

UV TALK LETTER



UV TALK LETTER 分光光度計の光源

今回は、UV Talk letter Vol.2の「分光光度計の構造」で解説した分光光度計の重要な要素の一つ、「光源」について解説します。

1. 光源の条件

分光光度計の光源として望ましい条件として、

- a) 広い波長範囲に渡って明るいこと
- b) 時間的に安定していること
- c) 寿命が長いこと
- d) 安価であること

が挙げられます。

「a) 広い波長範囲に渡って明るいこと」は、「明るい(高い輝度を有する)」と「測定波長範囲内で一様な明るさ(一様な分光分布)」を要求しています。

「高い輝度を有する」は、高いS/N比の測光値を得るために必要な要求となりますが、一般的には光源の輝度を高めると別の条件である「c) 寿命」は短くなるので、その兼ね合いを考慮する必要があります。

実際の測定では検出器の感度特性等も重畳しますが、「一様な分光分布」は測定する波長範囲の中で一様なS/N比をもつ測光値を得る上で重要な条件となります。

2. 光源の種類

上記条件を個々に満たす光源は多数ありますが、全てを完全に満足するような光源はないのが現状です。多くの分光光度計では可視域用としてのハロゲンランプと、紫外域用としての重水素ランプを装備し、設定波長に合わせて切り換えて使用しています。

これには、一つの光源で広い波長に渡って「高い輝度を有する」、「一様な分光分布」をカバーする事は難しいという理由もありますが、放射波長領域の異なる光源を切り換えて使用することで、分光器に入射する余分な光を少なくし、迷光量(参1)を減少させるという利点も含まれています。

その他に、分析対象や目的に合わせてキセノンランプやキセノンフラッシュランプなどを用いる装置もあります。また、多数の輝線スペクトルを有する低圧水銀ランプは、分光光度計の波長校正用として有用です。

参考1) 迷光(量)とは・・・

迷光は「波長選択部から出射する光強度に対する設定波長以外の波長の光強度の総和の比率」(JIS K 0115より)を意味します。

例えば、試料に入射する単色光の中に迷光が0.1%含まれているとすると、ある波長で透過率1% (吸光度2)となる試料を測定した場合、迷光が加わることで透過率1.1% (吸光度1.959)となり、吸光度で約2%の誤差が生じることになります。

(1) ハロゲンランプ

ハロゲンランプは一般的な白熱ランプと同じで、フィラメントに電流を流すことでフィラメント自体が高温となり発光します。フィラメントの材料として使用されているタングステンは、高温になると蒸発してしまいます。そのため、一般的な白熱ランプでは不活性ガスを電球バルブに封入することでその蒸発を防いでいます。

ハロゲンランプは不活性ガスとともにハロゲン化物を封入することで、蒸発したタングステンをフィラメントに戻すハロゲンサイクル(参2)を発生させ、寿命の長い光源を実現しています。また、それは蒸発したタングステンが管壁に付着する(黒化)ことも抑えることとなるため、長時間にわたって明るい光源を実現することにもなります。

図1に色温度3000Kのときの分光強度分布を示します。使用できる波長範囲は色温度にも影響を受けますが、350nm~3500nm程度の範囲となります。

ハロゲンランプは時間的に安定し、長寿命(2000時間程度)で比較的安価なために、分光光度計の光源の条件を高いレベルで満たしているといえます。

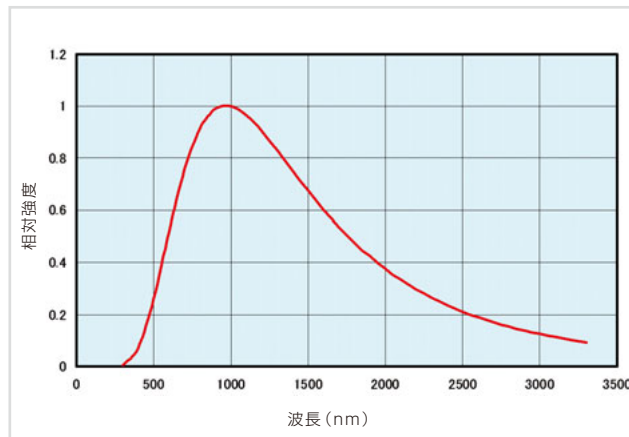


図1 ハロゲンランプの発光強度分布(3000K)

参考2) ハロゲンサイクルとは・・・

高温となり蒸発したタングステンは、温度の低い管壁付近でハロゲンと結合してハロゲン化タングステンとなります。ハロゲン化タングステンは浮遊しながら管内の対流により移動し、高温のフィラメント付近でハロゲンとタングステンに分離します。分離したタングステンはフィラメントに付着し、ハロゲンは蒸発したタングステンと再び結合することになります。この反応の繰り返しをハロゲンサイクルといいます。

(2) 重水素ランプ

重水素ランプは数百Paの重水素をバルブに封入した放電光源です。熱陰極を用いることで安定かつ確実なアーク放電を実現しているため、放電開始前には10秒程度の予熱時間が必要となります。

