

ANNUAL REPORT | 2022

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

2022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、2022年度から第3期（令和4年4月1日～令和10年3月31日）の活動を開始いたしました。第2期拠点活動で高く評価していただいた、エネルギー基礎科学分野における中核的な拠点活動を、第3期も推進してまいります。また、本年度には、ゼロエミッションエネルギー研究から萌芽したエネルギー理工学の新しい概念のもと、カーボンネガティブ・エネルギー研究センターが研究所に設置されました。研究所の第2のセンターとして、学内他部局から兼任教員を迎えて異分野連携研究を推進し、二酸化炭素を高付加価値材料・有用資源として活用する原理、そして技術の創出を目指しています。日本の研究力、そして大学研究力の強化のために、共同利用・共同研究拠点の果たす役割があらためて注目されています。拠点の研究力を強化することによって、その本来のミッションだけでなく、拠点間の連携による新しい学術分野の開拓が期待されています。そのためにも、質の高い研究と複合的な学術分野との質の高い共同研究を推進し、国内外の研究機関とも密接に連携しながら、これからも関連コミュニティ、そして日本の研究力向上への貢献に努めてまいります。

今回、第3期最初の成果報告書を発行する運びとなりました。3年間にわたる新型コロナウイルス感染症蔓延によって、拠点を含む大学での研究教育活動は大きな影響を受け、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いたうえで、様々な工夫をこらして活動していただき、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。

本拠点が、2011年度の第1期拠点開始から10年を超えて皆様とともに取り組んできた「ゼロエミッションエネルギー」の考え方は、2050年温室効果ガスの排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラル社会の実現には欠かせないものです。カーボンニュートラル社会を実現し、成長させるためにも、「ゼロエミッションエネルギー」の概念をより深化させるとともに、「カーボンネガティブエネルギー」の概念を確立させるため、関連コミュニティの皆様と連携、協力して活発な研究活動を進め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。

2023年3月

京都大学エネルギー理工学研究所
所長 森井 孝

2023年3月10日（金）
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
2022年度
共同利用・共同研究成果報告会
【プログラム（案）】

開会の辞

10:30 – 10:35 森井 孝 エネルギー理工学研究所 所長

セッション 1 座長： 宮内 雄平

10:35 – 10:55 北田 敦（東京大学大学院工学系研究科：A-1）
「超平滑アルミニウム電析機構解明のためのNMRアプローチ」

10:55 – 11:10 深見 一弘（京都大学大学院工学研究科：B-7）
「蛍光材料への展開を指向した陽極酸化ナノポーラスダイヤモンドの創製」

11:10 – 11:20 休憩

セッション 2 座長： 中田 栄司

11:20 – 11:40 楠 英樹（国立感染症研究所：A-28）
「NMR法を用いた細胞増殖機構を制御する機能性ペプチドの開発に向けた研究」

11:40 – 11:55 佐藤 慎一（京都大学化学研究所：B-15）
「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」

11:55 – 13:30 休憩

セッション 3 座長：紀井 俊輝

- 13:30 – 13:50 野上 修平（東北大学大学院工学研究科：A - 23）
「タングステン合金の耐照射性向上のための合金元素最適化に関する研究」
- 13:50 – 14:05 坂本 雅典（京都大学化学研究所：C - 8）
「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」
- 14:05 – 14:15 休憩

セッション 4 座長：小林 進二

- 14:15 – 14:35 松井 隆太郎（京都大学大学院エネルギー科学研究科：A - 14）
「低密度積層 CNT ターゲットの開発と高強度レーザー照射による
高圧ガス生成の実証」
- 14:35 – 14:55 金 宰煥（量子科学技術研究開発機構：A - 36）
代理報告：向井 啓祐（京都大学エネルギー理工学研究所）
「核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸着脱離挙動の
実験的な検証」

閉会の辞

- 14:55 – 15:00 宮内 雄平 共同利用・共同研究計画委員会 委員長

目 次

第一部 公募型共同利用・共同研究	1
第二部 拠点活動実績	231
2022 年度 活動実績	233
第三部 その他	237
2023 年度 公募案内	239
2022 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果	252

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. 超平滑アルミニウム電析機構解明のための NMR アプローチ (ZE2022A-1) 14
北田 敦 東京大学大学院工学系研究科
2. 高融点二硼化物の高温酸化特性改善に向けた界面設計法の開拓 (ZE2022A-2) 16
笠田竜太 東北大学金属材料研究所
3. 酵素活性中心への光増感分子の導入による酵素複体内
光誘起電子移動反応 (ZE2022A-3) 18
高島 弘 奈良女子大学理学部化学生物環境学科
4. 水素終端による SiC 不対電子の不活性化とそれによる防食効果の実証 (ZE2022A-4) 20
近藤創介 東北大学金属材料研究所
5. ハイエントロピー化合物超伝導体の照射耐性評価 (ZE2022A-5) 22
大野直子 横浜国立大学大学院工学研究院
6. ミトコンドリアを模倣したエネルギー生成システムの構築を目指したレドックス
環境変化に応答するミトコンドリア内温度変化の測定 (ZE2022A-6) 24
坂口怜子 産業医科大学医学部
7. カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製とイオン液体電解質との
適合性に関する研究 (ZE2022A-7) 26
道見康弘 鳥取大学学術研究院工学系部門
8. 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 (ZE2022A-8) 28
坂口裕樹 鳥取大学学術研究院工学系部門
9. 炭素固定によるセルロースアミノ化剤の発酵生産 (ZE2022A-9) 30
武田 穰 横浜国立大学大学院工学研究院
10. 核磁気共鳴分光法を用いたメチル化 RNA による RNA 結合タンパク質 TLS の
相分離の制御機構の解析 (ZE2022A-10) 32
黒川理樹 埼玉医科大学医学部

11. プラズマ対向材料におけるプラズマ駆動水素同位体透過に及ぼす
照射損傷影響 (ZE2022A-11) 34
大矢恭久 静岡大学大学院理学領域
12. 核融合炉ブランケット用機能性被覆の水素同位体透過挙動に対する
照射-腐食相乗効果 (ZE2022A-12) 36
近田拓未 静岡大学大学院理学領域
13. 電気透析用リチウムイオン電解質の表面改質層の研究 (ZE2022A-13) 38
佐々木一哉 弘前大学理工学研究科
14. 低密度積層 CNT ターゲットの開発と高強度レーザー照射による
高圧ガス生成の実証 (ZE2022A-14) 40
松井隆太郎 京都大学大学院エネルギー科学研究科
15. 分子振動励起による難分解性材料の構造制御 (ZE2022A-15) 42
川崎平康 高エネルギー加速器研究機構
16. 脱炭素社会に向けた NMR 分光法によるリグノセルロース系
バイオマスの構造解析 (ZE2022A-16) 44
西村裕志 京都大学生存圏研究所
17. 中赤外自由電子レーザーによるエネルギー機能半導体における
選択的格子振動励起法の拡張 (ZE2022A-17) 46
蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科
18. In-vitro investigation of safety and carotenoid-synthesis of Bacillus strains isolated from shrimp gut
by whole genome sequencing for development of biomaterials applied
in shrimp aquaculture (ZE2022A-18) 48
Nguyen Thi Van Anh VNU University of Science, Vietnam National University
19. アンジュレータ超放射の電場重畳による高強度 THz パルス発生 (ZE2022A-19) 50
柏木 茂 東北大学電子光理学研究センター
20. バイオマスの高度利用に向けたリグニン中の高反応性 β -1 構造の精密解析 (ZE2022A-20) .. 52
松下泰幸 東京農工大学大学院農学研究院

21. 自由電子レーザーを用いたジントル相 $\text{NaMgX}(\text{X}=\text{Bi},\text{Sb})$ の中赤外分光 (ZE2022A-21) …… 54
北浦 守 山形大学理学部
22. 複製開始タンパク質 ORC の DNA 認識機構の構造生物学的基盤 (ZE2022A-22) …… 56
和賀 祥 日本女子大学理学部化学生命科学科
23. タングステン合金の耐照射性向上のための合金元素最適化に関する研究 (ZE2022A-23) …… 58
野上修平 東北大学大学院工学研究科
24. 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 (ZE2022A-24) …… 60
三瓶明希夫 京都工芸繊維大学電気電子工学系
25. イオン照射したタングステンの水素添加による硬さ上昇の
照射温度依存性の解明 (ZE2022A-25) …… 62
佐藤絢一 鹿児島大学学術研究院 理工学域工学系
26. 遺伝子発現を調節可能な四重鎖の探索 (ZE2022A-26) …… 64
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
27. Luminescent Solar Concentrator に適用可能な固体発光材料の開発 (ZE2022A-27) …… 66
清水正毅 京都工芸繊維大学分子化学系
28. NMR 法を用いた細胞増殖機構を制御する機能性ペプチドの
開発に向けた研究 (ZE2022A-28) …… 68
楠 英樹 国立感染症研究所次世代生物学的製剤研究センター
29. 原子炉を延命させる熱処理条件の導出 (ZE2022A-29) …… 70
松川義孝 熊本大学大学院先端科学研究部
30. 形状自由度の高い強力超伝導バルク磁石の開発 (ZE2022A-30) …… 72
元木貴則 青山学院大学理工学部物理科学科
31. 赤外自由電子レーザーによる酵素を使わない糖鎖構造改変研究 (ZE2022A-31) …… 74
本田孝志 高エネルギー加速器研究機構

32. 高強度レーザーと構造的媒質の相互作用による高エネルギー密度プラズマの
生成と保持 (ZE2022A-32) 76
岸本泰明 京都大学大学院エネルギー科学研究科
33. 生体高分子のはたらきを調節する人工生体高分子の NMR 解析 (ZE2022A-33) 78
坂本泰一 千葉工業大学先進工学部生命科学科
34. 熔融塩を用いた水素同位体分離技術の研究 (ZE2022A-34) 80
松島永佳 北海道大学大学院工学研究院
35. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する照射
及び材料条件依存性 (ZE2022A-35) 82
山本琢也 University of California Santa Barbara (USA)
36. 核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸着脱離挙動の実験的な検証 (ZE2022A-36) ... 84
金 宰煥 量子科学技術研究開発機構六ヶ所核融合研究所
37. 赤外自由電子パルスレーザー堆積法を用いた機能性有機薄膜の創成 (ZE2022A-37) 86
中嶋宇史 東京理科大学理学部
38. 全固体 Li イオン電池における電極/電解質界面の現象解析、
および界面設計に関する研究 (ZE2022A-38) 88
高橋伊久磨 千葉工業大学工学部先端材料工学科
39. 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 (ZE2022A-39) 90
堀内正隆 北海道医療大学薬学部
40. 赤外自由電子レーザーを用いた高分子材料加工メカニズム解明 (ZE2022A-40) 92
藤岡 隼 東京理科大学理学研究科
41. Study of solvation structure and dynamics of room-temperature ionic liquids
using MIR free-electron laser (ZE2022A-41) 94
Sakhorn Rimjaem Chiang Mai University (Thailand)
42. 高速中性子照射による無機シンチレーターの蛍光応答測定 (ZE2022A-42) 96
伏見賢一 徳島大学大学院社会産業理工学研究部

(B) 提案型共同利用・共同研究

43. 高効率・高機能エネルギー変換に向けた量子マテリアルの基礎物性の解明 (ZE2022B-1) … 98
小鍋 哲 法政大学生命科学部
44. 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 (ZE2022B-2) …………… 100
上田良夫 大阪大学工学研究科
45. 積層構造制御による原子層ヘテロ系の物性設計 (ZE2022B-3) …………… 102
岡田 晋 筑波大学数理物質系
46. 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 (ZE2022B-4) …………… 104
波多野雄治 富山大学学術研究部
47. 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 (ZE2022B-5) …………… 106
大槻幸義 東北大学大学院理学研究科
48. 確率的静電加速を利用した先進ヘリカルプラズマ運転領域の拡大 (ZE2022B-6) …… 108
吉川正志 筑波大学数理物質系
49. 陽極酸化による蛍光性ナノポーラスダイヤモンドの創製 (ZE2022B-7) …………… 110
深見一弘 京都大学大学院工学研究科
50. 細胞内エネルギー産生・利用を制御する RNA 編集核酸の開発 (ZE2022B-8) …………… 112
福田将虎 福岡大学理学部化学科
51. 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 III (ZE2022B-9) …… 114
柴山環樹 北海道大学大学院工学研究院
52. 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 (ZE2022B-10) … 116
沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科
53. 大気圧プラズマ照射による活性酸素ラジカル生成過程の最適化 (ZE2022B-11) …… 118
松浦寛人 大阪公立大学研究推進機構

54. エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発 (ZE2022B-12) 120
橋本直幸 北海道大学工学研究院
55. ヘリオトロンJ装置におけるインコヒーレントデジタルホログラフィを用いた
三次元発光分布計測システムの開発 (ZE2022B-13) 122
川染勇人 香川高等専門学校情報工学科
56. 中赤外自由電子レーザーにより半導体表面に形成される微細周期構造の
その場計測 (ZE2022B-14) 124
橋田昌樹 東海大学総合科学技術研究所
57. 細胞内エネルギー代謝に関するタンパク質の細胞内動態観察を可能とする
基盤技術の創生 (ZE2022B-15) 126
佐藤慎一 京都大学化学研究所
58. 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増幅の
時間発展の研究 (ZE2022B-16) 128
清 紀弘 産業技術総合研究所
59. アンチストークス/ストークスラマン散乱光観測による選択的格子振動励起時の
フォノン数計測 (ZE2022B-17) 130
吉田恭平 熊本県産業技術センター
60. 量子物質メタマテリアルによる新たな熱ふく射制御法の展開 (ZE2022B-18) 132
櫻井 篤 新潟大学工学部工学科機械システムプログラム
61. 高強度赤外線による分子性多孔質結晶の水吸脱着制御 (ZE2022B-19) 134
山岸 洋 筑波大学数理物質系
62. 熔融塩中のホウ素化合物の溶解挙動および分光学的測定 (ZE2022B-20) 136
片所優宇美 産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター
63. Hydrogen isotope pick-up and retention in He-exposed W-Mo alloys (ZE2022B-21) 138
Enrique Jimenez-Melero University of Manchester (UK)
64. RNA 高次構造変化を誘起する新規修飾アンチセンス核酸の開発と
遺伝子発現制御 (ZE2022B-22) 140
萩原正規 弘前大学理工学研究科

65. 長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究 (ZE2022B-23) 142
羽島良一 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
66. トカマク型核融合炉の電子サイクロトロン電流駆動(ECCD)における
非線形効果に関する研究 (ZE2022B-24) 144
飛田健次 東北大学工学研究科
67. 原子力圧力容器鋼モデル合金の照射硬化に及ぼす Ni,Si 添加効果の研究 (ZE2022B-25) ... 146
福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所
68. 低環境負荷を実現する高耐久性フィルム開発を目指した
リビングポリマー生成過程の検討 (ZE2022B-26) 148
三宅祐輔 京都工芸繊維大学分子化学系
69. 振動強結合現象を利用した波長変換熱放射特性の検証 (ZE2022B-27) 150
福島知宏 北海道大学理学研究院化学部門
70. Integrated Nano-Calcium Carbonate Enhanced With Rare Earth Phosphates-Lanthanide
in Improving Solar Panel Efficiency (ZE2022B-28) 152
Nasrudin Bin Abd Rahim Universiti Malaya (Malaysia)
71. 生体シグナル応答性付与を指向したマグネシウム合金の表面改質と
微細構造制御 (ZE2022B-29) 154
藪塚武史 京都大学大学院エネルギー科学研究科
72. 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果 (ZE2022B-30) 156
安田和弘 九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門
73. 核融合炉用 CuCrZr/316LN 接合材の重イオン照射とアニール効果 (ZE2022B-31) 158
大貫惣明 北京科技大学材料学院
74. 低放射化核融合炉材料の重照射効果とその機械的特性に関する研究 (ZE2022B-32) ... 160
安堂正己 量子科学技術研究開発機構六ヶ所研究所
75. 糖尿病関連膵機能障害に対するレーザー照射の寄与の検討 (ZE2022B-33) 162
中村和裕 群馬大学大学院保健学研究科

76. 中分子 VHH 抗体を援用した酵素活性制御の研究開発 (ZE2022B-34) 164
高折晃史 京都大学医学部附属病院
77. Study of PV Hybrid Energy Systems for Rural Electrification in Cambodia (ZE2022B-35) ... 166
Vannak Vai Institute of Technology of Cambodia
78. 原子層モアレ超格子のフォノン・熱物性解明 (ZE2022B-36) 168
毛利真一郎 立命館大学理工学部電気電子工学科
79. 翻訳制御に関する配列特異的 RNA 結合蛋白質 Musashi1 と下流標的 RNA 複合体の
溶液中立体構造解明 (ZE2022B-37) 170
今井貴雄 電気通信大学情報理工学研究科
80. ゲノムアプローチによるリゾクトニア属真菌の微生物間競合機能の解明 (ZE2022B-38) .. 172
志波 優 東京農業大学生命科学部
81. 抗菌性環状リポペプチド fengycin の類縁体間での抗菌活性の比較 (ZE2022B-39) 174
横田健治 東京農業大学応用生物科学部
82. 近接場光学顕微鏡による単原子層物質の光学評価 (ZE2022B-40) 176
酒井 優 山梨大学工学部先端材料理工学科
83. ゼロエミッションエネルギーインフラ構築のための
高度 ICT 保全技術基盤の研究 (ZE2022B-41) 178
吉川榮和 京都大学大学院エネルギー科学研究科
84. 高速カメラ画像解析の自動化アルゴリズムの開発 (ZE2022B-42) 180
西野信博 (有)バウヒュッテ
85. 固相接合した酸化物分散強化合金の高温機械的特性評価 (ZE2022B-43) 182
Sanghoon Noh Pukyong National University (Korea)
86. イオン照射されたジルコニウム合金の水素吸収特性 (ZE2022B-44) 184
渡邊英雄 九州大学応用力学研究所
87. 高クロム ODS 鋼の合金粉末中における酸化物形成過程の評価 (ZE2022B-45) 186
岩田憲幸 久留米工業高等専門学校材料システム工学科

88. *Bacillus* 属細菌胞子によるバナメイエビの成長促進機構の解明 (ZE2022B-46) 188
 大平 剛 神奈川大学理学部生物科学科
89. 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 (ZE2022B-47) 190
 小野田晃 北海道大学大学院地球環境科学研究院
90. カーボンニュートラルを目指した新型半導体電力制御デバイスの開発 (ZE2022B-48) 192
 岡本研正 特定非営利法人光半導体デバイス応用技術研究所
91. 核酸アプタマーを起点とした小分子化合物のデザイン法の開発 (ZE2022B-49) 194
 勝田陽介 熊本大学大学院先端科学研究部
92. 超高感度電気化学遺伝子センサーの開発 (ZE2022B-50) 196
 山名一成 兵庫県立大学工学研究科
93. ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析 (ZE2022B-51) 198
 中村 卓 長浜バイオ大学バイオサイエンス学部
94. 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 (ZE2022B-52) 200
 上野 誠 島根大学学術研究院環境システム科学系
95. Small scale water purifier system for pesticides removal: case study hill tribe
 at Chang Rai province, Thailand (ZE2022B-53) 202
 Pannipha Dokmaingam Mea Fah Luang University (Thailand)

(C) 共同利用

96. 核融合炉ダイバータ候補材料界面における熱抵抗評価 (ZE2022C-1) 204
 秋吉優史 大阪公立大学工学研究科
97. 一電子入射によるシンチレータの発光素過程の理解とその厳密な発光量測定、
 および、暗黒物質探査と産業応用を目指した中性子計測 (ZE2022C-2) 206
 黒澤俊介 東北大学未来科学技術共同研究センター
98. 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 (ZE2022C-3) 208
 芦川直子 核融合科学研究所ヘリカル研究部

99. マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発 (ZE2022C-4) 210
 高山定次 核融合科学研究所ヘリカル研究部
100. シグナル増強システムを用いた生体内分子および金属種の検出 (ZE2022C-5) 212
 高嶋一平 東北大学多元物質科学研究所
101. Interation of LHD divertor plasma and irradiated tungsten (ZE2022C-6) 214
 Mingzhong Zhao 核融合科学研究所
102. トロイダルプラズマ周辺乱流の径方向相関解析と配位間比較 (ZE2022C-7) 216
 永島芳彦 九州大学応用力学研究所
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 (ZE2022C-8) 218
 坂本雅典 京都大学化学研究所
104. Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel (ZE2022C-9) 220
 Jingjie Shen 核融合科学研究所
105. LAGP-LaPO₄ コンポジット系リチウムイオン伝導体の
 イオン伝導機構の解明 (ZE2022C-10) 222
 高井茂臣 京都大学大学院エネルギー科学研究科
106. 菌体への FEL 照射による炭酸ガス固定化効率の変化 (ZE2022C-11) 224
 河野哲朗 日本大学松戸歯学部
107. KU-FEL によるアメリカザリガニ複眼からの網膜電図の解析-2 :
 速い反応と遅い反応 (ZE2022C-12) 226
 宍倉文夫 日本大学理工学研究所

(D) 研究集会

108. 「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
 分散型研究集会の開催 (ZE2022D-1) 228
 岸本泰明 京都大学大学院エネルギー科学研究科
109. 閉じ込め磁場配位を利用した宇宙プラズマ模擬実験の検討 (ZE2022D-2) 229
 永岡賢一 核融合科学研究所

110. カーボンニュートラルに向けての先端エネルギー科学の	
パブリックアウトリーチ活動 (ZE2022D-3)	230
吉川榮和	京都大学大学院エネルギー科学研究科

超平滑アルミニウム電析機構解明のための NMR アプローチ

北田 敦¹, 張 澤磊², 森 崇裕², 深見一弘², 才村正幸³, 永田 崇³, 片平正人³

¹ 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

² 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

鏡のような反射率をもつ鏡面めっきは超平滑電析技術のひとつであるが、一般的なめっき技術においては平滑剤と称される添加剤が必要である。今回我々は、ありふれたイオン液体(ionic liquid; IL)であるホスホニウムクロロアルミネート $P_{6,6,6,14}Cl-AlCl_3$ ($P_{6,6,6,14}$ = trihexyltetradecylphosphonium cation)から、添加剤を用いることなく鏡面アルミニウムめっきを実現することに成功した (Fig. 1)。 $P_{6,6,6,14}Cl-AlCl_3$ からのアルミニウム電析自体は既往研究が存在するが、鏡面めっきについての報告はなく、電解液物性の詳細も不明であった。この新しい「鏡面アルミめっき液」に関して、通常の IL にはない特異な物性すなわち(i)粘性の熱履歴および(ii)粘性と導電率（ならびに電気化学特性）のデカップリングが見られたので、その要因を NMR によって考察した。



Fig. 1 A photograph of mirror aluminum plating.

