

第 65 回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は平成 29 年 6 月 9 日（金）午後 1 時半から 5 時半までサンエイビル 3 階、電子科学研究所講義室において、高田匠氏（京都大学）、松川公洋氏（京都工芸繊維大学）、楊金峰氏（大阪大学）、関修平氏（京都大学）の 4 名の講師をお招きして開催した。座長は前半 2 件を、義家専務理事が、後半 2 件を田川精一大阪大学名誉教授が務めた。なお、講演会終了後、講師の先生を囲んで技術交流会が行われた。

1. 太陽紫外線による老人性白内障の進行とその発症機構の解明

京都大学 原子炉実験所 高田 匠

ご存知のように白内障は、目にあるカメラのレンズの働きをする水晶体が濁ることにより、発症する病気である。水晶体の代謝はないため、進行した白内障の治療は、この濁った水晶体を取り出し、新たに眼内レンズを挿入する方法が取られる。従って国内での失明の原因順位では非常に低いが、世界的には失明原因のトップである。加齢性の白内障は、自覚症状が無い場合が多いが、50歳代で37～54%、60歳代で66～83%、70歳代で84～97%、80歳以上ではほぼ100%と報告されている。従来、その発症原因は不明であったが、講師らのグループでは、水晶体の透明性を維持している蛋白質中のアミノ酸が、老化という長い年月を経て化学的に変化することが主因であることを明らかにしてきた。講演では、この蛋白質構成アミノ酸の化学変化を蛋白質損傷のマーカーとして、白内障に至る過程が易しく解説された。



図 1 講演中の高田講師。

参加者の平均年齢が高いことを見て取ったか、講演は「老化とは何か」という問いかけから始まった。組織・器官内へのダメージ蓄積と機能低下であると定義し、外因性ダメージと内因性ダメージがあると話しは進んだ。外因性ダメージは様々な電磁波が代表である。内因性ダメージは生体内の自発的化学反应である。水晶体は極めて高いタンパク質濃度を持ち、露出しているため外因性ダメージを受け易く、ダメージの蓄積の調査が容易である。ここでのダメージの蓄積は図2に示すように、アスパラギン残基（ASN）やグルタミン残基のアスパラギン酸残基やグルタミン酸残基への脱アミド化、L-アスパラギン酸残基（L- α -Asp）の異性化、D化（D- α -Asp）や β 化（D- β -Asp）である。

脱アミド化すると分子量が変化するので、超高感度な体重計と講師が述べた質量分析装置を用いて、酵素消化物を小スケールで分離しながら、各ペプチドの配列同定を質量で行う。加齢後のヒト水晶体内の構成タンパク質中では脱アミド化修飾が最多となる。脱アミド化は楕円形の水晶体構成タンパク質の安定性を低下させ、水晶体タンパク質の凝集体形成を誘導する。図3は凝集例の写真である。 γ 線照射が水晶体構成タンパク質中の脱アミド化を引き起こすことは、実験的に明らかにされている。