また、点灯電源も複雑で大形となり、ハロゲンランプと比較すると高価となりますが、数少ない安定した紫外域の連続スペクトル光源です。

重水素ランプの発光波長は400nm以下の短波長側にあります。短波長側の使用限度は、窓の材料によって決まります。図2に窓材に合成石英とUVガラスを使用した例を示します。

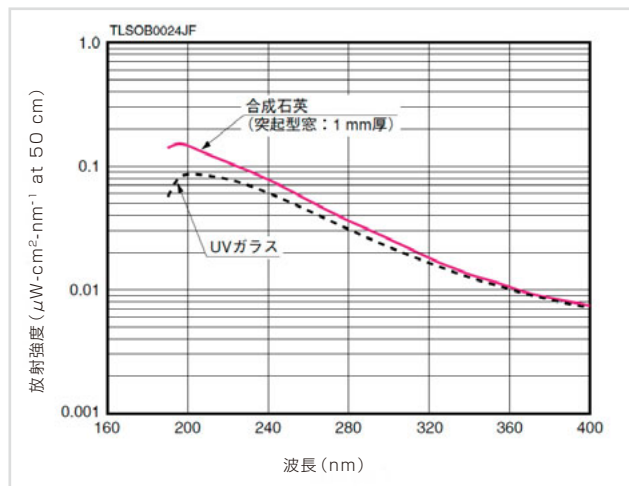


図2 重水素ランプの発光強度分布¹⁾

長波長側の使用限度は400nm付近となりますが、長波長側へ向かう減衰が緩やかであるため、400nm以上の光を使用することも可能です。400nm以上の範囲には、輝線スペクトルも多数存在しています。その中でも486.0nmと656.1nmの輝線スペクトルは特に強く(図5参照)、分光光度計の波長校正に利用することができます。

(3) キセノンランプ(キセノンアークランプ)

キセノンランプはキセノンガスをバルブに封入した放電光源です。キセノンランプは点灯する方法によって直流型と交流型に分類されます。電極の温度が高くなりすぎると、材料として使用されているタングステンが蒸発して管壁に付着して明るさを損ねることになります。特に陽極は温度が高くなることから、直流型では陽極側を陰極側より大きくすることで、陽極側の熱容量を大きくしています。交流型は両極が交互に陽陰極になるためどちらも同じ大きさになります。そのため、交流型は直流型よりタングステンが蒸発しやすいという欠点がありますが、点灯装置において電流を整流する必要が無いので小型で安価にできる利点もあります。

キセノンランプは太陽光に似た分光分布を示し、図3のように紫外域から近赤外域まで連続したスペクトルを与えます。価格や出力変動といった面でハロゲンランプや重水素ランプより劣る部分もあり、一般的な分光光度計にはハロゲンランプ等が使用される事が多いですが、輝度が高いことから、大きな光強度を必要とする場合(例えば分光蛍光光度計)にはキセノンランプが用いられます。

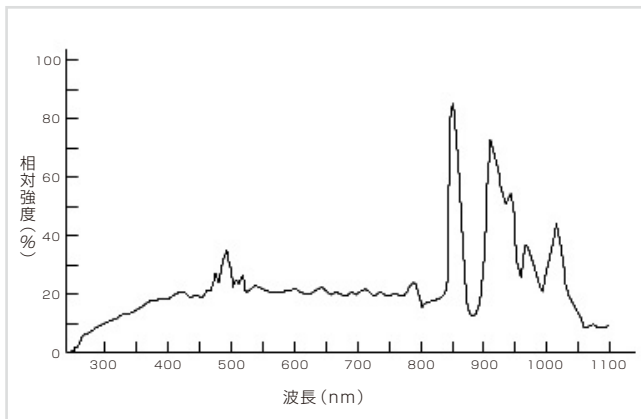


図3 キセノンランプの発光強度分布²⁾

(4) キセノンフラッシュランプ

パルス点灯させることで、小型で発熱を少なくしたキセノンランプです。用途に応じて直管形、U形等があり、石英ガラス管(あるいは高シリカガラス管)に電極を封止し、キセノンガスが封入されています。

ただし、アークランプよりさらに出力変動が大きく再現性が悪いので、安定したデータを得るためには出力されるデータを積算して使用する必要があります。そのため、アレイ検出器と組み合わせることで、短時間での連続スペクトル取得を目的とした装置(例えば色彩測定器など)に用いられます。

(5) 低圧水銀ランプ

低圧水銀ランプは、水銀の共鳴線(254nmまたは185nm)を効率よく放射させるために、点灯中の水銀蒸気圧が低圧(100Pa以下)になるよう設計された放電ランプです。図4に低圧水銀ランプのスペクトル分布を示します。低圧水銀ランプには、発光する紫外線をそのまま使用するランプと、別の波長に変換するための蛍光体を利用したいわゆる蛍光ランプがあります。

