

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20246137

研究課題名(和文) in-situ 近接場蛍光・ラマン顕微測定システムの開発と  
核種の吸着構造同定研究課題名(英文) Development of in-situ near-field fluorescence and Raman  
microscopy and structural analyses of radionuclide adsorption

研究代表者

田中 知 (TANAKA SATORU)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：10114547

研究成果の概要(和文)：放射性廃棄物地層処分において、廃棄体周辺の岩盤から生物圏に至る地下環境は天然バリアと呼ばれ、核種の移行を遅延させるバリア機能が期待されている。放射性廃棄物処分安全評価の信頼性を向上させるためには、このような吸着現象を理解し、モデル化することが必要となる。本研究では、ナノスケールでの分光測定を可能とし、結晶面レベルで吸着構造を直接同定することを可能にする技術として、近接場光に着目し、実地下環境を構成する鉱物表面に吸着した核種からの発光を検出する手法を開発した。そして、得られたスペクトルや蛍光減衰挙動と鉱物の結晶面の構造に関する知見から、核種の吸着構造を評価した。

研究成果の概要(英文)：Subsurface environments from the vicinity of disposed wastes to our-living biosphere are called natural barrier and expected to provide barrier function to retard the migration of released radionuclides through the diffusion and sorption to rocks. In order to improve the performance assessment of nuclear waste disposal, one must understand such sorption phenomena and model it. In this study, near-field optical technique was focused and used to detect emission from radionuclides adsorbed on the surfaces of minerals, which could be major constituents of real subsurface environments. The obtained fluorescence spectra and decays were further used to investigate their sorption structures on the basis of known surface structures of the surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	28,800,000	8,640,000	37,440,000
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2010年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	36,800,000	11,040,000	47,840,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：バックエンド

## 1. 研究開始当初の背景

放射性廃棄物地層処分において、廃棄体周囲の岩盤から生物圏に至る地下環境は天然バリアと呼ばれ、岩石亀裂内への核種の拡散や鉱物表面への核種の吸着を通して、その移

行を遅延させるバリア機能が期待されている。一方、天然のコロイド(微粒子)に吸着した核種は、コロイドと共に地下水を移行し、サイズ排除等の効果によってその移行が促進される。放射性廃棄物処分安全評価の信

頼性を向上させ、合理的な処分システムを実現するためには、このような吸着現象を理解し、モデル化することが必要となる。従来の安全評価では、吸着を二相間での単純な分配として扱い、単一のパラメータ（分配比）で表してきた。しかし、核種の吸着は pH 等の環境条件や多様な表面の組成、つまり、表面の不均質性によって影響を受け、ある単一の条件で平均量として求められた分配比には大きな不確実性が伴うことが指摘されている。一方、環境科学の分野では、イオンの吸着を分子レベルからモデル化する試み（表面錯体形成モデリング、SCM）がなされ、幅広い条件でイオンの吸着を予測することが可能となっている。我が国においても、SCM を用いて上述の分配比の分布を表す動きが始まりつつある。

本研究グループは一貫して SCM の高度化を進め、放射性核種を含む様々なイオンの鉱物（粒子）吸着に適用してきた<sup>4,5</sup>。その中で、表面でのイオンの吸着構造はモデルの物理的な妥当性を担保する重要な情報であり、特に、時間分解型レーザー誘起発光分光法やフーリエ変換赤外分光法等の分光手法や量子化学計算による吸着構造同定に関する研究を行っている。しかし、鉱物やコロイド表面にはナノスケールで異なる結晶面が存在し、吸着サイトが不均質に分布しているため、従来の分光手法では光の回折限界から平均化された情報のみが得られ、SCM で利用する吸着構造を得るにはいくつもの仮定が必要であった。また、蛍光法の場合、上述の表面の不均質性によって、吸着に伴う核種の蛍光スペクトル変化や時間減衰と吸着核種周囲の配位構造の関係が、溶液中における同様の関係ほど明らかにはなっていない。そこで、ナノスケールでの分光測定を可能とし、結晶面レベルで吸着構造を直接同定することを可能にする技術として、近年のナノ光学の発展の一端を担う技術である近接場光に着目した。

