



Zero-Emission Energy Research

Joint Usage/Research Center,
Institute of Advanced Energy,
Kyoto University

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究 成果報告書

平成27年度





Zero-Emission Energy Research

Joint Usage/Research Center,
Institute of Advanced Energy,
Kyoto University

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究 成果報告書

平成27年度



ご挨拶

大学における新しい共同研究のシステムとして発足した共同利用・共同研究制度に基づきエネルギー理工学研究所が平成23年度に開始した共同利用・共同研究拠点「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」活動は、今年度（平成27年度）末で、第1期認定期間を終了することになります。本拠点は、奇しくも、物心ともに日本に甚大な被害をもたらした東日本大震災直後に開始となり、日本の復旧・復興とともに歩いていくこととなりました。科学・技術やそれらを扱う人間の在り方が根本から問われるとともに、とりわけエネルギーに対しては今までと異なった次元での取り組みが強く求められることになりましたが、私たちが拠点認定の申請段階から構想して参りました、社会的受容を満たすと同時に地球環境問題の解決にも貢献できる次世代を担うポテンシャルのあるエネルギー、「ゼロエミッションエネルギー」システムは、正にこれに対する答えの一つとなり得るのではないかと考えております。すなわち、有害物質を可能な限り排出しないエネルギー、エネルギーの損失や負荷を最小限に抑えたエネルギー、あるいはそのようなエネルギーシステムの提案です。幸い、拠点申請段階から今日まで、関連研究者・研究機関の皆様には多くのご協力とご支援を頂くとともに、拠点活動に積極的にご参加いただきました。厚く御礼申し上げます。お陰様で、平成27年度に行われた期末評価では「A」評価をいただき、新年度（平成28年度）から始まる第2期認定期間での拠点継続が認められました。安心・安全かつ地球にやさしい新しいエネルギー源やその利用システムの創出に向け、本拠点の果たす役割と責務が益々高くなってきています。「ゼロエミッションエネルギー」の考え方を基本理念に、皆様との密接な連携と協力を通して、次世代に相応しいエネルギーの学理ならびに応用技術を追求するとともに、一層、深化・発展させていきたいと考えております。

さて、本冊子は平成27年度のゼロエミッションエネルギー研究拠点の活動をまとめたものです。第一部には拠点で実施された共同利用・共同研究の成果がまとめられています。第1期認定期間最後の本年度は91件（研究集会1件も含む）の課題が採択されています。紙面の都合上、ページ数を限ってご報告いただいています。ご興味を持たれた課題の詳細につきましては研究代表者、あるいは推進室までお問い合わせください。また、第二部には拠点の活動実績をリストアップしていますが、その中の、拠点活動のもう一つの柱でもある国際シンポジウム（9月1日-3日）では、Towards the Realization of Zero-Emission Energy と副題を付け、第1期認定期間から第2期認定期間へ向け、ゼロエミッションエネルギーの国際展開を視野に、パネル討論やパラレルセミナーを企画し、活発な議論を行いました。本シンポジウムの詳細につきましては、推進室までお問い合わせください。

第2期認定期間におきましては、我が国はもとより世界の関連コミュニティの皆様との連携と協力を一層深めていくとともに、関連研究機関との連携による活動強化も視野に、ゼロエミッションエネルギーの考え方を共有するコミュニティの形成に向けて努力する所存ですので、引き続きご協力とご支援を頂きますよう、よろしく願いいたします。

平成28年3月
京都大学エネルギー理工学研究所
所長 水内 亨

平成 28 年 3 月 7 日 (月)
京都大学 宇治キャンパス エネルギー理工学研究所
北 4 号棟 大会議室

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
平成 27 年度
共同利用・共同研究成果報告会
【プログラム】

(受付開始 9:30)

開会の辞

10:00 – 10:05 水内 亨 エネルギー理工学研究所 所長

セッション 1 座長：門 信一郎

- 10:05 – 10:30 深見一弘 (京都大学：A-25)
「ナノポーラス電極における電解液の表面誘起相転移にもとづく
次世代亜鉛-空気蓄電池の開発」
- 10:30 – 10:50 福田将虎 (福岡大学：B-9)
「RNA 変異導入による細胞内エネルギー産生システムの制御」
- 10:50 – 11:10 坂本泰一 (千葉工業大学：B-2)
「遺伝子発現を制御する生体高分子を開発するための RNA
-ペプチド複合体の NMR 解析」
- 11:10 – 11:30 休憩

セッション 2 座長：岡田浩之

- 11:30 – 11:50 吉村泰夫 (核融合科学研究所：B-32)
「トーラスプラズマのトロイダル方向 2 点における
電子サイクロトロン波放射同時計測」
- 11:50 – 12:10 松浦寛人 (大阪府立大学：B-4)
「気液界面に照射された大気圧プラズマジェットが生成する
活性ラジカル計測」
- 12:10 – 13:10 昼食

セッション 3 座長：檜木達也

- 13:10 – 13:35 福元謙一（福井大学：A-24）
「高速炉環境における核分裂生成物腐食耐性を持つ
燃料被覆管材料の開発」
- 13:35 – 14:00 長坂琢也（核融合科学研究所：A-23）
「低放射化フェライト鋼－ODS 鋼異材接合材の機械特性」
- 14:00 – 14:20 魚住裕介（九州大学：B-34）
「単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究」
- 14:20 – 14:40 休憩

セッション 4 座長：増田 開

- 14:40 – 15:05 福島和彦（代理報告 松下泰幸）（名古屋大学：A-9）
「バイオマスの高度利用に向けた細胞壁リグニンの構造の
13C 標識を利用した NMR 解析：p-ヒドロキシフェニル核の存在と
リグニン分子構造との関係」
- 15:05 – 15:25 相澤康則（東京工業大学：B-44）
「ヒトゲノム・ノンコード領域由来新規小タンパク質の生化学的機能解析」
- 15:25 – 15:45 清 紀弘（産業技術総合研究所：B-6）
「狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光出力測定による
電子バンチ長評価の研究」

閉会の辞

- 15:45 – 15:50 片平正人 共同利用・共同研究計画委員会 委員長

目 次

第一部 公募型共同利用・共同研究	1
第二部 拠点活動実績	193
平成 27 年度 活動実績	195
第三部 その他	199
平成 28 年度 公募案内	201
平成 27 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果	206

第一部 公募型共同利用・共同研究

第一部 公募型共同利用・共同研究

(A) 企画型共同研究

1. ダイバータを模擬した高温下にて重イオン照射したタングステン中の
水素同位体滞留挙動評価 (ZE27A-1) ……………12
大矢恭久 静岡大学大学院理学研究科
2. 色素-金属ナノ粒子複合膜における光電流に及ぼす
磁場と金属ナノ粒子の効果 (ZE27A-2) ……………14
米村弘明 九州大学大学院工学研究院応用化学部門
3. 活性汚泥常在性細菌由来の高付加価値バイオマス (ZE27A-3) ……………16
武田 穰 横浜国立大学大学院工学研究院
4. 省エネルギー型発光素子用材料の設計と開発 (ZE27A-4) ……………18
清水正毅 京都工芸繊維大学工芸科学研究科生体分子工学部門
5. 顕微分光による原子層物質の光学特性解明 (ZE27A-5) ……………20
宮田耕充 首都大学東京大学院理工学研究科物理学専攻
6. 二酸化炭素をアルコールに変換する酵素・
光触媒ハイブリッドナノファイバーの開発 (ZE27A-6) ……………22
田中直毅 京都工芸繊維大学分子化学系生体高分子化学
7. 中赤外自由電子レーザーによるワイドギャップ半導体における
選択的格子振動励起 (ZE27A-7) ……………24
蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科
8. DNA-有機色素複合体を利用した光・エネルギー変換システム (ZE27A-8) ……………26
山名一成 兵庫県立大学大学院工学研究科
9. バイオマスの高度利用に向けた細胞壁リグニンの構造の ¹³C 標識を利用した
NMR 解析: p-ヒドロキシフェニル核の存在とリグニン分子構造との関係 (ZE27A-9) …28
福島和彦 名古屋大学大学院生命農学研究科

10. 高性能ナトリウム二次電池開発のための負極－電解質界面の構築 (ZE27A-10) ……30
坂口裕樹 鳥取大学大学院工学研究科
11. 原子層材料における新奇なエネルギー生成プロセスの解明と開拓 (ZE27A-11) ……32
小鍋 哲 東京理科大学総合研究院
12. 高温下で重イオン照射したセラミックス被覆中の水素同位体透過挙動 (ZE27A-12) ……34
近田拓未 静岡大学大学院理学研究科
13. 先進タングステン合金の耐照射性機構解明に関する研究 (ZE27A-13) ……36
長谷川晃 東北大学大学院工学研究科
14. 爆接による核融合炉第一壁コンポーネントの開発 (ZE27A-14) ……38
外本和幸 熊本大学パルスパワー科学研究所
15. 新しい光電変換素子創成に向けた2次元原子層状物質表面改変による
ナノ構造デザインと機能設計 (ZE27A-15) ……40
岡田 晋 筑波大学数理物質系
16. 核融合炉第一壁およびダイバータ材料中の水素同位体滞留・
透過挙動に及ぼす高温照射の影響 (ZE27A-16) ……42
波多野雄治 富山大学水素同位体科学研究センター
17. 高ひずみ速度負荷下における核融合炉材料の強度特性評価 (ZE27A-17) ……44
Lee Heun Tae 大阪大学大学院工学研究科
18. イオンビームを用いた高粒子・高熱負荷実験設備の整備と
核融合炉ダイバーター材の試験 II (ZE27A-18) ……46
山本 靖 関西大学システム理工学部
19. 点欠陥クラスターの照射下安定性に関する実験的評価 (ZE27A-19) ……48
木下博嗣 福島工業高等専門学校機械工学科
20. ヘリカル軸逆磁場ピンチ配位への自己組織化ダイナミクスと
その制御によるプラズマ高性能化 (ZE27A-20) ……50
政宗貞男 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

21. 重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)と
TMFD 検出器を組み合わせた新しい中性子計測技術の開発 (ZE27A-21) ……52
三澤 毅 京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門
22. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する損傷速度と
ヘリウム生成率の効果 (ZE27A-22) ……54
山本琢也 University of California Santa Barbara
23. 低放射化フェライト鋼-ODS 鋼異材接合材の機械特性 (ZE27A-23) ……56
長坂琢也 核融合科学研究所ヘリカル研究部
24. 高速炉環境における核分裂生成物腐食耐性を持つ燃料被覆管材料の開発 (ZE27A-24) ……58
福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所
25. ナノポーラス電極における電解液の表面誘起相転移にもとづく
次世代亜鉛-空気蓄電池の開発 (ZE27A-25) ……60
深見一弘 京都大学大学院工学研究科
26. 微細藻類-微生物相互作用が琵琶湖の物質循環に果たす役割の解明 (ZE27A-26) ……62
清水芳久 京都大学大学院工学研究科
27. 核融合炉複合照射環境下におけるタングステン中の水素同位体挙動 (ZE27A-27) ……64
上田良夫 大阪大学大学院工学研究科
28. 低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究 (ZE27A-28) ……66
谷川博康 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
29. バイオリファイナリーのための超高感度NMRによるリグニンの構造解析 (ZE27A-29) ……68
渡辺隆司 京都大学生存圏研究所
30. 核融合原型炉用酸化物分散強化型低放射化フェライト鋼の
キャラクタリゼーション (ZE27A-30) ……70
安堂正己 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
31. 第4世代原子炉を想定したニッケル基 ODS 合金の照射影響評価 (ZE27A-31) ……72
鶴飼重治 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

32. 繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下における
 タングステンの損傷形成機構に関する研究(その4) (ZE27A-32) ……74
 江里幸一郎 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

(B) 提案型共同利用・共同研究

33. SiC/SiC 複合材料の疲労寿命評価手法に関する研究 (ZE27B-1) ……76
 野上修平 東北大学大学院工学研究科
34. 遺伝子発現を制御する生体高分子を開発するための
 RNA-ペプチド複合体の NMR 解析 (ZE27B-2) ……78
 坂本泰一 千葉工業大学工学部
35. 高温液体金属における熱流動に関する研究 (ZE27B-3) ……80
 畑 幸一 神戸大学大学院海事科学研究科
36. 気液界面に照射された大気圧プラズマジェットが生成する活性ラジカル計測 (ZE27B-4) ……82
 松浦寛人 大阪府立大学地域連携研究機構放射線研究センター
37. 神経細胞の増殖を制御する細胞接着ペプチドナノファイバーによる
 人工神経回路の構築 (ZE27B-5) ……84
 和久友則 京都工芸繊維大学生体分子工学部門
38. 狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光出力測定による
 電子バンチ長評価の研究 (ZE27B-6) ……86
 清 紀弘 産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
39. レーザーパルスの最適制御による光化学反応の高効率化 (ZE27B-7) ……88
 大槻幸義 東北大学大学院理学研究科
40. イオン照射によるガラス基板の誘電率変化と
 局在表面プラズモン共鳴波長との相関 (ZE27B-8) ……90
 柴山環樹 北海道大学大学院工学研究院
41. RNA 変異導入による細胞内エネルギー産生システムの制御 (ZE27B-9) ……92
 福田将虎 福岡大学理学部

42. 翻訳開始因子複合体における情報伝達機構の構造生物学的研究 (ZE27B-10)	94
尾林栄治	島根大学医学部
43. 希少、有害金属回収システム構築を目指した金属結合性タンパク質の 細胞膜直下への集積化 (ZE27B-11)	96
森 誠之	京都大学工学研究科
44. 高熱伝導性を有する鉄系複合材料の重照射効果 (ZE27B-12)	98
橋本直幸	北海道大学大学院工学研究院材料科学部門
45. 照射により導入された Fe 系構造材料中のナノクラスター - 解析 (ZE27B-13)	100
渡邊英雄	九州大学応用力学研究所
46. ナノインデンテーション法による セルロースナノファイバー強化樹脂複合材料の力学特性解析 (ZE27B-14) ...	102
辻井敬亘	京都大学化学研究所
47. RNA 配列特異的に作用する人工酵素の創製 (ZE27B-15)	104
今西未来	京都大学化学研究所
48. 高効率熱交換機器用 SiC 材料の液体金属脆化に関する研究 (ZE27B-17)	106
朴 昶虎	日本原子力研究開発機構核融合炉構造材料開発グループ
49. 細胞内エネルギー代謝シグナルの可視化を目指した蛍光プローブ開発 (ZE27B-18) ...	108
佐藤慎一	京都大学物質-細胞統合システム拠点
50. ゼロエミッションエネルギーを指向した 腫瘍選択性と診断能を有する BNCT 薬剤の開発 (ZE27B-19) ...	110
宇都義浩	徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部
51. 超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発 (ZE27B-20)	112
原田敦史	大阪府立大学工学研究科
52. 三次元磁場配位における高エネルギー粒子計測の高度化 (ZE27B-21)	114
中嶋洋輔	筑波大学数理物質系

53. 真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御 (ZE27B-22) 116
板倉隆二 日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門
54. 有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した有機-無機ハイブリッド膜の開発 (ZE27B-23) .. 118
秋山 毅 滋賀県立大学工学部
55. 特殊なマイクロ空間内で形成された階層性分子組織構造の構造評価 (ZE27B-24) 120
沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科
56. グアニン四重鎖構造体ライブラリーを利用した、
核酸アプタマーの創製研究 (ZE27B-25) 122
萩原正規 弘前大学大学院理工学研究科
57. タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果 (ZE27B-26) 124
佐藤紘一 鹿児島大学大学院理工学研究科
58. 低放射化フェライト鋼のマイクロ構造変化の照射パラメータ依存性評価に関する
モデリング・シミュレーション (ZE27B-27) 126
渡辺淑之 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
59. 高熱伝導複合材料の開発と組織制御 (ZE27B-28) 128
佐々木元 広島大学大学院工学研究院材料・生産加工部門
60. 新規設計概念に基づいた耐環境性 SiC 基複合材料の開発 (ZE27B-29) 130
下田一哉 物質・材料研究機構先進高温材料 U/高温表面キネティクス G
61. SMBI のためのノズルからの流れの解析 (ZE27B-30) 132
西野信博 広島大学大学院工学研究科
62. 負三角度トカマクとヘリカルと比較研究 II
(MHD 安定性と乱流輸送の共存) (ZE27B-31) 134
菊池 満 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門那珂核融合研究所
63. トーラスプラズマのトロイダル方向 2 点における
電子サイクロトロン波放射同時計測 (ZE27B-32) 136
吉村泰夫 核融合科学研究所ヘリカル研究部

75. ヒトゲノム・ノンコード領域由来新規小タンパク質の生化学的機能解析 (ZE27B-44) … 160
相澤康則 東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター
76. 顕微分光による原子層物質の光・電子物性評価 (ZE27B-45) …… 162
北浦 良 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻化学系
77. Hi-Nicalon Type-S SiC 繊維の形状安定性・微細組織に
及ぼすヘリウム効果 (ZE27B-46) …… 164
小沢和巳 日本原子力研究開発機構核融合炉構造材料開発グループ
78. 単結晶 SiC と SiC 複合材料とのデュアルビーム照射での電磁波作用 (ZE27B-47) …… 166
Ji-Jung Kai Department of Engineering and System Science, NTHU
79. NMR 法による天然有機化合物の化学特性に関する研究 (ZE27B-48) …… 168
佐々木隆之 京都大学大学院工学研究科
80. 超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の集合構造制御 (ZE27B-49) …… 170
小野田晃 大阪大学大学院工学研究科

(C) 共同利用

81. 電析 Al-W 合金膜の機械的特性の評価 (ZE27C-1) …… 172
三宅正男 京都大学大学院エネルギー科学研究科
82. ヘリオトロン J に於ける磁場対応ダブルプローブによる
周辺計測と高周波加熱の研究 (ZE27C-2) …… 174
上原和也 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所
83. サイクルレーザーパルスによる固体表面へのナノ構造生成 (ZE27C-3) …… 176
宮地悟代 東京農工大学大学院工学研究院
84. 赤外自由電子レーザーを用いた炭素系材料および光生物反応の研究 (ZE27C-4) …… 178
中尾圭佐 日本大学量子科学研究所
85. トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析 (ZE27C-5) …… 180
永島芳彦 九州大学応用力学研究所

86. RNA G-quadruplex を標的とした小分子可能物の開発 (ZE27C-6) …………… 182
 勝田陽介 京都大学物質-細胞統合システム拠点
87. 軽水炉圧力容器鋼の工学的寿命を律速する
 Late Blooming Phase の物性調査 (ZE27C-7) …………… 184
 松川義孝 東北大学金属材料研究所
88. 中赤外自由電子レーザーを用いた二次元材料の選択的格子振動励起 (ZE27C-8) …………… 186
 吉田恭平 熊本大学大学院自然科学研究科
89. ホットラボ用小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いた
 重イオン照射損傷試料の重水素吸蔵に関する研究 (ZE27C-9) …………… 188
 矢嶋美幸 核融合科学研究所ヘリカル研究部

(D) 研究集会

90. 核融合炉工学・炉材料モデリング研究作業会 (ZE27D-1) …………… 190
 飛田健次 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

ダイバータを模擬した高温下にて重イオン照射した タングステン中の水素同位体滞留挙動評価

大矢恭久¹, 湯山健太¹, 植村有希¹, 桜田翔大¹, 藤田啓恵¹, 胡翠², 近田拓未¹,
近藤創介³, 檜木達也³,

¹ 静岡大学大学院理学研究科

² 静岡大学理学部

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉プラズマ対向材としてタングステンが検討されている。DT 核融合によって中性子がプラズマ対向壁に入射するため、タングステン中に照射欠陥が形成することが考えられる。特にダイバータ条件に近い高温下では、照射損傷の回復・成長により材料の脆化などが進み、トリチウム滞留・透過挙動に大きく影響を及ぼす可能性が考えられる。また、実機においては不純物炭素のプラズマ対向壁への照射も起こるため、C-W 混合層の形成と照射欠陥の形成がダイナミックに引き起こされ、炭素非照射 W 中の水素同位体滞留挙動とは大きく異なることが予想される。

そこで本研究では、種々の照射温度にて W 試料に Fe³⁺ を照射し照射損傷を導入した試料と室温で Fe²⁺ を照射後に焼鈍した試料を比較することにより、照射欠陥生成・消滅挙動とトリチウム滞留の相関を理解することに加え、Fe²⁺ 照射した試料に C⁺ 照射を行い、炭素不純物と欠陥生成がおよぼすトリチウム滞留挙動への影響を考察することで、核融合炉環境下でのタングステン中でのトリチウム滞留機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

試料として、アライドマテリアル社製歪取加工済 W(10 mm^φ, 6 mm^φ, 0.5mm^厚)を用いた。不純物除去を目的として加熱処理を高真空下(< 10⁻⁶ Pa)にて 1173 K で 30 分間行った。6 mm^φ の試料には DuET 装置を用いて、6.4 MeV の Fe³⁺ を 573, 873, 1173 K にて 0.1 dpa まで照射した後、静岡大学にて、重水素をエネルギー 1 keV D₂⁺ にてフラックス 1.0×10¹⁸ D⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンス 1.0×10²¹ D⁺ m⁻² まで室温で照射し、昇温脱離法(TDS)によって重水素滞留挙動を評価した。10 mm^φ の試料には高崎量子応用研究所の TIARA を用いて、6 MeV の Fe²⁺ を 0.1 dpa まで室温で照射した後、静岡大学にて高真空下で 573, 873, 1173 K にて、30 分間焼鈍し、同様の手順で重水素照射と TDS を行い、高温照射 W と照射後焼鈍 W における重水素滞留挙動を比較した。両試料中の空孔型欠陥の形成状態を陽電子消滅分光法(PAS)を用いて評価した。

また、Fe²⁺ 照射した W に 10 keV の C⁺ をフラックス 1.0×10¹⁷ C⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンス 1.0×10²⁰ – 1.0×10²¹ C⁺ m⁻² まで照射した。その後、重水素をエネルギー 3 keV D₂⁺、フラックス 1.0×10¹⁸ D⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンス 1.0×10²² D⁺ m⁻² まで照射し、TDS を行った。

3. 結果・考察

図 1 に各温度にて Fe³⁺ 照射した W における D₂ TDS スペクトルと室温にて Fe²⁺ 照射後に各温度で焼鈍した W における TDS スペクトルを示す。400 K の Peak 1 は表面に吸着された D および転移ループに捕捉された D の放出、600 K の Peak 2 は原子空

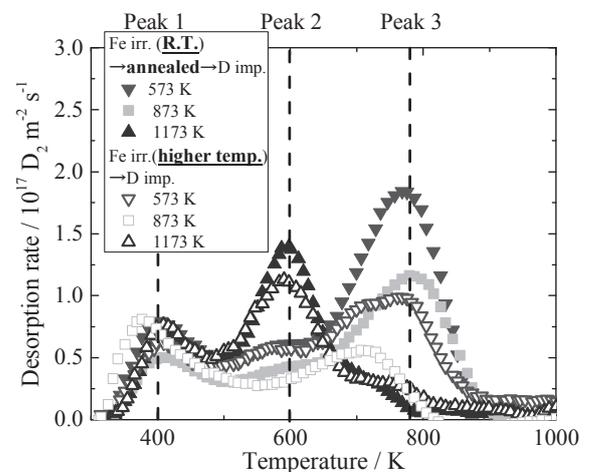


図1 高温照射 W および照射後焼鈍 W における重水素 TDS スペクトル

孔からの D 放出、800 K の Peak 3 はボイドからの D 放出であるとそれぞれ帰属した。両試料とも、重水素の滞留量は加熱温度が上昇するにつれて減少した。高温照射 W では 573–873 K で加熱した際に照射後焼鈍 W に比べて重水素の滞留量が大きく減少することがわかった。一方で、1173 K で加熱した場合には、両試料における重水素滞留挙動の差が小さくなった。

図2に高温照射 W と照射後焼鈍 W における陽電子寿命スペクトル及び長寿命陽電子の強度と寿命の関係性をまとめた。両試料とも、焼鈍温度が上昇するとともに、陽電子寿命が増加していることから、ボイドの成長が確認された。また、長寿命陽電子の強度が下がっていることから、回復によってボイドの濃度が低下していることがわかった。高温照射 W と照射後焼鈍 W を比較すると、高温照射 W では陽電子の寿命が短くなった。このことは、高温照射下では欠陥が動きやすくなり、集合体を形成して安定化する前に回復が起り、照射後焼鈍 W に比べ欠陥の回復が促進されることを示している。一方で、1173 K 以上の高温では回復への熱影響の寄与が大きくなり、両試料における重水素滞留挙動の差が小さくなったと考えられる。

図3に Fe^{2+} - C^+ 照射 W と Fe^{2+} 照射 W における D_2 TDS スペクトルを示す。 Fe^{2+} - C^+ 照射 W (C^+ 照射フルエンス $1.0 \times 10^{20} \text{ C}^+ \text{ m}^{-2}$) では Fe^{2+} 照射 W に比べ、Peak 2、3 の D 放出量が増加しており、 C^+ 照射により原子空孔の増加が考えられた。一方で、 Fe^{2+} - C^+ 照射 W (C^+ 照射フルエンス $1.0 \times 10^{21} \text{ C}^+ \text{ m}^{-2}$) では Peak 2、3 の D の放出量が減少している。これは、 C^+ 照射量が増加することで原子空孔やボイドに C が捕捉され D 捕捉サイトが減少するとともに、高フルエンスで C^+ 照射した試料ではスパッタリングにより CH_4 などの炭化水素系で水素同位体が放出されるため、表面での水素リサイクリングが促進され、W 中の欠陥に捕捉される D の量が減少したためであると考えられる。

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

1. S. Sakurada, K. Yuyama, Y. Uemura, H. Fujita, C. Hu, T. Toyama, N. Yoshida, T. Hinoki, S. Kondo, T. Chikada, Y. Oya, “ANNEALING EFFECTS ON DEUTERIUM RETENTION BEHAVIOR IN DAMAGED TUNGSTEN”, 17th International Conference on Fusion Reactor Materials, October 11 - 16, 2015, Aachen, Germany. 他 4 件

[論文発表リスト]

1. Yasuhisa Oya, Xiaochun Li, Misaki Sato, Kenta Yuyama, Long Zhang, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Yuji Hatano, Hideo Watanabe, Naoaki Yoshida, Takumi Chikada, “Thermal desorption behavior of deuterium for 6 MeV Fe ion irradiated W with various damage concentrations”, Journal of Nuclear Materials, 461 (2015) 336–340.
2. Takumi Chikada, Dean A. Buchenauer, Robert D. Kolasinski, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Yasuhisa Oya, “Deuterium permeation behavior in iron-irradiated tungsten”, Fusion Engineering and Design, to be submitted. 他 2 件

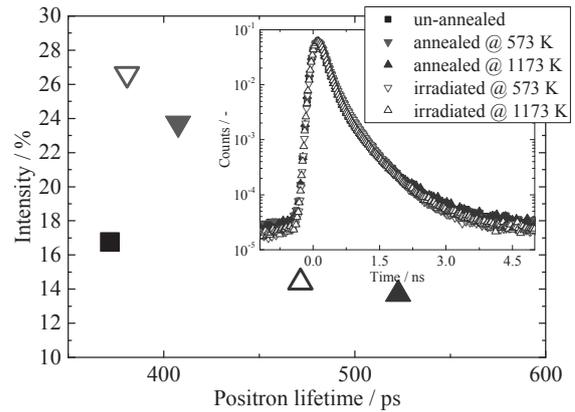


図2 高温照射 W と照射後焼鈍 W 中の陽電子寿命スペクトルと長寿命陽電子の寿命と強度

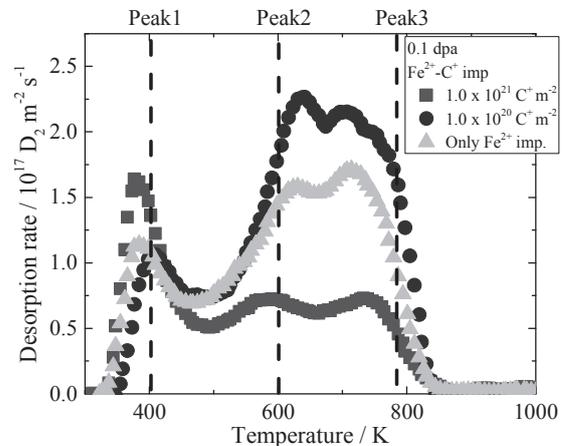


図3 Fe^{2+} - C^+ 照射 W と Fe^{2+} 照射 W における D_2 TDS スペクトル

色素－金属ナノ粒子複合膜における光電流に及ぼす 磁場と金属ナノ粒子の効果

米村弘明¹, 坂本逸平², 中裕二², 松元竜児², 山田淳¹, 坂口浩司³

¹九州大学大学院工学研究院応用化学部門

²九州大学大学院工学府材料物性工学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

現在使用されているシリコン材料を用いた太陽電池に対し、光吸収層（光電変換層）に有機化合物を用いた有機薄膜太陽電池が大学や企業において活発に研究されている。今後、有機薄膜太陽電池は実用化されると考えられている。ただし、問題点は低いエネルギー変換効率と劣化に対する耐久性が低いことである。

我々はこれまで、様々なドナー（D）-アクセプター（A）連結化合物を用いて光誘起電子移動反応を研究し、光生成ビラジカルの減衰速度に対する磁場効果を検討してきた。また、光機能材料への応用として、導電性ポリマーやD-A連結化合物を用いた光電気化学反応に対する磁場効果も報告してきた。これらの研究は、有機薄膜太陽電池の変換効率向上を目指すために必要な反応機構の理解に有益な情報を与えることができる。

一方、金ナノ粒子（AuNP）や銀ナノ粒子（AgNP）などの金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）という光学特性を持つことが知られ、LSPRによる増強電場が有機薄膜太陽電池の変換効率向上に有用なことが報告されている。この研究背景を踏まえ、我々もポルフィリン-AgNP複合膜の光電流に及ぼすAgNPの影響について報告してきた。さらに、ポルフィリン-ビオローゲン連結化合物（ZnP(6)V）-金属ナノ粒子（AuNP及びAgNP）複合膜において、分子内電子移動とLSPRの共同効果によって、ポルフィリン膜よりも大きな光電流が観測できることも報告している。本研究では昨年度においてlayer-by-layer静電吸着法とLangmuir-Blodgett法を組み合わせ、ZnP(6)V-AgNP複合膜を作製し、アノード光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子（AgNP等）の効果を報告した。

そこで、本年度では太陽光における近赤外領域の光を有効に活用するために、以下の2つの検討を行った。棒状の金ナノ粒子である金ナノロッド（AuNR）は可視光領域と近赤外領域にLSPRによる2つの共鳴吸収波長を有する。AuNRと近赤外領域に光吸収を持つ色素を組み合わせることで、近赤外領域での光電変換効率の向上を目的とした。加えて、近赤外領域の光を有効に活用する手段として、三重項-三重項消滅（TTA）に基づく光アップコンバージョン（PUC）（PUC-TTA）に注目し、PUC-TTAの効率を金属ナノ粒子によるLSPRを活用して向上を図ったので報告する。

2. 実験

2-1. 静電吸着法によってAuNRを固定化したITO基板に近赤外吸収色素であるCuPc（図1）スピコートしCuPc-AuNR複合薄膜を作製した。この複合薄膜を動作極とした光電流を測定した。

2-2. PtOEPとDPA（図1）の混合トルエン溶液を脱気後にAr置換したPUC-TTA溶液を調整した。AuNPまたはAgNPを泳動電着法によりITO基板に固定化した。窒素雰囲気下でPUC-TTA溶液をAuNPまたはAgNP

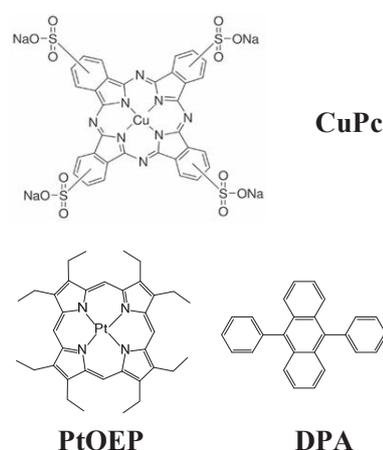


図1 用いた化合物の化学構造式

固定化基板と親水化ガラス基板の2枚の基板で挟みこみサンドイッチ基板を作製した。532 nmの半導体レーザー光励起によるこれらの基板のPUC-TTA蛍光測定を行った。

結果と考察

3-1. CuPc-AuNR 複合薄膜からは CuPc 薄膜よりも大きなカソード光電流が観測された (図 2(a))。また、光電流の増強度は長波長域になるに従って大きくなった (図 2(b))。これらの結果より、AuNR の短軸に由来する可視光領域の LSPR の増強電場よりも、AuNR の長軸に由来する近赤外領域の LSPR の方が大きい事が示唆された。

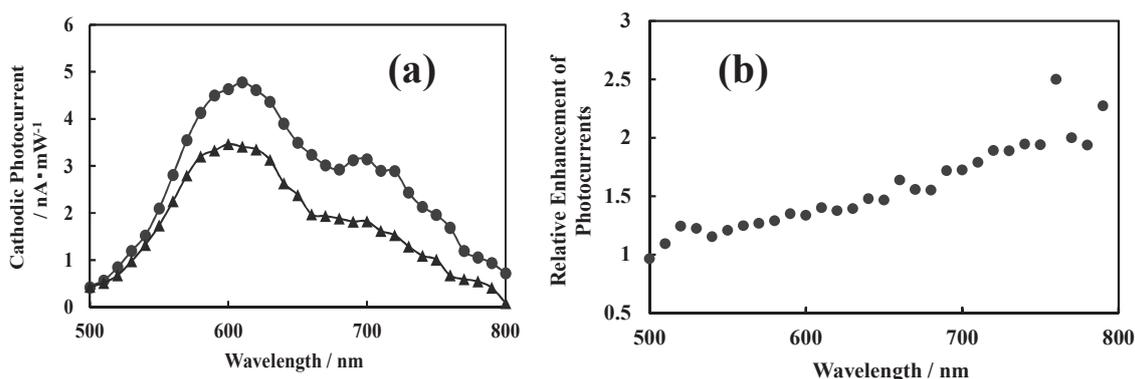


図2 (a) 光電流アクションスペクトル [CuPc-AuNR 複合薄膜 (●)と CuPc 薄膜 (▲)]と (b) 光電流の増強度

3-2. 作製したサンドイッチ基板では、励起波長 (532 nm) よりも短波長に DPA による蛍光 (400~480 nm) が観測された。従って、PUC-TTA が起こっていることが確認できた。AuNP 固定化基板では、AuNP が無い基板に比べて DPA 蛍光強度が減少した。一方、AgNP 固定化基板では AgNP が無い基板に比べて DPA 蛍光強度が増加した (図 3)。従って、AgNP の LSPR による増強電場によって PtOEP の光励起効率が向上し PUC-TTA の効率が増加することがわかった。

今後は、昨年度に行った ZnP(6)V- AgNP 複合膜における光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果に関する研究に加えて、今年度行った2つの研究を展開するつもりである。

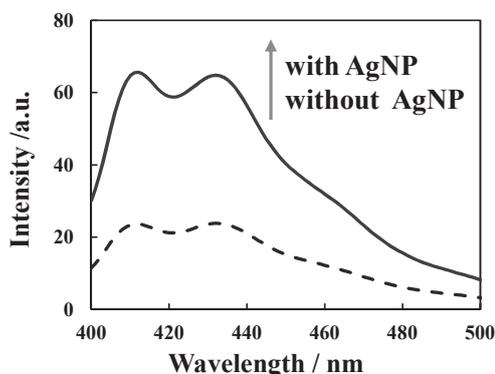


図3 サンドイッチ基板における PUC-TTA による DPA 蛍光スペクトル (Glass/PtOEP+ DPA/AgNP-ITO(赤実線)と Glass/PtOEP+ DPA/ITO (青点線))

[論文発表リスト]

- 1) H. Yonemura, I. Sakamoto, S. Yamada, "Effects of Gold Nanorods on Photocurrents from Copper Phthalocyanine-Gold Nanorod Composite Films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 620, 64–70, 2015 (16 Dec), 発行済み.
- 2) H. Yonemura, Y. Naka, R. Matsumoto, S. Yamada, "Effects of Silver and Gold Nanoparticles on Photon Upconversion Based on Sensitized Triplet-Triplet Annihilation", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 40, 195–201, 2015 (1 Sep), 発行済み.

活性汚泥常在性細菌由来の高付加価値バイオマス

武田穰¹, 近藤敬子², 河崎雄太¹, 片平正人²

¹横浜国立大学 工学研究院

²京都大学 エネルギー理工学研究所

【背景と目的】

廃水処理の主役である活性汚泥中には、有害な硫化水素を無害な硫酸イオンに酸化する硫黄酸化細菌が生息している。典型的な硫黄酸化細菌である *Thiothrix* 属は、円柱状の細胞が連結することによって菌糸状に増殖するのが特徴である。代表的な種の一つである *T. fructosivorans* は、菌糸状に増殖するとともに (図 1)、細胞列を覆うマイクロチューブを形成する能力も有している (図 2)。マイクロチューブの厚さは場所によって異なり、最大で $0.2\mu\text{m}$ に達する (図 2)。おそらく、伸長して間もない部分の厚さは薄く、時間を経るにしたがって膜厚が増すと思われる。マイクロチューブは溶菌酵素、界面活性剤、アルカリに耐性を示すことから、これらを用いた処理によって細胞を除去すればマイクロチューブが得られ、その収量は総菌体重量の約 10 wt% (乾燥重量) である。マイクロチューブは図 3 に示す構造の塩基性分岐多糖の凝集によって形成されている。すなわち、マイクロチューブ形成多糖は微細構造形成という機能性を秘めた高付加価値なバイオマスである。構成糖のうち、側鎖部に含まれるペロサミン (Rha4N) は従来、病原性大腸菌 O-157 や病原性ビブリオなどの限られた細菌の細胞壁 (リポ多糖) 構成成分としてのみ存在が認められていた希少なデオキシ糖で、これを細胞外成分として含むことがわかっているのは *T. fructosivorans* のマイクロチューブのみである。高密度で配されたデオキシ糖側鎖が凝集に不可欠な強い相互作用を発生させていることは明らかであり、特に外側に位置する Rha4N が重要な役割を担うと予想される。その一方で、Rha4N と GlcN のアミノ基に起因する静電的反発力が凝集を妨げ分散を促すことは明白である。おそらく、凝集性と分散性の均衡が、自発的に秩序だった構造を成すという特異な機能性の要因と推察される。前述のようにマイクロチューブ形成多糖の分析に先立つマイクロチューブの調製においてはアルカリ処理を施していることから、アミノ基に施せられていたかもしれない置換基の脱離が懸念される。アミノ基の置換基を同定するとともに置換の頻度を把握しない限り本来の構造の解明には至らない。本研究の目的はアルカリに頼らない温和なマイクロチューブ調製法を確立し、得られた試料の分析によってマイクロチューブ形成多糖の本来の構造を明らかにすることである。

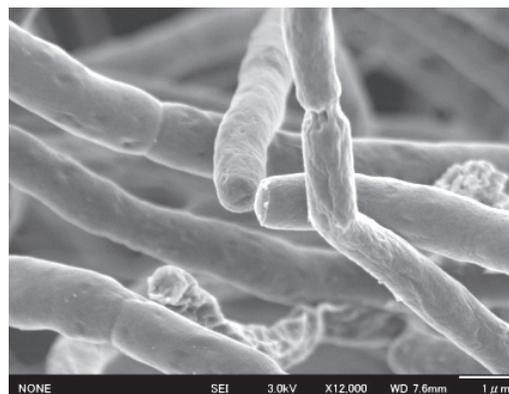


図 1 *T. fructosivorans* の SEM 像



図 2 *T. fructosivorans* の横断面の TEM 像

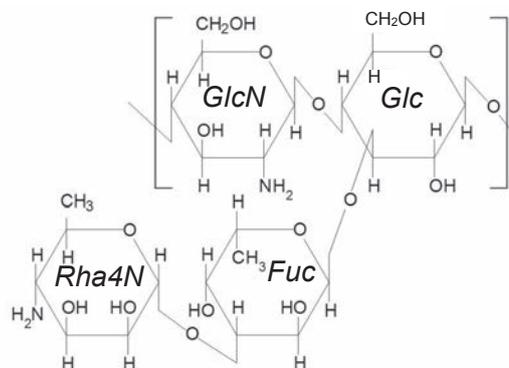


図 3 マイクロチューブ形成多糖の基本構造 (アミノ基の置換は不明)

【方法と結果】

ピルビン酸を炭素源として培養した菌体にリゾチームを作用させ、さらにプロテアーゼ処理を行った。界面活性剤処理を経て乾固し、熱クロロホルム抽出による脱脂を施してマイクロチューブを得た。従来法との違いは、界面活性剤存在下でのアルカリ処理を単なる界面活性剤処理に変更し、代わりにプロテアーゼ処理と熱クロロホルム処理を導入した点である。従来法で得た試料と新規法で得た試料の固体 NMR は高磁場領域を除き基本的に同じで、図 3 に示す同様の基本構造を有することが示唆された。アリル基ないしアセチル基の存在を示す高磁場域のシグナル強度は新規法で得た試料のほうが高く、アルカリ処理で除かれる置換基の存在が示唆された。

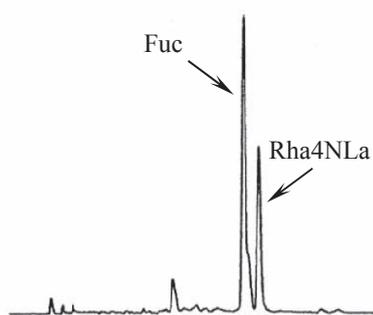


図 5 側鎖の構成成分

新法で得た試料をアルカリで処理すると乳酸が遊離した。遊離した乳酸を回収し、キラルカラムによる HPLC に供したところ、L-乳酸が主体であることがわかった。試料を希塩酸で側鎖部分を選択的に分解して 4-アミノ安息香酸エチルエステルでの誘導化を経て HPLC 分析に供したところ、二つの誘導体が検出された。(図 5)。一つは保持時間よりフコース由来と判明し、もう一方は NMR 解析によって N-ラクチルペロサミン (Rha4NLa) の誘導体であることがわかった。すなわち、側鎖のアミノ基は L-ラクチル化されていることが判明した。試料を濃塩酸で分解した場合には主鎖の分解も進行し、遊離した糖質を 4-アミノ安息香酸エチルエステルでの誘導化後に HPLC 分析すると、N-アセチルグルコサミン (GlcNAc) が検出された。したがって、主鎖のアミノ基はアセチル化を受けていることが示された。側鎖の N-ラクチル化度と主鎖の N-アセチル化度を詳細な NMR 分析によって測定したところ、それぞれ 80%と 50%と推算された。以上の結果より、マイクロチューブ形成多糖は図 6 に示す化学構造を有するとの結論に至った。ただし、ラクチル基は容易に脱離することから、実際の度はほぼ 100%に達していると思われる。主鎖のアミノ基に起因する静電的反発力と側鎖の N-ラクチルペロサミンに起因する相互作用の絶妙な均衡が自発的なマイクロチューブ形成の要因と考えられる。糖質の N-ラクチル化を立証した例はほかになく、乳酸とペロサミンの組み合わせによる相互作用発生の可能性を示したのも今回が初めてである。

成果発表

[口頭発表]

河崎, 遠藤, 近藤, 片平, 武田 “糸状性細菌 *Thiothrix fructosivorans* における鞘伸長および細胞分裂パターン”, 日本農芸化学会, 2016 年 3 月, 札幌 (ポスター)

Y. Kawasaki, K. Kondo, M. Katahira, M. Takeda, “High value-added biomass originated from a bacterium often found in activated sludge”, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, 2015 年 9 月, 京都 (ポスター)

[論文発表]

Y. Kawasaki, K. Kondo, R. Narizuka, T. Endo, M. Katahira, I. Kawamura, M. Sato, M. Takeda, “Presence of N-L-lactyl-D-perosamine residue in the sheath-forming polysaccharide of *Thiothrix fructosivorans*”, International Journal of Biological Macromolecules, 82, 772-779, 2016.

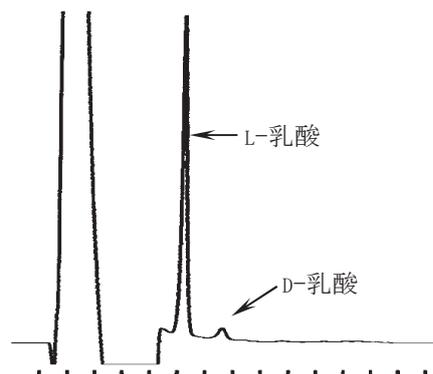


図 4 乳酸の光学異性体の同定

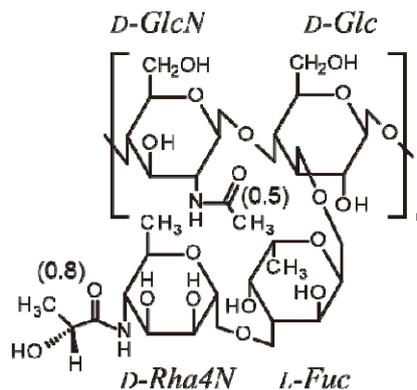


図 6 マイクロチューブ形成多糖の化学構造

省エネルギー型発光素子用材料の設計と開発

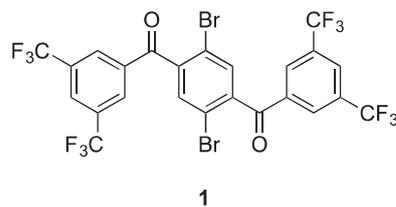
清水正毅 (京都工芸繊維大学)¹, 坂口浩司 (京都大学)²

¹京都工芸繊維大学分子化学系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

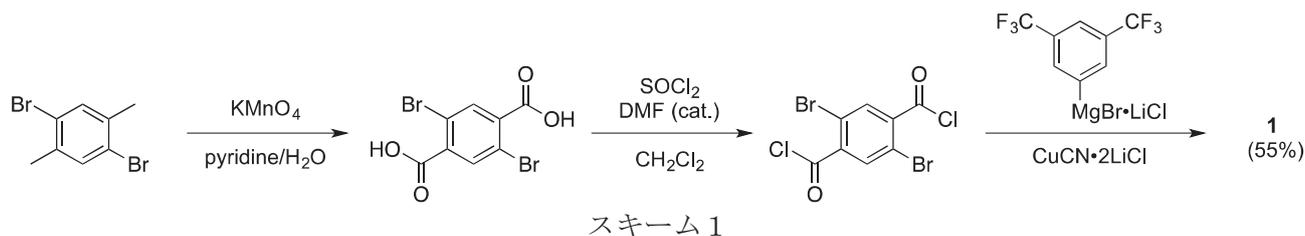
有機 EL ディスプレイは、自発光、高速応答、薄型、広視野角、低電圧駆動、高輝度、高視認性など表示デバイスとして理想的な特徴を数多く有している。また、バックライトを光源とする液晶ディスプレイがカラーフィルタを使って光源からの発光の一部しか利用していないのに対し、有機分子の自発光を礎とする有機 EL 素子の電力効率は液晶のそれをはるかに上回る。また有機 EL 素子を光源とする照明機器は、極薄、軽量、フレキシブル、面発光光源などの無機 LED とは異なるポテンシャルを有し、さらに白熱灯より高い電力効率、蛍光灯に必要な水銀が不要などの環境に優しい特徴を備えている。したがって、有機 EL 素子の革新はゼロミッションエネルギーに直結する重要課題の一つである。有機 EL 素子は固体素子なので、その発展には固体状態で高効率発光する発光材料の革新が必須である。電界励起により生じる励起子は、3 重項励起子と 1 重項励起子の比が 3 : 1 であることから、有機 EL 用発光材料の主流は、イリジウム錯体である。しかしながら、イリジウムはレアメタルであり、希少、高価、また産出国にとっては戦略元素ともなる資源である。したがって、レアメタルフリーの室温リン光材料を開発することは、資源に乏しい我が国における元素戦略の観点からも極めて重要な課題の一つである。しかし、イリジウムなどの希少金属を含まない固体の有機分子から室温でリン光発光を効率よく得ることは、極めて難しい。なぜなら、固体状態の励起分子は分子凝集による消光（いわゆる濃度消光）を顕著に引き起こすとともに、励起三重項状態からの禁制遷移であるリン光は寿命が長いためにその励起エネルギーは室温では容易に分子の熱振動エネルギーとして失活してしまうからである。したがって、レアメタルを含まずに室温でリン光を効率よく発光する有機固体の創製は、学術的に極めて挑戦的な課題である。本研究では、そうした発光団として 1,4-ビス (3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル) -2,5-ジブロモベンゼン (**1**) を開発したので、その合成、構造および光物性について報告する。



1

2. 合成

ジブロモベンゼン **1** は、スキーム 1 に示す方法で合成した。すなわち、2,5-ジブロモパラキシレンを過マンガン酸カリウムで酸化して 2,5-ジブロモテレフタル酸を調製した後、これを塩化チオニルで処理して対応する酸塩化物に導いた。この酸塩化物に、参考文献 (P. Knochel *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7192-7202) に従って調製した 3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルマグネシウムブロミドの塩化リチウム錯体をシアン化銅・塩化リチウム共存下に作用させることにより、目的の **1** をシリカゲルカラムクロマトグラフィーののち、無色固体として収率 55% で得た。得た **1** をジクロロメタン/ヘキサン混合溶媒系から再結晶することにより、単結晶を得ることができた。



3. 分子構造および結晶構造

単結晶の X 線構造解析結果を図 1 および 2 に示す。3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルカルボニル基は、ほぼ平面をなす配置をとっていた。それに対し、そのアロイル基と中央のベンゼン環は、おそらくオルト位に位置する臭素との立体反発のために、振れて配向していた（ねじれ角：124.9°）。図 2 に示すように、結晶中の **1** は、隣接する分子どうしでフッ素-フッ素相互作用、水素-臭素相互作用、フッ素-水素相互作用（水素結合）が存在していることが明らかになった。

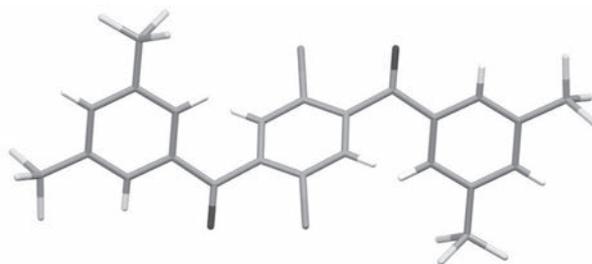


図 1. 結晶中の分子構造

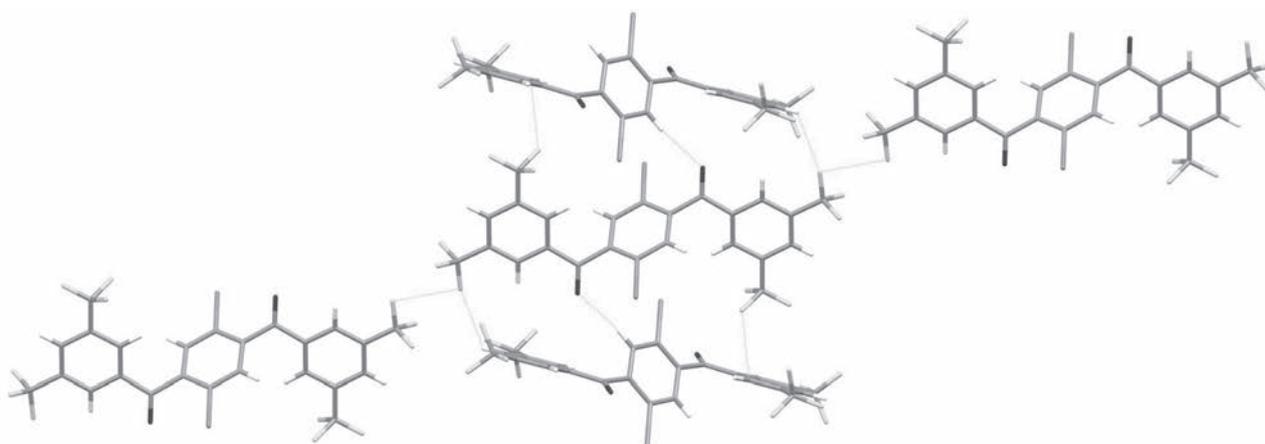


図 2. 結晶のパッキング構造

4. 光物性

ベンゼン **1** は、トルエン溶液中、粉末状態、さらには PMMA フィルムに分散した状態では全く発光を示さなかった。それに対し、**1** の単結晶は室温大気下という条件において、発光極大波長 474 nm、発光量子収率 0.08 で、青色発光することがわかった。同じサンプルの発光測定を極低温 (77 K) で行くと、発光スペクトルはほぼ位置を変えずに量子収率は 0.38 に向上した。室温での発光寿命はマイクロ秒オーダー、77 K での発光寿命はミリ秒オーダーであることを確認し、これらの発光がリン光であると帰属した。結晶中では、上述したようにフッ素-フッ素相互作用、水素-臭素相互作用、フッ素-水素相互作用が存在することを認めているので、これらの分子間相互作用が分子内回転を束縛することによって励起三重項状態のエネルギー失活がある程度抑制された結果、室温においてもリン光発光が可能になったと考えている。

[口頭発表リスト]

Masaki Shimizu, Akinori Kimura, and Hiroshi Sakaguchi, “Crystallization-Induced Room Temperature Phosphorescence of 1,4-Bis(aroyle)-2,5-Dibromobenzenes”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science -Towards the Realization of Zero-Emission Energy-, 2015.9.1-9.2, Uji (Kyoto), (ポスター)

[論文発表リスト]

Masaki Shimizu, Akinori Kimura, Hiroshi Sakaguchi, “Room Temperature Phosphorescence of Crystalline 1,4-Bis(aroyle)-2,5-dibromobenzenes”, European Journal of Organic Chemistry, DOI: 10.1002/ejoc.201501382.

顕微分光による原子層物質の光学特性解明

宮田耕充^{1,2}, 小林佑¹, 斉藤哲輝¹, 佐々木将悟¹, 森勝平¹, 井上凌介¹,
宮内雄平³, 毛利 真一郎³, 松田一成³

¹ 首都大学東京理工学研究科

² JST さきがけ

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

現在、光エネルギーの高効率利用や、エネルギー消費の極めて少ない高効率光電子デバイスの実現に向けて、潜在的に高いポテンシャルを有するナノマテリアルが注目を集めている。特に、グラフェン、窒化ホウ素そして遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される原子層材料は、極めて高い電子移動度、構造・組成に依存した多様な電子構造、そしてユニークなスピン・バレー物性などの特徴を持つ。このような特性より、本物質系では、エネルギー変換効率の高い太陽電池・熱電素子から低消費電力トランジスタ等、多岐にわたる様々な光・電子デバイス応用が期待されている。魅力的な応用が注目される一方、その物質の結晶性・積層構造・欠陥等と光・電子物性などの相関関係については未だ理解不十分であり、現在でもその本質的な特性を引き出せていない。

この課題を解決するため、当研究グループでは、特に、高品質原子層、および複数の異なる原子層物質を接合・積層させたヘテロ構造について、独自の高品質かつ構造制御された試料の作製技術を確立してきた。前年度までの研究では、代表的な半導体 TMDC である、二硫化タングステン(WS_2)の単層試料に着目し、様々な基板上で直接成長させた WS_2 の光学特性についての研究を進めてきた。特に、グラファイトおよび窒化ホウ素を基板として用いて TMDC を化学気相成長(CVD)させたときに、非常に線幅の狭い均一な TMDC の光学スペクトルを得られることを解明してきた。本年度は、これまで得られた高品質 TMDC 系の光機能の開拓を目指し、単層の WS_2 に加え、さらに異なるバンドギャップを有する二硫化モリブデン(MoS_2)を連続的に成長させた、 WS_2/MoS_2 積層型のヘテロ構造の作製と評価を主に進めてきた。

このような TMDC の積層型ヘテロ構造では、積層の結晶方位や層数等に依存して、発光エネルギーやダイナミクスを自在に制御できるユニークな光機能を有すると期待される。例えば、異なる TMDC の層の間で励起子を形成する層間励起子の存在が指摘されている。現在までに、積層ヘテロ構造は、転写や CVD を用いて作製されてきたが、このような試料では発光ピークの線幅がブロードである、再現性が低いなどの問題点がある。一方、我々は、上記のようにシャープな発光を示す高品質な TMDC 結晶やそのヘテロ構造を CVD 成長できることを報告してきた。本研究では、高品質な MoS_2/WS_2 積層ヘテロ構造における、層間励起子由来の発光ピークの観測について、試料作製法の確立と光物性の解明を進めてきた。

2. 実験方法

TMDC 試料については、CVD 法によって結晶成長を行った。 WS_2 の場合には、石英管内に原料となる酸化タングステン粉末と硫黄のフレーク、そして TMDC 成長用の基板を導入した。管内をアルゴンで置換した後に、電気炉を用いて基板と酸化タングステンのついて適切な温度まで上昇させた。反応温度まで電気炉が上昇した時に、上流に設置した硫黄をもう一つの電気炉で加熱を始め、アルゴンと

共に硫黄の蒸気を基板に供給した。このような状況で、酸化タングステンと硫黄の供給レートが、結晶成長にとって最適になるよう温度条件を合わせることで、単層 WS_2 の結晶成長を確認した。また、 MoS_2 の場合も、同様の系において合成条件の最適化を進めてきた。ヘテロ構造については、 WS_2 か MoS_2 を成長させた後に、もう片方の TMDC を成長させることで作製した。得られた試料については、光学顕微鏡、顕微発光分光、原子間力顕微鏡(AFM)、そして京都大学エネルギー理工学研究所に設置されている顕微分光システムを使用し、発光スペクトルの取得を行った。

3. 結果と考察

図 1a に、最初に MoS_2 、そして二段階目に WS_2 の CVD を行うことで作製した MoS_2/WS_2 ヘテロ構造の代表的な AFM 像を示す。基板として用いた窒化ホウ素上に、 $5\mu\text{m}$ ほどの三角形の形状の単層 MoS_2 があり、 MoS_2 表面の一部に $2\mu\text{m}$ ほどの単層 WS_2 が成長している。この構造は、ラマンおよび発光イメージング・スペクトルからも確認された。図 1b にこの試料の発光スペクトルを示す。1.9eV 付近に見られるピークは、単層 MoS_2 でも観測される中性励起子からの発光に帰属される。一方、ヘテロ構造の特徴として、3つの発光ピークが 1.4~1.7eV の間に観測された。これらの発光ピークは、既存のシリコン基板上に CVD 成長させた MoS_2/WS_2 積層ヘテロ構造の研究では観察されていない。従って、本研究によって、試料の均一性・結晶性が向上したために初めて観測されたと考えられる。これらのピークの起源として、図 1c のバンド構造に I1, I2, I3 で示すような光学的な直接、間接遷移が候補として考えられる。また、発光スペクトルの温度依存より、温度が上がるにつれて I3 ピークのみが低エネルギー側にシフトすることが分かった。熱膨張を考慮した第一原理計算との比較より、この I3 ピークは、K 点において層間励起子が形成する、直接遷移による発光ピークであると解釈される。これらの結果は、層間励起子の理解において、本研究で得られた高品質な TMDC のヘテロ構造が理想的な系であることを示し、TMDC の新たな光応用に貢献すると期待される。

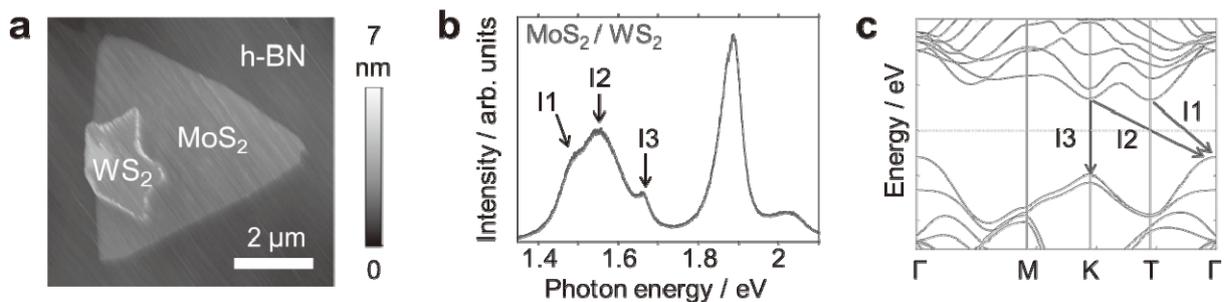


図 1. 窒化ホウ素基板上に化学気相成長で作製した MoS_2/WS_2 積層ヘテロ構造の(a)AFM 像と(b)発光スペクトル。第一原理計算によって得られた MoS_2/WS_2 積層ヘテロ構造のバンド構造。

二酸化炭素をアルコールに変換する 酵素・光触媒ハイブリッドナノファイバーの開発

田中直毅¹, 和久友則¹, 森井孝²

¹京都工芸繊維大学生体分子工学部門, ²京都大学エネルギー理工学研究所

目的

光触媒反応によって空気中の二酸化炭素をギ酸、アルデヒド、アルコールに変換する技術が確立されつつある。この過程で生じるギ酸及びアルデヒドをメタノールに変換できれば二酸化炭素の資源化をより効率化することが可能である。我々はこれまでに、リン脂質ポリマーのフィルム中に物理固定した緑膿菌由来のホルムアルデヒド脱水素酵素 (FDH) によって気相中のアルデヒドをアルコールに変換できることを報告した^[1]。フィルム中の FDH はジスムテーションにより補酵素を消費しないで反応を進行した。さらに酵母由来のアルコール脱水素酵素(ADH)も同様の補酵素を消費しない機構でアルデヒドをアルコールに変換することを見出した。以上の成果により、光触媒反応と酵素反応を組み合わせることで二酸化炭素の効率的なアルコール変換に応用できる可能性が示された。

これまでの研究ではフィルム中の酵素反応を効率化するために、酵素をポリビニルアルコール (PVA)に配合して効率的に反応を行う系を探索した。その結果 PVA とポリビニルピロリドン (PVP) を混合し電界紡糸によってナノファイバー化することによって迅速なアルデヒド処理が可能であることが示された。さらに遺伝子組み換え技術を駆使して新たに酸化還元酵素を過剰発現する酵母を設計して、二酸化炭素をアルコール変換利用することを試みてきた。

本年度は新たに電界紡糸によって Fig. 1 に示す芯鞘構造を有するナノファイバーを設計して効率的なアルデヒド処理を目指した。この方法ではナノファイバー表面に光触媒酸化チタン(TiO₂)を配合しているため、紫外線による酸化還元酵素の失活がなく、効率的なアルコール変換が期待できる。本年度はこの方法の実用性を確認するためのモデル系として気相中のホルムアルデヒドの処理について検討した。

結果

1. PVA/TiO₂ フィルムによるホルムアルデヒド処理

ポリマー中で TiO₂ の光触媒反応が進行することを確認するために、ポリマーフィルムに TiO₂ を配合し、紫外線を照射してホルムアルデヒドの減少を確認する実験を行った。リン酸緩衝液(pH7.5) に溶解した PVA (DP=1,700、ケン化度 87-89%)に TiO₂ 混合し、40 mmΦのシャーレ中にフィルムを作成した。

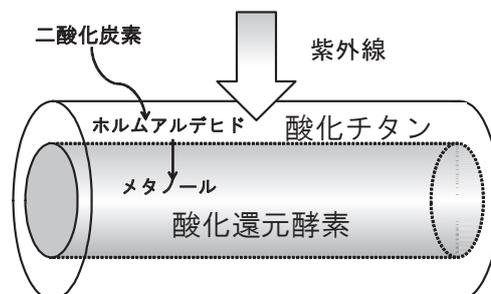


Fig. 1. 芯鞘構造を有する酵素・光触媒ハイブリッドナノファイバーによる二酸化炭素のアルコールへの変換

このフィルムに 5.8 L デシケーター 内に設置し、水銀ランプ (100W) 光源にカットフィルターを組み合わせて 360 nm を照射して、ホルムアルデヒドの処理能の向上を確認した。Fig. 2 にデシケーター中の 200 ppm のホルムアルデヒドの濃度変化を示す。紫外線照射がない場合と比較して紫外線照射の強度に依存して、ホルムアルデヒド処理が進行を確認することができた。これによりフィルム中の光触媒反応による

2. PVA/TiO₂ ナノファイバーによるホルムアルデヒド処理

0.05 g/ml の TiO₂ を分散した PVA 溶液を印加電圧 25 kV、流速 0.7 mL/h、針捕集板距離 120 mm の条件の電界紡糸によってアルミ箔上に Fig. 3 に示すナノファイバー化することができた。Fig. 4 にデシケーター中の 200 ppm のホルムアルデヒドの濃度変化を示す。この結果よりナノファイバー化することでホルムアルデヒド吸着能が向上し、紫外線照射にともなってホルムアルデヒドがより多く減少することもわかった。

3. PVA/TiO₂/ADH 芯鞘ナノファイバーによるホルムアルデヒド処理

ナノファイバー中の光触媒反応の効果が確認できたため、TiO₂ を分散した PVA 溶液を鞘部に ADH を芯部に配合したナノファイバーの効果を確認した。芯鞘スピナレットを用いて 0.05 g/ml の TiO₂ を流速で 0.5 mL/h で、2.5mg/ml の ADH を 0.2 mL/h で流し、印加電圧 25 kV、針捕集板距離 120 mm の条件の電界紡糸することによってナノファイバー化することができた。Fig. 5 にデシケーター中の 200 ppm のホルムアルデヒドの濃度変化を示す。芯部に酵素を配合しないナノファイバーと比較して、PVA/TiO₂/ADH 芯鞘ナノファイバーは、ホルムアルデヒド吸着能が向上することがわかった。このため PVA/TiO₂/ADH 芯鞘ナノファイバーは酵素反応と光触媒反応を同時に進行できることが明らかになり、将来的には二酸化炭素のアルコールへの変換に応用できる可能性が示された。

文献

[1] Tanaka, N. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 228 (2009)

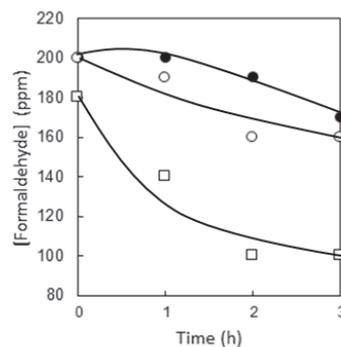


Fig. 2. PVA/TiO₂ フィルムによるホルムアルデヒド処理 ●, UV 照射なし; ○, 1 mW/cm²; □, 2 mW/cm²

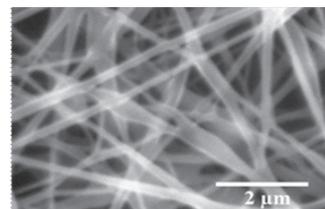


Fig. 3. 電界紡糸によって得られた PVA/TiO₂ ナノファイバーの SEM 像

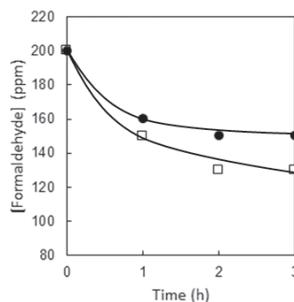


Fig. 4. PVA/TiO₂ ナノファイバーによるホルムアルデヒド処理 ●, UV 照射なし; □, 2 mW/cm²

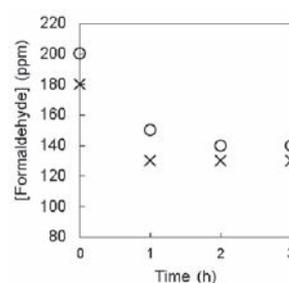


Fig. 5. 芯鞘ナノファイバーによるホルムアルデヒド処理 ○, PVA/TiO₂/ADH; ×, PVA/TiO₂

中赤外自由電子レーザーによるワイドギャップ 半導体における選択的格子振動励起

蜂谷寛¹, 大垣英明², 佐川尚¹, 全炳俊², 吉田恭平³, 加賀屋宗志¹

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³熊本大学大学院自然科学研究科

1. 研究背景

SiC, ZnO, GaN 等はワイドギャップ半導体とよばれ、次世代パワーデバイスや光触媒、発光デバイスなどへの応用が期待されている。これらの材料の電子移動などの物性は、赤外域に振動モードを有する格子振動(フォノン)と電子の相互作用が重要な役割を担っていると考えられており、選択的なフォノン励起により特定の格子振動が及ぼす電子状態への影響を解明することが可能であると考えられるほか、相変化や電荷移動を積極的に利用した相変化制御の可能性も示唆される。

しかしながら、従来の熱的なフォノン励起では、特定の格子振動を選択的に励起することは困難であり、熱的なフォノン励起に代わる技術が必要となる。そこで、われわれは、中赤外領域の光がフォノンの吸収領域に対応していることに着目し、波長可変な中赤外レーザーで光学的(非熱的)にフォノン励起を行い、さらにアンチストークスラマン散乱測定法を用いて中赤外レーザーによる選択的フォノン励起を直接的な手法で実証することを目的とし、実験を行った。

2. 実験手法

いずれもウルツ鉱型の結晶構造をとる単結晶 ZnO(1-100)面および GaN(0001)面を用い、極低温または室温においてラマン散乱およびフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。さらに、冷却したサンプルに、ZnO, GaN のラマン・赤外活性である光学フォノンモードに対応する波長に調整した中赤外パルスレーザー (KU-FEL)、およびラマン散乱測定用のプローブ光 (Nd-YAG レーザー第 2 高調波: 532 nm) を同時照射した。

3. 実験結果

ZnO に対して FEL とプローブ光を同時照射したところ、二光子励起によるフォトルミネッセンスのピークに隠され、選択的格子振動励起を示すアンチ-ストークス・ラマン散乱の信号を高い S/N 比で観測するには至らなかった。この信号観測を阻害する幅広い発光の起源は、酸素空孔によるものであると考えられる。いったん真空・低温下で測定した後の試料を He-Cd レーザー 325 nm で励起したところ、バンドギャップ発光によるとされる鋭いバンド (400 nm 付近) は消失し、幅広い発光のみが残った。

同じく GaN に対して同時照射を行ったところ、 $A_1(\text{LO})$ モードの励起を示すアンチ-ストークス・ラマン散乱の信号を観測することができた (図 1)。ポンプ光+プローブ光のうち、 $A_1(\text{LO})$ モード (731 cm^{-1}) の振動エネルギーに対応する波長に調節した FEL 光の on/off に呼応して同モードのラマン・シフト位置の信号が on/off されるために、この信号が選択的格子振動励起に対応すると考えられる。一方、同じスペクトルには有限の強度として観測されるものの on/off はされない信号として、 $E_2(\text{high})$ モード 565 cm^{-1} の信号が併せて観測される。また、FEL 波長を $A_1(\text{LO})$ モードに対応する波長から両側にずらしたところ、低波数側での照射では信号が観測されなくなった一方で、高波数側では、図 2 に示すように、 $A_1(\text{LO})$ モード位置での幅の狭いバンドと照射波長に対応した位置にピークを持つ幅の広いバンドが観測され、いずれの信号強度も、照射波長の $A_1(\text{LO})$ モード位置からのずれに呼応して、

信号強度が低下した。これは、FEL の発振波長の幅に対応して、選択的格子振動励起の幅の狭いバンドに、幅広いバンドに対応すると考えられる和周波が発生し重なったためであると考えられる。後者が低波数側では見られない理由は、 A_1 LO-TO モード間での残留線反射による、極度に低い吸収係数のためであると推測される。

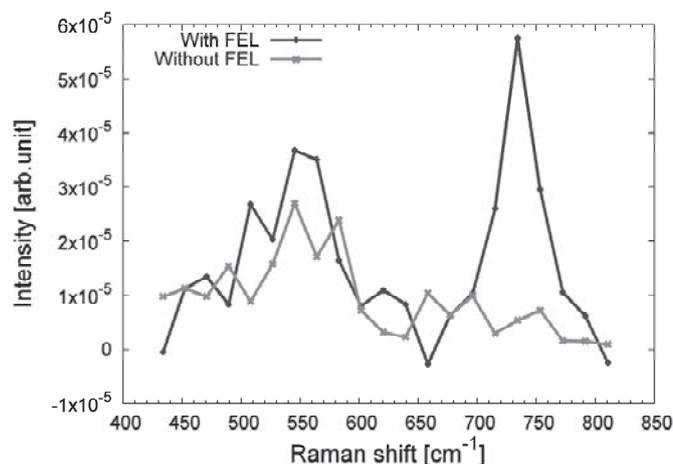


図1 FEL とナノ秒 YAG レーザー二倍波同時照射下のアンチ-ストークス・ラマン散乱スペクトル

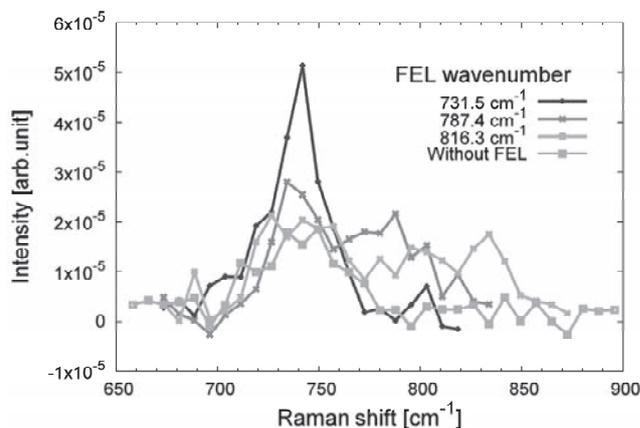


図2 アンチ-ストークス・ラマン散乱スペクトルの FEL 照射波長への依存性

[口頭発表]

Tomoya Murata, Tsubasa Katsurayama, Toshiteru Kii, Torgasin Konstantin, Kai Masuda, Takeshi Nogi, Hideaki Ohgaki, Sikharin Suphakul, Heishun Zen, Kyohei Yoshida, Kan Hachiya “Development of Phonon Dynamics Measurement System by MIR- FEL and Pico-second Laser” FEL2015 37th International Free Electron Laser Conference, 23-28 August 2015, Daejeon Convention Center, Daejeon, Korea (ポスター)

村田智哉, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 桂山 翼, 野儀武志, S.Suphakul, K.Torgasin, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明 “ピコ秒レーザーを用いた中赤外自由電子レーザー誘起選択的格子振動励起の観測”, 第 25 回 (平成 27 年度) 日本赤外線学会研究発表会, 2015 年 10 月 22 日, 中部大学 愛知県春日井市 (ポスター)

Muneyuki KAGAYA, Kyohei YOSHIDA, Heishun ZEN, Kan HACHIYA, Takashi SAGAWA, Hideaki OHGAKI

“Mode-selective phonon excitation in wide-bandgap semiconductor by mid-infrared free- electron-laser”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, 京都大学, 京都府宇治市, 2015 年 8 月 31 日 - 9 月 3 日 (ポスター)

K. Hachiya, “Mode-selective Phonon Excitation in Widegap Semiconductors”, The Joint Conference of 6th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS) and 10th International Conference on Two-Phase Systems for Space and Ground Applications (ITTW), 2015 年 9 月 14 日-18 日, 同志社大学, 京都市 (口頭発表)

[論文発表] [受賞、プレス発表等]

なし

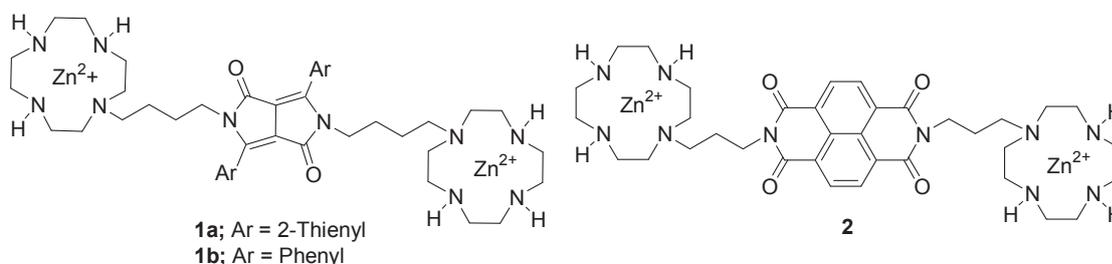
DNA-有機色素複合体を利用した光・エネルギー変換システム

中村光伸¹, 高田忠雄¹, 山名一成¹, 森井孝²

¹兵庫県立大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

DNAは高次ナノ構造体を形成する高い自己組織化能と分子選択性を有し、かつ任意の配列を容易に合成できるだけでなく、色素などの小分子をその数や位置を制御して集積させることも可能な高分子材料である。そのため、色素とDNAとの共有結合や水素結合、イオン結合などの非共有結合を利用して色素集積体がこれまでに構築されている。これまでに我々は環状ポリアミンであるサイクレンの亜鉛錯体が核酸塩基のチミンと選択的に結合する特性を利用して、サイクレン亜鉛錯体をジケトピロピロール(DPP)およびナフタレンジイミド(NDI)に連結した誘導体 **1-2** を合成し、DNAと混合することにより色素集積体の構築に成功している。そこで本研究では金(Au)とチオールとの相互作用によりAu表面上にDNAによる色素集積体を固定化した電極を作成し、色素集積体の光電流応答について検討した。



3'-末端をチオール(-SH)修飾したオリゴDNA(dT_n)により形成した色素集積体の溶液にAu電極を浸すことでAu-S結合を介して色素集積体を電極上に固定化した。本研究では**1-dT_n**と**2-dT_n**が固定化された電極(**E1**)、**1**と**2**がランダムに配列した**1-2-dT_n**が固定化された電極(**E2**)、**1-dT_n**が固定化された電極(**E3**)の三種の電極を作成した(図1)。これらの固定化電極

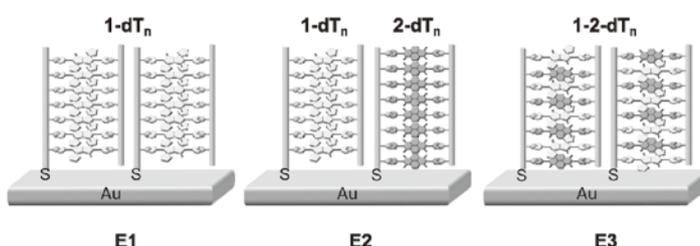


図1 色素集積体固定化電極の模式図

に色素が吸収帯を有する波長領域の光(460-600 nm)を300 W Xeランプとバンドパスフィルターを用いて照射し、光電流応答を測定した。測定は色素集積体固定化電極を作用電極とし、対極にPt、参照電極にAg/AgCl電極を用い、溶液には10 mM L-アスコルビン酸を含むpH 7.6緩衝溶液を用いた。

1および**2**のDNAによる色素集積体の形成は、UV滴定、CDスペクトル、HPLCを用いたゲルろ過クロマトグラフィーにより確認した。図2にアスコルビン酸(AsA)存在下の**E1-3**の光電流応答を示す。**E1**では光のON-OFFに応じてアノード電流が観察された。一方、**E2**では光電応答は観察されず、**E3**は**E1**の1/2の強度の光電流が観察された。**E1**のアクションスペクトルは**E3**のアクションスペクトルおよび溶液中の**1-dT_n**の吸収とほぼ一致したことから、**1-dT_n**の励起状態から光電流は発生していることがわかった。**1-dT_n**の**2-dT_n**によるUV滴定では500-600 nmのDPPに由来する吸収帯は**2-dT_n**を添加しても変化せず、反対に**1-dT_n**の蛍光は**2-dT_n**の添加により消光されることから、溶液中で**1-dT_n**と**2-dT_n**

は色素間の混雑が起らず安定に存在し、光照射により 1-dT_n の励起状態から 2-dT_n への光電子移動が起こることが示唆された。一方、**1** の **2** による UV 滴定では、**2** の添加に伴い **1** の 500-600 nm の吸収が減少し、600 nm 以上の吸収が増加したことから、**1** と **2** は溶液中で電荷移動 (CT) 錯体を形成することが示唆された。したがって、**E1** では光励起された 1-dT_n から 2-dT_n への電荷移動が効率的に起こり、 1-dT_n のみの **E3** に比べて高い光電応答を示すと考えられる。**E2** では **1** と **2** がランダムに配列した 1-2-dT_n 中で CT 錯体が形成されており、この CT 錯体の影響により光電応答が抑制されると考えられる。ドナーおよびアクセプターとなる色素をそれぞれ DNA により集積させることで光電応用を阻害するような CT 錯体形成を抑制できることが明らかになった。

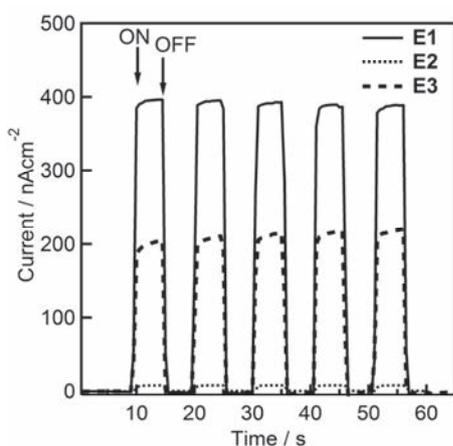


図2 色素集積体固定化電極の光電応答

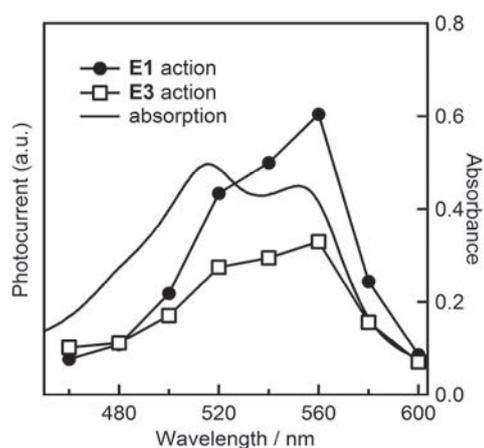


図3 色素集積体固定化電極のアクションスペクトル。

本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. Mitsunobu Nakamura, Ayumi Jomura, Koji Tsuto, Tadao Takada, Kazushige Yamana, "Photocurrent generation from DNA-multichromophore arrays", The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, June 26, 2015, Jeju, Korea
2. 除村あゆみ, 中村光伸, 高田忠雄, 山名一成, "核酸により構築された色素組織体の光電変換", 第61回 高分子研究発表会(神戸), 2015年7月17日, 兵庫県民会館, (ポスター)
3. 除村あゆみ, 中村光伸, 高田忠雄, 山名一成, "DNAによる色素集積体形成とその光電機能", 2015年光化学討論会, 2015年9月9日, 大阪市立大学, (ポスター)

[論文発表リスト]

1. Mitsunobu Nakamura, Koji Tsuto, Ayumi Jomura, Tadao Takada, Kazushige Yamana, Donor/accepter heterojunction configurations based on DNA-multichromophore arrays, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11788–11792.

バイオマスの高度利用に向けた細胞壁リグニンの構造の¹³C 標識を利用した NMR 解析：*p*-ヒドロキシフェニル核の存在とリグニン分子構造との関係

野村健太¹，寺島典二²，松下泰幸¹，青木弾¹，西村裕志³，渡辺隆司³，
片平正人⁴，福島和彦¹

¹名古屋大学大学院生命農学研究科，²名古屋大学名誉教授，³京大大学生存圏研究所，
⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的および背景

細胞壁リグニンの詳細な構造が明らかとなれば、利用に向けた新規な化学変換法の開発およびバイオマス由来新規機能性物質の創製に繋がる。本研究は、芳香核 5 位 ¹³C 標識コニフェリンを投与したイチョウを固体 NMR 測定に供することにより、天然状態のリグニン芳香核 5 位炭素の結合様式に関する情報を得ることを目的としている。

p-ヒドロキシフェニル核は、複合細胞間層に多く存在し、縮合型結合の形成に影響すると考えられている。今後、H 核の結合様式に関する情報を得るために、本研究では、複合細胞間層と二次壁との分画法の確立にも取り組んだ。

2. 実験

【投与実験】

芳香核 5 位を ¹³C 標識したコニフェリンと非標識コニフェリンを合成し、6 月中旬にイチョウシュートにそれぞれ投与した。一ヶ月生育させた後、新生木部を削ぎ取り、コニフェリン投与イチョウサンプルを得た。サンプルは、カッティングミルに供し、アセトン、熱水で抽出した。抽出済みサンプルの一部はそのまま固体 NMR 測定に供した。抽出済みサンプルの別の一部は、ボールミルで微粉碎した後、酵素処理により多糖を分解し、エンザイムリグニンを得た。このエンザイムリグニンを同様に固体 NMR 測定に供した。メトキシル基を消去するように、¹³C 標識サンプルのスペクトルから非標識サンプルのスペクトルを差し引くことで示差スペクトルを得た。

【分画実験】

10 年生イチョウの成熟木部をカッターナイフで削ぎ取り、長さ：1.0–2.5cm、幅：1.0–2.0mm、厚さ：0.2–0.4mm の細長の木片を得た。そのサンプルをアセトン、熱水で抽出した後、ディスク状の木片とともに円筒状のミリング容器に入れ、叩解した。解繊したサンプルを 24、42、100 メッシュのスクリーンに順に通し、100 メッシュパス画分と 100 メッシュオン画分を得た。100 メッシュパス画分を含む水を 2L 容器に入れ、1 日静置した後、上澄みを別の容器に移すという作業を 5 日繰り返した。最後の上澄みを遠心分離して得た沈殿を CML(compound middle lamila)画分とした。100 メッシュオン画分を含む水は 300mL メスシリンダーに入れ、2 分間静置した後に上澄みを回収した。その上澄みを遠心分離して得た沈殿を SW(secondary wall)画分とした。

それぞれの画分を、光学、偏光、電子顕微鏡観察、アセチルブロマイド法によるリグニン定量実験、糖分析、チオアシドリシス分析に供した。

3. 結果、考察

【投与実験】 カッティングミルの後にそのまま固体 NMR 測定に供した場合、示差スペクトルにお

いてもリグニン芳香核 5 位炭素由来のピークはノイズに隠れてしまい、帰属が困難であった。しかしながら酵素処理でサンプル中のリグニン含有量を向上させることにより、芳香核 5 位炭素由来のピークが分離でき、帰属が可能となった。図 1 にエンザイムリグニンの示差スペクトルを示す。

図 1 より、示差スペクトルにおいても 102 ppm に細胞壁多糖由来のピークが残存していることが分かる。しかし芳香核領域には糖のピークは存在しないため、残存している糖がリグニン由来のピークの強度に影響することはない。今後、固体 NMR によるリグニン構造の定量評価を行うために、緩和時間測定などを行う予定である。

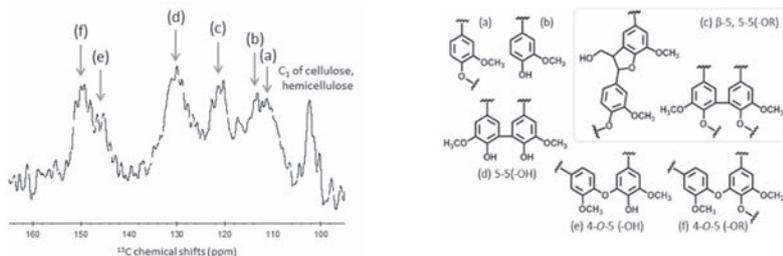


図 1 芳香核 5 位 ¹³C 標識イチョウサンプルの示差スペクトル

【分画実験】 電子顕微鏡観察より、SW 画分に含まれる繊維の表面には、細胞長軸方向に対して急傾斜に配行しているセルロースマイクロフィブリルが観察できた。このことから今回の叩解により、二次壁外層と中層の間で解離が生じていると考えられる。光学顕微鏡観察と偏光顕微鏡観察から、CML 画分にもわずかに結晶セルロースが混入していることが分かった。

図 2 にリグニン定量の結果を示す。SW 画分と比較して CML 画分のリグニン含有量が大きいことが分かる。これは、SW 画分はリグニンに富む CML が除かれ、CML 画分には CML が多く含まれていることに由来すると考えられる。表 1 に各画分の糖分析の結果を示す。SW 画分と比較して、CML 画分においてペクチン由来のラムノースが大きくなっていることが分かる。顕微鏡観察とリグニン定量、糖分析の結果から、今回の分画法により SW に富む画分と CML に富む画分の分離が可能であるといえる。

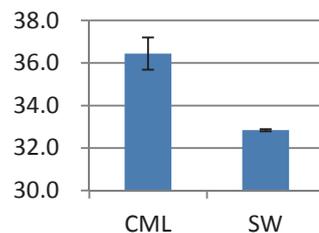


図 2 各画分のリグニン量

チオアシドリシスモノマー分析、ダイマー分析では、どちらの分析においても、CML 画分の分解生成物の収量は SW 画分の値を下回っていた。このことは SW 画分のリグニンと比較して、CML 画分のリグニンには β -0-4 結合以外の結合様式が多いことを意味する。

今後、今回確立した方法と ¹³C 標識法を組み合わせ、CML に多いといわれている H 核の結合様式について詳細に調査していく予定である。

表 1 各画分の糖の構成

	CML (%)	SW (%)
アラビノース	9.12	3.50
ラムノース	8.97	6.94
ガラクトース	10.02	7.21
グルコース	32.57	40.34
キシロース	18.47	19.46
マンノース	20.85	22.54

4. 成果発表 [口頭発表リスト]

1) 野村健太, 寺島典二, 松下泰幸, 青木弾, 西村裕志, 渡辺隆司, 片平正人, 福島和彦, “¹³C 標識モノリグノール類を用いたリグニンの構造解析”, 第 66 回木材学会大会, 2016 年 3 月 27 日~3 月 29 日, 名古屋, 名古屋大学

高性能ナトリウム二次電池開発のための 負極－電解質界面の構築

坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 道見康弘¹, 清水雅裕¹, 野平俊之², 萩原理加³

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. はじめに

時間帯により発電量が大きく変動する太陽光や風力などの再生可能エネルギーを有効に利用するには、高性能な定置用蓄電池が必須である。Li 資源とは対照的に Na の資源は海中中にほぼ無尽蔵に遍在するため、Na イオン電池 (NIB) は大幅な低コスト化が可能であり、その定置用蓄電池への応用が期待されている。NIB 負極の先行研究の多くはハードカーボンに代表される炭素系材料に関するものである。ただし、その可逆容量は 300 mA h g^{-1} 程度であり不十分なものであるため、従来の炭素系材料に代わる高容量負極材料の出現が切望される。われわれはこれまでに LIB 負極開発において、その電子伝導性の低さと Li 貯蔵時の体積膨張率の大きさから単体では取扱いの難しいケイ素 (Si) を無電解めっき法等により他の物質とコンポジット化させることで、Si が潜在的に有する高容量を 1000 サイクルの長期にわたって維持させることに成功している (坂口ら、特許第 5755246 号)。NIB は一価のアルカリ金属が電荷担体として負極・正極内の活物質に吸蔵されることで充電・放電を行うという意味では LIB と全く同じシステムであり、われわれは LIB 負極開発で培ってきた知見を NIB に適用することで高性能な負極活物質を創製できるものと考えその開発を進めている¹⁻⁵⁾。

Na 貯蔵性元素であるスズ (Sn, 理論容量: 850 mA h g^{-1}) やリン (P, 2600 mA h g^{-1}) は有望な負極活物質であるが、充電時にその体積が元の約 5 倍にまで膨張し、これが充放電サイクル寿命を非常に乏しいものとしている。これに対し、われわれは Sn と P の化合物を用いるとこれらの単体を用いた場合よりも長いサイクル寿命が達成されることを確認してきた。他方、電解質の専門家である所内研究者の野平らは NIB 用正極に熔融塩電解質を用いることで優れた性能を実現してきた。そこで、本研究では、 Sn_4P_3 負極に熔融塩電解質を適用し、その NIB 負極特性を調査した。

2. 実験方法

負極活物質となる Sn_4P_3 化合物はメカニカルアロイング法により調製した。Sn 粉末と黒リン粉末を化学量論比で 4:3 となるようにそれぞれ秤量し、ステンレス製ポットに封入し、回転速度 380 rpm、10 時間の条件でメカニカルアロイング処理を施すことで Sn_4P_3 粉末を得た。結着剤には Styrene-butadiene rubber/Carboxymethyl cellulose (5/15 wt.%)、導電助剤にはアセチレンブラックを用い、活物質と結着剤と導電助剤を 70 : 15 : 15 の重量比で混練したスラリー状混合物をデスクトップ塗工機 (宝泉製、HSCM-MJS02) により銅箔基板上に塗布し、 Sn_4P_3 電極を作製した。比較のため、Polyamideimide (PAI) を結着剤に用いた実験も行った。塗布電極の目付量は $1.1\text{--}1.3 \text{ mg cm}^{-2}$ とした。これを試験極とし、対極に Na 金属、熔融塩電解質として $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%, FSA : bis(fluorosulfonyl)amide, $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) を用い 2032 型二極式コインセルを構築した。充放電試験は、電流密度 50 mA g^{-1} 、電位幅 0.005–2.000 V vs. Na/Na⁺、測定温度 303 K の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig.1 は $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ 電解質中における Sn_4P_3 負極の 5 サイクルまでの充放電曲線を示す。充電 (Na 挿入) 側の電位平坦部の出現開始電位は、1 サイクル目では 0.3 V であったが、2 サイクル目以降では 0.7 V に上昇した。これは、1 サイクル目の Na 挿入時に Sn_4P_3 が単体の Sn と P に分相する反

応が不可逆的に起こり、2 サイクル目以降ではまず P が 0.8–0.4 V 付近で Na を吸蔵し、その後 0.4 V 以下で Sn が Na を吸蔵する反応が起こったためと考えられる²⁾。放電 (Na 脱離) 側の電位プロファイルは 1 サイクルから 5 サイクルまでほとんど変化は見られず、0.1–0.6 V に Na–Sn 合金相からの Na 脱離、0.6–1.2 V において Na–P 化合物相からの Na 脱離に起因する電位平坦部が確認された。

Fig.2 は Sn_4P_3 負極の放電容量とクーロン効率の推移を示す。初回サイクルのクーロン効率は 86.5% であったが 3 サイクル目で 99% の効率を達成した。この要因として、電気化学的に安定な熔融塩電解質を用いることで電解質の分解等の副反応を抑制できたことに加え、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 相からの Na 脱離で単体の Sn が生じる際に Na_3P 相がこれのマトリックスとして機能することで Sn の凝集を抑制し、より高い電位では Sn が導電助剤となり電子伝導性に乏しい Na_3P 相の電極反応を促進したことが推察される²⁾。放電容量については、現在報告されている炭素系負極の容量 (約 300 mA h g^{-1}) の 2 倍以上の値を 100 サイクルにわたって維持できることがわかった。100 サイクル後の放電容量は 607 mA h g^{-1} であり、初回容量の 95% を維持するという極めて優れたサイクル安定性を示すことが明らかになった。以上の結果より、それぞれ単体で使用すると乏しいサイクル性能しか示さない Sn と P について、これらを化合物化させ熔融塩電解質を適用することで高性能 NIB 負極に相応しい性能を達成できることが示された。

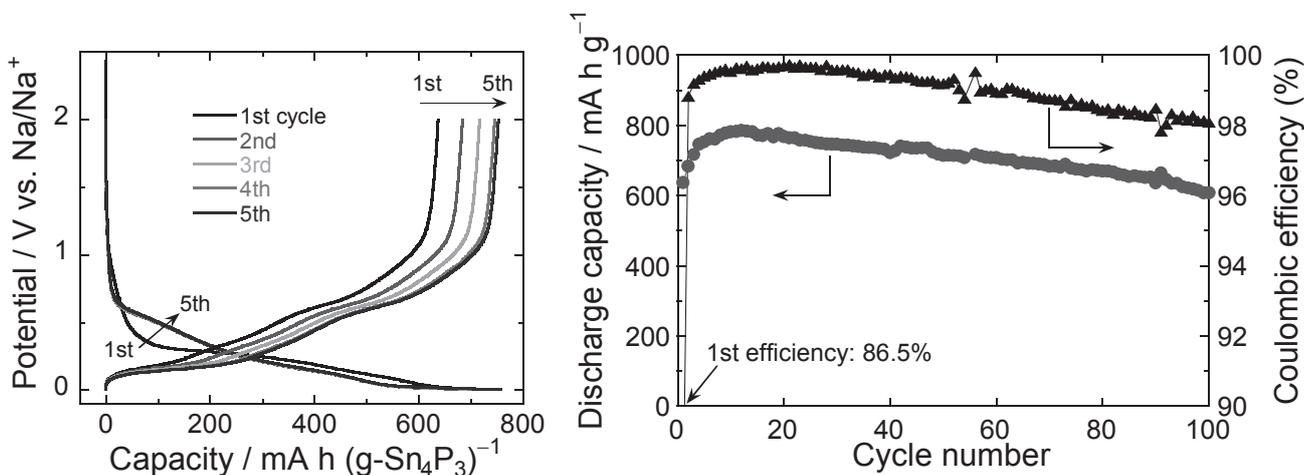


Figure 1. Charge–discharge curves of Sn_4P_3 electrode in ionic liquid electrolyte of $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%) in the initial five cycles under current density of 50 mA g^{-1} at 30°C .

