

BL23SU

JAEA重元素科学Ⅱ

1. 概要

重元素科学ビームライン (BL23SU) は、高輝度軟X線を利用したアクチノイド化合物の電子状態の研究を主目的とする。利用実験は、蓄積リング棟実験ホール内の表面反応リアルタイム光電子分光ステーションと生物物理分光ステーション、さらにRI棟内のアクチノイド実験ステーションで展開されている。

2. 表面反応リアルタイム光電子分光ステーション

BL23SU軟X線放射光の特性を活かした表面および界面の化学反応観察、化学状態および電子状態分析を実施した。本装置は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の実施機関であるJAEAの登録装置の一つである。機能性材料の表面物性や酸化物形成過程などのさまざまな研究に利用されている。

触媒や水素吸蔵材料として注目されるPd単結晶/多結晶、Pd系合金あるいはPdナノ粒子の表面構造と電子状態の関係および表面酸化物の化学状態分析、表面酸化物の形成過程や水素存在下での還元反応などが、その場合光電子分光によって調べられた。また、CuおよびCu合金に対する酸素分子 (O_2) による酸化やエチレンとの反応が、その場合光電子分光と超音速分子線によって調べられた。また、超音速分子線を使ったCu合金表面におけるアルコール合成反応の挑戦的探索研究も実施された。近年、安価な触媒材料として注目されるNiに関して、単結晶表面の自然酸化膜の分析、その水素 (H_2) 雰囲気における酸化物の分解反応のリアルタイム光電子分光観察が行われた。また、水素吸蔵合金であるVTiCr合金微粒子の表面酸化物の化学状態分析および加熱あるいは水素雰囲気におけるその分解反応のその場合光電子分光分析が行われた^[1-3]。

半導体デバイス材料の研究として、パワーエレクトロニクスへの応用を目指した窒化ガリウム (GaN) の表面および界面分析が実施された。ヘテロ接合GaN基板あるいはAlGaNやGaN基板上にプラズマCVD成膜した酸化物界面の化学状態に関してas-grownあるいは高温アニール後のその場合光電子分光分析が系統的に行われた^[4-6]。また、良好なゲート絶縁膜はGaNのパワーデバイスへの応用にとって極めて重要であり、一酸化窒素 (NO) などの酸素分子 (O_2) 以外のさまざまな酸化剤が検討されている。そこで、He希釈したNOガスを用

いてGaN表面の分子線による酸化反応のその場合光電子分光実験が行われた。吸着酸素量や化学状態の時分割観察が行われ、酸素分子を使った表面絶縁膜形成との比較が進められた。今後、本実験法はNO触媒反応研究などへの応用も期待されている。

二酸化チタン (TiO_2) は、光触媒や色素増感太陽電池の電極材料などとして幅広い応用が期待されている。ルチル型に対してアナターゼ型 TiO_2 は、表面構造とともにその反応性の理解は十分でない。パルスレーザー堆積法 (PLD) 法により作製したアナターゼ薄膜の表面欠陥とその反応性、水蒸気暴露後や超音速酸素分子線照射後の酸素欠陥修復など新しい表面制御方法の探索が、価電子帯、TiおよびO1s光電子分光によるその場合分析によって進められた。一方、炭素を主成分とする機能性材料の研究も注目されている。ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 中の窒素原子とその電子状態分析やシリコンあるいは銅基板上に製膜したフラーレン膜とメタンガスとの反応のリアルタイム光電子分光分析が実施された。グラフェンの電子デバイスへの応用に対しては、酸化グラフェン形成およびその反応制御が極めて重要であるが、室温での酸素曝露ではその生成は困難である。そこで、酸化プロセス技術の開拓に向けて、Cu基板上的グラフェンに対する酸素分子線を使った酸化反応の探索がその場合光電子分光を使って調べられた。また、ダイヤモンド薄膜の酸化状態およびその加熱処理による表面電子状態や化学状態の変化も調べられた。以上のように、さまざまな材料表面に対する反応や機能に関する研究が実施された。

(吉越 章隆)