分光光度計では波長表示値の校正に水銀の輝線を使用します。校正に使用される輝線としては、254nm、365nm、436nm、546nmなどがありますが、測定時のスリット幅(スペクトルバンド幅)に注意する必要があります。例えば365nmの輝線は3重線(3つの輝線が近接している)となるので、スペクトルバンド幅が0.5nm以下でないとそれぞれの輝線を正確に測ることはできません。

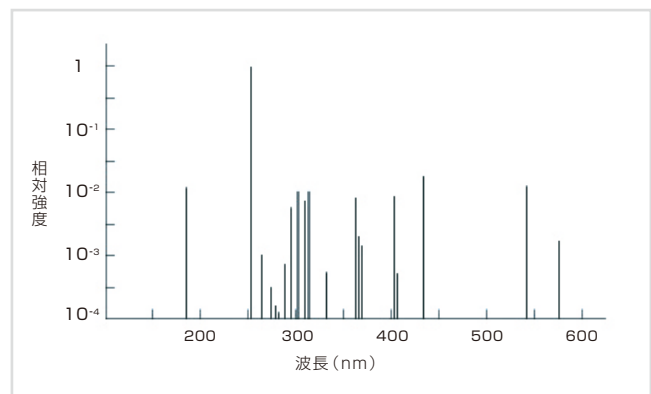


図4 低圧水銀ランプのスペクトル分布特性³⁾

3.光源の切り換え

前述のように、多くの分光光度計でハロゲンランプと重水素ランプが使用されています。

図5は紫外可視分光光度計UV-1800で測定したそれぞれのエネルギー分布を示します。光源の切り換えは、ハロゲンランプと重水素ランプの放射強度がほぼ同等となる300nm～350nm付近でおこないます。

光源を切り換える方法としては、ランプ自体を移動させる方法と反射鏡を回転させる方法があります。

反射鏡を回転する方法を図6に示します。ハロゲンランプと重水素ランプの間にある反射鏡の向きを変更することで、分光器に入射させる光源からの光束を切り換えています。

UV-1800の場合、それぞれの光源に対して最適な反射鏡の向きは、電源投入後におこなわれる初期設定動作の中で自動的に調整されるため、ランプ交換による位置調整は不要となっています。

4.おわりに

今回は、分光光度計の構成要素の一つである光源に注目し、その代表的なランプの特性と切り換え機構について解説しました。次回はライフサイエンス分野で用いられる紫外可視分光光度計について解説します。

- 1) 浜松ホトニクス ランプ総合カタログ
- 2) ウシオ放電ランプ総合カタログ
- 3) ウシオ放電ランプ総合カタログ

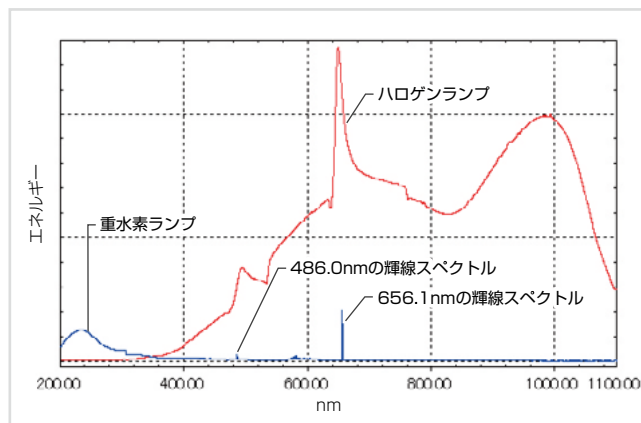


図5 UV-1800で測定した光源のエネルギー分布

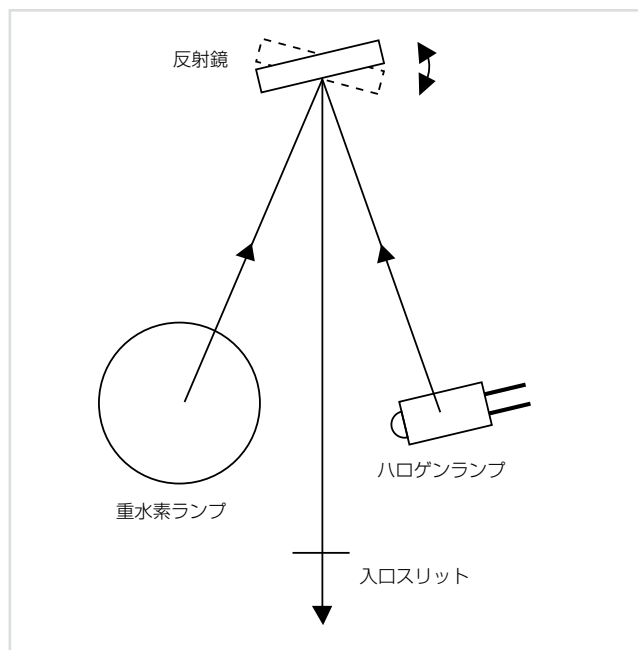


図6 光源の切り換え方式

日射透過率・日射反射率測定 その2

前回のUV Talk Letter Vol.5アプリケーションでは『JIS R3106:板ガラスの透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法』に準じた板ガラス類に関する各種測定法を紹介しました。今回は『JIS A5759:建築窓ガラスフィルム』に準じた建築窓ガラス用フィルムおよび『JIS K5602:塗膜の日射反射率の求め方』に準じた塗膜に関する測定法を紹介します。