Figure 2. Cycling performance of Sn_4P_3 electrode in $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%) electrolyte under current density of 50 mA g^{-1} at 30°C .

References

- 1) M. Shimizu, H. Usui, H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **248** (2014) 378.
- 2) H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **83** (2015) 810.
- 3) M. Shimizu, H. Usui, K. Yamane, H. Sakaguchi et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 10132.
- 4) M. Shimizu, H. Usui, K. Fujiwara, K. Yamane, H. Sakaguchi, *J. Alloys Compd.*, **640** (2015) 440.
- 5) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567.

4. 本年度 発表リスト

- [1] K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Nohira, R. Hagiwara, Y. Domi, H. Usui, H. Sakaguchi, “Development of anode materials for advanced Na-ion battery”, 第 6 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 平成 27 年 9 月 1 日, 京都大学 宇治キャンパス (ポスター)
- [2] 藤原康平, 坂田拓馬, 清水雅裕, 野平俊之, 萩原理加, 道見康弘, 薄井洋行, 坂口裕樹, “ナトリウムイオン電池用 Sn–P 化合物負極へのイオン液体電解液の適用”, 2015 年度第 3 回関西電気化学研究会, 平成 27 年 12 月 12 日, 同志社大学 今出川キャンパス (ポスター)

原子層材料における新奇的な エネルギー生成プロセスの解明と開拓

小鍋哲¹, 山本貴博^{1,2}, 松田一成³

¹東京理科大学総合研究院

²東京理科大学工学部

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

黒リンは、リンの中でも最も安定な同素体として知られているが、最近、いくつかの実験グループがその単層化に成功した[1](図1)。この単層黒リン、いわゆるフォスフォレンは、電子状態の異方性に起因した電気伝導や光学応答の大きな異方性、電場を印加することによるトポロジカル相への相転移など多彩で興味深い物性を示すことから大きな注目を集めている。とりわけ興味深いのは熱電変換特性である。電気伝導率と熱伝導率が互いに直交する方向で大きくなるという特徴と大きなゼーベック係数を有することから、優れた熱電特性を持つことがこれまでの理論研究により明らかにされている[2]。ユビキタかつ毒性の無いリンから構成されるフォスフォレンは、環境調和型かつフレキシブルな次世代熱電材料としての期待は大きい。我々は、フォスフォレンの熱電特性のさらなる向上とその最適化の可能性を調べるために、第一原理熱電シミュレーションにより、引張による機械的制御のもとでのフォスフォレンの熱電特性を調べた[3]。

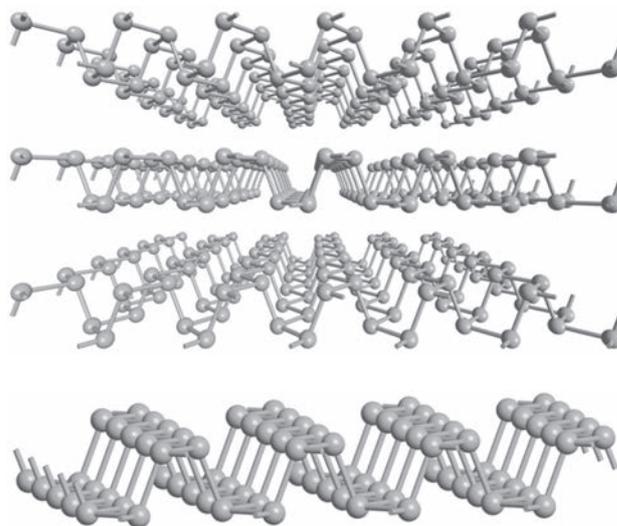


図1 黒リン(上)とその単層材料であるフォスフォレン(下)

2. シミュレーション方法

本研究で行ったシミュレーション方法について述べる。構造の最適化と電子状態計算には第一原理電子状態計算パッケージの Quantum ESPRESSO、電気伝導率とゼーベック係数の計算には BoltzTrap を用いた。伸張フォスフォレンの最適化構造と電子状態は、密度汎関数理論に基づき計算した。その際、平面波基底を用いて波動関数を展開し、擬ポテンシャルにはウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。波動関数と電荷密度のカットオフはそれぞれ 30Ry と 300Ry とした。ブリルアンゾーン内の k 点サンプルについては、 $12 \times 10 \times 1$ とした。

3. 結果と考察

シミュレーションは、正孔をドーピングしたフォスフォレンを 0%-10% 引っ張ったときの、引張方向の熱電パワーファクターについて行った。全ての計算を室温 (300K) で行った。図2から、引張前にはパワーファクターの最大値 $3.7 \text{ mW/m} \cdot \text{K}^2$ という非常に大きな値を持つことがわかる。引張ることにより、パワーファクターの最大値は、10%の伸張で $10.0 \text{ mW/m} \cdot \text{K}^2$ まで大きく増大していることがわかる。これは増加率で言うと、およそ 150%にも達する。さらに、最大パワーファクターを与える化学ポテンシャルは価電子帯トップに近づいている(横軸ゼロが価電子帯トップに対応している)。これは、引張とともに最適ドーピング量が減少することを示している。この計算結果は、引張制御によりフォスフォレン

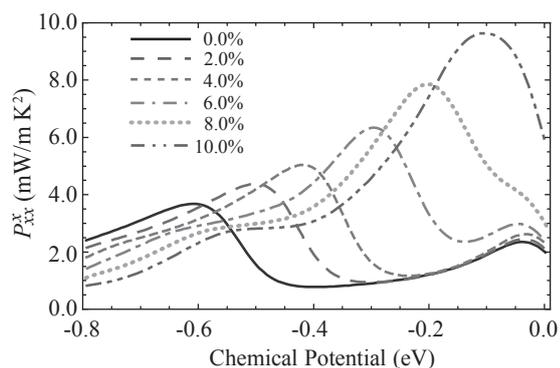


図2 パワーファクターの引張依存性

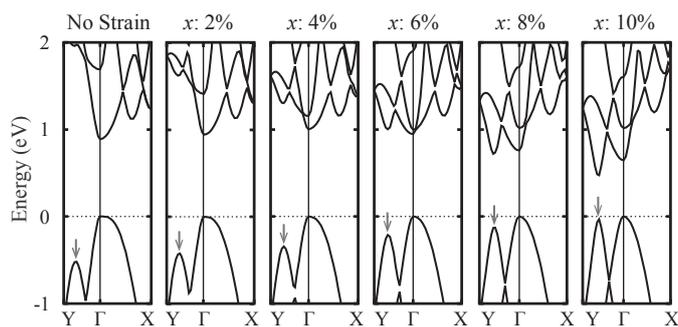


図3 エネルギーバンドの引張依存性

の熱電特性が飛躍的に延びることを示しており、高性能熱電材料としての応用が期待される。

以上の引張に対する熱電特性の変調は、電子状態を解析することで理解できる。図3は、フォスフォレンの電子状態を引張率ごとにプロットしたものである。図3から、引張とともに Γ -Y上の状態(赤い矢印で示している)のエネルギーが上昇している。ここでは示さないがゼーベック係数の計算結果を見ると、この状態がパワーファクターの最大値を与えることがわかる。即ち、この状態の引張に対する変調がパワーファクターの引張依存性の起源であることが明らかになった。

参考文献

- 1) Liu H., et al: ACS Nano 8, 4033 (2014).
- 2) Fei R., et al: Nano Lett. 14, 6393 (2014).
- 3) Konabe S. and Yamamoto T.: Appl. Phys. Express 8, 015202 (2015).

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

- ・小鍋哲, “Thermoelectric effects in atomically thin 2D materials”, CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials, 2015年12月12日, 理化学研究所, (招待講演)
- ・小鍋哲, “原子層材料の第一原理熱電シミュレーション”, 第25回日本MRS年次大会, 2015年12月8日, 横浜市開港記念会館, (招待講演)
- ・小鍋哲, “2次元原子層材料における新奇熱電物性の理論的研究”, 日本物理学会 2015年秋季大会, 2015年12月3日, 関西大学, (企画講演)

[論文発表リスト]

Satoru Konabe and Takahiro Yamamoto, “Significant enhancement of the thermoelectric performance of phosphorene through the application of tensile strain”, Applied Physics Express, 8,015202, 2015(発行済)

高温下で重イオン照射したセラミックス被覆中の 水素同位体透過挙動

近田拓未¹, 湯山健太¹, 植村有希¹, 桜田翔大¹, 藤田啓恵¹, 胡翠¹, 大矢恭久¹, 藪内聖皓²

¹ 静岡大学大学院総合科学技術研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景・目的

実用化に向けて研究が進められている DT 核融合炉において、燃料となるトリチウムの管理はきわめて重要である。核融合炉の運転温度範囲においては、構造材料中の水素同位体の透過が他の元素と比較して速いことが知られており、トリチウムの透過漏洩による燃料サイクルへの影響および放射性物質の環境中への放出が懸念されている。これを低減するために、トリチウム透過性の低い材料を被覆する技術が検討され、これまで研究代表者らによって酸化エルビウムをはじめとしたセラミックス被覆について詳細な水素透過挙動が明らかにされつつある。これまでの研究によって、被覆中に存在する格子欠陥や粒界がトリチウム透過に多大な影響を及ぼすことが明らかにされているが、被覆中に生じた照射欠陥のトリチウム透過への影響については検討されておらず、また報告例もない。さらに、被覆の成膜後に熱処理を施すことによって粒成長が起こり、透過挙動が変化することも明らかになっていることから、温度影響と照射影響を弁別することは透過機構の解明に非常に重要である。

そこで本研究では、高温での重イオン照射が可能な DuET 装置を用いて、トリチウム透過低減被覆試料に照射損傷を種々の温度で与えた後にトリチウム透過挙動を調べることで、核融合炉環境により近い条件での透過低減被覆中のトリチウム透過挙動を明らかにすることを目的とする。本研究によって、加熱による欠陥回復や粒成長を考慮しつつ種々の結晶構造を有するセラミックス被覆中の照射欠陥とトリチウム透過との関係の解明を通して、核融合炉の設計指針に貢献するだけでなく、セラミックス-照射欠陥-水素といった先進原子力材料分野において重要な知見がもたされることが期待される。

2. 実験

両面を鏡面研磨した低放射化フェライト鋼 F82H 平板 (25 mm×25 mm×0.5 mm) を基板として用いた。被覆材料には過去の研究で高いトリチウム透過低減性能が得られている酸化エルビウム (Er₂O₃) を用い、精密な結晶構造の制御が可能な真空アーク蒸着法によって膜厚 1 μm 程度の Er₂O₃ 被覆を作製した。基板温度として、初めの 5 min を室温で蒸着することで基板酸化物層を生じないようにし、その後 700 °C に加熱して立方晶かつ粒径の大きい結晶になるパラメータで 35 min 蒸着した。この被覆試料に対して、複合ビーム材料照射装置にて 600 °C で Fe³⁺ を損傷量が 0.01、0.1、1 dpa となるまで照射した。照射量の計算には TRIM コードを用いた。これを静岡大学に移送し、顕微鏡観察等の組織分析および水素同位体透過試験に供した。

3. 結果と考察

図 1 に Fe³⁺ 照射によって 600 °C で 0.1 dpa の損傷量を与えた Er₂O₃ 被覆試料の表面 SEM 像を示す。被覆表面では平均 200 nm 程度の粒径を有していることがわかり、これは非照射試料と同様であった。薄膜 X 線回折においても、非照射の場合と同様の立方晶の Er₂O₃ に由来するピークが確認された。したがって、0.1 dpa の損傷量では粒径や結晶構造に明確な変化は起こらなかったと考えられる。

次に、図 2 に図 1 で示した 0.1 dpa の損傷量を与えた Er₂O₃ 被覆試料の重水素透過係数の温度変化を示す。照射試料における透過係数は非照射の Er₂O₃ 被覆試料よりも低い値を示した。また、600 °C での透過試験後に 500 °C において透過試験を行うと透過係数の減少が確認できたが、700 °C での透過試験後では透過係数の減少が見られなかった。このことから、700 °C で蒸着した場合においても透過試験

中に被覆の微細構造が変化することが明らかになった。これは、真空下で加熱するよりも重水素存在下で加熱することで被覆中の欠陥回復および粒成長が促進されたことを示唆している。さらに、被覆中の水素透過の主な経路である粒界面積の減少は 600 °C 以上では起こらなかったことが明らかになった。一方、透過係数の温度依存性の傾きから透過の活性化エネルギーを比較すると、非照射試料では 59 kJ mol^{-1} であったのに対し、照射試料では 91 kJ mol^{-1} と増加した。非照射試料の透過は Er_2O_3 被覆中の粒界拡散が律速過程と考えられているため、照射被覆試料では照射損傷により粒界構造が変化し、粒界拡散の活性化エネルギーが増加したことが示唆された。TRIM コードによる重イオン照射のシミュレーション結果から、照射により Er 原子と O 原子のはじき出しにより多数の原子空孔が形成されると同時に加熱による回復が起こったと推定される。これらの結果をまとめると、 Fe^{3+} 照射により被覆中に多数の欠陥が導入され、同時に加熱により回復されたことで原子の再配列が起こり、透過試験中に水素同位体がより拡散しにくい粒界構造を持った結晶構造が形成されたと考えられる。今後、透過試験後の粒径変化や異なる損傷量を与えた被覆中の重水素透過挙動や室温照射した Er_2O_3 被覆試料の重水素透過挙動等について検討することによって、照射による透過挙動の変化の詳細を明らかにする。

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. 近田拓未、堀越清良、望月惇平、Freimut Koch、藪内聖皓、大矢恭久、「高温下で鉄イオン照射した酸化エルビウム薄膜中の重水素透過挙動」、日本原子力学会 2016 年春の年会、2016 年 3 月、仙台市

[論文発表リスト]

なし

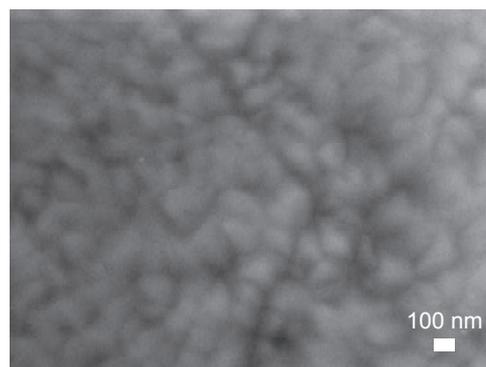


図 1 600 °C で鉄イオン照射し 0.1 dpa の損傷量を与えた Er_2O_3 被覆試料の表面 SEM 像

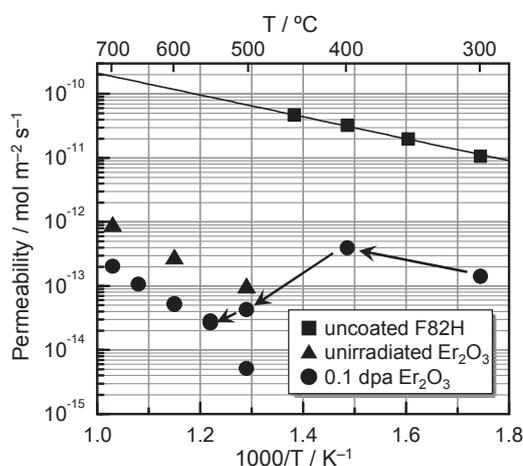


図 2 600 °C で 0.1 dpa 鉄イオン照射後および非照射 Er_2O_3 被覆試料における重水素透過係数の温度依存性

先進タングステン合金の耐照射性機構解明に関する研究

長谷川晃¹, 野上修平¹, 福田誠¹, 藪内聖皓², 近藤創介², 木村晃彦²

¹ 東北大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

核融合炉プラズマ対向材料であるタングstenは、高温下での中性子照射による欠陥の蓄積や核変換により生成した核変換元素の照射誘起析出などに伴う照射硬化によって、延性が低下することが懸念されている。近年、加工や熱処理方法の最適化、合金添加などにより照射欠陥のシンクを導入することで照射欠陥集合体の形成を抑制できることが明らかになってきた。本研究では、これまでの我々の研究によって、約 1.5dpa までの中性子照射でボイドスウェリングを効果的に抑制できることが示されている Re を添加した合金や、K バブルを分散することで微細な組織を導入した K ドープ W 合金などを対象とし、照射欠陥集合体形成の抑制効果が核融合実証炉のダイバータで想定されている 10dpa 程度の重照射領域まで有効かどうかについて、重イオン照射によって検証するとともに、耐照射性機構の解明と、その機構が作用しうる有効範囲（運転条件など）を明らかにすること目的とする。

2. 実験方法

供試材には、Pure W、W-3Re、K ドープ W、K ドープ W-3%Re を使用した。何れも（株）アライドマテリアル製の熱間圧延材であり、900°C で 1 時間の応力除去熱処理済みの素材である。イオン照射温度は 500 及び 800°C、はじき出し損傷量は 0.2–5 dpa の範囲とした。なお、はじき出し損傷量の計算は、SRIM2008 を用い、はじき出ししきいエネルギーを 90 eV とした。本研究において損傷量は、照射深さ 0.5 μm における損傷量と定義した。照射後、ナノインデンテーション法による微小硬さ測定を実施するとともに、透過型電子顕微鏡（TEM）による照射後の微細組織観察を実施した。TEM による微細組織観察に当たり、集束イオンビーム（FIB）装置及びフラッシュ研磨によって薄膜試料を作成した。

3. 結果・考察

図 1 にイオン照射による純 W 及び W-3%Re の照射硬化量測定結果を示す。0.2 dpa 照射後、純 W 及び W-3%Re とともに硬化が認められた。1 dpa 照射後、純 W は 0.2 dpa 照射材に比べ大きな硬化量を示した一方、W-3%Re の硬化は純 W ほど顕著ではなく、800°C 照射材においては、0.2 dpa 照射材と 1 dpa 照射材の硬化量は同程度であった。5 dpa 照射後、純 W の硬化量は 1 dpa 照射後とほぼ同程度であり、500 及び 800°C とともに、1 dpa 以上で照射硬化が飽和する傾向が認められた。その一方で、5 dpa 照射後の W-3%Re の照射硬化量は、1 dpa 照射後より小さい傾向が認められ、純 W とは異なる硬化挙動を示した。この原因として、固溶添加した Re によるボイド形成の抑制や、材料製造時に導入された加工転位の回復等が挙げられる。この原因については、次年度さらに詳細に調査、検討を実施する予定である。

図 2 及び 3 に、イオン照射後の純 W 及び W-3%Re の微細組織観察結果を示す。純 W においては、転位ループとボイドが 0.2、1、5 dpa 照射材で観察された。W-3%Re においては、1 及び 5 dpa 照射材では転位ループとボイドが観察されたものの、0.2 dpa 照射材では、転位ループのみが観察され、ボイドは観察されなかった。転位ル

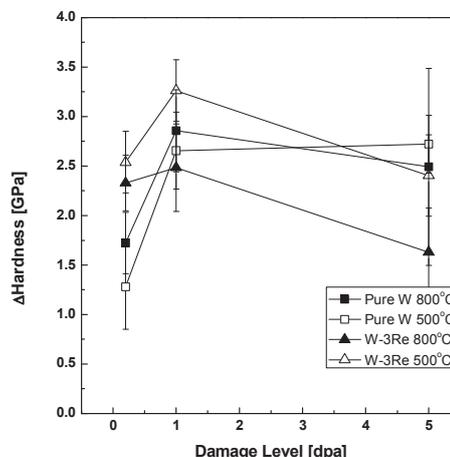


図 1 純 W 及び W-3%Re の照射硬化挙動

ープ及びボイドのサイズ分布にも Re 添加の影響が認められ、W-3%Re においては、純 W よりもボイド及び転位ループが小さい傾向が認められた。今後、さらに詳細な微細組織の解析を行うとともに、高損傷量データを取得することで、Re 添加による組織や硬さ変化のメカニズムをより詳細に検討する予定である。

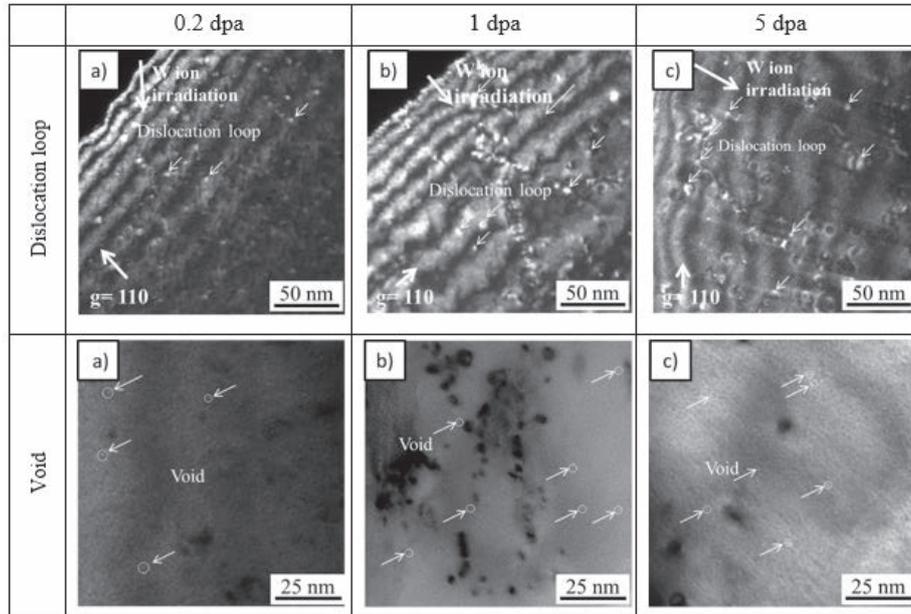


図 2 800°Cにおけるイオン照射後の純 W の微細組織観察結果

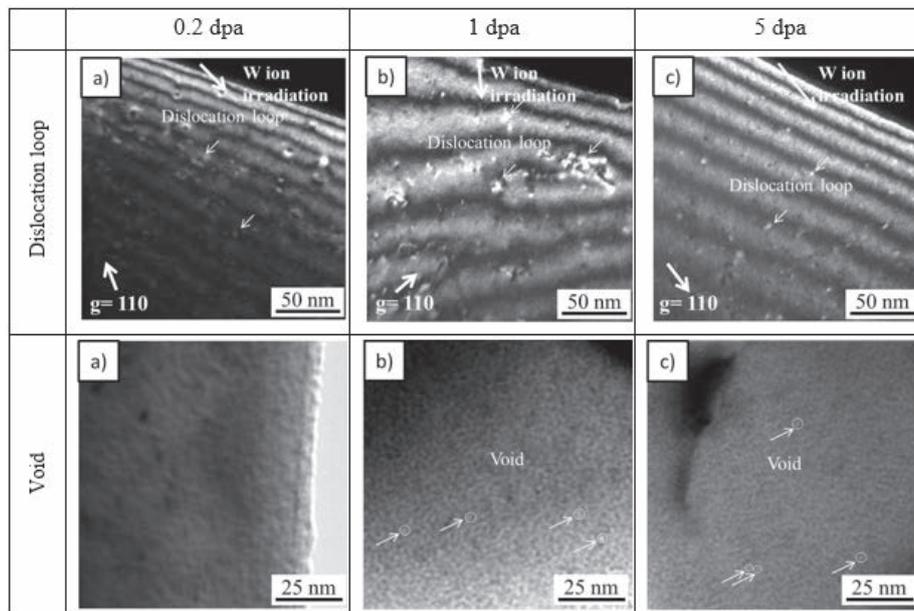


図 3 800°Cにおけるイオン照射後の W-3%Re の微細組織観察結果

4. 発表リスト

- T. Hwang, H. Usami, M. Fukuda, K. Yabuuchi, K. Ozawa, H. Tanigawa, S. Nogami, A. Hasegawa, “The effect of self-ion irradiation on microstructural development and nano-indentation hardness of tungsten,” Presented at 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM), Aachen, Germany, Oct. 11-16 (2015).

爆接による核融合炉第一壁コンポーネントの開発

外本和幸¹, 森園靖浩², 青木孝輔³, 笠田竜太³, 小西哲之³

¹熊本大学パルスパワー科学研究所, ²熊本大学自然科学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 概要

核融合炉のプラズマ対向第一壁材料として、基材となる構造材料（低放射化フェライト鋼や銅など）にアーマー材として高 Z のタングステン材料を被覆することが求められている。本共同研究は、熊本大学において水中爆接法を用いてタングステンを被覆した F82H 鋼や無酸素銅材を作製し、京都大学エネルギー理工学研究所において被覆材の微細組織や強度特性、耐熱性等を評価することを目的としている。本年度は、基材である無酸素銅にタングステンを水中爆接法によって被覆し、その熱的特性を評価し、F82H を基材とした場合と比較した。

2. 緒言

核融合プラズマ対向機器として水中爆接法によるタングステン被覆材の開発を進めている。水中爆接法は、従来 CW 開発が進められているプラズマ溶射法や拡散接合法とは異なり熱源が不要となる常温プロセスであると W という特徴がある。昨年度は、水中爆接法によりタングステン被覆銅を作製し、この爆接材の断面観察を行ったところ、タングステンと銅の間に数十 μm の厚さを有するタングステン粒子が分散した中間層が確認され、形状も規則的な波状形状ではなく不規則的な乱れを持つ波打った形状であることが確認された。本年度は、レーザーフラッシュ熱伝導率測定、レーザー熱負荷試験により被覆材の熱移送特性を定量的に評価した。

3. 実験及び結果

熊本大学において、水中爆接法により 0.2mm 厚のタングステンを無酸素銅に被覆した試料より試験片を切り出し、京大の保有するレーザーフラッシュ熱伝導率測定試験により室温での熱伝導率の計測を行った結果を Table 1 に示す。W 被覆材 (W/Cu) および基材である無酸素銅 (Cu) の実測値と、箔試料のため計測できなかったタングステン (W) の文献値を示す。被覆材の熱伝導率 $\lambda_{W/Cu}$ は、被覆部と基材部の熱伝導率 λ_W 、 λ_{Cu} と厚さ t_W 、 t_{Cu} から、複合則から導かれる次式によって求められること知られている。

$$\lambda_{W/Cu} = \frac{(t_W + t_{Cu})\lambda_W\lambda_{Cu}}{t_W\lambda_{Cu} + t_{Cu}\lambda_W} \quad (1)$$

式 (1) から求めた熱伝導率は 318W/mK であり、実測値に近い値を示した。このことは、タングステン部と基材銅部の間に形成した中間層は熱抵抗とはならず、良好な接合性を有していることを示唆している。

次に、Fig.1 に示すレーザー熱負荷試験装置を用いて、被覆材の耐熱性評価を行った。定常温度 350°C となる条件で 5 サイクルの熱負荷試験を行った場合には、タングステン部表面には変化は見られなかったものの、定常温度 400°C を目標とする条件では、Fig.2 に示すようにサイクル数の増加とともに温度上昇が見られた。5 サイクルの熱負荷実験後にタングステン部表面を SEM 観察したところ、き裂の発生が見られた。これらのき裂が試験片内部においても発生し、熱伝達を妨げることによって、温度上昇が生じたと推測される。今後断面観察等を行って、き裂の発生要因を

明らかにし、基材が F82H 鋼の場合の耐熱性との違いについて検討する。また、京都大学で開発を進めている核融合炉ダイバータ用熱輸送デバイスのタングステン被覆法としての適用性を検討する予定である。

4. 本年度 発表リストについて

[1] Kohsuke Aoki, Ryosuke Ochiai, Ryuta Kasada, Hyoseong Gwon, Satoshi Konishi, Yasuhiro Morizono, and Kazuyuki Hokamoto, “Study on Tungsten-Copper Coating Formed by Underwater Explosive Welding for Plasma Facing Material”, ISFNT2015, October 2015, Jeju, Korea.

Table 1 Thermal conductivity of W-coated Cu (W/Cu) and Cu measured by laser flash method. Reference data of pure W is also shown.

Material	W/Cu	Cu	W [Ref.]
Thermal Conductivity (W/mK)	311	340	170

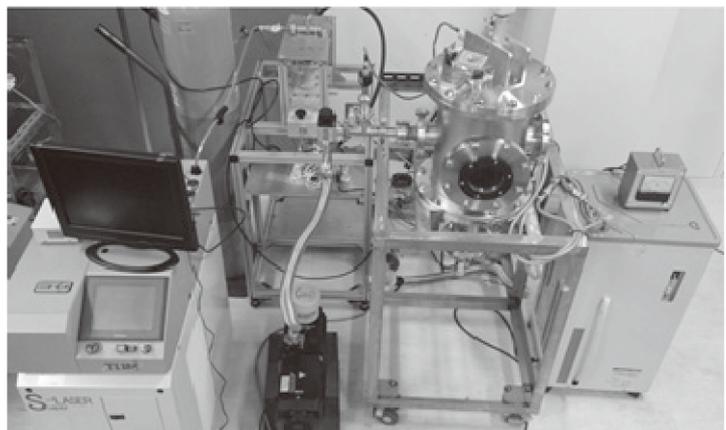
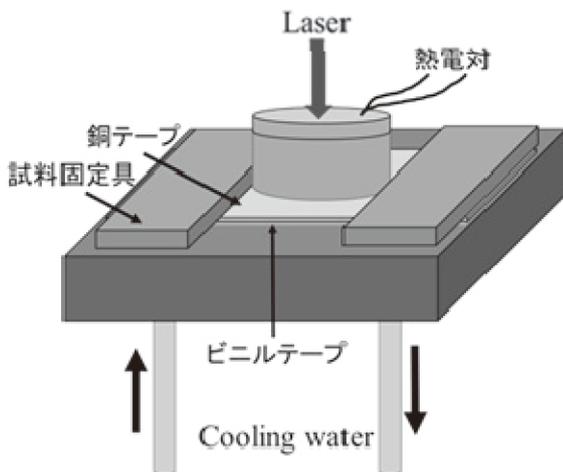


Fig. 1 30W YAG laser heat load testing device in Konishi Lab.

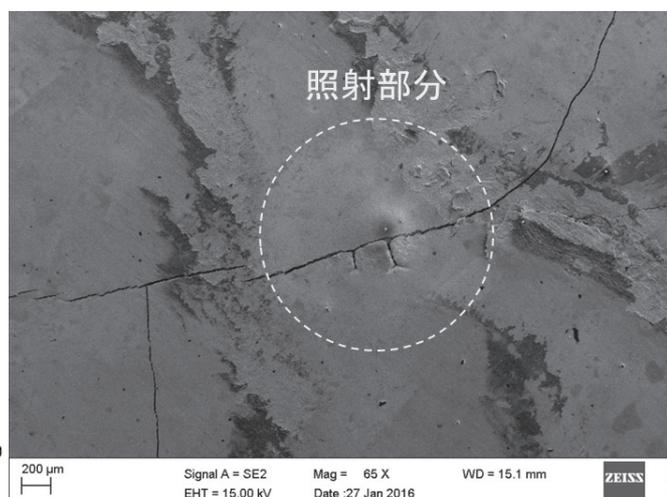
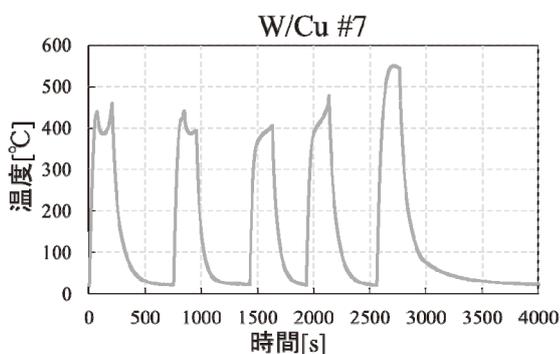


Fig.2 SEM photograph of laser-irradiated surface area of tungsten-coated copper after a laser heat load test.

新しい光電変換素子創成に向けた2次元原子層状物質表面改変によるナノ構造デザインと機能設計

岡田晋¹, 丸山実那¹, 山中綾香¹, 松田一也²

¹筑波大学数理物質系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本共同研究では、次世代半導体デバイス、バレートロンクスデバイスとして注目を集めている、グラフェンや遷移金属カルコゲナイド物質の原子ネットワークのトポロジードesignにより、新奇な電子/光物性を有する原子層物質ナノ構造体の物質設計を行い、実験的な合成経路の提示とそれに基づいた物質合成と物性の解明を行うことを目的としている。また、第一原理電子状態計算の手法を用いて、既存の原子層物質ナノ構造の詳細な電子構造解明と、それに基づく機能予測を行うことも本研究の目的である。

2. h-BN 中に埋め込まれたグラフェン断片の磁性状態

欠陥を有するグラフェンは、フェルミレベルにスピンの分極を引き起こす特異な電子構造を有することが知られている。例えば、ジグザグ端を有するグラフェンナノリボンはフェルミレベルに平坦バンドを有し、端の原子にスピンの分極が存在する。欠陥に加えて、グラフェンと h-BN の境界においても、類似の現象の発現が理論的に示されている。近年、TEM より h-BN 中に三角形の原子空孔の存在が報告されている。グラフェンと h-BN の構造の同等性より、この空間にグラフェンフレークを埋め込むこんだヘテロシートを得ることが期待できる。実際、理論計算によりこのようなヘテロシートでのスピン分極が報告されている。しかし、多数のフレーク間のスピンの相互作用については未だ報告をされていない。本研究では、h-BN に埋め込まれた三つの六角形からなるフェナレニル構造を有するグラフェンフレークのエネルギー論とフレーク間のスピン相互作用について、密度汎関数法に基づく第一原理計算の手法を用いて探索した。図はヘテロシートのスピンの密度分布を示している。スピンの分布はフレーク上に加えて、グラフェンと h-BN の界面に分布している。2つのフレーク間において、反平行なスピンの配向と平行なスピンの配向をとり、フレーク間の距離が 2.5 nm の場合には反平行なスピンの配向が最も安定であることを明らかにした。また、スピン間の相互作用はフレーク間の距離に依存して直ちに減少し、フレーク間距離が 1nm 以上では反平行と平行なスピンの配向状態にエネルギー差がなくなること示した。

(a)

(b)

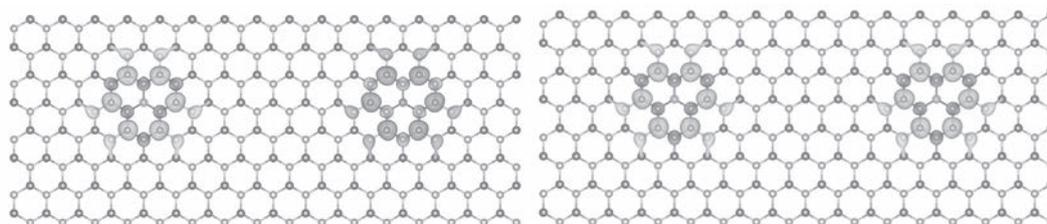


図1：BNC シートのスピン密度分布。(a) 反平行なスピンの配向、(b) 平行なスピンの配向。白が N、緑が B、茶が C を示している。

3. 欠陥導入によるグラフェン薄膜の π ギャップ生成

グラフェンは2本の線形なバンドがフェルミレベルで交わることによって生じる、ゼロギャップ・ゼロ状態密度の特異な電子構造を有する。この電子構造と平面シート構造がもたらす物性により、グラフェンは多くの分野において次世代デバイスの鍵となる物質として注目を集めている。このグラフェンの得意な電子構造は、欠陥や層間に働く相互作用など様々な要因によって変調されることが知られている。そこで本研究では、グラフェンの電子構造制御を目的とし、最上層に欠陥を有するグラフェン薄膜の電子構造を密度汎関数理論に基づく第一原理計算により明らかにする。

計算の結果、グラフェン薄膜の最外層に欠陥を導入することで、薄膜の π バンドに有限のエネルギーギャップが誘起されることが明らかになった。また、この π ギャップは、導入する欠陥の種類・薄膜の積層構造に強く依存するが、層数にはあまり依存しないことが分かった(表1)。このギャップ形成は、欠陥の導入により誘起される静電ポテンシャルの空間変調が層間の π 状態の混成により伝搬されるものである。これらの結果は、導入する欠陥の種類や積層構造の調整により、グラフェンの電子構造制御が可能であることを示している。

	三層	四層
単原子空孔	327 meV	318 meV
二原子空孔	71 meV	80 meV
六原子空孔	378 meV	295 meV
トポロジカル欠陥	132 meV	111 meV

表 1: 各欠陥を有するグラフェン薄膜の π ギャップ。

4. 発表リストについて

[論文発表リスト]

1. S. Kigure, H. Omachi, H. Shinohara, S. Okada, "Nano-Saturn: Energetics of the Inclusion Process of C₆₀ into Cyclohexabiphenylene", J. Phys. Chem. C Vol. 119, 8931-- 8936 (2015).
2. U Ishiyama, N.-T. Cuong, S. Okada, "Influence of Defects for Carrier Injection In Carbon Nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 54, 065101 (2015).
3. K. Narita, S. Okada, "Radical Spin Interaction in One-dimensional Chain of Decamethyl C₆₀", Chem. Phys. Lett. Vol. 634, 129-133 (2015).
4. M. Maruyama, N.-T. Cuong, S. Okada, "Geometric and electronic structures of two-dimensional networks of fused C₃₆ fullerenes", J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 84, 084706 (2015).
5. K. Kishimoto, S. Okada, "Influence of the Defects on the Electronic Structures of Bilayer Graphene", Surf. Sci. Vol. 644, pp. 18 - 23 (2016).
6. A. Yamanaka, S. Okada, "Energetics and electronic structures of graphene nanoribbons under a lateral electric field", Carbon Vol. 96, pp. 351-361 (2016).
7. M. Maruyama, S. Okada, "Magnetic Properties of Graphene Quantum Dots Embedded in h-BN Sheet", J. Phys. Chem. C Vol. 120, 1293-1302 (2016).

核融合炉第一壁およびダイバータ材料中の水素同位体滞留・透過挙動に及ぼす高温照射の影響

波多野雄治¹, 登尾一幸¹, 網恭平¹, アリモフ・ウラジミール¹, 古井良¹, 弓弦一哉¹,
近藤創介², 檜木達也²

¹富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

タングステン (W) およびフェライト鋼は、それぞれ核融合炉のプラズマ対向材料およびトリチウム (T) 増殖ブランケット構造材料の候補として有望視されている。核融合炉の燃料である T は水素の放射性同位体であり、万一の事故時においても環境中への漏えいを防がなければならない。そのためには、真空容器内の T 蓄積量を最小限に抑える必要がある。一方で、これらの材料が核融合反応生成物である高エネルギー中性子の照射を受けると、内部に格子欠陥が形成され、欠陥の水素同位体捕捉効果により水素同位体の蓄積量が著しく増大する[1-3]。

W について Hatano ら[1,2]は、これまでに約 50°C で中性子照射した試料を 200°C および 500°C で重水素 (D) プラズマに曝露し、照射欠陥による捕捉効果により試料中に滞留する D 濃度が 1 at.% に達することを報告している。しかし、高温照射後の水素同位体保持特性を明らかにするには至っていない。また、中性子照射では照射欠陥と共に Re や Os 等の核変換元素も形成されるが、その影響については調べられていない。

そこで今年度は、複合ビーム材料照射装置 (DuET) を用いて W および W-5%Re 合金を 250~1000°C で 0.5 dpa まで照射し、D の保持特性を調べた。その結果、800°C 以上の照射温度領域では、Re が存在することにより水素同位体捕捉サイト密度が二桁低減することを明らかにした。

2. 実験

試料には 10×10×1 mm の W (Goodfellow 社製) および W-5%Re 合金 (アライドマテリアル社製) を用いた。これらの試料を機械的に研磨し鏡面に仕上げたのち、950°C で 1 時間真空中において焼鈍し、研磨時に導入された歪を除去した。そののち、DuET を用いてはじき出し損傷量が最大値を取る深さにおいて 0.5 dpa となるよう 6.4 MeV の Fe イオンを照射した。照射後の試料を 0.1 MPa の D₂ ガスに 400°C で 10 時間曝露し、D を導入した。D の深さ方向分布を核反応法で測定すると共に、その捕捉量を昇温脱離測定で評価した。

3. 結果および考察

図 1 に D₂ ガスに曝露したのちの D の深さ方向分布を示す。照射損傷が導入されている深さ約 1.4 μm までの領域に D が濃縮しており、照射欠陥に D が捕捉されていることがわかる。深さ 1.4 μm における D の濃度を照射温度に対して図 2 にプロットした。250°C で照射した場合には W と W-5%Re 合金で D 濃度は同程度であるが、照射温度の上昇と共に W-5%Re 合金中の D 濃度は著しく減少し、800°C 以上の温度領域では W-5%Re 合金中の D 濃度は W と比べ二桁以上低い値となった。図 3 に 800°C で照射した試料からの D の昇温脱離スペクトルを示す。脱離ピークの温度は W と W-5%Re 合金で同程度であり、両者の間で照射欠陥と D の結合エネルギーには大差がないことがわかる。すなわち、W-5%Re 合金中の捕捉 D 濃度が高温照射後に著しく低下したのは、水素同位体の捕捉サイトとなる照射欠陥の密度が低下したためである。Re が存在すると高温照射後の空孔クラスターの密度が低下することが報告されており、空孔クラスターが主な水素同位体捕捉サイトとなっている可能性が高い。なお、250°C で照射した W-5%Re 合金試料を 800°C で焼鈍しても、捕捉 D 濃度の顕著な低下は見られなかった。すなわち、低温照射後の照射後焼鈍では、高温照射の影響を再現できないことがわかった。

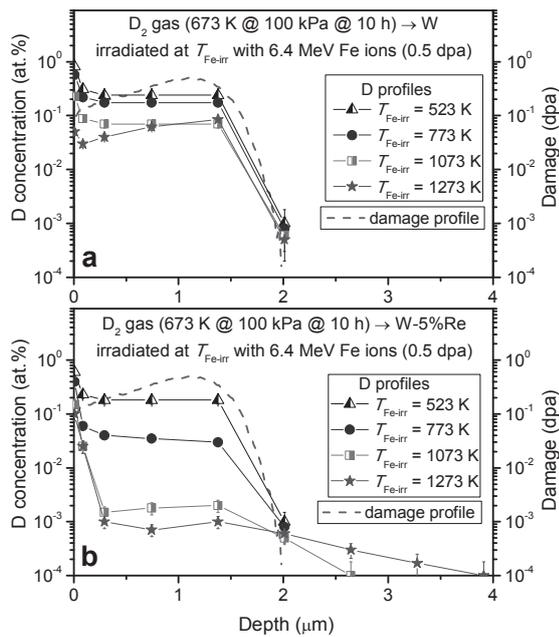


図1 DuETで0.5 dpaまでFeイオンを照射したのちD₂ガスに曝露したWおよびW-5Re合金中のDの深さ方向分布

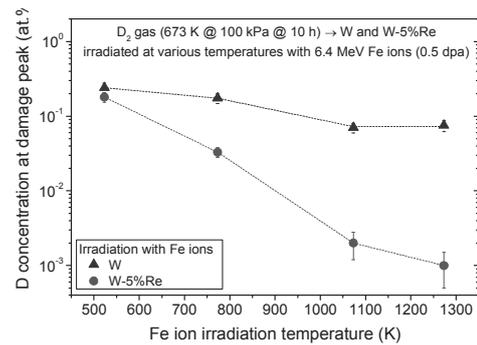


図2 深さ1.4 μmにおけるD濃度の照射温度依存性

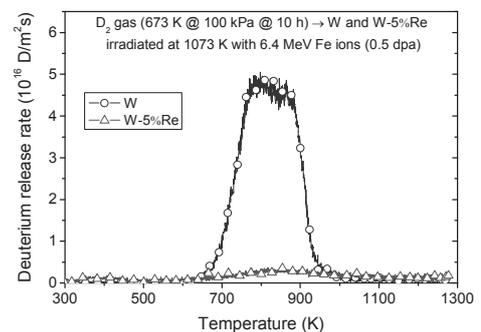


図3 800°Cで照射した試料からのDの昇温脱離スペクトル

参考文献

- [1] Y. Hatano et al., Nucl. Fusion, **53** (2013) 073006.
- [2] Y. Hatano et al., J. Nucl. Mater., **438** (2013) S114–S119.
- [3] V. Kh. Alimov et al., Phys. Scr., T159 (2015) 014049.
- [4] M. Fukuda et al., Mater. Trans., **53** (2012) 2145-2150.

[口頭発表リスト]

- (1) Y. Hatano, K. Ami, V. Kh. Alimov, T. Toyama, H. Kurishita, M. Fukuda, A. Hasegawa, S. Kondo, T. Hinoki, K. Sugiyama, Y. Oya, M. Yajima, T. Muroga, N. Ohno, M. Oyaidzu, T. Hayashi, “Deuterium retention in tungsten and tungsten alloys irradiated with energetic particles at elevated temperatures”, 17th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Oct. 11-17, 2015, Aachen, Germany. (ポスター)
- (2) V. Kh. Alimov, Y. Hatano, K. Sugiyama, S. Kondo, T. Hinoki, Influence of displacement damages on deuterium retention in F82H low-activation ferritic/martensitic steel, 1st Int. Asia-Pacific Symp. Tritium Science, Nov. 1-5, 2015, Mianyang, China. (ポスター)

[論文発表リスト]

- (1) Y. Hatano, K. Ami, V. Kh. Alimov, S. Kondo, T. Hinoki, T. Toyama, M. Fukuda, A. Hasegawa, K. Sugiyama, Y. Oya, M. Oyaidzu, T. Hayashi, “Deuterium retention in W and W-Re alloy irradiated with high energy Fe and W ions: effects of irradiation temperature”, Nucl. Mater. Energy, 投稿中.
- (2) V. Kh. Alimov, Y. Hatano, K. Sugiyama, S. Kondo, T. Hinoki, “Influence of displacement damages on deuterium retention in reduced activation ferritic/martensitic steels F82H and Eurofer97”, Fusion Eng. Design, 投稿中.

高ひずみ速度負荷下における核融合炉材料の強度特性評価

Mechanical properties of fusion reactor materials, tungsten and reduced activation ferritic/martensitic steels (F82H), under high strain rate loading

H.T. Lee¹, R. Kasada²

¹ 大阪大学工学研究科 Graduate School of Engineering, Osaka University

² 京都大学エネルギー理工学研究所 Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Purpose

It is well known that material response depends on the rate of deformation or strain rate ($d\varepsilon/dt$). Specifically, the yield stress of BCC metals tends to be more rate and temperature sensitive in comparison to other lattice type. In this study, we examine the mechanical properties of fusion reactor materials, tungsten (W) and reduced ferritic/martensitic steel (F82H), following high strain-rate loading ($10^3 < d\varepsilon/dt < 10^6 \text{ s}^{-1}$) at 300 K. The strain rates in this study are higher than those expected in magnetic fusion devices. Our investigations are thus more basic in scope, and focused on characterizing high-strain rate behavior of W and F82H under previously unexamined strain-rates, since no general quantitative framework presently exists for predicting high-strain rate behavior in materials. In this year we focus on establishing the experimental method of both mechanical loading and measuring strain rates by lasers, as well as collecting basic data on hardness and modulus of single crystal tungsten and iron samples using the nano-indentation technique.

2. Experimental Method

Mechanical loading was performed by nanosecond pulsed Nd:YAG laser irradiation of a sample surface at energies below the ablation threshold (thermoelastic regime). The strain rates were determined from measurement of sample free surface velocity using a laser vibrometer located on the opposite side of the Nd:YAG laser (epicenter configuration). An example of the measured free surface velocity of a 0.35 mm thick W plate is shown in Fig. 1. Positive and negative values indicate movement towards and away from the vibrometer, respectively. The instantaneous strain rate from the velocity measurements can be calculated using momentum balance and one dimensional wave analysis leading to the equation $d\varepsilon/dt = -(1/2c_L)dv/dt$, where c_L is the longitudinal wave speed, and v is the free surface velocity. This longitudinal wave speed was determined from a separate experiment using the same material which resulted in $c_L = 5320 \text{ m/s}$. The instantaneous strain rate calculated from the velocity data in Fig. 1 is plotted in Fig.2. We note that no filtering of the raw data was performed which results in the rather noisy spectra. It is clear that the peak strain rate reaches levels on the order of 10^3 s^{-1} for this sample thickness of 0.35 mm and validates our approach to use lasers for both loading and detecting purposes. To reach even higher strain rates, our plan is to reduce the sample thickness rather than to increase the laser power, since this results in laser ablation. The thinnest samples tested was $50 \mu\text{m}$ W samples.

Nanoindentation micro-hardness was measured using the Agilent Technologies, Inc. Model Nano Indentor G200 with a Berkovich type indentation tip. The Continuous Scanning Mode (CSM) was carried out with nm oscillation to obtain depth profile of nano-hardness. The samples used were single crystal iron in (100) and (110) orientation. Also, tungsten single crystal samples in (100) and (110) orientation was measured. One half of the area of these tungsten samples was damaged using 20 MeV W^{6+} ions at the IPP tandem laboratory in Garching, Germany. The average damage rate was $(1.5-2) \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$ (assuming $E_d=90 \text{ eV}$) and the calculated Bragg peak occurs at $1.5 \mu\text{m}$ as shown in Fig 3. The damage profiles were calculated using SRIM2013 and SDTRIM.SP. Samples were mounted on a water-cooled substrate holder and clamped down with molybdenum mask such that half of the samples were covered. The W beam was focused down to about 1.5 mm and scanned over an area of 25 mm by 25 mm to reach a homogeneous flux throughout. The ion flux was determined using a faraday cup.

ZE27A-17

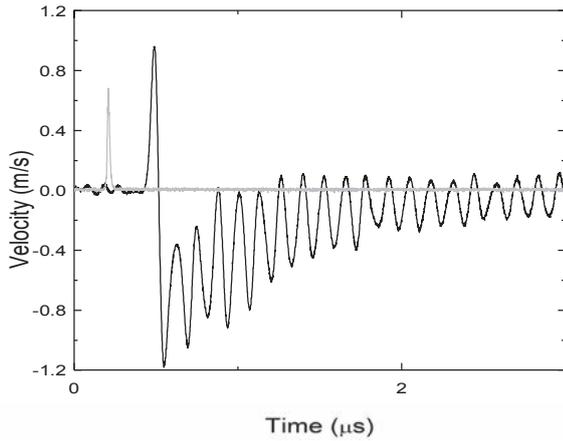


Fig. 1: Free surface velocity (black) measured using vibrometer. The ns pulsed laser is shown in green.

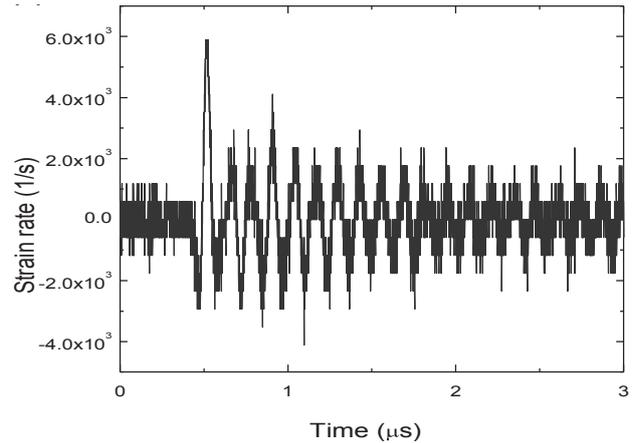


Fig. 2: Instantaneous strain rate calculated from the measured velocity data in Fig. 1

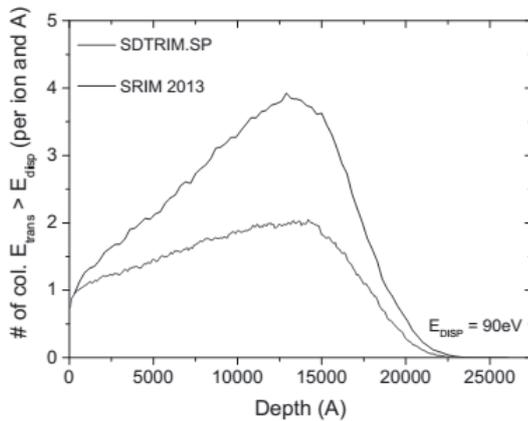


Fig. 3: Damage depth profile for W irradiated with 20 MeV W^{6+} ions. The y-axis will vary depending on the displacement energy and software used. (Figure provided by T. Schwarz-Selinger, IPP, Germany)

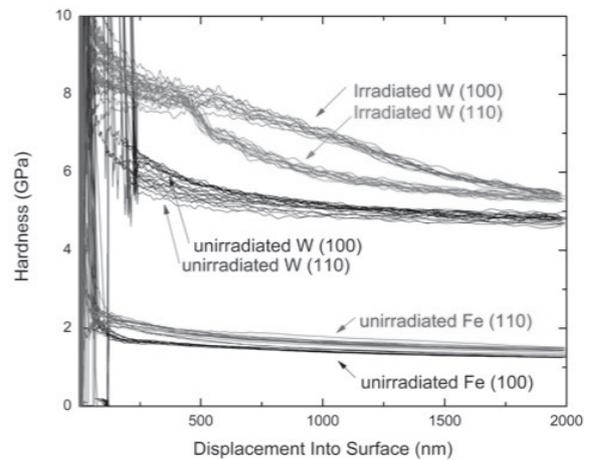


Fig. 4: Depth profiles of hardness for single crystal Fe and W samples (unirradiated and irradiated).

3. Results and Discussion

Figure 4 shows the depth profiles of hardness in unirradiated single crystal Fe and the unirradiated and irradiated areas of single crystal W in (100) and (110) orientations. For Fe, the (110) orientation is harder than the (100) orientation. While for unirradiated W, the opposite trend is observed despite the larger scatter. For W, irradiation hardening is clearly observed including an orientation dependence. The reason for this difference is qualitatively explained by the orientation dependent threshold energy for displacement damage. It is well known that W (110) orientation requires a higher threshold energy for damage, which would statistically result in lower damage for a given fluence, and hence less radiation induced hardening. This postulate is further supported by the data converging at the end of the damage range of 2000 nm. However it does not explain why no difference is observed up to 500 nm, which is typically greater than the range where tip induced effects dominate. A more quantitative analysis that can explain all aspects and consider other experimental factors like softer substrate effect will be performed next year.

[口頭発表リスト]

H.T. Lee, R. Kasada, R. Ihra, K. Yakushiji, and Y. Ueda, “Mechanical properties of fusion reactor materials, tungsten and reduced activation ferritic/martensitic steels (F82H), under high strain rate loading”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 1-2nd 2015, Kyoto (Poster)

イオンビームを用いた高粒子・高熱負荷実験設備の整備と 核融合炉ダイバータ材の試験

山本靖¹，興野文人²，米津大吾¹，笠田竜太²，小西哲之²

¹ 関西大学システム理工学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

核融合装置では極めて過酷な形で流れるエネルギーを理解、制御し利用することが必要とされる。高熱粒子負荷に耐え、熱利用を可能とするダイバータはその典型的な部分である。実験的研究における高熱負荷源としては電子ビーム照射装置が広く用いられているが、粒子負荷という面ではイオンビームを用いることが必要である。高熱負荷・高粒子負荷実験に使用可能な規模のイオンビーム発生装置は国内にも幾つかあるが、そのほとんどはプラズマ実験装置の一部であり、本拠点の南3号棟にある直接発電実験装置のイオンビーム装置（水素ビーム 30kV,6A）はテストスタンドとして利用可能な数少ないものである。本共同研究では、水素イオンビームによる模擬条件を構成し、損耗と 10MW/m² 領域でのエネルギー移行現象のメカニズムの解明を目標とする。また、受熱機器としては、W被覆 SiC 複合材ダイバータを検討し、液体金属冷却を用いることで、500℃以上での利用可能な形に目標とする。

2. 研究成果

・LaB6 フィラメントの改良

昨年度末の調整運転中に発生した大気突入事故の際に、通電中で高温であった LaB6 フィラメントが破損したため、この交換を行った。しかしながら、プラズマソース部のアーク放電実験では、思ったようにフィラメント電流、アーク電流が増加できず、交換時の活性化処理などに何らかの問題があるのではないかと推定して、調査を行った。この結果、フィラメントの締結方法に問題があり、接触抵抗が大きく、フィラメント自身に十分に加熱されていないことが判明した。従来は、メーカーより接続端子を組み立てた状態で販売されていたものが、今回よりは LaB6 フィラメント単体での販売となり、自前で組み立てたため、締結トルク管理などに問題があった。

フィラメントの詳細図面の作成、カーボンシートなど締結部部品、締め付けトルク管理工具などを準備して、組付けを行った結果、フィラメント電流としては、70A まで流れるようになった。このとき、加速電圧 5.6kV、加速電流 0.5A、減速電圧 1.1kV、0.3A であった（図2、アーク電圧電流はガス導入用のピエゾバルブ電圧でトリガを取っており、加速/減速電流は、加速電流でトリガと取っているため、タイミングが異なる。アーク電圧の立ち上がり、加速/減速電流のトリガ点である）

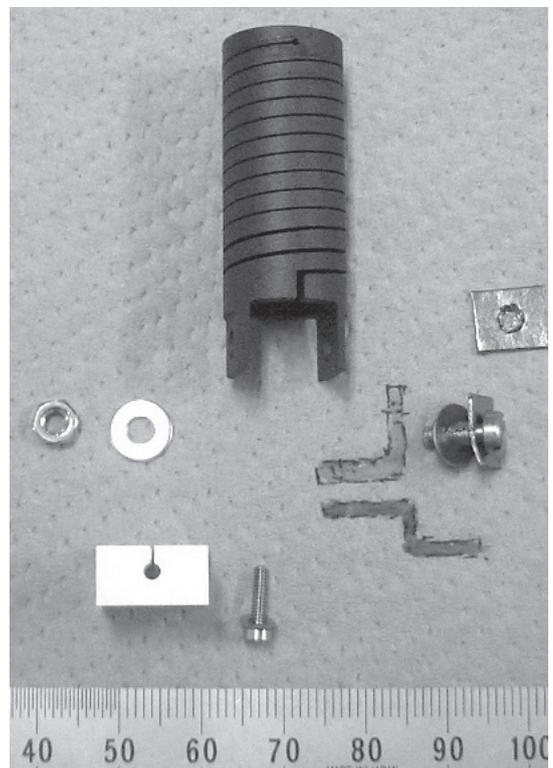


図1 LaB6 フィラメント

図より、100msec のアーク放電が終了後にも、減速電極—接地電極間での放電現象が 500msec ほど続いていることが観測されており、電極状態、電源のスナバー抵抗などを確認して、原因を調べる必要がある。

昨年度の PIG 放電パラメータの調整運転と比較すると、アーク放電初期の電流の立ち上がりが遅いことから、ガス量が不足しているものと考えられる。今後、昨年発見したデジタルピラニ真空計の D/A 変換部の遅れ時間(数百 msec)の問題を含めて、制御パラメータの最適化について進めていく。

- ・アーク電源の動作確認と制御系の調整

フィラメントの不調に関連して、原因の切り分けのために、旧アーク電源で使用していた垂下抵抗器を用いてアーク電源単体での動作チェックを行った。この結果、アーク電源は正常に動作することを確認できたが、電源表示と遠隔操作系での表示値に 20% 近くの誤差があることが判明し、現在、中間の絶縁アンプなどのゲインの確認を行っている。

今後は、イオン源部分を一度分解清掃と再組立を行った、電極間放電の原因を探すとともに、仮設状態である減速電源の取り扱い、また、制御系のバグの修正を行っていくとともに、可動型のカロリーメータ、マイクロファラディ-メータを用いて、引き出しプロファイルを確認しながら、更に調整を進める考えである。

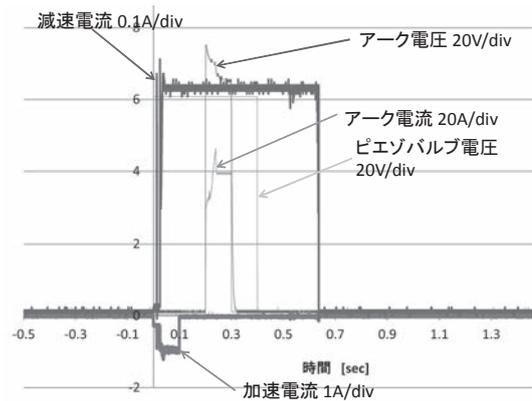
- ・試験部の検討

試験部としては、当面の実験としては、ビーム直接発電実験装置同様に、試験片ホルダーを上部フランジより吊り下げて行うことを検討している。

3. 今後の予定

安定稼働に向けてサージ対策、イオンビームプロファイル測定と運転パラメータの最適化などを進める計画である。また、実験の進展により、制御系の問題点なども明らかになってきていることから、その改善も進めると共に、試験部／実験測定系の整備に着手する。

今回の更新・近代化は、電源系を中心としたため、イオン源ソースプラズマ部の更新、効率改善などは未着手であり、今後はこれらの課題にも取り組んでいきたい。



測定波形例 (加速／減速電流と他の波形ではトリガタイミングが異なる)

点欠陥クラスターの照射下安定性に関する実験的評価

¹木下博嗣, ¹實川資朗, ¹鈴木茂和, ²木村晃彦, ²近藤創介

¹福島工業高等専門学校

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

新たに開発した、2種のNiを含まない低放射化フェライト-マルテンサイト2相鋼、及びオーステナイトベースの2相鋼を試料として、熱処理やイオン照射による硬さなどの機械的特性変化を明らかにすることを目的に、熱処理やイオン照射後、硬さ試験や微小試験片による引張試験を行った。併せて、引張試験片の破断観察、光学顕微鏡による組織観察を行った。熱処理やイオン照射による硬さや組織の変化、組織と強度の関係について検討した。

2. 試料および実験方法

本研究では、添加元素の異なる2種のフェライト-マルテンサイト2相鋼(K4及びK5)、及びオーステナイトベースの2相鋼(A1)を試料とした。これらの鋼の化学組成を下表に示す。

表1 2相鋼の化学組成(wt%)

	C	Cr	Ni	V	Ta	N	W	Fe
K4	0.14	11.71	-	0.2	0.09	0.033	2.16	bal.
K5	0.14	11.19	-	0.2	-	0.027	2.16	bal.
A1	0.007	19.8	8.75	-	-	-	-	bal

K4及びK5の熱処理は、電気炉により900℃で30分間加熱した後、水中への急冷、室内での空冷、加熱を停止した電気炉中での炉冷とした。また、比較のためにas-received材を含め4種類の試料を製作した。A1については、鋳造のままとした。入手した材料は、半径9-20mm、長さ80-120mmの丸棒である。引張試験片の形状は、平行部の長さL=5mm、幅W=1.2mm、厚さT=0.5mmである微小試験片とした。なお、引張方向が試料の押出方向となるよう加工した。加工には放電加工機を用い、引張試験表面は傷の影響を最小限にするために、バフ研磨まで行った。また、ビッカース硬度計(K4及びK5)、またはナノインデント(A1)により硬度変化を測定した。引張試験後に、破断面の観察も行った。光学顕微鏡組織については、王水で腐食後、観察を行った。

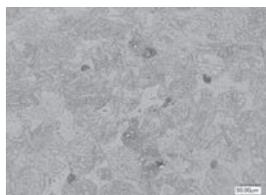
3. 実験結果

K4及びK5のうち、より高い硬度、および引張強度を示したK4の結果を主に検討する。K4のビッカース硬さ試験の結果を表2に示す。

表2 K4の平均ビッカース硬さ

	as-received	急冷	空冷	炉冷
平均HV	545	462	454	384

炉冷の試料は、硬度の低下が認められたが、急冷、空冷についてはほぼ同じ値となった。光学顕微鏡観察の結果を図1に示す。急冷後組織には、白いフェライトと灰色のマルテンサイトの2相が見られる。



空冷、炉冷の場合も、ほぼ同様な組織を示しているが、冷却速度が遅くなるほどフェライト相の割合が増加する傾向が認められた。引張試験の結果を表3に示す。冷却時間の増加に伴い、引張強度の低下、伸びと絞りの増加が認められる。

図1 K4試料の急冷後の組織写真

表 3 K4 の引張特性

	as-received	急冷	空冷	炉冷
引張強さ(MPa)	1429	1207	1168	877
全伸び(%)	13.6	16.1	18.6	18.6
絞り(%)	12.0	13.9	16.4	15.7

引張試験後の SEM 観察結果では、脆性破壊と延性破壊の両方の破断面が混在していた。K4 試料の急冷後引張試験片の破断面 SEM 写真を図 2 に示す。

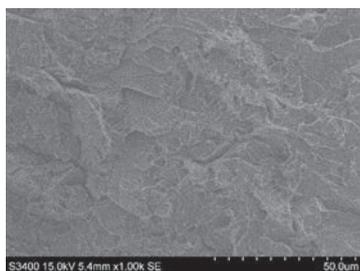
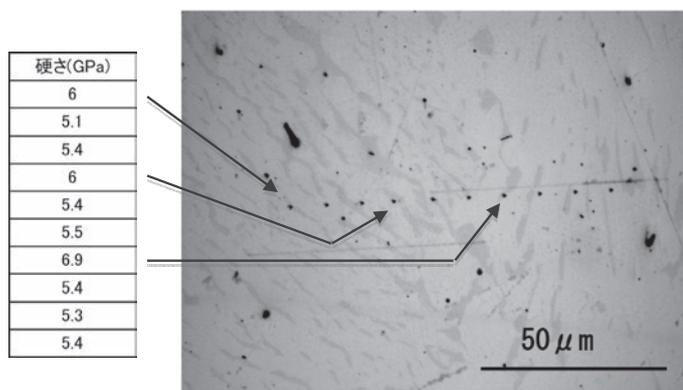


図 2 K4 試料の破断面 SEM 画像

A1 のイオン照射後の硬さの変化について示す(下表及び下図)。試料にダイヤモンド研磨及びアルミナ研磨を行い、最後に電解研磨を施して表面加工層を除去しイオン照射を行った。イオン照射には、10.5MeV の鉄イオン等を用い、弾きだし損傷量(代表値; ピーク値の約半分)、0.1、1 及び 5dpa まで、200、280 及び 350°C の 3 温度で各 2 試料に照射を行った。照射後、押し込み荷重約 1g にて硬さ試験を行い、照射硬化挙動を評価した。照射温度 280°C の結果を示す。



硬さ値と光学顕微鏡組織の比較から明らかであるが、フェライト相及びその近傍での照射硬化が大きくなっていることが分かる。よく知られているように、ニッケル、マンガン及びシリコンなどを多く含むフェライト相は、大きな照射硬化を示すが、この結果もそのような知見に合致している。铸造オーステナイト鋼ではこのような組織がしばしば見られることから、照射効果についてのさらなる検討の必要性が推察される。なお、ここでは示さなかったが、このようなフェライト相近傍での照射硬化は、照射損傷量は低いときから明らかであった。

4. 結論

フェライト-マルテンサイト系の 2 相鋼については、熱処理条件の変更により、強度と延性を適当に変化させることができる見通しが得られた。まや、オーステナイトベースの 2 相鋼(铸造材)については、フェライト相及びその近傍での硬化が大きくなることが示された。これは、フェライト相中のニッケルやシリコンが比較的高い濃度で混入していた結果引き起こされたものであると推測される。今後、透過電子顕微鏡による観察を実施する。

ヘリカル軸逆磁場ピンチ配位への自己組織化ダイナミクスとその制御によるプラズマ高性能化

政宗貞男¹, 三瓶明希夫¹, 青木陽祐¹, 長野友幸¹, 中ノ坊俊¹, 比村治彦¹, 岡田浩之², 水内亨²

¹京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

高ベータ内部電流系トーラスプラズマとしての逆磁場ピンチ (RFP) では、従来の「Taylor 緩和」の枠組みを越えた、軸対称性を有する磁気境界条件の下での「ヘリカル軸 RFP 配位への遷移現象」が観測されている。同時に「電子輸送障壁」の形成も観測されている。この自己組織化過程においては電流駆動型の抵抗性不安定性が重要な役割を果たしていることが実験的に確かめられているが、最近の申請者らのグループと核融合科学研究所シミュレーショングループとの共同研究により、低アスペクト比 RFP 配位の場合、磁気島を伴わない内部非共鳴キンク不安定性の成長を通してヘリカル軸 RFP 配位に自己組織化するルートがあり得ることがわかった。(Masamune et al., IAEA FEC25, 2014) このルートでは、磁気リコネクションを伴わないプラズマの変形だけでヘリカル軸配位に到達できるので、自己組織化の過程におけるエネルギー損失を抑制することができると予想される。これは、自己組織化のダイナミクスがその結果形成されるヘリカル軸 RFP 配位のプラズマ性能に直接影響を与える可能性を示すもので、自己組織化のダイナミクスを実験において詳細に調べ、その過程を能動的に制御する方法を探ることが本研究の目的である。大域的ヘリカル構造への遷移において電流駆動不安定性が主要な役割を果たす内部電流系 (RFP) 高温プラズマにおける自己組織化と、圧力駆動不安定性が本質的な役割を果たす外部電流系 (H-J) 高温プラズマにおける遷移現象 (局所的分布変化を含む) の比較研究を進め、トーラス系高温プラズマにおける遷移現象の理解に対する学術的貢献が可能となる。回転変換と磁気シアの空間分布において互いに相補的な配位である RFP と H-J において、遷移現象としての構造形成における MHD 不安定性の役割の解明、構造形成過程とその性質に関する詳細な比較をエネルギー理工学研究所 H-J グループと共同研究として進めることにより、ヘリカル軸高温プラズマに対する相互の理解を深めることが可能となる。

2. 方法

本共同研究では、内部電流系トーラス高温プラズマとして京都工芸繊維大学の低アスペクト比 RFP 実験装置 RELAX を用い、外部電流系ヘリカル軸高温プラズマとして H-J を利用する。

低アスペクト比高温 RFP プラズマ装置 RELAX においては、H26 年度までの成果としてサドルコイルアレイを用いたフィードバック制御系の整備が進み、MHD 不安定性の制御が可能となった (Tanaka et al., PFR, 2014) こと、トムソン散乱による中心電子温度測定 (Ueba et al., PFR, 2014) および軟 X 線 (SXR) 放射計測も可能となったことがあげられる。H27 年度はこのフィードバック制御系の改良を進め、サイドバンド効果の抑制を図った。その結果、低アスペクト比 RFP プラズマの性能改善がさらに進展し、高密度領域放電を達成することが重要であることが明らかにされた。さらに、従来浅い反転領域で観測されていたヘリカル平衡への遷移現象 (自己組織化) が深い反転領域でも起り、プラズマ性能改善に繋がりうることを示唆する実験結果が得られている。

ヘリカル平衡 RFP 配位への自己組織化ダイナミクスの研究のための SXR 測定に関しては、20ch AXUV フォトダイオードアレイを用いたマルチチャンネル測定の開発を進めている。Computed Tomography (CT) の手法を適用して SXR 放射強度分布 2 次元計測の準備を進めた。CT 手法については、RFX コンソーシアムとの共同研究により信頼性の高いアルゴリズムを開発して CT 解析プログラムを確立した。

3. 成果

RELAX のフィードバック制御系では 64 個のサドルコイルとセンサーコイルで放電容器全体を覆っている。(ポロイダル方向 4 分割×トロイダル方向 16 分割)。 $m=1/n=2$ 抵抗性壁不安定性 (RWM) を安定化するために、モードと同じヘリシティをもつ制御磁場を印加できるようにコイルとセンサーを直列に接続し、2 台の電源で制御していた。トロイダル電場を印加するための 2 箇所の絶縁ギャップに起因するサイドバンド効果が問題となったので、ギャップ部分を独立の電源で制御するために新たに 6 個の制御用電源を導入した。図 1 にフィードバック制御なし、従来の制御、およびサイドバンド効果を抑制するよう改良されたフィードバック制御を行った場合の放電波形を示す。これまでの制御系に比べて、特に電流立ち上りフェーズでサイン-コサインコイルによる $m=1/n=2$ 成分の成長が抑制され、ループ電圧もわずかに低下しているのがわかる。これは、絶縁ギャップのフランジに流れる電流がセンサーコイル系につくる $m=1/n=2$ 成分を、局所的な外部制御磁場が補償するためであると考えている。

フィードバック制御系の改良により RELAX のプラズマ放電特性も改善され、閉じ込めの指標である電子ベータ値も $\sim 15\%$ (at $T_e \sim 100\text{-}200\text{ eV}$) に到達した。また、磁場揺動レベルの低い深い反転領域にも単一の MHD 不安定性が成長し、準単一ヘリシティ (QSH) 状態が準周期的に観測されるようになった。深い反転 ($F \sim -1.0$) 軸対称 RFP 配位におけるプラズマ放電性能の改善を図 2 に示す。 $m=1/n=4$ 共鳴モード振幅が準周期的に卓越することが、磁場揺動モード振幅の時間変化よりわかる。QSH 持続時間は $0.1\text{-}0.2\text{ ms}$ であり、浅い反転領域の QSH よりも長い。特に、 1.6 ms 付近では QSH 遷移に伴って SXR 放射強度も増大しており、電子温度または電子密度の改善を示唆している。浅い反転領域のヘリカル RFP 配位への遷移現象とともに、そのダイナミクスを解明するための計測器の準備を進めている。

[1] S. Masamune, "Progress in low-aspect-ratio RFP research in RELAX", 17th IEA RFP Workshop, October 26-28, 2015, Univ. Sci. Technol. China, Hefei, PRC.

[2] S. Nakanobo et al., "Supersonic gas injection for high density operation and associated development of 140 GHz interferometer in RELAX RFP", 25th Int. Toki Conf., Nov. 3-6, 2016, Toki, Poster.

[3] K.J. McCollam et al., "Comparing MHD simulations for RFP plasmas to RELAX experiments", 57th APS-DPP meeting, November 16-20, 2015, Savannah GA, Poster.

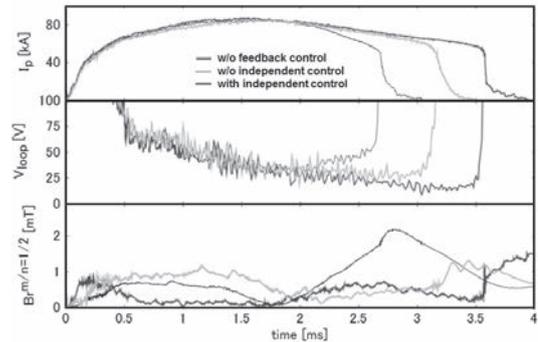


図 1: フィードバック制御なし (青)、 $m=1/n=2$ RWM 安定化を 2 台の電源で制御した場合、およびギャップ部のみ独立制御を行った場合の放電波形。

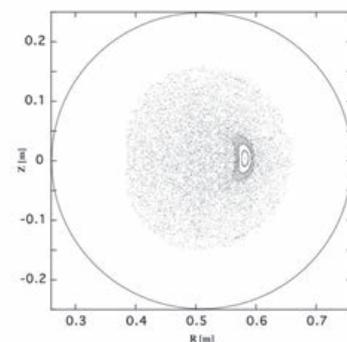
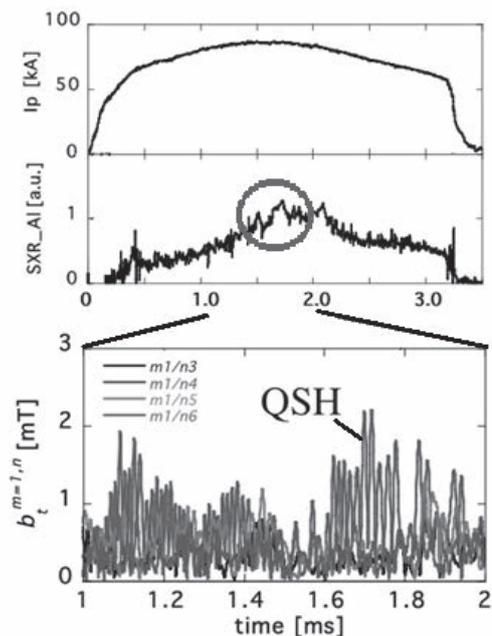


図 2: 深い反転 ($F \sim -1.0$) 単一 RWM ($m=1/n=2$) の安定化によるプラズマ放電特性の改善 (赤)。

重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置 (IEC) と TMFD 検出器を組み合わせた新しい中性子計測技術の開発

三澤毅¹, 高橋佳之¹, 北村康則¹, 志賀大史¹, 土肥和誠², 矢田純一², 増田開³

¹京大原子炉実験所, ²京大エネルギー科学研究科, ³京大エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

重水素プラズマの慣性静電閉じ込め (Inertial Electrostatic Confinement; IEC) を利用した放電型装置は、小型でしかも重水素のみを用いた D-D 反応により中性子を発生させることが可能でトリチウムのような放射性物質を用いない高出力中性子源として幅広く利用できると考えられている。現在、この装置から発生する高エネルギーの中性子を核燃料物質に照射しその核分裂反応により発生する放射線 (中性子と γ 線) を計測し隠匿された核物質を探知するための核セキュリティー関連の技術開発を行っている。

近年、張力準安定性流体検出器 (TMFD, Tension Metastable Fluid Detector) と呼ばれる新しい検出器が米国 Purdue 大学で開発された。この検出器はこれまで測定が難しかった中性子のエネルギーを簡単に判別して検出することができる全く新しい原理に基づいた検出器で、TMFD を用いることで現在研究を行っている IEC を用いた核物質探知装置の Threshold Neutron Energy Analysis (TNEA) 法と呼ぶ手法に効率的に適用できると考えられる。本研究においては、エネルギー理工学研究所において現在開発が進められている D-D 中性子発生源としての IEC 装置を用いて TMFD の特性を把握し、核物質探知装置や先進の原子力システムを開発するための新しい中性子検出技術の開発を行うことを目的としている。

2. TMFD 検出器

TMFD 検出器は張力を印加したアセトンやデカフルオロペンタン等からなる液体センサー部分にある設定した閾値エネルギー以上の高エネルギー中性子が入射すると急速に運動エネルギーを失い液体が突沸し、その突沸現象を検出することにより中性子を検出するというものである。この検出器は既存の中性子検出器に比べて極めて高感度であること、張力を変更することにより閾値エネルギーを変更することができること、ガンマ線全く不感という特色をもつ。TMFD での張力の加え方としては遠心力型と音響型の 2 種類があるが、本研究では遠心力型を用い、この検出器の性能評価試験を実施した。この検出器の場合、閾値エネルギーは装置の回転速度を変更することにより設定することができる。

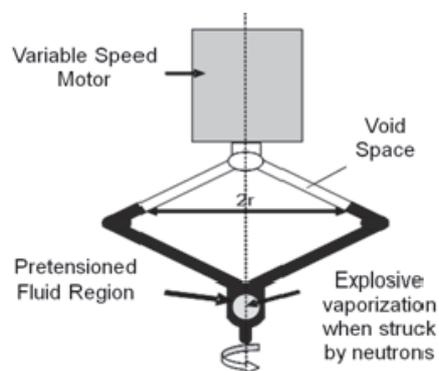


図1 TMFD 検出器

3. 検出効率の測定

IEC 型の D-D 中性子源と Cf-252 中性子検出器を用いて TMFD 検出器の検出効率の測定を行った。D-D 中性子源からの発生する中性子のエネルギーは単色の 2.45MeV (実験体系の周囲にある物質で減速される中性子も測定されるので、実際にはこのエネルギー以下の連続エネルギースペクトルになる) であるが、中性子を照射した核物質の核分裂反応を模擬するために使用する Cf-252 からの中性子(自発核分裂反応により生じる中性子)は最大約 10MeV の連続エネルギースペクトルである。

測定結果の一例を図 2 に検出器の写真と共に示す。測定では TMFD 検出器の液体にかかる張力を検出器の回転数を変更することにより調整し、各状態における検出効率を測定した。なお、張力が大き

くなるにつれて液体は低エネルギーの中性子であっても突沸しやすくなり、すなわち検出することができる中性子の閾値エネルギーは低下する。

図 2 より D-D 中性子源の場合にはある張力以下（図 2 では約 2.4bar 以下）となったときに検出効率が急激に低下すること、すなわち張力を調整することにより 2.45MeV 以下のエネルギーの中性子を測定できない状態にすることが可能であることが判った。一方、連続エネルギースペクトルを持つ Cf-252 中性子源については張力を 2.4bar 以下（検出可能な閾値エネルギーを約 2.45MeV 以上）とした場合であっても中性子に対しても十分な検出効率を持つことが判った。この張力の設定値と閾値エネルギーに関しては個々の TMFD 検出器に対して異なる可能性があり、事前に測定による確認を行っておく必要があると考えられる。

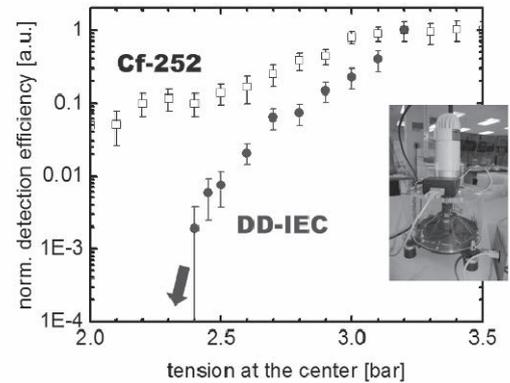


図 2 検出効率の測定結果

4. 高濃縮ウランの測定実験

上記実験では中性子が照射された核物質から発生する中性子を Cf-252 中性子源で模擬したが、実際の核物質探知体系を模擬するために高濃縮ウランに DD 中性子源からの中性子を照射して高エネルギー中性子を測定する実験を行った。なお、本実験は宇治での TMFD 実験を補完するために原子炉実験所に移設した IEC-DD 中性子源を用いて実施したものである。実験では DD 中性子源からの中性子を高濃縮ウランを含む核分裂計数管 (FC) に照射し、放出された中性子のエネルギーを液体シンチレータを用いて測定した。実験体系を図 3 に示す。実験ではコンテナ中の高濃縮ウランを模擬し、そのすぐ横に液体シンチレータを設置し、観測されるシンチレーション光の減衰時間の違いにより中子と γ 線とを弁別して中子だけのエネルギー分布を求めた。



図 3 DD 中性子源と模擬コンテナ

測定の結果 FC がある場合は無しの場合と比べて 2.45MeV 以上のエネルギーの中性子計数率は約 1.2 倍となることが判った。液体シンチレータの測定ではガンマ線や中性子計測信号のパイルアップにより FC 無しの場合であっても 2.45MeV 以上のエネルギー領域でも計数されてしまうことが判っているが、本実験により、高濃縮ウランの核分裂反応により 2.45MeV 以上のエネルギーを持つ中子が有意に計測されることを実験的に確認することができた。

5. まとめと今後の課題

IEC 中性子源と新しい TMFD 検出器を用いて TENA 法による核物質探知装置を開発するための基礎実験を行うことができた。また今回初めて IEC 中性子源と高濃縮ウランを組み合わせた実験を行い TENA 法の検証を行うことができた。TMFD 検出器については TENA 法を用いる上で非常に有望な検出器であることが判ったが、まだ開発段階の検出器であるため検出器の特性について今後より詳細に調べる研究を継続する予定である。

[口頭発表リスト]

三澤、土肥、高橋、北村、増田，“ポータブル特定核物質検知システムの開発”，日本原子力学会 2016 年春の年会、2016 年 3 月 26-28 日、東北大学

核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する 損傷速度とヘリウム生成率の効果

山本琢也¹, 呉源¹, G. Robert Odette¹, 藪内聖皓², 近藤創介², 橋富興宣², 木村晃彦²

¹ University of California Santa Barbara

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ゼロエミッション社会のエネルギー源の要となる核融合炉の実現に向け、その過酷な使用環境に耐え得る構成材料の開発が急務となっている。特に構造材料中では、高エネルギー中性子による核変換によって大量の He 原子が生成し、結晶粒界へのバブル状析出やボイド形成の促進によって、材料破壊靱性の著しい低下やスウェリングが引き起こされ、材料寿命を左右する一因となっている。材料中の He の挙動は、He 生成量・生成速度、照射損傷量、損傷速度、He 対損傷量比、照射温度などの照射環境条件や材料の微細組織に依存して複雑に変化し、その依存性は、未だ十分に解明されていない。設計条件はもとより、位置、時間によって大きく変化する実際の照射環境における材料中の He 挙動の予測には、系統的に変化させた条件下の He 挙動を実験的に把握し、それらの結果を包括的に記述できる予測モデルを開発することが必要不可欠である。そこで、DuET 装置を利用した Fe-He イオン同時照射実験により、広範な変位損傷及び He 注入条件下でのフェライト系構造材料中の組織変化を明らかにし、特に He/損傷量比と損傷速度へのスウェリング量依存性を明らかにすることが、本研究の目的である。

2. 実験方法

核融合炉構造材候補フェライト鋼 F82H の 2 種類のヒート材について、DuET 装置を用いた Fe イオン (6.4MeV) - He イオン (1MeV) 同時照射実験を、500°C にて実施した。図 1 に 1 例を示すように、フェライト系材料中に、各イオンにより、約 1.5 μm と 1.1 μm のそれぞれにピークを持つ変位損傷 (dpa) 分布と He 注入量分布が得られる。そこで、照射後の試料から、FIB 加工により、深さ 0~2 μm 領域に渡るサンプルを切り出して、透過型電子顕微鏡観察を行い、その深さ方向に 100nm 間隔で区切った領域毎に、キャビティ組織の定量評価を行った。各 100nm 領域での損傷と He 量は、SRIM2008 計算に基づいて評価を行った。図 1 には、本実験における観察領域での変位損傷 (dpa) と He 濃度条件マップを示す。図には、核融合炉第一壁条件における典型的な条件 (10~20appm/dpa) や原子炉照射 (HFIR, ATR) やスポレーション装置を利用した高エネルギープロトン照射 (STIP) の照射条件も併せて示した。図が示すように、DuET 照射では、イオン照射に特有な損傷量、He 量の深さ分布を積極的に活用することにより、核融合炉相当の He/損傷比条件を含む非常に広範囲の照射条件での材料挙動を調べる事が可能である。その点での DuET 照射の優位性は際立っている。また、観察された領域での損傷速度は、平均 $8 \times 10^{-4} \text{dps/s}$ であ

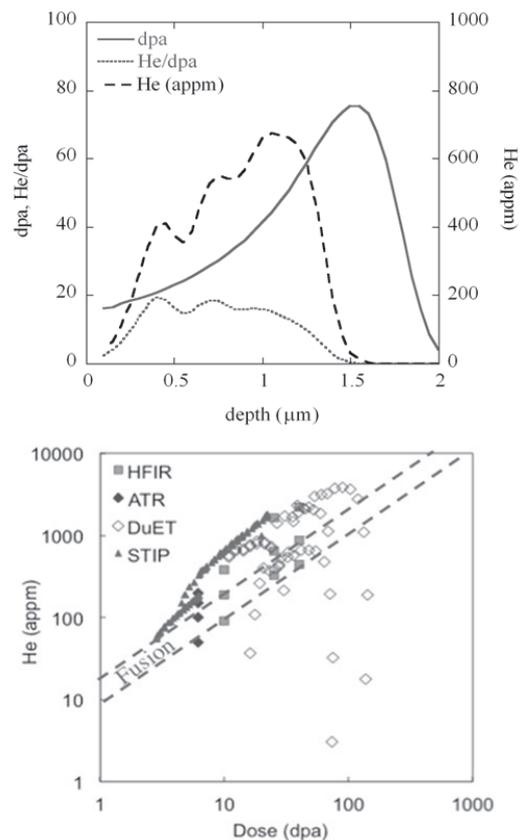


図 1 (上) フェライト鋼中に形成、注入される変位損傷とヘリウム量分布の一例 (下) 各種照射実験におけるヘリウム注入量と損傷量条件の比較

り、これは図に示した他の照射方法に比べると、約3桁以上の高い損傷速度となっている。短時間で高い損傷量条件が達成されるという利点がある一方で、損傷速度効果にも注意が必要である。

3. 実験結果

F82H 鋼に 500°Cで、変位損傷と He の同時照射を行ったあと後の微細組織には、4nm 程度の谷を境に、2~3nm と約 5nm にピークを持つ2つの分布が観察された。それぞれを、表面張力や照射下の過剰な空孔流入との釣り合いを保持しながら He 量の増加に従って安定に成長するバブルと、ある臨界 He 量と臨界サイズを境に、過剰空孔の流入のみで不安定に成長するボイドの分布に相当するものと仮定して、それぞれの分布に属するキャビティの定量的解析から、ボイド・スウェリングの指標となるボイドの体積率(f_v)を評価し、その照射条件依存性を調べた。

図 2 (a)に、F82H 鋼の M3 ヒート材の損傷速度 1.5×10^{-3} dpa/s での照射後のボイド体積率の照射量依存性を、10appm 刻みの He 対変位損傷比(He/dpa) 毎にプロットした。各 He/dpa 条件のそれぞれにおいて、 f_v はある dpa を境に急激に立ち上がり、この閾線量 dpa_i は、He/dpa の増加とともに減少した。また、閾線量後のスウェリング速度は、He/dpa 比に依らず、ほぼ 0.1%/dpa 程度になっている。損傷速度がやや低い $6.5 \pm 2.0 \times 10^{-4}$ dpa/s の場合も、図 2 (b)に示すように同様な He/dpa 依存性が観察された。図 2 (c)に示すように、この dpa_i には、ほぼ直線的な He/dpa 依存性が見られた。図には、F82H 鋼 IEA ヒート材での結果も併せて、上記の2通りの損傷速度について含めたが、ヒート間の違いは小さく、He/dpa が小さいほど損傷速度の効果が大きくなっている。

この損傷速度依存性は、単純には理解できない。図 2 の(a)と(b)を比較すると、損傷速度の低下によってスウェリング量が減少しているが、さらに損傷速度の低い HFIR 炉で行われた NiAl 薄膜を利用した中性子照射下その場ヘリウム注入法による実験では、同程度の損傷量で比べると、むしろ大きなスウェリング量を示し、閾線量も 5dpa 程度と著しく小さい。一般に、損傷速度が高くなると、点欠陥の再結合率が上昇し、照射促進拡散への寄与が減少することから、微細組織の変化が遅くなる傾向が見られる。一方で、バブルからボイドへ遷移するのに必要な臨界バブルサイズは損傷速度と共に減少することから、閾線量を低下する可能性がある。こうした相反する効果の競合が、複雑な損傷速度依存性をもたらしたと考えられる。このような複雑な依存性を理解するには、競合する効果を含めたモデル計算と比較した解析が有効と考えられる。今後、UCSB で開発を進めているモデルとも比較しながら、また、さらに異なる損傷速度でのデータ取得も進めながら、メカニズムの解明を進める。

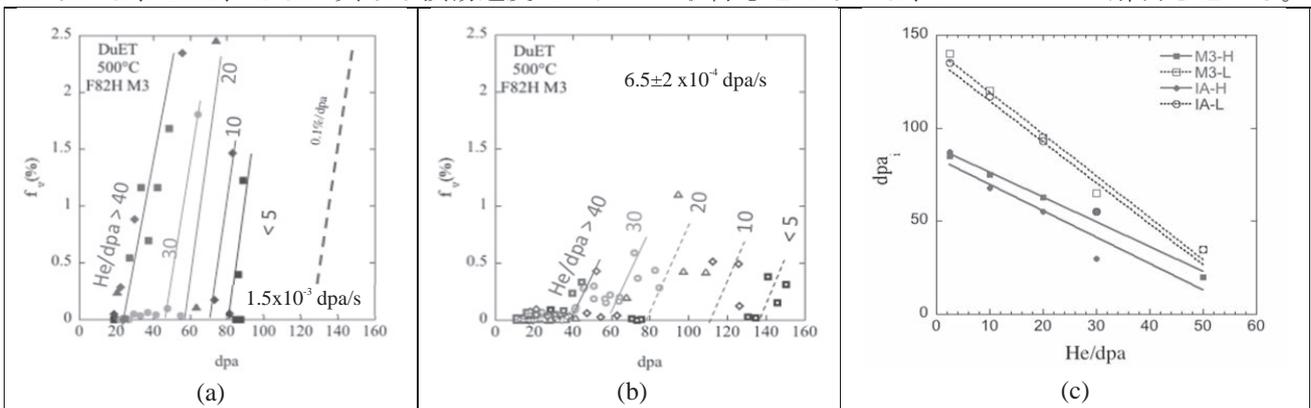


図 2 F82H 鋼 M3 材における He/dpa 比毎のボイド体積率(f_v)の損傷速度(a) 1.5×10^{-3} dpa/s 及び、(b) $6.5 \pm 2.0 \times 10^{-4}$ dpa/s における照射量(dpa)依存性と、(c)閾線量 dpa_i の He/損傷比依存性

4. 発表記録

[国際学術会議招待講演]

R.J. Kurtz, G.R. Odette, T. Yamamoto, Y. Dai, A. Kimura “High Dose Helium & DPA Effects: New Insights on Microstructure & Property Evolutions in RAFM Steels & Nanostructured Ferritic Alloys,” 17th International Conference on Fusion Reactor Materials, Aachen, Germany, October 14, 2015.