3. 生物物理分光ステーション

放射線は発ガンや突然変異など、遺伝的な影響を与えるリスク要因であると同時に、がんの治療などにも有効なツールである。特に、ブラッグピークを利用することで患部への限定的なエネルギー付与が可能となる炭素イオンビームなどの加速器施設において顕著な治療効果を挙げているが、国内外における施設の数はまだ十分とはいえない。これに対し、一般のX線源を用いた治療施設はその数は多いが、患部にビームが到達する途上にある正常組織へのエネルギー付与も不可避に起こる。そこで、なるべく低い線量に抑え、がん細胞にのみ特異的に

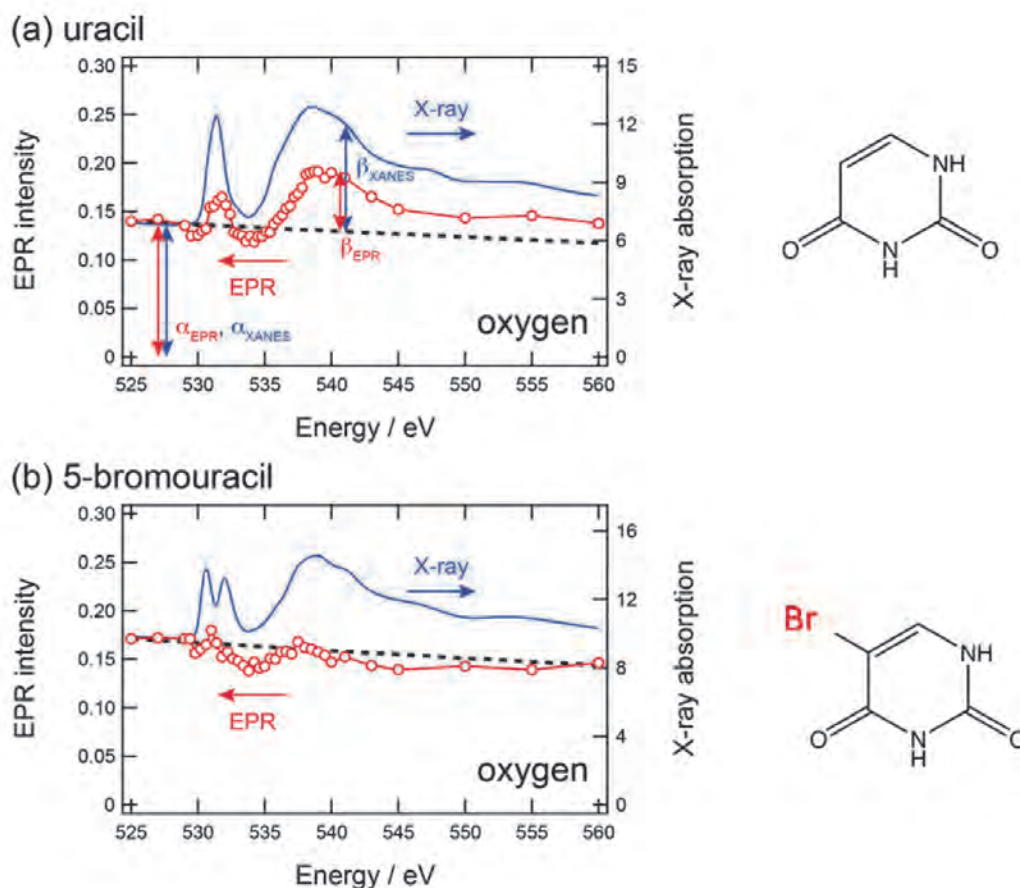


図1 酸素K殻吸収端領域において観測されたウラシル (uracil) およびブロモウラシル (5-bromouracil) のEPR信号強度 (赤丸)、および軟X線吸収スペクトル (青線)

細胞死を誘発させるような放射線増感薬剤の開発が望まれている。ハロゲン原子を含むピリミジン塩基は、その有力な候補である。これらのDNAを取り込ませた細胞は、放射線照射による致死効率が数倍から10倍程度に上昇することが過去の研究で報告されている。しかしハロゲンの存在によるDNA損傷の誘発プロセスについては、ほとんど明らかにされていない。生物物理分光ステーションではこれまで、DNAを構成する原子の内殻イオン化領域においてさまざまな分光手法によるDNA損傷の物理化学的なプロセスの研究を実施している。2017年度は主にハロゲン塩基に対する軟X線吸収スペクトル測定、および軟X線吸収によりハロゲン塩基試料中に生じた不対電子種を電子常磁性共鳴 (EPR) 測定により定量した。一方、DNAの主鎖が切断されるタイプの損傷は、ハロゲンの有無によらず細胞死の主要な要因と考えられている。その主鎖切断に至る詳細なメカニズムを明らかにするため、DNAの骨格分子であるデオキシリボースの薄膜に対する軟X線照射による脱離イオン測定を行うと同時に、時間発展密度汎関数法 (TDDFT) による結合切断のシミュレーションも行った。

