



目 次

分析機器解説シリーズ(38) 2

トピックス 8
トリチウム(水素ガス状トリチウム)の環境中での挙動

お知らせ 11

1. はじめに

探針(プローブ)で試料表面を走査することにより特定の物理量を局所的に測定する走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)が、新しい表面解析手段として脚光を浴びている。SPMの中で、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)と原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)は、物質表面の構造を原子レベルで観察でき、その観察が真空中、大気中、溶液中で可能な装置である。STMは物理量としてトンネル電流を測定するために、導電性の試料あるいは超薄(1nm以下)の絶縁性試料の構造評価に限られる。一方、AFMは物理量として分子間力を測定するため、測定試料を選ばず、絶縁性試料の構造評価も可能である。本稿では、AFMの原理を解説し、その測定例を紹介する。

2. 原 理

図1は、AFMの構成図である。AFMは、先端曲率半径の小さな(~50nm)プローブを有する板ばね状のカンチレバー、レバーのたわみを検出する測定系、レバーのたわみを制御するためのフィードバック回路を備えた試料走査系及び得られたデータをイメージとして表示する信号処理系から構成される。

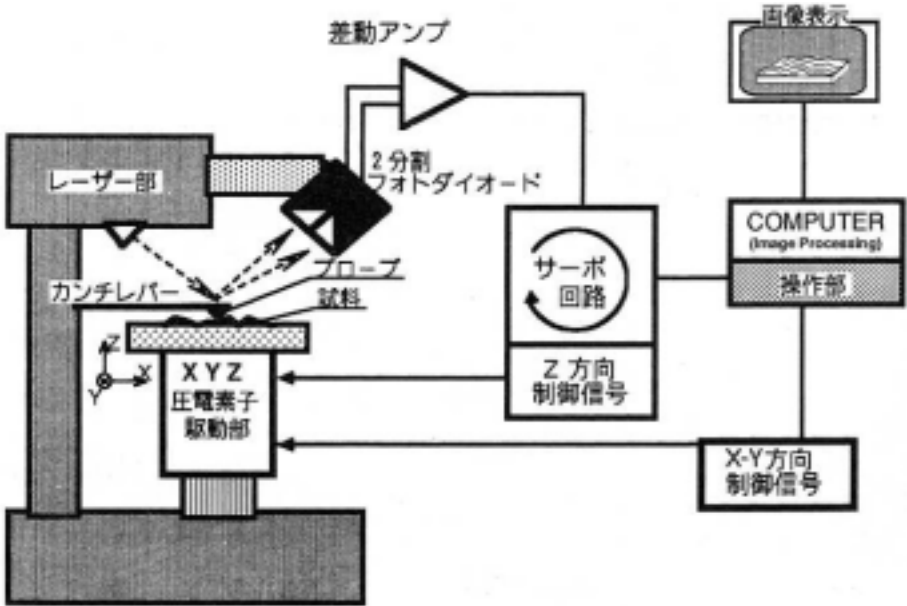


図1 原子間力顕微鏡(AFM)の構成図

図2は、プローブと試料、及びそれらを近づけたときに得られるフォースカーブの概念図である。図2で右側から左側への変化は、試料表面をプローブに近づける動きに対応する。 z と d は原子間力である引力と斥力が釣り合った状態(図2(b))での試料とカンチレバーの位置($z, d=0$)からの各々移動量とたわみ量である。たわみ量の測定は、(1)トンネル検出方式、(2)レーザー干渉方式、(3)光てこ方式があるが、簡便さから市販品のAFMには光てこ方式が用いられている。光てこ方式とは、てこ(カンチレバー)背面からの光の反射角がてこのたわみ量により変化することを利用して、反射した光を二分割フォトダイオードで検出し、入射光強度の相対値によりてこのたわみ量を求めるものである。プローブを試料表面に近づけていくと、まずファン・デル・ワールス引力が主に働き、カンチレバーが試料表面側にたわむ(図2(a))。たわみ量 d はプローブ先端と試料表面間に働く原子間力の大きさ(F)に比例し、 $F=kd$ と表わせる。 k はレバーのばね定数である。つまり、たわみ量の測定により、プローブ先端と試料表面間に働く力が検出できる。プローブをさらに近づけると、原子核間の反発に起因する斥力が増加し、引力と斥力が釣り合い、 $d=0$ となる(図2(b))。さらにプローブ