1. JIS A5759に準じた建築窓ガラス用フィルムの光学的な性能評価

JIS A5759では、建築物の窓、出入口などのガラスに用いる建築窓ガラス用フィルムについて、可視光線透過率は87%以下、熱貫流率は5.9W/m²K以下、紫外線透過率は3%以下であることが規定されています。遮へい係数に関しては表1の性能に適合していなければなりません。表2にそれぞれの項目の説明および計算式を示します。

JIS A5759の光学性能の評価項目として、可視光線透過率、遮へい係数、熱貫流率および紫外線透過率の4項目があります。ただし、遮へい係数を求めるには、日射透過率、日射反射率、垂直放射率のほか、垂直反射率から換算した室内側および室外側表面の修正放射率も必要です。また、垂直放射率から換算した修正放射率の室内側表面の値および室外側表面の値は、熱貫流率の算出にも必要です。

表1 日射調整フィルムの遮へい係数

遮へい係数	記号
0.40未満	A
0.40以上0.60未満	B
0.60以上0.85未満	C

表2 JIS A5759 建築窓ガラス用フィルムの光学的性能評価項目

特性値	分析装置 ^(注1)	説明	計算式
可視光線透過率 τ_v	装置1	波長範囲380~780nmの分光透過率 $\tau(\lambda)$ を測定し、重係数($D\lambda \cdot V(\lambda) \cdot \Delta\lambda$)を乗じて加重平均する式(1)で得られる。	$\tau_v = \frac{\sum_{\lambda} \tau(\lambda) \cdot D\lambda \cdot V(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda} D\lambda \cdot V(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (1)$ <small>Dλ:CIE昼光D65の分光分布 V(λ):CIE明順応標準比視感度 $\Delta\lambda$:波長間隔</small>
遮へい係数 S	装置1 装置2	日射の遮断性能を表す指標。フィルムを貼り付けた厚さ3mmの板ガラスに入射した日射が、一度吸収された後に入射面の反対側に再放出する分も含んで通過する率を、板ガラスだけの場合の率を1として表した係数。	$S = \frac{\tau_e + Ni(100 - \tau_e - \rho_e)}{\tau_{e0} + 0.35(100 - \tau_{e0} - \rho_{e0})} \quad (2)$ $Ni = \frac{6.3\epsilon_i + 3.9}{(6.3\epsilon_i + 3.9) + (6.5\epsilon_e + 12.2)} \quad (3)$ <small>τ_e:日射透過率 ρ_e:日射反射率 ϵ_e:修正放射率 室外側表面(ガラス面) ϵ_i:修正放射率 室内側表面(フィルム面) τ_{e0}:厚さ3mmの板ガラスの日射透過率 ρ_{e0}:厚さ3mmの板ガラスの日射反射率</small>
日射透過率 τ_e	装置1	波長範囲300~2500nmの分光透過率 $\tau(\lambda)$ を測定し、重係数($E\lambda \cdot \Delta\lambda$)を乗じて加重平均する式(4)で得られる。	$\tau_e = \frac{\sum_{\lambda} \tau(\lambda) \cdot E\lambda \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (4)$ <small>Eλ:日射の相対分光分布 $\Delta\lambda$:波長間隔</small>
日射反射率 ρ_e	装置1	波長範囲300~2500nmの分光反射率 $\rho(\lambda)$ を測定し、重係数($E\lambda \cdot \Delta\lambda$)を乗じて加重平均する式(5)で得られる。	$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda} \rho(\lambda) \cdot E\lambda \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (5)$ <small>Eλ:日射の相対分光分布 $\Delta\lambda$:波長間隔</small>
垂直放射率 ϵ_n	装置2	赤外分光光度計で正反射測定により分光反射率 $\rho_n(\lambda)$ を測定し、計算式より算出した値。	$\epsilon_n = 1 - \rho_n$ $\rho_n = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} \rho_n(\lambda_i)$ <small>詳細はJIS R3106をご参照下さい。</small>
修正放射率 ϵ_e :室外側表面(ガラス面) ϵ_i :室内側表面(フィルム面)	装置2	垂直放射率をJIS A5759に記載されている係数で補正した値。	詳細はJIS A5759をご参照下さい。
熱貫流率 U [W/m ² K]	装置2	断熱性能を表し、フィルムを貼り付けた厚さ3mmの板ガラスについて、その両側の空気温度差が1℃のとき、面積1m ² 当たりの単位時間に通過する熱量を示した値。	$\frac{1}{U} = \frac{1}{4.9\epsilon_e + 16.3} + 0.003 + \frac{1}{5.4\epsilon_i + 4.1}$ <small>ϵ_e:修正放射率 室外側表面(ガラス面) ϵ_i:修正放射率 室内側表面(フィルム面)</small>
紫外線透過率 τ_{UV}	装置1	波長範囲300~380nmの分光透過率 $\tau(\lambda)$ を測定し、重係数($U\lambda \cdot \Delta\lambda$)を乗じて加重平均する式(6)で得られる。	$\tau_{UV} = \frac{\sum_{\lambda} \tau(\lambda) \cdot U\lambda \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda} U\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (6)$ <small>Uλ:紫外線の相対分光分布 $\Delta\lambda$:波長間隔</small>