近接場光とは、光ファイバ等による全反射条件での光の伝搬において、先端の開口部のサイズが光の波長以下になった際に、開口部から極近傍の領域に“滲みだす”光である。開口部極近傍に物質が存在する場合、近接場光によって物質に電気双極子モーメントが誘起され、結果として、近接場光が伝搬されるため、その伝搬光を検出することで顕微鏡として利用することができる。近接場光は nm スケールで発生するため、光の回折限界を越えた分解能で試料を観測することが可能である。特に、微細な光ファイバをプローブかつ光源導入部として使い、近接場光を励起光源とすることで、ナノスケールでの表面形状のスキヤニングと局所的な分光測定を可能となる。また、電子線を利用する他のナ

ノスケール顕微測定手法が真空を要するに對し、近接場光法では原理的に固液界面の in-situ 測定が可能である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、上述の近接場光法を鉱物/水界面に適用し、鉱物（粒子）表面を構成する最小単位である結晶面での核種の吸着構造を同定する手法を開発することにある。さらに、得られた吸着構造に基づいた新たな SCM を提案し、放射性廃棄物地層処分の安全性向上に貢献する。

現在の近接場光顕微鏡の利用は主に半導体等の無機材料に限られており、水共存系での測定例は少なく、実地下環境を構成する鉱物やその微粒子を対象として、吸着したイオンの蛍光やラマン散乱を測定することは初の試みである。そこで、本研究では、本研究グループが所有する Nd:YAG レーザ、分光器、CCD カメラに近接場光のプローブ部を組み込み、新たに試料ステージ部を開発することで、in-situ 測定可能な近接場光顕微鏡・ラマンシステムを構築する。鉱物（粒子）として、実地下環境中に一般的に存在し、核種に対する吸着能が高い Al や Fe の（水）酸化物や我が国における処分岩盤の候補の一つである花崗岩を用い、安全評価上重要な  $\text{UO}_2^{2+}$  や  $\text{Am}^{3+}$  の模擬核種として  $\text{Eu}^{3+}$  を用い、上記の蛍光分光システムの検証を行う。特に、蛍光法では、鉱物の結晶面の構造に関する知見および他の表面に敏感な構造同定手法の結果との比較から、得られたスペクトルおよびその時間減衰挙動と吸着核種周囲の配位環境との関係を明らかにし、吸着構造同定に繋げる。

## 3. 研究の方法

当研究グループが所有する Nd:YAG レーザ、分光器、CCD カメラ、時間遅延発生装置に、購入した近接場光のプローブ部を組み込むことで、時間分解測定が可能な in-situ 近接場分光システムを構築した。特に、鉱物/水界面における核種の蛍光あるいはラマン散乱の in-situ 測定のために、界面近傍および吸着核種周囲の化学的環境を可能な限り保持したまま測定を行えるよう、試料ステージを改良し、試料室の湿度・温度保持機能を追加した。

さらに、構築した近接場光システムの性能評価を行うための系を選定するために、模擬核種 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を吸着させた鉱物試料の時間分解型レーザー顕微測定を行い、マクロなレベルでの、吸着  $\text{Eu}^{3+}$  の発光スペクトルとその時間変化を異なる溶液条件において評価すると共に、得られた結果を鉱物表面の構造や不均質性の点から考察した。

表 1. 近接場光顕微鏡の種類

	集光モード	照明モード	集光・照明モード
概念図			
位置制御	難	難	易
感度	○	×	△

構築した近接場蛍光・ラマン顕微測定システムの検証と鉱物吸着系への適用に際して、装置の更なる拡張を行い、実際に、放射性廃棄物処分で重要となる 6 価ウラン ( $UO_2^{2+}$ ) の計測を実施した。