低放射化フェライト鋼－ODS 鋼異材接合材の機械特性

長坂琢也¹, 付海英², 木村晃彦³, 近藤創介³, 橋富興宣³, 大村高正³

¹核融合科学研究所ヘリカル研究部

²総合研究大学院大学物理科学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

酸化物分散強化 (ODS) 鋼は低放射化フェライト鋼よりも高温強度に優れるので、高温動作可能な核融合炉ブランケットの構造材料として期待されている。一方で、大規模製造技術の確立に課題がある。そこで、ブランケットの大部分を低放射化フェライト鋼で製作し、高温部分のみ ODS 鋼で保護する構造にすることができれば、ODS 鋼の使用量を最小限にしつつ、ブランケットの運転温度があげられるため、高効率の核融合発電炉の実現性が高まる。本研究では、このようなブランケット製作に必要な低放射化フェライト鋼－ODS 鋼の異材接合材の開発に取り組む。固相拡散接合及び溶接で異材接合材を試作し、その接合強度を評価する。接合強度に及ぼす接合条件と試験温度の影響を明らかにする。接合材の使用限界を明らかにするとともに、接合強度向上のための指針を得る。

2. 実験方法

表 1 に接合材の試作に用いた低放射化フェライト鋼 JLF-1 及び分散強化鋼 9Cr-ODS の化学分析結果を示す。JLF-1 における最終熱処理は 1050°C×1 h の焼きならし後空冷、さらに 780°C×1 h の焼き戻し後空冷であり、9Cr-ODS では 1050°C×1 h の焼きならし後空冷、さらに 800°C×1 h の焼き戻し後空冷である。本研究では異材接合材を熱間等方圧加圧 (Hot isostatic pressing: HIP) 法及び電子ビーム溶接 (Electron beam welding: EBW) 法で作製した。HIP 温度は 1000, 1050, 1100°C であり、圧力は 191 MPa、時間は 3 hr である。HIP 後の冷却速度は 5°C/min である。EBW における電子ビーム出力は 15 mA、150 V であり、溶接速度は 2000 mm/min である。HIP、EBW とも接合雰囲気は真空である。HIP または EBW により生じた機械特性変化を回復させるために、接合後熱処理 (Post-weld heat treatment: PWHT) を行った。接合後及び PWHT 後の機械特性を硬さ試験及び引張試験で評価した。

表 1 低放射化フェライト鋼 JLF1 及び分散強化鋼 9CrODS の化学分析結果 (mass %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	W	V	Ta	Ti	Y	O	N
JLF-1	0.090	0.05	0.49	<0.003	0.0005	9.00	1.98	0.20	0.083			0.002	0.015
9Cr-ODS	0.14	0.06	0.09	<0.005	0.004	9.08	1.97			0.23	0.29	0.16	

3. 結果と考察

図1(a)はHIP接合材の接合界面付近の硬さを示す。HIPを1000°Cで行った場合には、JLF-1母材 (BM) は硬化したが、9Cr-ODS母材の硬さは変化しなかった。図中の丸で囲った接合界面近傍には周辺よりも硬さの小さい、局所軟化領域があった。HIPを1050°C及び1100°Cで行った場合には、JLF-1、9Cr-ODSのいずれの母材も硬化した。この場合も先に述べた局所軟化領域は現れた。硬化の原因はいわゆる焼入れで、Fe-C合金の過飽和固溶体である焼入れマルテンサイト相が生成するためである。この相変態に必要な炭素は、HIP中の加熱で分解する炭化物から供給される一方で、HIP後の冷却時に再析出する炭化物によって消費される。よって、HIP温度が高く炭化物がより分解されるほど、またHIP後の冷却が十分に速く拡散による炭化物の再析出が阻害されるほど、焼入れマルテンサイト相の生成は促進され硬化は大きくなる。HIP後の冷却速度5°C/minはJLF-1には十分速く焼入れが起こる条件であった。一方9Cr-ODSについては、1050°C及び1100°Cでは炭化物の分解が十分で、冷却速度5°C/minでも焼入れが起こったが、1000°Cでは炭化物の分解が十分でなく5°C/minでは焼入れが起こらなかった。9Cr-ODSではJLF-1に比較して焼入れが起こりにくいことが1000°CのHIPでは硬化しなかった原因と考えられる。

微細組織観察の結果より、HIP後は炭化物が粗大化していた。このことは、冷却速度5°C/minでは炭素の拡散が大きく再析出を促進していることを示唆するものである。HIPでは装置保護のためこれ以上冷却速度を上げられないため、大きな冷却速度が得られる小型熱処理炉で実験を行ったところ、9Cr-ODSでも36°C/minの冷却速度では焼入れが起こり、かつ炭化物の粗大化も抑えられることが確認された。

接合界面付近の局所軟化領域では炭化物の消失が起こっていた。軟化は炭素濃度の低下によるものと考えられる。接合前の表面で真空中加熱による脱炭が起こったため、炭素濃度は低下したと考えられる。HIP接合まま材の引張試験では、軟化領域に変形が集中し、破面は延性的であったにも関わらず、継ぎ手としての伸びはほとんどゼロであった。

接合材の硬さと微細組織を回復させるため、溶接後熱処理を試みた。条件探索を行った結果、1050°Cで1 hrの焼きならし、その後36°C/minでの冷却、さらに780°Cで1 hrの焼き戻しをすることで、HIP接合材の硬さと組織を接合前と同様のものに回復できることが明らかになった。図1(a)で示しているとおり、PWHT後は硬さが一番小さいのはJLF-1母材であり、体積が大きいので局所変形は避けられるはずである。室温での引張強さと接合材の全伸びは1000°C HIP材でそれぞれ370 MPa、0%、1050°C HIP材で660 MPa、11%、1100°C HIP材で580 MPa、8%であった。1000°C HIP材では局所軟化は無くなったにも関わらず、伸びがゼロであった。また、1050°C HIP材、1100°C HIP材では破断はJLF-1母材で起こったのに対し、1000°C HIP材では破断は接合界面で起こった。これは低温のHIPではFeの拡散が十分に起こらないため、接合界面に未接合の欠陥が残っているからと考えられる。接合前のJLF-1の引張強さは580 MPaであることから、1050°C、1100°C及び上記のPWHTが母材強度を保ち、さらに十分な接合強度と延性が得られるHIP接合条件である。

電子ビーム溶接材では、溶接金属 (Weld metal: WM) と熱影響部 (Heat affected zone: HAZ) が硬化した。溶接金属、熱影響部とも硬化の原因は上記と同様に焼入れマルテンサイト相によるものである。電子ビーム溶接材では母材に熱負荷がかからないため、HIP接合材で見られた炭化物の粗大化は起こらなかった。そこで、電子ビーム溶接材の溶接後熱処理としては、炭化物を微細化するための焼きならし処理は不要であり、焼き戻しのみを行った。図1(b)では焼き戻し温度を720から780°Cまで変化させた場合の硬さを示している。焼き戻し温度が高いほど溶接金属と熱影響部の硬さは回復した。JLF-1の熱影響部の硬さの焼き戻し温度依存性が大きく、完全に回復するには溶接後熱処理として780°C、1 hrの焼き戻しが必要であった。この焼き戻し後の接合材の引張強さは580 MPaで溶接前のJLF-1と同じであり、破断はJLF-1で起こることが確認された。

以上より、HIP、電子ビーム溶接材ともに十分な接合強度を得るための接合条件が明らかとなった。

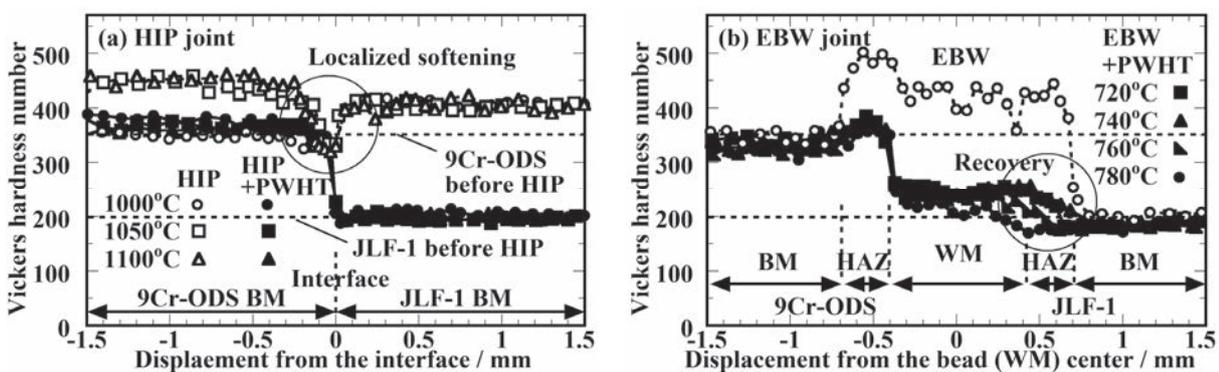


図1 (a) 熱間等方圧加圧 (HIP) 接合材及び(b)電子ビーム溶接 (EBW) 材の接合界面付近の硬さ分布

4. 本年度 発表リスト

[1] Haiying Fu, Takuya Nagasaka, Takeo Muroga, Wenhai Guan, Shuhei Nogami, Hisashi Serizawa, Shaofei Geng, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, Plastic deformation behavior and bonding strength of an EBW joint between 9Cr-ODS and JLF-1 estimated by symmetric four-point bend tests combined with FEM analysis, Fusion Engineering and Design, Volume 102, January 2016, Pages 88-93.

高速炉環境における核分裂生成物腐食耐性を持つ 燃料被覆管材料の開発

福元謙一¹, 山村一貴², 佐々木孔英³, 木村晃彦⁴

¹福井大学附属国際原子力工学研究所

²福井大学大学院工学研究科, ³JAEA 敦賀, ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

軽水炉から出る使用済核燃料（劣化ウラン）のゼロエミッション（高レベル放射性廃棄物による環境負荷の低減）を達成するにあたり、長寿命核分裂生成物核種を消滅できる高速増殖炉システムの開発は必要不可欠である。高速炉の実用化に向け、被覆管の構造健全性確保が重要なテーマであるが、燃料の高燃焼度化に伴って発生する腐食性核分裂生成物（FP）が被覆管内面を腐食（燃料-被覆管化学的相互作用:FCCI）させる事が報告されている。本研究では FCCI 炉外試験（Cs 腐食試験、Cs-Te 腐食試験）をによる腐食後の試験片から腐食生成物を抽出し、その結晶構造解析・元素分析等を行った。この成果は主に、被覆管材料における FCCI 耐性と材料組成との関係を明らかにする。我々は Cs および Cs-Te 腐食に対して Cr 析出物の分布が大きくその腐食挙動に影響を与えることを示してきた。特に粒界炭化物である Cr 炭化物の析出は粒界での Cs 腐食反応や Cs-Te 腐食反応過程において Cr 炭化物が腐食反応の反応母体となって重要な役割を果たすことを見出ししてきた。このため Fe-Cr 合金中の Cr 量と炭化物量を少なくすることによって Cs 腐食や Cs-Te 腐食といった FP 腐食を抑えられる可能性がある。本研究では合金中 Cr 量もしくは炭化物量を変えた Fe-Cr 鋼の模擬 FP 腐食試験を実施し、組成と腐食量との関係を調査した。これらの成果は平成 27 年 2 月に福井大学大学院の佐々木孔英君の博士(工学)論文としてまとめられた。

2. 実験

合金組成パラメータを変化させた腐食試験素材として Fe-9Cr-0C、Fe-9Cr-0.14C、Fe-13Cr-0.14C をアーク溶解法にて用意した。本実験では、Fe-9Cr-0C と Fe-9Cr-0.14C の Cs,Cs-Te 腐食量を比較することにより腐食量に及ぼす炭素量の影響を、Fe-9Cr-0.14C と Fe-13Cr-0.14C の Cs,Cs-Te 腐食量を比較することにより腐食量に及ぼす Cr 量の影響を調査することとした。アーク溶解装置は京都大学エネルギー理工学研究所木村研究室のものを使用した。Cs 腐食、Cs-Te 腐食は結晶粒に沿って進展するため、各試験片の結晶粒径条件を揃えるために 50%冷間圧延および再結晶熱処理にて組織の調整をおこなった。再結晶熱処理条件は Fe-9Cr-0C に対して 973K × 10min、Fe-9Cr-0.14C に対して 1073K × 1h、Fe-13Cr-0.14C に対して 1273K × 1h とした。このようにして得られた各試験片の結晶粒径を確認するために実施した EBSD 像を取得した。試験片表面の電解研磨研磨処理条件は、過塩素酸/酢酸電解研磨液 (HClO₄:CH₃COOH solvent = 1:9)、付加電圧 36 V、室温である。各試験片の結晶粒径は 30 ~ 40 μm であることを確認した。図 1 に各試験片の表面 SEM 像を示す。図 1 中明るく見える部分が炭化物であるり、Fe-9Cr-0C は炭化物の無い組織、Fe-9Cr-0.14C はドット状の粒内炭化物を有する組織、Fe-13Cr-0.14C は粒界炭化物を有する組織であることを確認した。アルゴンガスで置換したグローバック内で、腐食試験体を作製し、バッファ材を装荷した石英管に投入した。その後、石英管をグローバックから取り出し、電気炉にセットし、腐食試験を開始した。試験条件は試験温度 650°C で、試験時間は 100 時間で行った。腐食試験後は試料を取り出し、SEM で表面を観察し、FIB を用いて TEM 観察試料を作製した。TEM による界面観察、化学組成分析を行った。

3. 結果及び考察

Cs 腐食試験ではすべての試験片に対して Cr の選択的酸化および Fe の析出という典型的な Cs 腐食が見られ、何れの試験片の平均腐食深さも 10μm 程度であり、合金中の Cr 量変化 (9~13%) や炭素量変化 (0~0.14%) による Cs 腐食量への影響は殆どなかった。

図 2 に Cs-Te 腐食試験後断面 SEM 像および EDS マッピング像を示す。Fe-13Cr-0.14C のみに、Te の

進入による粒界腐食および、その周辺マトリックスの Cr 欠乏といった典型的な Cs-Te 腐食が観察された。Fe-13Cr-0.14C の最大 Cs-Te 腐食量は 27 μm であった。

Fe-13Cr-0.14C は図 1 に示したとおり各試験片の中で唯一粒界炭化物を有する試験片である。この実験結果から、Cs-Te 腐食は試験片組成中の Cr 量や炭素量の変化よりも炭化物分布に影響されることが考えられる。上記の Cs-Te 腐食試験結果を受け、炭化物分布と Cs-Te 腐食量との関係を探るため、試験片には炭化物を有しない Fe-9Cr-0C、粒内炭化物を有する Fe-9Cr-0.14C(A)、粒界炭化物を有する Fe-9Cr-0.14C(B) を用意した。各々の合金の結晶粒径は 50%冷間圧延および再結晶熱

処理にて 30~40 μm 程度に揃えた。再結晶熱処理は Fe-9Cr-0C に対して 973K \times 10min、Fe-9Cr-0.14C(A) に対して 1073K \times 1h、Fe-9Cr-0.14C(B) に対して 1273K \times 1min とした。図 3 に各試験片における Cs-Te 腐食後試験片断面の SEM 像および EDS マッピング像を示す。炭化物なし (Fe-9Cr-0C)、粒内炭化物 (Fe-9Cr-0.14C(A))、粒界炭化物 (Fe-9Cr-0.14C(B)) の 3 種類の試験片の内、炭化物のない Fe-9Cr-0C にはまったく腐食が発生しなかった。一方、炭化物を有する 9Cr-0.14C(A) および (B) の試験片に粒界に沿った Te の進入、Cr リッチ部の形成、Te 進入部近傍の Cr 欠乏相といった典型的な Cs-Te 腐食が観察された。腐食を確認できたこれらの試験片 (9Cr-0.14C(A) および (B)) の腐食深さを計測した。その結果は 9Cr-0.14C(A) と (B) の最大腐食量に殆ど違いはないものの、9Cr-0.14C(B) は (A) に比べて中央値や平均値、腐食箇所数が大きく、腐食が進んでいることがわかった。9Cr-0.14C(B) の腐食が進んだ理由として、粒界炭化物により、Cs-Te 腐食反応 (Te-炭化物反応) が進展するためのパスが繋がったためと考えられる。このことから粒界炭化物を粒内に分散することによって Cs-Te 腐食は緩和できる。

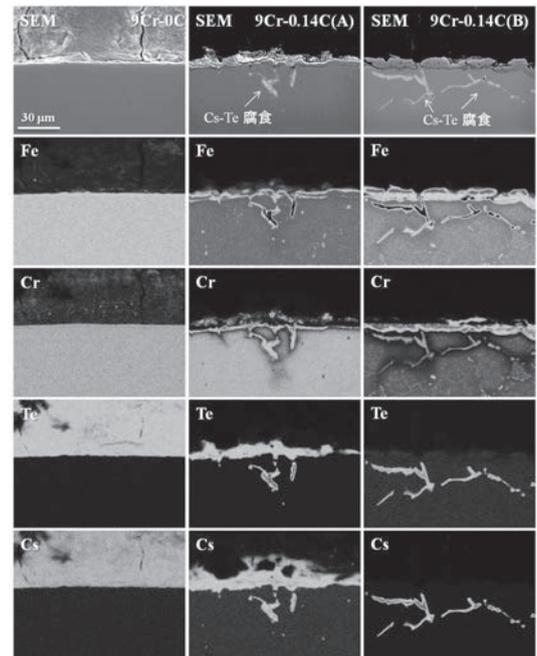
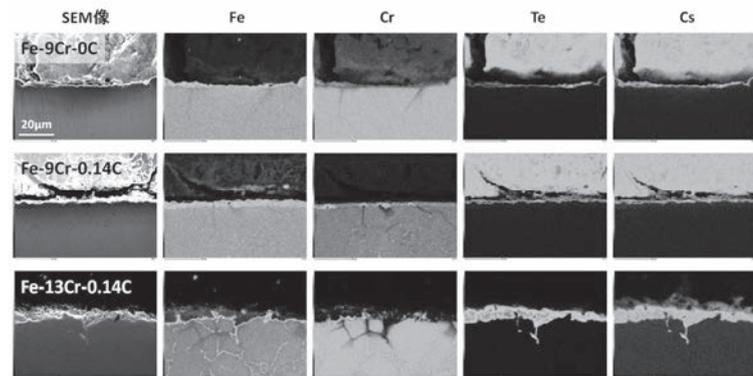
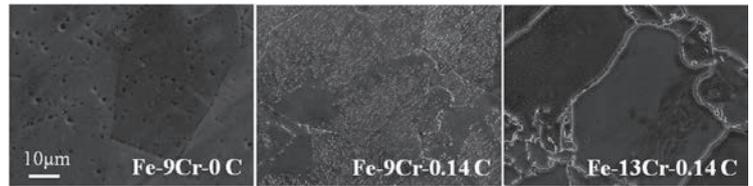
4. 結言

本実験では、合金中 Cr 量もしくは炭化物量を変えた Fe-Cr 鋼の模擬 FP 腐食試験を実施し、組成と腐食量との関係を調査した。合金中の Cr 量と炭素量変化による Cs 腐食への影響はなかった。Cs-Te 腐食では Cr 量や炭素量の変化よりも炭化物分布による腐食挙動への影響が見られた。粒界・粒内炭化物の分布を変えた Fe-9Cr-0.14C の Cs-Te 腐食より粒界炭化物を粒内に分散することによって Cs-Te 腐食は緩和できる事が示された。

図 1 (上) : Fe-9Cr-0C、Fe-9Cr-0.14C および Fe-13Cr-0.14C の表面 SEM 像。

図 2 (中) : Fe-9Cr-0C、Fe-9Cr-0.14C および Fe-13Cr-0.14C の Cs-Te 腐食試験後断面 SEM 像および EDS マッピング像。

図 3 (下) : 炭化物を有しない Fe-9Cr-0C、粒内炭化物を有する Fe-9Cr-0.14C(A) および粒界炭化物を有する Fe-9Cr-0.14C(B) の Cs-Te 腐食試験後断面 SEM 像および EDS マッピング像。



ナノポーラス電極における電解液の表面誘起相転移にもとづく次世代亜鉛-空気蓄電池の開発

深見一弘¹, 木下正弘²

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

蓄電池の開発は今や国家規模のプロジェクトとして進められている。特に近年注目を集めているのが金属そのものを負極として利用する金属-空気電池であろう。重量あたりや体積あたりのエネルギー密度は現在主流のリチウムイオン電池と比較しても遥かに高く、次世代の蓄電池として期待されている。よりエネルギー密度の高いリチウム金属を電極として用いる試みもあるが、発火などの安全面からも現時点では課題が多い。一方、水溶液を用いる亜鉛-空気電池はエネルギー密度が比較的高く、発火の心配もないことから有力な次世代電池の一つとして期待されている。

金属亜鉛を電池の負極として用いる場合、電気化学反応による亜鉛の析出/溶解は電池の充電/放電に相当する。電池を充電する際に亜鉛を電気化学的に析出する必要があるが、高速で充電を行うと亜鉛がデンドライト状に析出してしまうことが知られている。デンドライト状に亜鉛が析出すると、正極との間で短絡をもたらし、電池が機能しなくなる。亜鉛-空気電池の実用化のためには充電時における亜鉛のデンドライト状析出を抑制することが求められる。デンドライト状の亜鉛析出を抑制するためには、平滑剤などのいわゆる添加剤が用いられてきた。しかし、添加剤は亜鉛の電解中に分解してしまうことが多く、添加剤を使用せずにデンドライト状析出を抑制する戦略が求められている。

近年、蓄電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学デバイスの開発において、ナノポーラス電極を用いた場合の特異挙動が注目を集めている。例えば、イオン液体を用いた電気二重層キャパシタではナノポーラス電極を用いることでキャパシタンスが桁違いに上昇するといった報告や、ポーラス電極内のイオン移動がポーラス電極の疎溶媒性に強く依存し、適切な条件のもとではイオンの浸透が加速的に起こることといった報告などがある。我々は、蓄電池の金属負極開発を目標にポーラス電極における金属の析出/溶解に取り組んでいる。本拠点研究も含めて既に4年以上にわたりポーラス電極を用いた金属電析に取り組んできた。水溶液を用いた場合、孔壁が疎水性で、溶質であるイオンの電荷密度が小さいときにポーラス層内で極めて高効率に金属の電析（充電に相当）が進行することを見出すとともに、統計力学による解析によってそのメカニズムを明らかにしている。これは、細孔内における溶液が孔壁表面の影響により相転移を起こし、金属イオンの濃度がバルクよりも遥かに高い第2相で満たされることに由来する（表面誘起相転移とよぶ）。最近では、表面誘起相転移により細孔内でのイオン輸送が極めて高速に進行することも明らかにしている。現在主流の蓄電池の課題の一つにイオン輸送が遅いことがあげられてきたが、これは充電の長時間化と密接に関連している。そこで、本研究ではナノポーラス電極を利用してイオンの高速移動を実現し、高速充電であっても亜鉛がデンドライト状に析出しない電極の開発を目指した。

2. 結果および考察

Fig.1 はナノポーラスシリコン電極を用い、亜鉛を高速析出（高速充電）した際の結果を示している。一般に、ナノポーラス電極では電析反応速度が速い場合に細孔内での金属イオンの枯渇が顕著である。そのため、高速充電の条件下では細孔内に亜鉛を析出させて充電することは極めて困難である。ところが本結果では、高速充電の条件であっても亜鉛がナノポーラス層内に十分に電析され、ポーラス層の最表面には亜鉛の析出がみられない。この結果は、ナノ細孔内において電解質溶液の表面誘起相転移が発現し、細孔内が高濃度の第2相で満たされていること、および表面誘起相転移のもとでは溶質の移動が著しく速くなることによって説明される。すなわち、ナノポーラス電極を用いて亜鉛の充電

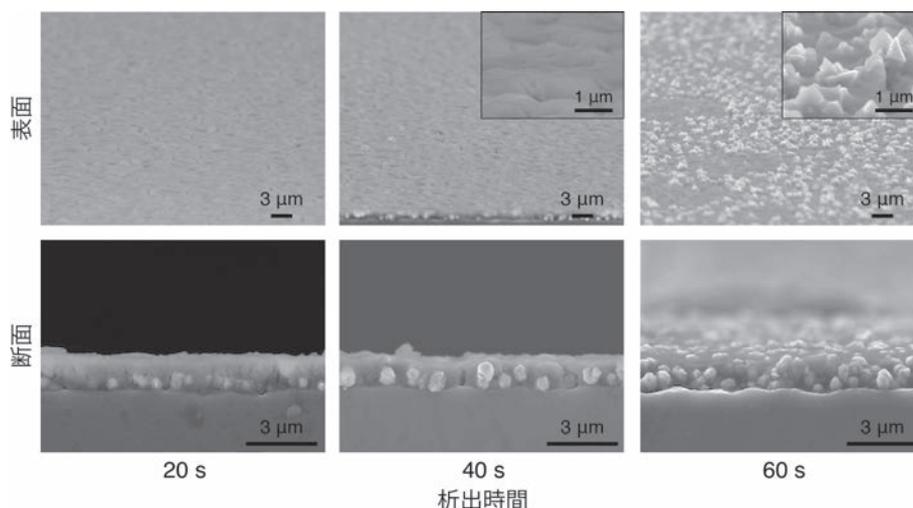


Figure 1. Surface and cross-sectional views of porous silicon after the electrodeposition of zinc. Electrodeposition was conducted in an aqueous malonate solution of pH 5.0 at a current density of -10 mA cm^{-2} .

を行う場合には、ナノ細孔内で電解液の表面誘起相転移が発現しやすいように系を設計すれば良いといえる。Fig. 2は亜鉛イオンをマロン酸によって錯化し、溶質の電荷を制御した結果である。断面SEM観察結果と理論錯形成曲線を比較すると、電荷がゼロの (ZnL : Lはマロン酸アニオン) 亜鉛/マロン酸錯体が主たる溶質であるとき、ナノ細孔内での亜鉛析出が極めて促進されていることが分かる。電荷がゼロの亜鉛/マロン酸錯体はその他の電荷を持つ錯体と比較して疎水的に振舞うことが予想される。ナノポーラスシリコンも Si-H で終端された孔壁を有する疎水性電極である。これらの相互作用によりナノ細孔内で表面誘起相転移が発現し、細孔内での亜鉛電析が促進されるとともに、高速充電下においても亜鉛のデンドライト状析出が抑制されるという画期的な電極開発に成功した。

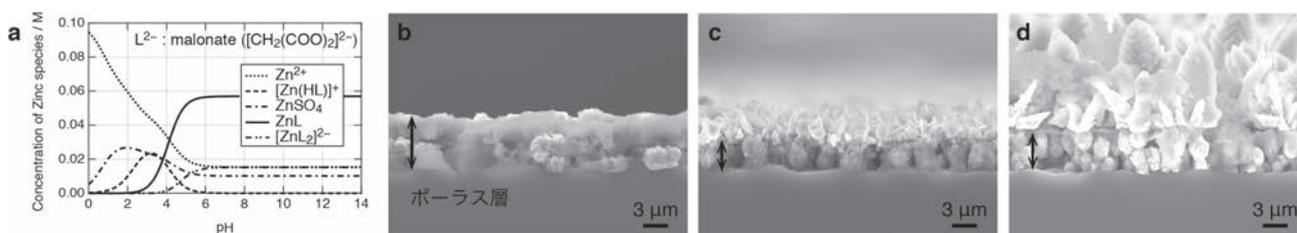


Figure 2. (a) Distribution of zinc complex species as a function of pH in an aqueous solution of 0.1 M malonic acid. (b-d) Cross-sectional SEM images of porous silicon with an average pore size of $\sim 3 \text{ nm}$ after the electrodeposition of zinc at a current density of -10 mA cm^{-2} for 120 s in malonate solutions of pH (b) 2.0, (c) 4.0, and (d) 5.0.

これらの結果は他の多価カルボン酸との錯形成でもみられる一方で、細孔径を大きくすると孔内での亜鉛析出の促進効果が得られないことも明らかにした。これらの結果は、ナノポーラス電極における表面誘起相転移の発現機構からも妥当な結果であり、本手法が高い一般性を有する手法であることを示している。

3. 発表リスト

[論文発表リスト]

A. Koyama, K. Fukami, Y. Suzuki, A. Kitada, T. Sakka, T. Abe, K. Murase, M. Kinoshita, *submitted*.

微細藻類－微生物相互作用が琵琶湖の物質循環に果たす役割の解明

清水芳久¹, 沈尚¹, 日下部武敏¹, 片平正人²

¹ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所エネルギー構造生命科学研究分野

1. 研究背景

現在琵琶湖では、微生物に分解されにくい「難分解性有機物」の増加が指摘されているが、その生成過程や起源については不明な点が多い。そこで本研究では、大気中の CO₂ を固定し有機物を生産する藻類と水中の有機物を代謝・変質する細菌に着目した。藻類バイオマスの湖内生産に対する寄与は大きく、また、細菌は湖内の物質やエネルギーの循環を駆動する重要な役割を果たしていることから、これら 2 者は無視できない存在である。本研究の目的は、これら 2 者の相互作用が、琵琶湖の物質循環に対してどのような役割を果たしているのかを解明することである。

2. 実験材料と方法

本研究では、ラン藻株 (*Microcystis aeruginosa*, NIES-843) とグルコース (Glc) をそれぞれ基質とした従属栄養細菌 (*Pseudomonas fluorescens*, NBRC14160) による生分解実験を実施した。実験期間は 14 日間とし、25°C の暗条件下で振盪させ実施した。0、3、7、14 日目のサンプルの溶存態有機炭素 (DOC) 濃度および ¹H NMR スペクトル (CD₃OD、600 MHz) を測定した。

3. 結果と考察

DOC 濃度 試験期間中の DOC 濃度の経時変化を図 1 に示す。*M. aeruginosa* およびグルコースの DOC 濃度減少率はそれぞれ 34.7%、85.6% であり、両者ともに 3 日目以内で DOC 濃度の減少は終了した。このことから、グルコースや藻類に含まれる易分解性物質は比較的早い期間で無機化あるいは細菌によって資化されていることが分かった。さらにその後、易分解性物質でないものは、細菌により分解・変質されているか、もしくは細菌の分解を受けることなく試験期間を通して残留していると考えられる。

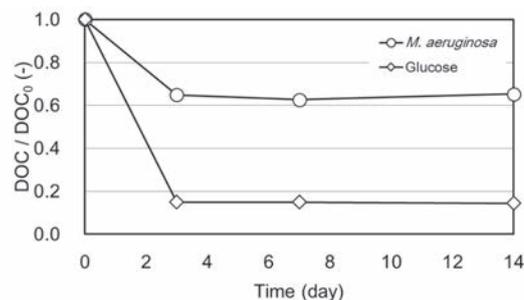


図 1 14 日間における DOC 濃度の推移

¹H NMR 本研究では、NMR スペクトル測定により藻類やグルコースを分解・変質した混合物の構造的特徴に関する情報が得られると考えた。図 2(a) および (b) に、藻類およびグルコースの分解実験における ¹H NMR スペクトルの経時変化を示す。これらの結果から、DOC 濃度が定常状態である 3 日目以降も有機物の変質が起きていることが分かる。また図 2(a) より、脂肪族プロトン (0.5~3.0ppm) や炭化水素・アミノ酸プロトン (3.0~6.0ppm) が主に帰属されるシグナルが小さくなり、芳香族プロトン (6.0~9.0ppm) のシグナルが 14 日目に新たに検出された。難分解性有機物として知られているフミン酸やフルボ酸に芳香族が含まれていることから、*P. fluorescens* は試験期間を通して、藻類バイオマス中のアミノ酸等を優先的に利用し、難分解性有機物を作り出していることが考えられる。図 2(b) では、0 日目に 7.2ppm 付近にシグナルが確認され、3 日目では脂肪族プロトンや炭化水素・アミノ酸プロトン付近でシグナルが新たに増えた。またこれらのシグナルは 14 日目には減少している。このことから、*P. fluorescens* は取り込んだグルコースの大部分を無機化および資化に利用し、さらにアミノ酸や脂肪族化合物等を生成していることが分かる。さらに自ら生成したそれらの化合物をもう一度利用していることが考えられる。3 日目以降の DOC 濃度が一定であることから、この期間中の有機物は、無機化や資化をほとんど受けずに変質していると考えられる。しかし、難分解性有機物に見られる芳香族プロトン領

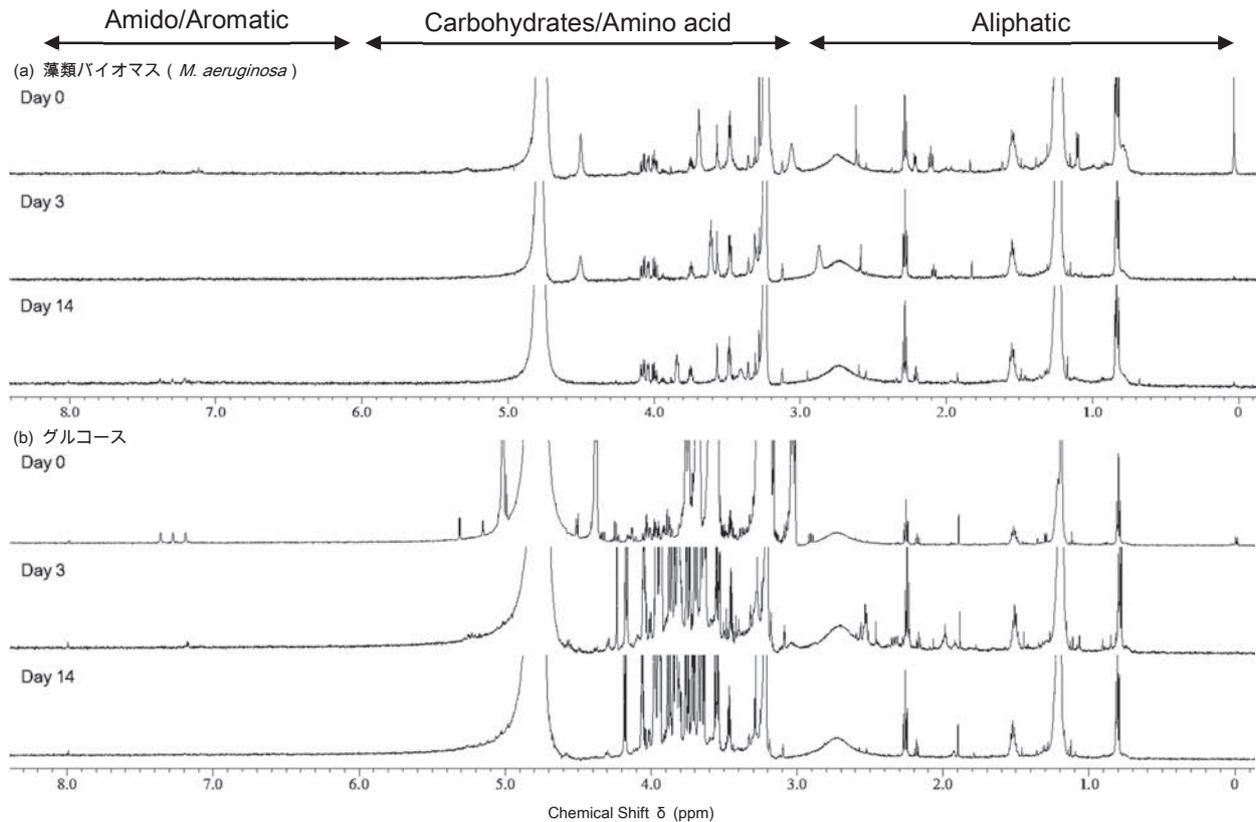


図 2 従属栄養細菌 *P. fluorescens* を用いた生分解実験における ^1H NMR スペクトルの経時変化 (*: 溶媒)

域にシグナルが確認されていないことから、それらの濃度が低かったか、もしくは 14 日間の試験期間では生成に至らなかったと考えられる。したがって、今後は NMR の積算時間を現在の条件よりさらに長くすることに加え、試験期間をさらに長期間実施する予定である。

本研究では、藻類バイオマスやグルコースを基質とした細菌による生分解実験において、DOC 濃度による定量的評価だけでなく、NMR による定性的な評価を行った点に特徴がある。その結果、藻類バイオマスの一部は細菌により比較的短時間で難分解性有機物に変換されていることが示された。これにより、湖内において難分解性有機物の生産に果たす細菌類の役割が極めて重要であることが分かった。また琵琶湖の物質循環において藻類のような湖内生産だけでなく、流入河川からの微細粒子態有機物の影響も無視することができない。したがって、今後は自生性微細粒子態有機物である微細藻類を中心とした生物粒を加え、他生性微細粒子態有機物である流入河川を經由して琵琶湖に供給される土壌粒子も研究対象とする予定である。

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

- Shang Shen, Taketoshi Kusakabe, Yoshihisa Shimizu and Masato Katahira, “Effects of Interactions between Algae and Bacteria on Material Cycling in Lake Biwa”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, 1-3 September, 2015, Kyoto, Japan (Poster)

核融合炉複合照射環境下における タングステン中の水素同位体挙動

上田良夫¹, H.T. Lee¹, 上畑和樹¹, 山根貴大¹, 木村晃彦²

¹大阪大学大学院工学研究科

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

高融点・高熱伝導率を持つタングステンは、核融合炉壁材料の第一候補材であるが、水素同位体プラズマ、及び中性子が同時に照射される炉内環境での材料変化やトリチウム蓄積特性はまだ十分に解明されていない。そこで本研究では、大阪大学が所有するイオンビーム装置、及びエネルギー理工学研究所のDuET装置や様々な材料分析装置を利用して、このような複合照射環境下におけるタングステン材料の水素同位体吸蔵特性を研究し、タングステン材料中のトリチウム定量管理のための基礎データを収集し、さらには核融合炉壁におけるトリチウム吸蔵量を評価するためのモデルの作成を目的とする。本研究により、核融合炉でタングステン壁材料を使用する場合のプラズマ制御に対する要請が明らかになり、さらに、複合照射環境下で使用できるタングステン材料の開発に貢献することができると期待される。なお本研究では、DuET装置や、高性能の材料分析装置を使用することが不可欠であり、本拠点で実施することが必要である。

2. 実験方法

2000℃、1時間熱処理をした再結晶Wに、DuET装置を用いて6.4MeVのFeイオンを573 Kで照射し、約1.8 μmの深さまで損傷を与えた。2000℃で熱処理することで、再結晶化に伴う流成長が起き、固有の欠陥は非常に少なくなり、Feイオン照射による欠陥の密度の方が固有欠陥より2桁以上大きくなる。本年度の研究では、損傷のピークにおける損傷率を0.2 dpaから4.4 dpaまで変化させ、低エネルギー重水素イオンビーム（エネルギー150 eV、フルエンス 10^{23} m^{-2} （最大））とグロープラズマ曝露（陽極に試料を設置し、重水素原子のみ照射、フルエンス $7 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$ ）にさらして、重水素を注入した。水素同位体吸蔵量の測定には、昇温脱離法（昇温速度0.1 K/s）を用いた。

3. 研究成果

図1にFeイオンで照射損傷を与えた試料（0.7 dpa）と、損傷の無い試料に、350 Kで150 eVのイオンビームを照射した場合の昇温脱離スペクトルの違いを示す。フルエンスが 10^{22} m^{-2} の場合には、損傷の有無による違いは小さく、低エネルギーイオンを注入することにより、はじき出し損傷は起きないが、高濃度の重水素がW表面近傍に存在することで、新たに欠陥を形成していることがわかる。照射損傷の有無はフルエンスが

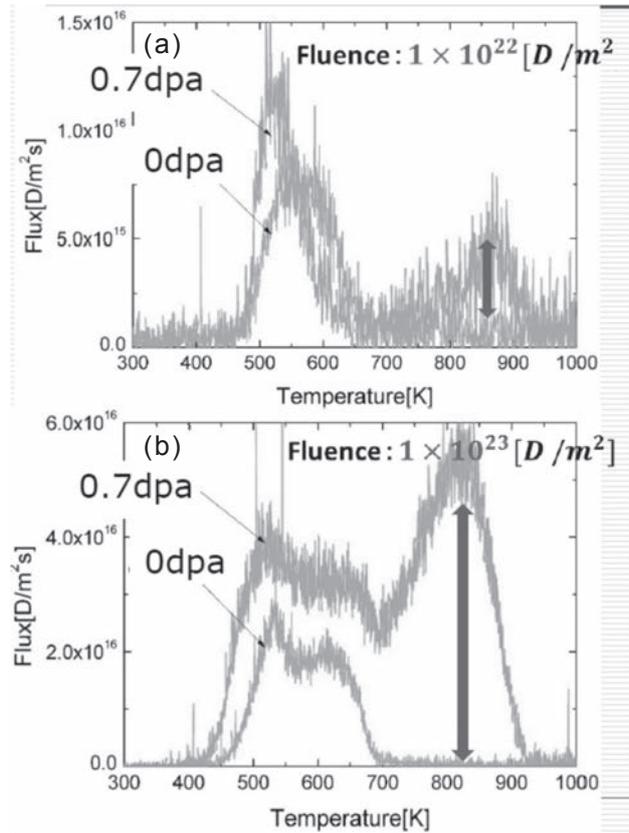


図1 Wの損傷（0.7 dpa）の有無による重水素脱離スペクトルの違い（低エネルギーイオン注入（150 eV））。フルエンスは、(a) 10^{22} m^{-2} と(b) 10^{23} m^{-2} である。

大きい方 (10^{23} m^{-2}) が顕著に表れる。特に、820 K近傍のピークは、照射損傷を与えた試料のみに見られる放出ピークであり、照射損傷に起因するものと判断できる。低フルエンスの場合も、ほぼ同じ場所に若干の放出が認められており、これが照射欠陥に起因する放出ピークと考えられる。近年の研究で、単一空孔の場合には、捕獲可能な水素数が6個(12個)という報告もある)で、捕獲水素数が増えるにつれて、結合エネルギーが低下することが示されている。このことから、単一空孔の捕獲水素数が増えると、昇温脱離の際に、低い温度から放出される可能性がある。今回の実験では、放出のピークは820 K付近と高いため、先行研究の類推より、欠陥はボイドのようなものと想定されるため、空孔と同じ推論はできない。ただ、欠陥への水素の捕獲数が増えると水素同士の相互作用が強くなり、結合エネルギーが下がることが予想されるため、この様にフルエンスを変化させて、欠陥への重水素捕獲数を変えると放出スペクトルに影響する可能性がある。本研究では、この点が明確ではないので、来年度以降にさらに研究を進めたい。

次に、照射損傷を与えたWにグロー放電法で原子を注入した試料の昇温脱離スペクトルを図2に示す。曝露温度は、573 Kであるがそれより約100 K程度高い温度から放出が始まっていること、またこの放出ピークは、820 Kにあり、図1の照射損傷に起因する放出ピークの位置と同じになっていること、がわかる。さらに損傷の無い試料では、ほとんど放出がない。これらのことより、グロー曝露の際は、新たな欠陥を生成せず、照射損傷のみに捕獲されると考えられ、照射欠陥の特性を正確に評価できると考えられる。

この結果を見ると、照射損傷が増えると放出ピークは大きくなるものの、その増加は緩やかであり、わずかな損傷(0.2 dpa)で急激に重水素の吸蔵量が増えていることがわかる。重水素吸蔵量を照射損傷に対してプロットした図を図3に示す。この様に低照射量で重水素の吸蔵量が急激に増え、その後飽和傾向にあることは、先行研究ですでに示されていることであり、この結果より間接的ではあるが、グロー放電法で照射欠陥の吸蔵特性を評価できることが示唆されていると言える。今後は、グロー放電のフルエンスを変化させることで、ピーク形状が、理論で予想されているような、高温側から低温側に広がっていくような挙動を示すかどうかを検証していきたいと考えている。

4. 成果発表

1.M. Oya et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 1037.

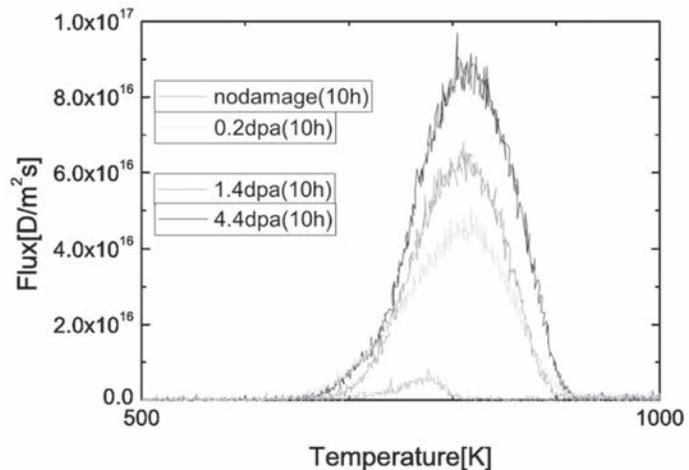


図2 Wの損傷量を変化させた(0.2 - 4.4 dpa) W試料にグロー放電法で重水素原子を曝露した試料の昇温脱離スペクトル

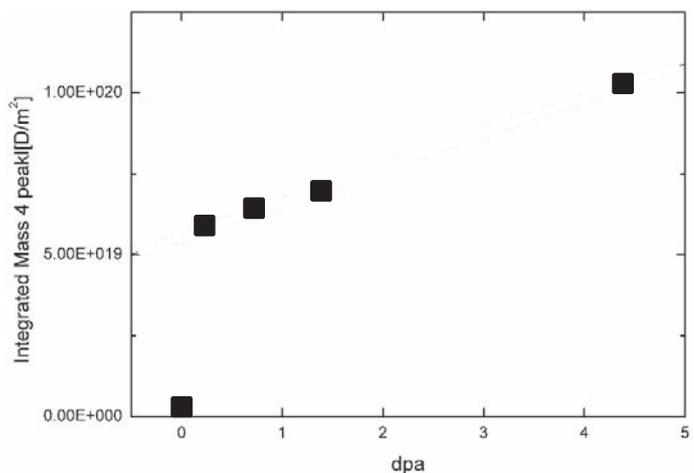


図3 重水素吸蔵量のWの損傷量依存性(0.2 - 4.4 dpa)

低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究

谷川博康¹, 小沢和巳¹, 安堂正己¹, 近藤創介², 檜木達也², 森貞好昭³, 藤井英俊³

¹ 日本原子力研究開発機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 大阪大学接合科学研究所

1. 背景と目的

核融合炉構造材料開発における最大の課題は核融合中性子照射場が現存しない点である。このため、14MeV 核融合中性子照射効果を調べるには、2 重イオン照射などの模擬照射実験の利用が主となる。加速器を用いたイオン照射実験は、損傷速度が高く核融合炉環境に比べて加速照射となるが、照射条件を制御しやすく、重照射が比較的簡単に達成できる点で有利である。本研究ではこの特徴を生かしつつ、核融合ブランケット第一壁のもっとも重照射を受ける領域について、そのボイドスウェリング挙動の解明と抑制手法の可能性の検討をすすめている。

最も重照射を受けるブランケット第一壁最表面は、構造材である低放射化フェライト鋼 F82H に対してプラズマ真空溶射 (VPS) タングステン (W) をプラズマ対向材として施工することが考えられている。VPS-W は空孔率が高く熱伝導率が低いという欠点を有するが、これは摩擦攪拌処理 (FSP) により解消できることが示されてきた。この FSP 強化時に基盤である F82H も深さ 2mm にわたって攪拌されて細粒化することから、耐照射性の向上が期待できる。今年度は、この FSP 処理された F82H のボイドスウェリング挙動について調べることを目的として、多重イオンビーム照射実験及びマイクロ組織観察による評価を実施した。

2. 実験方法

供試材として用いたのは、FSP 強化した 2mm 厚さの VPS-W の基盤として用いられた F82H 鋼 IEA ヒート (Fe8Cr2WVTa) である。FSP 条件は、600 rpm、50 mm/min、2 ton×2 回である。この材料より、元の表面に対して垂直に 1.5 mm×7 mm×0.25 mm¹ の大きさの短冊片を切出し、機械研磨後、電解研磨にて仕上げた。すなわち短冊試験片の長辺の一方が VPS-W との界面側となる。イオン照射実験は、エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センター設置の複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して行った。デュアル照射は 6.4 MeV Fe³⁺イオン+1.0 MeV He⁺イオンにて行い、ヘリウムビームについてはエネルギーディグレーダーを利用して、試験片の中央部に行った。照射条件は、ボイドスウェリングの顕著な 470 °C 付近で、20, 30, 50dpa 6.86×10⁻⁴ dpa/s、15 appmHe/dpa とした。照射後試験は、青森県六ヶ所村にある日本原子力機構国際核融合エネルギー研究センター内原型炉 R&D 棟に設置された集束イオンビーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、30 μm×15 μm 四方のマイクロ組織観察用薄膜試験片を作成した後、低エネルギースパッタ装置 (GENTLE MILL) にて観察薄膜表面をクリーニングし、200 kV 透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) にてマイクロ組織観察を行った。

3. 結果と考察

図 1 は、F82H IEA 材 (左列) および FSP 処理を受けた F82H IEA 材 (FSPed-F82H 右列) における、470 °C、20 および 50 dpa デュアル照射材から得られたマイクロ組織写真である。F82H-IEA では 20dpa では平均径 5.19nm、数密度 4.18×10²²/m³ のボイドが観察されたが、50dpa では平均径 1.78nm の細かいバブルが主として観察された。一方、FSPed-F82H について W との界面から 0.75mm 下の領域を対象として観察を行った結果、20dpa ではボイド・バブルともに観察されず、50dpa では平均径 1.87nm、数密度 1.97×10²³/m³ のバブルが観察された。これらの結果から、FSP 処理により F82H に導入された塑性流動は、スウェリングを抑制する効果があることが示される。ただし、50dpa 照射された F82H-IEA 材についてボイドスウェリングが 20dpa と比べて顕著で無い結果となっている点については、50dpa 照射実験を再度追試し、確認する予定である。

一方、このような W-F82H 接合においては、接合界面の劣化が懸念されることから、30dpa デュアル照射材について W-F82H 界面に着目した TEM 観察についても実施した (図 2)。その結果、W 部、F82H 部、界面いずれにおいてもボイド・バブルともに観察されず、界面も非照射部とくらべて特段の組織変化は観察されなかった。本結果は、FSP 処理による塑性流動が強い欠陥シンクを導入し、その結果照射弾き出し損傷による組織発達を抑制されていることを示唆していると考えられる。

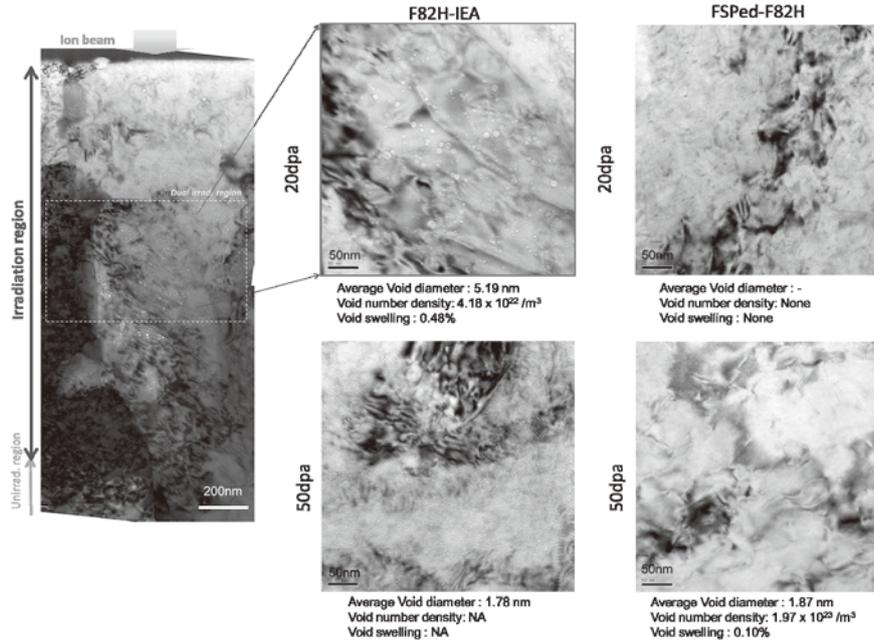


図 1 470 °C、20 / 50 dpa デュアル照射された F82H-IEA および FSP 処理された F82H の TEM 明視野像 (吸収コントラスト)。

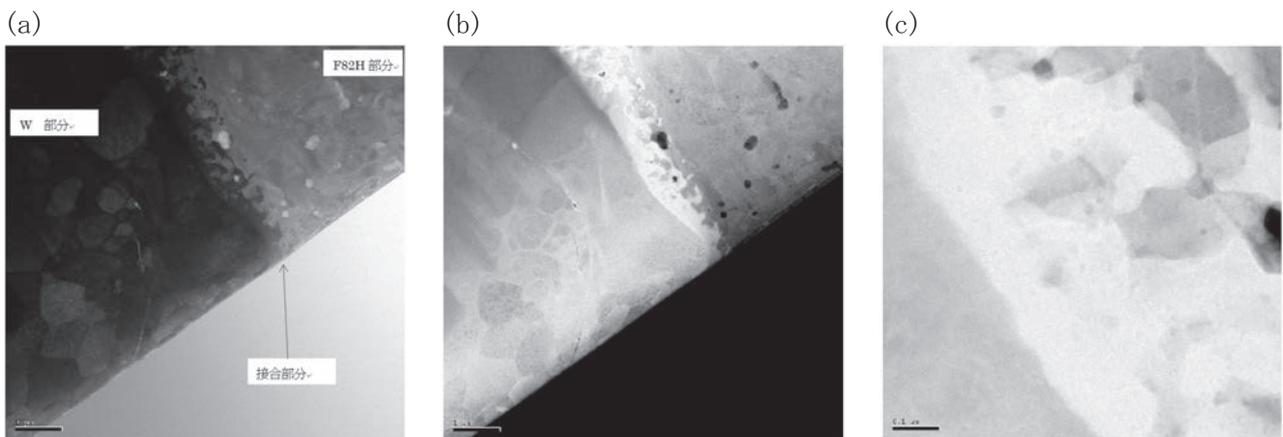


図 2 470 °C 30 dpa デュアル照射された FSPed-VPS-W と F82H の界面の STEM 明視野像 (a) , STEM 暗視野像 (b) , および 2 重照射領域の STEM 暗視野像 (c)

4. まとめ

FSP 処理を受けた F82H 鋼、および FSP-W との界面について 470°C 20、30、50dpa の多重イオンビーム照射実験を実施しマイクロ組織観察による評価を行った結果、FSP 処理が耐スウェリング性を向上できる可能性を示唆する結果が得られた。

5. 発表リスト

[口頭発表リスト] 今年度は該当なし。次年度以降に予定。

バイオリファイナリーのための 超高感度NMRによるリグニンの構造解析

西村裕志¹, 永田一真², 岸本崇生³, 中村正治⁴, Qu Chen¹,
片平正人², 渡辺隆司¹

¹京都大学生存圏研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³富山県立大学工学部,
⁴京都大学化学研究所

1. はじめに

木質バイオマスは、石油等の化石燃料を代替するものの一つとして有力視されている。木質バイオマスの3大主要成分はセルロース、ヘミセルロース及びリグニンである。前2者はバイオエネルギーの産生、そしてリグニンは化成品の産生に適している。リグニンはカーボハイドレート、特にヘミセルロースと共有結合で結ばれて lignin-carbohydrate complex (LCC) を形成している。木質バイオマスの分離過程・物質変換過程を確立して有効活用を図る為には、lignin-carbohydrate (LC) 結合の様式に関する知見が不可欠であるが、これまで十分な知見は得られていない。NMR法は、木質バイオマスの構造解析において、他の手法では得られない詳細な情報を与える¹⁾²⁾。今回 LC 結合の様式を NMR 法によって決定したので報告する。

2. 実験手法

アカマツから抽出した LCC 画分をヘミセルラーゼで処理する事で糖鎖を短くした。これをカラムクロマトグラフィによって疎水性と分子サイズに基づいて分画する事で、LC 結合が濃縮された画分を得た。この画分に関して各種 NMR 法を適応する事で、LC 結合の様式を決定した。

3. 結果と考察

まず最初に試料の HSQC を測定した。LCC を形成しているリグニンの C α に由来すると考えられる C α -H α 相関ピーク³⁾が、(¹³C, ¹H) = (80 ppm, 4.5 ppm) に強く現れた (Fig. 1)。酵素処理と分画を施す前の試料の HSQC においては、このピークの強度は弱く、当該処理によって LC 結合が濃縮された事が確認された。従来の研究においては LCC に関連したピーク強度が弱い為に、これ以上の解析を行う事が妨げられていたが³⁾、今回はこの試料を用いて更なる解析を行った。

当該試料に関しては、良好な HMBC が取得できた (Fig. 1)。HMBC において、リグニン内の C α -GH₂、C α -GH₆、C α -H γ 等に関して、ロングレンジの相関を確認する事ができた。これらに加えて、リグニンとヘミセルロースの間にも、ロングレンジの相関を確認する事ができた (Fig. 1)。メチレン編集 HSQC を測定した結果、ヘミセルロース側に関しては、糖の CH₂ 基が LC 結合の結合位置である事が分かった。さらに 2次元及び3次元 HSQC-TOCSY を用いた解析によって、当該糖のシグナルをすべて帰属する事ができた。

以上の解析によって今回解析した LCC 画分には、ベンジルエーテル型の LC 結合 (Fig. 2) が形成されている事が、示された⁴⁾。従来の HSQC のみを用いた解析においては、LC 結合の様式は推定に過ぎず、確かな根拠には乏しかった。今回の解析によって、LC 結合の様式を厳密に決定する事が初めて可能となった。

また様々な構成成分からなる木質バイオマスの試料溶液に関し、各構成成分の分子量に依らずに物質量を NMR 法によって定量的に決定する方法論の開発を昨年度から継続して行ってきたが、今年度開発が完了し、成果を原著論文として発表した⁵⁾。

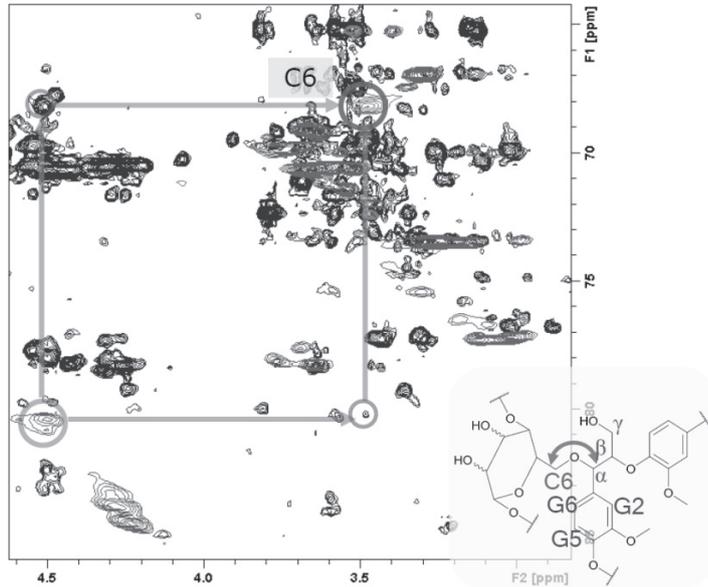


Fig. 1 Overlay of HSQC and HMBC of LCC. Long-range correlations between lignin and hemicellulose, C α -H6 and C6-H α , are detected.

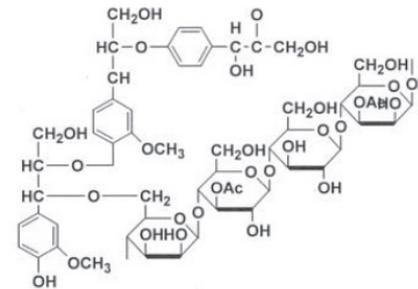


Fig. 2 The benzyl ether LC linkage identified in this study.

4. 引用文献

- 1) Mansfield, S.D. et al., *Nature Protoc.* **7**, 1579-1589, 2012.
- 2) 片平正人, *細胞工学* **33**, 837-842, 2014.
- 3) Balakshin, M. et al., *Holzforschung* **61**, 1-7, 2007.
- 4) Nishimura, H. et al., *International Symposium on Wood Science and Technology*, Tokyo, 2015.
- 5) Okamura, H. et al., *Sci. Rep.* in press, 2016.

5. 成果発表

[口頭発表リスト]

- 1) 神谷明宏, 西村裕志, 永田一真, 永田崇, 渡辺隆司, 片平正人, “木質バイオマスの特性を決めるリグニン-多糖結合様式の決定”, 第54回NMR討論会, 2015年11月6日~11月8日, 千葉, 千葉工業大学
 - 2) 永田一真, 西村裕志, 片平正人, 渡辺隆司, “NMR法を用いた木質バイオマスにおけるリグニン-糖結合の解析”, 第66回木材学会大会, 2016年3月27日~3月29日, 名古屋, 名古屋大学
- [論文発表リスト]

- 1) Okamura, H., Nishimura, H., Nagata, T., Kigawa, T., Watanabe, T. and Katahira, M. "Accurate and molecular-size-tolerant NMR quantitation of diverse components in solution", *Sci. Rep.*, in press, 2016.

核融合原型炉用酸化物分散強化型低放射化フェライト鋼の キャラクタリゼーション

(同時照射実験によるスウェリング挙動の評価)

安堂正己¹, 酒瀬川英雄¹, 谷川博康¹, 藪内聖皓², 木村晃彦², 近藤創介², 橋富興宣²

¹ 日本原子力研究開発機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

発電効率を高めるためには高温強度に優れた材料の開発は重要な課題のひとつであり、従来鋼に酸化物粒子を分散させた酸化物分散強化型 (ODS : Oxide Dispersion Strengthened) 鋼の開発が鋭意進められてきている。核融合炉用に向けた試みとしても低放射化フェライト鋼 (F82H) をベースにした、ODS-F82H 鋼 (以後 J1 材と表記) は、非常に優れた高温強度特性を有していることが報告されてきている。一方で、核融合炉の第一壁では、非常に高い照射量となることが見込まれており、従来の F82H 鋼より、耐照射性に優れるとされる ODS 鋼のヘリウムへの影響評価を進めることは非常に重要となっている。この点を考慮し、本研究ではスウェリングの著しく生じる温度である 470°C 付近での照射にて、ODS 鋼、F82H 鋼のスウェリング挙動の評価を進めた。

2. 実験方法

供試材として用いたのは、酸化物分散強化型フェライト鋼 J1 (Fe8Cr2WVTa-Y₂O₃) および F82H 鋼 IEA ヒート、BA07 ヒート (Fe8Cr2WVTa) の 3 種類である。これらの材料より、1.5 mm×7 mm×0.25 mm¹ の大きさに切出し、機械研磨後、バフ研磨にて仕上げた。イオン照射実験は、エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センター設置の複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して行った。デュアル照射は 6.4 MeV Fe³⁺イオン+1.0 MeV He⁺イオンにて行い、He ビームについてはエネルギーディグレーダーを利用して、試験片の中央部に行った。照射条件は、ボイドスウェリングの顕著な 470 °C を中心として、20 dpa, ~10⁻⁴ dpa/s とした。なおヘリウムの注入量は核融合炉環境を考慮し、15 appmHe/dpa にて調整した。照射後試験は、日本原子力機構国際核融合エネルギー研究センター内原型炉 R&D 棟の集束イオンビーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、30 μm×15 μm 四方のマイクロ組織観察用薄膜試験片を作成後、低エネルギースパッタ装置にて仕上げを行い、200kV 透過電子顕微鏡 (JEM-2100) にてマイクロ組織観察を行った。

3. 結果と考察

マイクロ組織観察試料は、イオン照射面側に幅 30μm 程度のタンゲステンコーティングを行い、その後イオン入射方向と平行な薄膜として FIB 装置を用いて取り出した。DuET でのイオンエネルギー (Fe³⁺, He⁺) での表面からの損傷分布とヘリウムの分布より、凡そ 0.5~1.0μm までが、デュアル照射域となる。図 a)-c)には、J1 材、F82H IEA 材、F82H BA07 材の透過電子顕微鏡像の例をそれぞれ示す。J1 材では、比較的高密度の数 nm 程度のヘリウムバブルと、10 数 nm 程度のボイドが少量観察され、スウェリング量は 0.05%程であった。一方、F82H IEA 材においては、数 nm のヘリウムバブルから 30nm 程度までの大きさのボイドが形成しており、スウェリング量は 0.3%であった。損傷速度は異なるが、原子力機構の TIARA 施設での F82H 鋼のイオン照射材においても同様の結果が得られており、妥当な値ではないかと考えられる。一方、F82H BA07 材においても、F82H IEA と似たようなマイクロ組織であったが、スウェリング量は、0.2%と IEA より僅かに低い結果となった。今後、F82H 改良鋼や、溶接接合材などとの比較なども進めつつ、スウェリング特性についてまとめる予定である。

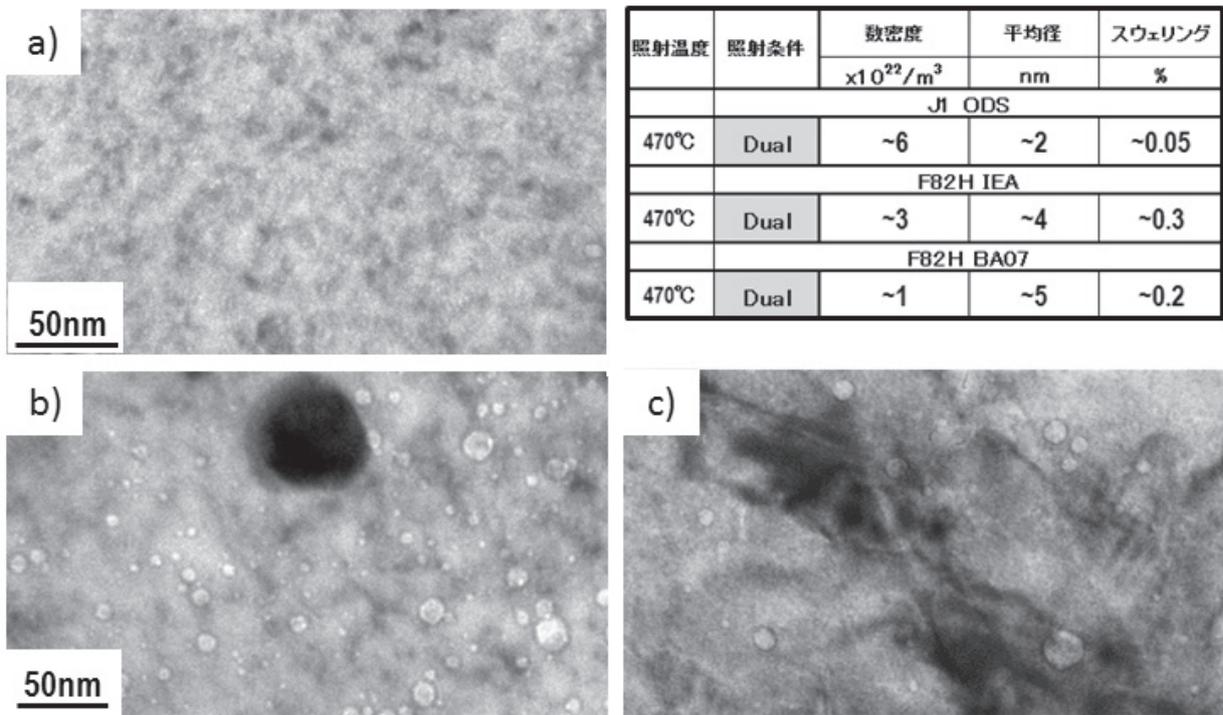


図 a) J1 材、b) F82H IEA 材、c) F82H BA07 材のマイクロ組織観察結果

4. まとめ

J1-ODS 鋼、F82H IEA、BA07 鋼のスウェリング挙動の評価を進め、以下のことが明らかとなった。照射温度 470°C の同時照射条件 (15appmHe/dpa) では、いずれの材料においてもキャビティ組織が観察された。スウェリング量は、J1-ODS、F82H IEA、F82H BA07 材について、それぞれ約 0.05、0.3、0.2% であった。耐スウェリング特性は、F82H IEA、BA07 鋼に比べて、J1-ODS 鋼の方が優れていた。

5. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

M. Ando, et al., “Characterization of Oxide Dispersion Strengthened Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel for DEMO Fusion Reactor”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, 平成 27 年 9 月 1-3 日, 京都, (ポスター発表)

[論文発表リスト]

今年度は該当なし。次年度以降に予定。

第4世代原子炉を想定したニッケル基 ODS 合金の イオン照射影響評価

大野直子¹, 金野杏彩^{1,2}, 鵜飼重治¹, 近藤創介³, 橋富興宣³, 木村晃彦³

¹北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 ²北海道大学工学部応用マテリアル工学コース
³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

原子力発電は二酸化炭素を排出しない（ゼロエミッション）ベースロード電源として今後も世界的な活用が見込まれており、高効率及び安全性を両立する次世代原子炉(Gen. IV nuclear reactors)の開発が進められている。Gen. IV のうち高温で使用する炉 (HTR, VHTR, GFR) の炉心材には 1000°C以上の照射環境下における耐久性が必要である。非照射環境で同レベルの温度で運転する機器の場合は、通常、高温クリープ強度に優れる Ni 基合金の適用が第一に検討されるが、原子炉材料として使用する場合は Ni の核変換から生じる He による粒界脆化の克服が必要である。我々は耐 He 脆化を狙った Ni 基酸化物分散強化(ODS)合金の研究を行っている。本研究は、Ni 基 ODS 合金の高温照射環境下での適用性を検討するために、模擬手段として DuET を用いた Fe/He 同時照射を行い、耐照射特性を評価した。

2. 実験方法

PM1000 相当の組成をもつ Ni 基 ODS 合金に酸化物微細化元素 Hf を添加した開発材(PM1000e-Hf : Ni-0.3Al-20Cr-3Fe-0.5Ti-0.5Hf-0.6Y₂O₃, 単位は wt. %)を作製し、京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設を利用して Fe/He イオン同時照射を行った。表 1 に、今回の照射条件とこれまでに DuET で行ってきた Fe/He 同時照射条件を参照として示す。照射後の特性変化を深さ方向の断面 TEM 観察により評価した。

表 1 Fe/He イオン照射条件

温度(°C)	損傷速度(dpa/s)	最大損傷量(@1.45μm)	He 注入量(appm)
600	1.91×10 ⁻³	101	730
1000	2.44×10 ⁻³	100.1	660
1000(H27 年度)	2.84×10 ⁻³	100.1	7880

3. 実験結果・考察

図 1 は今年度照射材の非照射・照射部における酸化物粒子とキャビティの TEM 像である。He 注入量を 7880appm まで増やしても、キャビティは主に酸化物粒子/マトリクス界面に分布し、粒界には殆ど存在しないことが分かる。図 2 に照射域のキャビティサイズ及び数密度を照射表面からの深さ方向に解析した結果を示す。今年度の条件

では、キャビティサイズ及び数密度はどの深さでも同程度の値を示し、損傷量による変化が殆ど見られなかった。また、総キャビティの 9 割以上（体積換算）が酸化物粒子/マトリクス界面に分布してお

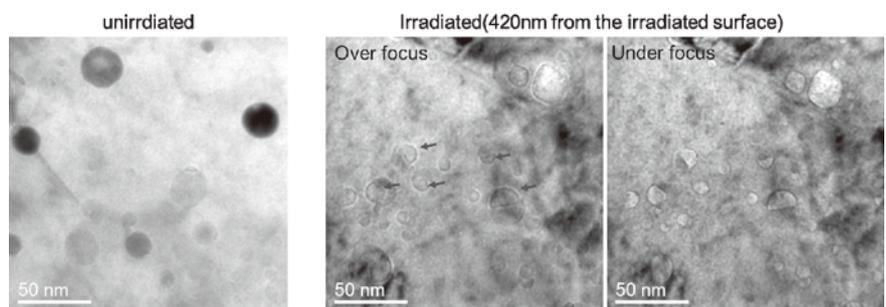


図 1 非照射・照射部の酸化物粒子及びキャビティの TEM 像(赤矢印はキャビティ)

り、酸化物粒子 1 個あたりに付着するキャビティの平均個数は約 1.6 個であった。この傾向は過去に同施設にて行われた 1000°C, 100.1dpa, 660appmHe 照射の結果と全く同様であった。

図 3 に、これまでに行われてきた照射実験と今回の照射実験について、酸化物粒子とキャビティの平均サイズ及び平均数密度を比較したグラフを示す。キャビティのサイズ及び数密度は、概ね酸化物粒子のサイズ及び数密度に追従する傾向にあった。以上のことから、600°C~1000°C の範囲において、酸化物粒子/マトリクス界面は He 原子及び空孔の強いシンクであることが示唆される。今後、これらの結果を用いて、粒界及び酸化物粒子/マトリクス界面のシンク強度を、速度論に基づき定量していく予定である。

4. 結論

耐 He 脆化を狙った Ni 基 ODS 合金を開発し、高温炉の運転温度域である 1000°C において 100.1dpa, 7880appmHe の照射を行った。キャビティは体積換算で 9 割以上が酸化物粒子/マトリクスの界面に分布した。ODS 化が粒界へのキャビティ濃縮を抑制することが示された。

5. 今後の課題

高温炉(HTR, VHTR, GFR)の運転温度範囲である~1200°Cまでの照射データを充実させるとともに、非照射環境の実用材料として実績のあるγ'析出型 Ni 基合金についても ODS 化を行い、耐 He 脆化特性の評価を行う。

[論文発表リスト]

N. Oono, S. Ukai, S. Kondo, O. Hashitomi, A. Kimura, "Irradiation effects in oxide dispersion strengthened (ODS) Ni-base alloys for Gen. IV nuclear reactors", J. Nucl. Mater. 465, 845-849, 2015, 発行済.