2. 実験

$AlCl_3$ は日本軽金属株式会社より提供を受けた。 $P_{6,6,6,14}Cl$ (純度>97%, 東京化成)は使用前にアルゴン雰囲気グローブボックス中で $60^\circ C$ で 48 h 減圧乾燥した。所定のモル比の $P_{6,6,6,14}Cl-AlCl_3$ を $25^\circ C$ で 24 h 攪拌し、 $AlCl_3$ を完全に溶解させた。これをさらに $25^\circ C$, $60^\circ C$, $120^\circ C$ で 42 h 保持したものを熱処理 (anneal) 試料と称した。NMR スペクトルは Bruker Advance III 600 を用いて測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Walden plot を示す。 $P_{6,6,6,14}Cl$ すなわち neat のイオン液体 ($x = 0$) は Poor IL に分類された。対して $x = 0.50, 0.67$ はおおむね Good IL の領域に位置した。特に $x = 0.67$ では熱処理によって Superionic の領域に達した。ここで注目すべきは、熱処理によって変化したのは粘性であり、導電率は変化がなかった点である。また、室温、無攪拌の条件では、熱処理による電析挙動への影響は見られなかった。このようなデカップリングには、 $P_{6,6,6,14}^+$ カチオンの tetradecyl 鎖を主体とする non-polar ドメインとイオン性部位からなる polar ドメインのナノ相分離が関与し、non-polar ドメインが粘性を、polar ドメインが伝導性を担っていると考

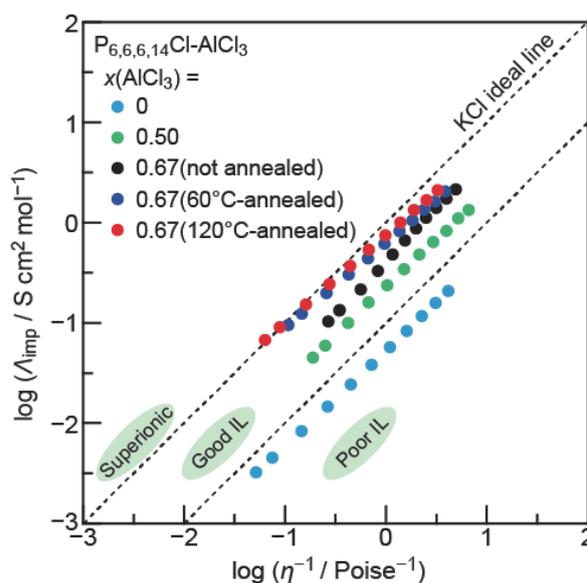


Fig. 1 Walden plots for the $P_{6,6,6,14}Cl-AlCl_3$ system. Dashed lines are the borders for superionic, good IL and Poor IL regions. Thermal hysteresis is seen for $x(AlCl_3) = 0.67$.

えられる。この粘性の熱履歴は $x = 0.50$ 以下では見られず、Lewis 酸性の $P_{6,6,6,14}Cl-AlCl_3$ 系に特有の現象であった。DFT 計算の結果、Lewis 酸性に特有の $Al_2Cl_7^-$ アニオンは、水素結合によって tetradecyl 鎖と強く作用することがわかり、熱処理効果との対応が示唆された。なお $x = 0.67$ を tetradecane($C_{14}H_{30}$)で希釈した実験結果もドメイン説と矛盾しなかった。

Fig. 2 に 1H NMR スペクトルを示す。主に4種類の信号に分けられ、積分強度から(I)P原子に隣接するメチレン基、(II,III)中間、および(IV)アルキル末端から7ユニット分の CH_3/CH_2 であると決定した。 $x = 0.52$ と $x = 0.60$ の間で領域 III の相対積分強度が著しく減少し、DFT 計算から示唆されたように $Al_2Cl_7^-$ と相互作用する $P_{6,6,6,14}^+$ が増えたことと対応する結果が得られた。 x の増大あるいは熱処理によって化学シフトは高磁場側にシフトしたが(Fig. 2a,b)、昇温時は低磁場側にシフトした(Fig. 2c)。このことから、カチオン同士のファンデルワールス相互作用と、カチオン-アニオン間の相互作用(イオン同士の静電相互作用や水素結合)との競合が起こっていることがわかり、巨視的物性との関連が強いことが示唆された。同様に、 $x = 0.67$ を tetradecane($C_{14}H_{30}$)で希釈した実験結果もドメイン説と矛盾せず、かつ相互作用の競合が示唆された。

以上より、様々な相互作用が競合するイオン液体ではナノ相分離構造が発現することで、さながら高分子のような遅いダイナミクス、構造緩和や粘性と伝導性のデカップリングが、異なる空間スケールにおいて起こることがわかった。今後、イオン液体の経時物性変化に注目が集まることを期待する。

[論文発表リスト]

Z. Zhang, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, "Annealing, solvation, and mirror-plating effects in phosphonium chloroaluminate ionic liquids", *Nano Research*, **2022**, <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4999-6>. 発行済

[口頭発表リスト]

(1) Zelei Zhang, Takahiro Mori, Kazuhiro Fukami, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, and Atsushi Kitada "NMR approach toward elucidation of superflat aluminum electrodeposition mechanism" The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 6th, Sept. 2022, online (poster)

(2) 北田 敦、張 澤磊、深見一弘、邑瀬邦明, "鏡面アルミめっき用イオン液体の特異物性", 第12回イオン液体討論会, 2022年11月24-25日, 宮地楽器ホール

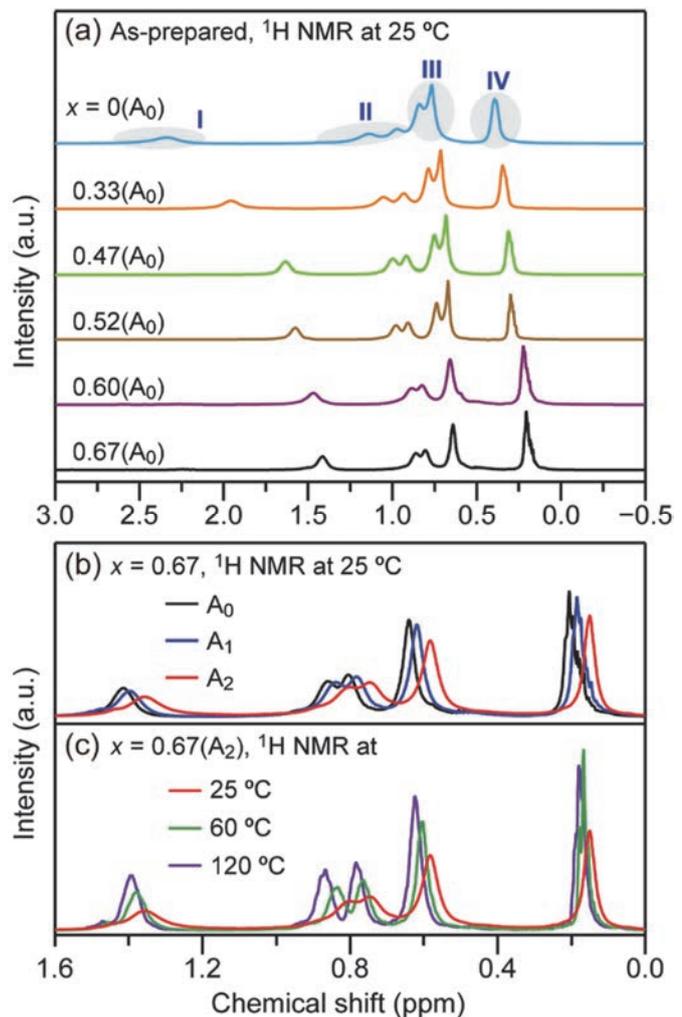


Fig. 2 1H NMR spectra for (a) as-prepared (A_0) samples of $x = 0, 0.33, 0.47, 0.50, 0.60, 0.67$ measured at $25^\circ C$, (b) $x = 0.67$ with $A_0, 60^\circ C$ -annealed (A_1), and $120^\circ C$ -annealed (A_2) samples measured at $25^\circ C$, and (c) A_2 samples measured at $25^\circ C, 60^\circ C,$ and $120^\circ C$.

高融点二硼化物の高温酸化特性改善に向けた 界面設計法の開拓

陣場優貴^{1,2}, 若旅航基^{1,2}, 笠田竜太², 余 浩², 近藤創介², 向井啓祐³, 藪内聖皓³

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 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

TiB₂をはじめとする高融点二硼化物は、他のセラミックス材料や金属材料を凌駕する熱伝導特性と3000℃を超える高融点を有している事に加えて、中性子吸収断面積の大きなホウ素濃度が高く、デブリ保管用のキャスクをはじめとして、原子力分野での応用のポテンシャルを秘めている。しかし、難焼結性であることや、耐高温酸化性が比較的低いことが実用化を阻んでいる。我々の研究グループでは、低温焼結を可能とする独自の焼結技術である自己共晶組成合金を用いた遷移的液相拡散焼結法を開発した^[1]。また、耐酸化性向上のための第3元素を導入する粒界拡散法等の開発を進めている。これらの研究の中で得られた材料は、結晶粒界や粉末境界上にホウ素との結合状態がTiB₂のような二硼化物とは異なる相を形成していると考えられる。これらの相は、例えばTiBのような単硼化物であることが示唆されているが、通常のEPMAやSEMでは量的なデータしか得られず、化学結合状態に関する情報を得ることは極めて困難である。京都大学エネルギー理工学研究所に設置されたFE-EPMAの軟X線発光分光装置(SXES)は、高いエネルギー分解能と検出感度を有しており、マイクロスケールでのホウ素の化学結合マップを得られることをこれまでの研究で示してきた[2-5]。そこで本研究では、新たに開発を進めているTiB₂の耐酸化性の向上を目的とした多元系硼化物の界面におけるホウ素の化学結合状態をEPMA-SXESによって明らかにすることを目的とする。得られた軟X線発光スペクトルは、DFT計算によっても検証される。

本研究によって、高融点二硼化物の耐酸化性向上に向けた材料設計指針が得られることが期待される。貴拠点が有する特徴的な設備とともに、その取扱いに習熟した研究代表者らのグループによってのみ達成可能な研究課題である。本研究は、申請グループが培ってきたわが国の共同利用に供されている最初のEPMA-SXESを用いた分析技術を活用した研究であり、貴拠点と当該グループによってのみ実施可能な研究である。計画1年目の本年度は、Ti-B共晶合金助剤を添加したTiB₂焼結材における界面相における元素分布や化学結合状態を明らかにするために、EPMA-SXESによって調べた結果について報告する。

2. 実験方法

Ti-B共晶合金助剤を添加したTiB₂焼結材を通電焼結法(通称Spark Plasma Sintering: SPS)によって作製した。エネルギー理工学研究所の電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)JXA-8500Fに付設した軟X線発光分光装置(SXES)による分析を行った。

3. 実験結果および考察

EPMA-SXESにより、焼結後の助剤相近傍におけるB、C、Oの元素マップおよびBとTiのSXESスペクトルを取得した(Fig.1)。助剤相中にはB、C、Oが存在しており、B濃度はTiB₂母相(測定点3)よりも低い2つの領域(測定点1, 2)に分かれていた。これはTi-B共晶合金とTiB₂の反応によるものと考えられる。EPMA-SXESによると、測定点2のBのスペクトル形状は、参照試料として作成したTiB単硼化物のそれと一致している。焼結材に対するX線回折測定によってもTiBの形

成を示唆する結果が得られており、母相と助剤の界面に TiB が形成したといえる。得られた焼結体は優れた曲げ強度を示しており、界面における TiB 形成の貢献が示唆される結果となった。

4. まとめと今後の展望

Ti-B 共晶合金を助剤として添加した TiB₂ 焼結体に対して SXES 分析を行い、助剤と母材の界面における反応相形成について調べた。SXES で得られた B-K スペクトル形状は、界面において TiB が形成したことを示しており、焼結体の強度特性向上への貢献が示唆された。今後、TiB₂ の界面相を制御することによって、機械的強度特性のみならず高温酸化特性向上を目指す。このために開発した独自の界面制御手法について、本年度用いた手法を適用することによって妥当性を明らかにする予定である。

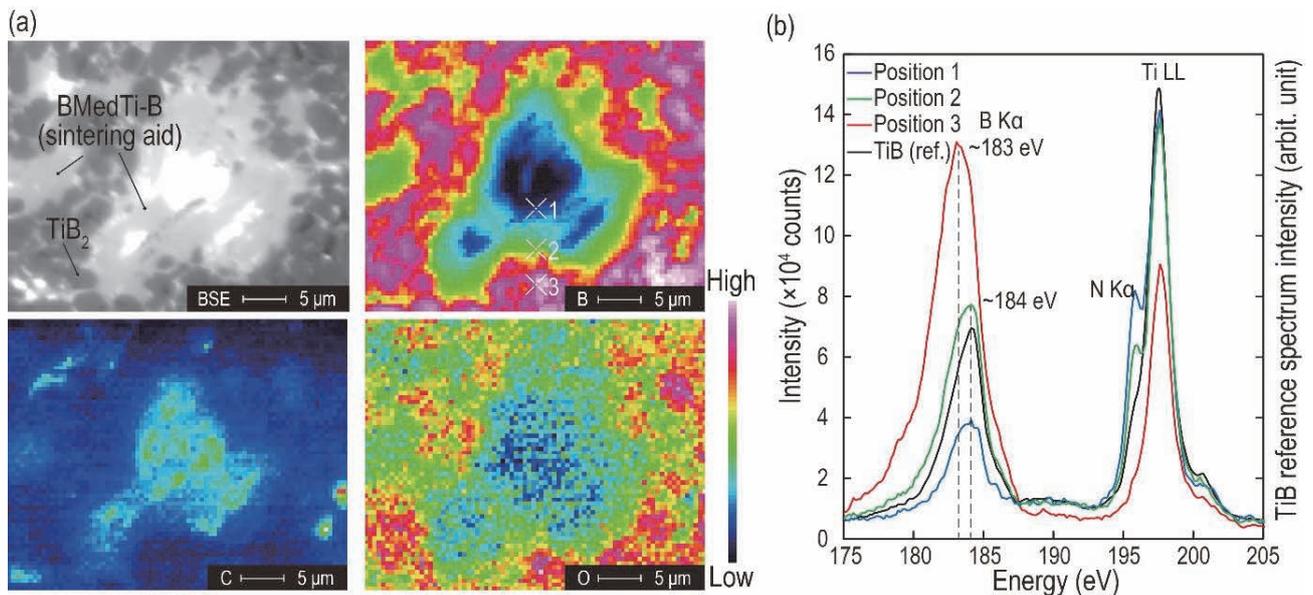


Fig.1 EPMA-SXES によって取得した元素マップおよび SXES スペクトル[6]。

参考文献

- [1] Y. Jimba, S. Kondo, H. Yu, H. Wang, Y. Okuno, R. Kasada, *Ceramics International* 47 (2021), 21660.
- [2] R. Kasada et al, *Scientific Reports* 6(2016)25700.
- [3] K. Mukai, R. Kasada, K. Yabuuchi et al., *ACS Applied Energy Materials* 2 (2019) 2889.
- [4] K. Mukai, R. Kasada, K. Sasaki, S. Konishi, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 9256.
- [5] K. Mukai, R. Kasada, J.H. Kim, M. Nakamichi, *Acta Materialia* 241 (2022) 118428.
- [6] Y. Jimba et al., under review.

酵素活性中心への光増感分子の導入による 酵素複体内光誘起電子移動反応

高島 弘¹, 江口詩織¹, 横山理沙¹, 中田栄司²

¹奈良女子大学理学部化学生物環境学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

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

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

2. 実験および結果

研究初年度からの取りかかりとして、光増感作用や発光特性を有する金属錯体の CHT 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ってきた。これまでに、調製した CHT-Ru 錯体複合体に対し、メチルピオローゲンを電子受容体として用いたときの光誘起電子移動反応について検討した。この複合体において、CHT 中のチロシン残基(Tyr 94)からの蛋白質内電子移動によって生じたと考えられる、チロシンラジカル由来シグナルの観測に成功した。

そこで、金属錯体に限らず、光励起状態からの増感作用が期待される発光性有機 π 電子系分子(図 1)を用いた、酵素複合体の設計と調製を行った。具体的には、ピレンやナフタルイミドのような芳香族化合物を CHT 活性中心へ導入した。その酵素複合体の発光特性について検証したところ、ピレンやナフタルイミドは CHT の酵素活性中心でのキラリティーを反映した円二色性および円偏光発光特性を示すことが明らかになった。

また、発光性 π 電子系分子の合成拡張の観点からも、その光特性や光励起状態の安定化を系統的に検討するため、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 2)。この発光特性について実験的および DFT 計算による理論的アプローチから詳細に検討し、励起状態由来の発光機構を明らかにした。

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

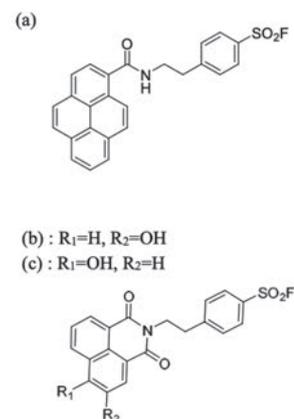


図 1 酵素活性中心へ結合可能な発光性有機 π 電子系分子

[共同研究との関連性]

発光性 π 電子化合物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出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、蛋白質溶液調製のための消耗品類、質量分析を行う際に必要となる分析用消耗品、各種ガラス器具類が不足していたため、研究経費はそれらの消耗品の購入に充て、一部は共同利用での訪問にかかる旅費に充てた。

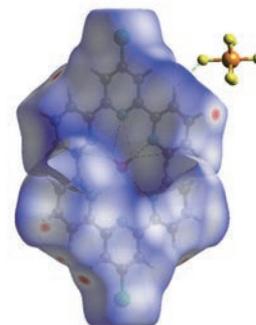


図2 発光性窒素含有配位子におけるプロトン付加体の結晶構造

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, Shiori Eguchi, Ayaka Nishiyama, Yuki Yamashita, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Octahedrons of 1,10-phenanthroline and 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine induced by protonation of nitrogen atoms: synthesis and structural analysis”, *J. Mol. Struct.*, 2023, **1271**, 134075.
- 2) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Ayaka Nishiyama, Yuki Yamashita, Nobuko Kanehisa, Norimitsu Tohnai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Structures, atomic charges, emission properties and DFT studies of biquinoline derivatives induced by protonation of a nitrogen atom”, *J. Mol. Struct.*, 2022, **1251**, 131990.
- 3) Mika Sawai, Sayaka Matsumoto, Yuki Mimura, Yoshitane Imai, Shoko Yamazaki, Nobuko Kanehisa, Norimitsu Tonai, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Circularly polarized luminescence (CPL) characteristics of hydrophobic pyrene derivatives/ γ -cyclodextrin (γ -CD) complexes in aqueous solution dissolved by grinding”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2022, **102**, 133-142.

[口頭発表リスト]

- 1) 横山理沙・今井喜胤・中田栄司・高島弘，“ピレンおよびナフタルイミド分子のキモトリプシン活性中心への導入とその光特性”，第15回有機パイ電子系シンポジウム，2022年12月16日，横浜市（ポスター）
- 2) 江口詩織・今井喜胤・中田栄司・高島弘，“キラルビス1,8-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマー形成とその円偏光発光特性”，第15回有機パイ電子系シンポジウム，2022年12月16日，横浜市（ポスター）
- 3) 高島弘・横山理沙・中田栄司，“活性中心へ光増感分子を導入したキモトリプシンの発光および光電子移動反応特性”，錯体化学会第72回討論会，2022年9月26日，九州大学（ポスター）
- 4) 江口詩織・今井喜胤・中田栄司・高島弘，“光学活性なビス1,8-ナフタルイミド誘導体の合成とその円偏光発光特性”，第32回基礎有機化学討論会，2022年9月21日，京都パルスプラザ（ポスター）
- 5) 高島弘・柿本悠奈・池村僚矢・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司，“アントラセン誘導体とg-シクロデキストリンの固体状態での複合化と光学特性”，2022年光化学討論会，2022年9月15日，京都大学（ポスター）
- 6) 高島弘・柿本悠奈・池村僚矢・今井喜胤・藤内謙光・山崎祥子・中田栄司，“アントラセン誘導体とg-シクロデキストリンの固体状態での複合化と円偏光発光特性”，第19回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム，2022年6月5日，岡山大学（ポスター）

耐腐食性セラミックス被膜への照射効果

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

¹ 東北大学金属材料研究科

² 東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

³ 東北大学工学部機械知能・航空工学科

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

原子炉の事故耐性を高めるため、炭化ケイ素 (SiC) を材料としてチャンネルボックスや被覆管を作る試みがある。しかし、SiC が中性子照射に晒される環境では、通常運転時の冷却水である高温高压水による腐食が顕著になることが課題になっている。これまでの共同研究で、照射によって形成される Si および C 空孔原子とそこに残された不対共有電子が腐食を加速させる原因であることを見出した。加速腐食のメカニズムが明らかになったことにより、本年度からはそれを抑止する手法の開発を新規課題として提案した。不対電子は電氣的に活性 (結合電子よりもエネルギー準位が高いと同義) であり、液中のラジカルな溶存酸素と結びつき SiC のアノード溶解として腐食が進行する。本研究で試みる防食手法は不対電子を予め水素原子で修飾し、電気化学的に不活性化させることである。このために昨年度は、高温高压水素雰囲気にて最大 10 時間暴露した SiC 試料を事前準備し、ESR によってスピン密度 (すなわち不対電子密度) が低下していることは確認している。ただし、この不対電子は as-received で粒界等に存在する不対電子であり、その絶対数は照射によってできる不対電子とは準位深さが異なる。また、予め高濃度の水素原子を材料中の既存欠陥にトラップさせておいた場合に、照射中に形成された新たな不対電子に有効に働くのか不明な点が多い。そこで本研究では、この水素原子修飾による不対電子の不活性化が、照射した SiC 材にも有効かどうかを調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料は化学気相浸透法で作製した SiC/SiC 複合材料である。これを直径 10mm の円盤状に加工し両面を機械研磨し、ムライトおよびアルミナの防食被覆を施すことで照射前の最終処理とした。水素チャージの手法にはプラズマ暴露、水素イオン照射、あるいは電解チャージ法など様々あるが、本研究ではこれまでの知見から表面ダメージが小さいことと、効率的に水素を試料内に導入可能な方法という観点から、高温水素雰囲気への試料暴露という手法を用いた。水素化装置は自作し、試料を内径 10.5 mm のステンレス製の反応管に封入し、ターボ分子ポンプで 10^{-5} Pa 程度まで真空排気した後、高純度水素を導入できるようになっている。水素チャージ条件は 800 °C (1 時間, 10 時間), 及び 900 °C (1 時間) で実施した。これらの温度条件は、事前にジーベルツ則及び SiC 中での水素の拡散係数から計算し、水素が試料内部まで十分に拡散可能である条件として設定している。これら試料に対して He イオン照射を実施し、格子欠陥とそれに付随する不対共有電子の試料中への導入を行った。照射は 0.02dpa (dpa: displacement per atom) の損傷が試料に導入されるよう設定した。照射した試料は東北大に持ち帰り、オートクレーブを用いた腐食試験 (温度 320 °C、圧力 13MPa、浸漬時間 1000 時間、溶存酸素濃度 8ppm) によりその表面の損傷形態を観察することにより行った。また比較のため、イオン照射していない試料も腐食試験を行っている。

3. 結果

水環境において保持時間を 1000 時間にした結果を図 1 に示した。照射効果に関して調査するために、LCVD-SiAlO-373 についてはイオン照射材となっており試料中央の 2 mm 径程度 (図中赤の点線で囲んだ部分) に紙面手前方向から奥方向に 300 °C において腐食試験前に照射 (2 MeV He イオン、損傷深さ

は 20 μm 程度で損傷量は平均 0.02 dpa) が実施されている。図中の外観からはすべての未照射試料で被膜の変色(概して腐食後被膜表面は白色を呈していた。)が認められたが、これが腐食による損傷と関連があるかは今のところ明確でない。また、いずれの試料においても浸漬時間が長時間であったにもかかわらず、顕著な被膜の剥離とそれによる SiC 基板の高温水への直接暴露はなかった。ただし、試料エッジ部では被膜の一部消失が確認できた。原因として、試料は片面のみ被覆しているため、エッジ部ではトップのアルミナ層が十分に被覆できておらず、多層膜断面もしくは端面の、特にムライト層が腐食試験初期から高温水に晒されてそこからの水の侵入があったことが要因と考えられる。また、全体的な傾向として、剥離は成膜時のガスノズルから遠い(遠くなるほど原料ガス濃度が低下している。)場所で起こる頻度が高かった。これは、原料ガスの流れを制御することで膜質のさらなる改善が可能であることを示唆しており今後研究対象とすべきである(実際に本研究中にもガス流の制御で膜質が改善、もしくは膜厚が増加した例がある。)。一方で、変色はしたものの SEM や XRD 解析によってアルミナトップ層は試料表面の大部分で残存していることを確認することができた。図 1 の照射材(LCVD-SiAlO-373)については、部分的に被膜が剥離していることが確認できた。しかしながら、照射部のみに限定される現象ではないため、これは照射による加速腐食とは異なり、下地の SiC が未照射材と比べて薄かったことと、基盤となる SiC/SiC 複合材料表面がその場所で特に粗かった(もしくは他と比べて特に平滑であった。)等の複合的な要因の可能性はある。赤の点線で囲んだ照射部だけに限定すれば、被膜剥離によって剥き出しになった SiC 複合材料表面は黒く変色し(この変色は非照射部では確認できない。)、腐食損傷が認められるものの、被膜(アルミナトップ層)がまだ残存している個所も存在している。照射と非照射で、アルミナトップ層の表面の色や SEM レベルでの観察では差異が認められなかったことから、照射をしてもアルミナトップ層の腐食には大きな影響がない。すなわち、アルミナ層を最表面とする防食被膜は照射の影響を受けないものと本研究結果からは考えられる。

4. 結言

被覆試験を施した SiC/SiC 複合材料を対象とした試験結果から、照射後にアルミナ被覆などの剥離は観察されたが、高温水に曝露された SiC/SiC 基材が顕著に腐食している様子は観察されなかった。このことから、水素暴露は照射後も SiC の腐食を抑制する可能性があることが示唆される。

5. 口頭発表リスト

[1] SiC の不対電子密度の減少手法の確立と耐食性に及ぼす効果の検証 関 航太朗・近藤創介・佐藤 紘一・笠田 竜太、セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、2022 年 9 月 14 日(水)~16 日(金)徳島大。

[2] 加速器多重照射が誘う未知の材料物性 近藤創介、プラズマ・核融合学会第 39 回年会、2022 年 11 月 22-25 日、富山国際会議場。

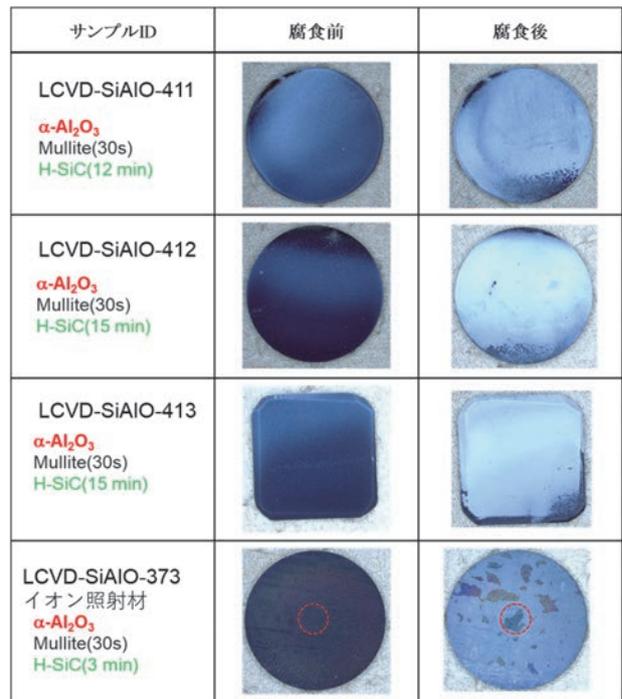


図 1. オートクレーブによる腐食試験前後の試料表面の様子。

ハイエントロピー化合物超伝導体の照射耐性評価

大野直子¹, 櫻井洸太^{1*}, 山下愛智², 山中慎大^{2*}, 水口佳一², 林 慶和³, 藪内聖皓³

¹ 横浜国立大学 (*は学生)

² 東京都立大学 (*は学生)

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

核融合炉を実現するにあたって、超伝導マグネットはプラズマの閉じ込めに必用不可欠な部材である。特にマグネットの安定性やエネルギー効率の観点からは、銅酸化物系高温超伝導体(REBCO)の使用が望ましい。しかしREBCOの超伝導特性は $\sim 10^{22}\text{n/m}^2$ 以上の照射で消失する[1]。シールドによる線量の低減はマグネットを大型化することから非効率的であるため、我々は発想を転換し、本質的に照射に強い超伝導体を使用することを考えている。近年、水口ら[2]によって開発されたハイエントロピー合金(HEA)型超伝導体は、REBCOの希土類(RE)サイトに5種類以上の金属元素をほぼ等モル比で置換させた超伝導体で、HEAと同様に耐照射性を持つことが期待される。2021年度は従来のYBCO多結晶材及びYBCOのREサイトを5元素置換したハイエントロピーREBCO(HE-REBCO)の多結晶材を供試材とし、DuETにて1.0MeV He⁺イオンを室温で最大72mdpa(= 損傷深さ約2.2 μm)照射した。その結果、YBCOの超伝導特性が僅かに劣化する傍らで、HE-REBCOの特性が僅かに向上する兆しが得られたことを確認した。しかし、厚さ1mm程度のバルク試験片に対して、イオン照射によって得られる損傷層は僅か3 μm であることから、超伝導転移温度等への影響を含めた特性変化の詳細を検出することはできなかった。2022年度はREBCOのエピタキシャル薄膜を用いることで、従来のYBCOと開発材のHE-REBCOに対して照射がもたらす効果/影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

厚さ0.75mmのSrTiO₃(STO)基板に、REサイトを置換した4種類のREBCO(RE1, RE3, RE4, RE5)をエピタキシャル成長させた材料を準備した。製法の詳細は参考文献[3]に記載された通りである。REサイトの元素はそれぞれRE1 = Y, RE3 = (Y, Sm, Eu), RE4 = (Y, Sm, Eu, Dy), RE5 = (Y, Sm, Eu, Dy, Ho)で、材料ごとにREサイトの元素が等モル比になるよう調整した。原子間力顕微鏡(AFM)によって測定した薄膜の厚さは180~260nmであった。幅約1.2mm×厚さ約2~3mmにカットした試験片を、銅板に瞬間接着剤を用いて接着し、DuETの水冷ホルダに装荷した後、1.0MeV He⁺イオンを27.4°C以下の温度で $4.36 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 照射した。SRIMにてシミュレーションした試験片深さ方向の損傷量分布を図1に示す。薄膜部分の損傷量は4.5~13mdpaであった。照射前後の試験片について超伝導量子干渉磁束計(SQUID)による磁化測定を行い、超伝導特性の変化を評価した。

3. 実験結果・考察

SQUIDによって測定した、各試験片の照射前後の磁化の温度変化を図2に示す。照射によってRE1(YBCO)の超伝導転移温度は85K→約70Kまで低下したが、REサイトを3元素以上の希土類で置換したRE3とRE5では、80Kよりも高い超伝導転移温度を保っていた。但し、RE3とRE5においては臨界電流密度(J_c)の低下が著しく、RE1の4.2K, ゼロ磁場の J_c が照射後も $\sim 5000\text{kA/cm}^2$ であるのに対し、RE3, RE5の同条件での J_c はそれぞれ10 kA/cm^2 , 7 kA/cm^2 まで低下してしまっ。RE4においては超伝導特性が完全に失わ

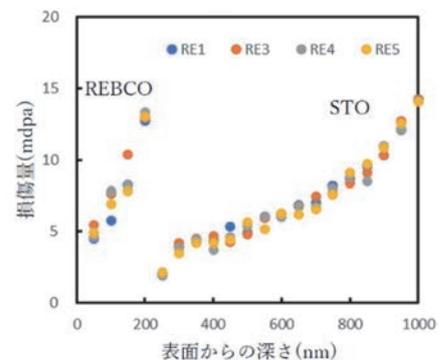


図1 SRIMシミュレーションによって見積もられた試験片深さ方向の損傷量分布

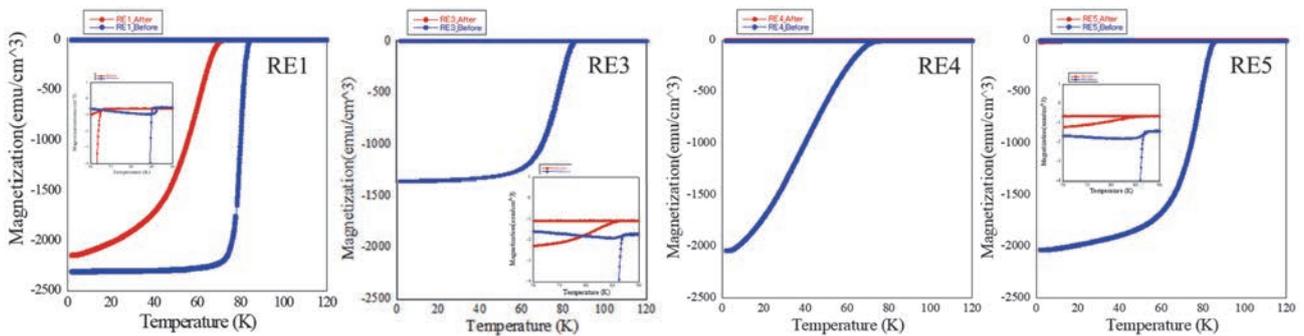


図 2 SQUID によって測定した各試験片の照射前後の磁化の温度変化 (● 照射前 ● 照射後)

れた。

2021 年度に用いた多結晶バルク材料については、高分解能電子顕微鏡(HRTEM)による微細組織解析からアモルファス欠陥のサイズおよび体積率を解析済みで、解析結果と SQUID 測定の結果との間に明瞭な相関が得られており、RE サイトの HE 化によってアモルファス欠陥が微細化し、磁束ピン止め点となることで特性向上が見込まれることを示唆している(成果 1)。今年度の薄膜試験片に見られる超伝導特性の低下は 2021 年度の高結晶バルク試験片の結果と相反するが、RE サイトの元素の種類が異なることから、RE サイトの元素の組み合わせが超伝導材料の照射耐性に大きく影響する可能性が考えられる。

4. 今後の展望

今後、FIB によって断面薄膜試験片を切り出し、HRTEM による微細組織解析を行うことで、本研究材料の超伝導特性の著しい低下について原因を明らかにする予定である。

5. 参考文献

- [1] J.C. Barbour et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 65 (1992) 531-538.
- [2] Y. Shukunami et al. Phys. C: Supercond. App. 572 (2020) 1353623.
- [3] A. Yamashita et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) 050905.

6. 成果リスト

- (1) 櫻井洸太, 大野直子, 水口佳一, 藪内聖皓, 橋富興宣, 「高エントロピー化した銅酸化物超伝導体の照射影響評価」, 日本原子力学会 2022 年秋の年会, 2022 年 9 月 9 日, 茨城大学日立キャンパス.
- (2) N. Oono-Hori, K. Sakurai, A. Yamashita, Y. Mizuguchi, O. Hashitomi, K. Yabuuchi, “Evaluation of irradiation resistance of high entropy compound superconductors”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 7, 2022, Online (Poster presentation).
- (3) K. Sakurai, N. Oono, A. Yamashita, Y. Mizuguchi, K. Yabuuchi, O. Hashitomi, “Evaluation of irradiation effects on high entropy superconductors”, The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 7, 2022, Online (Poster presentation).
- (4) 櫻井洸太, 大野直子, 水口佳一, 藪内聖皓, 橋富興宣「HEA 型超伝導体の微細構造解析と照射影響評価」, 核融合エネルギー連合講演会, 2022 年 7 月 7 日, オンライン, ポスター発表.

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

坂口 怜子¹, 森井 孝²

¹産業医科大学医学部, ²京都大学エネルギー理工学研究所

生体内においては、細胞内の小器官であるミトコンドリアが、生物が活動するために必要なエネルギーの産生を一手に引き受けている。そして、外部環境の変化や体内におけるエネルギー需要に応じて産生するエネルギーを調節している。その際、重要な役割を果たしているのが「温度」であり、生物は効率の良いエネルギー産生・消費のために、状況に応じた温度制御を細胞小器官のレベルで能動的に行っている。ミトコンドリアなどの細胞内小器官内の温度の経時変化や空間分布を測定する事が出来れば、生物の用いている効率の良いエネルギーシステムに対する知見が得られ、応用に繋がると考えられるが、細胞内の温度を直接的に計測する手法は限られている。また、哺乳類の熱産生に関しては、特定の細胞内小器官からの熱産生が提唱されているが、これを直接的に評価する方法が不十分であったことから、熱産生の定量的な議論や実際の体温変化への寄与はほとんど理解されていなかった。申請者らはこれまでに、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°C 付近

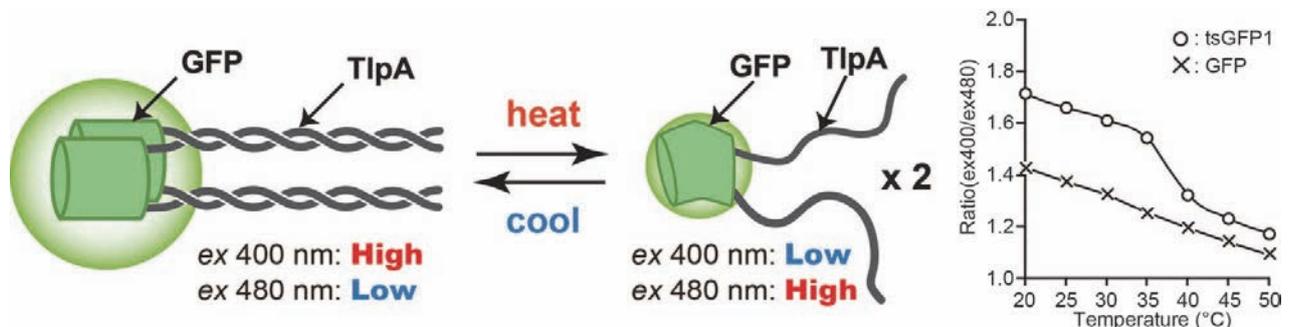


図 1 tsGFP1 の模式図。TlpA 量体の温度依存的な結合解離に伴い GFP の蛍光特性が変化し、37°C 付近の温度変化を鋭敏に測定可能 (Kiyonaka et al., Nature Methods, 2013 より一部改変)。

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 が形成するコイルドコイル領域の長さやアミノ酸配列を操作し、熱安定性を変化させることで、鋭敏に感知できる温度領域を制御することが可能である。本研究では、tsGFP1 よりも検出温度域を 10°C 程度低下させた tsGFP1-LP を作製した。

他の細胞内温度センサーと比べた tsGFP の大きな利点として、タンパク質ベースであることから、遺伝子を導入するだけで非侵襲的に生細胞内・組織内で発現させることができ、さらに細胞内小器官局在シグナル配列を付与することで、各小器官における特異的な観察が可能であることが挙げられる。これらのセンサーを用いて、小胞体特異的な熱産生や、ミトコンドリア内の不均一な温度分布の可視化にも成功している。これらの変化はいずれも、細胞質内に発現する tsGFP1 では検出できない事象であり、熱やエネルギーが産生されるまさにその場所で温度計測を行う事の重要性を示唆している。申

請者らはさらに、HeLa 細胞のミトコンドリアの中では「活発にエネルギー産生 (ATP 産生) を行っている領域は温度が高い」という相関関係が存在することを、ミトコンドリア型 tsGFP1 を用いて実証している (Kiyonaka *et al.*, *Nature Methods*, 2013, Kiyonaka *et al.*, *Nature Methods*, 2015)。

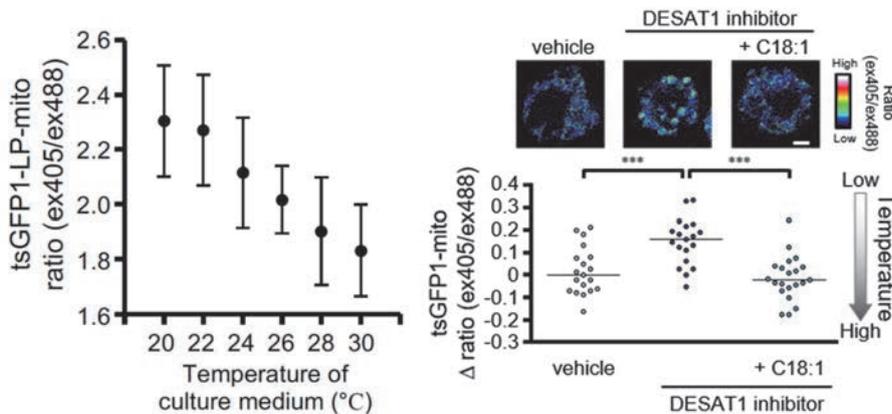


図2 ショウジョウバエ細胞のミトコンドリア内の温度計測。DESAT1の阻害により、ミトコンドリア温度が低下することが明らかになった。(Murakami *et al.*, *Cell Rep*, 2022 より一部改変)。

本研究では、ミトコンドリア型 tsGFP1-LP を用いて、ショウジョウバエ細胞のミトコンドリアにおける熱産生が、外環境によってどのように変化するかを観察した。その結果、至適温度(25°C)より低い温度(15°C)では ATP 合成酵素の活性が向上し、それに伴って熱産生に必要なミトコンドリア機能が上昇することが確認された。さらに、この機能上昇のためには、脂肪酸不飽和化酵素である DESAT1 が重要であることが分かった。DESAT1 は、細胞膜を構成する脂質分子の内部に二重結合を導入する機能を持っており、二重結合を持った脂質が増加すると、ミトコンドリアの内膜構造が変化して ATP 合成酵素が活性化することを見出した。これを裏付けるため、至適温度において DESAT1 阻害剤を用いてその機能を抑制すると、細胞内の温度が約 4°C 低下することが確認された (図 2)。これらの結果から、「細胞は低温下では自発的に温度を上げようとする」という新たな温度調節機構が備わっていることが示唆された。脂肪酸不飽和化酵素は哺乳動物を含む幅広い生物にも存在していることから、本研究の成果は、生物における普遍的なエネルギー産生機構の解明につながる可能性が期待される。

細胞膜を構成する脂質分子の内部に二重結合を導入する機能を持っており、二重結合を持った脂質が増加すると、ミトコンドリアの内膜構造が変化して ATP 合成酵素が活性化することを見出した。これを裏付けるため、至適温度において DESAT1 阻害剤を用いてその機能を抑制すると、細胞内の温度が約 4°C 低下することが確認された (図 2)。これらの結果から、「細胞は低温下では自発的に温度を上げようとする」という新たな温度調節機構が備わっていることが示唆された。脂肪酸不飽和化酵素は哺乳動物を含む幅広い生物にも存在していることから、本研究の成果は、生物における普遍的なエネルギー産生機構の解明につながる可能性が期待される。

[論文発表リスト]

A two-step screening to optimize the signal response of an auto-fluorescent protein-based biosensor. Tajima S, Nakata E, Sakaguchi R, Saimura M, Mori Y, Morii T. *RSC Adv.*, **12**, 15407-15419 (2022).

Cell-autonomous control of intracellular temperature by unsaturation of phospholipid acyl chains. Murakami A, Nagao K, Sakaguchi R, Kida K, Hara Y, Mori Y, Okabe K, Harada Y, Umeda M. *Cell Rep*, **38**, 110487 (2022).

[口頭発表リスト]

○坂口 怜子、レドックス環境変化に応答するミトコンドリア内温度変化. *Biothermology Workshop 2022 & 温度生物学若手の会 合同シンポジウム*, 静岡, 2022.12.26 (ポスター) .

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

道見康弘¹, 坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 山本貴之², 野平俊之²

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

再生可能エネルギーの利用を促進するためには、資源的制約の無い元素で構成された高性能な蓄電池の開発が必須である。リチウムイオン電池 (LIB) は高い作動電圧を有するため、高エネルギー密度化に有利であるが、Li 資源が政情不安定な南米に偏在しており、資源の安定供給に不安を抱えている。他方、カリウムイオン電池 (KIB) は資源的制約が無いこと (地殻中濃度 K: 2.14%, Li: 0.0018%) に加え、作動電圧も LIB に匹敵する (標準電極電位 K^+/K : -2.94 V, Li^+/Li : -3.04 V) ため、幅広い用途の蓄電デバイスとして有望である。KIB 用炭素系負極の可逆容量は 250 mA h g^{-1} 程と報告されているが¹、より大容量の新たな負極活物質の開発が望まれている。アンチモン (Sb) は高い理論容量 (660 mA h g^{-1}) を有するため大変魅力的な KIB 負極活物質であるが、K 吸蔵-放出にともなう大きな体積変化に起因して電極が崩壊してしまうため乏しいサイクル性能しか得られない。このような欠点を補うため LaSb と Sb とを複合化させた LaSb/Sb (70/30 wt.%) コンポジット電極に対して所内研究者の山本貴之助教らが開発した KIB 用イオン液体電解質 K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] を適用したところ²、優れたサイクル安定性が得られることを昨年度までに見出してきた。今年度は LaSb と Sb の重量比を変えてサイクル性能を評価するとともに、コンポジット電極の反応挙動を調べた。

2. 実験

メカニカルアロイング法により異なる重量比の LaSb/Sb (10/90、30/70、50/50 および 70/30 wt.%) を調製した。各原料粉末を化学量論比となるようにそれぞれ秤量しステンレス製ポットに封入し、回転速度 380 rpm、10 時間の条件で処理し活物質粉末を得た。導電助剤にアセチレンブラック (AB) を、結着材に Styrene-butadiene rubber (SBR) を、増粘剤に Carboxymethyl cellulose (CMC) を用いて活物質 : AB : SBR : CMC = 70 : 15 : 5 : 10 の重量比で作製したスラリーをデスクトップ塗工機 (宝泉製、HSCM-MJS02) により銅箔基板上に塗布し試験電極を作製した。塗工量は 1.25 ± 0.14 mg cm^{-2} とした。K 金属を対極に、K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%, C₃C₁pyrr: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) をイオン液体電解質として用い 2032 型二極式コインセルを構築した。充放電試験は電流密度 50 mA g^{-1} 、電位幅 0.005 – 2.000 V vs. K^+/K 、測定温度 303 K の条件で実施した。また、サイクリックボルタンメトリー測定は測定電位幅 0.005 – 2.000 V vs. K^+/K 、掃引速度 0.02 mV s^{-1} の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は LaSb と Sb の重量比の異なる LaSb/Sb コンポジット電極の初期充放電曲線を示す。Sb 単独電極の場合、カリウムとの合金化・脱合金化に由来する電位平坦部が確認された。LaSb/Sb 電極においても同様の充放電曲線が得られたことから、コンポジット化した場合も単体の Sb が主にカリウムを吸蔵-放出していると考えられる (詳細は後述)。また、クーロン効率に着目すると炭素系電極は 10 サイクルを超えても 98% にしか達しなかったのに対し、LaSb/Sb (10/90 wt.%) 電極はわずか 3 サイクルで 99% を超える優れた負極特

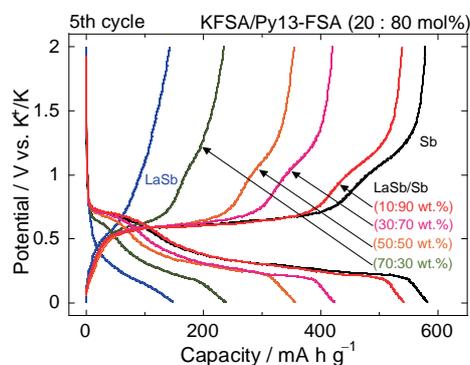


Fig. 1 Fifth charge-discharge curves of LaSb/Sb composite electrodes.

性を示した。

Fig. 2 は LaSb/Sb (50/50 wt.%)電極のサイクリックボルタモグラムを示す。比較として Sb および LaSb 単独電極の結果も示す。Sb 単独電極の場合、還元側 0.6 および 0.2 V 付近においてそれぞれ KSb および K₃Sb 相の形成に由来するピークが出現し、一方、酸化側 0.7 および 1.1 V 付近において K₃Sb および KSb 相からの K 脱離に由来するピークが確認された³。LaSb がカリウムを吸蔵して La 相と Sb 相に分相するならば Sb 電極の場合と同じ電位にピークが出現するはずであるが、そのようなピークは確認されなかった。また、コンポジット電極において Sb 電極の場合と同様の電位でピークが出現したことから、コンポジット電極中の LaSb 相も La 相および Sb 相に分相していないと推察される。

Fig. 3 は重量比の異なる LaSb/Sb 電極および各単独電極のサイクル性能を示す。熱力学的に安定な LaSb のみからなる電極は Sb 単独電極と比較して容量は劣るものの非常に優れたサイクル安定性を示した。他方、Sb 電極はサイクル初期こそ高い容量を示したが、サイクル経過とともに容量が急激に減衰してしまった。ところが、LaSb を Sb とコンポジットさせるといずれの重量比でも Sb 電極のような初期の容量減衰が顕著に改善されることが明らかとなった。これは①Sb のカリウム吸蔵-放出時に生じる応力を LaSb が緩和し電極崩壊が抑制され Sb の電気的孤立を抑制した、②LaSb がカリウムとの適度な反応性を有し Sb の充放電反応を阻害しなかった (両者の K 拡散性が同等であることを電気化学的測定に確認済み)、③LaSb の熱力学的安定性が高く充放電を繰り返しても分相が起こらなかった ($E_{\text{formation}} = -261 \text{ kJ mol}^{-1}$)、ためと考えられる。また、Sb と比較して容量への寄与が小さい LaSb を 10 wt.% しか含まない電極でさえも、これらの効果が十分に発揮され高容量を安定して維持できることがわかった。今後は LaSb 以外の希土類-アンチモン合金とのコンポジット電極を作製し、その負極特性を評価する予定である。

References

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

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

- [1] N. Wada, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, “Anode Properties of LaSb/Sb Composite Electrodes for Potassium-Ion Battery”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, P-15, 令和 4 年 9 月 6 日, オンライン, ポスター発表, Student Poster Award 受賞.
- [2] ○和田直也, 道見康弘, 薄井洋行, 山本貴之, 野平俊之, 坂口裕樹, “LaSb と Sb からなるコンポジット電極のカリウムイオン電池負極特性”, グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター創立 10 周年記念シンポジウム, S08, 令和 4 年 12 月 5 日, 鳥取大学, ポスター発表.

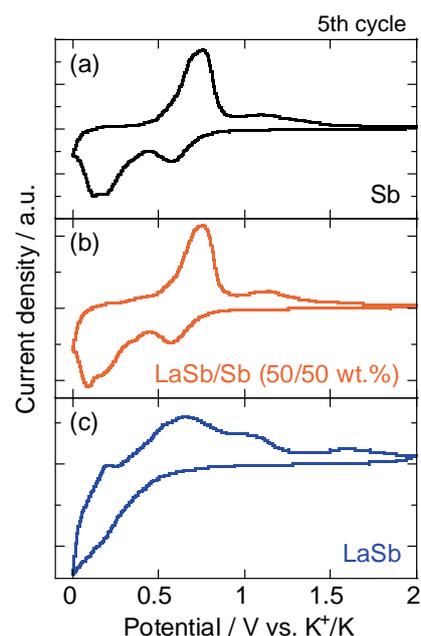


Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) Sb, (b) LaSb/Sb (50/50 wt.%), and (c) LaSb electrodes.

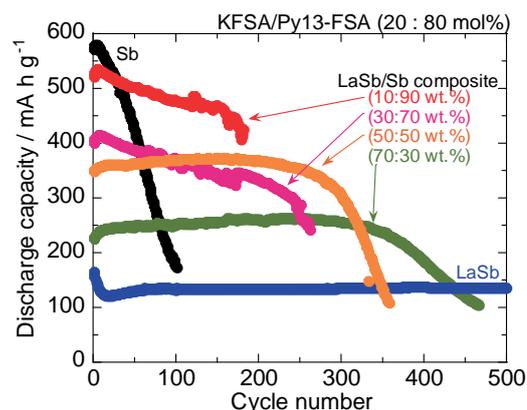


Fig. 3 Cycling performance of various of LaSb/Sb composite electrodes.

高性能ナトリウム二次電池開発のための 負極－電解質界面の構築

坂口裕樹¹, 薄井洋行¹, 道見康弘¹, 野平俊之², 山本貴之², 松本一彦³, 萩原理加³

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. はじめに

太陽光エネルギーの有効利用のため、高性能な定置用蓄電池の開発が求められている。南米や豪州に偏在する Li 資源とは対照的に、Na の資源は海水中からほぼ無尽蔵に得られるため、Na イオン電池 (NIB) は安価な定置用蓄電池として期待されている。その負極材料としてハードカーボンの研究が行われている¹⁾。ただし、NIB の普及のためより多くの Na⁺を吸蔵－放出できる材料が望まれている。リン (P)、スズ (Sn) およびアンチモン (Sb) は Na との合金化反応を示すことで非常に高い理論容量を有するものの、Na 吸蔵－放出時の体積変化が大きいことにより充放電サイクルにともなう活物質層の崩壊とそれによる急激な容量衰退を招く問題を抱える。これに対し、当グループはこれらの元素を化合物化することで問題を克服した材料の創製を行ってきた^{2,3)}。その要因として、電解液が負極上に安定な保護被膜を形成したことに加え、Sn 相が P 相の乏しい導電性を補い、かつ、P 相が Sn 相の凝集を抑制したことが考えられる。酸化アンチモン (Sb₂O₃) は、コンバージョン反応に加え合金化反応も示すことで 1109 mA h g⁻¹ もの高い理論容量を有する。しかしながら、Na 吸蔵－放出時の激しい体積変化で生じる応力により充放電サイクル安定性に乏しい問題を抱える。一方、希土類酸化物の一種である酸化セリウム (CeO₂) は理論容量こそ 147 mA h g⁻¹ と低いものの、熱力学的に非常に安定であるため Na 吸蔵－放出時に結晶構造が変化しないことでサイクル安定性に優れた負極材になると期待される。本研究では、CeO₂ を Sb₂O₃ にコンポジット化させることで高性能を有する負極材料の創製を試みた。

2. 実験

CeO₂ と Sb₂O₃ の重量比が 10 : 90, 20 : 80 および 40 : 60 となるようにジルコニア製粉碎容器に入れ、試料とボールの重量比を 1.5 : 100, 回転速度を 380 rpm として遊星型ボールミル装置 (フリッチュジャパン, PL-7) を用いて 40 時間のメカニカルミリング処理を行い、種々の重量比の CeO₂/Sb₂O₃ コンポジット粉末を得た。この粉末と acetylene black, carboxymethyl cellulose, styrene-butadiene rubber を混練し、塗工量 1.0 mg cm⁻² 程度で Cu 箔上に塗布することで合剤電極を得た。これを試験極とし、対極に Na 金属を用いて 2032 型二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液に濃度 1 M の Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 mol.%, C₃C₁pyrr : *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 0.01–3.00 V vs. Na⁺/Na, 電流密度 50 mA g⁻¹, 温度 303 K の条件で実施した。結晶相を確認するために X 線回折 (XRD) 測定を行った。

3. 結果と考察

メカニカルミリングによって調製した CeO₂/Sb₂O₃ コンポジット粉末の透過型電子顕微鏡観察の結果、CeO₂ 結晶子と結晶性の低い Sb₂O₃ が微細なスケールで入り混じった組織が形成されていることを確かめた (Fig. 1)。

CeO₂/Sb₂O₃ コンポジット電極の充放電にともなう反応機構を調べるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、Sb₂O₃ のコンバージョン反応 (Sb₂O₃ + 6Na⁺ + 6e⁻ ⇌ 2Sb + 3Na₂O) およびそれにより生じる Sb の合金化反応 (Sb + 3Na⁺ + 3e⁻ ⇌ Na₃Sb) に由来する電流ピークを確認した。一方で、CeO₂ の Na⁺吸蔵－放出反応に由来する明確な電流ピークは確認されなかった。そこで、この電極に対して充放電前後の XRD 測定を行い、CeO₂ が Na⁺とどのように反応しているかを調べた。Fig. 2(a)は充放電前後の CeO₂/Sb₂O₃ コンポ

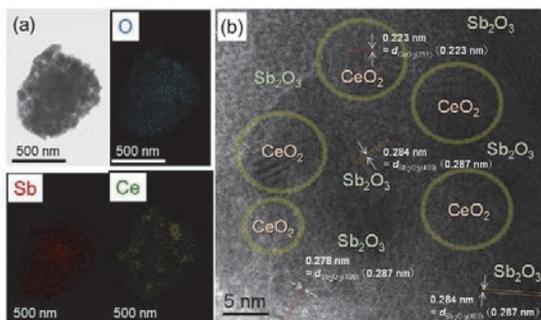


Fig. 1 Transmission electron microscopic images of CeO₂/Sb₂O₃ composite active material.

ジット電極の X 線回折パターンを示す。Na⁺の吸蔵-放出にともない CeO₂ の回折ピークが可逆的にシフトしていることが観察された。この結果は、充放電にともない CeO₂ の結晶格子が膨張-収縮したことを示している。これらのことから、CeO₂/Sb₂O₃ コンポジット電極においては Sb₂O₃ だけでなく CeO₂ も Na⁺と反応しており、CeO₂ が Na⁺を伝導させる機能を備えることが確かめられた (Fig.2 (b))。

Fig. 3 は、重量比が異なる CeO₂ と Sb₂O₃ のコンポジット粉末からなる電極の充放電サイクル性能を示す。Sb₂O₃ の単独電極は高い初回放電容量を示したものの、20 サイクルまでに急激に容量を失ってしまうことを確認した。これは、充放電にともなう Sb₂O₃ の激しい体積変化で生じる応力により、電極が崩壊してしまったことに起因するものと考えられる。一方、CeO₂ の単独電極は、容量は低いものの、非常に優れたサイクル安定性を示すことがわかった。これに対し、CeO₂ を Sb₂O₃ にコンポジット化させることにより、容量衰退を顕著に改善できることを確認した。この結果は、CeO₂ が Na⁺を伝導させつつ、Sb₂O₃ からの応力を緩和し、電極の崩壊を防いだためであると推察される。また、Sb₂O₃ の割合が増えるにつれて負極性能が向上することも確かめられた。これは、CeO₂ が少量であっても電極の崩壊を効果的に抑制できることを示唆している。

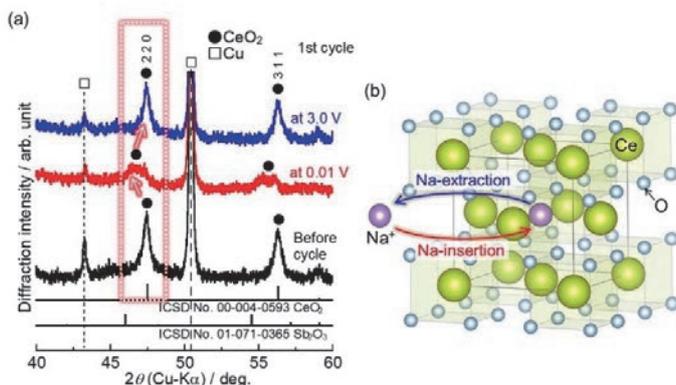


Fig. 2 (a) X-ray diffraction patterns of CeO₂/Sb₂O₃ (40/60 wt.%) composite electrode. The reversible peak shift of CeO₂ shows the expansion and contraction of CeO₂ crystal lattice. (b) Schematic illustration of Na⁺-insertion and extraction of CeO₂.

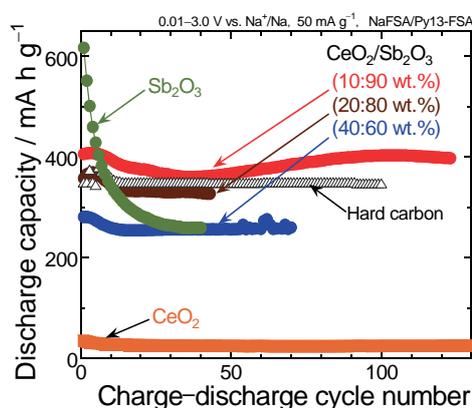


Fig. 3 Cycling performances of CeO₂/Sb₂O₃ composite electrodes. For comparison, this figure shows results of Sb₂O₃, CeO₂, and hard carbon electrodes.

References

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

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

- [1] H. Usui, Y. Domi, I. Uehara, Y. Itoda, E. Iwama, N. Oishi, N. Nitta, H. Sakaguchi, "Cyclability Enhancement of CeO₂/Sb₂O₃ Composite Electrode via Ternary Na-Storage Reactions", *Ceram. Int.*, **48** (2022) 35593. 発行済 [受賞、プレス発表等]
- [1] Student Poster Award (Institute of Advanced Energy, Kyoto University), 令和 5 年 9 月 7 日, Yoshitatsu Itoda, The Effects of Solid Solution Strengthening of Bi-Sb Alloy on Anode Properties of Sodium Ion Batteries [口頭発表リスト]
- [1] 糸田惟竜, 薄井洋行, 道見康弘, 上原勲紀, 岩間詠志, 坂口裕樹, "CeO₂ と Sb₂O₃ からなる電極のナトリウム吸蔵-放出特性", 第 38 回希土類討論会, 2A-10, 令和 4 年 5 月 12 日, 熊本市国際交流会館
- [2] H. Usui, Y. Domi, Y. Itoda, T. Yamamoto, T. Nohira, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "Solid Solution Strengthening of Bi-Sb for Na-Ion Battery Anodes", 21st international Meeting on lithium Batteries (IMLB 2022), 令和 4 年 6 月 28 日, [オンライン開催] (ポスター)
- [3] Y. Itoda, H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, "The Effects of Solid Solution Strengthening of Bi-Sb Alloy on Anode Properties of Sodium Ion Batteries", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE2022A-08, 令和 4 年 9 月 6 日, (ポスター)
- [4] 糸田惟竜, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, "P と Bi-Sb 固溶体からなるコンポジット電極のナトリウムイオン電池負極特性", 第 63 回電池討論会, 3G07, 令和 4 年 11 月 10 日, 福岡国際会議場

炭素固定によるセルロースアミノ化剤の発酵生産

武田 穰¹, 斎藤朝昌¹, 毛利智海¹, 増沢 望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

活性汚泥に生息して廃水処理に関与する硫黄酸化細菌である *Thiothrix nivea* (図 1) は、細胞表面にグルコース・グルコサミン共重合体 (GG) を主成分とする薄膜 (鞘) を形成する。GG は豊富にアミノ基を有することから水溶性で、同時にセルロースに類似した立体配座を形成することから、セルロースに対して強い相互作用を示す (図 2)。したがって、セルロース結晶に不可逆的に吸着してアミノ化 (化学的反応性) をもたらしることができる天然のアミノ化剤である。セルロースのアミノ化は種々の化学反応によって可能であることが知られており、甲殻類 (カニ・エビなど) 外骨格由来の水溶性多糖であるキトサンを用いたアミノ化は特に広く用いられている。キトサンはセルロースとの親和性が乏しいため、過ヨウ素酸を用いた酸化によってセルロースを活性化 (一部の糖骨格を開環してアルデヒド基を導入) してからキトサンと結合 (キトサンのアミノ基と酸化セルロースのアルデヒド基を縮合) させる必要があり、化学反応に依存せざるを得ない。上述のように、GG は強固な水素結合でセルロースの一部となることが可能であり、単なる吸着現象でアミノ化をもたらしことができることから (図 2)、従来の手法とは一線を画す環境負荷のないアミノ化剤である。GG を産する *T. nivea* は混合栄養という特異な栄養形式を示す細菌で、エネルギー源として硫化水素を利用するとともに、炭素源としては酢酸などの有機酸と無機物である二酸化炭素のどちらも利用することができる。有害な火山性ガスであり産業性排気ガスでもある硫化水素が活用できる点において *T. nivea* を用いた発酵生産には環境浄化という副次効果が期待できる。さらに、二酸化炭素を炭素源とする発酵形式においては、二酸化炭素除去が達成されることから、カーボンニュートラルの面でも有意義である。生物学的二酸化炭素除去としては光をエネルギー源とする光合成がよく知られている。しかし、生物学的二酸化炭素除去は光合成だけでなく化学合成によっても可能である。化学合成とは無機物の酸化の際に生じるエネルギーを利用する点で光合成と異なっており、暗所でも進行するという利点がある。化学合成による二酸化炭素除去と有用物質生産を組み合わせる試みは稀有であり、その先鞭を切るべく研究に着手した。

2. 培養

T. nivea の培養は従来、三角フラスコで行われておりジャーファーメンターを用いた培養の報告はない。効率化 (高密度化) を見据えれば酸素移動容量が高く pH の制御も可能なジャーファーメンターを用いるべきであり、これを用いて培養条件の検討を行うこととした。図 3 は培養装置の全体像であ

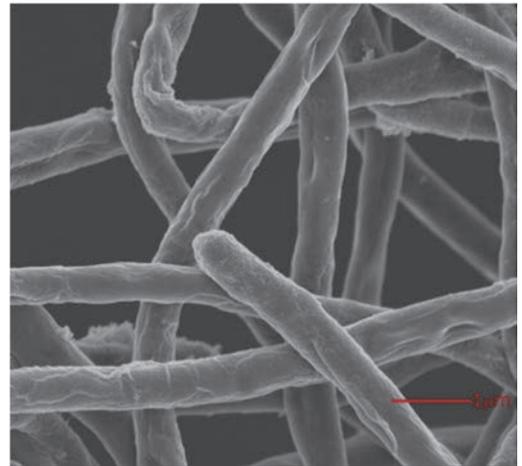


図 1 *T. nivea* の SEM 像

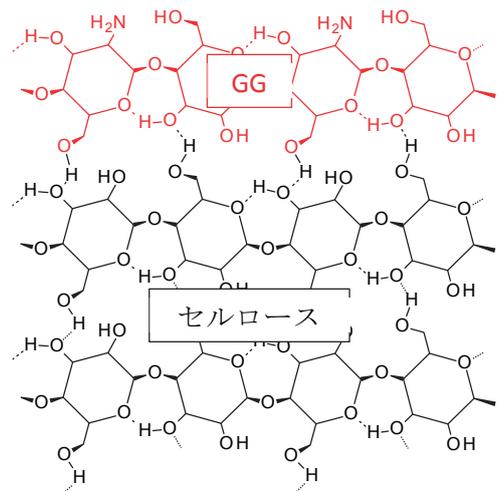


図 2 GG とセルロースの親和性 (水素結合)

る。シリンジポンプを用いて正確な量の硫化水素を硫化ナトリウム溶液として供給し、排気系に装着した硫化水素センサーで細胞に取り込まれた硫化水素量を推算することができる。菌体の増殖や培養液中の窒素源（アンモニア）濃度などを測定するため、無菌的にサンプリングできる経路も備わっている。有機酸の供給系も確保されており、同じ装置を用いて二酸化炭素を炭素源とする培養と有機酸を炭素源とする培養の両方に対応できる拡張性を有する。この装置を用いて、どちらの炭素源による培養も可能であることを確認した。



図3 培養装置の構成

3. GG の調製

本研究では GG 調製手順の簡素化も試み、菌体の塩酸処理で GG の抽出が可能であり、その純度も十分に高いことを NMR 測定によって確かめた。二酸化炭素を炭素源とする 24 日間の培養での GG 収量は約 18 mg/L だった。酢酸を炭素源とした場合の収量は 7 日間で約 250 mg/L だった。二酸化炭素から得られた GG の NMR スペクトルは酢酸から得られた GG とほぼ同じであり、セルロースのアミノ化も可能だった。効率を高めるには二酸化炭素も用いる場合には、その供給量を増加させるべきであり、酢酸を用いる場合には装置の酸素供給を高めるべきであることが明らかとなった。このように、二酸化炭素と硫化水素からの GG 生産が可能であることを示すとともに、今後の改良指針を得ることができた。

4. 派生研究

我々は活性汚泥由来の鞘形成細菌の有効活用を目指した研究に一貫して取り組んできており、上述の *T. nivea* (*Thiothrix* 属) による GG の発酵生産もその成果の一つである。このほかこれまでに、*Sphaerotilus* 属細菌の鞘を含む菌体外高分子について調べてきた。新たな展開を模索すべく、同じく有鞘細菌である *Haliscomenobacter* 属に関する予備検討を上述の研究と並行して行った。培養条件は報告されているものの増殖が不安定であることが判明し、ゲノムデータを参考にしながら培地組成の抜本的に見直した。その過程で多糖分解能が高いことが判明した。分解可能な多糖のうち医療品や化粧品としての用途があるヒアルロン酸に着目し、培養液からの分解酵素の精製を試みた。精製に至ったのは既知のキサンチオキシダーゼに酷似した全く新しい化学構造のヒアルロン酸分解酵素であった。NMR 分光法で基質・反応特異性を解明するとともに、遺伝子の特定を経て AI を用いた計算化学的手法で立体配座を予測することによって新規性を立証した。このように、活性汚泥細菌からの初のヒアルロン酸分解酵素の発見のみならず、同酵素をめぐる酵素学に因らずも一石を投じることとなった。

5. 成果発表

[論文発表]

1. Mori T, Masuzawa N, Kondo K, Nakanishi Y, Chida S, Uehara D, Katahira M, Takeda M, “A heterodimeric hyaluronate lyase secreted by the activated sludge bacterium *Haliscomenobacter hydrossis*”, *Biosci Biotechnol Biochem*, (2023) in press.

[口頭発表]

1. Morita H, Chida S, Takato S, Kondo K, Katahira M, Takeda M, “Enzymatic degradation of a cellulose-aminating polysaccharide, glucosaminoglucan”, *Active Enzyme Molecule 2022*, Sept-Oct. 2020, Toyama.
2. 千田舜, 森田大貴, 高遠昌樹, 近藤敬子, 片平正人, 武田穰, “キトサナーゼによるグルコース-グルコサミン β -1,4 交互共重合体の分解” 第 74 回日本生物工学会大会, 2022 年 10 月 (オンライン)
3. 斉藤朝昌, 大杉航, 近藤敬子, 片平正人, 武田穰, “硫化水素存在下での従属栄養および独立栄養によるセルロースアミノ化剤の発酵生産” 日本農芸化学会 2023 年大会, 2023 年 3 月 (オンライン)

核磁気共鳴分光法を用いたメチル化 RNA による RNA 結合タンパク質 TLS の相分離の制御機構の解析

黒川理樹¹, 米田竜馬¹, 上田奈緒美¹, 山置佑大², 近藤敬子², 永田 崇², 片平正人²

¹ 埼玉医科大学医学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

Translocated in liposarcoma/Fused in sarcoma (TLS/FUS)は、細胞内において遺伝子発現などの種々の制御に関わる RNA/DNA 結合蛋白質である。TLS は細胞内において相分離や凝集を起こすことが知られている。可逆的な相分離は、様々な細胞機能の制御に重要と考えられている一方で、不可逆的な凝集は amyotrophic lateral sclerosis (ALS)等の神経変性疾患をもたらすことが知られている。

我々は TLS の生理的機能の一つである CyclinD1 遺伝子の転写制御に関連した研究を進めてきた。TLS は CyclinD1 遺伝子のプロモーター領域から転写される非コード RNA (pncRNA-D)への結合をきっかけとして、CyclinD1 遺伝子の転写抑制をもたらす (Wang *et al.*, 2008)。これまでの研究で pncRNA-D と TLS 双方の配列の中から互いの相互作用に重要な配列を見出した (Yoneda *et al.*, 2016)。また、pncRNA-D の特異的な結合が、せん断応力によって誘起される TLS の凝集を抑制する効果があることを発見した (Hamad *et al.*, 2021)。近年、細胞内における RNA の修飾は RNA の機能制御に重要な役割を果たすと考えられている。我々は、pncRNA-D についてもアデニン残基が細胞内において高度にメチル化(m⁶A)修飾を受けていることを示した (Yoneda *et al.*, 2020)。そこで、pncRNA-D の m⁶A 修飾が TLS との結合および TLS の凝集に与える影響を検証することとした。

はじめに、pncRNA-D の配列の中から、m⁶A 修飾が起り易いと知られている GGACU モチーフを持つ部分配列 (Fragment 6)、および GGACC モチーフを持つ部分配列 (Fragment 3)を見出した (図 1)。各部分配列と TLS との結合をプルダウンアッセイによって検証したところ、Fragment 6 は TLS に弱く結合したのに対し、Fragment 3 はほとんど結合しなかった。続いて m⁶A 修飾を施した Fragment 3 (m⁶A-Fragment 3)および 6 (m⁶A-Fragment 6)について TLS との結合を検証した結果、Fragment 6 と TLS の結合は m⁶A 修飾によって強くなること明らかになった。一方、Fragment 3 は m⁶A 修飾を施しても TLS に結合しなかった。ALS との関連が知られている TLS 変異体についても同様の実験を行ったところ、Fragment 3、6 共に野生型 TLS よりも TLS 変異体に強い結合を示した。さらに、m⁶A-Fragment 3 および m⁶A-Fragment 6 は修飾されていない RNA よりも強く TLS 変異体に結合した。以上の結果から、pncRNA-D 部分配列の m⁶A 修飾は、野生型 TLS および TLS 変異体に対する結合親和性を高めることが判明した。このことから、TLS は m⁶A 修飾 RNA の認識能を有することが示唆された。

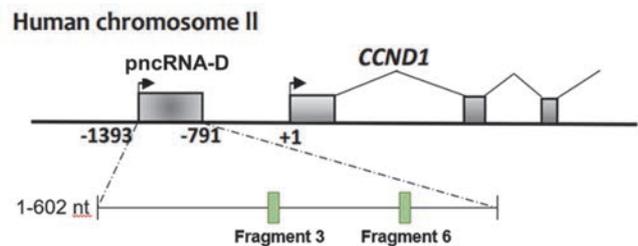


図 1 pncRNA-D 領域の模式図

ヒト細胞内における TLS の凝集は浸透圧による細胞ストレスによって促進される。Fragment3 あるいは Fragment 6 を導入したヒト細胞に浸透圧ストレスを負荷したところ、Fragment 6 を導入した細胞でのみ TLS の凝集体形成が僅かに抑制された。さらに、m⁶A-Fragment 6 を導入した細胞では Fragment 6 よりも高い凝集抑制効果が認められた。したがって、pncRNA-D 部分配列の m⁶A 修飾は、TLS の凝集を抑制する効果があることが示唆された。さらに、TLS 変異体を発現させた細胞においても同様の実験を行ったところ、Fragment 3 と Fragment 6 のどちらも TLS の凝集抑制効果を示し、その効果は m⁶A 修飾によって増大した。したがって、野生型 TLS と TLS 変異体のどちらについても、TLS との結合親和性と細胞内における凝集抑制効果に相関が認められた。m⁶A 修飾 RNA は TLS の凝集を抑制することで、細胞の生存率を高める役割を持つと考えられる。

次に、TLS による m⁶A 修飾の認識機構を明らかにするため、Fragment 6 および m⁶A-Fragment 6 の構造について解析を行った。まず、m⁶A-Fragment 6 が何らかの立体構造を形成しているかどうかを検証するため、UV 吸収スペクトルを用いた熱変性解析を行った(図 2)。図 2 より、Fragment 6 および m⁶A-Fragment 6 はともに温度変化による構造転移の様子が確認できたことから、何らかの立体構造を形成していると考えられる。また、m⁶A-Fragment 6 の転移曲線の変曲点が Fragment 6 のものよりも低温側にあることから、m⁶A-Fragment 6 の立体構造は Fragment 6 のものよりも不安定であることが示唆された。次に、具体的にどのような立体構造を形成しているのかを調べるために Fragment 6 および m⁶A-Fragment 6 の ¹H NMR スペクトルを測定した(図 3)。図 3 にはイミノプロトンシグナルの領域を示した。イミノプロトンのシグナルは塩基対中で溶媒の水から保護されている場合に観測されるため、シグナルの本数が形成された塩基対の数を反映する。また、形成されている塩基対の種類は、イミノプロトンシグナルの化学シフト値によっておおよそ図 2 のように推測される。Fragment 6 と m⁶A-Fragment 6 の ¹H NMR スペクトルを比較すると、スペクトルがよく似ていることから、両者の構造は同じ、またはよく似ていることが示唆された。核酸の二次構造予測プログラムと ¹H NMR スペクトルから予測された塩基対の種類、個数から、Fragment 6 と m⁶A-Fragment 6 はいずれも、図 4 の構造のどちらか、あるいは両構造の混合状態をとっていることが示唆された。図 3 における Fragment 6 と m⁶A-Fragment 6 のわずかなスペクトルの違いは、図 4 の 2 つの構造の存在比が Fragment 6 と m⁶A-Fragment 6 で異なることを示していることも考えられる。

今後、TLS との複合体中の m⁶A-Fragment 6 の構造解析を進め、TLS による m⁶A 修飾の認識機構を明らかにすることを旨とする。

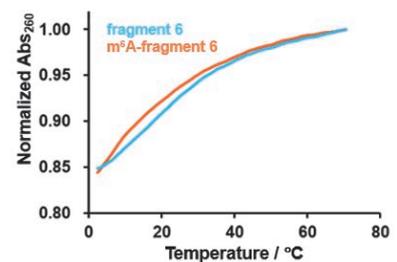


図 2 Fragment 6 および m⁶A-Fragment 6 の熱変性解析

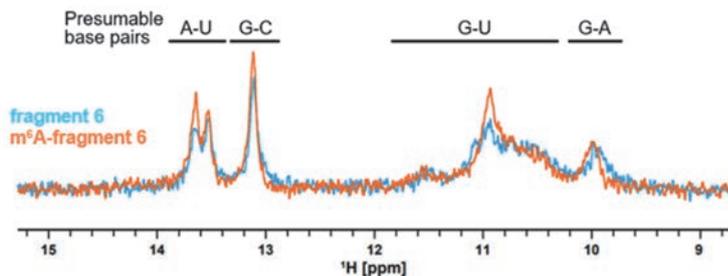


図 3 Fragment 6 および m⁶A-Fragment 6 の ¹H NMR スペクトル

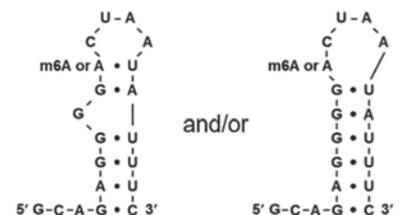


図 4 Fragment 6 の予想構造

[論文発表リスト]

1. Ryoma Yoneda, Naomi Ueda, Riki Kurokawa, “Identification of Long Noncoding RNA Recognized by RNA-Binding Protein TLS/FUS: Purification of RNAs by Affinity Chromatography of GST-TLS”, *Biomedical Sciences*, Vol.8, 144-156, Dec. 15, 2022.

[口頭発表リスト]

(ワークショップオーガナイザー)

1. 黒川理樹, 片平正人, “Diversity of biological regulations elicited by ribonucleic acid RNA and RNA-binding proteins, and related diseases -In a microcosm of life phenomena generated by phase separations- “ 第 45 回分子生物学会年会, 2022 年 12 月 2 日, 千葉県 (発表)
2. 黒川理樹, “Quest for novel long non-coding RNAs with inhibitory activity against phase separation- “ 第 45 回分子生物学会年会, 2022 年 12 月 2 日, 千葉県
4. Riki. Kurokawa, Ryoma Yoneda, Naomi Ueda, Yudai Yamaoki, Keiko Kondo, T. Nagata, M. Katahira, “Investigation on the regulation of TLS aggregation via the binding to methylated RNA” The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 5th-7th, Sep. 2022, Kyoto and online (ポスター).

プラズマ対向材料におけるプラズマ駆動水素同位体透過に 及ぼす照射損傷影響

大矢恭久¹, 平田詩織², 小山優輝², 星野柚香³, 齋藤 永³, 三福寺旭³,
周啓来^{3,4}, Tan Guangfan^{3,5}, 檜木達也⁶, 藪内聖皓⁷

¹ 静岡大学大学院理学領域

² 静岡大学大学院総合科学技術研究科

³ 静岡大学理学部

⁴ 武漢理工大

⁵ 北京科技大

⁶ 京都大学オープンイノベーション機構

⁷ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉では重水素(D)とトリチウム(T)による核反応を利用してエネルギーを得るが、このときプラズマ対向壁は高エネルギー粒子や中性子による熱負荷や損傷を受ける。プラズマ対向材には直接水素同位体が照射され、材料内部へ拡散することにより滞留量が増加する可能性が危惧されている。そのため、燃料リサイクリングや安全運転の観点から材料中の水素同位体滞留挙動を理解することが重要な課題となっている。また、核融合炉プラズマは核反応で生成したヘリウムを含むため、水素同位体とヘリウムとの相互作用についても明らかにする必要がある。現在、高融点、低スパッタ率、低水素溶解度という特徴をもつタングステン(W)をプラズマ対向材の候補とすることが検討されている。しかし、タングステンは核融合反応時に発生する高エネルギー中性子により照射欠陥が導入されるとともに、核反応によりレニウム(Re)へと核変換される。そのため、核融合炉プラズマ対向壁を跨ぐ水素同位体透過挙動を予測するためには、タングステン—レニウム(W-Re)合金における透過挙動についての知見が必要不可欠である。本研究では種々の温度における W-10%Re 合金の水素同位体透過挙動を評価するとともに、その照射損傷影響について考察することとした。

2. 方法

実験にはアライドマテリアル社製の直径 6 mm^φ、厚さ 0.5 mm^t の W と W-10%Re 合金を使用した。この試料に対し、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。その後、高エネルギーHe⁺照射及び重イオンによる核融合炉内環境を模擬した損傷試料を作製するために、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)にて、1173 K で He 600 appm、損傷量 1 dpa となるように鉄イオンとヘリウムイオンの同時照射を行った。その後、静岡大学に設置した線形 RF プラズマ駆動装置(PDP)を用いて重水素プラズマ駆動透過実験を 673 K~813 K の温度で行った。放電電力 550 W にてプラズマを生成し、重水素プラズマフラックスは 1.0×10²¹ D m⁻² s⁻¹ とした。試料を透過した重水素を質量分析器にて測定した。また、DuET にて 1173 K の温度で照射損傷(1 dpa)を導入した W-10%Re と W 試料に対し九州大学にある走査型電子顕微鏡 (SEM) および核融合科学研究所(NIFS)で透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察を行ない Re 添加および照射損傷の影響を評価した。

3. 結果・考察

図 1 に DuET にて照射欠陥を導入した W-10%Re と非照射 W-10%Re において 673 K から 813 K の温度で D プラズマ照射を行った際の拡散係数、図 2 に図 1 と同試料に対し D プラズマ照射を行った際の定常透過フラックスを示す。DuET にて照射欠陥を導入した W-10%Re の拡散係数、定常透過フラック

ス是非照射 W-10%Re に比べて減少していた。Fe イオンと He イオンの同時照射によって生成されたバブルなどの照射欠陥が D 透過、拡散の障壁となり拡散係数、定常透過フラックスを減少させたことが示唆される。

図 3 に DuET にて照射欠陥を導入した W-10%Re と非照射 W-10%Re を室温で SEM 観察を行った結果を示す。照射済み W と照射済み W-10%Re を比較すると、W では結晶粒の大きさが 2.5 μm 程度であるのに対し、W-10%Re の結晶粒の大きさが 0.8~1 μm 程度であった。Re 添加の影響により、W に比べて W-10%Re の粒径が小さくなったことが示唆される。

図 4 に DuET にて照射欠陥を導入した W-10%Re と非照射 W-10%Re を室温で TEM 観察を行った結果を示す。W と W-10%Re を比較すると、W ではバブルが試料表面から 1 μm 程度まで全体的に発生していたのに対し、W-10%Re では、試料表面から 1 μm の位置に集中して発生していた。このことは DuET にて行った He、Fe 同時照射の損傷量、1 dpa のダメージピークの位置に一致していた。そのため、1 dpa の損傷が導入されたことでバブルが生成されたと考えられる。W ではバブルのサイズが 10 nm 程度であるのに対して、W-10%Re では大きいもので 60 nm、小さいもので 30 nm 程度のサイズであり、W 試料で生成されたバブルに比べて W-10%Re でのバブルのサイズが大きいことが明らかとなった。また、W に比べて W-10%Re でのバブル密度が低いことが確認できた。これらの結果を踏まえると、W と W-10%Re でのバブルの発生状況が大きく異なることから、水素同位体透過の際に拡散障壁として機能するバブルの違いによって水素同位体透過挙動が異なることが示唆された。

今後は、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、HD 混合プラズマ照射した際の HD 拡散・透過挙動評価を行い、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-10%Re 内部で水素同位体透過挙動へ及ぼす影響について検討する。また、水素同位体滞留量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透過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する。さらに、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予定である。

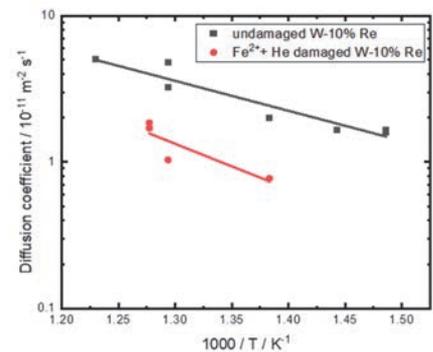


図 1 D プラズマ照射時の拡散係数

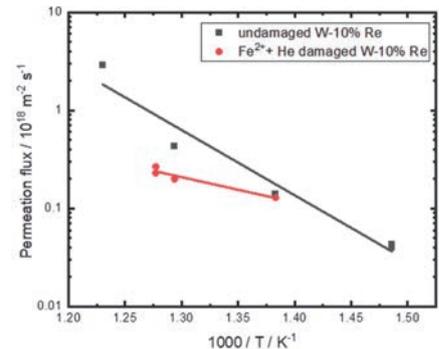


図 2 D プラズマ照射時の定常透過フラックス

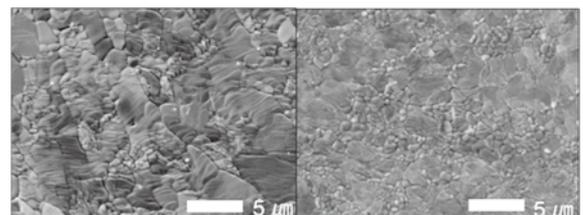


図 3 Fe, He 同時照射を行った W(左)と W-10%Re(右)における SEM 画像

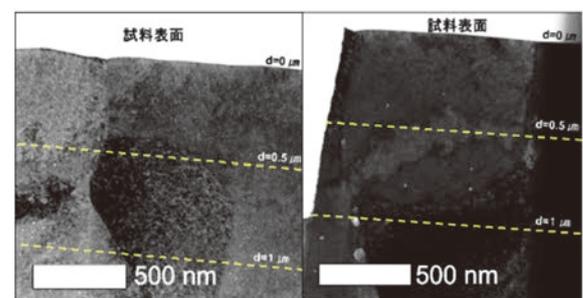


図 4 Fe, He 同時照射を行った W(左)と W-10%Re(右)における TEM 画像

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

近田拓未¹, 藤原 輝¹, 城田賢渡¹, 松浦 航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

先進エネルギー源として研究が進められている D-T 核融合炉では、燃料として重水素とトリチウムを用いる。これらの水素同位体は炉の運転温度において構造材料中を高速で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は極めて重要な課題である。そこでトリチウムの透過を抑制するために構造材料表面に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、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ジルコニウム等のセラミックス被覆が優れた透過低減性能を有することが明らかにされた。また、液体金属をトリチウム増殖材とした使用する液体ブランケットシステムにおいて機能性被覆は、高温環境で放射線および液体増殖材に同時に曝されることから被覆性能の劣化が懸念される。先行研究において室温下で重イオン照射した被覆の水素同位体透過に対する腐食影響が調べられているが、実機における被覆の透過挙動および腐食挙動の理解に向けては高温での照射試験が不可欠である。そこで本研究では、核融合炉実機における被覆の水素同位体透過挙動に対する照射と腐食の相乗効果を解明するために、高温下で重イオン照射した Y_2O_3 被覆に対して重水素透過試験を実施した。

2. 実験

低放射化フェライト鋼 F82H 平板に、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて膜厚 700 nm 程度の Y_2O_3 被覆を作製した。その後被覆の粒成長および結晶化を促すため、高真空下で 600 °C、24 時間の熱処理を実施した。作製した被覆試料に対して、京都大学 DuET の 1.7 MV タンデム加速器を用いて 6.4 MeV の Fe^{3+} を 300 °C および 500 °C で照射し、被覆内に 1.0 dpa の損傷密度を与えた。照射後試料に対して、ガス透過法を用いて重水素透過試験を実施した。重水素透過試験は、導入圧力を 10~80 kPa、試験温度を 300~550 °C に設定して行った。

3. 結果・考察

図 1 に 300 °C で Fe^{3+} を損傷密度が 1.0 dpa となるまで照射した Y_2O_3 被覆試料の重水素透過フラックスの温度依存性を示す。300~400 °C において透過フラックスは非照射試料の 1/2 程度の値を示した。イオン照射に伴い導入された照射欠陥が重水素の拡散を阻害したことで比較的低い透過フラックスを示したと考えられる。その後、非照射の透過フラックスは 450 °C でわずかに減少した後、500 °C でさらに 1/10 程度に減少した。一方 300 °C 照射試料では、透過フラックスは 450 °C において温度変化に応じて増加した。500 °C では非照射試料と同様に減少したものの、減少率は 1/2 程度にとどめた。被覆内に残存する照射欠陥が、被覆の結晶構造変化を妨げたと考えられる。550 および 600 °C での試験では、透過フラックスは非照射試料と同等の値を示したことから照射欠陥の回復が示唆された。

次に、図 2 に 500 °C で Fe^{3+} を損傷密度が 1.0 dpa となるまで照射した Y_2O_3 被覆試料の重水素透過フラックスの温度依存性を示す。300 °C において透過フラックスは、非照射試料とほぼ同等であったが、400 °C では温度変化に反して減少した。400 °C での試験後、一度温度を下げて再度 300 °C で透過試験を行ったところ、透過フラックスは一回目の 300 °C を下回った。その後、450 °C で試験を実施したところ、透過フラックスは温度に対して線形的に増加し、非照射試料よりも低い値を示した。照射欠陥の形成に伴う結晶構造の乱れに加えて、500 °C で照射したことから結晶に歪みが生じた可能性がある。その結果、比較的低温での透過試験中において被覆の粒成長や結晶化が促進されたと考えられる。500

°Cでの試験では、非照射および300°C照射試料と異なり透過フラックスが増加した。500°Cでの試験は照射温度と同じ温度であることから、それまでに残存していた照射欠陥が回復をはじめたと推測される。回復の過程において局所的に重水素を透過しやすい構造を形成したことで、透過フラックスが増加したと考えられる。その後、透過フラックスは550°Cで減少し、600°Cでは非照射試料と同等の値を示した。照射欠陥の回復に伴い、非照射と同様の結晶構造を形成したことで透過フラックスも同程度の値を示したと考えられる。以上の結果から、高温で重イオン照射した試料では、照射温度に応じて水素同位体透過挙動が変化することが明らかになった。特に、照射温度より低い試験では照射欠陥が、照射温度付近では欠陥の回復に伴う結晶構造変化が水素同位体透過に影響を与えることが示唆された。

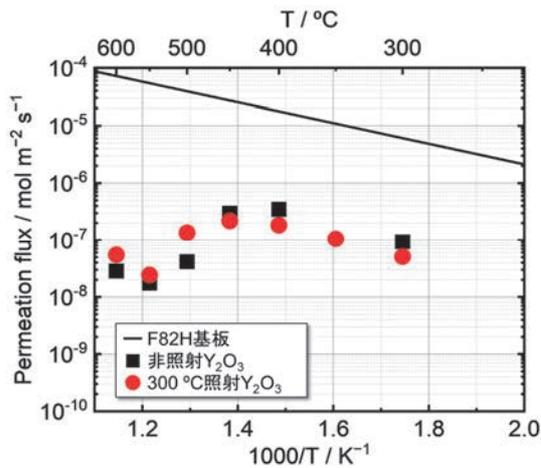


図1 300°Cで Fe^{3+} を1.0 dpaまで照射した Y_2O_3 被覆試料の重水素透過フラックスの温度依存性

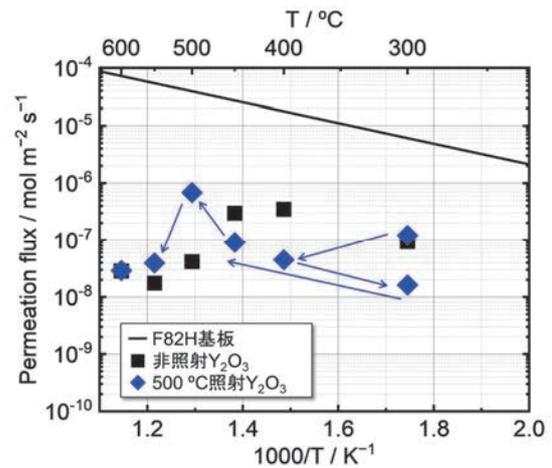


図2 500°Cで Fe^{3+} を1.0 dpaまで照射した Y_2O_3 被覆試料の重水素透過フラックスの温度依存性

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. Hikaru Fujiwara, Ryosuke Norizuki, Sota Miura, Sho Kano, Teruya Tanaka, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata, Takumi Chikada, “Heavy-ion irradiation effects on electrical properties of yttrium oxide coatings”, Nuclear Materials and Energy 30 (2022) 101141.
2. Sota Miura, Kazuki Nakamura, Erika Akahoshi, Juro Yagi, Yoshimitsu Hishinuma, Teruya Tanaka, Takumi Chikada, “The synergy of heavy-ion irradiation and lithium-lead corrosion on deuterium permeation behavior of ceramic coating”, Nuclear Materials and Energy 30 (2022) 101109.
3. Hikaru Fujiwara, Ryosuke Norizuki, Sota Miura, Sho Kano, Teruya Tanaka, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata, Takumi Chikada, “The effects of heavy-ion irradiation on electrical properties and hydrogen isotope permeation behavior of ceramic coatings”, Fusion Engineering and Design, under review.

