

● X線回折法による単結晶応力解析

半導体、金属あるいはセラミックス系各種単結晶材料は、電子材料、エネルギー変換材料、構造材料として様々な分野で使用されている。製品の機能や強度特性にはこれら単結晶材料の製造および使用中の残留応力状態が大きな影響を及ぼす。

材料中の応力解析にはいわゆる $\sin^2 \psi$ 法という X 線回折法の一つが広く用いられているが、この手法は原理的に多結晶材料にしか適用できない。単結晶に対する X 線応力解析法の確立は長年の課題であったが、近年やっと実用的な解析手法および測定装置が考案され、各種材料に適用されるようになってきたので紹介する。

Suzuki ら¹⁾は、実験室座標系での格子ひずみを試料座標系での応力成分で表し多重回帰分析することにより、無応力状態の格子定数が未知でも応力状態を決定できる単結晶応力解析手法を考案した。この解析手法では、場合によっては作製困難な無応力状態の標準試料が不要であり、様々な材料に適用可能である。さらに彼らは、正確な回折強度プロファイルの検出のために、位置敏感型比例計数管と二軸揺動ステージを組み合わせた測定装置を試作し、Si, Al_2O_3 , Fe 単結晶中の残留応力状態や単結晶の絡み合った MGC (melt growth composite) 材料中の相間応力評価等を行った^{1)~5)}。例えば、レーザー照射あるいは歯車溝加工を施した Fe 単結晶板の残留応力分布を詳細に調べ、前者では残留応力よりも溝形状付与効果が、後者では局所的引張残留応力付与効果が主要な鉄損改善因子であることを明らかにしている^{2)~4)}。また、耐熱高強度材料として期待されている MGC 材料の室温での残留応力状態および外部応力負荷時の応力状態の変化挙動を調べ、本材料では凝固冷却過程における 2 相間の熱膨張係数差により残留応力が発生していること、試験片凝固方向の応力変化挙動は Voight モデル (ひずみ一定モデル) で説明できることなどを示している⁵⁾。

材料の残留応力状態がその機械的性質や電磁気特性に大きな影響を与える例は多い。本稿で紹介した X 線単結晶応力解析法が、我々の身近で利されている様々な単結晶材料の信頼性や特性の保証および向上に役立てられることが期待される。

- 1) H. Suzuki, K. Akita, H. Misawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2876 (2003).
- 2) M. Imafuku, H. Suzuki, H. Misawa, K. Akita: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **34**, 143 (2003).
- 3) M. Imafuku, T. Suzuki, H. Suzuki, K. Akita: *Adv. X-ray Anal.*, **47**, 402 (2004).
- 4) M. Imafuku, H. Suzuki, K. Akita, K. Iwata, M. Fujikura: *Acta Mater.*, **53**, 939 (2005).
- 5) H. Suzuki, K. Akita, Y. Yoshioka, Y. Waku, H. Misawa: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **52**, 770 (2003).

〔朝日産アーク無機分析研究室 佐藤成男〕

● マイクロパターン化表面での細胞内蛍光イメージング

細胞の形が、増殖・分化を決定する重要な因子であることが明らかになり、その調節機構が注目されている¹⁾²⁾。細胞形状の制御には、マイクロコンタクトプリンティング (μCP) 法でパターン化した表面がよく用いられる³⁾。代表的な μCP 法は、表面に微細彫刻を施したポリジメチルシロキサン (PDMS) の判子に、アルカンチオールのインクをつけ、金蒸着基板にスタンプするというものである。残りの領域はチオール化オリゴエチレングリコールで覆い、細胞の接着をスタンプした領域内に限定する。この方法では、PDMS 上の彫刻パターンによって、様々な細胞形状を作製できるが、蒸着した金が光を散乱・吸収するため、倒立顕微鏡による細胞内蛍光イメージングには適さない。Borisy らは、この点を解決する新たな手法を開発し、形状を制御した細胞の内部における、タンパク質の動態観察に成功した⁴⁾。

彼らは、PDMS の代わりにアガロースゲルを判子として用いた。インクとしてヨウ素系の金エッチング液をゲルに染み込ませ、金蒸着ガラス基板にスタンプした。ゲルが接触した領域は、金が溶解してガラスが露出する。残存した金はチオール化オリゴエチレングリコールで覆う。細胞は、エッチングした領域に接着するため、金による蛍光の減衰はない。なお、このエッチング法に関しては、共著者の Grzybowski らの論文が詳しい⁵⁾。

GFP という蛍光タンパク質を融合したアクチンを発現させた細胞の蛍光を観察したところ、蒸着した金の膜厚を 12 nm まで薄くした基板と比較しても、約 4 倍の蛍光強度を示した。また、極微弱な蛍光を検出する全反射蛍光観察も十分実施可能であった。

続いて、パターンニングによって形状を円形あるいは三角形に制御した細胞を用い、伸張する微小管の+端に集積するタンパク質である CLIP170 の動態を追跡した。YFP という蛍光タンパク質で標識した CLIP170 の蛍光強度は通常のガラス基板上と同程度であり、露光時間 500 ms での高速追跡が可能であった。蛍光観察を通じ、細胞辺縁部に到着した後の CLIP170 の挙動が、細胞の形状によって異なることが明らかになった。

一般に蛍光が微弱な場合、星座観察のように露光時間を長くして撮影するが、これは細胞内を高速で動き回るタンパク質の動態追跡には適さない。したがって、蛍光シグナルのロスをなくすることが本質的である。本手法は、細胞の形状と機能の関係を分子レベルで解析するのに有用である。

- 1) C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, D. Ingber: *Science*, **276**, 1425 (1997).
- 2) R. McBeath, D. M. Pirone, C. M. Nelson, K. Bhadriraju, C. S. Chen: *Dev. Cell.*, **6**, 483 (2004).
- 3) Y. Xia, G. M. Whitesides: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 550 (1998).
- 4) K. Kandere-Grzybowska, C. Campbell, Y. Komarova, B. A. Grzybowski, G. G. Borisy: *Nat. Methods*, **2**, 739 (2005).
- 5) S. K. Smukov, K. J. M. Bishop, R. Klajn, C. J. Campbell, B. A. Grzybowski: *Adv. Mater.*, **17**, 1361 (2005).

