

ANNUAL REPORT | 2021

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

Zero-Emission Energy Research

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





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

2021年度



ご挨拶

エネルギー理工学研究所が2011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」は2016年度から第2期を開始し、今年度が第2期の最終年度となりました。科学技術・学術審議会学術分科会研究環境基盤部会共同利用・共同研究拠点及び国際共同利用・共同研究拠点に関する作業部会において、本拠点は、第3期中期目標期間における評価区分はAとなりました。さらに、文部科学大臣より、第3期（令和4年4月1日～令和10年3月31日）も共同利用・共同研究拠点に認定されました。第2期拠点活動ではエネルギー基礎科学分野における中核的拠点として、特徴的な研究設備を生かした質の高い研究実績を有し、複合的な学術分野との共同研究の推進、国内外の研究施設との密接した連携など、関連コミュニティへの貢献を果たしていることが高く評価されました。

今回、第2期最終の成果報告会を実施する運びとなりました。一昨年度末からの新型コロナウイルス感染症蔓延の影響で、拠点を含む大学での研究教育活動は大きな影響を受けることとなり、現在も厳しい状態が続いています。しかし、このような状況の中でも、今年度も100件を超える応募をいただき、遠隔での対応も含め、様々な工夫をいただき、結果的に多くの研究成果を挙げることができました。これも皆様の多大なご支援とご協力の賜物であり、厚く御礼申し上げます。

昨年、日本政府は、2050年温室効果ガスの排出量を実質ゼロにする脱炭素社会実現の方針を表明しました。本拠点はこれを「ゼロエミッションエネルギー」の考え方として、2011年度の第1期拠点開始から10年を超えて皆様とともに取り組んできました。今後も、エネルギーの在り方や変換・利用の方法を自然の摂理や基本原理まで立ち返って研究し、それらを通して脱炭素社会を実現する新しいエネルギーに関する学理の探究・構築と、それらを先導・実現する先端技術の開拓を目指します。

2022年度から始まる第3期においても、「ゼロエミッションエネルギー」の概念をより深化させるため、関連コミュニティの皆様と連携、協力して研究活動を発展させたいと考えています。引き続きご支援、ご協力を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

2022年3月

京都大学エネルギー理工学研究所

所長 森井 孝

2022年3月14日（月）
京都大学 エネルギー理工学研究所
オンライン開催（Zoom）

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
2021年度
共同利用・共同研究成果報告会
【プログラム（案）】

開会の辞

10:30 – 10:35 森井 孝 エネルギー理工学研究所 所長

セッション 1 座長： 中田 栄司

10:35 – 10:55 黒川 理樹（埼玉医科大学：A-12）
「核磁気共鳴分光法を用いた相分離阻害の分子機構の解析と生理的意義の
解明」

10:55 – 11:10 松浦 寛人（大阪府立大学：B-27）
「プラズマ生成活性ラジカルと生物学的、化学的反応促進の定量的相関」

11:10 – 11:20 休憩

セッション 2 座長： 宮内 雄平

11:20 – 11:40 清水 正毅（京都工芸繊維大学：A-29）
「Luminescent Solar Concentrator に適用可能な固体発光材料の開発」

11:40 – 11:55 高山 定次（核融合科学研究所：B-43）
「マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発」

11:55 – 13:30 休憩

セッション 3 座長：小林 進二

- 13:30 – 13:50 安堂 正己（量子科学技術研究開発機構：A - 18）
「低放射化核融合炉材料の重照射効果とその機械的特性に関する研究」
- 13:50 – 14:05 高井 茂臣（京都大学：C - 8）
「NASICON 型リチウムイオン伝導体コンポジットの導電性向上メカニズム」
- 14:05 – 14:15 休憩

セッション 4 座長：紀井 俊輝

- 14:15 – 14:35 藤岡 隼（東京理科大学：A - 41）
「赤外自由電子レーザーを用いた成形材料の振動励起アブレーション機構
解明と表面改質」
- 14:35 – 14:50 清 紀弘（産業技術総合研究所：B - 22）
「自由電子レーザー発振中のコヒーレントエッジ放射スペクトルの測定」

閉会の辞

- 14:50 – 14:55 宮内 雄平 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	221
2021 年度 活動実績	223
第三部 その他	229
2022 年度 公募案内	231
2021 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果	243

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. リチウム過剰溶媒和イオン液体におけるホッピング伝導機構の解明 (ZE2021A-1) ……14
北田 敦 京都大学大学院工学研究科
2. 赤外自由電子レーザーによるリグニンの分解研究 (ZE2021A-2) ……16
川崎平康 高エネルギー加速器研究機構
3. 照射ステンレス鋼における溶質クラスター形成過程の解明 (ZE2021A-3) ……18
福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所
4. 酵素活性中心に導入した光増感金属錯体の光誘起電子移動反応 (ZE2021A-4) ……20
高島 弘 奈良女子大学理学部
5. ミトコンドリアを模倣したエネルギー生成システムの構築を目指した
レドックス環境変化に応答するミトコンドリア内温度変化の測定
(ZE2021A-5) ……22
坂口怜子 産業医科大学医学部
6. 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 (ZE2021A-6) ……24
坂口裕樹 鳥取大学学術研究院・工学系部門
7. 金属ホウ炭化物の化学状態分析 (ZE2021A-7) ……26
笠田竜太 東北大学金属材料研究所
8. 高強度レーザーと構造型媒質の相互作用による高エネルギー密度プラズマの生成と保持
(ZE2021A-8) ……28
岸本泰明 京都大学大学院エネルギー科学研究科
9. 環境微生物を用いたアミノ糖含有多糖の機能性向上 (ZE2021A-9) ……30
武田 穰 横浜国立大学大学院工学研究院

10. バイオリファイナリーのためのセルラーゼ糖質結合モジュールとリグニンの相互作用の
 超高感度NMRによる解析 (ZE2021A-10) ……32
 渡辺隆司 京都大学生存圏研究所
11. 核融合炉ブランケット用機能性被覆の水素同位体透過挙動に対する照射－腐食相乗効果
 (ZE2021A-11) ……34
 近田拓未 静岡大学大学院理学領域
12. 核磁気共鳴分光法を用いた相分離阻害の分子機構の解析と生理的意義の解明
 (ZE2021A-12) ……36
 黒川理樹 埼玉医科大学医学部
13. タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉における合金元素の影響
 (ZE2021A-13) ……38
 波多野雄治 富山大学学術研究部理学系
14. 核磁気共鳴分光法を用いた含フッ素化合物の構造解析 (ZE2021A-14) ……40
 松本一彦 京都大学大学院エネルギー科学研究科
15. タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす高エネルギーHe 照射影響 (ZE2021A-15) ……42
 大矢恭久 静岡大学大学院理学領域
16. セラミックスのアノード溶解反応に及ぼす不対共有電子の影響 (ZE2021A-16) ……44
 近藤創介 東北大学金属材料研究所
17. Development of biomaterial which improve gut microbiome and health of white-leg shrimp
 by using heat-stable carotenoid-producing Bacillus spores (ZE2021A-17) ……46
 Nguyen Thi Van Anh VNU University of Science,
 Vietnam National University, Hanoi
18. 低放射化核融合炉材料の重照射効果とその機械的特性に関する研究 (ZE2021A-18) ……48
 安堂正己 量子科学技術研究開発機構六ヶ所核融合研究所
19. 低密度積層 CNT ターゲットの開発と高強度レーザー照射による相互作用の素過程
 (ZE2021A-19) ……50
 松井隆太郎 京都大学大学院エネルギー科学研究科

20. 太陽電池級シリコン製造を目的としたシリケートイオン含有溶融塩中における
シリコン電解 (ZE2021A-20) ……52
安田幸司 京都大学大学院工学研究科
21. 好冷菌型ハイブリッド酵素による結晶性セルロース低温分解システムの開発
(ZE2021A-21) ……54
堀内正隆 北海道医療大学薬学部
22. $\phi 3$ 微小試験片を用いた高温での熱拡散率測定手法の高度化 (ZE2021A-22) ……56
秋吉優史 大阪府立大学工学研究科
23. タングステン合金の耐照射性向上のための合金元素最適化に関する研究
(ZE2021A-23) ……58
野上修平 東北大学大学院工学研究科
24. 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果 (ZE2021A-24) ……60
安田和弘 九州大学工学研究院
25. 核融合炉におけるレニウム添加タングステンへの水素-ヘリウム混合プラズマ照射影響
(ZE2021A-25) ……62
上田良夫 大阪大学工学研究科
26. 電気透析で生じる固体リチウム電解質中の元素分布変化の rf-GD-OES を用いる分析
(ZE2021A-26) ……64
佐々木一哉 弘前大学大学院理工学研究科
27. ハイエントロピー酸化物超伝導体の照射耐性評価 (ZE2021A-27) ……66
大野直子 横浜国立大学大学院工学研究院
28. カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製とイオン液体電解質との
適合性に関する研究 (ZE2021A-28) ……68
道見康弘 鳥取大学学術研究院工学系部門
29. Luminescent Solar Concentrator に適用可能な固体発光材料の開発 (ZE2021A-29) ……70
清水正毅 京都工芸繊維大学分子化学系

30. 赤外自由電子レーザーを光源としたパルスレーザー堆積法の開発 (ZE2021A-30) ……72
 中嶋宇史 東京理科大学
31. 生体分子機能を調整するペプチドおよび核酸の NMR 解析 (ZE2021A-31) ……74
 坂本泰一 千葉工業大学先進工学部・生命科学科
32. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する照射及び材料条件依存性
 (ZE2021A-32) ……76
 山本琢也 University of California, Santa Barbara
33. アンジュレータ超放射の電場重畳による高強度 THz パルス発生 (ZE2021A-33) ……78
 柏木 茂 東北大学電子光理学研究センター
34. 中赤外自由電子レーザーを用いて解き明かすシリサイド環境半導体における
 キャリア拡散過程 (ZE2021A-34) ……80
 北浦 守 山形大学理学部
35. 複製開始タンパク質 ORC の構造と DNA 結合に関する研究 (ZE2021A-35) ……82
 和賀 祥 日本女子大学理学部
36. 異なる雰囲気下で MA 処理した Al, Zr 添加 ODS フェライト鋼の延性の温度依存性
 (ZE2021A-36) ……84
 岩田憲幸 久留米工業高等専門学校材料システム工学科
37. 全固体 Li イオン電池における電極/電解質材料の開発、および界面設計に関する研究
 (ZE2021A-37) ……86
 高橋伊久磨 千葉工業大学工学部
38. 中赤外自由電子レーザーにより半導体表面に形成される微細周期構造のその場計測
 (ZE2021A-38) ……88
 橋田昌樹 京都大学化学研究所
39. Study on the impact of phase reconfiguration in unbalanced distribution systems
 (ZE2021A-39) ……90
 Vannak VAI Institute of Technology of Cambodia

40. 中赤外自由電子レーザーによるエネルギー機能半導体における
 選択的格子振動励起法の拡張 (ZE2021A-40) ……92
 蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科
41. 赤外自由電子レーザーを用いた成形材料の振動励起アブレーション機構解明と表面改質
 (ZE2021A-41) ……94
 藤岡 隼 東京理科大学理学研究科
42. 核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸着脱離挙動の解明 (ZE2021A-42) ……96
 金 幸煥 量子科学技術研究開発機構
43. 軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への遷移現象の解析
 (ZE2021A-43) ……98
 三瓶明希夫 京都工芸繊維大学

(B) 提案型共同利用・共同研究

44. 原子層物質複合系の物質創成と物性探索 (ZE2021B-1) …… 100
 岡田 晋 筑波大学数理物質系
45. 高効率・高機能エネルギー変換に向けた量子マテリアルの熱放射の解明
 (ZE2021B-2) …… 102
 小鍋 哲 法政大学生命科学部環境応用化学科
46. 遺伝子発現を調節可能な四重鎖の探索 (ZE2021B-3) …… 104
 田中陽一郎 横浜国立大学研究推進機構
47. 自由電子レーザーによる格子振動励起と電気化学を組合せた SiC 表面加工技術開拓
 (ZE2021B-4) …… 106
 深見一弘 京都大学大学院工学研究科
48. エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発 (ZE2021B-5) …… 108
 橋本直幸 北海道大学工学研究院

49. ダイバータ用タングステンの照射硬化に伴う材料劣化評価に関する研究
(ZE2021B-6) …………… 110
東郷広一 福井大学工学部
50. 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 (ZE2021B-7) …… 112
沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科
51. 熔融塩を用いた水素同位体分離技術の研究 (ZE2021B-8) …………… 114
松島永佳 北海道大学大学院工学研究院
52. 核融合炉用タンタル添加バナジウム合金の開発 (ZE2021B-9) …………… 116
宮澤 健 東北大学工学部
53. 近赤外ゼーマン分光法を用いた原子発光線スペクトルの空間分解計測
(ZE2021B-10) …………… 118
四竈泰一 京都大学大学院工学研究科
54. イオン照射/非照射界面における残留弾性歪分布の非破壊評価 II (ZE2021B-11) …… 120
柴山環樹 北海道大学大学院工学研究院
55. Study of the battery technology for Improving the Solar Home System (SHS)
in Rural electrification (ZE2021B-12) …… 122
Nasrudin Abd Rahim University of Malaya
56. 省エネルギー磁性素子を目指した新しいナノ炭素材料の開発 (ZE2021B-13) …………… 124
三宅祐輔 京都工芸繊維大学
57. 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 (ZE2021B-14) …………… 126
大槻幸義 東北大学大学院理学研究科
58. イオン照射したタングステンの水素添加による硬さ上昇の照射温度依存性の解明
(ZE2021B-15) …………… 128
佐藤紘一 鹿児島大学

59. イオン照射されたパイロクロア型酸化物中の He および H 捕捉過程の解明
(ZE2021B-16) …… 130
土屋 文 名城大学理工学部
60. 翻訳制御に関する配列特異的 RNA 結合蛋白質 Musashi1 と下流標的 RNA 複合体の
溶液中立体構造解明 (ZE2021B-17) …… 132
今井貴雄 電気通信大学情報理工学研究科
61. 細胞内エネルギー代謝に関するタンパク質の細胞内動態観察を可能とする
基盤技術の創生 (ZE2021B-18) …… 134
佐藤慎一 京都大学化学研究所
62. 中分子 VHH 抗体を援用した酵素活性制御の研究開発 (ZE2021B-19) …… 136
高折晃史 京都大学医学部附属病院
63. ヘリオトロン J における統計的モデリングを用いたプラズマ時系列データ解析
(ZE2021B-20) …… 138
稲垣 滋 九州大学応用力学研究所
64. 超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発とその機構解析 (ZE2021B-21) …… 140
原田敦史 大阪府立大学工学研究科
65. 自由電子レーザー発振中のコヒーレントエッジ放射スペクトルの測定
(ZE2021B-22) …… 142
清 紀弘 産業技術総合研究所
66. NMR を用いた機能性ペプチドの開発に向けた研究 (ZE2021B-23) …… 144
楠 英樹 国立感染症研究所
67. イオン照射されたジルコニウム合金の水素吸収特性 (ZE2021B-24) …… 146
渡邊英雄 九州大学応用力学研究所
68. 近接場光学顕微鏡を用いた単原子層物質中の励起子の空間特性評価
(ZE2021B-25) …… 148
酒井 優 山梨大学工学部

69. 核融合炉ブランケット用トリチウムバリアコーティング材の照射効果 (ZE2021B-26)	150
大貫惣明 北京科技大学	
70. プラズマ生成活性ラジカルと生物学的、化学的反応促進の定量的相関 (ZE2021B-27)	152
松浦寛人 大阪府立大学研究推進機構放射線研究センター	
71. 長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究 (ZE2021B-28)	154
羽島良一 量子科学技術研究開発機構	
72. 細胞内エネルギー産生・利用の制御を可能にする RNA 編集核酸の開発 (ZE2021B-29)	156
福田将虎 福岡大学理学部	
73. 原子層-窒化物半導体界面を用いた光デバイスの開拓 (ZE2021B-30)	158
毛利真一郎 立命館大学理工学部	
74. 超高感度電気化学遺伝子センサーの開発 (ZE2021B-31)	160
山名一成 兵庫県立大学工学研究科	
75. 糖アルコール類の自然対流熱伝達に関する研究 (ZE2021B-32)	162
柴原 誠 神戸大学海事科学部	
76. トカマク型核融合炉の電子サイクロトロン電流駆動(ECCD)における 非線形効果に関する研究 (ZE2021B-33)	164
飛田健次 東北大学工学研究科	
77. 熱力学的解析に基づく Staple 核酸の分子設計の検討 (ZE2021B-34)	166
勝田陽介 熊本大学大学院先端科学研究部	
78. 確率的静電加速を利用した先進ヘリカルプラズマ運転領域の拡大 (ZE2021B-35)	168
吉川正志 筑波大学数理物質系	

79. 次世代原子力システム用酸化物分散強化フェライト鋼の微細組織に及ぼす
冷間加工の影響 (ZE2021B-36) …… 170
Sanghoon NOH Pukyong National University
80. ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析 (ZE2021B-37) …… 172
中村 卓 長浜バイオ大学
81. *Bacillus* 属が分泌生産する新規抗菌性環状リポペプチドの構造解析と抗菌活性評価
(ZE2021B-38) …… 174
横田健治 東京農業大学
82. *Bacillus* 属細菌胞子によるバナメイエビの成長促進機構の解明 (ZE2021B-39) …… 176
大平 剛 神奈川大学理学部
83. 薬用植物生産における微生物群集構造解析と生物農薬への応用に関する発展的研究
(ZE2021B-40) …… 178
上野 誠 島根大学学術研究院環境システム科学系
84. 中赤外レーザーによる半導体基板への微細周期構造形成とその結晶性評価
(ZE2021B-41) …… 180
尾崎典雅 大阪大学工学研究学
85. 磁場情報を使った高速カメラ画像解析手法の開発 (ZE2021B-42) …… 182
西野信博 有限会社バウヒュッテ
86. マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発 (ZE2021B-43) …… 184
高山定次 核融合科学研究所
87. 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：
DNA ナノ構造上への展開 (ZE2021B-44) …… 186
小野田晃 北海道大学大学院地球環境科学研究院
88. 自由電子レーザーを使ったポリアミノ酸の凝集解離 (ZE2021B-45) …… 188
中村和裕 群馬大学大学院保健学研究科

(C) 共同利用

89. Late blooming phase の自由エネルギーの導出 (3) (ZE2021C-1) 190
松川義孝 熊本大学大学院先端科学研究部
90. Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel (ZE2021C-2) .. 192
Jingjie SHEN 核融合科学研究所
91. セフェム系合成分子を用いた生体内分子および金属種の検出 (ZE2021C-3) 194
高嶋一平 神戸薬科大学
92. 一電子入射によるシンチレーション発光素過程の理解、
および、暗黒物質探査用異方性結晶の中性子応答評価 (ZE2021C-4) 196
黒澤俊介 東北大学未来科学技術共同研究センター
93. 重イオン照射タングステンからの等温制御による重水素脱離効果 (ZE2021C-5) 198
芦川直子 核融合科学研究所
94. Influence of irradiation defects on the tritium removal behavior from
tungsten by hydrogen isotope exchange (ZE2021C-6) 200
Mingzhong Zhao 核融合科学研究所
95. 環境適合性アパタイトカプセルの微細構造の解明 (ZE2021C-7) 202
藪塚武史 京都大学大学院エネルギー科学研究科
96. NASICON 型リチウムイオン伝導体コンポジットの導電性向上メカニズム
(ZE2021C-8) 204
高井茂臣 京都大学大学院エネルギー科学研究科
97. イオンビーム照射によるヘビードープ半導体ナノ粒子の改質 (ZE2021C-9) 206
坂本雅典 京都大学化学研究所
98. 歯石形成原因菌へのレーザー照射反応による炭酸ガス固定 (ZE2021C-10) 208
河野哲朗 日本大学松戸歯学部

リチウム過剰溶媒和イオン液体における ホッピング伝導機構の解明

北田 敦¹, 深見一弘¹, 張澤磊¹, 才村正幸², 永田 崇², 片平正人², 邑瀬邦明¹

¹京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

²京都大学エネルギー理工学研究所

「溶媒和イオン液体」は一種の濃厚溶液であるが、フリーな（未配位の）溶媒がないとみなせるためにイオン液体として振る舞う系のことを指す。例としてグライム（エチレングリコール-ジメチルエーテルまたは $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ ）とリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミド (LiTf_2N ; $\text{Tf} = \text{SO}_2\text{CF}_3$) の二元系等モル混合物などがあり、ここではグライムと Li^+ イオンの自己拡散係数が等しいことが知られている。本成果報告では、溶媒和イオン液体にさらに LiTf_2N を添加した系である「リチウム過剰溶媒和イオン液体」において、電解質の特性が大幅に変化することを報告する。 Li^+ イオンの配位数が 4 から 5 とされていることから、溶媒における配位サイトであるエーテル酸素と、 Li^+ イオンのモル比が $[\text{O}]/[\text{Li}^+] = 3$ となるようにリチウム塩を添加し、アニオンからの配位も期待される超濃厚電解質溶液を研究対象とした。

図 1 に磁場勾配 NMR を用いて得られた自己拡散係数の、カチオンと溶媒についての比を示す。 Li^+ イオンの配位子交換またはホッピング伝導が、トリグライム (G3 ; $n=3$) およびテトラグライム (G4 ; $n=4$) の系において生じた。このことは、グライムのセグメント運動が、超濃厚領域では G3 という鎖長が短い溶媒でさえ顕著であることを示している。グライムは G_n と表されるが、その一分子あたりのエーテル酸素数は $(n+1)$ 個であることを申し添える。より長鎖の G5 でもホッピング伝導が観測されたのに対して、短鎖の G2 ではホッピング伝導が観測されなかった。 G2 と、鎖長の長いグライムとの間には、物性において明確な線引きができる。よって、ホッピング伝導の手がかりは、リガンド分子あたりの配位部位の数が過剰であるかどうかであると結論した。

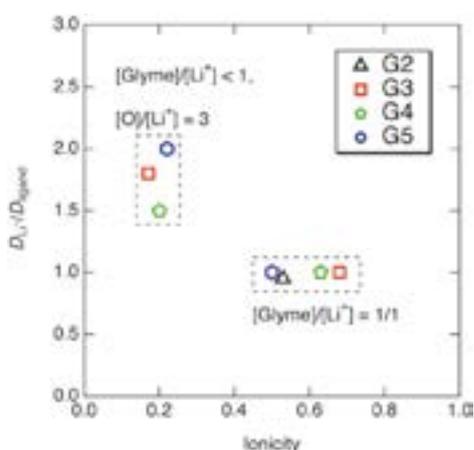


図 1 グライム- LiTf_2N 系電解液の、イオン性に対する自己拡散係数比のプロット

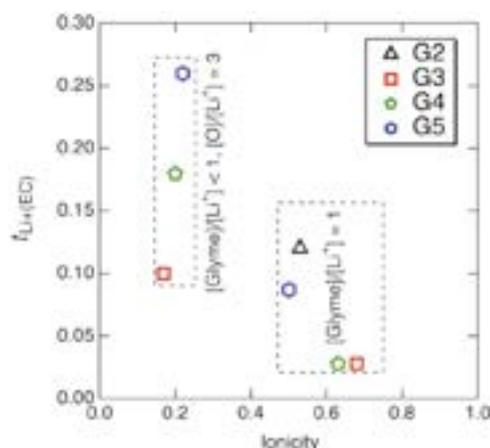


図 2 グライム- LiTf_2N 系電解液の、イオン性に対する輸率のプロット

また、アニオンブロッキング条件下で電気化学的に測定された Li^+ 輸率 $t_{\text{Li}^+(\text{EC})}$ は、図 2 に示すように、 $[\text{Glyme}]/[\text{Li}^+] = 1$ で示される溶媒和イオン液体と比較して約 3~6 倍に増加した。

配位構造と輸送特性の関係を、イオン性の関数として議論した。イオン性とは実際のイオン伝導に対する自己拡散の寄与の程度を示すものである。図 1 および図 2 のように、イオン性(Ionicity)に対するプロットにより、超濃厚電解質溶液 ($[\text{Glyme}]/[\text{Li}^+] > 1$) と溶媒和イオン液体 ($[\text{Glyme}]/[\text{Li}^+] = 1$) の間に明確な線を引くことができることを示した。輸送特性とイオン性の観点から、glyme- LiTf_2N の超濃厚電解質溶液 ($D_{\text{Li}^+}/D_{\text{glyme}} > 1$ 、高い輸率、低いイオン性) は、溶媒和イオン液体 ($D_{\text{Li}^+}/D_{\text{glyme}} = 1$ 、低い輸率、高いイオン性) とは区別される。塩基性の強いアニオンを用いる等モルのグライム-リチウム塩混合物 ($D_{\text{Li}^+}/D_{\text{glyme}} < 1$ 、非常に高い輸率、低いイオン性) とも区別されるものである。強塩基性アニオンの場合、非常に高い輸率を示すことが知られていたが、一方でフリーグライムを有するために安全性が損なわれるということも知られていた。すなわち、 Tf_2N などの弱塩基性アニオンを含むグライム-リチウム塩の系でも、溶媒和イオン液体に塩を添加することで輸率を向上させるだけでなく安全性も向上させることができた。これらの発見は、グライムベースの電解質を設計するためのガイドラインになり得る。たとえば、配位数が 5 のナトリウムイオンでは、G3 と長いグライムの間で対照的な特性を示す可能性が推測される。

本助成におけるその他の関連研究成果として、リチウムイオンをプロトン性カチオンや銀イオンに変えた溶媒和イオン液体の物性の解明と、リチウム系と同様にイオン性に対するプロットを用いた考察によって巨視的な物性であるイオン伝導に対して分子論的な解釈の付与についての研究を行なったことを申し添える【受賞 1,2; 口頭発表 1,2】。

1. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

1.

Atsushi Kitada, Yoshiki Koujin, Masahiro Shimizu, Kio Kawata, Chiaki Yoshinaka, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase,
“Glyme-Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Super-concentrated Electrolytes: Salt Addition to Solvate Ionic Liquids Lowers Ionicity but Liberates Lithium Ions”, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 090521, (2021).

[受賞]

1.

イオン液体研究会および Royal Society of Chemistry、第 11 回イオン液体討論会口頭講演賞 Chem. Comm.賞、2021 年 11 月 19 日、北田 敦、「プロトン性溶媒和イオン液体のイオン伝導」

2.

イオン液体研究会、第 11 回イオン液体討論会優秀ポスター賞、2021 年 11 月 19 日、森 崇裕、北田 敦、深見一弘、邑瀬邦明、「グライム系銀溶媒和イオン液体の熱的性質と疎水性」

[口頭発表リスト]

1.

北田 敦、「プロトン性溶媒和イオン液体のイオン伝導」、第 11 回イオン液体討論会、2021 年 11 月 18-19 日、オンライン

2.

森 崇裕、北田 敦、深見一弘、邑瀬邦明、「グライム系銀溶媒和イオン液体の熱的性質と疎水性」第 11 回イオン液体討論会、令和 3 年 11 月 19 日 (オンライン)

3.

Atsushi Kitada, Yoshiki Koujin, Masahiro Shimizu, Kazuhiro Fukami, Zelei Zhang, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, Kuniaki Murase,
“Elucidation of Hopping Conduction in Lithium Excess Solvate Ionic Liquids”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, September 7, 2021, online, poster

赤外自由電子レーザーによるリグニンの分解研究

川崎平康¹, 永田 崇², 全 炳俊²

¹ 高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

リグニンは coniferyl alcohol や p-coumaryl alcohol などのヒドロキシ桂皮アルコール類がβ-O-4 エーテル結合を介してラジカル重合したポリマーである。リグニンを分解すれば、これらのアルコール類が原料となる産業上有用なポリフェノール類を得ることができる。しかし、リグニンのポリマー構造は非常に強固であるため、強酸や高温加熱といった過酷な処理を行わない限り分解が困難である。

本研究では、リグニンを分解するための新規な方法として高輝度パルス光源である赤外自由電子レーザー (Infrared Free Electron Laser, IR-FEL) の適用を試みた。

2. 方法

IR-FEL は、線形加速器により光速近くまで加速された電子ビームが、永久磁石が交互に並んだ周期磁場の中で放射光と強く相互作用し、増幅されることで発振に至る。IR-FEL の光学的特長は、1) 赤外吸収領域で波長可変、2) フェムト～ピコ秒パルス、3) 高輝度・高エネルギーである。これにより分子の振動状態 (伸縮振動など) を励起して結合を解離することが可能となる。我々はこれまで、セルロース、アミロイド線維、メラニン、ケラチンなどの難分解性物質に対して IR-FEL の照射実験を行い、それぞれの分子構造が波長特異的に分解することを見出した。そこでこれまでと同様な方法で市販の単離リグニンに対して照射実験を行った。まず 2 次元 NMR を用いてブナの木からの抽出物と市販リグニンの構造比較を行った。次に FT-IR によるリグニンの吸収スペクトルを測定し、IR-FEL の照射波長を C-O 伸縮振動波長 (9.5 μm)、C-C 伸縮振動波長 (8.2 μm)、吸収の無い波長 (5.0 μm) に設定した。ガラス管に入れたリグニン粉末を水平ミキサーで激しく攪拌しながら大気圧下、IR-FEL を 15 分間室温にて照射した後、ESI-MS 質量分析及び UVSOR の BL6B 放射光顕微赤外分光法を用いて分解産物を解析した。

3. 結果及び考察

2D 1H 13C HSQC による NMR 解析の結果から、照射試料として用いたリグニンにはシリングル基はほとんど含まれていないことが判明した。ESI-MS の測定結果から、波長 9.5 μm での照射後には、 $m/z=203$ Da の MS ピークが観測された。このピークは非照射 (None) にも波長 5.0 μm での照射後にも検出されていなかった。203 Da は、コニフェリルアルコールの分子量 180 Da のナトリウム付加体に相当する。また、波長 8.2 μm での照射後には、150 Da のピークが観測された。このピークも非照射及び波長 5.0 μm での照射後には検出されていない。150 Da はクマリルアルコールの分子量に相当する。

BL6B による顕微赤外分光スペクトルでは、1200～1400 cm^{-1} の領域において、非照射または波長 5.0 μm での照射後のリグニンと、波長 9.5 μm 及び 8.2 μm での照射後のリグニンの赤外吸収スペクトルに大きな違いが見られた。即ち、前 2 サンプルの場合にはこの波数範囲では際立ったピークが検出されていないのに対し、後者 2 サンプルでは、1200～1300 cm^{-1} にブロードなバンドが強く観測された。この波数域は炭素-炭素結合の伸縮振動に相当するため、ESI-MS との結果を考え合わせると、リグニン分子が IR-FEL 照射によってフラグメント化したものと推察される。

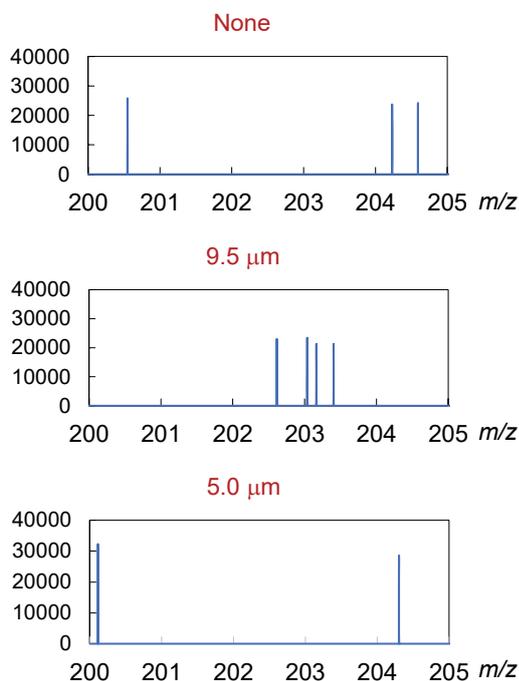


図1 ESI-MS スペクトル 照射波長 9.5 μm と非照射 (None) 及び波長 5.0 μm との比較 縦軸：ピーク強度 横軸：質量電荷比

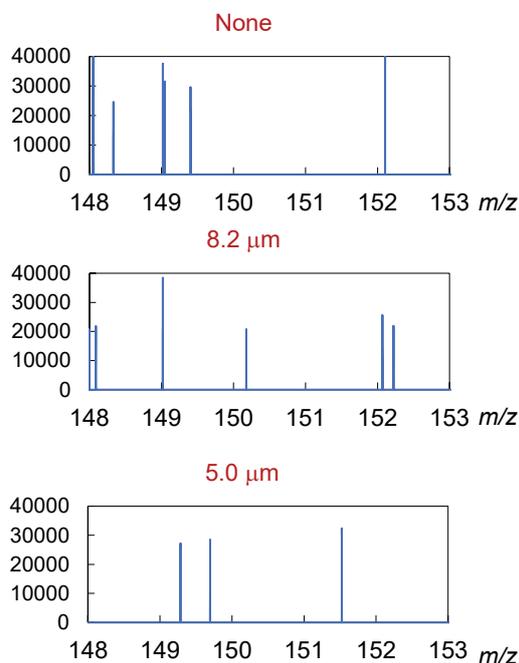


図2 ESI-MS スペクトル 照射波長 8.2 μm と非照射 (None) 及び波長 5.0 μm との比較 縦軸：ピーク強度 横軸：質量電荷比

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

- 1) 川崎平康, 永田崇, 全炳俊, “赤外自由電子レーザーによるリグニンの分解研究”, 第66回リグニン討論会 オンライン開催 2021/11/4-5.
- 2) 川崎平康, 境 武志, 住友洋介, 野上杏子, 早川建, 宍倉文夫, 永田崇, 全炳俊, 早川恭史, “レーザーによるリグノセルロース分解への挑戦”, 日本農芸化学会 2022 年度大会 オンライン開催 2022/3/15-18.
- 3) T. Kawasaki, T. Nagata, and H. Zen, “Study on lignin degradation by infrared free electron laser”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 7-8 Sept. 2021, Poster
- 4) 川崎平康, “KU-FEL 利用研究—生体関連物質への照射効果—”, 第1回 KU-FEL ユーザーミーティング, オンライン開催, 2021. 12. 16.

照射ステンレス鋼における溶質クラスタ形成過程の解明

福元謙一¹, 藪内聖皓²

¹ 福井大学附属国際原子力工学研究所、² 京都大エネルギー理工学研究所

1. 緒言

SUS316 鋼を含めたオーステナイト系ステンレス鋼はその優れた強度、延性、耐腐食性から構造材として軽水炉に広く使われている。原子炉の長期運転においてはステンレス鋼製炉内構造物の照射脆化は高経年化事象の一つとして問題となる。オーステナイト系ステンレス鋼の照射脆化については多くの研究がなされており、照射により形成されたフランクループやブラックドットが転位運動を阻害する障害物であり、主な照射脆化要因となる[1]。これらは透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察より得られたものであるが、近年オーステナイト系ステンレス鋼に対してアトムプローブ (APT) 観察が行われるようになり、従来の TEM 観察では確認されなかったひずみを持たない微細な溶質原子クラスタが報告された[2] [3] [4]。溶質原子クラスタは TEM による観察が難しく、照射脆化への寄与も情報が少なく詳細は不明である。また照射硬化要因の検討においても従来の照射硬化メカニズムではフランクループ周辺に偏析する溶質原子クラスタの影響は考慮されていない。そこで本研究では、SUS 鋼モデル合金に対し、イオン照射と照射後焼鈍を行い超微小硬さ試験による硬化量の測定と TEM、APT によるマイクロ組織の観察を実施し、溶質原子クラスタおよびフランクループに偏析する溶質原子の照射硬化に対する寄与について、溶質原子クラスタについては整合析出強化モデルの観点から評価し、考察を行った。

2. 実験方法

試料は京都大学、エネルギー理工学研究所のアーク溶解炉にて SUS316 鋼モデル合金 (Fe-17Cr-12Ni-1Si) を作製した。試料は厚さ 0.6mm まで圧延し、12mm×3mm の短冊状に切り出した。溶体化処理は高温真空炉を用いて 1100°C, 2h の条件で行った。

京都大学エネルギー理工研 DuET 施設にて Fe³⁺ イオンを加速電圧 6.2MeV、200°C の条件で照射した。損傷量のピークは深さ 1.5 μm、最大損傷量は 6.7dpa となった。250°C~550°C で 50°C ごとに 0.5h の照射後焼鈍を実施した。

超微小硬さ試験の押し込み深さは損傷領域を考慮し、300nm とし、15 点以上の試験を行った。TEM 観察は FIB を用いて、厚さ約 100nm まで加工し、観察を行った。APT 観察は照射後材のみ試料深さ 500nm, 1200nm, 1450nm からサンプリングし、他の試料に関しては 1450nm のみの観察を行った。測定はレーザーパルスモードで、試料温度は -223°C で行った

3. 結果・考察

超微小硬さ試験より、照射による硬化と照射後焼鈍による回復過程を確認した。250°C 焼鈍まで硬化が進行、400°C 焼鈍から回復が顕著となり、550°C 焼鈍では照射硬化の 84% 回復した。APT 観察より Ni-Si クラスタの形成を確認した。照射後におけるクラスタの数密度はフランクループの約 1000 倍であり、非常に高密度に形成されていた。照射後焼鈍では 400°C 焼鈍により SC の数密度の低下、500°C 焼鈍により消滅を確認した。焼鈍によるサイズ変化はほぼ見られなかった。また、照射後材の APT 試料からループ状に偏析する Ni, Si を確認した。直径は約 30nm であり、サンプリングした領域のフランクループの平均直径とほぼ一致していた。

TEM 観察および APT 観察より得られた BD と FL、SC の直径と密度の結果からオロワンの式を用いてそれぞれの硬化量を求め、最小二乗法より α_{clst} を算出した。降伏強度は超微小硬さ試験の結果より換算を行った。計算の結果、 $\alpha_{clst}=0.029$ となり、SC である Ni-Si クラスタの硬化寄与は照射後~450°C 焼鈍では硬化量全体の約 5 割を占めた。

照射後の APT 試料より、Ni, Si が偏析したフランクループが確認された。しかし、上記の計算ではフランクループに偏析する Ni, Si の硬化影響は考慮されていない。そこで Ni, Si の偏析によりフランクル

ープの障害物強度 α_L が增大すると仮定し、計算を行った。フランクループに Ni₃Si が偏析することで障害物強度 α が β 倍されると仮定、最小二乗法より β とその時の α_{clst} を算出した。

$$(\Delta\sigma_L = \beta \times \alpha_L M \mu b \sqrt{Nd})$$

計算の結果、 $\beta = 1.18$, $\alpha_{clst} = 0.026$ となった。 α_L は実質 0.47 となる。 $\beta = 1.18$ の条件ではループによる硬化寄与が大きくなり、約 5 割を占め、一方クラスタによる硬化寄与は 4 割程度となる。これから Ni-Si クラスタは弱い障害物であるが、その数密度による硬化への寄与が支配因子であることが示された。

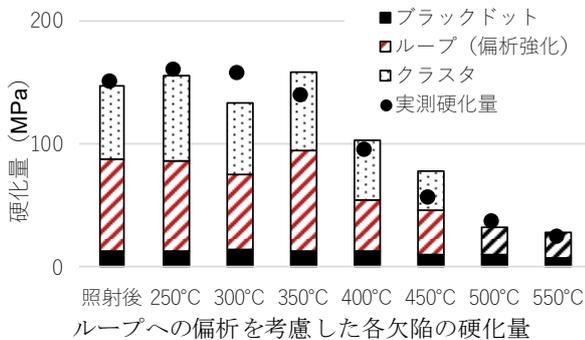
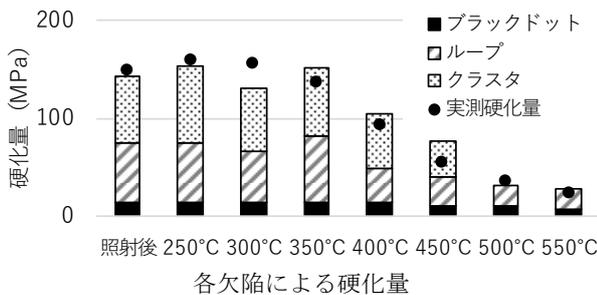
Ni-Si クラスタによる硬化量について整合析出による硬化モデルを用いて検討を行った。整合析出粒子による硬化モデルは原子サイズの不整合により発生する応力に起因する。Ni の濃縮による fcc-Ni の格子サイズとステンレスモデル鋼の格子定数の格子ひずみ不整合因子、あるいは Ni-Si クラスタ形成による Ni₃Si 金属間化合物の格子サイズとの格子ひずみ不整合因子を以下の式で示す。

$$\epsilon = \frac{a_{matrix} \cdot (1 - c) - a_{precipitate} \cdot c}{a_{matrix}}$$

ここで a_{matrix} を母相の格子定数、 $a_{precipitate}$ を正号析出物の格子定数、 c を整合析出物中の Ni 濃度とする。整合析出物による析出硬化は刃状転位による降伏応力増加量として以下の式で示される[1]。

$$\Delta\sigma = 3M\mu|\epsilon|^{3/2} \sqrt{fr/b}$$

ここで M は Taylor 因子、 μ は剛性率、 f は整合析出物の体積率、 r は整合析出物の平均半径、 b はバークスベクトルを示す。この場合 304 ステンレス鋼で 8.6%Ni 添加子定数 $a_{304} = 0.3592\text{nm}$ とし、整合析出物として、fcc-Ni : $a_{Ni} = 0.3524\text{nm}$ 、Ni₃Si 析出物 : $a_{Ni_3Si} = 0.3591\text{nm}$ とする。多変数解析により、実測硬化量と最もよくフィットする析出物中の Ni 濃度は fcc-Ni リッチ析出物において 31%、Ni₃Si 析出物において 25%と求められた。APT による析出物中の Ni 濃度及び Si 濃度は 23%と 10%であることが分かっている。APT の結果から Ni₃Si の組成比であることから 30%程度の濃度であると推定される。このことから、fcc-Ni リッチ析出物および Ni₃Si 析出物の双方において析出物の組成による硬化量の推定はよい一致を示すものである。この推定から溶質原子クラスタは弱い障害抵抗を持つ整合析出粒子として取り扱うことができることを意味する。このためオロワン式による障害抵抗強度因子による説明を用いることなく整合析出物による効果理論を用いることが可能であることが分かる。



4. まとめ

ステンレス鋼の照射硬化に及ぼす Si 添加の影響を調べるため、ステンレス鋼モデル合金に対し、イオン照射と照射後焼鈍を行い超微小硬さ試験による硬化量の測定と TEM、APT によるマイクロ組織の観察を実施した。溶質原子クラスタの障害物強度因子は $\alpha_{clst} = 0.029$ となり、クラスタの硬化寄与は照射後～450°C 焼鈍では硬化量全体の約 5 割を占めた。溶質原子クラスタは弱い障害抵抗を持つ整合析出粒子として取り扱いが可能であることが示された。

参考文献

[1] V.Gerold, et al., phys.stat.solidi, 16 (1966) 675

図1 照射後焼鈍材への硬度試験結果と損傷組織により算出されるオロワン応力の損傷組織成分ごとの寄与の比較 (上図は損傷組織により推定される硬化量、下図はループへの偏析を考慮した各欠陥の硬化量)

酵素活性中心に導入した光増感金属錯体の 光誘起電子移動反応

高島弘¹, 柿本悠奈¹, 江口詩織¹, 横山理沙¹, 中田栄司²

¹奈良女子大学理学部化学生物環境学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

現在、生命・医療・環境・エネルギー問題などの観点から、クリーンなエネルギーである光（太陽光）を利用する生体分子の新規機能発現システムの開発が注目を集めている。生体内では光合成を始めとした、光を利用したエネルギー生産やゼロエミッションな代謝経路等が良く知られており、それらの本質である重要な素過程として、蛋白質・酵素が中心的な役割を担う、高速・高効率な多段階電子移動・エネルギー移動反応が挙げられる。我々は、蛋白質・酵素が行う複雑な生体内光電子・エネルギー移動反応を、より単純化した系として人工的に再構築することで、その反応機構の解析や新たな蛋白質の光電子移動・エネルギー伝達を利用した反応系への応用に向けての基礎的研究を進めてきている。

このような観点から、本研究では蛋白質・酵素とその活性中心へ特異的に結合する小分子（活性阻害剤）の作用機序に着目して、光増感剤(photosensitizer)を基体とした金属錯体と酵素からなる複合体の構築と、その多段階的な光誘起電子移動反応系の開発を行った。具体的には、構造・機能が良く知られている加水分解酵素キモトリプシン(CHT)に着目し、その活性中心への特異的的化学修飾によって人工的な酵素複合体を構築した。これにより、反応系への電子アクセプターの添加によって、生体内多段階電子移動反応において重要な反応中間体（蛋白質ラジカル種）の安定な生成が可能となり、本研究は、複雑な生体内多段階電子移動反応の素過程解明や蛋白質の新規反応活性発現、あるいはゼロエミッションな人工光合成を視野に入れた有意義な基礎的知見を与えることと期待される。

2. 実験および結果

光増感作用や発光特性を有する金属錯体の活性中心への導入と、その光電子移動・エネルギー移動反応解析を行うにあたり、金属錯体の設計と合成については、図 1 のような錯体を一例として、CHT への結合部位を 1 つまたは複数有するようなトリス(2,2'-ピリジン)型ルテニウム(II)錯体をいくつか合成し、複合体形成を行った。次に、調製した CHT-Ru 錯体複合体に対し、メチルビオローゲン(MV²⁺)を電子受容体として用いたときの光誘起電子移動反応について検討した。この複合体において、CHT 中のチロシン残基(Tyr 94)からの蛋白質内電子移動によって生じたと考えられる、チロシンラジカル由来シグナルの観測に成功した。そのラジカルの寿命は 2.24 ms であり、長寿命の蛋白質内ラジカルを生成できることがわかった。

さらに、金属配位子自身の光特性や光励起状態の安定化を系統的に検討することを目的として、種々の窒素含有配位子のプロトン付加体についての結晶構造解析や発光特性を調べた(図



図 1 酵素活性中心へ結合可能な光増感金属錯体

2)。この発光特性について実験的および DFT 計算による理論的アプローチから詳細に検討し、励起状態由来の発光機構を明らかにした。次に、金属錯体に限らず、光励起状態からの増感作用が期待される発光性有機 π 電子系分子を用いた、酵素複合体の設計と調製を行った。具体的には、ナフタレンやピレンのような芳香族化合物を CHT 活性中心へ導入し、その酵素複合体の発光特性と蛋白質内電子移動反

応の可能性について分光学的手法により検証した。

これらの成果の一部については、学会で発表し、また今年度の原著論文として学術雑誌に掲載した。

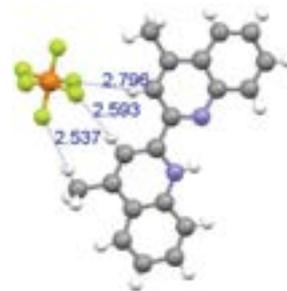


図2 発光性窒素含有配位子におけるプロトン付加体の結晶構造

[共同研究との関連性]

金属錯体および調製した酵素複合体の同定については、質量分析計などによる分子量の評価が不可欠であるため、本共同研究を通じて所内の設備機器である「ラブコン製 真空凍結乾燥機 FZ-12SF」「島津製作所製 MALDI-TOF-MS AXIMA」などを利用した。これらの測定により、精製された酵素複合体全体の分子量の決定と導入したアミノ酸位置の推定が可能となった。装置の利用にあたっては、中田栄司准教授に大変多くのサポートを頂いた。

また、本研究計画の遂行には、蛋白質試薬、金属錯体を合成するための一般試薬、質量分析を行う際に必要となる分析用試薬、試料溶液調製の際に必要な各種ガラス器具類が期間を通じて不足していたため、研究経費はすべて消耗品の購入に充てた。

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

- 1) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Ayaka Nishiyama, Yuki Yamashita, Nobuko Kanehisa, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Structures, atomic charges, emission properties and DFT studies of biquinoline derivatives induced by protonation of a nitrogen atom”, *J. Mol. Struct.*, 2021, in press.
- 2) Mika Sawai, Sayaka Matsumoto, Yuki Mimura, Yoshitane Imai, Shoko Yamazaki, Nobuko Kanehisa, Norimitsu Tonai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Circularly polarized luminescence (CPL) characteristics of hydrophobic pyrene derivatives/ γ -cyclodextrin (γ -CD) complexes in aqueous solution dissolved by grinding”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2021, **102**, in press.
- 3) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Yuna Kakimoto, Shiori Eguchi, Risa Yokoyama, Nobuko Kanehisa, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Emission properties of 1,10-phenanthroline derivatives induced by protonation of a nitrogen atom”, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1242**, 130728.
- 4) Hiroko Kimura, Natsuko Nagasato, Natsumi Kato, Mei Kojima, Chisato Enomoto, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Photophysical and electron-transfer reaction properties of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-based inhibitors that covalently bound to the active site of chymotrypsin”, *J. Photochem. Photobiol.*, 2021, **6**, 100027.
- 5) 高島弘, “光増感金属錯体の活性中心への導入と光電子移動によるラジカル生成反応系の構築”, *細胞*, 2022年, 1月号, 印刷中.

[口頭発表リスト]

- 1) 横山理沙・今井喜胤・中田栄司・高島弘, “キモトリプシン活性中心へのピレン分子の導入とその光特性”, 第31回基礎有機化学討論会, 2021年9月21日, オンライン開催 (ポスター)
- 2) 江口詩織・今井喜胤・中田栄司・高島弘, “水中における疎水性ピレン誘導体/ γ -シクロデキストリン錯体の円偏光発光特性”, 第31回基礎有機化学討論会, 2021年9月21日, オンライン開催 (ポスター)
- 3) 柿本悠奈・今井喜胤・中田栄司・高島弘, “アントラセン誘導体のシクロデキストリンによる固体状態での包接とその光学特性”, 2021年光化学討論会, 2021年9月15日, オンライン開催 (ポスター)
- 4) 高島弘・中田栄司, “トリプシン活性中心へ導入したトリスビピリジン型ルテニウム(II)錯体の光誘起電子移動反”, 第32回配位化合物の光化学討論会, 2021年8月10日, オンライン開催 (ポスター)

ミトコンドリアを模倣したエネルギー生成システムの 構築を目指したレドックス環境変化に応答する ミトコンドリア内温度変化の測定

坂口 怜子^{1,2}, 森井 孝³, 森 泰生¹

¹京都大学 工学研究科・高等研究院 物質・細胞統合システム拠点、

²産業医科大学 医学部, ³京都大学 エネルギー理工学研究所

生体内においては、細胞内の小器官であるミトコンドリアが、生物が活動するために必要なエネルギーの産生を一手に引き受けている。そして、外部環境の変化や体内におけるエネルギー需要に応じて産生するエネルギーを調節している。その際、重要な役割を果たしているのが「温度」であり、生物は効率の良いエネルギー産生・消費のために、状況に応じた温度制御を細胞小器官のレベルで能動的に行っている。ミトコンドリアなどの細胞内小器官内の温度の経時変化や空間分布を測定する事が出来れば、生物の用いている効率の良いエネルギーシステムに対する知見が得られ、応用に繋がると考えられるが、細胞内の温度を直接的に計測する手法は限られている。また、哺乳類の熱産生に関しては、特定の細胞内小器官からの熱産生が提唱されているが、これを直接的に評価する方法が不十分であったことから、熱産生の定量的な議論や実際の体温変化への寄与はほとんど理解されていなかった。申請者らはこれまでに、エネルギー理工学研究所の森井孝教授らと共同で、サルモネラ菌由来の温度感知タンパク質である TlpA と GFP を融合した、細胞内および細胞内小器官の温度計測を可能とする温度センサータンパク質(tsGFP)を開発してきた。TlpA は、温度上昇に伴い、そのコイルドコイル構造が可逆的に変化する転写制御タンパク質である。この TlpA のコイルドコイル領域の一部を、GFP の N 末端および C 末端に結合させることで tsGFP シリーズを設計した (図 1 左)。そのうちの一つ、tsGFP1

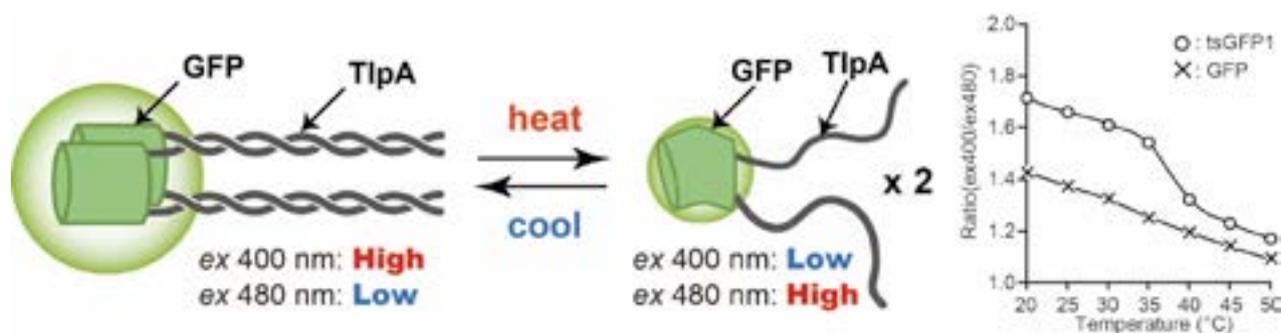


図 1 tsGFP1 の模式図。TlpA 量体の温度依存的な結合解離に伴い GFP の蛍光特性が変化し、37°C 付近の温度変化を鋭敏に測定可能 (Kiyonaka et al., Nature Methods, 2013 より一部改変)。

は、哺乳動物の体内温度に相当する、37°C 付近の温度変化を鋭敏に感知し、励起スペクトルの 2 つの極大 (400 nm と 480 nm) の変化をレシオメトリックな変化として検出することができた (図 1 右)。また、TlpA 領域の熱安定性を操作することで、鋭敏に感知できる温度領域を制御することが可能である。他の細胞内温度センサーと比べた tsGFP の大きな利点として、タンパク質ベースであることから、遺伝子を導入するだけで非侵襲的に生細胞内・組織内で発現させることができ、さらに細胞内小器官局在シグナル配列を付与することで、各小器官における特異的な観察が可能であることが挙げられる。これらのセンサーを用いて、小胞体特異的な熱産生や、ミトコンドリア内の不均一な温度分布の可視化にも成功している。これらの変化はいずれも、細胞質内に発現する tsGFP1 では検出できない事象であり、熱やエネルギーが産生されるまさにその場所で温度計測を行う事の重要性を示唆している。申請者らはさらに、HeLa 細胞のミトコンドリアの中では「活発にエネルギー産生 (ATP 産生) を行って

いる領域は温度が高い」という相関関係が存在することを、ミトコンドリア型 tsGFP1 を用いて実証している (Kiyonaka et al., Nature Methods, 2013, Kiyonaka et al., Nature Methods, 2015)。

同一細胞のミトコンドリア内における温度分布の存在は予想外の結果であったが、同様の観測結果が他のグループからも報告されており、議論の余地がありながらも認められつつある。そこで本研究では、細胞内外のレドックス環境を変化させた際のミトコンドリア内 ATP 産生やそれに伴う温度変化を計測し、細胞内エネルギー産生の調節機構に関する知見を得る。具体的には、細胞内グルタチオン枯渇時や細胞外に N-アセチルシステイン・過酸化水素などの酸化剤・還元剤が存在する中でのミトコンドリアの活性を評価し、その際の熱の収受を温度変化として定量化することを試みた。

tsGFP1-mito を HeLa 細胞に過剰発現させて 2 mM Ca^{2+} 溶液灌流中にてレドックス刺激を加えて、蛍光特性の変化をもとにした Ratio 値変化を観察することでミトコンドリアでの温度変化を評価した。グルタチオンは膜透過性が低いトリペプチドであるため、低分子で強い抗酸化能を持つ N-アセチル-L-システイン (NAC) を用いた。また、グルタチオン合成酵素阻害剤の L-ブチオニン-(S,R)-スルホキシミン (BSO) を前処置して細胞内グルタチオンを枯渇させることで、あらかじめ酸化状態に傾けた細胞で評価を行った。BSO でグルタチオン枯渇状態にした細胞に NAC を灌流溶液中で処置すると、次第に ex380/ex480 の Ratio 値上昇(温度低下)が見られた。このことから、グルタチオン枯渇により消去されず過剰に蓄積した活性酸素種が、細胞内のタンパク質や脂質、核酸などの生体成分を酸化することで熱を生じさせるが、NAC 投与による抗酸化作用で急激に酸化が抑制、ならびに酸化物が還元されたことで温度が低下した可能性が考えられる(図 2 左)。

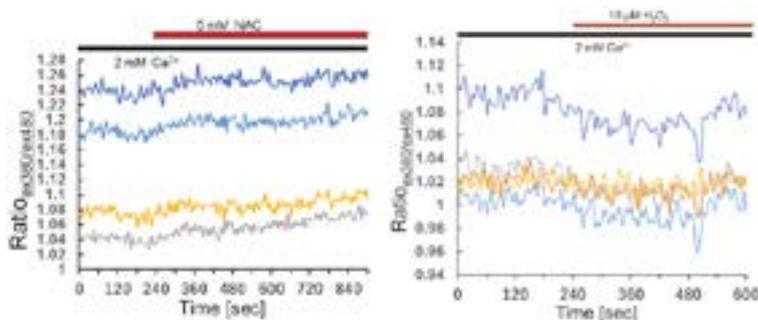


図 2 tsGFP1-mito を発現させた HeLa 細胞への NAC 刺激 (左)、 H_2O_2 刺激 (右) による Ratio 値変化

次に、BSO による前処置を行っていない細胞へ過酸化水素 (H_2O_2) で刺激を加えると、徐々に Ratio 値低下(温度上昇)が見られた。このことから、 H_2O_2 によって細胞内に熱が蓄積したと考えられ、先ほどの還元刺激による温度低下の結果も踏まえると、レドックス状態の変化が細胞内の温度上昇・低下に対応することが示された(図 2 右)。以上の結果から、細胞内のレドックス状態の変化に伴い温度変化が生じることが示唆された。今後、ガン細胞である HeLa 細胞以外の細胞での温度変化の比較や、異なるレドックス刺激による温度変化が確認できれば、細胞内酸化還元状態についてより詳細な解明が可能となる。今後、生物種間のミトコンドリア機能の比較などを行い、生物の持つ高効率なエネルギー生産・調節機構の解明を目指していく予定である。

[論文発表リスト]

1. L Marongiu, F Mingozi, C Cigni, R Marzi, M Di Gioia, M Garrè, D Parazzoli, L Sironi, M Collini, R Sakaguchi, T Morii, M Crosti, M Moro, S Schurmans, T Catelani, R Rotem, M Colombo, S Shears, D Prospero, I Zanoni, F Granucci. Inositol 1,4,5-trisphosphate 3-kinase B promotes Ca^{2+} mobilization and the inflammatory activity of dendritic cells. *Sci Signal*, **14**, eaaw2120 (2021).

[口頭発表リスト]

1. 坂口 怜子 “Visualization and Understanding of Subcellular Thermodynamics using Fluorescent Protein-based Thermosensors.” 59th Annual Meeting of The Biophysical Society of Japan, On-line meeting, Japan, 2021.11.25.

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, 野平俊之², 山本貴之², 松本一彦³, 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

太陽光エネルギーの有効利用のため、高性能な定置用蓄電池の開発が求められている。南米や豪州に偏在する Li 資源とは対照的に、Na の資源は海水中からほぼ無尽蔵に得られるため、Na イオン電池 (NIB) は安価な定置用蓄電池として期待されている。その負極材料としてハードカーボンの研究が行われており 450 mA h g^{-1} の可逆容量を 35 サイクルにわたり維持する性能が最近報告されている¹⁾。ただし、NIB の普及のためより多くの Na^+ を吸蔵－放出できる材料が望まれている。リン (P) およびスズ (Sn) は 2596 および 847 mA h g^{-1} もの非常に高い理論容量を有するが、充放電時の大きな体積変化が活物質層の崩壊の原因となっている。加えて、Sn は凝集する性質を持ち、P は Na 吸蔵時に絶縁体となるため、充放電を繰り返すと容量が急減する問題を抱える。これに対し、われわれは P と Sn の化合物 (Sn_4P_3) がイオン液体電解液中で優れた負極性能を発揮することを見出してきた^{2,4)}。その要因として、電解液が負極上に安定な保護被膜を形成したことに加え、Sn 相が P 相の乏しい導電性を補い、かつ、P 相が Sn 相の凝集を抑制したことが考えられる。他方、P や Sn に次ぐ高容量の活物質として、アンチモン (Sb, 理論容量: 660 mA h g^{-1}) とビスマス (Bi, 385 mA h g^{-1}) が挙げられる。しかしながら、それぞれの単体からなる電極は充放電時の体積変化で生じる応力により微粉化を招き、急激に容量を失ってしまう。この問題に対し、われわれは Bi と Sb が全率固溶体を形成することに着目し、これを負極に用いることで機械的強度が高まり、微粉化を軽減できるものと考えた。そこで本研究では、種々の組成の Bi-Sb 固溶体を調製しその負極性能をイオン液体電解液中において評価した。

2. 実験

Bi と Sb の粉末をステンレス容器に入れ、試料とボールの重量比を 1 : 30、回転速度を 380 rpm とし、4 時間のメカニカルアロイング処理を行い、Bi-Sb ($\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$) 固溶体を得た。この固溶体 (70 wt.%) を負極活物質として Acetylene black (15 wt.%), Carboxymethyl cellulose (10 wt.%), Styrene-butadiene rubber (5 wt.%) とともに混合し Al 箔上に塗布することで合剤電極を作製した。塗工量は 1.0 mg cm^{-2} 程度とした。これを試験極とし、対極に Na 金属を用いて 2032 型二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液に濃度 1 M の $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%, $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) を用いた。定電流充放電試験を電位範囲 0.005–2.000 V vs. Na^+/Na , 電流密度 50 mA g^{-1} , 温度 303 K の条件で実施した。結晶相を確認するために X 線回折 (XRD) 測定を行い、反応機構を調べるためにサイクリックボルタンメトリー (CV) を実施した。

3. 結果と考察

XRD と CV の解析結果より、Bi-Sb はいずれの組成においても固溶体のまま Na との合金相 ($\text{Na}(\text{Bi},\text{Sb})$) および $\text{Na}_3(\text{Bi},\text{Sb})$ を形成することを確かめた。Fig. 1(a)は Bi-Sb 電極の充放電サイクル性能を示す。Bi および Sb 単体からなる電極では充放電時に生じる応力により微粉化が進み、乏しいサイクル安定性しか得られないことを確認した。Bi に 2 割の Sb を固溶させたもの ($\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$) からなる電極は Bi 電極よりも多少サイクル安定性が改善される程度であったが、固溶体の Sb 組成比が増えるにつれてサイクル性能が顕著に改善されることがわかった。Sb-rich な固溶体 ($\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$) からなる電極は 250 サイクルにわたりハードカーボンを上回る 500 mA h g^{-1} の放電 (Na 脱離) 容量を維持する非常に優れたサイクル安定性を発揮することが明らかとなった。押し込み負荷－除荷試験の結果、Bi と Sb は押し込み仕事比率 (変形の回復しやすさ) に優れるものの、押し込み弾性率 (機械的強度) が乏しく微粉化しやす

い性質を有することが確認された (Fig. 1(b)). Bi-Sb 固溶体はいずれの組成比においても固溶強化により押し込み弾性率が Bi の約 1000 倍にまで増大し, 微粉化への耐性が向上することを確かめた. また, Sb の組成比が高くなるにつれて押し込み仕事率が改善されることがわかった. 走査型電子顕微鏡により充放電後の電極を観察したところ固溶体とすることでクラックの発生が抑制されたを確認した. したがって, Bi に Sb を固溶させることで微粉化への耐性が向上し, また, Sb 比を高くすることで充放電にともなう活物質層の変形が回復しやすくなったため, 長期サイクルにわたり高容量が維持されたものと考えられる. 以上の結果により, Bi と Sb の固溶体化による機械的特性の改善が負極性能の改善に特筆すべき効果を示すことを見出した.

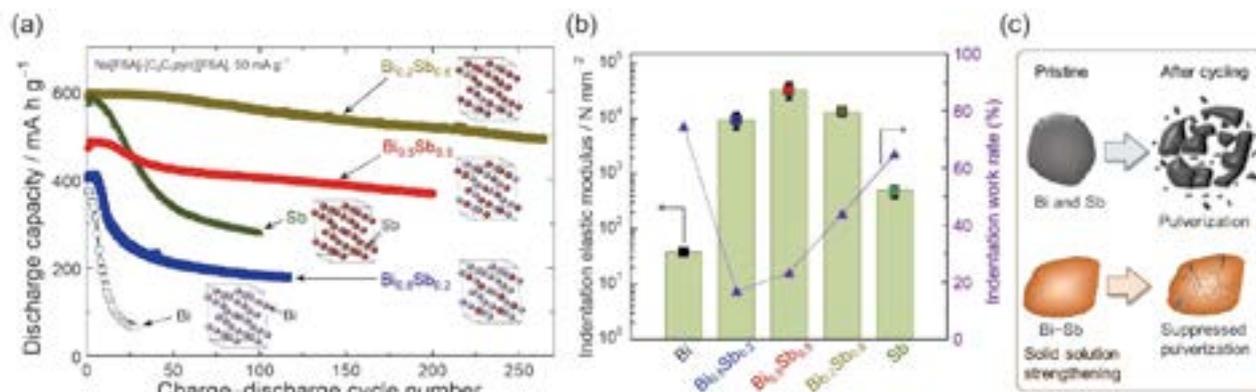


Fig. 1 (a) Cycling performances of Bi-Sb solid solution electrodes in ionic liquid electrolyte. (b) Mechanical properties of Bi-Sb. Indentation elastic modulus represents the resistance of mechanical fracture. Indentation work rate indicates the degree of recovering the deformation. (c) Solid solution strengthening of Bi-Sb.

References

- 1) A. Kamiyama, K. Kubota, Y. Tateyama, K. Gotoh, S. Komaba *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (2021) 5114.
- 2) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139.
- 3) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 306.
- 4) 萩原理加, 野平俊之, 山本貴之, 坂口裕樹, 薄井洋行ら, 特許第 6598707 号.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

- [1] H. Usui, Y. Domi, Y. Itoda, H. Sakaguchi, “Reaction Mechanism of Indium Antimonide as a Sodium Storage Material”, *Energy & Fuels*, **35** (2021) 18833. 発行済み

[受賞、プレス発表等]

- [1] 糸田惟竜, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021 最優秀ポスター発表賞 (CSJ 化学フェスタ賞), 公益社団法人日本化学会, 令和 3 年 12 月 2 日

[口頭発表リスト]

- [1] 坂口裕樹, “ナトリウムイオン電池用合金系負極材料の創製”, 第 22 回化学電池材料研究会, 令和 3 年 6 月 16 日, [オンライン開催]
- [2] 糸田惟竜, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “種々のビスマス合金からなる電極の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性”, 第 10 回 JACI/GSC シンポジウム, B-23, 令和 3 年 6 月 29 日, [オンライン開催]
- [3] Y. Itoda, H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, “Bi-Based Alloy Anode Materials for Na-Ion Batteries”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE2021A-06, 令和 3 年 9 月 7 日, [オンライン開催] (ポスター)
- [4] 糸田惟竜, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “ビスマス-アンチモン固溶体からなる電極のナトリウムイオン電池負極特性”, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ, P7-097, 令和 3 年 10 月 21 日, [オンライン開催]
- [5] 薄井洋行, 坂口裕樹, “イオン液体電解液中における合金系電極の Na イオン電池負極性能”, 第 50 回溶融塩化学講習会, 令和 3 年 10 月 27 日, [オンライン開催]
- [6] 糸田惟竜, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “Bi-Sb 合金の固溶強化がナトリウムイオン電池負極性能におよぼす影響”, 2021 年度第 3 回関西電気化学研究会, P01, 令和 3 年 12 月 4 日, [オンライン開催]

金属ホウ炭化物の化学状態分析

水元希^{1,2}, 笠田竜太², 余浩², 近藤創介², 松川義孝³, 向井啓祐⁴, 藪内聖皓⁴

¹東北大学大学院工学研究科 (院生)

²東北大学金属材料研究所

³熊本大学大学院先端科学研究部

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

火力発電プラントや高速炉、核融合炉に用いられる耐熱鋼では、鋼材中に析出させた微細な炭化物が重要な強化因子であることが知られている。耐熱鋼の高温強度の向上や長時間利用のためには、高温環境下において炭化物の粗大化を防ぐことが必要である。炭化物の粗大化を防ぐために、ホウ素を微量 (数 10ppm 程度) 添加することがあるが、ホウ素の存在位置までは SIMS 等の破壊的手法によって明らかになりつつあるものの、ホウ素の化学状態までは同時に調べることはできていない。また、ホウ素は高い熱中性子吸収断面積を有するために原子力・核融合材料にとっても重要な元素である。これまでに、申請者らのグループは、エネルギー理工学研究所に設置された電界放射型電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) に対して軟 X 線発光分光装置 (SXES) を装着し、原子炉制御棒の過酷事故模擬材中のホウ素の化学状態マップ分析^[1]や、核融合炉用中性子増倍材として期待されているベリライド中のベリリウムの化学状態分析^[2]、そして、リチウム酸化物の化学状態分析^[3]を行い、これらの組織形成や機能発現に関するメカニズムの解明に向けた研究を進めてきた。

本共同研究では、耐熱鋼の高温強度向上やホウ素化合物の電子状態の理解に貢献すべく、より複雑な電子状態あるいは化学状態を有すると想定されるホウ炭化物中のホウ素や炭素の化学状態を SXES や DFT 計算によって調べ、炭化物粗大化機構の解明やホウ炭化物の未解明の価電子状態から推測される新しい機能についての知見を得ることを目的とする。

本研究は、申請グループが培ってきたわが国の共同利用に供されている最初の EPMA-SXES を用いた分析技術を活用した研究であり、貴拠点と当該グループによってのみ実施可能な研究である。昨年度は、この EPMA-SXES によって得られた結果を報告した。計画二年目 (最終年度) の本年度は、DFT 計算によって検証した結果について報告する。

[1] R. Kasada et al, Scientific Reports 6(2016)25700.

[2] K. Mukai, R. Kasada, K. Yabuuchi et al., ACS Applied Energy Materials 2 (2019) 2889.

[3] K. Mukai, R. Kasada, K. Sasaki, S. Konishi, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 9256.

2. 実験方法

Cr₂₃C₆およびCr₂₃C₆の一部のCをBに置換したCr₂₃(C,B)₆をアーク溶解法で作製した。エネルギー理工学研究所の電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)JXA-8500Fに付設した軟X線発光分光装置(SXES)による分析を行った。DFT計算については、WIEN2kを用いて交換相関ポテンシャル:PBE-GGA、マフィンティン半径と逆格子ベクトルの最大値の積RKmax:10、波数ベクトルk点:1000にて実行し、電荷密度マップや状態密度を得た。

3. 実験結果および考察

EPMA-SXESにより、Cr₂₃C₆およびCr₂₃B_{1.5}C_{4.5}試料や参照試料のB-Kα発光スペクトルを取得したFig.1上段には、Cr₂₃B_{1.5}C_{4.5}におけるB-Kαピークのスペクトルを示す。別途X線光電子分光法によって得られた結合エネルギーをもとにフェルミエネルギーを決定し、DFT計算で得られたB_{2p}のpDOSをFig.1下段に示す。これらのスペクトルは良い一致を示しており、DFT計算の妥当性を示していると考えられる。

既に得られているSXES分析結果より、 $\text{Cr}_{23}\text{B}_{1.5}\text{C}_{4.5}$ では、 Cr_2B よりもCr-B間の共有結合性が高くなっていることが示唆されている。 $\text{Cr}_{23}\text{B}_{1.5}\text{C}_{4.5}$ は Cr_{23}C_6 から結晶構造が変化しない中で、Bの価電子数が置換したCよりも少ないことが、Cr-B間の共有結合性が高まった要因かもしれない。

4. まとめと今後の展望

アーク溶解法により作製した Cr_{23}C_6 および $\text{Cr}_{23}\text{B}_{1.5}\text{C}_{4.5}$ に対してSXES分析とDFT計算を行い、 Cr_{23}C_6 の化学結合状態に及ぼすBの影響について調べた。SXESで得られたB-KスペクトルとDFT計算によって B_{2p} のpDOSが良い一致を示しており、今後DFT計算による電荷密度分布から考察を深め、化学結合状態の変化が物性、特に力学特性に及ぼす影響について明らかにする予定である。

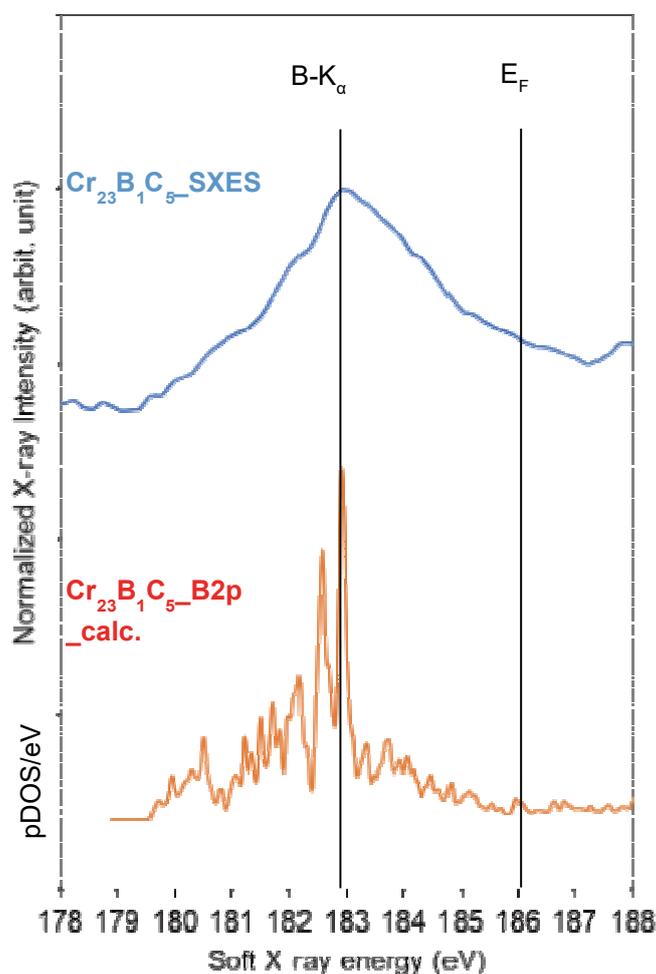


Fig.1 上段： $\text{Cr}_{23}\text{B}_{1.5}\text{C}_{4.5}$ におけるB-K α ピークのスペクトル、下段：DFT計算で得られた B_{2p} のpDOS。

高強度レーザーと構造的媒質の相互作用による 高エネルギー密度プラズマの生成と保持

岸本泰明¹, 松井隆太郎¹, 井上峻介², 宮内雄平³, 井原優希¹, 山田伊織¹, 深見一弘⁴, 坂口浩司³

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学化学研究所

³京都大学エネルギー理工学研究所

⁴京都大学大学院工学研究科

1. 研究背景と目的

次世代のエネルギー源を目指した核融合研究は、プラズマを媒質として、時空間スケールの大きく異なった磁場方式と慣性方式が 50 年を上回る歳月をかけて独自に発展し、前者は ITER (国際熱核融合炉)、後者は NIF (米国国立点火施設) において、共に燃焼プラズマを実現するレベルに到達した。特に、レーザー方式では、PW (ペタワット) クラスの超高強度レーザーによる高速点火の概念が生まれ、ブレークスルーとなっている。この強度領域のレーザーに照射された物質は電子の相対論効果に伴う非線形性が主要な役割を果たす**高エネルギー密度プラズマ**となり、従来のプラズマとは質的に異なった多様で豊富な構造やダイナミクスを創出することから、これを利用した様々な学術・応用研究が展開している。しかし、このプラズマのエネルギー密度(圧力)は 10 Gbar (バール) にもなり、磁場方式と比べると格段に高い一方、保持(閉じ込め)時間は慣性時間程度と短いことから、応用研究も対象が限られる。これは、このプラズマを、慣性時間を超えて長時間、閉じ込める(保持する)ことができれば、応用研究の自由度も格段に広がることを意味する。

高エネルギー密度プラズマを閉じ込める方法として、トカマクと同様な外部磁場を印加する方法や等価な磁場をプラズマの自己組織化機能を利用して発生する方法が考えられる。ここでは、それを実現する方法として、サブ μm オーダのロッド(円柱)集合体に高圧ガスを導入した系(構造的媒質)を考案するとともに、これに集光強度が $10^{18-20} \text{ W/cm}^2$ 領域の高強度レーザーを照射するシミュレーションを行った。その結果、プラズマ化して膨張するロッド集合体と圧縮された背景高圧ガスの境界層に数 MA オーダの電流が駆動され、これによって高エネルギー電子を閉じ込める機能を有する 10 kT オーダの自己磁場が生成されることで、プラズマが慣性時間を上回って長時間保持される(閉じ込められる)ことが分かった。さらに、レーザー強度が 10^{22} W/cm^2 領域になると、磁場強度は 100 kT に達し、プラズマの閉じ込め機能はさらに向上することも見いだしている。これは、水素・ホウ素(PB)核融合反応($\text{P}+^{11}\text{B}\rightarrow 3^4\text{He}+8.68\text{MeV}$)を実現できるプラズマであり、核融合エネルギーの実現を目指す本研究所の方針に整合する。

こうした背景を踏まえ、本研究では、プラズマ中に適切な電流路を形成することができれば磁場が維持されるとともに、その磁場が電流路を形成しているプラズマ自身を閉じ込める**自己組織化状態**を実現できる可能性に着目して、電流路を形成するために適切にターゲットを設計・作製し、それに集光強度が $10^{18-20} \text{ W/cm}^2$ 領域の高強度レーザーを照射する実験を実施する。これにより、高強度レーザーで生成した高エネルギー密度のプラズマが熱化したバルク状態として慣性時間を超えて安定に保持されるターゲット概念を創出するとともに、それをもたらす物理機構の解明と制御の方法論を開拓することを本研究の目的とする。

2. ロッド集合体の作製と高強度レーザーとの相互作用シミュレーション

2-1. **ロッド集合体の作製**: 本研究で提案する準定常強磁場生成を実現するには、シリコンロッド集合体(直径がサブ μm で高さが数 10 μm オーダの円柱状ケイ素(ロッド)が μm 間隔で複数配列した物質)の背景に高圧ガスを導入した媒質(構造的媒質)に対して、ロッドの側面方向からレーザーを照射する

必要がある。レーザーの集光径が数 μm オーダであることを考慮すると、ロッド集合体のバルクとしての特性を引き出すためには、レーザーの集光径に対して十分に小さいロッド（直径 $0.125\text{--}0.25\ \mu\text{m}$ ）を $10\ \mu\text{m}$ 以上の高さ（高アスペクト比：40-80）で作製する必要がある。2018-2020 年度に作製実績があるものは、上面（ロッド軸方向）からの照射用に調整された高さが数 μm （アスペクト比 ~ 10 ）のものであったため、本検討では、ロッドのアスペクト比を大きくするための条件出しを行った。具体的には、シリコン基板に蒸着させるクロムの膜厚およびレジスト膜厚を微調整するとともに、プラズマエッチング時の諸条件（電圧、サイクル数）を工夫した。その結果、従来よりも小さいロッド（直径 $0.25\ \mu\text{m}$ ）に対して、アスペクト比が 40 のロッド集合体の作製に成功した。図 1 は、本年度に作製したロッド集合体を電子顕微鏡で撮影したものである。集合体のエッジ付近では多少の倒壊が見られるが、上面方向からのレーザー照射には影響を及ぼさないことがわかる。本ターゲットの一部は、理研 SACLA の照射実験（2021 年 5 月）で使用された。

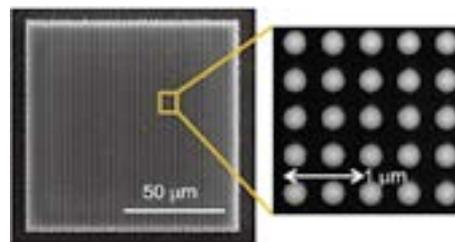


図 1. 直径 $0.25\ \mu\text{m}$ のシリコンロッドからなるロッド集合体の SEM 画像。

2-2. 相互作用シミュレーション： 上述の SACLA 実験では、ロッド集合体の上面方向（ロッド軸方向）からレーザー照射した場合、ロッド径の違いにより、プラズマの電子温度とロッドの膨張速度が大きく異なることが分かった。これを踏まえ、高強度レーザーとロッド集合体との相互作用を模擬する 2 次元粒子シミュレーションを実施し、レーザー場の伝播過程、および、電子・イオンの方向別速度分布特性の詳細を調べた。その結果、レーザー場は TM 波としてロッド間を伝播することから、ロッド集合体がメタマテリアル様の特性を有することを見いだした。また、図 2 に示すように、ロッドの表面に電流が流れることで、ロッド間に電流路が形成され、これにより kT 級の準定常強磁場が生成することも新たに見いだした。2022 年度の本拠点共同研究において、本シミュレーションと同様のパラメータ領域で T6 レーザー（京大化研）を用いた実験を実施し、この結果を検証する予定である。また、本拠点予算で製作した電子のエネルギースペクトルメータを用いて上面・側面の 2 方向での電子温度の同時測定を実施し、上述の仮説を検証する。

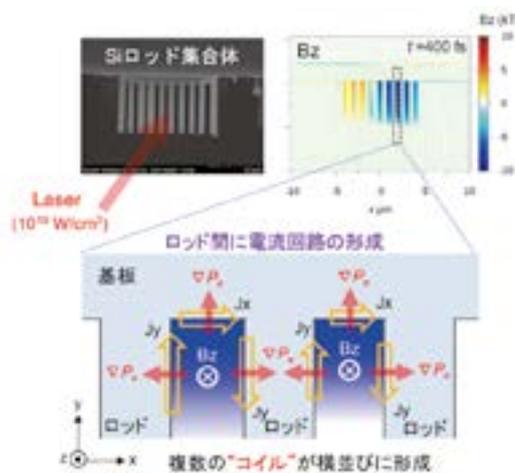


図 2 ロッド集合体の上面方向に高強度レーザーを照射する 2 次元粒子シミュレーション。図のように、ロッド間に電流路が形成されることで、kT 級の準定常強磁場が形成される。

[口頭発表リスト]

- 1.(招待講演)Y. Kishimoto, R. Matsui and K Imadera, High energy density plasma produced by the interaction between high intensity laser and structured medium,International Conference of High Energy Density Sciences 2021 (HEDS2021),April 19th, 2021, Remote e-conference.
2. (シンポジウム講演) 岸本泰明, 松井隆太郎、「レーザー照射された構造型媒質が生み出す多様な波動・構造形成現象と粒子加速の物理」、日本物理学会 第 76 回年次大会、2020.3.13、オンライン。
3. (招待講演) Y. Kishimoto, R. Matsui, N. Uehara, K. Imadera, H. Sakaguchi, K. Fukami, M. Ota, Y. Sakawa, Y. Fukuda, “Generation and application of self-organized high energy density plasma produced by the interaction between high intensity laser and structured medium”, AAPPs-DPP2019, Hefei, China, November 4, 2019.
6. (口頭・査読有) Y. Kishimoto, R. Matsui, N. Uehara, K. Imadera, H. Sakaguchi, M. Ota, Y. Sakawa, K. Fukami, Y. Fukuda, ““Confinement” of High Energy Density Plasma Based on Structured Medium and initial Experiments Using SACLA X-Rays -A New Platform Studying MCF Plasmas Using Laser-”, IFSA2019, Osaka, September 27, 2019.

環境微生物を用いたアミノ糖含有多糖の機能性向上

武田 穰¹, 森田大貴¹, 近藤敬子², 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

1. 背景・目的

Sphaerotilus montanus は河川や活性汚泥にしばしば見いだされる糸状性細菌で、細胞列を覆う薄膜(鞘)を形成する(図 1a)。鞘は安定な微視構造体であり、菌体を溶菌酵素と界面活性剤で処理すると内包されていた細胞が消失し残渣としてマイクロチューブ状の鞘が得られる(図 1b)。鞘形成能は *Sphaerotilus* 属の株に共通する形態学的特徴で、基準種である *Sphaerotilus natans* の鞘を対象として、形成機構と鞘形成高分子の化学構造の解明が行われてきた。*Sphaerotilus* 属の鞘形成すなわち糸状化は、高効率な生物学的な水処理の根幹をなす活性汚泥の沈降性と深く関連するのがその理由である。さらに、エネルギー消費を伴わず自発的に形成される秩序だった微細構造体という観点から、三次元微細造形への展開も期待されている。

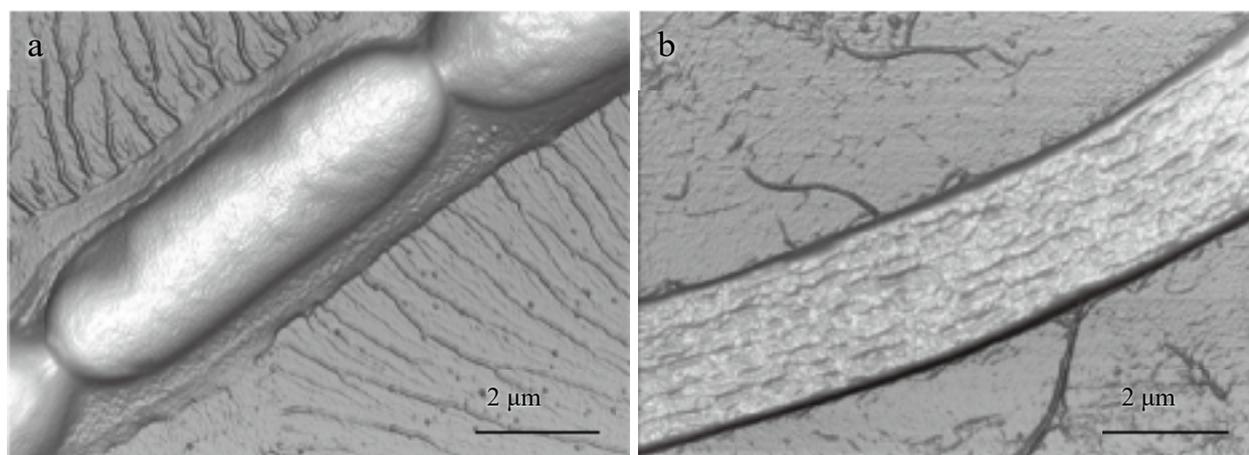


図1 *Sphaerotilus montanus* の糸状菌体 (a) と鞘 (b) の走査プローブ顕微鏡像

S. natans の鞘形成高分子はアミノ糖、ウロン酸、中性糖からなる多糖を主鎖とし、システインとグリシンからなるジペプチドの側鎖が施されている(図 2a)。そして、側鎖間に形成される S-S 結合による架橋が自発的な微細造形に必須と考えられている。また、鞘の伸長は両末端のみで進行することが明らかにされている。しかし、S-S 結合による架橋と両末端での伸長が *Sphaerotilus* 属に共通する特徴であり、末端伸長(すなわち、アミノ糖含有高分子による積層型三次元微細造形)の原動力が S-S 結合(エネルギーを投入せずとも好氣的環境下で自発的に形成される結合)であるとの結論には至っていない。そこで本研究では、積層型鞘形成に関する理解を深めるべく *S. natans* の近縁種である *S. montanus* はの鞘の分析を行うこととした。

2. 鞘形成高分子の化学構造

S. montanus を高 C/N (窒素源過多、炭素源不足)、高通気の条件下で培養することによって細胞内顆粒(炭素源貯蔵のためのポリヒドロキシ脂肪酸)が蓄積していない糸状菌体(図 1a)を得た。得られた菌体を酵素と界面活性剤で処理することによってマイクロチューブ状の鞘を得た(図 1b)。鞘の固体 NMR 測定を行ったところ、*S. natans* の鞘に類似したスペクトルが示されたことから、*S. montanus* と

S. natans の鞘の化学構造上の類似性（アミノ糖含有高分子）が示唆された。ただし、*S. natans* の鞘が 100°Cでも安定なのに対し *S. montanus* の鞘は変形するという差異が認められた。*S. montanus* の鞘は *N*-アセチル化を施すと溶解したことから、溶液 NMR 測定を行った。詳細な二次元 NMR 解析を行ったところアミノ酸のシグナルは検出されず、*S. montanus* の鞘は糖質のみ（すなわち、アミノ糖含有多糖）からなることが判明した。化学的な組成分析によってもこのことは裏付けられた。そして、*S. montanus* の鞘形成多糖の基本構造は *S. natans* の鞘形成高分子の多糖主鎖の基本構造と同じと予想された。*S. montanus* の鞘はチオペプチドグリカンリナーゼ（*S. natans* の鞘に作用する多糖リナーゼ）で分解可能であり、二種類の分解産物がほぼ等量で生じることが判明した。それぞれの分解物の二次元 NMR 解析を行ったところ、いずれも鞘形成多糖の繰返し単位（5 糖）の断片で *O*-アセチル化度が異なることが明らかとなった。これによって *S. montanus* の鞘形成多糖の化学構造の決定に至るとともに、鞘形成に S-S 結合による架橋は鞘形成に不可欠ではなく、おそらくは鞘の熱安定性の向上に寄与することが示唆された。

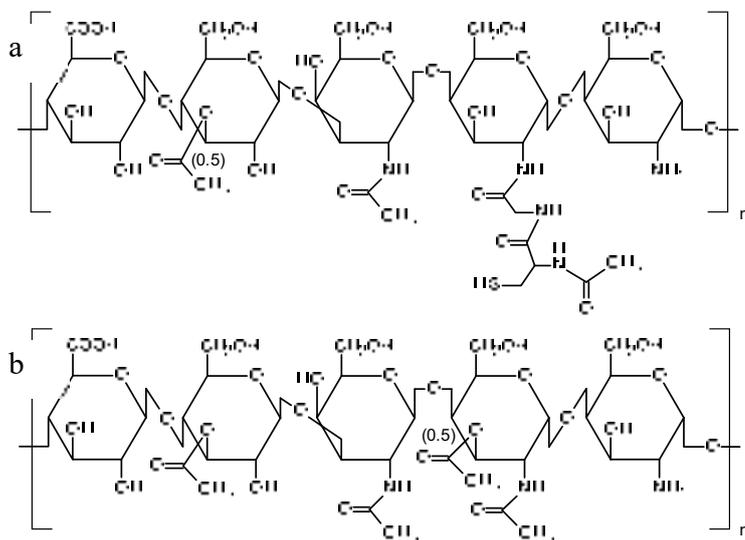


図2 *S. natans* (a) と *S. montanus* (b) の鞘形成高分子の化学構造

3. 鞘の伸長様式

S. montanus の鞘にはアミノ糖由来のアミノ基が豊富に存在することから、アミノ基蛍光標識によって鞘の伸長部位の特定を試みた。培養中の菌体に無菌的にアミノ基蛍光標識剤を短時間作用させ（菌体表面にあるアミノ基、すなわち鞘のアミノ基、のみを標識するため短時間の処理とした）、速やかに洗浄した。蛍光標識した菌体を短時間培養し蛍光顕微鏡観察を行った。蛍光標識前に存在していた部分の鞘は蛍光を発生し、標識後の培養で伸長した部位は蛍光を示さないはずである。観察によって、糸状菌体の中央部のみが蛍光を発生し、両末端には蛍光がないことがわかった。したがって、*S. montanus* の鞘は *S. natans* と同じく両末端で伸長するとの結論に至った。すなわち、積層型微細造形がアミノ糖含有多糖によって可能であることが判明した。当該多糖は同数のカルボキシ基とアミノ基を有する両性多糖であることから（図 2b）、鞘形成に関与する主な相互作用としては水素結合とともにイオン結合が想定される。おそらく、*O*-アセチル化も相互作用を強め鞘形成に寄与すると思われる。

4. 成果発表

[論文発表]

1. D. Kashiwabara, K. Kondob, R. Usami, D. Kan, I. Kawamura, Y. Kawasaki, M. Sato, T. Nittami, I. Suzuki, M. Katahira, M. Takeda, “Structural determination of the sheath-forming polysaccharide of *Sphaerotilus montanus* using thiopeptidoglycan lyase which recognizes the 1,4 linkage between α -D-GalN and β -D-GlcA”, *Int J Biol Macromol.* 183, 992-1001 (2021).

[口頭発表]

1. H. Morita, K. Kondo, S. Chida, M. Katahira, M. Takeda, “Functionalization of amino sugar-containing polysaccharides using environmental microbes”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021 年 9 月（オンライン）
2. 増沢望, 毛利智海, 中西優太, 近藤敬子, 片平正人, 武田穰, “ヘテロ二量体構造を有する新規ヒアルロン酸リナーゼ”, 日本農芸化学会 2022 年大会, 2022 年 3 月（オンライン）

バイオリファイナリーのためのセルラーゼ糖質結合モジュールとリグニンの相互作用の超高感度NMRによる解析

渡辺隆司¹, 片平正人², 西村裕志², 徳永有希²

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

化石資源の利用による環境問題が深刻化する現代において、豊富な賦存量を持つ木質バイオマスは持続的社会的構築に向けた有用な資源である。しかし、木質バイオマスをバイオ燃料や化成品原料へと変換する際には、主成分であるリグノセルロースの物理的・化学的に強固な性質が障害となる。リグノセルロース中のセルロースの変換に関しては、セルラーゼと総称される加水分解酵素群による糖化が長く研究されてきた。その中で、セルロースを分解すべきセルラーゼがリグニンに吸着してしまうことで糖化効率が低下するという問題が知られている。このような吸着を抑制し、セルラーゼによるセルロース分解を促進するために、我々は、糸状菌 *Trichoderma reesei* 由来セルラーゼである Cel7A の糖質結合モジュールとリグニン間の相互作用を超高感度 NMR によって解析することで、セルラーゼとリグニンの吸着メカニズムの解明に取り組んできた (Tokunaga *et al.*, *Sci. Rep.*, 2019; Tokunaga *et al.*, *Biotechnol. Biofuels*, 2020)。

一方で、セルラーゼによるセルロース分解を促進する他の機構として、Lytic polysaccharide monooxygenase (LPMO) という酵素が近年注目を集めている。LPMO はグリコシド結合の酸化的開裂を触媒して、多糖を分解する酵素である。セルロースに作用する AA9 ファミリー LPMO (LPMO9) は、結晶性セルロースの表面を分解して、セルラーゼによる加水分解の端緒となり得る新たなセルロース鎖末端を生じさせる。これによりセルラーゼによるセルロースの加水分解効率が向上することが報告されている。今回我々は、木材腐朽菌 *Ceriporiopsis subvermispora* 由来の LPMO9 (CsLPMO9) がセルロース糖化においてセルラーゼカクテルと高いシナジー効果を発揮することを示した。また、CsLPMO9 の立体構造を決定し、基質であるセルロースへの結合に関与するアミノ酸残基を同定した。

はじめに 2,6-dimethoxy phenol を基質として CsLPMO9 の酸化活性を検証したところ、同条件で検証された他の LPMO9 に比べて高い比活性を持つことが明らかとなった。さらに、CsLPMO9 を微結晶セルロース (Avicel PH-101, 以下 Avicel) およびリン酸膨潤セルロース (PASC) に対して作用させたところ、どちらの基質からもセロオリゴ糖酸化物の生成が確認された。このことから、CsLPMO9 はセルロースに対しても酸化活性を有することが示された。

続いて、各種濃度比率で混合した CsLPMO9 と市販セルラーゼカクテル (Celluclast 1.5L, Novozymes) を用いて Avicel および PASC の糖化反応を行い、生成した還元糖量を呈色定量した。CsLPMO9 のみ、または市販セルラーゼカクテルのみを添加した系でも同様の反応を行い、次式によりシナジー効果 (DS) を算出した。ここで、 Y_C 、 Y_L および Y_{CL} は、それぞれセルラーゼカクテルのみ、CsLPMO9 のみ、および両者を混合した系の還元糖収量である。

$$DS = \frac{Y_{CL}}{Y_C + Y_L}$$

どちらの基質においても CsLPMO9 を 37.5 $\mu\text{g/mL}$ 、市販セルラーゼカクテルを 12.5 $\mu\text{g/mL}$ 添加した系で DS は最大となり、Avicel では 8.5 倍、PASC では 3.2 倍となった(図 1)。先行研究における反応条件が統一されていないため比較は困難であるが、CsLPMO9 のシナジー効果は、同じ基質でこれまで報告されている他の LPMO9 よりも高い値であった。このことから、CsLPMO9 はセルロースの酵素糖化に有用な酵素と期待される。

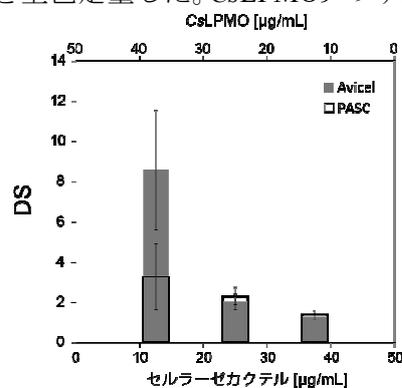


図 1 CsLPMO9 とセルラーゼカクテルのシナジー効果

さらに、CsLPMO9 の立体構造を決定した結果、CsLPMO9 の全体構造および活性中心の構造は典型的な LPMO9 の特徴を有していることが確認された。また、基質であるセロオリゴ糖との複合体構造が決定されている他の LPMO9 (PDB ID: 6YDE および 5NLS) との比較より、基質結合に関与するアミノ酸を推定した (図 2)。その結果、CsLPMO9 は LPMO9 によく保存された Tyr198 の他に、さらに 2 つのチロシン残基 (図 2 下線部) を基質結合同面に持つことが明らかになった。そこで、これらのチロシン残基をアラニン残基に置換した Y27A/Y74A 変異体を作製し、野生型 CsLPMO9 と基質吸着能を比較した。Avicel に CsLPMO9 と Y27A/Y74A 変異体をそれぞれ添加し、溶液中の全タンパク質量と、上清中のタンパク質量の差から Avicel に吸着したタンパク質量を求めた。変異体は野生型に比べて基質への吸着割合が低下していたことから、CsLPMO9 の Tyr27 と Tyr74 が基質への結合に関与することが示された。

本研究により、CsLPMO9 が高い酸化活性、およびセルラーゼとの高いシナジー効果を持つことが明らかとなった。したがって、CsLPMO9 はセルロースの酵素糖化に対して有用な酵素と期待される。さらに、今回 CsLPMO9 の構造学的知見を得、基質結合に関与するアミノ酸残基を同定した。この成果は、今後よりセルロースの糖化に適した酵素を開発していく上で、重要な知見になると考えられる。

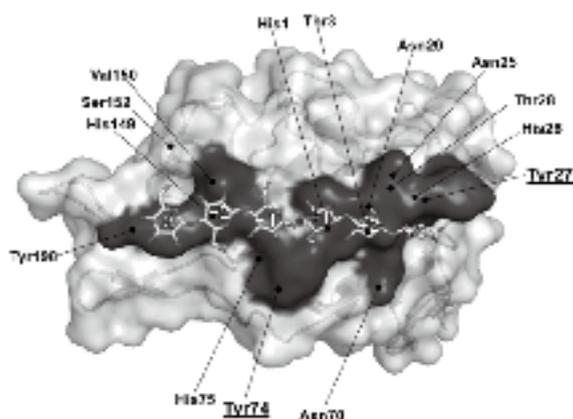


図 2 基質結合への関与が予想されるアミノ酸残基

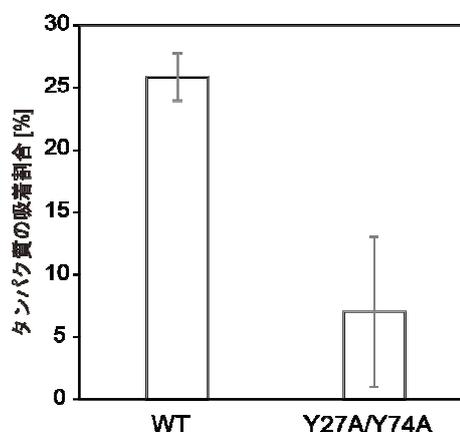


図 3 野生型 CsLPMO9 (WT) と Y27A/Y74A 変異体の基質吸着能

[論文発表リスト]

1. Huyen Nguyen, Keiko Kondo, Yusei Yagi, Yu Iseki, Nagi Okuoka, Takashi Watanabe, Bunzo Mikami, Takashi Nagata, Masato Katahira, "Functional and structural characterization of a lytic polysaccharide monooxygenase, which cooperates synergistically with cellulases, from *Ceriporiopsis subvermispota*", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (in press).

[口頭発表リスト]

1. T. Watanabe, Y. Tokunaga, T. Nagata, K. Kondo, M. Katahira, "Interaction analysis between cellulase carbohydrate-binding module and lignin by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery", *The 12th International Symposium of Advanced Energy Science*, 7th-8th, September, 2021, online (Poster presentation).
2. 井関優侑, 奥岡奈宜, 橋爪知弘, 近藤敬子, 永田崇, 片平正人, 渡辺隆司, "広葉樹リグニンとセルロース共存下における溶解性多糖モノオキシゲナーゼの反応性解析", 第 66 回リグニン討論会, 2021 年 11 月 4-5 日 online, (Poster presentation).
3. 奥岡奈宜, 徳永有希, 井関優侑, 橋爪知弘, 近藤敬子, 永田崇, 片平正人, 渡辺隆司, "選択的白色腐朽菌の溶解性多糖モノオキシゲナーゼによる人工リグニンとセルロースの共役反応系の解析", 第 66 回リグニン討論会, 2021 年 11 月 4-5 日 online, (Poster presentation).

核融合炉ブランケット用機能性被覆の水素同位体透過挙動に 対する照射－腐食相乗効果

近田拓未¹, 三浦颯太¹, 藤原輝¹, 法月亮介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

ゼロエミッションエネルギーの実現で期待されている D-T 核融合炉では、重水素とトリチウムを燃料として利用する。これらの水素同位体は金属材料中を高温下にて速く拡散することから、特に放射性物質であるトリチウムの透過漏洩が課題とされている。そこで、トリチウムの透過を抑制する機能性被覆を構造材料表面に施す研究が進展し、酸化エルビウムや酸化イットリウム、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 等のセラミックス被覆が優れた透過低減性能を有することが示された。また、液体のトリチウム増殖材を使用する液体ブランケットシステムにおいては、炉内における放射線照射影響に加えて液体増殖材による腐食影響による被覆の劣化が懸念されている。先行研究において、液体リチウム鉛 (Li-Pb) 腐食に対する照射効果、水素同位体透過に対する腐食影響がそれぞれ調べられているが、実機においては照射と腐食の影響を同時に受けることから、その複合的な影響下においても被覆は透過低減性能を維持する必要がある。本研究では、被覆の水素同位体透過挙動に対する照射と腐食の相乗効果を解明するために、重イオン照射後の ZrO_2 被覆に対して、液体 Li-Pb 曝露環境下にて重水素透過試験を実施した。

2. 実験

低放射化フェライト鋼 F82H 平板に、有機金属分解法にて膜厚 700 nm 程度の ZrO_2 被覆を作製した。試料に 6.0 MeV の Ni^{2+} を室温下で照射し、被覆内に 4.0 dpa の損傷密度を与えた。その後、液体 $Li_{15.7}Pb_{84.3}$ 曝露環境下にて重水素透過試験を行った。液体 Li-Pb はグローブボックス内にて合成を行い、1 cm の高さとなるまで被覆上に導入した。透過試験は、導入圧力 10~80 kPa、試験温度を 300~600 °C にて実施した。重水素透過フラックスの経時変化をもとに被覆の拡散係数を計算し、また、透過と拡散における活性化エネルギーを、それぞれアレニウスプロットから計算した。

3. 結果・考察

Ni 照射にて 4.0 dpa の損傷密度を与えた ZrO_2 被覆試料における重水素透過フラックス、拡散係数、およびそれらの活性化エネルギーを図に示す。測定の順番を表す数字を各プロットの隣に記した。図中に示した F82H 基板と非照射 ZrO_2 被覆の活性化エネルギーは、過去の研究をもとに計算した値である。照射後の ZrO_2 被覆試料の透過フラックスは、450 °C にて基板の 1/13000 に減少し、非常に優れた透過低減性能を示した。また、透過フラックスは 450~550 °C にて温度に依存して増加したのに対し、拡散係数については 400~500 °C にて温度依存性の増加が確認された。この時の透過における活性化エネルギー E_P は 182 kJ mol^{-1} 、拡散における活性化エネルギー E_D は 59 kJ mol^{-1} と見積もられ、共に非照射試料よりも大きな値となった。照射によって被覆の粒界付近に欠陥が形成され、重水素の粒界拡散が阻害されたために、拡散の活性化エネルギーが増加したと考えられる。その一方で、Li-Pb 腐食による腐食生成物層の形成に伴って透過フラックスが減少したものの、非常に薄い層であるため拡散の障壁とはならず、透過フラックスと拡散係数の挙動に差異が生じたと予想される。600 °C の試験以降はどちらの活性化エネルギーも減少し、 $E_P = 68 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $E_D = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。 E_P は非照射試料と同等の値に、 E_D は非照射試料および F82H 基板と同等の値となったことから、熱によって照射欠陥が回復し、重水素の拡散障壁が緩和されたと考えられる。以上の結果から、腐食生成物層および照射欠陥が複合的に作用することで、水素同位体透過の素過程に大きな影響を与えることが明らかになった。

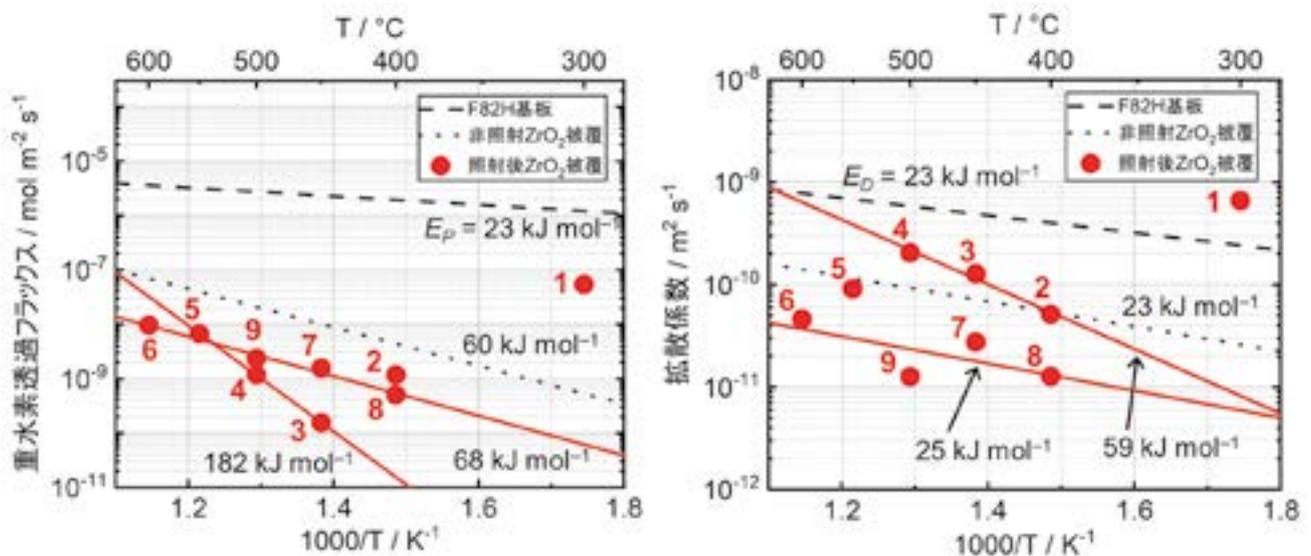


図 4.0 dpa の損傷密度を与えた ZrO_2 被覆の液体 Li-Pb 曝露環境下における重水素透過フラックスおよび拡散係数の温度依存性

[論文発表リスト]

1. Sota Miura, Kazuki Nakamura, Erika Akahoshi, Sho Kano, Juro Yagi, Yoshimitsu Hishinuma, Teruya Tanaka, Takumi Chikada, “Lithium-lead corrosion behavior of zirconium oxide coating after heavy-ion irradiation”, Fusion Engineering and Design 170 (2021) 112536.
2. Sota Miura, Kazuki Nakamura, Erika Akahoshi, Juro Yagi, Yoshimitsu Hishinuma, Teruya Tanaka, Takumi Chikada, “The synergy of heavy-ion irradiation and lithium-lead corrosion on deuterium permeation behavior of ceramic coating”, Nuclear Materials and Energy, under revision.

[受賞、プレス発表等]

日本原子力学会 2020 年秋の大会学生ポスターセッション優秀賞（日本原子力学会）、2020 年 9 月 17 日、三浦颯太、液体ブランケット用機能性被覆の照射－腐食相乗効果（中村 和貴、赤星 江莉加、叶野翔、八木 重郎、菱沼 良光、田中 照也、近田 拓未）

[口頭発表リスト]

1. Takumi Chikada, “Science and technology of multifunctional ceramic coating for fusion reactor”, 参加者総数約 500, 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14), December 13, 2021, Virtual Conference. (Invited talk)
2. Takumi Chikada, “Development of ceramic coatings with hydrogen, corrosion, irradiation, and electrical resistance”, 参加者総数約 50, SurfCoat Korea 2021, May 28, 2021, Virtual Conference. (Keynote speech)
3. Takumi Chikada, “Recent advances in multi-functional coating research for fusion reactors”, 参加者総数 1000 以上, THERMEC'2021 (11th International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials), June 4, 2021, Virtual Edition. (Invited talk)
4. Sota Miura, Kazuki Nakamura, Erika Akahoshi, Juro Yagi, Yoshimitsu Hishinuma, Teruya Tanaka, Takumi Chikada, “The synergy of heavy-ion irradiation and lithium-lead corrosion on deuterium permeation behavior of ceramic coating”, 20th International Conference on Fusion Reactor Materials, October 27, 2021, Virtual Conference. (poster)
5. 三浦 颯太、中村 和貴、赤星 江莉加、八木 重郎、菱沼 良光、田中 照也、近田 拓未、“機能性セラミックス被覆の重水素透過挙動に対する照射－腐食相乗効果”、第 38 回プラズマ・核融合学会年会、2021 年 11 月 24 日、オンライン開催

核磁気共鳴分光法を用いた相分離阻害の分子機構の解析と生理的意義の解明

黒川理樹¹, 片平正人², 永田崇², 山置佑大², 近藤敬子²

¹ 埼玉医科大学医学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

Translocated in liposarcoma/Fused in sarcoma (TLS/FUS)は、遺伝子発現をはじめ種々の制御に携わる多機能性の RNA/DNA 結合蛋白質である。TLS は濃度、pH、塩濃度、温度、共存する核酸などの周囲環境に応じて、分散状態から相分離や凝集を起こすことが知られている。可逆的な相分離は、様々な細胞機能の制御に重要な役割を果たすと考えられ、近年盛んに研究が行われている。一方で、不可逆的な TLS の凝集は amyotrophic lateral sclerosis (ALS)等の神経変性疾患をもたらす。

我々は TLS の生理的機能の一つである CyclinD1 遺伝子の転写制御に関連した研究を進めてきた。TLS は CyclinD1 遺伝子のプロモーター領域から転写される非コード RNA (pncRNA-D)と結合し、それを契機として CyclinD1 遺伝子の転写抑制をもたらすことが知られている。これまでの研究で、pncRNA-D と TLS から互いの相互作用に重要な配列を見出した (図 1a、Yoneda *et al.*, 2016)。さらに、pncRNA-D のメチル化(m6A)修飾が、TLS との相互作用および Cyclin D1 遺伝子の発現制御に影響を与えることを示した(図 1a、Yoneda *et al.*, 2020)。また、pncRNA-D が TLS の C 端領域に結合することで、TLS の構造が N 端と C 端が近接した閉じた構造から開いた構造へと大きく変化することを明らかにした (図 1b、Hamad *et al.*, 2020)。

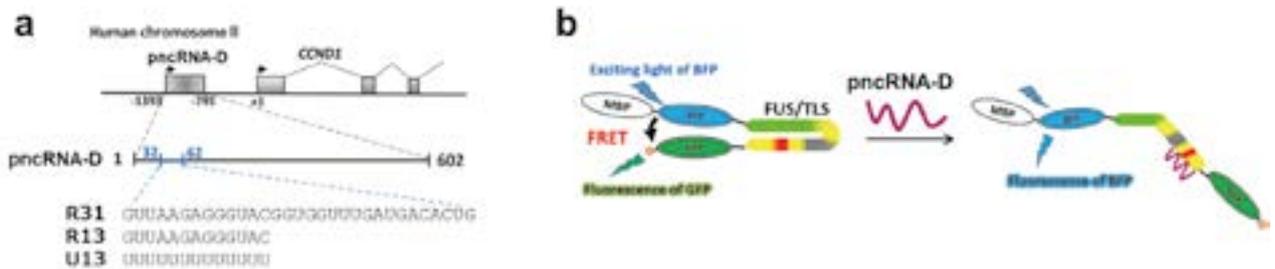


図 1 pncRNA-D 中の TLS との相互作用配列 (a) および pncRNA の結合による TLS の構造変化 (b)

我々はこれまでの研究において、TLS の C 端と N 端にそれぞれ蛍光タンパク質 BFP と GFP を連結させ、BFP と GFP 間の fluorescence resonance energy transfer (FRET)を観測することで、pncRNA-D の結合に伴う TLS の構造変化 (図 1)を捉える系を確立した。この際、TLS 溶液のピペッティングにより、BFP と GFP の蛍光強度がどちらも低下することを見出した。そこで、異なる回数ピペッティング操作を施した TLS 溶液について蛍光顕微鏡像を観測したところ、ピペッティング回数の増加に伴って溶液中に粒子が形成することが明らかとなった。続いて、粒子形成が相分離によるものか凝集によるものかを検証するため、透過型電子顕微鏡による観測を行った。粒子が球状ではなく不定形であったことから、ピペッティング操作に伴う粒子形成は TLS の凝集によるものであることが分かった。以上の結果から、ピペッティング操作によるせん断応力は TLS の凝集を促すことが示された。

一方、TLS に pncRNA-D を添加した後に同様のピペッティング操作を行ったところ、TLS 単体の場合とは異なり、ピペッティング回数に応じた BFP と GFP の蛍光強度の継続的な低下は認められず、BFP と GFP 間の FRET 効率の低下 (BFP の強度減少と GFP の強度増加) が観測された (図 3)。このことは、pncRNA-D 存在下では、TLS の凝集は阻害され、pncRNA-D の結合による TLS の閉じた構造から開いた構造への構造変化が起きることが示唆された。さらに、pncRNA-D による TLS 凝集の阻害は、蛍光顕微鏡観察および TEM によっても実証された。

また、TLS 結合能を持つ pncRNA-D の部分

配列 R31 および R13 (図 1) を添加した系においても、pncRNA-D と類似の結果が得られたことから、部分配列も TLS の凝集阻害効果を持つことが示された。一方、R13 と同じ長さのポリウラシル配列 (U13) 存在下では TLS の凝集が起こったことから、U13 には凝集阻害効果は無いことが示された。以上より、pncRNA-D による TLS の凝集阻害効果は RNA 配列に依存するものであることが判明した。

本研究の成果により、TLS と pncRNA-D との特異的結合は、TLS に構造変化をもたらすだけでなく、TLS の相転移にも影響を及ぼすことが明らかとなった。この知見は、TLS を介した遺伝子転写制御の機構の解明に寄与するだけでなく、神経変性疾患の治療における凝集阻害剤としての RNA の可能性を示すものである。

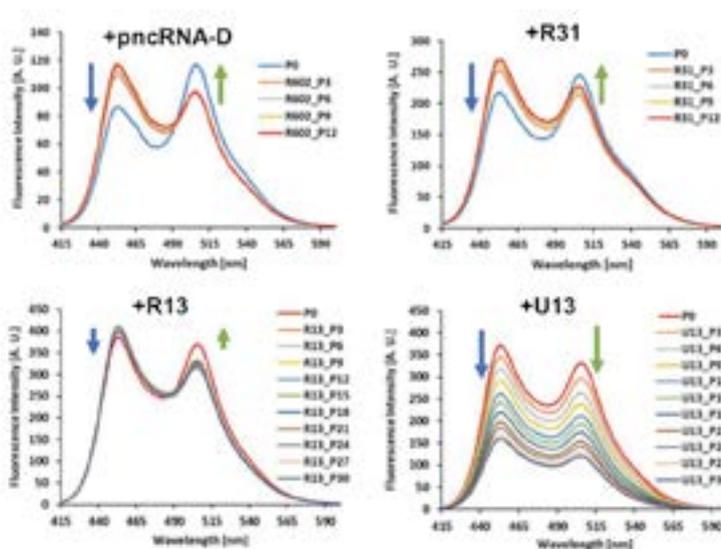


図 3 RNA との特異的相互作用による TLS の凝集阻害

[論文発表リスト]

1. Ryoma Yoneda, Naomi Ueda, Riki Kurokawa, “m6A Modified Short RNA Fragments Inhibit Cytoplasmic TLS/FUS Aggregation Induced by Hyperosmotic Stress”, *International Journal of Molecular Sciences*, Vol.22, 11014, Oct. 12, 2021.
2. Nesreen Hamad, Ryoma Yoneda, Masatomo So, Riki Kurokawa, Takashi Nagata, Masato Katahira, “Non-coding RNA suppresses FUS aggregation caused by mechanistic shear stress on pipetting in a sequence-dependent manner”, *Scientific Reports*, Vol.11, 9523, May. 4, 2021.

[口頭発表リスト]

(ワークショップオーガナイザー)

1. 黒川理樹, 片平正人, “Molecular Biology of Aggregation-Regulation of Phase separation and Aggregation Formation Contributes to Risk Management of Cells-“ 第 44 回分子生物学会年会, 2021 年 12 月 3 日, 神奈川県 (発表)
2. 黒川理樹, “Transcription regulatory lncRNA represses phase separation of TLS/FUS-Molecular linkage of lncRNA to phase separation by TLS in cellular functions-“ 第 44 回分子生物学会年会, 2021 年 12 月 3 日, 神奈川県
3. 米田竜馬, 上田奈緒美, 黒川理樹, “The effect of m6A RNA on LLPS of TLS/FUS “ 第 44 回分子生物学会年会, 2021 年 12 月 3 日, 神奈川県 (Poster presentation).
4. R. Kurokawa, N. Hamad, R. Yoneda, M. So, K. Kondo, Y. Yamaoki, T. Nagata, M. Katahira, “Analysis of fused in sarcoma aggregation caused by shear stress and suppression of aggregation by non-coding RNA” *The 12th International Symposium of Advanced Energy Science*, 7th-8th, September, 2021, online (Poster presentation).

タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉における合金元素の影響

波多野雄治¹, 汪 京¹, 松本あずさ², 檜木達也³, 藪内聖皓³

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富山大学大学院理工学教育部

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉プラズマ対向材料であるタングステン (W) が中性子照射を受けると、照射欠陥による捕捉効果のため水素同位体保持量が著しく増大する。これは、真空容器内のトリチウム滞留量の増大につながる重要な問題である。このような観点から我々は、合金元素の添加により照射欠陥の生成と水素同位体保持量の増大を抑制することを目指して研究を進めている。

これまでに、5 at.%のレニウム (Re) を添加した W に対し複合ビーム材料照射装置 DuET を用いて Fe イオンを照射し、500 °C以上の高温では照射の影響を著しく低減できることを見出した[1]。これは、空孔およびその集合体の形成が抑制されたためであることが確認されている[1]。Suzudo と Hasegawa が行った DFT 計算によると、Re は W 自己格子間原子とクラスタを形成し、自己格子間原子の移動度を低減する[2]。このため、Re 添加により空孔と W 自己格子間原子の再結合が促進され、空孔形成が抑制されるとの説明がなされている[2]。一方で、Suzudo らは他の合金元素と W 自己格子間原子との相互作用も DFT 計算で予想し、クロム (Cr) は Re より強く W 自己格子間原子と引力的に相互作用するものの、モリブデン (Mo) はほとんど相互作用せず、タンタル (Ta) は逆に斥力的に相互作用すると予測している[3]。そこで昨年度までに W-2.5%Mo、W-5%Ta、W-0.3%Cr 合金を調製し、800 °Cで同様に DuET で 6.4 MeV Fe イオンを照射したうえで重水素 (D) 保持特性を調べたところ、Suzudo らが予測した W 自己格子間原子との相互作用の強さとよく対応し、W-0.3%Cr 合金では W と比べ照射後の D 保持量が著しく小さかったのに対し、W-2.5%Mo および W-5%Ta 合金では W と同程度であった[4]。しかし、空孔濃度との相関は調べられておらず、また照射温度依存性も明らかになっていなかった。

そこで今年度は、DuET により W-0.3%Cr 合金に 250 °C、500 °C、800 °C、1000 °Cで Fe イオンを照射し、D 保持量の照射温度依存性を調べた。また、Fe イオン照射した W-0.3%Cr、W-2.5%Mo および W-5%Ta 合金中の空孔型欠陥の濃度を陽電子寿命測定により評価した。

2. 実験

試料には W および W-0.3%Cr、W-2.5%Mo、W-5%Ta 合金板材 (10×10×0.5 mm) を用いた。表面を研磨したのち、真空中 (10⁻⁵ Pa) で 1000 °Cに 1 時間加熱した。これらの試料に京都大学 DuET にて 800 °Cで 6.4 MeV の Fe イオンを 0.26 dpa (ブラッグピーク位置) まで照射したのち、²²Na 線源を用いて陽電子寿命を測定した。W-0.3%Cr 合金については、250 °C、500 °C、1000 °Cでも同様の照射を行い、100 kPa の D₂ ガスに 400 °Cで 10 時間曝露したうえで、D 保持量を昇温脱離法で評価した。

3. 結果および考察

図 1 に W、W-3%Cr 合金、W-5Re 合金試料の陽電子寿命を示す。純 W では照射前の陽電子寿命は 134 ps であったが、照射後は約 170 ps に増大した。これは、照射により空孔やその集合体が形成されたためである。W-2.5%Mo および W-5%Ta 合金でも、Fe イオン照射により陽電子寿命が同程度増大した。一方で、W-5%Re および W-0.3%Cr 合金では、523 K での照射後は僅かな陽電子寿命の増大が見られたが、より高温で照射した場合はほとんど変化がなかった。以上のことから、Cr 添加により照射後の空孔型欠陥の密度が著しく低下することが確認された。図 2 に、昇温脱離法で求めた照射試料中の D 保持量の照射温度依存性を示す。W と比較して、W-5Re および W-0.3Cr 合金の D 保持量は小さかつ

た。W と合金試料との差は、250°Cでは小さかったが、照射温度の上昇と共に増大した。これは、W-3%Cr 合金において 250°Cでの照射後はわずかな陽電子寿命の増大が見られたが、高温照射後は変化が見られなかったこと、すなわち、高温照射後は空孔型欠陥の密度が著しく低いことと対応している。興味深いことに、W-5%Re 合金と W-0.3%Cr 合金の間で D 保持量の照射温度依存性にほとんど違いが見られなかった。これは、照射下における空孔型欠陥の回復の律速過程が両合金で同じであることを示唆している。今後、空孔型欠陥の回復メカニズムについての考察を進める。

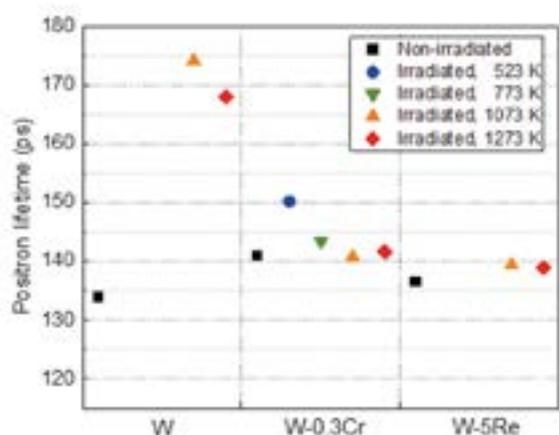


図 1 Fe イオン照射試料における陽電子寿命

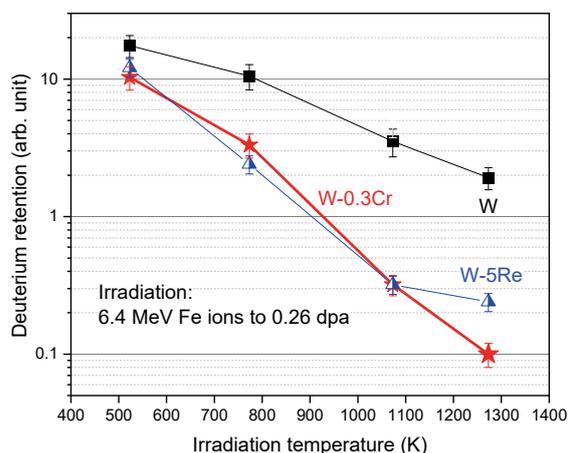


図 2 Fe イオン照射した W, W-5Re 合金, W-0.3Cr 合金中の重水素保持量の照射温度依存性

参考文献

- [1] Y. Hatano, K. Ami, V. Kh. Alimov, S. Kondo, T. Hinoki, T. Toyama, M. Fukuda, A. Hasegawa, K. Sugiyama, Y. Oya, Y. Oyaidzu, T. Hayashi, Nucl. Mater. Energy, **9**(2016)93-97.
- [2] T. Suzudo, A. Hasegawa, Sci. Rep., **6**(2016)36738.
- [3] T. Suzudo, T. Tsuru, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater., **505**(2018)15-21.
- [4] J. Wang, Y. Hatano, T. Hinoki, V. Kh. Alimov, A. V. Spitsyn, N. P. Bobyr, S. Kondo, T. Toyama, H. T. Lee, Y. Ueda, T. Schwarz-Selinger, J. Nucl. Mater. **545**(2021)152749.

[論文発表リスト]

- [1] J. Wang, Y. Hatano, T. Hinoki, T. Toyama, T. Suzudo, T. Hinoki, V. Kh. Alimov, T. Schwarz-Selinger, "Suppression of vacancy formation and hydrogen isotope retention in irradiated tungsten by addition of chromium", J. Nucl. Mater. **559** (2022) 153449.

[口頭発表リスト]

- [1] J. Wang, Y. Hatano, T. Toyama, T. Suzudo, T. Hinoki, "Suppression of vacancy formation and hydrogen isotope retention in irradiated W-Cr alloy", 15th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Fusion Reactor Materials, 2021年5月24日~28日, オンライン.
- [2] Y. Hatano, H. Hirose, T. Hinoki, "Impact of irradiation on tritium release from tungsten", 20th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2021年10月24日~29日, オンライン. (ポスター)
- [3] 波多野雄治, 汪 京, 外山 健, 鈴木知明, 檜木達也, "タングステン中の照射欠陥形成および水素同位体捕捉に及ぼす合金元素の影響", プラズマ・核融合学会第38回年会, 2021年11月22日~25日, オンライン.
- [4] 波多野雄治, 汪 京, 外山 健, 信太祐二, 大矢恭久, 檜木達也, "タングステンの耐照射特性および水素同位体保持特性に及ぼすレニウムおよびクロムの影響", 日本原子力学会 2022年春の年会, 2022年3月16日~18日, オンライン.

核磁気共鳴分光法を用いた含フッ素化合物の構造解析

松本一彦¹, 伊山春花¹, 才村正幸², 山置佑大², 永田崇², 片平正人², 萩原理加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. 緒言

厳密な意味での「Naked Fluoride Ion」は溶媒のない真空下でのみ存在するが、大きな有機カチオン（通常有機カチオン）と組み合わせられたフッ化物イオンは、極めて強い塩基性を示し、化学反応を考える上で「Naked Fluoride Ion」とみなされている（図1に例を示す）。この「Naked Fluoride Ion」は高い反応性を示すため多くのフッ素化反応やルイス酸塩基反応へ応用されているが、反応性の高さ故に有機カチオンや溶媒とも反応してしまうことが知られている。また、置換反応で有機物にフッ素を導入する場合、フッ化物イオンの塩基性が高すぎると競合する脱離反応が起きやすいため、反応収率が低下する。これに対し水素結合によりフッ化物イオンを安定化させることが試みられており、このような状態においても一部のフッ素化反応では十分な反応性が確認されている。^[1,2] 我々の研究室では「Partially Naked Fluoride Ion」として、最小限の水素結合で反応性の高いフッ化物イオンを安定化させることにより、反応性をある程度維持したまま有機カチオンと共存させることを試みた。その一例である[C₂C₁im]F (C₂C₁im⁺ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)にエチレングリコール(EG)を配位させたものは、フッ化物イオンがイミダゾリウム環のプロトンとジオールのプロトンで安定化されていることが分かっている。^[3,4] また、アルコールに溶解したフッ化物イオンという観点からは、アルカリ金属フッ化物も一連のジオールに溶解することが分かっており、X線結晶構造解析、核磁気共鳴法(NMR)、赤外分光法(IR)の結果から、フッ化物イオンとジオールのOH基の間に極めて強い相互作用があることが明らかになっている。これらの背景に基づいて、本研究ではフッ素化されたアルコールであるヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解したフッ化セシウム中のフッ化物イオンがアルコールとの間に作る相互作用について、X線結晶構造解析、NMR、IRによって調べた。フッ素化アルコールは非フッ素化アルコールと比較して、OH基の酸性度が高くなるため、フッ化物イオンと強い水素結合を形成すると考えられる。

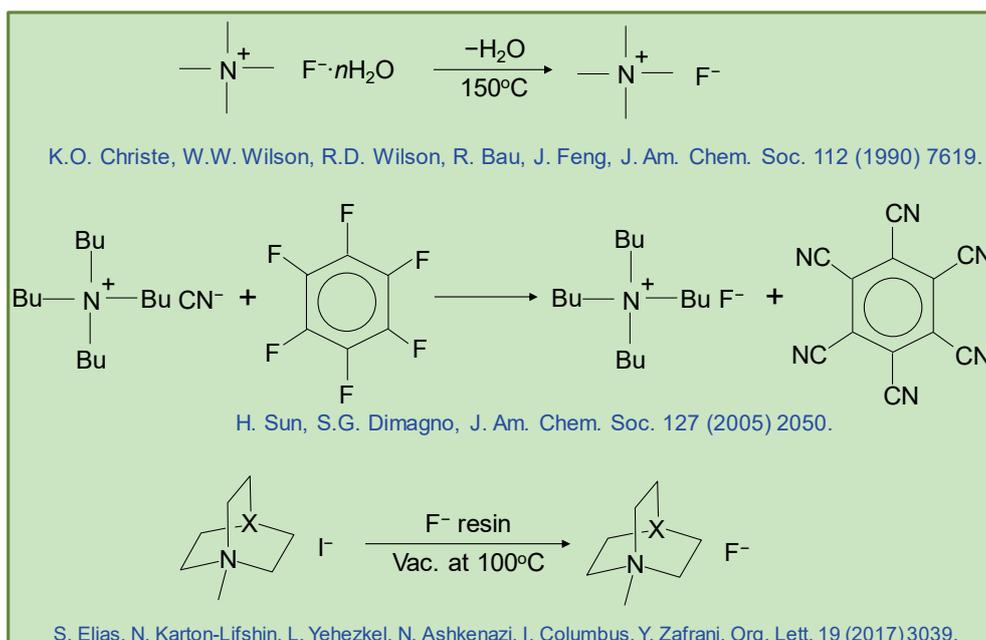


図1 Naked Fluoride Ion の例.

2. 実験

すべての試料は、グローブボックス中の乾燥した Ar 雰囲気下で取り扱った。CsF は使用前に 300°C で真空乾燥した。HFIP は使用前にモレキュラシーブスを加えて十分乾燥した。得られた試料を再結晶することで単結晶を成長させ、X 線構造解析で結晶構造を決定した。IR スペクトルは、Bruker Alpha II を用いて ATR 法で測定した。¹H 及び ¹⁹F-NMR はスペクトルは JEOL ECA600 NMR スペクトロメータで測定した。

3. 結果と考察

CsF の HFIP への溶解度を調べたところ、1.9 M という高い濃度で溶解することが分かった。単結晶 X 線構造解析の結果によると、Cs[F(HFIP)₃] (CsF : HFIP = 1 : 3) が濃厚溶液から結晶化し、この結晶構造中では、フッ化物イオン一つが三つの HFIP の OH 基と一つの Cs⁺ に強く配位されていることが分かった。IR スペクトルからは、CsF の濃度が増加するにつれて、HFIP の OH 振動モードが低波数シフトすることが確認された。図 2 に 1.9 M CsF-HFIP 溶液の ¹H-NMR スペクトルを示す。低濃度のスペクトルと比較して、HFIP の OH 基に帰属されるピーク a は大きく低磁場シフトする一方で、2 位の水素に帰属されるピーク b はあまり濃度に依存しないことが分かった。以上のことから、溶液中においてもフッ化物イオンは HFIP の OH 水素と強い相互作用を示すことが分かった。

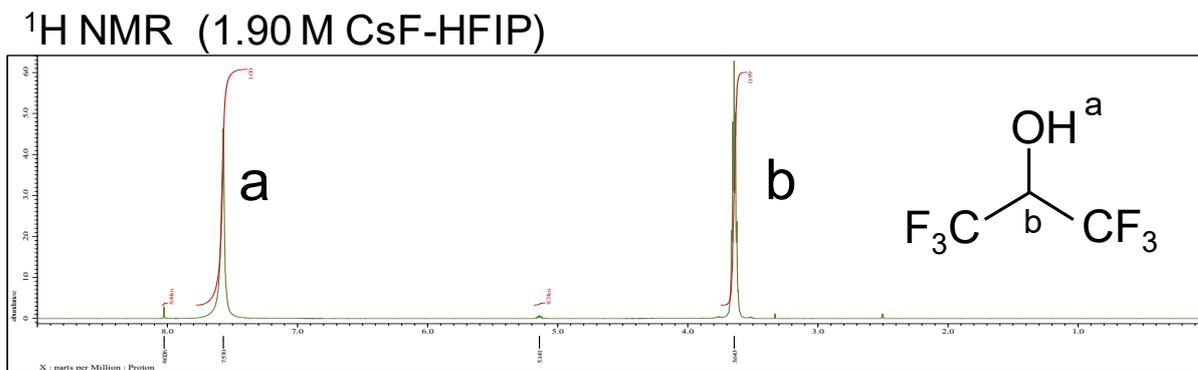


図 2 1.90 M CsF-HFIP 溶液の ¹H-NMR スペクトル。

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

○伊山春花, 松本一彦, 萩原理加, “フッ化セシウム-ヘキサフルオロイソプロパノール錯体の構造と性質

質”, 第 44 回日本フッ素化学会, 2021/11/15, オンライン。

Kazuhiko Matsumoto, Yuto Tonouchi, Haruka Iayama, Rika Hagiwara, “Complex Salts of Alkali Metal Fluoride and Alcohols”, Pacificchem2021, Symp. #243, 2021/12/21, オンライン。

[1] J. W. Lee, M. T. Oliveira, H. B. Jang, S. Lee, D. Y. Chi, D. W. Kim, C. E. Song, Chem. Soc. Rev., 45 (2016) 4638.

[2] K. M. Engle, L. Pfeifer, G. W. Pidgeon, G. T. Giuffredi, A. L. Thompson, R. S. Paton, J. M. Brown, V. Gouverneur, Chem. Sci. 6 (2015) 5293.

[3] Z. Chen, Y. Tonouchi, K. Matsumoto, M. Saimura, R. Atkin, T. Nagata, M. Katahira, R. Hagiwara, J. Phys. Chem. Lett., 9 (2018) 6662.

[4] Zhengfei Chen, Yuto Tonouchi, Kazuhiko Matsumoto, Seiji Tsuzuki, Takashi Nagata, Masato Katahira, Rika Hagiwara, J. Fluorine Chem., 239 (2020) 109637.

[5] Y. Tonouchi, K. Matsumoto, T. Nagata, M. Katahira, R. Hagiwara, Inorg. Chem. 2020, 59, 6631.

タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす 高エネルギーHe 照射影響

大矢恭久¹, 芦沢京祐¹, 小山優輝¹, 平田詩織¹, 檜木達也²

¹ 静岡大学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. 目的

核融合炉では、プラズマ対向材料であるタングステンは、重水素プラズマやトリチウムプラズマだけでなく、DT 核融合反応によって生成される中性子やヘリウムにもさらされる。トリチウム原子は、タングステン表面に衝突し、冷却剤に向かって移動し、トリチウムの損失と冷却剤の汚染につながる。これらの評価は核融合炉の自己充足性や安全性の観点から重要であり、水素同位体の挙動を正確に予測するためには、原型炉ダイバータ環境に近い高温で、広範囲に研究する必要がある。トリチウム透過の評価には、水素同位体の軽水素や重水素を含めたデータベースが必要であり、水素同位体効果の影響に関するデータは不足している。さらに、ヘリウムはヘリウムバブルの形成や水素同位体トラップサイトを占有する。これは、水素同位体の保持特性に大きな影響を与える。中性子照射はサンプル全体に損傷をもたらすため、水素同位体の保持だけでなく、拡散と透過も中性子照射による損傷の影響を受ける可能性がある。したがって、水素同位体の挙動を正確に予測するために、ヘリウムや中性子の影響と組み合わせて、核融合に関連する高温で広範囲に研究する必要がある。先行研究では、プラズマ対向壁タングステンにおける水素同位体透過挙動評価を、ガス駆動透過(GDP)実験を用いて明らかにし、照射欠陥が導入されると水素を捕捉し拡散障壁となり透過経路に滞留することにより他の水素の透過経路を減少させるため水素透過率および拡散係数が減少することが報告されている。核融合炉プラズマ対向壁に注目するとプラズマ駆動透過挙動と関連する水素同位体共存下での移行パラメータの集積が、さらに必要であると言える。

そこで本研究では、鉄イオン照射によって導入された照射欠陥タングステンを用いてプラズマ駆動透過(PDP)実験を行うことにより、水素同位体共存下でのプラズマ駆動透過を照射損傷影響と関連付けて評価した。

2. 方法

試料としてアライドマテリアル社製の歪取加工済 W ディスク試料(6 mm^φ×0.5 mm^l)を用い、不純物除去のため高真空下(< 10⁻⁶ Pa)で 1173 K にて 30 分間加熱処理を行った。重イオン照射として、京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置(DuET)の 1.7 MV タンデム加速器を用いて 6.4 MeV で鉄イオン照射を温度 873 K に制御した状態で照射損傷量 1 dpa まで照射した。また、W ディスク試料(10 mm^φ×0.5 mm^l)を用い量子科学技術研究開発機構(QST)高崎量子応用研究所の 3 MV タンデム加速器(TIARA)にて、6 MeV 鉄イオンを損傷量 1 dpa まで室温にて照射した。これらの試料に静岡大学にあるプラズマ駆動透過(PDP)装置を用いて D プラズマや H/D 混合プラズマを照射エネルギー 100 eV に設定し、照射温度を 723~923 K として、フラックス 1×10²¹ m⁻² s⁻¹ で照射を行った。PDP 装置の上流と下流はターボ分子ポンプ(TMP)とロータリーポンプ(RP)の組み合わせによって、10⁻⁴-10⁻⁶ Pa の圧力に保たれている。また、下流側に透過した水素同位体を二つの高解像度 QMS(1-6 amu)と広域 QMS(1-100 amu)の四重極型質量分析計(QMS : Quadrupole Mass Spectrometer)を用いて検出することで試料中のプラズマ照射による透過挙動の評価を行った。H, D プラズマビーム中心のプラズマ計測は、分光器を導入したプラズマ計測分光システムにて行った。H₂, D₂ ガスは、マスフローコントローラ(MFC)を介して制御され、上流チャンバーに供給した。

3. 結果・考察

図1にDuETにおいてFe³⁺照射が行われた試料にDプラズマ照射を行った定常透過フラックスの温度変化と、図2、図3にTIARAにおいてFe²⁺照射が行われた試料における軽水素および重水素の定常透過フラックスの温度変化を示す。鉄イオン照射を行ったタングステン試料と非損傷試料を比較すると図2、図3の低温側(723 K 付近)では、特に鉄イオン照射を行った試料における透過フラックスの減少が、軽水素では約0.6倍、重水素では約0.3倍になることが確認された。また、高温になるにつれ透過フラックスは非損傷試料の透過フラックスの値に近づき、高温による照射欠陥の回復が起こった可能性が示唆された。図4、図5に各試料における軽水素および重水素の拡散係数の温度変化を示す。鉄イオン照射損傷を導入した試料の拡散係数は、非損傷試料の場合と比較して、低温側(723 K 付近)では、軽水素と重水素はともに約0.3倍となり、高温側(923 K 付近)では軽水素と重水素はともに約0.6倍となった。拡散係数の減少と、鉄イオン照射された試料の透過フラックスの結果と合わせて、照射欠陥が導入されると水素を捕捉し拡散障壁となり透過経路に滞留することにより他の水素の透過経路を減少させるため水素透過率と拡散係数の減少を起こすことがPDP実験によっても示唆された。

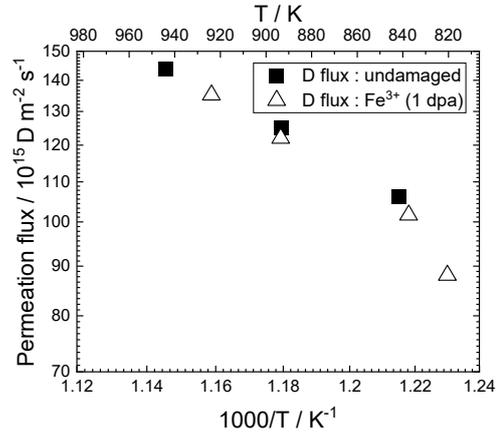


図1 Fe³⁺照射 W における D 定常透過フラックスの温度変化

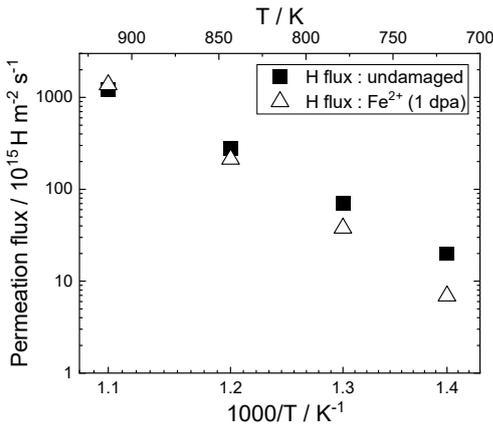


図2 Fe²⁺照射 W における H 定常透過フラックスの温度変化

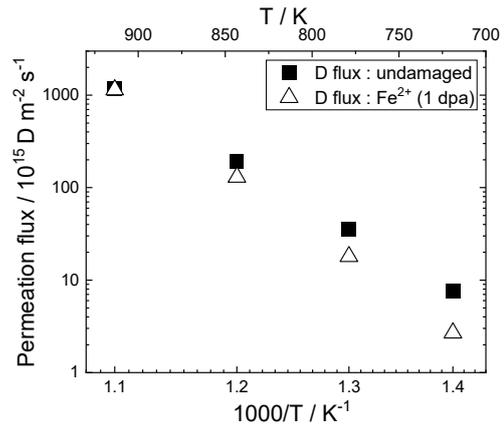


図3 Fe²⁺照射 W における D 定常透過フラックスの温度変化

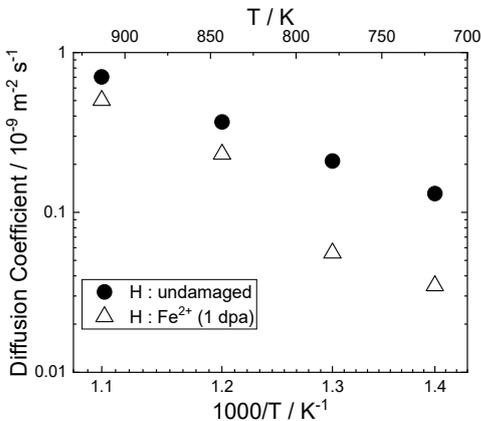


図4 Fe²⁺照射 W における H の拡散係数の温度変化

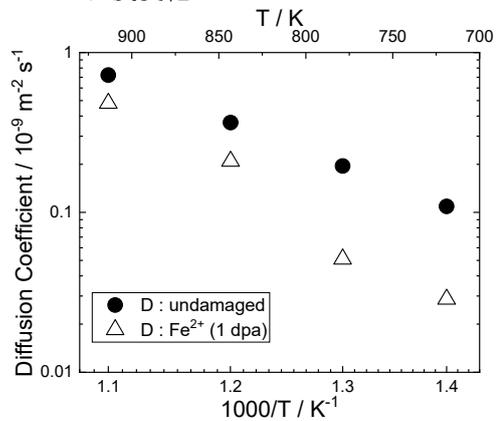


図5 Fe²⁺照射 W における D の拡散係数の温度変化

セラミックスのアノード溶解反応に及ぼす不対共有電子の影響

近藤創介¹, 関 航太郎^{1,2}, Shaofan Lyu^{1,2}, Yuan Xinwei^{1,2}, 岩本 空^{1,3}, 余 浩¹, 奥野泰樹¹,
笠田竜太¹, 檜木達也⁴, 藪内聖皓⁴

¹ 東北大学金属材料研究科

² 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

³ 東北大学工学部機械知能・航空工学科

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

耐食性に優れ高温でも強度が低下しないことから炭化ケイ素 (SiC) が構造用セラミックスとして、特に、原子炉炉心、核融合炉ブランケット構造体での利用が期待される。一方、中性子線に暴露される環境での材料特性変化に関する知見は他の材料に比べれば乏しい。本研究グループでは、SiC が原子炉照射環境下で冷却剤となる軽水 (高温高压水) での腐食が顕著になることを明らかにしてきた。これは、粒子線の照射によって SiC 結晶に「何か」が起こり、その腐食反応性を促進したことを意味する。同様のことが様々な冷媒でも起こり得ることが近年続いて特に中国、米国において報告され関心を集め、原子炉環境で利用される SiC の緊急課題となっている。本共同研究では、その原因の解明とそれに基づいた耐食表面の開発を目標としてきた。具体的には、DuET 照射によって導入した欠陥 (空孔などの格子欠陥) の数密度に依存して腐食速度が加速することを明らかにし、いくつかの実験によって、SiC の腐食の主な反応が電気化学反応でありその反応性が照射によって活性化されること、また、欠陥に局在する不対共有電子対の数と腐食速度に正の相関があることを明らかにした。本年度は、不対電子に予め水素原子を結合させ、腐食を抑制できるとのアイデアの下、それを実証することを試みた。

2. 実験方法

試料は化学気相蒸着で作製した多結晶の立方晶 SiC である。これを 10×10×2 mm の板状に加工し両面を鏡面状態になるまで研磨し、コロイダルシリカにて照射前の最終処理を施した。水素チャージの手法にはプラズマ暴露、水素イオン照射、あるいは電解チャージ法など様々あるが、本研究ではこれまでの知見から表面ダメージが小さいことと、効率的に水素を試料内に導入可能な方法という観点から、高温水素雰囲気への試料暴露という手法を用いた。水素化装置は自作し、試料を内径 10.5 mm のステンレス製の反応管に封入し、ターボ分子ポンプで 10⁻⁵ Pa 程度まで真空排気した後、高純度水素を導入できるようになっている。水素チャージ条件は 800 °C (1 時間, 10 時間), 及び 900 °C (1 時間) で実施した。これらの温度条件は、事前にジーバルツ則及び SiC 中での水素の拡散係数から計算し、水素が試料内部まで十分に拡散可能である条件として設定している。水素チャージが及ぼすモノリシック SiC の腐食への効果を検証するため、不対電子密度の変化を ESR (電子スピン共鳴法) で測定し、どの程度の不対電子を水素修飾によって不活性化できたかを調査した。SiC に対する腐食電流 (変化) の測定を電気化学試験により行った。

3. 図表について

図 1 にモノリシック SiC を対象に、水素チャージしていない試料と異なる 2 条件で水素チャージした試料から得た ESR シグナルを示す。水素チャージをしていない試料 (As received) の波形が最も大きく、水素チャージした試料の波形高さはそれよりも顕著に低下していることが分かる。これは、水素チャージによって電磁波の吸収 (とそれに伴う不対電子の励起) が起こりにくくなったことを意味しており、各試料間のピーク面積の比較はそのまま不対電子密度 (スピン密度) の比較に対応する。それぞれのピーク面積及び不対電子密度が既知の Mn マーカーからのシグナルとの比較により導出した不対電子の密度は、水素チャージしなかった試料では 2.5×10¹⁷, 800 °C で水素チャージした試料では 1.6×10¹⁷, 900 °C で水素チャージした試料では 1.5×10¹⁷ であった。すなわち、水素チャージによりそれ

ぞれの条件で 36%，及び 40%の不對結合が水素チャージにより消失したことになる．これらのすべてが，水素原子の不對電子修飾に起因するかどうかは今のところ明確ではないが，水素チャージが不對結合の絶対的な数を低下させることが確認された．

図 2 は，800 °Cで 10 時間，900 °Cで 1 時間水素チャージした試料と，水素チャージしていない試料のボルタモグラムを比較したものである．腐食電流はそれぞれ，6.75，0.62，および 9.82 nA/cm²であった．水素チャージの有無によって，アノード電流の変化はほとんど見られなかった．一方で，カソード電流は 900 °Cチャージ試料で顕著に減少しており，水素チャージによってカソード反応が抑制できることが確認できた．これに伴い，水素チャージ試料では腐食電流値が水素チャージ前後で 90 %程度も減少しており，防食手法としての可能性を示唆する結果が得られた．しかしながら，800 °Cでは水素暴露時間が 10 時間と長時間であるにもかかわらず，腐食電流の低下は 36 %程度であった．このことは，800 °Cでは水素が表面から試料内部に効果的に侵入できていないか，できたとしてもその多くが不對結合と結合できなかったことを示唆している．

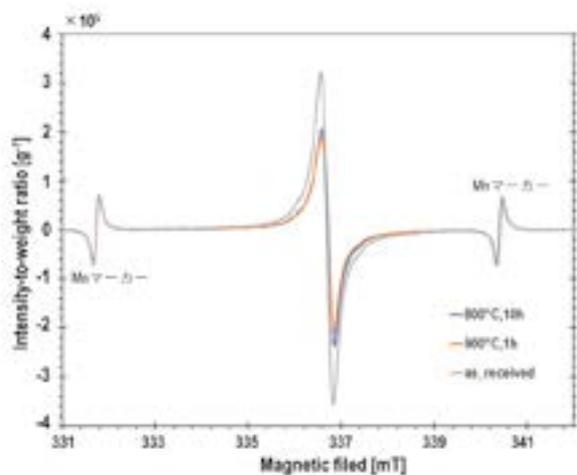


図 1. 水素チャージをしていないモノリシック SiC と，800 °Cもしくは 900 °Cで水素暴露したモノリシック SiC の ESR シグナル．

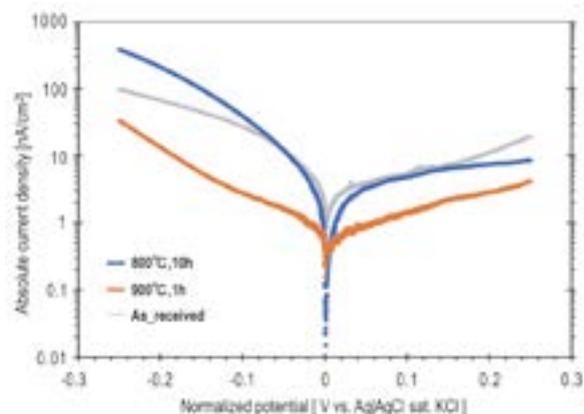


図 2. 800 °Cで 10 時間，900 °Cで 1 時間水素チャージした試料と水素チャージしていない試料のボルタモグラム．

4. 結言

モノリシック SiC を対象とした ESR 試験結果から暴露温度 800 °C及び 900 °Cのいずれの条件でも水素が明確に試料中に導入されており，不對電子の数を減少させていることが分かった．一方で，電気化学試験では 900 °C暴露条件の方が腐食電流を顕著に低下させられることが分かった．SiC には Si 原子に付随する不對電子と C 原子に付随する不對電子がそれぞれ存在しているはずであるので，800 °Cではそのどちらかが効果的に不活性化できていない可能性がある．

5. 口頭発表リスト

- [1] 近藤 創介, 関 航太郎, Shaofan Lyu, 岩本 空, 笠田 竜太, 且井 宏和, 下田 一哉「SiC の高温水腐食に対する多重防食技術開発」セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、2021 年 9 月 1 日(水)～3 日(金)、オンライン開催．
- [2] S. Kondo, K. Seki, X. Yuan, S. Iwamoto, Y. Maeda, H. Yu, K. Fukami, R. Kasada, T. Hinoki, K. Yabuuchi, “The effects of dangling-bond on anodic dissolution of ceramics,”Zero-Emission International Symposium, 7th Sept. 2021.
- [3] S. Kondo, H. Katsui, L. Shimoda, “Anti-corrosion technology for SiC/SiC composites by mullite/alumina CVD coatings,”20th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2021OCT24th-29th.

Development of biomaterial which improves gut microbiome and health of white-leg shrimp by using heat-stable carotenoid-producing *Bacillus* spores

Tham Thi Nguyen^{1,2}, Hao Thi Ngoc Vo¹, Nhung Thi Hong Le¹, Anh Thi Phuong Bui¹, Anh Hoa Nguyen², Kenji Yokota³, Tsuyoshi Ohira⁴, Fumihiro Yamane⁵, Tomijiro Hara⁶, Yumiko Takatsuka⁶, Anh Thi Van Nguyen¹

¹Key Laboratory of Enzyme and Protein Technology, VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi; ²ANABIO R&D Ltd., Vietnam; ³Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of Agriculture; ⁴Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University; ⁵Mie Prefectural Fish Farming Center; ⁶Laboratory for Complex Energy Processes, Institute of Advanced Energy, Kyoto University

The aim of this study is to develop a heat-stable biomaterial complex consisting of carotenoid-producing *Bacillus marisflavi* SH8 spores and non-pigmented *B. subtilis* SH23 spores for use as novel feed supplements in shrimp. This is the first study that indicated the cooperative effect obtained with the use of combined SH8 and SH23 spores to improve nutrient content, growth parameters, immune-related superoxide dismutase (SOD) enzyme activity, as well as live counts and diversity of the bacterial microbiome in the gut of shrimp, which is potentially applicable for shrimp aquaculture.

Change in body length, weight gain and feed efficiency in white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH8 and SH23 spores

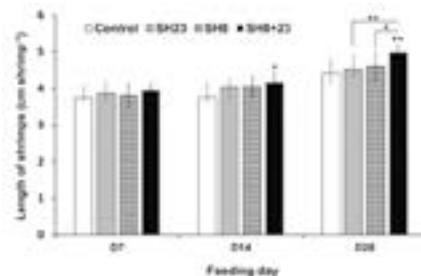


Fig 1: Body length of shrimp fed with combined SH8 and SH23 spores

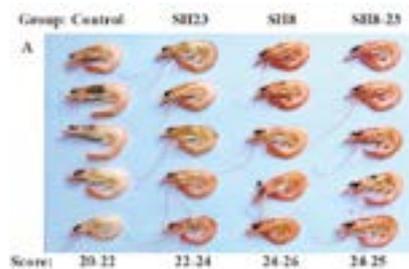


Fig 2: Red colour score after 28 days feeding (* $p < 0.05$)

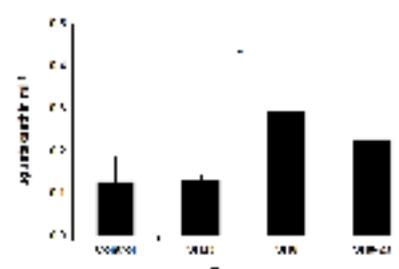


Fig 3: Concentration of astaxanthin after 28 days feeding (* $p < 0.05$)

It was found that, with the group's feed spores, shrimp body weight and body size increased over time compared to the control group. The length and weight of the SH8-23 group increased by 13% and 7.4% compared to the control group (data not shown). This result suggests that the combination of SH8 and SH23 spores cooperatively improves weight gain in shrimp effectively.

Astaxanthin levels and red pigmentation in white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH8 and SH23 spores

Supplementation of SH8 spores in single and mixed forms helps to increase astaxanthin content in shrimp muscle, which supports astaxanthin metabolism and better colour expression in shrimp. In the SH8 group (0.29 µg/ml), the SH8-23 (0.23 µg/ml) group was 2.3-fold, 1.3-fold higher than the control group, respectively (Fig 2, 3).

Nutrient content and immune-related indicators in white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH8 and SH23 spores

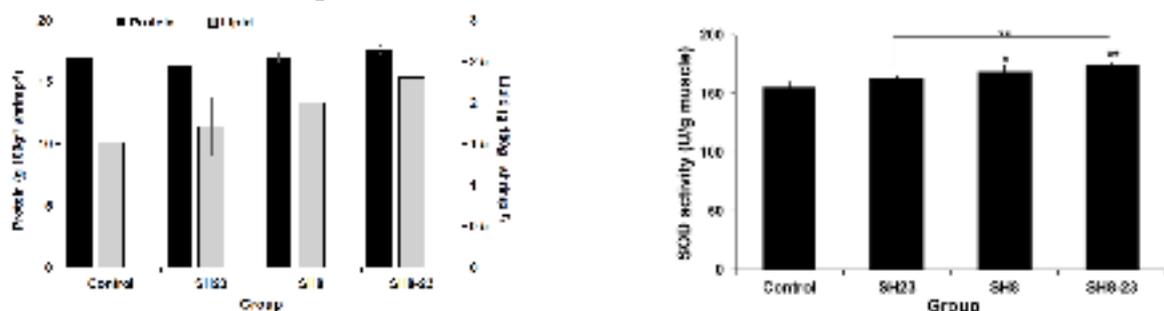


Fig 4: (A) Nutrient content of shrimp and (B) SOD activity of white-leg shrimp (* $p < 0.05$)

The cooperative of SH8 and SH23 spores when combined with a low dose helps to increase lipid content rapidly compared to the single spore groups. Furthermore, the relative lipid content of the SH8-23 group was 1.3 and 1.2-fold higher than that of the SH23 and SH8 groups, respectively. Specifically, a mixture of SH8 and SH23 showed a 13% higher level of SOD activity than compared to the control group, but was similar to the group fed with individual spores. It suggests that the induction of SOD activity by the combination is mostly due to the role of the SH8 strain, and that the SH8 strain can induce SOD activity better than the SH23 strain.

Improved live counts of *B. marisflavi* SH8, *B. subtilis* SH23 and total bacterial in shrimp's gut

Group-Live count (CFU g ⁻¹ feed)	Live count (CFU g ⁻¹ gut)			
	SH8		SH23	
	Day 14	Day 28	Day 14	Day 28
Control	NA	NA	NA	NA
SH23 (1 x 10 ⁶)	NA	NA	5.83 x 10 ⁴	3.83 x 10 ⁵
SH8 (1 x 10 ⁶)	2.23 x 10 ⁵	6.4 x 10 ⁵	NA	NA
SH8-23 (5 x 10 ⁵ each)	5.9 x 10 ³	3.47 x 10 ⁴	1.18 x 10 ⁵	1.02 x 10 ⁵

Table 1: Counts of SH8 and *B. subtilis* SH23 in gut shrimp

The non-colour SH23 strain and the yellow-colour SH8 strain could reside and grow in the shrimp gut when the shrimp was fed with individual spores. Upon feeding the shrimp with the combined non-colour SH23 and yellow-colour SH8, the live counts of the colour strains were not significantly improved.

The combined *B. marisflavi* SH8 and *B. subtilis* SH23 at a total dose of $\geq 1 \times 10^6$ CFU g⁻¹ feed (5×10^5 CFU g⁻¹ SH8 and SH23 spores each) exhibited cooperative probiotic effects to increase the number and diversity of the intestinal microbiota in shrimp. The SH8-23 group had the highest total microbial density, 7.8-fold (day 14), 4-fold (day 28) higher than the control group.

Community richness and diversity analysis bacterial microbiota shrimp gut

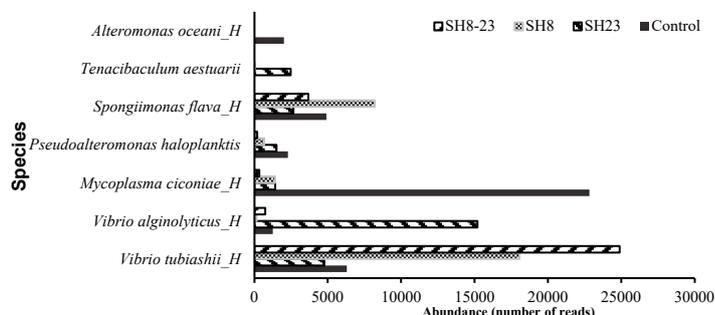


Fig 5: High density – bacterial species in shrimp gut after 28 days

Lists of papers and poster presentations

Nguyen TT, Nguyen TH, Pham TTH, Nguyen HA, Phan TN, Hara T, Takatsuka Y, Nguyen ATV. Cooperative improvement in growth rate, red-colour score, and astaxanthin level of white-leg shrimp by *Bacillus* strains originating from shrimp gut. *Journal of Applied Microbiology* (accepted manuscript). (2020). *Journal of Applied Microbiology*. ISSN: (SCI/SCIE-Q2). <https://doi.org/10.1111/jam.14603>.

A.T.V. Nguyen, Y. Takatsuka, N.T.H Le, A.P.T. Bui, M.T. Tran, S.V. Chu, H.T.N. Vo, T.T. Nguyen, H.T.T. Pham, N.T. Phan, A.H. Nguyen, K. Yokota, T. Ohira, F. Yamane, T. Hara. (2020) Investigation of carotenoid synthesis and microbiome changes in shrimp gut upon feeding shrimp with combined pigmented and non-pigmented *Bacillus* spores. 11th International Symposium of Advanced Energy Science. Poster.

A.T.V. Nguyen, T.T. Nguyen, H.T.N. Vo, N.T.H. Le, A.T.P. Bui, A. H. Nguyen, K. Yokota, T. Ohira, F. Yamane, T. Hara, Y. Takatsuka (2021). Development of biomaterial which improve gut microbiome and health of white-leg shrimp by using heat-stable carotenoid-producing *Bacillus* spores. 12th International Symposium of Advanced Energy Science. Invited talk.

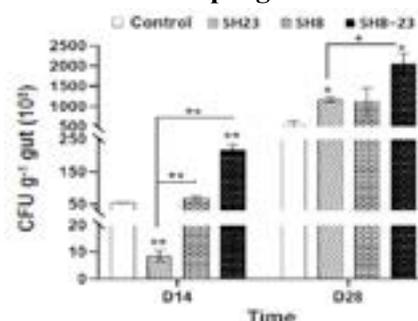


Fig 5: Total aerobic bacteria in shrimp's gut after 14, 28 days (*p < 0.05; **p < 0.01)

We found no clear difference in the total DNA quality of the experimental groups. The mixed group SH8-23 reduced by 75% harmful species (H) with high density, including *S. flava* (reduced by 1.3 folds), *M. ciconiae* (67.3 folds), *V. alginolyticus* (reduced by 1.7 folds) in the group of species with high density.

低放射化核融合炉材料の重照射効果と その機械的特性に関する研究

安堂正己¹, 野澤貴史¹, 谷川博康¹, 檜木達也³, 藪内聖皓², 林 慶知³, 橋富興宣²

¹量子科学技術研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学オープンイノベーション機構

1. 背景と目的

核融合原型炉のブランケット構造材料の第一候補材として、量研では低放射化フェライト鋼(F82H)の開発を進めている。特に重要となる照射特性の評価においては、核融合中性子照射下で特徴とされる核変換ヘリウムと弾き出し損傷による材料特性への影響評価が重要な項目のひとつとなる。複合イオン照射実験では、主構成元素(鉄)イオンやヘリウムイオンを同時に照射することができるため、核融合中性子の模擬照射法のひとつとして有用であることは良く知られているが、損傷体積が極めて僅かなため、これら照射材の機械的特性評価は、微小硬さ試験による硬化挙動評価にほぼ限定されていた。近年、集束イオンビーム加工技術を利用した超微小試験技術(USTT)の開発が進められてきた結果、イオン照射材のような僅かな損傷層からでも、様々な強度特性の評価が可能となってきた[1,2]。

本共同研究では、このUSTTのひとつである超微小引張試験について、イオン照射されたマイクロサイズ体積のF82H鋼等に対して室温での引張強度評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

評価材料には、主にF82HIEAヒート鋼を用いた。イオン照射実験は、主に京都大学のDuET施設にて300, 400°C、5-60dpaで鉄イオン照射(6.4MeV Fe³⁺, 6x10⁻⁴dpa/s)、及び鉄+ヘリウム同時照射を行った。超微小試験片の形状は図1に示すような平行部寸法(約1x10x0.8μm)の板状試験片と平行部中央にノッチを導入した2種類を用いた。ノッチ無の場合はすべり変形による破壊、ノッチ有の場合は塑性拘束による分離状破壊(垂直破壊)を生じさせることを意図している。さらに平行部全体(ノッチ試験片の場合は各ノッチ内側の部分)がイオン照射領域となるように、集束イオンビーム(FIB)加工装置にて試験片を作製した。また結晶粒内部に加えノッチ部に結晶粒界を含めることで、粒界(主に旧オーステナイト粒界:PAG)での強度の評価も試みた。超微小引張試験(真空中・室温)はFIB加工装置付属のマイクロサンプリングシステムに取り付けられているタングステンプローブを利用して試験を実施した。試験手順については前年度の通りである。

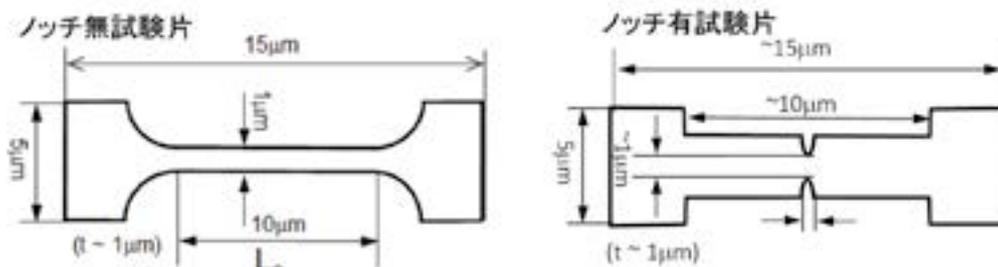


図1 超微小引張試験片の寸法図

3. 結果と考察

図2aはF82H未照射材及び各照射材のノッチ無試験片より得られた、引張特性の結果をまとめたものである。基本的にはすべり変形によるせん断破壊を生じ、左は降伏応力(m-YS)、右は最大応力(m-UTS)を示している。いずれの応力も、照射硬化が生じる300°C照射材では高い傾向にあり、この傾向

は、微小硬さ試験の結果とも一致し、マイクロなサイズ（シングルブロック部）での F82H 鋼の引張強度の評価が可能であることを示している。図 2b は F82H 未照射材及び 400°C照射材(He 無/有)のノッチ有試験片より得られた分離破壊時の応力（m-FS）を示している。粒内、粒界共に、ノッチ無試験片での最大応力より高い破壊応力が得られた。鉄イオン照射（He 無）ではほぼ同等の破壊応力が得られたのに対し、鉄+ヘリウム同時照射（He 有）では破壊応力に大きなばらつきが生じる傾向にあった。また破壊応力に及ぼす粒界の有無についての比較も試みたが、本条件（総 He 量 900appm）では顕著な相違は見られなかった。

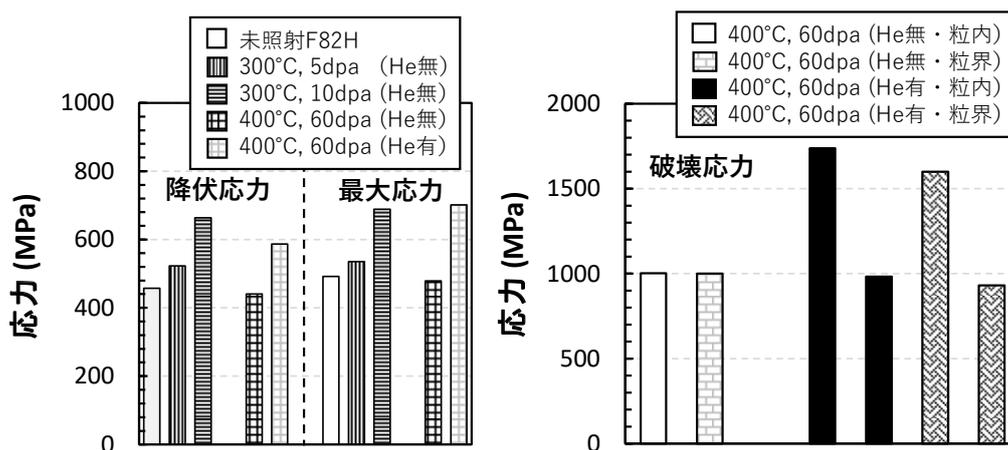


図 2 超微小引張試験によって得られた引張強度特性

- a) ノッチ無試験片から得られたイオン照射された F82H 鋼の強度特性変化
 b) ノッチ有試験片から得られたイオン照射された F82H 鋼の破壊応力の変化

4. まとめ

2 種類のタイプの超微小引張試験を実施することで、従来の微小硬さデータに加えて F82H 鋼のマルチスケール組織を数個程含んだ部分の強度評価を行うことが可能となった。バルク材と同等の結果は得られないものの、特性変化の傾向は類似していることが明らかになってきている。引き続き、信頼性を高めるために試験データ数を増やすとともに、強度変化と照射欠陥組織との関係や、ヘリウムの強度特性への影響について明らかにする予定である。

5. 発表リスト

[論文発表リスト] 2021 年度はなし。

[口頭発表リスト] M. Ando 他, Evaluation of fracture strength of multi-ion irradiated F82H by using μ -tensile testing, 20th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-20), Online event, 2021.

6. 参考文献

- [1] X. Wu, et al. Mater. Sci. Eng. A **826**, 141995 (2021).
 [2] T. Miura, et al., Nuclear Materials and Energy **17**, 24–28 (2018).

低密度積層 CNT ターゲットの開発と高強度レーザー照射 による相互作用の素過程

松井隆太郎¹, 岸本泰明¹, 松田一成²

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. 研究背景と目的

近年のレーザー技術の進展により、集光強度が 10^{19-21} W/cm² 領域の高強度レーザーが実現している。このレーザーを物質に照射すると、物質は即座に電離し、高エネルギー密度プラズマが生成される。このプラズマの圧力は数億気圧 (Gbar) に達するとともに、プラズマ中にはレーザーの光圧 (動重力) でメガアンペア (MA) 級の電流が駆動され、その結果、キロテスラ (kT) 級の磁場が自発的に生成されるなど、極限状態となり、これを利用した高エネルギー粒子加速やレーザー核融合などの応用研究や宇宙の極限現象の解明につながる学術研究が期待される。一方、このような過程は、非定常性の強い過渡過程であり、それらはレーザーのパルス幅 (～慣性時間) 程度で散逸することから、応用研究もその時間内に成立するものに限られる。これは、これまで慣性時間程度で飛散していた高エネルギー密度プラズマを、慣性時間を超えて長時間“閉じ込める”ことができれば、上述の課題を克服して学術・応用研究の枠組みを広げることができる。

この背景のもと、臨界密度領域の高圧の背景ガス (プラズマ) 存在下において、直径がサブ μm オーダの円柱状物質 (ロッド) の集合体に高強度レーザーを照射すると、膨張するロッドと圧縮される背景高圧ガスの境界面で現出する複雑な相互作用を通して、kT 級の強磁場が生成されるとともに、それによって高エネルギー密度プラズマが慣性時間を超えて長時間保持されることを数値シミュレーションで見出した。一方、背景ガスが存在しない場合は準定常状態にならないことから、プラズマの閉じ込めにはロッド集合体に加えて高圧の背景ガスの存在が必須である。特殊容器中に高圧ガスを封入したり、高圧ガス噴霧 (ジェット) 等でロッド集合体に直接高圧ガスを噴射する方法は、主に高強度レーザーの伝播の観点から困難であるとの結論に至っている。一方、質量密度が小さい (固体の $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度) バルク状態のカーボンナノチューブ (CNT) に注目し、これを上述のロッド集合体に導入することができれば、その小さい比熱特性を利用して、高強度レーザーのプレパルス成分等によって主パルスに先立って CNT をプラズマ化し、それが背景高圧ガスの役割を果たすとの着想に至った。本研究では、バルク CNT にプレパルスを調節した 10^{17-20} W/cm² 領域の高強度レーザーを照射する実験を行い、バルク CNT とレーザーとの相互作用特性 (レーザー光の自己収束特性やエネルギー吸収率など) とともに、バルク CNT が高圧ガスとなるプレパルスのエネルギーや強度を明らかにすることを目的とする。

2. 研究の方法と得られた成果

(1) 低密度積層 CNT ターゲットの検討: 汎用のバルク状態の CNT は質量密度が $0.02 \sim 0.15$ g/cm³ の領域 (臨界電子密度 n_c の 3~26 倍程度) である。したがって、これを臨界密度領域の背景高圧ガス源として使用するには、密度をさらに 1-2 桁程度下げる必要がある。当初、これまでに確立されている CNT の作製手法を基礎として、質量密度がさらに小さい $10^{-2} \sim 10^{-3}$ g/cm³ ($1.8 \sim 0.18n_c$) オーダのバルク CNT を積層させる方法を検討していたが、CNT 生成に必要な構造物を、ナノハブ拠点の装置により作製することが困難であることが判明した。そこで、図 1 に示すように、数 $10 \mu\text{m}$ の間隔でシリコンロッド集合体と積層 CNT ターゲット (エネルギー理工学研究所・松田一成教授提供) を向かい合わせて設置し、メインレーザーから一部を切り出したレーザーを CNT へ照射する。これによりレーザー照射された CNT から生成したアブレーションプラズマがロッド集合体内部に到達する。その上で、光路差を調整してメインレーザーをロッド集合体の側面から照射すれば、高強度レーザーと背景希薄プラズマが印加されたシリコンロッド集合体との相互作用が実現可能であるとの着想に至った。これらの検討を踏

また、次年度の拠点申請課題では、CNTに高強度レーザーを照射する実験を実施予定である。

(2)レーザー照射実験の検討：(1)の検討を踏まえ、京大化研のT6レーザーを用いた照射実験を検討した。具体的には、京大化研が所有する電子スペクトルメーター(ESM)と同一領域の電子エネルギーが測定可能なESMを製作した(最大磁場強度：127 mT, 測定可能な電子エネルギー：60 keV - 10 MeV)。その上で、CNTに集光強度領域が 10^{17-19} W/cm²領域の高強度レーザーを照射し、CNTに対して上面および側面方向に設置したESMによって電子温度・電子エネルギーを測定することで、高強度レーザー照射で生成する高エネルギー電子の異方性の実証を試みた。一方、ビームアライメントにおいて、(a)CNTの高さ(500 μm)に対してT6レーザーのレイリー長が20 μm程度と短いこと、(b)CNTが光を吸収するためビームモニターによりその存在が確認できないこと、(c)エッジ等の適切な目印がないこと等の理由により、レーザー照射位置の決定が困難であったため、実際のレーザー照射には至らなかった。次年度の課題申請においては、これらの問題を解決してレーザー照射実験を実施予定である。

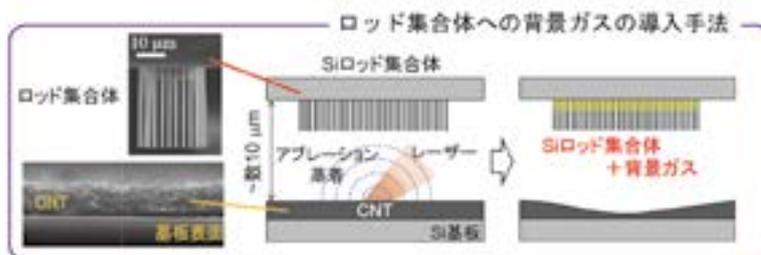


図1 プラズマエッチング技術により作製したシリコンロッド集合体(左上、SEM画像)にCNT(左下、SEM画像)を導入する手法の模式図。光路差を調整することで、メインレーザーから一部を切り出したレーザーをCNTへ照射する。

図1 プラズマエッチング技術により作製したシリコンロッド集合体(左上、SEM画像)にCNT(左下、SEM画像)を導入する手法の模式図。光路差を調整することで、メインレーザーから一部を切り出したレーザーをCNTへ照射する。

(3)アライメントのための新奇ターゲットの開発：CNTに対する正確なレーザー照射実験を実施するため、図2に示すようなターゲットの開発を実施した。具体的には、ターゲット周辺に数μmオーダの様々なサイズの円柱および角柱を設置することで、レイリー長が20 μmで集光時のスポット径が3-4 μm程度のT6レーザーの焦点を正確に同定することを目的としている。また、ターゲットから正確な距離に鋭利なくさび型の構造物を設計・配置することで、CNTのようなCCDカメラによる観測が困難なターゲットに対して、レーザーの照射位置を厳密に決定することを目的としている。これらの構造物は、京大ナノハブ拠点において電子線リソグラフィ、および、エッチング時のパラメータを適切に制御することで作製に成功した。また、アライメント用のモニターとして、本拠点予算の援助を得て、高性能のデジタルカメラ、および、従来のレンズに対して収差の少ない顕微鏡用対物レンズを導入し、無限遠光学系によるターゲットの観察(アライメント)手法を確立した。これにより、次年度以降の円滑な実験実施が見込まれる。

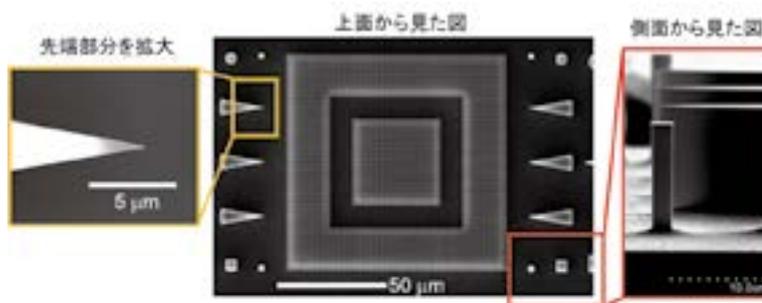


図2 レーザー照射実験におけるアライメントへの利用を想定したターゲット(SEM画像)。中央のメインターゲットの周辺に、ビームスポット確認用のブロック状ターゲット(右図参照)、焦点の調整および照射位置の正確な特定のためくさび型ターゲット(左図参照)を作製している。

[口頭発表リスト]

1. 松井隆太郎, 上田永樹, 太田雅人, 福田祐仁, 坂和洋一, 岸本泰明、「高強度レーザーと波長オーダの構造的ターゲットとの非線形相互作用特性」、日本物理学会 2021 年秋季大会、2020.9.20、online

太陽電池級シリコン製造を目的とした シリケートイオン含有溶融塩中におけるシリコン電解

安田 幸司¹, 野平 俊之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. 研究背景

低環境負荷の新エネルギーとして、太陽電池の導入が急激に進んでいる。しかし、太陽電池級 Si(6N~7N)の量産法である Siemens 法は、元来半導体チップ等に用いる 11N~12N の超高純度 Si の製造法であり、生産性やエネルギー効率が低いというプロセス固有の欠点を有する。そのため、太陽電池級 Si を高い生産性で製造可能な新製錬プロセスの開発が重要課題となっている。

固体状態と液体状態の Si が平衡する際には、不純物は液相側へ濃縮されることが多く、それゆえに液体 Si や液体 Si-Al 合金からの析出時には Si の凝固精製が可能となる。特に、Si の析出温度が低下することで固液間での不純物の分配係数が低下し、凝固精製の効果が大きくなると報告されている。最近では、Al との合金以外にも、Cu 合金、Sn 合金、Fe 合金でも Si の凝固精製が報告されている。筆者らは、近年の研究において、蒸気圧の高い Zn であっても溶融塩中へ浸漬させることにより高温における蒸発が大幅に抑えられ、液相として反応フラックスに用いることが可能であることを見出している。そこで、金属 Zn を揮発性金属フラックスに用いた、新規で高効率な太陽電池級 Si 製造法の開発を目的とした研究を行ってきた。昨年度は、新たなプロセスとして、シリケートイオン含有溶融塩中において液体 Zn 陰極を電解し、生成した液体 Si-Zn 合金を降温することで析出 Si を分離回収する手法に着目し、浴中におけるシリケートイオンの形態について高温ラマン分光を用いた分析を行った。

本年度は、昨年度に得られた知見を基に、 O^{2-} 濃度の異なる浴中においてグラファイト基板上への Si 電析を行い、イオン形態と Si 電析との関係について検討したので報告する。

2. 実験方法

実験は 1023 K において Ar 雰囲気下で行った。グラファイトるつぼ内で溶融させた NaCl-CaCl₂ 共晶 (47.9:52.1 mol%)へ 1 mol%の CaSiO₃ を添加した(O^{2-}/SiO_2 比=1.0)。さらに、1 mol%の CaO を添加した浴も調製した(O^{2-}/SiO_2 比=2.0)。Si 電析は、作用極にグラファイト電極を用いた定電位電解により行った。対極にグラファイト棒、参照極に Si 棒を用いて、得られた電位は Na⁺/Na 電位により校正した。作製した試料は、XRD および SEM/EDX を用いて分析した。

3. 実験結果

O^{2-}/SiO_2 比が(a) 1.0、(b) 2.0 の浴中における、グラファイト電極のサイクリックボルタモグラムを図 1 に示す。黒線が添加無しのブランク浴、青線ならびに緑線が添加後の浴中におけるグラフである。なお、昨年度の高温ラマン分光測定より、 $O^{2-}/SiO_2=1.0$ と 2.0 の浴では、それぞれ SiO₃²⁻イオンと SiO₄⁴⁻イオンがシリケートイオンの主成分であることが明らかとなっている。(a) $O^{2-}/SiO_2=1.0$ の浴中においては、1.0 V vs. Na⁺/Na よりも卑な電位において、シリケートイオンの還元を示唆する電流が観測された。また、0.5 V よりも卑な電位における還元電流は、Na-Si 合金または Ca-Si 合金の生成に由来すると予想される。次に、(b) $O^{2-}/SiO_2=2.0$ の浴中では、(a)よりも卑な電位である 0.8 V から還元電流が観測された。

ボルタモグラムの結果をもとに、0.50 V、0.70 V、0.90 V の 3 つの電位において、グラファイト基板を用いた定電位電解を行った。電気量密度は -14 C cm^{-2} となるように統一した。得られた電析物の XRD パターンを図 2 に示す。(a) $O^{2-}/SiO_2=1.0$ の浴では、0.70 V と 0.90 V で Si の生成が確認され、ボルタメトリーで観測された 1.0 V からの還元電流が Si 電析反応に起因することが明らかとなった。0.50

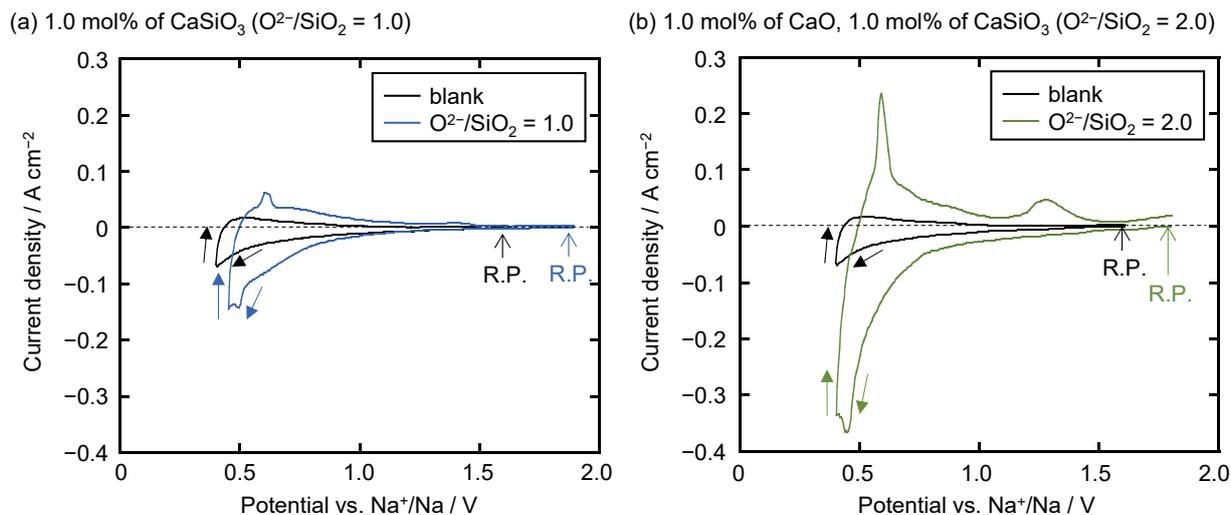


図1 シリケートイオン含有 NaCl-CaCl₂ 溶融塩(1023 K)中におけるグラファイト電極のサイクリックボルタモグラム. (a) O²⁻/SiO₂ = 1.0, (b) O²⁻/SiO₂ = 2.0.

V の試料からは Ca₂Si が確認されている。一方で、(b) O²⁻/SiO₂ = 2.0 の浴での電析物では、0.90 V の試料では Si は確認されず、0.70 V の試料でのみ Si のピークが確認された。ゆえに、この浴中での Si 電析反応は、0.8 V から起こることが確認された。以上の結果から、シリケートイオン含有溶融塩中における Si 電析は、イオン形態によって電析可能な電位範囲が異なり、SiO₃²⁻イオンからの電析の方が、SiO₄⁴⁻イオンからの電析と比べて、より広い電位範囲での電析が可能であることが明らかとなった。

SEM/EDX 分析からは、浴(a)の 0.90 V と浴(b)の 0.70 V でワイヤー状 Si が得られた。一方、浴(a)の 0.70 V では粒状 Si が生成しており、電析形態についても電位やイオン形態による影響があることがわかった。

4. 発表リスト

[論文発表] 1 報

- (1) Yuanja Ma, Takayuki Yamamoto, Kouji Yasuda and Toshiyuki Nohira, "Raman Analysis and Electrochemical Reduction of Silicate Ions in Molten NaCl-CaCl₂", Journal of the Electrochemical Society, vol. 168, no. 4, 046515 (2021), 発行済.

[受賞、プレス発表等] なし

[口頭発表] なし

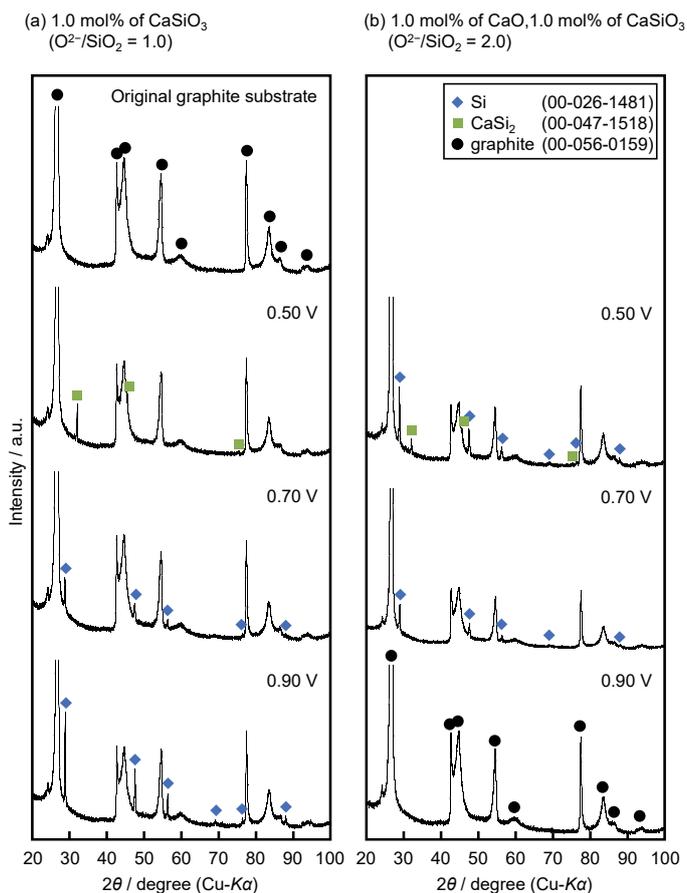


図2 シリケートイオン含有 NaCl-CaCl₂ 溶融塩(1023 K)中においてグラファイト電極上へ得られた電析物の XRD パターン. (a) O²⁻/SiO₂ = 1.0, (b) O²⁻/SiO₂ = 2.0.

好冷菌型ハイブリッド酵素による 結晶性セルロース低温分解システムの開発

堀内正隆¹, 片平正人², 永田崇²

¹北海道医療大学薬学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景と目的

現代社会における化石燃料の使用は、地球の温暖化を引き起こす要因とされ、社会情勢変化によって、その供給の不安定性が生活や産業活動に与える影響は大きい。そのため、国内においてバイオマスに由来する代替燃料の生産性を向上させることが、喫緊の課題となっている。南北に長い我が国におけるバイオマス利用は、それぞれの地域の地形や平均気温に最適な戦略をとる必要があり、北海道のように低温期間の長い地域における地産地消のバイオマス利用を考えた場合、既存の高温型技術による代替燃料の製造は加温の必要があるため高コストとなり、化石燃料からの脱却は困難なものとなる。本研究では、研究チームがこれまでに確立した最新のハイブリッド酵素テクノロジーと、氷温で増殖する好冷菌の酵素群を組み合わせることで、バイオマスの共通成分である結晶性セルロースを低温域でグルコースのレベルまで高効率に分解可能な“好冷菌型ハイブリッド酵素”を開発し、革新的な低エミッション型バイオマス利用システムの基盤を構築することを目的とする。

2. 結果および考察

2-1 好冷菌β-グルコシダーゼの構造解析

今年度の研究計画書では、雪腐れ病の原因菌として知られる好冷菌 *Sclerotinia borealis* の結晶性セルロース分解関連酵素のうち、キャラクター化の完了しているβ-グルコシダーゼ (*sbBGL*) について、NMR による立体構造解析を行う予定であった。しかしながら、*sbBGL* 組換えタンパク質の発現量が安定同位体標識を行うには不十分であったため、構造解析の手法を結晶構造解析に方針転換することにした。

まず、精製した *sbBGL* を 1.5 mg/mL まで限外ろ過膜を使用して濃縮し、結晶化試料とした。この試料 0.5 μL を、沈澱剤溶液 0.5 μL と混合し、20 °C で 1~7 日間静置して、*sbBGL* の結晶化を試みた。結晶化の一次スクリーニングには、市販の沈澱剤キット Crystal Screen、Crystal Screen 2 および Index HT (Hampton Research 社) を用いた。スクリーニングの結果、表 1 に示すような複数の条件において、微結晶 (<0.05 mm) を得ることができた。いずれもタンパク質溶解バッファーのみの場合には結晶が生じなかったことから、得られた微結晶は *sbBGL* のものと考えられる。さらに沈澱剤の pH および濃度について検討を行い、結晶化条件の最適化を進めた (図 1)。

今後は、結晶化条件の精密化を進め、京都大学エネルギー理工学研究所に設置されている X 線回折装置を用いて、得られた結晶の X 線結晶解析を進める予定である。

表 1 *sbBGL* の結晶化スクリーニング

沈澱剤	微結晶の形状
0.1 M Tris-HCl, pH 8.5, 2.0 M Ammonium sulfate	球状
1.8 M Ammonium citrate tribasic, pH 7.0	針状
2.1 M DL-Malic acid, pH 7.0	多結晶
2.4 M Sodium malonate pH 7.0	針状
60% v/v Tacsimate, pH 7.0	球状



図 1 *sbBGL* の微結晶の例 (10X)
沈澱剤: 1.6 M DL-Malic acid, pH 7.0

2-2 好冷菌セロビオヒドラーゼの生産

結晶性セルロースの還元末端側からセロビオースを遊離する *S. borealis* 由来のセロビオヒドラーゼ (*sbCBH2*) について、昨年度に引き続き生産条件を検討した。今年度は、全長酵素の生産に昆虫細胞を用いることにした。また、大腸菌による触媒ドメインのみの生産も試みた。

全長 *sbCBH2* は、アミノ末端側に分泌型 GRP-tag (*secGRP*)、カルボキシ末端側に His-tag を融合したコンストラクト (*secGRP-sbCBH2-His*) とし、昆虫細胞発現用 Bac-to-Bac システム (ThermoFisher Scientific 社) によりバクミドを構築した。このバクミドを ExpiSf 培地に馴化した Sf21 細胞にトランスフェクションし、融合タンパク質の分泌生産を試みた。その結果、細胞内および培地中に目的の *secGRP-sbCBH2-His* の発現を確認できた。いずれの画分の融合タンパク質も、ウェスタンブロッティングでラダー状のバンドとして観察され、培地中の *secGRP-sbCBH2-His* の方が、細胞内のものに比べてラダーが少なかった (図 2)。

次に、カードランビーズに固定化した *secGRP-sbCBH2-His* を用いて、*sbCBH2* の酵素活性について調べた。基質となる *p-nitrophenyl-β-D-cellobioside* (*pNPcellobioside*) に固定化酵素を加え、25°C で 24 h 反応させたところ、細胞質および培地のいずれの画分の *secGRP-sbCBH2-His* も、*pNPcellobioside* の分解活性を有していた (図 3)。

sbCBH2 は、Gly22 から Leu55 の糖鎖結合モジュール (CBM) と、Gly94 から Phe451 の糖鎖切断触媒ドメイン (CD) から構成されている。結晶性セルロースの分解が、CD だけでも可能なのかどうかを調べるため、CD のみのコンストラクト (*GRP-sbCBH2 (94-451)-His*) を大腸菌により生産した。得られた *sbCBH2 (94-451)-His* を *pNPcellobioside* に加えたところ、全長のときと同様に切断活性を示した (データ未表示)。

2-3 好冷菌セロビオヒドラーゼとβ-グルコシダーゼによる結晶性セルロースの協同的分解

sbCBH2 (94-451)-His と *sbBGL* による協同的な結晶性セルロース分解が進むかどうかについて確認した。まず、*GRP-sbCBH2 (94-451)-His* を結晶性セルロースである Avicel PH-101 の懸濁液に添加して 20°C で 24 時間反応させた。次にこの上清に *sbBGL* を添加し、含まれるセロビオースをグルコースまで分解し、グルコースアッセイキット-WST (同人化学研究所社) を用いてグルコースを検出した (図 4)。*sbCBH2 (94-451)-His* と *sbBGL* が両方含まれているときのみ、グルコースを検出できたことから、*sbCBH2 (94-451)-His* と *sbBGL* は、協同的に結晶性セルロースをグルコースまで分解できることがわかった。

今後は、*sbCBH2* のキャラクタリゼーションを進めるとともに、*sbBGL* とのハイブリッド酵素を作製し、単独の酵素同士を混合した場合より、低温下におけるグルコース生産能が向上するのかどうか確認する予定である。

3. 口頭発表リスト

M. Horiuchi, S. Kuninaga, I. Saito, M. Katahira, T. Nagata “Development of the crystalline cellulose degradation system consisting of the psychrophilic fungus-type hybrid enzymes.” The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, September 8th, 2021, オンライン開催 (ポスター)

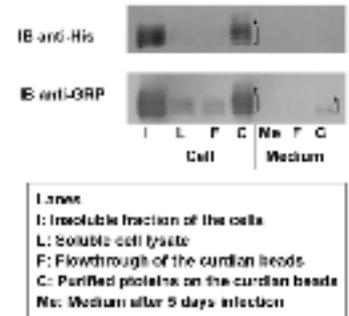


図 2 昆虫細胞で生産した *secGRP-sbCBH2-His* の精製

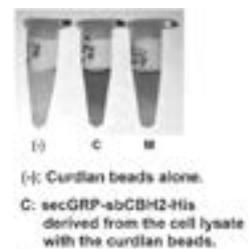


図 3 カードランビーズに固定化した *secGRP-sbCBH2-His* による *pNPcellobioside* の切断活性の確認

※溶液の緑色を画像処理により加工して強調した。

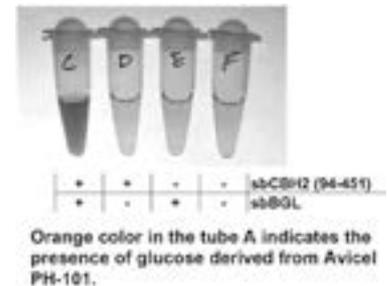


図 4 *sbCBH2* と *sbBGL* による結晶性セルロースの協調的な分解活性の確認
※溶液の赤色を画像処理により加工して強調した。

φ3 微小試験片を用いた高温での熱拡散率測定手法の高度化

秋吉優史¹, 藪内聖皓²

¹大阪府立大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工研究所

1. 背景

核融合炉ダイバータ材料への中性子照射による熱伝導率の低下はダイバータ全体の健全性に大きく影響を及ぼす。日米協力事業で 2013-2018 年度に実施された PHENIX プロジェクト、及び現在進行中 (2019-2024 年度) の FRONTIER プロジェクトなど、限られたプロジェクト期間内に成果を出す必要があることから、施設で取り扱うことが出来る放射能以下に減衰するのに必要な期間を低減するために微小試験片による照射後試験が、様々な物性について求められており、熱拡散率評価についてはφ 3mm の TEM disk サイズの微小試験片による評価が求められている。

2. 測定装置、表面処理 (2020 年度までの経緯)

測定には、ZE 拠点に設置された LFA-467HT Hyper Flash 熱定数測定装置(NETZSCH Japan) によって行った。なお、真空排気系にはターボポンプは付属しておらず、ロータリーポンプのみによる排気が可能である。キセノンランプによるフラッシュにより、最小パルス幅 20μs という短時間での加熱を可能とし、さらに φ2.8mm の範囲の赤外線光学的にフォーカスして測定することにより、薄く小さな試料での測定が実現可能となった (従来機の LFA-457 ではパルス幅 330μs 固定で、φ 10 程度の試料に固定された光学系)。熱拡散率 66mm²/s の未照射タングステン試料の場合、パルス幅 20μs では厚さ 0.31mm の試料まで JIS R1611, ASTM E1461 に準拠した測定が可能である。

タングステンなどの金属試料は入射側のフラッシュパルスの熱吸収と、背面側からの赤外線輻射量増大のため表面を黒化処理する必要があるが、従来試料表面処理に使用していたグラファイトスプレーでは、10μm 程度の塗膜を形成するため、厚さが増えた分の寄与が無視出来ず、実際の熱拡散率よりも小さい値となる。このため、NETZSCH Japan が開発した極めて薄い塗膜で測定を可能とするグラフェンナノプレートレットスプレーが必要不可欠である。これまでに行われた研究で、同一の材料から切り出したサイズの異なる試料の測定により、φ3×0.5mm の試料でも、φ 10×1mm 等の標準的な試験片と同等の値となることを確認している。

しかしながら、2019 年度の研究により 500°C以上の高温に於いて測定したフラッシュパルスに伴う試料背面からの赤外線の波形が波打つ oscillation 現象が見られた。これにより著しく測定の信頼性が低下し、900°C以上での測定は困難であった。昇温時には問題無かった温度でも降温時には正常に測定出来なくなっていたため、塗布したグラフェンスプレーが酸化され CO/CO₂ ガスとなることでコーティングが失われることが考えられた。このため、雰囲気中の残存酸素濃度を下げるために希ガス精製装置 GP-05/-Ar-Ar-02SW (Pureron Japan) および超高純度アルゴン (京都帝酸) を 2020 年度に導入した。ボンベから希ガス精製装置までは従来使用していた 1/4 インチのテフロンチューブを使用した。希ガス精製装置から先は 1/8 インチの SUS 配管に変更した。その結果グラフェンスプレーを 20push 程度と厚めに塗布することにより、1200°Cまでの測定でもほとんど表面酸化は見られず、900°Cまでの測定波形は極めて良好であった。しかしながら 1200°Cでの測定では若干の波形の乱れが見られた。

3. 2021 年度の検討内容と結果

まず、D3TH(φ 3×0.5mm)及び D10TH(φ 10×0.5mm) の純タングステン材 (stress relieved thick plate, A.L.M.T.) に 20 push のグラフェンスプレーを両面に塗布し、測定を行った。試料背面からの赤外線を光学系で絞り込む、Detective area はいずれの試料も φ 2.8mm とした。その結果、φ 10 の試料は 300°C から 1200°Cまでの範囲で良好な S/N 比の信号を得ることが出来たが、φ 3 の試料は 300°Cの時点で S/N が悪く、900°Cでオシレーションが見られた。試料の厚さは同じで、Detective area も同じであるのにこの差が生じるのは、試料背面の赤外線測定光学系 (zoom optics) と φ 3 試料用の治具が干渉しており、

赤外線光量が低下しているということが考えられた。このため、図 1 に示す、φ3 試料用治具のうち、Rear aperture と、試料位置をできる限り低くするため Buffer ring を取り除き、Pre aperture と Specimen holder のみで測定を行った（Pre aperture は NETZSCH の φ10 試料用のオリジナルの治具にマウントするために現状では必要）。

その結果、D3TH の試料でも 300°C から良好な S/N 比を示し、1200°C までオシレーションは見られなかった。しかし、D3TH 試料と D10T1 試料との比較を行ったところ、図 2 に示すようにわずかに D3TH 試料の方が低い値を示したため、グラフェンスプレーでのコーティング量を 20 push から 5 push に減らして測定を試みた。その結果、比較的薄いグラフェン層でも測定を行った 900°C までの範囲ではオシレーションは見られず（図 3）、図 4 に示すように熱拡散率の値も両者はほぼ同一の値となった。グラフェン塗布量が少なくなると放出される赤外線量が少なくなるが、Rear aperture 等により光学系が遮られることがなくなったため、絶対的な信号量が十分確保されているため外部ノイズに対する S/N 比が向上し、オシレーションを起こさなくなったと考えられる。

今後は、Buffer ring も廃して、Specimen holder 外径径を 10mm としてホルダーの高さも抑えたシンプルなホルダーを設計、発注する。グラフェンスプレーの酸化を抑えるため、グラファイト製とすることも有効であると考えられる。

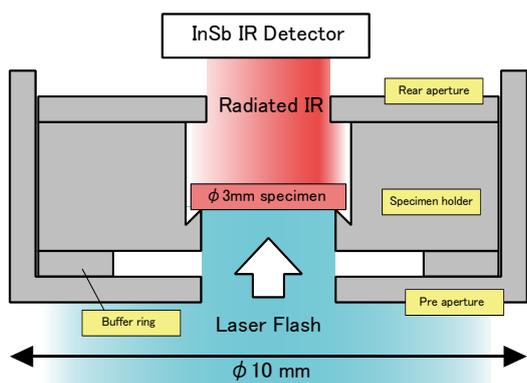


図 1 φ3 微小試料用ホルダー

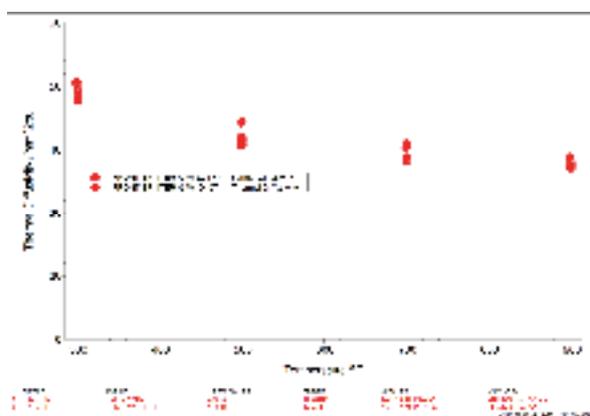


図 2 Rear aperture 等を使用せず、20 push のグラフェンスプレーを塗布した際の D3TH 及び D10T1 Pure W 試料の熱拡散率測定結果

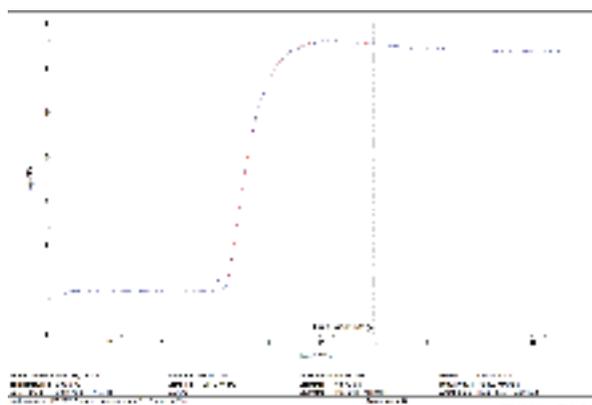


図 3 Rear aperture 等を使用せず、5 push のグラフェンスプレーを塗布した D3TH Pure W 試料の 900°C での試料背面温度上昇曲線

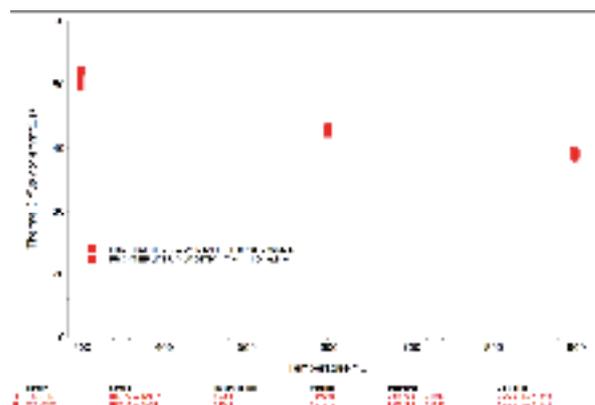


図 4 Rear aperture 等を使用せず、5 push のグラフェンスプレーを塗布した際の D3TH 及び D10T1 Pure W 試料の熱拡散率測定結果

タングステン合金の耐照射性向上のための合金元素最適化に関する研究

野上修平¹, 藪内聖皓², 浅見大輔¹

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. 緒言

タングステン (W) は、低温脆性、再結晶脆化および中性子照射脆化が、核融合炉ダイバータで使用するにあたっての機械特性に関する主な課題である。これらの克服のため、異元素による合金化や、粒子やバブルの第二相分散を適用した W 合金の開発を我々はこれまで進めており、純 W を凌駕する機械特性や、中性子照射による特性変化を明らかにしてきた。特に、合金元素としてレニウム (Re) を、第二相分散としてカリウムバブルの分散 (K ドープ) を適用した K ドープ W-3%Re は、非照射における優れた機械特性のみならず、中性子照射脆化の抑制などの優れた耐照射性も実証され、Re が耐照射性の向上に有効であることを示した。

しかし、原型炉以降の核融合炉では中性子照射量が高くなるため、Re に起因する照射誘起析出や照射誘起偏析が生じ、生成した金属間化合物により著しい脆化や硬化を引き起こすことが懸念されている。そこで本研究では、W 材料の耐照射性の向上のため、Re に変わる新たな合金元素とその添加量を創出、最適化することを目的とした。具体的には、W と全率固溶し照射誘起析出・偏析の可能性のないバナジウム (V)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo) およびニオブ (Nb) を合金元素としての検討対象とし、耐照射性およびその機序を解明することを目標とした。

V、Ta、Mo および Nb のうち、まず Mo と Nb は中性子照射後の放射能が非常に高く、核融合炉など実機で使用する際には問題になる可能性がある。また、V については、W-V 合金の機械特性を欧州において評価した事例があり、純 W よりも劣る結果を示した。一方で、W-Ta 合金ではそういった懸念は報告されていない。よって、本研究では Ta に着目し、W-Ta の 2 元系合金を対象に研究を実施した。

2020 年度は、製造時に導入された転位などの欠陥などが材料中に残っている“受け入れまま材”について評価し、照射損傷組織の発達と同時に生じる回復や再結晶などによる組織変化の考慮の必要性を見出した。2021 年度は、これとの比較のため、照射前に再結晶熱処理を施し、製造時に導入された転位などの欠陥などが材料中に残っていない“再結晶材”について評価した。

2. 方法

供試材は、粉末焼結と熱間圧延で製作し、応力除去熱処理を施した W-Ta 合金である。Ta 添加量は 1% および 3% とした。Ta 添加効果を明らかにするため、同様の方法で製作した純 W も参照材として使用した。これらの材料を再結晶化させるため、2300°C において 1 時間の真空中熱処理を実施した。

照射損傷の導入のため、加速器を用いたイオン照射実験を実施した。使用した加速器は、東北大学工学部の 4.5MV ダイナミトロン加速器である。この加速器から生成された 1MeV プロトンを、照射温度 1300~1500°C において上記の材料のディスク試験片に照射した。SRIM (The stopping and range of ions in matter) 計算により導出されたはじき出し損傷量は、約 0.5dpa であった。プロトン照射した試験片は、照射による硬さの変化を明らかにするため、ビッカース硬さ測定を実施した。室温大気中において、荷重 1.96N のもと測定した。

3. 結果と考察

図 1 に、純 W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta および W-3%Re の受け入れまま材 (SR) と再結晶材 (R) のプロトン照射によるビッカース硬さ変化を示す。既往研究によると、純 W 及び W-Ta 合金の再結晶材では、800°C 以上のイオン照射により生成する主要な照射欠陥はボイドであると報告されている。ま

た、W-Ta 合金では、温度の上昇とともにボイドの数密度が減少し、サイズが大きくなるとされている。ただし、この温度範囲において、照射硬化の検討は行われていない。本研究では、1300~1500°Cでのプロトン照射により、純 W、W-1%Ta および W-3%Ta の再結晶材にごくわずかな照射硬化が発生し、Ta 濃度の増加とともに照射硬化量が減少することが明らかとなった。この照射硬化の抑制については、既往研究で示された Ta 添加によるボイドの数密度の減少が原因の一つとして考えられる。

図 1 に示すように、受け入れまま材については、照射中の組織の回復と再結晶に起因して照射後の硬さが低下し、その程度は Ta 添加量が多いほど小さかった (2020 年度報告済み)。既往研究では、照射温度 800°C程度までにおいて再結晶材を用いて照射挙動の評価をしている例が多いが、2020 年度および 2021 年度の本研究から、核融合炉ダイバータにおける W 材の使用温度相当の高い温度の場合、また、実機で使用される受け入れまま材の場合では、微細組織発達や硬さの変化が大きく異なることが示唆された。よって、今後の材料開発における耐照射性の評価においては、これらの知見を考慮することが必要であると考えられる。

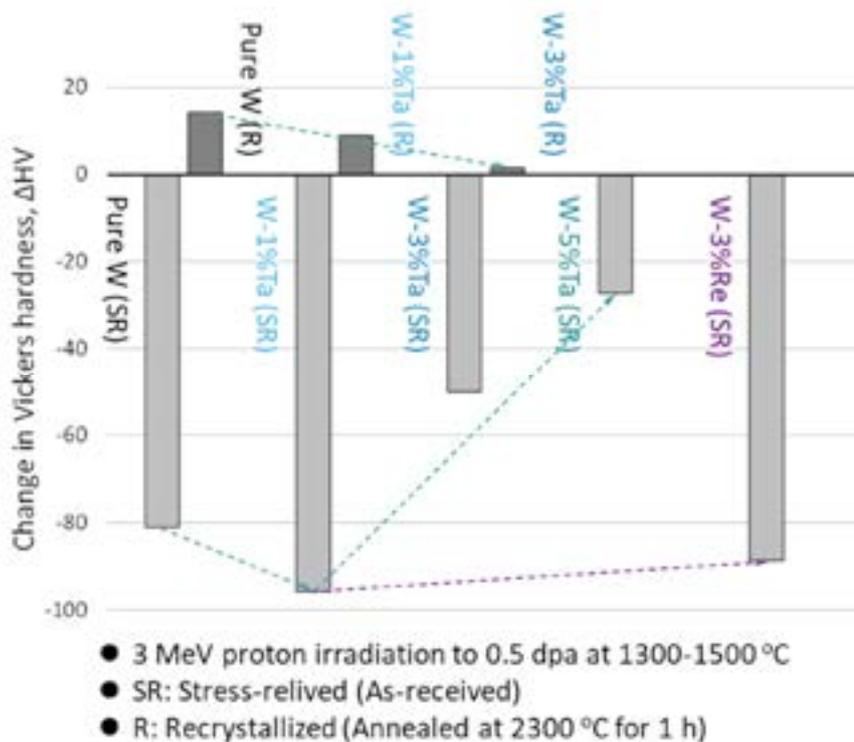


図 1. 純 W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta および W-3%Re の受け入れまま材 (SR) と再結晶材 (R) のプロトン照射によるビッカース硬さ変化

酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果

丸尾彩夏¹, 坂口徳光¹, 吉岡聡², 安田和弘², 藪内聖皓³

¹九州大学工学府, ²九州大学工学研究院, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

軽水炉内では、核分裂反応によって発生する高速中性子や核分裂片など、線質やエネルギーが異なる種々の放射線が存在している。これらの放射線は、材料中で電子的阻止能および核的阻止能によって運動エネルギーを失い、その過程ではじき出し損傷と電子励起損傷を誘起する。核燃料や核変換処理材料として期待される酸化物および窒化物セラミックスにおいては、電子励起によって欠陥の形成や移動の促進などが誘起されるため、種々の放射線照射に伴う電子的阻止能と核的阻止能の複合的な照射損傷過程を理解することが重要となる。

核分裂片のような 100 MeV 程度の高エネルギー重イオンは、物質中をおよそ 10 μm 程度移動するが、電子的阻止能と核的阻止能の値は移動距離に依存して大きく変化する。核分裂片の発生点では電子的阻止能が支配的となり、その値はおよそ 20 keV/nm となるが、核的阻止能の値は 0.1 keV/nm 以下である。核的阻止能の値はそのピーク値においても 1 keV/nm 程度であり、ほとんどのエネルギー損失は電子的阻止能によってなされる。図 1 は 200 MeV Xe イオンを照射した CeO_2 の電子的及び核的阻止能のイオン侵入深さ依存性を示している。試料表面付近では電子的阻止能値が支配的であり、27 keV/nm に達している。飛程付近において核的阻止能はピーク値を示しているが、その値は 1.2 keV/nm となっている。これまでの研究により、欠陥挙動に及ぼす電子的阻止能の影響はその値に大きく依存することが知られている。電子的阻止能値が十分に高い場合はイオン飛跡に沿ってイオントラックと呼ばれる柱状の照射欠陥が直接形成され、中程度の場合の電子励起効果は点欠陥の移動を促進や転位ループの核形成の抑制に現れることが報告されている。電子的阻止能値が低い場合は核的阻止能値が増加する飛程近傍に相当するが、この場合においても電子励起ははじき出し損傷により形成された点欠陥の移動や回復に寄与すると考えられている。

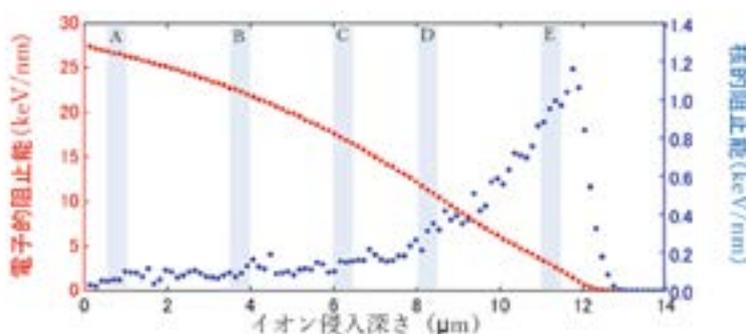


図 1: SRIM コードを用いて計算したおよび 200 MeV Xe イオン照射した CeO_2 の電子的および核的阻止能のイオン侵入深さ依存性。

以上のことを踏まえて、本研究では 200 MeV Xe イオンを照射した CeO_2 の微細構造変化を断面 TEM 試料を用いてイオン侵入深さの関数として観察した。

2. 実験方法

試料は CeO₂ 粉末（レアメタリック社製、純度 99.99%）から作製した焼結体を用い、これをイオン照射用試料に加工した。日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて 200 MeV Xe イオンを盤面に垂直な方向から照射した。照射温度は室温とし、照射量は 3×10^{11} から $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の範囲とした。イオン侵入深さに依存する微細組織を観察するために、イオンスライサーを用いて断面試料に加工し、九州大学超顕微解析研究センター内の透過型電子顕微鏡 JEM-2100HC および JEM-ARM200F を用いて微細組織を観察した。

3. 結果

図 2 はイオン入射方向に対して垂直な方向から観察した TEM 明視野像である。図 2 A~E は、それぞれイオン侵入深さが 0.5-1.0 μm 、3.5-3.6 μm 、6.0-6.5 μm 、8.0-8.5 μm および 11.0-11.5 μm の領域である。照射量 $3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ の試料では、イオン侵入深さが 7 μm の領域までは黒いコントラストが直線状に並んで観察された。一方、 $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の試料では直線状のコントラストに加えて、転位線ならびにドットコントラストが形成されている。領域 D よりも深い領域では小さなドット上コントラストが形成されている。照射欠陥形成および微細構造発達はいオン侵入深さと照射量の双方に依存している。

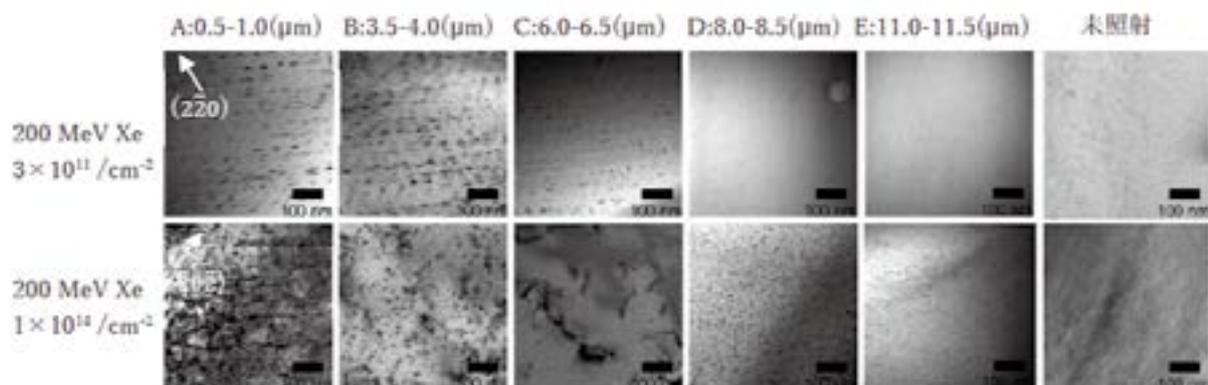


図 2 イオン入射方向に対して垂直方向から観察した TEM の明視野像。

2. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

なし

[受賞、プレス発表等]

なし

[口頭発表リスト]

・ A. Maruo, H. Tomonaka, S. Matsumura, N. Ishikawa, K. Yabuuchi, K. Yasuda, Microstructure Evolution of Fluorite-type Oxides under Synergistic Irradiation with Displacement Damage and Electronic Excitation, ポスター発表, 第 12 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-Sep., 2021, Kyoto

核融合炉におけるレニウム添加タングステンへの 水素-ヘリウム混合プラズマ照射影響

上田良夫¹, 伊庭野健造¹, リハンテ¹, ハティンブランドン¹, 藪内聖皓²

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

1. 序論

DT 反応を利用する核融合炉は、プラズマからイオンや電子、中性子などが入射し粒子負荷や熱負荷を受ける。そのため、プラズマ対向壁であるダイバータ部には、高温・高密度プラズマの核融合炉環境での耐性に優れた材料を用いること、放射化やトリチウム吸蔵量の低減が求められる。タングステンは低損耗、高融点、中性子による放射化が起こりにくいなどの特徴を持つため、タングステンがダイバータの候補材として考えられている。しかしながら、核融合反応による中性子照射環境下では、W の一部は Re に核変換し、W-Re 合金へと変化する。従って、この合金の混合プラズマ照射影響の評価が重要である。W-Re 合金中の水素同位体挙動やその材料劣化への影響、及びヘリウムプラズマ照射によるナノ構造の形成とそのプラズマへの影響の研究を精力的に進めることが核融合炉の実現のために必須である。特に、核融合環境下では、中性子重照射により Re 濃度は 10%程度まで上昇すると考えられ、この様な高い Re 濃度の W-Re 合金での研究が必要である。本研究では、さらに Re 影響を明確化するため 25%Re までの WRe 合金を対象として、研究を行う。さらに他の W 合金 (W-Mo や W-Ta) との比較により、W 合金のプラズマ照射効果のメカニズムを明らかにする。

2. プラズマ照射実験について

W 試料については、アライドマテリアル製の焼結圧延材を用い、表面を鏡面研磨した後 1273 K で 1 時間熱処理を行い、転移等の欠陥がほぼ消滅しているものを用いている。D プラズマ照射では、ECR プラズマ装置を用い、イオンエネルギーは ~ 120 eV、イオンフラックスは $\sim 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で、照射フルエンスは、 $\sim 1 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ である。He プラズマ照射では、イオンエネルギー ~ 220 eV、イオンフラックスは $\sim 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で、照射フルエンスは、 $\sim 1 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ である。試料の温度制御については、試料ホルダーの冷却方法として、水冷と空冷を使い分け、試料温度を 400 K から 1200 K の範囲で変化させて、詳細な温度依存性を修得することが可能となっている。W 試料中の D 吸蔵量については、イオンビーム、もしくはプラズマ照射後、昇温脱離法 (0.1 K/s) で調べた。昇温脱離装置は差動排気系を有し、資料加熱部のベース圧力は、 1×10^{-9} Torr であり、極めてバックグラウンドレベルが低く、正確な測定が可能である。

3. D 吸蔵量の Re 割合依存性

図 1 に Re の割合が、0%、15%、25% の場合の重水素の昇温脱離スペクトルを示す。

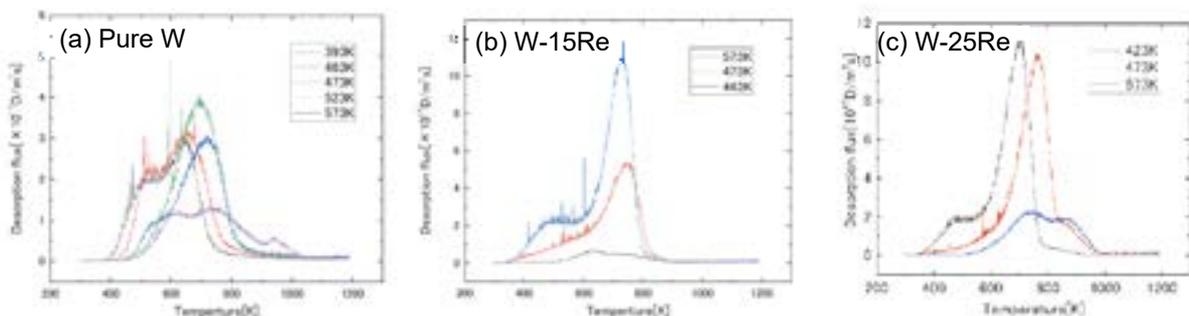


図 1 W-Re の TDS スペクトル (a) pure W、(b) W-15Re、(c) W-25Re

どの試料についても、基本的に 500 K 付近と 700 K~800 K 付近に脱離ピークが見られる。しかしながら 700 K~800 K のピークは、Re 合金の方が高く、W-15Re と W-25Re を比べると、25Re の方はそのピークが若干高温 (473 K) でも保たれる傾向にある。一方で、さらに温度が 573 K に上がると吸蔵量は急激に減少する。この特徴が合金元素として添加された Re の影響であると考えられる。この結果、473K 以上では、W-Re 合金の方が W に比べて吸蔵量が多くなる。今後さらに高温のデータ、及びイオンエネルギーやフルエンスを変化させて、W-Re 合金の吸蔵特性を明らかにする。

4. W-Re 合金のヘリウムプラズマ照射によるナノ繊維構造形成

Re は W と同様ヘリウムプラズマ照射によりナノ繊維構造が形成されることが知られている。また、その繊維構造は W に比べて長く細いという特徴があるため、W-Re 合金においてナノ繊維構造がどのような条件で形成されるか、あるいはどのような形状で形成されるかを調べることは、核融合炉の W ダイバータへのヘリウム照射効果を考える上で重要なデータを提供すると考えられる。

図 2 に、W-15Re にヘリウムプラズマ照射を行った場合の表面形状の変化を示す。

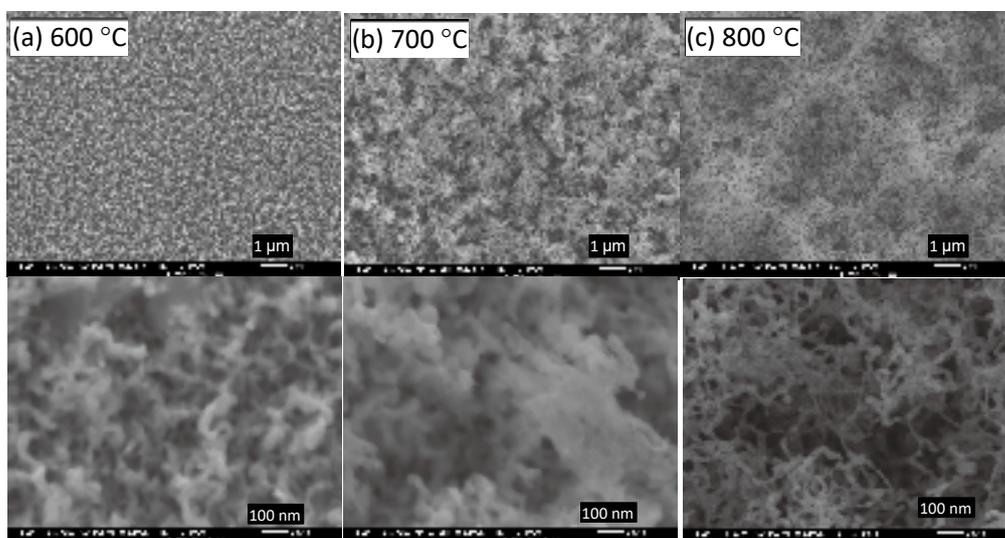


図 2 W-15Re 合金におけるナノ繊維構造。(a) 600°C、(b) 700°C、(c) 800°C。

600°Cではすでにナノ繊維構造の形成が始まっていることがわかる。この温度は、純 W のナノ繊維構造が形成され始める温度 (~700°C) に比べて低い温度であり、Re の融点が W に比べて低いことなどが関係していると考えられる。温度が 800°Cまで上がるとさらに繊維が細くなり、ナノ繊維構造がより成長していることがわかる。現時点では、ナノ繊維自体の元素組成を調べてはいないが、細く長い繊維形状は Re に特有のものであるため、ナノ繊維構造の形成において、Re の影響が大きくなっていることが想像される。

今後はさらに異なった Re 割合の合金を用いて、ナノ繊維微細構造の温度依存性、成長速度、ナノ繊維中の元素組成などを調べて、Re 添加による W のナノ構造の形成メカニズムなどを明らかにする。さらに、ナノ繊維構造ができにくい Ta を添加した W についても実験を行い、ナノ繊維特性が大きく異なる元素による合金におけるナノ繊維構造の形成について調べる予定である。

電気透析で生じる固体リチウム電解質中の元素分布変化の rf-GD-OES を用いる分析

佐々木一哉¹, 新村潔人¹, 高橋拓斗¹, 徳吉諒哉¹, 向井啓祐², 高橋伊久磨³, 笠田竜太^{2,4}

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

³ 千葉工業大学工学部

⁴ 東北大学金属材料研究所

1. 背景と目的

熱核融合発電は、水を一次エネルギーとする発電システムであり、持続可能なエネルギー社会のために実現が期待されている。三重水素 (T) と重水素 (D) を燃料とする D-T 反応は最も容易な核融合反応である。自然界にほとんど存在しない T は、海水中に無尽蔵に存在する質量数 6 の Li (⁶Li) と中性子の核反応による生成が期待される。電気透析技術は、海水からの Li 回収と ⁶Li 同位体濃縮の為の有望な技術として多くの研究が実施されている。しかし、電気透析 Li 回収の速度やエネルギー効率は電気透析継続時間とともに低下する。この現象の発現原因を解明することは、高速かつ高エネルギー効率な Li 回収と高い ⁶Li 同位体濃縮率の実現に不可欠である。

Li イオン (Li⁺) 伝導性固体電解質を隔膜とする電気透析 Li 回収のエネルギー効率や速度は、電解質内部や電解質表面近傍で生じる Li⁺の移動インピーダンスや電解質隔膜表面 (固液界面) で生じる Li⁺の出入りや電荷移動反応 (ガス発生反応) のインピーダンスに支配される。本研究では、La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ (LLTO) を電解質隔膜とする電気透析時の、インピーダンスと LLTO 隔膜の厚さ方向の元素濃度分布との関連を調査する。各種の素過程におけるインピーダンスは、交流インピーダンス分光法で測定する。電解質隔膜の厚さ方向の元素密度分布は、軽元素である Li の分析が可能でありかつ厚さ方向の位置分解能が高い分析法である高周波グロー放電発光分光分析 (radio frequency-Glow Discharge Optical-Emission Spectrometry: rf-GD-OES) を用い、電気透析前後における電解質隔膜の一次側と二次側の表面から数 μm の深さまで分析する。

2. 研究方法

市販の LLTO 板 (50 mm×50 mm×2.00 mm、東邦チタニウム) の表裏両面の対称な位置に、高純度白金 (Pt) 電極を、高純度 Pt 粉末が有機媒体に分散した Pt ペースト (TR-7907、田中貴金属工業) の印刷・乾燥・焼成 (1100 °C、1.0 h 保持) により形成した。形成した Pt 電極の形状は、作用極/対極用がライン/スペース=0.50 mm/0.50 mm の格子形状、参照極用が 0.50 mm 幅の線状 (作用極/対極から 5.0 mm 離れた位置) とした。X 線回折により LLTO と Pt とは化学的両立性を維持していることを確認した。アクリル製の電気透析用浴に LLTO を設置し、一次 (正極) 側浴と二次 (負極) 側浴に、それぞれ、1.0 mol/L の LiOH 水溶液と純水を入れ、直流電圧 2.00 V で電気透析を行った。

交流インピーダンス分光法 (EIS) で電解質インピーダンスと電極反応インピーダンスを測定した。測定目的に応じて、二極式と参照極を用いる三極式の測定方法を使い分けた。EIS 分析結果のナイキストプロットは、解析ソフトウェア Z-view を用い、直流抵抗と疑似容量の並列回路から成る等価回路でフィッティングして求めた。rf-GD-OES により、LLTO 板の表面近傍の深さ方向の元素濃度を測定した。

3. 結果と考察

図 1 に、一次側と二次側の固液界面近傍の LLTO の Li⁺伝導インピーダンスの電気透析時間に対する変化を示す。二次側表面近傍の Li⁺伝導インピーダンスは、電気透析開始直後に急激に増大し、その後時間とともに一定値まで減少した。図 2 には、この間の一次側と二次側の電荷移動反応インピーダンスの変化を示す。電気的中性条件を満たすためには、電荷移動反応速度は固液界面における Li⁺の出入りの速度と等価であると推定される。LLTO の Li⁺伝導と固液界面の Li⁺の出入りは、いずれも、ペロブスカイト構造である LLTO 中の Li⁺移動現象である。したがって、エネルギー効率や Li 回収速度の時間変化は、図 1 と 2

に示された LLTO の二次側表面近傍の Li^+ 移動インピーダンスの変化に起因すると推定される。

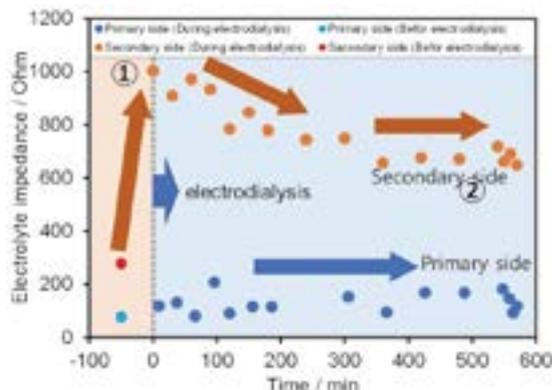


図1 一次側と二次側の固液界面近傍の LLTO の Li^+ 伝導インピーダンスの電気透析時間変化。

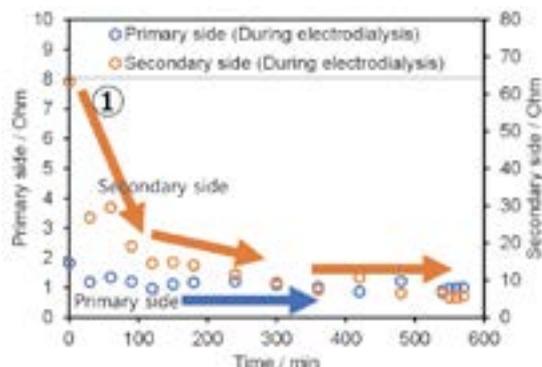


図2 一次側と二次側の電荷移動反応インピーダンスの電気透析時間に対する変化。

図3と4には、それぞれ、電気透析後の一次側および二次側の表面近傍の元素密度の深さ方向の分布を示す。いずれも、極表面のLi密度が高く、 Li^+ 伝導のキャリアであるAサイト欠損が少ないことが判明した。したがって、この領域のAサイト欠損を増やすことがLi回収速度向上に寄与すると推定された。また、二次側では、Oサイト欠損が生じていることが判明した。これは、二次側表面近傍で $\text{Ti}_{\text{Ti}} \times = \text{Ti}_{\text{Ti}}^{\bullet} + e^-$ の還元反応で生じた電荷の不均衡を補償する為に生じたと推定される。すなわち、二次側表面近傍の Li^+ 伝導度の変化は、6配位のイオン半径が Ti^{4+} と Ti^{3+} のそれぞれで 0.605 \AA と 0.670 \AA であることを考慮すれば、 Li^+ 伝導のボトルネックが 1.21 \AA から 1.34 \AA に増大したことに起因すると推定された。

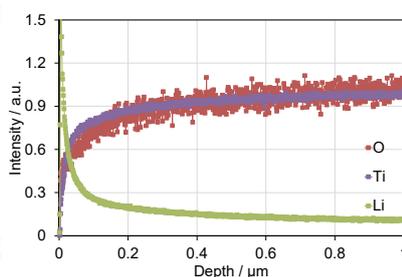
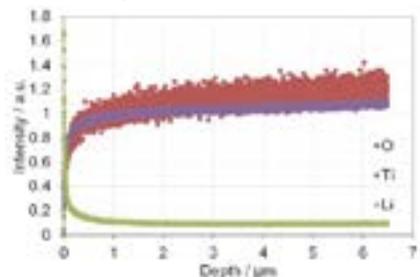


図3 一次側表面近傍の元素密度の深さ方向分布。(左：全体、右：極表面近傍)

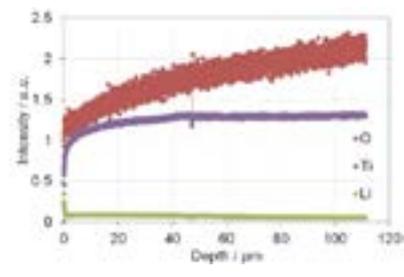


図4 二次側表面近傍の元素密度の深さ方向分布。

4. まとめ

電気透析時のLi回収の速度とエネルギー効率の時間変化が生じる原因を電気化学評価と rf-GD-OES により検討し、以下を明らかにした。

- ・これらの増大はLLTOの二次側表面近傍の Li^+ 伝導インピーダンスの減少に起因すると推定された。
 - ・本インピーダンスの減少はTiの還元による Li^+ 伝導のボトルネックの拡張に起因すると推定された。
 - ・更に、一次側と二次側の極表面近傍が Li^+ 伝導のキャリアであるAサイト欠損の減少が確認された。
- すなわち、LLTOの表面近傍のAサイト欠損を増やすことがLi回収速度向上に寄与すると示唆された。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[口頭発表リスト]

・ K.Sasaki, K. Mukai, K. Shin-mura, H. Takahashi, R. Tokuyoshi, K. Ikuma, R. Kasada, Analysis of element distribution changes in solid lithium electrolyte generated by electro dialysis using rf-GD-OES, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, Institute of Advanced Energy Kyoto University, Sept. 7-8, 2021.

ハイエントロピー酸化物超伝導体の照射耐性評価 ～DuET を用いた HE-REBCO の照射耐性評価～

大野直子¹, 櫻井洸太², 水口佳一³, 藪内聖浩⁴, 橋富興宣⁴

¹横浜国立大学大学院工学研究院, ²横浜国立大学理工学部,

³東京都立大学, ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

核融合炉を実現するにあたって、超伝導マグネットはプラズマの閉じ込めに必用不可欠な部材である。特にマグネット構造材としてのフレキシビリティや経済性の観点からは高温超伝導体(HTS)の使用が望ましい。しかし HTS は超伝導特性が劣化する積算中性子量が Nb_3Sn よりも低く、 $\sim 10^{22}\text{n/m}^2$ の照射で超伝導特性はほぼ消失する[1]。シールドによる照射量の低減はマグネットの大型化を招くため、我々は発想を転換し、本質的に照射に強い高温超伝導体を使用することを考えた。近年、本研究の分担者である水口は、ハイエントロピー合金(HEA)の概念を超伝導体に応用し、酸化物の金属サイトをハイエントロピー(HE)化した HE-HTS を開発した[2]。HEA は 5 種類以上の金属元素を同程度の組成比で混合した材料で、照射環境では異種原子間の強い歪が照射による点欠陥の形成と移動を妨げることで照射欠陥の成長を抑制することが知られている[3]。HE-HTS も、非照射環境の特性向上だけでなく耐照射性も得られることが期待される。本研究では、HE-HTS にイオン照射を施し、その超伝導特性変化と微細構造の変化を従来の HE ではない HTS と比較することで、HE-HTS の核融合炉用超伝導マグネットとしての応用可能性を探索した。

2. 実験手法

供試材は多結晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)、Y サイトを Y に加え 2 元素及び 5 元素まで置換した $\text{Y}_{0.39}\text{Sm}_{0.30}\text{Eu}_{0.31}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ME-REBCO)、 $\text{Y}_{0.18}\text{La}_{0.24}\text{Nd}_{0.14}\text{Sm}_{0.14}\text{Eu}_{0.15}\text{Gd}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (HE-REBCO)である。これら 3 種類の材料から幅約 1mm×長さ約 2mm×厚さ約 1mm の角型試験片を切り出し、表面を 0.05 μm までの凹凸まで鏡面研磨した後、京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設にて、1MeV- He^+ イオンを室温で照射した。SRIM-2013.00[4]より見積もった損傷量は図 1 の通りで、400nm-500nm の深さで約 6 mdpa、2.10-2.20 μm の深さで最大 62.5mdpa である。照射後の試験片について、超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた磁化率測定によって超伝導転移温度を計測した。照射前後の微細組織については、試料表面から深さ方向の断面試験片を収束イオンビーム(FIB)により切り出し、厚さ 100nm 程度まで薄膜化した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて解析した。

3. 実験結果・考察

図 2 は 3 試料の照射後の SQUID による磁化率測定結果で、非照射の同材料の文献値[2]と一緒に掲載している。すべての試料において超伝導転移開始温度は照射後も変化しなかった。しかし、照射後の YBCO および ME-REBCO の転移開始温度(T_c)以下の磁化率降下は照射前よりも抑制されており、臨界電流密度 J_c の降下が予想される。他方で、HE-REBCO の T_c 以下の磁化降下は照射後のほうが顕著であり、90 K 以下で J_c が照射前に比べて上昇していると考えられる。すべての材料において、厚さ約 1mm の試験片のうち表面から僅か数 μm 程度に導入された照射欠陥によって、検出可能なほど大きな磁化率の違いが見られたことは驚異的である。従来研究より、超伝導特性が消失する損傷量よりも少量の照射では磁束ピン止め点の発生によって J_c が上昇することはよく知

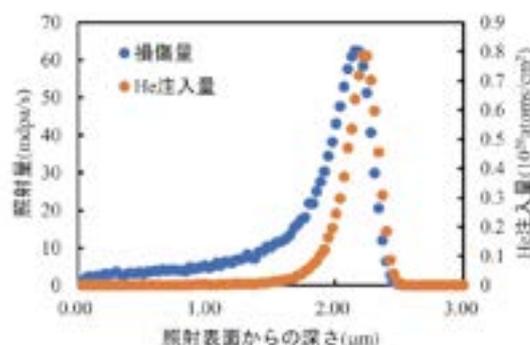


図 1 試料表面から深さ方向の損傷量分布。

られている。磁化率測定結果からは HE-REBCO において YBCO や ME-REBCO よりも損傷による欠陥導入が少なく抑えられた可能性が考えられるが、損傷後微細組織観察結果からは損傷ピーク付近での双晶の消失が見られたものの(図 3a 赤点線で囲まれた部分)、照射欠陥については YBCO と HE-REBCO の間で明瞭な違いを検出することはできなかった(図 3b 黄線は双晶境界)。

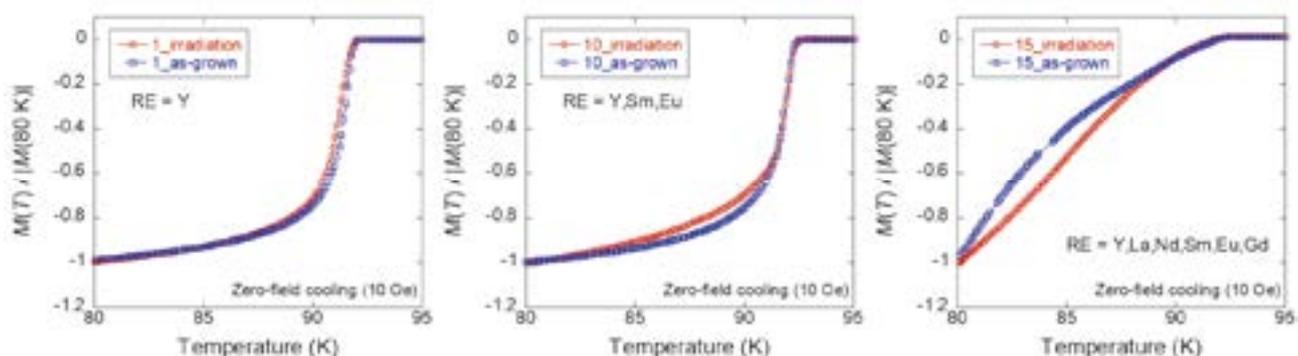


図 2 SQUID による照射前後の磁化測定結果: (左) YBCO, (中) ME-REBCO, (右) HE-REBCO. 照射前の磁化(as-grown)は文献[5]の値.

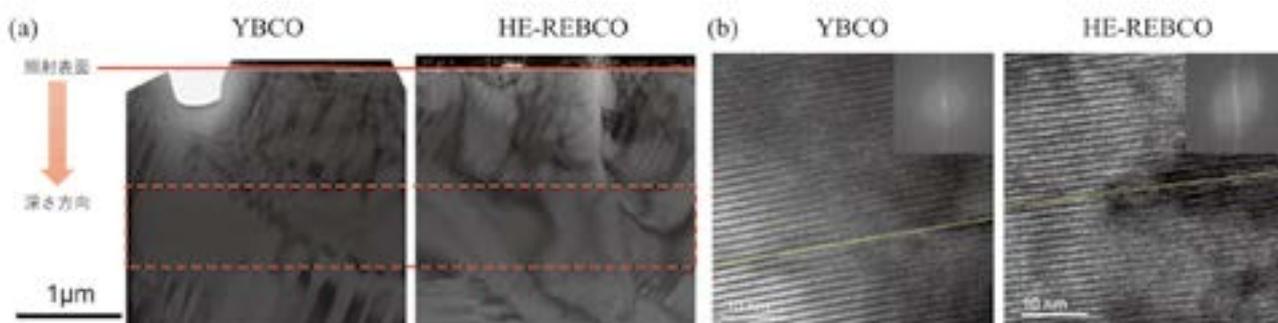


図 3 照射材の TEM 像 (a) 断面概観 (b) 深さ 400nm-500nm 辺りの格子像

4. 結論

照射前後で磁化率に変化が見られたものの、微細組織からは YBCO と HE-REBCO の間に明瞭な違いが見られなかったことから、今後、更なる高分解能での詳細な解析を必要としている。また、照射によって導入される欠陥の種類を判別するため、損傷量を更に大きくした照射実験を行いたいと考えている。

5. 参考文献

- [1] J.C. Barbour et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 65 (1992) 531-538.
- [2] Y. Shukunami et al. Phys. C: Supercond. App. 572 (2020) 1353623.
- [3] S.-Q. Zia et al. J. Iron Steel Res. Int. 22 879-884 (2015).
- [4] SRIM.EXE, (C) 1984-2013, James F. Ziegler, <http://www.srim.org/> (visited on 2021/10/08).

6. 成果発表

1. N. Oono-Hori, K. Sakurai, Y. Mizuguchi, K. Yabuuchi, "Evaluation of irradiation resistance of high entropy oxide superconductors", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 7th September, 2021 (Online: Poster presentation).
2. 櫻井洸太、大野直子、水口佳一、藪内聖浩、橋富興宣「HEA 型超伝導体の微細構造解析と照射影響評価」、材料照射研究会、2021 年 11 月 18 日(オンライン: ポスター発表)。

カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製と イオン液体電解質との適合性に関する研究

道見康弘¹, 坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 山本貴之², 野平俊之²

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

1. はじめに

再生可能エネルギーの利用を促進するためには、資源的制約の無い元素で構成された高性能な蓄電池の開発が必須である。リチウムイオン電池 (LIB)は高い作動電圧を有するため、高エネルギー密度化に有利であるが、Li 資源が政情不安定な南米に偏在しており、資源の安定供給に不安を抱えている。他方、カリウムイオン電池 (KIB)は資源的制約が無いこと (地殻中濃度 K: 2.14%, Li: 0.0018%)に加え、作動電圧も LIB に匹敵する (標準電極電位 K^+/K : -2.94 V, Li^+/Li : -3.04 V)ため、幅広い用途の蓄電デバイスとして有望である。KIB 用炭素系負極の可逆容量は 250 mA h g^{-1} 程と報告されているが¹、より高容量の新たな負極活物質の開発が望まれている。アンチモン (Sb)は高い理論容量を有するため大変魅力的な KIB 負極活物質であるが、K 吸蔵-放出にともなう大きな体積変化に起因して電極が崩壊してしまうため乏しいサイクル性能しか得られない。昨年度までに申請者らが創製した種々の Sb 合金電極に対して所内研究者の山本貴之助教らが開発した KIB 用イオン液体電解質 K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]を適用したところ²、FeSb 電極が比較的高い容量とサイクル安定性を兼ね備えた優れた電極であることを見出してきた。また、良好なサイクル安定性を得るために Sb と合金化させる金属に求められる性質として、K 不活性であることおよび Sb からの応力に耐えられる剛性が重要であることも明らかにしてきた。今年度は FeSb 電極のさらなる高容量化を図るため FeSb₂を合成し、その KIB 負極特性を評価した。また、Sb 単独電極の乏しいサイクル安定性を改善するため Sb の欠点を補う物質 (LaSb)と Sb とを複合化 (コンポジット化)させ、そのサイクル安定性も調べた。

2. 実験方法

負極活物質となる種々の Sb 系活物質はメカニカルアロイング法により調製した。各原料粉末を化学量論比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 時間の条件で処理し活物質粉末を得た。導電助剤にアセチレンブラック (AB)を、結着材に Styrene-butadiene rubber (SBR)を、増粘剤に Carboxymethyl cellulose (CMC)を用いて活物質: AB: SBR: CMC=70:15:5:10の重量比で作製したスラリー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試験電極を作製した。塗工量は 1.11 ± 0.49 mg cm^{-2} とした。K 金属を対極に、K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%, C₃C₁pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide)をイオン液体電解質として用い 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. K^+/K 、測定温度 303 K の条件で実施した。また、サイクリックボルタンメトリー (CV)測定は測定電位幅 0.005 – 2.000 V vs. K^+/K 、掃引速度 0.1 mV s^{-1} の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は種々の Sb 系電極のサイクル安定性を示す。Sb 単独電極は初期容量こそ高いものの 100 サイクル程で容量が減衰してしまっ。他方、FeSb 電極は容量こそ Sb 単独電極より低いものの 300 サイクルにわたり容量を維持する優れたサイクル安定性を示した。ただし、実用化の観点からはさらなる高容

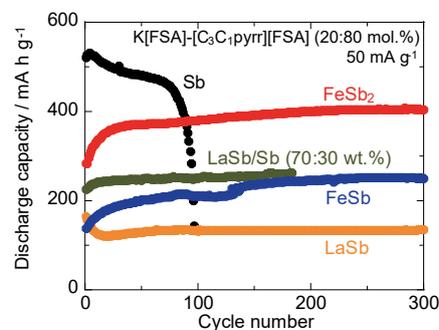


Fig. 1 Cycling performance of various Sb-based electrodes.

量化が望まれるため Sb 含有量の多い FeSb₂ 電極を作製したところ、予想通り高容量と良好なサイクル安定性が得られた。また、FeSb 電極の理論容量達成率は最大で 55%であったのに対して FeSb₂ 電極のそれは最大で約 75%と後者の方が優れた充放電特性を示した。この FeSb₂ 電極の反応挙動を調べるために CV 測定を行った (Fig. 2)。Sb 単独電極は Fig. 2(a)中に示した反応式に従い 2 段階で K 吸蔵-放出することが知られている³。FeSb₂ の熱力学的安定性は低いため FeSb₂ は K 吸蔵時に Fe と Sb に分相すると推測される。そのため、FeSb₂ 電極の K 吸蔵に由来する還元ピークは Sb 電極のそれと同じ電位で出現すると考えられるが、実際には低電位側にシフトしていた (Fig. 2(b))。透過型電子顕微鏡像において初期サイクル後に未反応の FeSb₂ が残っていたこと、また、FeSb₂ の電子伝導率が Sb や Fe と比較して 3 桁以上も低いことを考慮すると⁴、このピークシフトは分相せずに残った FeSb₂ が抵抗として働いたためと考えられる。この推察の妥当性を検証するためサイクル経過にともなう CV 波形の変化を確認したところ (Fig. 2(c))、サイクルを重ねる毎に還元ピークは高電位側へシフトし 45 サイクル目では Sb 電極のピーク電位とほぼ一致した。したがって、抵抗の高い FeSb₂ がサイクルとともに Sb および Fe に分相し数十サイクル後には完全に分相すると考えられる。この結果は Fig. 1 の初期サイクルにおいて FeSb₂ 電極の容量が増加し数十サイクル後にほぼ一定となる結果と一致している。

Sb 電極の乏しいサイクル性能を改善するために LaSb とコンポジット化させたところ、予想通りサイクル安定性が向上した (Fig. 1)。X 線回折測定の結果、LaSb は充放電後においても元の相を維持したままであった。我々は LIB 用 Si 系コンポジット負極に関する研究を別途推し進めており、その知見に基づくとコンポジット化させる材料には高い熱力学的安定性や K との反応性に加えて Sb からの応力緩和に適した機械的特性が必要であると推察される。今後は LaSb と Sb の重量比を変えてサイクル性能を評価するとともに、コンポジット電極の反応挙動も調べる予定である。

References

- 1) Z. Jian, W. Luo, and X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11566–11569.
- 2) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 18450–18458.
- 3) W. D. McCulloch, X. Ren, M. Yu, Z. Huang, and Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 26158–26166.
- 4) A. V. Sanchela, A. D. Thakur, and C. V. Tomy, *Journal of Materiomics*, **2015**, *1*, 205–212.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

- [1] ○栗谷和希、道見康弘、薄井洋行、西川慶、坂口裕樹、“種々のアンチモン合金からなる電極のカリウムイオン電池負極特性”、第 62 回電池討論会、令和 3 年 11 月 30 日、口頭発表
- [2] K. Kuritani, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, “Potassiation/Depotassiation Properties of Various Antimony-Based Alloys as Novel Anode Materials of K-Ion battery”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 令和 3 年 9 月 7 日、オンライン (ポスター発表)
- [3] ○栗谷和希、道見康弘、薄井洋行、坂口裕樹、“カリウム二次電池用希土類-アンチモン合金負極の創製”、第 37 回希土類討論会、令和 3 年 5 月 19 日、オンライン (口頭発表)、第 37 回希土類討論会 学生講演賞受賞

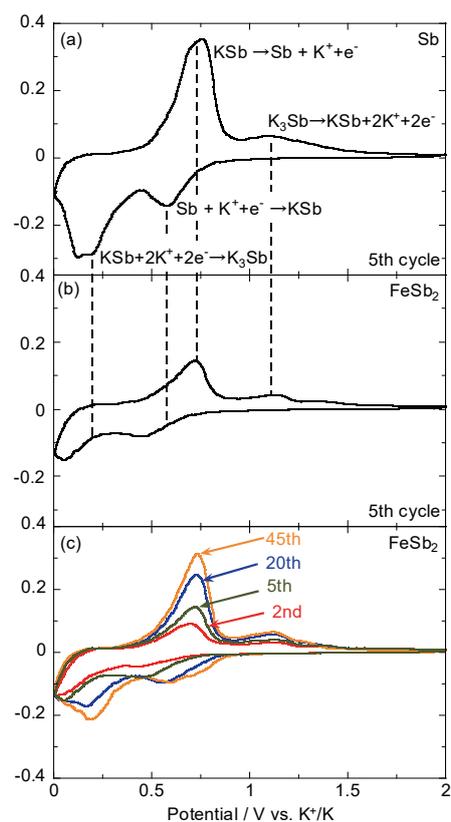


Fig. 2 Fifth cyclic voltammograms of (a) Sb and (b) FeSb₂ electrodes and (c) the successive cyclic voltammograms of FeSb₂ electrode.

Luminescent Solar Concentrator に適用可能な 固体発光材料の開発

清水正毅¹, 坂口浩司²

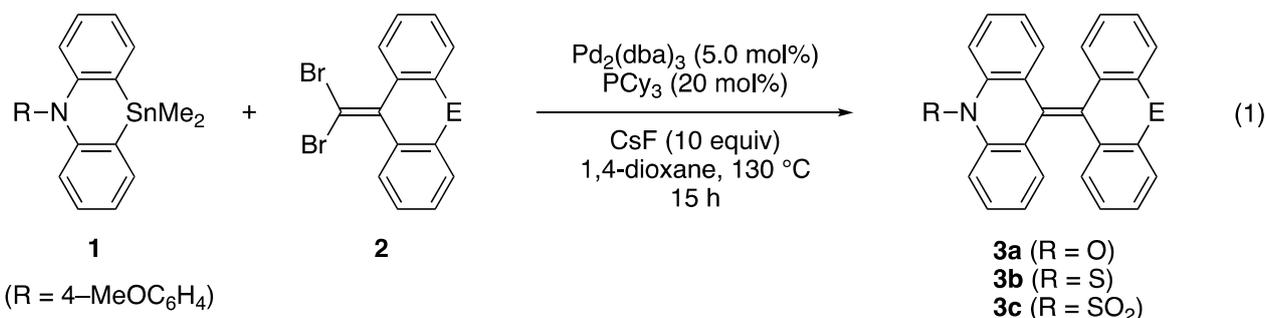
¹京都工芸繊維大学 分子化学系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

低コスト、低環境負荷、軽量を利点とする太陽光エネルギー変換システムとして、近年 luminescent solar concentrator に注目が集まっている¹⁾。luminescent solar concentrator は、太陽光スペクトルの大部分を吸収し、フォトルミネッセンスプロセスを通じて吸収光よりも長い波長の光を再放出する発光団を含む高屈折率の透明高分子材料のプレートで構成される光電変換素子である。放出された光子は、高分子ホストマトリックスの高い屈折率のおかげで、大部分がプレート内に閉じ込められ、全反射を繰り返すことによってプレート末端に設置されたセルに導かれて、そこで光電変換される。したがって、luminescent solar concentrator の革新的進歩を促進するためには、高分子薄膜中に分散した状態において効率よく発光する蛍光分子材料の創製が必要不可欠である。

申請者は以前、パラジウム触媒を用いるフェナザスタンニン **1** と 1,1-ジブromoアルケン **2** との二重交差カップリングを開発し、非対称 bis(tricyclic) aromatic enes (BAEs) **3** を簡便に合成する方法を確立した(式1)²⁾。その研究途上、合成した **3** が固体状態で可視光発光することを認めた。固体発光性を示す BAEs は 9-(9*H*-xanthen-9-ylidene)-9*H*-xanthen³⁾を除いて報告がないため、**3** の光物性を調べ蛍光分子材料としてのポテンシャルを明らかにすることにした。



2. 結果と考察

次頁の図1に固体状態と PMMA 薄膜に分散した状態の **3** に 365 nm の紫外光を照射したときの発光の様子を、トルエン溶液中、固体状態、PMMA 薄膜に分散した状態の **3** の蛍光特性を Table 1 に示す。トルエン中では、**3a** と **3b** はほぼ同じ発光極大を示したのに対し、**3c** はそれらよりも長波長シフトした発光極大をもつスペクトルを与えた。長波長シフトしたのは、**3c** の遷移がアミノ基部位からスルホニル基部位への分子内電荷移動過程 (DFT 計算により検証済み) を含むためと考えられる。なお、

Table 1. Fluorescence data of **3**.

3	In toluene		In the solid state		In PMMA film	
	λ_{em} (nm)	Φ	λ_{em} (nm)	Φ	λ_{em} (nm)	Φ
3a	475	0.20	520	0.81	478	0.81
3b	476	0.32	494	0.67	476	0.91
3c	493	0.04	513	0.76	496	0.82

トルエン溶液中での蛍光量子収率は 0.04~0.32 と低い値であり、**3** の励起一重項状態は分子内振動・回転の可能な溶液中では容易に失活することがわかった。一方、固体状態の **3** は、ヘテロ原子 E の違いにより発光極大波長が大きく異なり、トルエン溶液の極大波長と比べるといずれも大きく長波長シフトした。固体状態における分子凝集様式の違いが電子的な分子間相互作用の違いとなって現れたためと考えている。そしてそれらの蛍光量子収率は 0.81 (**3a**)、0.67 (**3b**)、0.76 (**3c**) と大変良好な値を示し、溶液中のそれと比較しても大幅に向上していた。固体状態となることで、励起一重項状態の失活を招く分子内回転や振動が効果的に抑制されたためと考察している。固体状態になると **3** は効率よく蛍光を発することが明らかになったので、続いてポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) 薄膜に分散した状態の発光性を評価した。その結果、PMMA 薄膜に分散した状態の **3** も極めて高い量子収率で青緑色の蛍光を発することが明らかになった。

3 の電子構造を調べる目的で DFT 計算を行った。求めた HOMO と LUMO を図 2 に示す。TD-DFT 計算により光励起による遷移は HOMO から LUMO への遷移であることが分かった。したがって、**3a** と **3b** の励起には酸素原子や硫黄原子からの弱い分子内電荷移動が含まれるのに対し、**3c** の励起ではスルホン基への分子内電荷移動が起こっているといえ、こうした違いが溶液中の発光極大の違いを引き起こしたものと考えている。

3. 参考文献

- 1) Roncali, J., *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001907; Pucci, A., *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 837; *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 12.
- 2) Shimizu, M.; Nishimura, K.; Mineyama, M.; Fuji, H., *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1740.
- 3) Shi, J.; Chang, N.; Li, C.; Mei, J.; Deng, C.; Luo, X.; Liu, Z.; Bo, Z.; Dong, Y. Q.; Tang, B. Z., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10675.

[口頭発表リスト]

Masaki Shimizu, Rin Terao, Tsuneaki Sakurai, and Hiroshi Sakaguchi, "Development of Emissive Solid Materials Applicable to Luminescent Solar Concentrators", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Research Activities on Zero-Emission Energy Network~, 2021.09.07, Kyoto University (Poster)

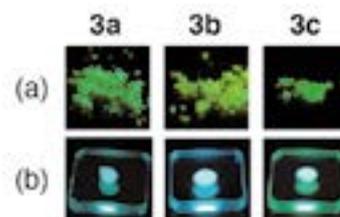


図 1 **3** に 365 nm の紫外光を照射したときの発光の様子: (a) 固体状態、(b) PMMA 薄膜に分散した状態

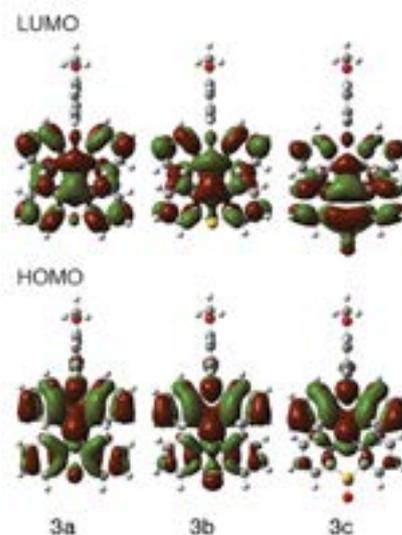


図 2 **3** の HOMO と LUMO の軌道図

赤外自由電子レーザーを光源とした パルスレーザー堆積法の開発

中嶋宇史¹, 小貫睦海¹, 藤岡 隼², 全 炳俊³

¹ 東京理科大学理学部第一部応用物理学科

² 東京理科大学理学研究科化学専攻

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景と目的

本研究の目的は、赤外自由電子レーザー(Free electron laser: FEL)を光源とした新たなパルスレーザー堆積法を確立することで、有機物薄膜を高品質に成膜させる技術を創出することにある。従来、酸化物や金属薄膜の成膜において、エキシマレーザー(波長 193 nm, 248 nm)や Nd:YAG レーザー(266 nm, 355 nm)を光源としたパルスレーザー堆積法が用いられ、結晶性が精緻に制御された高品質膜が得られることが知られている。一方で、同手法を有機物に対して用いた場合、分子構造を破壊することなく成膜することは極めて困難である。

FEL は、図 1 に示すように加速された電子ビームを使って発振させるレーザーであり、連続的に波長を変えることが可能であると共に、特定のレーザー媒質を必要としないことから、他のレーザーでは得ることが困難な波長域での照射が可能である。さらにサブピコ秒領域での短パルスを高出力で発振可能であるため、材料の格子振動のエネルギーが熱として散逸するよりも短い時間で特定のエネルギー吸収を実現することができる。即ち、照射対象となる有機材料の分子内および分子間の結合を選択的に分離することが期待されるため、有機材料の構造を照射条件によって任意に制御可能な技術として発展できると考えている。このような成膜手法はこれまでになく、無機材料でデファクトスタンダードになりつつあるパルスレーザー堆積法を有機材料の分野にも発展させ、新たな材料創出に資する技術を確立することが本研究の目的である。

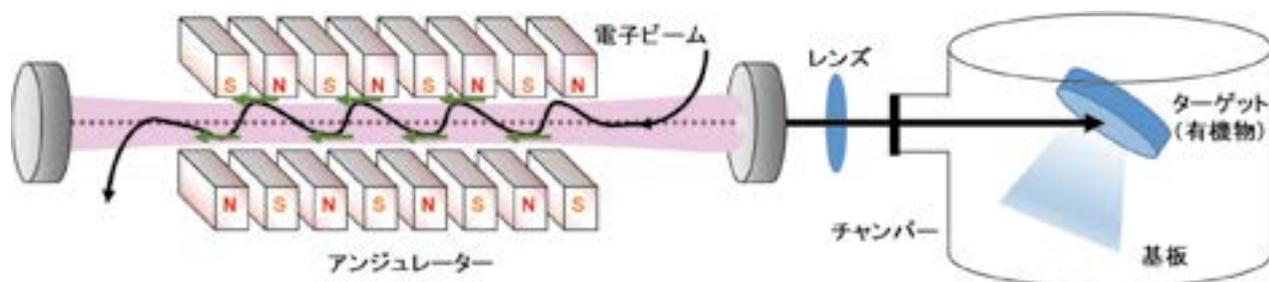


図 1 赤外自由電子レーザーを用いたパルスレーザー堆積法

2. 装置開発および成膜方法

実験では図 1 に示すようなターゲットを設置したチャンバー内に KU-FEL のレーザー光を導入し、薄膜を形成する。そこで図 2(a)に示すような、成膜システムを新規に構築した。チャンバーはターボ分子ポンプならびにガス導入機構を備え、真空度およびガス雰囲気任意に調整できる。レーザー照射については、レーザー光の焦点位置をレンズで調整したのち、ZnSe 窓を介して真空チャンバー内のターゲットに照射した。また、チャンバーを小型化することで、チャンバー全体を 2 軸電動スライダにより 10 μm 間隔で位置制御できるようにした。これは、照射位置を任意に調整できるほかに、ターゲットの照射位置を動かしながら照射することで、ターゲットへの照射エネルギーの蓄積を抑制することを目的としている。Fig.2(b)は KU-FEL の照射前の写真であり、可視光ガイドレーザーによる赤色マーカーが見られる。Fig.2(c)は照射中の写真であり、アブレーションによる発光が見られる。Fig.2(d)はターゲットをポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルムとしたときに、薄膜が形成されてリング状の干

渉縞が確認できたものになる。Fig.2(d)はアルミ製の基板カバーであり、四角状の窓枠内に設置したシリコン基板上に薄膜を堆積できるようになっている。なお、チャンバー内には基板を複数枚交換できる機構が備わっており、真空状態を破ることなく連続して成膜が可能となっている。このような構成のもと、KU-FEL の照射波長を変えながら、代表的な高分子誘電材料である PVDF ならびに、導電材料である単層カーボンナノチューブナノチューブに照射を行い、その成膜の検討を進めた。

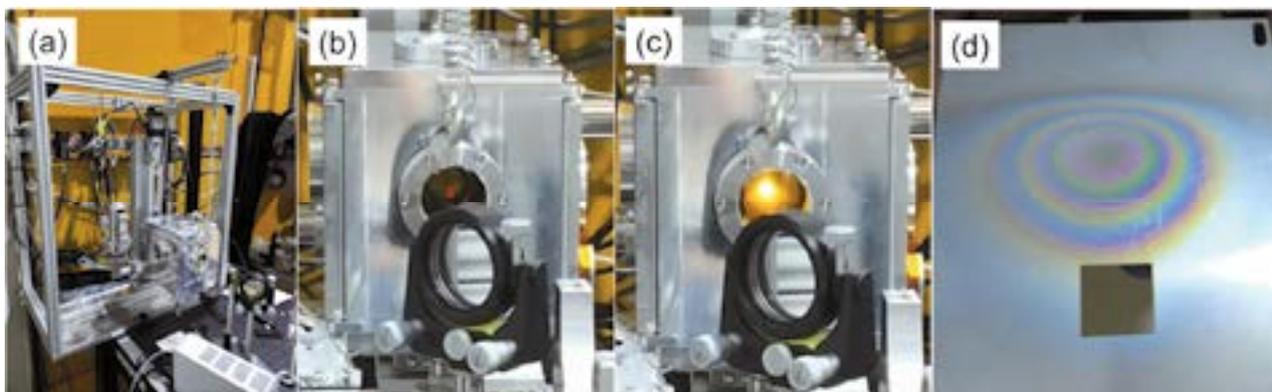


図2 照射装置外観(a)、KU-FEL の照射前(b)と照射後(c)、PVDF 薄膜形成の様子(d)

3. 成膜結果

PVDF 薄膜の成膜後の AFM 像を図 3(a)に示す。照射した赤外光の波長はターゲットフィルムに吸収のある $7.2 \mu\text{m}$ であり、真空度 6.2 mPa で、マクロパルスのエネルギー密度が 2.1 J/cm^2 にて 725 秒間照射を行った。なお、マクロパルスの照射周期である $0.5 \sim 0.67 \text{ s}$ でステージを約 3 mm 移動し続け、同一個所でのアブレーションが起こらないようにした。AFM 像からは、直径が 100 nm 以下の微細な結晶粒が確認され、最大表面粗さが 4 nm と平滑な薄膜が形成できることが明らかとなった。また、AFM のカンチレバー先端から電圧を印加し、分極処理を行ったところ、圧電応答顕微法によって局所的な圧電性も観測されており、本手法によって圧電薄膜が形成可能であることを確認することができた。

SWCNT 薄膜の成膜に関して、AFM 像を Fig.3(b)に示す。照射した赤外光の波長は $10.3 \mu\text{m}$ であり、真空度 33 mPa で、マクロパルスのエネルギー密度が 2.1 J/cm^2 にて 725 秒間照射を行った。こちらも PVDF 同様にレーザーの重複照射を回避するためのステージ操作を行った。成膜後の平均膜厚は、 50 nm 程度と比較的高速な成膜レートが得られることが明らかになった。薄膜表面にも SWCNT のバンドル構造が見いだされ、緻密な膜が形成できていると言える。以上のように、KU-FEL を用いたパルスレーザー堆積法による成膜が可能であることを見出すとともに、その諸条件を明らかにすることができた。

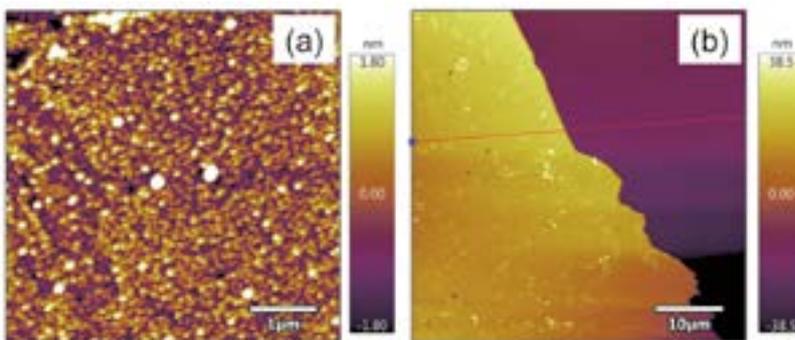


図3 PVDF 薄膜(a)および SWCNT 薄膜(b)の表面 AFM 像

4. 成果発表

[口頭発表リスト]

(1) T. Nakajima, M. Onuki, J. Fujioka, H. Zen, "Development of pulsed laser deposition using infrared free electron laser", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-. Sep 7 (2021), online

生体分子機能を調整するペプチドおよび核酸の NMR 解析

永田 崇¹, 熊谷紀志², 神庭圭介¹, 万里¹, 鈴木拓也², 関川湧斗², 小林直宏³,

Peter Güntert⁴, 永田佳代子⁵, 高折晃史⁵, 片平正人¹, 原田和雄⁶, 坂本泰一²

¹京都大学・エネルギー理工学研究所, ²千葉工業大学・先進工学部, ³理化学研究所,

⁴Goethe-University Frankfurt, ⁵京都大学・院医学研究科, ⁶東京学芸大学

1. 背景

近年、人工核酸および人工ペプチドは医薬品として使用されており、それらを開発する技術の進歩は目覚ましい。この技術は、ゲノムの遺伝子改変とは異なって遺伝しない安全な技術である。そこで、バイオ燃料となる植物の成長を制御したり、セルロースを糖化する細菌の増殖を制御したりできる可能性がある。そこで本研究では、ゼロエミッションエネルギーの達成を目標とした植物や微生物の改変を視野に入れ、生体高分子の働きを制御する人工 RNA や人工ペプチドを開発することを目的としている。

RNA とペプチドの相互作用の例として、HIV-1 ゲノムの Rev Responsive Element (RRE) RNA にゲノムの核外輸送に関わる Rev タンパク質が結合することが知られている。私たちは、RRE RNA と Rev ペプチドの相互作用の特異性を明らかにするため、RRE RNA の G:G 塩基対を A:A 塩基対に置換した変異体 (RRE_{AAC}) に結合する人工ペプチド LDN1 を進化分子工学的手法により取得した (図 1)。しかし、これらの人工ペプチドが、G:G 塩基対あるいは A:A 塩基対を認識するメカニズムは明らかとなっていない。そこで本研究では、LDN1 と RRE_{AAC} 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を試みた。人工ペプチドの RNA の認識メカニズムの解明によって、人工ペプチドをデザインするための分子基盤が明らかになることが期待される。

一方、HIV-1 の Virion infectivity factor (Vif) タンパク質を含む複合体 (Vif complex) は、宿主タンパク質である APOBEC3G (A3G) をポリユビキチン化することで、A3G による抗ウイルス作用を無効化することが知られている。そこで私たちは抗 HIV 活性を持つ人工 RNA を開発するために、進化分子工学的手法によって Vif complex に強く結合する RNA を取得した。しかし、これらの人工 RNA が、Vif complex を認識するメカニズムは明らかとなっていない。そこで本研究では、人工 RNA による Vif complex の認識メカニズムを解明することを試みた。本研究によって、生体高分子の働きを制御する人工 RNA をデザインするための分子基盤が確立されることが期待される。

2. 方法

RRE RNA 断片および RRE RNA 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。人工ペプチドについては、化学合成したものを購入した。安定同位体標識した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。RNA については、ポリアクリルアミドゲル電気泳動により精製した。限外ろ過膜により、溶媒を 20 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.5)、50 mM NaCl に交換した。

RRE 変異体と人工ペプチドの複合体の試料について、298 K の条件

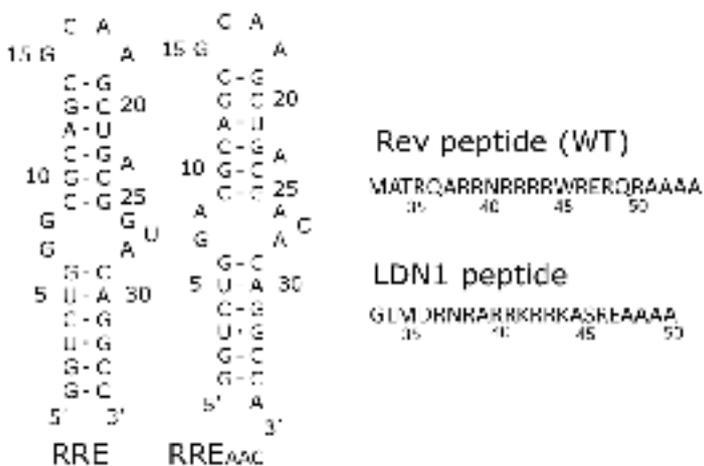


図 1 RRE 断片と RRE 変異体の二次構造および野生型 Rev ペプチドと人工ペプチド LDN1 の一次構造

で 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。さらに、得られた NMR 情報を用いて、プログラム CYANA を用いて立体構造計算を行った。

Vif complex に結合する人工 RNA の調製についても、T7 RNA ポリメラーゼによる *in vitro* 転写系を用いた。Vif complex の調製については、大腸菌を用いた大量発現系を用いた。進化分子工学的手法によって得られた人工 RNA を 29 残基に短鎖化した RNA を設計した。さらに、2'-F 修飾を持たない天然型の RNA、また解析を容易にするために、ステム部分に G:U 塩基対を持つ RNA (VF1(20G)_29) を設計した。これらの人工 RNA について、Biacore X を用いて Vif complex との結合を維持していることを確認した。これらの人工 RNA についても NMR スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

NMR 解析の結果から、RRE_{AAC} と LDN1 ペプチドの複合体について、図 2 のような立体構造が得られた。すでに報告されている天然型の RRE と Rev ペプチドとの相互作用と比較すると、結合様式が大きく異なることが明らかとなった。LDN1 ペプチドは、Rev とは異なるメカニズムで RNA を認識していると考えられる。今後は、立体構造の精密化を行う予定である。

次に VF1(20G)_29 の NOESY スペクトルを解析したところ、G:U 塩基対に特徴的な強い NOE シグナルが観測され、ステムを形成する塩基対に由来するイミノプロトンシグナルを帰属した。その結果、VF1(20G)_29 は予想通りの二次構造を形成していることを明らかにした。今後は、さらに立体構造解析を進め、人工 RNA が Vif complex の機能を制御するメカニズムを明らかにする計画である。

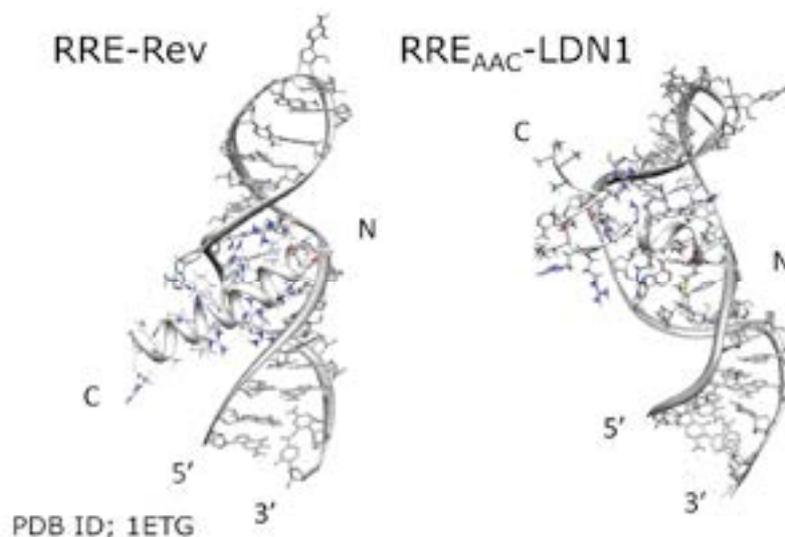


図 2 RRE-Rev 複合体の立体構造と RRE 変異体と人工ペプチド LDN1 の複合体の暫定構造の比較

4. 口頭発表リスト

1) Taiichi Sakamoto, Takashi Nagata, Risa Koji, Tae Maeda, Yumi Takeda, Naohiro Kobayashi, Peter Güntert, Masato Katahira, Colin A. Smith, Kazuo Harada, “NMR Analysis of Interaction between Artificial Peptides and RNAs Derived from HIV-1 Rev and RRE RNA”, 参加者 900 人, ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST 2021, 2021 年 8 月, オンライン

2) 熊谷紀志, 鈴木拓也, 関川湧斗, 関上裕太, 神庭圭佑, 万里, 永田佳代子, 高折晃史, 片平正人, 永田崇, 坂本泰一, Selection and characterization of aptamers that bind to the complex containing HIV-1 Vif protein, 参加者 550 人, 令和 3 年度化学系学協会東北大会, 2021 年 10 月オンライン

3) 関上裕太, 熊谷紀志, 鈴木拓也, 関川湧斗, 神庭圭佑, 万里, 永田佳代子, 高折晃史, 片平正人, 永田崇, 坂本泰一, Vif 複合体に結合する RNA アプタマーの NMR 解析, 参加者 7000 人, 第 44 回日本分子生物学会年会, 2021 年 12 月, 横浜, ポスター

核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する照射及び材料条件依存性

山本琢也¹, 藪内聖皓², G. Robert Odette¹, 橋富興宣²

¹University 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 にて実施する。図 1 に、SRIM2008 コードによる計算の例を示すように、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。図には、それらの比(He/dpa)を緑点線で示しているが、約 600nm 深さ付近から 1100nm 付近まで、この比がほぼ一定になるように、エネルギーデグレダを用いて He 分布が調節されている。この He/dpa 比が 15、30、45 のそれぞれのケースで、損傷速度を 5×10^4 dpa/s と 2×10^3 dpa/s 付近を狙って設定した条件での照射実験を行う。その照射後の試料から、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、キャビティ組織のサイズと数密度を求め、そのキャビティの体積分率をスウェリング量とする。各 100nm 領域での損傷と He 量は、SRIM2008 による評価値の深さ範囲での平均とする。

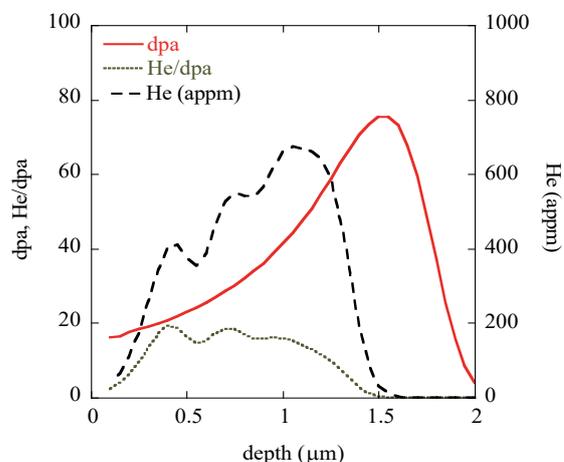


図 1 フェライト鋼中に形成、注入される変位損傷とヘリウム量分布の一例

本年度は、追加の組織観察を行うために合計照射量 81dpa、He 量 3750appm の照射条件に達した F82H 鋼 IEA ヒート材及び Mod.3 材の透過型電子顕微鏡観察実験を進めながら、これまでに蓄積されたバブル及びボイド微細組織データに対応するボイドスウェリング量の照射量依存性モデルの作成を進めた。

3. ボイド発達モデル

照射下で原子の弾き出し損傷によって基本的に同数生成する原子空孔(V)と自己格子間原子(SIA)は、発達する微細組織内に存在するバブル、ボイド及び転位という所謂シンク V に吸収されるが、各シンクの V と SIA の吸収効率は異なり、準定常ボイド成長期においては、転位においては SIA がより効率良く吸収される一方、バブルとボイドではその効率の差が小さいために、より多くの SIA が転位で吸収され、その結果余剰となる V を、ボイドが過剰に吸収することによって成長し続ける。

この点欠陥吸収バランスに従って、ボイド成長率 (f_v') は、各シンク (バブル b、ボイド v、転位 d) の SIA と V の吸収効率の差分 (バイアス $B_{b,v,d}$) とそれぞれの総合的 point defect absorption (シンク強度 $Z_{b,v,d}$) によって、さらにある程度までは $B_d \approx B_b$ とおけることを考慮して、

$$f_v' \approx \eta(B_d - B_b)Z_dZ_v / [(Z_d + Z_v + Z_b)\{Z_d(1 + B_d) + Z_v(1 + B_b) + Z_b(1 + B_b)\}] \quad (1)$$

と表される。ここで η はイオン照射下での弾き出しカスケード内で V と SIA の再結合消滅を逃れる割合である。照射下の組織発達中損傷量 dpa と共に $Z_{b,v,d}$ のみならず、 $B_{b,d}$ も変化する。図 2a に示すように、 B_b は常に正であり、バブル生成初期は大きい、その成長とともに急激に減少する。 B_d は、照射前に多く存在する螺旋転位では負であるが、正となる刃状転位成分の照射による増加に伴って、総合的に正に転ずる。照射によって導入されるヘリウム量と dpa 量に対する組織変化をもたらす $Z_{b,v,d}$ の変化を適切にモデル化することにより、図 2b に示すように、DuET 照射実験で観察されたボイド体積率 (f_v) の dpa 依存性を非常に正確に再現するモデルを構築することができた。図 2b には成長率 (f_v') モデルも合わせて示した。

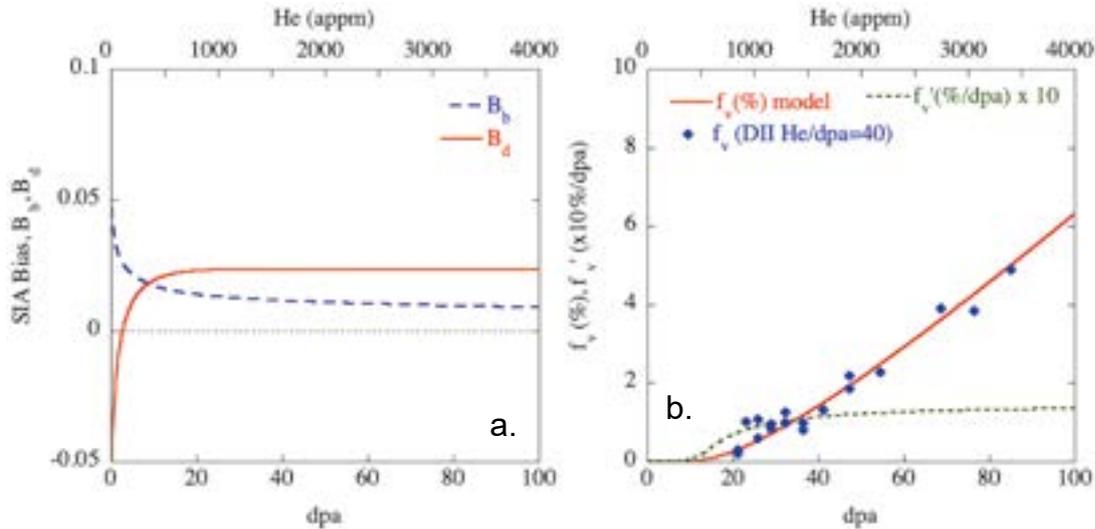


図2 ボイド成長モデルにおける、a) バブル及び転位での SIA バイアス (B_b , B_d) の dpa 依存性と、b) ボイド体積率とその成長率 (f_v , f_v') の dpa 依存性モデルと、該当する DuET f_v データ。

4. 論文発表

T. Yamamoto, Y. Wu, K. Yabuuchi, J. Haley, K. Yoshida, A. Kimura, G.R. Odette, "On displacement damage-helium interactions on cavity evolution and void swelling in dual-ion irradiated tempered martensitic steels," J. Nucl. Mater. (2022)に投稿中

アンジュレータ超放射の電場重畳による 高強度 THz パルス発生

柏木茂¹, 齊藤寛峻¹, 全炳俊², 坂上和之³

¹ 東北大学電子光理学研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東京大学光量子科学研究センター

1. はじめに

極短電子バンチからのコヒーレントアンジュレータ放射（アンジュレータ超放射）は、準単色で高強度であるといった特徴をもつ。本研究では、テラヘルツ波領域のアンジュレータ超放射を光共振器に蓄積し、電場重畳することにより、大振幅の THz パルスを実現するための基礎研究に取り組んでいる。光パルスエネルギーは電場振幅の 2 乗に比例するため、電場を重畳することにより極めてピークパワーの大きな THz パルスを得ることができる。高強度 THz パルスの実現により、「THz 高強度場」を活用した新たな物質分析手法の開発が期待できる。そして、新たな分析手法はバイオマスや新エネルギー材料開発などのゼロエミッションエネルギー開発の原動力なる可能性を秘めている。

2. 光共振器へのアンジュレータ超放射の蓄積

京都大学エネルギー理工学研究所 FEL 施設の THz-CUR 光源[1, 2]を用いて、光共振器による THz パルス電場重畳に関する試験実験を 2021 年 11 月に実施した。

実験に使用した THz-CUR 光源加速器は、光陰極高周波電子銃とバンチ圧縮用の磁気シケイン、アンジュレータで構成されている。今回の実験では、カソード照射用の深紫外レーザー[3, 4]をマクロパルス化することにより、マルチバンチ電子ビームを生成した。電子ビームのバンチ間隔は 11.2 ns (89.25 MHz)、マクロパルス幅は 1 μ s (89 バンチ)、マクロパルス全体の電荷量は約 690 pC、1 バンチあたりの電荷量は約 7.6 pC であった。アンジュレータは、周期長: 70mm、周期数: 10、ギャップ可変のものを使用した。発生したアンジュレータ超放射は、アンジュレータ下流のビームライン真空中に挿入されるチタン箔により真空窓を介して大気中へと取り出される。

本研究で鍵となる THz パルスを蓄積する光共振器を THz-CUR 光源ビームライン横に図 1 (上) のように構築した。模式図を図 1(下)に示す。大気中に取り出されたアンジュレータ超放射は 3 つの非軸放物面鏡を使い平行光に変換され、光共振器へと導かれる。光共振器の手前にワイヤグリッドを設置してその一部 (~17%) を参照光として利用した。光共振器は、図 1 (下) に示したように、4 つの反射光学系で 8 の字型のものを構築した。共振器の入力部には金属メッシュタイプの THz バンドパスフィルターを使用し、残りの 3 つのミラーのうち 2 つが焦点距離 1000mm の凹面鏡、1 つが平面鏡とした。共振器長が電子バンチ間隔に相当する 3359mm になるようミラー配置

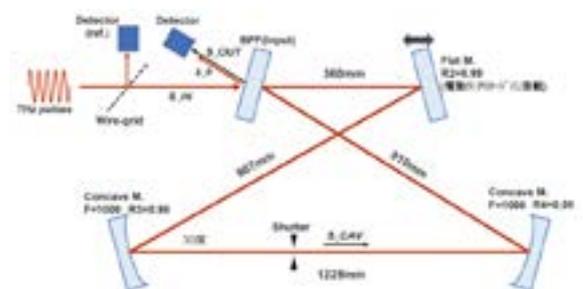


図 1: THz-CUR ビームライン下流部横に設置された THz 光共振器(上)、光共振器構成図(下)

し、その微調整は平面鏡を搭載したリニアステージを使い行った。共振器に入射する THz パルスの反射光と共振器からの出力光を測定するために、図 1(下)のように焦電検出器 (PYD-1, PHLUXi Inc.) を配置した。また、測定において周回光と反射光の切り分けをするために、共振器の長直線部に光学シャッターを配置した。

3. 電場重畳の試験実験結果

ビーム実験では、アンジュレータギャップを 80mm に設定した。その時の放射周波数はマイケルソン干渉計を用いて測定し 450 GHz (波長: 667 μm) であった。このアンジュレータ放射 (450 GHz) の 10%程度が共振器内へと入射するように、今回、入射部のバンドパスフィルター (BPF) は透過中心周波数 600GHz のもの (MMBPF-600、有限会社オリジン, <http://thz-origin.jp/thz-products.html>) を選択した。

共振器内の THz パルスが重なり合わない状態 (非干渉時) で、シャッターを開閉し THz パルス強度を測定した。シャッター開の時のほうが、閉の時よりも信号強度が大きいことから、共振器を周回した THz パルスの漏れ光が測定できていることを確認できた。シャッターを閉じたときの信号強度 (共振器入力部 BPF での反射波) が約 0.37V、シャッター開閉時の信号強度差 (共振器漏れ光) が約 0.03V であった。入射部の BPF の反射率 (R_B) と透過率 (T_B) の和が 1 として、反射波と共振器漏れ光の強度比 (0.03/0.37) から BPF の透過率を求めると約 17% となった。また、アンジュレータ超放射を使った単純な測定系での BPF の透過率測定では 24% となり、前述の透過率の導出とは異なる結果が得られた。入力部の光学素子特性は共振器の特性を決める重要なパラメータであるので、今後、評価方法も含め検討する必要がある。

次に、共振器長を共振点付近において 10 μm ステップで変化させ信号強度の変化を測定した (図 2)。BPF での反射波 (R) と共振器の蓄積パルス (S) の出力が干渉した結果、このような周期的な強度変化が生じている。最も強い干渉が見られるステージ位置 0.9cm 付近では最小信号強度が 0.12V となっており、共振器より漏れ出る出力 (S_OUT) が 0.18V であることが分かる。先に求めた BPF の透過率 17% を使うと、共振器内には 1.06V (=0.18/0.17) 相当の強度の THz パルスが蓄積できていると考えられる。これは入射パルス強度 (0.43V = 0.37/0.83) の約 2.5 倍である。また共振器のフィネスから蓄積パルス強度を求めるなど、異なる手法による評価も行っていきたいと考えている。

4. まとめ

アンジュレータ超放射を光共振器内で電場重畳することにより高強度 THz パルス生成実験を行った。共振器長を変化させたときに、共振器外で干渉パターンが測定できたことから共振器内での電場重畳を確認することができた。今後は、共振器のパルス入力部の光学パラメータの最適化および共振器からのプラズマミラーなどを用いた THz パルス取り出しを検討していきたいと考えている。

[1] S. Krainara, et al., Rev. Sci. Instrum. 90, 103307 (2019).

[2] S. Kashiwagi et al., Infrared Physics & Technology, 106, 103274 (2020).

[3] H. Zen et al., Proceedings of FEL2014, pp.828-831 (2015).

[4] H. Zen and H. Ohgaki, Proceedings of PASJ2019, pp.786-788 (2019).

5. 発表リスト

[口頭発表リスト]

柏木茂、全炳俊、坂上和之、” アンジュレータ超放射の電場重畳による高強度 THz パルス発生”、日本物理学会第 77 回年次大会、2022 年 3 月 15~19 日、岡山大学 16aA124-8 (予定)

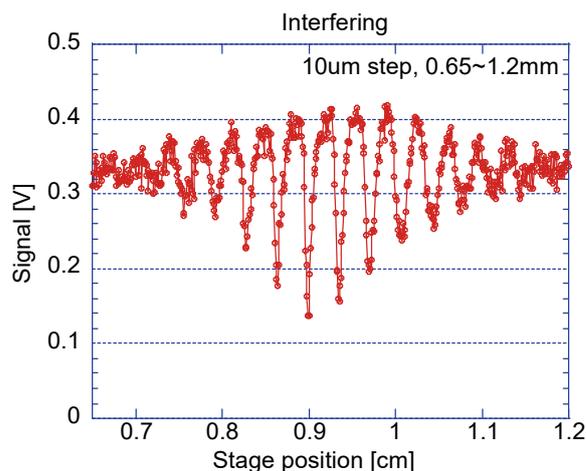


図 2: 共振点付近で測定された干渉パターン

中赤外自由電子レーザーを用いて解き明かすシリサイド環境半導体におけるキャリア拡散過程

北浦 守¹, 全 炳俊²

¹山形大学理学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

珪化マグネシウム(Mg₂Si)は環境半導体と呼ばれ、光電変換や熱電変換に利用される物質として有力な候補である。この物質は約 0.6eV のバンドギャップを有する間接遷移型半導体と考えられている。キャリア生成につながる不純物原子(ドーパント)の探索が精力的に行われており、n 型伝導や p 型伝導を示すドーパントが見出されている。実用化に向けたデバイス作製やその特性評価が行われている一方[1]、非平衡状態のキャリアが生成から拡散を経て緩和に至る一連の過程はほとんど調べられていない。Mg₂Si はその表面にダングリングボンドなどの欠陥を伴っており、その影響で活性の高い表面を有するため、表面とバルク内部においてキャリアの緩和に著しい違いがあると期待される。実際に、内殻光電子分光において見出された表面バンドベンディングの時間応答からは時定数の異なる 2 つの過程を経てキャリアが消滅することを示唆する[2]。一方、中赤外領域には自由キャリアによるプラズマ吸収が現れるので、その信号を捉えることでバルク内部に生じたキャリアの動的過程を調べることができる。そこで、本研究では、自由電子レーザーからの中赤外光パルスを使って Mg₂Si 結晶で現れるプラズマ吸収の時間変化を 10 K から 300 K の温度範囲で調べて、光励起キャリアの生成から消滅に至る過程の温度変化を追跡した。

2. 結晶育成と実験

研究に用いた Mg₂Si 単結晶は高温融液からブリッジマン法によって育成した。Mg(5N)と Si(10N)の高純度金属を出発材料として育成しており、そのキャリア濃度は約 $4.3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ と極めて低い。結晶性は粉末 X 線回折で確認し、その格子定数は 6.351(1)Å であり、文献[3]とよく一致した。実験に用いた結晶面は(111)面であった。試料はクライオスタットの先端に取り付けて真空中に設置し、温度コントローラーで試料温度を制御した。

プラズマ吸収の時間変化を測定する場合、YAG レーザーの基本波をポンプ光として用い、自由電子レーザーからの中赤外光をプローブ光として用いた。試料を透過したプローブ光は高速パイロ検出器で検出しトランスインピーダンスアンプによって信号増幅しデジタルストレージオシロに入力した。SN 比が向上するように適当な回数分の平均をとってそのデータを保存した。入射前のプローブ光の波形も測定しそれを用いて試料を透過したプローブ光の波形に現れた信号変動を補正した。検出器の出力信号が飽和しないようにポンプ光とプローブ光を調整し、ポンプ光(YAG 基本波)の強度を 40 マイクロジュールに、プローブ光(FEL)の強度を 300 マイクロジュールに設定した。補正されたデータは指数関数の重ね合わせを仮定して最小二乗法に従ってカーブフィットを行いキャリア寿命を決定した。その値の変化をプローブ光の波長や試料温度に対して調べた。

3. 結果と考察

図 1 には 6K から 300K で測定した Mg₂Si 結晶の吸収の時間変化を示す。図 1 に示したデータを測定した際のプローブ光の波数は 751cm^{-1} であった。縦軸にはポンプ光による吸収係数の変化をプロットした。6K では吸収がほぼ単一指数関数で消失し、そのキャリア寿命は約 227 ナノ秒であった。この値はプローブ光の波長を変えても 6K では変化せずほぼ一定であった。この結果から 6K でのキャリアの消滅が単一過程に支配されることを示しており、複数の競合する過程が存在しないことを示唆する。温度上昇とともに、やがて立ち上がり成分が出現しその時間応答は単一指数関数では再現できなかった。

図 2 には 6K と 300K で測定した Mg_2Si 結晶の吸収の時間変化を示す。縦軸にはポンプ光照射後から 3 マイクロ秒までの吸収変化を時間積分した値(S_α)を示した。低波数側にかけて S_α の値が大きくなる。実線で示したように、その変化は波数の 2 乗の逆数に従い、観測された中赤外吸収が自由キャリアのプラズマ振動に起因することを示す。300K においても似たような吸収が観測され、 S_α の値は 6K よりも大きい。温度上昇とともに現れた吸収変化は、ポンプ光で生成された光励起キャリアが一旦格子欠陥準位に捕獲されて熱的に放出されることで生じたと理解できる。この場合、低温では光励起キャリアが欠陥準位を介して消滅すると予想される。

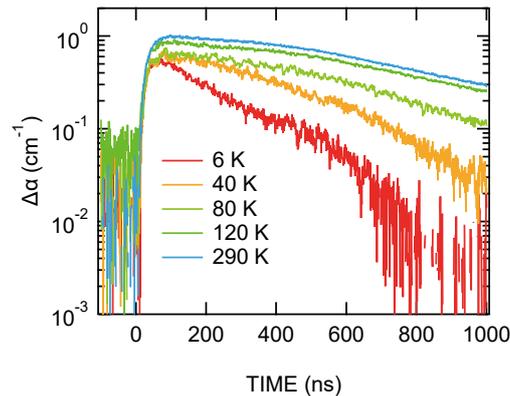


Fig. 1: Time response of absorption change of the undoped Mg_2Si crystal, detected at 751 cm^{-1} .

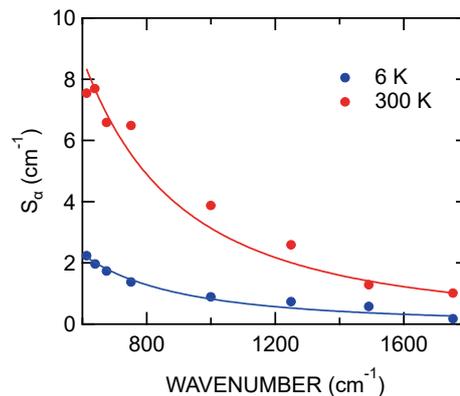


Fig. 2: Absorption spectra at 6 K (blue circle) and 300 K (red circle). The values of S_α were calculated by substituting experimental data for the eq. (1). Solid lines indicate the fit of experimental data with the equation $S_\alpha = Ak^{-2}$, where A and k are adjusting parameter and wavenumber, respectively.

参考文献

- [1] H. Udo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 07JB06 (2015).
- [2] unpublished data.
- [3] M. Imai *et al.*, Intermetallics 67, 75 (2015).

「口頭発表リスト」

M. Kitaura, “Carrier generation process in magnesium silicide kanyo semiconductors revealed by mid-infrared free-electron laser” The 12th International Symposium of Advanced Energy science, 2021 年 9 月 7-8 日, オンライン開催 (ポスター)

複製開始タンパク質 ORC の構造と DNA 結合に関する研究

和賀祥¹, 山置佑大², Eladl Afaf², 近藤敬子², 永田崇², 片平正人²

¹ 日本女子大学理学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

真核生物の DNA 複製は、染色体 DNA 上の特定の位置(複製開始点)から開始される。複製開始点認識複合体(origin recognition complex: ORC)は、真核生物の DNA 複製の開始機構に関わるタンパク質複合体であり、複製開始点に結合し、複製開始の一連の反応を引き起こす。真核生物の一種である酵母では、酵母 ORC が複製開始点に存在する共通塩基配列をもつ二重鎖 DNA に特異的に結合することで、複製開始点を規定することが知られている。一方、動物や植物などの高等真核細胞では、明確な共通塩基配列は見つかっておらず、これらの ORC の二重鎖 DNA 結合には塩基配列特異性はない。そのため、これらの ORC がどのようなメカニズムで特異的に複製開始点を認識するかは未だ解明されていない。

近年、ヒト複製開始点の約 80%にグアニン四重鎖構造 (G-quadruplex: GQ)を形成し得る配列が存在することが報告された。さらに、これらの複製開始点近傍の GQ 形成可能な配列が複製において重要であることが示されたが、依然として GQ 構造形成の必要性やその役割は不明なままである。これまでに、我々はヒト ORC が、GQ 構造を形成するグアニンに富んだ DNA (GQ DNA)に強く結合することを見出した。この結合は、ORC の結合相手と考えられてきた二重鎖あるいは一本鎖状態の DNA に対するものよりも強いことも示した。さらに、ORC と結合する GQ DNA 側の結合部位も明らかにした。しかしながら、ORC 側の構造やどのような機構で GQ DNA を認識しているのかといった結合の実態は未だ明らかではない。そこで本研究では、ヒト ORC と GQ DNA との結合の実態を明らかにし、ヒト ORC の複製開始点認識機構の解明につなげていくことを目指した。なお、真核生物の DNA 複製の理解は生物の基盤的な理解につながり、本研究から得られる知見はバイオマス資源の対象となる生物における細胞増殖技術の向上に活かされることが期待される。

これまでに我々は、ORC1 から ORC6 の 6 つのサブユニットから成るヒト ORC のうち、ORC1 サブユニット、特にアミノ酸 413-511 領域(以下、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ とする)が高い GQ 結合能を有することを見出しており、本研究では hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ に着目して研究を進めた。NMR 法による hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ DNA との相互作用解析を進めるために、まず ¹⁵N 安定同位体標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の調製系の確立を行った。最小培地に唯一の窒素源として ¹⁵N 標識塩化アンモニウムを加え、大腸菌発現系を用いることで ¹⁵N 標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ を調製した。調製した ¹⁵N 標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを図 1 に示す。タンパク質の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルには各アミノ酸残基主鎖のアミドプロトンが 1 つのシグナルとして検出されるため、タンパク質全体の様子を知らるのに有用なスペクトルである。一般的な球状の立体構造を形成しているタンパク質の場合、広い範囲にシグナルが分布するが、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の場合はほとんどのシグナルが 8-8.6 ppm の狭い範囲に集中していた。このことは各残基が溶媒に露出し、よく似た環境下に置かれていることを意味しており、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ が特定の立体構造を持たない天然変性領域であることを示唆している。

次に、¹⁵N 標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ に対し、GQ DNA を加え、複合体の ¹H-¹⁵N

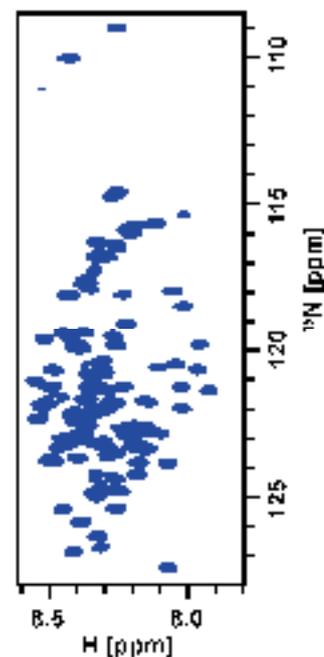


図 1. ¹⁵N 標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトル。

HSQC スペクトルを測定した (図 2)。本解析では、*c-myc* 遺伝子のプロモーター領域にある G-rich 配列 (*c-myc*GQ) および染色体末端にあるテロメア領域にある G-rich 配列 (*telo*GQ) をもつ DNA を用いた。hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 単体のスペクトル同様に、*c-myc*GQ との複合体のスペクトルにおいてもすべてのシグナルは狭い範囲に集中しており、*c-myc*GQ との複合体中においても hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ は構造形成することではなく、変性状態のまま DNA と相互作用していることが示された。

hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 単体でのスペクトルに対し、*c-myc*GQ との複合体のスペクトルではいくつかのシグナルが顕著に摂動を受けていた。大きく摂動を受けたシグナルを与える残基は DNA との結合によってその周辺の磁気的環境が変化したことを意味しており、その残基が DNA との結合部位近傍に位置していることを示している。現在、これらの残基がどのアミノ酸残基に由来しているのかを三次元 NMR 測定解析によって解析を進めている。

さらに、*c-myc*GQ とは異なる型の GQ 構造を形成する *telo*GQ との複合体についても ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを測定した。興味深いことに、GQ 構造が異なるにも関わらず、ほぼすべてのシグナルの摂動パターンが *c-myc*GQ の場合と *telo*GQ の場合で一致していた。このことは、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ が GQ 構造の多少の差異に影響を受けず、多様な GQ 構造をシフトが認識可能である可能性を示唆している。このような標的認識能はヒトの複製開始点に存在する様々な G-rich 配列から形成される多様な GQ 構造を ORC1 という 1 つのタンパク質が認識することを可能にしていると考えられる。

本研究の成果から、ヒト ORC1 が自身の天然変性領域を利用して複製開始点に存在する GQ 構造を認識している可能性が示唆された。明確な立体構造を持たない天然変性領域を利用することで、様々な複製開始点において形成される多様な GQ 構造を認識することを可能にしている可能性も見えてきた。今後、さらにシグナルの帰属を進め、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ DNA との複合体構造を明らかにすることにより、その広い標的認識能の発現機構を明らかにしていくことが重要である。

[論文発表リスト]

1. Afaf Eladl, Yudai Yamaoki, Shoko Hoshina, Haruka Horinouchi, Keiko Kondo, Shou Waga, Takashi Nagata, and Masato Katahira “Investigation of the Interaction of Human Origin Recognition Complex Subunit 1 with G-Quadruplex DNAs of Human *c-myc* Promoter and Telomere Regions”, *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 3481, (2021).

[口頭発表リスト]

1. 和賀祥、塩田智帆、田野中茜、松本和果奈、堀之内遥香。“ヒト ORC サブユニットのグアニン四重鎖結合ドメインの同定とその機能解析” 第 4 4 回日本分子生物学会年会、2021 年 12 月 1 日-3 日、横浜 (口頭発表)
2. 松本和果奈、田野中茜、和賀祥。“ヒト複製開始タンパク質 ORC と CDT1 の DNA 依存的な液-液相分離” 第 4 4 回日本分子生物学会年会、2021 年 12 月 1 日-3 日、横浜 (ポスター発表)
3. Shou Waga, Yudai Yamaoki, Afaf Eladl, Shoko Hoshina, Haruka Horinouchi, Keiko Kondo, Takashi Nagata, and Masato Katahira, “Human origin recognition complex subunit 1 bound to DNAs that form G-quadruplex structures” *The 12th International Symposium of Advanced Energy Science*, 7th-8th, September, 2021, (online) (Poster presentation).

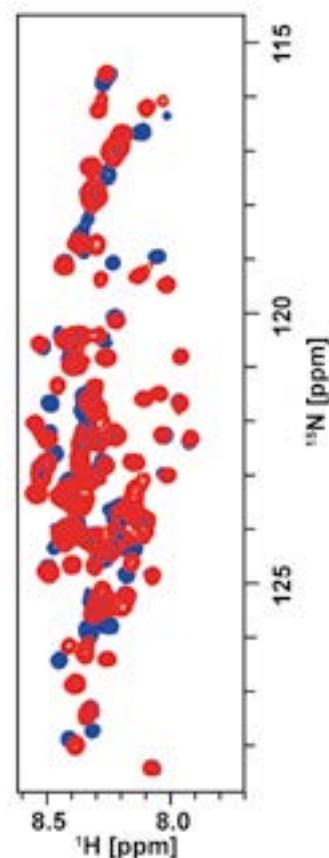


図 2. ¹⁵N 標識 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 単体(青)および *c-myc*GQ DNA との複合体(赤)の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトル。

異なる雰囲気下で MA 処理した Al, Zr 添加 ODS フェライト鋼の延性の温度依存性

岩田憲幸¹, 森園靖浩¹, 木村晃彦², 藪内聖皓²

¹久留米工業高等専門学校材料システム工学科

²京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) フェライト鋼は、微細結晶粒からなる通常のフェライト鋼にナノサイズの酸化物粒子を高密度、且つ、均一に分散させた合金であり、高温強度や耐照射性に優れていることが知られているが、唯一の課題は高温水環境下での耐食性が不十分なことであった。しかし、近年はこれを改善するためのアルミニウム (Al) の添加、さらにその副作用として招かれた高温強度の低下を防ぐための第三元素の添加法を用いることで、先進エネルギー構造材料としての要件を満たす ODS フェライト鋼がすでに開発されており、国際熱核融合実験炉の建設や先進原子力システムの実現に不可欠な構造材料の最有力候補となっている。一方、ODS フェライト鋼の製造工程は、一般の鉄鋼材料に適用される溶解法とは異なり、メカニカルアロイング (MA) と熱間固化による粉末冶金法を基本プロセスとしているため、均質な鋼組織を得ることが容易ではない。我々はこれまでに、ODS フェライト鋼の粉末プロセスに着目し、従来、その MA 処理で一般に使用されている不活性アルゴン (Ar) ではなく、活性水素 (H₂) を雰囲気ガスとして使用することにより、室温および 700°C の引張試験で大幅な延性の向上を実現可能にした。しかし、この基盤技術を体系化するためには広範な温度領域での延性挙動の調査が不可欠である。本研究では、Ar および H₂ 雰囲気下での MA 処理により作製した Al, Zr 添加 ODS フェライト鋼について、試験温度を広範に変えて引張試験を実施し、鋼組織が延性に及ぼす MA 処理雰囲気影響を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1. 鋼の作製

Fe-16Cr-2W-4Al-0.8Zr-0.35Y₂O₃ (w%) の化学組成となるように、高純度 Ar ガス雰囲気下のグローブボックス中で各元素粉末および Y₂O₃ 粉末を所定量秤量し、粉砕ボールとともに粉砕容器に充填、密封した。この容器内を真空ポンプで脱気し、直ちに高純度 Ar ガスまたは高純度 H₂ ガスを充填した後、遊星ボールミルを用いて MA 処理を施した。ミリング条件は、処理時間を 48 h、回転速度を 180 rpm、粉砕ボールと混合粉末の重量比を 15:1 とした。MA 粉末はそれぞれ、真空ホットプレス (VHP) 中で 400°C、 $\sim 10^{-2}$ Pa の条件で 3 h 脱気後、1150°C、61 MPa、 $\sim 10^{-3}$ Pa の条件で 2 h の加熱を行うことにより、2 つの鋼材 (MA/ODS-Ar 鋼および MA/ODS-H 鋼) を作製した。

2.2. 鋼材の評価

得られた鋼材から試験片を採取、研磨した後、光学顕微鏡 (OM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて組織観察を行った。また、各鋼材から図 1 に示す形状の試験片を作製し、室温から 700°C までの引張試験を実施した。引張速度は、クロスヘッド変位制御により 0.2 mm/min 一定とした。なお、試験片平行部における歪速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ に換算される。

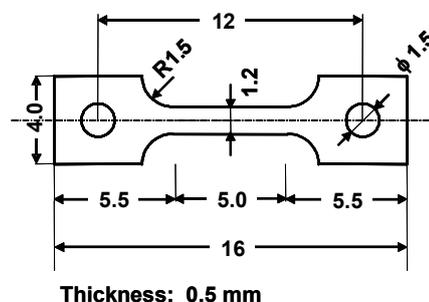


図 1 引張試験片の形状と寸法

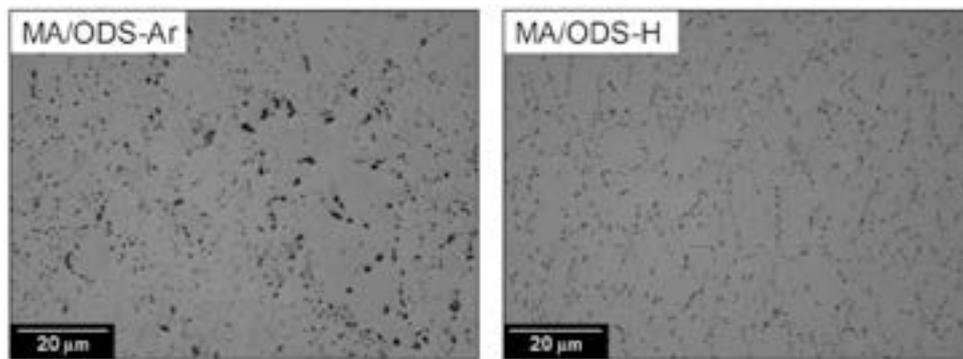


図2 MA/ODS-Ar 鋼および MA/ODS-H 鋼の断面組織

3. 結果と考察

図2に鋼材断面のOM写真を示す。MA/ODS-Ar 鋼には、旧粉末粒界（PPB: Prior Particle Boundary）とマトリックス粒内に、粗大で不均一な形状の析出物が認められる。一方、MA/ODS-H 鋼に存在する析出物は極めて微細であることがわかる。マトリックス粒子のサイズは、MA/ODS-Ar 鋼よりも比較的均一であることから、MA 処理の雰囲気ガスとして使用した水素がマトリックス粒子の粗大化を抑制する効果があることを示唆している。また、これら鋼材の断面をSEMおよび電界放射型電子プローブアナライザ（EPMA）を用いて分析した結果、いずれの鋼材においてもPPBに窒化アルミニウム（AlN）や窒化ジルコニウム（ZrN）などの析出物が存在していた。EPMAの面分析データから、MA/ODS-Ar 鋼には少なくともイットリウム（Y）を含む粗大な酸化介在物の存在も認められたが、MA/ODS-H 鋼には存在しないことから、水素雰囲気下でのMA処理は鋼組織の均質化に効果的である。

室温から700°Cまでの引張試験を実施したところ、各鋼材の引張強度に有意差は認められなかった。MA/ODS-H 鋼の延性は、いずれの試験温度においてもMA/ODS-Ar 鋼よりも優れており、特に700°Cの試験温度で顕著であった。また、400°Cを超えると両鋼材とも引張強度は大きく低下したのに対して、MA/ODS-H 鋼の伸びの有意差は次第に大きくなる傾向を示すことがわかった。水素雰囲気下でのMA処理は、鋼組織の改善および安定化に有効に機能しており、Al, Zr添加ODSフェライト鋼の延性向上に寄与していると考えられる。

4. まとめ

Al, Zr添加ODSフェライト鋼の室温から700°Cまでの引張試験を行い、鋼組織が延性に及ぼすMA処理雰囲気影響について調査した。その結果、試験温度によらず水素よりもアルゴンの方が延性低下をもたらす組織的要因が大きいことが明らかとなった。

[論文発表リスト]

- ・岩田憲幸, “高専におけるエネルギー構造材料研究と人材育成”, プラズマ・核融合学会誌, Vol. 97, No. 6, pp. 324-328, 2021.6.25, 発行済

[口頭発表リスト]

- ・国武竜平, 岩田憲幸, 藪内聖皓, 木村晃彦, “高クロム ODS 鋼の MA 粉末特性に及ぼす合金元素の影響”, 第31回日本MRS年次大会, 2021.12.13-12.15, オンライン開催, ポスター
- ・Noriyuki Y. Iwata, Yasuhiro Morizono, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, “The temperature dependence of ductility in Al, Zr-added ODS ferritic steel treated under different MA atmospheres”, 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021.9.7-9.8, オンライン開催, ポスター

全固体 Li イオン電池における電極/電解質材料の開発、 および界面設計に関する研究

高橋伊久磨¹，梶 瑛裕¹，渡邊 飛翔¹，佐々木一哉²，向井啓祐³

¹千葉工業大学 工学部

²弘前大学大学院 理工学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

ゼロエミッションエネルギーである太陽光発電の有効活用に向けては、高容量、低コスト、高温環境下でも安全、高寿命、電力平準化に向けた高速充放電可能な蓄電システムが求められる。その蓄電システムの候補として、全固体電池が挙げられる。酸化物電解質を用いた全固体電池は、化学的に安定なことから安全性が高く、大気中での取り扱うことができるため製造工程の低コスト化が見込まれる。また、理論上、高寿命、高速充放電が可能である。一方、容量の点では従来 Li イオン電池と比較して低い課題がある。そこで本研究では、一般的な正極材料の 2 倍以上の容量を示し、コバルト含有量が少なく低コストであるリチウム過剰層状酸化物 (Li-rich) 正極と、酸化物電解質の中で高い Li イオン伝導度を示す $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 電解質を組み合わせた全固体電池を開発する。

Li-rich 正極は高容量材料であるが、電解液を用いた系では初回充放電時に活物質表面で酸素脱離する特有の現象が生じ、続く充放電サイクル中にその酸素脱離を発端として層状構造から岩塩型構造への結晶構造変化に伴う容量の低下、電圧低下する劣化が課題であり、実用化には至っていない。他方、LLZO 電解質は Li イオン伝導度の高い電解質であるが、一般的な正極材料である Li 酸化物正極と LLZO 電解質界面において、充放電により低 Li 組成の Li イオン移動に高抵抗な相が生成される。この低 Li 組成相の生成メカニズムは不明であり、サイクル特性の低い課題がある。

そこで我々は、Li-rich 正極と LLZO 電解質の組み合わせに着目し、Li-rich 正極/LLZO 電解質界面形成により、LLZO 被覆による Li-rich 正極表面からの酸素脱離抑制と Li-rich 正極の Li 拡散による低 Li 組成相の生成抑制の両立を目指す。そのためには、Li-rich 正極/LLZO 電解質界面における物性分析と電気化学特性評価により、効果の確認とその効果メカニズム解明が必要となる。本検討では、その Li-rich 正極/LLZO 電解質界面の形成に向け、Li-rich 正極活物質と LLZO 電解質粉末の作製方法の確立と界面形成方法の確立を目的とした。

2. 実験

Li-rich 正極活物質と LLZO 電解質粉末はゾルゲル法で作製した。Li-rich 正極は $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ の組成比となるように、 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水に加えてゾルを作製した。この溶液にクエン酸を加えて 80°C まで加熱しゲル化させた。その後 140°C、24 時間の乾燥により粉末を得た。この粉末を乳鉢で粉砕し、るつぼに入れて 550°C、8 時間の煅焼、950°C、5 時間の本焼成により Li-rich 正極活物質を得た。LLZO 電解質は、高い Li イオン伝導性を示す立方晶とするために Al を添加し、 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の組成比となるように LiNO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、および 2-プロパノールを脱イオン水に加えてゾルを作製した。この溶液にクエン酸を加えて 120°C まで加熱しゲル化させた。その後 250°C、1 時間の乾燥により粉末を得た。この粉末を乳鉢で粉砕し、るつぼに入れて 550°C、2 時間の煅焼、900°C、12 時間の本焼成により LLZO 電解質粉末を得た。これらの作製した Li-rich 正極活物質と LLZO 電解質に対し、X 線回折 (XRD) を用いて結晶構造解析を行なった。

また、上記 LLZO 粉末をペレット成形し 1250°C、10 時間の焼成により LLZO 電解質ペレットを得た。この LLZO ペレットを基板として、上記 Li-rich ゾルをスピコートにより 0.5 μm 厚となるように塗布し、その後 800°C 焼成し、Li-rich/LLZO 界面形成のトライアルを行なった。

3. 実験結果・考察

図1に、Li-rich 正極活物質粉末の XRD パターンを示す。Li-rich #1 は、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ の組成比で仕込んだサンプルに対応する。一般的に Li-rich 正極は、過剰系構造を取ることで 20° から 25° に超格子ピークが観測されるが、Li-rich #1 では観測されなかった。その要因として、焼成時に Li が揮発し過剰系構造を取れなかったと考える。そこで、Li 量を狙いの組成比より 10 wt% 過剰に仕込んで上記調製方法と同様に作製したサンプルを Li-rich #2 とした。Li-rich #2 では、 20° から 25° に超格子ピークが観測された。拡大図を図1(b)に示す。よって、本調製条件においては、Li 量を狙いの組成比より過剰に仕込むことで Li-rich 正極活物質ができることがわかった。

次に、LLZO 電解質粉末の XRD パターンを図2に示す。この XRD パターンは参考文献と一致したことから、目標とした立方晶の LLZO 粉末となっていることが確認できた。

Li-rich/LLZO ペレットの写真を図3に示す。スピコーターからの取り外しの際にペレットが割れてしまったが、ペレット上に薄膜が形成されていることは確認できた。この薄膜については、薄膜 XRD による結晶構造解析を行ない、Li-rich 正極であるか確認する。また、目視の結果、今回のスピコート条件では均一に形成されてできなかったため、塗布条件についても検討する。

4. まとめ

Li-rich 正極/LLZO 電解質界面を有する高性能全固体電池の実現に向け、構成材料の Li-rich 正極活物質と LLZO 電解質粉末の作製方法の確立、および Li-rich 正極/LLZO 電解質界面形成方法の検討を行った。Li-rich 正極活物質、LLZO 電解質の粉末は、ゾルゲル法を用い、仕込み量、焼成温度・時間の制御により目標とする材料が得られたことから、作製方法については確立できた。LLZO ペレットに Li-rich ゼルを塗布、焼成により LLZO ペレット上に薄膜が形成できていることが確認できた。この薄膜については、薄膜 XRD により Li-rich 正極であることを確認する。

今後は、種々の界面分析により Li-rich/LLZO 界面構造のモデル化を行なう。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[口頭発表リスト]

- Takahashi, E. Kaji, T. Watanabe, K. Sasaki, K. Mukai, "Study of material development and interface design for all-solid-state Li ion battery", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, Institute of Advanced Energy Kyoto University, Sept. 7, 2021. Poster

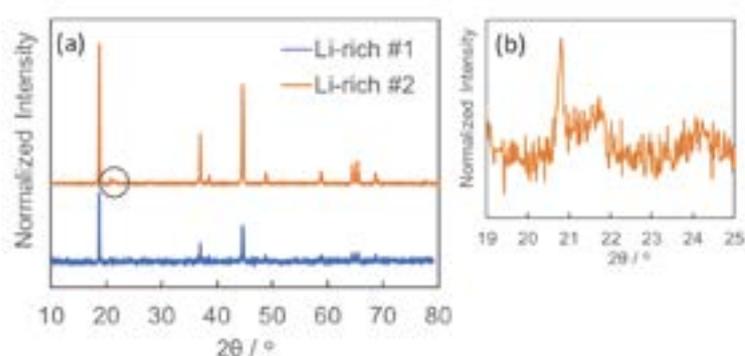


図1 (a) 作製した Li-rich 正極の XRD パターン、(b) 黒枠の拡大図

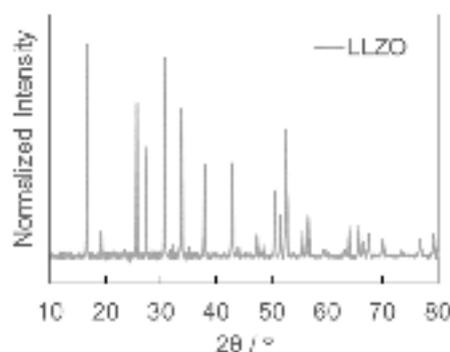


図2 作製した LLZO の XRD パターン



図3 LLZO ペレットに Li-rich ゼルを塗布・焼成したサンプル

中赤外自由電子レーザーにより半導体表面に形成される 微細周期構造のその場計測

橋田昌樹^{1,2}, 升野振一郎¹, 全 炳俊³, 長島 健⁴, 尾崎典雅⁵, 井上峻介¹

¹京都大学化学研究所, ²東海大学総合科学技術研究所

³京都大学エネルギー理工学研究所, ⁴摂南大学理工学研究機構

⁵大阪大学工学研究

1. はじめに

アブレーション閾値フルーエンス近傍の短パルスレーザーを材料に照射すると微細な周期構造 (LIPSS) が誘起されるが図 1 その場観察光学系、その形成メカニズムは明らかになっていない。我々は微細 LIPSS の形成過程の高時空間分解計測(その場観察)による形成メカニズム解明を目指しており、これまでに、中赤外自由電子レーザー(MIR-FEL)の照射により、可視光レーザーでの観察が可能な周期間隔を持つ微細 LIPSS が半導体表面に形成できることを報告してきた。今回、微細 LIPSS 形成(ポンプ光)に MIR-FEL、プローブ光に Nd:YAG レーザーを使用したその場観察実験を行い、FEL パルス照射中の Si の表面状態の時間・空間変化を捉えたので報告する。

2. 実験

その場観察実験の実験配置を図 1 に示す。LIPSS 形成に用いた KU-FEL のビームラインを赤色、顕微鏡光学系に用いた Nd:YAG レーザーのビームラインを緑色で示している。

まず KU-FEL の実験条件について述べる。 E_{macro} はポライザー対 (WP25H-K, WP25H-Z, Thorlabs) を用いて約 2mJ に調整した。集光前で 10 mm (FWe^{-1}M) のビームを焦点距離 $f=50\text{mm}$ の AR コート付き非球面 ZnSe レンズ (LA7656-G, Thorlabs) で集光し、半導体基板に入射角度 50° で照射した。 E_{macro} のモニターには焦電検出器の信号の積分値を用いた。

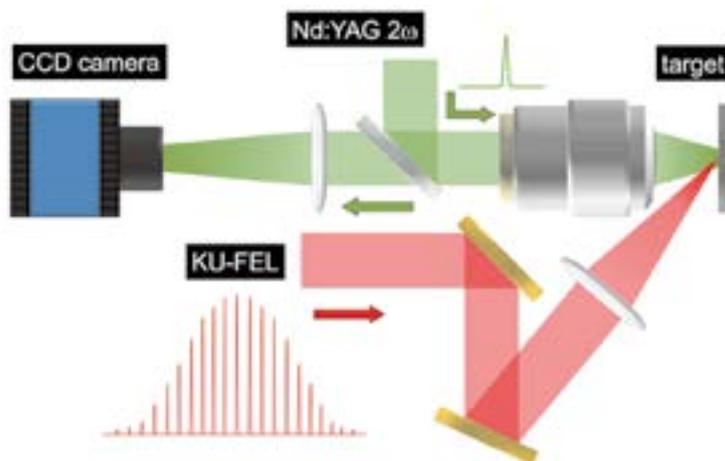


図 1 その場観察光学系

顕微鏡光学系には Nd:YAG レーザーの 2 倍高調波 (波長 532nm) を用いた。パルス幅は 5ns、FEL パルスとのタイミングジッターは約 10ns であるが、 $2\mu\text{s}$ のマクロパルス中を分解するには十分な時間分解能であると考えられる。顕微鏡光学系では、まずビームスプリッター (BSW10, Thorlabs) で反射した YAG レーザーを作動距離 25.5mm、開口数 0.40、倍率 20 倍の無限補正対物レンズ (M-PLAN NIR B 20X, Mitsutoyo) で材料に垂直に照射した。反射光は BS を透過し、焦点距離 200mm のチューブレレンズ (TTL200-A, Thorlabs) によって CCD カメラ (DMK 22BUC03, The Imaging Source) の検光面に結像される。顕微鏡の分解能は 600lines/mm のロンキー・ルーリングスライドガラス

(#38-566, Edmund Optics) を $1.7\mu\text{m}$ 以上であることが確認された。また、プラズマの自発光と YAG レーザーの反射率変調を分離して観測するため、反射光の波長はバンドパスフィルタ (FL532-3, Thorlabs) を用いて $532\text{nm}\pm 1.5\text{nm}$ (FWHM) のみに制限した¹⁾。なお、YAG レーザーを連続して 1 分以上材料に照射してもアブレーションをはじめとする変化が材料表面に起こっていないことで、擾乱を与えることなく観察ができるレーザー強度であることを確認した。材料には Si を使用した。

3. その場観察結果

その場観察により得られた画像を図 2 に示す。FEL パルス照射前(a)及び照射後(c)と比較して、照射中(b)には Si 表面の反射率が增加する様子を捉えた。この反射率の変化は LIPSS 形成に關与するとされる表面プラズマを反映したものと考えられる。FEL パルス照射中に時々刻々変化する Si の表面状態の測定に成功した。

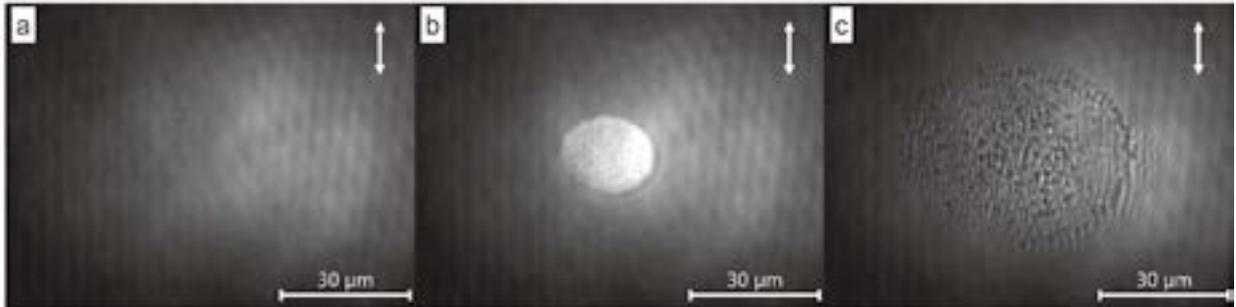


図 2. FEL パルス照射前(a)、照射中(b)、照射後(c)の Si 表面の画像。FEL の偏光を矢印で示している

4. 「論文発表リスト」

- [1] 橋田昌樹, 古川雄規, 井上俊介, “フェムト秒レーザーアブレーションによる表層加工の学理解明に向けた取り組み”, スマートプロセス学会第 10 巻 2 号 (2021) pp. 53-57.
- [2] 橋田昌樹, “レーザ誘起微細構造形成解明を目指したその場計測”, レーザ加工学会第 28 巻 2 号 (2021) pp. 39-42.

5. 「口頭発表リスト」

- [1] 橋田昌樹, “レーザーによる微細構造形成とオペランド計測技術 (依頼講演)” 第 10 回プラズマ科学セミナー, 2021 年 6 月 25 日
- [2] 橋田昌樹, 田中陽平, 古川雄規, 井上峻介, “レーザ誘起微細周期構造形成機構解明を目指した計測器の開発 (依頼講演)” 第 95 回レーザ加工学会講演会, 2021 年 8 月 30 日
- [3] 橋田昌樹, “レーザー微細構造形成解明を目指して (招待講演)”, 第 64 回 MNTC 講演会, 2021 年 12 月 15 日
- [4] 橋田昌樹, “レーザー誘起周期構造形成機構解明とその応用 (招待講演)” 第 32 回「若手技術者と学生のためのレーザー応用セミナー」, 第 23 回「先進レーザー応用技術セミナー」2021 年 12 月 17 日
- [5] 橋田昌樹, 井上峻介, 升野振一郎, 尾崎典雅, 長嶋 健, 全 炳俊, “中赤外自由電子レーザー微細構造形成過程のその場観察 (招待講演)”, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 9 日
- [6] 橋田昌樹, “パルスレーザナノアブレーションの基礎と展望” 第 96 回レーザ加工学会講演会, 2022 年 1 月 17 日

謝 辞

本研究は、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 (課題番号 ZE31B-27)、H30-R3 年度文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP) JPMXS0118070187、天田財団重点研究開発助成 (課題番号 AF-2018203-A3)、NIFS 共同研究 (NIFS17KNTS053) の研究助成により行われた。

Study on the Impact of Phase Reconfiguration in Unbalanced Distribution Systems

Vannak Vai¹, Samphors Eng¹, Chhith Chhlonh¹, Long Bun¹, Hideaki Ohgaki²

¹ Department of Electrical and Energy Engineering, Institute of Technology of Cambodia

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

In the power distribution systems, the “Smart Grid” concept is implemented to encourage energy efficiency, quality, and reliability, helping the Distribution System Operator (DSOs) in choosing the investment plans which to lead the optimal operation of the distribution systems. The three-phase distribution systems are designed and built to operate in symmetrical regimes, balanced on all phases so that all the elements (lines, transformers, etc.) have symmetrical electrical parameters. But such a system is practically impossible in real operation conditions. Also, the unbalance situation occurs due to single-phase loads and unequal sharing of loads in each phase. When unbalance exists, the system will have a larger line loss and the unbalanced load can result in efficiency reduction of power energy and voltage quality decline. To overcome this problem, distribution systems require equal sharing of load in each phase as balanced as possible. The phase arrangement at the tapped-off (upstream of MV/LV transformers) and load balancing at households is the common method for improving inherently unbalanced distribution systems. In this context, new phase reconfiguration algorithms are proposed to be implemented in the medium and low voltage distribution systems with hybrid structures of the consumption points (switchable and non-switchable consumers). This study aims at developing a novel algorithm of phase configuration at the primary side of transformers in unbalanced distribution systems in improving the performance of the system in the case of the IEEE test. Firstly, the performance of existing methods in the systems is analyzed. Next, a novel algorithm of phase swapping is developed and evaluated. Finally, a comparison to the existing works in terms of power loss is provided.

2. Methodology

This section provides the methodology to cope with the problem of phase reconfiguration in unbalanced distribution systems. To achieve the proposed objective, the work consists of the following activities: 1) literature review on existing algorithms for phase arrangement and phase balancing, 2) develop a novel algorithm for phase arrangement at the primary side of transformers, 3) test the developed algorithm with the standard IEEE 37-bus distribution system, and 4) compare to existing algorithms in terms of economic aspect. To provide the minimum power loss in the system with the phase swapping means, two different proposed algorithms have been developed, named repeated ABC and genetic algorithm.

3. Test System and Simulation Result

This part discusses a test system and simulation result of phase arrangement to minimize the power losses in unbalanced distribution systems. To validate the different proposed methods, the standard IEEE 37 buses unbalanced distribution system is selected to be a case study. The HV/MV substation is placed at node 799 as shown in figure 1. In this system, all loads consist of constant PQ, constant current, and constant impedance. Figure 1 also provides the optimal phase connection using a genetic algorithm (GA). As seen in Table I, the power loss of the system is decreased with phase rearrangement using both repeated phase ABC and GA. As a result, the power loss of the original system, phase configuration by the repeated ABC, and phase configuration by GA are 33.13 kW, 30.171 kW, and 29.822 kW, respectively. Moreover, it is noticed that the optimal phase rearrangement is provided by GA, the power loss is reduced by about 10% compared to the original system.

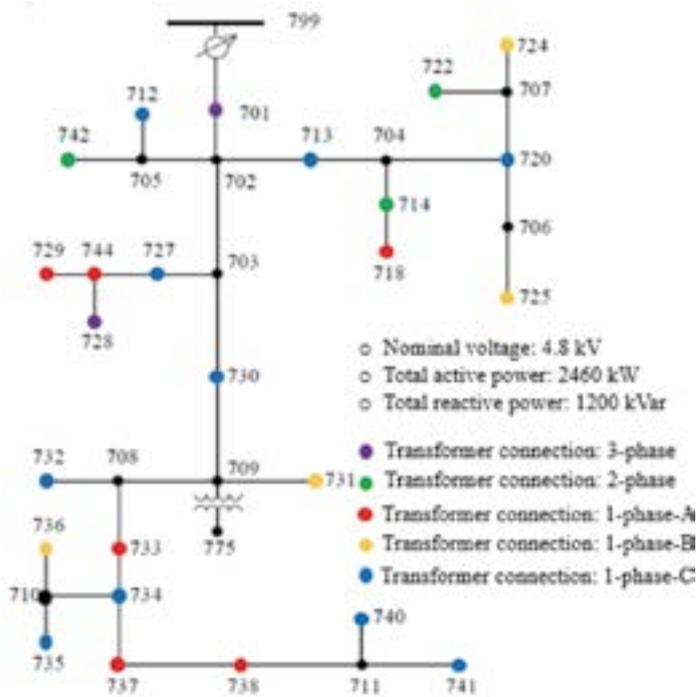


Fig.1. The single line diagram of the standard IEEE 37 bus

4. Conclusion

The different proposed methods for phase rearrangement using repeated phase ABC and genetic algorithm are developed to minimize the unbalanced performance of the distributions system and power loss. The comparison of different methods with the original system is also provided and the genetic algorithm enables the optimal solution based on the power loss in the system. Moreover, the proposed method will be tested with several standard tests and real case systems in Cambodia to confirm the robustness of the method in future work.

5. Lists of papers and oral presentations

Vannak Vai, Samphors Eng, Chhith Chhlonh, Long Bun, and Hideaki Ohgaki, Study on the Impact of Phase Reconfiguration in Unbalanced Distribution Systems, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, September 7-8, 2021, Online, Poster.

Table 1. Simulation result of the test system

Nodes	Phase Connection of the System		
	Original System	Repeated ABC	Genetic algorithm
701	ABC	ABC	ABC
712	C	A	A
713	C	B	A
714	AB	BC	AC
718	A	A	B
720	C	B	A
722	BC	AC	AC
724	B	A	B
725	B	B	B
727	C	C	A
728	ABC	ABC	ABC
729	A	A	B
730	C	B	B
731	B	C	B
732	C	A	A
733	A	B	C
734	C	C	B
735	C	A	A
736	B	B	B
737	A	C	C
738	A	A	A
740	C	B	B
741	C	C	C
742	AB	AB	AB
744	A	B	A
Power losses (kW)	33.123	30.171	29.822
Loss Reduction (%)	-	8.913	9.965

中赤外自由電子レーザーによるエネルギー機能半導体における選択的格子振動励起法の拡張

蜂谷 寛¹, 大垣英明², 佐川 尚¹, 全 炳俊², 吉田恭平³, 赤瀬川怜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熊本県産業技術センター

1. 背景と目的

「フォノンエンジニアリング」という概念が創生されるにともなって、ナノレベルでのフォノンの振る舞い、次世代メモリやパワー半導体のすぐれた特性、熱電素子のような直接熱制御の関わるデバイスの性能向上のための方法を、光エネルギー利用半導体における格子振動特性と合わせて統一的に理解し、革新的な材料開発に生かそうとする流れが生まれている。

これまで本申請者たちは、中赤外レーザーといくつかのワイドバンドギャップ半導体材料との相互作用により、本来それぞれが異なるエネルギー機能の発現に寄与するはずの個々の格子振動モードをひとつひとつに分解し、自由に励起し、または抑制することで、エネルギーが固体中でどのように失われ、材料あるいは結晶格子中の何によって失われるか、逆にどのように高効率に伝達されているかを明らかにすることを目的として行ってきた。

われわれは、本拠点の中赤外自由電子レーザー光源 (KU-FEL: Kyoto University Free-Electron Laser) グループとともに新しいフォノン分光を着想し、その確立および拡張を目指している。

通常の励起法では熱統計と選択則にしたがって同時に多数のフォノンモードが励起され、物性・機能の発現の決め手となっている特定のモードがいずれかはわからない。そのため、熱的なフォノン励起に代わる手法が必要となる。そこで、中赤外領域の光が固体における代表的な光学フォノンの吸収領域に対応していることに着目し、中赤外自由電子レーザーによる新しいフォノン励起法を着想した。波長可変な KU-FEL 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 (ASRS) 測定法を用いて、選択的フォノン励起を直接的な手法で実証した。

昨年度までは、ポンプレーザー二光子励起による赤外不活性モードの選択励起へと手法の適用範囲を拡張した。本年度は、プローブ測定系にハイパーラマン散乱法を用いることによって、ラマン不活性モードの選択励起を可能とし、エネルギー機能半導体のあらゆるフォノンモードを選んで励起できる新たな方法を確立することを目的とした。

2. 実験方法

選択励起に対する予備実験として、プローブ光のみを高強度で照射し、ハイパーラマン散乱 (プローブ光の2光子励起によるラマン散乱) によるストークス散乱光の観測を行った。Nd:YVO₄ レーザー (2倍波: 532 nm) をプローブ光レーザーとし、極低温 (7 K) において安定化ジルコニア 10YSZ (10 mol% Y₂O₃-ZrO₂) およびチタン酸ストロンチウム STO (SrTiO₃) にたいする測定を行った。散乱光は分光計で分光し、計測には ICCD を用いた。

3. 実験結果

単結晶 10YSZ を試料としてプローブ光 (Nd:YVO₄ レーザー) のパルス強度を 2.7 mJ として観測を行ったものを図 1 に示す。また、単結晶 STO を試料として、プローブ Nd:YVO₄ レーザーのパルス強度を 0.6-2.2 mJ としてハイパーラマン散乱スペクトルの観測を行ったものを図 2 に示す。

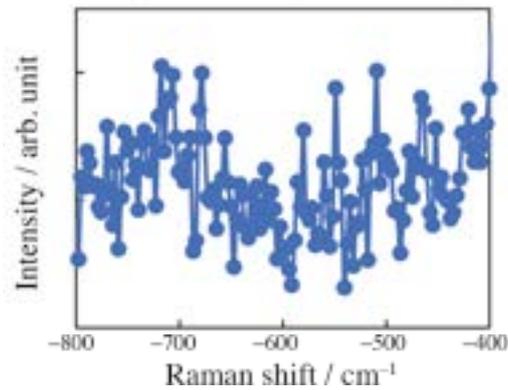


Fig. 1 Stokes Hyper-Raman spectra for 10YSZ excited by Nd:YVO₄ laser of 2.7 mJ.

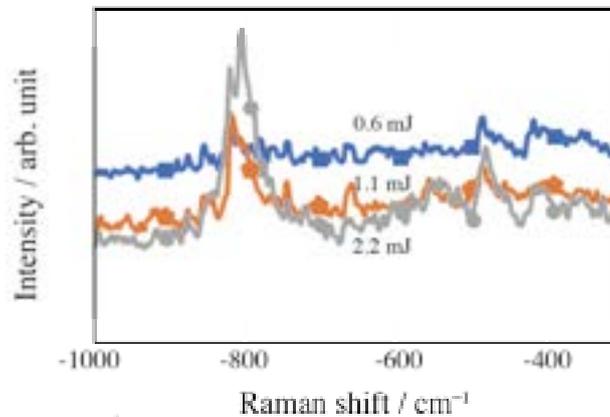


Fig. 2 Stokes Hyper-Raman spectra for STO excited by Nd:YVO₄ laser of 0.6-2.2 mJ.

10YSZ に対しては、LO フォノンによるハイパーラマン散乱の期待される 700 cm^{-1} 付近にわずかに信号が観測されたが、十分な S/N 比を達成することができず、あわせて電子顕微鏡観察により試料面にレーザー照射にともなう破面が観察された。STO に対しては、ハイパーラマン散乱の期待される 800 cm^{-1} に信号を観測することができた。

[論文発表リスト]

R. Akasegawa, H. Zen, K. Hachiya, K. Yoshida, T. Goto, T. Sagawa, H. Ohgaki, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 102001 (2021) 発行済

[口頭発表リスト]

赤瀬川 怜, ほか 「自由電子レーザーによるダイヤモンドの選択的格子振動励起の実証」, 第89回マテリアルズ・テラリング研究会, 2021年8月6日, オンライン (ポスター)

赤瀬川 怜, ほか 「自由電子レーザーによる選択的格子振動励起の実証」, 第1回KU-FELユーザーミーティング, 2021年12月16日, オンライン

赤外自由電子レーザーを用いた成形材料の振動励起ア ブレーション機構解明と表面改質

藤岡 隼¹, 全 炳俊², 中嶋宇史³, 築山光一¹

¹東京理科大学理学研究科 (化学)

²京都大学エネルギー理工学研究所

³東京理科大学理学部応用物理科

1. 研究背景と目的

本研究の目的は、昨年度より継続している樹脂材料の分子振動モードに共鳴する赤外レーザーを用いた加工実験におけるアブレーション時の反応機構解明である。樹脂加工においてレーザー加工法は様々なメリットのある方法であるが、エキシマレーザー(波長 193 nm, 248 nm)や Nd:YAG レーザー(266 nm, 355 nm, 532 nm)を光源としたパルスレーザーが多用され、これらの波長は材料に吸収を有さない光であることが多い。それ故、加工時に発生する熱によりレーザースポット周囲の材料が熔融して不均一な形状を呈することがある (HAZ ; Heat Affected Zone)。HAZ 抑制のため、ピコ秒パルスのレーザーを用いる等改良が工夫されているものの、根本的な解決に至っていない。先行研究において、材料の分子振動モードに共鳴する赤外レーザーを用いた加工法は加工断面における HAZ 生成を抑制して高精度加工達成の可能性が示唆された。しかし、レーザーアブレーション時の化学反応は未解明であり、加工時の反応機構解明は今後のレーザー照射パラメータを決定する上で重要な情報である。しかし、レーザーアブレーション前後の材料からその化学反応を追跡する技術は限定されている。本研究では様々な樹脂、とりわけ可視・紫外領域に光吸収を起こさない為に難加工性とされている PTFE (ポリテトラフルオロエチレン, 通称テフロン) や PVDF (ポリフッ化ビニリデン) へのレーザー照射時に発生する気体の定性分析を行うことでアブレーション時反応機構を解明することとした。また、材料に光吸収の無い Nd:YAG レーザー (第二高調波 ; 532 nm) を用いて同様の実験を行い、発生気体の分子構造を比較した。尚、定性分析には FT-IR 分光法と質量分析法を用いた。

2. 実験

本実験において図 1 に示すような実験系を構築した。ガスセルは 2 軸の光軸に対応している。1 軸は照射系用、もう一方は FT-IR 分析用である。照射系の軸には 10 μm よりも長波長の赤外光でも十分に高い透過率が得られるように ZnSe 若しくは KBr 窓が取り付けられ、FT-IR 分析の軸には BaF₂ 窓材が 2 つ取り付けられている。ガスセルは樹脂試料を封入後、ターボ分子ポンプにより 10⁻³ Pa 程度まで減圧、封じ切った。この状態で、樹脂材料の赤外吸収に共鳴した複数波長の赤外自由電子レーザー光 (FEL) を一定時間照射して気体を発生させた。照射波長は予め樹脂材料の FT-IR スペクトルを測定し、そのピーク位置から算出した。FEL 光は軸外放物面鏡で集光され、試料は焦点付近に位置するよう自動ステージで高さを調整した。FEL 照射後 FT-IR (JOEL) にガスセルを装着し、透過法において赤外吸収スペクトルを得た。また、ガスセルに四重極型質量分析器を装着し、アブレーション時発生気体の質量分析を試みた。比較対照実験として東京理科大学設置の Nd:YAG レーザー (Lotis TII) 第二高調波 (532 nm) を用い、同様の実験を行った。尚、FEL, Nd:YAG レーザーのフルエンスはいずれも 35~40J/cm² であった。

3. 結果

PTFE においてアブレーション時発生した気体を FT-IR にて分析した結果 (FT-IR スペクトル) を図 3 に示す。図 3(a)は照射前 PTFE の FT-IR スペクトル、図 3(b)は波長 8.7 μm の FEL 照射後に発生した気体の FT-IR スペクトル、図 3(c)は Nd:YAG 第二高調波 (532 nm) 照射後の FT-IR スペクトルを示して

いる。これらの結果より、各スペクトルにおけるピーク位置が異なることが分かる。これは、532 nm が電子励起であるのに対し、赤外光は分子の振動励起を惹起することに依ると考えられる。得られたピークから気体の分子構造は①8.7 μm における FEL 光照射後は C_2F_4 のみが発生しているのに対し、②Nd: YAG (532 nm) 照射後は CF_4 , C_2F_4 , C_2F_6 の 3 種類が発生していた。尚、PTFE は他に波長 8.3, 13.3, 15.7 μm の FEL 光照射における同様の実験を行った結果、8.7 μm 照射と同様のスペクトルが観測された。PTFE は C-C 骨格にフッ素原子が 4 つ結合した繰り返し構造を有するが、振動励起では特定の部位が切断されたのに対し、電子励起では複数個所での切断が起こったと考えられる。また、類似の構造を有する、C-C 骨格に水素原子のみが結合したポリエチレン、水素原子 3 つとフッ素原子 1 つが結合した PVDF, 3 つのフッ素原子と 1 つの塩素原子が結合した PCTFE (ポリクロロトリフルオロエチレン) でも同様の実験を行ったが、ポリエチレンのみ、明確なピークを有するスペクトルが観測されなかった。これは分子内の双極子モーメントの大小やレーザーにより供給されるエネルギーが結合エネルギーよりも小さかったことに起因すると考えられる。その他の材料に関して、今回は全てを比較可能なデータ採取には至っていないのでスペクトルを提示しないが、照射条件等を精査し、波長依存性について議論したいと考えている。また、質量分析法においては実験系が未完成であり、動作テストを行ったに留まる。今回の一連の実験により、波長とアブレーション時の化学反応を追跡し、レーザーによりアブレーションされた分子の化学構造を解明、波長と反応機構の相関が示唆された。

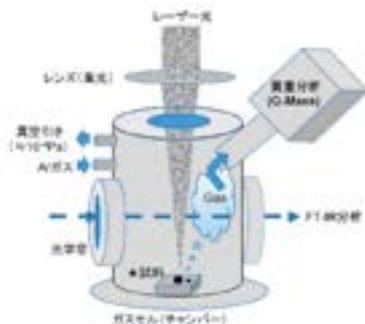
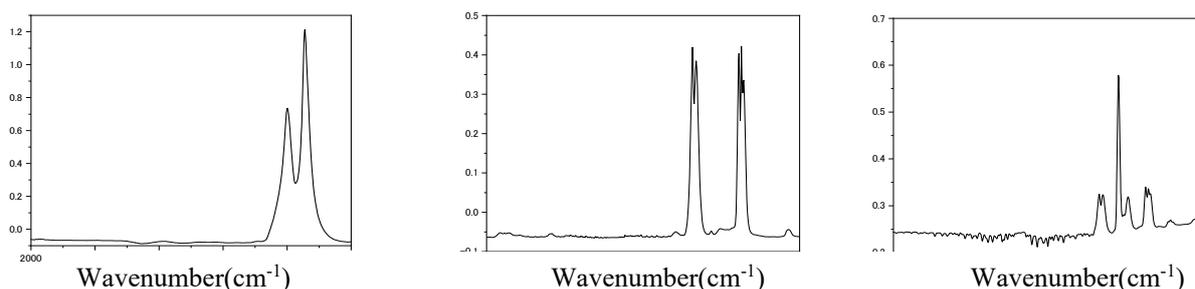


図 1: 実験に用いた装置概要図



図 2: ガスセル

図 3 FT-IR スペクトル (a)PTFE (固体) (b)8.3 μm FEL 照射時発生気体 (c)532 nm 照射時発生気

4. 成果発表

J. Fujioka, H. Zen, T. Nakajima, K. Tsukiyama, "Elucidation of ablation mechanism on molding materials and surface modification by infrared free electron laser", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-. Sep 7 (2021)

核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸蔵脱離挙動

金 宰煥¹, 向井啓祐², 中道 勝¹, 黄 泰現¹, 笠田竜太³, 藪内聖皓², 小西哲之²

¹量子科学技術研究開発機構、²京都大学エネルギー理工学研究所、³東北大学金属材料研究所

1. 研究背景と目的

核融合炉の水冷却固体増殖方式のブランケットではベリリウムの中性子増倍反応によりリチウム酸化物の燃料トリチウムの生産を促進し、燃料自己自給性を実現する。ベリリウム化合物は事故時に高温水蒸気酸化によってスウェリングや水素発生などが生じるため、耐酸化特性の高いベリリウム化合物の開発が進められている。現在、開発が進められているベリリウム金属間化合物（ベリライド）は、ベリリウムに比べ、耐酸化性が優れており、先進中性子増倍材としての利用が期待されている。また、優れた水素保持特性を持ち、より低温で水素同位体が放出されることが報告されている。一方、これらの特性変化が生じる原因の一つとして価電子構造の変化が考えられるが、電子論的なアプローチによる研究例はこれまでに報告例がない。本グループの過去の研究では、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ（JXA-8500F）に搭載された軟 X 線発光分光器（SXES）を用いて、Be 価電子構造の変化を調べており、内殻準位のシフトや価電子構造の変化が生じることが実験的に明らかにされた（*ACS Appl. Energy Mater.* 2019）。本研究では、電子構造が化学特性の相関を明らかにするために、実験波形を第一原理計算の結果と比較することによって、ベリライド金属間化合物の水素保持特性への影響を明らかにすることを研究目的とした。

2. 研究手法

量子科学技術研究開発機構六ヶ所研究所にてプラズマ焼結で製造された Be_{12}V 試料を用い、試料は導電性の樹脂に埋め込み、JXA-8500F に搭載された軟 X 線発光分光装置（JS200N）によって試料の観察・分析を行った。また、密度汎関数法（DFT）に基づく第一原理計算によって Be p 部分状態密度を計算し、SXES 実験結果との比較により、ピーク同定を行った。第一原理計算には VASP コードを用いた。 Be_{12}V は $2 \times 2 \times 1$ 超格子（52 原子）を用い、カットオフエネルギーは 450 eV とした。また、バルク中の水素の固溶には $i1$ 、 $i2$ 、 $i3$ の 3 種類の格子間位置を検討した（図 1）。 $i1$ は 4 つの Be 原子と 2 つの X 原子（X: 3d 遷移金属）に囲まれた八面体サイトであり、 $i2$ と $i3$ は 3 つの Be 原子と 1 つの X 原子に囲まれた四面体サイトである。

3. 結果と考察

図 2 に部分状態密度(Be $2p$)の計算結果と軟 X 線発光分光法による Be- K 発光波形を示す。フェルミ準位以下の Be p の状態密度（占有軌道）をガウス関数（半値全幅：1.4 eV）によって畳み込みを行った。畳み込み波形と Be- K 発光線を比較することで、実験スペクトル中のフェルミ準位を見積もった結果、フェルミ準位のエネルギーは 109.9 eV と見積もられた。本結果より、実験波形におけるフェルミ準位基準の p バンド中心は -3.34 eV と見積もられ、状態密度で計算された中心位置（-3.43 eV）とよい一致が得られた。本結果より、軟 X 線波形の解析によってバンド中心の実験的な見積もりが可能であることが示された。

表 1 に Be_{12}X (X: Ti, Cr, Mn, Fe, and Co)中の水素固溶エネルギーの計算結果を示す。水素固溶はすべて正の値を示し、格子間における水素の固溶が吸熱反応であることが示唆された。金属間化合物中の水素の固溶エネルギーは、 Be_{12}V で

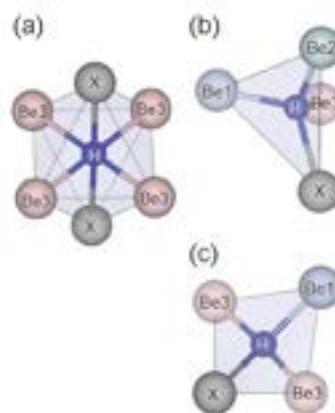


図 1 Be_{12}X 中の水素固溶サイト (a) $i1$, (b) $i2$, (c) $i3$

最小の値を示し、周期の増加、すなわち $3d$ 遷移金属の電子充填の増加に伴い増加した。 Be_{12}X 中の水素原子の固溶エネルギーは $0.44\text{-}1.37\text{ eV}$ と計算された。一方、Be 金属（六方細密構造）バルク中の水素固溶エネルギーは最小でも -1.64 eV であった。金属間化合物中では水素固溶エネルギーが低く、溶解に必要な熱力学エネルギーが低下することが示唆された。固溶エネルギーは原子ジオメトリーによって傾向が異なり、2つの遷移金属原子に囲まれる $i1$ サイトでは、より d 占有の影響を強く受けることが確認された。本結果より、遷移金属の違いによる電子構造の変化によって水素の固溶エネルギーが変化すると考えられ、今後の研究では体系的な第一原理計算を実施し、水素固溶・脱離特性に影響を与える電気的因子の探索を行う。電子的因子は化学状態を予測する貴金属やペロブスカイトなどにも応用されており、ベリリウム金属間化合物で特性を決める因子を発見できれば、ベリリウム材料の開発が促進されると期待される。

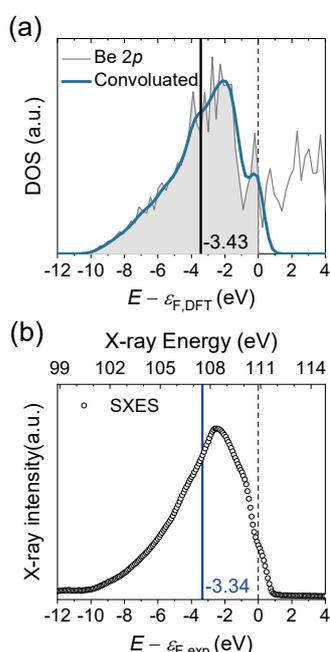


図2 (a) Be_{12}V の部分状態密度と
(b) Be_{12}V 試料からの Be-K 線

表1 Be_{12}X 中の水素の固溶エネルギー

Composition	Valence state of TM	Hydrogen solution energy (eV)		
		$i1$	$i2$	$i3$
Be_{12}Ti	d^2s^2	0.56	0.81	0.92
Be_{12}V	d^3s^2	0.44	0.68	0.68
Be_{12}Cr	d^4s^2	0.65	0.81	0.80
Be_{12}Mn	d^5s^2	1.05	0.99	0.99
Be_{12}Fe	d^6s^2	1.09	0.93	0.94
Be_{12}Co	d^7s^2	1.37	1.14	1.18

4. 論文発表と口頭発表

Jae-Hwan Ki, Masaru Nakamichi, Ryuta Kasada, Keisuke Mukai, Kiyohiro Yabuuchi, Satoshi Konishi, Hydrogen solution energy in Be-rich intermetallic bulk by density functional theory calculations, 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021.9.7

軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への遷移現象の解析

三瓶明希夫¹, 比村治彦¹, 稲垣泰一郎¹, 井上孟流¹, 長崎百伸², 門信一郎², 政宗貞男³

¹京都工芸繊維大学工芸科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所, ³中部大学工学部

1. 目的

軸対称トロイダルプラズマにおけるヘリカル構造の形成は、高ベータトカマクにおけるヘリカルコア構造の形成と、それを利用した鋸歯状振動のない高ベータトカマクの運転シナリオ提案など、幅広い注目を集めている。本共同研究は、トーラス装置において観測される磁場構造の遷移現象の解析を通じて、3-Dヘリカル配位を有する高 β プラズマの物理特性を理解することを目的としている。ヘリカル平衡高 β プラズマにおける自発的な遷移現象の物理機構の解明に、軸対称平衡配位と3-Dヘリカル平衡配位が併存しうるRFPを用いることで、ヘリカル軸高温プラズマに対する理解を深めることが期待される。

2. 方法

ヘリカル配位RFP、並びにヘリオトロンJのようなヘリカル構造を持った軟X線放射源の三次元分布を計測するために、一方向から三次元輝度分布を計測できるシステムの構築を進めた。並行して、主にトーラス対称プラズマを対象とした、データどうか手法を用いた平衡再構成手法の開発を行ない、RFPに適用した。

真空ポートのような一方向から放射光分布画像を取得して推定に使用する試みは、光が放射された奥行き方向の情報を分解できないために、プラズマ構造の三次元推定には磁力線方向の放射強度の一意性などを仮定する必要があるため、動的に変化する磁場配位に対して適用することは難しい。マルチピンホールを使用すれば、一つのポートからの撮影であっても視差を持った画像データを複数得られるため、奥行き情報取得の原理的限界を打ち破ることが期待できる(図1)。本研究では、マルチピンホールによるイメージングに加えて、三次元級数展開と正則化のアプローチにより、1つの観測ポートからの軟X線(SX)画像データだけを用いて、動的トーラスプラズマにおける放射源分布の三次元推定を行う手法を開発した。

上記の手法はトーラス対称のプラズマに適用すると誤差が大きいため、磁場計測や密度計測などのデータからの平衡再構成手法の開発を行なった。主に気象分野などで用いられる、データ欠損を伴う大規模シミュレーションを扱うデータ同化手法を平衡再構成に適用した。限定的な計測結果から内部構造を同定する方法を開発し、RFPに対して適用することで、計算手法の妥当性を評価した。

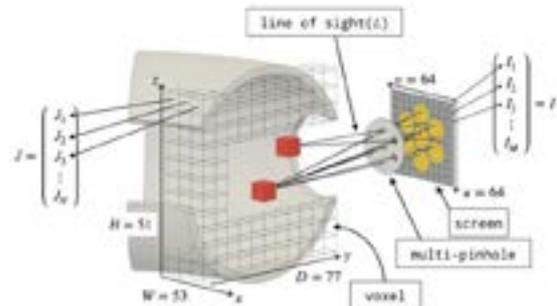


図1 一つの真空ポートからのマルチピンホールによるイメージングの模式図。プラズマの輝度はピンホールを通じてスクリーンに投影されてイメージを形成する。

3. ヘリカルプラズマのための、級数展開を用いた軟 X 線放射源分布三次元再構成手法の開発

級数展開は小半径方向に Bessel 展開を、ポロイダルおよびトロイダル方向に Fourier 展開を用いている。計測によって得られる画像をこれらの重ね合わせとして分解し、三次元分布を推定したものの一例を示す。図 2 は低アスペクト比 RFP 装置 RELAX で得られると予想される $m = 1/n = -4$ のヘリカル SX 放射源分布を仮定している (a)、(b)。マルチピンホールを通して得られる画像が (c) である。(c) を基底画像の重ね合わせとして基底分解し、三次元分布を推定したものが (d)、(e) であり、ヘリカル構造をよく再現している。

MCP と蛍光面を用いてマルチピンホール軟 X 線カメラを製作し、RELAX にインストールして、高速カメラを用いて計測を行なった。図 3 はヘリカル RFP 状態の時に得られた軟 X 線画像である。斜め方向に強度分布を持った像を、異なる視差を持って撮影することに成功した。

4. トーラスプラズマのための、データ同化による平衡再構成手法の開発

データ同化計算技術をプラズマに適用して、限定的な計測結果から内部構造を同定する方法を開発した。未知の近接境界条件下の核融合プラズマに対して、境界条件を組み込んだ Grad-Shafranov 方程式からデータ同化のための感度方程式を導出し、幅広いプラズマパラメータと未知の境界条件下で、平衡再構成を可能とした。この結果は論文発表リスト[1]にまとめられている。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

[1] Akio Sanpei, Takayuki Okamoto, Sadao Masamune, and Yasuaki Kuroe, “A Data-Assimilation Based Method for Equilibrium Reconstruction of Magnetic Fusion Plasma and Its Application to Reversed Field Pinch”, IEEE Access, vol.9, p.74739 (2021)

[口頭発表リスト]

[1] A. Sanpei, H. Himura, T. Inoue, S. Inagaki, S. Masamune, K. Nagasaki, et al “Estimation of three-dimensional emissivity profile from one viewing port”, 招待講演, 参加者総数概数 1100 人, AAPPs-DPP2021, 2021.9.22-10.1, (Online)

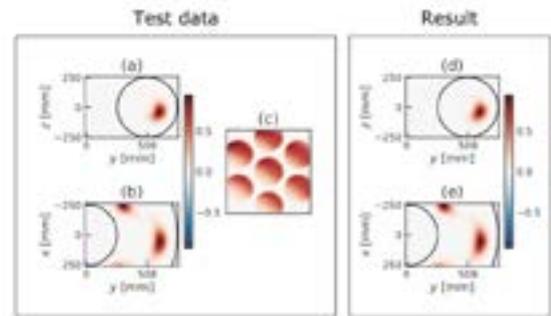


図 2 三次元級数展開を用いたテスト計算。仮定した輝度分布の(a)ポロイダル及び(b)トロイダル断面。(c)は仮定した分布から得られる画像。(d)、(e)が推定結果。

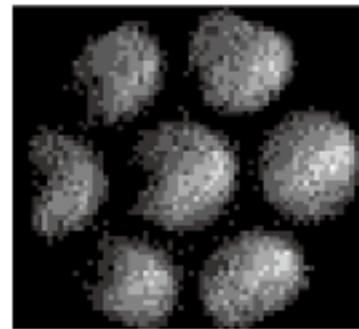


図 3 試作したマルチピンホール軟 X 線カメラによる実験結果。RELAX でのヘリカル RFP 状態時に撮影された。

原子層物質複合系の物質創成と物性探索

岡田晋¹, 松田一成², 高燕林¹, 丸山実那¹

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. 鉛直電場下における2層グラフェンへのキャリア蓄積における積層効果 (文献 1)

2層グラフェンの電子構造は2層の積層構造に依存することが知られている。さらに、そこに鉛直電場を印加することにより更なる電子構造変調が誘起される。ここでは、2重ゲート電極を有する、2層グラフェン電界効果トランジスタに対して、外部鉛直電場を印加しつつキャリアの注入を行い、注入されたキャリアの空間分布の解析をおこなった。

Bernal, AA, 28°捻り積層の3種類の積層構造を考え、それらを2枚の電極下におき、下側電極を正極、上側電極を負極として電場印加、さらに電子の注入をおこなった (図1)。その結果、AB積層構造では上側のグラフェンに選択的に電子注入がなされるのに対して、捻り積層構造では下側のグラフェンへの電子蓄積が支配的であった。さらに、興味深いことに、AA積層構造では電場下にもかかわらず2層のグラフェンにほぼ等価に電子の蓄積が見られた。このことは、2層グラフェンの積層構造を変調させ、かつ鉛直電場を印加することで2層グラフェンでのキャリア分布が制御可能であることを明らかにしたものである。

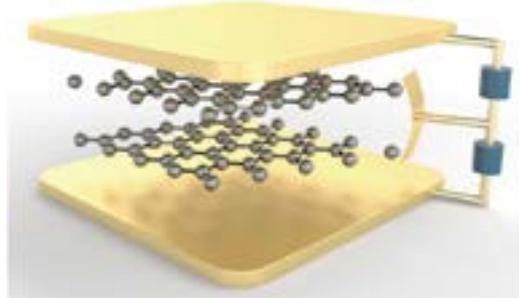


図1: 2層グラフェン電界効果トランジスタの計算モデル。

2. お椀状炭化水素分子挿入により2層グラフェンへの電子/正孔注入 (文献 3)

グラファイトの層間に原子や分子が挿入されたグラファイト層間化合物は、原子層物質複合系の代表例として古くから研究され、極めて得意な物性現象が発現することが知られている。ここでは、近年の原子層物質集積化技術の発展を受けて、2層グラフェンの層間にお椀状の炭化水素分子であるスマネンが挿入された、新しい、グラフェンと炭化水素分子からなる複合構造の物質設計と物性解明をおこなった。ここでは、スマネン分子はグラファイト層間において、稠密に2次元分子膜を安定に形成する可能性があることを示した。また層間への挿入により、分子のお椀構造反転の反応が起こりやすくなること、さらに、遷移状態である平面構造が著しく安定化することを示した。この系の電子状態は、挿入されたスマネンのお椀形状に起因して、極めて得意な性質を示すことが明らかになった。すなわち、分子鉛直方向の双極子モーメントにより、上下グラフェンディラック点が、それぞれ高/低エネルギーシフトし、上側グラフェンに電子、下側グラフェンに正孔が誘起される。誘起されるキャリアの濃度は 10^{14} 個/cm² である。この結果は、炭素飲みから構築される複合構造において、グラフェンへのキャリア注入が可能であることを示したものであり、当該構造を用いた新しいデバイスの創出が期待される (図2)。

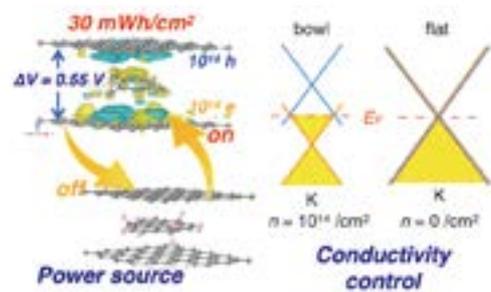


図1: スマネンが挿入された2層グラフェンにおける電荷移動とその応用例。

3. 電場下におけるグラフェン端近傍の荷電粒子の動力学 (文献 5)

Field ion microscopy (FIM)は、イオンを用いて物質表面は端の構造を原子レベルで観測することが可能である。ここでは、第一原理分子動力学法を用い、FIMにおけるイオンのダイナミクスの微視的理解を目指すため、グラフェン端近傍における Ne イオンのダイナミクスの解析をおこなった (図 3)。解析の結果、イオンの初期位置、グラフェンの端形状に強く依存することが明らかになった。具体的には、もしイオンがグラフェン端直上に位置している場合、イオンは初めグラフェン側にアプローチし、アームチェア端の側面に位置する時は対向電極へアプローチ、ジグザグ端側面の場合は初期位置にとどまる傾向がある。これらは、伝場によりイオンとグラフェンに誘起された分極の影響であることが明らかになった。

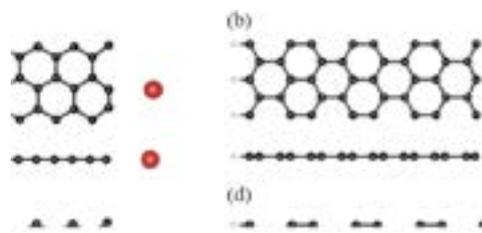


図 3: グラフェン端近傍の荷電イオンの動力学解析の計算モデル。

4. 新しい 2 次元原子層物質の物質設計 (文献 6)

分子集積化技術の進展に伴い、種々のネットワーク物質の合成が実現されている。ここでは、スピロ [4.4]ノナテトラエンと呼ばれる 2 個の 5 員環がその頂点を共有した分子(C₉H₈)を構成単位とし、その重合相の物質設計をおこなった。当該物質は、sp² と sp³ 炭素が共存する、ナノスケールの凹凸を有する原子層物質である。この構造的な凹凸により、この物質の π 電子は逆格子空間の端全周にわたり線形分散バンド、すなわちディラックノーダルラインを有することを明らかにした。また、この電子構造により、この 2 次元物質にある特定の端を導入すると、端に局在したエッジ状態が発現し、グラフェンのエッジ状態とは異なり 1 次元逆格子空間全域にわたり平坦性を有することが明らかになった。

[論文発表リスト]

- 1) Y. Gao and S. Okada, Carrier distribution control in bilayer graphene under a perpendicular electric field by interlayer stacking arrangements, *Appl. Phys. Express* **14**, 035001 (2021).
- 2) S. Okada, M. Maruyama, and Y. Gao, Modulation of intertube dispersion relation of carbon nanotube bundles by symmetry and intertube wave function coupling, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 025002 (2021).
- 3) M. Maruyama and S. Okada, Carrier Redistribution in van der Waals Nanostructures Consisting of Bilayer Graphene and Buckybowl: Implications for Piezoelectric Devices, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 3007-3012 (2021).
- 4) K. Hisama, M. Maruyama, S. Chiashi, S. Maruyama, and S. Okada, Indirect-to-direct band gap crossover of single walled MoS₂ nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 065002 (2021).
- 5) Y. Gao and S. Okada, Dynamics of charged Ne near the graphene edges under the positive electric field, *FlatChem* **28**, 100265 (2021).
- 6) S. Okada, N. T. Cuong, Y. Gao, and M. Maruyama, Spiro-graphene: A two-dimensional metallic carbon allotrope of fused pentagons, *Carbon* **185**, 404-409 (2021).
- 7) M. Maruyama, Y. Gao, A. Yamanaka, and S. Okada, Geometric structure and piezoelectric polarization of MoS₂ nanoribbons under uniaxial strain, *FlatChem* **29**, 100289 (2021).
- 8) K. Hisama, Y. Gao, M. Maruyama, R. Kitaura, and S. Okada, Continues Fermi level tuning of Nb-doped WSe₂ by the external electric field, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 015002 (2022).
- 9) S. Okada, N. T. Cuong, Y. Gao, and M. Maruyama, Geometric and electronic structures of spiro-graphene comprising fused pentagons and octagons, *J. Phys. Soc. Jpn.* (印刷中) .
- 10) Y. Zhang, H. Kim, W. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, K. Shinokita, and K. Matsuda, Magnon Coupled Intralayer Moire Trion in Monolayer Semiconductor and Antiferromagnet Heterostructure, (投稿中)

高効率・高機能エネルギー変換に向けた量子マテリアルの熱放射の解明

小鍋哲¹, 西原大志², 宮内雄平²

¹法政大学生命科学部環境応用化学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

量子マテリアル（ワイル半金属などのトポロジカル物質、カーボンナノチューブや二次元原子層物質などのナノマテリアル）は、トポロジカル電子状態や低次元電子状態に起因した様々な量子効果を示す。量子マテリアルが示す量子効果をうまく利用することができれば、既存の物質には無い全く新しい高効率・新機能エネルギー変換プロセスが得られる。本研究では、特に、1次元物質であるカーボンナノチューブの熱放射特性を解明し、新たな光・熱エネルギー変換プロセスの解明と提案を目指す。

2. 背景

カーボンナノチューブは、グラフェンを円筒状に丸めた1次元物質であり、その低次元性に起因した様々な新規量子物性を示すことが知られている。特に光物性では、電子と正孔が束縛した励起子状態が室温においても極めて安定に存在するため、通常バルク半導体とは大きく異なる量子効果の大きな光応答を示す。とりわけ興味深いのは、光エネルギーを吸収するとその多くが励起子状態に集中するため、狭帯域の吸収や発光を示すことである。この特性は、太陽エネルギーを利用した発電の一つである熱光起電力発電への応用に非常に有利である。最近、宮内らは、単層半導体カーボンナノチューブにおいて、光エネルギーではなく、熱エネルギーから励起子を生成し（熱励起子）、熱放射させることに成功した[1]。これにより、励起子による熱放射を利用したこれまでに無い高効率な太陽光エネルギー利用への道が開けた。しかしながら、その微視的なメカニズムは明らかになっていない。本研究では、昨年度までに熱励起子生成の微視的メカニズムを明らかにした。今年度は、熱励起子による熱放射の理論を構築し、その特性について調べた。この研究成果は文献[2]として公表済みである。

3. 結果と考察

昨年度までの研究により、励起子-マルチフォノン相互作用により熱励起子が生成されることを明らかにした。このプロセスによる熱励起子の生成レートと消滅レートを計算すると、それぞれ図1(a)と図1(b)のようになる(300K、1000K、1500Kのそれぞれの温度に対する計算結果である)[2]。このグラフよりカーボンナノチューブの特定の直径に対して、共鳴的に生成・消滅レートが増大することがわかる。これは励起子生成・消滅に必要なエネルギーと（複数個の）フォノンのエネルギーが一致したことによる共鳴ピークである。

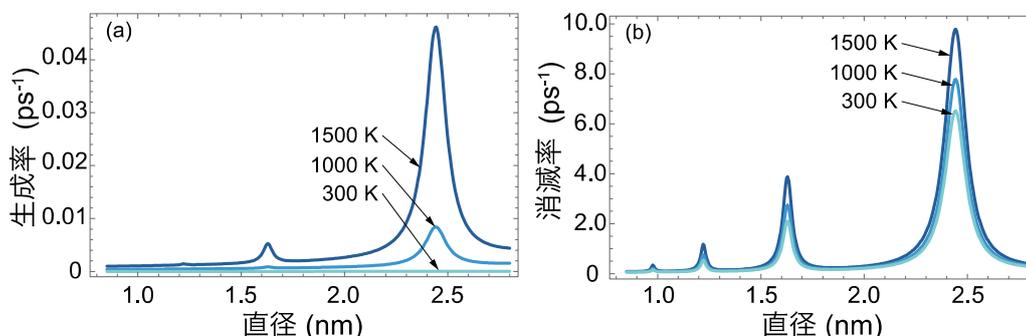


図1 熱励起子の生成率と消滅率

さらに、熱励起子による熱放射を調べるため、揺動電磁気学を用いて、カーボンナノチューブの構造と励起子効果を適切に取り入れた放射率の簡便かつ実用的な公式を導出した(図2) [2]。この公式により、カーボンナノチューブの直径と誘電率を与えれば容易に放射率を求めることができるため、様々な直径における熱励起子による熱放射を調べることが可能になった。

$$e(\omega) = \frac{\omega d}{3c} \text{Im}[\epsilon(\omega)]$$

直径 誘電率

図2 CNTの放射率公式

図3は、直径が1.1 nmのカーボンナノチューブの1300Kにおける励起子効果がある場合と無い場合の熱放射スペクトルの計算結果である(点線は1300Kにおける黒体放射スペクトルである)。このグラフから明らかなように、励起子効果により熱放射が大きくなり、線幅が狭くなることがわかる。また、黒体の熱放射スペクトルと比べると、カーボンナノチューブからの熱放射は線幅が非常に狭いことがわかる。線幅が狭い理由は、カーボンナノチューブの熱放射を担っている熱励起子が、電子と正孔が束縛された水素原子のような状態であるためである。この結果は、宮内らの実験結果と極めて良く一致しており、本研究で得られた熱励起子の熱放射理論の正しさを示している。

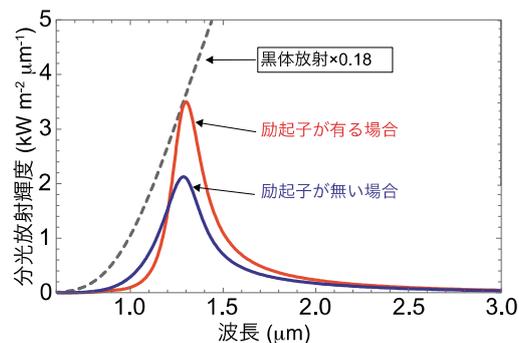


図3 熱励起子の生成率と消滅率

4. まとめ

本研究では、カーボンナノチューブの励起子熱放射の理論を構築した。この理論で得られた放射率の公式に基づき熱放射スペクトルを計算した結果、黒体の熱放射スペクトルに比べ、カーボンナノチューブの熱放射の線幅は非常に狭いことがわかった。また、励起子効果により熱放射が増大することも明らかになった。本研究結果は、狭帯域熱放射を利用した高効率な熱光起電力発電のための理論基盤となるものである。

[1] T. Nishihara, Y. Miyauchi, et al., Nat. Commun. **9**, 3144(2018).

[2] S. Konabe, T. Nishihara, and Y. Miyauchi, Optics Letters **46**, 3021 (2021).

5. 「論文発表リスト」

S. Konabe, T. Nishihara, and Y. Miyauchi, Optics Letters **46**, 3021 (2021).

遺伝子発現を調節可能な四重鎖の探索

田中 陽一郎¹, 荻野 俊郎¹, 永田 崇²

¹横浜国立大学研究推進機構機器分析評価センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

バイオ燃料の利用増加に伴い、その合成の効率化と低価格化は非常に重要な課題となっているが、これを達成するためには、遺伝子組換えによるバイオ燃料産生生物の高機能化が非常に効果的である。遺伝子組換え生物の効率化や安全性確保には、遺伝子改変の導入と同時に遺伝子の発現調節法の開発が重要だが、バイオ燃料産生に使われる生物種は多岐にわたることから、多くの生物種で共通に利用可能な遺伝子発現調節法を開発すれば、様々なバイオ燃料産生法に応用できる。

近年、特殊な DNA 構造の一つである四重鎖構造(図 1)が大腸菌や酵母だけでなく、ヒト等高等生物でもゲノム上に存在し、多数の遺伝子の発現を調節していることが明らかになっており、その発現調節には四重鎖構造形成のオン/オフが関連すると考えられている。また、四重鎖構造の形成は、カリウムイオン濃度等の溶液条件でコントロール可能であるため、四重鎖形成を応用した遺伝子発現調節システムを構築すれば、多くの生物種で使用可能な、かつ容易に調節可能な遺伝子発現調節法として期待できる。

本研究では、モデル生物として大腸菌を使用し、遺伝子発現調節に使用可能な四重鎖を同定し、四重鎖による遺伝子発現調節法の基盤を確立することを目標とし、その方法として、四重鎖による遺伝子発現調節のレポータープラスミドによる評価と原子間力顕微鏡(AFM)を使用した DNA 分子の四重鎖構造の高速同定法の開発、得られた四重鎖 DNA の NMR による解析を並行して行っている。

2. 方法

・AFM による DNA 分子の四重鎖構造の同定

各 DNA 分子を buffer (50 mM KCl, 10 mM MgCl₂, 20 mM HEPES(pH7.0))で 10 μM に溶解し、95°C で 5 分間加熱後、8 時間で 15°C まで徐冷した。各 DNA は測定直前に buffer で 1 μM に希釈し、NiCl₂ を 10mM になるように加えて剥離したばかりのマイカ基板に固定した。基板表面を H₂O で洗浄後、乾燥して AFM で吸着粒子の形状像を測定した。各 DNA 粒子の形状データから、AFM データ解析ソフトウェア「Gwyddion」を用いて粒子の形状変数を抽出した。

・NMR による DNA 分子の四重鎖構造の同定

各 DNA 分子を(50 mM KCl, 20 mM Na-phosphate(pH6.5))で 50 μM に溶解し、上記 AFM と同様の条件でアニリングを行った。600 MHz Bruker AVANCE III HD(極低温高感度プローブ装着)を用いて、10°C で ¹H NMR スペクトルを測定した。

・レポータープラスミドによる四重鎖の遺伝子発現調節の評価

GFP をコードしたプロモーターを持たないプラスミド pAcGFP1-1 に、σ⁷⁰ 依存性プロモーターを導入し、-35 および-10 エレメント間の-鎖に 4 重鎖又は 2 本鎖を形成する配列挿入した。各プラスミドを大腸菌にトランスフェクションし、LB 培地中で培養して大腸菌濃度あたりの蛍光値を測定した。

3. 結果及び考察

本研究では、AFM で測定した DNA 分子の形状像から多数の粒子パラメーターを取得し、機械学習を使用して解析することで、各粒子の曲率(図 2、長方向(κ_1)及び短方向(κ_2)の曲率半径の逆数)をはじめとする複数のパラメーターが四重鎖を示す特徴量であることを明らかにした。そこで、大腸菌ゲノム

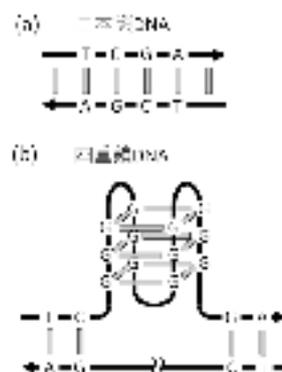


図 1. (a) 二本鎖 DNA と (b) 四重鎖 DNA の例

上の転写開始部位近傍に存在する四重鎖である事が推定される数種類の配列について、AFMによる四重鎖の評価を行った。本報告書では、3種類の四重鎖推定配列(MalK、OxyR、GabP、名称はいずれもゲノム上で近傍に存在する遺伝子名)について報告する。AFMの形状像では各粒子に違いは見られなかったが、抽出した各粒子の $\kappa 1$ 、 $\kappa 2$ をプロットすると、1本鎖のコントロール配列(cont15)と比較して、MalKとOxyRでは多くの粒子で分布が異なり、四重鎖の形成が示唆されたが、GabPではほとんどの粒子がcont15と同様の分布を示し、四重鎖を安定に形成していない結果になった(図3)。NMRによってイミノプロトンスペクトルを測定した結果、MalKと

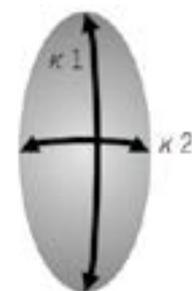
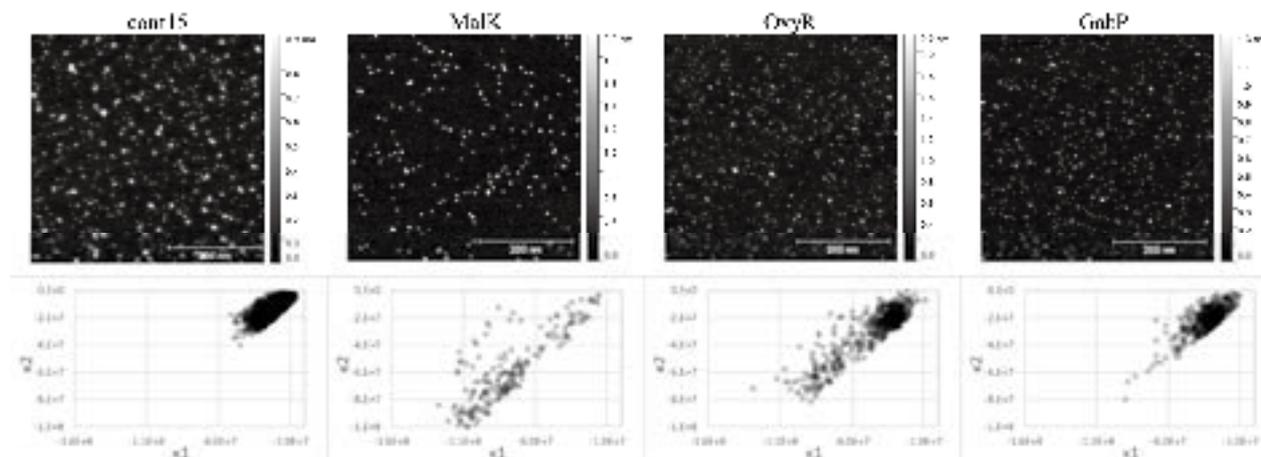


図2. 粒子の曲率

図3. 各DNAのAFM像(上)及び抽出された $\kappa 1$ 、 $\kappa 2$ の分布図(下)

OxyRで四重鎖に特徴的なシグナルが観察され、四重鎖の形成を示す結果が得られた(データ省略)。

次に、プロモーター部位に各配列を導入したレポータープラスミドを大腸菌に導入し、発現したGFPの蛍光値を測定した(図4)。プロモーター部位にcont15を挿入したプラスミドはGFPが発現して高いRFU/OD₆₀₀の値が測定されたのに対し、安定に四重鎖を形成するG3T(GGGTの4回繰り返し配列)を挿入したプラスミドは、四重鎖の形成によってGFPの発現が低下した。同様にMalK、OxyR、GabPを挿入したプラスミドでは、いずれもGFPの発現の抑制が見られ、MalKでは抑制が緩く、OxyRでは比較的強く抑制される結果だった。しかし、四重鎖を安定に形成しないと考えられるGabPでもGFPの発現が低下したため、現在その原因を検討している。今後多くの配列について解析を行い、さらに、培養条件で発現量を調節可能な四重鎖の探索を進める予定である。

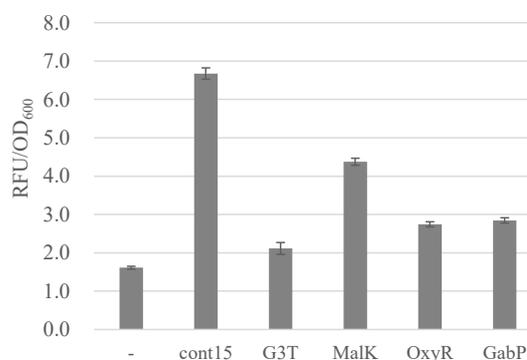


図4. 各DNAを挿入したレポータープラスミドのGFP発現量の比較

4. 口頭発表リスト

- 1) Tanaka Y., Nagata T., Ogino T., "Identification of quadruplexes that can regulate gene expression.", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021年9月7日, オンライン, ポスター
- 2) 田中 陽一郎, 永田 崇, 杉本 千佳, 荻野 俊郎, "原子間力顕微鏡による機械学習を使用した簡便な四重鎖DNA判別法の開発", 第44回日本分子生物学会年会, 2021年12月2日, 横浜, ポスター

自由電子レーザーによる格子振動励起と電気化学を組合せた SiC 表面加工技術開拓

深見一弘¹, 前田有輝¹, 全 炳俊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

シリコンカーバイド (SiC) はその優れた安定性から、次世代の半導体材料、触媒担持材料、過酷環境下における構造材料など幅広い応用が期待されている。しかし、微細加工に適した湿式での表面加工は SiC の化学的安定性の高さから不可能とされてきた。そこで我々のグループでは高エネルギーイオン照射に着目し、イオン照射とアノード酸化を組み合わせることで SiC のポーラス化が可能であることをこれまでに報告してきた [1]。この報告から SiC への格子欠陥導入が電気化学活性の向上に効果的であることを見出した一方で、イオン照射は短時間で多量の格子欠陥を導入する破壊的な手法であるために SiC の半導体特性が消失することや、導入される格子欠陥の形態に限られるといった欠点があるためイオン照射に代わる新たな手法が求められる。そこで我々は中赤外自由電子レーザー (MIR-FEL) を用いた選択的格子振動励起に着目した [2]。FEL を照射することで、Si-C 結合の振動モードを選択的に励起することができる。本研究では格子振動励起によるアノード酸化挙動の変化およびその要因について検討を行った。

2. 実験方法

Air Water 社製、単結晶 3C-SiC (111) on Si (111) 基板を試料として用いた。SiC は窒素(N)ドープの n 型半導体であり、膜厚は 2.5 μm であった。この試料に対して、京都大学自由電子レーザーを用いて SiC の格子振動励起を行った。レーザー波長は 3C-SiC の 2 つの格子振動モードに対応する波長 (LO モード: 10.8 μm と TO モード: 12.8 μm) を選択した。自由電子レーザーを照射した SiC に対して 21 mM HF + 12 mM NH₄F + 0.96 M NH₄Cl 中で電気化学測定を行った。

3. 結果および考察

Figure 1(a) に FEL 照射 SiC のリニアスイープボルタモグラム (LSV) を示す。用いた SiC は n 型半導体であるため、本来酸化電流は流れない (黒線)。一方で FEL を照射することで酸化電流の増大を確認した。また増大量は TO モード励起のほうが LO モード励起よりも大きいことがわかった。この結果から、格子振動

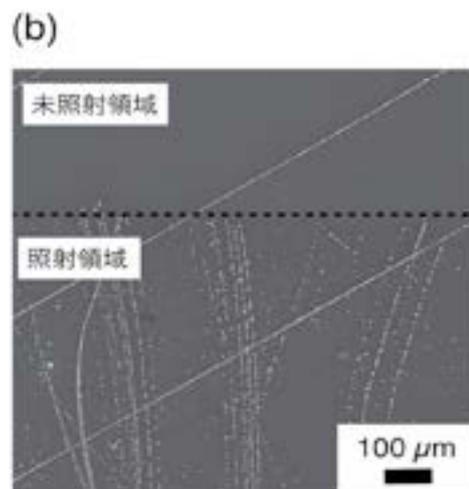
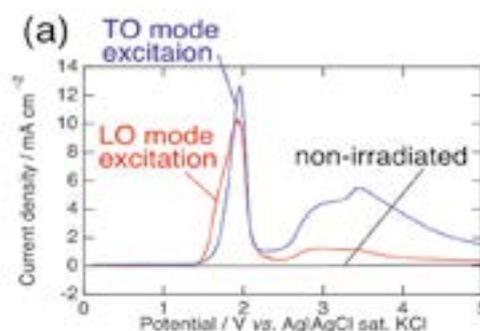


Figure 1 (a) FEL 照射試料および未照射試料のリニアスイープボルタモグラム。(b) TO モード励起試料に対して Pt 無電解めっきを行った際の表面 SEM 像。

励起によって SiC の酸化反応が促進されていることが示唆される。この現象を利用して SiC 上への Pt 無電解めっきを試みた。その結果 TO モード励起の場合のみ Pt の析出量が照射領域において顕著に増大した (Figure 1(b))。以上の結果より自由電子レーザーによる格子振動励起が SiC の酸化反応を促進させること、および格子振動励起が表面加工へ適用可能であることが示唆された。

TO モードを励起した場合に SiC の電気化学反応活性が向上するメカニズムを明らかにするため、赤外自由電子レーザー照射後の SiC 断面を TEM により観察した。Figure 2 の(a-1)~(b-3)はそれぞれ赤外自由電子レーザーの照射前、LO モード励起後、TO モード励起後の断面 TEM 像を示す。どの試料も基板の Si と SiC の界面付近は積層欠陥が見られることは共通している。一方、LO モード励起後と TO モード励起後の断面は未照射と比べて SiC 表面近傍の積層欠陥が増加している。特に LO モード励起と TO モード励起を比較すると TO モード励起の方が表面近傍の積層欠陥密度が著しく上昇している。この結果から、TO モード励起が積層欠陥形成を促進し、その結果電気化学反応活性が発現したことが示唆される。

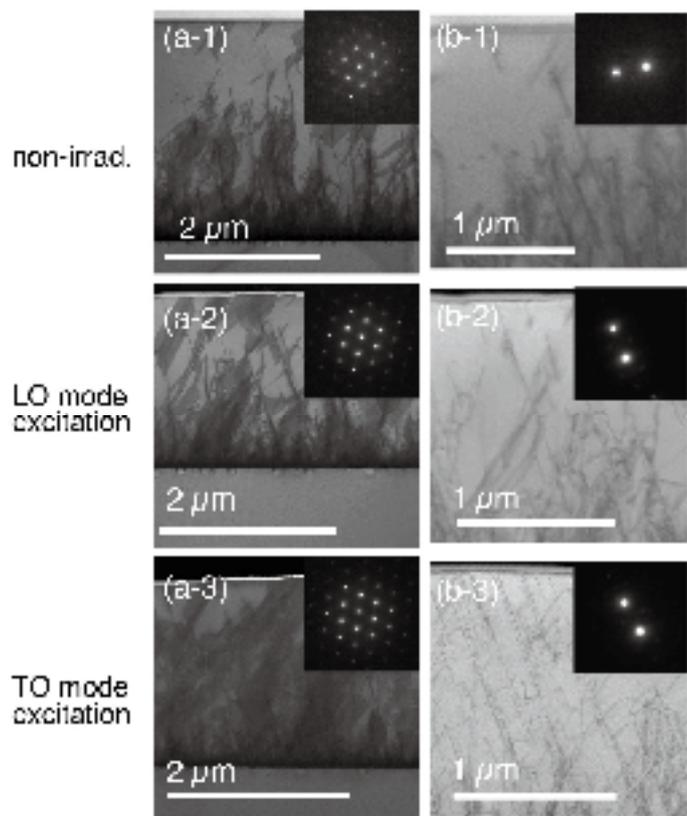


Figure 2. (a) $\langle 110 \rangle$ から観察した断面 TEM 像、(b) $\langle 220 \rangle$ の二波条件で観察した TEM 像。

4. 参考文献

- 1) Y. Maeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 11032 (2020).
- 2) K. Yoshida *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 182103 (2013).

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

Yuki Maeda, Heishun Zen, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami, “Enhancement in oxidation of silicon carbide originating from stacking faults formed by mode-selective phonon excitation using infrared free electron laser”, (準備中)

[口頭発表リスト]

前田有輝, 北田 敦, 全 炳俊, 邑瀬邦明, 深見一弘, “赤外自由電子レーザーを用いた格子振動励起と SiC のアノード酸化挙動の関係”, 表面技術協会 第 145 回講演大会, 2022 年 3 月 8 日, オンライン

エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発

橋本直幸¹, 岡 弘¹, Bi Peng², 和田慧良², 井窪亮太², 藪内聖皓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材料科学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

緒言：原子炉および次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、高エネルギー粒子照射環境に十分な耐性を持つ構造材料が必要不可欠であり、従来構造材料として高い信頼性を有する鋼を基礎に開発が行われてきた。材料開発のポイントは、中性子エネルギーによる材料の照射損傷とそれに起因する機械的特性劣化の抑制にある。本研究では、現在も開発が進められている第4世代炉用構造材料の創製を目指し、かつ低放射化材料としてCoフリーのFCCハイエントロピー合金に着目した。高温水蒸気環境下で耐酸化性を有する材料としてCrCu_{0.3}FeNi₂及びAl_xCrCuFeNi₂合金を選択し、各合金の耐酸化性及び耐照射性を精査し316鋼と比較した。

方法：供試材のCu_{0.3}FeNiCr及びCuCrFeNi₂Al_xをアーク溶解により作製し、適切な条件で均質化熱処理を行った。SEMにて熱処理前後における表面組織を観察するとともに、XRDにて試料の結晶構造を同定した。続いて、500~700℃で高温水蒸気酸化試験を行った後、各試料の断面をSEM及びEPMAにより観察し、高温酸化に伴う合金元素の濃度分布変化を精査した。さらに、各試料のバルク材に対しFe³⁺イオンを300℃で8dpa以上照射し、照射前後の硬度変化を精査した。Fig.1にSRIMを用いて計算したAl_{0.4}CrCuFeNi₂中における損傷量(dpa)及びFe³⁺イオン分布を示す。

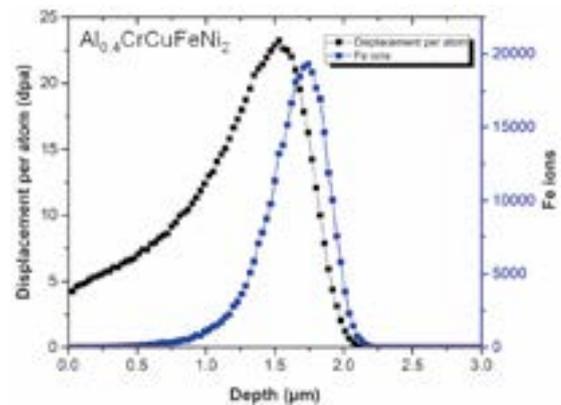


Fig. 1 Displacement damage and Fe distribution in Al_{0.4}CrCuFeNi₂ Fe³⁺ ion-irradiated at 300 °C at 6.4 MeV.

結果と考察：SEMとXRDの結果から、熱処理後のHEAは理想的なFCC構造を有する単相であることを確認した。Fig. 2 にCu系合金及び316SSの高温水蒸気酸化挙動(700℃, 25時間酸化後の重量増加)を示す。Cu系合金はいずれも316SSと比較して良好な耐酸化性を有し、特にCu_{0.3}FeNiCr及びAl_xCuCrFeNi₂は極めて高い耐酸化性を示した。Fig. 3及びFig. 4に Al_xCuCrFeNi₂合金の高温水蒸気酸化挙動(700℃, 100時間酸化後の重量増加)及び当該試料断面における元素濃度分布を示す。これらより、Al含有量増加に伴う酸化膜厚さの減少が確認され、Al添加が試料表面における酸化物形成挙動に大きな影響を及ぼすことが判明した。また、316SS, Cu_{0.3}FeNiCr, 及びAl_{0.4}CuCrFeNi₂におけるイオン照射前後の硬度変化(Fig. 5)を比較した結果、CuCrFeNi₂Al_{0.4}の照射硬化が最も小さいことが分かった。以上の結果は、Cu系CoフリーFCCハイエントロピー合金の優れた耐酸化性と耐照射性を示しており、今後の次世代エネルギー炉用新規低放射化材料の開発に重要な指針と大きな期待を与えるものである。

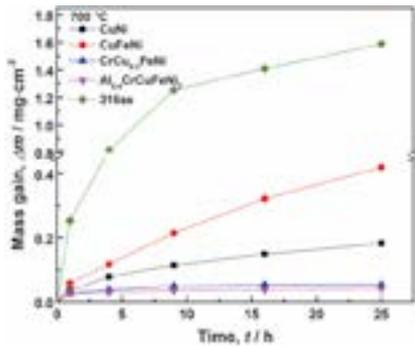


Fig. 2 Mass gain of CuNi, CuFeNi, CrCu_{0.3}FeNi, and Al_{0.4}CrCuFeNi₂ oxidized at 700°C for 25hrs.

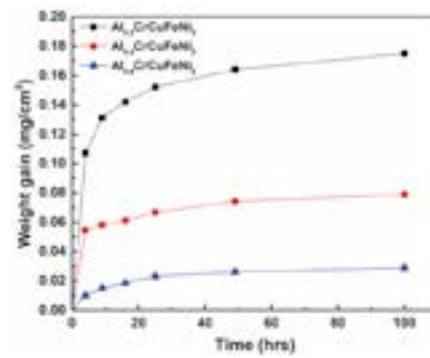


Fig. 3 Mass gain of Al_xCrCuFeNi₂ oxidized at 700°C for 100 hrs.

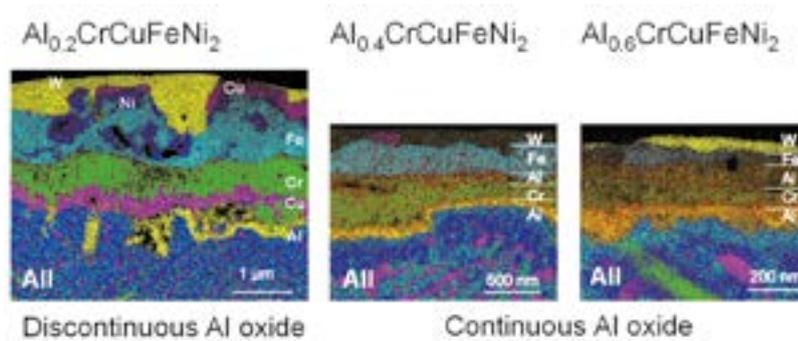


Fig. 4 STEM element mapping of the oxidized Al_xCrCuFeNi₂ HEAs

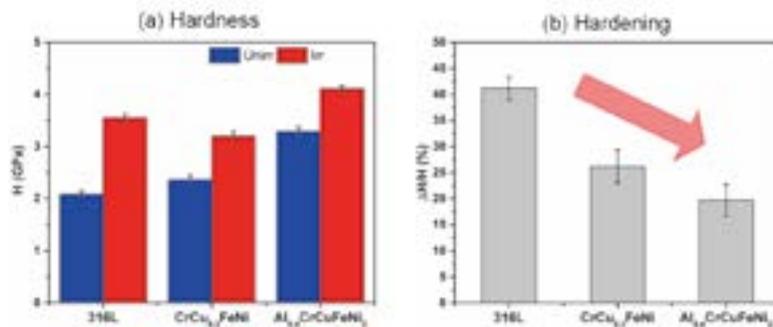


Fig. 5 Nano-indentation hardness of 316L and HEAs (a) H: Hardness, (b) ΔH: Irradiation induced Hardening

1. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

Peng Bi, N. Hashimoto, S. Hayashi, H. Oka, S. Isobe, “Oxidation Behavior of Cu-Containing Concentrated Solid Solution Alloys under Steam Conditions”, Materials Transactions, 2021.

[口頭発表リスト]

Bi Peng, N. Hashimoto, H. Oka, S. Isobe, “Oxidation behaviors and irradiation effects of Cu-containing FCC high entropy alloys”, The 20th International conference on Fusion Materials (ICFRM-20), online, Granada, Spain, 2021.10.24-29.

他

ダイバータ用タングステンの照射硬化に伴う 材料劣化評価に関する研究

東郷広一¹，福井真音²，福元謙一³，藪内聖皓⁴

¹福井大学工学部，²福井大学大学院工学研究科

³福井大学附属国際原子力工学研究所，⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

将来の CO₂ のゼロエミッションエネルギー源として活躍が期待される核融合炉の実現の課題の一つに、厳しい照射環境にも耐えることができる材料の開発がある。タングステン (W) は高融点、トリチウム吸蔵量やスパッタリング率が低いことなどから、核融合炉のダイバータ候補材に挙げられている。W は室温では脆性挙動を示すが、核融合炉の運転温度領域では延性—脆性遷移温度 (DBTT) 近傍、若しくはそれ以上の温度であることから、脆性挙動若しくは延性挙動を示す。また W への照射欠陥 (キャビティ) の発生に伴い、結晶粒内の硬化または脆化 (延性低下) が起こる。

本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) 内引張「その場」観察法を用いて、室温および核融合炉の運転温度を想定した高温領域での W における転位挙動、並びに転位とキャビティの相互作用に伴う硬化メカニズムを調べることを目的とした。

2. 実験方法

純 W 圧延材 (0.15mm 厚) から 12mm×2.8mm の寸法に試料を切り出した後、1100°C×10h の条件にて、真空焼鈍処理を行った (以下、熱処理材)。W 試料の表面を電解研磨にて平滑化した後、キャビティを発生させるため、入射エネルギー 2MeV、照射温度 700°C の条件で、損傷量 0.3dpa のヘリウムイオン照射を行った。その後、W 試料中のキャビティサイズの調整を行うため、1100°C×2.5h の条件で追加熱処理を行い、背面研磨法を用いて試料の薄片化を行った (以下、イオン照射材)。室温環境下での実験は TEM : JEM-2100TM と引張ホルダー : EM-Z102541LSSH を用い、高温環境下 (450°C) での実験は TEM : JEM-1300NEF と加熱引張ホルダー : Gatan Model 672 を用いて実験を行った。

3. 実験結果

熱処理材の引張において、室温では特定の一つのすべり面上をすべる転位運動やすべり面を複雑に変化させるジグザグ運動のような転位挙動が観察された¹⁾。また 450°C では、転位の端を起点にらせん成分と刃状成分が入れ替わりながら回転する転位運動が観察された (図 1 参照)。

一方で、イオン照射材に発生したキャビティのサイズ、数密度はそれぞれ $2 \pm 0.02 \text{nm}$ 、 $7.3 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ であった。イオン照射材の引張において、室温では図 2 のような転位がキャビティにピン止めされた後、ピン止め点にてジョグが発生し、ジョグが転位線の方角に沿って移動する転位の交差すべり挙動¹⁾ (二重交差すべり)、450°C では図 2 の交差すべり挙動に加え、ピン止め点にて図 1 のように転位が回転する交差すべり挙動が観察された (図 3 参照)。線張力モデルでは、材料硬化因子である障害物強度 α は、転位がキャビティにピン止めされた際の張り出し角 Φ を用い「 $\alpha = \cos(\Phi/2)$ 」にて求めることができる。本研究にて、室温における 2nm サイズのキャビティの障害物強度 α は 0.53 ± 0.02 、交差すべり挙動の割合は約 11% と求められた¹⁾。また障害物強度 α の値は、転位のすべり面 ($\{123\}$ 面、

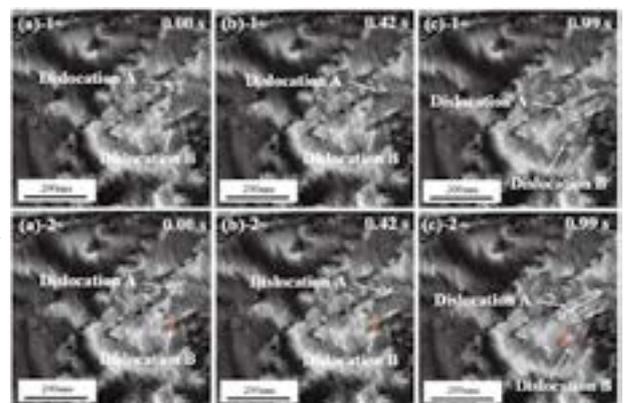


図 1 450°Cでの熱処理材における転位の回転挙動

{110}面、{112}面)の違いに伴い、それぞれ 0.55 ± 0.03 、 0.55 ± 0.03 、 0.41 ± 0.03 と異なる値を示した¹⁾。

4. 考察

室温では直線状のらせん転位が主に観察され、450°Cではらせん転位、刃状転位やらせん・刃状の両方の成分を持つ混合転位が観察された。室温では転位の変形抵抗(パイエルス応力)が高いため、直線状の転位が発生し、また450°Cでは温度の増加に伴いパイエルス応力が減少するため、転位の端におけるらせんから刃状成分への転位の遷移挙動やピン止め点にて転位が回転する交差すべり挙動が観察されたと考えられる。先行研究^[1]では発生するジョグの長さに伴い、デブリを形成、若しくは転位が回転する交差すべり挙動(二重交差すべり)が報告されており、高温ではパイエルス応力が減少することから、交差すべり挙動がより頻繁に起こると考えられる。このことから450°Cでは、室温における図2のような交差すべり挙動に加え、図1、図3のような転位の回転挙動・交差すべり挙動が観察されたと考えられる。

WにおけるDBTTは約300~500°Cであり、室温は脆性破壊領域、450°Cは延性-脆性破壊の遷移温度下、若しくは延性破壊領域であると判断できる。脆性破壊、延性破壊と転位挙動の関係は明らかではなく追加調査が必要であるが、室温(脆性破壊領域)では主にらせん転位、450°C(延性破壊領域)ではらせん転位、刃状転位、混合転位が観察された。従って、Wの引張試験に伴う転位挙動は温度の増加(パイエルス応力の減少)に伴い、らせん転位から刃状転位に変化すると考えられ、またBCC金属における刃状転位はらせん転位よりもパイエルス応力が小さい^[2]ことから、450°Cにてらせん転位、刃状転位、混合転位が観察されたと考えられる。

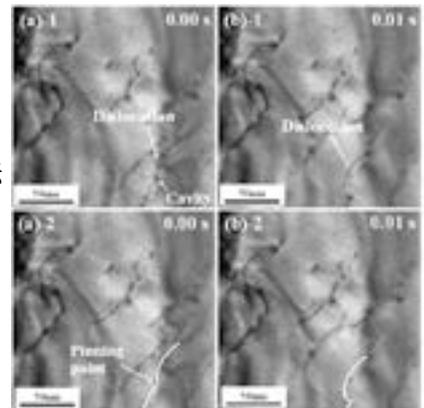


図2 室温でのイオン照射材における転位の交差すべり挙動¹⁾

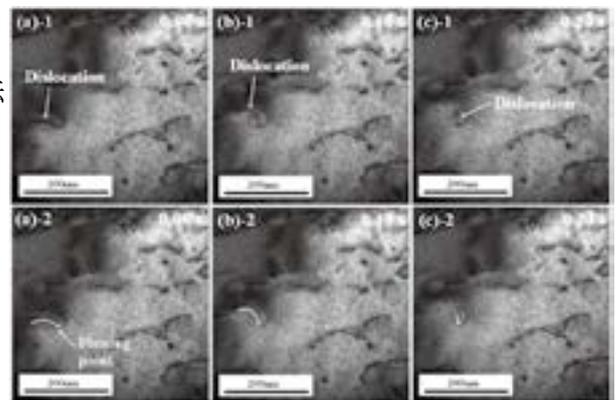


図3 450°Cでのイオン照射材における転位の交差すべり挙動

5. 参考文献

- [1] J. R. Low Jr., A. M. Turkalo, Acta Metallurgica, Vol. 10, March 1962, 215-227.
 [2] 鈴木秀次, 日本金属学会会報, 第17巻 第9号, 1978, 719-723.

6. 論文発表リスト、口頭発表リスト

[論文発表リスト]

- 1) K. Tougou, M. Fukui, K. Fukumoto, R. Ishigami, K. Yabuuchi, "Dynamic interaction between the dislocations and cavities in tungsten during tensile test", Nuclear Materials and Energy, Under revision.

[口頭発表リスト]

- 2) 福井真音, 東郷広一, 福元謙一, "動的観察による応力負荷下でのW中の転位挙動の温度依存性の研究", 日本金属学会・日本鉄鋼協会 北陸信越支部 令和3年度支部総会・連合講演会, 令和3年12月4日, 富山大学 五福キャンパス
 3) K. Tougou, M. Fukui, K. Fukumoto, K. Yabuuchi, "The study of material degradation evaluation with irradiation hardening in tungsten for divertor", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, September 7-8 2021, Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Online, Poster.
 4) K. Tougou, M. Fukui, K. Fukumoto, R. Ishigami, K. Yabuuchi, "The study of the dynamic interaction between the dislocation and cavity in BCC structure tungsten with *in-situ* TEM observation during tensile test", The 20th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-20), October 25-29 2021, Granada, Online, Poster.

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, 神崎千沙子¹, 中田栄司², 檜木達也³

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

³京都大学・オープンイノベーション機構

1. 研究目的

近年、異なる構造・機能を持つ分子を自在に組み合わせた超分子構造の形成が盛んに研究されている。こうした内部における分子複雑性だけでなく超分子構造そのものが厳密な分子認識に基づく階層性を併せ持てば、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・制御することが可能となる。我々は、マイクロ流体を反応場とすることにより、分子間力の数と種類をそれぞれ流れのエネルギーと空間によって独立に制御する独自の分子集積システムを確立してきた。分子の会合挙動を速度論的に正確かつ再現よく制御できる反応場を用いることにより、数万単位の分子から、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報告してきた。例えば、プロトン化を鍵として水中で超分子会合を引き起こすことが既に知られている Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS) は、マイクロフロー空間における定常的な流れの中でプロトンを開始剤として会合すると長さの揃ったナノファイバーを効率的に与える (図1)¹⁾。この研究成果を基に、本年度はこの TPPS を基本骨格とし、メソ位のフェニル基に結合した4つのスルホン酸のうち、対称な2か所のみをオリゴエチレングリコール鎖に置き換えた5種類の新規 TPPS 誘導体 (TPPS-TEG2, TEG4, TEG6, TEG8, TEG18) を新たに設計・合成した。これら新規 TPPS 誘導体は $-\text{SO}_3^-$ 間の静電反発が緩和されるため、従来の TPPS と比較して速度論的な会合が起こりやすいと期待される。

2. 実験

まずこれらの TPPS 誘導体のメタノール溶液を調製した。このメタノール溶液と塩酸を一定の割合で混合することにより、5種類の新規 TPPS 誘導体の酸性溶液中における会合挙動を評価することにした。UV-Vis スペクトル測定、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた詳細な解析を行った結果、新たに合成したこれらの新規 TPPS 誘導体はいずれもプロトン化を鍵として J 会合体を形成できることが明らかと

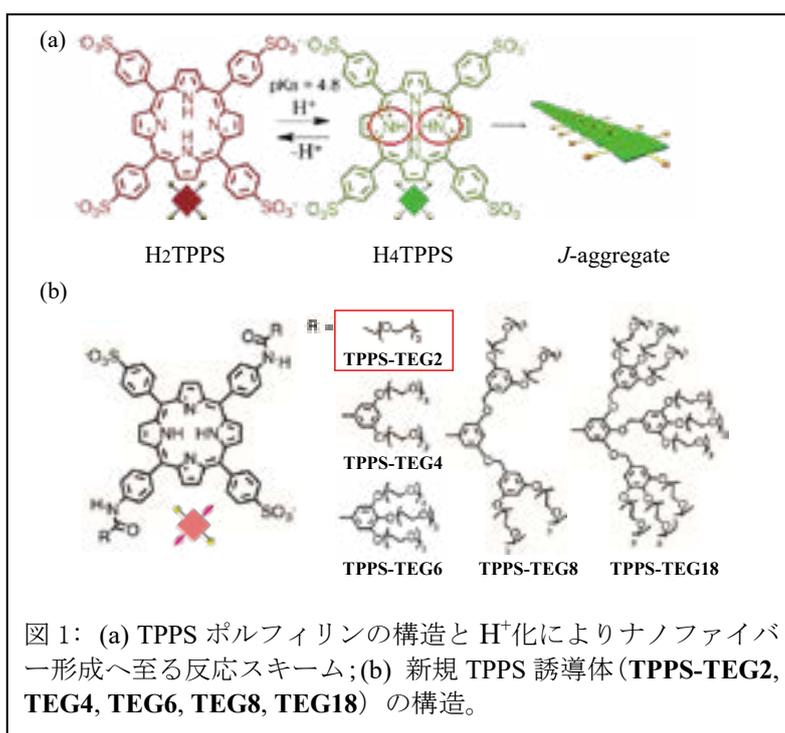


図1: (a) TPPS ポルフィリンの構造と H^+ 化によりナノファイバー形成へ至る反応スキーム; (b) 新規 TPPS 誘導体 (TPPS-TEG2, TEG4, TEG6, TEG8, TEG18) の構造。

なった。これらの結果から、新規 TPPS 誘導体は母体となっている TPPS ポルフィリンの会合能が保持されていると言える。同様に、メタノール溶液と水を混合することにより、中性水溶液中における会合挙動を評価したところ、ポルフィリンの π 平面が face-to-face に積層した H 会合体を与えることが明らかとなった。通常こうした H 会合体ではメソ位-SO₃⁻間の静電反発が顕著になると予想される。実際、母体の TPPS では H 会合体は創製しない。スルホン酸基の 2 つを中性のオリゴエチレングリコール鎖で置き換えたことにより、静電反発が緩和された結果であると考えられる。さらに、TPPS-TEG2 から TEG18 へと側鎖構造が大きくなるに従い、会合数が減少することも明らかとなっている。ポルフィリンのスタック様式だけでなく会合数も同時に制御できることが解った。

以上のこの結果を踏まえ、置換基が最も小さく最も会合性が高い TPPS-TEG2 を用いて、マイクロフロー空間を用いた速度論的な会合挙動の検討を実施した。TPPS-TEG2 のメタノール溶液を十字路を持つマイクロフロー空間の中央から導入し、十字路部分で弱酸性水溶液と混合した。流出溶液について経時 UV-Vis スペクトル測定及び電子顕微鏡 (SEM, TEM) 観察を行った。

3. 結果と考察

UV-Vis スペクトル測定の結果、流出溶液のスペクトルは経時変化に伴い変化し、500-600 nm に会合体に由来するブロードなピークが出現することが解った (図 2)。こうした時間変化に伴うスペクトル変化から、TPPS-TEG2 はマイクロフロー空間で速度論的に会合し、準安定な超分子ポリマーを与えたと推察される。AFM 観察の結果、流出直後の溶液においてナノファイバーの形成が確認されている。さらに、この流出溶液を基板にキャストし、SEM および TEM による形態観察を実施した。その結果、マイクロメートルサイズの二重らせん構造の形成が確認された (図 3)。UV-Vis スペクトルの変化を考え合わせると、準安定な超分子ポリマーが流出溶液の中で自発的に会合することにより、らせん構造へと組織化したと考えられる。一方、TPPS-TEG2 のメタノール溶液と水をバイアル管を用いて同一条件で混合しても、こうしたらせん構造の形成は認められなかった。これらの結果は、高い会合活性を有する TPPS-TEG2 が流れを伴う微小反応場において速度論的に会合することにより、マイクロ領域の階層化がプログラムされた高活性超分子ファイバーが創製できたことを示している。今後、より詳細な構造解析を通して会合メカニズムの解明を進めていく予定である。

4. 発表リスト

- 1) Kanzaki, C.; Matoba, S.; Inagawa, A.; Fukuhara, G.; Okada, T.; Narushima, T.; Okamoto, H.; Numata, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 579-589.

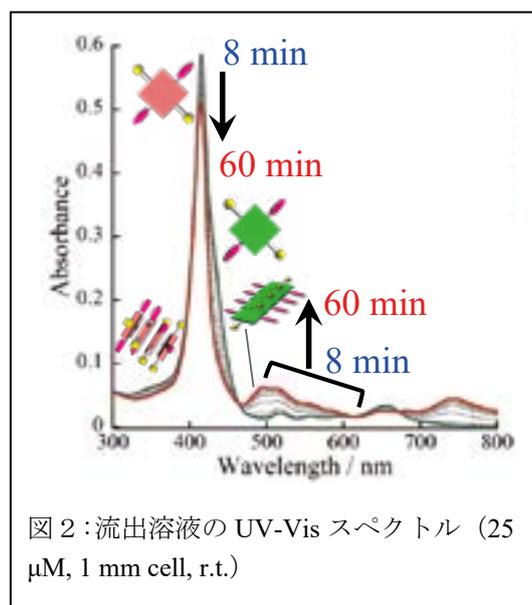


図 2 : 流出溶液の UV-Vis スペクトル (25 μ M, 1 mm cell, r.t.)

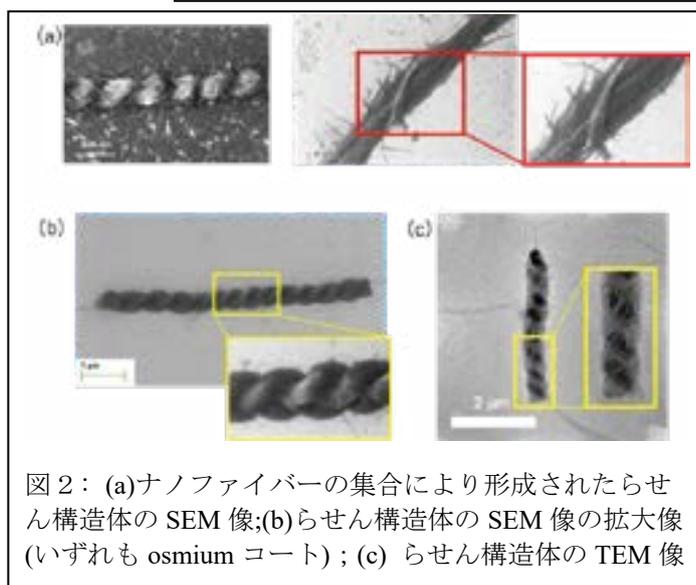


図 3 : (a) ナノファイバーの集合により形成されたらせん構造体の SEM 像; (b) らせん構造体の SEM 像の拡大像 (いずれも osmium コート); (c) らせん構造体の TEM 像

熔融塩を用いた水素同位体分離技術の研究

松島永佳¹, 名合虎之介¹, 法川勇太郎², 野平俊之²

¹北海道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. 緒言

ゼロエミッションエネルギーを実現させる重要な技術の一つとして核融合炉が挙げられる。そこでは、水素同位体 (D および T) が燃料として使われるが、現在の製造技術では、エネルギー消費が大きいという問題点がある。その解決に向け、本研究代表者は、水電解と燃料電池を組み合わせた省エネ型水素同位体分離法を提案し研究している。そこでは、水電解で発生する水素・酸素ガスを燃料電池発電に使い、電気エネルギーの回収を行う。さらに、燃料電池によって生成した重水素やトリチウムを含む水を再び水電解槽に還流させる。今までの研究では、水溶液を用いた電解で同位体分離は実証できたが、分離係数が小さく、消費電力量が想定値の約 20%しか削減されなかった。

一方、熔融塩中では、水溶液系とは全く異なるハイドライドイオン(H⁻)やデューテライドイオン(D⁻)の酸化反応により水素発生が進行する。そのため、水素電極反応メカニズムの違いにより、水溶液よりも大きな同位体分離係数が期待できる。また、高温のため反応速度の増大が可能であり、実用的な分離速度を達成するために必要な過電圧も大きく低減できる。結果として、システム全体のエネルギー消費を大幅に削減できる可能性を秘めている。そこで本研究では、分離係数がより高い手法を開拓するため、熔融塩電解を用いた方法を検討した。

2. 実験方法

本研究では LiCl-KCl 熔融塩系で実験を行った。LiCl と KCl をそれぞれ 453 K で 72 時間以上、723K で 24 時間真空乾燥させたのち、LiCl:KCl = 58.5:41.5 mol%になるように混合し、673 K で熔融させた。作用電極には 3 種類の電極材料(Mo, Pt, Zn)を使い、対極にはグラッシーカーボン棒または Al 線を用いた。参照極には電気化学的に形成させた($\alpha + \beta$)二相共存状態の Al-Li 合金を使用し、電位は Li⁺/Li 電極の電位で校正した。熔融塩中に LiH を 1.0 mol%, LiD を 0.2~1.0 mol%となるよう添加し、電位走査にて作用極上の電気化学反応を調べた。同位体分離実験は、定電位電解を行い、キャリアガスとして Ar をセル内に供給し、セル出口から排出された水素ガスを四重極質量分析計(QMS)にて分析した。

3. 結果および考察

ポテンシオスタットを用いて、電位走査速度を変化させたサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した。Fig.1 には、熔融塩中に LiD のみを 0.4 mol%添加した場合の Mo 電極の CV を示す。電位を貴な方向に走査させたとき、D₂ 発生に伴う酸化電流のピークが 0.7–0.8 V vs. Li⁺/Li で観察された。次に、電位を 1.0 V で反転させ還元反応を調べた。興味深いことに D₂ 発生では、H₂ 発生と異なり還元電流が殆ど計測されなかった。これは、熔融塩中への D₂ 溶解度が低いことが原因と考える。

熔融塩中に LiH および LiD をそれぞれ 1.0 mol%添加し、定電位電解を行った。各電極材料にて発生した水素ガスを QMS に導入し、ガスの組成比を分析した。電解により H₂、HD、および D₂ の混合ガ

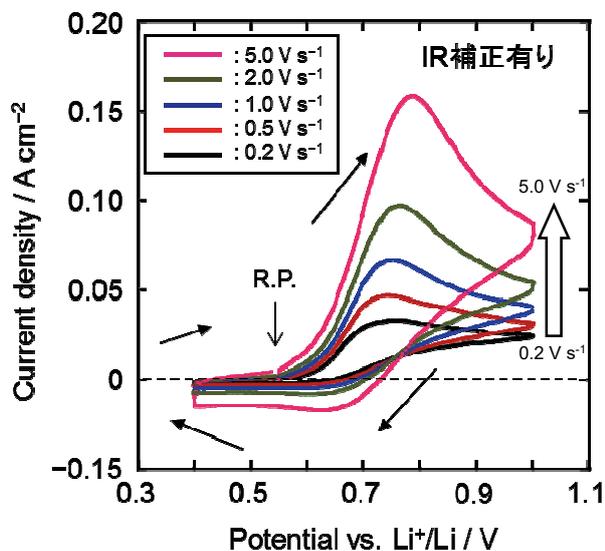


Figure 1 Cyclic voltammograms of Mo electrode in LiCl-KCl-LiD (4 mol%) at various scanning rate.

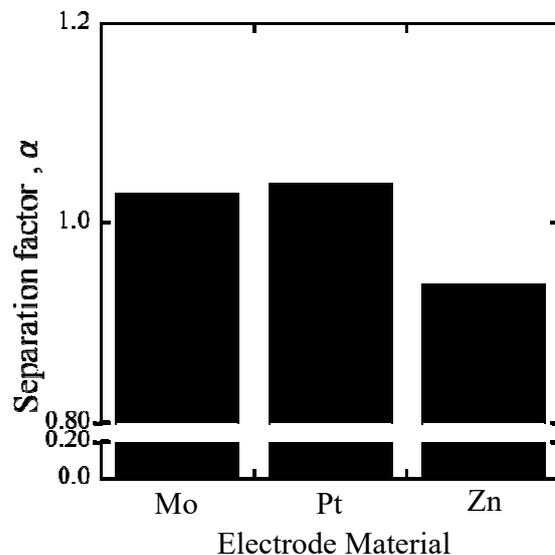


Figure 2 Bar graph of separation factor at several electrode materials; Mo, Pt, and Zn.

スが形成され、なかでも HD ガスが最も多く発生した。本実験での分離係数 α は以下によって算出した。

$$\alpha = ([\text{H}]/[\text{D}])_g / ([\text{H}]/[\text{D}]_l)$$

式中の g は発生ガス、l は熔融塩を意味する。各電極材料における分離係数の結果を Fig.2 に纏める。Mo および Pt 電極では $\alpha \approx 1.0$ となった。これにより、発生ガス中と熔融塩中とで、D の割合がほとんど変化しなかった。一方、Zn 電極では $\alpha < 1.0$ となり、発生した水素ガス中に D が濃縮された。今まで報告されている水溶液系の実験では、電解することで水素ガス中の D は希釈されることが知られている。Zn 電極では、同位体分離機構の逆転を示唆する結果となった。

今後は、各溶存ガス種 (H_2 , D_2) の還元反応を調べるため、電位走査法であるサイクリックボルタンメトリー、およびガス吹き込み下での定常分極測定(ターフェルプロット)を行い、得られたデータを解析することで、各電極材料における水素同位体効果の違いを検討する。次に、LiCl-KCl-LiH-LiD とした同位体混合熔融塩を用いて、上記と同様の電気化学測定を行う。そこでは電極近傍に水素ガスを溶解させた後、カソード分極時の還元電流値の変化を調査し、同時に分離係数の測定を行う予定である。

4. 「口頭発表リスト」

1. “Study of Hydrogen Isotope Separation Technology by Molten Salt”, Toranosuke Nago, Yutaro Norikawa, Hisayoshi Matsushima, Toshiyuki Nohira, *The 12nd International Symposium of Advanced Energy Science - Beyond the Decade of Zero Emission Energy* – (Poster Presentation), Uji, Japan, 7-8 September, 2021.

核融合炉用タンタル添加バナジウム合金の開発

宮澤 健¹, 齋藤 悠¹, 菱沼 良光², 長坂 琢也², 室賀 健夫², 申 晶潔², 奥野 泰希¹,
余 浩¹, 笠田 竜太¹, 長谷川 晃¹, 藪内 聖皓³

¹ 東北大学

² 核融合科学研究所

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

先進核融合炉ブランケット構造材料としてバナジウム合金 V-4Cr-4Ti が期待されている。V へのタンタル(Ta)添加は冷間圧延加工性を損ねること無く、固溶強化による高温強度の向上に効果的であることが報告されている。そこで V-4Cr-4Ti に Ta を添加することで、冷間圧延加工性を損ねずに V-4Cr-4Ti 合金の高温高強度化を試みる。本研究では、Ta 添加したバナジウム合金 V-Ta-4Cr-4Ti のシャルピー衝撃特性を評価し、核融合炉ブランケット構造材料として適切な Ta 添加量を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

種々の組成を有する V-Ta 固溶体をアーク溶解にて一旦作製し、その後これらを母材金属とし、Cr と Ti をそれぞれ 4 wt.% 添加した前駆体を用意し、アーク溶解にて V-xTa-4Cr-4Ti ($x = 0, 3, 9, 15, 22$ wt.%) を 30 グラム規模で作製した。溶解まま材を 80 % 程度冷間圧延した板材から各試験片を作製した。ビッカース硬さ試験及び金相観察から各合金の最適な熱処理温度を求め、その後シャルピー衝撃試験を実施した。

3. 結果と考察

左図に硬さの熱処理温度依存性を示す。Ta 添加量の増加に伴って硬さは増加した。いずれの合金も 1273 K の熱処理によって硬さが最小になった。ただし金相観察の結果から、Ta を 9 wt.% 以上添加した V-Ta-4Cr-4Ti では 1273 K の熱処理では未再結晶領域が観察され、1373 K の熱処理によって一次再結晶が完了した。以上の結果から、2 つの V-xTa-4Cr-4Ti ($x = 0, 3$ wt.%) と 3 つの V-xTa-4Cr-4Ti ($x = 9, 15, 22$ wt.%) のシャルピー試験片は、それぞれ 1273 K と 1373 K にて熱処理を行った。右図に規格化された吸収エネルギーの試験温度依存性を示す。室温(293 K)では Ta の添加量の増加に伴って吸収

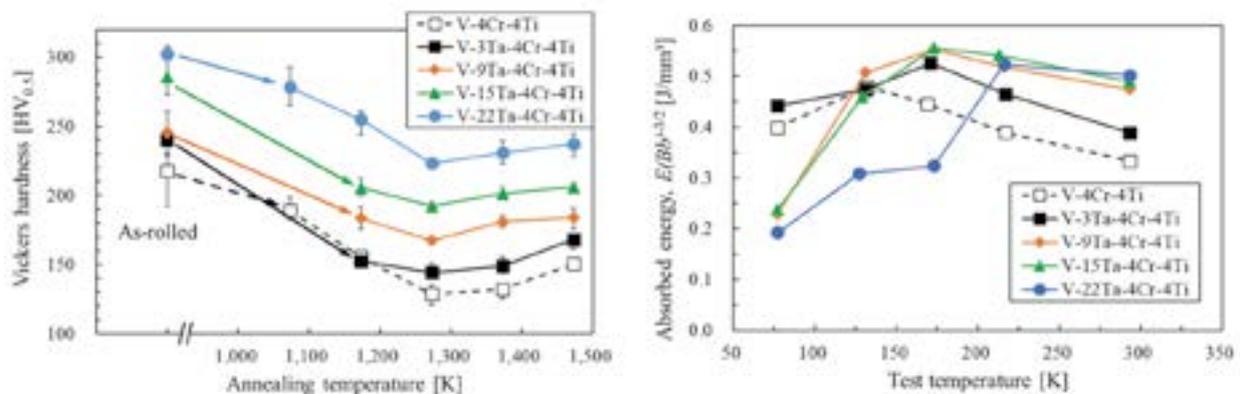


図 (左)硬さの熱処理温度依存性、(右)規格化された吸収エネルギーの試験温度依存性

エネルギーが増加する傾向があった。しかしながら、77 K では Ta を 9 wt.%以上添加した V-Ta-4Cr-4Ti は吸収エネルギーが上部棚エネルギー(約 0.5 J/mm^3)の半分以下に減少し、それらの破断面は脆性破壊であるへき開破面を示した。Ta 添加によって固溶強化が発揮されるが、V-4Cr-4Ti と同等な衝撃特性を保つには約 3 wt.%までが限度と考えられる。

当初の研究計画では、京都大学エネルギー理工学研究所が有する透過型電子顕微鏡(FE-TEM(JEM-2200FS))を用いて V-Ta-4Cr-4Ti 合金の微細組織及び元素分析を行う予定であった。今年度は出張実験を計画できず、微細組織中の Ta の解明は未達成である。

4. 「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

宮澤 健, 斎藤 悠, 菱沼 良光, 長坂 琢也, 室賀 健夫, 申 晶潔, 奥野 泰希, 余 浩, 笠田 竜太, 長谷川晃, “タンタル添加したバナジウム合金 V-Ta-4Cr-4Ti のシャルピー衝撃特性”, 日本原子力学会 2022 年春の年会, 2022 年 3 月 16-18 日, オンライン.

近赤外ゼーマン分光法を用いた 原子発光線スペクトルの空間分解計測

四竈泰一¹, 茶谷智樹¹, 門信一郎², 川染勇人³, 松岡雷士⁴, 蓮尾昌裕¹

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,

³ 香川高等専門学校情報工学科, ⁴ 広島工業大学工学部

1. 目的

プラズマ分光の計測値は視線積分量となるため、空間分解するにはトモグラフィや LIF 等の追加手法が必要となる。本研究では、核融合プラズマの特徴である強磁場とその空間勾配を利用し、発光線スペクトルへの磁場効果(ゼーマン効果)を用いて受動分光だけで空間分解が可能な手法を開発する。核融合プラズマの可視分光ではゼーマン効果による波長シフトとドップラー幅および装置幅が同程度の大きさになるため、ゼーマン効果を高精度で計測することが難しい。そこで、ゼーマン効果による波長シフトが波長の 2 乗、ドップラー幅と装置幅が波長の 1 乗以下に比例する性質に着目し、近赤外分光を用いて上記計測を実現する。

核融合プラズマとして標準的なパラメータおよび磁場強度を持つヘリオトロン J 装置を利用し、装置周辺部のスクレイブオフ層(SOL)で生じる原子発光を観測する。これまでの研究で、ヘリウム原子発光線(2^3S-2^3P 、波長 1083 nm)を観測し、視線積分計測した発光線スペクトルを内側・外側 SOL 由来の 2 つの発光線スペクトルに空間分解することに成功した(T. Shikama, *et al.*, *PPCF* **61**, 025001 (2019))。本研究では、新規開発した計測可能波長範囲 1.0-2.2 μm の高波長分解偏光分光システムを利用し、より長波長の重水素原子($n=3-4$ 、波長 1875 nm)およびヘリウム原子(2^1S-2^1P 、波長 2058 nm)発光線を観測することで、空間分解能を更に向上させることを目的とする。

2. 方法

ヘリオトロン J 装置を用いて実験を行った。計測系の概要を図 1 に示す。

#10.5 ポートの合成石英窓に偏光ビームスプリッタと組み合わせたコリメータ 2 個を設置し、水平方向から 21° 傾いた視線で原子発光線を直交する直線偏光成分 I_0, I_{90} に分離して集光した。視線と磁場のなす角は垂直に近く、2 つの偏光成分 I_0, I_{90} は、それぞれ主に発光線の π, σ 成分に対応する。磁場強度が視線に沿って約 1 T から 2 T まで変化するため(図中の破線)、原子発光線は発光位置に応じて異なったゼーマン効果を受ける。この特性を利用することで、視線積分スペクトルを原理的に空間分解できる。

集光した光は長さ 25 m のバンドル光ファイバを用いて伝送し、ヘリオトロン J 本体室内に設置した近赤外分光器(ツェルニ=ターナー型、焦点距離 1 m, 回折格子 720 本/mm)で分光した。2 つの偏光成分は幅 100 μm 、間隔 2.5 mm のダブルスリットを通して分光器に入射し、分光器出口で波長方向に

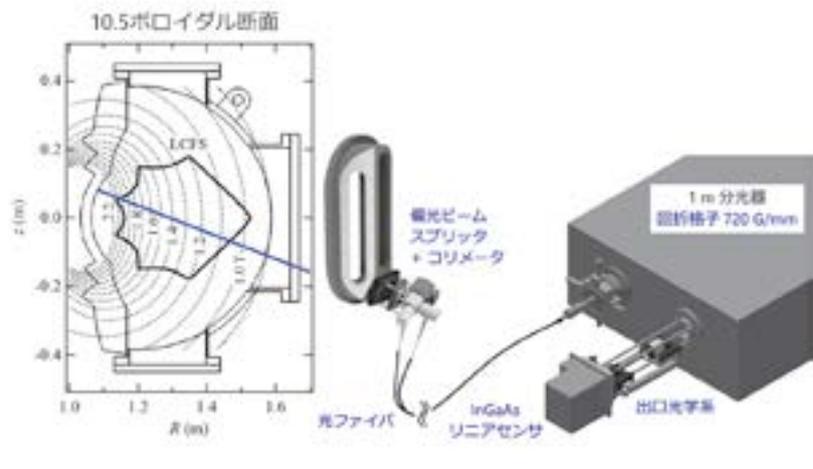


図 1. 計測系の概要：(左) ヘリオトロン J 装置 10.5 ポロイダル断面と観測視線。破線は磁場強度の等高線、実線は最外殻磁気面位置を表す。(右) 近赤外分光器。

ずれて重なった2つのスペクトルをInGaAsリニアセンサで同時検出した。

水素原子の波長1875 nm 発光線付近には水の吸収帯が存在する。図2(a)に図1の分光器で計測した連続光スペクトルを示す。分光器筐体内の空気に含まれる水分により複数の吸収ピークが観測された。図2(b)は(a)から求めた吸収スペクトルであり、圧力1 atm、温度20 °C、相対湿度24%の空気、分光器内光路長と等しい吸収長を仮定した計算スペクトル(HITRANデータベースを利用)とよく一致した。分光器筐体内に乾燥空気を循環させ、実験時と感度校正時で湿度を一定に保つことで水の吸収の影響を除去した。

3. 結果

現時点までに電子サイクロトロン共鳴加熱(ECH)及びNBI加熱で生成した重水素放電で実験を行った。同条件の11放電(#81892-81902)で積算平均して計測した重水素原子発光線スペクトルを図3に示す。原子発光は最外殻磁気面

(図1のLCFS)近傍で生じていると考えられ、 I_{90} のスペクトルには視線と最外殻磁気面が交差する2つの領域(磁場強度約2 Tおよび1 T)からの発光スペクトルに対応するピーク(図3中の矢印)が観測された。2つの偏光成分 I_0 、 I_{90} のうち、主に π 成分に対応する I_0 からドップラー広がり・シフトを、主に σ 成分に対応する I_{90} からゼーマン効果を求めることができると考えられる。

[口頭発表リスト]

- [1] T. Shikama, S. Kado, Y. Ueno, T. Chatani, H. Kawazome, *et al.*, “Development of a near-infrared Stokes spectropolarimetry system for the spatially resolved measurements of atomic emissivity and velocity distribution in the scrape-off-layer of Heliotron J”, ITC30 19Ee1 (2021)、オンライン(招待講演)。
- [2] T. Shikama, S. Kado, Y. Ueno, T. Chatani, H. Kawazome, *et al.*, “Near-infrared Stokes spectropolarimetry as a novel local measurement method of atomic line emission in SOL and divertor plasmas”, AAPPs-DPP2021 PL-28 (2021)、オンライン(基調講演)。
- [3] 茶谷 智樹、四竈 泰一、上野 陽平、門 信一郎、川染 勇人、他、「ヘリウム原子輝線のゼーマン効果高感度計測を利用した分光と輸送計算の局所比較」日本物理学会2021秋期大会 2pB2-7 (2021)、オンライン(ポスター講演)。

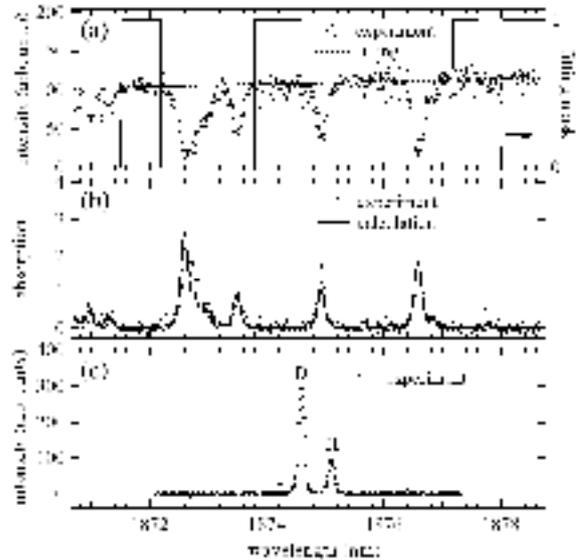


図2. (a)連続光スペクトル、(b)分光器筐体内の水の吸収スペクトル、(c)重水素グロー放電ランプの水素原子発光スペクトル。

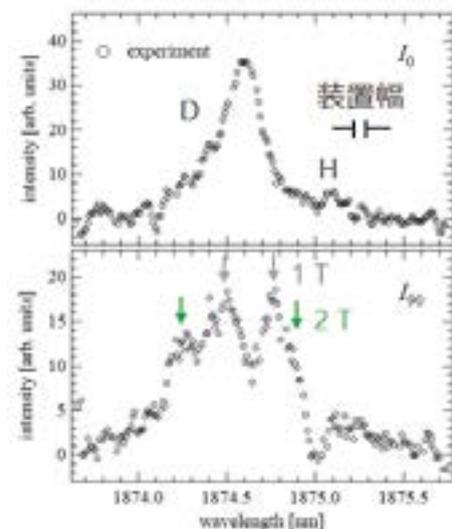


図3. 重水素原子パッシェン α ($n=3-4$)線スペクトル。同条件の11放電(#81892-81902)で計測したスペクトルを積算平均し、波長方向に5点幅で平滑化している。

イオン照射/非照射界面における残留弾性歪分布の非破壊評価 II

柴山環樹¹, 中川祐貴¹, Subing Yang¹, 藪内聖皓², 檜木達也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

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学オープンイノベーション機構

1. 研究課題名、著者名、所属の表記について

ワイドギャップ半導体である 4H-SiC は、航空宇宙や原子力等の過酷な環境で動作する電子デバイスとして期待されている。電気的特性を付与するために微量不純物元素をイオン照射によりドーピングする場合、ドーピングした元素の均一な分散や欠陥数密度を低減させるために熱処理がその後の基板表面近傍の回路形成とともに行われるが、それらのサイズを小さくすればするほどイオン照射により導入された基板表面の残留歪みが、配線金属の熱処理中の異常結晶粒成長や基板からの剥離の原因となることから、表面近傍の微小領域における残留弾性歪の評価は重要な課題である。そこで、2019 年度から DuET を利用して 4H-SiC 単結晶に、セルフイオンである Si を室温で照射し、表面から注入深さとイオン種と照射量 (fluence) による残留弾性歪みをラマン分光と電子後方散乱回折法から非破壊で評価している。この共同研究と平行して、我々は北海道大学の小型イオン加速器で 100keV の He イオンを照射して、照射領域と非照射領域界面に誘起される弾性残留歪をラマン分光と SEM-EBSD により得られた菊池パターンを非照射領域の菊池パターンと連続的に比較しそのひずみの大きさと符号を判定する英国の A. J. Wilkinson らによって最近開発された Cross Court 法により明らかにしてきた。(Subin Yang, et al., ASS, 500 (2020): 144051.)

以上の背景より、2021 年度は、イオンの注入深さにより、表面に誘起される残留弾性歪をラマン分光と SEM/EBSD により評価し、その原因となる照射欠陥について FIB を利用して断面観察試料を作製して、STEM/EELS 等を駆使して、ナノスケールで解析することを試みた。これらの取り組みにより、表面から非破壊で残留弾性歪を検出する深さ限界や精度について明らかになることが期待される。これらの成果は、今後のイオン照射による更なる微細領域の特性付加の実用化に向けて残留弾性歪みの低減や閾値などの指針が得られると考えられる。

2. 実験方法

ワイドギャップ半導体は、予め片面鏡面研磨した米国 MTI 社製の n 型の 4H-SiC(0001)単結晶基板 (10(w)×10(l)×0.33(t)(mm))を使用した。今年度のイオン照射は、コロナ禍で成果報告書提出までに終わっていないため、昨年度までに京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を利用した、5.1MeV の Si イオンを照射した試料について、ラマン分光等により評価した結果について報告する。照射量は、 1×10^{15} ions/cm²、 1×10^{16} ions/cm²、 5×10^{16} ions/cm² の 3 条件である。照射量を簡便に設定するために、移動可能な Mo の板で試料表面を遮へいし 3 条件を設定した。照射中は、放射温度計で温度をモニターした。照射前は、室温を示していたが、照射直後に約 100°C まで上昇し、その後約 300°C を示した。放射温度計を用いた測定において、比較的低いこの様な温度領域や試料が透明な場合は放射温度計でのモニターは難しいので、熱電対を試料近傍のホルダー及び裏面に取り付けてモニターすることを検討しており、今年度 2 月に実施予定の照射実験で試験する予定である。既存の 10mm 角の試料を 4 つ取り付けられる試料ホルダーを利用し、この試料ホルダーの 9mm×9mm のスリットが 4 つの内の 1 つに試料を取り付けた。試料ホルダーの枠が試料の各辺のそれぞれ 0.5mm 幅をカバーするので非照射領域とした。

3. 実験結果

TEM 観察用試料の作製は、北大の FIB 装置を用いて、マイクロサンプリング法によりピックアップした試料をオムニプローブに固定し、表面が削られないように保護して照射領域を TEM 観察できる厚さまで薄片化した。作製した試料に対して、各照射領域の断面 TEM 観察および電子回折図形を取得した。その際の制限視野絞りの径は 800nm である。マイクロサンプリング法の詳細は以下の通りである。

1. $20 \times 3 \mu\text{m}$ の範囲をFIBの炭素源を用いてデポジションした。
2. 周囲をガリウムイオンビームでスパッタリングし穴を彫った。
3. ガラスプローブでピックアップできるサイズまで薄片化し、オムニプローブに固定した。
4. オムニプローブに固定した試験片を更にFIBで電子ビームが透過して観察できる厚さまで薄片化した。

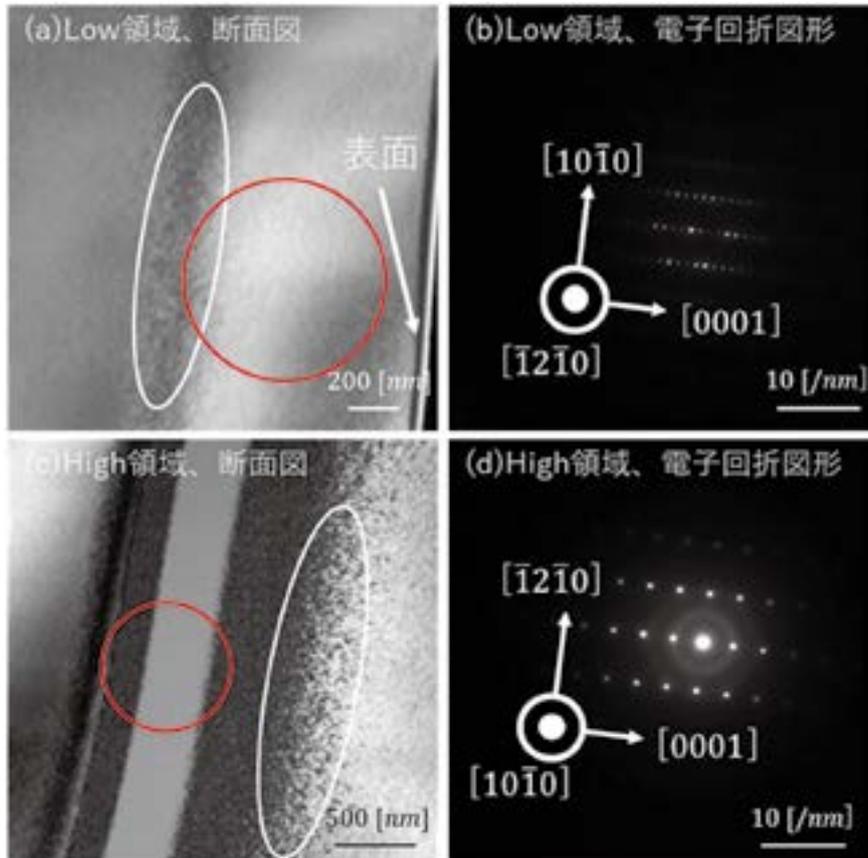


図1. Low (1×10^{15} Si ions/cm²)、High (5×10^{16} Si ions/cm²) 領域の断面図および電子回折図形

図1より、表面近傍には明瞭な照射欠陥は見られませんでした。照射したSiイオンの飛程のピーク位置やそれよりも浅い領域でブラックドット状の照射欠陥およびひずみコントラストが見られました。(c)で見られたこの白いコントラストを呈している帯状の領域や、(d)に見られるハローリングから、イオン照射による結晶構造のアモルファス化が確認されました。今後、EBSD/Cross Courtによる残留弾性歪の評価結果とラマン分光による歪の評価を比較検討し、それぞれの感度や精度を包括的に検討する予定である。

本研究のDuET実験遂行にあたり、エネルギー産業利用推進室の林慶知氏に大変お世話になり感謝いたします。

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

- 1, S. Yang, Y. Nakagawa, T. Shibayama, "Anisotropic defect distribution in He⁺-irradiated 4H-SiC: Effect of stress on defect distribution", Acta Materialia, 211 (2021) 116845, DOI:10.1016/j.actamat.2021.116845.

[受賞、プレス発表等]

無し

[口頭発表リスト]

1. Yang Subing, Y. Nakagawa, T. Shibayama, Y. Hayashi, T. Hinoki and K. Yabuuchi, "Nondestructive evaluation of residual elastic strain distribution around the interface between non-irradiated areas and ion irradiated area II", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, Uji, Kyoto, Japan, Sep. 7th, 2021.

Study of the battery technology for Improving the Solar Home System (SHS) in Rural electrification

Nasrudin Abd Rahim¹, Kai Lun Teong¹, Hang Seng Che¹, ChiaKwang Tan¹, Hideaki Ohgaki²

¹ HICOE, UMPEDAC, University of Malaya, Malaysia

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan

1. Introduction

This report explains research progress on the study of battery technology for improving solar home systems (SHS) in rural electrification project setup in Kampung Sungai Merah, Sarawak, Malaysia. Instead of using the regular Absorbent Glass Mat (AGM) or Deep cycle lead acid battery, a “lead crystal”-based lead acid battery is considered in this study. The original system consisted of 345W QANTUM solar module supplying a single household unit and backed up with a 100Ah lead-acid battery. Due to the travel restriction related to COVID19 pandemic, actual installation and monitoring of the battery performance cannot be done at the actual site. Instead, a scaled down test bed was set-up (based on 7.2Ah lead crystal battery) to perform cycling tests on the battery based on the load data previously obtained from the site. Currently, the project is progressing in phase 2. Where phase 1 progress involves testing the battery capacity by continuous charging-discharging cycle, while phase 2 involves the load emulation of the household load.



Fig.1. Experimental setup for battery capacity test.



Fig.2. Experimental setup for load profile emulator

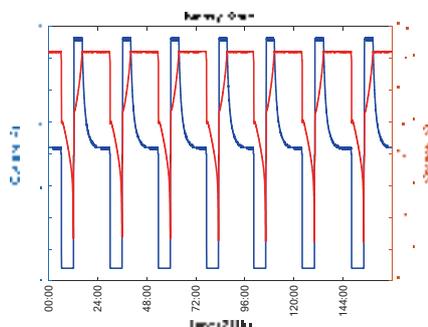


Fig.3. Battery's current and voltage versus time obtained from capacity test

2. Methodology

2.1 Phase 1 of the project

In phase 1 of the project, a battery capacity tester is developed using Arduino Mega, PZEM 003 DC energy meter, SZBK07 buck converter, and MCP45HVX1 digital POT, as shown in **Figure 1**. The setup allow charging/discharging test to be done on the battery to determine the capacity of the battery. By comparing the capacity of the battery before and after cycling test, the degradation of the battery can be determined.

2.2 Phase 2 of the project

After the battery capacity is determined using the setup in phase 1 of the project, a different setup is constructed in phase 2 of the project to emulate the household load profile and thus evaluate the lead crystal battery's capability to support the system before being put into actual implementation. The setup topology is shown in **Figure 2**. The data being used is the one-week load profile obtained from an energy meter that had been previously installed in the household beforehand and the solar irradiance profile obtained from Solcast API Toolkit (<https://toolkit.solcast.com.au/>) correspond to the same one-week period of the load profile. The data is evaluated and scaled to match

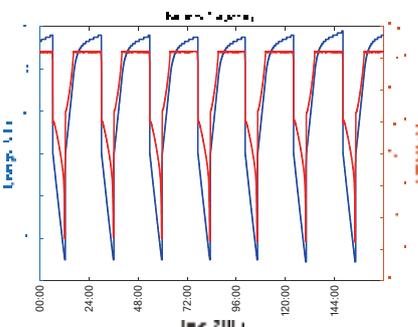


Fig.4. Battery's energy and voltage versus time obtained from capacity test

the operational capacity of a single unit 7.2Ah lead-crystal battery.

3. Result

The result obtained from the battery capacity test (Phase 1) of the project is shown in **Figure3** (battery's voltage and current data versus time) and **Figure4** (battery's voltage and energy data versus time). The presented results illustrate the

Table 1. Comparison of 3 units battery on the same capacity test setup

Test Battery	Average Energy (Wh)		Round trip efficiency (%)
	Charging	Discharging	
1	56	50.29	89.8%
2	63.5	59	92.9%
3	63.8	59	92.5%

battery’s charge-discharge cycle conducted within 7 days for one of the testing target batteries. The same experimental procedure was repeated for a total of 3 batteries. The worth noticing result is tabulated in **Table**, which is the average time spent on charging mode and discharging mode, as well as average energy stored and released by the battery within the 7 days. Based on the result in **Table 1**, the batteries tested have already experience some degradations, where the average energy is around 50.29 – 59 Wh, which is lower than the expect 86.4 Wh from the battery’s nameplate value. In addition, it is worth noting that the charging energy is higher than the discharging energy, due to the ohmic losses incurred within the battery during the charging-discharging process. By dividing the discharging energy over charging energy, the round-trip efficiency of the battery can be estimated, as seen in the table.

For the cycle test in Phase 2, test battery 2 was used to emulate the scaled-down household load and solar power generation profile. The constructed setup emulates the generation and load profile for 20th to 26th November of 2017, where *Figure 5* shows the battery’s voltage and current data (positive current indicates charging mode while negative current indicates discharging mode), while *Figure 6* shows the voltage and energy data over the same period. At the time of this report’s preparation, the battery is still being cycled to ensure sufficient data can be collected to evaluate the degradation of the battery.

4. Conclusion

This report describes the progress of the research work done under the ZE2021B-12 grant to study the use of lead-crystal battery for rural electrification application. Due to COVID restriction, a scaled down test bed was constructed to perform capacity test and cycling test for the lead crystal battery. From the capacity test, it was found that the battery was already degraded from its nameplate capacity. The round-trip efficiency of the battery was found to be around 89.8-92.9%. A cycling test is being performed on one of the better batteries to simulate the effect of the battery being used in a rural village.

5. Lists of papers and oral presentations

A paper will be prepared after obtaining the results from the cycling test and compared to regular lead acid battery under the same cycling test.

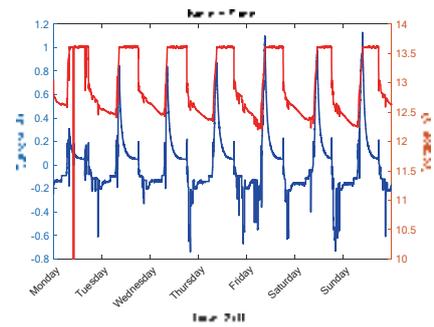


Fig.5. Battery’s current and voltage versus time from cycle test

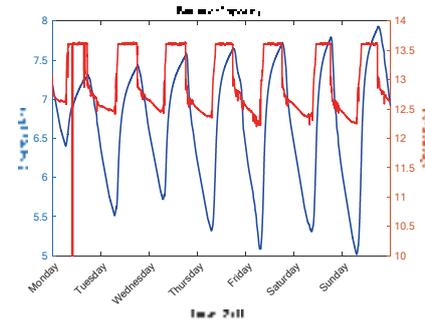


Fig.6. Battery’s energy and voltage versus time from cycle test

省エネルギー磁性素子を目指した新しいナノ炭素材料の開発

三宅祐輔¹, 小畑瑠美¹, 信末俊平², 田嶋邦彦¹, 坂口浩司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. 序

電界による磁性制御のスピン트로ニクスは、省エネルギー型デバイスの実現へとつながるためエネルギー開発に大きなインパクトを与え得ると言える。これまで多くのケースで無機物が用いられてきたが、高い電気伝導性と高い磁性の両方を有する有機化合物が開発できれば、スピン트로ニクス材料の構造デザインの幅を広げ、さらなる発展が期待できる。本研究はスピン트로ニクスデバイスに应用可能な磁性を有する新機能性有機分子を開発し基礎物性を明らかにすることを最終目標とする。そのため、電界により伝導キャリアを制御できる一次元ナノ炭素細線であるグラフェンナノリボン (GNR) に着目し、ラジカル基を複数導入することで磁性の発現を目指す。そのために、図 1(a)に示すようなフェノキシル基を 2 か所に有するような GNR モデル分子 $\text{GNR}(\text{OH})_2$ を合成した。酸化剤との反応により、2 か所のフェノキシル基にヒドロキシラジカルを発現させ、メチル基の保護によるラジカルの安定化を図った。酸化生成物のラジカル種の構造決定、三重項状態の発生の有無および同一分子内の電子スピン間相互作用の評価には電子スピン共鳴(ESR)分光法を用いた。フェノキシル基における酸化物混合によるラジカル種の発生条件の調査のため、まずは、サンプルと酸化剤との混合直後に ESR 測定が可能な系を開発し、図 1(b)に示すようなフェノキシル基を 1 つのみ有する 2,4,6-トリメチルフェノール (TMPPhOH) を用いて検証を行った。

2. 実験

図 2 にサンプリングおよび試料の酸化直後に ESR 測定が可能になるように作成した H 字型のガラス器具を示した。酸化剤として用いる PbO_2 、フェノキシル化合物の試料は別の管内にあらかじめ準備した。真空ラインを通して精製した有機溶媒を試料部分に移した後、真空下で管を封じきった。フェノキシル化合物の溶液を酸化剤と混合した後、ESR 石英管部分に移し、X-band ESR 装置(TE300、JEOL)で測定を行った。

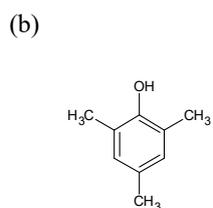
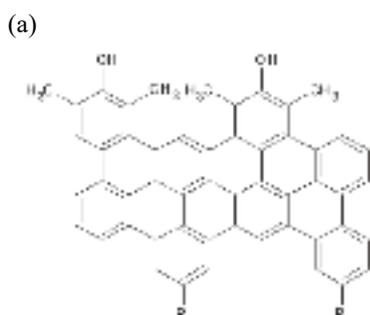


図 1. 化合物の構造式。(a) $\text{GNR}(\text{OH})_2$ 、(b)TMPPhOH。

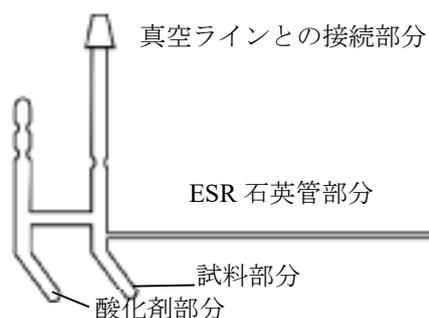


図 2. H 字型ガラス管の概略図。

3. 結果と考察

溶媒の選定、酸化剤との混合条件、混合後から測定までの時間、サンプルの色の変化等を検証した結果、溶媒によらず TMPPhOH は PbO_2 少量を加えしばらくして薄い黄色への変化が認められた際、期待されるヒドロキシラジカル(TMPPhO \cdot)に由来する ESR 信号が得られることがわかった。図 3(a)に TMPPhOH のトルエン溶液に酸化剤 PbO_2 を加え、数分経過した後に測定した ESR スペクトルを示す。過去の報告値(V. A. Ronginskii *et al.* 1985、ベンゼン溶媒中で計測)に基づくシミュレーションスペクト

ルと良い一致を示したため、TPhO•の発生を結論付けた。一方、PbO₂を溶液に対して多量に加えた場合、赤色に変化し、全く異なるパターンのスペクトルが得られた。これは複数段階の反応により別のラジカル種が発生したことを示唆する。

GNR(OH)₂のトルエン溶液に TPhOH の場合と同様に PbO₂を少量加えた所、薄い黄色の変化が見られたが、十分な強度の ESR 信号は観測されなかった。溶液は数十分の静置によって赤色へと変化し図 4 に示すような信号が得られた。観測スペクトルには線幅が異なる非対称な分布の信号が観測され、複数のラジカル種が混在しており、ラジカル種の構造の特定には至らなかった。三重項状態を有する化合物の ESR スペクトルには電子スピン間の相互作用による信号および $\Delta m_S = \pm 2$ の禁制遷移に由来する特有の信号が観測される可能性があるが、本サンプルについていずれの信号も観測することはできなかった。溶液の赤色への変化は PbO₂ との混合後長時間を経過した TPhOH サンプルでも見られたものであり、2 分子間の反応で生じたラジカル種または反磁性物質であるキノン構造の発生の可能性を示唆している(K. U. Ingold, 1961)。すなわち、複数段階のラジカル反応が進行していると言え、特により短時間で赤色に変化した GNR(OH)₂におけるラジカル種は不安定である可能性が高い。また、磁性を有する安定化合物の生成の可能性として GNR(OH)₂ の電解を考え、酸化還元電位の測定を行ったが、安定ラジカル種の生成には至らなかった。

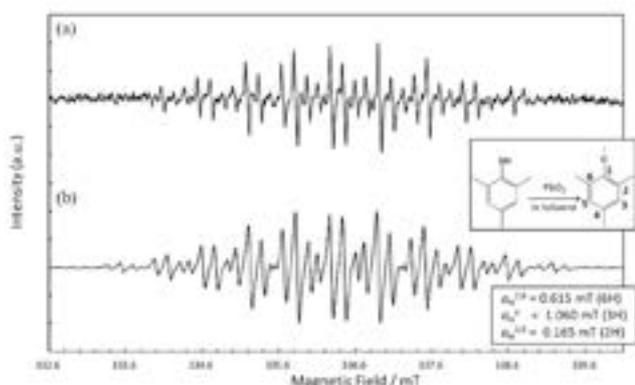


図 3 (a) TPhOH と PbO₂(トルエン溶液中)の混合後観測された ESR スペクトルと(b) シミュレーション。

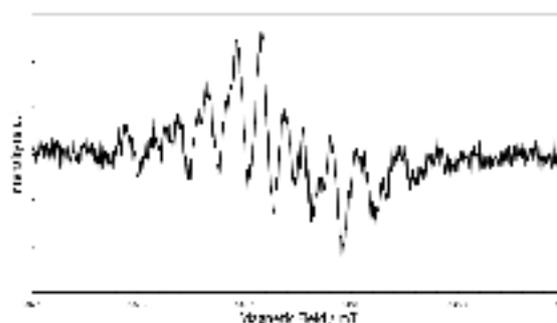


図 4 GNR(OH)₂ と PbO₂(トルエン溶液中)の混合後観測された ESR スペクトル。

4. まとめ

グラフェンナノリボン構造にフェノキシル基を2か所導入した化合物(GNRモデル化合物)を合成し、酸化剤によるラジカル発生を試みた。また、発生ラジカル種の構造を検証するのに ESR 分光法を用い、専用のサンプリング器具を作成し、2,4,6-トリメチルフェノールを用いて最適な測定条件の検証を行った。酸化剤 PbO₂を少量混合後数分静置し薄い呈色が認められた際、フェノキシル基の水素引き抜きが起こり生じたヒドロキシラジカルの発生が認められた。GNR モデル分子も PbO₂ との混合により複数のラジカル種発生が認められたが、2 か所のフェノキシル基のラジカル発生により期待された三重項状態に由来する特異な信号の検出はなされず、多段階反応が進行した可能性が高いと結論付けた。加えて電解による安定ラジカル種の生成が困難であることも確認された。今後は、より安定なラジカル種を発生する複数部位を導入した新たな化合物を合成し検証を進める必要がある。

5. 発表リスト

Y. Miyake, R. Kobata, S. Nobusue, K. Tajima, H. Sakaguchi, “Development and application of organic spintronics materials toward energy-saving devices”, The 12th International symposium of Advanced Energy Science, 7th, Sept. 2021, Web (Poster).

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

化合物の代わりに光子試薬・光子触媒を用いることができれば、物質を用いずに光化学反応を高効率化できる。これを目標に、量子最適制御理論に基づき最適なレーザーパルスの数値設計および最適な制御機構の解明を進めてきた。特に、光化学において重要な「分子の向き」の制御などに取り組み、ゼロエミッションに向けた基盤技術の確立を目指してきた。この制御では誘導ラマン遷移を用いるために、実際に分子に吸収されるエネルギーを非常に小さく抑えることができる。

化学反応では原子核の位置の組み換えが起こる。この時の原子核の動き、すなわち振動波束はポテンシャルの非調和性により空間的に広がってしまい（以下、位相緩和とよぶ）、選択性や反応確率を低下させる。したがって、振動波束の広がりを抑制できれば、反応の高効率化に向けた重要な知見を得られると期待できる。そこで本年度は、誘導ラマン遷移を用いた分子の振動波束の位相緩和の抑制制御を目指した。まず、ヨウ素分子の電子励起 B 状態に振動波束を生成し、遅延時間を変えて非共鳴の近赤外レーザーパルス（NIR パルスとよぶ）を照射した。その結果、遅延時間が振動波束の古典的な回帰点の内側または外側のタイミングかにより、位相緩和を抑制または促進することを見出した[1]。この実験結果を拡張し振動波束の位相緩和の完全な抑制を目指し、NIR パルスを最適制御法により数値設計した[2]。

2. 最適制御シミュレーション

非共鳴レーザーパルスによる振動波束の位相緩和の抑制として、実験との対応から図1に示すヨウ素分子の X , B 状態からなる2電子状態モデルを考える。まず、ポンプパルスを照射し B 状態に振動波束を生成する。ポンプパルスを変えて、異なる位相緩和時間を持った振動波束を生成し系統的に抑制法を調べる。また、強度の低いポンプパルスを仮定すれば、摂動法を使って「初期波束」 $|\chi\rangle$ を定義することができる。なお、時刻 t における規格化された B 状態振動波束を $|\psi(t)\rangle$ と表す。本研究では位相緩和の抑制を「 $|\psi(t)\rangle$ の形状が振動周期ごとに $|\chi\rangle$ に回復する」最適化問題として定式化する。ただし、NIR パルスの照射に伴う動的シュタルク効果による周期のずれが想定される。そこで、 $|\chi\rangle$ に形状が回復する振動周期に関しても、時刻を固定せずに最適な時刻を探索する。時間発展には split operator 法と FFT を、最適化には対称分割アルゴリズムを用いた。

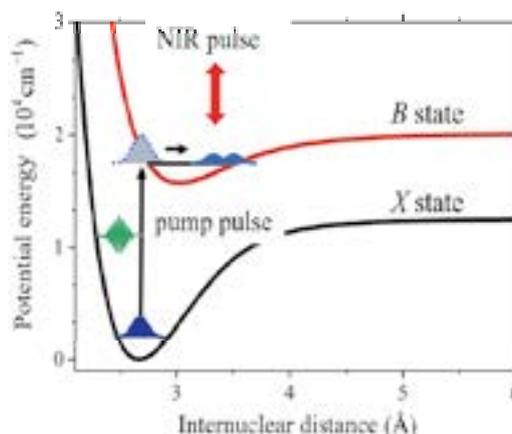


図1 I_2 のポテンシャルエネルギーとポンプパルス励起およびNIR制御

3. 結果

ポンプパルスとして時間幅 80 fs のガウスパルスを用いたときの最適制御シミュレーションの結果を図 2 に示す。非共鳴パルスを用いているので、サイクル平均した分極相互作用を仮定し、パルス包絡線関数を最適化した。ここでは、最適化した包絡線関数（以下、単に最適パルスとよぶ）を無次元化して表している。大まかに見積もって、電場強度 2.0 は実験で用いられたレーザー電場とほぼ同程度の強度である[1]。図 2(a)に示すように、最適パルスは振動周期に対応し、ほぼ等間隔に現れる。図 2(b)には NIR パルス有り・無しの場合で、重なり積分の絶対値の 2 乗 $|\langle \chi | \psi(t) \rangle|^2$ をプロットした。NIR パルスにより重なり積分の値の低下が抑えられていることがわかる。実際、重なり積分のピーク値をピーク数で割った値は 0.99 であり、高い精度で位相緩和が抑制されている。

図 2(c)からは、各振動固有状態の分布の変化は小さいことが分かる。これは、分布遷移を誘起してしまうと振動波束の形状が変化してしまい、制御目的が達成できなくなることからも要請されることである。一方、高強度のパルス照射にもかかわらず分布が変化しないことは、コヒーレント分布リターン (CPR) とよばれる現象からも解釈できる[3]。最も単純な例として 2 準位系を考える。遷移はブロッホ球でのブロッホベクトルの回転として記述できる。誘導ラマン遷移においては、動的シュタルクシフトを伴うために、回転軸がずれてしまい、ラマン共鳴条件からずれてしまうために分布遷移が誘起されにくい。最適パルスは CPR を利用して、分布遷移を伴わずに波束の位相だけを制御しているものと解釈できる。

図 2 の結果は、最適パルスの代わりにガウスパルス列を用いても位相緩和を効果的に抑制できる可能性を示唆している。そこで、振動周期ごとに約 8000 fs までガウスパルス照射し、重なり積分のピーク値をピーク数で割った値を求めた。各ガウスパルスの時間幅は [30 fs, 80 fs] の範囲で、無次元の振幅に関しては [1.5, 4.0] の範囲で計算している。広範囲のパラメータ領域で 0.98 以上の高い値が得られている。図には示していないが、パルスの照射タイミングを ± 10 fs の範囲でランダムに変えても、同様の高い値が得られることを見出している。抑制パルスの構造が単純かつロバストな制御であることから、本手法は非調和系における位相緩和の抑制法として、振動波束以外にも広く適用できると期待できる。特に、量子情報の分野での位相のずれに伴うエラーの抑制法への応用を考えている。

4. 参考文献

- [1] H. Katsuki, Y. Ohtsuki, T. Ajiki, H. Goto, and K. Ohmori, *Phys. Rev. Res.* **3**, 043021 (2021).
- [2] Y. Ohtsuki, T. Namba, H. Katsuki, K. Ohmori, *Phys. Rev. A* **104**, 033107 (2021).
- [3] N. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, L. K. Bergmann, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **52**, 763 (2001).

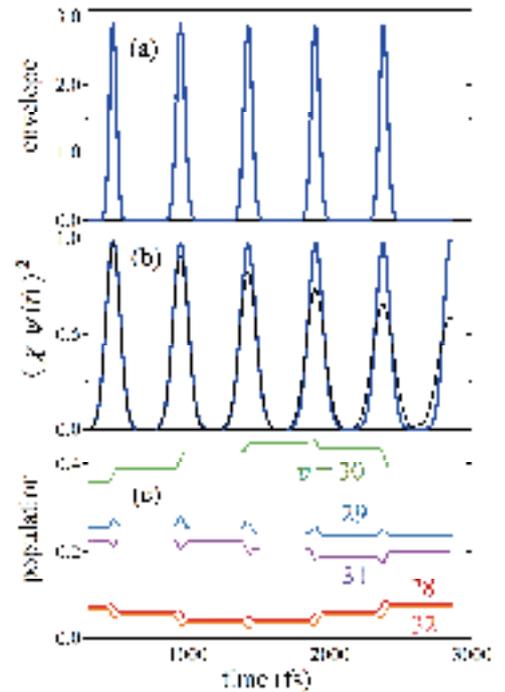


図 2 最適制御シミュレーションの結果 [2]。終時刻は 2850 fs。(a)最適パルスの包絡線関数（単位に関しては本文参照）、(b)重なり積分の絶対値の 2 乗の時間発展、(c)振動波束を構成している 5 つの主な振動状態の分布の時間発展。

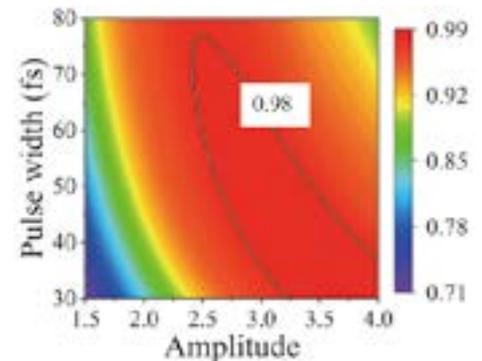


図 3 重なり積分の絶対値の 2 乗のピーク値の平均値に対する等高線プロット。約 8000 fs までの時間発展（16 個のガウスパルスは）の結果 [2]。

イオン照射したタングステンの水素添加による硬さ上昇の 照射温度依存性の解明

佐藤紘一¹, 上野健太郎¹, 清原篤史¹, 藪内聖皓², 笠田竜太³

¹ 鹿児島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

³ 東北大学金属材料研究所

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（核破碎中性子源）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データの蓄積が進められている。本研究グループでは電子線照射した多結晶タングステンに水素チャージを行うと硬さが上昇することが報告した。水素が材料の機械的特性を変化させることは一般に水素脆化としてよく知られているため、水素によって機械的特性が変化したとしても、核融合炉実機の構造材料が破壊することなく利用できることが求められる。多結晶材料では粒界の影響を受けて、硬さのばらつきがやや大きかったため、本研究では粒界の影響がない単結晶タングステンを用いた。イオン照射を行い、その後圧力を変えて水素チャージを行うことでタングステンの機械的特性の中でも特に硬さの変化に及ぼす水素の影響を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%の単結晶タングステン (t3.5×B21×L20mm) から直径 3mm、t0.5mm のディスク状の試料をレーザー放電加工により切り出した。この試験片両面を 9μm、3μm、1μm のダイヤモンドスラリーで機械研磨した。0.08μm のコロイダルシリカを用いて最終仕上げを行った。試料に対する欠陥の導入には京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置 (DuET) を用いた。6.4MeV の Fe³⁺ イオンを 6.59×10¹⁹/m² まで照射した (損傷量は損傷ピーク位置 (表面から約 1.7μm) で 5 dpa)。また、照射温度は 573 K であった。照射後に、鹿児島大学において、543K で圧力 0.1、5.8MPa の水素ガスに 100 時間曝して水素チャージを行った。硬さ試験には東北大学金属材料研究所に設置されている NanoIndenter G200 でバーコビッチ圧子を用いて試験を行った。連続剛性測定法 (CSM) を用いて、約 1μm までの硬さと深さのプロファイルを連続的に取得した (12 点)。試験温度は 298K (室温) で、ひずみ速度は 0.05/s であった。

3. 結果及び考察

図 1 にナノインデンテーション試験で得られた試料表面からの深さに対する押し込み硬さの変化を示す。イオン照射材はどの押し込み深さにおいても、未照射材に比べて硬くなり、水素チャージを行うことで更に硬くなった。図 2 に横軸を押し込み深さの逆数、縦軸に硬さの二乗を取ったグラフを示す。図 2 の横軸が 3μm⁻¹ から 5μm⁻¹ の範囲において、グラフ形状は線形であり、Nix-Gao モデルに従っている。そのモデルの表式は下記の通りである。

$$H^2 = H_0^2 + \frac{h^*}{h}$$

ここで、H は深さ h における硬さ、H₀ は無限深さにおける硬さ (バルク相当硬さ)、h* は圧子形状、せん断剛性率、H₀ に依存する代表長さである。図 2 から得たバルク相当硬さは、未照射材で 4.10 ± 0.59

GPa、イオン照射のみを行った材料で 7.09 ± 0.53 GPa、イオン照射後、0.1MPa、5.8MPa の圧力で水素チャージを施したそれぞれの材料で 7.98 ± 0.38 GPa、 8.24 ± 0.48 GPa となった。また、笠田らは下記の式において、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している。また、笠田らは下記の式において、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している。

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

図 3 に上記の式を用いて得たバルク相当硬さを示す。図 3 においても、押し込み深さが 200nm から 600nm の範囲で硬くなった。この結果は多結晶の試料を用いて行った結果と同様の傾向を示しており、照射欠陥（特に空孔集合体）が水素を捕獲し、水素を捕獲する前に比べて転位の移動を強く妨げるようになった結果であると考えられる。多結晶材と単結晶材の結果と比べると、粒界の影響を受けないため、未照射材の硬さは単結晶材の方が低かったが、照射材はどちらも同程度の値となった。照射材の硬さは照射欠陥による影響が支配的であり、ほぼ粒界の影響を受けなかった。

[論文発表リスト]

K. Sato, R. Kasada, A. Kiyohara, M. Hirabaru, K. Nakano, K. Yabuuchi, M. Hatakeyama, Q. Xu, J. Nucl. Mater. 560 (2022) 153483 (印刷中).

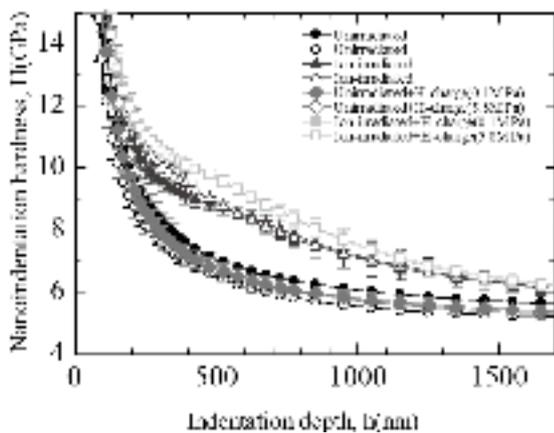


図 1 ナノインデンテーション硬さの違い

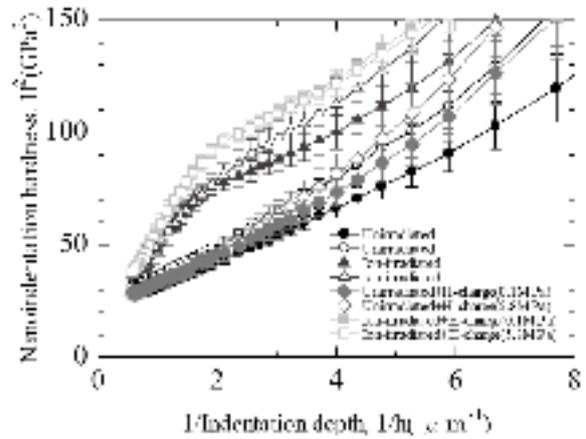


図 2 図 1 で示した試料の Nix-Gao プロット

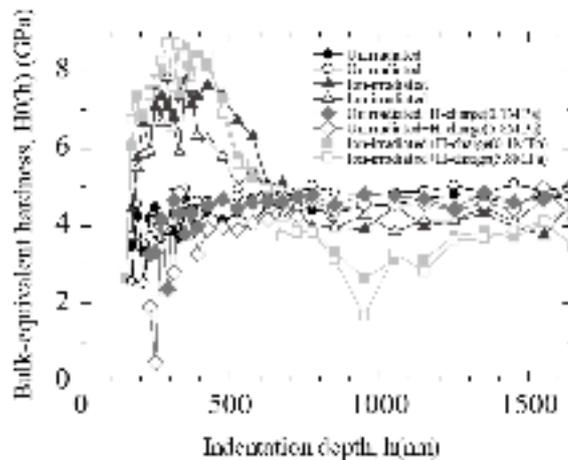


図 3 図 1 で示した試料のバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

イオン照射されたパイロクロア型酸化物中 の He および H 捕捉過程の解明

土屋文¹, 林慶知², 檜木達也², 藪内聖皓²

¹名城大学理工学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 諸言

フェライト鋼(α -Fe)にナノサイズの微細な酸化物粒子($Y_2Ti_2O_7$)を分散させた補強材料(NFAs)が核融合炉の構造材の候補の一つとして挙げられている。転位の運動の抑制が材料中に添加されたナノ微細 $Y_2Ti_2O_7$ 粒子によって促進され、材料強度が高まることが期待される。さらに、分散粒子がプラズマ粒子として照射されるヘリウム(He)、軽水素(H)等を捕捉し、ボイドスウェリング(膨張)や粒界脆化などを抑えることが期待される。本研究では、反跳粒子検出(ERD: Elastic Recoil Detection)法を用いて、 He^+ イオンおよび重水素イオン(D_2^+)照射された $Y_2Ti_2O_7$ 中の He および D 濃度を測定し、He が $Y_2Ti_2O_7$ 中に捕捉されることを確認するとともに、第一原理計算プログラム(VASP)を用いて、 $Y_2Ti_2O_7$ および α -Fe 中の四面体、八面体型格子間、酸素(O)および鉄(Fe)の空孔に捕獲された He による欠陥形成エネルギーを求め、 He^+ イオンおよび D_2^+ イオン照射された NFAs 中に捕獲された He および D の最も安定な占有位置を決定することを目的とした。

2. 実験

本実験では、TYK Co.によって作製された、寸法約 $\phi 8 \times 5t$ mm³、高密度(4.84 g/cm³)およびパイロクロア構造(pyrochlore-type structure)を有するイットリウム-チタン酸化物($Y_2Ti_2O_7$)試料が使用された。この試料を東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センターのイオンビーム照射チェンバー内に設置し、約 1.3×10^{-5} Pa 以下の高真空中で、室温においてコルトロン加速器からの 10 keV の He^+ イオンおよび D_2^+ イオンを約 1.0×10^{18} ions/cm² の照射量まで照射した。京都大学エネルギー理工学研究所に既存の電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、約 1.0×10^{18} ions/cm² の照射量までイオン照射された $Y_2Ti_2O_7$ の表面形態を調べた。次に、タンデム加速器からの 9.0 MeV エネルギーの酸素イオン($^{16}O^{4+}$)をプローブビームとした ERD 法により、イオン照射された $Y_2Ti_2O_7$ 中の He および D 濃度を測定した。また、図 1 に示すように、VASP 計算コードを用いて、He および H の 1 原子をパイロクロア型 $Y_2Ti_2O_7$ および体心立方晶の α -Fe 中の四面体および八面体型格子間、O および Fe 空孔に占有させた時の欠陥形成エネルギーを求めた。

3. 結果

室温および真空内において、10 keV のエネルギーで約 1.0×10^{18} ions/cm² の照射量まで He^+ イオンおよび D_2^+ イオン照射された $Y_2Ti_2O_7$ の FE-SEM 像より、直径約 1 μ m の粒子同士がどちらのイオンとも溶解して連結した形状になること

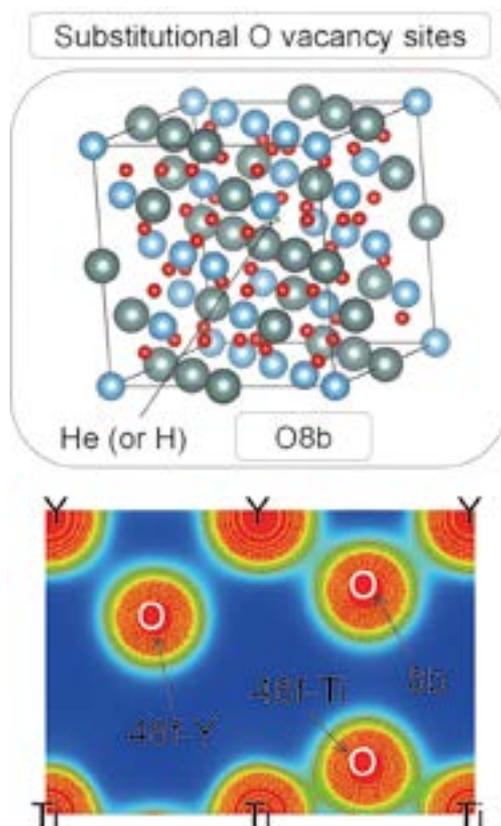


図 1 パイロクロア構造を有する $Y_2Ti_2O_7$ 中の構成元素(Y, Ti, O)位置および O 空孔に侵入した He あるいは H の占有位置。

がわかった。また、 He^+ イオン照射の場合、直径約 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子がわずかに形成されることがわかった。これは、イオン照射による弾性衝突断面積に依存すると考えられる。即ち、わずかな微粒子は、 He^+ イオン照射による弾き出し効果により生じたと考えられる。

次に、RBS および ERD 法を用いて、 He^+ イオンおよび D_2^+ イオン照射された $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の He および D 濃度分布を測定した。ERD スペクトルより、 He および D がイオン照射により $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中に捕捉されることが判明された。その 10 keV He^+ イオンおよび D_2^+ イオン(即ち、 5 keV D^+ イオン)の $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の投影飛程は表面から約 50 nm であった。 O^+ イオンの He に対する弾性衝突断面積は O^+ イオンの D に対する弾性衝突断面積よりも高いにもかかわらず、 D 捕捉濃度は He 捕捉濃度より約 3.5 倍程度高いこともわかった。これより、照射された D は $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の O 原子と結合して水酸基(OH)を形成していること、また、イオン照射による弾性はじき出しの効果で形成された O 空孔欠陥と結合していることが推測される。また、RBS スペクトルでは、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の構成元素である Y および Ti のブロードピークが観測され、それぞれのピークはイオン照射前後において変化しないことがわかった。これより、スパッタリングによる組成変化、 He および D の蓄積による $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の密度変化等は表面から約 50 nm の飛程領域において生じていないと考えられる。

次に、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ および $\alpha\text{-Fe}$ 中に挿入された He および H による欠陥形成エネルギーについて、VASP を用いて計算した。各位置に挿入された He および H の欠陥形成エネルギーの値がマイナスであるほど、 He および H はその各位置において安定で占有されることから、 He および H の両方とも、 $\alpha\text{-Fe}$ 中よりも $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の O 空孔を占有することがわかった。この結果は、 He および H は照射によって NFAs 中の $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ に形成された O 空孔に捕獲されることを示す。特に、 O 空孔に挿入された H の欠陥形成エネルギーは、 O 空孔に挿入された He の欠陥形成エネルギーよりも約 3 eV も低いことがわかった。この結果は、 He^+ イオンおよび D_2^+ イオン照射実験において得られた結果と似た傾向を示しており、照射された D は $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中にイオン照射による弾性はじき出しの効果で形成された O 空孔に捕獲されたことを結論づけている。さらに、 H および He の 1 原子をパイクロア型 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ および体心立方晶の $\alpha\text{-Fe}$ 中の四面体および八面体型格子間、 O および Fe 空孔に占有させた時の電子密度分布変化を図 2 に示す。図 2 中の赤および青色の部分、電子密度の高低を表す。 H 侵入の場合、構成元素の Y 、 Ti 、 O から H への電子移動が観測され、引力が H と他の構成元素間に生じることがわかった。一方、 He 侵入の場合、斥力が He と他の構成元素間に生じるため、 He は H よりも $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中に蓄積されないが、 O 空孔形成によって占有され易くなることがわかった。

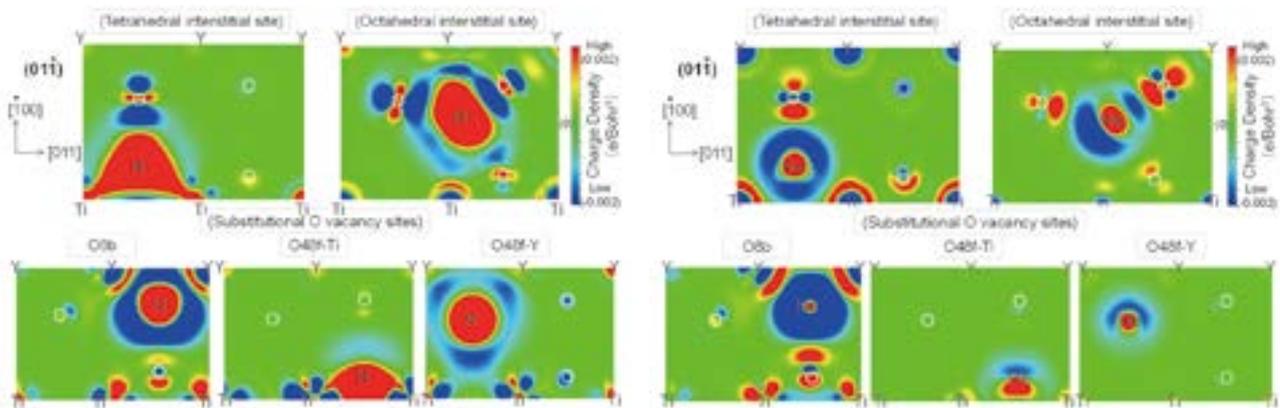


図 2 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の四面体(tetra.)、八面体(octa.)および空孔(sub.)位置に占有した H および He の電子密度分布変化。

本年度 発表リストについて

B. Tsuchiya, Y. Hayashi, T. Hinoki, K. Yabuuchi, “Trapping Processes of He and H in Ion-irradiated Nanostructured Ferritic Alloys (NFAs)”, 第 12 回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 令和 3 年 9 月 7 日, 京都大学

翻訳制御に関する配列特異的 RNA 結合蛋白質 Musashi1 と下流標的 RNA 複合体の溶液中立体構造解明

今井貴雄¹, Wei Hsun Tu^{2,3}, 神庭圭佑², 片平正人^{2,3}, 永田崇^{2,3}

¹慶應義塾大学医学部

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

1. 研究背景

バイオ燃料の利用増加に伴い、その合成の効率化と低価格化は非常に重要な課題である。これを達成するためには、遺伝子組換えによるバイオ燃料産生生物または細胞の効率的収得が有益であり、実際に遺伝子組換え酵母や大腸菌等によるバイオエタノールの産生等で開発が進められている。遺伝子組換え生物の効率化や安全性確保には、遺伝子改変の導入と同時に遺伝子の発現調節法の開発が重要である。そこで、多くの生物種で共通に利用可能な遺伝子発現調節法を開発すれば、様々なバイオ燃料産生法に応用できる。そこで、本研究では、ゼロエミッションエネルギーを達成するために、効率的なバイオ燃料産生の実現のための基盤技術として、新たな遺伝子発現調節法の開発を目指している。その中で、我々は RNA 結合蛋白質を用いた遺伝子の発現制御系に注目した。

RNA 結合蛋白質 Musashi1 は、種を超えて増殖性の細胞に発現し、その細胞の増殖性や特性を制御している。下流標的 RNA 配列は過去に申請者と世話人の共同研究によって発見され、「UAG」を骨格としていることが明らかとなっている。そこで、NMR 構造解析による Musashi1 結合配列の至適化と、それらの新規開発 RNA- Musashi1 の複合体の立体構造解析を行い、得られた構造知見により高機能性遺伝子発現システムの開発に繋げることが本研究の狙いである。

前回、Musashi1 (Msi1)の RBD1 及び RBD2 が各々認識する RNA 配列 (GUAG と UAG) を一つずつ含み、それらをつなぐリンカー配列の長さが異なる RNA オリゴマーを 10 種類合成した。そして、Msi1 RBD1-RBD2 との結合実験を行い、結合が強く、結合の化学量論比が 1:1 である RNA オリゴマーを 3 種類選別した。さらに、複合体において良好なスペクトルを与える (シグナルの数がより多く、シグナル強度がより均一) RNA オリゴマーを得た。今回は、この RNA オリゴマーと Msi1 との複合体を調製し、NMR 構造解析を開始した。

2. 実験

大腸菌タンパク質発現系により、¹³C, ¹⁵N 安定同位体標識した Msi1 RBD1-RBD2 領域を合成し、精製した。前回見出した RNA オリゴマーは化学合成した。これらの分子を 1:1 で混合し、NMR 試料とした。超高感度検出器を装着した BRUKER 600 AVANCE III により NMR スペクトルを 25°C で測定した。タンパク質の主鎖帰属のためには、2 次元 (2D) ¹H-¹⁵N HSQC, 3 次元 (3D) HNCO, 3D HNCA, 3D HN(CO)CA, 3D CBCA(CO)NH, 3D HNCACB、側鎖帰属のためには、2D ¹H-¹³C HSQC (脂肪族用, 芳香族用), 3D HCCH-TOCSY (脂肪族用, 芳香族用), 3D CCH-TOCSY (脂肪族用, 芳香族用), 3D HBHA(CO)NH, 3D (H)CC(CO)NH、距離情報取得のためには、3D ¹⁵N-separated NOESY-HSQC, 3D ¹³C-separated NOESY-HSQC (脂肪族と芳香族の領域を同時観測)を測定した。タンパク質と RNA との距離情報取得のためには、2D [F2]-filtered NOESY (図 1) 及び 2D [F1,F2]-double-filtered NOESY を測定した。スペクトルのプロセスは NMRPipe/NMRdraw により行い、スペクトルの解析、半自動的シグナル帰属、構造計算は、MagRO/NMRView/FLYA/CYANA 統合システムと SPARKY を用いた。構造モデルの描画及び解析は、MOLMOL 及び CHIMERA UCSF により行った。

3. 結果と考察

[^{13}C , ^{15}N] Msi1 RBD1-RBD2 と RNA オリゴマーの 1:1 複合体を調製し、NMR 構造解析を行った。まず、複合体中の [^{13}C , ^{15}N] Msi1 RBD1-RBD2 の主鎖帰属については、MagRO/NMRView/FLYA/CYANA 統合システムを用いて半自動的にいき、70 %程度完了した。引き続き、残りの主鎖帰属及び側鎖帰属を続ける予定である。一方で、シグナルの重なりが著しいスペクトル領域があったり、2D スペクトルではシグナルが観測されるが 3D スペクトルでは該当するシグナルが消失するケースが多く見られた。これは、複合体の分子量が約 25000 で、溶液 NMR の試料としては大きいことが理由だと考えられる。今後主鎖及び側鎖の帰属を完成させるためには、重水素化やアミノ酸残基特異的な安定同位体標識化を組み合わせた試料調製を行うことが有効だと考えられる。

複合体の立体構造決定に向けては、タンパク質と RNA との距離情報を取得するために、2D [F2]-filtered NOESY (図 1) 及び 2D [F1,F2]-double-filtered NOESY を測定した。図 1 に示すようにシグナルが複数個得られているため、今後解析が進めば分子間距離情報も取得できることがわかった。また、今回解析対象とした RNA オリゴマーが Msi1 RBD1-RBD2 と複合体を形成できるかどうかを検証するため、複合体モデルを構築した。我々は以前、Musashi1 RBD1 と RBD2 それぞれについて、単独での立体構造と、RNA 配列 GUAGU との複合体の立体構造を NMR 法により決定している [Ohyama *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, 2012; Iwaoka *et al.*, *Mol.*, 2017]。これらの構造情報を用いて構造計算を行った。得られたモデル構造を検討した結果、立体障害などが生じる心配がなく、現状の RNA のオリゴマーにより複合体の立体構造が決定できることがわかった (図 2 に一例を示す。)

4. 成果発表

- 1) Wei Hsun Tu, Keisuke Kamba, Takashi Nagata, Masato Katahira, Takao Imai, “NMR analysis of the three-dimensional solution structure of the sequence-specific RNA-binding protein Musashi1 involved in translation control of the downstream target RNA”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021 年 9 月 7 日-8 日, オンライン, ポスター

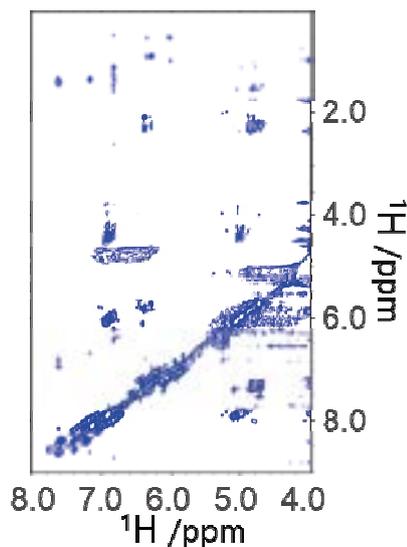


図1. 2D [F2]-filtered NOESYスペクトル。縦軸はタンパク質とRNAの情報、横軸はRNAの情報のみが得られる。このスペクトルとRNAの情報のみしか得られない2D [F1,F2]-double-filtered NOESY スペクトルを組み合わせることで、タンパク質—RNA分子間距離情報を得ることができる。

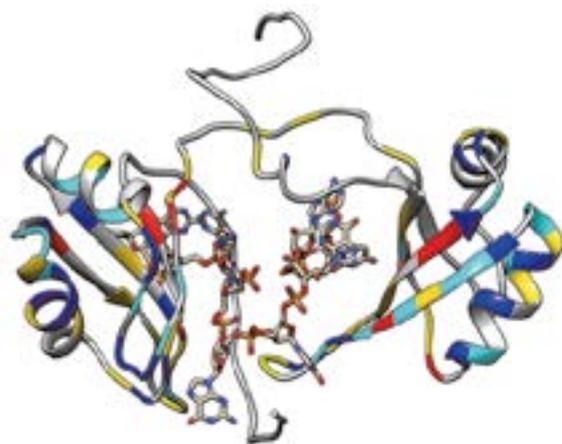


図2. Msi1 RBD1-RBD2領域とRNAオリゴマーの複合体構造モデル。構造情報は、RBD1:GUAG複合体及びRBD2:UAG複合体の構造決定で得られたものを用いた [Ohyama *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, 2012; Iwaoka *et al.*, *Mol.*, 2017]。この構造は複数得られたモデル構造の中の一つであり、現状では、RBD1:GUAG部位とRBD2:UAG部位の相対的な位置は決まっていない。

細胞内エネルギー代謝に関するタンパク質の 細胞内動態観察を可能とする基盤技術の創生

佐藤慎一¹， 稗谷隼世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

【研究背景と目的】

細胞は、核酸やタンパク質などの機能性生体分子の時空間的な発現量を絶妙に調整することで恒常性を保っている。それら生体分子の時空間的な動態や濃度変化を視覚的に捉えることができれば、複雑な生命現象を解明する上で大きな知見を得ることができる。細胞生物学研究において、これまでも様々な生体分子のイメージング法が利用されてきた。しかし、生細胞内の生体分子の動的・空間的な制御機構の大部分は未だ謎に包まれている。その一因は、細胞自身が生産する内在性の生体分子を天然のまま観察・解析するためのツールが少ないなど技術面の難しさにあった。誰もが簡便かつ合目的に利用可能な研究ツールの開発が課題であろう。本研究提案では、高い分子認識能を付加できる RNA の性質に着目し、細胞自身が生産する内在性タンパク質を生細胞内観察する方法の開発を目的とする。

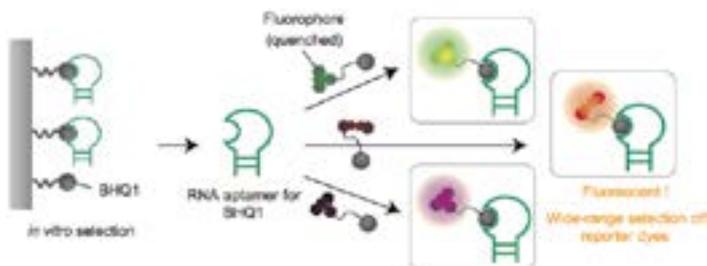


図 1. 蛍光化合物プローブと RNA アプタマーを利用した RNA 蛍光標識法

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. 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 アプタマーを蛍光標識することが可能となった(図 1)。また申請者は、この RNA 標識法を哺乳動物細胞内で任意の mRNA を観察可能な方法へと改良した [ACIE 2015, Chem. Commun. 2018] (図 2)。本研究では、BHQ1 認識 RNA アプタマーにタンパク質認識能を付与することで、生細胞内における内在性タンパク質検出法の開発を目指した。

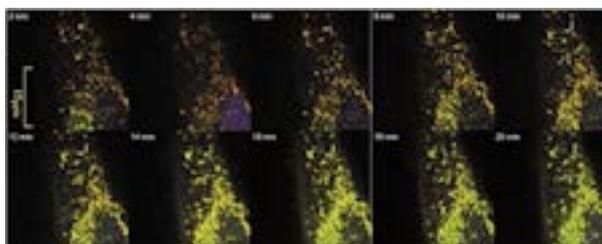


図 2. HeLa 生細胞内 mRNA の顆粒形成過程の可視化 (Chem. Commun. 2018)

【方法と実験結果】

：内在性タンパク質イメージング法の開発：

RNA 標的アプタマーは、BHQ1 認識ループと相補鎖形成を利用して選択的に標的 RNA を捕らえるアーム配列からなる。そのアーム配列をタンパク質を認識するアプタマーに置きかえることで、標的タンパク質存在下でのみ BHQ1 認識ループが安定化し、BHQ1 プローブを捕えることができるようなタンパク質標的アプタマーになると予想できる (図 3)。

申請者は、RNA 標的アプタマーのアーム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、 β アクチンタンパク質に対する In vitro selection を行った。In vitro selection において、 β アクチンタンパク質に結合する RNA アプタマーの溶出は、抗 β アクチン抗体を利用した。 β アクチンタンパク質の N 末端側と C 末端側を認識する 2 種類の抗体を利用した In vitro selection により、それぞれ異なる配列を持つ RNA アプタマーを取得することができた。得られた 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。

：プローブ結合性 RNA アプタマーによる生細胞内タンパク質イメージング：

生細胞内タンパク質検出には、BHQ1 クエンチャーと Cy3 をコンジュゲートしたプローブを利用した (図 3)。蛍光プローブは合成後、HPLC で精製し、共同利用機器 MALDI-TOF マスによって分子量を測定した。生細胞内の β アクチンタンパク質を本手法で観察するために、in vitro selection により得られた RNA アプタマーを、shRNA 発現ベクターである pSuper に組み込み、ヒト HeLa 細胞に形質導入することで細胞内に強発現した。次に、RNA アプタマーを発現した HeLa 細胞を蛍光プローブで処理し、 β アクチンタンパク質の観察を行った。その結果、生細胞内においてタンパク質認識アプタマーを発現している細胞で、固定細胞で観察されたもの (図 3 d) と同様の強い蛍光シグナルを観察することに成功した。また、アクチン重合・脱重合阻害剤の処理による細胞内の G-アクチン濃度の変化をリアルタイム観察することに成功した。その成果は、国際的学術論文に報告した (論文リスト 1)。

「論文発表リスト」

1. Pe, K. B., Yatsuzuka, K., Hakariya, H., Kida, T., Katsuda, Y., Fukuda, M., **Sato, S.**, RNA-based cooperative protein labeling that permits direct monitoring of the intracellular concentration change of an endogenous protein, *Nucleic Acids Res.*, *in press*
2. Hagihara, M., Shiroto, S., Igarashi, S., **Sato, S.**, Guanine-Tethered Oligonucleotides Restore Abnormal Protein Synthesis with a SNP Mutation in a 5'-UTR G-quadruplex of Human MSH2, *Chem. Lett.*, 50(10), 1806-1809, 2021

「口頭発表リスト」

1. **佐藤 慎一**, 生細胞内で RNA 機能を操作して生命現象を理解する, 岩手, 日本, 岩手大学, 理工学部セミナー, 2021 年 10 月 6 日

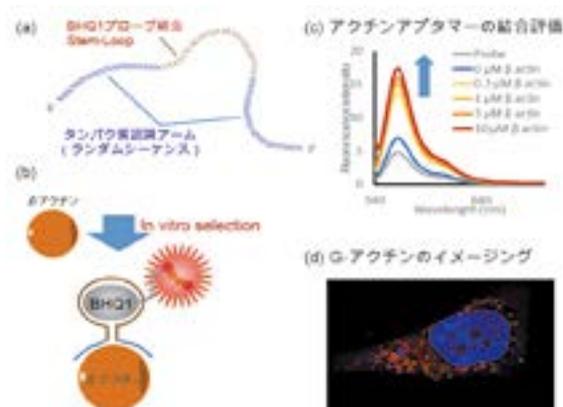


図 3. BHQ1 アプタマーによるタンパク質標識 (a) BHQ1 認識ループとタンパク質認識アームの配置 (b)標的タンパク質の検出モデル (c) in vitro 実験におけるアクチンタンパク質蛍光ラベル (d) 固定細胞でのアクチンタンパク質染色

中分子 VHH 抗体を援用した酵素活性制御の研究開発

高折晃史¹, 永田崇²

¹京都大学医学部附属病院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景と目的

草木バイオマスはバイオ燃料やバイオ化成品の原料資源として期待されている。しかし、草木バイオマスを原料として利用するには、前処理により効率よく分解し、しかも生成物が有用な構造を保持していることが重要である。これを実現するには、化学的・物理的にマイルドな前処理方法が好ましく、酵素法の開発が進められている。我々は、酵素に結合させることで活性や安定性が向上し、基質特異性も上がるなど、機能付加ができる物質の開発を試みている。そのために、アルパカの抗体に着目した。アルパカ抗体は VHH (the variable regions of the heavy chain of heavy-chain-only antibody) と呼ばれ、重鎖のみからなる。ヒト等の抗体と比べサイズは小さいが、抗原に対する特異的認識能と強い結合能は同等だとされる。サイズが小さいため、その遺伝子を免疫細胞から単離することで遺伝子情報ライブラリを構築し、*in vitro* でスクリーニングを行うことが出来るのが利点である。各種分解酵素に結合する VHH を取得し、その中から酵素の機能を向上させるものを選別するとともに、VHH に機能を装備させることも可能だと考えられる。VHH はサイズの的に溶液 NMR 法に適したサイズなので、立体構造を得ることで合理的な分子設計を行うことが出来ると期待される。

昨年度は、既に X 線結晶構造解析により立体構造が決定された VHH をモデルとして用い、VHH の NMR 構造解析が可能であることの検証を行った。そして、NMR 構造解析の効率化を図るため、NMR スペクトル測定、NMR スペクトル解析、立体構造解析の個々の手法と一連の流れを整備した。今年度は、*in-house* で取得した VHH について、我々の NMR 構造解析法が有効であることを示すために、例としてヒトの T 細胞に発現するレセプターを標的とする VHH を取得し、その NMR 構造解析を行った。

2. 方法

ヒトの T 細胞に発現するレセプター X を標的とする VHH、 α X-VHH の取得を行った。まず、レセプター X によりアルパカを免疫し、得られたリンパ球遺伝子から VHH 遺伝子を含むファージライブラリーを作製した。精製したレセプター X を用いてこの VHH ライブラリーをパニングし、結合親和性を有する VHH クローンを濃縮した。得られた VHH クローンの中から、レセプター X との結合が強いと思われるものを、ヒト細胞を用いたレポーターアッセイにより選別した。その中で特にスコアが高いものを α X-VHH とした。 α X-VHH の [¹³C, ¹⁵N] 二重標識体を大腸菌の系を用いて調製し、他核多次元 NMR スペクトルの測定、スペクトル解析及び立体構造解析を行った。

NMR 測定は、超高感度検出器を装備した BRUKER 600 AVANCE III により行った。他核多次元 NMR スペクトルは、主鎖帰属のために 2 次元 ¹H-¹⁵N HSQC, 3 次元 HNCO*, HNCA*, HN(CO)CA*, CBCA(CO)NH*, HNCACB*, 側鎖帰属のために 2 次元 ¹H-¹³C HSQC (脂肪族用, 芳香族用), 3 次元 HCCH-TOCSY* (脂肪族用, 芳香族用), CCH-TOCSY* (脂肪族用, 芳香族用), HBHA(CO)NH*, (H)CC(CO)NH*, 距離情報取得のために 3 次元 ¹⁵N-separated NOESY-HSQC, ¹³C-separated NOESY-HSQC (脂肪族と芳香族の領域を同時観測)を測定した。これらのスペクトルのうち「*」の付いたものは、ノンユニフォームサンプリング (NUS) を施し、測定時間を従来の 25%に短縮した。スペクトルのプロセスは NMRPipe/NMRdraw により行い、NUS を施したスペクトルのプロセスは、qMDD により行った。スペクトル解析 (ピークピッキング/ノイズ除去、主鎖帰属、側鎖帰属) 及び構造解析 (構造計算、半自動的 NOE 帰属) は、共同研究者等が開発した MagRO/NMRView/FLYA/CYANA 統合システムを用い、スペクトル解析と構造計算を同時かつ半自動的に行った。得られた構造の描画及び解析は、MOLMOL 及び CHIMERA UCSF により行った。

3. 結果・考察

本研究では、実際に取得したアルパカ抗体について、我々が昨年度構築した NMR 構造解析法を適用し、その方法が有効であることを示すことを試みた。そのために、ヒトの T 細胞に発現するレセプター X を標的とする VHH をアルパカから取得した。そして、ヒト細胞を用いたレポーターアッセイにより、レセプター X との結合が特に強いと考えられる α X-VHH を選別した。NMR 構造解析に必要な [^{13}C , ^{15}N] 二重標識体は、大腸菌の系により調製した。

昨年度構築した NMR 構造解析法では、性質の良いタンパク質であれば、測定に 10 日～1 週間、解析に主鎖帰属に 30 分～2 日、側鎖帰属に 1 日～1 週間、構造決定に 1 日～1 週間（一日平均 8 時間作業したとする）しか必要としない。 α X-VHH の NMR スペクトルは、シグナルの重なりが激しく、またシグナル強度にばらつきがあったため、性質があまり良くない部類のタンパク質であった。したがって、構造を得るまでに一ヶ月程度必要とした。得られた構造を検討したところ、 α X-VHH には長いループが存在し、それに含まれるアミノ酸残基や、このループに空間的に近いアミノ酸残基に由来するシグナルが上述した問題を引き起こしていた。

解析については、以上のような困難があったが、今回新たにシステムティックな解析プロトコルを整備することが出来た。その結果、主鎖及び側鎖の帰属がほぼ 100% 達成された(図 1)。さらに、距離情報に関しては 4000 個強収集することができた。図 2 と 3 に得られた立体構造を示した。非常に質の高い立体構造を得ることに成功した。このように、将来取得する予定であるバイオマス分解酵素に対する VHH の NMR 構造解析に向けて、NMR スペクトル測定、NMR スペクトル解析、立体構造解析の個々の手法と一連の流れを整備することが出来た。

3. 成果発表

- 1) Akifumi Takaori-Kondo and Takashi Nagata, "Research and development of enzymatic activity control using VHH antibody", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021 年 9 月 7 日-8 日, オンライン, ポスター

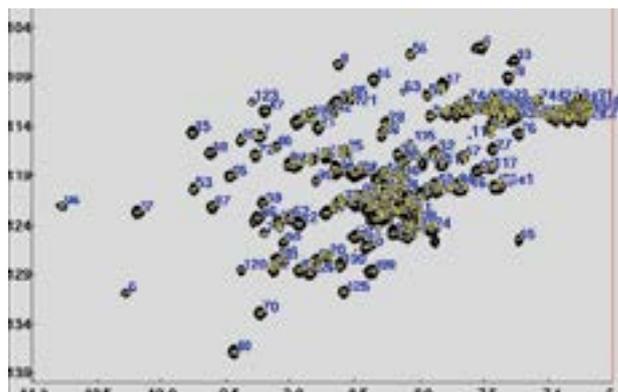


図1. α X-VHHの2D ^1H - ^{15}N HSQCスペクトル。ラベルは、該当するアミノ酸残基番号を示した。

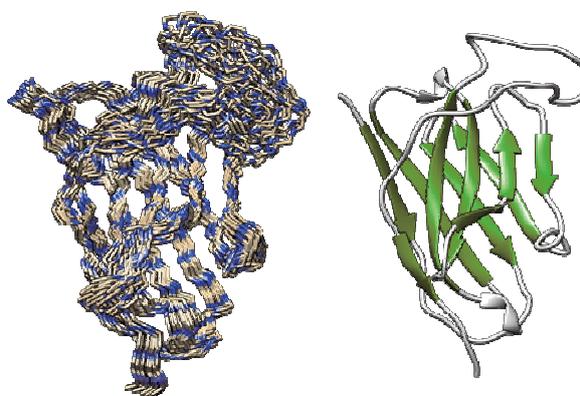


図2. α X-VHHのNMR構造。(左) 構造計算の結果、エネルギーの低い20個のモデルを重ね合わせた。ワイヤーモデルで主鎖のみ表示。(右) 最もエネルギーの低いモデルのリボンモデル。

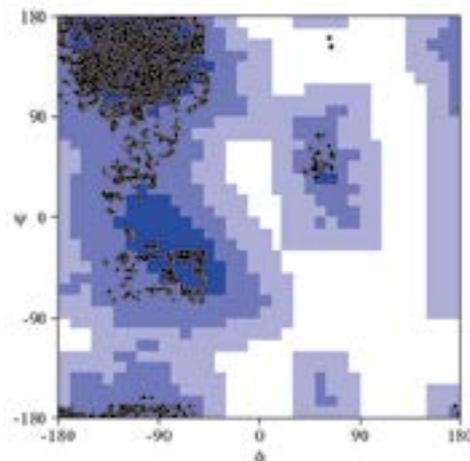


図3. アミノ酸残基の二面角 Φ 、 Ψ 二次元散布図(ラムチャンドランプロット)。 α X-VHHの20個のNMR構造モデルのアミノ酸残基は、好ましい領域70%、許容領域30%、準許容領域0.1%、好ましくない領域0.1%に分布した。

ヘリオトロン J における統計的モデリングを用いたプラズマ 時系列データ解析

稲垣滋¹, 長崎百伸², 小林進二², 大島慎介², Gavin Weir³, 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

³Max-Planck Institute

1. 本研究の目的

ヘリオトロン J では長年に渡り、同時多点によるプラズマ計測が進展し大量の時系列データが得られている。この大量なデータの粗視化や可視化が必要になる。データを"物理はシンプルである"という仮定のもと粗視化するには、何らかの統計学的情報量規準を定義し、その情報量規準を最小化する必要がある。このモデルを用いて、特に時系列データに着目し、データが内在するいくつかの時系列パターンを抽出する。この手法はこれまでの時系列データ解析の主要ツールであったフーリエ解析よりも、よりプラズマの非定常性、突発性、非線形性を表現できる。

本研究は、ヘリオトロン J の時系列データを用いて、このような新たな解析ツールの開発を行い、ヘリオトロン J プラズマの非定常性、突発性、非線形性を議論する。ヘリオトロン J では上述のように多くの時系列データが蓄積されており、更に、これまでの共同研究で行ってきた超高速オシロスコープを用いたデジタル ECE などの大規模データも有している。このようなデータセットが提供されているプロジェクトは国内でも少ない。このためヘリオトロン J での共同研究として実施する必要がある。

2. 関連 ECE 計測の時系列データ解析

本研究では関連によりランダムノイズを低減した ECE (Electron Cyclotron Emission) 計測から得られる時系列データの解析を行なった。ECE は電子温度に比例するため、ヘリオトロン J プラズマの電子温度の時間発展を観測している。図 1 に典型的な時間発展波形を示す。180ms で ECH によりプラズマが立ち上がり密度が $0.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ から $0.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ のへと上昇するのに伴い低密度高温状態から低温で定常な状態へと至る[1]。この定常状態の熱輸送の解明と改善が急務の課題である。赤線で示したのは物理アナログフィルターによりハイパス処理を行なった信号であり、電子温度の揺らぎ成分に対応する。プラズマの熱輸送は温度揺らぎが駆動している事が指摘されているため、この温度揺らぎを解析する。

226-296 ms のデータに対して Dickey-Fuller 検定を行い、p 値として 8.5×10^{-20} という非常に小さな値を得たため、定常性が確認された(非定常性が棄却された)。定常スペクトル解析としてハイパス信号にフーリエ解析を適用した。得られた定常パワースペクトルを図 2 に示す。10-20 kHz の帯域にピークが観測される。この帯域には様々な不安定性が存在するため線形不安定性によって励起された揺動と思われる。特に特徴的なのは

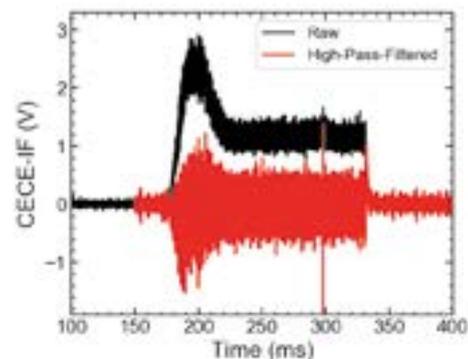


図 1 解析対象の乱流時系列データ

20-60 kHz 帯にてスペクトルが $1/f$ の依存性を示している点である。揺らぎのパワースペクトルが $1/f$ の特徴を示している場合、系は雪崩のような Self-Organized Criticality (SOC)を示している場合がある。SOC は長期記憶で特徴付けられるため、その特徴抽出を行った。

長期記憶をより定量的に示すためハースト数を評価した。今回は detrending moving averaging 法によりハースト数を求めた。まず、通常のデータ点 n_{sma} に moving averaging を行い、その時の標準偏差 σ を n_{sma} の関数として求めた。これを図 3 に示す。

$$\sigma^2(n_{sma}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(i) - \bar{f}_{sma}(i))^2$$

この時、標準偏差はハースト数 H と $\sigma(n_{sma}) \propto n_{sma}^H$ という関係を持つ、このため図 3 が両対数プロットであればその傾きがハースト数に対応する。図 3 は $H = 0.8$ であり、長期記憶を示す。緑線の部分は $H = 0$ であり、データが増加・減少を繰り返す事を示しており、ピットノイズ由来と考えられる。トカマクのエッジから SOL の領域、あるいは基礎プラズマにて $H = 0.7$ 程度が観測されている[2]。ヘリオトロン J プラズマでも有意に $H > 0.5$ であり、長期記憶を持つと言える。

系が SOC の特徴を有する場合、雪崩のような突発性を伴う場合がある。プラズマの場合は揺らぎのフロントの突発的径方向伝搬が予測されている。今回は揺らぎの変動を envelope から評価した。前述の 10-20 kHz 帯の揺らぎを対象とし、デジタルバンドパスフィルター(4 次のベッセル型)を適用してこの成分を抽出したのちヒルベルト変換により envelope を求めた。図 4 にその結果を示す。図から明らかなように、揺らぎの強度は時事刻々と変化し、突発的に振幅が大きくなっている事が分かる。この事から揺らぎのフロントの突発的ダイナミクスが示唆される。径方向伝搬を同定するためには径方向に離れた二点で相関 ECE を同時計測し、揺らぎの envelope のスパイクが径方向に相関を持つかどうかを観測する必要がある、今後の課題である。

[1] M. Luo, et. al., Plasma Fusion Res. **15** (2020) 2402038.
 [2] Z. Boyu, S. Inagaki, Y. Kawachi, Plasma Phys. Control. Fusion **61** (2019)115010.

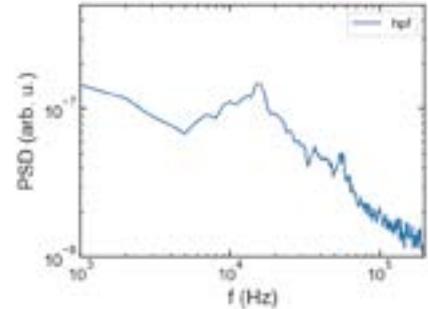


図 2 定常揺らぎのパワースペクトル

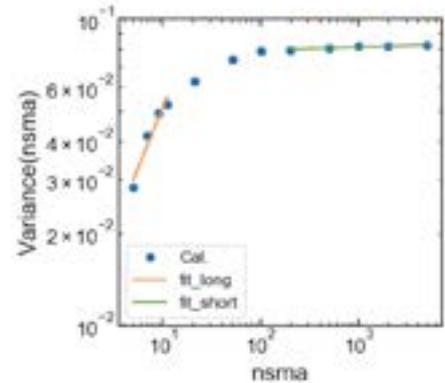


図 3 ハースト数の推定

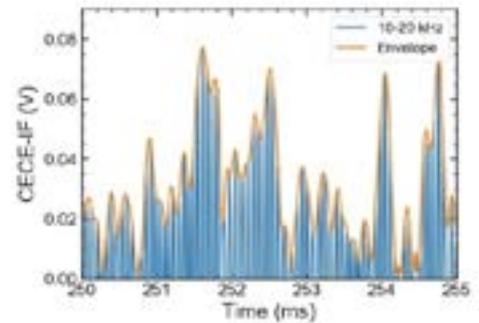


図 4 揺らぎの突発性

超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発とその機構解析

原田敦史¹, 中田栄司², 大槻高史³

¹大阪府立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岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科

1. はじめに

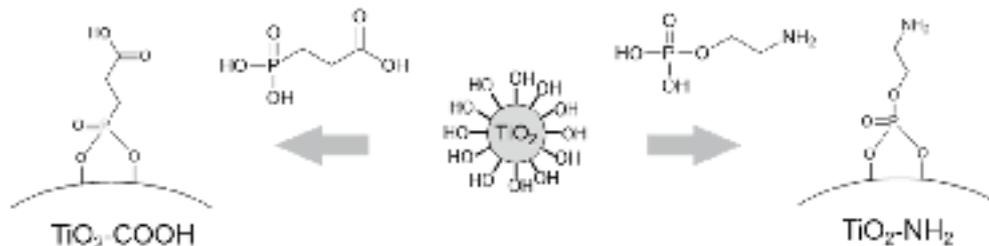
近年、タンパク質やRNAなどの生体高分子がもつ有用な特性を治療分野へ活用するために、合成化合物と組み合わせことで機能向上・付与を行う研究が数多く行われている。効果的な治療の実現においては、様々な課題があるが、その一つとして、薬物など治療効果を発現する物質を効率良く細胞質内へ導入する手法の開発が挙げられる。本研究グループでは、外部刺激依存的な生体高分子の細胞内導入法について検討を行っている。

外部刺激依存的に生体内の治療をしたり生理機能を誘導したりする手法が注目されている。なかでも、光は良く利用されるが、生体の深部に応用する場合には、光の到達深度に問題がある。その点、エコー診断等で用いられている1~20MHzの超音波は生体深部への適用において有望である。超音波に反応する化合物としては「音増感剤」が知られており、超音波に反応してROSを生じる。その中には、酸化チタンのような無機物質やフォトフリン、ヘマトポルフィリンなどのポルフィリン系色素やローズベンガルなどの有機色素がある。

各種キャリアを用いて細胞内に目的とする物質輸送を行う手法において、目的物質がエンドソームにトラップされるという問題がしばしば発生する。この問題の解決方法として、外部刺激に反応してROS生成を引き起こす物質をエンドソーム内に内包される方法が挙げられる。この方法では、エンドソーム膜の不安定化に必要な最小限のROS生成を引き起こすことにより、エンドソームからの目的物質の脱出だけを誘導することができる。そこで、本研究では、超音波と音増感剤とエンドソーム局在性分子の組み合わせでエンドソーム破壊（そして細胞質内への物質導入）を起こす方法について検討を行っている。本年度は、音増感剤として酸化チタンナノ粒子に着目し、表面特性の異なる酸化チタンナノ粒子を調製し、生体膜との相互作用への影響と超音波照射の効果について検討した。

2. 実験方法

酸化チタンナノ粒子分散液に、3-ホスホプロピオン酸、またはo-ホスホリルエタノールアミンを添加することによって、表面にカルボキシ基またはアミノ基を導入した酸化チタンナノ粒子（TiO₂-COOH、TiO₂-NH₂）を調製した（下図）。熱重量分析により表面修飾量を評価し、ゼータ電位のpH依存性からナノ粒子表面の荷電特性の違いを確認した。超音波照射による一重項酸素およびROS生成をSinglet oxygen sensor green (SOSG) と Hydroxyphenyl Fluorescein (HPF) を用い評価した。また、生体膜のモデルとして蛍光色素であるpyranineと消光剤を封入したEYPCリポソーム（Egg yolk phosphatidylcholine）を調製し、TiO₂-COOHまたはTiO₂-NH₂と混合し、超音波照射によって生成するROSによる膜不安定化によるリポソームからpyranineリリースを評価した。さらに、蛍光（FITC）標識TiO₂ナノ粒子を用いて共焦点レーザー顕微鏡観察により培養細胞（HeLa cells）との相互作用を観察し、超音波照射により細胞からのATPリリースを評価した。



3. 結果と考察

熱重量分析により同程度の表面修飾量であることを確認した TiO_2 ナノ粒子についてゼータ電位の pH 依存性を評価した (図 1)。どちらのナノ粒子に pH に依存したゼータ電位の変化を示し、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ は 2.3、 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ は 4.9 の等電点であることを確認した。また、*o*-ホスホリルエタノールアミンを用いた酸化チタンの表面修飾では、ホスホリル基とヒドロキシ基との反応だけでなく、アミノ基とヒドロキシ基間の相互作用による強い吸着を生じることが報告されている。そのため、生理的 pH (pH 7.4) 付近では、両 TiO_2 ナノ粒子の間に有意なゼータ電位の差は確認されなかった。

TiO_2 ナノ粒子の超音波照射による一重項酸素および ROS 生成能を比較した結果、表面修飾による影響は確認されず、一重項酸素を含む ROS 生成能が維持されていることが確認された。そこで、蛍光色素と消光剤を封入したリポソームを生体膜モデルとして用い、 TiO_2 ナノ粒子への超音波照射による脂質膜不安定化を評価した (図 2)。リポソームには蛍光色素と消光剤が封入されているため蛍光色素の蛍光強度が低下している。 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ の場合、リポソーム膜が不安定化され、蛍光色素と消光剤がリポソーム外へリリースされることにより蛍光強度が増大したのに対し、 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ では超音波照射による蛍光色素の分解と推測される蛍光強度の低下が観測され、リポソーム膜の不安定化は誘導されなかった。これは、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ の方が $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ に比べて、多くの TiO_2 ナノ粒子がリポソームを構成するリン脂質膜と相互作用し、膜近傍で効果的に ROS 生成したためであると考えられる。共焦点レーザー顕微鏡観察による培養細胞との相互作用の観察においても、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ の方が多く細胞表面に分布する様子が観察された。さらに、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ が細胞表面に相互作用している状態で、超音波照射を行うと、細胞からの ATP リリースが促進されることが確認された。これらの結果は、音増感剤の生体膜近傍への分布が、超音波照射によって生成される ROS による生体膜不安定化に影響を与えることを示すものである。

以上により、細胞内物質導入におけるエンドソーム脱出においてもエンドソーム膜近傍へ音増感剤が分布するキャリア設計を行うことが重要であることが示唆された。今後、この結果を踏まえたキャリア設計を行うことにより高効率な超音波誘導型細胞質内物質導入法の確立につなげたいと考えている。

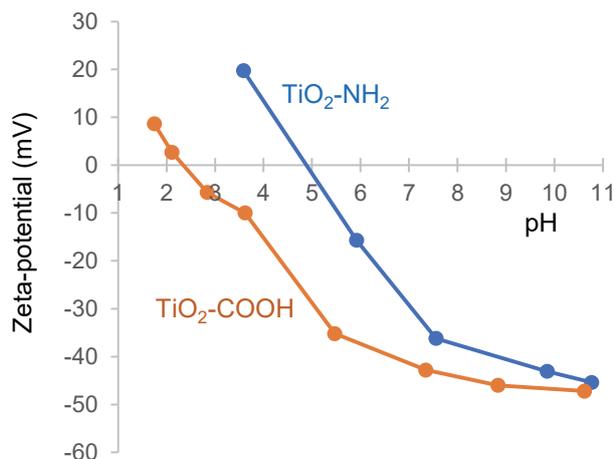


図 1 表面修飾 TiO_2 ナノ粒子 ($\text{TiO}_2\text{-COOH}$, $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$) のゼータ電位の pH 依存性

そこで、蛍光色素と消光剤を封入したリポソームを生体膜モデルとして用い、 TiO_2 ナノ粒子への超音波照射による脂質膜不安定化を評価した (図 2)。リポソームには蛍光色素と消光剤が封入されているため蛍光色素の蛍光強度が低下している。 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ の場合、リポソーム膜が不安定化され、蛍光色素と消光剤がリポソーム外へリリースされることにより蛍光強度が増大したのに対し、 $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ では超音波照射による蛍光色素の分解と推測される蛍光強度の低下が観測され、リポソーム膜の不安定化は誘導されなかった。

これは、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ の方が $\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ に比べて、多くの TiO_2 ナノ粒子がリポソームを構成するリン脂質膜と相互作用し、膜近傍で効果的に ROS 生成したためであると考えられる。共焦点レーザー顕微鏡観察による培養細胞との相互作用の観察においても、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ の方が多く細胞表面に分布する様子が観察された。さらに、 $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ が細胞表面に相互作用している状態で、超音波照射を行うと、細胞からの ATP リリースが促進されることが確認された。これらの結果は、音増感剤の生体膜近傍への分布が、超音波照射によって生成される ROS による生体膜不安定化に影響を与えることを示すものである。

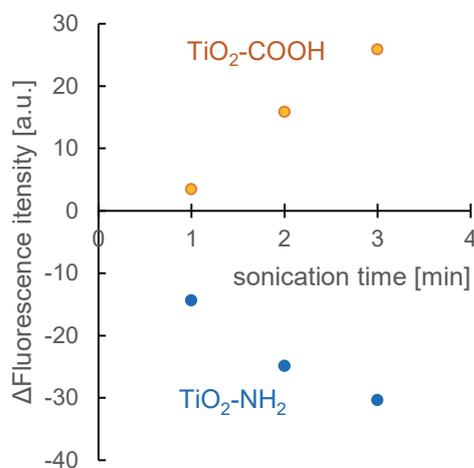


図 2 TiO_2 ナノ粒子への超音波照射によるリポソーム膜不安定化評価

自由電子レーザー発振中のコヒーレントエッジ放射 スペクトルの測定

清 紀弘¹, 全 炳俊², 大垣英明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. 研究目的

自由電子レーザー (FEL) はミリ波から X 線に至るあらゆる波長で発振可能であり、医療や材料評価、生命科学などの様々な学術・産業分野において利用されている。このように有用な FEL の安定発振技術開発に貢献するため、産業技術総合研究所は京都大学エネルギー理工学研究所と共同して FEL 施設である KU-FEL にて電子ビーム計測の研究を推進している[1]。電子ビームから放射されるテラヘルツ帯のコヒーレント放射には電子バンチの運動方向の電子分布情報が含まれており、スペクトルを測定することでその情報を抽出することができる。そこで、テラヘルツ帯コヒーレント放射源とそれを利用した電子ビーム評価技術を開発している。

FEL 直線部の下流偏向磁石にて発生するコヒーレントエッジ放射 (CER) は電子ビーム軌道軸に対して中空構造をしたドーナツ状の 2 次元強度分布を有しているため、軌道軸上にエネルギーが集中している FEL と分離することが可能である[2,3]。そこで昨年度、下流共振器鏡の上流 30cm の位置に中空平面鏡を設置して、FEL 発振中の CER 出力を測定することに成功した。FEL の共振器長を調整すると完全同期条件の前後で CER 出力が増減することが明らかになった。CER 出力が変化するときスペクトルが受ける影響を調べるため、今年度は共振器長と CER スペクトルの関係について実験を行った。

2. 実験方法

下流偏向磁石にて発生した CER は、その一部が中空平面鏡にて反射されて FEL 共振器から取り出され、有効直径 33mm の結晶石英窓を介して大気中に輸送される。中空平面鏡はアルミニウム製で、長径 21.2mm、短径 15mm の楕円形をした穴が開けられており、FEL 光軸に対して水平面内で 45 度傾けて挿入することで、FEL に対して直径 15mm のアパーチャーとして機能する。FEL 光軸と穴の中心が一致している場合、波長 6 μm の FEL に対する回折損失は 0.1%以下であり、中空平面鏡による FEL の損失は無視できる。FEL 光軸上の有効面積は 20 \times 20 mm² であり、共振器からの CER 取り出し効率は低い。

図 1 が示すように、大気中に取り出された CER ビームは焦点距離 1m の凹面鏡にて集光されて、インコネル蒸着したペリクルビームスプリッタを有する Michelson 干渉計に輸送される。干渉光はパイロ検出器 THz10(S&L 社)にて測定した。この検出器には厚さ 60 μm のブラックポリエチレンを貼り付け、FEL や高次光の影響を排除している。凹面鏡とビームスプリッタの間には干渉計とは別のペリクルビームスプリッタが挿入され、CER ビームの一部を取り出して CER 出力変動をもう一台のパイロ検出器にて測定した。

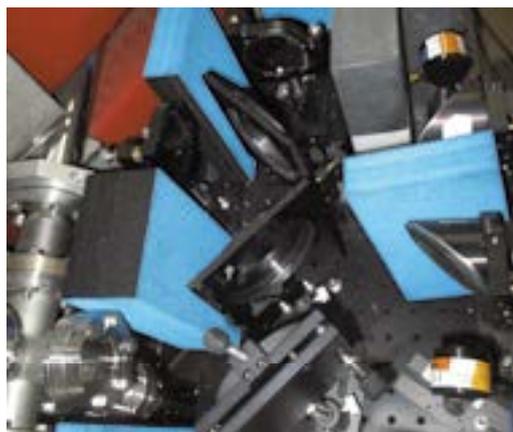


図 1 CER スペクトル測定系の写真

3. 実験結果

電子ビームエネルギー 37.3MeV、マクロパルス電荷量 0.67 μC の電子ビームを利用した。FEL 発振波長は 6 μm に設定し、制御室における最大 FEL 出力は約 22mJ であった。中空平面鏡による FEL の回折

損失はやや大きく、約 1%であった。これは、中空平面鏡の中心と FEL 光軸とが完全には一致していないことを示唆している。

昨年度実施した低エネルギー運転での実験と同様に、共振器長を調整すると CER 出力も $\pm 10\%$ 程度変動した。CER 出力は共振器長が完全同期条件から $5\mu\text{m}$ 短いところで最大になり、 $2\mu\text{m}$ 長いところで最小になった。いずれの共振器長でも FEL は十分な出力で発振していた。これらの共振器長条件における CER スペクトルを図 2 に示す。完全同期条件よりも負方向に共振器長をずらすとスペクトル全体が増大し、特に高周波数側で増大率が高い傾向があることが明らかになった。FEL 相互作用がこの増大をもたらしていることを明確に示すには、CER スペクトルのマクロパルス内時間発展を計測する必要がある。高時間分解能にて CER 出力を計測するにはダイオード検波器を使用して計測する必要があり、CER 取り出し効率を改善しなくてはならない。我々は中空平面鏡を含めた CER 計測系の改良を計画している。

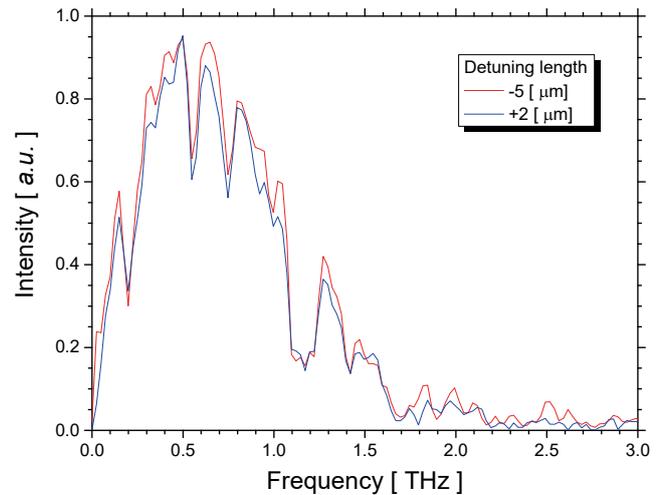


図 2 FEL 発振中の CER スペクトル。共振器長は完全同期条件より $-5\mu\text{m}$ (赤線) および $+2\mu\text{m}$ (青線) ずれている。

4. まとめ

FEL 共振器に挿入された中空平面鏡を使用して FEL 発振中の CER スペクトルを Michelson 干渉計を使用して測定した。CER スペクトルは共振器長に依存して変化し、完全同期条件よりも共振器長が短い時は共振器長が長い時に較べて高周波数成分に顕著な増大が観測された。今後は共振器から CER を取り出す効率を増大し、CER スペクトルのマクロパルス内時間発展を計測する予定である。

参考文献

1. N. Sei *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **832** (2016) 208.
2. N. Sei *et al.*, Phys. Lett. A **383** (2019) 389.
3. N. Sei *et al.*, Appl. Sci. **12** (2022) 626.

発表リスト

[論文発表リスト]

- ・ 清 紀弘、「コヒーレントエッジ放射が紐とく電子バンチ形状」、加速器 **18(2)** (2021) 72-80.
- ・ N. Sei, H. Zen, H. Ohgaki, “Peak Shift of Coherent Edge Radiation Spectrum Depending on Radio Frequency Field Phase of Accelerator”, Appl. Sci. **12** (2022) 626.

[口頭発表リスト]

- ・ 清 紀弘、小川 博嗣、早川 恭史、境 武志、住友 洋介、田中 俊成、早川 建、高橋 由美子、野上 杏子、山添 亮、木下 耀、大谷 昭仁、川島 雄介、金田 隆、全 炳俊、大垣 英明、「テラヘルツ帯コヒーレント放射源の新規開発と電子バンチ波形観測への応用」、日本赤外線学会第 29 回研究発表会、2020/10/30、オンライン (口頭発表)
- ・ 清 紀弘、「赤外自由電子レーザー施設における THz 帯コヒーレントエッジ放射源の開発」、2021 年度ビーム物理研究会、2021/12/2、オンライン (口頭発表)

NMR を用いた機能性ペプチドの開発に向けた研究

楠 英樹¹、永田 崇²、坂本泰一³、若松 馨⁴、浜口 功¹

¹国立感染症研究所 血液・安全性研究部

²京都大学エネルギー理工学研究所

³千葉工業大学先進工学部

⁴群馬大学 大学院理工学府

1. 背景

二酸化炭素の排出を抑え地球温暖化を防止することは重要な課題である。例えば、これまでの化石燃料からクリーンなバイオ燃料への変換が必要と考えられている。バイオ燃料となる植物の成長を制御したり、セルロースを糖化する細菌の増殖を制御する技術は、生態系への影響が少ないクリーンエネルギーとして期待される。しかし、コスト面や技術面でさらなる取り組みが必要である。いくつかのウイルスや細菌蛋白質は、宿主因子と相互作用して、細胞増殖機構を制御することが知られている。このような分子間相互作用を利用できれば、バイオ燃料となる植物の成長を効率よくコントロールできるバイオ技術開発につながる可能性が高い。B型肝炎ウイルス (HBV) X蛋白質 (HBx) は、そのBH3領域を介して、抗アポトーシス蛋白質 Bcl-x_L と直接相互作用し、HBV複製と細胞死を誘導する。以前、我々は、HBx BH3領域ペプチド (残基 101-136) が Bcl-x_L の疎水性コア領域に直接結合することを核磁気共鳴 (NMR) 法で解明した (Kusunoki *et al.*, *Biochem Biophys Res Commun* 2019)。我々の NMR 結果は X線結晶複合体構造の結果とよく一致していた。一方で、HBx の C 末側 34 残基が欠失した HBx (残基 1-120) では、がん化 (細胞増殖) を引き起こす。この興味深い現象に基づいて、本研究では C 末側が欠失した HBx BH3 領域ペプチド (残基 101-120) と Bcl-x_L の分子間相互作用を構造生物学的視点から明らかにすることを目的とする。

2. 方法

HBx BH3 領域ペプチド、Bcl-x_L、融合蛋白質の調製: HBx BH3 領域ペプチドの残基 101-136[HBx(101-136)]と残基 101-120[HBx(101-120)]は His-tag 付きユビキチン融合蛋白質発現系又は、GST 融合蛋白質発現系を用いて調製した。N 末側に His-tag を付加した Bcl-x_L 蛋白質は、Ni-NTA アガロースで精製した後、トロンピンで His-tag を切断した。Bcl-x_L は最終的に陰イオン交換カラムおよびサイズ排除クロマトグラフィーで調製した。HBx(101-120)と Bcl-x_L の複合体構造解析を容易にするため、HBx(101-120)と Bcl-x_L をリンカーで連結した融合蛋白質を調製した。この融合蛋白質は Bcl-x_L とほぼ同様な方法で精製した。必要に応じて、¹³C/¹⁵N および ¹⁵N で安定同位体標識したサンプルを調製した。

等温滴定カロリーメトリー (ITC) 解析: カロリーメーター (iTC₂₀₀) 装置を用いて、HBx(101-136)/Bcl-x_L と HBx(101-120)/Bcl-x_L の解離定数(K_d)をそれぞれ調べた。測定温度は 25°C で実施した。測定を 20 mM Tris-HCl (pH 8.0)、50 mM NaCl、0.5 mM TCEP-HCl の溶液中で実施した。

核磁気共鳴 (NMR) 解析: Bruker 社 500 MHz AVANCE III と 600MHz AVANCE III HD (極低温高感度プローブ装着) を用いて、測定温度 25°C 又は 35°C で実施した。測定を 50 mM リン酸カリウム緩衝液 (pH 6.8)、50 mM NaCl、1 mM DTT、10% D₂O、0.02-0.1 mM DSS の溶液中で実施した。最初に、¹⁵N で安定同位体標識した Bcl-x_L (0.1 mM) に HBx(101-120)を 0、0.5、1.5、4、8 当量加えた HSQC スペクトルをそれぞれ測定した。次に、¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120) (0.05 mM) に Bcl-x_L を 0、1、2 当量加えた HSQC スペクトルをそれぞれ測定した。最後に、複合体構造を決定するため、¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120)-linker-Bcl-x_L 融合蛋白質 (0.5 mM) の一連の 3 重共鳴 NMR 測定を実施した。

3. 結果および考察

最初に、Bcl-x_L のどの部分に HBx(101-120)が結合するかを解明するため、¹⁵N で安定同位体標識した Bcl-x_L に HBx(101-120)を 0~8 当量まで添加した 2D ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを測定した。そ

の結果、HBx(101-120)の存在下で、濃度依存的な Bcl-x_L の NMR 化学シフト変化を観測した。HBx(101-120)の添加によって変化した Bcl-x_L の残基をその構造上にマッピングしたところ、Bcl-x_L の疎水性コア領域に集中していた。この結果から、HBx(101-120)が HBx(101-136)と同じ Bcl-x_L 表面に結合している可能性が示唆された。しかし、HBx(101-120)は、HBx BH3 領域が Bcl-x_L に結合する上で必須となる疎水性 3 残基 Trp120、Leu123、Ile127 のうち、2 残基の Leu123 と Ile127 を欠失している。そこで、HBx(101-120)の疎水性 2 残基の欠失が Bcl-x_L との K_d にどのように影響するかを明らかにするため、HBx(101-120)/Bcl-x_L と HBx(101-136)/Bcl-x_L の ITC 解析を実施した。NMR と ITC 解析結果から、HBx(101-120)は HBx(101-136)よりも K_d が約 2.5 倍低下するものの、HBx(101-136)とほぼ同じ Bcl-x_L 表面に結合することが分かった。つまり、HBx(101-120)は、疎水性 2 残基の Leu123 や Ile127 とは異なるアミノ酸残基で Bcl-x_L に結合している可能性が示唆された。そこで、¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120) に Bcl-x_L を 0、1、2 当量添加して 2D ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを測定した。その結果、Trp120 の側鎖の化学シフト変化とともに、HBx(101-120)の主鎖のいくつかの化学シフト変化を観測した。HBx(101-120)には、疎水性残基として Phe112、Val116、Phe117 などがある。HBx(101-120) は HBx(101-136)とは異なる残基で Bcl-x_L の疎水性コア領域に結合している可能性が高い。今後、HBx(101-120)の主鎖の帰属を実施し、どの残基が Bcl-x_L の結合に関与しているかを明らかにする予定である。

現在、HBx(101-120)と Bcl-x_L の結合様式を詳細に解明するため、HBx(101-120)-linker-Bcl-x_L 融合

蛋白質の NMR 複合体構造解析を進めている。図 1 にこの融合蛋白質の 2D ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを示す。この融合蛋白質の分子量（約 21 kDa）を考慮すると、各シグナルはよく分離しており、良好な NMR スペクトルであった。HBx(101-120)/Bcl-x_L の複合体構造を解明できれば、ウイルス蛋白質 HBx と宿主因子 Bcl-x_L の分子間相互作用による細胞死および細胞増殖機構の一旦を解明できると期待される。さらに、本研究成果を応用することで、バイオ燃料となる植物の成長を効率良くコントロールするペプチドのデザインに役立つと考えている。

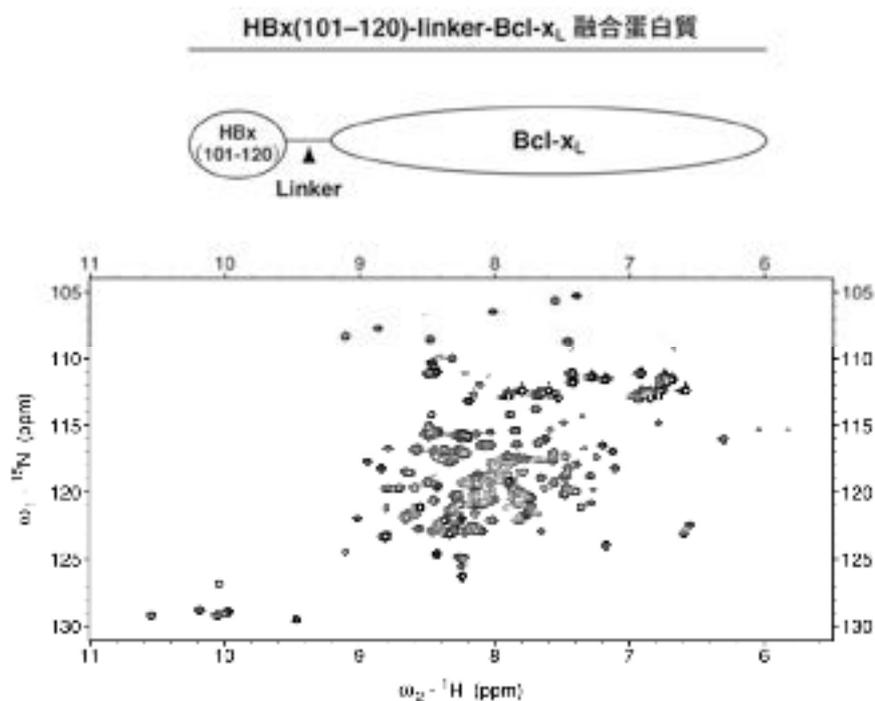


図 1 HBx(101-120)-linker-Bcl-x_L 融合蛋白質の 2D ¹H-¹⁵N HSQC スペクトル

4. 「口頭発表リスト」

H. Kusunoki, T. Nagata, T. Sakamoto, I. Hamaguchi, "Study for the development of functional peptides using NMR", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, September 7-8 2021, Institute of Advanced Energy, Kyoto University, ポスター

イオン照射されたジルコニウム合金の水素吸収特性

渡邊英雄¹, 藪内聖皓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

現在開発が進められている次世代炉の1つとして水冷却高速炉：RBWR(Resource-renewable BWR)がある。RBWRは、現行BWRよりも燃料被覆管の中性子照射量が局所的に増加し、応力・温度分布の非均質が拡大することである。本研究は、相対的に短時間でRBWR実炉心相当の照射量を模擬できるイオン照射試験を用いて、水素吸収量の増加要因として炉内滞在時間と照射量のいずれが支配的であることを明らかにし、RBWRへのジルコニウム合金被覆管適用性の確度を向上させることを目的とする。また、この研究を通して、冷却水（水素）・負荷応力等の複合環境子でのイオン照射試験手法を確立することで、原子力技術開発において費用や時間を要する割合の高い中性子照射試験を合理化し、原子力技術開発の効率化に広く寄与することをめざすものである。

2. 研究方法

本研究では、ジルカロイ2（46ppm水素含有）及びそのモデル合金として2種類のSn及びFeを添加した合金を作成した。これらの試料に対して、九州大学応用力学研究所タンデム加速器にて、400°C、50dpaまでのNiイオンを照射し、FIBを用いて断面試料を作成した。照射後組織のSTEM-EDS観察及び分析には、収差補正機能を有するARM200FCを用いた。また、60,300ppmの水素を予注入した試料を作成し、同様の条件にてイオン照射し、照射後の組織・組成の分析を実施した。イオン照射施設としてDuetの使用を予定している。九州大学応用力学研究所においても同様のタンデム照射施設があるが、京大Duetは高エネルギーのイオンの同時照射が可能であり、補完的な使用を検討している。

3. 実験結果

図1にジルカロイ2に400°C、50dpaまで照射後のSTEM-EDSによる元素マッピングの結果を示す。(a)に示す様に照射領域に存在したZr-Cr-Fe系の析出物からFeは既に消失している。また、(b)により析出物から消失したFeはC型転位ループ上に濃縮していることが分かる。図2は300ppm水素予注入後の内部組織の元素マッピング像及びSTEM-BF像を示す。矢印で示す様に成長した板状水素化物は主にZr-Cr-Fe系の析出物の界面上で優先的に形成され、析出物周辺には転位組織が発達している。以上の事から、RBWR照射条件下ではZr-Cr-Fe系の析出物は、水素化物の形成場所としても重要な役割を果たすが、照射により消失し、FeはC型転位ループ界面に偏析することが明らかになった。実機被覆管では、複雑な応力が働くことが多く、水素化物は外部応力や試料内の微小歪場の存在により、その形態が大きく変化することが予測される。今後はより実機環境に近い水素導入・照射法の開発が求められる。

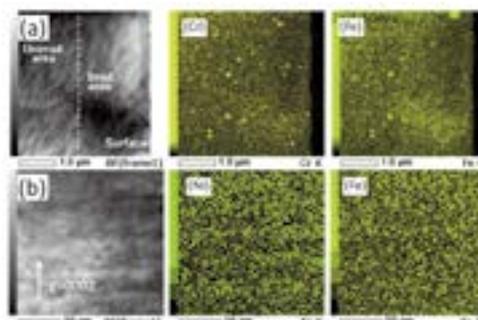


図1

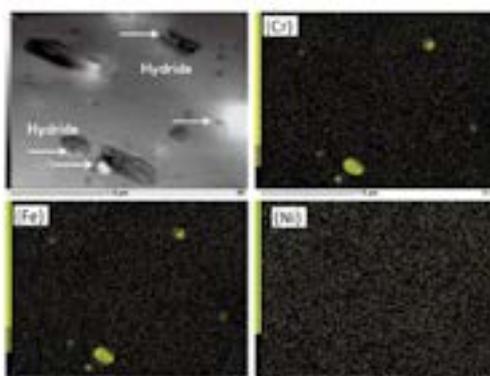


図2

図1．400°C、50dpa照射後のSTEM-EDS結果

図2．300ppm水素予注入後のSTEM-EDS結果

4. 結論

ジルカロイ 2 及びそのモデル合金に対して、高エネルギーイオンを 400℃、50dpa まで照射し、内部組織の観察を実施した。その結果、照射領域においては C 型転位ループが形成され、Zr-Cr-Fe 系析出物から固溶した Fe 元素の偏析が観察された。これらの偏析は、水素化物の形成場所となり、高照射領域での材料の挙動に大きな影響を与えるものと推測される。

表1 本研究に用いた試料

	Sn	Fe	Cr	Ni	H (wtppm)	Zr
Zircaloy 2	1.38	0.15	0.09	0.05	46	Bal.
Zr-1.5Sn	1.41	0.01	<0.01	<0.01	41	Bal.
Zr-1.5Sn- 0.3Fe	1.40	0.24	<0.01	<0.01	34	Bal.

成果発表

(論文発表及び学会発表)

- 1) K. Takahashi, H. Watanabe et al. Journal of Nuclear Materials, to be published.
- 2) H. Watanabe, K. Takahashi, K. Yasuaga, Y. Wang, Y. Aono, Y. Maruno, K. Hashizume, “Effects of an alloying element on a c-component loop formation and precipitate resolution in Zr alloys during ion irradiation”, Journal of Nuclear Science and Technology, 55, 2018; 1212-1224
- 3) 高橋, Zr 合金酸化膜の水素脱離挙動におよぼす照射損傷の影響, 日本原子力学会 2018 年春の年会予稿集, 2M10 (2018)
- 4) 渡邊ら, 複合イオン照射によるジルカロイ 2 の水素吸収特性, 日本原子力学会 2019 秋の年会予稿集, 2H11 (2019)

近接場光学顕微鏡を用いた単原子層物質中の励起子の 空間特性評価 ～光学測定系の構築とナノ光プローブの最適化～

酒井 優¹, 松田一成²

¹山梨大学 工学部 先端材料理工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

グラフェンから始まった原子層が単層から数層の極めて薄い材料系の研究として、遷移金属ダイカルコゲナイドなどの半導体原子層物質の光学特性が近年注目されている。従来から良質なバルク結晶や量子井戸などの半導体中では、光励起によって作られた電子とホールがクーロン相互作用によって束縛した励起子 (exciton) や荷電励起子 (trion) が観察される。通常これらは熱的效果を排除した極低温領域 (<50 K)において観察されるが、原子層物質中では極限的な 2 次元量子閉じ込め効果により室温においても安定した励起子や荷電励起子が存在し、従来の半導体とは様相の異なる励起子物性が発現する。さらに、材料の異なる複数の単原子層物質を積み重ねた複合原子層においては、特異な電気的・光学的性質が発現することも明らかとなるなど、原子層物質を利用した究極的に小さな省電力・機能性光電子デバイスへの応用を視野に入れた研究も盛んになりつつある。そのような新奇デバイスの実現に向けては、局所領域での光と物質の相互作用、物質中での励起子ダイナミクスなどの特性の理解が不可欠だが、原子層物質のナノスケール領域における励起子の時空間ダイナミクスは未だ十分に理解されていない。さらに、複合原子層においては原子層の面内における空間的な閉じ込め効果が注目されており、ナノスケール分解能の光学測定で得られる新たな知見が求められている。

そこで我々は、光学顕微鏡に比べて 1-2 桁高い空間分解能を有する近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM) を用いることで、~100 nm の分解能で原子層物質の光学観察を行うことを目指している。SNOM は、原子間力顕微鏡 (AFM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) と同じプローブ走査型顕微鏡 (SPM) であり、観察材料に適したナノ光プローブを選択することで、高空間分解能かつ高感度な光学観察を実現できる。本研究では、原子層物質のナノスケール観察に向けた SNOM 測定系及びナノ光プローブの最適化を行い、SNOM 観察の基本動作を確認することを目的として研究を行った。オリジナルのナノスケール観察技術によって、単一/複合原子層物質中における励起子の時空間ダイナミクスの解明へと繋げることを目指す。

2. 実験

本研究で用いる測定試料は、遷移金属ダイカルコゲナイドの 1 つで単層の二セレン化タンゲステン (WSe_2) である。粘着テープ剥離法により石英基板上に転写された WSe_2 の顕微鏡写真の一例を図 1 に示す。剥離・転写によって得られる試料には、単原子層と 2 層以上の多原子層が混在しているが、顕微鏡像のコントラストの違いにより単層領域の特定が可能である。なお、昨年度まではシリコン基板上に転写していたが、SNOM のナノ光プローブを近接させる際の位置合わせが困難であったため、本年度から両面が平坦な石英基板を用いた。これにより、単原子層領域とナノ光プローブの位置関係を顕微鏡下で透過配置により正確に合わせることが可能となった。

本研究で構築した SNOM 測定系の概略図を図 2 に示す。励起光源には He-Ne レーザー (中心波長: 632.8 nm, CW, TEM00)、検出には冷却 CCD 分光器 (焦点距離: 50 cm, グレーティング: 1200 本/mm)

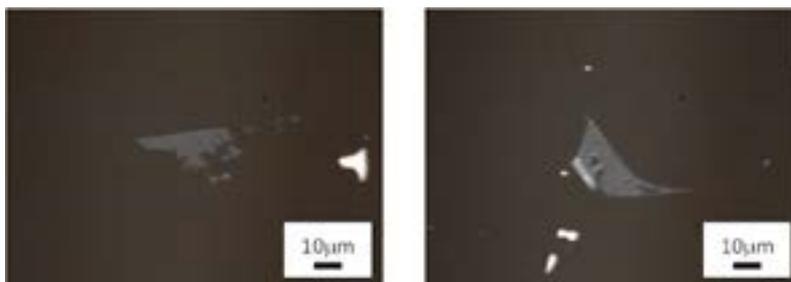


図1 石英基板上に転写された WSe₂ の顕微鏡写真

を用いた。測定試料は、正立顕微鏡の対物レンズ直下の薄型ピエゾ駆動 XYZ 透過ステージにセットされ、顕微鏡によって観察及びナノ光プローブとの位置関係の確認ができる配置となっている。ナノ光プローブには、本年度は緩衝弗化水素酸 (BHF) エッチングによって先鋭化した二段テーパ・開口型光ファイバプローブを使用した。二段階エッチングで作成した光ファイバの先端に Au スパッタリングによって金属膜を成膜した上で、押し付け法により開口を作成する。プローブは、音叉型水晶振動子 (振動数: 32.768 kHz) の片側に接着し、SPM コントローラを用いてシアフォース法により測定試料表面に近接させる。SNOM 測定を行う際は、ナノ光プローブは固定で、測定試料側をピエゾ XYZ ステージにより走査することでスキャン (走査測定) を行う。光学系は、励起光と発光の両方がナノ光プローブを介する “局所照射集光モード (Illumination-Collection mode; I-C mode)” による SNOM 観察が可能な測定配置となっている。

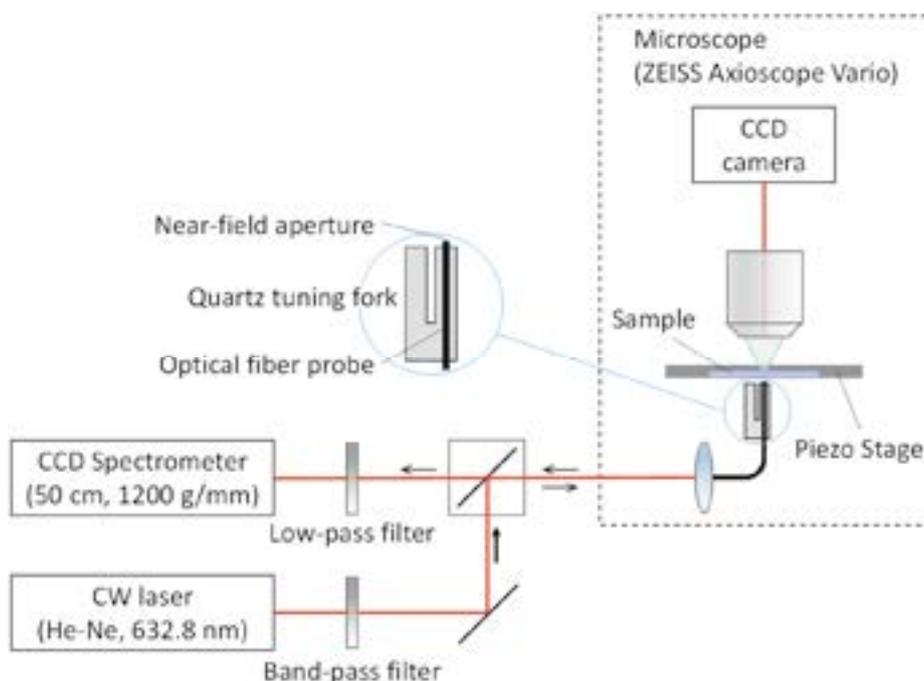


図2 SNOM 測定系の概略図

3. まとめと今後の展望

WSe₂ における励起子発光の高分解能観察を目指して、SNOM 測定系の構築とナノ光プローブの作製を行った。毛利・松田ら (PRB 90, 155449 (2014)) によれば、WSe₂ の励起子の空間広がり $1.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 程度と見積られている。SNOM 測定で励起子の広がり $1.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の大きさをより正確に求めるとともに、ナノスケール領域における発光エネルギー分布についても新しい知見を得ることを目指す。

Heavy-ion irradiation and post-irradiation annealing effects in explosion-welded CuCrZr/316LN joints for ITER application

(核融合炉用 CuCrZr/316LN 接合材の重イオン照射とアニール効果)

X. Yi¹, Z. Li¹, D. Geng¹, W. Han¹, P. Liu¹, K. Yabuuchi², S. Ohnuki¹, Q. Zhan¹, F. Wan¹.

¹School of Materials, University of Science and Technology Beijing

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

Explosion welded CuCrZr/316LN is a key type of joining interface for ITER first wall structural components. During service, they are subject to a max. ~ 10 dpa within a temperature range of 50 - 350°C, in addition to high thermal loads and high cycles of thermal fatigue. This project aims to investigate the effects of (heavy-ion) displacement damage on the joining interface of CuCrZr/316LN and unveil the following trends: defect types, size and number density at the interface; the diffusion mechanism of elements (the Kirkendall effect) in the presence or absence of radiation; the influence of dislocations, twins and residual stress distribution from the joining process upon interface damage microstructure.

2. Material and Procedure

Bimetallic plates of ITER grade Cu-0.64Cr-0.082Zr (wt.%) and 316LN austenitic stainless steels joined by explosion welding were sourced from Southwestern Institute of Physics. As-received materials were mechanically polished down to grit size 0.1 μm (colloidal silica) and then sent for irradiation. Heavy-ion irradiation: DuET 6.4 MeV Fe^{3+} , 1.1×10^{20} ions/ m^2 , (500 \pm 5)°C, 5 hrs, peak damage @1.5 μm , ~ 10.5 dpa. In-situ post-irradiation annealing: FIB-lift outs of as-irradiated specimen were annealed in for 400°C/30 min and 600°C/30 min respectively, followed by EDS analysis in JEM-ARM 200F. An additional PIA session was performed at 400-800°C for 30 min in ex-situ mode, owing to partial melting issue of FIB sample edges.

3. Main results

The key findings are summarized.

- 1) The CuCrZr/316LN joints have maintained good structural integrity after heavy-ion irradiation. No voids or cracks were observed.
- 2) A nanocrystalline interlayer, typically of < 1 μm in width was found in both heavy-ion irradiated and unirradiated regimes, connecting base materials on either sides. The interlayer consisted of mixtures of CuCrZr and 316LN grains, measuring 20-250 nm in size.
- 3) After heavy-ion irradiation, black-spot contrasts dominated the 316LN side of the joint, while loop/loop rafts and possibly Cr-rich precipitates coexisted on the CuCrZr side (see Figure 1).
- 4) Post-irradiation annealing of CuCrZr/316LN joints saw the onset of interlayer evolution at 400°C by means of grain boundary motion and Ostwald ripening effect, and further acceleration at $\geq 600^\circ\text{C}$. Structural collapse of the interlayer is expected at extended time scales (see Figure 2).
- 5) Fission neutron irradiation appeared more effective in the “dissolution” of CuCrZr/316LN interlayer structure than heavy-ion irradiation, due to high radiation defect survival rates and their trigger impact upon adjacent grain boundary motion.

Publications:

[1] X. Yi, Y.F. Du, D.C. Geng, Z.H. Li, W.T. Han, P.P. Liu, J.M. Chen, K. Yabuuchi, K. Yoshida, S. Ohnuki, Q. Zhan, F.R. Wan, Y. Nagai, “Heavy-ion irradiation and post-irradiation annealing effects in explosion-welded CuCrZr/316LN joints for ITER application”, *Materials Characterization*, Vol.178, 111252, 2021.

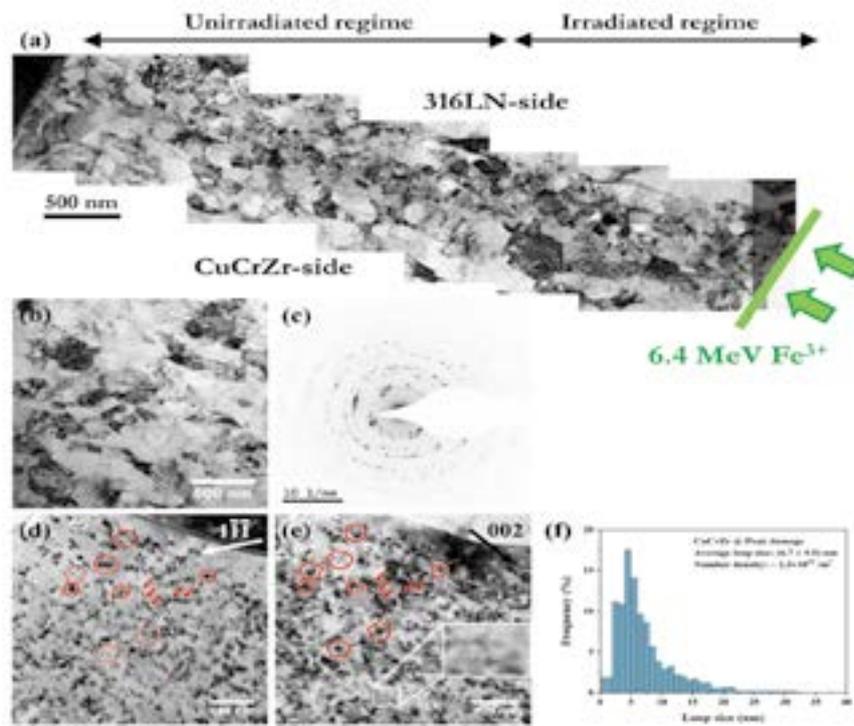


Figure 1. TEM characterization of damage microstructure in 6.4 MeV Fe^{3+} ion irradiated CuCrZr/316LN interface.

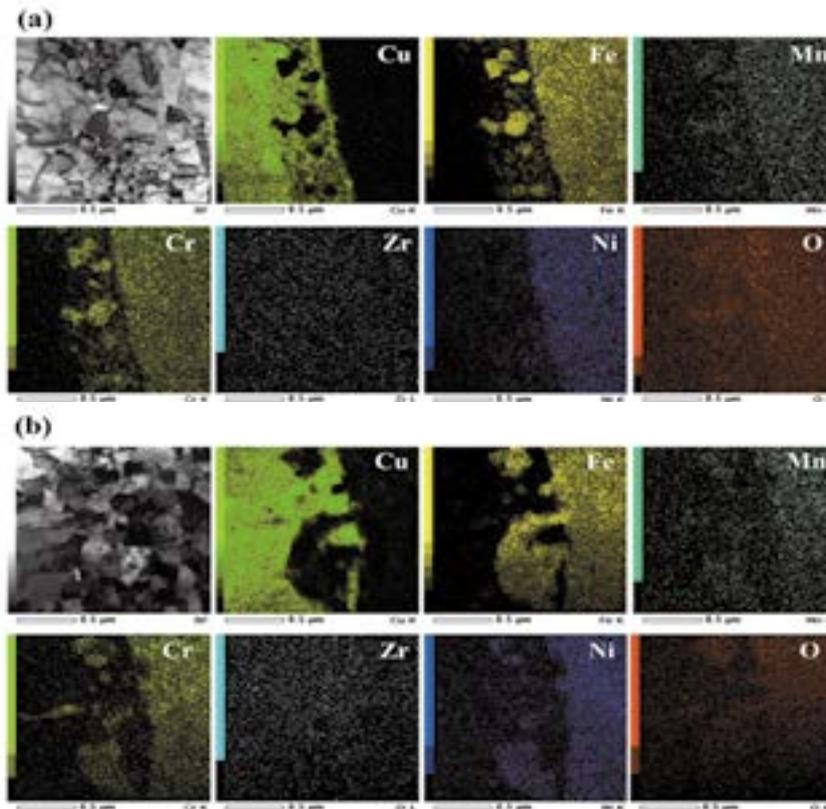


Figure 2. STEM bright-field micrographs and EDS mapping of post-irradiation annealed CuCrZr/316LN joint interface, after annealing at a) 400°C/30 min and b) 600°C/30 min, respectively.

プラズマ生成活性ラジカルと生物学的、化学的反応促進の 定量的相関

松浦寛人^{1,2}, トラントラングエン², ブイスアンニャットソン², 胡敏²,
朝田良子^{1,2}, 古田雅一^{1,2}, 土戸哲明¹, 坂元仁¹, 武村祐一朗³, 門信一郎⁴

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近畿大学理工学部

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

プラズマプロセスは20世紀後半に製造業の基盤技術として発展し、応用の対象が生体を含んだ医療、農業、環境保全の分野に広がってきている。申請者は、これまでに一連の研究課題で、これらの新しい分野に適用可能な、熱的に非平衡な大気圧プラズマ源の開発、分光法およびこれを補う計測法の開発を進めてきた。また、申請者のグループが開発改良しているプラズマ源を用いて、液中の有害化学物質の分解や大腸菌の不活化に大気圧プラズマジェットが生成する活性酸素ラジカルが有効な働きを示すことを見出してきた。本申請課題では、主に物理的原理に基づくプラズマ計測と、プラズマ照射液中の化学反応や細胞への生物影響への定量的な相関関係を詳しく調べることを目的とする。これにより、これまで主として物理的計測に基づいてなされてきたプラズマ源の実用規模のシステム設計が、より具体的な対象に最適化されるための知見が得られると期待できる。

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活性酸素ラジカルや分子イオンの挙動、ラジカル生成の効率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照射界面などのラジカル生成部と処理対象物質が含まれる液相内部のラジカル量、さらには対象とする細胞内部への輸送の相関を明らかにすることが重要になる。液中でのラジカルの生成輸送の理解はこれまで不十分であり、ラジカル量と生物影響の定量化の試みは限られている。効率よい大気圧プラズマの利用のために新たな計測法や理論モデルの開発に加えて、そのような基礎データの取得が求められている。

2. ラジカル捕捉剤の効果

PVA-KI をはじめとする化学プローブは、活性酸素(ROS)の生成や分布の可視化に有効であるが、どのROSが主として検出されているのかという点を調べるために、水酸基ラジカル(OH)のラジカル捕捉剤であるエチルアルコールをPVA-KIサンプルに混ぜて、プラズマ照射を行い、その影響を調べた。図1は、エタノール量を増加させると吸光度の変化が小さくなることを示している。この結果は、PVA-KIの呈色反応に一番寄与するラジカルがOHであることを意味している。

図1では、3~3.5mLのエタノールがプラズマ照射で生まれたOHを完全に打ち消しているが、このエタノール量で、異なる照射条件でのPVA-KIの反応の定量化に使うことを検討している。

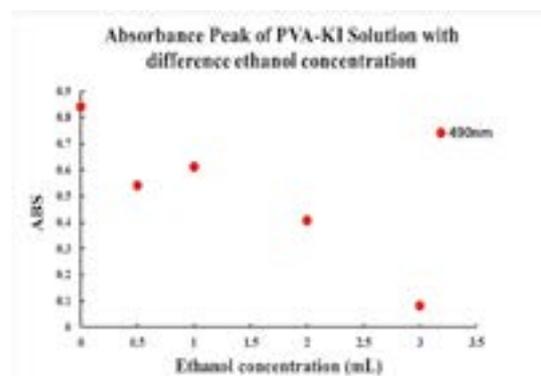


図1 プラズマ照射されたPVA-KIの吸光度ピーク強度に対するエタノール添付の効果。

3. サンプル温度の効果

放射線の化学線量計の先行研究では、照射後の PVA-KI を加熱することにより呈色反応が反転されると報告されている。図 2 は単一のサンプルに、1 分間のプラズマ照射、摂氏 60 度への加熱、室温への冷却の過程を 3 回繰り返した時の吸光度スペクトルの変化を示す。

プラズマ照射直後(Plasma1-3)や加熱直後(Heating1-3)のスペクトルは、3 回の繰り返して再現しているが、冷却後のスペクトルは回数ごとに微増している。その後の恒温槽を使ったより精密な実験で、呈色の原因となる錯体を高温で分解するのにかかなりの時間 (~1 h) を要することが確認された。

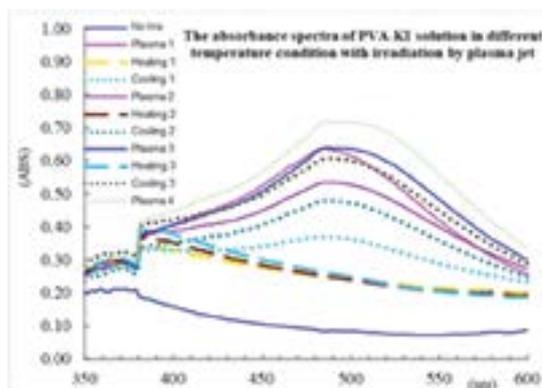


図 2 プラズマ照射、加熱、冷却された PVA-KI の吸光度スペクトルの履歴。

[論文発表リスト]

H.Matsuura, T.N.Tran, B.Oanthavinsak, J.Sakamoto, Y.Takemura, R.Asada, M.Furuta, “Reactive radical study using the polyvinyl alcohol–potassium iodide solution as a new chemical probe”, *Plasma Medicine*, 11,31-40, 2021, DOI: 10.1615/PlasmaMed.2021040820.

[口頭発表リスト]

胡敏, トラントラングエン, 坂元仁, 松浦寛人, “プラズマ照射水中のポリビニルアルコール-ヨウ化カリウム反応に対するラジカルスカベンジャーの効果”, 第 38 回プラズマプロセッシング研究会, 令和 3 年 1 月 27 日, オンライン.

H.Matsuura, M.Hu, B.Oanthavinsak, Trung Nguyen Tran, R.Asada, M. Furuta, Y.Takemura, “Study on chemical probe reaction mechanism with radical scavenger”, 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 8, 2021, Nagoya University-online, (ポスター).
トラントラングエン, Oanthavinsak Bounyang, 坂元仁, 松浦寛人, “長時間大気圧プラズマジェット照射のためのアルゴンプラズマ源温度上昇の抑制”, 電気学会プラズマ研究会, 令和 3 年 7 月 8 日, オンライン.

B.Oanthavinsak, T.N.Tran, H.Matsuura, J.Sakamoto, Y.Takemura, R.Asada, M.Furuta, “Visualization of Chemical Probes with PVA-KI Solution in the Room and Cool Temperature by Atmospheric Plasma Jet”, 8th International Conference on Plasma Medicine, August 2-6, 2021, online, (ポスター).

T.N.Tran, B.Oanthavinsak, H.Matsuura, “Comparison of Two Electrode Configurations to Produce Non-Thermal Plasma Jet in Biomedical Applications”, 8th International Conference on Plasma Medicine, August 2-6, 2021, online, (ポスター).

T.N.Tran, M.Hu, H.Matsuura, “Monitoring of Reactive Oxygen Species Generation with PVA-KI Probe by Argon Plasma”, 74th Annual Gaseous Electronics Conference, October 4-8, 2021, Huntsville(USA)-hybrid, (ポスター).

胡敏, トラングエン, 坂元仁, 松浦寛人, “Effect of radical scavenger on Polyvinyl Alcohol-Potassium Iodine reaction in plasma irradiated water”, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 10 日, オンライン.

M.Hu, T.N.Tran, J.Sakamoto, H.Matsuura, “Effect of sample temperature on Polyvinyl Alcohol-Potassium Iodine reaction with reactive oxygen species in plasma irradiation”, 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, December 10, 2021, Taipei(Taiwan)-hybrid.

長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究

羽島良一¹, 全炳俊², 大垣英明²

¹量子科学技術研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

極めて高い強度で集光した超短パルスレーザーによる原子、分子のトンネル電離では、イオン化した電子がレーザー場から受け取るエネルギーがレーザー波長の 2 乗に比例して大きくなり、高次高調波の短波長化などにつながるため、長波長赤外 (8~15 μm) における強光子場科学研究が望まれている。FEL を用いれば、固体レーザーでは実現が困難な、幅広い波長領域での実験が可能となることから、本研究では、これまでに実験データのなかった、長波長赤外領域の超短パルス強光子場における分子、原子のトンネル電離を含む反応を調べることを目的とする。

2. 実験

KU-FEL (熱陰極運転モード) にて波長 10 mm の超短 FEL パルス (時間幅 270 fs) を生成し、これをセル中に封入したガス中で集光し、ガスの発光現象を観測した。集光には Ge 非球面レンズ (焦点距離 12.5 mm) を用い、発光の測定は、ファイバークップル分光器 (ASEQ LR1-B) によるスペクトル取得、および、光電子増倍管を用いた時間波形の取得を行った (図 1 参照)。ガスは窒素、アルゴンを用い、圧力 6×10^4 Pa から 1.7×10^5 Pa の範囲で実験を行った。なお、FEL 運転は、パルスあたりエネルギーが最大、パルス時間幅が最小となる条件 (共振器の完全同期長発振) にて行った。

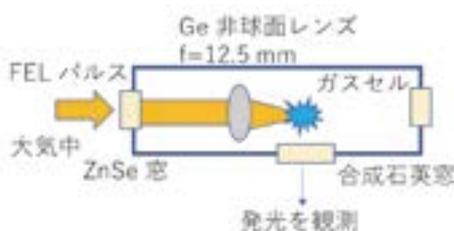


図1 実験体系

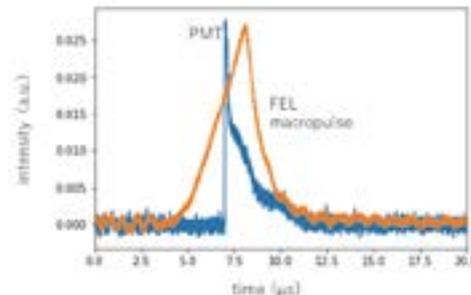


図2 発光の時間波形の例 (N_2 ガス)

3. 実験結果

PMT で測定した発光の時間波形の例を図 2 に示す。FEL マクロパルスの立ち上がり部で強い発光が瞬間的に起こり、急峻な減衰、引き続いて緩やかな減衰が見られる。また、発光と同時に破裂音が観測されることから、発光は放電現象を伴うと考えられる。強い発光が起こるタイミングは一定でなく、マクロパルスピーク前後のランダムなタイミングで発光が起こる様子が観測された。また、図 3 に示すように、発光には FEL パルス強度の閾値が存在した。

図 4 に発光スペクトルの例を示す (N_2 ガス)。主要なピークは窒素の 1 価イオン (N-II) の発光線として同定された。

集光スポットサイズは、エッジスキャン法による測定から $w_0=12\text{-}15$ mm と求められた (w_0 は強度が $1/e^2$ となる半径)。FEL ミクロパルスエネルギーを 4 mJ とした時、集光点におけるピーク強度は $0.7\text{-}1.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ となる。

4. 考察

レーザーパルスによる気体の放電発光は 1960 年代から研究されており、放電発光のメカニズムは以下のように説明されている。まず、放電の種となる電子が宇宙線などによる気体の電離で生じ、この電子がレーザー光子と原子核との三体衝突（逆制動放射）で加速され、十分に加速された電子が原子に衝突することでさらなる電離が起こる。これを繰り返すことで電子数が雪崩的に増大し、電子が一定の密度を超えた時点で放電が起こる。

われわれの実験では、宇宙線によるガスの電離（約 2 イベント/s/cm³）では種電子の生成を説明できず、また、発光に FEL 強度の閾値があることから、種電子は FEL パルスによるトンネル電離で生じていることが示唆される。

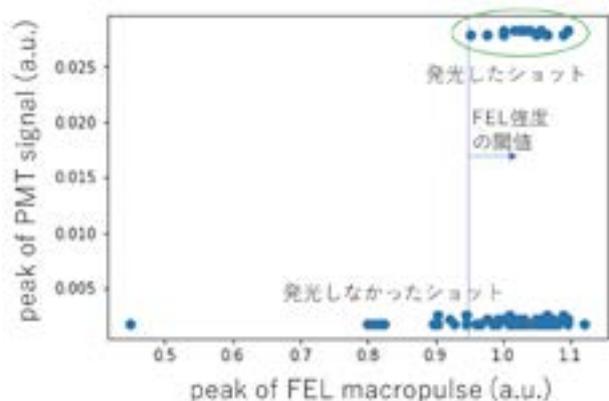


図 3 FEL マクロパルスピークと PMT 信号の相関 (N₂)

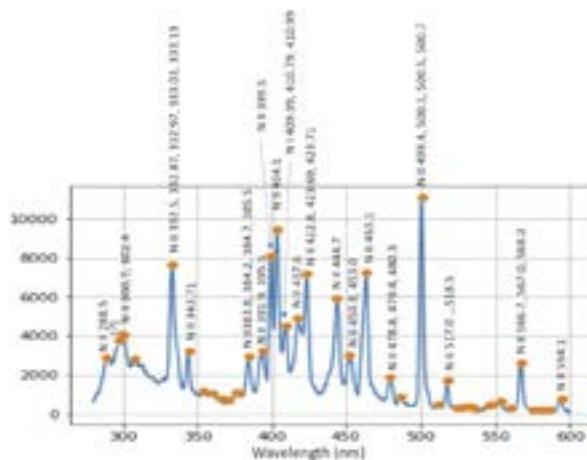


図 4 観測された発光スペクトルの例 (N₂)

5. まとめと今後の計画

FEL パルスをガス中に集光した際に観測される発光は、トンネル電離により生成された種電子が逆制動放射で加速、再衝突による雪崩的な電子増倍を経て起こる放電発光現象であることが示唆された。種電子の生成から放電発光に至る過程を理論モデルと比較して詳細に議論するためには、ガス中の不純物（残留大気成分やロータリーポンプのミストなど）の影響を排除する必要がある。次年度の実験では、真空排気系をドライポンプに置き換えるとともに、窒素、アルゴンに加えて、イオン化エネルギーが小さい酸素ガスを用いた実験を計画している。

[口頭発表リスト]

羽島良一、全炳俊、大垣英明、“長波長赤外 FEL パルスによるガスの放電発光”、第 77 回日本物理学会年次大会、2022 年 3 月 15 日、岡山大学。

細胞内エネルギー産生・利用の制御を可能にする

RNA 編集核酸の開発

福田将虎¹, 日高航大¹, 黒瀬 陸¹, 森井 孝²

¹福岡大学理学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

生物の高効率かつクリーンなエネルギー産生・利用システムは、細胞内で遺伝情報を元に合成される様々なタンパク質の働きで構築されている。細胞内のタンパク質は、必要に応じて適切な機能を発揮できるように、転写や翻訳の段階で機能や発現量が調節されている。すなわち、細胞内で合成されるエネルギー産生・利用に関わるタンパク質を人為的に制御する方法論は、システムを理解するための基礎研究のみならず、生体を用いた有用物質の産生を始め、生物のエネルギーシステムの実社会への応用においても非常に有用である。

我々は、これまでに独自の RNA 編集核酸 (AD-gRNA) を用いた RNA 編集技術の基盤的方法論を開発している。ヒトを含め高等生物には、RNA レベルで塩基配列情報を変換

する RNA 編集機構が存在する。A-to-I RNA 編集機構は、内在的に発現している RNA 編集酵素 (二本鎖特異的アデノシンデアミナーゼ (ADAR)) により、転写中もしくは転写後に特定のアデノシン (A) がイノシン (I) に変換される機構である。mRNA 上に生じた I は、タンパク質翻訳の際、グアノシン (G) として認識されるため、A-to-I RNA 編集は RNA レベルで目的遺伝子に変異を導入することができる。本 RNA 編集技術は、AD-gRNA を用いて ADAR を標的 RNA に誘導し、標的とする部位に A-to-I RNA 編集を導入する。このような RNA 編集技術を細胞内エネルギー利用・産生に関わる遺伝子機能の制御に適用するためには、高効率かつ選択的な RNA 編集技術が必要になる。そこで本研究では、これまで得られた AD-gRNA を基盤として、より高機能な RNA 編集核酸を構築する方法を開発することを目的とした。

【実験方法・結果】

・短鎖型 AD-gRNA の編集誘導特性の評価

AD-gRNA は、相補的な配列で標的 RNA を認識する領域 (ASR) と編集酵素 ADAR2 と相互作用し、その編集活性を目的部位に誘導するステムループ領域 (ARR) で構成される。また、ARR の 5'末端に

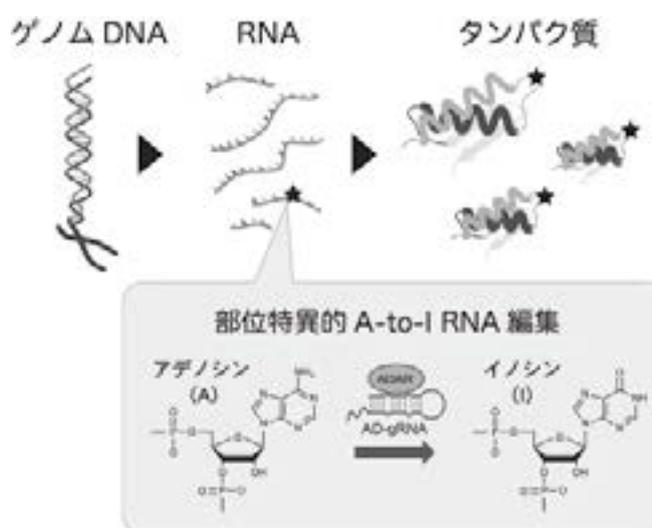


図1 研究概要

RNA 編集技術 (部位特異的 A-to-I RNA 編集技術) により、RNA レベルで遺伝情報を改変し、エネルギー産生・利用に関わるタンパク質の機能を制御する。

ASR が連結した 5'AS 骨格と、3'側に連結した 3'AS 骨格の二種類の基本骨格があり、ASR と ARR を合わせて 59 nt で構築される。また、本研究室ではこれまでに、両 AD-gRNA 骨格を基盤として、より短い鎖長の AD-gRNA (短鎖型 AD-gRNA: shAD-gRNA (5'AS-shAD-gRNA: 33 nt, 3'AS-shAD-gRNA: 51 nt)) を設計し、*in vitro* においてこれらが従来型と同等の編集誘導活性を有することを明らかにしている。ADAR は二本鎖 RNA に結合し、二本鎖領域のアデノシンを優先的に編集するため、gRNA がハイブリダイズする領域でオフターゲット編集が最も頻繁に発生すると予測される。そこで本研究では、AD-gRNA の ASR ハイブリダイズ領域でのオフターゲット編集の解析を行なった。具体的には、ターゲットアデノシンから 1 ヌクレオチドずつ離れた位置に潜在的なオフターゲットアデノシンを導入した複数のモデル標的 RNA を合成し、それぞれに対して設計した AD-gRNA を用いて編集反応を行い、各アデノシンの編集率を解析した。従来型 5'-AS AD-gRNA との反応では、-2, -1, 1-3, および 10 の位置を含む 6 つの部位でオフターゲット編集が検出された。一方、5'-AS shAD-gRNA 反応では、オフターゲット編集は 5 つの部位に減少した。また、3'-AS 骨格では、オフターゲット部位が、従来型 3'-AS AD-gRNA は 12 部位であるのに対して、3'-AS shAD-gRNA は 6 部位に大幅に減少した。これらの結果より、従来型 AD-gRNA を短鎖化することで効果的にオフターゲット編集を抑制できることを明らかにした。

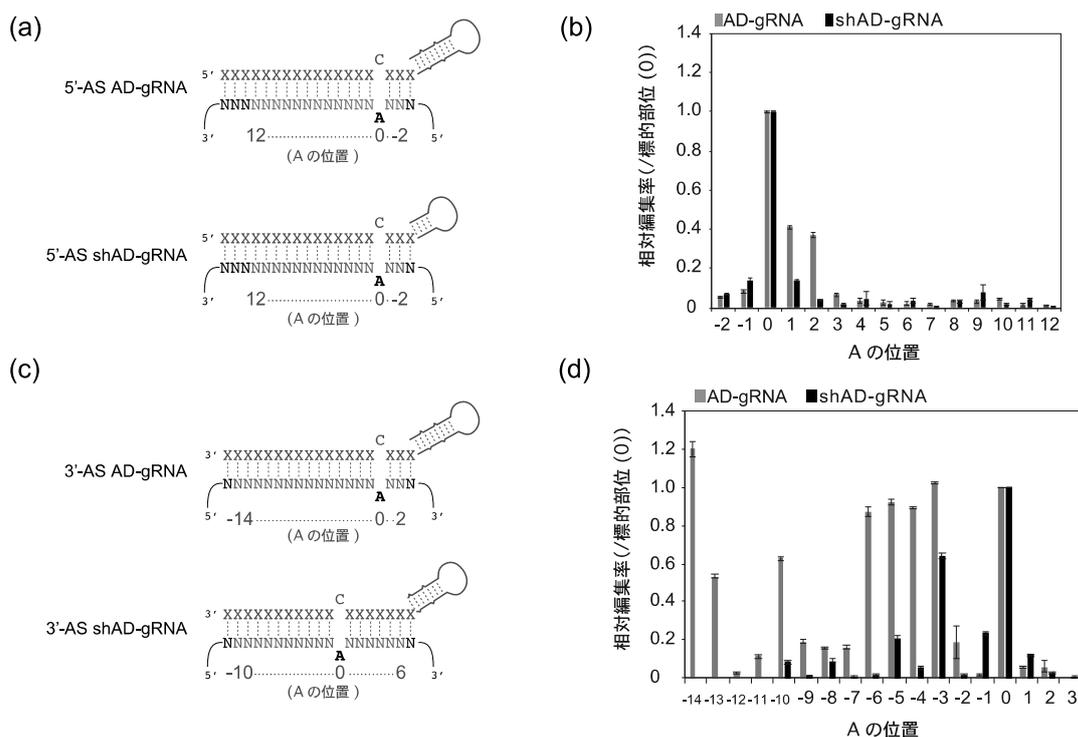


図 1 shAD-gRNA の *in vitro* における RNA 編集誘導特異性の評価

(a) 5'-AS 骨格の ASR とターゲット RNA によって形成された dsRNA のオフターゲット編集部位の図。
 (b) 5'-AS AD-gRNA (灰色) および 5'-AS shAD-gRNA (黒) を用いて編集反応を行なった際の各オフターゲット部位の編集効率。
 (c) 3'-AS 骨格の ASR とターゲット RNA によって形成された dsRNA のオフターゲット編集部位の図。
 (d) 3'-AS sAD-gRNA (灰色) および 3'-AS shAD-gRNA (黒) を用いて編集反応を行なった際の各オフターゲット部位の編集効率。各編集率は、(オフターゲットサイトの編集率) / (ターゲットサイトの編集率) として算出した。実験結果は、3 回の独立試験から得られた平均値及び標準偏差を示す。

原子層-窒化物半導体界面を用いた光デバイスの開拓 (モアレ超格子のフォノン物性測定プラットフォームの構築)

毛利真一郎¹, 土井淳太郎¹, 河瀬裕太¹, Rong Kaipeng¹,

西原大志², 篠北啓介², 宮内雄平², 松田一成²

¹立命館大学 理工学部 電気電子工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

近年、原子層材料分野の研究において、原子層材料を積層した際に生じる『モアレ超格子系』で現れる特異物性に注目が集まっている。例えば、2層グラフェンを重ねて角度をつけたツイスト2層グラフェンでは、低温で超伝導状態^[1]やモット絶縁体状態^[2]を示すことが報告されている。また、遷移金属ダイカルコゲナイドをヘテロ積層してできるモアレ超格子系では、励起子がモアレ超格子にトラップされた『モアレ励起子』と呼ばれる特異な状態が形成される^[3]。このモアレ励起子の緩和にフォノンとの相互作用が重要であると指摘されている^[4]ように、モアレ超格子系のフォノン物性を理解することは非常に重要な研究テーマといえるが、理論的研究が多く、実験でフォノン物性を調べた例はそう多くない。フォノン物性は、熱エネルギーのマネジメントにおいて重要であり、その制御はデバイスの省エネ化や熱電変換、熱-光変換デバイスなどのさまざまな高効率エネルギー利用技術の基礎となる。そこで、我々は、モアレ超格子系のフォノン物性解明へ向けた取り組みを進めており、本年度は、その一環として架橋ツイスト2層グラフェンの熱フォノン物性計測へ向けたプラットフォーム構築を行った。

2. 実験内容

我々は、ラマン分光により光学的に熱物性を評価することを目指している。レーザー光による加熱を測定することで、ナノ材料の熱物性を評価する手法である^[5]。この手法で、原子層材料のフォノン物性を測定するには、基板との接触の小さい架橋試料を用意する必要がある。図1(a)にその模式図を示す。まず、銅箔上にCVD法により成長したグラフェン試料(GRAPHENEA社製、産学連携機構九州社製)を、PMMA(ポリメタクリル酸メチル)でカバーし、4%に希釈した過硫酸アンモニウム水溶液に浸し120分間程度エッチングしたのち、30分間純水に浸してリンスしたものを、直径5 μm の周期孔が整列したTEM観察用グリッド(Si_3N_4)に転写する。ヒートシンクとして、TEMグリッドに金を蒸着してお

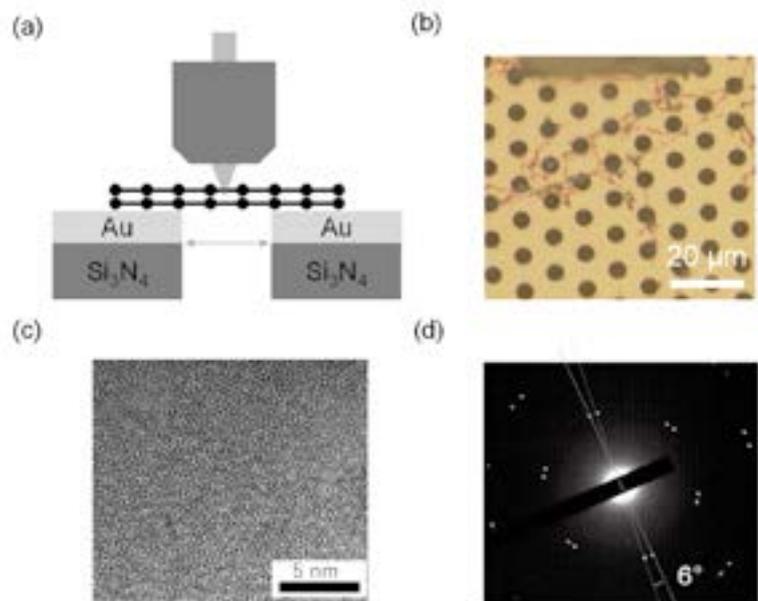


図1 (a)架橋ツイスト2層グラフェンの模式図(b)TEMグリッドに架橋したツイスト2層グラフェンの光学顕微鏡像(c)架橋ツイスト2層グラフェンの高倍率TEM像(d)架橋ツイスト2層グラフェンのTEM回折像

くことで、非架橋部の影響を排除し、より精度の高い実験を行うことが可能になる。転写後にアセトンに20分浸潤させてPMMAを除去する。さらにアセトンによるリンス10分、エタノールによるリンス20分、純水によるリンス10分を行うことで、残留PMMAや不純物を取り除く。さらに、アセトン除去後に、150°Cでアニールを15分行うことで、グラフェン表面の水分を除去し、十分乾燥させた試料を用意できる。ここでは、このプロセスを2回繰り返すことで、TEMグリッド上に架橋2層グラフェンを用意できる。図1(b)にこの試料の光学顕微鏡像を示す。

図1(c)に、このグリッド上のある孔において測定したTEM像を示す。架橋試料であり、揺らぎが大きいこととTEMの分解能の関係で、鮮明な画像を得ることはできていないが、所々でグラフェンの6員環構造と考えられる構造が確認できる。この構造は孔のすべての箇所を確認できることから、孔全面を架橋したグラフェンが覆っていると考えられる。また、図1(d)に典型的なTEMの回折像を示す。円周上に12個の点が確認できる。これは、グラフェンの6回対称性を反映したパターンが2つ表れているものである。2つのパターンのずれから、2枚のグラフェンの積層角度を求めることができ、この場合は、2枚のグラフェンが6°の角度ずれて積層していることを示している。

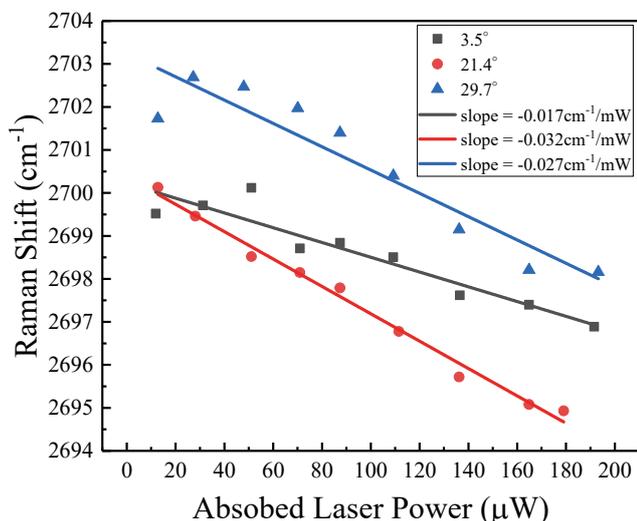


図2 異なる積層角度を持つ架橋2層ツイストグラフェン試料に対する、ラマンピーク(2Dモード)の励起パワー依存性

積層角度の異なる試料を準備し、レーザーパワーを上げながらラマン散乱の2Dモードのピークシフトを測定したものが図2になる。レーザーパワー上昇(温度上昇)とともに、ピークが低波数側にシフトする。このシフト量が、積層角度の違いで大きく異なることがわかる。ピークシフト量が大きいほど加熱効果が大きく、試料の熱伝導度が低いことを意味する。今、積層角度が3.5°の試料はピークシフトが小さく、積層角度が21.4°、29.7°の試料はピークシフトが大きい。このことは、積層角度が3.5°の試料の熱伝導が大きいことを意味する。積層角度が小さくなるとモアレ超格子が長周期になり、ZAモードと呼ばれるフォノンモードが現れる^[5]。その影響で熱伝導度が大きくなったと考えられる。

3. まとめ

本年度の、研究で、光学的手法を用いて、熱フォノン物性計測を行うための架橋2層グラフェンプラットフォームを構築し、積層角度による熱伝導の違いを示唆する結果を得た。今後は、京都大学の光学システムを用い、100 K以下の低温領域や500 K以上の高温領域で、このモアレ超格子系の熱フォノン物性評価を進める予定である。

[参考文献]

- [1] Y. Cao, et al., Nature **556**, 43 (2018).
- [2] Y. Cao, et al., Nature **556**, 80 (2018).
- [3] C. Zhang et al. Sci. Adv. **3**, e1601459 (2017).
- [4] K. Shinokita, et. al. Nano Lett. **21**, 5938 (2021).
- [5] He. Rui. Nano Lett, **13**, 3594 (2013).

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

本年度はありません。

超高感度電気化学遺伝子センサーの開発

山名一成¹, 高田忠雄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

1. 緒言

DNA や RNA の電気化学検出法は、生化学・生物医学研究および遺伝子診断において、高感度・低コスト・携帯性に優れた方法として注目されている。これまで、DNA 補足プローブと標的核酸を電極上でハイブリダイゼーションさせた後に、外部の酸化還元メディエーターを用いて表面電荷を検出する方法、表面に固定した DNA プローブの構造変化をモニターする方法、酸化還元応答分子をラベルした DNA を捕捉プローブとして、標的核酸とハイブリダイゼーションさせたときの電流シグナル変化を検出する方法が報告されてきた (図 1)。

核酸検出用電気化学センサー (E-sensor) を臨床や診断に応用するためには、その感度を高めることが重要な課題となっている。 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の触媒的電気化学反応、ハイブリダイゼーション連鎖反応、酵素反応との組み合わせ等のシグナル増幅技術が、電気化学センサーの性能を向上させるために利用されている。一方で、電気化学センサーの感度を向上させる方法として、ナノ構造電極の使用が挙げられる。

Kelley らは、シリコンウェハー上でメッキして作製したナノ構造の微細電極が、触媒的シグナル増幅によって検出限界を数桁向上させることが可能であることを報告した¹。本研究では、酸化還元プローブを有する DNA を用いた電気化学センサーの検出感度向上を目的とし、三次元ナノ加工によって作製したピラー型電極を利用したセンサーの開発と機能評価を行った (図 2)。

2. 結果と考察

SH 基を 3'末端に修飾した Molecular beacon 型 DNA の 5'末端にアントラキノン(AQ)を化学修飾し (MB E-sensor)、末端の SH 基と金電極表面との反応によってプローブ DNA を固定した電極を作製した (図 3)。ターゲット核酸として、MB E-sensor のループ領域に相補的な DNA 配列、またミスマッチ塩基を持つ DNA を用いた。ターゲット核酸と二本鎖形成することでプローブ DNA の構造変化が誘起され、それによってアントラキノンと電極表面間の距離が変化し、電気化学応答が減少する。図 4a はシグナルオン状態の MB E-sensor のサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果である。8 μm の高さの

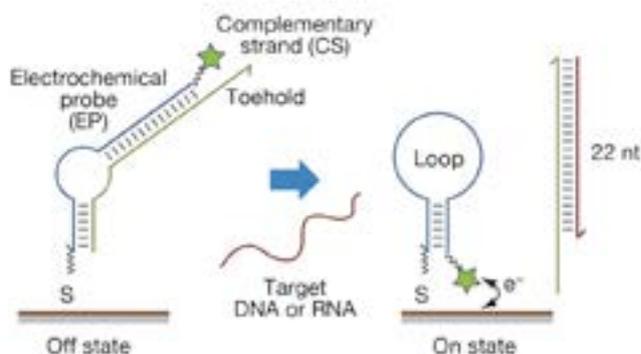


図 1 DNA ハイブリダイゼーションを利用した電気化学検出センサーの概念図。

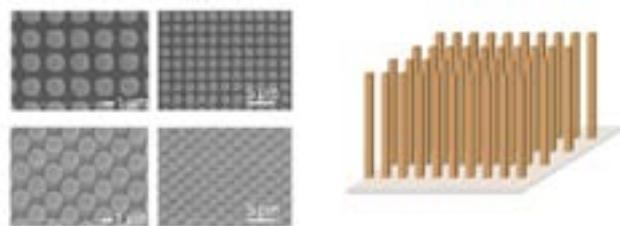


図 2 ナノピラー電極の SEM 画像と模式図

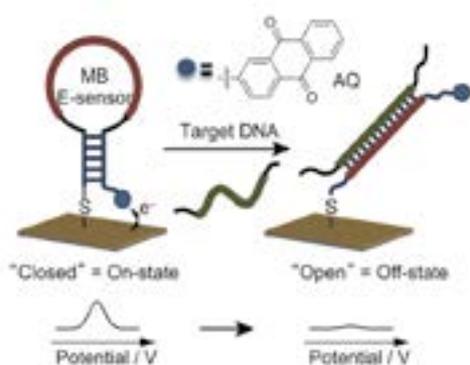
ピラー型電極においても良好な電気化学応答が得られることが分かった。CV 電流のスキャン速度に対するプロットは直線を示し、観測された CV の応答が表面分子（アントラキノン）の酸化還元に由来するものであることが示された。次に、ピラー型電極と平面電極の微分パルスボルタンメトリー(DPV)測定を行った。 -0.4 V 付近にシグナルが得られ、その強度比は約 500 倍であった。単位面積辺りの ME E-sensor の増加によってシグナルが著しく向上することが分かった。次に、ピラー型電極を用いたセンサーの核酸検出感度について調べるため、標的核酸濃度を $0 \sim 10 \mu\text{M}$ の範囲で変化させ、DPV シグナル強度の減少を調べた (図 4b)。 10 nM の低濃度においても十分なシグナル変化が見られ、広い濃度範囲で応答を示すことが分かった。

3. 結論

フォトリソグラフィ技術により表面加工して作製したピラー型電極が良好な電気化学応答を示すことを実証した。ピラー型電極を用いた電気化学的 DNA センサーは、DNA 配列を検出するための高感度な方法であり、フェムトモルの DNA を検出することができることが分かった。ナノ構造電極の作製が容易であること、DNA 検出における高い感度と選択性から、本手法は、マイクロ RNA のような生物学および臨床的に重要な核酸配列を電気化学的に検出する方法の開発に発展すると期待される。

References

- (1) Labib, M.; Sargent, E. H.; Kelley, S. O. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9001.



MB E-sensor I: 5'-AQ-GCGAAGGTA AAAACGACGGCCAGTCTCTGCG-C3SH-3'
 Target I: 3'-TTTCTCATTITGCTGCCGGTCA TTTT-5'
 MB E-sensor II: 5'-AQ-GCGAAGGTTATGGGACGGGTATCTCTGCG-C3SH-3'
 Target II: 3'-TTTCTCAATACCCCTGGGCCATATTTT-5'
 MB E-sensor III: 5'-AQ-GCGAAGGATTTAGTTTATACCCACCTCGC-C3SH-3'
 Target III: 3'-TTGATGTAAAATCAAAAATGGGTTT-5'
 Mismatch target III: 3'-TTGATGTAAAATCAAAAATGGGTTT-5'

図 3 酸化還元応答アントラキノン(AQ)をラベルした DNA 配列と標的核酸の配列。標的核酸のハイブリダイゼーションによって電気化学応答が変化する。

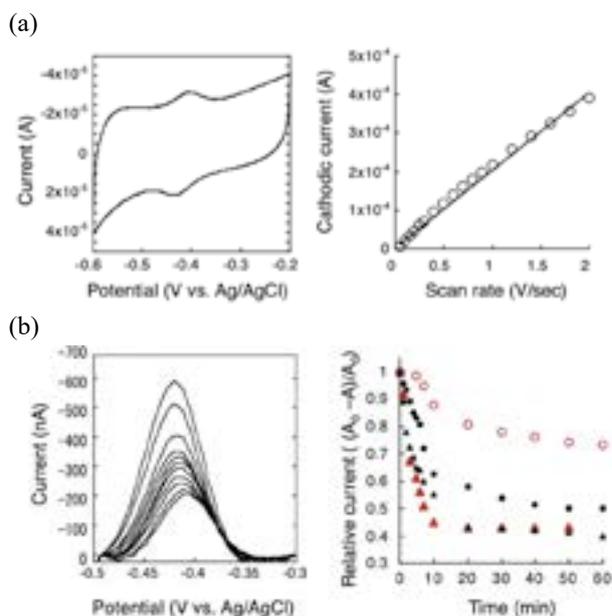


図 4 (a) ナノ構造電極 (高さ $8 \mu\text{m}$) 表面上に修飾した MB E-sensor の 0.1 V/sec で測定したサイクリックボルタモグラム (CV)、カソード電流と CV スキャン速度の関係。(b) MB E-sensor の微分パルスボルタンメトリー (DPV) のシグナル変化と時間変化 (標的核酸濃度: $0, 10, 30, 50, 80, 100, 300, 600, 1000, 5000, 10000 \text{ nM}$)

糖アルコール類の自然対流熱伝達に関する研究

柴原 誠¹, 松若真凜¹, 藪内聖皓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

集光型太陽光熱発電システムでは、夜間における電力供給の安定化を図るため、日中に集光された熱エネルギーを熔融塩で蓄熱している。集熱後の熱媒油は発電のために飽和蒸気と熱交換され、蓄熱タンクへ輸送される。蓄熱タンクの熔融塩は硝酸塩系であることから、非集光時における熱媒油の温度は熔融塩が固化しない温度にしなければならない。近年では熔融塩の融点近傍における熱媒油の排熱回収を目的に、中低温型の蓄熱モジュールの研究が行われている。

蓄熱モジュールには蓄熱材として潜熱の優れた糖アルコール類が充填されている。これまでに糖アルコール類と熱媒油の熱交換方式が検討されているが、熱媒油を輸送する伝熱管と糖アルコール類の熱伝達に関する研究例は少なく、特に糖アルコール類の過渡的な熱伝達過程については未だ明らかにされていない。そこで本研究では、糖アルコール類の過渡的な熱伝達過程の解明を目的に自然対流熱伝達実験および数値解析を実施した。

2. 実験方法および解析方法

本研究では融点が熔融塩に近い糖アルコール類のD-マンニトールおよび myo-イノシトールに着目し、自然対流熱伝達実験を実施した。実験装置は図1に示すようにホットスターラー、直流安定化電源、オイルバス、白金線、標準抵抗、K型シーブ熱電対および糖アルコール類を充填したガラス容器で構成した。

実験は糖アルコール内に伝熱管を模擬した白金線を設置し、通電加熱時の電位から白金線の平均温度を求めた。白金線の発熱率は直流安定化電源をPCで制御し、測定部の各電位はAD変換により高速サンプリングした。なお、白金線の電位計測は四端子法とした。

白金線の平均温度は電気抵抗と温度の相関式を用いて算出した。なお、白金線の電気抵抗と温度の相関式は事前に高温槽を用いて校正し、白金線の表面温度は測定された熱流束および白金線の平均温度を境界条件とした熱伝導方程式を解くことで求め、種々の液温における熱伝達率を算出した。

一方、数値解析では実験で得られた熱流束を境界条件とした熱流動解析を実施し、自然対流のモデル化を行った。解析モデルは商用のCFD計算コードを用いて作成し、発熱体周囲の熱流動について調べた。また、実験データと比較することで、自然対流のモデル化の妥当性について検討した。

3. 実験結果および解析結果

図2はD-マンニトールにおける熱伝達率と発熱体の代表温度差の関係を示している。代表温度差は発熱体の表面温度と液温の差である。記号はD-マンニトールの液温を示している。図に示すように液温の増加に伴い熱伝達率が増加していることから、熱伝達率は液温の影響を受けることがわかる。

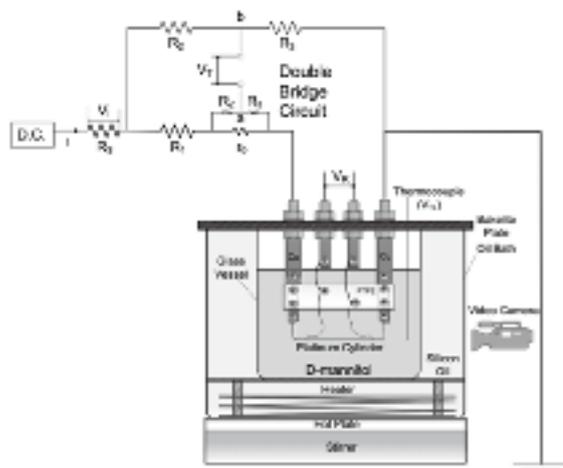


図1 実験装置概要

図3は液温が518Kにおける myo-イノシトールの自然対流熱伝達と代表温度差の関係を示している。熱伝達率は液温が 453K の D-マンニトールの実験結果と概ね一致することがわかる。これらの実験データに基づき、最小二乗法により次式を実験相関式として求めた。

$$h_n = c_1 \Delta T_L^{0.2} \tag{1}$$

ここで、D-マンニトールの係数は $c_1 = 0.90$ at 473 K, $c_1 = 0.80$ at 453 Kである。また、myo-イノシトールの係数は $c_1 = 0.78$ at 518 Kである。

図4はD-マンニトールにおける熱流束と代表温度差の関係を示している。記号は実験データを示し、点線は数値解析の結果を示している。図に示すように、解析結果は実験結果と概ね一致している。

図5は解析結果から得られた発熱体周りの温度分布を示している。時間経過に伴い、発熱体上部において温度が増加していることがわかる。これは発熱体の周囲で自然対流が発生しているためと考えられる。

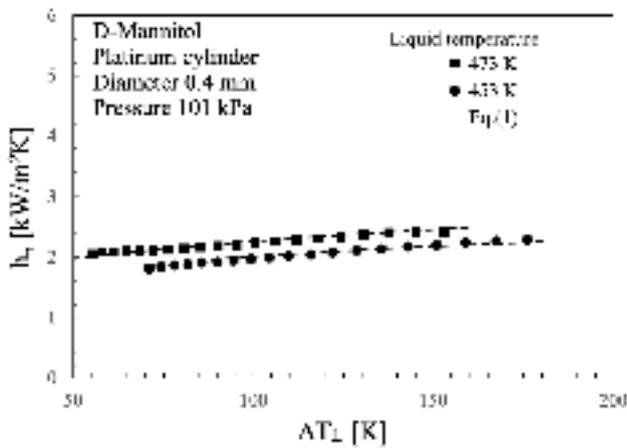


図2 D-マンニトールの熱伝達率

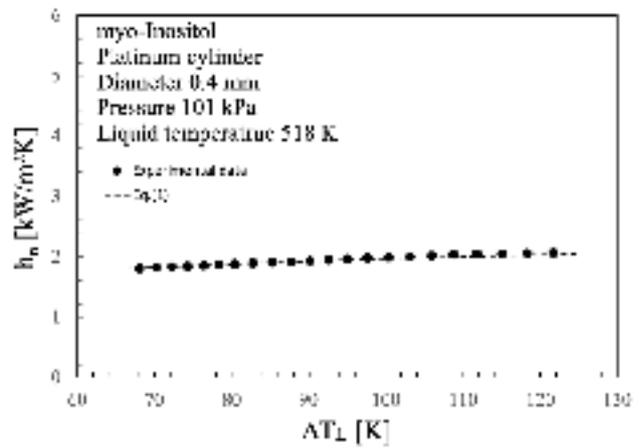


図3 myo-イノシトールの熱伝達率

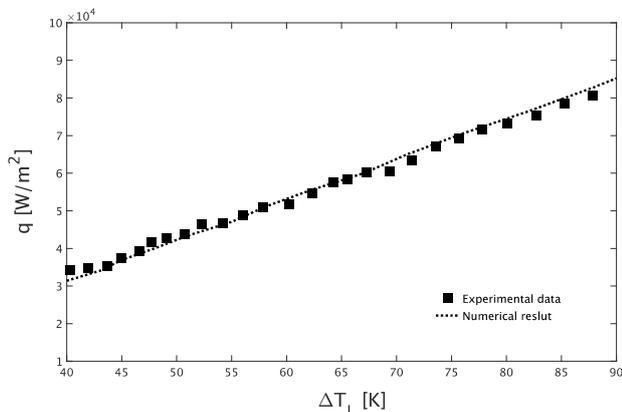


図4 数値解析結果と実験結果の比較

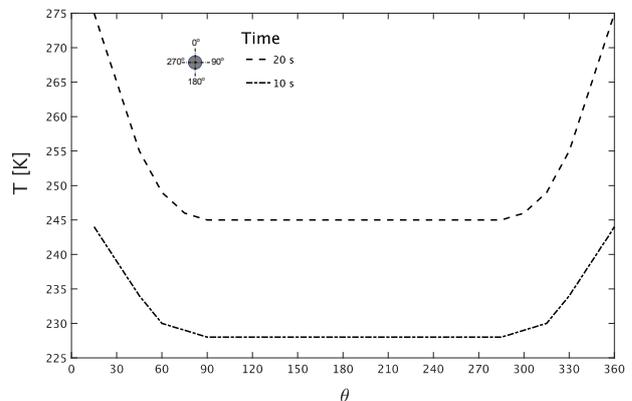


図5 発熱体周りの温度分布

4. 結言

本研究では糖アルコール類の自然対流熱伝達実験および数値解析を実施し、糖アルコール類の自然対流熱伝達に関する実験相関式を作成した。また、商用の CFD 計算コードを用いて自然対流熱伝達に関するモデルを構築し、実験データと一致することを確認した。

「口頭発表リスト」

M. Shibahara, M. Matsuwaka, K. Yabuuchi, Natural Convection Heat Transfer for Sugar Alcohols, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE2021B-32, Sep., 2021. (Poster)

トカマク型核融合炉の電子サイクロトロン電流駆動 (ECCD) における非線形効果に関する研究

飛田健次¹, 長崎百伸², 清野智大¹, 福山 淳³, 前川 孝³

¹東北大学工学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学

1. 研究の背景と目的

電子サイクロトロン波による電流駆動 (ECCD) は、有力なプラズマ電流駆動方法の一つとされるが、中性粒子ビーム入射方式の電流駆動と比べ電流駆動効率が低いことが課題である。ところで、今後予定されている 10MW を超える高パワーでの ECCD 実験や 100MW 規模の核融合原型炉の ECCD では、電子の速度分布関数の非線形的な変形のため、その電流駆動特性はこれまでのプラズマ実験が対象としてきた線形領域とは様相が異なると考えられる。本研究では、数値シミュレーションを通して ECCD における非線形効果を明らかにし、将来の核融合炉における高効率 ECCD に向けた電流駆動の方策を探索することを目的とする。

2. 研究の方法

本研究では、プラズマ統合シミュレーションとして実績のある TASK コードを用いて EC 波による駆動電流を解析した。核融合原型炉の標準プラズマにおいて以下のような ECCD 解析を行った。

(1) 低パワー線形領域での ECCD 特性の解析

低パワー(1MW)入射時の ECCD 解析を、EC 波入射周波数 (160-260 GHz)、出射位置 (水平入射: (R, Z) = (12 m, 1.7 m)、上部入射: (R, Z) = (9.5 m, 6 m))、入射方向 (図 1 参照, トロイダル角 $\phi = 0^\circ \sim 40^\circ$, ポロイダル角 $\theta = -85^\circ \sim -55^\circ$) に対して行い、最適な入射条件を分析した。

(2) 水平入射時の ECCD パワー依存性

水平入射の最適入射条件に対して、EC 入射パワーを 0.1~1,000 MW まで変化させ、非線形性の発現による電流駆動効率の変化を調べた。

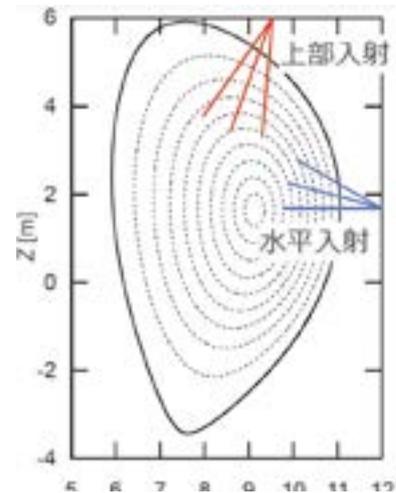


図 1 プラズマへの EC 波の入射位置と入射方向

3. 解析結果

(1) 低パワー領域での ECCD 特性

EC 波の上部入射ではより高速の電子にパワーが吸収されるため、中性粒子ビーム入射による電流駆動に匹敵する高い電流駆動効率が得られるとする研究がある[E.Poli et al., Nucl. Fusion **53** (2013) 013011.]. ECCD 解析の第一段階として、EC 波 1MW を入射した場合の電流駆動効率を水平入射と上部入射の場合について解析を行った。EC 入射パワーを 1MW として、入射周波数ごとに入射方向(ϕ, θ)をスキャンして電流駆動効率 $\eta_{CD} = R_0 n_e I_{CD} / P_{in}$ (ここで、 R_0, n_e, I_{CD}, P_{in} は、それぞれ、プラズマ大半径、電子密度、駆動電流、入射パワーである) が最大となる値をプロットしたものが図 2 である。

この図に見られるように、水平入射では周波数 220 GHz のときに η_{CD} は最大の $0.28 [10^{20} \text{ A/W/m}^2]$ となる。他方、上部入射では η_{CD} の周波数依存性が強く、水平入射よりも低い 190 GHz のときに最大値 $0.43 [10^{20} \text{ A/W/m}^2]$ をとる。この電流駆動効率は、核融合原型炉条件下での中性粒子ビーム入射による電流駆動に匹敵する値である。図 3 に示すように、 η_{CD} が最大となる周波数について駆動される電流密度分布を比べると、水平入射では中心での電流駆動となっているのに対し、上部入射では周辺部での電流駆動になっている。このときの電子の速度分布関数は $n = 2, 3$ 高調波共鳴による高エネルギー領域 (磁力線方向運動量 $p_{\parallel} > 4p_{th}$, ここで、 $p_{th} = (m_e T_e)^{1/2}$) で顕著な変形が見られ、より高速の電子にパワ

一が吸収されることを示す結果が得られた。

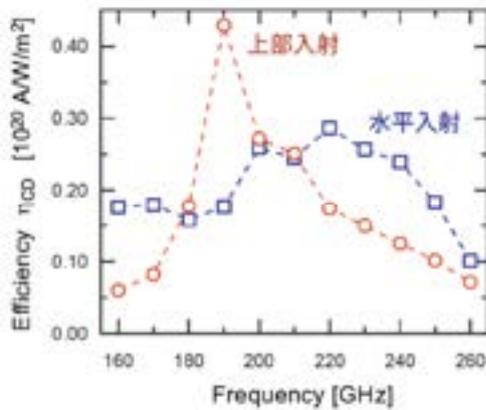


図2 水平入射および上部入射に対する電流駆動効率の周波数依存性

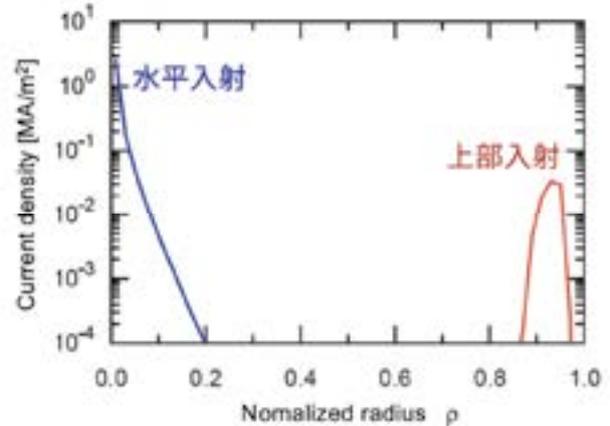


図3 水平入射および上部入射における駆動電流密度分布

(2) 電流駆動効率の入射パワー依存性

水平入射に対して、図2で得られた η_{CD} が最大になる条件（周波数 220 GHz）で入射パワーを $10^2 \sim 10^3$ MW の間で変化させ、 η_{CD} のパワー依存性を解析した結果を図4に示す。 η_{CD} は 1 MW 以下では $0.28 [10^{20} \text{ A/W/m}^2]$ で変化がないが、10 MW 付近から増加が見られ、原型炉級の 100 MW では効率が約 10%向上した。このときの電子の速度分布関数は、高エネルギー側 ($p_{\parallel} > 3p_{th}$) において磁力線方向に非対称な変形（粒子間衝突の非線形効果による）がみられ、この変形が η_{CD} の増加に寄与していると考えられる。

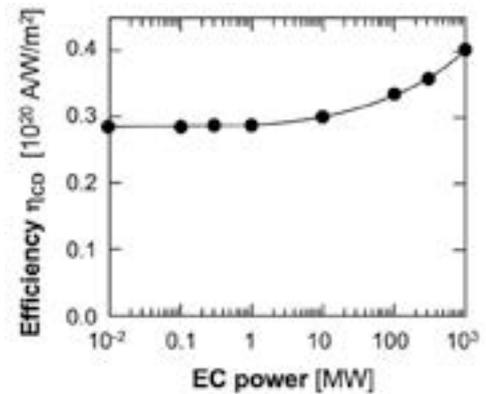


図4 水平入射における η_{CD} の入射パワー依存性

4. まとめ

この研究により、以下の結果を得た。

- 1) 低 EC パワー入射 (1MW) における電流駆動効率は、水平入射の場合、 $0.28 [10^{20} \text{ A/W/m}^2]$ であったが、上部入射の場合、最大 $0.43 [10^{20} \text{ A/W/m}^2]$ となり水平入射を大きく上回る高効率の電流駆動が期待できる。このとき、水平入射ではプラズマ中心領域での電流駆動となり、上側入射では周辺部での電流駆動となった。
- 2) 水平入射において EC 波の入射パワーが 1 MW 以下では、電流駆動効率はパワーによらず一定であったが、10 MW 付近からパワーとともに増加し、核融合原型炉で想定される 100 MW では電子速度分布関数の非線形的な変形により電流駆動効率が約 10%増加した。

5. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- 1) 清野智大, 高橋宏幸, 飛田健次, 福山淳, 長崎百伸, 前川孝, “水平入射および上部入射時における ECCD 電流駆動効率の入射パワー依存性”, 第 33 回プラズマ核融合学会年会, 2021 年 11 月 22 日, オンライン, ポスター発表.
- 2) 清野智大, 高橋宏幸, 飛田健次, 福山淳, 長崎百伸, 前川孝, “上部入射時における ECCD における電流駆動効率の入射パワー依存性”, 日本物理学会第 77 回年次大会, 2022 年 3 月, 岡山, ポスター発表.

熱力学的解析に基づく Staple 核酸の分子設計の検討

勝田陽介¹, 嘉村匠人¹, 中田栄司², 森井 孝²

¹熊本大学大学院先端科学研究部, ²京都大学エネルギー理工学研究所

実験概要

アンチセンス核酸や siRNA などの遺伝子発現抑制技術は標的を自在に変更することができることから医薬品への応用が期待されている。これらの技術を医薬品に応用する際には、投与する核酸の生体内安定性や狭義・広義のオフターゲット効果などの問題点があり、これらに対して非天然構造を骨格とする核酸（人工核酸）を利用することで改善が試みられてきた。しかし、人工核酸を利用したアンチセンス核酸や siRNA では RNase H や RISC 複合体といった RNA 切断酵素との連動性に配慮する必要があり、結果として人工核酸の利用が制限される。このような背景から、申請者らは先行研究において Staple 核酸と名付けた 1 本鎖 DNA・RNA を用いて RNA 特殊構造「RNA G-quadruplex 構造 (RGq)」の形成を誘導し、本構造を利用して標的遺伝子の発現を抑制する技術を開発した (Fig. 1)。また、本技術により動物個体内において標的遺伝子発現の抑制および疾患進行の阻害に成功している。そこで本研究では遺伝子発現抑制効果を最大化できる Staple 核酸の分子設計を検討し、Staple 核酸技術の医薬品応用を目指す。

申請者らは上記目的を達成するために、まず DNA・RNA よりも mRNA に対する結合親和性が高い人工核酸を利用した Staple 核酸 (Staple XNA) を設計する。そして、Staple XNA により標的 mRNA 上に RGq 形成の誘導が可能であることを確認し、*in vitro*、*in cell* において Staple XNA の遺伝子発現抑制効果を評価する。

実験結果

① Staple XNA による RGq 形成とその位置の確認

本検討では、RGq が逆転写酵素の伸長反応を阻害する性質を利用したストップアッセイ法により Staple XNA の標的 mRNA に対する RGq 形成能およびその形成位置を評価した。また、3 種類の人工核酸を利用して Staple XNA を設計した (Staple XNA-1、Staple XNA-2、Staple XNA-3)。

評価の結果、各 Staple XNA 存在下で RGq の形成を示すピーク (RGq peak) が得られ、その位置も設計通りであることが確認できた (Fig. 2)。この結果は、Staple XNA を導入することで標的 mRNA 上の狙った位置に RGq の形成を誘導可能であることを示している。

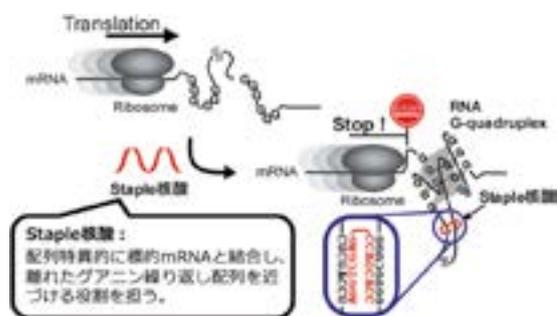


Fig. 1 Staple 核酸技術の概要。Staple 核酸により、リボソームのタンパク質翻訳反応を阻害することが知られている RNA 高次構造「RNA G-quadruplex 構造」の形成を誘導し、本構造を用いて標的遺伝子の発現を抑制する。

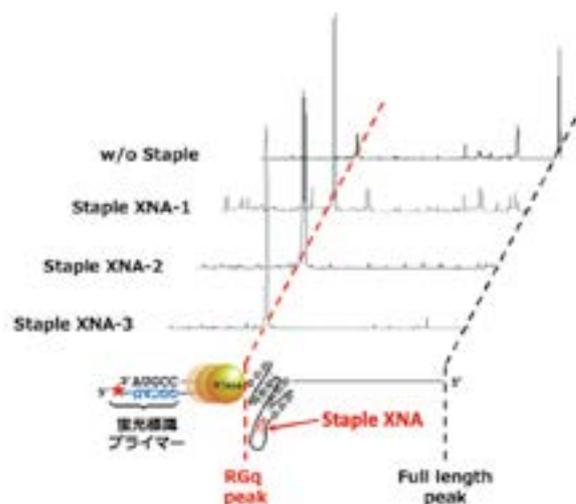


Fig. 2 ストップアッセイ法において、各 Staple XNA を加えたところいずれの場合も標的 mRNA 上の狙った位置に RGq が形成したことを示すピークを確認できた。

② *in vitro* 系における遺伝子発現抑制効果の評価

本検討では Staple XNA 存在下で RGq の形成が誘導されるルシフェラーゼ遺伝子を設計し、これを利用して Staple XNA の遺伝子発現抑制機能の評価した。

評価の結果、各 Staple XNA 存在下においてルシフェラーゼ由来の発光シグナルの減少を確認できた (Fig. 3)。これらの結果は、Staple XNA により標的遺伝子の発現を抑制可能であることを示している。また、ネガティブコントロールとして、Staple XNA 存在下においても RGq を形成しないルシフェラーゼ遺伝子を用いて同様の評価を行ったところ、Staple XNA を加えても発光シグナルの減少は見られなかった。

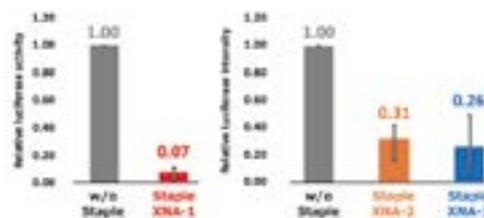


Fig. 3 *in vitro* translation において、各 Staple XNA を加えたところ、いずれの場合も発光シグナルの減少を確認することができた。特に Staple XNA-1 においてはノックアウトレベルの遺伝子発現抑制効果が得られた。

③ *in cell* 系における遺伝子発現抑制効果の評価

in vitro 系の評価において Staple XNA により標的遺伝子の発現を抑制できることが示されたことから、次に内在性 mRNA を標的とした場合の遺伝子発現抑制効果の評価することにした。具体的には、*in vitro* 系の評価において最も発光シグナルが減少した Staple XNA-1 をリポフェクション法により細胞内に導入した。その結果、濃度依存的に標的遺伝子の発現を抑制することに成功した (Fig. 4)。

本検討においては Staple XNA の長さなどの最適化を行っていない。したがって、Staple XNA の分子設計をさらに最適化することでより一層大きな遺伝子発現抑制効果を期待できると考えている。

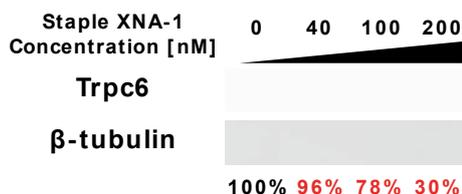


Fig. 4 リポフェクション法を利用して細胞内に Staple XNA-1 を導入したところ、終濃度 200 nM において大きな遺伝子発現抑制効果を確認することができた。

展望

本研究では、試験管内において Staple XNA により標的 mRNA 上の狙った位置に RGq の形成を誘導し、標的遺伝子の発現を抑制することに成功したと考えている。また、細胞内においては低濃度 (200 nM) の Staple XNA であっても大きな遺伝子発現抑制効果が得られることも明らかにした。今後、動物個体内における Staple XNA の遺伝子発現抑制効果および疾患に対する治療効果の評価することを考えている。

また、本技術は RNA 切断酵素の働きを必要としないことから、Staple 核酸の分子設計における人工核酸の利用制限が小さい。すなわち、Staple 核酸技術の医薬品応用において、これまでに核酸医薬品の候補から脱落した優れた機能を有する人工核酸を再利用することも可能である。また、Staple 核酸にリガンドを修飾することも可能であり、その種類を使い分けることで送達したい細胞・臓器を変更することもできる。

Staple 核酸技術をアンチセンス核酸や siRNA に並ぶ「第 3 の遺伝子発現抑制型核酸医薬」へと発展させることで、現状治療法が存在しない疾患の治療薬開発に挑戦したいと考えている。

確率的静電加速を利用した 先進ヘリカルプラズマ運転領域の拡大

吉川正志¹, 小林進二², 中嶋洋輔¹, 小波蔵純子¹, 岡田浩之², 門信一郎², 羅茂原³,
竹田陽平⁴, 張朋飛³, 的池遼太³, 宮下 顕³, 福嶋亮人³, 井下 圭³

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
²京都大学エネルギー科学研究所
²筑波大学数理物質科学研究群

1. 本研究の目的

高性能プラズマの制御手法の確立はプラズマエネルギーの高度利用にとって必須の課題である。ヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置（以下ヘリオトロン装置）では、非共鳴のマイクロ波加熱により予備電離を行い、続く中性粒子ビーム入射（NBI）を適用することで、高密度プラズマが生成されている。この手法の利点は、電子サイクロトロン波加熱のような共鳴層を必要とせず、磁場強度に依らないプラズマ実験が可能である事が挙げられる。本研究課題では、この手法を応用しヘリオトロン装置の運転領域の拡大を目指した研究を行う。今年度は確率的静電加速中に観測される予備電離プラズマの特性を詳細に調べた^{1,2}。

2. 確率的静電加速を利用した予備電離プラズマの特徴

予備電離プラズマは、2.45GHz のマイクロ波を閉じ込め磁場中に入射して生成する。図 1 にその放電波形を示す。閉じ込め磁場強度は 0.83T であり、2.45GHz マイクロ波(5kW)の周波数に対する電子サイクロトロン共鳴層(874Gauss)は閉じ込め配位中に存在しない。従って、マイクロ波電界と電子による確率的静電加速が想定される。マイクロ波入射中のトロイダル電界は 0.2V/m 以下であり、トロイダル電界による電子の加速効果は弱いと思われる。一方で確率的な加速現象（統計加速）を起こすためには、初期にある程度的高速の電子が存在する必要がある（電子注入問題）。そのため、確率的静電加速

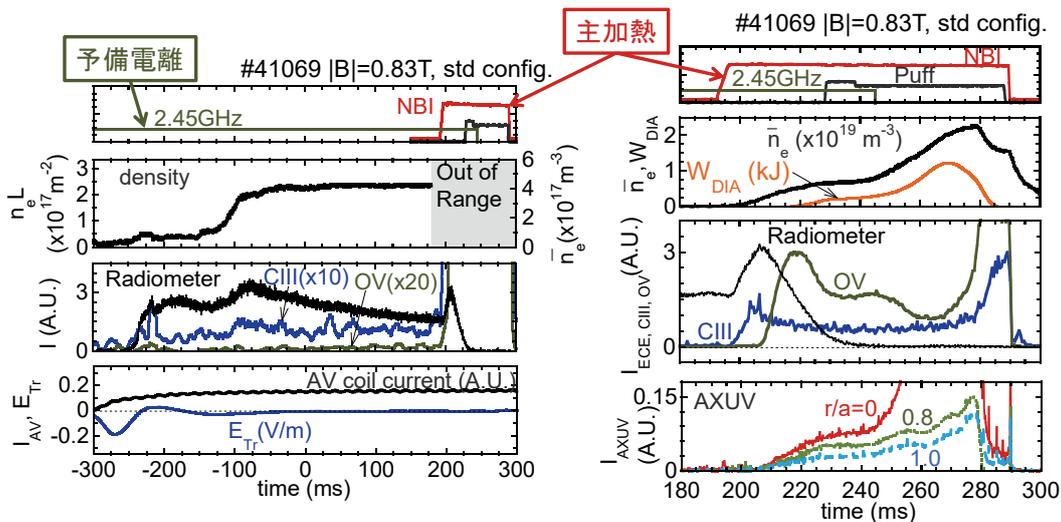


図 1. 確率的静電加速を用いた予備電離プラズマと、続く NBI を用いた主加熱放電の波形。

現象の物理を理解するためには、トロイダル電界・初期の電子加速を制御した実験が必要である。

マイクロ波入射とともに70GHz帯のラジオメータ、および炭素イオン(CIII)発光が観測された。同時に 10^{16}m^{-3} ~ 10^{17}m^{-3} オーダーの電子密度も観測されている。一方で酸素イオン(OV)発光は非常に弱い。従って炭素イオンの電離電圧(~30eV)を超えた電子は十分に存在するが、炭素イオンの電離電圧(~80eV)を超えた電子はほとんど無いことを示唆している。プラズマ密度を考慮するとラジオメータの周波数帯(70GHz)の光学的厚さは 10^{-3} オーダーとなるため、観測された信号は電子サイクロトロン放射でなくシンクロトロン放射となる。シンクロトロン放射信号の周波数スペクトルを調べ、モデル解析と比較すると、2MeVを超える電子が存在することが示唆された(図2)。このときモデル解析では、電子がヘリオトロンJの主半径1.2mで周回した場合に放射されるスペクトルを仮定している。従って、予備電離プラズマは高いエネルギーを持つ高速電子と、数10eV程度の低温の電子の2成分を持つと想定される。この予備電離プラズマにNBIによる主加熱を加えたところ、 $2 \times 10^{19}\text{m}^{-3}$ を超える高密度プラズマが生成された。

ヘリオトロンJに接線方向に設置された高速度カメラで予備電離プラズマを観測したところ、通常の電子サイクロトロン波加熱放電と比べて、細いプラズマが観測された。電子の軌道計算からは高速電子は外側でマイクロ波電界と相互作用しエネルギーを受け、その後ドリフトの効果でプラズマ中心まで到達すると考えられる。電子の静止質量(0.5MeV)を超える相対論的高速電子は非相対論電子と比べるとドリフト効果が顕著に現れ、加えて、マイクロ波アンテナ前面の通過時間はマイクロ波周期の半分より短くなるため、より電界と効率よく相互作用できると考えられる。なお、予備電離プラズマは磁気軸付近に見られ、その位置は磁場強度を変えても変わらないため、非共鳴加熱の特徴を示す。

3. まとめ

ヘリオトロンJにおいて確率的静電加速を利用した予備電離プラズマを生成し、主加熱に移行する放電シナリオを開発した。予備電離プラズマ中では電子温度が2成分であり、2MeVを超える高エネルギー電子の存在が示唆された。この手法では0.6T~1.4Tまで磁場強度を変えて予備電離プラズマが生成されることが確認されており、低磁場・高ベータ運転に向けた運転シナリオ構築が期待される。

4. 成果報告

- [1] S. Kobayashi, et al., "Study of seed plasma generation for NBI plasma start-up using non-resonant microwave launch in Heliotron J", Plasma Phys. Control. Fusion **62** (2020) 065009.
- [2] S. Kobayashi, et al., "Role of pre-ionization in NBI plasma start-up of Heliotron J using non-resonant microwave heating", Nuclear Fusion. **61** (2021) 116009.

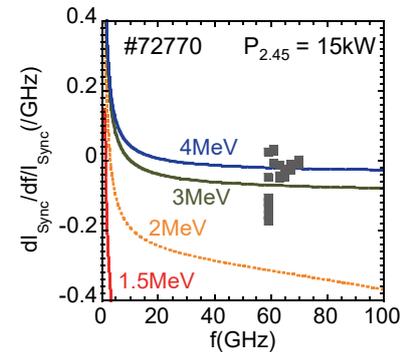


図2. シンクロトロン放射スペクトル。

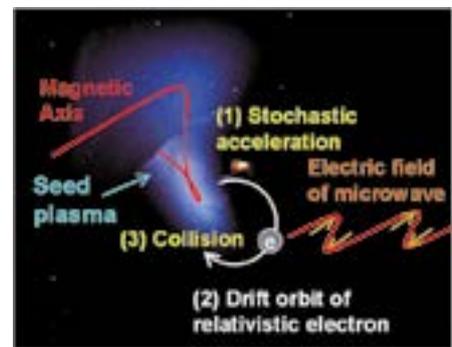


図3. 高速度カメラによる予備電離プラズマの観測

Microstructural evolution of ODS Ferritic Steels during cold working process for Next generation Nuclear components

Sanghoon Noh¹, Sumin Lee¹, Kiyohiro Yabuuchi²

¹Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

The core structural materials of next generation nuclear systems are expected to operate under extreme environments, i.e., higher temperatures and dose rates than commercial reactors. To realize this system, it is necessary to develop an advanced structural material having high creep and irradiation resistance at high temperatures. Oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steel is the most prospective structural material for high temperature service components, because of excellent creep, irradiation and corrosion resistance. These superior properties come from microstructural combinations between fine ferritic matrix and nano-scaled oxide particles, which is extremely stable at the high temperature and acts as effective obstacles when the dislocations are moving in a ferritic matrix. However, use of ODS steels as a structural material essentially requires the fabrication technology development for component parts such as sheet, plate and tube. In this study, tube components were tentatively fabricated with 10Cr-1Mo ODS ferritic steels. Microstructures as well as mechanical properties were also investigated to determine the optimized condition of the fabrication processes.

2. Experimental procedure

The nominal composition of ferritic steel used in this study was Fe(bal.)-10Cr-2W-0.6Mn-0.2Ti-0.15V-0.25Y₂O₃ in weight ratio. The ODS ferritic steel were fabricated by mechanical alloying and hot extrusion (HE) processes. Atomized pre-alloy powders and Y₂O₃ powder were mechanically alloyed by a high energy horizontal ball-mill apparatus, Model; Simoloyer CM-20. Mechanical alloying atmospheres are thoroughly controlled in ultra-high purity argon (99.9999%) gas. The MA was performed for 40h with a ball-to-powder weight ratio of 10:1. MA powders were then sieved and charged in a carbon steel capsule. Sealed capsules were then degassed at 400 °C below 5×10⁻⁴ torr for 3h. After annealing in the furnace at 1100 °C for 2h, the capsules were extruded by a 600 ton capacity press for several seconds with a 6.3:1 extrusion ratio. To fabricate the thin-walled tube component, the pilgering process was employed. Mother tubes of ODS ferritic steel was machined from hot extruded rod and prepared by a drilling.

3. Result and discussion

Long and thin-walled tube is the most important structural component for next generation nuclear systems. Dimensions of this component for the next generation nuclear systems are expected to an outer diameter (OD) of 7.4 mm, a wall thickness (WT) of 0.5 mm, and a length (L) of 3000 mm. However, ODS ferritic steel is normally characterized as high yield strength and poor ductility at room temperature. This is one of the difficulties to apply the alloy to structural components. After the HE process, 10Cr-1Mo ODS ferritic steel rod showed a high hardness of about 472Hv. This is too

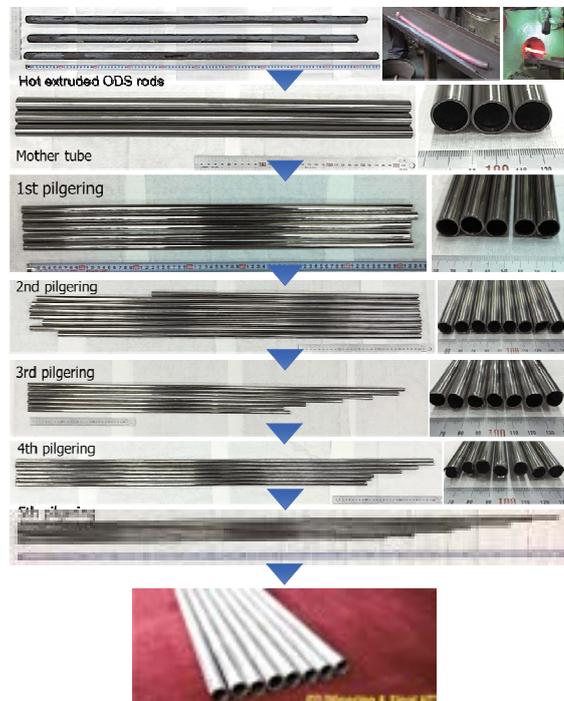


Fig. 1 Stepwise outward appearances during tubing processes

hard to perform the cold working process for the tubing. It was reported that slow cooling in a furnace from austenization temperature is very effective to improve the workability of ferritic/martensitic ODS steel, which can be easily further cold working. The outward appearances of extruded ODS steel rod, mother tubes, and stepwise pilgering tubes are shown in Fig. 1. The rods were hot forged for the axis straightening and followed a furnace cooling heat treatment. Through this process, the hardness could be lowered to 263Hv, which is a sufficient hardness level for the tubing process. Cold drawing and pilgering process were aggressively carried out with a cross sectional reduction rate of 25%. ODS ferritic steel of a cold drawing process was failed by severe cracking in swaged part. However, it was found that cold pilgering process was very effective to reduce both OD and WT of ODS steel mother tubes. During the repeated tubing process including pilgering and intermediate heat treatment, microstructural evolutions could be obtained, as shown in Fig. 2. After total 6 tubing processes, dimensions of thin-walled tube successfully reached to 7.4 mm OD, 0.6 mm WT, and 3000 mm L.

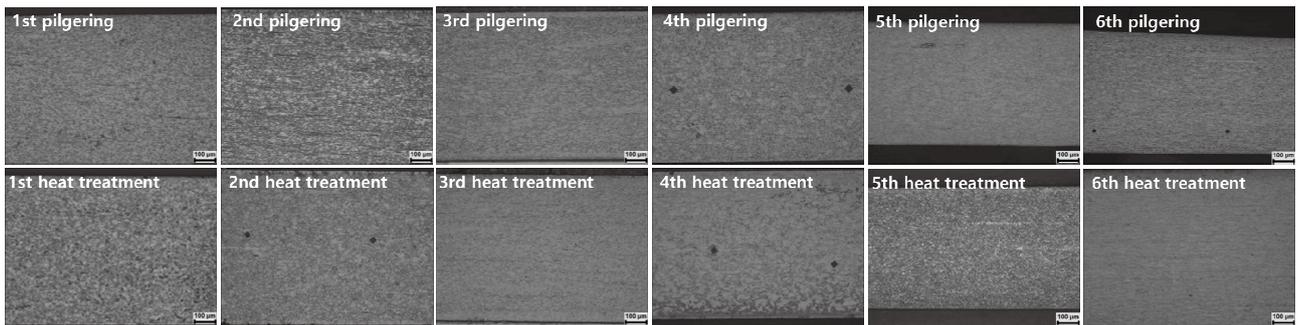


Fig. 2 Microstructural evolutions during the repeated pilgering and intermediate heat treatment processes

4. Summary

The 10Cr-1Mo ODS steel tubes were then prepared by mechanical alloying, hot isostatic pressing (HIP), hot extrusion and cold pilgering processes to fabricate core structural component for next generation nuclear systems and their microstructural evolution was also investigated. The cladding tube was successfully fabricated to be 7.4 mm in outer diameter, 0.6 mm in wall thickness, and 2,500 mm in length. These R&D activities will contribute to the realization of ODS materials for future nuclear reactor system applications.

ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

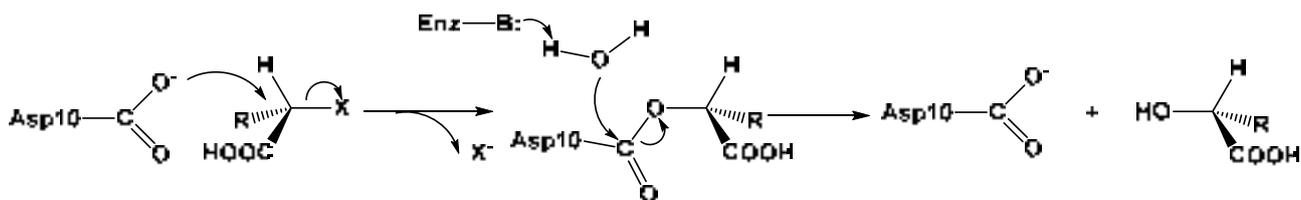
中村 卓¹, 仲野 瞬², 中田栄司², 森井 孝²

¹長浜バイオ大学バイオサイエンス学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

(研究背景と目的)

ゼロエミッションエネルギーシステムの実現には、有害物質の排出を可能な限り抑制することが必要である。我々は、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物の分解研究のために、*Pseudomonas* sp. YL 由来の L-2-ハロ酸脱ハロゲン化酵素 (L-DEX YL) の反応機構解析を行っている。L-DEX YL は、2 位の炭素にハロゲンのついたカルボン酸 (2-ハロ酸) を加水分解して、対応する 2-ヒドロキシ酸に変換する酵素で、2 位の炭素が不斉炭素の場合、L-体の 2-ハロ酸選択的に反応する (Scheme 1)。代表的な基質は、L-2-クロプロピオン酸 (L-2-CPA, R=CH₃, X=Cl) やモノクロ酢酸 (MCA, R=H, X=Cl) など塩素のついたハロ酸である。一方、フッ素のついたフルオロ酢酸 (MFA, R=H, X=F) については、塩素のついたハロ酸の 1/100 から 1/1000 しか分解できないことが知られている。



Scheme 1. L-DEX YL が触媒する脱ハロゲン化反応の反応機構 B は酵素内の塩基性残基、R は水素又はアルキル基、X はハロゲンを表す。

現在、我々は量子化学計算や分子動力学計算などのコンピュータ分子モデリングと遺伝子変異導入実験や活性測定などの実験を組み合わせ、L-DEX YL の L-体基質特異性の解明や、MFA 分解能力の向上した L-DEX YL 変異体の作製による、酵素中での炭素-フッ素結合切断機構の解明を目指している。その過程で、D-2-CPA や MFA のような活性のない、あるいは非常に活性の低い化合物が L-DEX YL と反応しない理由が、反応性だけでなく、酵素と化合物の結合親和性とも関連しているのか解明したいと考えた。

これまでに、L-DEX YL の酵素活性はチオシアン酸水銀による塩化物イオンの比色定量法などで測定されてきたものの、比色定量法では検量線の範囲に適合する反応生成物の濃度範囲が限られており、反応性の低い基質の活性や反応しない化合物の結合親和性を測定することが出来ない。そこで、等温滴定型熱量計 (Isothermal Titration Calorimeter, ITC) を使って D-2-CPA や MFA の L-DEX YL への結合親和性が観測できるのではないかと考えた。ITC は、温度一定下の条件において 2 種の分子が相互作用するとき生じる反応熱を直接測定する。そのために、結合パートナーが混合されるとき生じるリファレンスセルとサンプルセルとの間の温度差をゼロに保つためにセルヒーターにかかる電力の差を測定している。従って ITC を利用して反応熱を測定することで、L-DEX YL と反応しない化合物 (D-2-CPA や乳酸、グリコール酸のような反応生成物) の結合定数や、基質の速度論的パラメータ (K_m , k_{cat}) を算出できると期待されたため、実際に測定を行った。

その結果、2017 年度の結果として、MFA との反応については、Single Injection Method (SIM) による反応熱のグラフから、反応は進行するとみられるものの生成物阻害が起きていると見られ、既存の解析ソフトでは、 K_m , k_{cat} を決定できなかった。2018 年度と 2019 年度は L-DEX YL の代表的な基質であ

る L-2-CPA や MCA に対する K_m 、 k_{cat} を決定するための最適な測定条件を探索し、文献値とよく一致する K_m 、 k_{cat} 値を算出できた。2020 年度、2021 年度は、新型コロナウイルスの感染拡大により、本研究も含めて全ての研究活動、教育活動が多大な影響を受け、本研究課題をほとんど遂行できなかったため、2019 年度の成果報告書で報告できなかった L-DEX YL F60Y 変異酵素（野生型酵素よりも D-2-CPA と反応すると考えられている酵素）の D-2-CPA に対する K_m 、 k_{cat} 値算出実験の結果について報告する。

（方法）

ITC は Spectris 株式会社 Malvern 事業部の MicroCal™ iTC₂₀₀ System を使用した。L-DEX YL F60Y の精製や基質溶液（D-2-CPA）、バッファー（0.1 M リン酸カリウム[KPi]バッファー pH 7.5）の調製は研究代表者の所属機関（長浜バイオ大学）で行った。主に反応のエンタルピー変化を求めるための SIM と、 K_m 、 k_{cat} を算出するための Multi Injection Method (MIM) の 2 つの方法で測定した。30°C の条件下で酵素を含む 0.1 M KPi バッファー（pH 7.5）をサンプルセルに入れ、滴定シリンジに 0.1 M KPi バッファー（pH 7.5）に溶解した基質溶液を入れて、基質を酵素に滴定する形で測定した。9.5 μ M の酵素溶液と 20 mM の基質溶液を使用した。また、1 回の基質添加から次の基質添加までの時間（spacing time）については、SIM の場合、1200 sec で測定し、MIM の場合、60 sec で測定した。滴定は SIM では 10 μ l を 3 回、MIM では 0.4 から 4.0 μ l の滴定を複数回ごとに分けて合計 19 回行った。データ解析は、測定機に付属のソフトウェアを使用した。

（結果・考察）

SIM 測定において、L-2-CPA や MFA の反応の場合と異なり、基質溶液を酵素溶液に添加した直後に元の状態に戻ったため反応熱はほとんど発生していないと考えられた（図 1a）。D-2-CPA は L-DEX YL とは反応せず、F60Y 変異酵素もわずかししか反応しない基質であるため、それを裏付ける結果となった。なお、同条件で D-2-CPA を 0.1 M KPi バッファー（pH 7.5）に添加した際に発生する希釈熱は 0.1 μ cal/s で今回発生した熱 1.6 μ cal/s の方が大きいこともあり、酵素と基質の間で結合または反応による熱が生じたと考えられた。次に、参考のために測定した MIM 測定の結果を図 1b に示した。こちらでも本来の基質（L-2-CPA）を使用した場合と異なり、基質溶液を添加した瞬間だけ熱が発生した後、速やかに元の状態に戻った。これらの結果から、D-2-CPA は pH 7.5 の条件で L-DEX YL F60Y 変異酵素と反応しないことが示唆された。ただし、今回の実験は至適 pH（pH 9.5）、最適な酵素濃度や基質濃度で測定できていないため、今後最適な測定条件が見つければ、結合または反応熱に関する情報が得られるかもしれない。

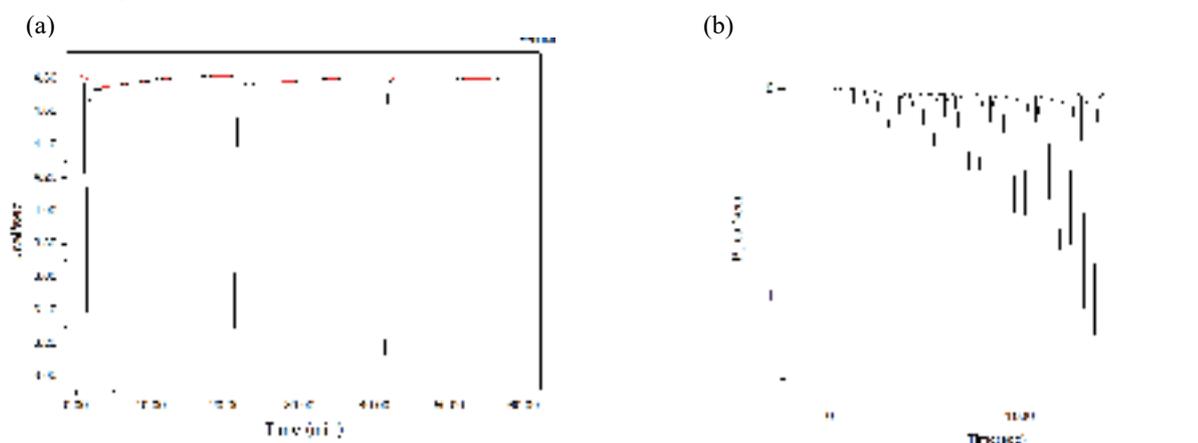


図 1. ハロ酸脱ハロゲン化酵素 L-DEX YL F60Y 変異酵素と D-2-CPA の pH 7.5 における反応の(a)SIM の結果、(b) MIM の結果

（口頭発表リスト）

Nakamura, T., Nakano, S., Nakata, E., and Morii, T. “Analysis of reaction mechanism of haloacid dehalogenase”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021 年 9 月 7 日、京都大学宇治キャンパス、ポスター発表（オンライン）

Bacillus 属が分泌生産する新規抗菌性環状リポペプチドの 構造解析と抗菌活性評価

横田健治¹, 原富次郎², 高塚由美子²

¹東京農業大学応用生物学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

Bacillus 属細菌には植物伝染性病害の生物防除活性を示す菌株が存在し、それらの殆どが病原菌に対して強力な抗菌活性を示す。この抗菌活性には環状リポペプチドが主体的な役割を演じることが知られる。*Bacillus* 属が生産する環状リポペプチドは、その基本骨格や生合成遺伝子の構造などにより surfactin や iturin、fengycin の 3 つのファミリーに大別される。そして、二次代謝産物であるが故に、脂肪酸部位の構造やペプチド部位のアミノ酸の置換など、各ファミリー内で多種多様な類縁体が生合成されることが知られている。

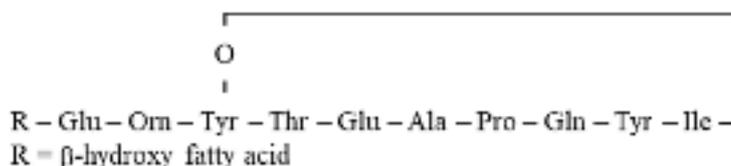


図1 Fengycinの構造

B. subtilis YAE51 株は、原らにより分離され、水稻伝染性病害抑制効果をしめす有用菌株である。これまでに本菌株が生産する環状リポペプチド類の LC-MS/MS による解析から、本菌がユニークな構造を示す新規な fengycin 様物質を分泌生産することが予想された。そのユニークな構造とは、fengycin の脂肪酸部位の分子量が 2 異なる、 β -ヒドロキシ不飽和脂肪酸もしくはデヒドロキシ脂肪酸から構成されることが予想される (図1 および図2)。

環状リポペプチドは類縁体間で抗菌活性に相違が見られることが知られており、新規の環状リポペプチドが既知の物質よりも高い比活性を示すことも十分に予想される。

そこで本研究では、YAE51 株が生産する新規な fengycin 様物質の構造決定を目的とした。

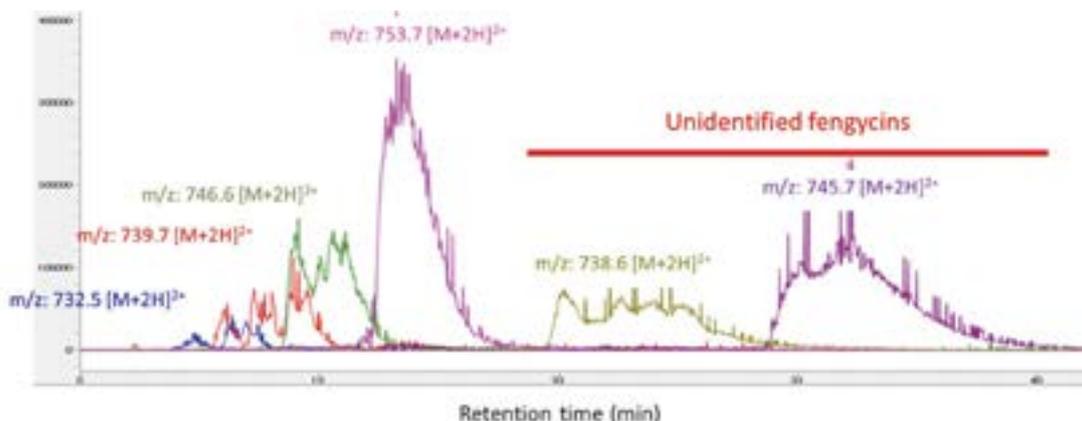


図2 YAE51由来のfengycin精製物のLC-MS/MSマスキロマトグラム

2. YAE51 が生産する fengycin の構造解析

2.1 YAE51 の培養と fengycin の精製

培地には No.3S 培地 (1L 当たり、10 g Polypeptone S (日本製薬)、10 g グルコース、1 g KH_2PO_4 、0.5

g MgSO₄·7H₂O) を用いた。1.2L 容ジャーファーメンターを用いて YAE51 株を 30 °C、4 日間通気攪拌培養した。培養中、界面活性をもつ環状リポペプチドは培養液表面に泡を形成するため、その泡を捕集することで環状リポペプチドを回収した。回収した泡画分を HCl で pH2.0 とし、環状リポペプチドを沈殿させ、沈殿を酢酸エチル-メタノール (9:1 v/v) 混合溶媒へ溶解して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。酢酸エチル-メタノール (1:1 v/v) 混合溶媒でシリカゲルカラムから溶出させ、溶出画分を 50% v/v メタノールへ再溶解後、ODS カラムクロマトグラフィーへ供した。100% メタノールで ODS カラムから溶出し、fengycin 精製物とした。

2.2 Fengycin 精製物の酸加水分解による遊離脂肪酸の生成とその構造解析

前項で精製した fengycin 精製物を酸加水分解し、生じた遊離脂肪酸を高分解能 LC-MS により精密質量を明らかにして、元素組成を特定した。酸加水分解は、fengycin 精製物 14mg を 6M HCl 2mL へ加え、110°C、24 時間加水分解処理を行った。処理後、酢酸エチルで遊離脂肪酸を抽出し、高分解能 LC-MS へ供した。LC-MS は 6530Q-TOF を検出器とした 1260 Infinity システム (Agilent Technologies) を使用した。カラムには Inert Sustain AQ-C18 (3 mm、1.0 × 150 mm、GL Sciences) を使用し、カラム温度は 40°C とした。流量は 0.07 mL min⁻¹ とし、試料注入量は 3 μL とした。溶離液は 0.1 %v/v ギ酸水溶液 (A 液) と 0.1 %v/v ギ酸アセトニトリル溶液 (B 液) を使用し、A 液濃度として 70% (1 分間)、70 → 0% (リニアグラジエント 12 分間)、0% (2 分間) の溶出条件で分析した。データ解析は Agilent Mass Hunter Qualitative Analysis Software (Version B. 06.00) を用いた。

既知 fengycin を構成する 2-ヒドロキシ飽和脂肪酸には、C_{15:0}、C_{16:0}、C_{17:0} の 3 種類があり、各々の精密質量 (組成式) は、257.211 (C₁₅H₃₀O₃)、271.2279 (C₁₆H₃₂O₃)、285.2435 (C₁₇H₃₄O₃) となる。一方、未知 fengycin を構成する脂肪酸は、既知物質から分子量が 2 異なることから、2 重結合を 1 つ含む 2-ヒドロキシ不飽和脂肪酸、もしくは水酸基の酸素が除かれた飽和脂肪酸が想定される。そして、それら想定される脂肪酸類の精密質量 (組成式) は、2-ヒドロキシ不飽和脂肪酸では、C_{15:1} ヒドロキシ不飽和脂肪酸 255.1966 (C₁₅H₂₈O₂) や C_{16:1} ヒドロキシ不飽和脂肪酸 269.2122 (C₁₆H₃₀O₂)、飽和脂肪酸では C_{16:0} 飽和脂肪酸 255.233 (C₁₆H₃₂O₂) や C_{17:0} 飽和脂肪酸 269.2486 (C₁₇H₃₄O₂) が想定される。

高分解能 LC-MS の測定により得られた精密質量数 (組成式) には、ヒドロキシ飽和脂肪酸に相当する 257.2122 (C₁₅H₃₀O₃)、271.2279 (C₁₆H₃₂O₃)、285.2435 (C₁₇H₃₄O₃) と共に、飽和脂肪酸に相当する 255.233 (C₁₆H₃₀O₂)、269.2486 (C₁₇H₃₄O₂) の合計 5 種類の質量数ピークが検出された。これらはヒドロキシ脂肪酸は fengycin に由来し、飽和脂肪酸は fengycin を構成するヒドロキシ脂肪酸から水酸基が除かれたデヒドロキシ fengycin に由来した。デヒドロキシ fengycin はエストロゲン合成酵素の阻害剤として報告例はあるものの、その抗菌活性を評価した報告例はない。YAE51 が生産する fengycin のうち、今回、同定したデヒドロキシ fengycin は約 35% を占め、その割合は他の菌株よりも高い傾向にある。デヒドロキシ fengycin は fengycin よりも極性が低く、その抗菌活性が比較的高いことも予想される。今後、デヒドロキシ fengycin の抗菌活性を精査する必要がある。

[口頭発表リスト]

ポスター発表

Yuki Emata, Takahiro Fujimaki, Yumiko Takatsuka, Tomijiro Hara, Kenji Yokota, Characterization of fengycins, cyclic lipopeptides, derived from *Bacillus subtilis* YAE51, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2021 年 9 月 7~8 日、オンライン開催

Bacillus 属細菌胞子によるバナメイエビの 成長促進機構の解明

大平剛¹, 豊田賢治², 高塚由美子³, 原富次郎³

¹ 神奈川大学理学部

² 新潟大学佐渡自然共生科学センター臨海実験所

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

世界のエビ生産量は約 900 万トン弱、そのうち約 400 万トンが養殖生産されたバナメイエビである。バナメイエビはクルマエビ科のエビで、日本を含む世界各地で盛んに養殖されている。京都大学エネルギー理工学研究所の原らは、バナメイエビに有効なプロバイオティクスの開発を進めてきた。具体的には、特定の *Bacillus* 属細菌胞子を餌に混ぜてバナメイエビに給餌すると、バナメイエビの生残率が上昇し、成長が促進されることを明らかにした。¹⁾ これにより、養殖環境を整えるために必要な多大なエネルギー浪費を減ずることに繋がった。

Bacillus 属細菌胞子によりバナメイエビの生残率が上昇する原因は、*Bacillus* 属細菌胞子の給餌によりアスタキサンチンの合成量が増加することで免疫に働く複数の酵素活性が上昇するためと考えられている。²⁾ 一方、*Bacillus* 属細菌胞子がバナメイエビの成長を促進させるメカニズムについては明らかとなっていない。本研究では、*Bacillus* 属細菌胞子を給餌したバナメイエビと給餌していないバナメイエビの各種組織のトランスクリプトーム解析を行い、両者を比較することでバナメイエビの成長に関与する分子基盤を明らかにすることを第一の目的とした。また、*Bacillus* 属細菌胞子を給餌したバナメイエビと給餌していないバナメイエビの内分泌器官の中樞であるサイナス腺に含まれるホルモンレベルを比較することで、バナメイエビの成長制御に重要な役割を担うホルモン分子の同定を第二の目的とした。

2. コロナ禍の影響による研究計画の変更

日本でバナメイエビを養殖している業者は、国が指定する特定疾病に感染していない安全な稚エビをタイから輸入し、それを可食サイズまで育てて出荷している。本研究では、奈良県の養殖業者がタイから輸入したバナメイエビの稚エビを実験に使うことを予定していた。しかし、本研究を開始した 2021 年 4 月当時は、コロナ禍の影響でタイ国内がロックダウンされており、人の移動制限がかかっていた。その影響により、タイからのバナメイエビの稚エビの輸入は完全にストップしていた。日本国内でバナメイエビの稚エビを生産している業者も探したが、入手可能なところを見つけることはできなかった。タイからの稚エビの輸入が再開されたのは 2021 年の秋頃であり、長期の飼育実験を伴う本研究を遂行するのは難しい状況となっていた。そこで、2021 年度は当初予定していた研究計画を変更し、以下の実験を行うことにした。

3. バナメイエビの内分泌器官で発現する遺伝子のカタログ作製

奈良県の養殖業者が 2020 年度から飼育していたバナメイエビの成エビを実験で使用した。バナメイ

エビの内分泌の中樞である眼柄、神経ホルモンの産生器官である脳、胸部神経節、腹部神経節を実体顕微鏡下で摘出した。摘出した4つの器官は別々に RNAlater™ Stabilization Solution (Thermo Fisher Scientific) の入った 1.5 mL チューブ中に入れ-80 度で保存した。眼柄は total RNA を抽出する前に解凍し、RNAlater™ Stabilization Solution 中で殻と網膜を除去して眼柄神経節のみにした。眼柄、脳、胸部神経節、腹部神経節の total RNA は ISOGEN II (ニッポンジーン) を使用して抽出し、RNeasy Micro Kit (QIAGEN) を用いて精製した。Total RNA の濃度はナノドロップ (Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。抽出および精製した total RNA が分解していないことをアガロース電気泳動で確認した。

バナメイエビの眼柄、脳、胸部神経節、腹部神経節から抽出・精製した total RNA から cDNA ライブラリーを構築した。現在、イルミナ社の NovaSeq6000 を用いてペアエンド法で各ライブラリー約 2,000 万リードずつの解析を行っている。今後、得られた塩基配列を *de novo* アセンブルすることによりコンティグを作製し、バナメイエビの眼柄、脳、胸部神経節、腹部神経節で発現している遺伝子の網羅的なカタログを作製する予定である。

4. 今後の予定

遺伝子カタログの塩基配列をリファレンスに用いて、*Bacillus* 属細菌胞子を給餌したバナメイエビと給餌していないバナメイエビの眼柄、脳、胸部神経節、腹部神経節で発現している遺伝子の発現量を解析し、*Bacillus* 属細菌胞子を給餌したバナメイエビにのみ出現する発現遺伝子群を選抜する。その後、gene ontology enrichment 解析によって各遺伝子群の機能を推定し、成長制御に関連する遺伝子群を選抜することを計画している。

参考文献

- 1) Nguyen T. T., Nguyen H. T., Pham H. T. T., Nguyen A. H., Phan T. N., Hara T., Takatsuka Y., Nguyen A. T. V. (2020) Cooperative improvement in growth rate, red-colour score and astaxanthin level of white-leg shrimp by *Bacillus* strains originating from shrimp gut. *J. Appl. Microbiol.*, 129:51-62.
- 2) Liu X. H., Wang B. J., Li Y. F., Wang L., Liu J. G. (2018) Effects of dietary botanical and synthetic astaxanthin on E/Z and R/S isomer composition, growth performance, and antioxidant capacity of white shrimp, *Litopenaeus vannamei*, in the nursery phase. *Invertebr. Surviv. J.*, 15:131-140.

5. 口頭発表リスト

- 1) Satoh Y., Minatoya S., Toyota K., Takatsuka Y., Hara T., Ohira T. (2021) Impacts of environmental stressors on plastic reproductive traits in the brine shrimp *Artemia*. The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021 年 9 月 7-8 日, ポスター

薬用植物生産における微生物群集構造解析と 生物農薬への応用に関する発展的研究

上野 誠¹, 松本真悟², 原 富次郎³, 高塚由美子³

¹ 島根大学学術研究院環境システム科学系

² 島根大学学術研究院農生命科学系

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景および目的

食糧の生産と消費の間でおこなわれる生物間のエネルギー交換量（エネルギー循環）は驚くほど膨大である。特に、病害などを抑えて生産を安定へ導くことはエネルギー循環における損失を最小限に留めて効率化へ大きく貢献できると考えられる。薬用植物は漢方薬等の原料となるが、国内での生産量は低く、多くを輸入に頼っている。島根県では、薬用植物の1つである朝鮮ニンジン（雲州ニンジン）の栽培が行われているが、高齢化や担い手不足が安定生産の問題の1つである。また、雲州ニンジンの栽培は、収穫までに6年もの期間が必要となるため、期間中に発生する病害虫が収穫量に大きな影響を与えている。薬用ニンジンの土壌病害としては、白色腐敗細菌病（*Erwinia* sp.）、乾性黒腐病（*Phoma panacicola*）、菌核病（*Sclerotinia* sp.）、白紋羽病（*Rosellinia necatrix*）、フザリウム病（*Fusarium solani*）、あめ色軟化病（病原菌不明）、軟化病（病原菌不明）が知られているが、情報が古く、病原菌の整理は完全とは言えない。また、微生物には病原菌や有用菌（植物生育促進、窒素固定、リン供給、抗菌）が存在するが、雲州ニンジンにどのような菌が内生・感染しているのかの微生物群集構造は明らかにされていない。これまでに、雲州ニンジンの種子及び地下部に存在する微生物を次世代シーケンサーを用いて、網羅的な解析を実施した。その結果、種子及び地下部に同一の病原菌が存在することが明らかにされた。さらに、雲州ニンジンに存在する病原菌を培地レベルで抑制できる菌株の分離に成功した。これらの結果は、無菌苗の作成と微生物による土壌中の病原菌の抑制が、農薬使用の削減につながることを示した。そこで、本共同研究では、抑制効果をさらに詳しく調査し、雲州ニンジンから分離された菌株の植物体レベルでの抑制効果を調査すると共に、分離菌の土壌への定着を試みた。

2. 実験材料および方法

雲州ニンジンから分離した微生物と微生物農薬：雲州ニンジンから分離した微生物として、*Talaromyces angelicus*（6菌株）、*Streptomyces* sp.（2菌株）及び *Bacillus* sp.（2菌株）を用いた。また、微生物農薬として、市販のインプレッションクリア（*Bacillus amyloliquefaciens*）、エコホープ（*Trichoderma atroviride*）、タフブロック（*Talaromyces flavus*）、バイオキーパー（*Erwinia carotovora*）、ベジキーパー（*Pseudomonas fluorescens*）及びボトキラー（*Bacillus subtilis*）を用いた。

対峙培養による生物検定：上記の雲州ニンジンから分離した微生物は、ジャガイモ・スクロース液体培地で1週間培養した。市販の微生物農薬は、滅菌水を用いて、500倍希釈として、実験に用いた。対峙培養には、ジャガイモ・スクロース寒天培地を用いた。培養は、予めジャガイモ・スクロース寒天培地で培養した *Fusarium solani* をコルクボーラーでくり抜いて移植し、4cm 離して、滅菌濾紙を置いて、培養した雲州ニンジンから分離した微生物又市販の微生物農薬の懸濁液 60μl を接種した。7日間培養し、生育阻止の有無を調査した。

病原性試験：雲州ニンジンの苗に *Fusarium solani*（ 1×10^6 孢子/ml）を接種して、2週間後に発病を観察した。

3. 実験結果

微生物による *Fusarium solani* の抑制：インプレッションクリア、エコホープ、タフブロック、バイ

オキパー、ベジキパー及びボトキラーと *Fusarium solani* の対峙培養を行った。その結果、インプレッションクリア、ボトキラー及びバイオキパーによる高い *Fusarium solani* の菌糸生育抑制が確認された。この結果により、市販の微生物剤によっても雲州ニンジンの病害が抑制される可能性が示された。また、雲州ニンジンから分離された微生物 (*Talaromyces angelicus* *Streptomyces* sp.及び *Bacillus* sp.) が *Fusarium solani* の菌糸生育を抑制し、*Talaromyces angelicus* は、フスマ及びバーミキュライトを混合した培地で大量増殖が可能であった。今後、土壌への混和処理による抑制効果を調査することにより、雲州ニンジンの病害の防除に利用できる可能性が考えられた。

雲州ニンジンの苗に対する *Fusarium solani* の病原性：雲州ニンジンの苗に *Fusarium solani* (1×10^6 孢子/ml) を接種して、2週間後に発病を確認した。その結果、*Fusarium solani* は雲州ニンジンに対して高い病原性を示した。

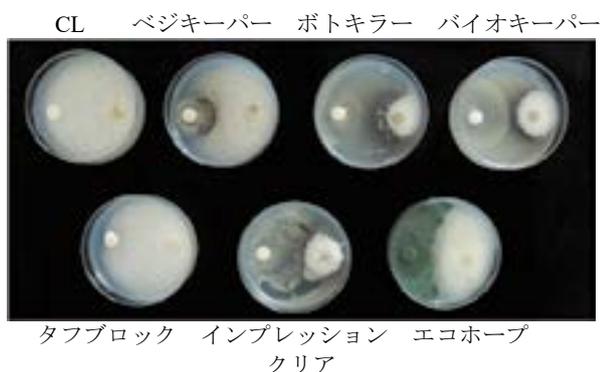


図 微生物剤による *Fusarium solani* の抑制



図 *Fusarium solani* の病原性

4. まとめ

本研究により、雲州ニンジンの種子及び根の微生物群衆構造を解析した結果、*Fusarium solani* が病原菌として存在することが明らかになり、収量減少に影響を与えている可能性が示された。また、雲州ニンジンの内生菌や市販の生物防除剤により *Fusarium solani* を抑制できる可能性も示された。今後、種子に存在する植物病原菌の無菌培養による除去や抵抗性品種の作出、生物防除技術の適用範囲の拡大、防除メカニズムの解明により、従来の CO₂ 排出型農薬（合成農薬など）に頼らない環境調和型の新しい薬用植物栽培法が確立できると考えられる。雲州ニンジンの安定供給は国民の健康増進へ寄与できるとともに、持続可能な開発目標（SDGs）の「3. すべての人に健康と福祉を」、「12. つくる責任つかう責任」や「13. 気候変動に具体的な対策を」にも貢献できると考えられる。

5. 謝辞

本研究はゼロエミッションエネルギー研究拠点（ZE2021B-40）の支援を受けて遂行した。ここに深く感謝の意を表す

[口頭発表リスト]

Makoto Ueno, Masatoshi Ino, Shingo Matsumoto, Tomijiro Hara, Yumiko Takatsuka, “Developmental research on microbial community structure analysis and biopest applications in medicinal plant cultivation”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Beyond the Decade of Zero Emission Energy ~ 2021年9月7日, 京都大学, ポスター

山岸純一, 高塚由美子, 川端千翔, 上野 誠, 松本真悟, 原富次郎, *Rhizoctonia solani* D138 株分泌酵素群による薬用ニンジン病害性糸状菌の成長阻害, 第73回日本生物工学会大会, 2021年10月27日~29日, 九州大学, 口頭

中赤外レーザーによる半導体基板への 微細周期構造形成とその結晶性評価

尾崎典雅^{1,2}, 中村浩隆¹, 宮川鈴衣奈³, 菖蒲敬久⁴, 橋田昌樹⁵, 全 炳俊⁶

¹大阪大学工学研究科, ²大阪大学レーザー科学研究所, ³名工大物理工,
⁴JAEA, ⁵京都大学化学研究所, ⁶京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

フェムト秒レーザーをはじめとした短パルスレーザーを材料表面に照射すると、レーザー波長より短い周期のナノ周期構造を自発的に形成されることが知られている[1]。このレーザー誘起微細周期構造(LIPSS)は、光の波長の制限を超えて微細加工を可能にすると同時に、熱的プロセスとは異なることから、被照射材料へのダメージが少ないことが期待できる。電子デバイスなどへの応用探索に向けて、中赤外 FEL 形成 LIPSS 中の結晶構造および結晶性を理解するために、そのマクロ形状を調べるとともに、放射光 X 線回折 (XRD) や TEM 観察を行い詳細な結晶性の評価を行った。

2. 実験内容

微細構造を作製するためのレーザー光源として、京都大学エネルギー理工学研究所が所有する自由電子レーザー KU-FEL を使用した。レーザー波形は、パルスレイン構造と呼ばれる 2 Hz で発振されるパルス幅 2 μm (FWHM) のマクロパルス中に、2,856 MHz で連続発振されるパルス幅 500 fs (FWHM) のマイクロパルスが含まれているものを用いた。ノイズの影響を低減させた中心波長 11.3 μm の KU-FEL を焦点距離 50 mm のレンズで集光したのち、試料表面に大気中で垂直入射させた。またこの状態で最終レンズと試料間の距離を変化させることで、集光径と実効的なフルエンスを変化させた。試料は表面が鏡面研磨された単結晶 Si であり、レーザー照射後に回収し観察した。

3. 実験結果と考察

Si 試料に対してレーザーフルエンスを上げていくと、8.6 J/cm²以上の条件で LIPSS が形成され始めた。この微細構造の周期間隔は加工痕内のある地点で変化しており、加工痕中心部ではレーザー波長に対して周期間隔の小さい約 0.75 μm ($\approx\lambda/15.2$)、その周囲で約 1.2 μm ($\approx\lambda/9.5$)であった。回収した試料に対して XRD および TEM 観察実験を行い、結晶性を評価するためのデータ取得を行った。XRD 観察は兵庫県播磨大型放射光 SPring-8 のビームライン BL22 において行われた。この実験では透過光配置の独自の実験系を構築し、X 線を試料表面に対し平行に入射させることで、LIPSS が形成されている表面からのみの構造情報を取得した。一般的な波長 800 nm のフェムト秒レーザーによって形成された LIPSS で得られた結果と大きく異なり、LIPSS 表面でのマクロな多結晶化や格子ひずみは確認されなかった。TEM では、LIPSS の表面領域 (100 nm レベル振幅の内部) と、表面から 3 μm ほど深部の領域について観察を行い、共に回折パターンには変化が見られず、XRD 観察の結果に対応するような結晶性の変化が局所的には見られないことがわかった。一方で、明視野および暗視野像においては数ミクロンレベルを超えるマクロな欠陥が進展していることが明らかとなった。これらのことは、KU-FEL を用いた LIPSS 形成では、ごく表層では初期結晶性を保った状態でのミクロンレベル微細加工を施せる

可能性がある一方で、内部の欠陥がどのような影響を及ぼすのかを検討評価する必要があることを示している。今後はラマン散乱観察などを通じて、表面の格子ひずみ・応力の状態を評価する予定である。また、複合レーザービームによる super-fine LIPSS 形成のメカニズム解明、それに関連した X 線自由電子レーザーを用いたその場観察の検討も引き続き継続する予定である。

References

- [1] M. Hashida et al, J. Laser Micro/Nano Engn. 9, 234 (2014).
- [2] A. Irizawa et al, Appl. Phys. Lett. 111, 251602 (2017).

4. 成果報告

中村 浩隆 , 小倉 広之 , 上 林 大介 , 上村 拳生 , 村山 大輔 , RAPP Ludovic , GAMALY Eugene , RODE Andrei , 松岡 健之 , 寒河江 大輔 , 瀬戸 雄介 , 菖蒲 敬久 , 染 川 智弘 , 富永 亜希 , PIKUZ Tatiana , 兒玉 了祐 , 尾崎 典雅 , “ベッセルビーム微小爆発による透明結晶内部での高圧物質凍結に関する研究” , 高圧討論会, 2021 年 10 月 20 日, 姫路 (ポスター)

磁場情報を使った高速カメラ画像解析手法の開発

西野信博¹, 鈴木琢土², 川染勇人³, 岡田浩之⁴, 門信一郎⁴

¹ (有) パウヒュッテ

² 京都大学エネルギー科学研究科

³ 香川高等専門学校・情報工学科

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合を実現するうえで、磁場閉じ込めプラズマの閉じ込め性能を制御する事は極めて重要である。この閉じ込め性能を決めている主因は、周辺プラズマ揺動である。この揺動を理解する上で、周辺プラズマパラメータの測定や揺動挙動の観測が欠かせない。パラメータの測定には、静電プローブ、磁気プローブ、マイクロ波反射計などの周辺測定器が、揺動挙動の観測には、高速カメラなどがある。しかし、高速カメラで得られるデータは2次元データであり、実際の揺動は3次元構造である。そこで、本研究では多くの揺動が磁力線に沿った長い構造をしていることを利用し、高速カメラの画像中の揺動と磁力線の投影図と比較することにより、揺動の3次元挙動を取得することを目的とした。

2. Heliotron Jにおける高速カメラ計測

高速カメラ (SA-5、フォトロン製) は、Heliotron J の#10.5 ポートに取り付けている (図1 参照)。高速カメラは磁場に極めて弱いためイメージファイバー(4mmx4mm)を使用して、各種コイルから離している。高速カメラでフィラメント状揺動の観測が容易なプラズマを対象とするため、High Intense Gas Puff 実験 (HIGP) の放電とした。その理由は、ガスパフの最中は明るいプラズマで、かつ、密度が高く、トロイダル電流が比較的小さいからである。

撮影スピードは通常 100,000 枚毎秒、解像度は 256x224pixel である。揺動の挙動を写す十分な速さはプラズマ密度によって異なるが、HIGP では 80,000 枚毎秒以上あれば経験上よい。図中に示す座標系は、後述する磁場計算コードの座標系である。Heliotron J の磁場はトロイダル方向に4周期の対称性を持つので、図中の θ は $0\sim 90^\circ$ である。

3. 解析手法

Heliotron J は閉じ込め磁場がコイルによって作られる磁場配位であり、磁場の情報は各コイルの磁場の重ね合わせとなる (真空磁場)。各コイルによる磁場を Nakasuga コード(他に、K-mag)を用いて計算し、実験に合わせて線形結合した磁場が計算できる。必要な磁力線の座標は、計算された3次元ベクトル場である磁場情報を用い、ある点から磁場に沿って磁場ベクトルの軌跡を追えば、得られる。この磁力線座標をカメラと同じ視野で2次元画像中に投影すれば、画像中に磁力線が描ける。この描いた磁力線と画像に写った揺動の形状を比較し、合致すれば揺動はその磁力線上にあると判断した。最終的な判断基準は目視での比較であるため、定量的な誤差判断も目視で判断している。この合致判断については、次年度以降、最小二乗法規範を用いた自動化を考えている。

昨年度までは、上記の磁場計算では、真空磁場のみを考慮していたが、実験ではプラズマにトロイダル電流が流れる。このトロイダル電流は、磁気面形状を変えるため、一般的には小さい方がよい。但し、トロイダル電流を使って磁気面形状を制御し、閉じ込め特性を良くしたい場合もある。その時は、トロイダル電流をより流す実験(電流駆動実験)が行われる。但し、本研究課題では、トロイダル電流に

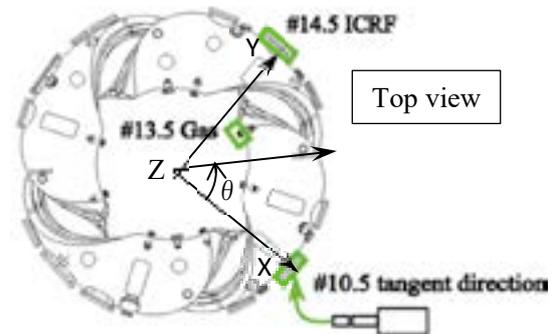


図1 ヘリオトロンJでの高速カメラの配置
高速カメラは#10.5ポートに設置されている。図中の座標系(X,Y,Z, θ)は、磁場計算のNakasuga codeで使用される。

よる真空磁気面の変形は、形状比較に直接影響を与えるため、その程度を知る必要がある。厳密に計算するには、スパコンクラスの計算でプラズマの平衡配位を解く必要があり困難である。そのため、本研究では、第一近似としてトロイダル電流を磁気軸に流して、磁気面への影響を考えた。磁気軸に電流を流すことにより、磁気軸には変化がなく、磁気面は磁気軸から離れるにつれて変わることになる。

4. 結果と考察

HIGP 実験での典型的なトロイダル電流の時間変化を図 2 に示す。大きさは、常時 1kA を越えないことが分かる。そこで、磁気軸に流す電流として、1kA、2.5kA、5kA、10kA の 4 通りについて磁力線を計算し、真空磁場のそれと比較した。結果を図 3 に示す。図は、カメラから見た画像として磁力線の投影図を描いている。

図中、#13.5 のポロイダル断面での最外殻磁気面を赤の太実線（角がある下半分ない図形）で、その一点から出発した真空磁気面での磁力線を青の実線で書いた。また、同じ点から出発したトロイダル電流を考慮した磁場での磁力線を赤の実線で書いている。印刷では白黒だが、4 つの図で同じ線が真空磁場での磁力線で、左側に移動しているのが、トロイダル電流を考慮した磁場での磁力線である。

図を見ると、トロイダル電流が 1kA では、磁力線が真空磁場の磁力線と重なっており、2.5kA では僅かに上側でずれかけていることが分かる。5kA では、上側で明らかにずれてきており、10kA では、上部半分程度からずれが認識できる。

以上、磁力線の投影図の比較から、昨年度解析した HIGP 実験では 1kA 以下のトロイダル電流の影響は考慮する必要がなく、求めた揺動挙動は正しいことが推察できる。

但し、今後の実験ではより大きいトロイダル電流のプラズマ実験もあるため、電流値の大きい時間帯では、その都度、磁力線を計算しなおす必要がある。

5. 結言と今後の課題

昨年まで求めた3次元揺動挙動の妥当性を調べるために、トロイダル電流が真空磁場に与える影響を計算した。その結果、HIGPプラズマの1kA以下のトロイダル電流では、真空磁気面にはほとんど影響しないことが分かり、昨年まで得られた結果の妥当性を確認できた。逆に、2.5kA以上のトロイダル電流の実験では考慮する方が良いと思われる。さらに、5kA以上では必ず考慮すべきであることも分かった。本研究の目的は一応達成されたと言える。

今後の課題として、磁力線との形状比較などを含め、マニュアルで行っている画像解析の自動化が挙げられる。この課題を達成するために、新メンバーを加えて次年度から新たな共同研究を提案する。

6. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

〔口頭発表リスト〕

鈴木琢人、他：“ペレット溶発過程に観測されたフィラメント状揺動の特性”、プラズマ核融合学会、2021. 11. 23、(ポスター)

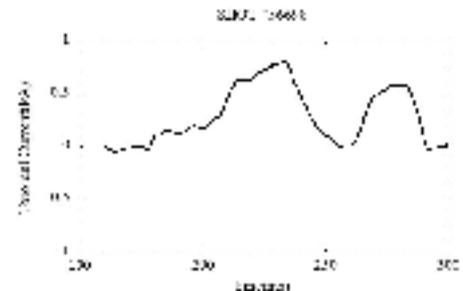


図 2 HIGP 実験でのトロイダル電流

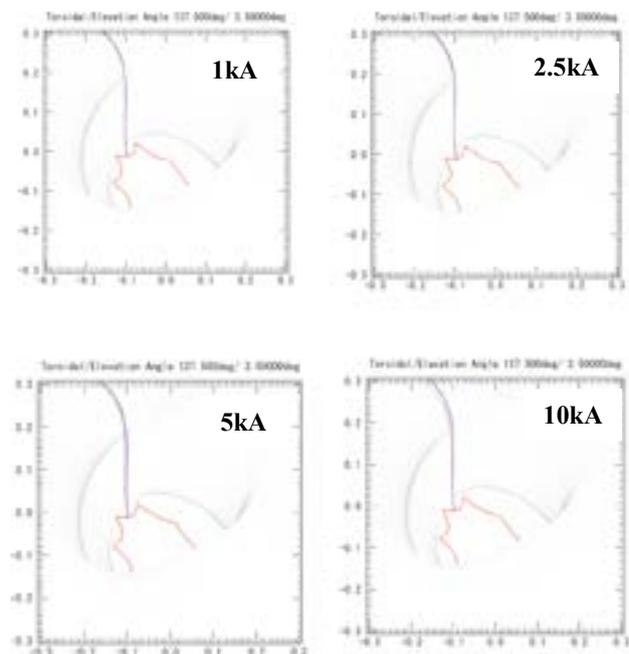


図 3 各種磁力線の投影図の比較

マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発

高山定次¹, 向井啓祐², 八木重郎²

¹自然科学研究機構 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. はじめに

核融合炉用燃料のトリチウムは、自然界にほとんど存在しないため、天然リチウム (Li) 中に約 7.8% しか存在しないリチウム6 (^6Li) を含むセラミックスの微小球に中性子をあてて、人工的に製造 (増殖) する必要がある。トリチウム増殖材料は、核融合炉のプラズマの周りを覆う、ブランケットと呼ばれる箱の中に装荷され、トリチウム燃料製造を行う。ブランケット内には多くのトリチウム増殖材料を装荷したいが、生成したトリチウムを水素添加したヘリウムガスで回収するため、粉末状では充填できない。そこで、直径 1 mm 程度の微小球状態にて、ブランケット内に装荷する。この微小球は、例えば ITER は 400 秒のパルス運転に対し、核融合原型炉は高温 (最大 900°C)・長時間 (2 年程度) 連続運転と、より過酷な条件に耐える材料が必要である。さらに、高エネルギー中性子の照射を受けた構成部材中の原子核が核反応を起こして水素、重水素、三重水素やヘリウムなどの軽元素が発生し、粒界間などで泡となって現れる。この泡のガス圧によって結晶内の内部圧力が上昇し結晶破壊に至るボイド・スウェリングともいう現象も生じる。

これらの条件でも結晶破壊に至らない工夫が必要となる。そこで、粉末表面にナノカーボンを分散させショックアブソーバーとして機能させることで、熱膨張やボイド・スウェリングなどによる内部圧力を緩和し結晶破壊を防ぐ、製造方法の開発を目的とした。

2. 実験方法について

図 1 に加熱装置の写真を示す。 Li_2TiO_3 の粉末とポリフッ化ビニリデン (PVdF) を混合し、真空加熱を行った。このポリマーが熱分解・炭化するとき、一度溶融して Li_2TiO_3 の粉末を覆い包み、炭化されることが期待できる。図 2 に加熱前の試料と加熱後の試料の写真を示す。白色から黒色に変化したことから、ポリマーが炭化したことが予想される。この加熱試料の微構造を透過型顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で観察した。



図 1 真空加熱装置の写真



(a) 加熱前 (b) 加熱後

図 2 加熱前と加熱後の試料の写真

3. 実験結果と考察について

図3にSEM写真を示す。粉末表面は突起物で覆われており、ポリマーが溶融した時に生成したと考えている。この試料をFIBで粉末断面を切り出して、EDSマッピングを行った。その結果、酸化物の表面をフッ素が覆い、その外側の最表面に炭素層が観察された。これらのことから、先の粉末表面を覆っていた突起物は、炭素であることが確認された。この表層を覆った炭素の突起物は、ショックアブソーバーとして機能することで、熱膨張やボイド・スウェリングなどによる内部圧力を緩和し、結晶破壊を防ぐことが期待できる。

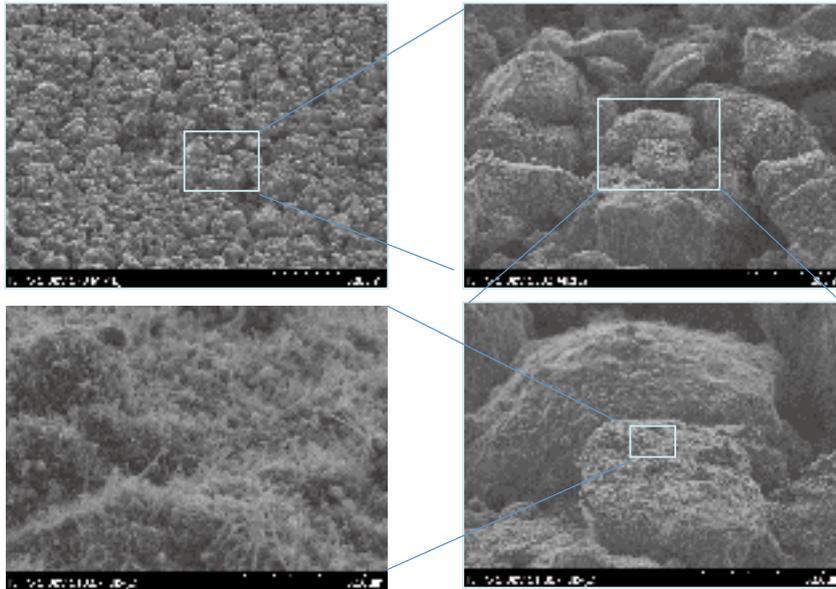


図3 加熱後の試料のSEM写真

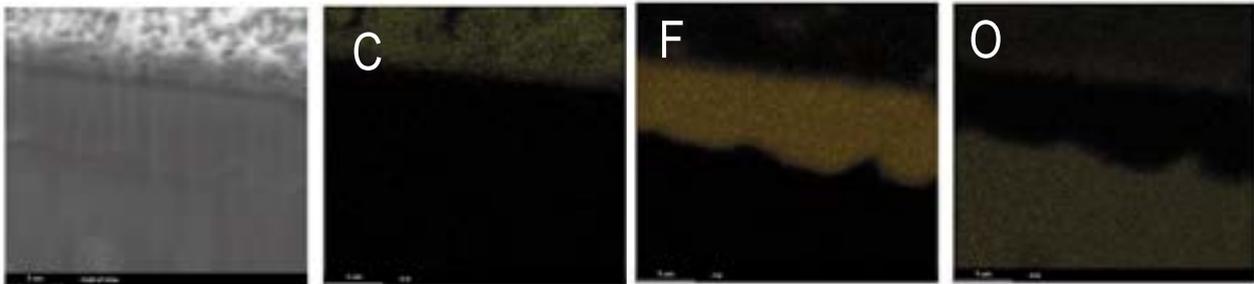


図4 加熱後の試料のEDS写真

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

なし

[受賞、プレス発表等]

なし

[口頭発表リスト]

高山定次、向井啓祐、八木重郎、「マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発」、第12回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2021年9月7日、オンライン（ポスター）

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：DNA ナノ構造上への展開

小野田晃¹, 中田栄司², 森井 孝², 林 高史³

¹北海道大学大学院地球環境科学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

³大阪大学工学研究科

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 タンパク質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 タンパク質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 タンパク質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。

集合化の起点となる FtsZ タンパク質を DNA ナノ構造体への固定化すれば、タンパク質集合体の構造変化をより詳細な観察が可能になる。DNA 構造体は、サイズと位置を正確に限定した固定点を与えることが可能になる技術であるので、この正確な起点を活用したタンパク質集合体の制御と観察をめざしている。そのための準備段階として、用いている FtsZ タンパク質を精密に DNA や DNA に修飾した分子と連結する手法を確立するが必要となる。これまでに、FtsZ にランダムな化学修飾を施した結果、本来の集合体の機能が失われて、異なる集合体構造を与えることが分かっている。そこで、DNA 構造体への展開のために、タンパク質集合化に影響が少ないと予想される FtsZ タンパク質 N 末端への化学修飾に着手した。

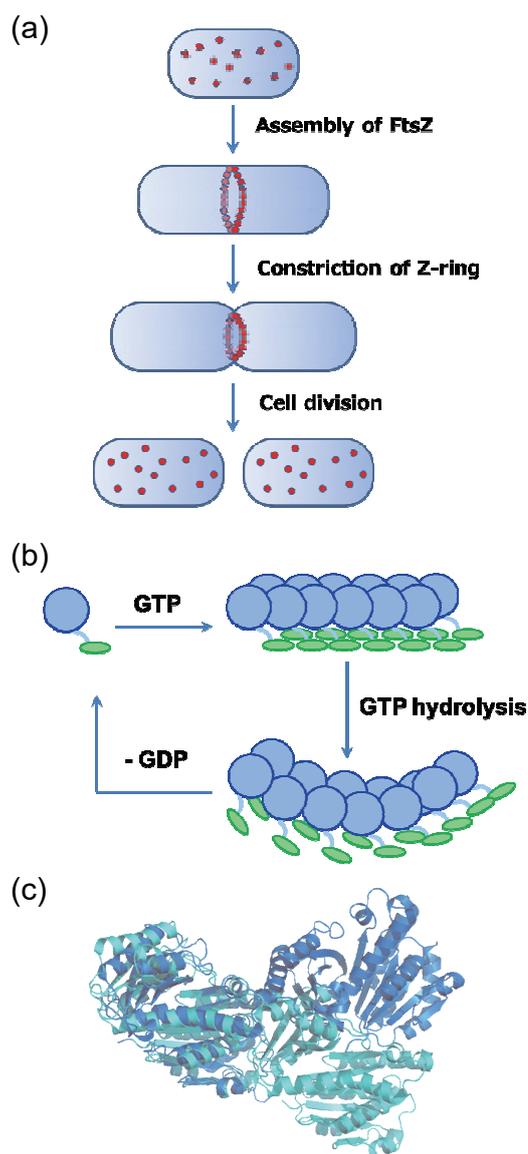


Figure 1. (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change through the GTP hydrolysis.

これまでに位置選択的なタンパク質修飾手法開発に取り組んできており、タンパク質複合材料構築やラベル化あるいは抗体薬剤複合体作製に活用可能なタンパク質 N 末端への位置選択的アジド基導入方法を報告している (Figure 2)。具体的には、N 末端の 2 つのアミノ酸残基とのイミダゾリジノンリジン環形成を介して、アジト基を共有結合的に連結する化学修飾法である。この手法により、ターゲットのペプチドあるいはタンパク質へのアジド基導入、引き続き CuAAC 反応による機能性分子 (色素・ビオチン・ポリエチレングリコールなど) や Cu フリーでのヒュスゲン環化付加による修飾も可能であることを実証している。そこで、この手法を用いて FtsZ の N 末端への蛍光色素修飾を施した。

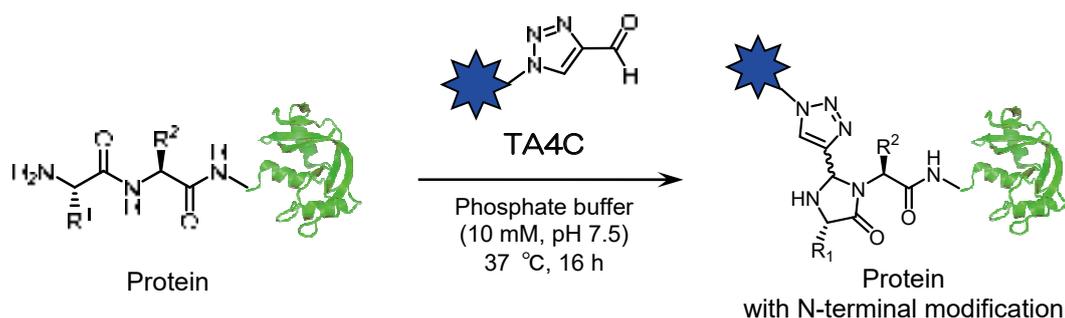


Figure 2. N-terminal modification of proteins using 1H-1,2,3-triazolecarbaldehyde (TA4C)

まず、*E. coli* 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグを融合した Strep-FtsZ を調製した。この FtsZ 遺伝子を導入したベクターで大腸菌 C41 を形質転換した。大量発現した Strep-FtsZ を Strep タグのアフィニティカラムを通して精製し、SDS-PAGE により同定した。精製後の標品と DMSO 溶液中に溶解した N 末端修飾試薬を 37°C で 16 時間反応後、過剰試薬をサイズ排除カラムにて除去した。さらに、修飾後の Strep-FtsZ に対して、蛍光色素を連結したジベンゾシクロオクチンアミンを室温で 2 時間反応することによって、N 末端に蛍光色素を導入後、サイズ排除カラムによる精製をへて、目的標品を調製した。色素導入後の Strep-FtsZ を GTP 存在下において共焦点蛍光顕微鏡で観察したところ、FtsZ 集合体構造と考えられるファイバー状の形態が確認できている。このように FtsZ が本来有する集合構造形成能を保持した状態で、化学修飾を施す手法は確立できている。本修飾手法を活用しながら、Strep-FtsZ 構造体を DNA ナノ構造体への固定化に取り組んでいる。

自由電子レーザーを使ったポリアミノ酸の凝集解離

中村和裕¹, 全 炳俊²

¹群馬大学大学院保健学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

ポリグルタミン病に属するそれぞれの疾患の原因タンパク内にはグルタミンの反復配列が存在する。原因タンパクは健常者の細胞内にも存在し、そのタンパク内のグルタミンの反復回数は少ない。一方、ポリグルタミン病患者の細胞内の原因タンパク内のグルタミンの反復回数は多い。その結果としてポリグルタミン病患者では原因タンパクの構造が変化し、神経細胞内で凝集体を形成する。凝集体が神経細胞内に存在することにより、神経細胞の機能障害、ひいては神経細胞死が引き起こされる。ポリグルタミン病に対する治療法は確立されていない。

我々は過去の研究において、自由電子レーザー発振装置からの 6 ミクロンの波長の光がポリグルタミンペプチド凝集体を解離することを発表した。更に、ポリグルタミンペプチド凝集体を導入した神経細胞様の培養細胞に同様の波長の光を照射した時、凝集体による神経様突起退縮が抑制された。したがって、特異的な波長の光はポリグルタミンの凝集解離とそれがもたらす細胞毒性軽減を導くことが、本申請以前の我々の見出した知見であった。

上記知見のフォローアップ研究として、本申請では、グルタミン以外のアミノ酸の反復配列由来の凝集体に対するレーザーの効果調べることを目的とした。複数あるポリグルタミン病の原因遺伝子の一部では RAN translation という現象が見られることが報告されている。原因タンパクをコードする原因遺伝子内で通常の ATG からの翻訳開始ではなく、それよりも後ろから翻訳が始まるため、結果としてポリグルタミンをコードする原因遺伝子内の CAG 反復配列の部分でフレームがずれて、グルタミン以外のアミノ酸の反復配列が産生されてしまうという現象である。実際にポリグルタミン病に属するハンチントン病剖検脳で原因タンパク huntingtin のグルタミンの反復配列に加えて、セリン、ロイシン、アラニン、システインの反復配列が見られることが報告されている。したがって、治療戦略を考えた時、神経細胞内のポリグルタミン凝集体のみを解離させるだけでは不十分で、他のポリアミノ酸の凝集体を解離させる必要がある。

ポリグルタミン病の原因遺伝子が RAN translation を起こした時産生されるポリアミノ酸の内、我々は 13 個のセリンの反復配列を含むポリセリンペプチド(KKWS13KK)を他のポリアミノ酸に先行させてレーザー照射の対象とすることにした。なぜなら、円偏光二色性スペクトル解析の結果、ポリセリンペプチドを水溶液中でインキュベーションして凝集させたものは、二次構造の変化が顕著であるという結果を得たからである。

1 mg/ml の濃度のポリセリンペプチドを水溶液中で凝集させた試料に対して、6.1 ミクロンの波長の光を照射し、Triton X-100 可溶化分画と不溶化分画に分けて電気泳動を行い、両分画の量比を凝集解離の指標とした。ペプチドには蛍光色素 TAMRA が付加してあるため、TAMRA のシグナルを検出するという方法を用いた。図 1 に示すように、照射後の試料では照射前の試料に比べて、可溶化分画の比率が高くなっていった。つまり、照射の結果凝集の程度が弱くなっていることが示唆された。

照射	なし	あり
	可溶化	不溶化
	可溶化	不溶化

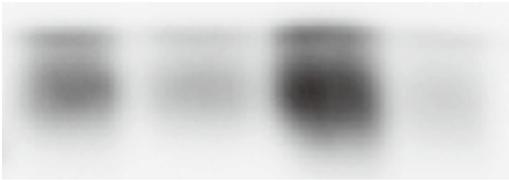


図 1、照射前後のポリセリン凝集体の Triton X-100 可溶化分画と不溶化分画試料の電気泳動

一方、凝集体の大きさを定量するために、原子間力顕微鏡解析により高さを求めた所、照射により、高さに差は認められなかった(図 2)。同様に、走査電顕を用いて凝集体の表面の形状を比較した所、照射により明らかな形状の変化は見られなかった。つまり、照射後の凝集の程度の減弱は凝集体の大きさと形までは変えなかった事が示唆される。今後、ポリアラニン、ポリロイシンについても解析を行う予定である。

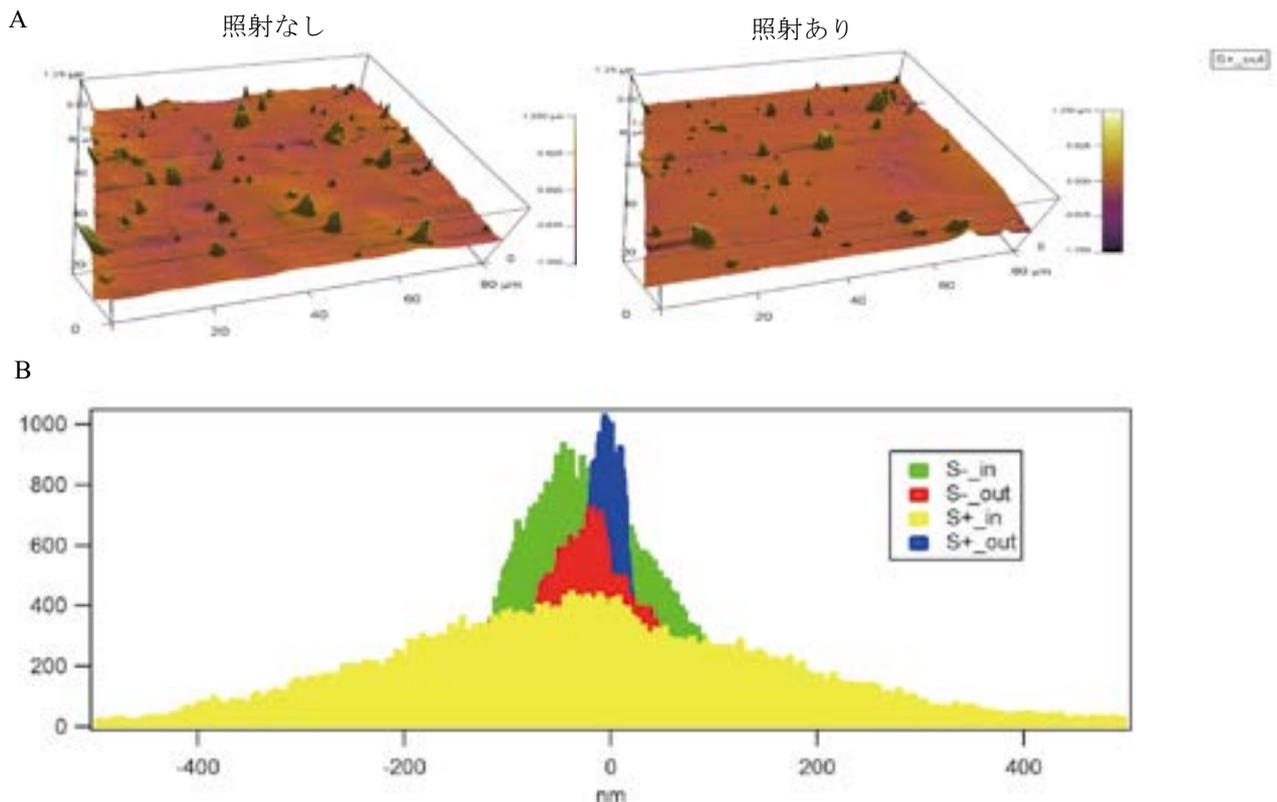


図 2、照射前後のポリセリン凝集体の原子間力顕微鏡解析 3D 画像(A)と高さの定量データ(B) 緑赤、照射なし：黄色青、照射あり

[論文発表] [受賞、プレス発表等] [口頭発表] いずれもなし

Late blooming phase の自由エネルギーの導出 (3)

松川義孝¹, 山口正剛², 辻村初葉¹, 濱里恒彦¹, 渡邊大樹¹, 高尾陸¹, 荒木祐一¹,
牟田浩明³, 本間佳哉⁴, 森下和功⁵, 藪内聖皓⁵

¹熊本大学 大学院 先端科学研究部 物質材料生命工学研究部門

²原子力研究開発機構 システム計算科学センター

³大阪大学 大学院 工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 環境エネルギー材料工学領域

⁴東北大学 金属材料研究所 アクチノイド物質科学研究部門

⁵京都大学エネルギー理工学研究所 エネルギー基盤材料研究分野

東日本大震災以降、原子力に対して世論は否定的であったが、2021年5月にIEAがカーボンニュートラル2050のロードマップを発表したことを契機に、ゼロエミッション電源の一つとして特に産業界から必要とされていることを、多くの人々が認識するようになり、風向きが変わりつつある感がある。その原子炉の経済性を最大限に引き上げるためには、安全性が担保されているという前提の下、できるだけ長く使い続けるのが合理的である。突き詰めて考えると、原子炉の寿命というものは実質的に、炉心を収納する圧力容器の材料寿命で決まる。その材料とは低合金鋼A533Bであり、この鋼は中性子を数十年照射し続けると、最終的に脆化に至ることが経験的に知られている。脆化の原因は、照射によって導入された点欠陥を媒介にして、不純物や合金元素の拡散が促され、それらがナノサイズの粒子として析出するためである。日本電気協会は脆化を予測するガイドラインとして技術規定JEAC4201-2007(2013年追補版)を定め、照射によってもたらされた微細組織の特徴を機械的性質に関連づける評価方法を指定している。この脆化予測式の内訳は、各元素の拡散方程式であり、拡散の結果どれだけ析出物が生じるかを定量的に予測し、その値から延性-脆性遷移温度の変化量を導出する。この予測式は多くの場合、脆化の傾向を正確に予測できているが、玄海や伊方など、過小評価してしまっている場合もある。その原因はもしかしたら、最新の学術的知見が反映されていない為かもしれない。析出する元素として現在考慮されているのは不純物Cuと合金元素Niのみであるが、最新の知見によると、その他にも合金元素SiとMnが析出し、析出物はNi-Mn-Si三元系の金属間化合物G相(Ni₁₆Mn₆Si₇)になる場合があると指摘されている。Ni-Mn-Si析出物は必ずしも常にG相になっている訳ではないようであるが、析出物が微細である為、組成や結晶構造を同定することが技術的に困難であり、研究は依然として難航している。G相以外の化合物になっている場合や、そもそも化合物ではなく、合金元素のクラスターである場合も含めて、便宜上それらを一括してLate Blooming Phase(遅咲き相)と呼ぶことが業界の慣習になっている。

化合物が析出するという現象を予測式に取り入れるためには、その化合物の自由エネルギーの情報を入力する必要がある。これは析出物の核形成の駆動力ひいてはエネルギー障壁の大きさを決定するパラメータであり、その定量精度は理論上、析出量および析出速度の予測精度に大きく影響する。3年前に本研究を企画した当初の目的は、Ni-Mn-Si三元系状態図に含まれる金属間化合物(G相を含めて10種類)の単相インゴットを作成し、それらの自由エネルギーを導出することであった。しかし実際に研究を始めてみると、そのうち単相インゴットを得られた化合物は結局2種類しかなかった(G相とNiSiMn)。本年度は昨年度に引き続き、G相の比熱測定を実施したが、そこで一つ問題が生じた。

比熱を温度の関数にして積分したものがエントロピーであるため、比熱の測定データの精度は自由エネルギーの精度に直接反映される。昨年度はVASPコード(Vienna ab-initio Simulation Package)を用いて第一原理計算を行い、PPMS(Physical Properties Measurement System®, Quantum Design, Inc.)で測定した低温比熱のデータと比較し、計算値は実験値よりも(300Kにおいて)約20%低いことを明らかにした(注1)。本年度はDSC(Differential Scanning Calorimetry)を用いて室温から融点までの高温比熱を測定した。その結果、PPMSの結果とDSCの結果は大きく食い違い、第一原理計算の結果は

その中間に位置することが判明した (図 1)。デュロン-プティ則から導出した理論値と比較すると、その 3 者の中では第一原理計算が最も尤もらしい値であった。これは PPMS と DSC の結果のどちらか一方、或いは両方が誤っている可能性を示唆している。第一原理計算の精度を検証する目的で行った比較であるが、実験結果も鵜呑みにしてはいけないのだと改めて認識できたことが収穫であった。

この問題が解決するまでは、実験で自由エネルギーを導出したとしても、その信憑性に懸念が残る。解決することは容易ではないと予想されるため、次年度は研究の方向性を (成功する見込みが高いテーマに) 軌道修正することにした。次年度申請する研究テーマも G 相を題材とした研究であり、今回得られた結果の問題究明は続行する。今年度はこの他に、次年度の申請テーマのための予備実験 (G 相と鉄の拡散対の作製) に多くの時間を費やしたが、紙面の都合上、その詳細は割愛する。

(注 1) G 相は約 200 K を境にして、それより低温では反強磁性、高温では常磁性である。第一原理計算では磁性を手動で設定しなくてはならないが、計算可能な磁性は非磁性、強磁性、反強磁性の 3 種のみである。G 相はユニットセルに含まれる原子の数が多く (116 個)、尚且つ Mn が磁気モーメントを有するため、常磁性 (磁気モーメントがランダムな方向を向いた状態に相当する) の計算は計算リソースの問題から事実上不可能である。VASP 単独では比熱を導出できないため、VASP の出力データを phonopy コード (NIMS の東後篤史博士が提供するフリーソフト) に入力してフォノン計算を行った。実験で測定される比熱は定圧比熱であるが、第一原理計算でこれを導出するのはやや手間がかかる。0 K における最安定状態よりも格子が数%膨張した状態と収縮した状態を 7~8 種類、人為的に設定してそれぞれ VASP 計算を行い、そのデータセットを phonopy に入力し、それぞれの状態の各温度における自由エネルギーを導出する。それを比較することによって、各温度における最安定の格子定数が決まり、それでようやく定圧比熱が導出できる。昨年度は内殻電子を考慮しない原子間ポテンシャルを使用していたが、それでは格子を圧縮した際に虚数振動モードが出現してしまうことがあることが判明した。本年度は内殻電子を考慮したポテンシャルを用いて再計算を行い、その場合には虚数振動モードが出ないことを確認した。ポテンシャルを変えても定圧比熱の値には殆ど影響が無かったが、計算時間は倍になる。尚、この計算を開始した時点では、phonopy で計算できるのは格子比熱のみであったが、オプションで電子比熱も計算できるようコードを追加して頂いた。反強磁性について、電子比熱も考慮した場合 (with el) としない場合 (without el) を比較してみたが、それを考慮することによって実験データとの差はむしろ大きくなることが判明した。

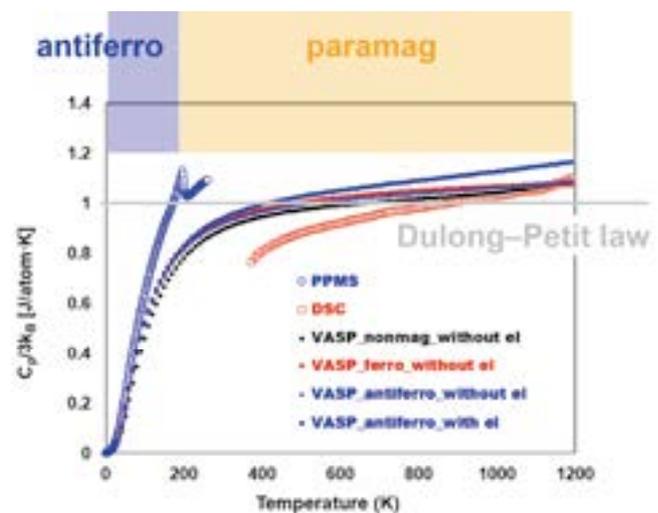


図 1 G 相の定圧比熱: 実験値 (PPMS と DSC) と計算値 (VASP + phonopy) の比較

4. 本年度 発表リスト

[学会発表リスト]

1-4) 日本金属学会 2021 年秋期大会にて 4 件口頭発表

- G 相の組成範囲と Fe の固溶限について / 高尾 (松川研)、松川、藪内ら
- G 相の再固溶過程における拡散について / 渡邊 (松川研)、松川、藪内ら
- G 相に関する第一原理計算の技術的限界と精度について / 濱里 (松川研)、松川、藪内ら
- Fracture Toughness of the G-phase / 荒木 (松川研)、松川、藪内ら

Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel

Jingjie Shen ¹, Takuya Nagasaka ¹, Takeo Muroga ¹, Huilong Yang ², Sho Kano ², Hiroaki Abe ²,
Kiyohiro Yabuuchi ³

¹ National Institute for Fusion Science

² The University of Tokyo

³ Institute of Advanced Energy, Kyoto University

Abstract

Oxide dispersion strengthened (ODS) steel is considered as a candidate structural material in fusion reactors, where irradiation damages into materials play an important role for mechanical property changes. In the present study, to reveal the stability of nanoscale oxide particles in ODS steel under ion irradiation at elevated temperatures, the effects of ion irradiation on microstructure evolution and hardening behavior were investigated.

1. Introduction

Oxide dispersion strengthened (ODS) steels are regarded as a candidate structural material in fusion reactors due to their proper high-temperature strength and good irradiation damage resistance. Nanoscale oxide particles, introduced by mechanical alloying, can act as barriers for dislocation migration during deformation and sinks for irradiation induced defects. This alloy is generally shaped by hot extrusion and/or cold rolling process, which produces elongated fine grains with preferred orientations and high density of dislocations, leading to anisotropic mechanical properties and poor ductility for the ferritic matrix. Aiming at improving the ductility and formability, a novel thermomechanical process, namely, multi-directional cold rolling and subsequent annealing, was developed to obtain recrystallized microstructure that consists of coarse grains with much less dislocations, making easily figure out the response of nanoscale oxide particles under ion irradiation. In the present study, the effects of irradiation dose and temperature on microstructure and hardening behaviors of ODS steel are investigated.

2. Experimental

Two kinds of ODS steels were used in this study. 9Cr ODS steel and 12Cr ODS steel with nominal composition of Fe-9Cr-2W-0.23Ti-0.35Y₂O₃ and Fe-12Cr-2W-0.3Ti-0.25Y₂O₃ (wt%) were fabricated by powder metallurgy. They were consolidated by hot extrusion at 1423 K, and hot forged at 1423 K. For 9Cr ODS steel, it was annealed at 1423 K for 1 h and then followed by 1073 K for 1 h with air cooling. For 12Cr ODS steel, it was annealed at 1373 K for 1 h, cold rolled with a thickness reduction of ~40% and finally annealed at 1323 K for 1 h with air cooling. To obtain recrystallized microstructure for 12Cr ODS steel, the multi-directional cold rolling process and corresponding heat treatment were performed. That is, about 3 mm thick specimens were prepared by cutting through the original normal direction (ND)-transverse direction (TD) section from the as-fabricated plate. Then, specimens were cold rolled on the original ND-TD section with a thickness reduction of 90%, getting final thickness of about 0.3 mm. Specimens were then annealed at 1373 K for 3 h in a vacuum for recrystallization.

3 mm in diameter disks were punched out and mechanically ground by series of SiC abrasive papers. Then, they were electropolished on one-side to remove the deformation surface layer by TenuPol-5 with 5 vol% perchloric acid and acetic acid at room temperature. 6.4 MeV Fe³⁺ ion irradiation experiments were carried out at 973 K using dual-ion beam irradiation experimental test facility (DuET). The non-irradiated specimens were mounted on the same holder to experience the same heat treatment with irradiated specimens during ion irradiation experiment.

After the irradiation experiment, nano-indentation tests were performed on the irradiated surface up to a depth of 250 nm, and the load was parallel to ion implantation direction. An average value was obtained by examining 80 points with a spacing of 20 μm for each specimen.

3. Results

Fig. 1 shows the depth profile of the irradiation damage dose obtained from the stopping and range of ions in matter (SRIM2008) calculation. In this study, the irradiation damage dose at the peak position ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) is about 10 displacement per atom (dpa). Fig. 2 shows the nano-indentation hardness of the 9Cr and recrystallized 12Cr ODS steel before and after irradiation at 973 K. As can be seen, no hardening is observed in 9Cr ODS steel. By contrast, a slight hardness increase is noted for recrystallized 12Cr ODS steel after irradiation. TEM observations are necessary to indicate the microstructure evolution after irradiation, which will be conducted in near future.

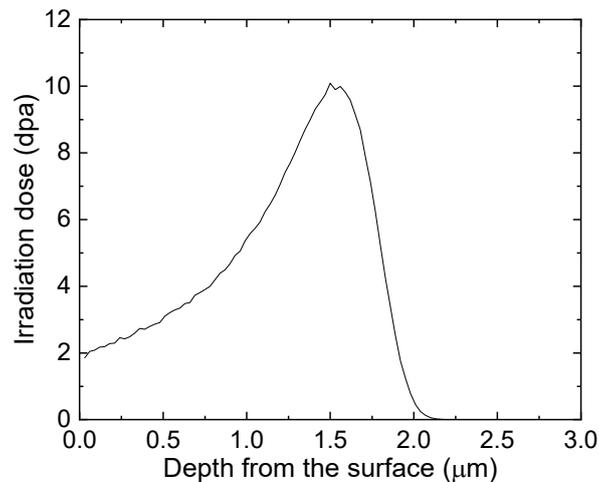


Fig. 1 The irradiation damage as a function of depth based on SRIM calculation.

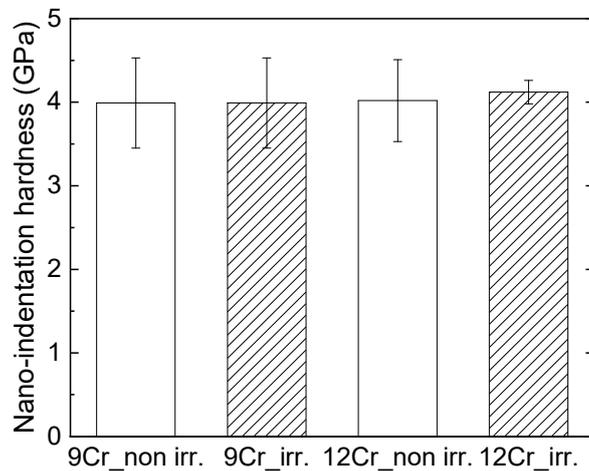


Fig. 2 Nano-indentation hardness of non-irradiated (non-irr.) and irradiated (irr.) 9Cr and 12 Cr ODS steels.

4. Lists of papers and oral presentations

[1] Jingjie Shen, Takuya Nagasaka, Takeo Muroga, Huilong Yang, Sho Kano, Hiroaki Abe, Kiyohiro Yabuuchi, Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, September 7-8, 2021. Online, Poster.

セフェム系合成分子を用いた生体内分子および金属種の検出

Fluorescent analyses of biomolecules and metals using cephem compounds

高嶋一平¹, 中田栄司², 高木 晃¹, 奥田健介¹

¹神戸薬科大学, ²京都大学エネルギー理工学研究所

生体内には多様な小分子や金属種が複雑に関与して生体内機能を維持している。これらの機能解明研究では、生体内で低濃度存在する化学種の挙動を解析することが必要となる。本研究では、亜鉛や銅などの金属種や硫化水素などの小分子に着目し、「シグナル増強」という概念を用いて高感度に検出する手法を開発する。従来方法では、生体内夾雑下でこれら化学種の解析は困難であり、実際に本研究の結実によって多くの生物学者から問い合わせを受けてきた。本研究で確立した手法や概念はこれからの細胞生物学的研究での解析ツールとしてスタンダードになることが期待できる。

「シグナル増強」という概念は既に知られた概念であり、たとえば微量の核酸やタンパク質はPCRやELISAでシグナル増強して高感度に検出する。これら酵素を用いる方法とは別に、Anslyn [*JACS*, **2004**: *Tetrahedron*, **2004**]やShabat [*Chem. Commun.* **2010**: *JACS*, **2010**: *CEJ*, **2011**]のグループは合成分子を用いてシグナル増強システムの構築を検討してきた。しかし、これらの手法は生体内適用が難しい反応条件やシグナル増強に多大な時間を要する問題が足枷となっており、その標的分子もフッ素や過酸化水素などに限られている。筆者らは、新たな標的分子に対して、セフェム系分子骨格を用いた従来とは異なる手法でのシグナル増強型検出を行っており、生体適用性の高い解析ツールの開発してきた。本年度においては、既に開発した亜鉛のシグナル増強型検出プローブを亜鉛の細胞生物学研究を行う研究者へ送付して共同研究を開始した。さらに亜鉛でのシグナル増強型検出システムを銅の検出へと展開することにも成功している。本研究で開発したプローブ分子は従来の蛍光プローブでは検出できない生体内に微量存在する銅イオンを検出できることが判明し、今後の応用展開が期待できる。さらに硫化水素に対するシグナル増強型検出も開発し、こちらも従来に比べて大きなS/N比で硫化水素を検出できることを確認した。今後は更に別のターゲット分子に対するシグナル増強型検出方法を開発していく予定である。

[論文発表リスト]

1. Shuyu Jin, Hue Thi Vu, Kou Hioki, Naotaka Noda, Hiroki Yoshida, Toru Shimane, Shigenari Ishizuka, Ippei Takashima, Yoshiyuki Mizuhata, Kathleen Beverly Pe, Tetsuya Ogawa, Naoya Nishimura, Daniel Packwood, Norihiro Tokitoh, Hiroki Kurata, Sho Yamasaki, Ken J. Ishii, Motonari Uesugi, “Discovery of Self-Assembling Small Molecules as Vaccine Adjuvants”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, pp 961-969, **2021**.

2. Hayase Hakariya, Ippei Takashima, Misao Takemoto, Naotaka Noda, Shin-ichi Sato, Motonari Uesugi, “Non-

genetic cell-surface modification with a self-assembling molecular glue”, *Chem. Commun.* 57, pp 1470-1473, **2021**.

3. Akira Takagi, Kazuki Usuguchi, Ippei Takashima, Kensuke Okuda, “Total Synthesis of Antiausterity Agent (±)-Uvaridacol L by Regioselective Axial Diacylation of a myo-Inositol Orthoester”, *Org. Lett.* 23, pp 4083-4087, **2021**.

4. Anna Kanegae, Yusuke Takata, Ippei Takashima, Shohei Uchinomiya, Ryosuke Kawagoe, Kazuteru Usui, Jirarut Wongkongkatep, Manabu Sugimoto, Akio Ojida, “Arene–Metal-Ion Contact: A Multicolor and Ratiometric Fluorescence Sensing Platform for Metal Ions”, *Commun. Chem.* 4, 104, **2021**.

5. 高嶋 一平, 高木 晃, 奥田 健介, 「亜鉛触媒反応を応用した細胞内亜鉛イオンの高感度検出プローブの開発」, *Journal of Zinc Nutritional Therapy* (日本亜鉛栄養治療研究会), 12, 1, pp 15-23, **2021**.

[受賞、プレス発表等]

2021年2月 令和2年度ユニカミノルタ画像科学奨励賞

2021年8月 第22回日本亜鉛栄養治療研究会学術集会 基礎領域 優秀演題賞

[口頭発表リスト]

1. 高嶋 一平、井上 陽平、松本 信之、高木 晃、奥田 健介。題名：亜鉛触媒反応を応用した細胞内亜鉛イオンの高感度検出プローブの開発。第22回日本亜鉛栄養治療研究会学術集会、2021年8月7日、オンライン。

2. Ippei Takashima, Yusuke Miura, Eiji Nakata, Akira Takagi, Kensuke Okuda. Fluorescent analyses of metals using cephem compound. 第12回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、Institute of Advanced Energy, Kyoto University / The Joint Usage/Research Center for Zero Emission Energy Research、2021年9月7,8日、オンライン。

3. 高嶋一平、三浦佑介、田島名菜、松本信之、高木 晃、奥田健介。生体内金属による触媒回転を応用したシグナル増強型蛍光プローブの開発。71回日本薬学会関西支部総会・大会、2021年10月9日、オンライン。

一電子入射によるシンチレーション発光素過程の理解、および、暗黒物質探査用異方性結晶の中性子応答評価

黒澤俊介^{1,2}, 山路晃広^{1,2}, 藤原千隼¹, 全 炳俊³, 小西哲之³, 向井啓祐³, 大垣英明³

¹ 東北大学 未来科学技術共同研究センター

² 東北大学 金属材料研究所

³ 京都大学京都大学エネルギー理工学研究所

1. 一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解

シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、光検出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されており、高発光量・優れたガンマ線エネルギー分解能 ($\Delta E/E$) を持つシンチレータ材料が多くの応用で求められている。

無機物シンチレータでの発光機構は、図1のようにバンド構造で説明でき、(a)放射線によって生じた電離電子がさらに多くの電子を電離させ、(b)それらが価電子帯から電子を励起させ、伝導帯を輸送されて発光中心に到達し、(c)脱励起（ホールとの再結合）で発光が生じる。各シンチレータのバンドギャップエネルギー E_{gap} と発光量の関係は、図2のようにプロットでき、 E_{rad} 、 S および Q をそれぞれ入射ガンマ線のエネルギー、電子正孔対が発光中心に輸送される効率および発光中心での発光効率（量子収率）とすると、

$$(\text{発光量}) = \{E_{rad} / (\beta \times E_{gap})\} \times S \times Q \quad <1>$$

と書ける。ただし、 $0 \leq S \times Q \leq 1$ 、 β は現象論的に 2.3~2.5 程度で、 β は E_{gap} に対する電子・ホール生成エネルギー (w) との比 ($\beta = w/E_{gap}$) と解釈できる。

発光量を向上させるためには、 E_{gap} を小さくすることが有効な手段の一つではあるが、その場合、発光中心である Ce^{3+} の励起準位 (5d 軌道) と伝導帯が被ってしまい、消光してしまう問題がある。そこで、われわれは式1の中で、 S や Q を理想値の1に近づけるような材料の探索を行っており、その結果、開発した Ce 添加 $(La,Gd)_2Si_2O_7$ (以下、Ce:La-GPS) が該当することが分かっており、加えて、自由電子レーザーを利用した実験結果などからも、 S が良いことが支持されている[1] [2]。

今年度は、Ce:La-GPS と同様に S が大きい材料の探索を実施しており、残念ながら Ce:La-GPS に匹敵するような材料や、また結晶構造やトラップ数と S との間の明確な関連性・相関関係については見つかっていないが、今後も引き続き実験を進める。

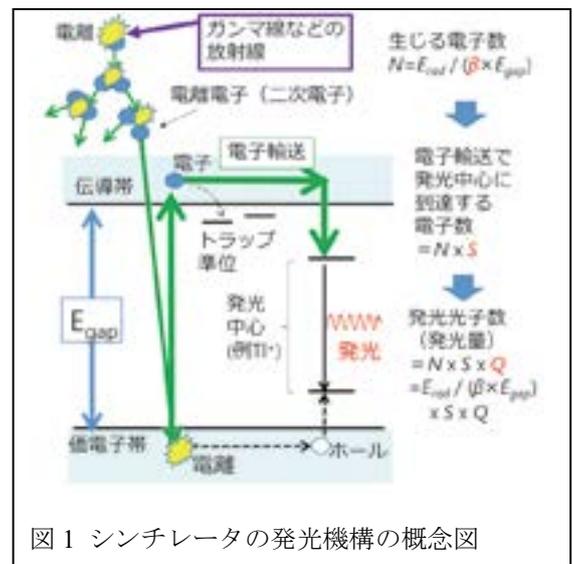


図1 シンチレータの発光機構の概念図

2. 一電子入射による発光量評価

上記①式で、発光量を向上させる第二の方法として、 E_{gap} を小さくし、発光中心と伝導帯の被り为了避免するために発光中心のエネルギー差を小さくする、すなわち長波長化する研究も進めている。ここでの長波長とは 550nm 以上、Si 半導体の検出限界である 1100nm 程度の発光波長を指し、われわれとデルフト工科大学らを中心に競争になっている。また、一部ではさらに長波長の中間赤外線まで取り組む動きも出ている。これらの長波長帯は光ファイバー中のレイリー散乱も小さいため、超高線量場で直接光検出器や回路が導入できないような現場で、ファイバーとシンチレータを用いた放射線検出器

としても応用が期待される。実際にわれわれが開発した近赤外発光シンチレータ材料を用いて開発中である。

長波長シンチレータの多くは、蛍光寿命が数 100us 以上と長く、既存の方法（単一光子カウンティング）では正確な発光量が評価できなかつた。KU-FEL で発生させる電子は、適切な電子のエネルギーとフラックスの調整が可能で、数 ms 程度の蛍光寿命でも単一電子カウンティングが可能であり、これらの新規材料の評価に最適である。

これまでに予備実験として、図2の通り、サイズ 10cm × 10 cm × 10cm のルビー結晶(Cr: α -Al₂O₃)を用意し、電子励起波長約 694 nm の R 線などの発光について、光電子増倍管からの信号をオシロスコープで計測した。そして、図3のように単一のエネルギーの電子について波高値スペクトル上でピークとなることを確認でき、蛍光寿命が 100 μ s 以上の蛍光体でも、単一電子カウンティング法が発光量評価に有効であることを示すことができた。

3. 暗黒物質探査用異方性結晶の中性子応答評価

当該実験は小型中性子源にて 2 月に予定しているが、これまでに他の実験に便乗して、現在開発中の中性子感度を持つシンチレータについて、発光波長（ラジオリミネッセンス）測定を行うなど作業を行ってきた。

また、KU-FEL の電子源を用いて、入射する放射線の結晶方位ごとに発光量が異なる事象がみられている ZnWO₄ に電子を照射させて発光量を計測したところ、電子線については顕著な発光量と入射面との関係性を見ることができなかつた。これは、これまでのアルファ線やガンマ線などとは異なつた結果であり、非常に興味深いとともに、その謎を解明する必要がある。

なお、今年度の関連受賞、対外発表は以下の通り。

[受賞、プレス発表等]

令和3年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞（文部科学省）、2021年4月14日「革新的な高性能光学材料および量子計測の研究」 黒澤俊介

[口頭発表リスト]

黒澤俊介、“革新的無機シンチレータの開発とアイソトープ検出への応用”、招待講演、第58回アイソトープ・放射線研究発表会、2021年7月8日、オンライン
ほか2件

[参考文献]

- [1] S. Kurosawa et al., NIMA744 30 - 34 (2014)
[2] IEEE TNS 65(8) 2136-2139 (2018)[

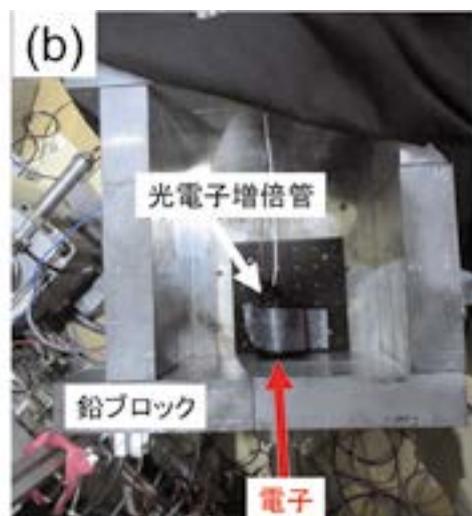
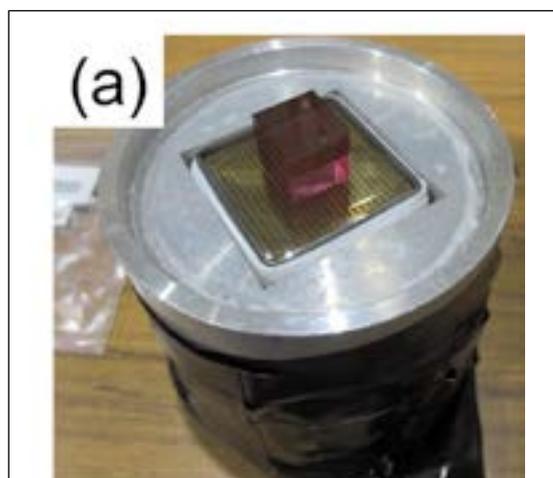


図2 長波長シンチレータの発光量評価のためのセットアップ：(a)光電子増倍管にサンプルを乗せた時の写真、(b)照射時のセットアップ写真

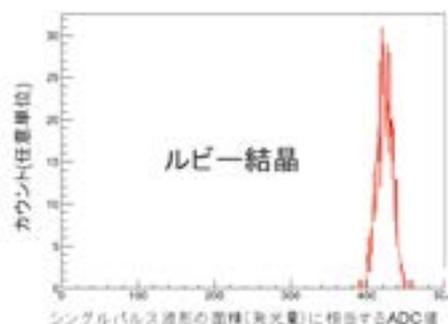


図3 ルビー結晶への電子線照射時の波高値スペクトルの例

重イオン照射タングステンからの等温制御による 重水素脱離効果

芦川直子^{1,2}, 高岡宏貴³, 鳥養祐二³, 大和田篤志³, 林 慶知⁵, 藪内聖皓⁴, 檜木達也⁵

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 数物科学研究科

³茨城大学 理学研究科

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

⁵京都大学 オープンイノベーション機構

1. 研究背景

核融合原型炉設計において、定期メンテナンスに向けた炉内トリチウム除染法の確立は急務である。原型炉でメンテナンスを開始できることを提示できなければ、本格的な核融合原型炉の許認可受諾に至らない。これまでに、メンテナンスに向けたトリチウム除染とはプラズマ真空容器がトラスホールへ開放する前の除染となるため、真空下で除染を行う必要があることを本研究グループでは指摘してきた。材料表面のトリチウム除染では、一般的に大気中に含まれる水 (H_2O) の水素がトリチウムと置換し、HTO 等として脱離することが知られている[1]。多くの実験室環境では大気の吸着が避けられないため、実験後に観察される水素同位体の脱離効果には前述の大気吸着による置換効果によりトリチウム水として脱離する効果が含まれる状態で評価されていることが多い。これに対し、原型炉メンテナンス前のトリチウム除染では真空状態で実施する必要がある。

現在、原型炉条件でのトリチウム脱離法として、プラズマ対向壁に対する温度(崩壊熱)制御、能動的放電洗浄、ガス圧およびガス種選択法が考えられている。これら個々の手法は既存のものだが、実際にはこれらを組み合わせで実施することが想定されるとともに、トリチウム除染処理時間を短時間に抑えることが必要である。特に温度制御では、日本のトカマク原型炉運転時の設定温度約 350 °C に対してブランケット構造材である低放射化フェライト鋼 (F82H 鋼) の許容温度 500 °C までが利用可能な温度領域である[2]。このブランケット周辺では、入熱としてプラズマ輻射効果や崩壊熱があり、除熱は冷却配管中を流れる媒体による除熱効果とのバランスによって壁材料温度は制御される。設定温度上限が 350 °C 以下であれば水冷却のみで設計を進めることができるが、もし 350 °C~500 °C が必要になるのならば、冷却媒体にガスも使用できるよう設計変更が生じる。つまり、設計の早期でトリチウム除染に必要な温度領域を検討する必要がある。

これまで申請者らは、タングステン試料からのトリチウム除染模擬として、タングステン試料に対し重水素プラズマ照射を行い、その後同試料にベーキング模擬としての等温脱離処理を行い、脱離量の比較検討を行ってきた。この場合、タングステン自体が有する水素同位体のトラッピングサイトとプラズマ照射に伴う表面損傷が主な水素同位体の捕捉サイトになると考えられる。本研究では、さらに鉄イオン照射による損傷を有するタングステン試料からの水素同位体脱離を評価すべく、複合ビーム材料照射装置 (DuET) を利用した実験を行った。

2. 実験

DuET 装置において、セシウムスパッタリングイオン源を有するタンデム型加速器により Fe ターゲットへのスパッタリングを経て、最終的にターゲット試料が設置される複合ビーム材料照射ステーション (Dualbeam Materials Irradiation Station; DuMIS) では 6.4MeV Fe³⁺イオンを得ることができる。DuMIS では試料背面に設置された黒鉛ヒーターによりイオン照射下での試料温度を任意に制御ことができ、その温度はイオン照射面側を撮影している赤外線カメラによって測定が可能である。本研究では、原型炉運転時温度と同等の温度領域としてイオン照射時に 300 °C となるよう設定した。またタングステン試料に対する弾き出し損傷量 (dpa: displacement per atom) は DuET 装置を利用した文献

の事例を参考にし、十分なはじき出し損傷量として1ないし3dpaとした。

イオン照射後のタングステン試料は、量研機構六ヶ所研究所が有する直線型プラズマ装置にて重水素プラズマへの曝露を行った。プラズマ照射時の材料温度は熱電対による試料背面測定値で約150-200℃とした。この温度領域は原型炉運転時の設定温度より低い、原型炉でのトリチウム脱離シナリオの検証としてプラズマ運転時以降に昇温した効果によってトリチウム脱離の促進が得られるかを評価するためこの温度領域とした。プラズマ照射後、試料は大気中に取り出し、さらに温度制御による脱離効果実験のために昇温脱離装置への設置を行った。

3. 結果およびまとめ

図1(a)に重水素プラズマ照射、フルエンス $1E26 D/m^2$ を行ったタングステン試料からの重水素脱離スペクトルを示す。▲が鉄イオン照射3dpa、●は鉄イオン未照射のタングステン試料である。鉄イオン照射3dpaありの試料では、無しに比べて脱離量が多く、かつ脱離温度領域が広いことがわかる。この結果は文献[3]等の結果ともよい一致を示している。図1(b)では、鉄イオン照射3dpaを行ったタングステン試料に対し昇温脱離処理(30K/min)と等温脱離処理(400℃で30分保持)で得られた重水素脱離量の比較である。この図が示す重水素脱離量とは、原型炉内で壁材料中への残留量の見積もりとなる。等温脱離処理の結果では、昇温処理に比べて約半分の重水素脱離量となっており、かつより高い脱離温度領域となっていることがわかる。

原型炉での壁温運用を考えると等温処理から得られた残留重水素量の見積もりが重要であり、図1(b)のデータはその模擬試験の結果とみなすことができる。また400℃の等温処理によって、タングステンに含まれる重水素の約半分が脱離しており、タングステン材ではこの温度領域でも顕著な脱離効果が得られることが明らかとなった。

今後の課題として、等温処理を行った温度よりも高い温度領域での追脱離の可能性に関する検討、より高効率な脱離効果を得るために、500℃近傍で等温処理を行った場合に関する比較検討を行う計画である。

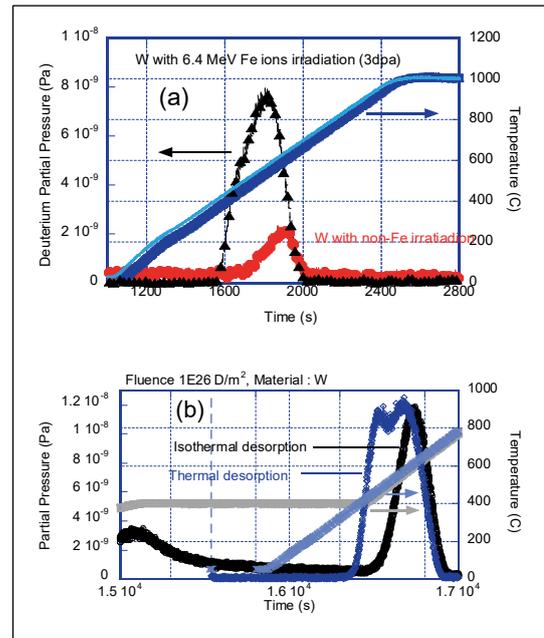


図1(a) 重水素プラズマ曝露したタングステン試料に対する昇温脱離スペクトルの結果。▲が鉄イオン照射3dpa、●は鉄イオン未照射。(b)鉄イオン照射3dpa後の重水素プラズマ曝露タングステンに対する昇温(30K/min)および等温(400℃)脱離による重水素スペクトルの結果

[1]M. Nishikawa, et al., Journal of Nuclear Materials 277 (2000).

[2]芦川直子 他、プラズマ核融合学会年会、2020年12月(リモート、口頭発表)。

[3]例えば, J. Wang et al., Journal of Nuclear Materials 545 (2021) 152749.

[4]芦川直子、2020年度QST原型炉研究開発共同研究報告書

[口頭発表リスト]

N.Ashikawa, H.Takaoka, Y.Torikai, Y.Hayashi, T.Hinoki, K.Yabuuchi, Y.Someya, "Deuterium desorption from heavy ion irradiated tungsten using isothermal desorption method", the 12th International Symposium on Advanced Energy Science. 2021年9月7日、リモート(ポスター)

芦川直子、鳥養祐二、高岡宏貴、菊地絃太、染谷洋二、中村博文、小柳津誠、坂本宜照、「DEMOにおけるトリチウム脱離に向けた温度調整の最適化」、プラズマ核融合学会2020年年会。2020年12月2日、リモート(口頭)

Influence of irradiation defects on the tritium removal behavior from tungsten by hydrogen isotope exchange

Interaction of LHD divertor plasma with irradiated tungsten

M. Zhao¹, S. Masuzaki^{1,2}, M. Yajima^{1,2}, Y. Hayashi³, K. Yabuuchi³ and the LHD team

¹National Institute for Fusion Science, National Institutes of Natural Sciences

²Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI

³Institute of Advanced Energy, Kyoto University

Abstract

ITER grade tungsten (W) tiles with and without irradiation defects were exposed to the deuterium (D) or D/helium (He) mixed plasma at LHD divertor strike point. Distribution of plasma induced tritium (T) retention and microstructure modification in W tiles were studied by imaging plate (IP) and scanning electron microscope (SEM).

1. Introduction

A full W divertor will be used in ITER. The particle flux on divertor is uniform in the strike point and private region [1]. Understanding of the distribution of plasma induced hydrogen isotopes (HIs) retention and microstructure modification in W divertor is important for nuclear fusion reactor. In this study, T retention and microstructure modification in W tiles after LHD divertor plasma exposure are studied with considering irradiation defects and He effects.

2. Experiment

ITER grade W tiles purchased from A.L.M.T. Corp. are used in this work. The sample size is 28 mm in length, 6 mm in width and 1 mm in thickness. One side of sample is mirror finished which is used as iron (Fe) ion irradiation and plasma facing surface. The Fe ions irradiation experiments were conducted at Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology (DuET). The Fe ion irradiation temperature, energy, flux and fluence are room temperature, 6.4 MeV, 8.32×10^8 ion $\text{mm}^{-2} \text{s}^{-1}$ and 1.23×10^{13} ions/ mm^2 . In the LHD 23rd campaign, W samples with and without irradiation were exposed to D or D/He mixed plasma at strike point position using the retractable material probe at 10.5 low port. The short number for D plasma exposure is #175416-#175426. The short number for D/He mixed plasma exposure is #175675-#175679. The plasma discharge time is 6s for each shot. The He ratio is controlled at around 50% in the D/He mixed plasma exposure experiment. The sample weight before and after the LHD plasma exposure experiments was measured by a micro-balance. The T distribution patterns on W samples were analyzed by a BAS IP TR2040. In the IP measurement, a 1.2 μm thick polyphenylene sulfide film was insert between sample and the IP. The surface morphology modification of W tiles were analyzed by SEM.

3. Results

The sample number and plasma exposure induced footprints are shown in Fig. 1. For the D plasma exposed samples, a plasma exposure induced deposition region which shows black color can be observed on the D plasma exposed samples. In the case of D/He mixed plasma



Fig. 1. Sample number as well as pictures after D plasma exposure and D/He plasma exposure experiments.

exposed samples, white mist regions formed on the Fe ion irradiated samples as marked by yellow dash line. The sample weight difference, which is the calculated by the wight after plasma exposure minus the weight after plasma exposure, is shown in Fig. 2. The results of weight difference show D plasma exposed samples are deposition dominant and D/He plasma exposed samples are erosion dominant. The IP measurement time was 24 h and 96 h. For both measurement time, the T amount on sample surface shows background level. Fig. 3 show the surface morphology of un-irradiated and pre-irradiated W after D/He mixed plasma. The left side at the middle of sample is the starting point for SEM observation. At distance 4 mm of un-irradiated W, objects in grain, which show different contrast to grain, are probably the deposits. Pinholes are formed in un-irradiated and pre-irradiated W at the distance 14 mm. Unlike to un-irradiated W, fuzz in initial stage also exists in pre-irradiated W. Exfoliation of W surface can be observed in un-irradiated W at the distance 20 mm. The difference in surface morphology could be attribute to the variation of ion flux and temperature in the strike point and the private region.

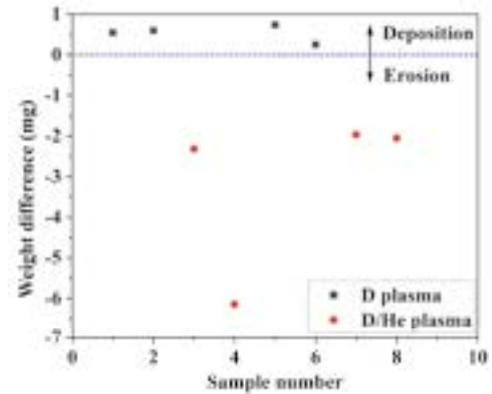


Fig. 2. The sample weight difference before and after plasma exposure.

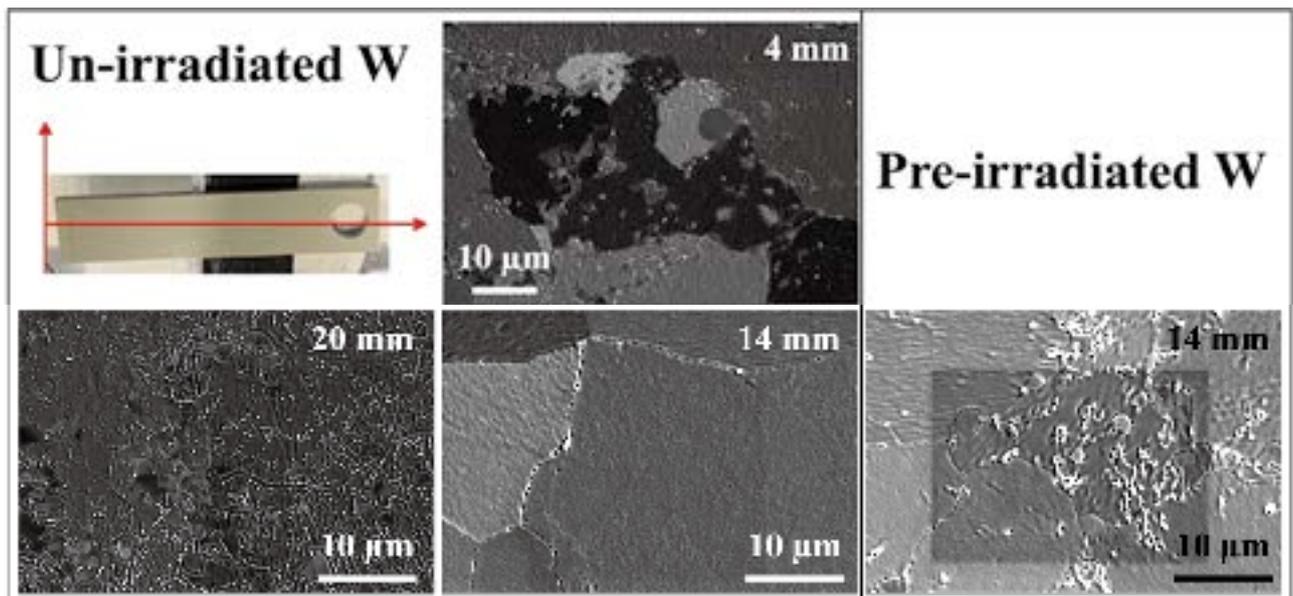


Fig. 3. Coordinate for SEM observation and surface morphology at difference position of W samples.

4. Conclusion

The ITER grade W samples with and without irradiation defects were exposed to the LHD plasma at the strike point. According to the sample weight difference, the D plasma exposed samples show deposition dominant. After the D/He mixed plasma exposure, the samples show erosion dominant. The T retention on sample surface can not be distinguished from the background of IP. Plasma induced structures in W are location dependent. In the near future, the surface morphology and impurity deposition on the other samples will be studied by SEM with EDX. The cross section microstructure of plasma exposed W will be characterized by transmission electron microscope (TEM). The relevant results will be presented at Atomic Energy Society of Japan 2022 spring annual meeting.

Reference

[1] K. C. Hammond, et al., Plasma Phys. Control. Fusion. 61 (2019) 125001.

環境適合性アパタイトカプセルの微細構造の解明

藪塚武史¹, 谷口淳一郎¹, 高井茂臣¹, 檜木達也², 藪内聖皓³

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学オープンイノベーション機構

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ヒドロキシアパタイト（以下アパタイトと表記する）は、組成式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表されるリン酸カルシウム化合物で、生体の骨や歯を構成する主要な無機成分として知られている。アパタイトは細胞やタンパク質との親和性が高く、生体内で拒絶反応を示さず安定に存在することができるという性質（生体親和性）を有している。また、生体骨を構成するアパタイトと組成や構造が類似しているため、生体内で骨組織と直接結合するという性質（生体活性）を有している。その結晶の形態は六角柱状あるいは板状であり、形状としては粉末、顆粒、多孔質、緻密質として存在する。特に多孔質のアパタイトは表面積が大きく、親水性基（OH）と疎水性基（ PO_4 ）を持っており両者がタンパク質中の官能基と水素結合することからタンパク質や脂質、糖などとの吸着性に優れる。

ヒトの生体内の疾患部位に効率良く薬剤を伝達するドラッグデリバリーシステム（DDS）は、ガン治療などにおいて副作用を抑えることができる投薬システムとして注目を集めている。生体親和性を持ち、タンパク質などと高い吸着性があるアパタイトは、この投薬システムの薬物輸送担体として注目されている。

擬似体液（SBF）から作製したリン酸カルシウム微粒子（アパタイト核）を固体微粒子表面に担持し、これを SBF 中で成長させることにより、アパタイトマイクロカプセルを作製することができる。本研究では、酸化鉄微粒子にアパタイト核を付着し、SBF 中でアパタイトを成長させることにより、アパタイトカプセルを作成した。さらに、アパタイトカプセル表面における酵素吸着性を評価した。

2. 実験

超純水に NaCl、 NaHCO_3 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 の各試薬を溶解し、トリスヒドロキシメチルアミノメタン（ $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ ）および 1 M の塩酸を用いて pH を生理的条件に調節し、SBF を作製した。

SBF にトリスヒドロキシメチルアミノメタンを溶解して pH を上昇させ、アパタイト核を析出した。これを濾紙を用いて吸引濾過し、収集した。このアパタイト核をエタノール中に超音波分散させた。この溶液中に酸化鉄微粒子を分散させ、その表面にアパタイト核を付着させた。この微粒子を SBF に浸漬した。フーリエ変換赤外分光分析、X 線回折、電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析装置によるアパタイトカプセルの分析を行った。さらに、等電点の異なる 7 種の酵素のリン酸緩衝生理食塩水中におけるアパタイトカプセルへの吸着量を評価した。

3. 結果

アパタイト核付着とそれに次ぐ SBF 浸漬によって、酸化鉄微粒子表面でアパタイト形成が誘起されたことがわかった。電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分析の結果、酸化鉄微粒子がアパタイト薄膜によって被覆されたことがわかった。アパタイト核が付着した酸化鉄微粒子を SBF に浸漬することにより、アパタイト核からアパタイト形成誘起され、酸化鉄微粒子表面全体を完全に被覆したと考えられる。

図 1(a) に、アパタイトカプセル表面に固定化された酵素の等電点と固定化率の相関を、図 1(b) に分散媒として用いたリン酸緩衝生理食塩水の pH と酵素の等電点の差（ $|\text{pH}-\text{pI}|$ ）と固定化率の相関を示す。

横軸を等電点にした図 1(a)では、酵素固定化率にはっきりとした相関は見られなかった。一方、 $|\text{pH}-\text{pI}|$ を横軸にとった図 1(b)では、酵素固定化率が $|\text{pH}-\text{pI}|$ の増加に伴って直線的に増加あるいは減少するのではなく、 $|\text{pH}-\text{pI}|=1\sim 2$ で最大値をとる傾向を示した。このことから、アパタイトカプセルへの酵素固定化は、電気二重層による相互作用のみが支配的であるのではなく、ファンデルワールス力や局所的なイオン間相互作用など様々な要因によって起こると考えられる。

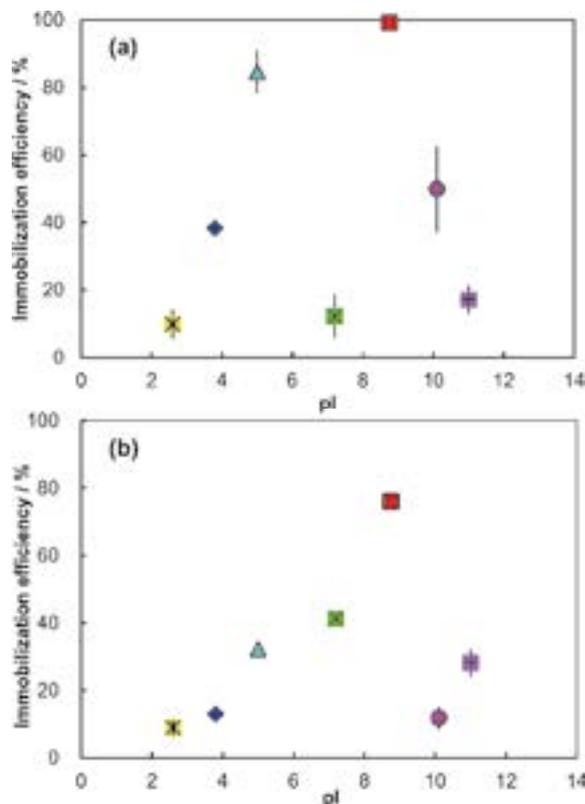


図 1 (a) リン酸緩衝生理食塩水中でアパタイトカプセル表面に固定化された酵素の等電点と固定化率の相関ならびに(b)リン酸緩衝生理食塩水の pH と酵素の等電点の差 ($|\text{pH}-\text{pI}|$) と固定化率の相関。

4. 論文発表リスト

- [1] 薮塚武史, 「生体無機組織形成に倣うヒドロキシアパタイトカプセルの創成」, *NEW GLASS*, 36, 7-10, 2021 年 11 月 1 日発行
- [2] Takeshi Yabutsuka, Masaya Yamamoto, Shigeomi Takai, “Dependence property of isoelectric points and pH environment on enzyme immobilization on maghemite/hydroxyapatite composite particles”, *J. Ceram Soc. Japan*, 130, 74-80, 2022 年 1 月 1 日発行

5. 口頭発表リスト

- [1] Takeshi Yabutsuka, Shigeomi Takai, Tatsuya Hinoki, Kiyohiro Yabuuchi, “Clarification of fine structure of environmentally compatible”, hydroxyapatite capsules”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, 2021 年 9 月 7 日, オンライン (ポスター)

NASICON 型リチウムイオン伝導体コンポジットの 導電性向上メカニズム

高井茂臣¹, 森井孝², 藪塚武史¹, 宋方舟¹, 奥 瑞帆¹, 八尾 健³

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 京都大学名誉教授

1. はじめに

電気自動車用電池や太陽光発電の電力貯蔵用電源として、リチウムイオン電池は年々その重要性を増している。リチウムイオン電池材料の分野では、電解液の漏洩や凍結がなく広い温度領域で使用可能な全固体電池の開発が重要な課題のひとつとなっている。固体電解質材料については、イオン伝導率や電極界面での接触性能が良好な硫化物系のリチウムイオン伝導体が有望視されているが、高温や空気雰囲気での安定性に優れた酸化物系についても近い将来の利用が期待されており、とくにイオン伝導率の向上が望まれている。申請者らはリチウムイオン伝導体 LAPT ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) に界面抵抗の大きいリチウムイオン伝導体 LLTO ($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$) を分散させることによりイオン伝導率の向上を試みてきた。実際に LAPT と LLTO を共焼成してコンポジットを生成すると分散した LLTO は分解して LaPO_4 となるものの、焼結体のイオン伝導率は母体の LAPT に比べて 3 倍程度向上することがわかった [1]。 LaPO_4 は絶縁体であることから、LAPT 固体電解質中に分散した LaPO_4 粒子界面近傍で、欠陥を多く含む空間電荷層を形成し、そこでリチウムが高速拡散するものと考えられた (Fig. 1)。しかしこれまでの研究では、イオン伝導率測定のために X 線回折と SEM 観測のみの結果から導電率向上メカニズムを予想している段階で、サブミクロンサイズの分散 LaPO_4 粒子近傍の形態は明らかではなく、反応時に分解した LLTO の他の成分の影響も不明である。

そこで本研究では、LAPT- LaPO_4 コンポジット材料のイオン伝導率向上のメカニズムを明らかにする目的で、TEM による分散粒子の形態観測と、LLTO 以外の出発原料からコンポジットの合成を試みることにした。後者については、 LaPO_4 を出発物質とすると LaPO_4 粒子成長が著しいため誘電体分散効果が観測されないことから、分解・核発生・成長を伴う別の化合物を出発物質とする必要がある。ここではよりシンプルな反応を行わせるために LAPT に La_2O_3 ナノ粒子を分散させて共焼成することにより、LAPT- LaPO_4 コンポジットを合成し、誘電体分散効果を調べることにした。

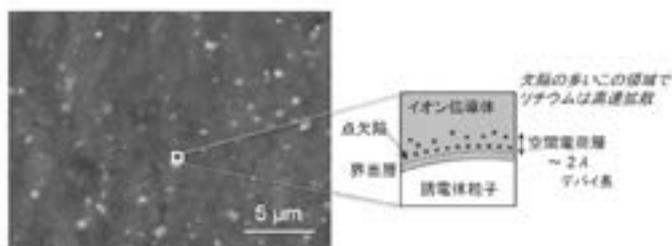


Fig 1 LaPO_4 分散 LAPT の SEM 像 (BSE) と空間電荷層モデル

2. 実験

LAPT および LAPT- LaPO_4 コンポジットは固相反応法で合成した。LAPT は、 Li_2CO_3 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 および $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ を Li 過剰量で混合し、 700°C で 2 時間焼成して LAPT 前駆体を得た。この前駆体と LLTO あるいは La_2O_3 ナノ粒子 ($< 100 \text{ nm}$, Aldrich) をミリングポットに入れ、遊星型ボールミルを用いて粉碎・混合したのち共焼成によりコンポジット試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折により結晶相の同定を行った。

ディスク状試料の表面を研磨後、金スパッタにより電極を形成し、交流2端子法で50 Hz ~ 1MHzの周波数範囲でインピーダンス測定を行った。コンポジット試料を乳鉢で粉碎後、グリッドにすくい取り、TEMによる形状観測も行った。

3. 結果と考察

Fig. 2にLATP-LaPO₄コンポジットのTEM像を示す。左側の領域がマトリックスのLATPで、右側の領域が析出したLaPO₄粒子であり、それぞれの組成はEDXによる分析と整合性を示した。また、析出粒子の格子縞の間隔はLaPO₄の002面間距離と一致し、電子線回折スポットも単斜晶LaPO₄で指数付けすることができた。一方マトリックス / 粒子界面に着目すると、界面には空隙等は観測されずに密接な接触面を形成し、空間電荷層の形成に必要な条件を満たすものと考えられた [2]。

La₂O₃ ナノ粒子を用いたコンポジットでも粉末X線回折から分散粒子はLaPO₄であることが確認できた。電気伝導率の組成依存性をFig. 3に示す。○のシンボルで示したLa₂O₃ナノ粒子を出発物質として用いたLATP-LaPO₄コンポジットは6 wt%程度のLa₂O₃の添加により、純粋なLATPの2倍以上の導電率の向上を果たした。LLTOを出発物質として合成したLATP-LaPO₄コンポジットの導電率を△で示した。横軸はLa量で規格化しており、LLTOの添加量は上の軸に相当する。立ち上がりの傾向は少し異なるが、出発物質を変えてもLaPO₄が生成して導電率の向上が見られることから、このLATP-LaPO₄コンポジットではLLTO分解で生成した副生成物によってイオン伝導性が向上するわけではなく、誘電体のLaPO₄分散による効果であることがわかった [3]。

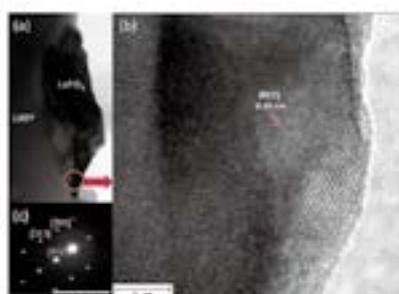


Fig.2 分散粒子近傍のLATP-LaPO₄コンポジットのTEM像。(a) 粒子全体。(b) 界面付近の格子縞。(c) LaPO₄の電子線回折スポット。[2]

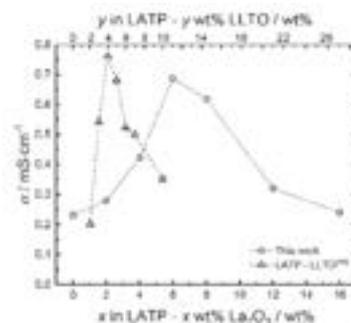


Fig.3 LATP-LaPO₄コンポジットの室温における導電率の組成依存性。○: La₂O₃, △: LLTOを出発原料として用いた試料

4. まとめ

本研究ではリチウムイオン伝導性 LATP-LaPO₄ コンポジットのイオン伝導性向上のメカニズムが、LaPO₄の分散によるものであり、界面の形態は空間電荷層を形成モデルに矛盾がないことを示した。当初の予定では固体NMRを行う予定であったが、測定が間に合わず引き続き測定予定である。今後も固体NMRや中性子ラジオグラフィ等の手法により、さらに詳細な機構について調べてゆく予定である。

[1] H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao, *Electrochemistry*, 84, 967-970, 2016.

[2] F. Song, H. Onishi, W.J. Chen, T. Yabutsuka, T. Yao, S. Takai, *Electrochemistry*, 89, 480-483, 2021.

[3] F. Song, M. Uematsu, T. Yabutsuka, T. Yao, S. Takai, *Materials*, 14, 3502, 2021.

5. 口頭発表

Shigeomi Takai, Takashi Morii, Takeshi Yabutsuka, Fangzhou Song, Mizuho Oku, Takeshi Yao, "Conductivity Enhancement Mechanism of NASICON-type Lithium Ion Conductive Composite", The 12th International Symposium of Advanced Energy Science (2021.09.07).

イオンビーム照射によるヘビードープ半導体ナノ粒子の改質

坂本雅典¹, 檜木達也², 林 慶知², 藪内聖皓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

目的・共同研究の目的

ITO や IGZO に代表されるヘビードープ半導体は、現代社会においてタッチパネルやディスプレイなど様々な用途に用いられている材料である。坂本は、化学的な湿式合成法を用いて多彩なヘビードープ半導体の合成に成功し、光触媒等への応用を行ってきた。しかしながら、化学合成法にはドーピング可能な元素やドーピング量自体に大きな制限があり、合成可能な材料自体に限られてしまう。これらの問題を解決して新たな材料を開発するために DuET を用いたイオンビームによるドーピングを実施、イオンビームによるナノ粒子の改質効果を評価することを目指す。

イオンビーム照射によるドーピングは化学的手法とは異なるため、従来法で不可能な量のドーピングや今まで開発されていなかった結晶構造のナノ粒子が形成される可能性が高い。ITO や IGZO に代表されるヘビードープ半導体は、現代社会においてタッチパネルやディスプレイなど様々な用途に用いられている材料であり、社会的、産業的に非常に重要な役割を果たしている。共同研究を通じてドーピングによる材料の性能向上や新たな材料の開発が実現すれば、学術的および産業的な価値は非常に高い。

今年度の共同研究においては、PET 基板上に作成された CuS ナノ粒子に対し、DuET を用いたイオンビームによるドーピングを行い、ビーム照射前後での吸収スペクトルの変化の観察を行った。

実験結果および考察

2020年度のZE拠点共同研究を通じて作成したCuSナノディスクをPET基板上に塗工することでナノ粒子膜を生成し、イオンビーム照射実験を行った。PET基板の上に、スピコートを用いてナノ粒子インクを塗布し、さらにバインダーを含む溶液（バインダーインク）を塗布し、ナノ粒子膜を得た。ナノ粒子インクとバインダーインクの交互積層により膜厚を増加させたナノ粒子膜を得た。

作成されたCuSナノ粒子膜に京都大学エネルギー理工研究所のイオンビーム照射施設DuET (Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology)を用いてHeイオンを照射し、イオンビーム照射による吸収スペクトルの変化を評価した。イオンビームビームフラックスは、 $3.12\text{E}+9 \text{ ion/mm}^2/\text{s}$ であった。

CuS ナノ粒子の吸収スペクトルに関しては、イオンビーム照射前後で顕著な差は観測されなかったが、イオンビーム照射後のPETフィルムにはDUETによる高強度のHeイオンビームの照射によるPET薄膜の着色が観察された(図1)。この問題は、軽元素であるHeイオンがPETフィルムに深く侵入するため、PET膜表面だけではなく、膜全体にイオンビームによる改質が施されたことが原因と考えられる。この問題を解決するためには、照射時間を短縮する、Heよりも重いイオンを照射することで改質をPET表面に留める、高分子基板をイオンビームに強いものに変更する、などが考えられる。

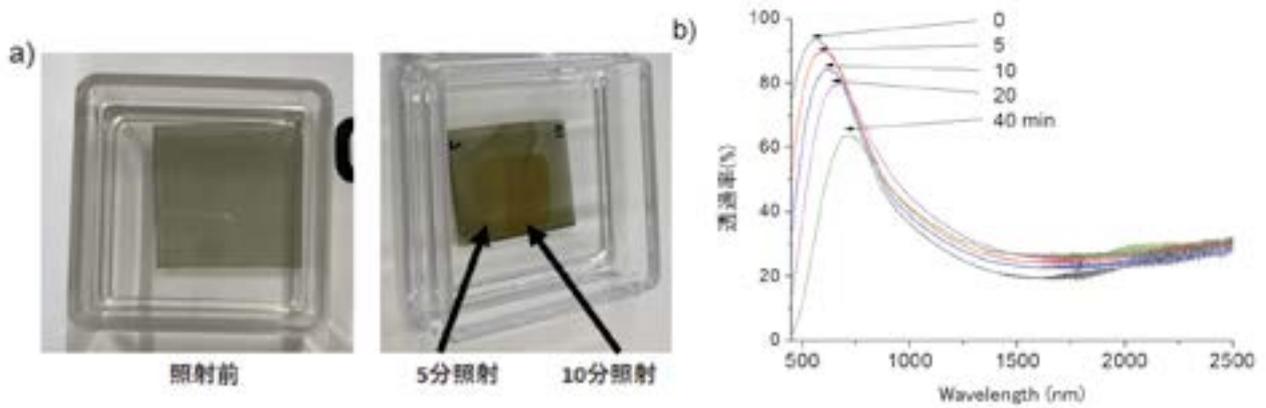


図1. a)イオンビーム照射によるPET膜の着色、およびb)イオンビーム照射による透過スペクトルの変化

今後の予定

PET基板上に作成されたCuSナノ粒子に対し、DuETを用いたイオンビームによるドーピングを行い、ビーム照射前後での吸収スペクトルの変化を観察した。イオンビームにより、CuSナノ粒子の吸収スペクトルに顕著な差は認められなかったが、PETは着色が見られた。今後、イオンビーム照射膜の導電性や耐摩耗性を評価しつつ、異なるイオン種のイオンビームの照射効果の調査を進めていく予定である。

【口頭発表リスト】

M. Sakamoto, T. Hinoki, Y. Hayashi, K. Yabuuchi, The effect of ion beam irradiation on the properties of heavily doped nanocrystals, 2021年度 第11回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2021/9/7~2021/9/8、オンライン国際会議、ポスター発表

歯石形成原因菌へのレーザー照射反応による炭酸ガス固定

河野哲朗¹, 寒河江登志朗¹, 岡田裕之¹, 境 武志², 早川 建², 早川恭史²,

全 炳俊³, 紀井俊輝³, 大垣英明³

¹ 日本大学松戸歯学部

² 日本大学 量子科学研究所

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

Laser の応用分野はきわめて広く、精密計測、製品加工、光通信、情報処理などの他、臨床医学などでも利用されている。Laser は従来の光源とは異なり、単色性、指向性、収束性および干渉性など優れた特性を有している。ただし、市販のレーザー機器で発生する光の波長は、波長が限られる欠点がある。そこで、注目されたのが加速器で発生する自由電子を利用する自由電子レーザー (Free Electron Laser: FEL) である。波長を変えることが可能で、遠赤外から軟 X 線領域まで利用可能である¹⁾。

日本大学電子線利用研究施設 (Laboratory for Electron Beam Research and Application; LEBRA) では、波長 400 nm- 6 μm (波長可変) までの FEL を発振している。一方、京都大学エネルギー理工学研究所 (Kyoto University: KU) では、波長 3.4- 24 μm (波長可変) までの FEL を発振している。両 FEL 施設を共同利用することにより、中赤外線領域 (3.0- 30 μm) の主要な波長の照射実験に対応できる環境がある。また、短波長側の中赤外線領域は両施設の FEL は重複波長になるので、実験の追試ならび検証に貴重な波長となっている。そこで、当講座では中赤外線領域の FEL が生物の生理作用にどのような影響をもたらすか、両施設の FEL を照射することで炭酸ガス固定の増進を指標に、先行研究として、貝類にて光生物反応の研究を行ってきた。

本研究は実験対象生物に、培養実験が容易かつ石灰化能を有する *Corynebacterium matruchotti* (*C. matruchotti*, ATCC: 14266^T) を選択した。*C. matruchotti* は成熟したプラーク中にみられる corn cob の芯の部分の細菌であり、カルシウムやリンの存在下で菌体内に石灰化が起きる。いくつかの動物において歯石はヒドロキシアパタイト結晶を成分とする報告がある²⁻⁴⁾。今回、日本大学 LEBRA-FEL, 京都大学 KU-FEL を用いて菌の石灰化を抑制させる波長および出力の選定を目的に実験を行った。

2. 方法

Corynebacterium matruchotti (*C.m.*, ATCC : 14266) は Brain Haert Infusion (BHI) +0.5%Yeast 液体培地にて培養したものを BHI+0.5%Yeast 寒天培地 (plate) 上に播種したものを用意した。plate は FEL 照射直前まで冷温下にて保存し成長を抑制した。実験群は LEBRA-FEL を波長 3 μm および 5 μm で 1 plate あたり 15~480 sec, KU-FEL は波長 9.5 μm, 8 μm, 7 μm, 6.3 μm で 1 plate あたり 1- 20 分間照射した。いずれもエネルギー密度は 140- 250 μJ/cm² の範囲で行った。対照群は同じ環境下で FEL が照射されない箇所と同じ時間、静置した。照射後、実験群および対照群の Plate はインキュベーションチャンバー (37 °C, 5 %CO₂) 内にてコロニー形成が確認できるまで培養を行った。コロニー形成を確認後、実体顕微鏡下による観察、またコロニーを採取しフリーズドライ化した。フリーズドライ化した菌体は、エックス線回析装置 (XRD) にて *C.m.* の菌体を測定した。

なお、本研究で使用した菌は国立感染症研究所病原体等安全管理規定において BSL1 であり、日

本大学松戸歯学部バイオセイフティー委員会に届出済みである。

3. 結果

今回の結果から LEBRA-FEL, KU-FEL の波長 3-9.5 μm を照射した際に, *C.m* コロニー形成の変化および XRD 共に変化を確認することができた。*C.m* コロニー形成の変化を下図に示す (Fig. 1)。コロニーの形態が FEL 波長 3.0 μm や 5.0 μm を照射したものは毛状の構造が, 消失した形態を示し, 培地固着性は非照射群と同等程度であった。6.3 μm 以上の波長を照射した *C.m* 菌のコロニーの形態は不規則形になり, 側面に中央隆起が認められた。また, 波長 9.5 μm 以上を照射した *C.m* 菌のコロニーは表面が粗造 (Rough) な状態になっているコロニーを認めた。いずれも対照群と比べ, 培地固着性は低下していた。菌体内の石灰化物を粉末 X線回折装置で調べた結果を下図に示す (Fig. 2)。特に波長 6.3 μm の照射をした際に, 一部試料からリン酸オクタカルシウム (OCP) とおもわれる回折線を確認した。生体内環境条件では, アパタイト結晶を直接はつくれないことが知られており, そのため, アパタイト形成のさきがけとなる前駆物質として OCP の存在が強く示唆されてきている。しかし, OCP は不安定でその検出はきわめて難しい。今後, OCP である確定をしていくために, 例数を増やす必要がある。

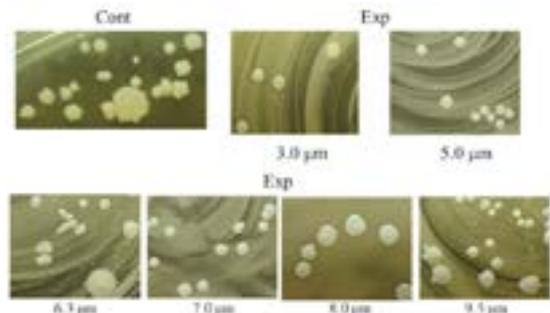


Fig. 1. Culture results of *Corynebacterium matruchotii* after FEL irradiation. Bacterial colony of *C. matruchotii* BB-0.5% Yeast plate. Each plate were irradiated for 1 min.

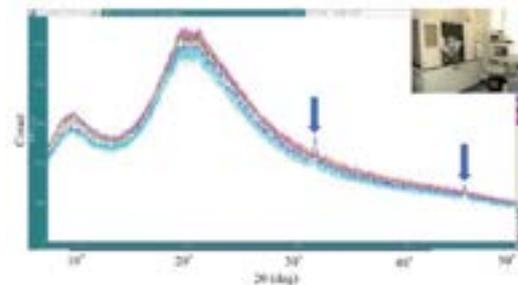


Fig.2 Compositional changes in *Corynebacterium matruchotii*. Investigation of the components of the Bacteria by XRD measurement. Irradiation time: 1 min. 5.0 orange, 6.3 blue, 7.0 pink, 8.0 green, 9.5 light blue. The numbers are the irradiation wavelength in μm .

4. 参考文献

- 1). 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構: 自由電子レーザー装置 (08-01-03-15) https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_08-01-03-15.html (Accessed 2021-06-01)
- 2). 高添一郎: 菌体内石灰化現象, 日本細菌学雑誌, 28: 489-497, 1973
- 3). Ooi SW, Smillie AC, Kardos TB, et al.: Intracellular mineralization of *Bacterionema matruchotii*. *Can. J. Microbiol*, 27: 267-270, 1981
- 4). Sammons R, Wang A, Thackray A, et al.: Bacterial Calcification: Friend or Foe?, *Nano Biomed*, 2: 71-80, 2010
5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について
[口頭発表リスト]
- 1). T. Kono, T. Sakae, H. Okada, Y. Hayakawa, T. Sakai, H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki., Carbon dioxide gas fixation by laser irradiation response to calculus forming bacteria, 京都大学 第12回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2021年9月7-8日, オンライン開催
- 2). 河野哲朗, 寒河江登志朗, 境武志, 早川建, 全炳俊, 大垣英明, 早川恭史, 岡田裕之., 自由電子レーザーの歯科分野応用への現状, 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022年1月7-9日, オンライン開催
- 3). 高村幸恵, 河野哲朗, 境武志, 早川建, 全炳俊, 齋藤真規, 渡辺新, 戸田みゆき, 玉村亮, 大垣英明, 早川恭史, 寒河江登志朗, 岡田裕之., 自由電子レーザー照射による菌体の石灰化能の変化, 第127回日本解剖学会総会・全国学術集会, 2022年3月27-29日, 大阪府箕面市

KU-FEL 照射によるアメリカザリガニ複眼からの 網膜電図の解析：速い反応と遅い反応

宍倉文夫¹，全 炳俊²，早川恭史¹，境 武志¹，住友洋介¹，紀井俊輝²，大垣英明²

¹ 日本大学量子科学研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

赤外線自由電子レーザー (Infrared-Free Electron Laser: IR-FEL) は高出力の単波長パルスレーザー及び広範囲領域の波長連続可変性に優れた特性を有し、さまざまな研究分野で光源として利用されている。京都大学エネルギー理工学研究所の FEL (KU-FEL: 波長範囲 3.4~26 μm) 並びに日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設の FEL (LEBRA-FEL: 波長範囲 0.4~6 μm) を共同利用することにより、可視光から近・中赤外線領域を網羅する生命科学的実験が可能になる。とくに、波長 4~6 μm を両施設共に発振可能なため、異なった施設の FEL を使用しての検証実験並びに追試実験が可能となっている。

申請者らは「IR-FEL が生物の生理作用にどのような影響を齎すか」アメリカザリガニの視覚器官・複眼を標的材料に照射実験を実施している。その結果、アメリカザリガニの視覚器官・複眼は、紫外線領域から中赤外線領域に応答することが明らかになった。とくに、近赤外線から中赤外線に反応する現象は新しい発見である。この反応の網膜電図は 2 相からなり、速い反応と遅い反応に区別できる。昨年度「速い反応」の λ_{max} (Spectral Sensitivity) を確定した (λ_{max} : FEL 14 μm)。今年度の目的は「遅い反応」の λ_{max} を確定することである。その結果「遅い反応」の λ_{max} は 10 μm ~12 μm と推定した。以下に当該年度 (課題番号: ZE2021C-11) の研究成果について報告したい。

2. ザリガニ複眼への KU-FEL (IR-FEL) 照射実験：「遅い反応」の λ_{max} の特定

アメリカザリガニの複眼は中赤外線領域の FEL (KU-FEL 並びに LEBRA-FEL) を照射すると 2 相からなる網膜電図 (Electroretinograms, ERGs) を収集できる (共同研究成果報告書 2020C-05 参照)。図 1A はザリガニ複眼を KU-FEL 12 μm (0.25 mJ, 1.5 Hz) で照射したときの ERGs である。10 秒間照射により、15 発の発火 (Impulses) を認める。強い照射エネルギー (5 mJ) で照射すると強い反応を認めるものの、続けて繰り返し照射すると発火数と振幅が減少する (図 1B、C、D)。繰り返し照射による発火数と振幅の減少は、0.25 mJ 照射の場合にも観察される現象である (図略)。なお、図 1E は対照実験に使用している LED 590 nm (5 mm 砲丸型: flash 照射) の光刺激に反応する複眼からの ERG である。

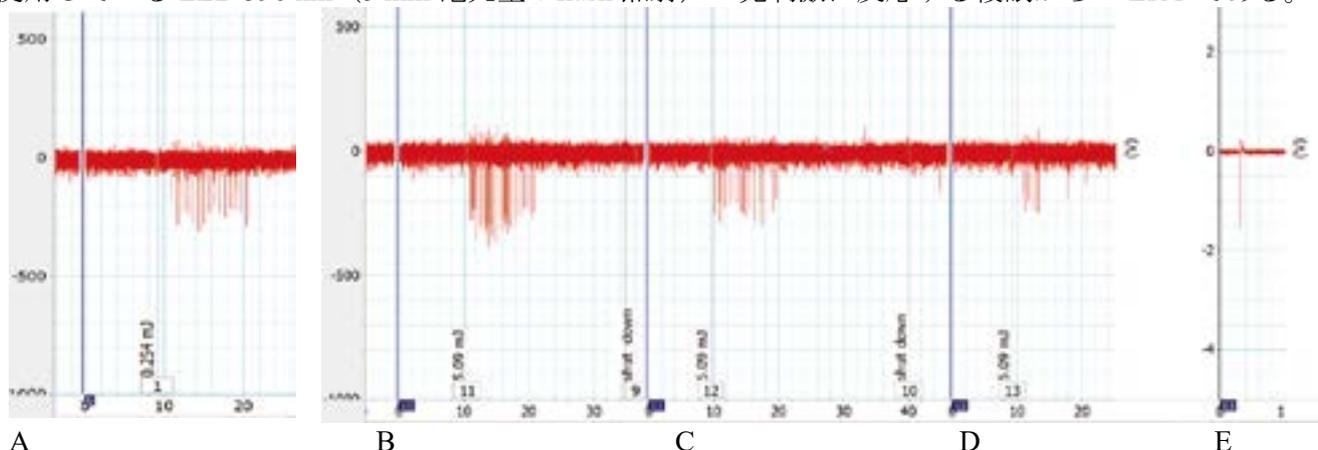


図 1 ザリガニ複眼への中赤外線 (KU-FEL) 照射実験と ERGs

A: KU-FEL 12 μm (0.25 mJ, 10 秒間照射)、B: KU-FEL 12 μm (5.1 mJ, 10 秒間照射) の初回照射、
C: 30 秒後の同 2 回目の照射、D: 2 回目から 40 秒後の同 3 回目の照射、E: LED 590 nm の対照実験

次に、最適な中赤外線波長（使用した波長領域：4 μm ～18 μm ）を特定するため、10秒間の照射で15発の発火数を認めることと、特定の波長（照射エネルギーは一定）に依存して発火数と振幅に増減を示すことから λ_{max} を特定する実験を実施した。図2は中赤外線領域の各波長に対して一定の照射エネルギー（A：0.25 mJ、B：1.0 mJ）で照射したザリガニ複眼からの総発火数を纏めたグラフである。

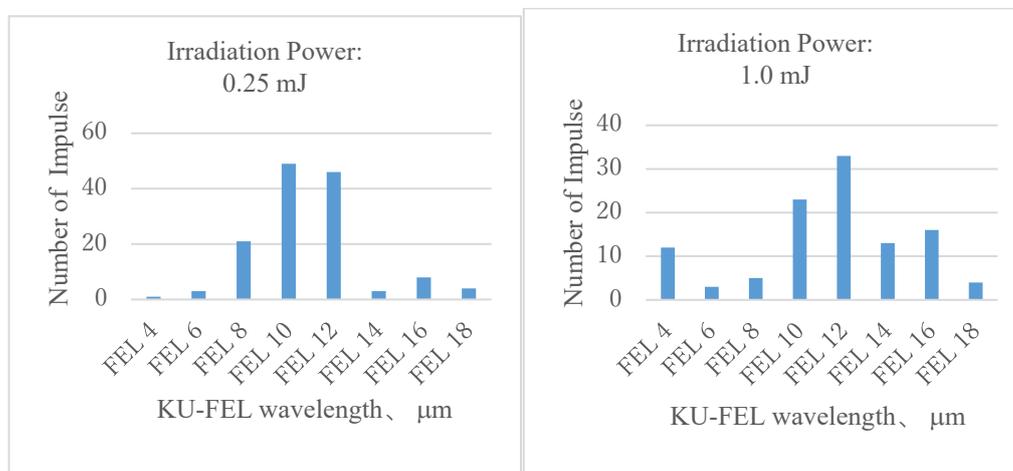


図2 アメリカザリガニ複眼に中赤外線を照射して収集した ERGs 中の総発火数
標的にした複眼のサンプル数：8（雄2個体と雌2個体の左右複眼）

図2のグラフから「遅い反応」の λ_{max} （Spectral Sensitivity）を FEL 10 μm ～12 μm と推定した。

【まとめ】

当該年度（課題番号：ZE2021C-11）の照射実験では：

- ① 「遅い反応」の λ_{max} を特定するために、KU-FEL 中赤外線の各波長（4 μm 、6 μm 、8 μm 、10 μm 、12 μm 、14 μm 、16 μm 、18 μm ）の照射エネルギーを 0.25 mJ と 1.0 mJ に設定して照射実験を実施した。その結果、「遅い反応」の λ_{max} を KU-FEL 10 μm ～12 μm と推定した。
- ② アメリカザリガニ複眼が中赤外線照射に反応する ERGs に、照射エネルギーの強弱に依存して発火数の増減と振幅の強弱が認められた。
- ③ 同一条件の中赤外線を数十秒間隔で複眼に繰り返し照射すると発火数の減少と振幅が小さくなることが認められた。この反応は中赤外線刺激への慣れ（動物行動学分野の馴化：habituation）か、または、複眼の物理的ダメージによるのかについては、現時点で、不詳である。

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[2021年度論文発表リスト] 該当なし

[2021年度口頭発表リスト]

- 1 F. Shishikura, H. Zen, Y. Hayakawa, T. Sakai, Y. Sumitomo, T. Kii, and H. Ohgaki. Analyses of electroretinograms from crayfish's compound eyes evoked by KU-FEL irradiation: Fast and late reaction. The 12th International Symposium of Advanced Energy Science – Research Activities on Zero-Emission Energy Network – 2021 2021年9月7日（オンライン発表）
- 2 宍倉文夫 自由電子レーザー（KU-FEL と LEBRA-FEL）の生物学的応用研究—研究の紹介と展望。KU-FEL - 第1回ユーザーミーティング 2021年12月16日（オンライン発表）

高速中性子照射による無機シンチレーターの蛍光応答測定

伏見賢一¹, 向井啓祐², 黒澤俊介³, 折戸玲子¹, 浦野雄介⁴, 畑和美⁵, 川合洋平⁶,
荻野靖之⁷, 小西哲之², 坂部俊郎⁷

¹徳島大学大学院社会産業理工学研究部

²京都大学エネルギー理工学研究所

³東北大学 NICHe・金属材料研究所

⁴徳島大学大学院創成理工学研究科

⁵東北大学大学院理学研究科

⁶徳島大学理工学部理工学科

⁷京都大学エネルギー科学研究科

1. 研究背景

宇宙暗黒物質の正体の解明は、宇宙物理学における重要な課題の一つである。宇宙暗黒物質は、これまで様々な宇宙観測のデータからその存在が示唆され、その性質として非相対論的な速度で銀河内を運動し、弱い相互作用と重力相互作用のみをする重い粒子 WIMPs (Weakly Interacting Massive Particles) が有力視されている。宇宙暗黒物質の正体の解明は、宇宙の進化や銀河の形成といった宇宙物理学及び素粒子論の発展につながる¹⁾。

WIMPs はごく稀に原子核と衝突して弾性散乱を起こす。WIMPs 直接探索実験では、WIMPs と原子核との弾性散乱が起こった時に原子核に付与される反跳エネルギー E_{nr} を観測することで、WIMPs を検出する。 E_{nr} は、WIMPs や標的原子核の質量にもよるが、エネルギーがおおよそ keV~数 100 keV 以下と予測されるため、低エネルギー領域における検出器の検出効率、エネルギー分解能、粒子識別能力等の応答性能が重要となる。

WIMPs による原子核反跳と、電子によって生成される蛍光光子の数は、同じ運動エネルギーであっても異なることが知られている。一般的にシンチレーターに付与されたエネルギーと蛍光光子数の関係は電子の運動エネルギーで関係づけられ、シンチレーターによって測定されたエネルギーは電子換算エネルギー E_{ee} で求められている。電子換算エネルギーと原子核反跳エネルギーとの関係は消光係数(Quenching Factor : QF)と呼ばれ、電子反跳発光による換算エネルギー E_{ee} を原子核反跳エネルギー E_{nr} に変換するために必要である。QF は次の式で定義される。

$$f = \frac{E_{ee}}{E_{nr}}$$

先行研究によると、NaI(Tl)シンチレーターの低エネルギー側の消光因子の報告値²⁾にはばらつきがあり、結晶個体差も示唆されている。そこで、PICOLON で開発した NaI(Tl)シンチレーターの消光因子の測定を試みた。

2. 実験

WIMPs と原子核との弾性散乱で与えられる原子核反跳エネルギーと、高速中性子と原子核との弾性散乱で与えられるエネルギーは同程度である。本研究では、京都大学エネルギー理工学研究所の放電型核融合中性子源³⁾を使用し、DD 核融合反応 ($D + D \rightarrow 3He + n + 3.27 \text{ MeV}$) による 2.45 MeV 単色中性子を用いて、WIMPs の低エネルギー原子核反跳を模した実験を行なった。

NaI(Tl)で散乱された中性子の散乱角を複数同時に計測するために、6本の液体シンチレーターを図1の様に配置した。液体シンチレーターは高速中性子とガンマ線バックグラウンドの事象を識別する能力を有するものを使用し、バックグラウンド事象の低減を図った。また、NaI(Tl)検出器と液体シンチレーター



図1: 実験装置の配置

の事象が発生した時間差を計測することによって中性子のバックグラウンド事象を効果的に除去することを試みた。

3. 結果

波形弁別法 (Pulse Shape Discrimination : PSD) と中性子飛行時間 (Time of Flight : TOF) を組み合わせることにより、ガンマ線や周囲の物質で散乱した中性子などによるバックグラウンドを除去し、目的の中性子散乱イベントの事象について解析を行なった。原子核反跳エネルギーの中性子散乱角における角度依存性を確認することができた。

QF について、現時点の解析結果を表 1 に示す。昨年度の測定と矛盾ない結果を得ることができたほか、これまでよりも幅広いエネルギー領域の値を求めることに成功した。

表 1:NaI(Tl)の QF 解析結果。(速報値)

散乱角 (°)	25	30	37.5	45	52.5	60
E_{nr} [keV _{nr}]	19.3±0.2	27.7±0.2	41.2±0.3	59.2±0.3	79.4±0.4	101.1±0.4
QF [%]	14±2	14±2	17±2	16±2	17±2	19±2

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

1. “Quenching factor measurement of NaI (Tl) using monochromatic neutrons for dark matter search”
Yusuke Urano, Kazumi Hata, Reiko Orito, Shunsuke Kurosawa, Ken-Ichi Fushimi, Satoshi Konishi, Mahmoud Bakr, and Keisuke Mukai, Proceedings of the 35th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses

[口頭発表リスト]

1. 「PICOLON 宇宙暗黒物質探索:単色中性子を用いた NaI(Tl)の消光因子測定」 日本物理学会第 76 回 年次大会 2021 年 3 月, 浦野雄介, 畑和実, 折戸玲子, 黒澤俊介, 伏見賢一, 小西哲之, Bakr Mahmoud, 向井啓祐
2. ”Measurement of the quenching factor in NaI(Tl) scintillator for dark matter search” TAUP2021 17th International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics 2021 年 8 月, Y.Urano, K.Hata, R.Orito, S.Kurosawa, K.Fushimi, S.Konishi, M.Bakr, K.Mukai
3. 「単色中性子を用いた宇宙暗黒物質探索用 NaI(Tl)シンチレーターの低エネルギー原子核反跳における消光因子測定」 研究会「放射線検出器とその応用」(第 36 回) 2022 年 1 月, 浦野雄介, 川合洋平, 折戸玲子, 黒澤俊介, 畑和実, 伏見賢一, 荻野靖之, 小西哲之, 坂部俊郎, 向井啓祐

5. 謝辞

本研究実行にあたり、ZE 拠点の皆様には大変お世話になりました。科学研究費基盤研究(A) 19H00688 の援助も受けております。

6. 参考文献

- 1) K.Fushimi et al., RADIATION DETECTORS AND THEIR USES Proceedings of the 35th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses in KEK, pp.43-52.
- 2) H.W. Joo et al., Astroparticle Physics 108 (2019) 50.
- 3) K. Yoshikawa et al., Journal of Plasma and Fusion Research 83(10) (2007) 795

トロイダルプラズマの周辺乱流揺動の統計解析

永島芳彦¹, 大島慎介², 稲垣 滋¹, 藤澤彰英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

1. 本研究の背景と目的

核融合プラズマ研究では、核融合反応を発生させる上で求められる高性能プラズマの実現に向けて、プラズマの乱流輸送の大域的構造とその形成メカニズムの解明が急務である。プラズマの境界から離れたスクレイプオフ層ではブロップと呼ばれる非拡散的輸送が注目されている。スクレイプオフ層の密度勾配が拡散モデルと比較してフラットになりやすく、ブロップによる非拡散的輸送が周辺部のプラズマ分布構造を支配すると考えられている。ブロップの粒子や熱の起源はプラズマ境界の強い乱流揺動と考えられるが、両者を直接結びつける研究は希少である。本研究課題では、究極には境界乱流揺動データの統計解析を通じて、両者の関係性を明らかにすることを目的としている。乱流揺動は主に強く線形不安定な微視的揺動を起源とし、スペクトルではピークを中心にスペクトル幅が広がって観測され、観測点でのライフタイムが短く局在構造を持つ特徴がある。波の情報がある程度保存されている場合はウェーブレット解析が有用であるが、そうでない場合は統計解析が有用である。本研究課題では、モデルとの比較やその活用によって、揺動場に内在する一部の局在構造を捉えることを目標としている。本研究に先立ち、閉じ込めプラズマではないが準乱流状態の大域的揺動駆動粒子・運動量輸送の確率密度関数の非ガウス性特に大偏差統計にかかわる研究を行ってきた[1]。また、統計解析には観測物理量として高時空分解能が求められる、通常観測可能なイオン飽和電流や浮遊電位よりもより輸送の統計量を得るのに必要な電子温度揺動や電子密度揺動を局所的に取得する方法を確立させ[2]、物理量の解釈が難しいが大域観測が可能な発光トモグラフィシステムと比較する[3]など、多角的に研究を行っている。

2. 本研究課題に於ける前年度以前の研究の進捗

本研究は継続課題であり、実験のフレキシビリティを持つ閉じ込めプラズマ装置であるヘリオトロンJにおいて、これまではプラズマ境界近傍の既存の浮遊電位データ[4]を用いて局在構造を捉えられるかどうか試験してきた。本年度より前の研究では、ヘリオトロンJの乱流揺動データについて非ガウスの揺動確率密度関数の存在（有意な3次のモーメント/キュムラントの歪度や4次の尖度）が見いだされた。乱流中に局在構造が存在するかを検定するために、尖度と歪度の間のパラボリックな関係性を加味したモデル[5]を活用した。そのモデルは、揺動データが局在化した構造を持つ揺動群で構成される場合、尖度 K と歪度 S との間に $K=aS^2+b$ という関連性があると指摘する。データ解析の結果、既存データには K と S との間にパラボリックな関係があることが判明し、強い乱流場でも何らかの時空間局在構造の存在を示唆する結果が得られた[6-8]。一方既存の複数観測点のデータからは、パラボリックな関係自体は共通して見いだされるものの、空間的な相違を見出すことはできなかった[9]。また統計精度は十分ではなく、揺動量も電位揺動と限定的であった。揺動の局在構造はしばしば密度揺動に観測され、また輸送は密度と電位との積に相当し、密度揺動と電位揺動の同時測定が求められる。

3. 本年度の研究の進捗

本年度は、ヘリオトロンJの研究グループによって得られた新規実験データを解析することができた[10]。実験にはトリプルプローブが用いられ、電子温度、電子密度、空間電位の平衡量と揺動量の取得が可能である。実験データを検証し特に精度が高いと思われる空間1点のプローブについて、径方向スキャンを行った際のデータを解析した。浮遊電位の勾配はプラズマに近づくにつれて負に低下していた。スペクトル解析を行うと、数 kHz~数10 kHz帯に幅広い乱流揺動が見られるが、およそ10 kHzのコヒーレントな揺動に関わる相関が強い。一方、乱流揺動については相関が弱く、今後は統計

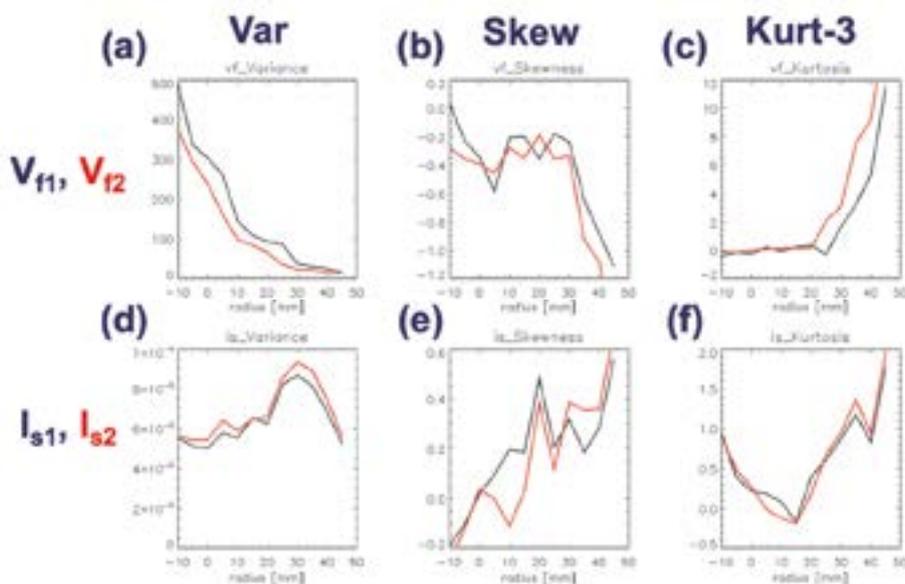


図1 揺動量の高次モーメントの径方向分布。(a), (b), (c)は電位揺動の、(d), (e), (f)は密度揺動のそれぞれ分散、歪度、尖度を示している。特に歪度は揺動の突発性を示し、径方向外側で負もしくは正に高い。1と2の相違は、トリプルプローブを構成する2つの電極に相当する[10]。

精度を高める必要がある。図1に、浮遊電位揺動とイオン飽和電流（密度）揺動の高次モーメントの径方向分布を示す。径方向位置がプラズマから遠ざかるにつれて、揺動の高次統計量に変化することが明らかになった。例えば歪度は揺動の突発性を反映するが、プラズマから遠い位置で歪度が負もしくは正に高くなる傾向が見られた。

4. 今後の課題

ヘリオトロン J のトリプルプローブでは、径方向に並べて配置されたプローブデータ間から揺動の径方向相関解析が可能である。特にプラズマの密度や電位揺動の同時取得により、輸送の議論が可能となった。揺動の径方向伝搬が別の揺動のソースになると仮説を立て、今後の解析方針として次の内容を想定している。1. 径方向に異なる観測点の揺動を同時測定し、データ窓の幅を広範囲に選択して揺動の3次・4次モーメントを計算し、パラボリックな関係性についてこれまでより高い統計精度で検証する。2. 各データ窓について径方向相関の強さと時間遅れを計算し、パラボリック曲線からの偏差と径方向相関との関連性を議論する。径方向にプラズマから遠い観測点の揺動はブロップのような振る舞いに近づくと考えて、本解析によってブロップの源について理解をすすめる。これらの解析では、コヒーレントな揺動の影響を取り除く必要があり、その手段の開発も求められている。

5. 参考文献

- [1] Y. Nagashima, et al., Phys. Plasmas 18 (2011) 070701
- [2] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 063501
- [3] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 89 (2020) 093501
- [4] S. Ohshima, et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016009
- [5] D. Guszejnov, et al., Phys. Plasmas 20 (2013) 112305
- [6] Y. Nagashima, et al., 第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2017年9月5-7日
- [7] Y. Nagashima, et al., 第9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2018年9月3-5日
- [8] Y. Nagashima, et al., 第10回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2019年9月4-6日
- [9] Y. Nagashima, et al., 第11回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2020年9月15-16日
- [10] Y. Nagashima, et al., 第12回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2021年9月7日

「広帯域エネルギー融合科学の概念に基づく非線形・非平衡プラズマの物性・制御」に関する研究集会

岸本泰明^{1,2}, 松田一成³

¹ 京都大学学際融合教育研究センター 非線形・非平衡プラズマ科学研究ユニット

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

第4の物質状態であるプラズマは、核融合プラズマ、光量子プラズマ、基礎・応用プラズマ、宇宙・天体プラズマなど、電磁場と自己無撞着に相互作用する自由度を通して多彩で豊富な構造や機能を創出し、多様な学術・応用研究の一端を担ってきた。これらのプラズマは、線形理論や熱平衡理論に基づく従来の研究だけでは解明困難な強い非線形性や非平衡性に支配される複雑系であるとともに、時空間スケールの異なった幅広い階層の素過程が相互に干渉する多階層・複合系としての特徴を強く有している。このような系の理解は、時空間スケールを特定の領域に限定した従来のアプローチでは限界があり、幅広い階層の多様な現象を統一・普遍的に扱う理論的枠組みや、それらの検証と妥当性確認を行うための方法論の構築が求められる。

本提案は、非線形・非平衡をキーワードとして、1)核融合プラズマ、2)光量子プラズマ、3)それらを支える非線形・非平衡数理の3領域を幅広い視点から追及する本「プラズマ科学ユニット」が、ゼロエミッションエネルギー概念を中心に据えた広帯域エネルギー融合科学を推進する当拠点の豊富で多様な知見を有する研究者が集い各々の分野に内在する基本原理を掘り下げて議論することにより、プラズマの新たな可能性を追求・展望することを目的としている。この視点の下、令和2年度(第1-7回)に続いて、本年度は第8-21回(19-21回は実施予定)計14回の会合(核融合:4回/48名, 光量子:4回/59名, 非線形数理:2回/18名, 分野横断:1回/20名)を実施、全145名が議論に参加した。

この内、第16回は、日本学術会議の「パワーレーザー技術と高エネルギー密度科学の量子的飛躍と産業創生」に関する提言(2020年6月)を受け、その取りまとめを行った三間 啓興大阪大学名誉教授と提言の趣旨等について意見交換を行った。また、米国NIFでのレーザー核融合研究の進展を受けて、背景の物理に関する活発な議論を行った。第17回は大型プロジェクトの側面を持つ核融合研究の位置付けや役割を理解する観点から、エネルギー科学研究科国際先端センターの後援・協力およびエネルギー理工学研究所のセンター談話会との協賛で、同様に大型プロジェクトである宇宙開発に関するセミナーを実施した。



本セミナーは、本拠点の特色のある会合として、国内のプラズマ研究のプラットフォームとして知名度が向上しつつあり、学外の参加者も増加傾向にある。プラズマ科学の観点からゼロエミッションエネルギーの学理の向上に貢献していると自己評価している。

セミナー	実施日 (電子数記法)	講演者	テーマ	領域
第8回	2021年8月11日	岡山 博光 (ブルーレーザー(IST)関西光科学研究所)	超短波長レーザーの進展	光量子
第9回	2021年8月15日	深見 一弘, 立野 隆 (京都大学大学院工学研究科)	非線形ダイナミクスに基づく自己組織化ナノ材料加工	非線形数理
第10回	2021年8月25日	橋本 昌樹 (北海道教授(京都大学工学研究科))	レーザーによる微細構造形成とオフバンド計測技術	光量子
第11回	2021年7月18日	辻村 治彦 教授 (京都工業短期大学)	2次元プラズマの関与 —非平衡プラズマからのアプローチ—	核融合
第12回	2021年7月29日	田中 謙治 教授 (核融合科学研究科)	乱流駆動磁場の磁場配置効果	核融合
第13回	2021年8月12日	James Hogg 専門委員 (IST関西光科学研究所)	Role of plasma behind high intensity laser-matter interaction and future prospect	光量子
第14回	2021年8月28日	田中 謙治 教授 (核融合科学研究科)	乱流駆動磁場の磁場配置効果(2)	核融合
第15回	2021年10月1日	小林 達二 准教授 (エネルギー理工学研究所)	ペリオドリン非線形振動を用いた超伝導知識の家庭用 スマートグリッドの設計	核融合
第16回	2021年10月14日	三間 啓興 提言者, 藤田 啓介 教授 (提言者), 藤田 啓介 提言者 (大阪大学レーザー科学研究科)	「高エネルギー密度プラズマ科学の飛躍の動向から」 三間 啓介 提言者(大阪大学レーザー科学研究科)講演者 「レーザー技術の発展の基礎的視点と進展(提言)」 藤田 啓介 提言者(大阪大学レーザー科学研究科)講演者	光量子
第17回	2021年10月28日	藤田 啓介 教授 (中野大学)	「宇宙への打上げ技術の現状と課題」	横断
第18回	2021年11月21日	東下 正弘 名誉教授 (京都大学)	非線形科学を通じたプラズマ物理と他分野(生物物理・電気工学・医学・物質科学など)の分野間の連携と協力を 促進する	非線形数理
第19回	2022年1月26日	本多 亮 教授 (京都大学大学院工学研究科 核融合工学基礎教育センター)	トリアクプラズマの磁場駆動不安定と磁場コイル駆動 そして磁場制御の応用	核融合
第20回	2022年1月25日	松本 健一 准教授 (九州大学大学院 総合理工学研究所 応用物理工学部門)	「相対論的超光速伝達技術のいろいろ」の安定性と量子加速	光量子
第21回	2022年2月29日	山崎 了敏 (京大大学院工学部物理科学科)	「高エネルギー密度プラズマ物理と他分野(生物物理・電気工学・医学・物質科学など)の分野間の連携と協力を 促進する」	光量子

先端 ICT 技術によるゼロエミッションインフラの社会的レジリエンス化の研究

吉川榮和¹, 森下和功²

¹京都大学名誉教授（在職時：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

核分裂原理による原子力発電は地球温暖化ガス防止には効果的なゼロエミッションだが、原子力発電は2011年3月東電福島第一発電所事故で広大な環境汚染事故を起こして以来、安全基準を強化しても再稼働が順調に進まず、このことが我が国のエネルギー基本計画を自給率、経済性、地球温暖化防止の面で悪化させている。このような原子力発電を教訓にすれば、いずれのゼロエミッションエネルギーであれ、自然災害の多い国土の制約と、放射能など安全に敏感な国民性を勘案したゼロエミッションエネルギーシステムの構築法を提起することが社会的受容に資すると考えられる。

2020年12月25日我が国政府は2050年カーボンニュートラル達成を目標にグリーン成長戦略を発表した。そこでは小型軽水炉、高速炉、核融合炉という原子力だけでなく、再生可能エネルギーの比率増大、EV・蓄電技術による電気エネルギー比率増大などの技術イノベーション課題が列挙されている。近年我が国では異常気象激甚化による洪水、暴風、土石流などで道路、河川、電力インフラが損害を受ける事態が頻発している。このことは電力利用・情報通信インフラのレジリエンス化のあり方が重要課題であることを示唆する。そこで原子力から再生可能エネルギー、EV・蓄電技術にスパンを拡大して関連専門家を招聘した研究集会を3度開催してゼロエミッションエネルギーの社会的側面からのレジリエントで安全なインフラ構築のあり方を考究した。

2. 研究集会3回の実施結果の概要

- (1) 先端 ICT 技術によるゼロエミッションインフラの社会的レジリエンス化に関する講演会を京都大学宇治キャンパスエネルギー理工学研究所本館 5F(M-554E)の遠隔会議装置により令和3年5月18日(火)午後15時に会場参加と Web 参加のハイブリッド形式会場参加と Web 参加のハイブリッド形式で実施した。プラント分野へのレジリエンス・エンジニアリングの応用(五福明夫)、液体金属強力中性子源と中性子科学利用(堀池寛)、再生可能エネルギーの展開とくに太陽光発電の新たな可能性(吉川暉)の講演3件及び原子力発電と再生可能エネルギーの協働への課題に関するビデオメッセージ1件。参加者は36名(会場参加5名、WEB参加51名)。
- (2) 国際会議 STSS/ISOFC/ISSNP2021 において特別セッション「高度ICTによる原子力安全の強化」を令和3年11月15～16日岡山市岡山コンベンションセンターおよびオンライン(ZOOM)によるハイブリッド形式で実施した。カーボンニュートラル50に向けての再生可能エネルギーと原子力の協働のための ICT を適用した社会的コミュニケーション(吉川榮和)、リビング PSA の文脈での動的信頼性解析のための統合プラットフォーム(Yang Jun)、フィードバックループのあるFTAの信頼性評価(松岡猛)、PWR核燃料の信頼性改善のための故障モードの効果とクリティカリティ解析(Ma Zhanguo)、中央制御盤のデジタル更新(石原和大)、原子力プラントへの適用のための無線センサーネットワーク技術(Jing Jiang)の6件の講演。
- (3) 「2050 カーボンニュートラル達成へのベストミックスを考える」を基調テーマに、令和3年12月1日京大エネルギー理工学研究所遠隔会議室 およびオンライン (ZOOM)による遠隔講演会を基調講演と総合討論を実施(会場参加65名、WEB参加20名合計85名の参加)。2050 カーボンニュートラル達成への再生可能エネルギーと原子力の協働をテーマにした講演3件(電池は再エネの変動性を補償しうるのか?(八尾健)、太陽光パネル・燃料電池・蓄電池より構成された分散型電力供給システムのアベイラビリティ解析(松岡猛)、安全性を高めた原子力の活用(奈良林直)の後、2名の話題提供(第6次エネルギー基本計画とその問題点(橘川 武郎)と原発裁判のあり方(堀池寛))を中心に奈良林直氏と森下和功氏を共同司会に全員で第6次エネルギー基本計画(素案)の実現性を問う総合討論を行った。

以上の詳細はシンビオ社会研究会ホームページに公開した (<http://sym-bio.jpn.org/homepage.php>)

KU-FEL ユーザーシンポジウム 2021

北浦 守¹, 全 炳俊²

¹山形大学理学部, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

赤外域にはさまざまな分子の分子振動や固体の格子振動による吸収が数多く分布している。その吸収を選択的に励起できれば、特定の分子や原子間の結合を切断したり結合を組み替えたりすることができ、新たな物質相を創り出すトリガーとなりうる。また、振動系の基底・励起状態で生ずる誘起双極子双極子間相互作用を介して電子系の励起状態が創り出す振電変換は物質をエネルギー創成の場として利用できる可能性がある。これらある種の物質変換は弱い定常的な赤外光では到底なし得ず、大強度の赤外光パルスを用いて初めてなし得る。赤外域の自由電子レーザーは大強度の赤外パルスを出力できる、まさに理想的な光源である。京都大学小型中赤外自由電子レーザー(KU-FEL)は2009年から中赤外レーザーパルス光をユーザー利用に供給してきており、2021年度には15グループの研究に中赤外光を提供し、基礎から応用までの研究を広くカバーしている。2011年にゼロエミッション研究拠点として認定を受けて今年度が10年の節目にあたる。現在のユーザーニーズを把握して今後のKU-FELの展開を考える絶好の機会であり、KU-FEL ユーザーシンポジウム2021を企画した。

2. シンポジウムの概要

KU-FEL ユーザーシンポジウム2021は2021年12月16日(木)午後オンラインツールzoomを使って行われた。シンポジウムを開催するにあたって、KU-FEL ユーザーの研究分野を「材料・加工分野」「ビーム物理分野」「生物分野」の3つに分けてこれらがうまくミックスするように前半と後半に分けて7名の方に話題提供者として発表して頂いた。前半は京都大学エネルギー理工学研究所蜂谷グループから大学院生の赤瀬川氏に話題提供していただいた。KU-FEL のパルス性と波長域をうまく活用してポンププローブ分光を行い、固体の格子振動の選択的励起に関する研究の進捗状況をお話し頂いた。東京理科大学の藤岡先生にはKU-FEL を用いた有機材料のアブレーションについて話題提供して頂いた。KU-FEL の中赤外光を照射すると低いレーザーパワーでもアブレーションが効率よく起こり、有機材料の加工に優位性があることを教えて頂いた。日本大学量子化学研究所の宍倉先生からは生体への中赤外光照射による生体の応答についてこれまでの取り組んできた研究成果を基礎的事項を交えつご紹介頂いた。高エネルギー加速器研究機構の川崎先生には数年来取り組まれてきた難病の原因となる生体物質の中赤外光照射分解反応に関する研究を総括して話題提供して頂いた。小休憩の後、産業技術総合研究所の清氏からKU-FEL から付随的に発生するTHz コヒーレント放射光の電子ビーム計測への応用やその他応用研究への適応可能性について話題提供して頂いた。高輝度光科学研究センターの池本氏には強い赤外光を検出する際に問題となる検出器出力の信号飽和が分光スペクトルに与える影響について実例を交えてご紹介頂いた。東北大学未来科学技術研究センターの黒澤先生にはご自身が取り組まれている放射線検出器の技術開発についてKU-FEL のポテンシャルユーザーとしてお話し頂いた。話題提供して頂いた後、施設側からKU-FEL の現状について説明があり、ユーザーの実験環境改善に向けて付帯設備の充実やユーザー控え室の整備などの施設側の努力を窺い知ることができた。一方、設備の老朽化のためにKU-FEL の運転に支障をきたす可能性についても述べられた。ユーザーと施設の間で意見交換では、分析機器の充実やサポート体制の強化などがユーザーの意見として挙げられた。

3. 次回にむけて

コロナ禍ということもあり、シンポジウムはオンライン上で行わなければならなかった点が残念であった。それにもかかわらず20名以上の方々にご参加いただいた。この場をお借りして御礼申し上げます。次回は2年後にKU-FEL ユーザーシンポジウム2023を開催する予定である。

閉じ込め磁場配位を利用した宇宙プラズマ模擬実験の検討

永岡賢一¹, 小林進二²

¹核融合科学研究所

¹京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究集会の目的

近年、エネルギー理工学研究所の高温プラズマ実験装置で、閉じ込め磁場中に非共鳴のマイクロ波を入射すると MeV を超える高速電子が生成されることがわかった[1,2]。この現象の解釈としてマイクロ波の電界と電子との相互作用による統計加速が想定される。統計加速は宇宙・天体プラズマにおける衝撃波加速のモデルとして考えられているが、実験室プラズマでの模擬実験としては高強度レーザー照射による高速荷電粒子加速（レーザー加速）の研究が進められている。

本研究では、「実験室プラズマを利用した宇宙プラズマ模擬」を主題とした研究集会を開催し、磁場閉じ込め核融合プラズマを利用した宇宙プラズマ現象の実験室模擬に関して議論し、新しい研究展開を開拓することを目指す。本年度は講演会を1回（9月）開催し、研究集会を1回（令和4年3月）開催する。

2. 講演会の開催

講演会を9月30日に開催した、講演者は後藤田浩先生（東京理科大学・工学部）にお越し、「複雑系科学の基礎理論に基づく時系列解析を用いた燃焼流の非線形ダイナミクスの解明」というタイトルで講演いただいた。参加者は43名であった。なお本講演会は研究所講演会およびJSPS 拠点形成事業（PLADyS）の共催としてオンラインで行った。燃焼流は反応物質の拡散と混合、化学反応による急激な発熱、対流運動が相互に作用し合う複雑な非線形非平衡系であり、燃焼の乱流解析に用いられている力学系理論のレビューをしていただいた。特に核融合・宇宙プラズマで課題となる乱流揺動の理解に、力学系理論という新しい視点での解析を適用できないか、という観点で議論ができ、異分野間交流が進んだ。

3. 研究集会の開催

研究集会を令和4年3月24日に行う。タイトルは「閉じ込め磁場配位を利用した宇宙プラズマ模擬実験の検討」とし、名古屋大学宇宙地球環境研究所研究集会「実験室・宇宙プラズマにおける波動励起と粒子加速・加熱」と共催（オンライン）で行う。基調講演として2件、実験室プラズマから居田克巳先生（核融合科学研究所）に「レンズスペクトロメータによる核融合プラズマの分光とオーロラ分光への展開」、宇宙プラズマから松本洋介先生（千葉大学）に「宇宙線電子注入問題とシミュレーション・室内実験研究の最先端」、の講演を行う。電子注入問題は本研究集会が目指す実験室模擬のターゲットとなる研究課題になるため、活発な議論を行う。実験室プラズマは磁場閉じ込めに限らず他分野の研究者の参加を募る。

4. 参考文献

- [1] S. Kobayashi, et al., “Study of seed plasma generation for NBI plasma start-up using non-resonant microwave launch in Heliotron J”, Plasma Phys. Control. Fusion **62** (2020) 065009.
- [2] S. Kobayashi, et al., “Role of pre-ionization in NBI plasma start-up of Heliotron J using non-resonant microwave heating”, Nuclear Fusion. **61** (2021) 116009.

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
2021年度 共同利用・共同研究
【活動実績】

2021年4月

- 4月6日 核融合エネルギー勉強会（参加者数：23名）
- 4月6日 講演会「水酸化PCBの分析法について」（参加者数：4名）

2021年5月

- 5月18日 令和3年度第1回シンビオ講演会～原子力と再生可能エネルギーの協働によるカーボンニュートラル達成を指向して～（研究集会 ZE2021D-2）
（オンライン開催 参加者数：51名）

2021年6月

- 6月11日 第8回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「超高強度レーザーに関する講演」（オンライン開催 参加者数：13名）
- 6月15日 第9回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「非線形ダイナミクスに基づく自己組織化ナノ材料加工」
（オンライン開催 参加者数：12名）
- 6月25日 第10回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「レーザーによる微細構造形成とオペランド計測技術」
（オンライン開催 参加者数：9名）

2021年7月

- 7月1日 技術講習会「スウェージロック継ぎ手セミナー」（参加者数：15名）
- 7月8日 エネルギー理工学研究所特別講演会
「電気化学反応へのオペランド観察手法の展開」（参加者数：49名）
- 7月9日 第1回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「第1回期間外申請に対する採否および配分額原案の作成」
（申請数：2件）
- 7月16日 第11回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「2流体プラズマ？ -非中性プラズマからのアプローチ-」
（オンライン開催 参加者数：12名）
- 7月20日 第12回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「乱流駆動輸送の磁場配位効果」（オンライン開催 参加者数：13名）

2021年8月

- 8月6日 第89回マテリアルズ・テーラリング研究会
（オンライン開催 参加者数：71名）
- 8月10日 第13回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「高強度レーザーと物質の相互作用の背後にあるプラズマの役割と将来の展望」（オンライン開催 参加者数：5名）

- 8月12日 第1回共同利用運営委員会（メール会議）
「第1回期間外申請に関する採否と配分額の決定」（申請数：2件）
- 8月22日－27日 ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST 合同会議
（オンライン開催 参加者数：920名）
- 8月26日 第14回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「乱流駆動輸送の磁場配位効果（2）」（オンライン開催 参加者数：7名）

2021年9月

9月2日 液液相分離及びタンパク質と核酸の相互作用に関する勉強会
（オンライン開催 参加者数：21名）

9月7日－8日 「第12回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム」
The 12th International Symposium of Advanced Energy Science
- Research Activities on Zero Emission Energy Network -

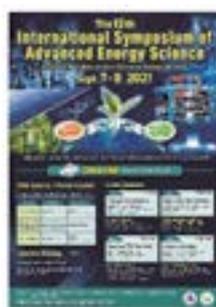
方法： オンライン開催（Gather Town および Zoom meeting）

- ・ オーラルセッション：Zoom meeting（参加者数：162名）
- ・ ポスターセッション：.Gather Town（参加者数：約140名）
- ・ サテライトミーティング：Zoom meeting（参加者数：22名）

内容： 9月7日：全体会議 招待講演者4名

【招待講演】（順不同）

- Takuya Yamamoto（University of California at Santa Barbara, USA）
- Nasrudin Abd Rahim（University of Malaya, Malaysia）
- Satoru Konabe（Hosei University, Japan）
- Nguyen Thi Van Anh（VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam）



9月7日：ポスターセッション

- 研究課題発表：96件
- 学生発表：19件

審査のうえ、優秀な発表に「Best Student Poster Award」を授与した。

9月8日：サテライトミーティング 講演者12名

Symposium on Exploring Carbon Negative Energy Science 2021

9月24日 第2回共同利用運営委員会（オンライン会議）

- 議題：
1. 委員の異動報告
 2. 2020年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動報告について
 3. 2021年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点採択課題について
 4. 2021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
 5. 2022年度共同利用・共同研究公募について
 6. 第2期拠点活動に関する期末評価結果と次期第3期拠点認定について
 7. その他

9月30日 エネルギー理工学研究所講演会「複雑系科学の基礎理論に基づく時系列解析を用いた燃焼流の非線形ダイナミクス の 解 明 」 (研 究 集 会 ZE2021D-4)
(オンライン開催 参加者数：43名)

2021年10月

- 10月1日 第15回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「ヘリオトロン型磁場配位を利用した統計加速の実験室シミュレーションの検討」（オンライン開催 参加者数：16名）
- 10月17日 第26回エネルギー理工学研究所公開講演会
(オンライン開催 参加者数：55名)
- 10月18日 第2回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「2022年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
(11月1日に確定し、運営委員会に諮る)
- 10月19日 第16回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「高エネルギー密度プラズマ科学の最近の動向から」「レーザー核融合の爆縮の基本原則と進展」（オンライン開催 参加者数：32名）
- 10月29日 第17回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2021D-1）
「宇宙への打上げ技術の現状と課題」（オンライン開催 参加者数：20名）

2021年11月

- 11月1日 第3回共同利用運営委員会（メール会議）
「2022年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
(11月15日に確定し、教授会、協議員会に諮る)
- 11月2日 講演会「アルフェン固有モードと乱流の相互作用」
(オンライン開催 参加者数：16名)
- 11月10日 第12回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム
「プロシーディングス」冊子発送
- 11月15日 経費執行依頼、成果報告会開催のお知らせ

2021年12月

- 12月1日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会・シンビオ社会研究会 国内ワークショップ「2050 カーボンニュートラル達成へのベストミックスを考える」(研究集会 ZE2021D-2)
場所: 京都大学宇治キャンパス 遠隔会議室
(オンラインと対面のハイブリッド形式 参加者数: 73名)
- 12月6日 成果報告書と研究概要提出依頼
- 12月9日 2022年度共同利用・共同研究公募開始
- 12月10日 講演会「水電解や燃料電池を活用した水素同位体分離への応用」
(参加者数: 21名)
- 12月16日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会・第1回 KU-FEL ユーザーミーティング (研究集会 ZE2021D-3)
(オンライン開催 参加者数: 20名)
- 12月18日 第90回マテリアルズ・テーラリング研究会 (参加者数: 54名)
- 12月21日 PLADyS 国内セミナー・エネルギー理工学研究所講演会 (共催)
「ヘリカル系における磁場配位効果と同位体効果」
(オンラインと対面のハイブリッド形式 参加者数: 23名)
- 12月21日 第18回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2021D-1)
「非線形科学を通じたプラズマ物理と他分野 (生物物理・電気化学・医学・物質科学など) の分野間の垣根を超えた融合」 (参加者数: 6名)

2022年1月

- 1月12日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査依頼
- 1月21日 2022年度共同利用・共同研究公募期日
- 1月21日 第19回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2021D-1)
(オンライン開催 参加者数16名)
- 1月25日 第20回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2021D-1)
「相対論的磁気流体波のパラメトリック不安定性と粒子加速」
(オンライン開催 参加者数: 13名)
- 1月31日 第3回共同利用・共同研究計画委員会 (メール会議)
「2022年度共同利用・共同研究公募申請書 審査依頼」

2022年2月

- 2月21日 第4回共同利用・共同研究計画委員会 (オンライン会議)
「2022年度共同利用・共同研究課題採否と配分額の前案作成」
- 2月21日 第21回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2021D-1)
「天体衝撃波での粒子加速研究と高強度レーザーを用いた実験室 宇宙物理学」 (オンライン開催)

2022年3月

- 3月1日 2021年度口頭論文発表リスト・論文発表リストの提出依頼
- 3月14日 2021年度共同利用・共同研究成果報告会（オンライン）
- 3月23日 第3回共同利用運営委員会（オンライン会議）
議題： 1. 2022年度公募型共同利用・共同研究課題採否と配分額の決定
2. 2021年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動の総括
3. 2022年度活動計画
4. 今後の拠点活動に関する意見交換
5. 2022年度運営委員・計画委員について
6. その他
- 3月24日 実験室・宇宙プラズマにおける波動励起と粒子加速・加熱(名古屋大学 ISEE 研究集会)&閉じ込め磁場配位を利用した宇宙プラズマ模擬実験の検討(研究集会 ZE2021D-4)（オンライン開催）
- 3月下旬 2021年度共同利用・共同研究成果報告書発送
同報告書のゼロエミッションエネルギー研究拠点ホームページへの掲載
- 3月末 2022年度共同利用・共同研究公募課題の採択結果の通知

第三部 その他

**2022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・共同研究の公募要項**

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、2022年度の共同利用・共同研究を下記の要項で公募します。

ただし、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、研究代表者あるいは利用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) 共同利用の3種類の内のいずれか1種類のみで、かつ1件のみです。また、集会代表者として(D) 研究集会に申請できるのは1件のみです。

※(D)については(A)、(B)、(C)に申請していても申請可能です。

(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。原則として、所属機関もしくは公的機関による研究倫理教育を受講していること(※必要に応じて受講証明書を提出していただく場合があります)。

3. 応 募 方 法：

応募期間内に、該当する申請書(世話人確認済)をGoogleフォームより提出してください。

GoogleフォームURL：https://forms.gle/LFUeSeoi39TBNJgR6

問合せ先

メール：ze_shinsei2022@iae.kyoto-u.ac.jp 電話：(0774)38-3413 (ダイヤルイン)

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

2022年1月21日(金) 正午 必着

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

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、公募手続きに従って改めて申請書を提出していただきます。
6. 採否決定通知の時期 : 2022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 :
大学院学生および学部学生等が共同利用・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(付帯賠償責任保険を含む)またはこれと同等以上の保険に加入していることが条件となります。申請した研究課題が採択された場合、学生(研究生を含む)、所属を持たない名誉教授および国外からの研究者は「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ください。
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. 放射線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およ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。ご不明な点は所内の教職員へお問い合わせください。
12. 保健および安全保持に関して :
保健およ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. 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/zero_emission/summary/application.html) に随時更新データを掲載します。
16. 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。(企画型共同研究を除く)共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。ただしこの場合、審査は年2回(7月初旬および10月初旬を予定)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ください。また、申請書の「期間外の応募となった理由」の欄に、期間外の応募となった理由を記してください。
17. そ の 他 :
共同研究費で購入される物品のうち、消耗品以外の備品や少額資産は京都大学エネルギー理工学研究所で保管することが原則となり、管理は所内世話人が責任を持って行います。また、備品や少額資産は京都大学にて資産登録され、共同研究終了後は京都大学にご返却いただきます。
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ください。

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およ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あるいは利用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) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

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ください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、60万円を上限とします。

5. 研究報告書： 研究代表者は、2023年1月27日(金)までに共同研究実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2023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 (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。

7. 旅費について： 遠隔地の方は2023年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2022年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(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ください。
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あるいは利用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) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。
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ください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 研究報告書： 研究代表者は、**2023年1月27日(金)**までに共同研究実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2023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 (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について： 遠隔地の方は2023年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2022年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(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ください。
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あるいは利用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) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。
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ください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。

5. 研究報告書： 利用者は、**2023年1月27日（金）**までに共同利用実施成果報告書（得られた研究成果（A4：2枚）、発表論文リストおよび口頭発表リスト）を所長へ提出していただきます。また、2023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 (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について： 遠隔地の方は2023年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2022年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

（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ための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ください。
2. 開催時期： 2022年度内に実施
3. 集会代表者： 所外の研究者。**なお、同一人が集会代表者として申請できるのは1件のみです。**
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ください。なお、申請における開催費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 成果報告書： 利用者は、**2023年1月27日（金）**までに共同利用実施成果報告書（開催概要A4：1枚）を所長へ提出していただきます。また、2023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。
6. 旅費について： 遠隔地の方は2023年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2022年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

FY2022 Institute of Advanced Energy, Kyoto University
“Zero-Emission Energy Research Base”
About the Public Offerings of Joint Usage/Joint Research

Purpose

Our research base provides relevant researchers nationwide with advanced and interdisciplinary knowledge/information and access to research facilities/installations possessed by the Kyoto University Institute of Advanced Energy in an effort to promote energy research on Zero-Emission Energy¹ with the goal of solving global environmental problems. In this spirit, we have the following public offerings for joint usage/joint research in FY 2022. With regard to nuclear fusion research through joint usage/joint research at our research base, we are looking for research themes that are not included in the interactive collaborative research carried out by the National Institute for Fusion Science within the National Institute of Natural Science.

Body

1. Description of Public Offerings:

We publicly invite applications for the following four research areas directed towards Zero-Emission Energy: **(A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, (C) Joint usage of facilities, and (D) Research meetings. For (A) – (C), applicants may apply for one category as either a research representative or a user representative. Additionally, applicants may also apply as a meeting representative for (D).**

NOTE: Applicants may apply to (D) in addition to one of (A) – (C).

(A) Planned Joint Research

The applicant proposes research based on the themes set by the Joint Usage Steering Committee of the Institute (hereinafter abbreviated as "Steering Committee") to promote integrated research among existing fields. Research in this category is conducted in collaboration with researchers of the Institute.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research

The applicant proposes a unique research theme, which is conducted jointly with researchers of the Institute.

(C) Joint Usage of Facilities

The applicant proposes a research plan that utilizes the facilities of the Institute.

(D) Research Meetings

The applicant proposes a research meeting on Zero-Emission Energy research hosted jointly with the Institute.

2. Application Qualifications:

Applicants must be researchers of a research institution (e.g., university or a national/public research institute) or persons approved by the Director of the Institute to possess an equivalent research capability. As a general rule, the applicants are required to have already taken the course of research ethics education offered by either his/her affiliated institution or public agencies. (Depending on the situation, he/she may be required to submit the certificate of course completion.)

¹ Energy system that reduces or eliminates carbon dioxide emissions and harmful substances.

3. Application Submissions:

Applications must be submitted through Google Forms during the application period. (After your Key Person has checked the application)

Google Form URL: <https://forms.gle/LFUeSeoi39TBNJgR6>

Contact Information:

E-mail: ze_shinsei2022@iae.kyoto-u.ac.jp Tel: +81-774-38-3413

4. Application Period:

For (A) – (D), applications are accepted until noon on Friday, January 21, 2022 (JST)

5. Application Results:

The Steering Committee determines and accepts the applications. For themes that span multiple fiscal years, a new application must be submitted each year in accordance to the public offering procedure.

6. Notification of Results:

Successful applicants are notified in late March 2022.

7. Research Expenses:

The Institute provides support within its budget.

8. Travel Expenses:

The Institute provides support within its budget and in accordance to Kyoto University's Travel Expense Regulations.

9. Insurance:

Graduate and undergraduate students, post-doctoral fellows, and industry researchers at the Institute for joint usage/joint research must apply for the Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research (including Incidental Liability Insurance) of the Japan Educational Exchanges and Services or its equivalent. Students (including research students), professors emeritus not belonging to a specific entity, and researchers from abroad whose applied research theme has been adopted, must apply for the "Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research" or its equivalent.

10. Facility Usage:

When using the Institute's facilities, all rules of the Institute and the instructions of the personnel in charge must be followed.

11. Radioactive Isotopes and Radiation Generators:

A person, whose research requires the use of radioactive isotopes or radiation generators, must acquire the qualifications of the Persons Handling Radioactive Isotopes and the Persons Handling X-ray Equipment from his or her home entity prior to coming to the Institute. Additionally, he or she must register compliance with the Institute. Please direct all questions to our faculty or staff.

12. Health and Safety:

All University rules for health and safety must be followed. For details, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

13. Handling of Intellectual Property Rights:

Intellectual property rights are managed as per Kyoto University's Invention Regulations.

14. Accommodations:

Accommodations for researchers are not available. Please use neighboring hotels or the like.

15. Joint use Equipment:

For joint usage facilities and equipment, see Attachments. Additionally, updated information is available on our website.

(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission_e/document/)

16. Applications Submitted after the Application Deadline:

The Institute reserves the right to accept applications after the application deadline. Please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office (except for Planned joint research). Such applications are reviewed twice a year in July and October. It is possible that research and/or travel expenses will not be allocated. To secure funding, please apply during the normal application period. If applying outside the normal period, a justification of why the application cannot be submitted during the normal application period must be written in the "Reason for application outside the normal period " column.

17. Miscellaneous:

Of the items purchased with the joint research funds, equipment other than consumables and small assets are stored at the Institute and the key person in the facility is responsible for management. In addition, equipment and small assets will be registered as assets at Kyoto University and will be returned to Kyoto University after the joint research is complete. For other inquiries, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

(A) Planned Joint Research Public Offerings

1. Planned Joint Research:

The Steering Committee selects themes for research to be conducted jointly with the researchers of the Institute. For this fiscal year, the following two themes are selected. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

Theme 1 Energy Systems Using Sunlight/Lasers/Biology

- A) Research on solar energy conversion systems, which are Zero-Emission Energy systems, with the aim of developing high-performance organic / inorganic / biological materials related to power generation, storage, and energy conservation, or innovative technologies.
- B) Research with the aim of developing precise analytical techniques, creating materials to generate energy, or investigating the environment and energy using ultrashort pulse lasers, mid-infrared lasers, or biotechnology.

Theme 2 Advanced Nuclear Power Systems and Plasma Uses

- A) Research with the aim of understanding the interactions between advanced energy materials and plasmas, creating metal/ceramic materials with the potential to realize new nuclear materials possessing a high passive safety, including nuclear fusion, or developing energy sources as social infrastructure.
- B) Research with the aim of creating innovations related to applications of plasma/microwave technologies or using thermal/particle energy for diverse applications of nuclear energy.

2. Research Period:

Less than one year.

3. Research Representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned Joint Research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is six hundred thousand (600,000) JPY.

5. Research Report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 27, 2023**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2023.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.)” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2022 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2023. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research Public Offerings

1. Proposal- based Joint Usage/Joint Research:

A research project proposed by the applicant and conducted jointly with researchers of the Institute. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Research Period:

Less than one year.

3. Research Representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned Joint Research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Research Report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 27, 2023**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2023.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.)” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2022 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2023. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(C) Joint usage of facilities public offerings

1. Joint Usage:

A research plan to utilize the facilities and/or equipment of the Institute in order to promote research oriented toward Zero-Emission Energy. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Use Period:

Less than one year.

3. Use Representatives:

Outside researchers. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned joint research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Research Report:

The user must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 27, 2023**.

Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2023.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.).” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2022 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2023. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(D) Research meetings public offerings

1. Research Meeting:

A research meeting to promote information exchange and communications among researchers studying Zero-Emission Energy and to help establish a network for Zero-Emission Energy research. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. To be Held:

Within FY2022.

3. Meeting Representatives:

Outside researchers. **Note that a person can only apply once as a meeting representative.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research meeting outlines, meeting period, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. In addition, the research meeting must be organized jointly with this research base. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Implementation Result Report:

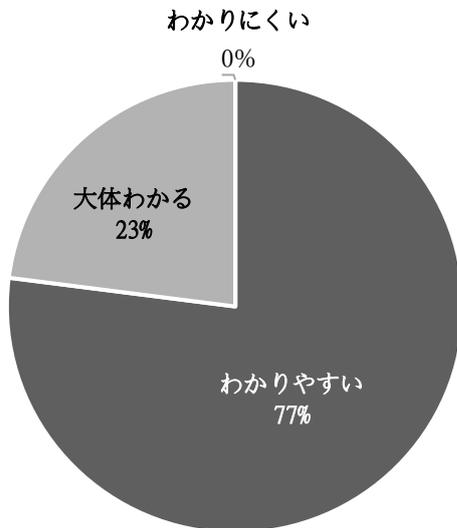
Users must submit a Joint Usage Implementation Result Report (meeting outlines; A4: 1 sheet) to the Director of the Institute by **Friday, January 27, 2023**. Additionally, users may be required to report the implementation result outlines at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2023.

6. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2022 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2023. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

2021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

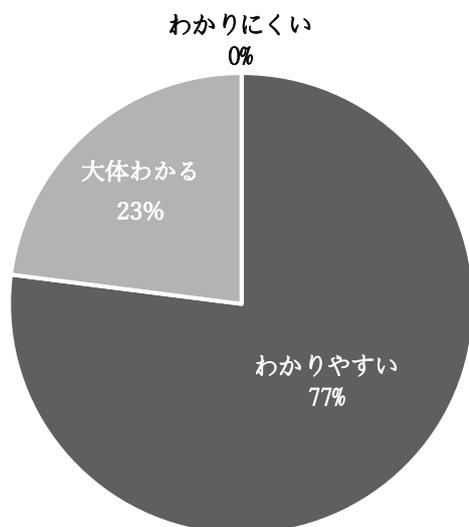
Q1. 共同研究申請書類はわかりやすかったですか？



申請書類に対するご意見・ご要望

- ◆ エクセルファイルでの入力はWORD等と比較して少し不便であり、図表等も入れることが難しいため、WORD等での提出にしていただけると大変ありがたいです。
- ◆ 性別の情報を何に利用されているのか、気になります。
- ◆ 行、列を複雑に結合したエクセル表はデータの再利用がしにくく非常に入力しにくいいため、早く日本全国から無くなって欲しいと思います。
- ◆ 申請内容を設定された項目枠内（エクセルの1行）から1行はみ出た場合、審査の時プリントに反映されているのでしょうか。4ページ以内に納めること指示されているので、印字されると思うのですが。。。不詳)
- ◆ ファイル形式はエクセルよりもワードのほうが作成しやすいと感じます。
- ◆ 申請にあたりいろいろご意見をいただくことができました。感謝申し上げます。
- ◆ 研究倫理教育の有無を聞く欄の意味が分からなかったが今年の申請に際してZ E拠点の方から学振のコースの紹介があり受講した。大変有益であった。申請書を各段階でこのコースの紹介をされておくと良いように思いました。
- ◆ 所内世話人をいったん選択するとか自動でその方の名前が研究組織に入力されるのは大変便利ではありますが、欲を言えばすべての情報（英語名、役職、メールアドレス、性別）も自動で入力されると良いと思いました。また、機器利用料金が分かりにくいのでエクセルにも一覧があると便利です。
- ◆ 新規課題と継続課題を選択する箇所がありますが、課題内容が前年度や前々年度と微妙に異なる場合、新規と継続のどちらを選択するのか判断に迷います。基準が明示されていると助かります。

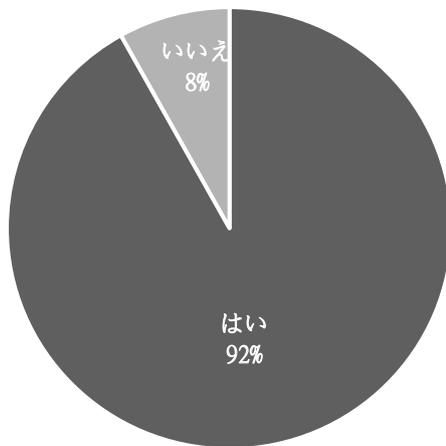
Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですか？



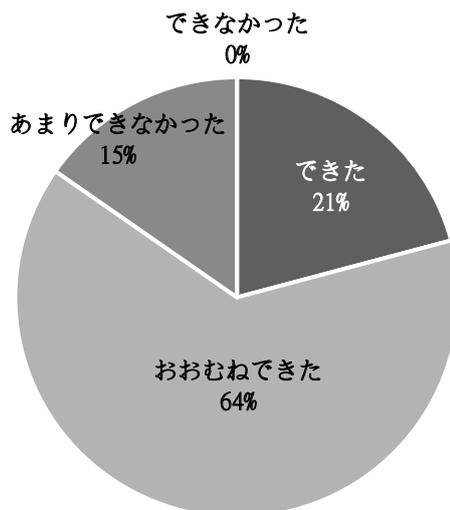
事務手続きに対するご意見・ご要望

- ◆ 課題番号は自動的に記載できるような仕組みにしてほしいと存じます。
- ◆ 旅費や物品購入に際し、大変手際よく対応していただいている。ありがとうございます。
- ◆ 放射線取扱業務に関する手続きが省力化されると助かります。
- ◆ URL には、申請、報告などを独立した項目で色分けし、大きく書いてもらえるとありがたいです。要は、クリックするだけで、必要な場所に行けるような形式が良いと思います。
- ◆ 写真検収の際に必要な写真がどういったものなのか分かるような説明をいただければと思います。現状の説明は、品番のある物品を購入したときをイメージしているように思いますが、必ずしもそういったものばかりではないと思います。
- ◆ 今年度も迅速に進めていただいたので非常に助かりました。
- ◆ 事務手続きがギリギリになったにもかかわらず、実験の遂行に向けて支援いただき誠にありがとうございます。
- ◆ 実施計画書の提出から出張依頼書の送付までの時間が短いとありがたい。
- ◆ 連続でやってきたので、全く問題なく、分かりやすくなっている。
- ◆ いろいろ理由はあるのだと思いますが、頂戴したメールに送信いただいている方の個人名が無い場合が多いので、返信時に少し不安になることがあります。

Q3. ゼロエミッションエネルギー研究拠点のホームページに各種書類の様式が掲載されているのはご存知ですか？



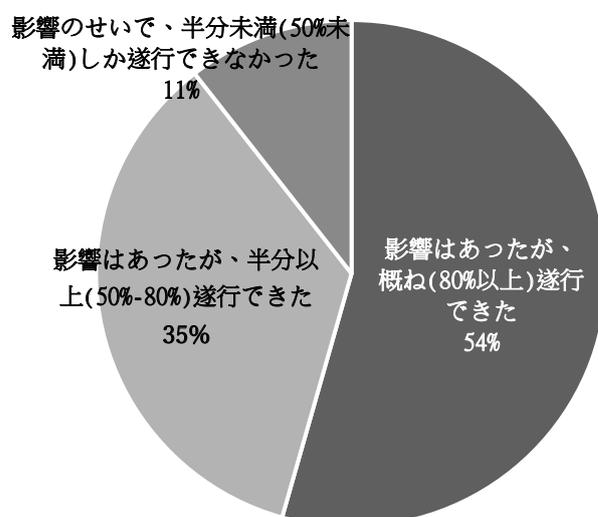
Q4. 今年度の実際の配分額で共同研究を計画通りに行うことができましたか？



Q5. 新型コロナウイルスの影響による研究活動への遅延や影響等

- ◆ 輸入等の遅延により、必要な購入物品の一部が揃わないケースがありました。
- ◆ 京大訪問のタイミングに苦慮しました。
- ◆ 世話人の全先生がスケジュールを前倒しで立ててくださったおかげで研究活動の遅延などは生じなかった。
- ◆ マシントイム時期が限定的になった。
- ◆ 出張の制約があった点。
- ◆ 出張を控える時期には、作業がしにくくなるが、他は問題なかった。
- ◆ 出張に関して、京大側がOKでも、自分の所属する大学側がNGであったり、表向きにはOKでも周囲の無言の圧力（暗黙の了解）があったりする等、なかなか思うようにできなかった。
- ◆ 宇治キャンパスに訪問する機会が少なくなってしまった。
- ◆ 所属大学から出張許可がおりない。
- ◆ 訪問時期の見直しが多少必要であったが、あまり影響なく遂行できた。
- ◆ 日程通りに実施できた。
- ◆ 研究を実際に遂行する学生の行動制限がかかったり、メンタルのケアに時間を取られた。
- ◆ 所内世話人の先生にすべての照射をやっていただくことになった。解析は試料を送っていただいて実施したので問題はなかった。
- ◆ 研究の進展ではなくコロナ感染が収まっている時期に、エネ研での研究打合せを設定せざるを得なかった
- ◆ 全般的に予定の見込みが立てにくい状況にありました。本共同研究の実施に関しては運よく収まってきていた時期で、予定通り実施できたように思います。
- ◆ イオン照射実験を行うことができなかった。
- ◆ 出張計画が立たず、手続きがギリギリになってしまいました。
- ◆ 出張制限により、京大での実験が遅れた。
- ◆ 機関の学外出張期間が可能な時期と実験可能な時期のタイミングがなかなかあわなくてこの後実験を予定している。
- ◆ コロナ禍の影響により、当方の研究施設での修繕が遅れてしまい、研究が停滞してしまっている。
- ◆ 装置故障復帰の遅延、実施前の計画段階での感染の広がりによる遅延。
- ◆ 実験動物が入手困難になった。
- ◆ 大きく遅延が生じてしまった。
- ◆ 対面での実験、打ち合わせの中止、延期等。
- ◆ During Movement control order, unable to attend laboratory and site visit. After MCO was slow in purchasing and deliver.

(Q5で「影響があった」と回答された方にお尋ねします) 新型コロナウイルス禍は、共同研究の遂行にどの程度影響しましたか？

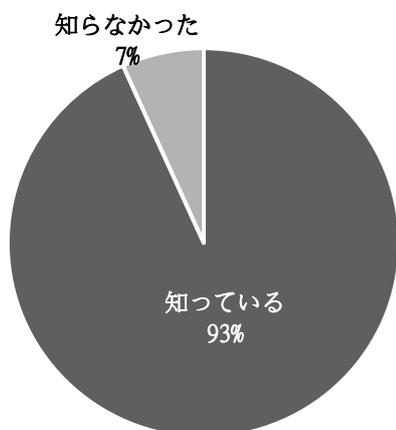


役立ったエネ研（世話人）からのフォロー等をご記入ください。

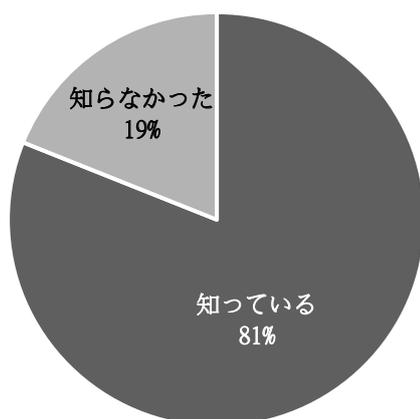
- ◆ 申請書や報告書について有益なコメントをいただいた。
- ◆ 永田崇先生には、NMR測定を親切、丁寧に実施していただき、その解析結果に関する適切なご助言をいただきました。現在、共同研究成果をまとめるため、共同研究を継続させていただいているところです。
- ◆ 実験に必要な小物（消耗品）などのサポートが、全先生や向井先生からありました。
- ◆ 実験について素人でしたが、世話人の松田一成教授にはセットアップや購入物品のアドバイスなど、大変丁寧にサポートしていただきました。お礼申し上げます。
- ◆ 実験条件の設定等に的確な助言を頂きました。
- ◆ 実験にエネ研に行く前にも、リアルタイムで加速器の状況などを教えて頂けるので、最終的な実験実施計画を立てる際に大変役立つ。
- ◆ 片平先生からは、いつも適切なアドバイスを頂いております。
- ◆ 実験全般にわたって協力いただきました。
- ◆ レーザー光の導入のセットアップ、照射条件のアドバイスなどで大変助かりました。
- ◆ 打ち合わせを毎回メールでしていますが、スムーズに双方のやり取りが出来ているので助かっています。
- ◆ 適宜ご助言やコメントを頂き、大変助かっております。
- ◆ X線管理などの京大ルールの説明とネットのつなぎ方の説明があり、大いに助かった。
- ◆ 今年度の共同研究テーマによる研究費獲得書類を作成するのにあたり、世話人の永田崇准教授から貴重なアドバイスをいただいた。
- ◆ 藪内聖皓先生には、DUE T利用に際して日程調整を行っていただくなど、様々、お世話になりました。ありがとうございました。
- ◆ 物品購入を代行していただき、大変助かりました。事務側で代行いただけるとより良いのではないかと思います。

- ◆ 研究結果に対するアドバイス、申請書等に対するアドバイス。
- ◆ 世話人により事前にK U - F E L利用者全グループの利用日程等の斡旋・調節があり、利用者側のスケジュールの策定に大いに利した。また、コロナで日程通り実施できない場合に備えて、予備日が12月以降にも設けられていることは、(コロナ禍での)不測の事態を回避するために適切な処置と思う。
- ◆ 普段触れることがなかった省エネルギーを見据えた新規化合物開発の視点から、私自身が普段取り組んでいる研究がどのように結びつけられるのかご助言をいただき、今までにない視点で考えることができました。また、当初の計画の通り進まなかった(予想に反して得られた)結果に対して別のアプローチから有効に活用する別の新たな計画につなげるお話をうかがうことが出来た点は、今後の研究計画を立てる際、大変参考になる内容だと感じました。
- ◆ 研究に関するアドバイス。
- ◆ オンラインで適宜、成果報告や discussion の機会を作ってくれたこと。
- ◆ 今年度企画型で申請してしまい、世話人の藪内先生にフォローを頂くことで、無事進めることができました。誠にありがとうございました。
- ◆ D u E Tの故障に伴うスケジュール変更に関する迅速な連絡。
- ◆ 出張手続きのほか、実験のための中性子発生および準備、片付けなど全般にわたってフォローしていただきました。
- ◆ 新型コロナによる出張制限中の試料作製などをお手伝い願えた。
- ◆ 有意義な議論ができた。
- ◆ 優しくご対応していただいていたため、研究の遂行に非常に役立った。
- ◆ メールやオンライン会議での打合せや意見交換など。
- ◆ 経費の申請をすべて世話人の方でしていただきました。また遠隔講義室の予約もすべてしていただきました。
- ◆ 研究に対するコメントやリマインドなど。
- ◆ 今年度、試料保管用の冷蔵庫を設置していただき、季節を問わず伺い易くなりました。ありがとうございました。
- ◆ 適格な状況復帰の連絡、受け入れ側の状態の説明。
- ◆ 研究でのアドバイス・ディスカッションをオンラインにて行った。
- ◆ D u E T利用のスケジュール調整。
- ◆ 報告書、申請書の作成や実験方法に関する助言。
- ◆ 計画ではエネ研に出張して試料作製を行うことになっていたが、コロナ禍で出張ができなかったため、エネ研の方でこちらの要望に沿って試料を作製していただき郵送していただいた。
- ◆ 藪内先生から装置の現状についてわかりやすく教えていただき、照射実験の技術的なアドバイスをいただいた。
- ◆ Stay safe and follow SOP.
- ◆ こまめに連絡・サポートをいただいた。
- ◆ F E Lの実験は付きっきりで対応いただけたので、F E Lユーザーとしては初心者でも十分に目的が達成できた。

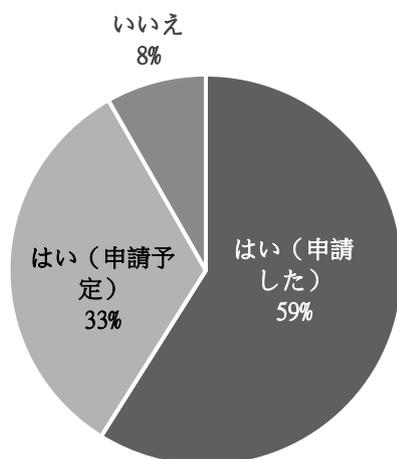
Q6. 物品購入の際に10万円以上の商品は備品として登録される場合があること、10万円未満でも換金性物品は少額資産として登録される場合があることをご存知でしたか？



Q7. 共同研究費で購入される物品のうち、消耗品以外の備品や少額資産は京都大学エネルギー理工学研究所で保管することが原則となり、管理は所内世話人が責任を持って行うこと、また、備品や少額資産は京都大学にて資産登録され、共同研究終了後は京都大学にご返却いただくことをご存じでしたか？



Q8. 来年度の共同研究公募にも申請を予定されていますか？



その他、今後のゼロエミッションエネルギー研究拠点活動に対するご意見・ご要望がありましたら、ご記入ください。

- ◆ D u E Tが利用できなくなるのは非常に残念です。
- ◆ 次年度の課題申請は1月末で今までと同じでよいと思いますが、報告書はできれば3月中または次年度あたまで（4月）の提出にして頂けると助かる。
- ◆ 持続可能な人事であってほしい。
- ◆ 今後も引き続き共同研究を続けたいと考えています。よろしくお願いします。
- ◆ 例えば、ゼロエミッションで期待している活動・成果（論文数、学会発表など）とおおよその予算の関係などの情報が統計資料でも分かると申請時に利用しやすい。そのような統計を取られて、HPにつけてみては如何だろうか？文部省にもアピールしやすいのではないだろうかと推察する。
- ◆ いつも最新の装置をエネルギー理工の職員のご協力により利用させていただいております。大変感謝しております。
- ◆ 持続可能（継続）を希望する。
- ◆ 審査員に「本拠点で実施する理由が明確でない。」というコメントをもらったが、募集要領のどこにも「拠点で実施する研究の要件」などが指定されていないので、このコメントは具体性を欠き不適切ではないでしょうか。*

（*事務局より：申請書には、従来より「共同利用・共同研究の目的と期待される成果、ならびに本拠点で実施しなければならない理由等」という欄があり、その内容を記載いただくことになっております。一方、募集要項には「拠点で実施する研究の要件」として明示しておりませんでしたので、今後、募集要項の改善を検討させていただきます。）

- ◆ 予算額増の希望はありますが、それ以外は特にありません。
- ◆ D u E Tの維持を強く希望します。
- ◆ これからも継続していただけるようお願いします。
- ◆ 引き続きご支援宜しくお願いします。
- ◆ ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動における多くの成果を出せるよう頑張りたいと思います。
- ◆ 国内で利用できる貴重な装置が廃止され利用が中止されるのが大変残念です。今後、学界での総意により装置の更新や他機関に設置されて共用機器として利用が再開されることを切に願っています。
- ◆ D u E Tの今後について不安。来年度は実施するとして再来年度以降に対して見通せないことは大変残念で遺憾。
- ◆ D u E Tは市販の加速器からかなり改造されている部分が多く、特色のある装置ですので、何卒利用の機会が続くようお願いしたく存じます。