[受賞、プレス発表等]

1. 日本原子力学会 2022年春の年会学生ポスターセッション 奨励賞、2022年3月17日、藤原輝、機能性セラミックス被覆の電気特性と水素同位体透過挙動に与える重イオン照射影響（法月亮介、三浦颯太、叶野翔、田中照也、居波涉、川田善正、近田拓未）

[口頭発表リスト]

1. 藤原輝、法月亮介、三浦颯太、叶野翔、田中照也、居波涉、川田善正、近田拓未、重イオン照射した機能性被覆の電気特性と水素同位体透過挙動との相関、プラズマ・核融合学会第39回年会、2022年11月22日～25日、富山国際会議場

電気透析用リチウムイオン電解質の表面改質層の研究

佐々木一哉¹, 進藤裕太¹, 向井啓祐², 高橋伊久磨³, 笠田竜太⁴

¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 千葉工業大学工学部

² 東北大学金属材料研究所

1. 背景と目的

三重水素 (T) と重水素 (D) を燃料とする核融合発電は次世代の基幹エネルギー供給システムとして期待される。自然界に殆ど存在しない T は、プラズマを囲むブランケット内で ${}^6\text{Li}$ と中性子との反応で生成する必要がある。大量に消費される ${}^6\text{Li}$ を国内で安定かつ安価に調達することが望まれ、無尽蔵に存在する海水中の Li の採取技術と、採取した天然 Li から ${}^6\text{Li}$ 濃縮分離する技術の開発が求められる。Li⁺伝導性固体電解質を隔膜とする電気透析は、いずれをも可能にする技術として有望である。研究代表者である佐々木が開発した革新的セル構造による電気透析 Li 採取/回収技術は、従来の電気透析比で約 $10^3 \sim 10^6$ 倍の高速での Li 回収を可能にした (国内および国際特許出願済)。また、同氏は、特殊な電位制御による電気透析技術も開発した。本技術では、古典論で予測される同位体濃縮の理論値 (1.08) に近い 1.06–1.07 を安定に実現できることや、量子論的效果を考慮した適切な条件制御をすることで従来の理論値を超える 1.12 を実現した (国内および国際特許出願済)。現在は、世界初のカスケード装置の開発を進めている。

しかし、現在は $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) を隔膜として使用しているが、2020 年度と 2021 年度の ZE 共同研究による高周波グロー放電発光分光分析 (radio frequency-Glow Discharge Optical-Emission Spectrometry: rf-GD-OES) により、電気透析時の LLTO の表面近傍への Li⁺偏在が判明した。Li⁺の偏在は移動キャリアである Li サイトの空格子点の減少と同義であり、LLTO 中の Li⁺移動を律速する懸念があり、好ましくない。電解質板表面への Li⁺の偏在を抑制する (Li サイトの空格子点濃度を高く維持する) 必要があり、LLTO 表面へ適切な緩衝層の形成は有望な対策の一つである。

本研究は、Li⁺伝導性固体電解質板の表面に種々の組成や結晶構造を有する多様な膜を緩衝層として形成し、電気透析時の緩衝層中の電解質の構成元素濃度分布を測定し、電解質隔膜の表面近傍への Li⁺偏在抑制効果を解明することを最終目的である。本年度は、有機金属化合物ゾルの塗布。焼成による緻密で連続した緩衝膜の形成を検討した。

2. 研究方法

焼成により種々の La/Li 比となる有機金属ゾルを作製し、LLTO 基板の代わりとして使用する Y_2O_3 安定化ジルコニア (YSZ) ペレット上に製膜し、膜の微細構造や結晶構造を評価した。はじめに、 LLTOLiNO_3 と $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 2-メトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) に溶解し、チタンテトラ-n-ブトキシド ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Ti}$)、モノマー、およびアセチルアセトン ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) と混合し、有機金属化合物ゾル作製した。LiNO₃、La(NO₃)₃・6H₂O、および(CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄Ti の混合比は、表 1 に示す組成となるような化学量論比とした。そのゾルを、鏡面研磨された直径 18 mm の YSZ ペレット上にスクリーン印刷にて塗布した。塗布量は、厚さが 10 μm の緻密膜を形成できる量とした。これを、1100 °C、1h、大気中で焼成した。昇温と降温は 1 °C/min で実施した。作製した膜表面の微細構造を SEM で観察した。膜の結晶構造は、Cu-Kα 線を用いる XRD で分析した。

表 1 有機金属化合物の焼成で合成する LLTO の組成と Li/La サイトの格子欠陥密度

Composition of LLTO	Ratio of Lattice defects
$\text{La}_{0.61}\text{Li}_{0.17}\text{TiO}_3$	22%
$\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$	14%
$\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{TiO}_3$	8%

3. 結果と考察

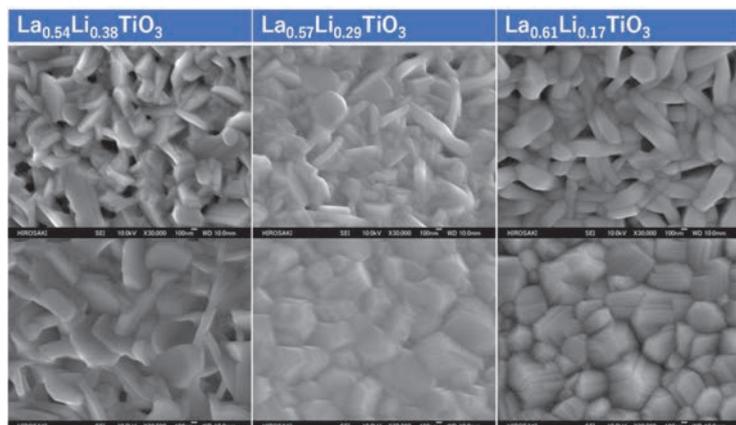


図 1 作製した膜の表面 SEM 像

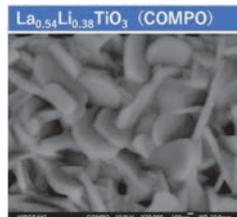


図 2 作製した膜の表面 COMPO 像

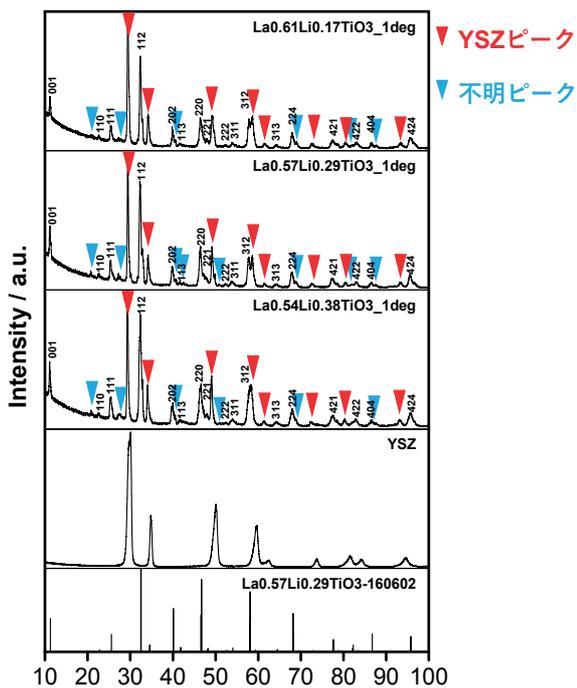


図 3 作製した膜の XRD 分析結果

有機金属ゾルの粘度、金属含有率、および塗布条件を変化させ最適条件を探索したが、膜は部分的に剥離し、YSZ ペレット全面を完全に覆う緻密な連続膜は形成できなかった。しかし、図 1 に作製された膜の表面 SEM 像を示すように、YSZ を部分的に覆う膜は形成できた。図 1 にそれぞれの膜の異なる場所の SEM 像を示すように、膜には、緻密な部分と小さな穴が開いた場所が存在した。緻密な箇所は比較的粒成長が進んでおり、塗布量が多く厚い箇所であった可能性がある。

図 2 は、代表的な COMPO 像を示す。全ての結晶粒のコントラストに大きな差がないことから、形成された膜の組成に大きな偏りがないことが判明した。

図 3 は、入射角度 1° で平行 X 線を照射して実施した X 線回折結果を示す。入射角度を小さくすることで、YSZ ペレットからの回折ピークだけではなく、形成された膜からの回折ピークを明確に観察できた。図 3 には、YSZ と $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ の pdf データも示す。今回の実験で製膜を試みた LLTO は、全て同一のペロブスカイト構造を有するはずの組成である。作成された膜の主成分は LLTO であったが、YSZ や LLTO に帰属しない小さな不純物相由来のピークも存在した。これらのピークは帰属が不明であった。

4. まとめ

有機金属ゾルの塗布焼成では製膜条件を更に調整すれば緻密膜を形成できる可能性が示された。単相形成には焼成条件の最適化も必要であることが判明した。本年度は緻密連続膜の形成に至らず、緩衝膜の Li^+ 偏在抑制効果までは確認できなかった。

[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] K. Sasaki, Y. Shindo, R. Tokuyoshi, K. Mukai, I. Takahashi, R. Kasada, “Study of the surface modification layer of lithium-ion electrolyte for electro dialysis”, The13th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 5-7, 2022, Japan (poster).

低密度積層 CNT ターゲットの開発と 高強度レーザー照射による高圧ガス生成の実証

松井隆太郎^{1,2}, 岸本泰明^{1,2,3}, 橋田昌樹^{4,5}, 升野振一郎⁴, 坂和洋一⁶,
深見一弘⁷, 桧垣慎太郎¹, 松田一成³

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学プラズマ科学ユニット

³京都大学エネルギー理工学研究所

⁴京都大学化学研究所

⁵東海大学総合科学技術研究所

⁶大阪大学レーザー科学研究科

⁷京都大学大学院工学研究科

1. 研究背景と目的

集光強度が 10^{18} W/cm² を上回る高強度レーザーを物質に照射すると、物質は即座に電離し、圧力が数億気圧 (Gbar) に達する高エネルギー密度プラズマが生成される。このプラズマ中にはレーザーの光圧 (動重力) でメガアンペア (MA) 級の電流が駆動され、その結果、キロテスラ (kT) 級の磁場が自発的に生成されるなど、極限状態となり、これを利用した高エネルギー粒子加速やレーザー核融合などの応用研究や宇宙の極限現象の解明につながる学術研究が期待される。一方、このような過程は、非定常性の強い過渡過程であり、それらはレーザーの集光径とパルス幅程度の時空間領域に局在するとともに、プラズマサイズを音速で割った時間 (慣性時間) 程度で散逸することから、応用研究もその時間内に成立するものに限られる。逆に、これまで慣性時間で飛散していた高エネルギー密度プラズマを、慣性時間を超えて長時間“保持する”ことができれば、上述の課題を克服して学術・応用研究の枠組みを広げることができる。

この背景のもと、臨界密度領域の高圧の背景ガス (プラズマ) 存在下において、直径がサブ μm オーダの円柱状物質 (ロッド) の集合体に高強度レーザーを照射する粒子シミュレーションを実施した。その結果、ロッド集合体が存在する領域 (ロッド領域) の外周に生じる電流ループにより、ロッド領域内に数 kT に達する強磁場が生成されることを見いだした。また、この磁場構造は、 θ ピンチによりロッド領域内のプラズマを閉じ込める機能を有し、ピコ秒の時間スケールで準安定に存在することを明らかにした。一方、背景ガスが存在しない場合は準定常状態にならないことから、プラズマの閉じ込めにはロッド集合体に加えて高圧の背景ガスの存在が必須であることが分かった。これを踏まえて、本研究の代表者は、質量密度が小さい (固体の 10^{-2} 程度) バルク状態のカーボンナノチューブ (CNT) に注目し、これを上述のロッド集合体に導入することができれば、その小さい比熱特性を利用して、高強度レーザーのプレパルス成分等によって主パルスに先立ち CNT をプラズマ化し、それが背景高圧ガスの役割を果たすとの着想に至った。本研究では、バルク CNT に集光強度が 10^{17-20} W/cm² 領域の高強度レーザーを照射する実験を行い、バルク CNT とレーザーとの相互作用特性 (レーザー光の自己収束特性やエネルギー吸収率など) とともに、CNT へのレーザー照射方向の違いにより発生する高エネルギー電子の空間分布の差異を明らかにすることを目的とする。

2. 研究の方法と得られた成果

(1) CNT へのレーザー照射実験: 我々は、松田一成教授により提供を受けた積層 CNT ターゲット (図 1(a)参照) を用いて、これに京都大学化学研究所の T⁶ レーザーを照射する実験を実施した。具体的には、厚さ $500 \mu\text{m}$ のシリコン基板上に作製された高さ $300 \mu\text{m}$ の CNT に対して、パルス幅が 40 fs (FWHM) ・集光径が $10 \mu\text{m}$ (FWHM) で集光強度が 5×10^{18} W/cm² の高強度レーザー (中心波長: 0.81

μm) CNT の高さ方向に対して 22.5° で照射した。生成する高エネルギー密度プラズマの電子温度を計測するため、CNT の側面方向 (22.5°) と正面方向 (0°) に、同一の性能を有する電子スペクトルメーター (ESM、最大磁場強度: 127 mT , 測定可能電子エネルギー: 60 keV - 10 MeV) を設置した (図 1(b) 参照)。その結果、側面方向で得られた電子温度は、使用したレーザー集光強度から見積もられる理論値 (242 keV) よりも高い値が得られた。また、正面方向と比較して、側面方向の電子温度は 2 倍程度大きくなった。同一のレーザー照射条件において、表面が均一の平坦構造であるシリコン基板を用いた場合、電子温度は側面・正面方向でほぼ等しかったことから、CNT への高強度レーザー照射で生成するプラズマの電子温度は、(正面方向からのレーザー照射にもかかわらず) 異方性を持つことが明らかとなった。また、側面方向の電子エネルギースペクトルには、 500 keV 付近の領域に特徴的な flat 構造が現出することを見いだした。

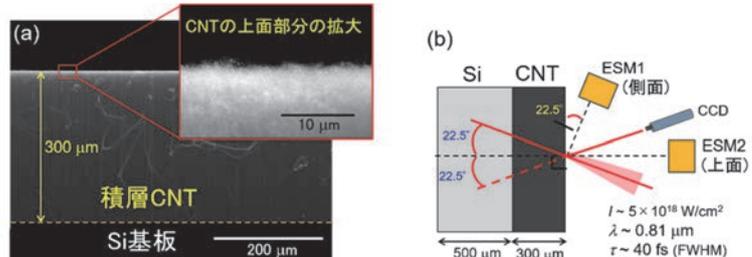


図 1.(a)レーザー照射実験で使用した積層 CNT の SEM 画像。謝辞：エネルギー理工学研究所・松田一成教授提供。(b)京都大学化学研究所 T⁶ レーザーを用いた照射実験の配置図。側面・正面の 2 方向で電子エネルギーを計測。

(2) CNT と高強度レーザーの相互作用シミュレーション：(1)の実験結果を踏まえて、積層 CNT と高強度レーザーとの相互作用シミュレーションを実施し、電子の運動量の空間分布・電子のエネルギースペクトルを調べた。高強度レーザーを物質に照射する実験では、メインパルス到達の数ピコ秒前に到達する、強度比が 10^6 オーダのプレパルスにより表面がプラズマ化し、メインパルス到達時には表面に密度勾配を持つプラズマ (プレプラズマ) が生成することが知られている。この密度勾配のスケール長は初期の電子密度とプレパルスの強度により特徴付けられ、CNT は通常の固体炭素と比較して質量 (電子) 密度が $1/5$ 程度小さいことから、プレプラズマがメインパルスとの相互作用に大きく寄与すると考えられる。これを踏まえて、T⁶ レーザーのプレパルスエネルギーと時間スケールを考慮し、レーザー照射面にプレパルスによる膨張を模擬した密度勾配を設定し、 $5 \times 10^{18}\text{ W/cm}^2$ の高強度レーザーを密度一様プラズマに照射した。その結果、電子の運動量分布は正面・側面方向でほぼ等しく (図 2.(a)参照)、電子のエネルギースペクトル (図 2.(b)参照) において flat 構造は現れず、電子温度も動重力スケールから得られる理論値と同程度となった。(1)で得られた実験結果を踏まえると、CNT の繊維状の微細構造 (図 1.(a)参照) が生成するプラズマの状態 (電子エネルギーの異方性) に主要な役割を果たしている可能性がある。2023 年度は、レーザー照射実験を継続して実施し、CNT と高強度レーザーとの相互作用特性を明らかにしたい。

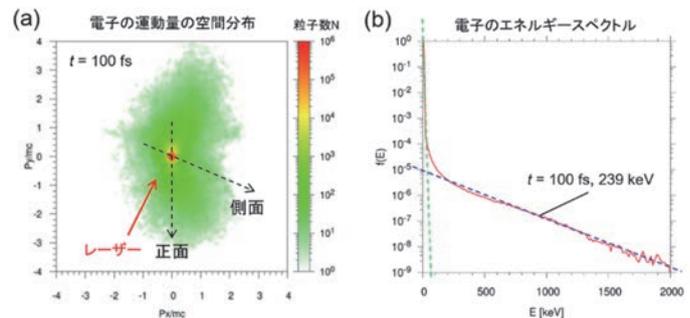


図 2.レーザー照射後 $t=100\text{ fs}$ 後における、(a)電子の運動量の空間分布図。レーザーの入射方向を赤実線で示している。(b)電子のエネルギースペクトル。

[口頭発表リスト]

1. R. Matsui, M. Ota, Y. Fukuda, Y. Sakawa and Y. Kishimoto, "Generation of HED plasma regulated by magnetic field from structured medium -Simulation and experimental study-", peer-reviewed oral, International Conference on High Energy Density Sciences 2022, April 21, 2022, Yokohama.
2. 松井隆太郎, 林 直仁, 石原聖也, 升野振一郎, 井上峻介, 橋田昌樹, 時田茂樹, 阪部周二, 岸本泰明, 「高強度レーザーと構造的媒質と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 2. T⁶ レーザー実験プラズマ生成過程と電子スペクトル」(口頭), レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会, 2023 年 1 月 20 日, 名古屋。

分子振動励起による難分解性材料の構造制御

川崎平康¹, 宍倉文夫², 永田 崇³, 全 炳俊³

¹ 高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設

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. 目的

環境資源のリサイクルは社会的に重要な課題であり、天然由来の難分解性高分子の中にはモノマー体が機能性材料として再利用できる物質も存在する。本共同研究は、このような難分解性物質を赤外自由電子レーザーによる分子振動励起法を用いて分解するための新規な物理工学的プロセスを提案する。本年度は、ケラチンファイバーに対する様々な波長の赤外自由電子レーザーによる波長選択的照射効果について調べた。

2. 方法

赤外自由電子レーザー(IR-FEL)は、線形加速器により光速近くまで加速された電子ビームが、永久磁石が交互に並んだ周期磁場(アンジュレーター)の中で放射光と強く相互作用し、増幅されることで発振に至る。IR-FELの光学的特長は、1) 赤外吸収領域で波長可変、2) フェムト～ピコ秒パルス、3) 高輝度・高エネルギーである。これにより分子の振動状態(伸縮振動など)を励起して結合を解離することが可能となる。市販のケラチンファイバーに対し大気圧下、IR-FELを15分間室温にて照射した後、UVSORのBL6B放射光顕微赤外分光法を用いて解析した。

3. 結果及び考察

ケラチンファイバーを帆布した金属基板に対して反射モードにて赤外顕微スペクトルを測定した(図1)。波長6.2 μm のIR-FEL照射によって1700-1725 cm^{-1} の吸収が大きく増大したのに対し、波長9.8 μm での照射後では、1650-1700 cm^{-1} のバンド強度が増大した。低波数側は β -シート構造を反映する領域であるため、波長10 μm 辺りのC-O伸縮振動を励起したことによってケラチンの線維構造が増大したことが推定される。一方波長6 μm 付近はアミド結合の伸縮振動に相当するため、ケラチンのペプチド主鎖を振動励起することによって α ヘリックスが増大すると考えられる。

今後、走査型電子顕微鏡観察を行い、赤外自由電子レーザー照射によるケラチンファイバーの構造変化の解析を詳細に行う予定である。

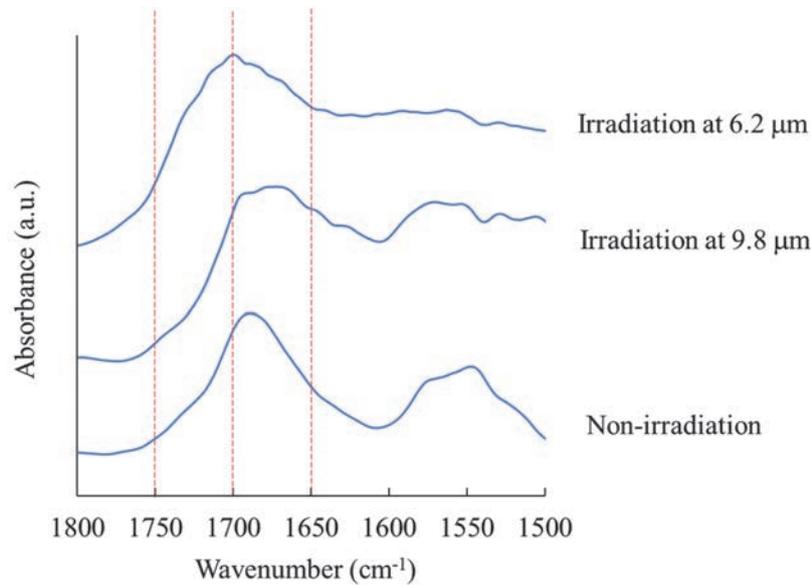


図1 ケラチンファイバーの放射光顕微赤外分光スペクトル

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

Takayasu Kawasaki, Heishun Zen, Takeshi Sakai, Yoske Sumitomo, Kyoko Nogami, Ken Hayakawa, Toyonari Yaji, Toshiaki Ohta, Takashi Nagata and Yasushi Hayakawa,
 "Degradation of Lignin by Infrared Free Electron Laser", *Polymers*, **14**(12), 2401 (2022).

[口頭発表リスト]

- 1) T. Kawasaki, F. Shishikura, T. Nagata, and H. Zen, "Structure control of persistent materials by molecular vibrational excitation", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 6 Sept. 2022, Poster
- 2) 川崎 平康、永田 崇、全 炳俊、家路 豊成、太田 俊明、境 武志、住友 洋介、野上 杏子、早川 建、早川 恭史、"分子振動励起によるリグニンポリマーの分解研究"、第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム/第23回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同発表会 2022/9/30-10/1 福岡大学 口頭発表
- 3) 川崎 平康、清 紀弘、山口 裕資、境 武志、木下 輝、住友 洋介、野上 杏子、早川 建、家路 豊成、太田 俊明、永田 崇、全 炳俊、入澤 明典、早川 恭史、谷 正彦、築山 光一、"赤外自由電子レーザーとジャイロトロンを用いたリグノセルロースの構造研究"、第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2023年1月7-9日 立命館大学びわこ・くさつキャンパス ポスター

脱炭素社会に向けた NMR 分光法によるリグノセルロース系 バイオマスの構造解析

西村裕志^{1,3}, 徳永有希^{1,3}, 斎藤香織^{1,3}, 水越克彰¹, 小林直子^{1,3}, 南陽平^{1,3}, 橋爪知弘^{1,3},
近藤敬子^{2,3}, 永田崇², 片平正人^{2,3}, 渡辺隆司^{1,3}

¹京大生生存圏研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所,
³バイオマスプロダクトツリー産学共同研究部門

1. 緒言

地球温暖化、資源枯渇問題を背景として、環境調和型の温和な反応条件で木材からリグニン成分を分離し有効に利活用することが重要な課題となっている。植物バイオマスは、大気中の CO₂ を吸収・固定化した存在であり、カーボンニュートラル・ゼロエミッションエネルギー社会構築の要である。特に陸生バイオマスの大部分を占める木質系バイオマスから、高付加価値の有機素材を創出しつつ、バイオエネルギーを同時生産することでプロセス全体での経済性と低環境負荷を成立させることが重要である。リグニンは樹木をはじめとした維管束植物全般に存在する芳香族高分子であり、莫大な賦存量があるものの、利活用は限られている。本研究では、リグニンおよびリグノセルロースの基盤的な分子構造解析を進め、温和な反応条件下での木質バイオマスからのリグニン抽出、成分分離法の検討を進める。前者では木質バイオマスを丸ごと温和な条件下で溶解させる技術開発や、高分子オリゴマーとしてリグニンや糖-リグニン複合体を取得する技術開発を行い、得られたリグノセルロースとそのグリーンケミストリーによる反応生成物の分子構造解析を実施する。後者では自然界における木材腐朽菌のリグニン分解機構に関する基礎知見とそれらを応用したバイオメティックなリグニン分解系、各種酵素反応の解析、タンパク質とリグノセルロースとの相互作用解析を行う。本研究によって植物バイオマス、木質系バイオマスの構造に関する理解を深化させ、その利活用に向けた基盤を得る事は、ゼロエミッションエネルギー研究の発展に寄与するものである。

2. NMR 法による木質バイオマス試料の分析

リグノセルロースバイオマスとその変換試料の分子構造を解析、評価するため、溶液 NMR 法によって構造評価を行った。木質バイオマスを直接分析する際、固体試料である木材や植物試料を、できるだけ温和な条件下で溶解させる必要がある。溶液 NMR に供するために、微粉碎と NMR 用重水素標識溶媒への溶解を行った。微粉碎においては、試料へのダメージを最小にするため、ボールミル（ビーズミル）中の酸化、分解に留意して遊星型ボールミル装置を用いて 3 - 6 時間の微粉碎処理を行った。NMR 測定用溶媒（DMSO-d₆/pyridine-d₅ など）に溶解後、5mm NMR 試料管に 500 μL の試料溶液を入れ、NMR 測定を行った。Bruker 社製 600 MHz NMR 装置（cryoprobe 装着 AVANCE III）を用いて、2次元 NMR(HSQC, HMBC)測定等を行った。

3. 結果

木質バイオマス試料として、針葉樹、広葉樹、草本系など多様な種類を供試した。木材チップや粉碎試料を、有機酸をベースとした温和な条件下で溶解し、分析を行った。また、リグニンの重合モデル化合物を種々の条件下で合成し、構造と重合条件について解析を行った。研究成果の概要を以下①~③に記載する。

- ① リグニンは植物細胞壁を構成する主要成分で、地球上で最も多い芳香族高分子である。リグニンは細胞壁の二次壁内部および細胞間層に多く存在しており、多糖成分と密に相互作用している。このため、天然状態のまま取り出すことは困難であり、単離過程で多少のダメージは避けられない。しかしながら、高温高压条件下でのアルカリ蒸解や強酸を用いた分解はリグニンの過度な分解、修飾、再結合などの変性が大きい。特に β-O-4'型エーテル構造は脱リグニン反応で比較的容易に分解する。パルプ化に用いられるクラフト法や亜硫酸法によって得られるリグニンは、エーテル結合の開裂と低分子化、縮合反応を伴う。天然型リグニン、プロトリグニンに近いリグニンとして磨砕リグニン Milled Wood Lignin (MWL) が挙げられるが、取得工程にかかる時間が長く、収率は高くはないという課題がある。そこで、有機酸として酢酸を用い、マイクロ波処理を併用した方法を開発し、この環境負荷の小さい短時間プロセスによって良質のリグニンを取得することができた。得られたリグニンは、酵素反応親和性が良好であり、常温常圧条件下での変換系として期待される。

- ② ギ酸を用いた温和な条件の有機酸溶解により、木粉から成形体を作製した。成形体としては、モールド、フィルム、ペーパーなどである。ユーカリ (*Eucalyptus globulus*) 由来のプラスチック様フィルムではアクリル樹脂に匹敵する強度を示した。2D HSQC および HMBC NMR 解析によりリグニンや糖鎖部分のホルミル化を確認し構造解析を行った。ホルミル化によりセルロース、ヘミセルロース、リグニンの分子間および分子内水素結合が切断され、植物細胞壁を固めるこれらの高分子ネットワークが弛緩したと考えられる。
- ③ リグニンのオリゴマーモデル化合物である DHP の重合反応条件と分子構造に関する知見を詳細に解析した。反応スケール、pH、重合酵素活性、反応溶液で特に有機溶媒条件、Zutropf (ZT) モードと Zulauf (ZL) モードによる合成法について検討を行った。得られた DHP について、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)、1H-13C HSQC NMR、および脱硫を含むチオアシドリシス法によって詳細に解析し報告した。(Tokunaga Y. et al., *Holzforchung*, 77, 51-62, 2022.)

4. 成果リスト

[論文]

Yuki Tokunaga and Takashi Watanabe, An investigation of the factors controlling the chemical structures of lignin dehydrogenation polymers, *Holzforchung*, 77, 51-62 (2022). <https://doi.org/10.1515/hf-2022-0129>

[学会発表]

1. 西村裕志, 永田一真, 永田崇, 片平正人, 渡辺隆司, エステル型リグニン-多糖間結合の構造解析, 第 72 回日本木材学会大会(oral online), 2022-03-16
2. Hiroshi Nishimura, Kaori Saito, Naoko Kobayashi, Mei Sano, Yuu Iseki, Yoshiteru Mizukoshi, Yohei Minami, Tomohiro Hashizume, Keiko Kondo, Masato Katahira, Takashi Watanabe, Structural analysis of lignocellulosic biomass by NMR spectroscopy toward decarbonized society, 13th 国際 IAE シンポジウム, 2022.9.6 (online poster)
3. 内田貴己, 徳永有希, 永田崇, 近藤敬子, 片平正人, 渡辺隆司, *Trichoderma reesei* Cel7A のセルラーゼ糖質結合モジュールと人工リグニンの相互作用解析, 第 73 回日本木材学会大会, 2023 年 3 月 14~16 日, 福岡 (ポスター)
4. 水越克彰, 佐野芽生, 渡辺隆司, 西村裕志, 木質構成成分の抽出に対する超音波の効果, 第 31 回ソノケミストリー討論会, 令和 4 年 10 月 28-29 日, 久留米シティプラザ (久留米市), (ポスター)
5. 小林直子, 橋爪知弘, 近藤敬子, 片平正人, 北山健司, 渡辺隆司, リグノセルロースの有機酸可溶化とバイオマスペーパーの構造特性解析, セルロース学会第 29 回年次大会, 2022.7.21, 金沢(ポスター)
6. 小林直子, 橋爪知弘, 近藤敬子, 片平正人, 北山健司, 渡辺隆司, リグノセルロースの有機酸可溶化とバイオマスフィルムの構造特性解析, 第 6 7 回リグニン討論会, online, 2022.10.11
7. 小林直子, 橋爪知弘, 近藤敬子, 片平正人, 北山健司, 渡辺隆司, リグノセルロースの有機酸可溶化とバイオマスフィルムの構造特性解析, 第 7 3 回日本木材学会大会, 2023.3.14 (福岡大学)
8. 小林直子, 橋爪知弘, 近藤敬子, 片平正人, 北山健司, 渡辺隆司, リグノセルロースの有機酸可溶化とバイオマスフィルムの構造特性解析, 日本化学会第 103 春季年会 (2023.3.22) 東京理科大
9. 西村裕志, 大田ゆかり, 高田耕児, 山田美紗登, 的場貴大, 佐野芽生, 水越克彰, 渡辺隆司, 低変性 APA リグニンの分離分析と微粒子化, 第 67 回リグニン討論会講演要旨集, p32-34(oral No.113)

[招待・依頼講演]

1. 西村裕志, 木質バイオマスの分子構造にみる循環型社会へのアプローチ, 京都大学生存圏研究所 オープンセミナー (オンライン), 2022 年 7 月 13 日
2. 西村裕志, リグニンの分離、構造解析とリグノセルロース高分子の創製, 技術情報協会 技術セミナー (オンライン), 2022 年 12 月 22 日
3. Hiroshi Nishimura, Fourier transform MS and NMR analyses of lignocellulose from forest trees, 2022.12.16, Finland-Japan Joint Seminar-Sustainable Water Management in Forested Catchment, (ハイブリッド開催、東フィンランド大学、概数 5 0 名)

[書籍]

西村裕志(依頼分担執筆), バイオプロセスを用いた有用性物質生産技術, 3 章 5 節 植物細胞壁の破碎・溶解法の検討と分析・評価 pp162-170, 技術情報協会 ISBN : 978-4-86104-904-0

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

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

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

²熊本県産業技術センター

1. 背景

STOに電子伝導性を付与するために、La/Nb ドープ STO について、これまでに多くの研究がなされてきた。イオンドープによる格子の歪みで対称性がどのようにかわるかについても多くの研究が行われている。本研究課題においても、本来は振動励起が可能な立方晶 STO に KU-FEL による選択的格子振動励起の可能な振動モードを生じさせるために、La や Nb 添加によって生じる格子歪みを利用する試みを行ってきた。不純物置換による電子ドープは、La ならば Sr サイトを、Nb ならば Ti サイトを置換することによって起こるとされる。その際、不純物サイトを囲む Ti イオンがずれ、La ドープの場合には不純物サイトを挟んで対称に起こることが実験により確認されている¹⁾。また、ドープによって立方晶は正方晶となり対称性は下がるが、ほぼ立方晶とみても問題ないと言えるレベルの変化であるということも分かっており¹⁾、これがこれまで不純物ドープによっても振動励起が可能とならない原因であることが示唆される。本研究では、この構造解析や光電子分光の結果を再現する電子状態計算を行うことを目的とし、第一原理計算電子状態計算ソフト Quantum ESPRESSO を用いた計算を行った。

2. 研究手法

交換関連ポテンシャルとして PBEsol、PAW 擬ポテンシャルを用いて La ドープに関しては $2 \times 2 \times 2$ のユニットセルを、Nb ドープに関しては $3 \times 3 \times 3$ のユニットセルを計算用のスーパーセルとした。それぞれのセルに対して、構造緩和、バンド構造、状態密度、電荷密度分布の計算を行った。DFT+ U 法による計算を行い、無ドープの STO でバンドギャップ値 E_g 、格子定数 a のパラメータ U への依存性を調べたところ、 $U = 9.0$ eV で最も E_g を再現した。

3. 結果

STO:La で正方晶を仮定して構造最適化と格子定数の緩和を行っても $a = c$ の立方晶となった。実験では $a = 3.906$ Å, $c = 3.907$ Å に対して¹⁾、計算値は $a = c = 3.958$ Å となった。実験では La を囲む O - Ti - O のなす角がドープ量によるが、 $\sim 170^\circ$ へと Ti が La に引きつけられるように歪むのに対し、 $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルの周期境界条件での計算では、同じく La に近づくように 176° へと歪んだ。これは、Ti が一層を挟んで外側にも力を受けるため、歪みが小さくなったのだと思われる。電子状態に関しては、ドープによって伝導帯が下がり、フェルミ準位 (E_F) が無ドープの場合のバンドギャップ内から伝導帯の中に少しだけ入り込んで、金属的な電子伝導が生じ、X線光電子分光(XPS)ではいちばんフェルミエネルギー直下に鋭いバンドが観測されることが明らかになっているが¹⁾、本計算ではこの状態は、ほぼ La を囲む 8 個の Ti 原子の 3d 軌道から成ることがわかった。

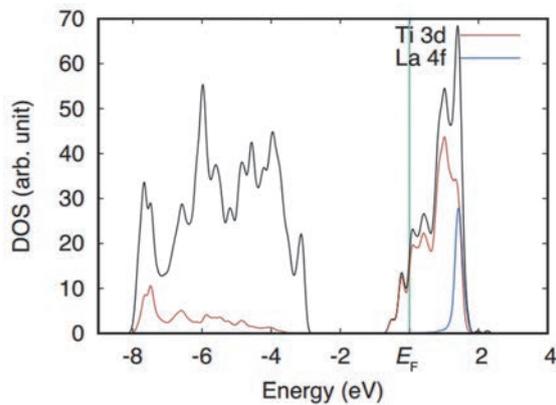


図 1 Total and partial density of states for SrTiO₃-La calculated with DFT+*U* (*U* = 9.0 eV) method using a simulation box of 2 × 2 unit cells.

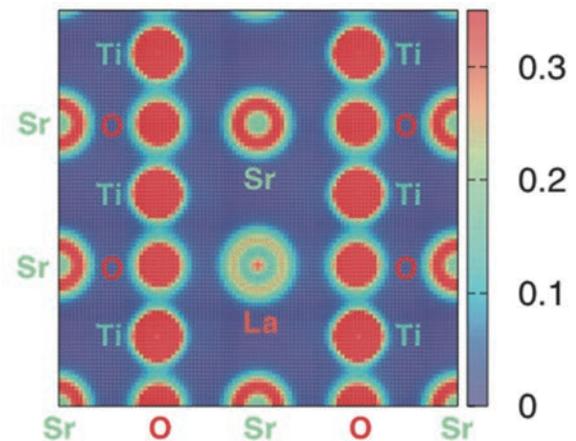


図 2 2D charge density plots for SrTiO₃-La calculated with DFT+*U* method plotted for the (110) plane: *U* = 9.0 eV.

STO:Nb では、ユニットセル 3 × 3 × 3 で中央の Ti を Nb に置き換えて同様の計算を行った。

[参考文献]

- 1) Y. Aiura, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 14646 (2019).

[口頭発表リスト]

Rei Akasegawa, Heishun Zen, Kyohei Yoshida, Ju Yoon Hnin Bo, Kan Hachiya, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki "Selective excitation of lattice vibration mode using mid-infrared free electron laser", 2022 Kyoto-Zhejiang-Ajou Joint Symposium on Energy Science, 9 December 2022, Kyoto (ポスター)

Ju Yoon Hnin Bo, H. Zen, K. Hachiya, R. Akasegawa, K. Yoshida and H. Ohgaki "Observation of Multi-Photon Sum Frequency Generation from ZnS", 11th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS2022), 6-9 October, 2022, Hiroshima (ポスター)

Ju Yoon Hnin Bo, H. Zen, K. Hachiya, R. Akasegawa, K. Yoshida and H. Ohgaki "Nonlinear Vibrational Spectroscopy Study in KU-FEL", 15th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Special issue on Materials and Energy in Negative and Neutral Carbon Society (EMSES 2022), 7-10 December 2022, Chonburi, Thailand (ポスター)

Kan Hachiya "Mode-selective phonon excitation by mid-infrared free-electron laser" ZE satellite seminar 2022, 7 September 2022, Uji, Kyoto (口頭発表)

Kan Hachiya, Rei Akasegawa, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki "Applicaion of mode-selective phonon-excitation method in semiconductors of energy functionality with mid-infrared free-electron laser" ZE symposium 2022, 6 September 2022, Uji, Kyoto (ポスター)

In-vitro investigation of safety and carotenoid-production of *Bacillus* strains isolated from shrimp gut by whole genome sequencing for development of biomaterials applied in shrimp aquaculture

Nguyen Thi Van Anh^{1#}, Yumiko Takatsuka⁴, Nguyen Thi Tham², Tran Thi My², Bui Thi Phuong Anh^{1,2}, Nguyen Hoa Anh^{2,3}, Tomijiro Hara⁴, Kenji Yokota⁵, Minessuke Matsutani⁵, Tsuyoshi Ohira⁶, Fumihiko Yamane⁷

¹VNU University of Science, Hanoi, Vietnam; ²ANABIO R&D Ltd., Hanoi, Vietnam; ³LiveSpo Pharma Ltd. Hanoi, Vietnam; ⁴Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Kyoto, Japan; ⁵University of Agriculture, Tokyo, Japan; ⁶Kanagawa University, Kanagawa, Japan; ⁷Mie Prefectural Fish Farming Center, Japan.

Aims: For application of the *Bacillus marisflavi* SH8 and *B. subtilis* SH23 strains as feed supplements, the purpose of this study is to investigate their safety in-vitro and genes relating to carotenoid production of SH8 by analysis their whole genome sequencing (WGS). This data helps us understand more the mechanism how the strains exhibit their beneficial effects to shrimp coloring and astaxanthin level improvement, thereby optimizing the use of the multiple-strain *Bacillus* spores as novel heat-stable feed supplements for white-leg shrimp and regulate their effects more efficiently. This approach will save energy from reducing the use of feed and synthesized astaxanthin, reducing chemicals and antibiotics for shrimp aquaculture.

Methods and Results

WGS of SH8 and SH23 strains were conducted using the Illumina MiSeq sequencing platform and a paired-end sequencing strategy (2×300 bp). Adapter sequences and low-quality regions in the Illumina reads were trimmed using Trim Galore! v.0.6.4 with default parameters (https://www.bioinformatics.babraham.ac.uk/projects/trim_galore/). De novo assembly of the trimmed genome sequencing data was performed using SPAdes v. 3.11.1. Gene detection and genome annotation of the draft genome assemblies were performed using the DDBJ Fast Annotation and Submission Tool with default settings. As results, the WGS general data and genomic characteristics for the SH8 and SH23 strains to evaluate the safety and presence of eight carotenoid synthesis genes were shown in Table 1-3.

Table 1. General genomic characteristic of the SH8 and SH23 strains

Properties	<i>B. marisflavi</i> SH8	<i>B. subtilis</i> SH23
Total Sequence Length (bp)	4,593,648	4,494,483
Genome completeness (by Busco)	96.2%	100%
Number of contigs	603	491
Longest Sequences (bp)	63,269	1,071,564
N50 (bp)	13,079	688,949
Gap Ratio (%)	0.000000	0.000000
GCcontent (%)	48.0	43.6
Number of CDSs	5,428	5,143
Average Protein Length	265.4	285.2
Coding Ratio (%)	75.1	83.0
Number of rRNAs	15	10
Number of tRNAs	94	87
Proteins with functional assignments	3,424	4,089
Hypothetical proteins	2,004	1,054

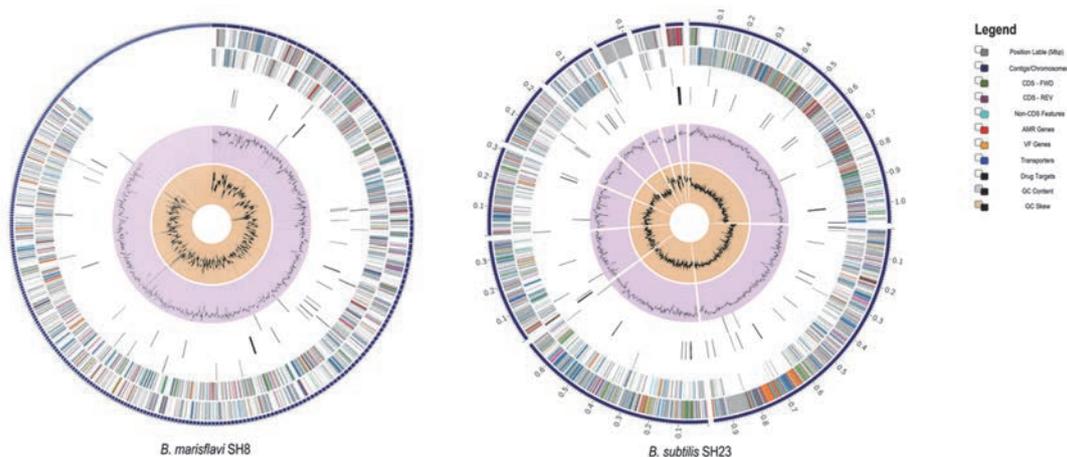
Table 2. Sequence analysis of toxin genes in *B. marisflavi* SH8 and *B. subtilis* SH23

No	Genes	Detection method			
		Specific sequence amplified by PCR		Number of gene detected by whole genome sequencing	
		<i>B. marisflavi</i> SH8	<i>B. subtilis</i> SH23	<i>B. marisflavi</i> SH8	<i>B. subtilis</i> SH23
1	Hemolysin B (<i>hb/B</i>)	Not Detectable	Not Detectable	0	0
2	Non-hemolytic enterotoxin A (<i>nheA</i>)	Not Detectable	Not Detectable	0	0
3	<i>nheB</i>	Not Detectable	Not Detectable	0	0
4	<i>nheC</i>	Not Detectable	Not Detectable	0	0
5	Cytotoxin K (<i>cytK</i>)	Not Detectable	Not Detectable	0	0

Table 3. Sequence analysis of genes involving in carotenoid production in *B. marisflavi* SH8

KEGG_KO	Query	Description	PFAMs
K10027	fig 189381.56.peg.2956	Flavin containing amine oxidoreductase	Amino_oxidase
K10208	fig 189381.56.peg.2955	phytoene	SQS_PSY
K10209	fig 189381.56.peg.2957	COG1233 Phytoene dehydrogenase and related proteins	Amino_oxidase, NAD_binding_8
K10210	fig 189381.56.peg.2806	Flavin containing amine oxidoreductase	Amino_oxidase
	fig 189381.56.peg.4557	Flavin containing amine oxidoreductase	Amino_oxidase
K10211	fig 189381.56.peg.4214	Glycosyl transferase family 21	Glycos_transf_2
K10212	fig 189381.56.peg.4213	carotenoid biosynthetic process	-
	fig 189381.56.peg.2803	Carotenoid biosynthesis protein	Caroten_synth

The annotation results were shown in Figure 1 for circular genome view. The assembled genome was submitted to PATRIC and annotated using RAST tool kit (RASTtk). The sequences were deposited on DDBJ with accession number #NSUB000394. The WGS data of the two strains indicated that these spores could be safely used in shrimp feed pellets because no genes encoding toxin or likely to induce allergies were detected in the genome (Table 2). The pigmented SH8 strain contained eight clusters of genes involved in carotenoid production (Table 3).

**Figure 1.** Circular maps display of the distribution of the genome annotations of *B. marisflavi* SH8 and *B. subtilis* SH23 strains. Maps was generated with Patric server.

Poster presentation: A.T.V. Nguyen, K. Yokota, T.T. Nguyen, A.T.P. Bui, M.T. Tran, A. H. Nguyen, T. Ohira, F. Yamane, T. Hara, Y. Takatsuka. In-vitro investigation of safety and carotenoid-production of *Bacillus* strains isolated from shrimp gut by whole genome sequencing for development of biomaterials applied in shrimp aquaculture. The 13th International Symposium of Advanced Energy Science (September 5-7, 2022) in Institute of Advanced Energy, Kyoto University and Joint Usage/Research Center for Zero-Emission Energy Research.