注1)装置1は紫外可視近赤外分光光度計、装置2はフーリエ変換赤外分光光度計です。各重係数はJIS A5759に明記されています。

2.各種フィルムの測定例

分光透過率は厚さ3mmの板ガラスの片面にフィルムを貼り付けた状態で透過測定することで得られます。今回は板ガラスに貼り付けた4種類のフィルムに対して可視光線透過率、紫外線透過率、日射透過率、日射反射率および遮へい係数を求めました。測定は表3に示した条件で紫外可視近赤外分光光度計と積分球付属装置を用い、ガラス面側より光を入射させて行いました。得られた紫外可視近赤外領域の透過スペクトルを図1に、反射スペクトルを図2に示します。遮へい係数を算出するにはフーリエ変換赤外分光光度計で測定したデータを使用しましたが、ここでは測定方法や条件等の表示は割愛します。

各性能評価項目の算出に関しては、『日射透過率測定ソフトウェア』を用いました。本ソフトウェアはJIS R3106に沿った板ガラスの可視光線透過率、紫外線透過率、日射透過率および日射反射率の計算に対応しています。今回のJIS A5759に記載された計算に関しては「ユーザー定義モード」で重畳係数を入力することで算出しました。『日射透過率測定ソフトウェア』の計算項目の設定画面例を図3に、可視光線透過率、紫外線透過率、日射透過率のそれぞれの算出結果例を図4に示します。

表3 フィルムを貼り付けた板ガラスの測定条件

測定装置	ISR-3100	紫外可視近赤外分光光度計UV-3600、積分球付属装置ISR-3100
測定波長範囲		300nm～2500nm
スキャンスピード		中速
サンプリングピッチ		2.0nm
スリット幅		(20) nm
光源切替波長		310nm
グレーティング切替波長		720nm
検出器切替波長		830nm