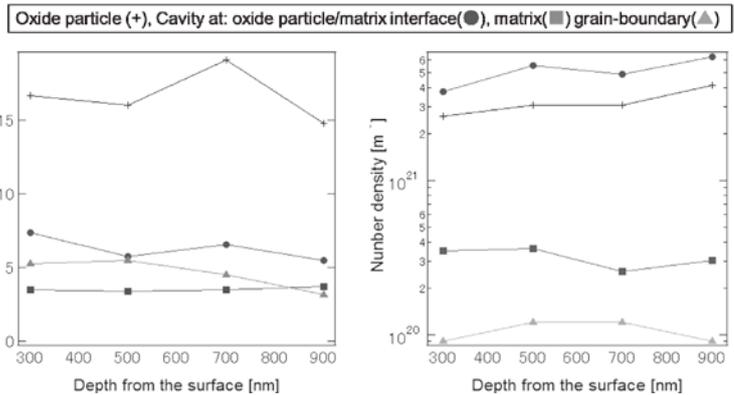


図 2 キャビティと酸化物粒子の照射表面からの深さ分布

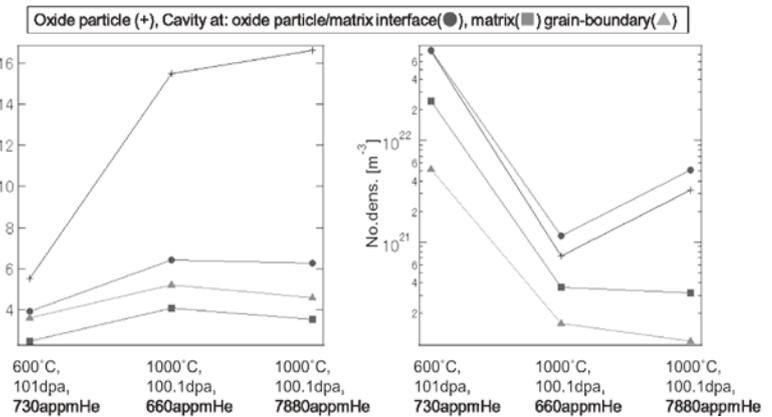


図 3 照射後キャビティと酸化物粒子のサイズ(左)及び数密度(右)

繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下における タングステンの損傷形成機構に関する研究

江里幸一郎¹, 鈴木哲¹, 関洋二¹, 奥西成良², 木村晃彦²

¹ 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

核融合システムは二酸化炭素を排出しない（ゼロエミッション）エネルギーシステムである。核融合システムにおける重要な材料科学的課題の一つに、ダイバータシステム材料の開発があげられる。タングステン(W)は他材料と比較して損耗が少なく高温特性に優れていることから、核融合炉内ダイバータといったプラズマ対向機器の表面保護材(アーマ材)として有望な候補材料である。アーマ材表面は10MW/m²程度の繰り返し定常高熱負荷に加え、ディスラプションやELM 時等にはパルス高熱負荷を受け、これによる材料表面の劣化・損傷は機器の寿命やプラズマ放電に大きな影響を与えることが予想されている。本研究では、原子力機構で実施した高熱負荷試験(繰り返し加熱およびパルス)後のタングステン表面の破壊挙動および強度特性を明らかにし、材料開発ならびにタングステンを用いたダイバータの設計指針を得ることを目的とする。

2. Wダイバータ試験体への繰り返し高熱負荷試験

2.1. 繰り返し加熱試験

図1にタングステン(W)ダイバータ試験体の概要を示す。試験体には純Wモノブロック(圧延材、27.8mm幅、26.5mm高、12mm奥行)5枚が銅合金CuCrZr冷却管に冶金接合されているものである。WモノブロックとCuCrZr冷却管の間には、無酸素銅の緩衝層が挿入されている。Wと無酸素銅は日本タングステンによるNDB法により接合されている。無酸素銅とCuCrZr冷却管は中性子により蒸気圧の高い元素に核変換される金・銀などを含まない、Cu-Mn-Ni合金によるロウ付けにより、Wタイルの圧延方向を加熱面(プラズマ対向面)と垂直になるよう冶金的に接合している。冷却管には無酸素銅製のねじりテープを挿入し、熱伝達(除熱)性能を高めている。本試験体の繰り返し高熱負荷試験は原子力機構の電子ビーム照射試験装置JEBISを使用し、冷却管に純水(流動条件:室温、2MPa、10m/s)を供給し、強制冷却を行った。熱負荷条件は20MW/m²以上の熱流束で10秒加熱、10秒冷却の繰り返しを1000サイクル実施した結果、Wタイル接合部の除熱性能の劣化は観察されなかったものの、Wタイル表面は再結晶を起こし、最も高い熱負荷を受けた中心のタイルでは、熱負荷端部領域で表面変質(粗面化)していた(昨年度まで報告)。今年度は、図2に示すように、熱負荷面から銅管までの距離の異なる二種類のW-モノブロックに対して熱負荷試験を実施し、損傷を比較した。

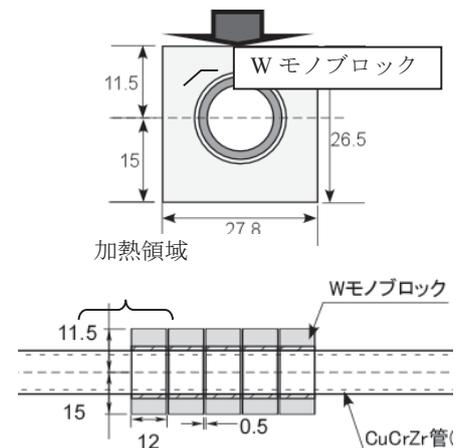


図1 タングステン(W)ダイバータ試験体

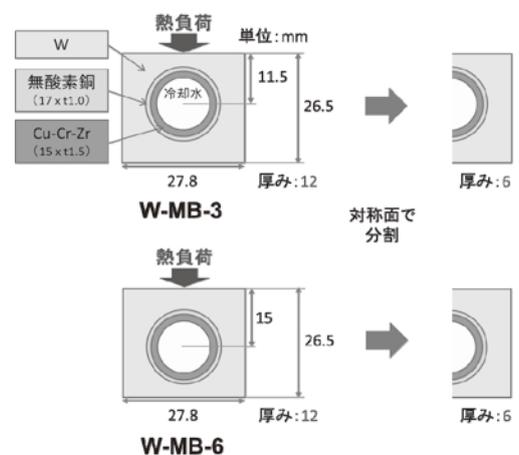


図2: 2種類のW-モノブロック

2.2. 繰り返し加熱試験

W-MB-3 と W-MB-6 のビッカース硬さ試験結果を見ると、W-MB-3、W-MB-6 ともに加熱面に近く、高温にさらされるところほど、軟化していることがわかった。昨年とは二つのモノブロックで測定した結晶粒径とビッカース硬さからは直線で近似でき、Hall-Petch の関係に従うことがわかった。一方、再結晶化により、内在していた転位が回復し、転位密度が低下することも硬度低下の原因になることから、再結晶化による転位密度の変化を考慮する必要がある。この効果を Baily-Heish の関係式により評価し、硬さの結晶粒依存性を再評価したところ、図3 に示す再結晶化に伴う転位密度の減少の効果を考慮した Hall-Petch の関係を求めることができた。

また、4 点曲げ試験を行ったの結果、W-MB-3 では非再結晶部に比べ再結晶部は曲げ強度が低下していることがわかった。さらに、再結晶部の中でもモノブロック端部から試験片を切り出した加熱時に高温になる部分ほど強度が低下している。W-MB-6 では、溶融部および再結晶部で強度が低下しているのは W-MB-3 と同様だが、データのばらつきが大きく温度と強度の関係性は見られないものの、図4 に示すように、ビッカース硬さをパラメータとして曲げ破断強度を評価したところ、溶融部、再結晶部、非再結晶部が次式により、近似できることがわかった。

$$\sigma [GPa] = 0.58 HV[GPa] - 1.8 [GPa]$$

4 点曲げ試験後の試験片の破面観察を行った結果を図5 に示す。破面より粒界破壊を起こした面積を良好化した結果再結晶した際、再結晶部で最も高く 88% と非再結晶部の 14% の約 6 倍以上となっており、再結晶脆化は粒界脆化に起因すると推測される。

3. 結論

W ダイバータ試験体にたして、高熱負荷繰り返し加熱試験を実施し、W タイル内の熱・応力分布を評価するとともに、加熱試験後の W タイル内の粒径などを測定した結果、熱負荷を受けた W モノブロックにおいては、高温化に伴う再結晶が硬度ならびに破断強度の低下をもたらし、熱応力によりき裂が発生し易くなることを明らかにした。

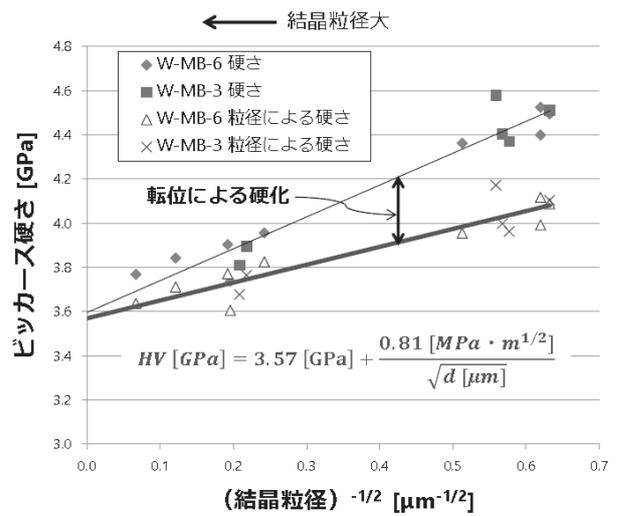


図3 ビッカース硬さの結晶粒依存性

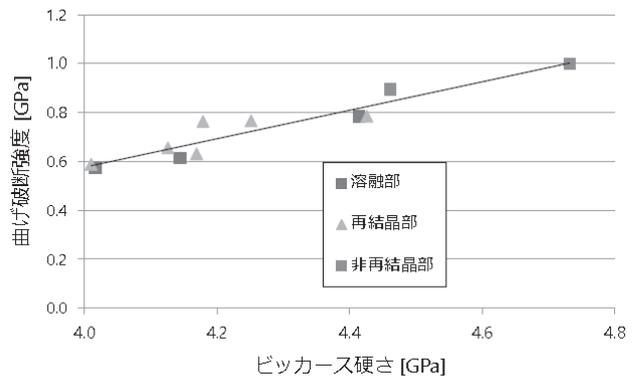


図4 曲げ破断強度のビッカース硬さ依存性

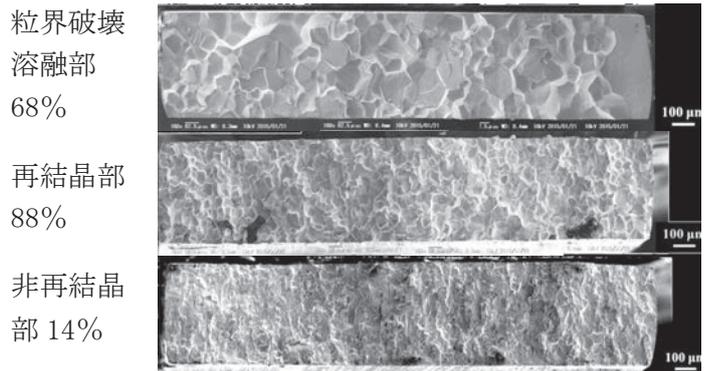


図5 破断面と粒界破壊を起こした面積

SiC/SiC 複合材料の疲労寿命評価手法に関する研究

野上修平¹, 管文海¹, 長谷川晃¹, 福田誠¹, 檜木達也²

¹ 東北大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

ゼロエミッションエネルギーシステムの一つであり、次世代の基幹エネルギー源として期待される核融合炉の安全・安心と経済性の両立を実現するためには、構造材料の長寿命化と、適切な寿命管理が不可欠である。SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料 (SiC/SiC 複合材料) は、低放射化材料として優れており、高温強度も高いことから、ITER 以降の次世代の核融合炉用構造材料として有力な候補であるが、疲労寿命の高精度な評価が課題の一つとなっている。しかし、セラミックス基複合材料を対象とした疲労試験技術の標準化は充分ではなく、評価結果は評価機関や装置などに依存している。

従来、セラミックス基複合材料では引張の片振り疲労試験を安全側の評価として用いることが多かったが、引張/圧縮両振り疲労試験や圧縮の片振り疲労試験での十分な評価は行われていない。本研究では、SiC/SiC 複合材料について引張/圧縮両振りモードおよび引張、圧縮片振りモードの低サイクル疲労試験手法の開発を目的とした。

2. 実験方法

供試材は、化学気相浸透法 (CVI 法) で作製された SiC/SiC 複合材料を使用した。強化繊維は Tyranno SA および Nicalon であった。繊維とマトリックスの界面は、強化繊維が Tyranno SA の複合材料では SiC と C の多層界面、強化繊維が Nicalon の複合材料では C の単層界面であった。図 1 には、強化繊維が Tyranno SA である SiC/SiC 複合材料の組織写真を示す。試験片として、図 1 に示す試験部の直径 1.7mm の平滑丸棒試験片を用いた。つかみ部平面に織られた面が向き、厚さ方向に積層されている。荷重軸方向に対しては平行及び垂直に繊維が配向されている。表面状態は疲労特性に大きく影響するため、#800 相当の条件まで自動研磨装置で軸方向に仕上げた。

疲労試験は、(株)神戸工業試験場社製の微小疲労試験機を用いて実施した。試験片は両端の端部及び肩部を挟むことで、試験機シャフトに固定される。本試験機は piezoアクチュエータ駆動型で、制御盤からの荷重・変位信号出力により、ファンクションゼネレータと piezoサーボシステムを介して piezo素子に電圧を負荷し、piezoアクチュエータを伸縮させることで試験片に荷重を負荷する。試験片の伸縮の計測は試験片に固定した歪ゲージ式変位計で計測される。変位計はバネ力を利用して試験片に固定されている。疲労試験は、室温大気中において、軸ひずみ制御のもと、引張/圧縮 (“Tens-Comp”)、引張/引張 (“Tens-Tens”) および圧縮/圧縮 (“Comp-Comp”) の 3 種類の負荷モードにおいて実施した。

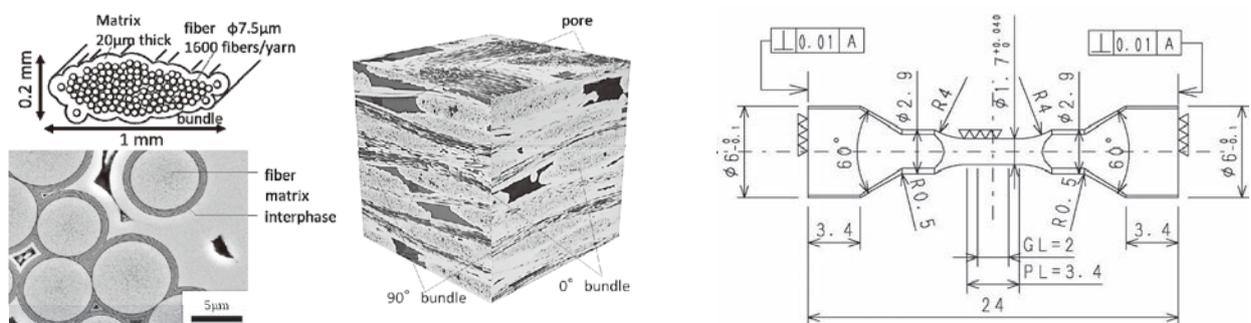


図 1. 本研究で使用した SiC/SiC 複合材料のマクロ組織と疲労試験片の形状

軸ひずみは、ひずみ速度 0.01%/s において三角波で制御し、全ひずみ範囲は 0.06%および 0.12%であった。

3. 実験結果

約 1×10^4 サイクルないし約 1×10^5 サイクルまでの疲労試験を実施した結果、本研究の条件のもとでは、顕著なマクロ損傷や試験片破損は生じなかった。

図 2 に、全ひずみ範囲 0.06% (ピーク応力 < PLS (比例限度応力)) および 0.12% (ピーク応力 > PLS) における引張/圧縮疲労試験、引張/引張疲労試験および圧縮/圧縮疲労試験での見かけのヤング率の変化を示す。この図における見かけのヤング率とは、ヒステリシスカブの線形性を示した領域の傾きである。既往研究によれば、セラミックス基複合材料の見かけのヤング率変化と損傷形成挙動 (き裂発生、成長、偏向など) とは一定の相関があるとされている。

全ひずみ範囲 0.06% の場合、負荷モードや材料種に関わらず、ヤング率の変化はほとんど見られなかった。よって、ピーク応力が PLS 以下の場合、疲労試験中の損傷形成は顕著ではなかったと考えられる。

強化繊維が Tyranno SA の複合材料の全ひずみ範囲 0.12% における引張/圧縮および引張/引張疲労試験の場合、ヤング率の低下が確認された。その低下率は、引張/引張疲労試験のほうが高かった。一方、圧縮/圧縮疲労試験では、ヤング率の変化はほとんど見られなかった。これらの結果から、SiC/SiC 複合材料の疲労試験下における損傷形成に対しては、比例限度応力を超える引張負荷の影響が支配的であることが示唆された。

強化繊維が Nicalon の複合材料の全ひずみ範囲 0.12% における引張/圧縮疲労試験の場合、ヤング率の低下が確認され、強化繊維が Tyranno SA の複合材料の同条件の試験に場合に比べて低下率は高かった。これは、強化繊維である Tyranno SA と SiC/C 多層界面は、それぞれ Nicalon と C 単層界面に比べて機械特性の stiffness が高いため、疲労負荷、特に引張負荷を伴う疲労負荷に対する耐性が高く、損傷形成が抑制されたと考えられる。

本研究で適用した試験法により、種々の材料の特有の疲労特性の評価が可能であることが実証された。本実験で用いた試験片の評価を行うことで、セラミックス基複合材料の疲労試験標準化のための知見を得られることが期待される。

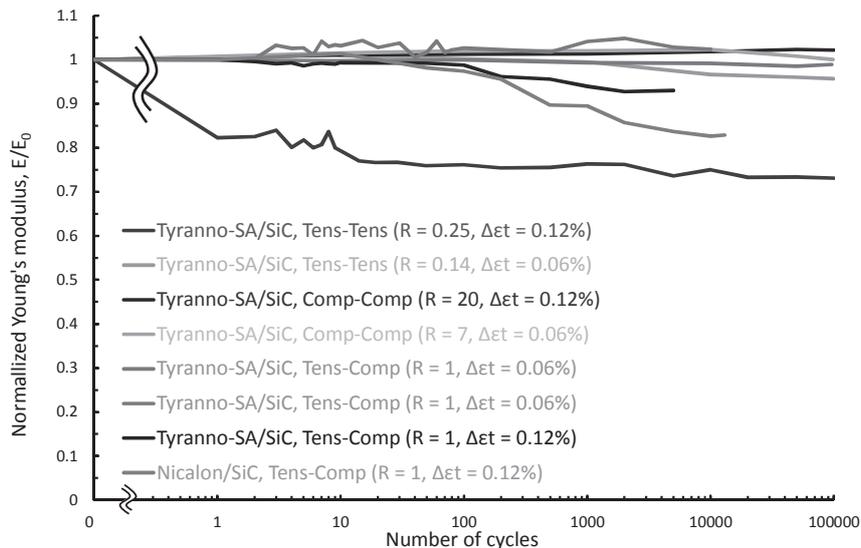


図 2. 全ひずみ範囲 0.06% および 0.12% における引張-圧縮疲労試験、引張-引張疲労試験および圧縮-圧縮疲労試験での見かけのヤング率の変化

遺伝子発現を制御する生体高分子を開発するための RNA-ペプチド複合体の NMR 解析

高田健多¹, 天野亮¹, 武田有未¹, 永田崇², 小林直宏³, 田中陽一郎⁴, 片平正人²,
中村義一⁵, 神津知子⁶, 原田和雄⁷, 坂本泰一¹

¹千葉工業大学工学部, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³大阪大学蛋白質研究所,
⁴横浜国立大学, ⁵(株)リボミック, ⁶埼玉県立がんセンター, ⁷東京学芸大学

1. 背景

現在、遺伝子組換えによって、バイオ燃料となる植物の改変やバイオマスであるセルロースを糖化する細菌の改変を行うことが可能となっている。しかし、産業において遺伝子組換え植物や遺伝子組換え細菌を利用する場合、生態系への影響が問題となる。人工 RNA や人工ペプチドによる植物や菌の改変は、ゲノムの遺伝子改変とは異なり、遺伝しない安全な技術と考えられる。私たちは、RNA とタンパク質の相互作用に着目し、ゼロエミッションエネルギーの達成に有効な植物や細菌を改変することを視野に入れ、人工 RNA や人工ペプチドの開発を行っている。

これまでに私たちは、転写因子 AML1 タンパク質の Runt domain (RD) に結合する人工 RNA および Rev Responsive Element (RRE) RNA の変異体に結合する人工ペプチドを開発している (図 1)。そこで本研究では、人工 RNA と RD, 人工ペプチドと RRE の相互作用様式について原子座標レベルで明らかにすることによって、人工 RNA および人工ペプチドをデザインするための分子基盤を確立することを目的とした。

2. 方法

人工 RNA および RRE 変異体を調製するためには、T7 RNA ポリメラーゼによる *in vitro* 転写系を用いた。RD および人工ペプチドの調製のためには、大腸菌による大量発現系を用いた。

RRE 変異体と人工ペプチドの複合

体および人工 RNA の試料について NMR 測定を行った。NMR シグナルを帰属するための三重共鳴実験では、超高感度検出器を備えた核磁気共鳴装置を用いた。NMR 解析ソフトウェアとしては、MagRO を用いた。

3. 結果および考察

NMR を用いてイミノプロトン解析し、人工 RNA の二次構造解析を行ったところ、予想通り、2つのヘアピン構造と多岐ループを持つ構造であることを確認した (図 1)。次に、RD と人工 RNA の複合体を調製して NMR 測定を試みたが、試料が沈殿してしまい、NMR スペクトルを測定することができなかった。そこで、RD と人工 RNA の相互作用については、変異体を用いて解析を行った。RD の C 端領域に含まれる Arg 残基を Ala 残基に置換すると結合活性が失われることから、RD の C 端領域は結

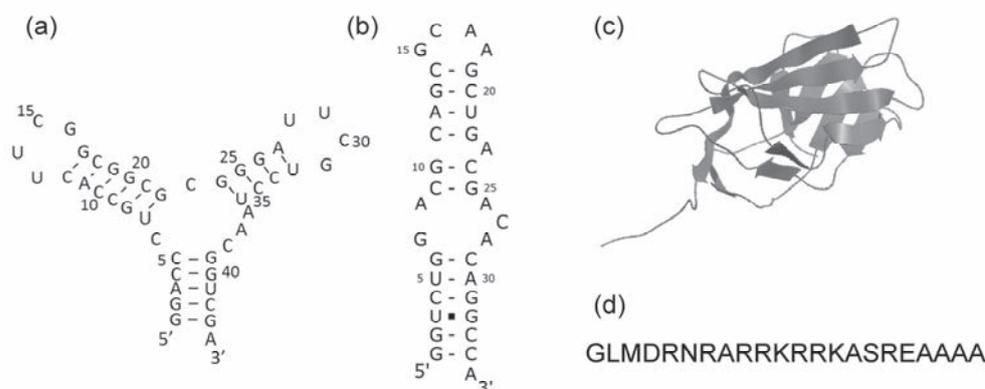


図 1 解析試料. (a) 人工 RNA の二次構造, (b) RRE 変異体の二次構造, (c) RD の立体構造, (d) 人工ペプチドのアミノ酸配列

合に強く関与していることがわかった。一方、人工 RNA の C10 : G19 塩基対の近傍および多岐ループの部分に変異を導入すると、結合活性が失われることが明らかとなった。すなわち人工 RNA は、C10 : G19 塩基対を含むステム部分と多岐ループ部分で RD と結合していることが示唆された。

他方、人工ペプチドの HSQC スペクトルを測定したところ、それぞれのアミノ酸残基に対応するシグナルが得られた (図 2)。さらに、三重共鳴実験を行い、人工ペプチドの主鎖に由来するシグナルを帰属した。さらに、NOESY スペクトルの解析から、人工ペプチドが伸びた構造であることが示唆された。次に、人工ペプチドに RRE 変異体を加えたところ、HSQC スペクトルが大きく変化した。現在、人工ペプチドと RRE 変異体の複合体の三重共鳴実験を行っている。今後は、得られた NMR 情報を用いて、複合体の立体構造を決定し、人工ペプチドが RRE 変異体を認識するメカニズムを明らかにする計画である。

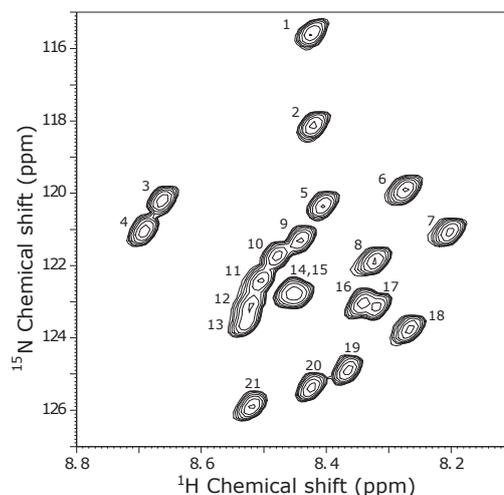


図 2 人工ペプチドの HSQC スペクトル

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

- 1) 高田健多, 天野亮, 田中陽一郎, 永田崇, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一, AML1 タンパク質の Runt ドメインに結合する RNA アプタマーの取得と解析, 平成 27 年度日本生化学会関東支部例会, 2015 年 6 月, 新潟, ポスター
- 2) 高田健多, 天野亮, 田中陽一郎, 永田崇, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一, AML1 タンパク質の DNA 結合ドメインに対する RNA アプタマーの特性, 第 17 回 RNA ミーティング, 2015 年 7 月, 札幌, ポスター
- 3) Amano, R., Nomura, Y., Nagata, T., Kobayashi, N., Mori, Y., Fukunaga, J., Tanaka, Y., Katahira, M., Nakamura, Y., Kozu, T., Sakamoto, T., NMR analyses of RNA-peptide complexes for the development of biomolecules which regulate gene expression, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, 2015 年 9 月, 京都, ポスター
- 4) 高田健多, 天野亮, 田中陽一郎, 永田崇, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一, 転写因子 AML1 Runt domain に結合する高親和性 RNA アプタマーの NMR 解析, 第 54 回 NMR 討論会, 2015 年 11 月, 千葉, ポスター
- 5) 天野亮, 高田健多, 田中陽一郎, 永田崇, 片平正人, 野村祐介, 福永淳一, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一, AML1 (RUNX1) タンパク質の Runt ドメインと RNA アプタマーの相互作用の NMR 解析, 日本核酸医薬学会第 1 回年会, 2015 年 12 月, 京都
- 6) 高田健多, 天野亮, 田中陽一郎, 永田崇, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一, 転写因子 AML1 Runt domain を標的とした高親和性 RNA アプタマーの特徴, BMB2015, 2015 年 12 月, 神戸, ポスター
- 7) Sakamoto T., Amano R., Nomura Y., Takada K., Nagata T., Katahira M., Fukunaga J., Tanaka Y., Nakamura Y., Kozu T., NMR study of RNA aptamer that binds to the transcription factor AML1 Runt domain, The 8th Takeda Science Foundation Symposium on PharmaScience, 2016 年 1 月, 大阪, ポスター
- 8) Amano R., Takada K., Tanaka Y., Nagata T., Katahira M., Nakamura Y., Kozu T., Sakamoto T., Binding properties of RNA aptamer that binds to the transcription factor AML1 Runt domain, The 8th Takeda Science Foundation Symposium on PharmaScience, 2016 年 1 月, 大阪, ポスター

高温液体金属における熱流動に関する研究

畑幸一¹, 福田勝哉¹, 水内亨²

¹ 神戸大学大学院海事科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ナトリウム冷却高速増殖炉、核融合炉における液体金属を用いたブランケット冷却、液体金属による高熱流束エネルギー変換等に関する液体金属伝熱流動の基礎研究として、これまでに明らかにした小規模水平円柱バンドル発熱体、単一垂直円柱発熱体による詳細な液体金属ナトリウム実験及び実験結果を良く記述しうる理論モデルを用いた数値解析に基づき、正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体の熱流動特性の数値解析を行い格子形状や寸法等のパラメータの影響を明らかにし、高温液体金属中の垂直円柱バンドル発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を導出する。

2. 理論解析

理論解析体系正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体の配置図を Figs. 1, 2 に示す。発熱体直径 $D=7.6$ mm、加熱部長さ $L=200$ mm、 $S/D=1.6\sim 6$ において、熱流束 $q=1\times 10^4\sim 7\times 10^6$ W/m² の等熱流束条件で、層流自然対流理論モデル⁽¹⁻³⁾を用いて理論解析を行った。 S は、垂直円柱バンドル発熱体配置の円形流路を定義した。境界適合格子による $S/D=2$ の計算メッシュの x - y 面の一例を Fig. 3 に示す。発熱体に接するセル巾 $(\Delta r)_{out}$ には 0.4 mm⁽¹⁻³⁾ を与えた。

3. $N_x\times N_y$ 本組垂直円柱バンドルの各発熱体の平均ヌッセルト数

正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体について、修正レーリー数 $(R_{f,L})_{ij} [= (Gr_L^*)_{ij}(Pr)_{ij}^2 / \{4+9(Pr)_{ij}^{1/2} + 10(Pr)_{ij}\}] = 3.52\times 10^6$ ($q=1\times 10^6$ W/m²) の理論解析結果を Fig. 4 の各発熱体の平均ヌッセルト数 $(Nu_{av})_{ij}$ を発熱体行数 N_x の面上に発熱体列数 N_y をパラメータとして示す。同じ熱流束値の単一発熱体の表示式(1)から求まる値も比較して示す。

$$Nu_{av} = \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86(Ra_L^*)^{0.2}} \left(\frac{L}{D} \right)^{0.86} \right] R_{f,L}^{0.2} \quad (1)$$

各発熱体の平均表面温度 $(T_{s,av})_{ij}$ 、平均ヌッセルト数 $(Nu_{av})_{ij}$ 、修正レーリー数 $(R_{f,L})_{ij}$ は下記の式で求めた。

$$(T_{s,av})_{ij} = \frac{1}{L} \int_0^L (T_s(z))_{ij} dz \quad (2), \quad (Nu_{av})_{ij} = \frac{qL}{2\lambda_f \{(T_{s,av})_{ij} - T_L\}} \quad (3), \quad (R_{f,L})_{ij} = \frac{(Gr_L^*)_{ij}(Pr)_{ij}^2}{4+9(Pr)_{ij}^{1/2} + 10(Pr)_{ij}} \quad (4)$$

5×5本組25本の発熱体の平均ヌッセルト数 $(Nu_{av})_{ij}$ は大きく3領域に分類される。 $N_x=1,5$, $N_y=1,5$ の4本の発熱体の $(Nu_{av})_{ij}$ は最大で単一発熱体の $(Nu_{av})_{ij}$ 値より 26.2% 低くなる。 $N_x=1,5$ で $N_y=2,3,4$, $N_x=2,3,4$ で $N_y=1,5$ の12本の発熱体の $(Nu_{av})_{ij}$ は中領域で単一発熱体の $(Nu_{av})_{ij}$ 値より 47.0% 低くなる。 $N_x=2,3,4$ で $N_y=2,3,4$ の9本の発熱体の $(Nu_{av})_{ij}$ は最小で単一発熱体の $(Nu_{av})_{ij}$ 値より 67.5% 低くなる。理論解析結果で $z=25, 95, 195$ mm の x - y 面の液温コンター図を Fig. 5 に示す。5×5本組垂直円柱バンドル発熱体配置の中心 $N_x=N_y=3$ の発熱体周りの流路で加熱長さが長く成る程液温が高く成る事が観察される。

4. $N_x\times N_y$ 本組垂直円柱バンドル発熱体における平均ヌッセルト数

熱伝達に及ぼす発熱体行列数の影響を調べ、垂直円柱バンドル発熱体の表示式を導出する為に、バンドル発熱体のヌッセルト数の平均値を求め検討する。 $N_x\times N_y$ 垂直円柱バンドル発熱体の平均ヌッセルト数 $(Nu_{av,B})_{N_x\times N_y,S/D}$ 、修正レーリー数 $(R_{f,L})_{N_x\times N_y,S/D}$ は下記の式で求めた。

$$(Nu_{av,B})_{N_x\times N_y,S/D} = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (Nu_{av})_{ij} / (N_x \times N_y) \quad (5), \quad (R_{f,L})_{N_x\times N_y,S/D} = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (R_{f,L})_{ij} / (N_x \times N_y) \quad (6)$$

$S/D=1.8\sim 6$ の正4角形配列5×5本組垂直円柱バンドル発熱体について、 $(R_{f,L})_{5\times 5,S/D}=3.08\times 10^4\sim 4.19\times 10^7$ ($q=1\times 10^4\sim 7\times 10^6$ W/m²) で理論解析を行い、バンドル発熱体における平均ヌッセルト数 $(Nu_{av,B})_{5\times 5,S/D}$ を修正レーリー数 $(R_{f,L})_{5\times 5,S/D}$ に対して Fig. 6 の面上に示す。単一垂直円柱発熱体の理論解析結果 Nu_{av} も黒実線で示す。単一垂直円柱発熱体、 $S/D=1.8, 2, 2.31, 3, 5$ の理論解析結果は次式で表示出来る。

$$Nu_{av} = 8.37 \times R_{f,L}^{0.108} \text{ for vertical single cylinder} \quad (7), \quad (Nu_{av,B})_{5\times 5,S/D=1.8} = 0.133 \times (R_{f,L})_{5\times 5,S/D}^{0.317} \text{ for } S/D=1.8 \quad (8)$$

$$(Nu_{av,B})_{5\times 5,S/D=2} = 0.193 \times (R_{f,L})_{5\times 5,S/D}^{0.303} \text{ for } S/D=2 \quad (9), \quad (Nu_{av,B})_{5\times 5,S/D=2.31} = 0.271 \times (R_{f,L})_{5\times 5,S/D}^{0.294} \text{ for } S/D=2.31 \quad (10)$$

$$(Nu_{av,B})_{5\times 5,S/D=3} = 0.470 \times (R_{f,L})_{5\times 5,S/D}^{0.273} \text{ for } S/D=3 \quad (11), \quad (Nu_{av,B})_{5\times 5,S/D=5} = 1.766 \times (R_{f,L})_{5\times 5,S/D}^{0.204} \text{ for } S/D=5 \quad (12)$$

5. 垂直円柱バンドル発熱体における平均自然対流熱伝達表示式

正 4 角形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体の理論解析結果は次式で表示出来る。

$$\frac{(Nu_{av,B})_{5 \times 5, S/D}}{Nu_{av}} = C_1 \times (R_{f,L})_{5 \times 5, S/D}^n \quad (13), \quad C_1 = 0.00394 \times \left(\frac{S}{D}\right)^{2.47} \quad (14), \quad n = 0.267 - 0.0341 \times \left(\frac{S}{D}\right) \quad (15)$$

以上、(1)、(14)、(15)式を(13)式に代入すると垂直円柱バンドル発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式(16)が求まる⁽³⁾。

$$(Nu_{av,B})_{5 \times 5, S/D} = 0.00394 \times \left(\frac{S}{D}\right)^{2.47} \times (R_{f,L})_{5 \times 5, S/D}^{0.267 - 0.0341 \times (\frac{S}{D})} \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86 (Ra_i^*)^{0.2}} \left(\frac{L}{D}\right)^{0.86} \right] (R_{f,L})_{5 \times 5, S/D}^{0.2} \quad (16)$$

この表示式は、 $(R_{f,L})_{5 \times 5, S/D} = 3.08 \times 10^4 \sim 4.19 \times 10^7$ ($q = 1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^6$ W/m²)で $S/D = 1.8 \sim 6$ の正 4 角形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体の理論解析結果の $(Nu_{av,B})_{5 \times 5, S/D}$ を -7.44~10.73 % の誤差で表示する。

5. 結言

液体ナトリウム中の $S/D = 1.8 \sim 6$ の正 4 角形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体において、 $q = 1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^6$ W/m² の等熱流束条件 $(R_{f,L})_{5 \times 5, S/D} = 3.08 \times 10^4 \sim 4.19 \times 10^7$ で自然対流熱伝達の理論解析を行い、正 4 角配列における発熱体配列数の影響を含む垂直円柱バンドル発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を理論解析結果を基礎として求めた。この表示式は正 4 角形配列 5×5 本組垂直円柱バンドル発熱体において、 $S/D = 1.8 \sim 6$ の理論解析結果の平均ヌッセルト数 $(Nu_{av,B})_{5 \times 5, S/D}$ を -7.44~10.73 % 以内の誤差で表示する。

参考文献

[1] Hata, K., et al., *Mechanical Engineering Journal*, **1**, No. 1, pp. 1-12, 2014. [2] Hata, K., et al., Paper No. ICONE23-1072, pp. 1-14, 2015. [3] Hata, K., et al., Paper No. ICONE24-60180, pp. 1-12, 2016.

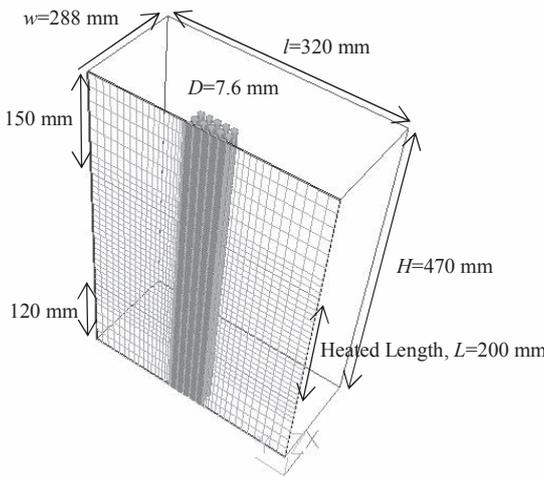


Fig. 1 Schematic diagram 1/2 Model of a test vessel for a vertical 5×5 rod bundle with 7.6-mm diameter test cylinders.

Top view for 5x5 Cylinders for Equilateral Square array 1/2 Model

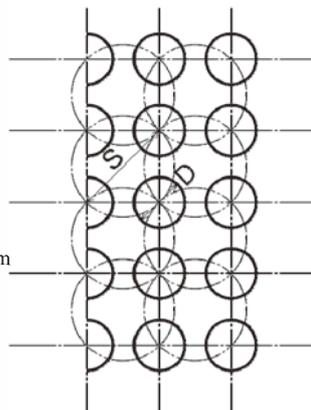


Fig. 2 Top view for vertical 5×5 rod bundles with equilateral square array (ESA).

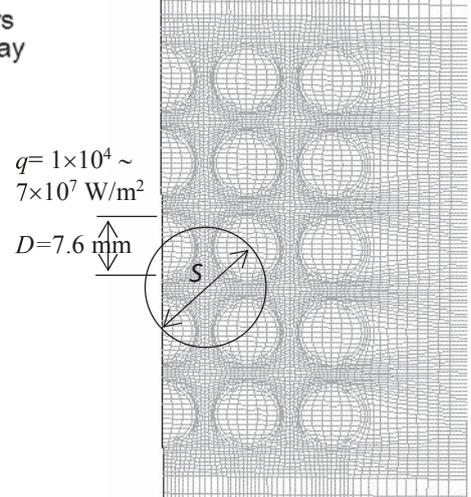


Fig. 3 Boundary fitted coordinates: equilateral square array (ESA).

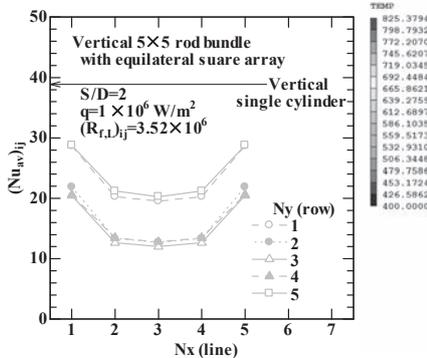


Fig. 4 $(Nu_{av})_{ij}$ versus N_x for vertical 5×5 rod bundle with equilateral square array (ESA) with N_y as a parameter at $(R_{f,L})_{ij} = 3.52 \times 10^6$ ($q = 1 \times 10^6$ W/m²).

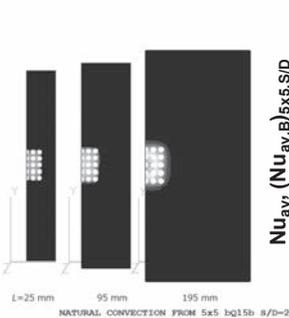


Fig. 5 Contours of liquid temperature of the x-y plane on $L = 25, 95$ and 195 mm for a vertical rod bundle of the equilateral square array (ESA) at $(R_{f,L})_{5 \times 5, S/D} = 2 = 3.52 \times 10^6$ ($q = 1 \times 10^6$ W/m²).

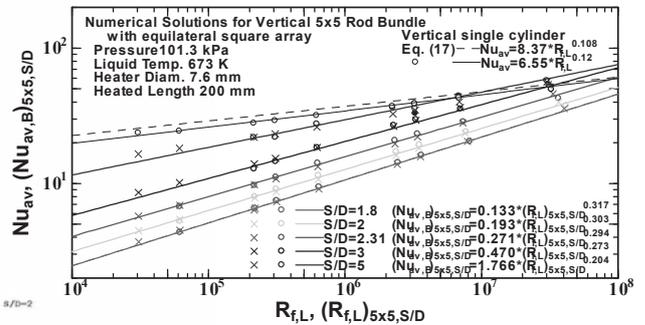


Fig. 6 Theoretical solutions of $(Nu_{av,B})_{5 \times 5, S/D}$ for vertical 5×5 rod bundle with equilateral square array (ESA) with the Nu_{av} , and the correlation for vertical single cylinder.

気液界面に照射された大気圧プラズマジェットが生成する活性ラジカル計測

松浦寛人^{1,2}, 陳健², 藤山貴友², リ・チ・グオック・ハーン², 古田雅一^{1,2}, 門信一郎³

¹大阪府立大学地域連携研究機構放射線研究センター

²大阪府立大学大学院工学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

中南米を原産地とするジャトロファ・カルカス（和名：南洋油桐）は、その種子に多量の油分が含まれていること、乾燥気候に強いこと、食用には適さないことなどから、軽油代替のバイオディーゼル燃料の原料として注目されている。しかし、ジャトロファオイルに含まれるフォルボールエステルは非常に強い発がん促進作用を持ち、バイオディーゼル精製過程で環境に放出されるという懸念がある。我々は、大気圧プラズマが液中に生成する活性酸素ラジカルによって効率的に分解されるという基礎実験結果を得ており、その基礎過程の解明のため活性ラジカル研究のための共同研究を平成26年度より開始した。なぜならば、この処理に用いるプラズマの計測はまだ不十分で、フォルボールエステル分解の詳細やラジカル生成量についてのデータも不足している。エネルギー理工学研究所で永年培われたプラズマ計測技術、中でも分光計測を適用することによりフォルボールエステル分解のメカニズムやラジカル生成の最適化のための基礎データを習得できると期待される。特に本申請では、大気圧プラズマジェットに沿ったラジカル分布の変化と気液界面の両側でのラジカル量の関係に着目する。大気圧放電プラズマは食品分野においても、バクテリアやカビの処理を通してその貯蔵や輸送時の劣化防止に寄与すると期待されており、本研究の成果は広く応用できる可能性がある。

2. 水酸基ラジカルの分光測定

我々は針状電極とそれによるコロナ放電を援用する大気圧プラズマ源を新たに試作し、より安価なアルゴンガスでも放電可能となるようにプラズマ源を改良した。このプラズマ源は印加電圧に応じた長さのジェット状のプラズマを生成する。このジェットに沿ったラジカルの生成分布を調べた。光ファイバー(P400-2-UV-VIS, Ocean Optics)先端にピンホール絞りを(hole radius: 1 φ)を接続し分光器(Maya2000 Pro, Ocean Optics)により水酸基ラジカルからの 309nm 周りのスペクトル強度をラジカル強度の指標とした。初期的計測によれば、放電ガスを供給するガラス管の出口からの距離が増大するにつれて、生成されるラジカル量が減少している。これは、放電部から供給される高速な電子が次第に減少することを反映していると思われる。

フォルボールエステル処理時はジェット下部にサンプル溶液が設置され、液面と放電部の間にストリーマーが形成される配置になっていた。この状況を模擬するため、シャーレに入れた水を設置しラジカル量を比較した。図1はその結果を示している。ファイバーはガラス管出口に設置されているに

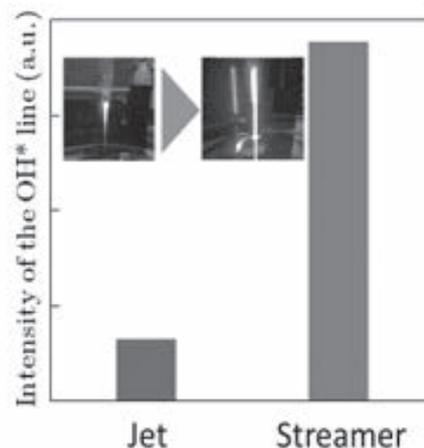


図1. 放電モードの変化と OH ラジカル生成量

も関わらず、水面の存在により信号強度がおおよそ 5 倍にもなっている。今後は分布計測も含めてラジカル形成のメカニズムを調査し、液中ラジカルの計測と比較し気相から液相への輸送について調べる予定である。

3. プラズマによる細管内滅菌

我々は大気圧プラズマジェットを長いビニールチューブ内部に導入し、プラズマ照射による滅菌効果を調べた。放電電極を取り付けたガラス管の先端に内径 7 ミリのチューブを接続し、内部に大腸菌を含んだ溶液を塗布した綿糸またはろ紙を設置した。いわゆるプラズマフレームの長さは、供給するヘリウムのガス流量で変化するが、今回の実験条件(2L/min)ではおおよそ 10cm である。図 2 はその一例を示す。プラズマフレームが直接当たっている点 A では約 10 分の照射で完全に除菌された。フレームが全く到達しないパイプ出口(点 C)でも、30 分程度の処理で除菌が可能であった。ここに設置した熱電対は、処理の間にほとんど温度上昇を示していない。また、パイプ材料は紫外線をほとんど透過しないため、この滅菌作用はガス流によって運ばれて来た活性ラジカルによるものと考えられる。

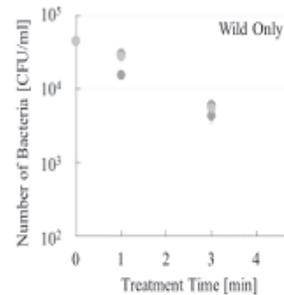


図 2. チューブ内の大腸菌のプラズマ処理
(A:チューブ入口、B:中央、C: 出口)

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

- 松浦寛人, 陳健, 門信一郎, 岩元美樹, 中嶋洋輔, "熱流束計測におけるプローブ表面反応の影響とその応用", 物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日, 早稲田大学
- H.Matsuura, Y.Onishi, S.Kongmany, M.Furuta, K.Imamura, Y.Maeda, S.Okuda, "Plasma-chemical degradation of phorbol 12-myristate 13-acetate in methanol", OPU RRC & KNU-BK21plus team Joint seminar, Aug. 7, 2015, Sakai(Japan) (ポスター)
- H.Matsuura, S.Kongmany, "Degradation mechanism of phorbol esters with plasma and ultraviolet", The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 1, 2015, Uji(Japan)
- 松浦 寛人, 藤山貴友, 奥野泰希, 古田雅一, 奥田修一, 武村裕一郎, "大気圧プラズマジェットによるポリマー細管内部の滅菌メカニズム", 第 76 回応用物理学会学術講演会, 平成 27 年 9 月 16 日, 名古屋国際会議場
- H.Matsuura, T.Fujiyama, Y.Okuno, M.Furuta, S.Okuda, and Y.Takemura, "Study on the role of active radicals on plasma sterilization inside small diameter flexible polymeric tubes", ICRP9/GEC63 Joint Conference, Oct. 12 - 16, 2015, Hawaii(USA) (ポスター)
- Y.Okuno, H.Matsuura, S.Okuda, T.Fujiyama, M.Furuta, Y.Takemura, S.Kado, "Effect of electrode shapes and the working gases on production amount of hydroxyl radicals in atmospheric-pressure plasma jets", 25th International TOKI Conference on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion, Nov. 3-6, 2015, Ceratpoia Toki(Japan) (ポスター)
- T.Fujiyama, H.Matsuura, J.Sakamoto, T.Tsuchido, M.Furuta, "Biological Test of Escherichia coli Sterilization by Remote Plasma Treatment", 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology/ 28th Symposium on Plasma Science for Materials, Dec.12-14, 2015, Nagasaki(Japan) (ポスター)

神経細胞の増殖を制御する細胞接着ペプチドナノファイバーによる人工神経回路の構築

和久友則¹, 豊島明¹, 森井孝², 田中直毅¹

¹ 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

培養細胞の接着、増殖、分化を制御する細胞工学技術は、培養細胞から構築した人工組織を利用する再生医療の実現に必要な不可欠な技術である。細胞工学において培養細胞の接着、増殖を外部環境によって精密に制御する方法論の確立が求められている。本課題では、ポリペプチドが形成する線維を人工の細胞培養基板材料として応用する研究を行ってきた。我々は、これまでに水晶体の分子シャペロン α A クリスタリン (α AC) の基質結合部位ペプチド (K2) が、タンパク質凝集を抑制する機能的線維を形成することを見出した[1][2]。 α AC ペプチド線維は基質タンパク質の微小凝集体を疎水性相互作用により結合することが判っており、本研究ではこの機能を細胞接着および増殖制御に応用する。細胞培養基板に用いられるポリスチレンはオゾン処理やプラズマ処理によってカルボキシル基を導入して親水化されている場合が多い。これまでの研究で、アルギニンやリジンを含むペプチドがこの親水化ポリスチレン表面に強く結合することが報告されている。そこで、K2ペプチドの一部をリジン (Lys) やアルギニン (Arg) に改変したペプチドを合成し (表 1)、その線維形成能および細胞接着、増殖に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

α AC の アミノ酸配列 FVIFLDVKHFSPEDLTVK (K2) のうち、クリスタリンファミリーに保存されていない部位を塩基性アミノ酸に改変した5種類のペプチド(表 1, K4, K5, R2K3, R3K2, R4K1)を Fmoc 法によって合成した。合成したペプチドを熱処理して線維を調製し、透過型電子顕微鏡によってその形態を観察した。UV-O₃ 処理により親水化処理したポリスチレン基板上に α AC ペプチド線維溶液をコートし、その吸着を全反射蛍光顕微鏡により評価すると共に、線維をコートした基板上でラット副腎褐色細胞腫 (PC12 細胞) を培養した。

表 1. 本研究で用いたペプチドの配列とその線維の ζ -電位

peptide	sequence	ζ -potential (mV)
K2	FVIFLDV <u>K</u> H <u>F</u> S <u>P</u> E <u>D</u> L <u>T</u> V <u>K</u>	-34.1
K4	FVIFLDV <u>K</u> H <u>F</u> S <u>P</u> <u>K</u> D <u>L</u> <u>K</u> V <u>K</u>	+29.8
K5	FVIFLDV <u>K</u> H <u>F</u> <u>K</u> <u>P</u> <u>K</u> D <u>L</u> <u>K</u> V <u>K</u>	+28.5
R2K3	FVIFLDV <u>K</u> H <u>F</u> <u>K</u> <u>P</u> <u>R</u> D <u>L</u> <u>R</u> V <u>K</u>	+35.0
R3K2	FVIFLDV <u>K</u> H <u>F</u> <u>R</u> <u>P</u> <u>R</u> D <u>L</u> <u>R</u> V <u>K</u>	+25.5
R4K1	FVIFLDV <u>R</u> H <u>F</u> <u>R</u> <u>P</u> <u>R</u> D <u>L</u> <u>R</u> V <u>K</u>	+28.4

3. 結果と考察

3-1 α AC ペプチドの線維化と親水化ポリスチレンへの親和性評価

α AC ペプチドが形成する線維のゼータ電位を測定したところ、非改変のK2は-34.1 mVであったのに

対して、塩基性アミノ酸で置換したペプチド K4、K5、R2K3、R3K2、R4K1 はそれぞれ+29.8 mV、+28.5 mV、+35.0 mV、+25.5 mV、+28.4 mV であり、いずれも正の値を示した。これらの線維をコートした親水化ポリスチレン基板をチオフラビン T によって染色し、全反射蛍光顕微鏡により観察した。画像解析から、塩基性残基を導入した線維は K2 線維よりも親水化ポリスチレンへの親和性が高いことがわかった。

3-2 α AC ペプチド線維をコートした親水化ポリスチレン基板上的細胞培養

種々の α AC ペプチド線維 (K2、K4、K5、R2K3、R3K2、R4K1) をコートした親水化ポリスチレン基板の上に PC12 細胞を播種し、血清を含む培地中で培養した。コントロールとして親水化ポリスチレン基板 (non-treated) とコラーゲン薄膜コート基板上の細胞培養を検討した。初期接着を評価するために、播種後 3 時間経過した時点での細胞接着数を測定した (図 1)。K2 線維をコートした基板には、親水化ポリスチレンと同程度にしか細胞接着しないことが確認された。一方、塩基性残基を導入したペプチドの線維をコートした場合、コラーゲン薄膜と同程度に接着することが確認された。次に、線維が PC12 の細胞増殖に与える影響を評価するために、播種後 7 日間経過した時点での細胞接着数を測定した。コラーゲン薄膜上での細胞数は、播種した細胞のおよそ 25 倍程度であり、PC12 細胞の倍加時間を考慮するとコラーゲンにより細胞増殖が顕著に促されていることが示唆された。一方、線維をコートした場合には、初期接着数がコラーゲン薄膜と同程度であっても、1 週間後の細胞数は播種した細胞のおよそ 4 倍から 8 倍に留まることが分かった。今後、神経細胞の増殖や分化を促すことが知られているラミニン由来の IKVAV 配列を線維に導入することで、PC12 細胞の増殖をより促進する線維を開発する。さらに、ポリスチレン表面をパターン状に線維でコーティングすることで神経細胞のパターン培養を行い、人工神経回路の構築にも取り組む予定である。

[1] N. Tanaka *et al.*, *Biochemistry*, 47, 2961-2967 (2008).

[2] S. Fukuhara *et al.*, *Biochemistry*, 51, 5394-5401 (2012).

発表リスト

豊島 明・雲沙也香・和久友則・須丸公雄・金森敏幸・田中直毅, “基質認識配列を置換したナノファイバー化シャペロンペプチドによる培養細胞の分化制御”, 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター, (ポスター)

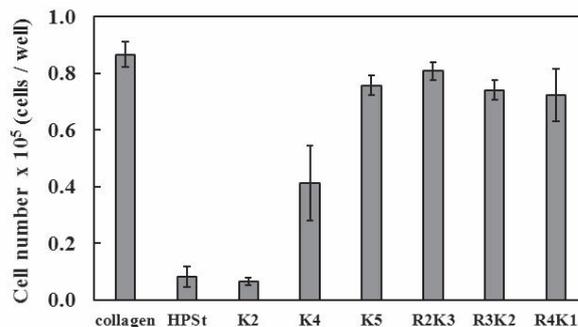


図 1. 線維をコートした親水化ポリスチレン基板への細胞接着 (9×10^4 cells / well で播種し 3 時間後の接着細胞数を測定)

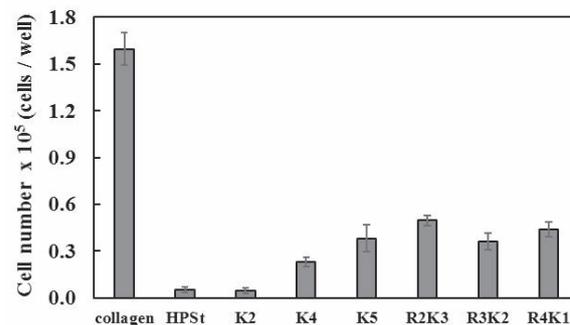


図 2. 線維をコートした親水化ポリスチレン基板上的細胞増殖 (6×10^3 cells / well で播種し 7 日後の接着細胞数を測定)

狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光出力測定による 電子バンチ長評価の研究

清紀弘¹, 大垣英明², 全炳俊²

¹産業技術総合研究所計量標準総合センター分析計測標準研究部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

線形加速器自由電子レーザー (FEL) 装置では高い FEL 利得を実現するため、短バンチかつ高電荷量の電子ビームを創生している。偏向磁石による磁場圧縮を利用するなどしてそのバンチ長は 1ps 以下にすることが可能であり、テラヘルツ帯において高強度のコヒーレント放射を発生することにも適している。コヒーレント放射はバンチ形状に応じたスペクトルを有しているため、スペクトル測定からバンチ長を評価した報告が既に幾つか行われている。しかし、バンチ形状がガウス分布に近似できる場合は広い波長域で強度スペクトルを測定する必要はなく、形状因子が急激に変化する帯域において強度変化を測定することで、簡易的にバンチ長を評価することが可能である。しかも高速応答の検出器を利用できるため、マクロパルス内におけるバンチ長変化を計測することが可能である。バンチ長は FEL 利得に影響を与える重要な因子である。マクロパルス内におけるバンチ長の時間発展を計測して加速器運転にフィードバックを行えば、FEL の安定発振に貢献すると期待できる。昨年度までに、KU-FEL のアンジュレータ上流部偏向磁石から射出される高強度コヒーレント放射光 (CSR) を観測し、この CSR 光源に適した Michelson 干渉計による分光測定システムを構築した。今年度は、開発した分光測定システムを利用して、CSR スペクトルによってバンチ長変化を観測できることを実証した。

2. CSR 観測に適した Michelson 干渉計の構築

アンジュレータ上流部偏向磁石の 30 度偏向から射出された CSR は直径 38mm の石英窓を通過して真空中から大気中に射出され、光源点から 0.5m に位置におかれた焦点距離 0.5m の凹面鏡によって平行光束化される。平行光束化されたサブテラヘルツ帯 CSR ビームは、厚さ 0.1mm のサファイア製ビームスプリッタを有する Michelson 干渉計を通過し、焦点距離 153mm の放物面鏡によって集光され、焦電検出器 (Gentec-EO Inc., QE8SP-I-MT-BNC) にて検出される。サファイアの屈折率実部はサブテラヘルツ帯においてほぼ平坦であり 3.1 と比較的高いため、この分光システムでは 0.07~0.4THz の周波数領域で効率よくスペクトル計測を行うことができる。石英窓付近に G-band 検波器を配置してマクロパルス電荷量の変動による CSR 強度の変動を計測し、焦電検出器出力に対する参照出力として使用している。規格化された焦電検出器出力のインターフェログラムを高速 Fourier 変換することによって、CSR スペクトルを評価することができる。

3. エネルギースリット位置による CSR スペクトルの変化

KU-FEL の電子バンチは 180 度アークによる磁気圧縮によって、運動方向の空間的な広がりをエネルギーの広がりに変換し、バンチ長を短くしている。従って、180 度アークに入射前のエネルギー広がりを抑制しておけば、バンチ長を短くすることが可能である。これは、加速管上流の dog-leg 部に設置されたエネルギースリットを調整し、低エネルギー成分の透過を制御することで実現できる。そこで、エネルギースリットの位置を調整しつつ CSR スペクトルの変化を測定し、構築した分光システムの妥当性を検証した。

実験ではエネルギー 35MeV、マクロパルス電荷量 0.65 μ C の電子ビームを使用した。通常の FEL 運転に使用するエネルギースリット位置における、検出器の感度特性を考慮した CSR スペクトルを図 1 示す。電子バンチ波形は Poisson 分布からはずれているために高周波数側にテールが見られるが、最小 2 乗近似にて評価した RMS バンチ長は 1.6ps であった。エネルギースリットをより挿入するとマクロパ

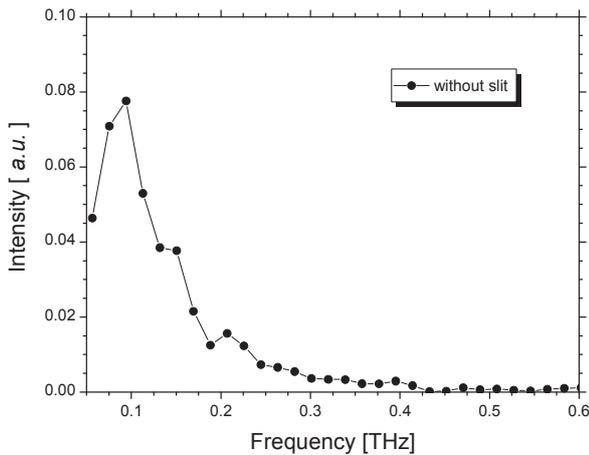


図1 FEL 運転に使用するエネルギースリット位置における CSR スペクトル

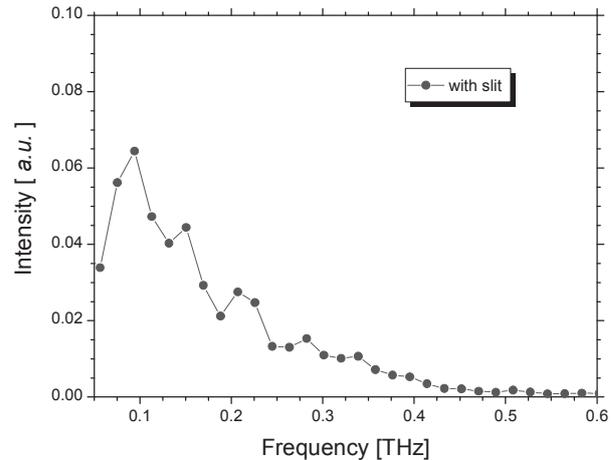


図2 低エネルギー成分をカットして電荷量を10%減少したときの CSR スペクトル

ルスの電荷量は減少するが、CSR 強度は増大してから減少に転じる。CSR 強度が極大になった電荷量 $0.59\mu\text{C}$ のときの CSR スペクトルを図2に示す。CSR 強度は FEL 運転時のエネルギースリット位置よりも 1.38 倍に増大した。この図が示すように、低エネルギー成分を抑制することで CSR 強度は高周波数側に重心がシフトしている。一方で $0.07\sim 0.10\text{THz}$ の低周波数側では、電荷量が減少したことで FEL 運転時と比較して強度が約 20%減少している。最小 2 乗近似にて評価した RMS バンチ長は 1.4ps であり、エネルギースリット位置の調整によってバンチ長が短くなることを実証できた。

4. まとめ及び今後の展開

構築した CSR 分光システムを利用し、電子バンチ長変化を観測した。エネルギースリット位置の調整によって、マクロパルス電荷量が減少しているにもかかわらず CSR 強度が増大する領域があることがわかった。CSR 強度が極大になる電荷量では、FEL 運転時のエネルギースリット位置よりも RMS バンチ長が 0.2ps 短くなることが CSR スペクトル測定から明らかになった。

熱陰極 RF 電子銃を利用している KU-FEL では、back-bombardment 現象によってマクロパルス内の電荷量が安定しない。マクロパルス内で平均化した CSR スペクトルは計測できるようになったので、来年度以降は時間応答がナノ秒レベルのダイオード検波器を使用して、マクロパルス内の CSR スペクトル変化の観測を実現したい。

5. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- ・ 清 紀弘、豊川 弘之、平 義隆、早川 建、大垣 英明、磯山 悟朗、“赤外 FEL 開発と加速器コヒーレント THz 光源開発の現状”、日本学術振興会 182 委員会、2015/07/30、大阪市（口頭発表）
- ・ 清 紀弘、全 炳俊、大垣 英明、“線型加速器を用いたテラヘルツ帯高出力コヒーレント放射源の研究”、第 25 回日本赤外線学会研究発表会、2015/10/23、春日井市（口頭発表）
- ・ 清 紀弘、全 炳俊、大垣 英明、“京都大学 KU-FEL におけるテラヘルツ帯コヒーレント放射源のスペクトル測定”、JSR2016、2016/1/10、柏市（ポスター発表）

[論文発表リスト]

- ・ N. Sei *et al.*, “Measurement of a bunch length of a relativistic electron beam using a narrow-band diode detector in a terahertz region”, *J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology* 24 (2015) 97.
- ・ N. Sei *et al.*, “Development of intense terahertz coherent synchrotron radiation at KU-FEL”, submitted to *Phys. Lett. A*.

レーザーパルスの最適制御による 光化学反応の高効率化

大槻幸義¹, 中嶋隆²

¹ 東北大学大学院理学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

化学反応においては「分子の向き」が重要であり、立体化学の観点からも分子配向制御は反応の高効率化に不可欠なステップである[1]。平成 27 年度は前年度に引き続き、近年開発が進んでいるテラヘルツ (THz) パルスを用いた分子配向制御を目的にする[2、3]。一方、量子計算はエネルギー消費を伴わない可逆な過程であり、本ゼロエミッションエネルギー研究に十分に資する課題である。分子配向制御を拡張し、スケーラブルな量子計算に対する実装シミュレーションも実施した[4]。

THz パルスの光子エネルギーは、赤外・可視光と比較して非常に小さいので、本研究は光化学反応におけるゼロエミッションエネルギー研究に貢献できると期待できる。しかし、現在、単独で分子を十分に配向できる高強度の THz パルスは、自由電子レーザー発生に用いられるような大型の研究設備が不可欠である。ゼロエミッションに向けた基盤技術の観点からは、実現されている THz パルス強度を前提に、不足する電場強度をレーザーパルスの電場で補うハイブリッド法が一つの解法として考えられている。但し、レーザーパルスは誘起双極子を通して分子と相互作用するため、分子の向きは揃えられる（整列）ものの、向きまで（配向）制御することはできない。このような制約の下、より低エネルギーで分子の配向配向を制御するには、パルス照射タイミングを含めたパルス整形が不可欠である。最適制御シミュレーションは、このような物理・化学的な考察だけでは十分に解決できないような問題に対して答えを導くことができる。本研究では我々がオリジナルに開発した非線形相互作用の最適制御シミュレーション[2-6]を適用し、課題の解決に当たる。昨年度は THz パルス・レーザーパルスの両方を最適化する制御法を研究し、単一サイクルかつゼロ面積の THz パルスと 3 つのレーザーパルス列からなる最適解を報告した[2]。実際、赤外よりも短波長のレーザーパルスに関しては、整形技術が発展しており制御された強電場を分子に印加できる。しかし、THz パルスに関しては、単一サイクル・パルスの発生技術は急速に発展しているものの、いわゆるキャリア・エンベロープ位相（以下 CEP とよぶ）の制御までは実現できていない。そこで、本年度はある CEP を有する単一サイクル THz パルスを仮定し、レーザーパルスの最適化だけで分子の配向度合いをどの程度高められるかを明らかにする[3]。

2. CO 分子の配向最適化シミュレーション[3]

研究分野の通例に従い、分子の配向制御法の有効性を議論するために CO 分子を仮定する。剛体回転子（回転定数 $B=1.92 \text{ cm}^{-1}$ ）で近似する。THz パルスとレーザーパルスはどちらも空間固定 Z 軸方向に直線偏光しているとする。THz パルスは電気双極子モーメント (μ) を通して、レーザーパルスは分極を通して分子を相互作用する。なお、THz パルス強度はそれほど大きくないので、分極相互作用への寄与を無視する。最適制御シミュレーションでは、最初に制御目的を定量化する。分子軸とパルスの偏光方向のなす角を θ とすれば、分子整列度合いは通常 $\cos\theta$ の期待値で定義される。そこで、制御時刻 t_f での制御度合い

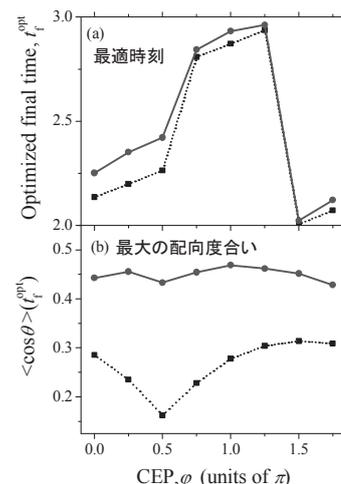


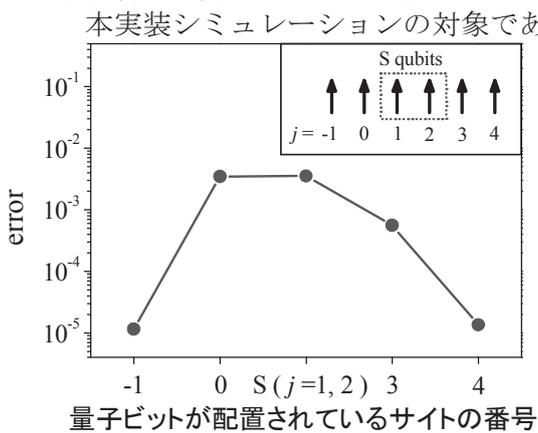
図1 実線（点線）がハイブリッド (THz パルス単独) の制御結果[3] (本文参照)。

$F[\varepsilon(t); t_f] = \text{Tr}\{\rho(t_f) \cos\theta\}$ の最大化として定式化する。レーザーパルスの包絡線 $\varepsilon(t)$ および最適な終時刻両方を同時に最適化する。

ここでは単一サイクル THz パルスとして $|E(t)|_{\max} = 100 \text{ MV/m}$ (最大振幅の絶対値), $\omega = 3.7 B$ を仮定する。図 1 にシミュレーションで得られた結果をまとめる。(a) には探索により求めた最適な終時刻, (b) には実現できた最大の配向度合いを示す。THz パルス単独で実現できる配向度合いと比較して、レーザーパルスを照射することで約 1.5 倍に値を高めることができる。ただし、最適レーザーパルスの形状は CEP に大きく依存する。THz パルス単独でも比較的高い配向度を達成できる場合、レーザーパルスは単純な 2, 3 パルス列で近似できる。すなわち、与えられた CEP の下での配向方向の選択は、実際問題として非常に重要である[3]。なお、レーザーパルスにより誘起されるシュタルク・シフトのために、THz パルス単独の制御と比較して、最大の配向度合いを達成する時刻は遅くなる。

3. 量子演算の実装シミュレーション[4]

光格子に捕捉された 2 原子分子の回転状態を使うことで、スケーラブルな量子計算が実現できるとの理論予想が報告されている[7]。我々は、量子ビット選択な演算実行パルスをスケーラブルに数値設計する方法を縮約ダイナミクスアプローチとして提案した。各量子ビットは光格子の異なるサイトに捕捉されており、不均一な外部電場により異なる回転遷移エネルギーをもつ。このエネルギー差を利用することで各量子ビットに対して選択的に演算を実行する。ただし、2 ビット演算には量子ビット間の相互作用が不可欠であり互いに結びついている。我々は、着目している量子ビット (S ビット) とそれに隣接した量子ビット (B ビット) を考えれば、それ以外の量子ビットが S ビットの演算に及ぼす影響は十分に小さいとの仮説を立て、最適制御シミュレーションにより有効性を実証した。



本実装シミュレーションの対象である量子演算では、ミリ秒のマイクロ波パルスが想定されている。演算を実行するパルスの設計にあたり、パルスを各振動数成分に分割し、それぞれ独立に回転系を導入する手法でミリ秒の量子制御を正確に数値計算する方法を提案した。ここでは量子演算に不可欠な CNOT (2 量子ビット演算の一つ) の演算に着目し、2 つの S ビットと 2 つの B ビットを用いて CNOT を実行する最適なミリ秒パルスを数値設計した。そこに、パルス設計には含まれていなかった 2 つの量子ビットを加え、演算誤差の変化の様子を図 2 に示す。新たに加えた量子ビットの影響を低く抑えることができ、誤差の増大も抑制できている。短い演算時間を仮定した場合のシミュレーションとの比較から、高精度図 2 : CNOT 演算を実行するマイクロ波の演算を実施するには、ミリ秒パルスと分子との相互作用にパルスを照射した際の各量子ビットの加え、量子ビット間相互作用のアクティブな制御の重要性を演算誤差[4]。中央が 2 つの S ビット。明らかにした。また、本シミュレーションはスケーラブルな実装シミュレーション法を具体的に示している。今後、スケーラブルな量子計算の設計においても最適制御シミュレーションが活用されていくと期待している。

4. 参考文献 ([3], [4], [6]が本年度の主な共同研究成果)

- [1] R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).
- [2] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90**, 013415 (2014) and references therein.
- [3] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **633**, 169 (2015).
- [4] K. Arai and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **92**, 062302 (2015).
- [5] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008)
- [6] Y. Ohtsuki *et al.*, *Adv. Multiphoton and Spectroscopy*, vol. **23** in press (2016).
- [7] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067901 (2002).

イオン照射によるガラス基板の誘電率変化と 局在表面プラズモン共鳴波長との相関

柴山環樹¹, 谷津茂男¹, 石岡準也¹, ウエイケン², 檜木達也³, 近藤創介³

¹北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

²北海道大学大学院工学院量子理工学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

半導体やガラスなどの機能材料中の欠陥検出に、紫外域のレーザー等を照射して得られるフォトルミネッセンスが用いられており、既に多くの研究がなされている。最近、新しい太陽電池開発の研究の取り組みで局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) による発光の増強などが提案されており、イオン照射により物質中に形成した欠陥準位による微弱なフォトルミネッセンスを増強させて微量な欠陥を感度よく検出する試みを検討している。その中で、誘電体基板である石英ガラス基板表面にイオン照射誘起 dewetting により金ナノ粒子を分散した試料の吸光度測定を行ったところ、金ナノ粒子のサイズや間隔、ガラス基板の誘電率などから離散双極子近似法 (Discrete Dipole Approximation, DDA) で求めた理論値と一致しないことが分かった。

そこで、石英ガラス基板やサファイア単結晶基板などに予め DuET を利用して高エネルギーイオン照射を行い、欠陥を導入し、基板表面に貴金属薄膜を蒸着し、低エネルギーイオンで dewetting によりナノ粒子化して分散し、吸光度測定を行う。エリプソメーターを用いて表面の反射率から誘電率を推定し、想定される誘電率を用いて DDA 計算を行い、実験値比較検討を行う。基板表面に精度よく欠陥を導入するためには、DuET で実験することが重要である。以上の取り組みにより、局在表面プラズモン共鳴の波長を更にファインチューニングして、表面増強ラマン分光や LSPR によるフォトルミネッセンスの増強が可能になり、将来的な新しい照射欠陥評価法の開発につながると期待できる。

そこで、本研究では市販の石英ガラスにイオン照射した試料及び金薄膜を真空蒸着した石英ガラスを京都大学エネルギー理工学研究所の DuET あるいは北海道大学大学院工学研究院の複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡のイオン加速器を利用してイオン照射を行い石英ガラス基板に欠陥を導入すると共にイオン照射誘起 dewetting により金ナノ粒子を石英ガラス基板表面に分散させた。イオン照射前後で、可視光領域の吸収スペクトルを取得すると共に DDA 法による吸収スペクトルのシミュレーションを行い比較検討した。

2. 実験方法

市販の石英ガラス (直径: 10mmφ、厚さ: 0.5mm、0.1mm、両面鏡面研磨、OH 基濃度: 数 100ppm) に北海道大学にて金薄膜を真空蒸着し準備した。金薄膜の厚さは、断面 TEM 観察より評価した。京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を用いて 3 価の Fe イオンを約 1×10^{15} ions/cm² まで照射した。照射中のイオン電流値と試料の照射温度が一定になるように留意した。照射中の試料温度は、照射直後に室温から約 140 度まで急激に上昇し、その後照射開始から約 30 分後には約 240 度まで徐々に上昇し照射中は 270 度から 280 度の範囲で推移した。北海道大学でのイオン照射も同様に測定し、ホットスポットで 150 度であった。可視光領域の吸収スペクトルは、日本分光の分光光度計 (JASCO V-630) を用いて 300~800nm の範囲で、1.5nm ステップで測定した。表面の形態は、日本電子社製の走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-7001FA) を用いて、断面の組織は、集束イオンビーム加工装置 (JEM-9320FIB) で断面 TEM 試料を作製し、日本電子社製の透過電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010F) を用いて観察した。吸収スペクトルのシミュレーションは、Draine と Flatau による DDSCAT7.3[1, 2]を用いた。

3. 実験結果と考察

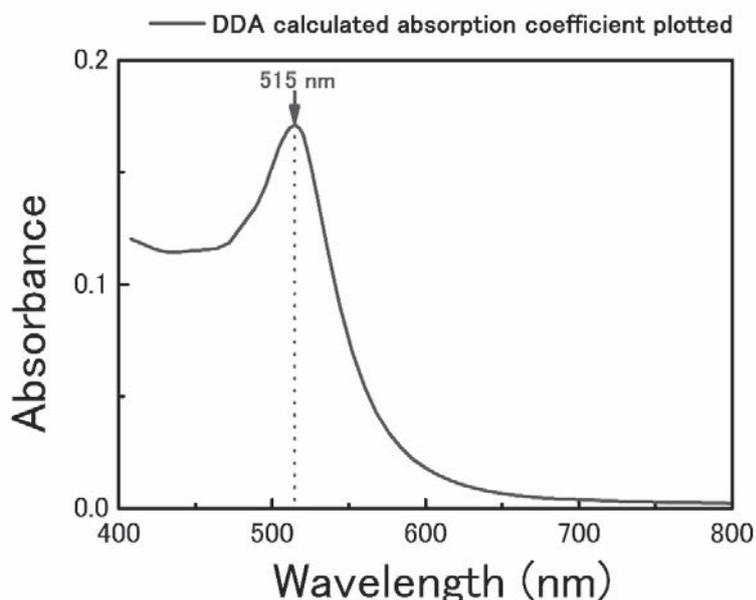


図1 DDA 法による計算シミュレーション吸収スペクトル（石英ガラス基板上の扁平金ナノ粒子、金ナノ粒子の直径：27.5nm、金ナノ粒子の高さ：22.5nm、石英ガラス基板の誘電率：3.9）

図1は、DDA 法による計算シミュレーション吸収スペクトルの一例を示す。半球の石英ガラス赤道面上に扁平な金ナノ粒子を中心に置いたモデルを構築して計算を行った。計算に用いた材料の条件をキャプションに示した。北海道大学で実施した先行研究では、石英ガラス基板の誘電率が3.75から2.25まで減少していることが、分光光度計による吸収スペクトルの測定とDDA法による計算シミュレーション吸収スペクトルとの比較検討から示唆された[3]。

4. まとめと今後の計画

エリプソメーターによる表面反射率の測定とDuET照射による結果の解析について引き続き行い、今後引き続き実施するDDA法による計算結果と比較検討し外部発表を計画している。

参考文献

- [1] B. Draine and P. Flatau, User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT7.3, <http://arxiv.org/abs/0809.0337> (2013).
 [2] P. Flatau and B. Draine, Optics express **20**(2), 1247 (2012). <http://dx.doi.org/10.1364/OE.20.001247>
 [3] Meng, X., Shibayama, T., Yu, R., Ishioka, J., & Watanabe, S., Anisotropic surroundings effects on photo absorption of partially embedded Au nanospheroids in silica glass substrate. *AIP Advances*, **5**(2), (2015) 027112.

本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

Ruixuan Yu, T. Shibayama, S. Yatsu, J. Ishioka S. Watanabe, S. Kondo and T. Hinoki, "Correlation between dielectric constant change of glass substrate after ion irradiation and LSPR wavelength", The 6th International Symposium of Advanced Energy science~Towards the Realization of Zero-Emission Energy~, Sep. 1-3, 2015, Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan, Poster

RNA 変異導入による 細胞内エネルギー産生システムの制御

福田将虎¹, 森井孝²

¹福岡大学理学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

生物はタンパク質機能を巧みに利用し、クリーンかつ高効率なエネルギー産生・利用を行っている。これら細胞内タンパク質は、DNA から転写されたメッセンジャーRNA (mRNA) の情報を基に翻訳され、化学反応、構造形成、情報伝達、運動、栄養の貯蔵・輸送等の様々な役割を担っている (図 1)。従って、細胞内標的タンパク質機能を自在に調節する技術は、エネルギー産生・利用機構を始め、多くの生体内プロセスを制御できるため、分子機構の理解や有用物質の産生等の幅広い分野で応用されている。これまでに DNA 情報を改変する技術が、細胞内タンパク質機能及び発現量の制御において広く用いられてきた。また近年、ゲノム編集技術と呼ばれる画期的な変異導入技術が開発され、高効率かつ特異的に DNA の情報を自在に改変できるようになってきた。しかしながら、DNA 情報改変は細胞に永続的な変化をもたらすため、本来の細胞状態を変えてしまうことに加え、タンパク質機能を制御するタイミング及びその持続時間をコントロールするには煩雑な操作が必要である。一方 RNA は、DNA と同様に遺伝情報を有するが、細胞内においては一過的な分子である。つまり、RNA の情報を改変する技術を開発することによって、標的タンパク質機能を一時的に制御することが可能になる。そこで本研究は、部位特異的 RNA 変異導入による、細胞内標的タンパク質機能制法の開発を目的とした (図 1)。

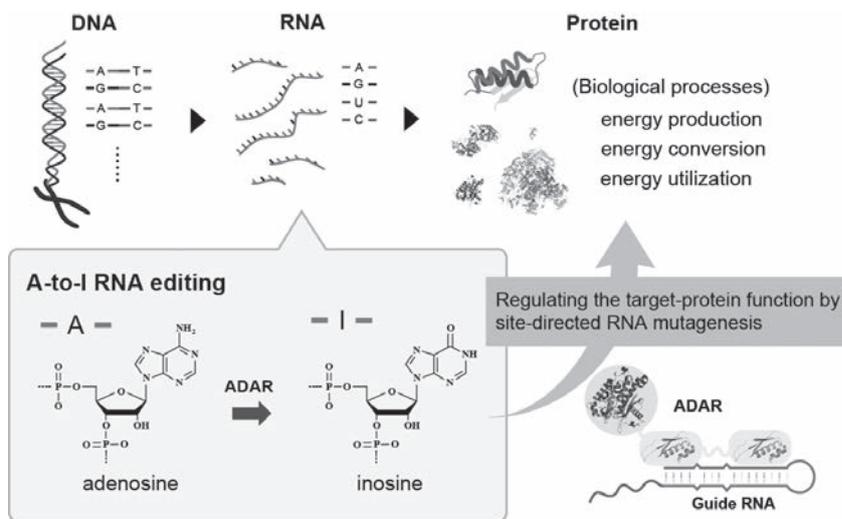


図 1 研究目的と概要

【実験方法・結果】

編集ガイド RNA を用いた部位特異的 RNA 変異導入による標的タンパク質の機能発現制御

我々はこれまでに、編集酵素である二本鎖特異的アデノシンデアミナーゼ (ADAR) を標的 RNA に誘導し、部位特異的にアデノシン (A) をイノシン (I) に変異する機能性 RNA 「編集ガイド RNA」の設計方法を考案し、*in vitro* において任意の標的アデノシンを高効率に編集する方法論を開発している。mRNA 上の I は、翻訳の際にグアノシン (G) として認識される。つまり、A→I 変異によるコドン改変により、細胞内標的タンパク質の機能を制御できる。そこで本研究では、*in vitro* 編集反応及び翻訳反応を組み合わせたルシフェラーゼレポーターアッセイにより、本 RNA 変異導入法がタンパク質機能

発現を制御できるかを明らかにすることを目的とした。具体的には、Renilla luciferase (Rluc) mRNA の 104 番目の Trp コドン (UGG) を終止コドン (UAG) に改変したレポーター mRNA (Rluc W104X mRNA) を用いて、RNA 変異導入により終止コドンを UIG に変異させることで、成熟型の Rluc が翻訳されるかを検証した (図 2A)。まず、標的終止コドンを Trp コドンに改変できるように、A311 を標的とする編集ガイド RNA (AD-guide Rluc_A311) を設計・合成した。Rluc W104X mRNA に精製した編集ガイド RNA を加え、アニーリング反応により複合体を形成させ、組換え ADAR2 を用いた *in vitro* 編集反応を行った。反応後、RT-PCR により Rluc W104X mRNA の cDNA を合成し、ダイレクトシーケンスにより A311 の編集割合を解析した。編集解析の結果、標的アデノシンは編集ガイド RNA 依存的にほぼ全て編集された (図 2B)。続いて、得られた編集反応後の mRNA を鋳型として、Rabbit Reticulocyte Lysate System (Promega 社) を用いて *in vitro* 翻訳反応を行い、成熟型 Rluc の発現をルシフェラーゼ発光測定により評価した。結果、編集反応後の mRNA を鋳型にした場合のみ、ルシフェラーゼ発光に由来するスペクトルが観測された (図 2C)。また、編集反応と翻訳反応を同時に行う条件においても、成熟型 Rluc の発現を確認した。以上の結果より、本 RNA 変異導入法が標的タンパク質機能制御に適用できることを証明した。今後は、本変異導入法を細胞内 RNA に適用し、細胞内標的タンパク質機能制御法に展開する。

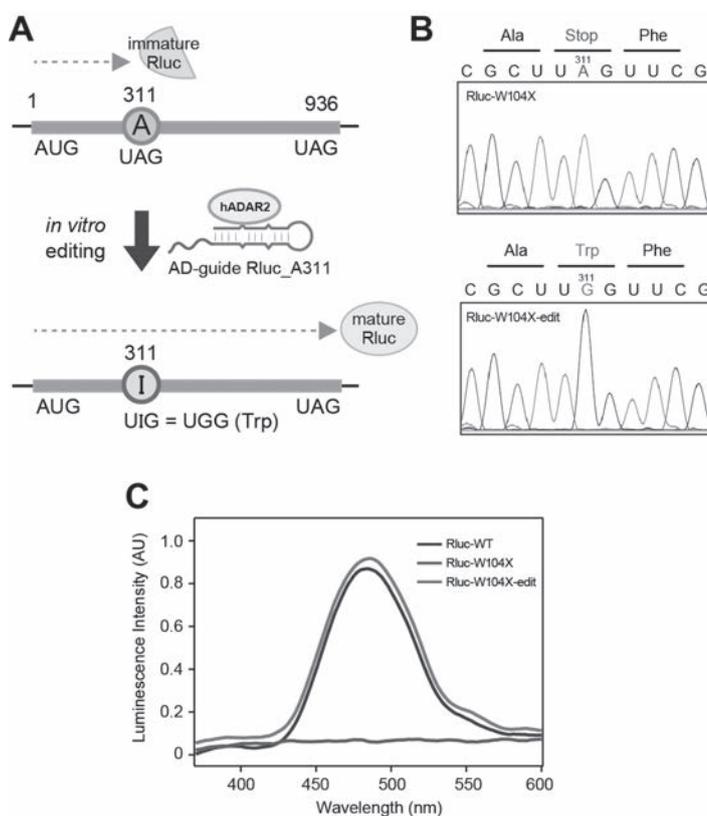


図 2 RNA 変異導入による標的タンパク質の機能発現制御 (A) 変異体ルシフェラーゼ mRNA (Rluc-W104X) を用いたレポーターアッセイ概略図。(B) 編集反応前 (Rluc-W104X) 及び後 (Rluc-W104X-edit) の編集解析結果。(C) 野生型ルシフェラーゼ (Rluc-WT) 及び Rluc-W104X を鋳型として *in vitro* 翻訳反応を行った後のルシフェラーゼ発光測定。

【本年度 発表リスト】

[学会発表]

梅野 紘充、西垂水 梓、野瀬 可那子、福田 将虎

“hADAR2 による RNA 編集を部位特異的に誘導する機能性 RNA の構築” (ポスター)

第 9 回バイオ関連化学シンポジウム、2015 年 9 月 11、熊本大学工学部

Hiromitsu Umeno, Kanako Nose, Azusa Nishitarumizu, Masatora Fukuda

“Construction of artificial guide-RNAs for a site-directed RNA mutagenesis utilizing intracellular RNA editing by hADAR2” (ポスター)

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Dec. 18, 2015, Honolulu, Hawaii, USA

翻訳開始因子複合体における 情報伝達機構の構造生物学的研究

尾林栄治¹, 浦野健¹, 浅野桂², 片平正人³, 永田崇³

¹島根大学医学部

²カンザス州立大学

³京都大学エネルギー理工学研究所

細胞内におけるタンパク質合成を制御する機構を正確に理解することは、単に生物の基本的生命活動機構を明らかにするというだけでなく、がんやウイルス感染症対策という医学的見地からも非常に重要である。さらに、バイオ燃料を産出する植物や微生物を用いることで、エネルギー工学への応用も可能となる。申請者は、タンパク質合成開始を担うタンパク質翻訳開始因子複合体 (eIF) の立体構造解析を行うことで、反応機構の理解と新規抗がん剤開発に向けた構造基盤の提供を目指すと共に、将来的には本研究を進展させ、バイオ燃料を効率的に生産する系の構築を目指す。

eIF は、生物の基本的生命活動にとって重要なものであるだけでなく、新規抗生物質やウイルスやがんに対する新規薬剤開発のターゲットとしても近年注目を集めている。さらに、eIF はタンパク質翻訳を制御している複合体であり、本研究によりタンパク質の翻訳開始のメカニズムが明らかになれば、様々な生物細胞内でのタンパク質発現をコントロールすることも可能となる。つまり、バイオ燃料を産出する植物及び微生物において、特定の酵素を大量に発現させることで、バイオ燃料の効率的な生産も期待される。このように本研究では、ゼロエミッションエネルギーのためのタンパク質大量発現制御を視野に入れ、eIF の立体構造解析を行い、細胞内タンパク質発現制御を行うための分子基盤を提供する。

私たちは、eIF 複合体の中でも翻訳開始地点の正確な認識に必須な eIF1 タンパク質を中心に、その相互作用と機能の関係を、貴研究拠点の超高感度検出器を備えた核磁気共鳴装置を用いた NMR 解析により明らかにすることを目的に研究を進めた。私たちは昨年からの研究ですでに、eIF1 タンパク質の立体構造、および eIF1 と相互作用する eIF3c および eIF5 との相互作用部位を、NMR 法により同定している。そこで、さらなる詳細な相互作用解析を行うために、部位特異的アミノ酸置換変異体を用いた実験を試みた。その結果、eIF1、eIF3c および eIF5 がどのように複合体を形成しているのか、また eIF5 が eIF1 とリボソームとの相互作用を切り離していることが明らかになった (図 1)。実際に、分析超遠心法による複合体解析を含む様々な生化学的測定を行い、eIF5 が eIF1 と相互作用すると、eIF1 はリボソームと eIF3c と相互作用できなくなり、リボソームから解離する機構を確認できた。翻訳開始の際には、eIF1 がリボソーム-eIF1 複合体から解離することがすでに報告されており、本結果とよく一致する。さらに本研究で明らかになった相互作用は、近年電子顕微鏡で明らかにされたリボソームと eIF 複合体における翻訳部位の電子密度図に非常に良く適合する (図 2)。本研究結果により、いかにして eIF1 がリボソームから解離させられるのか、eIF3c および eIF5 と共に説明できるメカニズムが明らかになった。

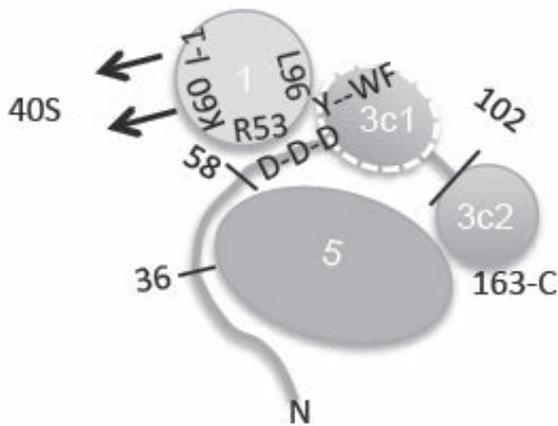


図1 : eIF1、eIF3c および eIF5 の相互作用マップ
 eIF3c の N 末端領域は広い範囲で eIF1 と eIF5 と相互作用しており、eIF1 と eIF5 の eIF3c との相互作用部位は互いに干渉しあっている。eIF5 の eIF3c への結合により、eIF1 は eIF3c より解離する。

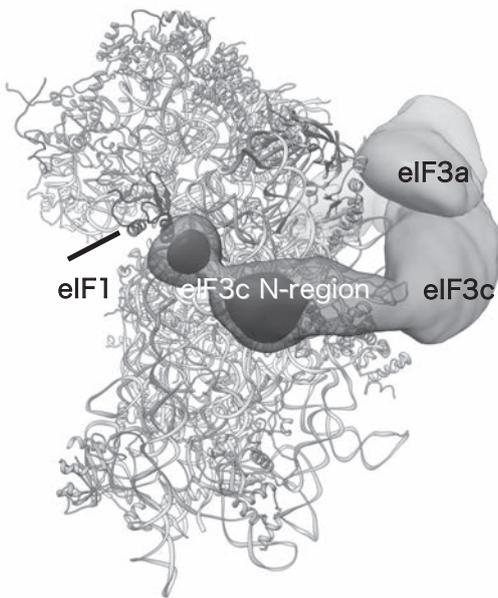


図2 : 電子顕微鏡解析によるリボソーム-eIF 複合体の構造と、eIF1-eIF3c 相互作用部位
 eIF3c の N 末端領域の位置は、報告された電子顕微鏡解析において不明であったが、本研究の結果、eIF1 のすぐ近くにその電子密度が確認された。

1. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

Eiji Obayashi, Takeshi Urano, Katsura Asano, Masato Katahira and Takashi Nagata

“Structural and biochemical studies of eIF1 with eIF3c and eIF5; rearrangement of subunit interaction for accurate recognition of AUG start codon”

第6回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、ゼロエミッションエネルギー研究拠点国際シンポジウム

平成27年9月1日～9月3日 京都大学宇治キャンパス 黄檗プラザ (ポスター発表)

[論文発表リスト]

なし

希少、有害金属回収システム構築を目指した 金属結合性タンパク質の細胞膜直下への集積化

森誠之¹, 森井孝²

¹京都大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

研究目的：

本研究において、生物が有する高選択的な金属結合システムを利用した、効率の良いレアメタルや有害金属の回収システムの構築を目指している。レアメタルは現代の社会において、コンピューター産業をはじめとする各種産業に必須な物質群であるが、その名の通り埋蔵量が少なく希少であることや特定の地域に偏在することから、レアメタルの安定供給には、低濃度試料からの高効率な回収及びリサイクルシステムの開発が急務である。一方、カドミウムやストロンチウムなどの有害金属イオンの回収も、同時に大きな社会問題となっている。

原始生物から高等生物に至るあらゆる生物は、様々な、金属結合タンパク質を保持しており、蓄えた金属を細胞内での触媒として用いたり、細胞応答における重要なシグナルとして用いている。これらのタンパク質機能は、レアメタルの回収や有害金属の除去する手法として、新しい回収システム、除去システムの開発に非常に有用なシステムである。このシステムを生物工学的に応用するためには、これらの金属が細胞膜を通過して細胞内に流入した後、直ぐ金属結合タンパク質をもって捉える必要があるが、現状ではその技術はほとんどないに等しい。

金属結合性タンパク質として、特にカルシウム結合タンパク質、カルモジュリンやカルビンディンに着目した。これは生物ではカルシウムやマグネシウムと結合することが知られているタンパク質であり、同時に細胞内に豊富に発現している。これらのタンパク質はカルシウムだけでなく、亜鉛、カドミウム、ストロンチウム、テルビウムなどといった他の金属イオンとも強く結合することが知られている。レアメタル結合タンパク質の細胞膜直下での機能性を評価し、新しいレアメタル、有害金属イオン除去システムの開発を目指している。

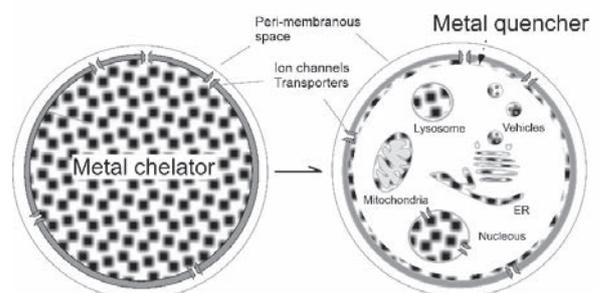


図1 従来型の金属キレート剤（左）と本研究で目標とする金属キレート（クエンチ）分子（右）細胞内の特定領域に集積させることで、優れたキレート剤の開発を目指す。

結果：細胞膜局在型 Ca^{2+} 結合タンパク質の作成及び機能解析

比較的金属イオンに対する特性が知られている、Calmodulin 分子の N 端側に、膜移行型のタグ(ミリスチル化ペプチド)を付加したものを発現ベクター(pCDNA3.0)に導入し、HEK293 細胞に発現させた。ミリスチル化した分子の局在は蛍光イメージングにより細胞膜に局在していることを確認した。 Ca^{2+} イメージングのためカルシウム蛍光試薬(Fura-2AM)を細胞に添加後、カルバコール(CCh)刺激により、細胞内 Ca^{2+} 変化を観察した。

興味深いことに、細胞膜局在型 Calmodulin (MemCaMwt) を発現させた細胞では殆ど細胞内カルシウム濃度上昇は見られなかった (図 2A 丸)。一方、通常の Calmodulin もしくは Calmodulin の Ca²⁺イオン結合領域に 4 箇所に変異を入れた細胞膜局在型 CaM1234 を (MemCaM1234) を同様に HEK 細胞に発現させた場合、空の発現ベクターを発現させたときとほぼ同様の細胞内カルシウム濃度上昇が観察された (図 2B, 図 2A 四角、三角)。この結果は、細胞膜直下にカルシウム結合分子を配置することに大きな意味があると考えられた。但しカルバコール刺激では細胞内ストアからのカルシウム放出も同時に起きるため、次に細胞外からのカルシウム流入に対する効果について検討を加えた。ここでは、カルシウムイオノフォア (イオノマイシン) を同様の細胞に添加している (図 2C)。MemCaMwt はここでも有意にカルシウム濃度上昇を抑制していた。この結果は、MemCaMwt が細胞膜からのカルシウム流入に対して抑制的な効果を示すものである。以上これらの結果はキレート剤としてのカルシウム結合分子の可能性やキレート剤の局所性による効率、効果性を示す重要な知見である。今後の課題として、Calmodulin 以外の金属イオン結合分子による検討、及び他の金属イオンに対するキレート効果を検討する必要がある。二価の金属イオンは様々な細胞内毒性を示し、例えば過剰の亜鉛イオンはアルツハイマー病の発症に繋がるということが報告されている (Bush et al., 1994 Science)。本研究で得られた結果を元にして、より効果的な金属イオンキレート剤の開発を行うことで様々な応用へ繋がることが期待された。

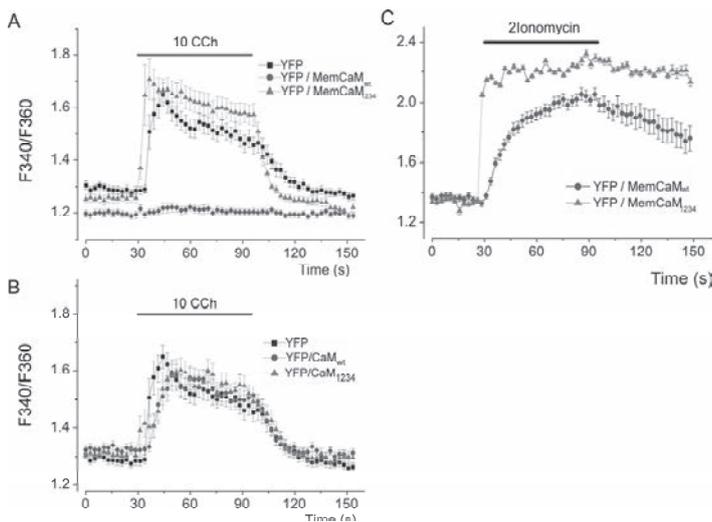


図 2 膜直下集積型カルシウム結合分子によるカルシウム濃度上昇の抑制. A 膜結合型 B 細胞質局在型 C カルシウムイオノフォアによる膜結合型分子の発現細胞におけるカルシウム応答 (CCh, Ionomycin の前数字は濃度 (単位: μM)). n はそれぞれ 10 以上.

[口頭発表リスト]

森誠之, 黒川竜紀, 長谷英治, 丸山輝一, 森泰生
 (京都大学工学研究科合成・生物専攻) 中田
 栄司, 森井孝 (京都大学・エネルギー理工学研究
 所) “Targeting of metal binding proteins in
 local cellular regions towards to development of
 toxic or rare metal recovery system” 第 6 回エ
 ネルギー理工学研究国際シンポジウム ゼ
 ロエミッションエネルギー研究拠点国際シン
 ポジウム, 2015 年 9 月 2 日, 京都, (ポスタ
 ー)

[論文発表リスト]

なし

高熱伝導性を有する鉄系複合材料の重照射効果

橋本直幸¹, 趙笑宇², 佐和雄樹², 藪内聖皓³, 木村晃彦³

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

²北海道大学大学院工学院

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

本研究は、鉄鋼材料に微量のカーボンナノチューブなどを添加して、熱伝導率を飛躍的に向上させた複合材料を開発し、その耐照射性について精査するものである。二酸化炭素排出量を大幅に削減（ゼロエミッション）できる核融合実証炉におけるダイバータ用構造材料の第一候補である低放射化フェライト/マルテンサイト鋼（ $\sim 60\text{W/mK}$ ）よりも熱伝導率が高い材料を用いることによって、第一壁およびプラズマ対向材料が受ける熱を効率よく逃がすヒートシンクとしての役割を有する新規の構造材料を創製する。さらに、対象材料について高エネルギーイオン照射を行い、照射による微細組織変化、機械的特性変化（硬度変化）を調査する。北海道大学に設置されている放電プラズマ焼結（SPS）装置を用いた複合材試料作製、表面観察（SEM）、内部組織観察（TEM）および付属分析機器（EDS, EPMA）などを効率的に利用し、低放射化鋼の熱伝導率をはるかに超える高性能な核融合実証炉ダイバータ用構造材料の製造プロセスを確立し、かつ DuET を用いた高エネルギーイオン照射実験を行うことで対象材料の耐照射特性を吟味することで、ゼロエミッション系核融合炉の実現を目指したい。

2. 実験方法

F82H 粉末は日本原子力研究開発機構より提供されたアトマイズ粉末を使用した。添加材は CF（三菱レイヨン）及び黒鉛化処理を施したカーボンフィラー CF（TypeP）、CF（TypeD）、CNT を使用した。複合材料の粉末はボールミリング法を用いて作製し、混合粉末を SPS を用いて焼結した。全ての焼結体は室温から 600°C まで 8 分かけて昇温した後に 600°C で 2 分保持し、その後 950°C になるまで $50^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温した。最高温度で 10 分間保持した後、 550°C まで降温速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、 550°C で降は炉冷した。温度の測定は放射温度計を用いて行った。接合体の一部を直径 10mm のディスクに加工し、レーザーフラッシュ法により接合体の熱拡散率測定を行った。さらに、作製した複合材料についてナノインデントおよびビッカース硬度計を用いた硬度測定、および引張試験を行い、対象材料の強度特性を精査する。また、京都大学の DuET を用いてイオン照射を行い、TEM による微細組織解析を行う。

3. 結果および考察

Fig. 1 にバルク F82H、F82H 焼結体、F82H-CF-CNT 複合材料の方向ごとの相対密度、熱伝導率測定結果を示す。F82H 焼結体の熱伝導率はバルクの 72% であった。複合材の加圧方向の熱伝導率は F82H 焼結体に比べて 23~43% 低下し、バルクに比べると 43~58% 低下した。一方で加圧方向以外の熱伝導率は、F82H 焼結体に比べ 30~70% 上昇し、バルクに比べると最大で 20% 上昇した。F82H 焼結体の内部には数十 μm 程度の空隙が存在しており、これが F82H 焼結体の相対密度が 95% 前後と低い理由である。複合材料中では F82H 焼結体の空隙部分に CF が充填しているため、相対密度は総じて F82H 焼結体より高い。しかし、複合材料の F82H/CF の界面は多くの空隙が存在しており、さらに添加材は F82H 母相中に不均一に凝集しており、加圧により損傷しているものも多い。損傷した CF の凝集体内部にも空隙が生じており、効率的な熱伝導を阻害している。

本研究で作製した F82H-CF-CNT 複合材料は、京大の DuET にてイオン照射実験を行う予定であり、これにより被照射複合材料の耐照射性や機械的特性評価の取得が期待される。

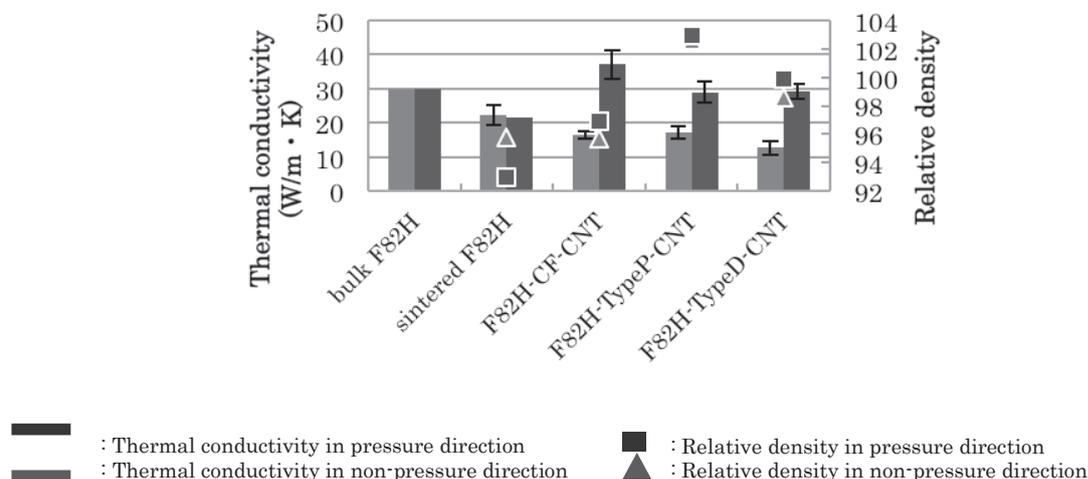


Fig. 1 密度、熱伝導率測定結果

4. まとめ

Fe-CF-CNT 複合材料の作製プロセスを、F82H-CF-CNT 複合材料の作製に応用し、F82H 焼結体に比べて 3 倍高い熱伝導性を有する複合材料の作製を試みた結果、以下のことがわかった。

1. 加圧方向において F82H-CF-CNT は F82H 焼結体に比べ最大で 1.7 倍の熱伝導率上昇を示した。
2. F82H-CF-CNT の混合粉末を Fe-CF-CNT 混合粉末と同様の条件のもと作製したが、良好な分散性は得られなかった。
3. F82H/CF 界面に多くの空隙が存在し、また CF の分散も不均一で凝集体を形成していた。
4. 界面の熱伝達率を考慮して作製試料の熱伝導率を評価した結果、実測値に近い値が得られた。
5. F82H 焼結体に比べて 3 倍の熱伝導率を有する F82H-CF-CNT 複合材料を作製するためには、プロセスを最適化する必要があり、指針となる主要素は以下の点である。
 - F82H 粉末の粒径
 - F82H-CF-CNT 混合粉末の作製条件
 - F82H/CF 界面の空隙を減らすような F82H-CF-CNT の焼結条件の最適化（液相焼結の検討）

学会における発表リスト

- [1] X. Zhao, N. Hashimoto, A. Kakitsuji, T. Imanishi, S. Ohnuki, “Development of iron-based composites with high thermal conductivity for DEMO reactor”, ICFRM-17, Aachen, Germany 2015.10.11-16
- [2] N. Hashimoto, “Development of iron-based composite with high thermal conductivity for DEMO”, The 4th Japan-Korea Joint Workshop on Nuclear Materials – Nuclear Fusion Materials, Gyeongju, Korea 2015.10.28.
- [3] N. Hashimoto, Y. Sawa, X. Zhao, A. Kimura, “Heavy Irradiation Effect on Fe-based Composite Materials with a High Thermal Conductivity”, 第 6 回京大エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2015.09.02.