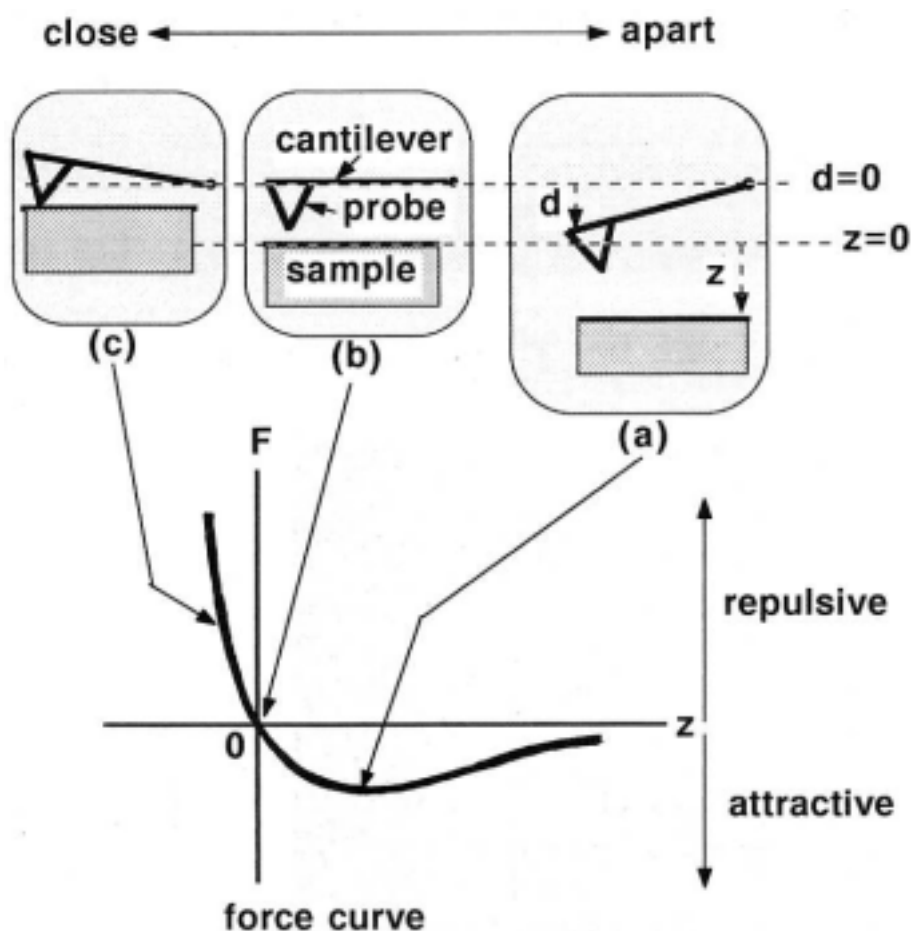


図2 てこ - 試料表面間の距離変化とフォースカーブの概念図

プローブを近づけると斥力が顕著となり、レバーは試料表面に対し逆方向にたわむ(図2(c))。これらプローブと試料表面間に働く力(原子間力)をモニターしながらプローブを試料表面に対して走査することによって、試料表面の2次元的な観察像を得る。走査方法は、“力一定モード”と“変位可変モード”の2種類がある。力一定モードとは、原子間力(通常 $\sim 10^{-9}$ Nの斥力)を一定にするように試料の位置を制御(試料をのせたピエゾ素子のZ軸を上下動)しながら試料をX、Y軸方向に走査することで、試料の形状・スケールの正確な像が得られる。変位可変モードとは、試料台の高さ(z軸)を固定し、X、Y軸方向に走査することでレバーの変位を直接データとして読み込む。力一定モードに比べスケールの信頼性は悪いが、高速での観察が可能である。

3. 測定例

現在までにAFMによる観察は数多く報告されており、NaCl¹⁾やLiF結晶²⁾のへき開面、金結晶表面での銅の電析や溶解現象³⁾、アラキジン酸金属塩LB膜の格子像⁴⁾、リン脂質二分子膜の表面構造⁵⁾、バッファー中での赤血球や白血球の分子像⁶⁾、タンパク質fibrinogenの重合過程⁷⁾等が観察されている。次に、著者らが得たAFM像の観察例を示す。観察は 10^{-9} Nの斥力領域で大気中で行った。