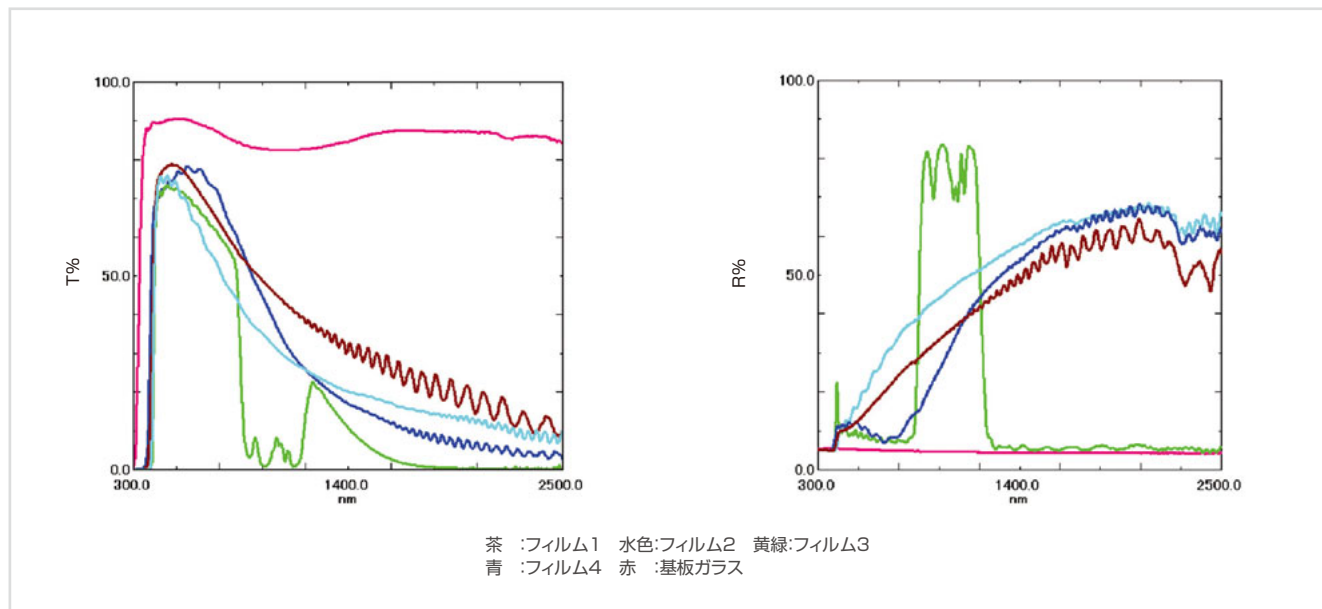


図1 紫外可視近赤外領域の透過スペクトル

図2 紫外可視近赤外領域の反射スペクトル

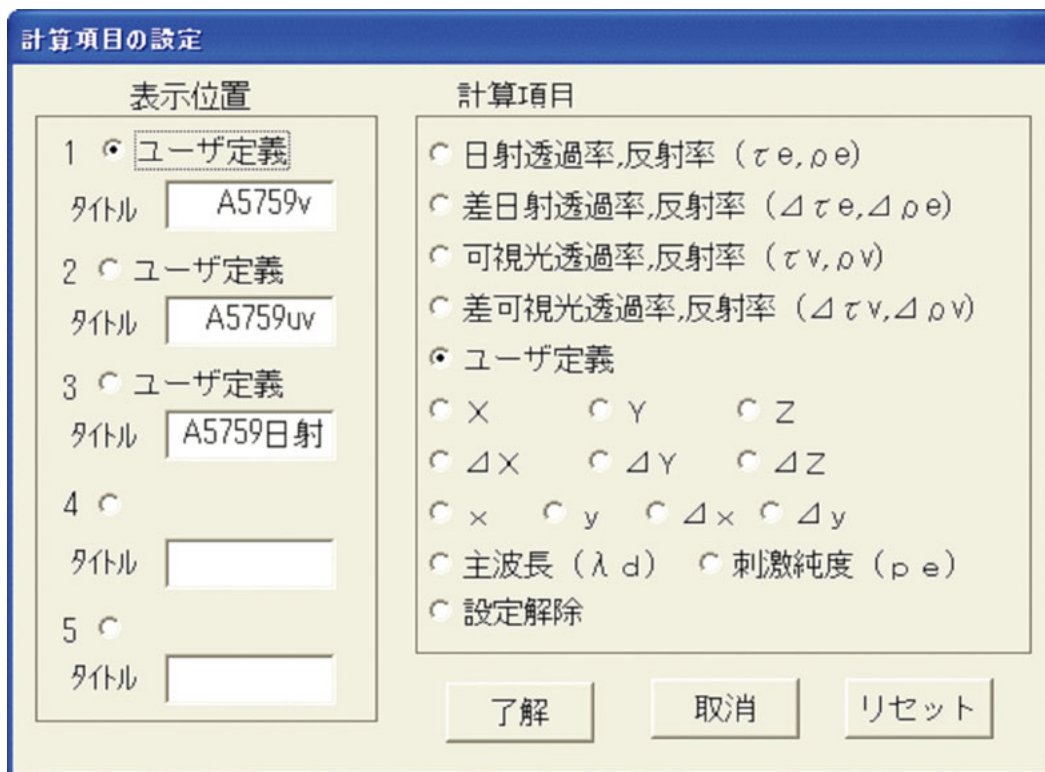


図3 日射透過率測定ソフトウェアの計算項目の設定画面



図4 各フィルムの算出結果例

各試料の計算結果を表4に示します。フィルム1に関しては日射透過率が高い値を示しています。フィルム2、3に関しては紫外線をほとんど通さず、フィルム4は可視光線及び紫外線を一番良く通し、遮へい係数が最も高い値を示しています。

表4 各フィルムの計算結果

フィルム	可視光線透過率 τ_v [%]	紫外線透過率 τ_{uv} [%]	日射透過率 τ_e [%]	日射反射率 ρ_e [%]	遮へい係数 S
1	76.51	0.71	56.45	25.65	0.68
2	69.59	0.01	46.92	33.03	0.60
3	70.80	0.01	41.35	21.58	0.60
4	76.67	3.28	54.72	21.10	0.70
基板ガラス	90.25	74.81	86.67	4.87	

3. JIS K5602に準じた塗膜の日射反射率の求め方

JIS K5602に準じた塗膜の日射反射率測定に関しては、積分球付属装置を用い、波長範囲300~2500nmにおいて、15°を超えない入射角で試料に光を照射します。公的機関により校正された標準白板の分光反射率を100%として、試料の各波長における分光反射率を求めます。日射反射率は、基準太陽の分光反射照度分布を反映した重係数を乗じ、加重平均する式(7)より得られます。その際3波長領域(近紫外可視領域300~780nm、近赤外領域780~2500nm、全波長領域300~2500nm)それぞれにおいて日射反射率を求めます。

$$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda} [(E_{\lambda} \times \Delta\lambda) \times \rho(\lambda)]}{\sum_{\lambda} (E_{\lambda} \times \Delta\lambda)} \quad (7)$$

ρ_e :日射反射率
 $\rho(\lambda)$:分光反射率(%)
 $E_{\lambda} \times \Delta\lambda$:基準太陽光の重係数(W/m²)
 λ :波長(nm)

4. 各種塗膜の測定例

隠ぺい率試験紙に塗装した3種類の塗膜(塗膜1、2、3)に対して分光反射率を測定しました。紫外可視近赤外分光光度計UV-3600および積分球ISR-3100を用い表5に示した条件で測定しました。試料は図5のように積分球に設置しました。測定結果を図6に示します。塗膜1は他の2つよりも全波長領域で、反射率が低いことがわかります。また、塗膜2は1200nm以上の近赤外領域では塗膜3と同程度の反射率を示していますが、1200nm以下の近赤外から可視領域では、塗膜3よりも反射率が低くなっています。全波長領域において塗膜3が最も高い反射率を示していることがわかります。