Fe 系構造材料中のナノクラスタ - 解析

渡辺英雄¹, 田中智成¹, 都留拓也¹, 木村晃彦²

¹九州大学

³京都大学エネルギー理工学研究所

研究目的

原子炉構造材である圧力容器鋼は、原子炉の高経年化に伴い、中性子照射による照射脆化が懸念されている。圧力容器鋼の照射硬化型脆化メカニズムとしては、1)Cu析出物が原因によるもの。2)マトリクス欠陥によるもの。この2つの脆化メカニズムが提案されている。特にマトリクス欠陥の形成に伴う照射脆化のメカニズムを解明するためには、照射欠陥集合体(格子間原子型(I)、空孔型(V)転位ループ)の形成挙動を明らかにすることが必要である。照射欠陥の形成には、添加されている様々な溶質原子が大きく関与していると考えられており、特にMnは転位ループ形成に重要な元素である。そこで、本研究ではMn含有量の異なるモデル合金に中性子照射を行い、それらの硬度変化及び組織観察からマトリクス欠陥の形成メカニズムを検討する。

研究方法

本実験では、ベルギー・モル研究所に設置されている原子炉(BR2)にて中性子照射したモデル合金を用いた。照射条件は、290°C 照射量 5.7×10^{23} (n/m²) 0.1dpa である。これらの試料を東北大学金属材料研究所量子エネルギー材料科学国際研究センター内に設置された引張試験機とビッカース硬度計を用いて、照射後試験を実施した。また、九州大学 RI センター内に設置した島津製作所製の H MV-1-SNJ ビッカース硬度計にて硬度の回復過程を真空中での熱処理により調べた。これには、日本電子株式会社製の加熱ホルダーを用いて、中性子照射したモデル合金を 290°C、320°C、350°C から 600°C まで 50°C 刻みで 30 分間熱処理し、それぞれの熱処理が終わった時点でビッカース硬度を測定した。この実験により、熱処理による硬度の低下幅の大きな温度帯を特定し、中性子照射したモデル合金の試料を東北大学金属材料研究所量子エネルギー材料科学国際研究センター内に設置された電気炉で熱処理し、同センターの引張試験機とビッカース硬度計を用いて試料の脆化の回復を観察した。

実験結果

図1は、未照射のモデル合金試料とBR2において照射したモデル合金試料について引張試験を行ったものである。図1から、照射脆化により降伏応力が未照射の試料に比べ上昇していることが分かる。図2は、BE2において照射したモデル合金の試料について、ビッカース硬度試験を行ったものである。図2より照射脆化によって硬度が上昇したことが分かる。Fe-1.4Mn-0.8Ni の中性子照射した試料を TEM にて観察した。図3にその TEM 写真を示す。図3より、顕著な転位ループが観察できたこれが脆化の主要因だと考えられる。

熱処理による照射脆化の回復挙動を観察するために、中性子照射した A533B(A), A533B(B), Fe, Fe-1.4Mn, Fe-1.4Mn-0.8Ni の試料について、290°C、320°C、350°C から 600°C まで 50°C 刻みで 30 分間熱処理し、熱処理が終わった時点でビッカース硬度を測定した。図4にその結果を示す。図4より450°C付近で熱処理による硬度の低下幅が大きいことが分かる。そこで、450°C付近で脆化要因の分解が起こったと考えられる。

まとめ

未照射のモデル合金の試料と、BR2において中性子照射をした試料および、照射後熱処理を施した試料を比較することで以下のことが分かった。

1. 照射試料では、典型的な照射脆化が見られた。
2. Fe-1.4Mn-0.8Ni 照射試料の TEM 観察では、転位ループが確認できた。
3. 熱処理により硬度の回復が確認でき、回復は 450°Cで特に顕著である。

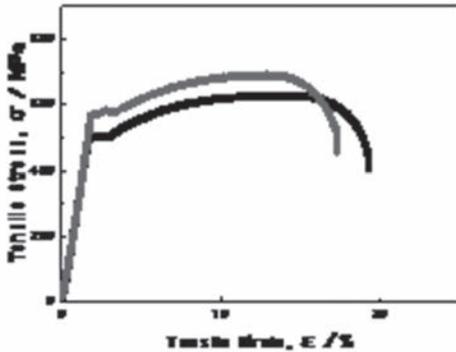


図1 照射による引っ張り特性変化 (A533B(A))

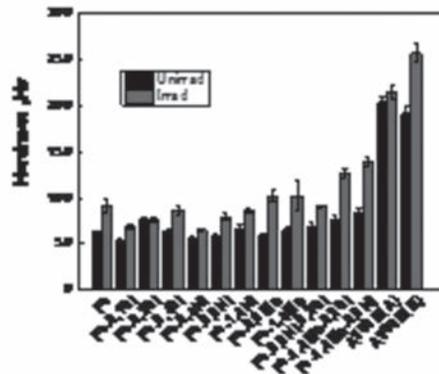


図2 照射前後の硬さ変化

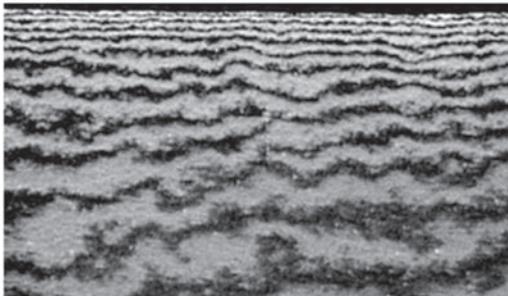


図3 格子間原子型転位ループの形成

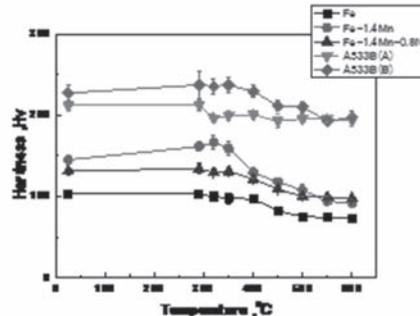


図4 熱処理による硬さ変化

成果発表

- 1) ”Hardening and Microstructural Evolution of A533B Steels Irradiated with Fe Ions and Electrons” H. Watanabe, A. Arase, T. Yamamoto, P. Wells, T. Onishi, G. R. Odette, to be published in Journal of Nuclear Materials
- 2) “BR2にて中性子照射した軽水炉圧力容器モデル合金の照射脆化と熱処理による回復” 田中智成、渡辺英雄、日本原子力学会九州支部講演会（平成27年12月）
- 3) “原子炉圧力容器鋼における照射脆化のNi濃度依存性” 都留拓也、渡辺英雄、日本原子力学会九州支部講演会（平成27年12月）
- 4) “電子線照射下での圧力容器モデル合金の硬度測定とカスケード損傷の影響” 高村一輝、渡辺英雄、日本原子力学会九州支部講演会（平成27年12月）
- 5) TMS2015 オーランド、米国、平成27年3月 "Effects of Cu and Mn on Radiation Induced Hardening and microstructure" H. Watanabe, Y. Kamada
- 6) TMS2015 オーランド、米国、平成27年3月 "Effects of dose rate and primary defect structure on microstructural evolutions in RPV steels" T. Yamamoto, H. Watanabe et al.

ナノインデンテーション法によるセルロースナノファイバー強化樹脂複合材料の力学特性解析

清水吉彦¹, 榊原圭太¹, 辻井敬亘¹, 笠田竜太²

¹京都大学化学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

[緒言]

セルロースは、最も多く存在するバイオマス由来の高分子であり、カーボンニュートラルな材料としての有効利用が期待されている。特に、木材などを原料としたパルプを物理的あるいは化学的処理し、解繊することにより得られる、幅数十 nm、長さ数 μm のセルロースナノファイバー(CNF)には、高結晶弾性率など優れた力学特性およびナノ分散による透明性が潜在するため、軽量・高強度で透明な複合材料の補強材としての利用が期待されている。しかしながら、CNF は水酸基を有し、分子内、分子間の強い水素結合が特有の物性を発現する一方、その親水性ゆえに、疎水性の樹脂に対する分散性が悪く、さらには、界面強度が小さいため、フィラーとして CNF が本来もつ上記の特性を十分に活用できない課題があった。バクテリアセルロース(BC)は、微生物が産出するセルロースであり、そのハイドロゲルはナタデココとして知られ、CNF が微細で複雑に絡み合ったネットワークを形成している。本研究では、BC ゲルの内包水を段階的溶媒置換を経てモノマーに置換した後、重合することで、微細ネットワーク構造を保持した BC を補強材とする樹脂複合材料の作製を企図した。これにより、樹脂複合材料の力学特性発現において、CNF の分散状態の影響を排除することができ、ブロックポリマーなどによる CNF/樹脂間の界面補強効果を評価できるのではないかと考えられる。

[実験]

原料：高濃度の酢酸を含む市販 BC ゲル (Fujicco Co. Ltd.) を精製水に置換、NaOH 水溶液 (1wt%) で煮沸後、精製水で十分に置換して精製した。Methyl methacrylate (MMA)：アルミナカラムに通して重合禁止剤を除去した。重合開始剤：再結晶した 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) を用いた。

複合体の作製：作製方法を Fig.1 に示す。精製した BC ゲルに 9 倍重量の THF を加え、振とう機で 12 時間振とうさせた。溶媒を入れ替えてこの操作を 3 回行い、その後 soxhlet 抽出器 (乾燥剤：モレキュラーシーブス) を用い、BC ゲル内の水を THF に置換させた(図 1a)。次に、同様な処理により MMA (12 時間×3 回)、最後に 5.0×10^{-3} mol% の AIBN を含む MMA に置換した(図 1b)。凍結脱気処理し、アルゴン雰囲気下、60 °C12 時間 → 70 °C12 時間 → 100 °C12 時間と段階的に温度を上げ、重合させた(図 1c)。

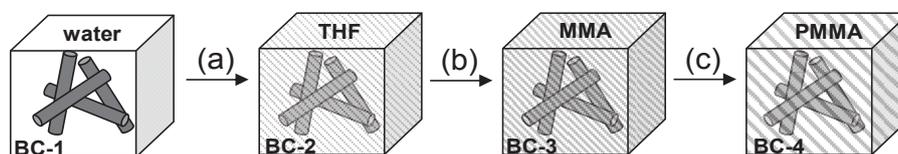


図 1. 溶媒置換法による BC/PMMA 複合材料の作製

キャラクタリゼーション：PMMA の分子量および分子量分布を GPC 測定により、重合率を ¹H NMR 測定により決定した。複合体サンプルは破断面を研磨紙で表面出した後、ナノインデンター (Agilent, G200) による力学特性評価を行った。

[結果と考察]

組成

MMA 置換後のゲル内における BC 量及び各溶媒量を乾燥重量測定と ^1H NMR 測定により算出し、重量分率を得た(表 1)。溶媒置換前の BC および水の重量分率との比較から、溶媒置換により BC の凝集によるゲルの体積収縮はほとんどなく、また、水と THF が極少量まで除去できていることを確認した。すなわち BC の微細ネットワークが保持された MMA 置換 BC ゲルが作製できた。

次に重合反応を行った後、 ^1H NMR 測定より重合率を、GPC 測定より分子量・分子量分布を求めた(表 2)。重合率は非常に高く、未反応の MMA はほとんど含まれなかった。また、バルク部分と複合体部分で重合率及び分子量に差はほとんどなかった。

力学特性

得られた BC/PMMA 複合体のナノインデントレーション測定を行った。図 2 に表面からの押込み深さに対する弾性率を示す。測定面を研磨することにより、測定精度は飛躍的に向上した。弾性率は、浅い領域では表面出しの損傷のため小さいが、6000 nm で一定値に収束し、7000 - 8000 nm の領域ではバルク部分で 4.8 GPa に対し、複合体部分では 5.1 GPa であった。よって、これらの差から複合化による補強効果は 0.3 GPa であった。複合則による複合材料の補強効果は、セルロースの繊維軸方向の結晶弾性率を 138 GPa とすると、BC の体積分率が 0.5 % の場合、おおよそ 0.6 GPa と見積もられ、微細ネットワーク構造を有する BC による補強効果を確認することができた。

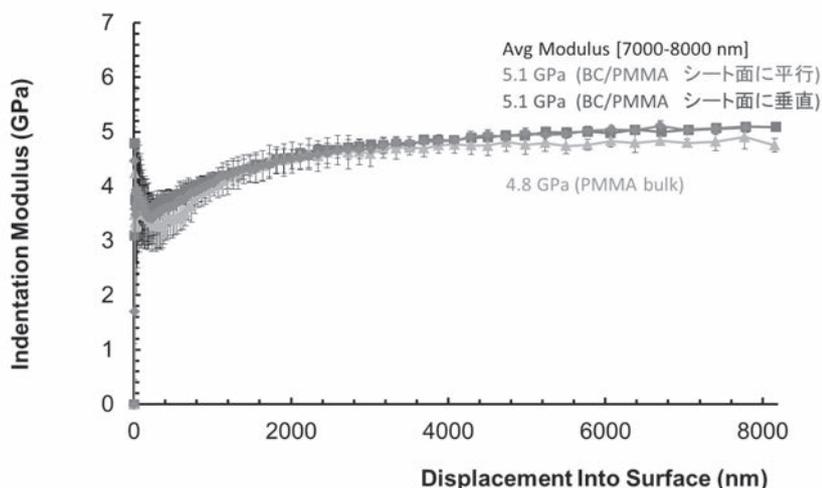


図 2. ナノインデントレーションによるヤング率の測定

謝辞

本研究はゼロエミッションエネルギー研究拠点 (ZE27B-14) の支援を受けて遂行した。ここに深く感謝の意を表す。

[発表リスト]

清水吉彦・秋元周平・榊原圭太・辻井敬亘、“微細ネットワーク構造を保持したバクテリアセルロース/PMMA 複合材料の創製と力学特性”、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日～17 日、東北大学 (ポスター)

RNA 配列特異的に作用する人工酵素の創製

今西未来¹, 篠田昂樹¹, 中田栄司², 森井孝²

¹京都大学化学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

[背景・目的]

遺伝子情報や RNA の活性を自在に調節できる技術は、バイオエネルギーの効率的生産のための応用など、地球環境問題の解決に向けた新しい技術として期待されている。DNA 配列特異的に遺伝子情報を操作する技術は近年飛躍的に進展している一方で、RNA を塩基配列特異的に制御することは未だ困難である。

真核生物の分化や発生過程で mRNA の翻訳や安定性の制御に関与する Pumilio and FBF homology (PUF) タンパク質ファミリーは RNA 結合部位として Pumilio homology domain (PUM-HD) をもつ。PUM-HD は約 36 アミノ酸残基からなる類似した構造をもったユニット 8 つと隣接する N 末端、C 末端領域から構成される (図 1)。各ユニットにおける 12 番目、16 番目のアミノ酸残基が塩基を認識し、その組み合わせによって認識塩基が決まる。そのため、PUM-HD は RNA を標的とする人工酵素のデザイン基盤として有望である。しかしながら、認識 RNA が 8 塩基しかないため、トランスクリプトーム中で特定の mRNA を制御する際、標的選択性が不十分であることが予想される。そこで本研究では、PUM-HD を基にユニット数を増やして認識塩基数を増加させることで、

標的 RNA に対してより高い配列認識能をもつ RNA 結合タンパク質を創出することを目指した。これまでにユニット伸長の例として 8 ユニット PUM-HD の 5、6 番目のユニット間に RNA 結合 8 ユニットの挿入した 16 ユニット PUM-HD が報告されている (Filipovska, A. *et al.* (2011) *Nat. Chem. Biol.* 7, 425-427)。16 ユニット PUM-HD は 8 ユニット PUM-HD よりも標的配列 16 塩基に対して強く結合し、ユニット間への挿入の有効性が示唆された。一方で、16 ユニット PUM-HD は挿入した 8 ユニットの標的配列を含む配列 (部分一致配列) にも結合を示したことから、標的 RNA 特異的に認識するために連結方法の検討が必要であると考えた。挿入位置に関する網羅的な知見を得るために、各ユニット間へ 8 ユニットの挿入した 16 ユニット型 PUM-HD を作製し、その RNA 結合に関して検討した。

[方法]

1. PUM-HD 発現プラスミド DNA の作製

PUF Assembly kit (Abil, Z., *et al.* (2014) *J. Biol. Eng.* 8, 1-11) を用いて、8 塩基を標的とする 3 種類の PUM_HD (PUM_A, PUM_B, PUM_C) をコードする DNA を構築した。さらに、Gibson Assembly 法によって PUM_A の RNA 結合 8 ユニットの PUM_B もしくは PUM_C の各ユニット間に導入した 16 ユニット型 PUM-HD をコードする DNA を作製した。これらの 8 ユニット型もしくは 16 ユニット型の PUM_HD をコードする DNA 断片を pCI vector および pET28b vector へ導入し、哺乳類細胞発現ベクターと大腸菌発現用ベクターを構築した。

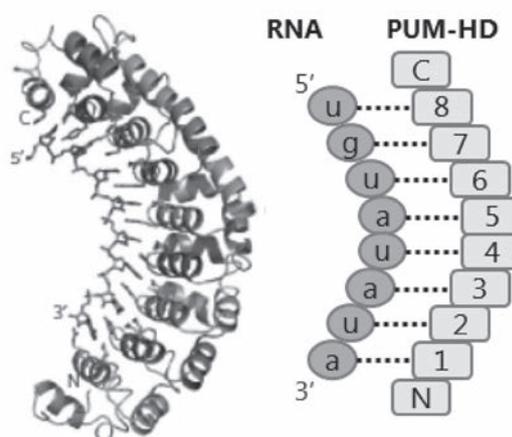


図 1 PUM-HD の構造 (左) と RNA 塩基認識の模式図 (右)

2. 細胞内の結合能の評価

作製した PUM-HD の RNA 結合能を検討するために、ルシフェラーゼ遺伝子 5'非翻訳領域に標的配列を導入したレポーターベクターを作製した。哺乳類細胞発現ベクターとレポーターベクターを NIH3T3 細胞へ同時に形質導入し、24 時間培養後のルシフェラーゼ活性を Dual luciferase reporter system を用いて測定した。ルシフェラーゼ発現量の抑制率を指標として RNA 結合能を評価した。

3. *in vitro* 結合能の評価

大腸菌発現用ベクターを用いて *E. coli* BL21(DE3)の形質転換を行い、菌体を回収後、破碎、遠心分離によって得た可溶性画分から His-tag アフィニティカラムによってタンパク質を精製した。精製 PUM-HD と 5'FAM 修飾 RNA を用いてゲルシフトアッセイを行った。

[結果・考察]

レポーターアッセイの結果、16 ユニット型 PUM-HD のうち、挿入位置によって RNA 結合能を持つものと持たないものがあることが明らかになった。また、結合能を持つ 16 ユニット型 PUM-HD は、標的とする 16 塩基中に変異を導入したレポーターを用いた場合には、ルシフェラーゼの発現抑制をほとんど示さなかった。このことから、これらの 16 ユニット型 PUM-HD は標的配列全体に対して結合していることが示唆された。さらに、タンパク質レベルで標的 RNA への結合を検証するために、標的配列、及び変異導入配列を含む RNA を用いてゲルシフトアッセイを行った。その結果、ルシフェラーゼアッセイで RNA 結合活性を示した 16 ユニット型 PUM-HD は、標的 RNA 配列への結合を示し、部分一致 RNA 配列への結合と比較して 200 倍程度親和性が高いことが明らかになった。一方、8 ユニット PUM-HD はこれら 2 種類の RNA に対して同等の結合親和性を示した。以上から、これらの 16 ユニット PUM-HD は既存の 8 ユニット PUM-HD に比べて高い標的選択能をもつことが示唆された。本結果は、より長い RNA 領域を配列選択的に標的とする人工 RNA 結合タンパク質のデザインに向けて、有用な知見を与えるものである。

[発表リスト]

Shinoda, K., Imanishi, M., Futaki, S., Nakata, E., Morii, T., “Design of Artificial Enzymes Targeting RNA in a Sequence-specific Manner”, 第 6 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム・ゼロエミッションエネルギー研究拠点国際シンポジウム, 2015 年 9 月 2 日, 宇治市 (ポスター)

篠田昂樹, 今西未来, 二木史朗, 「PUM ホモロジドメイン (PUM-HD) を用いた新規配列特異的 RNA 結合タンパク質の開発」, 日本薬学会第 136 年会, 2016 年 3 月 28 日 (発表予定), 横浜市

高効率熱交換機器用SiC材料の液体金属脆化に関する研究

朴昶虎¹, 野澤貴史¹, 笠田竜太², 谷川博康¹, 小西哲之²

¹日本原子力研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 回転流動高温リチウム鉛合金とSiC材料の共存性

【背景・目的】高効率熱交換機器用SiC材料の液体金属Pb-Liとの共存性評価を行うにあたり、SiC材料の液体金属脆化に関する研究に関する物理的・化学的な反応機構を明らかにするため、ゼロエミッションエネルギー共同利用・共同研究として京都大学の最先端施設を用いた昨年度の成果として、高純度CVD SiCは、静止場Pb-Li合金中において1100°C以下・1000h以内において優れた共存性を示すことが従来の研究としてキャプセル試験から腐食されないことが明らかとなっている。一方、高温流動下におけるCVD SiCのPb-Li合金との共存性に関する情報は極めて限定的である。そこで本研究では、900°CのPb-Li合金とCVD-SiCの回転流動場ディスク回転試験装置を用いて腐食評価する事を目的とする。

【実験方法】流動場900°Cの液体Pb-Li合金とCVD SiCの共存性について、ディスク回転試験装置を用いて1000h及び1800hの実験を行った。試験後の断面SEM観察及び元素マップ分析をEPMA (JEOL JXA-8500F) によって行った。

【結果・考察】図1に示した様に1000h後の無回転及び回転条件と1800h後の回転条件の900°CのPb-Li合金に浸漬した後のCVD SiCの断面SEM像を示した。無回転条件では、試料の表面変化は見られなかった。一方、回転条件下においては、試料表面には反応層の形成が見られた。また、反応層はディスク試験片の半径方向外側においてより顕著に形成していることが分かった。図2に、900°C・1800h・回転試験後のディスク試験片の中心から半径方向の位置に対する反応層の厚さと減肉厚さを示す。これまでの研究においてNITE SiC/SiC複合材料に対する同様の試験を行った結果も併せてプロットした。1000h・回転試験後では反応層の厚さは半径方向の中心から13mm外側に向かうにつれて厚くなるが、1800h・回転試験後では内側と外側の反応層の厚さに変化はほぼ見られず、26.9µm程度であった。図3に、900°C・1800h以下の回転腐食試験後のCVD SiC試験片の断面元素マップ分析結果を示す。無回転条件では反応層は見られなかったが、回転条件では酸化物と思われる反応層の形成が確認された。

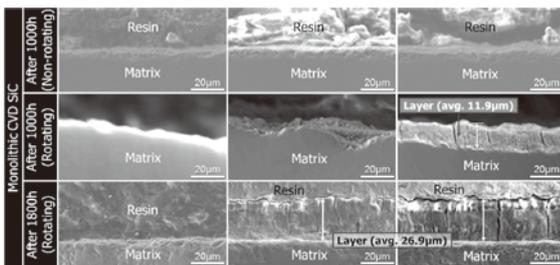


図1 900°CのPb-Li合金に浸漬した後のCVD SiCの断面SEM像

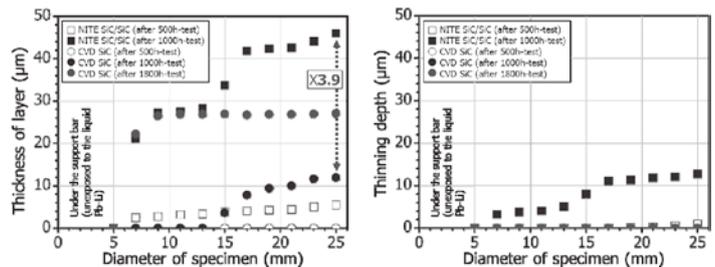


図2 900°C・1800h・回転試験後のディスク試験片の中心から半径方向の位置に対する反応層の厚さと減肉厚さ

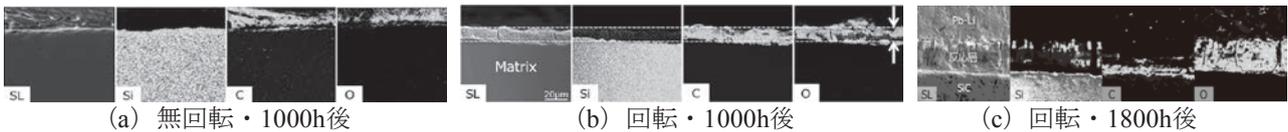


図3 900°Cの回転腐食試験後のCVD SiCディスク試験片の断面元素マップ分析 (中心から半径方向25mm)

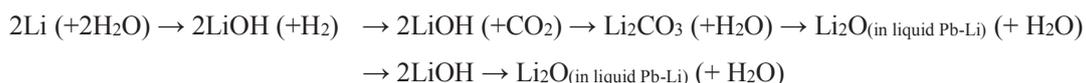
2. リチウム鉛インゴットの表面状態分析

【背景・目的】SXES、rf-GD-OESを用いてPb-Li中のLiの化学状態や空間分布を調べることが可能であることを示した。XRDにより大気曝露したPb-Liインゴットの表面には鉛水酸化物が形成することから、rf-GD-OESによる元素深さ分布の分析結果によると、グローブボックス (O₂濃度≤0.1ppm) 中に保管し

たりチウム鉛は、表面から深さ約2 μm 程度まで、Li, O, Cの濃化が見られた。SXESによると、Pb-Liの表面には、Li₂O粉末やLi₂O₂粉末と同様のLiのサテライトピークが見られ、Li-O結合の存在が示唆された。これらの結果は、Pb-Liの表面には鉛水酸化物とLi酸化物あるいは水酸化物の複合化合物あるいは混合物が形成することを示唆している。これらの形成によって、リチウム鉛合金からはLiが欠乏していくことも懸念される。また、このようなLiの化合物や混合物の形成は、SiC材料との共存性に対して影響を及ぼす可能性がある。そこで本年は、Pb-Liブロックの保管環境による表面状態の変化をrf-GD-OESを用いて明らかにした。

【実験方法】 分析用試料の表面は、Arガス雰囲気(23–25°C, O₂ ≤ 1ppm, T_d ≤ -80°C)中のグローブボックス内においてSiC紙により機械研磨し、所定の時間保持した。試料表面における元素の深さ分布をrf-GD-OES (堀場製作所GD-Profiler 2) によって分析した。平均スパッタリング速度は、最終的な到達深さの粗さ計による実測から18.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ と見積もられた。

【結果・考察】 図4に、rf-GD-OESによって得られたリチウム鉛合金試料表面上の元素の深さ (スパッタリング時間に凡そ比例すると仮定) 分布を示す。研磨直後のリチウム鉛合金試料表面ではPb、Liともに深さ方向に対してほぼ均一な分布を示した。1ヶ月の大気曝露後については、深さ数 μm に対応するスパッタリング時間まで、LiとOの濃化が顕著に見られた。また、研磨直後には見られなかったCとHの発光も表面付近に捉えられている。大気中に曝露された純Liは、次の化学反応式に示すように、大気中の水分と反応して、Li水酸化物やLi酸化物を形成し、さらに大気中の二酸化炭素と反応して、Li₂CO₃を形成することが知られている。



これらの反応が、Pb-Li合金においても生じたと考えら得る。3ヶ月の大気曝露後には、Pb-Liインゴット表面はより多くのCを含んでいることが示された。また、酸素の濃化も1ヶ月の段階よりも深い領域まで生じており、大気中において形成する反応層は不動態化せずに進展して、LiOHとLi₂CO₃などを含む反応層がPb-Liの加熱によりLi酸化物 (Li₂Oなど) に変わってPb-Li中に含まれることが示唆される。このことから、Pb-Liインゴットの管理においては不活性雰囲気が必要であることが明らかとなった。

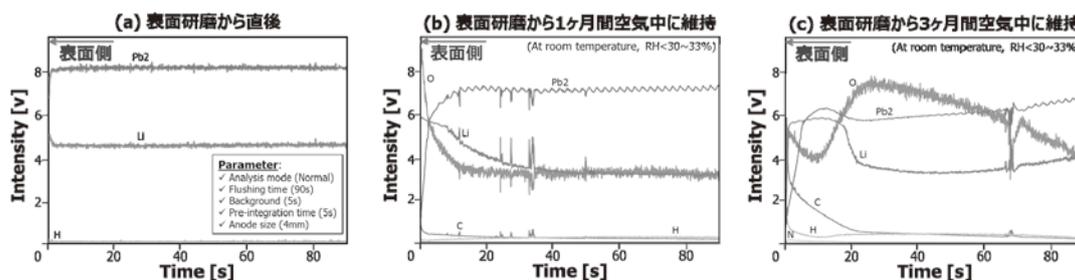


図4 rf-GD-OESによって得られたリチウム鉛合金試料表面上の元素の深さ分布 (4mm)

3. 本年度 発表リストについて

【口頭発表リスト】

- [1] C. Park, K. Cheng, T. Nozawa, R. Kasada, H. Tanigawa, S. Konishi, "Investigation of inclusions in various Pb-Li for liquid metal breeding blanket system", The 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-12), ICC Jeju, Jeju Island, Korea, 14-18 Sep. 2015. (Poster presentation)

【論文発表リスト】

- [1] C. Park, K. Cheng, T. Nozawa, R. Kasada, H. Tanigawa, S. Konishi, "Investigation of inclusions in various Pb-Li for liquid metal breeding blanket system". (to be submitted to Fusion Engineering and Design)
- [2] C. Park, T. Nozawa, R. Kasada, H. Tanigawa, S. Konishi, "Compatibility of SiC materials with liquid Pb-Li under rotating flow at 900°C (1)". (in press to Journal of Nuclear Materials)

細胞内エネルギー代謝シグナルの可視化を目指した 蛍光プローブ開発

佐藤慎一¹, 渡邊瑞貴¹, 勝田陽介¹, 田村友樹², 中田栄司², 森井孝²

¹京都大学物質-細胞統合システム拠点

²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景と目的】

近年、RNA があらゆる生命現象に関与していることが明らかとなっており、RNA を研究することは、生命現象の全貌を明らかにする上で極めて重要な課題として位置付けられている。細胞内の RNA の動きを見ること、すなわち RNA の時空間的な細胞内挙動を視覚的に捉えることは、RNA の細胞内での働きを理解するための重要な知見を得ることにつながる。しかしながら、内在性 RNA をライブイメージングするためのツールに乏しいなど技術面の難しさから、細胞内における RNA の動的・空間的な制御機構の大部分は未だ謎に包まれているのが現状である。本研究では、培養液に添加するだけで mRNA の生細胞内動態を観察可能な**蛍光化合物プローブ**とそれを認識する**RNA アプタマー**を利用した**RNA イメージング法の開発**を目指す。

これまでに申請者は、種々の蛍光波長で標的 RNA を検出可能な小分子蛍光プローブの開発を行ってきた [Chem. Commun., 47(16), 4712-4714, (2011)]。このアプローチでは、まず、蛍光クエンチャー-BHQ1 分子に親和性を有する RNA アプタマーを選出する。この RNA アプタマーは、BHQ1 により消光されている「**蛍光基-BHQ1 プローブ**」の BHQ1 部分に結合し、BHQ1 のクエンチャーとしての機能を無効化することで、プローブの蛍光を回復させる。BHQ1 は幅広い波長領域の蛍光を消光する性質を持つため、様々な「色」の蛍光で標的 RNA アプタマーを検出することが可能となった(図 1)。本研究では、BHQ1 認識 RNA アプタマーに配列認識能を付加することで、内在性 RNA 検出が可能な方法論への改良を目指した。

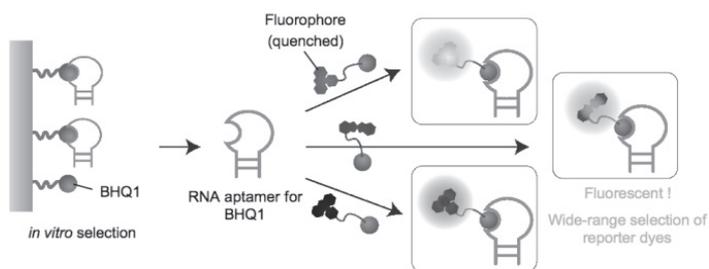


図 1. 蛍光化合物プローブと RNA アプタマーを利用した RNA イメージング法

【方法と実験結果】

：新たな蛍光クエンチャーと RNA アプタマーの組み合わせの開発：

BHQ1 認識 RNA アプタマーは、BHQ1 認識ループとそのループ構造を安定化するステム構造からなる。そのステム構造を RNA 認識アームに置きかえることで、標的 RNA 存在下でのみ BHQ1 認識ループが安定化し、BHQ1 を捕えることができるように RNA アプタマーユニットを設計できる。

BHQ1 を捕らえる RNA アプタマーと同様に、ステムループ構造によって新たなクエンチャーと相互作用する RNA アプタマーを得ることが出来れば、先に報告した RNA イメージング法への適用が可能となると予想できる。そこで申請者は、ループ領域にランダムな配列を組み込んだ RNA ライブラリーを作製し、蛍光クエンチャーに対する In vitro selection を行った。その結果、配列類似性がある 5 つの RNA アプタマークローンを得た (図 2)。これらの RNA アプタマーの配列は、共同利用機器 DNA シーケンサーにより確認した。

Clone	Sequence	Clone Numbers
BBQ01	GGGAUCCAAGCUUGUUUGGC CGCACCCCGAAAAACGA GCCUUUCGACGGAGAAUUC	(3)
BBQ02	CGCACCCCGACAACAACGA	(4)
BBQ03	CGGACCCCUACAACAACGA	(1)
BBQ04	CGGACCCCAU AACAACGA	(2)
BBQ05	CGCAGAUAGCUC ACGA	(4)

図 2. 新たなクエンチャーBBQ650 に対して、In vitro selection により得られた RNA アプタマー

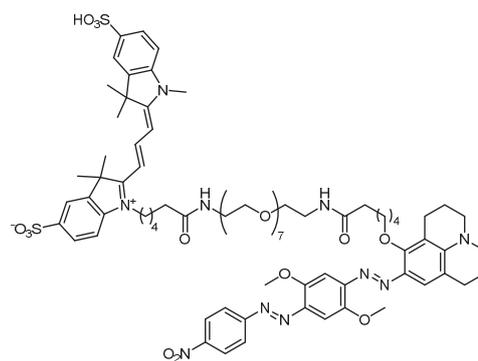


図 3. BBQ650-Cy3 プローブ

: BBQ650 プローブの作製と結合評価 :

得られた RNA アプタマーの RNA 検出性能を評価するため、BBQ650 クエンチャーと Cy3 をコンジュゲートしたプローブを新たに作製した (図 3)。この蛍光プローブは HPLC での精製後、共同利用機器 MALDI-TOF マスによる分子量測定により正しく合成されていることを確認した。In vitro selection により得られた RNA アプタマーは、**標的 RNA 存在下で BBQ650 プローブの蛍光を、BBQ650 プローブ単独の蛍光と比較して約 2 倍回復することが確認できた** (図 4 - 赤○)。この結果は、RNA 認識アプタマーが標的 RNA を配列選択的に認識して、標的 RNA 上で安定な BBQ650 認識ループ構造を形成し、BBQ650 プローブを捕える性質を発揮したことを示唆する。今回作製した BBQ650-Cy 3 プローブは、S/N 比が小さく細胞での RNA イメージングへの適用は困難であると予想される。今後、蛍光基の種類を変更するなど、蛍光プローブの最適化を行っていく予定である。

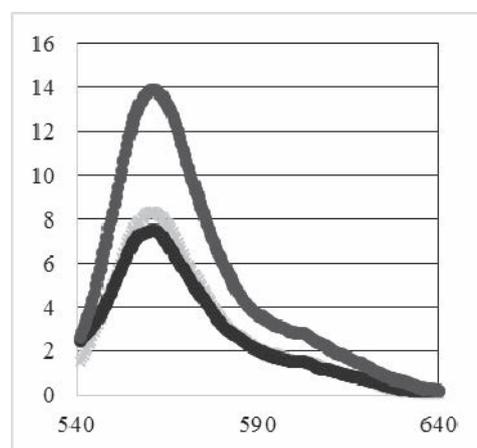


図 4. 標的 RNA の配列選択的ラベル化

【本年度 発表リスト】

[論文発表リスト]

Sato S.*, Watanabe M., Katsuda Y., Murata A., Wang D. O., Uesugi M.*, Live-Cell Imaging of Endogenous mRNAs with a Small Molecule., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**(6), 1855-1858, 2015 (*corresponding author)

ゼロエミッションエネルギーを指向した腫瘍選択性と 診断能を有する BNCT 薬剤の開発

宇都義浩¹, 多田竜¹, 芝一休¹, 中田栄司², 森井孝², 増田開²

¹徳島大学大学院 STS 研究部ライフサイエンス部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

本研究の目的は、蛍光や磁気共鳴を利用したマルチモーダルイメージングなど新規な多機能イメージングが可能な有機シリカ粒子に腫瘍選択的に結合する分子や蛍光分子、ホウ素原子を付加し、腫瘍選択的分子の腫瘍認識能と粒子サイズによるEPR効果によって腫瘍選択的にナノ粒子を集積させ、蛍光特性および安定同位体¹⁰Bの中性子捕捉反応によって生じる即発ガンマ線を利用した腫瘍の診断と、¹⁰Bの中性子捕捉反応で生成するアルファ粒子による腫瘍の破壊を同時に行える新規BNCT剤の創製である。本年度は、有機シリカナノ粒子にホウ素を含有する分子を効率よく導入すること、また、腫瘍選択性を高めるためのサイズ制御を行った。また、得られたホウ素含有有機シリカナノ粒子の腫瘍細胞および腫瘍移植鶏卵やマウスに対する抗腫瘍活性や薬物動態を評価した。

2. 実験方法

中性子捕捉剤の合成：(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane と Difluoro{2-[1-(3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene-N) ethyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrolato-N}boron (DFD-B) もしくは Difluoro{3-ethyl-5-[1-(4-ethyl-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene-N)ethyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato-N}boron (DFE-B) を 28%アンモニア水室温で重合反応させ、ホウ素含有有機シリカナノ粒子 (MPMS/DFD-B および MPMS/DFE-B) を得た。

細胞実験：マウス乳腺癌由来 EMT6 細胞を接着培養した状態でホウ素含有有機シリカナノ粒子を添加して蛍光分析および ICP 発光分光分析により細胞内取込率を評価した。また、核融合型小型中性子発生装置 (京都大学エネルギー理工学研究所 増田開先生所有) を用いて中性子線を 1 時間照射し、WST-1 アッセイにより中性子併用時の抗腫瘍活性を評価した。

腫瘍移植鶏卵およびマウス実験：ホウ素含有有機シリカナノ粒子を 1.5 mg/200 μ l/egg で day 16 の腫瘍移植鶏卵に添加後、各時間毎の腫瘍及び血液を採取し、濃硝酸を用いた湿式灰化後に ICP 発光分光分析によりホウ素濃度を測定した。また、同様に腫瘍移植マウスでも薬物分布を評価した。

3. 結果及び考察

合成した MPMS/DFE-B (平均粒径：400 nm) と MPMS/DFD-B (平均粒径：225 nm) は、DFD-B もしくは DFE-B 由来の蛍光が観察されたことからホウ素を含有することが示された。また、MPMS/DFE-B (平均粒径：400 nm) は EMT6 細胞への吸着・取込が観察されたが、MPMS/DFD-B (平均粒径：225 nm) は観察されなかった。しかしながら、EMT6 細胞に MPMS/DFD-B もしくは MPMS/DFE-B を添加し中性子線を照射しても有意な抗腫瘍効果は得られなかったことから、ホウ素濃度が不十分であるか、又は中性子線量が不足していることが示唆された。そこで、ポジティブコントロールとして p-borono-L-phenylalanine (BPA) もしくは BPA-フルクトース錯体の細胞内取込と中性子増感活性を評価したところ、十分な細胞内 BPA 量を示したにもかかわらず中性子線と併用した際に有意な抗腫瘍効果は得られなかった。この結果より、中性子線量の不足が要因の 1 つであることが示唆された。そこで、粒子内のホウ素濃度を高めるために、新たに 4 種類のホウ素含有有機シリカナノ粒子 (MPMS/DFD-B/NIR (平均粒径：29 nm)、MPMS/DFD-B/NIR (平均粒径：45 nm)、MPMS/Gd/DFE-B/NIR (平均粒径：70 nm)、MPMS/Gd/DFD-B/NIR (平均粒径：75 nm)) を合成した。蛍光分析および ICP 発光分光分析より、MPMS/Gd/DFE-B/NIR (平均粒径：70 nm) が最も高いホウ素含有量 (1.0 ppm) を示したが細胞内に取り込まれなかった。さらに、7 種類のホウ素含有有機シリカナノ粒子 (MPMS/DFE-B (平均粒径：150, 325, 425 nm)、MPMS/DFD-B (平均粒径：143, 250, 600, 800 nm)) を合成したとこ

ろ、MPMS/DFE-B（平均粒径：325 nm）が最も高いホウ素含有量（1.10 ppm）を示した。また、4種類のホウ素含有有機シリカナノ粒子（MPMS/DFD-B/IR820（平均粒径：45 nm）、MPMS/aa-Gd/DFD-B/IR820（平均粒径：75 nm）、MPMS/DFE-B（平均粒径：325 nm）、MPMS/aa-Gd/DFE-B/IR820（平均粒径：70 nm））では、MPMS/DFE-B（平均粒径：325 nm）が最も高いホウ素濃度（1.07 ppm）、次いでMPMS/aa-Gd/DFE-B/IR820（平均粒径：70 nm）がホウ素濃度（1.00 ppm）を示した。これらの粒子は細胞内取込能を有していたが、やはり中性子線と併用した際に有意な抗腫瘍効果は得られなかった。最後に合成した4種類のホウ素含有有機シリカナノ粒子（MPMS/DFDB（平均粒径：205 nm）、MPMS/BW11（平均粒径：285 nm）、MPMS/BW12（平均粒径：285 nm）、MPMS/B3W39（平均粒径：275 nm））は4.7-8.2 ppmとこれまでの粒子よりもかなり高いホウ素濃度を示したため、腫瘍移植鶏卵およびマウスを用いて *in vivo* 薬物分布を評価した。その結果、6時間後における腫瘍と血中の比（T/B比）は0.80とBPA（T/B = 1.01）よりもやや低い値となり、腫瘍選択性は示さなかった。

4. 結論

本研究においてホウ素含有蛍光分子を封入した有機シリカナノ粒子の合成に成功し、最大で8.2 ppmのホウ素濃度を達成できたが、腫瘍選択性と中性子捕捉による抗腫瘍活性は証明できなかった。今後は、腫瘍選択性の向上のための粒子表面の修飾（糖鎖認識抗体や腫瘍ホーミングペプチドなど）を行う予定である。また、核融合型小型中性子発生装置の改良により時間あたり現在の10倍程度の中性子線を照射できるようになる予定にて、より腫瘍選択性を高めたホウ素含有有機シリカナノ粒子の中性子捕捉による抗腫瘍活性が期待できる。

[口頭発表リスト]

- ・宇都義浩、多田 竜、山田久嗣、中村教泰、影治照善、増田 開、中田栄司、森井 孝、増永慎一郎、“中性子増感作用を有する多機能性 BNCT 剤の創薬研究”，第1回徳島ナノメディシン・シンポジウム、2015年7月29日、徳島市
- ・多田 竜、山田久嗣、中村教泰、影治照善、中田栄司、森井 孝、増田 開、宇都義浩、“Development of the Zero-emission Energy Oriented boron Neutron Capture Agents having Tumor-selectivity and Diagnosability”，第6回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2015年9月1-2日、宇治市、（ポスター）

超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発

原田敦史¹, 大槻高史², 中田栄司³

¹大阪府立大学工学研究科

²岡山大学自然科学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

ドラッグデリバリーシステム (DDS) は薬物等の体内分布を量的・時間的・空間的に制御することを目的としており、近年、化学療法と物理刺激を組み合わせた外部刺激応答型 DDS の開発が盛んに行われている。外部物理刺激を生体外から必要なときに局所的に与えることで時間的・空間的に制御された治療効果を得られる利点がある。外部刺激応答型 DDS の中でも、光線力学療法 (PDT) は、表在性がんの高い治療効果を発現し、QOL が高い次元で維持され、体力の衰えた患者にも適用できるなどの点から新たながん治療法として非常に高い注目を集めている。しかしながら、PDT における光は生体透過性が低く生体深部の疾患への有効性が低いという問題があり、生体深部において効果を発現しうる新規な材料の創製が求められている。そこで、我々は深部疾患に治療効果を発揮できる材料として二酸化チタン (TiO₂) に着目した。TiO₂ は、紫外光照射によって活性酸素種を生成する特性から有機物質の酸化分解や細菌の死滅・不活性化に利用されているが、近年、超音波照射によってもこの特性が得られることが報告されている。超音波はエコー検査などに用いられているように適切な周波数にすることで、安全に生体深部まで達することができる。これらのことから、TiO₂ と超音波を組み合わせることで、新規な襲治療法となると期待できる。TiO₂ ナノ粒子は生理的条件下において、負電荷を持つことが知られており、カチオン性高分子である polyallylamine (PAA) にグラフト鎖として生体適合性に優れた poly(ethylene glycol) (PEG) を導入したグラフト共重合体 (PEG-g-PAA) と静電的に複合化させることで、TiO₂ ナノ粒子内包ポリイオンコンプレックス (PIC) ミセルの調製を行った。PIC ミセルは、表面を PEG 鎖で覆われ、内核に TiO₂ ナノ粒子を担持したコア-シェル構造をとると考えられる。この PIC ミセルは細胞に取り込まれた後、超音波照射することで、照射部位に特異的な殺細胞効果の発現が確認されている。本年度は、超音波照射によるエンドソーム脱出を通じた細胞質への物質導入についてレーザー共焦点顕微鏡観察により検討した。

TiO₂ ナノ粒子内包 PIC ミセルは、PAA 主鎖の性質 (多価アニオン濃縮効果) により多価アニオン性蛍光物質をミセル内保持し、細胞へエンドサイトーシス経路で取り込まれる。このミセルに、赤色蛍光を示す sulforhodamine B と緑色蛍光を示す calcein を担持させ、HeLa cells に取り込ませた。両蛍光色素は、ミセルから徐放されることから、ミセルがエンドソームへ存在する状態では共局在するが、エンドソームを脱出すると、共局在する比率 (共局在率) は低下することになる。このことを利用して、超音波照射による効果をレーザー共焦点顕微鏡観察により評価した。2 種類の蛍光色素を担持させたミセルを取り込ませた HeLa cells のレーザー共焦点顕微鏡観察像を図 1 に示す。

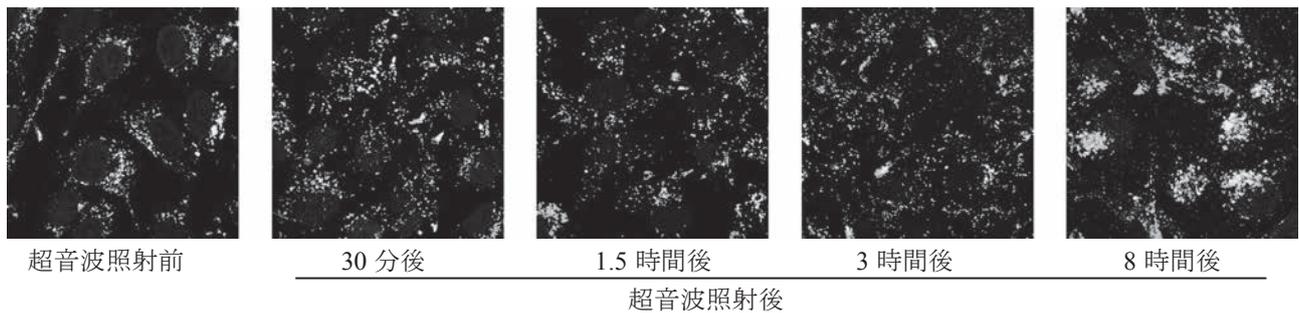


図1 蛍光色素担持ミセルを取り込んだ HeLa cells への超音波照射効果

超音波照射前には、赤色蛍光と緑色蛍光が重なった黄色の輝点が見られるが、超音波照射後には、黄色領域の面積が減少し、照射8時間後にはほとんど見られなくなった。画像解析により、緑色蛍光の存在する領域に赤色蛍光が存在する面積の比率を共局在率として算出した。超音波照射の有無による共局在率の経時変化を図2に示す。超音波照射前には40%近い共局在率であったものが、超音波照射によって20%程度まで低下し、その後、ほぼ一定となった。これに対し、超音波照射を行わなかった場合には、徐々に低下する傾向はみられるが、8時間後においても30%以上の共局在率を維持していた。つまり、超音波照射によって、20%の共局在率

の低下が誘導された。この評価では、ミセルを蛍光標識しているのではなく、ミセルに物理的（静電相互作用）により担持させたアニオン性蛍光色素の分布を比較しているため、超音波照射によるミセル自体のエンドソーム脱出に関しては議論ができない。しかし、超音波照射を行わなかった場合、ミセル自身にはエンドソーム脱出能がないため、共局在率がほとんど変化しない状況であることから、ミセルに担持させた蛍光色素は、超音波照射によってエンドソームから細胞質へ移行していると考えられる。エンドソーム内に存在するミセルへ超音波照射すると、活性酸素種（ROS）が生成する。その中には、エンドソーム膜の不安定化を誘導すると考えられている一重項酸素（ $^1\text{O}_2$ ）も含まれることから、超音波照射によるエンドソーム膜の不安定化が生じ、蛍光色素が細胞質へ拡散したと考えられる。TiO₂ナノ粒子内包PICミセルは、アニオン性蛍光色素だけでなく、オリゴ核酸などの多価アニオン性化合物の担持も可能であることから、種々アニオン性化合物の超音波照射を利用して細胞質導入が可能となると期待できる。

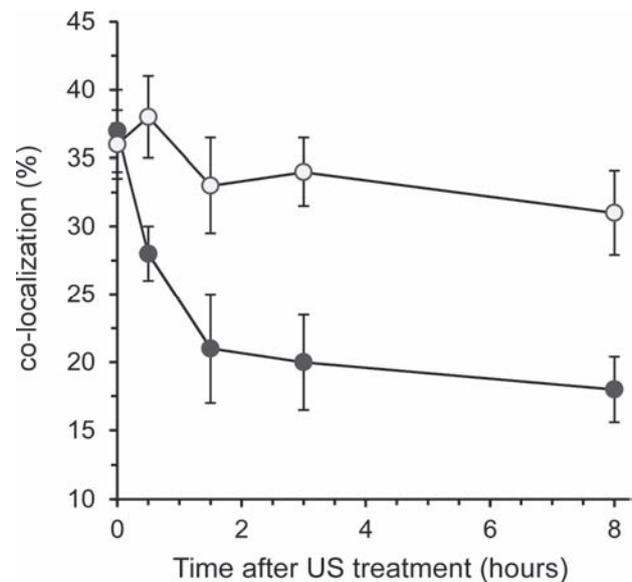


図2 HeLa cells 内でのミセルへ担持させた蛍光色素の共局在率の経時変化（●：超音波照射有、○：超音波照射無）

三次元磁場配位における高エネルギー粒子計測の高度化

中嶋洋輔¹, 小林進二², 吉川正志¹, 小波蔵純子¹, 清水啓太¹, 福井良磨, 水内亨², 岡田浩之², 釘持尚輝³, 大谷芳明³, 呂湘淳³, 安枝樹生³, 松田啓嗣³, 小田大輔³, 中野裕一郎³, 田野平駿⁴

¹筑波大学プラズマ研究センター
²京都大学エネルギー理工学研究所
³京都大学エネルギー科学研究科
⁴京都大学電気電子工学科

1. 本研究の目的

核融合生成物である α 粒子や中性粒子ビーム等のプラズマ加熱で生成される高エネルギー粒子は、その閉じ込め性能が加熱効率や第一壁損耗に直接影響するため非常に重要な研究対象である。特に三次元磁場構造を持つ高温プラズマでは、その磁力線構造に起因した高エネルギー粒子の損失が予測されているだけでなく、プラズマ中の高エネルギー粒子の圧力増加に伴って発生する電磁流体(MHD)不安定性により波動・粒子間の共鳴的相互作用が起こり、高エネルギー粒子自身が自己損失してしまう現象が実験的・理論的に認められている。内在する物理の理解・将来の核融合炉への予測のためには、プラズマ内部の高エネルギー粒子の速度分布・不安定性のモード構造・および損失する高エネルギー粒子それぞれの時空間構造を同時に計測する必要がある。

本研究課題では中性粒子ビーム入射(NBI)により生成される高エネルギーイオンの高時間分解計測を行うことを最終目標にして、検出器、設置箇所の検討を行った。設置箇所の検討に関しては、数値計算によりNBIで生成される高エネルギーイオンの軌道を追跡し、このイオンを直接観測できるポート位置・向きを評価する。本研究の遂行により、ゼロエミッションエネルギー源開発における高温プラズマの熱・粒子エネルギーの効率的利用に関する知見が得られることが期待される。

2. 方法・結果

本研究ではヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置(ヘリオトロン装置)を対象とした数値計算を行う。この装置には2機の接線NBIが設置されており、24-30keVのエネルギーを持つ軽水素の中性粒子を入射することができる。図1にプラズマ中でイオン化したNBI高エネルギーイオンの発生位置分布を示す。本研究では2機のNBIの内の一つ(BL1)をターゲットとした高速イオンの軌道解析に基づく数値計算を行った。この数値計算では高速イオンのジャイロ運動による軌道を追跡し、逐一、荷電交換

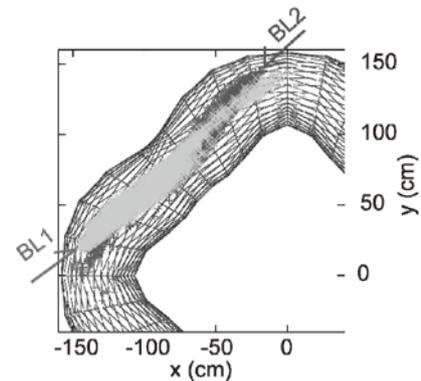


図1 接線NBIをプラズマ中に入射した場合の高エネルギーイオン発生位置分布。

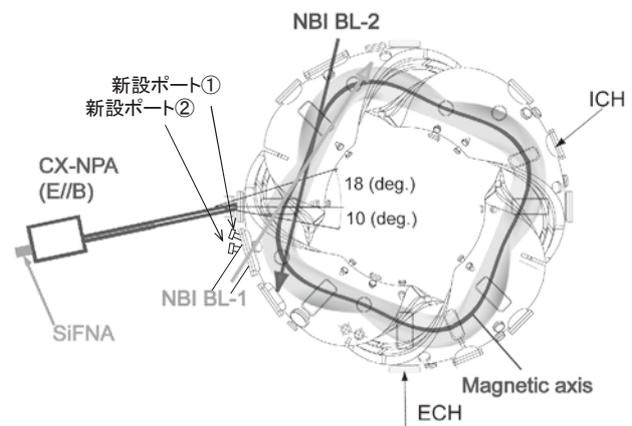


図2 候補となる新設の観測ポートの位置とNBI(BL1)との関係図。

(CX)反応が起こったと仮定して CX 粒子が壁に到達する位置と向きを計算した。なお今回は無衝突粒子軌道を計算したため、クーロン衝突によるピッチ角散乱およびバルク粒子とのエネルギー緩和の効果は含まれていない。初期検討の結果、ヘリオトロン装置の既存の観測ポートでは、接線視線を確保できるポートが少ないため、新規に観測ポートを新設することとした。まず、BL1 入射ポートに近い位置（新設ポート①：図 2 参照）および BL1 ドリフト管側面（新設ポート②）を候補として、CX 粒子が到達可能か、またそのピッチ角及び CX 粒子の速度ベクトルを計算した。

図 3(a), (b)はポート①および②の箇所における到達 CX 粒子のピッチ角を CX 反応場所における粒子の位置（トロイダル角）の関数として示した図である。それぞれの観測ポートに到達する粒子のうち、実現可能なポートの向きを想定するため、ポート法線からの傾き角と鉛直上方からの回転角を調べた。それぞれの角度は、ポート法線ベクトルを z 軸に、鉛直上方を x 軸にとった場合の極座標系における 2 つの偏角(θ , ϕ)に相当する。図より、ポート①の場合に傾き角 48 度・回転角 65 度とした場合、観測される高速イオンのピッチ角は 30 度であり粒子の発生位置はトロイダル角で 140 度であった。これは、ヘリオトロン装置の直線部と呼ばれる領域からの CX 粒子を観測することとなる。またポート②の場合に、傾き角 20 度・回転角 90 度とするとピッチ角、トロイダル角はそれぞれ 45 度、150~160 度であった。従って、ポート①、②とも NBI 起因の高速イオンを直接計測する事ができると考えられる。

3. まとめおよび課題

NBI 粒子のジャイロ運動軌道解析により、新たに観測ポートを設けることで、接線 NBI による高速イオンを直接計測できる可能性が示された。

高速イオンによる CX 粒子を高時間分解で計測できる検出素子として、一般的にシリコン半導体を用いた素子が広く用いられている。しかし半導体素子はプラズマ中で発生する軟 X 線~硬 X 線に対しても感度があり、金属薄膜等による X 線遮蔽を十分に行う必要がある。一方でヘリオトロン装置の NBI 加速電圧を鑑みると、CX 粒子のエネルギー(~24keV)が軟 X 線のエネルギー(~数 keV)と近いため、金属薄膜による遮蔽が不十分となる事が予想される。CX 粒子の透過率と X 線遮蔽が効率よくできるように金属元素と膜厚を最適化する必要がある、今後の課題である。またダイヤモンドを用いた検出素子で比較的低いエネルギーの CX 粒子が検出可能な素子開発も検討事項となろう。

4. 成果報告

- [1] 安枝樹生, 小林進二, 他, Plasma Conference 2014, 2014年11月18日-21日, 新潟市, 19pB-062.

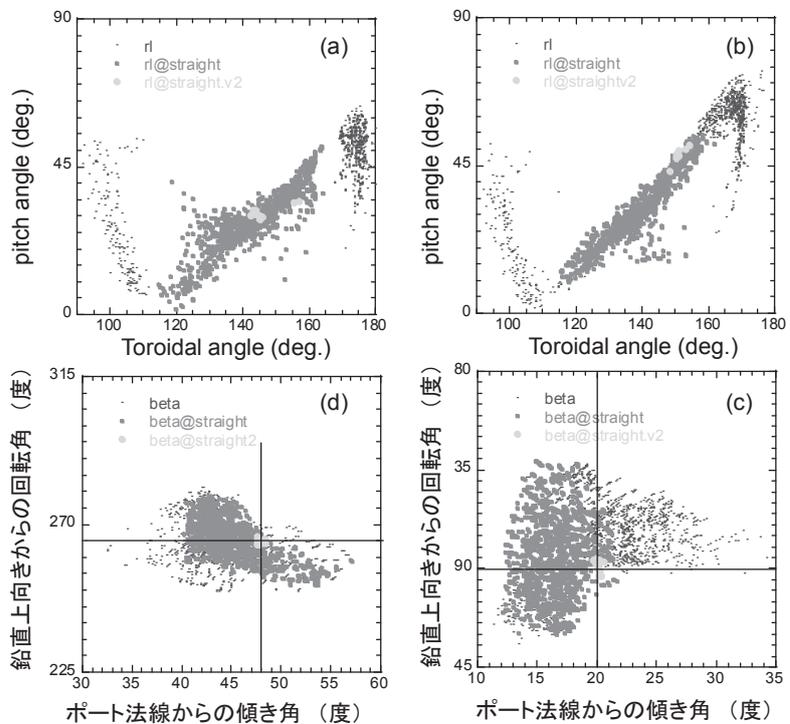


図 3 (a), (b)図 2 の新設ポート①および②に到達する CX 粒子のトロイダル角-ピッチ角分布、およびポートの向きの傾き角・回転角。

真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御

板倉隆二¹, 中嶋隆²

¹日本原子力研究開発機構・関西光科学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

原子力エネルギー分野において、レーザーは、元素および同位体の分離や廃炉処置における切断技術に加え、残留物質や大気モニタリングなどにおいて、その重要性が益々増している。我々は、それらの応用利用の基礎にある化学反応や物性を支配する根本的な要因である電子ダイナミクスに着目している。近年の超短パルスレーザー技術の目覚ましい進展により、高次高調波発生を用いて真空紫外パルスを簡単に得ることができるようになった。高強度レーザー場を用いて電子励起ダイナミクスを制御できるようになれば、より洗練された応用への展開が可能となるが、それを実時間で観測するためには真空紫外パルスを用いた時間分解光電子分光や過渡吸収分光が有望な検出手法である。超高速分光にとって、位相も含めたパルス波形計測は不可欠であるが、現状では、一部のトップ研究室でしか実現できない高度な手法が使われており、多くの研究者へと超短真空紫外パルスの利用を普及させるためには、より簡便な方法が求められている。本研究は、高強度超短パルスレーザーによって生成したプラズマを用いて、真空紫外パルスの波形を計測する手法であるプラズマミラー周波数分解光ゲート法 (Plasma-Mirror Frequency-Resolved Optical Gating: PM-FROG) [1]の開発を進めると同時に真空紫外パルスの短パルス化および短波長化を目指した。

2. PM-FROG 再構築アルゴリズムの改善

フェムト秒高強度レーザーパルスを石英基板に照射し、生成したプラズマミラーの生成時刻に対して、真空紫外パルスの遅延時刻を変えながらスペクトルを測定して得られるスペクトルグラムがPM-FROG 画像である。この画像の再構築に、当初は Principal Component Generalized Projections Algorithm (PCGPA)を採用した。Plasma mirror の応答がゲート型の関数ではなく、ステップ型の関数であることに通常アルゴリズムでは、対応できないため、解析結果に人為的な信号強度が現れるため、信頼できる結果が得られる遅延範囲に注意する必要がある。また、800 fs 程度の遅延時間範囲の計算の場合、数時間のオーダーで掛かるため、もっと収束の早い計算法の開発が急務である。そこ

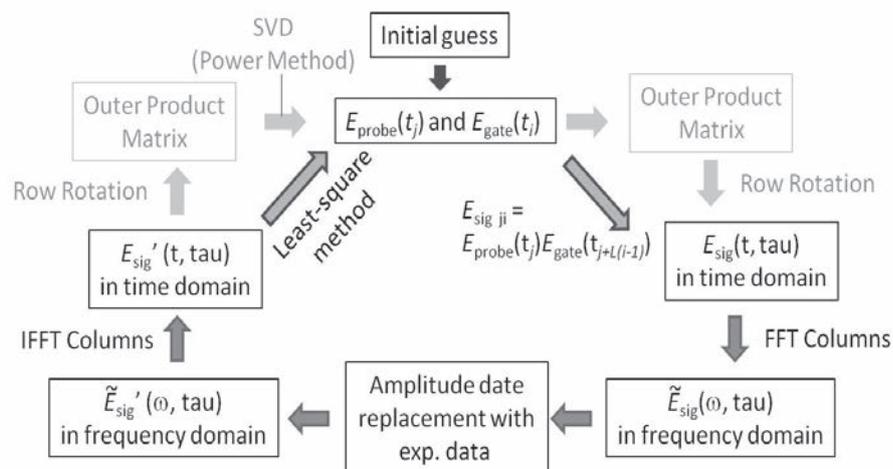


図1 PM-FROG 再構築アルゴリズム LSGPA のフローチャート。比較のため、PCGPA のフローチャートが灰色で記載されている。

で採用したのが Least-Square Generalized Projections Algorithm (LS-GPA)である。そのアルゴリズムの大きな違いは、繰り返し計算における次ループのプロープおよびゲート波形を求める方法に特異値分解を行うところを最小自乗法にしたことである(図1)。この手法の変更により、収束時の FROG 誤差は同程度に関わらず、計算時間は1桁以上短くなった。加えて、得られた結果の有効範囲を慎重に判断する必要もなくなり、ステップ型の応答関数でも、計算出力をそのまま再構築結果として利用できるようになった。

3. VUV 光の短パルス化・短波長化

以前の真空紫外光ビームラインは、高次高調波発生をアルゴンセル中にて起こし、窓替わりでもあるフッ化リチウムレンズを透過して実験チャンバーおよび真空紫外分光器へと導入された。計測された真空紫外パルス($\lambda \sim 160$ nm)の群遅延分散は窓材の透過によるものがほとんどである。したがって、短パルス化および短波長化には窓の除去が必要であり、セルの代わりにパルスバルブと差動排気を組み合わせた新しいビームラインを構築した。パルスバルブによってアルゴンガスを噴射したあと、500 L/min の排気速度のドライポンプで排気し、高調波および基本波は $\phi 3$ mm のピンホールを通過して主チャンバーへと入射される。その結果、真空チャンバーと分光器の真空度を保ったまま、図2のように50 nm 付近の短波長領域までスペクトルをもつ高次高調波が得られた。今後、このシステムを利用した PM-FROG 測定を進めていく。

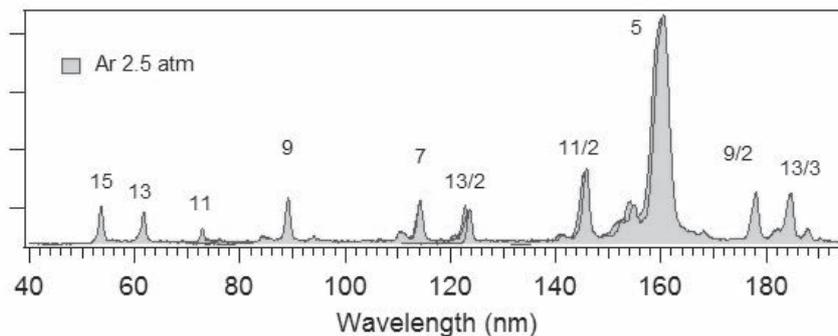


図2 パルスバルブ(Ar 背圧 2.5 atm)と差動排気系を用いた高次高調波スペクトル. 図中の数字は高調波の次数. 13/2, 11/2 は 11, 13 次高調波の 2 次回折, 13/3 は 13 次高調波の 3 次回折.

[口頭発表リスト]

- i) R. Itakura, "Plasma mirror frequency-resolved optical gating for simultaneous measurement of VUV waveform and plasma formation," The Shanghai Tokyo Advanced Research (STAR) Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 6, May 22, 2015, Hangzhou, China (Invited).
- ii) R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, "Plasma-mirror frequency-resolved optical gating for characterization of VUV Pulses," Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, June 21-25, 2015, Munich, Germany.
- iii) R. Itakura, "Time-resolved reflection spectroscopy for simultaneous monitoring VUV waveform and plasma formation," The 6th International Symposium of Advanced Energy Science –Towards the Realization of Zero-Emission Energy-, September 1, 2015, Uji, Japan (Invited).

[論文発表リスト]

- [1] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano and H. Akagi, "Frequency-resolved optical gating for characterization of VUV pulses using ultrafast plasma mirror switching," Opt. Express **23**, 10914 (2015) 発行済.

有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した 有機-無機ハイブリッド膜の開発

秋山毅¹, 坂口浩司²

¹ 滋賀県立大学工学部材料科学科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

有機薄膜太陽電池は軽く、フレキシブルな太陽電池となり得ることから従来の太陽電池とは異なる用途の開拓が進んでいる。有機薄膜太陽電池のさらなる高効率化はより広範な応用用途の開拓にもつながるものと期待できる。光電変換効率の高効率化のためには、有機半導体材料の開発、太陽電池構造の最適化が重要であり活発に研究が展開されている。これら以外の高効率化のアプローチとして、金や銀などの貴金属ナノ粒子がそのプラズモン共鳴にもとづいて光を吸収すると、ナノ粒子表面のナノ空間に局所的に生じる増強電場（局在表面プラズモン共鳴）の利用が注目されている。この背景から、本研究では有機薄膜太陽電池の高効率化の機構解明を促進する複合材料・複合膜の開発を目的とした検討を進めてきた。昨年度までに逆型有機薄膜太陽電池のホール輸送層への金・銀ナノ粒子の導入による高効率化、電子輸送材料である酸化チタンに金ナノ粒子を内包した複合材料の開発、酸化チタン-金ナノ粒子複合膜を用いた有機薄膜太陽電池の作成と評価を行ってきた（図1）。

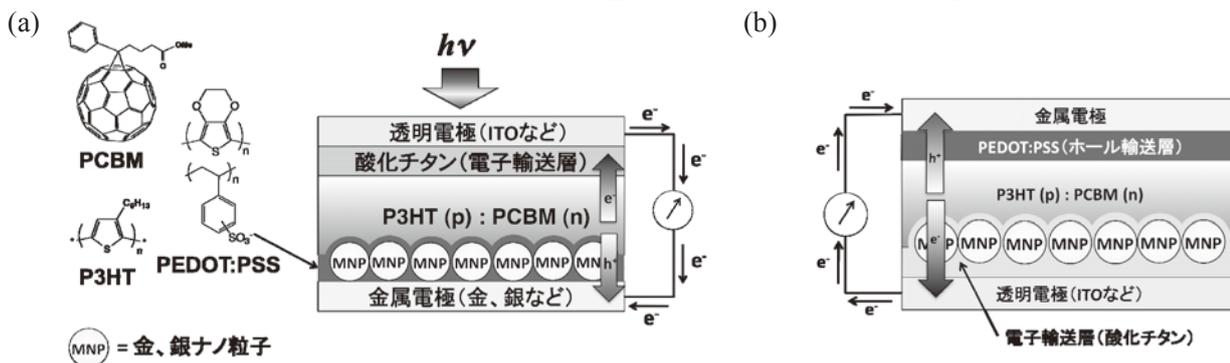


図1 (a)ホール輸送層にナノ粒子を組み込んだ有機薄膜太陽電池、(b)電子輸送層にナノ粒子を組み込んだ系の模式図

局在表面プラズモン共鳴の電場強度はナノ粒子表面からの距離に反比例して低下し、およそナノ粒子の半径程度の距離で電場強度が最大値の半分ほどになると予想されている。従って、局在表面プラズモン共鳴によってポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）(p): フラーレン誘導体（PCBM）(n)層から効率よくホールと電子を生成するための最適な P3HT:PCBM 層の膜厚を実験的に見積もることは重要な課題である。そこで、図1 aの太陽電池のホール輸送層に銀ナノ粒子を複合化したデバイスを作製し、P3HT:PCBM 層の膜厚と光電変換効率との関係を検討した。

2. 実験

常法に従い、硝酸銀の水溶液を加熱還流し、クエン酸三ナトリウムを還元剤・保護剤として加え、銀ナノ粒子のコロイド水溶液を合成した。これらのナノ粒子コロイド水溶液と、ホール輸送材料であるポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PEDOT:PSS）水溶液の混合溶液を調製した。また、インジウム-スズ酸化物（ITO）透明電極表面にチタンアルコキシド溶液をスピコート製膜し、加熱処理を行った(ITO/TiO_x)。続いて、P3HT と PCBM の混合溶液をスピコート製膜して光活性層を得た(ITO/TiO_x/P3HT:PCBM)。その後、銀ナノ粒子を含む PEDOT:PSS 水溶液を

同様にスピコートした後、対向電極として銀を真空蒸着して、銀ナノ粒子を組み込んだ逆型有機薄膜太陽電池(ITO/TiO_x/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS-AgNPs/Ag)を得た。ナノ粒子を含まない太陽電池についても同様な方法で作製して用いた。なお、吸収スペクトル測定用のサンプルは、ITO 透明電極の代わりにスライドガラス(glass)を用いて作製した。また、P3HT:PCBM 層の膜厚は、P3HT と PCBM の混合溶液の濃度を変化させて制御した (P3HT:PCBM(a, b, c))。得られた修飾電極や太陽電池の構造と諸特性は、電子顕微鏡、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、光電流—電圧測定などの手法を用いて評価した。

3. 結果と考察

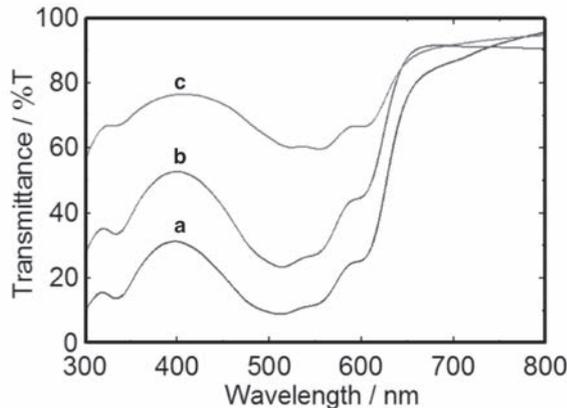


図2 P3HT:PCBM 層の膜厚が異なる修飾ガラス基板 glass/TiO_x/P3HT:PCBM(a, b, c)の透過吸収スペクトル

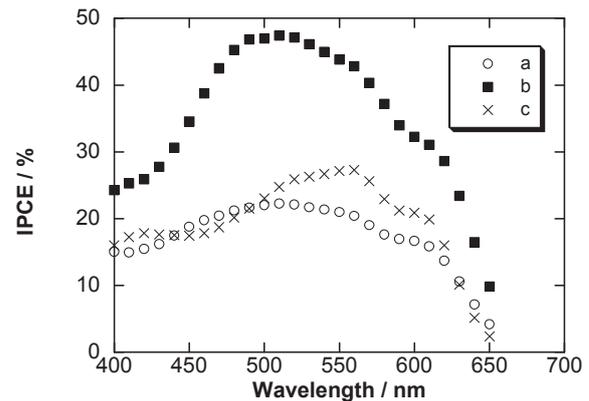


図3 それぞれ膜厚が異なる P3HT:PCBM(a, b, c) 層を含む逆型有機薄膜太陽電池の外部量子収率

図2の吸収スペクトルから、P3HT:PCBM 混合溶液の濃度制御によって、透過率が大きく異なる P3HT:PCBM 層が得られたことが明らかとなった。得られた P3HT:PCBM 膜には顕著な凹凸は見られず、P3HT:PCBM 層の膜厚は $a > b > c$ の順で薄くなっているものと考えられる。これらの P3HT:PCBM 層を用い、銀ナノ粒子を含む逆型有機薄膜太陽電池 ITO/TiO_x/P3HT:PCBM(a, b, c)/PEDOT:PSS-AgNPs/Ag の光電変換特性を、人工太陽光源 (100 mW/cm², AM1.5) の照射下および単色光照射下で評価した。それぞれ安定な光発電挙動を示し、光電変換の外部量子収率(IPCE)は P3HT:PCBM(b)を用いた太陽電池が全ての測定点で最大となった (図3)。また、IPCE の波長依存性は膜厚に対応して変化しており、銀の局在プラズモン共鳴による P3HT:PCBM 励起の可能性を強く示唆している。現在、各種分光測定の結果と考え合わせ、より詳細な検討を進めている。

[学会発表リスト]

- 1) Tsuyoshi Akiyama, Taisuke Matsumoto, Shoto Banya, and Takeo Oku, “Low-temperature synthesis of titanium oxide-gold nanoparticle composite”, The XVIIIth International Sol-Gel Conference, 2015.9.6-11, Kyoto, Japan (ポスター)
- 2) 坂田 洋基、松本 泰輔、鈴木 厚志、奥 健夫、秋山 毅、“光電変換への応用を目指した電子輸送材料—金ナノ粒子複合膜の作製と評価”、第1回材料 WEEK 若手学生研究発表会、2015.10.13-14、京都テルサ (ポスター)

[論文発表リスト]

- 1) Yutarō Yagi, Tsuyoshi Akiyama, Taisuke Matsumoto, Hiroshi Sakaguchi, T. Oku, “Effect of Gold and Silver Nanoparticle in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrene Sulfonate) layer on Inverted-Type Organic Thin-Film Solar Cells”, *Transactions of Material Research Society of Japan*, vol. 40, pp. 331-334, (2015).
- 2) Taisuke Matsumoto, Tsuyoshi Akiyama, Shoto Banya, Daisuke Izumoto, Hiroshi Sakaguchi and Takeo Oku, “Low-temperature synthesis of titanium oxide/gold nanoparticle composite powders using a combination of the sol-gel process and ultraviolet light irradiation”, 投稿中

特殊なマイクロ空間内で形成された 階層性分子組織構造の構造評価

沼田宗典¹, 中田栄司², 木村晃彦²

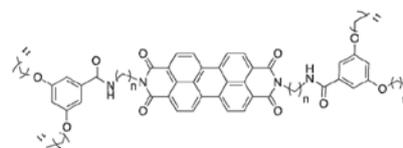
¹ 京都府立大学大学院・生命環境科学研究科

² 京都大学・エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

超分子科学では、適切に設計・合成された分子による、いわゆるプログラム自己組織化の研究が盛んに行われてきたが、こうした超分子科学者のたゆまない努力をもってしても、異なる分子を自在に組み合わせながら複雑性や階層性を持つ機能材料を創製することは未だに困難である。原子（イオン）→ 分子→ 分子集積 → 材料に至る階層化と複雑化のプロセスを統一的に理解・制御する新しい化学を導く必要がある。こうした背景中、我々はマイクロフロー空間の流れに沿って、様々な分子を自在に組み合わせながら階層的に組織化させ、分子機能をマクロへと確実に増幅できる階層性分子システムの開発を行ってきた。これまでに、数万単位の π 共役系分子を同時にかつ正確に制御することにより、従来の超分子科学では困難とされてきた、 μm スケールの構造体を一気に創製できることを既に報告している。あらゆる分子を対象に、数万以上の分子を一気に決まった構造へと組織化できる汎用技術はほとんど例がなく、超分子材料の開発において本系の優位性が示されている。

これまで、1) 迅速かつ均質な溶媒拡散による分子間相互作用の瞬間的な ON/OFF 制御、2) それによる精緻なマイクロ構造体の創製、および3) 分子集積ダイナミクスの空間制御など、マイクロフロー空間による新たな超分子制御の可能性を簡単なモデル分子を用いて実証してきた。こうしたこれまでの当グループの研究成果を踏まえ、本年度は優れた光機能性を有するペリレンビスイミド (PBI) 誘導体をマイクロ流路デバイスに導入し、定常的な流れの中において π スタッキングを駆動力とした自己組織化挙動の検討を行った。本研究を遂行するためにアミド基とペリレン骨格のスペーサーの長さ (n) が異なる 4 種類のペリレンビスイミド誘導体 ($n=3, 4, 5, 6$) を合成した (図 1)。 π スタッキングと水素結合が協同的に働くことにより、マイクロ空間内の速度論環境下においても効率的な組織化が達成できると期待した。



2. 実験

PBI 誘導体のジクロロメタン溶液を調製し、この溶液を直径約 $100 \mu\text{m}$ の十字形マイクロ流路の中央部から導入した。同時に、2つの側方導入口からは、PBI の会合を促進するヘキサンを導入し、3液の合流部となる十字部位において PBI の迅速な組織化を行った (図 1)。導入する溶液の流速はシリンジポンプを用いてそれぞれ独立に制御した。マイクロ流路から流出した PBI 溶液は、キャピラリーを通してサンプル管に一定量分取した。得られた PBI 溶液の UV-VIS、蛍光スペクトル測定および AFM, SEM による形態観察を実施した。



図 1 アミド基を持つ PBI 誘導体の分子構造 ($n = 3, 4, 5, 6$) とマイクロ流路内の界面の様子

3. 結果・考察

マイクロ流路流出後の溶液の UV-Vis スペクトル測定の結果、PBI (n=3) については、時間変化に伴い H 会合ピークに由来する吸収バンドの減少が確認できた。また 0-0 遷移、0-1 遷移の吸光度比 (A_{0-0}/A_{0-1}) が時間変化に伴い変化しており、 $\pi-\pi$ 相互作用が時間経過に伴い増強していることが示唆された。こうした顕著なスペクトルの変化は、最もスペーサー長の短い PBI (n=3) においてのみ確認された。各 PBI 誘導体に関し、 A_{0-0}/A_{0-1} を時間に対してプロットしたところ PBI (n=3) においてのみ緩やかな減少が見られた。一方、PBI (n=4, 5, 6) については、時間に寄らずほぼ一定の吸光度を示すことが明らかとなった。以上より PBI(n=3) においては、マイクロ流路内において迅速な自己組織化が起こり、形成した超分子構造体はマイクロ流路から流出後に π スタッキングが増強する構造体へと変化していくことが示唆された。また PBI (n=4, 5, 6) においてはスペクトルの経時変化が見られなかったことから、時間に伴う構造変化はなく、マイクロ流路内において既に安定な構造体を形成していることが示唆された。

AFM 観察の結果、いずれのサンプルについてもファイバー状の構造体の形成が確認された。その中でも PBI (n=3) はマイクロ流路流出後に構造体に変化していく様子が観察されたが、PBI (n=4), (n=5), (n=6) は 1 時間経過後であっても構造体の変化は認められなかった。これらの結果は、前述したスペクトルの経時変化と一致する。

さらに、得られた超分子構造体の詳細なモルフォロジーを確認するために、SEM による観察を実施した。PBI (n=3, 4) 誘導体については、マイクロ流路デバイス内に形成されるヘキサンの界面付近で凝集する。この堆積物を流路内から取り出し、SEM による観察を行った。その結果、いずれのサンプルにおいても、幅 20-30 μm 程度のマイクロファイバーが観察された。さらに、拡大像からはマイクロファイバー内ではナノファイバーが一方向に配向し組織化していることが明らかとなった (図 2)。また、PBI (n=3, 4) それぞれから形成されたマイクロファイバーには安定性に差があることも確認できた。PBI(n=3) から形成されたマイクロファイバーは時間経過に伴い崩壊していく様子が観察されていた (図 3)。これらの結果は、PBI(n=3) の AFM 観察において確認されたナノファイバーの時間変化に伴う構造変化と深く関連していると考えられる。

以上の結果より、PBI 誘導体がマイクロ流路中において効率的に組織化し、マイクロメートルサイズのファイバー構造を与えることを明らかとした。さらに、マイクロファイバー内では多数のナノファイバーが階層的に組織化していることが SEM による観察の結果明らかとなった。マイクロ流路内の層流の影響により、ナノファイバーが一方向に配向しながら階層化したと考えられる。さらに、PBI(n=3) より得られたファイバー構造体は時間変化に伴い構造変化を起こすことも SEM による形態観察の結果明らかとなった。この詳細なメカニズムを明らかとするために、今後さらに検討を行っていく予定である。

4. 発表リスト

- 1) M. Numata, T. Kozawa, R. Nogami, K. Tanaka, Y. Sanada, K. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 471-479 (2015).
- 2) M. Numata, T. Kozawa, T. Nakadozono, Y. Sanada, K. Sakurai, *Chem. Lett.*, **44**, 577-579 (2015) (Editor's Choice).
- 3) M. Numata, Y. Nishino, Y. Sanada, K. Sakurai, *Chem. Lett.*, **44**, 861-863 (2015).
- 4) M. Numata, *Chem. Asian J.*, **10**, 2574-2588 (2015).