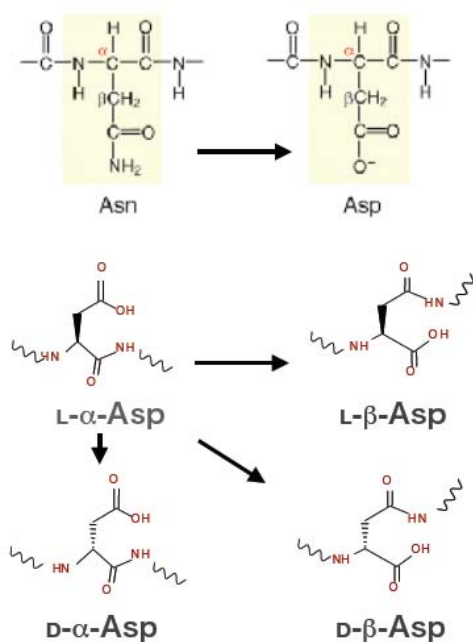


図 2 内因性ダメージ。アミド化 (上図) と異性化 (下図)。

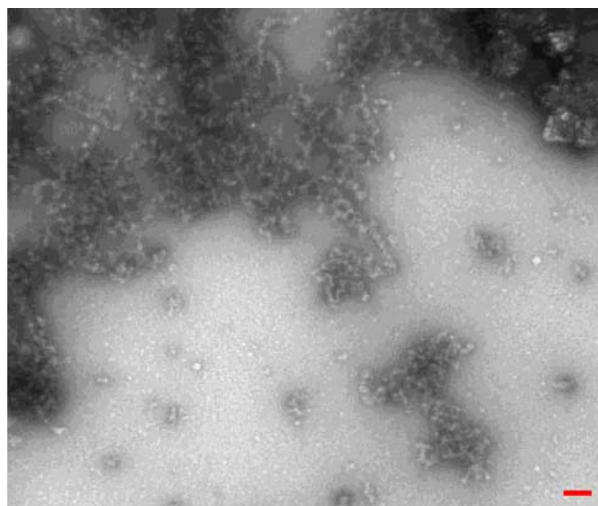


図 3 水晶体構成タンパク質の凝集例。 100nm

タンパク質内 Asp 異性化の影響は荷電部位の変化や主鎖の伸長が生じるだけで、分子量は変化しないので研究されていなかった。LC-MS 解析は全ての情報を蓄えているため、全ピークからペプチドピークを分子量で逆引きすると Asp 異性化が存在するならばピークが複数抽出されることを講師

等は見出した。LC-MS 酵素法は、数種類の酵素を用いて L- α -Asp や L- β -Asp 等を 1 つ 1 つを消化させることにより、残りのものを同定する方法である。実際高齢者の水晶体中のタンパク質中に D-Asp への変化が見つかっている。その凝集増加が水晶体の濁りを引き起こすと考えられる。

白内障とアルツハイマー症はタンパク質結合型 D-Asp が関わる加齢性疾患であるとのこと。その相関は？左と右目で白内障の罹り方が違うのは、ストレスの影響か？老化とはタンパク質の異常凝集であるか？など講師の専門から離れた質問にも、アルツハイマー病は凝集体の代謝ができなくなることが問題、白内障の研究はその予防にも貢献するだろう等、丁寧に返答していただいた。

講師は、日本白内障学会の平成 29 年度学術賞を「水晶体構成蛋白質中のアミノ酸の翻訳後修飾が引き起こす白内障発症機構の解明に関する研究」というタイトルで 5 月に受賞されたばかりである。今後の活躍が期待される。

(義家敏正記)

2. 光硬化技術を用いた機能性ハイブリッド薄膜の創成

京都工芸繊維大学 分子化学系 松川公洋

有機無機ハイブリッド材料は、ナノサイズの耐久性、硬度、光学特性に優れた無機物を、柔軟性や形成性に優れた有機ポリマーの中に分散することで、有機と無機の物性トレードオフを解消し、より高い機能性を実現できる材料として期待されている。ハイブリッド界面での架橋反応に、光硬化技術を用いることで、材料設計及び合成が容易になる。本講演では、イオウを含んだシルセスキオキサン系薄膜、ジルコニアナノ粒子分散体を用いた高屈折率薄膜について、最近の研究結果が紹介された。

高屈折率材料を作製する一つの方法として、イオウ元素を導入することが有効である。イオウを有機物に組み込む簡便な反応としては、チオール基が炭素-炭素二重結合へ光照射下で進行する付加反応である、エン-チオール反応が有効である。この反応は、硬化収縮が少なく、更に生成したチオエーテル化合物は柔軟性に富んでいるため、カールやクラック発生が少なく、靱性の付与も可能であり、新しい機能材料の創成が期待できる。チオール基含有シルセスキオキサン(SQ-SH)とトリアリルイソシヌレート

(TAIC)等の多官能オレフィンとの混合物に、紫外線照射し、エン-チオール反応で高透明、高屈折率、高耐熱性、低収縮率な光架橋有機無機ハイブリッドが生成できた。この有機無機ハイブリッド材料の応用としては、ハイブリッドと屈折率が同じE-ガラス(屈折率1.56)のガラス布に含浸して、透明なコンポジット基板の作製が検討されている。これらは、非常にフレキシブルで割れ難く、線膨張係数は15 ppmで、これはガラスとほぼ同等である。光線透過率は91.5%、ヘーズ(曇り度)2.0%以下