1) 雲母

図3は、雲母(muscovite mica)のへき開面のAFM像である。明るい部分が表面の突起に、暗い部分が表面のくぼみに対応する。観察像にフーリエ変換処理を施していないにもかかわらず、それら明暗のコントラストは非常に鮮明である。図4は、X線解析により決定された雲母の結晶構造⁸⁾の模式図である。図3と図4の比較から、図3の明るい部分はへき開面に存在するカリウムイオン(図5(a))あるいは酸素原子3個の集団(図5(b))を表わすと考えられる。いずれにしてもX線回折

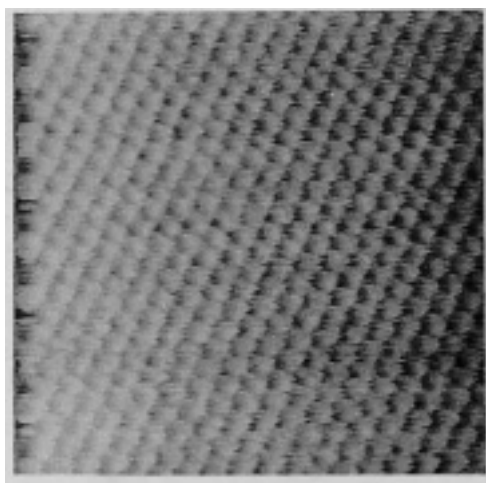


図3 雲母へき開面のAFM像(10×10nm)

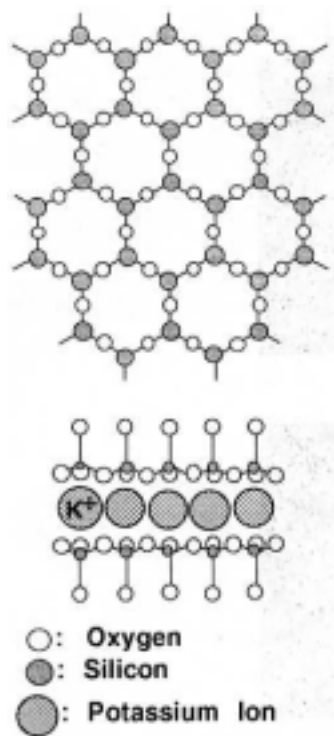


図4 雲母の結晶構造の模式図
平面図(上)、断面図(下)

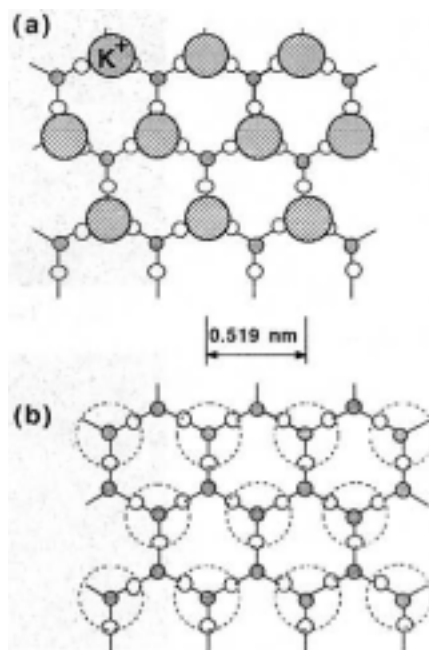


図5 カリウムイオン(a)及び酸素原子集団(b)による結晶格子の模式図

により得られたそれらの格子間隔は0.519nmであり、AFM像で得られた値 0.52 ± 0.07 nmと良く一致する。

2) 2次元高分子超薄膜

図6は、水面展開法により調製した2次元ポリスチレン超薄膜表面のAFM像である。高さ方向のスケールは、水平方向のその2倍に拡大されている。膜表面には規則的に配列した探さ数nmの凹凸が観察され、2次元超薄膜は膜厚の局所的な揺らぎが小さく平滑であることが確認された。また、膜厚 t の減少にともない膜表面の粗さが顕著となる。2次元超薄膜の中性子及び線の小角散乱解析より、膜厚が薄くなるに従い高分子鎖間の絡み合いの度合いが小さくなり高分子鎖が孤立鎖に近づくことが明かとなっている⁹⁾。従って、図6に示された膜厚減少にともなう表面粗さの増大は、高分子鎖が孤立鎖に近づくことに依るものと推測される。2次元超薄膜の膜厚は一本の高分子鎖の広がりよりも薄いために、一本の高分子鎖の凝集状態が膜表面の平滑性に反映されたと考えられる。