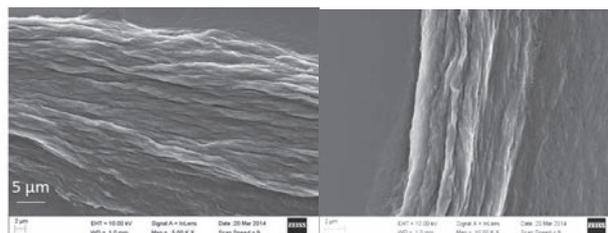


図 2 PBI (n = 4) から得られた組織構造体の SEM 像

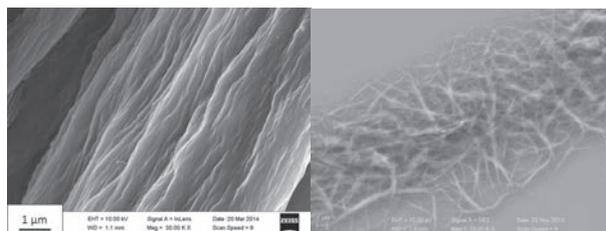


図 3 PBI (n = 3) から得られた組織構造体の SEM 像

グアニン四重鎖構造体ライブラリーを利用した 核酸アプタマーの創製研究

萩原正規¹, 森井孝²

¹ 弘前大学大学院理工学研究科

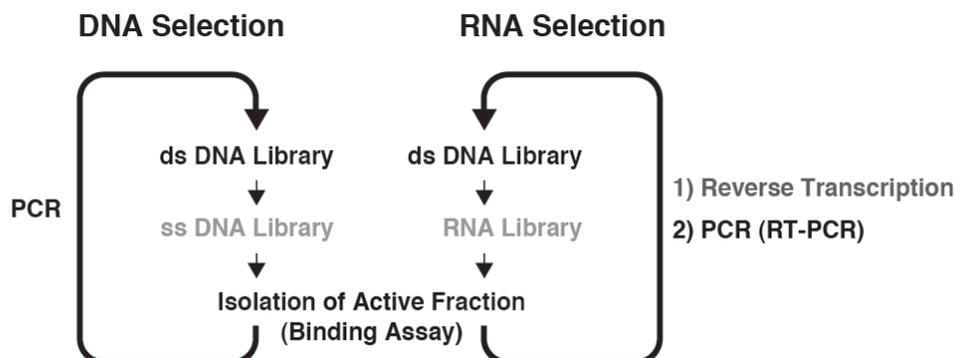
² 京都大学エネルギー理工学研究所

近年、医薬品開発の分野では、世界的にも低分子化合物からバイオ医薬へ大きくシフトしつつある。中でも核酸を利用した核酸医薬品が次世代の医薬として注目され、開発が精力的に行われている。核酸アプタマーは、抗体医薬に代わる次世代高分子医薬として注目されている機能性核酸であり、*in vitro* セレクション法と呼ばれる分子探索手法により得られる。核酸アプタマーを医薬品として開発するには、疾病の標的因子の機能を抑制するアプタマーを、より簡便に、効率的に探索するための技術革新が必要不可欠である。

本研究提案「グアニン四重鎖構造体ライブラリーを利用した、核酸アプタマーの創製研究」では、核酸の高次構造モチーフを分子設計に利用した「安定構造体核酸ライブラリー」を利用して、高機能性核酸アプタマー開発を推進する。本研究で提案する安定な構造体を含有する核酸ライブラリーから獲得された核酸アプタマーは、基本構造骨格と、基質結合領域から構成され、抗体分子に類似した「人工核酸抗体」として標的分子に結合し、その機能を制御する。核酸アプタマーは、分子認識能、化学構造修飾の容易さから優れた次世代機能材料創製のキーコンポーネントとなりうる分子素子である。新たなアプタマー探索手法を利用した本申請研究により、これまでの一般的な核酸アプタマーを凌ぐ機能を有する核酸アプタマーが獲得できると期待される。本成果により得られたアプタマー型分子素子を細胞内で利用することにより、特定の遺伝子の機能を自在に操作し、生体内のエネルギー生産、利用システムを人為的に制御し、利用することに関して道筋を開けるものと期待される。

今回基本骨格構造として、グアニン四重鎖構造に注目し、「グアニン四重鎖構造ライブラリー」を作製した。グアニン塩基に富む一本鎖 DNA 配列は、グアニン塩基間の特異的な Hoogsteen 型水素結合を介して特徴的なグアニン四重鎖構造を形成することが知られている。ヒト染色体末端には、一本鎖のヒトテロメア繰り返し DNA 配列 (5'-(TTAGGG)_n-3') が存在しており、テロメア繰り返し配列が形成する安定な四重鎖構造が、染色体の安定性など生物学的に重要な機能を果たすと考えられている。生物学的に重要な構造体であると同時に、グアニン四重鎖構造はこれまでに報告された数多くの DNA アプタマーに認められる高次構造であり、DNA アプタマーによる分子認識における重要な構造モチーフであると認識されつつある。実際、円偏光二色性分光法などの解析から、多くの DNA アプタマーは、グアニン四重鎖構造を形成することにより標的分子の認識を達成していることが実験的にも明らかにされている。一方、RNA アプタマーの配列には、潜在的にグアニン四重鎖を形成する配列の出現数が DNA アプタマーに比べて低い。

申請者はこれまで DNA、RNA のグアニン四重鎖構造の熱力学的安定性、あるいはグアニン四重鎖と有機小分子化合物との複合体形成を酵素化学的な評価を行い、グアニン四重鎖構造に関して知見を蓄積してきた。RNA 配列中に形成されたグアニン四重鎖構造は、他の高次構造（ステムループ構造、シュードノット構造）と比較して逆転写酵素反応を高い効率で阻害し、四重鎖構造領域で反応停止した産物を生成しやすいことを明らかにしてきた。この経験を踏まえ、DNA アプタマー、RNA アプタマー間の塩基配列の差（実際には構造上の差）が生じる原因の一つとして、RNA から DNA へ逆転写酵素により変換する過程で、高度に構造が安定な RNA 分子、特にグアニン四重鎖構造を有する RNA 配列が排除されているのではないかという考えに至った。そのために、*in vitro* セレクションに潜在的に存在する酵素反応上の問題に起因して、RNA アプタマーの選択過程でグアニン四重鎖構造骨格が排除されてきた可能性を考えた (図 1)。



(図1) in vitro セレクション法の流れ

グアニン塩基に富むテロメア RNA 配列、5'-UUA(GGGUUA)₄-3' を有する RNA は、カリウムイオン存在下で安定なグアニン四重鎖構造を形成し、一般的に利用される逆転写反応条件では RNA から DNA への変換過程を強く阻害することを明らかにした。市販の逆転写酵素の多くは、反应用緩衝液中に、酢酸カリウムや塩化カリウムなどのカリウム塩を含有する。実際、現在利用できる市販酵素を用いてグアニン塩基に富む配列 5'-(GGGU)₃GGG-3' を有する RNA を鋳型として逆転写反応を行ったところ、多くの酵素において四重鎖構造形成領域で酵素反応停止産物が確認され、RNA が完全に DNA へと変換されないことがわかった。

本知見をもとにして、一般的にセレクション試験に使用されるマウス白血病ウイルス (MMLV) 逆転写酵素に対して、各種酵素反応条件 (塩、反応温度、反応時間) の最適化を試みた。一般的に逆転写酵素に利用されているバッファーに含まれるカリウム塩を、ナトリウム塩、あるいはリチウム塩に置換し、高温で酵素反応を行う方法により安定なグアニン四重鎖構造形成配列を有する RNA に対して、高い効率で DNA へと変換できる条件を確立することが出来た。

配列・構造バイアスを克服した逆転写反応を利用した新たなセレクション反応を利用することで、グアニン四重鎖構造を構造骨格としたアプタマー探索が可能になったことから、現在、グアニン塩基に富む RNA ライブラリー構築法を検討している。さらに、本ライブラリーを用いて標的分子に対するより高機能な特性 (結合選択性、親和性) を示すアプタマーの探索を計画している。

参考文献

Masaki Hagihara, Keisuke Yoneda, Hiroaki Yabuuchi, Yasushi Okuno, Kazuhiko Nakatani
Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 20, 2350–2353 (2010)

[発表リスト]

Masaki Hagihara, and Takashi Morii, Development of novel aptamers that confer stable guanine-quadruplex structures. The 6th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Principle of Zero-Emission Energy ~

2015年8月31日-9月3日、京都大学、ポスター

タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果

佐藤紘一¹, 廣佐古晃¹, 野下泰宏¹, 駒崎慎一¹, 藪内聖皓², 笠田竜太², 木村晃彦²

¹鹿児島大学学術研究院理工学域工学系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言及び研究の目的

CO₂ ゼロエミッションエネルギーと位置付けられる核融合炉や加速器駆動未臨界炉は次世代のエネルギー源として有力な候補である。タングステンは、核融合炉ではプラズマ対向材料として用いられることが検討されており、加速器駆動未臨界炉（核破砕中性子源）では中性子を発生させるターゲット材料として用いられることがある。いずれも、中性子などの高エネルギー粒子によって激しい損傷を受けると同時に、核変換によって多量のガス原子が生成する。生成したガス原子は格子欠陥と相互作用し、脆化やスエリングを助長するため、その相互作用を調べることは大変重要であり、実験やシミュレーションによる実験データの蓄積が進められている。タングステンは原子間の結合力が強い一方で、粒界が弱く、粒界から割れやすい。その性質から構造材料として用いることは現在では考えられていないが、添加元素を加えることで粒界を強化する研究も進められており、構造材料として使われることも想定しておく必要がある。そこで、本研究では、核融合炉や加速器駆動未臨界炉の構造材料のように水素が発生する環境下で、タングステンの機械的特性変化に及ぼす水素の影響について調べることを目的とする。

2. 実験方法

(株) アライドマテリアル製の純度 99.95%、厚さ 0.2mm のタングステン板を用いた。板から直径 5mm のディスクをレーザー放電加工で作製した。1773K で 1 時間、1273K で 5 時間、1173K で 1 時間の熱処理をそれぞれの試料に行い、受入材と合わせて、4 種類の試料を作製した。以下では、それぞれ 1773K 焼鈍材、1273K 焼鈍材、1173K 焼鈍材、受入材と呼ぶ。それぞれの試料に導入された欠陥の種類を特定するために、鹿児島大学において陽電子消滅寿命測定を行った。用いた装置の時間分解能は 190ps で、200 万カウント以上を溜めて得たスペクトルを PALSfit を用いて成分分解して、欠陥に関する情報を得た。次に、京都大学エネルギー理工学研究所の硬さ試験機を利用してビッカース硬さ試験を行った。押し込み荷重 0.987N、保持時間 10 秒で、10 箇所押し込み、最大値と最小値を除いた 8 点の平均値を求めた。水素チャージは鹿児島大学の高圧水素チャージ装置を用いた。試料を室温で 30 気圧の水素に 24 時間曝して、試料内部に水素を導入した。タングステン中の格子間水素の移動の活性化エネルギーは 0.39eV であるので、300K、24 時間の水素の平均移動距離は 0.156mm であるため、試料の両面から水素が進入することを考えると、1773K での焼鈍材においてはほぼ一様に水素が入ったと考えられる。格子欠陥を含む試料においても、硬さ試験で影響の出る領域には水素が十分な量が入っているものと考えられる。

3. 結果と考察

表 1 に受入材と三種類の熱処理を行ったタングステンの陽電子消滅寿命値を示す。受入材、1173K 焼鈍材、1273K 焼鈍材では短寿命や平均寿命に 150ps 程度の寿命値が得られた。これは転位の陽電子寿命値であると考えられる。受入材と 1173K 焼鈍材では長寿命値が得られた。この結果から、受入材には板材作製における加工によって原子空孔集合体が形成したと考えられる。また、その原子空孔集合体は 1173K、1 時間の焼鈍では完全に消滅しなかったが、長寿命の強度が減少しているため、その量は減った。1273K、5 時間の焼鈍では原子空孔集合体は消滅し、転位が残ったが、1773K、1 時間の焼鈍では転位も消滅した。

図 1 に受入材と三種類の熱処理を行ったタングステンのビッカース硬さを示す。残存する欠陥量は、受入材、1173K 焼鈍材、1273K 焼鈍材、1773K 焼鈍材の順に少なくなる。その欠陥量が多いと、水素

チャージ前の硬さは硬くなる傾向が得られた。転位が既存の欠陥に動きを阻害されたためだと考えられる。水素チャージを行うと、受入材のみビッカース硬さが上昇した。また、1273K 焼鈍材に存在する欠陥はほぼ転位のみであるが、水素チャージ前後で硬さの変化がほとんどなかった。それに加えて、今回の硬さ試験は室温で行い、硬さ試験を行っている最中にも水素が逃げている可能性があることから、転位は水素の保持量に影響を及ぼさなかったと考えられる。陽電子寿命測定の結果から、受入材と1173K 焼鈍材では、原子空孔集合体の量が受入材の方が多いためにもかかわらず、硬さに大きな違いがみられなかったことから、空孔集合体の硬さへの寄与はほとんどないと考えられる。しかし、受入材では水素チャージ後に硬さが上昇している。これは、受入材では原子空孔集合体が水素を捕獲することで水素の保持量が増し、硬さ試験によって導入される転位が水素を捕獲した原子空孔集合体を通り抜ける時に、転位と水素が結び付き、硬さが増したためだと考えられる。水素の作用による硬さの上昇には諸説ある。水素が転位に作用すると転位の移動度が増し、転位間の間隔が短くなるため、転位が移動しにくくなり、硬さが上昇する、というものや、低応力では前述の過程が成り立つが、高応力では水素が転位に作用すると転位の移動度を下げ、それが硬さの上昇に繋がる、というものである。本研究においてもこれらの過程が発生して硬化したものと考えられる。今後どの過程が起きているのか明確にしたいと考えている。

表1 異なる熱処理を行ったタングステンの陽電子消滅寿命値。

Annealing Condition	Mean lifetime [ps]	Short lifetime		Long lifetime	
		Lifetime [ps]	Intensity [%]	Lifetime [ps]	Intensity [%]
as-received	174.9	159.5	94.1	494.8	5.9
1173K,1h	154.7	150.8	98.5	680.0	1.5
1273K,5h	147.0	—	—	—	—
1773K,1h	112.6	—	—	—	—

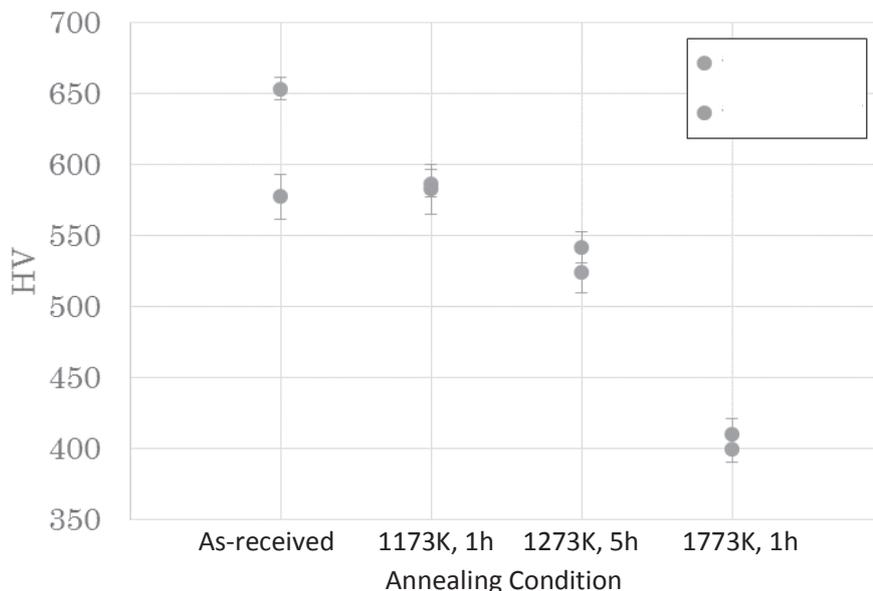


図1 異なる熱処理を行ったタングステンの水素チャージ前後のビッカース硬さの変化 (HCはHydrogen Chargeを意味する)

低放射化フェライト鋼のミクロ構造変化の照射パラメータ依存性評価に関するモデリング・シミュレーション

渡辺淑之¹, 森下和功², 中筋俊樹³

¹ 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 目的

核融合炉用ブランケット構造材料に求められる工学的な重要課題の1つに、核融合中性子（14MeV）照射場での材料の特性・形状変化（照射効果）の予測が挙げられており、とりわけ、核変換反応で生成したヘリウムや水素原子による材料劣化の促進作用（ヘリウム・水素効果）が懸念されている。有効な核融合照射場が存在しない現時点においては、材料照射データは、原子炉やイオン加速器などの、いわゆる代替照射場で取得されている。しかしながら、それらの代替照射場と核融合照射場とでは、原子はじき出し欠陥導入速度（dpa/s）やヘリウム生成速度（appmHe/s）などの照射パラメータ値が桁違いに異なっていることから、照射量（dpa）を揃えるなどしても両者の材料照射データが同じにはならないことが予想される。従って、既存の材料照射データを核融合原型炉の材料設計や寿命評価に有効に利用するためには、材料挙動の照射場依存性を機構論的に明らかにすると共に、それに基づく照射効果の予測技術の確立が急務である。

本研究では、RAFM のラスマルテンサイト組織を対象とし、照射下での欠陥集合体形成におけるヘリウム効果を理論的に明らかにするための基盤技術の開発を目的とする。

2. 手法

RAFM 中の代表的な欠陥集合体である転位ループ（自己格子間原子集合体）及びヘリウムバブル（ヘリウム・空孔集合体）を対象とし、欠陥集合体形成におけるヘリウム効果を理論的に評価した。具体的には、まず、分子動力学計算結果を連続体スケールへと拡張し、欠陥集合体の熱的安定性の指標である点欠陥結合エネルギーを集合体サイズなどの関数として導出した。とりわけ、ヘリウムバブルについては、サイズ（バブル中の空孔数）だけでなく、組成比（バブル中の空孔に対するヘリウムの数の比：バブルの「内圧」に相当する指標）の関数として記述している。これにより、MD 計算では解析が困難なさまざまなサイズや内圧のバブルに対する結合エネルギーについても、サイズと内圧を指標として一義的に算出できるようにしている。

続いて、導出した欠陥エネルギー情報を反映した反応速度論モデルを構築し、各種欠陥濃度の時間変化式を記述した。ここでは、幅広い温度範囲（300～800 K）のもと、原子はじき出し欠陥導入速度を 10^6 dpa/s に固定し、ヘリウム生成速度が 0, 10^{-7} , 10^{-5} appmHe/s の3条件下での欠陥集合体形成におけるヘリウム効果を調べた。尚、 10^6 dpa/s 時での 10^{-7} , 10^{-5} appmHe/s はそれぞれ HFIR, DEMO 炉の環境下に相当する。

3. 結果・考察

図1は、反応速度論計算より得られたボイドスウェリングの照射条件依存性をプロットしたものである。ヘリウム生成速度 $P_{\text{He}}=0$ appmHe/s でのバブルは、ボイド（ヘリウムなしのバブル）と定義する。図より、ボイドスウェリングは温度や P_{He} に強く依存しており、それぞれの P_{He} において固有のピーク温度を有している。また、 P_{He} の増加に伴ってスウェリングの絶対値が大幅に上昇するとともに、ピーク温度は高温側にシフトしている。これは、ボイドに捕獲されたヘリウムが、バブルからの空孔流出を抑制することでボイドの熱的安定性が向上し、その結果、比較的高温環境下においてもボ

イドの核生成が促進されることが原因である。さらに、微小バブルのサイズ分布と n^{He} (バブル中のヘリウム数) の関係を調べることで、ヘリウムによるボイド核生成促進効果は、少量のヘリウム (バブル中に数個程度) でも十分に実効的であることを示す結果を得た (図2)。

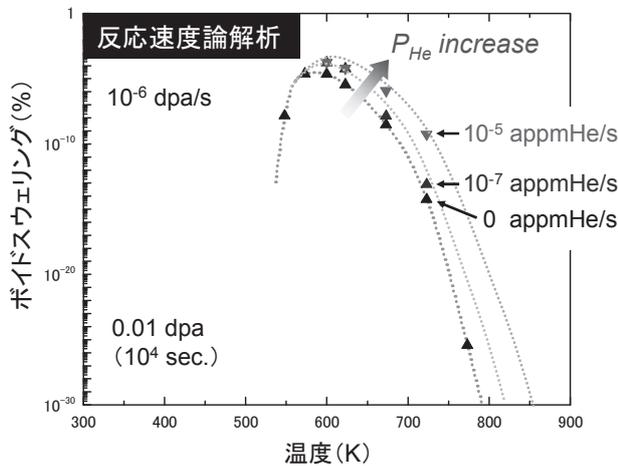


図1 ボイドスウェリングの照射場依存性

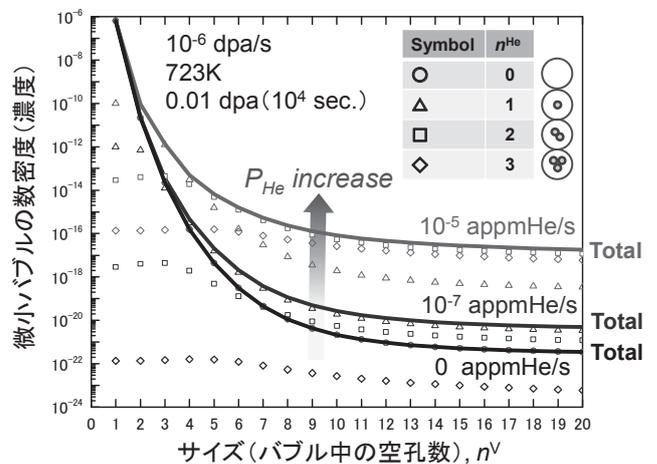


図2 微小バブルのサイズ分布

4. まとめ

本研究では、分子動力学計算で取得した系統的な欠陥エネルギー情報に基づいて欠陥集合体臨界核を照射条件に応じて理論的に定義する核生成モデルを考案するとともに、それを反応速度論解析に適用することで、RAFM 中の集合体形成の長時間カインेटクス評価モデルを構築した。これにより、ボイドスウェリング挙動におけるヘリウム効果の基礎的知見を獲得した。今後は、欠陥集合体形成挙動の照射パラメータ依存性の系統的評価が必要となる。

[口頭発表リスト]

- 渡辺淑之, 「材料照射損傷のマルチスケールモデリング」, 第6回京都大学エネルギー理工学研究所国際シンポジウム/パラレルセミナーI, 京都大学宇治キャンパス, 2015年9月2日.
- Y. Watanabe, K. Morishita, T. Nakasuji, M. Ando, H. Tanigawa, “Kinetic modeling of helium effects on micro-structural evolution in RAFM steel during irradiation”, 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-17), Aachen, Germany, Oct. 11-16, 2015. (ポスター)
- 渡辺淑之, 森下和功, 中筋俊樹, 安堂正己, 濱口大, 谷川博康, 「金属材料中におけるヘリウムバブル形成挙動のモデル化 ~MD 計算から反応速度論領域へのスケールアップ~」, 金研ワークショップ「原子力材料研究に関する実験・計算技術の新展望」, 秋保温泉, 2015年11月17-18日.

高熱伝導複合材料の開発と組織制御

佐々木元¹, 廣瀬貴昭², 山田理欧², 崔龍範¹, 杉尾健次郎¹, 檜木達也³

¹広島大学工学研究院

²広島大学工学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

アルミニウム(Al)や銅(Cu)は優れた熱・電気伝導性を有する為、放熱板や、配線・送電線などに用いられる。一方、半導体の高集積化、高出力化、配線・電線の高圧化、高電流化に伴い、室温のみならず 300℃程度の高温でも、高い熱・電気伝導性と同時に、優れた機械的性質が求められるようになってきた。様々な特性を同時に満足させることのできる材料のひとつとして複合材料がある。高熱・電気伝導用 Al 基複合材料の分散材（あるいは強化材）には、高電気伝導・熱伝導セラミックスや高融点金属、炭素などの繊維や粒子を用いる。しかしながら、優れた特性を有する分散材、母材の組み合わせでも必ずしも高特性の複合材料が得られるわけではない。本研究では通常の Al よりも高温での機械的特性に優れた複合材料として TiB₂ 粒子分散 Al 複合材料に注目し、放熱材料としての可能性を探った。更に、界面熱伝達を考慮し、粒子サイズが複合材料の熱伝導性に与える影響を明らかにした。

2. 金属基複合材料の開発

本研究では、セラミックスとしては優れた熱および電気伝導性を有する TiB₂ に注目し、その製造プロセス、製造条件が複合材料組織や密度に与える影響を明らかにすることを目的とした。特に、焼結前の粒子の混合手法およびその条件が複合材料の組織に与える影響を調査することとした。また、今回は、製造プロセスとして微細組織制御が容易な放電焼結法を用いた。マトリックス材料には平均粒径が 3μm の純 Al 粉末（高純度化学製、純度 99.9%）のものを用いた。分散材料には平均粒径が 2.62μm の TiB₂ 粉末（日本新金属製、純度 99.0%）のものを用いた。Al および TiB₂ 粉末を体積率 4 : 1 として V 型混合機を用いて大気中で乾式混合および容器にエタノールを満たし湿式混合を行った。その後、放電焼結法によって焼結体を作製しアルキメデス法により相対密度を測定し、SEM による組織観察、熱伝導特性を評価した。Fig.1 に得られた複合材料の熱伝導率の結果を示す。比較の為に、複合材料と同じ条件で作製したアルミニウム単体の熱伝導率を示す。TiB₂ の値はカタログ値を用いた。乾式混合および湿式混合で作製した複合材料の熱伝導率はそれぞれ、119.2 W/m・K、117.2 W/m・K であり乾式混合の方が高い値を示した。

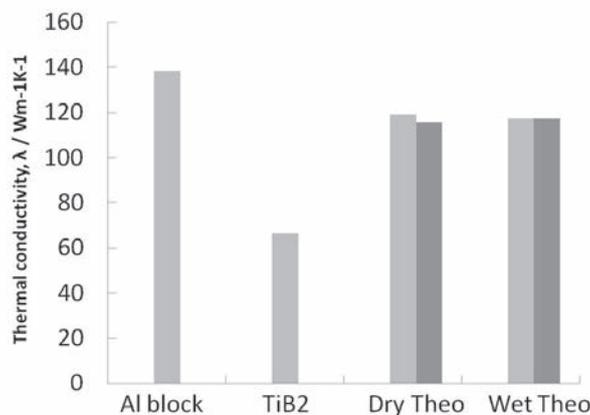


Fig. 2 Coefficient of thermal conductivity of Al block and 20v.%TiB₂/Al composites prepared by wet and dry mixing process. “Theo” means theoretical value.

3. 金属基複合材料の熱伝導特性の予測

現在用いられている放熱フィンや放熱板では、高い熱伝導性が求められ、金属単体での設計、開発だけでは限界にきている。そこで高熱伝導率の金属基複合材料の開発が求められている。しかしながら、複合材料は界面熱抵抗の影響で有効熱伝導率が低下するという懸念がある。そこで、界面熱伝達を含む熱伝導シミュレーションコードの開発を行った。このコードで用いられる界面熱伝達係数は、フォノンDMM (Phonon Diffuse Mismatch Model) から求めたものを利用した。また、このコードを用いて、複合材料の分散材の配置や、サイズおよび体積分率を変化させ、それらと有効熱伝導率の関係を調べた。シミュレーションにおける熱伝導および熱伝達は、まず、メッシュ要素モデルを作成し、この中に熱伝導方程式を織り込み、有限体積法を用いた差分法によって温度分布を計算した。この際、メッシュ内に分散材を配置し、隣り合う要素が異なる場合、熱伝達を考慮した計算を行った。モデルは、炭素粒子分散Al複合材料を想定し、炭素粒子をランダムに発生させ、体積分率を変化させた場合について計算を行った。Fig. 1(a)は熱伝達を考慮しないで計算した結果であり、Fig. 1(b)は熱伝達を考慮して計算した結果である。熱伝達を考慮しないと複合材料の熱伝導率は分散材粒子の大きさに無関係に一定の値を示すが、熱伝達を考慮すると全ての体積分で $3\mu\text{m}$ 以下のサイズで熱伝導率の大幅な低下が見られた。この事は、 $3\mu\text{m}$ 以下のサイズでは、高熱伝導率の複合材料を得ることができない事を示している。

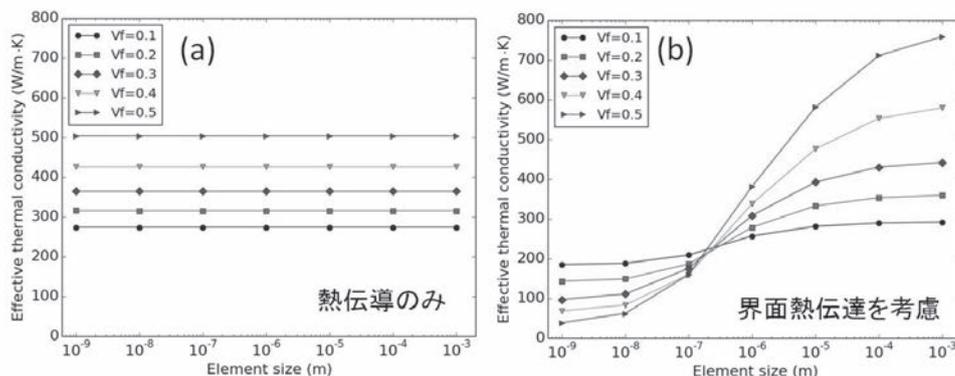


Fig.2 Calculation results of effective thermal conductivity of carbon particle dispersed aluminum composites as a function of element size for various volume fraction of carbon. (a) considers only for thermal conductivity. (b) considers thermal conductivity and heat transfer at interface.

[口頭発表リスト]

1) 佐々木元、廣瀬貴昭、崔龍範、杉尾健次郎、松木一弘 "TiB₂/Al複合材料の作製条件が組織と機械的、機能的性質に与える影響" 軽金属学会第129回秋期大会(2014.11.21,22), 日本大学生産工学部津田沼キャンパス、習志野 (千葉) 93-94

[論文発表リスト]

1) T. Hirose, K. Sugio, Y. B. Choi, K. Matsugi, G. Sasaki "Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂/Al Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering", Proc. of the 10th Korea-Japan Joint Symp. on Composite Materials (2015.10.28-30), Chonbuk National Univ., Jeonju, Korea, 25-26
 2) R. Yamada, T. Hirose, K. Sugio, Y. B. Choi, G. Sasaki "Effective Thermal Conductivity Measurement of Metal Matrix Composites and Thermal Conduction Simulation with Steady Method" Proc. of the 10th Korea-Japan Joint Symp. on Composite Materials (2015.10.28-30), Chonbuk National Univ., Jeonju, Korea, 103-104

新規設計概念に基づいた耐環境性 SiC 基複合材料の開発

下田一哉¹, 檜木達也²

¹ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構先進高温材料ユニット

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

近年、航空機の軽量化・エンジン部の燃焼温度のさらなる向上による燃費改良・CO₂ 排出量削減の観点から、タービン部材を Ni 基超合金から SiC 長繊維強化 SiC 基マトリックス (SiC_f/SiC) 複合材に置き換える研究開発が活発に行われている。商用では 1300°C 程度での運転を想定しているが、長時間運転では SiC 繊維に施した C や BN 界面相と耐環境性被覆 (EBCs) の劣化が懸念されている。界面相は SiC_f/SiC の強度特性や破壊挙動を決める重要な要素であり、精密な制御が必要で概して高コストである。本研究では、SiC 繊維に施した C や BN 界面相の耐酸化性に着目し、既存の SiC_f/SiC と新規開発した界面相を施さない BN 粒子分散 SiC 複合材 (SiC_f/BN+SiC) の耐酸化機構の差異を詳細に解明することで酸化・腐食を向上させる新規材料設計に基づく耐環境性 SiC 基複合材料開発を実証出来たかを検証することを目的とした。

2. 実験

Tyranno-SA^{3rd} SiC 繊維 (宇部興産製) を強化材とし、SiC ナノ粉末 (Nanomaker 製 (仏国、平均粒径: 約 50nm)) に約 50vol%BN ナノ粉末 (MARUKA 製、平均粒径: 50nm) を分散させた BN 粒子分散 SiC マトリックスを物質・材料研究機構の SPS 装置で作製した。繊維体積率は約 50vol%に制御した。作製した SiC_f/BN+SiC 及び C 界面相を施した既存 (NITE 法) の SiC_f/SiC (NITE-SiC_f/SiC) を 800-1500°C 大気雰囲気下で保持時間 1-100 時間までの大気暴露試験を物質・材料研究機構にて実施した。大気暴露後の質量変化、京都大学エネルギー理工学研究所の MUSTER 施設にて FE-SEM による組織変化と FE-EPMA による元素マッピングから耐酸化性を評価した。

3. 結果と考察

新規開発した SiC_f/BN+SiC は、室温で約 500MPa の 3 点曲げ強度値、約 320MPa の 4 点曲げ強度値、約 300MPa の引張強度値を示し、どの試験とも比例限度応力後でも応力を保ったまま歪みが伸びるという典型的な擬延性破壊挙動を示した。図 1 に示すように、FE-SEM による破面観察では擬延性破壊挙動を示す顕著な繊維の引き抜けが確認できる。図 2 には C 界面相を施した既存の NITE-SiC_f/SiC と新規開発した SiC_f/BN+SiC の 800-1500°C 大気雰囲気下で保持時間 100 時間までの大気暴露試験後の質量変化を示す。C 界面相を施した既存の NITE-SiC_f/SiC では大気暴露試験によりまず C 界面相の消失による質量減少を経験し、800°C では以後質量増加はなく、1000-1100°C では時間経過によって SiC の保護酸化による顕著な質量増加を経験していた。しかし、1200°C 以降では初期の C 界面相の消失による質量減少後、すぐに表面近傍での SiC の保護酸化による質量増加し以後の酸化を抑制した質量変化がほぼ見られない現象になった。1500°C では、表面近傍に一旦 SiC の保護酸化による質量増加後、徐々に質量減少を起こしたことから SiC の活性酸化が起こったものと想定される。一方、新規開発した SiC_f/BN+SiC は、C 界面相がないことから 800°C では質量変化はなく、1000-1400°C まではマトリックスに分散させた BN と SiC の保護酸化による暴露初期において質量増加が確認できるが、以後、質量変化はほとんど見受けられず優れた耐酸化性を示していた。1500°C では初期の質量増加後徐々に質量減少が起っていたが 50 時間以後、質量減少は飽和していた。これは、図 3 に示す 1500°C 10 時間保持後の FE-EPMA による元素マッピング結果から、初期の酸化が表面近傍であり内部まで到達していないためによるものだと考えられる。本研究結果は、既存の C 界面相を施した SiC_f/SiC が C 界面相の消失・SiC の保護酸化と連続した界面相による酸化が主な原因となる酸化機構を示していたのに対し、新規開発した SiC_f/BN+SiC は、マトリックスに BN 粒子を均一に分散されることで連続的な酸化を抑制することで耐

環境性としての第一歩となる耐酸化機構を向上させることに成功した。本研究成果としては、上記の酸化・腐食向上を目的とした新規材料設計に基づいた耐環境性 SiC 基複合材料の開発を実証した。

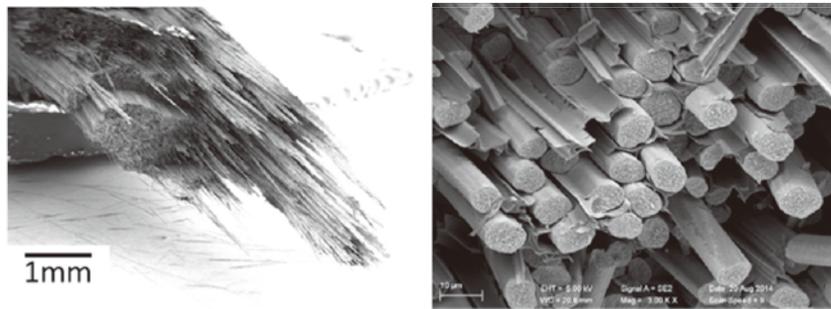


図 1. 新規開発した SiC_f/BN+SiC の FE-SEM による破面観察

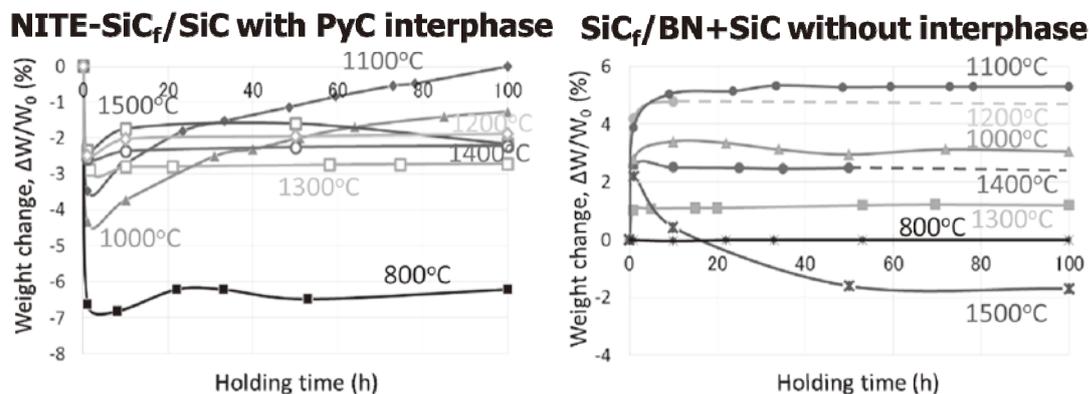


図 2. 大気暴露試験の試験温度と経過時間による質量変化

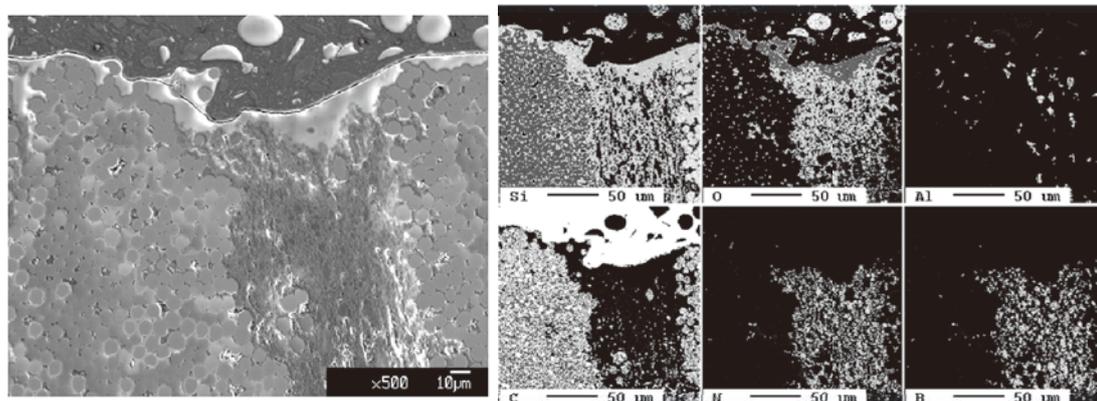


図 3. 新規開発した SiC_f/BN+SiC の 1500°C10 時間大気暴露後の FE-EPMA による元素マッピング

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

- ・ K. Shimoda, M. Lee, T. Hinoki, “Development of newly design-conceptual SiC-based composites under multiple environments,” The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, August 31-September 3, 2015, Kyoto University, Japan (ポスター).
- ・ 下田一哉、檜木達也、柳川翔平、李文熙、“BN 粒子分散 SiC 複合材料の耐酸化性評価”, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 16-18 日、富山大学。

SMBIのためのノズルからの流れの解析

西野信博¹, 岡田匠平¹, 小森雅人¹, 山本一誠¹, 水内亨², 岡田浩之², 小林進二², 大島慎介²,
川染勇人³

¹広島大学大学院工学研究科
²京都大学エネルギー理工学研究所
³香川高等専門学校

1. 背景・目的

ヘリカル軸ヘリオトロン型高温プラズマ実験装置において、ラバールノズルの利用により、ガス分子を超音速の分子ビーム状に入射させる装置(Supersonic Molecular Beam Injection ; SMBI)が、燃料ガスの供給法として利用されている。実験によるとこの方法は、最も簡便な方法であるガスパフ法に比べて、プラズマ中心部への重水素粒子の補給効率が高く、高密度のプラズマを維持できると考えられている。本研究では、SMBIによるガス入射のシミュレーションを作成し、ガス分子の挙動や、SMBIにおける最適条件を求めることを目標としている。

2. 支配方程式

SMBI を再現するために、流体の支配方程式として以下の式を用いた。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p \quad (2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla p = -\gamma p \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3)$$

式(1)は質量保存則、式(2)は運動量保存則、式(3)はエネルギー保存式を変形した、圧力の移流方程式である。以上の式を3次元空間座標において、有限差分法(Finite Difference Method ; FDM)を用いて離散化し、Fortran 言語で計算コードを作成した。

3. 計算手法

移流項にCIP法、非移流項には2次精度の中心差分法をと、Semi-Implicit法を用いた。Semi-Implicit法とは、陽解法で密度と圧力の中間値を求め、その中間値を用いて次ステップの速度を求める。更にその速度で式(1)と式(3)を陰解法で解き、密度と圧力の次ステップを求める方法である。この方法により安定した解を求めることが可能である。また、時間進展法には4次のRunge-Kutta法を用いた。

4. 計算コードの試験とラバールノズル内の流れ計算

作成した計算コードの健全性を確認するために、一次元の衝撃波管問題を設定し、計算を行った。物性値は理想気体と仮定したときの水素のものを用いた(Table.1, Table.2)。

各計算結果のグラフ(Fig.1, Fig.2, Fig.3)を見ると、衝撃波管問題での特徴的な曲線が得られている。熱気体の密度は0.345kg/cm³で理論値とは+3.6%の誤差、圧力は297216Paで理論値とは+3.0%の誤差、速度は746.3m/sで理論値とは-2.1%の誤差であった。以上の結果から、適度な精度の計算を行う計算コードであると考えられる。

次に、ラバールノズル内の流れ計算について述べる。XY平面において二次元のDe Laval Nozzleを配置し、マッハの流れを再現できるか検証を行った。De Laval Nozzleの設計にはFoelschの方法(NACA, Technical note No.1651)を用い、目標としてノズル出口でマッハ数が2となる流れを再現することにした(Table.3, Table.4)。結果の一例をFig.4に示す。定常状態でないため、所望のマッハ数よりも低い流れが生じている。また、出口付近で反射波によると思われる乱れが生じていること

が分かる。この原因としては、ノズル形状の離散化誤差、ノズル壁の境界条件による数値拡散、などが考えられ、現在、見直しているところである。

5. 成果

口頭発表リスト

岡田匠平, 他, “水素の超音速ビーム入射のための3次元シミュレーションの開発”, 第32回プラズマ・核融合学会, 2015.11.25, 名古屋

Table.1 X方向衝撃波管問題での離散化条件

離散化条件			
時間ステップ数	200	時間刻み幅	0.0001
	X	Y	Z
メッシュ数	200	1	1
格子幅	0.001	0.001	0.001

Table.2 X方向衝撃波管問題での初期値条件

計算条件			
	密度(kg/cm ³)	圧力(Pa)	速度(m/s)
高圧部	1.63006	1013250	0
低圧部	0.163633	101325	0

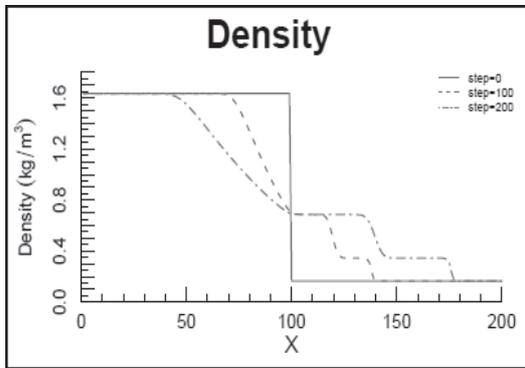


Fig.1 密度の時間変化

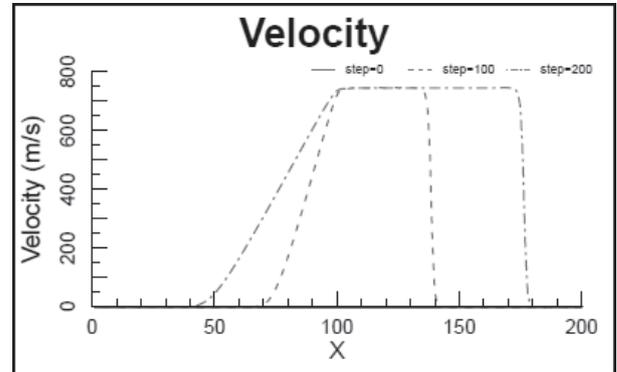


Fig.2 軸方向速度の時間変化

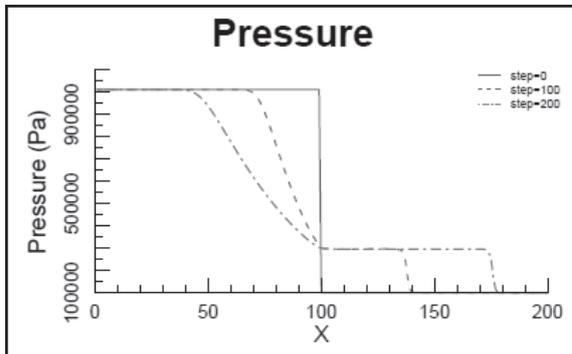


Fig.3 圧力の時間変化

Table.3 ノズル計算での離散化条件

離散化条件			
時間ステップ数	1600	時間刻み幅	0.0001
	X	Y	Z
メッシュ数	400	150	1
格子幅	0.001	0.001	0.001

Table.4 ノズル計算での初期値条件

計算条件				
	密度(kg/cm ³)	圧力(Pa)	速度(m/s)	比熱比
高圧部	0.163633	101325	931.077	1.41
低圧部	0.163633	101325	0	1.41

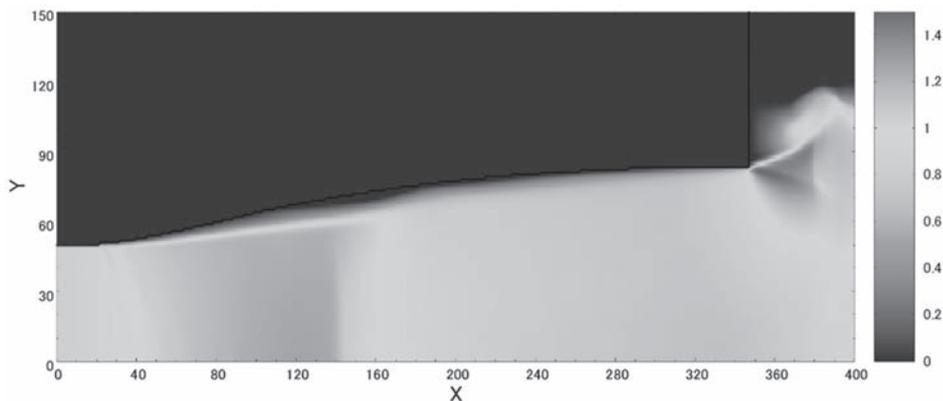


Fig.4 ラバールノズル内のマッハ数

負三角度トカマクとヘリカルの比較研究(II)

菊池満¹, S. Medvedev², 長崎百伸³, 岸本泰明³,
滝塚知典⁴, 水内亨³, 今寺賢治³, 古川勝⁵

¹原子力機構, ²Keldysh Institute of Applied Mathematics,
³京都大学, ⁴大阪大学, ⁵鳥取大学

1. 負三角度トカマク配位

著者等は、トカマク核融合炉の除熱性能の大幅な改善の可能性を持つ配位として負三角度トカマク配位の実現性の検討を進めている[0], [1], [5]。本配位は、ダイバータの熱・粒子制御や炉工学的に多くの利点が存在するものの、磁気井戸の性質を持つトカマクの標準的な配位 D 型形状と異なり、磁気丘となりやすいことから MHD 的には Heliotron E や LHD と共通点がある (Heliotron J は磁気井戸である)。この共通性から本配位の研究はヘリカル系の今後の最適化研究にも資すること大であると考えられる。

今年度は、単一ダイバータ(SN divertor)配位での MHD 安定性評価を進める[4],[6]とともに、TEM/ITG の線形固有関数の傾斜角の理解のために、トロイダルドリフト波のブルーニング変換理論を一步進める研究を行った[2], [7]。

2. 磁気丘と MHD 安定性

本配位の MHD 安定性は、局所交換型不安定性であるメルシエモード(Mercier instability)に対する安定性 (安定化条件: $1/4-D_M > 0$) や Mercier モードとキングの結合が問題となる。これらを踏まえて、我々は、理想 MHD 安定性の評価を行った (Medvedev-Kikuchi 等: Nuclear Fusion 2015 年[4])。さらに図 1 に示すような ITER 等で採用されているシングルヌルダイバータの理想 MHD 安定性を調べたところ、適切な分布制御により $\beta_N > 3$ が安定であることを見出した[6]。これにより、滝塚らによって提唱されている磁束管拡張 (Flux Tube Expansion: FTE) ダイバータが可能となり、図に示したようなコイル配置により磁束管拡張係数~2.7 が得られダイバータ熱流束の大幅な低減が可能になると予想される。

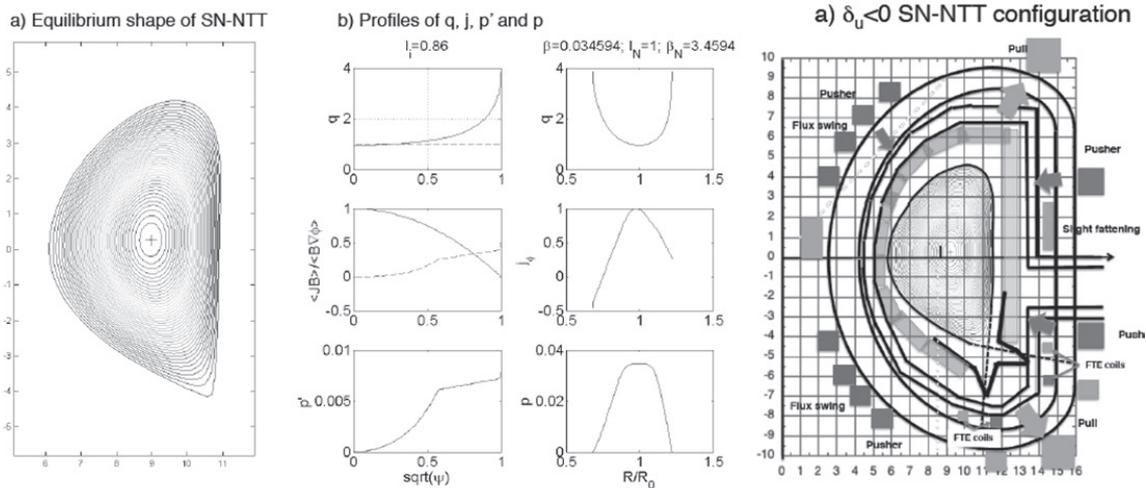


図 1 : 負三角度 SN トカマクの分布($\beta_N=3.1$ で安定)と FTE-SN NTT [6]

3. トロイダルドリフト波のバルーニング変換

従来のバルーニング理論におけるZakharov(IAEA1978)やLee-Van Dam (1977)による併進対称性を用いた固有関数のバルーニング変換の表示式は位相シフト θ_k (もしくは θ_0 ($\theta(r)\theta_k(r) = \int \theta_k dq$))をゼロとして導かれている。MHDバルーニングモードでは良い近似であるが、トロイダルドリフト波の分析では位相シフトは本質的であるので、今回位相シフトを含む表示式を以下のように導いた。

$$\varphi(r, \theta) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \varphi_m(r, nq) e^{im\theta},$$

$$\text{where } \varphi_m(r, nq) = \varphi_0(r, nq - m) \exp\left(-i \int_0^{nq} \theta_k d(nq)\right) \quad (1)$$

本表示式から、 $\exp[i\text{m}(\theta - \theta_0)]$ という表示式は厳密には正しくないことがわかる[2], [7]。また、本表示式から、 $d\theta_k/dr$ の実部がブロッホ角のねじれを生み、虚部が振幅変動を担うことを明らかにした。虚部が振幅変動を担うことはKim-Kishimoto(PoP1996)によって示されている。

[関連論文]

[0] M. Kikuchi, A. Fasoli, T. Takizuka, P. Diamond, S. Medvedev, X. Duan, H. Zushi, M. Furukawa, Y. Kishimoto, Y. Wu, O. Sauter, L. Villard, S. Brunner, G. Merlo, J.M. Kwon, G. Zheng, K. Mishra, M. Honda, H. Urano, M.J. Pueschel, D. Told, A. Fujisawa, K. Nagasaki, F. Sano, “**Negative Triangularity Tokamak as Fusion Energy System**”, **1st International e-Conference on Energies 2014 (March14-31), e002; doi:10.3390/ece-1-e002: <http://www.sciforum.net/conference/ece-1/paper/2321>**

[口頭発表リスト]

- [1] M. Kikuchi, P. Diamond, et al., “Alternative to H-mode to escape from ELM relaxation – Pathway to relaxation: Shall we kill H-mode? -, 8th Festival de Theories 2015, July 15, Aix-Marseille Univ., Aix-en-Provence “ Pathway to relaxation “
- [2] 菊池満, S. Medvedev, 長崎百伸, 岸本泰明, 滝塚知典, 水内亨, 今寺賢志, 負三角度トカマクとヘリカルと比較研究 II (MHD安定性と乱流輸送の共存), 第6回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム報告(ZE27B-31) (2015年9月1-3日)
- [3] 菊池 満, S. Medvedev, 滝塚知典, 長崎百伸, 「シングルヌル負三角度ダイバータの安定性と磁束拡張ダイバータ」, 日本物理学会第71回年会, 東北学院大学 (2016年3月)

[論文発表リスト]

- [4] S. Medvedev, M. Kikuchi, L. Villard, T. Takizuka, P. Diamond, H. Zushi, K. Nagasaki, X. Duan, Y. Wu, A.A. Ivanov, A.A. Martynov, Yu. Yu. Poshekhonov, A. Fasoli, O. Sauter, “Negative triangularity tokamak: stability limits and perspectives as fusion energy system”, Nuclear Fusion 55(2015)063013.
- [5] M. Kikuchi, S. Medvedev, et al., “A Possible breakthrough of power handling by plasma shaping in tokamak”, 8th IAEA TM on Steady State Operation of Magnetic Fusion Devices, Nara, Japan, 26-29, 2015.
- [6] M. Kikuchi, S. Medvedev, et al., “Perspective of Negative Triangularity Tokamak as Fusion Energy System”, 42nd EPS Conference on Plasma Physics paper P4.179 (2015).

[書籍出版]

- [7] M. Kikuchi, M. Azumi, “Frontier in Fusion Research II – Introduction to Modern Tokamak Physics”, Springer 2015.
Chapter 6 にバルーニング変換理論を記述している。

トラスプラズマのトロイダル方向 2 点における 電子サイクロトロン波放射同時計測

吉村泰夫¹, Gavin Weir², 長崎百伸², 佐野史道², 水内亨², 岡田浩之²,
南貴司², 小林進二², 山本聡², 門信一郎², 大島慎介², 岡村昇一¹, 久保伸¹, 下妻隆¹,
伊神弘恵¹, 高橋裕己¹, 辻村亨¹

¹核融合科学研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

京都大学エネルギー理工学研究所のヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置 Heliotron J に、核融合科学研究所の Compact Helical System (CHS) で用いられていた ECE 測定器を移設し、Heliotron J 既設の ECE 測定器との同時計測を行う。2 台をトロイダル方向およびポロイダル方向に離れた位置を測定するように配置することにより、それぞれで測定された電子温度の時間変化に現れる揺動の位相差や相関などを調べ、揺動の空間構造を明らかにする。

2. これまでの経緯

Heliotron J 既設のラジオメータシステムは、Heliotron J から電子サイクロトロン波放射 (ECE) 信号を伝送するための導波管伝送路、Heliotron J の加熱装置である 70GHz ジャイロトロンの発振周波数帯の高強度信号を減衰させるためのノッチフィルターおよびバンドリジェクトフィルター (BRF)、56GHz のローカル発振器とミキサーを用いた差周波数 (IF) 信号発生部、IF 信号を増幅するアンプ、IF 信号を周波数帯域毎に分離し増幅するフィルターバンク、ディテクタなどで構成され、Heliotron J の #11.5 ポートからの ECE 信号を測定している。CHS ラジオメータは #7.5 ポートからの ECE 信号を測定しており、システムの構成は Heliotron J 既設のラジオメータとほぼ同じであるが、ローカル発振器の周波数は 90GHz である。原理的には 2 台のラジオメータそれぞれにおいて、計測視線上の周波数の異なる 2 信号、すなわち測定するポロイダル位置の異なる 2 信号の相関解析が可能である。しかしその測定位置はそれぞれのシステムに備えられたローカル発振器の発振周波数およびフィルターバンクの透過周波数帯域により決まり、固定である。加えて、これら 2 台のラジオメータの同時測定により、トロイダル位置の異なる 2 点における ECE 信号の相関解析が可能となったが、これまでのところ、ポロイダル位置・トロイダル位置ともに、測定する 2 点の ECE 信号間に明確な相関は確認されていない。

3. 平成 27 年度の成果

27 年度はさらに Heliotron J ラジオメータについて、同一計測視線上でポロイダル位置の異なる ECE 信号の相関計測の自由度を大きく拡張するための改造を行った。#11.5 ポートからの ECE 信号を 2 分岐し、一方を既設の Heliotron J ラジオメータに、もう一方を新たに構築した周波数可変のローカル発振器を備えた Correlation ECE (CECE ラジオメータ) に接続した。CECE ではローカル発振器として 10-20GHz を発振する電圧制御発振器 (VCO) と 4 通倍器を用いて 40-80GHz の任意のローカル発振周波数の設定が可能である。Heliotron J の ECE 計測システムの全体概略図を図 1 に示す。これまでに、CECE ラジオメータおよび Heliotron J ラジオメータ双方で同一周波数の ECE 計測を行った場合の信号確認を行い、多少のオフセットはあるものの CECE ラジオメータの基本性能に問題がないことを確認した。今後測定するポロイダル位置をスキャンしつつ計測を行い、揺動のポロイダル方向相関長について調べていく。CECE 計測と並行して、80GS/s の超高速サンプリングオシロスコープを用いた IF 信号の直接計測が可能であることを確認した。得られたデータのフーリエ解析により、任意のポロイダル位置 2 点間の相関計測が可能となる。

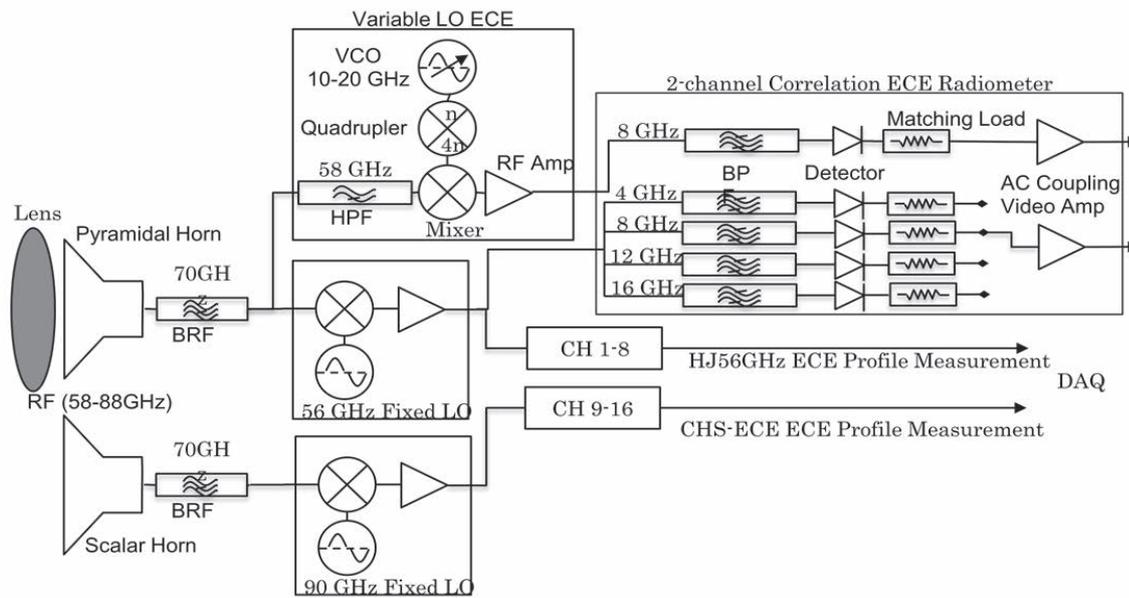


図1 新たに構築した CECE ラジオメータを加えた Heliotron J の ECE システムの全体図

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

G.M. Weir *et al.*, "Fluctuation measurements through correlation radiometry and reflectometry on Heliotron J", 20th International Stellarator-Heliotron Workshop, P2S2-30, Poster, October 5 - 9, 2015, Greifswald, Germany

K. Nagasaki *et al.*, "3D Magnetic Field Effect on ECRH/ECCD in Helical Systems", 20th International Stellarator-Heliotron Workshop, P2S1-13, Poster, October 5 - 9, 2015, Greifswald, Germany

G.M. Weir *et al.*, "Density and temperature fluctuations measured by correlation radiometry and correlation reflectometry on Heliotron J", 第32回プラズマ・核融合学会 年会, 27pC07, 2015年11月24~27日, 名古屋市

[論文発表リスト]

G.M. Weir, K. Nagasaki, S. Inagaki, S. Yamamoto, H. Kishikawa, K. Sakamoto, N. Kenmochi, *et al.*, "Correlation ECE Measurements of Electron Temperature Fluctuations on Heliotron J"
Submitted to Plasma Physics and Controlled Fusion

Y. Yoshimura, H. Kasahara, M. Tokitani, R. Sakamoto, Y. Ueda, S. Ito, K. Okada, S. Kubo, *et al.*, "Progress of Long Pulse Discharges by ECH in LHD"
Submitted to Nuclear Fusion

Yasuo YOSHIMURA, Yoshiro NARUSHIMA, Shin KUBO, Takashi SHIMOZUMA, Hiroe IGAMI, *et al.*, "Improvement in flexibility of ECCD by upgraded ECH antenna system on LHD"
Submitted to Plasma and Fusion Research

マイクロ波反射計におけるプラズマビッグデータ解析

稲垣滋¹, 永島芳彦¹, 佐々木真¹, 長崎百伸², 小林伸二², 山本聡², 大島慎介², Gavin Weir²

門信一郎², 南貴司², 岡田浩之², 水内亨²

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

本研究ではマイクロ波を用いたプラズマの計測データを解析する事により、プラズマ乱流の実態の解明を目的とする。近年、計測器の進展と計算機の低価格化により、従来アナログ的に検出してきたマイクロ波を直接デジタル化し、ソフトウェア上で処理する事が可能になってきた。アナログ的には困難であった最適化が可能となる。しかし、その代償として処理すべきデータが膨大となる。我々はこれまで九州大学で同様なビッグデータの解析手法の開発を行ってきた。本手法の検証し、確立するためには多様な条件での試験が必要である。ヘリオトロン J 装置では、巨視的スケールの揺動と微視的スケールの揺動が共存したプラズマを生成する事が可能である。本手法をヘリオトロン J プラズマに適用し、これら多スケール揺動を抽出する事が可能かどうか検証する事は非常に重要である。また、本手法は従来のアナログ式検出では失われてしまう情報を活用する事により新たな物理的相関関係を検出できる可能性がある。

2. 平成 27 年度の成果

マイクロ波反射計は車載レーダー等にも用いられている技術であるが、高温磁化プラズマ研究においては局所的な密度揺動を計測するための標準的なツールであり、プラズマ乱流計測で広く使われてきた。近年の乱流輸送研究の進展により、空間一点計測でなく、乱流の同時多点計測が求められている。九州大学ではマイクロ波周波数コムを利用した同時多点計測を行っている。本計測の特徴は超高速デジタルストレージオシロスコープ(Keysight 社製)にて、サンプリング(80Gs/s)にてマイクロ波信号を直接デジタル化している点にある。周波数コムは図 1 に示す様に周波数領域では楕状の規則正しいスペクトルピークが得られる。この例では 12-26 GHz の間に 0.5GHz 間隔で 27 個のピークを持つ。この一つのピークが空間 1 点に対する反射計に利用できるため最大空間 27 点の同時計測が可能である。周波数コムでは各スペクトルピークの位相差が一致しているため、時間領域で見ると図 2 に示す様に搬送波が振幅変調を受けた波形となる。これをフーリエ変換すると図 1 が得られる。周波数コム反射計は多チャンネルの Amplitude Modulation 反射計に等価であり、空間分布計測の為の時間分解能はコム間隔によって決まり、2ns となる。しかし、1 周期の

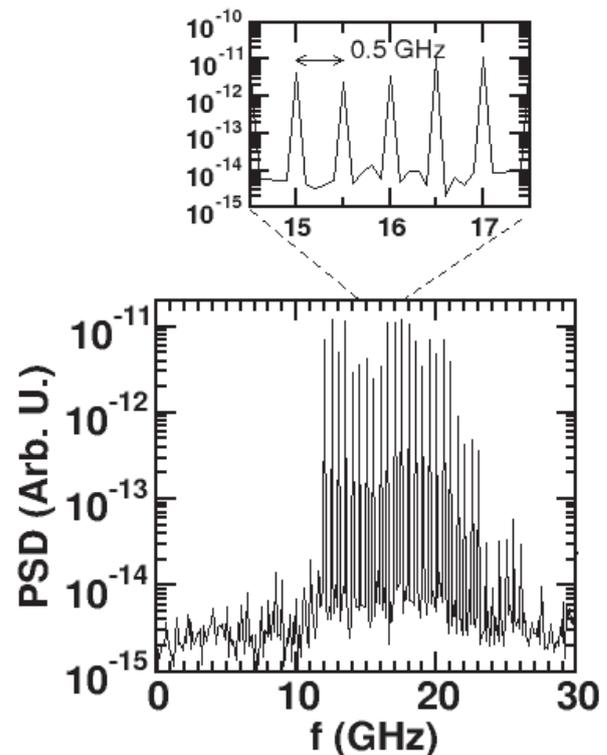


図 1 典型的なマイクロ波周波数コムのスペクトル

信号による空間分布の推定はノイズが大きいため通常は FFT 解析のアンサンブル数を多くし平均操作を行う。本研究では、周波数コム位相が揃っているという特徴を利用し、入射波に見られる 0.5 GHz の envelope の位相を基準にロックイン平滑化を行った。ロックイン畳み込みに要する時間が多ければノイズは低減するが時間分解能が悪くなる。しかしロックイン法(条件付き平均法)は通常のアンサンブル平均に比べ同じ平均時間でノイズ低減効果が大きく、最終的に 1 μ s の平均時間で低ノイズ(通常のおよそ 1/100)の信号を得る事に成功した。ここから入射波と反射波の位相差を求め、最終的に時間分解能 1 μ s で位相揺らぎ、即ちプラズマの密度揺らぎを検出する事に成功した。

同様の直接デジタル化をヘリオトロン J プラズマの ECE 計測にも適用した。アナログ方式では周波数方向に不連続な計測であったがデジタル方式により連続的に ECE スペクトルを観測する事が可能となった。デジタルフィルターを活用する事で、近い周波数帯域の信号を抽出し相関を取る事で熱ノイズの低減を試みている(相関 ECE)。Gavin らは本手法を用いて 30-70 kHz のコヒーレントの低い揺動成分の観測に成功している。

新たなマイクロ波計測と解析手法の開発により、磁化プラズマ乱流研究の新たな展開がもたらされると期待される。

3. 平成 27 年度成果発表

[論文発表リスト]

- [1] S. Inagaki et. al., "Test of the Telegraph Equation for Transport Dynamics in Plasma" Plasma Fusion Res. 10 1203002 (2015)
- [2] G.M. Weir¹, K. Nagasaki, S. Inagaki, et. al., "Correlation ECE Measurements of Electron Temperature Fluctuations on Heliotron J" to be submitted (2016)

[口頭発表リスト]

- [1] S. Inagaki et. al., "Observations of Fine Flow Structures and Related Turbulence Dynamics in Edge Region of LHD" 15th International workshop on H-moe Physics and transport barriers (Garching), Oct 19-21 (2015)
- [2] S. Inagaki et. al., "Application of Microwave Frequency Comb for Plasma Reflectometry" 42nd European Physical Society Conference on Plasma Physics (Lisbon), June 22-26 (2015)
- [3] G.M. Weir, K. Nagasaki, S. Inagaki, et. al., "Correlation radiometry and reflectometry fluctuation measurements on Heliotron J", 20th International Stellarator-Heliotron Workshop (Greifswald), Oct 5-9 (2015)

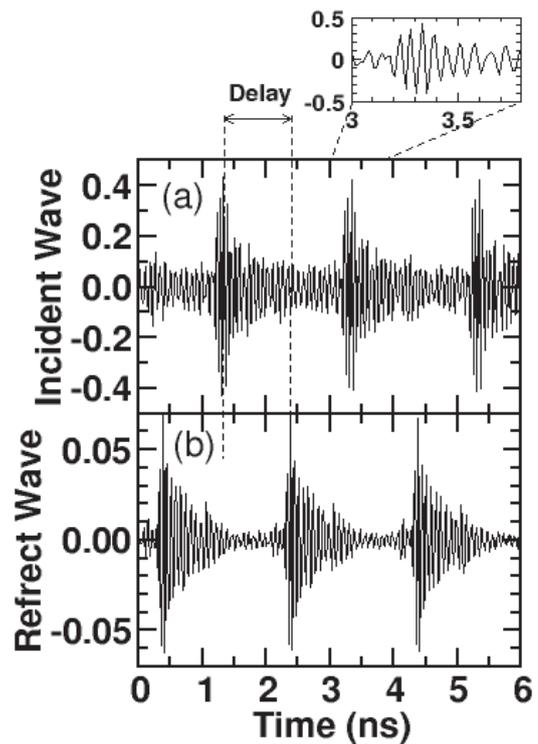


図 2 周波数コム位相の時間発展(a) 入射波、(b)反射波。試験用メタルプレートに入射した場合であり、入射波と反射波の間にプレートの距離に比例した位相遅れが観測される。

単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究

魚住裕介¹, 松尾和輝², 荒木優祐³,
大垣英明⁴, 紀井俊輝⁴, 全炳俊⁴

¹九州大学大学院工学研究院

²九州大学大学院工学府

³九州大学工学部

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

電子ビームやイオンビームは、医療をはじめとする様々な産業・応用分野において照射用として使用されている。照射計画を高度化するためには、電子から物質へエネルギーが移行する素過程を解明し定量化しなければならない。この際、一次電子の飛跡に沿って発生する二次電子の空間密度分布およびエネルギー分布を表す微視的トラック構造の理解が不可欠となる。トラック構造の研究では、単一電子照射下での実時間測定が有力な方法である。しかし、現在の電子加速器では単一電子取り出しは困難であり、ビーム電流を通常の強度よりも10桁程度弱め、電子1個1個を個別に操作するための技術を新規に開発する必要がある。

本研究では、大強度電子加速器を用いて、単一電子の生成と制御をエネルギー・位置に関して精確に行うための技術要素開発を行う。また、超高速結晶検出器を用いた電子計測技術を開拓する。本研究の結果単一電子照射技術が実用化されると、電子による付与エネルギー測定が可能になるため、トラック構造の微視的研究が可能となる。さらに、電子相互作用の素過程研究の可能性が大きく広がり、機能性材料の開発や生命科学の分野で新しい展開が期待される。

2. 方法

本研究では、エネルギー複合機構研究センター・自由電子レーザー発生用電子加速器 KU-FEL を用いて実験を行った。実験の体系は、図1に示している。電子は高周波電子銃で8.2 MeVまで加速した後加速管まで導く。10 MeV以上の電子を照射する場合は、加速管でさらに40 MeVまで加速した。

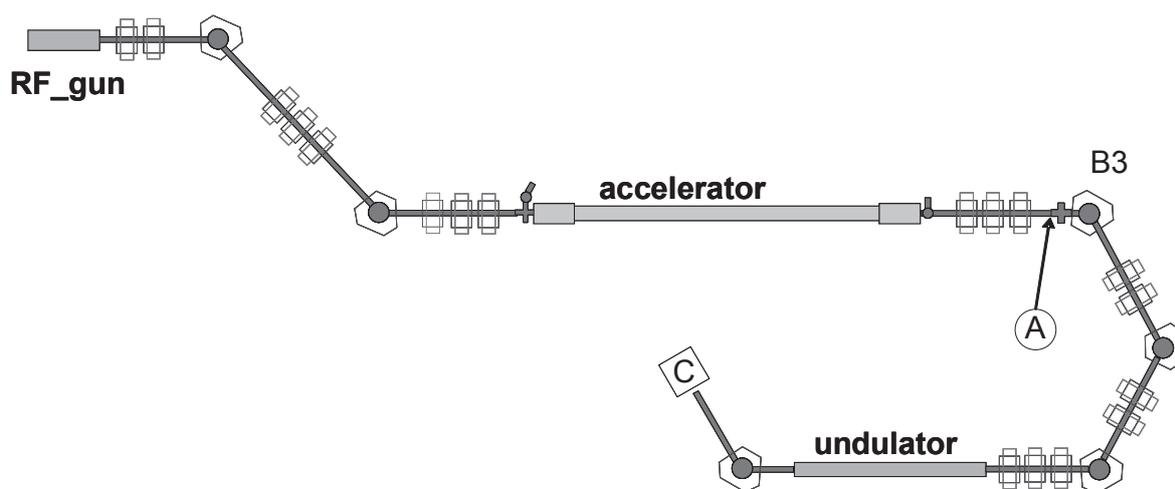


図1 実験装置

MeV 以下の電子を照射する場合は加速管中で電子を減速し、電子のエネルギーを目的のエネルギーに調整した。ビーム強度を下げるため、散乱体を図中 A の位置に入れると共に磁石でデフォーカスする方法を従来用いたが、バックグラウンドが非常に高かった。昨年度からは散乱体は用いず、熱陰極高周波電子銃の熱陰極温度を下げて発生電子数を減らすと共にデフォーカスする事により単一電子照射条件を実現した。B3 電磁石の前後にはコリメータを置き、エネルギー選択した。C の位置には PWO シンチレータに光電子増倍管を取付けた検出器を置いて、電子エネルギーの計測を行った。PWO シンチレータは大きさ $40 \times 40 \times 50 \text{ mm}$ で、光電子増倍管からの信号はオシロスコープで読み取った。検出器一式は、鉛ブロックとパラフィンブロックで作った遮へい体の中に置いた。昨年の結果ビーム取出しから照射までのビームの散乱が波高スペクトルに大きく影響すると分かったため、今年度は照射体の近くまでダクトを伸ばすと共に取り出し窓を薄くして、散乱を減らすように改良した。

3. 結果とまとめ

シンチレータ出力をオシロスコープで観測した結果を解析して PWO シンチレータ出力波高の分布を求めた。電子線に対する波形は、ビームのマクロ構造全体の中で大きな電子ノイズの後、変動するベースライン上に中性子線、X 線の信号と共に見られる。PWO シンチレータの応答が極めて早いので、ビームのマクロバンチ中の複数の信号が無干渉に観測出来ている。

電子エネルギーと PWO シンチレータ出力波高の結果を図 2 に示している。測定したエネルギー範囲において良い直線性が得られていることが分かる。

図 3 は PWO シンチレータの波高スペクトルを、EGS5 コードによるシミュレーション結果と比較したものである。PWO エネルギー分解能の文献値によりシミュレーションで得たスペクトルを分散させたところ、実験結果と一致した。このことから、ビーム取出し窓や空気の影響が取り除かれたと推測することが出来る。バックグラウンドの影響は 3MeV 以下に強く観察されるが、電子の信号とは十分に離れている。

熱陰極高周波電子銃の出力を調整して単一電子ビーム生成を行った結果、バックグラウンドを大きく減らすことに成功したため、従来使用してきた堅牢な遮へい体の必要性について調査した。鉛の遮へい体の数を大きく減らすことは可能であるが、検出器全体を覆う最小限の遮へいは必要であることを確認した。

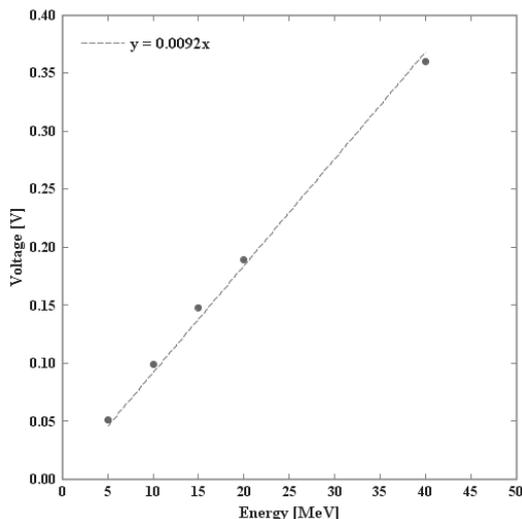


図 2 波高値の電子エネルギー依存性

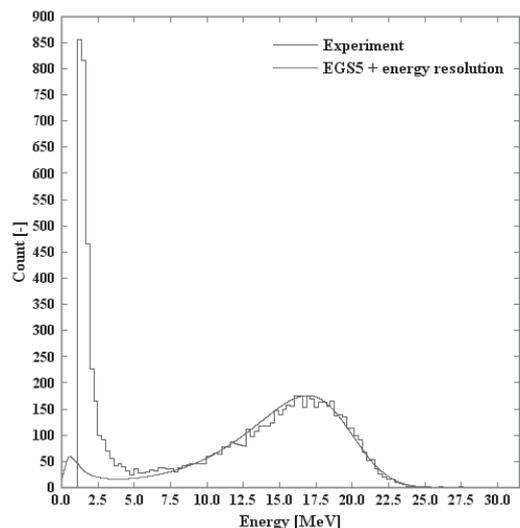


図 3 波高分布とシミュレーションの比較

[発表リスト] なし

核融合炉プラズマ対向材料の特性に及ぼす照射効果

徳永和俊¹, 尾崎浩詔², 栗下裕明³, 松尾悟³, 永田晋二³, 土屋文⁴, 時谷政行⁵, 徐虬⁶,
荒木邦明¹, 川口晃¹, 長谷川真¹, 中村一男¹, 木村晃彦⁷, 近藤創介⁷, 橋富興宣⁷, 大村高正⁷

¹九州大学応用力学研究所, ²九州大学大学院総合理工学府, ³東北大学金属材料研究所,
⁴名城大学理工学部, ⁵核融合科学研究所, ⁶京都大学原子炉実験所,
⁷京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉の第一壁・ブランケット及びダイバータは、DT 反応により発生する 14MeV 中性子及びヘリウムの照射により照射損傷を受け、その特性が劣化する。本研究では、第一壁やダイバータの表面材料として有望なタングステン材やその接合材料等に対して水素挙動、熱負荷挙動及び強度を調べると共に、これらに対する中性子及びヘリウム照射の影響を高エネルギーイオン照射により模擬し、中性子及びヘリウムの照射損傷の影響を明らかにする。本年度の研究では、ヘリウムイオン照射されたタングステン試験片に対して引張試験を行った結果について報告する。特に、ヘリウムは欠陥との相互作用が強く、熱負荷時の応力負荷による表面形状変化や損傷に影響を及ぼすことが予想される。そこで、プラズマからの高熱負荷により発生する熱応力と注入ヘリウムの相互作用を調べることを目的として、予めヘリウム照射したタングステンについて高温引張試験を行い応力を負荷し、その際に発生する表面損傷について調べた。

2. 方法

粉末焼結タングステンの板材から微小引張試験片を切り出し、1800°C、1 時間の熱処理を真空中で行い、試験片として使用した。微小試験片の形状は、標点距離 15 mm、幅 1.2 mm、厚み 0.5 mm である。この引張試験片の平行部の片面に 10 keV のヘリウムイオンをセレクター付きのイオンガンを用いて室温で、 5×10^{21} He/m² 照射した。その後、高温引張試験機を用いて、温度 800°C、歪み速度 2×10^{-4} s⁻¹ で塑性歪みが、それぞれ、2%、5%、10%及び 20%となるまで引張試験片に応力を負荷した。さらに電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いてヘリウム照射した引張試験片やさらに応力負荷した引張試験片の表面形状を調べた。

3. 結果

図 1 に塑性歪が 5%及び(a)び 20%(b)の場合のヘリウム照射面の SEM 像を示した。非ヘリウム照射面では、塑性歪が 2%ではほとんど表面形状の変化は見られないが、塑性歪が 5%からすべり線が観察されすべり変形により塑性変形していることがわかる。また、塑性歪が増加するに従い、すべり線などによる表面形状変化は増加するが、き裂などの損傷は発生しないことがわかった。一方、ヘリウム照射面では、塑性歪が 5%では、図 1(a)に見られるような粒界に沿うき裂やすべり線に沿うマイクロなき裂が発生した。塑性歪が 10%では、すべり線に対応する部分でき裂や剥離等が発生している。塑性歪が増加するに従い、き裂の幅の大きさが増大すると共に、離脱がみられ、これらに加え塑性歪が 20%では、図 1(b)に見られるように一面に、マイクロなき裂が発生する。粒界部分のき裂は、粒界部分におけるヘリウムバブルの形成等による粒界脆化により発生したものと考えられる。また、表面近傍のヘリウム脆化により、塑性変形により非ヘリウム照射面や内部で発生した転位がヘリウム照射面近傍では、すべることができず (塑性変形できず)、これが、き裂の発生につながったものと考えられる。塑性歪が大きくなるにつれて発生する剥離や離脱は損耗や寿命にも影響を与えることが予想される。図 2 には、塑性歪とき裂の幅の関係を示した。クラックの幅は、塑性歪大きくなるに従い、典型的なものは、幅が大きくなり、さらに、微細のき裂も発生することがわかる。熱計算では、たとえば、ITER のタングステンダイバータ板の場合、10 MW/m²では、タングステン表面で数%の塑性歪が発生する結果とな

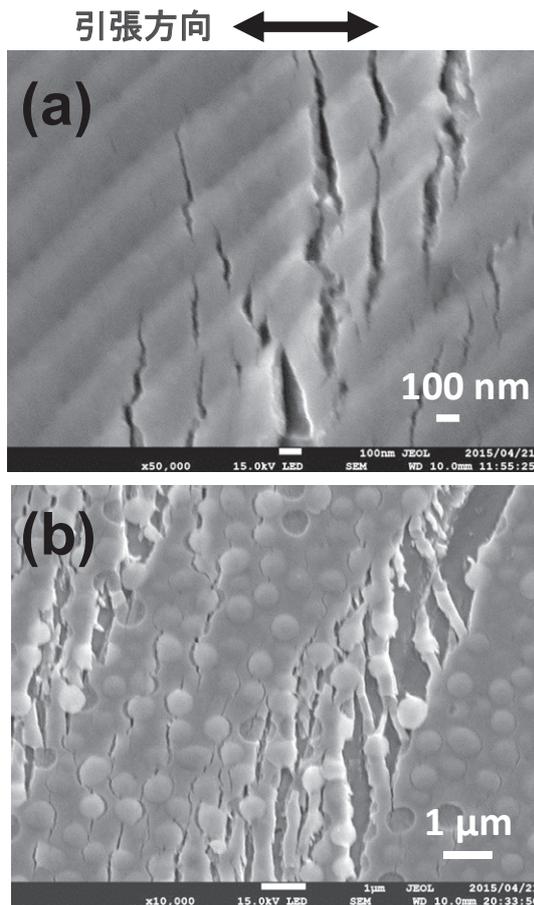


図1 応力負荷後のヘリウム照射タングステンの表面形状、(a)塑性歪:5%、(b)塑性歪:20%

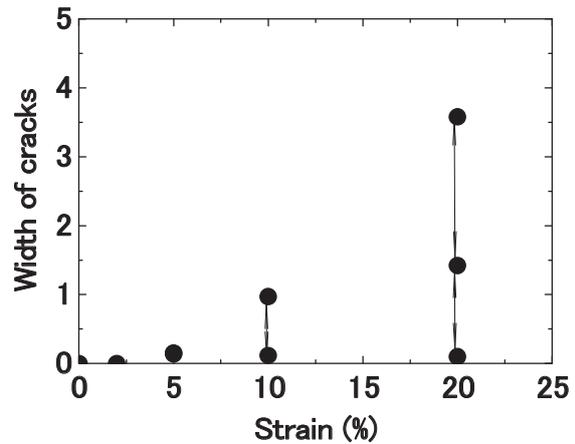


図2 き裂の幅と塑性歪の関係

り、また、ディスラプション、ELMs 時には、さらに、大きな塑性歪も発生することが予想され、詳細の検討が必要であるものと考えられる。また、ヘリウムは熱疲労による損傷は影響を与えることも考えられる。今後、損傷の深さ分布の観察や、実際のダイバータ板の使用条件を想定した場合に及ぼす影響について考察を進める予定である。

4. 本年度発表リスト

[口頭発表リスト]

- ・ K. Tokunaga, K. Araki, A. Kawaguchi, M. Hasegawa, K. Nakamura, H. Osaki, H. Kurishita, S. Matsuo, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Tokitani, A. Kimura, S. Kondo, O. Hashitomi, T. Ohmura, Radiation effects on properties of plasma facing materials in fusion reactor, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Towards the Realization of Zero-Emission Energy ~, 2015年9月1日~9月3日、宇治(京都) (ポスター)
- ・ 徳永和俊、尾崎浩詔、栗下裕明、松尾 悟、永田晋二、土屋 文、時谷政行、荒木邦明、川口 晃、長谷川 真、中村一男、低エネルギーヘリウム照射されたタングステンの表面損傷に及ぼす応力負荷の効果、日本原子力学会 2015 年秋の年会、2015 年 9 月 9 日~11 日、静岡大学静岡キャンパス(静岡)
- ・ K. Tokunaga, H. Osaki, H. Kurishita, S. Matsuo, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Tokitani, K. Araki, A. Kawaguchi, T. Fujiwara, M. Hasegawa, K. Nakamura, Effect of low energy helium irradiation on mechanical properties of tungsten, 17 th International Conference on Fusion reactor materials, October 11 th – 16 th, 2015, Eurogress Aachen, Germany, (ポスター)

ヘリオトロン J 装置における輻射輸送コードの開発

川染勇人¹, 門信一郎², 白波瀬³, 西野信博⁴, 水内亨²

¹香川高等専門学校情報工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

⁴広島大学大学院工学研究科

1. はじめに

プラズマ磁場閉じ込め装置や将来の核融合炉におけるダイバーター領域は、高密度のヘリウムプラズマであり、その光学的厚さから輻射再吸収の影響を正しく取り扱わないとプラズマ中での粒子輸送をモデリングすることができない。従って輻射輸送を考慮したシミュレーションコードの開発が必要不可欠となる。また、シミュレーションコードの検証は、実験データとの突き合わせにより効果的に実施できるが、吸収が大きい共鳴遷移の発光波長は真空紫外から X 線域にあるため、実験的に調べるには、それなりの工夫が必要となる。だが、トムソン散乱による電子温度・密度の測定や可視分光器、真空紫外分光器等の測定系を有するヘリオトロン J 装置においては、対象波長領域を測定できる真空紫外分光器を設置することで、比較的速やかに検証の実施が行える。そこで、シミュレーション結果と真空紫外分光測定結果とを比較して、高密度プラズマにおいてヘリウム原子密度を正確に評価することを目標として、ヘリオトロン J 装置における輻射輸送コードの開発を本研究の目的とする。加えて、本研究では、綿密な実験計画に基づいて得られた結果と、実験条件を的確に再現したシミュレーション結果とを比較検討することにより、その妥当性が評価された分光診断法を確立することができる。また、本研究では、従来の衝突輻射モデルに変わり、連立レート方程式を用いている。この手法により、占有密度や輻射場の時間変化をシミュレートすることができて、準定常状態での解を求める従来の手法では分からなかったプラズマのダイナミクスを理解することが可能となる。

2. シミュレーションコード開発の現状

本研究で開発するシミュレーションコードには、ヘリウム原子のエネルギー準位におけるレート方程式¹⁾を各準位に対して適用して、それらを連立させたものを支配方程式として用いる。さらに、連立レート方程式に、輻射輸送方程式を組み合わせる。周波数 ν における輻射輸送方程式は、

$$dI_\nu = (-k_\nu I_\nu + \eta_\nu) dx \quad (1)$$

である²⁾。 I_ν は分光放射輝度であり、 x は放射の伝搬方向に沿った座標である。 k_ν 、 η_ν はそれぞれ吸収係数と放射係数であり、エネルギー準位 p に関して、

$$k_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \{n_q B_{qp} P'(\nu) - n_p B_{pq} P(\nu)\} \quad (2),$$

$$\eta_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} n_p A_{pq} P(\nu) \quad (3),$$

として表される。 $P'(\nu)$ と $P(\nu)$ は、それぞれ吸収と発光に関与する規格化された線プロファイルである。プラズマが一様である場合、式(1)の解析解として、

$$I_\nu(x) = I_\nu(0) \exp(-k_\nu x) + \frac{\eta_\nu}{k_\nu} [1 - \exp(-k_\nu x)] \quad (4)$$

を得る。シミュレーションコードでは、プラズマは空間的に一様であると考えられることのできる複数の微小領域に分割される。したがって、式(4)を用いることで各領域におけるスペクトルラインプロ

ファイルを求めることができる。実験では、各領域でのスペクトルラインプロファイルを視線方向（シミュレーションでは伝搬方向に等しい）に積算されたものが観測される。本シミュレーションでは、発光強度と同時にスペクトルラインプロファイルも得ることができるのが特徴の一つである。吸収の効果を考慮した発光線は3つの共鳴遷移であり、発光波長はそれぞれ 58.4、53.7 及び 52.2 nm である。現在、本シミュレーションコードでは、占有密度の時間変化、吸収を考慮した輻射の伝搬及びスペクトルラインプロファイルを求めることができている。得られたスペクトルラインプロファイルの中心部は、吸収の影響で凹んだものとなった。これにより、真空紫外分光による測定結果と比較することによる吸収の影響の実験的検証の有効性が示され、同時に高分解能を有する測定系が必要であることが分かった。

3. 真空紫外分光器の絶対感度較正

したがって、本シミュレーション結果と実験結果とを比較するには、真空紫外分光システムの絶対感度較正が必要となる。通常、真空紫外分光器の感度較正には標準光源として放射光が必要となるが、高密度プラズマでの測定結果に解析的に放射輝度を求めることができる制動放射スペクトルを適応することで絶対感度較正を試みた³⁾。ヘリオトロン J 装置に既設されている真空紫外分光器の測定波長領域は、16 nm から 40 nm であるため、シミュレーションで対象となる波長領域は含まれていないが、制動放射を利用した絶対感度較正の手法自体のヘリオトロン J 装置への適応を検証することは、十分に意義があることである。

制動放射スペクトルの計算方法は以下の通りである。電子温度と電子密度の空間プロファイルを基準としてヘリオトロン J プラズマを空間的に分割して、各領域での制動放射スペクトルを計算する。そしてそれらを視線に沿って積算することで最終的なスペクトルを得る。この手法は、本シミュレーションコードでスペクトルラインプロファイルを求めるアルゴリズムと同様のものであり、その機能を関数化したものを用いて行った。図 1 に絶対感度較正を行った後の VUV スペクトルの一例を示す。スペクトル形状は較正後も妥当なものであり、これにより制動放射スペクトルを利用した感度較正が有用であることが示された。さらに、可視分光器の測定結果を用いた分岐比法により較正結果の検証を行うことで、較正の精度をより高めることができる。

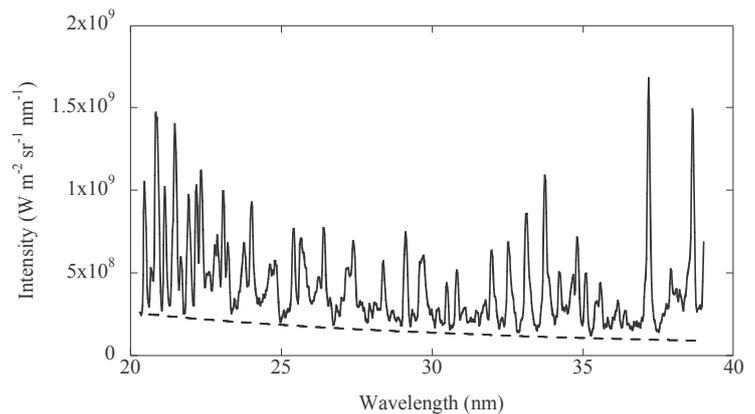


図 1 絶対感度較正された VUV スペクトルの一例。図中には、制動放射による連続スペクトルを破線で示している。

4. まとめ

ヘリオトロン J 装置においてヘリウム原子に関する輻射輸送コードの開発を行うことを目標として、本年度は、シミュレーションコードの構築とその初期結果の分析を行った。また、制動放射スペクトルを用いた真空紫外分光システムの絶対感度較正の妥当性を検証して、その有効性を確認した。今後は、VLSG 回折格子の取り替え等の新たな真空紫外分光器システムの設計開発の検討を行う予定である。

5. 参考文献

- 1) 例えば、S. Kado, et. al., J. Plasma Fusion Res. Vol. **86**, No.11 (2010) 631.
- 2) T. Fujimoto, *Plasma spectroscopy* (Oxford University Press, Oxford, 2004) P. 240.
- 3) H. Kawazome, et. al., The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE27B-36.