〔科学技術振興機構さきがけ 中西 淳〕

● 酸化チタンの光触媒機能を利用した COD の電気化学測定

酸化チタン (TiO_2) のもつ光触媒機能は、色素増感太陽電池や汚染物質の光酸化除去等、多方面での応用が行われている。酸化チタンが光を吸収すると電子が励起されホールが生成されるが、このホールの酸化力を利用して水中の有機物を分解して化学的酸素要求量 (COD) を迅速、簡便に測定しようというのが、ここで紹介する研究の発想である。

Karube ら¹⁾は、 TiO_2 ビーズを入れた光触媒カラムと一対の酸素電極からなるフローシステムで COD の評価を簡単に迅速に行う方法を開発した。この方法は、 TiO_2 の光酸化力では有機物が分解されるときに消費される酸素濃度の減少量から COD を与えている。この方法による COD 値は標準二クロム酸法による COD 値とよい直線関係を与えるが、その傾きは 1 ではない (約 0.05)。この方法では有機物が完全に光分解されず、酸素濃度減少量が有機物の全量に対応していない。すなわち、直接 COD が測定されていないことになる。

Zhao ら²⁾は、図 1 に示したように ITO ガラス電極上に TiO_2 の多孔性フィルムを固定させた電極を使って、きわめて高精度な COD の測定方法を開発した。この電極自体は色素増感太陽電池で使われている電極とほぼ同じであるが、これを光照射ができる石英窓のついた薄層 3 極電気化学セル (厚さ 0.18 mm, 面積 0.75 cm^2 , 体積 13.5 μL) に組み込み、作用電極とする。参照電極に飽和 Ag/AgCl を、対極には白金メッシュを用いている。作用電極に光照射すると、酸化チタン部にホールが発生する。このホールは強力な酸化剤 (+3.1 V) として働き、吸着した有機物を酸化し、光電流が流れる。COD 測定は次のように行う。

まず、作用電極には +0.3 V (*vs.* Ag/AgCl) のバイアスをかけておき、光照射すると酸化反応が起こり、図 2 のような光電流が流れる。(ア) は 2M NaNO_3 水溶液中での測定で、これは水が酸化されていることを示している。(イ) はフタル酸水素カリウムを含む 2M NaNO_3 水溶液中での測定で、このときの光電流は水の酸化とフタル酸カリウムの酸化が起こっているために生じている。したがって、(イ) から (ア) を差し引いた黒い部分がフタル酸カリウムの酸化による光電流の分であると考えられ、その電荷量から次式に従って COD を求めることができる。

$$\text{COD}(\text{mg/L O}_2) = (Q/4FV) \times 32000$$

ここで、 Q は電荷量、 F はファラデー定数、 V は光電気化学

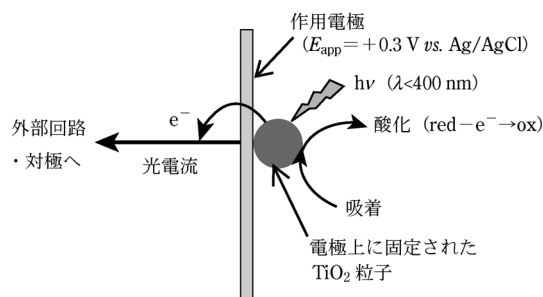


図 1 分析シグナルの発生を含む光触媒過程の模式図²⁾

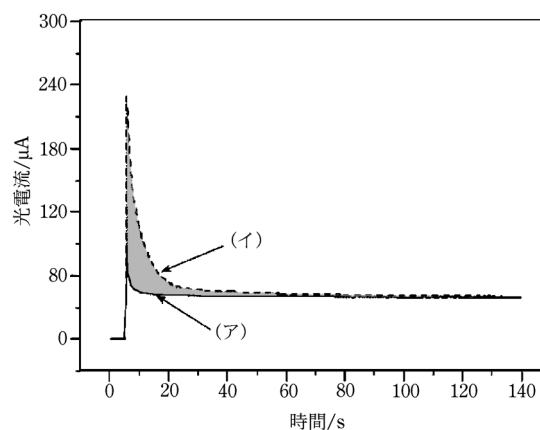


図 2 (ア) 2M NaNO_3 と (イ) フタル酸水素カリウムを含む 2M NaNO_3 水溶液の光電流応答²⁾

セル内の体積である。(イ) の光電流のレベルが (ア) のレベルと最終的に同じになるということは、微小なセル内の有機物が完全に分解されることを示しており、直接 COD を測定している点で、この方法は優れている。測定法の検証には、実際の廃液を用いて COD を測定し、標準二クロム酸法と比較している。その結果、傾き 1.0040、相関係数 0.987 という高精度な相関関係を得ていることを報告している。今後、同方法が実用化されることを期待したい。

- 1) Y-C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, I. Karube : *Anal. Chem.*, **74**, 3858 (2002).
- 2) H. Zhao, D. Jiang, S. Zhang, K. Catterall, R. John : *Anal. Chem.*, **76**, 155 (2004).

〔高知工科大学 角 克宏〕