DNAやRNAなどの遺伝暗号を担う塩基のうち、ピリミジン塩基にBrやIを結合させたハロゲン化塩基は、有力な放射線増感剤として期待されている。そこでこれらのハロゲン化ピリミジン塩基およびチミンやウラシルなどのハロゲン化されていない通常のピリミジン塩基を無酸素銅上に蒸着することで薄膜を作製した。これら薄膜を、BL23SUビームラインに接続したEPR装置の真空チャンバ内のマイクロ波キャビティに挿入し、窒素および酸素のK殻イオン化閾値近傍で照射するエネルギーを掃引しながらEPRスペクトルを測定した。得られたEPRスペクトルを2階積分することで、EPR強度を得た。この強度を、観測された不対電子種の収量として評価した。一般的に、分子上の不対電子は極めて反応性に富むフリーラジカルと呼ばれ、その後のDNA損傷プロセスなど化学変化の起点になると予想される。典型的な測定結果として、Brを持つ5-ブロモウラシルの不対電子収量の軟X線エネルギー依存性、および比較のための吸収スペクトルを図1に示した。吸収スペクトルは、EPR測定に用いた試料に対して全電子収量法により測定した。Brが無い通常のウラシルの場合、吸収スペクトル上の微細構造に対応した構造がEPR信号強度

のエネルギー依存スペクトル上にもはっきりと確認された。このことから、ウラシルの場合にはDNA損傷に至る確率は内殻のエネルギー吸収にほぼ比例すると推測された。一方Brを持つ5-ブロモウラシルの場合、予想とは全く異なり酸素のK殻励起・イオン化に相当する構造が消失した。この傾向は、窒素のK殻吸収端領域でも同様に確認された。さらに、Brの代わりにFを含む5-フルオウラシル、Clを含む5-クロロウラシル、Iを含む5-ヨードウラシル、およびハロゲンを含まないチミンとシトシンについても同様に測定を行ったところ、K殻吸収端におけるEPR信号強度は置換した官能基の電気陰性度に強く依存することが明らかになった^[7]。窒素や酸素のK殻励起・イオン化に伴い本来生じるはずの不对電子を、電子吸引力のあるハロゲンが引き寄せ自らが脱ハロゲン化することで塩基本体の不对電子化を打ち消していると推測された^[8]。これが最終的に細胞の放射線増感効果とどのように結びつくかについては、現時点ではまだ明らかではない。現在、ハロゲン化ピリジン塩基の電子比熱測定や光電子分光測定を同時に進め、電子状態の観点からその特徴を明らかにするための努力が続いている^[9]。

一方、DNA主鎖切断の生成初期の物理化学過程を解明するため、DNA主鎖骨格を形成する分子の一部であるデオキシリボースの薄膜に対して、これまで軟X線を照射中に薄膜表面から脱離するイオンを四重極質量分析器により検出し質量スペクトルを解析している。2017年度は特に、水和水分子がデオキシリボースの分解に果たす役割を明らかにするために、固体薄膜上に水分子の層を堆積させた上で脱離イオン測定を行った。その結果、僅か一分子層の堆積によりデオキシリボースの分解が大幅に抑制されたことに加え、水分子にプロトンが付加した H_3O^+ イオンの脱離も観測された。このイオンは、TDDFTを用いた分子動力学シミュレーションの結果から、デオキシリボースあるいは他の水分子から水和水分子に対するプロトン移動によって生じる可能性があることが示唆された^[4]。 H_3O^+ イオンは近傍の他の分子と反応してさらに酸化的な分子変化を引き起こす可能性が高く、近接した部位に鎖切断と酸化的塩基損傷が近接して生じる、いわゆる難修復性のクラスターDNA損傷となる可能性がある^[10]。化学結合切断箇所の詳細を明らかにするため、現在さらに重水素置換したデオキシリボースを試料に用いた脱離イオン測定を進めている。