核融合炉用先進バナジウム合金の 重イオン照射特性に関する研究

宮澤健^{1*}, 笠田竜太², 室賀健夫¹, 菱沼良光¹

¹核融合科学研究所ヘリカル研究部

*現在の所属先: 日本原子力研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

バナジウム合金 V-4Cr-4Ti は低放射化フェライト鋼と比較して熱伝導率と高温強度が高いことから、高熱流束環境下で用いる点では有利である。V-4Cr-4Ti はより高温での使用が可能であるため、熱効率の高い核融合炉ブランケットを実現できる。しかしながら、400°C以下の低温度域では照射硬化・脆化が生じることと照射データベースが乏しいことが課題である。そこで本研究では、短期間で大きな材料損傷を与えることができる加速器イオン照射試験によって V-4Cr-4Ti 合金の照射特性を評価する。ただし、重イオン照射では材料中の飛程が典型的には 1 マイクロメートル程度と浅いため、通常の方法強度試験によって照射硬化量を正確に評価することはできない。そこで、サブミクロンスケールでの強度試験が可能なナノインデンテーション試験と有限要素解析(FEA: Finite Element Analysis)を組み合わせることで、表面近傍の照射損傷領域におけるバルク強度特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験及び解析方法

実験試料には核融合科学研究所が開発した NIFS-HEAT-2 (V-4Cr-4Ti)を用いた。イオン照射実験には九州大学応用力学研究所が有するタンデム型加速器を用いた。イオン源は 2.4 MeV を有する Cu²⁺であり、SRIM 計算からバナジウム中への飛程は 0.95 μm であった。照射温度、照射量はそれぞれ 200°C, 0.5 dpa とした。ナノインデンテーション試験は京都大学エネルギー理工学研究所が有する NanoIndenter G200 を用いた。FEA には汎用解析ソフト ANSYS を用いた。V-4Cr-4Ti とダイヤモンド圧子との接触変形挙動を解析対象とした。接触投影面積一定の概念から、三角錐形状のバーコビッチ圧子を円錐形状の圧子に置き換え、軸対称性から 2 次元にモデル化した。

3. 結果及び考察

ナノインデンテーション試験で得られた押し込み硬さの深さ分布を図 1 に示す。硬さは押し込み初期(試料表面近傍)において顕著に大きく、その後は押し込み深さが増加するにつれて減少する傾向がある。これは押し込み硬さのサイズ効果(ISE: Indentation Size Effect)である。重イオン照射材については本実験で測定した領域において照射硬化が確認された。Nix-Gao モデルを用いて ISE による影響を除去するために、図 1 のデータを横軸に押し込み深さの逆数 1/h、縦軸に硬さの二乗 H² を取ることで図 2 を作成した。非照射材のグラフの形状は線形性を示したことから V-4Cr-4Ti も Nix-Gao モデルに従うことが確認された。しかしながら、重イオン照射材では損傷領域は表面近傍において不均一な分布であることから、照射硬化量も深さに対して分布を示すと考えられる。そこで笠田らは次式のようなバルク相当硬さを提唱した。

$$H_0(h) = \sqrt{H(h)^2 - \frac{1}{h} \frac{dH(h)^2}{d(1/h)}}$$

図 3 にバルク相当硬さの押し込み深さ依存性を示す。100 ~ 200 nm 以下では表面検知や表面粗さによる影響から硬さが正確に測定できていないためバラつきが大きい。また、非照射材のような軟らかい材料ほど表面付近(200 nm 以下)の硬さを求めることは難しいと言える。そこで 200 nm 以上の深さから求めた硬さの平均から、非照射材の硬さは 1.60 GPa と求まった。照射材の硬さに着目すると、300 nm 付近では非照射の硬さと同等もしくは小さいことから、背面である非照射領域の影響を受けていると考

えられる。そこで、100~200 nm の硬さの平均値から照射材の硬さは 2.88 GPa と求めた。

次に、照射による硬さの増加量と降伏応力の増加量の関係を明らかにするために FEA を実施した。V-4Cr-4Ti の材料構成式には、室温で試験した引張曲線から Swift の経験式によって導出した $\sigma = 649(\epsilon_{pl} + 0.03)^{0.18}$ を用いた。材料照射炉 BR-II によって 0.18 dpa 中性子照射した試料では降伏応力の増加量は 330 MPa であったことから、照射材の V-4Cr-4Ti の材料構成式は $\sigma = 649(\epsilon_{pl} + 1.24)^{0.18}$ とした。1200 nm を照射損傷領域と仮定して解析した結果を図 3 に示す。非照射材、照射材はそれぞれ 1.69 GPa, 2.56 GPa と求まり、実験値と比較して妥当な値を得た。図 4 から押し込み深さ 200nm のときでは塑性変形域の大部分は損傷領域であったことから、押し込み深さ 200 nm の硬さは照射材の硬さであると断定できる。

今後は中性子照射材についてナノインデンテーション試験及び FEA 解析を実施することで、イオン照射材の本結果と比較することで本解析手法の妥当性を検証する必要がある。

4. 本年度発表リストについて

なし

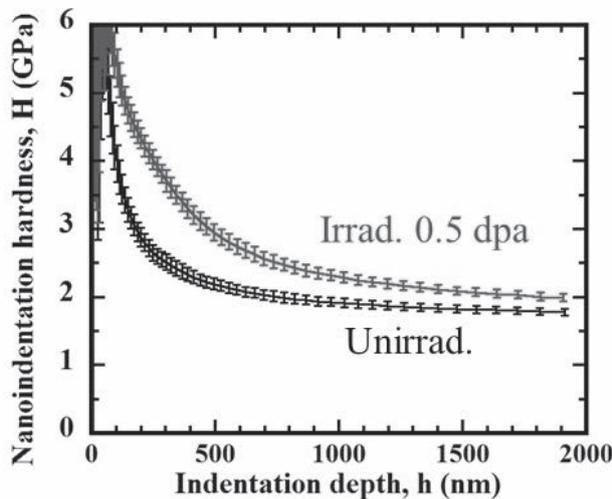


図 1 押し込み硬さの深さ分布

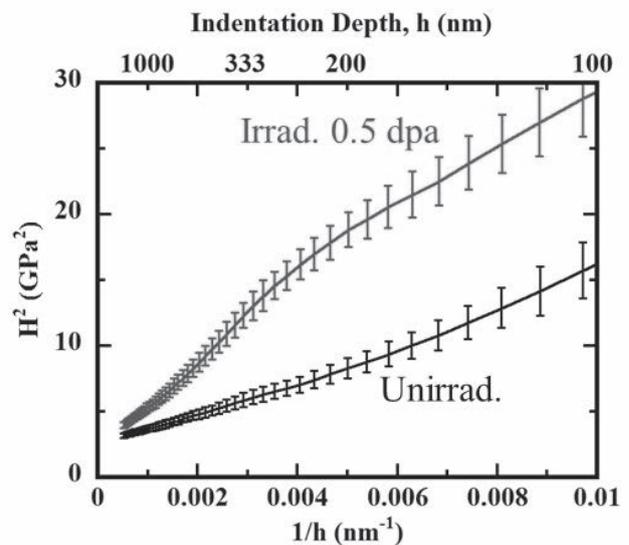


図 2 H^2-1/h グラフ (Nix-Gao プロット)

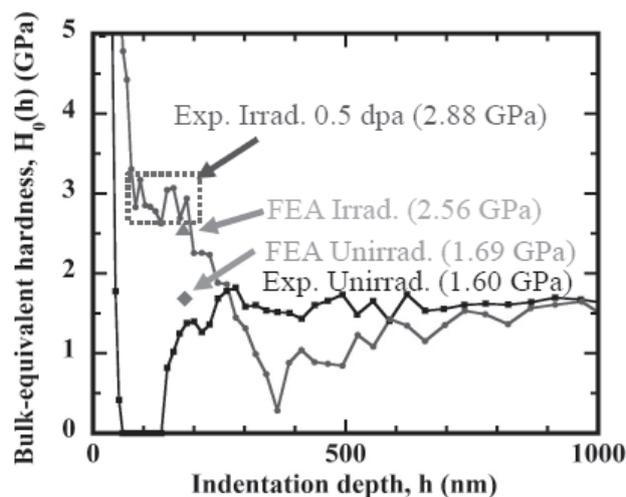


図 3 バルク相当硬さの押し込み深さ分布

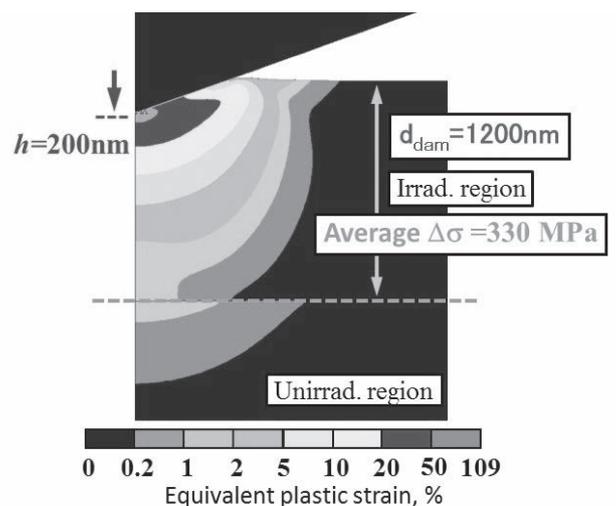


図 4 相当塑性歪みのコンターマップ

再生可能エネルギーおよび原子力発電についての 社会的意思決定システムの構築

岩切宏友¹、村吉範彦²、中筋俊樹²、森下和功³

¹ 琉球大学教育学部

² 京都大学大学院エネルギー科学研究科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景

トランスサイエンス問題とは、「科学的に問うことはできるが科学だけでは答えることはできない問題群」(Alvin Weinberg 1972)と定義されており、科学的な側面による解決だけではなく、科学とは異なる側面による議論が必要である。特に、昨今の原子力諸問題が一向に解決しないのは、原子力そのものがトランスサイエンス問題であること意味するとともに、科学的な側面による解決の限界に陥っている可能性が考えられる。したがって、このような科学的な側面による解決から転換し、一般市民の科学に対する認識に寄り添った議論による問題解決が求められる。そのための手法として、近年、討論型世論調査という新しい意思決定システムが注目されている。

討論型世論調査とは、1回限りの表面的な意見を調べる通常の世界論調査とは異なり、参加者に事前に情報資料を配布し熟読を行ってもらい、それをもとに参加市民同士または参加市民と専門家による小グループでの討論と専門家を交えた全体会議を経ることで、参加者の考え方の変化を調べるための調査である。討論という形式をとることで、従来の専門家による1方向的な科学知識の伝達に陥ることなく、参加市民との双方間によるコミュニケーションが成立する。つまり、コミュニケーション性を内包した合意形成プロセスであるため、専門家自身に対する信頼性もさることながら、討論で使用される情報資料の公平かつ適切な質が求められる。

本研究では、原子力発電に関係するトランスサイエンス問題を解明すべく、そのためのアプローチ手法として討論型世論調査を念頭に置き、そこで用いるための適正な情報資料の作成方法を検討する。今回はその初期段階として、原子力諸問題の全体像の把握を行い、問題解決のための構造モデリングを試みることにした。その際、問題の構造モデル化を行う手法としてISM法とDEMATEL法に着目し、当研究目標に適用可能かどうかの探索を行った。

2. 研究方法

問題構造のモデル化のプロセスとして①問題要素の抽出と整理、②要素間の関係づけ、③構造モデルの作成、最後に④構造モデルの解釈と検討の4つの段階がある。①の問題要素の抽出と整理に際しては、大手の新聞社が公開している新聞記事を利用する。大手の新聞記事には世論の現状が網羅的に示されているため、問題点の抽出の基盤となりうる。本研究では2012年2月から2013年11月までの読売・朝日・日経新聞などにおける原子力関連の新聞記事(約400件)の中から様々な論点を集約し、議論を重ねながら最適な要素項目の絞り込みを行った。②については新聞記事の内容をいくつかの項目に分類し、その関連性を吟味することで要素間の関係づけを行う。③についてはISM法を用いて問題要素間の関係性を有向グラフとして視覚的に表現する(見える化)。④については、論点(原子力発電や風力発電など)についての説明的な講義を行った後、記述式レポート等により意識調査を行い、ISM法で作成した問題要素に基づいてレポートの解析を行う。その際、DEMATEL法を利用し、レポートの内容から評価した問題要素間の因果関係の強さを表現した行列を作成し、それを元に多要素間のそれぞれの間接影響までも考慮した総合影響行列を算出することで、各要素の因果関係の強さについての相対的なイメージを得る。これらの構造モデリング結果から、最後に④の構造モデルの解釈と検討を行う。当面は社会学的に有意性のあるデータの取得は難しいので、方法論の追求を目指

す。

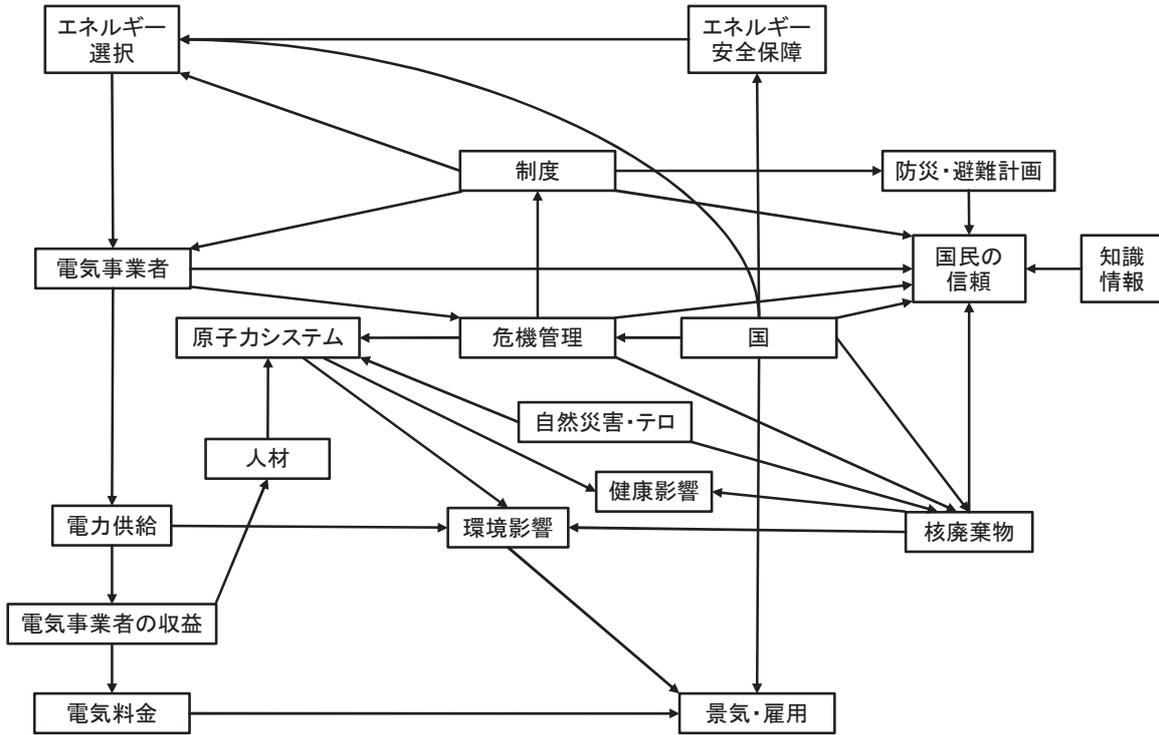


図1 ISM法による原子力関連報道記事についての構造モデル

3. 研究結果

図1はISM法による原子力関連報道記事における構造モデルである。記事の内容より、問題を構成する要素として19項目を抽出し、直接的に関連する要素間を結びつけている。次に、この構造モデルか手法を活用し、原子力に関する実際の講義で使用された情報資料の評価を行った。具体的には、A大学とB大学の学生を対象に行われた「原子力安全とトランスサイエンス」の講義後に、学生に対して印象や関心についてのレポートを作成させ、その内容を構造モデル化した（サンプル数：A大学（理工系）：23人、B大学（教員養成系）：20人）。その結果、A大学のレポートからは原子力発電によって得られる経済性をメリットとして認める考えが強く、B大学では原子力発電によって得られる経済性を認識しつつも、安全性を危惧する意見が多く見られた。また、双方のレポートを併せた調査において、図1で示した構造モデルに関して、制度→エネルギー選択、制度→防災・避難計画や環境影響→景気雇用などの6個の関連性に注目した記述は見られなかった。これは、情報資料の不備や、学生が受ける印象の強度等と強く関係していると考えられる。このように、問題構造の見える化によって問題を俯瞰することが可能となり、資料作成者の参考文献としての活用が期待できるほか、作成した資料を用いた試行的な実践を行うことで、第三者の視点がわかり、その結果を構造モデルへフィードバックすることで、新たな要素や関係性を反映したモデルへと改良し続けることができる可能性を示唆することができた。

[口頭発表リスト]

村吉範彦, 森下和功, 岩切宏友, 中筋俊樹, “原子力発電を題材とした討論型世論調査の活用と情報資料作成方法の検討—原子力発電におけるトランスサイエンス問題を対象に—”, 日本エネルギー環境教育学会、平成27年8月、京都教育大学

ヘリカル系プラズマの乱流の 非線形ダイナミクスと構造の探求

石澤明宏¹, 中村祐司¹, 岸本泰明¹, 小林進二², 長崎百伸², 李継全¹, 今寺賢志¹

¹京都大学エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 導入

ヘリカルプラズマは外部コイルが作る磁場のみで閉じ込めることが可能であり、高温プラズマの長時間保持に有利である。軸対称性を持たない三次元磁場閉じ込めトーラスプラズマであるヘリカルプラズマの閉じ込めに対して、その三次元性に関する自由度を用いて磁気流体不安定性の低減および新古典輸送の改善を実現する磁場配位を探索する研究がなされてきた。京都大学のヘリオトロンJ (HJ) は磁気井戸を形成することにより MHD 安定性に対して最適化され、W7-X は新古典輸送に対して最適化されている。また、核融合科学研究所の大型ヘリカル装置 (LHD) では内寄せ配位が新古典輸送を改善し外寄せ配位が MHD 安定性を改善することが理解されている。

近年、プラズマの非線形ダイナミクスである乱流によって生じる熱および粒子輸送の改善を目的として、さらなる三次元性の最適化を探索するためにジャイロ運動論シミュレーションがなされ始めている (P. Helander, Nuclear Fusion, 053030, (2015), A. Ishizawa, Nuclear Fusion, 043024 (2015))。そして LHD に対しては、磁気軸位置に対する新古典輸送の最適化がゾーナル流と呼ばれる構造の効率的な形成を引き起こすことが示された。一方、この最適化は MHD 不安定性に対しては不利な方向であるとともに乱流を引き起こす微視的不安定性に対しても不利になる。その結果、磁気軸位置に対する最適化はゾーナル流生成効率と不安定性抑制の間で妥協が必要となる。一方、LHD プラズマ中の乱流に生じる新たな構造形成が明らかになった (A. Ishizawa, Phys. Plasmas 055905 (2014))。この構造形成は LHD プラズマ乱流を模擬したシミュレーションによって得られた興味深い非線形現象である。

本研究では、電磁的ジャイロ運動論シミュレーションコード (A. Ishizawa, Nuclear Fusion, 053007 (2013), Journal of Plasma Physics, 435810203 (2015)) を用いてヘリオトロンJプラズマにおける不安定性および乱流の数値シミュレーションを行う。そして、3次元磁場配位の最適化による乱流輸送低減およびその低減機構の理解を目指す。

2. 数値シミュレーション結果

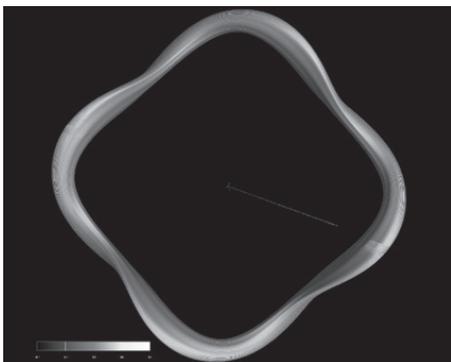


図1 ヘリオトロンJプラズマの磁気面。小半径は $\rho = 0.5$ 。

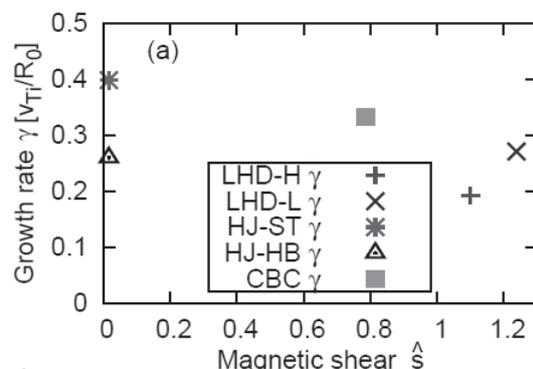


図2 線形成長率 γ の磁気シア依存性および依存性。ST は標準配位、HB は強バンピネスを表す。

本研究では、主に磁気シアと磁場バンピネスに着目し、ヘリオトロン J における不安定性および乱流輸送への影響を調べた。そして、ヘリオトロン J における乱流輸送と LHD における乱流輸送と比較した。その結果、ヘリオトロン J プラズマは LHD と同様にイオン温度勾配 (ITG) モードに対して不安定であることを明らかにした。図 1 はヘリオトロン J の磁気面の 3 次元カラー分布を示す。上から見てほぼ四角形となるトーラスの角かつトーラス外側で ITG 不安定性の振幅が大きい。また、ITG 不安定性の揺動は磁力線方向に非常に伸びたモード構造を持つ。

図 2 は LHD、ヘリオトロン J および CBC(トカマク)の $\rho=0.5$ 付近における不安定性の成長率を示す。これらすべての装置のプラズマにおいて $\rho=0.5$ 付近はイオン温度勾配 (ITG) 不安定に不安定である。ヘリオトロン J の標準磁場配位 (ST) と高バンピネス磁場配位 (HB) を比較すると高バンピネス磁場配位 (HB) は標準配位 (ST) と比較して成長率が減少する。したがって磁場のバンピネスはイオン温度勾配不安定性を抑制する効果がある。

LHD、ヘリオトロン J および CBC における乱流熱輸送のエネルギー輸送係数が図 3 に示される。図 2 同様、ST は標準配位、HB は強バンピネス配位を表す。バンピネスが強い場合、乱流熱輸送が抑制される。これはバンピネスにより不安定性の成長率が抑制されたことによると考えられる。一方、ヘリオトロン J は線形成長率 (図 2) が大きいにもかかわらず乱流熱輸送が大きくない。この結果は線形成長率の違いからは説明できず、図 4 に示されるようにヘリオトロン J においてはゾーナル流 (構造形成) が大きいことに起因すると考えられる。

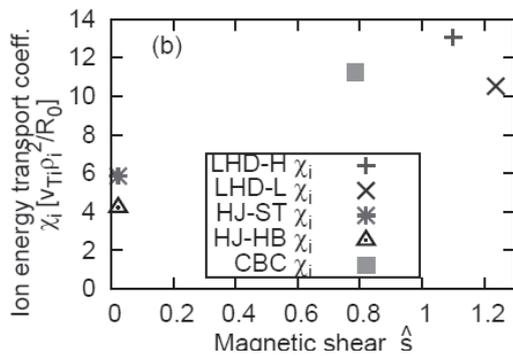


図 3 LHD、ヘリオトロン J、CBC(トカマク)のエネルギー散逸係数。

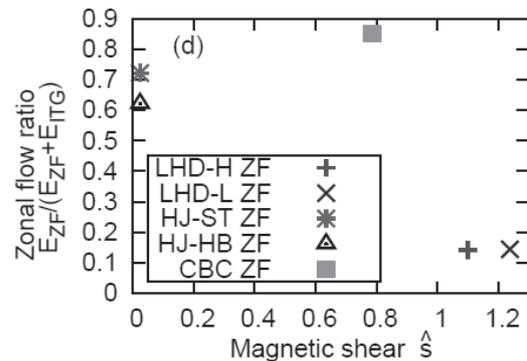


図 4 LHD、ヘリオトロン J、CBC(トカマク)ゾーナル流エネルギーの乱流全体に対する割合。

3. まとめと議論

本研究ではヘリカルプラズマの乱流輸送の最適化を目指した研究の第一歩として装置間比較を行った。そして、ヘリオトロン J のような弱磁気シア装置が線形不安定性の観点からは良くなくとも大きな乱流輸送を生じるわけではないことを明らかにした。その原因は、乱流の非線形性であるゾーナル流生成が強いことであることを突き止めた。そして、ヘリカルプラズマにおける乱流ではゾーナル流生成はトカマクに比較して弱い、ゾーナル流生成を利用したヘリカルプラズマの最適化も有用であることを示した。一方、磁場配位の三次元性についてはバンピネスが強い配位の方が通常配位と比較して ITG 不安定性が抑制され乱流輸送が低くなることを、ヘリオトロン J の解析から明らかにした。

[口頭発表リスト]

第 6 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム

The 6th International Symposium of Advanced Energy Science

2015 年 9 月 2 日 (ポスター発表)

高温プラズマでの乱流計測のための 多チャンネル分光計測システムの開発

藤澤彰英¹, 大島慎介², 永島芳彦¹, 佐々木真¹, 長崎百伸², 小林進二², 山本聡²

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

プラズマ中に形成される多種多様な揺動の物理機構の解明を目的として、プローブ・ECE・反射計測などを用いた多点計測による可視化が急速に発展しており、これらはプラズマ物理の理解の進展・深化の原動力ともなっている。本研究では、トモグラフィ法を基礎とした、プラズマ全域にわたる空間分解能の極めて高い多波長（X線、紫外光、可視光）超多点観測による構造可視化を実現し、これによってプラズマ乱流におけるマルチスケール相互作用を直接観測する新しい計測手法の実現を目指している。

これまで、X線及び紫外線観測器の共通部分である可視光観測器の試作品（2次元）を開発し、九州大学の直線型装置 PANTA において運用してきたが、より高温・高密度プラズマを生成することが可能な、京都大学エネルギー理工学研究所が有する高温プラズマ生成装置ヘリオトロン J において上記分光計測システムの設置・開発を進めている。高温高密度のプラズマにおいて、本システムの乱流計測のための基礎項目（S/N比、対雑音性能など）の評価や、Time Delay Estimation(TDE)法によるプラズマ流速測定の実験検証などを行い、本計測システムの性能評価と開発課題を明らかにする。

2. 多チャンネル分光計測システムの試験計測器の開発と計測結果

プラズマからの発光は、そのプラズマのパラメータや不純物に応じて、赤外から可視、紫外、X線まで至り、その波長領域は幅広い。本研究で開発する多チャンネル分光計測システムでは、興味のある領域の波長の光を選択的に検出することで、局所的の揺らぎや構造変化を捉えることが期待される。図1に構築した計測システムの概要を示す。真空容器内部に設置される検出器要素群は、コリメータ、波長フィルタ、そしてフランジに埋め込まれた蛍光ガラスである。プラズマからの発光をコリメータを通じて検出することで観測方向・領域を制約する。コリメータは、2mmφx100mmの金属管である。コリメータ後部に、可視光、紫外光、赤外光などのフィルタが挿入出来る構造となっており、今回は三種類の赤外フィルタを設置した(図2)。それぞれフィルタの透過波長は、

900±30 nm, 810±12 nm, 810±50 nm である。尚、紫外光の場合は、真空フランジに埋め込まれた蛍光ガラス(住田光学ガラス製ルミラスーG9)を用いて紫外から可視光へと変換する。ICF 114フランジを貫通する3x3の9点の蛍光ガラスが取り付けられており、変換された可視光は光ファイバによって伝送の後、本体装置から十分離れた場所で電気信号変換を行う。このため、本体装置自身、あるいは周辺の様々な加熱機器や計測器に起因する電磁氣的ノイズへの耐性に優れる。尚、この計測器はRFP装置である京都工繊大のRELAX装置においても試験的に

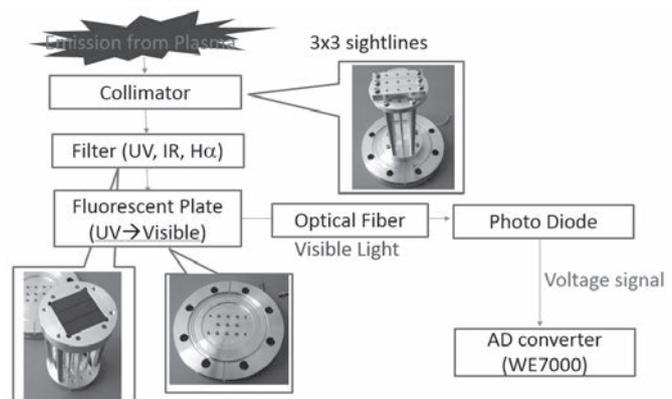


図1. 多チャンネル分光計測システムの構成

運用され、実際に紫外光の検出に成功している。

ヘリオトロンJ装置における実験において得られた計測器信号の例を図3に示す。中性粒子ビーム加熱によって維持された比較的高密度のプラズマにおける計測例である。図3(上)は、マイクロ波干渉計によって計測された線平均電子密度を示している。線平均電子密度 $2 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 以上の密度が生成されている。尚、このマイクロ波干渉計の密度波形に関してはフリッジジャンプが生じる高密度領域であるため、若干の誤差がある可能性がある。図3(下)に、開発した計測器で観測された赤外光の信号を示す。ECH入射によるプラズマ生成時、および $2 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 以上の密度において赤外光の信号に応答が見える。光量は強くないが同程度の密度のショットでは再現性高く信号が観測されていることを確認している。今後、光量増大や、数ショットにわたる条件付き平均等による統計精度向上によって、揺動の計測・解析が可能になると考えられる。尚、本体磁場立ち上げによる電磁ノイズ、あるいは加熱機器などのノイズの混入は観測されておらず、本システムのノイズ耐性を確認できている。

3. まとめと今後の展望

これまでの開発過程で可視光-赤外領域の信号検出に成功しており、ヘリオトロンJプラズマにおける本計測器の適用可能であることが示すことができた。今後の課題としては、揺動計測・解析の為に大幅な信号増加が必要であるが、コリメータ径や蛍光ガラスなどの径を増やすことで光量増大は比較的容易に実現できる。例えば、それぞれのコンポーネントの径を3倍程度増やすことで10倍前後の信号増大が期待され、この場合揺動の計測が可能になると考えられる。また複数ショットで平均をとることで複数信号間の相関を基礎とする波数評価や揺動の伝搬速度などの評価手法も適用可能になる。次年度以降は、まずは信号強度を増加させるための各コンポーネントの設計・改造・変更を進める。

[論文発表リスト]

A. Fujisawa et al., "Tomography as a New Diagnostic Tool for Plasma Turbulence", to be published. Plasma physics and controlled fusion 2016.

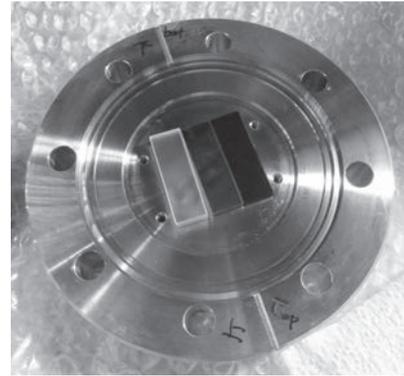


図2. 多チャンネル分光計測システムで用いた3種類の赤外用フィルタ。フィルタの透過波長は、 $900 \pm 30 \text{ nm}$ 、 $810 \pm 12 \text{ nm}$ 、 $810 \pm 50 \text{ nm}$ を選択した。

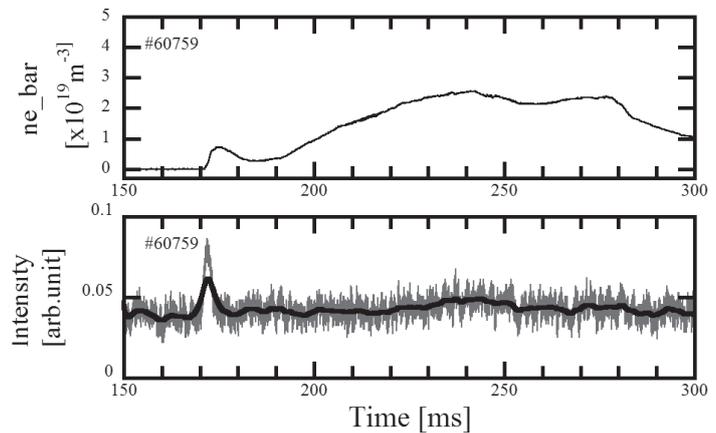


図3 (上)線平均密度、(下)多チャンネル分光計測システムの信号。 $810 \pm 50 \text{ nm}$ のフィルタを透過した光を観測している。170msの放電開始時と $2 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 以上の線平均密度時において信号に応答がある。

ヘリオトロンJにおける 高速軟X線カメラによるバルーニングモードの研究

武村勇輝¹, 大館暁¹, 山本聡², 水内亨², 岡田浩之², 小林進二², 鈴木康浩¹, 坂東隆宏³

¹核融合科学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

³総合研究大学院大学核融合科学専攻

本研究の目的は到達ベータ値を制限するバルーニングモードの物理機構の解明のために、その空間構造や振る舞いを明らかにすることである。バルーニングモードのような短波長モードの可視化を行うために、プラズマから放射される軟X線を高速度カメラで計測し、局所的な構造を再構成する手法を開発する。

ヘリオトロンJの磁場配位に基づいたバルーニングモードの理想MHD安定性解析によれば、中心ベータ値0.8%、圧力分布 $p_0(1-\rho^2)$ のプラズマで、バルーニングモードが不安定になることが予測されている。ここで p_0 中心圧力、 ρ は規格化小半径である。このとき、バルーニングモードはプラズマ周辺部で励起しており、また、径方向変位の振幅が最大となるトロイダルモード数は50である。このようなバルーニングモードを観測するには、プラズマ周辺部に視野を持ち、また、トロイダル方向に高い空間分解能を持つ計測系が求められる。

ヘリオトロンJと同様にヘリカル装置である大型ヘリカル装置(LHD)ではこれまでに受光面 $10 \times 10 \text{mm}$ の大口径シリコンフォトダイオードを並べた 6×8 二次元アレイを用いたピンホールカメラによりMHD揺動計測を行ってきた。この二次元アレイは1ピクセルの受光面が大きいことためCCDよりも時間応答が良く、高速の現象を観測できる。時間分解能はプリアンプやADCにより制限されており、50kHzまでの揺動を計測可能である。本研究ではヘリオトロンJにこの二次元アレイを移設して、ピンホール位置や大きさ、遮光フィルター等を調整することで、バルーニングモードの計測に最適化した高空間分解能の計測系とする。

平成27年度はヘリオトロンJに二次元アレイを取り付けるための真空容器を設計した。図1にヘリオトロンJコーナー部におけるトロイダル断面図を示す。今回設計した真空容器は図1の矢印より下の部分であり、全長は260mmである。真空容器の下にはレーストラック状のトロイダルコイル間サポートがあるが、真空容器を取り付けるゲートバルブからサポート上面までの距離は320mmであるので、サポートと真空容器は干渉しない。全長を短くするために真空容器の底に閉止フランジを用いない構造にした。

真空容器はICF152-ICF253変換フランジとICF253付き直管から構成される。ICF253付き直管を上から覗き込んだときの図(図1の下部)に示したように、二次元アレイは径方向に8チャンネル、トロイダル方向に6チャンネル並ぶように直管内に収納する。アレイの支持は、ICF253付き直管の底にねじが切っており、そこに取り付けられた四本の支柱により行う。図では省いたが、基板の後方にプリアンプ用の基板が付いているため、支柱の長さは制限される。

高速カメラの空間分解能を向上させるには、ピンホールの位置をプラズマに近づけて視野を狭める必要がある。そこで、ピンホールはICF152-ICF253変換フランジのICF152側に取り付ける。ICF152フランジのエッジ付近には円環が取り付けられており、そこに管をふさぐようにピンホール用の平板を固定する。平板の径は95.5mmであり、穴の位置や大きさが異なる平板と交換することで視野を容易に変更できる。図1は平板の中心に穴を空けた場合の視線が描かれている。ピンホールの大きさは隣り合うチャンネルの視野が磁気軸の高さで重ならないように $\phi 5 \text{mm}$ に設定した。視線の径方向およびトロイダル方向への広がり磁気軸の高さで37mmである。ピンホール用平板には可視光を遮光するためのフィルターを取り付けるが、フィルターに差圧がかからないように、直接光が入らない構造の

空気穴を設けている。

ICF253 付き 直管の側面には ICF70 フランジが 4 つ取り付けられている。用途としては、二つは信号線用、あとの残りは検出器の電源用と真空ポンプ接続用である。真空ポンプ接続用のフランジにはアングルバルブを取り付け、ほかのフランジはフィードスルーを取り付ける。何らかの問題が機器側

で生じて、機器側だけで真空を引かなければならなくなった時も、真空計や真空ポンプを接続して対応できる。上記フランジを含め、ICF253 フランジもねじ穴であり、狭い空間でもフランジの取り付けが容易になるようにした。

プラズマ周辺部から放射される低エネルギーの光を計測できるようにフィルターの素材はジルコニウムにした。厚み $0.15\mu\text{m}$ ジルコニウム薄膜の透過率を図 2 に示す。200eV 以下で高い透過率を有している。また、空気孔で打ち消せず生じた差圧にも耐えられるように、メッシュ付きのフィルターを採用した。ただし、メッシュにより図 2 よりも透過率が 8 割程度低下する。フィルターはピンホール用平板にねじで取り付けるため、容易に交換可能である。

平成 27 年度は真空容器の設計が終了し、製作段階に移行した。平成 28 年度はヘリオトロン J の大気開放の期間中に計測系を設置する予定である。実験期間中は計測系の健全性を確認する。また、計測結果を踏まえて、バルーニングモードの計測に最適化する予定である。

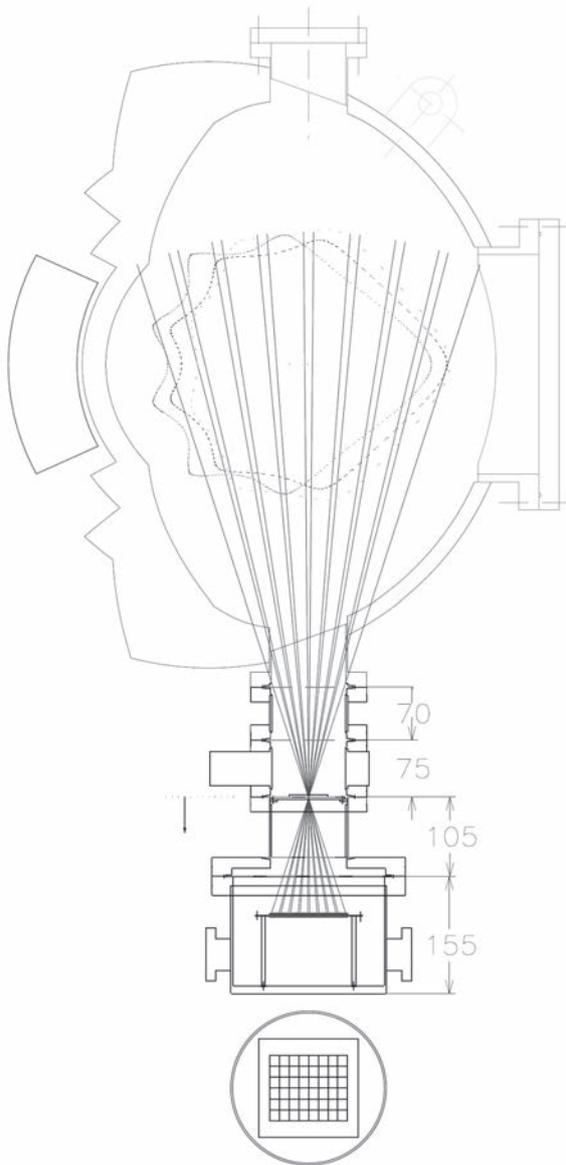


図 1 (上部) ヘリオトロン J コーナー部におけるポロイダル断面図。矢印以下が今回新たに設計した真空容器。赤線は二次元アレイの視野を示している。点線は真空の最外殻磁気面を示しており、標準磁場配位 (中バンピー配位) は青、高バンピー配位は赤、低バンピー配位は黄緑に対応している。(下部) ICF253 付き直管を上から覗き込んだときの図。

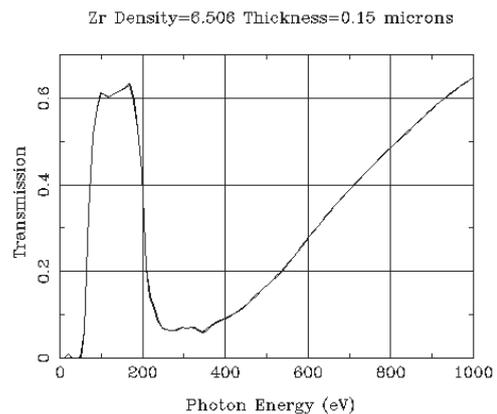


図 2 ジルコニウム薄膜 $0.15\mu\text{m}$ の透過率。
http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html.

核融合炉壁材料へのプラズマ照射時における 蒸気遮蔽効果に関する研究

伊庭野健造¹, 笠田竜太², 小西哲之²

¹大阪大学工学研究科

²京都大学エネルギー科学研究所

1. 成果

ゼロエミッションエネルギー源として期待される将来の核融合炉では、プラズマ対向材料として、タングステン材料の使用が予定されている。しかしながら、核融合炉においては、ダイバータなどの対向機器に対して、非常に局所的にプラズマ負荷が集中し、材料の摩耗が生じることが懸念されている。プラズマ負荷によるスパッタリング、熔融、蒸気発生などによって材料が摩耗することによって、対向機器の寿命が短くなる恐れがあるため、摩耗に関する諸現象を詳しく理解し、より正確な予測を基に設計を構築する必要がある。特に、プラズマ閉じ込めが急激に失われ、エネルギーが解放されるディスラプションなどの現象においては、数 10MJ/m² のプラズマ負荷が起こることが懸念されている。このとき、表面温度が急激に上昇し、大量の蒸気となって放出されることで、その後の熱負荷を軽減する効果があることが知られており、蒸気遮蔽効果と呼ばれている。蒸気遮蔽効果は、炭素などの原子量が小さい材料に関しては良く研究され、そのメカニズムが解明されつつあるが、タングステンなどの原子量が大きい材料に関しては、その現象の理解までには多くの課題が残っている。

本研究では、蒸気遮蔽効果の解明のため、プラズマ粒子シミュレーションコードを整備した。粒子法コードにおいては電子、主プラズマイオン、不純物イオンの挙動と電場やポテンシャルなどの場の量を相互に矛盾のないように解いている。プラズマシミュレーションとして一般的な流体法と比べて計算コストが大きいのが、壁近傍のシースプラズマに関しても扱えるという利点があり、壁近傍における現象である蒸気遮蔽効果には、粒子法による解析が適切である。本コードにおいて、中性粒子やイオンの電離・再結合過程にはモンテカルロ法を用い、反応断面積には OPEN-ADAS ライブラリを利用した。また、同ライブラリを用いて、発光強度とスペクトルも計算し、発光による冷却効果を考慮した。

計算では 1 次元の系における粒子の動きを 3 速度方向について扱った。左右対称系の中心部に加熱部を持たせ、両端を壁面とした系についてシミュレーションした。まず水素と電子の粒子に Maxwell 分布を持たせて系全体に配置し、定常状態になったところで不純物を壁面から導入し、その効果を調べた。定常状態においては、シース入り口におけるポテンシャル降下とマッハ数が 1 を超える様子が観察され、壁近傍シースプラズマを再現した。(図 1) ITER において使用が予定されている Be と W についてシミュレーションを行うと、不純物粒子導入量の増加に伴って、Be 粒子について強いプラズマ

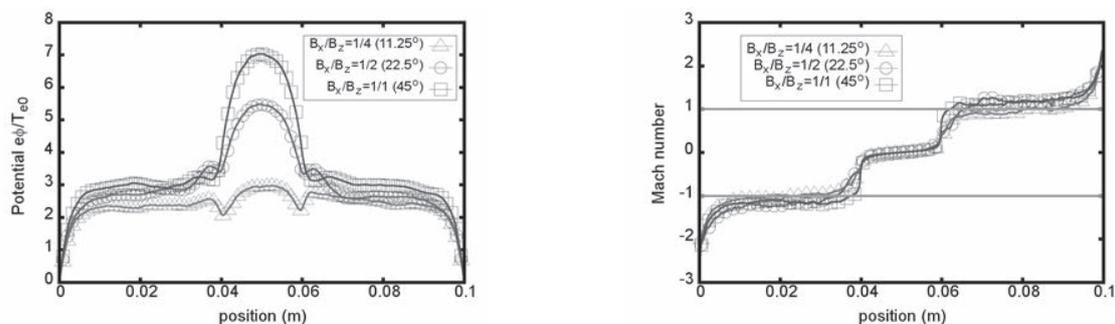


図 1 本研究で開発された粒子コードにより解析されたプラズマのポテンシャル分布(左)とマッハ数分布(右)の計算例

冷却効果が観察された。しかしながら、W 粒子については顕著な冷却効果が観察されなかった。(図 2)

W 粒子について冷却効果が観察されなかった原因として、再堆積効果が要因であることが考えられた。W 粒子はイオン化されると、質量が大きいため大きなラーマ半径をもって磁力線を中心に回転運動をし、壁面に対して磁力線が傾いている場合、高い確率で壁面に戻ることが知られている。本研究において、シースプラズマ中のタングステン挙動をより詳細に解析すると、ラーマ半径だけでなく、シースポテンシャルによって壁方向に加速されること、放出角度によってイオン化時に壁方向の速度を持つことによる非プロンプト再堆積も顕著となることが示された。(図 3) それら効果を加味すると、タングstenはほぼ全てがイオン化直後に再堆積し、プラズマ冷却に寄与しにくいことが示された。

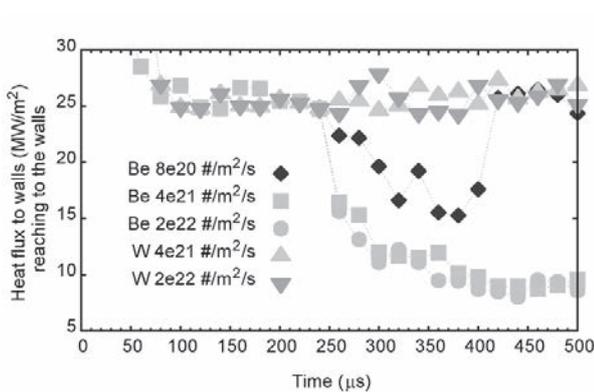


図 2 壁面からの不純物放出による壁面到達熱負荷の変動。(不純物放出は 250 μ 秒時)

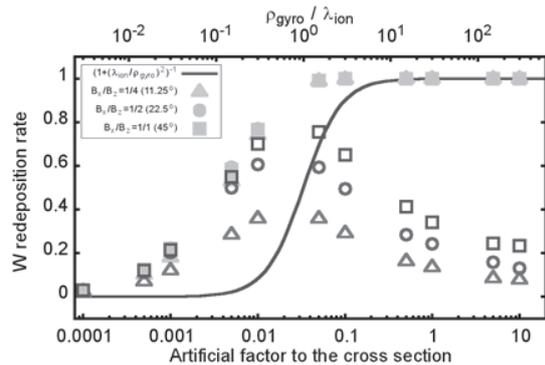


図 3 粒子法によって解析された W 粒子の再堆積割合。Filled mark は総再堆積量を示し、open mark は非プロンプト再堆積量を示している。

本研究により、Be と W という核融合炉の代表的な材料の蒸気遮蔽効果について、粒子質量の小さい Be が高い遮蔽性能を示すことが示された。W は、電離後再堆積する割合が高く、遮蔽効果が薄いことが示された。またその再堆積の振る舞いが詳細に解析され、ラーマ半径だけでなく、ポテンシャル降下や放出角度にも依存する可能性が示された。これらは将来の核融合炉に関して、ディスラプションなどの非定常負荷だけでなく、定常状態での壁面損耗に関しても新たな知見を与えた。

2. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

K. Imano, S. Togo, T.L. Lang, Y. Ogawa, H.T. Lee, Y. Ueda and T. Takizuka, “Particle simulations on effects of plasma-tungsten interaction to the prompt redeposition and the self-sputtering”, Plasma Edge Theory, Sep. 2015, Nara (Poster)

伊庭野健造、西島大輔、リハンテ、上田良夫 “定常プラズマ照射下における熔融金属表面からの粒子放出と蒸気遮蔽効果の観察”、プラズマ核融合学会第 32 回年会、2015 年 11 月、名古屋 (ポスター)

K. Imano, D. Nishijima, J. Yu, M. Baldwin, R. Doener, H.T. Lee and Y. Ueda, “Particle simulations for W, Mo and Be vapor shielding experiments”, ITPA SOL/DIV meeting, Jan. 2016, Rome (Italy)

[論文発表リスト]

K. Imano, S. Togo, T.L. Lang, Y. Ogawa, H.T. Lee, Y. Ueda and T. Takizuka, “Simulations of Tungsten re-deposition using a particle-in-cell code with non-uniform super particle sizes”, Contributions to Plasma Physics, 印刷中

デジタルイメージング手法を用いた プラズマ揺動診断

入江克¹, 入江美代子², 西野信博³, 水内亨⁴

¹ 早稲田大学理工学術院

² 放送大学文京学習センター

³ 広島大学工学研究科

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

高速度映像診断法

高速度映像処理技術の発展により L-H 遷移や Serpens モードに代表されるプラズマ特性の急激な変化と周辺プラズマ揺動の直観的な把握が可能になった。本研究はこれを踏まえ、3D 画像分光手法を利用し、プラズマ揺動に起因する発光縞の 3 次元的挙動、縞内の原子・イオンの速度分布構造をグローバルな立場で求める手法を開発するものである。

平成 27 年度の研究成果概要

平成 27 年度は L. Zang, H. Nishino, T. Mizuuchi らにより発表されたヘリオトロン J 装置における高速度カメラによる超音速分子ビーム入射 (H I B I) 時に入射分子ビームとのプラズマ映像 (ショット番号 44946) の確認と解析を行った。

水素分子ビームは図 1 に示されたポートからプラズマに垂直に入射され、映像はビームと平行に撮影された。各画像の中央軸上の 64 ピクセルの総合輝度の時間変化の様子を図 2 に示すまた時刻

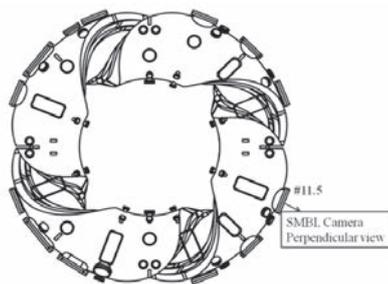


図 1 ヘリオトロン J と撮影場所

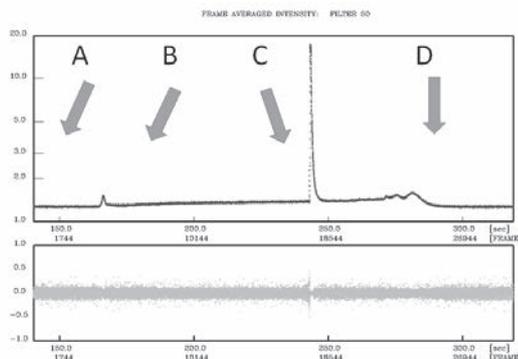
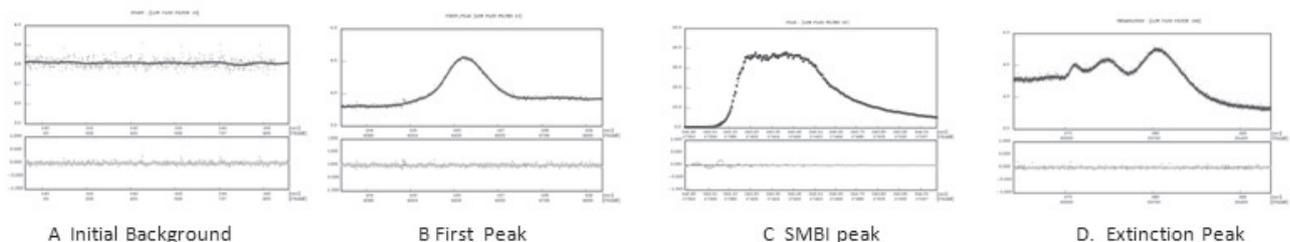


図 2 プラズマ発光輝度の時間変化



A Initial Background

B First Peak

C SMI peak

D Extinction Peak

図 3 図 2 の A, B, C, D での信号の拡大表示

上: 時間フーリエ・フィルター後の信号、下: 高周波成分。

図2における SMBI 開始直後には高周波成分が数%残るものの、その他の時刻での高周波リップル成分は1%程度の収まっており $10 \mu s$ 程度以下の時定数を持つ発光強度の急激な変化は見られなかった。



High Speed Camera 2D Picture with the Highest Line Averaged Intensity

図4 SMBI 状況下での時系列画像

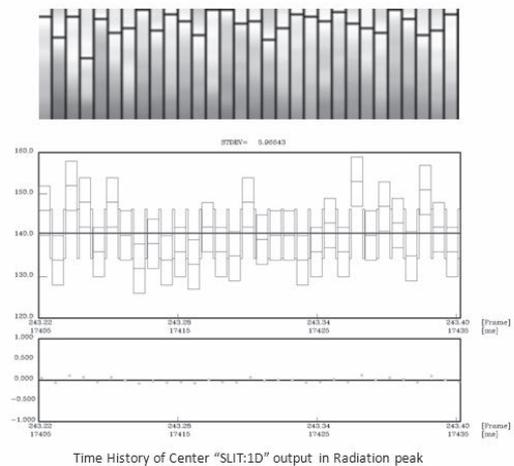


図5、画像中心軸上の最強輝度位置の時間変化

図4は時系列に並べた SMBI 時の取得画像である。視覚に訴えられるように各画像の最低輝度を「黒(0)」、最高輝度を「白(255)」とした8ビット表示に変更している。例えば左上の SMBI 印加直前の画像は肉眼では黒としか見えないが、この規格化操作により輝度の空間分布を比較的顕著に求めることができている。図中に加えた斜めの線は横軸を一定としたときの縦方向の最も輝度の高い点を通る直線近似曲線である。この勾配は SMBI 条件下ではほとんど変化せず、ヘリオトロン-J のペダスタル部における磁力線の勾配に一致しているが、深さ方向のシアが無視できるという結果から、中性水素の発光領域は表層部数mmに限定されているものと考えられる。

図5は SMBI 条件下での縦方向のスリットを仮想的に設置した最高輝度領域の時間変化を示した。シャッター開放時間は $5 \mu s$ であり、開放時間内の発光輝度、発光位置の変化に関する情報は抽出できない。またシャッターが閉じている約 1.6 マイクロ秒の間に非常に大きな変動が起きているようである。ポロイダル方向の 64 ピクセルで想定される空間分解能(約 5 mm)以下の太さをもつフィラメント発光を想定し、その位置が $5 \mu s$ 内で変化すると仮定した場合、これらを滑らかに接続するプラズマフィラメントの移動を関数近似することは困難である。この状況を説明するためには、高速度カメラのフレームレートを約一桁挙げた計測が望まれる。

参考文献

[1] L. Zang, H. Nishino, T. Mizuuchi et al.: Plasma Fusion Res. 8 (2013) 1402066

3. 本年度 発表リスト

[口頭発表]

① FBX-4: Hot Compress in Free Boundary Plasma Experiment ICENES2015 イスタンブール Oct. 2015

[ポスター発表]

① Plasma Edge Reconstruction with Digital Imaging Technique The 6th International Symposium of Advanced Energy Science 京都 Sep. 2015

② X-Y-t Edge Plasma Reconstruction with Digital Imaging Technique ITC25 土岐 Nov. 2015

ヒトゲノム・ノンコード領域由来 新規小タンパク質の生化学的機能解析

相澤康則^{1,2}, 北野翔平¹, 森井孝³

¹東京工業大学生命理工学研究科

²東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター

³京都大学エネルギー理工学研究所

当研究室では、分子生物学のセントラルドグマとよばれている遺伝子発現の基本原則を見直し、解読完了から10年以上たったヒトゲノム配列のなかに現時点においても見逃されている遺伝子資源の探索を進めている。この研究プロジェクトはその根底で「遺伝子とは？」という生物学の大きな疑問と繋がっている。

ヒトを含む真核生物の遺伝子から転写される mRNA からは、生理活性を有するタンパク質は1種類しか翻訳されない、と長い間考えられている。そして現在の教科書でも「真核生物の遺伝子はモノシストロニック（単一遺伝子性）である」と記述されている。しかしながら、この仮説を精力的に検証した研究は、長い分子生物学の歴史においても原核生物（バクテリア）を対象にしたものが主であり、真核生物においては近年までほぼ皆無であった。

しかし過去10年間の技術革新によって、1種類の mRNA から複数のタンパク質が産生（翻訳）される可能性を示唆する結果が相次いで報告された。これは、タンパク質質量分析技術の発展と、リボゾームプロファイリングという新しい実験法の登場によるところが大きい(1)。しかし、これらの結果が指し示しているのは、タンパク質が産生されている可能性だけであり、産生されるタンパク質に生理活性があるかどうかという問いへの答えは未知のままである。このような背景のなか、我々の研究室では、ヒトの mRNA 上から産生される2種類以上のタンパク質がそれぞれ別の生体機能を担う可能性（ポリシストロニック）を探究している。

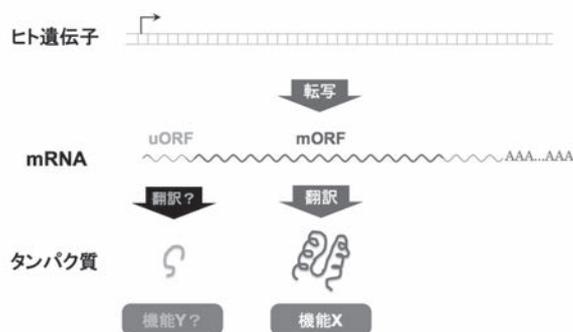


図 本研究の作業仮説—ヒト遺伝子のポリシストロニック性。uORF：上流 ORF、mORF：メイン ORF。ORF とは Open Reading Frame（読み枠）の略である。

特に我々が対象としているヒト遺伝子は、現在翻訳されると考えられているメイン ORF (mORF) の上流に別の ORF (uORF) を有しているメッセンジャーRNA (mRNA) を転写する遺伝子である(右図)。全ヒト遺伝子 23,775 種類のうち、このように mORF と uORF を有する遺伝子は 11,670 種類存在する(2)。そこで我々はまず、これら膨大な数のヒト遺伝子群の中から、生理活性タンパク質をコードしている uORF をもつ遺伝子を効率良く同定するために uORF の配列解析を行い、この先の実験対象とする uORF の数を絞り込むこととした。そのため、ヒト uORF 配列に加えて、マウス遺伝子の uORF 配列を公共データベース (UCSC Genome Browser) から抽出した。その後、ヒト uORF とマウス uORF の塩基配列をアミノ酸配列に変換したのち、両種のあいだでアミノ酸配列の類似性が高い uORF

のリストを得た。その後、分子生物学実験のために、このリストの中から（１）両種間でアミノ酸配列の相同性が80%以上、かつ（２）タンパク質長が40アミノ酸以上という2つの条件を満たす193種類のヒト uORF 配列を選び出し、それら DNA 断片を cDNA ライブラリーからクローニングした。ここで得た uORF には生理活性を有するタンパク質がコードされている可能性が高い。なせなら、異なる種間でアミノ酸配列の類似性が高い場合、両種が遠い昔に種分化してから現在までの長い進化の間、そのタンパク質はそれぞれの種で同様の重要な生理機能に関わっていた可能性が高いからである。

本研究課題では、これら193種の uORF のなかでも最も研究が進んでいる uORF44 を対象にしている。ヒト uORF44 は59アミノ酸からなる短いタンパク質をコードしているが、そのアミノ酸配列はマウス uORF44 のそれと100%完全一致している。我々は、この uORF44 タンパク質（以下 uORF44p）についてこれまで様々な解析を行い、uORF44p が脳（特に海馬）で大量に産生され、マウス個体の高次行動の制御に関わっていることを明らかにしている。そこで、本研究課題では、uORF44p がマウス脳内でどのような分子機構に関わっているかを生化学的に検証することとした。

論文発表前であるので本要旨での詳細な解説は割愛させていただくが、本研究課題ではこれまでに uORF44p が培養細胞で特異的に結合するタンパク質（X とする）を、免疫沈降法ならびに質量分析法により同定した。X は約470kDa もの巨大なタンパク質であり、様々な機能ドメインから構成されている。そこで現在は、X の様々な欠失変異体を作成し、uORF44p が結合するドメインの特定を進めている。このドメインが明らかになれば、uORF44p の分子的役割の理解もさらに深まり、結果的に本研究が、ヒト遺伝子のポリシストロニック性を支持する最初の事例となると期待できる。

[参考文献]

1. 北野翔平、福田牧葉、相澤康則、「リボソームプロファイリング時代の RNA ノンコーディング性の評価」、細胞工学 34 (1) 43-47, 2015.
2. Calvo, S.E., Pagliarini, D.J., Mootha, V.K. “Upstream open reading frames cause widespread reduction of protein expression and are polymorphic among humans.” PNAS, 106(18) 7507-7512 2009

[口頭発表リスト]

- ・相澤康則、「ノンコーディング領域に潜む Microprotein の世界」、第4回タンパク質間相互作用研究会、2016年1月9日、静岡県御殿場市・時の栖
- ・相澤康則、「哺乳類上流 ORF の機能解析」、遺伝学研究所研究集会「ビッグデータ時代の分子進化」、2015年6月27日、静岡県三島市・遺伝学研究所
- ・相澤康則、「遺伝子非翻訳領域のコード可能性」、日本薬学会第136年会シンポジウム「新創薬資源を発掘し理解する、マイクロプロテイン研究の新潮流」、2016年3月29日（予定）、横浜市・パシフィコ横浜

顕微分光による原子層物質の光・電子物性評価

岡田光博¹, 趙思翰¹, 宮内雄平², 毛利真一郎², 篠原久典¹, 松田一成², 北浦良¹

¹名古屋大学理学研究科物質理学専攻

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

太陽光エネルギーを始めとする自然エネルギーの高効率利用には、卓越したキャリア輸送特性・光学特性をもつナノマテリアルを利用した高効率エネルギー変換デバイスの実現が欠かせない。鍵となる高性能エネルギー変換・蓄積デバイスの実現には、適切なデバイス構造などの工学的要素に加えて、デバイスに用いる物質の特性が極めて重要であり、それがナノマテリアルに注目が集まっている理由である。特にグラフェンや遷移金属ジカルコゲナイド(TMDC)を始めとする原子層物質は、卓越したキャリア輸送特性と光学特性を持つため、少ないエネルギー消費で作動するトランジスタや、高効率な光電変換素子、発光デバイスへの応用が有望視されている。

原子層物質を用いた光・電子デバイスの可能性を開拓するためには、その本来の光・電子物性を理解することが肝腎である。そのためには、原子層物質自身が高結晶性であることに加え、下地となる基板を含む周囲の効果”環境効果”を制御した試料を対象とする必要がある。

我々は、六方晶窒化ホウ素(hBN)上に直接成長した高品質の原子層物質を対象とした物性研究を進めている。原子スケールで平坦かつダングリングボンドの無い hBN 上へ直接成長することで、クリーンかつ原子レベルで平坦な界面が得られる。本稿では、ポストグラフェン物質として近年注目を集めている TMDC (図 1) を対象に、その光励起状態を調べた結果を報告する。



図 1 遷移金属ジカルコゲニドの構造モデル図 (3原子厚の原子層物質である)

2. 実験方法

TMDC の試料は、化学気相成長(CVD)法および分子線エピタキシー(MBE)法によって合成した。本研究で用いた CVD 合成装置を図 2 に示す。この装置は、電気炉を 3 つ連結した構造を持ち、成長温度、金属供給量およびカルコゲン供給量を独立に制御することができる。金属およびカルコゲン源は、それぞれタングステン酸化物と硫黄を用い、TMDC を成長させる基板としては、単結晶からの剥離によって作成した hBN 結晶フレークを用いた。成長させた TMDC(WS_2)は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)および低エネルギー電子線回折によって構造を評価した後、ラマン分光、発光分光測定を行った。特に、発光分光測定では、室温から 80 K までの温度で測定を行うとともに、その発光寿命測定も行った。

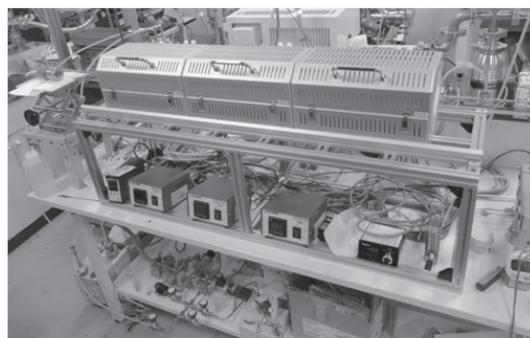


図 2 合成に用いた CVD 装置の写真

3. 結果と考察

図3のinsetに成長したWS₂のAFM像を示す。AFMから評価した結晶の高さは0.8 nm程度であり、これから成長したWS₂は単層であることがわかる。図3に室温で測定した単一の単層WS₂の発光スペクトルを示した。エキシトンに由来するシャープな発光が2.0 eVに現れており、その発光ピークの半値幅は22 meVであった。この値は、これまでに報告されたWS₂の発光スペクトルの中で最も小さなものであり、我々の試料のクオリティの高さを如実に示している。

図4に発光スペクトルの温度依存性を示した。室温では、エキシトンに由来する単一の発光ピークが現れていたが、低温では低エネルギー側に新たな発光ピークが現れている。エキシトンからみて約30 meV低エネルギーに現れる発光ピークは、その結合エネルギーの大きさからチャージドエキシトン（トリオン）に帰属できる。トリオンの低エネルギー側には、さらに発光ピークが現れている。エキシトンからみて75 meV低エネルギー側に位置する新たな発光ピークの起源を明らかにするため、励起エネルギー依存性を測定したところ、この発光ピークの強度 I_x は、エキシトンの強度 I_{ex} に対して $I_x = I_{ex}^\alpha$ で α が1以上の振る舞いを示すことが明らかとなった。これは、この発光ピークがエキシトン分子（バイエキシトン）に由来することを示している（発光寿命の測定結果も、バイエキシトンであることを支持している）。同じ条件でSiO₂上にあるWS₂を測定したところ、バイエキシトンに由来する発光ピークが観測されなかったことから、光励起状態における基板効果の大きさがわかる。TMDCの様な低次元系では励起多体状態が光学応答に本質的な役割を果たし、それを上手く利用することでバルク材料にはない新たな光エネルギー応用につながりうる。今後は、我々の試料を系統的に詳細に調べることで、TMDCの光エネルギーデバイス応用への可能性を探索したい。

4. 発表リスト (1,2 口頭発表、3 論文発表)

1. M. Okada, et. al., "Substrate effect on photoluminescence properties of tungsten disulfide atomic layers", Satellite Symposium in NT15, 2015年6月、Nagoya Univ.
2. M. Okada, et. al., "Observation and Characterization of Biexciton state in high-quality WS₂ Atomic Layers", 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月、名古屋国際会議場
3. M. Okada, et al., "Observation and Characterization of Biexciton States in high-quality Monolayer WS₂", APS March Meeting, 2016年3月、Baltimore, USA

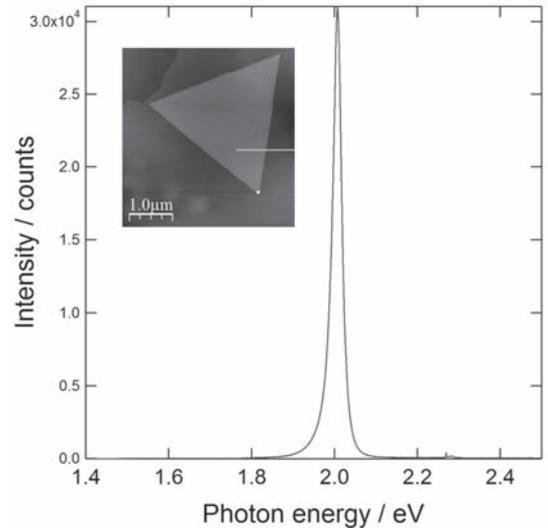


図3. 室温で測定したWS₂/hBNの発光スペクトル (ex. @488 nm) insetはAFM像

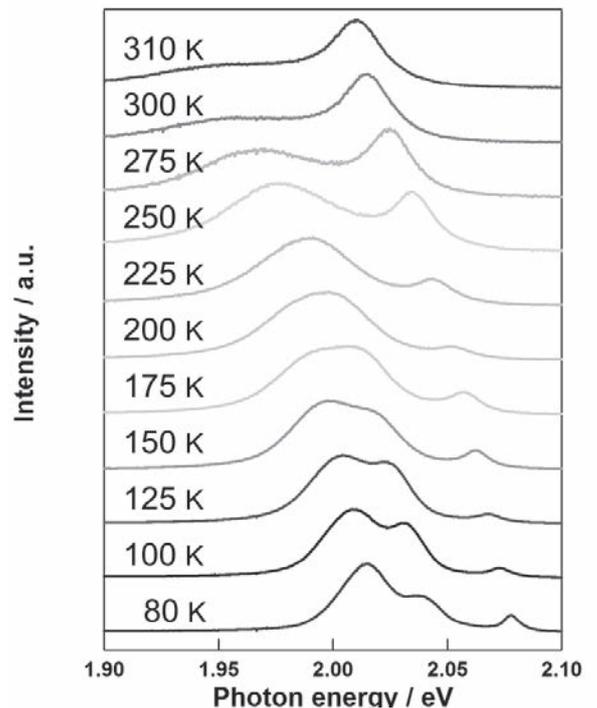


図4. WS₂/hBNの発光スペクトルの温度依存性 (ex. @488 nm)

Hi-Nicalon Type-S SiC 繊維の形状安定性・ 微細組織に及ぼすヘリウム効果

小沢和巳¹, 近藤創介², 黒滝宏紀¹, 橋富興宣², 檜木達也², 野澤貴史¹, 谷川博康¹

¹ 日本原子力研究開発機構 核融合炉構造材料開発グループ

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

先進 SiC/SiC 複合材料は、優れた高温強度特性や耐照射特性等の様々な利点を有することから、核融合炉 DEMO 炉候補材料として研究開発が進められている。高結晶性かつ近化学量論組成の先進 SiC 繊維と、同じく高結晶性を有する β -SiC マトリックスを用いた複合材料は、照射下でも同様な要素スウェリング挙動を示すことから優れた耐照射強度特性を示していた。しかしながら、近年、高線量 (~70 dpa) 領域においては繊維劣化に起因する最大強度低下が得られつつある [1]。昨年度では、照射に強いとされていた先進 SiC 繊維に対して高線量イオン照射を行った。その結果、先進 SiC 繊維の中でも Hi-Nicalon™ Type-S (以下、HNLS) 繊維の顕著な収縮が明らかとなっている。本年度では、同繊維の形状安定性に及ぼす照射温度依存性を明らかにすること、さらには、これまで明らかとなっていないヘリウム効果について調べることを目的とした。

2. 実験方法

HNLS 繊維で強化され、SiC/PyC 多層被覆界面構造 ((SiC/PyC) の 5 層構造で最も内側の炭素界面相厚さが 50 nm 程度) を有する、一方向強化 SiC/SiC モデル複合材料 (米国 HyperTherm (現 Rolls-Royce) 社製) を表面研磨し、照射に供した。照射実験は、京都大学エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センターの DuET 照射施設にて実施された。弾き出し損傷は 5.1 MeV Si²⁺ イオンにて模擬し (シングルイオン照射)、照射温度を 600°C、損傷量を 20, 100 dpa、ヘリウム注入速度を 60 appmHe/dpa (試料表面深さから 1230 nm における公称値) としている。照射後、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて SiC 繊維・SiC マトリックス部分の段差部分から寸法変化を測定するとともに、繊維組織を断面 TEM 観察にて評価した。Kondo らが実施した 300°C, 100 dpa イオン照射結果 [2] と比較した。

3. 結果及び考察

AFM による段差測定結果から見積もられた各照射条件における化学気相浸透 (CVI) -SiC マトリックスと HNLS 繊維のスウェリングを図 1 に示す。この際、CVI-SiC のスウェリングは既報告の化学気相蒸着 (CVD) -SiC のスウェリング [3] と一致すると仮定して求めた。段差測定の結果からは、300°C, 100 dpa で 1.6% と顕著な収縮を示す一方で、600°C においては、20 dpa では 0.24%、100 dpa では 0.6% の収縮であり、600°C における収縮の線量依存性と、100 dpa における負の温度依存性が明らかとなった。

600°C で照射した HNLS 繊維の低倍・高倍の断面 TEM 観察像結果を図 2 に示す。非照射の HNLS 繊維においては、粒界三重点上にプロセス由来の余剰炭素 (カーボン : C) パケットならびに粒界上に C リボンが残留しており、300°C, 100 dpa 照射の結果 [2] からは、それらカーボン相の減少・消失傾向にあることが認められている。600°C における照射においても非照射状態において存在していたカーボンパケット (TEM 像における白いコントラストに対応)

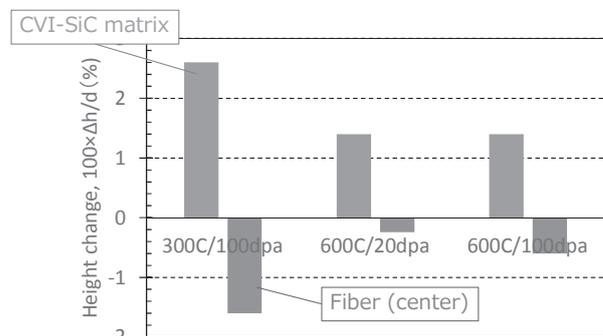


図 1 300, 600°C における CVI-SiC マトリックスと HNLS 繊維の段差測定から見積もられたスウェリング。

と非晶質相（結晶粒の極めて小さい SiC の周辺に存在）が、損傷量が増大するにつれ減少あるいは消失する傾向が確認できた。

600°C、20 dpa にてデュアルイオン照射した HNLS 繊維の微細構造も図 2 に掲げる。基本的には、非照射材と比較するとシングルイオン照射材と同様、カーボンパッケージ相の減少が確認できた一方で、シングル・デュアルでの照射条件下では有意な微細組織変化が認められず、微細組織的には、この照射条件下ではヘリウム効果が顕著ではないことを示唆する結果が得られた。

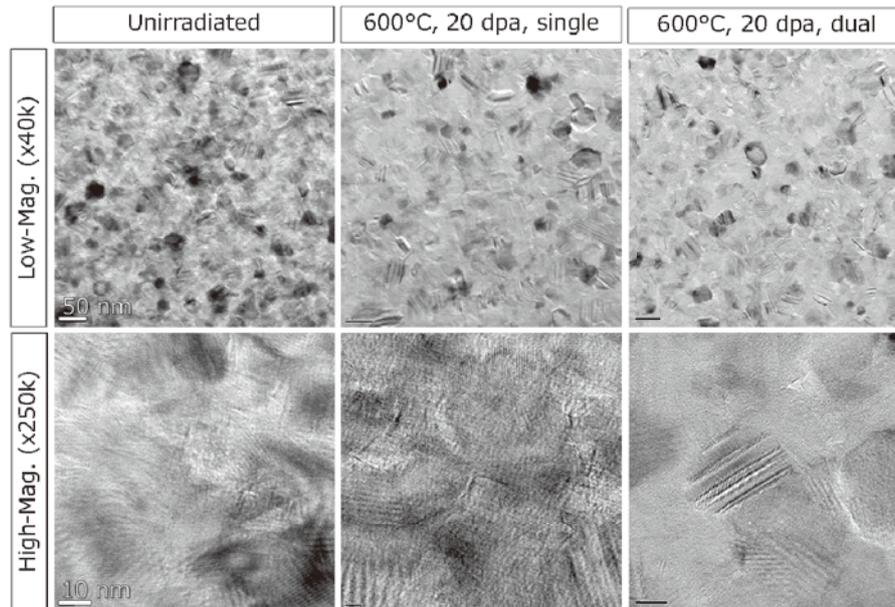


図 2 600°C でイオン照射した HNLS 繊維の微細構造。

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト] K. Ozawa, T. Koyanagi, T. Nozawa, Y. Katoh, S. Kondo, H. Tanigawa, L.L. Snead, “Changes of Microstructure and Mechanical Properties of Hi-Nicalon Type-S SiC Composites Irradiated to 100 dpa,” 17th International conference on fusion reactor materials, (ICFRM-17), Eurogress Aachen, Germany, October 11th - 16th, 2015.

小沢和巳、小柳孝彰、野澤貴史、加藤雄大、近藤創介、谷川博康、L.L. Snead、「高線量中性子照射後の原子力グレード SiC/SiC 複合材料の強度特性と微細組織」プラズマ・核融合学会第 32 回年会、2015 年 11 月 24~27 日、名古屋大学東山キャンパス・豊田講堂

[論文発表リスト] なし

参考文献

- [1] T. Nozawa, et al., Semi-annual progress reports for periods ending Dec 31, 2011, DOE/ER-0313/51 (2011) 33.
- [2] S. Kondo, T. Hinoki, M. Nonaka, K. Ozawa, Acta Mater. 83 (2015) 1-9.
- [3] Y. Katoh, H. Kishimoto, A. Kohyama, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 1221-1226.

Radiation effects of ion irradiated 3C-SiC

Jun Fu Hu^a, Hsieh Hung Lin^b, Sosuke Kondo^d, Tatyua Hinoki^d, Ji-Jung Kai^{a,b,c,*}

^aDepartment of Engineering and System Science, National Tsing-Hua University, ^bInstitute of Nuclear Engineering and Science, ^cNational Tsing-Hua University, ^dIAE, Kyoto University

1. Summary

SiC composite is a promising material for first wall and blanket components in fusion reactors due to the great strength and low radioactivity under high temperature environment. Besides, several studies have shown that nano-crystalline materials can enhance the irradiation tolerance by enhancing defect recovery via interfaces and GBs. However, the grain size effect of irradiation induced cavities in SiC is not for sure. In this study, single crystal 3C-SiC and SA-Tyranno-hex SiC fiber bonded composite specimens that the average grain size is 300 nm were irradiated at 1000, 1200 and 1350 °C with Si and He ions. The bubbles are distributed homogeneously in single crystal 3C-SiC. In SA-Tyranno-hex results show that the bubbles prefer to form in grain boundaries. Besides, the number density of the bubble in single crystal are larger than the number density of the bubble in composite at all irradiated conditions.

2. Objective

Cubic silicon carbide (3C-SiC) is one of the candidate materials for structural and cladding materials for nuclear reactors, since it has numerous attractive properties, including neutron tolerance to high fluences, excellent mechanical property and chemical resistance at high irradiation temperatures.

3. Results

Fig. 1 shows electron micrographs on the evolution of defects with elevated temperatures. The bright field TEM images in Fig. 1 were all taken along the $\langle 110 \rangle$ incident beam direction of 3C-SiC. In Fig. 1(a), only small features were observed, as indicated by the dark contrast. These observable microstructures are often described as black spot defects, and are most likely to be clusters of interstitial atoms (Fig. 2(a)). A high-resolution image of the same specimen is shown in Fig 2(b). The darker region shown in the HRTEM images may be the result of the overlap of atoms on the primitive site and interstitial atoms, which cluster in various configurations (e.g. tetrahedral interstitials, antisite defects, and dumbbells). These experimental results are in agreement with images simulated by Gao et al.

In the specimens irradiated under 20 dpa at 600°C (Fig. 2(b)) and 800°C (Fig. 2 (c)), a variety of defects including black spots and small loops were observed. HRTEM images of the same specimens in Fig. 2(b) and (c) are presented in Fig. 3(c) and (e), respectively. It is likely that interstitial clusters (black spots defects) change into small loops with increasing temperature. Magnified images of the defects under 20 dpa at 600°C (Fig. 2(d)) and 800°C (Fig. 2(f)) show that $\{111\}$ loops gradually form inside a cluster with increasing temperature. Furthermore, C and Si interstitials migrate to the ideal atom site in 3C-SiC and prefer to agglomerate on the $\{111\}$ plane under high irradiation temperatures. The irradiation times were almost identical for the specimens in the study, hence, the interstitials may migrate even faster or farther at higher temperatures.

4. Conclusion

3C-SiC thin films were irradiated at 400, 600, 800, 1000, 1200, and 1350°C with 5.1 MeV Si²⁺ to simulate

high dose neutron irradiation conditions (~ 20 dpa). We characterized the irradiation-induced swelling and microstructural evolution of SiC through a combination of synchrotron radiation-based XRD and TEM. Irradiation-induced defects, including interstitial clusters, loops, and frank loops, were shown in HRTEM images. Small loops gradually form inside a cluster along $\{111\}$ with increasing temperature. When the irradiation temperature increases to 1000°C , the small loops may develop into Frank loops with an added atomic layer along $\{111\}$. The microstructural configuration provided a better understanding of the structure of the defects and the evolution of radiation damage in 3C-SiC.

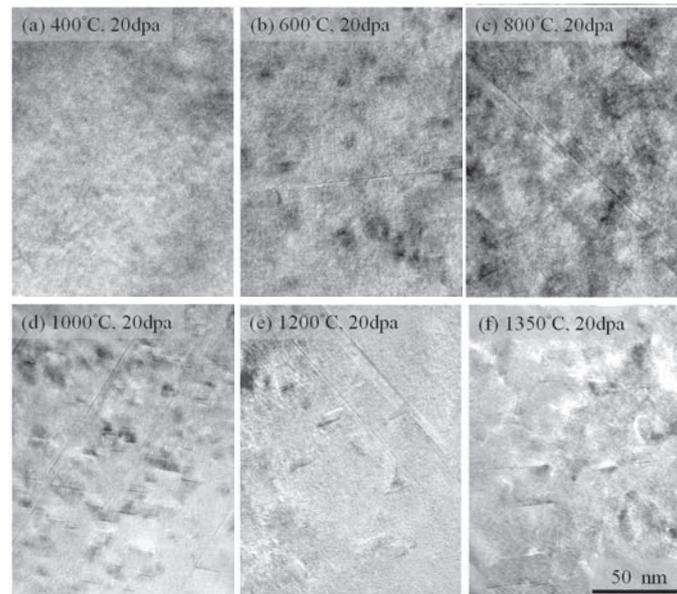


Fig 1. TEM images of irradiated 3C-SiC taken along the $\langle 110 \rangle$ incident beam direction at (a) 400°C , (b) 600°C , (c) 800°C , (d) 1000°C , (e) 1200°C , and (f) 1350°C .

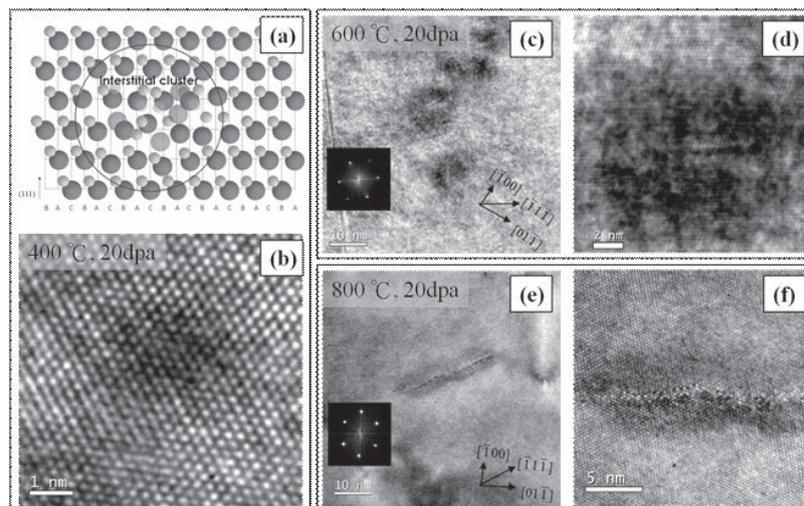


Fig 2. TEM images of interstitial clusters and small loops in irradiated 3C-SiC. (a) Structure model of an interstitial cluster. (b) HRTEM image of an interstitial cluster in the specimens irradiated under 20 dpa at 400°C . (c) TEM image of small loops in the specimens irradiated under 20 dpa at 600°C . (d) Magnified image of Fig 2(c). (e) TEM image of small loops in the specimens irradiated under 20 dpa at 800°C . (f) Magnified image of Fig 2(e).

NMR 法による天然有機化合物の化学特性に関する研究

後藤涼平¹, 佐々木隆之¹, 小林大志¹, 齋藤剛², 才村正幸³, 片平正人³

¹京都大学工学部, ²京都大学原子炉実験所, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

使用済核燃料の再処理によって生じる高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価においては、超長期にわたる放射性核種の地下水移行をより正確に予測することが重要である。地下水中に普遍的に存在する天然腐植有機物（フミン物質、HS）は、種々の放射性核種、特に高原子価のアクチノイドイオンとの静電的相互作用が強く、その移行挙動に影響（見かけの溶解度や人工バリア材や母岩等への収着能の変化）を及ぼすと考えられている。化学構造が不均質な高分子である HS とアクチノイドとの錯生成定数の大きさは、pH、イオン強度、核種および HS の濃度、さらには HS の出自の違いに起因する官能基特性に依存することが明らかになってきた[1,2]。本研究では、地下水によって廃棄体近傍に運ばれた HS が、廃棄体からの強いガンマ線に晒されて放射線分解反応を起こす事象を想定し、その化学構造変化が錯生成能に及ぼす影響について評価することを目的とする。出自の異なる複数の HS（フミン酸およびフルボ酸）の化学構造特性、すなわち配位官能基や炭化水素鎖等の種類およびその存在比に及ぼすガンマ線照射線量依存性を、核磁気共鳴（¹H,¹³C NMR）法により評価した。

2. 実験

用いた HS は、International Humic Substance Society (IHSS) から購入したフミン酸 Eliot soil humic acid (SHA, 1S102H)、およびフルボ酸 Suwannee river fulvic acid (SFA, 1S101F) である。NMR 測定用試料として、官能基濃度 1.0eq/L の弱アルカリ性水溶液（濃茶色溶液）を調製した。各 HS の官能基当量は IHSS によって値付けされている値を参照した。この溶液に、京大原子炉実験所の ⁶⁰Co ガンマ線照射装置を用いて 10~500 kGy を照射した後、JEOL JNM-ECA600 FT NMR spectrometer を用いて ¹H および ¹³C NMR 測定を行った。¹H NMR 測定では重水置換—溶媒飽和法を用いることで水ピークの影響を軽減させた[1]。積算回数は 1000 回とし、内部標準として TSP を加えこれを 0ppm とした。

3. 結果と考察

¹H 測定において得られたスペクトルは、構造が決まっている一般的な有機化合物と異なり全体的にブロードなものとなった。図 1 に重水置換—溶媒飽和法で測定した ¹H NMR スペクトルの一例を示す。

4.7ppm 付近の水由来のピークが存在する領域

(4~6ppm) には、HS 由来のシグナルは少ないことが分かった。既往の研究では、スペクトルのピークを一般的な官能基の種類から幾つかの領域 (ppm) に分け、その積分値から測定核種の官能基組成が議論されている。図 2 に示すように、シグナルの化学シフト値は石炭化学やリグニンの研究結果をもとに帰属されている[2-5]。この知見に基づいてスペクトル領域を分け、各領域の積分強度比からプロトン組成を算出した結果を表 1 に示す。10 kGy のガンマ線照射により、炭化水素鎖末端の H_γ 成分が増加した一方、芳香族環に

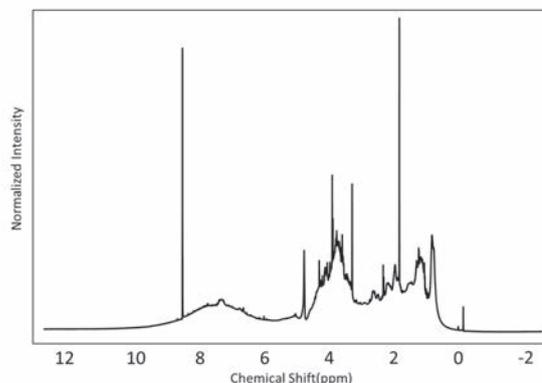


図 1 SHA 未照射の ¹H NMR スペクトル

結合した水素 HAr 成分の減少が見られた。照射した線量がより高い HS 溶液には難溶性の炭化物と推測される黒色沈殿が観測されていることから、今後、これらの化学組成について精査し、放射線照射による影響をより定量的に明らかにする必要がある。

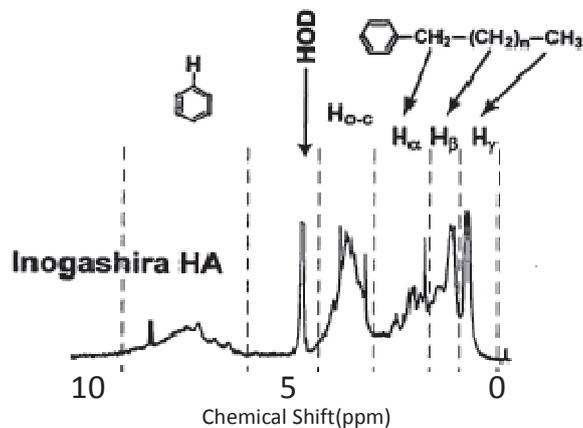


図2 日本腐植物質学会標準試料の¹H NMR スペクトル[6]

表1 ¹H NMR スペクトルから算出した SHA のプロトン組成(%)

照射量	プロトン種 (括弧内は δ, ppm)				
	H _γ (0~0.9)	H _β (0.9~1.6)	H _α (1.6~3.0)	H _{O-C} (3.0~4.3)	H _{Ar} (6.0~9.0)
未照射	7.8	16.7	23.3	33.3	18.9
10 kGy	10.8	16.9	22.9	32.5	16.9

一方、¹³C 測定は、既往研究のスペクトル[6]の形状とほぼ同様のスペクトルが得られたが、十分な積算回数で測定を行ったにもかかわらず、スペクトルの S/N 比は低かった。NMR 測定手法の改良等、今後更なる検討が必要である。

[口頭発表リスト]

後藤涼平ら, “Influence of gamma-radiation on the chemical property of natural organic matter”, 第六回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 平成 27 年 9 月 1 日 - 3 日, 宇治おうばくプラザ (ポスター)

[論文発表リスト]

[1] 渡辺彰, 藤嶽暢英, 長尾誠也: 「腐植物質分析ハンドブック」(2007), [2] H.Oka et al. “Studies on the structure of peat humic acid (1). Study on the chemical composition of peat humic acids by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy”, Nenryo Kyokaiishi (J. Jpn. Fuel Soc.), 48, 295-302 (1969), [3] K.Yonebayashi and T.Hattori, “Chemical and biological studies on environmental humic acids II. ¹H-NMR and IR spectra of humic acids”, Soil Sci. Plant Nutr., 35, 383-392 (1989), [4] Malcolm, R.D. “The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments”, Anal. Chem. Acta, 232, 19-30 (1990), [5] M.Kawahigashi et al. “Structural information obtained from spectral analysis (UV-VIS, IR, ¹H NMR) of particle size fractions in two humic acids”, Soil Sci. Plant Nutr., 42, 355-360 (1996), [6] A.Watanabe et al. “¹³C NMR investigation of humic and fulvic acids obtained from some typical Japanese soils”, Sci. Total Environm., 81/82, 195-200 (1989).

超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の集合構造制御

小野田晃¹, 中田栄司², 森井孝², 林高史¹

¹大阪大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

バクテリアの細胞分裂において重要な役割を担う FtsZ は、細胞膜上で集合化してリング状の構造体 (Z-リング) を形成する (Figure 1a)。FtsZ は GTP の加水分解に伴い、集合構造の曲率を変化させながら Z-リングの収縮と細胞膜の分断を誘導すると考えられている。さらに Z-リングが起点となって細胞分裂に必要なタンパク質群が集合化し、細胞分裂が進行する。最近では結晶構造や相互作用タンパク質群に関する知見も蓄積されているが (Figure 1b and 1c)、Z-リングにおける FtsZ 集合構造の動的ダイナミクスとその作用機構については未解明な部分が多い。そこで我々は FtsZ 集合構造の動的挙動の理解をめざして、超分子的な相互作用を誘起するアダプタータンパク質を添加することで FtsZ 集合体に外部から摂動を与え、その構造に変化を与える系を構築した。本研究では、相互作用部位を有する FtsZ タンパク質の調製、溶液中における集合体構造 AFM による観察及びリポソーム膜上における集合化挙動観察に取り組んだ。

FtsZ に超分子的な相互作用部位とリポソーム膜への結合部位を付与するため、*E. coli* 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグ、C 末端に *E. coli* 由来 MinD タンパク質の両親媒性ヘリックス (16 残基) を融合したタンパク質 Strep-FtsZ-mtp を設計した。FtsZ 遺伝子を導入した Gateway[®] pDEST14 ベクターで大腸菌 C41 を形質転換した。大量発現した Strep-FtsZ-mtp を Strep タグのアフィニティカラムにより精製後、SDS-PAGE、MALDI-TOF-MS (Calcd. 41374.17, Found 41374.73) により同定した。精製標品は、HMK バッファー (50 mM HEPES/KOH, pH 7.7、5 mM Mg(OAc)₂、350 mM K(OAc)) に置換して実験に使用した。Strep-FtsZ-mtp が GTPase 活性を有していることを、モリブデン錯体を使ったマラカイトグリーンアッセイにより確認した。

FtsZ は GTP 存在下でフィラメント状の集合体を形成し、GTP の加水分解に伴って集合構造が変化する。そこで、溶液中での構造変化に関する知見を得るために、Strep-FtsZ-mtp 溶液をマイカ基板に滴下し、HMK バッファー中で AFM 観察したところ、フィラメント状の集合

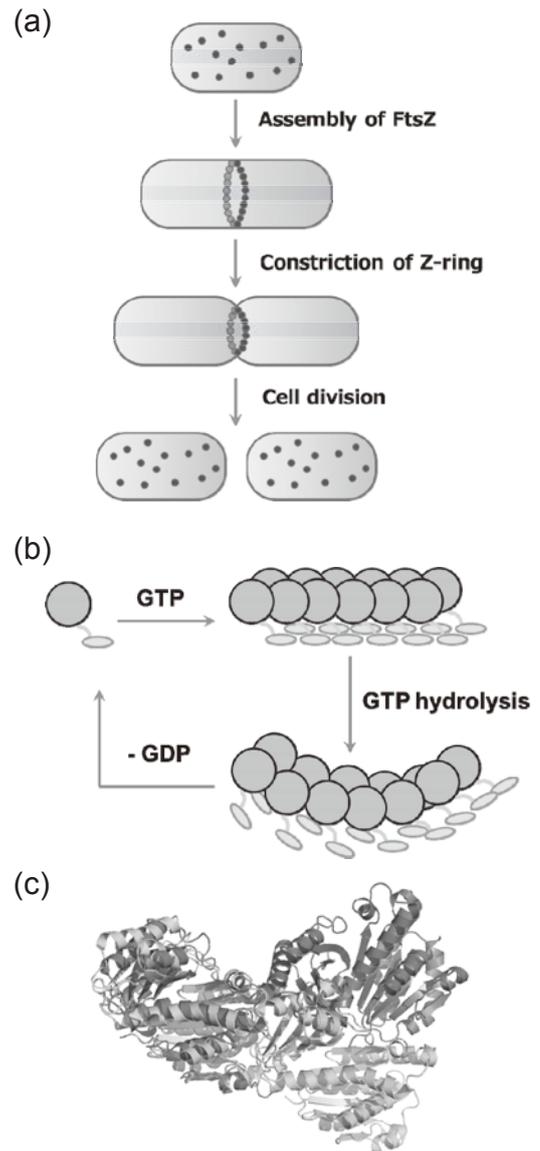


Figure 1. (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change through the GTP hydrolysis.

体を形成していた (Figure 2)。集合体の高さは 4 nm 程度であり、結晶構造から予測される FtsZ のサイズに合致する。続いて GTP 存在下において FtsZ 集合体構造の時間経過を同様の条件で観察したところ、フィラメントの伸長、バンドル化、曲率の増大といった集合構造変化に顕著な変化の観察に成功した。GTP を添加後 30 分以降ではフィラメントの曲率はさらに増大し、一部は渦巻状の構造へと変化した。渦巻状構造の曲率を算出すると、GTP 添加前では $1800\pi \pm 870$ であるのに対して、添加後 90 分では $400\pi \pm 270$ になることが分かった。

Strep-FtsZ-mtp に Sav を添加した際には、フィラメント構造に加えて、フィラメント上に約 4 nm 程度のタンパク質が結合した箇所が存在することが AFM 像において明確に観察された。そのサイズから、Sav が Strep タグとの相互作用により、Strep-FtsZ-mtp の集合体構造上に固定化していると推察される。混合する Sav 濃度を高くするに伴って、結合する Sav の数も増加することも確認できた。また、Sav の結合に連動して、フィラメントのバンドル化と、ファイバー状構造に曲率の増大が観測された。興味深いことに、曲率は約 10 分後に $400\pi \pm 270$ に低下しており、Sav 添加の効果は、GTP 添加時よりも集合体構造の速い変化を誘起可能であった (Figure 3)。以上の結果から、本系において、Sav は Strep-FtsZ-mtp に対して超分子的に相互作用して、集合構造変化を促進する効果があることが明らかとなった。

既知の手法を用いて多層リポソームを作製し、フルオレセインにて蛍光ラベル化した Strep-FtsZ-mtp を添加したところ、リポソーム膜に局在化している様子を蛍光顕微鏡により確認できており、Strep-FtsZ-mtp の集合構造は、mtp 部分によりリポソーム二重膜と相互作用することも明らかとなった。

[口頭発表リスト]

小野田 晃, 大下 佳織, 林 高史, “外部タンパク質との相互作用による細胞分裂タンパク質 FtsZ の集合化変調”, 第 9 回バイオ関連化学シンポジウム, 2015 年 9 月 10 日, 熊本大学

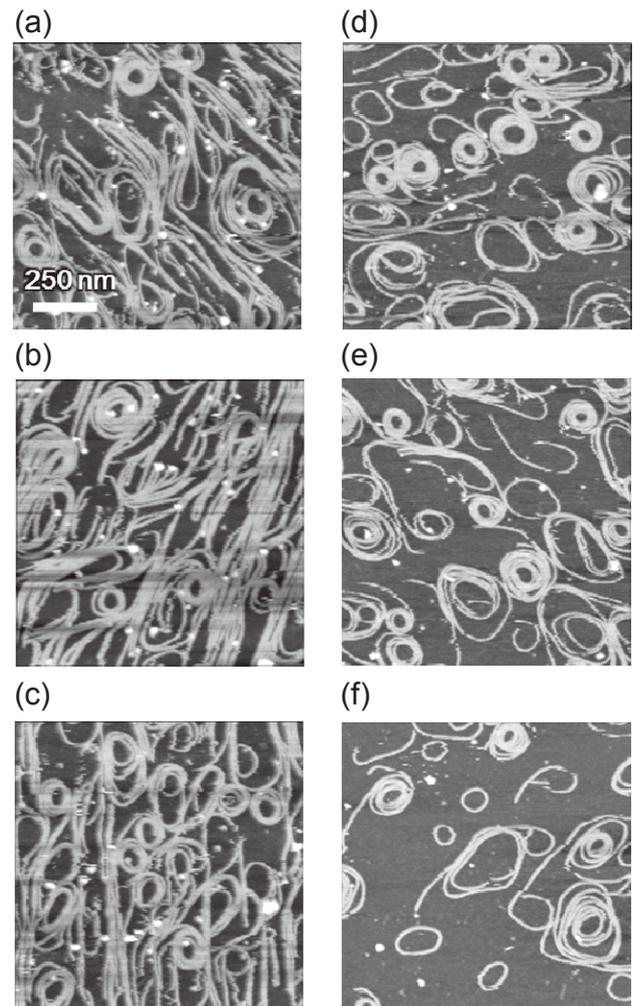


Figure 2. AFM images of FtsZ assembly (1 μM) in the presence of 10 mM GTP. (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min, and (f) 90 min. The sample solution was immersed on mica.

