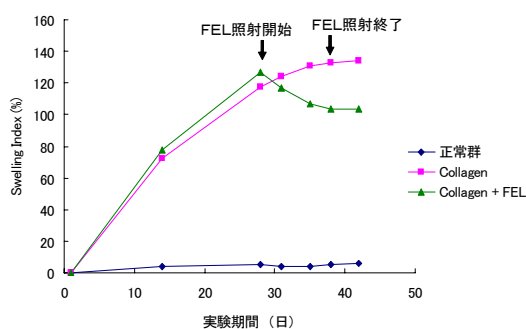


図 4. 足跡腫脹率

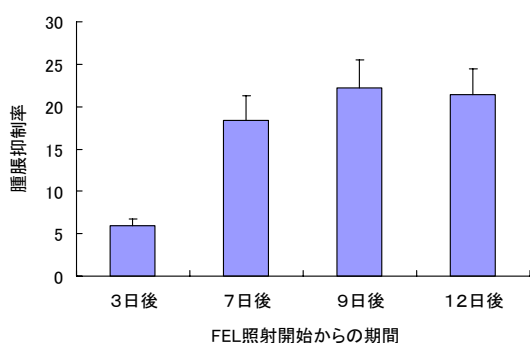


図 5. FEL 照射による腫脹抑制率

## 2) 血清中の炎症性サイトカイン測定

慢性関節リウマチの発症には、種々のサイトカインが関係するといわれており、そのうちの炎症性サイトカインである IL-1 $\beta$  および IL-6 に関して、FEL 照射後 12 日目の血清中濃度を測定したところ、IL-1 $\beta$ 、IL-6 ともに FEL 照射することにより、産生量が減少する傾向が認められた（図 6、7）。

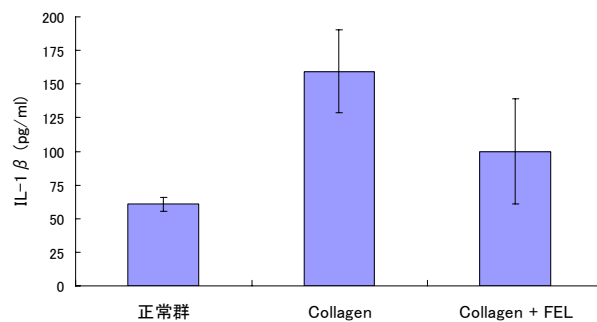


図 6. FEL 照射 12 日後の IL-1 $\beta$  濃度

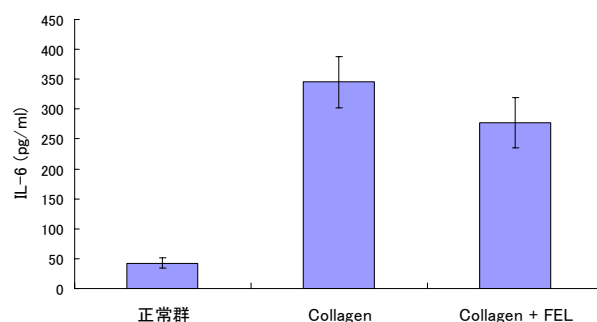


図 7. FEL 照射 12 日後の IL-6 濃度

## 考察

レーザー照射の抗炎症効果については、膠原線維の産生および白血球の貪食能が促進されるという報告や、半導体レーザーをリウマチ結節に照射すると結節の軟化と組織学的に小血管の内皮細胞の膨大化や血管腔へのフィブリン沈着、小血管の壊死などを認めたという報告がある。また、慢性関節リウマチ患者の膝関節にレーザー照射を行い、その除痛効果の機序は、細胞内での蛋白移送抑制や細胞外への分泌抑制および滑膜細胞へのサイトカイン放出抑制によるものとの報告もある。今回の実験結果より、FEL 照射によって足趾の腫脹が軽減したことから抗炎症効果が得られたものと考えられる。そして、血中の炎症性サイトカインが減少する傾向であったことから、これらのサイトカインを産生する滑膜細胞、骨芽細胞に対して FEL 照射が何らかの作用を及ぼしていると考えられる。これは、FEL 照射の局所への直接作用と考えることもできるが、慢性関節リウマチ患者の一侧の関節へレーザー照射すると反対側の関節の炎症も抑制されるという報告や、低出力レーザー照射により、慢性関節リウマチ患者の血清中の免疫複合体、IgG およびリウマチ因子の減少がおこるなどの報告から考えると、間接的な全身への作用の可能性もあると考えられる。

以上のことより、FEL 照射は副作用のない非侵襲的な抗炎症効果を期待しうる治療法であることが示唆された。

## 機能ゲノム科学応用による光照射生物学的効果の機序解明 -リウマチ治療をめざして-

柴田 恭子、安孫子 宜光

日本大学松戸歯学部 生化学・分子生物学講座  
(〒271-8587 千葉県松戸市栄町西 2-870-1)

### 序 論

関節リウマチ (Rheumatoid Arthritis) は、自己免疫応答が主に手足の関節を侵し、関節滑膜の異常増殖によるパンヌスの形成に伴う関節の変形が生じる炎症性自己免疫疾患である<sup>1,2)</sup>。激しい関節痛を主訴とし、しばしば血管、心臓、肺、皮膚、筋肉といった全身臓器にも障害が及ぶことが知られている。現在、完全な治療法はなく、抗リウマチ薬 (免疫抑制剤) の投与及び、体質/生活改善を含む基礎療法が主体である。しかし、患者の関節痛からの解放は、患者が社会生活に適應できることによる精神的苦痛からの解放効果も期待できることから、炎症緩和/疼痛除去を目的としたステロイド系の薬物療法が多く成されている。しかしながら、長期にわたる薬物投与は、患者個人の体質と薬物の適應/不適應を含め、副作用など患者身体への大きな負担になると考えられる。従って、薬物投与の期間/量の減少、できれば薬物投与無しに疼痛緩和できるような新しい治療法の開発が切望されている。

レーザー照射は創傷、難治性潰瘍に治癒効果があると報告されて以来、炎症、疼痛に対する抑制作用が証明されている<sup>3,4)</sup>。しかしながら、一方で、レーザー療法に懐疑的な見解も多く、レーザー照射の効果を心理的なプラセボ効果が大きいとする考えやレーザー治療は臨床応用が試行錯誤的に実施されて効果のあった事象だけが誇張されているという意見もある。また、生物学的効果は単なる温度上昇効果によるものであろうとする議論やレーザー照射の副作用について十分検討されていないという指摘もある。また、レーザー波長の違いによる生物学的効果についても不明な点が多い。このような背景からレーザー照射の生物学的効果の作用機序の解明は未だ不十分であり、積極的な臨床応用が期待されている中で、レーザー医療をさらに推進、発展させるためには、有用性の高いレーザー照射の機種、照射法を開発すると共に、生物学的効果を実証科学的に解明していく必要があると思われる。

本研究では、関節リウマチの膝滑膜細胞株の培養系を用いて、炎症モデルでのレーザー照射による遺伝子発現変化をプロファイリングし、生物学的効果の機序解明を試みた。

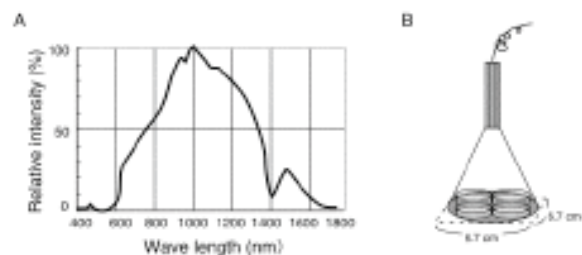
### 結 果

#### MH7Aに対するIL-1 $\beta$ の作用機序

関節リウマチ患者膝関節滑膜細胞をSV40 T antigenによって株化したMH7A細胞<sup>5)</sup> (理研バンクより購入) は、RPMI1640培養液 (10% 牛胎児血清) に

て80% confluentの状態に継代培養した。光照射実験は SuperLizer™ (HA2200, 東京医研株式会社) を用いた。図1に示すように3.8 J/cm<sup>2</sup>になるようにCO<sub>2</sub> incubator内で照射を行った。

図1. SuperLizer™の波長と細胞照射



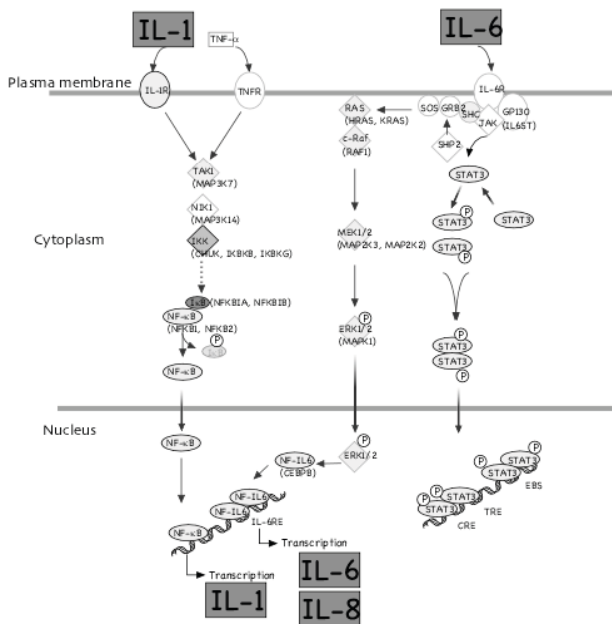
IL-1 $\beta$ 作用 2 時間後のMH7A細胞から全RNAを抽出し、遺伝子発現変動をAffimatrix HG8,500 Focus Array GeneChipを用いて行った。IL-1 $\beta$ によって2倍以上発現増大した遺伝子は74 genes、2倍以上発現減少した遺伝子は46 genesであった。IL-8, CXCL-1, -2といったCXCL typeのケモカインや、IL-6, IL-1 $\beta$ の炎症性サイトカイン、LIMKなどの細胞の形態に関わる遺伝子群、BirC3、TNFAIP3やFOSL2などのapoptosis関連遺伝子群に発現の変動が認められた (表1)。

表1. IL-1 $\beta$ によって発現変動する主な遺伝子

| Gene   | Protein function  | Fold |
|--------|---|------|
| IL8    | interleukin 8   | 20.2 |
| LIMK1  | LIM domain kinase 1   | 14.5 |
| FGF13  | fibroblast growth factor 13   | 9.7  |
| PTGER4 | prostaglandin E receptor 4 (subtype EP4)  | 6.7  |
| AFAP   | actin filament associated protein   | 4.8  |
| BIRC3  | baculoviral IAP repeat-containing 3   | 4.8  |
| CXCL1  | chemokine (C-X-C motif) ligand 1  | 4.1  |
| CXCL2  | chemokine (C-X-C motif) ligand 2  | 4.0  |
| NFKBIA | nuclear factor of kappa light polypeptide gene enhancer in B-cells inhibitor, alpha | 3.3  |
| FOSL2  | FOS like antigen 2  | 0.4  |

Ingeuity Pathway Analysis (IPA)ソフト解析により、発現変動遺伝子networkを検討した結果、NF- $\kappa$ B シグナル系に関わる遺伝子群の発現変動が、IL-1 $\beta$ がオートクリンに作用することによって増大し、IL-8、IL-6などの炎症性サイトカインの産生増大を誘導することが推定された (図2)。

図2. IL-1βのオートクリン作用による炎症性サイトカイン遺伝子の発現変動



レーザー照射による炎症抑制効果

SuperLizer™照射は、炎症性サイトカインIL-1β、IL-6の遺伝子発現や、ケモカインIL-8, CXCL-1, -2、PGE2受容体 (PTGER4) の遺伝子発現を抑制した (表2)。ステロイド系抗炎症薬デキサメサゾンと比較した結果を合わせて表2に示した。PTGER4, CXCL1などの遺伝子発現は、デキサメサゾンに比べてレーザー照射がより強い抑制効果を示した。

表2. レーザーの抑制効果

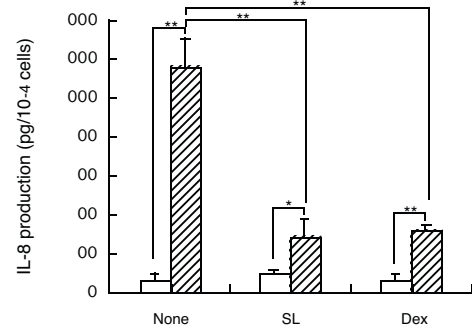
| Name     | IL-1β<br>None | IL-1β<br>+ Dex | IL-1β<br>+ SL |
|----------|---------------|----------------|---------------|
| IL8      | 20.2          | 5.6            | 7.6           |
| LIMK1    | 14.5          | 10.5           | 7.4           |
| FGF13    | 9.7           | 7.5            | 7.1           |
| PTGER4   | 6.7           | 5.5            | 1.7           |
| BIRC3    | 4.8           | 2.7            | 1.9           |
| CXCL1    | 4.1           | 3.2            | 1.8           |
| CXCL2    | 4.0           | 2.5            | 3.1           |
| SERPINA1 | 3.4           | 2.9            | 1.9           |
| NFKBIA   | 3.3           | 6.2            | 3.5           |
| IL1B     | 2.6           | 1.4            | 1.5           |
| IL6      | 2.7           | 1.0            | 2.2           |
| TNFAIP3  | 2.4           | 2.5            | 2.6           |
| FOSL2    | 0.4           | 0.9            | 0.8           |

数値は、IL-1β非作用細胞を対照とした発現量の倍率で示してある (Genechip結果から)

IL-1βによって最も強く発現誘導されるIL-8の産生抑制効果をステロイド系抗炎症薬デキサメサゾンと比較した結果を図3に示した。IL-1βを細胞に作用させると同時にレーザー照射し、照射3時間後の培養液中のIL-8産生量をELISAにより測定した。図3に示すように、3.8 J/cm2のレーザー照射により、デ

キサメサゾンと同等にIL-8産生を抑制した<sup>6)</sup>。この作用は、図4に示すように、レーザーの照射量に依存して効果が増大した。

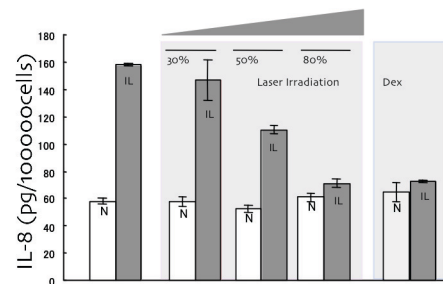
図3. IL-8産生抑制効果の比較



MH7A細胞の産生するIL-8及びIL-6は、IL-1β刺激後の培養液中の量をELISAによって測定した。

図4.

SuperLizer™照射量によるIL-8産生抑制効果の違い



考 察

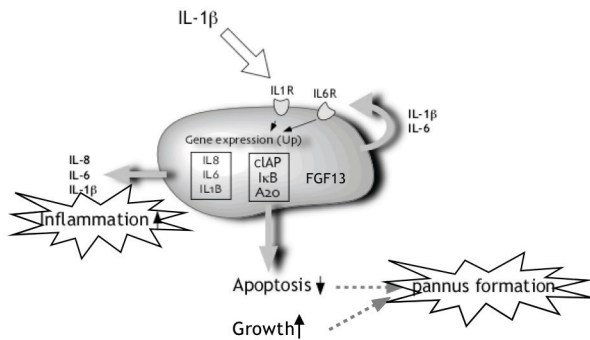
IL-1βによって2倍以上に変動する遺伝子は、up-regulated (74 genes)、down-regulated (46 genes)であった。IL-1β刺激によりMH7A細胞のIL-8, CXCL-1, -2といったCXCL typeのケモカインや、IL-6, IL-1βの炎症性サイトカインの遺伝子発現が増大していること、また、TNFAIP3やBIRC3が発現増大しプログラムされた細胞死のシステム (apoptosis) が抑制され、一方FGFなどの増殖因子発現が増大することが認められたことから、パンヌスの形成といった関節リウマチ特有の滑膜細胞の異常増殖が関節炎症の発症とともに症状として現れる一つの機序であることが示唆された。IPAによるPathway解析により、発現変動遺伝子networkを検討した結果、NF-κBシグナル系およびapoptosisシグナル系に関わる遺伝子群の発現変動が、IL-1β刺激による炎症発症、細胞形態の変化、apoptosis/proliferationの変動に重要な役割を果たしていることが推定された。

さらに、IL-1βの作用によってMH7A細胞は、オートクリンにIL-1β遺伝子発現を上昇させ、このことがIL-8, CXCL-1, -2などのケモカイン産生を増大し、炎症の持続/悪化を引き起こす要因と考えられる。図



5にIL-1 $\beta$ の作用機序をまとめた。

図5. MH7A細胞におけるIL-1 $\beta$ 効果



SuperLizer™照射は、炎症性サイトカインIL-1 $\beta$ の遺伝子発現を抑制した。さらに、IL-6の遺伝子発現を抑制し、ケモカインIL-8, CXCL-1, -2の発現を抑制したことから、リウマチ関節の滑膜細胞が産生する炎症性因子の産生を抑制することが示され、関節リウマチの症状緩和に有効であると思われる。一方、最近、T-cellを用いた報告で、PGE<sub>2</sub>受容体タイプ4にPGE<sub>2</sub>が結合することにより、IL-8の遺伝子発現が促進することが報告されている。本報告で示すように、レーザー照射が、IL-1 $\beta$ 作用によるMH7A細胞のPGE<sub>2</sub>受容体の遺伝子発現増大を抑制したことは、加速度的に増大していくIL-1 $\beta$ の炎症促進作用を直接的のみならず、二次的に発生する炎症促進も抑制可能なことを示唆している。

ステロイド系抗炎症薬デキサメサゾンには、抗炎症作用のみならず、多くの細胞の増殖、或いは分化など多岐に渡り多大な効果を示す薬物である。IL-1 $\beta$ 誘導のIL-8産生を抑制する効果を基準にし、レーザー照射によるIL-8産生抑制効果とほぼ同程度の抑制効果を示すデキサメサゾンをMH7A細胞に作用させ、網羅的遺伝子発現解析した結果、MH7A細胞で発現変動する遺伝子は、レーザーによる発現変動の10倍にも達する（Microarray実験結果から2倍以上変動するものの数量として）。このことは、デキサメサゾン投与は、リウマチの主たる病状である関節滑膜炎の炎症/増殖を緩和するのみならず、予期できない副作用を引き起こす危険を否定できない。さらに、ステロイド系抗炎症剤のみならず、リウマチ患者の病状緩和のための薬物治療は長期間に渡って投与されることが多く、胃腸などの消化器系、薬物代謝の肝臓機能などを必要以上に酷使することにもなる。炎症/疼痛緩和を目的としたレーザー照射治療は、これらの薬物の副作用及び副次的な障害を軽減することが利点として挙げられよう。

本研究で、平均1,000 nmの波長を発生するSuperLizer™照射が、関節リウマチ患者膝関節から株化したMH7A細胞で、明らかな炎症抑制効果、増殖抑制効果を示した。将来、光照射による関節リウマチ患者の疼痛緩和を目指す上で、本研究結果は、レーザー光の生物学的効果を判断するための良いモデルとなると考えられる。今後、さらに、レーザー光

照射の波長の違い、発光源の違いなど、臨床に多大な信頼を持って応用されるためには、さらなる検討が必要であろう。

本報告の細胞培養実験系を用いて、LEBRAの近赤外自由電子レーザー (FEL) 1,750 nmを照射した結果、IL-1 $\beta$ 作用によるIL-8産生、或いは、TNF- $\alpha$ 作用によるIL-8産生が抑制される結果を得ている。今後、既存のレーザー光発生装置のレーザー光とFELの光の作用の違い、或いは共通の作用などを生物学的効果として検討することによって、光照射による生物学的効果の機序解明がさらに進められると期待している。

現在、日本全国で関節リウマチに悩む患者は100万人ともいわれ、高齢化に伴い年々増加する傾向にある。関節の炎症を和らげ、関節の破壊を送らせることによって、患者の生活の質の向上 (Quality of life; QOL) を維持することが治療の最大の目的であろう。デキサメサゾンと比較しても、全身的副作用の少ないと思われるレーザー光治療が関節リウマチ患者のより良い治療になる可能性は高いと考えている。本報告により、レーザー照射治療による関節リウマチ治療への道が開かれることを期待している。

## 引用文献

1. Gay S, Gay RE, Koopman WJ (1993) Molecular and cellular mechanisms of joint destruction in rheumatoid arthritis: two cellular mechanisms explain joint destruction? *Ann Rheum Dis* **52** (Suppl.1):S39-47.
2. Pap T, Müller-Ladner U, Gay RE, Gay S (2000) Fibroblast biology. Role of synovial fibroblasts in the pathogenesis of rheumatoid arthritis. *Arthritis Res* **2**:361-367.
3. Amano A, Miyagi K, Azuma T, Ishihara Y, Katsube S, Aoyama I, Saito I (1994) Histological studies on the rheumatoid synovial membrane irradiated with a low energy laser. *Laser Surg Med* **15**:290-294.
4. Yamazaki M, Miura Y, Tsuboi R, Ogawa H (2003) Linear polarized infrared irradiation using Super Lizer is an effective treatment for multiple-type alopecia areata. *Int J Dermatol* **42**:738-740.
5. Miyazawa K, Mori A, Okudaira H (1998) Establishment and characterization of a novel human rheumatoid fibroblast-like synovioocyte line, MH7A, immortalized with SV40T antigen. *J Biochem* **124**:1153-1162.
6. Shibata Y, Ogura N, Yamashiro K, Takashiba S, Kondoh T, Miyazawa K, Matusi M, Abiko Y (2005) Anti-inflammatory effect of linear polarized infrared irradiation on interleukin-1beta-induced chemokine production in MH7A rheumatoid synovial cells. *Lasers Med Sci* **20**: 109-113.

## Collagen cross-links 分析 (FT-Raman 分光装置による)

北村 英二<sup>1</sup> 寒河江 登志朗<sup>2</sup>

1 日本大学電子線利用研究施設 (〒274-8501 千葉県船橋市 習志野台 7-24-1)

2 日本大学松戸市学部組織学講座 (〒271-8587 千葉県松戸市栄町 2-870-1)

コラーゲンは、動物の結合組織を構成する蛋白質であり、脊椎動物では全蛋白質のほぼ 3 分の 1、全体重の 6%を占める。現在までにコラーゲンは繊維状から非繊維状のものまで 28 種類報告され全身のあらゆる組織に存在し、細胞の足場となるとともに組織、臓器の骨組みを形成し、生体の物理的保護、支持に関与している<sup>(1)</sup>。最も大量に存在するコラーゲンである I 型コラーゲンは骨、歯および皮膚に多く分布し、弾力性や張力など組織の強度に関与している。II 型コラーゲンは、軟骨組織に主に含まれ、肥大軟骨層には X 型コラーゲンとともに存在している。III 型コラーゲンは、I 型コラーゲンの存在する組織に共存する場合が多く、細網線維と呼ばれる細い網目状の構造を形成し、動脈壁などにも存在している。IV 型コラーゲンは、非線維性コラーゲンで上皮組織の特に基底膜に多く含まれている。V 型コラーゲンは I 型および III 型コラーゲンとともに少量存在しており、また IV 型コラーゲンとともに脾臓や肝臓など内臓組織での分布も確認されている。このようにコラーゲンは単独だけでなく種々のコラーゲンとともに各組織の細胞外マトリックスとして存在している<sup>(1-3)</sup>。代表的な繊維状コラーゲンである I 型コラーゲンは、ポリペプチド  $\alpha 1$  鎖 2 本と  $\alpha 2$  鎖 1 本の 3 本が集まり、左巻きの 3 重らせん構造 (triple helix) を呈し、分子量 30 万の一つの巨大なコラーゲン分子を形成している。これらが規則正しく 37nm ずつ離れ (Gap) 配列し、側方隣接分子とは分子長 1/4.5 ずつずれ架橋 (cross-links) で結合集合したのが、1 本のコラーゲン原繊維となっている<sup>(4)</sup>。

コラーゲンの石灰化に関する報告は、現在までに数多くされており、Gap の隙間にまず結晶成分 (crystal) の沈着が始まる線維内石灰化 (ギャップ説) が一般的になっている<sup>(5)</sup>。さらに I 型コラーゲンが重要であり<sup>(6)</sup>、線維内石灰化にも種々の結晶成長様式がある<sup>(7)</sup>といわれている。生体の石灰化組織である骨、歯の象牙質などをつくるコラーゲンは、ほとんどが I 型のコラーゲンであるが、同じ I 型コラーゲンを主体とする皮膚は石灰化しておらずその詳細は明らかになっていない<sup>(8,14)</sup>。

またコラーゲンの変性温度は、動物の種およびその棲息環境によって異なり、陸上動物 (人間や牛・豚等) の持つコラーゲンの変性温度は約 40 度強であり、海に住む動物 (魚等の変温動物) では棲息している水温によって異なり、約 0 度～約 25 度といわれている<sup>(8-13)</sup>。

以上のように、現在までコラーゲンに関する研究は数多くされているが、いまだ解明されていない点が多い<sup>(8,17-19)</sup>。コラーゲンには、このように非常に興味深く、複雑な性質があり、これらの石灰化機構や変性温度の違いについては、コラーゲン分子同士を結合し、そのコラーゲンの強度に関与している架橋 (cross-links) の存在が必要でかつ重要と考えられている<sup>(8,14-16)</sup>。

コラーゲン分子間を結合する架橋には線維内架橋と戸線維間架橋があり、ほとんど N 末端と C 末端の部位で架橋している<sup>(1-3)</sup>。生体内の架橋には大きく分けてリジノノイシル系とピリジノリン系のものに分類され、石灰化組織や未石灰化組織での架橋の違い<sup>(14-17)</sup>や骨折や疾患の架橋の分析<sup>(20,21)</sup>がされている。

今回われわれは、まず架橋の同定、定量および構造解析を FT-Raman 分析装置をもちいて分析できることを目的とした。これが可能になれば、コラーゲンの石灰化機構の解明やまた、石灰化異常を示す疾患への応用、および FT-Raman 分光装置を用いた簡潔で簡便な検査にも役立ち、患者様の負担も軽減されると考えられる。さらに、レーザーによる架橋構造の制御を可能にできれば、架橋構造の異常が原因とされる疾患、および美容などあらゆる治療に役立つ。

今回使用した FT-Raman 分光装置は、ごくわずかな試料で、かつ試料の調整を必要とせず、液体試料でも、物質の構造解析が可能である。これは培養細胞などの経時的変化の分析も可能である。

試料は再現性を考慮し、架橋が発達している市販の collagen type I insoluble (Bovine achilles tendon, SIGMA) を用いた。装置は Kaiser optical 社製の Raman 分光装置・レーザー光源 532nm を用いた。結果 (Fig.1) は、不安定なベースラインであり、明瞭な peak が認められなかった。2000cm<sup>-1</sup> 付近で階段状であった。試料の状態が影響していると考え、スライドガラスをのせ封入し、他の試料のコラーゲンでも測定したが、ほぼ同様な実験結果となった。

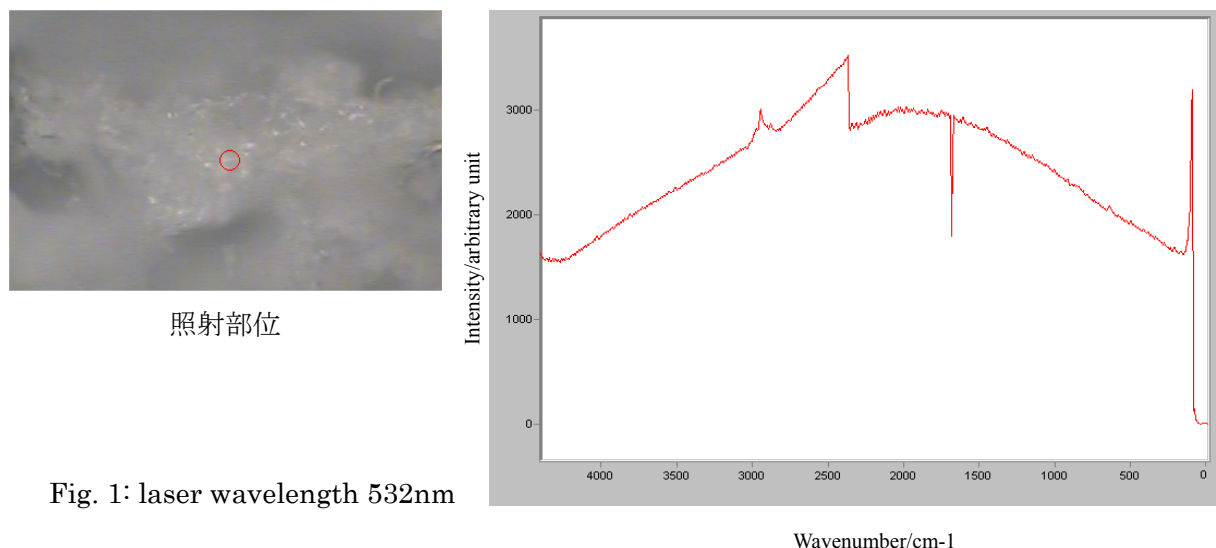


Fig. 1: laser wavelength 532nm

生体の組織を分析した文献<sup>(22-24)</sup>では、レーザー光源 952nm および 1062nm にて綺麗な peak が出ていたため、光源の問題と考え、業者 (ST-Japan) に依頼し、レーザー光源 785nm、サンプルとして骨の分析を行った (Fig. 2)。そうすると、非常に綺麗な peak が出でおり、骨の構成成分のほとんどが I 型コラーゲンであることから、レーザー光源を換えれば十分分析可能と考えられた。

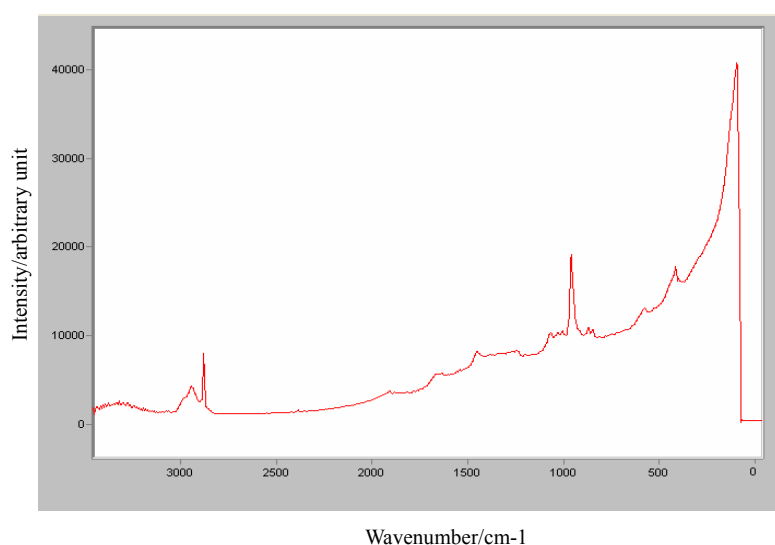


Fig. 2: laser wavelength 785nm

## Reference

- (1) 藤本 大三郎 編：細胞外マトリックスのバイオサイエンスとバイオテクノロジー、P.328、アイピーシー (1990)
- (2) 須田 立雄 編：骨形成と骨吸収及びそれらの調節因子 1巻、廣川書店 (1995)
- (3) 松本歯科大学大学院硬組織研究グループ：硬組織研究ハンドブック、松本歯科大学出版会 (2005) .
- (4) Petruska JA, Hodge AJ.: A subunit model for the tropocollagen macromolecule., *Proc Natl Acad Sci.*, 51(5), 871-876, (1964)
- (5) Glimcher, M., Hodge, A. J.: *proc. Natl. Acad. Sci.* 43, 860 (1957)
- (6) Banks E., Nakajima S.: Fibrous apatite grown on modified collagen., *Science*, 198 1164-1166 (1977)
- (7) Weiner S., Traub W.: Organization of hydroxyapatite crystals within collagen fibrils. *FEBS Lett.* 206(2) 262-266 (1986)
- (8) 寒河江登志朗：コラーゲンの熱的性質からみた歯鯨の象牙質、海洋生物の石灰化と硬組織、和田浩爾、小林巖雄編、143-149 (1996)
- (9) T. Hayashi and Y. Nagai: *J. Biochem.*, 73, 999-1006 (1973)
- (10) B. J. Rigby and M. S. Robinson: *Nature*, 253, 277 (1975)
- (11) G. C. Wood: *Biochem. J.* , 75, 598 (1960)
- (12) T. Hayashi, S. Curran-Patel and D. J. Prockop: *Biochemistr*, 18, 4182-4187 (1979)
- (13) 永井 裕：コラーゲン実験法、永井、藤本編、講談社、p.1-9
- (14) Uzawa K., Yeowell HN., and Yamauchi M.: Altered posttranslational modifications of collagen in keloid. *Biochem. Biophys Res Commun.* 249 (3) 652-655 (1998)
- (15) Wojtowicz A, Dziedzic-Goclawska A, and Yamauchi M.: Alteration of mineral crystallinity and collagen cross-linking of bones in osteopetrotic toothless (tl/tl) rats and their improvement after treatment with colony stimulating factor-1. *Bone.* 20(2), 127-32. (1997)
- (16) Yamauchi M, Katz EP, Otsubo K, Teraoka K, Mechanic GL.: Cross-linking and stereospecific structure of collagen in mineralized and nonmineralized skeletal tissues., *Connect Tissue Res.* 21(1-4):159-67; discussion 168-9. (1989;)
- (17) 寒河江 登志朗他：type I コラーゲンの示差操作熱量・熱重量分析、*日大口腔科学* 19、547-552 (1993)
- (18) 谷中 眞一、星野 和正、寒河江 登志朗：脱灰処理が象牙質有機質特にコラーゲンへ及ぼす兵京についての検討、*日大口腔科学* 25 457-464 (1999)
- (19) 芳金 響子、鈴木 秀敏、寒河江 登志朗：コラーゲン タイプ I の熱分解過程の研究ーウシアキレス腱を用いてー、*日大口腔科学* 25 206-213 (1999)
- (20) 斉藤 充：骨質（コラーゲン架橋）と大腿骨頸部骨折、*clinical calcium*, Vol. 16 (12) 38-48 (2006)
- (21) 斉藤 充、藤井 克之：骨基質の石灰化と骨質、*clinical calcium*, Vol. 15 (6) 29-35 (2005)
- (22) Sebag J, et. al : . Raman spectroscopy of human vitreous in proliferative diabetic retinopathy, *Invest Ophthalmol Vis Sci.* 35(7): 2976-80 (1994)
- (23) Nogueira GV. et.al.: Raman spectroscopy study of atherosclerosis in human carotid artery, *J Biomed Opt.* 10(3) (2005)
- (24) Xu J, et. al.: An FT-Raman spectroscopic investigation of dentin and collagen surfaces modified by 2-hydroxyethylmethacrylate. *J Dent Res.* 76(1):596-601 (1997)

## 波長 2.94 $\mu\text{m}$ の FEL と Er-YAG レーザーの歯質に与える影響

岩井啓寿、福嶋千春、大場志保、神谷直孝、池見宅司  
日本大学松戸歯学部 う蝕抑制審美治療学講座 (〒271-8587 千葉県松戸市栄町西 2-870-1)

### 【緒言】

現在の歯科治療において、様々なレーザーが臨床に応用されている。レーザーによる硬組織蒸散は、エアタービンや電気エンジンのような高音や振動が少なく、患者への侵襲も少ない。その中でも、2.94  $\mu\text{m}$  の波長を有する Er-YAG レーザーは水の吸収スペクトルと一致しており、硬組織の削除に優れていることから主として窩洞形成などに用いられている。そこで、同一波長とした FEL と、Er-YAG レーザーの総エネルギー量が同一となるよう歯質に照射し、削除能および被照射面性状に与える影響について比較、検討した。

### 【材料および方法】

抜去後、冷凍保管したウシ前歯エナメル・象牙質の表面を平坦に研磨し、1  $\mu\text{m}$  インペリアルラッピングフィルム (3M) にて最終研磨して試料とした。レーザー装置は市販の Er-YAG レーザー (アーウィンアドベール<sup>TM</sup>、モリタ社製) と、2.94  $\mu\text{m}$  の波長を選択した FEL を用い、牛歯エナメル・象牙質に照射し、蒸散深さ測定 (精密表面形状測定器: キーエンス、LT-8010) を行った。被照射面の性状変化は、走査電子顕微鏡 (SEM: 日立、S-2700) および、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (EDX: EDAX 社製 Genesis、管電圧 15kV)、回転対陰極型粉末 X 線回折装置 (XRD: マックサイエンス社製 M18XHF<sup>22</sup>-SRA、管電圧 45kV、管電流 300mA) にて検討した。なお、Er-YAG レーザーに関しては注水の有無による照射も行った。

### 【結果ならびに考察】

削除深さに関しては、同一の総エネルギー量ではエナメル質において FEL の方が削除能に優れ、無注水にもかかわらず深く削除されていた。一方、象牙質においては FEL と Er-YAG レーザーの注水・無注水でも削除能に差は認められなかった。

SEM 所見において、Er-YAG レーザーではエナメル・象牙質の被照射野周囲にクラック或いは熱変性と思われる像が観察され、特に、無注水で構造変化が著明に認められた。一方、FEL では無注水にもかかわらず辺縁がシャープに削除されており、熱変性様の構造は認められなかった。

EDX 分析では、エナメル質において、非照射とレーザー照射で大きな違いは認められなかったが、象牙質への

Er-YAGレーザー照射(無注水)で、Ca/Pの低下が認められた。このことは、被照射野表層のCaの減少を示しており、熱変性層が表層を覆ってしまい、測定領域内におけるCaの低下によって生じたものと考えられた。

XRD分析では、エナメル質において、未照射とレーザー照射で大きな違いは認められなかったが、象牙質に対するEr-YAGレーザー照射(注水・無注水)で、ハイドロキシアパタイトのピーク付近に結晶性変化と考えられるピーク強度の違いが認められた。一方、FELではピーク強度の著明な変化は認められず、歯質中のハイドロキシアパタイトに与える影響が少ないものと考えられた。

#### 【結論】

Er-YAGレーザーならびに、それと同一波長としたFELによる歯の硬組織削除能と被照射面性状を比較すると、エナメル質に関して、FELの方がEr-YAGレーザーよりも削除能に優れていたが、象牙質では同様の削除深さを示した。また、FELによるレーザー照射においては、被照射試料に対する削除辺縁形態はシャープなものとなり、性状変化へ及ぼす影響も少ない傾向を示した。無注水のEr-YAGレーザーでは熱によると思われる変性層が全ての試料に認められたが、注水によりその変性層は改善され、性状変化も軽微なものと考えられた。

以上のことから、波長と総エネルギー量が同一でも、レーザーのパルス幅・削除時の注水の有無などにより、硬組織削除能や被照射面性状に与える影響はそれぞれ異なるものと考えられた。

## FEL ミクロパルスに時間同期した真空紫外レーザー光 118.2 nm の発生

田中 誠一<sup>1</sup>, 奥山 克彦<sup>2</sup>

1 日本大学大学院工学研究科物質化学工学専攻 (〒963-8642 福島県郡山市田村町字中河原 1 番地)

2 日本大学工学部物質化学工学科 (〒963-8642 福島県郡山市田村町字中河原 1 番地)

## はじめに

自由電子レーザーは優れたパフォーマンスをもつ光源である。遠赤外領域での波長可変性, 高い偏光性, 高い可干渉性 (コヒーレンス), 高い光子密度, 超高速の時間特性などが挙げられる。これらの中ではじめの三つは通常のレーザー (すなわち束縛電子レーザー) でも差周波結晶の位相整合を用いれば得ることはできる。しかし, 他のふたつは FEL でしか得られない特性である。特に日本大学の FEL は線形加速器による安定な発振条件が確保されており, また二重クライストロンによる滑らかな電子エネルギー変換が可能である。その点, 日本国内はもとより先進国諸国の FEL と比べてもきわめてユニークな存在である[1]。我々はこのアドバンテージを活用できる立場にいる。

## 研究目的と背景

本研究の最終目標は「水素結合を介した中性分子会合体の構造結決定」である。水溶液の中では核となる極性分子のまわりに多数の水分子が配位し, その数は温度により統計的分布をもっている。我々の身近にある現象であるが, その会合数を特定した会合体の構造を実験的に決めることはきわめて難しい。会合体が陽イオンや陰イオンのように電荷をもつならば, それぞれを分離することは容易であるが, 中性種では困難になる。さらに会合数が多くなると, 同じ会合数をもちながら構造の異なるいわゆる異性体も発生するから実験的構造決定をますます困難なものになる。実験的に構造を定めるには, 直交する三軸周りの回転定数を求めることになる。遠心力歪定数まで求められれば, やわらかさに関する情報まで得ることができる。マイクロ波回転スペクトルやラマン・赤外分光法による振動回転スペクトルを観測することが常套手段である。しかし, 先に指摘した通り特定の会合体の分離が困難なためこれらの分

光法は適用できない。

本研究では困難を克服する手段として「基底電子状態内の振動遷移に適用する質量選別 回転コヒーレント分光法」を提案している。FEL のもつ遠赤外波長可変性, 高い光子密度と偏光性, 極短パルス性を活用して初めて可能になる手法である[2]。そのための第一段階は FEL によりもたらされた振動励起分子を Two-Color イオン化で検出することである。