という光学特性を示しており、ガラス代替基板としての応用が期待される。更に、光エン-チオール反応で合成される有機無機ハイブリッドの”硬くて柔らかい”特性を活かした自己修復性材料の開発が検討され、その結果凹み傷が復元する自己修復性の発現が確認できた(図2)。

ナノ粒子の凝集を抑え、ポリマー中に分散させるには、粒子表面の改質をする事が不可欠である。講師らは、有機溶媒への分散を可能にするナノ粒子表面の改質と、有機ポリマーとの界面制御に効果のあるデュアルサイト型シランカップリング剤を

用いたジルコニアナノ粒子分散体の調製を検討した。デュアルサイト型シランカップリング剤は、2つのシランカップリング剤ユニットを持ち、ジルコニアナノ粒子表面上で、2本足で結合した特異な構造を形成すると考えられる。表面処理剤の存在下で、市販ジルコニア粒子(1次粒径:10~20 nm)をメチルエチルケトン中でビーズミルを用いて解砕、表面処理することによりo-DAP-Si修飾ジルコニアナノ粒子分散体を作製した。デュアルサイト型シランカップリング剤は、ジルコニアナノ粒子表面で図3に示すような橋掛け構造を形成し、疎水性表面を形成するため、有機溶剤に分散し易いものと推測できる。



図1 講演中の松川講師

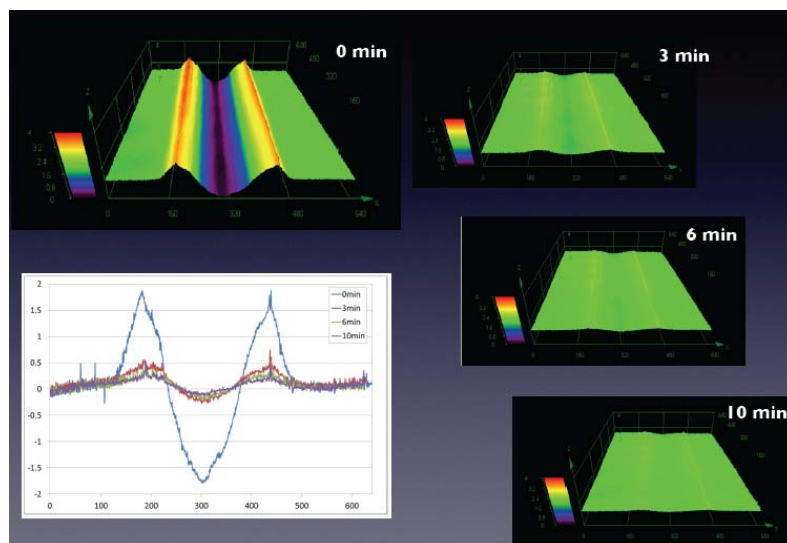


図2 光エン-チオール架橋体塗布膜のレーザー顕微鏡による自己修復性の確認。傷付け直後(0分)、3分、6分、10分後。

自己修復性をもつコーティングは自動車などに既に使われている。ジルコニアナノ粒子を選んだ根拠は高屈折率であるからとのこと。チタニアの屈折率の方がより高いが、光で反応するため、化学的に安定なジルコニアが選択された。

屈折率を制御した薄膜は、スマートフォン、タブレットPC等のディスプレイに不可欠な材料である。反射防止膜や透明伝導性電極との屈折率マッチング層は、デバイスの視認性の向上に大きく寄与するので、特に重要で今後も需要が見込まれる。

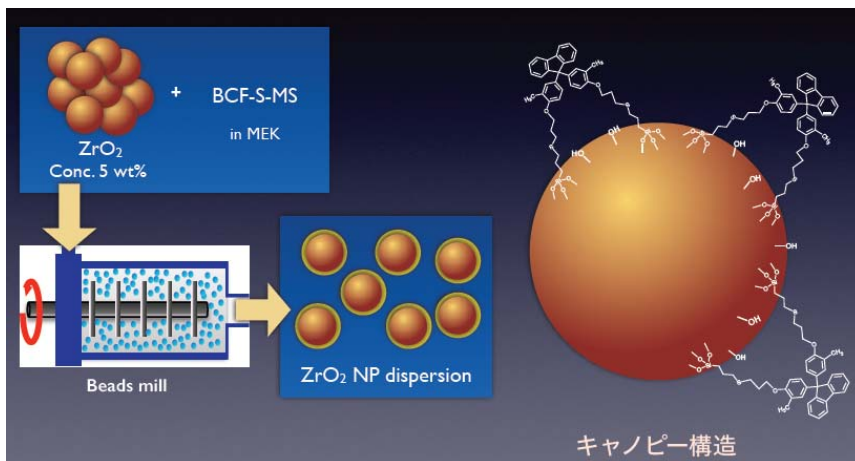


図3 ビスクレゾールフルオレン（BCF）を用いたジルコニアナノ粒子分散体の作製。

(義家敏正記)

3. 相対論的フェムト秒電子線パルスによる超高速電子線回折と電子顕微鏡の開発

大阪大学 産業科学研究所 楊金峰

超高速の物質構造変化ダイナミクスや構造相転移現象の観察は、新しい物質の創製・機能の発見に非常に重要である。講師は、フェムト秒短パルスレーザーが駆動するフォトカソード高周波（RF）電子銃を用いて加速電圧1-3MVのフェムト秒電子線パルスを発生し、時間分解構造解析法を通して電子線結晶学の新展開を推進している。本講演では、フェムト秒電子線パルスの発生及び超高速電子線回折と透過顕微鏡装置の開発現状について紹介された。

目標は電子の加速電圧が1-3MV、パルス時間が100fs、1パルスの電子数は 10^7 - 10^8 個である。図2に2012年10月に完成した実証機の写真と構成図を示す。装置はフェムト秒電子線パルスを発生するフォトカソード高周波電子銃、コンデンサレンズ、コンデンサ絞り、対物レンズ、中間レンズ及び投影レンズから構成される。フォトカソードは、ターゲットにパルスレーザーで照射すると、その照射時間に応じた長さの電子ビームが生成される。生成された電子ビームは、RF空洞内部で直接加速される。

フェムト秒の分解能を持たせるためには空間電荷効果の問題を克服して高品質、大強度の電子パルスの発生が必要であり、そのために加速電圧を高くし、加速空洞の形状等に工夫がなされた。



図1 講演中の楊講師。

図3は金単結晶(a)とMica単結晶(b)に対してシングルパルス、10パルス、100パルスの測定で得られた回折図形である。パルス当たりの電子数は 10^7 個である。単パルスでも回折像が十分得られている。図4は金単結晶の明視野像である。この場合は試料にビームを集束させず、コンデンサレンズで平行化したため、測定時間は15分、パルス繰り返しは10Hzで9000個である。

電子顕微鏡のレンズまで自作とのことである。直径0.7mの大きな対物レンズは遮蔽を考慮したためではなく、2Tの磁場が必要なためである。ビーム発生中は装置への人間のアクセスはできない。