遷移金属による蛍光性イオンの消光が固液界面での脱励起過程の一つとして確認された。この素過程の理解は、近接場蛍光顕微測定から蛍光性イオンの吸着状態を評価する上で重要であり、その定量的評価を実施した。鉱物としてカオリナイトを、核種として  $Eu^{3+}$  を用いた時間分解型レーザ分光測定を行い、得られた結果に対して、マルチモード因子分析手法の一種である PARAFAC を適用すること異なる表面化学種の存在とその蛍光スペクトル、発光寿命、そして、強度の化学条件依存性を評価し、吸着構造の解明と脱励起過程の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 近接場蛍光顕微鏡の構築

本研究では、時間分解型蛍光分光と共に鉱物表面の形状を正確に理解することが重要であるとの観点から、3 つの SNOM 測定モード(表 1)の中から、まず、位置情報の取得が容易である集光・照明モードの成立性を検討した。図 1 に構築した近接場光顕微鏡システムの概念図を示す。まず、ファイバータッチメント(Anritsu, MA9013A)を用いて、励起光源からのパルスレーザーをファイバに導入する。そして、レンズ(Olympus Mp)を用いてファイバから出力されるパルスレーザーを近接場光発生用のプローブへ導入する。その後、近接場光による発光を再度、プローブより取得し、ファイバを経由して分光器(Chromex 250is)へ導入し、ICCD(Roper Scientific Inc., PI-MAX)で観測する。以下、本システムを使用するにあたり発生した問題点と、解決のための検討過程を説明する。

● 励起光の選定

本研究では、時間分解情報を得る必要がある為、 $Eu^{3+}$  を直接励起することが可能である 394 nm のパルスレーザーを励起光として採用

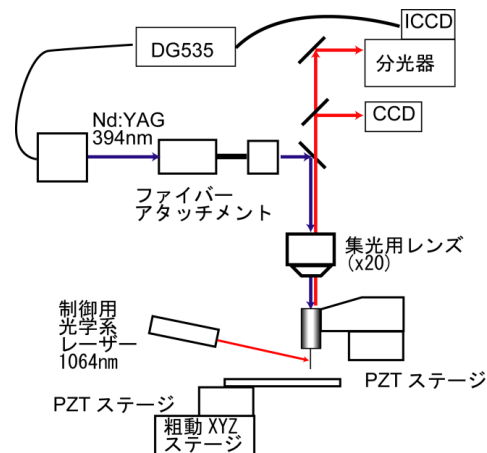


図 1. 集光・照明モードの時間分解型近接場蛍光顕微鏡。

した。導入当初は、フェムト秒レーザーを用いることを検討していた。しかし、ファイバータッチメントを用いてレーザーをファイバに導入する際、パルスレーザーの 1 パルスあたりの尖頭値が大きすぎたためファイバロにおいてアブレーションが起きた結果、ファイバが破損することが分かった。そこで、励起光として Nd:YAG レーザの第 4 高調波を OPO へ導入し得られた 394nm のパルスレーザー(パルス幅:5 nm, 繰り返し数: 10 Hz)を用いファイバの耐久試験を行った。通常のレーザー導入方法と同様にファイバータッチメントでファイバの素線にレーザーを導入し、パワーメーターを用いてファイバの終点から得られる出力を計測した。結果として、OPO 出口で 3mW 程度のパルスレーザーをファイバへ導入することに成功した。なお、その際に得られたファイバのスループットは  $43 \pm 7 \%$  であった。