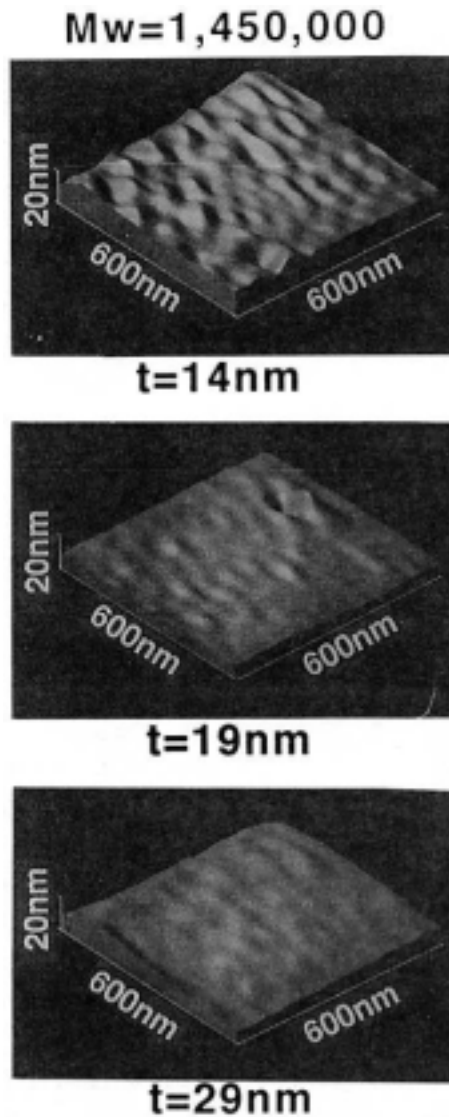


図6 2次元高分子超薄膜のAFM像；(a)膜厚 $t = 14\text{nm}$ 、(b) 9nm 、(c) 26nm

4. おわりに

AFMは原子レベルでの3次元分解能をもち、測定環境を選ばず、絶縁試料の測定も可能であり、ファン・デル・ワールスカ以外の静電気力や摩擦力の測定も可能で、表面の力学特性の評価が可能である、という利点を有する非常に強力な表面解析装置である。しかし、AFMは今なお発展途上の装置であり、様々な問題点が指摘されている。原子間相互作用の及ぶ範囲が広いために、プローブの先端形状が分解能に大きく影響する¹⁰⁾。また、現在用いられている斥力の大きさ ($\sim 10^{-9}$ N)では測定により破壊される試料もある。従って、試料を破壊することなく高分解能の

AFM 像を得るためには、カンチレバーの性能向上、つまり先端曲率半径及び質量の小さいプローブの開発が望まれる。また、大気中で測定されるフォースカーブの形状は図2に描かれたカーブのそれより複雑でヒステリシスも示す。その原因は試料表面に吸着している水等の汚染層の表面張力によると考えられており¹¹⁾、試料とレバーを液中に浸漬するという様に表面吸着層の影響を避ける工夫が必要である。

参考文献

- 1) G. Meyer and N. M. Amer, Appl. Phys. Lett., 56, 2100 (1990)
- 2) E. Meyer, H. Heinzelmann, D. Brodbeck, G. Overney, R. Overney, L. Howald, H. Hung, T. Jung, H.R. Hidber and H.J. Guntherodt, J. Vac. Sci. Technol., B9, 1329 (1991)
- 3) S. Manne, P. KHansma, J. Massje, V. B. Eljngs and A. A. Gewjrt, Science, 251, 183 (1991)
- 4) E. Meyer, L. Howald, R. M. Overney, H. Heinzelmann, J. Frommer, H. J. Guntherodt, T. Wagner, H. Schier and S. Roth, Nature, 349, 398(1991); L. Bourdieu, P. Silberzan and D. Chatenay, Phys. Rev. Lett., 67, 2029(1991); D.K. Schwartz, J. Garnaes, R. Vjswanathan and J. A. N. Zasadzinski, Science, 257, 508 (1992).
- 5) J. A. N. Zasadzinski, C. A. Helm, M. L. Longo, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould and P. K. Hansma, Biophys. J., 59, 755 (1991).
- 6) H.J. Butt, E. K. Wolff, S.A.C. Gould, B. D. Northern, C. M. Peterson and P. K. Hansma, J. Structural Biol., 105, 54 (1991).
- 7) B. Drake, C.B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T.R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Canne11, H. G. Hansma and P. K. Hansma, Science, 243, 1586 (1989).
- 8) W. L. Bragg and G.F. Claringbull, "The Crystalline State", Vol.4, Butterworths, London, 1965.
- 9) K. Shuto, Y. Oishi, T. Kajiyama and C. C. Han, Polymer J., 25 (3), (1993)
- 10) E. Tekman and S. Ciraci, J. Phys., 2613(1991); T. P. Weihs, Z. Nawaz, S. P. Jarvis and J. B. Pethica, Appl. Phys. Lett., 59, 3536 (1991).
- 11) A. L. Weisenhorn, P.K.Hansma, T. R. Albrecht and C. F. Quate, Appl. Phys. Lett., 54, 2651 (1989).