次に測定した分光反射率と式(7)を用いて各塗膜の日射反射率を求めました。表6に各波長領域での日射反射率を示します。計算にはJIS K5602に沿った塗膜の日射反射率計算用に作成したソフトウェア『塗膜の日射反射率計算エクセルマクロ』を用いました。これは測定した分光反射率データを読み込むことにより、Excel[®]注2)上で各波長領域での日射反射率を自動計算するとともに、分光反射率スペクトルを表示するマクロプログラムです。

注2) ExcelはMicrosoft社の登録商標または商標です。

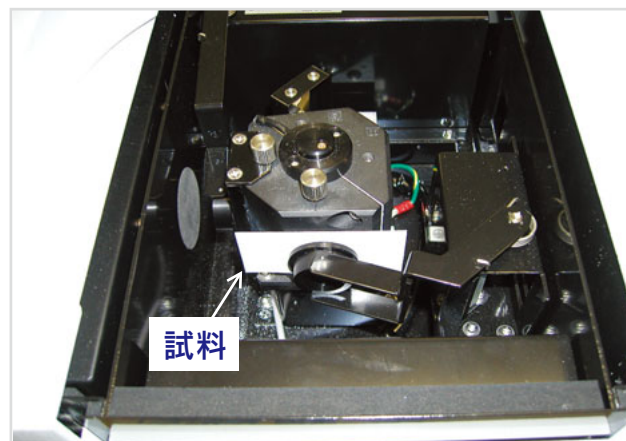


図5 試料を積分球付属装置に設置した様子

表5 塗膜の測定条件

測定装置	紫外可視近赤外分光光度計UV-3600 積分球付属装置ISR-3100
入射角	8°
測定波長範囲	300nm~2500nm
スキャンスピード	中速
サンプリングピッチ	0.5nm
スリット幅	(20)nm
光源切替波長	290nm
グレーティング切替波長	720nm
検出器切替波長	870nm

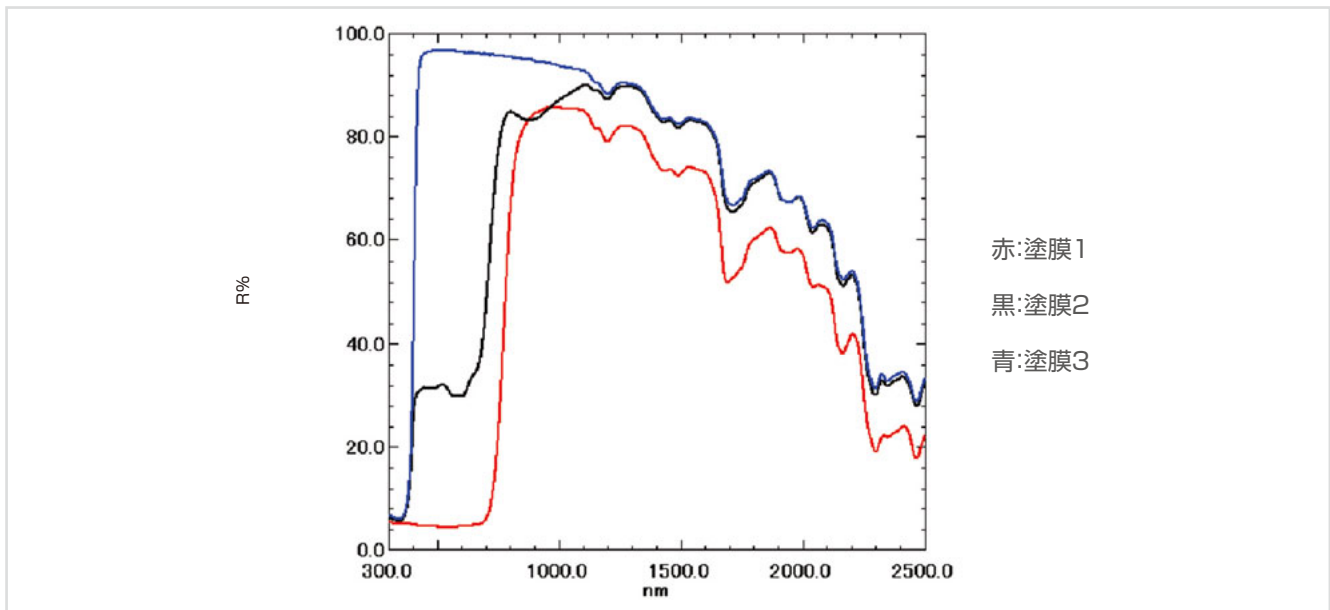


図6 塗膜の分光反射率測定結果

表6 各塗料の日射反射率計算結果

試料	近紫外可視領域 300~780nm	近赤外領域 780~2500nm	全波長領域 300~2500nm
塗膜1	7.72%	74.67%	36.78%
塗膜2	37.51%	81.80%	56.48%
塗膜3	89.07%	87.13%	88.12%