● プローブの耐久試験

ファイバを経由したパルスレーザーはレンズで集光され、プローブへと導入される。そこで、パルスレーザーに対するプローブの耐久試験を行った。本耐久試験ではファイバ

の先端にプローブを接着し、ファイバーアタッチメントを用いて 394 nm のパルスレーザをファイバーに導入した。そして、15 分パルスレーザを照射した後、SEM 観察を用い、プローブの損傷の有無を確認した。なお、ファイバー導入の前に ND フィルターを用いていくつかの照射パワー条件 (0.1 - 1.5 mW) で損傷の閾値を求めた。全てのレーザのパワーにおいて、プローブ先端の形状が変化していることが分かる。これは、近接場光をプローブ先端に発生させ、394 nm のパルスレーザが外部へ漏れ出ることを遮蔽するためにプローブ先端に塗付した金属が溶解していると考えられる。

● 集光モードの検討

上記の耐久試験の結果、鉱物/金属イオン吸着系の観測に耐える集光・照明モードの近接場光顕微鏡を構築することは困難であるということがわかった。そこで、問題解決の手段として、他方向からのレーザ照射方法を検討した。その照射方向として、試料上部からプローブに対して斜めに照射する手法と試料下部から照射する方法を検討した。使用するプローブの開口の周囲には約 300 nm の金属コーティングがなされており、試料との距離は 50 nm となっている。このようなプローブを用いた場合、斜めから導入したレーザでは、開口部前面を照射することができない。したがって、レーザの導入を柔軟に行うことが得きる下部からのレーザ照射を検討した。

● ファイバプローブと照射位置の調整

集光モードでは光の照射方向とファイバプローブの位置の設定が難しいことを説明した。図 1 のシステムではファイバプローブから出た光をレンズで集光し試料へ照射する。従って、Eu<sup>3+</sup>の水酸化物などの参照試料を用いて、ファイバーの位置とレンズの位置の相関性を評価し、相互に最適な位置を導く必要がある。

(2) カオリナイト表面に吸着した Eu<sup>3+</sup>の時間分解型レーザ顕微測定

マイクロスケールの鉱物表面の不均質性が金属イオンの吸着挙動に与える影響を理解するために、花崗岩表面に吸着した Eu<sup>3+</sup>を時間分解型蛍光顕微鏡にて評価した。

得られた発光イメージから花崗岩の構成鉱物の中で、黒雲母、斜長石、石英に対して Eu<sup>3+</sup>は不均質に吸着し、カリ長石に対しては比較的均質に吸着することが分かった (図 2)。また、これらの鉱物へ吸着した Eu<sup>3+</sup>の脱励起の速度定数 ( $k_{obs}$ ) のヒストグラム (図 2) から、Eu<sup>3+</sup>は、黒雲母表面には 1 種の表面錯体を形成して、斜長石及びカリ長石表面には

2 種の表面錯

体を形成して吸着していることが分かった。

TRLFM 測定の結果、花崗岩に吸着した Eu<sup>3+</sup>の分布は非常に不均質であり、発光領域によって異なる発光の減衰挙動をする領域があることが分かった。花崗岩表面に吸着した Eu<sup>3+</sup>の発光領域は表面の鉱物組成を表しており、特にヒストグラムの比較から、Eu<sup>3+</sup>が主に長石類に内圏型錯体として吸着していることが分かった。また、外圏型錯体やカオリナイトのような長石類の風化物へ吸着した Eu<sup>3+</sup>の内圏型錯体も観測することができた。以上より、吸着量の分布、および、吸着構造やエネルギー移動のような表面との相互作用の両方から、花崗岩への Eu<sup>3+</sup>の吸着が構成鉱物の分布を反映することが明らかになった。

TRLFM 測定の結果、得られた  $k_{obs}$  のヒストグラムや発光イメージから、Eu<sup>3+</sup>の吸着挙動

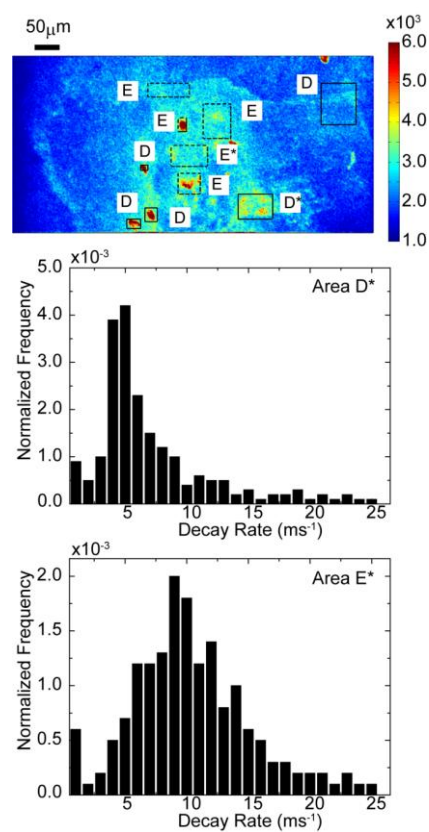


図 2. 上図：花崗岩表面に吸着した Eu<sup>3+</sup>の発光イメージ：[Eu<sup>3+</sup>] = 1 × 10<sup>-3</sup> M, pH 6, 初期遅延時間 = 10 μs, ゲート幅 = 2 ms, カラーバーは Eu<sup>3+</sup>の発光強度. 中図及び下図：上図におけるアスタリスクがついた領域の  $k_{obs}$  のヒストグラム：[Eu<sup>3+</sup>] = 1 × 10<sup>-3</sup> mol/L, pH 6, 遅延時間 = 10 ~ 1510 μs, ゲート幅 = 100 μs.

が、真壁花崗岩の構成鉱物の分布を反映していることがわかった。TRLFM 単独の測定では、

鉱物表面における  $\text{Eu}^{3+}$  の水和数の解釈や、 $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Eu}^{3+}$  間のエネルギー移動、 $\text{Eu}^{3+}$  の表面錯体の構造の理解は困難であるものの、不均質な表面に吸着した金属イオンを評価するために TRLFM は有効な手法であるといえることができる。

(3) 6価ウランの近接場蛍光分光測定

図1の装置を使用した局所的な蛍光測定における S/N 比の向上と測定下限吸着量の低減を目的に、ファイバーを用いずに直接試料にレーザを照射し、発生する蛍光を先端がナノメートルスケールの近接場光プローブファイバを用いて近接場光として集光するコレクションモードを新規に採用し、そのための光学系の導入を行った。拡張したシステムを使用して、 $\text{UO}_2^{2+}$  の水酸化物・酸化物固相を対象とし、プローブによる表面の走査によって得られる形状プロファイル上の異なる点における近接場蛍光測定を実施した結果、蛍光寿命の異なる蛍光スペクトルが得られた。この結果は、表面のサブマイクロスケールの不均質性を反映しているものと言える。

(4) 固液界面における吸着構造と脱励起過

カオリナイトは比較的単純な構造を有する 1:1 型アルミノケイ酸塩（粘土）鉱物であり、酸素を共有する 1 対のシリカの四面体シートとアルミの八面体シートが層状に重なった構造をしている。他の粘土鉱物同様、金属イオンはカオリナイトのシリカ四面体シートに水和水を保持したまま静電的に吸着するか（外圏型表面錯体）、アルミ八面体シートの端面の水酸基に化学的に結合することで吸着する（内圏型表面錯体）

本研究では、幅広い条件における  $\text{Eu}^{3+}$  のカオリナイトへの吸着を TRLFS-PARAFAC で調べ、異なる表面錯体の存在とその量的な変化、さらには、構造に関わる情報を取得した。異なる pH、塩濃度、 $\text{Eu}^{3+}$  濃度に調整した一連の吸着試料の TRLFS データに PARAFAC を適用することで、3 つの因子（化学種）の存在が示された。それら 3 つの因子の蛍光スペクトル、時間減衰、化学条件に対する強度変化を図 3 に示す。因子 A は比較的低 pH 領域に存在し、塩濃度の増加と共に、その存在量が減少している。この因子のスペクトルは  $\text{Eu}^{3+}$  水和水イオンと似ていることから、 $\text{Eu}^{3+}$  が水和水を保持したままカオリナイトへ吸着している外圏型の錯体に対応していると言える。この化学