我々の研究室では一昨年度からその取り組みを始め, 昨年度はパルス時間幅 20 ns の ArF エキシマレーザー (193 nm, 6.42eV) をイオン化光に用いた Two-Color 分光法を試みた。その結果, 対象分子ペリレン (断熱イオン化エネルギー 6.80 eV) の Two-Color イオン化には成功したものの, その SN 比は 1 と極めて小さいものであった[3-5]。Two-Color 分光法のキーポイントはふたつのレーザー光を空間的にも時間的にも完全に一致させる, いわゆる共軸条件を作ることである。通常ふたつのナノ秒レーザーを用いた場合には, 共軸条件が満たされれば SN 比は 80~200 ほどまで増加する。その観点から昨年度の条件を考えてみると, 空間的一致はほぼ満たしていると考えられる。時間的な一致に関しては, FEL の前置トリガーを使って, マクロパルス (時間幅 5  $\mu$ s) と ArF エキシマレーザー (時間幅 20 ns) の同期は完全にできていた, と言える。それならば良いのではないかと考えられるが, FEL の微細構造であるミクロパルス (時間幅 300 fs, パルス間隔 350 ps) との時間的重なりに注目すると, 決して良好ではない。350 ps のミクロパルスの間にも ArF レーザーの光子はばらまかれており, この部分はイオン化に寄与しないのである。光子の単位時間当たりの密度を比較するとふたつのナノ秒レーザーを使った場合と比べ 1200 分の 1 程度であると推定された。これが第一の問題点である。

ArF エキシマレーザーをイオン化光に使う場合、もうひとつの問題点がある。それは光子エネルギーの低さである。193 nm, 6.42eV の光はかなり真空紫外域に接近した紫外光である。我々が日常遭遇する可視光や紫外光と比べれば高い光子エネルギーである。しかし、分子・原子の断熱イオン化エネルギーと比べるとかなり低い。ナフタレンで 8.14 eV, ベンゼン 9.25 eV, エタノール 10.48 eV である[。他の分子もおおよそこのくらいの値であり、ペリレンだけが縮環系であることから異常に低いことが分かる。すなわち、イオン化レーザーに ArF エキシマレーザーを使うことは、研究対象を限定してしまうことになる。これが第二の問題点である。

これらの問題点を解決する方法は、電子線利用研究施設の現有設備であるマクロパルス YAG レーザー(米国 Positive Light 社製)を活用することである。これが今年度の取り組みである。このレーザーはもともと加速する電子バンチを加減速させる目的で設備されたものであり、FEL のマイクロパルスに同期した YAG レーザー光を発生する。したがって、これを用いればマイクロパルスとの時間同期は全く問題ないことになる。また、YAG レーザーの光子エネルギーは基本波で 1.064  $\mu\text{m}$  1.16 eV, 2 倍波で 532 nm 2.32 eV, 3 倍波で 355 nm 3.49 eV である。したがって、このままではイオン化光としては不足である。そこで 3 倍波を集光し Xe 媒体の非線形過程で発生する 9 倍波を使うことにした。波長 118.2 nm の真空紫外光であり、光子エネルギーは 10.48 eV になる。この光が作れば先に指摘した問題点を解決できるものと考えられる。このような背景に立ち今年度の研究目的を以下のように設定していた。

- (1) 9 倍波発生用の Xe セルの製作。
- (2) 発生条件の確立。
- (3) 9 倍波 1 光子イオン化による TOF 光電子分光スペクトルの測定。

今回の報告はここに示した順に行う。

## 結果と考察

### 1. Xe セルの製作。

図 1 に 9 倍波発生用の Xe 遷移の模式図を描いた。3 倍波 355 nm を Xe 気体に集光すると 3 光子遷移を

起こし 7s, 5d 状態からなる偽連続帯に遷移し 118.2 nm のコヒーレント光を発生させる。位相整合条件が確立される 3 倍波と 9 倍波の Xe 気体の屈折率が同じになる気体圧力で発生する。図 2 に完成したセルの外観写真, 図 3 に原理図を示す。セルは全長 25 cm ほどのもので真空槽の窓板フランジに CF114 で固定される。

入射側は合成石英製の非球面レンズ 2 枚で構成されている。二段集光系にしているのは、発生する 9 倍波 118.2 nm のビーム断面の径を調節するためである。FEL 赤外光との共軸をと

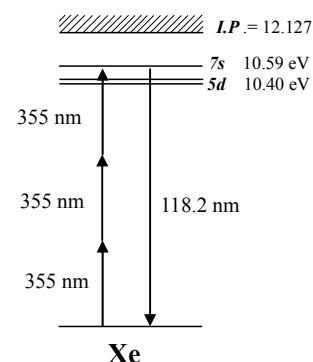


図 1 Xe 遷移の模式図

る際、9 倍波をわずかに小さくした方が Two-Color イオン化の効率を上げられるからである。また、非球面レンズを用いるのは、焦点位置で光子密度を高くすることで多光子過程の遷移確率を上げるため

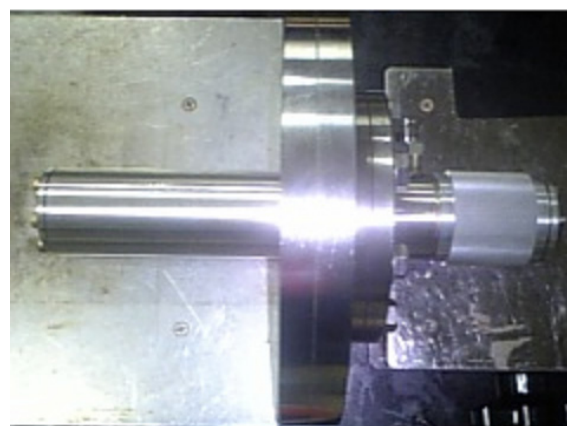


図 2 Xe セル

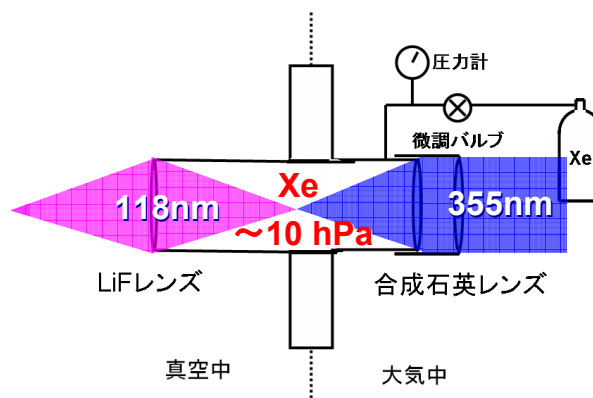


図 3 原理図



ある。出射側は、当然、透過性を考えて LiF 製のレンズを用いている。

## 2. 発生条件の確立.

9倍波の発生は一酸化窒素 NO のイオン化で確認した。はじめに NO イオンの検出条件を作るため波長可変ナノ秒レーザーで 293.7 nm (4.22 eV) の UV 光を作り、One-Color 2光子イオン化を行った。遷移の模式図を図4の左に示した。また、観測された NO イオンの TOF (飛行時間) スペクトルを図5の上に示す。リペラー電圧 34 V でイオンを観測することができた。出現時間位置は 84  $\mu$ s で分子量 30 に概ね一致している。次に Xe セルに3倍波を導き光子強度を上げていったところ 42.2 mJ/pulse において図5の下のようなイオン化シグナルを観測した。これは NO イオンのシグナルであり、9倍波 118.2 nm の発生を示している。84  $\mu$ s からずれているのは3倍波の入射が UV

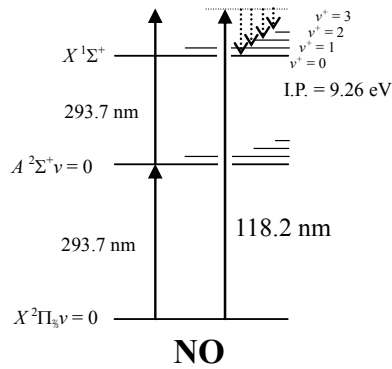


図4 NOの遷移模式図

光よりリペラー側にずれていたためと考えられる。また、96  $\mu$ s と 111  $\mu$ s 二本のピークになったのは3倍波のビーム断面に不均一な部分があり、9倍波になる際そのコントラストがより明確になることでイオン発生点が2箇所になったためと推定している。事実、二段集光系を調整するとふたつのピーク間隔は小さくなった。次に、Xe 圧を微調し発生最適条件を探した。結果は図6である。

26 hPa で強度が最大となっている。文献値では 11 hPa と報告されており、わずかに開きがある。非球面レンズを使ったことで多光子過程の効率が変わっているためと推定される。

3. TOF 光電子分光スペクトルの測定.  
このようにして FEL ミクロパルスに時間同期した真空紫外レーザー光 118.2 nm を得ることはできたことになる。しかし、この段階でひとつ新たな問題が生じた。

## 3. TOF 光電子分光スペクトルの測定.

このようにして FEL ミクロパルスに時間同期した真空紫外レーザー光 118.2 nm を得ることはできたことになる。しかし、この段階でひとつ新たな問題が

生じた。図7に描いたように FEL との Two-Color で観測されるイオン化過程と 9倍波 118.2 nm のみによる1光子のイオン化過程を区別することができないことである。基底電子状態内の振動遷移の吸収確率と1光子イオン化の遷移確率を考えると後者の過程が数倍大きいと推定される。

この問題を解決するために我々は、TOF 光電子分光法を使うことにした。分子が光イオン化を

起こす場合、陽イオンの発生と同時に光電子も発生する。

その際、光励起による到達エネルギーと断熱イオン化エネルギーの差が光電子の運動エネルギーになる。したがって、光電子は図8に描いたようにイオン化点を中心とする三次元的な波紋のように空間に散逸することになる。イオン化光の偏光方向により波紋には濃淡が生じ、運動エネルギーの違いにより早く散逸する光電子とゆっくり散逸する光電子が幾重にも存在することになる。TOF 光電子分光法とはイオン化点から離れた位置に光電子の検出器を置き、飛行時間を測定することで光電子の運動エネ

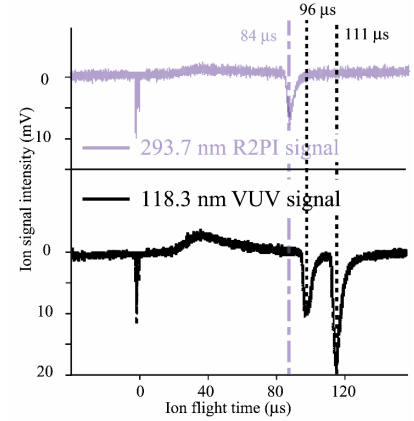


図5 NO イオンの TOF スペクトル

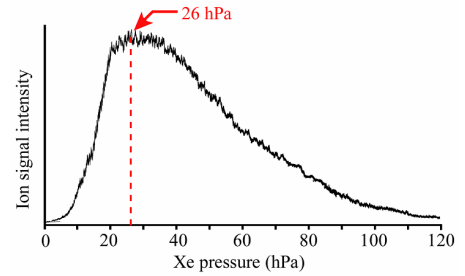


図6 Xe 圧に対する VUV の強度変化

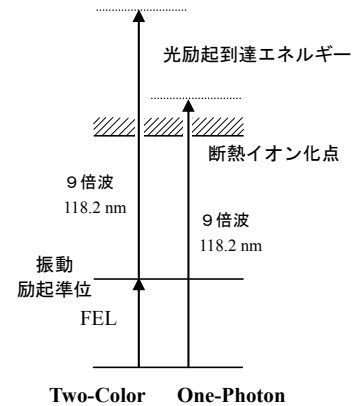


図7 ふたつのイオン化過程

ルギー分布を求め、陽イオン分子の回転・振動・電子状態に関する固有値情報を引き出す分光法である[6]。今回、図7に示したようにふたつのイオン化過程では、FELによる遷移エネルギー分 Two-Color イオン化の方が高い光励起到達エネルギーをもつ。したがって、TOF 光電子スペクトルで比較的早く到達する光電子のみを観測すれば、Two-Color イオン化によるイオンを区別して観測できることになる。

図9に観測された9倍波118.2 nmを用いたNOの1光子イオン化による光電子スペクトルを示した。左側のピークはイオン化光の散乱が検出器で捕えられたものである。図4遷移の模式図の右側に描いたように、この光のイオン化でNO陽イオン基底電子状態の伸縮振動が3量子準位まで観測できる。図9の強度分布は電子遷移に伴う Franck-Condon 原理による予測とも一致している。断熱イオン化点すなわち陽イオンのゼロ振動準位を生ずる光電子は1.22 eV にピークを与えている。仮にこの分子でFEL との Two-Color 実験を行うならば、振動励起準位に基底状態1量子準位(0.236 eV, FEL 波長5.252  $\mu\text{m}$ )を選んだ場合は1.5 eV 付近から、2量子準位(0.451 eV, FEL 波長10.504  $\mu\text{m}$ )を選んだ場合は1.7 eV 付近から光電子ピークが観測できるものと予想される。その差から Two-Color イオン化過程を区別できると考えられる。

### おわりに

今回、FEL 照射により生成する振動励起分子を効率よく検出する目的でFELのマイクロパルスに時間同期した真空紫外レーザー光118.2 nmの発生を試みた。Xe 気体にYAG レーザーの3倍波を集光することで9倍波発生を試みるもので、Xe 圧26 hPaで最適条件を得た。この真空紫外光を用いて一酸化窒素 NO のTOF 光電子分光スペクトルも観測した。

今後はこの光とFEL との Two-Color イオン化を試み、十分なイオン化量が確認された後、FEL 側に干渉計を挿入することで回転コヒーレント分光に移行したいと考えている。最も挑戦したい研究対象は「水三量体、四量体の分光的構造決定」である。最後に奥山はこの課題で平成19年度の科学研究費補助金の申請を行っていることを付記しておく。

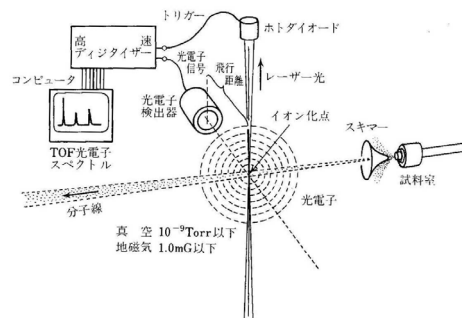


図1・12 TOF 光電子分光法の原理

図8 TOF 光電子分光法の原理

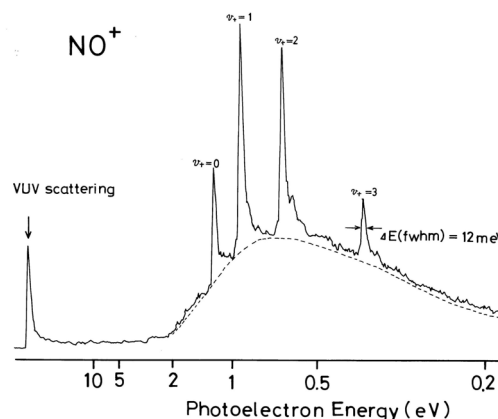


図9 NOのTOF 光電子スペクトル

### 参考文献

- [1] 「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」平成12年度～平成16年度私立大学学術研究高度化推進事業「学術フロンティア推進事業」研究成果報告書, 2006年4月.
- [2] Peter M. Felker “Rotational Coherent Spectroscopy: Studies of the Geometries of Large Gas-Phase Species by Picosecond Time-Domain Methods” *J. Phys. Chem.* **1992** 96(20), 7844-7856.
- [3] ○奥山克彦, 田中誠一, 早川恭史, 田中俊成, 早川 建, 佐藤 勇「自由電子レーザーによる振動励起分子の Two-Color 分光検出」, 2006年9月光化学討論会(仙台), 1A10 口頭発表, .
- [4] ○奥山克彦, 田中誠一, 早川恭史, 田中俊成, 早川 建, 佐藤 勇, 「自由電子レーザーによる振動励起分子の Two-Color 分光検出」, 2006年9月分子構造総合討論会(静岡), 3A03 口頭発表.
- [5] 2006年11月 分子科学研究所 研究会(岡崎), 奥山 依頼講演.
- [6] 「第4版実験化学講座8」日本化学会編 奥山分担執筆部分 丸善株式会社.

## LEBRA電子線形加速器冷却系の温度安定化

境 武志<sup>1</sup>、早川 建<sup>2</sup>、田中 俊成<sup>2</sup>、早川 恭史<sup>2</sup>、桑田 隆生<sup>1</sup>、野上 杏子<sup>2</sup>、中尾 圭佐<sup>2</sup>、稲垣 学<sup>1</sup>、佐藤 勇<sup>1</sup>

1 日本大学大学院総合科学研究科（〒102-8251 東京都千代田区五番町12-5）

2 日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設（〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1）

### 1. 序論

日本大学電子線利用研究施設LEBRAでは、加速器の実験利用時間が順調に増加しており、2006年度は1800時間を越える利用実験が行われた<sup>[1]</sup>。しかし、自由電子レーザー（FEL）、および、パラメトリックX線放射（PXR）の利用実験において、光源強度が時間的に変動をおこし、特にPXRを用いたX線吸収微細構造（XAFS）測定、位相コントラストイメージング(DEI)などにおいて良い結果を得ることが難しかった。PXRの強度変動は、PXR発生用のターゲット結晶での入射電子ビーム変動等が原因で起きており、ビームクオリティを上げる必要があった。

ビーム変動の要因として、光源強度とビームポジションモニターを用いたビーム軌道測定<sup>[2]</sup>、温度等の比較から、加速管及びビームライン偏向電磁石用冷却精密温調水ラインの影響が大きいことが分かった。本稿では冷凍機系の更新、及び冷却系の安定化による光源強度の安定化に関して報告を行う。

### 2. 光源強度変動と原因

#### 2.1 光強度変動と冷却水温度測定

PXRを用いたDEI測定において、実験過程でのX線強度の時間変動により計測前後でピーク強度がずれ、安定な測定ができない問題があった。DEIで得られる画像の分解能は、ビームの安定度に大きく左右されるため、早急なビーム安定化対策が必要であった。

そこで、各場所での温度変化と光源強度の測定から相関を取り、原因を追跡した。精密温調水温の測定ではPICO Technology社の8ch熱電対データロガーTC-08を用い、PXR強度測定にはイオンチェンバーを用いた。ただし、測定温度絶対値に対する校正は行っていないため、本測定では相対値に関するのみ扱った。イオンチェンバーはPXR調整時に用いているバックグラウンドとの相対強度測定用のモニターであり、キャリブレーションは行っていない。

PXR強度とPXRライン偏向電磁石系冷却用精密温調水温との比較を図1に示す。測定時の高原パラメーターはX線エネルギー13.5keV、パルス幅20μs、繰り返し2Hzである。温度測定の結果、PXR強度はビームライン偏向電磁石系を冷却している精密温調水温と強い相関があることが分かった。ただし図中のPXR強度測定結果で数箇所大きく下がっている時間帯があるが、クライストロンからの高周波電力変動により変化したためであり、冷却水に起因したものではない。

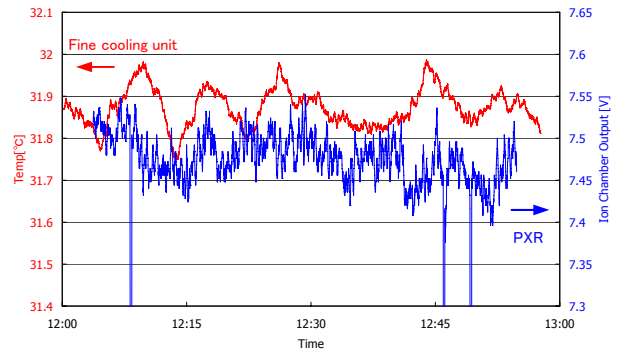


図1：PXR強度とPXRビームライン偏向電磁石系冷却用精密温調水温との比較。X線エネルギー13.5keV。強度変化と精密温調水温には相関がある。

#### 2.2 冷凍機水温と精密温調水温の比較

精密温調水温の変動が何に起因しているのかを、他の温度変化と比較した。加速管系精密温調冷却水温と光源ライン用偏向電磁石用精密温調水温、冷凍機水温の比較を図2に示す。各温度はK熱電対を用いて測定し、冷凍機水温は送出し側パイプに張付け、精密温調水温はリザーバタンク内の水温を測定した。その結果、精密温調の温度調整に使われる冷凍機水温が周期的に大きく変動していることが分かり、冷凍機水温変化がビーム変動の原因であった。また精密温調水温調節計のPID制御パラメーターはこれまで一度も最適化されておらず、温度変動を抑え切れていない事が判明したため、冷凍機水温の安定化と精密温調の調整を行う事にした。

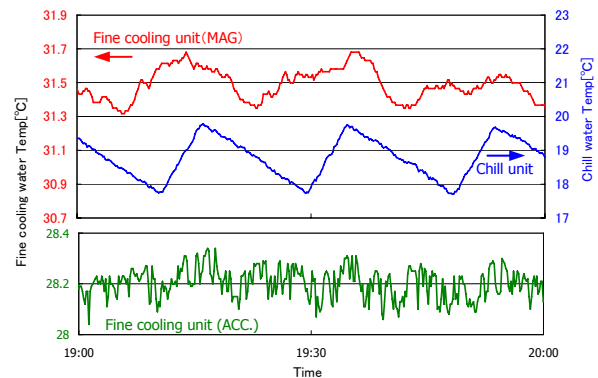


図2：加速管系精密温調水温とビームライン偏向電磁石系精密温調水温、冷凍機水温の比較。冷凍機水温は±1℃と大きく変動し、加速管系、偏向電磁石系精密温調が約±0.2℃も変動している。

### 3. 冷却系の更新と光源強度安定化

#### 3.1 LEBRA冷凍機系の更新

これまで使用していた冷凍機は旧原子力研究所発足時の計画であったマイクロトロン用に設置されたものであり、冷却能力はマイクロトロンのスペックに合わせたものであった。そのため、現在のリニアックの全負荷に比べ、非常に冷却能力が高く、冷却水温度が $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以上変化し、2-2で示したように、冷凍機水温の大きな変動が精密温調等へ影響していた。また、冷却系は約20年間使用しており配管等の老朽化が進行していたため、2005年度から2006年度にかけて、冷凍機系配管周り、調節計などすべての更新を行った。

改良前の冷却系フローシートを図3-(a)、改良後を(b)に示す。改良前の冷却系では、冷凍機からの冷水を精密温調との間で循環させ温調を行っていた。そのため、2.2節で示したように、冷凍機のコンプレッサーON/OFF時に発生する急激な温度変化がそのまま精密温調側へ伝わり、変動が大きくなりやすいという問題があった。

改良後は、冷凍機から精密温調の間に三方弁を付け、冷水循環系へ精密温調側からの一部を戻し、温度変化を緩やかになるようにした。また、精密温調と冷凍機間の水温差が大きく離れないように、循環系水温を改良前の $20^{\circ}\text{C}$ から $25^{\circ}\text{C}$ へ上昇させることにした。冷凍機水温調節計は山武製のデジタル指示調節計SDC36を採用した。この調節計はRS485の通信機能を備えているため、イーサネットLAN接続に変換を行い、遠隔からのデータ収集、パラメーター調節を容易に行えるようにし、調節時間の短縮を図った。

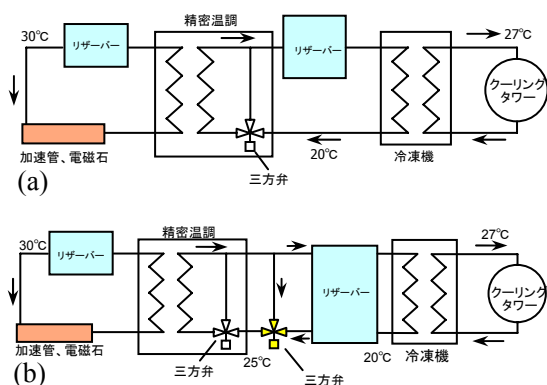


図3: 改良前、改良後の冷却系フローシート。改良後は冷凍機から精密温調の間に三方弁を付け、冷水循環系へ精密温調側からの一部を戻すことにより温度変化を緩やかになるようにした。

#### 3.2 冷却系の安定化と問題点

冷凍機更新後、冷凍機のパラメーターを調整し安定化を行った。その際、他の設定温度との温度差が小さくなるように、冷凍機リザーバー水温設定値を $19\sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度まで上げ調整を行った。同時に、精密温調PID制御パラメーターの最適化も行った。調整

時のリニアックのパラメーターはPXR実験時の、最大ビームエネルギー $100\text{MeV}$ 、繰返し $5\text{Hz}$ 、RFパルス幅 $20\mu\text{s}$ の場合を想定し、始めはビーム加速無し状態で調整を行い、調整後に実際にビーム加速を行い確認した。

調整後の結果を図4に示す。冷凍機水温は送出し側の設定温度計の測定値、精密温調水温は、リザーバータンク内に設置したK熱電対による測定値である。図を見て分かるように、冷凍機水温は約 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ まで抑えることができ、加速管系精密温調水温変動幅も $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以下まで抑えることができている。しかし、冷凍機のコンプレッサー動作時における短時間の大きな水温変化に対して、冷凍機の調節計は対応し変化を抑えているが、精密温調側の調節計の温度コントロールが追従できず、大きな温度変化を起こしている事が分かった。これは精密温調のリザーバータンクの容量が約 $120\text{l}$ と小さく、加速管、電磁石等を冷却しリザーバーへ戻っても、すぐに送り出されてしまうことや(約 $30\text{sec}$ )、温度コントローラーが更新前の冷凍機同様に20年前の物であり、三方弁を速く、細かく動かすことができず、短時間の大きな温度変化に対応できないために起きている現象であると考えられる。

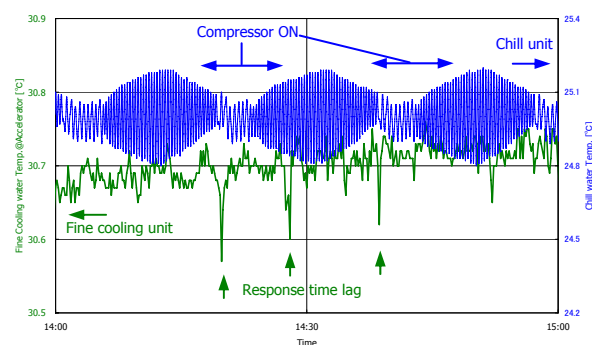


図4: 冷凍機水温と加速管側精密温調水温の比較。冷凍機コンプレッサー動作時における短時間での大きな水温変化に精密温調の温度コントロールが追従できず、一部大きく温度変化が発生している。

#### 3.3 冷却系全体の安定化

冷凍機の温度調整は3.2節で述べたように、細かい調整を行うと、冷凍機のコンプレッサー動作時に精密温調の調整が追従できず、精密温調の先の冷却水温度が大きく変化してしまうことがわかった。そこで、多少冷凍機水温の変動幅が増加しても、ゆっくりとした変化をするパラメーターへ変更することにした。

再度リニアックのパラメーターを3.2節で示した同じ条件で調整を行った。結果を図5に示す。図を見て分かるように、再調整後の冷凍機水温変動幅は約 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ から約 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ へと広がったが、短時間での大きな変化が抑えられている。冷凍機側のPIDパラメーター調整後、各精密温調調節計PID制御パラメーターの最適化を行うことで、コンプレッサー動作時における短時間での大きな変動時にも、加速管系冷却水温度変化幅を $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以下に、短時間では

±0.05℃程度に抑えることができ、電磁石系精密温調も変動幅を約±0.1℃、周期を10分程度に抑えることができた。ただし、数時間という長い周期の変動に関してはまだ取り除くことができておらず、設定用温度計の限界か、あるいは加速器本体室温度、配管等からの放熱が影響している可能性がある。しかし、問題になるほどまで大きく変動していないため、今回の調整では無視した。

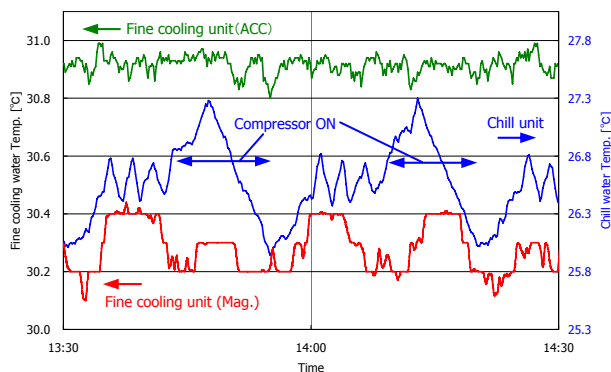


図5：冷凍機パラメーター調整後における冷凍機と各精密温調の比較。冷凍機の短時間における変動を抑えたことで、冷凍機コンプレッサー動作時においても、精密温調への影響が少なくなっている。

### 3.4 光源強度安定化

冷却系の安定化前後におけるPXRの光源強度の比較を行った。光源強度の比較結果を図6に示す。測定時のX線エネルギーはどちらも14.0keV、パルス幅20μs、繰り返し2Hzである。PXR強度測定にはイオンチェンバーを用い、グラフの値は測定時間中の平均強度で規格化した値で示している。図から明らかなように、冷却水安定化後は、安定化前に起きていた光源強度の大きな変動を取り除くことができた。

安定化後、PXRを用いたXAFS測定では、ほぼ安定に測定できるようになり<sup>[3][4][5]</sup>、PXRの基本特性測定においても、理論的に予想されているPXRのドーナツ状の分布が鮮明に測定されるようになるなど<sup>[3]</sup>、安定した測定が可能になった。

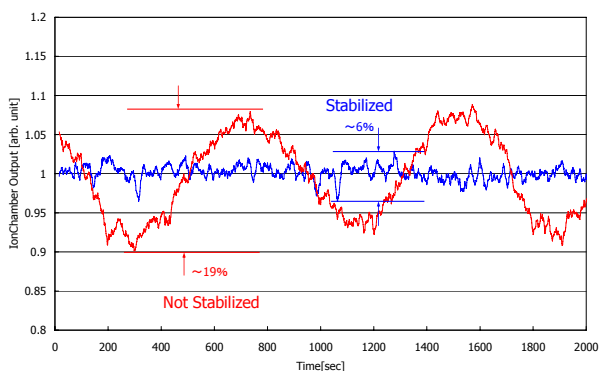


図6：安定化前後のPXR光源強度の比較。X線エネルギー：14.0keV。冷却系の安定化後、大きく変動していたPXR光源強度が非常に安定になった。

### 3.5 PXR第1結晶冷却系の改良と効果

3.3、3.4節で述べたように、精密温調系の安定化により、X線強度は安定化されたが、DEI測定時には、第3結晶を挿入し屈折X線を用いるが、ダイレクトX線強度変動では目立っていなかった変動が強調されることがわかった。図7に第3結晶を用いた時の屈折X線強度とダイレクトX線強度の比較を示す。測定条件は、PXRエネルギー16keV、パルス幅11.5μs、繰り返し2Hzで行い、PXR強度測定はイオンチェンバーを用いた。ただし、屈折X線強度の結果は、ゴニオステージの時間的変化<sup>[6]</sup>と思われる変動を補正した値で示している。

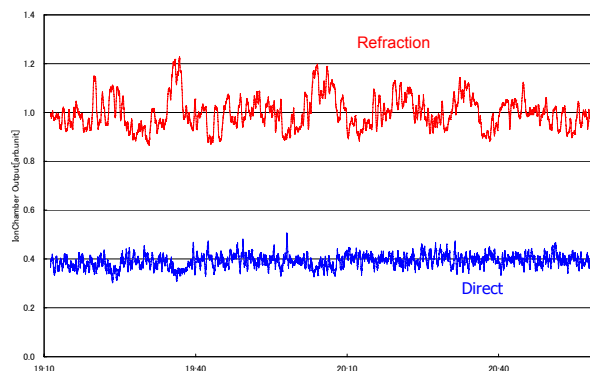


図7：屈折X線とダイレクトX線の強度比較。PXRエネルギー：16keV。

変動原因としては、

- PXR発生用第1結晶は銅ベースのマウントホルダーを用い、Si単結晶を軽く抑え保持する構造をしているが、冷却水温度変動によるホルダーの熱膨張で結晶の抑え方が変わり、歪みを起こしている
- ターゲット結晶の冷却は、電磁石系冷却水の一部をマウントホルダーへ流し行っているが、この冷却水の水圧が高いため冷却系配管が水流により振動し、第1結晶を揺さぶることで強度変動を引き起こしている

の2つが推測された。そこで、ホルダー冷却系のみ加速器冷却系から切り離し、簡易的に独立した冷却系を組み、ゆっくりとした水流で（1l/s以下）冷却することとした。第1結晶での発熱量は大きくないため、水流の問題はないと判断した。冷却系はパソコンなどで用いられる水冷ユニットを組み合わせ、配管の主要な部分はすべてシリコンチューブで行った。その結果、配管振動をなくすことができ、さらに図8に示すように、冷却系を独立させたことで、温度変化を±0.04℃以下に抑えることができた。これは、何も改良、最適化をしていない場合に比べ約10分の1以下に抑えられている。ただし、現段階では簡易的な冷却系のため、冷却能力が低く、安定化するまで数時間を要している。

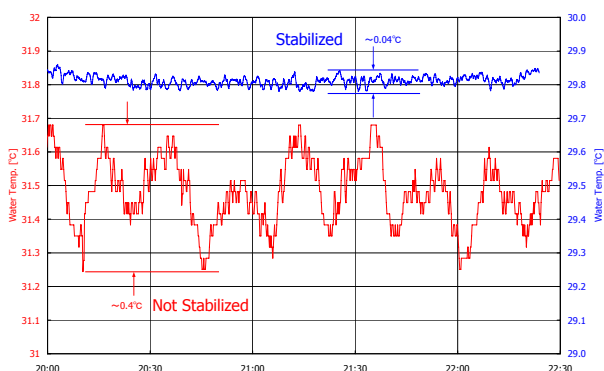


図8：PXR第1結晶マウントホルダー冷却系水温改善前後での比較。改良、パラメーター最適化をしない場合に比べ、およそ10分の1まで安定化された。

冷却系改良後、同条件で屈折X線強度を測定し、改良前後での比較を行った。改良前後での比較結果を図9に示す。この結果も先ほどと同様に、ゴニオステージの時間的変動と思われる変化を補正した値で示した。測定結果より、冷却系改良前後において、屈折X線強度の変化は若干狭くなったといえる。ただし、DEI測定においては、画像ボケ等がまだ残っているため<sup>[6][7][8][9]</sup>、安定度がまだ不十分であると考えられる。

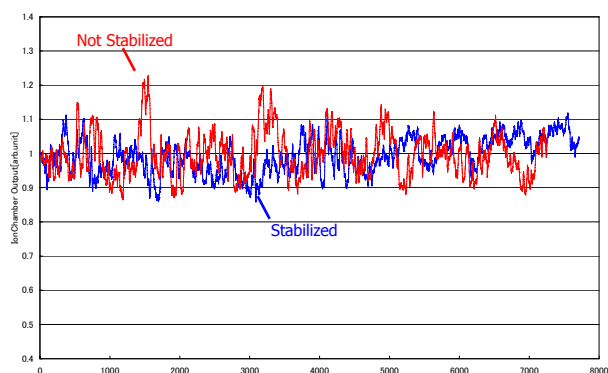


図9：改良前後での屈折X線強度の比較。改良後は若干変動幅が狭くなった。

#### 4. まとめと今後の課題

ビーム変動の主な原因の一つとして、精密温調の温度変動であったが、その変動は温度調節に用いている冷凍機冷凍機水温が周期的に大きく変動していることからおきていた。冷凍機系配管周りの更新、および調節計パラメーターの最適化により、ダイレクトX線強度の変化は改良前の3分の1以下になり、特にPXRを用いたXAFS測定、基本特性測定などで大きな効果を発揮した。PXR第1結晶マウントホルダー冷却系は、加速器側と切り離すことで冷却配管の振動、温度変動を $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 以下へ安定化できたが、簡易的な冷却系なため冷却能力が低く、安定するまで数時間を要しているなどの問題がある。屈折X線を用いたDEI測定では強度の変動幅は若干狭くなったが、画像ボケがまだ発生しており、ビーム安定度がまだ不十分であると考えられる。

今後は、精密温調系周りの更新を検討している。冷凍機と同様に精密温調系も20年以上前の古い物を使用しており、配管系の更新、調節計の更新を行う。精密温調は大きい急な温度変化に対応できていないため、リザーバタンクの入替えも予定している。これまではタンク容量が120lと小さかったため、リザーバタンクへ戻ってもすぐに排出され、温度変化を緩和しにくい構造であったが、これを約7倍の800lまで増強する予定である。この他に、加速管、偏向電磁石など特に冷却水温度の安定度が重要となる部分での精密な温度調整のために、冷却部の直前、直後での高精度温度モニター系の追加、調整計の整備も検討中である。

これらの改良によりさらに冷却系安定度が向上し、電子ビームの位置変動の低減、撮影画像ボケの低減、分解能の向上などが期待される。

#### 参考文献

- [1] 田中 俊成 他., "2006年度LEBRA利用状況", in these proceedings.
- [2] K.Hayakawa, et al., "Utilization of BPM for operating and controlling the LEBRA linac", Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan And the 31st Linear Accelerator Meeting in Japan (August 2-4, 2006, Sendai Japan), p747-749.
- [3] 稲垣学 他., "PXRを用いた透過法によるエネルギー分散型XAFS測定", 学術フロンティア推進事業(継続)「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」シンポジウム, in these proceedings.
- [4] 大角勇介 他., "パラメトリックX線放射を利用した、ヘモグロビンと鉄化合物のXAFS測定", 学術フロンティア推進事業(継続)「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」シンポジウム, in these proceedings.
- [5] 滝川達也 他., "NaI(Tl)シンチレーション検出器によるパラメトリックX線放射の時間構造測定", 学術フロンティア推進事業(継続)「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」シンポジウム, in these proceedings.
- [6] 高橋由美子 他., "PXRによる位相差イメージング法の確立と応用", 学術フロンティア推進事業(継続)「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」シンポジウム, in these proceedings.
- [7] Y.Hayakawa, et al., "Phase-Contrast Imaging Using the LEBRA-PXR System at Nihon University", Proceedings of the 3rd Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan And the 31st Linear Accelerator Meeting in Japan (August 2-4, 2006, Sendai Japan), p172-174.
- [8] T.Kuwada, et al., "Phase Contrast Imaging of Biological Materials Using LEBRA-PXR", Proceedings of The Ninth International Conference on SRI 2006, Korea, p1968-1971.
- [9] Y.Hayakawa, et al., "Tunable Monochromatic X-ray Source Based on Parametric X-ray Radiation at LEBRA, Nihon University", Proceedings of The Ninth International Conference on SRI 2006, Korea, p123-126.

## LEBRA におけるサイクロトロン・メーザー・クーリングに関する研究

佐藤 直己<sup>1</sup>、田中 俊成<sup>2</sup>、早川 建<sup>2</sup>、早川 恭史<sup>2</sup>、境 武志<sup>3</sup>、中尾 圭佐<sup>2</sup>、野上 杏子<sup>2</sup>、  
稲垣 学<sup>3</sup>、滝川 達也<sup>1</sup>、岡部 博<sup>1</sup>、吉浦 翼<sup>1</sup>、大角 勇介<sup>1</sup>、佐藤 勇<sup>3</sup>

1 日本大学理工学部 (〒274-8501 船橋市習志野台 7-24-1)

2 日本大学量子科学研究所 (〒247-8501 船橋市習志野台 7-24-1)

3 日本大学大学院総合科学研究科 (〒102-8251 東京都千代田区五番町 12-5)

## 1. 序論

加速器においてビームのエミッタンスや運動量の広がり小さくする方法をビーム冷却と呼んでいる。現在、確率冷却や、イオンレーザー冷却等の方法がよく知られているが、数秒から、数十秒にかけて、繰り返し冷却しなければならない。一方、サイクロトロン・メーザー・クーリング (以下 CMC) では、従来よりも 100 万倍以上早い 10ns での冷却が可能とされ、繰り返し冷却する必要がない<sup>[1]</sup>。

## 2. CMC の基本概念

## 2-1. エミッタンス

エミッタンスは、ビームの中心軌道に対して垂直な方向の位置  $r$  と軌道の傾角を座標にとった二次元の位相空間の面積をいう。この面積は保存されるため、基本的にエミッタンス  $\varepsilon$  は不変量である。このことはリウビルの定理から証明される。加速ビームでは、通常、運動量の増加により進行方向に対する角度が減少するので、エミッタンスは小さくなる。そのため一般的にはこの効果をキャンセルした量

$$\varepsilon_n = \varepsilon \beta \gamma \quad (1)$$

で表される規格化エミッタンスを用いる<sup>[2]</sup>。ここで、 $\beta = v/c$ 、 $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$  であり、 $c$  は光速、 $v$  は粒子の速度を表す。

## 2-2. 磁場中の電子の運動

電子が磁場中に進入すると、ローレンツ力を受ける。ここで、電荷を  $q_0$ 、速度を  $v$ 、磁場を  $\vec{B}_0$ 、電子の質量を  $m_0$  とし、電子の運動方程式を立てると

$$m_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = q_0 \vec{v} \times \vec{B}_0 \quad (2)$$

となる。 $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ 、初期条件  $t = 0$  のとき  $v_x = v_0$ 、 $v_y = 0$  として (2) 式を成分ごとに解くと

$$v_x = v_0 \cos \omega_0 t \quad (3-1)$$

$$v_y = -v_0 \sin \omega_0 t \quad (3-2)$$

となる。ただし、 $\omega_0 = q_0 B_0 / m_0$  である。さらにこれらを初期条件  $t = 0$  のとき  $x = 0$ 、 $y = 0$  のもとで、時間  $t$  で積分すると、

$$x = \frac{v_0}{\omega_0} \sin \omega_0 t \quad (4-1)$$

$$y = \frac{v_0}{\omega_0} \cos \omega_0 t - \frac{v_0}{\omega_0} \quad (4-2)$$

となる。(4-1)式、(4-2)式をまとめると

$$x^2 + \left(y + \frac{v_0}{\omega_0}\right)^2 = \left(\frac{v_0}{\omega_0}\right)^2 \quad (4-3)$$

となる。ここで、(4-3)式から、電子は円運動をする。この電子の軌道円をラーマー円といい、その曲率半径をラーマー半径という。ラーマー半径  $R_L$  は

$$R_L = \frac{v_0}{\omega_0} = \frac{m_0 v_0}{q_0 B_0} \quad (5)$$

であり、電子の速度に比例し、磁場の強さに反比例する。

## 2-3. CMC メカニズム

電子がソレノイド磁場に斜入射すると、電子はソレノイド磁場に巻き付きながら進んでいく。加速された電子がソレノイド磁場中を進み、さらにその磁場中に RF 場がある状態を考える。ここで、ソレノイド磁場に平行な速度成分と同じ速さで運動する系で考え、この系の物理量には \* を付ける<sup>[3]</sup>。このとき、旋回面内(x-y 平面)で速度  $\vec{v}^* = (v_x^*, v_y^*)$  の粒子に働く外力は、磁場  $\vec{B}_0$  によるローレンツ力と、CMC 空洞内 (ソレノイドコイルからの磁場と RF 場が混在することのできる空洞) に対する TE モードの RF 電場

$$\vec{E}^* = (E_x^*, E_y^*) \quad (6-1)$$

$$E_x^* \equiv E_0^* \cos \omega_{rf}^* t^* \quad (6-2)$$

$$E_y^* \equiv E_0^* \sin \omega_{rf}^* t^* \quad (6-3)$$

による力である。ここで  $\omega_{rf}^*$  は空洞に入力する RF の振動数、 $\vec{E}^*$  はその電場とする。電子はこの RF 場中の滞在時間  $\tau_a^*$  だけ相互作用する。電子が空洞の RF 場に作用して光子を空洞に放出するならば、誘導放射の原理に基づいて粒子がもっている旋回エネルギーは減衰する。この減衰時間が滞在時間と同じであるとすると、相互作用による摩擦力は

$(1/\tau_d^*)\vec{P}^*$  と書ける。ここで、旋回粒子の放射、吸収にともなう RF 場の乱れを無視し、磁場中で電子がうける力を運動方程式で表すと

$$\frac{d\vec{P}^*}{dt} + (1/\tau_d^*)\vec{P}^* + q_0\vec{v}^* \times \vec{B}_0 = q_0\vec{E}_0^* \quad (7)$$

となる。このとき、エネルギー放射量は  $1\mu\text{eV}$  程度なので、誘導放射による旋回軌道のずれはほとんど無いとみなせる。また、 $\omega_0^*\tau_d^* \gg 1$  のとき、(7)式は

$$m_0\ddot{x}^* + \left(\frac{m_0}{\tau_0^*}\right)\dot{x}^* + m_0(\omega_0^*)^2 x^* = q_0 E_0 \cos\omega_{rf} t^* \quad (8)$$

と変数分離でき、これを 2 階常微分方程式の解法で解くことにより得られる  $x^*$ 、 $y^*$  を用いて旋回の運動量

$$P_x^* = -m_0\omega_0^* A_i^* e^{\frac{-t^*}{2\tau_d^*}} \sin\left(\frac{\omega_0^*}{\gamma_\perp} t^* - \phi_i\right) \quad (9-1)$$

$$- q_0 E_0^* \tau_0^* \left[ H(2\Omega^* \tau_0^*) \right]^{\frac{1}{2}} \sin(\omega_{rf}^* t^* - \phi_r)$$

$$P_y^* = m_0\omega_0^* A_i^* e^{\frac{-t^*}{2\tau_d^*}} \cos\left(\frac{\omega_0^*}{\gamma_\perp} t^* - \phi_i\right) \quad (9-2)$$

$$+ q_0 E_0^* \tau_0^* \left[ H(2\Omega^* \tau_0^*) \right]^{\frac{1}{2}} \cos(\omega_{rf}^* t^* - \phi_r)$$

が求まる。ただし  $H(2\Omega^* \tau_d^*)$  はコヒーレントエネルギー関数

$$\begin{aligned} H(2\Omega^* \tau_d^*) &= F^2(2\Omega^* \tau_d^*) + G^2(2\Omega^* \tau_d^*) \\ &= F(2\Omega^* \tau_d^*) + \frac{a^2}{\left[1 + (2\Omega^* \tau_d^*)^2\right]^2} \end{aligned} \quad (10)$$

$a$  はコヒーレンス因子

$$a = \frac{2\omega_0^* \tau_d^*}{\gamma_\perp} (1 - \gamma_\perp^{-1}) \quad (11)$$

$\Omega^*$  は、RF 振動数と電子ビームのサイクロトロン振動数との非調和振動数

$$\Omega^* \equiv \frac{\omega_0^*}{\gamma_\perp} - \omega_{rf}^* \quad (12)$$

$F(2\Omega^* \tau_d^*)$  は利得関数

$$\begin{aligned} F(2\Omega^* \tau_d^*) &= \frac{1}{1 + (2\Omega^* \tau_d^*)^2} \\ &+ \frac{4a\Omega^* \tau_d^*}{\left[1 + (2\Omega^* \tau_d^*)^2\right]^2} \end{aligned} \quad (13)$$

$G(2\Omega^* \tau_d^*)$  は誘導電荷関数である。

$$G(2\Omega^* \tau_d^*) = 2\Omega^* \tau_d^* F(2\Omega^* \tau_d^*) - \frac{a}{1 + (2\Omega^* \tau_d^*)^2} \quad (14)$$

つぎに、相対論的効果を考慮する。つまり

$$\omega_0^* = \frac{q_0 B_0}{m_0} \rightarrow \frac{\omega_0^*}{\gamma_\perp} \quad (15-1)$$

$$m_0 \rightarrow \gamma_\perp m_0 \quad (15-2)$$

とする。ただし  $\gamma_\perp$  はローレンツ因子の垂直成分としている。これにより、相対論を考慮した旋回エネルギーの式は

$$(m_0 c^2) \gamma_\perp^2 = (m_0 c^2)^2 + (P_\perp^* c)^2 \quad (16)$$

と表される。(9-1)式と、(9-2)式から

$$(P_\perp^*)^2 = (P_x^*)^2 + (P_y^*)^2 \quad (17)$$

を求め(11)式に代入すると

$$\begin{aligned} \gamma_\perp^2 - 1 &= \left(\frac{A_i^* \omega_0^*}{c}\right) e^{\frac{-t^*}{\tau_d^*}} + \left(\frac{q_0 E_0^* \tau_d^*}{m_0 c}\right)^2 H(2\Omega^* \tau_d^*) \\ &+ \frac{2A_i^* \omega_0^*}{c} e^{\frac{-t^*}{2\tau_d^*}} \left(\frac{q_0 E_0^* \tau_d^*}{m_0 c}\right) H^{\frac{1}{2}}(2\Omega^* \tau_d^*) (\Omega^* t^* - \phi_i + \phi_r) \end{aligned} \quad (18)$$

が得られる。ここで、 $\phi_i$  は共鳴位相

$$\phi_r \equiv \arctan \left[ 2\tau_d^* (\omega_0^* - \omega_{rf}^*) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

である。(18)式は、相対論的旋回エネルギーの振動子が満たすべきエネルギーの式である。

ここで、(11)式は  $t^*/\tau_d^* \rightarrow \infty$  のとき

$$\gamma_\perp^2 - 1 = \left(\frac{q_0 E_0^* \tau_d^*}{m_0 c}\right) H(2\Omega^* \tau_d^*) \quad (20)$$

となり、特に、共鳴点、すなわち  $\Omega^* = 0$  では  $\gamma_\perp = \gamma_{\perp 0}$  において

$$\tau_{\perp 0}^* - 1 = (1 - a^2) \left(\frac{q_0 E_0^* \tau_d^*}{m_0 c}\right) \quad (21)$$

を満足しなければならないことを示している。これを CMC 条件という。この条件が満足され、 $a \gg 1$  のとき、 $\gamma_\perp = \omega_0^*/\omega_{rf}^*$  の共鳴エネルギーに比べ旋回エネルギーが大きい時、 $\Omega^* < 0$  で  $F(2\Omega^* \tau_d^*) > 0$  となり、旋回運動量が誘導放射により減衰する。逆に旋回エネルギーが小さい時、 $\Omega^* > 0$  で  $F(2\Omega^* \tau_d^*) < 0$  となり、旋回運動量は RF 場からエネルギーを吸収し増加する。CMC ではこのような RF 場からのエネルギーのやりとりで利得関数  $F(2\Omega^* \tau_d^*) = 0$  となるエネルギーに収束していく。これが CMC のメカニズムである。

### 3. 実験

#### 3-1. 実験の目的

まずは低エネルギービームでの冷却実験を行い CMC 現象の確認を行う。その後、冷却されたビー



ムの取り出しを目的とする。

### 3-2. 実験装置

CMC 実験装置は主に、電子銃、RF 電源、ソレノイド、CMC キャビティからなる。図 1 に CMC キャビティ概略図を示す。CMC キャビティは 20cm の矩形導波管 6 本で構成され、その周りをソレノイドが取り囲んでいる。ソレノイドの誘起する定常磁場中に入射した電子は、サイクロトロン周波数で旋回運動を行う。ソレノイドを励磁する電源には DANFYSIK 社製の Model853 を使用している。

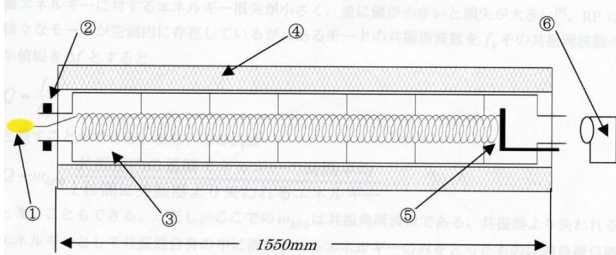


図 1 RF キャビティとソレノイドコイル(①電子ビーム ②ステアリングコイル ③RF キャビティ ④ソレノイドコイル ⑤蛍光版 ⑥CCD カメラ)<sup>[2]</sup>

### 3-3. 実験結果

本研究の結果、確認できたことは、アライメントのずれ、真空のリーク箇所、電子銃の破損、集束用マグネット、ステアリングコイルのパラメータのずれである。アライメント、電子銃の交換は済んだが、集束用マグネット、ステアリングコイルのパラメータの調整中であり、現段階においては、低エネルギービームでの冷却を確認できていない。

## 4. まとめ

低エネルギービームの冷却実験を行ったが電子銃のエミッションを確認することができなかった。原因としては、作業中に集束用マグネットやステアリングコイルの位置がずれてしまったために、集束用コイルや、ステアリングコイルのパラメータにずれが生じてしまっていると考えられる。エミッションを確認できれば、CMC 条件に則した RF 場と相互作用させることで、冷却現象が確認できると期待される。

## 5. 参考文献

- [1]池上栄胤, ”レーザー冷却とコヒーレントビーム—量子力学的確定性の世界—”パリティ,13,P65～P69,(1998)
- [2]長谷川崇 平成 16 年度修士論文“サイクロトロン・レーザー・クーリングに関する研究”
- [3]H.Ikegami, ”CMC 研究ノート”

## C<sub>60</sub> 成膜時自由電子レーザー照射による 3 次元 C<sub>60</sub> ポリマーの作製

岩田 展幸、野莉家 亮、安藤 慎悟、山本 寛

日本大学理工学部電子情報工学科 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

### 1. はじめに

ダイヤモンドを超える硬さを持つといわれる C<sub>60</sub> ポリマーの合成方法には、紫外線照射や高温高压印加によるものが一般的である[1]。我々は、自由電子レーザー (FEL) を用いて光励起により、非晶質 3 次元 C<sub>60</sub> ポリマーの合成を目指している。これまでバルク状の試料に約  $5 \times 10^{-5}$  Torr、600 MPa の圧力下で FEL を照射し、C<sub>60</sub> 分子のポリマー化を行った[2,3]。Raman 分光、XRD 回折の結果から、ポリマー化は FEL 波長に強く依存し 450~500nm で最もポリマー化が促進することがわかった。しかしながら  $\mu\text{m}$  オーダーの試料表面でしかポリマー化は起こらなかった。これは、光吸収のため光強度が試料内部に向かって減少するためである。ポリマー化のため、光吸収が起こることを考えると、表面のみの反応は当然である。本研究では、C<sub>60</sub> を基板に蒸着させ、薄膜を成膜すると同時に FEL を照射するという実験方法を用いてポリマー化を行った。本方法では、C<sub>60</sub> 分子が蒸着されると同時に FEL 照射によってポリマー化が起こるため、膜厚方向への光強度の減少を考慮しなくてよい。また C<sub>60</sub> 分子は蒸気圧が高いため、数十  $\mu\text{m}$  程度の厚膜であれば短時間で作製可能と考えている。

### 2. 目的

C<sub>60</sub> 成膜時に FEL を照射することによって、3 次元 C<sub>60</sub> ポリマーを作製することを目的とする。基板温度、及び照射 FEL の波長を変化させて実験を行った。ポリマー化度を、Raman 分光、X 線回折を行うことで評価した。

### 3. 実験方法

図 1 に本実験で用いた蒸着装置を示す。C<sub>60</sub> を蒸着しながら FEL 照射できる仕様になっている。PBN ルツボに C<sub>60</sub> (純度 99.95% または 96%) 粉末を入れ、K-cell によって蒸発させた。光学ミラーをチャンバー内に入れ、チャンバー横から入射された FEL を光学ミラーで反射させて、基板面に垂直に入射した。天然マイカ基板を  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  にカットし、カッターで 1 枚剥ぎ、新しく出た面を基板表面とした。基板を基板ホルダーにセットし、チャンバーの中に入れた。ターボ分子ポンプを用いて、 $10^{-5}$  Pa オーダーまで真空排気を行った。赤外線ヒータにより基板を  $300^\circ\text{C}$  まで加熱し、基板のアウトガスを 1 時間行った。あらかじめ、放射温度計を用いて、ZnSe のビューポートを通して測定したと基板温度と、基板表面に熱電対を直接 Ag ペーストで接触させて測定した温度の相関をとり、基板温度の校正を行った。基板温度を所望の値にした後、C<sub>60</sub> の蒸着と FEL 照射を同時に 30 分間行った。実験条件を表 1 に示す。

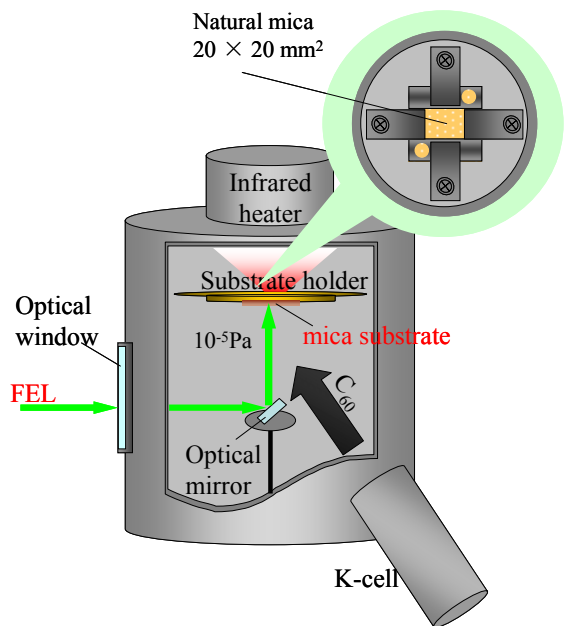


図 1 : FEL 照射しながら C<sub>60</sub> を蒸着する装置

表 1 実験条件

| 試料名      | アウトガス<br>基板温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 背圧<br>( $10^{-5}\text{ Pa}$ ) | 成膜時<br>基板温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | FEL 波長<br>( $\text{nm}$ ) | レーザ強度 <sup>※2</sup><br>( $\text{mJ/pulse} \cdot \text{cm}^2$ ) |
|----------|---|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--|
| F40      | 341                                     | 1.2                           | 42                                    | -                         | -  |
| F40_1350 | 346                                     | 2.2                           | 42                                    | 1350/450 (3rd)            | 4.36   |
| F200     | 330                                     | 1.5                           | 205                                   | -                         | -  |
| F200_500 | 353                                     | 2.0                           | 202                                   | 500 <sup>※1</sup> (3rd)   | 0.398  |

※1 波長 1500 nm の FEL をバンドパスフィルタに通し 3 倍の高調波のみ取り出した。

※2 FEL のレーザ強度を照射面積で割った値。

作製した試料を 走査型プローブ顕微鏡システム(SII、SPI3800N、SPA-400)を用いて表面像を観察した。観察モードは DFM である。顕微 Raman 分光装置 (HoloLab5000R モジュラーリサーチラマン顕微システム) を用いて、固体  $\text{C}_{60}$  分子結晶の振動モードを観察した。X 線回折装置 (XRD) (RIGAKU) では、膜に垂直方向の格子間隔を評価した。

#### 4. 実験結果及び考察

作製した試料の表面形状像を図 2 に示す。基板温度  $40^{\circ}\text{C}$  ((a-1),(a-2)) では 50 nm であった粒子の直径が  $200^{\circ}\text{C}$ ((b-1),(b-2))では 500 nm になった。また、 $40^{\circ}\text{C}$ では粒子が積み重なった 3 次元島状成長であった。 $200^{\circ}\text{C}$ では、ステップとテラスが確認でき、そのステップ高さは約 0.80nm と  $\text{C}_{60}(0002)$ 面間隔とほぼ一致した[4]。

一般的に、基板温度の上昇とともに、拡散距離が増加し、ステップを通してキンクに到達し結晶化が起こる。この場合、図 2(b)に示したようなステップとテラス構造が表面にあらわれる。

図 2(a-1)と(a-2)および(b-1)と(b-2)の表面像を比較しても、FEL 照射の有無による違いは見られなかった。

基板温度  $40^{\circ}\text{C}$ で作製した試料の Raman スペクトルを図 3 に示す。点線は FEL 照射なし、実線は FEL 照射ありである。(a)はラディアルブリージングモード Ag(1),(b)はペンタゴナルピンチモード Ag(2) である。無照射時  $493\text{ cm}^{-1}$  (点線) に現れていた

Ag (1) 振動モードのピークが、FEL 照射をすることによりピーク強度が下がり、 $519\text{ cm}^{-1}$  (実線)に新たなピークが現れた。また、FEL を照射することによって Ag (2) 振動モードのピークが、無照射時  $1469\text{ cm}^{-1}$  (点線) から照射時  $1461\text{ cm}^{-1}$  (実線) にシフトしていることがわかった。これは、 $\text{C}_{60}$  五員環の中心に向かう Ag (2) 振動モードが弱まり、外側に向かう Ag (1) 振動モードが強まったことを示している。これは典

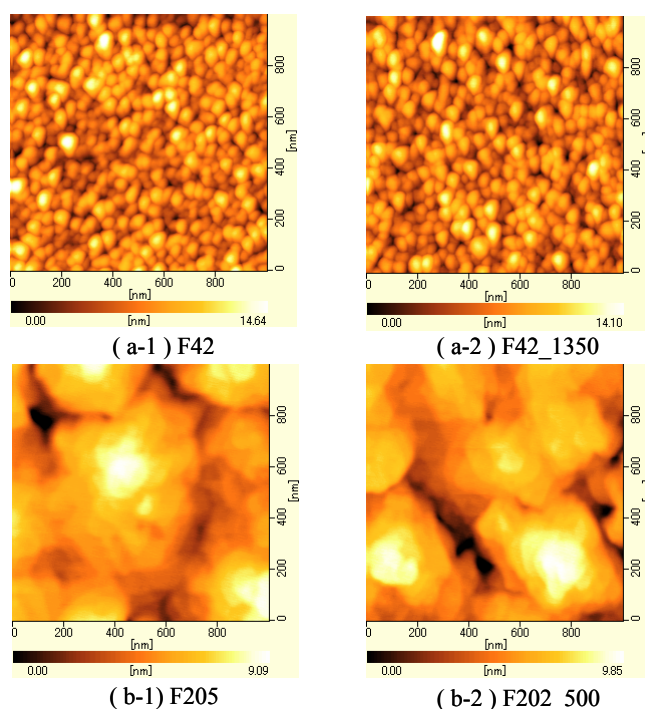


図 2:  $\text{C}_{60}$  薄膜の表面像(a)室温  $42^{\circ}\text{C}$  (b)室温  $42^{\circ}\text{C}$ 、FEL 照射あり、(c)基板温度  $205^{\circ}\text{C}$  (b) 基板温度  $205^{\circ}\text{C}$  FEL 照射あり

典型的なフォトポリマーのデータと類似である[5]。

基板温度 200°C で作製した試料の Raman スペクトルを図 4 に示す。FEL 照射の有無に関わらず、(a)Ag(2) 振動モードのピークが 1460 $\text{cm}^{-1}$  付近に現れており、(b)Ag(1) 振動モードのピークも強度が低くなり分裂していた。また、図 5 に図 4(a)の実線で示した FEL を照射した試料の Raman スペクトルを示す。3つのピークの重ね合わせであることがわかった。ピーク位置はそれぞれ(a)1454 $\text{cm}^{-1}$ 、(b)1460 $\text{cm}^{-1}$ 、(c)1470 $\text{cm}^{-1}$ であった。(a)のピークの存在から、ポリマー化度の高い C<sub>60</sub> ポリマーが存在していることがわかった。

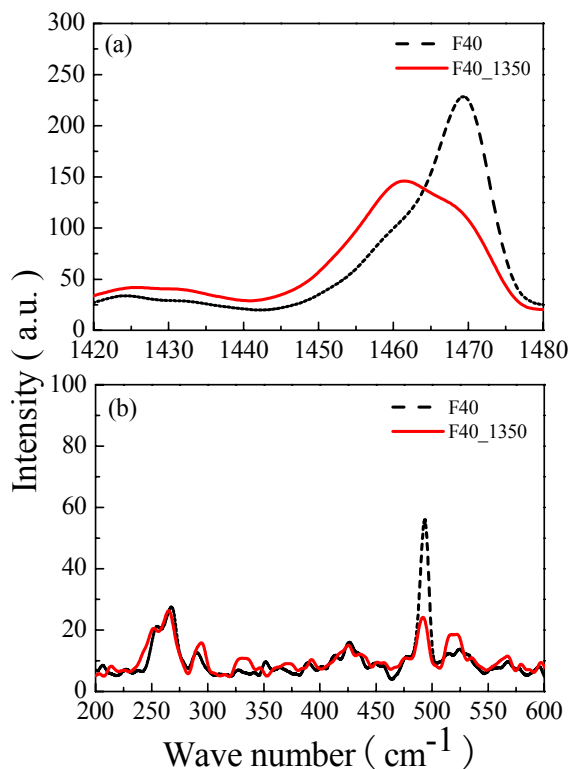


図 3 : 基板温度 40°C で作製した試料の(a)Ag(2) と(b)Ag(1)の Raman スペクトル

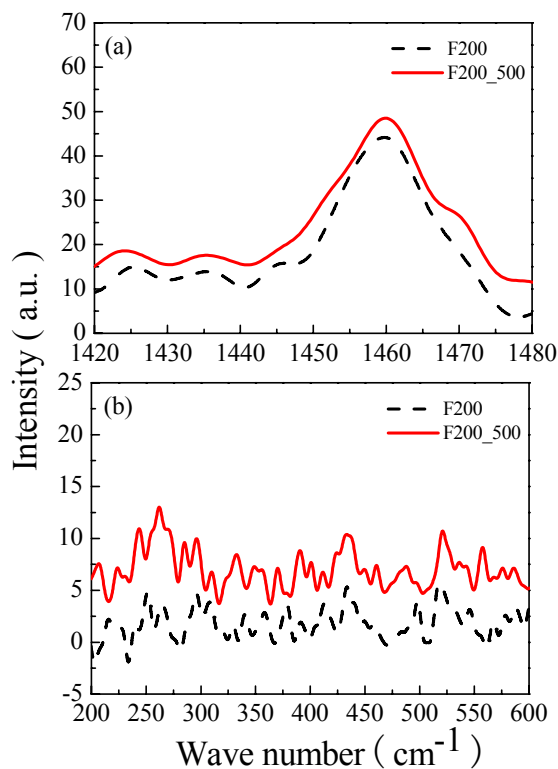


図 4 : 基板温度 200°C で作製した試料の (a)Ag(2)と(b)Ag(1)の Raman スペクトル

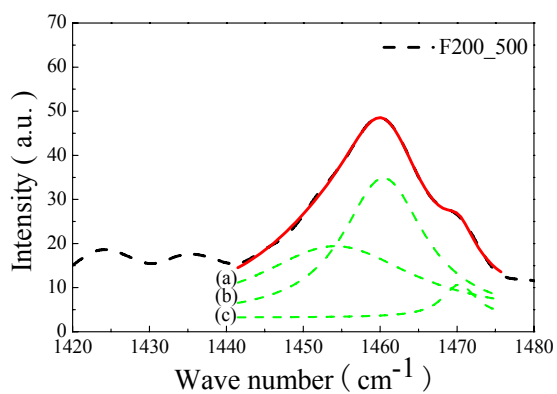


図 5 : 基板温度 200°C で作製した試料の(a)Ag(2) と(b)Ag(1)の Raman スペクトル

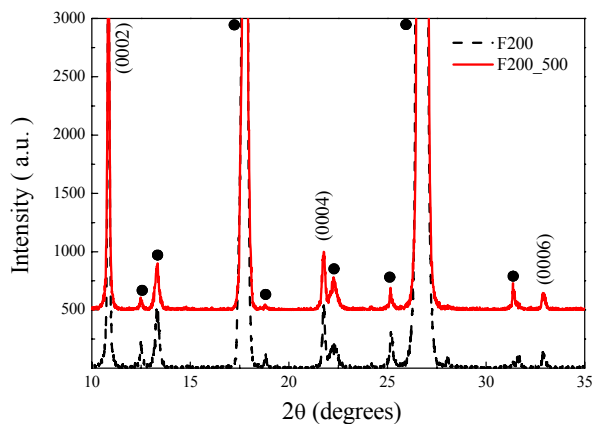


図 6 : 基板温度 200°C で作製した試料の XRD スペクトル

作製した試料の基板温度 200°Cでの XRD スペクトルを図 5 に示す。図中、黒い点はマイカ基板のピークを表している。基板温度 40°Cでは成膜された薄膜が結晶化していなかったため、ブラッグ回折は現れなかった。FEL を照射した試料も照射していない試料も同じ 2 $\theta$  角度にピークが現れた。また、( 0002 ) 面、( 0004 ) 面、( 0006 ) 面にピークが現れていることから、得られた C<sub>60</sub> 薄膜は六方最密構造であることがわかった。

表 2 に C<sub>60</sub> の基準値、F200、F200\_500 の面間隔をそれぞれ示した。どちらの試料も C<sub>60</sub> の標準値より低くなっており、面間隔の縮小を確認できた。これは、C<sub>60</sub> がポリマー化し、分子間隔が縮小したのが原因だと考えられる。

表 2 XRD 測定結果より導き出した面間隔

|                          | ( 0002 ) | ( 0004 ) | ( 0006 ) |
|--------------------------|----------|----------|----------|
| Pristine C <sub>60</sub> | 4.11 Å   | 2.09 Å   | 1.43 Å   |
| F200                     | 4.09 Å   | 2.08 Å   | 1.42 Å   |
| F200_500                 | 4.09 Å   | 2.08 Å   | 1.42 Å   |

## 6. まとめ

表面形状測定結果より、40°C、200°C の両基板温度において、FEL 照射による基板表面の形状に違いは無いことがわかった。基板温度 200°C では、ステップ・テラス構造を有しており、XRD 回折から C<sub>60</sub> が結晶化しているのがわかった。基板温度 40°Cでは Ag (2) 振動モードの強度が減少し、ピーク位置は低波数側に移動した。Ag (1) 振動モードの振動が分離した。基板温度 200°Cの最も低波数側のピーク位置は 1454cm<sup>-1</sup>となり、ポリマー化度が高いことがわかった。以上の結果は、C<sub>60</sub> のポリマー化を強く示唆している。

## 7. 参考文献

- [1] 山中昭司、久保章：固体物理 41 (2006) 407
- [2] S. Ando, R. Nokariya, R. Koyaizu, N. Iwata and H. Yamamoto, “Mole. Cry. Liq. Cry. (2007), will be published.
- [3] S. Ando, R. Nokariya, R. Koyaizu, N. Iwata and H. Yamamoto, “Trans. Mate. Soc. Jpn. (2007), will be published.
- [4] N.Iwata, A.Kinjo, H.Okuyama and H.Yamamoto, “Jpn, J. Appl. Phys. 44(2005)617.
- [5] P.C.Eklund and A.M.Rao (Eds.) “Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites”, Springer 1999)

## 謝辞

本研究は学術フロンティア推進事業「可変波長高輝度単色光源の高度利用に関する研究」ならびに平成 18 年日本大学学術助成 ( 総合研究 ) の一環として行われた。

ホールドープ効果を用いた自由電子レーザー照射による 3 次元 C<sub>60</sub> ポリマーの合成

安藤 慎悟<sup>1</sup>、野狩家 亮<sup>2</sup>、小柳津 麗欧<sup>2</sup>、岩田 展幸<sup>2</sup>、山本 寛<sup>2</sup>

1 日本大学理工学研究科電子工学専攻山本研究室 (千葉県船橋市習志野台 7-24-1 401)

2 日本大学理工学研究科電子情報工学科山本研究室 (千葉県船橋市習志野台 7-24-1 401)

1. はじめに

C<sub>60</sub> がポリマーを形成すると、分子間にはダイヤモンドに代表される sp<sup>3</sup> 的結合が誕生する ( 図 1 )。内部空洞の C<sub>60</sub> がダイヤモンド結合で結びつくと、硬質かつ軽量となる。また、分子同士は接点でのみ結合した非晶質構造であるので弾性・粘性に富む。超硬質、超軽量、超柔軟という驚異的な特性を持つ物質が得られると考えた。

C<sub>60</sub> が 3 次元的に共有結合した 3 次元 C<sub>60</sub> ポリマーは、紫外線照射や高温・高圧下 ( ~ 800°C, 15 ~ 20GPa )<sup>[1][2]</sup> での合成が一般的である。一方、吉田らは、グラファイトにホールドープすることで、比較的低温・低圧条件のもとで層間を共有結合させ、ブラックダイヤモンドを製造した<sup>[3]</sup>。

本研究の目的は、自由電子レーザー ( FEL ) による光励起で C<sub>60</sub> を 3 次元ポリマー化させるところにある。しかし、C<sub>60</sub> に所望の光重合反応を引き起こす最適条件については明らかになっていない。波長可変性を特長とする FEL を用いれば、紫外から赤外にわたる広範囲の帯域の中から任意の波長を選び C<sub>60</sub> に照射することが出来る。また、C<sub>60</sub> に混入したハロゲン元素 ( ヨウ素 ) を光照射によってアクセプタとして作用させ、C<sub>60</sub> のエネルギー不安定化をもたらし、重合反応を促進するという新しい手法を検討する。

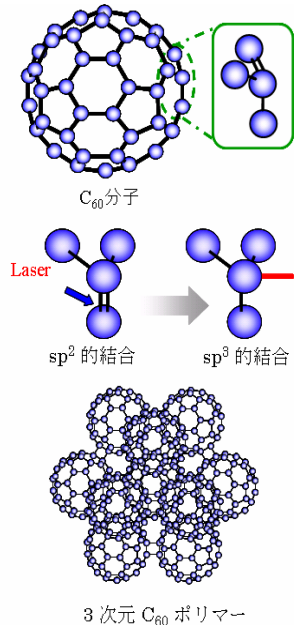


図 1. スーパーダイヤモンド合成原理

2. 過去の研究成果

図 2 にラマン分光測定の結果を示す。1469cm<sup>-1</sup> 付近に現れる Ag( 2 ) 振動モードに着目した。Ag( 2 ) 振動モードとは、C<sub>60</sub> の各炭素原子が五員環の中心に向かうように振動するモードで、ポリマー化によるピークシフトが報告されている<sup>[4]</sup>。図 2 ( a ) には 450nm の FEL を照射した結果を、図 2 ( b ) には 345nm の FEL を照射した結果を示す。波長 450nm の FEL 照射により Ag( 2 ) ピークが 3.0 cm<sup>-1</sup>、I<sub>2</sub> 混入サンプルでは 8.0 cm<sup>-1</sup> マイナス側へのピークシフトを確認した。波長 345nm の FEL 照射後のサンプルでは 7.6 cm<sup>-1</sup>、I<sub>2</sub> 混入サンプルでは 9.7 cm<sup>-1</sup> マイナス側にピークシフトを確認した。また、345nm の FEL 照射後のサンプルにおいてピークの分裂を確認した。これは照射光が試料表面近傍のみで反応しているためだと考えた。以上の結果から FEL 照射により C<sub>60</sub> にポリマー化反応が起こったことは明らかである。

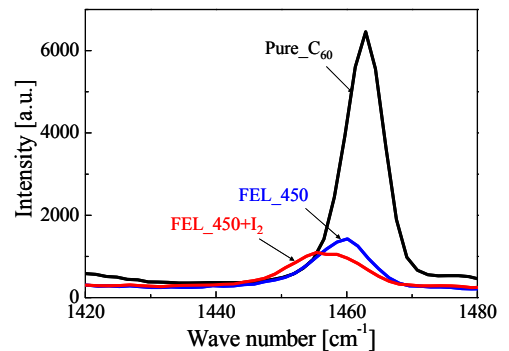
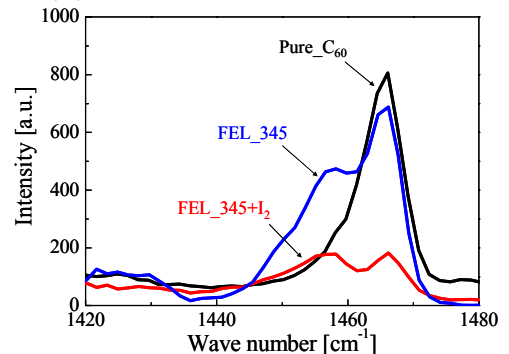


図 2. ( a ) FEL450nm 照射後のラマン分光測定結果



( b ) FEL345nm 照射後のラマン分光測定結果

### 3. 実験方法・条件

実験装置を図 3 に示す。C<sub>60</sub> 粉末のみのサンプルと、C<sub>60</sub> と I<sub>2</sub> を mol 比 1:4 で混合した 2 種類を出発原料とした。試料は真空中 (10<sup>-5</sup>Torr) で加圧 (600MPa) することにより作製した。実験条件を表 1 に示す。Bulk と表記してあるものは圧力をかけた試料を取り出し、ガラス基板に貼り付け、タングステン製のボートでアニール (130℃) を行った後にレーザ照射したものである。Band Pass Filter (以下 BPF) を用いて実験を行ったため、高調波は強度が低く、その値を計測することが出来なかった。評価装置にはラマン分光装置、X 線回折装置を使用した。

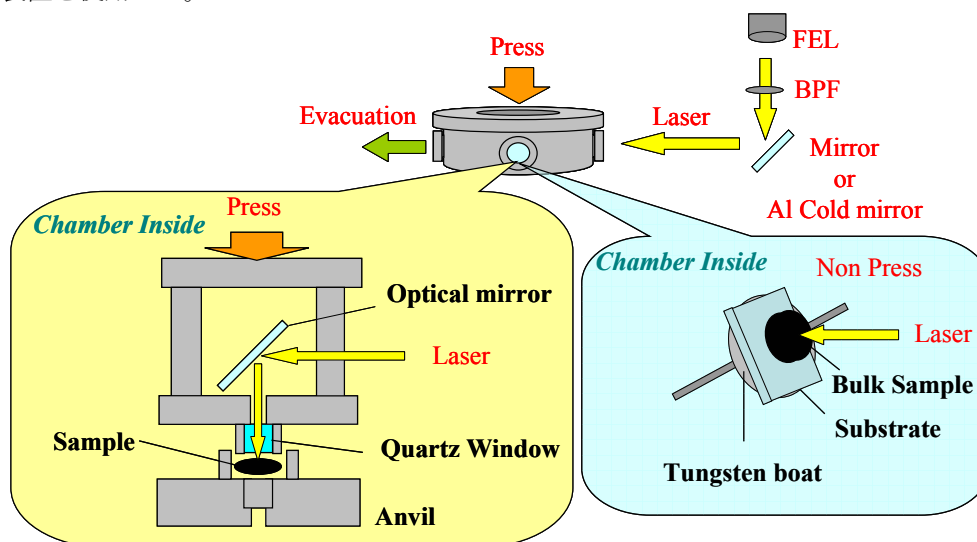


図 3. 実験装置図

表 1. 実験条件

| Sample Name            | Pristine Powder                 | Wavelength [nm] | Laser Power [mJ/Pulse] | Energy Density [mJ/Pulse·cm <sup>2</sup> ] | Irradiation Time [min] | Measuring Equipment |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------------|--|------------------------|---------------------|
| Pure C <sub>60</sub>   | C <sub>60</sub>                 | —               | —                      | —  | —                      | Raman, XRD          |
| BPF_350                | C <sub>60</sub>                 | 350 (5th)       | (-) 2                  | (-) 5.3                                    | 60                     | XRD                 |
| BPF_450                | C <sub>60</sub>                 | 450 (3rd)       | (-) 0.2                | (-) 0.5                                    | 60                     | XRD                 |
| BPF_450+I <sub>2</sub> | C <sub>60</sub> +I <sub>2</sub> | 450 (3rd)       | (-) 7.5                | (-) 20                                     | 60                     | XRD                 |
| BPF_500                | C <sub>60</sub>                 | 500 (3rd)       | (-) 0.4                | (-) 1.1                                    | 60                     | XRD                 |
| BPF_500+I <sub>2</sub> | C <sub>60</sub> +I <sub>2</sub> | 500 (3rd)       | (-) 7.5                | (-) 20                                     | 60                     | XRD                 |
| BPF_550                | C <sub>60</sub>                 | 550 (3rd)       | (-) 1.4                | (-) 3.7                                    | 60                     | XRD                 |
| BPF_550+I <sub>2</sub> | C <sub>60</sub> +I <sub>2</sub> | 550 (3rd)       | (-) 1.4                | (-) 3.7                                    | 60                     | XRD                 |
| BPF_600                | C <sub>60</sub>                 | 600 (3rd)       | (-) 0.9                | (-) 2.4                                    | 60                     | XRD                 |
| Bulk_450_4h            | C <sub>60</sub>                 | 450 (3rd)       | (-) 3.0                | (-) 7.9                                    | 240                    | Raman               |
| Bulk_500_1h            | C <sub>60</sub>                 | 500 (3rd)       | (-) 2.6                | (-) 6.8                                    | 60                     | Raman               |
| Bulk_500_2h            | C <sub>60</sub>                 | 500 (3rd)       | (-) 3.2                | (-) 8.4                                    | 120                    | Raman               |
| Bulk_500_4h            | C <sub>60</sub>                 | 500 (3rd)       | (-) 3.8                | (-) 10                                     | 240                    | Raman               |
| Bulk_500_8h            | C <sub>60</sub>                 | 500 (3rd)       | (-) 2.7                | (-) 7.1                                    | 420                    | Raman               |

### 3. 実験結果・考察

図 4 に X 線回折測定の結果を示す。BPF を用いて波長を 350 ~ 600nm まで 50nm 刻みで変化させレーザー照射を行った。その結果、特定波長のレーザー照射後の (111) 面において面間隔の縮小を確認した。この結果から  $C_{60}$  分子の光励起反応の波長の依存性を確認した。

図 5 に Raman 分光測定の結果を示す。光顕像で示すように、白い点から徐々にずらして測定を行った結果、白い点の部分で低エネルギー側へのピークのシフトを確認できる。ピークは 4 つに分裂しており、右から  $1469.1\text{cm}^{-1}$ 、 $1461.0\text{cm}^{-1}$ 、 $1454.5\text{cm}^{-1}$ 、少しではあるが、 $1447.5\text{cm}^{-1}$  にもピークを確認することができる。また、白い点に近づくことで、強度の減少、ブロード化が確認できる。白い点がない部分においても測定を行ったが、このような大きなピークシフトは確認することができなかった。サンプル全体に白い点があったことから、これは部分的ではあるがポリマー化しているのではないかと考えた。他のサンプルでも同じように白い点が観測でき、同様にピークシフトが確認できた。

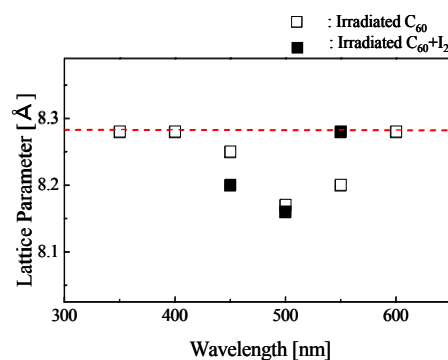


図 4. FEL 波長選択照射後 XRD 測定結果

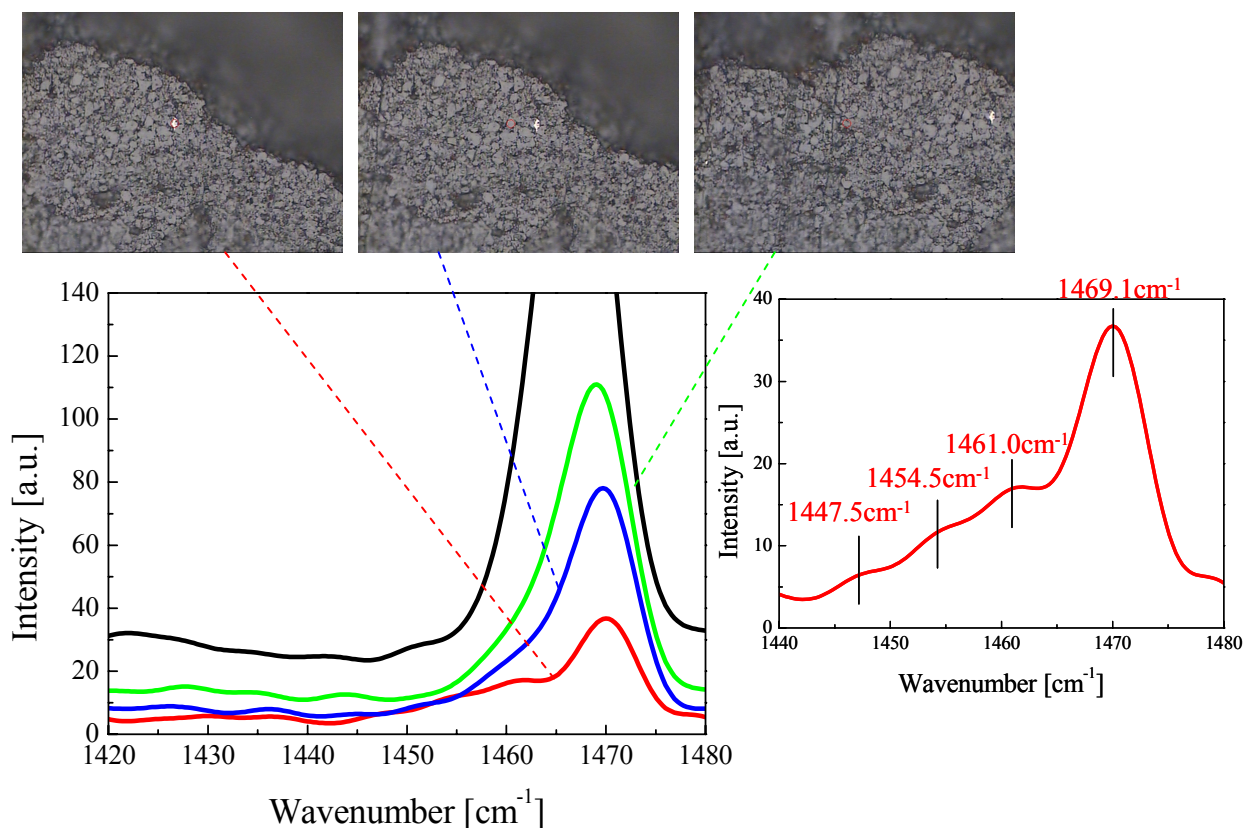


図 5. FEL 500nm 4 時間照射後 Raman 分光測定結果

$C_{60}$  がダイマーを形成することで  $A_g(2)$  ピークが  $9\text{cm}^{-1}$  マイナス側へシフトするとの報告がある<sup>[5]</sup>。これは  $C_{60}$  分子間の共有結合により各炭素原子が振動制限の影響を受けるためである。 $C_{60}$  が 3 次元的にポ



リマー化した場合、 $A_g(2)$  モードがどの程度シフトするか明確にはなっていないが、ダイマー・トリマーよりも複雑に分子同士が結合するため、マイナス側へのシフト量は増加するものと考えられる。つまり、このシフト量が大きいほど、3次元  $C_{60}$  ポリマーに近づいていると考えられる。今回、ハロゲン元素の添加とレーザー照射を同時に行うことによる面間隔の縮小、発見した白い点におけるピークシフトの増加は、それらのプロセスが3次元  $C_{60}$  ポリマーの合成に有効であることを示唆している。

#### 4. まとめ

X線回折の結果より、面間隔の縮小に波長依存性があることを確認した。ラマン分光測定の結果より、 $A_g(2)$  振動モードの低エネルギー側へのピークシフトを確認した。これらの結果から、レーザー光の波長選択照射による光励起重合と、ハロゲン元素の混入という2つのアプローチを同時に行うことにより、 $C_{60}$  のポリマー化反応が促進した。

#### 5. 参考文献

- [1] Y. Iwasa, *Science*, **264**, 1570(1994)
- [2] 山中、久保, 固体物理 Vol.41 No.6 (2006)
- [3] H.Nakayama, H.Yoshida, *J. Phy. Condens.Matter*, **15**, R1077(2003)
- [4] A.M.Rao, et al.: *Phys. Rev. B***55**, 4766 (1997)
- [5] G. B. Adams et al., *Phys. Rev. B*, **50**, 15(1994)



S-4500; Hitachi Ltd.)を用い、電子線加速電圧 15 kV で観測した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1. 金属パターン境界に選択成長したカーボンナノチューブ (TCVD 法)

図 2 に CNT 成長直前の金属パターンの AFM 像を示す。図 2(a)、2(b)はそれぞれ金属パターンの境界、金属パターン中心を観測したものである。図 2(c)は図 2(a)、2(b)の測定場所を模式的に示したものである。図 2(a)の左側は金属パターンの存在する場所、左側は存在しない場所である。金属パターンの境界では、高さ約 30 nm 程度の大きな Ni 粒子が存在していた。その下には高さ約 3 nm 程度の小さな Mo 粒子が多数存在していた。金属パターン中心(図 2(b))では、平坦な表面上に粒子がわずかに存在していた。

図 3 に TCVD 法により CNT を成長させた時の SEM 像を示す。図 3(a)、3(b)は Point D の、図 3(c)、3(d)は Point K のパターン境界の像を示す。そして、図 3(a)、3(c)は shady side の像を示す。像の右上が金属パターンの存在する場所である。図 3(b)、3(d)は sunny side の像を示す。像の左下が金属パターンの存在する場所である。CNT はいずれの場合も金属パターン境界のみから選択成長していた。それぞれの場所の  $W_{CNT}$  は(a) 17  $\mu\text{m}$ 、(b) 2.6  $\mu\text{m}$ 、(c) 29  $\mu\text{m}$ 、(d) 19  $\mu\text{m}$

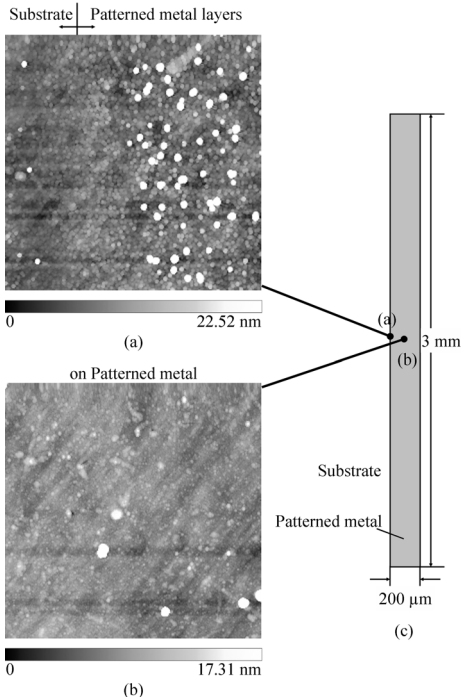


図 2 CNT 成長直前の金属パターンの AFM 像 (a)金属パターンの境界、(b)金属パターン中心、(c)測定場所の模式図

$\mu\text{m}$  であった。全てのパターンの  $W_{CNT}$  をまとめたものを図 4 に示す。図にグレーで示した縦線は金属パターンを、白で示した縦線はパターン間のギャップを示す。この図から、sunny side の方が shady side よりも  $W_{CNT}$  が小さいことがわかる。また、 $W_{CNT}$  は場所により異なることがわかる。 $W_{CNT}$  は最小で 2.6  $\mu\text{m}$  であった。

CNT の金属パターン境界での選択成長は、CNT が触媒微粒子のみから成長するために実現した。AFM 観察の結果、Mo 下地層の表面は、パターン中心では平坦で、パターン境界では荒れていた。これは、金属層スパッタ時の shadow effect のためである。この shadow effect の模式図を図 5 に示す。スパッタされた原子は、スパッタ雰囲気中のガスに散乱されるため、様々な角度で基板に入射する。すると、パタ

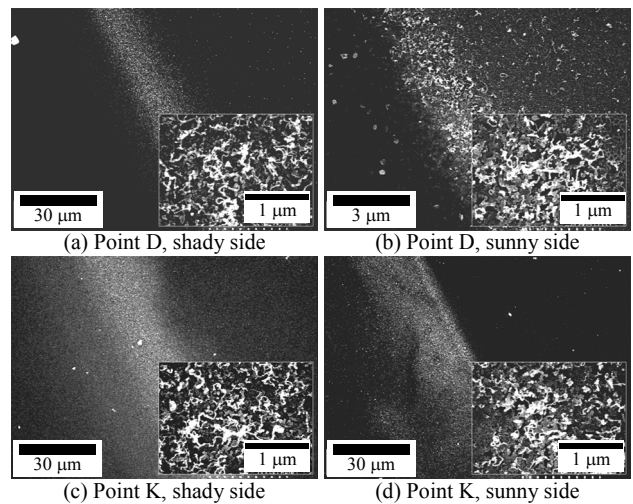


図 3 金属パターン作製時にフィンを使用した場合の CNT 成長の変化

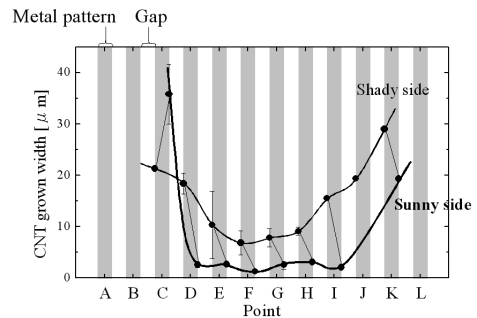


図 4  $W_{CNT}$  の分布

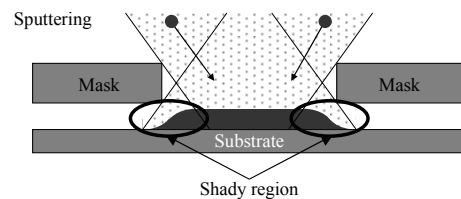


図 5 shadow effect の模式図

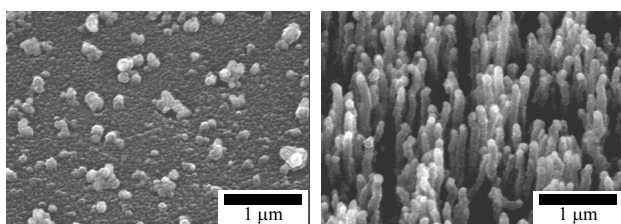
ーン境界にはマスクの影になる領域ができ、その場所の膜厚が減少する。Mo の膜厚が薄い領域では膜が不連続になり、表面に凹凸が現れる。一般に金属同士の濡れ性は良いため、平坦な下地層の上では Ni は微粒子化しにくい。表面の粗い領域のみ Ni が微粒子化したため、CNT の選択成長が実現した。

図 4 において、sunny side の  $W_{CNT}$  の値が小さくなったのは、フィンによって原子の入射角度が制限され、shadow effect により膜厚が薄くなる領域が狭くなったためである。スパッタ圧力が 2.0 Pa の時、スパッタ原子の平均自由行程は 6.6 mm 程度であった。これは、フィンの長さの 5 mm よりわずかに長い。よって、スパッタ原子が基板に入射する角度は、フィンの間を無散乱で通過することのできる角度のみに制限される。よって、金属パターン作製時の shadow effect の効果をフィンによって制限することができ、選択成長の選択性を増すことができた。

### 3.2. 基板面に垂直配向したカーボンナノチューブ (PECVD 法)

図 6 に、PECVD 時に基板ホルダと金属パターン間に銀ペーストを塗布する効果を示す。図 6(a)は銀ペーストを塗布せず、基板を基板ホルダ上に置いて成長させたもの、図 6(b)は金属パターンと基板ホルダが導通するように銀ペーストを塗布して成長させたものである。銀ペーストを塗布しなかった場合、CNT は成長せず、いくつかの粒子が存在するのみであった。銀ペーストを塗布した場合、金属パターン全体から VACNT が成長した。

PECVD で利用されるのは、主に陰極直上の陰極暗部である。印加した電圧の大部分はこの陰極暗部で降下する。この陰極暗部の厚さは、Child-Langmuir の法則で見積もられる。今回の条件下では、この厚さは 0.21 mm であった。対して、陰極-陽極間距離は 5 mm であった。よって、プラズマを発生させることによって基板表面に印加される電場は、50 V/mm 程度から 1 kV/mm 程度まで増強されることが



(a) 銀ペーストなし (b) 銀ペーストあり

図 6 PECVD 時の銀ペースト塗布の効果

わかる。TCVD 中にバイアス電圧を印加しただけでは電場が弱く、CNT は垂直配向しない[10]。PECVD では、強い電場が印加されていたため、垂直配向した CNT が得られた。しかし、陰極暗部の厚さは 0.21 mm 程度であるため、陰極と金属パターンの導通をとらない場合、厚さ 0.5 mm の石英基板上ではプラズマが発生しない[11]。よって、PECVD 法で VACNT を成長させるためには、触媒上でプラズマ放電が起こるように陰極と触媒を導通させておく必要がある。また、陰極暗部中に存在する陽イオンは、電場で加速し、陰極と接続した金属パターンに衝突する。この衝撃により膜のスパッタリングや加熱が起こり、Ni 触媒の微粒子化が促される[12]。よって、TCVD 法では成長しなかった金属パターンの中心でも VACNT が成長した。

図 7 に Ni 触媒の膜厚と Pre-treatment 時間を変化させた時の SEM 像を示す。VACNT の直径は Ni 膜厚が 3.6 nm では 30 nm、36 nm では 50 nm、360 nm では 80 nm であった。Pre-treatment 時間を変化させると、VACNT の密度が変化した。Ni 膜厚が 3.6 nm の場合、Pre-treatment 時間が 0.5 min では  $50 \mu\text{m}^2$ 、1 min では  $90 \mu\text{m}^2$ 、5 min では  $20 \mu\text{m}^2$  であった。Ni 膜厚が 36 nm の場合、Pre-treatment 時間が 1 min では  $40 \mu\text{m}^2$ 、5 min では  $80 \mu\text{m}^2$  であった。Ni 膜厚が 360 nm の場合、Pre-treatment 時間が 1 min では  $30 \mu\text{m}^2$ 、5 min では  $35 \mu\text{m}^2$  であった。

Ni 膜厚が厚くなると、CNT の直径が大きくなった。Ni 膜厚が厚くなると、形成される微粒子の直径も大きくなる。CNT は触媒よりも細い径のものは成長しないため、Ni 膜厚と CNT の直径は比例した。Ni 膜厚が 3.6 nm の場合、Pre-treatment 時間が 1 min の時に VACNT の密度が最大になった。これより短い時間では触媒の微粒子化・還元が十分でなく、触媒活性の微粒子が少なかったため密度が減少したと考えた。また、長時間の Pre-treatment では、プラズマによって Ni がスパッタリング・エッチングされて量が減少したため、CNT が成長しなかった。Ni 膜厚が 36 nm の場合、密度は Pre-treatment 時間が 1 min よりも 5 min の方が大きかった。これは、Ni の量が多かったため、長時間 Pre-treatment を行っても十分に Ni が残っていたためである。

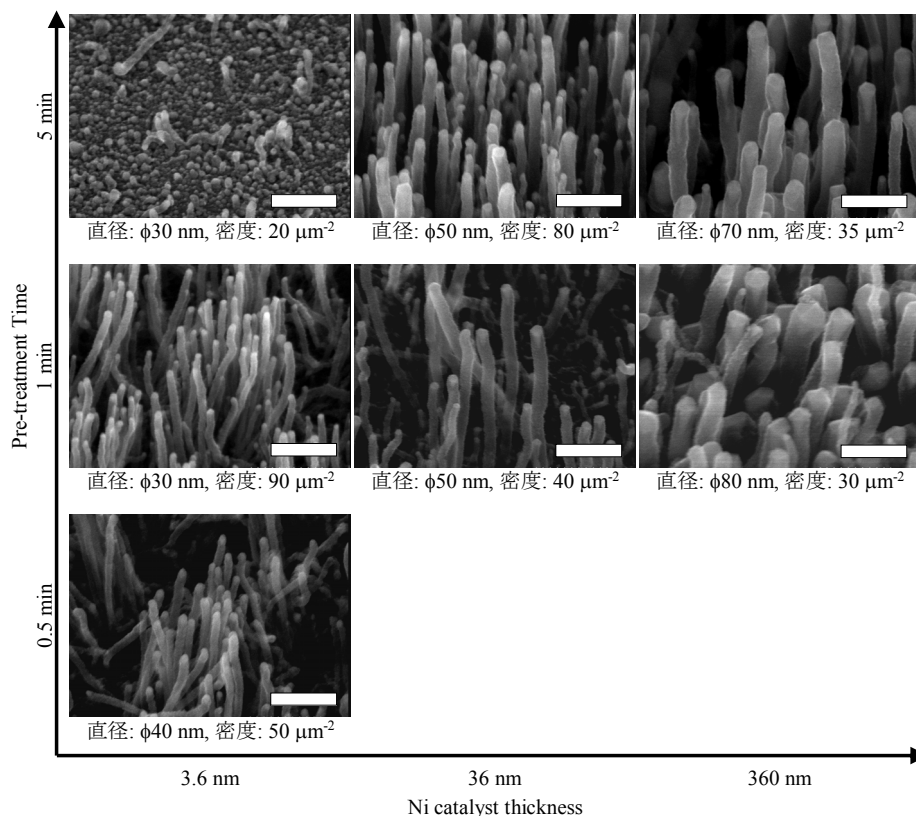


図7 Ni 触媒膜厚、Pre-treatment 時間を变化させた時の SEM 像(scale bar: 300 nm)

#### 4. まとめ

TCVD 法を用いて Ni/Mo パターンの境界近傍のみから選択成長した CNT を作製した。ここではメタルマスクの shadow effect と金属同士の濡れ性の良さを利用し、金属パターン境界のみで Ni 触媒を微粒子化させた。CNT は微粒子化した触媒のみから成長するため、CNT の選択成長が実現した。また、スパッタ時にターゲット-基板間にフィンを導入して基板に入射するスパッタ原子の角度を制限した。その結果、CNT を最小で  $2.6 \mu\text{m}$  の領域に選択成長させることができた。

PECVD 法を用いて、VACNT を作製した。VACNT を成長させるためには、陰極である基板ホルダと基板上の金属パターンを導通させておくことが必要であった。VACNT の直径は、Ni 触媒の膜厚を变化させることによって制御できた。VACNT の密度は、Pre-treatment の時間を変化させることで制御できた。VACNT の密度が最大となる Pre-treatment 時間は、Ni 膜厚が厚くなると長くなった。

以上のように、これまでに CNT の位置、配向、密度、直径の制御をすることができた。自由電子レーザー(Free Electron Laser; FEL)を照射しながらこれらの制御プロセスを行うことにより、CNT のカイラリティも揃えられ、電気特性の均一な CNT ナノアレイを形成できると期待している。

#### 謝辞

本研究の一部は双葉電子記念財団助成金及び文科省科研費(No. 15360173, 18560314)の補助を受けて行われた。また、本研究の一部は文部科学省学術フロンティア推進事業の一環として行われた。

#### 参考文献

- [1] J. Kong et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 106801, (2001).
- [2] Z. Yao et al., *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2941 (2000).
- [3] E. W. Wong et al., *Science*, **277**, 1971 (1997).
- [4] J. H. Hafner et al., *Nature*, **398**, 761 (1999).
- [5] S. Fan et al., *Science*, **283**, 512 (1999).
- [6] M. Nihei et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1626 (2005).
- [7] A. C. Dupuis, *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 929 (2005).
- [8] C. Bower et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2767 (2000).
- [9] V. I. Merkulov et al., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2970 (2001).
- [10] H. Okuyama et al., *J. Mater. Res.*, **21**, 2888 (2006).
- [11] H. Okuyama et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (2007) In press.
- [12] Z. F. Ren et al., *Science*, **282**, 1105 (1998).

## レーザアブレーション法による Al ドープ ZnO 発光素子の作製

小林 絵里<sup>1</sup>、柴沼 愛<sup>1</sup>、胡桃 聡<sup>2</sup>、鈴木 薫<sup>3</sup>

1 日本大学理工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

2 日本大学大学院理工学研究科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

3 日本大学理工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

### 1. はじめに

ZnO は n 型の透明半導体で 3.37eV のワイドバンドギャップ半導体である。またエキシトンの結合エネルギーが 60meV と大きく、このエキシトンは一旦形成されると光子を生成し、効率よく発光するため発光素子として注目されている。現在 p 層に SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n 層に ZnO を用いた発光素子が作製されたという報告例<sup>(6)</sup>はあるが、SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は水分によりたやすく分解される性質があり、バンドギャップが約 2eV であるため発光素子を作製しても電子とホールの再結合はバンドギャップの狭い SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で起こってしまう。そこでバンドギャップがほぼ等しい LaOCuS と ZnO により発光素子を作製することは有用であるといえる。また、ZnO は不純物を添加することにより発光波長を可変できる。我々は良質な薄膜が作製可能で組成比の制御が容易である PLD 法<sup>(7)</sup>により ZnO の成膜を行った。ZnO は Al をドープさせた n 型の ZnO の成膜<sup>(8)</sup>を行い、発光への影響と物性に対する光学的特性を評価した。

### 2. 実験方法

#### 〈2・1〉 Target bulk の作製

ZnO の Target bulk については ZnO に対し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0,1,2,3,10wt% 混入した粉末を 80t で圧縮成型したものを使用し、それぞれ PLD 法によって薄膜化させ比較検討した。

#### 〈2・2〉 PLD 法による薄膜作製

薄膜作製に用いた実験装置を Fig1 に示す。チャンバ内をターボ分子により 10<sup>-5</sup>Torr まで排気した後 Ar または O<sub>2</sub> gas を流入し 10<sup>-2</sup>Torr 雰囲気圧にさせ外部より波長 1064nm の Nd-YAG レーザを焦点距離 20mm のレンズで集光し、チャンバ内の焦点位置に設置された Target bulk にレーザフルエンス 10J/cm<sup>2</sup> で照射する。照射された際に放出されるアブレーションプラズマを 20mm に対向させた基板に付着堆

表 1 測定条件

Table1 Measurement condition of PLD method

|                       | LaOCuS                   | ZnO                     |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| Gas pressure          | Ar 10 <sup>-2</sup> Torr | O 10 <sup>-2</sup> Torr |
| Substrate             | MgO (100)                | Sapphire (001)          |
| Substrate temperature | R.T                      | 400°C                   |

積させ、薄膜を作製する。ZnO 薄膜はアモルファスであるため、電気炉を用いて 400°C で 20 時間熱処理を施すことで結晶化をさせた。その他の条件について Table1 に示した通りである。

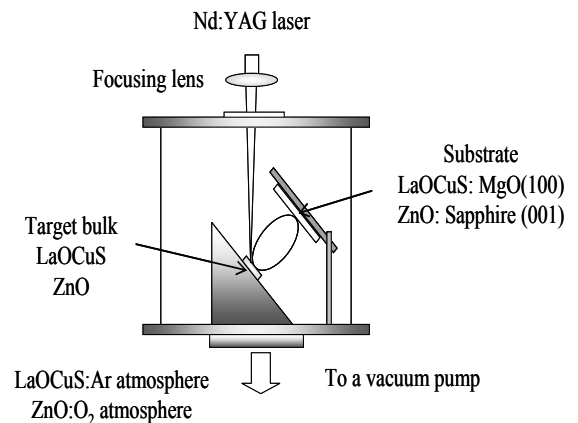


図 1 PLD 法実験装置外略図

Fig.1 Experiment equipment of PLD method

### 3. 実験結果

#### 〈3・1〉 PLD 法により作製した Al ドープ ZnO 薄膜の評価

Fig.2 に光源に PLD 法を用いて作製した ZnO 薄膜の XRD 測定結果について示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合量が 0,2wt% の薄膜について、それぞれ(002)面が強く見られていることから c 軸配向した ZnO の結晶が混在していることがわかる。3,5,10wt% と混合量を増加させた薄膜は ZnO のピークが鮮明でないことから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 過剰により結晶化が進まずアモルファスであるといえる。よって YAG レーザによる Al ドープ ZnO 薄膜作製において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合量は 3wt% 未満が適切であると考えられる。

Table 2 に作製した薄膜の EDX 測定結果について示す。Target bulk 中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合量を増加させることにより薄膜中にも Al の割合が増加していることがわかる。このことから bulk 中の混合量の割合を変化させることで薄膜中に Al の比率を変化させることが可能であるといえる。

Fig.3 に作製した薄膜の PL 測定結果について示す。ZnO のみの (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合なし)0wt% については 380nm 付近に ZnO のエキシトン発光(a)が顕著に確認できるが、1wt% 混入すると(a)のエキシトン発光が衰退していることがわか

る。2,3wt%のものについては新たに(b)(c)の発光が生じて

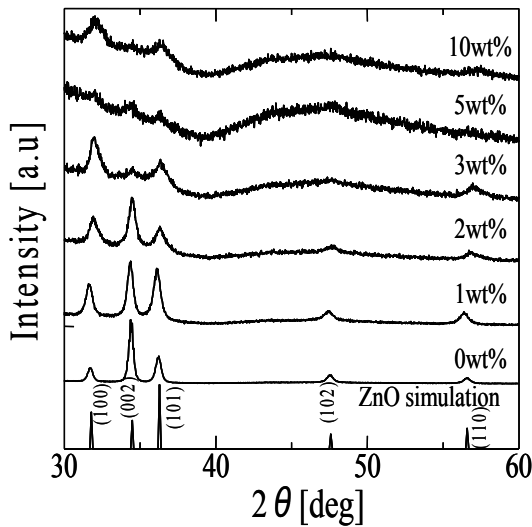


図2 X線回折分析(XRD)結果

Fig.2 Analysis of crystal structure of ZnO thin film

表2 エネルギー分散型X線分析(EDX)測定結果  
Table 4 Quantitative analysis of ZnO thin film

|                                       | Atomic % |       |       |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|
|                                       | Zn       | O     | Al    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0wt%  | 53.42    | 46.58 | 0.00  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1wt%  | 56.44    | 40.65 | 2.91  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :2wt%  | 56.07    | 39.58 | 4.35  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3wt%  | 48.92    | 46.43 | 4.65  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :5wt%  | 34.48    | 58.29 | 7.23  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :10wt% | 33.67    | 53.46 | 12.87 |

おりこれはAlドーブによる発光だと考えられる。それに対し5,10wt%混入したものについては目立った発光は確認されなかった。また可視光領域において見られる(d)の発光はO欠陥による発光である。

### 〈3・2〉パラメトリックX線によるXAFS観測

日本大学電子線利用施設のパラメトリックX線放射(PXR)発生装置は照射視野内において水平方向に一次関数的に変化するエネルギー分散を持つため、エネルギー分散型X線吸収微細構造(DXAFS)測定が可能である。これを利用して、PLD法により成膜したZnOの構造とAlドーブ時における組成との相関を評価することを目的としている。

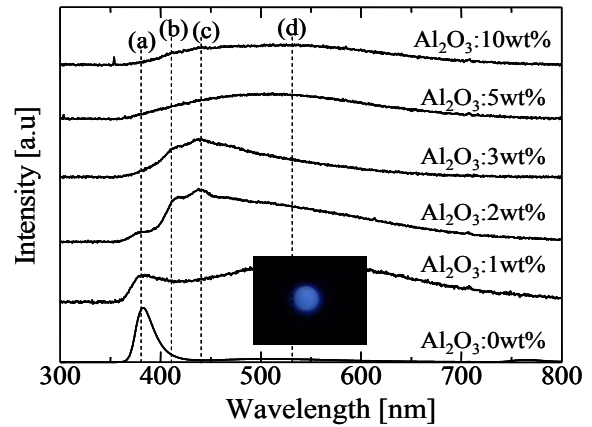


図3 PLD法で成膜したAlドーブZnOのPL特性

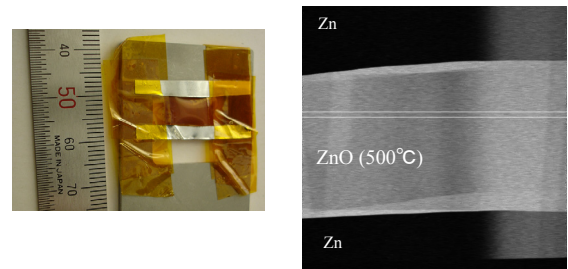


図4 PLD法によりカプトン基板の上に成膜したZnOとZn箔の写真

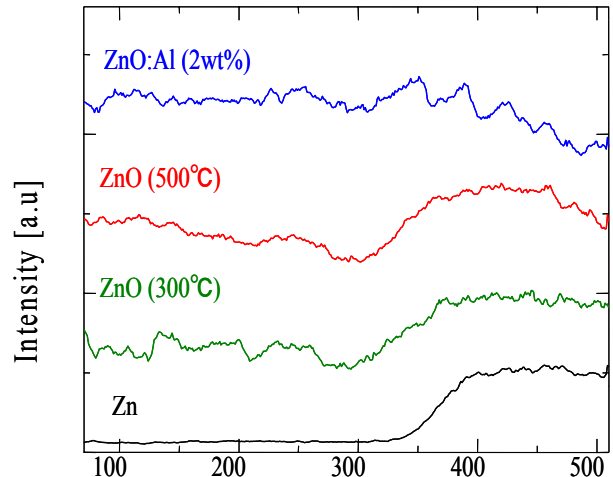


図5 PXRによりXAFS測定したZnO薄膜のCCD画像の一例

PLD法によりカプトン基板の上に成膜したZnOとコントロールに用いたZn箔の写真を図4に示す。また、これをPXRによりXAFS測定したCCD画像の一例を図5に示す。Zn箔の部分ではX線のエネルギーが吸収端の $E_c=9.663$  keV以上になると吸収が急に増えていることがわかる。これに対して、ZnOやZnO:Alでは吸収端付近での吸収が緩やかになり、吸収端から高エネルギー側では吸収量が波打って減衰している。Zn原子がX線のエネルギーを吸収すると内殻電子が核の束縛を離れ、光電子として飛び出していく。このとき近傍に存在するOやAl原子により光電子が散乱されて戻ってくる確率が生

じ、干渉の結果遷移モーメントが変調されて微細構造が測定される。従って中心原子の周囲の原子の数やその距離を決定できる。ノイズが大きく正確な距離を測定するためには撮影時間を延ばし、スムージングを行わなければならないが、酸化や Al のドーピングによって著しい微細構造の変化が認められている。

#### 4. まとめ

PLD 法により ZnO を成膜結果については薄膜作製時に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Target bulk に混入させると、Al ドーピングにより PL 測定時のピークが紫外光から青色光にシフトされた。また、PXR により XAFS 測定した結果において酸化や Al のドーピングによって著しい微細構造の変化が認められている。今後はこれらの p,n 型のワイドギャップ半導体の p-n 接合を行い、透明かつ可視光領域の発光を制御できる EL 素子のデバイス化を目指したい。

## 文 献

- (1) Y.Takano, Chiho Ogawa, Yoichi Miyahara, Hajime Ozaki, Kazuko Sekizawa : "Single crystal growth of (LaO)CuS", Journal of Alloys and Compounds, 249, pp.221-223 (1997)
- (2) K.Ueda, S.Inoue, S.Hirose, H.Kawazoe, and H.Hosono. : "Transparent p-type semiconductor-LaCuOS layered oxysulfide", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.77, No 17, pp.2701-2703 (2000)
- (3) Kazushige Ueda, Hideo Hosono and Noriaki Hamada: "Energy band structure of LaCuOCh(Ch=S, Se and Te)calculated by the full-potential linearized augmented plane-wave method" J.Phys.:Condens.Matter. 16, pp 5179-5186 (2004).
- (4) K.Takase, Y.Takano, and K.Sekizawa : "Non-stoichiometry effects on electrical and luminescence properties of the layered oxysulfide (LaO)CuS", Journal of Physics and Chemistry Solids, Vol.66, No 11, pp.2130-2133 (2005)
- (5) 清水 洋平, 高瀬 浩一, 鈴木 薫 : 「プラズマ支援レーザーアブレーション法による(LaO)CuS 成膜」電気学会, 光・量子デバイス研究会, 資料, OQD-05-2, pp.5-9 (2005)
- (6) Ohta, H., Kawamura, K., Orita, M., Hirano, M., Sarukura, N., and Hosono, H.: "Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO." Appl. Phys. Lett. 77, pp 475-477 (2000).
- (7) 電気学会 レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会 : 「レーザアブレーションとその応用」, オーム社, p11-p72(1999)
- (8) A.V.h, Manoj K, R.M.Mehra, A.Wakahara and A. Yoshida : "Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films by laser ablation", J.Indian Inst, Vol.81 pp.527-533 (2001)



## PLA法による義歯抗菌用光触媒の成膜

多田 賢弘<sup>1</sup>、若松 隆<sup>2</sup>、鈴木 薫<sup>3</sup>、升谷 滋行<sup>4</sup>、片山 一郎<sup>4</sup>、内田 博文<sup>5</sup>、廣瀬 英晴<sup>5</sup>、紙本 篤<sup>4</sup>

1 日本大学工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

2 日本大学大学院理工学研究科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

3 日本大学工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

4 日本大学歯学部歯科保存学教室 (〒101-8310 千代田区神田駿河台1-8-13)

5 日本大学歯学部歯科理工学教室 (〒101-8310 千代田区神田駿河台1-8-13)

## 1. まえがき

分子振動を共鳴励起する自由電子レーザー光や電子共鳴励起に必要な紫外線波長可変エキシマレーザー光による Pulse Laser Deposition (PLD) 法により酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) やオキシサルファイド (LaCuOS)・酸化亜鉛 (ZnO) 等の環境半導体を成膜し発光素子への応用をはかることを実験の目的とする。酸化チタン薄膜をコーティングした材料は、日陰程度の太陽光や、通常の室内での照明を利用した半導体光触媒反応 (光化学反応) により防汚効果や殺菌・抗菌効果、消臭・分解効果などを示すことが知られている。また、酸化チタンの特徴として化学的に安定で人体にも無害であることがわかっている。著者は酸化チタンの光触媒作用による殺菌・防汚作用に着目し、これらを義歯に薄膜生成する方法を検討した。一般に義歯の構成にはセラミック等の無機質材料部分とそれを保持するアクリル系高分子の有機材料部分に大別される。従来の成膜方法である吹きつけ法やゾルゲル法は基板への融着に高温での熱処理が必要なため有機材料である義床部へ応用するにあたり素材の変形・変質が生じるといった問題がある。そこで基板へのダメージが少ないレーザーアブレーション法に着目し、プラズマアシストを行うことで、光触媒反応の吸収波長特性の拡大と審美性の向上を目的としている。本稿では、石英ガラス基板上に酸化チタン薄膜を作製し、それらの物性及び光触媒の特性評価した結果について報告する。

## 2. 実験装置及び方法

今回用いたレーザーアブレーション法とは、パルスレーザー光を集光レンズを用いてターゲットに集光する事により集光部のターゲット表面を高温・熔融状態にし、その表面が爆発気化して励起原子・励起分子・イオン等のガス状粒子が柱状に放出される現象であり、その柱状粒子群 (ブルーム) が拡散し対向した基盤の表面に付着・堆積して薄膜を形成する方法である。

図1に実験装置の概略図を示す。外部より波長193.2 nmのArFレーザー光 (Lambda 社製、COMPex201) を焦点距離300mmの集光レンズで集束し、チャンバ内に斜め45度に設置されたアナターゼ型酸化チタン (石原産業、ST-01: プレス成型) バルクに照射し、RF放電 (13.56MHz)

により N<sub>2</sub> プラズマアシストを行い対向する石英ガラス (フルウチ化学) にターゲット粒子を堆積させる。

N<sub>2</sub> ドープ酸化チタン薄膜を放電電力を変化させ成膜を行った。基準条件は、レーザーパワー200mJ/Pulse、レーザーブルーエンス 10J/cm<sup>2</sup>、パルス幅 20ns、繰り返し周波数10Hz、照射時間 60min、ターゲット基板距離 20mm、雰囲気圧 0.05Torr、基板温度 200°Cとした。

成膜条件評価としてハイスピードカメラによるブルーム分析、プラズマ評価として発光分光分析 (Optical emission spectroscopy)、物性評価方法として、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) による表面観察、顕微ラマン分光器 (Raman Spectroscopy) による構造解析、エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) による定量分析、分光吸光度計 (Absorption spectrophotometer) による吸光度測定及びバンドギャップエネルギー算出、光触媒反応評価としてメチレンブルー分解反応測定を行った。

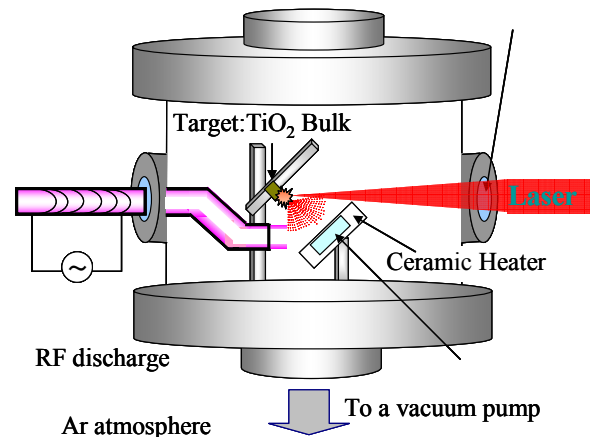


図1 実験装置図

Fig.1 Experimental configuration of PLD system for thin film

## 3. 実験結果と検討

## (3.1) アブレーションブルームの発光特性

図2に実際の成膜中のアブレーションブルームの写真を示す。左上にバルクが設置してあり、対向側に基板が置いている。レーザーが右方向から照射され、アブレーションブルームが基板方向へ飛散していく構造となっている。

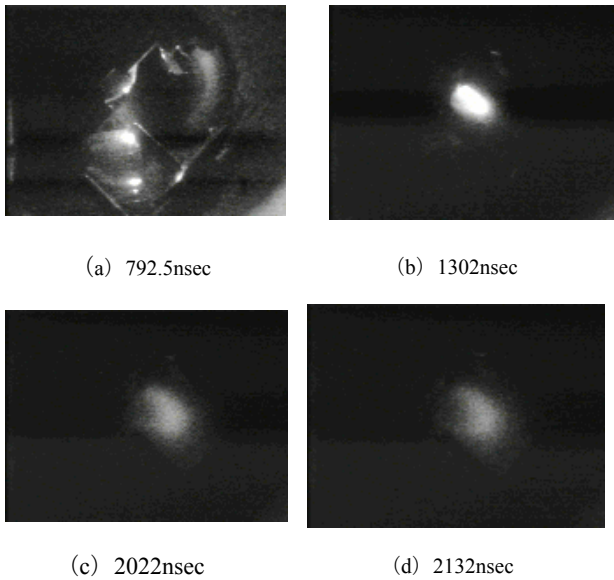


図2 ハイスピードカメラによるアブレーションプラズマの発光  
Fig.2 Luminescence of Abrashomplm because of high-speed camera

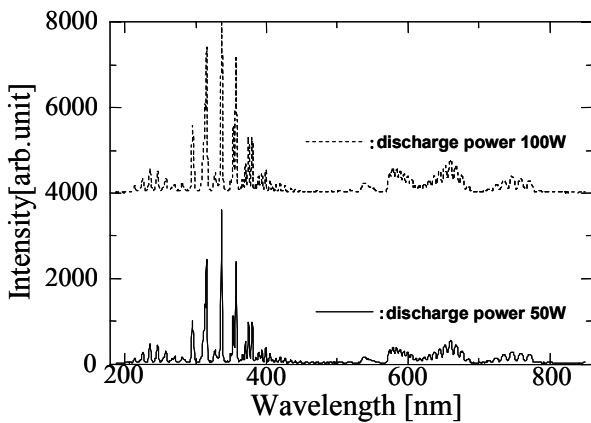


図3 窒素の発光分光分析  
Fig.3 Optical emission spectra of N<sub>2</sub> plasma

アブレーションプラズマが柱状に伸びていき、飛散していく様子が確認できる。また、バルクにレーザーが照射された瞬間 (a) から中間点 10mm 到達の (b) まで 510nsec となっており、速度を求めたところ、19.61km/sec であった。また、(b) からプラズマの基板 20mm 到達 (c) まで 13.89nsec となっていた事から、バルクにレーザー照射された瞬間からの初速は 10mm から 20mm の間隔より速くなっている。さらにレーザー照射された瞬間 (a) から基板到達 (c) までの速度は、16.27km/sec であった。(d) ではアブレーションプラズマが拡散していく様子が確認できる。

### (3.2) 発光分光分析

図3に放電電力を変化させた時の窒素放電の発光スペクトルを示す。200~400nm 付近に 2nd ポジティブ・システムが見られ、600~800nm 付近に 1st ネガティブ・システムが見て取れる。1st ネガティブ・システムでは、放電電力 200W の方が 100W と比較して波形強度が大きいこ

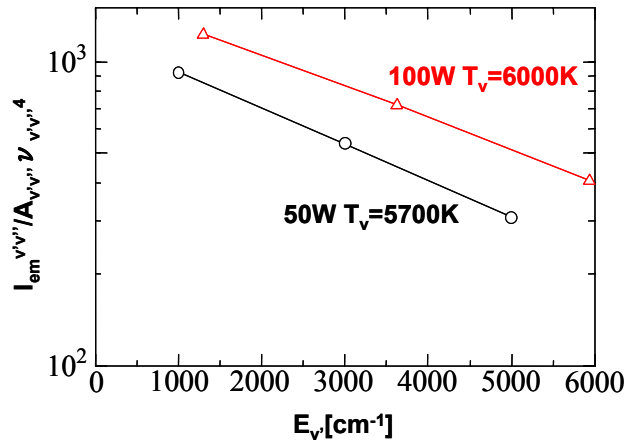


図4 プラズマ気体の分子の振動温度  
Fig.4 Vibration temperature of plasma gas molecule

とがわかる。このことより、放電電力をあげると発光が強くなり、よりプラズマ化すると考えられる。また、発光スペクトルから N<sub>2</sub> の振動温度 T<sub>v</sub> を求めた結果を図4に示す。50W では 5700K となり、100W では 6000K となった。したがって、放電電力をあげると放電ガスの分子の温度が上昇すると考えられる。

### (3.3) SEM による表面観察

図5に走査型電子顕微鏡による放電電力 50W で成膜した薄膜の表面の画像を示す。均一な膜表面に 1~10 μm 程度のドロップレットが確認された。図6はドロップレットの画像である。この球形のドロップレットは熱による影響だと考えられる。

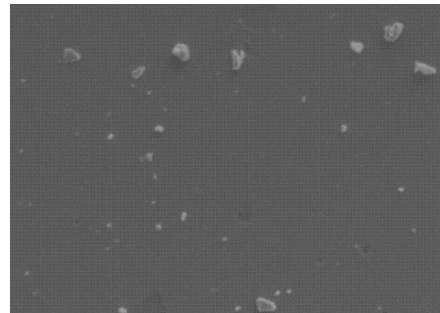


図5 SEM による薄膜の表面観察  
Fig.5 Scanning Electron Microscope of surface of thin film

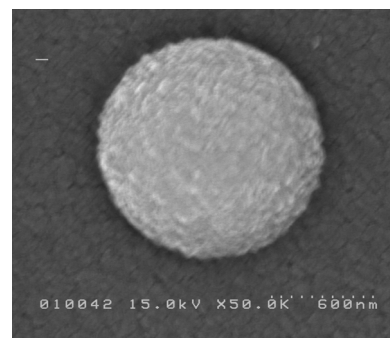


図6 SEM によるドロップレットの観察  
Fig.6 Scanning Electron Microscopic of surface of ablation plume

表 1 EDX による定量分析

Table.1 Energy Dispersive X-ray spectroscopic of Quantitative analysis

| 放電電力 | Ti Atomic% | O Atomic% | N Atomic% |
|------|------------|-----------|-----------|
| 0W   | 38.42      | 59.22     | 2.36      |
| 50W  | 36.48      | 41.71     | 21.81     |
| 100W | 35.9       | 42.72     | 21.38     |

(3.4) 顕微ラマン分光分析

図 7 に顕微ラマン分光分析の測定結果を示す。この結果より膜表面では100Wにおいて Anatase ピークが観測されたが、他の薄膜においては 1 点のみであった。次に図 8 にドロップレットを測定した結果を示す。いずれの薄膜においても Anatase ピークが顕著に観測された。このことより、200℃という低温では結晶化しにくいと考えられる。また、基板に石英ガラスを用いたのもともとアモルファスであり、非結晶化していることも要因と考えられ、基板を変えることで良結晶性を得られると考えられる。

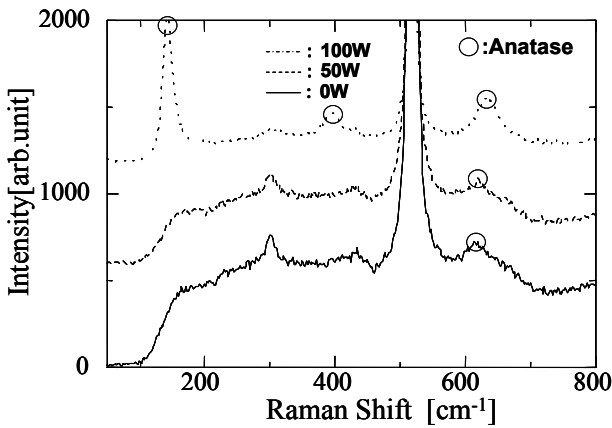


図 7 ラマン分光器による薄膜の表面評価  
Fig.7 Raman spectrum of surface of thin film

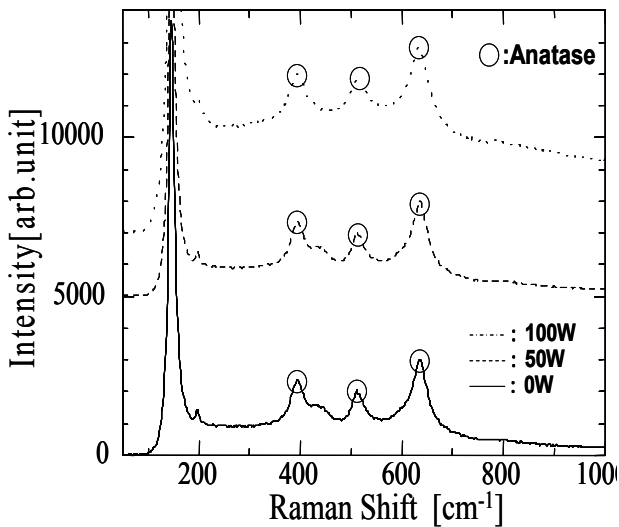


図 8 ラマン分光器によるドロップレット評価  
Fig.8 Raman spectrum of ablation plume

(3.5) EDX による定量分析

Table.1 に EDX による定量分析の結果を示す。これより、放電電力 0W、50W、100W ではチタン、酸素、窒素の比率に変化があることがわかる。また、図 9 に放電電力に対する窒素の含有率グラフを示す。放電電力 0W に対し、50W、100W では窒素の比率が大きく増加し、飽和傾向にあると考えられる。これよりプラズマアシストを行うことでチタンと酸素に対する窒素の含有量が増加することがわかる。さらに窒素の含有量を増加させるためには放電電力を増加させるだけでなく、窒素ガスの流量とのバランスを検証していく必要があると考えている。

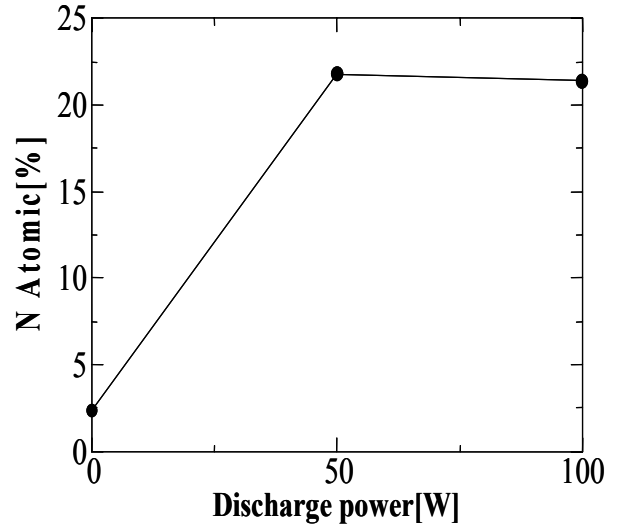


図 9 放電電力に対する窒素の含有率変化  
Fig.9 Content rate change of nitrogen into electrical discharge electric power

(3.6) 分光吸光度計による吸光度測定

図 10 に分光吸光度計にて吸収波長を測定した結果を示す。0W に対して窒素プラズマアシストを行った 50W、100W は吸収波長が可視光域へ red shift した。この結果より、プラズマアシストを行うことで吸収波長が可視光域に red shift することがわかる。

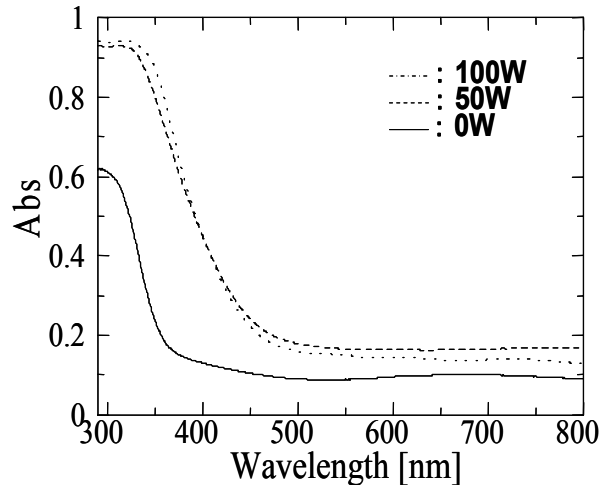


図 10 分光吸光度計による吸光度測定  
Fig.10 Absorbance measurement by spectrum photometer

### (3.7) バンドギャップエネルギー算出

図 11 に各放電電力における光学バンドギャップを算出した結果を示す。0W の時バンドギャップエネルギーが 3.0eV に対し、プラズマアシストを行うことによって、バンドギャップが 2.05~2.15eV となっており、紫外域だけではなく 600nm 付近の可視光域も吸収できるようになっていることがわかる。

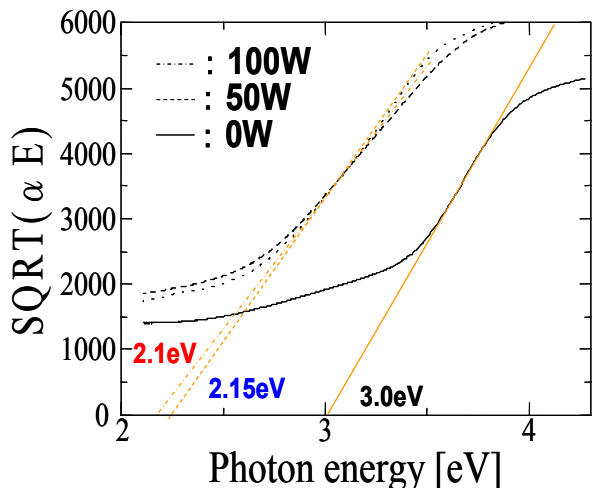


図 11 薄膜のバンドギャップエネルギー算出  
Fig.11 band gap energy of thin film

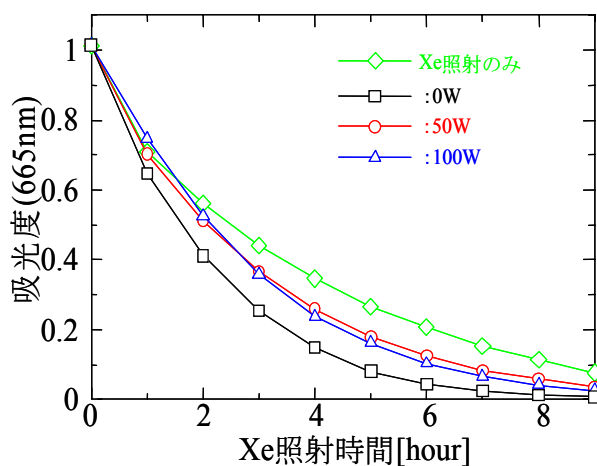


図 12 メチレンブルー分解反応による光触媒活性評価  
Fig.12 Photocatalyst revitalization evaluation by methylene blue resolution reaction

### (3.8) メチレンブルー分解反応測定

図 12 に光触媒活性の測定としてメチレンブルーという有機化合物の分解反応測定の結果を示す。評価としてメチレンブルーの最も吸収の良い波長である 665nm の退色試験を時間推移で行った。この結果を吸光度 1 から  $e^{-1}$  (0.36) までの到達時間で比較してみると 0W が 2.3h、50W が 3.0h、100W が 3.1h となっており、光源照射のみ (3.8h) より分解速度が速いことが確認され、光触媒反応が起こっていると考えられる。また、窒素を混入させ、

吸収波長を可視光域へ広げた薄膜は窒素プラズマアシストを行っていない薄膜に比べ、分解速度が速くなると考えていたが、50W、100W に差はほとんどみられず、後者の 0W 方が分解速度が速くなった。これは光源として用いた Xe ランプが紫外線の強いランプであったため 0W と Xe 照射のみの分解速度が速くなったと考えられる。

## 4. まとめ

本実験において窒素プラズマアシストを行い、放電電力を変化させ酸化チタン薄膜を成膜し、物性及び光触媒反応評価を行った。

以上の結果より、窒素プラズマアシストにより酸化チタン薄膜に窒素を混入させる事ができ、吸収波長が可視光域へ red shift した。これにより、太陽光だけでなく、室内照明等の光でも光触媒効果が期待できる。

今後は、成膜条件として低温での結晶性の向上、放電電力と窒素ガスの流量による窒素の混入量のコントロール、光触媒反応における光源のスペクトルと分解速度の依存性の検証を行う。

## 文 献

- (1) Sin-iti Kitazawa: "In-situ Optical Spectroscopy of Ablation Plume for Preparations of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition" ,Japanese Journal Applied Physics,Vol.43, No.9A, pp.6335-6341(2004)
- (2) Takashi Wakamatsu, Kaoru Suzuki, Shigeyuki Masutani, Ichiro Takayama, Hirohumi Uchida and Minoru Nishiyama, "Synthesis Technique of Titanium Oxide Films on denture for Antibacterial by Laser Ablation method N<sub>2</sub> Plasma Assist", IEE Japan, p.135 (2005) 若松隆、鈴木薫、升谷滋行、片山一郎、内田博文、西山實「N<sub>2</sub> プラズマ支援レーザーアブレーション法による義歯への抗菌用酸化チタン成膜」電気学会講演論文集、p.135(2005)
- (3) Takashi Wakamatsu, Kaoru Suzuki, Shigeyuki Masutani, Ichiro Takayama, Hirohumi Uchida and Minoru Nishiyama, "Synthesis Technique of Titanium Oxide Films on denture for Antibacterial by Laser Ablation method N<sub>2</sub> Plasma Assist", The Japan Society of Applied Physics, p.521(2005) 若松隆、鈴木薫、升谷滋行、片山一郎、内田博文、西山實「N<sub>2</sub> プラズマアシストレーザーアブレーション法による義歯への抗菌用酸化チタン成膜」応用物理学会講演予稿集、p.521(2005 秋)
- (4) J.T.Cheung, "Pulsed laser deposition of thin film", ed.D.B.Chrisey and G.K.hubler(John Wiley & Sons, New York,Chap.1(1994)
- (5) The Institute of Electrical Engineers of Japan, "Laser Ablation and Applications", Coronasha, Tokyo(1999)
- (6) 大道寺英弘・中原武利編「原子スペクトル 測定とその応用」(日本分光学会 1989)
- (7) Kouichi Murakami, Tetsuya Makimura, Naoki Fukata, "Laser and Properties of Nanostructured Materials -Si Nanostructures Synthesized by Laser Ablation-", Laser Review,Vol.33, No.1, pp.5-11(2004) 村上浩一、牧村哲也、深田直樹「レーザーとナノ物性 - レーザーアブレーションで創製した Si ナノ構造の物性 -」(2004)
- (8) Koji Takeuchi, "Preparation of Visible-Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts by Plasma Treatment", Chemical Letters, NO.1354(2000)
- (9) 鈴木、中田、升谷、笠茂「レーザーアブレーション法による義歯・抗菌用酸化チタン成膜」電気学会放電研究会資料、ED-00-18、p31-36(2000)

## YAG レーザアブレーション法による発光素子 LaOCuS 成膜

松本 拓朗<sup>1</sup>、米村 暢悟<sup>1</sup>、胡桃 聡<sup>2</sup>、鈴木 薫<sup>3</sup>

1 日本大学理工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

2 日本大学大学院理工学研究科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

3 日本大学理工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台1-8-14)

### 1. はじめに

オキシサルファイド LaOCuS はイオン結合からなる LaO 層と共有結合からなる CuS 層が交互に積層した特徴的構造を有しており、室温におけるバンドギャップが 3.2eV の透明 p 型酸化物半導体である<sup>(1)(2)</sup>。また、電気伝導性に適した層構造を有していること、材料の置換により特性の制御が可能である<sup>(3)</sup>といったことから透明 p 型半導体デバイス、熱電素子、光触媒素子、透明電極などへの応用が期待されている<sup>(4)</sup>。特に、発光波長特性において約 380nm に励起子に起因する紫外発光と約 500nm から 700nm の可視光領域において欠陥や不純物によるブロードな発光が確認されている<sup>(5)</sup>ことから新しい発光素子としての応用が期待されている。また LaOCuS は組成比を制御することにより、発光波長を可変できる。我々は良質な薄膜が作製可能で組成比の制御が容易である PLD 法<sup>(6)</sup>により LaOCuS の成膜を行った。LaOCuS の組成比を制御するために、LaO 層の O については PLD 法により作製した薄膜に O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> プラズマ処理を施すことで酸化・還元作用を起こし O の過剰・欠陥を試みた。また CuS 層の S については PLD 法に用いる Target bulk の S の比率を変化させることで作製した薄膜中の S の比率を操作させた。

### 2. 実験方法

#### 〈2・1〉 Target bulk の作製

LaOCuS の bulk 作製に原材料である La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S を化学量論比に従い混合した粉末を 80t で圧縮成型したものを使用した。また S の比率を可変させるために S の粉末を 0,2,4,6,8wt%それぞれ混入し、それぞれ PLD 法によって薄膜化させ比較検討した。

薄膜作製に用いた実験装置を Fig1 に示す。チャンバ内をターボ分子により 10<sup>-5</sup>Torr まで排気した後 Ar または O<sub>2</sub> gas を流入し 10<sup>-2</sup>Torr 雰囲気圧にさせ外部より波長 1064nm の Nd-YAG レーザを焦点距離 20mm のレンズで集光し、チ

ャンバ内の焦点位置に設置された Target bulk にレーザーフルエンス 10J/cm<sup>2</sup> で照射する。照射された際に放出されるアブレーションプラズマを 20mm に対向させた基板に付着堆積させ、薄膜を作製する。LaOCuS 薄膜はアモルファスであるため、10<sup>-3</sup>Torr に排気された石英管中に真空封入し、電気炉を用いて 900℃で 20 時間熱処理を施すことで LaOCuS の結晶化をさせた。その他の条件について Table1 に示した通りである。

#### 〈2・3〉 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> プラズマ処理

LaOCuS 薄膜については組成比を制御するために成膜後直流グロー放電によるプラズマ処理を施した。プラズマ処理を行う LaOCuS 薄膜は混合量 0wt%の Target bulk で作製し結晶化させたものを用い、放電出力 60W で O<sub>2</sub> プラズマにより酸化処理を、H<sub>2</sub> プラズマによって還元処理を行った。放電出力 50W、放電時間はそれぞれ 2,5,10min とした。

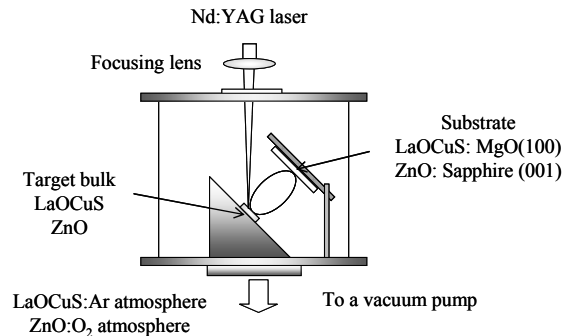


図 1 PLD 法実験装置外略図

Fig.1 Experiment equipment of PLD method

### 3. 実験結果

#### 〈3・1〉 LaOCuS の S 混合比の膜質への依存性

Fig.2 に作製した薄膜の XRD 測定結果を示す。Target bulk に S を数 wt%混入したため、他の結晶の混在が予想されたが、測定結果よりどの混合比の試料についても LaOCuS の Simulation と同等のピークのみが確認され、比較的純物として生成されやすい La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S のような他の物質のピークは見受けられなかった。また結晶性について、S の混入量に対してすべての結晶面に大きな配向性がみられないことから、薄膜中にほぼ同等の LaOCuS の結晶が生成されていることがわかる。

Table 2 に作製した薄膜の EDX 測定による La, O, Cu, S の

表 1 測定条件

Table1 Measurement condition of PLD method

|                       | LaOCuS                   | ZnO                     |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| Gas pressure          | Ar 10 <sup>-2</sup> Torr | O 10 <sup>-2</sup> Torr |
| Substrate             | MgO (100)                | Sapphire (001)          |
| Substrate temperature | R.T                      | 400℃                    |

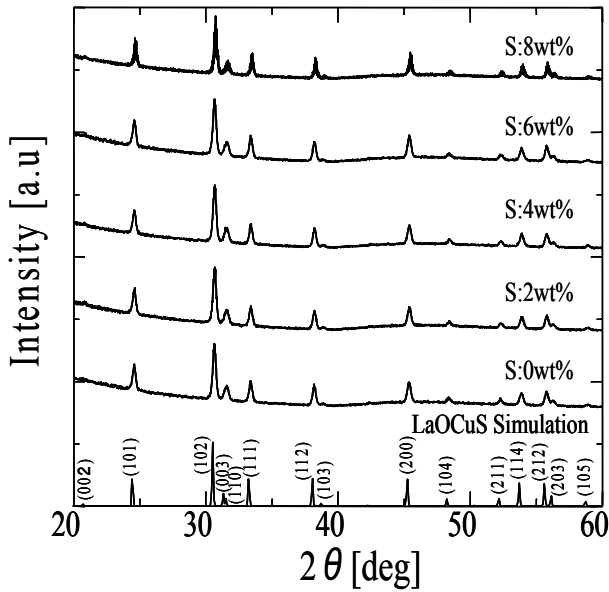


図2 X線回折分析(XRD)結果

Fig.2 Analysis of crystal structure of LaOCuS thin film that operated sulfur atom.

定量分析結果について示す。LaOCuS の理想的な原子量の組成比はそれぞれ 25%である。S を混入しない 0wt%の Target bulk により作製した薄膜については O が過剰傾向であり Cu,S の割合が低いことがわかる。それに対し Target bulk に S を混入し薄膜を生成すると、bulk の S の重量%が 2,4,6,8wt%と増加させることで薄膜中の S の割合が増し、欠損状態から 25%を超える過剰傾向になることがわかった。また S の割合が上昇することで過剰傾向であった O の比率も低減され、理想的な組成比に近づいていくことがわかる。

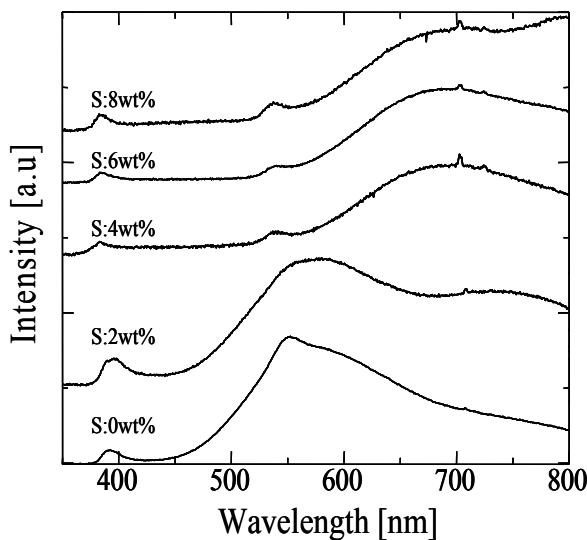


図3 フォトルミネッセンス(PL)測定結果

Fig.3 Photo luminescence spectra of LaOCuS thin Film that operated sulfur atom

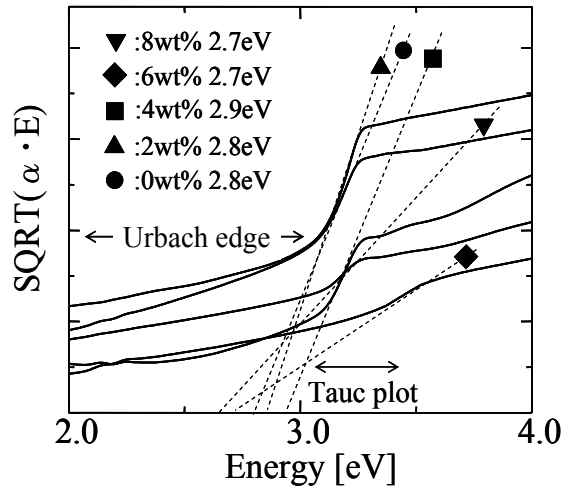


図4 バンドギャップエネルギーEgの導出

Fig.4 Deriving of band gap energy from spectrum

LaOCuS 薄膜中の S の比率を変化させたフォトルミネッセンス測定結果を Fig.3 に示す。すべてのスペクトルについて 380nm 付近に LaOCuS のエキシトン発光が確認され、可視光領域において 550nm 付近にピークをもつ緑色の発光と約 700nm をピークにブロードに発光する赤色の光が得られていることがわかる。また Target bulk に S を 0,2wt%混入して作製した薄膜について 550nm 付近の発光が支配的であるが、4,6,8wt%と割合を増加させることで 550nm の発光が大幅に減少し 700nm の発光が顕著となった。この結果と EDX による定量分析結果を比較すると、0,2wt%で作製した薄膜は O 過剰傾向にあることから、550nm 付近の発光は O 過剰による欠陥発光であると考えられる。4,6,8wt%の薄膜については、S が過剰となっていることから 700nm 付近の発光は S に起因する発光であると考えられる。従って LaOCuS 中の O,S を操作することで O の過剰から 550nm の緑色と S 過剰により赤色の発光を制御可能であるといえる。

表3 エネルギー分散型 X線分析(EDX)測定結果

Table 3 Quantitative analysis of thin film that gave the O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub> plasma processing

|                      | Atomic % |      |      |      |
|----------------------|----------|------|------|------|
|                      | La       | O    | Cu   | S    |
| 0min                 | 25.3     | 29.5 | 22.7 | 22.5 |
| O <sub>2</sub> 2min  | 19.0     | 31.6 | 21.5 | 27.9 |
| O <sub>2</sub> 5min  | 17.0     | 34.1 | 20.8 | 28.1 |
| O <sub>2</sub> 10min | 18.2     | 36.6 | 19.8 | 25.4 |
| H <sub>2</sub> 2min  | 23.7     | 29.7 | 22.4 | 24.2 |
| H <sub>2</sub> 5min  | 21.8     | 28.2 | 27.9 | 22.1 |
| H <sub>2</sub> 10min | 23.1     | 24.7 | 30.9 | 21.3 |

作製した LaOCuS 薄膜のバンドギャップエネルギー  $E_g$  を求めるため分光光度計により薄膜の吸収特性を測定し、吸収係数  $\alpha$  を求め、横軸に光子エネルギー  $E$ 、縦軸は  $\alpha$  と光子エネルギー  $E$  との積の平方根として Fig.4 のスペクトルを描いた。この波形から Tauc plot をとり、傾きから  $E_g$  を導出すると作製した薄膜にそれぞれ  $E_g=2.7\sim 2.9\text{eV}$  のバンドギャップエネルギーが得られた。

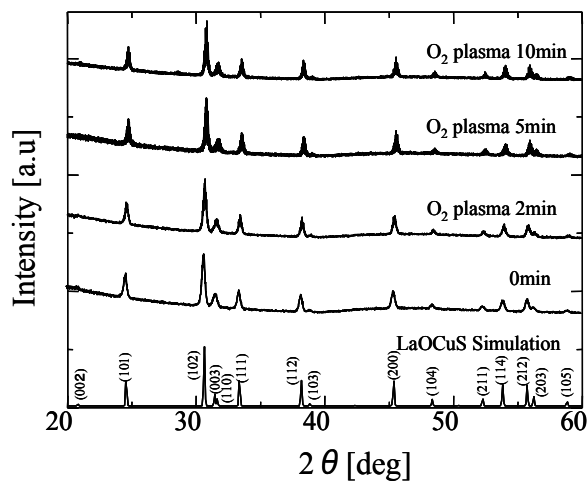
### 〈3・2〉 LaOCuS のイオン混合比の膜質への依存性

Fig.5 に PLD 法により成膜した後プラズマ処理を施した薄膜の XRD 測定結果について示す。Fig.5(a) の  $\text{O}_2$  プラズマ処理を施した薄膜については、放電時間に関係なく LaOCuS のシミュレーションと同等のピークが得られており、それ以外の結晶のピークは混在していないことがわかる。Fig.5(b) の  $\text{H}_2$  のプラズマ処理を行った場合についても同様に LaOCuS のシミュレーションと同等のピークが得られた。また放電時間 2min の場合にのみ不純物として生成された  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  のピークが確認されたが強度は微小であり、放電時間によりピークの配向性はないためプラズマ処理による影響は少ないといえる。以上のことからプラズマ処理を施しても LaOCuS の結晶そのものには大きな影響は少なく、プラズマが LaOCuS 以外の物質生成に大きく関与しないことがわかった。

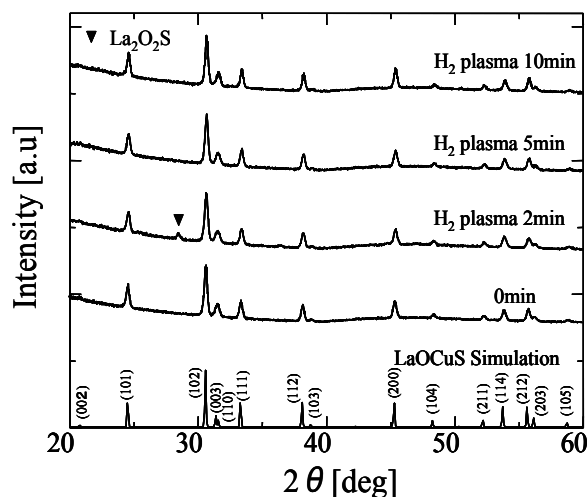
Table 3 にプラズマ処理を施した薄膜の定量分析結果を示す。 $\text{O}_2$  プラズマを 2,5,10min 施すことによって  $\text{O}_2$  の割合が処理前の 29.5% に対して 31.6,34.1,36.6% と増加傾向にあることがわかる。したがって  $\text{O}_2$  プラズマ処理を施すことで薄膜に酸化作用が起こり、LaOCuS 結晶中に O の過剰操作が可能であるといえる。次に  $\text{H}_2$  プラズマ処理を行うことで薄膜中の O の還元処理を行ったが、放電時間 2,4min では処理前の 29.5% と比較して 29.7,28.2% と O の比率に大きな変化はみられなかった。しかし放電時間 10min で処理を行った薄膜については O の割合が 24.7% と低減していることが見受けられる。このことから放電時間やプラズマの発生条件によって還元作用を起こし、O の欠損操作が可能だと考えられる。

Fig.6 にプラズマ処理を施した薄膜の PL 測定結果について説明する。Fig.10(a) のスペクトルについて  $\text{O}_2$  プラズマ放電時間を 2,5,10min と増加させることで可視光領域において 550nm 付近の発光が減少し、700nm 付近の赤色が支配的となった。また 380nm 付近のエキシトン発光もプラズマ処理を行うことで明確にならなくなった。先程の EDX 測定結果より薄膜には O の割合が増加していることから発光に O 過剰のピークが鮮明となると予想されたが、プラズマ処理により薄膜表面へ多くの O が混在したと考えられ、その結果大幅な O 過剰によってエキシトン発光や 550nm 付近の発光が減衰したと考えられる。 $\text{H}_2$  プラズマ処理を行った Fig.10(b) では放電時間が 2,5min のものは先程同様に 550nm 付近の可視光領域の発光が低減し 700nm 付近の発光が支配的となった。それに対し  $\text{H}_2$  放電時間 10min 行っ

たものについては欠陥や不純物準位の発光が大幅に減少し、エキシトン発光が顕著にあらわれた。よって  $\text{H}_2$  プラズマ処理により薄膜表面に還元作用をもたらし、不純物準位の発光を抑制できると考えられる。



(a)  $\text{O}_2$  プラズマ処理  
 $\text{O}_2$  plasma processing



(b)  $\text{H}_2$  プラズマ処理  
 $\text{H}_2$  plasma processing

図 5 X 線回折分析(XRD)結果

Fig.5 Analysis of crystal structure of LaOCuS thin film that gave the plasma processing

## 4. まとめ

今回 PLD 法により LaOCuS の薄膜作製を行い、Target bulk の S の分量を変化させることで S の制御と、直流グロー放電により O の制御を試みた。その結果 S の割合の増加と、 $\text{O}_2$  プラズマによる O の組成比の上昇や  $\text{H}_2$  プラズマによる還元作用から O の組成比の減少が可能であった。発光スペクトルにおいて、Target bulk 中の S の組成比を制御し、

割合を過剰傾向にすることで700nm付近のブロードな赤色発光を作ることができた。またO<sub>2</sub>プラズマ処理をすることによって発光全体が減衰傾向にありO過剰発光を生じさせることはできなかったが、H<sub>2</sub>プラズマ処理によって可視光領域の発光波長を低減させ、380nm付近のLaOCuSのエキシトン発光を顕著とさせることができた。以上の結果よりLaOCuS薄膜についてPLD法とプラズマ処理により赤色発光と不純物全体の発光の抑制が可能であることがわかった。

## 文 献

- (1) Y.Takano, Chiho Ogawa, Yoichi Miyahara, Hajime Ozaki, Kazuko Sekizawa : "Single crystal growth of (LaO)CuS", *Journal of Alloys and Compounds*, 249, pp.221-223 (1997)
- (2) K.Ueda, S.Inoue, S.Hirose, H.Kawazoe, and H.Hosono. : "Transparent p-type semiconductor:LaCuOS layered oxysulfide", *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Vol.77, No 17, pp.2701-2703 (2000)
- (3) Kazushige Ueda ,Hideo Hosono and Noriaki Hamada: "Energy band structure of LaCuOCh(Ch=S,Se and Te)calculated by the full-potential linearized augmented plane-wave method" *J.Phys.:Condens.Matter*. 16,pp 5179-5186 (2004).
- (4) K .Takase, Y .Takano, and K .Sekizawa : "Non-stoichiometry effects on electrical and luminescence properties of the layered oxysulfide (LaO)CuS",*Journal of Physics and Chemistry Solids*, Vol.66, No 11, pp.2130-2133 (2005)
- (5) 清水 洋平, 高瀬 浩一, 鈴木 薫 : 「プラズマ支援レーザーアブレーション法による(LaO)CuS成膜」電気学会,光・量子デバイス研究会, 資料, OQD-05-2, pp.5-9 (2005)
- (6) Ohta.H,Kawamura.K,Orita.,M,Hirano.M,Sarukura.N,and,Hosono.H.: "Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/n-ZnO." *Appl. Phys. Lett.* 77,pp 475-477 (2000).
- (7) 電気学会 レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会 : 「レーザーアブレーションとその応用」, オーム社, p11-p72(1999)
- (8) A.V.h,Manoj K,R.M.Mehra,A.Wakahara and A. Yoshida : "Al-doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films by laser ablation", *J.Indian Inst*, Vol.81 pp.527-533 (2001)



## レーザーアブレーション法による DLC 太陽電池の作製

武藤 達彦<sup>1</sup>、新井 康弘<sup>1</sup>、上村 公勇<sup>2</sup>、鈴木 薫<sup>3</sup>

1 日本大学理工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台 1-8-14)

2 日本大学大学院理工学研究科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台 1-8-14)

3 日本大学理工学部電気工学科 (〒101-8302 千代田区神田駿河台 1-8-14)

## 1. はじめに

近年、地球温暖化などの環境破壊の原因として、化石燃料の消費による二酸化炭素の増加が問題視されている。そこで、太陽エネルギーを二酸化炭素などの二次生成物を出さずに直接電気エネルギーに変換できる太陽電池に注目が集まっている。現在はシリコン太陽電池が主流であるが、様々な材料において研究が活発になされており新たな太陽電池の開発が目指されている。

DLC は表面平滑性が高く耐摩耗性に優れた透明な膜で、可視光は透過するが、紫外光を吸収して発電するアモルファス半導体特性を有している。我々はこれらの諸特性に着目し、DLC 太陽電池の研究を行っている。

従来の一般的な成膜方法としては、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法があるが、これらは不純物のドーピングに、p 型作成には  $B_2H_6$  (ジボラン) を用い、n 型作成には  $PH_3$  (ホスフィン) などの毒性の強いガスを使用する。そのため、排気設備等に費用がかかるなど、工業面で厳しい制約がある。そこで、我々は毒性のないドーピング方法を検討し、レーザーアブレーション法を用いて p 型 DLC を n 型シリコン基板に成膜を行い、太陽電池を作成した。

加工光源に ArF ( $\lambda=193\text{nm}$ )、YAG ( $\lambda=1064\text{nm}$ ) の 2 種類の光源を用いて p 型 DLC / n 型シリコン太陽電池を作成する。それぞれの光源で作成した太陽電池を電圧-電流特性及び C-V 特性によって比較検討する。

## 2. 実験方法

図 1 に実験装置の概略図を示す。まず成膜前に放電管を通じ水素ガスを入れ 13.56MHz の RF 放電により、水素プラズマを発生させ、チャンバー内に設置されたシリコン基板に吹き付け酸素エッチングを行う。但し、シリコン基板は、事前にフッ化アンモニウムにてあ

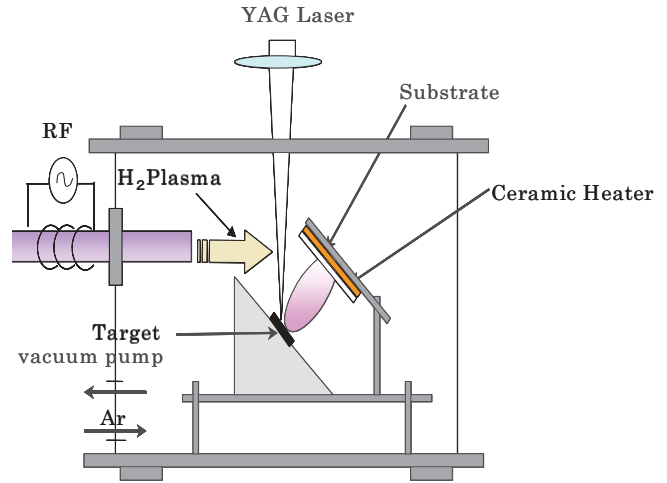


図 1 実験装置図

る程度ウェットエッチングを行っている。

太陽電池の成膜には加工光源として、波長：1064nm、エネルギー2.75J/PulseのYAGレーザー、波長：193nm、エネルギー280mJ/PulseのArFレーザーを使用する。また、カーボン粉末にボロン粉末を1%混合し、プレス成型したものをターゲットとした。外部より集光レンズにより集光したレーザー光をチャンバー内に置かれたターゲットに照射し、発生したターゲット粒子を対向させたシリコン基板 (n型Si、 $0.1\sim 100\Omega\cdot\text{cm}$ ) 上に堆積させ成膜を行う。基板側には、セラミックヒーターを取り付けられており400℃迄の基板加熱が可能である。チャンバー内は、放電時では1 Torr水素ガス雰囲気、成膜時は0.01Torrアルゴン雰囲気中で行う。

## 3. 結果及び考察

図 2 に ArF エキシマレーザーを用いボロン 10% ドープをターゲットとした時のアブレーションプラズマ発光スペクトルを示す。この結果より、炭素の原子発光である C I とイオン発光である C II、そしてボロンのイオン発光である B II にピークがみられた。これより、

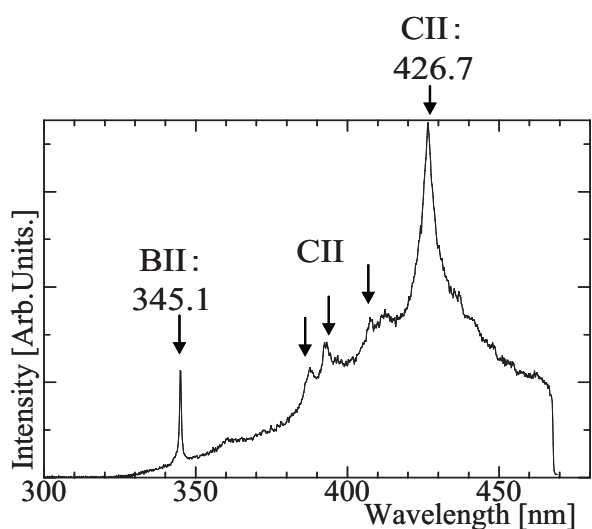


図2 発光スペクトル

レーザアブレーションによって発生した柱状粒子群 (アブレーションプラム) にイオン化したリンが含まれていることがわかり、シリコン基板上に堆積する膜にもボロンが含まれていると考えられる。

図3にC-V特性を示す。1/C<sup>2</sup>の時に直線性を示していることから、pn接合面が打ち込みによる傾斜接合でなく、階段接合であると考えられる。さらに、バンドギャップに起因すると言われている拡散電位V<sub>0</sub>を比較するとArFで作成したものでは拡散電位が2.4Vにあり、YAGの場合は0.75Vとなり紫外光源においてV<sub>0</sub>が大きくなる事がわかる。この理由として、使用したレーザの波長はYAGが1064nmで光子エネルギーは1.2eVに対して、ArFは193nmで光子エネルギーは6.4eVとダイヤモンドの結合エネルギーである5.6eVよりも高くなっており光子エネルギーの差異が起因すると考えられる。

図4にYAGレーザを用いた時の基板温度100℃、ボロン粉末1%における電圧-電流特性を示す。短絡電流7.38μA、開放電圧

0.33eVの結果が得られた。また、ArFの時は、短絡電流2.26μA開放電圧0.19eVの結果が得られた。

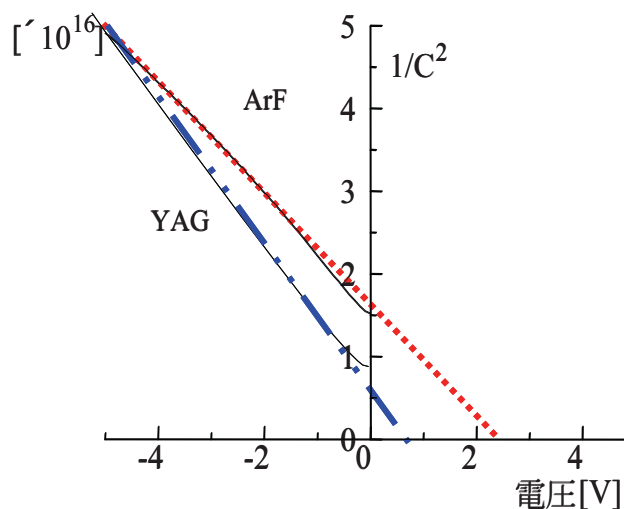


図3 C-V 特性

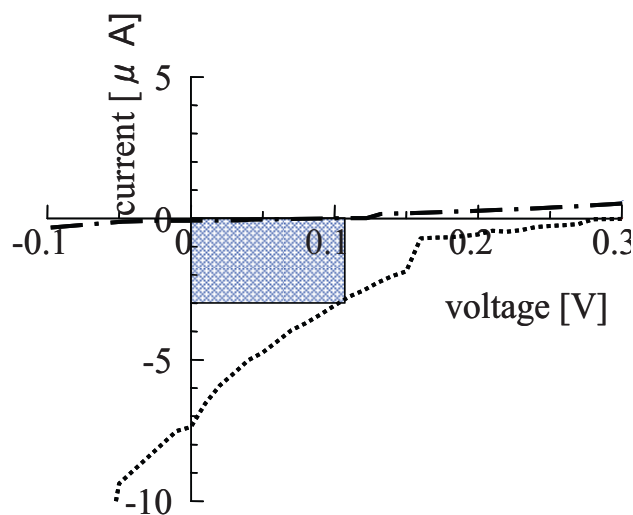


図4 電圧-電流特性

#### 4. まとめ

C-V特性においてYAGレーザ、ArFレーザの光源で作成した薄膜は1/C<sup>2</sup>の時に直線性を示すことよりp型DLCとn型シリコン基板のpn接合面が階段接合であることが判明した。

電圧-電流特性においては、YAGレーザ、ArFレーザの光源で作成した2種類の薄膜を比較すると、YAGレーザの方が出力が大きかった。詳しい考察は発表に譲る。

#### 5. 参考文献

- (1) 電気学会 レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会:「レーザアブレーションとその応用」, オーム社, p11-p72(1999)

紫外線励起 NH<sub>3</sub> プロセスによる HfO<sub>2</sub> MIS 構造の電気的特性改善大西 一功<sup>1</sup>, 高橋 芳浩<sup>1</sup>, ○西村 剛<sup>2</sup>, 海老原 司<sup>2</sup>, 山崎 裕幸<sup>1</sup>

1) 日本大学理工学部電子情報工学科 2) 日本大学大学院理工学研究科電子工学専攻

## 1. 序論

近年の LSI の更なる集積化に伴い, MOSFET に用いられているゲート酸化膜の薄膜化が進行している. 現在ではその膜厚は 2nm 以下となりつつあり, 直接トンネリング現象によるゲートリーク電流の増加に起因したデバイスの信頼性低下が大きな問題となっている. このため, 従来 SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜に代わる材料として, 高誘電率ゲート絶縁膜の研究が広く行われている. 高誘電率絶縁膜を用いた場合, より厚い絶縁膜においても薄い SiO<sub>2</sub> 膜と同じ電気的容量を実現できることから, デバイスの電気的特性を維持したまま, ゲートリーク電流の抑圧が可能と考えられる. 特に HfO<sub>2</sub> をはじめとした Hf 系絶縁材料は, SiO<sub>2</sub> の 3 倍程度以上の誘電率を有し, また高い熱的安定性などの理由により SiO<sub>2</sub> 膜に代わるゲート絶縁材料として注目されている. しかし, HfO<sub>2</sub> などの高誘電率絶縁膜をゲート材料とした MIS 構造では, MOS 構造に比べて界面特性が劣ることが知られている. 一般に, 薄い SiO<sub>2</sub> 膜を高誘電率と Si 基板との界面付近に下地膜として構成することにより界面特性の改善が行われているが, 下地膜による電気的膜厚の増大や, 下地膜作製時の熱ストレスなどの問題点が残されている.

一方, Si 酸窒化膜は Si 酸化膜に比べ高誘電率, 高密度であるためリーク電流を抑制でき, またゲートポリシリコン作製時に生ずる B 原子の基板への突き抜けを抑制できることなどから, 近年ゲート絶縁膜として広く研究が行われている. そこで本研究では, Si 酸窒化膜を下地膜とした高誘電率絶縁膜の特性改善に注目した. Si 酸窒化膜は一般に, 熱酸化製膜に対し NH<sub>3</sub> や N<sub>2</sub>O ガス雰囲気中で高温熱処理を施すことにより作製される. しかし, 近年の高集積化において高温プロセスによるストレス等が問題となってきており, 低温化が望まれる.

我々はこれまでに, 光エネルギーを用いた絶縁膜製膜温度の低温化について検討を行っており, 紫外線励起 NH<sub>3</sub> ガスを用いることにより, Si 基板上に極薄 Si 酸窒化膜を低温で成長可能であることを示した. そこで本研究では, 紫外線励起プロセスにより製膜した Si 酸窒化膜を下地膜と

することによる, HfO<sub>2</sub> 高誘電率ゲート MIS 構造の電気的特性について評価・検討を行った. また, HfO<sub>2</sub> 製膜後における紫外線励起 NH<sub>3</sub> ガス雰囲気中での熱処理による特性変化についても検討を行った.

## 2. 実験方法

p 形 Si 基板 (2 ~ 6 Ω cm) を RCA 洗浄した後, 図 1 に示す紫外線励起プロセス装置を用いて Si 酸窒化膜を製膜した. 波長 172nm のエキシマ光を紫外光源とし, ヒータ上に設置した基板に照射した. なお, チャンバーには NH<sub>3</sub> ガス (20ccm) および N<sub>2</sub> ガス (50ccm) を導入し, 真空度 300Pa, ヒータ温度 50°C の条件で 60min の反応を行ない, Si 酸窒化膜の製膜を行った. この試料に対し, Hf をターゲットとした反応性スパッタ法により膜厚約 6nm の HfO<sub>2</sub> を製膜後, 真空蒸着法により Al 電極を作製し MIS 構造を作製した. その後, RTP (Rapid Thermal Processing) 装置により窒素雰囲気中, 400°C, 30min の熱アニールを行い, 電気的特性 (リーク電流特性, 容量 - 電圧特性) の評価を行った.

また, 同仕様の Si 基板上に, 膜厚約 20nm の HfO<sub>2</sub> を製膜し, その後, 図 1 の装置を用いて紫外線照射下の NH<sub>3</sub> ガス雰囲気中 (真空度 300Pa, 60min) で熱アニールを行った. その後, Al ゲート MIS 構造を作製し, 紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニールによる電気的特性の変化について評価を行った. なお, 紫外線未照射や N<sub>2</sub> ガス雰囲気中でのアニール効果との比較も行った.

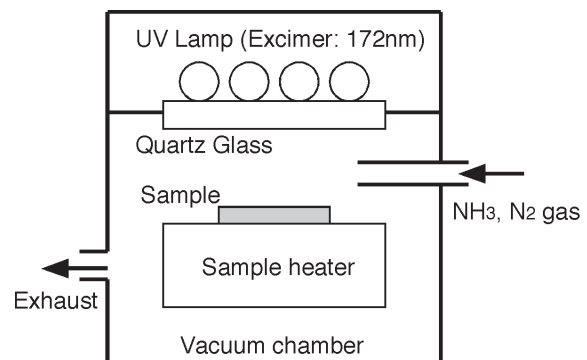


図 1 紫外線励起プロセス装置

### 3. 結果・検討

#### 3.1 Si 酸窒化膜の下地膜としての適用

Si 基板上に紫外線励起  $\text{NH}_3$  ガスを用いて製膜を行った素子に対し、XPS による組成分析を行った。図 2 に深さ方向に対する組成分析結果を示す。結果より膜表面付近において酸素および窒素の存在を確認した。また、エリプソメトリー法を用いて膜厚を測定した結果、約 2nm であった。これより、XPS 測定結果において表面での Si 組成が 50% 以上となっているのは、成長膜が薄いために基板中の Si からの光電子が成長膜を通過して多量に検出された事に起因すると考えられる。以上の結果より、紫外線で励起した  $\text{NH}_3$  ガスにより、50°C という低温でも Si 直接酸窒化膜の成長が可能であることを確認した。なお、本プロセスにおける酸化種は、真空チャンバー内に残留した水分によるものが支配的であると考えられる。

図 3 に C-V 特性（測定周波数：100kHz, 1MHz）の測定結果を示す。図において、下地膜を有する構造を実線として、下地膜がない構造を点線として示す。下地膜がない構造では、容量遷移領域における周波数依存性が大きく、また、立ち上がりも鈍い高周波 C-V 特性が観測された。これは、高密度の界面準位が存在していることを示している。一方、Si 酸窒化膜を下地膜とした構造では、遷移領域での周波数依存性が小さくなり、かつ、高周波 C-V 特性の立ち上がりも急峻になっている。以上の結果より、本プロセスにより作製した Si 酸窒化膜を下地膜とすることで、界面準位密度が低減可能であることがわかった。

図 4 に測定周波数 1MHz の C-V 特性のヒステリシスを示す。図において、電圧を正から負に印加したものを実線、負から正に印加したものを点線として示した。結果より、下地膜の存在による

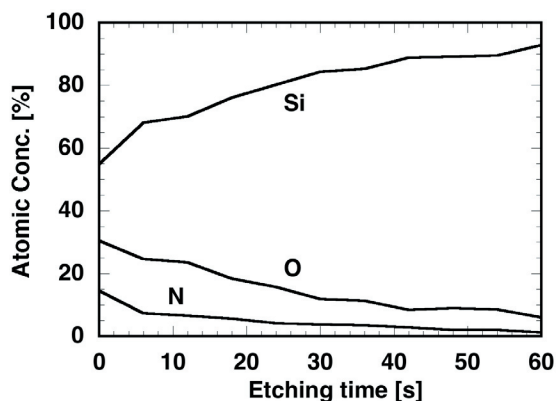


図 2 紫外線励起  $\text{NH}_3$  により Si 基板上に製膜した Si 酸窒化膜の組成分析結果(深さ方向分析)

ヒステリシス幅の大きな変化は確認できなかった。これは、下地膜が膜中および界面の電荷トラップ密度に影響を与えていないことを示唆する。

図 5 にリーク電流特性の測定結果を示す。図より本プロセスにより作製した酸窒化膜を下地膜とすることにより、リーク電流が大きく抑制できることがわかった。

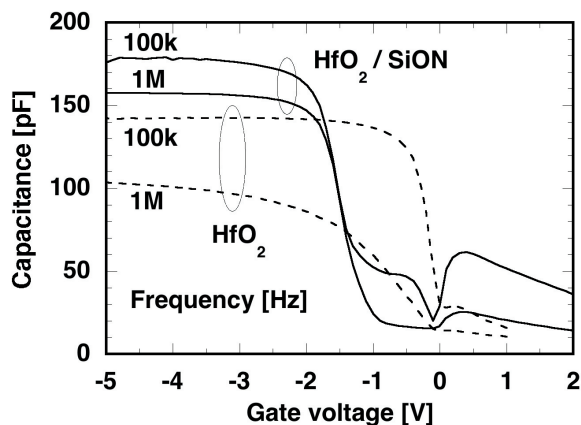


図 3  $\text{HfO}_2$ -MIS 構造の C-V 特性測定結果 (Si 酸窒化下地膜の有無による変化)

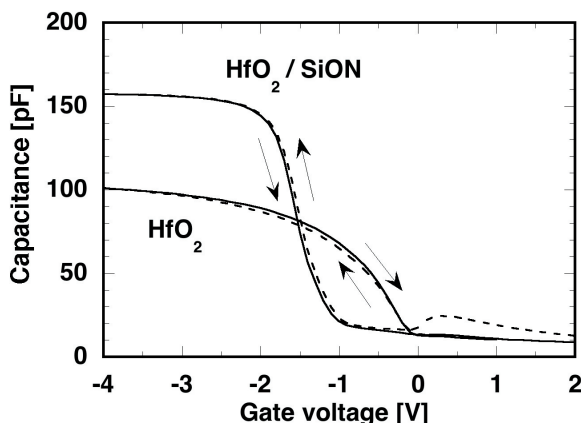


図 4  $\text{HfO}_2$ -MIS 構造の C-V ヒステリシス特性 (Si 酸窒化下地膜の有無による変化)

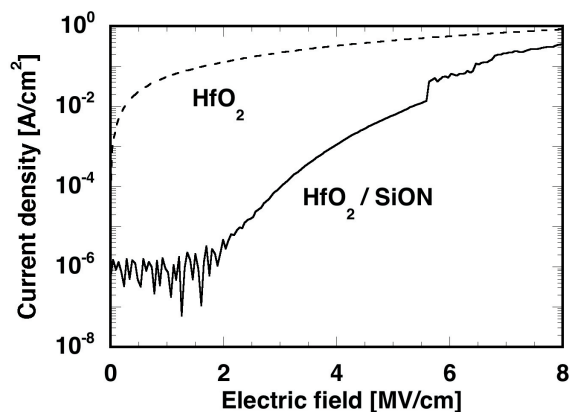


図 5  $\text{HfO}_2$ -MIS 構造のリーク電流特性 (Si 酸窒化下地膜の有無による変化)

### 3.2 HfO<sub>2</sub> 膜の紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニール効果

図6に HfO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜（膜厚約 20nm），および同膜に対して 300°C のアニールを施した場合のリーク電流特性を示す．なお図中には，アニール雰囲気ガス（NH<sub>3</sub>，N<sub>2</sub>），およびアニール中の紫外線照射の有無による特性の変化を示した．結果より，不活性ガスである N<sub>2</sub> 雰囲気中でのアニールにより，低電界領域でのリーク電流が抑制され，またその効果は紫外線照射により大きくなることわかった．一方，NH<sub>3</sub> 雰囲気中でのアニールでは，紫外線未照射の条件においてリーク電流がアニール未処理（as depo）の膜より増大するものの，紫外線照射アニールによりリーク電流の大きな低減が可能であり，その効果は N<sub>2</sub> ガスアニールに比べて非常に大きくなることわかった．また，紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニールにより絶縁破壊電界も改善可能であることが確認された．図7に，紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニール温度に対するリーク電流特性の変化を示す．結果より，高温処理により，更にリーク電流の低減が可能となることが確認された．

NH<sub>3</sub> ガスは紫外線により励起され，種々のラジカルを生成することが知られている．このラジカルの一部が HfO<sub>2</sub> 膜と反応し，その結果，リーク電流特性が改善したものと考えられる．しかし，XPS により絶縁膜中の組成分析を行った結果，アニールによる組成の明確な変化は確認されなかった．紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニールによる電气的特性改善のメカニズム解明は今後の課題である．

### 4. まとめ

高誘電率絶縁膜である HfO<sub>2</sub> の下地膜として，紫外線励起 NH<sub>3</sub> プロセスにより低温で製膜された Si 酸窒化膜を用いることにより，界面特性が改善し，またリーク電流が抑制されることがわかった．また，HfO<sub>2</sub> 膜製膜後に紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニールを施すことにより，リーク電流特性は大きく改善可能であることを確認した．今後，Si 酸窒化膜の膜質向上，およびアニール効果のメカニズム解明を行い，更なる高品質化，高信頼化を目指す．

また現在，自由電子レーザーを光源としたプロセスについても評価・検討を行っている．

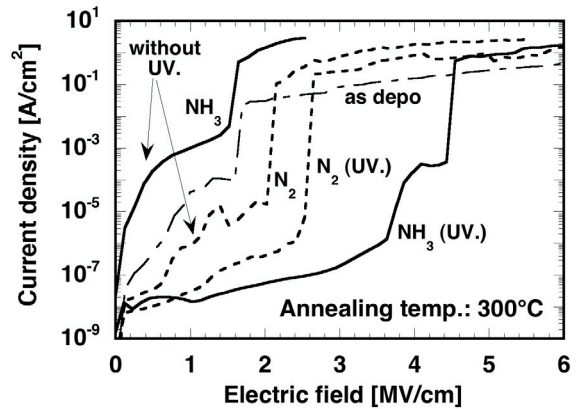


図6 HfO<sub>2</sub>-MIS 構造のリーク電流特性（HfO<sub>2</sub> 製膜後のアニール条件依存性）

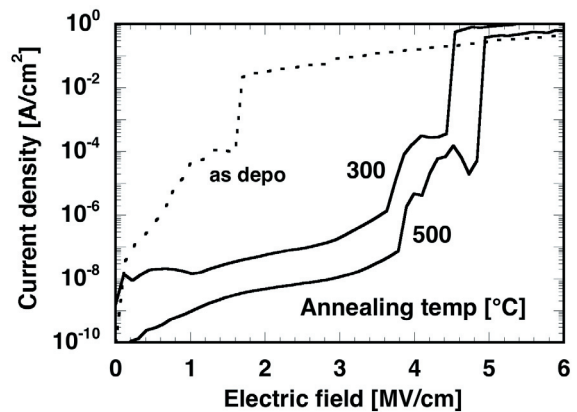


図7 紫外線励起 NH<sub>3</sub> アニール温度に対する HfO<sub>2</sub>-MIS 構造のリーク電流特性変化

## 可変長 LEBRA-FEL の歯の硬組織に対する ablation 効果

佐藤由紀江<sup>1</sup>、谷本安浩<sup>2</sup>、沼田靖子<sup>3</sup>、寒河江登志朗<sup>4</sup>

1 日本大学松戸歯学部口腔病理学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

2 日本大学松戸歯学部生体材料学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

3 日本大学松戸歯学部顎口腔義歯リハビリテーション学(〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

4 日本大学松戸歯学部組織・発生・解剖学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

## 序論

歯科領域の疾患において齲蝕と歯周病が多くを占めます。従来、齲蝕の治療はエアタービンによって削って除去するが、その摩擦熱によって歯の痛み、歯髄の影響が問題となることが多い。最近になって Er-YAG レーザーを用いて蒸散させる治療が発展してきている。歯科で使用されているレーザーは過去 20 年間の間に急激に発展してきた。硬組織に使用される、Er-YAG レーザーは熱的な影響を、歯面のごく表面のみ与え、歯髄の影響を軽減できるとされている。しかし、まだ歯の構造に対する熱的な影響も詳しく明らかにされていない。さらに組成が違うエナメル質、象牙質のそれぞれの ablation 効果も未解明である。自由電子レーザーは波長を調節することができ、最適な波長を選択することが可能である。歯面に使用するレーザー治療の蒸散に影響する要素としては、主に(1)波長、(2)出力、(3)パルス形状によって決まるといわれている。この研究ではヒトの歯、エナメル質と象牙質を用い、異なるパルス形状の LEBRA-FEL と Er-YAG レーザーを照射したときの比較と、2.0-6.0 mm の波長域での照射実験を行い検討した。

## 材料と方法



Fig.1. LEBRA-FEL 照射実験室装置。

LEBRA の 80MeV LINAC とアンジュレータで発生した自由電子レーザーは、実験室まで真空にした導管内をミラーを使って照射実験室まで導かれる。照射実験室の CaF<sub>2</sub> 窓 (写真右側) とシャッターを通過したレーザーは、ハーフミラーで 20% をパワーモニターに振り分けられ、照射時のパワーを計測・記録できる。コンピュータ (写真右側) 制御のシャッターと試料駆動

装置により、照射位置とレーザー照射回数を自動制御する。試料へのレーザー照射経路はミラーを用いて試料に鉛直に照射できる配置として、試料面上に焦点を結ぶように CaF<sub>2</sub> レンズ (f=100mm) を使用した。

ヒトの臼歯を 10% 中性緩衝ホルマリン溶液に浸漬固して使用した。これらの歯から低速精密ダイヤモンドカッターで縦断標本を作製した。LEBRA の 80 MeV の LINAC-undulator を用いて波長 2.0-6.0 mm の FEL を 2Hz で発生させて照射実験を行った (Fig. 1)。表面形状測定装置を使い、レーザーを照射して作られた pit の大きさと深さを測定した。

## 結果

Fig.2 に波長 3.0 μm、Fig.3 に波長 3.8 μm の LEBRA-FEL で照射したヒトの歯の研磨標本を示す。

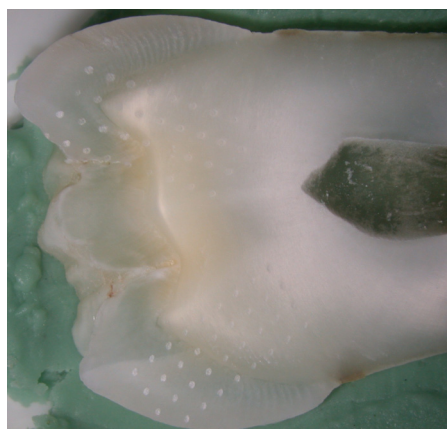


Fig. 2. 波長 3.0 μm の LEBRA-FEL を照射した歯の研磨標本。エナメル質と象牙質にほぼ同程度の pit が形成された。下は一部分の拡大。pit に焦げは見当たらない。

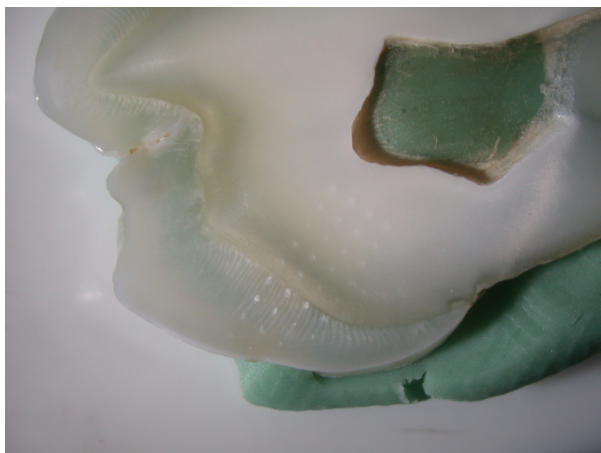


Fig.3. 波長 3.8  $\mu\text{m}$  の LEBRA-FEL を照射した歯の研磨標本。波長 3.0  $\mu\text{m}$  の場合と比較して pit は小さく深さも浅くなった。

照射中は青色の輝きと象牙質をドリルで開けたようなかすかな匂いがあった。エナメル質と象牙質にほぼ同程度の pit が形成された。形成された pit に焦げは見当たらない。照射後はエナメル質と象牙質両方の表面に肉眼でも明らかなクレーター状の Pit がみられた。LEBRA-FEL の Ablation 効果は放射線照射量に関係することが示唆された。Table 1 は表面形状測定装置によって測定した Pit の深さを示している。

Fig.3 に波長 3.8  $\mu\text{m}$  の LEBRA-FEL を照射した歯の研磨標本写真を示した。波長 3.0  $\mu\text{m}$  の場合と比較して pit は小さく深さも浅くなった。

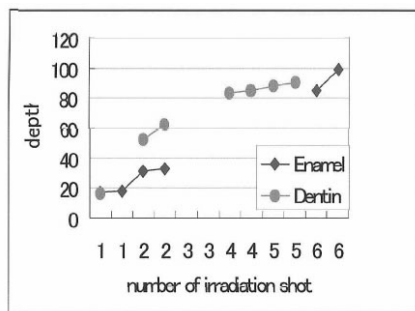


Fig.4. LEBRA-FEL 照射の強さ（レーザーショット回数）と形成された pit の深さの関係。エナメル質と象牙質ともに照射強度と深さには相関が見られた。

LEBRA-FEL の照射による Pit の深さは線量依存性を示した。（ただし、エナメル質における、16  $\mu\text{m}$  から 99  $\mu\text{m}$  と象牙質における 17  $\mu\text{m}$  から 111  $\mu\text{m}$  の外れたデータは除外した。） Pit の幅は照射線量に依存した。しかし、相関性は、エナメル質においては 129  $\mu\text{m}$  から 174  $\mu\text{m}$ 、象牙質においては 40  $\mu\text{m}$  から 192  $\mu\text{m}$  で明らかでなかった。いくつかの Pit はエナメル質と象牙質の間に見られ、その場合 Pit の深さと幅はそれぞれエナメル質と象牙質の間の値だった。



Fig.5. ヒトの歯に対する LEBRA-FEL 照射実験  
歯の研磨標本に LEBRA-FEL を照射して形成された pit はきれいな円錐状をしており、焦げなどは観察されなかった。

Fig.5 は LEBRA-FEL で照射したヒトエナメル質と象牙質の他の場合を示している。この場合もまた、照射によって形成された Pit は線量依存性を示した。今回の実験中どの線量においてもエナメル質あるいは象牙質に焦げた様子は見られなかった。一方、Er-YAG レーザーでは pit の表面が焦げた (Fig.6)。

#### 考察

FEL は半導体レーザーや EXCIMA レーザーに見られない多くの特徴がある。例えば、リン酸基、たんぱく質、水酸基によって共鳴吸収される波長に変えられるなどの特徴がある。一般的にレーザー照射時間が短いほど象牙質の熱的ダメージが少ない。何人かの研究者は free-running レーザーの代わりに Q-switched nano-second micro-pulsed Er-YAG レーザーを利用して熱的ダメージを抑えている。この研究では歯牙のエナメル質と象牙質におけるレーザーのパルス形状の影響に注目している。結果は LEBRA-FEL と Er-YAG レーザーで熱的ダメージの違いがあることを示した。Er-YAG レーザーを用いるときには熱的ダメージを避けるために、水が必要とされる。最近の研究では Er-YAG レーザーはその照射によってエナメル質の表面温度を 1600 度まで上げ、マイクロクラックができる。これまでのところ、LEBRA-FEL と異なり Er-YAG レーザーでは象牙質に焦げが生じる。

短いパルス形状の赤外線レーザーは現在使用されているレーザーよりも熱的ダメージが少ない。Sub-microsecond のパルスの赤外線レーザーは水酸基に共鳴し、無機物吸収帯が最小限の熱的ダメージで効率よく象牙質を蒸散させる。したがって、FEL 照射によって熱的ダメージが少ないのは pico-second あるいは nano-second のパルスが熱拡散よりも先に歯の構造を機械的に破壊するからと推測される。Ablation 効果とパルス形状、出力と歯の構造の関係を明らかにするために FEL によるより詳細な研究が必要である。

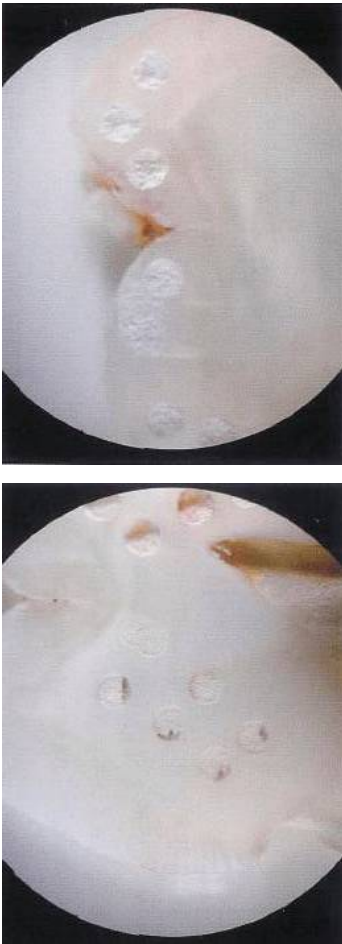


Fig.6 歯の研磨標本に対する Er:YAG レーザーの照射実験。

(上)エナメル質への照射実験。強力なレーザー照射によりエナメル質に pit が形成された。pit 内部は色調が変化しており、副次的な形成物の存在が疑われた。

(下)象牙質への照射実験。強力なレーザー照射により象牙質に Pit が形成された。pit 内部には茶褐色の残存物が認められ、加熱によるものと推定できた。

#### 謝辞

この研究は日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設 LEBRA の自由電子レーザーを用いることで可能となった。研究施設の方々に厚く感謝の意を表します。研究経費の一部は日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設学術フロンティア推進事業、日本学術振興会科学研究費補助金 (TS:17591927) を用いた。

#### 引用文献

Bachmann et al.: Infrared spectroscopy of dentin irradiated by erbium laser, Int Congr Series, 1248, 153-156, 2003.

加藤純二, 栗津邦男, 篠木毅, 守矢佳世子 (編): 一からわかるレーザー歯科治療, pp.175, 医歯薬出版, 2003.

Lee et al.: Compositional and morphological changes of human dentin after Er:YAG laser irradiation. Int Congr Series, 1248, 143-152, 2003.

Sakae, T, Sato, Y, Tanimoto, Y, Higa, M, Oinuma, H, Kozawa, Y, Okada, H, Yamamoto, H, Hayakawa, T, Kimiya Nemoto, T, Sakai, T, Nogami, K, Mori, A, Kuwada, T, Hayakawa, Y, Tanaka, T, Hayakawa, K Sato, I: "Pit Formation in Human Enamel and Dentin Irradiated using the 2.94 um LEBRA-Free Electron Laser", International Journal of Oral Medical Science 4 (1):8-13, 2005.

佐野秀, 部谷学, 高木伸彦, 深見裕子, 橋新裕一, 栗津邦男: 中赤外自由電子レーザーを用いた歯象牙質表面改質の照射波長・パワー密度依存性, 電学論 C, IEEJ Trans EIS, 124:1234-1243, 2004.

渡辺久, 西山俊夫, 津田忠政 (編): 歯科用レーザー臨床まるごと大事典, pp.199, デンタルダイヤモンド社, 2003.

Yamauti et al.: Effect of pulse duration of Er:YAG laser on the dentin surface morphology. Int Congr Series, 1248, 139-142, 2003.

Yamada et al.: CLSM and SEM quantitative analysis of surface topography of human teeth irradiated by Nd:YAG, Er:YAG and CO2 lasers. Int Congr Series, 1248, 135-137, 2003.



LEBRA 研究施設を利用した研究成果 その2

— 日大研究者との共同研究 —

**Powder-XRD、PSPC-micro-XRD、IP-micro-XRD、FT-micro-Raman**

寒河江登志朗<sup>1</sup>、佐藤由紀江<sup>2</sup>、松村恵美子<sup>2</sup>、森川美雪<sup>2</sup>、岡田裕之<sup>2</sup>、  
山本浩嗣<sup>2</sup>、北村英二<sup>3</sup>、浅賀知記<sup>3</sup>、豊田千枝<sup>3</sup>、佐藤俊紀<sup>4</sup>、早川 徹<sup>5</sup>、谷本安浩<sup>5</sup>、川端理人<sup>6</sup>、  
中田浩史<sup>7</sup>、諏訪武利<sup>7</sup>、沼田靖子<sup>7</sup>

1 日本大学松戸歯学部組織・発生・解剖学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

2 日本大学松戸歯学部口腔病理学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

3 日本大学松戸歯学部口腔外科学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

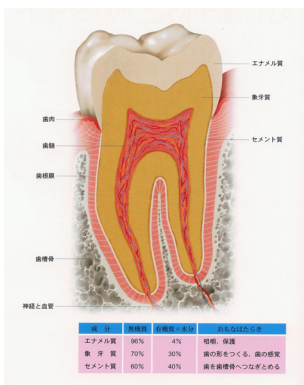
4 日本大学松戸歯学部障害者歯科学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

5 日本大学松戸歯学部生体材料学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

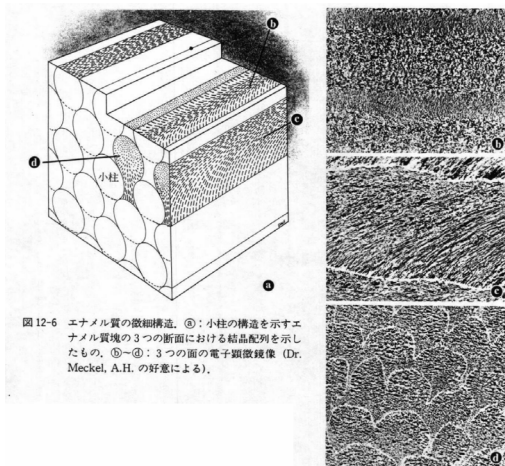
6 日本大学松戸歯学部歯科矯正学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

7 日本大学松戸歯学部顎口腔義歯リハビリテーション学 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

・これまで行ってきた生体硬組織の研究において、正常硬組織は歯のエナメル質、歯の象牙質、歯のセメント質および骨。病的硬組織は唾石、歯石、異所性石灰化。その他の生体硬組織は介殻、鱗、耳石、化石・古生物。臨床医学との共同研究は、インプラントと骨形成。

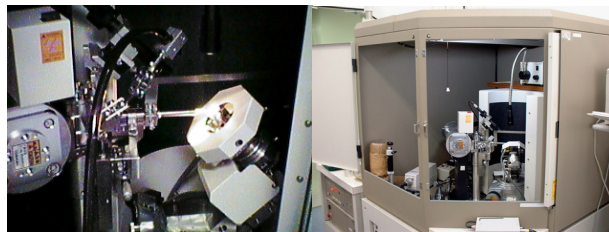


・哺乳類のエナメル質はエナメル小柱の束で構成される。小柱内の結晶の配列は規則的である。電顕的なモデルが作られている。



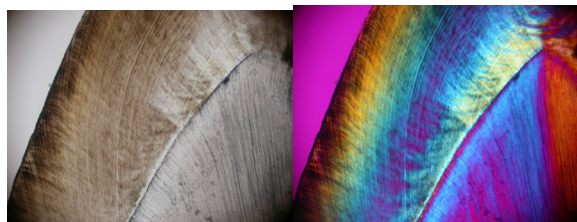
・ Crystal Orientation Analysis in Enamel Prism using IP Micro-XRD

エナメル小柱内の結晶配向の再検討  
電子顕微鏡による観察は、試料作成・観察・計測などの面から、3次元的な結晶配向を解析するのが困難。⇒モデルの検証が必要。  
結晶配向はX線回折法が得意とする分野。いわゆるフィルム法 (IP) を用いて、エナメル質の結晶配向を解析した。



・ Enamel Prism in Tooth Enamel

エナメル質はエナメル質アパタイト結晶が95wt%占めている。哺乳類のエナメル質はエナメル小柱の束で構成される。結晶はエナメル小柱内に規則的に配列する。



・ Crystal Orientation Analysis of Tooth Enamel by IP-Micro-XRD

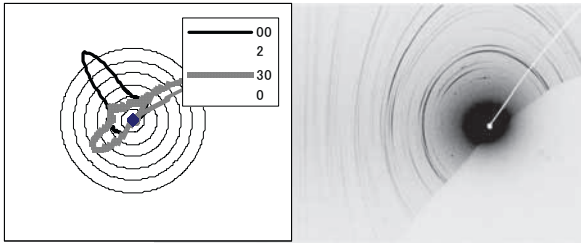
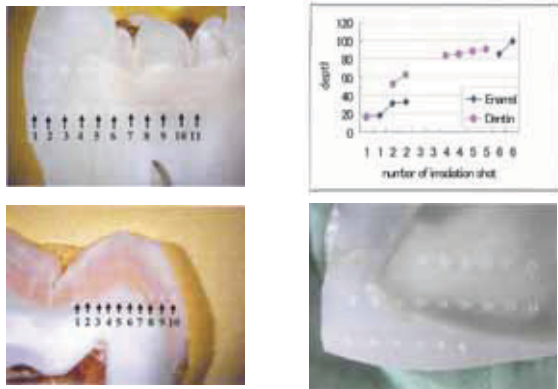
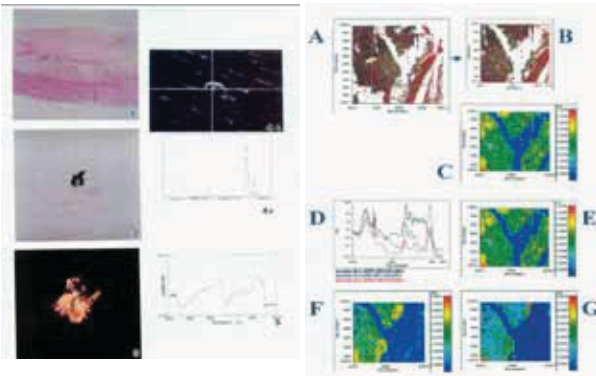


Fig. 2a. (Right) XRD-IP image of the enamel sample #2.  
(Left) Radar chart for the intensity distribution of the 002 and 300 reflections. Note the intensity of the 300 reflection was not even at the opposite sides.