(藤井 健太郎、横谷 明德)

4. アクチノイド実験ステーション

RI実験棟には光電子分光装置と軟X線磁気円二色性(XMCD)測定ステーションが設置されており、強相関

電子系であるウラン化合物とその関連物質である希土類化合物等の電子状態・磁気状態の研究を進めている。

光電子分光測定ステーションにおいては、角度分解光電子分光(ARPES)を用いた強相関電子系に対する研究を進めている。光電子分光ステーションでは、2016年度に開発した3次元ARPES(3D-ARPES)をさらに多くのウラン化合物に適用することにより、その立体的な電子状態を明らかにした。2017年度は、反強磁性と超伝導の共存を示す UPd_2Al_3 に対する実験を行った。 UPd_2Al_3 は超伝導転移温度 $T_{\text{sc}}=1$ Kの重い電子系超伝導体であるが、反強磁性転移温度 $T_{\text{N}}=14$ Kで比較的大きな磁気モーメント(0.85 μB)を持つ反強磁性転移を示す。常磁性相の UPd_2Al_3 に対する実験の結果、運動量空間において k_x , k_y , k_z のすべての情報を含む完全な3次元バンド構造とフェルミ面の情報を取得することに成功し、これまで捉えられてこなかった3次元の電子状態を捉えることができた。特にこの化合物は立体的で複雑な電子状態を持っており、どのフェルミ面が超伝導に関与しているかについて議論が分かれている状況にある。これらの基本的な構造はU 5f電子を遍歴として取り扱ったバンド計算によって再現されることが明らかになったが、一方で、U 5f準粒子バンドのエネルギー分散はバンド計算よりも狭くなっており、電子相関効果の重要性も明らかとなった。また、バンド計算で予想されている幾つかのフェルミ面が実験的には存在しないことも明らかとなった。今後、各種理論との比較を進めることにより、超伝導の舞台となっている電子構造を明らかにする。その他、論文としては、隠れた秩序転移を示す URu_2Si_2 のTh置換系である ThRu_2Si_2 に対するARPES研究^[11]、系統的な磁気的性質を示す UX_3 ($X=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)に対するARPES研究^[12]などが報告された。

軟X線磁気円二色性(XMCD)測定ステーションでは、ウラン化合物の磁性の研究をはじめとして、強相関電子系や機能性磁性材料にいたる幅広い研究を展開している^[13-16]。ウラン化合物においては、強磁性超伝導を示す UCoGe 、低温でメタ磁性転移を示す UCoAl 、ウラン化合物としては比較的高い強磁性転移温度をもつ UCu_2Ge_2 など、複数の磁性元素をもつ物質で多様な磁性を示す。その起源を理解するためにはウランおよびリガンド元素とりわけ磁性元素である遷移金属のそれぞれの磁性を把握することが重要であると我々は考えている。そこで元素選択的磁気プローブであるXMCDにより、U 5f電子と遷移金属3d電子の磁性をそれぞれ調べた。その結果、遷移金属の3d電子における軌道磁気モーメントが増大していることが見いだされ、その度合いは物質により異なることが分かった。このことは物質の磁性を担っているU 5f電子と遷移金属3d電子がどのよう

に相互作用しているのかを理解するうえで重要な情報であると考えており、遷移金属を含むほかのウラン化合物についても実験を行い、比較検討を行う予定である。一方、4f電子系で3d遷移金属を含むCeFe₂のXMCDの温度・磁場依存性による研究からも興味深い報告があった。Fe L_{2,3}吸収端の吸収(XAS)スペクトル、XMCDスペクトル、およびCe M_{4,5}吸収端のXASスペクトル形状には温度・磁場による変化は見られなかった。しかしながら、Ce M_{4,5}吸収端のXMCDスペクトル形状においては顕著な温度・磁場依存性が見つかった。これはCe 4f電子状態が外場に対して非常に敏感であることを実験的に明瞭に示しており、4f電子強相関電子系が示す複雑な磁性の理解にとって重要な知見である^[13]。また、外部研究機関との研究では、東京大学のグループは高効率のスピ注入材料として期待されているCoFe₂O₄薄膜における膜厚依存性を詳細に調べることで、性能劣化の要因である界面における磁気デットレイヤーの発生原因を明らかにした^[14]。このほか、大阪大学のグループは、ハールメタルホイスラー合金Mn₂VAlについて、XMCD実験とX線非弾性散乱実験および理論計算を組み合わせ、Mn 3d電子は遍歴的であるがV 3d電子は比較的局在性が強いことを明らかにした^[15]。また、東北大学のグループは、Ni_xFe_{4-x}N薄膜において、NiおよびFe L_{2,3}吸収端におけるXASスペクトル形状やそれぞれの元素における磁気モーメントの大きさのx依存性を調べることで、逆ペロブスカイト結晶構造においてNi原子がどのサイトを好んで占めるのかを明らかにした^[16]。これらの成果は元素選択的な磁気プローブかつXMCDの高精度検出性能を巧みに組み合わせた研究の好例である。

(藤森 伸一、竹田 幸治)

参考文献

- [1] 岡田美智雄, 津田泰孝, 吉越章隆, デイニョ ウィルソン, 日本銅学会誌「銅と銅合金」第56巻 (2017) 232.
- [2] 小川智史, 塚田千恵, 村井崇章, 吉田光, 吉越章隆, 池永英司, 八木伸也, 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2018).
- [3] 多賀稜, 小川修一, 尾崎司, 吉田光, 吉越章隆, 高桑雄二, 2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会.
- [4] T. Yamada, J. to, R. Asahara, K. Watanabe, M. Nozaki, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.* 121, 035303-1 (2017).
- [5] K. Watanabe, M. Nozaki, T. Yamada, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and Heiji Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* 111, 042102 (2017).
- [6] T. Yamada, K. Watanabe, M. Nozaki, H. Yamada, T. Takahashi, M. Shimizu, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *APEX* 11, (2018) 015701.
- [7] T. Oka, A. Yokoyay, K. Fujii, Y. Kinoshita, and T. Sekine: to be published.
- [8] A. Yokoya: 1st QST International Symposium, Quantum Life Science, 25-26 July, 2017, Chiba, Japan
- [9] 鬼澤美智, 芳賀芳範, 田中成典, 鯉渕誠也, 横谷明德: 合同シンポジウム「量子生命科学の世界へようこそ」, 日本放射線影響学会第60回大会, 10月25 - 28日, 2017, 千葉.
- [10] K. Fujii, Y. Izumi, A. Narita, Ghose KK, P. López-Tarifa, A. Touati, R. Spezia, R. Vuilleumier, M.P. Gaigeot, M.-F. Politis, M.-A. Hervé du Penhoat, and A. Yokoya, *Radiat. Res.* 189, (2018) 264.
- [11] S. Fujimori, M. Kobata, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Matsumoto, E. Yamamoto, N. Tateiwa, and Y. Haga, *Phys. Rev. B*, 96, (2017) 125117.
- [12] S. Fujimori, M. Kobata, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B*, 96, (2017) 115126.
- [13] Y. Saitoh, A. Yasui, H. Fuchimoto, Y. Nakatani, H. Fujiwara, S. Imada, Y. Narumi, K. Kindo, M. Takahashi, T. Ebihara, and A. Sekiyama, *Phys. Rev. B* 96, (2017) 035151.
- [14] Y. K. Wakabayashi, Y. Nonaka, Y. Takeda, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, G. Shibata, A. Tanaka, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori, and R. Nakane, *Phys. Rev. B* 96, (2017) 104410.
- [15] K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, S. Fujioka, H. Yomosa, Y. Nakatani, T. Kiss, A. Sekiyama, F. Kuroda, H. Fujii, T. Oguchi, A. Tanaka, J. Miyawaki, Y. Harada, Y. Takeda, Y. Saitoh, S. Suga, and R. Y. Umetsu, *Phys. Rev. B* 97, (2018) 035143.
- [16] F. Takata, K. Ito, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Takanashi, A. Kimura, and T. Suemasu, *Phys. Rev. Materials* 2, (2018) 024407.

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門
物質科学研究センター
アクチノイド科学研究グループ

吉越 章隆

電子構造研究グループ

藤森 伸一、竹田 幸治

量子科学技術研究開発機構
量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所
東海量子ビーム応用研究センター

藤井 健太郎、横谷 明徳