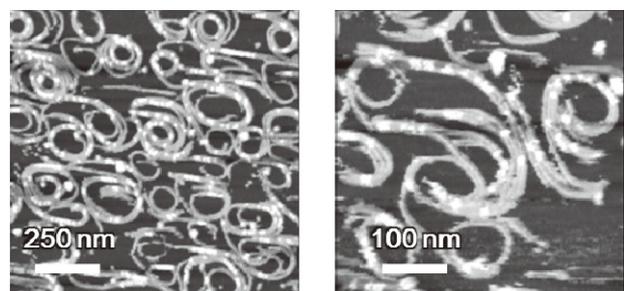


Figure 3. AFM images of Strep-FtsZ-mtp assembly (1 μM) in the presence of Sav (2 μM). The sample solution was immersed 10 min after mixing Sav. The sample solution was immersed on mica.

電析 Al-W 合金膜の機械的特性の評価

三宅正男¹, 高橋歩¹, 東野昭太¹, 笠田竜太², 平藤哲司¹

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

アルミニウムは、比強度、加工性および耐食性に優れる金属であり、構造物や日用品に広く利用されている。また、薄膜あるいは皮膜の形状で、耐食性コーティングや光電子部品などの機能材としても広く用いられている。しかし、塩化物イオンが存在する環境下では、アルミニウム表面の緻密な酸化膜（不動態膜）が局部的に破壊され、孔食が発生する問題がある。孔食の発生は、純 Al に比べて、遷移金属が添加された Al 合金では抑制されることが知られている。特に、Al-W 合金は、極めて高い耐孔食性を示すことが報告されている。

本研究では、Al-W 合金膜の電析技術の開発を行なうとともに、得られた Al-W 合金膜の機械的特性の評価を行なった。電析法は、成膜速度が比較的速く、複雑な形状の基板への成膜も可能といった特長がある。Al-W 合金膜は、高耐食性を示すだけでなく、高硬度を示す W を含有するため、純 Al と比べて高い硬度を示すことも期待される。しかし、実際の実験結果については不明である。そこで本研究では、W 含有率の異なる Al-W 合金膜を電析し、その硬さおよびヤング率をナノインデンテーション法によって測定することで、これらの特性と W 含有率との関係を明らかにした。

2. 実験方法

Al-W 合金膜の電析浴には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) と AlCl_3 の混合溶液（イオン液体）に W_6Cl_{12} を添加したものをを用いた。カソードおよびアノードにそれぞれ Ni および Al 板を用い、浴温 80°C において、定電流電解を行なうことで、Ni 基板上に膜厚約 $10\ \mu\text{m}$ の Al-W 合金膜を得た。電析膜の W 含有率は SEM-EDX によって決定した。電析 Al-W 合金膜の表面をバフ研磨により平滑化した後、ナノインデンテーションを行い、硬さおよびヤング率を算出した。

3. 結果および考察

W_6Cl_{12} の添加濃度の異なる浴を用い、電流密度 $20\ \text{mA cm}^{-2}$ で定電流電析を行なった結果、いずれの浴からも、電析面を均一に覆う電析膜が得られた。得られた膜の W 含有率と浴中の W_6Cl_{12} 濃度の関係を図 1 に示す。 W_6Cl_{12} 無添加の浴からは、Al のみからなる電析膜が得られる一方で、 W_6Cl_{12} を添加した浴からは、W を含有する Al 合金膜が電析された。電析膜の W 含有率は約 12 at.% に達するまでは、浴の W_6Cl_{12} 濃度の増大とともに増大したが、12 at.% に達すると、浴の W_6Cl_{12} 濃度を増大させても、電析膜の W 含有率はほぼ一定値を示した。

これらの電析膜の XRD パターンを図 2 に示す。 W_6Cl_{12} 濃度 $0 \sim 16\ \text{mmol l}^{-1}$ の浴から得られた電析膜では、Ni 基板の回折ピークおよび fcc Al の回折ピークが見られた。 W_6Cl_{12} 濃度 $24\ \text{mmol l}^{-1}$ の浴からの電析膜では、Ni 基板および fcc Al の回折ピークとともに、 42° 付近にハローが見られた。これは、電析膜中にアモルファス相が存在することを示している。 W_6Cl_{12} 濃度 $32 \sim 49\ \text{mmol l}^{-1}$ の浴からの電析膜では、Al の回折ピークは見られなくなり、Ni 基板のピークおよび 42° 付近のハローのみが観察された。したがっ

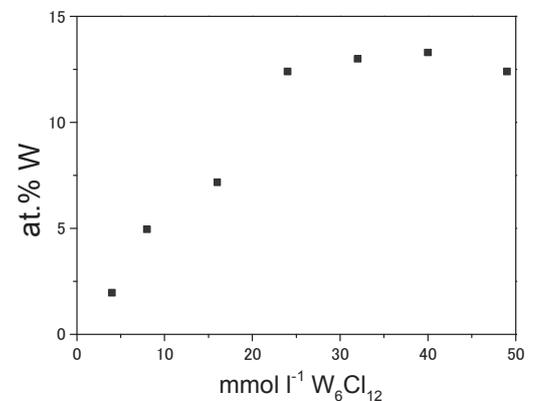


図1 電析浴中の W_6Cl_{12} 濃度と電析 Al-W 合金膜の W 含有率の関係

て、 W_6Cl_{12} 濃度 32 mmol l^{-1} 以上の浴からの電析膜はアモルファス構造を有することが確認された。

Al (111) 回折ピーク位置を詳細に調べると、電析膜中の W 含有率の増大とともに、Al (111) 回折のピーク位置が高角度側にシフトする様子が観察された。このピークシフトは、W 原子が Al 結晶中に固溶した形で存在していることを示している。W 含有率が 12 at.% を超えると、Al 結晶中への W 固溶許容量を超え、アモルファス相が析出したと考えられる。

さらに W 含有率の高い Al-W 合金膜を得ることを目的に、浴の $AlCl_3$ 濃度を低下させて電析を行なった。その結果、W 含有率 16% の Al-W 合金膜を得ることができた。この膜についても、XRD 測定により、アモルファスであることを確認した。

これらの W 含有率の異なる Al-W 合金電析膜に対してナノインデンテーション測定を行い、硬さおよびヤング率を算出した。その結果を図 3 に示す。Al-W 合金膜の硬さは、W 含有率の増大とともに単調に上昇する傾向が見られた。一方、ヤング率は、W 含有率 8% 以下では W 含有率の増大とともに単調に増大する傾向が見られたが、W 含有率 8~12% の領域で不連続的に低下し、その後、再び W 含有率の増大とともに上昇する傾向が見られた。この不連続なヤング率の低下はアモルファスの生成によるものと考えられる。W 含有率 12% のアモルファス Al-W 合金膜は、W を含有しない Al 電析膜と同等のヤング率をもつと同時に約 3 倍の硬さを示した。一般に、低ヤング率と高硬度を併せもつ材料は高い耐摩耗性を示すことが知られている。本研究で得られたアモルファス Al-W 合金膜も高い耐摩耗性を示すことが期待される。

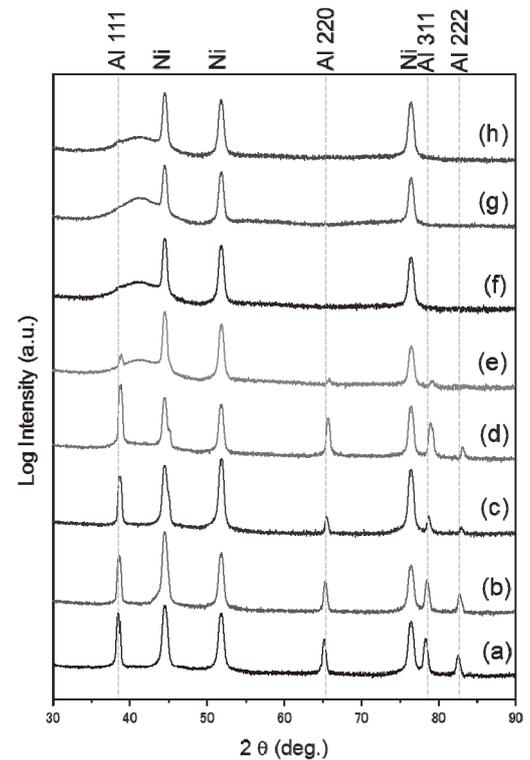


図2 W_6Cl_{12} 濃度の異なる浴から得られた電析膜の XRD パターン. W_6Cl_{12} 濃度: (a) 0, (b) 4, (c) 8, (d) 16, (e) 24, (f) 32, (g) 40, (h) 49 mmol l^{-1}

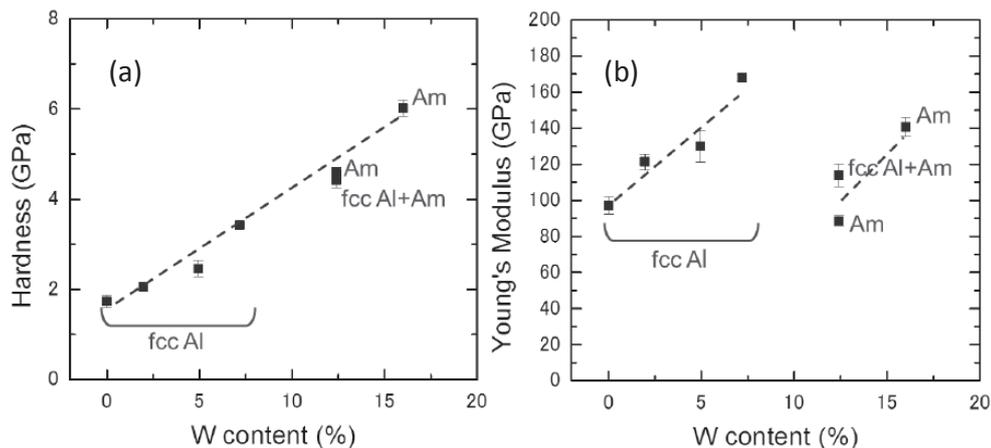


図3 Al-W 合金電析膜の W 含有率と (a) 硬さおよび (b) ヤング率の関係

4. 本年度 発表リスト

Ayumu Takahashi, Shota Higashino, Masao Miyake, Ryuta Kasada, and Tetsuji Hirato, "Evaluation of mechanical properties of electrodeposited Al-W films", The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, September 1-3, Uji Campus, Kyoto University. (Poster)

ヘリオトロンJに於ける磁場対応ダブルプローブによる 周辺計測と高周波加熱の研究

上原和也¹, 定本嘉郎², 雨宮宏³, 大島慎介⁴

¹日本原子力研究開発機構, ²上越教育大学

³理研技術相談機関, ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学のヘリオトロンJは定常運転を目指すヘリカル装置で核融合科学研究所のLHDと共に世界でも有数の実験装置である。最近、ヘリカル装置として低磁場ながら、高密度ガス供給制御によるプラズマ領域の拡大によりNBI/ECH加熱を併用して平均密度 $1.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ で、蓄積エネルギー 4.5 kJ が得られている。このようなプラズマでの周辺プラズマの挙動は重要なプラズマパラメーターである。一前年度までにヘリオトロンJにイオン温度測定用プローブである非対称型ダブルプローブ (Asymmetric Double Probe for Heliotron J, ADP-HJ) を取り付け、予備的な測定を行ってきた。ADP-HJでは電極列は磁力線方向に置かれる必要があるが、設置ポートの関係で電極列は磁力線と10~20度の角度をなしていた。そのため、正確なイオン温度の評価はできなかった¹⁾。昨年度以降は、新しいタイプの作動型ダブルプローブ (Differential Double Probe for Heliotron J, DDP-HJ) を磁力線がなるべく平行位置を確保できそうな、 $\#14.5$ の垂直ポートへの挿入の設計的検討を行った。今年度は、多様な磁力線に適応出来るような磁場対応型ダブルプローブ (Field corresponding Double Probe for Heliotron J, FDP-HJ) の設計を検討した。

2. ヘリオトロンJにおける周辺イオン温度測定用作動ダブルプローブの設計

FDP-HJはADP-HJと同じように長短2種類の電極をもつ単純なダブルプローブで、プローブ列が磁場に平行の状態ではイオン温度が測定できる。通常のダブルプローブでは、電極の長さは同じであるが、これが違えばイオン飽和電流が非対称になり、この比の値からイオン温度 T_i が精密に測定できる。イオンラーモア半径 r_{Li} がプローブの径 a に比べて大きい場合には、長さ方向に入ってくるイオンが多

くなり、イオン飽和電流に差が出てくること、 T_i が測定できる条件である。ヘリオトロンJでは、磁場 B が、 $B=1.4-1.6 \text{ T}$ の場合 $T_i=40 \text{ eV}-160 \text{ eV}$ がカバーできる。にFDP-HJの模式図を示す(Fig.1)。spherical状の電極とdisk状の電極でダブルプローブを構成する。



Spherical electrode

Disk electrode

Fig. 1 Field corresponding Double Probe consisting of spherical and disk probe electrodes (side view)

FDP-HJでsphereのプローブのイオン飽和電流を I_s 、平板のプローブのイオン飽和電流を I_d と書くと、強磁場では $I_s/I_d=1$ となるが、弱磁場では $I_s/I_d=4$ となる。この間の磁場で I_s/I_d の測定値を角度 α を通してイオン

温度 T_i が求まる (Fig.2)。

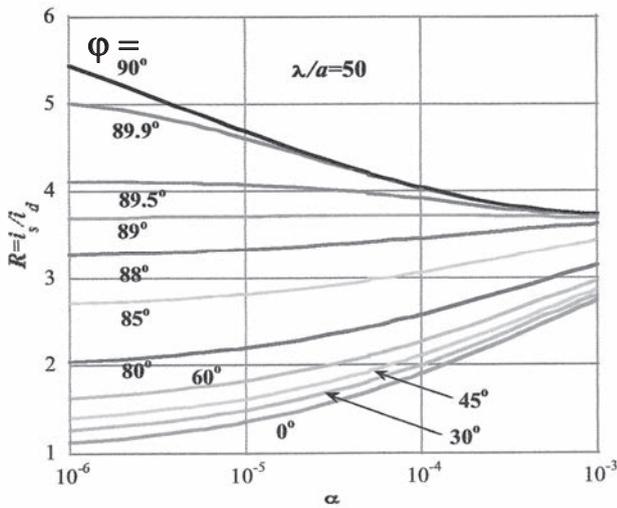


Fig. 2 Current ratio $R=i_s/i_d$ of spherical to disk electrodes against α for $\lambda/a = 50$, where $\alpha = 1/(1 + \omega^2 \tau^2)$, $\tau =$ mean collision time of ions ($\tau = \Lambda/v_i$), $\omega =$ cyclotron frequency, $v_i (= \sqrt{8\kappa T/\pi M})$ ion thermal velocity and Λ is mean free path of ions.

ギ一理工学研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点共同利用・共同研究・成果報告書(平成 26 年度)
p. 168

2) K. Uehara, Y. Sadamoto, H. Amemiya and S. Ohshima, "Boundary diagnostics using field corresponding double probe and rf heating in Heliotron J", The 6th Proc. International Symp. Advanced Energy Science, p.182, 2015.

3) H. Amemiya, K. Uehara, S. Ohshima and T. Mizuuchi," A Method for Measuring the Diffusion Coefficient and Ion Temperature in Edge Plasma" to be published in Jpn.J.Appl.Phys.

DDP-HJの取り付け予定の #14.5ポート付近の磁力線は複雑なので、まず一点で、プローブ先端が磁力線とどのような角度になっているかを調べて、イオン温度を推定する。

References

1) 上原和也、定本嘉郎、雨宮宏、大島慎介、ヘリオトロン J に於ける作動型ダブルプローブによる周辺計測と高周波加熱の研究, 京都大学エネ

サイクルレーザーパルスによる固体表面へのナノ構造生成

宮地悟代¹, 松田一成²

¹東京農工大学大学院工学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

フェムト秒 (fs) レーザーで誘起される表面プラズモンポラリトンと近接場によるアブレーションによって、nm サイズの周期構造を生成できることが報告されてきた。この物理過程は、光と物質の超高速非線形相互作用に起因するため、レーザー光の電場強度 (\propto レーザーエネルギー/パルス幅) がこの現象を引き起こすために必要不可欠な照射条件であると考えられる。近年、レーザー技術の進歩によって光の振動が数回程度のパルス幅の短いレーザー (サイクルレーザーパルス) を出力できるレーザー発振器が開発された。そのパルス幅は数 fs であるため、数 nJ 程度の小さなエネルギーでも固体表面をアブレーションするのに必要な電場強度に達することから、増幅器を有する大規模で高価なレーザーシステムを用いることなく、固体表面をナノ加工できる可能性がある。

本研究では、レーザー発振器から出力される 7 fs レーザーパルスによるナノ加工を実証するため、ダイヤモンド状炭素薄膜 (DLC) 表面に集光照射し、表面形状を測定した。その結果、集光パターンの中心付近に空間周期 ~ 100 nm のナノ構造が生成できることを観測した。

2. 実験方法

サイクルレーザーパルスとして、Ti:sapphire レーザー発振器から出力される直線偏光の fs レーザー (パルス幅 7 fs、中心波長 ~ 800 nm、繰り返し 80 MHz、出力 450 mW) を使用した。これまでにパルス幅が 100 fs のレーザーを用いてナノ構造生成を誘起する場合、加工対象物質にもよるが電場強度 $I = 2 - 5 \times 10^{12}$ W/cm² が必要であることが分かっている。この I を満たすために反射型対物レンズ (倍率 40 倍、カセグレン式) を用いて、集光スポットの直径を ~ 3 μ m にし、ターゲット表面に照射した。ここで、ターゲット表面での反射光をイメージセンサ上へ拡大像転送することにより、集光スポットの空間強度分布を測定した。また、パルス幅の測定にはスペクトル位相干渉計 (SPIDER) を用い、ガラス板を用いた分散補償によって最短パルスとなるよう最適化した。レーザー照射後の表面形状を電子顕微鏡 (SEM) で測定した。

3. 結果と考察

発振器から出力されるレーザーパルスにはあらかじめ負の群速度分散が与えられているため、焦点近傍で最短パルスとなるようレーザーパルスをガラス板に通過させた。厚さの異なる BK7 ガラス板を用いてパルス幅を測定したところ、厚さ 1.5 mm でパルス幅は最短の 7.2 fs となった。次に、ナノ加工時のターゲット表面をイメージセンサで観測する必要があるため、ターゲットからの反射光を一部取り出すための広帯域薄膜ビームスプリッタを設置した。不要な正の群速度分散によってパルス幅が伸びないようにするため、このビームスプリッタのみを透過光学素子として用いた。厚

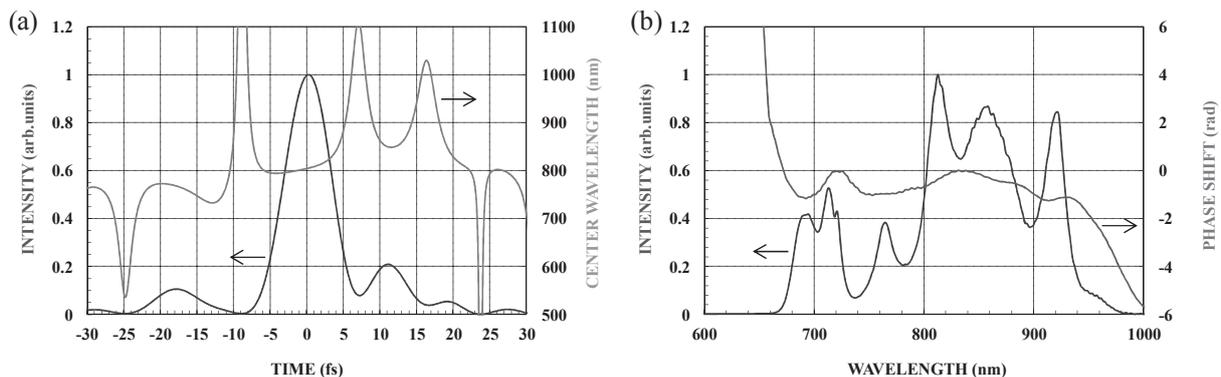


図1 分散補償後のサイクルレーザーパルスの時間特性(a)とスペクトル特性(b)。

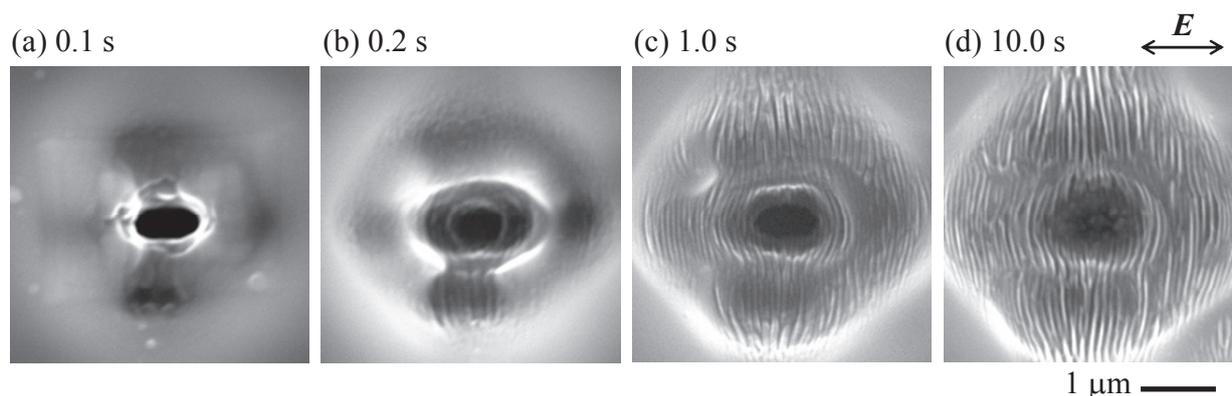


図2 サイクルレーザーパルス照射後の DLC 薄膜表面の SEM 写真。照射時間は、0.1 秒(a)、0.2 秒(b) 1.0 秒(c)、10.0 秒(d)。偏光方向は水平方向である。

さ 1.0 mm のビームスプリッターを入射角 45° で設置し、透過したレーザーパルスの時間およびスペクトル特性を測定した。結果を図 1 に示す。(a) に示すように、パルス幅は 7.2 fs であり、BK7 ガラス板で最適な厚さを測定したときとほぼ同じ結果である。(b) を見ると、波長 660–980 nm でスペクトル位相はほぼ一定であるため、フーリエ限界に近いパルスが得られていることがわかる。

このレーザーパルスを用いて DLC 薄膜の加工実験を行った。反射型対物レンズのスループットは 24% であったため、焦点では 110 mW で、 $I = 3.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ であった。結果を図 2 に示す。DLC 薄膜表面に 0.1 秒照射すると加工痕が形成されていることがわかる。照射時間を 0.2 秒にすると、加工痕の中心付近に偏光方向と垂直な方向のナノ周期構造が形成されはじめている。10.0 秒まで照射時間を増加させると、さらにその周囲に空間周期 $\sim 100 \text{ nm}$ のナノ構造が形成され、加工領域が広がっていくことがわかる。

4. おわりに

Ti:sapphire レーザー発振器から出力されるパルス幅 7 fs のレーザーパルスを用い、DLC 薄膜表面にアブレーションによってナノ構造を生成した。得られた結果は、本手法がレーザー増幅器を用いない加工を実現できることを示唆している。

[口頭発表リスト]

G.Miyaji and K.Matsuda, “Nanostructure formation on solid surfaces with few-cycle laser pulses”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, 2015 年 9 月 1 日, 京都, ポスター.

赤外自由電子レーザーを用いた炭素系材料 および光生物反応の研究

宍倉文夫¹, 寒河江登志朗², 胡桃聡³, 鈴木薫³, 楠瀬隆生², 新井聡哉⁴, 早川恭史¹, 大垣英明⁵
全炳俊⁵, 紀井俊輝⁵, 中尾圭佐¹

¹ 日本大学量子科学研究所

² 日本大学松戸歯学部

³ 日本大学理工学部

⁴ 日本大学大学院理工学研究科

⁵ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

日本大学電子線利用研究施設(Laboratory for Electron Beam Research and Application, 以下 LEBRA)では、自由電子レーザー(Free Electron Laser, 以下 FEL)の波長可変性を利用し、波長 1500nm から 6000nm までの近赤外領域の基本波を用いて応用研究を行っている。さらに近年の非線形光学技術の進歩により、高調波への波長変換効率が向上している。LEBRA では、BBO および LBO 非線形光学結晶を用いて、2~4 次高調波を発生させることで、波長 400nm 程度までの可視領域を用いた実験にも対応できるようになった。一方、超波長領域については、近赤外、中赤外領域にわたって透過率を維持する媒質が極めて限られており、連続可変波長という FEL の特徴を維持したまま長波長化を実現することは現実的ではない。そこで基本波で 6~20 μm の中赤外領域の FEL が発生可能な京都大学の KU-FEL と協同することにより、0.4~20 μm という広範な波長領域にわたって波長連続可変が可能になり、最適波長探索が可能になった。

この波長選択性を用いて、主に日本大学側で炭素系材料の熱伝達依存性および光生物反応の波長依存性に関する実験が行われた。本報告では、ナメクジ網膜の可視領域での FEL 照射実験の結果および、アメリカザリガニの複眼への照射実験について報告する。

2. ナメクジ網膜への FEL 照射実験

ナメクジの眼-視神経軸索を剖出し、同生理的食塩水中で、FEL を照射した。基本波が 1680nm から 2880nm の FEL を BBO 非線形光学結晶 2 枚または LBO および BBO 光学結晶を 1 枚ずつ用いて、4 次高調波を発生させ照射した。また FEL のパワーは ND フィルタを用いて制御した。照射による電気シグナルの振幅は吸引電極法で測定した。可視領域の波長に対するナメクジ網膜の光応答 (spectral sensitivity curve) を図 1 に示す。その λ_{max} は 470 nm 周辺であった。

一方、KU-FEL の発振波長領域 (5~20 μm) の照射実験を視野に入れて、まず、LEBRA で発振可能な近赤外領域の照射実験を行った。その結果、波長範囲 0.8~2.9 μm の照射実験では、吸引電極法による電気シグナルを確認できなかった。

さらに長波長側の照射実験の場合、水の光吸収を考慮し、適切な測定法と標的 (生物材料) の選択が重要である。

3. アメリカザリガニ複眼への照射実験

中赤外領域は水による吸収が顕著であることから、水中での照射は現実的ではない。空気中 (In Air) で照射する場合、生体標的が乾燥することより状態が変化することが考えられる。そこで空気中で近赤外~中赤外領域の FEL 照射実験を想定して、In Air で電気シグナルの測定が可能な Cotton-wick 電極法と Gold-wire 電極法を採用した。

Cotton-wick 電極法は、水分を含んだ Cotton を生体標的に接触させることで、電極付近の乾燥を防ぎながら In Air で照射実験を行うことができる。LEBRA で行われた Cotton-wick 電極法による照射実験は成功し、その時観測された Electroretinograms (ERGs) を図 2 に示す。また本実験の KU-FEL での中赤外領域の照射実験を 2016 年 2 月に計画している。

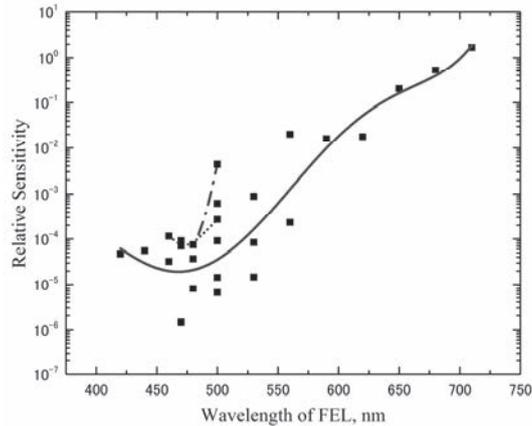


図 1 ナメクジ網膜の Spectral Sensitivity Curve

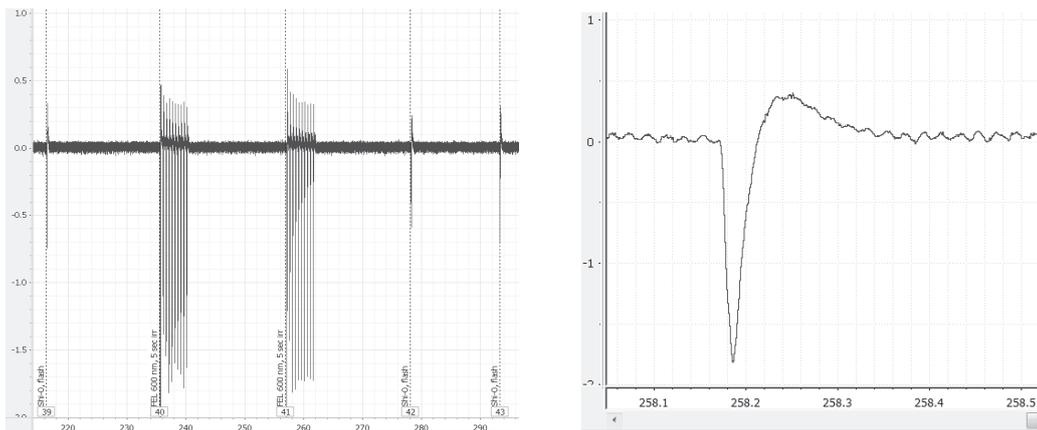


図 2 Cotton-wick 電極法によるアメリカザリガニ複眼の ERGs (左) と一部拡大 (右)

4. 発表リスト

F Shishikura et, al. “Lebra Free-Electron Laser Elicits Electrical Spikes from the Retina and Optic Nerve of the Slugs *Limax Valentianus*”, Proceedings of the 37th International Free Electron Laser Conference, 23rd – 28th August, 2015, Daejeon Korea, Poster

5. 謝辞

本研究に必要な測定機材の一部、および解剖技術等を日本大学理工学部物理学科の小松崎良将博士より提供を受けました。

トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析

永島芳彦¹, 大島慎介², 藤澤彰英¹, 稲垣滋¹

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

トロイダルプラズマ乱流のデータ解析では、主にフーリエ変換を基本としたモード解析が行われており、非線形解析などの分野で様々な成功を収めている[1, 2]。一方、周辺プラズマでは、モード解析では露わには検出できない突発的・間欠的な大強度変動がブロッブとして観測されており、例えばスクレイプオフ層の平均的な分布構造に与える影響が大きいと指摘されている。本研究では、プラズマ乱流のスカラー量・ベクトル量のそういった間欠的・大強度変動に着目し、構造分岐などのプラズマ乱流の理解を深めることを目的とする。

これまでの研究では、測定器の数と質が充実した直線プラズマ装置において精緻に統計解析を行っており[3]、本年度は、その解析手法を踏まえてどのようにヘリオトロンJのトロイダルプラズマに応用するか、ヘリオトロンJの実験に参加し議論を行った。

大強度変動を抽出するには、時系列データから確率密度関数を得ることが必要であるが、それらは局所と空間積分された物で異なることが判明している。図1に、直線プラズマにおけるデータ解析の一例を示す。例えば、直線プラズマでは、方位角方向をほぼ網羅する16つのプローブが設置されている。1つのプローブでは局所的な乱流輸送の時系列データが得られるが、16つのプローブの時系列データを積分すれば、プローブを設置した位置における方位角方向全体の乱流輸送のデータが得られる。乱流輸送として本質的に重要な量は空間全体の積分値であり、物理的に有意度が高い大強度変動は空間積分されたそれである。図1では、3次や4次のモーメントは、プローブ積算数が3~4程度で収束の兆候が見られ、ヘリカルトロイダルプラズマでは、そのように万遍なく測定器を敷き詰めることは困難であるが、ヘリカル構造のX点とO点及びそれらの積分値間における相違を調べることは可能であろう。

次に、揺らぎの大強度変動の絶対値は、フーリエ解析のようなモードとしては検出が困難であるが、確率密度関数のテールとして観測される一方、他の物理現象との相関解析も重要である。相関を見る上で、相関解析として結合確率密度関数が有用であることがわかっている。図2は、直線プラズマで得られた乱流粒子束と乱流運動量束間の結合確率密度関数であり、相関があることが示されている。ヘリオトロンJにおいては、まずは磁気面構造の異なる個所に設置された測定器のデータ間の解析を進め、大強度変動の伝播や時間遅れの関係調べていく予定である。

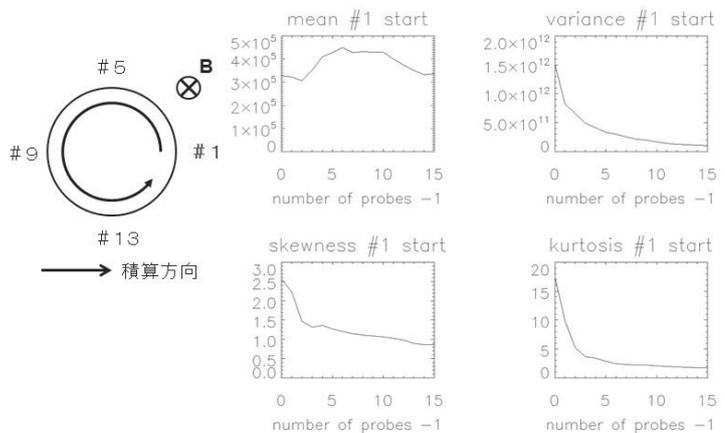


図1 直線プラズマにおける、測定器の数と統計量の関係。測定器（プローブ）が方位角方向に16つ並び、データを積算するプローブ数を変更した場合、乱流運動量輸送の平均、分散、3次と4次のモーメントの依存性を調べた。

[1] Y. Nagashima, et al., Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 095002

[2] S. Ohshima, et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016009

[3] Y. Nagashima, et al., Phys. Plasmas 18 (2011) 070701

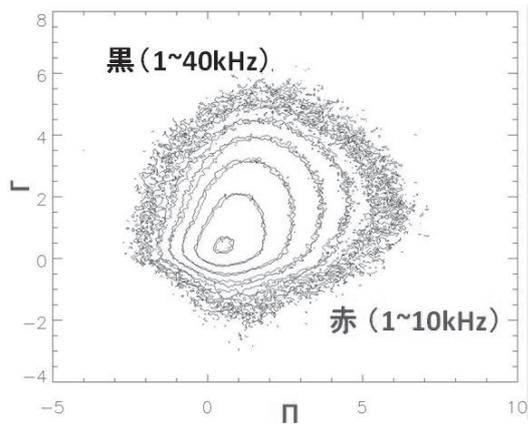


図2 直線プラズマにおける、乱流粒子束と乱流運動両側の結合確率密度関数。両者の間に相関がみられる。赤と黒は時系列データのフィルター領域の相違を表す。

[口頭発表リスト]

Yoshihiko Nagashima (Kyushu University), Shinsuke Ohshima (Kyoto University), Akihide Fujisawa (Kyushu University), Shigeru Inagaki (Kyushu University), Sanae-I. Itoh (Kyushu University), and Kimitaka Itoh (National Institute for Fusion Science), “Consideration of statistical analysis of edge plasma turbulence on Heliotron-J: From an example of results of linear plasma analysis”, Zero-emission symposium, 1st Sep., 2015, Kyoto University, Uji, Kyoto, (ポスター)

RNA G-quadruplex を標的とした小分子可能物の開発 及び生体内エネルギー関連タンパク質の発現調整

勝田陽介¹, 佐藤慎一¹, 中田栄司², 森井孝²

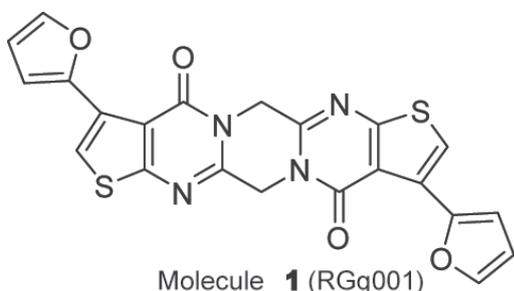
¹京都大学物質-細胞統合システム拠点

²京都大学エネルギー理工学研究所

申請者が本プロジェクトにおいて目標にした点は以下にまとめられる。

- ① 新規骨格を持つ RNA G-quadruplex 親和性化合物をスクリーニングで探索する。
- ② 得られたヒット化合物の生体内応用をレポーターアッセイにより評価する。
- ③ ヒット化合物による生体内 RNA G-quadruplex の網羅的探索と生体内機能の解明を目指す。

- ① 新規骨格を持つ RNA G-quadruplex 親和性化合物をスクリーニングで探索する。



2010年に大阪大学中谷教授らのグループによって「RNA G-quadruplex は逆転写酵素の伸長反応を阻害する」という論文が報告された。申請者らのグループはこの伸長反応の阻害度を定量的に評価することで、大規模化合物ライブラリーのハイスループットスクリーニングシステムを確立した。その結果図1に示す化合物を得ることに成功した。更にこの化合物の物理化学的な性質を *in vitro* 系の実験で評価したところ、RNA G-quadruplex に対して非常に高い選択性を示すことが明らかになった。

図1 スクリーニングによって見出した RGqS001。

- ② 得られたヒット化合物の生体内応用をレポーターアッセイにより評価する。

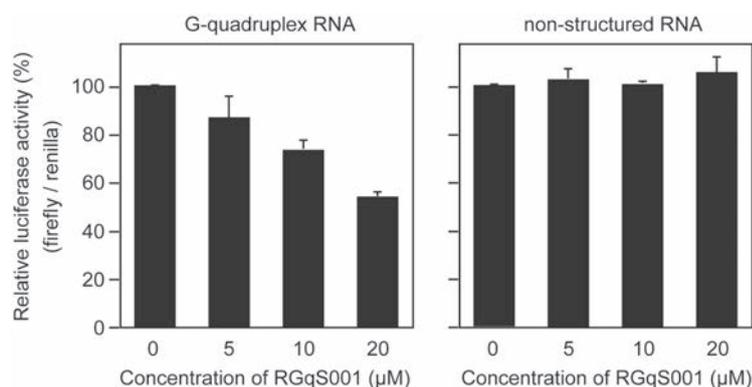


図2 レポーターアッセイの結果

RGqS001 は RNA G-quadruplex に対して選択性が高いことからタンパク質翻訳反応を制御することが期待される。そこでまず、無細胞翻訳系システムにて評価を行った。その結果、G-quadruplex リガンドとして最も有名な化合物の一つとして知られている TMPyP4 では G-quadruplex の存在にかかわらずタンパク質翻訳の阻害活性を示したにもかかわらず、RGqS001 は RNA G-quadruplex の存在依存的にタンパク質翻訳反応を制御していることが解った。更に細胞内でも RGqS001 が RNA G-quadruplex を標

的としたタンパク質翻訳阻害機能を示すかを評価するためにレポーターアッセイを行った。その結果、細胞内でも同様に RGqS001 濃度依存的に RNA G-quadruplex 存在に応じてタンパク質翻訳を制御した。この結果は内在性タンパク質の翻訳阻害への可能性を示す結果になった。

③ ヒット化合物による生体内 RNA G-quadruplex の網羅的探索と生体内機能の解明を目指す。

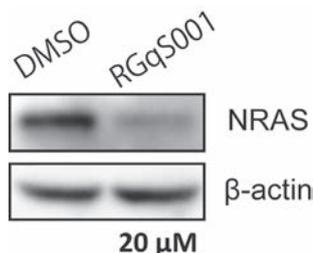


図 3.1 ウェスタンブロットの結果

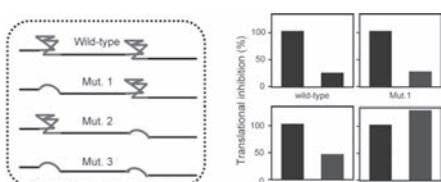


図 3.2 無細胞翻訳系システムの結果

生体内 RNA G-quadruplex を探索するために考えているシステムは、RGqS001 を細胞に加えタンパク質翻訳反応に影響があったものをプロテインディテクションアレイなどにより網羅的に検索するというものである。

この目的を達するためにはまず、コンピューター予想によって RNA G-quadruplex を持つことが知られている NRAS の発現を制御できるのかウエスタンブロットにより評価した。その結果、図 3 に示したように内在性 NRAS の発現を顕著に抑制していることが解った。現在 NRAS の 5'-UTR 領域の 5'cap に近い位置に RNA G-quadruplex が知られている。しかし、我々が今回 RGqS001 を用いて無細胞翻訳系システムで詳細に検討しところ、今までに知られていない位置に RNA G-quadruplex が構築されていることが明らかになった。コンピューター予想では G_3+N_{1-7} G_3+N_{1-7} G_3+N_{1-7} G_3+N_{1-7} というルールを用いている。今回我々が見出した新しい RNA G-quadruplex はこのルールには当てはまらないものであった。NRAS mRNA の全体構造が解明されていたため推測の域をでないが、mRNA は非ワトソンクリック型塩基対形成により複雑な高次構造を形成することが知られている。我々が見出した二カ所目の RNA G-quadruplex もこの近接効果により接近したグアニンの繰り返し配列により形成されたものであろう。

高次構造を形成する mRNA の構造をコンピューターで完全に予想することは非常に困難である。また、細胞の内外では環境が異なるために RNA の構造が維持されているかどうかは不明である。今回我々が見出した RGqS001 は内在性タンパク質翻訳反応を制御できることから、細胞内 RNA G-quadruplex の網羅的な探索をする上で有用なツールになり得ると考えている。

[発表リスト]

- 勝田陽介、佐藤慎一、古田智行、上杉志成、RNA G-quadruplex 選択的結合化合物を用いた翻訳阻害、第 9 回バイオ関連シンポジウム、2015 年 9 月、熊本
- Yousuke Katsuda, Shin-ichi sato, Motonari Uesugi, Screening method for RNA G-quadruplex stabilizers, PacifiChem, Dec. 2015, honolulu (Poster)
- Yousuke Katsuda, Shin-ichi sato, Motonari Uesugi, RNA G-quadruplex-dependent translational inhibition using a compound, Takeda Science Foundation Symposium, Jan. 2016, Osaka (Poster)

軽水炉压力容器鋼の工学的寿命を律速する Late Blooming Phase の物性調査

松川義孝¹, 鈴木知明², 牟田浩明³, 藪内聖皓⁴, 木村晃彦⁴

¹ 東北大学金属材料研究所

² 日本原子力機構

³ 大阪大学金属材料研究所

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

軽水炉の压力容器の寿命を左右する照射脆化は、late blooming phase と呼ばれる Ni-Si-Mn クラスタもしくはその化合物（例えば $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ など）の照射誘起析出が直接的な引き金になる。そのため、原子力材料の研究コミュニティでは、析出物の核形成・成長プロセスについての研究が特に重要視されている。近年、アトムプローブ（APT）の性能が飛躍的に向上したことによって、溶質元素の 3 次元空間分布を直接可視化することが技術的に可能になり、析出の最初期における溶質元素のふるまいについての理解が大きく前進しつつある。化合物の核形成プロセスを議論するためには、析出物の組成とサイズだけでなく、結晶構造についての情報が不可欠である。しかしながら、APT 単独では析出物の結晶構造についての情報を得ることができないため、それは TEM を併用することで別途調査する必要がある。本研究では、APT と TEM を併用することで、金属間化合物 $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ (G 相) の核形成プロセスにおける組成とサイズ、結晶構造変化の相関を明らかにした。試料は熱時効材 (673 K) である。

2. 実験結果

G 相のユニットセルは立方晶で、格子定数はフェライトの丁度 4 倍である。フェライト中に G 相が析出する場合、cube-on-cube の方位関係で整合析出する。この方位関係では、結晶学的なバリエーションが存在しないため、TEM で暗視野像観察する場合、一つの回折斑点で G 相の析出物粒子を全て可視化することが可能である。さらに、APT の組成分析では、最終的に生成する化合物の主要構成元素がマトリックスの主要元素と同じ場合、析出物の組成を定量的に議論することが困難であるが、G 相の化学組成は $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ であり、主要構成元素はマトリックス元素（主に Fe）と異なるため、そのような問題も回避できる。

APT と TEM でそれぞれ得られた統計データを比較した結果、まず、溶質元素クラスタは自発的成長を開始した後、ある臨界サイズまで成長し、そこで成長が一旦止まることが明らかとなった。また、その時点では溶質元素クラスタの結晶構造は変化しておらず、潜伏期間を経た後、化合物に構造変化することも明らかとなった。潜伏期間の長さは、本研究で検討した合金及び熱時効条件においては、約一年であった。さらに、潜伏期間の間にはクラスタ内で溶質元素の濃化が起り、臨界組成に達したときに結晶構造が変化することが明らかとなった。潜伏期間を経て核形成した G 相の組成は、従来知られていた組成 ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$) とは異なり、 $\text{Ni}_{16}\text{Si}_{3.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Mn}_6$ であった。本研究で確認された化合物の核形成プロセスは、溶質元素クラスタとしての核形成（自発的成長）と化合物としての核形成（結晶構造変化）という二段階のプロセスになっている点と、化合物としての核形成が臨界サイズと臨界組成で特徴づけられる二段階のプロセスになっているという点において、キャピラリティー近似に基づく従来の核形成理論とは大きく異なる（図 1）。

本研究ではさらに、G 相の単相インゴットをアーク溶解で作製し、その機械的特性が組成に依存して大きく異なることも明らかにした（図 2 及び図 3）。G 相の化学量論組成として従来知られていた $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ のインゴットが磁性乳鉢で容易に粉碎できるほど脆いのに対し、上述の核形成過程の研究で

新たに見出された“Siの半数がFeに置換した組成 ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_{3.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Mn}_6$)”のものは、ハンマーで強打しても粉砕不可能であった。

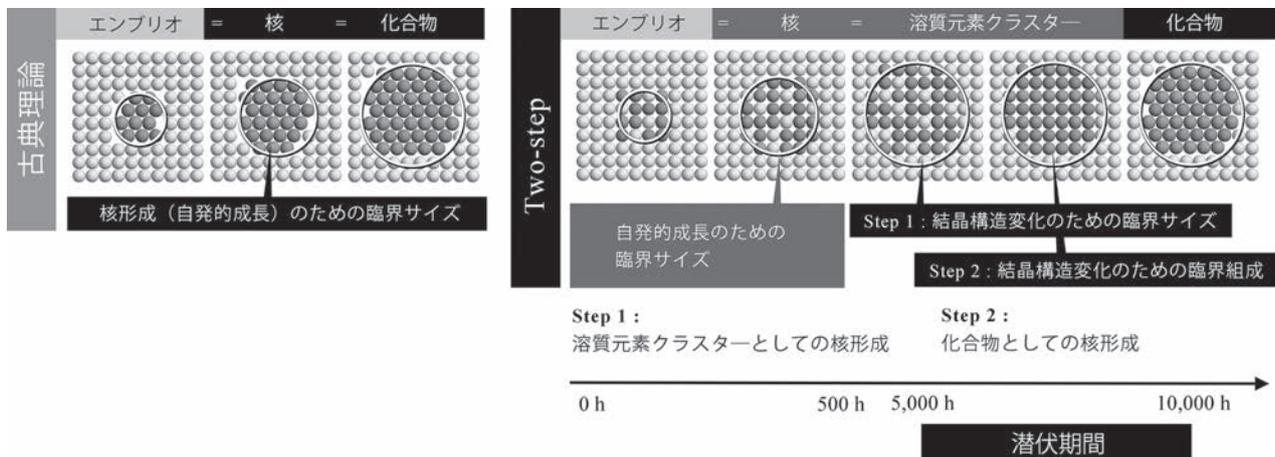


図1 古典的核形成理論と本研究で観察されたフェライト鋼中のG相の核形成プロセスの相違点。



図2 アーク溶解で作製した化学量論組成 ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$) のG相単相インゴット。磁性乳鉢で容易に粉砕できるほど脆い“脆性体”であった。



図3 アーク溶解で作製したSiの半数がFeに置換した組成 ($\text{Ni}_{16}\text{Si}_{3.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Mn}_6$) のG相単相インゴット。ハンマーで強打しても粉砕することは不可能であった。

3. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

松川義孝, 叶野翔, 佐藤裕樹, 阿部弘亨, 鈴木知明, 山口正剛, 牟田浩明, 山中伸介, “金属間化合物G相の単相インゴットの作成と機械的性質評価”, 日本金属学会 2015年春期大会, 2015年3月20日, 東京大学駒場キャンパス

[論文発表リスト]

Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, “Two-step nucleation of the intermetallic compound G-phase from ferrite solid solution”, Acta Materialia, 投稿中 (投稿日: 2015年10月31日)

[受賞、プレス発表等]

なし

中赤外自由電子レーザーを用いた二次元材料の 選択的格子振動励起

吉田恭平¹, 全炳俊², 大垣英明², 伊原博隆^{1,3}

¹熊本大学自然科学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所

³ くまもと有機エレクトロニクス連携エリア

1. 研究背景

グラフェンは、炭素が一原子分の厚みの二次元構造をとっている材料で、原子一層分の厚さでありながら特異的に高い電気伝導度・熱伝導度を持つ。この性質を利用して太陽電池等の透明電極、または放熱材料等への応用が期待されている。グラフェンの電気伝導度や熱伝導度は、グラフェン中の電子と格子振動の相互作用（電子格子相互作用）が重要な役割を担っており、高性能なグラフェンデバイスの開発のために、その電子格子相互作用を明らかにすることが求められている。電子格子相互作用の解明に、グラフェンの格子振動を制御し、特定の格子振動モードの励起が電子に与える影響を明らかにすることが重要となる。しかし、従来のグラフェンの温度制御による格子振動の励起の制御は、特定の格子振動モードだけでなく他の振動モードも励起されるため、選択的に振動モードを励起することは困難である。そこで、他のフォノン励起法として、フォノンの吸収エネルギーに対応する光子を材料に照射し、光学的にフォノンを励起させるという手法が考えられる。我々は、炭化ケイ素のLOフォノンの中赤外レーザー（KU-FEL）により選択的に励起し、アンチストークスラマン散乱(AS)分光法を用いて選択的格子振動励起の直接観測に成功している[1]。本研究は、AS分光法を用いたKU-FELによる選択的格子振動励起の直接観測法をグラフェンに応用し、赤外二光子吸収によるグラフェンの特定のフォノンモードの選択的励起をAS分光で直接観測を目的としている。

2. 実験手法

中赤外パルスレーザー（KU-FEL）を選択的フォノン励起用の光源として、グラフェンに照射する。Nd-YAGレーザー（二次高調波：532 nm）をプローブ光として、AS分光法を用いてフォノン励起を直接観測する。本実験では、既存の光学系でグラフェンからのAS光が観測できることを確認するために、KU-FEL未照射の条件で、室温でAS分光を行った。グラフェンは、市販のグラフェン（グラフェンプラットフォーム株式会社：CVDグラフェン（単層）No 11, 石英基板）を用いた。グラフェンの品質確認のための常温のストークスラマン散乱分光は、市販のレーザーラマン分光計（JASCO, NRS-5100）を用いた。

3. 実験結果

層の厚みなどサンプルの状態を確認するために、ストークスラマン散乱スペクトルを測定した。図1に結果を示す。図1から、サンプルからグラフェン由来と考えられるピークが観測され、グラフェンの存在が確認された[1]。また、2Dバンドのピーク強度がGバンドのピーク強度よりも強かったことから本サンプルが単層グラフェンであるということが確認できた[1]。

次に、パルス発振するNd-YAGレーザー（パルスエネルギー：40 μJ, 繰り返し周波数:2Hz）をプローブ光として、室温におけるASスペクトルを測定した。AS光は、プローブ光のエネルギー（532 nm : 2.33 eV）と格子振動のエネルギー（たとえばGバンドのエネルギー 1590 cm⁻¹ : 0.20 eV）が合わさったエネルギーに対応する波長にピークが観測される。したがって、

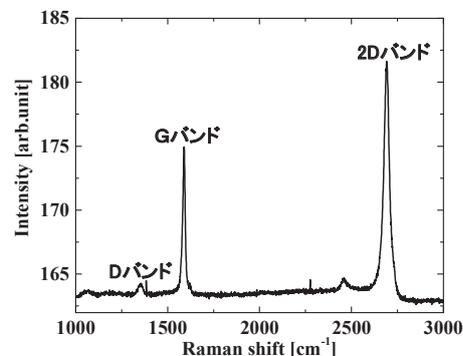


図1 サンプルのストークスラマン散乱スペクトル

490 nm(2.53 eV)にGバンドのピーク、465 nm (2.66 eV)に2Dバンドのピークが観測されると考えられる。

図 2 に結果を示す。本実験では、グラフェンの AS 光に由来するピークは観測されず、550 nm にピークを持つブロードなピークが観測された。530 nm のスペクトルの谷となっている部分は、ノッチフィルターによって光子がカットされている部分である。ここで、グラフェンが蒸着されていない基板に同じ条件で Nd-YAG レーザーを照射したときに、550 nm を極大とする同様のピークが観測されたことから、グラフェンから観測されたピークは多光子吸収によって発生する基板（石英）からの蛍光であると考えられる。これは、AS 光はストークス散乱光に比べて微弱であることから、多光子吸収によって発生した石英からの非常に高強度な蛍光に埋もれている可能性が考えられる。

今後は、グラフェンの基盤となっている石英からの蛍光の発生を抑えるために、欠陥等が少ない石英基板にグラフェンを蒸着させたサンプルの作成し、また効率的に AS 光を捕集できる光学系を設計・構築することを考えている。

[1] A.C. Ferrari, et al., Phys. Rev. Lett., 97, 187401(2006)

本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Hiroataka Ihara, Hideaki Ohgaki, “ode-selective phonon excitation of 2D material by MIR-FEL”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, Obaku Plaza, Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan, September 1- September 3, 2015 (ポスター)

村田智哉, 吉田恭平, 全炳俊, 蜂谷寛, 桂山翼, 野儀武志, S. Suphakul, K. Torgasin, 紀井俊, 増田開, 大垣英明, “ピコ秒レーザーを用いた中赤外自由電子レーザー励起選択的格子振動励起の観測”, 第 25 回 (平成 27 年度) 日本赤外線学会研究発表会, 2015 年 10 月 22 日～2015 年 10 月 23 日, 中部大学, 愛知県 (ポスター)

T. Murata, H. Zen, T. Katsurayama, T. Nogi, S. S. Suphakul, K. Torgasin, T. Kii, K. Masuda.

H. Ohgaki, K. Yoshida, K. Hachiya, “DEVELOPMENT OF PHONON DYNAMICS MEASUREMENT SYSTEM BY MIR-FEL AND PICO-SECOND LASER”, 37th International Free Electron Laser Conference FEL 2015, August 23 – August 28, Daejeon, Korea (ポスター)

村田智哉, 全炳俊, 吉田恭平, 蜂谷寛, 桂山翼, 野儀武志, S. Suphakul, K. Torgasin, 紀井俊輝, 増田開, 大垣英明, “ピコ秒レーザーを用いた中赤外自由電子レーザー誘起選択的格子振動励起の観測”, 第 22 回 FEL と High-Power Radiation 研究会, 2016 年 1 月 22 日～2016 年 1 月 23 日, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県 (口頭発表)

[論文発表リスト]

該当なし

[受賞、プレス発表等]

該当なし

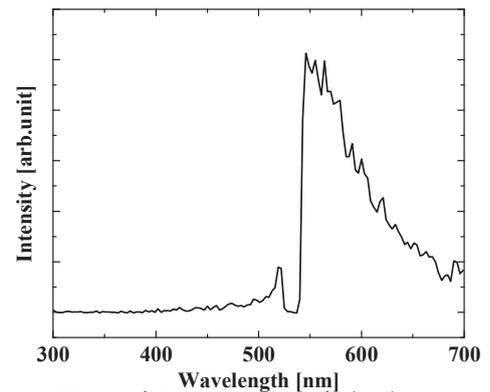


図 2 グラフェンから観測された
発光のスペクトル

ホットラボ用小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いた 重イオン照射損傷試料の重水素吸蔵に関する研究

矢嶋美幸¹, 増崎貴¹, 大野哲靖², 時谷政行¹, 波多野雄治³, 大矢恭久⁴, 近藤創介⁵

¹核融合科学研究所

²名古屋大学大学院工学研究科

³富山大学水素同位体科学研究センター

⁴静岡大学大学院理学部研究科

⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉の実現において、核融合燃料でありかつ放射性物質であるトリチウムの炉内保持量の正確な把握と制御は、経済性および安全性の観点から必要不可欠である。核融合装置のプラズマ対向壁材料としては、水素同位体との化学反応が無く、高い融点を持つタングステンの使用が検討されており、タングステンと水素同位体の相互作用は非常に重要な研究課題として位置づけられている。通常的环境下ではトリチウム保持量が少ないタングステンであるが、核融合反応により生成された中性子や高エネルギーイオンに曝されると、材料内部に照射欠陥が形成され、この欠陥に多量のトリチウムが捕獲・保持されてしまう可能性がある。そこで本研究では、高度エネルギー機能変換実験装置(DuET、京都大学エネルギー理工学研究所所有)を用いて重イオン照射損傷試料を作成し、小型ダイバータプラズマ模擬試験装置(東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター所有)において重水素プラズマ照射を行い、昇温脱離ガス分析法を用いて、タングステン材料の水素同位体吸蔵・放出特性に対する照射損傷効果について明らかにすることを目的とする。

本研究で使用するダイバータプラズマ模擬試験装置は、プラズマ照射した試料を大気に曝露することなく昇温脱離ガス分析が可能であり、かつプラズマ照射時の試料温度を高精度で制御可能である。このこのような装置を用いた照射損傷材料の水素同位体保持特性研究は、世界的にも例をみないものである。加えて DuET は試料ホルダーにヒータが取り付けられているため、将来の核融合炉内環境温度に、より近い温度で試料を作成することが可能となる。

このように本共同研究では、照射試料の温度コントロールが可能な DuET を用いて、実機環境温度で異なる損傷量の重イオン照射損傷試料を作成し、得られた重イオン照射損傷試料に保持される水素同位体量およびその脱離挙動を、小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いて大気に曝露することなく調べることにより、材料損傷が水素同位体保持特性に与える影響について明らかにする。

2. 実験

本年度は次の2つを実施した。1) 未照射タングステン試料に対して重水素プラズマを照射し、その後72時間および3日間真空容器内で保持した後昇温脱離ガス分析を行い、重水素蓄積量の試料保持時間依存性を調べた。2) 重イオン照射試料を作成した。

以下、それぞれの実験手順について説明する。

2.1 重水素脱離量の試料保持時間依存性

小型ダイバータプラズマ模擬試験装置を用いて2つの歪取加工済タングステン試料(Φ10 mm×0.5 mm、アライドマテリアル社製)に対し、重水素プラズマ照射をそれぞれ行った。重水素プラズマの粒子束は $2.0 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、流量は $4.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ であり、入射イオンエネルギー20 eV、目標温度77 °Cであった。重水素プラズマ照射後、真空中(10^{-5} Pa)で2つの試料をそれぞれ異なる時間(72時間と3日間)保持した後、試料を大気に曝露することなく昇温脱離ガス分析を行い、それぞれの試料に保持されて

いる全重水素量を計測した。試料の昇温条件は室温から 800 °Cまでで、昇温速度は 0.5 °C^s⁻¹で昇温脱離ガス分析を行った。

2.3 重イオン損傷試料作成

照射欠陥導入のために DuET を用いて歪取加工済タングステン (Φ10 mm×0.5 mm、アライドマテリアル社製) に対し、Fe³⁺イオンを照射した。照射温度は 600 °Cと 900°Cであり、損傷量が 1.0 dpa となるまで照射した。

3. 結果

図 2 にプラズマ照射中の試料温度の経時変化を示す。通常プラズマ照射を行うとプラズマからの熱量を受け、試料温度が上昇する。試料設置ステージの熱慣性が大きい場合、試料温度が目標値に達するまでに時間がかかる。そこで、プラズマ (イオン) 照射開始前に低密度プラズマを生成し、試料を正にバイアスすることで、電子加熱によりイオンの流入なしで試料温度を目標値まで加熱した。そして試料温度が目標値まで到達後直ぐに高密度プラズマに切り替えると同時に試料を負にバイアスし、プラズマ照射を開始し、空冷流量を適宜変化させて、試料温度を制御した。その結果、今回のプラズマ照射条件では、目標温度 77 °Cに対して ±5 °C以内で制御することができた。

図 3 にプラズマ照射後、72 分間および 3 日間真空中で保持した試料から放出された重水素の脱離スペクトルをそれぞれ示す。どちらの試料からも 180 °Cと 250°C付近の温度領域で重水素の放出が確認された。重水素の総脱離量を算出したところ 72 分間保持した試料は 1.0×10^{20} m⁻²、3 日間保持した試料は 4.9×10^{19} m⁻² となり、プラズマ照射後直ぐに昇温脱離ガス分析を行った試料の方が、同分析で得られる重水素の総脱離量が明らかに多くなることがわかった。この結果はプラズマ照射後の試料保管時間の違いが水素同位体吸蔵量特性にきわめて重要なパラメータになることを示すと共に、プラズマ照射後直ぐに大気開放することなく昇温脱離ガス分析を行えるという本装置の利点を示している。

4. まとめ・今後の展望

本年度は重イオンビーム照射損傷試料に対して重水素プラズマを照射するため、小型ダイバータプラズマ模擬試験装置の環境整備を行った。具体的には小型ダイバータプラズマ模擬試験装置における重水素プラズマ照射条件を明らかにするとともに、プラズマ照射後の経時変化特性を明らかにした。今後は DuET にて作成した重イオン照射損傷試料に対し、本装置を用いて、水素同位体保持特性調査を実施する。本稿で述べたように、本研究で用いる小型ダイバータプラズマ模擬試験装置は高精度な試料温度制御、および真空を維持したままの昇温脱離ガス分析が可能な装置である。本研究を通じて得られる知見は、核融合研究を大きく進展させるものと考えている。

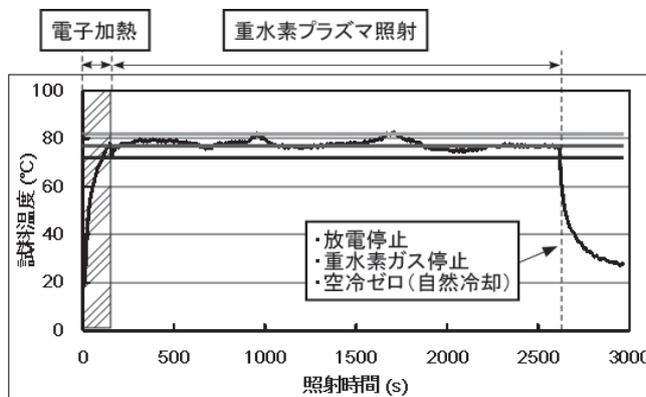


図2 試料温度の経時変化

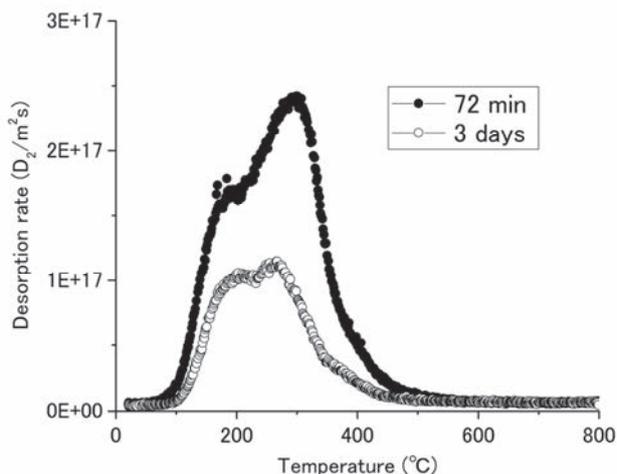


図3 重水素脱離スペクトル

核融合炉工学・炉材料モデリング研究作業会

飛田健次¹，森下和功²，中村浩章³，渡辺淑之¹

¹ 日本原子力研究開発機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 核融合科学研究所

1. はじめに

核融合エネルギーフォーラムは、日本の核融合炉研究開発の促進を支援することを目的として設立された団体である。近年、核融合エネルギーフォーラム内において、核融合炉の設計および保全活動、プラズマ壁相互作用、核融合炉材料のモデリングに関するタスクフォース（サブクラスター）が組織された。このタスクフォースの活動目的は、参画する研究者の裾野を拡大し、新たな研究者ネットワークの構築を模索しながら、炉工学シミュレーション・炉材料シミュレーション開発に向けた情報交換、原型炉設計との連携による統合コード開発に向けた情報交換、IFERC-CSC を利用した炉工学・炉材料シミュレーションに関する研究活動についての議論を行い、国際熱核融合実験炉（ITER）や日欧で進めている核融合研究開発の幅広いアプローチ活動（BA 活動）における我が国の主導性を高めていくことである。京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点の共同研究の枠組みを利用し、第6回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム内で研究会を開催することは、多岐にわたる研究分野の研究者の参加を促し、議論の活性化という観点から非常に有益であると考えられる。本報告書は、第6回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム内で行ったサテライトミーティング、パラレルセミナーの報告である。

表1 プログラム（サテライトセミナー：8月31日（月）13:00～17:00）

13:00	開会の挨拶（趣旨説明）	森下和功（京大）
第1部 非平衡プロセスと炉工学への展開		座長 森下和功（京大）
13:10	ミクロ組織観察に基づく機械特性変化の検討（30）	曾根田直樹（電中研）
13:40	電子照射下での純鉄における格子間原子集合体の成長挙動（25）	阿部陽介（原子力機構）
14:05	反応速度論による中性子照射下における金属の損傷構造発達過程の解析（25）	義家敏正（京大）
14:30	第一原理計算・分子動力学を用いた材料劣化モデリング（25）	鈴木知明（原子力機構）
14:55	<i>Break time</i>	
第2部 プラズマ壁相互作用現象のモデル化		座長 渡辺淑之（原子力機構）
15:25	高融点金属へのヘリウム照射影響（30）	上田良夫（阪大）
15:55	タングステン点欠陥と水素相互作用の第一原理計算（25）	加藤太治（核融合研）
16:20	二体衝突近似法を用いたタングステン材への希ガス照射シミュレーション（25）	斎藤誠紀（釧路高専）
16:45	熱プラズマ流を用いたナノ粒子創製プロセスのモデリング（25）	茂田正哉（阪大）
17:10	総括	飛田健次（原子力機構）

2. 研究会開催の概要報告

第6回エネルギー理工学研究所国際シンポジウムのサテライトセミナーおよびパラレルセミナーとして2日間にわたり研究会を開催した。研究会プログラムを表1および表2に示す。今回の研究会では、核融合炉機器の健全性評価およびシステム設計のためのシミュレーション研究の位置づけを明確にするとともに、炉工学炉材料モデリング・シミュレーション研究の現状の理解および今後の方向性について議論した。特に、核エネルギーシステムの保全について数十年の実績のある軽水炉分野の研究と核融合分野の研究の双方の研究者たちが相互に意見交換を行うこと、若手研究者の参加を促し次世代の研究者の人材育成を図っていくことを意図しながら研究会プログラムを作成した。

参加者数は34名（内9名は学生）であり、多くの研究者の方々に参加いただいた。質疑応答においては、討論時間を超過するほどの活発な議論がなされた。特に、商業軽水炉における保全学の研究は、核融合分野の研究者にとって大変注目に値すべきことを確認した。

表2 プログラム（パラレルセミナーI：9月2日（水）13:00～17:30）

第3部 材料研究のこれまでとこれから		座長 渡辺淑之（原子力機構）
13:00	その場観察実験の役割（30）	石野 栞（東大）
13:30	九州大学における先進炉材料開発と中性子照射効果(25)	渡辺英雄（九大）
13:55	析出による物性変化と析出物の物性との関係について（25）	松川義孝（東北大）
14:20	純鉄中における空孔クラスターおよび空孔水素複合体と移動転位の相互作用（20）	窪 洋志（北大）
14:40	<i>Break time</i>	
第4部 材料と炉設計		座長 森下和功（京大）
15:10	今、核融合炉の壁が熱い！（30）	相良明男（核融合研）
15:40	金属壁の蒸気遮蔽効果とプロンプト再堆積シミュレーション（25）	伊庭野健造（阪大）
16:05	照射損傷のマルチスケールモデリング（25）	渡辺淑之（原子力機構）
16:20	中性子照射損傷と保全学（15）	中筋俊樹（京大）
16:35	核エネルギーシステムの社会的受容性（15）	村吉範彦（京大）
第5部 総合討論		座長 森下和功（京大）
16:50	<議題案> ・マルチスケールモデリングの展開 （大規模計算、スケールアップ、予測性の向上など） ・連携・共同研究の可能性 ・若手育成に関する議論等 ・その他	全員
17:20	閉会の挨拶	石野 栞（東大）

第二部 活動実績

**京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
平成27年度 共同利用・共同研究
【活動実績】**

2015年4月

4月15日 第1回 国際シンポジウムに係る合同委員会（所内会議）
場所： 京都大学エネルギー理工学研究所本館セミナー室（W-503E）

2015年5月

5月14日 第1回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
期間外臨時申請に対する採択審議および配分額案作成

5月22日 第1回 共同利用運営委員会（メール会議）
期間外臨時申請に対する採択審議および配分額案審議・決定

5月28日 第2回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
期間外臨時申請に対する採択審議および配分額案作成

2015年6月

6月8日 第2回 共同利用・共同研究運営委員会（メール会議）
応募期限外臨時応募の申請に関する審査と配分額の決定

2015年7月

7月3日 第2回 国際シンポジウムに係る合同委員会（所内会議）
場所： 京都大学エネルギー理工学研究所本館セミナー室（W-503E）

2015年8月

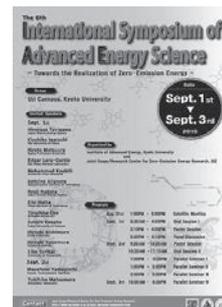
8月5日 第3回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
期間外臨時申請に対する採択審議および配分額案作成

2015年9月

9月1日 - 9月3日 第6回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム
The 6th International Symposium of Advanced Energy Science
～ Towards the Realization of Zero-Emission Energy ～

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所
内容： 8/31：サテライトミーティング
9/1：全体会議
9/2：全体会議
 パラレルセミナーI
 パラレルセミナーII

パラレルセミナーIII
9/3 : パラレルセミナーIV



参加者数： 総人数：309名（所内：161名／所外：148名）

9月2日 第3回 共同利用運営委員会

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 ラウンジ（N-501E）

- 議題：
1. 平成27年度共同利用運営委員会委員長、副委員長の選任について
 2. 平成26年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動について
 3. 平成27年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点予算について
 4. 期間外申請に対する予算措置に関する申し合わせ作成について
 5. 平成27年度公募型共同利用・共同研究課題の期間外申請について
 6. 平成27年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動状況について
 7. ゼロエミッションエネルギー研究拠点期末評価調書について
 8. その他

2015年11月

11月2日 第4回 共同利用計画委員会（メール会議）

平成28年度共同利用・共同研究公募要領案

11月5日 第5回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）

期間外臨時申請に対する採択審議および配分額案作成

11月12日 第4回 共同利用運営委員会（メール会議）

期間外臨時申請に対する採択審議および配分額案審議・決定

2015年12月

12月2日 第5回 共同利用運営委員会（メール会議）
平成28年度共同利用・共同研究公募要領案

第6回 平成27年度共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）

平成27年度共同利用・共同研究公募開始通知

12月11日 エネルギー理工学研究所 HP・ZE 拠点 HP 掲載

12月14日 通知文書メール配信

12月15日 通知文書郵送

2016年1月

1月6日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査

1月29日 平成28年度共同利用・共同研究公募および、平成27年度成果報告書提出
締め切り

2016年2月

2月26日 第7回 共同利用・共同研究計画委員会

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室（N-571E）

- 議題：
1. 平成28年度共同利用・共同研究申請書の採否の原案作成
 2. 平成28年度共同利用・共同研究申請書の研究費・旅費の配
分額の原案作成
 3. 平成27年度共同利用・共同研究の総括
 4. 平成28年度共同利用・共同研究活動予定
 5. 平成28年度計画委員会、委員長、副委員長
 6. その他

2016年3月

3月7日 平成27年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究成果報告会

場所： 京都大学 宇治キャンパス
エネルギー理工学研究所 北4号棟大会議室

内容： 共同研究者11名発表



3月7日 第6回 共同利用運営委員会

場所： 京都大学 宇治キャンパス

エネルギー理工学研究所 北4号棟小会議室

- 議題：
1. 平成28年度公募型共同利用・共同研究課題採択案の審議
 2. 平成28年度運営委員について
 3. 平成27年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動の総括
 4. 平成27年度活動計画
 5. 今後の拠点活動に関する意見交換
 6. その他

3月中旬 平成27年度成果報告書

郵送・ゼロエミッションエネルギー研究拠点 HP 掲載

3月末 平成28年度採択通知

第三部 その他

平成28年度 京都大学エネルギー理工学研究所
「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」
共同利用・共同研究の公募について

目的

本研究拠点は、地球環境問題を抜本的に解決する「ゼロエミッションエネルギー¹」に関するエネルギー研究の推進のために、京都大学エネルギー理工学研究所が有する、先端的・分野横断的な知識・情報ならびに研究施設・設備を、全国の関連する研究者に供することを目的としています。

この主旨に沿って、平成28年度の共同利用・共同研究を下記の要領で公募します。

但し、当研究拠点での共同利用・共同研究による核融合研究に関しては、自然科学研究機構 核融合科学研究所が実施する双方向型共同研究に含まれない研究を実施する課題を募集します。

記

1. 公募事項：

ゼロエミッションエネルギーを指向する次の4種類の研究課題を広く公募します。なお研究代表者、利用代表者あるいは集会代表者として申請できるのは、4種類の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

(A) 企画型共同研究

本研究所共同利用運営委員会（以後、「運営委員会」と略称）が、既存分野間の融合的な研究を促進することを目的にして企画した課題テーマに基づいて、本研究所の研究者と共同で行う研究課題。

(B) 提案型共同利用・共同研究

申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究課題。

(C) 共同利用

本研究所の設備・施設を利用する研究計画。

(D) 研究集会

ゼロエミッションエネルギー研究に関する研究集会の開催。

2. 応募資格：

大学および国・公立研究所等の研究機関の研究者、または、これと同等の研究能力を有すると本研究所所長が認める者。

3. 応募方法：

応募期間内に該当する申請書を電子ファイルで提出してください。

4. 応募期限：

(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会

平成28年1月29日（金）正午 必着

5. 採否：

採否は、運営委員会の議を経て決定されます。

なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続に従って改めて申請書を提出していただきます。

¹ 二酸化炭素、有害物質を可能な限り放出しないエネルギーシステム

6. **採否決定通知の時期**：平成28年3月下旬
7. **研究経費**： 予算の範囲内において本研究所で支出します。
8. **旅 費**： 予算の範囲内において国立大学法人京都大学旅費規程により支給します。
9. **保険等の加入**：
大学院学生及び学部学生が共同利用・共同研究のため来所する際には、(財)日本国際教育支援協会の学生教育研究災害傷害保険(含、付帯賠償責任保険)またはこれと同等以上の保険に加入している事が条件となります。申請した研究課題が採択された場合、学生(研究生も含む)、所属を持たない名誉教授の方は、「学生教育研究災害傷害保険」又は同等の傷害保険に必ず、ご加入下さい。
10. **施設等の利用**：
研究所内諸施設の利用にあたっては、研究所の諸規則を遵守し、所内担当者の指示に従ってください。
11. **放射性同位元素や放射線発生装置等の使用**：
放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射性同位元素等取扱者及びエックス線装置取扱者の資格を取得する必要があります。その後、研究所へ登録申請していただきます。登録申請の方法ならびに本学における関連する規程は、以下のホームページ(<http://www.uji.kyoto-u.ac.jp/07rix/rix00.html>)に掲載されていますので、ご参照ください。ご不明な点は、所内の教職員へお問い合わせください。
12. **保健及び安全保持に関して**：
保健及び安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。
詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。
13. **知的財産権の取扱いについて**：
京都大学発明規程に定めるところによります。
14. **宿泊施設**：
研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。
15. **申請書送付先**：
〒611-0011
京都府宇治市五ヶ庄
京都大学エネルギー理工学研究所
共同利用・共同研究推進室
電子メール：ze_shinsei28@iae.kyoto-u.ac.jp
電話：(0774)38-3413 (ダイヤルイン)
16. **共同利用機器**：
共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。
また、Web上(<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/kosirase/setsubi.html>)に 随時更新データを掲載します。
17. **応募期限以降の応募**：
応募期限以降も応募を受け付ける場合があります。共同利用・共同研究推進室までお問い合わせ下さい。但しこの場合、審査は3ヶ月ごとにまとめて行いますので、審査に時間を要する場合や研究費・旅費を配分できない場合もあります。可能な限り期間内にご応募下さい。また申請書の「その他」の欄に、期間外の申請となった理由を記して下さい。
18. **そ の 他**：
その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

(A) 企画型共同研究公募要項

1. 企画型共同研究：

運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。本年度設定されたテーマは以下の二つです。申請に際しては、所内の教員と十分協議して下さい。

テーマ1 「太陽光・レーザー・バイオ等を利用したエネルギーシステムに関する研究」

- A) ゼロエミッションエネルギーシステムの一つである太陽エネルギー変換システムに関して、発電、蓄電、省エネルギーに関わる高機能有機／無機／生体材料の開発や、精密分析に関する革新的技術の創成を目指す研究課題。
- B) 超短パルスレーザーや中赤外レーザー、バイオ技術等を利用した環境・エネルギーに関連する精密分析技術の開発や材料創製、エネルギー生成等を目指す研究課題。

テーマ2 「先進原子力システム及びプラズマ利用に関する研究」

- A) 社会基盤となるエネルギー源の開発を目的とした、先進エネルギー材料とプラズマとの相互作用の理解、および、核融合を含めた受動安全性の高い新たな原子力材料の可能性を持つ金属／セラミック材料の創製を目指す研究課題。
- B) 核エネルギーの広範囲にわたる応用を目的とした、プラズマ／マイクロ波技術の応用や熱／粒子エネルギーの利用に関する革新的技術の創成を目指す研究課題。

2. 研究期間： 1年以内

3. 研究代表者： 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお同一人が研究代表者、利用代表者あるいは集会代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会の内のいずれか一つのみです。

4. 内容等の説明： 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載して下さい。なお申請における購入経費と旅費の合計額は、100万円を上限とします。

5. 研究報告書： 研究代表者は、平成29年1月31日(火)までに共同研究実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成29年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただきます。

6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
“This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号)."
または
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号)."
の一文を加えてください。

(B) 提案型共同利用・共同研究公募要項

1. 提案型共同利用・共同研究：申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究です。申請に際しては、所内の教員と十分協議して下さい。
2. 研究期間：1年以内。
3. 研究代表者：所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお同一人が研究代表者、利用代表者あるいは集会代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会の内のいずれか一つのみです。
4. 内容等の説明：研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載して下さい。なお申請における購入経費と旅費の合計額は、50万円を上限とします。
5. 研究報告書：研究代表者は、平成29年1月31日(火)までに共同研究実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成29年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について：成果発表の際には、謝辞に
“This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号)."
または
“This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号)."
の一文を加えてください。

(C) 共同利用公募要項

1. 共同利用：ゼロエミッションエネルギーを指向する研究を促進するために、本研究所の設備・施設を利用する研究計画。申請に際しては、所内の教職員と十分協議して下さい。
2. 利用期間：1年以内。
3. 利用代表者：所外の研究者。なお同一人が研究代表者、利用代表者あるいは集会代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会の内のいずれか一つのみです。
4. 内容等の説明：利用内容、利用期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同利用が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載して下さい。なお申請における購入経費と旅費の合計額は、50万円を上限とします。
5. 研究報告書：利用者は、平成29年1月31日(火)までに共同利用実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成29年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について：成果発表の際には、謝辞に

"This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号)."

または

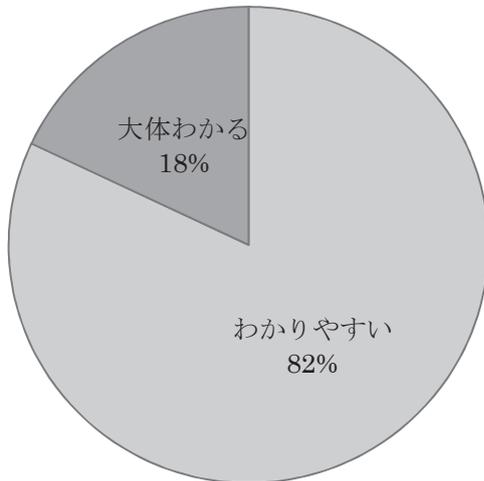
"This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号)."
の一文を加えてください。

(D) 研究集会公募要項

1. 研究集会 : ゼロエミッションエネルギーを指向する研究者間の情報交換と交流を促進し、ゼロエミッションエネルギー研究の為にネットワークの構築に資する研究集会。申請に際しては、所内の教職員と十分協議して下さい。
2. 開催時期 : 平成28年度内に実施。
3. 集会代表者 : 所外の研究者。なお同一人が研究代表者、利用代表者あるいは集会代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会の内のいずれか一つのみです。
4. 内容等の説明 : 研究集会の内容、期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。また研究集会は当拠点と共催の形をとっていただきます。申請書には、当該研究集会が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載して下さい。なお申請における開催費と旅費の合計額は、50万円を上限とします。
5. 成果報告書 : 利用者は、平成29年1月31日(火)までに共同利用実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成29年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その成果概要を報告していただくことがあります。

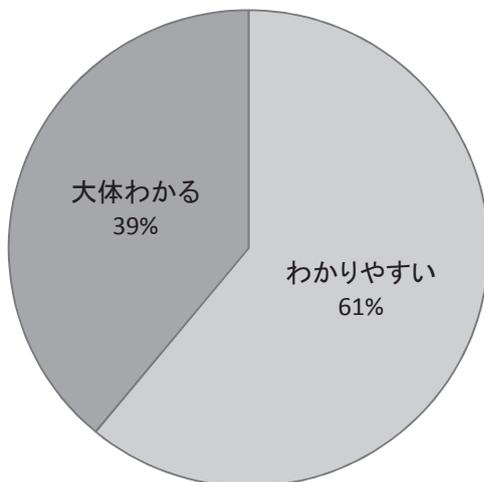
平成27年度 京都大学エネルギー工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果

Q1. 共同研究申請書類の説明はわかりやすかったですでしょうか？



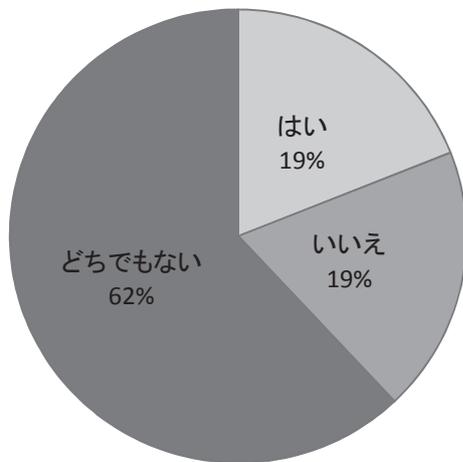
- ・シンプルで書きやすいです。
- ・簡潔で良いと思う。
- ・とてもシンプルな申請書類となっているため、申請者の負担が少ないと思います。
- ・申請書類の書式にエクセルのファイルを使っているのが、煩わしい。ワードファイルの申請書類のほうが使いやすいです。
- ・申請書類について特段の意見はないが、年度途中からの申請も柔軟に対応できることを希望する。
- ・どこに何を書けばよいのか指示があるのでわかりやすいです。
- ・分類の部分が分かりづらかった。申請区分Aの表記が大き過ぎて、B以降がどこにあるのか見つけづらかった。

Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですでしょうか？



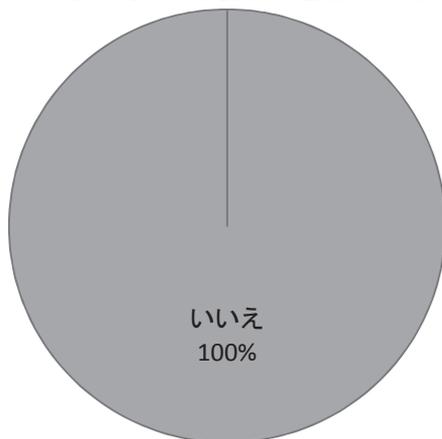
- ・最初はわかりにくいと感じましたが、慣れると大丈夫です。
- ・いつも丁寧に、迅速に対応頂きました。有り難うございました。
- ・購入手続きが少し複雑ですが、説明が書類に記載されているので問題ありません。
- ・共同利用施設に係る課金について、HPで容易に確認できるようにしていただきたい。
- ・親切に対応していただき、大変助かります。
- ・手続きはわかりやすいと思う。
- ・事務手続きに関して不便に感じた点はございませんでした。
- ・いつも大変お世話になっております。わかりやすいと思います。
- ・物品購入の流れが業者にとってわかりにくいようでした。各手続きの注意点をまとめた業者配布用の資料があると助かります。
- ・OpenOffice 版の事務手続きファイルや文書テンプレートも提供してほしい。
- ・ほぼわかるのですが、念のため、研究所の世話人の先生に確認して作業していました。

Q3. 共同研究の研究会開催を希望しますか？



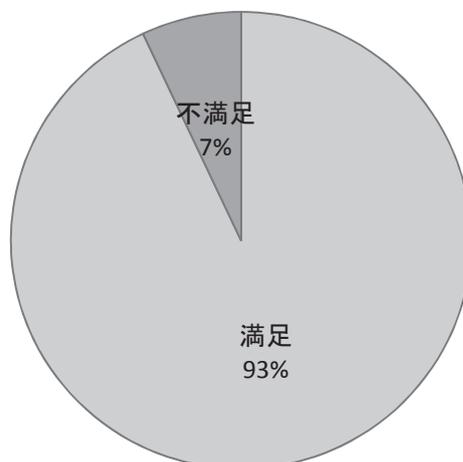
- ・共同研究者との打ち合わせで希望を決めたい。宿泊環境を考えると半～1日程度、人数を絞っての開催になると思います。
- ・シンポジウムに付随する形で分科会のようなものを開くのも良いかもしれない。
- ・分野が広すぎるので、全体で開催してもあまり有意義ではないと思います。分野ごとに分かれて開催すると議論も盛り上がるかと思えます。
- ・申請テーマに関連する研究会が開催されるようでしたら、参加を検討したいと考えております。
- ・開催時期や準備にかかる負担が大きくなければ研究会・セミナーのようなものがあった方が良いと思います。
- ・現状ではエネ研シンポジウムが研究会の代わりになっていると捉えている。報告会よりも研究会の方が良い。報告会を行うのであれば、壇上で発表しない研究についてもポスター等での発表があった方が良いと思う。

Q4. 共同研究の研究会開催を申請されましたか？



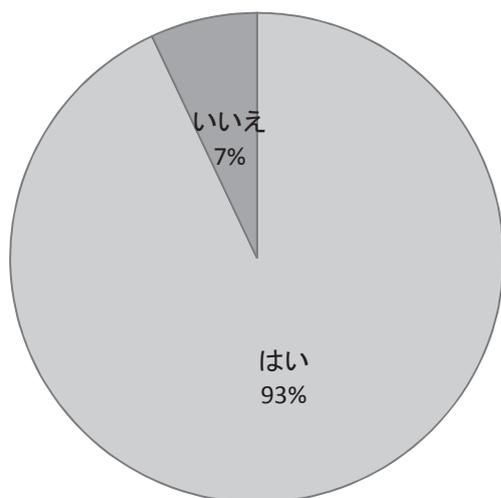
- ・ゼロエミッションに参加していない講演者の旅費が問題になると思います。補助などご検討いただければ幸いです。
- ・貴所にて行っている研究課題については、幾つかの学会・研究会で発表する機会があり、主体的に研究会を開催するメリットを感じない。ただし、貴所の世話人が研究会開催を希望するのであれば対応したい。
- ・事前の日程調整がないので、特に多忙な年度末は参加するのが難しいです。4月の時点で日程が決まっていれば何とかありますが。

Q5. 共同研究の研究設備・環境へは期待どおりでしたか？



- ・基本的に期待通りですが、DuET で重水素イオン照射できるようになると新しい研究の展開ができるようになります。
- ・装置担当の方もいつも丁寧に対応いただき、感謝しております。
- ・貴所の KU-FEL は国内では貴重な中赤外-FEL 施設である。FEL 発振には高度な電子ビーム安定性が要求されるため、マクロパルス毎の強度に変動が見られている。研究所として人的・資金的なサポートをしていただくことを希望する。
- ・機器使用料のディスカウントがあるとありがたい。
- ・各装置に担当の先生がおられるのだと思いますが、どなたか(先生もしくは研究員の方など)が窓口になって一括で問い合わせに応じていただくと使いやすい。既にそうなっているのであれば、もう少し周知してほしい。
- ・研究設備に満足しており、要望等はありません。

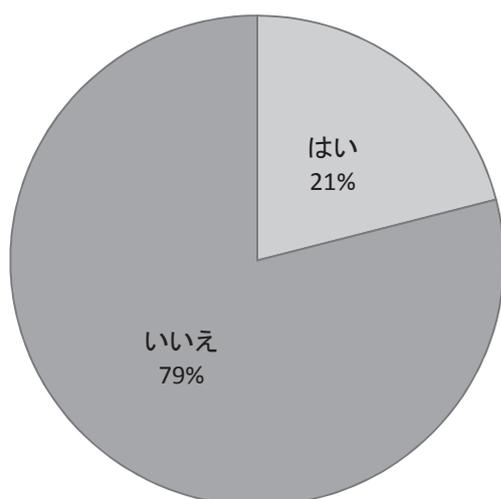
Q6. エネルギー理工学研究所のHPはご覧になりますか？



- ・採択課題の一覧がその他のリンクに置かれているのは改善してほしい。
- ・非常に混み合っているという感じがします。行間や文字間を少し広げるだけでも見やすくなると思います。また、トップページの情報が多すぎ、確認したい情報を探しにくい気がします。
- ・Q2 に対して回答したように、課金料金についてわかりやすく表示していただきたい。
- ・わかりやすいと思っています。

Q7. HPをご覧になった方に伺います。

HP掲載の共同利用・共同研究スケジュールは活用されていますか？



【その他、意見・要望】

- ・小さい大学ではこうしたシステムがないと研究活動が出来ない現状ですので、大変ありがたく利用させていただいています。この共同研究を実施してから、研究は格段にスムーズに進展するようになりました。他の研究者との交流の機会も与えてもらいました。こうした活動がますます盛んになされることを祈ります。
- ・本研究拠点は貴重な実験設備を資金付きで公開していただけるので感謝している。本研究拠点の維持・拡大を切望する。以前、論文の校正費を計上しようとしたところ、利用できないことがあった。論文発表は重要な成果発表の機会であると考えているが、ここにも予算を利用できるようにしていただきたい。
- ・ぜひこのような枠組みの共同利用・共同研究を続けていただきたい。
- ・装置予約や操作説明などではお世話になり、大変満足しております。来年度も申請をさせていただきました。
- ・例年通り素早くて確かな対応をして頂き、順調に共同研究を進めることができました。感謝いたします。
- ・共同研究の助成に感謝申し上げます。