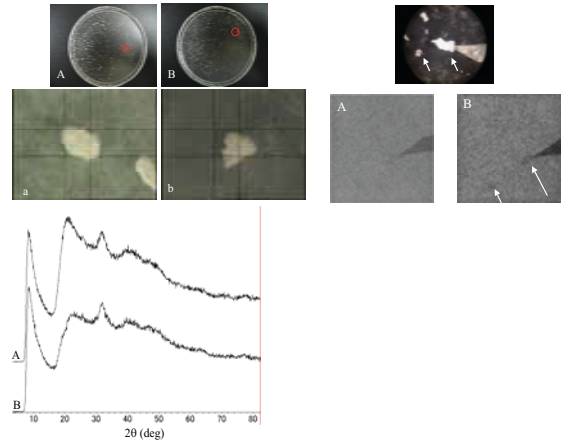
・ 歯への FEL 照射実験：佐藤由紀江（日本大学松戸歯学部口腔病理学）



・ 動脈硬化の解析：森川美雪・松村恵美子（日本大学松戸歯学部口腔病理学）

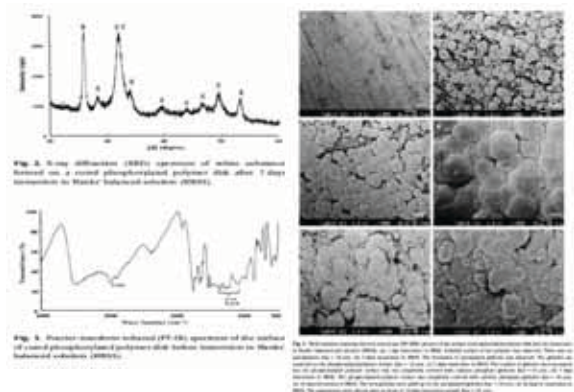


・ 培養細胞の石灰化物分析：佐藤俊紀（松戸歯学研究科大学院）

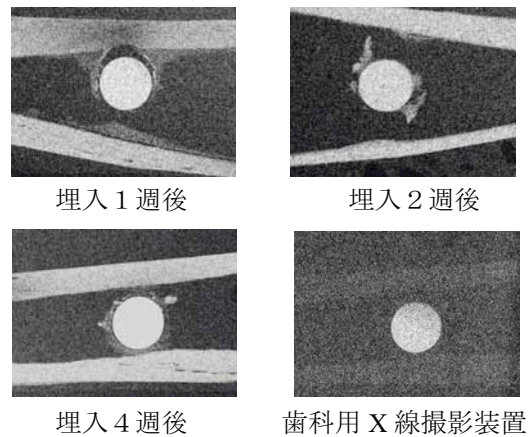


右上： 骨芽細胞様細胞の培養で形成された石灰化物。PXR 透過像（左：13KeV,右：7Kev）。  
左上： 骨芽細胞様細胞の培養。  
左下： 微小部 X 線回折実験。

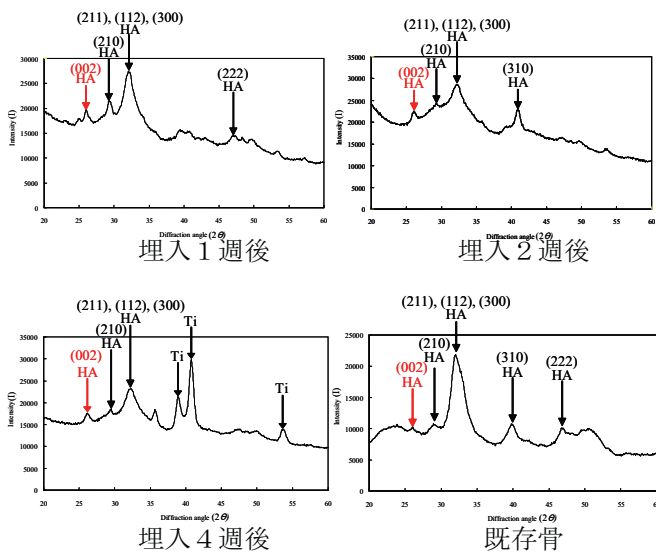
・ 合成リン酸カルシウムの分析：早川徹、谷本安浩（日本大学松戸歯学部生体材料学）



・ 新生骨の LEBRA-PXR 像（7 KeV, 1.77Å）：中田浩史



・PSPC-Micro-XRD パターン (インプラント周囲の新生骨の結晶性の比較) : 諏訪武利

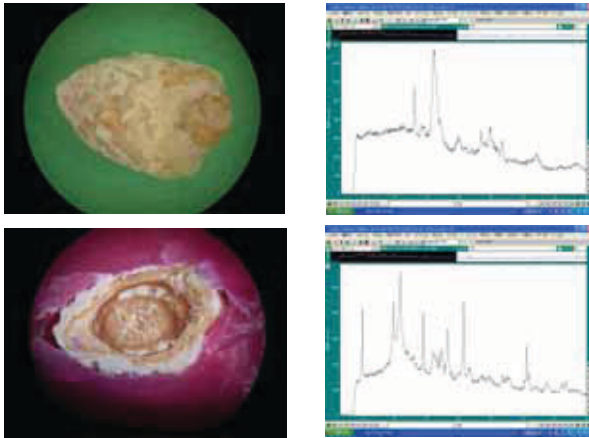


HA: hydroxylapatite

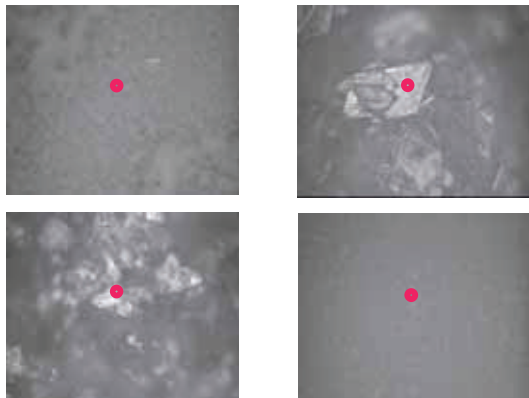
Ti: titanium

・唾石の分析 : 豊田千枝

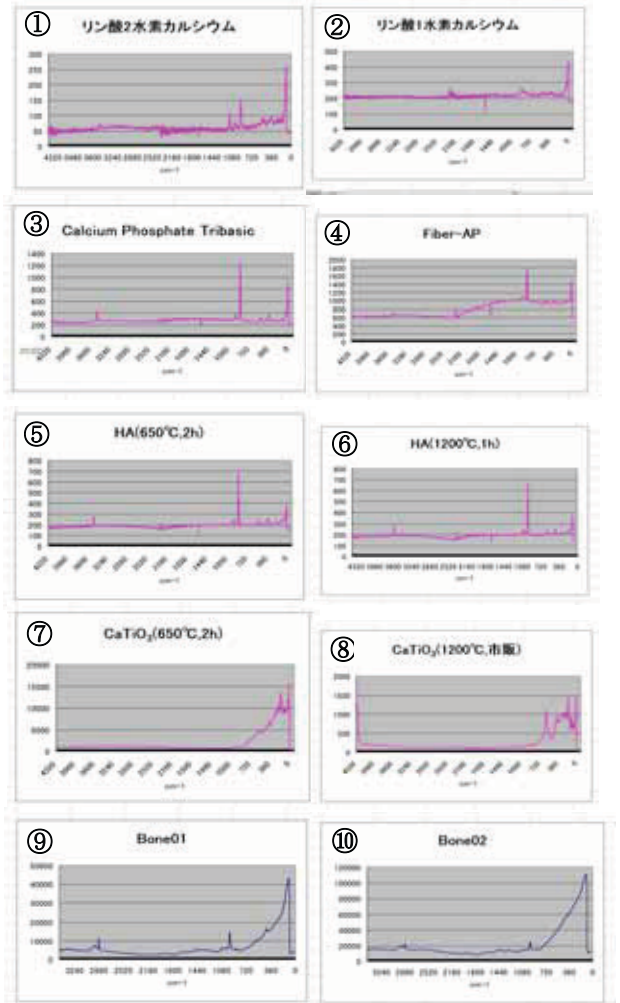
唾石は唾液腺の導管内に大きく石灰化したもので、その形成過程、要因は不明である。



・Micro FT-Raman による測定 : 沼田靖子 (日本大学松戸歯学部)



測定結果を以下に示す。①～⑧は波長 532nm、⑨、⑩は波長 785nm における測定データである。



## 参考文献

- Akimoto.Y,Kaneda.T,Fujii.A,et al: Intermittent Crystal Growth of Unusually Long Submandibular Sialolith Revealed by Micro-Focus-and Selected-Area-X-Ray Diffraction. *Journal of Tissue Biology*, 25-28,2003
- Akimoto.Y,sakae.T,Toyoda.C,et al: An Unusually Large Submandibular Salivary Calculus: Case Report and Structural Analysis. *Int J Oral-Med Sci*,50-53, 2004
- Asada.Y,Sato.Y,Shimizu.T,et al: Genotyping of heterogeneous osteopetrotic mice using microsatellite markers. *Shika Kiso Igakkai Zasshi*, 44, 1-6, 2002
- Chigono.Y,Nagai.N: Microbeam X-ray Diffraction Analysis of Human Tooth Enamel from DEJ to Enamel Surface. *J Hard Tissue Biol*, 1-5,2003
- Hayakawa.T,yoshinari.M,sakae.T,et al: Calcium Phosphate formation on the phosphorylated dental bonding agent in electrolyte solution. *Journal of Oral Rehabilitation*,67-73, 2004
- Hayakawa.Y,Sato.T,Hayakawa.K,et al.: Status of the parametric X-ray generator at LEBRA,Nihon University, nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,102-110, 2006
- 松村恵美子: 動脈硬化症にみられた興味ある結晶構造物に関する一知見. *日大口腔科学*, 80-84, 2001
- 中田浩史ほか: プラスト処理したインプラント周囲の骨形成パターン. *日本口腔インプラント学会誌*, 477-484,2003
- 中田浩史ほか: インプラント周囲骨の発生段階について偏光顕微鏡による観察. *日大口腔科学*,160-163, 2003
- Nakada.H,Sakae.T,Suwa.T,et al: Observation of newly formed bone around implants using Parametric X-ray. *J Hard Tissue Biol*, 1-4,2005
- 中田浩史、寒河江登志朗、諏訪武利ほか: パラメトリック X 線と歯科用 X 線を比較したインプラント周囲の新生骨の観察、*日大口腔科学*, 31, 110-115, 2005
- Nakata.H,LeGeros.Racquel Z,Kobayashi.K,et al: Variation in composition of bone surrounding implants.,309-311, 2006
- Nakada.H,Suwa.T,LeGeros .Rscquel Z,et al: Observation of Newly Formed Bone Around Dental Implants Using Parametric X-ray. *Key Engineering Materials*, 31-34,2006
- 野崎泰夫、寒河江登志朗: ヒトのエナメル質比重分画によるアパタイト結晶中の炭酸イオン分配比率と含有水比率の推定. *日大口腔科学*,73-79, 2001
- 寒河江登志朗、松村恵美子、岡田裕之ほか: フーリエ変換赤外分光イメージング (FTIRI) による動脈硬化石灰化物分析. *J Hard Tissue Biol*,97-101, 2003
- Sakae.T,Oinuma.H,Higa.M,et al: X-ray Diffraction and FTIR Study on Heating Effects of Dentin from Mammoth Tusk. *Journal of Oral Biosciences*,83-88,2005
- Sakae.T,Hayakawa.Y,Mori.A, et al: Application of LEBRA-PXR to the diffraction analysis of minerals. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*,10-13, 2006
- Sakae.T,Sato.Y,NumataY,et al: Thermal ablation of FEL irradiation using gypsum as an indicator. *Lasers Med Sci*, 2006
- Sakae.T.: Variations in Dental Enamel Crystallite and Micro-Structure. *J.Oral Biosci*, 2006
- Sato.T,et al: Identification of reduced fibronectin 1 gene expression in osteoblasts following hydrogen peroxide treatment using subtractive gene cloning. *J Hard Tissue Biol*, 2005
- 鈴木秀敏: エナメル質結晶解析に関する顕微フーリエ変換赤外分光分析法と微小部 X 線回折法の二次元的微小領域分析への応用. *日大口腔科学*, 101-117,2003
- 諏訪武利、寒河江登志朗、中田浩史ほか: ウサギ脛骨における炭酸カルシウム結晶の検出-微小部 X線回折法による研究-. *J Hard Tissue Biol*, 2005
- 諏訪武利、寒河江登志朗、中田浩史ほか: アパタ

イトブラスト処理インプラント周囲における新  
生骨の結晶性の評価. 日口腔インプラント誌,  
2006

Tanimoto. Y, Hayakawa. T, Sakae. T, et al: Characterization  
and bioactivity of tape-cast and sintered TCP sheets. J  
Biomed Mater Res A., 571-9, 2006

Toyoda. T, Sakae. T, Kato. M, et al: Study on Calcified  
Structure of Sialolith in Duct as a Key to Know How  
to Prevent Stone Formation. Key Engineering  
Materials, 309-311, 2006

LEBRA 研究施設を利用した研究成果 その3  
 —他大学研究者との共同研究—

寒河江登志朗<sup>1</sup>、泉 徳和<sup>2</sup>、大塚 誠<sup>3</sup>、岡崎正之<sup>4</sup>、笈 光夫<sup>5</sup>、永井教之<sup>6</sup>、R.Z. LeGeros<sup>7</sup>、J.P. LeGeros<sup>7</sup>

1 日本大学松戸歯学部

2 石川県立大学生物資源環境学部

3 武蔵野大学薬学部

4 広島大学歯学部

5 明海大学歯学部

6 岡山大学歯学部

7 NYU

緒言

LEBRA に設置の RINT-2500 粉末・薄膜 X 線回折装置と PSPC 型微小部 X 線回折装置、RINT-RAPID IP 型微小部 X 線回折装置を利用して、学外共同研究者と以下のような研究を行った。

これらの研究は殆んどが未発表であるため、詳しい説明は省略する。

\* 現生のミドリシャミセンガイ：+ 笈 光夫 (明海大学歯学部)

*Lingula anatina* (Lamarck, 1801),

*Lingula unguis* (Linnaeus, 1758)

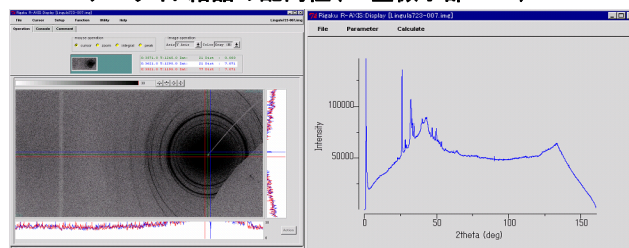
ミドリシャミセンガイは触手動物門・腕足綱・シャミセンガイ亜綱 に属し、介殻の大きさは、数 cm、生息時代は、古生代カンブリア紀～現在にわたり、生きている化石として知られる。この介殻は普通の二枚貝が炭酸カルシウム結晶から構成されるのとは違って、アパタイトで構成されている。このため、生体鉱物の 2 大潮流 (炭酸カルシウム系とアパタイト系) の分岐を探る上で貴重な生物である。

\* ミドリシャミセンガイの殻体のアパタイト結晶の配向性 (IP 型微小部 XRD)

従来からミドリシャミセンガイのアパタイト結晶には介殻構造と関係した結晶配向があるとされてきた。しかし、報告例は少なく、また、個体差、種差なども考えられるため、RINT-RAPID を用いて結晶配向解析を行った。

結果を次の図に示した。IP (イメージング・プレート) 上で、結晶の回折は半弧状を示した。すなわち、結晶は高度に配向していることが知られた。さらに、立体的な結晶配向を調べている。

ミドリシャミセンガイの殻体のアパタイト結晶の配向性 (IP 型微小部 XRD)

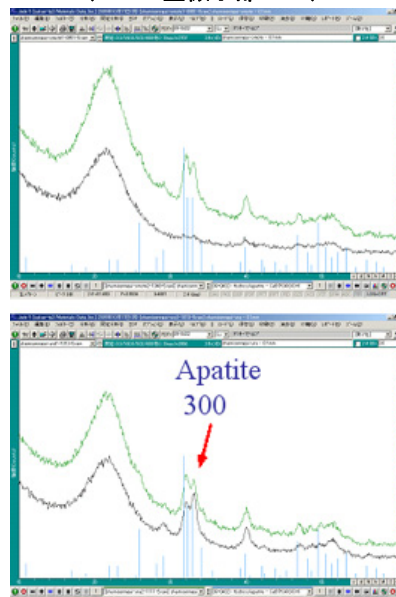


\* ミドリシャミセンガイの殻体の表 (上図) と裏 (下図) の結晶 (PSPC 型微小部 XRD)

図中で、上のチャートは 50kV-300mA、下は 50kV-200mA で測定。

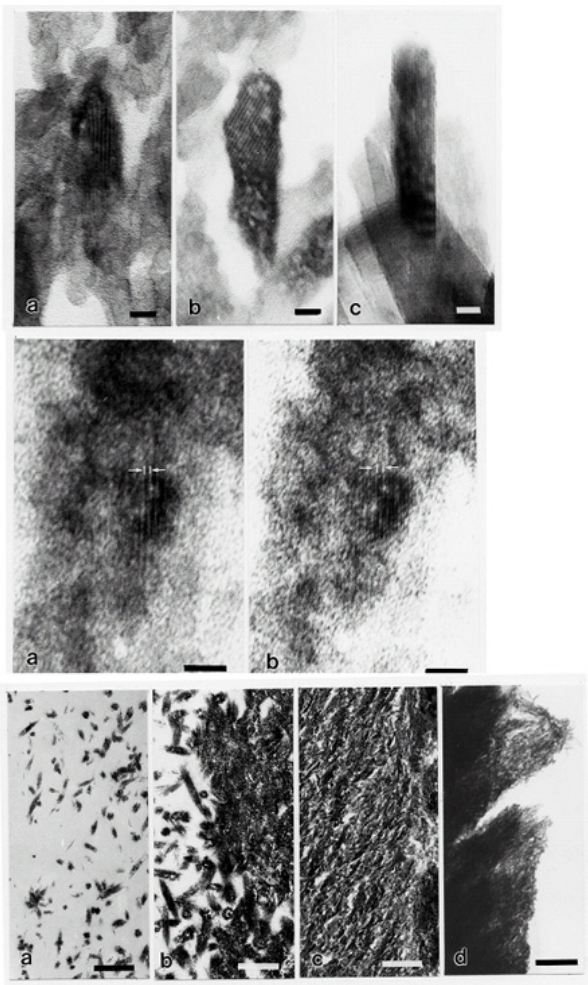
表側は表面を有機質が多く覆っていることが分かる。裏側で結晶の配向が深さ方向で変化していることが分かる。

ミドリシャミセンガイの殻体の表 (上図) と裏 (下図) の結晶 (PSPC 型微小部 XRD)



**\*ミドリシャミセンガイの電子顕微鏡像：+笥 光夫（明海大学歯学部）**

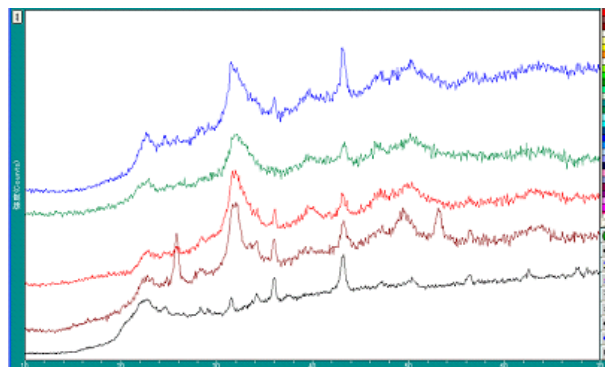
ミドリシャミセンガイを電子顕微鏡で観察した。結晶形態は生体アパタイトに共通する多角形（六角形）を基本としていた。ただし、格子像を観察することで、格子間隔を調べたところ、アパタイトよりもOCP（Octacalcium Phosphate）に合致する部分が観察された。多数提唱されている生体アパタイトの形成機構の中でも、OCP経由説が知られていて、ミドリシャミセンガイではOCP説で説明可能であろう。



**\*硬組織に対するフッ素の影響：+笥 光夫（明海大学歯学部）**

次の図はいろいろな濃度のF を含んだ飲料水をラットに飲ませXRDである。

（上から、0.5 ppm、0.3 ppm、0.1 ppm、Control bone、Resin-base）



基本は生体アパタイトで構成されていること明らかであるが、結晶性に違いがありそうである。

次の図は電子顕微鏡による観察結果である。結晶の中央部に空間が見られる。これはむし歯の初期の状態と酷似している。すなわち、結晶は本来の生体アパタイトから逸脱して、不完全な結晶となっている。

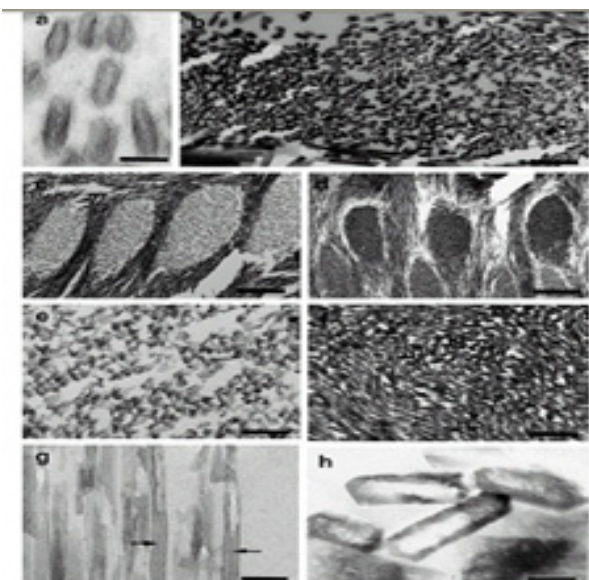


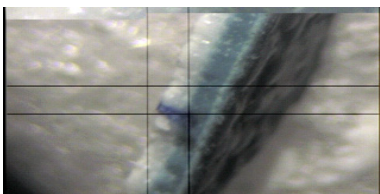
Figure 2. Electron micrographs of fluoride-affected crystals (a)-(c), (e), (g) and (h) and normal crystals (d) and (f) in the enamel. (a) Cross-section of the fluoride-affected immature crystals. (b) A small number of perforated crystals at the maturation stage. (c) Fluoride-affected enamel rods at low magnification. (d) Enamel rods of the controls at low magnification. (e) A fluoride-affected enamel rod at high magnification. (f) An enamel rod of the control group at high magnification. (g) Longitudinal sections of the fluoride-affected enamel. (h) Cross-section of perforated crystals. Arrows indicate the

\*鳥類の卵殻組成構造分析：+泉徳和（石川県立大学動物繁殖学）

卵殻の構造と組成分析

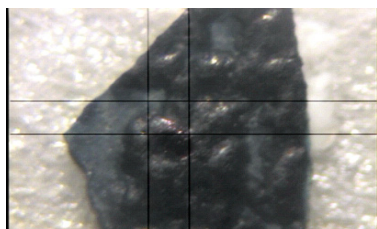
材料

- ・ニワトリ Hen
- ・ウズラ Quail
- ・ガチョウ Goose
- ・アヒル Duck
- ・エミュ Emyu
- ・ダチョウ Ostrich

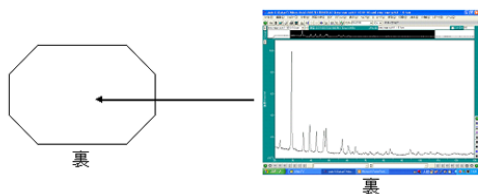
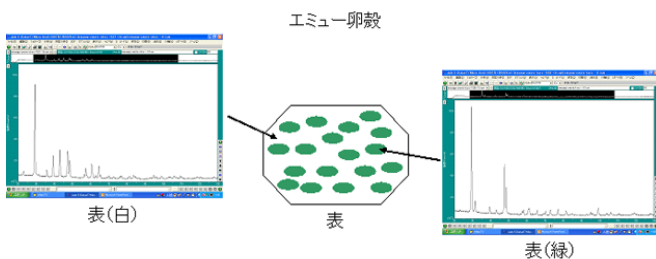
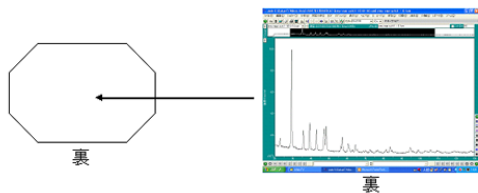
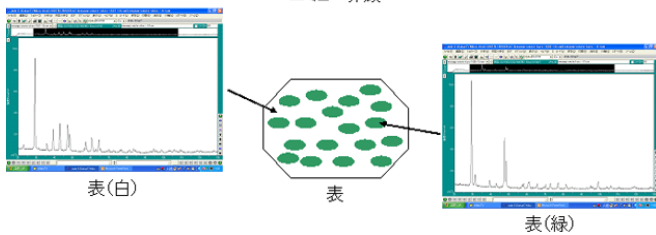


方法

- ・Polarized light microscopy
- ・Micro-XRD
- ・Micro-Raman

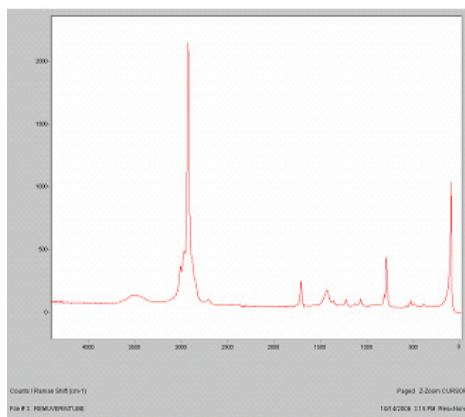
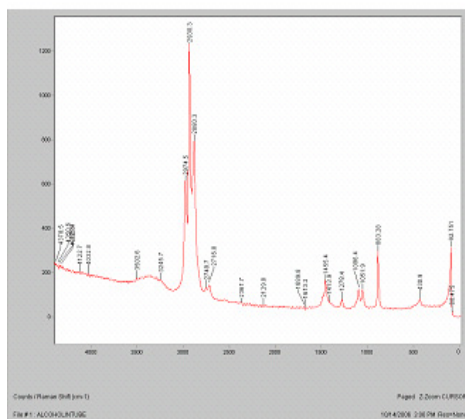
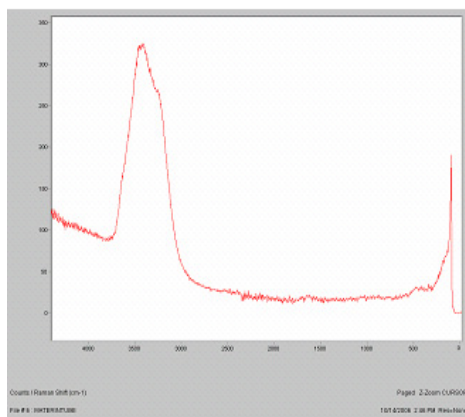
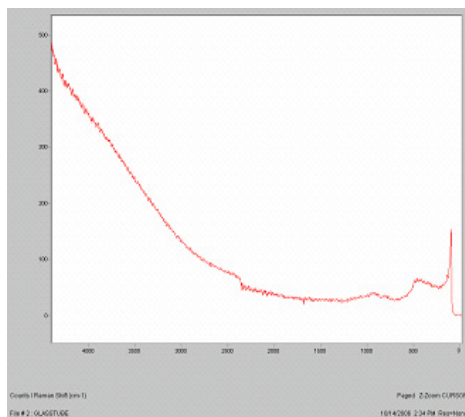


エミュ卵殻



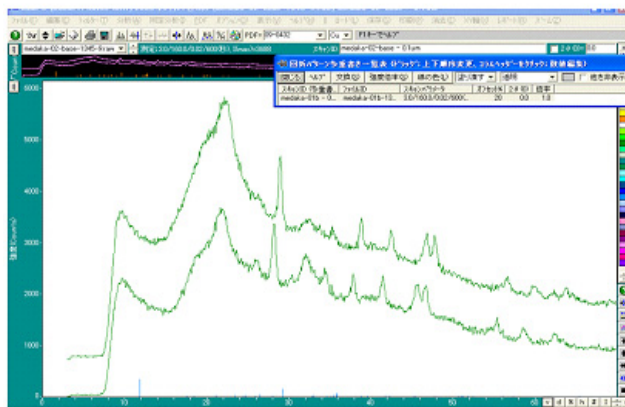
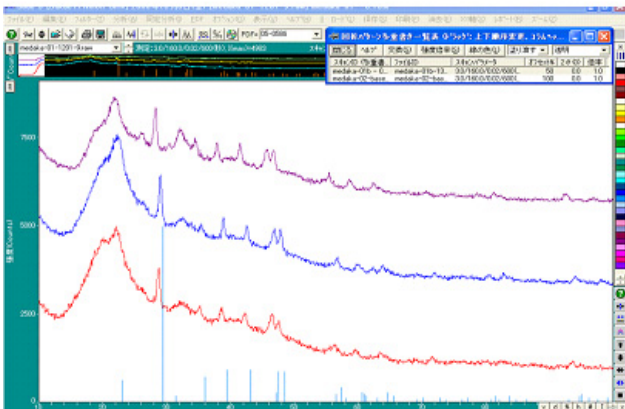
\*アンプルピン中の物質分析：+大塚 誠（武蔵野大学薬学部）

glass tube, water, alcohol, nail-enamel remover

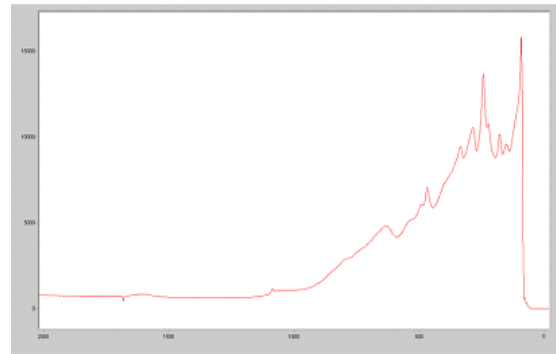
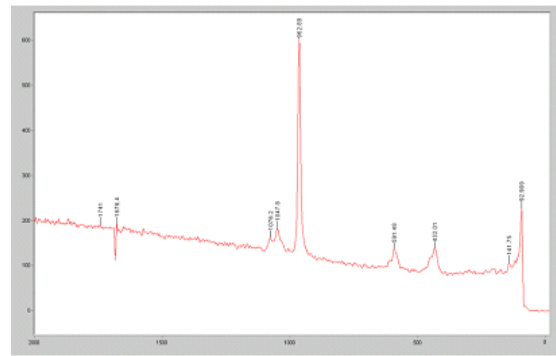
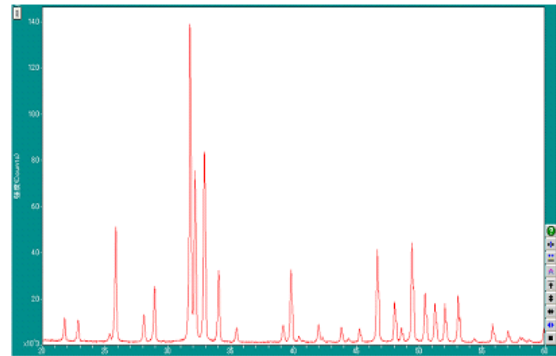
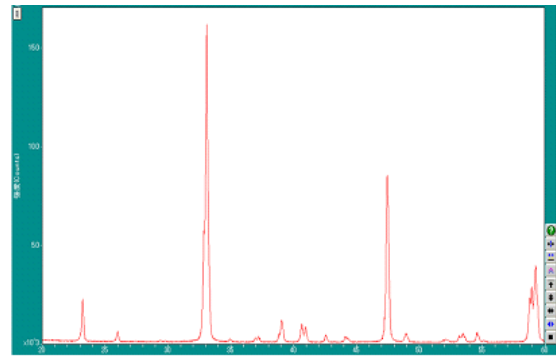




\*メダカの歯の分析：+岡崎正之（広島大学歯学部）



\*新材料開発研究：+永井教之（岡山大学歯学部）  
新開発 HA、CaTiO3



学会発表

寒河江ほか：生きている化石ミドリシャミセンガイの介殻の結晶について（化石研究会, 2005）

寒河江ほか：Hydroxyapatite (HA)とチタン酸カルシウム  $\text{TiCaO}_3$  の結晶解析（岡山大学山官学連携, 2007）

論文発表

Keakei et al.: Effect of fluoride ions on apatite crystal formation in rat hard tissues. *Ann Anat*, 2007

## 硬組織の質的評価における Micro FT-Raman の応用

沼田靖子<sup>1</sup>, 寒河江登志朗<sup>2</sup>, 中田浩史<sup>1</sup>, 諏訪武利<sup>1</sup>, 永井教之<sup>3</sup>, R. Z. LeGeros<sup>4</sup>, 小林喜平<sup>1</sup>

1 日本大学松戸歯学部顎口腔義歯リハビリテーション学講座 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

2 日本大学松戸歯学部組織・発生・解剖学講座 (〒271-8587 松戸市栄町西 2-870-1)

3 岡山大学医歯薬大学院口腔病理病態学〒700-8530 (〒700-8530 岡山市津島中一丁目1番1号)

4 Department of Biomaterials and Biomimetics, New York University College of Dentistry

(345 E. 24th Street, New York, NY 10010, USA)

## 序論

近年、顎顔面領域におけるインプラントの応用が急速な増加を見せ、良好な成績をあげている。それに伴い、インプラント周囲に形成された新生骨に関する研究も急速に進められている。しかしその多くは新生骨の骨量あるいは形態計測であり、その詳細な質的評価を行っている報告は少ない<sup>1)</sup>。そこでわれわれはインプラント周囲に形成された新生骨の質的評価の一環として、Micro FT-Raman を用いた研究を行う予定である。今回は、生体硬組織の主たる構成成分であるリン酸カルシウムの種類および分子的特性等の測定を行い、基礎的なデータベースの構築を企画、実行した。

## 材料および方法

## 1, 実験機器

実験は、波長 532nm および 785nm の Micro FT-Raman (Kaiser 社 RXN1 顕微鏡システム) を用いて行われた。

## 2, 試料

測定した試料は、①リン酸二水素カルシウム(第一リン酸カルシウム)、②リン酸一水素カルシウム(第二リン酸カルシウム)、③リン酸三カルシウム(Calcium Phosphate Tribasic)、④合成アパタイト(Fiber-apatite)、⑤~⑧合成カーボネイトハイドロキシアパタイトおよび⑨、⑩実験動物の骨(Bone01:豚、Bone02:牛)である。

①~③の測定部位を Fig.1~3 に示す。

## 3, 解析ソフト

解析ソフトは GRAMS を使用した。



Fig.1 ①リン酸二水素カルシウムの測定部位

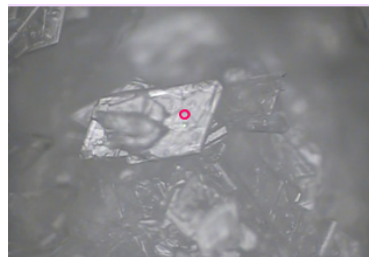


Fig.2 ②リン酸一水素カルシウムの測定部位



Fig.3 ③リン酸三カルシウムの測定部位

## 結果

各試料を測定した結果を以下のグラフに示す。

①~⑧は波長 532nm, ⑨,⑩は波長 785nm における測定データである。リン酸カルシウム、アパタイトなどの試料は、波長 532nm で明確なピークを分離することができた。一方動物の骨は、波長 532nm では明確なピークを分離する得ることは出来なかった。しかし、波長 785nm で測定したところ、動物の骨においてもピークを明確化することができた。

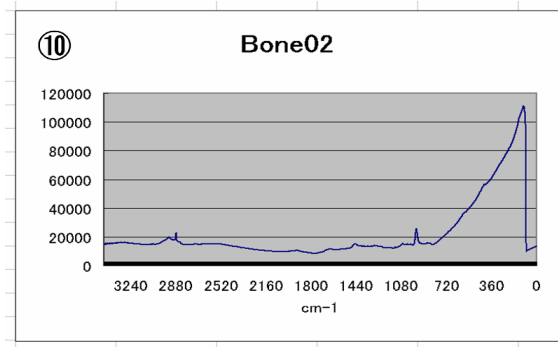
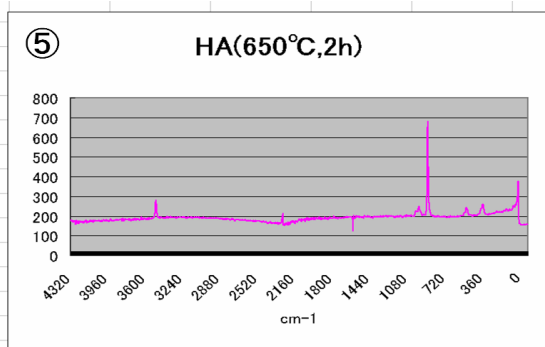
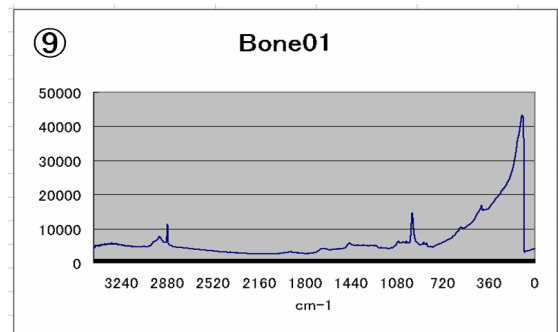
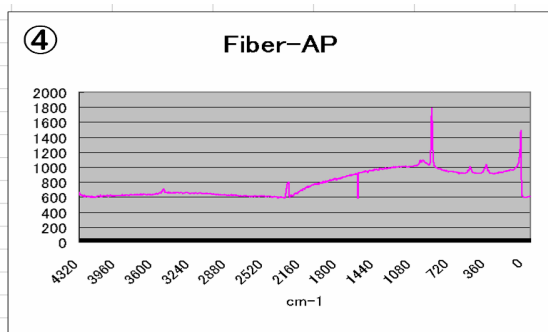
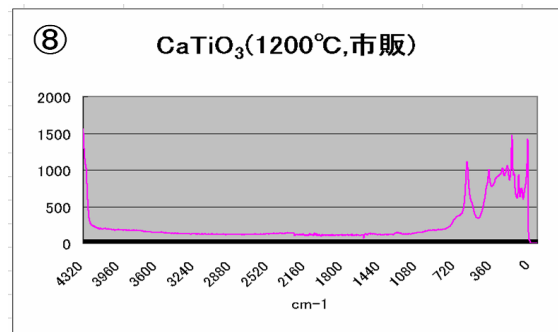
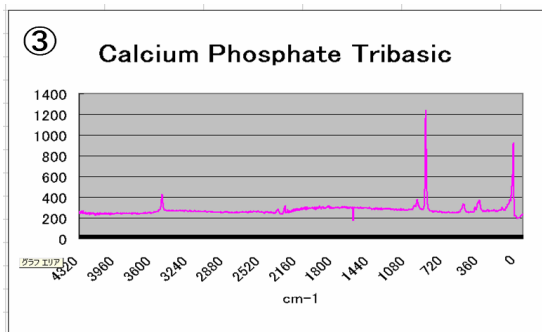
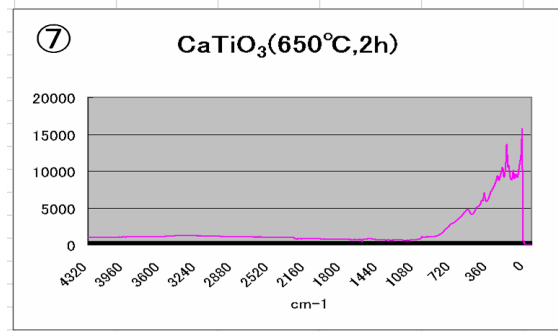
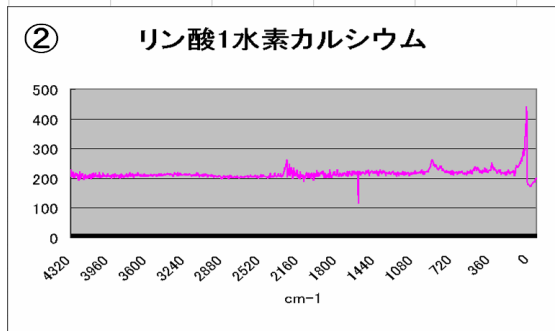
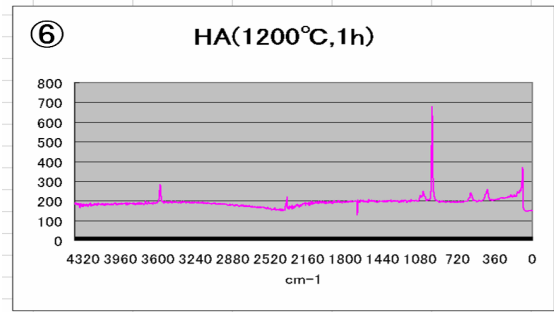
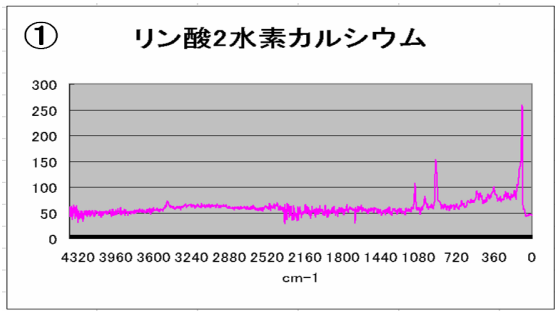
## 考察

1, 測定時間および積算数などの条件を最適化することにより、ベースラインの安定化、それぞれの分子のピークの明確化を行うことができた。

2, Raman は試料を破壊することなく、再現性があり、さらに 1~10 μm レベルでのポイント分析が可能であり、現在における分子レベルの分析装置の中では最も精度が高いと考えられる。よって今後の硬組織研究における応用に大きな期待が持てる装置であることが明らかとなった。

3, リン酸カルシウム、アパタイトなどの試料は、波長 532nm で明確なピークを分離することができた。

4, 動物の骨は、波長 532nm では明確なピークを得ることは出来なかった。しかし、波長 785nm で測定したところ、ピークの明確化に成功した。



## 謝辞

Micro FT-Raman による試料測定に際しご協力をいただいた(株)エス・ティ・ジャパンの方々に深くお礼申し上げます。本研究は、LEBRA の学術フロンティア推進事業によって行われました。

## 引用文献

1) Nicole JC, Victoria P, Michael DM, Pieter S, Michael AIJ. Raman spectroscopic evidence for octacalcium phosphate and other transient mineral species deposited during intramembranous mineralization. BONE 2006; 39: 434-442.

## 低温高圧下におけるマグネタイトの物理的性質

高橋博樹<sup>1</sup>、細矢哲平<sup>2</sup>

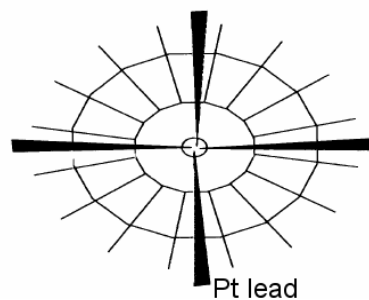
1 日本大学文理学部(〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-2 5-4 0)

2 日本大学大学院総合基礎科学研究科相関理化学専攻(〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-2 5-4 0)

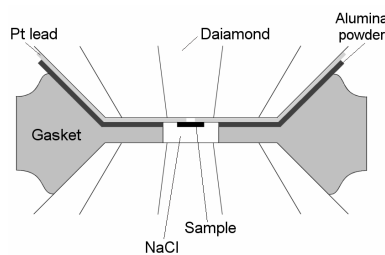
古くから天然磁石として知られているマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )は、冷却過程の 120K 付近で電気抵抗が 2 桁ほど増加する Ferwey 転移と呼ばれる現象を示すことが知られている。この転移については実験と理論の両面から多くの研究が行われてきたがまだ統一的理解はなされていない。特に結晶構造上 Fe には 2 つのサイトがあり 2 価と 3 価の Fe イオンが規則正しく並んだモデルなどが提唱されていたが、最近の NMR[1]、X 線回折実験[2]では電荷秩序がないことが報告され、新しい観点から再検討されている。

また、圧力下では Ferwey 転移温度が減少することが知られ、Rozenberg らによって 16GPa までダイヤモンドアンビルセルにより電気抵抗が測定されていた[4]。彼らによると 16GPa まで電気抵抗は半導体的であったが、2001 年に東堂らは 8GPa 以上の圧力下では Ferwey 転移は消失し完全に金属的なふるまいを示すことを報告している[3]。このことは東堂らが圧力発生装置に静水圧性に優れたキュービックアンビルセルを用いたためと考えられるが、試料依存性も考えられるため、本研究では東堂らの作製した単結晶試料を用いて、ダイヤモンドアンビルセルを用いた電気抵抗測定と帯磁率測定を行い、高圧下での電氣的、磁氣的性質を調べた。

帯磁率測定は試料をセットしたダイヤモンドアンビルセル全体の磁化を市販の SQUID 磁束計で測定することにより行った。帯磁率測定では圧力媒体に静水圧性の優れたアルコールを用いたのに対し、電気抵抗測定では技術上の理由で NaCl を圧力媒体に用いた。電気抵抗測定の試料配置の様子を図 1 に示す。



Top view



Cross sectional view

図 1 ダイヤモンドアンビルセルにおける電気抵抗測定。Top view と cross sectional view

図 2 に各圧力下での帯磁率の温度変化を示す。矢印で示した不連続変化( $T_V$ )が Ferwey 転移に対応している。図 2 より  $T_V$  が圧力とともに減少しているのがわかるが、転移点での帯磁率変化の大きさも圧力とともに減少し 8GPa 以上のデータでは  $T_V$  は観測されなかった。図 3 に各圧力下での電気抵抗の温度変化を示す。Ferwey 転移を矢印( $T_V$ )で示した。東堂らのデータでは 8GPa 以上で金属的な振る舞いを報告していたが、今回の結果では最高圧力の 20GPa まで半導体的であった。東堂らに比べ 2 倍の高い圧力下まで測定を行ったが金属的振る舞いを観測することができなかった。これは試料もまわりの静水圧性によると思われる。

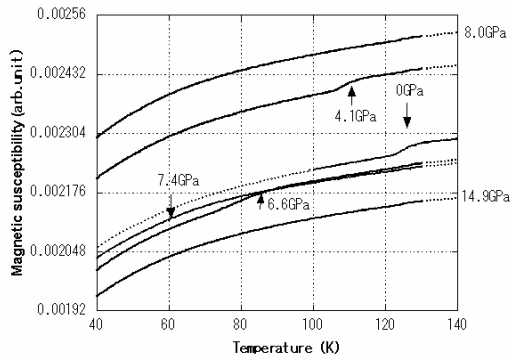


図2 各圧力下における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の帯磁率の温度変化。矢印は Ferway 転移を示す。

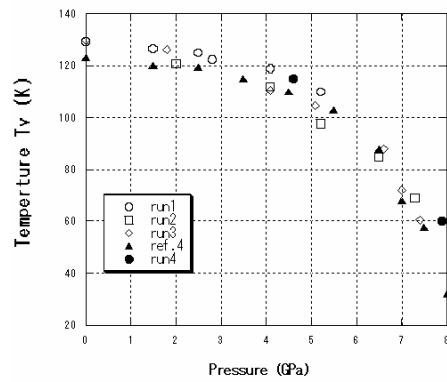


図4  $T_V$  の圧力依存性。run1-3 は帯磁率測定から run4 は電気抵抗測定から得られたもの。Rozenberg らのデータを Ref.4 に示した。

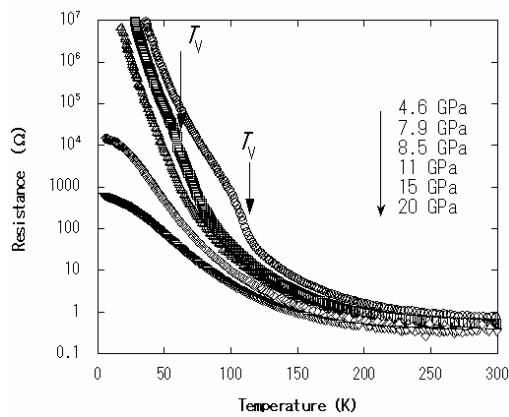


図3 各圧力下における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の電気抵抗の温度変化。矢印は Ferway 転移を示す。

図4 に帯磁率と電気抵抗測定から求めた Ferway 転移温度の圧力依存性を示す。帯磁率から得られた  $T_V$  の圧力変化は東堂らによって報告された  $T_V$  の圧力依存性の結果と矛盾はなかった。一方、電気抵抗測定からは金属的な振る舞いを観測することはできなかった。

マグネタイトでは Fe の原子価数が物理的性質と大きく関連していると思われることから、今後、Ferway 転移に焦点を当て高圧下で X線吸収実験を行うことによって、転移メカニズムに新たな知見が得られることが期待される。

[1] P.Novak et al., Phys. Rev. B61 (2001) 1256  
 [2] J.Garcia et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 578.  
 [3] S.TODO et al., J. Appl. Phys. 89 (2001)7347.  
 [4] G.K.Rozenberg et al., Phys. Rev. B53 (1996) 6482.

## Synthesis of $(K_{1/2}Bi_{1/2})_xBa_{1-x}TiO_3$ Electrostrictive Powder with High Aspect Ratio

Fumio Uchikoba

College of Science and Technology, Nihon University, 7-24-1 Narashinodai, Chiba 274-8501, Japan

In order to synthesize high aspect ratio  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_xBa_{1-x}TiO_3$  powder, fibrous potassium titanates was used as template materials. In the fibrous potassium titanate family, there are several molecular formulas depending on potassium and titanium ratios. The molecular compound selected in this study were  $K_2O \cdot 6TiO_2$  and  $K_2O \cdot 8TiO_2$  for synthesizing  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{2/3}Ba_{1/3}TiO_3$  and  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$ , respectively because they were derived from only adding with bismuth oxide and barium oxide. Making use of the simple reaction formulas, it was expected that the fibrous powder brought high aspect ratio powder. The synthesized powders showed high aspect ratios, inherited the fibrous potassium titanates though the diameter is thicker than the each original. By XRD, the crystal structures of obtained powders were identified as tetragonal perovskite. Furthermore, it is found that the crystal c-axis is likely to be perpendicular to the powder axis.

### 1. Introduction

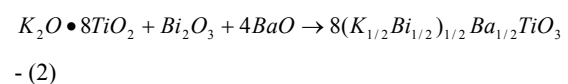
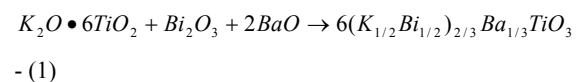
Potassium bismuth titanate,  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ , with perovskite crystal structure has piezoelectric and electrostrictive characteristics and high Curie temperature ( $T_c$ ) though several different  $T_c$  values are reported [1-4]. Also, this material does not contain lead. Therefore, it is considered as one of the lead free candidate for substituting lead zirconium titanate (PZT) that has conventionally used as piezoelectric and electrostrictive material. Based on  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ , some solid solutions such as  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ - $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  and  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ - $BaTiO_3$  are synthesized and reportedly showed high electro-mechanical coupling factor ( $K_p$ ) 0.4 in both systems [5,6]. In the case of  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ - $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ , planar bismuth titanate was used as a template powder and the highly orientated powder was utilized. Recently, the same group reported  $(K,Na)NbO_3$ - $LiTaO_3$ - $LiSbO_3$  system with remarkably high  $d_{33}$  of 416 pC/N [7]. In this system planar  $NaNbO_3$  was used as the template material, and also solid solutions were studied for making use of morphotropic phase boundary (MPB). Therefore, introducing high orientation of powders and solid solutions around MPB seem to be key factors to achieve remarkable piezoelectric properties.

The present authors reported  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  needle powder that was synthesized with fibrous  $K_2O \cdot 4TiO_2$  powder as a template material [8]. In this previous powder,

the c-axis of the tetragonal perovskite crystal oriented perpendicular to the powder axis. Although  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  is not solid solution, if the needle shape is realized in a various solid solution, such a method becomes quite useful. In this paper, the authors propose a synthesis method of high aspect ratio powders in  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_xBa_{1-x}TiO_3$  solid solution system.

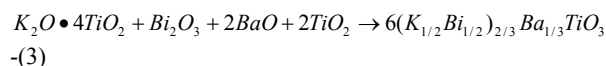
### 2. Experimental Method

There are several molecular formulas in potassium titanate whose powder shape is fibrous. Usually this family is described as  $K_2O \cdot nTiO_2$  where n is integer. Particularly,  $K_2O \cdot 4TiO_2$ ,  $K_2O \cdot 6TiO_2$  and  $K_2O \cdot 8TiO_2$  are known as fibrous materials. In the previous paper, the authors used  $K_2O \cdot 4TiO_2$  for synthesizing  $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  by reacting only with  $Bi_2O_3$ . Instead of  $K_2O \cdot 4TiO_2$ ,  $K_2O \cdot 6TiO_2$  and  $K_2O \cdot 8TiO_2$  are used as template materials for synthesizing  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_xBa_{1-x}TiO_3$  system in the present study. The assumed reaction formulas are described in equations (1) and (2).



In those cases, only  $Bi_2O_3$  and  $BaO$  are used and addition of  $K_2O$  or  $TiO_2$  is not required. To retain high

aspect ratio structure, simple reactions are desirable. As a reference, the following reaction described in equation (3) was also performed. In the case of equation (3), addition of  $\text{TiO}_2$  is required.



Fibrous  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  powders were synthesized beforehand by the same way as references [9-14]. The synthesized  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  and the other oxide powders were weighed and then mixed in a container with pure water for 24 hours. During this mixing process, mixing media was not used to prevent from damage of the fibrous structure. As potassium is easily lost by dissolution, all contents were corrected in dry process. Putting dried powder in platinum crucible, reaction treatment of  $950^\circ\text{C}$  for two hours was applied. The fired powders were not sintered densely. Therefore, they were easily unraveled. The microstructures were observed by a scanning electron microscope (SEM). The phases of these powders were identified by X-ray diffraction (XRD).

In order to investigate the crystal direction in the powder, crushed powder and oriented powder were prepared. The oriented powder was formed in a sheet shape with Dr. Blade method. In the sheet form, the powders were expected to set horizontally to the sheet surface.

In XRD analysis, the specimens were set on glass holder. In the measurement, the needle powder is considered that the axis of the powder is set horizontal to glass surface. The profiles of (200) and (002) planes were measured. By comparing crushed and oriented powders, the relation of c-axis of the perovskite and axial direction of the needle powder was discussed.

### 3. Result and Discussion

The microstructure of the potassium titanates used in this study is shown in fig. 1.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{TiO}_2$  correspond to (a) and (b), respectively. Clear fibrous structures are observed in both cases. The synthesized powder is shown in fig. 2. (a) and (b) corresponding to  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{TiO}_3$  and  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3$ , respectively. The  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{TiO}_3$  powder and the

$(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3$  powder are synthesized by equations (1) and (2), respectively. Additional  $\text{TiO}_2$  was not used in these cases. Although the diameter of synthesized powders are broader and the aspect ratios of synthesized powder is smaller than those of  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{TiO}_2$ , it is observed that the aspect ratios of synthesized powders are about 10 in both cases. On the other hand, it is observed that the aspect ratio of the powder obtained by equation (3) decreased significantly as is shown in fig. 3.

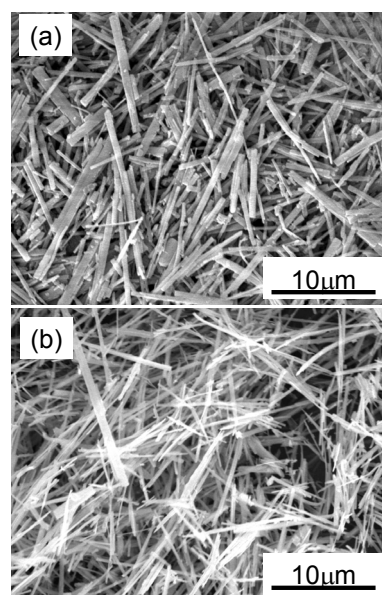


Fig. 1. Fibrous starting materials. (a)  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$  (b)  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{TiO}_2$

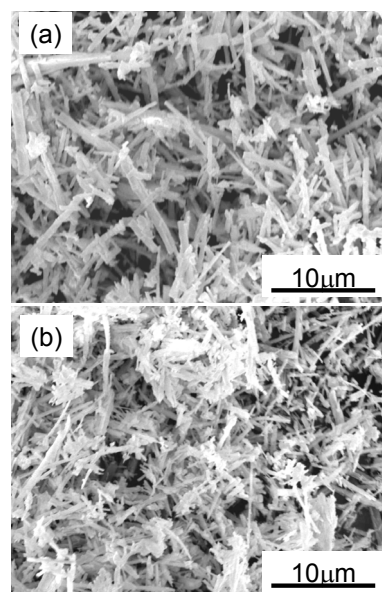


Fig. 2. Microstructure of high aspect ratio powders. (a)  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{TiO}_3$ , (b)  $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3$



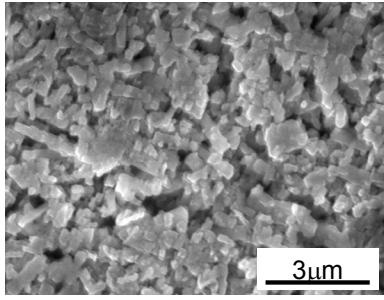


Fig. 3. Microstructure of  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_2/3Ba_{1/3}TiO_3$  powder synthesized with  $TiO_2$  starting material.

XRD patterns of the powders that were synthesized by each equation are shown in fig. 4. All of the major peaks were identified as perovskite crystal structure. The peak split of (200) plane was observed whereas that of (111) was not observed. Therefore, the crystal structures were identified as tetragonal perovskite. Although secondary peak was not observed in  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$ , minor secondary peak was observed in  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{2/3}Ba_{1/3}TiO_3$  that is synthesized by equation (1). This secondary peak is enhanced in the same composition that was synthesized by equation (3).

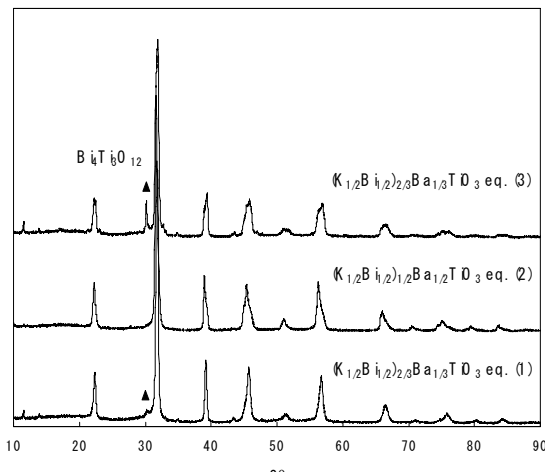


Fig. 4. XRD measurements of synthesized powders.

The secondary peak is exists around 30 degree. This secondary peak was identified as  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . In the synthesis method of equation (3), simple oxide of  $TiO_2$  is used and simultaneously  $Bi_2O_3$  exists. Therefore, it is thought that the existence of additional  $TiO_2$  enhances the secondary phase of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  in this synthesis. In the reaction

equation (3),  $BaO$  and  $TiO_2$  exists in starting materials.  $BaO$  and  $TiO_2$  is a raw materials of perovskite  $BaTiO_3$ . Because this  $BaTiO_3$  is not high aspect ratio powder, it is explained that the obtained solid solution reduced its aspect

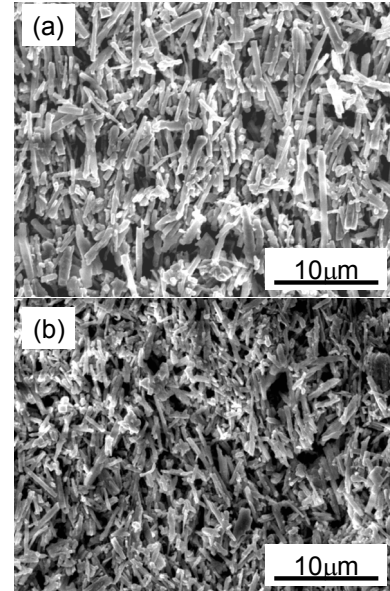


Fig. 5. Microstructure of sheet specimen. (a)  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_2/3Ba_{1/3}TiO_3$ , (b)  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$

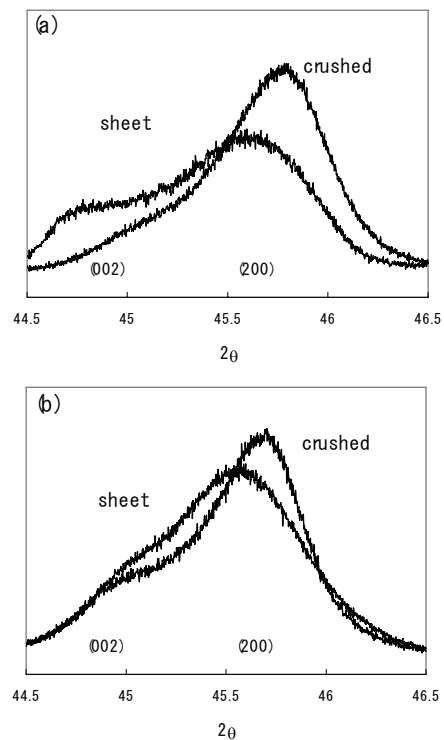


Fig. 6. Comparison of XRD profiles of (200) and (002) in crushed powder and sheet specimen. (a)  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_2/3Ba_{1/3}TiO_3$ , (b)  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$

Microstructure of the sheet specimens are shown in fig. 5. (a) and (b) corresponding to  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{2/3}Ba_{1/3}TiO_3$  and  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$ , respectively. In each specimen orientation of the powder is observed. The orientation of the powder is horizontal to the surface. XRD peaks of perovskite (200) and (002) surface were measured intensely. The measured specimens were crushed powder and oriented powder. The thickness of the sheet specimens are about 50  $\mu\text{m}$  and it is quite thinner than that of crushed powder. The thickness of the crushed powder specimen is about 0.5 mm. Therefore, the (200) peaks of sheet specimens are lower and broader than that of the crushed powders. In fig. 6, slight peak shifts were also measured. However, this reason has not been understood and it requires further discussion. The peaks of (002) plane of the sheet specimens are enhanced compared with the crushed specimens as is shown in fig. 6. This means that the (002) plane of the powder is horizontal to the measured surface. Therefore, it is explained that the c-axis of perovskite unit cell is likely to be perpendicular to the powder axis.

#### 4. Conclusion

High aspect ratio powders of  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_x Ba_{1-x}TiO_3$ ,  $x=1/3$  and  $1/2$ , were synthesized making use of fibrous  $K_2O \cdot nTiO_2$  family as template materials. The high aspect ratio powder about 10 was obtained when the starting materials are  $K_2O \cdot nTiO_2$ ,  $Bi_2O_3$  and  $BaO$ , whereas the aspect ratio decreased and a large amount of secondary phase are accompanied when simple  $TiO_2$  was added as a starting

material. The obtained high aspect ratio powders were identified as tetragonal perovskite by XRD and a small amount of secondary phase were detected in  $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{2/3}Ba_{1/3}TiO_3$ . Furthermore, comparing with (200) and (002) XRD peaks in crushed powder and oriented powder, it is found that the c-axis of the obtained two solid solutions are likely to be perpendicular to the powder axis.

#### References

- [1] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya and V. A. Isupov, *Fiz. Tverd. Tela*, 1990 (1959). Translation: *Sov. Phys. Solid State*, 1, 1429 (1959).
- [2] V. V. Ivanova, A. G. Kapyshev, Y. N. Venevtsev and G. S. Zhdanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 26, 354 (1962). Translation: *Bull. Acad. Sci. USSR Phys.*, Ser. 26, 358 (1962).
- [3] S. M. Emel'yanov, I. P. Raevskii and O. I. Prokopalo, *Fiz. Tverd. Tela*, 25, 990 (1959). Translation: *Sov. Phys. Solid State*, 25, 889 (1983).
- [4] E. I. Bondarenko, A. N. Pavlov, I. P. Raevskii, O. I. Prokopalo and S. M. Emel'yanov, *Fiz. Tverd. Tela*, 27, 2530 (1985). Translation: *Sov. Phys. Solid State*, 27, 1517 (1985).
- [5] T. Tani and Y. Sito: Japan Patent 60333 (1999).
- [6] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 7556 (2004).
- [7] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [8] F. Uchikoba, M. Watanabe, T. Iida and T. Tsukamoto, *Proc. of Ferroelectric Materials and Their Applications* 22, 127 (2005).
- [9] T. Shimizu, K. Hashimoto and H. Yanagida, *Yogyou Kyoukaishi*, 84, 28 (1976) [in Japanese].
- [10] Y. Fujiki and F. Izumi, *Yogyou Kyoukaishi*, 85, 155 (1977) [in Japanese].
- [11] T. Shimizu, H. Yanagida and K. Hashimoto, *Yogyou Kyoukaishi*, 86, 339 (1978) [in Japanese].
- [12] T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, *Yogyou Kyoukaishi*, 87, 273 (1979) [in Japanese].
- [13] T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, *Yogyou Kyoukaishi*, 87, 565 (1979) [in Japanese].
- [14] T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, *Yogyou Kyoukaishi*, 88, 482 (1980) [in Japanese].

## NaI(Tl)シンチレーション検出器による パラメトリック X 線放射の時間構造測定

滝川 達也<sup>1</sup>、早川 恭史<sup>2</sup>、佐藤 勇<sup>3</sup>、田中 俊成<sup>2</sup>、早川 建<sup>2</sup>、桑田 隆生<sup>3</sup>、境 武志<sup>3</sup>、  
野上 杏子<sup>2</sup>、中尾 圭佐<sup>2</sup>、稲垣 学<sup>3</sup>、佐藤 直己<sup>1</sup>、岡部 博<sup>1</sup>、吉浦 翼<sup>1</sup>、大角 勇介<sup>1</sup>

1 日大理工 (〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

2 日大量科研 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

3 日大院総科研 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

### 要旨

相対論的な荷電粒子と結晶の間の相互作用によって発生する X 線放射現象の一種であるパラメトリック X 線放射(PXR)の時間構造を測定するために、高速な X 線検出器を作製した。10 $\mu$ s 程度のマクロパルス構造を見るのに十分な時間分解能を確保するため、NaI(Tl)シンチレータと光電子増倍管(PMT)の組み合わせによってこの検出器を実現した。その性能評価を行った結果、出力電圧が 3~4V 以上になると電源の容量不足により正確な値が得られないことが判明したため、これが問題にならない程度に PMT の高圧電圧を抑えて使用することにした。これを用いて加速器の運転パラメータと PXR の時間構造の関係を調べたところ、集束電磁石の電流設定と X 線パルス幅の間に明確な相関が認められた。電子ビームのマクロパルスに比べて狭い X 線パルスが得られる状態では明瞭な X 線画像が得られたことから、電子ビームがターゲット結晶上で良くフォーカスされていることが示唆された。

### 1. パラメトリック X 線放射

PXR は結晶と粒子線の相互作用によって発生する放射現象である。PXR は X 線の起こす現象の中でも代表的な現象である X 線ブラッグ回折において、結晶に X 線を入射させる代わりに相対論的な荷電粒子を入射させたものである。このとき入射荷電粒子の電磁場により結晶原子が分極しその分極が回転、消滅する際に光子を放出する分極放射が媒質の結晶構造により干渉し、PXR が発生する<sup>[1]</sup>。

#### 1.1 2 結晶型 PXR 発生装置

LEBRA における PXR 発生装置は図 1 に示すようなシリコン単結晶を用いた 2 結晶型である。125MeV リニアックによって加速された電子を 90° 偏向し、発生装置内にあるシリコン単結晶に入射することによって PXR を発生させている。ブラッグ角方向に発生した PXR は第二結晶により回折させポートより放出し、入射した荷電粒子はそのまま結晶を通過してビームダンプに捨てられる<sup>[2]</sup>。

### 2. NaI(Tl)シンチレーション検出器

PXR の時間構造を見ることを目的としているため、分解時間が小さく、速い信号を扱える NaI(Tl)シンチレータと光電子増倍管を組み合わせて検出器を実現した。

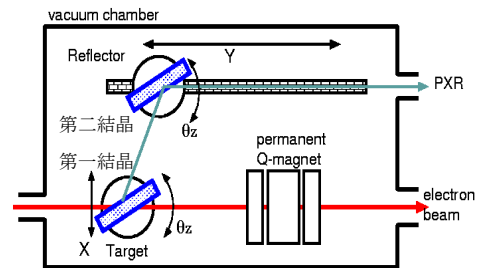


図 1 2 結晶型 PXR 発生装置:加速した電子を入射することにより第一結晶より PXR を発生させ、第二結晶によりポートへ放出している。

#### 2.1 NaI(Tl)シンチレータ

NaI(Tl)は NaI(Tl)の結晶に $\gamma$ 線が入射すると両者の相互作用(光電子効果、コンプトン散乱、電子対創性)によって2次電子が NaI(Tl)結晶物質を励起し、励起状態が定常状態に戻る時、分子がシンチレーションと呼ばれる青紫色の閃光を発生する。NaI(Tl)シンチレータは、シンチレーションの減衰時間が  $2.3 \times 10^{-7}$ s と短いため、分解時間の小さな速い計測が可能であり、PXR の 10 $\mu$ s 程度のマクロパルス構造は、問題なく測定できる<sup>[3]</sup>。

#### 2.2 光電子増倍管 (PMT)

PMT は図 2 に示すように半透明光電陰極と 10~14 個の二次電子面(ダイノード)からなる。シンチレーションの光で光電子陰極から出された光電子は第 1 ダイノードで数倍に増幅され、さらにこれらの電子は次々にダイノードにより増幅を受け、全体で 10<sup>6</sup> 程度に増幅し集電極に流入する。陰極と各ダイノード間および陽極には、外部から一定の電位差を与える。PMT の増倍度は印加する電圧により大きく変わるため、安定性の良い電源を使用する必要がある<sup>[4]</sup>。

#### 2.3 動作確認

検出器は oken 社製 NaI(Tl)シンチレータ軟 X 線用平板型(直径 25.4mm、高さ 3mm)、hamamatsu 社製光センサモジュール H6780 を使用した。この検出器の可変抵抗を変化させ、ゲインを変えながら、PMT 出力電圧の測定を行った。測定結果を図 3 に示す。ゲイン 0.9V、0.978V の時、パルスの後半部分で PMT 出力電圧が減少していることがわかる。これは出力電圧が 3~4V 以上になると、電源の容量不足を起こ

しているためであり、正確な値が得られなくなることが判明した。このことを考慮し出力電圧を3~4V以下に抑えて実験を行った。以降は PMT 出力電圧を PXR 強度と呼ぶ。

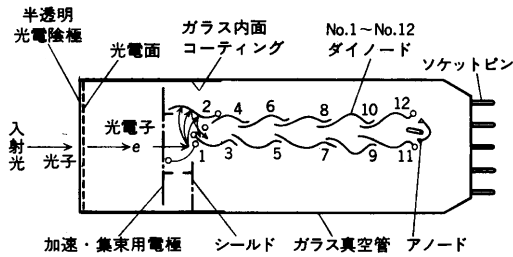


図2 PMTの構造(文献[5]より引用)

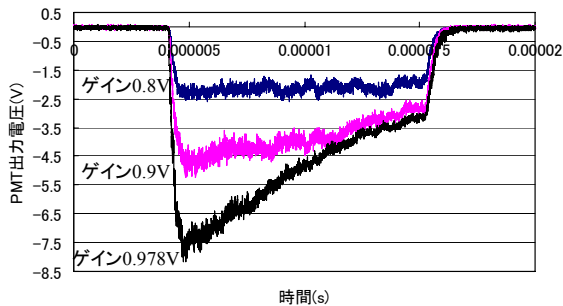


図3 ゲインとPMT出力電圧の相関:PMT出力電圧が3~4V以上になるとパルスの後半において出力電圧が減少している。

### 3. PXRの測定実験

製作した NaI(Tl)シンチレーション検出器を用いて加速器の運転パラメータとPXRの時間構造の関係を調べた。

#### 3.1 PXRと第二結晶角度との相関

PXR発生装置の第二結晶の角度とPXR強度の関係を調べ、パルスの前半と後半の平均をとり比較した。図4に測定結果を示す。この結果よりパルスの前半と後半でPXR強度に違いがあり、角度分布が異なっていることが判明した。

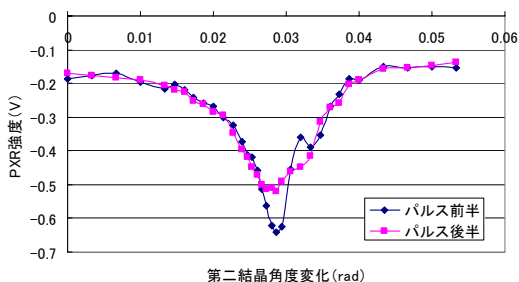


図4 パルス前後における角度分布の違い:ピーク付近においてパルスの前後でPXR強度に違いがある。

#### 3.2 PXRと集束電磁石の相関

集束電磁石の電流設定を変化させPXR強度を測定したところ、図5に示すようにパルスのピークが鋭くなる状態が存在することがわかった。このこと

から集束電磁石の電流設定とX線パルス幅の間に明確な相関が認められた。

### 3.3 X線画像比較

集束電磁石の電流設定を変更した状態でサンプルに照射しX線画像を取得し、比較した。

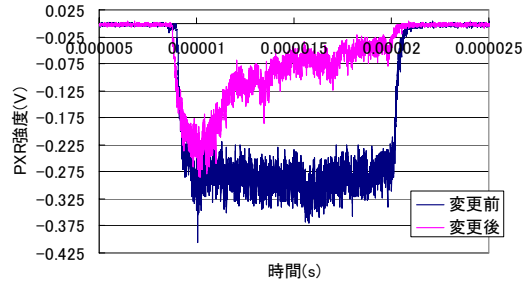


図5 電流設定変更に伴うパルス波形の変化:変更前は平坦な波形をしているが、変更後の波形はパルスの前半にピークが顕著に表れている。

#### 3.3.1 ピンホール

ピンホール(直径0.9mm)の空いたステンレスのサンプルを出力ポートに貼り付け、X線エネルギー10keVのPXRを約15分間照射し、50cm離れたIPによりその画像を取得した。図6より2つを比較すると上下方向のブレが減少していることがわかる。これは第一結晶の電子ビームスポットが小さくなったためと考えられる。

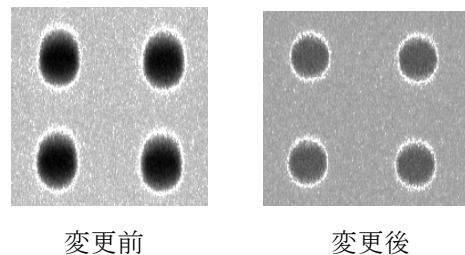


図6 ピンホール撮影画像:PXRエネルギーは10keV、サンプルは厚さ0.15mmのステンレス板を使用した。

#### 3.3.2 ポラロイドフィルム

ポラロイドフィルム(Br-K吸収端:13.47keV)を出力ポートに貼り付けて中心エネルギー13.5keVのX線を照射した。図7に同条件でスキャナーを用いて取り込んだ吸収端付近の撮影画像を示す。図より2つを比較すると、集束電磁石の電流設定の変更前後におけるBr-K吸収端付近の撮影画像が鮮明になっていることがわかる。

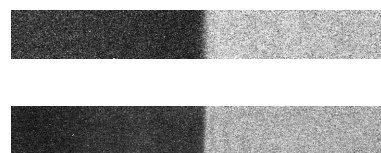


図7 ポラロイドフィルム(上:変更前、下:変更後)

## 4. まとめ

NaI(Tl)シンチレータと光電子増倍管を組み合わ

せた NaI(Tl)シンチレーション検出器を製作し、PXRの時間構造を測定することができた。これにより加速器の運転パラメータと PXR の時間構造の関係を調べることができ、PXR 発生装置の第二結晶角度でパルスの前後における角度分布が違うことが判明した。また集束電磁石の電流設定を変更することでパルスのピークが狭くなることがわかり、X 線パルスと集束電磁石の電流設定との間に相関があることが判明した。実験から得られた直径 0.9mm のピンホール、Br-K 吸収端付近の撮影画像を比較した結果、電子ビームがターゲット結晶上で良くフォーカスされていることが示唆された。

#### 参考文献

- [1]パラメトリック X 線放射、遠藤一太、新田英雄：日本物理学会誌 Vol.48,No.11,1993
- [2] Y.Hayakawa et al./ Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res. B252(2006)102-110
- [3]日本原子力研究所国際原子力総合技術センター：原子力基礎用語集、P54(1997年)
- [4]日本原子力産業会議：詳解放射線取扱技術(改訂版)、P219
- [5]培風館：物理学辞典、P670

【P-18】

パラメトリック X 線放射を利用したヘモグロビンと鉄化合物の XAFS の測定

大角 勇介<sup>1</sup>、岡部 博<sup>1</sup>、早川 恭史<sup>2</sup>、桑田 隆生<sup>3</sup>、佐藤 勇<sup>3</sup>、早川 建<sup>2</sup>、田中 俊成<sup>2</sup>、境 武志<sup>3</sup>、中尾 圭佐<sup>2</sup>、野上 杏子<sup>2</sup>、稲垣 学<sup>3</sup>、佐藤 直己<sup>1</sup>、滝川 達也<sup>1</sup>、吉浦 翼<sup>1</sup>

1 日本大学理工学部 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14)

2 日本大学量子科学研究所 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

3 日本大学院総合科学研究科 (〒274-8501 千葉県船橋市習志野台 7-24-1)

Abstract

パラメトリック X 線放射(PXR)の水平方向に関する、一次関数的なエネルギー分散を利用して、タンパク質と鉄から構成されるヘモグロビンと、さまざまな鉄化合物の XAFS の測定を試みた。サンプルとして赤虫を使用し、ヘモグロビンの鉄の吸収端の測定を試みた。約 0.5mm の厚さの試料ケースに溶液を入れ、PXR を照射して XAFS の測定を行った。しかし吸収端の確認はできなかった。これは、PXR のエネルギーに対してサンプルが厚いことと、溶液中の鉄の量が少ないことが原因であると考えられる。またこの他に、数種類の鉄化合物のサンプルを使って、XAFS の測定を行った。その結果、鉄箔に対して各種のサンプルは、明瞭な吸収の違いが確認できた。

1. 序論

相対論的荷電粒子による X 線放射現象の 1 つに、パラメトリック X 線放射(PXR)がある。日本大学電子線利用研究施設(LEBRA)では 2 結晶型の PXR 発生システムを採用しており、それから得られる X 線は、水平方向に関して一次関数的なエネルギー分散を有している。この分散のエネルギー分解能が高いため、エネルギー分散型の X 線吸収微細構造(XAFS)の測定が可能となる。

2. 目的

XAFS は測定するサンプルが結晶でなくても、測定が可能である。LEBRA では、液体のサンプルを使った XAFS の測定を行った例がない。故に今回は、ヘモグロビン(Hb)の構成要素の鉄の XAFS の測定を試みる。また、鉄に対して鉄化合物の吸収端のエネルギーが、どのように変わるかを調べるために測定する。

3. 実験方法と結果

3.1. ヘモグロビンの XAFS の測定

ヘモグロビンは、タンパク質と鉄から構成される。そのため、エチレンジアミン四酢酸を含んだ 2 種類のバッファー(Tris-HCl バッファー、Hepes バッファー)を使用して、溶液の pH を一定になるようにした。約 0.5mm の厚さの試料ケースに溶液を入れ、PXR のポートに対し水平にサンプルを設置し、そしてサンプルの裏にイメージングプレート(IP)を重ね、バッファーと純水に対して、中心エネルギーが 7110eV の PXR を

60 分間(パルス幅:11.7μs、繰り返し数:2Hz)照射して、PXR の透過度を確認した。透過度を明確にさせるため、IP はリニアアンプで読み込んだ。

図 1 に、バッファーと純水の透過度を示す。Tris-HCl バッファー、純水、Hepes バッファーの順で透過度が高いことが確認できる。この結果を考慮し、Tris-HCl バッファーと純水を用いて、中心エネルギーが 7110eV の PXR を 60 分間(パルス幅:11.7μs、繰り返し数:2Hz)照射し、ヘモグロビンの XAFS の測定を試みた。結果を図 2 に示す。この結果からわかるように、鉄の吸収端を確認することはできなかった。

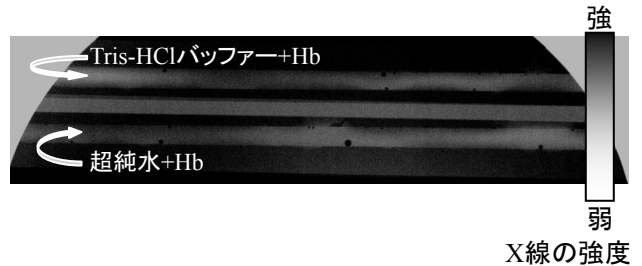


図2 ヘモグロビン(Hb)のXAFSの測定結果

3.2. 鉄化合物の XAFS の測定

鉄箔と 4 種類の鉄の化合物を使用して、XAFS の測定を試みた。サンプルは、鉄箔(厚さ 10μm)、亜硝酸ナトリウムが被覆された鉄箔、赤さび(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、黒さび(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、カセットテープ Type1 (γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:厚さ 18μm)、カセットテープ Type2 (CoγFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:厚さ 9μm)を用いた。赤さびは古くぎの表面を削り、黒さびはスチールウールを燃やし、すりつぶして作成した。

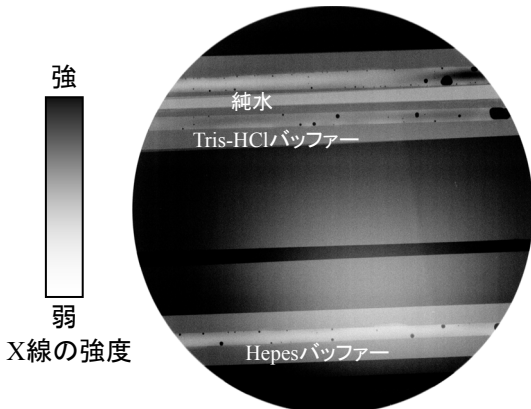


図1 バッファーと純水の透過度実験

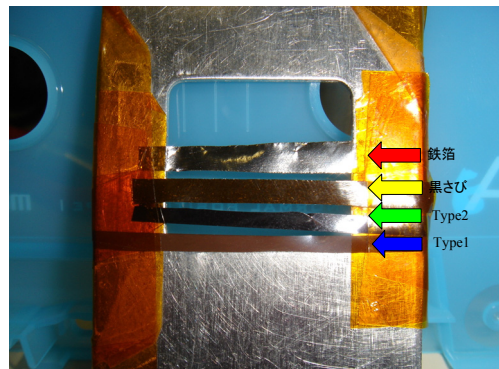


図3 各種サンプルセットアップ例

各種サンプルは、幅約2~3mm、長さ約2cmであり、サンプルホルダーに固定し(図3)、CCDの直前に設置して測定した(図4)。

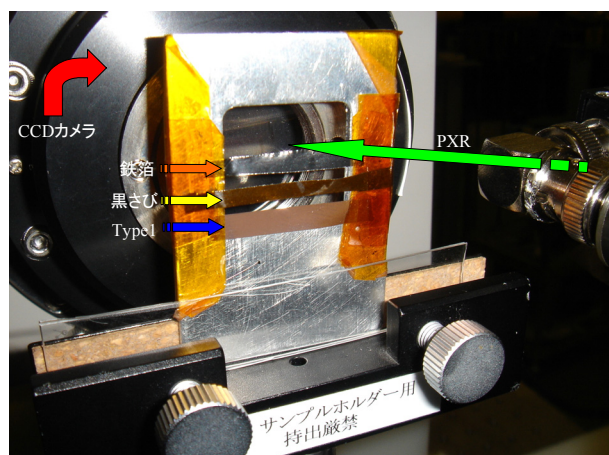


図4 実験風景

はじめに、鉄箔と亜硝酸ナトリウムが被覆された鉄箔に対して、XAFSの測定を試みた。PXRの中心エネルギーを7110eV付近に設定し、30分間(パルス幅:11.7 $\mu$ s、繰り返し数:2Hz)照射した。また、CCDは視野が狭いため、中心エネルギーを少しずつ変えて測定し、各測定で得られたデータを結合し、そのXAFSスペクトルを図5に示した。この結果から、亜硝酸ナトリウムの被覆の影響は少ないことがわかった。

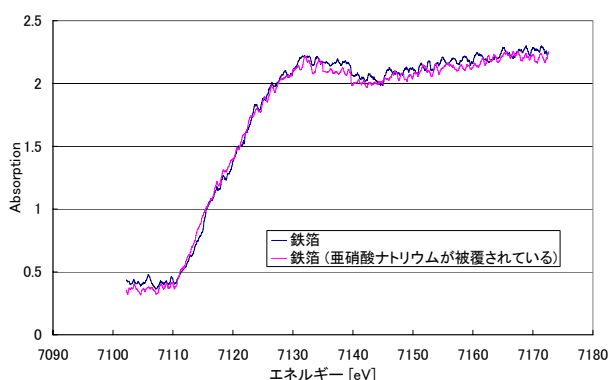


図5 鉄箔のXAFSスペクトル

次に、4種類の鉄化合物のXAFSの測定を行った。この測定では比較のために、亜硝酸ナトリウムが被覆されていない鉄箔をサンプルと並べて照射した。

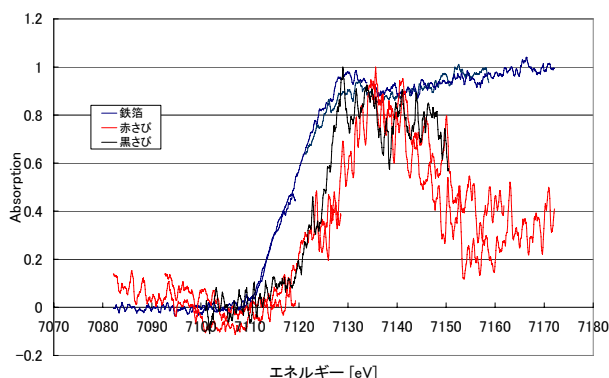


図6 鉄箔、赤さび、黒さびのXAFSスペクトル

赤さびと黒さびに対して、また、カセットテープ Type1、Type2 に対して、XAFSの測定を試みた。PXRの中心エネルギーを7110eV付近に設定して30分間(パルス幅:約12 $\mu$ s、繰り返し数:2Hz)照射した。得られたXAFSスペクトルを図6、図7に示す。図6と図7より、鉄箔に対して4種類の鉄化合物は、吸収端のエネルギーが高くなっていることが伺える。また、Type1とType2とでは、XAFSスペクトルに顕著な違いは見られなかった。

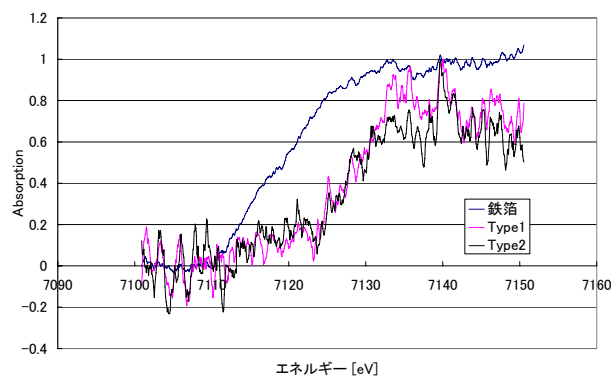


図7 鉄箔、カセットテープ Type1、Type2 のXAFSスペクトル

#### 4. 考察

##### ヘモグロビンのXAFSの測定

バッファーと純水に対するPXRの透過度を調べる実験では、Tris-HClバッファー、純水、Hepesバッファーの順番で透過度が高かった。Hepesバッファーは、PXRの強度が弱い箇所の付近で測定をしたため、透過度が低かった可能性がある。

また、ヘモグロビンのXAFSのスペクトルが確認されなかった理由としては、PXRのエネルギーに対してサンプルが厚いことと、溶液中の鉄の含有量が少ないことが原因であると考えられる。ヘモグロビンのXAFSの測定を行うには、新たな実験方法を考えなければならない。

##### 鉄箔と4種類の鉄化合物のXAFSの測定

鉄箔と亜硝酸ナトリウムが被覆された鉄箔とのXAFSのスペクトルは、ほぼ同じスペクトルが得られた。このことから、亜硝酸ナトリウムがXAFSのスペクトルに及ぼす影響は、少ないと考えられる。

次に、鉄箔に対して、赤さび、黒さびのXAFSのスペクトルは、吸収端のエネルギーが高くなっていることが伺える。黒さびに対して赤さびは、高エネルギー側にあるように思える。しかし、より明瞭な違いを確認するためには、サンプルの純度を高くしなければならないと考えられる。

鉄箔とカセットテープ Type1、Type2 のXAFSのスペクトルは、鉄箔に対してカセットテープ Type1、Type2 の吸収端のエネルギーが高エネルギー側に移動していることがわかった。また、Type1とType2に関しては、明瞭なXAFSのスペクトルの違いは確認できなかった。これは、PXRのエネルギーに対してサンプルが薄いためであると考えられる。そこで、サンプルを厚くすれば、違いがでると思われる。