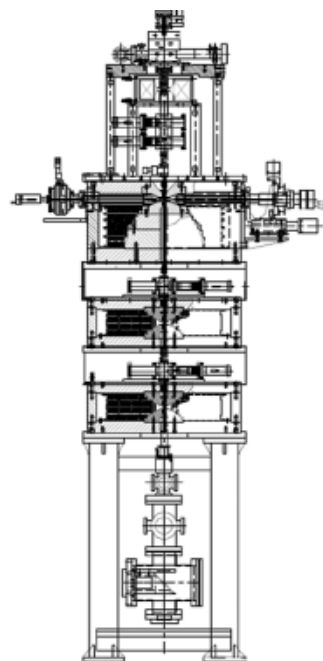


図2 フォトカソード高周波電子銃を用いた超高速電子顕微鏡実証機の写真(左)と構成図(右)。

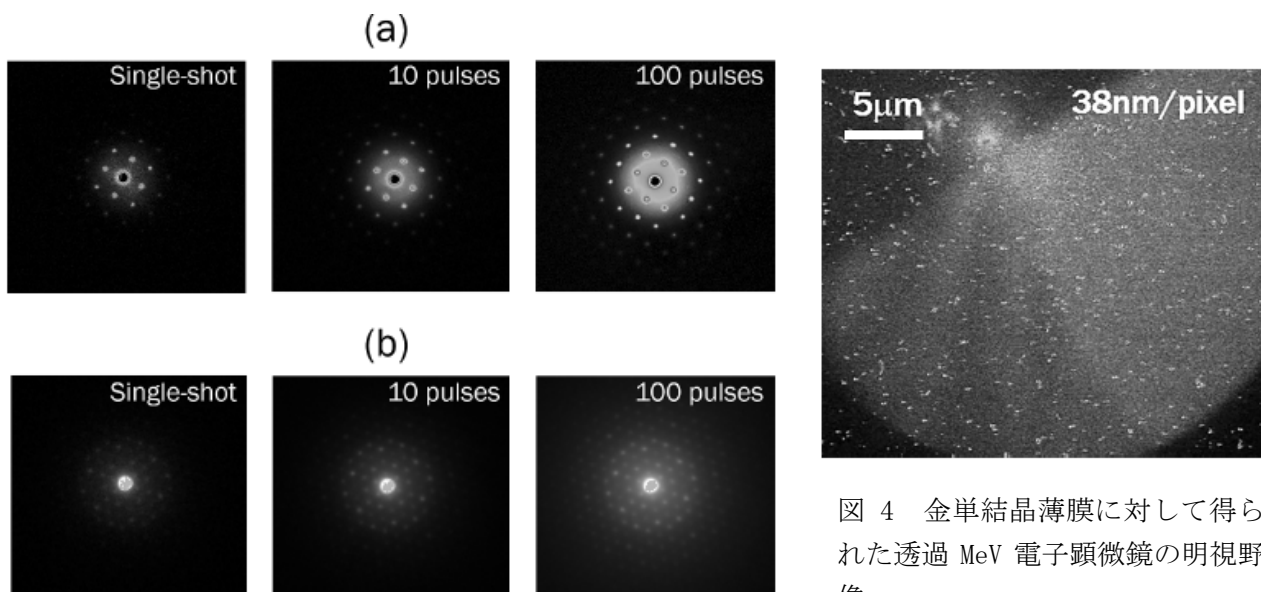


図3 金単結晶(a)とMica単結晶(b)に対してシングルパルス、10パルス、100パルスの測定で得られた回折図形。

図4 金単結晶薄膜に対して得られた透過 MeV 電子顕微鏡の明視野像。

時間的にフェムト秒、空間的にサブナノメートルの分解能を有する透過型電子顕微鏡は、物質構造の研究者が待ち望む夢の装置である。講師は加速器から生まれたフォトカソード高周波電子銃技術、フェムト秒超短パルス電子ビームの発生技術を用いて、高速電子顕微鏡を開発している。この原理に基づく汎用機ができれば、材料の構造変化の研究は格段に進歩することが期待される。なお現在講師が目標としている100fsは、格子振動の1周期の時間である。

(義家敏正記)

4. Rays から Ray へ：単数として扱う放射線の物理と化学

京都大学 大学院工学研究科 関修平

電離放射線研究の原点は 1895 年のレントゲンによる X 線の発見である。四方八方への未知なる流れとして X-rays と名付けられた。放射線と高分子の相互作用に基づく研究の歴史は非常に古く、1920 年、高分子の概念が成立するころとほぼ同時に始まった。当時、おそらく最強の物理化学ツールでもあった電離放射線は、有機材料中の化学反応誘起源としても極めて有効であり、特にその空間均一性や定量性に基づく基礎研究が拡大した。講師は、この「空間均一性」の原点まで戻って新しい研究、1 個の粒子による放射線化学反応の材料形成ツールとしての面白さについて紹介された。