5. むすび

日射測定関連のJISには建築用窓ガラス用フィルムに関するJIS A5759、塗膜に関するJIS K5602以外に、板ガラスに関するJIS R3106があります。今回は建築窓ガラス用フィルム及び塗膜の測定について解説しましたが、板ガラスに関しては前号UV Talk Letter Vol.5をご参照下さい。

また、右記の島津アプリケーションニュースでも紹介しています。

- ・No.A396『板ガラスの日射透過率測定』
 - ・No.A404『JIS R3106に沿った板ガラスの測定』
 - ・No.A412『JIS A5759に沿った建築窓ガラス用フィルムの測定』
 - ・No.A424『JIS K5602に沿った塗膜の日射反射率測定』
- 謝辞:塗膜測定に用いた試料は、株式会社大日本塗料 一般塗料部 建築塗料事業部 マーケティンググループ殿よりご提供いただきました。

Q

定量下限値はどのようにして求めるのでしょうか？

A

溶液の濃度測定において、その定量下限値を知ることは重要です。定量下限値は測定できる濃度の下限値のことであり、検量線式からばらつきの10倍に相当する吸光度に対応した濃度として求めます¹⁾。ばらつきは、ブランク液(または低濃度のサンプル液)の繰り返し測定値から得られる標準偏差として求めます。

ここでは、カフェイン水溶液におけるカフェインの定量下限値を求めた例を示します。2 mg/L、4 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/Lの濃度に対応したカフェイン水溶液の吸収スペクトルを図1に、ピーク波長273nmの吸光度を用いて作成した検量線を図2に示します。検量線式は

$$\text{吸光度[Abs]} = 0.05191 \cdot \text{濃度[mg/l]} \cdots \cdots (1)$$

と求まりました。

またブランク液(純水)の273nmにおける10回の繰り返し測定値とその標準偏差 σ を表1に示します。10 σ は0.002624 Absと求まりました。(1)式より、10 σ の吸光度に対応する濃度、すなわち定量下限値は次のように求まります。

$$\text{定量下限値} = 0.002624 / 0.05191 = 0.051 \text{ mg/L}$$

今回はカフェインの定量下限を求めましたが、光の吸収量(吸光係数)は物質により異なるため、物質が異なると定量下限値は異なりますのでご注意ください。

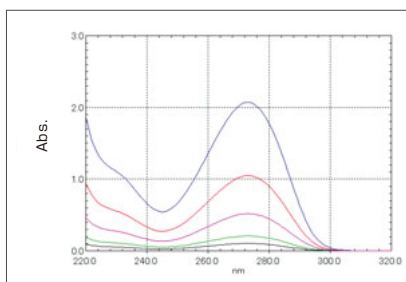


図1 カフェイン水溶液の吸収スペクトル
(黒:2 mg/L、緑:4 mg/L、紫:10 mg/L、赤:20 mg/L、青:40 mg/L)

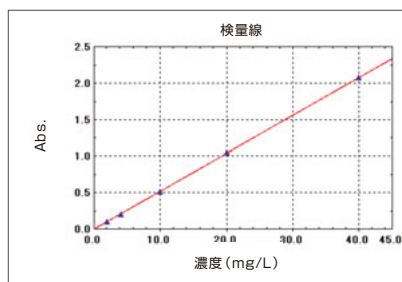


図2 カフェイン水溶液の検量線

No.	ブランク液の吸光度値(273nm)
1	0.00002
2	-0.00017
3	0.00000
4	-0.00034
5	-0.00037
6	0.00035
7	0.00018
8	0.00024
9	0.00021
10	-0.00029
標準偏差 σ	0.0002624

表1 ブランク液10回繰り返し測定と標準偏差 σ

参考文献

1) 社団法人 日本分析化学会編、平井昭司監修:“現場で役立つ化学分析の基礎”,7章(2006),(オーム社).

PRODUCTS

島津ライフサイエンス分光光度計

BioSpec-nano

SPECTROPHOTOMETER FOR LIFE SCIENCE

使いやすさにこだわり、簡単・迅速な核酸定量を実現しました

核酸試料の濃度や純度のチェックに専用機化した分光光度計で、1~2 μ Lの微量で核酸試料の測定が行えます。試料を測定窓にピペッタで滴下し、本体のスタートボタンまたはソフトウェア画面の測定開始ボタンを押すだけで、光路長の設定、測定、測定窓の試料のふき取りまでの操作が自動で行われます。面倒なアームの上下移動やクロスでの測定窓の試料のふき取りは不要です。

また、簡便操作を迫及した専用ソフトウェアで、測定、レポート出力、データエクスポートなどの基本操作がツールバー上のボタンをクリックするだけで行えます。



UV

TALK LETTER

Vol.6

- 発行日 ● 2010年9月1日
- 編集・発行 ● 株式会社島津製作所分析計測事業部
- 連絡先 ● 応用技術部内UV TALK LETTER 事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp