ANNUAL REPORT 2020

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

２０２０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、今年度で５年が経過しました。今回、その成果報告会を実施する運びとなりました。

本拠点は「ゼロエミッションエネルギー」として、エネルギーの在り方や生産・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、それらを通してエネルギーの負荷や損失、有害物質の生成や放出を最小限に抑えた次世代を担う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ています。

昨年度末からの新型コロナウイルスの影響で、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、今世紀中盤での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が、「ゼロエミッションエネルギー」の考え方と軌を一にするものであり、本拠点はこれを２０１１年度の第１期拠点時から１０年を超えて皆様とともに取り組んできたといえます。前述の新型コロナウイルスは、エネルギーの在り方や考え方にも大きな影響を与えていますが、その克服の鍵もゼロエミッションエネルギーに隠されているかもしれません。この視点に立って、今後とも新しい課題に積極的にチャレンジしていきたいと考えています。

第２期拠点活動も来年度（２０２１年度）が最後の年となり、文部科学省による今期の評価とともに、２０２２年度から始まる３期拠点の申請時期となりました。第３期においても、「ゼロエミッションエネルギー」を日本発の概念として一層強固なものにするため、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。

２０２１年３月
京都大学エネルギー理工学研究所
所長　岸本泰明

２０２１年３月９日（火）
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
２０２０年度
共同利用・共同研究成果報告会
【プログラム】

開会の辞

11:30 – 11:35　岸本 泰明　エネルギー理工学研究所 所長

セッション １　座長： 森下 和功

11:35 – 11:55　安田 和弘（九州大学工学研究院：A - 34）
「酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果」

11:55 – 12:10　岩切 宏友（琉球大学教育学部：B - 50）
「核融合炉材料表面における水素の基本的な挙動についての
コンピュータシミュレーション」

12:10 – 13:20　休憩

セッション ２　座長： 永田　崇

13:20 – 13:40　道見 康弘（鳥取大学学術研究院工学系部門：A - 36）
「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
溶融塩電解質との適合性に関する研究」

13:40 – 13:55　中村　卓（長浜バイオ大学バイオサイエンス学部：B - 26）
「ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析」

13:55 – 14:15　高島　弘（奈良女子大学理学部：A - 1）
「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」

14:15 – 14:45　休憩

セッション 3　座長： 宮内 雄平

14:45 – 15:00　岡田　晋（筑波大学数理物質系：B - 1）
「複合構造による原子層物質の物性と機能デザイン」

15:00 – 15:15　橋田 昌樹（京都大学化学研究所：B - 31）
「中赤外自由電子レーザーによる半導体材料の
微細周期構造形成に関する研究」

15:15 – 15:30　黒澤 俊介（東北大学未来科学技術共同研究センター：C - 8）
「一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解、および、
暗黒物質探査用素子の中性子応答評価」

15:30 – 16:00　休憩

セッション 4　座長： 南　貴司

16:00 – 16:20　三瓶 明希夫（京都工芸繊維大学電気電子工学系：A - 22）
「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」

16:20 – 16:35　永島 芳彦（九州大学応用力学研究所：C - 14）
「プローブによる磁化プラズマ周辺乱流揺動の観測と解析」

閉会の辞

16:35 – 16:40　野平 俊之　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 …… 245

2020 年度　活動実績 …… 247

第三部　その他 …… 251

2021 年度　公募案内 …… 253

2020 年度　共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果 …… 265

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. 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（ZE2020A-1）……14
高島　弘　　奈良女子大学理学部化学生物環境学科

2. 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
（ZE2020A-2）……16
波多野雄治　　富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

3. 細胞内温度センサーを用いたミトコンドリアのエネルギー産生機構の解明
（ZE2020A-3）……18
坂口怜子　　京都大学高等研究院

4. フォトニック結晶レーザーによる光渦を用いた横方向流れの精密分析技術の検討と
計測システムの開発および実験（ZE2020A-4）……20
比村治彦　　京都工芸繊維大学電気電子工学系

5. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する損傷速度効果のモデル計算と
実験による研究（ZE2020A-5）……22
山本琢也　　University of California Santa Barbara

6. 色素－金属ナノ粒子複合膜における光特性に及ぼす金属ナノ粒子と磁場の効果
（ZE2020A-6）……24
米村弘明　　崇城大学工学部ナノサイエンス学科

7. グルコース・グルコサミン共重合体の低分子化と特徴づけ（ZE2020A-7）……26
武田　穣　　横浜国立大学工学研究院

8. 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
（ZE2020A-8）……28
上田良夫　　大阪大学工学研究科

9. アンモニウム溶媒和イオン液体の新規合成によるプロトニック機能探索
（ZE2020A-9）……30
北田　敦　　京都大学大学院工学研究科

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（ZE2020A-10）……32
渡辺隆司　京都大学生存圏研究所

11. 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
（ZE2020A-11）……34
野上修平　東北大学大学院工学研究科

12. 微小試料による高温熱拡散率評価手法の開発（ZE2020A-12）……36
秋吉優史　大阪府立大学工学研究科

13. 金属ホウ炭化物の化学状態分析（ZE2020A-13）……38
笠田竜太　東北大学金属材料研究所

14. 核磁気共鳴分光法を用いた相分離阻害剤による RNA 結合タンパク質の
構造変化の解析 （ZE2020A-14）……40
黒川理樹　埼玉医科大学医学部医学科

15. 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（ZE2020A-15）……42
福元謙一　福井大学附属国際原子力工学研究所

16. 低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究（ZE2020A-16）……44
野澤貴史　量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー部門

17. 高強度レーザーと構造性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
（ZE2020A-17）……46
岸本泰明　京都大学大学院エネルギー科学研究科

18. 高性能ナトリウム二次電池開発のための負極ー電解質界面の構築（ZE2020A-18）……48
坂口裕樹　鳥取大学学術研究院工学系部門

19. 中赤外域に現れるプラズマ振動を利用して解き明かす環境半導体
マグネシウムシリサイド単結晶の光励起キャリアダイナミクス（ZE2020A-19）……50
北浦　守　山形大学理学部理学科

20. 中赤外自由電子レーザーによるバイオマス関連物質の超効率的分解反応の開拓
（ZE2020A-20）……52
川﨑平康　東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター

21. Investigation of carotenoid synthesis and microbiome changes in shrimp gut upon feeding shrimp with combined pigmented and non-pigmented Bacillus spores（ZE2020A-21）……54
Nguyen Thi Van Anh
VNU University of Science, Vietnam National University Hanoi

22. 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（ZE2020A-22）……56
三瓶明希夫　　京都工芸繊維大学電気電子工学系

23. 核融合炉ブランケット用機能性被覆中の水素同位体透過挙動に対する重イオンおよびヘリウム高温照射複合効果（ZE2020A-23）……58
近田拓未　　静岡大学学術院理学領域

24. 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（ZE2020A-24）‥60
大矢恭久　　静岡大学学術院理学領域

25. 核磁気共鳴分光法を用いたフッ化物イオンの溶媒和構造解析（ZE2020A-25）……62
松本一彦　　京都大学大学院エネルギー科学研究科

26. 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（ZE2020A-26）……64
近藤創介　　東北大学金属材料研究所

27. 酸化物粒子分散強化(ODS)合金中酸化物粒子の照射効果の研究（ZE2020A-27）……66
大野直子　　北海道大学大学院工学研究院

28. 先進原子力システム用高温延性ＯＤＳ鋼の開発（ZE2020A-28）……68
岩田憲幸　　久留米工業高等専門学校材料システム工学科

29. 省エネルギー型発光素子用材料の開発と利用（ZE2020A-29）……70
清水正毅　　京都工芸繊維大学分子化学系

30. THz アンジュレータ超放射を用いた高速偏光スイッチング（ZE2020A-30）……72
柏木　茂　　東北大学電子光理学研究センター

31. 黒鉛粉末を用いた相変化蓄熱材の熱制御に関する研究（ZE2020A-31）……74
柴原　誠　　神戸大学大学院海事科学研究科

32. 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
（ZE2020A-32）……76
蜂谷　寛　　京都大学大学院エネルギー科学研究科

33. 電気透析時の固体リチウム電解質中の元素濃度密度分布の変化の
rf-GD-OES 分析による解明（ZE2020A-33）……78
佐々木一哉　　弘前大学理工学部自然エネルギー学科

34. 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果（ZE2020A-34）……80
安田和弘　　九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門

35. ベリリウム及びベリライドの水素保持挙動の解明（ZE2020A-35）……82
金　宰煥　　量子科学技術研究開発機構六ヶ所核融合研究所

36. 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
溶融塩電解質との適合性に関する研究（ZE2020A-36）……84
道見康弘　　鳥取大学学術研究院工学系部門

37. 照射導入点欠陥クラスターの焼鈍時の安定性に関する実験的評価（ZE2020A-37）……86
實川資朗　　福島工業高等専門学校機械システム工学科

38. 小型高強度準単色テラヘルツレーザー光源の開発とその利用に関する研究
（ZE2020A-38）……88
坂上和之　　東京大学工学系研究科付属光量子科学研究センター

39. ヒト複製開始タンパク質 ORC のグアニン四重鎖 DNA 構造への結合に関する研究
（ZE2020A-39）……90
和賀　祥　　日本女子大学理学部

40. DNA 上に集積した有機/無機ハイブリッドナノマテリアルを利用した
光エネルギー変換システム（ZE2020A-40）……92
山名一成　　兵庫県立大学大学院工学研究科

41. Improvement of the small-scale biogas plant for a household in a rural village
（ZE2020A-41）……94
Vannak VAI　　Institute of Technology of Cambodia

（B）提案型共同利用・共同研究

42. 複合構造による原子層物質の物性と機能デザイン（ZE2020B-1）……96
岡田　晋　　筑波大学数理物質系

43. 生体高分子の機能を制御するペプチドおよびRNAを開発するためのNMR解析
（ZE2020B-2）……98
坂本泰一　　千葉工業大学先進工学部生命科学科

44. ダイバータ用タングステンの照射損傷組織における材料劣化の機構論的評価に関する研究
（ZE2020B-3）…… 100
東郷広一　　福井大学工学部

45. 自由電子レーザー発振中におけるコヒーレントエッジ放射の時間発展の観測
（ZE2020B-4）…… 102
清　紀弘　　産業技術総合研究所分析計測標準研究部門

46. 単原子層物質における励起子の高空間分解能近接場光観察（ZE2020B-5）…… 104
酒井　優　　山梨大学工学部先端材料理工学科

47. 中分子VHH抗体を援用した酵素活性制御の研究開発（ZE2020B-6）…… 106
高折晃史　　京都大学医学研究科

48. 四重鎖による遺伝子発現制御とその構造との相関の解明（ZE2020B-7）…… 108
田中陽一郎　　横浜国立大学研究推進機構機器分析評価センター

49. 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（ZE2020B-8）· 110
四竈泰一　　京都大学大学院工学研究科

50. 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（ZE2020B-9）· 112
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

51. 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（ZE2020B-10）…… 114
大槻幸義　　東北大学大学院理学研究科

52. 格子欠陥の制御によるSiC表面の電気化学処理：DuETとFELによる欠陥導入の比較
（ZE2020B-11）…… 116
深見一弘　　京都大学大学院工学研究科

53. 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（ZE2020B-12）… 118
沼田宗典　　京都府立大学大学院生命環境科学研究科

54. 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（ZE2020B-13） 120
大貫惣明　　北京科技大学材料学院

55. 翻訳制御に関係する配列特異的 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（ZE2020B-14）…… 122
今井貴雄　　慶應義塾大学医学部

56. 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（ZE2020B-15）…… 124
柴山環樹　　北海道大学大学院工学研究院

57. 高温プラズマでの乱流計測のための多チャンネル分光計測システムの開発
（ZE2020B-16）…… 126
藤澤彰英　　九州大学応用力学研究所

58. 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（ZE2020B-17）…… 128
大槻高史　　岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科

59. 構造性ターゲットを用いた新奇衝撃波イオン加速手法の開拓とその実証
（ZE2020B-18）…… 130
松井隆太郎　　京都大学大学院エネルギー科学研究科

60. エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発（ZE2020B-19）…… 132
橋本直幸　　北海道大学工学研究院材料科学部門

61. ヘリオトロン J 装置におけるニューラルネットワークを用いた He I CT 像の
再構築手法の開発（ZE2020B-20）…… 134
川染勇人　　香川高等専門学校情報工学科

62. 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
（ZE2020B-21）…… 136
稲垣　滋　　九州大学応用力学研究所

63. 先進原子力システムで利用される液体金属中での不純物挙動および材料腐食に関する研究
（ZE2020B-22）…… 138
小田卓司　　Seoul National University Department of Nuclear Engineering

64. 超微小引張試験法によるイオン照射された低放射化フェライト鋼の機械的特性評価
（ZE2020B-23）…… 140
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

65. 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
（ZE2020B-24）…… 142
土屋　文　　名城大学理工学部

66. 核融合炉用低放射化バナジウム合金の析出制御による強化と延性向上（ZE2020B-25） 144
長坂琢也　　核融合科学研究所ヘリカル研究部

67. ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析（ZE2020B-26）…… 146
中村　卓　　長浜バイオ大学バイオサイエンス学部

68. イオン照射したタングステンの表面硬さに及ぼす水素の効果（ZE2020B-27）…… 148
佐藤紘一　　鹿児島大学学術研究院理工学域工学系機械工学専攻

69. タングステン-レニウム合金における照射誘起析出に関する研究（ZE2020B-28）…… 150
宮澤　健　　東北大学工学部

70. フェライト系合金の照射下ミクロ組織変化に対する照射場影響（ZE2020B-29）…… 152
渡辺淑之　　量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門

71. 原子炉圧力容器鋼材に形成される微小クラスター解析（ZE2020B-30）…… 154
渡邉英雄　　九州大学応用力学研究所

72. 中赤外自由電子レーザーによる半導体材料の微細周期構造形成に関する研究
（ZE2020B-31）…… 156
橋田昌樹　　京都大学化学研究所

73. Preparation and characterization the enzyme immobilization
by entrapment within a bio-polymer hydogel network.（ZE2020B-32）…… 158
Tongsai Jamnongkan　Faculty of science at Sriracha, Kasetsart University, Thailand

74. 高効率・高機能エネルギー変換に向けたナノ物質の基礎物性の解明（ZE2020B-33）… 160
小鍋　哲　　法政大学生命科学部環境応用化学科

75. 環境発電の要素技術としての電流/熱流を制御する単一粒子ダイオードの開発
（ZE2020B-34）…… 162
米藏誠哲　　琉球大学海洋自然科学科

76. 溶融塩を用いた水素同位体分離技術の研究（ZE2020B-35）…… 164
松島永佳　　北海道大学大学院工学研究院

77. 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
（ZE2020B-36）…… 166
堀内正隆　　北海道医療大学薬学部

78. 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（ZE2020B-37）…… 168
上野　誠　　島根大学学術研究院環境システム科学系

79. Study of the suitability of different types of battery for rural electrification
and its impact to the quality of life of the communities（ZE2020B-38）…… 170
Nasrudin Abd Rahim　　University of Malaya

80. 中赤外領域における半導体表面電子ホールプラズマに関する研究（ZE2020B-39）…… 172
川瀬啓悟　　量子科学技術研究開発機構東海量子ビーム応用研究センター

81. 磁場情報を使った高速カメラ画像解析手法の開発（ZE2020B-40）…… 174
西野信博　　有限会社バウヒュッテ

82. 次世代原子力及び火力発電システム用酸化物分散強化フェライト鋼の
高温機械的特性の向上（ZE2020B-41）…… 176
Sanghoon Noh　Pukyong National University

83. 熱変換用 BN/CNTs 放熱シートの研究・開発Ⅱ（ZE2020B-42）…… 178
下田一哉　　物質・材料研究機構構造材料研究拠点

84. マイクロ波照射によるシリカ―ポリオレフィン界面の酸素欠陥導入と
ナノカーボンの複合化及びリチウム挙動の解明（ZE2020B-43）…… 180
高山定次　　核融合科学研究所ヘリカル研究部

85. 先進ヘリカル配位における中性粒子ビーム加熱プラズマの輸送解析（ZE2020B-44）… 182
吉川正志　　筑波大学数理物質系

86. 細胞内エネルギー代謝に関係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（ZE2020B-45）…… 184
佐藤慎一　京都大学化学研究所

87. RNA 編集による細胞内エネルギー産生・利用に関わる遺伝子の機能制御
（ZE2020B-46）…… 186
福田将虎　福岡大学理学部

88. 赤外自由電子レーザーによる有機-無機ハイブリッド材料の切削メカニズム解明
（ZE2020B-47）…… 188
藤岡　隼　東京理科大学理学研究科

89. 農作物のウイルス、ウイロイド感染を、現場で簡便・迅速に検出する方法の開発
（ZE2020B-48）…… 190
萩原正規　弘前大学大学院理工学研究科

90. 微細素子化した強相関物質における電流誘起電子相の開拓（ZE2020B-49）…… 192
成田秀樹　京都大学化学研究所

91. 核融合炉材料表面における水素の基本的な挙動についての
コンピュータシミュレーション（ZE2020B-50）…… 194
岩切宏友　琉球大学教育学部

92. 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
（ZE2020B-51）…… 196
尾崎典雅　大阪大学大学院工学研究科

93. 原子層材料と窒化物半導体を用いたバレートロニックデバイスの開拓（ZE2020B-52） 198
毛利真一郎　立命館大学理工学部

94. 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（ZE2020B-53） …… 200
小野田晃　北海道大学大学院地球環境科学研究院

95. 短鎖核酸を利用したタンパク質間相互作用の制御（ZE2020B-54）…… 202
勝田陽介　熊本大学工学部材料応用化学科

96. 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
（ZE2020B-55）…… 204
横田健治　東京農業大学応用生物科学部農芸化学科

97. ファインバブルの液中における基礎的性状に関する研究（ZE2020B-56）…… 206
上田義勝　京都大学生存圏研究所

98. 常温常圧での新しいアンモニア合成手法の開発（ZE2020B-57）…… 208
小川敬也　京都大学大学院エネルギー科学研究科

99. 太陽電池級シリコン製造を目的とした溶融塩中のシリコン配位に関する
高温 Raman 分光解析（ZE2020B-58）…… 210
安田幸司　京都大学大学院工学研究科

100. Electrochemical preparation of Si-based energy materials
in molten salt and their characterization（ZE2020B-59）…… 212
楊　肖　西湖大学

（C）共同利用

101. バイオミメティック法で作製したアパタイトマイクロカプセルの内部構造の制御
（ZE2020C-1）…… 214
藪塚武史　京都大学大学院エネルギー科学研究科

102. Late blooming phase の自由エネルギーの導出（2）（ZE2020C-2）…… 216
松川義孝　熊本大学大学院先端科学研究部物質生命工学部門

103. 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（ZE2020C-3）…… 218
坂本雅典　京都大学化学研究所

104. DD 中性子源を用いた核融合ブランケット筐体内部の中性子イメージング技術研究
（ZE2020C-4）…… 220
田中照也　核融合科学研究所ヘリカル研究部

105. KU-FEL 中赤外刺激によるアメリカザリガニ複眼からの網膜電図の解析
（ZE2020C-5）…… 222
宍倉文夫　日本大学理工学研究所

106. 酵素-抗体複合体による細胞表面マーカーの発現量解析（ZE2020C-6）…… 224
高嶋一平　　神戸薬科大学薬化学研究室

107. メカノケミカル処理を施した $LiMn_2O_4$ のサイクル特性向上機構（ZE2020C-7）…… 226
高井茂臣　　京都大学大学院エネルギー科学研究科

108. 一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解、および、
暗黒物質探査用素子の中性子応答評価（ZE2020C-8）…… 228
黒澤俊介　　東北大学未来科学技術共同研究センター

109. 弾き出し損傷と He の相乗効果による照射硬化挙動の実験と FEM 解析の研究
（ZE2020C-9）…… 230
若井栄一　　日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

110. 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（ZE2020C-10）…… 232
芦川直子　　核融合科学研究所ヘリカル研究部

111. 照射損傷タングステン試料の水素同位体深さ分布計測（ZE2020C-11）…… 234
矢嶋美幸　　核融合科学研究所ヘリカル研究部

112. 数サイクルレーザーパルスにより励起した短距離伝搬型表面プラズモンを用いた
ナノ加工技術の開発（ZE2020C-12）…… 236
宮地悟代　　東京農工大学大学院工学研究院

113. 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（ZE2020C-13）…… 238
河野哲朗　　日本大学松戸歯学部

114. トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析（ZE2020C-14）…… 240
永島芳彦　　九州大学応用力学研究所

（D）研究集会

115. 「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（ZE2020D-1）…… 242
岸本泰明　　京都大学大学院エネルギー科学研究科

116. 先端 ICT 技術による原子力安全の高度化（ZE2020D-2）…… 243
吉川榮和　　京都大学大学院エネルギー科学研究科

ZE2020A-1

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]，木守佳那[1]，柿本悠奈[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・エネルギー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)、あるいはトリプシン(TRP)に着目し、その活性中心への特異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 および TRP 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'-ビピリジン)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、2CHT-Ru 錯体複合体、あるいは、TRP-Ru 錯体複合体に対し、メチルビオローゲン(MV^{2+})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(図 2)。10 mM リン酸緩衝液(pH = 7.0)を用いて調製した複合体水溶液に、MV^{2+}を添加した。ルテニウム錯体の MLCT 吸収極大波長で光励起し、その寿命から電子移動消光反応速度定数 k_q を求めた。その結果、k_q の値は、CHT-Ru > TRP-Ru > 2CHT-Ru 複合体の順序となった。最も結合部位数の多いルテニウム錯体では、酵素と Ru 錯体の割合が 2 :1 となる 2CHT-Ru 複合体を形成しており、最も Ru 錯体周辺の立体障害が大きくなっているため電子移動消光反応が抑制されたと考えられる。また、異なる酵素間すなわち CHT と TRP での比較では、Ru 錯体がより酵素内部へ立体配置されていると考えられる TRP-Ru の方が、CHT-Ru 複合体よりも小さな k_q

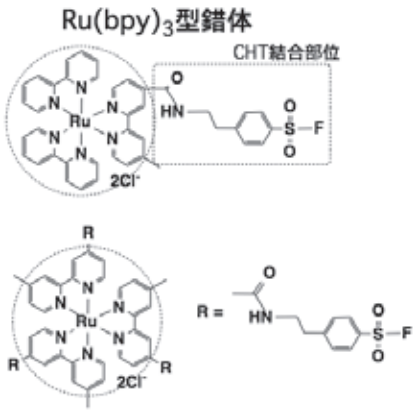


図 1　酵素活性中心へ結合可能な光増感金属錯体

値を示した。これも同様に、光励起状態の Ru 錯体と電子受容体である MV^{2+}との電子移動反応が酵素マトリックスによって抑制されたためであると考えられる。

さらに、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 3)。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。

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

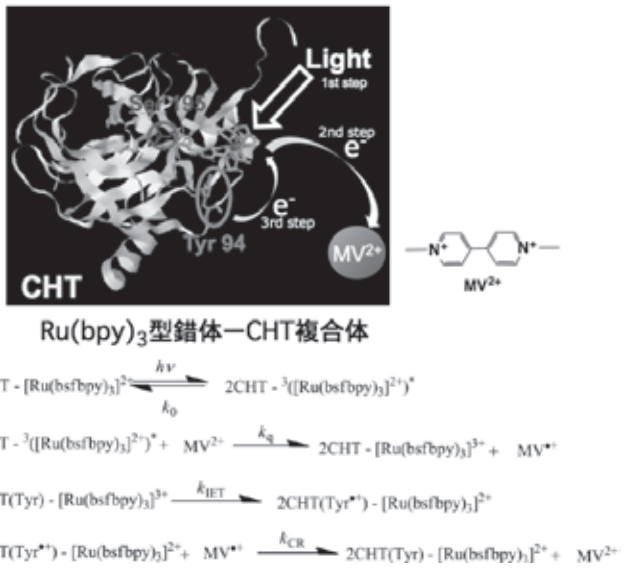


図 2　CHT-Ru 錯体複合体における電子移動反応

［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となる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。

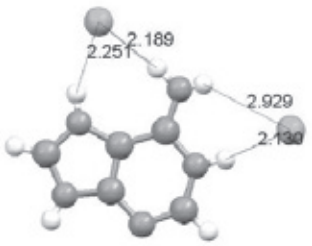


図 3　発光性窒素含有配位子におけるプロトン付加体の結晶構造

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, Kana Kimori, Yuna Kakimoto, Kanako Mito, Shiori Eguchi, Risa Yokoyama, Nobuko Kanehisa, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Structures, DFT calculations and emission properties of protonated adenine, cytosine and guanine bases”, *Trends in Photochemistry & Photobiology*, 2020, **19**, in press.
2) Hiroko Kimura, Natsuko Nagasato, Natsumi Kato, Mei Kojima, Chisato Enomoto, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Photophysical and elecron-transfer reaction properties of tris(2,2’-bipyridine)ruthenium(II)-based inhibitors that covalently bound to the active site of chymotrypsin”, 投稿済査読中

［口頭発表リスト］

1) 木守佳那・中田栄司・高島弘，“酵素活部性位に結合したトリスビピリジン型ルテニウム錯体の光誘起電子移動反応”，　第 14 回有機 π 電子系シンポジウム，2021 年 1 月 8 日，オンライン開催（ポスター）

ZE2020A-2

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]，廣瀬 耀[2]，檜木達也[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%のレニウム（Re）を添加すると 500 ℃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 添加した上で高エネルギー粒子の照射を行うと、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）等は逆に斥力的に相互作用すると予測している[3]。我々は昨年度までに W-2.5%Mo 合金および W-5%Ta 合金に複合ビーム材料照射装置 DuET を用いて Fe イオンを照射し、その後の水素同位体保持特性に有意な合金元素添加効果がないことを報告した。これらは、Suzudo らによる DFT 計算の結果と一致する。しかし、Cr については、十分に緻密な試料が得られず、添加効果を明らかにするに至っていなかった。

そののち、W-0.3%Cr と比較的低濃度ではあるが良質な W-Cr 合金試料を得た。そこで今年度は、DuET によりこの合金に 800℃で Fe イオンを照射し水素同位体保持特性を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験

試料には W および W-0.3%Cr 合金板材（10×10×0.5 mm）を用いた。ラップ研磨により表面を鏡面に仕上げたのち、研磨時に導入された歪を除去すると共に、不純物として試料中に存在する軽水素 H を除去するため、真空中（10^{-5} Pa）で 1000 ℃に 1 時間加熱した。これらの試料を DuET に装着し、800 ℃で 6.4 MeV の鉄（Fe）イオンを 0.5 dpa（ブラッグピーク位置）まで照射した。照射温度を 800 ℃としたのは、先述のように 500 ℃以上の温度領域で Re の添加効果が顕著であったからである。照射後の試料を富山大学に持ち帰り、100 kPa の重水素（D_2）ガスに 400 ℃で 10 時間曝露した。そののち、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 0.5 dpa まで Fe イオン照射した W 試料および W-3%Cr 合金試料からの D の昇温脱離スペクトルを示す。W-3%Cr 合金からの放出ピークは W と比べ明らかに小さく、照射による水素同位体保持量の増大が抑制されていることがわかる。これは Cr 添加により空孔型欠陥の形成が抑制されたためと考えられる。図 2 は W、W-0.3%Cr 合金、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金、W-5%Re 合金について、照射試料と非照射試料の D 保持量を比較したものである。W、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金では照射により D 保持量が著しく増大しているが、W-5%Re 合金および W-0.3%Cr 合金では他の材料に比べ照射効果が著しく小さい。すなわち、W 自己格子間原子と引力的な相互作用をする元素を添加した場合にのみ、照射効果が抑制されている。しかも、Cr の場合には 0.3%という少ない添加量で 5%の Re と同等

以上の効果が見られているが、これは固溶 Cr 原子の方が Re 原子と比べより W 自己格子間原子との結合エネルギーが大きいという DFT 計算の結果 [3] とも一致する。今後、陽電子寿命測定等による欠陥のキャラクタリゼーションを行い、詳細な添加効果発現機構の解明を進める。

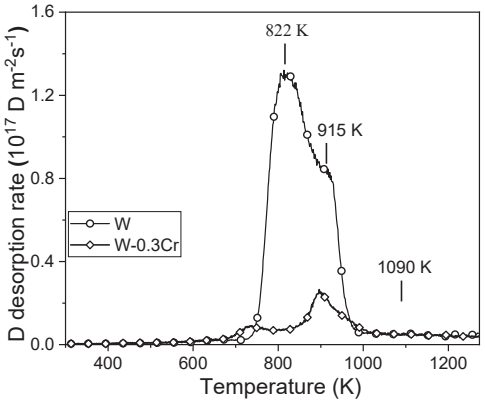


図 1　DuET で 6.4 MeV の Fe イオンを 800℃にて 0.5 dpa 照射した W 試料および W-0.3Cr 合金試料からの重水素 D の昇温脱離スペクトル。D の放出速度は D_2 および HD 分子の放出速度より求めた。

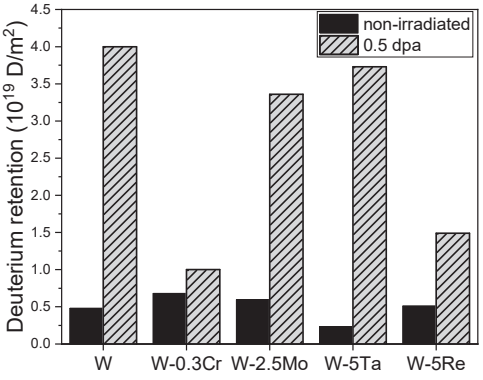


図 2　DuET で 6.4 MeV の Fe イオンを 800℃にて 0.5 dpa まで照射した W、W-0.3%Cr 合金、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金、W-5%Re 合金試料および非照射試料中の D 保持量の比較。

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.

[論文発表リスト]

[1] 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, “Deuterium retention in W and binary W alloys irradiated with high energy Fe ions”, J. Nucl. Mater. 545, 152749, 2021 (December 25, 2020 オンライン公開), (印刷中, オンライン公開済)

[受賞、プレス発表等]

[1] Young Researcher Award (3rd Asia-Pacific Symposium on Tritium Science), 2020 年 11 月 6 日, 汪　京, The effect of alloying elements on deuterium retention in binary W alloys after irradiation with high energy Fe ions at elevated temperature (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)

[口頭発表リスト]

[1] 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, “The effect of alloying elements on deuterium retention in binary W alloys after irradiation with high energy Fe ions at elevated temperature”, 3rd Asia-Pacific Symposium on Tritium Science, 2020 年 11 月 3 日～6 日, 富山（オンラインとのハイブリッド）
[2] H. Hirose, Y. Hatano, T. Hinoki, “Tritium release from tungsten with irradiation defects”, 3rd Asia-Pacific Symposium on Tritium Science, 2020 年 11 月 3 日～6 日, 富山（オンラインとのハイブリッド）
[3] J. Wang, Y. Hatano, T. Hinoki, A. V. Spitsyn, N. P. Bobyr, H. T. Lee, Y. Ueda, “Influence of alloying elements on deuterium retention in binary W alloys irradiated with high energy Fe ions”, 24th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, 2021 年 1 月 25 日～29 日, オンライン開催（ポスター）

ZE2020A-3

細胞内温度センサーを用いたミトコンドリアの エネルギー産生機構の解明

坂口怜子[1,2]，森井 孝[3]，森 泰生[1,2]

[1]京都大学工学研究科
[2]京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点
[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須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充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 は、哺乳動物の体内温度に相当する、37℃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

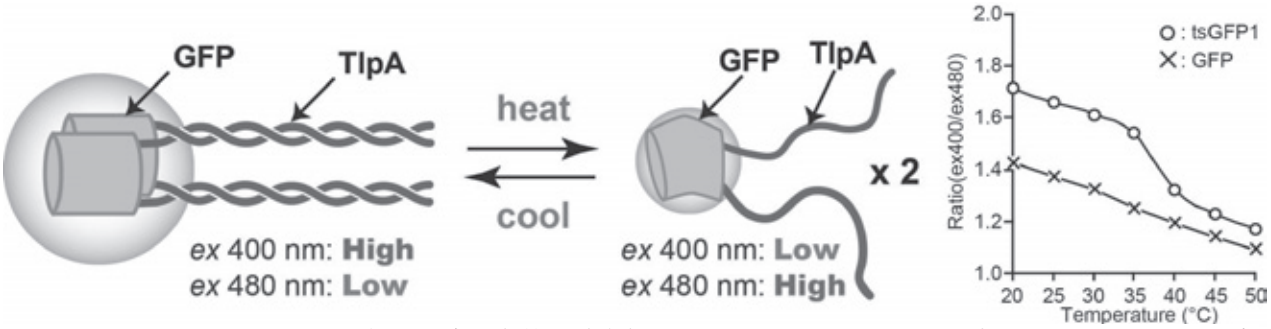


図 1 tsGFP1 の模式図。TlpA2 量体の温度依存的な結合解離に伴い GFP の蛍光特性が変化し、37℃付近の温度変化を鋭敏に測定可能。（Kiyonaka et al., Nature Methods, 2013 より一部改変）

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さを示唆している。そして、ミトコンドリア型 tsGFP1 を用いて、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驚くべきことであったが、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。これを元に本研究では、タンパク質工学の手法を駆使し、tsGFP を改良して、ミトコンドリアや他の細胞内小器官内の温度の測定を行った。オリジナルの tsGFP1 は、37℃付近の変化を鋭敏に検出することが可能であり、哺乳動物の細胞内温度変化を測定することに適していたが、線虫やショウジョウバエなどのモデル生物での *in vivo* 応用を想定し、25℃付近を鋭敏に検出できる変異体の改良を行った。tsGFP シリーズの温度感受性は、TlpA のコイルドコイル部分の熱安定性が重要であることが分かっていたことから、コイルドコイルの長さを短くしたり、α-ヘリックスを不安定化させるような点変異を挿入したりした変異体をデザインした。そのうちの一つ、ロイシンをプロリンに変異させた tsGFP1-LP 変異体は、25℃付近でレシオ値が大きく変化し、ダイナミックレンジも向上した（図２右）。tsGFP1-LP の蛍光特性は、細胞内 Ca^{2+}や Mg^{2+}の濃度、pH、レドックス環境の変化などには影響を受けないことが確かめられた。さらに、様々な細胞内局在シグナルを付加した変異体も作製した。これらの変異体は実際に HeLa 細胞内で発現が確認でき（図２左）、外液温度依存的に蛍光特性の変化が観察できた。

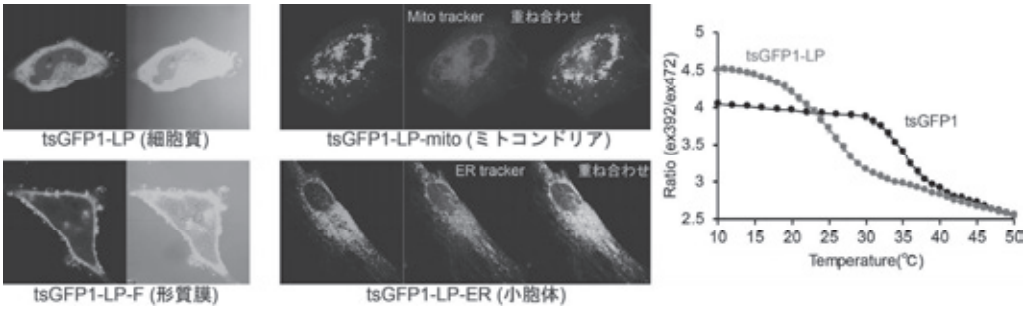


図２ HeLa 細胞の各細胞内小器官に発現させた tsGFP1-LP 変異体。25℃付近の温度変化を鋭敏に測定できる。

この tsGFP1-LP を用いて、ショウジョウバエ細胞における脂肪酸の代謝とミトコンドリア温度の相関を明らかにした（論文投稿中）。また、この変異体を発現させた線虫を用いて、生育温度が異なる環境下で育った線虫の体温の評価も行わっている。今後、生物種間のミトコンドリア機能の比較なども行い、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. Sakaguchi R, Tajima S, Mori Y, Morii T. “Detection of Inositol Phosphates by Split PH Domains.” In: Miller G. (eds) Inositol Phosphates: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology. Springer, 2091, 47-57 (2020). ISBN: 978-1-0716-0166-2.

2. Tajima S, Nakata E, Sakaguchi R, Saimura M, Mori Y, Morii T. “Fluorescence detection of the nitric oxide-induced structural change at the putative nitric oxide sensing segment of TRPC5”. Bioorg Med Chem, 28, 115430 (2020).

[口頭発表リスト]

1.○Reiko Sakaguchi et al. “TRPC5 channel-Caveolin-1-eNOS signalplexes coordinate interplay between Ca^{2+} and NO signals in endothelial cells.” The 94th Annual Meeting of the Japanese Pharmacological Society, On-line meeting, Japan, 2021.3.10.

ZE2020A-4

フォトニック結晶レーザーによる光渦を用いた横方向流れの精密分析技術の検討と計測システムの開発および実験

比村治彦[1]，岡田敏和[2]，中島雄太郎[2]，北澤美紀[2]，北村恭子[1]，門信一郎[3]

[1]京都工芸繊維大学電気電子工学系
[2]京都工芸繊維大学大学院電子システム工学専攻
[3]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

理工学の様々な分野でトポロジカルチャージ（l）を持つ光渦ビーム（OVB）の応用が考えられる（例えば、吉村信次 他、光渦の原理と応用研究の現状、プラ核学会誌 **94**, 121 (2018).）。光渦は光の進行方向の周りに位相情報を持つので、光の進行方向に対して横方向の流れをその位相情報から測定できることが原理的に示されている（S. Franke-Arnold, L. Allen, M. Padgett, Laser and Photonics Reviews (2008), https://doi.org/10.1002/lpor.200810007.）。この測定法が実現できれば、光軸に対して横方向の流れを測定することができる。例えば、イオンのみから成り立つ純イオンプラズマと電子のみから成り立つ純電子プラズマを用いた 2 流体プラズマ生成実験で、2 流体プラズマ中のイオン流体の速度場のみの空間分布をその場観察できる可能性も原理的には考えることができる。京大エネ研での具体的な応用としては、荷電粒子ビームの進行方向に対して、真横からのビーム速度モニター機の実現に繋がる。これを発展させて、核融合プラズマのダイバーターに流れ込む流速測定用の横方向からの受動的モニター機が実現できれば、ダイバーターへの負荷を逐次制御する CW プラズマ運転法が確立できるかもしれない。これらの研究のゴールはどれもゼロエミッションエネルギー研究の目的達成に寄与するものである。しかしながら、OVB を用いた横方向のドップラーシフト測定は、開発の端緒についた精密測定技術であり、確立されてはいない。そこで、この測定技術の開発を京都工繊大のプラズマ基礎工学研究室（比村、岡田、中島）、先進センシング研究室（北村、北澤）、京大エネルギー理工学研究所ヘリオトロングループ（門）が共同で、OVB 源と専用分光器の開発を進める。横方向ドップラーシフト測定法を確立し、実機の開発に目途をつけるためには、横方向のプラズマ高速流を作り出せる装置での検証実験が不可欠になる。この実験のために、ヘリオトロン J 装置、RELAX 装置、BX-U 装置、その他の装置を用いる。

2. 945 nm の光渦ビームが 10^5 m/s の速度場から受ける OVB 形状変化について

OVB として波長が 945 nm のフォトニック結晶レーザーを用いる場合、$\ell = 2$ が計測システムには最

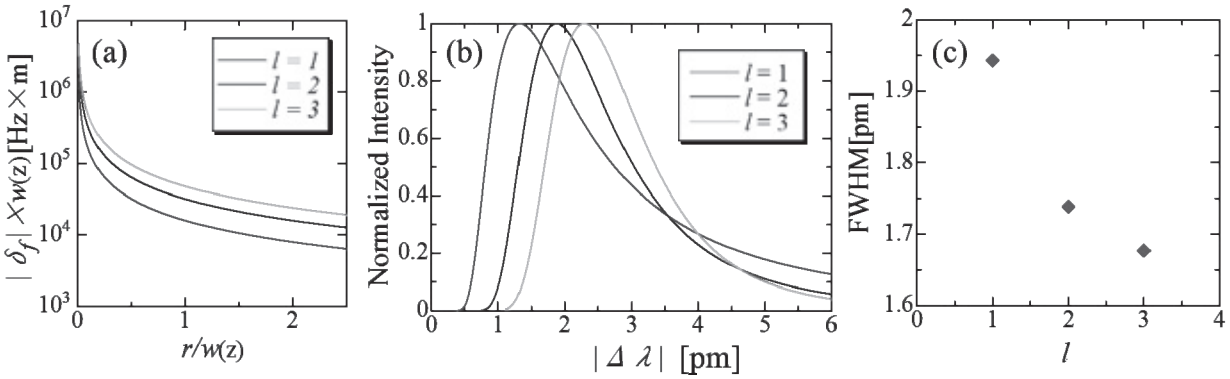


図 1: OVB を 945 nm のフォトニック結晶レーザーから作り、流速 10^5 m/s の測定に用いる場合の検討結果例。（投稿論文より引用．）

良となり、プラズマ流速 ~10^5 m/s に対しては OVB の半径を ＜60 μm とすればよい。今年度、この検討結果が論文誌に掲載された。図 1 は、OVB の半径 ＝　50 μm の例を示している。(a)より分かるように、l の値を大きくすると、シフト量も増える。(b)より分かるように、OVB のスペクトルを細くするためにも l の値は大きいことがわかる。詳細は投稿論文で説明しているので参照されたい。

3. コロナ禍の影響によるミラーレンズを用いた分光計測システムの構築の遅延

フォトニック結晶レーザーについては連続発振可能で高出力タイプの物の製作に入っていたが、休校中に製作が中断されたこと、また製作再開後も連続発振にまで時間を要する。そのため、光源を準備できず、ミラーレンズを用いた分光計測システムの構築を今年度内に完了できない見込みである。

分光器のディテクターについては、用いる ICCD カメラについては、古いオペレーティングソフトウェアを用いなければならないが、今年度の実験で実際に正しく動作することは確認している。図 2(a)は、BX-U 装置に取り付けた ICCD カメラの様子であり、直線型実験装置の下流ビューイングポート（右側暗幕内）から装置内部に設置されている蛍光盤にフォーカスポイントを置いている。外部トリガーに同期させて ICCD カメラにトリガーを送ることで、図 2(b)のように蛍光時間が数ミリ秒継続する発光を撮影できている。

次に、この ICCD の ISO 感度がミラーレンズを用いた分光計測システムに対して十分かどうかを確認するために、ISO 感度が高い一眼レフカメラを購入して発光画像を撮影する予定にしている。これらの発光画像の感度および S/N 比を比較することで、ミラーレンズを用いた分光計測システムに用いるカメラを決定する。

最後に、光源となる光渦は、必ずしもフォトニック結晶レーザーから射出される 945 nm の波長である必要はなく、これよりも短い波長で構わない。連続発振する他の波長のレーザーを光渦とすることも含めて具体的な研究開発スケジュールを再検討する。

[論文発表]

M. Kitazawa, H. Himura, T. Mine, and K. Kitamura, “Revisit : Principle of Transverse Flow Measurement by using Optical Vortex Beam in Cylindrical Coordinates”, OSA Continuum **3** (9), 2470 (2020).

(a)

(b)

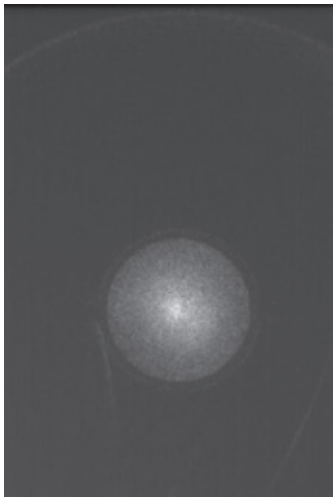


図 2: (a) BX-U 装置での ICCD カメラ動作実験と、(b) 蛍光盤からの発光を撮影できることを示している例。ズームレンズを取り付けることで、視野内中心部のピクセル数を約 60 から約 120 へと 2 倍にできる。この解像度で十分かの判断は、OVB とミラーレンズを用いた分光計測システム全体の構築後になる。

ZE2020A-5

核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する損傷速度効果のモデル計算と実験による研究

山本琢也[1]，藪内聖皓[2]，吉田健太[3]，G. Robert Odette[1]，橋冨興宣[2]

[1]University of California Santa Barbara
[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

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、材料破壊靭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℃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 1.5μｍと 1.1μｍ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、エネルギーデグレーダを用いて 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 $5x10^{-4}$ dpa/s と $2x10^{-3}$ 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 0～2μｍ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。

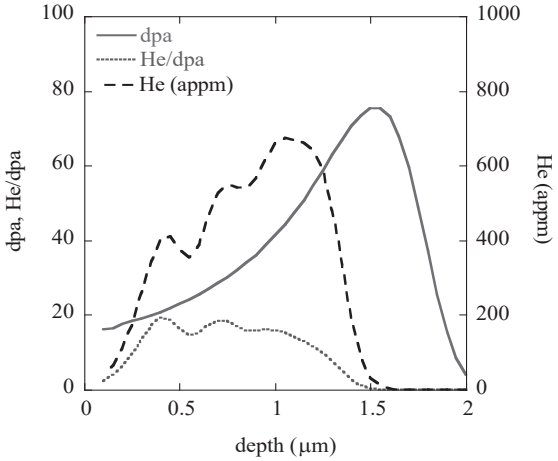


図１フェライト鋼中に形成、注入される変位損傷とヘリウム量分布の一例

本年度は、昨年度に追加のデュアルイオン照射を行って、合計照射量 81dpa、He 量 3750appm の照射条件に達した F82H 鋼 IEA ヒート材について、キャビティ組織観察と weak beam STEM 法による転位組織の観察を行い、微細組織内の点欠陥シンクのバランスとボイドスウェリング量との関係について評価を行った。

3. 実験結果

図２に 81dpa、3750appmHe までのデュアルイオン照射を行った F82H 鋼 IEA ヒート試料の微細組織を示す。図 2a,b,c は、STEM によるそれぞれ明視野(BF)像、高角散乱環状暗視野(HAADF)像、ウィークビーム(WB)像(g=[110],(g,5g))であり、HAADF 像よりキャビティを、WB 像より転位情報を抽出した。また、図 2d は、その隣接位置における TEM によるアンダーフォーカス、キャビティ像であり、いずれも縦方向下向きがイオン入射方向に対応する。図 2d 内の最も上部の 100nm 領域が、図 2a-c と同じ深さとなっている。これらの領域の試料厚さを HAADF 像の信号強度プロファイル及びキャビティ部分におけるコントラストから求め、それを元に、100nm 毎に転位密度とキャビティ体積率を求めた結果を図３に示す。転位密度は、非照射材で $6x10^{14}(m^{-2})$程度と測定されており、他の高 He 濃度条件となる高エネルギー陽子線照射や HFIR 内でのその場 He 注入法照射では、20dpa/1000appmHe 程度の条件で $1x10^{15}(m^{-2})$程度の転位ループが観察されていることから、総転位密度 $2x10^{15}(m^{-2})$程度となり、それよりやや高い dpa における今回の結果は、妥当と考えられる。また、キャビティの体積分率 1.5～2%程度もこれまでのデュアルイオン照射後スウェリングデータベースと同様の結果となっている。これらの微細組織状態からバブル(直径 4nm 未満のもの)、ボイド(直径 4nm 以上)及び転位のそれぞれのシンク強度(Z_b,Z_v,Z_d)を求め、点欠陥の各シンクへの流れを元に簡易的にスウェリング速度(f_v')を求める(1)式、

$$f_v' \approx \eta B Z_d Z_v / [(Z_d + Z_v + Z_b)(Z_d (1 + B) + Z_v + Z_b)] \quad (1)$$

を用いて、スウェリング速度を評価した。ここで、B は格子間原子に対する転位へのシンクバイアス、η は初期衝突カスケードを逃れる点欠陥の割合である。該当微細組織に予想される f_v'は、約 0.07%/dpa と、これまでのデータベースの傾向とよく一致する結果となり、材料組織変化に基づいた予測モデルの妥当性が確認された。

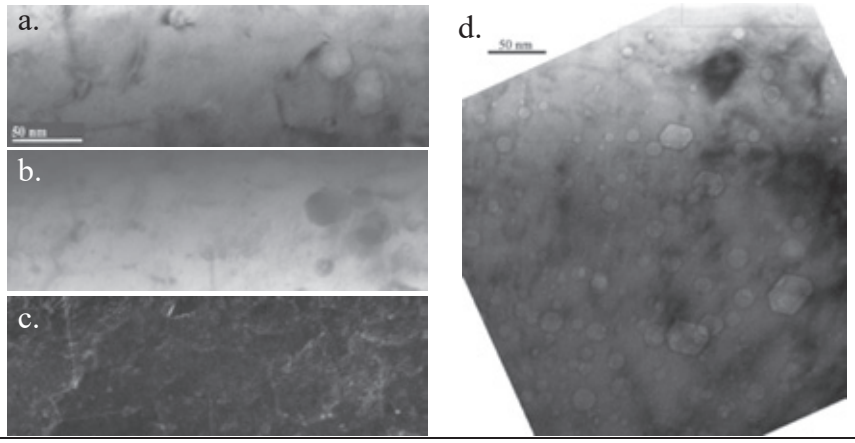


図２ STEM による a)明視野(BF)像、b)高角散乱環状暗視野(HAADF)像、c)ウィークビーム(WB)像(g=[110],(g,5g))及び、d)アンダーフォーカス TEM キャビティ像

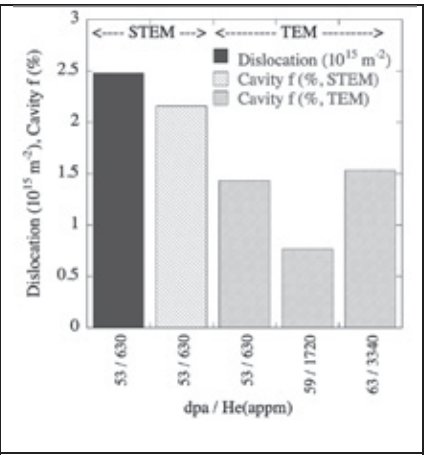


図３ 電子顕微鏡観察位置における dpa/He 条件に対する転位密度及びキャビティ体積率

４．論文及び口頭発表

無し

ZE2020A-6

色素－金属ナノ粒子複合膜における光特性に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果

米村弘明[1]，鴫山 亮[1]，元水弥桜[1]，坂口浩司[2]

[1]崇城大学工学部ナノサイエンス学科
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

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

また、金ナノ粒子（AuNP）や銀ナノ粒子（AgNP）などの金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）という光学特性を持つことが知られ、LSPR による増強電場が有機薄膜太陽電池の変換効率向上に有用なことが報告されている。この研究背景を踏まえ、我々もポルフィリン- AgNP 複合膜の光電流に及ぼす AgNP の影響について報告してきた。さらに、蛍光や光電流や 3 重項-3 重項励起子消滅に基づく光アップコンバージョン（PUC-TTA）に対するこれらの金属ナノ粒子の LSPR の効果について報告してきた。さらに、最近、PUC-TTA に対する磁場の効果についても報告している。

ここで、金属ナノ粒子が密に充填された際、粒子同士のわずかな隙間（ホットスポット）において最高で通常の 10^{10} 倍もの増強電場を生じることが報告されている。ホットスポット中では強い増強電場により、プラズモン共鳴と分子のエキシトンの強結合に基づく新たな量子状態（プレキシトン）が観測される（ラビ分裂）という現象が観測される。

そこで、我々はプレキシトンの活用として、光特性（PUC-TTA 等）に及ぼす金属ナノ粒子の効果を検討している。今回は、液液界面法で作製される金ナノ構造における色素の光特性（ラビ分裂と表面増強ラマン散乱（SERS））について検討したので報告する。

2. 実験

PEI 修飾 Glass 基板に液液界面法を用いて粒径の金ナノ粒子（AuNP：50 nm）を固定した。この AuNP 担持基板に色素（亜鉛フタロシアニン(ZnPc)：図１）の溶液をキャストして、Glass/PEI/AuNP(50 nm)/ ZnPc 等を得た。各基板の消失及び発光スペクトルおよびラマン散乱スペクトルを測定した。ナノフォトン社製：Raman-touch を用いて、各基板の消失及びラマン散乱スペクトル（顕微： 785 nm）を測定した。

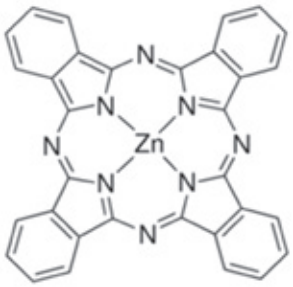


図１　ZnPc の化学構造式

3. 結果と考察

消失スペクトルにおいて、Glass/PEI/AuNP(50 nm) 基板では AuNP(50 nm)の水分散液の LSPR による吸収（529 nm）より大きく長波長シフトしたブロードな吸収（704 nm）が観測された（図２）。この結果は AuNP の LSPR カップリングによって大きく長波長シフトした Bright Mode の吸収が観測されたと考えられる（図３）。

次に、この基板に ZnPc 溶液をキャストした Glass/PEI/AuNP(X nm)/ZnPc 基板では 671 nm をディップに、明確に 2 つ LSPR ピーク（652 nm ,749 nm）が分裂して観測された（図４）。ディップの波長は、ZnPc 溶液の吸収ピーク（673 nm）と良い一致を示した。従って、この結果は LSPR カップリングバンドと色素が強く結合した結果として、プラズモンと色素のピークが分裂する現象であるラビ分裂が観

測されたと考えられる（図３）。波形分離より、ラビ分裂は 246 meV と見積られ、大きな値が観測できた。

次に、観測された大きなラビ分裂が金ナノ構造におけるホットスポットが要因であるかを確かめるために、Glass/PEI/AuNP(50 nm)/ZnPc 基板と Glass/ZnPc 基板の ZnPc のラマン散乱スペクトル（785 nm）を測定した。Glass/ZnPc 基板では ZnPc によるラマン散乱スペクトルが観測できない事に対して、Glass/PEI/AuNP(50 nm)/ZnPc 基板では、ZnPc による著しく強いラマン散乱強度を持つスペクトルが観測できた（図５）。

以上より、図４で観測された大きなラビ分裂は金ナノ構造におけるホットスポットでの強い増強電場が原因で観測されたと考えられる。今後、この金ナノ構造を用いて、光特性（PUC-TTA 等）の向上を図る予定である。

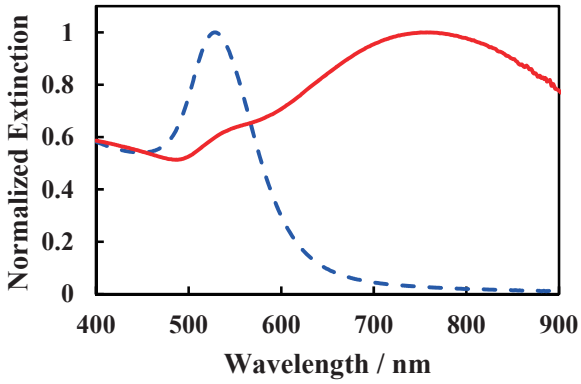


図２　Glass/PEI/AuNP(50 nm)/ZnPc （実線）と AuNP(50 nm)の水分散液の規格化消失スペクト（破線）

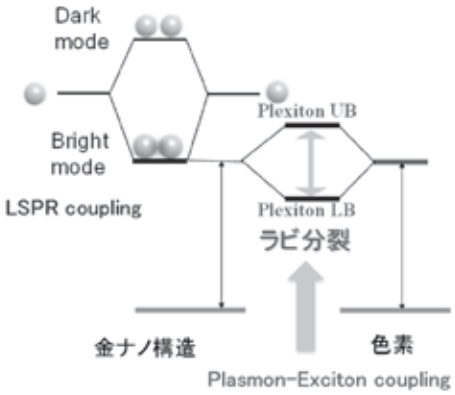


図３　金ナノ構造の LSPR カップリングと LSPR（Bright Mode）と色素分子のエキシトンの強結合によるラビ分裂の模式図

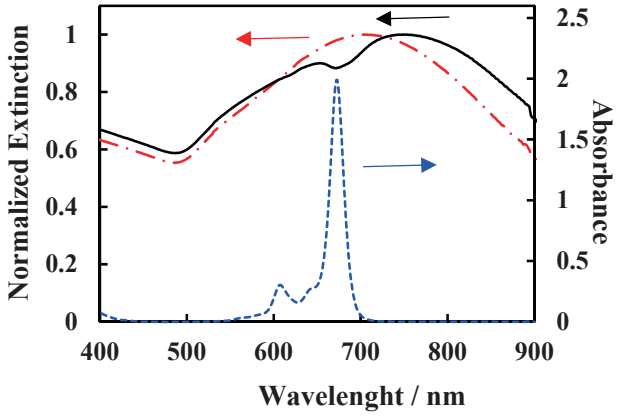


図４　Glass/PEI/AuNP(50 nm)/ZnPc (実線)と Glass/PEI/AuNP(50 nm) (一点破線)の基板における消失スペクトルと ZnPc の DMSO 溶液の吸収スペクトル(破線)

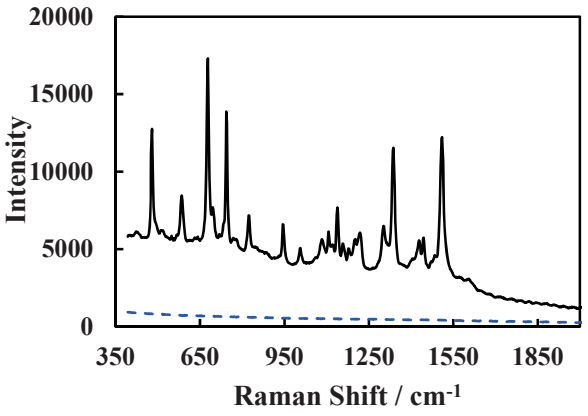


図５　Glass/PEI/AuNP(50 nm)/ZnPc (実線)と Glass/PEI/ZnPc (破線)の基板におけるラマン散乱スペクトル（λ_{ex} = 785 nm）

ZE2020A-7

グルコース・グルコサミン共重合体の低分子化と特徴づけ

武田 穣[1]，森田大貴[1]，宇佐美亮児[1]，上原大輝[1]，村上智伊[1]，河崎雄太[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

セルロースは最も豊富に存在する再生可能資源であり、ゼロエミッション社会の実現において幅広く活用すべき天然高分子である。セルロースについてはナノファイバー化による用途開発が進められている。しかし、化学反応性の乏しい素材であることから、さらなる用途拡大には環境負荷を伴う化学的手法による反応性置換基の導入が求められる。このジレンマを脱すべく、活性汚泥細菌（*Thiothrix nivea*, 図 1）由来の塩基性多糖（グルコース・グルコサミン交互共重合, 図 2）をアミノ化剤とし、化学反応を伴わずセルロースのアミノ化をもたらす技術を開発した。交互共重合はセルロース類似の立体配座を有することから、主として水素結合に起因する相互作用により紙などの表面に強固に吸着し、結果として素材表面にアミノ基を提供すると考えられる。NMR 解析および分子動力学シミュレーションでは、交互共重合が会合体として素材表面に吸着することが示唆されている。さらに、素材表面に導入されたアミノ基のうち、実際に反応性を示すのは 9%程度に過ぎないことがアミノ基反応性試験により判明した（論文発表 1)。アミノ基の低反応率の要因は会合による立体障害と予想される。そこで、交互共重合体の重合度を下げれば自己凝集性が低下して立体障害が低減すると考えた。しかし、重合度を低下させすぎるとセルロースに対する吸着がもたらされなくなるおそれがある。そこで、吸着性に対する重合度の影響を明らかにし効率的かつ低環境負荷のアミノ化セルロース調製法を考案することが本研究の目的である。低分子キトサンには、創傷治癒効果、免疫賦活作用、肝機能改善効果、抗菌性、腸内菌叢改善効果、遺伝子デリバリー機能など様々な生理作用・医療用途が認められており、塩基性であることがこれらの作用に重要とされている。交互共重合はキトサンと同じく塩基性で、低分子化することによりアミノ化剤以外の新たな用途が見出される可能性がある。

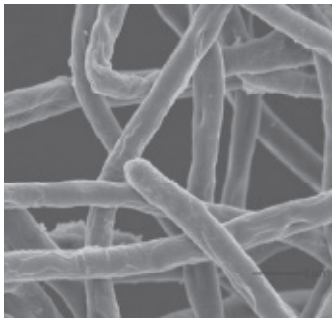


図 1　*T. nivea* の SEM 像

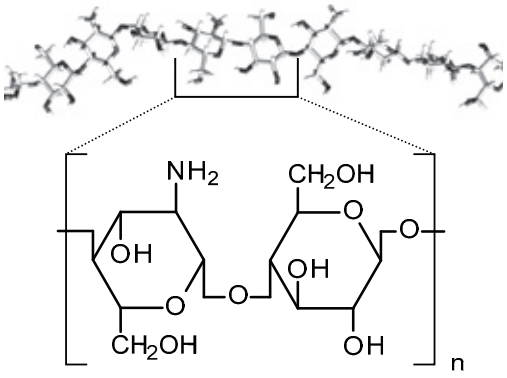


図 2　共重合体の立体構造と化学構造

2. 共重合体の生分解

本研究の要となるのは共重合体の低分子化法の確立である。酸触媒を用いた化学的加水分解法によっても低分子化は期待できるものの、分解物の還元末端アルデヒド基とグルコサミン残基中のアミノ基との結合（アミノカルボニル反応）による副反応とそれに伴う副生成物が懸念される。酸も加熱も不要で副反応の懸念もない低環境負荷な低分子化の実現には、グルコース残基とグルコサミン残基の間のグリコシド結合を選択的に切断する酵素の取得が不可欠である。ところが、グルコース残基–グルコース残基およびグルコサミン残基–グルコサミン残基のグリコシド結合を切断する酵素（セルラーゼおよびキトサナーゼ）は多数知られているものの、グルコース残基–グルコサミン残基、グルコサミン残基–グルコース残基の結合を切断する酵素は知られていない。目的の酵素を入手すべく、共重合体を唯一炭素源として増殖可能な微生物の探索を試みた。無機塩類と共重合体ならなる液体培地に、土壌、河川水、活性汚泥などを添加して探索を行ったところ、横浜市にある都筑水再生センターの活性汚泥

から植継可能な培養系を構築することができた。同じ組成の固体培地（寒天培地）を用い、この培養系からの共重合体資化微生物の単離を試みたところ糸状性微生物の単離に至った。

3. 共重合体資化微生物

単離株は一般的な固体培地で糸状菌（カビ）様の毛羽だった白色コロニー（図 3）を形成しつつ旺盛に増殖した。菌糸は高度に分岐し、菌糸の幅は数μm で数日の培養で素早く胞子（分生子）を形成した（図 4）。これら特徴より、単離株は糸状性菌類の一種と予想された。なお分生子の形態から、工業的に汎用されている *Penicillium* 属や *Aspergillus* 属などではないことは明確である。菌類の代表的な分類指標とされるリボソーム RNA 遺伝子の ITS（internal transcribed spacer）領域に基づき系統解析中である。現時点では、少なくとも病原性のない安全な分類群に属する株である可能性が高いと思われる。単離株は共重合体以外にもキトサン（グルコサミンの重合体）を唯一炭素源として増殖することが可能であった。しかし、セルロース（グルコースの重合体）は資化することができなかった。このことより、単離株の分泌する共重合体分解酵素はキトサンも分解可能であることが示唆された。

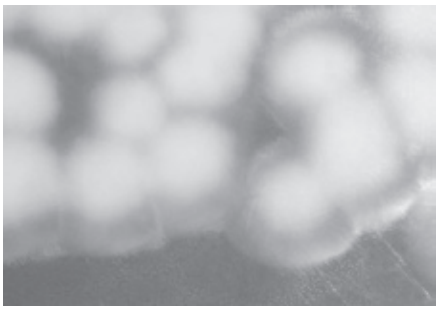


図 3 単離株のコロニー

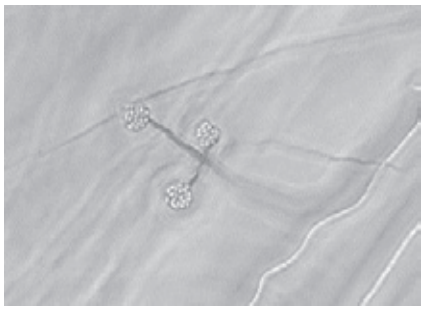


図 4 単離株の胞子(分生子)

4. 共重合体の低分子化

単離株の培養液から限外濾過によって菌体を取り除き濾液に共重合体を添加したところ、経時的に還元力が上昇したことから、培養液に共重合体分解酵素が存在すると考えられる。キトサンを添加した場合にも還元力上昇がもたらされたことより、共重合体分解酵素はキトサンにも作用する可能性が高いと判断した。さらに、キトサンに対する分解活性を測定したところは共重合体を基質とした場合よりも相対的に高かったことから、共重合体を分解する酵素はキトサンを本来の基質するキトサナーゼの一種であり、基質特異性の広さ（すなわち特殊なキトサナーゼ）ゆえにキトサンと共重合体の両方に作用したと考えられる。共重合体を培養濾液で十分に作用させたのちに濾紙に接触させ、アミノ基蛍光染色によって濾紙への吸着の有無を確かめた。その結果、蛍光は検出されず、当初の予想に違わず過度な低分子化（オリゴ糖化）はセルロースへの吸着を妨げることが明らかになった。現在は、吸着に適した酵素処理の条件、酵素の精製、分解物の構造決定（NMR 解析）を進めつつある。

5. 成果発表

［論文発表］

1. M. Takeda, K. Kondo, R. Tominaga, H. Mori, M. Kato, R. Usami, T. Murakami, K. Ueda, I. Suzuki, M. Katahira, “Aggregability of β(1→4)-linked glucosaminoglucan originating from a sulfur-oxidizing bacterium *Thiothrix nivea*”, Biosci Biotechnol Biochem. 84(10), 2085-2095 (2020).

［口頭発表］

1. K. Kondo, R. Tominaga, R. Usami, T. Murakami, M. Katahira, M. Takeda, “Factors affecting the adsorption of β-1,4-glucosaminoglucan onto cellulose”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, 2019 年 9 月（オンライン）
2. 武田穣, 宇佐美亮児, 柏原大輔, 近藤敬子, 片平正人, “脱 *N*-アセチル化された両性多糖に特異的な新規多糖リアーゼ”, 日本農芸化学会 2021 大会, 2021 年 3 月（オンライン）

ZE2020A-8

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]，リハンテ[1]，ハティンブランドン[1]，檜木達也[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へ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、15%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. 実験方法

W 試料については、焼結圧延材を用い、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 プラズマ照射は、イオンビーム装置 HiFIT と ECR プラズマ装置を用いた。HiFIT 装置ではイオンエネルギー1 keV、イオンフラックスは~1 x 10^{20} $m^{-2}s^{-1}$、イオンフルエンスは~1 x 10^{24} m^{-2} である。一方、ECR 装置では、イオンエネルギーは 220 eV、イオンフラックスは~1 x 10^{21} $m^{-2}s^{-1}$ で、照射フルエンスである。

なお、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、1x10^{-9} Torr であり、極めてバックグランドレベルが低く、正確な測定が可能である。

3. 実験結果

図 1 に純 W と W-3%Re 合金の重水素照射後の重水素吸蔵量の照射温度依存性を示す。イオン照射は HiFIT で行っている。463 K での照射では、純 W の方が W-Re 合金より多くの重水素吸蔵量があるが、一方 663 K では吸蔵量は W-Re 合金の方が大きい。

図 2 に異なった温度での W と W-Re の重水素放出スペクトルを示す。低い温度条件（(a)463 K）では、W の方が吸蔵量が大きいが放出スペクトルの形はほぼ同じであり、同様の捕獲サイトに捕獲されている可能性があり、その密度が W と W-Re で異なっている可能性がある。一方、高い温度条件（(b)663 K）では、W-Re は 770 K 付近に放出ピークを持ち、このピークは W では見られない。したがって、W-Re においては、高い

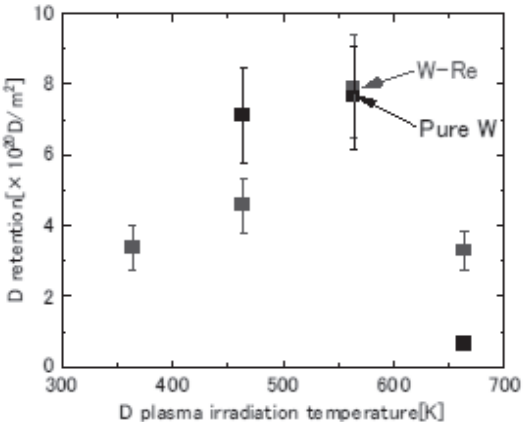


図 1　W-3%Re 合金と W の重水素吸蔵量の温度依存性

結合エネルギーを持つ捕獲サイトを有している可能性がある。この捕獲サイトは今後明らかにしていく必要がある。

次に、D に 2%He を加えたプラズマで照射した場合の重水素の脱離スペクトルを示す。ここでは、高分解能質量分析器を用いて D_2 と He を分離して検出していることを申し述べておく。図 3 に T = 400 K(a)と T = 630 K(b)の場合の比較を示す。上の図は吸蔵量の絶対値を示し、下の図では He を加えた場合の吸蔵量の He なしの場合に対する比を示す。まずわかることは、He を加えた場合に Re 添加量に関わらず重水素吸蔵量が減少することがわかる。これは、純 W ではすでによく知られていることであるが、同様の結果を W-Re 合金でも見られることがわかった。また、He による吸蔵量の減少効果は高温では少なくなることが示され、これも純 W と W-Re では定性的に同じである。ただ、Re 濃度が高くなると吸蔵量減少率が少なくなる傾向が見られる。この点は今後さらに研究を進めて明らかにしていく必要がある。

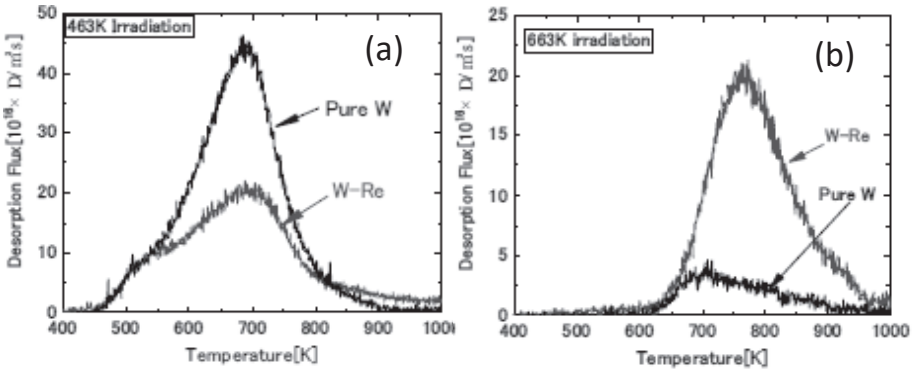


図 2　W と W-Re からの重水素脱離スペクトル（(a)463 K、(b)663 K）

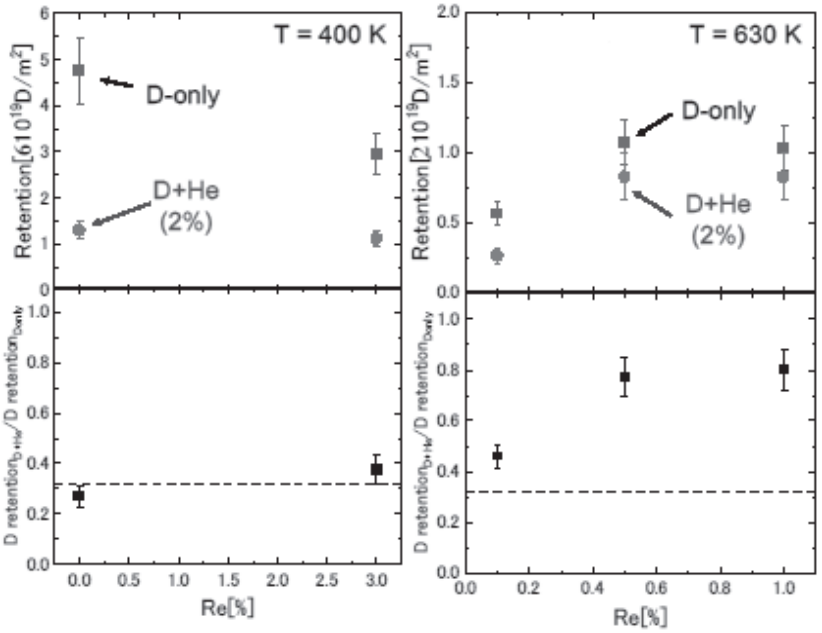


図 3　D と D+He（2%）プラズマ照射による W-3%Re 合金の水素吸蔵量（上）と、D プラズマに対する D+He プラズマの水素吸蔵量比（下）

4. まとめと今後の展開

Re を添加した W について、重水素吸蔵量に与える影響、及び He 添加プラズマ照射の影響を調べた。重水素吸蔵量や He 影響について、Re 添加の影響が見られた。今年度は Re 濃度が低い試料について実験を行ったが、今後はさらに Re 濃度が高い試料について実験を進める予定である。また同時に Re 添加が欠陥形成や重水素吸蔵に与える影響についての検討を進める。さらに、He プラズマを高温で照射した場合に形成されるナノ繊維構造についても Re 添加の影響を調べる予定である。

［学会発表リスト］
特になし

ZE2020A-9

アンモニウム溶媒和イオン液体の新規合成による プロトニック機能探索

北田 敦[1]，川田稀士[1]，深見一弘[1]，才村正幸[2]，永田 崇[2]，片平正人[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

イオン液体は、非プロトン性、プロトン性、無機、溶媒和イオン液体の４種に分類される。我々はこれまでに、H_3O^+イオンを 18-crown-6 (18C6)で包摂した錯カチオンを構成要素とするヒドロニウム(H_3O^+)溶媒和イオン液体[H_3O^+·18C6][Tf_2N^-] を報告している。これは溶媒和イオン液体のなかでプロトン性カチオンを中心イオンとする最初の報告例であり、プロトン性イオン液体と溶媒和イオン液体の両方の性質を有する[1–3]。18C6 は H_3O^+イオンだけでなく NH_4^+イオンに対してもサイズ選択性をもち、安定な錯体を形成することが知られている。アンモニウム(NH_4^+)イオンは軽量で、その原料となる水素や窒素は豊富に存在するため、用途が幅広く、様々な分野で研究がなされてきた。しかしイオン液体の分野において、これまで広く研究されてきた NH_4^+イオンを構成カチオンとするイオン液体はプロトン性イオン液体や無機系のイオン液体に分類されるものであり、溶媒和イオン液体の例は見られない。本研究では、NH_4^+イオンをクラウンエーテルで包摂した錯カチオンを構成要素とする「アンモニウム溶媒和イオン液体」を作製し、その物性を評価した。

2. 実験

試薬として、ammonia solution (28%)（NH_3 水；ナカライテスク）、bis(trifluoromethylsulfonyl)imide（HTf_2N; 99.0% 、式量 281.16、関東化学）および 18C6 (99.0%、式量 264.32、関東化学）を用いた。まず ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（NH_4Tf_2N）を HTf_2N と NH_3 水の中和反応により作製した。その後 NH_4Tf_2N と 18C6 を等モルで混合し、昇温と撹拌により[NH_4^+·18C6][Tf_2N^-]を得た。試料の同定は元素分析、Raman、NMR (^{1}H、^{13}C、^{19}F)により行った。諸物性の評価は示差走査熱量測定（DSC）、熱重量測定（TG）、粘度・導電率測定により行った。 DFT 計算による構造最適化も行った。またパルス磁場勾配スピンエコー (PGSE)NMR 測定により[NH_4^+·18C6][Tf_2N^-]中の各化学種の拡散係数を算出した。

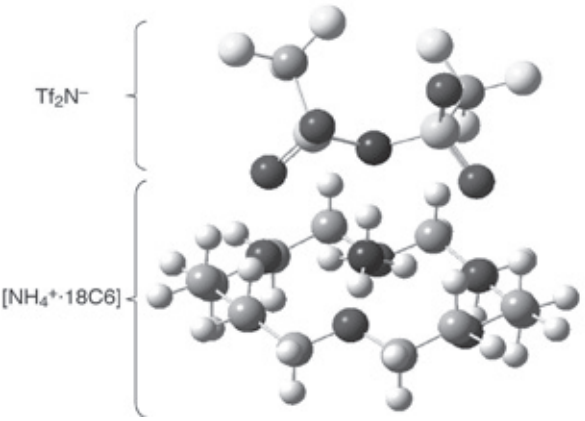


Figure 1. Graphical representation of the equilibrium geometry of the most stable conformers of 18C6, NH_4^+, and Tf_2N^- (B3LYP/6-311+G** level).

3. 結果と考察

得られた試料は室温で白色固体、融点(100 ℃)以上で無色液体であった。元素分析の結果は理論値と0.2wt%以内で一致した。DFT 計算から、Figure 1 のように 18C6 が NH_4^+に包摂した構造が示された。この構造は Raman 測定結果からも示唆された。

Table 1. Physicochemical properties of an ammonium solvate ionic liquid [NH_4^+·18C6][Tf_2N^-].

Melting point [°C]	Conductivity [mS cm^{-1}]	Viscosity [mPa s]	Density [g cm^{-3}]
102	10.0 (150 °C)	11.8 (150 °C)	1.2 (140 °C)

[NH_4^+·18C6][Tf_2N^-]の物性値を Table 1 にまとめる。150 °C での導電率は 10.0 mS cm^{-1} に達した。これはポリマー系や酸化物系固体電解質の 100 °C–200 °C における導電率に匹敵する。Figure 2 に示すように、TG 測定において試料重量が 5 wt%減少する温度は 212 °C であった。これは pure 18C6 と比較して約 50 °C 高く、溶媒和状態が安定であることが示唆された。これまで報告していたヒドロニウム溶媒和イオン液体は、原料の HTf_2N の昇華性が抑えきれなかったが、アンモニアによる中和によって、昇華性を抑えることに成功した。

また、溶媒和状態が安定であることは PGSE-NMR によっても確認された。Stejskal の式 (eq. 1)に基づいた、[NH_4^+·18C6][Tf_2N^-] (140 °C)の各化学種に対するエコーシグナルの減衰のプロットを Fig. 3 に示す。

$$\ln(I/I_0) = -D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) \qquad \text{(eq. 1)}$$

この図の直線の傾きの絶対値が各化学種の自己拡散係数に対応するが、NH_4^+の拡散係数が 18C6 や Tf_2N^-と同程度になっている。これは、一般的な溶媒和イオン液体のように、[NH_4^+·18C6][Tf_2N^-]のイオン伝導が NH_4^+と 18C6 が一体となって動いていることを示している。

以上より、高い導電率と高い熱耐性を有するアンモニウム溶媒和イオン液体[NH_4^+·18C6][Tf_2N^-]は、100 °C–200 °C 付近で作動する NH_4^+イオンやプロトン伝導材料として期待できる[4-6]。

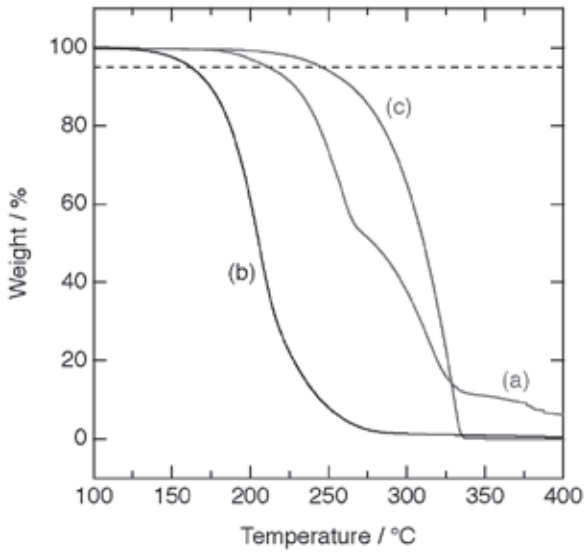


Figure 2. TG curves with the heating rate of 5 °C min^{-1} for (a) [NH_4^+·18C6][Tf_2N^-], (b) pure 18C6, and (c) NH_4Tf_2N. Dashed line shows 5wt.% loss.

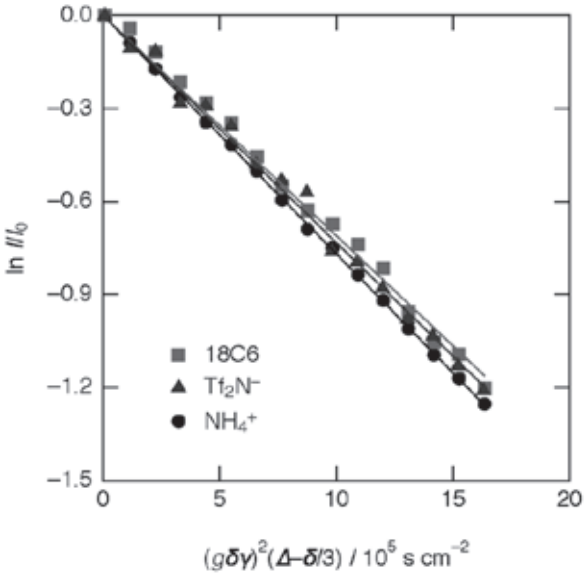


Figure 3. Plots of echo signal attenuation on the basis of the Stejskal equation for 18C6, Tf_2N^- and H_3O^+ of [NH_4^+· 18C6][Tf_2N^-] (at 140 °C).

4. 参考文献

[1] A. Kitada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H121 (2018).
[2] A. Kitada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H496 (2018).
[3] K. Kawata, A. Kitada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, DOI: 10.1039/D0CP05025C
[4] K. Kawata, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, PRiME 2020, オンライン, 2020/10/04
[5] A. Kitada, K. Fukami, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, オンライン, 2020/09/15
[6] 川田稀士, 北田　敦, 深見一弘, 才村正幸, 永田　崇, 片平正人, 邑瀬邦明；イオン液体ワークショップ 2020, オンライン, A22, 2020/12/04

ZE2020A-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

渡辺隆司[1]，西村裕志[1]，徳永有希[1]，片平正人[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

1. 概要

木質バイオマスをはじめとするリグノセルロースをバイオ燃料や化成品に変換することは、化石資源に依存しない持続的社会を形成するうえで重要である。その変換手法として、セルラーゼを用いた酵素糖化が行われているが、セルロースを分解するセルラーゼがリグニンにも吸着し糖化効率が下がることが問題となっている。特にセルラーゼの糖質結合モジュール (CBM) がリグニンとの吸着に強く影響することが知られているものの、その詳細な相互作用メカニズムは明らかでない。CBM とリグニン間の相互作用を詳細に理解し、この阻害を抑制することで効率的な酵素糖化を達成することが可能となる。本研究では工業的に重要な糸状菌 *Trichoderma reesei* 由来セロビオヒドロラーゼ I (Cel7A) の CBM1 に着目し、リグニンとの相互作用を超高感度 NMR により解析してきた。2018 年度は NMR 化学シフト摂動法を用いて、*Tr*CBM1 のリグニンと相互作用するアミノ酸残基を解析・特定しており (Tokunaga *et al*. *Scientific Reports*, **9**, 1977, 2019)、2019 年度からはリグニン側の吸着部位の解析に着手している。2020 年度は *Tr*CBM1 との相互作用解析に先立ち、リグニンオリゴマーモデルを合成し、その NMR シグナルを帰属するとともに、2D ^{1}H-^{1}H ROESY 測定により DMSO-d_6、D_2O 中における 3 量体リグニンモデルの高次構造を明らかにした。

2. 方法

バニリンを *t*-ブチル-2-ブロモアセテート、K_2CO_3、KI と共にアセトン中で 2 時間還流した。反応物を酢酸エチルで抽出し、溶媒留去した。得られた画分を THF に溶解し、LDA 存在下で-30℃、60 分、窒素雰囲気下で反応させ、次いで氷浴で 90 分反応した。反応物を酢酸エチルで抽出、溶媒留去し得られた画分を $NaBH_4$、メタノールと共に *t*-ブチルアルコール中で 7 時間還流した。酢酸エチル/メタノール混合液 (20:1, v/v) で反応物を抽出し、溶媒留去した。生成物をシリカゲルクロマトに供しβ-*O*-4 結合型リグニンオリゴマーモデルを分離精製した。リグニンモデルは 300 μL の DMSO-d_6 または DMSO-d_6/酢酸-d_4 バッファー (D_2O, pD 5.0) 混合液 (1:9, v/v) に溶解し、クライオプローブ付 Bruker Advance III 600 を用いて 1D ^{1}H、^{13}C NMR および 2D ^{1}H-^{13}C HSQC、^{1}H-^{13}C HMBC、^{1}H-^{13}C HSQMBC、^{1}H-^{1}H ROESY NMR スペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

β-*O*-4 結合型リグニンオリゴマーモデル (Mw: 553-964) は、^{13}C NMR スペクトルからエリスロ型のみで構成されていることが示唆された。リグニンモデルの 2 次元 NMR シグナルは 2D ^{1}H-^{13}C HSQC、^{1}H-^{13}C HMBC、^{1}H-^{13}C LR-HSQMBC を用いて帰属され、DMSO-d_6 と D_2O の両溶媒中において、全ての C および非交換性 H を帰属することができた。リグニンモデルの高次構造を 2D ^{1}H-^{1}H ROESY により解析すると、A 環β位 H から C 環 5 位 H 間または A 環β位 H から C 環 6 位 H 間等の遠位の NOE を観測することができ、リグニンモデルがやや丸まった高次構造を持つことが示された。DMSO-d_6 と D_2O 中で高次構造を比較すると、D_2O 中でよりコンパクトな高次構造を持つことが示された。3 量体のリグニンモデルの場合は 2 つのジアステレオマーを有しており、それらの 2D ^{1}H-^{1}H ROESY から推測される DMSO-d_6 中での高次構造を図 1 に示す。A、B 環の配向は類似しているものの、コンフィグレーションの違いにより C 環の高次構造が大きく異なることが示された。以上の内容を論文としてまとめ、Holzforschung 誌にて報告している (論文発表リスト(1))。

今後は今回得られたβ-*O*-4 リグニンオリゴマーモデルを使用して *Tr*CBM1 との相互作用を超高感度 NMR により解析する。安定同位体標識したリグニンオリゴマーモデルの *Tr*CBM1 に結合している原子を決定し、将来的には得られた知見に基づいて、リグニンによる CBM-セルロース間相互作用の阻害を抑制することで、セルロースを有効に活用する方法を開発する。

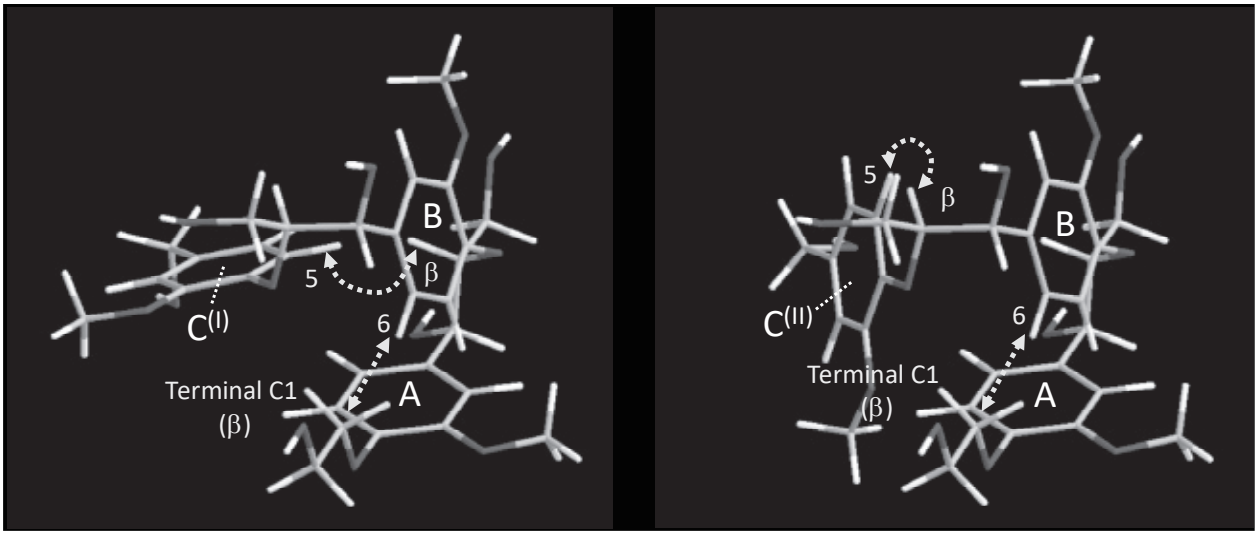


図 1　DMSO-d_6 中におけるβ-*O*-4 結合型リグニントライマーモデル (AB 環間のα位-*R*、β位-*S* および BC 環間のα位-*R*、β位-*S*) の ^{1}H-^{1}H ROESY 測定から推定される高次構造 (Tokunaga et al. Holzforschung, 2020)

4. 論文発表および口頭発表リスト

「論文発表リスト」

1) Yuki Tokunaga, Takashi Nagata, Keiko Kondo, Masato Katahira, Takashi Watanabe. “Complete NMR assignment and analysis of molecular structural changes of β-*O*-4 lignin oligomer model compounds in organic media with different water content” *Holzforschung*, 2020, in press.
2) Yuki Tokunaga, Takashi Nagata, Keiko Kondo, Masato Katahira, Takashi Watanabe. ”NMR elucidation of nonproductive binding sites of lignin models with carbohydrate-binding module of cellobiohydrolase I” *Biotechnology for Biofuels*, **13**(16), 2020.

「口頭発表リスト」

1) Takashi Watanabe, Yuki Tokunaga, Takashi Nagata, Keiko Kondo, Masato Katahira “Interaction analysis between cellulase carbohydrate-binding module and lignin by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery” The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, September 2020, online (poster)
2) 德永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司 “有機溶媒-水系におけるβ-*O*-4 結合型リグニンオリゴマーモデルの 2 次元 NMR スペクトルの帰属と高次構造の解析” 第 17 回持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム・第 10 回先進素材開発解析システム (ADAM) シンポジウム、2020 年 10 月 30 日、オンライン (口頭)
3) 德永有希、渡辺隆司 “様々な合成条件で調製した Dehydrogenation polymer の性状解析” 第 71 回日本木材学会大会、2021 年 3 月 19-21 日、東京農工大学 (オンライン) (口頭)

ZE2020A-11

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]，大澤一輝[1]，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（室温以上で生じる脆性）、再結晶脆化（再結晶により脆性温度域が拡大）および中性子照射脆化（照射欠陥による脆化）が、核融合炉ダイバータで使用するにあたっての課題である。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、2020 年度は Ta に着目し、W-Ta の 2 元系合金を対象に研究を実施した。

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%、3%および 5%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。また、比較のため、同様の方法で製作した W-3%Re 合金も使用した。

これらの素材から、放電加工により直径 3mm、厚さ 0.3mm のディスク試験片を製作した。その後、#3000 までの機械研磨により厚さを 0.2mm に調整し、バフ研磨により最終仕上げし、照射用試料とした。

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 3MV 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 1200～1500℃において上記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。本研究における照射温度は、核融合炉ダイバータ実機において想定される温度を考慮し決定した。

プロトン照射した試験片は、まず、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。さらに、照射による微細組織変化を明らかにするため、電解研磨により薄膜化し、透過電子顕微鏡を用いて微細組織を観察した。

3. 結果と考察

図に、純 W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta および W-3%Re のプロトン照射前後のビッカース硬さを示す。未照射の状態では、Ta 添加量の増加とともに硬さは増加した。一方、Re 添加すると、硬さは減

少した。これは、Ta 添加による固溶強化と、Re 添加による固溶軟化を示したものであると考えられる。

照射温度 1200～1500℃における 0.5dpa までのプロトン照射の結果、全ての合金の硬さが照射前に比べて低下した。これは、照射による損傷組織の発達に比べ、照射中の組織の回復と再結晶の効果が大きいためであると考えられる。これまでの研究によると、純 W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta および W-3%Re の 1 時間熱処理による再結晶温度は、それぞれ 1250、1600、1650、1650 および 1500℃であった。本研究のプロトン照射時間は約 12 時間であり、再結晶温度は長時間熱処理により下がる可能性があるため、1200～1500℃における照射中に組織の回復と再結晶が進行したと考えられる。プロトン照射材の微細組織観察の結果から、製造時に導入されるであろう転位などの欠陥は粒内に見られず、純 W においてわずかにボイドが見られただけであったことからも、この硬さの変化の挙動は妥当であると考えられる。照射による硬さの変化の程度は、Ta 添加量の増加とともに小さくなった。これも、Ta 添加量の増加とともに再結晶しにくくなるため、照射の効果に比べ、回復・再結晶の効果が弱まったことを示すものであると考えられる。本研究で評価した材料のうち、W-5%Ta は硬さの低下量が最も小さく、再結晶耐性の高さを示すとともに、脆化や硬化を誘因するであろう硬さの増加は見られず、Ta 添加の効果が示唆されたと考えられる。

4. まとめと今後の課題

核融合炉ダイバータ実機において想定される温度をもとでは、照射損傷組織の発達と同時に、回復や再結晶などによる組織変化も同時に起こるため、これらを加味した耐照射性の評価が必要であることが明らかとなった。

2020 年度は、実機での使用が想定される受け入れまま材の照射効果を評価した。ただし、微細組織発達の評価は十分ではないため、今後も継続する予定である。さらに、照射欠陥の発達挙動と、それに及ぼす合金元素の影響をさらに明らかにするため、今後は、製造時に導入された転位などの欠陥を取り除き、再結晶させた材料について、同様の評価を進める予定である。

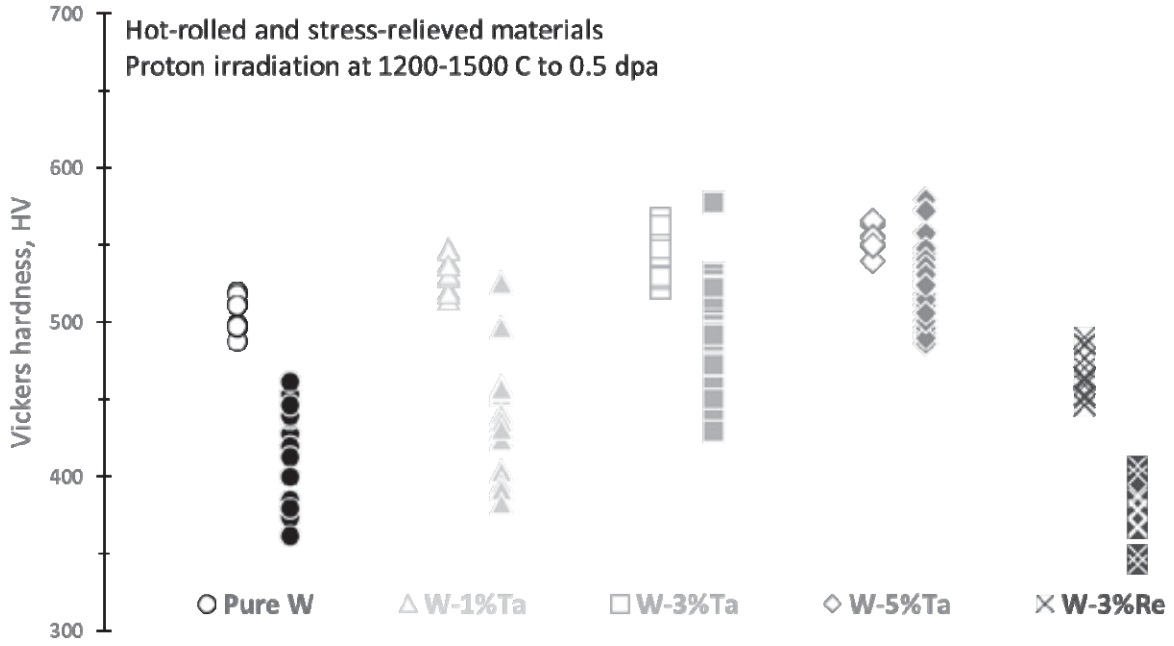


図. 純 W、W-1%Ta、W-3%Ta、W-5%Ta および W-3%Re のプロトン照射前後のビッカース硬さ

ZE2020A-12

微小試料による高温熱拡散率評価手法の開発

秋吉優史[1]，檜木達也[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。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φ3mm 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。すでに 2018 年度の成果から微小試験片による熱拡散率測定技術は確立されていたのであるが、研究の進展に伴い高温での測定を実施したところ高温での測定において赤外線センサーからの信号に周期的なノイズが乗る oscillation 現象が確認された。通常高温での測定では S/N が向上し信頼性の高いデータが得られるのであるが、分散の大きい信頼性の低いデータしか取得することができず、タングステンの再結晶温度付近での熱拡散率評価や、さらには高温で長時間アニールした際の等時アニール効果の評価などが困難である。

さらに、米国 ORNL の放射線取扱施設である LAMDA に設置された LFA-467HT を用いた試験では、超高純度アルゴン若しくは付属のターボポンプ（～10^{-2} Pa 程度）を使用しても、900℃以上でタングステン表面の酸化が見られた。照射後のタングステンは放射化しており、酸化タングステンとなると蒸気圧が高くチャンバー内を全面的に汚染してしまう恐れがある。

このため、表面酸化を抑えた上で、高温での高 S/N の信頼性の高い測定を可能とするプロトコルを開発する必要がある。

2. 測定装置、表面処理

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（ターボポンプは付属しておらず、ロータリーポンプのみ）。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 の範囲の赤外線を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）。熱拡散率 66mm^2/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。

しかしながら、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。昨年度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、φ10×1mm 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℃以上の高温に於いて測定した赤外線の波形が波打つ oscillation が見られた。これにより著しく測定の信頼性が低下し、大きく値がばらつく結果となった。グラフェンコーティングを厚くすることにより若干の改善が見られたが、900℃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、表面状態の変化が考えられた。

塗布したカーボンが酸化して飛んでしまうことが考えられたため、タングステン試料自体の酸化を抑える意味からも、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) を導入した。また、元々高純度アルゴンを使用していたため、超高純度アルゴン（京都帝酸）に変更し、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が、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。

3. 結果

超高純度アルゴンと希ガス精製装置の導入と、スプレーを 20push 程度と厚めに塗布したグラフェンコートにより、1200℃までの測定でもほとんど表面酸化は見られず、900℃までの測定波形は極めて良好であった。しかしながら 1200℃での測定では若干の波形の乱れが見られ、測定値にもばらつきが見られた。測定後の試料表面は黒化度が低下しており、依然若干の酸化が見られている。高温での Oscillation と表面酸化の問題は同じ原因であることが明らかになったため、今後表面状態の最適化と、チャンバー内への酸素ゲッター剤の導入など、改良を試みる。

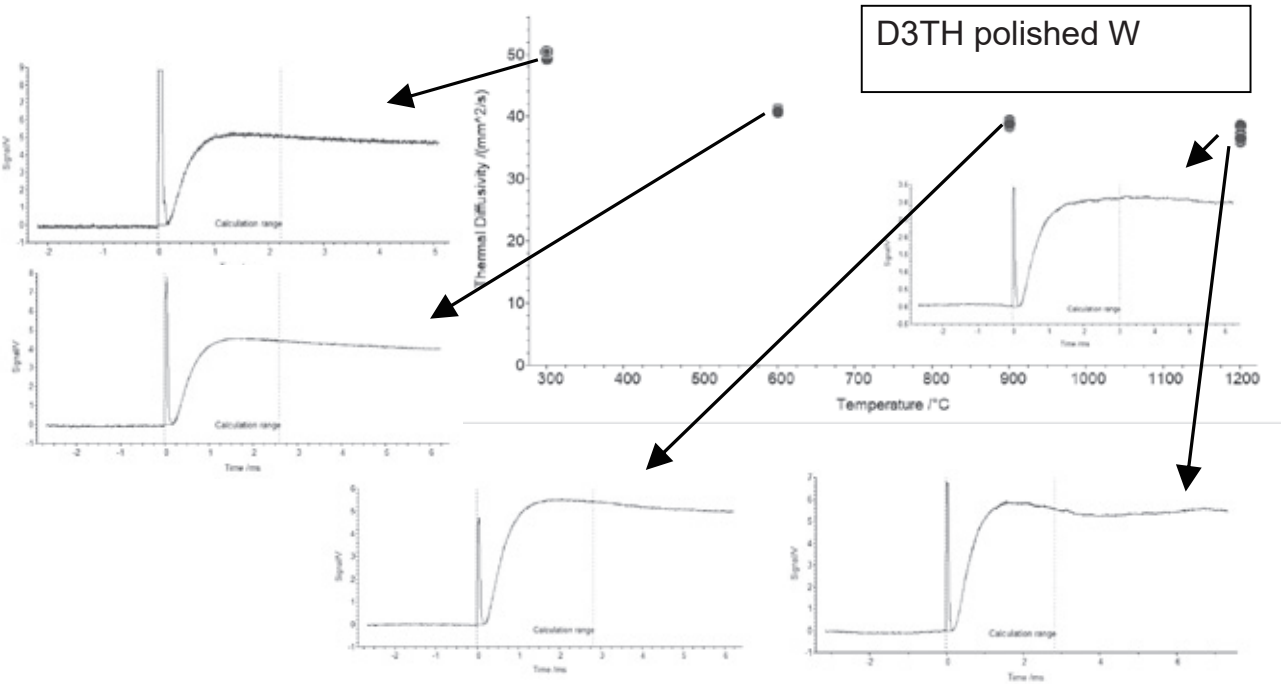


図 1 希ガス精製装置を使用するなど改良した測定系による純タングステンφ3×0.5mm 微小試料の測定結果

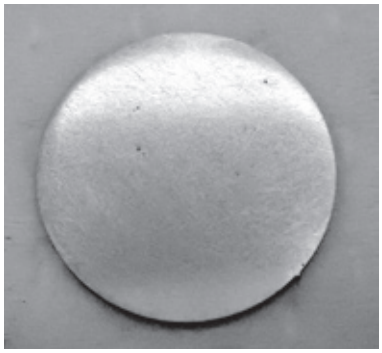


図 2 1200℃まで昇温後の純タングステンφ10×0.5mm 試料。コーティングは行わず表面酸化の確認を行った。

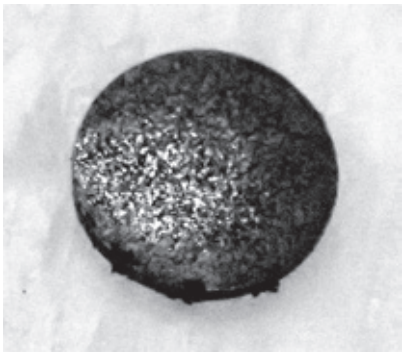


図 3 昇温前の、厚めにグラフェンコートしたφ3×0.5 純タングステン試料

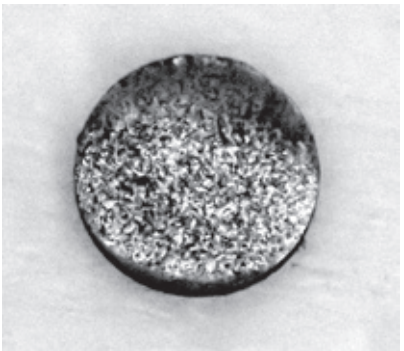


図 4 1200℃まで昇温後の図 3 の試料。若干のコーティング量の低下が見られた。

ZE2020A-13

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。

今回新たに開始した共同研究では、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唯一の 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。本年度については、この EPMA-SXES によって得られた結果について報告する。

2. 実験方法

$Cr_{23}C_6$ および $Cr_{23}C_6$ の一部の C を B に置換した $Cr_{23}(C,B)_6$ を作製した。 $Cr_{23}(C,B)_6$ の作製にあたっては、 Thermo-Calc を用いた平衡状態図計算を行い、単相に近い組成が得られる中で B 濃度が最も高くなる組成を探索し、$Cr_{23}(C,B)_6$ 中の C:B = 3:1 となる $Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ と決定した。次に、 各試料について構成成分の元素単体原料を秤量し、アーク溶解法でボタン状試料を作製した。 その後、 ボタン状試料より粉末試料およびバルク試料を作製した。作製した試料中の相を同定するために、X 線回折(XRD)測定および京大エネ研の電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による微細組織観察と元素マップ分析を行った。Cr 炭化物における各元素の化学結合状態に関する知見を得るために、EPMA に付属した軟 X 線発光分光装置(SXES)による分析を行った。

3. 実験結果および考察

アーク溶解後の試料に対する XRD および EPMA を実施したところ、Cr と C より $Cr_{23}C_6$ を主相とする試料と、B 添加によって $Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ を主相とする試料が得られたことが示された。EPMA 分析では更に、それぞれの試料の粒界にそって第二相が存在すること示されたが、XRD の結果も含めてこれらの第二相は極めて低い体積分率を示すことが確認された。

EPMA-SXES により、$Cr_{23}C_6$ および $Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ 試料や参照試料の Cr-Lα、 Cr-LL、C-Kα、B-Kα発光スペクトルを取得した(Fig.1)。図中には、参照試料である単体の Cr、C（Graphite）および B の発光スペクトルも示す。SXES のキャリブレーション前に取得したデータであるため、B の B-Kαピークの

エネルギーのデータベースからの若干のずれが見られるが、全て同一条件で測定したため、以下の議論には影響はない。Cr-Lαピークは、価電子帯から内殻ホールへの電子遷移に起因する軟 X 線の発光であり、$Cr_{23}C_6$ と $Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ ではスペクトル形状に差異が確認された。一方、 内殻電子から内殻ホールへの電子遷移に起因する Cr-LL では差異が確認されなかった。 C-Kαピークでは、炭化物間での差異が確認されなかった。 これは、$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ 中の B は，C の化学結合状態に影響を及ぼしていないことを示唆している。一方、B-Kα発光スペクトルの形状は分析試料ごとに明確に異なる。$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ の B-Kα発光スペクトルの形状やピーク位置は、純 B や Cr_2B のそれとも異なり、高エネルギー側の発光成分が著しく減じており、金属結合に関連する伝導帯に近い電子の状態密度が低くなっていることが示唆される。一方、$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ よりも B 濃度の高い Cr_2B では、高エネルギー側のフェルミ端近傍の発光がやや強くなっており、Cr の価電子や伝導電子の影響によって B の金属結合性が高くなっていることが示唆される。

以上の SXES 分析結果より、$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ では、Cr_2B よりも Cr-B 間の共有結合性が高くなっていると考えられる。$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ 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。

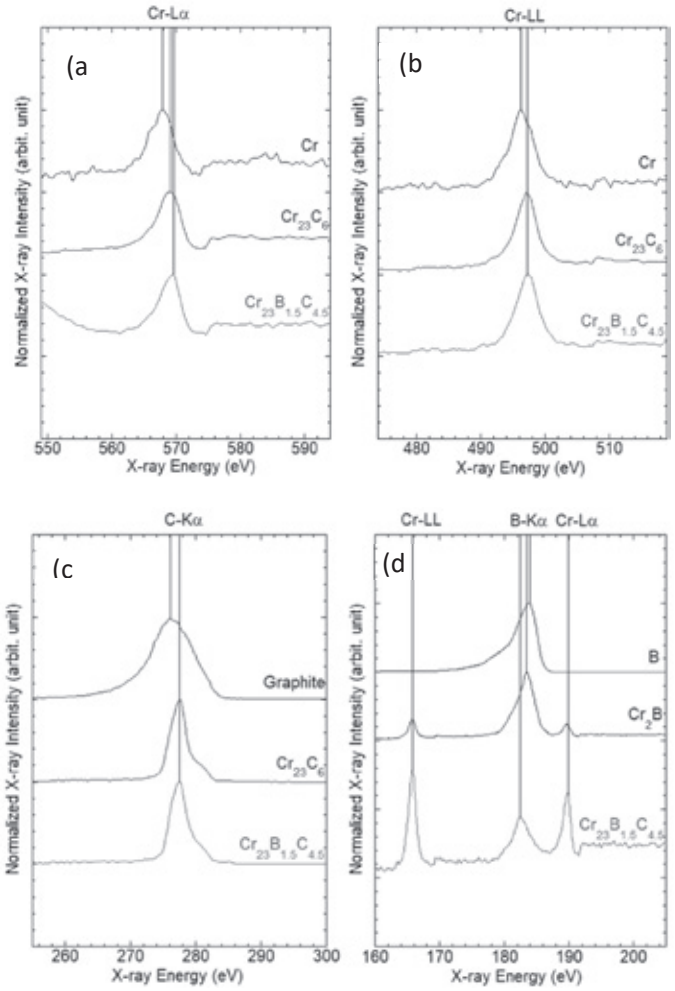


図 1　$Cr_{23}C_6$ と参照物質の B、C、Cr の SXES スペクトル。

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 $Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ に対して SXES 分析を行い、$Cr_{23}C_6$ の化学結合状態に及ぼす B の影響について調べ、以下の結論を得た。

- SXES 分析によって、$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ において、B 添加によって Cr-Lα 発光スペクトル形状が変化することが見いだされた。Cr-Lα 発光は価電子帯からの電子遷移に起因するために、Cr の化学結合状態が B 添加によって変化したといえる。
- $Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ の B-Kα 発光スペクトル形状や位置は、純 B や Cr_2B のそれとも異なり、高エネルギー側の成分が著しく減じた。このことは、$Cr_{23}B_{1.5}C_{4.5}$ において、B 添加によって Cr-B の共有結合性が高まったことを示唆し、機械的強度特性に影響を及ぼす原因であることを示唆している。

以上の結果について、今後 Wien2k を用いた DFT 計算による DOS や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に及ぼす影響について明らかにする予定である。

参考文献

[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.

ZE2020A-14

核磁気共鳴分光法を用いた相分離阻害剤による RNA 結合タンパク質の構造変化の解析

黒川理樹[1]，片平正人[2],

[1]埼玉医科大学医学部ゲノム基礎医学，[2]京都大学エネルギー理工学研究所

概要

1,6-hexandiol(1,6-HD)による相分離の阻害機構の解明を進めるために、1,6-HD と結合する新規タンパク質の探索を行った。ヒト HeLa 細胞の核抽出液中からビオチン化(bio-)1,6-HD に結合する画分を質量分析法で解析すると、beta-actin が同定された。現在、beta-actin による相分離阻害機構の解析を進めている。さらに、細胞中での beta-actin による相分離阻害の動態を明らかにしていきたい。

Inhibitory Activity of 1,6-hexanediol on the Phase Separation and Aggregation Induced by BISOX

To show inhibitory effect of 1,6-HD on phase separation and resulting aggregation or precipitation of TLS, we have exploited a BISOX-induced precipitation system. Treatment of NE with 100 μM BISOX effectively precipitated TLS at 4°C for 1 hour. The precipitates were detected by a Western blot with specific antibody against human TLS (Figure 1, lane 2-4). Then, addition of 1,6-HD as 10% solution to the BISOX reaction inhibited the precipitation, and at 15% of 1,6-HD, it inhibited the BISOX-induced TLS precipitation more effectively (Figure 1, lane 5 and 6). These data clearly indicate that 1,6-HD exerts inhibitory activity on the BISOX-induced phase separation and subsequent precipitation of TLS.

Identification of Biotinylated 1,6-HD (bio-1,6-HD)

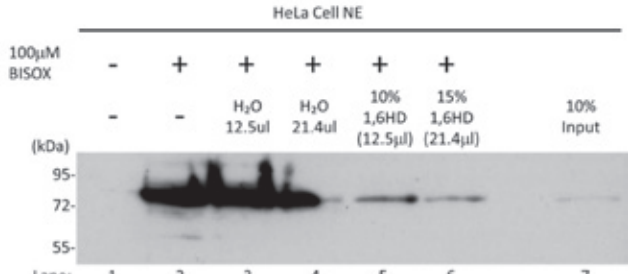


Figure 1 Inhibitory activity of 1,6-hexanediol on the phase separation and aggregation induced by BISOX. The samples of these lanes are depicted the top of the gel image. NE (50μl) was added to each lane.

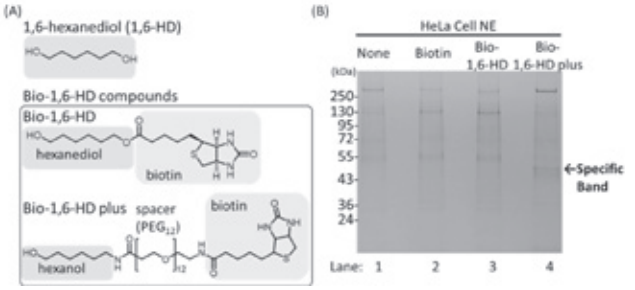


Figure 2 Identification of bio-1,6-HD plus-bound proteins in NE with the affinity chromatography. (A) Structural formula of 1,6-HD, Biotinylated 1,6-HD (Bio-,1,6-HD), and Bio-1,6-HD plus. (B) The lanes contain bio-1,6-HD compounds shown at the top of the lanes. Fifty μg of biotinylated compounds was added to each reaction.

Bound Proteins in NE with the Affinity Chromatography

Next we attempted to capture molecules that are directly bound with 1,6-HD in NE. For this purpose, an affinity chromatography with biotinylated 1,6-HD (bio-1,6-HD) need to be established with synthesis of bio-1,6-HD (Materials and Methods, Figure 2A). At a first experiment, any significant binding was not detected on a SDS-PAGE gel of CBB staining with a protocol containing steps of incubation of pre-bound bio-1,6-HD on magnetic beads containing streptavidin with NE. Then, we designed bio-1,6-HD with spacer molecules, biotinylated PEG (polyethylene glycol)12-NH-hexanol (bio-1,6-HD plus, Figure 2A). Then, we set reactions with NE with bio-1,6-HD and bio-1,6-HD plus (bio-1,6-HD compounds). During the incubation, the bio-1,6-HD compounds are supposed to bind to molecules contained in NE. Then, the reactions of bio-1,6-HD compounds and NE were incubated with the streptavidin magnetic beads to separate the molecules bound with bio-1,6-HD compounds. The protein fractions bound-bio-1,6-HD compounds on the magnetic beads were boiled to release the proteins to analyze with a SDS-PAGE gel. The SDS-PAGE gel with CBB staining indicated a specific protein band at the lane 4 of bio-1,6-HD plus (Figure 2B). The band was excised as a peace and analyzed for

mass spectrometry. This experiment demonstrated that the band should be human beta actin. It should be cautious to see if the binding of the 1,6-HD plus to beta actin is specific or not, because beta actin, a cytoskeleton protein, is ubiquitously expressed and also extremely abundant in all kinds of eukaryotic cells.

Confirmation of Beta Actin Binding to Bio-1,6-HD Compounds with Specific Antibody Against TLS of a Western Blot

Further analysis of the bound fraction from the affinity chromatography of bio-1,6-HD compounds with NE has been executed. Western blot experiments with antibody against beta actin detected firm signal from the sample with the fraction from the affinity chromatography, indicating that bio-1,6-HD plus should specifically bind to beta actin (Figure 3, lane 4).

We designed bacterial expressed beta actin binding assay with GST-human beta actin. GST-beta actin in reactions was incubated with bio-1,6-HD compounds. After the incubation, the Western blot detected specific signal on the lane of bio-1,6-HD plus, indicating that GST-beta actin binds to bio-1,6-HD plus (Figure 4, lane 4). These data confirm that the interaction of bio-1,6-HD plus with beta actin in NE should be functional, although we need to have more experiments to examine biological significance of binding of 1,6-HD to beta actin to know physiology of beta actin in living cells. This will prompt us to obtain a whole figure of contribution of beta actin to regulation of phase separation in cells.

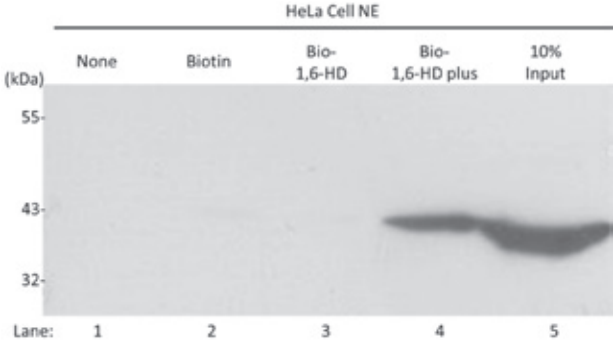


Figure 4　Confirmation of beta actin binding to bio-1,6-HD plus with specific antibody against beta actin of Western blot

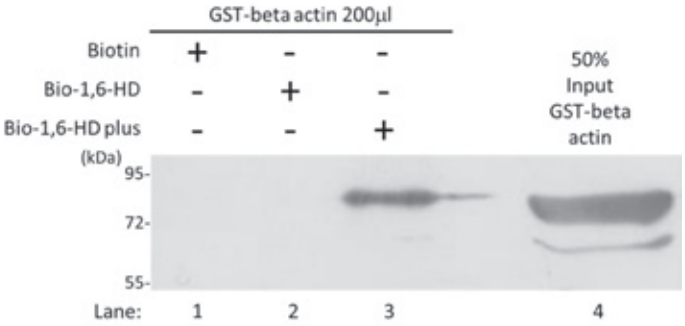


Figure 3　Confirmation of the GST-beta actin binding to bio-1,6-HD compounds with Western blot using beta actin antibody. Fifty μg of biotinylated compounds was added to each reaction.

[論文発表リスト]

1. Ryoma Yoneda, Naomi Ueda, Kousuke Uranishi, Masataka Hirasaki, Riki Kurokawa, “Long noncoding RNA pncRNA-D reduces cyclin D1 gene expression and arrests cell cycle through RNA m 6 A modification”, Journal of Biological Chemistry, Vol.295,5626-5639, Mar. 12, 2020, 発行済
2. Naomi Ueda, Yuki Hirose, Ryoma Yoneda, Toshikazu Bando, Riki Kurokawa, “Potential Inhibitor Against Phase Separation, 1,6-hexanediol Specifically Binds to Beta Actin in Nuclear Extract of Human Cell Line”, Biomedical Sciences, Vol.6,88-97, Nov. 4, 2020, 発行済
3. Nesreen Hamad,Tsukasa Mashima, Yudai Yamaoki, Keiko Kondo, Ryoma Yoneda, Takanori Oyoshi, Riki Kurokawa, Takashi Nagata, Masato Katahira, “RNA sequence and length contribute to RNA-induced conformational change of TLS/FUS”, Scientific Reports, Vol.10, 2629, Feb. 14, 2020, 発行済
4. Nesreen Hamad, Hiroki Watanabe, Takayuki Uchihashi, Riki Kurokawa, Takashi Nagata, Masato Katahira, “Direct visualization of the conformational change of FUS/TLS upon binding to promoter-associated non-coding RNA”, Chem Commun, Vol.56, 88-97, Jul. 05, 2020, 発行済

[口頭発表リスト]

(招待講演)

黒川 理樹, “相分離・凝集体形成の抑制因子 1,6-hexanediol の作用機構と生理的意義の解明”, 招待講演（国際）の参加者総数概数 315 名, 分子生物学会, 2020/12/03, オンライン,

(ワークショップオーガナイザー)

黒川 理樹 (埼玉医科大学),椎名 伸之 (生命創成探究センター・基礎生物学研究所) ,ワークショップ 2PW-02 “ディスオーダー領域が生み出す多様な生命現象の解明 -構造をとらない Intrinsically Disordered Region (IDR)タンパク質の分子生物学-”, 参加者総数 315 名, 分子生物学会, 2020/12/03 15:30～18:00, オンライン,

ZE2020A-15

原子炉構造材の強度劣化評価に資する照射欠陥–転位相互作用の研究

福元謙一[1]，馬渕貴魁彰[2]，藪内聖皓[3]

[1]福井大学附属国際原子力工学研究所
[2]福井大学大学院工学研究科，[3]京都大学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。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。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 によるミ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評価と考察を行った。

2．実験方法

試料は、京都大学エネルギー理工学研のアーク溶解炉で作製した SUS316 鋼のモデル合金 Fe-17Cr-12Ni-0.96Si 合金を用いた。を用いた。 試料片形状は、12×3×0.5mm の板状である。イオン照射をする面はバフ研磨を行い、真空熱処理炉にて 1100℃、4×10^{-4}Pa 以下の真空度で 2 時間溶体化処理した。SRIM コード計算から飛程と損傷量を求めた。京都大学エネルギー理工研 DuET 施設にて Fe^{3+}イオンを加速電圧 6.2MeV、200℃の条件で 6.7dpa 照射した。250℃～550℃で 50℃ごとに 0.5h の照射後焼鈍を実施。超微小硬さ試験の押し込み深さは 300nm とした。FIB を用いて、表面から深さ 2μm 程度までの領域を切り出し、マイクロサンプリングを行い、TEM で観察を行った。同様に FIB を用いて、APT 測定用の針状の試料を作製し、APT 測定は電圧パルスモードで実施した。

3．　結果・考察

3．1　超微小硬さ試験

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℃焼鈍まで硬化が進行、400℃焼鈍から回復が顕著となり、550℃焼鈍では照射硬化の 84％回復した（図 1）。

3．2　TEM 観察

各欠陥の数密度とサイズを測定した。ブラックドットは焼鈍に伴い徐々に、サイズの増大がみられ、密度は 350℃焼鈍までほぼ一定であり、400℃焼鈍以降で大きく減少した。フランクループの密度は 350℃焼鈍で最大となり、400℃焼鈍で大きく減少した。また、550℃焼鈍でフランクループは完全ループに変化した（表 1）。

3．3　APT 観察

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℃焼鈍により Ni-Si クラスタの数密度の低下、500℃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（表 1）。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。

3．4　Ni-Si クラスタの障害物強度 α 算出

照射欠陥の密度とサイズからオロワンの式を用いて硬化量を算出した。それぞれの硬化量は 2 乗和で足し合わせる。降伏強度は超微小硬さ試験の結果より換算を行った。降伏強度増分と照射欠陥による硬化量の差分を Ni-Si クラスタによる硬化量とする。求まった Ni-Si クラスタの硬化量より障害物強度 α_{clst} を算出した。計算の結果、α_{clst}＝0.029 となり、Ni-Si クラスタの硬化寄与は照射後～450℃焼鈍では硬化量全体の約 5 割を占めた（図 2）。

照射後材の 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 が増大すると仮定し、計算を行った。フランクループに Ni,Si 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。
計算の結果、β＝1.18, α_{clst}＝0.026 となった。フランクループの障害物強度 α_L は実質 0.47 となる。β＝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（図 3）。

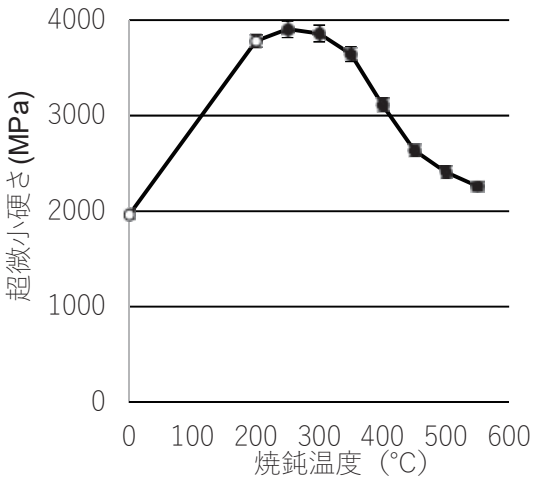


図 1　超微小硬さ

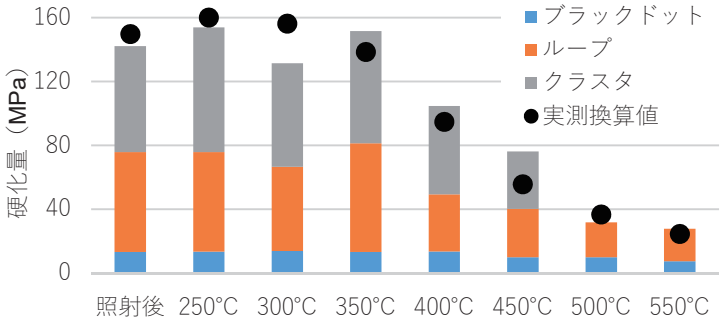


図 2　各欠陥の硬化量

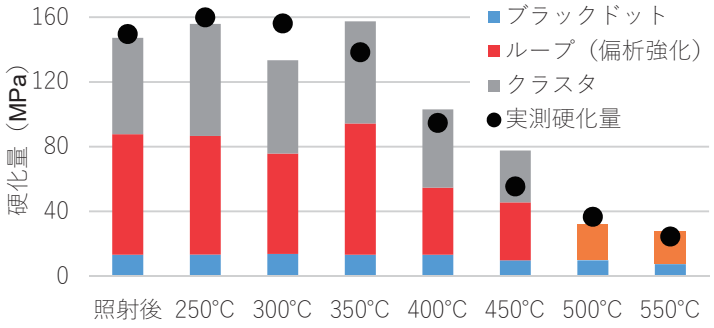


図 3　各欠陥の硬化量（ループ偏析考慮）

表 1　各欠陥の密度とサイズ

		照射後	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C
ブラックドット	平均密度（$10^{20}/m^3$）	11.3	10.6	10.2	10.9	8.4	5.1	3.1	1.5
	平均直径(nm)	3.2	3.5	4	3.3	4.6	4.2	4.8	5.4
フランクループ 550°Cのみ完全ループ	平均密度（$10^{20}/m^3$）	9.5	17.7	14.3	19.9	6.1	5.6	1.2	2.6
	平均直径(nm)	21.7	11.4	10.4	12.2	11.4	9.1	16	10.3
Ni-Si クラスタ	平均密度（$10^{24}/m^3$）	1.8	2.6	1.9	2.1	1.4	0.6	-	-
	平均直径(nm)	2.5	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	-	-

ZE2020A-16

低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究

野澤貴史[1]，安堂正己[1]，谷川博康[1]，俞 周炫[1]，檜木達也[2]，森貞好昭[3]，藤井英俊[3]，
林 慶知[2]，橋冨興宣[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]大阪大学接合科学研究所

1. 背景と目的

核融合炉内環境では、プラズマからの高エネルギー中性子が構造材料中に損傷を与え、材料特性に少なからず変化を及ぼすことが予見されている。このため原子炉で中性子照射された材料からの照射特性データの整備は重要な項目の一つとなっている。一方で、材料を構造体として使用するためには、適切な接合技術の利用が必須となる。TIG や EB 溶接などの代表的な接合法は溶融プロセスを伴うことから、焼戻マルテンサイト鋼においては接合部でのミクロ組織・強度の不均一性が生じやすい。近年、溶解を伴わない摩擦接合の適用が期待されている。例えば摩擦撹拌接合（FSW: Friction Stir Welding）や線形摩擦接合（LFW: Linear Friction Welding）はマルテンサイト鋼の変態点（A_1 点）以下での接合が可能であり、より母材に近い状態での接合が期待できる。最終的には照射環境下での特性評価が必要となるが、開発段階ということもあり、予備的な評価として照射後変化が他の接合材も含めた形で比較できれば、効率の良い技術開発につなげられることが期待できる。

今年度は、F82H 同士の FSW による接合材に加え、LFW での接合材も含め、300℃, 20dpa で自己イオン照射した試験片を対象に、接合部での照射後硬さ変化について母材 F82H 鋼との評価を行った。

2. 実験方法

供試材（母材）として用いたのは、低放射化フェライト鋼 F82H（Fe-8Cr-2W-0.2V-0.04Ta-0.1C）である。FSW 接合材は昨年度同様に F82H 薄板（厚み 1.5mm）に対して、WC-Co 製のツールを用いて A_1 点以下での接合に成功した材料を使用した。LFW 材は印加圧力 270MPa で摩擦接合した材料を用いた。FSW 接合材については摩擦撹拌部を、LFW 接合材は摩擦接合線を横断する様に試験片を切り出し、比較材の F82H IEA 母材と共に、機械研磨後 0.05μm アルミナ混濁液によるバフ研磨にて仕上げた。イオン照射実験は京都大学エネルギー理工学研究所の DuET にて、自己イオン（6.4MeV Fe^{3+}）を 300℃, 20dpa の照射量にて実施した。試験片形状、照射領域評価部については図 1 に示すとおりである。照射時の温度は予備試料に K 熱電対を取付、放射温度計と共に測定を実施した。照射後、接合部を中心に、微小硬さ測定を押込深さ 300nm 制御にて実施し、F82H 母材を含む照射前後での比較を行った。

3. 結果と考察

図 1 上側に FSW 材、下側に LFW 材について、接合方法の模式図と評価試験片の取出位置、照射領域、微小硬さ評価域をそれぞれ示す。FSW 材については主に撹拌接合部を、LFW 材については接合部を含む部位で評価を行った。右側にそれぞれ微小硬さの結果を示している。黒マークは未照射材の結果、白マークは 300℃, 20dpa 材での結果である。いずれの接合材も、照射硬化が生じていることが確認された。FSW 材はすべて接合部内であることもあり、ほぼ均等な硬さを示しており、LFW 材については、接合部と思われる付近（幅±0.2mm）で、僅かに硬さの上昇が見られたが、それ以外では大きな変化は見られなかった。参照材である F82H IEA 材の照射前後の硬さ変化量（ΔH）と比較すると、FSW 材では同等程度、LFW 材ではやや低い結果となった。図 2 には従来の TIG 接合による接合結果の例をまとめた。TIG 溶接では、溶金部、熱影響部（HAZ）、母材部と強度特性の相違が生じていることが分かる。今回の結果から、摩擦接合材では、接合部での強度の大きな相違が照射前後で生じないことや、溶接後の熱処理が不要である点で優れている。今後、接合条件の更なる最適化や、特に FSW 接合材では接合部と母材に渡る部分まで評価領域を広げての比較を行う予定である。

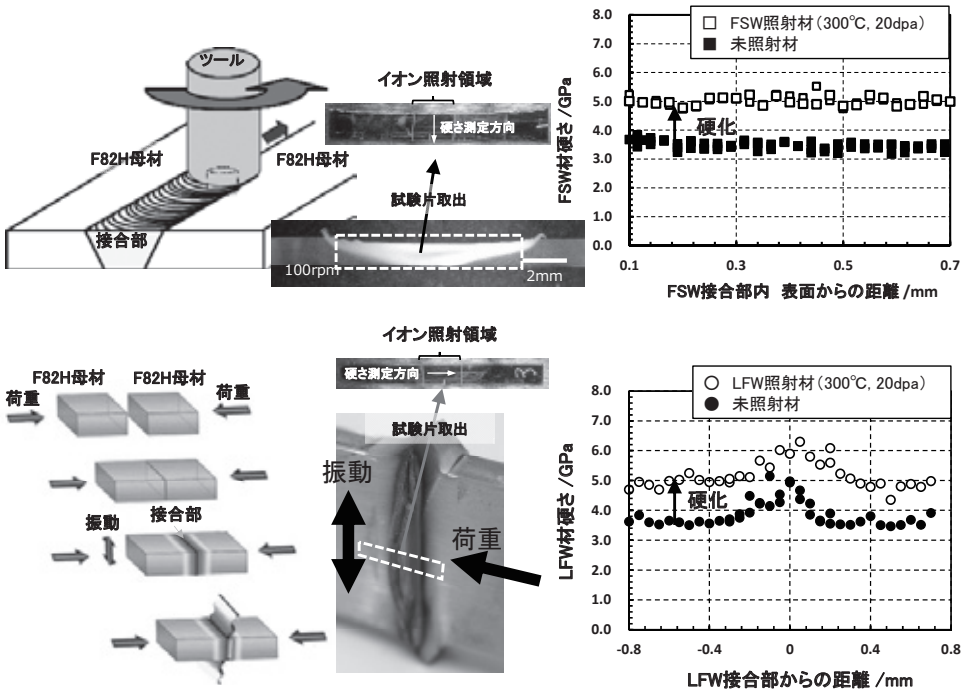


図 1　FSW, LFW[1]の接合法模式図と試験片取出位置及び照射前後での微小硬さの結果

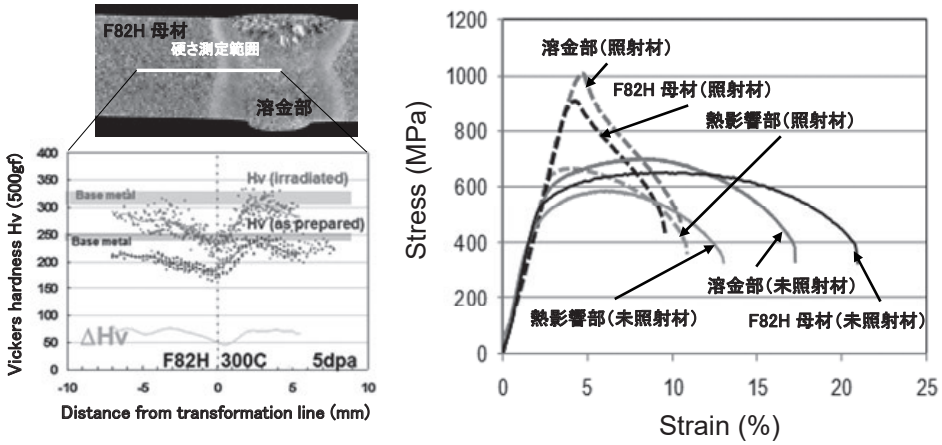


図 2　300℃, 5dpa 中性子照射された F82H TIG 溶接材の硬さ分布と応力-ひずみ曲線の例[2]

4. まとめ

低放射化フェライト鋼の摩擦接合部に着目し、DuET を用いたイオン照射実験による微細組織・特性安定性の評価を目的とし、今年度は FSW 接合材、LFW 接合材の照射前後での微小硬さ評価を実施した。本接合法では溶接材で見られる接合部での不均質性を低減できる可能性があることがわかった。

5. 発表リスト

[論文発表リスト]、[口頭発表リスト]　2020 年度はなし。

6. 参考文献

[1] Y. Aoki et al., Tetsu-to-Hagané Vol. 103 (2017) 422.
[2] H. Tanigawa et al., DOE/ER-0313/33, (2002), 92-98.

ZE2020A-17

高強度レーザーと構造性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]，井上峻介[2]，松井隆太郎[1]，上原直希[1]，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

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。この歳月は、複雑で多様な挙動を示すプラズマを、核融合点火を起こす温度に加熱し、それを安定に保持する（閉じ込める）困難さに起因するが、この間、プラズマに対する理解が大きく進展した。特に、磁場方式では、乱流輸送が支配する低い閉じ込め状態から高い閉じ込め状態に遷移する事象の発見がブレークスルーとなり、レーザー方式でも、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た。この領域のレーザーに照射された物質は電子の相対論効果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ッ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 10G 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上回って一定時間、閉じ込めることができれば、応用研究の自由度も格段に広がることを意味している。トカマクやヘリカルは、外部コイルによるデザインされた磁場によって“閉じ込め”を実現しているが、高エネルギー密度プラズマにその概念はない。本研究は、この高エネルギー密度プラズマに対して“閉じ込め”の概念を導入するこれまでにない試みである。その方法として、トカマクやヘリカルと同様な磁場を印加したり、等価な磁場をプラズマの自己組織化過程を利用して発生したりすることが考えられる。ここでは、それを実現するターゲットとして、サブ μm レベルのロッド（円柱）集合体に高圧ガスを導入した混合系（構造性媒質）を考案するとともに、これに集光強度が $10^{19\text{-}20}$ W/cm^2 のレーザーを照射するシミュレーションを行った。

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（構造性媒質）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 オーダであり、レーザービームの不安定性（ポインティングスタビリティ）が最大で数 10 μm であることを考慮すると、ロッドの直径 0.5-1.0 μm に対して、ロッドの高さが 50 μm に達する高アスペクト比（高さ／直径 ~50-100）のロッド集合体を作製する必要がある。2018-2019 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を増やし、プラズマエッチング時の諸条件（電圧、サイクル数）を調べた。その結果、高アスペクト比のロッド集合体の作製が可能となる条件を見つけだすことに成功した。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。図 1 (a), (b)は、それぞれロッドの直径が 1.0 μm、0.5 μm の場合を示しており、上段はロッド軸方向、下段はロッドの側面方向から撮影したものである。いずれの場合も、高さが 40-50 μm の高さのロッド集合体が作製されている様子が確認できる。ここで、図 1(a)に示すターゲット

は、レーザーパルスとの相互作用領域を確保するために 80 μm 四方の領域にロッドを配置する一方、ロッド集合体中に形成される電流回路、および生成磁場の存在領域を考慮し、20 μm 四方程度のアイランド型にロッドを配置している。

また、ロッドの直径が小さくアスペクト比が高い場合、エッチングによりロッド集合体の外周を形成するロッドの一部が倒壊することが確認されており、さらにレーザーダイシング（基板上に複数作製されたターゲットをレーザー照射に最適な大きさに切り分ける作業）によりダイシング面（切断面）近傍に存在するロッドが融解して構造が変化していることが分かった（図 1 上段）。そのため、ダイシング後のロッド集合体を、電子顕微鏡を用いて側面方向から観察した結果、図 1 下段に示すように、ロッドの先端部分はダイシングの影響で融解していたが、レーザーの照射位置近傍（ロッドの中央付近、図 1 中の黄色丸印参照）はダイシング後もロッドの形状を保っていることが確認できた。

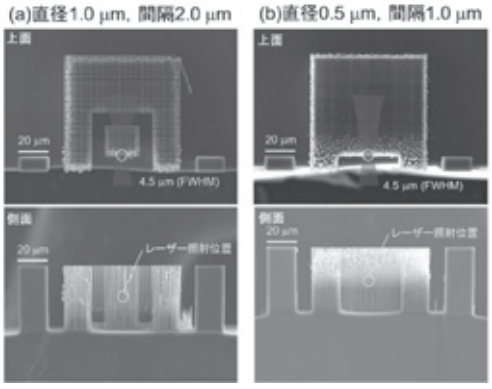


図 1　シリコンロッド集合体の SEM 画像。上段はロッド軸方向（上面）、下段はロッド側面方向から撮影。(a), (b)はそれぞれ直径 1.0, 0.5 μm、ロッド間隔 2.0, 1.0 μm で配列、ロッドの空間充填率は等しい（~0.2）。

2-2. 相互作用シミュレーション：ロッド集合体は、側面方向の表面積が上面方向と比較して大きいため、レーザー照射されたロッドの電子温度、および、イオンの膨張速度は、レーザー照射方向（レーザーエネルギーを付与する方向）によらず、側面方向に常に大きい値を持つことが予想される。この仮説に基づき、相対論的電磁粒子コード EPIC3D を用いて、基板の効果を取り入れたロッド集合体と高強度レーザーとの相互作用を模擬する 3 次元シミュレーションを実施した。具体的には、図 2(a)に示すように、単一シリコンロッド（側面（x, z）方向に周期境界条件を課すことでロッド集合体を表現）にパルス幅 40 fs で集光強度 10^{19} W/cm^2 の高強度レーザーを上面方向（+y 方向）から照射した。その結果、図 2(b)に示すように、イオンの運動量は上面方向と比較して側面方向（z 方向）に大きな値を持つことが分かった。また、側面方向に照射した場合でも、イオンの膨張速度はやはり側面方向に大きくなることが確認できた。2021 年 3 月に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予定であり、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。

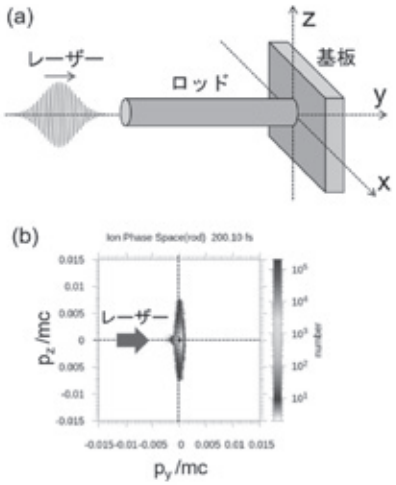


図 2.(a)シリコンロッド集合体に高強度レーザーを照射する 3 次元シミュレーションの模式図、(b) ロッドイオンの運動量の空間分布図。

［口頭発表リスト］

1. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, “Quasimonoenergetic protons driven by CSBA (converging shock-induced blow-off acceleration) in a micron-scale hydrogen cluster”, 50 participants, International conference on HIGH ENERGY DENSITY SCIENCES 2020, 2020.4.20-24, online, 招待講演
2. 岸本泰明，松井隆太郎，深見一弘，坂口浩司，福田祐仁，今寺賢志、「高強度レーザーと構造性ターゲットとの相互作用による高エネルギー密度プラズマ生成とその特性① ―背景の物理と展開―」、日本物理学会 2020 年秋季大会、2020.9.8、online
3. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, “Study of the underlying physics of CSBA (Converging Shock-based Blow-off Acceleration) and the extension to two-dimensional rod/string configuration”, 50 participants, 4th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, 2020.10.26, online, 招待講演
4. 岸本泰明，松井隆太郎，増井英陽，今寺賢志、「高強度レーザー駆動の相対論プラズマの凍り付きと非断熱的な無衝突衝撃波構造の形成」、第 37 回プラズマ・核融合学会年会、2020. 12. 2、online

ZE2020A-18

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

天候や時間帯によって発電量が大きく変動する太陽光エネルギーを有効に利用するためには，高性能な大型の定置用蓄電池が必須である．Na の資源は Li のそれとは異なり海水中にほぼ無尽蔵に遍在するため，ナトリウムイオン電池（NIB）は定置用蓄電池への応用が期待されている．その負極材料として約 320 mA h g^{-1} の可逆容量を示すハードカーボンの研究が主流であるが，電池の高エネルギー密度化のためにはより多くの Na を吸蔵－放出できる材料が必要である．リン（P）およびスズ（Sn）はそれぞれ 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，充放電時の体積変化が大きい．また，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激に減少する問題を抱える．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室温において優れた性能を発揮することをこれまでに見出してきた[1-4]．その要因として，Sn_4P_3 が充放電により P 相中に Sn 粒子が分散した組織を形成し，Sn 相が P 相の乏しい導電性を補い，一方で，P 相が Sn 相の凝集を抑制したことが考えらえる．ただし，長期サイクル後ではやはり Sn 粒子の凝集が進み容量衰退を招いてしまう問題があった[3]．そこで，本研究では，Sn_4P_3 に対し第三元素を添加し，Sn 粒子間の接触を抑制することで問題の解決を試みた．

2. 実験

Sn と P 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 として 10 時間のメカニカルアロイング処理を行い，Sn_4P_3 を得た．その後，第三元素 *M*（Si，In，Sb もしくは Bi）を Sn_4P_3 : *M* が重量比 70:30 となるように加え，2 時間の混合処理をした．この三元系化合物（70 wt.%）を 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 Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]（20:80 mol.%，C_3C_1pyrr：*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 100 mA g^{-1}，温度 303 K の条件で実施した．キャラクタリゼーションとして，作製した粉末の結晶相を確認するために X 線回折（XRD）測定を実施した．また，活物質の反応メカニズム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．充放電サイクル後の活物質の微細構造を調べるため透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った．

3. 結果と考察

第三元素として Sb を Sn_4P_3 に添加して調製を行った試料の X 線回折測定において，出現した回折ピークは Bi_3Se_4 型構造の Sn_4P_3 および As 型構造の単体の Sb の標準データと一致した．このことより，調製した試料が Sn_4P_3 と Sb の混合相（Sn_4P_3/Sb）であることを確かめた．Si，In，Bi を用いた場合も同様の混合相であることを確認した．

Fig. 1 は Sn_4P_3 に種々の元素を加えて作製した電極の充放電サイクルにともなう放電（Na^+放出）容量の推移を示す．比較のため，第三元素を添加していない Sn_4P_3 負極の結果も併せて示す．Sn_4P_3 負極は 600 mA h g^{-1} の高容量を示すものの 70 サイクル付近より容量を失ってしまうことを確認した．第三元

素として Si もしくは In を添加した場合は，初期 30 サイクルの間に急激に容量を失い，乏しいサイクル寿命しか示さなかった．Sn_4P_3 に Bi を添加した場合は，サイクル性能に多少の改善が見られたものの，150 サイクル程度までに Sn_4P_3 負極と同程度にまで容量が減少してしまうことがわかった．これに対し，Sn_4P_3/Sb 負極の場合は初期の容量衰退が見られず，550 mA h g^{-1} の高い容量を Sn_4P_3 負極よりも 130 サイクル以上長く維持する良好な性能を発揮することが明らかとなった．Sn_4P_3/Sb 負極に対する CV 測定の結果，単体の Sn，P および Sb がそれぞれ Na を吸蔵－放出する反応のピークが確認された．

Fig. 2 は初回充放電後の Sn_4P_3/Sb 負極に対して TEM 観察を行った結果を示す．非晶質的な P のマトッリクス中に結晶性の Sn および Sb のナノ粒子が分散していることを確認した．このことより，Sb が Sn 粒子の間に存在することでその凝集を効果的に抑制できたためサイクル性能を改善できたものと考えられる．

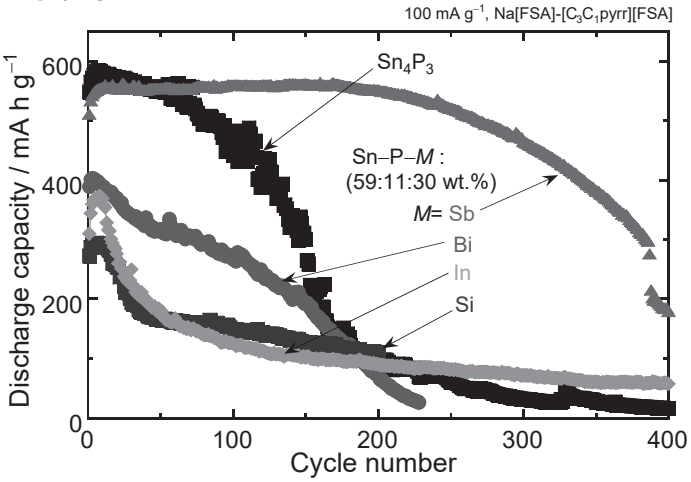


Fig. 1 Cycling performances of Sn−P−*M* electrodes in ionic liquid electrolyte of NaFSA/Py13-FSA.

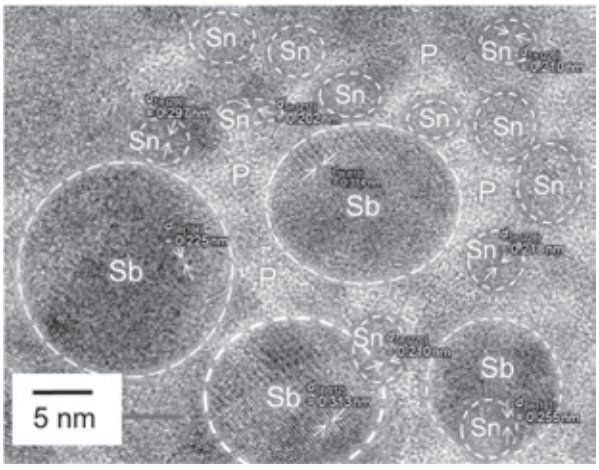


Fig. 2 Transmission electron microscopic image of Sn−P−Sb after the first desodiation.

References
1) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139.
2) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 306.
3) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, *Green Energy & Environment*, **4** (2019) 121.
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」について

[論文発表リスト]

[1] H. Usui, Y. Domi, N. Takada, H. Sakaguchi, “Reaction Mechanism of Indium Antimonide as a Sodium Storage Material”, *Cryst. Growth Des.*, **21** (2021) 218. 発行済み

[口頭発表リスト]

[2] 高田奈緒人，薄井洋行，道見康弘，増森隼太，坂口裕樹，“ナトリウム二次電池用希土類－アンチモン合金コンポジット負極の創製”，第 36 回希土類討論会，2A-08，令和 2 年 5 月 19 日，［ウェブサイト開催］

[3] 高田奈緒人，薄井洋行，道見康弘，増森隼太，坂口裕樹，“ナトリウムイオン電池用希土類－アンチモン合金コンポジット負極の創製”，第 9 回 JACI/GSC シンポジウム, B-27, 令和 2 年 6 月 10 日，［ウェブサイト開催］（ポスター）

[4] H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, “The Reaction Mechanism of InSb Anode for Na-Ion Batteries”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE2020A-18, 令和 2 年 9 月 15 日，［ウェブサイト開催］（ポスター）

[5] 高田奈緒人，薄井洋行，道見康弘，坂口裕樹，“Sn-P-Sb 三元系化合物からなる電極のナトリウムイオン電池負極特性”， 第 61 回電池討論会，1E06，令和 2 年 11 月 18 日，［ウェブサイト開催］

ZE2020A-19

中赤外域に現れるプラズマ振動を利用して解き明かす環境半導体マグネシウムシリサイド単結晶の光励起キャリアダイナミクス

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

マグネシウムシリサイド(Mg_2Si)は豊富に埋蔵される元素からなり環境汚染等の影響も小さいことから環境半導体と呼ばれている。この化合物はバンドギャップエネルギー約 0.6 eV の間接遷移型半導体であり、赤外光照射で電気伝導性が現れることから既存の半導体にかわる新たな赤外線受光素子として実用化が期待されている[1]。従って、Mg_2Si において光励起による自由キャリアの生成から消失に至るまでの一連の光電変換を詳しく調べることは基礎と応用の両面において重要な意義を持つ。光励起キャリアが基底状態へと移行する際には、拡散・散乱・再結合・捕獲等の複数の過程が段階的に進行する。この緩和過程を追跡できれば、光電変換過程を最適化する手がかりを得ることができる。そのためには、光励起キャリアの動的過程を調べなければならない。中赤外領域から遠赤外領域に現れるプラズマ振動は自由キャリアの挙動を反映するので、光励起によって生ずるキャリアの様子を追跡する上で良い指標となる。この場合、中赤外領域を広くカバーできる自由電子レーザーは最良のプローブ光源であり、これを用いたポンププローブ分光は接触電極による影響を受けずに自由キャリアの挙動を追跡できる実験方法である。本研究では、Mg_2Si 結晶を用いてポンププローブ分光を行い、主に光励起で生じた伝導電子の緩和過程を調べた。

2. 実験

Mg_2Si 単結晶は垂直ブリッジマン法によって高温融液から育成した。粉末 XRD 測定によって単相であることを確認した。その単結晶片を切り出してクライオスタットに取り付け真空中に設置し 10 K に冷やした。ポンププローブ分光の実験では、ポンプ光に YAG レーザーシステムの基本波(1.17 eV)を用い、プローブ光に自由電子レーザーの中赤外光(約 80-170 meV)を用いた。YAG レーザーのパルス幅は約 5 ns であり、自由電子レーザーのマクロパルスのパルス幅は約 2 μs であった。ポンプ光とプローブ光の繰り返し周波数は 1 Hz であった。プローブ光は試料を透過した後、高速パイロ検出器で検知して、その出力信号をトランスインピーダンスアンプで増幅し、ポンプ光の有無による出力波形の変化をデジタル・オシロスコープで観察した。吸収スペクトルを測定する前に、吸収強度の変化をモニタしてパイロ検出器が出力飽和しないようにポンプ光とプローブ光の出力を調整した。

3. 結果と考察

Mg_2Si 結晶にポンプ光を照射した直後、中赤外領域から遠赤外領域にむけて単調増加する吸収が現れる。図 1 には Mg_2Si 結晶の中赤外吸収スペクトルを赤丸で示す。実線は吸収強度が波長のマイナス二乗に従うように計算した結果である。一般に、自由キャリアの吸収は波長のマイナス二乗に従うことが知られている。この結果から、観測された吸収は光励起で作られた伝導電子による吸収であると考えられる。光励起によって生じた吸収の時間応答を調べた結果を図 2 に示す。測定はプローブ光の光子エネルギーを 93 meV に設定して行った。青線は寿命 320 ns を持つ単一指数減衰関数を用いて計算した結果である。プローブ光の光子エネルギーを変えても寿命の値に大きな違いは見られなかった。図 2 を見ると光励起から約 5 ns で吸収が現れる。この時間はポンプ光の立ち上がり時間とほぼ一致するので、光励起で伝導電子が生成される過程を調べることは困難である。吸収強度が減少する様子は

単一指数減衰関数に従う。この結果は、光励起で生じた伝導電子の緩和がある一つ物理過程に支配されることを示唆する。既に述べたように、キャリア寿命を左右する主要な過程として、拡散・散乱・再結合・捕獲が考えられる。これらの中から、光励起で生じた伝導電子の緩和を支配する過程を決めるのは容易ではない。今後は、試料温度などの条件を変えて中赤外吸収をできる限り多くの光子エネルギーで測定し、光励起キャリアの緩和を支配する過程を解き明かしたい。

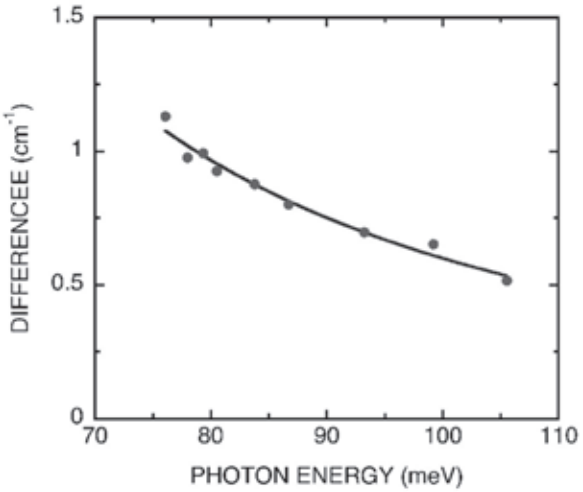


図 1：Mg_2Si 結晶の吸収スペクトル。実線は波長のマイナス二乗を仮定して計算した。

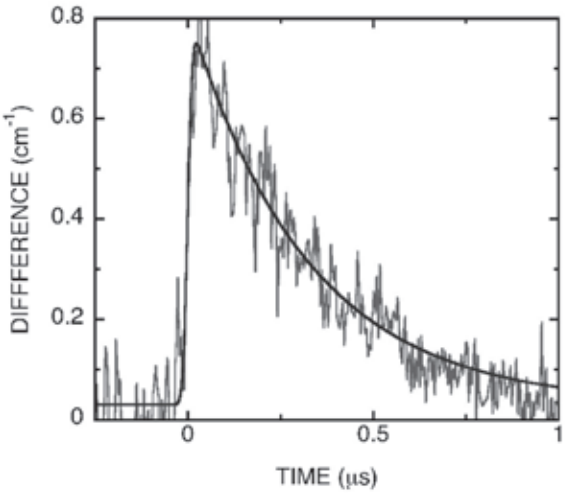


図 2：Mg_2Si 結晶の吸収変化の時間応答。青色の実線は寿命 320 ns の寿命の単一指数減衰関数を仮定して計算した。

参考文献

[1] H. Udono, H. Tajima, M. Uchikoshi, and M. Itakura, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 07JB06 (2015).

ZE2020A-20

中赤外自由電子レーザーによるバイオマス関連物質の超効率的分解反応の開拓

川﨑平康[1]，全 炳俊[2]

[1]東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター

[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

近年の環境破壊の要因の一つとして、木質系バイオマスのリグニンやセルロースなどの炭化水素系高分子が有効に活用されず森林伐採が繰り返され二酸化炭素排出を招いている点が挙げられる。リグニンは地球最大の木質系バイオマスであり、リグニンを分解できれば抗酸化作用をもつ医薬品の原料ポリフェノール類が得られるだけでなく、バイオマスのリサイクル技術の開発にも結び付く。本研究では、赤外自由電子レーザー(FEL)を用いてリグニンを効率的に分解する方法を開発することを目的とした。

2. 実験方法

リグニン粉末を市販品から入手し、赤外吸収スペクトルを測定して FEL の照射波長を決定した。試料を京都大学エネルギー理工学研究所に持参し、KU-FEL を試料に対して照射した。照射波長は、フェノール構造に含まれる H-C-O 変角振動波長 7.1 μm 及び C=O 伸縮又は C=C 伸縮振動波長 6.3 μm とした。発振エネルギー約 15 mJ のレーザー光を約 10 分間試料に照射した後、試料を基板に塗布し赤外顕微鏡を用いて解析した。

3. 結果及び考察

２つの波長を連続して照射することにより、1600 cm^{-1} 付近及び 1150 cm^{-1} 付近のピーク強度が大きく変化したことがわかった(灰色，矢印)。これらのスペクトル変化はリグニンに含まれる炭素―酸素結合を含むフェノール性骨格に構造変化が起きたことを示唆している。今後、多核 NMR を用いて詳細に構造解析を行う予定である。

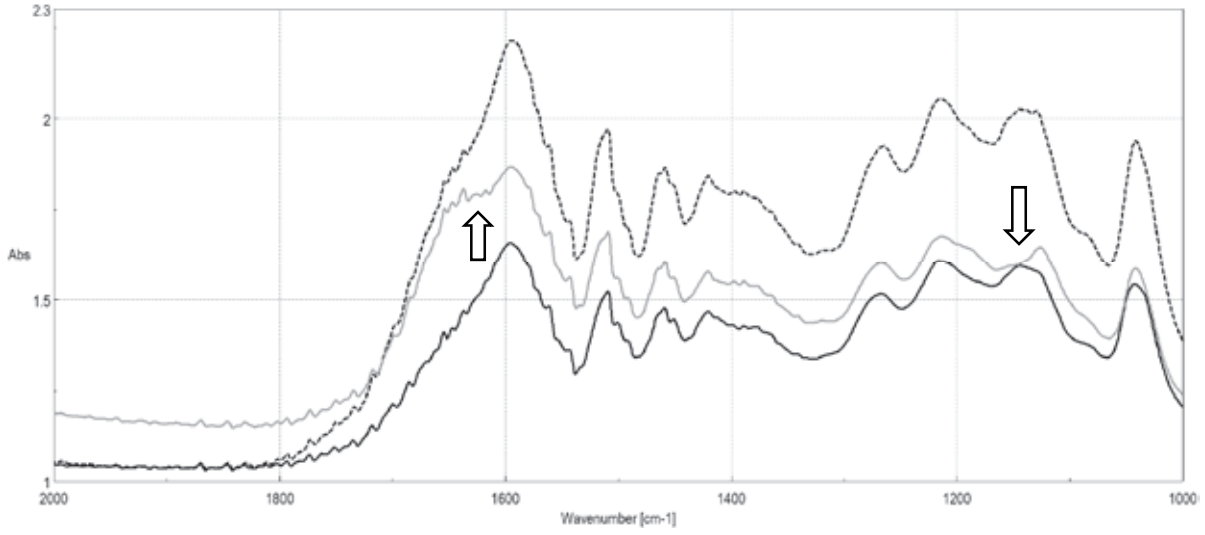


図 1　リグニンの FT-IR スペクトル

黒実線：非照射；黒点線：FEL 照射(波長 6.3 μm)；灰色：FEL 照射(波長 7.1 μm 続いて 6.3 μm)

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) Takayasu Kawasaki, Takeshi Sakai, Heishun Zen, Yoske Sumitomo, Kyoko Nogami, Ken Hayakawa, Toyonari Yaji, Toshiaki Ohta, Koichi Tsukiyama, and Yasushi Hayakawa “Cellulose Degradation by Infrared Free Electron Laser”, *Energy Fuels*, **34**(7), 9064-9068 (2020).

2) Takayasu Kawasaki, Heishun Zen, Kento Ozaki, Hironari Yamada,Kazumasa Wakamatsu and Shosuke Ito, “Application of mid-infrared free-electron laser for structural analysis of biological materials”, *J. Synchrotron Rad*., **28**(1), 28-35 (2021).

［受賞、プレス発表等］

アメリカ化学会のジャーナル表紙に採択された: Energy & Fuels | Vol 34, No 7 (acs.org)、July 16, 2020. Takayasu Kawasaki, Takeshi Sakai, Heishun Zen, Yoske Sumitomo, Kyoko Nogami, Ken Hayakawa, Toyonari Yaji, Toshiaki Ohta, Koichi Tsukiyama, and Yasushi Hayakawa,“Cellulose Degradation by Infrared Free Electron Laser”.

同論文は東京理科大学においてプレスリリースされた：赤外自由電子レーザー照射によりセルロースがグルコースに効率的に分解することを発見～グリーンプロセスとしてバイオエタノール生産などへの活用に期待～｜東京理科大学 (tus.ac.jp)、2020 年 6 月 29 日付

［口頭発表リスト］

1) 川﨑平康,“赤外自由電子レーザーの医療・産業応用に向けた基礎研究”招待講演　第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム　オンライン開催　参加者数約 100 名　2021 年 1 月 8-10 日
2) Takayasu Kawasaki, Takeshi Sakai, Yoske Sumitomo, Ken Hayakawa, Kyoko Nogami, Heishun Zen, Akinori Irizawa, Yasushi Hayakawa, “Laser Processing of Fiber Biopolymers by using Infrared Free Electron Laser Combined with ESI-MS Analysis”, American Society for Mass Spectrometry 2020 Reboot, Online, Poster, 2020 年 6 月 1-12 日
3) Takayasu Kawasaki, “Degradation of Cellulose Aggregate by using Infrared Free Electron”, The 11th Intentional Symposium of Advanced Energy Science, 招待講演　オンライン開催　参加者数約 100 名 2020 年 9 月 15 日

ZE2020A-21

Investigation of carotenoid synthesis and microbiome changes in shrimp gut upon feeding shrimp with combined pigmented and non-pigmented *Bacillus* spores

Anh Thi Van Nguyen[1], Yumiko Takatsuka[2], Nhung Thi Hong Le[1], Anh Phương Bui[1], My Thi Tran[3], Son Van Chu[1], Hao Thi Ngoc Vo[1], Tham Thi Nguyen[1], Huong Thi Thu Pham[1], Tuan-Nghia Phan[1], Anh Hoa Nguyen[3], Kenji. Yokota[4], Tsuyoshi Ohira[5], Fumihiro Yamane[6], Tomijiro Hara[2]

[1]Key Laboratory of Enzyme and Protein Technology, VNU University of Science, Vietnam National University Hanoi, [2]Institute of Advanced Energy, Kyoto University, [3]ANABIO Research & Development JSC, Vietnam, [4]Tokyo University of Agriculture, [5]Kanagawa University, [6]Mie Prefectural Fish Farming Center

The combined *Bacillus aquimaris* SH6 and *B. subtilis* SH23 at total dose of ≥ 1×10^6 CFU g^{-1} feed (5×10^5 CFU g^{-1} SH6 and SH23 spores each) exhibited cooperative probiotic effects: (i) in microbiome changes of the white-leg shrimp gut by improving live counts of SH6, total bacteria, and useful bacterial species in the shrimp gut; (ii) in promoting the body length, weight gain and growth rate of the white-leg shrimp compared to the control group. Expression of mRNA gene coding for SH6 phytoene synthase in shrimp gut was undetectable even astaxanthin level in shrimp gut of the SH6-23 group was increased at day 7 compared to the control.

Survival rate, body length and body weight were improved cooperatively in white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH6 and SH23 spores

For the first experiment conducted in white-leg shrimp at laboratory-scale, the body length, weight gain and growth rate of the white-leg shrimp of the SH6-23 group was promoted in time-course measurement, and at day 28 by 5.2% ($p < 0.05$), 18.7% ($p < 0.1$) and 8.6% ($p < 0.1$), respectively, compared to the control group (Fig. 1). The second experiment was conducted at low (1000 shrimp per m^3) and high density (3000 shrimp per m^3) for baby white-leg shrimp and the result showed that baby shrimp had significantly greater survival rate in SH6-23 group for both low (66.7%) and high density (79.3%) compred to the control group (low-density 44.4%; high-density 20.7%) (Table 1).

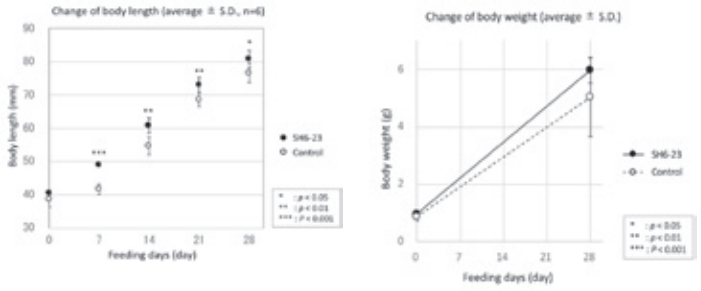


Fig 1: Changes of body length and weight of white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH6 and SH23 spores, compared to the control group without feeding spores

Table 1. Survival rate of shrimp after 28 days feeding with a combination of SH6-23 group compared to the control group

Group	Density	Number of shrimps		Survival rate (%)
		Day_0	Day_28	
Control	Low	45	20	44.4
	High	135	28	20.7
SH6-23	Low	45	30	**66.7**
	High	135	107	**79.3**

Improved live-counts of total bacteria and useful species in shrimp gut after 28 d feeding with a combination of SH6 and SH23 spores

The data of bacterial live-counts detected by colony-forming unit assay showed that the SH23 strain can reside and grow in the shrimp gut better than SH6 when shrimp was fed with individual spores. Upon feeding the shrimp with the combined SH6-SH23 spores, SH6 live-counts and total bacterial live-counts were both significantly improved (Table 2). Using New Generation Sequencing technology of 16S rRNA of bacteria isolated from shrimp gut, we could analyse the the diversity of gut microbiotome and our data both conducted in Japan side (Fig. 2) and Vietnam side (data now shown due to limited space) indicate that abundance of the useful species in shrimp gut was improved in the SH6-23 group, compared to the control.

Table 2: Live counts of bacteria in shrimp gut using colony forming unit assay

Live count (CFU g-1 feed)	Live count (CFU g-1 gut)			
Group	**Color *Bacillus***	**Non-color *B. subtilis* SH23**	***Other Bacillus sp.***	***Other Non-Bacillus sp.***
Control	NA	NA	5.2×10^3 (01 species)	2.6×10^6 (02 species)
SH6 (1×10^6)	NA	NA	8.8×10^3 (01 species)	2.4×10^6 (02 species)
SH23 (1×10^6)	NA	3.2×10^6	NA	1.2×10^4 (02 species)
SH6-23 (5×10^6 each)	SH6: 1.7×10^5	1.2×10^4	NA	3.6×10^6 (05 species)

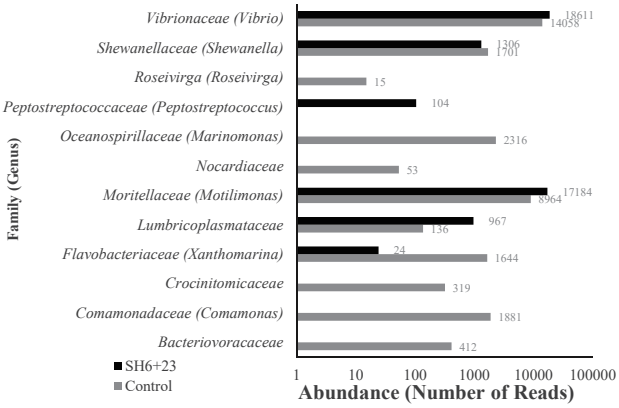


Fig. 2: Abundance (Normalized read counts) of core genera in shrimp gut fed with the SH6-23, compared to the control group.

Improved colour in *L. vannamei* after 28 d feeding with combined pigmented and non-pigmented *Bacillus* spores

The SH6-23 group demonstrated the highest red-colour score (23-25), followed by SH6 (22-23), and the negative control and SH23 group (20-21) in adult shrimp (Fig. 3A). This result showed that combined SH6 and SH23 spores improved shrimp red-colour score in a cooperative manner. However, with the experiment conducted with baby white-leg shrimp, shrimp in SH6-23 group both high and low densities just slightly redder than the control group (Fig. 3B). Unfortunately, expression of mRNA gene coding for SH6 phytoene synthase in shrimp gut was undetectable due to low level of mRNA isolable from germinated vegetative cells from spores colonized in shrimp gut (data not shown due to limited space), even we can detect higher astaxanthin level in shrimp gut at day 7 (Fig. 3C).

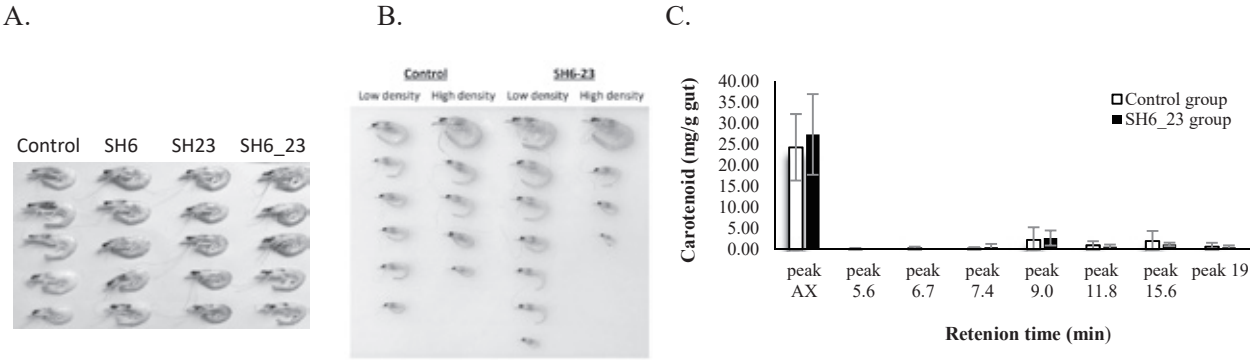


Fig. 3. Red-colour score of *L. vannamei* after 28 d feeding with SH6 and SH23 spores individually or in combination in comparison to the control group for adult shrimp (A) and baby shrimp (B); and carotenoid levels from shrimp gut of SH6-23 and control groups at day 7 (C).

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. Investigation of carotenoid synthesis and microbiome changes in shrimp gut upon feeding shrimp with combined pigmented and non-pigmented Bacillus spores. Proceeding of the 11th International Symposium of Advanced Energy Science. Kyoto, Sep. 2020.

ZE2020A-22

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]，稲垣潤一郎[1]，井上孟流[1]，石田 裕[1]，長﨑百伸[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

低アスペクト比 RFP 装置 RELAX で実現されているヘリカル配位 RFP の内部構造を明らかにする為に、磁気計測および光学計測を適用する。磁気プローブアレイを挿入し、内部磁場分布を取得する。この結果を緩和理論と比較するとともに、得られた周辺磁場揺動を拘束条件として、VMEC コードによる 3-D ヘリカル配位の推定を行う。ヘリカル配位 RFP、並びにヘリオトロン J の軟 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。

3. 緩和配位に対するトロイダル効果

低アスペクト比 RFP 装置 RELAX で実験的に観測されるヘリカル遷移現象に対して、イタリア RFX グループの協力により、VMEC コードによる計算を行った。円筒配位での緩和理論との比較を行うことで、エッジの反転が深い放電ではトロイダル効果が強く働くことを導いた。図 1 は低アスペクト比 RFP 装置 RELAX の磁場揺動を拘束条件とした VMEC コードの計算結果を示している。反転が浅い放電では、円筒配位とトロイダル配位は良く一致している。一方で、反転が深くなるにつれて、差異が大きくなることが確認された。すなわち、反転が深い放電では、ヘリカル変形においてトロイダル効果が影響することを示唆している。このヘリカル変形時に予測される磁場揺動分布は、磁気プローブアレイによって実験的に得られた磁場揺動と良く一致することが確認された。

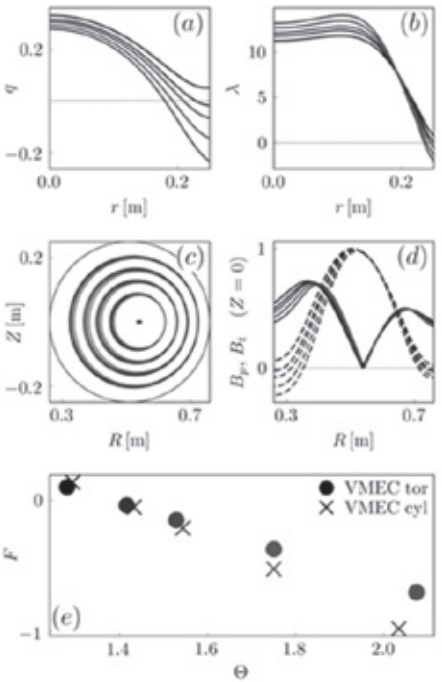


図 1 (a)安全係数分布 (b)パラレルカレント λ (c)磁気面 (d)磁場強度分布 (e)トロイダルと円筒での *F*-Θ ダイアグラム上の比較

4. インテグラルフォトグラフィーとデコンボリューションによるプラズマの三次元計測システムの開発

マルチレンズあるいはマルチピンホールカメラを通して撮像することで視差のある像を取得し、インテグラルフォトグラフィーとデコンボリューションを用いて、プラズマの輝度分布の三次元情報を一方向から取得できるシステムの構築を進めた。開発したシステムを、微粒子プラズマに適用し、一方向から輝度分布を取得した．レンズアレイは直径 2.2mm 程度の凸レンズを 9x6 並べたものを使用している。図 2(a)は実験で得られた微粒子の画像の一部を示している。重力方向は-y 方向である．これに類した、少しずつ異なる画像が 54 枚撮影できるので，そこから光線追跡を行うことにより、微粒子の位置を特定できる。微粒子の数が多いと光線が偽の交点(Ghost)を作る。今回はこれにルーシー・リチャードソン・デコンボリューションを適用することで，Ghost を除去した。図 2(b),(c)はデコンボリューションによって、真の像と偽の像を切り分けられることを示している。

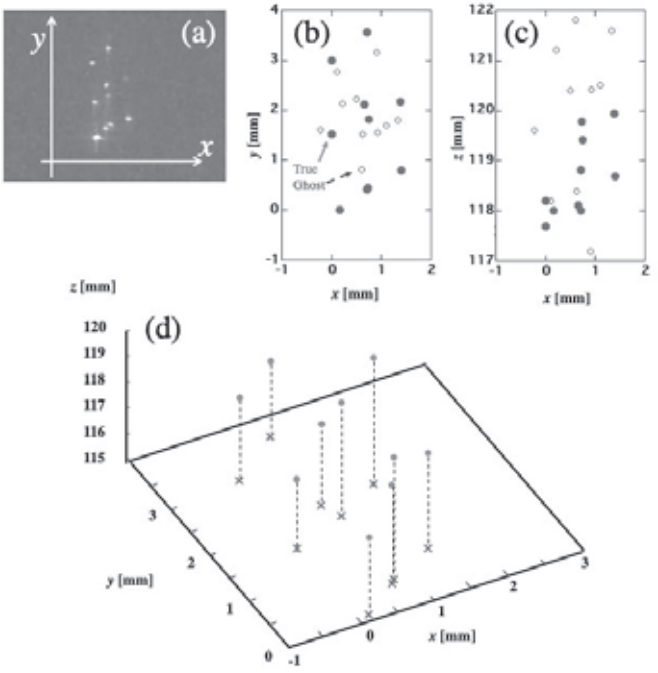


図 2 (a) 一方向から撮影した微粒子の一部． 再構成された粒子の配置 (b) x-y 平面 (c)x-z 平面 (d)三次元分布

上記の技術を半透明なプラズマそのものに適用して、熱核融合プラズマの三次元構造を一方向から取得することを目指している．図 3 はマルチピンホール軟 X 線計測システムの視野を示している．設計したシステムは 7 つのピンホールと MCP および蛍光面からなり、視差を持つ軟 X 線画像が撮影できる。

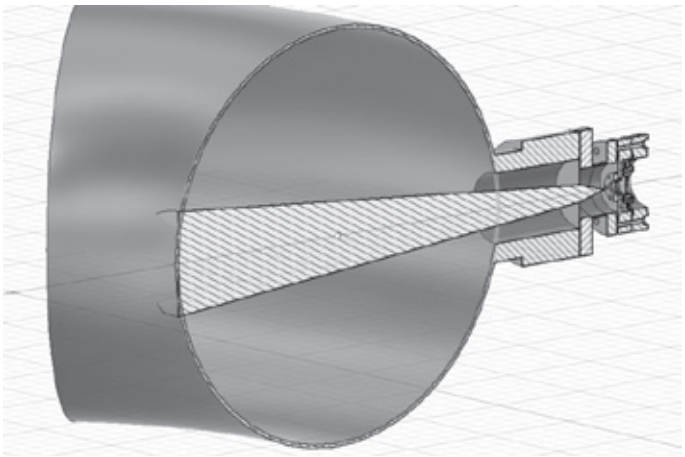


図 3 インテグラルフォトグラフィー用マルチピンホール軟 X 線カメラの視野

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]

[1] Akio Sanpei, Eisaku Kai, and Yasutaka Kawade “Removal of ghost particles from the reconstruction of dusty plasma in integral photography by three-dimensional deconvolution”, Optics Express, vol.28, p. 37743 (2020)

[口頭発表リスト]

A. Sanpei, E. Kai, H. Himura, Y. Hayashi, S. Masamune, S. Ohdachi, K. Nagasaki,“Three-dimensional imaging diagnostics for plasmas with integral photography and deconvolution techniques”，招待講演，参加者総数概数 1000 人，OSA Imaging and Applied Optics Congress，2020.6.22-26，Vancouver (Online)

ZE2020A-23

液体ブランケット用機能性被覆の照射—腐食相乗効果

近田拓未[1]，赤星江莉加[1]，遠藤理帆[1]，中澤章太[1]，三浦颯太[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システムを構築する上で有望な D-T 核融合炉では、燃料として重水素とトリチウムを利用する。これらの水素同位体は、高温下において構造材料中を速く拡散することが知られており、特に放射性物質であるトリチウムの透過漏洩が懸念されている。そこで構造材料表面に、トリチウム透過を抑制する機能性被覆を施すことが検討され、これまでに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性能を有することが明らかにされている。

近年では、炉内環境を模擬するために、被覆に対する重イオン照射試験が行われ、照射に伴う微細構造変化が確認されている。さらには、液体ブランケットシステムにおける重大な課題であるトリチウム増殖材との共存性についても試験が実施され、ZrO_2 被覆が液体 Li-Pb に対する優れた耐食性を示すことが明らかとなった。しかし実機では、照射と腐食が同時に起こる環境であるため、個別の研究では見いだせない複合的な効果が発現する可能性がある。本研究では重イオン照射後の被覆に対して液体 Li-Pb 曝露試験を行い、被覆構造に対する照射と腐食の相乗効果を調べた。

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。被覆試料に 2.8 MeV の Fe^{2+}を室温下で照射し、最大で 16 dpa の損傷密度を与えた。その後、液体 $Li_{15.7}Pb_{84.3}$ に浸漬し、500 ºC、500 時間の静置場曝露試験を実施した。表面に付着した液体 Li-Pb を除去し、走査型電子顕微鏡（SEM）にて被覆の表面観察を、透過型電子顕微鏡（TEM）によって断面観察を行った。

3. 結果・考察

図 1 に、未照射および 0.8、8、16 dpa の損傷密度を与えた後に 500 ºC、500 時間の曝露試験を行った試料の表面 SEM 像を示す。すべての Li-Pb 曝露試料において ZrO_2 被覆が確認されたが、被覆表面には炭素組成比の大きい腐食生成物が形成された。曝露試験前の被覆においても炭素が存在していたことから、成膜時、熱処理の際に、炭素を含む被覆の前駆体が気化せずに残存したと考えられる。被覆内に存在した炭素が ZrO_2 被覆と Li との反応に関与したために、腐食生成物に多量の炭素が含まれていたと予想される。0.8 dpa の損傷を与えた試料表面における生成物は、未照射試料のものと比べて粗大化していた。8 dpa 試料では厚い腐食物層が観察され、その表面は粗く、起伏に富んだ形状であった。さらに、SEM 観察中に照射した電子ビームによって生成物は崩壊した。このことから、鉄イオン照射によって欠陥が導入されて Li-Pb の浸入経路が増加し、腐食が促進されたと考えられる。16 dpa 照射試

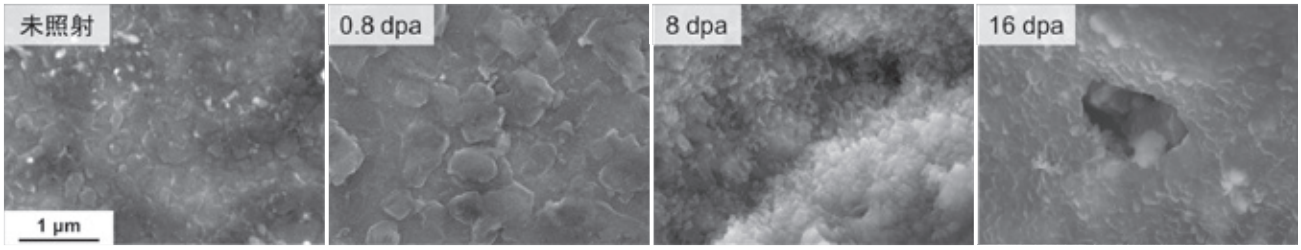


図 1 未照射および各損傷密度を与えた試料における Li-Pb 曝露後の表面 SEM 像

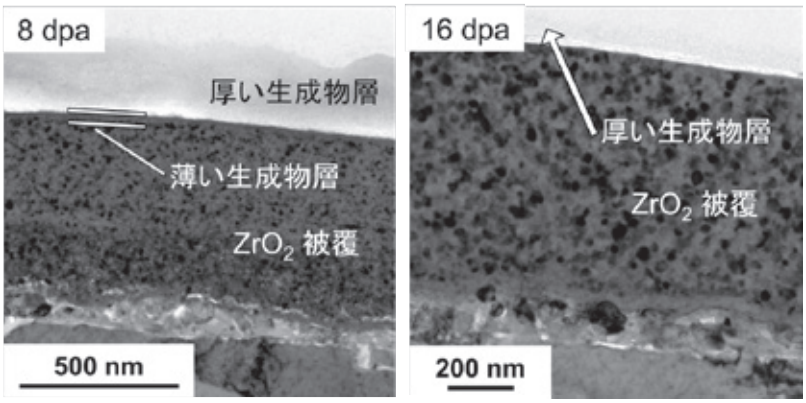


図 2　8 dpa および 16 dpa の損傷密度を与えた ZrO_2 被覆試料の 500 ºC、500 時間曝露試験後の断面 TEM 像

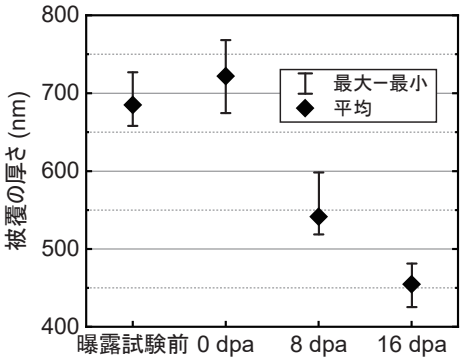


図 3 未照射および照射後曝露試料の膜厚の変化

料の表面は、8 dpa のものと比べて平滑であったが、腐食生成物層は一部剥離していた。与えた損傷密度に依存して欠陥の形成量は増加することから、16 dpa の損傷密度を与えた試料ではより多くの Li-Pb が被覆内に侵入し、腐食が促進されたために厚い腐食生成物層が形成したと考えられる。この結果から、腐食生成物の量及び安定性は、損傷密度に依存すると考えられる。

図 2 に、8 dpa および 16 dpa の損傷密度を与えた試料における 500 ºC、500 時間の Li-Pb 曝露試験後の断面 TEM 像を示す。8 dpa 照射した試料では、Cr_2O_3 層、ZrO_2 被覆、薄い生成物層、最表面の厚い生成物層が観察され、その厚さはそれぞれ約 70、540、10、230 nm であった。16 dpa 照射した試料では、薄い腐食生成物層が 8 dpa の試料よりもさらに薄かった。ZrO_2 被覆および厚い腐食生成物層の厚さはそれぞれ約 450 nm および 50 nm であった。図 3 に、未照射および照射後曝露試料の膜厚の損傷密度依存性を示す。それぞれのプロットは平均値を表しており、誤差範囲は最大と最小の値とした。未照射試料の曝露試験前後では膜厚にばらつきがあるが、有意な差ではないと考えられる。8 dpa および 16 dpa 照射後試料の膜厚から、損傷密度の増加に伴って膜厚が減少していることが確認された。この結果から、被覆の減肉は与えられた損傷密度に依存すると考えられる。先行研究では、未照射 ZrO_2 被覆の曝露試験による減肉は観察されなかったのに対し、8 dpa および 16 dpa の照射損傷を与えた試料においても、膜厚が 100 nm 以上減肉していた。この結果から、重イオン照射に伴う構造変化によって Li-Pb が浸入しやすくなり、被覆の減肉が促進されたと考えられる。そのため放射線が照射される環境下では ZrO_2 の Li-Pb 耐食性が大きく減少する可能性が示された。

[論文発表リスト]

1. Kazuki Nakamura, Hikari Fujita, Jan Engels, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Sho Kano, Takayuki Terai, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata, Takumi Chikada, “Effects of helium implantation with heavy ion irradiation on deuterium permeation in yttrium oxide coating”, Journal of Nuclear Materials 537 (2020) 152244.
2. 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, under revision.

[口頭発表リスト]

1. Takumi Chikada, “Advances in tritium permeation barrier study: An overview”, 31st Symposium on Fusion Technology, September 24, 2020, Virtual Edition. (Invited talk)
2. 三浦颯太、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、“液体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―腐食相乗効果の解明”、日本原子力学会「2020 秋の大会」、2020 年 9 月 18 日、オンライン開催

ZE2020A-24

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]，山﨑翔太[2]，小池彩華[2]，和田拓郎[2]，芦沢京祐[2]，
趙 明忠[3]，孫 飛[4]，外山 健[5]，檜木達也[6]

[1]静岡大学学術院理学領域
[2]静岡大学総合科学技術研究科
[3]静岡大学創造科学技術大学院
[4]静岡大学理学部
[5]東北大学金属材料研究所
[6]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉のプラズマ対向壁には、水素同位体滞留量が少ないタングステン(W)の利用を検討する研究が広く進められており、ITER において W をプラズマ対向壁に用いる案が検討されている。核融合炉運転中にはプラズマから 14 MeV 中性子や高エネルギー粒子が W に照射されることで欠陥が形成され、トリチウムが安定的に捕捉されることが懸念されている。一方で実機環境下での対向壁面がさらされるプラズマのフラックスおよび壁温度は壁の位置やプラズマの運転状態により異なると考えられる。これまで鉄イオンを照射した W、核分裂反応または核融合反応による中性子を照射した W に重水素イオン(D_2^+)照射を、さらに照射温度を変化させて鉄イオン照射した試料に対してプラズマ照射温度を変化させて実験を行い、D 昇温脱離実験を行った。その結果、照射欠陥および照射温度により D 滞留挙動が大きく変化することが示唆された。そこで本研究では、W 試料内の欠陥導入時の Fe^{3+}照射温度を制御した試料に対し、D 滞留挙動評価のため D プラズマ照射を種々の温度において行った後に昇温脱離法(TDS)を行った。これらの結果から、D プラズマ照射時の温度およびフラックスが照射欠陥を有する W 中のトリチウム滞留挙動に与える影響を評価し、核融合炉実環境下でのトリチウム滞留ダイナミックスを明らかにすることとした。

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^{t})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 Fe^{3+}を照射温度をそれぞれ 673 K、873 K に制御した状態で照射損傷量 0.3 dpa まで照射した。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 プラズマを照射エネルギー100 eV に設定して照射温度を R.T.、473 K および 573 K として、フラックス 2~3×10^{21} D^+ m^{-2} s^{-1}においてフルエンス 2×10^{25} D^+ m^{-2} まで照射した後、D 滞留挙動評価のため TDS を昇温速度 30 K min^{-1} にて室温~1273 K まで行った。また一部のプラズマ照射試料については照射後に東北大学金属材料研究所にあるグロー放電発光分析(GD-OES)装置により D 深さ分析を行いプラズマ照射温度の違いによる滞留挙動への深さ分布影響についても比較を行った。

3. 結果・考察

図 1 に非損傷 W 試料にそれぞれ室温、473 K および 573 K で D プラズマ照射した後の D 深さ分布を、図 2 に 673 K において鉄イオン(Fe^{3+})照射した試料にそれぞれ室温、473 K および 573 K で D プラ

ズマ照射した後の D_2 TDS スペクトルを示す。また、図 3 はそれぞれの試料における D プラズマ照射温度と D 滞留量との関係である。結果から次のことがわかった。プラズマ照射温度が室温から 473 K に上昇することに伴って深さ分布における 1μm 以上の深い部分での D 滞留が増加し、滞留量が増加した。また TDS のピークがより高温側にシフトしていた。このことから D が高温でのプラズマ照射により深くまで拡散し、安定に捕捉されていると考えられる。さらにプラズマ照射温度を 573 K まで上昇させた試料における滞留挙動から、ピークは 473 K でのプラズマ照射試料と比較してさらに高温側にシフトしていた。しかし D 滞留量は 473 K でのプラズマ照射試料よりも減少していた。これによりプラズマ照射時の温度が上昇することでより安定に捕捉される一方で、高温のプラズマ照射面からの再結合による照射中の D の脱離が大きくなることで TDS により測定された D 滞留量が減少していることが示唆された。

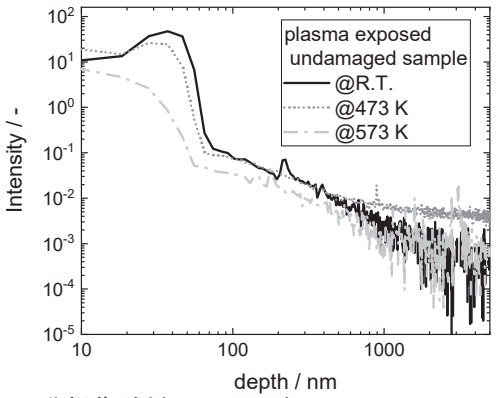


図 1　非損傷試料における室温, 473 K, 573 K での D プラズマ照射後の D 深さ分布

また、Fe^{3+}照射した試料において滞留量を比較すると、873 K において Fe^{3+}照射した試料における D 滞留量は 673 K において Fe^{3+}照射した試料における D 滞留量と比較するとプラズマ照射温度に関わらず減少していた。これは 873 K での高温での Fe^{3+}照射により、673 K での Fe^{3+}照射の場合よりもアニーリングにより D 捕捉サイトとなる欠陥が回復して D プラズマ照射により捕捉される D が減少したためであると考えられる。

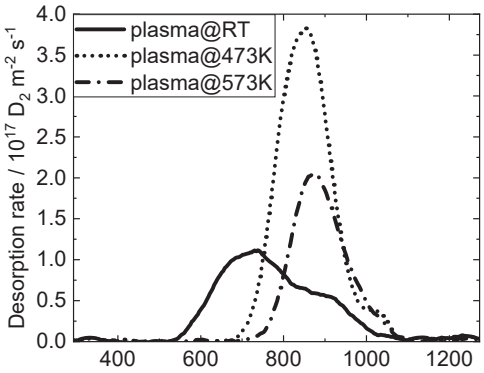


図 2　673 K において Fe^{3+}照射した試料における室温、473 K、573 K での D プラズマ照射後の TDS スペクトル

先行研究において[1]今回の温度領域よりも高い領域ではプラズマや中性子をはじめとする欠陥導入粒子の照射温度が上昇するに従って滞留量は減少していくという報告がなされている。そのため照射温度が 473 K 付近において D 滞留量は最大となることが予想される。

今後はさらに、中性子をはじめ軽水素やヘリウム、電子線を用いて照射エネルギー、照射損傷量、照射温度をパラメータとして、D プラズマ照射した際の D 滞留量評価を行い、プラズマ照射温度およびフラックス、フルエンスが様々な照射欠陥を持つ W 内部で水素同位体滞留挙動へ及ぼす影響について検討する。加えてプラズマ駆動透過挙動との関係についても調べる。表面構造の観察も行うことで構造変化が滞留挙動に与える効果についても照射温度などの条件を変化させて実験を行うことで評価していく。また、プラズマ照射後の試料に対するグロー放電発光分析法(GD-OES)やβ線誘起 X 線検出法(BIXS)などの分析手法も用いることで水素同位体深さ分布等のより詳細な検討も行うことを予定している。

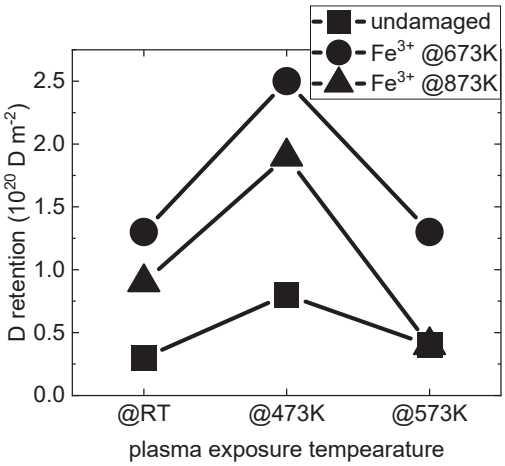


図 3　各試料におけるプラズマ照射温度と D 滞留量との関係

参考文献

[1] Y. Oya, et al., D retention and depth profile behavior for single crystal tungsten with high temperature neutron irradiation, J. Nucl. Mater. 539 (2020) 152323.

ZE2020A-25

核磁気共鳴分光法を用いたフッ化物イオンの溶媒和構造解析

松本一彦[1]，陳 正飛[1]，登内雄斗[1]，才村正幸[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」は真空下にのみ存在するが、サイズの大きなカチオン（通常有機カチオン）と組み合わされたフッ化物イオンは、極めて強い塩基性を示し、実用上「Naked Fluoride Ion」とみなされている。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への応用が検討されているが、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。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。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$[C_2C_1im]F$ ($C_2C_1im^+$ = 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（図１）。一方で、これまでに他のハライドイオンとEGとの相互作用については、系統的に調べられていない。本研究では、$[C_2C_1im]F$·EGの構造（X = F、Cl、Br、I）を核磁気共鳴法（NMR）と赤外分光法(IR)の組み合わせによって比較することで、フッ化物イオンと水素の相互作用について議論した。特に水素の同位体である重水素(^2H)を導入した^1H-^2H交換を利用して、イミダゾリウム環状の水素とフッ化物イオンの相互作用を調べた結果について報告する。

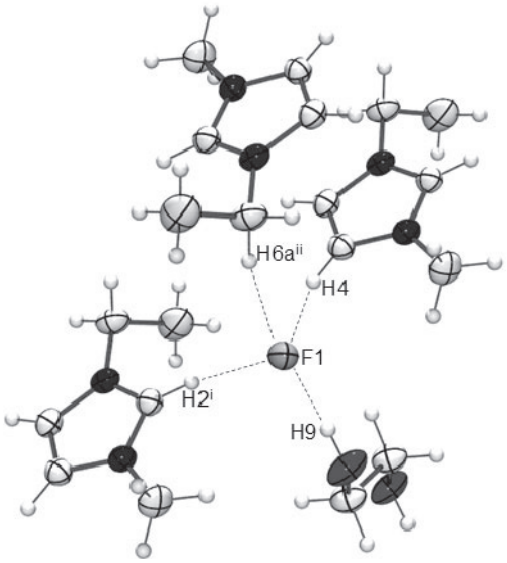


図 1 $([C_2C_1im]F)_2$·EGの結晶構造．フッ化物イオンはイミダゾリウム環上の水素と EG 上の OH 水素と強く相互作用している。Reprinted with permission from Z. Chen, Y. Tonouchi, K. Matsumoto, M. Saimura, R. Atkin, T. Nagata, M. Katahira, R. Hagiwara, J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9, 6662-6667. Copyright (2018) American Chemical Society.

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。出発ハロゲン化物塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムハロゲン化物（$[C_2C_1im]X$、X = Cl、Br、I）は購入後、50°C で真空乾燥して用いた。EG およびメタノールは無水物を購入して用いた。フッ化銀は 100 °C で一晩真空乾燥して用いた。$[C_2C_1im]F$ は、$[C_2C_1im]Br$、AgF、EG をメタノール中 24 時間撹拌して、AgBr の沈殿物をろ過後、溶媒を濾液から真空除去することで得た。$[C_2C_1im]X$·EG（X = Cl、Br、I）は直接ハロゲン化物塩と EG を等モル比で混合することで得た。^1H-^2H 交換反応については、各ハロゲン化物を ^2H_2O と 1 : 10 のモル比で混合し、24 時間攪拌後、混合物を室温で真空乾燥することにより得た。$[C_2C_1im]X$·EG 複合体の化学構造はJNM–ECA600 NMR スペクトロメータでの ^1H NMR で確認した。IR スペクトルは、Bruker Alpha II を用いて ATR 法で測定した。

3. 結果と考察

図２に[C_2C_1im]X·EG (X = F, Cl, Br, I)の ^{1}H NMR スペクトルを示す。ハライドイオンがヨウ化物イオンからフッ化物イオンへと変わるにつれて、イミダゾリウム環上の水素と EG の水酸基上の水素のシグナルが低磁場シフトしていることが分かる。これらはほとんどシフトしないカチオン上の側鎖の水素や EG 上のメチレン基水素とは対照的である。特に塩化物イオンとフッ化物イオンの間でシフトは顕著であり、フッ化物イオンが溶液中で強くこれらの水素と相互作用していることが示唆された。また、フッ化物塩の場合 NMR シグナルがブロード化しており、これもフッ化物イオンとの強い相互作用によるものであると考えられる。IR スペクトルにおいて[C_2C_1im]X·EG (X = F, Cl, Br, I)中におけるイミダゾリウム環上の C–H 振動と O–H 振動の吸収バンド位置を比較すると、フッ化物塩の場合のみ大きな低波数シフトが観測され、NMR 測定の結果と同様にフッ化物イオンとこれらの水素が強く相互作用していることが示唆された。

重水を用いた ^{1}H-^{2}H 交換反応を行ったところ、[C_2C_1im]X·EG (X = F, Cl, Br, I)について表 1 に示すような交換比が得られた。ここで塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩については EG 上の OH 水素とイミダゾリウム環上の H2 水素のみの ^{1}H-^{2}H 交換が観測されたが、フッ化物塩については H4 と H5 水素の ^{1}H-^{2}H 交換も観測された。これはフッ化物イオンの存在下でのみ H4 と H5 水素の ^{1}H-^{2}H 交換が起こることを意味しており、この反応がフッ化物イオンの強い塩基性に起因するよるものであることを示唆している。フッ化物塩以外は理論的な交換比は 87 %であり、理論値に近い値が得られているのに対して、フッ化物塩では理論的な交換比である 80 %に近いのは H2 のみであり、特に H4 と H5 の低い交換比はこれらの低い反応性の表していると考えられる。

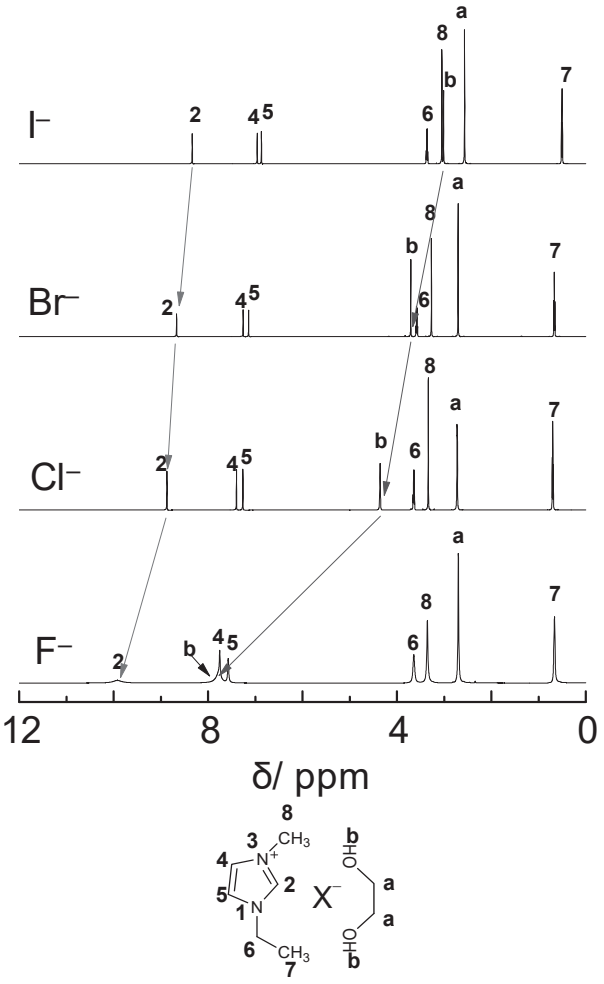


図２　[C_2C_1im]X·EG (X = F, Cl, Br, I)の ^{1}H NMR スペクトル.

表 1　[C_2C_1im]X·EG 系における ^{1}H-^{2}H 交換比.

	Hb/Db (%)	H2/D2 (%)	H4/D4 (%)	H5/D5 (%)
[C_2C_1im]F·EG	67	77	56	56
[C_2C_1im]Cl·EG	86	88	0	0
[C_2C_1im]Br·EG	87	86	0	0
[C_2C_1im]I·EG	85	84	0	0

4. 論文発表リスト

Zhengfei Chen, Yuto Tonouchi, Kazuhiko Matsumoto, Seiji Tsuzuki, Takashi Nagata, Masato Katahira, Rika Hagiwara, “Structural evaluation and protium-deuterium exchange in 1-ethyl-3-methylimidazolium halide-ethylene glycol mixtures” Journal of Fluorine Chemistry, 239 (2020) 109637.

ZE2020A-26

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]，関航太朗[2]，余　浩[1]，笠田竜太[1]，檜木達也[3]

[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]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（高温高圧水）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を前年度までに報告した。本年度は、より具体的に反応場を明らかにすべく、欠陥に局在する不対共有電子対の質と数が及ぼす腐食加速への効果を調べることを目的とした。

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よって照射前の最終処理を施した．これらの試料に対し，京都大学エネルギー理工学研究所が保有する DuET によって 5.1MeVSi イオンを照射温度 400 および 800℃にてそれぞれ 3nA/mm^2 の電流密度で照射した. 照射温度は放射温度計により計測した. 照射した試料はフッ化水素酸中での CV による電気化学評価（北斗電工 HD7000）を行った．ESR は東北大学工学部が保有する JEOL X330 を用いた．標準的な測定条件はマイクロ波周波数：9431MHz，マイクロ波出力：1mW，測定磁場：336mT，変調磁場幅：0.2mT，掃引時間：1min の室温測定である．

3. 結果と考察

未照射試料と照射した SiC のボルタンメトリー結果を図 1 に示す．400 ℃で 1 dpa 照射（50 min.照射）した試料では，腐食電位と電流の値が最も大きく，カソード電流の増加が腐食電流増加の主な要因となっている．0.1 dpa（5 min.照射）までの場合は，それより約 30%低い腐食電流値が測定された．400 ℃で 1 dpa 照射した試料の腐食電流は，900 ℃でのアニール後に 34%減少したが，照射前の値までは回復していない．すなわち、長い時間照射し欠陥密度が増加すると腐食電流は増加する傾向が見える．上述カソード反応，$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$などの反応式で表される酸素が酸化剤となる求電子反応である．一方で，SiC の共有結合は強固であり照射が無ければ Si-C 結合電子を酸素が奪うことは容易でない．以下では，照射で形成した点欠陥に付随する不対共有電子に注目した．例え

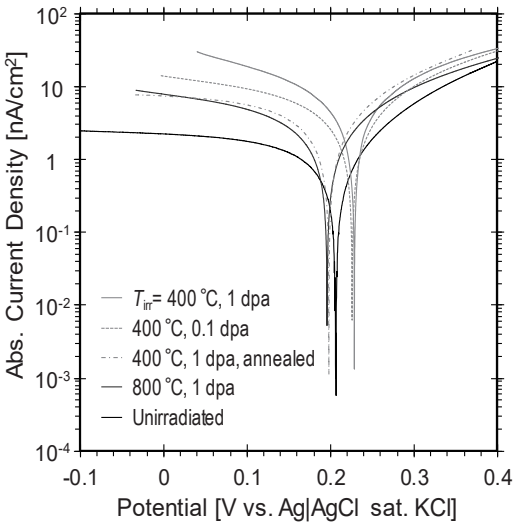


図 1.　照射後試料の電気化学試験結果.

ば，空孔が形成されれば，切れた結合の一部は不対共有電子となり不安定になることが想像できる．

照射試料および照射後の焼鈍試料の ESR スペクトルを，それぞれの試料体積で正規化したものを図 2 に示す. 点線は正規化された未照射試料のスペクトルを示しており, ローレンツ曲線に近い対称性のある単一のピークを示している. 照射後は概してピークが大きくなり 400℃照射試料ではローレンツ曲線から大きく逸脱した曲線となり，ピークに大きな広がりが見られた．一方，アニール後はピークはややシャープになり，800 ℃照射材ではピーク形状はあまり未照射から変化せず強度だけが増加しているように見える．また，400 ℃照射材ではわずかに正の g シフトが観察されるが, 照射後の焼鈍試料と 800 ℃の照射試料では g シフトはほとんどない．図中の破線は，照射材の実測スペクトル（実線）から, 照射前のスペクトル（点線）を差し引いたものである. ここで注意が必要なことは, この破線で描かれたスペクトルは照射領域からのシグナルだけを抜き取ったものであるということである．すなわち，体積でいえば，他のスペクトルの 1/80 程度の領域からの情報である．この破線スペクトルの形状の違いから，400 ℃照射材と 800 ℃照射材では残存する不対電子の周辺環境が大きく異なることが明確に示されている．

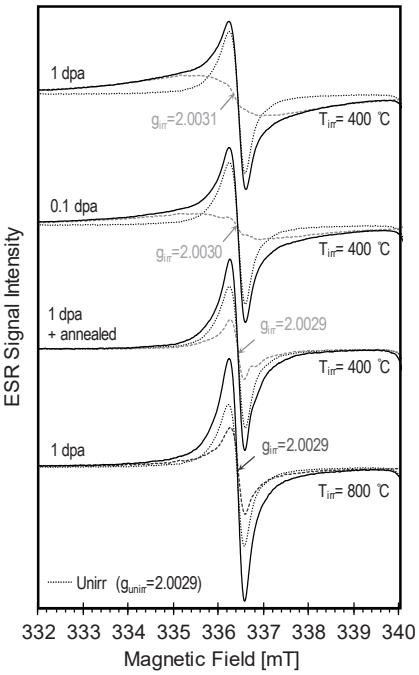


図 2．照射前後の ESR 比較.

4. 結言

上述の結果は、いずれも照射によって不対共有電子が増加し、それが腐食の加速を引き起こしているという予想に矛盾しないものであった。今後は ESR の詳細な分析により不対電子周囲の構造変化を調査し、その密度と腐食との相関を調査することにより腐食加速の要因を特定し、防食設計に必要な知見とする予定である。

5. 成果発表

[論文発表リスト]

[1] Sosuke Kondo, Kotaro Seki, Yuki Maeda, Hao Yu, Kazuhiro Fukami, Ryuta Kasada, "Contribution of dangling-bonds to polycrystalline SiC corrosion," Scripta Materialia 188 6-8 (2020).

[口頭発表リスト]

[1] 関 航太朗、近藤 創介、佐藤 紘一、余 浩、奥野 泰希、笠田 竜太、「水素チャージによる SiC の防食効果の検討」金属学会 2020 春期大会、オンライン、2020/9/17.
[2] 近藤 創介、関 航太朗、前田 有輝、深見 一弘、余 浩、奥野 泰希、檜木 達也、笠田 竜太、「照射による SiC 中のダングリングボンド増加と加速腐食への効果」金属学会 2020 春期大会、オンライン、2020/9/17.
[3] S. Kondo, K. Seki, H. Yu, Y. Okuno, R. Kasada, “Role of SiC dangling-bonds in the irradiation assisted corrosion,” GIMRT-REMAS2020 Joint Meeting, on-line, 2020/9/30（招待講演）.
[4] K. Seki, S. Kondo, K. Sato, H. Yu, Y. Okuno, R. Kasada, “Effects of hydrogenation of SiC on the surface passivation,” 合同国際研究科 GIMRT-REMA2020、オンライン、2020/10/1.
[5] 近藤 創介「原子力用途としてのセラミックスの腐食と防食」日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究会、オンライン、日本学術振興会耐環境特性分科、2020/11/9（招待講演）.
[6] 関 航太朗、近藤 創介、前田 有輝、余 浩、深見 一弘、笠田 竜太、「多結 SiC の腐食に対してダングリングボンドが及ぼす影響」第 139 回金研講演会、オンライン、2020/11/26.

ZE2020A-27

酸化物粒子分散強化(ODS)合金中酸化物粒子の照射効果の研究

大野直子[1]，冨永桂太[2]，橋冨興宣[3]，藪内聖皓[3]

[1]北海道大学大学院工学研究院　[2]北海道大学大学院工学院材料科学専攻(院生)
[3]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ODS 合金は、合金中に熱的に安定な数～数十 nm サイズの酸化物粒子を緻密に分散させることで優れた高温強度を発揮した先進材料であり、次世代高速炉・軽水炉燃料被覆管や核融合炉構造材料の有力な候補材として、我が国のみならず世界各国で鋭意開発が進められている。しかしこれらの合金中における酸化物粒子は照射下において成長または縮小するという報告があり、その安定性は未だ明らかでない。本年は照射実験における施設ごとの artifact を排除するため、DuET において 600℃照射を行い、JANNuS 照射の結果と比較した。

2. 実験方法

供試材の組成は Fe- Fe-12Cr-6Al-0.5Ti-0.4Zr-0.5Y_2O_3 (Ex. O = 0.25, 単位は wt. %)で、メカニカルアロイング(MA：10D アトライター、Ar 雰囲気、220rpm、48h)→1100℃熱間押出によって作製した。押出棒から約 1.5mm×20mm×1mm のスティック状試験片を切り出し、鏡面研磨した後、京大 DuET において 6.4MeV Fe^{3+}イオンを 600℃, 最大 28.7dpa(照射表面から深さ 1500nm, 平均 9.37×10^{-4}dpa/s)の条件で試料表面に照射した。照射後の試験片から収束イオンビーム(FIB)を用いて断面深さ方向の観察用試験片を作製し、瞬間電解研磨(硫酸：メタノール ＝1：4、8℃、20V、0.2sec)により FIB 加工により導入された表層ダメージを除去した後、酸化物粒子のサイズ・数密度および結晶構造を、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて解析した。得られた結果を 2018 年に行った JANNuS(フランス CEA サクレー研究所)の照射結果[1]と比較した。図 1 に DuET 及び JANNuS 照射試験の損傷量と損傷速度のグラフを示す。

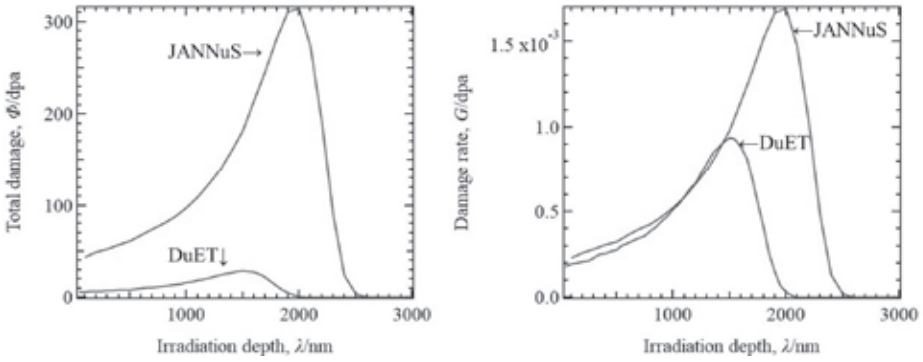


図 2 DuET(今回の試験)および JANNuS(2018 年度)の照射表面から深さ方向の損傷量(左)および損傷速度(右)

3. 実験結果・考察

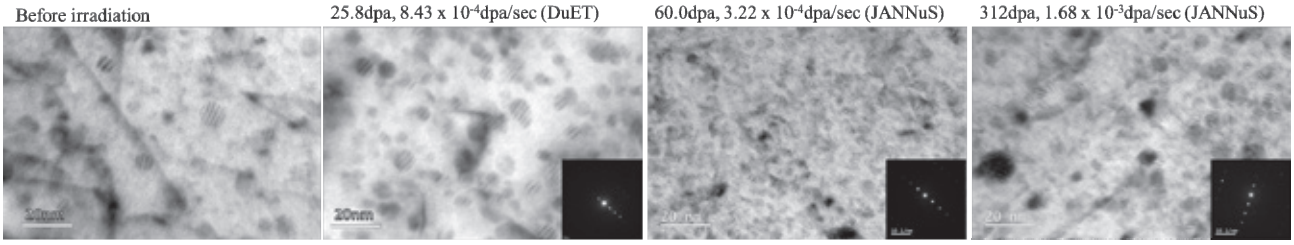


図 1 照射前後の酸化物粒子 TEM 像

図 2 に照射前・DuET 照射試験後・JANNuS 照射試験後の酸化物粒子の TEM 像を示す。照射前の試料にモワレ縞のある酸化物粒子が観察された。この縞は析出粒子が母相と半整合であることを意味する[2]。照射後はいずれの損傷速度・損傷量においても、モワレ縞をもつ酸化物粒子の割合が照射前より増加した。DuET 照射後よりも JANNuS 照射後のほうが全体的に小さな酸化物粒子が多く見られる。(なお、JANNuS 照射後試料の画像に多く見られるノイズは、FIB による薄膜化後のビームダメージをイオンミリングによって除去したために発生したものであり、照射施設の違いによる artifact を表してはいない。)

図 3 に、図 2 に掲載した視野と同じ表面深さ(同じ損傷条件)から得られた酸化物粒子のサイズ分布を示す。参照として、DuET 照射試験片の非照射域(Unirradiated：照射表面から深さ> 3μm)で測定した酸化物粒子の平均サイズも掲載する。照射前はサイズのピークが 5nm、全体の平均が 2nm、数密度は $9.17\times10^{22}m^{-3}$ である。非照射域の酸化物粒子平均サイズは照射前より 1nm 大きい。供試材は押出温度を低くすることで酸化物粒子サイズを小さくした材料で、600℃, 8.5h の時効でも酸化物粒子が成長した可能性がある。照射前の粒子サイズのピーク(図の点線)を基準とすると、25.8dpa の DuET 照射では大きな酸化物粒子の数が、60.0dpa, 312dpa の JANNuS 照射では小さな酸化物粒子の数が増えていることがわかる。照射後のどの試料においても、酸化物粒子の数密度は照射前の 3~4 倍に増加した。

今回抽出した視野において、損傷速度の差は最大で約 5 倍である(JANNuS 照射の 60.0dpa と 312dpa)。DuET 照射も含めて、損傷速度に対する粒子の平均サイズ・数密度変化はごく僅かであることから、600℃では損傷速度が酸化物粒子の安定性に及ぼす影響は無視できると判断する。また、過去の 600℃における模擬照射を取り扱った文献の半数以上が酸化物粒子のサイズ・数密度ともに「安定である」と報告している[3]。これは母相へ弾き出された酸化物粒子構成元素が背面拡散して酸化物粒子へ再び吸収されるからである。酸化物粒子構成元素の固溶限は小さいため、拡散の過程で酸化物粒子が母相内で新たに析出することがある。この場合酸化物粒子の数密度は増加し、酸化物粒子のサイズは照射前よりも小さくなる(逆オストワルド成長)。逆オストワルド成長は損傷量の高い JANNuS 照射試料において顕著に見られている。DuET 照射後は照射前試料よりも大きなサイズの粒子が増加したように見えるが、非照射域の酸化物粒子サイズ分布を基準とすれば逆オストワルド成長していることがわかる。

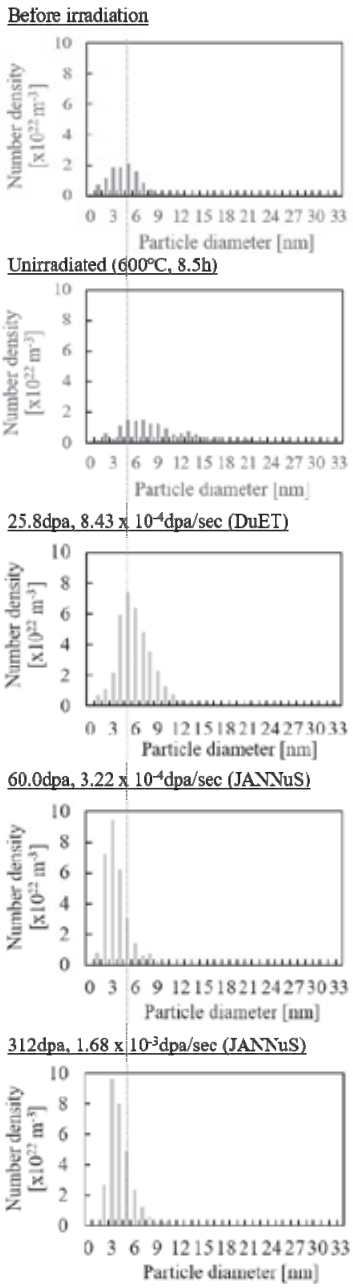


図 3　図 2 の照射条件から得た酸化物粒子サイズ分布(照射前の粒子サイズのピークを基準として点線をひいた。)

[参考文献]
[1] 2019 年度京大ゼロエミッションエネルギー研究拠点成果報告書、課題番号 ZE31A-16.
[2] P. Dou et al., Acta Materialia 59 (2011) 992–1002.
[3] S. Ukai et al., “Oxide Dispersion Strengthened Steels”, In: R.J.M. Konings and R.E. Stoller (eds.) Comprehensive Nuclear Materials 2nd edition, vol. 3 (2020) pp. 255–292, Oxford: Elsevier.

[口頭発表]
N. Oono, K. Tominaga, O. Hashitomi, K. Yabuuchi, “Irradiation effect of oxide particles in oxide dispersion strengthened (ODS) alloys”, 11th International Symposium of Advanced Energy Science, Sept.15-16 (2020), Kyoto, poster-presentation (ZE2020A-27).

ZE2020A-28

先進原子力システム用高温延性ＯＤＳ鋼の開発

岩田憲幸[1]，森園靖浩[1]，鈴木茂和[2]，木村晃彦[3]，藪内聖皓[3]

[1]久留米工業高等専門学校材料システム工学科
[2]福島工業高等専門学校機械システム工学科
[3]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

鉛ビスマス冷却高速炉（LBE-FR）や超臨界圧水冷却高速炉（SCW-FR）などの先進原子力システムを実現するためには、高温環境下における強度特性、耐照射性能および耐食性に優れた構造材料を開発することが不可欠である。酸化物分散強化（ODS）フェライト鋼は、Fe マトリックス中にナノサイズの酸化物粒子を高密度に分散させた合金であり（図 1）、高温で優れた強度特性ならびに耐照射性能を示すことから、高燃焼度対応型の燃料被覆管材料の最有力候補として広く注目されている。一方で、ナトリウム冷却高速炉（SFR）用に開発された 9Cr-ODS フェライト鋼は、高温強度と耐照射性能の要件を満たしているが、元々考慮していなかった LBE や SCW などに対する耐食性が十分でない。しかし、これら冷却材中での耐食性は 13%以上の Cr と 4.5%の Al を含む組成とすることで大幅に改善される。Al 添加は、耐食性を確保するために不可欠であるが、同時に酸化物粒子の粗大化によって数密度の減少が生じるため、高温強度やクリープ強度の低下をもたらす。これらの課題を解決し、高温強度特性、耐照射性能、ならびに耐食性を兼ね備えた構造材料を開発するためには、既存の製造技術を改良または高度化することにより、鋼組織の改善や高温強度・延性の向上を図る必要がある。

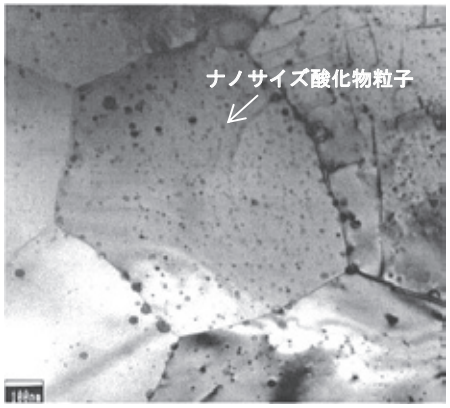


図 1　ODS フェライト鋼の微細組織

ODS フェライト鋼は通常、種々の金属粉末と高温で安定な Y_2O_3 微粒子からなる混合粉末を出発原料として、メカニカルアロイング（MA）およびその後の熱間固化を組み入れた粉末冶金法によって製造される。すなわち、その製造工程は、汎用の鉄鋼材料の製造に使用される溶解法とは異なり、均質な鋼組織を得ることが容易ではない。これまでの研究により、ODS フェライト鋼の MA 処理において、一般に使用される不活性アルゴン（Ar）ではなく、活性水素（H_2）を雰囲気ガスとして利用することにより、室温での引張試験で大幅な延性の向上が可能となることが確認できた。本研究では、優れた高温延性を有する ODS 鋼を開発するために、上記の雰囲気ガス下で MA 処理を施した 2 種の Al, Zr 添加 ODS フェライト鋼を作製し、これらの高温での引張特性について比較検討した。

2. 実験方法

2.1. 鋼の作製

先ず、Fe-16Cr-2W-4Al-0.8Zr-0.35Y_2O_3, w%の組成となるように、高純度 Ar ガス雰囲気下のグローブボックス中で各種金属元素粉末および Y_2O_3 粉末を秤量し、粉砕ボールとともに粉砕容器に充填、密封した。次に、真空ポンプを用いて容器内のガスを脱気し、直ちに容器付属のバルブを通して高純度 Ar ガスまたは高純度 H_2 ガスを充填した後、遊星ボールミルを用いて MA 処理を実施した。処理条件は、ミリング時間を 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 処理を施した粉末（MA 粉末）はそれぞれ、真空ホットプレス（VHP）を用いて 400℃、～10^{-2} Pa の真空中で 3 h 脱気した後、1150℃、61 MPa、～10^{-3} Pa の真空中で 2 h の熱間固化を施して 2 種の鋼材を作製した。ここで、得られた鋼材をそれぞれ、MA/ODS-Ar 鋼および MA/ODS-H 鋼とする。

2.2. 鋼材の評価

2.1.で作製した鋼材から試験片をそれぞれ採取し、固化体断面の光学顕微鏡（OM）観察およびマイクロビッカース硬さ測定を行った。また、各鋼材から SS-J2 形状のミニチュアサイズ試験片を作製し、700℃で引張試験を実施した。引張試験の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み速度は 6.67×10^{-4} s^{-1} に換算される。

3. 結果と考察

本年度は、鋼材の評価を実施する前に、MA 粉末のミリング特性や合金化挙動、および均質性などの実験的評価を行った。調査対象の鋼とほぼ同様の組成を有する混合粉末に対して、Ar ガス雰囲気下でミリング時間を変化させて MA 処理を施した。その結果、得られたすべての MA 粉末は、多分散性分布を有する二次粒子で構成されていることがわかった。X線回折（XRD）測定を実施したところ、いずれの MA 粉末も bcc-Fe に対応する回折線のみが観測され、ミリング時間の増加とともに回折強度が減衰し、ピークが低角度側へシフトした。bcc-Fe の格子定数の変化は Vegard 則に従っており、各合金成分元素の Fe 母相への固溶量が増加するにつれて格子定数が増大し、48 h 以上のミリングによって飽和した。電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）、電界放射型電子プローブアナライザ（FE-EPMA）を用いて、48 h ミリングを施した MA 粉末断面を観察・分析した結果、各合金成分元素が粉末粒子内に均一に分布していることを確認した。

固化体の化学成分分析結果から、各鋼材の MA 粉末中および固化体中における過剰酸素（Ex.O）量と N 量は、VHP による熱間固化プロセス前後でほとんど変化しないのに対して、MA/ODS-H 鋼の Ex.O 量と N 量は、MA/ODS-Ar 鋼に比べ、ともに少ないことを見出した。すなわち、H_2 ガスは還元性であるため、MA 処理中に粉末粒子内への Ar ガスの取り込みを完全に防ぎ、さらに鋼中の Ex.O 量と N 量の低減に効果的であることを確認した。FE-SEM/EPMA を用いて、固化体の断面を観察・分析したところ、H_2 ガス雰囲気下での MA 処理は、マトリックス粒子内および旧粉末粒界での酸化を抑制できることが明らかになった。また、700℃において引張試験を実施した結果、MA/ODS-H 鋼の引張変形の伸びが MA/ODS-Ar 鋼よりも飛躍的に増大することが明らかになった（図 2）。

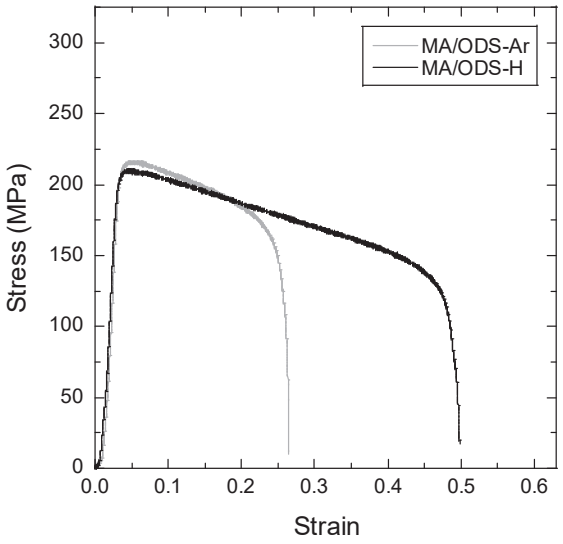


図2　ODS フェライト鋼の室温引張試験結果

4. まとめ

H_2 ガスを雰囲気とした MA 処理を施すことにより、700℃で優れた延性を発現する Al, Zr 添加 ODS フェライト鋼が得られ、さらにクリープ強度が向上することが期待できる。

［口頭発表リスト］

1) 髙山大希，岩田憲幸，藪内聖皓，木村晃彦，“Fe-16Cr ODS フェライト鋼の MA 粉末における合金元素の固溶状態の検討”，第 30 回日本 MRS 年次大会，2020.12.9-12.11，オンライン開催（ポスター）
2) Noriyuki Y. Iwata, Yasuhiro Morizono, Shigekazu Suzuki, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, “Development of high temperature ductile ODS steels for advanced nuclear system”, 11th International Symposium of Advanced Energy Science, 2020.9.15-9.16, Held Online（ポスター）

ZE2020A-29

省エネルギー型発光素子用材料の開発と利用

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

はじめに

近年、実用化が活発に進む有機 EL 素子には、自発光、高速応答、薄型、軽量、広視野角、低電圧駆動、高輝度、高視認性など、表示素子・照明光源として理想的な特徴が数多く備わっている。さらに自発光であることから、その電力効率は現在表示素子として汎用されている液晶ディスプレイの効率を遥かに上回る。また、有機 EL 照明は、極薄、軽量、大面積、フレキシブル、面発光光源であることなど、無機 LED とは異なる機能性を有するとともに、白熱灯や蛍光灯よりも高い電力効率、蛍光灯には必ず含まれる水銀が不要など、環境に優しい特長も備えている。したがって、有機 EL 素子の革新は、トータルで消費電力の低減化ならびに環境負荷の軽減をもたらすので、ゼロエミッションエネルギー研究における最重要課題の一つである。現在、国内外で活発に開発が進む有機 EL 素子用発光材料は、燐光材料であり、イリジウムに代表される希少元素を中心金属とする錯体化合物が研究対象となっている。これは、希少元素の重原子効果により項間交差と燐光放射の両方の過程を同時に促進されることによって高効率な室温燐光が実現するからである。しかし、希少元素は文字通り希少であるために供給を産出国に依存せざるをえない戦略元素であり、またその入手にも大きなコスト・エネルギーを必要とする。そのため、希少元素を含まずユビキタスな元素からなる室温燐光材料の開発は、ゼロエミッションエネルギーの観点から極めて重要な課題といえる。

我々はこれまでに、1,4−ジアロイル−2,5−ビス（シリルメチルオキシ)ベンゼン **1**（図１、A = C(O)Ar）の結晶が、室温において極めて効率よく緑色の燐光を発光することを明らかにしている（*Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 347)。このイリジウムを含まない分子が高効率で室温燐光を発するのは、シリルメチルオキシ基からアロイル基への分子内電荷移動で生じる励起一重項状態から項間交差を経て生じる励起三重項状態において、エーテル酸素のオキシラジカルがシリルメチル基の炭素−ケイ素 σ 結合と σ −n 共役により安定化を受けているためと考察している。また、昨年には電子受容基 A をジアリールホスフィニル基とする 1,4−ビス（ジアリールホスフィニル）−2,5−ビス（シリルメチルオキシ)ベンゼン **2**（図１、A = P(O)Ar$_2$）を設計、合成し、この分子が蛍光−燐光二重発光を示すことを見出した。電子受容基の種類が発光性に及ぼす効果をさらに調べることを目指し、今回はアリールスルホニル基を電子受容基とする 1,4−ビス(アリールスルホニル)−2,5−ビス（シリルメチルオキシ)ベンゼン **3**（図１、A = SO$_2$Ar）を合成して、その発光性を精査した。

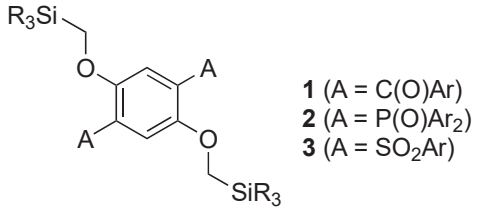
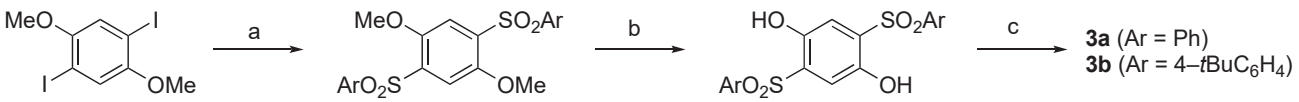


Figure 1. Molecular structures of **1, 2,** and **3**.

結果と考察

ジアロイルベンゼン **3** の合成は、下スキームに示す方法でおこなった。まず、1, 4−ジメトキシ−2, 5−ジヨードベンゼンに対してパラジウム触媒を用いてチオフェノールもしくは 4−*t*−ブチルチオフェノールをカップリングさせて対応するビス(アリールチオ)ベンゼンを調製したのち、次亜塩素酸ナトリウ



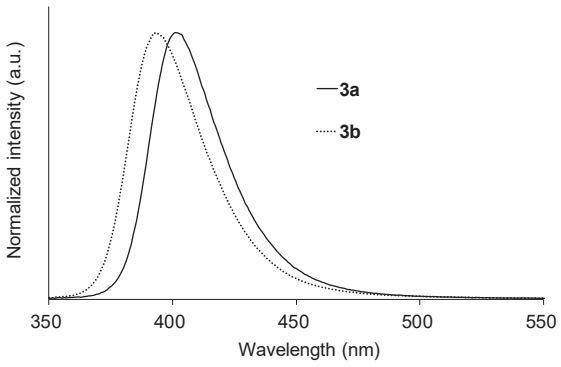
a) HSAr, $Pd_2(dba)_3$/DPEPhos (cat.), *t*-BuOK, toluene, reflux; then, NaOCl•5H_2O, toluene, r.t.; b) BBr_3, CH_2Cl_2, –78 °C to r.t.; c) $Ph_2MeSiCH_2Cl$, K_2CO_3, DMF, 90 °C

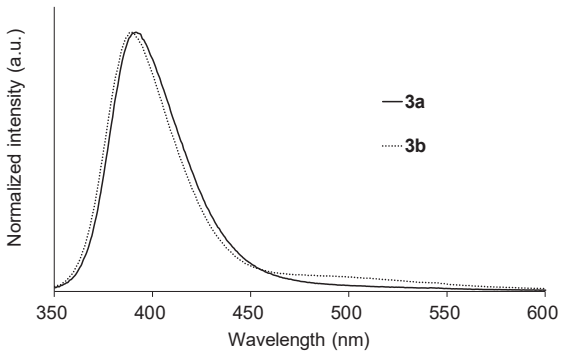
ム五水和物を用いて酸化することにより、ビス(アリールスルホニル)ジメトキシベンゼンへと導いた。続いて BBr_3 を用いて脱メチル化をおこない、最後に $Ph_2MeSiCH_2Cl$ を用いてシリルメチル化することにより目的の化合物 **3a** と **3b** を合成した。

ビス(アリールスルホニル)ベンゼン **3a** と **3b** の固体状態および PMMA 薄膜に分散した状態での、真空下および大気下における光物性を表 1 に、それぞれの発光スペクトルを表 1 の下に示す。まず、固体状態の **3a**、**3b** はともに、室温真空下では極めて高い量子収率で、発光寿命がナノ秒オーダーである蛍光とミリ秒オーダーである燐光を同時に示すことがわかった。同じ試料を室温大気下で測定すると、それらの量子収率は真空下での場合に比べて、それぞれ 0.04 および 0.02 低い値となった。ミリ秒オーダーの発光成分が全く観測されなかったので、低下した量子収率は燐光のそれらに相当すると考えられる。すなわち、**3a**、**3b** は固体状態において高効率で蛍光–燐光二重発光はするものの、燐光成分の比率はたいへん低いことが明らかになった。対応する 1,4–ビス(アリールスルホニル)–2,5–ビス(シロキシ)ベンゼンの蛍光–燐光二重発光においては発光極大が明確に読み取れる強度で燐光が認められたのとは対照的な結果である（*Chem Eur. J.* **2020**, *26*, 5162)。また、**3a** および **3b** を PMMA 薄膜に分散した状態では、室温真空下、中程度の量子収率で二重発光することがわかった。発光団どうしが近接していない高分子薄膜中のほうが固体状態よりも量子収率が低い原因については、現在のところよくわかっていない。一方、薄膜中での燐光寿命が固体状態のそれらに比べて約 100 倍長寿命化していることは、注目に値する。

表 1．発光データ

3	測定条件	量子収率	発光極大(nm)	蛍光寿命(ns)	燐光寿命(ms)
3a	固体(真空下)	0.93	402	10.0	2.7
	固体(大気下)	0.89	402	10.2	Not observed
3b	固体(真空下)	0.83	393	9.0	3.5
	固体(大気下)	0.81	395	9.2	Not observed
3a	PMMA 薄膜(真空下)	0.52	393	8.0	410
	PMMA 薄膜(大気下)	0.50	392	7.9	Not observed
3b	PMMA 薄膜(真空下)	0.50	390	7.5	430
	PMMA 薄膜(大気下)	0.44	391	7.8	Not observed





［口頭発表リスト］

Masaki Shimizu, Rika Hirakawa, and Hiroshi Sakaguchi, “Room Temperature Phosphorescence of 2,5-Dioxyterephthalates”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril~, 2019.09.15, Kyoto University (Poster)

ZE2020A-30

THz アンジュレータ超放射を用いた高速偏光スイッチング

柏木 茂[1]，齊藤寛峻[1]，全 炳俊[2]

[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

1. はじめに

近年、フェムト秒レーザーや電子加速器を用いた様々なテラヘルツ光源の開発が国内外で盛んに行なわれている。偏光操作が可能なテラヘルツ光源は少なく、本研究ではアンジュレータ放射の共鳴波長よりも時間幅の短い電子ビームがアンジュレータに入射した際に発生する、テラヘルツ領域のコヒーレントアンジュレータ放射（CUR: Coherent Undulator Radiation）を用いた高速偏光制御に関する基礎研究を実施した。

赤外から紫外領域のレーザーでは、波長板などの光学素子を使用し比較的容易に偏光制御が実現できる。しかし、テラヘルツ領域に関しては、汎用的に広い波長範囲で使用できる波長板などが存在しないため、制御はもちろん偏光測定を行う際にも多くの制限がある。今回、マーチンパプレット型干渉計を用いて CUR の偏光制御を行い、ワイヤーグリッド偏光子（WG：Wire Grid Polarizer）と 1/4 水晶波長板(QWP: Quarter Wave Plate)を使いストークスパラメータを測定して偏光度を評価した。

2. コヒーレントアンジュレータ放射の偏光操作と偏光度測定

我々はこれまでにマーチンパプレット型干渉計を光移相器として利用し、CUR から任意の偏光状態を作りだす研究開発を行ってきた（ZE30C-08, ZE31C-12）[1]。

本偏光制御手法では、干渉計内の一方の光路長を波長程度変化させるだけで、垂直直線偏光、左右円偏光や楕円偏光などの偏光状態を作り出すことが可能である。つまり、放射の $1/2$ 波長だけ光路長を変えるだけで、左円偏光から右円偏光状態へスイッチングすることが実現できる。例えば、1THz の波長が 300 μm のテラヘルツ波の場合には、干渉計内のステージを 1/4 波長に相当する 75 μm 移動させるだけで右円偏光から左円偏光へとヘリシティを反転することができる。その他にも、偏光操作に利用するマーチンパプレット型干渉計は、光の輸送効率が高い（理論的には 100%）といった特長をもつ。

放射の偏光度測定は、4 つのストークスパラメータ(S_0, S_1, S_2, S_3)をλ/4波長板と偏光子を使うことによって測定することにより行う。ストークスベクトル: S により、完全偏光と無偏光が混ざった部分偏光の状態は、偏光度: P $(0 \le P \le 1)$を用いて、

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = (1-P)\begin{pmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + P\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、S_0はビーム全強度、S_1は垂直偏向と水平偏光の成分の差、S_2は－45º 直線偏向と＋45º 直線偏向成分の差、S_3は左回り円偏向と右回り円偏向成分の差を表す。偏光子と波長板の偏光角がそれぞれθ, ϕ での強度を$I(\theta, \phi)$とし、4 つの場合の強度を測定することで、次式よりストークスパラメータを求めることができる。

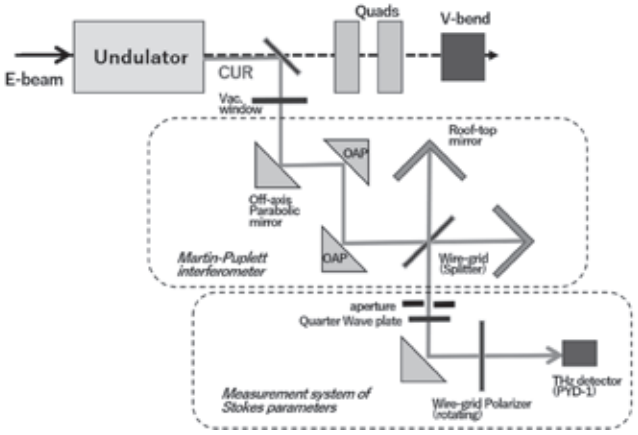


図 1： CUR 偏光制御および偏光度測定システム

$$\begin{aligned} S_0 &= I(0,0) + I(\pi/2,0) \\ S_1 &= I(0,0) - I(\pi/2,0) \\ S_2 &= 2\cdot I(\pi/4,0) - S_0 \\ S_3 &= S_0 - 2\cdot I(\pi/4,\pi/2) \end{aligned} \quad (2)$$

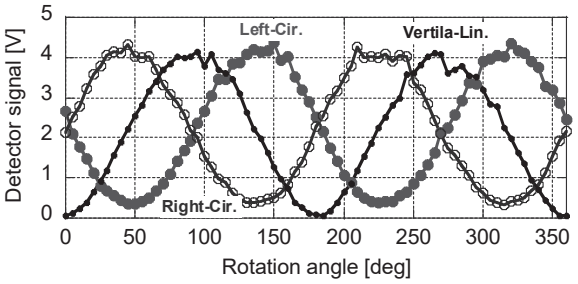
そして偏光度P および直線・円偏光度P_LとP_Cは次のように求めることができる

$$P = \frac{\sqrt{{S_1}^2+{S_2}^2+{S_3}^2}}{S_0} = \sqrt{{P_L}^2+{P_C}^2} \quad (3)$$

$$P_L = \frac{\sqrt{{S_1}^2+{S_2}^2}}{S_0}, \quad P_C = \frac{S_3}{S_0}. \quad (4)$$

3. ビーム実験

京都大学エネルギー理工学研究所 FEL 施設の THz-CUR 光源[2]を用いてビーム実験を実施した。今回、偏光度測定で使用した QWP の関係で放射波長が 0.3THz （波長：約 1.0mm）になるように、アンジュレータの磁石間隙を 53mm にして、加速器の調整を行った。WG 偏光子と QWP を使って測定された CUR 透過量測定結果を図 2 に示す。QWP 回転角:$\theta = 0°$としたとき、偏光制御システムにより右円偏光と左円偏光に変換された CUR は、QWP により再び+45 度直線偏光と-45 度直線偏光へとヘリシティが反転していることが分かる。垂直直線偏光の CUR は、垂直偏光のままである（図 2 黒プロット）。この左右円偏光を切り替えるのに移動させたステージ距離はわずか 250 μm である。これは CUR の 1/4 波長に相当する。このことからも本偏光操作方式が kHz オーダーの高速偏光スイッチングが可能であると言える。次にストークスパラメータの測定から左右円偏光度を導出した。図 2 の青線で示した右円偏光については、$P = 0.85$, $P_L = 0.09$, $P_C = 0.85$、もう一方の赤線で示した左円偏光については、$P = 0.97$, $P_L = 0.05$, $P_C = -0.97$という結果が得られた。左右の円偏光で極性が反転していること、偏光操作して発生させた左右円偏光が共に 80%を超える円偏光度を有することを確認できた。これは円二色性分光測定に十分使用可能な性能である。また、左右円偏光において偏光度Pの値が 10%程度異なる結果となり、左右円偏光度についても約 10%程度異なる測定結果となった。



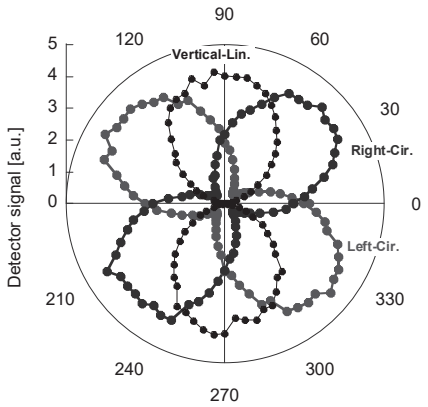


図 2：WG と QWP を用いて測定されたテラヘルツ透過量測定結果（QWP 回転角$\theta = 0°$）

4. まとめ

マーチンパプレット型の偏光制御システムと偏光度測定システムを構築し、CUR 偏光操作および偏光度測定を実施した。光学ステージを 1/4 波長分移動させるだけで左右円偏光をスイッチできることを確認することができた。本偏光操作手法は、CUR の高い強度を活かしテラヘルツ帯の円二色性分光測定への利用が期待できる。

[1] S. Kashiwagi et al., Infrared Physics & Technology, 106, 103274 (2020).
[2] S. Krainara, et al., Rev. Sci. Instrum. 90, 103307 (2019).

5. 発表リスト

［論文発表リスト］

S. Kashiwagi et al., “Demonstration of variable polarized coherent terahertz source”, Infrared Physics & Technology, 106, 103274 (2020).

［口頭発表リスト］

柏木茂　他 16 名　“THz アンジュレータ放射の偏光スイッチング”，日本加速器学会第 17 回年会、2020 年 9 月 2～4 日，オンライン, THOT05.　（プロシーディングス pp120-123）

柏木茂、”テラヘルツコヒーレントアンジュレータ放射の偏光制御に関する研究(2)”、日本物理学会第 76 回年次大会，　2020 月 16～19 日名古屋大学（現地開催中止）17pD14-10

ZE2020A-31

黒鉛粉末を用いた相変化蓄熱材の熱制御に関する研究

柴原 誠[1]，檜木達也[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

集光型太陽熱発電は、太陽光から集熱した熱エネルギーを熱媒油及び溶融塩を介して蒸気に変換し、蒸気タービンにより発電する再生可能エネルギーである。集光型太陽熱発電は、二酸化炭素を排出しない発電システムではあるが、夜間における電力供給の安定化が必要となる。そのため、夜間の発電に必要な熱源は、大型の蓄熱槽や蓄熱モジュールを用いて蓄え、電力の需要と供給を平衡させている。

従来の蓄熱槽の蓄熱材には溶融塩が用いられるが、溶融塩の下限温度の制約により中低温における熱回収が不十分となり、余剰蒸気の熱回収には課題が残る。本研究では、これまで中低温域の熱回収を念頭に、中低温域が融点である糖アルコール類相変化蓄熱材（D-mannitol）に着目し、熱拡散率などの熱的性質について調べてきた。特に、蓄熱材の研究で重要となる熱伝導率の温度依存性を明らかにし、D-mannitol の熱伝導率は水に近いことが判明した。

相変化蓄熱材に関する研究では、熱伝導率が蓄放熱の応答に大きく関わることから、熱伝導率の向上に関する報告が近年増加している。例えば、熱伝導率の向上に金属粉末やナノ粒子を添加する方法や、合金でカプセル化した蓄熱材を槽内に充填し、伝熱面積を拡大させる方法などが挙げられる。このような背景から本研究では、熱伝導率が高く、耐熱性に優れた黒鉛粉末に着目し、糖アルコール類に黒鉛粉末を添加することで、添加量と熱物性の関係を明らかにした。また、黒鉛が添加された相変化蓄熱材の熱流動解析を実施し、液相における伝熱特性について調べた。

2. 測定および解析方法

D-mannitol および黒鉛の添加量は、電子天秤（A&D:FZ-500i）を用いて調合し、ホットスターラーを用いて D-mannitol を溶融することでサンプルを制作した。制作した各サンプルは、乾式自動密度計（Micromeritics: AccupycII1340）を用いて密度を測定した。本測定装置では、ヘリウムガスによるガス置換法による測定を行い、密度および空隙率が測定できる。

次に、キセノンフラッシュアナライザー（NETZSCH: LFA-467HT）を用いて、黒鉛粉末が添加された相変化蓄熱材の個相における熱伝導率を測定した。測定では、黒鉛粉末の添加割合が異なる試料をブラックガードスプレー（ファインケミカルジャパン：FC-153）を塗布後、熱拡散率を測定した。また、各サンプルの比熱は、断熱連続法による比熱測定装置（真空理工：SH3000）を用いて、各温度における比熱を連続的に測定した。なお、本装置では、得られた比熱からエンタルピーを算出することで相変化中のエンタルピーが測定できるため、比熱に加え潜熱量も測定できる。本測定では、液相までの広範囲における比熱測定を行い、黒鉛の添加割合と潜熱量についても、定量的な分析を行った。最後に、熱伝導率は、熱拡散率、密度および比熱の積により求めることができるため、上述の各測定で得られた物性値を用いて熱伝導率を算出した。

一方、各サンプルの液相における伝熱特性を調べるため、伝熱管周りの自然対流に関する解析モデルを作成した。熱流動解析は、商用の CFD ソフト（PHOENICS）を用いて行い、伝熱管に等熱流束を境界条件として与えることで、各サンプルにおける自然対流熱伝達を調べた。

3. 結果と考察

図１は、乾式自動密度計による測定結果を示している。図に示すように、黒鉛の添加割合（f）を増

加するにつれ、サンプルの密度は増加している。図２は、入熱が 0.8W における比熱と温度の関係を示している。断熱連続法による比熱測定であるため、個相から液相までの広範囲の測定結果となっている.図に示すように、個相においては、黒鉛の添加量が比熱に及ぼす影響は小さいことがわかる。一方、融点近傍(440K)の相変化時には、黒鉛の添加が比熱に影響を及ぼすことが判明した。図 3 は、相変化時におけるエンタルピーの変化を示している。エンタルピーは、融点以降において増加し、最大で約 450-500kJ/kg まで上昇している。固相から液相へのエンタルピーの変化量は潜熱量となるため、黒鉛添加が潜熱に及ぼす影響を調べた結果、約 1.5%の減少が確認された。次に図 4 は、熱伝導率と黒鉛の添加割合を示している。熱伝導率は添加割合が増加するにつれ、高い値を示すことが明らかになった。

図 5 および図 6 は、相変化蓄熱材の熱流動解析結果を示している。図 5 より、黒鉛の添加によって伝熱管周り（q）における温度分布が異なることがわかる。これは、黒鉛の添加量により熱伝導率が増加するためであり、図 6 に示す熱伝達の増加に寄与したと考えられる。

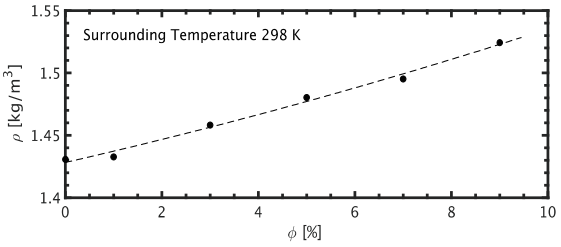


図 1 密度と黒鉛の添加割合

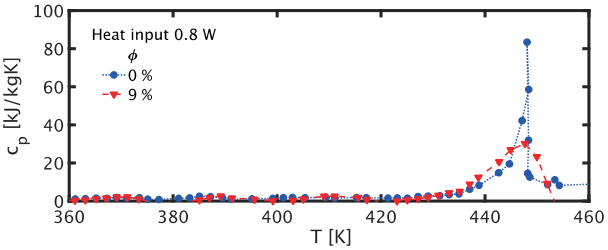


図 2 比熱と温度の関係

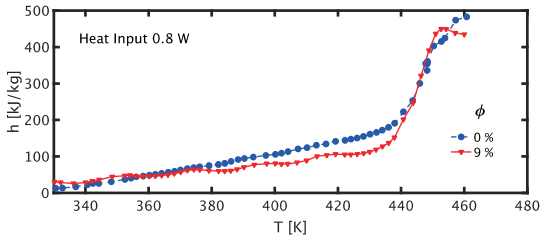


図 3 エンタルピーの変化

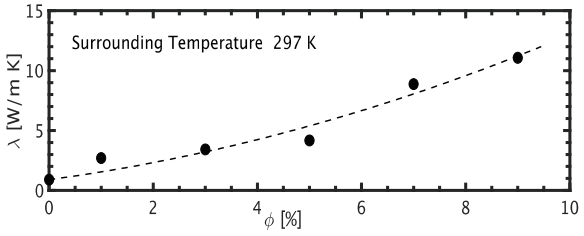


図 4 熱伝導率と黒鉛の添加割合

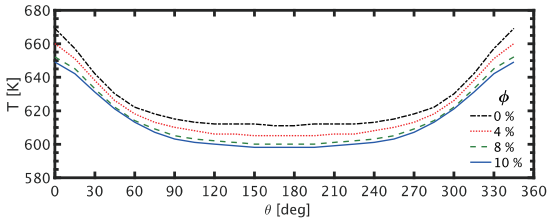


図 5 エンタルピーの変化

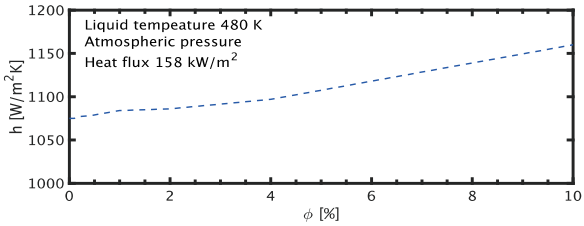


図 6 熱伝達率と黒鉛の添加割合

4. 結言

本研究では、集光型太陽熱発電の中低温蓄熱槽における高効率な熱回収を目的に、糖アルコール類相変化蓄熱材（D-mannitol）に黒鉛粉末を混合した熱分析を実施した。また、黒鉛粉末の添加による熱物性の向上を念頭に、伝熱流動解析により伝熱特性を調べ、黒鉛粉末の添加割合が熱媒となる D-mannitol の熱物性に及ぼす影響について明らかにした。熱分析の結果、黒鉛の添加により潜熱量は僅かに減少するものの、熱伝導率は増加することが判明した。

「口頭発表リスト」

1. M.Shibahara,T.Hinoki,"Heat Transfer Characteristics of Latent Heat Thermal Energy Storage for Floating Concentrate Solar Power Systems", The 5th International Conference on Marine Technology,No.8,pp.1-8,Dec.8,2020,Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya,Indonesia.

ZE2020A-32

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

蜂谷 寛[1]，大垣英明[2]，佐川 尚[1]，全 炳俊[2]，吉田恭平[3]，赤瀬川伶[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

近年、「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から次世代メモリやパワー半導体のよりすぐれた特性、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、より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るか、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。

本研究では、中赤外自由電子レーザー光源 KU-FEL を利用した新しいフォノン分光の確立を目指すとともに、FEL 二光子励起を利用した赤外不活性モード励起を、「究極のパワー半導体」とされ超伝導現象の発現でも知られるダイヤモンド半導体へ応用することなどを主たる目的とした。本来、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技術が必要となる。そこで、中赤外領域の光か固体における代表定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。

前年度は、単結晶の無ドープ・ダイヤモンドにおけるレーザー照射による試料面破壊の回避に成功した。本年度は、さらに、アンチストークス・ラマン散乱測定系が更新されたことにともなって、これまでよりもはるかに S/N 比の高い励起フォノンの信号を得ることに成功した。

2. 実験方法

極低温に冷却した試料に目的のフォノンの波長に調整した FEL 光照射で選択的にフォノンを励起した。Nd:YVO_4 レーザー (2 倍波 : 532 nm) をプローブ光とし、アンチストークスラマン散乱(ASRS)光として励起フォノンを検出した。1,332 cm^{-1} の T_{2g} モードを二光子励起するため、FEL を 666 cm^{-1} に対応する波長に調整し、極低温 (7 K) で単結晶ダイヤモンドに照射した。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

ポンプ光（FEL レーザー）のパルス強度を 1.1-4.9 mJ, プローブ光（Nd:YVO_4 レーザー）のパルス強度を 65 μJ として観測を行ったものを図 1 に示す。ピーク位置は 1,339 cm^{-1} となり、以前の赤方変異 [1] が軽減された。5 mJ 程度の FEl マクロパルスでの励起に対する ASRS 信号の半値幅は、赤方偏移時の 120 cm^{-1} のみならず、昨年の 35 cm^{-1} と比較してもさらに低減され、26 cm^{-1} となった。

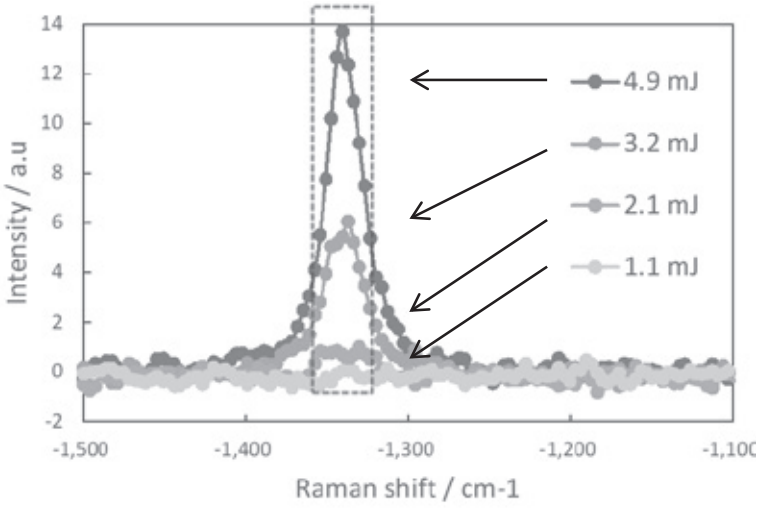


Fig. 1 ASRS-signal difference between measurements of the single-crystal diamond sample with and without FEL irradiation of four different pulse intensities.

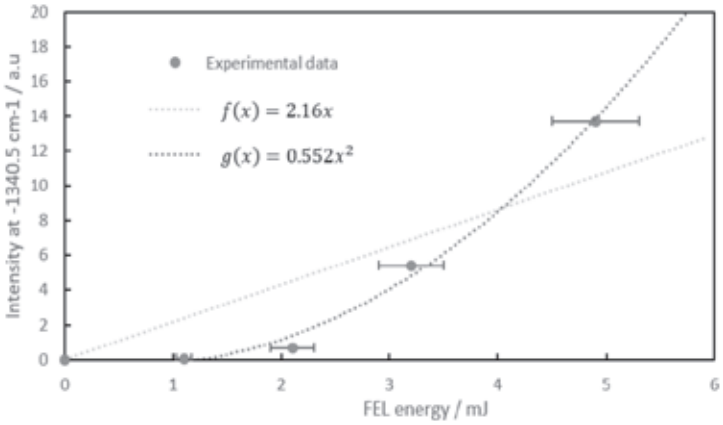


Fig. 2 ASRS-signal intensities against FEL macro-pulse energies with linear and quadratic fits.

FEL パルス強度に対する信号強度を図 2 に示す。強度に対して 2 次の依存性を示したため、目的とするフォノン・モードのポンプ光による 2 光子励起に成功したと考えられる。

参考文献

[1] O. Sato, K. Yoshida, H. Zen, K. Hachiya, T. Goto, T. Sagawa, H. Ohgaki, Physics Letters A, vol. 384, 126223/1-5 (2020)

［口頭発表リスト］

Rei Akasegawa, Oji Sato, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takuya Goto, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki, “Selective excitation of infrared inactive lattice vibrational mode by mid-infrared free electron laser”, The 4th Zhejiang-Kyoto-Ajou Joint Symposium on Energy Science, Dec. 1, 2020, 京都大学吉田キャンパス, 京都市左京区（ポスター）

ZE2020A-33

電気透析時の固体リチウム電解質中の元素濃度密度分布の変化の rf-GD-OES 分析による解明

佐々木一哉[1]，向井啓祐[2]，新村潔人[1]，竹村理央[1]，高橋拓斗[1]，笠田竜太[2,3]，星野 毅[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]東北大学金属材料研究所
[4]量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門

1. 背景と目的

実現に近いと考えられる核融合炉は、重水素と三重水素（T）を燃料とする。自然界にほとんど存在しない T は、質量数 6 のリチウム（^{6}Li）と中性子の核反応で生成される。海水中に無尽蔵に存在する Li の回収と ^{6}Li 同位体濃縮を経済的に行う優れた技術の開発が必要である。$La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$（LLTO）を電解質膜とする電気透析技術は有望な候補技術である。この電気透析では、一定電圧を連続印加すると、透析時間とともに Li 回収の速度やエネルギー効率が変化することが明らかとなっている。電気透析による優れた Li 回収等の技術の確立には、これらの現象の詳細な理解が必要である。

電気透析による電解質膜の構成元素の分布に変化が生じると、結晶構造のひずみや格子欠陥濃度分布の変化を引き起こし、電解質中の Li^+拡散インピーダンスや LLTO 表面の電気化学反応インピーダンスを変化させると推定される。本研究では、はじめに電気化学的手法により、これらのインピーダンス変化を計測し、電解質膜の構成元素の分布、結晶構造のひずみ、および格子欠陥濃度分布の変化を推定する。その後、高周波グロー放電発光分析装置（radio frequency-Glow Discharge Optical-Emission Spectrometry: rf-GD-OES）を用い、電気透析時の電解質膜内の膜厚方向の Li や O などの元素濃度の分析を試みる。

2. 研究方法

市販の LLTO 板（50 mm×50 mm×0.50 mm、東邦チタニウム）の表裏両面の対称な位置に白金（Pt）電極を Pt ペースト（TR-7907、田中貴金属工業）の焼き付けにより形成した。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 と純水を入れた。直流電圧 2.00 V 印加による電気透析を行った。

電流の時間変化を観察した。また、交流インピーダンス分光分析により、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。二次側溶液中の Li 濃度、^{6}Li 濃度および ^{7}Li 濃度を、誘導プラズマ発光分光分析（ICP-MS）で分析し、Li 回収速度と ^{6}Li 同位体濃縮率を求めた。

rf-GD-OES により、LLTO 板の表面及び内部深さ方向の Li、La、Ti、O などの元素濃度を測定した。

3. 結果と考察

直流電圧 2.00 V 印加による電気透析では、典型的データを図 1 に示す様に、時間とともに電流値は変化した。ICP-MS 分析で求めた Li 移動量と電気量との比較で確認されるように、この間の Li^+輸率は 100%であった。図 2 に、三極式交流インピーダンス法で測定された、LLTO 板の二次側表面近傍の Li^+拡散インピーダンスと LLTO 格子から表面への Li^+の溶出反応インピーダンスを電気透析時間に対して示す。透析時間が長くなると、いずれのインピーダンスも減少した。図 2 には、同様に測定された一次側の表面近傍の Li^+拡散インピーダンスと溶液から LLTO 格子への Li^+の溶解反応インピーダンスも示す。一次側では、顕著な変化は確認されなかった。これらは、電気透析で移送された Li^+が LLTO

の二次側表面近傍に集中して濃度が増大し、電荷補償のために Ti^{4+}→Ti^{3+}の還元が生じ、格子定数が増大したことにより、Li^{+}拡散の活性化エネルギーと溶液への溶出反応インピーダンス減少させたことを推定させる。

電気透析後に Pt 電極を剥離して表面を露出させた試料を用いて、rf-GD-OES で元素濃度を測定した。本年度のはじめの検討では、分析条件を検討し、LLTO の構成元素である Li、La、Ti、O の濃度分布の分析を可能にした。その後に行った実試料の分析結果の一例を図 3 に示す。図は、LLTO 板の一次側表面から、分析とイオンビームによる研削を繰り返して実施した深さ分析の結果と、比較のために実施した、電気透析前の分析結果である。初期の LLTO 板では、約 10 μm 以下の浅い位置範囲で、表面に近づくと Li 濃度が減少していた。一方、電気透析後には、Li 濃度の低い領域が表面から約 50 μm まで広がった。O と Ti の濃度は、いずれの試料でも深さに依存せず一定であった。この結果は、Li^{+}が LLTO の二次側表面近傍に集中して濃度が増大するという電気化学評価に基づく予測を支持する可能性が見出された。この濃度分布の違いは複数の試料で再現された。しかし、一次側表面近傍の分析終了時点で試料が破損したため、本年度は二次側表面分析を実施できなかった。試料破損は、市販の試料が薄く機械的強度が不足していることに起因すると判明した。現在、来年度の継続研究のため、厚い試料調達の準備をしている。

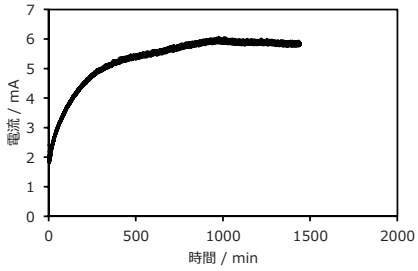


図 1　電気透析時間と電流の関係

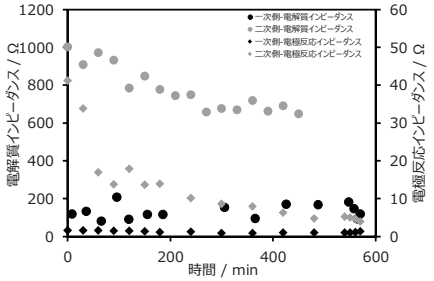


図 2　電気透析時間とインピーダンスの関係

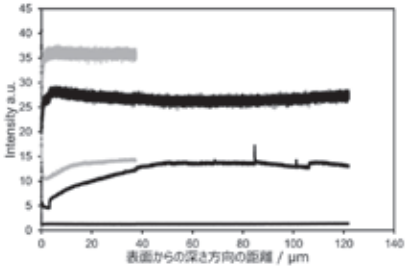


図 3　rf-GD-OES による LLTO 板の一次側表面近傍の深さ方向の元素濃度分布

4. まとめ

電気透析により Li 回収の速度と活性化エネルギー、Li 同位体濃縮率が透析時間により変化する。電気化学評価により、この間に LLTO の二次側の表面近傍の Li^{+}拡散インピーダンスや LLTO 格子からの溶出反応インピーダンスが減少することが判明した。この現象発現の原因を解明するため、rf-GD-OES を用いた元素濃度分布分析を検討した。その結果、高い再現性とともに元素濃度分布を分析できることが判明した。一次側表面および一次側表面近傍の深さ分布を実施したところ、LLTO の極表面に Li 濃度が低い領域が存在することが判明した。また、電気透析により Li 濃度が低い領域が増大することが判明した。これらは電気化学評価に基づく予測を支持する可能性が高いと考えられる。

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］

・Keisuke Mukai, Ryuta Kasada, Kazuya Sasaki, Satoshi Konishi, Occupied Electronic States of Li in Li, Li_2O_2, and Li_2O Analyzed by Soft X-ray Emission Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry C 2020, 127, 7, 9256－9260.

［口頭発表リスト］

・K.Sasaki, K. Shin-mura, R. Takemura, H. Takahashi, K. Mukai, R. Kasada, T. Hoshino, Elucidation of change in element density distribution in solid lithium electrolyte during electrodialysis by rf-GD-OES analysis, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, Institute of Advanced Energy Kyoto University, Sept. 15-16, 2020.

ZE2020A-34

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]，塘中宏樹[1]，Majidur M. Rahman[1]，吉岡 聰[1]，安田和弘[1]，藪内聖皓[2]

[1]九州大学工学研究院，[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

近年では原子炉燃料の高燃焼度化が進められており、高照射線量まで損傷を受けた UO_2 の微細組織の評価は重要である。セラミックス中の欠陥形成と微細組織発達は、電子的阻止能と核的阻止能の重畳効果に大きく影響されるが、その重畳効果に関する理解は不十分である。本研究では UO_2 の模擬材料として用いられる CeO_2 に高速重イオン照射し、照射欠陥をイオン侵入深さの関数として透過型電子顕微鏡法により観察し、電子的および核的阻止能の比から考察した。

2．実験方法

試料は CeO_2 焼結体を用いた。これを照射用試料に加工し、日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて 100 MeV Kr イオンを照射した。照射温度は室温とし、照射量は 1×10^{14} cm^{-2} とした。照射試料を断面観察用試料に加工し、透過型電子顕微を用いて 200 kV の加速電圧で照射欠陥の観察観察、ならびに電子追照射を行った。

3．結果および考察

100 MeV Kr イオンの誘起する電子的阻止能は、試料表面 17 keV/nm であり、イオン侵入深さの増加と共に減少している(図 1)。一方、核的阻止能は著しく小さく、深さ 9 μm の最大値でも 0.6 keV/nm である。

表面付近の領域(a)では、大きさが 10-100 nm の転位ループおよび転位線（図２(a)）と、線状のイオントラックコントラスト（図２(a)では見えない）が形成されていた。領域(b)および(c)では、転位ループと考えられるドットコントラストが観察されたが、そのサイズは核的阻止能の低い領域(b)の方が大きかった。最もはじき出し損傷量が高い領域(c)では、微細かつ弱いドットコントラストが観察された。

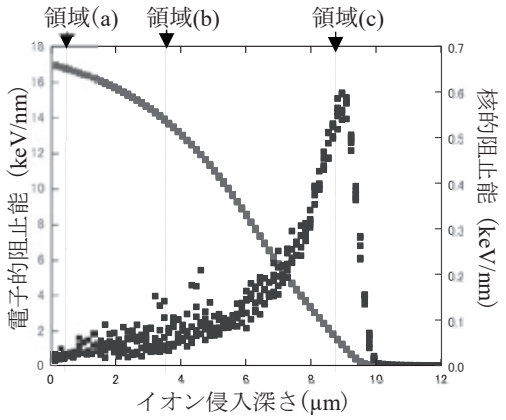


図 1: SRIM コードを用いて計算した 100 MeV Kr イオンに対する CeO_2 の電子的阻止能と核的阻止能のイオン侵入深さ依存性。

図 2(a)-(c)の組織に電子顕微鏡内で 200 keV 電子照射を行い、酸素イオン副格子にのみはじき出し損傷を導入して、微細組織変化を「その場」観察した。領域(a)では微細組織に顕著な変化は観察さ

れなかったが(図 2(d)および(g))、領域(b)および(c)では電子照射量の増加に伴って転位ループは成長した(図 2(e)および(h),(f)および(i))。以上の結果は、領域(a)と領域(b)および(c)に形成された欠陥の性状が異なることを示すと共に、照射欠陥の形成に電子励起の影響が大きいことを示唆している。

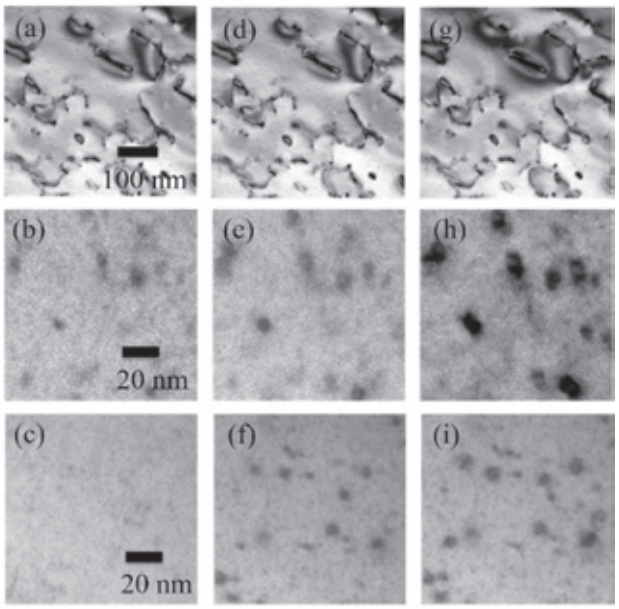


図 2:イオン入射方向に垂直な方向から観察した CeO_2 の明視野像。イオン侵入深さは (a) 0.5-1.0 μm, (b) 3.5-3.6 μm, (c) 8.0-8.1 μm.電子照射量 (a)-(c):0, (d)-(f):7.2×10^{21},(g)-(i):1.4×10^{22}(cm^{-2})。

４．「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

なし

ZE2020A-35

ベリリウム及びベリライドの水素保持挙動の解明

金 宰煥[1]，中道 勝[1]，向井啓祐[2]，笠田竜太[3]，藪内聖皓[2]，小西哲之[2]
[1]量子科学研究開発機構核融合部門六ヶ所研究所
[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

核融合炉の連続運転にはトリチウム増殖比（TBR)が 1 を超える必要があるが、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、燃料トリチウムの自己自給性を実現することを目指している。その中、中性子増倍材であるベリリウムやベリライドは、トリチウムを生み出す核反応を有しているため、この材料における水素保持特性評価が極めて重要な課題である。

本研究では、ベリリウムとベリライドにおける D イオン照射試験及び昇温脱離試験を実施し、水素同位体の保持特性を評価した。また、第一原理計算によって水素の位置やその固溶エネルギー等を比較するとともに、京都大学のエネルギー理工学研究所が所有する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 SXES によって試料の観察・分析を行うことにより、各々の試料における水素保持特性の相違を明らかにすることを目的とする。

2. 研究手法

試料としては、Be、Be-7.7at.%Ti、Be-7.7at.%V の組成で、プラズマ焼結製電極棒を製造し、回転電極法で製造した微小球を使用した。D イオン照射は、3keV-D_2+を $1x10^{20}$ から $1x10^{23}$ D/m^2 までの照射量で常温照射を行った。照射後、昇温脱離試験では、0.2、1、5 K/s の昇温速度で 1200K まで昇温する際に放出される D ガスを四重極型質量分析装置で分析した。また、密度汎関数法（DFT）に基づく第一原理計算によって水素の存在位置と固溶エネルギーを計算し、SEM/TEM 観察結果及び SXES 結果との比較により、評価を行った。

3. 結果考察

図 1 に本研究で用いた Be、Be-7.7at.%Ti、Be-7.7at.%V 微小球の表面断面の SEM 写真を示した。Be と Be-7.7at.%V 微小球の表面断面観察を行った結果、単相の Be 相と $Be_{12}V$ 相が観察された。一方、Be-7.7at.%Ti の微小球の断面観察結果、$Be_{12}Ti$ ＋ L → $Be_{17}Ti_2$ の包晶反応によって、$Be_{12}Ti$、$Be_{17}Ti_2$、Be 相の三相で構成されていることが分かった。但し、Be-7.7at.%Ti 微小球の造粒時に、溶融体から固体化されると、表面から急冷却・固体化が進行するため、表面観察では、主な相の $Be_{12}Ti$ 相とその周りを包む $Be_{17}Ti_2$ 相の二相になっていることが分かった。それらの試料に D イオン照射（$1x10^{22}$ D/m^2）を実施し、1K/s の昇温速度で昇温脱離試験の結果を図２（左）に示した。$Be_{12}Ti$ と $Be_{12}V$ 相における D イオン放出ピークは類似しており、約 600K の温度でピークを有している一方、Be 相においては、約 680K でのメインピークと約 880K でのサブピークの二つのピークを有していることが認められた。ベリリウムの二つのピークは、低温側は、Be_2D（Be deutride）の D_2 から、高温側は、空孔（Cavity）もしくは He バブルの D_2 から起因していると考えらえる。各々試料に関する D 照射量に対する D 保持量を図 2（右）に示した。同じ D イオン照射量において、$Be_{12}Ti$ の D 保持量は Be の 50%程度、$Be_{12}V$ 相は Be の 20%程度の値を示し、ベリライドの方が優れた低水素保持特性を有することを明らかにした。

また、第一原理を用いて、水素の存在位置を調べ、その構造と水素の固溶エネルギーを求め、表 1 に示した。$Be_{12}Ti$ は結晶構造が複雑なため、六つのサイトが存在していることが分かった。一般金属、合金中に存在する T サイト、O サイトに加え、デルタ六面体サイトや 12 面体サイトが存在した。そして、$Be_{12}Ti$ において、すべての水素位置に対し、正の固溶エネルギー値を示し、吸熱型合金であり、水素を殆ど固溶しない、つまり、水素同位体を保持しない特性を有することが分かった。この計算結果は、昇温脱試験の結果ともよく一致していることが確認できた。

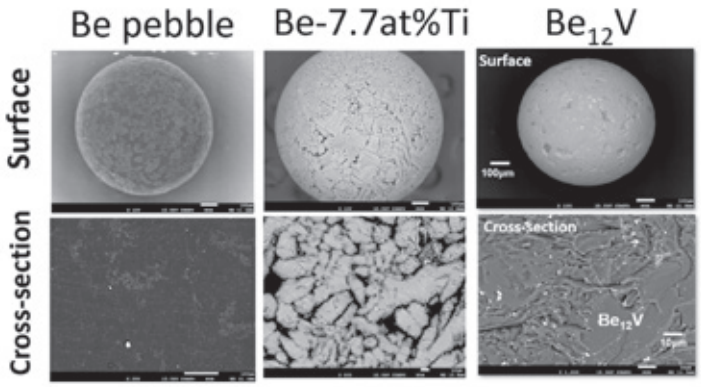


図 1 ベリリウムとベリライドの SEM 表面断面写真

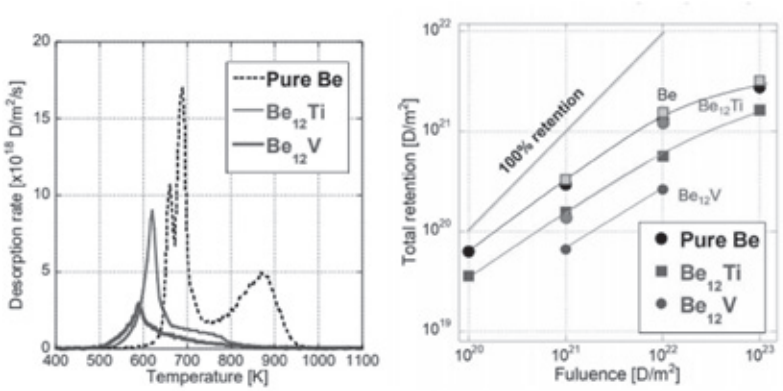


図 2 ベリリウムとベリライドの D 放出（左）と保持特性 (右)

表 1　計算による水素存在位置、構造、固溶エネルギー

位置	Site-1	Site-2	Site-3	Site-4	Site-5	Site-6
構造	O(Be4Ti2)	T(Be3Ti)	TD(Be4Ti)	DOD(Be8)	TD(Be6)	T(Be4)
	8 面体	4 面体	デルタ 6 面体	正 12 面体	デルタ 6 面体	4 面体
固溶エネルギー	+0.11 eV	+0.27 eV	+0.33 eV	+0.52 eV	+0.85 eV	+1.06 eV

結論

本研究では、D イオン照射試験を実施し、ベリリウムとベリライドの水素保持挙動に関する比較研究を行い、ベリライドの方が、優れた低水素保持特性を有することを明らかにした。また、第一原理計算結果から、六つの水素サイトを有するが、水素を殆ど固溶しないサイトであることを明らかにした。

4. 論文発表・発表

- J.-H. KIM, K. Mukai, M. Nakamichi, R. Kasada, K. Yabuuchi, S. Konishi, International symposium of advanced energy science , Sept. 4-6, 2020, Kyoto, Japan, Web conference（ポスター発表）.

ZE2020A-36

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溶融塩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

風力や太陽光などの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。申請者らは単体では乏しい性能しか示さない LIB 用 Si 負極に対して、Si の欠点を補う物質とのコンポジット化および電極－電解質界面の最適化などにより 1000 mA h g^{-1} もの高容量を 1000 サイクル以上の長期にわたり維持させることに成功してきた[2]。また、Sn–P 系化合物電極や $LaSn_3$ 電極が優れたナトリウムイオン電池 (NIB)負極特性を示すことを明らかにしてきた[3]。K 貯蔵性元素であるリン (K_3P, 理論容量: 2596 mA h g^{-1})やスズ (K_2Sn, 理論容量: 452 mA h g^{-1})は有望な KIB 負極活物質であるが、これらを単体で電極として用いても一般的な有機電解液中では乏しいサイクル性能しか示さない[4]。所内研究者の山本貴之助教らは溶融塩電解質の専門家であり、KIB 用溶融塩電解質 K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]を開発している[5]。昨年度までに Sn–P 負極や Sb 系負極に対して溶融塩電解質を適用したところ、Sn_4P_3 電極は 365 mA h g^{-1}、SnSb 電極は 550 mA h g^{-1} の可逆容量を 50 サイクル以上にわたり維持する優れたサイクル性能が得られることを明らかにしてきた[6]。今年度は他の Sb 系活物質を合成し溶融塩電解質中においてその KIB 負極特性を調べた。また、透過型電子顕微鏡により反応挙動の解明を試みた。

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]–[C_3C_1pyrr][FSA] (20:80 mol.%、C_3C_1pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide)を溶融塩電解質として用い 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。導電助剤および結着材を使用しないガスデポジション電極を別途作製し，これを用いて透過型電子顕微鏡 (TEM)観察を行った.

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。昨年度報告済みの SnSb および InSb 電極の結果も併せて示す。SnSb 電極は最も高い放電容量を示したが、80 サイクル程で容量減衰してしまった。他方、AlSb 電極は SnSb 電極の半分程の容量しか示さなかったものの、150 サイクル以上にわたり初期容量を維持する優れたサイクル安定性が得られており、現在もその容量を維持し続けている。InSb および FeSb 電極は同程度の容量であったにも関わらず後者の方が優れた安定性を示した。この理由を明ら

かにするために TEM により充放電後の微細組織を観察したところ、いずれの電極においても活物質は Sb 相と金属相 (In または Fe)とに分相していた (Fig. 2)。また、Sb マトリックス相中に In 相あるいは Fe 相が微分散している組織が形成されており、両電極の組織に大きな違いは確認されなかった。

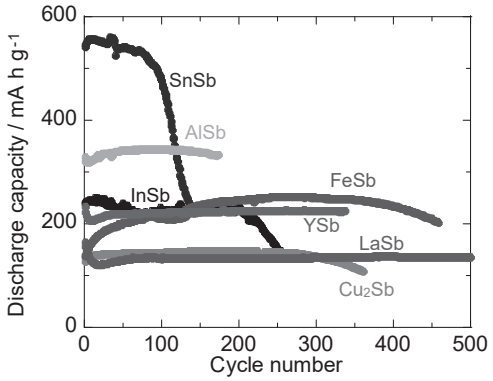


Fig. 1. Cycling performance of various Sb-based electrodes in K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (20:80 mol.%) electrolyte at current density of 50 mA g^{-1}.

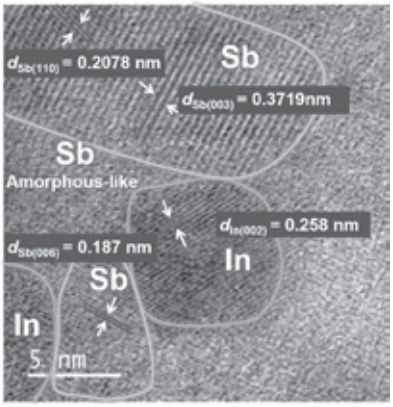


Fig. 2. TEM image of InSb electrode after the fifth cycle.

そこで Sb と合金化させた種々の金属の性質に基づき考察した (Table 1)。In は K と反応するのに対して Fe は合金化しない。合金化させる金属が K 活性であると K 吸蔵にともない Sb に加えて金属も膨張してしまうため電極崩壊しやすくなると考えられる。また、In のモース硬度は Sb よりも低いが Fe のそれは大きいことから、後者では K 吸蔵にともなう Sb からの応力に耐えうる剛性が備わっており、このことが電極崩壊の抑制に寄与したと推察される。したがって、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応力に耐えられる剛性が重要であると考えられる。

Table 1. Properties of various metals alloyed with Sb.

Element	Formation Energy / kJ mol^{-1}	Theoretical capacity / mA h g^{-1}	Mohs hardness	Electric conductivity / 10^4 S cm^{-1}
Sb	—	660	3.0	2.6
Sn	–31	452	1.5	9.1
In	–25	58	1.2	12
Fe	–12	—	4.0	9.9
Al	–48	—	2.8	37
Cu	–5.6	—	3.0	59
Y	–231	—	6.5	1.7

References
1) Z. Jian, W. Luo, X. Ji, *J. Am. Chem. Soc*., **2015**, *137*, 11566–11569.
2) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi, *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **2017**, *164*, A3208–A3213.
3) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett*., **2017**, *2*, 1139–1143.
4) W. Zhang, J Mao, S. Li, Z. Chen, Z Guo, *J. Am. Chem. Soc*., **2017**, *139*, 3316–3319.
5) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Toshiyuki Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 18450–18458.
6) Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **2019**, *87*, 333–335.

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、坂口裕樹、“種々のアンチモン合金からなる電極の電気化学的カリウム吸蔵－放出特性”、2020 年度第 3 回関西電気化学研究会、令和 2 年 11 月 25 日、オンライン (ポスター発表)，令和 2 年度関西電気化学奨励賞受賞

[2] K. Kuritani, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, “Electrochemical Potassiation/Depotassiation Properties of Various Antimony-Based Electrodes”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science，令和 2 年 9 月 15 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、“種々のアンチモン合金からなる電極のカリウム吸蔵－放出特性”、第 9 回 JACI/GSC シンポジウム、令和 2 年 6 月 10 日、オンライン (要旨発表)

ZE2020A-37

照射導入点欠陥クラスターの焼鈍時の安定性に関する実験的評価

實川資朗[1]，橋本拓実[1]，檜木達也[2]

[1]福島工業高等専門学校
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

原子炉炉内機器材料は中性子などによる照射損傷を受け、微細組織の変化を示す。このような機器の材料は、例えば、冷却水喪失事故、過酷事故などの際に、熱履歴を受けるであろう。その場合、特徴的な微細組織が形成される。逆に言えば、微細組織から熱履歴などが推定できる可能性がある。さらに、微細組織などから、機器の残存強度推定の手がかりも得られよう。このような手法は、福島第一原発などでの過酷事故の解析に有用と考えられ、そこで手法の可能性について検討する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料には 6mm×3mm×1.0mm の短冊状の 316 鋼を用いた(Kobelco 製で、化学組成は、0.013C-0.47Si-17.4Cr-12.6Ni-1.55Mn-2.5Mo-0.025P-0.001S-0.1N-Fe)。試料を 1100℃で溶体化処理し，表面をバフ研磨、電解研磨(リン酸-硫酸-メタノール)にて仕上げ，照射などに供した。

2.2 照射

量子科学技術研究開発機構の高崎研究所 TIARA 施設にて, 10MeV の 3 価の鉄イオン(Fe^{3+})と, 1MeV のヘリウムイオン(He^{+})を照射した。照射温度は主に 300℃とした。主に、Fe^{3+}による弾き出し損傷量を 1dpa まで与えた、He^{+}については、弾き出し損傷速度との比率が 10appmHe/dpa となる条件とした。なお、He^{+}の注入は、中性子照射下で生じる、^{10}B と熱中性子の反応、あるいは、$^{58}Ni(n,\gamma)^{59}Ni(n,\alpha)^{56}Fe$ の 2 段反応による核変換生成ヘリウム(He)の影響を考慮したものである。

2.3 焼鈍

照射後，400℃から 1050℃の範囲で、300 秒から 30000 秒の時間で焼鈍を行った。焼鈍時には、試料を石英管中に真空封入した。

2.4 透過電子顕微鏡観察

FIB(JIB4000)にて電子顕微鏡用薄膜試料を作製した。これを 200kV の加速電圧の透過電子顕微鏡(JEOL2000FXII)で観察を行った。格子間原子型転位ループなどの観察は、主に、g=<200>で行った。

3. 結果及び考察

3.1 微細組織の像

図 1(左)に照射したままの微細組織を示す。数密度にして、$4x10^{23}$ 個/m^3 程度の、主に格子間原子型転位ループと思われるクラスターが観察される。像には、試料の FIB 加工時に導入された欠陥集合体のコントラストも含まれるはずであるが、形状などからは区別が困難である(他の試料も同様であるが、焼鈍材に FIB 加工のみを行なった試料中に観察されるコントラストは弱く、かつ微細である)。

照射後 650℃及び 750℃で、300 秒保持した試料の微細組織を示すが、明瞭に焼鈍温度に従って、転位ループなどの数密度が低下し、ループの大きさが増加した。なお、観察された転位ループと思われるクラスターの数密度及び平均の大きさ(直径)は、焼鈍温度 650℃及び 750℃の場合に、それぞれ、$8.5x10^{22}$ 個/m^3 及び 11nm、$2.3x10^{22}$ 個/m^3 及び 18nm であった。

さらに、図 1(右)に 1050℃で、3000 秒保持した試料の微細組織を示す。焼鈍温度を高くすると、転位ループはアニールアウトし、焼鈍条件によってはキャビティーが生じることがわかる。なお、照射時に He^{+}を注入しているため、キャビティー中には、He 原子も含まれると推測される。

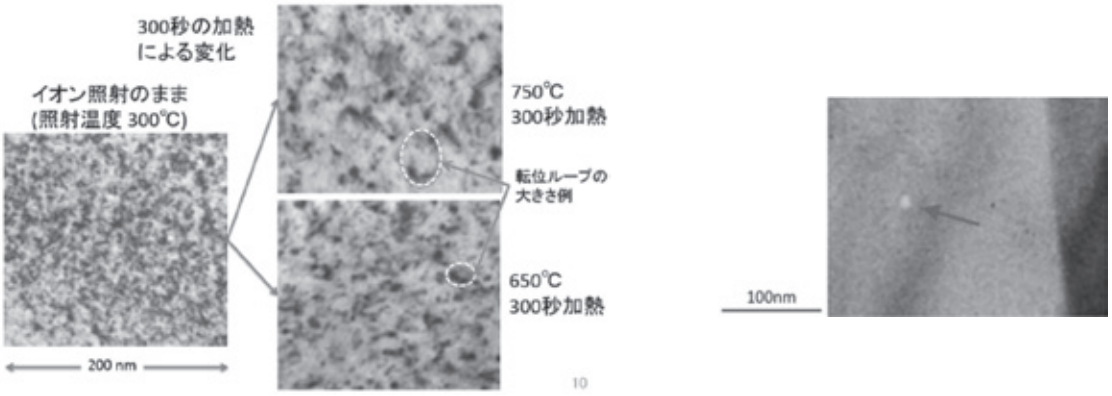


図 1 試料の明視野像
(左)照射まま、照射後 650℃及び 750℃で焼鈍(300s 保持)、(右)照射後 1050℃(3000s 保持)

3.2 欠陥集合体の密度と大きさの変化及び塑性流動応力の推定

図 1 の結果などから、転位ループの数密度は、照射したままの時の $4x10^{23}$ 個/m^3 程度から、焼鈍(750℃x1800s)により約 $1x10^{22}$ 個/m^3 に減少し、それに伴い、転位ループの大きさは 6nm から 200nm 程度に増加した。より高い温度では、転位ループはアニールアウトしたが、キャビティー生成が観察された。

事故時温度の推定について触れる。最近の事故解析から、温度が高い期間は、主にジルカロイ-水反応の持続時間の範囲(3 時間程度)に限られるとさている[例えば、溝上伸也 「福島第一原子力発電所における炉心・格納容器内の状況推定について」、H29 9 月 6 日、NDF シンポジウム]。従って、得られた挙動などをもとにすれば、微細組織から機器が経験した温度を推測できることになる。

図 2 に、焼鈍温度 500℃及び 650℃で、焼鈍時間 300s から 10000s の範囲の照射後焼鈍を行った場合に観察された、転位ループの大きさの変化を示す。このように、焼鈍中の転位ループの成長速度は、半径の逆数(曲率)に依存するようである。従って、転位ループの成長の Driving force は、転位の自己エネルギーに従うと推測される。

図 3 に、微細組織(ここでは、主に、転位ループの大きさ)から推定される、塑性流動応力の推定結果を示す。推定には、オロワンの式を用いた[例えば、S. Jitsukawa, et al., ASTM STP1547, pp.288-312]。図のように、照射ままの場合、塑性流動応力は、1000MPa 程度と推定されるが、500℃で 3000s 加熱されると 700-800MPa 程度にまで低下すると推測される。

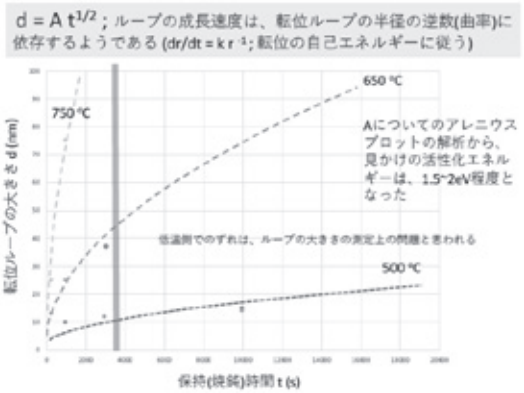


図 2 焼鈍温度 400℃-750℃及び焼鈍時間 300s-10000s の範囲の転位ループの大きさ変化

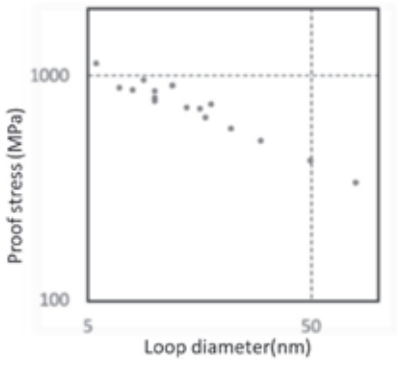


図 3 照射+焼鈍した微細組織から推定される塑性流動応力

謝辞 本研究は、部分的には、科研費 23561022、東大施設共同利用、原子力機構連携重点研究、文科省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」により実施でき、これに感謝します。

ZE2020A-38

小型高強度準単色テラヘルツレーザー光源の開発とその利用に関する研究

坂上和之[1]，小柴裕也[2]，蓼沼優一[2]，大塚誠也[2]，全 柄俊[3]，大垣英明[3]

[1]東京大学工学系研究科附属光量子科学研究センター
[2]早稲田大学理工学術院
[3]京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本研究は格子振動やプラズモン、サイクロトロン共鳴、超伝導ギャップなど非常に興味深い物性物理の素励起が現れるエネルギースケールであるテラヘルツ帯において、波長可変・高強度・準単色という特徴を兼ね備えたテラヘルツレーザー光源を開発し、新規材料や新規表面の創出に資することを目的とする。テラヘルツ帯における物質の選択的励起や非線形現象の解析、表面状態の改質はこれまでにない機能発現が期待できるため、精力的に研究が進められている。物質に限らず、様々な現象の解明は、特徴的な“光源”の開発によって拓かれてきた。本研究提案では、テラヘルツ帯という特異的な周波数領域において、波長可変・高強度・準単色という特徴を兼ね備える光源を開発し、新たな選択的励起現象の解明やテラヘルツ吸収分光を切り拓くことでゼロエミッションに資する材料開発の基盤技術とする。本研究では、2019 年に実施した研究課題番号 ZE31A-11 によって得られた知見を基に、構築したテラヘルツレーザー光源の知見を深め、光源性能を最大化することを実施した。

2. 実験セットアップ

研究は KU-FEL 施設内に設置された、アンジュレータラインを用いて実施した。テラヘルツパルス生成試験のセットアップ図を以下の図 1 に示す。ECC-RF-Gun により生成された電子ビームは速度変調を

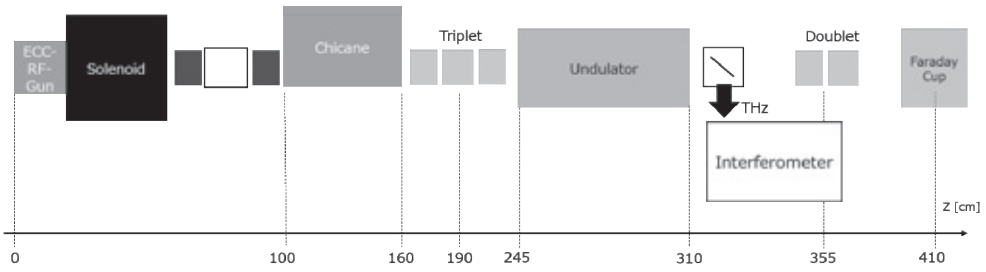


図 1　圧縮電子ビームによるテラヘルツパルス発生セットアップ

施されており、進行するとともに長手方向長さが圧縮され、300fs 程度のパルス幅となる。生成された電子ビームはソレノイド電磁石で補正され、シケインを通過することによって、進行方向収束位置を調整する。シケインの磁場強度はテラヘルツパルスの強度を見ながら最適な値に調整している。その後、Triplet 電磁石によって収束され、アンジュレータを通過することによってテラヘルツパルスを生成する。生成されたテラヘルツパルスはアンジュレータ直後に設置されたミラーを用いて取り出され、干渉計及び検出器へ輸送され、評価される。すでにコヒーレントなテラヘルツパルスの生成には成功しており、今回は電子銃の調整によって、ビームエネルギーの向上及びビーム電流の増強を行い、テラヘルツパルスの強度を評価した。

3. 結果と考察

テラヘルツパルスはマイケルソン干渉計を用いてスペクトル分解し、準単色なスペクトルのみの強度を用いて評価した。電子ビームが薄膜ミラーを通過する際に遷移放射として広帯域なテラヘルツ波

も生成される。このため、遷移放射成分が検出される可能性があり、スペクトル分解の後に強度評価を実施した。その結果を以下の図２に示す。今回生成・評価したテラヘルツパルスの周波数は、0.17 THz と 0.37 THz である。0.17 THz においては、バンチ電荷量の上昇に伴って 2 乗でテラヘルツパルスの強度が増大していることがわかる。一方で、0.37 THz においては、電荷量の高い領域において、テラヘルツパルス強度が飽和していることがわかる。これは、圧縮によって電荷密度が高くなり、電子同士の反発力である空間電荷効果によって十分に電子パルスの幅が圧縮されないために観測されていると予想している。また、テラヘルツパルスの絶対強度も合わせて計測し、縦軸を校正している。0.17 THz においては、パルスあたりの強度として、870 nJ/pulse を得ることに成功した。このテラヘルツパルスを強収束することによって半径 150 μm まで集光することによって、1.2 mJ/cm^2 のフルエンスを得ることが可能である。これを 100 パルスのトレインとして生成することによって、100 mJ/cm^2 を超えるフルエンスが得られれば物質表面の改質などが可能になる。

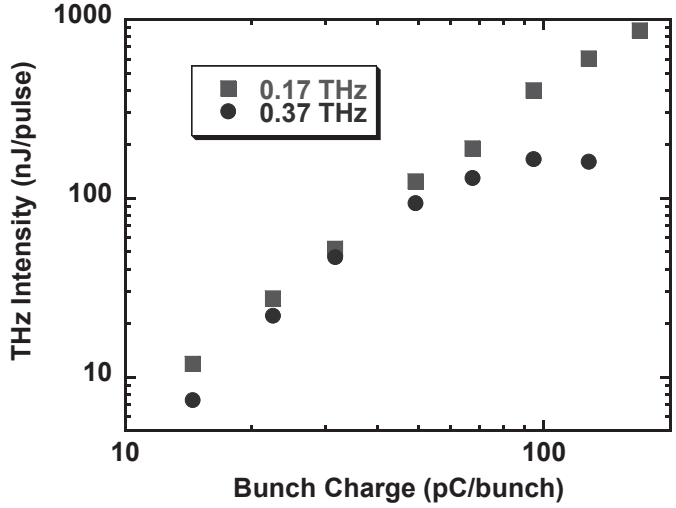


図２　電子ビームバンチ電荷量に対するテラヘルツパルス強度の関係

4. まとめと今後の展望

極短パルスの電子ビーム生成に特化した、ECC-RF-Gun とアンジュレータの組み合わせ、電子ビームを増強することにより、高強度準単色テラヘルツパルスの生成に成功した。パルスエネルギーとして、870 nJ、集光によって 1 mJ/cm^2 のフルエンスを超えるようなテラヘルツパルスが実現した。今後、テラヘルツパルスの集光実験や偏光評価などを実施し、材料表面の改質試験などを実施してく予定である。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

（ポスター発表）坂上和之、全炳俊、大垣英明、大塚誠也、小柴裕也、蓼沼優一、鷲尾方一
「エネルギー変調によって圧縮した電子バンチによるコヒーレントアンジュレータ放射」
日本加速器学会年会　　オンライン開催　2020 年 9 月 3 日

ZE2020A-39

ヒト複製開始タンパク質 ORC のグアニン四重鎖 DNA 構造への結合に関する研究

和賀 祥[1]，山置佑大[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

ORC (origin recognition complex)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る。DNA 複製は染色体 DNA の特定の位置に規定される複製開始点から始まるが、ORC はその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。真核生物に属する酵母では特定の共通塩基配列が複製開始点を規定するのに対し、動物や植物などの高等真核細胞では、染色体 DNA の特定の位置に複製開始点が規定されるしくみは未だ明らかでない。さらに、酵母 ORC は複製開始点にある共通塩基配列をもつ２本鎖 DNA に特異的に結合するのに対し、ヒト ORC の２本鎖 DNA 結合には塩基配列特異性はない。そのため、ヒト ORC がどういう仕組みで特異的に複製開始点を認識するかも未だ不明のままである。

近年、ヒト複製開始点の約 80%に G4 を形成し得る配列が存在することが報告された。その後、複製開始点近傍の G4 の重要性を示すことが報告されたが、G4 の役割は依然不明のままである。一方、ヒト ORC は、グアニン四重鎖 (G4)を形成し得る１本鎖 DNA や RNA に優先的に結合する。しかし、ORC の G4 結合の実態および生物学的意義は未だ明らかではない。そこで本研究では、ヒト ORC と G4 DNA との結合の実態を明らかにして、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。

ORC は ORC1~ORC6 の６つのサブユニットからなる。このうち本研究では、G4 を形成し得る核酸に結合する活性をもつ ORC1 サブユニット（861 アミノ酸）に着目し、複数ある G4 結合領域のうちのアミノ酸 413-511 領域に着目して研究を進めた。特に、ORC1 が結合した ORC1-G4 DNA 複合体の構造解析を進め、複合体の中で G4 構造が維持されているかを明らかにしつつ、ORC1-G4 DNA 複合体の実態を明らかにすることを目指した。

本研究の解析で使用した主な G4 は、c-myc プロモーター領域にある G-rich 配列（c-myc G4）および染色体末端にあるテロメア領域（テロメア G4）にある G-rich 配列をもつ DNA である。なお、c-myc プロモーター領域は複製開始点も含む領域である。c-myc プロモーターおよびテロメア由来の G-rich 配列をもつ１本鎖 DNA はともに G4 を形成する。実際の解析では、より明瞭な結果を得るために、２塩基の塩基置換を導入した c-myc プロモーターG-rich 配列を使用した。ORC1(413-511)と約 20 塩基からなる蛍光標識 c-myc G4 を使った Fluorescence anisotropy 解析を行った結果、100 mM KCl 存在下で ORC1(413-511)と G4 とは 1:1 の結合比で結合することが示された。また、同解析で得られた解離定数は約 2×10^{-7} M であった。

次に、100 mM KCl 存在下で NMR の chemical shift perturbation (CSP) 解析を行った結果、形成される c-myc G4 の中の特定の G-quartet に含まれるイミノプロトンにおいて、ORC1(413-511)の添加に伴う化学シフトの変化が認められたことから、この G-quartet 近傍に ORC1(413-511)が結合していることが示唆された（図）。10 mM KCl という低い塩濃度条件下では、100 mM に比べて高い結合能が認められ、この結果は ORC1(413-511)と c-myc G4 との結合には静電的な相互作用が関与していることを示唆する。

さらに、この低塩濃度条件下でも、G4 構造形成を示すシグナルが維持されていたことから、ORC1-DNA 複合体の中でも G4 構造が維持されていると考えられる。

ORC1(413-511)が結合した状態でも G4 構造が維持されていることをさらに検証するために、CD 測定を行った。その結果、調べた[ORC1] / [G4]比の範囲の中では G4 構造形成を示すシグナルが認められた。さらに、NMR における水素/重水素交換解析を行った結果、ORC1(413-511)が結合した複合体の中でもイミノプロトンのシグナルが検出された。以上の結果から、ORC1(413-511)が結合した複合体の中では、G4 は伸長するなどの構造変化をせずに、G4 構造が維持されていると結論づけた。

本研究の解析から、ORC1(413-511)が G4 構造を維持した状態で特定の G-quartet 近傍に結合することが明らかになった。この知見は ORC-G4 複合体の構造およびその役割を解明する上で重要である。ORC1 サブユニットには少なくともさらに 1 カ所別の G4 結合領域が存在する。さらに最近、ORC2 や ORC6 サブユニットも G4 に結合することが見出されている。したがって、このような領域や ORC1 以外の ORC サブユニットが同じ G4 構造の別の G-quartet に結合する可能性が考えられる。さらに、複製開始に関わる ORC 以外の複製開始タンパク質でも G4 結合を示すタンパク質もあることから、G4 が複製開始タンパク質を集合させるプラットフォームになる可能性もある。今後は、ORC1(413-511)以外の G4 結合領域も含めた解析が必要と考えている。

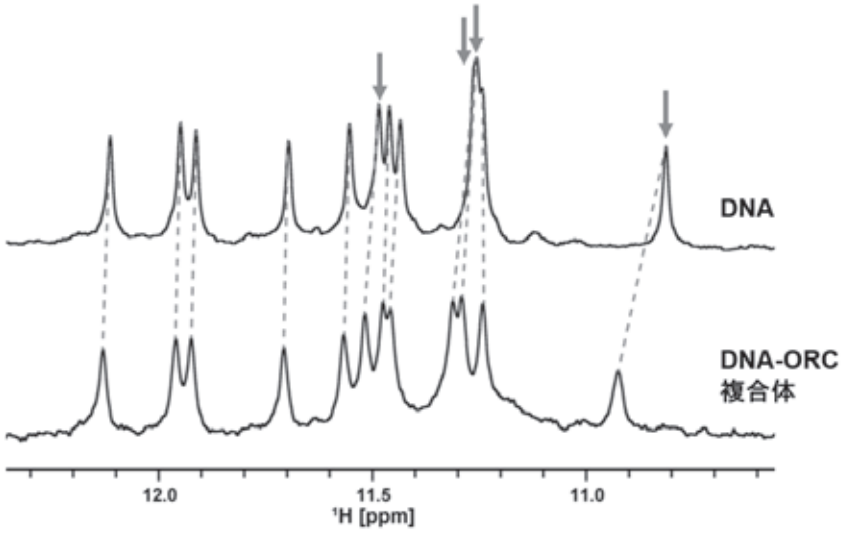


図. c-myc G4 DNA 単体及び ORC1(413-511)との複合体の NMR スペクトル。ORC の結合により、矢印で示した DNA のシグナルが他のシグナルよりも大きく摂動を受けており、結合部位近傍に存在する残基であることを示唆している。

［口頭発表リスト］

1. 和賀祥，複製開始タンパク質 ORC によるグアニン四重鎖への結合，第 93 回日本生化学会大会シンポジウム, 2020 年 9 月 14-16 日（オンライン開催）
2. 和賀祥，堀之内遥香，田野中茜，松本和果奈，ヒト ORC の天然変性領域の機能に関する生化学的な解析，第 43 回日本分子生物学会年会, 2020 年 12 月 2-4 日（オンライン開催）（ポスター）
3. Afaf Eladl, Yudai Yamaoki, Shoko Hoshina, Keiko Kondo, Omar Eladl, Takashi Nagata, Shou Waga, and Masato Katahira, Investigation of the interaction between human orihin recognition complex subunit 1 and G-rich DNAs, 第 43 回日本分子生物学会年会, 2020 年 12 月 2-4 日（オンライン開催）（ポスター）

ZE2020A-40

DNA－無機ハイブリッドナノ材料を利用した光エネルギー変換システム

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

光エネルギー変換デバイスやフォトニクス材料の開発を目的として、高効率な光捕集と高速エネルギー移動、その後の迅速な電子伝達・電子輸送を可能とする機能性ナノ複合材料の開発が広く行われている。目的とする機能を実現するためには、デバイス表面における機能性分子や無機ナノ粒子の自己組織化を制御し、ナノメートルスケールで精密に配置する手法が必要である。プログラムされた配列によって自己集合が制御可能な DNA は、ナノ構造構築や色素分子、無機ナノ粒子を組織化するためのスキャフォールドとして有用な生体分子である。これまで我々は、機能性分子を化学修飾した DNA を作製し、分子間の空間配置や配列（分子間距離や数）を制御することで高効率な光誘起電子反応と電子輸送が可能であることを実証してきた。さらにデバイス表面での分子の組織化法に応用し、それらを光応答機能や光エネルギー変換、光バイオセンシングへと応用する研究を行ってきた。[1-3] 本研究では、DNA のハイブリダイゼーションを利用することで表面に金ナノ粒子(AuNP)の多層膜を作製し、AuNP の光吸収によって生じる粒子表面の局在電場による光電流発生増幅について研究を行った。（図 1)

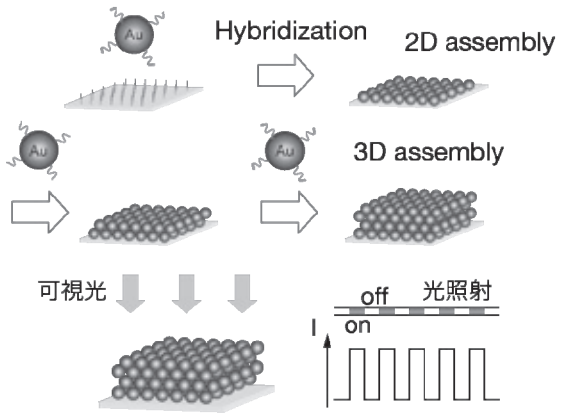


図 1　DNA ハイブリダイゼーションを利用した金ナノ粒子(AuNP)の組織化と集積構造体の構築。

2. 結果と考察

SH 基を 5’末端に修飾したアデニン 30 量体(A30)およびチミン 30 量体(T30)配列を持つ DNA を化学合成した。Au-S 結合形成によって AuNP 表面に DNA を修飾した複合体(AuNP/DNA)を作製した（図 2）。相補的な配列の DNA のハイブリダイゼーションによる AuNP/DNA の会合を吸収スペクトル変化から調べた。A30-AuNP 単独では NaCl の濃度を増加させても大きなスペクトル変化は観測されなかった。一方、相補配列の T30 を修飾した DNA (T30-AuNP)を共存させて NaCl 濃度を増加させると、プラズモン吸収の長波長シフトとブロードニングが観測された（図 3）。これによ

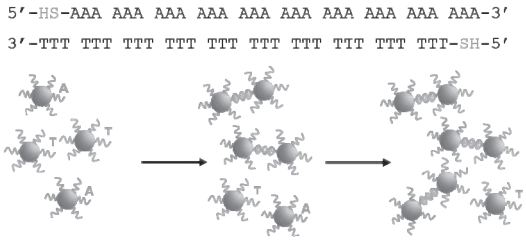


図 2　PolyA (A30)と polyT (T30)を修飾した AuNP/DNA 複合体とハイブリダイゼーションによる会合過程

り、設計通り二本鎖形成によって AuNP の会合が起こることが分かった。

次に、DNA のハイブリダイゼーションによって AuNP を表面修飾した電極を作製し、光電流測定を行った。光増感分子ペリレンジイミド(PDI)の存在下、AuNP のプラズモン吸収に対応する可視光を照射し、光電流アクションスペクトルを得た（図 4）。AuNP を電極に固定すると、光電流の顕著な増加が観測され、AuNP 表面の増強電場によって光電流が増幅されることが分かった（図 4a）。犠牲剤のアスコルビン酸(Asc)存在下で同様に測定を行ったところ、光電流の上昇が見られたが AuNP の増強電場による増幅効果は強くは見られなかった。

次に、T30-AuNP、A30-AuNP 溶液で繰り返して処理して、AuNP の多層膜を構築した電極を作製し、その光応答の照射光強度依存性を調べた。20 nm の AuNP では AuNP を 2 層としたときに極めて強い光電流が観測された。サイズの大きな 40 nm の AuNP を用いたところ、3 層にしたときにもっとも強い光電流が得られた。これらの差は、AuNP をランダムに積層させているため、光電流を強く生じる元となる“ホットスポット”の現れ方の差に由来すると考えられる。

3. 結論

DNA のハイブリダイゼーションによって AuNP の多層膜を構築することで、光応答の向上が可能であることが分かった。DNA を用いた金属ナノ粒子の組織化が、光変換効率の高いデバイスやバイオセンシングデバイスを構築する手法として有用であることが示唆された。

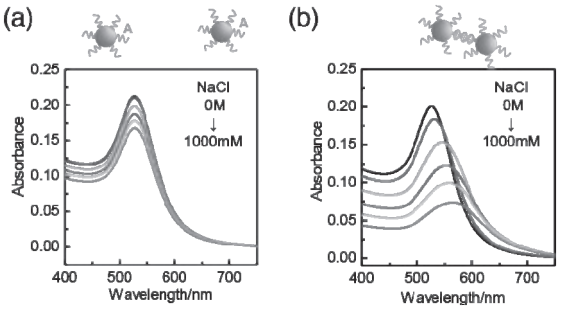


図 3　(a) AuNP/A30 の吸収スペクトルの塩濃度依存性。(b) 塩濃度を増加させたときの AuNP/A30, AuNP/T30 混合溶液の吸収スペクトル変化。

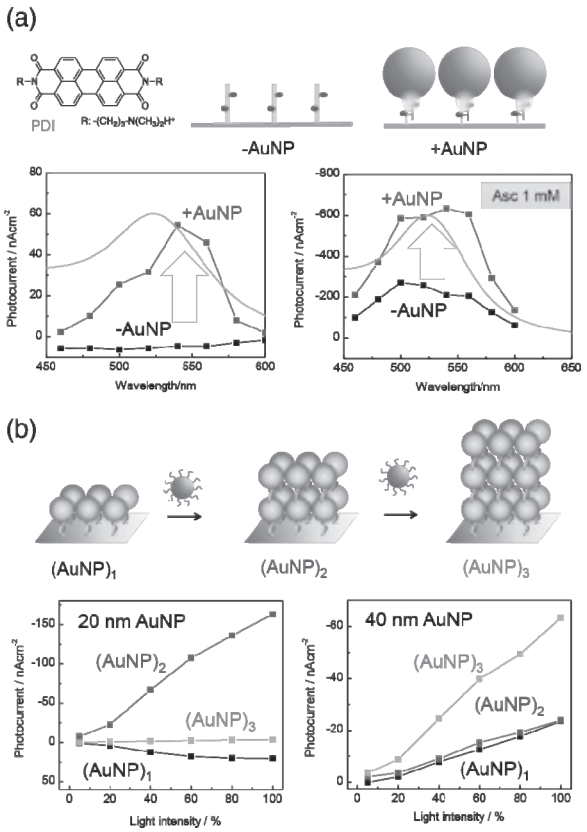


図 4　(a) AuNP を固定した電極における光電流アクションスペクトル。(b) AuNP 多層膜における光電流の照射光強度依存性

References

(1) Takada, T.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yamana, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014,** *136*, 6814.
(2) Takada, T.; Iwaki, T.; Nakamura, M.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* **2017,** *23*, 18258.
(3) Takada, T.; Syunori, K.; Nakamura, M.; Yamana, K. *Analyst* **2019**, *144*, 6193.

ZE2020A-41

Improvement of the Small-scale Biogas Plant for a Household in Rural Village

Vannak Vai[1], Chhith Chhlonh[1], Samphors Eng[1], Chanthan Hel[1], Oudaya Eth[1], Long Bun[1], and Hideaki Ohgaki[2]

[1] Department of Electrical and Energy Engineering, Institute of Technology of Cambodia
[2] Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

Deployment of non-fossil fuel energy resources, especially renewable energy, has become an important constituent of sustainable global energy strategy. As a renewable energy source, biogas not only alleviate energy shortage in the rural village but also effectively reduces the environmental risk associated with farming waste management and improves the indoor air quality. As one of the developing countries, Cambodia has abundant biogas resources such as agricultural waste and manure. Therefore, a biogas plant should be more considered in rural villages to achieve sustainable development. Moreover, to improve and effectively use the biogas, the monitoring systems are proposed to integrate into a traditional system that presently exists in Cambodia. The project aims to design a monitoring system of the gas output of a small-scale biogas plant for a household in a rural village. Firstly, the site survey and data collection are performed at the selected village. Secondly, the data is analyzed which provided the system design. Finally, the impact of the proposed system design on villagers will be considered.

2. Methodology

To achieve the objective of the research project, the several steps of the proposed method are provided as follows. Firstly, the data collection from both companies and users is performed; here the products and sites information is collected from the companies while plant components and user awareness are from biogas users in the rural village. Secondly, the system design based on the data collection is proposed. Then, an evaluation of the proposed system design is discussed. The steps of the proposed method are figured out in figure 1.

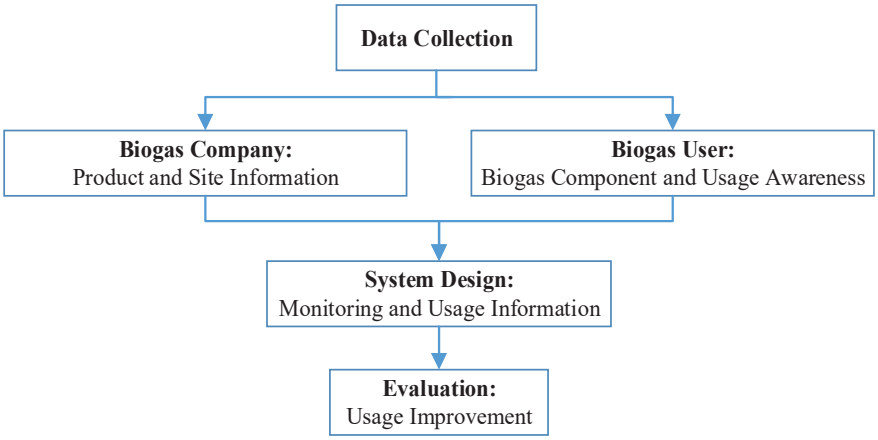


Fig.1. Flowchart of a proposed method for biogas plant monitoring

3. Proposed system design

The system design to monitor the gas output as an ahead information of gas usage is designed and provided as a prototype, once the data collection based on sites and usage awareness from companies and villagers is performed. Figure 2 shows the proposed system design for providing the ahead information to villagers.

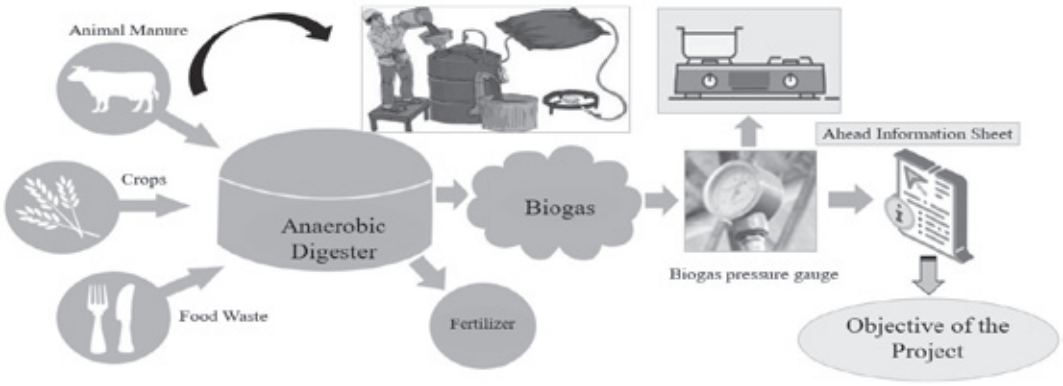


Fig.2. Proposed system design for ahead information sheet

4. Result and discussion

The research objective is based on data collection through the field trip and questionnaires with local companies and villagers. ATEC Biodigesters is a local company for products and system design of biogas plant in Cambodia, is visited by the members to ask for information relevant to biogas plant information. Regarding the field survey at a rural village, all field trips are canceled due to Covid-19 and it causes the expected results are uncompleted. Also, the data collection from the local company in Phnom Penh are shown in figure 3.

Fig.3. Visit to ATEC Biogas plant company in Phnom Penh

5. Conclusion

The proposed method of system design for biogas output information for households is provided. The data collection is conducted to get the product and site information from the local company in Cambodia. Due to Covid-19, all site visits as the main activities of the project to collect information related to components and usage awareness of biogas plant from villagers are canceled. Consequently, most expected results relevant to villagers for system design in the project are uncompleted. However, this proposed project is an initialed idea to improve the usage of the biogas plant for villagers in Cambodia, and this proposed system design and its impact will be investigated in the future.

6. Lists of papers and oral presentations

[1] Vannak Vai, Chhith Chhlonh, Samphors Eng, Chanthan Hel, Oudaya Eth, Long Bun, and Hideaki Ohgaki, “Improvement of the Small-Scale Biogas Plant for a Household in a Rural Village,” The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, September 15-16, 2020, Kyoto, Japan

[2] Vannak Vai, Long Bun, and Hideaki Ohgaki, “Integrated Battery Energy Storage into an Optimal Low Voltage Distribution System with PV and Production for an Urban Village,” The 3rd International Conference on Smart City Innovation (ICSCI) and the 13th Regional Conference on Energy Engineering (RCEneE), October 27-28, 2020, Bali, Indonesia

7. Lists of papers and oral presentations

This work is supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (ZE2020A-41).

ZE2020B-1

複合構造による原子層物質の物性と機能デザイン

岡田 晋[1]，松田一成[2]

[1]筑波大学数理物質系
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 電界と配向による２層原子層遷移金属カルコゲン化合物への蓄積電荷制御

遷移金属カルコゲン化合物は遷移金属層をカルコゲン原子層でサンドイッチした３原子の厚みを持つ原子層状物質で、高い力学的／化学的安定性と半導体的な電子状態から、低次元ナノスケール物質科学の分野で注目を集めている。また、その原子層状構造から多層構造を形成すること、さらに異なる原子層遷移金属カルコゲン化合物を重ね合わせたファンデルワールス(vdW)ヘテロ積層構造を取ることが可能であり、積層物質種に加えて層間の相対配向に依存して多様な物性が発言する。このため、複合構造の電子デバイスや光学デバイスへの応用が期待されている。これらのデバイスの機能制御には、電場が一般に用いられている。しかしながら、遷移金属カルコゲン化合物積層系の電場下では基礎物性は未だ明らかになっていない。

ここでは、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いて、２層二硫化モリブデン(MoS_2)からなる２重ゲートトランジスタへ、外部電界と積層配向が蓄積電荷分布に及ぼす影響の解明を行なった(図１)。上下のゲート電極間に電位差を印加することで上下のMoS_2層の伝導帯／価電子帯端を互い違いにシフトさせ、その上で電荷ドープを行うと、片層への選択的キャリア注入が可能であることを明らかにした、また、キャリアの選択的注入は、層間配向に捻れを導入することでより促進されることが明らかになった。

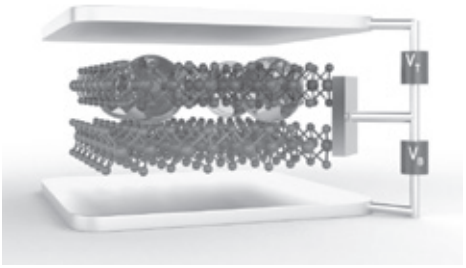


図１：２重ゲート２層遷移金属カルコゲン化合物トランジスタの構造モデル。

次に、同様のデバイス構造、すなわち２重ゲートトランジスタ構造を有する二硫化モリブデン(MoS_2)と二硫化タングステン(WS_2)に対して同様の計算を行い、鉛直電界により vdW ヘテロ構造のバンド端の制御が可能であり、それにより両層へのほぼ等価な電荷注入、MoS_2 と WS_2 のバンド端の本質的なエネルギー差に起因する片層への電荷注入、さらにバンド端の差を増幅する方向に電界を印加することで、選択的電荷注入がより促進される。また、互いの積層に捻りを導入によるさらなる片層への電荷集中が実現されることを明らかにした。

2. 六方晶窒化硼素の電界遮蔽能

原子層物質の担持基板、半導体応用の際の絶縁膜として六方晶窒化硼素注目を集めている。特に、原子層物質の物性に及ぼさない絶縁物質としての応用が期待されている。ここでは、グラフェンと六方晶窒化硼素薄膜からなる vdW ヘテロ構造への電界効果によるキャリア蓄積現象の第一原理シミュレーションを行い、六方晶窒化硼素の電界遮蔽能の解明を行なった（図２）。電子ドープ、すなわち正のゲート電界印加に対して、グラフェンへの蓄積電子は電圧にともない線形に増加し、電子蓄積に対して影響を及ぼさない。それに対して、正孔ドープ、すなわち負のゲート電界の印加に対しては、グラ

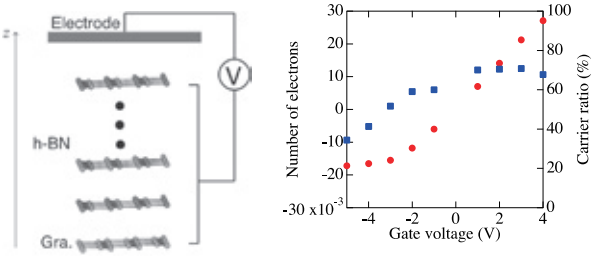


図 2: グラフェン/六方晶窒化硼素電界効果トランジスタの模式図（左図）とグラフェンへの蓄積電荷量(丸印)のゲート電圧依存性（右図）。

ゲへの蓄積正孔がゲート電圧-3V で飽和し、六方晶窒化硼素への漏れ出しが発生することを明らかにした（図２）。この結果は、六方晶窒化硼素の絶縁特性が電子ドープに対して極めて高い反面、正孔ドープに対して脆弱であることを予言したものである。

［論文発表リスト］

1) K. Hisama, S. Chiashi, S. Maruyama, S. Okada, “Energetics and electronic structures of single walled carbon nanotubes encapsulated in boron nitride nanotubes”, Appl. Phys. Express **13**, 015004 (2020).
2) M. Maruyama, S. Okada, “Asymptotic behaviors of the energetics and electronic structures of graphene with pyridinic defects”, Chem. Phys. Lett. **739**, 136966 (2020).
3) M. Akita, Y. Fujii, M. Maruyama, S. Okada, K. Wakabayashi, “Momentum selective optical absorption in triptycene molecular membrane”, Phys. Rev. B **101**, 085418 (2020).
4) K. Yoneyama, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, “Mechanical properties of carbon nanotube under uniaxial tensile strain”, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, SIID02 (2020).
5) Y. Gao, S. Okada, “Structural effects on carrier doping in carbon nanotube thin-film transistors”, J. Appl. Phys. **127**, 134301 (2020).
6) Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, “Influence of interlayer stacking arrangements on carrier accumulation in bilayer graphene field effect transistors”, Appl. Phys. Express **13**, 065006 (2020). (selected for Spotlight)
7) M. Maruyama, K. Nagashio, S. Okada, “Influence of interlayer stacking on gate-induced carrier accumulation in a bilayer MoS_2”, ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 1352−1357 (2020).
8) S. Okada, M. Maruyama, Y. Gao, “Asymmetric Carrier Penetration into Hexagonal Boron Nitride in Graphene Field Effect Transistor”, Appl. Phys. Express **13**, 075005 (2020). (selected for Spotlight)
9) H. Tomori, M. Maruyama, S. Okada, “Electronic structure of graphene under uniaxial tensile strain”, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 075002 (2020).
10) M. Maruyama, K. Nagashio, S. Okada, “Carrier distribution control in van der Waals heterostructures of MoS_2 and WS_2 by field-induced band-edge engineering”, Phys. Rev. Appl. **14**, 044028 (2020).
11) M. Okada, M. Maruyama, S. Okada, J. H Warner, Y. Kureishi, Y. Uchiyama, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Shimizu, T. Kubo, H. Shinohara, R. Kitaura, “Microscopic mechanism of van der Waals heteroepitaxy in the formation of MoS_2/hBN vertical heterostructures”, ACS Omega **5**, 31692-31699 (2020).
12) Y. Gao, S. Okada, “Carrier distribution control in bilayer graphene under a perpendicular electric field by interlayer stacking arrangements”, Appl. Phys. Express (印刷中).
13) S. Okada, M. Maruyama, Y. Gao, “Modulation of intertube dispersion relation of carbon nanotube bundles by symmetry and intertube wave function coupling”, Jpn. J. Appl. Phys. 印刷中 (DOI: 10.35848/1347-4065/abda07)

ZE2020B-2

生体高分子の機能を制御するペプチドおよびRNAを開発するためのNMR解析

熊谷紀志[1]，神庭圭介[2]，万　里[2]，鈴木拓也[1]，関川湧斗[1]，
永田佳代子[3]，高折晃史[3]，片平正人[2]，永田 崇[2]，坂本泰一[1]
[1]千葉工業大学先進工学部，
[2]京都大学エネルギー理工学研究所，[3]京都大学大学院医学研究科

1. 背景

近年、機能性の人工核酸や人工ペプチドを用いて生体高分子の働きを抑制したり、制御したりすることが可能となり、バイオ医薬品として応用されている。このような人工核酸や人工ペプチドをエネルギー・環境分野に応用すれば、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微生物を改変することが可能になることが期待される。この技術は、ゲノムの遺伝子改変とは異なり、遺伝しない安全な技術である。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およびや人工ペプチドを開発するための基盤技術を確立することを目的としている。

今回私たちは、HIV-1のVirion infectivity factor（Vif）タンパク質を含むVif複合体の働きを抑制する人工RNAを開発することを試みている。Vif複合体は、Vif、CBFβ、ELOB、ELOCおよびCUL5とよばれる５つのタンパク質を含み、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が知られている（図１）。すでに私たちは、Vif 複合体を標的とした進化分子工学実験（SELEX実験）を行った後、次世代シーケンサーを用いてVif複合体に結合するRNAの配列解析を行った。その結果、Vif複合体の働きを抑制しうる人工RNAの候補を得ている。さらに表面プラズモン共鳴（SPR）を用いて、Vif複合体と人工RNAの親和性を解析したところ、得られた人工RNAのうち39番目に配列が多かったVN39が強い結合（K_dは約10 nM）を示すことを明らかにしている。また、Doped-SELEX法によって、Vif 複合体との結合に重要と考えられる残基を推定している。そこで本研究では、VN39の構造解析を行い、VN39によるVif複合体の認識メカニズムを原子座標レベルで明らかにすることを目的とした。VN39によるVif複合体の認識メカニズムを解明することによって、新たな人工RNAを設計するための分子基盤を確立できると考えている。

2. 方法

全長鎖のVN39は鎖長が長いため、NMRシグナルの重なりが多いことが予想されたので、短鎖化したRNAとしてVN39_32（32残基）を設計した。VN39_32の設計では、Doped-SELEX法によって推定された、Vif 複合体との結合に重要な残基を保持するようにした。また同様に、VN39_34（34残基）も設計した。VN39_32とVN39_34を調製するための鋳型DNAを北海道システムサイエンス社に依頼合成し、T7 RNAポリメラーゼを用いた試験管内転写合成法により調製した。さらに、ポリアクリルアミドゲル電気泳動により精製した後、限外ろ過膜（Sartorius社）により20 mMリン酸ナトリウム緩衝液（pH 6.5）、50 mM NaCl

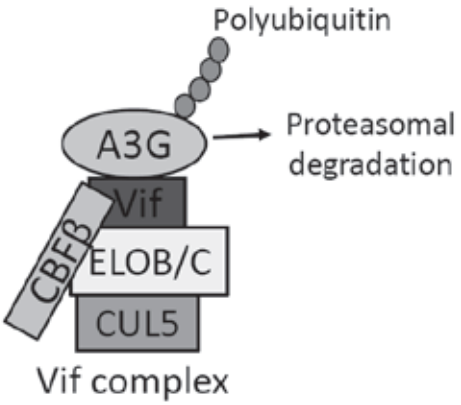


図１　Vif複合体によるA3Gのポリユビキチン化

の溶液に交換し、10%重水、283 K の条件で NOESY スペクトルの測定を行った。NMR スペクトルの測定には AVANCE 600 分光計（Bruker Biospin 社）を用いた。

3. 結果および考察

VN39_32 と Vif 複合体の結合を調べたところ、K_d は約 30 nM であり、短鎖化した VN39_32 は結合力を保持していることを確認した。Doped-SELEX 法によって推定された、Vif 複合体との結合に重要な残基（図２の赤丸）が結合に重要であることを確認した。そこで、NOESY スペクトルを測定し、イミノプロトン領域の解析を行った（図２）。しかし、13 ppm 付近のシグナルがブロードであり、イミノプロトン間の NOE シグナルの分離が良くなかった。そこで、VN39_32 の解析は困難であると考え、重要な残基を保持して、末端ステムの配列を変えた VN39_34 をデザインした。さらに、NOESY スペクトルを測定し、イミノプロトン領域の解析を行った（図３）。VN39_34 の末端ステムには G:U 塩基対があるが、その G:U 塩基対に特徴的な強い NOE シグナルが観測された。さらに、NOE シグナルを連鎖帰属することにより（図３の赤線）、G1:C33、G2:C32、G3:U31、C4:G30 が塩基対を形成していることを確認した。一方、13 ppm 付近には VN39_32 の場合と同様にブロードなシグナルが観測された。このことから、13 ppm 付近のシグナルは、Vif 複合体との結合に重要なヘアピン構造（図２および図３の赤丸部分）に由来すると考えられる。この重要なヘアピン構造のステム部分の塩基対は不安定であることが示唆された。今後は、結合活性の低下に注意しつつ、このステム部分の改変を行い、NMR 解析に最適な配列を検討する予定である。良好な NMR スペクトルが得られたら、解析を進めて立体構造を決定し、VN39 の Vif 複合体の結合を明らかにする計画である。

また現在、VN39 と Vif 複合体の結合部位を明らかにするため、Vif 複合体の変異体の調製を行っている。さらに、A3G のポリユビキチン化の阻害活性を確認することを検討している。

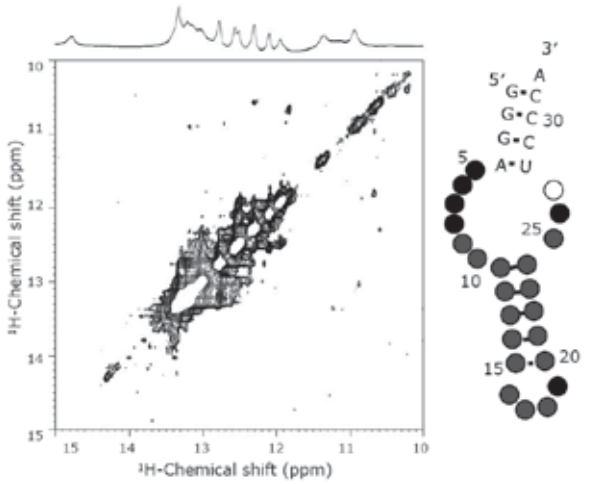


図 2　VN39_32 の NMR 解析

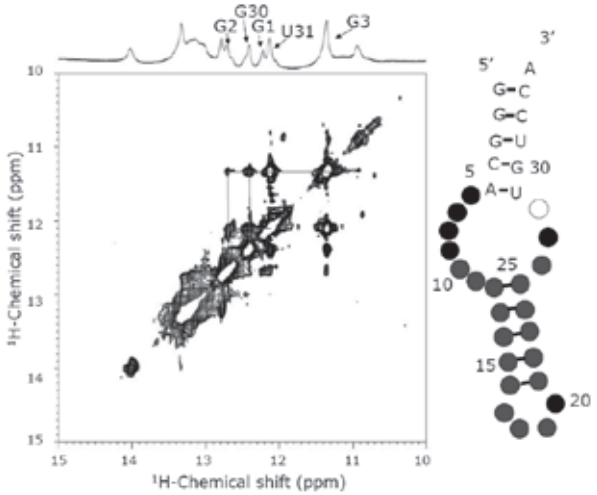


図 3　VN39_34 の NMR 解析

4. 口頭発表リスト

1）熊谷紀志，鈴木拓也，関川湧斗，神庭圭介，万里，永田佳代子，高折晃史，片平正人，永田崇，坂本泰一，Vif-CBFβ-CUL5-ELOB-ELOC 複合体に結合するアプタマーの NMR 解析，第 59 回 NMR 討論会，2020 年 11 月，高崎，ポスター

ZE2020B-3

ダイバータ用タングステンの照射損傷組織における材料劣化の機構論的評価に関する研究

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 CO_2 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開発における重要な課題の一つに、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、スパッタリング率が小さいなどの理由から、核融合炉用ダイバータ候補材に挙げられている。核融合炉の運転温度領域では、中性子照射により W 中に主にキャビティ（ヘリウムバブルまたはボイド）が発生し、それに伴い結晶粒内の脆化（材料硬化や延性低下）が起こる。

本研究では透過型電子顕微鏡（TEM）内で材料を直接変形させ、運動転位と照射欠陥の相互作用から照射欠陥の硬化の度合い（障害物強度 α）を定量的に求めることができる TEM 内引張「その場」観察法を用い、W 中に発生したキャビティの障害物強度 α、並びに結晶粒内の硬化メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

純 W（0.15mm 厚）の圧延材から 12mm×2.8mm の形状に機械加工を行った試料に 1100℃×10 時間の条件で、真空焼鈍処理を施した（以下、熱処理材）。その後、電解研磨にて試料表面を研磨した後、キャビティを発生させるため、加速電圧 2MeV、照射温度 700℃の条件にて、0.3dpa のヘリウムイオン照射を行った。W 試料中のキャビティサイズの調整を行うため、1100℃×2.5 時間の条件で追加熱処理を行い（以下、イオン照射材）、その後、電解研磨法にて試料の薄片化を行った。TEM : JEM-2100TM と TEM 内引張ホルダー：EM-Z01297T を用いて、加速電圧 200keV、室温の条件で TEM 内にて引張試験を行い、試料薄膜内の転位運動の動的「その場」観察を行った。転位のすべり系の決定は、TEM 内引張「その場」観察法により得られた転位のすべり線、バーガースベクトル、シュミット因子を基に行った。

3. 実験結果および考察

W 熱処理材の引張試験に伴い、特定の一つのすべり面をすべる転位運動と、すべり面を複雑に変化させてすべる転位運動（Jerky 運動）が観察された。また本研究において観察された転位運動は、一部刃状成分のものが観察されたが、$g \cdot b$ 解析により大部分はらせん成分であると判断された。

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 2nm、$9.6\times10^{22}m^{-3}$ であった。図 1 には、イオン照射材における転位－キャビティの相互作用（硬化メカニズム）の連続写真を示す。図 1（a）では転位がキャビティにピン止めされ、その後、図 1（b）にて転位がキャビティを通過していることが分かる。線張力モデルにおいて、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。本研究により観察された 2nm サイズのキャビティにおける障害物強度 α は、0.54±0.02 と求められた。また転位―キャビティの相互作用に伴い発生し

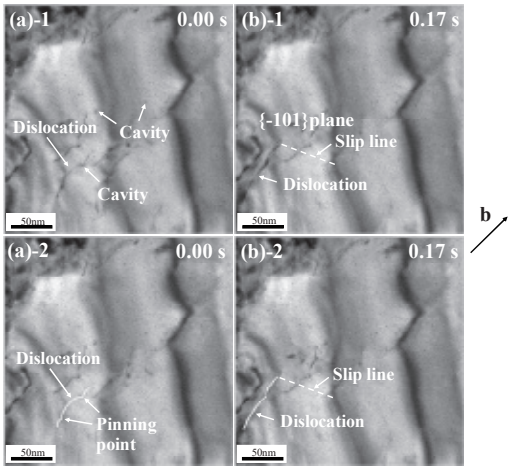


図 1　W における転位－キャビティの相互作用 [1, 2)]

た転位の交差すべりの割合は 7%であった。

図 2 には、先行研究[1]と本研究にて求められた障害物強度 α、交差すべりの割合のキャビティサイズ依存性を示す。交差すべりの割合のキャビティサイズ依存性は、先行研究[1]により得られた BCC 金属（モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、バナジウム（V））のサイズ依存性と良い一致を示した。また先行研究[1]ではキャビティサイズが小さく、材料の線張力 T（剛性率）が大きい場合、転位の交差すべりが起きにくいことが報告されている。従って、本研究におけるキャビティサイズは小さく、また W は他の金属（Mo、Fe、V）よりも線張力 T が大きいため、本研究での交差すべりの割合が小さくなったと考えられる。

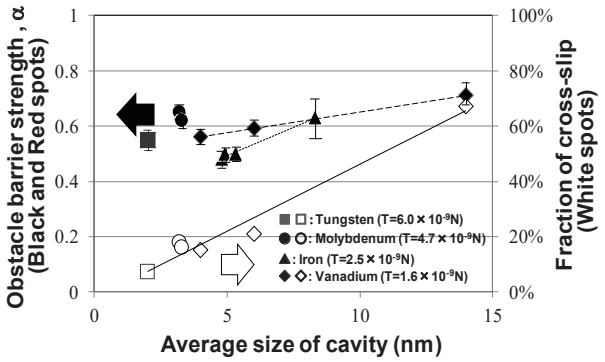


図 2　障害物強度 α と交差すべりの割合のキャビティサイズ依存性 [1, 2)]

一方で図 2 より線張力 T が高い材料（W、Mo）の場合は、キャビティサイズが小さくても（2、3nm）障害物強度 α は高い傾向にあり、また線張力 T が低い材料（Fe、V）の場合は、キャビティサイズが大きくても（4、5nm）障害物強度 α は低い傾向にあった。加えて Fe と V の比較において、線張力 T が高いほう（Fe>V）が障害物強度 α のキャビティサイズ依存性（傾き）に大きい傾向が見られた。

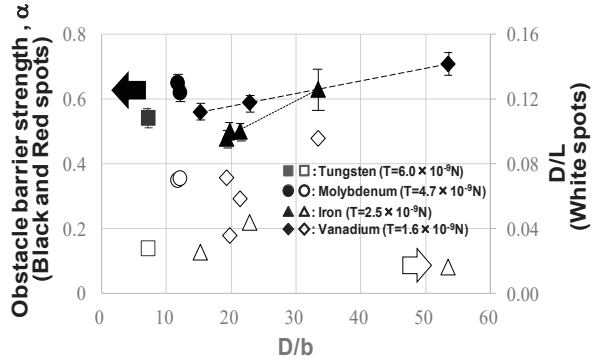


図 3　障害物強度 α と D/L の D/b 依存性

先行研究[2]では、D/b（キャビティ直径/バーガースベクトル）の増加に伴い線張力 T も増加しており、この傾向は障害物強度 α と線張力 T の関係と同じ傾向を示している。また D/L（キャビティ直径/障害物間距離）も障害物間距離 L が減少すると線張力 T を増加させる傾向を持つが、D/b のほうが D/L より線張力 T に与える影響が大きいと報告[2]されている。従って、障害物強度 α は D/b が増える、若しくは D/L が減ると増加する。図 3 には障害物強度 α、D/L、D/b の関係を示す。図 3 より、障害物強度 α は D/b の増加に伴って増加する一方で、障害物間距離 L は数密度から計算[1]により求めた値ではあるが、障害物強度 α と D/L に相関関係は見られなかった。先行研究[2]では D/b の増加に伴い線張力 T が増加し、また本研究にて D/b の増加に伴い障害物強度 α の増加が認められるため、この結果は先行研究[2]にて報告されている D/b のほうが D/L より線張力 T に強い影響を与えるという知見を支持する。一方で、障害物強度 α における D/b の依存性（傾き）もキャビティサイズ同様、材料の線張力 T が大きい Fe のほうが V と比べて大きい傾向を示したが、V と Fe のみの比較であるため、今後、W での追加調査が必要である。

4. 参考文献

[1] K. Tougou, A. Shikata, U. Kawase, T. Onitsuka and K. Fukumoto, J. Nucl. Mater., 465 (2015) 843-848.
[2] B. A. Szajewski, J. C. Crone, J. Knap., Materialia 11 (2020) 100671.

5. 口頭発表リスト

1) K. Tougou, M. Fukui, K. Fukumoto, K. Yabuuchi, “The study of mechanism evaluation of material degradation in irradiation damage microstructure of tungsten for divertor”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, September 15-16 2020, Institute of Advanced Energy, Kyoto University, ポスター.
2) 福井真音, 東郷広一, 福元謙一, “動的観察手法によるイオン照射 W 中の照射欠陥の強度因子測定”, 令和二年度支部総会・連合講演会, 富山大学　五福キャンパス, 日本金属学会・日本鉄鋼協会　北陸信越支部, 2020 年 12 月 5 日.

ZE2020B-4

自由電子レーザー発振中におけるコヒーレントエッジ放射の時間発展の観測

清 紀弘[1]，大垣英明[2]，全 炳俊[2]

[1]産業技術総合研究所計量標準総合センター分析計測標準研究部門
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

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、自由電子レーザー施設 KU-FEL にて、テラヘルツ帯コヒーレント放射源の開発とそれを利用した電子ビーム計測技術の研究を推進している。電子ビーム運動方向の電子分布特性を計測することによって、自由電子レーザー（FEL）の安定発振やレーザー特性制御に貢献することを研究目的としている。これまでにアンジュレータ上流の偏向磁石から射出されるコヒーレントシンクロトロン放射の観測を行い、電子バンチ長評価技術を確立した[1]。さらに、アンジュレータ下流の偏向磁石から射出されるコヒーレントエッジ放射（CER）を観測した。マクロパルス内のバンチ長変化を測定する評価法を構築し、FEL マクロパルス波形と相関があることを明らかにしている[2]。

この CER は Laguerre-Gaussian 01 モードのような空間分布を有するため、穴の開いた中空鏡を用いれば Hermite-Gaussian 基本モードで発振する FEL の回折損失を抑制しつつ光共振器から取り出すことが可能である。FEL 発振中の CER 特性を観測すれば、FEL 相互作用によって電子バンチが受ける影響について総合的に理解することが可能になる。そこでまず今年度は、光共振器の中に中空平面鏡を挿入し、FEL 発振中の CER 出力変化について観測を行った。

2. 実験方法

FEL 直線部の下流偏向磁石が放射した CER を FEL 発振中に光共振器外へ取り出すため、図 1 に示したような中空平面鏡を下流光共振器ミラーの上流 30cm の位置に設置した。このアルミ中空平面鏡には長径 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、FEL 波長 12 μm に対しては 1%、9 μm に対しては 0.21%の回折損失が発生する。

中空平面鏡にて反射された CER は有効径 33 mm の結晶石英窓を介して大気中に射出される。凹面鏡を用いて平行光束化し、インコネル蒸着したペリクルにて参照光を分割した後、Michelson 干渉計にてスペクトルを測定しつつ FEL 発振中の CER 強度をパイロ検出器 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た。

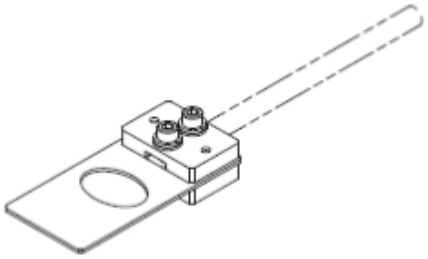


図 1　アルミ製中空平面鏡

3. 実験結果

電子ビームエネルギー30.5 MeV、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8.9 μmに設定し、制御室における最大FEL出力は12 mJ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していなことを示唆している。光共振器の共振器長を完全同期条件よりも23 μm長くしてFEL発振を止め、CER出力を測定すると約40 μJであった。FELの発振状態を変えるため共振器長を調整すると、CER出力も変化することが観測された。図2に共振器長をパラメータとしたFEL相対出力とCER相対出力を示す。KU-FELはFEL相互作用による電子ビームから光へのエネルギー変換効率が極めて高い装置である[3]。従って完全同期条件付近では、バンチ

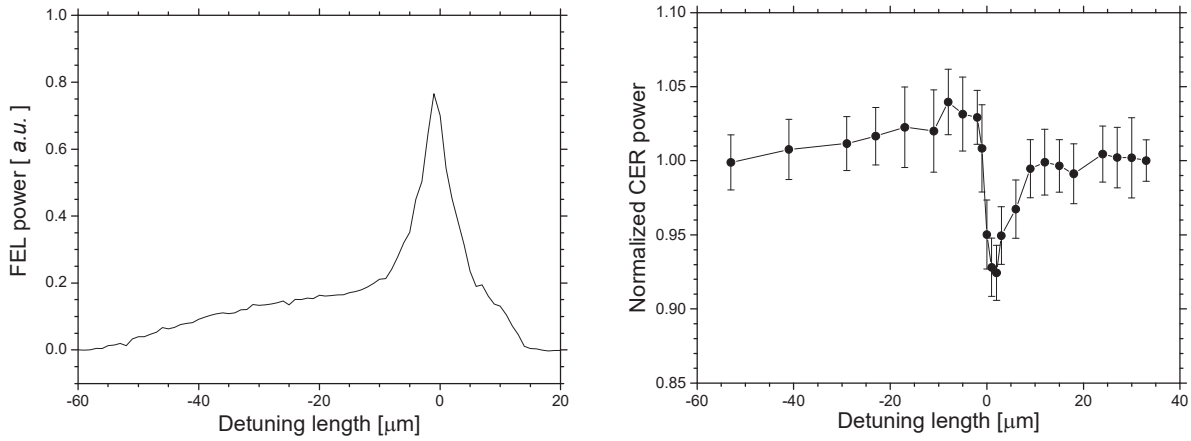


図 2　共振器長を調整したときの(左)FEL 出力と(右)CER 出力の相対的変化

内電子の一部がFEL相互作用によりエネルギーを失いバンチ長が増大していると考えられる。これはCER出力の減少をもたらす。しかし本実験では、共振器長が完全同期条件よりもやや短い場合にCERが増大していることが明らかになった。このようなCERの増大は電子バンチ長がFEL増幅作用によって圧縮を受けていることを示唆している。FEL発振によって電子バンチが伸縮する現象はこれまで報告されておらず、FEL発振中に観測可能なCERを検出したことによって初めて明らかにすることができた。

4. まとめ

FEL 装置の光共振器内に中空の平面鏡を挿入して FEL 発振中の CER を観測できるように、CER 観測システムを改良した。FEL の回折損失はミスアライメントのために設計値よりやや大きくなったが、FEL 発振中の CER を観測することに成功した。光共振器長を完全同期条件からわずかにずらすことによって CER 強度が変化することを観測し、FEL 相互作用によってバンチ形状に変化が生じていることを発見した。FEL 発振時に電子バンチがどのように変化するかについては、CER スペクトルを計測することで推測できる。今後は FEL 発振中の CER スペクトルを測定し、電子バンチ形状の時間発展を評価することで、この未知のバンチ圧縮現象について解明する予定である。

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. H. Zen *et al.*, Appl. Phys. Express **13** (2020) 102007.

発表リスト

［論文発表リスト］

- N. Sei, H. Ogawa, Q. Jia, “Multiple-Collision Free-Electron Laser Compton Backscattering for a High-Yield Gamma-Ray Source”, Appl. Sci. **10** (2020) 1418.

［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、全 炳俊、大垣 英明、高橋 俊晴、「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、「コヒーレントエッジ放射のすすめ」、第 27 回 FEL と High-Power Radiation 研究会、2021/03/23、オンライン（招待講演）

ZE2020B-5

単原子層物質における励起子の高空間分解能近接場光観察

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

近年、グラフェンに端を発する原子数層の極めて薄い新たな物質系の研究として、遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される半導体原子層物質の光学特性が注目されている。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）が観察されるが、通常これらは熱的効果を排除した極低温領域（<50 K)において研究されており室温での観察は難しい。しかし、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。そのような微小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を理解する必要があるが、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いるが、実験的に観察するにはナノスケール分解能での光学測定が不可欠である。

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、数十〜百数十 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適したナノ光プローブの作製と SNOM 測定系の構築を行い、SNOM 測定の基本動作を確立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の立ち上げによって、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、単層の遷移金属ダイカルコゲナイド・二セレン化タングステン（WSe_2）である。粘着テープ剥離法によりマーカー付き石英基板上に転写された WSe_2 の顕微鏡写真を図 1 に示す。剥離・転写によって得られる試料には、単層、2 層、3 層…が混在しているが、カラー顕微鏡像により図中のように単層領域を特定することができる。

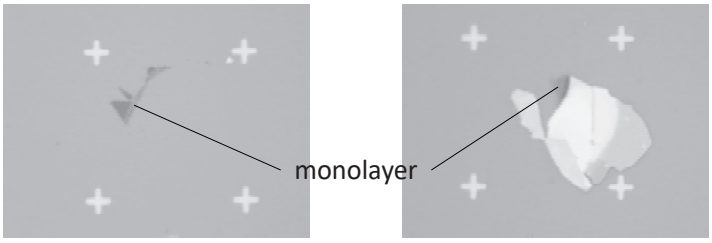


図 1 測定に用いた単原子層物質 WSe2 の顕微鏡写真

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:633 nm, CW, TEM00）、検出には CCD 分光器（焦点距離:50 cm, グレーティング: 1200 本/mm, LN 冷却 CCD）を用いた。サンプルは、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位置の確認ができると共に、裏面からナノ光プローブによる SNOM 観察が可能な配置となっている。ナノ光プローブには、弗化水素酸（HF）エッチングによって先鋭化した光ファイバーの先端に Au スパッタリングによって金属膜を成膜した上で開口を作成した、開口型光ファイバープローブを用いた。HF エッチングでは、オイルエッチングによるメニスカス法を用いてコア部分とクラッド部分で異なるテーパー角を有するペンシル型プローブを作製した。図 3 に HF エッチング直後（Au 成膜前）のナノ光プローブ先端の顕微鏡写真を示す。光ファイバープローブは、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サンプル表面に近接させている。SNOM 測定を行う際は、ナノ光プローブは固定で、サンプル（ピエゾ XYZ ステージ）を走査することで走査測定を行う。この配置により、励起光をサンプル裏面から対物レンズにより照射して発光をナノ光プローブで集める“局所集光モード（Collection mode; C mode）”、及び、励起光と発光の両方をナノ光プローブを介して行う“局所照射集光モード（Illulmination-Collection mode; I-C mode）”の 2 つの配置を組み合わせた SNOM 観察が可能な測定系を構築した。

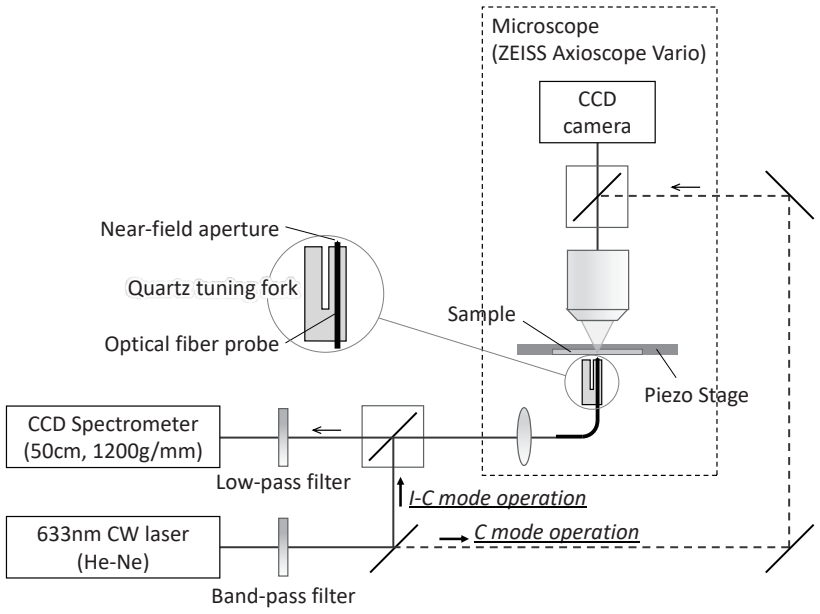


図 2 SNOM 測定系の概略図

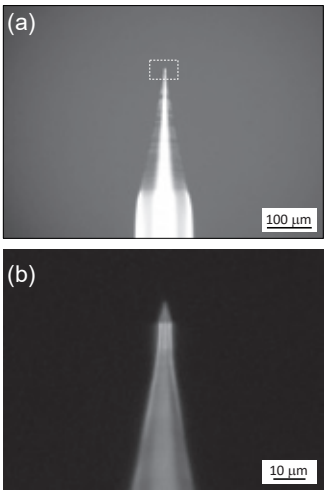


図 3 (a)ナノ光プローブと
(b)先端部の顕微鏡写真

3. まとめと今後の展望

単原子層物質における励起子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。次の段階としては、本 SNOM 装置を用いて WSe_2 における励起子の空間的広がりのナノスケール観察を行う。毛利・松田ら（PRB 90, 155449 (2014)）によれば室温での顕微分光において WSe_2 の励起子は 1.8 ± 0.5 μm 程度の空間広がりがあると見積もられているので、SNOM 測定でより正確な広がりの大きさを求めるとともに、偏光や結晶方位の依存性についても測定する。さらに、SNOM に時間分解測定を組み合わせることで励起子の時空間ダイナミクスの解明を目指す。

ZE2020B-6

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

草木バイオマスを原料としてバイオ燃料やバイオ化成品を生産するためには、草木バイオマスを前処理により効率よく分解する必要がある。環境負荷及びエネルギー消費の少ない前処理の方法が好ましいと考えられ、酵素法の開発が進められている。現在、セルロースやヘミセルロース等を分解する各種分解酵素が既に用いられているが、活性や安定性を向上させること、非特異的相互作用による基質分解効率の低下を抑制させること等の機能付加が望まれている。新規酵素の探索や遺伝子工学的な機能改変の研究が進められる中、我々は酵素に結合することで上記の機能付加ができるような物質の開発を試みている。ラクダ科生物の抗体は、重鎖のみで形成されており、VHH（the variable regions of the heavy chain of heavy-chain-only antibody）と呼ばれる。従来の抗体よりもサイズが小さいが、抗原に対する特異的認識能と強い結合能は同等に持つとされる。また、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という利点がある。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である。VHH は約 13kDa で溶液 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。

本研究では、VHH の NMR 構造解析が実際に可能であることの検証と、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。

2. 方法・結果・考察

既に X 線結晶構造解析により立体構造が決定された VHH をモデルとして実験を行った。このモデル VHH の[^{13}C,^{15}N]二重標識体を調製し、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。

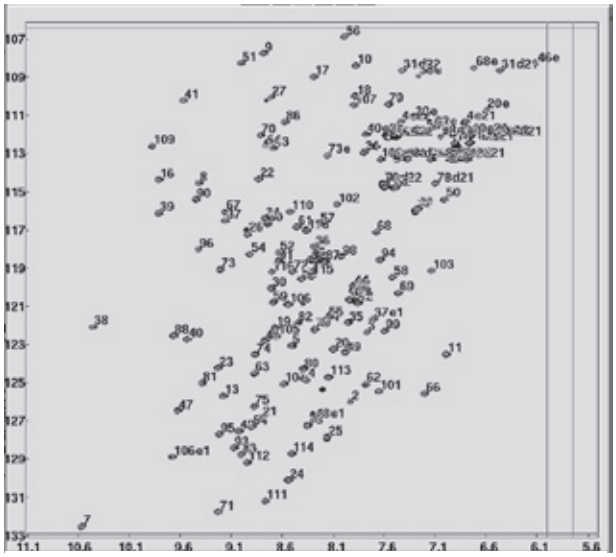


図 1 モデル VHH の 2D ^{1}H-^{15}N HSQC スペクトル。シグナルのラベルは、帰属されたアミノ酸残基番号を示した。

他核多次元 NMR スペクトルは、主鎖帰属のために 2 次元 ^{1}H-^{15}N HSQC, 3 次元 HNCO, HN(CA)CO, HNCA, HN(CO)CA, CBCA(CO)NH, HNCACB、側鎖帰属のために 2 次元 ^{1}H-^{13}C HSQC (脂肪族用, 芳香族用), 3 次元 HCCH-TOCSY (脂肪族用, 芳香族用), HCCH-COSY (脂肪族用), CCH-TOCSY (脂肪族用, 芳香族用), HBHA(CO)NH, (H)CC(CO)NH, H(CC)(CO)NH、距離情報取得のために 3 次元 ^{15}N-separated NOESY-HSQC, ^{13}C-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測定については、各種パルスプログラムの比較を行った。具体的には、水シグナル消去 (WATERGATE)、感度改善 (sensitivity improvement)等のユニット有無の効果を比較するとともに、各種時間短縮測定法 SOFAST 法、BEST 法、ノンユニフォームサンプリング等の効果を検討した。

従来は、まずスペクトル解析（ピークピッキング/ノイズ除去、主鎖帰属、側鎖帰属）を行った後に、その情報に基づいて構造解析（構造計算、半自動的 NOE 帰属）を行うことが広く一般的である。今回は、共同研究者等が開発した MagRO/FLYA/CYANA 統合システムを使うことにより、スペクトル解析と構造計算を同時かつ半自動的に進行させた。

MagRO/FLYA/CYANA 統合システムにより短時間で効率よく構造決定が可能なスペクトル測定方法とスペクトルの組み合わせを検討した結果、主鎖帰属のためには、2 次元 ^{1}H-^{15}N HSQC, 3 次元 HNCO, CBCA(CO)NH, HNCACB のみ、側鎖帰属のためには、2 次元 ^{1}H-^{13}C HSQC (脂肪族用, 芳香族用), 3 次元 HCCH-TOCSY (脂肪族用, 芳香族用)のみ、距離情報取得のためには 3 次元 ^{15}N-separated NOESY-HSQC, ^{13}C-separated NOESY-HSQC (脂肪族と芳香族の領域を同時観測)を最小セットとして用いれば良いことがわかった。しかも、主鎖及び側鎖帰属のためのスペクトルは、ノンユニフォームサンプリングを利用することで測定時間を従来の 25%程度にまで短縮させて測定したものを用いることが有効であることを示すことが出来た。

図 2 モデル VHH の NMR 構造。構造計算の結果エネルギーの最も低い 20 個の構造を表示した。

以上のようにして、モデル VHH の構造を短時間かつ効率よく決定することに成功した。測定及び解析にかかる時間は当然タンパク質の種類と分子量にも依存するが、良好なスペクトルを得ることが出来れば、概ね、測定に 10 日～1 週間、解析は、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 週間かかるのが一般的である（一日平均 8 時間作業したとする）。それに対して今回は、最小セットを使えば測定は 10 日以内、解析は構造を得るまでに 8 時間程度であった(作業時間は 3 時間程度)。このように、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にかける時間を劇的に短縮することが出来た。重要なことに、VHH の NMR 構造解析が実際に可能であることも示すことが出来た。

3. まとめ

本研究では､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詳細に検討した。そして、主鎖帰属、側鎖帰属、距離情報取得のために必要なスペクトルの最小セットを決めることが出来た。今回用いたモデル VHH について、得られた他核多次元 NMR スペクトルは大変良質であり、いずれのスペクトルもシグナルのシグナル/ノイズ比及び分解能が言うなれば理想的であった。今後得られる VHH の中には、スペクトルによって質が多少悪いものも存在すると想定される。そのような場合は、最小セット以外のスペクトルを組み合わせて用いることで、効率をそれほど落とすこと無く解析を進めることが出来ると考えられる。以上のよう、本研究では、VHH の NMR 構造解析が可能であることを示すとともに、NMR 構造解析の効率化を図ることに成功した。

4. 成果発表

1) Akifumi Takaori-Kondo and Takashi Nagata, “Research and development of enzymatic activity control using VHH antibody”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science ~Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril~, 2020 年 9 月 15 日-16 日, オンライン, ポスター

ZE2020B-7

四重鎖による遺伝子発現制御とその構造との相関の解明

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。

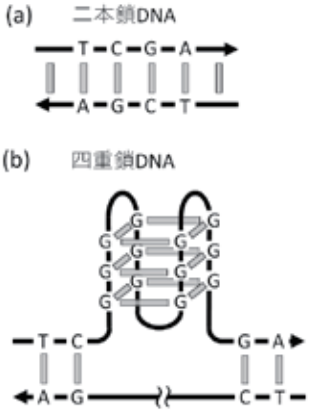


図 1. (a) 二本鎖 DNA と
(b) 四重鎖 DNA の例

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を評価するレポータープラスミドの開発と、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を並行して行っている。

2. 方法

・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、σ^{70} 依存性プロモーターを導入し、-35 および-10 エレメント間を四重鎖または二本鎖を形成する配列とした数種類のレポータープラスミドを作製した(表 1)。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。

表 1. レポータープラスミドに導入した DNA 配列及びその構造

Name	Inserted Sequence (- strand 5'-3')	Length (nt)	remarks
Cont15	C **TTGTTTGTTTGTTTT** C	17	duplex
Anderson	C **CTAGGACTGAGCTAG** C	17	appropriate sequence
G3T	C **GGGTGGGTGGGTGGG** C	17	quadruplex
TBA	C **GGTTGGTGTGGTTGG** C	17	quadruplex
Cont18	C **TTTTGTTTGTTTGTTTGT** C	20	duplex
Pu18	C **AGGGTGGGGAGGGTGGGG** C	20	quadruplex
Cont22	C **TTGTTGTTTGTTTGTTTGTTTT** C	24	duplex
Pu22	C **TGAGGGTGGGTAGGGTGGGTAA** C	24	quadruplex

・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 $MgCl_2$、20mM HEPES(pH7.0))で 50 μ M に溶解し、95℃で 5 分間加熱後、12 時間で 15℃まで徐冷した。各 DNA は測定直前に buffer で 10 μ M に希釈し、$NiCl_2$ 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 H_2O 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 41 種類の形状変数を抽出した。

結果及び考察

プロモーター部位に四重鎖又は二本鎖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 2)。NMR によってあらかじめ四重鎖である事を確認した 17bp の配列(G3T、TBA)を挿入したプラスミドでは、コントロール(Cont15、Anderson)と比較して GFP の発現が抑制されており、四重鎖の形成によって GFP の発現量が変化することが示唆された。しかし、天然より長い 20bp の配列を挿入したプラスミドでは(Cont18、Pu18)、コントロールである Cont18 の発現量が低下することで、四重鎖を形成する Pu18 との違いが少なくなり、さらに長い 24bp の配列を挿入した場合は違いが無くなった(Cont22、Pu22)。このため、プロモーター部位に導入した四重鎖によって発現量を調節するためには、塩基長を 20bp 以下にする必要があることが分かった。

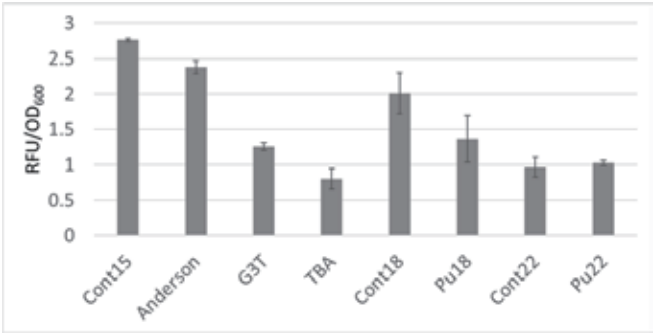


図 2. 各レポータープラスミドの GFP 発現量の比較

次に、AFM によって四重鎖構造を持つ DNA 粒子の形状の特徴を調べた(図 3)。いくつかの DNA の解析によって、四重鎖を形成する DNA 粒子は Z 方向(高さ)の最大値(Zmax 値)が大きくなる傾向があり、二本鎖を形成する T7 promoter は Zmax 値が 1nm 程度だったのに対して、四重鎖を形成する Pu27 では約 4nm であることが分かった。二本鎖を形成する pAcGFP1-1 プラスミド、四重鎖を形成する G-Wire でも同様だった(データ省略)。レポータープラスミドによって GFP の発現量を確認した Cont15 の Zmax は約 1nm、G3T が 2〜3nm、TBA は約 1nm だった。NMR の解析によって TBA は四重鎖を形成することが分かっているが、それにもかかわらず Zmax 値が小さく、Zmax 値の比較だけでは十分に四重鎖を特定できないことが分かった。並行して行っている機械学習による各 DNA 粒子の形状像の分析では、複数の四重鎖粒子の状態がある事を示唆する結果が得られており、これを反映する形状パラメータの同定を進めている。四重鎖を形成する DNA は、分子が四重鎖平面のスタッキングによってつながり合う事があるため、複数の分子がつながりあうことで、いくつかの粒子の状態が存在している可能性がある。今後、詳細に分析を進めることで、より正確な四重鎖同定法を開発し、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。

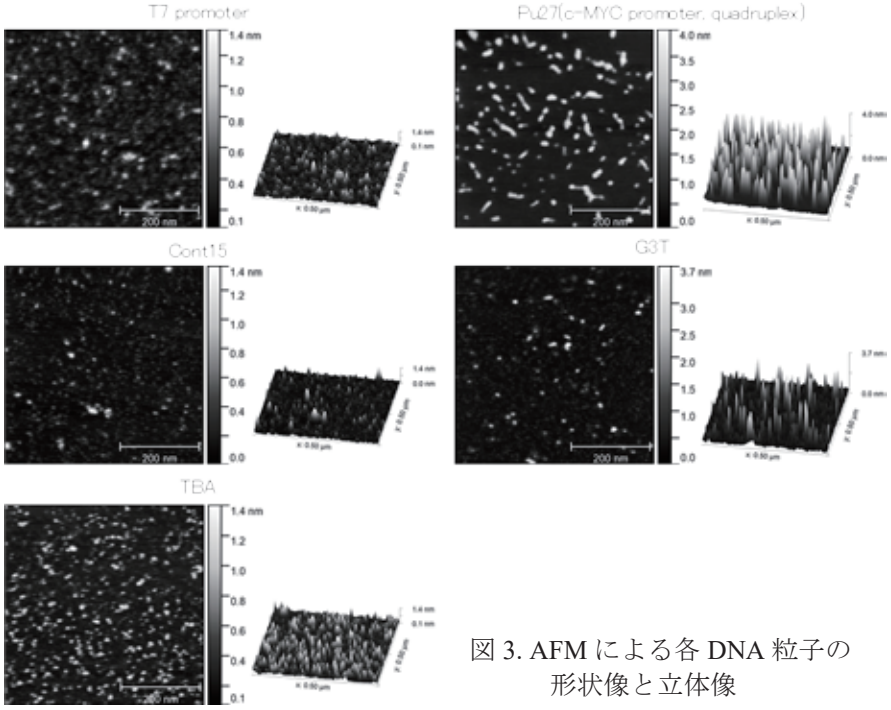


図 3. AFM による各 DNA 粒子の形状像と立体像

3. 口頭発表リスト

1) Tanaka Y., Nagata T., Ogino T., “Elucidation of correlation between G-quadruplex-based gene expression regulation and their structure.”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, 2020 年 9 月 15 日，オンライン，ポスター
2) 荻野 俊郎、田中 陽一郎、杉本 千佳、伊藤 和希, “データサイエンスを活用した生体物質の特徴抽出”,応用物理学会 東海支部 基礎セミナー, 2020 年 10 月 23 日，オンライン

ZE2020B-8

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]，上野陽平[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ーや 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.*, *Plasma Phys. Control. Fusion* **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 mm の高波長分解偏光分光システムを使用し、より長波長の水素原子（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。

10.5O 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 つの偏光成分は主に発光線の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。

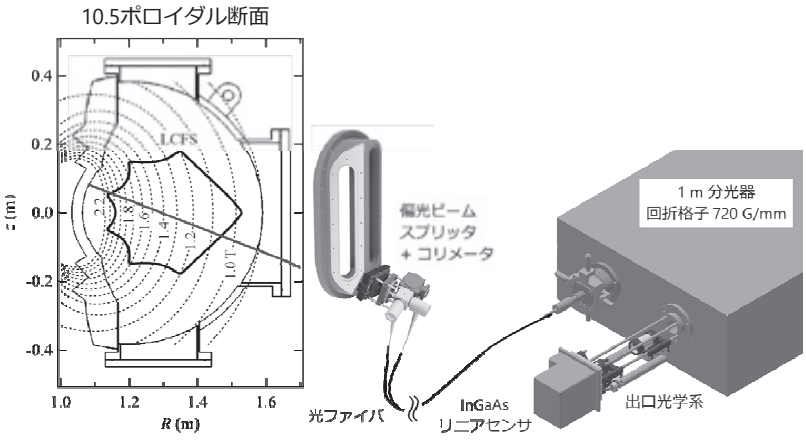


図 1. 計測系の概要：（左）ヘリオトロン J 装置 10.5 ポロイダル断面と観測視線。破線は磁場強度の等高線、実線は最外殻磁気面位置を表す。（右）近赤外分光器。

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

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。波長 2 μm 付近では空気中の水分による吸収が無視できないため、分光器内を乾燥空気でパージした。

3. 結果

電子サイクロトロン共鳴加熱（ECH）で生成した重水素放電および重水素・ヘリウム混合放電で実験を行った。同条件の複数放電で積算平均して計測したヘリウム原子 2^3S-2^3P 線および重水素原子パッシェンα線（n = 3-4）スペクトルを図 2 に示す。

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られることを確認した。

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（inboard）および 1T（outboard））に対応するゼーマン効果のピークが観測された。

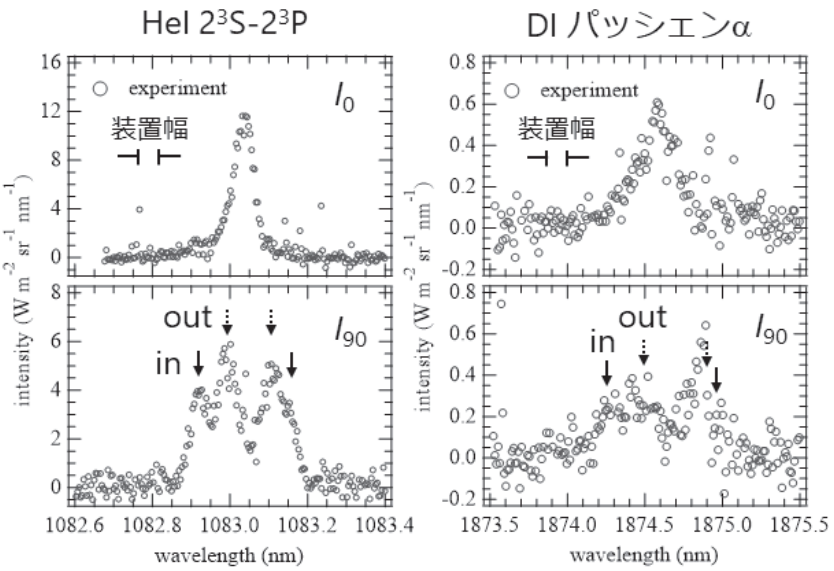


図 2。（左）重水素・ヘリウム混合放電（#77344-50，52-55 を積算平均）で計測したヘリウム原子 2^3S-2^3P 線スペクトル、（右）重水素放電（#77174-98 を積算平均）で計測した重水素原子パッシェンα線スペクトル。

［口頭発表リスト］

[1] 上野 陽平，四竈 泰一，茶谷 智樹，門 信一郎，川染 勇人，他，「核融合プラズマ中原子輝線スペクトルのゼーマン効果高感度計測に向けた近赤外分光システム開発」第 37 回 プラズマ・核融合学会年会 3P27，2020 年 12 月 3 日，オンライン（ポスター）.

[2] 上野 陽平，四竈 泰一，茶谷 智樹，門 信一郎，川染 勇人，他，「核融合プラズマ中原子輝線スペクトルのゼーマン効果高感度計測に向けた近赤外分光システム開発」日本分光学会年次講演会 BI-04，2020 年 10 月 26 日，オンライン（口頭）.

ZE2020B-9

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]，オウアンサビンサブニャン[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. ラジカル計測のための化学プローブの開発

本研究を通して､化学線量計として放射線計測の分野でも注目を集めているポリビニルアルコール(PVA)-KI 系ゲルインジケーターをラジカル計測のための新しい化学プローブとして提案してきた。その中で、PVA-KI サンプルの保存条件が､この測定の再現性の重要な因子である事が見いだされた。

図1は、プラズマ照射後の PVA-KI サンプルの吸光度スペクトルを比較している。合成直後から3日間のサンプルは、プラズマ照射により 490nm に吸光度のピークを示し、ピーク強度はプラズマ照射時間と共に増大する。この結果は先行研究である化学線量計の研究結果を再現している。しかしながら､古いサンプルは保持時間とともに吸光度スペクトルが変化し、呈する色も赤色ではなく、黄色から緑色に変わる様になる。サンプルを低温保存すると、吸光度スペクトルの変化を遅らせることも可能であった。

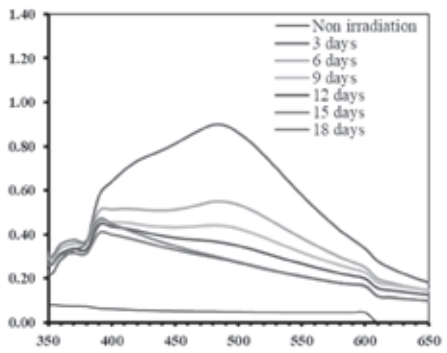


図1　保存時間の異なる PVA-KI サンプルのプラズマ照射後の吸光度スペクトル。

3. ラジカル捕捉剤の効果

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言う点は未だに十分検討されていないこれを調べるために、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 2 に示される様に、予備的な実験結果によれば、サンプルの呈色反応はラジカル捕捉剤で阻害されている。このことは、プラズマ照射により主として OH ラジカルが生成されているか、OH ラジカルがヨウ素イオンの酸化に最も寄与しているかのいずれかを意味していると考えられる。

今後は、フェントン反応等で化学的に合成した OH による反応と比較し、より定量的な測定を検討している。

図 2　エタノールと PVA-KI 混合物（左）および純 PVA-KI へのアルゴンプラズマ照射効果

［論文発表リスト］

T.N.Tran, B.Oanthavinsak, S.Kado, H.Matsuura, "Effect of insulating oil covering electrodes on the characteristics of a dielectric barrier discharge", Plasma Science and Technology, 22, 115401, 2020, （発行済）.

［口頭発表リスト］

T.N.Tran, B.Oanthavinsak, H.Matsuura, "Effects of Electrodes Configurations on Radical Productions",,第 8 回バイオ・メディカル・フォーラム, 令和 2 年 2 月 6 日, 大阪市立大学, （ポスター）.

B.Oanthavinsak, T.N.Tran, H.Matsuura, "Effect of plasma irradiation distances on the radical productions", ,第 8 回バイオ・メディカル・フォーラム, 令和 2 年 2 月 6 日, 大阪市立大学, （ポスター）.

T.N.Tran, H.Matsuura, B.Oanthavinsak, Y.Takemura, "Effect of insulating oil covering electrodes on characteristics of non-thermal argon plasma jet", 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 10, 2020, Nagoya University, （ポスター）.

H.Matsuura, B.Oanthavinsak, T.N.Tran, "Development of reactive radical measurement method with Polyvinyl Alcohol - Potassium Iodine",, 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 10, 2020, Nagoya University, （ポスター）.

松浦寛人、トラングエントラン、オウアンサビンサブニャン、武村祐一朗, "大気圧プラズマジェットによるラジカル生成に及ぼす電極配位の効果", 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020 年 3 月 14 日, 上智大.

松浦寛人、オウアンサビンサブニャン、トラントラングエン、胡敏、朝田良子, "可塑チューブ内の活性酸素ラジカル研究への PVA-KI 化学プローブの応用", 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 8 日, オンライン.

T.N.Tran, H.Matsuura, B.Oanthavinsak, " The effect of insulating oil on controlling the temperature of a ground electrode during long time", 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 8 日, オンライン.

松浦寛人, 胡敏, オウアンサビンサブニャン, トラントラングエン, "ポリビニルアルコールーヨウ化カリウム呈色反応の活性ラジカル研究への応用", プラズマ・核融合学会第 37 回年会講演会, 2020 年 12 月 1 日, オンライン, （ポスター）.

T.N.Tran, H.Matsuura, O.Bounyang, H.Min, V.Khanh, R.Asada, J.Sakamoto, M.Furuta, "Chemical and Biological Plasma Treatment Using Argon and Ethanol Mixture Gas", 第 30 回日本 MRS 年次大会, 2020 年 12 月 11 日, オンライン

ZE2020B-10

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

光化学反応の高効率化を目標に，最適なレーザーパルスすなわち光子試薬・触媒の制御シミュレーションに関する共同研究を進めてきた。昨年度までは最適化の手法に基づき，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。最適化法では最適解に基づき，最適パルスの周波数分布やパルス照射タイミングなどを手掛かりに，物理・化学的な考察から制御機構を明らかにする。より複雑な分子ダイナミクスを扱うために，より一般的な系統的な解析法の開発が求められている。このような最適解からは制御に重要なパラメータが導かれることが多い。仮に，制御パラメータの関数として達成度の分布図を求めることができれば，制御機構に関して俯瞰的・系統的な知見が得られるはずである。しかし，分布図の作成のためには，各パラメータに対して制御達成度を計算する必要があり，膨大な計算時間を要する。制御達成度の全体像を表すこの分布図を，本研究では制御ランドスケープ図とよぶことにする。

我々は，計算量の問題を解決するために機械学習に基づく方法を提案する。これにより①最適制御シミュレーション，②重要な制御パラメータの抽出，③機械学習に基づくランドスケープ図の作成（すなわち制御機構解析）の３ステップからなる，光化学反応の高効率化に即した理論手法の確立を目指す。具体例としては，非対称コマ分子 SO_2 の３次元整列[1]に着目しステップ③の手法を開発し，制御機構の温度変化が高精度で予測できることを示す[2]。

2. 回転波束の時間発展とランドスケープ図

非共鳴レーザーパルスと相互作用する剛体分子の時間発展の計算法を説明する。通常の取り扱いに従って，相互作用としてはサイクル平均した最低次の誘起双極子相互作用，すなわち分極相互作用を仮定する。ボルツマン分布を仮定すれば，熱分布した各状態を初期条件とする波動関数を数値的に計算することで整列度合いを計算できる。対称コマ分子の固有状態（ウィグナー回転行列）で各波動関数を展開し，展開係数の時間発展をルンゲークッタ法で解いた。なお，整列制御実験で使われる超音速ジェット分子冷却法を想定して，回転温度は $T = 1.0\,\mathrm{K}$ － $10\,\mathrm{K}$ 程度を仮定する。

我々の以前の最適制御シミュレーションから，非対称コマ分子 SO_2 の３次元整列においては，互いに直交する直線偏光パルス列が制御に効果的であることが分かっている[3]。すなわち，２つのパルスの遅延時間とフルエンス割合が重要な制御パラメータと言える。パルス遅延時間とフルエンス割合の１組のパラメータに対して，各時間ステップで６通りの３次元整列度合いを計算しつつ終時刻まで時間発展を計算する。得られたすべての３次元整列の中で最大のものが，そのパラメータ１組に対する制御達成度となりランドスケープ図の１点を与える。ただし，標準的な Linux ワークステーションを使ったとすると，$T = 10$ K のランドスケープ図の１点を決めるに数時間かかってしまう。パルス遅延時間とフルエンス割合を，例えば 120 点と 50 点に離散化した場合，分布図を直接求めようとすると，回転温度ごとに合計 120×50＝6000 通りの計算が必要になる。したがって，極低温を除いては，直接

の数値シミュレーションから制御ランドスケープ図を作成するのは難しい。

3. 機械学習

少数の訓練データを数値計算で準備し，機械学習を用いた制御ランドスケープ図の作成を目指す。具体的には，T = 1, 4, 6, 8 K の４通りの温度それぞれでランダムに選んだ 600 組，合計 4×600＝2400 組のパラメータに対して数値計算で最大の整列度合いを求め訓練データとする。機械学習の適用においては，機械学習の入力としての制御パルスの表現法および機械学習モデルの選択といった課題がある。表現法に関しては，（表現１）パルスパラメータを離散化した 120×50 行列の１点として表す直観的な疎な表現および（表現２）時間・周波数分解スペクトルを 128×128 ピクセルの画像（強度は 256 通りに離散化）として表した密な表現を考えた。図１に一例を示す。

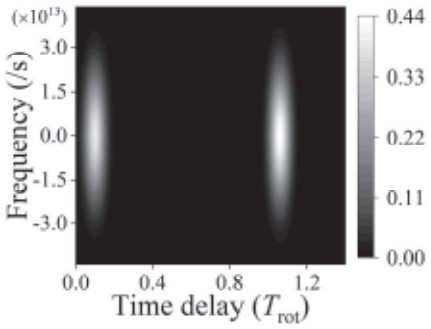


図１　表現２の一例

モデルとしては，画像処理に優れているといわれる畳み込みニューラルネットワークを採用した。標準的な手続きに従い，畳み込み層（5×5 のフィルター）＋全結合層を仮定した。２または３の畳み込み層，４または５枚の全結合層を用いた。なお，中間層の数やフィルターサイズを多少変化させても結果にほとんど影響を与えないことを確認している。２または３番目の全結合層において，１つのユニットを付加することで温度情報（エントロピー）を与える。

4. 結果

訓練された機械学習モデルによって予想された制御ランドスケープ図を図２に示す。

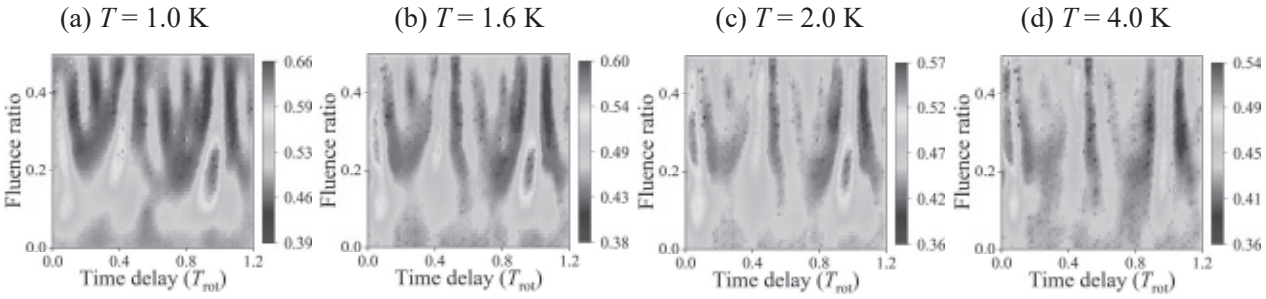


図２　機械学習モデルより予想された制御ランドスケープ図（変化の様子を分かり易くするために温度に依存したスケールで表示している）[2]

図２ (a)と(d) の回転温度は訓練データに含まれるが，(b)と(c) の回転温度は訓練データに含まれないことに注意する。更に，図２ (a)と(d) では（色の分布の違いから分かるように）整列度合いを高めるパラメータの領域が大きく異なっている。このような状況にもかかわらず，訓練された機械学習モデルは，(b)と(c)に示すように，制御機構の温度に伴う変化を連続的に予想できている。この予想の精度を定量化するために，(b) T = 1.6 K の全 6000 点に対しては数値計算を行った。その結果，平均二乗誤差は表現１，２では 5.8×10^{-4} と 4.3×10^{-4} であり，表現に依らず高精度で予測できていることが分かる。この場合研究から，序で述べたステップ③の有効性を示すことができた。今後，様々な光化学反応に適用することで，ゼロエミッションに結びつく制御機構の解明が期待できる。

5. 参考文献

[1] C. Koch, M. Lemeshko, and D. Sugny, Rev. Mod. Phys. 91, 035005 (2019).
[2] T. Namba, M. Yoshida, and Y. Ohtsuki, J. Chem. Phys. 153, 024120 (2020).
[3] M. Yoshida, N. Takemoto, and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 98, 053434 (2018).

ZE2020B-11

格子欠陥の制御によるSiC表面の電気化学処理：DuETとFELによる欠陥導入の比較

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

SiC はワイドバンドギャップの半導体であり、パワーデバイスへの利用が注目を集めている。一方、SiC は高い化学的ならびに機械的安定性を有するセラミックスとも捉えることができ、エネルギー理工学研究所を中心に原子炉材料や航空宇宙材料への展開が試みられている。SiC の利用を様々な分野で幅広く利用展開するためには、SiC の表面形状加工は極めて重要な課題である。しかし、先に述べたように、高い化学的・機械的安定性が災いし、SiC をナノ・マイクロメートルスケールで表面加工することは極めて困難である。

申請者は電気化学を専門としており、SiC を半導体電極とみたてて表面を電気化学処理できるのではないかと着想し、まずは表面の多孔質化に取り組んできた。SiC は電気化学的にも極めて安定であり、電気化学溶解により多孔質化させることは一般的に困難であった。そこで、DuET による格子欠陥導入と電気化学の組み合わせに活路があると着想し、実際に SiC の電子状態と電気化学活性を制御することに成功した。このような背景から、どのような欠陥が（C 空孔、Si 空孔、格子間原子のうちのどれが）電気化学活性の向上に寄与しているかという疑問が生じる。DuET は高エネルギーイオンの照射による欠陥導入であり、原子の弾き出しによる欠陥生成である。そのため、Si-C の結合が解離する場合もあれば、ドーパントと Si、ドーパントと C の結合の解離も生じる。電気化学活性向上メカニズムを詳しく理解するためには、Si-C 結合のみを解離させることで生成する欠陥が及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで、本研究提案では KU-FEL をもちいて Si-C 結合を選択的に励起し、ダングリングボンドを作製することを試みた。KU-FEL はこれまでに、SiC の特定のフォノンモードを選択励起することに成功している。その知見を活かし、幾つかのフォノンモードに対応する波長の FEL を SiC に照射し、SiC 結晶内にそのフォノンモードに対応した結合解離（欠陥導入）を試みる。その試料の電気化学特性の結果と DuET による欠陥導入との結果を比較し、SiC の電気化学活性が向上する格子欠陥の状態を理解することを目指すこととした。

2. 実験方法

SiC 基板には n-type（窒素ドープ）3C-SiC(111) on Si(111)基板を使用した。DuET による欠陥生成は 400℃真空条件下における 5.2 MeV の Si(II)イオン照射により実施した。一方、格子振動励起によるダングリングボンド形成（欠陥生成）は京都大学エネルギー理工学研究所の自由電子レーザー（KU-FEL）を用いて、波長 10.4 mm、パルスエネルギー14 mJ、周波数 2 Hz の条件で FEL の照射を実施した。イオン照射は大気中、室温で実施した。これらの試料に対して以下に示す電気化学測定を試みた。電解液には 48 wt.% HF : Ethylene glycol = 1 : 3 (in volume)を用い、3 電極式セルで電気化学測定を行った。作用極には DuET 照射 SiC もしくは FEL 照射 SiC を、対極に Pt を、 参照極に Ag|AgCl sat. KCl を使用した。はじめに SiC の陽極酸化挙動に及ぼす影響を調査するため、電流電位曲線の測定を掃引速度 10 mV s^{-1} で行った。この結果をもとに 2.0 V *vs*. RE で定電位電解を 10 分間行った後、走査電子顕微鏡（SEM）を

用いて表面ならびに断面の観察を行った。

3. 結果と考察

DuET により欠陥を生成した SiC 電極として陽分極測定を実施したところ、図 1 の上段に示したように DuET 照射なしの試料と比較して明らかな酸化電流の上昇を確認できた。実際に、2.0 V vs. 参照電極の電位で陽極酸化を行ったところ、表面には図 1 下段に示すマクロポアが多数形成した。XPS による表面分析の結果や XRD 測定の結果から、SiC の状態を維持したままポーラス化しており、SiO_2 などの他の物質への変化は確認されなかった。Photon Factory の BL-13A において XANES 測定を実施したところ、炭素空孔（V_C）とドーパントである窒素（N）の対（V_C-N 対）が電気化学活性の発現をもたらしていることが明らかとなった（論文発表リスト参照）。

上記の DuET による欠陥生成の知見をもとに、FEL による欠陥生成の実験に取り組んだ。FEL により SiC の格子振動モードを選択的に励起した場合、通常は熱的にエネルギーが散逸すると考えられる。そこで、アブレーション閾値を少しだけ下回る強度まで FEL を集光照射することで SiC への欠陥生成を試みた。なお、集光したスポットを *x*, *y* の二次元平面で走査することにより、SiC ウエハ表面の 5 mm 四方の領域を改質した。FEL 照射 SiC を電極に用いて陽分極測定を実施したところ、FEL 未照射の SiC と比較して酸化電流が劇的に増加した。この傾向は DuET 照射の効果と類似している。しかし、FEL の波長は SiC のフォノンモードに対応しており、DuET の検討で明らかとなった VC-N 対が電気化学活性サイトとなることを説明することができない。現在、SiC の結晶構造が FEL 照射によってどのように変化し、電気化学活性が発現するかについて詳細な分析を進めている。

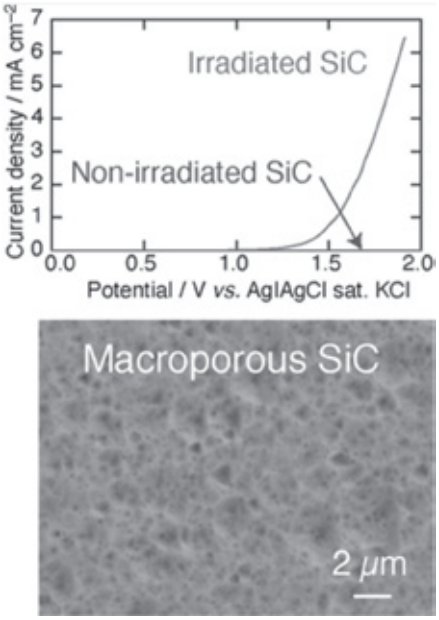


図 1 （上段）SiC を電極に用いた際に測定された陽分極曲線。DuET による Si(II)イオン照射の有無により劇的な違いがみられる。（下段）2.0 V vs. 参照電極の電位で陽極酸化した SiC の表面 FE-SEM 像。マクロポアが自己組織化により形成することがわかる。

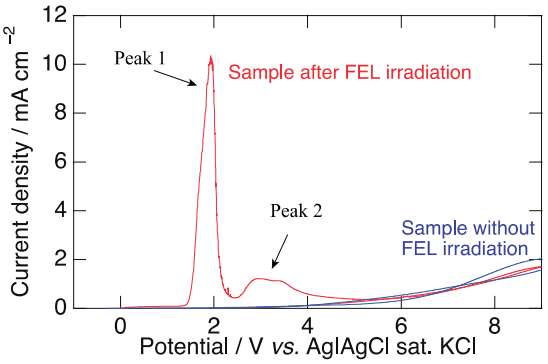


図 2 SiC を電極に用いた際に測定された陽分極曲線。FEL 照射の有無により劇的な違いが見られる。FEL 照射を実施した SiC では酸化反応に起因する電流のピークが 2 つ確認でき、SiC の酸化において 2 つの異なる反応経路があることを示唆している。

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］

Yuki Maeda, Álvaro Muñoz-Noval, Emiri Suzuki, Sosuke Kondo, Atsushi Kitada, Shigetomo Shiki, Masataka Ohkubo, Shinjiro Hayakawa, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami, *J. Phys. Chem. C* **124**, 11032-11039 (2020). Macroporous SiC formation in anodizing triggered by irradiation-induced lattice defects.

ZE2020B-12

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[2]

[1]京都府立大学大学院生命環境科学研究科
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

分子集積化学においては、今日まで様々な分子集合体の形成が報告されている。しかし、例えば最も単純とされる１次元集積構造（超分子ポリマー）でもその内部構造は単純な分子間相互作用のタンデムリピートでしかなく、１次元鎖に沿って複数種の分子の相対位置を制御しながら特定空間に特定数だけ配置することは原理的に不可能である。つまり、物質機能の根幹を担うマイクロ領域では依然として意味のない単調な相互作用が繰り返すのみである。こうした背景の中、我々はマイクロ流体の直線運動量を超分子ー分子会合のエネルギーとする独自の戦略を基軸として、集積分子数・異種分子間の配置・さらに分子配列の方向を厳密に制御する究極の分子システムの実現を目指して研究を展開してきた[1-3]。その結果、層流中で配向化した超分子構造は流れ方向の末端のみが反応活性となり、そこから異方的に成長している可能性が様々なデータから裏付けられている。こうした結果は、分子間力の数と種類そして相対位置を制御するための新たな知見になると考えている。本共同研究ではマイクロフロー空間を反応場として創出された異方的な超分子構造の詳細な構造解析を実施した。

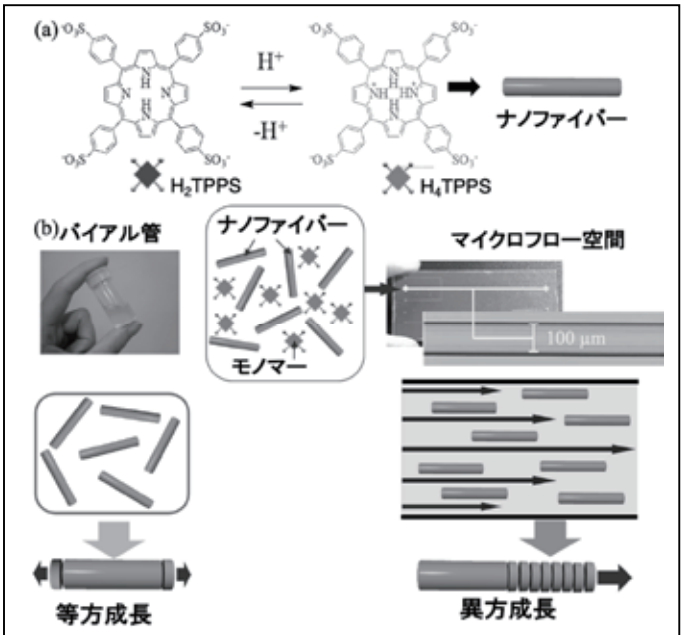


図 1: (a) TPPS ポルフィリンの構造と H^+化によりナノファイバー形成へ至る反応スキーム；(b) バイアル管とマイクロフロー空間におけるナノファイバーの配向性の比較（模式図）；マイクロフロー空間では配向化したファイバーの片末端のみが反応活性となる。

本研究ではプロトン(H^+)化を鍵として超分子重合を引き起こすことがよく知られているアニオン性ポルフィリン [Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS)] をモデル分子とした (図 1a)[4]。これまでに、マイクロ流体の流速を上昇させると H^+拡散距離 (拡散に要する時間) の減少に伴い、TPPS の重合効率が大幅に上昇することを確認している。つまり、流速により TPPS の超分子ファイバーの長さは自在に制御できる。本実験では、この長さを制御した超分子ファイバーを用いて、マイクロフロー空間内における異方成長の可能性を検証することにした(図 1b)。

2. 実験

マイクロフロー空間の上流部において TPPS と塩酸を混合し、フロー空間に沿って所望の長さまで超分子ファイバーを成長させた。このマイクロフロー法とは別に、バイアル管において TPPS と塩酸を混

合し、成長した超分子ファイバーに超音波照射を行うことでも異なる長さの超分子ファイバーを得た。こうして得られた超分子ファイバーの溶液はいずれも未反応の TPPS モノマーを一定の割合で含むことになる。この超分子ファイバーと未反応モノマーの混合溶液をマイクロフロー空間に再度導入し、マイクロ流体がファイバー末端とモノマー間の相互作用にどのような影響を及ぼすのかについて検討を行った。まず、流出溶液の UV-Vis スペクトルおよび原子間力顕微鏡（AFM）観察を実施した。さらに、超分子ファイバーの末端形状の確認は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて行った。

3. 結果と考察

流出溶液の UV-Vis スペクトル測定の結果、超分子ファイバーに帰属される 490 nm の吸光度が導入前の溶液と比較して上昇していることが確かめられた。これは、マイクロフロー空間内において超分子ファイバーと未反応モノマーとの反応が促進されたことを意味している。さらに、AFM 観察の結果、この超分子ファイバーが導入前のファイバーと比較して伸長していることも明らかとなった。以上の結果を踏まえて、流出溶液の SEM 観察を実施した。UV-Vis スペクトルおよび AFM 観察においては超分子ファイバーの成長が強く示唆されたが、成長方向の確認はできない。SEM 観察では超分子ファイバーの２つの末端の形状を詳細に比較することが可能となると期待した。図 2 にいくつかの超分子ファイバーの SEM 観察の結果をまとめて示す。ファイバー構造の平均長はいずれも 1 μm 程度であり、AFM において観察されたファイバーの長さとよく一致することがわかった。さらに、両端の拡大イメージから、いずれのファイバー構造においても両端の形状が異なっていることが明らかとなっている。この形状の非対称性は未反応モノマーが超分子ファイバーの片側末端に選択的に反応したことを強く示唆している。一般にフラスコやバイアル管を用いた超分子ファイバーの成長では、超分子ファイバーの両端の反応性は等価となるため、モノマーとの反応はファイバーの両端から等方的に進行することになる（図 1a）。一方、マイクロフロー空間ではこの反応の対称性が崩れ、異方的な成長が起きることが示された。1 次元の超分子構造に沿って分子情報をできるだけ緻密に集積するためには、超分子構造が異方的な内部構造を持つ必要がある。本実験により、マイクロフロー空間を反応場とすると、タンパク質合成の様な一方向への異方的超分子成長が実現する可能性が示された [5]。

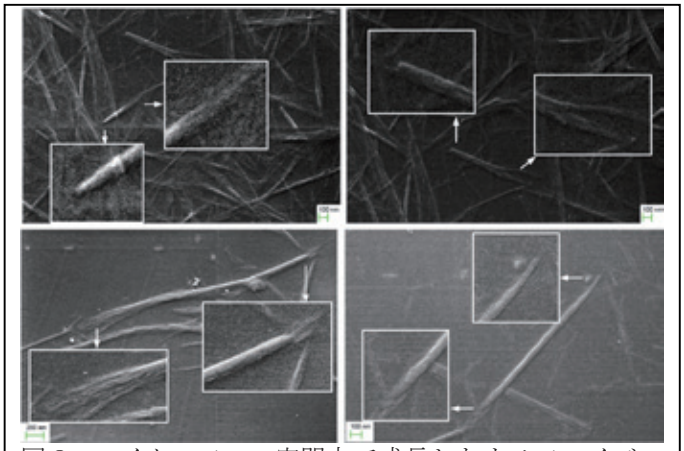


図２：マイクロフロー空間内で成長したナノファイバーの SEM イメージ(coated with osmium)；四角枠内はファイバー末端の拡大イメージ。

4. 発表リスト

1) M. Numata, *Chem. Asian J.* ***10***, 2574-2588 (2015).
2) M. Numata, R. Nogami, A. Kitamura, *Chem Nano Mat*. **4**, 175-182 (2018).
3) C. Kanzaki, T. Nakadozono, M. Numata, *ChemPlusChem.* **85**, 74-78 (2020) (Cover Picture).
4) C. Kanzaki, A. Inagawa, G. Fukuhara, T, Okada, M. Numata, *ChemSystemsChem*. published online (Front Cover).
5) C. Kanzaki, M. Matoba, A. Inagawa, G. Fukuhara, T, Okada, T. Narushima, H. Okamoto, M. Numata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* published online.

ZE2020B-13

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）

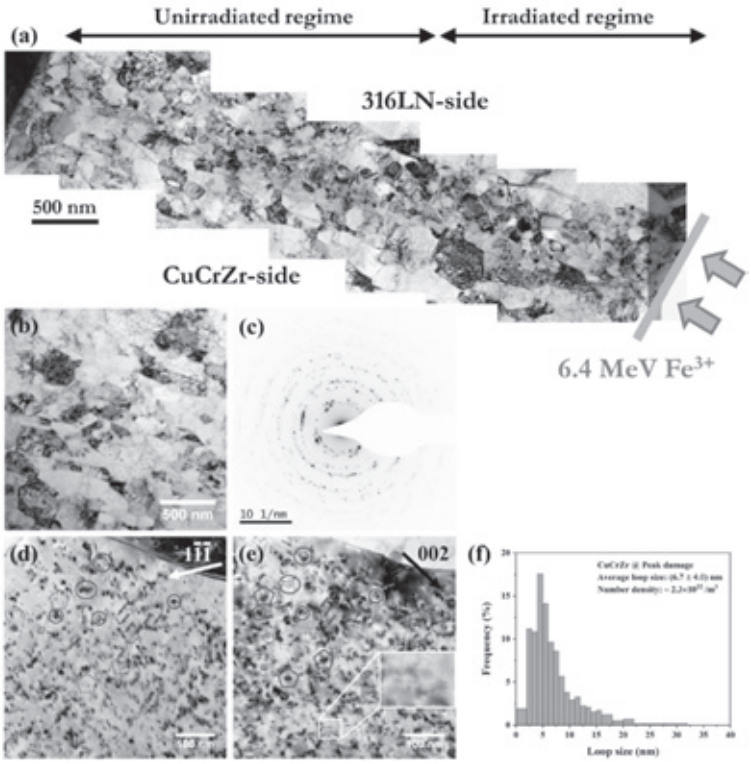
X. Yi[1], Z. Li[1], D. Geng[1], W. Han[1], P. Liu[1], K. Yabuuchi[2], S. Ohnuki[1], Q. Zhan[1], F. Wan[1].
[1] School of Materials, University of Science and Technology Beijing
[2] Institute of Advanced Energy, Kyoto University

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

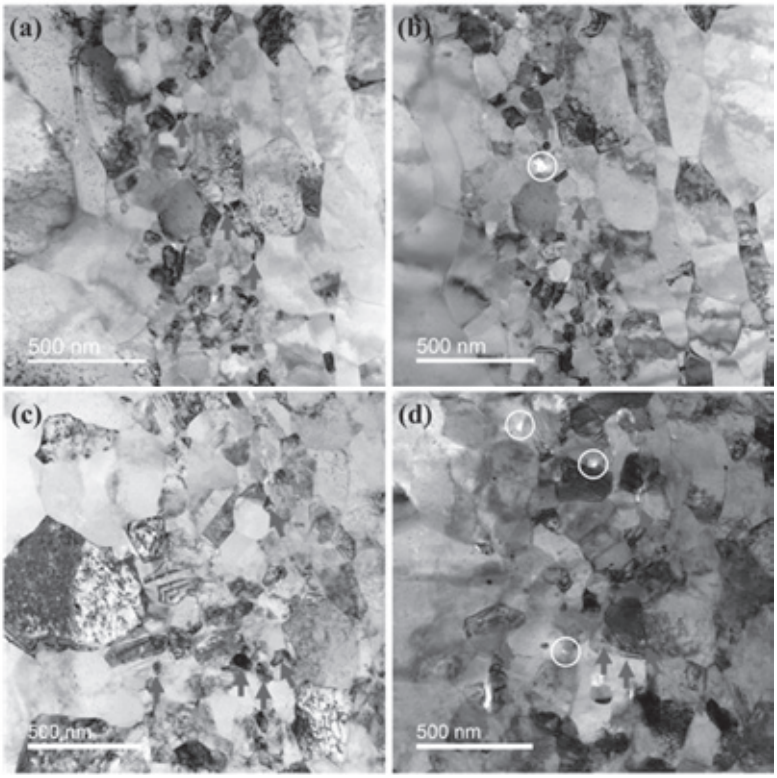
Bimetallic plates of ITER grade Cu-0.64Cr-0.082Zr (wt.%) and 316LN austenitic stainless steels joined by explosion welding were sourced from Southwestern Institute of Physics. As-received materials were mechanically polished down to grit size 0.1 μm (colloidal silica) and then sent for irradiation. Heavy-ion irradiation: DuET 6.4 MeV Fe^{3+}, 1.1×10^{20} ions/m^2, (500±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 800°C for 30 min in ex-situ mode, owing to partial melting issue of FIB sample edges.



3. Result highlights

1) The CuCrZr/316LN joints have maintained good structural integrity after heavy-ion irradiation. No voids or cracks were observed.

Fig. 1 Microstructure in Fe^{3+} ion irradiated CuCrZr / 316LN: a) interface overview; b-c) BF micrograph and SADP from the peak damage region; d-f) BF micrographs taken under two-beam conditions ($\mathbf{g} = 1\bar{1}\bar{1}, 002$) and statistics for a typical $\mathbf{z}$ = [110] oriented CuCrZr grain from the peak damage area. DL loops labelled with '⌂' in d-e) are with $\mathbf{b}$ = ½<110>, while marked with '○' possibly represent a mixture of faulted loops with $\mathbf{b}$ = ⅓<111> and perfect loops with $\mathbf{b}$ = ½<110>; a line DL formed by coalescence is illustrated with sets of arrows; radiation-induced precipitates are shown in '□' labelled region in e), alongside which is the zoomed-in image.



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.

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 ≥ 600°C. Structural collapse of the interlayer is expected at extended time scales.

Fig.2 Microstructural changes of 6.4 MeV Fe^{3+} ion irradiated CuCrZr/316LN interface after post-irradiation annealing: a-b) before and after annealing at 400°C for 30 min; c-d) before and after annealing at 600°C for 30 min. The arrows indicate sites of vanishing nano-grains. Regions labelled with '○' represent examples of emerging cavities after PIA.

4. Academic output

Publication

[1] X. Yi, Z.H. Li, Y.F. Du, D.C. Geng, W.T. Han, P.P. Liu, J.M. Chen, K. Yabuuchi, K. Yoshida, T. Toyama, 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, Manuscript preparing for submission by Jan 2021.

[2] Y. Yin, W. Han, K. Yabuuchi, S. Ohnuki, F. Wan, A. Kimura, Effect of ion irradiation on α / α' phase separation in Fe-Cr alloy, submitted to Journal of nuclear materials and under reviewing.

Oral Presentation

[1] X. Yi, Y.F. Du, Y.H. Li, W.T. Han, P.P. Liu, K. Yabuuchi, K. Yoshida, T. Toyama, S. Ohnuki, Q. Zhan, F.R. Wan, Y. Nagai, Radiation damage studies of plasma-facing components: material and interface, Invited online presentation, Materials for Fission and Fusion Power Seminar Series, Department of Materials, University of Oxford, July 2020.

[2] X. Yi, Y. Li, D. Geng, S. Ohnuki, K. Yabuuchi et al., A study of heavy-ion damage effects on explosive welded CuCrZr/316LN joints for ITER applications, DuET Facility User Meeting 2020, IAE, Kyoto U. <Poster>

[3] W. Han, Y. Yin, K. Yabuuchi, S. Ohnuki, F. Wan, A. Kimura, Effect of ion irradiation on α / α' phase separation in Fe-Cr alloy, Symposium of irradiation effect on materials, Chinese Nuclear Society, Radiation effect branch, Beijing, Nov. 2020.

ZE20B-14

翻訳制御に関係する配列特異的 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]京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 研究概要

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の高機能化が非常に効果的であり、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。また、バイオ燃料産生に使われる生物種は多岐にわたるため、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。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。

哺乳類の神経幹細胞に発現している RNA 結合蛋白質 Musashi1 は、下流標的の特異的な RNA 配列に結合し、その翻訳を抑制することで幹細胞としての増殖性を促すことが明らかとなっている。バイオ燃料の生産には、酵母などの真核生物や原核生物が利用されており、細胞の増殖性の向上が生産量に直結することになる。酵母でも Musashi 様蛋白質は存在しており、哺乳類における「Musashi1-下流標的 RNA」の系を利用した翻訳制御オペロンは、酵母や有益な微生物の増殖性向上に寄与することが可能と予想される。そこで、Musashi1 結合配列の至適化（より特異的により強く結合する亜種配列の検討）と、それら新規開発 RNA と Musashi1 の複合体の立体構造解析を行い、翻訳制御機構を解明するとともに、得られた知見より高機能性翻訳制御システムの構築に繋げることが本研究の狙いである。

Musashi1 が有する 2 つの RNA 結合ドメイン RBD1 と RBD2 は、それぞれ RNA 配列 GUAG と UAG を特異的に認識する。今回、これらの RNA 配列を一つずつ有する長さの異なる RNA オリゴマーを各種合成し、Musashi1 との結合実験を行い、結合が強く、NMR 構造解析に適した RNA の探索を行った。

2. 方法・結果・考察

Musashi1 の RBD1 と RBD2 が認識する配列を一つずつ含む RNA オリゴマー（長さ 8〜15 残基）を 10 種類作製した。これらの RNA オリゴマーは、天然に存在する Musashi1 結合配列に倣って、5'-側に RBD2 認識配列、異なる長さのリンカー配列、3'-側に RBD1 認識配列を配置した。Musashi1 については、RBD1 領域、RBD2 領域、RBD1-RBD2 領域を含むタンパク質をそれぞれ大腸菌発現系により調製した。

まず、5'-末端に蛍光標識を施した RNA オリゴマーに対して、各 Musashi1 タンパク質を滴定する実験を行った。滴定に伴う蛍光異方性（FA）の変化を追跡することで結合曲線を作成し、解離定数（*K*d）と結合の化学量論比を求めた。いずれの RNA オリゴマーも Musashi1 に対して高い親和性（*K*d は nM オーダー）を示したが、化学量論比 1:1 を示す RNA オリゴマーが 10 種類中 3 種類見いだされたため、これらを選別しさらなる解析を行った。

次に、上記の結合実験により選別された 3 種類の RNA オリゴマー各々を、安定同位体 ^{15}N 標識を施した Musashi1 RBD1-RBD2 に対して滴定した。その際、滴定の各点において 2 次元 ^{1}H,^{15}N-HSQC スペクトルを測定し、滴定に伴う Musashi1 RBD1-RBD2 の主鎖のアミド ^{1}H 及び ^{15}N の化学シフト値の変化

を追跡した（図 1）。NMR 測定は、Bruker 社製 600 MHz AVANCE III HD（極低温高感度プローブ装着）を用いて 25°C で行った。RNA の滴下に伴う Musashi1 RBD1-RBD2 の主鎖アミド（^{1}H, ^{15}N）シグナルの変化について検討したところ、化学シフトの変化が見られたシグナルは、概ねどれも化学シフトの時間スケールにおいて化学交換速度が遅い（slow exchange）という様相を呈した。つまりこれは、Musashi1 RBD1-RBD2 と RNA との結合が強いことを示しており、上記 FA 滴定実験において *K*d が nM オーダーであったことを強く支持している。

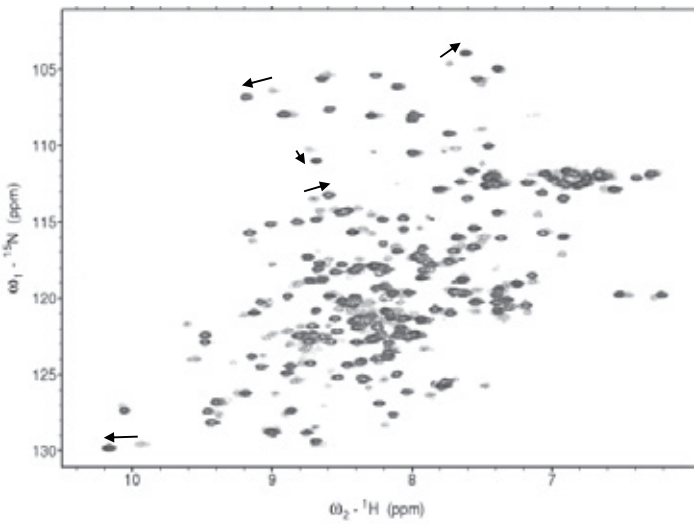


図 1 ^{15}N 標識 Musashi1 RBD1-RBD2 の 2D ^{1}H-^{15}N HSQC スペクトル。RNA 滴定実験の一例。矢印は、RNA 滴定に伴う主鎖アミド ^{1}H, ^{15}N シグナルの変化の例を示す。

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他核多次元 NMR 法により決定している。その際に明らかにした Musashi1 RBD1 と RBD2 の RNA 未結合状態及び結合状態における ^{1}H 及び ^{15}N の化学シフト値を利用して、今回滴定実験により化学シフトの変化が見られた（^{1}H, ^{15}N）シグナルの帰属を行った。その結果、今回選別された 3 つの RNA オリゴマーの Musashi1 RBD1-RBD2 上の結合部位は、概ね RBD1、RBD2 が各々単独のときと同じであることがわかった。さらに、3 つの RNA オリゴマーに対する複合体の 2 次元 ^{1}H,^{15}N-HSQC スペクトルを互いに比較した結果、1 つの複合体のスペクトルが他の 2 つのスペクトルよりも、より多くのシグナルを与え、またシグナル強度が比較的均一であることがわかった。したがって、今後この複合体を用いることで立体構造の決定を円滑に進めることが出来ると期待できる。

3. まとめ

本研究では、Musashi1 の RBD1 及び RBD2 が各々認識する RNA 配列を一つずつ含み、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、Musashi1 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、複合体においてより良好な 2 次元 ^{1}H,^{15}N-HSQC 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。今後は、この RNA オリゴマーと Musashi1 RBD1-RBD2 との複合体を用いて NMR 構造解析を進め、Musashi1 による標的 RNA の認識機構を明らかにして行く。

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 Musashi involved in translation control of the downstream target RNA”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science ~Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril~, 2020 年 9 月 15 日-16 日, オンライン, ポスター

ZE2020B-15

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

柴山環樹[1]，中川祐貴[1]，Subing Yang[2]，千田雅也[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]北海道大学大学院工学院
[3]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

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プする場合、ドープ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 年度は、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た。また、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た。（Subin Yang, et al., ASS, 500 (2020): 144051.）

以上の背景より、2020 年度は、ヘリウム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、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、昨年度の 2020 年 1 月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/cm^2、1×10^{16}ions/cm^2、5×10^{16}ions/cm^2 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℃まで上昇し、その後約 300℃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

図 1 は、(0001)4H-SiC 単結晶の 5.1MeV の Si イオン照射前後のラマンスペクトル（未照射、Low:1×10^{15} Si ions/cm^2、Middle: 1×10^{16} Si ions/cm^2、High: 5×10^{16} Si ions/cm^2）である。試料ホルダーでカバーした未照射部には、4 H-SiC の結晶性由来のシャープなピークが確認された。照射部では、未照射部のシャープなピークが消滅し、ブロードなスペクトルを示した。照射量の増大に伴い、ブロードなスペクトルの形状が変化し、未照射領域のピーク位置からシフトしていることが分かる。未照射部には無かった 196、522

cm^{-1} にブロードなピークが出現した。これまでの報告と比較すると Si-Si 結合に起因していることが分かった。未照射部において最も顕著に見られた 775 cm^{-1} のピークに着目してピークシフトを評価したところ、高 cm^{-1} 側にシフトしていることから、圧縮歪が存在していることが示唆された。更に、未照射領域から照射領域の界面に向かってシフト量が増加していることから、界面近傍の方が圧縮歪が大きいことが示唆された。

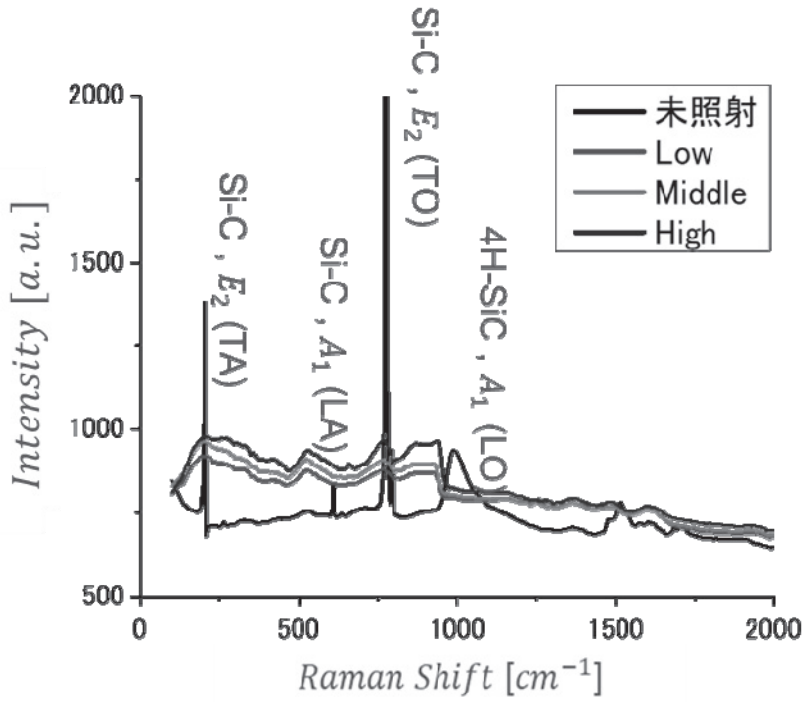


図 1　5.1MeV の Si イオン照射した(0001)4H-SiC 単結晶のラマンスペクトル（未照射、Low:1×10^{15} Si ions/cm^2、Middle: 1×10^{16} Si ions/cm^2、High: 5×10^{16} Si ions/cm^2）

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と橋冨興宣技術職員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］

Yang, S., Nakagawa, Y., Kondo, M., and Shibayama, T. (2020). Electron energy-loss spectroscopic evaluation of depth-dependent swelling of He+ ion-irradiated 4H-SiC correlated with defect type. Journal of Applied Physics, 127(17), 175106.

[受賞、プレス発表等]

無し

[口頭発表リスト]

千田 雅也[1]、Yang Subing[1]、柴山 環樹[1]、中川 祐貴[1]、林 慶知[2]、檜木 達也[2] (1. 北大工、2. 京大エネ研)，“Si イオン照射された 4H-SiC における残留弾性ひずみの非破壊評価”，日本金属学会 2020 年秋期第 167 回講演大会，2020 年 9 月 15 日，オンライン、ポスター

ZE2020B-16

高温プラズマの乱流計測のための多チャンネル分光計測システムの開発

藤澤彰英[1]，大島慎介[2]，永島芳彦[1]，佐々木真[1]，長﨑百伸[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. 研究背景・目的

プローブ・ECE・反射計測等をはじめとする多点計測手法と揺動可視化・情報抽出手法の進展は、プラズマ物理の理解の進展を牽引してきた。本研究では、現代のプラズマ乱流物理において本質的に重要であると理解されているマルチスケール相互作用の直接観測を目指し、トモグラフィー法を基礎とする空間分解能の高い多波長(X 線、紫外光、可視光)超多点観測によるプラズマ全域の構造可視化の実現を目指している。本研究で開発を進めている計測器は、九州大学の直線型装置 PANTA や京都大学ヘリオトロン J 装置に適用され[1]、最近九州大学において完成し、運転が開始されたプラズマ乱流研究用トカマク PLATO において主計測器として運用される（図 1）。

これまで、高温・高密度プラズマを生成可能な京都大学のヘリオトロン J において、上述の分光計測システムの開発、試験運用を進めてきた。ヘリオトロン J 実機における試験運用の結果、実際に可視光-赤外領域の信号検出に成功し、広くトロイダルプラズマにおいてもこの計測器が運用可能であることを確認できた。しかしながら、乱流揺動計測のためには SN 比をさらに改善する必要があることも明らかとなった。このため、コリメータ径や蛍光ガラスの径・材質、光学系の計測システムの再設計および再製作を進めてきており、加えて可視光フィルタ等の変更についても検討を進めてきた。計測器開発と並行して、可視化された揺動構造からの情報抽出のため、Fourier-Bessel 展開などを用いた新しい解析手法の開発・適用を進めてきている。本報告書では、Moment vector と Stokes パラメータを組み合わせた解析手法とその適用例について述べる[2]。

2.Moment vector と Stokes パラメータを用いた発光分布解析手法

二次元の発光分布は、一般に以下のように展開できる。

$$\varepsilon(r,\theta,t) = \varepsilon_0(r,t) + \Sigma^m(\varepsilon_{c,m}(r,t)\cdot\cos(m\theta) + \varepsilon_{s,m}(r,t) \cdot\sin(m\theta))$$

ここで r, θはそれぞれ径、周方向を示しており、$\varepsilon_0(r,t)$は周方向に対象な成分、$\varepsilon_{c,m}(r,t)$と$\varepsilon_{s,m}(r,t)$は周方向に m のモード数を有する径方向構造、およびその時間発展を示す係数である。ここで、周方向のモード数mの強度を、

$$a_m(t) = \langle\cos(m\theta)\rangle = 1/\pi a^2\cdot\int\varepsilon(r,\theta,t)\cdot\cos(m\theta)rd\theta dr,$$

$$b_m(t) = \langle\sin(m\theta)\rangle = 1/\pi a^2\cdot\int\varepsilon(r,\theta,t)\cdot\sin(m\theta)rd\theta dr$$

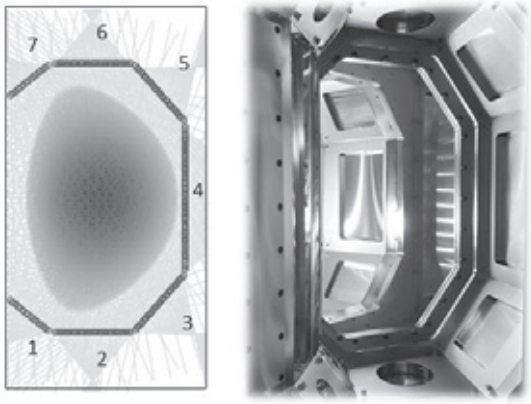


図 1. PLATO における乱流計測用多チャンネル分光計測システムと設置ポート

と径・周方向の空間積分によって粗く表現することができる。さらに moment vector として、$q(m,t) = (a_m(t), b_m(t))$を定義することで、対象とするモードの強度と偏向角を、$P(m, t) = a_m^2(t) + b_m^2(t)$、$\theta(m, t) = \tan^{-1}(b_m(t)/a_m(t))$とそれぞれ表現できる。

実際のトモグラフィで得られた信号に対し moment vector 解析を適用した例を図２に示している。トモグラフィで得られた信号に対し、moment vector 解析を適用し、m=1 成分の時間発展 P(m=1, t)を評価した例が示されている。2.5 kHz 付近に強くモードが観測され、またその高調波と思われる揺動成分が存在している。FFT スペクトルにおいても f ~ 2.5 kHz, 5 kHz において明確なピークが確認できる。6 kHz 以上の領域においては、間欠的な広帯域揺動が存在している。ウェーブレットの時間発展を確認すると、放電前半と後半において揺動スペクトルが異なっていることが確認できる。

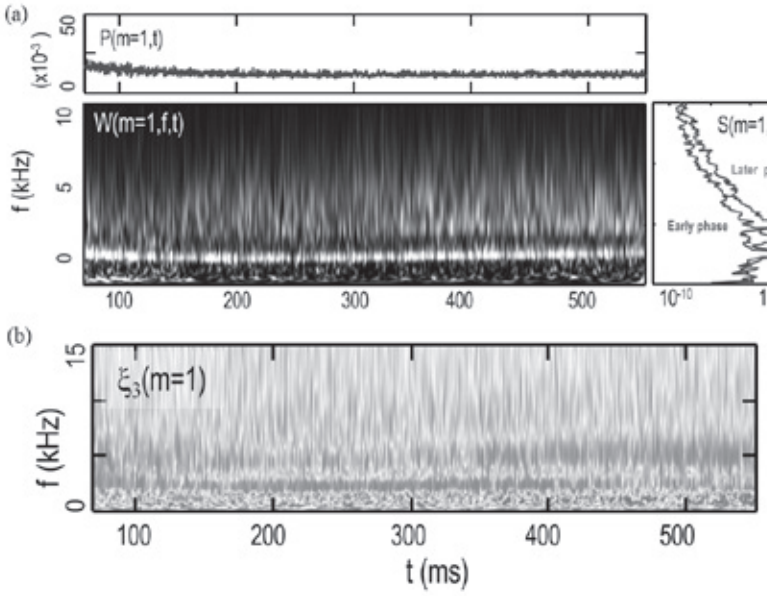


図 2. (a)Moment vector パワー P(m, t)のウェーブレット解析による時間発展。 Moment vector より(b)m=1 成分の stokes parameter を評価した例。Stokes パラメータξ_3が正/負の場合はそれぞれ電子/イオン反磁性方向の回転を示す。

この moment vector の auto-powers である $S_{aa}(m,f)$、および $S_{bb}(m,f)$、cross-power である $S_{aa}(m,f)$を用いて、光学において偏光特性を表現するために用いられている Stokes パラメータを解析に導入した。Stokes パラメータは、直線偏光、円偏光の表現が可能であり、その表現との類推からプラズマ中のモード成分の回転を評価することが可能となる。図２(b)では m=1 成分の stokes パラメータの円偏光成分の時間発展を示している。m=1 の空間構造を有する 2.5 kHz, 5 kHz の周波数成分はともに正の値を示しており、電子反磁性成分への回転が支配的であることを示している。Moment Vector と Stokes パラメータを組み合わせることで、プラズマ中に存在する揺動構造のモードごとの強度や回転を評価し、揺動の時空間構造を明らかにすることが可能であることが示された。

[論文発表リスト]

[1]A Fujisawa, Y Nagashima, S Inagaki, T Onchi, S Ohshima and A Shimizu, “Tomography as a New Diagnostic Tool for Plasma Turbulence”, *Plasma Phys. Control. Fusion* **58** 025005（2016）

[2] A. Fujisawa, Y. Nagashima, K. Yamasaki , S. Inagaki, T. Yamada, and M. Sasaki, “Combined methods of moment vectors and Stokes parameters to analyze tomographic image of plasma turbulence”, Phys. Plasmas 26, 012305 (2019)

ZE2020B-17

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

大槻高史[1]，角菜々子[1]，原田敦史[2]，中田栄司[3]

[1]岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科
[2]大阪府立大学大学院工学研究科
[3]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 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、超音波に応答して ROS を生じる。 その中には、酸化チタンのような無機物質　もあるが、有機色素類も含まれている。 音増感剤として用いられている有機色素には、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が挙げられる。

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、外部刺激に応答して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してきた(Ohtsuki, Nakata, Harada et al (2017) Bioorg. Med. Chem, 25, 4212-4217)。 この方法では、目的分子がエンドソーム内局在後に超音波照射するとエンドソーム脱出（細胞質内拡散）する機構を想定している。 本年度はこの機構を利用した RNA キャリア〜昨年度までに構築した「音増感剤融合 RNA キャリア」（右図）による超音波依存的な細胞内RNA送達とその活性について評価を進めた。

超音波応答性RNAキャリア (TatU1A-RB)

2. 方法

1）音増感剤融合キャリアの作製

Cell-penetration peptide (CPP)の一種である Tat ペプチドと、RNA を運ぶための U1A RNA 結合タンパク質と、音増感剤（ローズベンガル：RB）を連結した TatU1A-RB を作製した。TatU1A タンパク質は大腸菌により発現調製し、RB を反応させて、TatU1A-RB を作製した。TatU1A の C 末端の SH 基に共有結合させるために、マレイミド基の付いた RB を合成して、反応に用いた。反応後はゲルろ過カラム により生成し、Protein assay を行って濃度を決定した。この TatU1A タンパク質に音増感剤 RB を付加して、ゲルろ過によって精製を行った。

2）音増感剤融合キャリア分子の細胞内導入と機能評価（図１）

音増感剤融合キャリアによる超音波依存的な細胞質内RNAデリバリーおよびRNAiの誘導を試みた。EGFPを安定発現するCHO細胞株に対して、TatU1A-RB溶液を終濃度2 μM、shRNAを終濃度0.2 μMになるように投与して、3時間、37℃でインキュベートした。洗浄後、bufferの液面にSonitraon2000Vのプローブ先端をつけて超音波照射（1 MHz, 0.3 w/cm^2, duty cycle 30%）を行った。その48時間後に、超音波照射の有無（加えて、比較対象として光照射したケースについて）に蛍光顕微鏡で撮像し、EGFPの強度を画像解析により定量した。

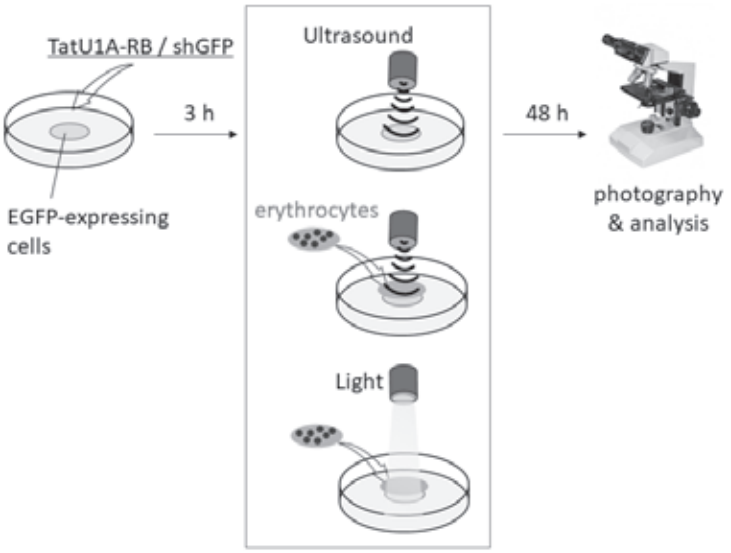


図１．超音波（または光）照射によるRNA導入の検討方法

3）障害物となる細胞に対する超音波透過性の評価

2)と同様な実験系において、超音波プローブと標的細胞の間に赤血球細胞溶液を挟み込んで、超音波照射後のEGFPノックダウン効果を測定した。比較実験として、光照射についても行った。

3. 結果と考察

Ⅰ）音増感剤融合キャリア分子の細胞内導入と機能評価

音増感剤融合キャリアTatU1A-RBとともに、GFPを標的とするshRNA (shGFP)をEGFP発現細胞に導入した。超音波照射をしないと全くEGFPのノックダウンは見られないが、超音波依存的にノックダウンの効果が見られた（図２）。音増感剤RBは光増感剤としても知られているため、同じキャリアとRNAを用いて光照射も行ったところ、超音波照射時と光照射時のRNAi効果は同等であった。

Ⅱ）障害物となる細胞に対する超音波透過性の評価

TatU1A-RBとshGFPをEGFP発現細胞に投与した後、標的細胞の上に、一面に積もるように赤血球を乗せて、超音波または光による照射を行った。その結果、超音波照射時には、30%程度のRNAi効果が見られ、赤血球が無い時よりは劣るが、それに近いくらいの効果が見られた。光照射の場合は赤血球を挟むとRNAi効果が消失した。このことは超音波の生体組織透過性の高さを示唆している。

以上により、音増感剤を用いて超音波依存的にRNAを細胞質内に届けてRNAiを誘導する方法の基礎ができた。今後は、キャリアの精製度改善や設計改良によりRNAi効率を高め、本キャリアと手法の有用性を高めたい。

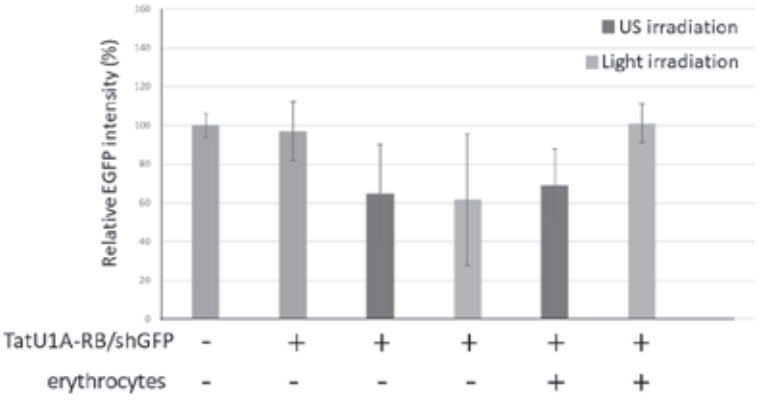


図２．超音波依存的なRNAi効果および細胞（生体組織）透過性の検討

ZE2020B-18

構造性ターゲットを用いた新奇衝撃波イオン加速手法の開拓とその実証

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、集光強度が $10^{20\text{-}21}$ W/cm^2 領域のフェムト秒オーダの極短パルス高強度レーザーの利用が可能になっており、これを固体薄膜などのターゲットに照射することで、物質はレーザーのパルス長のオーダで瞬時に電離して高エネルギー密度のプラズマ状態になるとともに、ターゲットの物質種や構造に依存して生成されるプラズマ中にはμm の空間領域に高強度の電場（TV/m）が現出する。この電場強度は従来の加速器(MV/m)に比べて格段に大きいことから、これによりイオンを単位核子当たり 200 MeV/u を上回るエネルギーまで短距離で加速できれば、これまで少数の大型施設でしか提供できなかった粒子線癌治療などの高度医療に新たな展開をもたらすことができるため、世界的に研究が進められている。一方で、これまで実験により得られているイオンの最大エネルギーは 100 MeV/u に留まるとともに、イオンのエネルギーとイオンビームの品質（高単色性・高指向性・高フラックス）は相反関係を示し、未だ同時達成された例はない。

本研究では、高単色性のイオンが生成可能な加速メカニズムである衝撃波を利用して、ターゲットの構造を工夫することで、現在可能なレーザー技術で未踏領域の高エネルギーイオンの生成を目指す。単一ロッドや固体薄膜を用いて生成した衝撃波は、図 1 左に示すように２次元的な構造となり、伝播とともに衝撃波の強度は放射状に減衰する。一方で、ロッド集合体を用いることで、図 1 右に示すように、個々の衝撃波の重ね合わせによりマクロな準 1 次元的衝撃波を作り出すことが期待できる。したがって、本研究では、サブμm オーダの微細構造を有する固体物質（ロッド集合体）と炭素ナノチューブ（CNT）などの背景媒質からなる混合系(構造性媒質として参照)を使用すれば、特異な衝撃波構造(局在した高強度電場)が長時間保持される高エネルギー密度プラズマの生成と、それによる目標のエネルギー（200 MeV/u）と品質（単色性：~1%、フラックス：~10^{10} 個/s）を同時達成する準 1 次元的な高エネルギーイオン加速が可能であるとの着想に基づき、この新粒子加速概念を実証するシミュレーションと理論モデルの構築、および、レーザー実験を想定した構造性媒質を生成することを目的とする。

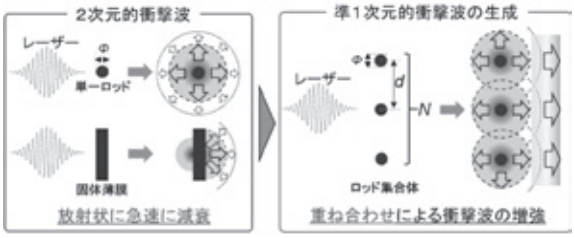


図 1　準 1 次元的衝撃波の概念図。

2. 研究の方法と得られた成果

2-1. ロッド集合体の作製：本研究で提案するイオン加速手法を実現するためには、レーザーをロッドの側面方向（ロッド軸に平行な方向）から照射するため、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媒質（ロッド集合体）を作製する必要がある。本研究では、プラズマエッチング時において、電圧を適切に調整することで、高アスペクト比（高さ／直径~100）のロッド集合体の作製に成功した。また、ロッドのアスペクト比が高い場合、レーザーダイシング（基板上に複数作製されたターゲットをレーザー照射に最適な大きさに切り分ける作業）により一部のロッド（ダイシング面近傍に配列しているロッド）が倒壊している可能性があった。そのため、ダイシング後のロッド集合体を、電子顕微鏡を用いて側面方向から観察した結果、ロッドの上方はダイシングの影響で融解していたが、レーザーの照射位置近傍はロッド集合体の形状を保って存在していることが分かり、レーザー照射実験が可能であることが確認できた。

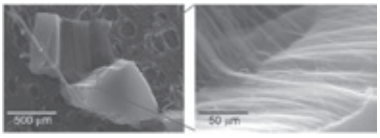


図 2　エネ研松田一成教授提供の炭素ナノチューブの電顕写真。右図は左図を 10 倍に拡大したもの。

2-2. 背景媒質の検討：本提案では、初期において状態（密度・温度）が異なる二媒質が接していることが重要であり、イオン加速は二媒質の接触面近傍（プラズマ境界層）に生じる衝撃波を通じて起こる。このような状況を実現するには、ロッド集合体の背景に大気圧の 10 倍以上に達する高圧（臨界密度近傍）ガスを導入する必要があるが、高圧ガスをレーザー照射用のチャンバー内に導入する方法は技術的に困難である。したがって、エネルギー理工学研究所の松田一成教授、宮内雄平准教授の協力のもと、チャンバー内に容易に導入が可能であり、かつチャンバー内でもレーザー照射時に安定して存在できる代替物質として、カーボンナノチューブ（CNT）の導入を検討した。CNT の SEM 画像（電子顕微鏡写真）を図 2 に示す。直径が数 10 nm オーダの繊維状の CNT が、高指向性を持って並んで立っている様子が確認できる。本 CNT の質量密度は 0.145 g cm^{-3}、電子密度としては $26n_c$ 程度と見積もられ、公表されている物性値とよく一致していることを確認した。CNT は常温で固体であるため、実験チャンバー内に容易に導入が可能であり、かつチャンバー内でも安定して存在することが期待される。また、電子密度が $3\sim26n_c$（n_c：レーザー波長が 0.81 μm の場合の臨界密度）の領域であることから、プレパルスによる気化、ガス媒質としてのレーザー光の長距離伝播とそれに伴うプラズマ中での強電磁場生成とイオン加速等が相乗的に起きることが期待される。この動機づけのもと、現在、より低密度の CNT の作製の可能性を検討中である。

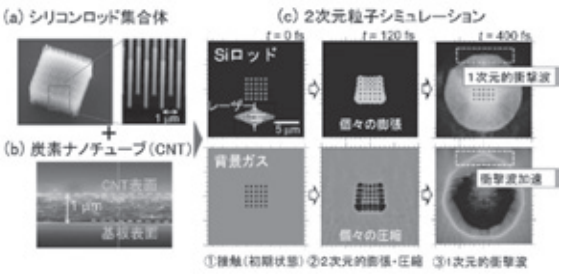


図 3　シリコンロッドの集合体(a)、および炭素ナノチューブ(b)の電顕写真。(c)これらを組み合わせた新ターゲットと高強度レーザーとの相互作用シミュレーション。

2-3. レーザー照射シミュレーション：相対論的電磁粒子コード EPIC3D を用いて、背景ガス（$0.2n_c$）中に配置されたロッド集合体（直径　0.5 μm）に、集光強度が 1.3×10^{20} W/cm^2 の高強度レーザー（パルス幅 40 fs、波長 0.81μm）を照射するシミュレーションを実施し、ロッド集合体のクーロン爆発により背景ガス中に生成される衝撃波やそれによるイオン加速について調べた。図 3 は、レーザー照射されたロッド集合体がクーロン爆発を起こして膨張するとともに、それにより背景ガスが圧縮される様子を示している。このとき、個々のロッド周囲の２次元的衝撃波が、ホイヘンス･フレネルの原理と同様の原理で重ね合わされる結果、背景ガス中（ロッド集合体外部）に準１次元的衝撃波が形成される。この衝撃波が形成する静電ポテンシャルは、減衰することなく長時間にわたり衝撃波上流の背景ガスイオンを反射・加速する。これにより、準単色高エネルギー背景ガスイオンが高フラックスで得られることを見いだした。

［口頭発表リスト］

1. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, “Quasimonoenergetic protons driven by CSBA (converging shock-induced blow-off acceleration) in a micron-scale hydrogen cluster”, 50 participants, International conference on HIGH ENERGY DENSITY SCIENCES 2020, 2020.4.20-24, online, 招待講演
2. 松井隆太郎, 上原直希, 井原優希, 増井英陽, 深見一弘, 坂口浩司, Tatiana Pikuz, Maria Alhimova, 坂和洋一, 神野智史, 井上峻介, 金崎真聡, 太田雅人, 今寺賢志, 福田祐仁, 岸本泰明、「高強度レーザーと構造性ターゲットとの相互作用による高エネルギー密度プラズマ生成とその特性② ―T6 および J-KAREN-P レーザーによる実験と解析―」、日本物理学会 2020 年秋季大会、2020.9.8、online
3. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, “Study of the underlying physics of CSBA (Converging Shock-based Blow-off Acceleration) and the extension to two-dimensional rod/string configuration”, 50 participants, 4th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, 2020.10.26, online, 招待講演

ZE2020B-19

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]，雷　雨[2]，福士達也[2]，和田慧良[2]，Bi Peng[2]，籔内聖皓[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高エネルギー炉用構造材料のうち、316 ステンレス鋼をはじめとする FCC 構造材料の照射損傷、特に積層欠陥型損傷組織に着目する。FCC 構造材料において主要な損傷組織である積層欠陥四面体(SFT)およびフランクループ(FL)の形成・成長挙動は、材料の積層欠陥エネルギー(SFE)に強く依存すると考えられており、このことは逆に言えば、構成元素を適切に選択することにより材料の SFE を変化させ、照射損傷挙動を制御できる可能性があることを示唆している。本研究では、316 ステンレス鋼に近い機械的特性を有する Co フリーの FeCrNiMn 系高エントロピー合金を軸に、Mn, Ni の組成を変えた高エントロピー合金:HEA を作製し、イオン照射実験を行うことで、SFT および FL の形成・成長挙動から、低放射化 FCC 型高エントロピー合金の耐照射性を精査した。

結果と考察：$CoCrFeNiMn_x$ (x=0.7. 1, 1.3)合金及び $FeCr_{0.8}Ni_xMn_y$ 合金((x, y)=(1, 1),(1, 1.3), (1.3, 1.3), (1.5, 1.5))を高周波溶解炉、アーク溶解炉によってそれぞれ作製し、SEM と XRD で結晶組織観察および相同定を行ったのち、機械特性調査のために引張試験を行った。さらに耐照射性を評価するために、イオン照射実験および電子線照射実験を行い、500℃における照射損傷挙動を調査した。SEM, XRD により、作製したハイエントロピー合金はすべて FCC 単相であることを確認した。引張試験の結果、$FeCr_{0.8}Ni_xMn_y$ 合金間で通常引張応力と伸びにおけるトレードオフ関係が観られず、Ni および Mn 量の増加に伴い、$FeCr_{0.8}Ni_{1.3}Mn_{1.3}$ まで単調に引張強度の上昇と伸びの増加が観られた。この特異な特性は変形時に導入される双晶に由来すると考えられる。(Fig. 1)

さらに、$FeCr_{0.8}Ni_xMn_y$ 合金の積層欠陥エネルギー(SFE)を TEM 観察により算出したところ、*x*, *y* 値の増加とともに SFE も単調増加した。(Fig. 2) 各合金のイオン照射損傷組織変化は、Canter 合金や低マンガン HEA と比較して抑制される傾向が観られた。一方、Mn を多く含む合金において、照射誘起欠陥の数密度の減少 (Fig. 3) と表面酸化物の形成が認められ、この酸化物とマトリクスの界面において点欠陥の対消滅を誘発し、照射誘起 2 次欠陥 (特に FL) へ点欠陥の流入量が相対的に減少することで FL の成長が停滞した可能性がある。この結果は、高エントロピー合金の構成元素混合

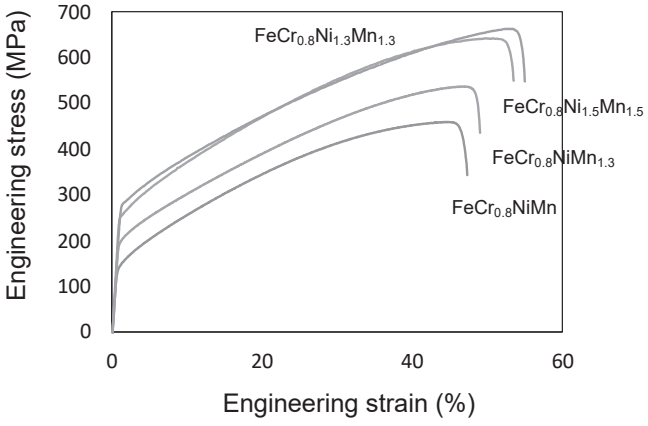


Fig. 1 Stress-strain curve in $FeCrNi_xMn_y$ tensile-tested at RT with a strain rate of $1X10^{-4}$ /s.

比によって、材料の耐照射特性を向上させられることを示しており、今後の耐照射性に優れる原子炉構造材料の創製に資する重要な知見である。今後、原子空孔との相互作用が強いと考えられる Al を添加し、耐食性を付加した高エントロピー合金の創製を目指す。

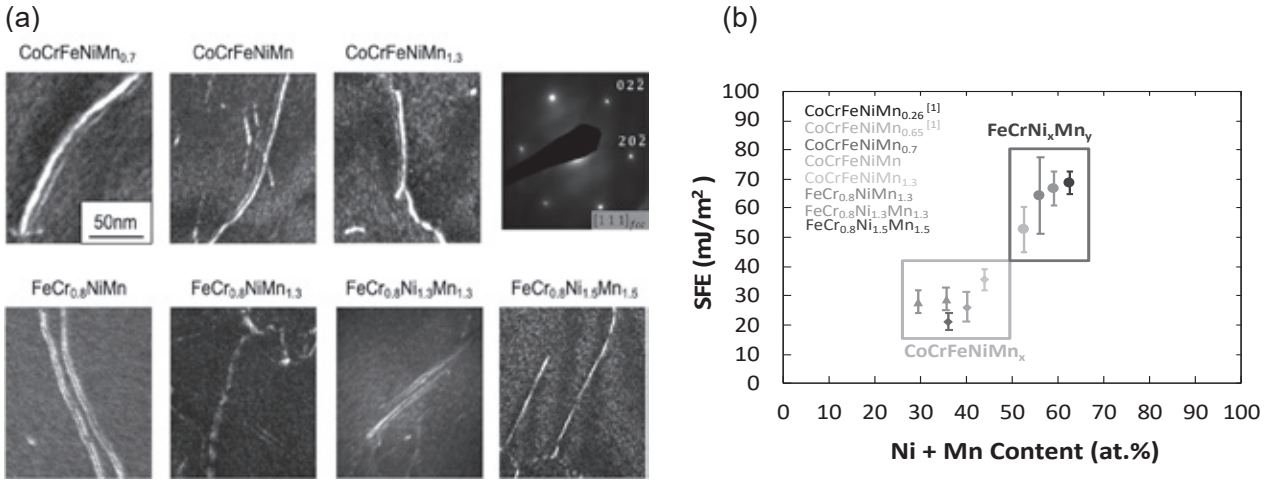


Fig. 2 (a) TEM images of the extended dislocations and (b) the estimated stacking fault energy in $CoFeCrNiMn_x$ and $FeCr_{0.8}Ni_xMn_y$. SFE seems to depend on the increase in Ni and Mn content.

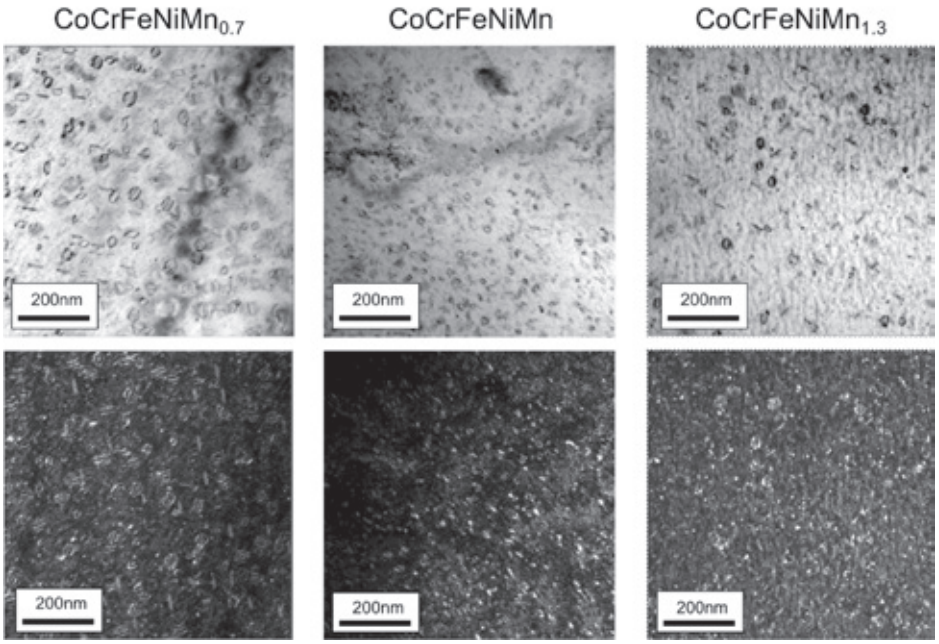


Fig. 3 TEM images of Frank loops in the ion-irradiated $CoFeCrNiMn_x$ alloys. The higher Mn contents resulted in less frank loop formation after irradiation at 500 °C.

ZE2020B-20

ヘリオトロンJ装置におけるニューラルネットワークを用いたHeICT像の再構築手法の開発

川染勇人[1]，門信一郎[2]，的池遼太[3]，大島慎介[2]

[1]香川高等専門学校情報工学科
[2]京都大学エネルギー理工学研究所
[3]京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. はじめに

将来の磁場閉じ込め核融合炉において、ヘリウム原子は、核融合反応によって生じる灰であり、核融合反応を継続的に維持するためにはヘリウム原子を効率的に排気する必要がある。そのためにはヘリウム原子の周辺プラズマ領域における挙動を明らかにすることが重要であり、分光学的解析が有効的な手法の一つとして挙げられる。分光計測を行うことでヘリウム原子の流速、温度、密度に関する情報を得ることができる。なおかつ発光位置を特定できれば、二次元や三次元での物理量に関する情報を得ることができる。そこで、本研究では、ヘリオトロンJ装置において、HeI発光分布の二次元画像復元システムの開発を目的とする。これまでの研究で、周辺領域におけるヘリウム原子の一次元の侵入長を見積もった。その結果、発光強度のピークが最外殻磁気面の外に位置して、発光強度が磁束関数として扱えない可能性があることが分かった。この場合、全ての発光分布パターンを計算することによって CT イメージを復元することになるが、それではあまりにも時間がかかりすぎる。そこで我々は、ニューラルネットワークを用いて復元画像の絞り込みを行うことを提案した。

本稿では、ニューラルネットワークの学習に必要となる教師データを作成するためのヘリウム原子輸送に関するモンテカルロシミュレーションコードの開発の進捗状況について報告する。

2. 多層ニューラルネットワークによる発光パターンの分類

本研究では、多層ニューラルネットワークを用いて、発光分布の再構築を行う。図1にニューラルネットワークを用いた発光分布パターン認識の原理を模式的に示す。図1の矢印の左側は、ヘリオト

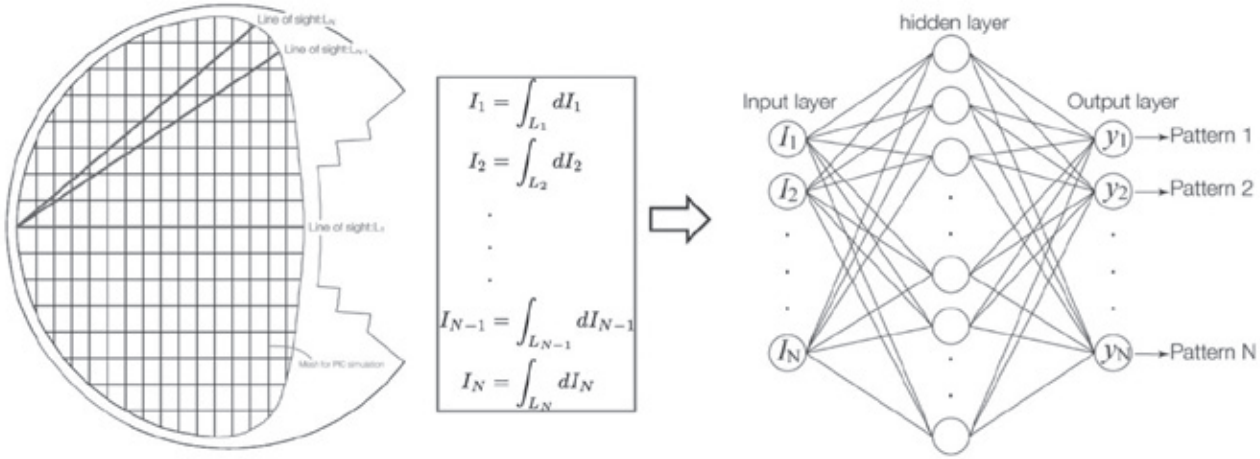


図1 ニューラルネットワークを用いた発光分布パターンの認識(模式図)。

ロンJのポロイダル断面と分光器視線を模式的に表したものである(実際の視線は実験での測定と同一のものとなる)。同様に右側は、本研究で用いるニューラルネットワークのモデルである。入力は、マルチチャンネル分光器の各視線における線積分された測定値である。これらの一連の入力値に対して、学習済みのニューラルネットワークが数通りの発光分布パターンに分類することにより CT イメージ

の再構築を行う。ニューラルネットワークの学習は、教師データ群を用いて行う。本研究では、その教師データ群の作成をモンテカルロシミュレーションにより行う。

3. ヘリオトロンＪ周辺領域のシミュレーションモデル

図２に実際の実験におけるポロイダル断面と分光器視線を示す。ヘリウム原子は真空容器壁面全域から放出されるとし、図中の黒丸が放出位置である。図３に今回、emc3 コードにより計算された周辺

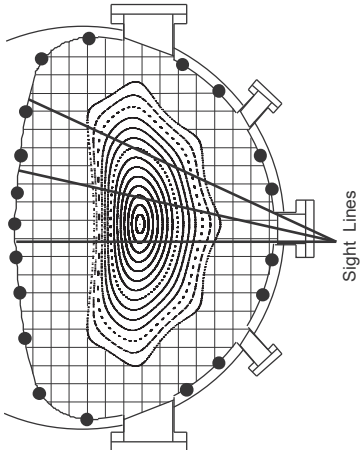


図２ 測定ポロイダル断面と分光器視線。

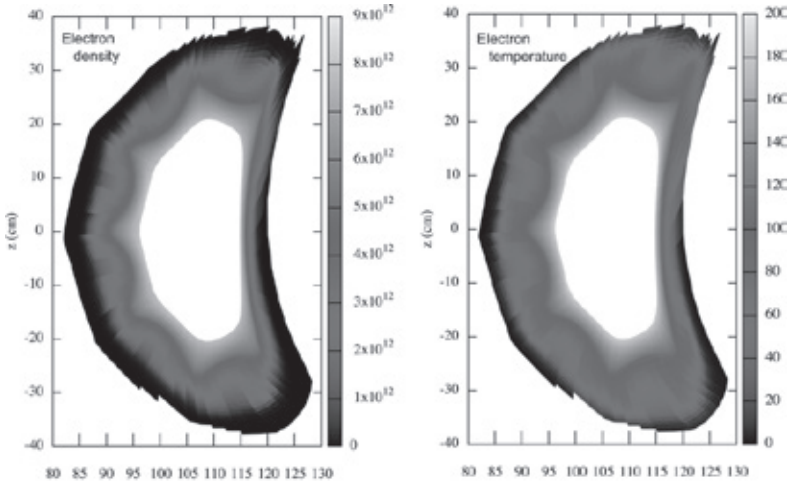


図３ emc3 コードで計算されたヘリオトロンＪ周辺領域におけるモデル化された電子密度と電子温度。

領域の電子密度と温度を示す。計算メッシュのサイズは、0.53×10^{-4} m であり、シミュレーション範囲は周辺領域のみとして、最外殻磁気面に粒子が到達すると計算を終了する。

4. シミュレーションにより得られた励起原子の密度分布

図４に図３の電子密度と温度を用いてシミュレーションされた励起原子の密度分布を示す。励起原子の密度分布は、電子密度・温度の分布を反映して最外殻磁気面周囲に局在して存在している。昨年度より emc3 コードで求めた電子密度・温度分布を利用することが可能となった。しかしながら、得られた発光分布は画像としては解像度が荒くまばらな模様となっており、改良が必要である。

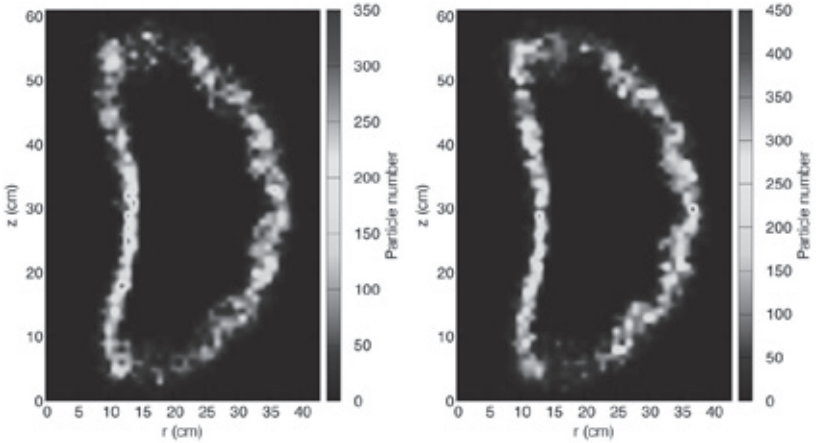


図４ 励起原子の密度分布。左側は 3s ^{1}S、右側は 3p ^{3}P。

5. まとめ

ヘリオトロン J 装置において、ニューラルネットワークを用いた HeI 発光分布の二次元画像復元システムの開発を目的として、ヘリウム原子輸送のモンテカルロコードの開発と改良を行なった。具体的には、emc3 コードにより求めた電子密度・温度分布を本モンテカルロコードで利用できるように加工した。得られ発光分布は、物理的な観点においては妥当なものではあるが、その画像としての品質に問題があることも分かった。今後は、画像としての品質を向上させるために、発生粒子数と増加や発生箇所の間隔を狭めて、より壁面全域から放出する等の改良を加える予定である。

ZE2020B-21

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]，佐々木真[1]，長﨑百伸[2]，小林進二[2]，大島慎介[2]，Gavin Weir[3]，
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
[3]Max-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. 乱流時系列データに対する ARMA モデルの適用

本研究では時系列データの中から特徴的なパターンを抜き出す手法を開発する。ここで興味の対象は非常に短い時間スケールで出現するパターンではなく、比較的長い時間スケールを持つものである。このためまず時系列データの中から最も長い時間スケールを抜き出す事を考える。この際、フーリエ変換を用いたピリオドグラムを求める事は標準的手法であるが、乱流のように周期性の弱い時系列データのピリオドグラムのピークは広がっており、時間スケールを高精度で決定する事は困難である。そこで時系列の統計的モデリングの一つであり ARMA(autoregressive moving average model)を採用した。ARMA は過去の時系列データから現在の値を予測するモデルであり、以下のように書ける、

$$X(t) = \epsilon(t) + \sum_{i=1}^{p} \varphi_i X(t-i) + \sum_{i=1}^{q} \theta_i \epsilon(t-i)$$

ここで$X(t)$は離散化した時系列データであり、$\epsilon(t)$はガウスノイズ、φ_i, θ_iは係数であり、p, qはモデルの最大自由度である。このモデルから長期の時間スケールを求めるためにはモデルの最大自由度が大きくなりそれに伴って計算量が増加する。今回はこの ARMA モデルでどこまで長期の時間スケールを抜き出せるかを PANTA 実験で得られた乱流時系列データを用いてテストした。

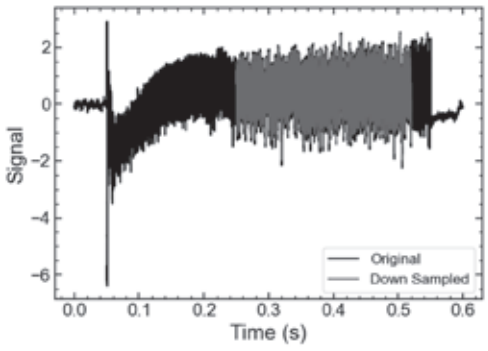


図 1 解析対象の乱流時系列データ

対象とする時系列データを図 1 に示す。ARMA モデル

は定常モデルであるので図の赤線で示した定常部分について適用している。拡張ディッキーフェラー検定では 1-2x10^{-9} の確率でこのデータの非定常性が棄却された。また計算量を削減するためベッセル型のアンチエイリアッシングフィルターを適用した後で sampling 周波数を 1/20 (50 kHz)とした。

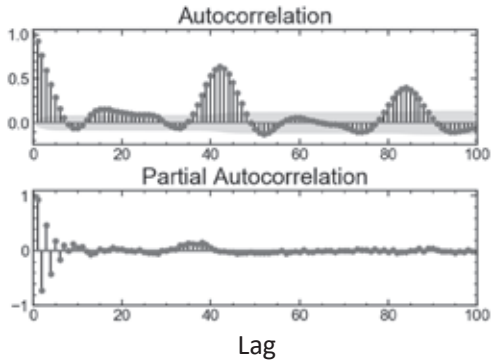


図 2 相互相関関数と部分相関関数

3. ARMA による時間スケールの検出

ARMA モデルのp, qを一般的に決定する手法は存在しないが、pに関する情報は部分相関関数から得る事ができる。相互相関関数と部分相互相関関数を図 2 に示す。部分相関関数は最初の 10 個の lag で有意に大きな値を持っている。このため$1 \leq p \leq 10, 0 \leq q \leq 2$として総当たりで 27 個のモデルを求め、予測値との差を計算した。良いモデルの判断を赤池情報量が最小となる条件としてベストモデルを求めると、$p, q = 9,2$が得られた。その時の in-sample prediction を図 3 に示す。これは以下のモデルで生成されている。

$X(t) = 0.603 + 3.30\ X(t-1) - 5.47\ X(t-2) + 6.08\ X(t-3) - 5.16\ X(t-4) + 3.69\ X(t-5) - 2.33\ X(t-6) + 1.27\ X(t-7) - 0.563\ X(t-8) + 0.156\ X(t-9) - 1.06\epsilon(t-1) + 0.613\epsilon(t-2)$

in-sample prediction に関しては ARMA モデルは良い一致を示している。求められた最も長い lag は$9 \times 50 = 450\mu s$ である。しかし out-of-sample prediction に関しては非常に予測精度が悪い事が明らかになった。この原因として時系列データの最長の時間スケールが長い、弱い非線形結合が存在する、などが考えられる。ARMA モデルから推定されるフーリエスペクトルをオリジナルデータのフーリエスペクトルを比較したのが図 4 である。ARMA モデルは低周波数成分を再現できていない事が分かる。更なる長周期の検出のためにはより大きなp, q空間を探査する必要があり現状の計算資源では困難である。短い時間スケールの検出を犠牲にして長い時間スケールを検出するため、モデルにスパース性を導入し、大きなp, q空間に対しても計算量が増加しないような工夫が必要である。

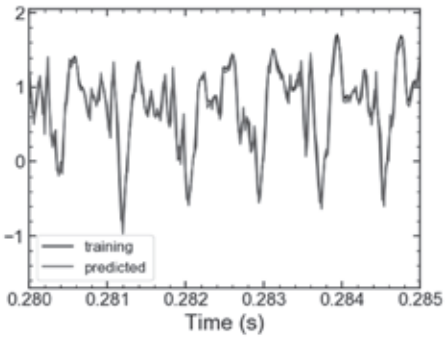


図 3 ARMA による in-sample prediction

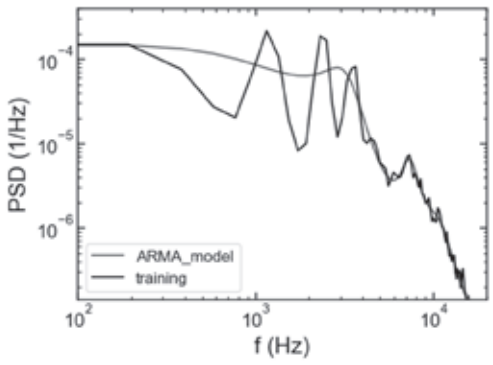


図 4 ARMA モデルのフーリエスペクトル

4. その他のアプローチ

乱流データの out-of-sample prediction の性能向上は ARMA に変わり RNN(Recurrent Neural Network)による深層学習を適用する事で格段に向上させる事ができた。しかし、RNN では時間スケールを特定する事はできない。一方で物理過程との対応という観点からは ARMA モデルは優れている。ARMA モデルは多チャンネルのデータにも容易に拡張できる。今後は解析するチャンネルを増やし入力する情報を増やす事で予測性能の向上を目指す。

ZE2020B-22

先進原子力システムで利用される液体金属中での不純物挙動および材料腐食 に関する研究

小田卓司 [1], Jeonghwan Han[1], Junhyoung Gil[1], 八木重郎 [2]

[1]Department of Nuclear Engineering, Seoul National University
[2] 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景と目的

液体金属は、優れた熱特性および中性子反応特性を有するため、核融合炉のトリチウム増殖材（Li-Pb, Li）、次世代炉の冷却材（Na, Pb, Pb-Bi)、加速器駆動システムのターゲット材（Pb-Bi)など、先進原子力システムにおいて重要な役割を担うことが期待されている。一方で、液体金属の一部は材料腐食性が高いため（Li-Pb, Pb, Pb-Bi）、その利用を安全に行うには、材料腐食に関する現象の解明と腐食に伴って生じる不純物の挙動に関するデータベースの構築が必要となる。不純物挙動に関する知見は、事故時の作業者および環境の安全・保全を担保するためにも重要である。そこで本研究では、Li-Pb および近年提案されている先進材料（Li-Na, Li-Pb-Na）を主な対象として、材料腐食および不純物挙動に関する基礎的なデータである溶解度や拡散定数を、実験と計算科学を相補的に利用することで体系的に分析・決定することを目的とする。

2020 年度は、金属材料の腐食挙動に顕著な影響を与えることが知られている酸素不純物について、液体 Li-Na 合金を対象として研究を実施した。なお、計画当初は実験と計算を組み合わせた研究を予定していたが、訪日して実験を実施することが新型コロナウイルスに係る入国制限により困難であったため、計算による研究を中心に実施した。

2. 手法

液体材料の物性値の計算は、固体材料の計算に比べて多くの計算コストを有する。これは、融点以上での高温での計算が必要であり、計算値を精度良く得るためには、長時間の計算を実施して平均値の標準誤差を抑える必要があるためである。そこで本研究では、最初に、高精度が期待できる第一原理分子動力学（first-principles molecular dynamics; FPMD）計算を行い、そこで得られた energy/force/stress の値をフィッティング対象として利用して、精度の良いポテンシャルモデルを構築した。そして、そのポテンシャルモデルを利用して、長時間の古典分子動力学（classical molecular dynamics; CMD）計算を実施し、拡散定数および溶解度を評価した。ポテンシャルモデル構築は文献[1]に記載の手法を利用した。FPMD 計算は、密度汎関数法に基づく計算（PBE 汎関数を利用）を、VASP コードを用いて実施した。CMD 計算は LAMMPS コードを利用して実施した。物性値は、1000 K、1 atm の条件で評価した。

3. 結果と考察

O 不純物原子を含む Na-Li 合金の液体構造の一例として、Na64-Li63-O1 計算セル（Na:Li 原子比は凡そ 1:1）を用いて 1000 K の CMD 計算で得られた構造を図 1 に示す。O 原子は選択的に Li 原子と近接していることがわかる。この傾向は他の Na:Li 原子比の合金でも見られた。この傾向を定量的に調べるために、O-Na と O-Li の動径分布関数（radial distribution function; RDF）を評価した結果を図 2 に示す。RDF は、注目する原子（ここでは O 原子）に隣接する他の原子（ここでは Na 原子あるいは Li 原子）の局所的な密度を、注目する原子からの距離の関数として表す。O-Li の RDF は 1.8 Å 付近に最初のピークを持つ一方で、O-Na の RDF のピークはより長距離（約 4.5 Å）で O-Li の第二ピークと一緒に現れる。RDF を積分することで近接原子数が得られるが、3 Å 以内に存在する近接原子は、平均してその 98%が Li 原子であった。これらの結果は、O 原子にとっての最近接原子は選択的に Li 原子であることを裏付けており、この選択性は、Li-O 結合が Na-O 結合よりも強いことに起因していると考えられる。例えば、固体 Li_2O（1843 K）の融点は固体 Na_2O（1405 K）よりも高い。

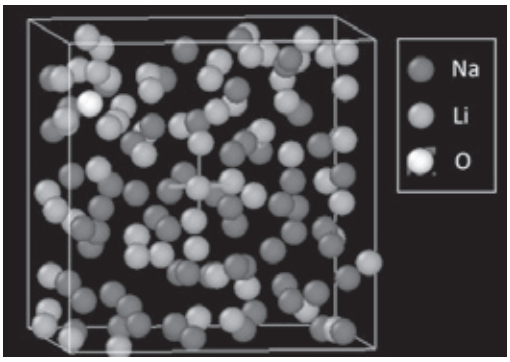


図 1　Na64-Li63-O1 計算セルを用いた CMD 計算で得られた 1000 K 液体構造の一例

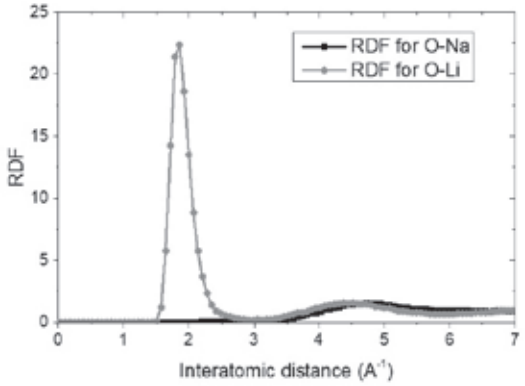


図 2　Na64-Li63-O1 計算セルで評価した 1000 K での動径分布関数

次に、O_2 分子の溶解エネルギーを計算した。以前の研究で、FPMD と振動数解析を組み合わせた計算により、液体 Na 純金属中では溶解エネルギーは-3.88 eV と見積もられた[2]。この計算結果は実験結果（-3.83 eV[3]）と良く一致しており、計算により不純物の溶解エネルギーを精度よく計算できると考えられる。本研究では、液体 Na-Li 合金中での溶解エネルギーを計算し、液体 Na 純金属より約 2 eV 低い値が得られた。この結果は、Na-Li 合金中では O 原子が選択的に Li 原子と結合し、不純物 O 原子の安定性が高くなることを考慮すると妥当である。

最後に、拡散係数の計算結果を図 3 に示す。組成の異なる以下の 3 つの系で計算を実施した：液体 Na 純金属（Na127-Li0-O1）; Na-Li 合金（Na64-Li63-O1）; 液体 Li 純金属（Na0-Li127-O1）。図中のエラーバーは、1 次元拡散の 3 つの拡散係数を独立したサンプルとして考え、そのばらつきから評価した標準誤差を表している。いずれの系においても、不純物 O 原子の拡散係数は金属原子（Li/Na）の拡散係数よりも小さく、凡そ半分程度であった。Li 原子と Na 原子の拡散係数は同程度であり、合金と純金属における違いは 20%程度と大きくなかった。

O 原子の拡散係数については、計算結果と比較できる実験データを見つけられなかった。そこで、計算結果の妥当性は、液体 Na 純金属の自己拡散係数との比較において調べた。実験値は、500-600 K の温度領域で 1×10^{-8} m^2/s のオーダーであり[4,5]、1000 K に外挿した場合には図 3 に示した CMD 計算の結果と同程度になる。また、FPMD 計算では、1000 K での Na 原子の拡散係数は 3×10^{-8} m^2/s と見積られ、図 3 に示した CMD の計算結果と同程度であった。これらの結果は、今回の CMD 計算で得られた拡散係数の妥当性を部分的に証明している。

4. まとめ

液体 Li-Nb 合金を対象として、酸素不純物の溶解エネルギーと拡散係数を、第一原理計算と古典分子動力学計算を組み合わせて評価した。酸素不純物は合金中で Li と選択的に結合し、それにより液体 Na 純金属中と比べて O 不純物の安定性が増加することがわかった。得られた物性値は、先進液体材料の研究・開発に基礎データとして利用されることが期待される。

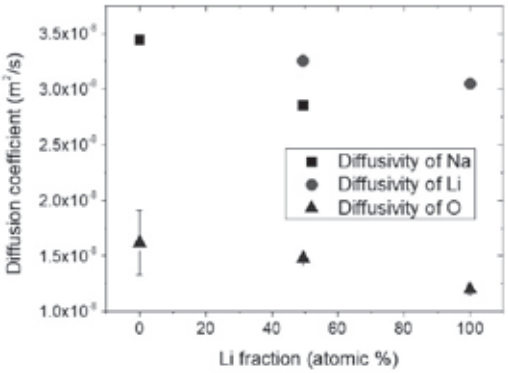


図 3　液体 Na-Li 合金中での 1000 K における Na/Li/O 原子の拡散係数

参考文献：[1] T. Oda et al., Comp. Mater. Sci. 111 (2016) 54; [2] J. Gil et al., J. Chem. Phys. 152 (2020) 154503; [3] R.L. Eichelberger, Technical Report No. AI-AEC-12685, 1968; [4] R.E. Meyer et al., J. Chem. Phys. 23 (1955) 1851; [5] M.W. Ozelton et al., Philos. Mag. 18 (1968) 441.

超微小引張試験法によるイオン照射された低放射化フェライト鋼の機械的特性評価

安堂正己[1]，野澤貴史[1]，藪内聖皓[2]，林 慶知[2]，橋冨興宣[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

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。このうち照射特性評価のために用いてい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として有用であることは良く知られているが、その機械的特性評価については、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マイクロサイズの損傷層を有する試験片においても、様々な強度特性の評価が可能となってきている[1,2]。本共同研究では、昨年に引き続き、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 鋼等に対して室温引張特性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 F82H IEA ヒート鋼を用いた。イオン照射実験は、京都大学の DuET 施設にて 300℃、5-20dpa で鉄イオン照射（6.4MeV Fe^{3+}, $6x10^{-4}$dpa/s）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 1x10x0.8^{t}μm）の板状試験片と平行部にノッチを導入した 2 種類を用いた。この平行部全体（ノッチ試験片の場合は各ノッチ内側の部分）がイオン照射層となるように、集束イオンビーム（FIB）加工装置にて試験片を作製した。さらに 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超微小引張試験（真空中・室温）を実施した。試験手順については前年度の通りである。

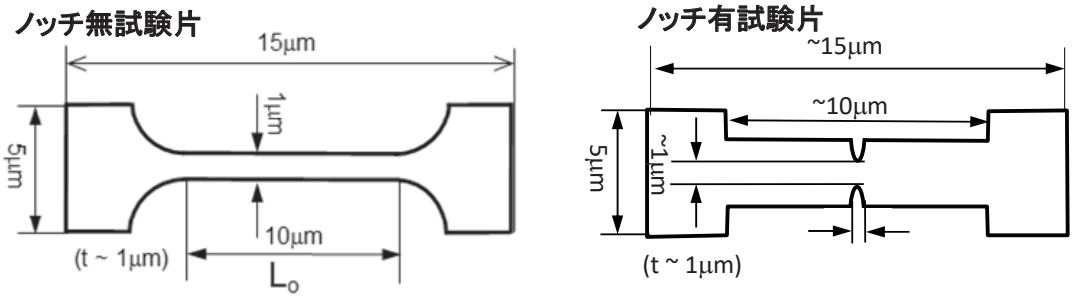


図 1　本研究で用いた超微小引張試験片のサイズの例

3. 結果と考察

図 2 は、未照射及び 300℃で鉄イオン照射した F82H 鋼より実施した超微小引張試験の結果をまとめたものである。図内左側の結果は、板状試験片から得られた降伏応力（μ-YS）と引張強さ（μ-UTS）の平均値となる。いずれの値も 300℃照射された F82H 鋼の方が高い結果となっており、この傾向は、これまでの微小硬さ試験の結果とも整合している。一方、図内右側の結果は、ノッチ付試験片から得られた破断時の応力（μ-FS）を示す。こちらは未照射材、照射材でほぼ同様の値となっていることが分かる。比較として、300℃, 5dpa で中性子照射された F82H 鋼の引張試験結果を図 3 に示す。YS, UTS, FS（真応力−真歪から得られた結果：[3]より導出）の傾向は、超微小引張試験の結果とよく似ているが、定量的には超微小引張試験の結果の方が小さい傾向にある。この原因の一つとして、超微小引張試験ではマルテンサイト組織特有の境界による強化効果が省かれ、強度が低下したと考えることができる。このように超微小引張試験では、一般的なサイズの試験片から

得られる引張特性を直接得ることはできないが、利用方法を工夫することで、従来の微小硬さ評価以上の材料強度特性の知見を得られる可能性がある。

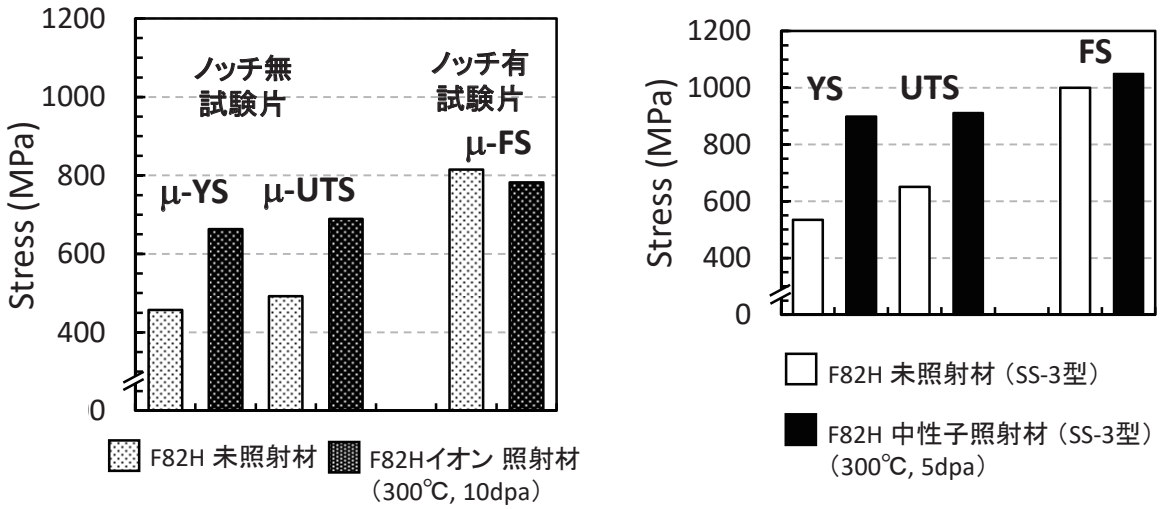


図 2　超微小引張試験から得られた引張特性のまとめ（左）と、
バルクサイズ試験片から得られた引張特性との比較（右）

4. まとめ

超微小引張試験を用いることで F82H 鋼のマルテンサイトラス組織を数個程含んだ部分の評価を行うことが可能となり、照射前後での引張特性変化が再現よく得られてきている。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、強度変化と照射欠陥組織との関係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］［口頭発表リスト］ 2020 年度はなし。

6. 参考文献

[1] 呉　翔宇ら、「Evaluation of bonding strength of explosive welded W/F82H by ultra-small tensile and compression tests」,日本金属学会 2020 年秋期講演大会, 令和 2 年 9 月 15-18 日
[2] T. Miura, et al.,Nuclear Materials and Energy **17**, 24–28 (2018).
[3] T. Taguchi, et al., Journal of Nucl. Mater. **335**, 460 (2004).

ZE2020B-24

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]

[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 $\phi 8\times 5t$ mm^3、高密度(4.84 g/cm^3)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/cm^2 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/cm^2 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、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。

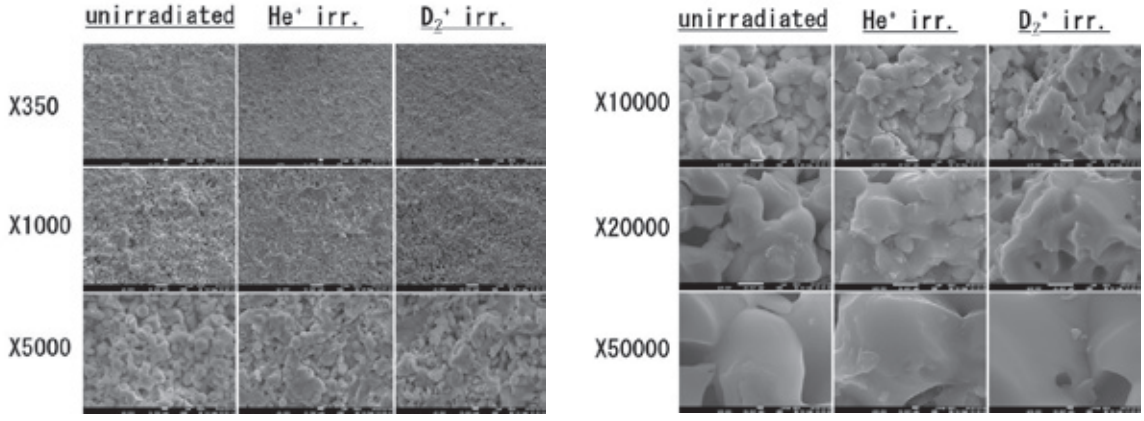


図 1　未照射、約 1.0×10^{18} ions/cm^2 の照射量まで He^+イオンおよび D_2^+イオン照射された $Y_2Ti_2O_7$ の FE-SEM 像。

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/cm^2 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 像を図 1 に示す。焼結により作製された $Y_2Ti_2O_7$ 試料は直径約 1 μm の粒子の集合体であり、直径約 1 μm の空隙がわずかに生じていた。約 10^{18} ions/cm^2 の照射量まで照射されると、どちらのイオンとも粒子同士が溶解して連結した形状になることが観察された。He^+イオン照射の場合は、直径約 0.5 μm 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。

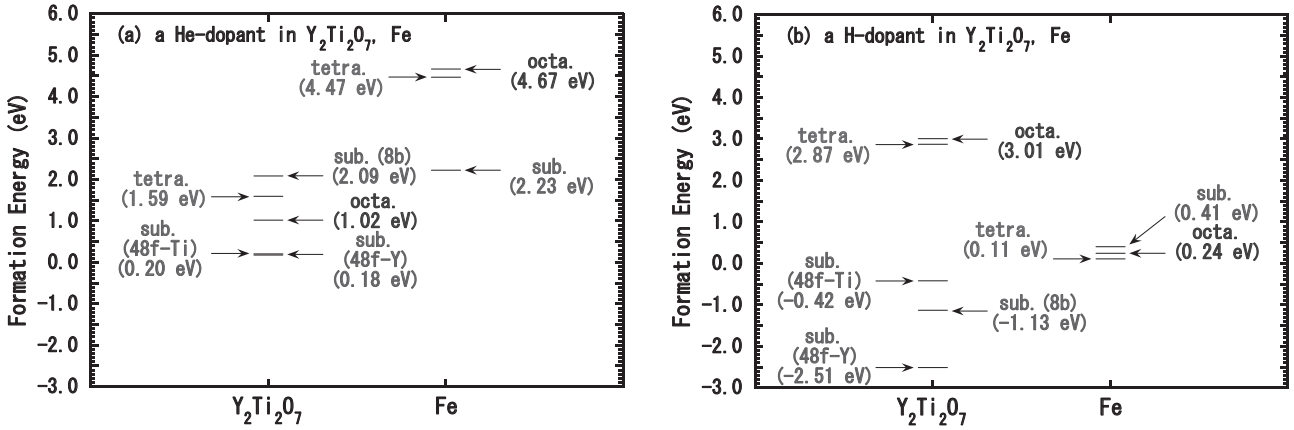


図 2　$Y_2Ti_2O_7$ および Fe 中の四面体(tetra.)、八面体(octa.)および空孔(sub.)位置に占有した(a)He および(b)H の欠陥形成エネルギー。

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 $Y_2Ti_2O_7$ 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 $Y_2Ti_2O_7$ 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 $Y_2Ti_2O_7$ 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 $Y_2Ti_2O_7$ 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、$Y_2Ti_2O_7$ 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 $Y_2Ti_2O_7$ 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、$Y_2Ti_2O_7$ およびα-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 を用いて計算した結果をそれぞれ図 2(a)および(b)に示す。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を意味する。図 2(a)および(b)から、He および H の両方とも、α-Fe 中よりも $Y_2Ti_2O_7$ 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 $Y_2Ti_2O_7$ 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 $Y_2Ti_2O_7$ 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。

本年度 発表リストについて

B. Tsuchiya, Y. Hayashi, T. Hinoki, "**He and H Occupying Interstitial and Substitutional Sites in Pyrochlore-type Oxides**", 第 11 回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 令和 2 年 9 月 15 日, 京都大学

ZE2020B-25

核融合炉用低放射化バナジウム合金の析出制御による強化と延性向上

長坂琢也[1]，申 晶潔[1]，齋藤千貴[2]，山崎 樂[2]，姜 少宇[3]，藪内聖皓[4]，橋冨興宣[4]，大村高正[4]

[1]核融合科学研究所
[2]総合研究大学院大学
[3]斉魯工業大学
[4]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序論

核融合は二酸化炭素ガスゼロエミッションの基幹エネルギーである。核融合炉用バナジウム合金（V-4Cr-4Ti 合金）は、高温強度、耐照射性、リチウムとの共存性に優れることからブランケット構造材料として期待されている。さらに、中性子照射後の放射能の減衰が早く、崩壊熱が小さいので安全性の高い材料でもある。V 合金は侵入型不純物、すなわち炭素（C)、窒素（N)、酸素（O）が固溶すると延性が低下するため、V よりもこれらの不純物と親和力が大きく、析出物を形成してスカベンジング効果を発揮する Ti が合金元素として添加されている。一方 Ti は、核融合炉における中性子照射環境で放射化してカリウム（K）の同位体 ^{42}K となることで、V 合金の低放射化特性を劣化させるため、その添加量は最小限に抑える必要がある。従来の研究では C, N, O の不純物合計が 600 wppm の合金を用いてチタン濃度の最適化が行われ、その値は 4 wt%とされている。これに対し、最近核融合科学研究所で開発がすすめられている高純度 V 合金 NIFS-HEAT 中の C, N, O 濃度合計は 300 wppm 以下と低いために、従来よりも低 Ti 濃度で必要な延性を確保できる可能性がでてきた。

Ti 添加の目的のひとつは、侵入型 C, N, O を Ti-CON 析出物として固定し延性を向上させることであり、不純物レベルを下げることで、その固定に必要な Ti 濃度は少なくなるが、固溶 C, N, O, Ti、そして Ti-CON 析出物は強化に寄与するため、不純物濃度と Ti 濃度を下げることは合金の強度低下につながる。これに対し Cr 濃度を増やして補うことをこれまでに検討したが、その添加量に応じて加工性が低下することが明らかとなった。そこで本研究では、低 Ti 濃度であっても Ti-CON 析出物をより微細に、高密度に分散させることで強度の低下分を補い、Cr 濃度の必要添加量も抑えつつ、合金組成と析出熱処理条件を最適化することを目指す。これまでに Cr, Ti 濃度を系統的に変化させて試作した候補合金において、析出状態等、微細組織と強度・延性との相関を明らかにし、さらに析出を熱処理等で制御して、バナジウム合金の強度と延性を向上させることを目的とする。

2. 実験方法及び研究計画

核融合科学研究所において、高精製金属 V の試作開発を行った。低放射化 V 合金共通試料（V-4 wt% Cr-4 wt% Ti 合金 166 kg 溶解試料）NIFS-HEAT-2（NH2）に使用されている工業製品の高純度メタバナジン酸アンモニウム（NH_4VO_3）を出発材料とし、最終的に 2 kg の高精製金属 V を得た。この高精製 V に市販高純度 Cr, Ti を添加し、濃度をそれぞれ 4-12 wt%、0-4 wt%で系統的に変化させた V-Cr-Ti 合金を作製した。図 1 に試作合金の Cr, Ti 濃度を示す。これまでの研究より、最もスカベンジング効果が大きくなり良好な延性が得られる 1000℃熱処理材より、SSJ 型、ゲージサイズ 5×1.2×0.25 mm の微小試験片を加工し、室温及び、ブランケットで想定される運転温度 700℃で引張試験を行った。エッチング後に結晶粒組織の観察及び、電解研磨後に透過型電子顕微鏡観察を行った。

3. 結果と考察

図 2 に 700℃の引張試験結果を示す。例として Cr 濃度を 4 wt%に固定し、Ti 濃度を変化させた場合の降伏応力、最大引張強さ、一様伸び、全伸びを示している。降伏応力、最大引張強さは Ti 濃度ともに上昇した。伸びは Ti 濃度ともに低下するが、全伸び、一様伸びとも 10%以上であり、構造材料とし

て中性子照射前の値としては十分である。別途、Cr 濃度を変化させた場合の結果によると、Ti 濃度を低下させた場合でも 700℃で同じ引張強さを得られる合金組成は、V-10Cr-1Ti であった。電子顕微鏡観察では、Ti 濃度 1 mass%以上の合金で Ti のスカベンジング効果により形成された Ti-CON 析出物が確認された。Ti 濃度とともに析出物のサイズは大きくなり、一方で数密度は減少した。オロワン型の強化機構を仮定して、サイズと数密度から析出物による降伏応力への寄与を見積もると Ti 濃度が 2~3 wt%がピークとなり、析出強化は必ずしも Ti 濃度とともに大きくなるわけでは無いことが明らかになった。すなわち、Ti 濃度に応じて、より数密度の高い析出物の分散状態が得られるような、熱処理条件を探る必要がある。年度後半に、図 1 のうち V-4Cr、V-4Cr-0.1Ti、V-4Cr-1Ti、V-4Cr-4Ti 合金に対し、京都大学エネルギー理工学研究所 DuET 加速器を用いて、Fe イオン照射を行った。照射量は Fe 換算、表面から 600 nm で 0.1、及び 1.0 dpa である。照射温度は 300℃である。300℃は照射で形成する転位ループと侵入型 C, N, O 不純物が相互作用し照射硬化が特に大きくなる照射温度である。従来の V-4Cr-4Ti 合金に比較して Ti 濃度を小さくした場合に、スカベンジング効果が弱くなることで、どの程度照射硬化が促進され、延性低下が見込まれるか評価をしていく予定である。

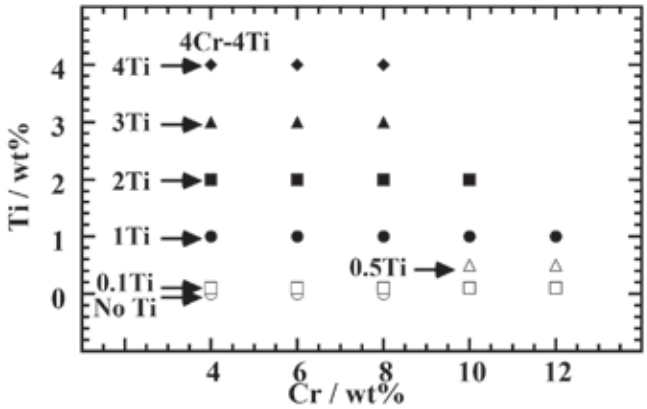


図 1　試作バナジウム合金の Cr, Ti 濃度

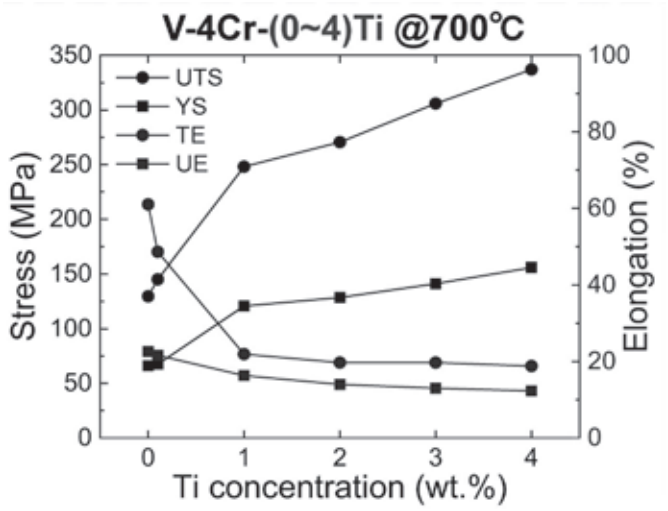


図 2　Ti 濃度を変化させたバナジウム合金の 700℃における引張特性値
UTS: 最大引張強さ、YS: 降伏応力、TE: 全伸び、UE: 一様伸び

4. 本年度発表リスト

[1] J.J. Shen, T. Nagasaka, K. Saito, G. Yamazaki, S.N. Jiang, A. Kimura, K. Yabuuchi, “Strengthening and improvement of ductility by precipitation control for low-activation vanadium alloy for fusion reactors”, 11th Intl. Sympo. Advanced Energy Sci., Sep. 15-16, 2020, Kyoto Univ., Kyoto, Japan.

ZE2020B-26

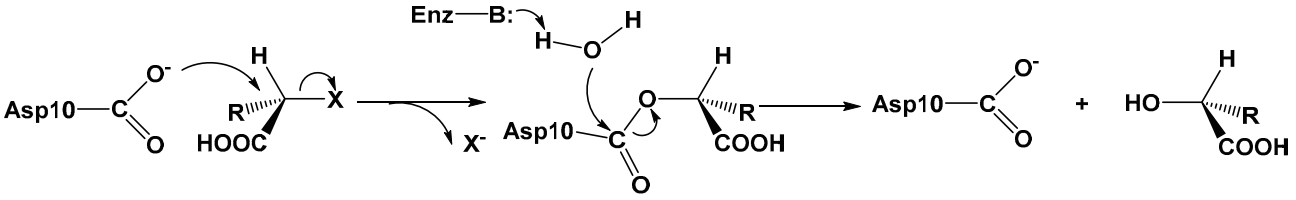
ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

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-クロロプロピオン酸（L-2-CPA、R=CH_3、X=Cl）やモノクロロ酢酸（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て、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に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に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 MFA 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™ iTC$_{200}$ System を使用した。L-DEX YL の精製や基質溶液（MFA）、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。1.4 mM (SIM)または 0.47 mM (MIM)の酵素溶液と 5 mM (SIM)または 500 mM (MIM)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、4000 sec で測定し、MIM の場合、60 sec で測定した。滴定は SIM では 10 µl を 3 回、MIM では 1.0 から 4.0 µl 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、当初の結果通り滴定回数が増えるにつれて生じる反応熱が約 100 µcal/mol ずつ減少した。また、反応開始後元の状態に戻るまでに 60 min 以上経過しているため、正確なエンタルピー値が算出できないと思われるが、参考値として算出することにした（図 1a）。次に、0.47 mM L-DEX YL、500 mM MFA の条件で行った、MIM 測定の結果を図 1b に示した。MFA に対する K_m, k_{cat} 値はそれぞれ、K_m が 32±1.8 mM、k_{cat} が 0.22±0.034 sec^{-1} となった(n=3)。比色定量法で得られた 50°C の条件下で得られた測定結果（K_m が 5.7 mM、k_{cat} が 0.8 sec^{-1}）とは異なったものの測定温度が異なるため、単純な比較はできないが、今回の ITC 測定で参考値ながらも大筋で妥当な値が算出できたと考えられる。

(a) (b)

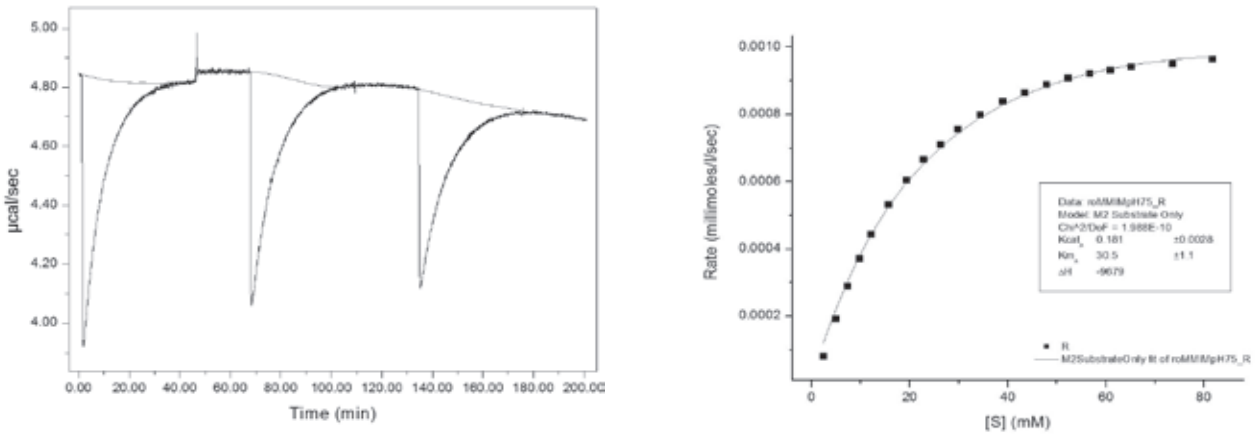


図 1. ハロ酸脱ハロゲン化酵素 L-DEX YL とフルオロ酢酸の pH 7.5 における反応の(a)SIM の結果、(b) MIM の測定結果を付属の解析ソフトで解析した結果

（口頭発表リスト）

Nakamura, T., Kozawa, T., Nakano, S., Nakata, E., and Morii, T. “Analysis of reaction mechanism of haloacid dehagenase”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, 2020 年 9 月 15 日、京都大学宇治キャンパス、ポスター発表（オンライン）

ZE2020B-27

イオン照射したタングステンの表面硬さに及ぼす水素の効果

佐藤紘一[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

CO_2 ゼロエミッションエネルギーと位置付けられる核融合炉や、加速器駆動未臨界炉は次世代のエネルギー源として有力な候補である。タングステンは核融合炉ではプラズマ対向材料として用いられることが検討されており、加速器駆動未臨界炉（核破砕中性子源）では中性子を発生させるターゲット材料として用いられることがある。いずれも中性子などの高エネルギー粒子によって激しい損傷を受けると同時に、核変換によって多量のガス原子が生成する。生成したガス原子は格子欠陥と相互作用し、脆化やスエリングを助長するため、その相互作用を調べることは大変重要であり、実験やシミュレーションによる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タングステンに水素チャージを行うと硬さが上昇するという結果を示した。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。そこで、本研究ではタングステンの機械的特性の中で硬さに注目し、イオン照射したタングステンに対して、圧力を変えて水素チャージを行い、照射欠陥が捕獲する水素数による硬さの変化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%、厚さ 0.2mm のタングステン板を用いた。その板から直径 3mm 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。試験片は再結晶温度以上の 1773K で 1 時間の熱処理を行い、ひずみ取り処理を行った。また、試験片両面を 9μm、3μm、1μm のダイヤモンド粉末で機械研磨し、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 Fe^{3+}イオンを $6.59\times10^{19}/m^2$ まで照射した（損傷量は損傷ピーク位置（表面から約 1.2μm）で 5 dpa）。また、照射温度は 573 K であった。照射後の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。試験温度は 298K（室温）で、ひずみ速度は 0.05/s であった。鹿児島大学において、543K で圧力 0.1、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。ジーベルツ則に基づいて計算した水素固溶濃度は 4.28×10^{-13}、1.35×10^{-12}、3.26×10^{-12} である。

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 $3\mu m^{-1}$ から $5\mu m^{-1}$ 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、H_0 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、H_0 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 4.75GPa、イオン照射のみを行った材料で 6.42GPa、イオン照射後、0.1MPa、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 8.28GPa、7.9GPa、7.87GPa 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。

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

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 400nm の範囲で硬くなった。タングステン中の転位と水素の結合エネルギーは空孔型欠陥との結合エネルギーに比べて低く、543K における水素チャージでは転位ループに捕獲される水素はとても少ない。そのため、イオン照射によって形成した原子空孔集合体が水素を捕獲すると硬くなると考えられる。しかし、水素チャージの圧力が変化しても硬さに変化がみられなかった。Oriani の局所平衡仮説に基づく理論計算によると、空孔集合体に対する水素の占有率は、0.1－5.8MPa の水素チャージにおいて 0.24－0.36 の範囲にある。この水素占有率の範囲では硬さが変化しなかった。占有率が更に大きく変わる条件で実験を実施する必要がある。

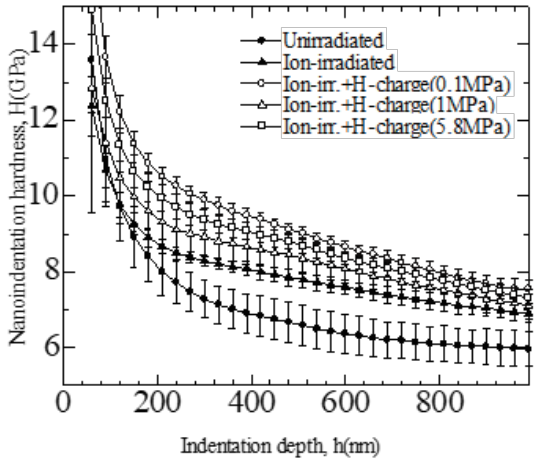


図 1　ナノインデンテーション硬さの違い

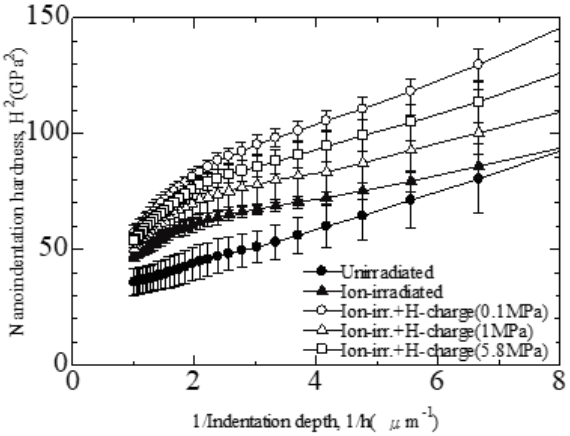


図 2　図 1 で示した試料の Nix-Gao プロット

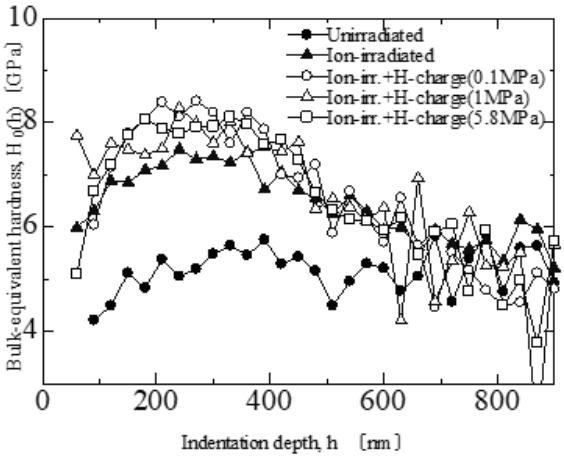


図 3　図 1 で示した試料のバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

ZE2020B-28

タングステン–レニウム合金における照射誘起析出に関する研究

宮澤 健[1]，長谷川晃[1]，藪内聖皓[2]

[1] 東北大学大学院工学研究科
[2] 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

核融合炉プラズマ対向機器の候補材料としてタングステン(W)が期待されている。レニウム(Re)は非照射時においては W の延性と高温強度を改善する元素として知られている。一方で、中性子照射環境下においては、Re は W の固体核変換元素であり、Re 量が固溶限以下であっても照射誘起析出が引き起こされ、それらの析出物によって W の著しい硬化を引き起こすことが報告されている。そこで本研究では、W 材料に高エネルギーイオンを照射することで、照射環境下において Re の析出やボイド抑制効果が微細組織発達及び硬化にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材はアライドマテリアル社によって粉末焼結と熱間圧延にて製造された純 W、W-3%Re 合金及び W-10%Re 合金の板材を使用した。純 W と W-10%Re 合金は熱処理を施して再結晶させた。プロトン照射実験には、東北大学高速中性子実験室のダイナミトロン加速器によって生成した 3 MeV の H^+イオン(W 中の飛程: 26 μm)を用いた。照射温度は 1200~1400℃とした。SRIM 計算により、プロトン照射では損傷量が一定と見なせる 2~10 μm の深さにおける損傷量の平均値を公称値とした。照射後の試料に対しては、照射表面におけるビッカース硬さ測定及び TEM による微細組織観察を実施した。

3. 結果と考察

プロトン照射材のビッカース硬さ測定結果を図 1 に示す。純 W の再結晶材(Recrystallized)においては、損傷量が 1dpa/1400℃において僅かな硬さの上昇は見られたが、測定誤差を加味すると照射前後で硬さの有意な差はないと考えられる。W-10%Re の再結晶材においては損傷量の増加に伴う硬さの上昇は見られず、どの損傷量においても照射硬化は確認できなかった。純 W と W-10%Re はともに照射硬化は確認されなかった。また、W-3%Re の受け入れまま材(As-received)の結果では、照射温度の影響を受け再結晶が進行し、ビッカース硬さが減少していた。プロトン照射後の W-3%Re の照射表面の結晶粒組織から、高温照射により再結晶が進行し、0.5dpa/1400℃の時点で結晶粒が等軸粒に組織変化していることがわかる。

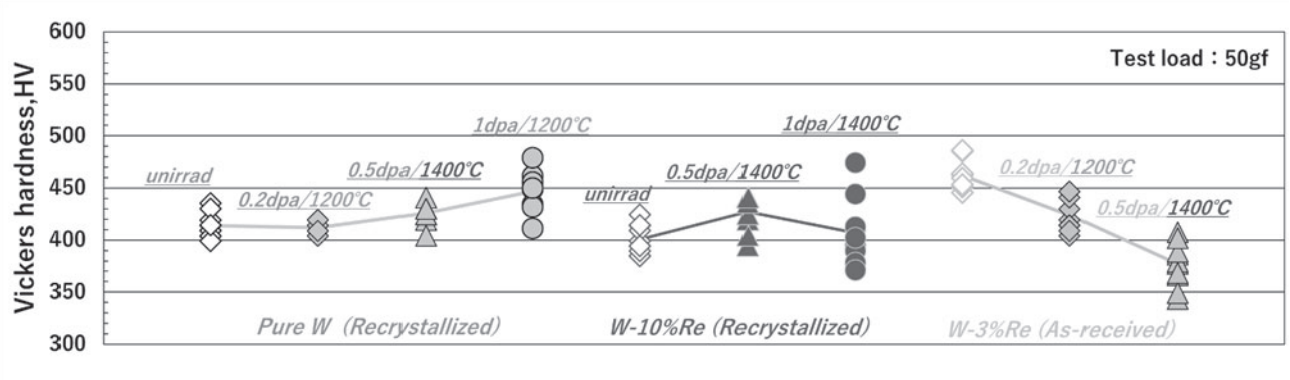


図 1.　プロトン照射材のビッカース硬さ測定結果

純 W の再結晶材と W-10%Re 再結晶材の 0.5dpa/1400℃にてプロトンを照射した後の微細組織を図 2 に示す。純 W の照射材では転位ループは観察されず 14 nm 程度のボイドが観察された。一方で、W-10%Re ではボイドや転位ループは観察されず、10 nm 程度の微細な偏析物が観察された。高温照射において合金元素の Re が偏析した可能性が示唆されたが、詳細については元素分析を行うことで明らかにする必要がある。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、偏析物の解明は未達成である。

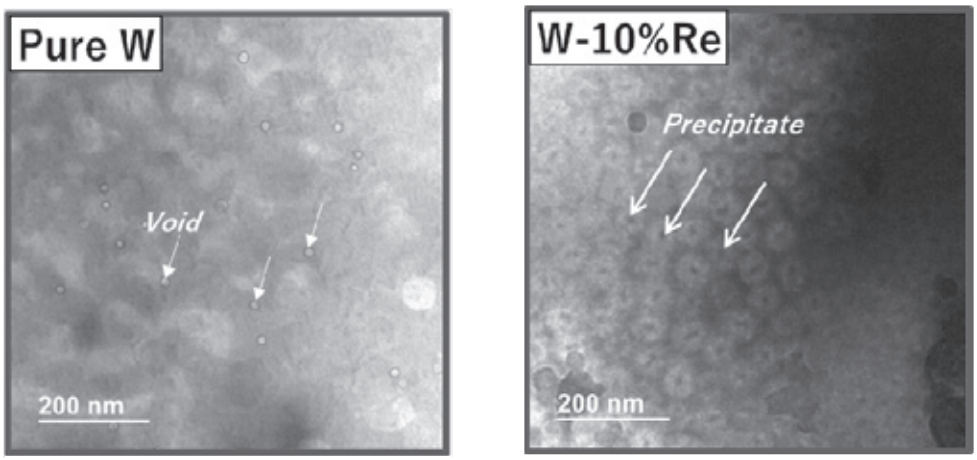


図 2.　プロトン照射後の微細組織観察(0.5dpa/1400℃)

ZE2020B-29

フェライト系合金の照射下ミクロ組織変化に対する照射場影響

渡辺淑之[1]，森下和功[2]，陳 昱婷[3]

[1]量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門
[2]京都大学エネルギー理工学研究所
[3]京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 目的

低放射化フェライト鋼である F82H は国内で開発されたものであり、核融合原型炉ブランケット構造材料の候補材としての使用が予定されている。核融合炉が現存しない現時点における材料照射データの取得は、原子炉やイオン加速器などの代替の照射施設（照射場）に限定されている。しかしながら、それらの代替照射場と核融合中性子（14 MeV）照射場では、はじき出し欠陥生成速度（dpa/s）やヘリウム生成速度（appmHe/s）などの照射条件がオーダーレベルで異なっている。従って既存の材料照射データを核融合原型炉の寿命評価や安全性評価に効果的に活用するためには、互いに異なる照射場での材料挙動の相関である材料照射相関を理論的に体系化しておく必要がある。本研究では F82H 鋼のミクロ組織を対象とし、照射場の違いによる影響を機構論的に明らかにすることを目的とする。

2. 手法

本研究では反応速度論に基づいて各種照射欠陥（点欠陥及びその集合体）の濃度の経時変化を追跡した。対象とした主な欠陥集合体は転位ループ、ボイド、He バブルである。ここで、欠陥集合体挙動の予測には、集合体の核生成・成長挙動の正確な記述が不可欠であるが、従来の反応速度論モデルでは集合体の臨界核サイズ（n^*）を経験的に定義していた。すなわち、特定の照射実験結果と合うように人為的に定義していたのであるが、このようなモデルは照射温度などの照射条件を変えると破綻する（実験結果を再現できない）という大きな問題があった。

この問題を解決するべく本研究では、各種の照射条件において臨界核サイズを理論的に定義できる予測モデルの構築を試みた。具体的には、まず、ヘリウムバブルの形成自由エネルギーを温度と構成欠陥の個数（集合体のサイズ）の関数として記述した。ここでは熱力学を線形弾性論に基づいた連続体近似式を採用し、実験または理論解析より取得した材料物性値や欠陥エネルギーを用いた。算出した形成自由エネルギーの温度依存性は比較的低く、特に絶対零度（0 K）での点欠陥結合エネルギーの値は DFT や古典 MD などの原子レベル計算の結果と良い一致を示した。続いて、このように系統的に導出した点欠陥エネルギーを適用し、任意の照射温度、集合体サイズにおける集合体臨界核サイズを自動的に算出できる機構論モデルを構築した。

今回は、はじき出し欠陥生成速度を 10^{-6} dpa/s に固定し、照射条件 300～650℃の範囲で変化させた場合のボイドの形成挙動に着目して解析を行った。

3. 結果・考察

図１は、ボイドスエリングの照射温度依存性を示したものである。ここで、ボイドスエリングとはボイドの数密度とボイドの平均体積から求めた体積増加量を照射前体積に対するパーセントで示したものである。図より、ボイドスエリングはピーク温度を持っている。これは、低温側では空孔の移動度が低下すること、また高温側ではボイドが熱的不安定になることから、ボイドの核生成・成長が抑制されるためである。従来モデル（ボイド臨界核サイズを３に固定）による計算結果は実験値とのズレ（乖離）が大きく、ピーク温度が高温側に出現している。一方で、本研究で構築した機構論モデ

ルの計算結果は実験値と非常に良い一致を示しおり、ピーク温度条件でのボイド臨界核サイズは 12 であった。

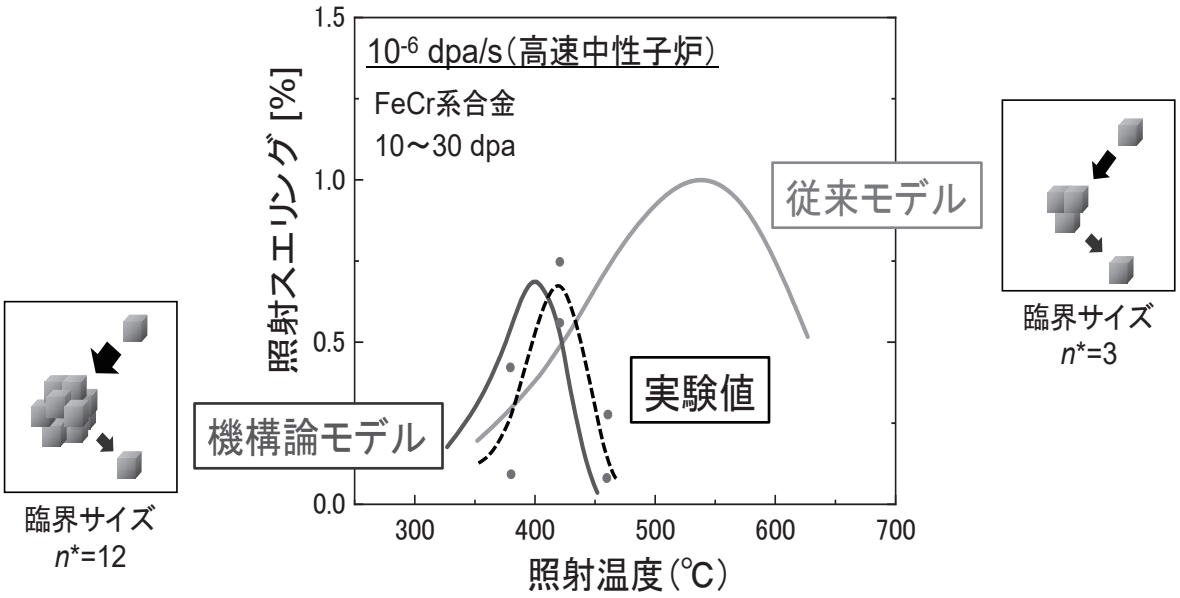


図１ ボイドスエリングの照射温度依存性（実験結果、従来モデル、機構論モデルの比較）

4. まとめ

本研究では、フェライト系合金の照射ミクロ組織変化を対象とし、照射条件に応じて幅広く変化する欠陥集合体臨界核を取扱い可能な反応速度論モデルを構築することで、ボイドスエリングを評価する際に重要となるボイド核生成・成長挙動を機構論的に取り扱うことのできる基盤モデルを構築した。今後は、ヘリウム効果をはじめ、カスケード損傷や転位ループを含めた照射欠陥形成挙動の照射場依存性を系統的に評価する必要がある。

[論文発表リスト]

・Y. Watanabe, H. Iwakiri, N. Murayoshi, D. Kato, K. Sato, H. Tanigawa, “Hydrogen retention behavior of primary precipitates in F82H steel: Atomistic calculation based on the density functional theory”, Fusion Eng. Des. 159 (2020) 111788.

[口頭発表リスト]

・Y. Watanabe, K. Morishita, Y. Chen, “Irradiation impact on the microstructural evolution in Ferritic alloy”, 11th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep 15-16, 2020, Kyoto, Japan
・原　一智，杉本有隆，西島大輔，治田充貴，倉田博基，渡辺淑之，宮本光貴，「重水素・ヘリウム照射した低放射化フェライト鋼および純鉄の微細組織変化と水素保持特性」，プラズマ・核融合学会第 37 回年会，オンライン開催, 2020 年 12 月 1 日－4 日
・渡辺淑之，「核融合炉設計および核融合炉材料開発の最近の動向」，シンビオ社会研究会，京都大学エネルギー理工学研究所, 2020 年 12 月 15 日

ZE2020B-30

原子炉圧力容器鋼材に形成される微小クラスター解析

渡邉英雄[1]，田中健登[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

原子炉圧力容器鋼(以下，RPV 鋼)は，運転中に中性子照射を受けることにより，照射欠陥が形成され，脆化する．この照射脆化の主要因として，照射によって導入されたマトリックス欠陥(転位ループ)の形成や鋼材中の不純物である Cu や他の添加元素の集合体から成る溶質原子クラスターの形成などが挙げられる． 本研究では，Cu や Ni が実用鋼に及ぼす影響について調べるため，表 1 に示す Cu および Ni 含有量の異なる原子炉圧力容器鋼モデル合金に中性子およびイオン照射を行い，硬度変化測定や収差補正機能付き電子顕微鏡(ARM)を用いた内部組織観察，EDS 分析を用いた欠陥解析や解析手法，照射後焼鈍実験を行うことにより，照射欠陥の熱的な挙動について検討，考察を行った．

2. 研究方法

実験にはベルギー・モル研究所の原子炉(BR2)により中性子照射された試料(LA,LC,LD,LG 材)，日本原子力研究開発機構の原子炉(JRR3)で中性子照射された試料，重イオン照射を施した試料を用いた．また BR2 の CALLISTO 照射の照射条件は，照射温度が 290℃，照射量が 5.7×10^{23}[n/m^2]（約 0.1dpa）,8.28×10^{23}[n/m^2](約 0.16dpa)である．JRR3 による照射条件は，照射温度が 100℃以下，照射量が 1.22×10^{22}[n/m^2](約 0.0024dpa)である．TEM の明視野像から Orowan の硬化モデル(1)を用いて転位ループによる硬度増加 ΔHV_{loop} を算出し，EDS 定量分析から Russell Brown モデル(2)を用いてクラスターによる硬度増加 ΔHV_{ppt} を算出した．

3. 実験結果

BR2 により中性子照射された試料の硬度上昇量について実測値と計算値を図 1 に示す．実測値と計算値は概ね一致したが，Cu が添加されていない試料(LG)は計測値が実測値を大きく上回った．

一方、JRR3 により照射された試料(Fe-1.4Mn-0.8Ni)の硬度上昇量について，実測値と計算値を図 2 に示す，図 2 には Ni 閾値を変化させたが，どれも計算値が実測値を大きく下回る結果となった．

4. 結論

原子炉圧力容器鋼モデル合金に中性子およびイオン照射を行った．Cu が添加されていない試料において，他試料に比べて，硬度上昇量の実測値と計算値との間に大きな差が見られた．これの硬度上昇は転位ループが大きな要因であると考えられるため，焼鈍実験と TEM 観察を行い，転位ループの挙動を調べる必要がある．

参考文献

[1] E. Orowan, Mechanism of seismic faulting in rock deformation, Geol. Soc. Am. Mem., 79, p. 323 (1960).
[2] K. C Russell and L. M Brown, Acta Metallurgica, 20, 969 (1972)

表1　本研究に用いた試料

Material	Cu	Ni	Mn	Mo	P	C	Si	S	Fe
LA	0.4	0	1.37	0.55	0.005	0.14	0.22	<0.015	
LB	0.4	0.18	1.35	0.55	0.005	0.14	0.22	<0.015	
LC	0.41	0.86	1.44	0.55	0.005	0.14	0.23	<0.015	
LD	0.38	1.25	1.38	0.55	0.005	0.19	0.23	<0.015	Balance
LG	0	0.74	1.37	0.55	0.005	0.16	0.22	<0.015	
LH	0.11	0.74	1.39	0.55	0.005	0.16	0.24	<0.015	
LI	0.2	0.74	1.37	0.55	0.005	0.16	0.24	<0.015	

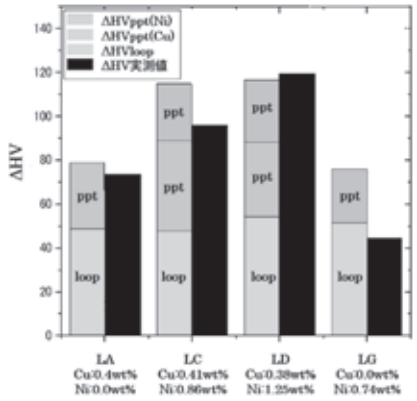


図 1　LA～LG 材の ΔHV

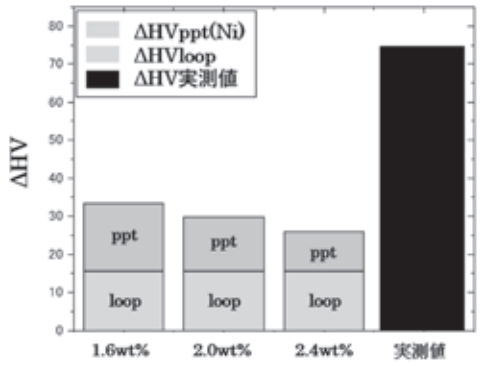


図 2　Ni 閾値を変えた ΔHV

成果発表

（学会発表）

１）廃炉措置プラントを活用した圧力容器の照射・熱影響評価, 大法友樹、佐久間幸城、渡邉英雄、日本原子力学会九州支部, 九州大学

２）中性子照射された圧六容器鋼モデル合金におけるクラスター解析, 田中健登、入江拓也、合屋佑介、都留拓也、渡邉英雄、日本原子力学会九州支部, 九州大学

３）Characterization of irradiation damage in Ti-clad V-4Cr-4Ti interface composite, Ranran Li, Hideo Watanabe, Farong, Wang, 日本原子力学会九州支部, 九州大学

４）実機プラント材料材料分析による原子炉容器照射脆化評価技術実習（４）透過電子顕微鏡観察実習、渡邉英雄、福元謙一、小林知裕、西田憲二、三浦照光、山田卓陽、日本原子力学会秋の大会（オンライン）

５）照射により圧力容器鋼モデル合金に形成される溶質原子クラスターの評価、田中健登、渡邉英雄、入江拓也、合屋祐介、日本原子力学会秋の大会（オンライン）

ZE2020B−31

中赤外自由電子レーザーによる半導体材料の周期構造形成に関する研究

橋田昌樹[1,2]，田中陽平[2]，細川 誓[2]，長島 健[3]，全 炳俊[4]

[1]京都大学化学研究所，[2]京都大学大学院理学研究科，[3]摂南大学
[4]京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

アブレーション閾値フル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(1)、その形成メカニズムは解明されていない。本研究では自由電子レーザー（FEL）照射によって形成される微細 LIPSS の形成メカニズム解明の手がかりを得ることを目標としている。今回はその場観察の予備実験として、微細 LIPSS 形成を行った。

2. 実験

KU-FEL を用いた LIPSS 形成実験の実験配置を図 1 に示す。KU-FEL のビームは直線偏光であり、中心波長 FEL は 11.4μm とした。ポラライザー対（WP25H-K, Thorlabs）を用いて 1 マクロパルスのエネルギーE_{macro} を 10μJ から 2mJ の範囲で変化させた。FEL ビームの一部を AR コート付き ZnSe 窓（ZNW16AR.20, Newport）で反射し、焦電検出器（PE9-ES-C, Ophir）で E_{macro} をモニターしながらメカニカルシャッターで照射マクロパルス数 Nmacro のマクロパルスを取り出して照射を行った。FEL のビームサイズは集光前で 10 mm ($FWe^{-1}M$)である。焦点距離 f=50mm の AR コート付き非球面 ZnSe レンズ（LA7656-G, Thorlabs）で 51 μm ($FWe^{-1}M$)に集光し、後述の半導体基板に垂直入射した。なお、FEL の発振に伴う高周波成分をカットするためのロングパスフィルタ（#68-656, Edmund Optics; カットオン波長 7.3 μm）を集光レンズの前に挿入している。材料のアライメントに関しては、光軸と平行に移動させた際、アブレーションによるプラズマの発光が目視で最も強くなる位置が集光位置であるとして行った。実験は全て大気中で行った。E_{macro} の安定度は FWHM で約 10%であった。半導体材料として、Ge、Si、SiC-4H、SiO_2、GaP、GaN、ZnO、CdTe を使用した。これらの基板の照射面は鏡面研磨されており、表面粗さはいずれもメーカーの公称値で 2nm 未満である。基板の厚さは SiC および GaN で 0.35mm、その他の材料で 0.5mm である。FEL 照射により形成された照射痕は共焦点レーザー顕微鏡（CLSM; OLS-4500, OLYMPUS）により観察した。CLSM の平面分解能は 100nm、高さ分解能は約 10nm である。

表 1　KU-FEL の発振特性

波長可	11.4μm	ビーム径	10mm ($FWe^{-1}M$)
マクロパルス継続時間	2μs (FWHM)	マクロパルス繰り返し	2Hz
ミクロパルス幅	~500fs (FWHM)	ミクロパルス繰り返し	3GHz
マクロパルスエネルギー	0.010～ 2.0mJ	マクロパルスフルーエンス	0.50～100J/cm²

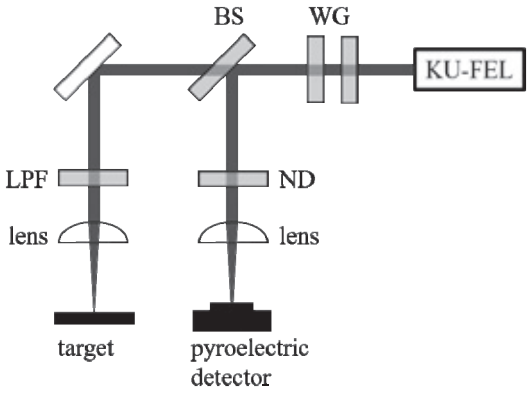


図 1　LIPSS 形成実験の光学系

3. 結果

FEL 照射により形成された照射痕の輝度画像を図 2 に示す。SiO_2、ZnO、GaP、CdTe においては、照射痕は融解を伴うアブレーション痕となっており、LIPSS は形成されなかった（図 2(a)~(d)）。一方で、Si、Ge、SiC、GaN には FEL の偏光と平行に LIPSS が形成された（LIPSS; 図 2(e)~(h)）。LIPSS の周期間隔は、Si で 1.5 μm (~λ_{FEL}/8)、Ge で 1.6 μm (~λ_{FEL}/7)、SiC で 2.3 μm (~λ_{FEL}/5)、GaN で 3.3 μm (~λ_{FEL}/4) であった。この値は、それぞれの材料中における二倍高調波の波長、すなわち(λ_{FEL}/2)/$n_{FEL/2}$（ここで $n_{FEL/2}$ は波長λ_{FEL}/2 における屈折率）と良い一致を示している（表 2 参照）

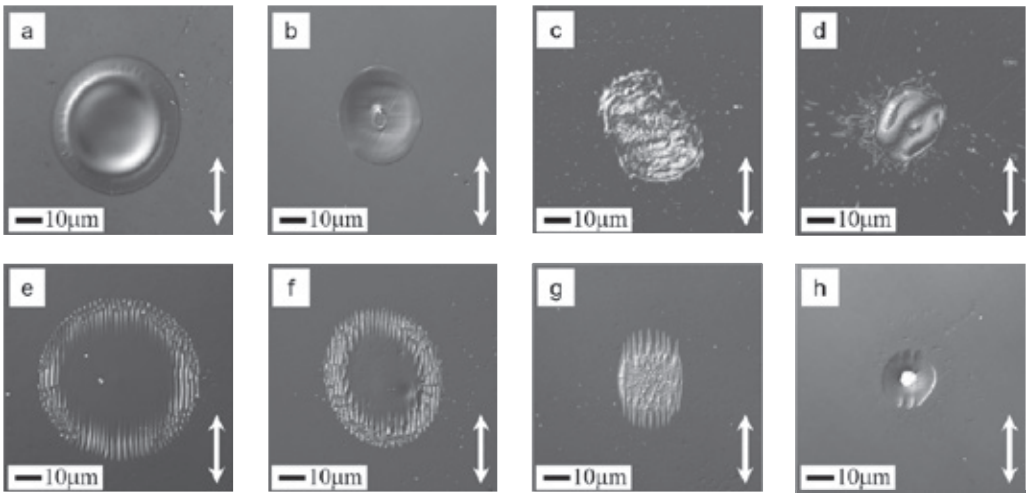


図 2 FEL 照射された半導体材料に形成された照射痕の輝度画像。図中の矢印は FEL の偏光方向を表している。(a) SiO_2 (F_{macro} = 15 J/cm^2), (b) ZnO (F_{macro} = 15 J/cm^2), (c) GaP (F_{macro} = 24 J/cm^2), (d) CdTe (F_{macro} = 8.6 J/cm^2), (e) Si (F_{macro} = 14 J/cm^2), (f) Ge (F_{macro} = 10 J/cm^2), (g) SiC (F_{macro} = 22 J/cm^2), and (h) GaN (F_{macro} = 9.9 J/cm^2)

表 2　各材料における-LIPSS の周期間隔と材料中の二倍高調波の波長（n_{FEL}/2 の値を文献より引用）

材料	[μm]	(λ_{FEL}/2)/ $n_{FEL/2}$ [μm][43–45]
Ge	1.6	1.67
Si	1.5	1.42
SiC	2.3	2.04
GaN	3.3	3.58

4. 成果報告

［口頭発表リスト］

(1) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全　炳俊、長島　健、尾崎典雅、井上峻介「中赤外自由電子レーザー照射された半導体表面における周期構造形成過程の考察」応用物理学会第 81 回秋学術講演会, 2020 年 9 月 8—11 日

(2) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全　炳俊、長島　健、尾崎典雅、井上峻介「中赤外自由電子レーザー照射されたシリコン表面における微細周期構造形成過程の時空間分解観測」2020 年度ビーム物理研究会、若手の会 2020 年 12 月 8—10 日

(3) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全　炳俊、長島　健、尾崎典雅、井上峻介「中赤外自由電子レーザー照射されたシリコン表面における LIPSS 形成過程のその場観察」2021 年 1 月 18—20 日

(4) Y. Tanaka, M. Hashida, C. Hosokawa, H. Zen, T. Nagashima, N. Ozaki, S.Inoue, and S. Sakabe" Mid-infrared free electron laser induced periodic surface structures on semiconductors", 8th — 11th March 2020, Photonics West 2021.

(5) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全　炳俊、長島　健、尾崎典雅、井上峻介,「中赤外自由電子レーザー照射により誘起される微細周期構造形成過程のその場観測」日本物理学会第 76 回年次大会,2021 年 3 月 12—15 日

ZE2020B-32

Preparation and characterization the enzyme immobilization by entrapment within a bio-polymer hydrogel network

Tongsai Jamnongkan[1,2], Tomijiro Hara[2] and Yumiko Takatsuka[2]

[1] Department of Fundamental Science and Physical Education, Faculty of Science at Sriracha, Kasetsart University, Thailand
[2] Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan

It is well known that the polymer hydrogels can be defined as 3D polymeric networks that can retain a significant amount of water within their structures, and swell without dissolving in water [Jamnongkan et al., 2014]. In the recent, immobilization of enzymes is very important for commercial uses as they possess many benefits to the expenses and processes of the reaction of which including convenience, safe economically, and stability. Here, we intend to prepare the immobilization of enzymes in bio-polymer of poly(vinyl alcohol) (PVA), due to it is non-toxicity, biocompatibility and biodegradability. Currently, enzyme immobilization using PVA is being done by various method. Each has its own advantages and disadvantages, depending on its original structure and properties. However, this project did not complete immobilize the bactericidal enzyme within hydrogel structure due to the situation of Covid-19 outbreak. Therefore, in this study, we would like to report the preparation of large scale polymer hydrogel bead and their properties. We successfully prepared the novel hydrogel beads, based on biomaterials, fabricated from chitosan (CS), poly(vinyl alcohol) (PVA) and their blend for immobilized enzyme within the structure. As we earlier mentioned, we reported only the physical properties of biopolymer hydrogel beads due to the situation of Covid-19 outbreaks. We successfully constructed the prototype machine for fabricating hydrogel beads with high volume production at the ambient condition, approximately 25 kg/h, and low-cost invention. In addition, it can be controlled and adjusted for producing hydrogel bead size. The results showed that the CS, PVA and their blend were successfully crosslinked with glutaraldehyde solution (see Fig. 1) via Schiff's base structure by the reactions between amino groups of CS and aldehyde groups of glutaraldehyde (Jamnongkan and Kaewpirom, 2010).

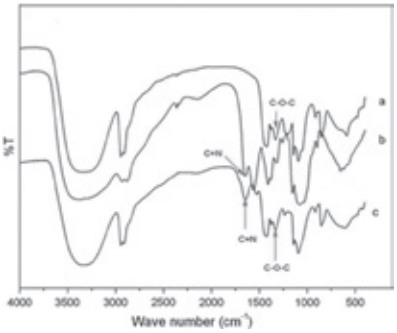


Fig 1. FTIR spectra of (a) PVA hydrogel, (b) CS hydrogel and (c) PVA/CS hydrogel

The swelling ratio and equilibrium water content of obtained hydrogel beads directly depended on their compositions of beads. PVA hydrogel bead exhibited the highest values both swelling ratio and water absorbency among three hydrogel beads. This is probably due to the effect of functionality of chemical structure of PVA that is polyhydroxyl polymer; therefore, it shows highly hydrophilic property. In addition, we found that the PVA hydrogel bead exhibited a porous structure, as shown in Fig. 2. It seems that when the amount of PVA increased the porosity or rough surface of beads increased and the space of water holding also increased, resulting in an increasing the water absorbency value, both in swelling ratio and equilibrium water content of the hydrogel beads. These also corresponded with the results obtained from the water absorbency experiments. Additionally, the swelling ratio would decrease when blending with other materials owning to the effect of hydrophilic property and the pore of bead structure.

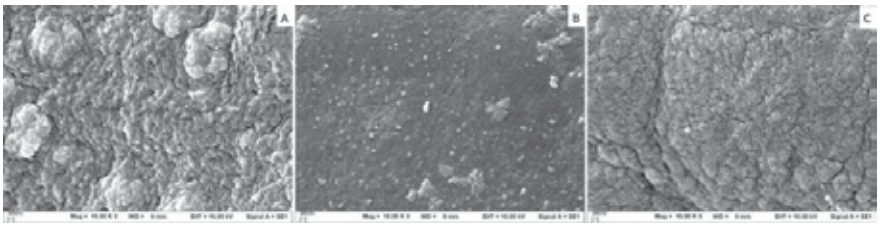


Fig. 2. SEM images of surfaces of PVA hydrogel (A), CS hydrogel (B) and PVA/CS hydrogel (C). (Jamnongkan et al., 2021)

Besides, we also investigated the effect of contact time depending on the efficacy of copper (II) adsorption. The results found that the adsorption rates were rapidly increased at the initial time within 30 min, and were not variably significantly changed after 30 min, as depicted in Fig. 3. We suggest that the hydrogel beads as adsorbents could adsorb copper (II) ion in aqueous solution and it would be approached the equilibrium state within 30 min. This behavior is probably due to the adsorption state of dynamic equilibrium between copper (II) ion desorption and adsorption. In contrast, the CS hydrogel showed highest capacities of copper (II) ion adsorption. Adsorption capacity was raised with increasing the chitosan content within the network. SEM-EDX analysis results revealed that all adsorbents can be adsorbed the copper and it is homogeneously dispersed on the surface of all hydrogels. Additionally, the kinetic studies indicated that the equilibrium in the copper (II) ion adsorption onto the beads as absorbents reached within 30 min after the contact between hydrogel beads and copper (II) ion solution. From the experimental results, it can be suggested that these hydrogel beads were an efficient and reusable adsorbent for the removal of copper (II) ion from aqueous solutions. However, we also intend to address the collaborating future work for immobilization of enzymes within the biopolymer hydrogel for apply in agricultural fields.

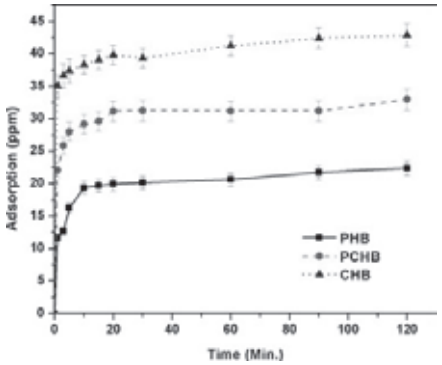


Fig. 3. Adsorption behavior of copper (II) ion onto the hydrogel beads at various contact times. (Jamnongkan et al., 2021)

Reference:

1. T. Jamnongkan and S. Kaewpirom: *J. Polym. Environ.*, 18 (2010), 413-421.
2. T. Jamnongkan, K. Kantarot, K. Niemtang, P.P. Pansila, and A. Wattanakornsiri: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24 (2014), 3386-3393.
3. T. Jamnongkan, R. Mongkholrattanasit, A.Wattanakornsiri, P. Wachirawongsakorn, Y. Takatsuka, and T. Hara: *S. Afr. J. Chem. Eng.,* 35 (2021), 14-22.

Lists of papers and oral presentations

1. T. Jamnongkan, R. Mongkholrattanasit, A. Wattanakornsiri, P. Wachirawongsakorn, Y. Takatsuka and T. Hara. (2021). Green adsorbents for copper (II) biosorption from waste aqueous solution based on hydrogel-beads of biomaterials. *S. Afr. J. Chem. Eng.*, 35 (2021), 14-22. (Q1)

2. A. Khankhuean, H.Tomijiro, Y.Takatsuka and T. Jamnongkan. (2020). Preparation and characterization the enzyme immobilization by entrapment within a bio-polymer hydrogel network. The 11th International Symposium of Advanced Energy Science (Online). 15-16 September 2020, Kyoto, Japan.

ZE2020B-33

高効率・高機能エネルギー変換に向けたナノ物質の基礎物性の解明

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

低次元ナノ物質（カーボンナノチューブや二次元原子層物質）は、その低次元性により、バルクの材料には無い優れた特性を示すため、基礎研究から応用研究に至るまで精力的に研究が進められている。エネルギー利用の観点からは、ナノ物質の光物性や熱物性を明らかにすることが必要不可欠である。本研究では、特に、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、炭素原子がハニカム格子状にならんだ円筒構造をした 1 次元物質であり、低次元性に起因した多くの興味深い物性を示すことが知られている。特に光物性では励起子という電子と正孔が束縛した状態が室温においても極めて安定に存在するため、通常のバルク半導体とは大きくことなる光応答を示す。例えば、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、宮内らにより、単層半導体カーボンナノチューブにおいて、熱から励起子を生成し(熱励起子)、光(ふく射)に変換することが実験的に確認されたため[1]、励起子による熱ふく射を利用した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完全には理解されていない。そこで本研究では、昨年度に引き続き、熱励起子生成の微視的メカニズムを明らかにするとともに、熱励起子による熱放射特性について調べた[2]。

3. 結果と考察

昨年度の研究により、熱励起子は、原子振動の量子であるフォノンのエネルギーにより生成されることが明らかになった。具体的には、熱エネルギーにより生成した複数個のフォノンがそのエネルギーを使って、1 つの励起子を生み出すというプロセスである(励起子から複数個のフォノンに変わる、という逆のプロセスも考慮する)(図 1)。このプロセスに基づいて、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 2(a)と図 2(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、生成・消滅レートにピーク構造が見られる。これは励起子生成・消滅に必要なエネルギーと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。高温のほうが熱励起子の生成と消滅がともにレートが高くなることがわかる。

このように生成された熱励起子の熱放射を調べるため、揺動電磁気学を用いて熱放射スペクトルを計算した(図 3)[2]。図 3 は、直径が 0.9 nm から 1.12 nm までのカーボンナノチューブ

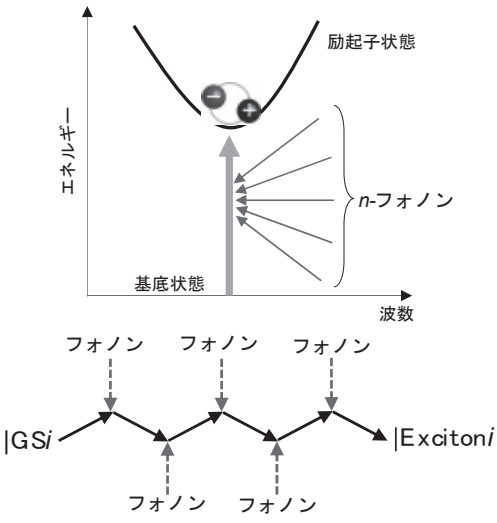


図 1 熱励起子生成プロセス

の 1500K における熱放射スペクトルの計算結果である(点線は 1500K における黒体輻射スペクトルである)。このグラフから明らかなように、黒体の熱放射スペクトルに比べ、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、本研究で構築した熱励起子の理論が正しいことを示している。

4. まとめ

本研究では、最近宮内らにより発見された熱励起子による熱放射を微視的に明らかにするため、熱励起子の生成モデルを提案し、熱励起子による熱放射の理論を構築した。この理論に基づきカーボンナノチューブの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の線幅に比べ、熱励起子による熱放射の線幅は非常に狭いことがわかった。この結果は、実験結果と極めて良い一致を示している。本研究結果は、カーボンナノチューブを用いた高効率熱放射エネルギー利用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, submitted.

5. 「論文発表リスト」

S. Konabe, T. Nishihara, and Y. Miyauchi、投稿中

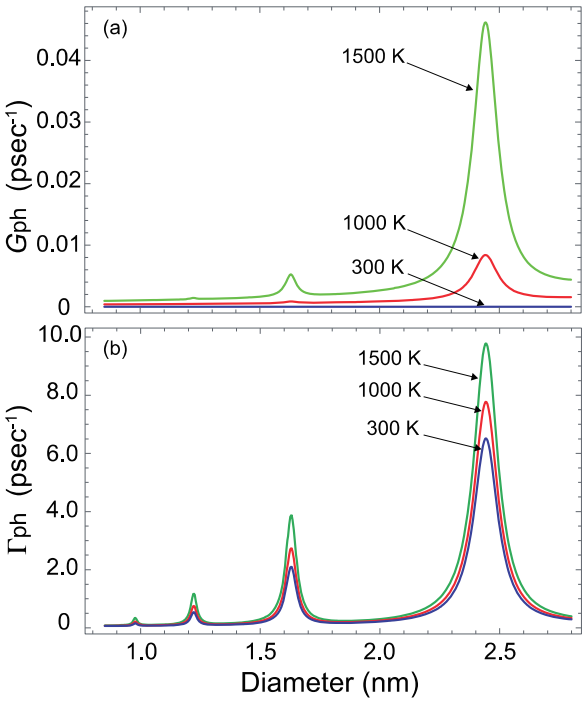


図 2 熱励起子の(a)生成レートと(b)消滅レート

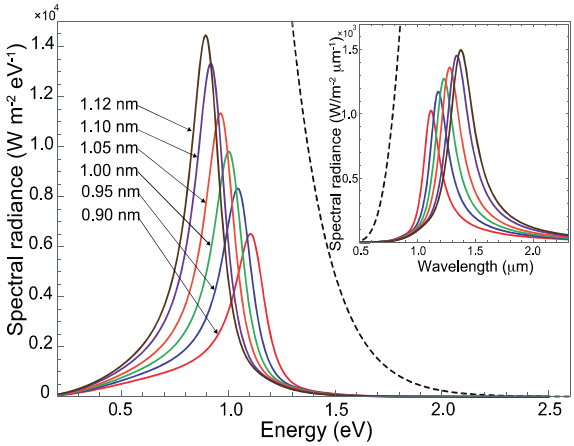


図 3 熱放射スペクトル

ZE2020B-34

環境発電の要素技術としての電流/熱流を制御する単一粒子ダイオードの開発

米藏誠哲[1]，中嶋 隆[2]

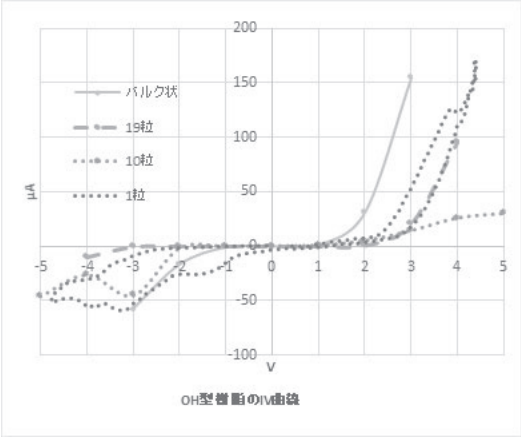
[1]琉球大学理学部，[2]京都大学エネルギー理工学研究所

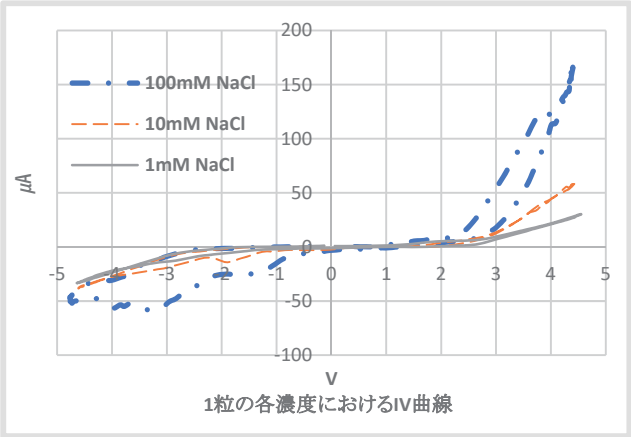
本申請研究では、環境発電に必要な要素技術として、イオン電流（溶液中の電解電流）や、光・摩擦電流、および熱流を制御する手法を検討・試験しました。一般に、溶液中で符号の異なる電荷を持つ２相が接合するとイオン電流の整流効果が発現します。そこで、一方の電荷を持つ相を可動な粒子（イオン交換樹脂等）とした場合について、単一または少数の粒子の電荷の符号や電解質の濃度により溶液内の電解電流の整流が可能であることを実証しました。

下左図は粒子ダイオードの模式図である。スライドガラス上に pp シートを接着させ(0.75mm x 0.5mm x 11mm)を形成した溝に、白金線を固定し、溝の片側にイオン交換樹脂の粒子を並べ、NaCl 溶液 1.2μL を滴下した。樹脂が電極に接していること、溶液がそれぞれの電極に接触していることを顕微鏡で確認した。その後、自作の正弦波電圧装置を用いて I-V 曲線を得た。粒子と集合体（イオン交換樹脂粒子および荷電コロイド粒子）の比較のため下左図のようなバルク型ダイオードも作成し、同様な測定を行った。

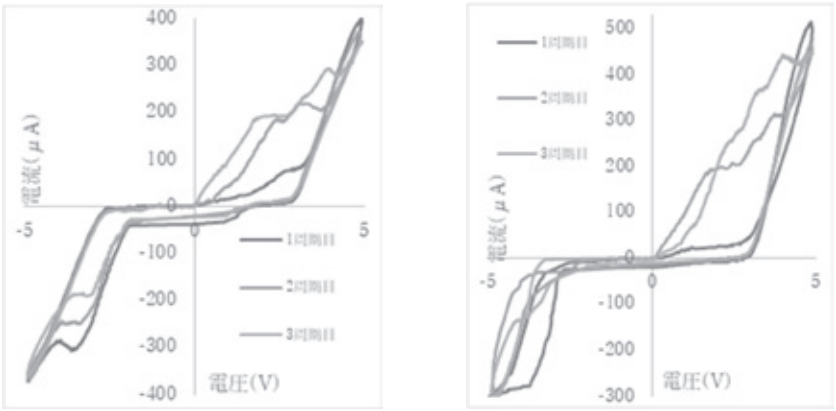
バルク型、19 粒、 1 粒の I-V 曲線は整流特性である非対称性を示すが、10 粒では整流方向が逆になった。バルク状と 1 粒では整流比が最大で約 3〜3.5 倍、19 粒では約 40 倍であり、19 粒が最も良いダイオード特性を示した。また、1 粒の比較実験から 100mM の I-V 曲線は明らかに非対称であり、10mM は弱い非対称、1mM は対称となった。これは、100mM を用いた際は樹脂の持つイオン総交換容量に当たる量を滴下したのに対し、10mM と 1mM における総交換容量は 100mM での滴下量の 10 倍および 100 倍に相当する。そのため樹脂内の OH^-が少ししか交換されず、対イオンの輸送が進まなかったと考えられる。このことから、イオン交換樹脂を用いた電解質ダイオードの整流性は樹脂の持つイオン総交換容量と関係があることが分かった。

ZE2020B-34





イオン交換樹脂よりサイズの小さなコロイド粒子（直径 1mm）のバルク型ダイオードについては、下図に示されているように I-V 曲線が明確なヒステリシスを持つことが分かった。これはコロイド集団が印加した電場より電極やセルの中央に泳動されて電荷分布の偏りが生じるためだと考えられる。このようなヒステリシス特性はメモリスタとして利用できることを示している。現在、少数のコロイド粒子によるメモリスタを検討しています。



負電荷コロイド粒子集団のバルク型ダイオードの I-V 曲線. 左：セル内のコロイド粒子が均一な状態。右：10 分間電圧を印加してコロイド粒子を電極側に偏らせた状態。

［論文発表］［口頭発表］ なし

ZE2020B-35

溶融塩を用いた水素同位体分離技術の研究

松島永佳[1]，原田健児[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。その解決に向け申請者は、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、溶融塩中では、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、溶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 溶融塩系で実験を行った。LiCl と KCl をそれぞれ 573 K 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、723 K で溶融させた。作用電極には Mo 電極を、対極には glassy carbon 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 電極の電位で較正した。水素同位体分離は、LiH と LiD をそれぞれ 1.0 mol%となるよう添加し、定電位電解にて行った。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)に導入しガス分析を行った。

3. 結果および考察

ポテンショスタットを用いて、0.7 V vs. Li^+/Li にて定電位電解し同位体分離実験を行った。その時得られた電流値の時間変化を、Fig. 1 に示す。電解初期では、約 80 mA cm^{-2} のアノード電流が流れ、QMS で感知するには十分な量の水素及び重水素ガス発生を確認した。電流値は、時間経過とともに減少した。これは電解質の組成変化などが考えられるが、原因についてはさらなる考察が必要がある。電解により発生した水素ガスを QMS で分析した結果を、Fig. 2 に示す。LiH 及び LiD を添加することで、電解開始前にもかかわらず、H_2、HD、D_2発生を検知した。これは、使用したガラス製坩堝とハイドライドイオンが反応したためである。そこで今回の実験では、ガス発生が安定したところを基準とし、電解による同位体分離効果を調べた。

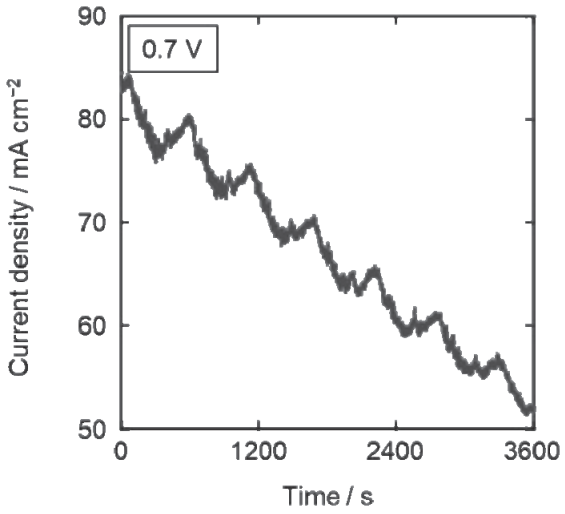


Fig.1　LiCl-KCl-LiH-LiD 浴中での定電位電解における電流値の経時変化 (E = 0.7 V)

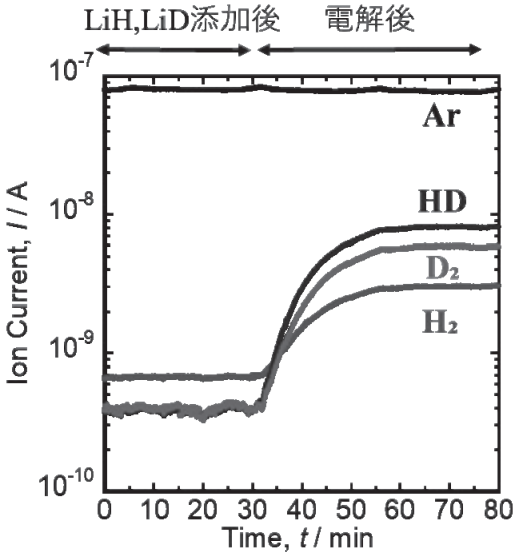


Fig. 2　電解により発生した水素ガスの質量分析計の結果 (作用極: Mo)

電解することで、多くの軽水素および重水素の混合ガスが形成され、HD ガスが最も多く発生した。Fig.2 のイオン化電流から、分離係数αは以下の式によって算出した。

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

式中の g は発生ガス、l は溶融塩を意味する。電解後のイオン化電流値からαを計算すると、1.5 となった。これは、D が発生ガス中に溶融塩の組成比よりも 1.5 倍濃縮されたことを意味する。今まで報告してきた我々が行った水溶液系の実験では、水電解することで発生ガス中に D が希薄されることが主であり、興味深いことに、溶融塩系では同位体の濃縮効果が逆転する現象となった。

今後は、アルミナ坩堝を用いて、電解前に発生した水素ガスの影響を抑えた実験を行う予定である。また、Mo 以外にも水素過電圧の違いに着目した種々の電極材料を用いた電解を行い、電極反応と分離係数との関係も考察する予定である。

4. 「口頭発表リスト」

1. “Study of Hydrogen Isotope Separation Technology by Molten Salt”, Kenji Harada, Yutaro Norikawa, Hisayoshi Matsushima, Toshiyuki Nohira, *The 11th International Symposium of Advanced Energy Science - Beyond the Decade of Zero Emission Energy* – (Poster Presentation), Uji, Japan, 15-16 September, 2020.

2. “危機を乗り切る燃料電池技術の新たな展開，～水素同位体分離技術～”, 松島永佳，第 1 回 FC-Cubic オープンシンポジウム(招待講演), 技術研究組合 FC-Cubic, 2020 年 9 月.

ZE2020B-36

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]，永田 崇[2]，片平正人[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では、既存の高温型技術による代替燃料の製造は、高コストとなることから実用化が難しい。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

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 borelis* の結晶性セルロース分解関連酵素を 1 種類ずつ組換えタンパク質として生産し、低温時の酵素活性を検討することになっていた。これらの酵素はハイブリッド酵素の酵素ドメインユニットとなるものである。しかしながら、酵素活性の検討を実際に行うことができたのは、ハイブリッド酵素カスケードの最も下流にあたるβ-グルコシダーゼ （*sb*BGL） のみでなった。それ以外の酵素 (溶解性多糖モノオキシゲナーゼ LPMO、セロビオヒドラーゼ CBH2 およびセロビオースデヒドロゲナーゼ CDH の触媒ドメインやセルロース結合ドメインなど) は、*Pichia* 酵母による分泌生産の再現性が得られておらず、今後、さらなる生産条件の検討が必要であることがわかった。

そこで本報告書では、sbBGL のクローニングおよび組換えタンパク質のキャラクタリゼーションについて述べることとする。

(1) sbBGL のクローニング

北海道医療大学の国永と北方菌類フォーラムの斎藤らにより単離された北海道型の *S. borealis* OR-2 株を、ポテトデキストロース寒天培地上で 4 ºC、12 日間培養した (図 1)。伸長した菌糸から total RNA を抽出し、さらに逆転写酵素を用いて cDNA ライブラリーを構築した。すでに報告されていたロシア型の *S. borealis* F-4128 株のゲノム配列中で予測されていたβ-グルコシダーゼ遺伝子 ESZ93725 の両末端の PCR プライマーを使って *S. borealis* OR-2 株の cDNA からβ-グルコシダーゼ遺伝子 (*sbBGL*)を PCR 法により増幅した。これを大腸菌用の発現プラスミド pET-GRP-3C-His にクローニングし、独立した 2 クローンの配列解析をおこなったところ、OR-2 の sbBGL の配列は ESZ93725 の一部が欠失しており、さらに 3 個のアミノ酸が置換していた (図 2)。この結果から、F-4128 株のゲノム配列からは予測できなかったオルタナティブスプライシングや、生息地域の違いによるアミノ酸変異が生じている可能性が示唆された。

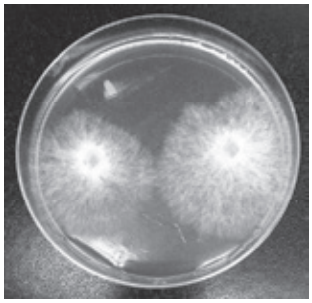


図 1 ポテトデキストロース寒天培地上で増殖した *S. borealis* OR-2 株の菌糸

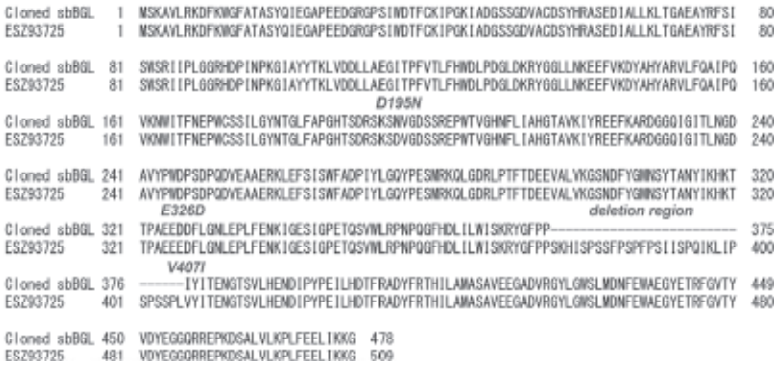
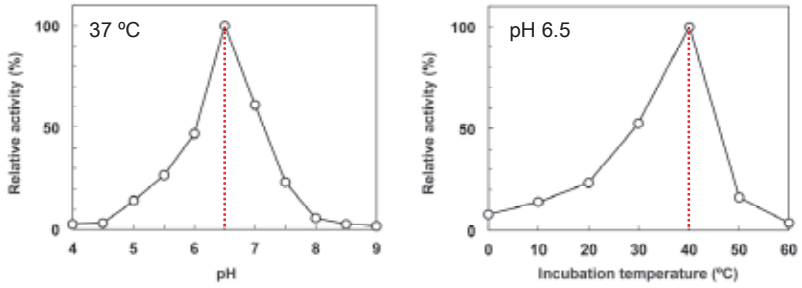


図 2 *S. borealis* OR-2 株のβ-グルコシダーゼ (Cloned sbBGL) と F-4128 株のβ-グルコシダーゼ (ESZ93725) のアミノ酸配列の比較

(2) sbBGL のキャラクタリゼーション

大腸菌で生産した組換え sbBGL の酵素活性について検討した。基質には、*p*-ニトロフェニル-β-D-グルコシド (pNPG) を用い、酵素により切断を受けて遊離する *p*-ニトロフェノールの 400 nm における吸光度を測定し、活性を評価した。まずはじめに、pH が sbBGL の活性に及ぼす影響を調べた。その結果、sbBGL は pH5.0~7.5 で活性を有し、pH 6.5 のときに最大活性を示した (図 3 (A))。次に反応温度の影響を調べたところ、0 ºC でも最大活性の 8%の活性を保持しており、最大活性を示す値 (40 ºC) は、相同性の高い耐熱酵素より 10 ºC ほど低温側へシフトしていることが明らかとなった。(図 3 (B))。



(A) 活性のｐH依存性　　(B) 活性の温度依存性

図 3 sbBGL のキャラクタリゼーション

反応条件:
10 nM sbBGL, 10 mM NPG, 30 min

各測定における最大活性を 100%として、相対活性をプロットした。

さらに sbBGL の基質特異性を調べたところ、sbBGL は (β-1, 3) と (β-1, 4) 結合のいずれのグルコシド結合も切断でき、切断活性の強さは、ラミナリビオース > セロビオース > セロトリオース > ラクトースの順に低下した (表 1)。

以上の結果から、sbBGL は、低温域において、二糖または三糖からグルコースを遊離するための酵素ドメインユニットとして利用できることが確認された。

表 1 sbBGL の基質特異性

Carbohydrate (5 mM)	Linkage of glycosyl group	Relative activity (%)
Cellobiose (Control)	β(1,4)Glc	100.0*
Cellotriose	β(1,4)Glc	24.2
Lactose	β(1,4)Glc	13.0
Laminaribiose	β(1,3)Glc	131.3
Gentiobiose	β(1,6)Glc	0.5
Maltose	α(1,4)Glc	0.0
Sucrose	Fructo α(1,2)Glc	0.2

*The activity on cellobiose was set as 100%

［口頭発表リスト］

(1) 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 15th, 2020, オンライン開催 (ポスター)

(2) 堀内正隆, 国永史朗, 齋藤泉, 片平正人, 永田崇 “好冷菌 Sclerotinia borealis 由来 β-グルコシダーゼのクローニングおよびキャラクタリゼーション” 第 43 回 日本分子生物学会年会, 2020 年 12 月 4 日, オンライン開催 (ポスター)

ZE2020B-37

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]，髙塚由美子[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、雲州ニンジンの根に存在する微生物の網羅的な解析を実施し、病原菌となる可能性のある微生物や有用菌として利用可能な微生物の存在が明らかになった。一方で、病原菌は、雲州ニンジンの種子を通じて、次世代に伝搬している可能性があり、種子の微生物の網羅的な解析も病害防除や安定生産を行うための有用な情報となる。

そこで、本研究では、雲州ニンジンの種子及び根の内生菌の網羅的な解析を行うことにより、病原菌及び有用菌を特定し、生物防除等への応用のための基礎的データの収集を試みた。また、雲州ニンジンから菌を分離し、植物病原菌を抑制する菌の探索を試みた。

2. 実験材料および方法

微生物群集構造解析：雲州ニンジンの種子及び根に存在する細菌及び糸状菌の網羅的な解析のために次世代シークエンサー（NGS）による解析を行った。種子及び 2 年生苗の雲州ニンジンの地下部を採取し、凍結乾燥後に破砕した。破砕サンプルから DNA を抽出した。抽出した DNA はライブリー調製へ供した。ライブラリー調製には 2step tailed PCR 法を用い、糸状菌解析用には ITS 領域のプライマーを、細菌解析用には 16S V4 領域のプライマーを製作して用いた。NGS 解析には MiSeq（Illumina 社）を用い、プライマー配列に一致したリード抽出を行った。系統推定には、Greengene データベースを用い、相同性が 97%以上の閾値で Operational taxonomic unit を作成して比較した。

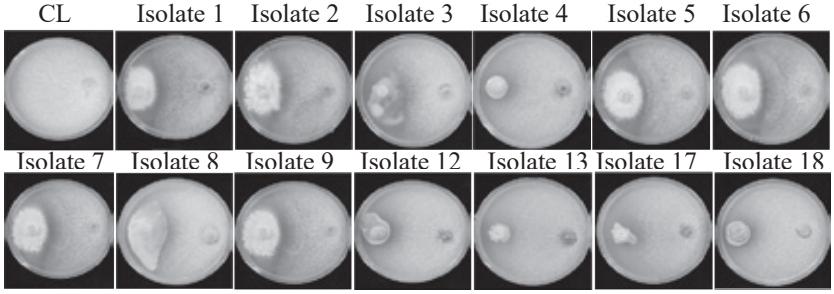
微生物分離と生物検定：雲州ニンジンに存在する微生物を分離し、雲州ニンジンでの発生が報告されている植物病原菌に対する抑制効果を調査した。収穫後の雲州ニンジンを採取し、地下部の表面を除去して、ホモジナイザーで破砕した。破砕後、腐植酸−ビタミン寒天（HVA）培地に塗布した。培養 1 週間後に生育した菌を回収し、ニュートリエント・グルコース寒天（NGA）培地を用いて、単離した。単離後、PC1 液体培地で培養し、グリセロールストック（最終濃度 15%）として、-80℃で実験に使用するまで保存した。生物検定には、*Fusarium solani* を用いた。検定は分離菌と上記の植物病原菌との対峙培養により行い、生育阻止の有無を調査した。

3. 実験結果

次世代シークエンサー（NGS）を用いた雲州ニンジンの種子及び根の微生物群集構造の解析：雲州ニンジンの種子及び根に内生する微生物（糸状菌及び細菌）の群集構造を明らかにするために、NGS による解析を行った。その結果、根では、糸状菌 8 属が検出され、種まで同定された菌は 7 種であった。一方、種子では、糸状菌 14 属が検出され、種まで同定された菌は 10 種であった。その中で、根及び種子の両方で、高い割合で存在する植物病原菌として、雲州ニンジンにチョウセンニンジンフザリウム病を引き起こす*Fusarium solani*や立枯病を引き起こす*Tulasnella*属が含まれていた。これらの結果は、種子に病原菌が存在することで、定植後に根で発病し、収量に影響を及ぼす可能性を示した。

種子			根	
検出された糸状菌	検出割合（%）		検出された糸状菌	検出割合（%）
Tulasnella	33.5		Paraphoma chrysanthemicola	35.6
Mucor circinelloides	18.1		*Exophiala pisciphila*	23.2
Fusarium solani	**13.0**		*Neonectria*	14.0
Chloridium aseptatum	10.8		*Tulasnella*	12.6
Fusarium oxysporum	8.1		*Cladophialophora*	6.4
Phialophora cyclaminis	7.6		***Fusarium solani***	**2.8**
Other	8.8		Other	6.4

雲州ニンジンから分離された微生物による *Fusarium solani* の抑制：雲州ニンジンの根から分離された菌株を用いて、*Fusarium solani* との対峙培養を行った。その結果、*Fusarium solani* の菌糸生育を抑制できる複数の菌株が確認された。また、ITS 領域及び 16SrDNA 領域の解析を行った結果､抑制効果を示した Isolate 1, 2, 5, 6, 7, 及び 9 は、*Talaromyces angelicus* と高い相同性を示した。さらに Isolate 12 及び 18 は、*Streptomyces* 属、Isolate13 及び 17 は *Bacillus* 属と高い相同性を示した。



4. まとめ

本研究により、雲州ニンジンの種子及び根における微生物群衆構造を明らかにでき、種子に植物病原菌が存在することにより、根での発病が誘発される可能性を示した。今後、種子に存在する植物病原菌の除去、生物防除技術の応用範囲の拡大、防除メカニズムの解明により、従来の CO_2 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するとともに、国連の掲げる持続可能な開発目標（SDG s）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（ZE2020B-37）の支援を受けて遂行した。ここに深く感謝の意を表する

［口頭発表リスト］

Makoto Ueno, Yuri Gondo, Shingo Matsumoto, Tomijiro Hara, Yumiko Takatsuka, “Developmental research on microbial community structure analysis and biopest applications in medicinal plant cultivation”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Beyond the Decade of Zero Emission Energy ~ 2020 年 9 月 3 日, 京都大学, ポスター

ZE2020B-38

Study of the suitability of different types of battery for rural electrification and its impact to the quality of life of the communities

Nasrudin Abd Rahim [1], Hang Seng Che[1], ChiaKwang Tan[1], Seyedarman Ashabi[1], Hideaki Ohgaki[2]

[1] UMPEDAC, University of Malaya, Malaysia
[2] Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan

1. Introduction

The initial project was to study the suitability of different types of battery for rural electrification and its impact to the quality of life of the communities. The project involves the procurement and installation of lead crystal battery to replace the conventional lead acid batteries used for solar home systems (SHS) in rural village located in Sarawak, Malaysia. However, due to the COVID19 pandemic, the traveling to the rural village was postponed. The procurement of lead crystal battery was also delayed resulted in overall delay of the project. In light to the limitations due to COVID19, the project team has restructured the project to focus on analytical and simulation study of battery energy storage system (BESS) for building grid support.

2. Problem Statement

The control of building integrated battery energy storage systems (BI-BESS) is well established in the literature and has been applied in actual buildings. However, the key challenge for an economically feasible BI-BESS project lies on the correct sizing of the BESS. Table 1 shows the four main groups of parameters needed for sizing of BI-BESS. The typical peak shaving and load shifting operation can be illustrated as in Fig. 1. To size the BI-BESS, peak shaving threshold $P_{threshold}$ (which gives the peak shaving power ΔP) needs to be decided, which will then decides the peak shaving energy ΔE depending on the shape of the load profile. Sizing of BESS needs to be correlated with the load profile and the tariff structure of the building which differs from case to case. Hence, many researchers resorted to optimization approach to size the BESS. While these methods are useful, the solution is unique to each building and conclusions cannot be easily extended to the other buildings.

In this project, an analytical method is developed to allow the quick evaluation of the economic feasibility of BI-BESS projects.

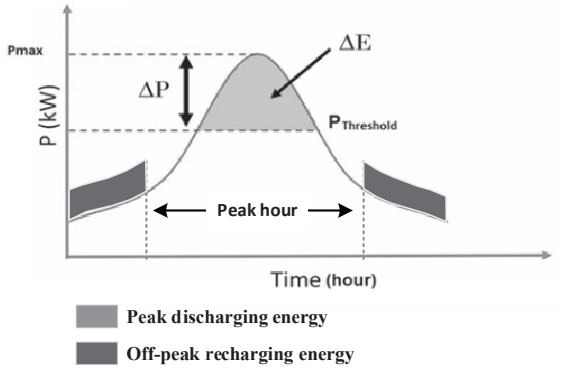


Fig. 1: Peak Shaving and Load Shifting by BI-BESS.

3. Proposed Analytical Method

In this project, a new variable BESS time constant is defined as the ratio of peak shaving energy to peak shaving power, i.e. $\beta = \frac{\Delta E}{\Delta P}$. This allows the sizing relation based on ΔP and ΔE to be rewritten as purely a function of ΔP. To evaluate the economic feasibility of the BI-BESS project, the benefit-to-cost ratio (BCR) is used. BCR is calculated as the ratio of the total revenue generated by the BI-BESS project (electricity saving from peak-shaving and load shifting) to the total cost of procuring, installing and operating the system over the project lifetime.

Table 1: Important Parameters for Sizing BI-BESS

No	Group of Parameters	Details
1	BESS Parameters	Depth of discharge (DOD), discharge rate (D_{rate}), round-trip efficiency (RTE), cycle-life (L_{cycle})
2	BESS Costs	Battery cost, Converter cost,
3	Tariff Structure	Maximum demand charges (MD), peak kWh rate (r_{peak}), off-peak kWh rate ($r_{offpeak}$)
4	Load Profile	Building specific data

For analyzing the feasibility of the BI-BESS, it is proposed to split the analysis into two graphs: A "BCR-β" graph (Fig. 2) specific to the technology and location, and another "ΔP-β" graph (Fig. 3) specific to the building.

From the analysis, the BCR- β graph will have an optimal β value where the BCR is maximized. The β_{opt} is a function of battery technology (DOD/Drate) and independent of tariff or BESS cost. By checking the BCR_{max} value, the potential of the BI-BESS can be quickly determined.

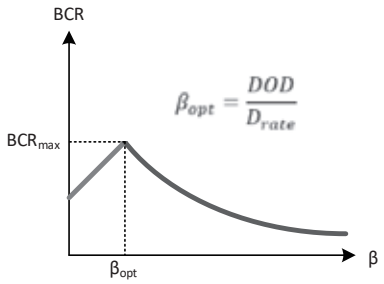


Fig. 2: Characteristic of BCR-β graph.

4. Scenario Analysis for Malaysia Case

The proposed analytical method is applied for the case of Malaysia, using Commercial (C2) Tariff and Industrial (E2) Tariff. The resulted BCR-β curves are shown in Fig. 4(a). Results showed that the BI-BESS is not feasible for E2 (BCR_{max} is less than 1) and only marginally profitable for C2 tariff. Reducing battery kWh price by 50% will improve BCR_{max} to around 1.7. Improving battery parameter (such as increasing D_{rate} to 1.0C) will increase the BCR. However, the range of β for BCR>1 will also reduce.

Subsequently, the ΔP-β curve is plotted for a commercial building in Malaysia. For this purpose, the load profile for the research office, Wisma R&D UM, at University Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia is used. The results in Fig. 5 shows that the load profile and the corresponding ΔP-β curve. From the optimal β, the peak shaving power should be selected to be around 45 kW.

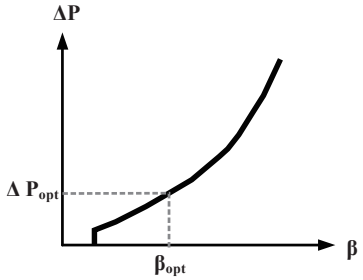


Fig. 3: Characteristics of ΔP-β graph

5. Conclusion and Future work

In this project, an analytical method is proposed to evaluate the economic feasibility of BI-BESS using a new concept of β= ΔE/ΔP. In the proposed method, evaluation is done using two graphs, a BCR-β graph that evaluates the economic feasibility of BI-BESS project purely based on battery technology and tariff structure, and a ΔP-β curve that is specific to the building. Analysis on C2 and E2 tariff in Malaysia showed that BI-BESS is still not feasible due to the high battery cost. As the battery price continue to drop and battery performance increases, the BI-BESS project will be more feasible.

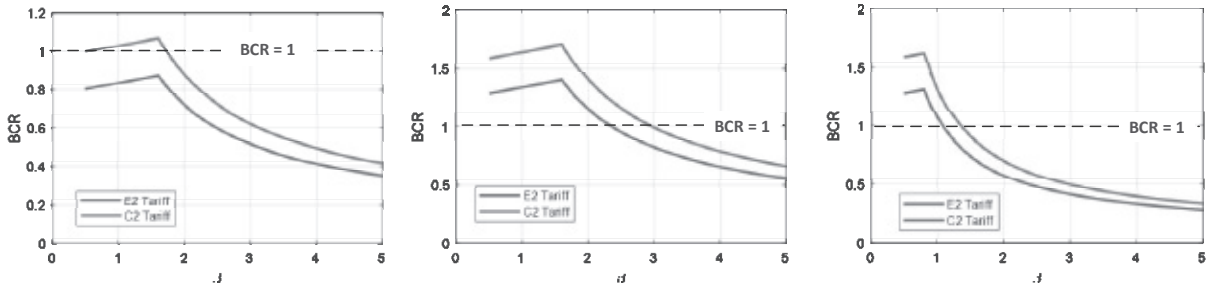


Fig. 4: BCR-β graph for C2 and E2 Tariffs with (a) default scenario (b) 50% reduced BESS cost (c) increased D_{rate} = 1.0C

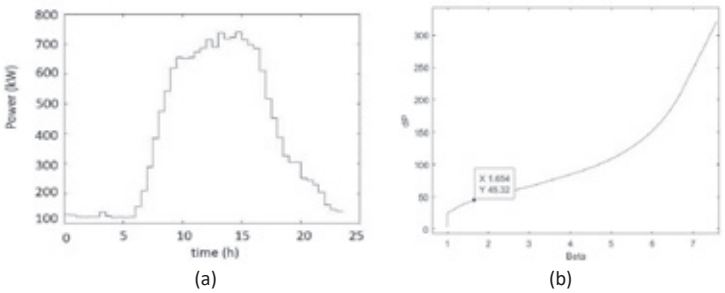


Fig. 5: (a) Load profile from Wisma R&D UM (b) ΔP-β curve

The project team is also in the midst of performing laboratory tests for the original topic "Study of the suitability of different types of battery for rural electrification and its impact to the quality of life of the communities". The lead crystal batteries are being procured and a customized charging-discharging controller is being fabricated. The controller will emulate the operation of the battery in rural village SHS, to simulate the performance of the battery. Results will be reported in near future.

6. Lists of papers and oral presentations

The team is in the midst of performing additional simulation studies. A journal/conference paper will be submitted to report the findings in the project in the near future.

ZE2020B-39

中赤外領域における半導体表面電子ホールプラズマに関する研究

川瀬啓悟[1]，羽島良一[1]，全 炳俊[2]

[1]量子科学技術研究開発機構東海量子ビーム応用研究センター
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

本研究は、種々の半導体表面における近赤外レーザー誘起表面電子ホールプラズマの特性を中赤外領域において詳細に研究することを目的とする。近赤外レーザー誘起表面電子ホールプラズマの励起寿命は半導体の種類に依存するが、数ナノ秒から数百ナノ秒程度と考えられる。こういったナノ秒領域の過渡現象をシングルショット測定するためには、ナノ秒程度の時間分解能を有する高速な検出器を使用する必要がある。近赤外や可視光領域では、検出器の感度が高いため、高感度且つ高速な検出器が比較的容易に手に入るが、中赤外領域では、検出器の感度が低く、高感度且つ高速な検出器が存在しない。このため、熱型の光源と回折格子分光器を組み合わせた波長可変光源では、上記のような高速現象を捉えるには強度が不足している。KU-FEL のような共振器型の中赤外自由電子レーザーは幅広い波長域で波長可変であると共に、数マイクロ秒の間、数ナノ秒間隔で数ピコ秒の時間幅を持つパルス列を発振する特性を有する。この数マイクロ秒のパルス列をマクロパルスと呼ぶ。単色性および強度が高く、比較的感度の低い高速な中赤外検出器を用いてそのパルス形状の変化が測定可能である事から、上記のような高速過渡現象をシングルショット測定可能である。KU-FEL は 3.4～26μm で発振可能な国内最高性能を有する共振器方中赤外自由電子レーザーであり、中赤外における幅広い波長域で近赤外レーザー誘起表面電子ホールプラズマの特性測定に利用できる。本研究で期待される成果は、半導体表面プラズマの動特性を明らかすることで、半導体プラズマミラーによる効率的な中赤外パルスの取り出しや光パルス制御など、中赤外光パルスの高強度化や利用の効率化を拓くものである。本研究はゼロエミッションエネルギーに関連する光エネルギー生成の効率向上につながる研究である。

2. 方法

実験には KU-FEL および KU-FEL 施設に既設のナノ秒およびピコ秒 Nd:YAG レーザーを用いた。半導体ウェハ（シリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素等）に Nd:YAG レーザーを照射することで、試料表面に電子ホールプラズマを励起する。試料に対し、KU-FEL から供給される直線(P)偏光した中赤外短パルス列をブリュースター角にて入射する。この際、試料表面に電子ホールプラズマが励起されていない場合、反射率はゼロとなる。試料表面に電子ホールプラズマが誘起されると、このプラズマが中赤外光を反射する。中赤外光の反射率は中赤外光の波長およびプラズマの密度に依存する。プラズマ密度が入射中赤外波長に対応する臨界密度よりも高い場合は中赤外光を反射し、それよりも低い場合は中赤外を吸収する。さらに密度が低くなると、標準状態の透過率に戻る。このため、反射率と透過率を時間分解測定することで、レーザー励起表面プラズマ密度の動特性を詳細に研究する。

今年度の実験では、波長 13 ミクロンの中赤外 FEL パルスに対して、ナノ秒 Q スイッチ Nd:YAG レーザーで励起した半導体表面プラズマからの反射光強度および透過光強度の変化を観測する実験を実施した。検出器としては比較的応答速度の速い焦電検出器を用い、Nd:YAG レーザーの照射タイミングを変化させながら、マクロパルスの形状の変化を計測した。今回の実験では特にゲルマニウムに対する中赤外光の反射応答とゲルマニウムおよびガリウムヒ素に対する透過光応答について詳細に測定した。

3. 結果

今回の実験では、ゲルマニウムのみ反射光を優位に観測できた。また、透過光計測においてはガリ

ウムヒ素とゲルマニウムでマクロパルス内での透過光強度の回復について有意な差を観測できた。現在、計測データの詳細な解析を実施中であり、今後、結果がまとまり次第報告する。

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］
　無し
［受賞、プレス発表等］
　無し
［口頭発表リスト］
　無し

ZE2020B-40

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)バウヒュッテ
[2]京都大学大学院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

周辺プラズマ揺動は磁場閉じ込めプラズマの閉じ込め性能に大きく影響している。この揺動の計測には静電プローブ、磁気プローブ、マイクロ波反射計などがある。報告者は高速カメラを用いて揺動計測をヘリオトロン J において 10 年以上続けている。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 次元位置情報を得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(4 × 4mm)を使用して、コイルから離している。対象とするプラズマは High Intense Gas Puff 実験（HIGP）を行った放電とした。その理由は、トロイダル電流が比較的小さく、ガスパフの最中は明るいプラズマで揺動観測が容易だからである。撮影スピードは 100,000FPS、解像度は 256×224pixel であった。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 0～90°である。

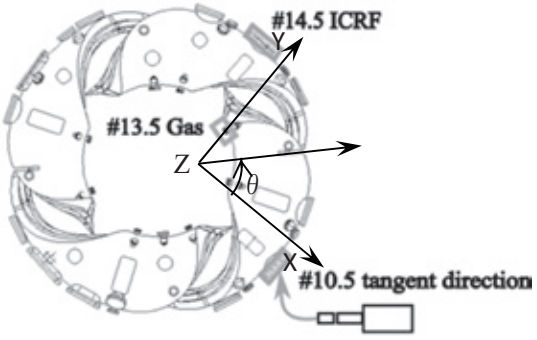


図 1　ヘリオトロン J での高速カメラの配置
高速カメラは＃10.5 ポートに設置されている。図中の座標系は、磁場計算の Nakasuga code で使用される.

3.　解析手法

昨年度に報告したので簡単に記す。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）。この磁場を Nakasuga コードを用いて計算する。次に、得られた 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、磁力線の座標が得られる。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人間の目によるものであるため、定量的な誤差も人間の目でなされる（昨年度報告）。この合致判断については、将来、最小二乗法を使った判定基準や AI の活用が考えられる。

4. 結果と考察

本年度は昨年度に続き、HIGP（High Intensive Gas Puff）実験の解析を行い、固定条件のショットの解析をすべて行った［＃56696-56706］。代表的な解析結果を図 2 以降に示す。

今回、分かったことは、昨年度同様のフィラメント状揺動の動き（図中で右回りと左回り）がフィラメントの見える時間帯ですべてのショットで確認できた。回転方向を決める要素はカメラの画像か

らでは分からないが、揺動解析の時間帯は強いガスパフ（HIGP、230－240ms）で、ガスとプラズマとの相互作用による光の放射を観測していることから、プラズマ周辺外部の中性ガス密度、ガス-プラズマ相互作用、ガスの電離によるプラズマの電子密度とその勾配、同じく、電子温度とその勾配などが理由として考えられる。ガスパフによる密度、温度とその勾配の変化は径電場に影響を与える可能性もある。回転方向を決める要素を判明するためには、プローブ（静電、磁場）計測や周辺部の電子温度・密度の計測を同時に行い、周辺プラズマパラメータを定量的に把握する必要がある。ハードウェアとして、今後、システマティックな周辺プラズマ計測を確立する必要がある。

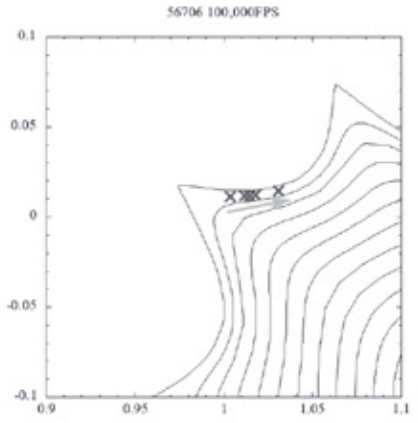


図 2　＃13.5 断面でのフィラメント状揺動の位置
図中実線が磁気面で、x が揺動の位置で、左端から 242.06～242.08、242.12、242.18ms の時間である. 薄い矢印は時間進展を表す。回転方向が図で左回りである。

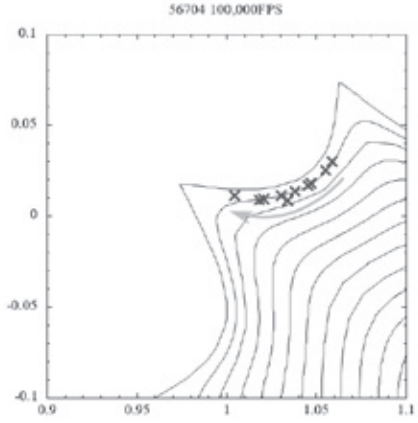


図 3 ＃13.5 断面でのフィラメント状揺動の位置
図 2 と同様。揺動の位置 x は、右端から 242.2ms～242.38ms で 0.02ms 毎にプロットしている。回転方向が図で右回りであり、図 2 から反転している。

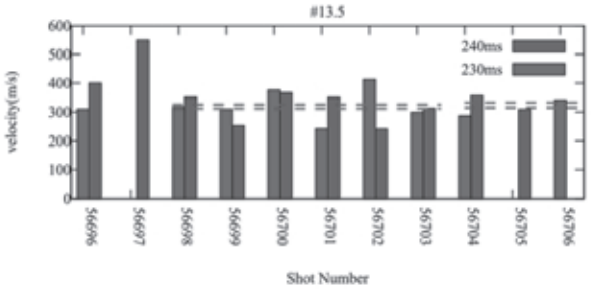


図 4　フィラメント状揺動の見かけの速度
230ms の棒グラフは右回転、240ms のは左回転を示す。凡そ、300m/s 程度の早さである。

5.　結言と今後の課題

HIGP（2016 年）の一連のショットすべての解析を終えた。その結果、昨年度報告したフィラメント状揺動の挙動が確認された。さらに、揺動の回転速度の分布を得ることができ、揺動挙動について詳細なデータを得た。これにより、本解析手法の有効性が確認された。

今後、従来の多くのデータから解析可能と思われるデータを順次解析するとともに、プログラムによる判断の高速化、トロイダル電流の真空磁場への影響を磁場計算に取り入れるなどで、解析可能な実験範囲を広げていく。また、将来的には AI などを取り入れて、より定量的な位置判定を行うソフトを開発していく予定である。

6.　「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

本年度は高速カメラを設置している＃10.5 ポートに大幅な改良があり、研究進展が予定より遅れた。そのため、発表等は特に無い。次年度にはエネルギー科学研究科の学生がプラズマ核融合学会に発表予定である。

ZE2020B-41

Enhancement of High Temperature Mechanical Properties on the ODS Ferritic Steels for Next generation Nuclear and Thermal Power Systems

Sanghoon Noh[1], Kiyohiro Yabuuchi[2]

[1]Pukyong National University
[2]Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

The core structural materials for advanced nuclear systems are considered to operate under extreme environments with high temperatures and neutron irradiation dose rates. In these days, furthermore, heat-resistant structural materials have been issued for high temperature service applications in thermal power systems to reduce the huge carbon dioxide emission. Oxide dispersion strengthening (ODS) is one of the most promising ways to improve the mechanical property at elevated temperatures in many alloy systems. This is mainly attributed to uniformly distributed nano-oxide particles with a high density, which is extremely stable at the high temperature and acts as effective obstacles when the dislocations are moving. In this study, ferritic steels were fabricated by identical manufacturing processes including mechanical alloying, hot isostatic pressing and hot rolling processes. The grain morphology, precipitate distribution, and creep resistance were characterized and compared between two steels.

2. Experimental procedure

The nominal composition of ferritic steel used in this study was Fe(bal.)-10Cr-2W-0.6Mn-0.3Ti-0.2V -0.35Y_2O_3 in weight ratio. The ODS ferritic steel were fabricated by mechanical alloying and hot isostactic pressing (HIP) and hot rolling processes. Metallic raw powders and Y_2O_3 powder were mechanically alloyed by a high energy horizontal ball-mill apparatus, Simoloyer CM-20. Mechanical alloying atmospheres are thoroughly controlled in ultra-high purity argon (99.9999%) gas. The MA was performed at an impeller rotation speed of 240 rpm for 40h with a ball-to-powder weight ratio of 10:1. MA powders were then sieved and charged in a stainless steel capsule. Sealed capsules were then degassed at 400 °C below 5×10^{-4} torr for 3h. The HIP was carried out at 1150 °C for 3h at a heating rate of 5 °C/min and following furnace cooling. Hot rolling at 1150 °C was done in a fixed rolling direction for a plate shape with 70% of a total reduction rate. After the hot rolling processes, heat treatments with a normalizing at 1100 °C for 60min and a tempering at 655 °C for 60min were subsequently carried out. To compare the microstructures and mechanical properties, an Gr.92, F/M steel was also fabricated with same manufacturing processes. The grain morphology was observed by FE-TEM with thin foil specimens. To evaluate the mechanical property, creep rupture tests were carried out. Specimens for mechanical property evaluations were taken out by the electro-discharge machining in the rolling direction. Creep rupture tests were carried out under a stress range of 120-350MPa at 650 °C in air.

3. Result and discussion

TEM micrographs of the grain morphology on ODS ferritic steels are presented in Fig. 1. The microstructure of the ODS ferritic steel consisted of fine equiaxed ferritic grains. It is considered that the ferrite grains are untransformed structure into gamma phase when the temperature is increased to 1150 °C during the HIP process. Bright field TEM micrographs showing precipitates of ODS ferritic steels were shown in Fig 2. Extremely fine oxide particles were homogeneously distributed on the matrix and grain boundaries. Chemical analysis by the TEM-EDS revealed that fine oxide particles were mainly consisted of Y, Ti, O and these were identified as $Y_2Ti_2O_7$ and Y_2TiO_5 complex oxides. As a result, a grain refinement in the ODS ferritic steel occurred during the hot consolidation process, which is attributed to grain growth and grain boundary migration suppression by uniformly distributed nano-oxide particle and this is called as ‘pinning effect’.

Creep rupture tests of the F/M steel and ODS steels were performed at 650 °C under various loads between 120 and 350MPa. The test results were plotted on log-log scale as shown in Fig 3. The creep strength of the ODS ferritic steels is more superior than that of the F/M steel. The creep resistance of ODS steels overwhelmed that of

F/M steels. As shown in microstructural observations, nano-scaled oxide particles consisted of Ti and Y_2O_3 in the ODS steel generated a homogenous distribution as well as fine diameters. These microstructural features lead to excellent creep rupture strength at an elevated temperature.

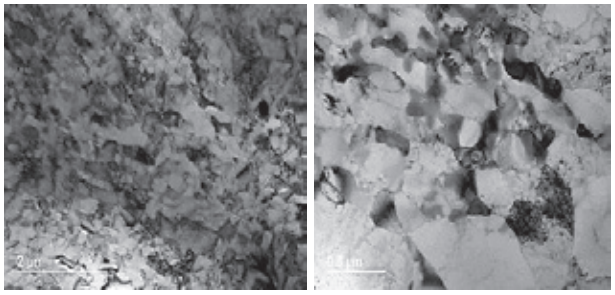


Fig. 1. Microstructures of 10Cr-2W ODS ferritic steel

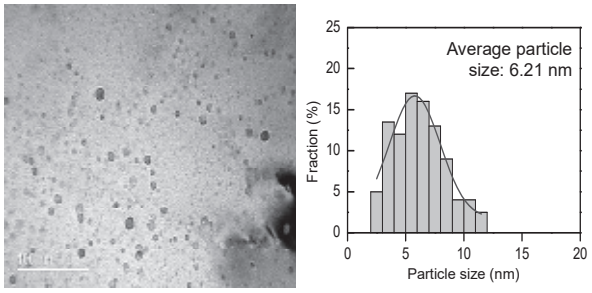


Fig. 2. Oxide particles in a micro-grain of 10Cr-2W ODS ferritic steel

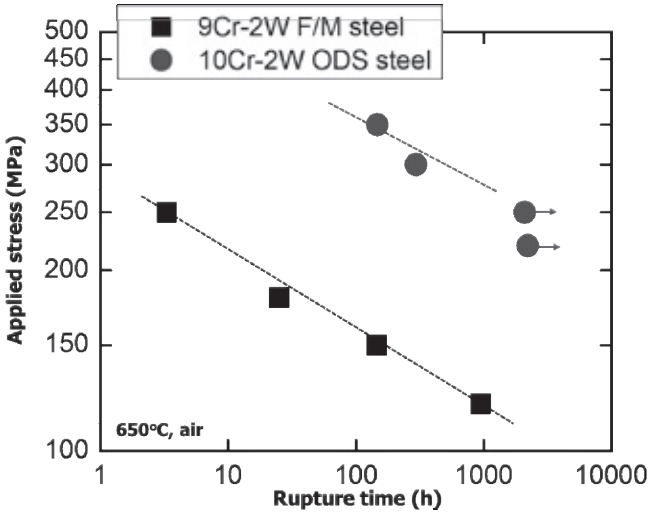


Fig. 3. Results on creep rupture tests of F/M and 10Cr-2W ODS ferritic steels at 650 °C

4. Summary

The F/M steel and 10Cr-2W ODS ferritic steel were identically fabricated by the MA and HIP processes to evaluate the differences on the microstructures and mechanical properties. Microstructure of the ODS ferritic steel showed a typical equiaxed ferritic grains. The grain refinement was occurred in the ODS ferritic steel owing to uniform distribution of nano-sized complex oxide particles. This led that creep resistance of the ODS ferritic steel was more superior than those of the F/M steel at an elevated temperature. It is considered that nano-oxide particle in the ODS ferritic steel plays an important role for nucleation site and suppress the grain growth during hot consolidation process.

ZE2020B-42

熱変換用 BN/CNTs 放熱シートの研究・開発 II

下田一哉[1]，吉原裕美[1]，檜木達也[2]

[1]国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

近年電気自動車（EV）やプラグインハイブリッド（PHV）自動車等に搭載する電子部品（モーターやバッテリー等）の性能を高めるため、部材の放熱効率を高める技術が求められており、放熱材料としてナノフィラーの高充填化がキーテクノロジーとして注目されている。昨年度までに高充填フィラーとして高硬度・高熱伝導かつ絶縁性を示す窒化ホウ素（BN）のナノ粒子を京都大学エネルギー理工学研究所が開発した強力なせん断力と超音波による分散技術（特許第 6076459 号）で高濃度・高分散可能であることを確認し、本年度では他のナノ素材としてカーボンナノチューブ(CMNTs)との複合化によるスラリー特性への影響及び放熱材料としての熱伝導度効果を調べた。

2. 実験手順

図 1 に示すように六方晶 BN ナノ粉末（(株) MARUKA 社製、AP-170S）と CNTs（ＡＮＰ社製）を原料として強力なせん断力と超音波による分散技術でスラリー化を行った。作製したスラリーは、粘度と電気伝導度を測定した。又、作製したスラリーから放熱特性としての熱伝導率の効果を熱伝導率測定機（NETSCH 社製、LFA467）で調べた。

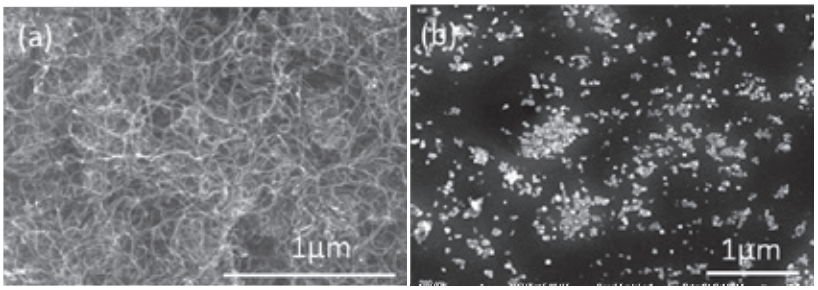


図 1　用いたナノ素材：(a)カーボンナノチューブ(CNTs)、(b)BN ナノ粉末

3. 結果と考察

図 2 には分散処理装置を用いて製造した 5wt%CNTs 単独スラリー及び 5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)スラリーの粘度測定結果を示す。参考として BN ナノ粉末を用いた BN 固形分濃度の違いによるスラリー粘度測定結果も載せた。CNTs 単独スラリーは、同固形分濃度条件では、BN ナノ粉末を用いたスラリーよりも高粘度であり、分散処理を行うことが困難であり、5wt%程度まで下げることで可能となることが分かった。また、BN ナノ粉末を添加することで若干粘度は低減することができ、十分な分散性を達成可能であることが分かった。5wt%CNTs 単独スラリーでは電気伝導度が約 125S/m であったが、5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)スラリーでは約 50 S/m であり、BN の極微量添加で電気的特性を大きく変化させることが可能であることが分かった。製造後 48 時間の粘度試験においては、5wt%CNTs 単独スラリー及び 5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)スラリーともほとんど変化がなく、優れた分散性を維持しており、他のナノ素材でも本研究開発した分散処理装置やプロセスは効果的であることが分かった。

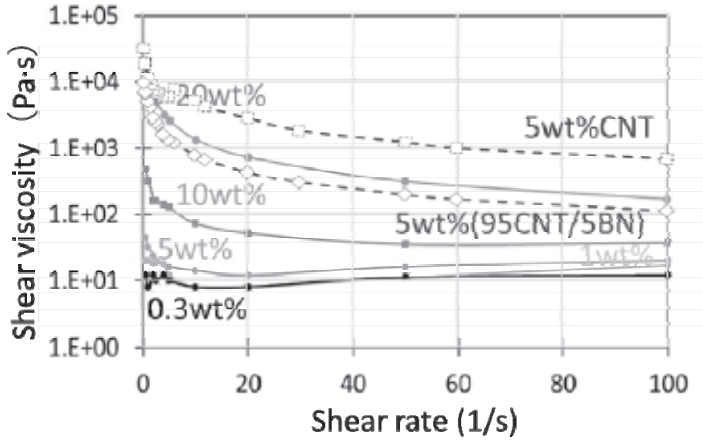


図２　5wt%CNTs 単独スラリー及び 5wt%BN/CNTs 混合(95CNTs/5BN)
スラリーの粘度測定結果

図３には、20wt%BN 固形分濃度となるように強力なせん断力と超音波による分散技術でスラリー化を行い、既存のマイクロレベルの粒子（Al2O3-M、BN-M）と混合したスラリーを用いてシート化し乾燥したものをペレット形状化することで放熱特性としての熱伝導度測定した結果を示す。マイクロレベルの Al2O3 粒子（Al2O3-M）や BN 粒子（BN-M）単独では高熱伝導化が難しかったが、本研究で開発した BN ナノ粒子や BN/CNTs を添加することで大幅に放熱特性としての熱伝導率が向上していることが分かる。これは、本研究で用いた強力なせん断力と超音波による分散技術により、マイクロレベルの粒子間の隙間に BN の持つ優れた熱伝導特性のナノ粒子が高分散され充填したため、又 CNTs によるナノ粒子間の橋渡し的な役割が果たされたためだと考えられる。今後、今後、室温から数百度程度の高温領域での熱伝導率挙動を調査することで実環境時の効果と組織観察を通したメカニズム解明を行う予定である。

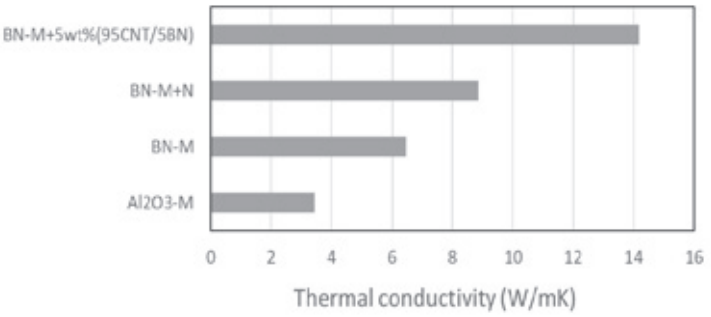


図３　ペレット形状化した試料の熱伝導率測定結果

4. 論文発表リスト

・**K. Shimoda**, H. Yoshihara, T. Hinoki, “R&D of BN/CNTs Heat Dissipation Sheets as Heat Transfer　II,” The 11th International Symposium of Advanced Energy Science (web)

ZE2020B-43

マイクロ波照射によるシリカ—ポリオレフィン界面の酸素欠陥導入とナノカーボンの複合化及びリチウム挙動の解明

（炭素複合化酸化錫の充放電時のリチウム挙動解明）

高山定次[1]，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

現在のリチウムイオン電池の負電極は、主に炭素が使われている。本来、炭素よりも錫やシリコンの方が性能は向上するが、充放電時に電極物質にリチウムイオンが脱・挿入され、電極材料の結晶構造の歪や体積変化を起こす。たとえば、錫がリチウムと合金化すると 4 倍以上に体積が膨張する。そのため、この体積膨張による内部圧力で電極材料の結晶破壊が起こり電気容量が減少する。さらに充放電時には電極に電流が流れるので、構造破壊で電気伝導率が減少すると電極自身の電気抵抗でジュール発熱する。電極が高温になると電極材料、導電助剤、基材を結びつける結着材の結着能力が低下し、電極構造の破壊をより加速する負のスパイラルに陥る。

上記の課題を解決する方法として、3 次元的な多孔構造や活性物質の間にナノ炭素を分散させて体積膨張を緩和させる方法が提案されている。これらの手法は、複雑なプロセスを経由する必要があり、実用化に至っていない。そこで、我々は機械的エネルギーによるメカノケミカル反応と電磁界のエネルギーであるマイクロ波のハイブリットプロセスを提案している。

錫はリチウムイオン電池の負極材料として期待されているが、融点が 230℃と低くそのままでは利用できない。そのため、融点が高い酸化錫で検討され、リチウムと反応させるためにより多くの酸素欠損を生成させ、かつ電気伝導を高める課題が指摘されている。そこで、透明導電膜として知られるオキシフッ化錫を合成し、かつ炭素と複合化することで電気伝導率を向上させるとともに、電極反応による体積膨張を緩和させる気孔率制御を試みている。本共同研究では、充・放電時のリチウムイオンの挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法について

半導体特性を示す酸化錫に有機絶縁物質であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を混合し、メカノケミカル処理した試料を作成した。このポリマーが熱分解・炭化すると、残留ポリマーの位置に微空間が残ることが期待できる。この混合試料をマイクロ波で炭化処理し、ラマン測定と透過型顕微鏡（TEM）で観察した。

今回、LiCl-KCl 共晶溶融塩を 500℃に加熱して溶融させ、作成した試料を Ni 板を用いて保持し、これを作用極として通電する実験を行った。

3. 実験結果と考察について

図 1 にマイクロ波加熱で炭化処理した試料のラマン測定の結果を示す。試料のラマン測定では G バンドと D バンドと言われる二つのポークが観察され、炭化されたことが確認された。また、図 2 に TEM 観察の結果を示す。ポリマーが一度溶融するので酸化錫の周りを囲むように炭化していた。

図 3 に、通電実験の結果を示す。リチウムの充電時には、Li 保持のサイト、もしくは化学形態に 2 種類ある可能性があることが示唆された。また、放電時には、通電もしくは高温保持（500℃）により、構造が変化したとみられる。参照電位(Li 析出した Ni 電極）が不安定になっていたため、X 軸の絶対値に不確定性があり、さらなる検証が必要である。

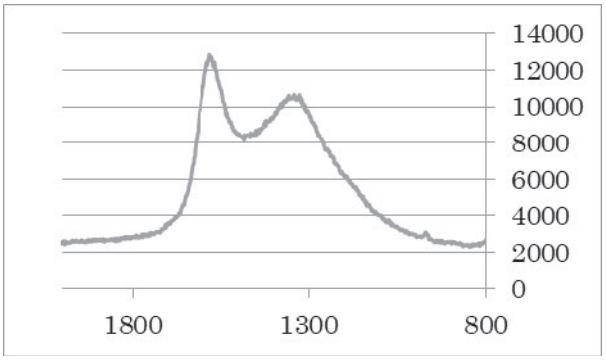


図 1　マイクロ波炭化処理した試料のラマン測定結果

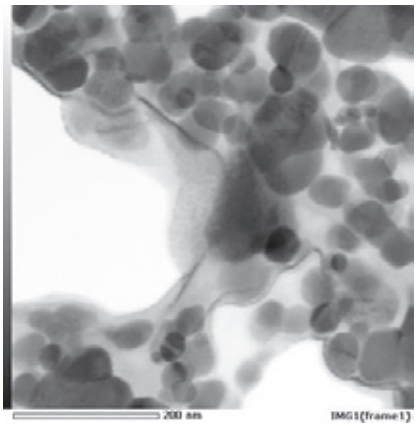


図 2　マイクロ波炭化処理した試料の TEM 観察結果

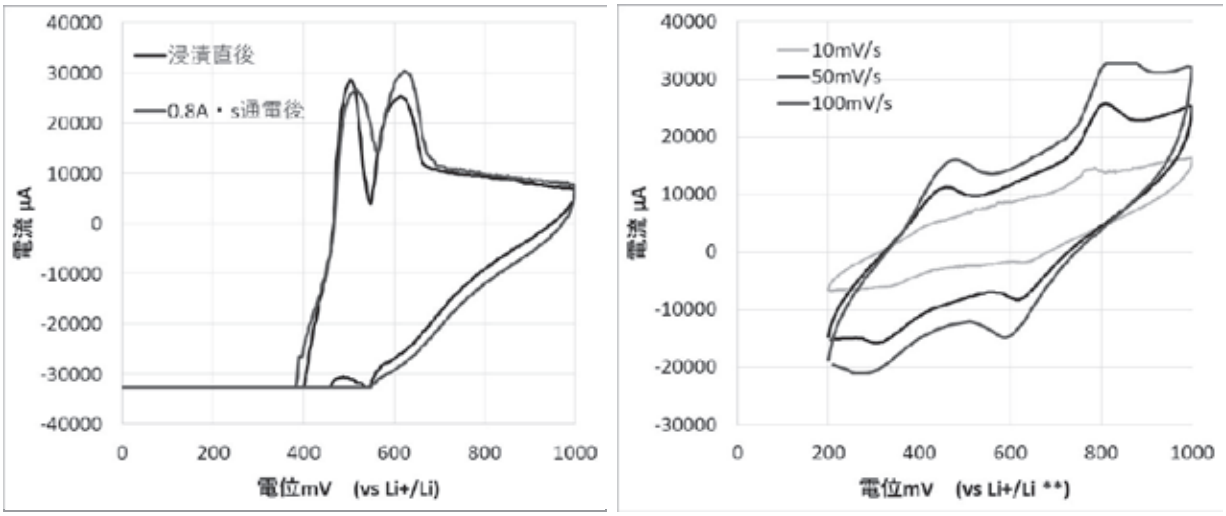


図 3　マイクロ波加熱により炭化処理した試料の充電時の通電実験結果（左図）、放電時の通電実験結果（右図）

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、八木重郎、「マイクロ波照射によるシリカ―ポリオレフィン界面の酸素欠陥導入とナノカーボンの複合化及びリチウム挙動の解明」、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 日、オンライン（ポスター）

先進ヘリカル配位における
中性粒子ビーム加熱プラズマの輸送解析

吉川正志[1]，小林進二[2]，中嶋洋輔[1]，小波蔵純子[1]，飯島貴朗[1]，有泉佑哉[1]，竹田陽平[1]，
岡田浩之[2]，大島慎介[2]，村田駿介[3]，涌憲一郎[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
[3]京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 本研究の目的

先進ヘリカル配位最適化研究は、近年のドイツ・Wendelstein7-X 装置の本格稼働、中国・西南交通大学における新装置(CFQS)の設計活動の開始、米国・Wisconsin 大学における新装置の計画等、世界的に見て非常に活発である。特に磁場配位の最適化にはどういった要素が必要かを調べることが重要である。本研究課題ではヘリオトロン装置において主加熱として利用されている中性粒子ビーム入射装置(NBI)を用いたプラズマを対象として輸送を解析し、加えて磁場配位に対する依存性を調べることで、配位と輸送の関係について明らかにすることを目的とする。

2. 方法・結果

本研究ではヘリオトロン装置を対象とした実験・解析を行う。この装置には２機の接線 NBI が設置されており、24-30keV のエネルギーを持つ軽水素の中性粒子ビームを入射することができる(図 1 参照)。ヘリオトロン J の磁場構造はトロイダル方向に 4 周期の周期性を持っており、トロイダル磁場強度の変動（バンピネス:ε_b）を積極的に変える事でバンピネスが輸送に与える影響を調べることができる。

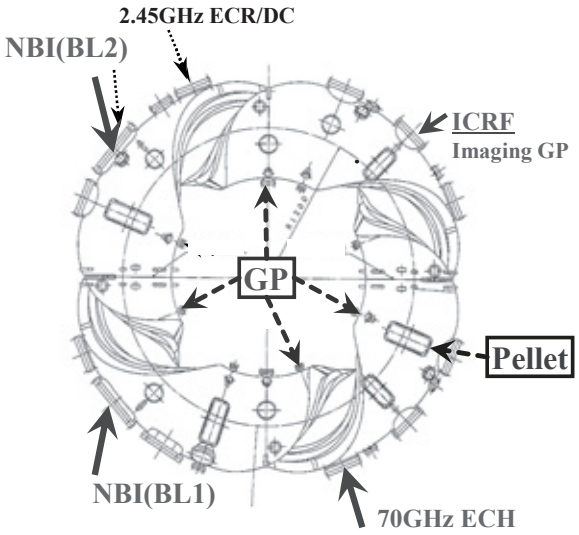


図 1.　ヘリオトロン装置の概略図、BL1, BL2 と 2 機の NBI が備えられており、24-30keV の高速中性粒子を入射しプラズマを加熱する。

バンピネス強度を変えた 3 配位において NBI を入射し､そのパワーをスキャンした実験を行った[1]。図 2 にイオン温度の NBI 吸収パワー（P_{abs}）依存性を示す。バンピネスを標準配位（medium ε_b）より高くした配位（High ε_b）ではイオン温度が高くなった。一方で、より低くした配位（Low ε_b）ではイオン温度が低くなる結果が得られた。従ってバンピネスとともにイオンの輸送が改善していることが予想される。これらの実験では電子密度は 2×10^{19} m^{-3} で固定した。また電子温度・イオン温度比は 2 程度であるため、新古典輸送で重要となるプラズ

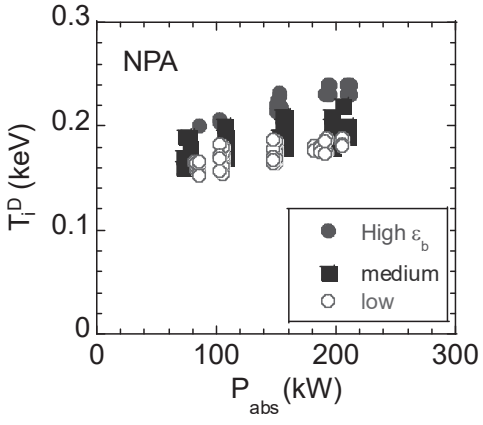


図 2.　3 つのバンピネスの配位におけるイオン温度の NBI 吸収パワーP_{abs}依存性

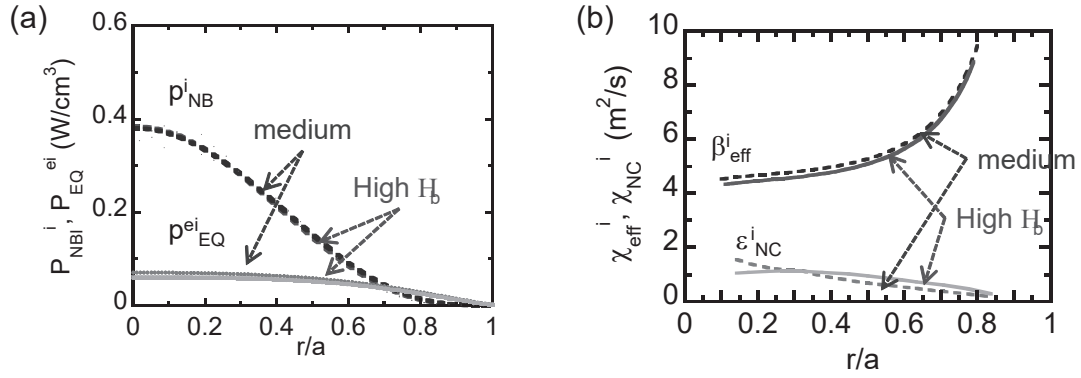


図 3. (a)HIGP および(b)ペレット入射実験において得られた電子密度・電子温度分布。

マの衝突周波数はプラトー領域にあると考えられる。

イオンの実効熱輸送係数χ^i_{eff}は以下の式で表すことができる。

$$\chi^i_{eff}(r_{eff}) = \frac{{}^1/_{r_{eff}} \int_0^{reff} (p^i_{NB} + p^{ei}_{EQ}) r' dr'}{-n_i \, {}^{\partial T_i}/_{\partial r_{eff}}} \qquad (1)$$

ここで、p^i_{NB}、p^{ie}_{EQ}、n_i、T_i、r_{eff}はそれぞれイオンへの吸収パワー、電子からイオンへのエネルギー等分配、イオン密度、イオン温度および実効半径である。解析対象は High ε_bおよび medium ε_b配位を選んだ。図 2(a)にイオンへの吸収パワーとエネルギー等分配の径方向分布を示す。両配位とも吸収パワーにほとんど差は無いが、エネルギー等分配はイオンと電子との温度差が High ε_b配位で小さいため、わずかだけ少ない。一方で、実効熱拡散係数はわずかながら High ε_b配位が小さく、熱輸が改善されていると考えられる。新古典輸送理論から評価される熱拡散係数χ^i_{NC}は実験的に得られた実効熱拡散係数χ^i_{eff}の 1/5 程度で、また r/a = 0.3~0.8 の範囲内ではわずかながら medium ε_b配位で熱輸送係数が小さい。両者の熱輸送係数の差（χ^i_{eff}とχ^i_{NC}）は乱流輸送に起因すると考えられ、その差を定量的に議論し、また実験的に乱流揺動に起因する輸送と比較する手法を見いだすことが今後の課題であると考えられる。

3. まとめ

本研究課題でイオンの熱輸送係数を実験的に評価し、新古典輸送理論から予想される熱輸送と比較した。実験的に得られる熱輸送係数は磁場のバンピネス成分が強い場合に小さかったが、その差はわずかで、今後はより広いパラメータ範囲でバンピネスが輸送に与える効果を検証する必要がある。加えて乱流輸送解析を実験・理論計算両面より進め、理解を深めることを計画する。

4. 成果報告

[1] S. Kobayashi, M. Yoshikawa, et al., 22nd International Stellarator and Heliotron Workshop 2019, Sep/23-27/2019, University of Wisconsin Madison, USA. #26, Poster.

[2] 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.

[3] S. Kobayashi, M. Yoshikawa, et al., AAPPS-DPP 2018, Kanazawa, JAPAN, Nov 11-16, 2018, MF-I22 (Invited).

[4] 村田駿介, 小林進二, 吉川正志, 他., プラズマ・核融合学会第37回年会, “ヘリオトロンJにおけるビーム放射分光法を用いた密度揺動計測”, ポスター

ZE2020B-45

細胞内エネルギー代謝に関係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]，秤谷隼世[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、これまでに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で観察・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。

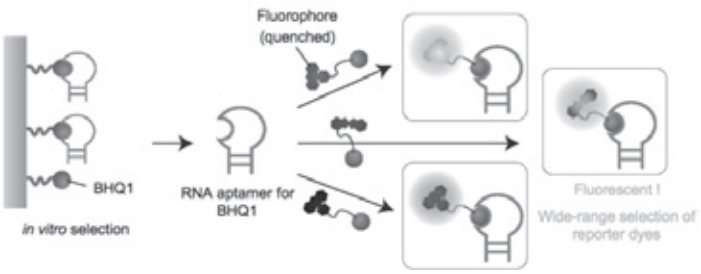


図１．蛍光化合物プローブと RNA アプタマーを利用した RNA 蛍光標識法

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「蛍光基ー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。

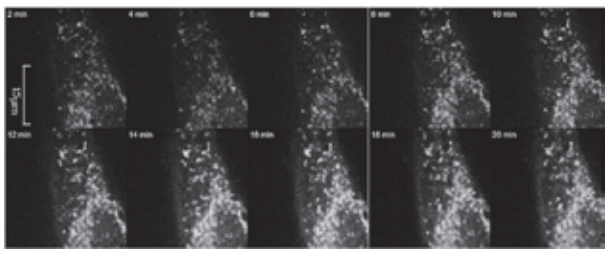


図２．HeLa 生細胞内 mRNA の顆粒形成過程の可視化（Chem. Commun. 2018）

【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）。

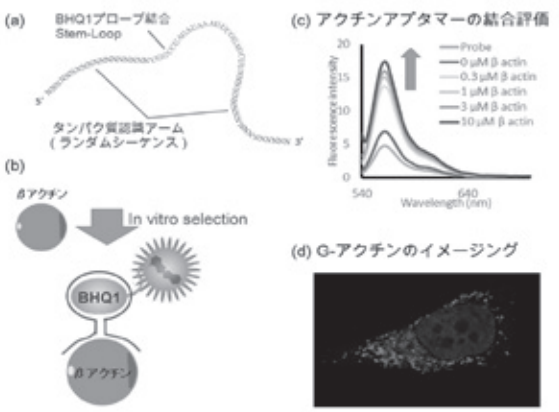


図３．BHQ1 アプタマーによるタンパク質標識 (a) BHQ1 認識ループとタンパク質認識アームの配置(b)標的タンパク質の検出モデル (c) in vitro 実験におけるアクチンタンパク質蛍光ラベル (d) 固定細胞でのアクチンタンパク質染色

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、それぞれ異なった配列を持つ 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、<u>**共同利用機器 DNA シーケンサー**</u>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、<u>**共同利用機器 MALDI-TOF マス**</u>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を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、タンパク質認識アプタマーを発現している細胞で強い蛍光シグナルを観察することに成功した。生細胞内で観察された蛍光シグナルは、固定細胞で観察されたもの（図３ｄ）と同様に、ドット状のシグナルとして観察され、その動態を観察することに成功した。

ZE2020B-46

RNA 編集による細胞内エネルギー産生・利用に関わる遺伝子の機能制御

福田将虎[1]，冨田洋平[1]，森井 孝[2]

[1]福岡大学理学部
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

生物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。

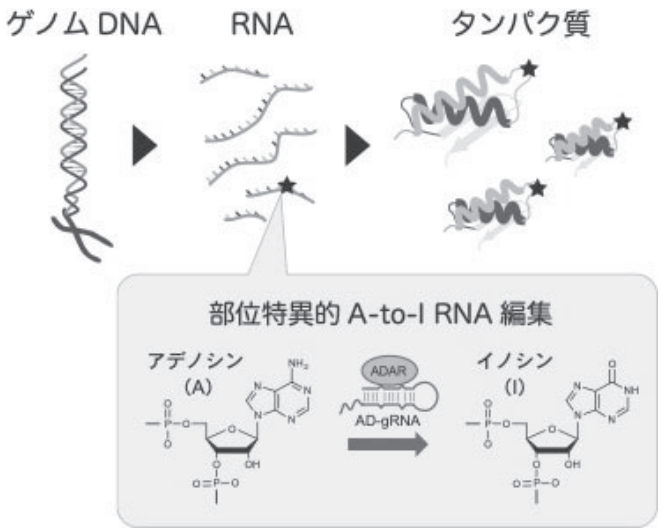


図 1　研究概要

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。

我々は、これまでに独自の機能性 RNA（編集ガイド RNA: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））によって転写された RNA 上の特定のアデノシン（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、RNA 編集を通して 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 の構築と細胞内機能評価

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

ASR が連結した 5’AS-framework と、3’側に連結した 3’AS-framework 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、5’AS-framework および 3’AS-framework の両 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た。本研究では、構築した shAD-gRNA の培養細胞内での編集誘導活性を評価した（図 2)。ADAR2 の誘導活性については、5’AS-shAD-gRNA および 3’AS-shAD-gRNA 共に、*in vitro* で得られた結果と同様に従来型の AD-gRNA と同等もしくは大幅に向上した（図 2B)。以上の結果は、短鎖型 AD-gRNA が細胞内でも有効に機能したことを示す。一方で、ADAR タンパク質のアイソフォームである ADAR1p110 及び ADAR1p150 の誘導活性についても評価したところ、興味深いことに、短鎖化により AD-gRNA の ADAR 特異性に変化が生じることが明らかになった。これら ADAR 特異性の変化の原因を明らかにすることで、ADAR 特異性を制御した更なる高機能な AD-gRNA の構築が期待できる。

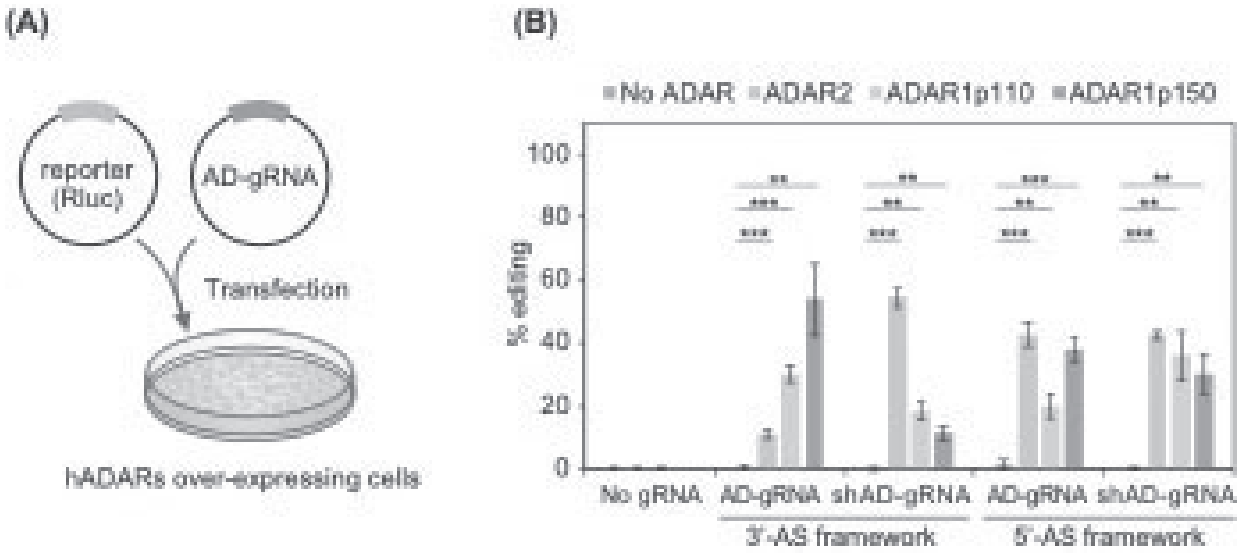


図 2　各種 AD-gRNA 配列設計と *in vitro* における RNA 編集誘導活性

(A) 細胞内編集誘導試験の模式図。各種 ADAR アイソフォーム(ADAR2, ADAR1p110, ADAR1p150)を強制発現させた HEK293 細胞に、モデル標的 RNA(Rluc)と shAD-gRNA の発現プラスミドを導入した。72 時間培養した後、Rluc RNA の抽出、RT-PCR による cDNA の増幅を行い、ダイレクトシークエンシング法により標的編集部位の編集割合を解析した。

(B) 編集解析結果。ダイレクトシークエンスにより得られたクロマトチャートから算出。*Significant difference (**P < 0.01, ***P < 0.001)

【本年度 発表リスト】

Nose K, Hidaka K, Yano T, Tomita Y, Fukuda M.
Short-Chain Guide RNA for Site-Directed A-to-I RNA Editing.
Nucleic Acid Ther. 2020 (*in press*, Online ahead of print. doi: 10.1089/nat.2020.0866.)

ZE2020B-47

赤外自由電子レーザーによる有機–無機ハイブリッド材料の切削メカニズム解明

藤岡 隼[1,3]，全 炳俊[2]，簗山光一[1,3]

[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] 東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター

【研究背景・目的】

近年，軽量で多機能を付与可能な樹脂材料の開発が進み，金属材料の代替として多くの工業製品に樹脂部品が採用されるようになった．メリットの多い樹脂材料ではあるものの加工性の良さからも加工方法は多岐に亘り，様々な手法が開発されてきた．その中でもレーザー加工は注目の多い手法であるが，この方法では加工時における熱損傷が問題となる．レーザービーム周囲の被照射部分が溶融し，盛り上がる（HAZ : Heat Affected Zone）ことで材料の精度や歪みを引き起こす（図 1）為，これを低減させる工夫が開発されている．通常，レーザー加工において多用されるのは紫外・可視領域のパルスレーザー（エキシマーレーザーや Nd: YAG レーザーの第 4 高調波）であるが，これは電子励起を起こして素材をアブレーションするメカニズムを利用している．パルスレーザーを用いることで，ある程度の熱発生は抑制されるものの，根本的な解決には至っていない．そこで，分子の吸収を有する領域に発振する赤外自由電子レーザーを照射すれば理想的な加工面が得られると考えた．既に，東京理科大学の赤外自由電子レーザー（FEL-TUS）を用いて様々な材料にレーザー照射を行った結果，分子の赤外吸収に共鳴する波長のレーザー照射は可視・紫外領域に発振するレーザーとは異なる結果を引き起こす可能性が示唆された．そこで，FEL-TUS（発振波長：5〜10 μm）よりも長波長側に発振波長を有し，発振領域も広範な京都大学赤外自由電子レーザー（KU-FEL，発振波長 5〜16 μm）を用い，樹脂加工と金属有機化合物を塗布した基板に赤外レーザーを照射し，その後の材料変化を追跡した．

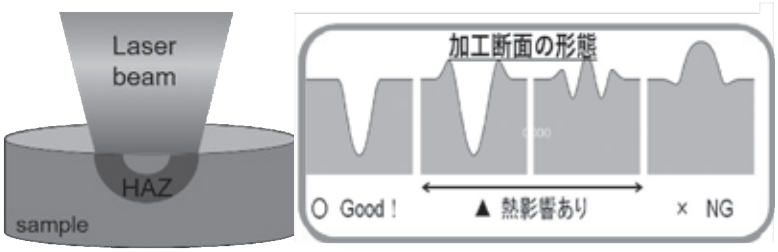


図 1：加工断面形態の良否と HAZ の模式図

【方法】

Ⅰ，樹脂材料は紫外領域に吸収を有さないポリメタクリル酸メチル（PMMA），アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）を用いた．これらの試料は予め東京理科大学にて FT-IR スペクトルを測定し，吸収ピークと共鳴する周波数を照射波長（周波数）とした．

Ⅱ，上記試料を被照射試料とし，プログラムにより駆動する自動ステージ上で KU-FEL（2 Hz）を照射した．自動ステージは x - z 軸の 2 軸に駆動し，照射スポットの焦点深度が段階的に変化するようプログラムした．FEL を金コートされた凹面鏡で集光し，照射を行った（図 2）．更に，東京理科大学設置の LOTIS Nd: YAG レーザー（第 2 高調波；532 nm）を用いて同様の実験を行った．

Ⅲ，KU-FEL のビーム形状・断面積を把握する為に，Ophir Pyrocam4 を用いて 8.7，11.0，15.4 μm におけるビーム形状を測定し，M^2 を算出した．

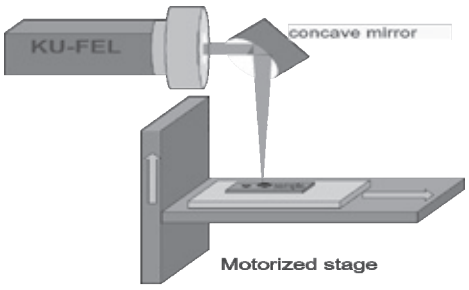
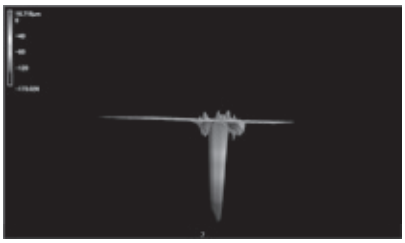


図 2：実験装置図

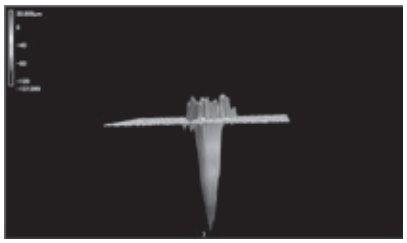
Ⅳ，レーザー照射後の試料は共焦点レーザー顕微鏡（KEYENCE，VK-X100）を用いて加工深さの評価を行った．

【結果及び考察】

KU-FEL を用いて PMMA：9 波長，ABS：10 波長の照射実験を行った．その結果，照射エネルギーを考慮すると高効率で深く切削されたのは PMMA：7.8 μm（1434 cm^{-1}），ABS：10.4 μm（965 cm^{-1}），13.2 μm（759 cm^{-1}）の照射条件であった．1434 cm^{-1} は C-H 変角振動，965 cm^{-1} はブタジエンの=C-H 面外変角振動, 759 cm^{-1} は C-H 面外変角振動モードの吸収ピークに相当することが FT-IR スペクトル解析から判明している．一方，これらの試料が吸収を有さない 532 nm のレーザーは切削効率という点でかなり劣る結果となった（表 1 参照）．図 3 に各々の波長における加工面の 3D 形状を示す．①PMMA の 532 nm 照射では切削深度は 15 μm と最小であるが，7.8 μm FEL 照射では HAZ が僅かに存在するものの深度は 234 mm と最高値となっている．②ABS 樹脂においては，532 nm 照射では切削深さよりも高い HAZ が生成している．一方，FEL を用いて切削を行った試料には僅かに HAZ が発生しているものの切削深度よりは遥かに小さい．また，いずれの試料においても FEL 照射により加工された断面は滑沢な円錐形をしているが 532 nm 照射試料において, 加工断面は粗造となっている. これらの結果より，分子の赤外吸収に共鳴する FEL は可視・紫外レーザーよりも高精度の加工に適している可能性が示唆された．加えて，FEL で加工に最適な波長模索を行った後の量子カスケードレーザー等の小型光源開発も期待される．図 4 に測定ビーム形状の一例を示す．ビームプロファイラによるビーム形状測定の結果，M^2 の値は 8.7 μm：1.02，11.0 μm：1.56，15.4 μm：1.10 となった．11.0 μm の M^2 値のみが他 2 つと大きく異なる結果となった．更に，ビーム径のガウス関数フィッティングでは 15.4 μm のデータのみがやや不良（R^2 = 0.74 程度，他 2 波長のデータは 0.97 程度）となった．原因としては，発振領域の端におけるビームの不安定さや凹面鏡を使用していることによる形状の崩れが考えられる．

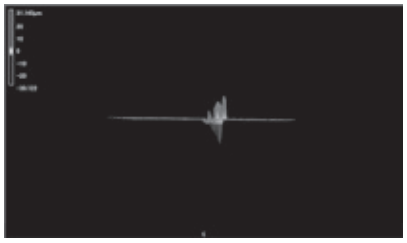


PMMA（KU-FEL 7.8 μm = 1434 cm^{-1}）



ABS（KU- FEL 10.4 μm = 965 cm^{-1}）

PMMA（Nd: YAG532 nm）



ABS（Nd: YAG 532 nm）

図 3：PMMA・ABS の各波長における切削模式図（※スケールは任意）

表 1：切削深さ比較

	切削深さ（μm）	
	ABS	PMMA
KU-FEL	123	234
Nd: YAG（SHG）	31	15

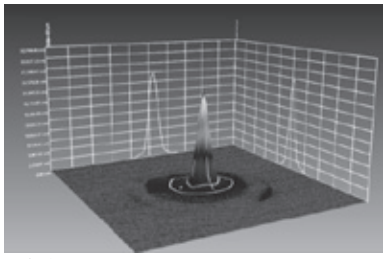


図 4：11 μm における KU-FEL ビーム形状

【今後の展望】

今年度の研究で種々の樹脂材料における加工に最適な波長を模索した結果，データ蓄積に成功した．引き続き，加工条件の精密化やレーザー照射時の表面反応を追跡していく予定である．

【口頭発表リスト】

J.Fujioka, S.Hoshino, H.Zen, K.Tsukiyama　Processing of organic- inorganic hybrid materials by infrared free electron laser.　第 11 回エネルギー理工学研究所シンポジウム（2020.09.15-16）

ZE2020B-48

農作物のウイルス、ウイロイド感染を、現場で簡便・迅速に検出する方法の開発

萩原正規[1]，森井 孝[2]

[1]弘前大学大学院理工学研究科
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

本研究提案「農作物のウイロイド感染を、現場で簡便・迅速に検出する方法の開発」では、申請者が開発を進める『現場で診断判定可能な遺伝子検査法』を応用し、農場現場で作物のウイロイド感染状況を簡便に診断するための方法論開発を目指す。遺伝子検査は、対象遺伝子を増幅・検出するため、極めて高感度に検出可能であり、臨床応用、食品分析、犯罪捜査等に幅広く利用されている。しかしながら、遺伝子の増幅・検出には専用の高価な装置を必要とするため、専ら専用機器を有する実験室において行われている。本申請では、遺伝子増幅に用いるウイロイド遺伝子特異的な短鎖 DNA（プライマー）に申請者が開発した化学修飾を施すことにより、高価な専用の機器を使用せずにウイロイド感染の有無を抽出液の色調変化により可視化できる『全ての操作を現場で行うことが可能』な簡便なウイロイド感染診断を達成することを目的とした。

ウイロイドは RNA から形成される現在知られている最小の病原体で、リンゴ、ホップ、トマトなど様々な植物に感染し時に深刻な被害をもたらす。ウイロイドは RNA を遺伝子として有するため、容易に遺伝子変異を引き起こす結果、適応・進化を繰り返し、これまで知られていない新たな宿主に対する感染性を獲得する恐れがある。新たな植物感染症の発生を引き起こす『潜在的な危険因子』であるウイロイド感染の有無を現場で迅速に検出する手法は、必要不可欠な技術である。

現在、ウイロイド検出の手法としては、一般的な RNA 検出法として知られる RT-qPCR 法、あるいはマルチプレックス法が開発されている。RT-qPCR 法では、標的ウイロイド RNA を DNA へ変換（逆転写反応）した後、ウイロイド遺伝子特異的なプライマーセットを用いて PCR を行い、増幅産物を蛍光量変化により検出する。マルチプレックス法では遺伝子増幅に複数のプライマーセットを利用し、蛍光量変化あるいは電気泳動法により増幅産物を検出することにより、複数のウイロイドの同時検出が可能になる。これらの手法は検出感度が高いものの、高価な専用の機器を必要とするため、現場におけるウイロイド検出には適さない。

本研究では、遺伝子特異的プライマーに酵素活性を有する塩基配列を融合したプライマーを設計し、ウイロイド遺伝子の逆転写反応産物を PCR により増幅した。PCR 反応溶液に、金属錯体、過酸化水素を添加することにより、酸化された発色基質が呈色することにより遺伝子増幅を検出することができる。本反応は触媒反応のため呈色は経時的に増強され、5-10 分後には遺伝子増幅の有無が視覚的に判断できる。これまでに、遺伝子増幅に伴い触媒活性が低下し、呈色反応が抑制される手法の開発に成功した（論文作成中）。

今年度、植物抽出サンプルの逆転写反応、DNA 増幅反応、呈色反応の全てを現場で行うことが可能なウイロイド感染診断法を目指し本年度以下の 3 点を達成した。

(1)　キクサンプルからの簡便なウイロイド抽出法の確立

従来、植物からの遺伝子抽出法としては葉サンプルからの核酸抽出法が利用されてきたが、専門設備を必要とするために現場での利用には適用できなかった。今回、ウイロイド感染、非感染のキク個体を用い、茎部に針をさすという極めて簡便な手法でウイロイド遺伝子の抽出が行えることを明らかにした。

(2) 遺伝子の増幅に伴い、発色が低下することにより感染を検出する DNA プライマー設計砲の開発

申請者独自のアイデアである核酸酵素を遺伝子増幅プライマーに融合する手法を用いることにより、キクウイロイド遺伝子の増幅に伴い発色が低下することを利用した、キク感染サンプルからの PCR 法を用いたウイロイド検出法の開発に成功した。

(3)　PCR 法を用いない迅速な遺伝子増幅法の開発

PCR 法は高感度で、研究室レベルでの遺伝子増幅には理想的な遺伝子増幅法であるが、現場での遺伝子増幅には利用が困難であった。そこで、等温遺伝子増幅法として RPA 法に着目した。RPA 法一定温度で迅速に DNA を増幅する手法であるが、プライマー設計は PCR 法のプライマー設計手法より複雑であり、これまで汎用性の高い設計手法はなかった。2019 年に RPA 用のプライマー設計アルゴリズムが報告されたことから、本アルゴリズムを利用してプライマー設計を行ったところ、感染キク抽出サンプルから等温増幅によりウイロイド遺伝子を増幅することに成功した。

［口頭発表リスト］
Masaki Hagihara, Regulation of Nucleic Acids Structure and Function
招待・依頼講演 化学系学協会東北大会
令和 2 年 9 月 26 日(土)、27 日(日)オンライン

ZE2020B-49

微細素子化した強相関物質における電流誘起電子相の開拓

成田秀樹[1]，米澤進吾[1]，三宅 亮[2]，大谷義近[3,4]，

檜木達也[5]，林 慶知[5]，菊川直樹[6]，中村文彦[7]，前野悦輝[1]

[1]京都大学理学研究科 物理学第一教室 固体量子物性研究室
[2]京都大学理学研究科 地球惑星科学専攻 地質学鉱物学教室
[3]東京大学物性研究所
[4]理研 CEMS
[5]京都大学エネルギー理工学研究所
[6]物質材料機構
[7]久留米工業大学教育創造工学科

1. 背景・目的

近年バルク単結晶試料の新奇物性を探索するために、集束イオンビーム(FIB)を用いた様々な研究が行われている[1]。FIB 加工を用いると、バルク単結晶から結晶軸を合わせた薄片を得ることができ、従来の微細加工技術と組み合わせることで、薄膜やその素子作製が困難な物質においても自由度の高い素子を作製することが可能である。

層状ペロブスカイト型酸化物 Ca_2RuO_4 は、360 K において構造転移を伴う金属-絶縁体転移を示し、110 K 以下では反強磁性秩序を示す 4*d* 電子モット絶縁体である。また元素置換、温度、圧力印加により、 構造相転移を伴って金属へと転移し、直流電場印加の下によっても金属状態に転移する[2]ことから注目されている。Ca_2RuO_4 は格子歪みに非常に敏感であり、これまでバルク単結晶と同程度の高い電気抵抗率を持つ良質な薄膜作製が困難であったが、最近になって絶縁体的な挙動を示す薄膜の作製が報告され[3]、薄膜における輸送現象の解明に向けて研究が進められている[4]。

本研究の目的は、Ru 系酸化物素子の作製に向けて顕著な電流効果を示すバルク単結晶 Ca_2RuO_4 を集束イオンビーム(FIB)により微細素子化し、バルク単結晶試料と比較して結晶構造や化学組成が FIB 加工により変化するか否かを明らかにすることである。

2. 実験方法

本研究では、マニュピュレータ付きの FIB 装置により加工した薄片をミリング処理し、STEM(走査型透過電子顕微鏡)や EDS(エネルギー分散型 X 線分析)により評価することを目指した。

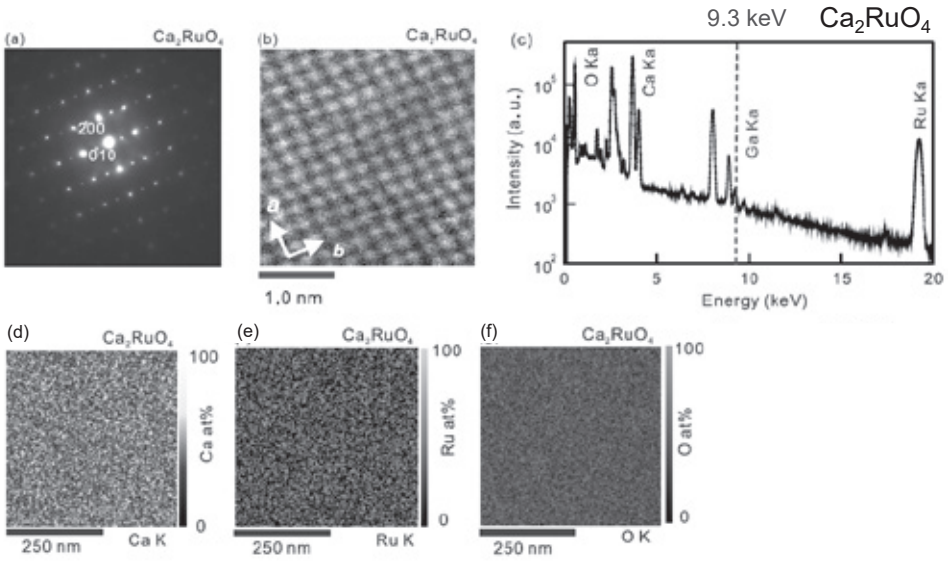
3. 結果・考察

図 1(a), (b)は、それぞれ FIB 加工により作製した Ca_2RuO_4 薄片の電子線回折像と STEM 像であり、FIB 加工を行う前後で結晶性が保持されていることを確認した。また、ミリングを行う時間を最適化することでさらに明瞭な STEM 像を得ることができた。しかしながら、組成が Ca : Ru : O が 2 : 1 : 4 になっているバルク単結晶 Ca_2RuO_4 から切り出した薄片に対して、EDS による化学組成分析を行ったところ酸素が欠損している結果が得られた。組成分析の際には、薄片試料では電子が透過するため、膜厚と密度から吸収補正を行う必要がある。その際には分析部分の正確な膜厚は不明であるため、Ratio 補

正と呼ばれる X 線等から既に確認している元素の組成比を基準にして、それに合うように膜厚を変化させて最適化していく吸収補正を用いた。またこのような酸素欠損の結果は、ミリングによって FIB によるダメージ層を十分除去した試料においても確認した。一方で、Zeta 補正[6]と呼ばれる電子線透過後の電流値から吸収補正を行ったところ、バルク単結晶試料と同等の組成比になったため、Ca_2RuO_4 の組成評価には Ratio 補正ではなく Zeta 補正が適していると考えられる。つまり、酸素のような軽元素の特性 X 線は、検出器に到達する前に重元素である Ru に吸収されてしまうため適切な吸収補正を行う必要がある。

[図 1](c)~(f)から、Zeta 補正後の組成分析の結果から FIB によるガリウムイオンの打ち込みは 0.2 at%程度であり、薄片に一様に分布していることが明らかになった。

今後は薄片を基板上に置き、素子加工を行い、電気輸送特性の評価を行っていく。



[図 1] ミリング処理前の Ca_2RuO_4 薄片の電子線回折像(a)、STEM 像(b)、Zeta 補正後の EDS スペクトル(c)と元素マッピング(d)~(f)

4. 参考文献

[1] P. J. W. Moll, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **9**, 147 (2018).

[2] F. Nakamura *et al*., Sci Rep. **3**, 2536 (2013).

[3] C. Dietl *et al*., Appl. Phys. Lett. **112**, 031902 (2018).

[4] A. T. -Fukuchi *et al*., ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 28368 (2020).

[5] M. Watanabe and D. B. Williams, J. Microsc. 221, 89 (2006).

ZE2020B-50

核融合炉材料表面における水素の基本的な挙動についてのコンピュータシミュレーション

岩切宏友[1]，藤田旺生[1]，森下和功[2]，渡辺淑之[3]，加藤太治[4]
[1]琉球大学教育学部
[2]京都大学エネルギー理工学研究所
[3]量子科学技術研究開発機構
[4]核融合科学研究所

1. 研究の背景

核融合炉材料における水素同位体の保持・放出特性は炉心プラズマの密度変化に影響を与えるほか、トリチウムインベントリに関わる大きな問題となる。このため、材料中における水素の挙動についての基礎的な研究が活発的に行われている。核融合炉材料は様々な照射環境下で使用され、空孔や転位ループ等の格子欠陥が形成されるが、条件によってはナノスケールの空洞であるキャビティ（気泡）が形成される。キャビティが形成されると材料中における水素の捕獲量が著しく増加することが多いため、キャビティが水素の捕獲サイトとなることは実験的に確かめられている。しかしながら、そのキャビティによる水素捕獲のメカニズムは十分には理解されていない。このため、本研究は第一原理計算によりキャビティと水素との基本的な相互作用を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法

本研究では、原子軌道を基底関数とした密度汎関数法に基づく第一原理計算ソフトウェアである SIESTA（Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms）を使用した。計算資源として国際核融合エネルギー研究センターの IFERC-CSC を使用した。

3. 研究結果

Be 原子 68 個、Ti 原子 6 個を含んだ $Be_{12}Ti$ 結晶のスラブモデル（スーパーセル中に表面層と真空層を含み、一部の原子を固定したうえで周期的境界条件を適応させることで表面を模擬したもの）を作成し、その上に水素を配置させた状態についての第一原理計算を行った。$Be_{12}Ti$ 表面における水素の存在位置を調べるため、10 パターンの初期配置を設定し、第一原理計算を実施した。その結果、図 1 に示す 7 つの表面吸着サイトの存在が明らかになった。もっとも安定な吸着サイトは Be-Ti Bridge site（ベリリウム原子とチタン原子の中間地点の上方位置）であり、このときの吸着エネルギーは 0.840 eV である。また、2 番目に強い吸着エネルギーを有するサイトは Be_2 Bridge site（２個のベリリウム原子の中間地点の上方位置）であり、このときの吸着エネルギーは 0.256 eV であった。

Be-Ti Bridge site に吸着した水素および近接した原子におけるマリケン電荷及びマリケンオーバーラップポピュレーション（結合次数）を図 2 に示す。マリケン電荷により水素は負、チタンは正に帯電しているが、Be 原子はほとんど帯電していないことがわかる。これは、水素と表面原子との間に比較的強いクーロン相互作用が作用していることを示している。さらに、水素とチタンの結合次数は 0.31 であり、強い共有結合性を示している。すなわち、水素は共有結合とクーロン力の両方によって表面に吸着していると解釈できる。

真空中または気相中に存在する水素分子が表面に近づくと 2 個の水素原子が表面に解離吸着する場合がある。また、表面に吸着している 2 個の水素原子が分子化して真空中・気相中に移動する場合もある。このプロセスを評価するために、吸着状態⇔分子化状態における反応プロセスについての計算結果を図３に示す。水素が分子化するための活性化エネルギーは水素原子 1 個につき 0.68 eV であり、実効的な活性化障壁は存在しない。すなわち、表面に吸着した水素原子が分子化するために必要なエ

ネルギーは単純に H_2 分子とのエネルギーの差ということになる。逆に、水素分子が表面に吸着する際にも活性化エネルギーは必要なく、自発的解離吸着が生じることが示された。このことは、$Be_{12}Ti$ 中のキャビティ内部で分子化した水素は速やかにキャビティ表面に再吸着しやすいため、キャビティ内部における水素分子の蓄積は少ないことを示唆している。

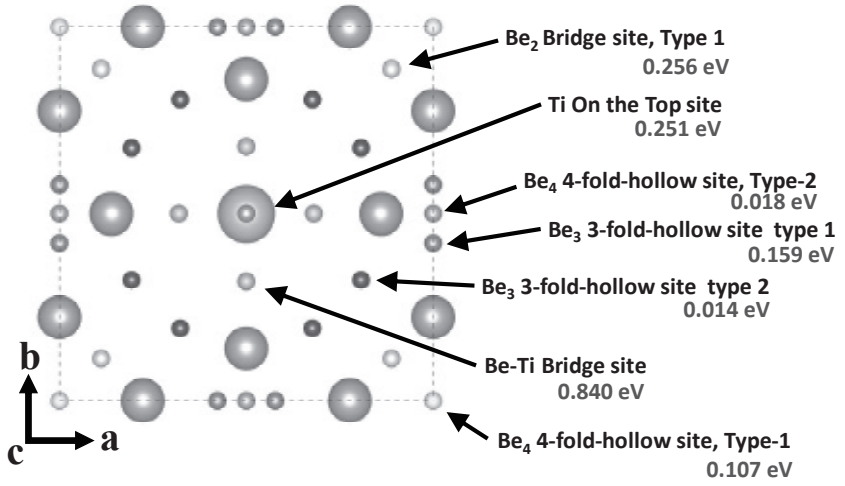
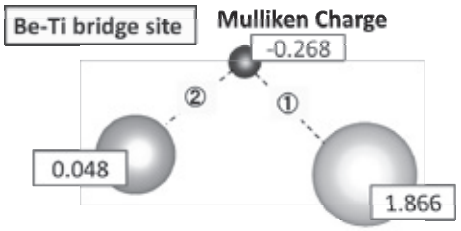


図 1　Be12Ti における表面吸着サイト



Bond number	Distance（Å）	Overlap population
①	1.607	0.31
②	1.846	0.068

図 2　Be-Ti Bridge site におけるマリケン解析結果

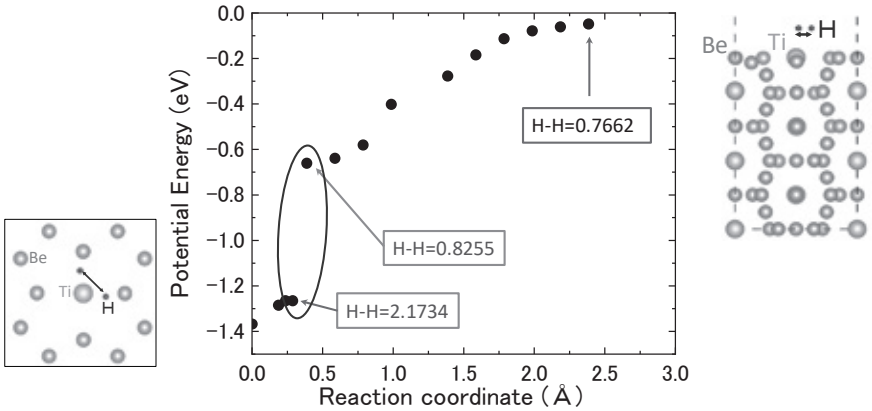


図 3 $Be_{12}Ti$ 表面に吸着した 2 個の水素原子の吸着状態⇔分子化状態におけるポテンシャル図

［口頭発表リスト］

H. Iwakiri, S. Fujita, K. Morishita, Y. Watanabe, “Behavior of hydrogen on the surface of fusion reactor materials by computer simulations”, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University Yoshida Campus, Kyoto, Japan, 2020-9

ZE2020B-51

高強度テラヘルツ波及び中赤外レーザーによる微細周期構造形成とその結晶性観察

尾崎典雅[1,2]，上林大介[1]，橋田昌樹[3]，宮川鈴衣奈[4]，菖蒲敬久[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]京都大学化学研究所，
[4]名工大物理工，[5]JAEA，[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、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ため、被照射材料へのダメージが少ないことが期待できる。また、レーザー誘起微細構造を電子デバイスなどに応用する上で、形成される微細構造中の結晶構造および結晶性の理解は重要である。本研究では、中赤外 FEL を照射した際に形成される LIPSS のマクロ形状を調べるとともに、放射光 X 線回折（XRD）実験を行い結晶性の観察を行った。

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、パルスト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)のミ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ー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/cm^2 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とても小さい約 0.75 μm　(≈λ/15.2)、その周囲でも約 1.2 μm(≈λ/9.5)となる fine LIPSS[2]の形成を確認した(表 1 、図 1)。

表 1 :短パルスの照射痕半径とレーザーフルエンス

	(a)	(b)
Laser spot dia. (I_L = 1/e) [μm]	52	394
Ablated zone dia. [μm]	36	205
Peak fluence [J/cm^2]	11.07	10.81

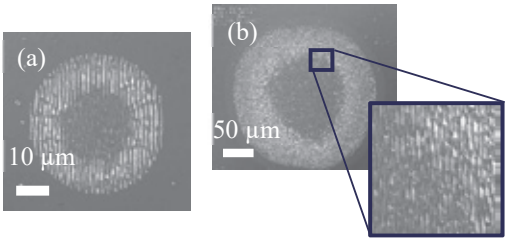
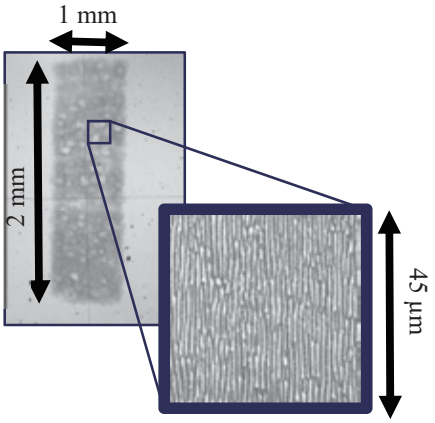


図 1 :集光径を変え Si 表面に作製した LIPSS

また、Si 試料を KU-FEL の進行方向に対して垂直な面内で動かしながら FEL を連続照射することで広範囲に一様な微細加工を施すことに成功した(図 2)。

回収した試料に対して兵庫県播磨 SPring-8 のビームライン BL22 にて透過型配置での XRD 実験を行い、結晶性の観察を行った。この実験では独自の実験系を構築し、図 3 に示すように 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部のみの結晶構造の取得を行うことに成功した。LIPSS 形成された表面部と、加工影響の無い深層部の 2 か所の結晶性を比較した結果、回折ピークパターンは回折角方向と方位角方向の両者においてほとんど変化せず、結晶構造および結晶性が試料母相の状態を保っていることが示唆された。このことは比較として行った、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 における観察の結果と対照的であった。これらのことから KU-FEL を用いた LIPSS 形成では、格子欠陥の導入や融解相の生成を低減し、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ことがわかった。



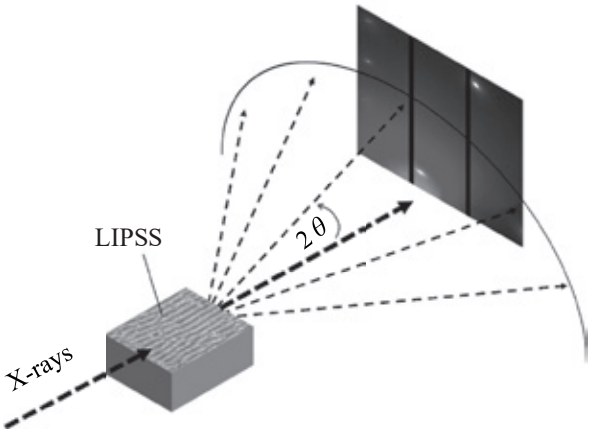


図 2(左):Si 試料を FEL に垂直な面内で動かし、広範囲に一様な LIPSS を形成した
図 3(右):XRD 実験セットアップ

今後は、これらデータに基づく詳細な評価を行うとともに、電子顕微鏡を用いた組織観察を行い LIPSS 内部の物質状態の理解深化を目指す。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計画も進展させていく予定である。

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).

ZE2020B-52

原子層材料と窒化物半導体を用いた バレートロニックデバイスの開拓

毛利真一郎[1]，小路悠馬[1]，栄 凱蓬[1]，荒木 努[1]，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. 研究目的

本研究では、原子層材料と窒化物半導体のヘテロ構造を作製し、その光学特性を解明し、原子層材料の特徴であるバレー流を利用したエネルギー散逸の少ない量子光デバイス実現を目指す。遷移金属ダイカルコゲナイド（MoS_2など）やなどの原子層材料は、バンド構造における極小点であるバレー（谷）の自由度を利用することが可能な材料として注目されている。実電流を伴わないバレー流が実現可能となれば、ジュール損失の極めて少ない量子デバイスが作製可能であると期待される。MoS_2では、光でバレー分極を選択励起できることが示されているが、温度が 100K を超えるとバレー分極が小さくなることが実用上の課題となっている。GaN 上に転写した MoS_2では、室温で有限なバレー分極が生じることが報告されており[1]、この課題克服へ向けて有望な構造と考えられる。しかし、その理由は明らかになっておらず、さらなる研究が必要とされている。

窒化物半導体は極性半導体であり、大きな自発分極を有することで知られている。自発分極の向きの違いは、表面誘起電荷やバンドベンディングと深く関係しており、原子 1 層からなる MoS_2の物性にも大きな影響を与えると考えられる。そこで、我々は、自発分極の向きの違う（+c 面と-c 面）の GaN に作製した MoS_2の低温でのバレー分極測定を行い、そのバレー分極メカニズムについて検討を行っている。昨年度までの共同研究で、-c 面 GaN 上に用意した MoS_2のバレー分極が+c 面上 GaN や汎用の SiO_2/Si 基板上に用意した MoS_2に比べて大きなバレー分極を示すことを明らかにしてきた。一方で、メカニズムの詳細を明らかにするには、GaN と MoS_2とのバンドアライメントを決定する必要がある。そこで、本年度は、ケルビン力顕微鏡(KFM)による表面電位測定を行うことで、バンドアライメントについて検証を行った。

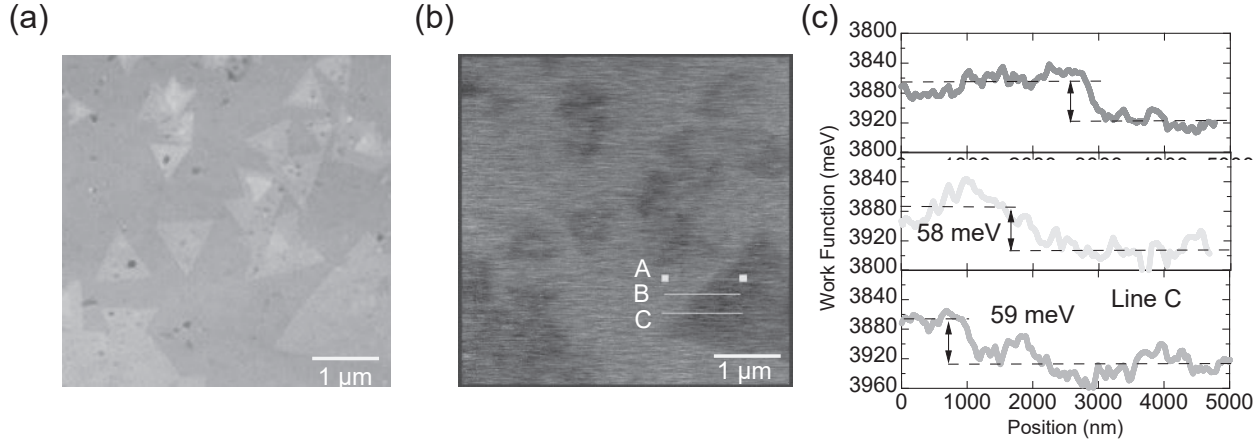


図 1(a) MoS_2/GaN の光顕像 (b)MoS_2/GaN の KFM イメージ (c) MoS_2/GaN の仕事関数の断面プロファイル

2. MoS_2/GaN ヘテロ構造の KFM 測定

試料としては、図 1(a)に示すように、+c 面 GaN(Un-dope)上に CVD 法によって作成した MoS_2を用いている。この系について Rh 深針（仕事関数:4.98 eV）をプローブとして KFM イメージを測定したものが図 1(b)になる。図 1(c)に、このイメージ中の 3 つの線、Line A (赤)、Line B（青）、Line C (緑)に沿っ

て、GaN 試料から MoS_2 試料へと変化する領域の仕事関数（真空準位とフェルミ準位の電位差）をプロットしたものを示す。例えば、Line A を例にとると、+c 面 GaN の仕事関数は 3866 meV であり、MoS_2 は 3918 meV となりその差は 52 meV になる。Line B、Line C ではそれぞれ、58 meV、59 meV であった。他のフレークについてもほぼ同様の値であり、1 層 MoS_2 と+c 面 GaN の仕事関数差は 50 ~ 60 meV に収まった。一方、ここでは、データを示さないが、-c 面 GaN の仕事関数は 3910 meV、その上に担持した MoS_2 は 4005 meV となり、両者の仕事関数差は 80 ~ 100 meV となることもわかった。今後、得られたデータと、以前の光学測定の結果を併せて考察することで、光励起キャリアの移動の有無について検討を行う予定である。

[1] Y. Wan et.al., Adv. Mater. 130, 170388 (2018).

3. $MoS_2/MoSe_2$ ヘテロ構造の熱伝導特性の解明

また、以前、本共同研究より実施した $MoS_2/MoSe_2$ ヘテロ構造の熱伝導測定について、厳密な解析を行い論文にまとめたので、その結果についても簡単に概要をまとめて報告する。

本研究では、SiO_2/Si 基板上に転写した *h*-BN に反応性イオンエッチングを用いた加工プロセスにより直径 1.2μm の穴をあけ、そこに、ポリマーを用いた剥離・転写法により MoS_2(1 層)、$MoSe_2$(1 層)の順に原子層材料を積層し $MoS_2/MoSe_2$ ヘテロ構造を作製した。ヘテロ構造の一部が架橋され、残りの部分は *h*-BN に接している。*h*-BN への加工の際に、京都大学の SEM と電子線描画装置を利用した。吸収光強度（励起波長 514.5 nm）の増加と共に MoS_2 のラマンピーク（A_{1g} モード）はレッドシフトする。温度上昇によっても同様のレッドシフトが観測される。

2 つの測定から、図 2(a)(b)に示すように、架橋試料と *h*-BN 上試料のそれぞれについて吸収光強度に対する温度上昇を実験的に見積った。また、熱方程式モデルを適用することでヘテロ構造の熱伝導度が~115 W/mK、ヘテロ構造と *h*-BN 間の層間熱コンダクタンスは～0.9 MW/m^2K という値となることがわかった。この熱伝導度は、架橋した 1 層の MoS_2 や $MoSe_2$ 熱伝導度より 20%ほど大きい値であるが、これは、積層による有無クラップ散乱の抑制や歪みの減少によるものと考えられる。

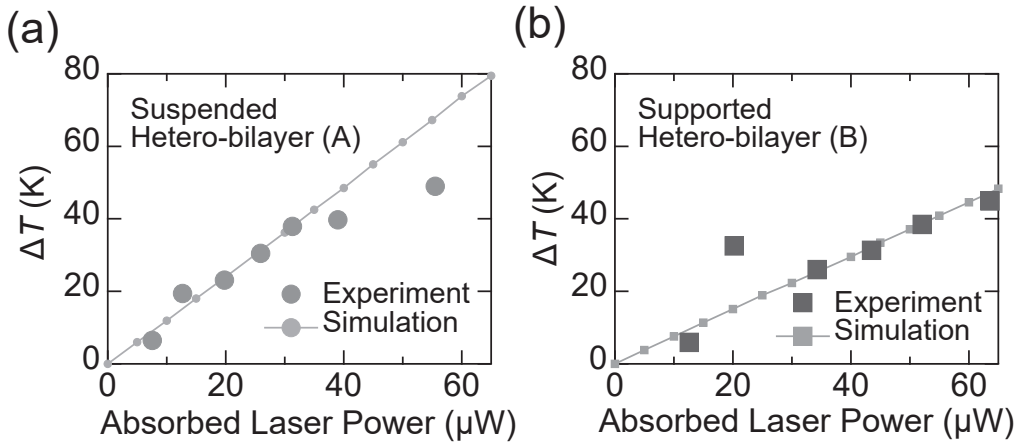


図 2 (a)架橋 $MoS_2/MoSe_2$ ヘテロ構造のレーザー強度に伴う温度上昇(b) *h*-BN に接した $MoS_2/MoSe_2$ ヘテロ構造のレーザー強度に伴う温度上昇

4. 「論文発表リスト」

Thermal conductivity of van der Waals hetero-bilayer of $MoS_2/MoSe_2$,
Appl. Phys.Exp,13,75001/1-75001/5,
Shinichiro Mouri, Kazunari Matsuda, Yasushi Nanishi, and Tsutomu Araki

ZE2020B-53

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に成功している。

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。

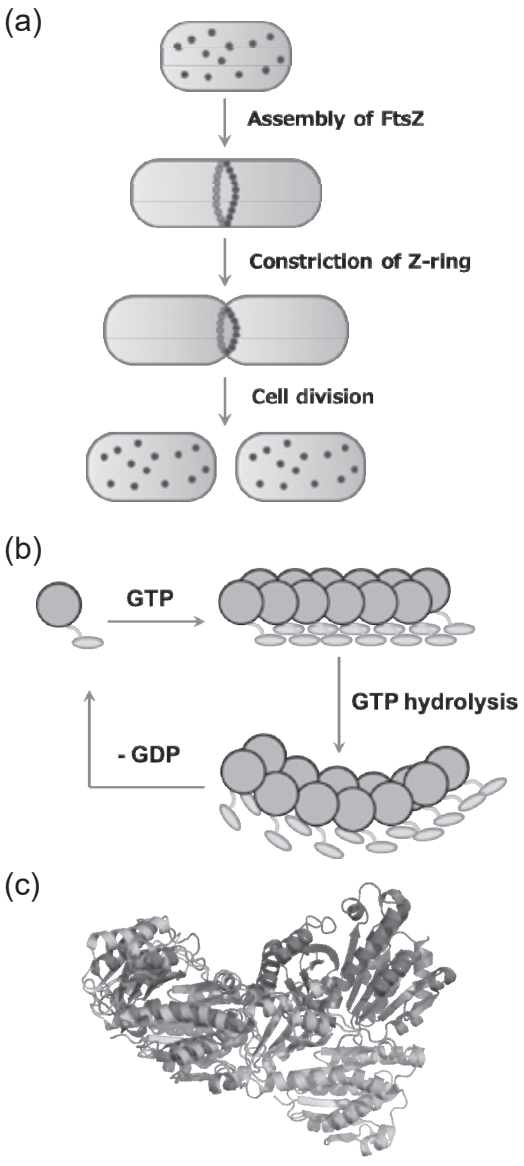


Figure 1. (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change though the GTP hydrolysis.

我々のグループでは、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見出している。 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、引き続く 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検討した。

E. coli 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグを融合した Strep-FtsZ を設計した。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℃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た (Figure 2)。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が確立できており、DNA ナノ構造体への固定化のための修飾についての検討も進めている。

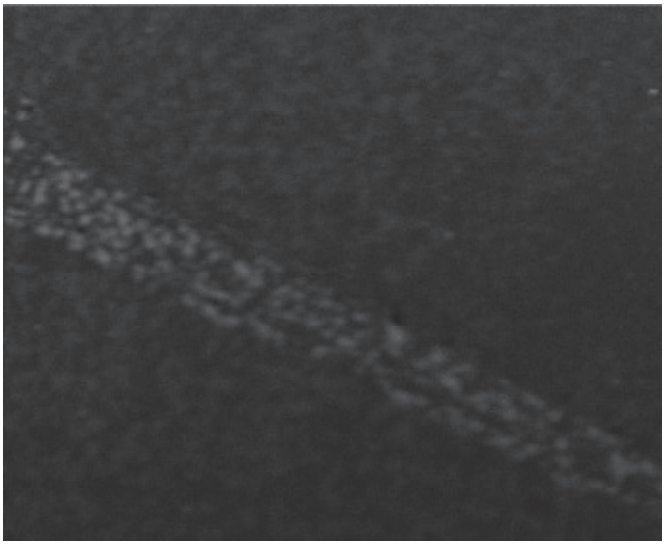


Figure 2. Confocal microscopic images of Strep-FtsZ assembly. Strep-FtsZ is labeled with AlexaFluore488.

ZE202B-54

短鎖核酸を利用したタンパク質間相互作用の制御

勝田陽介[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

遺伝子発現、信号伝達、輸送、代謝など、細胞内の全てのシステムはタンパク質により制御されている。この生命現象を司るタンパク質はヒトの場合 3 万種類程度存在すると言われている。多くのタンパク質は他のタンパク質と複雑に連動して共同的にその機能を発現しており、いまだ多くの機能が解明されていない。すなわち、タンパク質間相互作用 （PPI）の研究は、未だ埋まっていない生命設計図のピースを埋めるうえで非常に重要な課題である。現状、タンパク質機能を理解するに用いられる基本的な技術はウエスタンブロットや共免疫沈降（Co-IP）などである。しかしこれらの技術のみでは生細胞 PPI の動的な機能解明には不十分である。そこで本提案では PPI 作用面に結合する RNA aptamer を積極的に取得できることを目的として、PPI 作用面を構成する最小限のペプチドを利用した in vitro selection 法を行い、RNA aptamer を取得する。さらにタンパク質複合体に対する RNA aptamer の結合・解離を光で制御し、生細胞における PPI の機能解明・制御を試み、更には核酸医薬への応用を目指す（Fig.1）。

申請者は上記目的を達成するために、まず Split-GFP タンパク質を標的とした Proof of concept を行った。Split-GFP は GFP1-10 と GFP11 が再構成されると蛍光シグナルが回復することが知られている。GFP11 は GFP1-10 と比較すると非常に小さいペプチドであることから、GFP11 に結合する RNA aptamer は GFP1-10 との再構成を阻害するはずである。実際に in vitro selection 法により RNA aptamer の取得を試みたところ、5 種類の RNA aptamer 候補を確認することに成功した（Table 1）。

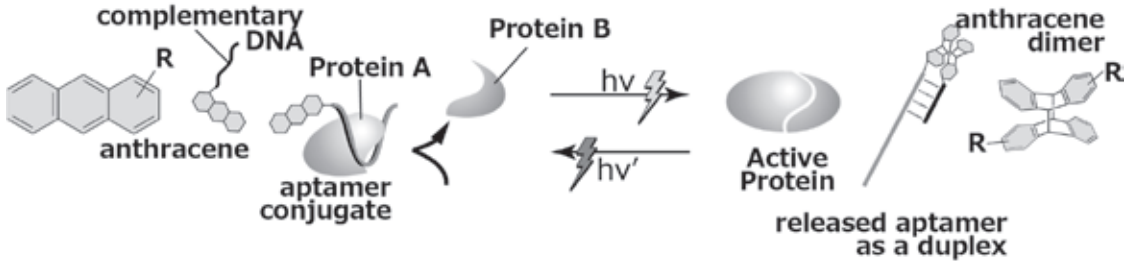


Fig. 1 本検討の概要図。まず Protein A と Protein B の相互作用面に結合する RNA aptamer を「掻き出し法」により取得する。本 RNA aptamer 存在下においては Protein A と Protein B は複合体を形成することはできない。また取得した RNA aptamer 末端に光二量化化合物 anthracene を導入する。RNA aptamer の一部に結合するよう設計した complementary DNA にも同じく anthracene を導入し 360nm の光照射を行うと、complementary DNA は RNA aptamer に対して協同的に作用するため、RNA aptamer の高次構造が破壊され Protein A から RNA aptamer が離脱する。RNA aptamer が解離した Protein A は活性化状態になり Protein B と複合体を形成することが可能になる。また 310nn の光を照射することで anthracene は解離するため、可逆的に Protein A と Protein B の相互作用を制御することが可能になる。

Clone	Sequence
19FC019	GGGUUCCUCUUCCUACAGGAGAGUUAUCCAUGUAGGUCCGCGUUCGAGAUAAACACGGAUCCACUGGCGUCUUC
19FC020	GGGUUCCUCUUCCUACAGGAGAGUUAUCCACGAGGUCCGCGUUCGAGAUAAACACGGAUCCACUGGCGUCUUC
19FC021	GGGUUCCUCUUCCUACAGACUACGCGUGUUCGAGAUAAACGCCGUAACAGGAUUUGGUUCCACUGGCGUCUUC
19FC024	GGGUUCCUCUUCCUACAGCGCGUCUCGAGAUAAGGCGGGCUCUAGCGGUUAGGUGGGUUCCACUGGCGUCUUC
19FC027	GGGUUCCUCUUCCUACAGUCAAGUUGGGGAGGGCCGGGCAUUACCGAGAUAGUAAUUGUCCACUGGCGUCUUC

Table 1. GFP11 に対して in vitro selection を行い 15round 後、シーケンス解析を行った結果。60 塩基のランダム配列領域をもつ RNA library が table に示した 5 種類のアプタマーに収束した。このほかにも相同性の高い候補配列を入手することに成功した。

実験結果

① in vitro 系における評価

本項目においては Split-GFP の構成要素となる GFP1-10 および GFP11 を大腸菌より発現させ、上記 RNA aptamer 候補配列存在下による Split-GFP の再構成能を蛍光シグナル測定により評価した。また、ネガティブコントロール配列として、19FC019 中に含まれるグアニン、アデニン、シトシン、ウラシルの構成率を同じとしたスクランブル配列を用いた。

評価の結果、どの RNA aptamer 候補配列も Split-GFP の再構成を阻害し、蛍光シグナル値を低下させていることがわかった（Fig. 2）。これらの結果は、今回行った in vitro selection 法を利用することで PPI 作用面に結合する RNA aptamer を得ることが可能であることを示している。また、今回評価した RNA aptamer に相補的な核酸を導入したところ、これらの蛍光シグナル値減弱はいずれも解消された。

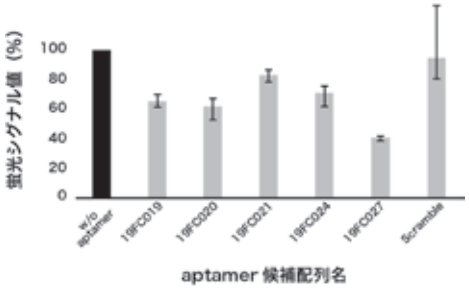


Fig. 2 大腸菌により GFP1-10 および GFP11 を発現させ、RNA aptamer を加えたところ各 RNA aptamer いずれの場合も蛍光シグナル値の減弱を確認することができている。

② in cell 系における評価

in vitro 系の評価においていずれの RNA aptamer 候補も蛍光シグナル値の減弱を確認することができたことから、次に本評価系を細胞無いで行うことにした。具体的には GFP1-10 および GFP11 は pet28b ベクターを利用し細胞内より発現させ、RNA aptamer は short hairpin expression vector を利用して発現させた。その結果、in vitro 系の検討と比較してもより大きな蛍光シグナルの減弱を確認することに成功した。今回の一連の検討においては GFP11 に対する最適な RNA aptamer 濃度などの最適化を行っていない。従って条件を最適化することでさらに大きな蛍光シグナルの減弱効果を期待することができると考えている。

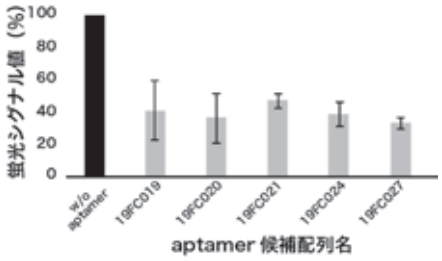


Fig. 3 vector を利用して細胞内で GFP1-10, GFP11, RNA aptamer を発現させて蛍光シグナルの減弱を評価した。in vitro 系の検討と同様に。大きなシグナル減弱を確認することができている。

展望

現在上記した通り、PPI を阻害することが可能な RNA aptamer を取得することに成功したと考えている。また今回取得した RNA aptamer は細胞内で機能することも明らかにした。

今後、本 RNA aptamer を PPI の機能解明を目指す tool 化するために、今回取得することに成功した RNA aptamer の末端、およびその部分的相補鎖末端に anthracene を導入することを考えている。

anthracene は光応答性化合物として知られており、近接時に UV 照射を行うことで二量化することが知られている。つまり RNA aptamer およびその部分的相補鎖に anthracene を導入することで光応答的に RNA aptamer の離脱が可能となる。

PPI の結合、乖離を光照射により制御することで今まで解明されていない PPI 機能の解明に役立つ tool へと発展させたいと考えている。

ZE2020B-55

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]，髙塚由美子[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。

B. subtilis YAE51 株は、共同研究者である原らにより分離され、水稲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高速液体クロマトグラフィータンデム型質量分析計による解析から、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）。

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。

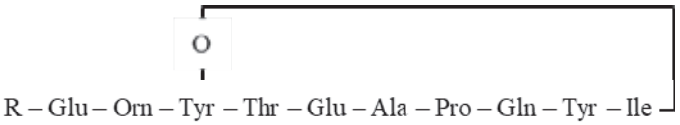


図1 Fengycinの構造

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 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$）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 ℃、4 日間通気撹拌培養した。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 LC-MS/MS による fengycin 精製物の構造解析

前項で精製した fengycin 精製物を使用して、LC-MS/MS により構造解析を行った。LC-MS/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℃とした。流量は 0.07mL min^{-1} とし、試料注入量は 3 mL 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。

YAE51 が生産する fengycin 精製物の LC-MS/MS 解析から、既知の fengycin として、732.5、739.7、746.6、753.7 の 4 種類の質量数（m/z[M+2H]$^{2+}$）が検出された（図 2）。さらに新規 fengycin 様物質として 738.6 及び 745.7 の 2 種類の質量数（m/z[M+2H]$^{2+}$）が検出された（図 2）。

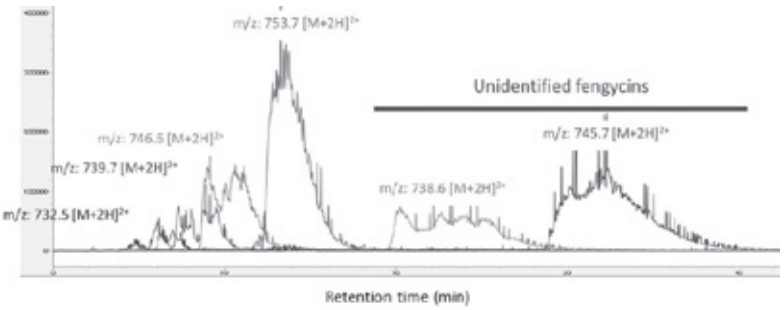


図2　YAE51由来のfengycin精製物のLC-MS/MSマスクロマトグラム

LC-MS/MS の開裂ピークの解析から、既知の fengycin では、環状構造のオクタペプチドと Orn に相当する 1108.5 の質量数が検出され（図 3A y2）、同様の質量数が新規の fengycin 様物質にも検出された（図 3BC 各 y2）。一方で、β-ヒドロキシ脂肪酸と Glu に相当する質量数では、新規 fengycin 様物質において、質量数が 2 ずつ少ないピークが検出され、新規 fengycin 様物質は、既知の fengycin と比較して、その脂肪酸部位において、2 マス分の差異が生じることを明らかにした（図 3ABC 各 b1）。これらの結果は、新規 fengycin 様物質においては、その脂肪酸部位に不飽和脂肪酸が用いられている、もしくはβ位のヒドロキシ基が無いデヒドロキシ脂肪酸が用いられていることが推察された。

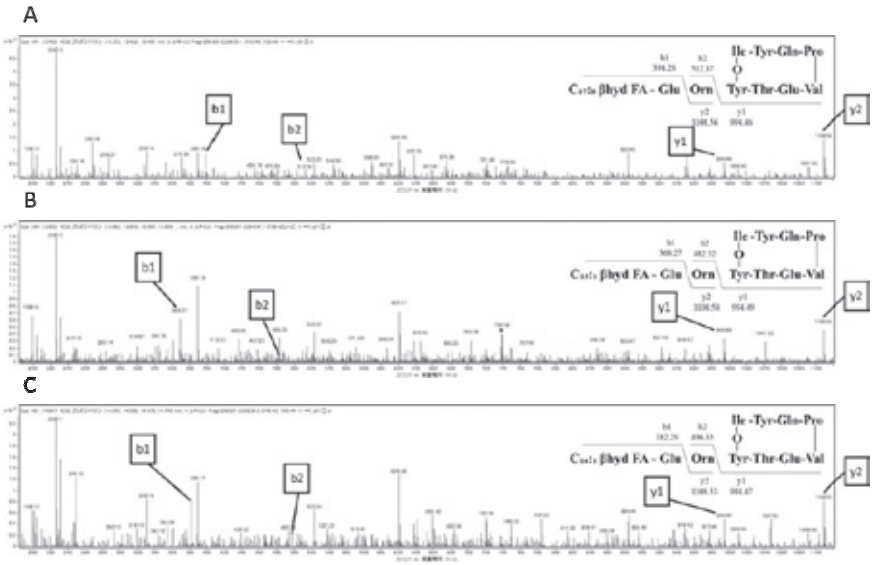


図3　YAE51由来fengycin及び新規fengycin様物質のLC-MS/MS開裂パターン
A, 既知fengycin （C17-fengycin B）
B, 新規fengycin様物質（m/z[M+2H]2+:738.6）
C, 新規fengycin様物質（m/z[M+2H]2+:745.7）

2.3　脂肪酸の構造解析条件の検討

Esumi ら(2003)の方法に従い、FAB-CID-linked-scan による脂肪酸の構造解析法について条件を検討した。京都大学化学研究所共通機器室所有の JMS-MS700V（JEOL 社製）を用いて、オレイン酸を試料として、解析条件を検討したところ、論文に掲載された結果を再現することができず、解析方法を再検討する必要があった。今後は ESI イオン化での TOF-MS 分析による精密質量数の決定から試料となる脂肪酸の元素組成を明らかにすることで、新規 fengycin 様物質の脂肪酸部位がβ-ヒドロキシ不飽和脂肪酸かデヒドロキシ脂肪酸であるかを判定する。併せて、GC-EI-MS 法による開裂パターンの解析から不飽和脂肪酸の二重結合やヒドロキシ脂肪酸のヒドロキシ基の位置を決定する必要がある。

[口頭発表リスト]

ポスター発表

Takatoshi Tsurumi, Takahiro Fujimaki, Yumiko Takatsuka, Tomijiro Hara, Kenji Yokota, Structural identification and biological activity of fengycin, cyclic lipopeptide, derived from Bacillus subtilis YAE51, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy during the COVID-19 Peril-, 2020 年 9 月 15～16 日、オンライン開催

ZE2020B-56

ファインバブルの液中における基礎的性状に関する研究

上田義勝[1]，吉川 潔[2]，森井 孝[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

1. はじめに

人類の飛躍的経済発展の結果、地球の環境浄化能力をはるかに凌駕する過剰な炭酸ガス負荷が発生し、その結果近年地球規模の異常気象が随所で発生している。今後の快適な地球環境維持のためには、まず、エネルギー発生源での炭酸ガスをゼロにし、また、現在の環境汚染物質の除去に必要なエネルギー効率を大幅に向上させることが必須となる。本研究で対象とする微細気泡および、超微細気泡（ウルトラファインバブル；UFB）技術は新規大型技術で、その顕著でユニークな機能によりさまざまな分野（農業、漁業、工業、医療）で既に応用面が先行しており、特にバイオマスエネルギー関連では、汚染水の浄化、分解、生成、化学反応の促進、さらに、マイクロプラスチックの除去などの研究が行なわれている。しかし、学術的な UFB の性状解明は、1 ミクロン以下で可視できず、さらに、界面化学的な性状が、電気的、化学的、物理的な分野と強く関連するため、いまだ、基本的な性状（超微細気泡の内圧、帯電、上昇速度、活性種の発生機構など）が不明である。本研究は学内外の UFB 関連研究者が集い京都大学微細気泡研究会として研究発表会を行いながら、活発な議論を行う事で一歩ずつその学術的解明を行う。究極的には将来エネルギー的観点からゼロエミッション地球環境の改善や維持に大きな貢献が期待できる。

2. 研究発表会

京都大学微細気泡研究会で令和 2 年に Zoom で行った 12 件の発表リストは以下の通りである。

	発表者	所属	発表日時	発表タイトル
1	松本充弘	京大工	5/28/10 時	無機電解質によるバブル安定化のメカニズムをさぐる
2	名村今日子	京大工	5/21/10 時	光熱局所加熱によって生成されるマイクロバブルおよび周辺対流
3	中嶋　隆	京大エネ研	6/23/11 時	ナノ粒子/ナノバブル計測の新手法
4	吉川　潔	京大エネ研	5/22/11 時	タイにおけるマイクロナノバブル応用研究
5	谷垣　実	京大複合原子力研	7/14/11 時	γ-γ 摂動角相関法を用いた Xe-超微細気泡の内部圧力測定
6	安井久一	産総研	6/18/10 時	謎が深まるウルトラファインバブル
7	秦　隆志	高知高専	7/7/10 時	ソノルミネッセンス増強効果を用いるウルトラファインバブルと 固体ナノ粒子の識別
8	菅野　恒	Panasonic	7/21/10 時	UFB の有機物添加による安定化とＴＥＭ観察
9	佐藤岳彦	東北大学	10/23/11 時	プラズマによるファインバブルの生成と計測
10	寺坂宏一	慶應大	11/6/11 時	加圧容器からのスプレー噴射による酸素 UFB の製造
11	前田裕貴	島津製作所	11/10/10 時	定量レーザ回折・散乱法によるファインバブル計測について
12	高木浩一	岩手大	12/15/11 時	高電圧プラズマの農水食応用とそのファインバブル併用による効率化

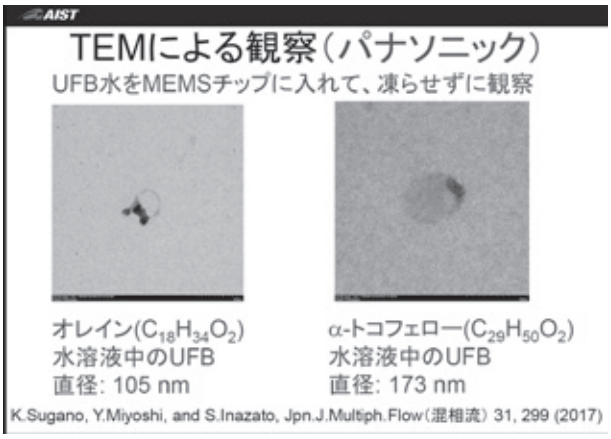
このうち、京都大学からは 5 件、外部大学・企業から 7 件の発表をお願いした。また、分野も多岐にわたり、UFB の基礎、応用面で様々な情報の共有と、各参加者の専門分野からの議論により、UFB 性状の現在における理解の最前線が理解できたことは、今後の研究の方向性を定める点で大変に有意義であった。

3. UFB について得られた知見や課題点

上記 12 件の発表により得られた UFB に関する知見や、今後の研究課題を以下に記す。

3-1) UFB の安定性

半径rの気泡内圧力は、表面張力(σ)のため周辺部の圧力より２σ/r大きくなる（Young-laplace equation）。直径が100nmの気泡では内外圧力差は約30気圧となり、したがって、内部のガスは圧力勾配で速やかに気泡外の液中に拡散し気泡は消滅すると考えられる。しかしながら、実験では、何日も安定的に気泡が存在することが観察され、この安定機構が何によるのか、様々な仮定が提案されているが、未だ決定的な証明がない。今回、安井らは微細気泡の生成、安定維持には、そのサイズに近い有機・無機疎水性物質が必要で、また、拡散で減少するガスを安定的に維持するためには、気泡に疎水性物質が50%以上の被覆率で被覆されていれば、液中の溶存ガスが被覆物質を通して気泡内に流入し、気泡が安定になることを動的平衡解析で示した。また、これの実験的証拠として、菅野らの実験結果を示した[1]。

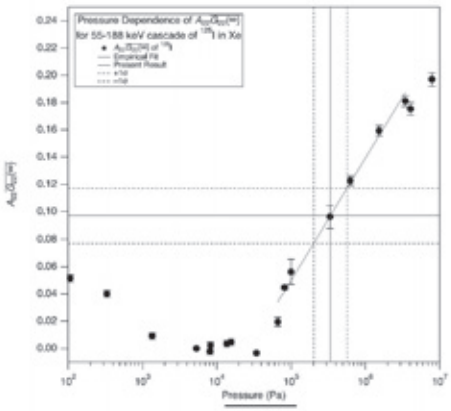


通常のUFB発生器で発生させたUFB水内の固体成分を共振式質量・粒子径計測システム（Archimedes, Marvarn社製）にて測定した際、数割の固体の存在が計測されている事がわかっている。今後、ちょうど、雨や雪の生成には固体核が必要なように、UFBの生成には微細固体が必須なのかどうか、研究することが重要である。さらに、この事項は、FBの持つ特異な機能が何に由来するのか、同定する上で、重要となる。

3-2) 微細気泡の内圧計測[2]

微細気泡の安定性の中でも、特にサブミクロンスケールのUFBについては、その存在の直接検出と、安定性の理論的解明が必須である。存在証明の手法としては、谷垣、上田らにより、放射性核種による摂動角相関(Perturbed Angular Correlation, PAC）法を用いたキセノンUFBの存在証明と、内部圧力測定を実施し、これまでに内部圧力の暫定的な計測に世界で唯一成功した。

外径200nm程度のキセノンガスUFBで実験したところ、Young-Laplace式で評価できる15気圧程度の内圧が、3.5気圧程度と従来想定されていた圧力より10気圧程度低い事が判明した(約0.34MPa)。この差異は約$5x10^{-15}$C電子帯電量によるクーロン斥力と考えれば説明出来るが、今後帯電状態をζ電位計測などで確認する必要がある。



Pressure dependence of $A_{22}G_{22}(\infty)$ for 55-188 keV cascade in ^{125}I.

図 摂動角相関による内圧の同定

なお、この手法は放射性核種のみを追跡しているため、他の計測手法と比較して、水中の微量の不純物を考慮しなくて良い点が独創的であり、また純粋なUFBのみの存在確認とそれらの内圧評価が出来た。

4. 文献

[1] K.Sugano, Y.Miyoshi, and S.Inazato, Jpn.J.Multiph.Flow（混相流）31, 299 (2017).
[2] M. Tanigaki, T. Yamakura, Y. Ueda, A. Taniguchi, Y. Tokuda and Y. Ohkubo, The 11th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flows (ISMTMF), (2019)

ZE2020B-57

常温常圧での新しいアンモニア合成手法の開発

小川敬也[1]，中薗敏樹[1]，近藤敬子[2]，永田 崇[2]，片平正人[2]，石原慶一[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，研究背景

常温常圧の水素と窒素雰囲気下で、金属粉末とプラスチック粉末に振動を与えるだけでアンモニア(NH_3)を合成する手法確立を試みた。NH_3 は人工肥料の窒素源として必要不可欠であり、世界で最も生産量の多い化学合成品である。しかし、反応物である N_2 分子の N≡N 結合が強固なために、現状では NH_3 は高温高圧条件(400−500 ℃,10−30MPa)で合成され、このプロセスの消費エネルギーは人類全体の1−2%を占めるほど大きい。わずかなエネルギー効率改善でも莫大な利益を上げるため、このプロセスができて以来 100 年間、多くの研究者が反応条件の改善に挑んだが、大きな成果は無い。この高温高圧条件には頑強で巨大なプラントが必須であり、経済性を保つには一極集中で大量生産して、各地へ分配する必要がある。しかし、インフラの整わないサブサハラアフリカ等には供給することができず、食糧価格が高騰して飢餓を招いている。この問題を解決するには NH_3 の地産地消が必要であり、巨大なプラントが不要な、簡素な条件での NH_3 合成手法の開発が望まれている。

一方、申請者は窒素雰囲気下でチタン粉末とポリエチレン粉末を混ぜて振動させると、チタン表面が窒化することを発見した。そしてその粉末に常圧・400℃条件で水素を吹き込むと NH_3 が合成できることがわかった。窒化するのは金属粉末のみであり、プラスチックは消費されておらず、NH_3 脱離後はチタンも元に戻っていたため、繰り返すことができる。また、振動を与えていないチタン粉末のみに400℃で窒素と水素を吹き込んでも NH_3 は無視できるほどしか合成されないため、振動によって N≡N 結合解離が促進されたと考えられる。そして、ポリエチレンを入れない場合では窒化が起こらなかったため、ポリエチレンになんらかの効果があると言える。仮説として、金属粉末とプラスチック粉末の摩擦で起こる静電気によって、高電圧が瞬間的に金属表面にかかり、窒素解離が進んでいると推察される。この高電圧を利用し、常温常圧の窒素と水素雰囲気下で NH_3 を合成できる可能性を探り、この高電圧をより引き起こす条件を突き止めること、そして実用化を見込める NH_3 合成速度を達成することを本研究の目標とする。これにより、NH_3 合成装置を簡素化し、運輸インフラの整わない場所でも NH_3 のオンデマンド生産を可能とし、食糧難の削減に貢献することを目的とした。

2，実験方法・結果

この NH_3 合成法の確立にあたって、本当に空気中の窒素が解離しているかの確認として、$^{15}N_2$ を気体として封入し、$^{15}NH_3$ が検出されるか確認を行った。発生した $^{15}NH_3$ は、HCl と反応させることにより、$^{15}NH_4Cl$ として得ることが出来る。そこで、得られた $^{15}NH_4Cl$ を NMR で測定し、^{15}N に起因する ^1H のピークシフトを観測することで検証することとした。$^{15}N_2$ 雰囲気下あるいは非同位体標識窒素の雰囲気下で振動させた粉末を反応炉にかけて水素ガスで反応させ、気体出口を HCl 溶液にて捕集した。その溶液を 50℃程度の温度と真空引きによって乾燥し、残った白い粉末を重 DMSO 溶媒で溶かし、^1H-NMR および ^1H,^{13}C-HSQC の測定を行った（図 1)。対照実験として行った通常の窒素雰囲気下での反応生成物からは、^1H-NMR スペクトルの 7.3ppm 付近に $^{14}NH_4Cl$(J_{NH}=51.1Hz)のトリプレットシグナルが検出された。また、^1H,^{13}C-HSQC スペクトルの 0-5ppm および 7.5-8.5ppm にかけて、プラスチック由来の生成物と思わしきシグナルが検出された(図 1)。一方、^{15}N 雰囲気下の反応で得られた生成物からも同様に $^{14}NH_4Cl$(J_{NH}=51.1Hz)のピークは観測されたが、中に含まれる $^{15}NH_4Cl$（J_{NH}=71.7Hz）の存在比は天然存在比程度にとどまっており、気体中の $^{15}N_2$ 分子を解離したとは言えない結果が得られた(図 2)。検討を進めた結果、チタン中にわずかに含まれる N が、ミリング等の操作によって表面に露出しやすくなり、そのために表面の窒化が進んだと誤認していたことがわかった。

今後は別の手法によって常温常圧での新しいアンモニア合成手法の確立を目指す。

ZE2020B-57

［論文発表リスト］
該当無し
［口頭発表リスト］
該当無し

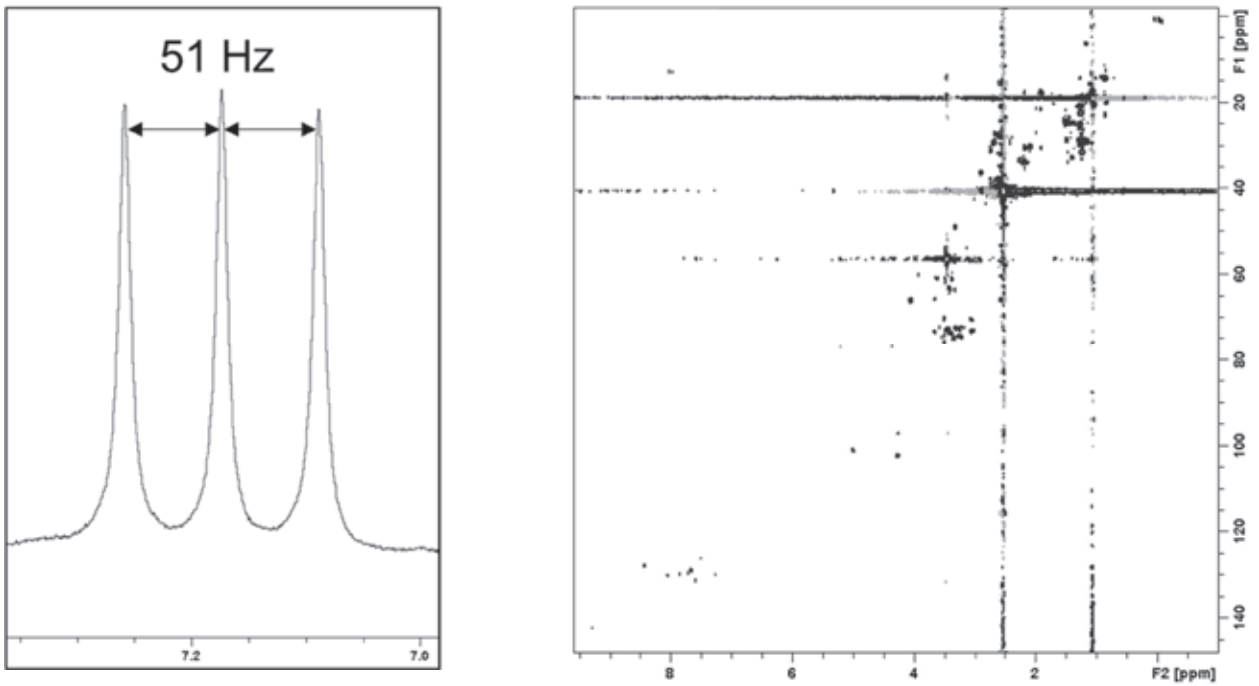


図 1　非標識窒素雰囲気下で得られた粉末の重 DMSO 溶液中の ^{1}H-NMR(左)および ^{1}H,^{13}C-HSQC(右)測定結果。$^{14}NH_4Cl$ の他、プラスチック由来の生成物と思わしきピークが多数検出された。

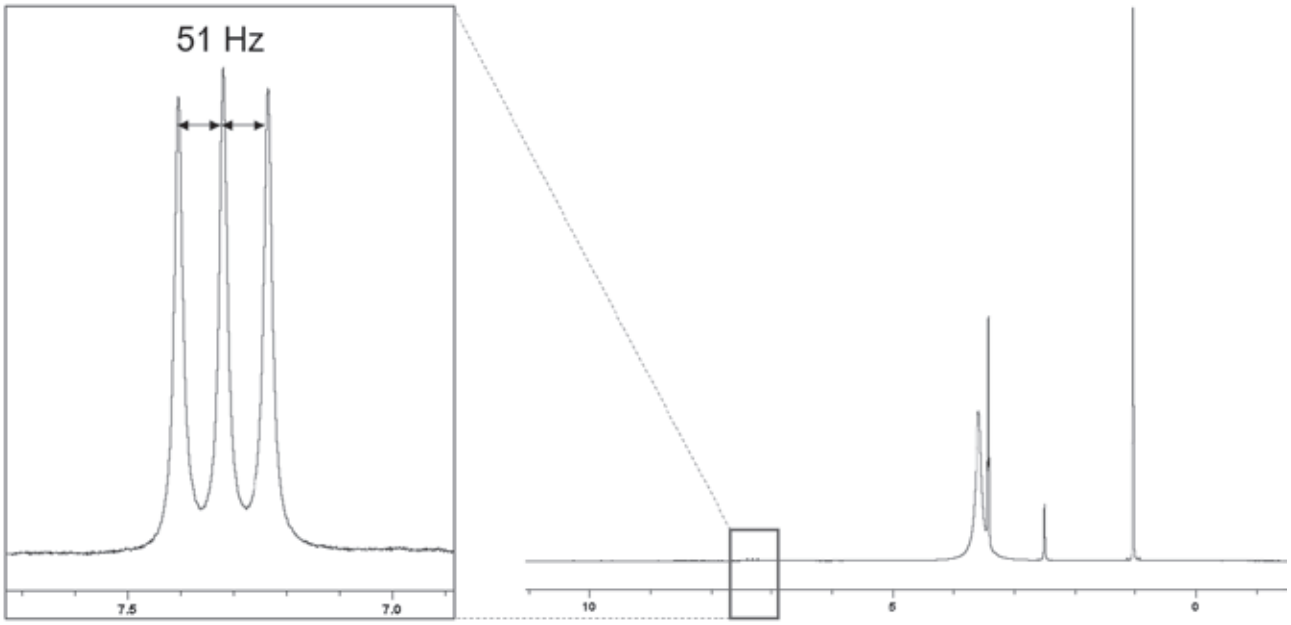


図 2　^{15}N 雰囲気下で得られた粉末の重 DMSO 溶液中の ^{1}H-NMR 測定結果。0~5ppm プラスチック由来の生成物と思わしきピークも得られている。

ZE2020B-58

太陽電池級シリコン製造を目的とした溶融塩中のシリコン配位に関する高温 Raman 分光解析

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

太陽電池は低環境負荷の新エネルギーとして、導入が急激に進んでいる。しかし、太陽電池級 Si 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がある。そのため、太陽電池級 Si を高い生産性で製造できる新製錬プロセスの開発が重要な課題となっている。

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おり、昨年度までは安価な金属級 Si を出発原料とした製造法の検討を行ってきた。

そこで今までの知見を基に、中間生成物として液体 Si–Zn 合金を用いる溶融塩電解法へ新たに着目した。溶融塩中へシリコン源として SiO_2 を溶解した後に、液体 Zn 陰極上で電解することで液体 Si–Zn 合金を生成し、降温により分離した析出 Si を回収する手法となる。本年度は、溶解 SiO_2 の電解還元の基礎研究として、高温ラマン分光測定により O^{2-} 濃度の異なる浴中における SiO_2 の溶解形態を検討したので報告する。

2. 実験方法

実験は Ar 雰囲気下で行った。ラマン分光測定用の塩を調製するために共晶 NaCl–$CaCl_2$（47.9:52.1 mol%, 融点: 776 K）中に CaO（0, 0.5 or 1.0 mol%）と SiO_2（1.0 mol%）を添加し、1023 K においてグラファイトるつぼ内で溶融させた。塩をガラス管で採取した後、図 1 に示す Raman 分光装置（東京インスツルメンツ、Nanofinder 30）の高温ステージ内において 1023 K に昇温し、顕微ラマン分光装置を用いて測定を行った。ラマンスペクトルはバックグラウンドを差し引き、Voigt 関数を用いてピークフィッティングを行った。

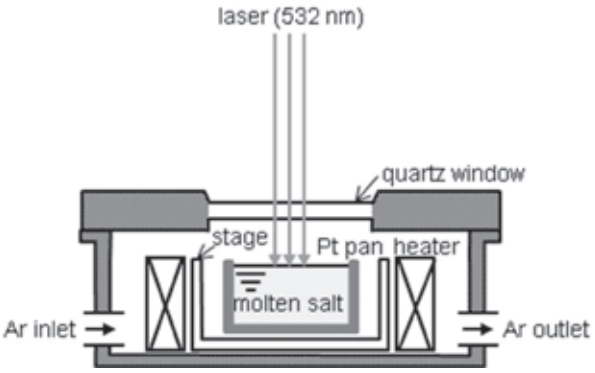


図 1　溶融塩の高温 Raman 分光に用いた装置の模式図.

3. 実験結果

図 2 に CaO および SiO_2 濃度の異なる塩のラマンスペクトルを示す。波数 700–1100 cm^{-1} の領域において、共晶 NaCl–$CaCl_2$ および CaO を 1.0 mol%添加した塩ではバンドが見られなかった。一方、CaO と

SiO_2 を添加した塩では、970 cm^{-1} 付近に SiO_3^{2-}イオンの Si–O 伸縮振動に由来するブロードなバンドが観測された。加えて、825 cm^{-1} に SiO_4^{4-}、920 cm^{-1} に $Si_2O_7^{6-}$、1050 cm^{-1} に $Si_2O_5^{2-}$の伸縮振動に由来する弱いバンドが確認された。これらは SiO_3^{2-}の平衡反応

$$4\ SiO_3^{2-} \rightarrow Si_2O_7^{6-} + Si_2O_5^{2-}$$
$$Si_2O_7^{6-} \rightarrow SiO_4^{4-} + SiO_3^{2-}$$

により生成したと考えられる。

これらのラマンスペクトルについてピークフィッティングを行い、シリケートイオンの割合を解析した結果を表 1 に示す。O^{2-}/SiO_2 のイオン濃度比が 0.5 と 1.0 の添加塩において、SiO_2 の溶解形態がほぼ同等であった。このことから、1023 K の共晶 NaCl–$CaCl_2$ 溶融塩中における SiO_2 の溶解限界は O^{2-}:SiO_2 = 1:1 であることが示唆された。

この結果を基に、SiO_2 の溶解形態が与える Si 電解への影響について、今後検討を行う必要がある。

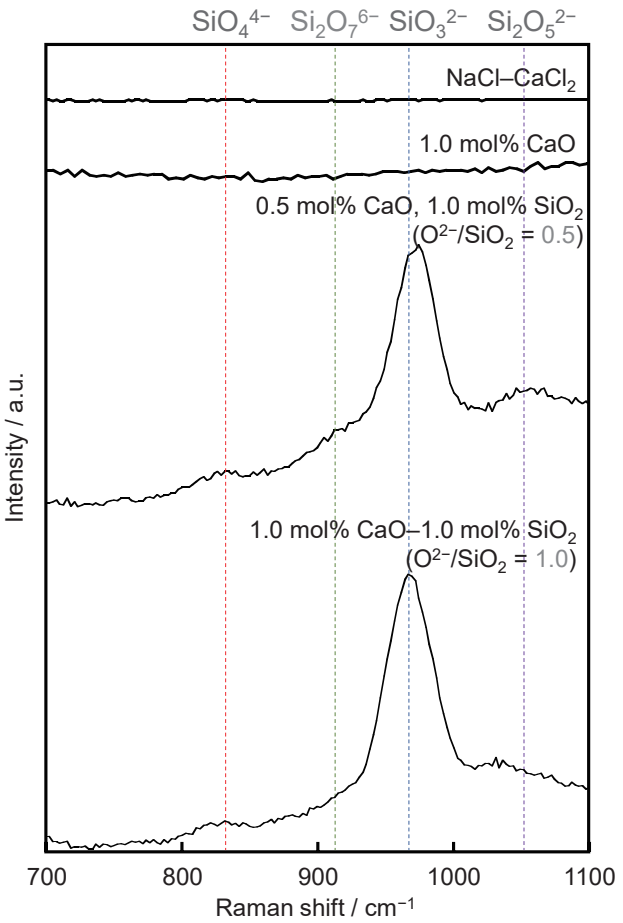


図 2　CaO ならびに SiO_2 を添加した NaCl–$CaCl_2$ 溶融塩(1023 K)の高温 Raman スペクトル.

表 1　図 CaO ならびに SiO_2 を添加した NaCl–$CaCl_2$ 溶融塩(1023 K)中のシリケートイオンの割合.

		Ratio of silicate ions / %			
		SiO_4^{4-}	$Si_2O_7^{2-}$	SiO_3^{2-}	$Si_2O_5^{2-}$
Salt composition (O^{2-}/SiO_2)	0.5	2.7	11	74	12
	1.0	4.8	4.1	82	9.4

4. 発表リスト

[口頭発表]　2 報

(1) “Dissolution Behavior of SiO_2 and Electrochemical Reduction of Dissolved SiO_2 in Molten Chlorides” Yuanjia Ma, Takayuki Yamamoto, Kouji Yasuda and Toshiyuki Nohira, PRiME 2020, Joint international meeting of 2020 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, 2020 Fall Meeting of The Korean Electrochemical Society, and 238th Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu (online), USA, 4-9 October, 2020.

(2) 「溶融 NaCl–$CaCl_2$–CaO 中における SiO_2 の溶解形態および電解還元」、馬元嘉、山本貴之、安田幸司、野平俊之、第 52 回溶融塩化学討論会、オンライン開催、令和 2 年 11 月 26 日～27 日.

[論文発表]　1 報

(1) “Dissolution Behavior of SiO_2 and Electrochemical Reduction of Dissolved SiO_2 in Molten Chlorides” Yuanjia Ma, Takayuki Yamamoto, Kouji Yasuda and Toshiyuki Nohira, ECS Transactions, Molten Salts and Ionic Liquids, (Proceedings of PRiME 2020, Honolulu, USA, October 4-9, 2020), vol.98, no.10, pp. 215-222 (2020).

[受賞、プレス発表等]　なし

ZE2020B-59

Electrochemical preparation of Si-based energy materials in molten salt and their characterization

Xiao Yang [1], Toshiyuki Nohira[2]

[1] School of Engineering, Westlake University
[2] Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

Combustion of fossil fuels has led to great changes in the earth's ecosystem. Hydrogen has been regarded as an alternative to fossil fuels because of its abundance in the universe and greenhouse gases emission-free character during burning. However, the development of cost-effective, reliable and sustainable technologies for H_2 production and storage remain the major challenges. Researchers have demonstrated that silicon nanoparticles (Si NPs) can be used to generate H_2 by simply reacting with water. In spite of its technical advantages in H_2 generation, mass production of water-reactive Si (W-R Si) remains highly challenging.

Fabrication of Si by molten salt electrolysis may be a solution. In the present study, nano-sized Si wires were prepared by electrolysis of solid SiO_2 powders in molten $CaCl_2$. The reaction between electrolyzed Si wires and pure water was investigated. We find that the electrolyzed Si has a unique water-reactive property: the electrolyzed Si rarely or slowly react with water at 25 ºC, but react with water at 80 ºC intensively with continuous gas formation. This work suggests that molten salt electrolysis of solid SiO_2, advantageous in simplicity and scalability, may be a solution for the mass production of W-R Si, which can be stored easily and safely until using for H_2 generation.

2. Experimental

Approximately 500 g of $CaCl_2$ contained in an Al_2O_3 crucible (o.d. 100 × i.d. 90 × height 150 mm) was melted at 850 °C under flowing Ar atmosphere (purity: 99.999%, 100 ml min^{-1}). Constant potential electrolysis was conducted by using a bucket-type cathode. As illustrated in Figure 1 (b), the cathode comprises an Al_2O_3 tube (o.d. 13 × i.d. 9 × height 20 mm) and a Si plate [diameter 15.0 × thickness 0.5 mm], which serve as a container and a current collector respectively. About 0.4 g of SiO_2 powder (particle size: 100~250 μm) were charged in the Al_2O_3 tube. A nickel wire (99%, diameter 1.0 mm, Nilaco Corp.,) used as the current lead was connected to the Si plate by threading into a drilled hole (diameter 1.1 mm). The counter electrode was a graphite rod (99.99%, 6 mm diameter, 2 cm electrolyte-immersed). The reference was an Ag^+/Ag electrode prepared by immersing a silver wire (99.9%, diameter 1 mm) into $CaCl_2$ containing 0.1 mol%AgCl (99%) in a mullite tube (o.d. 6 × i.d. 4 × height 500 mm). The electrolysis was conducted at 0.6 V (versus Ca^{2+}/Ca) in the three-electrode manner for 20 min, 60 min and 120 min at 850 °C.

The post-electrolysis cathode was cut vertically into two halves to observe the cross section. A digital microscope videoed the reaction between electrolyzed Si and water. The reduced Si after electrolysis for 120 min was recovered by rinsing with distilled water for 48 h to remove CaCl2 and later with 10 M hydrofluoric acid (HF, Fujifilm Wako Pure Chemical Corp.) for 5 h to remove unreacted SiO_2. The recovered Si was characterized by X-ray diffraction [XRD, Rigaku Corp., Ultima IV, voltage: 40 kV, current: 40 mA, Cu-Kα line (1.5406 Å), scan rate: 0.1 deg. s-1] and observed by Scanning Electron Microscopy (SEM, VE-8800, Keyence Corp.).

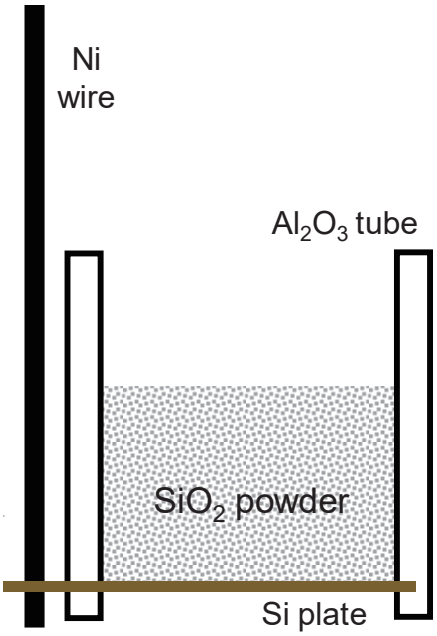


Figure 1 A bucket-type cathode used for electrolysis to prepare nano-sized Si wires.

3. Results and discussion

Figure 2(a) shows a typical cathode after electrolysis at a constant potential of 0.6 V (versus Ca^{2+}/Ca) for 120 min. Figs. 2(b) and (c) show the cross sections of cathodes after electrolysis at 0.6 V for 20 min and 60 min, respectively. The Ca^{2+}/Ca potential was measured beforehand by conducting cyclic voltammetry. The colorless SiO_2 powders turns into dark brown substances, which were identified as poly-crystalline Si by XRD. Reduction proceeds from the neighborhood of current collector (bottom) to distant regions (top). For a single SiO_2 particle, the reduction spreads along the particle surface and also proceeds from the surface to the center. The anodic reaction on the graphite anode is the liberation of CO or CO_2. This result indicates that a mass production of electrolyzed Si is possible, because it is easy to scale up the size of the bucket-type cathode.

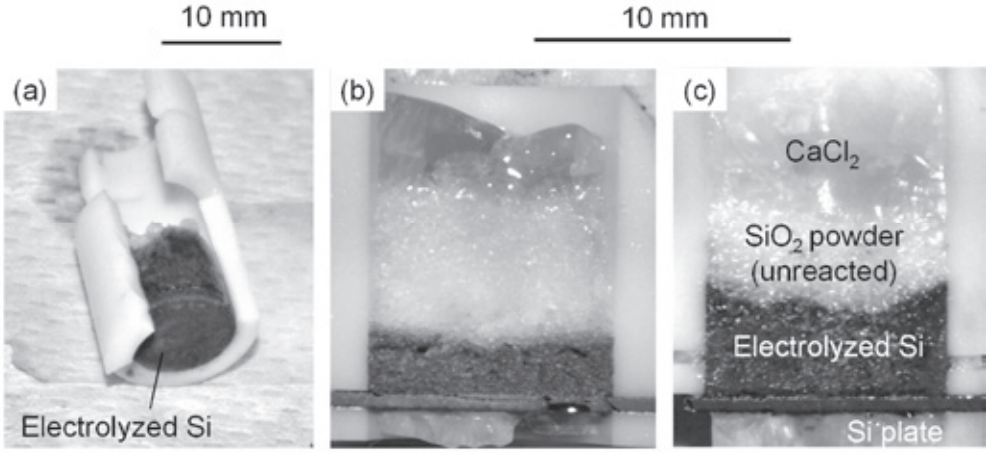


Figure 2. Preparation of Si from SiO_2 powders by electrolysis in molten $CaCl_2$ at 850 ºC. (a) a cathode after electrolysis at 0.6 V (versus Ca^{2+}/Ca) for 120 min (Si plate at the bottom had been removed); cross section of the cathode after electrolysis at 0.6 V for (b) 20 min and (c) 60 min.

Figure 3 shows the morphology of the recovered Si after electrolysis at 0.6 V for 120 min observed by SEM. The result reveals that the electrolyzed Si is an accumulation of ultra-thin wires. Fig. 3(a) is the sample after rinse with distilled water at room temperature for 48 h and Fig. 3(b) is the sample after further rinse with 10 M hydrofluoric acid for 5 h. The wire diameter decreases apparently after rinse with HF acid. It is considered that a SiO_2 film is formed on the Si wire during water rinse, since the reaction is thermodynamically spontaneous. Therefore, H_2 should be generated simultaneously by the reaction

$$Si\ (s) + 2H_2O\ (l) \rightarrow SiO_2\ (s) + 2H_2\ (g) \qquad (1).$$

The decrease in Si wire diameter is due to the removal of SiO_2 film on the surface by HF acid

$$SiO_2\ (s) + 4HF\ (aq) \rightarrow SiF_4\ (g) + 2H_2O\ (l) \qquad (2).$$

In the experiment of adding electrolyzed Si in water of 80 ºC, continuous formation of H_2 bubbles from the Si layer can be observed. These results clearly demonstrate that the electrolyzed Si is water-reactive, and that the reactivity is sensitive to the water temperature. Such unique property is highly advantageous for safe handling of Si at room temperature as well as rate-controllable generation of H_2.

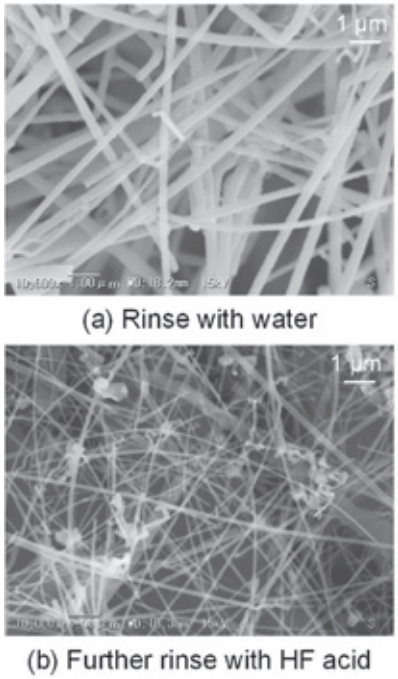


Figure 3. Morphology of electrolyzed Si. (a) After rinse with distilled water for 48 h and (b) after further rinse with 10 M hydrofluoric acid for 5 h.

4. Publication list

X. Yang, T. Nohira, I. Sohn, “Electrochemical preparation of water-reactive silicon with potential applications in hydrogen generation” J. Electrochem. Soc., 167 (2), 2020, 022510.

ZE2020C-1

バイオミメティック法で作製した アパタイトマイクロカプセルの内部構造の制御

藪塚武史[1]，中西晃太[1]，高井茂臣[1]，檜木達也[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. 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 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 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。生体親和性に優れるアパタイトマイクロカプセルは、その内部に種々の薬剤を包み込むことで、DDS キャリヤーとして応用が期待される。本研究では、銀微小球、シリカ微小球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、アパタイト被覆銀微小球、アパタイト被覆シリカ微小球のカプセルを作成した。生理食塩水中で、アパタイト被覆銀微小球の銀イオン放出量を測定した。

2. 実験

超純水に NaCl、$NaHCO_3$、KCl、$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$、$MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$CaCl_2$、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($(CH_2OH)_3CNH_2$) 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。この溶液中に銀微小球、シリカ微小球を入れてその表面にアパタイト核を付着させた。この銀微小球、シリカ微小球を SBF に浸漬した。透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）による銀微小球ならびにシリカ微小球表面の分析を行った。

アパタイト被覆銀微小球からの銀イオン放出量を調べるため、生理食塩水中の銀イオン濃度変化を ICP 発光分光分析装置で調べた。比較のため、未処理の銀微小球についても同様の操作を行った。

3. 結果

図 1 に処理前ならびに処理後の銀微小球表面の XRD 測定結果を示す。処理後の銀微小球表面において、アパタイトに帰属する回折ピークが検出された。これにより、アパタイト核付着とそれに次ぐ SBF 浸漬によって、微小球表面でアパタイト形成が誘起されたことがわかった。また、TEM 観察、SEM 観察、EDX 分析の結果、銀微小球ならびにシリカ微小球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銀微小球ならびにシリカ微小球を 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、銀微小球ならびにシリカ微小球表面全体を完全に被覆したと考えられる。

図 2 に生理食塩水に浸漬したアパタイト被覆銀微小球および未処理銀微小球の銀イオン放出量の変化を示す。アパタイトで被覆することにより、生理食塩水中での銀イオン放出量が未処理のものの約 1/10 に抑制され、銀イオンを徐放する特性が示された。

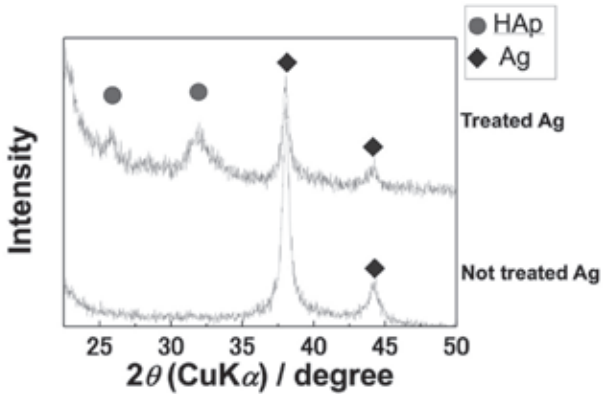


図 1　処理前後における銀微小球の XRD 測定結果

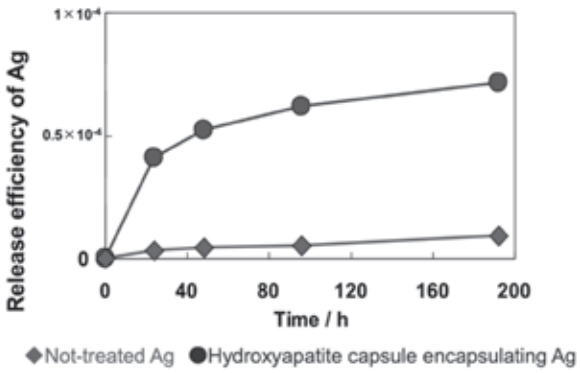


図 2　未処理銀微小球、アパタイト被覆銀微小球の生理食塩水中における銀イオン放出挙動

4. 論文発表リスト

[1] 藪塚武史, “アパタイト核を用いた表面改質による生体活性材料機能の構築”, 粉体および粉末冶金, 67, 252-257, 2020 年 5 月 15 日発行

[2] Takeshi Yabutsuka, Shun Kumazawa, Shigeomi Takai, “Immobilization and collection of enzymes by hydroxyapatite/maghemite composite particles with magnetism”, *J. Ceram Soc. Japan*, 28, 833-839, 2020 年 11 月 1 日発行

5. 受賞、プレス発表等

[1] 中西晃太，日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム 特定セッション学生優秀発表賞，生体模倣環境下における固体微小球内包アパタイトカプセルの開発（共著：藪塚武史，高井茂臣），2020 年 9 月 4 日

6. 口頭発表リスト

[1] 中西晃太，藪塚武史，高井茂臣，“生体模倣環境下における固体微小球内包アパタイトカプセルの開発”，日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム，2020 年 9 月 3 日，オンライン

[2] Takeshi Yabutsuka, Kota Nakanishi, Shigeomi Takai, Tatsuya Hinoki，“Control of Inner Structure of Apatite Microcapsules Fabricated by Biomimetic Method”，The 11th International Symposium of Advancved Energy Science，2020 年 9 月 16 日，オンライン（ポスター）

ZE2020C-2

Late blooming phaseの自由エネルギーの導出(2)

松川義孝[1]，辻村初葉[1]，渡邉大樹[1]，高尾 陸[1]，山口正剛[2]，牟田浩明[3]，小林能直[4]，本間佳哉[5]，
森下和功[6]，藪内聖皓[6]

[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]東京工業大学科学技術創生研究院 先導原子力研究所
[5]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
[6]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

1. 背景

原子炉を何年使い続けてよいかという問題は、有事の際の社会的責任が大きいため、最終的な判断は各国の政府に委ねられている。法律で運転期間を一律 40 年と規定している国は米国と日本のみである。米国では、それを 80 年まで延長する審査が原子力規制委員会（NRC）によって個別に実施されており、これまでに 2 件認可されている。日本では、延長は一回のみで 20 年までと定められているが、それに対して経団連は一昨年、「Society 5.0 実現に向けた電力政策 」と題した声明の中で、米国のように 60 年を超えて運転期間を延長すべきであると提言している。本研究は、その期間延長の判断に学術的な指針を設定するために必要不可欠な、金属工学の基礎研究である。

軽水炉の寿命は交換の利かない圧力容器の材料寿命で決まる。圧力容器を構成する低合金鋼 A533B の経年劣化・照射脆化の主な要因は、照射によって不純物や合金元素の拡散が促され、それらが析出することである。運転開始直後の数年間は不純物（Cu）が主に析出するが、設計時に想定した耐用年数の末期（~40 年）には合金元素（Ni、Mn、Si）が主に析出する。Ni–Mn–Si 析出物は、組成や結晶構造が異なる相が複数報告されているが、便宜上それらは一括して Late Blooming Phase（LB 相、遅咲き相）と呼ばれている。LB 相が発見されたのは 1990 年代であるが、サイズが微細（2 nm 程度）であるため解析は難航し、組成や結晶構造の情報は未だ断片的にしか得られていない。2015 年頃から、LB 相は金属間化合物 G 相（化学量論組成は $Ni_{16}Mn_6Si_7$）であると結論づける報告が散見されるようになったが、LB 相の全てが G 相に該当するのかは依然不明である。但し、Ni–Mn–Si 三元系状態図には化合物が 10 種類存在するため、LB 相が金属間化合物である可能性は高いと予想される。原子力規制庁は現在、圧力容器の余寿命を評価するにあたって、日本電気協会が規定する JEAC4201-2007（2013 年追補版）に記載された脆化予測式を採用している。この予測式で考慮されている析出元素は Cu と Ni のみであるため、三元系金属間化合物の析出を再現できないという問題がある。

本研究の目的は、Ni–Mn–Si 三元系金属間化合物の単相インゴットを作成し、その自由エネルギーを導出することである。自由エネルギーは析出物の核形成の駆動力を決定するパラメータであり、その定量精度は析出量・析出速度の予測精度に大きく影響する。既存の状態図計算ソフトには、各化合物の自由エネルギーのデータがライブラリとして備わっているが、これは熱平衡状態にある多相インゴットに含まれる各相の体積比から間接的に導出した値である。本実験に先立って行った予備実験では、データベースの数値が必ずしも正確ではない可能性が示唆された。アーク溶解によって作成した G 相の単相インゴットの融点を測定した結果、計算状態図の融点は実際より 700 K も高いことが明らかとなった。本研究では、単相インゴットを作成し、それを用いて自由エネルギーを直接導出することを試みる。G 相については第一原理計算で自由エネルギーを求めた先行研究があるが、実物を用いた研究はこれが初の試みである。その他の化合物については、計算も皆無である。本研究で得られる実験データはゴールドスタンダードとして、国内だけでなく、海外の脆化寿命予測式にも反映されると期

待される。また、先行研究における計算機シミュレーションでは、G 相を非磁性と仮定した計算が多いが、Mn を含む合金は磁性を有する場合が往々にしてある。本実験データは第一原理計算の精度を検証するためのガイドラインとしても有用である。今年度はコロナの影響で実験が思うように進められなかったため、G 相の第一原理計算を重点的に実施し、昨年度の実験で得られた比熱曲線の実験データと比較検討した。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。

2. 実験方法

第一原理計算には、密度汎関数理論の KS 方程式を一般化勾配近似（GGA）してから擬ポテンシャル法・平面波基底（PW）で展開する VASP コード（Vienna ab-initio Simulation Package：市販ソフト）を使用した。自由エネルギーや比熱などの物性は VASP 単独では導出できない。そのため、VASP の出力データを phonopy コード（京都大学の東後篤史氏が提供するオープンソフト）に入力してフォノン計算を行った。Phonopy はフォノンを準調和近似で計算するため、計算時間を大幅に短縮できて尚且つ自由エネルギーを（ヘルムホルツだけでなくギブツも）評価できるメリットがあるが、ポテンシャルエネルギーの非調和項が考慮されていないため、熱伝導率などの計算精度は必ずしも万全ではない。本研究の用途にどこまで有効かは未知数であるが、今年度はコスト的な制約から試験的に phonopy を採用した。G 相は約 200 K で磁気変態を示す。低温側で反強磁性になることは既知であるが、高温側での磁性が不明であるため、VSM（Vibrating Sample Magnetometer: 振動試料型磁力計）を用いて室温における磁化率を測定した（磁場強度：2T）。

3. 実験結果

第一原理計算を基にしたシミュレーションでは、磁性は自動的にわかるものではない。予め磁性を設定してから第一原理計算を実施し、次に各状態の自由エネルギーを導出し、それを各温度で比較して最安定な磁性を見極めるといった手作業が必要である。VSM による磁化率測定の結果、G 相は室温で常磁性であることが明らかとなった。常磁性状態の第一原理計算は、計算リソースの問題から実施を見合わせた。G 相はユニットセルに原子が 116 個含まれるため、磁性を考慮しなくても計算負荷が高い。今回実施した第一原理計算によって、G 相の単位胞に 24 個含まれる Mn が、磁気モーメントを有することが明らかとなった。スピンをランダムに配向させると電子状態の対称性が失われるため、計算量が膨大になる。今年度は反強磁性・強磁性・非磁性の状態についてのみ比較検討を行った。

図 1 は、昨年度に PPMS（Quantum Design Physical Properties Measurement System®）を用いて測定した定圧モル比熱の実験データと、VASP と phonopy を組み合わせて導出した計算結果である。非磁性の値は若干低いが強磁性と反強磁性はほぼ同等な値であった。電子比熱を考慮すると、さらに若干値が大きくなった。それでも実験結果よりかなり値が小さく、その差は最大約 20%であった。

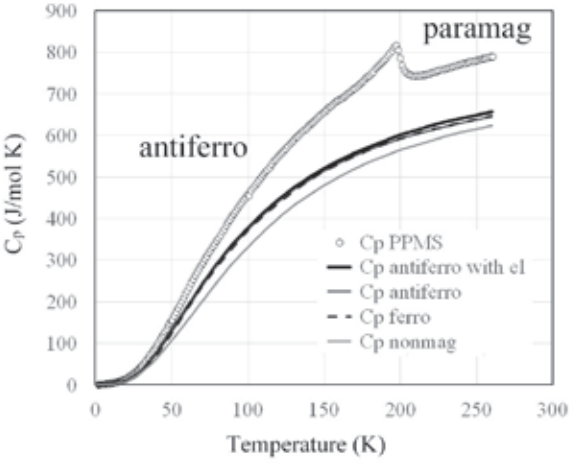


図 1　PPMS による G 相の比熱測定結果と計算結果（VASP + phonopy）

4. 本年度 発表リスト

[学会発表リスト]

―

[その他]

―

ZE2020C-3

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]

[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プ可能な元素やドープ量自体に大きな制限があり、合成可能な材料自体が限られていまう。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、ドーピングを行う母体となるナノ粒子として、ドーピングによる優れた導電性を示すと期待される硫化銅のナノ粒子の合成を合成し、電界放出型透過電子顕微鏡(FE-TEM(JEM-2200FS))（ZE 拠点での装置共同利用）を利用して構造解析を行った。

実験結果および考察

酢酸銅及びオレイルアミンを三口フラスコＡに投入し攪拌しながら真空引きした。次いで、オイルバスを用いてフラスコＡを加熱して液温を１６０℃に上昇させ、その状態で１時間保持した。一方で、硫黄及び１－オクタデセンを別の三口フラスコＢに投入し、攪拌しながら真空引きと窒素ガスによる雰囲気置換とを繰り返した後、窒素ガスを流入させて窒素ガス雰囲気を保持した。次いで、オイルバスを用いてフラスコＢを加熱して液温を１６０℃に上昇させ、硫黄を溶解させた。昇温速度は５℃／分とした。フラスコＢを１時間放置した後、窒素ガスを流入させて窒素ガス雰囲気を保持した。

フラスコＡの内容物を遠心分離管に移動させ、注射器を用いてフラスコＢの内容物を遠心分離管に投入し、１０分間保持した。その後ヒーターを切り、液温が４０℃に下がってから、遠心分離管に約３０ｍｌのヘキサンを投入した。次いで、生成した固形物が溶けたことを目視により確認してから、３０ｍｌのエタノールを投入し、２０００ｒｐｍの回転速度で５分間遠心操作を実施し、沈殿物を採取し、クロロホルムに分散した。

得られた硫化銅ナノ粒子のTEM像を図1に示す。TEM観察の結果から、直径15 nm程度、厚み５ nm程度のデイスク状のナノ粒子が形成されていることが分かる。また、粉末X線回折の結果より、デイスク状のナノ粒子の結晶構造は六方晶系のcovellite であることが明らかになった。

今後の予定

DuET を用いたイオンビームによるドーピングを行う為、母体となるナノ粒子として硫化銅のナノ粒子の高効率かつ再現性の良い合成方法の開発を行った。合成に成功したナノ粒子はFE-TEM(JEM-2200FS)を利用して構造解析を行った。今後、開発した硫化銅ナノ粒子に対して 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予定である。

ZE2020C-3

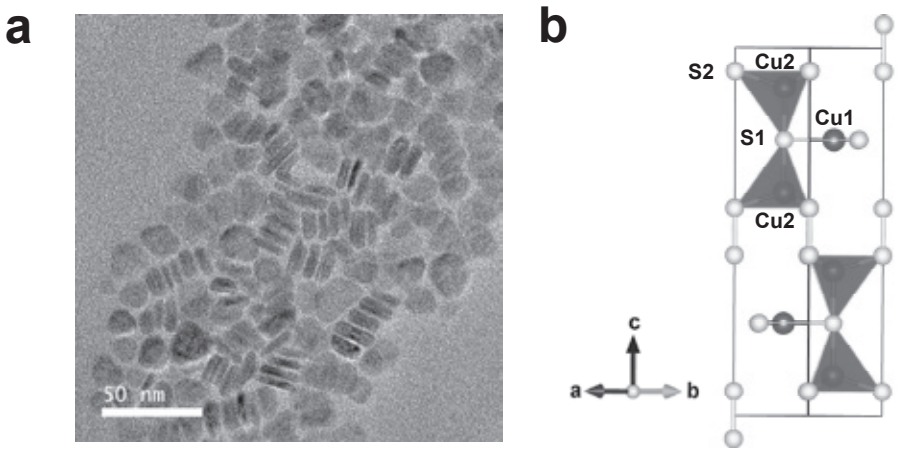


図 1　a.合成した硫化銅ナノ粒子の TEM 像、b.硫化銅（covellite）の単位胞

［口頭発表リスト］

Masanori Sakamoto, Tatsuya Hinoki, The effect of ion beam irradiation on the properties of hevily doped nanocrystals, 11 名, 2020 年度　第 11 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム , 2020/9/15~2020/9/16、オンライン国際会議、ポスター発表

ZE2020C-4

DD 中性子源を用いた核融合ブランケット筐体内部の中性子イメージング技術研究

田中照也[1]，向井啓祐[2]，八木重郎[2]，小西哲之[2]

[1] 核融合科学研究所
[2] 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

リチウムを含む液体金属(Li [融点:180.5℃], LiPb [235℃])やフッ化物溶融塩(FLiBe [～400℃],FLiNaBe [305℃])をトリチウム燃料増殖材、兼、冷却材（増殖/冷却材）として用いる核融合発電ブランケットシステムの研究開発では、複雑な形状を有するブランケット流路内に高温の液体増殖/冷却材を固化させることなく導入し、核融合炉運転中は流動循環させるとともに、運転後のメンテナンス時には可能な限り全量を固化させることなく回収する流動制御が重要な課題の一つになる。しかし、最高温度が500℃以上となるブランケット流路内における液体増殖/冷却材の分布や動きを診断する技術は確立されていない。本研究では京都大学の慣性静電閉じ込め DD 中性子源を利用し、高速中性子イメージングにより核融合ブランケット筐体内部における増殖/冷却材の分布を取得する技術の検証を目指す。

2. 核融合ブランケットに対する中性子イメージング

核融合発電ブランケットは厚みが 30-50cm と分厚い。そのため、ブランケット筐体内に充填されているリチウム含有増殖/冷却材の存在位置を知るために熱中性子を利用するイメージング手法を適用した場合、リチウムの熱中性子に対する核反応断面積（Li-6(n,α)T 反応）が非常に大きいこと、また、散乱中性子成分が大きくなることに起因して、ブランケット内部構造や増殖/冷却材分布位置の鮮明な像の取得が難しくなる。一方、透過力の強い高速中性子を利用した中性子イメージングでは、鮮明な内部の分布像の取得が可能となる見通しを、本課題提案時の中性子輸送計算に基づく予備検討で得ている。本研究では、2.45MeV DD 中性子との閾値反応が生じ、生成される放射性核種からの放出 β 線エネルギー総量が大きい材料を中性子-荷電粒子コンバーターの候補として選ぶ。このコンバーター材料を塗布した板に、ブランケット筐体（実験では模擬体）を透過する中性子を照射し、放射化に伴ってコンバーター板から放出される β 線の強度分布を β 線用イメージングプレート（IP）で取得する（図 1）。

3. DD 中性子源に対するコンバーター材料検討

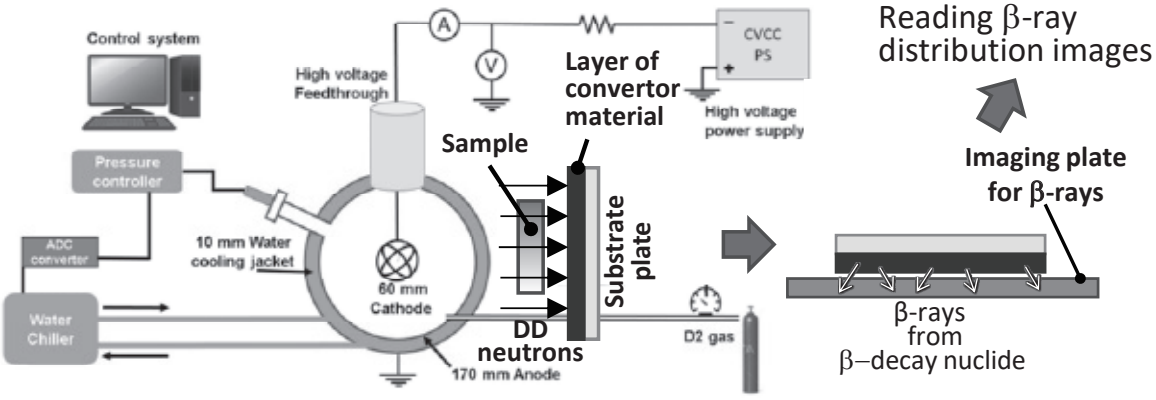


図 1. DD 中性子源を用いる高速中性子イメージングの概略図（文献[1] Figure3 をもとに作成）

表 1. DD 中性子に対する中性子-荷電粒子コンバーターとして検討した核種と
照射後にコンバーター表面近傍層で放出される β 線エネルギー総量の比較
（中性子発生量：3x10^{6}n/s、線源中心からの距離 ：20cm、照射時間 2 時間）

Candidate convertor material from neutrons to β-rays	Produced β-ray emitting nuclide	Average energy (KeV)and emission ratio	Range in convertor material (microns)	Half-life	Total energy of β-rays emitted in near-surface layer (keV/cm^2)
Mg_3P_2	^{31}Si	595 (99.93%)	~1100	2.62 h	2.0E+5
Ni	^{58}Co	201 (15%)	~60	70.82 d	3.5E+3
NaCl	^{35}S	49 (100%)	~25	87.4 d	1.5E+3
FeS_2	^{32}P	695 (100%)	~600	14.26 d	7.1E+5
Sc	^{45}Ca	77 (100%)	~40	165 d	1.3E+3

0.数 MeV 以上の反応閾エネルギーを有し、核反応後に比較的短い半減期で β 線を放出するものとして、$^{31}P(n,p)^{31}Si$、$^{58}Ni(n,p)^{58}Co$、$^{35}Cl(n,p)^{35}S$、$^{32}S(n,p)^{32}P$、$^{45}Sc(n,p)^{45}Ca$ を、また、これらを含有する固体材料として Mg_3P_2、Ni、NaCl、FeS_2、Sc を検討した。表 1 に検討した核種の β 線平均エネルギー、放出強度、材料中での飛程、半減期を示している。また、一番右側の欄において、DD 中性子源の発生強度 3 x 10^{6}n/s とし、中性子源中心からの距離 20cm で 2 時間これらの材料を照射した後の β 放出エネルギー総量について、粗い相対比較を行っている([2]を参考)。この比較では、β 線の平均エネルギーに対する飛程を深さとした表面近傍層中における β 線放出核種生成数を放射化計算コード FISPACT-II により計算し、これに β 線平均エネルギーをかけた値を示している。この比較から、FeS_2 の粉末を基板表面に付着させたものをコンバーター板として検証することとし、検証実験において必要となる照射時間のより詳細な検討を行った。

4. DD 中性子源での照射時間検討

照射条件の詳細検討では図 2 に示すように、厚み 50-1200nm の FeS_2 層中に均一に生成された ^{31}Si が β 線を放出した場合に、片側表面から半減期である 14.3 日間に放出される β 線のエネルギー総量を計算した。^{31}Si が放出する β 線エネルギースペクトルについては放射性核種データベース DECDC2[3]を用い、また、材料中の β 線輸送計算には MCNP6 コードを用いた。FeS_2 層の表面から放出される β 線エネルギー総量は層の厚みとともに増加するが、β 線の平均エネルギーに対する飛程（～600μm）より厚い場合はほぼ一定となった。600μm 厚のコンバーター板に DD 中性子を 2 時間照射した後、14.3 日間に片側表面から放出される β 線のエネルギー総量は 64.0MeV/cm^2 と計算された。一方、β 線用 IP の読み取り感度の下限については、800MeV/cm^2 程度になるとの検討例が示されており[2]、これに従うと 25 時間程度の照射時間で、DD 中性子に対するイメージング検証が可能になってくると考えられる。また、複数枚のコンバーターを重ねて照射し、IP で読み取られた各々の β 線強度分布の数値データを合算することで、イメージング画像の鮮明化を図ること等も次年度以降の検証項目となる。

[1] M. Bakr et al., Fusion Science and Technology 75(2019) 479-486.
[2] 森千鶴夫、「イメージングプレートによる極微量放射能分布の測定」日本アイソトープ協会 HP（2021 年 1 月 22 日確認）
[3] A.Endo and K.F. Eckerman, JAEA-Data/Code 2007-021(2007).

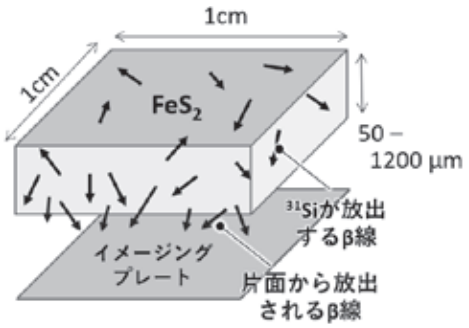


図 2. 照射時間の詳細検討に用いた放出
β 線エネルギー総量の計算体系

ZE2020C-5

KU-FEL 中赤外線刺激によるアメリカザリガニ複眼からの網膜電図の解析

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科
[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 3～26 μm）と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諸実験が可能になる。とくに，波長 3～6 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追試実験が可能となっている。

私たちは，「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。Covid-19 pandemic の影響のもとにおいても KU-FEL 利用研究（当該申請年度の主たる目的は中赤外線に対するザリガニ複眼は中赤外線のどの波長にもっとも強く反応するか。λmax：Spectral Sensitivity を特定する）を実施することができた。また，2 月～7 月迄在宅研究も止むを得ない時期においては，「光刺激（光源：LEDs）がザリガニの行動にどのような影響を及ぼすか」幼生を標的材料に照射実験を実施できた。後者は，「IR-FEL がザリガニの行動にどのような生物学的作用（意義）をもつか」今後の IR-FEL 照射実験の手掛かりとして重要な知見になると期待している。以下に当該年度（課題番号：ZE2020C-5）の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：速い反応のλmax：Spectral Sensitivity の特定

KU-FEL の中赤外線並び LEBRA-FEL の中赤外線をザリガニ複眼・角膜へ照射すると網膜電図（Electroretinograms: ERGs）を蒐集できる（ZE27C-4，ZE28 C -5)。その ERGs は 2 相の反応，速い反応と遅い反応，からなる生物・電気生理的反応である（ZE30C-5)。昨年度（ZE31C-9）は 4～14 μm の照射実験を行い，14 μm 近辺に速い反応の λmax を見出し，本年度（ZE2020C-5）の照射実験により，速い反応の λmax を特定した（表 1）：速い反応の λmax は，FEL 14 μm である。

表 1　中赤外線（KU-FEL）照射実験に対するアメリカザリガニ複眼の反応

中赤外線の波長（μm）	4	6	8	10	12	14	16	18
(A) Positive 反応の比率（%）					78.3	82.6	37.9	28.0
複眼のサンプル数					12	10	14	10
(B) Positive 反応の比率（%）	45.5	25.0	36.4	45.5	54.5	54.5		
複眼のサンプル数	11	12	11	11	11	11		

複眼のサンプル数で割り算して POSITIVE 反応の比率を算出した。
（A）は 2019 年 12 月 9 日～12 月 13 日,（B）は 2020 年 8 月 17 日～8 月 21 日に照射実験を実施。

3. ザリガニ幼生への LED 照射実験：Tail-flipping 逃避行動

Covid-19 pandemic の緊急事態期間中に，光源として LEDs 30 種類（波長：375～800 nm）を用い，標的生物にザリガニ幼生（体長 8 ㎜～20 ㎜）を使用して「光刺激が動物の行動にどのような生物学的

作用を齎すか」生態環境下におけるザリガニの光利用の手がかりを得る照射実験をおこなった。LED フラッシュ刺激（1 秒に 1 回 ON-OFF。これを繰り返す）すると幼生は Tail-Flipping 反応（逃避行動）を示した。LED 各波長についての結果を表 2 に示す。また，光刺激に対する慣れ/Habituation（または、学習/ Learning）も観測した（表 3）。光（LEDs）刺激がザリガニ幼生の逃避行動（Escape behavior）の引き金になっていることは，中赤外線に反応するザリガニ複眼の生物学的意義を解明するための手引きになると期待している。

表２　ザリガニ幼生の逃避行動における各種 LEDs（紫外線，可視光線，近赤外線）照射の効果

波長 (nm)	反応 Positive/Negative	波長 (nm)	反応 Positive/Negative
375	Positive	610	Negative
385	Positive	625	Negative
405	Positive	630	Negative
430	Positive	645	Negative
450	Positive	660	Negative
470	Positive	670	Negative
490	Positive	680	Negative
505	Positive	690	Negative
525	Positive	700	Negative
535	Positive	720	Not Determined
545	Positive	735	Not Determined
565	Negative/ ?	750	No Data
570	Negative/Positive	760	No Data
590	Negative/Positive	780	No Data
600	Negative	800	No Data

表３　繰り返し光刺激（LED 470 nm）に対するザリガニ幼生の慣れ（Habituation）

Sample No. / 時:分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5:56	P	P	P	P	P	P		P	P	P
5:58	P	P	P	P			P	P	P	P
6:00	P	P			P		P		P	P
6:02	P	P			P		P	P		
6:03	P			P					P	P
6:07	P	P	P						P	P

P: Positive 反応，空欄：Negative 反応

【まとめ】

当該年度（課題番号：ZE2020C-5）の照射実験では：

① 照射パワーを平均 2 mJ（1.9 mJ～2.1 mJ）に設定してザリガニ複眼へ KU-FEL 中赤外線（4 波長：12 μm，14 μm，16 μm，18 μm）の照射実験を実施した。各波長の照射実験に付き，5 個体～6 個体（成体）の左右複眼（従って，1 波長に対して 10～12 例の複眼サンプル）へ照射した。照射実験の結果は，ERGs の振幅強度が閾値（-10 mV/1000 倍に増幅）を-側へ超える反応を Positive と評価した。

② 4 波長のデータ解析に ZE31C-9（2019 年度）の結果を加えて，中赤外線領域（3～18 μm）のλmax を FEL14 μm と確定した（表 1 参照）。

③ ザリガニ幼生に LED を照射すると逃避行動（Tail-flipping 反応）を引き起こさせることができた。逃避行動には Blue lights（青～緑色）が有効である（表 2 参照）。また，繰り返しの光刺激に対して“慣れ/Habituation や学習/Learning 等”が示唆された（表 3 参照）。

④ 光刺激に反応するザリガニ幼生の逃避行動（Tail-flipping 反応）は，ザリガニ複眼が中赤外線刺激に反応する生物学的意義と分子メカニズムを行動生物学的並び分子生物学的手法で解明する手掛かりを与える。

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

［2020 年度論文発表リスト］　該当なし

［2020 年度口頭発表リスト］

1　宍倉文夫，“可視 LEDs 刺激によるアメリカザリガニ幼生の Tail-flipping 反応”日本動物学会第 91 回大会　2020 年 9 月 4 日，5 日（オンラインポスター発表）

2　F. Shishikura, H. Zen, Y. Hayakawa, T. Sakai, Y. Sumitomo, T. Kii, and H, Ohgaki,　“Analysis of electroretinograms from the crayfish’s compound eyes stimulated by mid-infrared of KU-FEL” Kyoto University，The 11th International Symposium of Advanced Energy Science - Remo Conference　2020 年 9 月 15 日，16 日（オンラインポスター発表）

ZE2020C-6

酵素-抗体複合体による細胞表面マーカーの発現量解析

Quantification of cell-surface markers using enzyme-antibody conjugates

高嶋一平[1]，中田栄司[2]

[1]神戸薬科大学薬化学研究室
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

タンパク質マーカーの検出は、太陽エネルギーを変換する菌体や植物細胞での解析において有用である。これまでにタンパク質マーカーの検出には、Western blot、qPCR、FACS が用いられてきた(図1)。これらは、大量の細胞調製や細胞溶解の操作を要するために多くの時間と労力を必要とする。本研究では、培養細胞へ直接的に酵素-抗体複合体を作用し、蛍光基質を用いた酵素反応のシグナル増幅で細胞表面に存在するタンパク質マーカーの存在を簡便に解析することを目指している(図 1)。本研究での課題は、解析の合間に生じる酵素や基質の失活である。すでに申請者らは自ら開発したタンパク質の化学修飾手法によって酵素の失活を抑えることに成功した。さらに本年度は、基質誘導体を数多く合成し、基質の安定性を高めることに成功している。加えて偶然にも亜鉛特異的に蛍光応答する分子を創製した。本発見を基にして構造最適化した亜鉛のプローブ分子は、亜鉛が触媒回転しながら複数のプローブ分子と反応して、経時的に蛍光シグナルを増強できる。その特性を活かして、細胞内夾雑環境下においても低濃度の亜鉛を高感度に検出可能であった（論文発表リスト－３)。

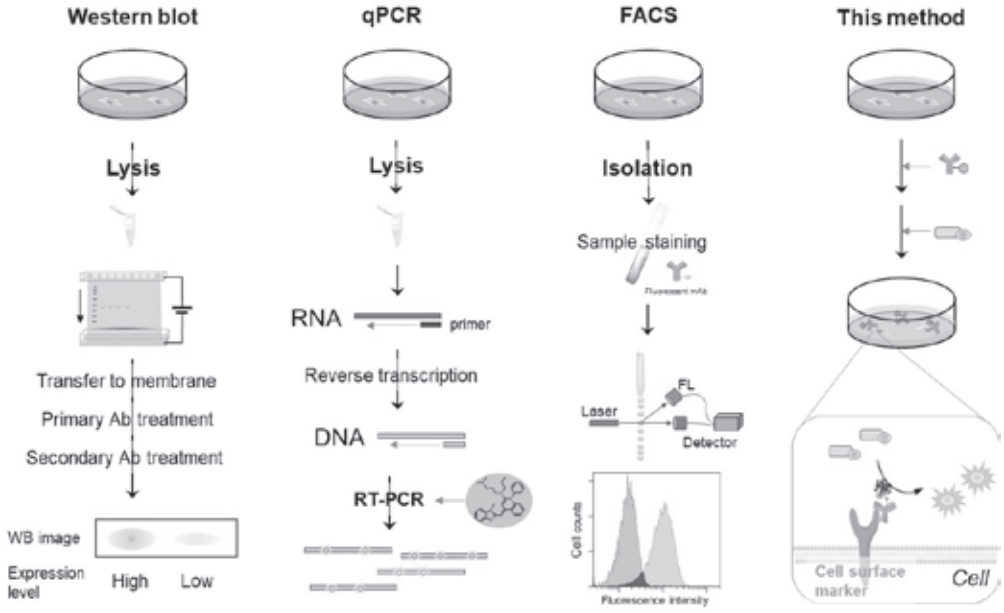


図１　細胞表面マーカーの解析手法についての説明図（右端が本研究内容）

ZE2020C-6

［論文・著作発表リスト］

１．髙嶋　一平, 上杉　志成, *iPS* 細胞を用いた細胞治療に貢献する化合物, ***CSJ Carent review*** (化学同人), Vol.36, pp 128-134, **2020.**

２. Yunlong Zhang, Zhiyuan Wu, Ippei Takashima, Kathy-Uyen Nguyen, Nobuyuki Matsumoto, and Jonathan S. Lindsey, Engineering of an Archaean Phosphodiesterase to Trigger Aggregation-Induced Emission of Synthetic Substrates, ***New J. Chem*.** **44**, pp 14266-14277, **2020**.

３．Ippei Takashima, Yohei Inoue, Nobuyuki Matsumoto, Akira Takagi and Kensuke Okuda, A fluorogenic probe using zinc-catalyzed detection and imaging trace of intracellular zinc, ***Chem. Commun.*** *56*, pp 13327-13330, **2020.**

４. 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, 99 961-969, **2021**.

５．Hayase Hakariya Ippei Takashima, Misao Takemoto, Naotaka Noda, Shin-ichi Sato and Motonari Uesugi, Non-Genetic Cell-Surface Modification with a Self-Assembling Molecular Glue, ***Chem. Commun.*** ASAP.

［受賞、プレス発表等］

６．神戸薬科大学プレスリリース：シグナル増強システムを用いた亜鉛の高感度検出プローブの創製（薬化学研究室）
https://www.kobepharma-u.ac.jp/news/005389.html

７．コニカミノルタ画像科学奨励賞(令和２年度)
https://www.konicaminolta.jp/about/csr/contribution/corporation/research/foundation/prize.html

［口頭発表リスト］

８. Ippei Takashima, Yohei Inoue, Nobuyuki Matsumoto, Akira Takagi, Eiji Nakata, and Kensuke Okuda、Signal amplification method for the detection of intracellular zinc、第 11 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム（オンライン）、Institute of Advanced Energy, Kyoto University / The Joint Usage/Research Center for Zero Emission Energy Research、2020 年 9 月 15,16 日

９．井上　陽平，高嶋　一平、松本　信之，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 第 70 回日本薬学会関西支部大会（オンライン）、日本薬学会・日本薬学会関西支部、2020 年 10 月 10 日

１０．高嶋　一平，井上　陽平，松本　信之，高木　晃，奥田　健介、細胞内亜鉛イオンの高感度検出プローブの開発　　生命金属に関する合同年会 (Conmetal2020)（オンライン）、日本毒性学会・生体金属部会・メタロミクス研究フォーラム・日本セレン研究会、2020 年 11 月 6,7 日

ZE2020C-7

メカノケミカル処理を施した$LiMn_2O_4$のサイクル特性向上機構

高井茂臣[1]，森井 孝[2]，藪塚武史[1]，亢　健[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

リチウムイオン電池は携帯端末や電気自動車あるいは再生可能エネルギーの蓄電デバイスとして広く用いられており，その需要は年々増加している。リチウムイオン電池のコストはCoやNiなどの金属イオンを含む正極材料に大きく起因しており，これらの金属イオンを含まず比較的良好な放電電位や容量を示すスピネル型構造の$LiMn_2O_4$は，とくにコストの観点から有力な実用正極材料である。しかし$LiMn_2O_4$は充放電サイクル中にJahn-Teller効果よる層状構造の変化やMnの電解液内への溶出によってサイクル劣化し易い欠点をもつ。我々の研究グループでは，Li_2CO_3と$MnCO_3$にメカノケミカル処理を施し700℃で12時間のワンポット合成をすることにより，粒径の小さい$LiMn_2O_4$を作製した。このメカノケミカル処理を施した$LiMn_2O_4$は，処理を行っていない$LiMn_2O_4$に比べ高い容量維持率を示し，Li 脱離後の格子定数と熱力学的に平衡に近い構造での緩和が少なく充放電できた。しかし，これらの緩和挙動と電気化学的特性との関連については明らかになっていない。そこで本研究では，様々なサイクル経過後における，格子定数とインピーダンス変化についてメカノケミカル処理を行っていない試料と比較することにより，メカノケミカル処理による$LiMn_2O_4$のサイクル特性向上のメカニズムについての知見を得ることにした。

2. 実験方法

$LiMn_2O_4$は，$MnCO_3$(キシダ化学)およびLi_2CO_3(林純薬工業)を化学量論比に混合し，遊星型ボールミルを用いてメカノケミカル処理を行った。ポットとボールはステンレス製のものを用い，ミリングは500 rpmで合計4時間行った。ミリング後の試料を700℃で12時間焼成することにより，ワンポット合成でメカノケミカル処理を施した$LiMn_2O_4$を合成した。また比較用の試料として，メカノケミカル処理を施していない$LiMn_2O_4$も合成した。

合成した$LiMn_2O_4$は導電剤(AB)と結着剤(PVdF)を80：15：10の重量比で混合し，NMPを用いてAl箔上に塗布・乾燥して試験極を作製した。対極および参照極には金属Liを，電解液には1 M $LiPF_6$ (EC: DMC = 2: 1)を用いて3極式セルを作製し，充放電サイクル実験を行った。充放電実験は電流密度1 Cで参照極に対して3.2 V ~ 4.3 Vの電位領域で行った。様々なサイクル数を経た$LiMn_2O_4$に対して，1 MHz ~ 30 mHzの周波数範囲でインピーダンス測定を行った。インピーダンス測定は3極式セルを構成したまま電気化学システム(VMP3, Bio-Logic)で10 mVの振幅で行った。また所定のサイクル終了後，グローブボックス内で試験極を取り出して気密試料台に載せたのち，$30° \leqq 2\theta \leqq 90°$の範囲で X 線回折(Ultima IV, Rigaku; 40 kV 40 mA)を行った。得られた回折データはRievecコードを用いてRietveld解析を行い，格子定数を得た。

3. 結果と考察

図1にメカノケミカル処理を行って合成した$LiMn_2O_4$に対して得られた格子定数の充放電サイクル依存性を○で示す。また比較のためにメカノケミカル処理を行っていない$LiMn_2O_4$での結果を△で示す。いずれも100サイクルにかけて格子定数が増加し，それ以後は格子定数に大きな変化がないことが分かった。また，メカノケミカル処理を行って合成した$LiMn_2O_4$の方が格子定数は大きく、100サイクルまでにその差が広がることも明らかになった。

図2にメカノケミカル処理を行い合成した$LiMn_2O_4$の各サイクル経過後のインピーダンスプロットを示す。充放電を繰り返すと100サイクルまではインピーダンスが低下するが，それを超えると200

サイクルにかけてインピーダンスの値が維持されることがわかった。このナイキストプロットに対してフィッティングを行ったところ，電極内の Li^+イオンの移動に起因する電荷移動抵抗が低下したことによってナイキストプロットの半円部分のインピーダンスが低下することが明らかになった。

以上のことからメカノケミカル処理を行った $LiMn_2O_4$ は充放電サイクル中に格子定数および 8a-16c の経路のボトルネックが拡大し，8a サイトからの Li^+イオンの脱離・挿入が有利な構造に変化することにより，電気化学特性の向上に寄与したものと考えられる。

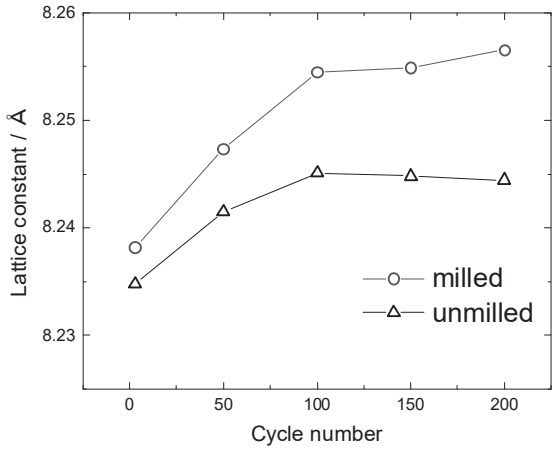


図 1　サイクル経過時の $LiMn_2O_4$ の格子定数

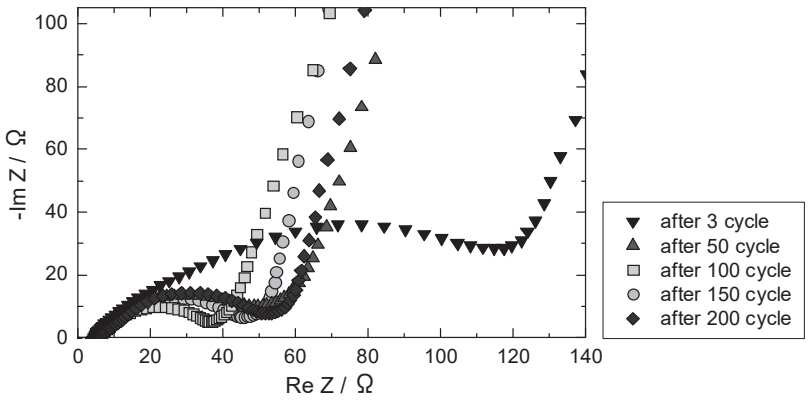


図 2　メカノケミカル処理を行い合成した $LiMn_2O_4$ のサイクル経過時のインピーダンス変化

4. 口頭発表

S.Takai, T. Morii, T. Yabutsuka, J. Kang, T. Yao, Mechanism of Cycle Performance Improvement for Mechanochemically Activated $LiMn_2O_4$, The 11th International Symposium of Advanced Energy Science.

ZE2020C-8

一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解、および、暗黒物質探査用素子の中性子応答評価

黒澤俊介[1]，大垣英明[2]，浦野雄介，伏見賢一[3]，折戸玲子[3]，畑 和実[4]，山路晃広[1]，
全 炳俊[2]，小西哲之[2]，向井啓祐[2]

[1]東北大学未来科学技術共同研究センター
[2]京都大学エネルギー理工学研究所
[3]徳島大創成科学研究科
[4]東北大学ニュートリノ科学研究センター

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（ΔE/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、$0 \le S \times Q \le 1$、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。

我々は式 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きた[1]。特に、電子輸送に関する S の値が通常の酸化物では 0.6 以下であるのに対して、Ce:La-GPS は S>0.9 であること[2]が、自由電子レーザーを利用した実験結果などからも示唆された。

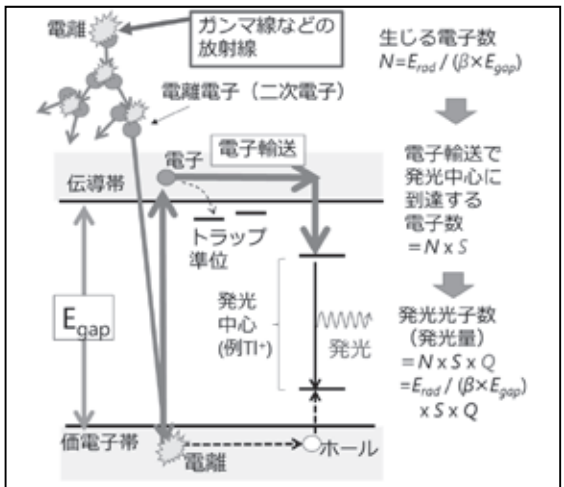


図 1 シンチレータの発光機構の概念図

ではなぜ、Ce:La-GPS でこのように S の効率が良いのか、また、ほかの母材で S が高い材料が無いか、について、調査を進めている。また、より一般的に、Ce^{3+}以外の発光中心について、特に許容遷移を示す添加材について、Ce:La-GPS のような S の大きい材料の探索も実施している。今年度は、新型コロナの影響で、十分な実験ができなかったが、来年度も引き続き実験を進める。

2. 暗黒物質探査用素子の中性子応答評価

前節とは話題の異なるもう一つのテーマである暗黒物質探索実験について述べる。宇宙暗黒物質は、観測的宇宙論などの結果から、宇宙の構成の約 27 %を占めて、宇宙史や銀河形成に大きな寄与がある

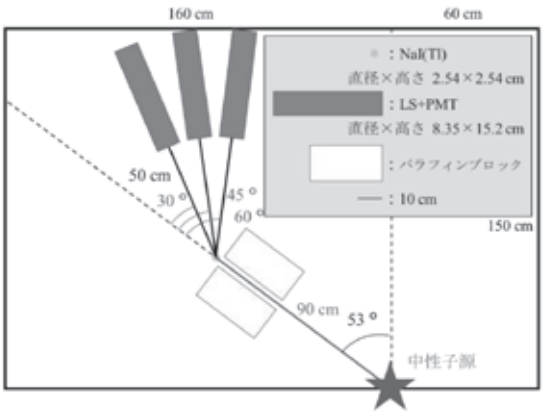
とされているが、その正体や性質は不明である。当該物質の最有力候補として、弱い相互作用と重力相互作用のみをする重たい粒子 WIMPs (Weakly Interacting Massive Particles) が考えられている。

ここで、WIMPs は銀河系に対して止まっていると考えられており、その場合、太陽系の銀河面での運動により、白鳥座方向から暗黒物質が「風」のように飛来してくると考えられており、地球の公転運動によりその「風」の速度（運動エネルギー）に季節変動があり、さらには自転運動により日変動があると考えられる。実際 Tl 添加 NaI シンチレータを用いて、その季節変動をイタリアの DAMA チームなどが発見したと発表た[3 など]。ここで、WIMPs はごく稀に原子核と弱い相互作用によって、原子核と弾性散乱を引き起こすことから、シンチレータ内でこの弾性散乱が起こった時に、原子核（電荷をもった粒子）の反跳に起因するシンチレーション発光を測定することで、WIMPs を検出する。

しかしながら、その DAMA 実験の追実験がなされていない状況にあり、また、暗黒物質探査がレアイベントの測定であるがゆえに、Tl:NaI 内部に入っている、通常の放射線計測では十分に無視可能なラドンなどの放射性不純物が、当該実験の結果に大きく影響を与えると考えられている。

そのような中、伏見らを中心に Tl:NaI 結晶の高純度化（放射性不純物のパージ）が進められており、これらの結晶を神岡鉱山に運び、暗黒物質探索実験を行っている（PICOLON 実験）[4]。

WIMPs 探索のため、実際に使用する Tl:NaI シンチレータに WIMPs が入射し原子核反跳が起こった際の、シンチレータの消光因子(Quenching Factor：QF)をあらかじめ知っておく必要がある。消光(クエンチング)とは、シンチレータに入射した荷電粒子による蛍光光子数が、同じ運動エネルギーを有する荷電粒子であっても、エネルギー損失の大きさによって異なる現象である。電子よりも重い荷電粒子の方が、蛍光光子数が少なくなることが知られている。消光因子$QF = E_{ee}/E_{nr}$のように定義され、E_{ee} は電子反跳発光等量エネルギー、E_{nr} は原子核反跳エネルギーである。消光因子が不明であると、実際の WIMPs の応答が分からないため検出器の感度を求めることができない。先行研究による Tl:NaI シンチレータの低エネルギー側の消光因子の報告値にはばらつきがあるため、今回、独自に測定を試みた。



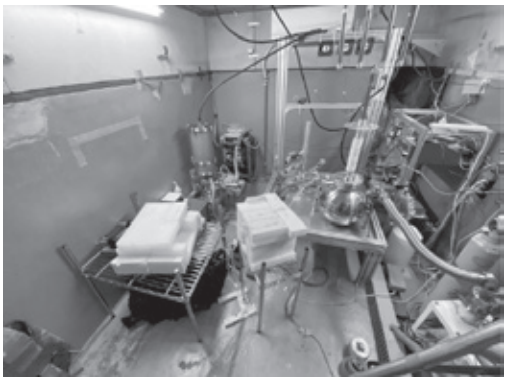


図 2 京大での小型中性子源を用いた実験の概念図とセットアップの様子の写真

WIMPsによって原子核に与えられる反跳エネルギーは、高速中性子によって原子核に与えられる反跳エネルギーと同程度であることから、本研究では 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い、PICOLONグループで製作したTl:NaIシンチレータの反跳エネルギーの評価を行なった。中性子源として京都大学エネルギー理工学研究所の小型D-D核融合中性子源を使用した。

図 2 のように、中性子源から放射された単色中性子を距離 90 cm に設置した NaI(Tl)シンチレータに照射し、散乱した中性子を NaI(Tl)シンチレータから 50 cm の位置に設置した液体シンチレータ (EJ-301) で検出した。詳細は紙面の都合上省くが、実験結果と Geant4 を用いて求めた各散乱角での原子核反跳エネルギーE_{nr} から、Na の消光因子を算出することに成功した。

[参考文献][1]S. Kurosawa et al., NIMA**744** 30 - 34 (2014) [2] IEEE TNS **65(8)** 2136-2139 (2018)[3] R. Bernabei Eur. Phys. J. C **56** 333–355(2008), [4] K. Fushimi et al., J. Phys. Conf. Series **1468**, 012057, (2020)

ZE2020C-9

弾き出し損傷と He の相乗効果による照射硬化挙動の実験と FEM 解析の研究

若井栄一[1]，涌井隆[1]，藪内聖皓[2]，能登裕之[3]

[1] 日本原子力研究開発機構　J-PARC センター
[2] 京都大学エネルギー理工学研究所
[3] 核融合科学研究所

1. 始めに

J-PARC センターの物質・生命科学施設の核破砕中性子源施設(JSNS)では、25Hz で 3 GeV の陽子ビームを受ける液体水銀を囲う標的の容器として SUS316L 鋼が使用され、運用されている（表 1)。このような照射環境下では、核融合炉の照射環境下に比べて、約 10 倍のガス元素（ヘリウムや水素）が生成され、構成する機器に及ぼす照射損傷の影響を正確に評価していくことは重要課題の 1 つとなっている。また、現在、設計検討中の第 2 標的ステーションでは、標的材料に W 系材料を選定し、標的やビーム配置の最適化評価により、従来の 20 倍以上の中性子源と 50～100 倍のミューオン源の実現が国内外の多くのユーザーから期待されている。J-PARC ではさらに核変換実験施設の設計検討も併せて行っている。米国 ORNL の核破砕中性子源施設(SNS)では、60H で 1 GeV の陽子ビームを受ける類似システムになっている。表 1 にビームパワーとパルスあたりの速中性子積算量などの比較を示している。

陽子線のエネルギーの違いにより、dpa あたりの He や H 同位体の生成量が増加することが分かっており、同じ dpa でも He 生成量が異なることにより硬化や延性挙動が異なることが予想されている[1]。DueT 施設のような同時イオン照射実験から He/dpa 値により硬化挙動が異なることが示されている[2]。

表 1. 世界最高レベルの大型加速器中性子源施設. (TS: Target Station（標的ステーション）).

機関名	J-PARC	J-PARC	J-PARC	ORNL	ORNL
施設名	JSNS 1st TS	JSNS 2nd TS (plan)	TEF-T (plan)	SNS 1st TS	SNS 2nd TS (plan)
標的材料	液体 Hg	W　または 液体 Hg　または 液体 Pb-Bi	液体 Pb-Bi	液体 Hg	回転 W
標的容器材料	316L 鋼	なし、または 316L 鋼 または T91 鋼	T91 鋼	316L 鋼	-
陽子のエネルギー (GeV)	3	3	0.4	1.3	1.3
陽子の電流 (μA)	333	設計中	625	1400	700
陽子ビームパワー (MW)	1 (Max.)	0.5 or 0.75	0.25	1.4(現在) 2.0 (将来)	0.7
陽子ビームの周波数 (Hz)	25	25/3 or 25	25	60	15
生成する速中性子積算量 (n/s)	1.25×10^{17}	設計中	1.5×10^{13} (1.9×10^{14} cm^{-2} s^{-1})	1.8×10^{17}	設計中
パルスあたりの速中性子積算数(n/s/pulse)	5×10^{15}	設計中	6×10^{11}	3×10^{15}	設計中
参考文献	[3]	[4]	[5]	[1]	[6]

2. 本研究の取り組み方

高エネルギー加速器を用いた照射環境下では、標的材料や容器材料等に関する材料強度特性の劣化に及ぼす照射損傷と核変換生成物の複合効果が重要な課題である。本研究の主目的は、弾き出し損傷とヘリウムなどのガス原子を注入して、まだ、明らかにされていないその複合効果とそのメカニズム

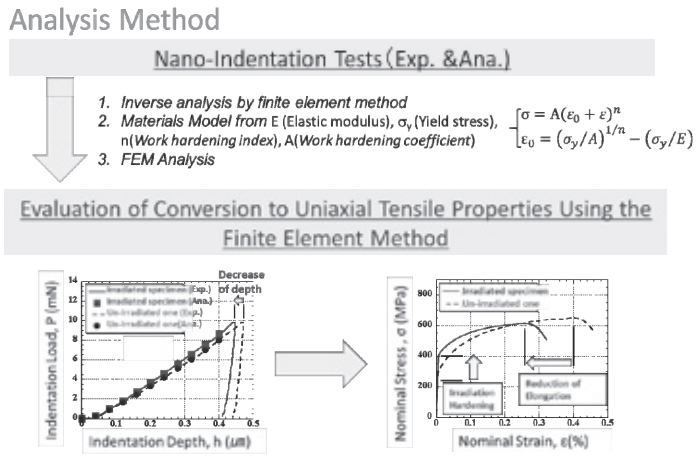


図1. 有限要素解析(FEM)による逆解析法によるインデンター測定から引張り特性評価

を実験と有限要素法 FEM 解析から明らかにすることである。

図 1 に示すような解析方法の高度化に現在、取り組んでいる状況である。また、PHITS コードによって陽子線のエネルギーに依存した He/dpa や He/dpa の評価を進めた。標的関係の材料であるオーステナイトステンレス鋼やタングステン系材料等に対して、照射レスポンスに関する材料強度挙動の解析を進めている。本研究で進めているこのような押込み挙動試験と解析から、引張り挙動への評価を行うことにより実機環境を模擬した標的容器の照射量に対する寿命予測法の高度化評価を行うことができる。

J-PARC は様々な物質と生命科学に関する基礎から応用研究と産業利用に活用されているため、J-PARC のビーム出力の向上などへの貢献が期待でき、ゼロエミッションに貢献できる。さらに、本研究で評価する手法や得られた結果は、軽水炉や核融合分野等の照射硬化挙動解析にも活用され、様々な分野の基盤となる評価の躍進が期待でき、ゼロエミッションに貢献できる手法である。

3. まとめ

本研究では、高エネルギー加速器標的で使用される標的材料に関する照射損傷による寿命評価を行うための有限要素法による押込み変形挙動から引張り変形の逆解析を行う手法の研究を進めている。このような解析方法から He/dpa に依存した材料の強度特性評価を行い、実機の寿命予測法に活用していく予定である。このような手法は他分野においても同様な活用が期待でき、これによりゼロエミッションに貢献していく。

4. 参考文献

[1] L.K. Mansur, J.R. Jones, Status of the spallation neutron source with focus on target materials, J. Nucl. Mater., 356(2006), pp.1-15.
[2] E. Wakai, S. Kitazawa, S. Takaya, N. Okubo, Y. Nagae, T. Iwai, T. Omata, H. Abe, K. Aoto, Effects of helium production, displacement damage on mechanical properties and surface acoustic wave in austenitic stainless steels and martensitic steel, Nuclear Materials and Energy, **17**, (2018), pp.34-39.
[3] M. Futakawa, K. Haga, T. Wakui, H. Kogawa, T. Naoe, Development of the Hg target in the J-PARC neutron source, Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. A 600 (2009) 18–21.
[4] N. Aizawa, et al., Conceptual design report of 2nd target station of J-PARC MLF, Feb. 2020, in Japanese.(https://mlfinfo.jp/_src/resource/PEPngy9XwF/TS2CDR.pdf)
[5] Technical Design Report on J-PARC Transmutation Experimental Facility – ADS Target Test Facility (TEF-T)-, JAEA-Technology 2017-03.
[6] Spallation neutron source, Second target station, Conceptual design report volume 1: Overview, technical and experiment systems. Oak Ridge National Laboratory, March 2020. (https://neutrons.ornl.gov/sites/default/files/STS_CDR_Vol1_v2.pdf)

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］

E. Wakai, T. Wakui, K. Yabuuchi, H. Noto, “Study of Experiment and Simulation for The Synergistic Effect of Displacement Damage and Helium on Irradiation Hardening Behavior”, 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日～16日オンライン（ポスター発表）.

ZE2020C-10

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]，鳥養祐二[3]，高岡宏貴[3]，菊地紘太[3]，檜木達也[4]

[1]核融合科学研究所ヘリカル研究部
[2]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

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が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ー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指摘してきた。材料表面のトリチウム除染では大気中に含まれる水（H2O）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、実験で得られた脱離効果には大気成分の影響によるトリチウム脱離が含まれた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は大気成分による脱離効果が少ない状況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は温度（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であり、実際にはこれら組み合わせで実施されると想定されている。特に温度制御では、トカマク原型炉の運転温度約３５０℃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の運用温度５００℃までが発電運転停止以降に制御可能な温度領域となる[2]。このブランケット周辺の温度は入熱として崩壊熱やプラズマ輻射があり、除熱は冷却媒体で、このバランスによって温度が設定されるが、３５０℃以上の運用となる場合には現在検討している水による冷却から媒体を変更する必要が生じる。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重水素プラズマ照射後の試料に対する等温制御を使った除去効率に関する研究を行ってきた。中性子照射効果の高い環境では、中性子損傷に伴うトリチウム捕捉と総蓄積量の増加が日米協力事業（波多野先生、大矢先生ら）等によって報告され [3]、トリチウム除染を検討する上で中性子照射効果に関する検討は必須である。よって、本研究では、原型炉のトリチウム除染に向けた運用法の確立を目的とした研究の一環として、中性子照射損傷の模擬として DuET 装置を用いた鉄イオン照射を行う。その後、重水素プラズマによりタングステン材料中に滞留した重水素に対して、等温脱離法により脱離効果の評価を行う。

なお、２０２０年度は当初予定していた DuET 装置およびその後のプラズマ照射実験の日程が、装置の不具合と CODIV-19 による出張制限のため複数回にわたり変更を余儀なくされた。よって、本報告書の提出段階では DuET 装置によるタングステンへの鉄イオン照射がちょうど終了した状況であるため、予備実験の結果および今後の予定を本報告書に記載させていただく。

２．予備実験結果：タングステン試料への重水素プラズマ照射後の深さ分布評価

本実験では、原型炉ブランケット関連材料のうち、最もトリチウム残留量が問題となるタングステンを対象材料とした。試料にはアライドマテリアル社による再結晶タングステンを使用し、厚みは 1 mm とした。試料形状は DuET 装置用として径 6 mm、プラズマ照射実験用として 10 mm x 10 mm を使用している。プラズマ照射ではバイアス電圧-80V を印加し、フルエンス 1E26 D/m2 の照射を行った。プラズマ照射時の試料背面温度は約 200℃である。プラズマ真空容器表面からのトリチウム除染では、

表面近傍もしくは熱拡散によってより深い領域に滞留していたがプラズマ対向側へ移動したトリチウムが除染対象となる。よって初期状態として脱離処理前の重水素がどの深さ領域に滞留するのかを知る必要がある。この際、タングステンへの水素同位体滞留量は相対的に低いため、本研究では水素同位体に対して感度が良く、かつ表面近傍の詳細な深さ評価が可能な飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を使用した。TOF-SIMS から得られるデータはスパッタ時間に対する各組成の信号強度であるが、測定後のスパッタ痕の深さを表面形状測定装置 Dectak を用いて測定し、その後スパッタ率を換算した。その結果スパッタリング時間 1000 秒に対して約 120nm がスパッタされたことが分かった。その結果を図に示す。

プラズマ照射に起因する重水素（図では 2H と記述）は試料表面から約 50 nm まで顕著な滞留があることが分かった。表面研磨処理が行われた未使用タングステン材料では大気吸着や表面酸化が影響する深さは数 nm であり、これに対して十分に厚い値である。また、事前には本研究で対象とすべき深さ領域が不明瞭で測定時間の制約から 1000 nm までを対象としたが、本測定データから 100 nm までの表面近傍のみを対象とすればよいことが分かった。

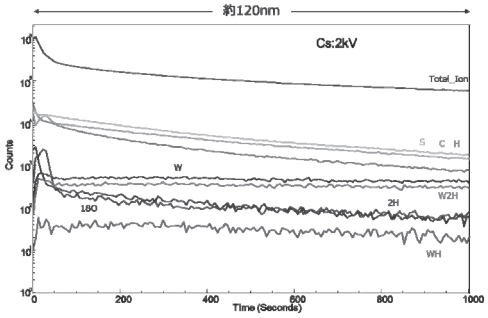
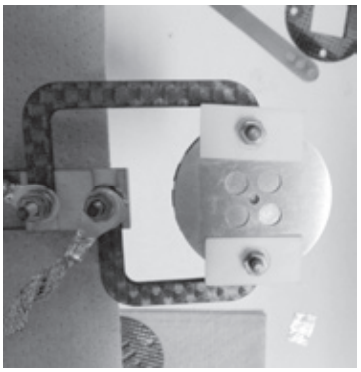


図. 重水素プラズマ曝露タングステン試料に対する TOF-SIMS 装置による深さ方向分析結果（この測定は他の共同研究に基づき実施）[4]。

３．今後の予定

１月下旬に DuET 装置による鉄イオン照射（1 pda、試料温度：300℃）をタングステン試料に対して行った（写真）。今後、この鉄イオン照射タングステン試料に対して重水素プラズマ照射を行い、等温脱離処理による脱離量、および新たな TOF-SIMS 分析結果から重水素が脱離する深さ領域の知見を新たに得る予定である。それらデータを原型炉でのトリチウム除染に対する温度制御シナリオへ反映させる予定である。



写真：タングステン試料（４枚）に対して DuET 装置にて鉄イオン照射を行った

[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, Y. Oya et al., Phys. Scr. T145 (2011) 014050.
[4]芦川直子、2020 年度 QST 原型炉研究開発共同研究報告書

「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］
N. Ashikawa, H. Takaoka, G. Kikuchi, Y. Torikai, M. Kobayashi, T. Hinoki, “Retained deuterium on tungsten with heavy ion irradiation and their requirement of treatment for T decontamination”, the 11th International Symposium on Advanced Energy Science. 2020 年 9 月 15 日、リモート（ポスター）
芦川直子、鳥養祐二、高岡宏貴、菊地紘太、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）

ZE2020C-11

照射損傷タングステン試料の水素同位体深さ分布計測

矢嶋美幸[1]，檜木達也[2]，吉田直亮[3]，増崎 貴[1]，大野哲靖[4]，桑原竜弥[4]

[1]核融合科学研究所，[2]京都大学エネルギー理工学研究所，[3]九州大学，[4]名古屋大学

本研究の目的は、将来の核融合炉においてプラズマに面する材料の第一候補であるタングステン材料の水素同位体吸蔵・放出特性に対する照射損傷効果について明らかにすることである。

タングステンにヘリウムが照射されると、タングステン表面近傍にヘリウムの集合体（以下、ヘリウムバブルと表記する）が形成されることがわかっている。ヘリウムバブルの形成により水素同位体の拡散を阻害する、あるいは、ヘリウムバブルの連結により水素同位体の脱離を促進することが示されてきた。しかしそのような照射欠陥を有する試料内部の水素同位体分布については、まだ十分に明らかになってはいない。また核融合炉環境下では、ヘリウム以外にも中性子や高エネルギーイオンといった粒子が材料内部にボイド等の照射欠陥を形成する。そのような欠陥が材料内部に形成されると、ボイドに多くのヘリウムが捕捉され、ヘリウムプラズマ単独照射と比較すると材料内部の構造が大きく異なる可能性がある。また、材料内部の欠陥構造の違いは水素同位体捕捉・脱離効果にも大きく影響することが予想される。そこで本研究では、DuET を用いて、タングステン試料にイオン照射を実施し、イオン照射の有無がヘリウムバブルの形成および試料の水素同位体保持量の深さ分布に与える影響ついて明らかにする。本年度はコロナの影響を鑑みて出張を控え、既存の試料を用いてイオンビーム解析を実施し分析環境の確認を実施した。以下、実験の詳細について述べる。

試料は九州大学が所有する大型プラズマ実験装置 QUEST 内に設置されていた試料（Mo）を用いた。それぞれの試料に対して、核融合科学研究所が所有するイオンビーム解析装置を用いて弾性反跳粒子検出法（ERDA）による軽水素（H）の深さ分布計測を行った。具体的には 2.8 MeV の 4He2+ビームにより前方に反跳され、Al フィルタを通過した H 粒子のみを半導体検出器で計数した。検出器により得られた H の収量から、材料中の深さ分布を求めるため、データ解析にシミュレーションソフト SIMNRA（https://home.mpcdf.mpg.de/~mam/）を用いた。試料中 H と他の元素の密度比および深さを入力パラメータとして、反跳 H のエネルギー分布のフィッティングを行った。H 以外の元素組成比および深さ情報はグロー放電発光分析装置（GD-OES）を用いて計測した。また Mo 試料表面に堆積した堆積層の厚みは、集束イオンビームにより作成した薄膜試料の断面観察により求めた。断面観察は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて行った。GD-OES より堆積層の主成分は C であることが分かった。C 以外の元素の割合は Fe: 6 at%, Cr: 1.5 at%, W: 8 at%程度となった。 図 1 に ERDA スペクトル（青色）および SIMNRA によるフィッティング（赤色）を示す。横軸は反跳した H のエネルギーを、縦軸に検出器により得られた H の収量を示す。反跳した H のエネルギーの値が高いほど表面近傍に存在する H を表す。一方、材料内部に存在する H は材料構成元素により減衰されるため、反跳した H エネ

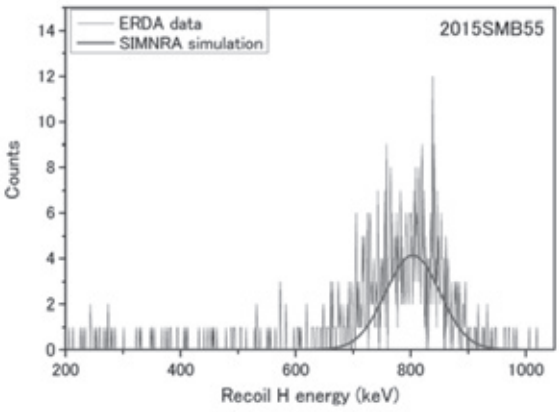


図 1　ERDA スペクトルおよび SIMNRA フィッティング結果

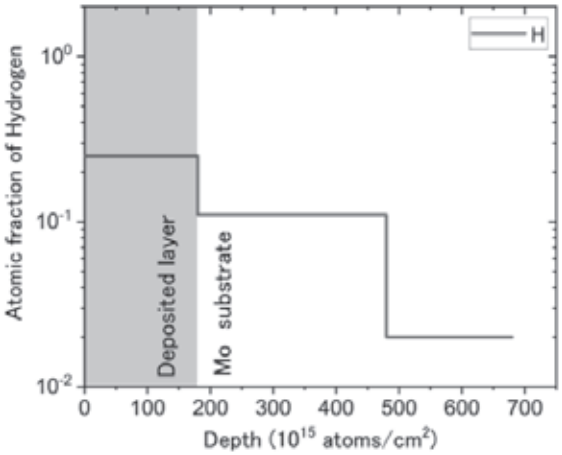


図 3　H 深さ分析結果

ルギーの値が低い領域にピークを持つ。SIMNRA を用いた解析を行う際に、TEM による断面観察により得られた堆積層の厚み(16nm)、 および GD-OES により得られた H 以外の元素組成比情報を既知の値として設定した。そして再堆積層領域では C と H の割合を、バルク試料領域では Mo と H の割合を変えて SIMNRA を用いたシミュレーションを行った。 図２に SIMNRA シミュレーション結果により得られた、H の深さ分布を示す。SIMNRA シミュレーション結果から H は主に C を主成分とする再堆積層に蓄積されていることが分かった。今後は実際にタングステン試料を用いて実験を進めていく。

ZE2020C-12

数サイクルレーザーパルスにより励起した短距離伝搬型表面プラズモンを用いたナノ加工技術の開発

宮地悟代[1,2]，飯田悠斗[2]，松田一成[3]

[1] 東京農工大学大学院工学研究院
[2] 東京農工大学大学院工学府
[3] 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

低エネルギー密度のフェムト秒（fs）レーザーパルスを固体表面に複数回照射することにより、レーザー光の波長の 1/4~1/10 倍の周期を有する構造体が生成される。光の回折限界よりもはるかに小さなサイズの構造体を固体表面に直接形成できることから、無反射表面、構造色、超撥水表面、構造化光発生、細胞進展制御などへの応用が注目され、最近では産業製品に使用されているものもある（筆者らは光学素子への応用を目指している）。

筆者らはこれまで、この構造体の周期性が fs レーザーパルスにより生成した高密度電子層に励起される表面プラズモン・ポラリトン（SPP）の空間分布に起因することを示してきた[1]。さらに最近では、パルス幅が 7fs の近赤外の数サイクルレーザーパルスを用いた場合には、パルス幅が 100 fs のレーザーパルスを用いた場合に比べて 1/5 倍（最小 60 nm）の周期を有する構造を、ダイヤモンド状炭素（DLC）薄膜表面に生成できることを示した[2]。しかし、その物理的起源は不明であり、世界的に公知の課題あった。本研究では、その起源を理解するため、加工表面の表面改質量を測定し、高密度電子層の厚みによって変化する周期のモデル計算を行った。その結果、数サイクルレーザーパルスは固体表面に薄い電子層を生成し、そこに励起された短距離伝搬型表面プラズモン・ポラリトン（SR-SPP）によって微細な構造が生成されることを初めて示した。

2. 実験方法

実験には、Ti:sapphire レーザー発振器から出力されるパルス幅 7 fs、波長 680-940 nm、繰り返し周期 81 MHz、最大パワー450 mW、直線偏光のレーザーパルスを用いた。比較のために、Ti:sapphire チャープパルス増幅システムから出力されるパルス幅 100 fs、中心波長 800 nm、繰り返し周期 10 Hz のレーザーパルスを用いた。ターゲットとして、鏡面研磨された Si 基板表面に成膜した DLC 薄膜（厚さ 1.6 μm）を使用した。それぞれのレーザー光を無分散で集光するため、シュヴァルツシルト式反射対物レンズ（40 倍）で集光し、DLC 薄膜の表面に照射した。CMOS カメラで測定したレーザースポットの直径は ~ 4 μm であった。レーザー光の時間およびスペクトル波形をスペクトル位相干渉計（SPIDER）で測定した。それぞれのレーザーパルスを、ピークパワーIと掃引速度vを変化させて集光・照射した。レーザー照射後のターゲット表面の形状を、走査電子顕微鏡（SEM）および走査プローブ顕微鏡（SPM）で、結合構造の変化を顕微ラマン分光装置（波長 532nm の単一縦モードのレーザー光）で観測し、構造体の周期と表面改質量を測定した。

3. 実験結果と考察

図 1 に I = 1 TW/cm^2,v = 1 μm/s で fs パルスを照射した DLC 表面の SEM 画像とその空間周波数のスペクトルを示す。7 fs パルスでは偏光に垂直な方向に周期 60 nm の構造体が生成された一方、100 fs パルスでは周期 100-200 nm の構造体が生成された。顕微ラマン分光の結果は、100 fs パルス照射後の表面はガラス状炭素(GC)と同様のスペクトルであった。一方、7 fs パルスでは GC と DLC と中間にあたるようなスペクトルであり、これは表面改質量が少なくなっていることを示している。非線形光吸収を仮定した改質領域分布のモデル計算は、7 fs パルスを用いた場合にはより薄い電子層を形成している

ことを示した。図 2 は、電子密度を関数としてプロットした構造体周期（SPP 波長の 1/2）を示す。Fs レーザーにより強励起された GC 内の電子密度は、1 ~ 2×10^{22} cm^{-3} であることがこれまでに分かっている[1]。モデル計算の結果は、電子層と DLC 界面に生じる SPP では 150-250 nm の構造が生成される一方、電子層の厚さが 5 nm 程度になると SR-SPP の励起によって 50-100 nm の構造が生成されることを明確に示している。この計算結果は実験結果とよく一致している。

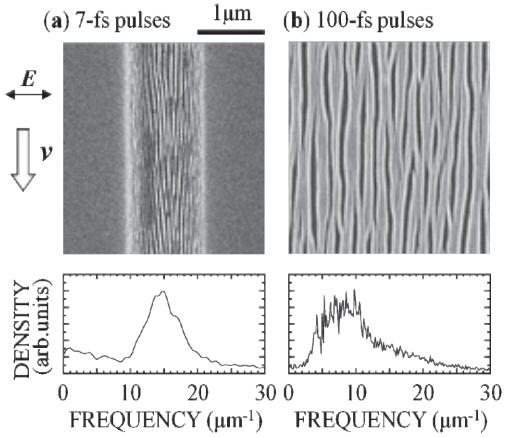


図 1 (a)7 fs パルス 、(b)100 fs パルス照射後の DLC 表面の SEM 画像(上)と空間周波数のスペクトル(下)。*E* は偏光方向、*v* は掃引方向をそれぞれ示す。

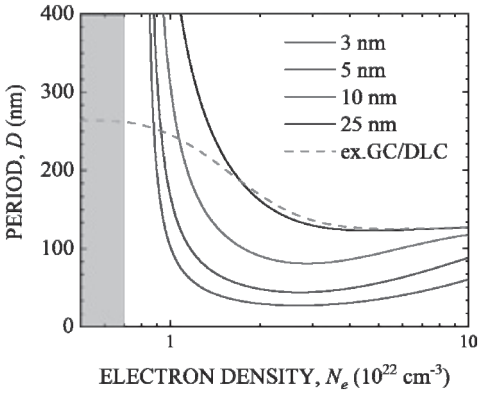


図 2 電子密度の関数として計算したナノ構造の周期。高密度電子層の厚みを 3, 5, 10, 25 nm（実線）とし、十分厚い電子層（破線）の場合と比較した。

参考文献

[1] G.Miyaji and K.Miyazaki, Opt. Express **16**, 16265 (2008).
[2] S.Nikaido, T.Natori, R.Saito and G.Miyaji, Nanomaterials **8**, 531/1-0 (2018).

［論文発表リスト］

- T.Takaya, G.Miyaji, L.J. Richter, and J.Ihlemann, “Fabrication of Periodic Nanostructures on Silicon Suboxide Films with Plasmonic Near-Field Ablation Induced by Low-Fluence Femtosecond Laser Pulses”, Nanomaterials 10, 1495-1-10 (2020).
- G.Miyaji, “Direct nanofabrication on solids with plasmonic near-field ablation induced by femtosecond laser pulses”, Technical digests of 39th International congress on applications of lasers & electro-optics (ICALEO 2020), 2020 年 10 月 19 日.
- Y.Iida, S.Nikaido, and G.Miyaji, “Formation of sub-100-nm periodic nanostructure on DLC with few-cycle laser pulses at low fluence”, SPIE digital handbook (2021), *in press*.

［メディア発表等］

- 日経産業新聞, “レーザーでガラス微細加工”, 2020 年 8 月 19 日朝刊紙面 p.4.
- Laser Focus World JAPAN, “レーザ光によりガラス表面を簡単にナノ加工できる技術を開発”, 2020 年 9 月 1 日 Web.
- 科学新聞, “レーザー光を照射するだけ　ガラス表面をナノ加工実現”, 2020 年 9 月 4 日紙面 p.4.

［口頭発表リスト］

- 【招待講演】G.Miyaji, “Direct nanofabrication on solids with plasmonic near-field ablation induced by femtosecond laser pulses”, 39th International congress on applications of lasers & electro-optics (ICALEO 2020), 参加者総数約 500, 2020 年 10 月 20 日, web.
- 飯田悠斗, 二階堂誓哉, 宮地悟代, “数サイクルレーザーパルスで励起される短距離伝搬型表面プラズモン・ポラリトンによる表面ナノ周期構造生成”, レーザー学会年次大会, 2021 年 1 月 20 日, web.

ZE2020C-13

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]，住友洋介[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

本研究では，大気中の二酸化炭素を固定化させるために，炭酸塩殻を有する生物（二枚貝類，腕足類，サンゴ，有孔虫など）の殻形成能を促進させる光反応を見出す狙いがある。日本大学電子線利用研究施設（Laboratory for Electron Beam Research and Application: LEBRA）では，高調波への波長変換を含め、波長 400 nm～6 μm（波長可変）までの自由電子レーザー（FEL）を供給している。

一方，京都大学エネルギー理工学研究所（KU）では，波長 3.4 μm～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 μm～30 μm）の主要な波長の照射実験に対応できる。

短波長側の中赤外線領域は両 FEL 施設の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になる。そこで，我々は中赤外線領域の 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光生物反応を研究することにした。

これまで我々は，炭酸塩の貝殻を持ち，生息状況の激変にも耐えうる高い生活力を飼育に利用する予定で，巻貝類の生育環境と生育期間などを文献的に調査した。その結果，ここで目的とする光刺激に対する炭酸塩沈着の効果について，短期間で統計処理による有意な差を導き出すには，成長の早いヒメタニシを用いることが有効であると判明した。予備実験としてヒメタニシを市販の水槽（約 60×30×40 cm）2 つに 10 匹ずつ入れて，1 つの水槽は屋外の日当たりのよい場所に設置し，もうひとつは同所で黒いビニール袋で覆った。しかし目視できる大きな差異は生じなかった。

そこで実験計画を再考し，今回，我々は実験対象生物に貝類より原始的な生物で，培養実験が容易かつ石灰化能を有する *Corynebacterium matruchotti*（*C.m*，ATCC：14266）を選択した。*C.m* が作り出す石灰化物は炭酸塩結晶を成分とするとの報告がある。今回，京都大学 KU-FEL，日本大学 LEBRA-FEL を用いて菌の石灰化に影響する波長および出力の選定を行った結果の一部を報告する。

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 1plate あたり 15～480sec，KU-FEL は波長 9.5 μm，8 μm，7 μm ，6.3 μm で 1plate あたり 1～20 分間照射した。いずれもエネルギー密度は 1～2 μJ/cm^2 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に同じ時間，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 ℃，5 % CO_2）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，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，微小部フーリエ変換赤外分光光度計（micro-FTIR）および微小部エックス線回析装置（PSPC-micro-

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，FTIR， XRD 共に変化を確認することができた。FTIR および XRD の結果を下図に示す（図 1）。FTIR では、波長域ごとに波数に現れるピークに変化がみられた。また XRD のピーク位置は有機質である可能性を示す位置にあり，この結果から，*C.m* が石灰化中に有機物を変化させていることを示唆された。バンドとピークにはなお詳細な解析が必要な変動がみられており，今後さらにデータを追加検索する予定である。今後，レーザー照射による菌の石灰化能の増加を京大 KU-FEL と日大 LEBRA-FEL の両者の波長から探索を継続していく予定である。

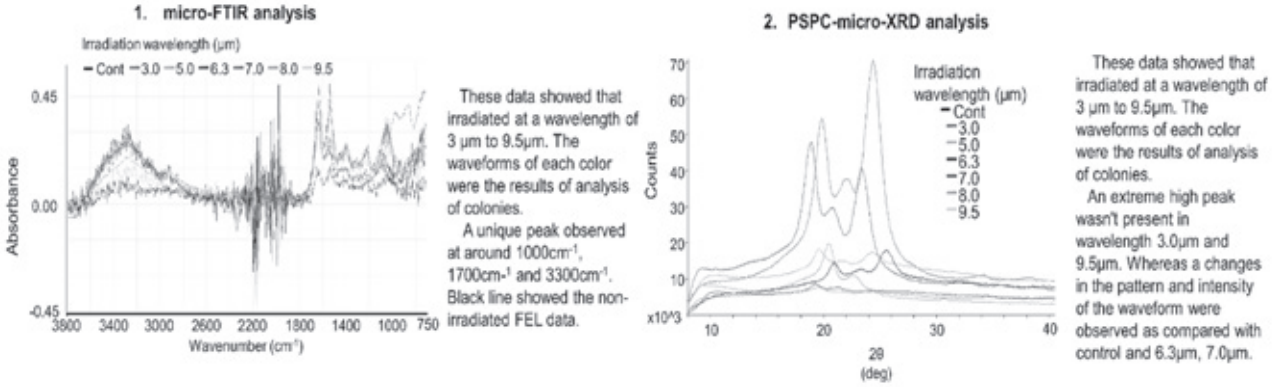


図 1　micro-FTIR および micro-XRD の結果

4. 参考文献

- Racquel Z L, Ira L (1979) The Crystalline Components of Dental Calculi: Human vs. Dog. J Dent Res 58: 2371-2377
- Ooi SW, Smillie AC, Kardos T.B, Shepherd MG (1981) Intracellular mineralization of *Bacterionema matruchotii*. Can. J. Microbi 27:267-270
- Landa AS, van der Mei HC, Busscher HJ (1997) Detachment of linking film bacteria from enamel surfaces by oral rinses and penetration of sodium lauryl sulphate through an artificial oral biofilm. Adv Dent Res 11: 528–538
- Perry SF (1998) Freeze-drying and cryopreservation of bacteria. Mol Biotechnol 9: 59–64

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］

- 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 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，オンライン開催（ポスター）

- Y. Sasamoto, T. Kono, T. Sakai, K. Hayakawa, H. Zen, T.Kii, M. Saito, A. Watanabe, M. Toda, R. Tamamura, H. Ohgaki, Y. Hayakawa, T. Sakae, H. Okada，第 126 回日本解剖学会総会・全国学術集会 2021 年 3 月 28-30 日，オンライン開催（ポスター）

ZE2020C-14

トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析

永島芳彦[1]，大島慎介[2]，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

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ブと呼ばれる非拡散的輸送が注目され、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る原因とされ、ブロッブが周辺部のプラズマ分布構造を支配している。ブロッブ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性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。本研究では、端緒として、モデルとの比較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ーシステムと比較する[3]など、多角的に研究を行っている。

本研究は継続課題であり、実験のフレキシビリティーを持つ閉じ込めプラズマ装置であるHeliotron-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[2]を用いて局在構造を捉えられるかどうか試験してきた。解析対象の実験データは、中性粒子ビーム入射加熱プラズマをベースに電子サイクロトロン追加熱をスイッチした放電時のデータである。スペクトル解析や揺動の確率密度関数、そして加熱のスイッチによってプラズマ全体の輸送をスキャンした場合の揺動の性質の変化、さらには揺動の性質が径方向空間位置での違いなどが判断でき、モデルの妥当性も検証できる。

本年度以前の研究では、いくつかの非ガウス的な揺動確率密度関数の実験事実が明らかになっている。まず揺動場のスペクトル解析によって、乱流揺動以外の周波数的にコヒーレントな磁気流体的揺動の存在を識別したが、それらは周波数空間でフィルターすることによって乱流帯域のみを選別することに成功した。その結果、揺動の確率密度関数に弱い非ガウス性（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。電子サイクロトロン追加熱時には揺動の分散が増大し、大域的な乱流輸送が増大したと考えられるが、高次モーメントには大きな違いは見出されず、追加熱時の揺動非ガウス性への変化は小さいことが判明した。乱流中に潜む局在構造を得るために、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[3]が存在する。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、本データは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[5, 6]。さらに、複数観測点のスキャン時のデータを用いて、そのようなパラボリックモデルの妥当性・普遍性や、プラズマ径方向位置にどの程度広がりを持つかを検証した[7]。モデルでは、a~1.4とされる。解析の結果、おおむね幅広い径方向位置でパラボリックモデルの二次項a~1.4に近い値を持つことが判明した。しかし値自体の解釈は単純ではない。パラボリックモデルはそもそも周辺プラズマのような揺動場が極度に時空間で局在化して揺動場そのものに非ガウス性が強く表れる場合のモデルであり、本実験対象の強い乱流場における弱い非ガウス性をもつ実験系とは歪度や尖度の範囲が異なるため単純に比較できない。しかし、パラボ

リックモデルの妥当性が径方向に普遍的に観測されたことは、強い乱流中でも時空間に局在した構造が普遍的に潜んでいることを示唆している。

本年度は、新規実験データを得ることが困難であったため、径方向にばらつきが少ないという結果の妥当性を検証した。アプローチの方法は二つあり、１つは高次モーメント解析に強く影響する乱流以外の要素が存在するかどうか、もう一つは径方向スキャン時の再現性の確認である。まず、80 kHz帯のコヒーレントで大域的な磁気流体不安定性が存在するが、その揺動振幅の間欠的な増大が存在し、統計解析の尖度に影響しうることが判明した。しかしながら、本解析では数値フィルターによってその帯域の揺動は十分除去され、結果として得られた尖度には影響していないことが確認できた。ただ実験系によって都度十分な確認が必要であることも確認された。次に、径方向スキャン時のターゲットプラズマの再現性について、過去に行った放電の平衡量の再現性の検証のみならず、揺動場の再現性もチェックした。その結果、固定観測点の揺動の統計的性質が実験中に大きく変化しないことが確認できた（図１）。

本共同研究で実施された浮遊電位揺動データの解析よって、その統計的性質と局在構造を表すモデルとの間に一致性が見られた。一方、加熱の有無や観測範囲をある程度変えても大きな変化が見られないことが判明した。今後は、観測物理量や観測位置を拡張することにより、背景物理を含む妥当性の検証を行う。モデルでは、背景乱流としてドリフト波乱流を想定しているが、浮遊電位揺動とイオン飽和電流揺動（密度揺動の代替）の比較によって背景乱流場を検証できる。また、スクレイプオフ層のブロッブデータと境界乱流データとの同時計測によって、明らかに揺動の性質が異なる物理系での統計的性質や結合確率密度関数を得ることで、境界乱流で得られたデータの解釈をより深める。現在そのようなデータを得るべくヘリオトロンJでは実験が進められている。

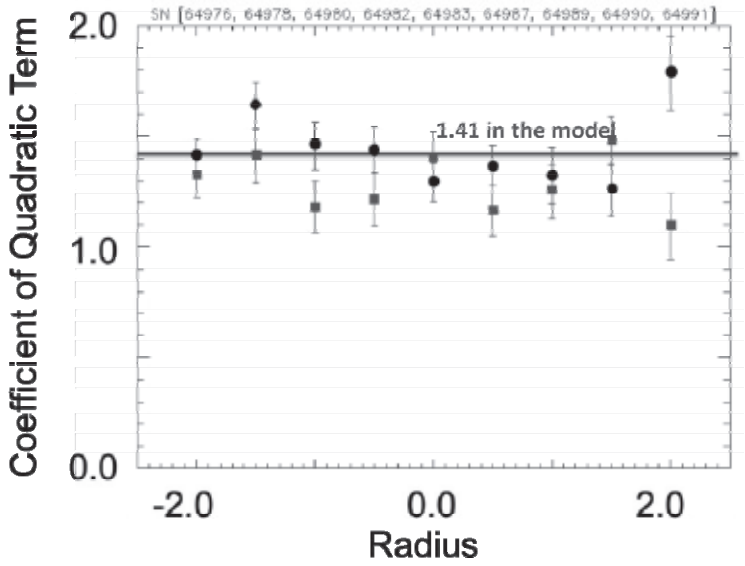


図１　揺動データに対しパラボリックモデル$K=aS^2+b$を当てはめた場合の二次項の係数の径方向分布。縦軸はa、横軸は観測点のプラズマ最外殻磁気面からの相対的位置。黒の●は、観測点の径方向位置を実際に動かしたプローブのデータ、赤の■は径方向スキャン時の固定プローブ（+2 cm）のデータ。赤■データのばらつきから、スキャン時に揺動の性質に大きな変化がないことが確認できる。また、水平線はモデルの値～1.4を表している。いずれもモデルと近い値を示している。タイトル部にはデータ解析に用いた放電番号を記載している。

Reference
[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

ZE2020D-1

「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]，松田一成[2]

[1]京都大学大学院エネルギー科学研究科・非線形・非平衡プラズマ科学研究ユニット
[2]京都大学エネルギー理工学研究所

開催概要：本提案では、高強度レーザーで生成した高エネルギー密度プラズマを、外部磁場および自己生成磁場の自己組織化過程や構造形成過程を通して、長時間閉じ込める（保持する）ことを共通の目的として、核融合プラズマおよび光量子プラズマ研究を実施している研究者、非線形性や非平衡性が重要な役割を果たす物質・材料科学や生命・生物科学、光量子科学や数理科学などに関わる研究者を中心に、1) 光量子プラズマ、2) 核融合プラズマ、3) 非線形・非平衡数理モデルに関する以下の３件の研究集会を開催し、各分野の最新の研究成果についての情報共有と意見交換を行った。研究集会は、京都大学「非線形・非平衡プラズマ科学研究ユニット」（2020 年 2 月 1 日発足）と共催で行った。

1) **光量子プラズマ**：第１回目は、量子科学技術研究開発機構・量子生命科学領域の森林健悟上席研究員を招いて、「重粒子がん治療におけるプラズマ物理の役割」というテーマでセミナーを開催した（2020 年 8 月 26 日、オンライン（zoom）開催）。重粒子線がん治療は、光量子プラズマの主要なアプリケーションの一つとして位置づけられており、他の放射線がん治療にと比較して少ない線量で治療できるため人体への負担が少ないという利点がある一方、そのメカニズムは十分に解明されていない。講演では、人体に重粒子線を照射することで発生するプラズマがこのメカニズムに関与しているという最新の研究結果について紹介があった。参加者は京都大学内外の研究者 19 名で、核融合プラズマの専門家を含め、原子過程を含むプラズマ物理の基礎過程の観点から活発な議論がなされた。

2) **核融合プラズマ**：第２回目は、核融合科学研究所・ヘリカル研究部の仲田資季准教授を招いて、「乱れと流れをアクティベートする新しい磁場閉じ込めプラズマの開拓」いうテーマでセミナーを開催した（2020 年 10 月 19 日、オンライン（zoom）開催）。炉心プラズマ中に発生する乱流現象は、プラズマの閉じ込め性能を阻害する要因となることから、核融合炉の実現を目指す上で乱流輸送の制御は重要な課題の一つとなっている。講演では、プラズマの自己組織化による構造形成過程を利用することで乱流を制御するという最新の研究成果について議論した。参加者は京都大学内外の研究者 16 名で、レーザー生成高エネルギー密度プラズマの保持という本提案の主目的を達成する上でも重要な視点であり、核融合のみならず、光量子プラズマの研究者にとっても有意義な意見交換の場となった。

3) **非線形・非平衡数理モデル**：第３回目は、広島大学大学院医系科学研究科・皮膚科学教授・副学長／ナノデバイスバイオ融合研究所副所長の秀道広先生にお越しいただき、「反応閾値と数理的拡散モデルから解く慢性蕁麻疹の病態と治療」というタイトルでご講演いただいた（2020 年 11 月 27 日、京都大学宇治キャンパス本館会議室およびオンライン（zoom）のハイブリッド開催）。講演では、突発現象の一つである「蕁麻疹」の発生・形状と拡散過程を反応拡散モデルに基づく数理モデルにより解明する試みが紹介された。プラズマ物理学のみならず、有機化学、生化学、材料化学などを専門とする 24 名の研究者が参加し、各研究者が自身の専門分野の視点に基づいてコメントするなど分野横断型の幅広い議論がなされた。予定を１時間延長して質疑応答がなされるなど活発な議論がなされた。

図 1　第３回研究集会の様子。画面左奥が講演者の秀道広先生。本講演は、間隔を十分にとった上で開催し、オンラインとのハイブリット形式とした。

ZE2020D-2

先端 ICT 技術による原子力安全の高度化

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

本テーマでは、核分裂原子炉と核融合原子炉の双方で安全性の高度化のため先端 ICT を如何に適用すべきか、核分裂原子炉については老朽原子力発電所計測制御運転管理システムのフルデイジタル系への更新と原発廃止措置への VR（仮想現実感）や AR（拡張現実感）技術の適用、核融合炉についてはミクロレベルでのプラズマと材料との相互作用の理解のためのコンピュータシミュレーション技術とマクロレベルでの核融合炉設計のその材料開発や安全性確認のためのコンピュータシミュレーションの活用といった異なった問題とスパンに関心を拡大し、ワークショップを開催して、それぞれの専門家の講演により、原子力の安全性向上への ICT 適用の共通理解を深めるものとした。

2. ワークショップの実施結果の概要

2020 年 12 月 15 日京大宇治キャンパス黄檗プラザセミナー室で、核融合エネルギーフォーラムの協力を得て、会場参加と Web 参加のハイブリッド形式の遠隔ワークショップを実施した。参加者は 36 名（会場参加 20 名、WEB 参加 16 名）であった。すでに実用化されている核分裂炉と未来のエネルギー源の核融合炉の安全性問題への ICT 利用の共通の方向性の相互理解に有益な情報交流の場となった。本ワークショップ実施結果の詳しい内容はシンビオ社会研究会ホームページに掲載した。
（URL　Symbio News and Report (jpn.org) 参照）

当日の発表講演は実質５件あり、前半２件は核分裂炉、後半３件は核融合炉に関するものである。核融合炉の後半２件は六ケ所村から２名の講師が WEB により同一標題で前半と後半に分けて講演した。講演１「中央制御盤のデジタル化更新について」は、関西電力（株）の石原和大氏により発表された。高浜１，２号機、美浜３号機のプラント４０年超運転に向けた中央制御盤のデジタル化更新の背景と新型中央制御盤の開発プロセスが紹介された。講演２「廃止措置への仮想化技術の応用 ―ふくいスマートデコミッショニング技術実証拠点（スマデコ）における取組」は、日本原子力研究開発機構の古澤彰憲氏により発表された。平成 30 年竣工・運用開始のスマデコ施設は、廃止措置の課題解決に貢献すべく特色ある３つのフィールドで構成されているが、そのうち廃止措置作業の被ばく線量低減のため、複合現実感技術（Mixed Reality）設備を整備したフィールドが紹介された。講演３「核融合研究における原子レベルでのプラズマと材料の振る舞い」は、核融合科学研究所の中村浩章氏により発表された。核融合プラズマを閉じ込める真空容器とプラズマが直接ぶつかるダイバータ板の素材である炭素材やタングステンに高温プラズマが照射された際の振舞いについて原子レベルから調べるコンピュータシミュレーション研究の概要が紹介された。講演４「核融合炉設計および核融合炉材料開発の最近の動向」は六ケ所村量子科学技術研究開発機構の２名の講師が WEB 発表した。前半は日渡良爾氏により、核融合炉設計の最近動向として、フランスで建設中の核融合実験炉 ITER と発電実証を行う核融合原型炉に向けた最近動向、核融合炉への ICT 技術適用や核融合炉の安全性の解説があった。後半は渡辺淑之氏により、核融合炉ブランケット構造材料における照射劣化（照射効果）の理解と予測に向けた計算機シミュレーション研究の現状紹介があった。

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
２０２０年度 共同利用・共同研究
【活動実績】

２０２０年３月

３月２３日　第１１回国際シンポジウムに係る第１回合同委員会（オンライン会議）

２０２０年４月

４月２日　当研究所へのご来所を当面お控えいただくお願い
（新型コロナウイルス感染拡大防止のため）

４月　　環境微生物学研究分野に関するセミナー（奈良県）（参加者数：５名）

２０２０年５月

５月　　環境微生物学研究分野に関するセミナー（奈良県）（参加者数：１０名）

２０２０年６月

６月１日　当研究所への共同研究者来所の解禁（東京都、神奈川県、埼玉県、千葉県、
および北海道の研究者に関しては解禁日を６月１９日とした）

６月２２日 第１１回国際シンポジウムに係る第２回合同委員会（オンライン会議）

２０２０年７月

７月２日　　オンラインセミナー「研究者になるための生き方」（高校生対象）
（当日参加者数：１０名、後日全生徒４６０名に校内放映）

７月６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：４件）

７月１０日　第１１回国際シンポジウムに係るシステム関係会議
場所：　京都大学エネルギー理工学研究所（N-567E）

７月２０日～ 第１１回国際シンポジウムに係るシステム関係会議・リハーサル
場所：　京都大学エネルギー理工学研究所（N-567E）（W-503E）計９回

７月２８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：４件）

２０２０年８月

８月　　環境微生物学研究分野に関する講習会（新潟県）（参加者数：１０名）

８月　　環境微生物学研究分野に関するセミナー（奈良県）（参加者数：７名）

８月２６日　第１回プラズマ科学セミナー（研究集会 ZE2020D-1）
「重粒子がん治療におけるプラズマ物理の役割」
（オンライン開催　参加者数：１８名）

２０２０年９月

９月１５日－１６日　「第１１回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム」

The 11th International Symposium of Advanced Energy Science

- Research Activities on Zero Emission Energy during the COVID 19 Peril-

方法：　オンライン開催

・オーラルセッション：Zoom ウェビナー

・ポスターセッション： Remo、Slack.

・サテライトミーティング：オンラインと対面のハイブリッド形式

内容：　９月１５日：全体会議　　招待講演者１１名（順不同）

【基調講演】

- 堀 勝（名古屋大学低温プラズマ科学研究センター）

【招待講演】

- Stephen MALDONADO（University of Michigan, USA）
- 中島裕典（九州大学）
- Sihan ZHAO（University of California at Berkeley, USA）
- 川﨑平康（東京理科大学）
- Sadat Mohamed Rezk KHATTAB（Al-AzharUniversity, Egypt/京都大学）
- 河本晴雄（京都大学大学院エネルギー科学研究科）
- Antonio VAYA SOLER（OECD Nuclear Energy Agency, France）
- 室賀健夫（自然科学研究機構 核融合科学研究所）
- Marcin JAKUBOWSKI
  （Max Planck Institute for Plasma Physics, Greifswald, Germany）
- 井手俊介（国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構）

９月１５日：ポスターセッション

Research Activities on Zero Emission Energy Network

※コアタイム：Remo

※９月１０ 日～９月１６日 ポスター事前掲示：Slack

Zoom ウェビナー（参加者数：２３４名）

Remo（参加者数：１９４名）

Slack（登録者数：１８１名）

９月１６日　Symposium on Exploring Broadband Energy Science 2020
場所：　京都大学宇治キャンパス　セミナー室（W-503E）
（オンラインと対面のハイブリッド形式　参加者数：４２名）

９月２９日　第２回共同利用運営委員会（オンライン会議）
議題：
1. 委員退任報告
2. ２０１９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. ２０２０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. ２０２０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. ２０２１年度共同利用・共同研究公募について
6. 第二期拠点活動に関する期末評価と次期第三期拠点申請について
7. その他

２０２０年１０月

１０月１６日　第２回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「２０２１年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
（１０月２７日に確定し、運営委員会へ諮る）

１０月１９日　第２回プラズマ科学セミナー　（研究集会 ZE2020D-1）
「乱れと流れをアクティベートする新しい磁場閉じ込めプラズマの開拓」
（オンライン開催　参加者数：１８名）

１０月２８日　第３回共同利用運営委員会（メール会議）
「２０２１年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
（１１月４日に確定）

２０２０年１１月

１１月１３日　エネルギー理工学研究所特別公開講演会（ＺＥセミナー）
（オンライン開催　参加者数：５０名）

１１月１６日　経費執行依頼

１１月１８日　第１１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２４日　研究概要・口頭論文発表リスト・論文発表リスト提出依頼

１１月２７日　エネルギー複合機構研究センター 第１回談話会（研究集会 ZE2020D-1）
（オンラインと対面のハイブリッド形式　参加者数：５０名）

２０２０年１２月

１２月７日　　成果報告書の提出依頼

１２月１１日　２０２１年度共同利用・共同研究公募開始　（１月２２日〆切）

１２月１５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『先端 ICT 適用による原子力安全の高度化』
（研究集会 ZE2020D-2）
場所：　　京都大学宇治キャンパス宇治おうばくプラザセミナー室
（オンラインと対面のハイブリッド形式　参加者数：３６名）

１２月１８日　共同利用・共同研究推進室アンケート調査依頼（１２月２５日〆切）

２０２１年１月

１月２２日　拠点協議会「すぐわかアカデミア。」での動画公開

２０２１年２月

２月初旬　　第３回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「２０２１年度共同利用・共同研究公募申請書　審査依頼」

２月２４日　第４回共同利用・共同研究計画委員会（オンライン会議）
「２０２１年度共同利用・共同研究課題採否と配分額の原案作成」

２月２５日　第２期期末評価報告書、第３期拠点認定申請書を文部科学省に提出

２０２１年３月

３月９日　　２０２０年度共同利用・共同研究成果報告会（オンライン開催）
内容：　共同利用・共同研究 研究課題成果発表

３月１６日　第４回共同利用運営委員会（オンライン会議）
議題：　１．２０２１年度公募型共同利用・共同研究課題採否と配分額の決定
２．２０２０年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動の総括
３．２０２１年度活動計画
４．今後の拠点活動に関する意見交換について
５．２０２１-２０２２年度運営委員・計画委員について
６．その他

３月下旬　　２０２０年度共同利用・共同研究成果報告書配布
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　　２０２１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

２０２１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、２０２１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（世話人確認ずみ）を電子ファイルで提出してください。メールの件名は、「ZE共同研究申請（○○○○）」（○○○○は研究代表者の氏名）としてください。

4. **応　募　期　限**:

（A）企画型共同研究、（B）提案型共同利用・共同研究、（C）共同利用、（D）研究集会

２０２１年1月２２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**：２０２１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. **放射性同位元素や放射線発生装置等の使用**：
放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射性同位元素等取扱者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. **申請書送付先**：
〒611-0011
京都府宇治市五ケ庄
京都大学エネルギー理工学研究所
共同利用・共同研究推進室
電子メール：ze_shinsei2021@iae.kyoto-u.ac.jp
電話：(0774)38-3413（ダイヤルイン）

16. **共同利用機器**：
共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。
また、Web上（ http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/summary/application.html ）に随時更新データを掲載します。

17. **応募期限以降の応募**:
応募期限以降も応募を受け付ける場合があります。（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。

18. **そ　の　他**：
その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

（A）企画型共同研究公募要項

1．**企画型共同研究**：
運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。本年度設定されたテーマは以下の二つです。申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。

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、**２０２２年１月２１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、２０２２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２０２２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、２０２１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、**２０２２年１月２１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、２０２２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２０２２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、２０２１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、**２０２２年１月２１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、２０２２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２０２２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、２０２１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為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：　２０２１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、**２０２２年１月２１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、２０２２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２０２２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、２０２１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。

FY2021 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 Energy[1] with the goal of solving global environmental problems. In this spirit, we have the following public offerings for joint usage/joint research in FY 2021. 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 electronically during the application period.

4. Application Period:

For (A) – (D), applications are accepted until noon on Friday, January 22, 2021

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 2021.

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 change 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. Application Submittals:

Please email: ze_shinsei2021@iae.kyoto-u.ac.jp

16. 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/)

17. 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.

18. Miscellaneous:

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 21, 2022**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2022.

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 2021 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2022. 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 21, 2022**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2022.

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 2021 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2022. 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 21, 2022**.
Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2022.

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 2021 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2022. 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 FY2021.

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:

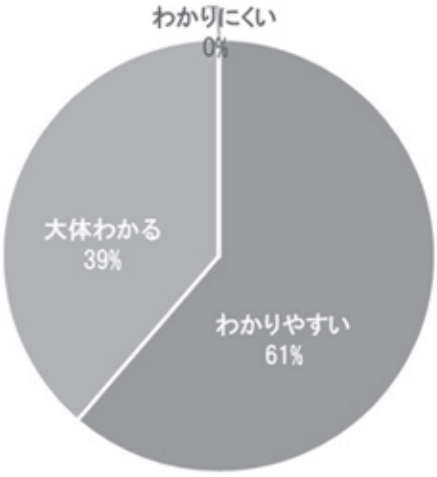
Users must submit a Joint Usage Implementation Result Report (meeting outlines; A4: 1 sheet) to the Director of the Institute by **Friday, January 21, 2022**. Additionally, users may be required to report the implementation result outlines at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2022.

6. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2021 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2022. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

２０２０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

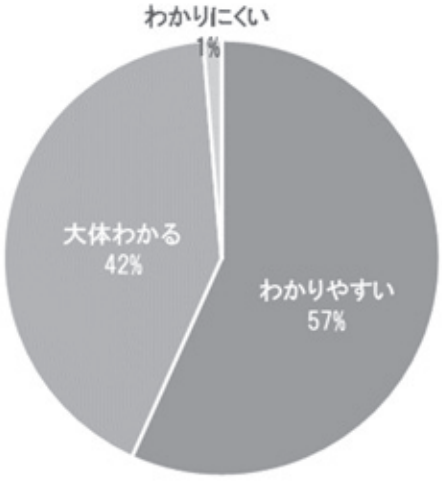
Q1. 共同研究申請書類はわかりやすかったですか？



申請書類に対するご意見・ご要望

- エクセルでは文章が入力しづらい部分があります。
- エクセル様式に文字数を合わせて記入するのにやや手間がかかりました。
- 適切な量と思います。
- エクセルファイルは記入しにくいので、ワード形式にするか、記入型の PDF なら使いやすいと思います。
- 申請書類がエクセルのファイルとなっていることが、作成をしづらくしていると強く感じます。
- 研究を実施する上で配賦可能な予算と審査結果との対応を始めに明確にしてほしいと思います。配賦金額が期待していた額と大きくことなると、計画崩れになり、実施できる内容の大幅変更を真面目に検討するのは、実質的に大変、つらいからです。やり慣れていない人にとっては本当に厳しい共同研究制度と思います。

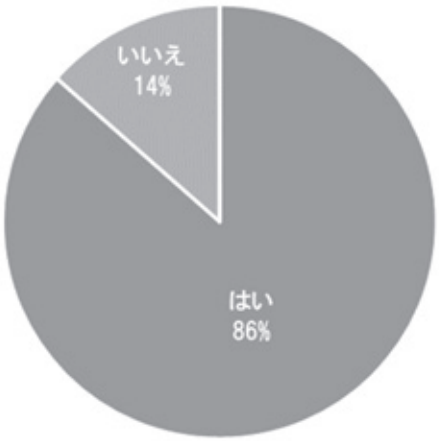
Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですか？



事務手続きに対するご意見・ご要望

- 物品購入時などメールでの諸手続きの際、必ず返信を頂けるので助かっています。
- 「経費執行の流れ」などのフローチャート図は分かりやすかったが、本文においては表などを入れると、より内容が分かりやすくなるのではと感じた。
- 提出した書類に修正箇所があるときは詳細に説明をしてくれます。
- 担当の方がいつもとても親切にしてくださって感謝しております。
- 実施計画書と来所記録は可能であれば１つの書類にまとめていただけると助かります。また、世話人の先生に丁寧に補助いただき対応できましたが、RI 取扱と安全教育の必要書類と手続きが理解しにくいように思います.
- 報告書の提出期限が早過ぎるため十分な成果が出ていない状態でまとめなければならないので、可能であればもう少し遅く（２月末あたり）にしてほしい。
- 放射線の取り扱いに関して、健康診断の写しの提出ではなく、管理組織の証明レベルで済ませられると少し楽になります。
- 丁寧な対応をいただいており、それ以外には特にありません。
- 特に大きな変更はなかったので、不都合はありませんでした。
- 満足しています。引き続き、よろしくお願いいたします。
- わからない問題があるときにはメールで問い合わせているのですが、いつも懇切丁寧に回答していただいているので助かっております。
- 一つのファイルに集約されていて、わかりやすい。
- 事務局から研究費の残金を使用の都度ご連絡いただけたので、円滑に予算を執行することができた。

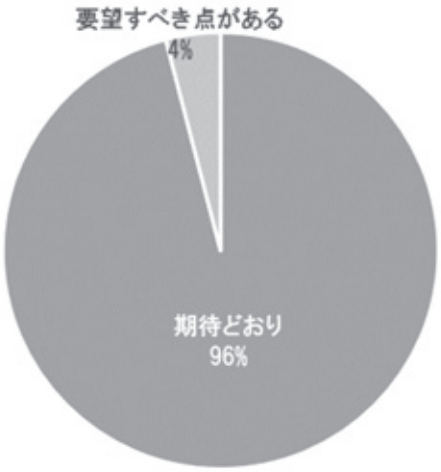
Q3. ゼロエミッションエネルギー研究拠点のホームページに各種書類の様式が掲載されているのはご存知ですか？



ホームページへのご要望

- 過年度の報告書を公開してほしい。

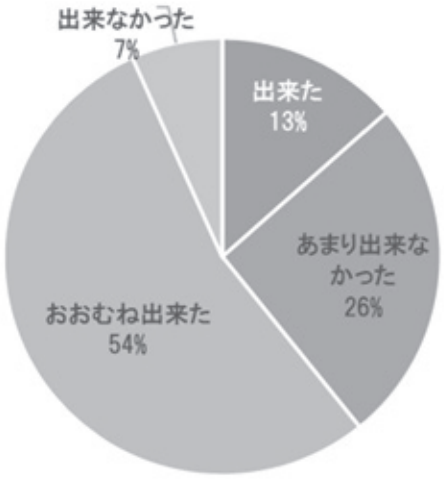
Q4. 共同研究の研究設備・環境は期待どおりでしたか？



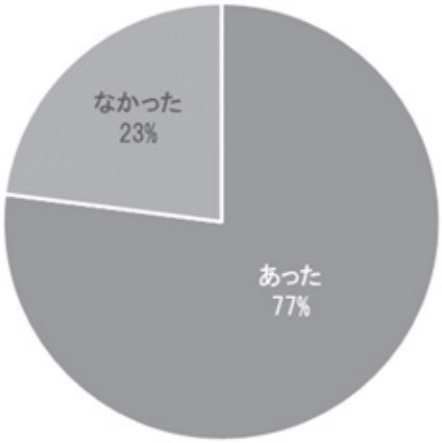
研究設備・環境へのご要望

- 今年度は、エネルギー理工学研究所を訪問できなかったのは残念でした。
- イオン照射の費用を下げてもらえるともっと実験を行いやすくなります。
- 研究設備については使用していないのでわかりません。
- 予算上難しいであろうが、加速器高周波系の安定化のための設備投資が必要であろう。
- 丁寧に対応いただき、計画通り実施できましたので、問題はありません。
- 受け入れ担当者のサポートが充実してよかった。
- DuET での同時照射実験が再開できてよかった。
- 今年はコロナの影響がありましたが、それ以外は問題ないです。
- 利用の仕方に十分になれていなく、当初検討していた装置が故障してその機能が出せないということもお聞きして、なかなか難しい判断があったり、また、限られた予算枠で実施するべき内容を見直すのに苦心しています。

Q5. 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？



Q6. 共同研究実施にあたり、新型コロナウイルスの影響はありましたか？

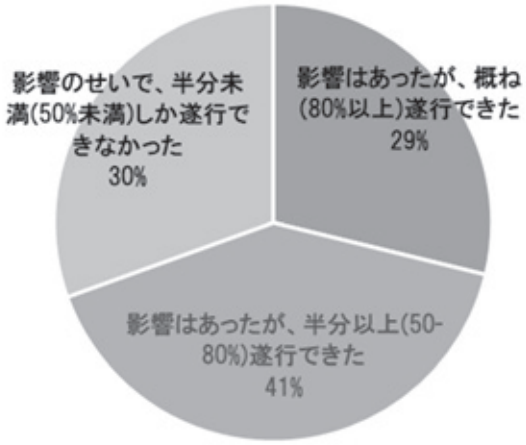


新型コロナウイルスの影響による研究活動への遅延や影響等

- 研究活動が停止された時期があった。
- 新年度から大学の学生入構制限があり、研究室での実験開始時期が遅れました。
- 香川県の独自基準で京都が感染拡大地域に入ってしまい、出張自粛で実験に参加できなかった。
- 貴研究所にお伺いする日が当初の予定より 1～2 か月、先延ばしになった。
- 学会などの開催がすべてオンラインになり、研究者の交流が抑制された。
- 成果とりまとめのためのエネ研への出張を予定より大幅に早めて 10 月半ばにせざるを得なかった。
- 新型コロナのために出張停止など、予定の研究活動が大幅に遅延している。
- 年度前半は自粛活動のため出張ができなかった。
- 臨時業務の増加により、研究に割く時間が少なくなった。
- 出張は難しい状況が続いています。
- 対面での議論が出来ないことと、同時に研究室にて実験ができないことがあり、進捗が遅れた。

- 9 月の国際シンポジウムでの発表に共同研究（京大と日大）の成果を発表できなかった。理由：日大での研究は在宅研究（2 月～7 月）になり、京大での実験は世話人側の好判断で 8 月中旬に実施できたが、その成果を 9 月の国際シンポジウムに間に合わせることができなかった（当該年度の共同研究は 100%目標を達成できた：今年度の成果として年度末の報告としたい)。従って、シンポジウムでの発表は、在宅研究（日大のみ）の成果を報告した。
- Q5 は、配分額は共同研究を行うにはある程度十分だと思いますが、お互いの活動出来る時期がマッチできず、現在に至っていますため出来なかったにしました。
- 大学自体に行けなくなったり（在宅勤務)、学部学生・大学院生が大学に来られない期間があったりしたため、研究活動をあまり進行できなかった。学科長なので、新型コロナ対策の会議等で研究にあまり時間を使用できなかった。
- 現地参加による詳細な打合せやシミュレーション実験・実演ができなかったため、共同研究の効率に支障が出た。
- 実験機会が減った。
- 訪問して実験予定でしたが、コロナの関係で訪問が難しく（ソウル在住のため)、計画した研究の遂行が難しかったです。今年の研究は来年への延長を可能にするなどの処置をとるべきだと思います。
- 直接の影響は少ないが、感染症対策研究を始めたため、リソースを割けなくなった。
- 申請書に記載の国際研究集会がコロナで 1 年延期となったため、国内ワークショップに実施内容を変更した。
- 来所時期に制限がかかったので理想的な来所間隔とならなかった。
- 予定していた実験が大幅に遅れている。
- 共同研究先での活性測定実験を一度も実行できていないため、研究活動に遅延が生じている。
- 二度の実験を予定していたが、一度のみとなった。ただし、やりたかったことは概ねできた。
- 動きが取れないので、所内世話人の先生にお願いしないと研究が進められなかった。
- 年度の後半は授業に忙殺されているため、コロナの影響で前半実験できなかったのは痛手でした。
- 前期の実施が予定よりも遅れた。
- 時間が取りやすい時期に移動が制限された影響は本当に大きいです。

（Q6 で「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？

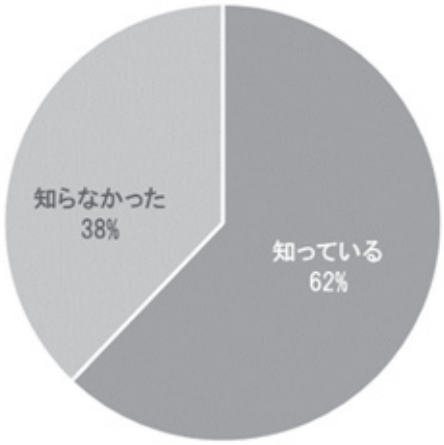


役に立ったエネ研(世話人)からのフォロー等

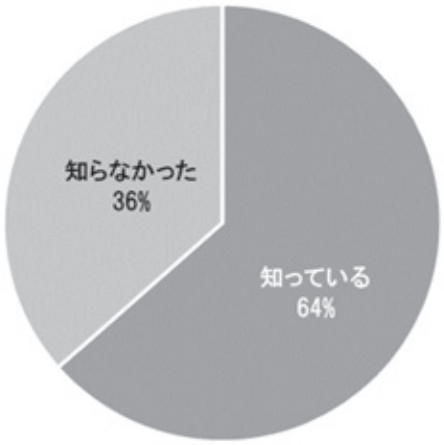
- 訪問の際、メールでの連絡がスムーズにやりとり出来ました。
- Zoom により打ち合わせを行ってくれた。
- 世話人である藪内聖皓先生には、物品購入に関することから照射条件に関するご相談まで、様々お世話になりました。この場を借りて、改めてお礼申し上げます。
- 貴重な研究アドバイスを頂けた。
- E メール等でフォローしてくださり、助かりました。
- 世話人の片平教授には、プロジェクトおよび書類作成等多岐にわたる支援をいただいた。
- 感染状況に合わせて出張日程に柔軟に対応していただけた。また、ZOOM などの利用を積極的に提案してくださった。
- 手続き等に対するアドバイス、補助。
- 世話人の門先生には、研究を遂行しやすいように事務手続きの効率化に時間を割いていただき、大変助かりました。
- こちらの研究実施方法に合わせ、いろいろとご準備いただけたので助かりました。
- コロナ禍に対する判断がよかったと思います。（世話人、全炳俊先生は）秋から冬にかけての第３波を予測して、複数の共同研究の実施期間を前期（10 月まで）に集中させたこと。
- 代行での実験が可能とのアドバイス。
- 研究結果についての実験的なアドバイスを頂いた。
- 共同研究についてのアドバイスや計算結果の検討。
- 世話院は共同研究者でもあり、適切に対応をいただいた。感謝している。
- Due to coronavirus epidemic, field survey has been cancelled, which is the main activities of the research project.
- エネ研内の他の研究者(NMR 専門家)を紹介していただいたので、共同研究の内容を発展させることにつながっている。

- エネ理工研世話人には国内 WS 実施に際し、おうばくプラザの利用に始まり、WS 講師の交渉、当日実施のための旅費謝金、会場費、配布資料のコピー、WEB 会議を含めた当日の運営まで大変お世話になった。
- 設備利用に関して、スケジュール調整・確認などの便宜をいただきました。
- 大島先生には大変お世話になっております。
- 事前準備から実験後の相談まで丁寧であった。
- 実験準備の段階から施設利用について（ビーム条件など）詳しく議論ができたので、実験も想定していた課題を実施することがおおむねできた。
- 世話人の方には引き続き、ご協力とご相談をお願いする限りです。ありがたく思っております。

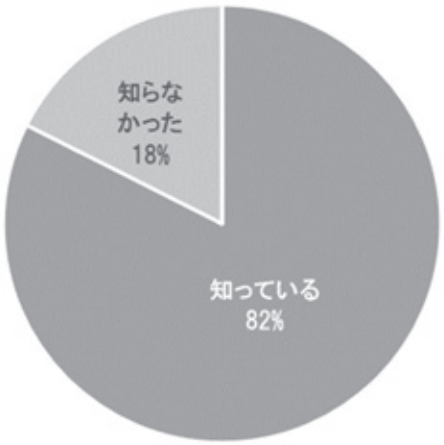
Q7. 放射線作業が発生する装置利用の際は、事前に（約１か月前までに）申請が必要であることをご存知でしたか？



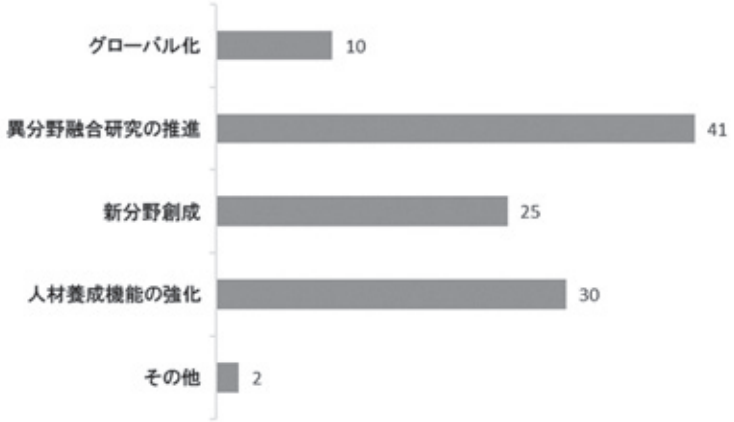
Q8. 写真検収のお手続きをいただくことで、物品購入の際の納品先をご所属先にすることが可能であることをご存知でしたか？



Q9. 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資産登録される場合があることをご存知でしたか？



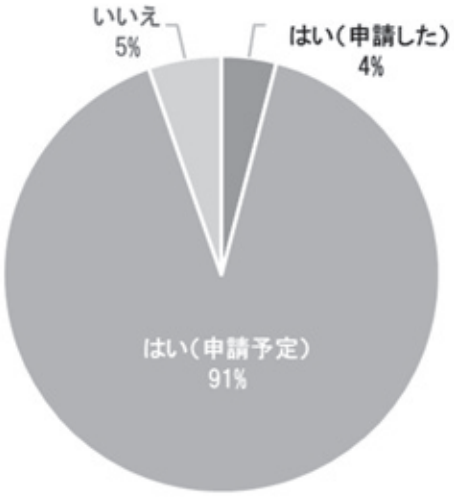
Q10. 次期拠点期間(2022 年度～2027 年度)において、当拠点で発展させてほしいミッションをお選びください。(複数回答可)



「その他」の場合はどのようなミッションでしょうか

- DX と従来のシミュレーションは、どのように融合、協調していくのかについてフィージビリティスタディから発展させる様なミッション

Q11. 来年度も申請、もしくは申請予定ですか？



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。（自由記述）

- 共同利用について、次年度以降も継続して実施させていただきたいと考えています。
- 今後も日本のエネルギー研究拠点の中心としてますますご発展されますことをお祈りしております。
- 今後ともよろしくお願いいたします。
- オンライン形式の国際シンポジウムを経験して、対面形式の良さを実感しました。
- 特にない。事務から配布されるカードは必要ないのでは？研究場所も様々ですし、返却時には建屋のドアが閉まっています。事務手続きの簡素化の面からもご配慮いただければ幸甚です。
- いつも大変お世話になっております。今後ともどうぞ宜しくお願いいたします。
- 予算をもう少し増加していただきたい（FEL 使用料金を世話人側の教室予算で支援していただいている：世話人との共同研究とはいえ、気が引ける）。
- 共用機器の更新等を期待します。
- 採択時の予算の減額が大きいと、申請した計画通りに研究を遂行するのが難しくなるので、大幅な減額はしないでほしい。
- 成果報告会は、来年度以降もメディア会議形式が望ましい。
- As a non-Japanese researcher, I would like to have two language versions (i.e. Japanese and English) for all information (i.e email) so as we could well understand.
- 宇治キャンパスに車で出掛ける際に駐車場は利用できますか？
- 今年は新型コロナの影響で、従来と異なることが多かったのですが、引き続き可能な範囲で、活動に参加できればと考えております。
- ぜひこの様な取組みを継続していただきたい。
- 国内で加速器ベースのテラヘルツ領域の光を利用できる、または光源開発のできる数少ない研究機関なので、拠点活動は継続していただきたい。また、施設利用を通して ZE 拠点は量子ビーム領域に限らず幅広い分野にまたがったユニークな拠点であると強く感じた。
- さらに発展していくことを期待しています。