講師は 21 世紀初頭に、単一粒子反応による高分子架橋反応をもとにした 1 次元ナノ構造体の実現に成功し、Single Particle Nanofabrication Technique (SPNT) として過去 15 年にわたり展開してきた。SPNT の適用における必要条件是、放射線によって付与されるエネルギーをもとにした高分子架橋反応の効率的な誘導のただ 1 点である。従ってその適用材料範囲は極めて広く、原理的には放射



図 1 講演中の関講師。

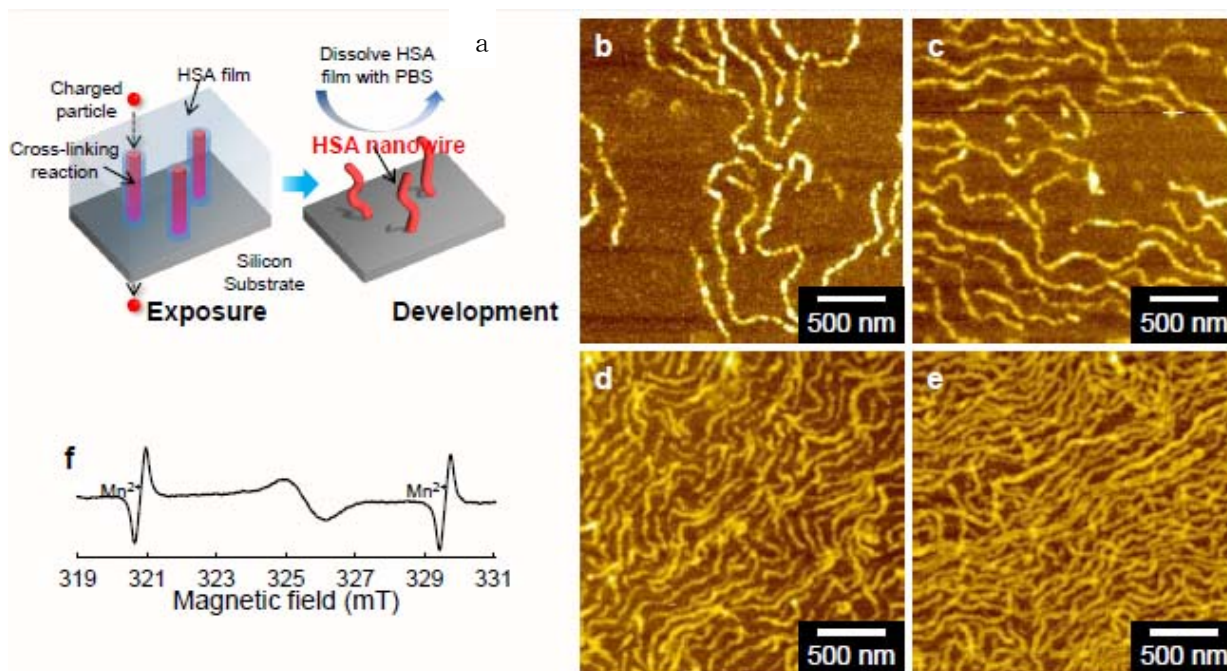


図 2 SPNT による HAS ナノワイヤの形成。HAS フィルムに 320MeV の $^{102}\text{Ru}^{18+}$ を (b) 1.0×10^8 、(c) 3.0×10^8 、(d) 7.0×10^8 、(e) 1.0×10^9 ions/cm² 照射後、(a) に示すように HAS フィルムを溶解。(f) は ESR スペクトラム。(Reproduced from Nat. Commun. 5(2014) 3718.)

線分解型でないすべての高分子材料に対して適用可能である。図2はSPNTによりヒト血清アルブミン (HAS) フィルムにRuイオンを照射し、その後未照射部分を溶解することにより作製したHASナノワイヤである。照射量と共に増加していることが分かる。

次に、刺激応答性高分子や光機能性高分子を基にしたナノ構造体を組み合わせて、通常の微細加工法では形成の難易度が更に高い機能複合ナノ構造体や、Topochemical 重合反応に代表される近年盛んに研究が進められている固体内重合反応を、単一粒子反応の利用によって実現した、単一粒子誘発線形重合法 Single Particle Triggered Linear Polymerization (STLiP) の概念と事例について紹介された。図3は、Fullerene 誘導体薄膜に490MeVのOsイオンビームを 1.0×10^9 ions/cm² 照射して得られたナノ構造体について示している。Fullerene 骨格が有する多数の炭素-炭素不飽和結合の存在が、分子間の重

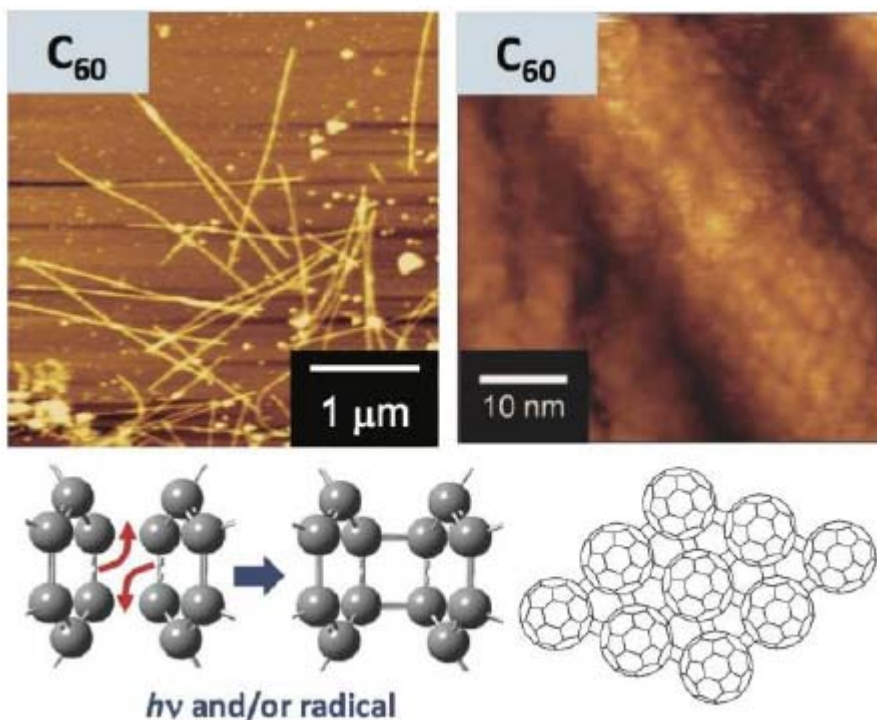


図3 ナノ構造体の表面形態変化の様子。左上：AFM像、右上：STM像、中央下：光照射で提案されている反応機構。

(Reproduced from Sci. Rep., 2(2012) 600.)

合反応を誘起していることが示唆された。溶解性を向上させたPCBM 誘導体などで顕著であるが、低分子化合物が高分子と比較して素早く溶媒和され溶解する傾向があることから、イオンビーム照射後の現像操作を容易にするという操作上の優位性も確認されている。このFullereneからなるナノ構造体は有機薄膜太陽電池の活性層中で用いる応用展開もなされた。低分子化合物のSTLiPによる機能性ナノ構造体の開拓については現在進行中のトピックスであり、溶媒のセンシングを行う蛍光発光性ナノ構造体や電気伝導性ナノ構造体といった展開がなされている。

タイトルにある Rays と Ray を区別することは重要なことである。講師は ray を 1 個の粒子として使っている。しかし日本語では Ray を光線或は線と訳すのが普通である。1 本の線が 1 個の粒子とは考えにくい気がする。勿論 1 個の粒子の軌跡を線と見なせば良いのであるが、Ray を光線或は線と訳した時代は 1 個の粒子の現象が検出できるとは考えていなかったのであろう。

なお講師の研究室の櫻井庸明氏 (京都大学 大学院工学研究科 助教) が平成 28 年度の大阪ニュークリアサイエンス協会奨励賞 (基礎研究部門) を受賞した。本 ONSA ニュースの 21 ページに掲載しているように、平成 30 年 1 月 22 日の第 26 回放射線総合シンポジウムで講演していただく予定である。

(義家敏正記)