トピックス

トリチウムガス（水素ガス状トリチウム）の環境中での挙動

理学部 百島 則幸

トリチウム(^3H 、T)は半減期 12.3 年の低エネルギー線放出核種で、最も危険性の少ない放射性核種の一つとして放射線障害防止法でも取り扱われている。トリチウムは宇宙線と大気成分の相互作用で恒常的に生成している天然誘導放射性核種であり広く環境中に多様な化学形(水、水素ガス、有機物など)で存在している。そして天然トリチウムは地球上に平衡状態で 1.3×10^{18} Bq 存在していると推定されている。将来核融合炉(DT炉)が実現すると、一つの施設でこの天然存在量と同程度の大量のトリチウムを使用すると言われている。そのため、核融合炉の実現に先立ち、環境中でのトリチウムガス(核融合炉でもっぱら使用予定の化学形)の動態を十分解明しておく必要がある。

現在の大気についてトリチウム濃度を分析した結果を図1に示す¹⁾。年平均での大気中トリチウム濃度は水素(HT)、水蒸気(HTO)、炭化水素(HC)の順であり、HT濃度は他の2倍程度である。HTO濃度は大気湿分と良い相関を示すが²⁾、HTやHC濃度は季節や気象と無関係に変動するようである²⁾。しかし、年平均で見るとこの数年はほぼ一定濃度を示している。以上の大気中の主要な三成分について特徴的なことは比放射能(トリチウム原子/水素原子)が大きく異なっていることである。

核融合炉から大気環境へ放出が予想される

トリチウムはトリチウムガスであることから、その動態が最も関心の持たれるところである。カナダとフランスで行なわれたトリチウムガスの野外放出実験では、トリチウムガスは土壤に接触すると速やかにトリチウム水に酸化されることがわかった。図2に九大構内の土壤にトリチウムガスを接触させたときの変化の様子を示す³⁾。トリチウムガスを水素ガスで希釈するとその酸化速度は希釈の程度に応じて遅くなることから、トリチウムガスと水素ガスは同じ機構で酸化されると思われる。何れにしても極めて短時間のうちにトリチウムガスは水に酸化される。土壤湿分や温度を変えてトリチウムガスの酸化速度を測定したところ、最適な土壤湿分と温度が存在していた。また、乾燥した土壤は全く酸化能力を持たなかった。これらのことからトリチウムガスの酸化は酵素反応(微生物

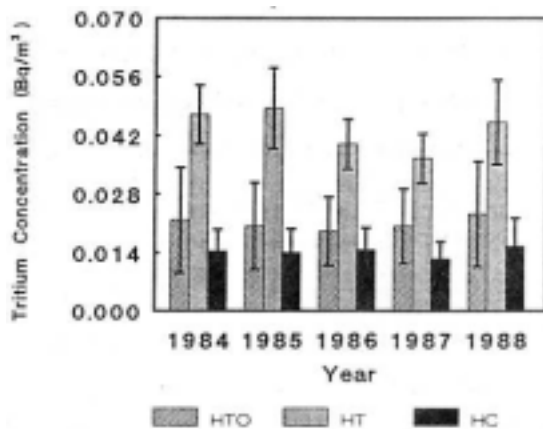


図1 福岡市で測定した大気中トリチウム濃度の年平均値。水蒸気(HTO)、水素(HT)、炭化水素(HC)