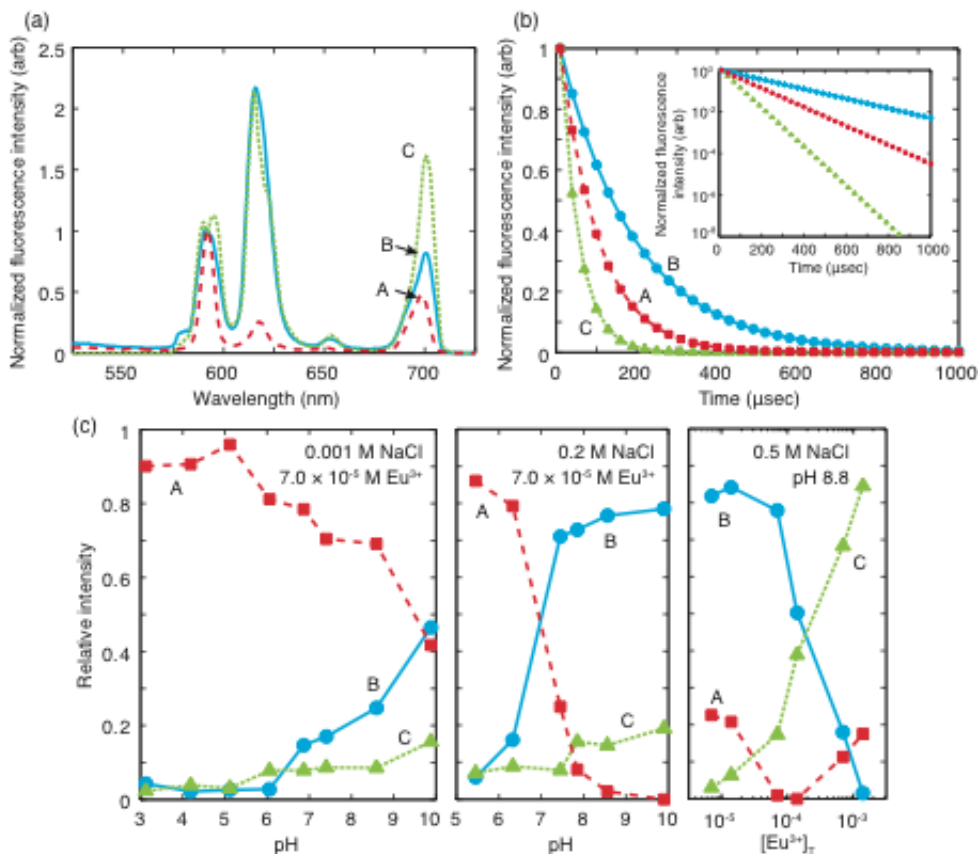


図 3.  $\text{Eu}^{3+}$ /カオリナイト系における 3 つの因子 (A, B, C) の蛍光スペクトル (a), 時間減衰 (b), および、強度変化。励起波長 394 nm.

程の評価

| 種を対象とした  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  混合系における蛍光

寿命測定から、表面極近傍において、外圏型吸着した  $\text{Eu}^{3+}$  周囲の水分子の OH 振動を介した脱励起過程の程度はバルク溶液中の水和イオンの場合と変わらず、それに付加的に表面への直接的な脱励起過程 ( $\sim 1 \text{ msec}^{-1}$ ) が存在することが分かった。

因子 B は、因子 A の減少とともに、比較的高い pH 領域でその量が増加する化学種で、そのスペクトルがカオリナイトのアルミ八面体シートを模擬する鉱物であるギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) に吸着した  $\text{Eu}_3$  と一致することから、八面体シートの端面に内圏型で吸着した表面錯体に対応すると考えられる。この点は、この因子の寿命が  $\text{Eu}^{3+}$  水合イオンの蛍光寿命 ( $110 \mu \text{ sec}$ ) より長く、水和水の減少を伴っていることと調和的であった。

因子 C は特徴的なスペクトル形状と極端に短い蛍光寿命を有していた。これらは  $\text{Eu}^{3+}$  の加水種、特に、 $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ 、あるいは、 $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$  に共通したもので、特に、試料が  $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$  に対して未飽和であることを考えると、カオリナイト表面での OH で架橋された多核の表面錯体の存在を示唆していると言える。さらに、この多核の  $\text{Eu}^{3+}$  表面化学種の蛍光寿命は因子 B、さらには、 $\text{Eu}^{3+}$  水合イオンの蛍光寿命よりも短く、 $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  間のエネルギー移動によって、脱励起が促進されていることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Ishida, K. \*, Kimura, T., Saito, T. and Tanaka, S. : “Adsorption of Eu(III) on a Heterogeneous Surface Studied by Time-Resolved Laser Fluorescence Microscopy (TRLFM)”, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1744-1749 (2009).
- ② Saito, T. \*, Sao, H., Ishida, K., Aoyagi, N., Kimura, T., Nagasaki, S. and Tanaka, S. : “Application of Parallel Factor Analysis for Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy: Implication for Metal Speciation Study”, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5055-5060 (2010).
- ③ Ishida, K., Saito, T. \*, Aoyagi, N., Kimura, T., Nagaishi, R., Nagasaki, S. and Tanaka, S., “Surface Speciation of  $\text{Eu}^{3+}$  Adsorbed on Kaolinite by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) and Parallel Factor Analysis (PARAFAC)”, *J. Colloid Interface Sci.* **374** (1), 258-266 (2012).

[学会発表] (計 11 件)

- ① Ishida, K., Kimura, T., Saito, T., Toraiishi, T. and Tanaka, S. : “Fluorescence Lifetime Imaging

Microscopy applied for Eu(III) adsorbed on Granite”, IAP 2008, Kyoto, Japan, 2008. 6.

- ② Ishida, K., Kimura, T., Saito, T. and Tanaka, S. : “ADSORPTION OF Eu(III) ON A HETEROGENEOUS SURFACE STUDIED BY TIME-RESOLVED LASER FLUORESCENCE MICROSCOPY (TRLFM)”, Migration '09, Kennewich, USA, 2009.9.
- ③ Ishida, K., Saito, T., Aoyagi, N., Kimura, T., Nagasaki, S. and Tanaka, S. : “STUDY ON THE SURFACE COMPLEXES OF Eu(III) ON KAOLINITE BY TIME-RESOLVED LASER FLUORESCENCE SPECTROSCOPY (TRLFS): TRLFS MEASUREMENT IN H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O SYSTEMS”, Migration '09, Kennewich, USA, 2009.9.
- ④ Saito, T., Aoyagi, N., Kimura, T., Nagasaki, S. and Tanaka, S., “Parallel factor analysis for time-resolved laser fluorescence spectroscopy: A powerful tool for speciation studies”, Goldschmidt 2010, Knoxville, USA, 2010.7.

[その他]

ホームページ等

<http://www.flanker.n.t.u-tokyo.ac.jp/environment/modules/pico/index.php/content0017.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 知 (TANAKA SATORU)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：10114547

### (2) 研究分担者

長崎晋也 (NAGASAKI SHINYA)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：20240723

### (3) 研究分担者

斉藤拓巳 (SAITO TAKUMI)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：90436543

### (4) 連携研究者

木村貴海 (KIMURA TAKAUMI)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・グループリーダー  
研究者番号：20354897