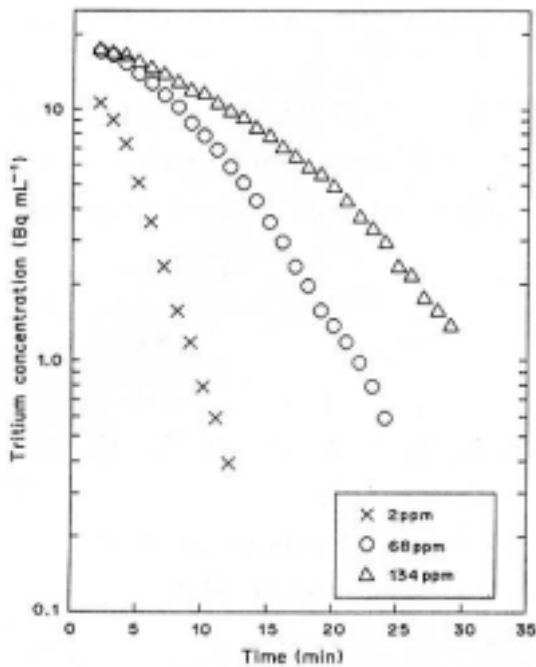


図2 土壤によるトリチウムガスの酸化。トリチウムガスを水素ガス(2.68, 134ppm)で希釈すると酸化速度が遅くなる。土壤は九大理学部中庭で採取した。

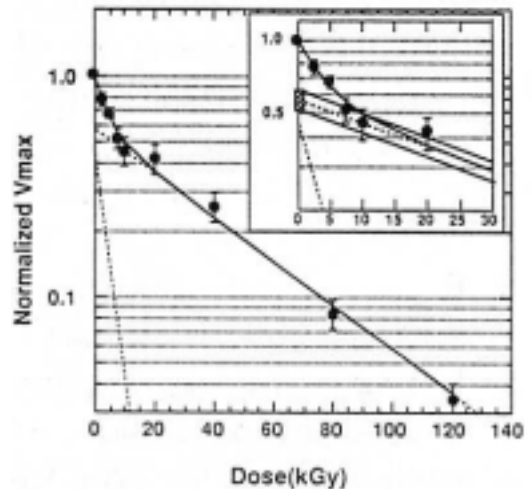


図3 ガンマ線照射した土壤によるトリチウムガスの酸化。土壤は九大理学部中庭で採取した。

物)と結論される。また、九州各地のさまざまな土壤について調べたところすべての土壤がトリチウムガス酸化能力を持っていた。このことはトリチウムの酸化を担う微生物が環境中に広く分布していることを意味している。

トリチウムガスの微生物による酸化機構を更に明らかにするため、ガンマ線照射で土壤を殺菌して酸化実験を行った⁴⁾。その結果を図3に示す。トリチウムガスの酸化は放射線に対して感受性が異なる二つの成分からなっていることがわかった。土壤中には様々な生物が住んでいるが、高等な生物(ミミズなど)ほど放射線に弱く数百 Gy で死ぬことが知られている。比較的放射線に強いとされる菌類やバクテリアなどでも数 kGy でやられてしまう。従って低線量域での速い酸化速度成分はこれらの微生物の活動に因るものと考えられる。また、高放射線量域の遅い成分は 100kGy でも活性を示していることから、土壤酵素(生物の死骸や生物から排出されたものなど)によるものと推定される。遅い成分を照射線量ゼロへ補外してやると、トリチウムガスの酸化は微生物と土壤酵素でおおよそ半々ずつ担っていることがわかる。

以上述べたように、トリチウムガスは環境中で土壤(微生物と酵素)により速やかに水に変換される。核融合施設から放出されたトリチウムは施設近傍の土壤にトリチウム水として固定され、その後トリチウム水蒸気となって再び大気に戻ると予想される。このことは、放射線防護の立場からすると考慮を要する。すなわち、より人間に取り込まれやすいトリチウム水の許容濃度はトリチウムガ

スより約3万倍厳しく設定されているからである。同量のトリチウムの場合トリチウム水はトリチウムガスより約3万倍危険性があると言える。

1991年11月に英国でJETトカマクにより史上初のDTプラズマ燃焼実験が行なわれた⁵⁾。このとき使用されたトリチウムはわずか 4×10^{13} Bqであるが1996年から本格的燃焼実験が予定されている。今後日本も含め、核融合炉実現に向けた実験の進展とともにトリチウムガスの環境動態の重要性が大きくなることは間違いない。

文 載

- 1) N. Momoshjma, T. Okaj, T. Kajj and Y. Takashjma, Radiochim. Acta, 54, 129 - 132 (1991)
- 2) T. Okaj and Y. Takashjma, App1. Radiat. Isot., 42, 389 - 393 (1991)
- 3) N. Momoshjma, Y. Nagasato and Y. Takashjma, App1. Radiat. Isot., 41, 655 - 660 (1990)
- 4) N. Momoshjma, Poppy I. T. and Y. Takashjma, J. Nuc1. Sci. Technol., 29, 1011-1017 (1992)
- 5) 伊藤早苗、伊藤公孝、日本原子力学会誌、34, 500 - 505 (1992)

お 知 ら せ

1. 登録装置についての変更

1 登録取消装置

- ・レーザーラマン分光光度計

型 式：日本分光 R - 500 型

管理講座：工学部応用物質化学科量子物性化学講座

2 新規登録装置

- ・質量分析計

型 式：日立 M - 2500 型

管 理 講 座：工学部応用物質化学科人工酵素化学講座

装 置 管 理 者：村上 幸人

装 置 責 任 者：村上 幸人

担当オペレータ：林田 修

利 用 料 金：1 件当り 15,000 円 1 時間当り 5,000 円

装 置 の 性 能：分解能、M / M 40,000

質量範囲、m / z 1,750 (シングルチャージイオン)

イオン化、ESI (エレクトロスプレーイオン化)

登録開始時期：平成 5 年 4 月 1 日

利用等についての詳細は直接管理講座 (内線 5633) にお問い合わせ下さい。

2. 所管装置利用料金について (箱崎地区：中央分析センター工学分室)

改定料金

1 超伝導核磁気共鳴吸収装置 (JNM - GSX400)

装置導入後 5 年経過し、これまでの利用状況を考慮の上、下記のように改定しました。但しこれは試行料金とし、平成 5 年 1 ~ 6 月の利用状況によって再検討の上、変更することもあり得ます。

(1) 通常測定料金 1,000 円 (^1H または ^{13}C 、室温に限る)

- ・但し、 ^1H 測定については 1 回の測定に要する時間は 20 分以内とし、それを超えるもの (1 時間以内) については 500 円加算する。

(2) 特殊測定加算料金 (通常測定料金に加算)

温度変化

a) 昇温測定 1 点につき 400 円加算

b) 低温測定 1 点につき 500 円加算

注) 温度変化測定点の上限は 1 回の申込当たり 8 点とする。

長時間測定

- ・長時間を要する測定(希薄溶液)は、原則として夜間(20:00~8:00)に行い12時間を限度とする。但し、測定温度は室温または30とする。……1,000円加算
- ・昼間においては、1時間以上を長時間測定とみなす。但し、上限を4時間とする。……1,000円加算

相関二次元NMR

- ・COSY、NOESY ……………2,000円加算

2 誘導結合プラズマ質量分析装置(PMS-2000)

A: 4,000円/件

B: 2,000円/時間

- ・但し、これは溶液導入に限る。

付属装置(レーザーアブレーション導入装置、加熱気化導入装置)を利用する場合は1時間につき500円加算する。

- ・利用時間は実質の利用時間とし、チューニング時間等は含まれない。

注) A: 担当オペレータによる依頼測定の場合

B: 利用者自身が装置を利用した場合

(以下文中のA、Bも同様)

3 走査型電子顕微鏡(ABT-32、WET-SEM)

A: 1,000円/件

B: 500円/時間(但し、フィルム代は別料金)

新規設定料金

次の装置の利用料金を下記のように設定しました。

1 材料試験機(AG-5000D)

A: 2,000円/件

B: 500円/時間

2 カールフィッシャ水分計(MKC-210)

水分気化装置(ADP-351)

A: 1,000円/件 (水分気化装置使用の場合)

500円/件 (直接測定の場合)

B: 500円/時間(水分気化装置使用の場合)

300円/時間(直接測定の場合)

尚、御不明な点がございましたら工学分室事務室(内線5973)までお問い合わせ下さい。