アンジュレータ超放射の電場重畳による 高強度 THz パルス発生

柏木 茂¹, 全 炳俊², 坂上和之³

¹ 東北大学電子光物理学研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東京大学光量子科学研究センター

1. はじめに

極短電子バンチからの準単色かつ高強度のコヒーレントアンジュレータ放射：CUR（アンジュレータ超放射）を光共振器に蓄積し電場重畳することで、高強度の THz パルスを生成するための基礎研究に取り組んでいる。最終的には、光共振器を周回する THz パルスに対してブリュスター角度に設置したシリコン板に赤外レーザーパルスを照射し、その表面に瞬間的にプラズマミラーを形成することにより蓄積光パルスを共振器から取り出す。これにより極めてピークパワーの大きな THz パルスを得ることができる。この高強度 THz パルスの実現により、「THz 高強度場」を活用した新たな物質分析手法の開発が期待できる。今年度は、光共振器を用いた CUR 電場重畳実験の他に、シリコン板を用いたレーザープラズマミラーの試験実験を行った。

2. プラズマミラー、CUR 電場重畳ビーム実験

京都大学エネルギー理工学研究所 FEL 施設の THz-CUR 光源[1, 2]を用いて、光共振器を用いたアンジュレータ超放射の電場重畳による高強度 THz パルス発生に関する試験実験を 2022 年 10 月と 11 月の 2 回実施した。実験に使用した THz-CUR 光源加速器は、光陰極高周波電子銃とバンチ圧縮用の磁気シケイン、アンジュレータで構成されている。発生した CUR はアンジュレータ下流のビームライン真空中に挿入されるチタン箔により真空窓を介して大気中へと取り出される。光共振器は加速器ビームライン脇に光学定盤を延長する形で設置された。また、プラズマミラー実験で使用した Nd:YAG レーザーは、加速器室の廊下を挟んだ向かいの部屋に設置されているものを使用した。今回、隣接するレーザー室より約 15 m の光輸送経路を構築した。THz-CUR 光源加速器では、カソード照射用の UV レーザーパルス[3, 4]をマクロパルス化することにより、バンチ間隔が 11.2 ns (89.25 MHz) のマルチバンチ電子ビームを生成する。この電子ビームのバンチ間隔より、光共振器の周長は約 3359 mm に設定される。アンジュレータは周期長：70mm、周期数：10、ギャップ：80 mm である。今回、CUR の周波数は 0.45 THz（波長：約 667 μm ）で実験を行った。

最初に Nd:YAG レーザーを用いたプラズマミラーの試験を実施した。共振器内にプラズマミラーに用いるシリコン板($\phi=2"$, $t=0.5\text{mm}$, $10\text{k}\Omega$)を設置する際、プラズマミラーとして動作させないときは、THz パルスをほぼ 100% 透過するように、THz パルスを P 偏光でブリュスター角に設置したシリコン板に入射する必要がある。このブリュスター角を確認するため、回転ステージにマウントしたシリコン板に垂直偏光の CUR を入射し、その透過光強

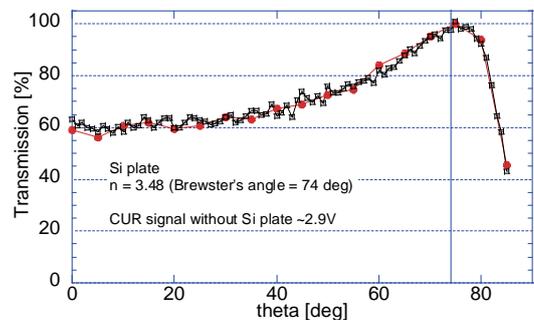
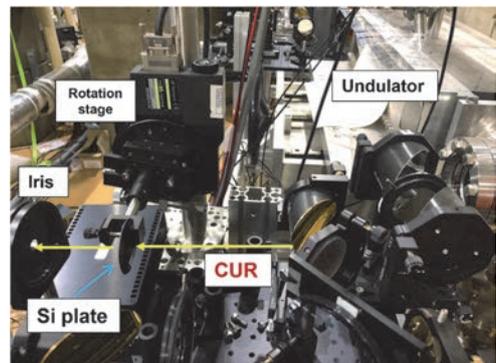


図 1: シリコン板の THz パルス透過測定

度を測定した（図 1 上）。図 1 下にシリコン板への CUR 入射角と透過光強度の関係を示す。透過率がほぼ 100%となる角度が、シリコンの屈折率 ($n=3.48$) から求まるブリュスター角 73.8° と良く一致する結果となった。

次に、シリコン板を CUR の透過率が最大であった 75 度に設置し、シリコン板表面に Nd:YAG レーザーを照射しプラズマミラーの生成を試みた。レーザーと CUR パルスの時間関係を変化させ、CUR の反射光と透過光の強度をそれぞれ測定した。その測定結果を図 2 に示す、この時のレーザーパルスエネルギーは約 50mJ であった。図 2 より約 50ns の間に透過光と反射光の強度が反転していることが分かる。また一旦プラズマが生成されると数 100ns の時間幅では、プラズマが維持され CUR は透過できず、高い反射率が維持されていることが分かる。更に長時間の透過・反射光強度の測定からは、反射率は数 μs 程度の時間で半減してしまい、プラズマが完全に消え透過率が回復する（透過率が約 100%になる）までには 200 μs 程度かかることが分かった。シリコン板を金コートミラー（金ミラーの反射率を 100%と仮定）に交換し測定された反射光の強度から、プラズマミラーの反射率は約 30%と見積もられた。

CUR パルスを蓄積するために、入力カプラーにメッシュタイプのバンドパスフィルター (MMBPF-600,) を使い、4 つの反射光学系で構成される光共振器を構築した。共振器に入射する CUR パルスの反射光と共振器からの出力光（漏れ光）を、共振器長を変化させながら測定することで電場重畳を確認した。図 3 に示すように共振点付近で干渉（電場重畳）を確認することができた。また、入力カプラーを外し、光共振器を 1 周回してくる光の強度を測定したところ、強度が 1 周回するだけで 1/4 になっていることが分かった。周回効率が低い原因として考えられることは、CUR が共振器に入射する際の横方向の光学整合が取れていないことが考えられる。

3. まとめ

京都大学エネルギー理工学研究所 FEL 施設の THz-CUR 光源を用いて、プラズマミラーの試験実験および CUR の電場重畳実験を実施した。プラズマミラー実験では、シリコン板に YAG レーザーを照射し、THz 領域の CUR を反射することに成功した。また、励起レーザーのタイミングを変化させることで、プラズマミラーの反射・透過の時間変化特性を測定することができた。電場重畳実験では、CUR パルスの光共振器への横方向光学整合を取る必要があることが判明した。今後、光共振器内に挿入してのプラズマミラー動作実験、光共振器への CUR パルスの入射光学系改良を行いたいと考えている。

- [1] S. Krainara, et al., Rev. Sci. Instrum. 90, 103307 (2019).
- [2] S. Kashiwagi et al., Infrared Physics & Technology, 106, 103274 (2020).
- [3] H. Zen et al., Proceedings of FEL2014, pp.828-831 (2015).
- [4] H. Zen and H. Ohgaki, Proceedings of PASJ2019, pp.786-788 (2019).

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

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

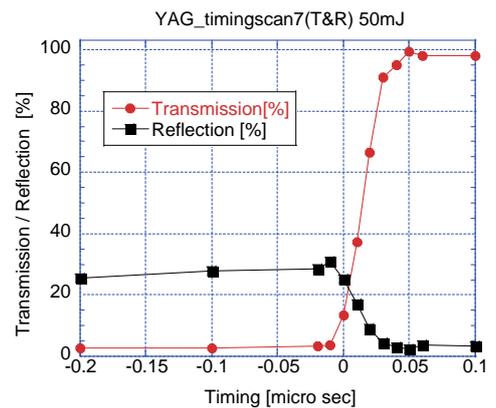


図 2: YAG レーザータイミングスキャン(50mJ)

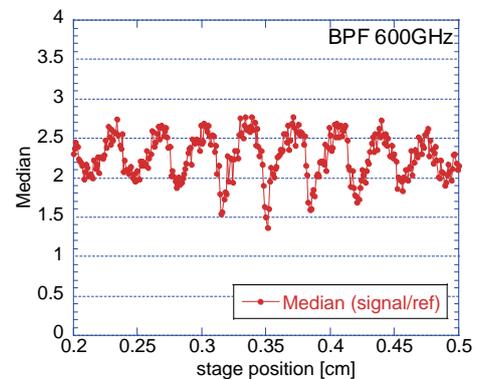


図 3: 共振点付近で測定された干渉パターン

バイオマスの高度利用に向けたリグニン中の 高反応性β-1構造の精密解析

松下泰幸¹, 今村勝利², 青木 弾², 福島和彦², 片平正人³

¹東京農工大学大学院農学研究院

²名古屋大学大学院生命農学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的および背景

二酸化炭素のゼロエミッションを達成するためにも、バイオマス利用の重要性はますます大きくなってきている。木質系バイオマスの構成成分の一つであるリグニンは、地球上で2番目に多く存在しているものの、構造が非常に複雑であるため未だ有効的な活用がなされていない。リグニンの有効利用を目指すためにも、その構造を正確に把握することが重要であり、これまで2次元NMR法などにより構造分析等が行われているものの、ピークの重なりなどから精密分析が困難であった。特に、芳香環1位が結合に関与するβ-1構造はマイナーな結合様式にもかかわらず、スピロジエノン構造を有していることから反応性が高く、リグニンの誘導体化反応に大きく寄与すると考えられている。しかしながら、未だこの構造に関する定量的な情報は不足している。本研究では、¹³C標識法とNMR解析を組み合わせることにより、スピロジエノン構造の存在比率などを解析した。

2. 実験

芳香環1位を¹³C標識したコニフェリン ([ring-1-¹³C]CF) を合成し、イチョウに投与した。所定期間の育成後、得られた¹³C標識新生木部試料を固体¹³C CP/MAS、液体定量¹³C、および二次元NMRを用いて解析した。

【[ring-1-¹³C]CFの合成】

[ring-1-¹³C]CFは以前の研究に従って合成した¹⁾。

【イチョウへの投与】

[ring-1-¹³C]CFと非標識コニフェリン(Un-CF)を6月中旬にイチョウシュートへそれぞれ投与した。約一ヶ月間生育させた後、新生木部をピーラーで採取し、アセトンおよび熱水で抽出して試料を得た。

【NMR測定】

エンザイムリグニン(EL: 試料をボールミルで微粉砕した後、酵素処理)およびアセチル化エンザイムリグニン(AcEL)を測定に供した。ELは固体¹³C CP/MAS測定および緩和試薬(0.01 M Cr(III) acetylacetonate)を加えた後に液体定量¹³C NMR測定を行った。ELAcは二次元NMR測定および緩和試薬を加えた後に液体定量¹³C NMR測定に供した。固体NMR測定では、酸素が結合した芳香族炭素(151.3 ppm)、液体NMR測定ではメトキシ基(EL 55.65 ppm, ELAc 55.93 ppm)のピークを消去するように、¹³C標識試料のスペクトルから非標識試料のスペクトルを差し引くことで示差スペクトルを得た。スペクトルの面積比較により、芳香環1位炭素におけるスピロジエノン構造の割合を求めた。

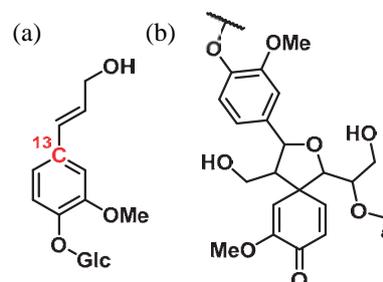


図1. [ring-1]¹³C(a)とスピロジエノン構造(b)の化学構造

3. 結果及び考察

図2に液体定量¹³C NMRおよび固体¹³C CP/MASのスペクトル(EL)を示す。いずれも134 ppm付近に芳香環1位に由来する大きなピークが確認できた。液体NMRではメトキシ基シグナルの高磁場

側に、 ^{13}C 標識によって増大されたスピロジエノン 1 位由来シグナル²⁾が現れた (EL 54.70 ppm, ELAc 54.72 ppm)。固体 NMR ではメトキシ基シグナルとは分離できなかったが、非標識試料におけるメトキシ基ピークトップは 55.91 ppm、示差スペクトルで現れたピークトップは 56.11 ppm であった。示差スペクトル中の面積比較により、芳香環 1 位炭素におけるスピロジエノン構造の割合は、液体定量 ^{13}C NMR では EL 0.68 %、ELAc 0.72 % と評価された。また、参考値ではあるが固体 ^{13}C CP/MAS では 0.91 % と評価された。

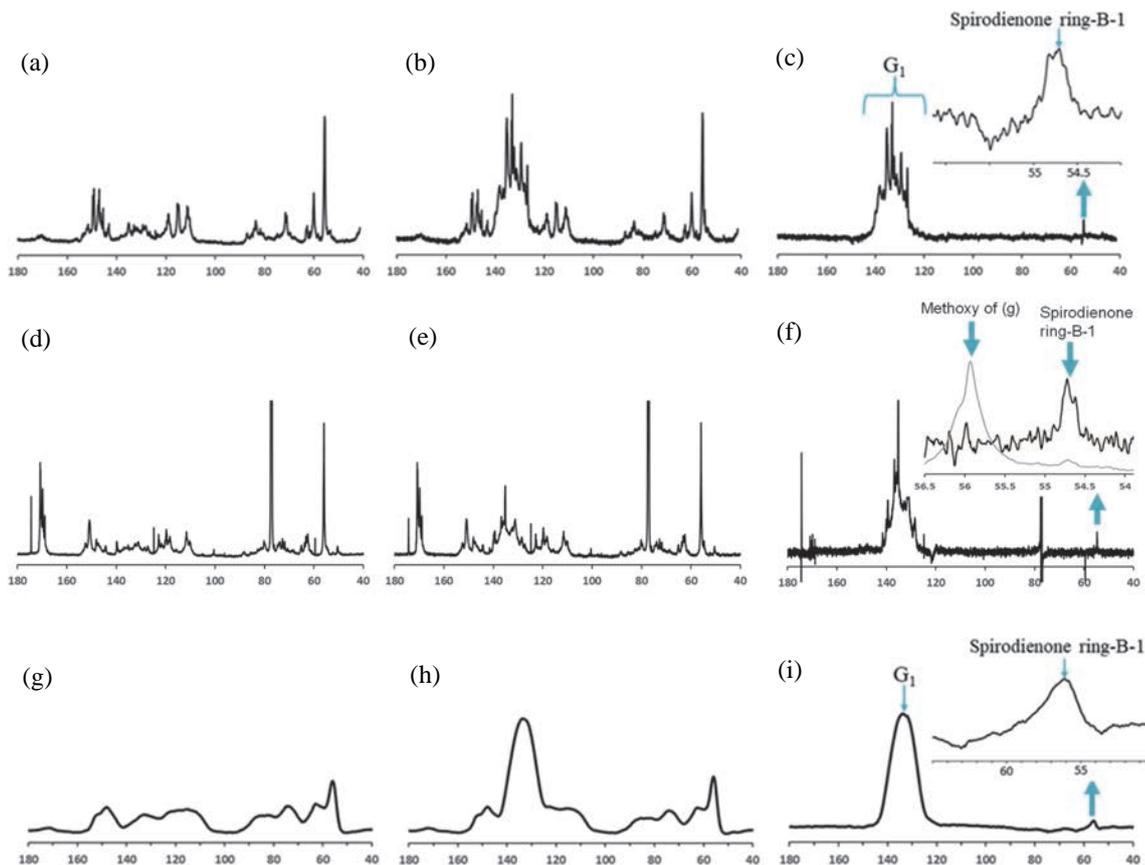


図 2. 液体定量 ^{13}C スペクトル (a) Un-CF 投与 EL (b) [ring-1- ^{13}C] CF 投与 EL (c) EL 示差スペクトル ((b)-(a))、(d) Un-CF 投与 ELAc (e) [ring-1- ^{13}C] CF 投与 ELAc (f) ELAc 示差スペクトル((e)-(f))、および固体 ^{13}C CP/MAS スペクトル (g) Un-CF 投与 EL, (h) [ring-1- ^{13}C] CF 投与 EL (i) 固体 EL 示差スペクトル ((h)-(g))、

(参考文献)

- 1) Matsushita Y. et al. Proceedings of The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Research Activities on Zero-Emission Energy Network. ZE2022A-20 (2022).
- 2) Zhang L. et al., *J. Wood Chem. Technol.* **26**, 65–71, (2006).
- 3) Parkås J. et al. *Nord. Pulp Paper J.* **19**, 44–52 (2004).

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

- 1) 今村 勝利、細川 雅貴、松下 泰幸、青木 弾、福島 和彦、片平 正人“芳香環 1 位標識コニフェリンの投与によるイチョウ木部リグニン中におけるスピロジエノン型構造の定量”，第 67 回リグニン討論会，2022 年 11 月 10 日～11 月 11 日，宮崎（オンライン）

自由電子レーザーを用いた ジントル相 NaMgX (X=Bi, Sb) の中赤外分光

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

NaMgX 金属間化合物 (X=Bi, Sb) は太陽電池や熱電材料として実用化が期待されている。その安定構造は正方晶である。正方晶以外にも斜方晶や六方晶の相があり、中でも斜方晶構造はトポロジカル絶縁体であると予測されている[1]。これらの化合物は、様々な構造相が電子構造に与える影響を系統的に調べることができる貴重な系である。その特徴的な電子状態をキャリアの動的挙動を通して直接捉えるには中赤外領域に現れる自由キャリアのプラズマ振動による吸収や反射を観測すればよく中赤外域を広くカバーできる自由電子レーザーは最良のプロブ光源である[2]。光電変換や熱電変換において物質中のキャリアの動的挙動はそれらの特性を左右する重要な因子の一つである。従って、キャリアの動的挙動を明らかにすることで光電変換や熱電変換の一端を解き明かすことができるのではないと思われる。一方、密度汎関数理論に基づく第一原理計算がいくつか行われているが[3-4]、分光実験は数少なくバンドギャップエネルギーなどの電子構造パラメータが決定されることなく、これが手付かずのまま残されている。本研究では、中赤外自由電子レーザーを用いたキャリアダイナミクスを調べる前準備として、NaMgX(X=Bi, Sb)結晶を用いて波長分散型蛍光 X 線分析(WDX)、X 線光電子分光(XPS)、赤外吸収(IR)を行った。この報告書では NaMgSb 結晶の結果を報告する。

2. 試料と実験

本研究に用いた NaMgX (X=Bi, Sb) の結晶は東北大学多元物質科学研究の山田高広教授から提供していただいた。XRD の測定結果から、これらの化合物の構造は正方晶であった。理論計算[3]によれば NaMgBi と NaMgSb はそれぞれ 0.09 eV と 1.04 eV のバンドギャップを持つと予想されている。また、最低エネルギー電子遷移は Γ 点から M 点への間接遷移型であった。NaMgSb はシリコンと同程度のバンドギャップを持つ間接遷移型の半導体である。本研究には NaMgBi 結晶よりも NaMgSb 結晶が適しており、実際に光励起キャリアダイナミクスの測定が可能かどうかを NaMgSb 結晶において調べた。WDX で組成分析を行った結果、構成元素の割合は Na:Mg:Sb=1:1:1.5 であった。理想組成は Na:Mg:Sb=1:1:1 とは異なるが、これは Sb が異相として存在するためである。実際に XRD 測定を行った結果、Sb が異相として存在していた。NaMgSb 結晶の電子状態は XPS で調べた。表面反応が起こりやすいため、アルゴンスパッタにより表面の清浄化を行った。XPS の測定には XPS 装置(アルバックファイ(株)製、PHI5000 Versa Probe III)を用いた。

間接ギャップの大きさを決定するために、赤外吸収分光測定を行った。測定時の試料温度は 10K であった。試料は空気中の水分と反応して酸化物へと分解するため、クライオスタットへの試料の取り付けは窒素ガス雰囲気で行い、試料は約 10^{-5} Pa の真空中において保持した。真空劈開は行わなかった。グローバルランプからの赤外光を試料にあてて、試料からの透過光を回折格子分光器で分光し、液体窒素冷却の MCT 検出器で検出し、その信号をアンプで増幅した。信号の SN 比を上げるために赤外光を 1kHz で断続変調しロックインアンプを使って位相敏感検波した。

3. 結果

NaMgSb 結晶は層状構造を持つ黒色の単結晶であり、可視光領域よりも長波調側に吸収端が存在することを示す。10K で透過測定を行ったところ、赤外光は全く透過しなかったため、間接遷移型の基礎吸収端エネルギーを決定することが困難であった。既に述べたように WDX や XRD の測定結果では Sb が過剰に存在していた。過剰な Sb がドーピングされると不純物準位が形成されてキャリアドーピングされたため、その自由キャリア吸収が生じてバンドギャップが消失したように見えていると思われる。応用を志向するには、キャリア濃度の制御が必須であり、より詳細な組成制御が求められる。

NaMgSb 結晶の XPS 測定は中和銃を使わなくても問題なく可能であった。明らかに NaMgSb 結晶には多数のキャリアが存在しており、これは赤外吸収の結果と矛盾しないと思われる。結晶表面をアルゴンスパッタで清浄化した後に Na 1s 光電子ピーク、Mg 2p 光電子ピーク、Sb 3d_{3/2} 光電子ピークを観測した。観測されたピークの結合エネルギーはそれぞれ 1072eV、49eV、537eV であった。文献[5]ではピークの結合エネルギーはそれぞれ 1071eV、50eV、538eV であるので、NaMgSb 結晶ではいわゆるケミカルシフトが観測され多かれ少なかれ原子間での電荷移動を伴うと考えられる。

参考文献

- [1] B. Monserrat et al., Phys. Rev. Lett. 119, 036802 (2017).
- [2] H. Zen et al., Phys. Proc. 84, 47 (2016).
- [3] A. J. Hong et al., Mater. Chem. C, 4, 3281 (2016).
- [4] T. Yamada et al, Z. fur Natuforsch. B 76, 789 (2021).
- [5] <https://xdb.lbl.gov>

「口頭発表リスト」

- [1] M. Kitaura, H. Zen, H. Uono, “Transient absorption spectroscopy of Mg₂Si crystals using a mid-infrared free electron laser”, The 6th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, 2022 (APAC-Silicide 2022), 2022 年 7 月 30 日-8 月 1 日, オンライン(ポスター発表).
- [2] M. Kitaura, H. Zen, H. Uono, “Transient response of free-carrier absorption in undoped Mg₂Si crystals using a mid-infrared free electron laser”, 11th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS 2022), 2022 年 10 月 6 日-9 日, グランドプリンスホテル広島(ポスター発表).

複製開始タンパク質 ORC の DNA 認識機構の構造生物学的基盤

和賀 祥¹, 山置佑大², Eladl Afaf², 神庭圭佑², 近藤敬子², 永田 崇², 片平正人²

¹日本女子大学理学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

複製開始点認識複合体 (origin recognition complex: ORC) は、ORC1 から ORC6 までの 6 つのサブユニットからなるタンパク質複合体であり、真核生物の DNA 複製過程において、複製開始位置を決定する重要な役割を担う。しかしながら、ヒトをはじめとする高等真核生物の ORC については、結合する DNA 配列に配列特異性がなく、どのように染色体 DNA 上の複製開始点を認識しているのかは不明である。近年、グアニン四重鎖 (GQ) 構造を形成可能なグアニンに富んだ DNA 配列が、ヒトの複製開始点の約 80% に存在することが明らかになっている。さらに、これまでに我々は、ヒト ORC1 (hORC1) が GQ 構造に優先的に結合することを見出ししている (Hoshina *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2013)。これらの知見に基づき、hORC1 が染色体 DNA 上に形成された GQ 構造を認識して結合することで、DNA 複製開始点を決定するというモデルを提案した。本モデルに基づき、本共同研究では、hORC1 の GQ 結合領域 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ 構造を形成している DNA (GQ-DNA) との複合体構造および相互作用様式について、NMR 法による解析を進めている (Eladl *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021)。真核生物の DNA 複製機構の理解を目指す本研究から得られる知見は、バイオマス資源としての利用が期待される様々な生物の細胞増殖技術の向上に活かされることが期待される。

今年度は、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の NMR シグナルの帰属を行い、得られた帰属情報を用いて hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 上の GQ-DNA との相互作用部位を同定した (Eladl *et al.*, *under revision*)。まず、¹³C および ¹⁵N 安定同位体標識を施した hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ を調製し、多核多次元 NMR 測定による連鎖帰属を行った。得られた主鎖のアミドプロトンの NMR シグナルの帰属結果を ¹H-¹⁵N HSQC スペクトル上に示した (図 1)。得られた各アミノ酸残基の化学シフト値を用いて、TALOS+ による二次構造予測を行った。その結果、部分的に短い α ヘリックス構造が存在するものの、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の大部分は天然変性領域と呼ばれる特異的な立体構造を持たない領域であることが分かった。天然変性領域は相互作用相手に応じて柔軟に構造変化できるため、hORC1 が様々な複製開始点の多様な GQ 構造と相互作用できる可能性を示唆している。

次に、得られたシグナルの帰属情報を活用し、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA との複合体中において、GQ-DNA と相互作用しているアミノ酸残基の同定を行った。hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ のみ、および hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA の複合体の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを測定し、両スペクトルを比較したところ、いくつかのアミノ酸残基のシグナルが顕著に摂動を受けていた (図 2)。

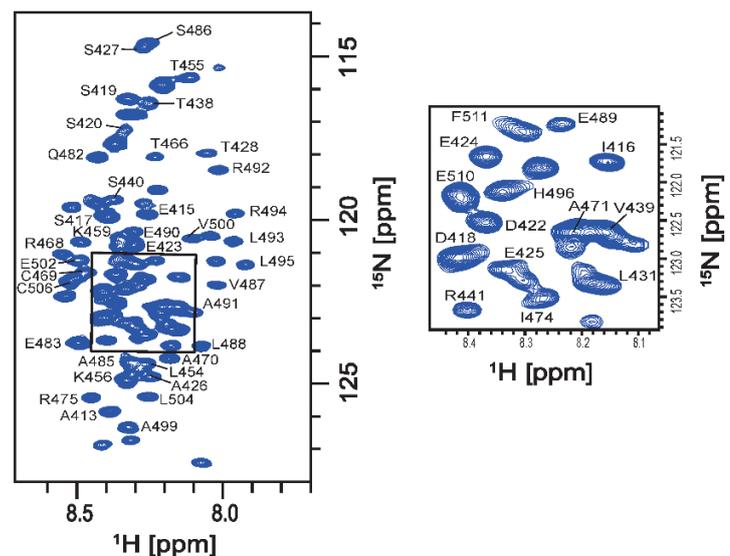


図 1 hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルとシグナルの帰属。右図は左図中の四角で囲んだ領域の拡大図。

複合体中において、GQ-DNA との界面に存在するアミノ酸残基は、その周辺の磁気的環境が hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ 単体の場合と比べて大きく変化するため、NMR シグナルが顕著に摂動を受ける。複合体形成による各シグナルの化学シフト値の変化を定量した結果を図3に示した。図3より、アルギニン、リシン、セリン、スレオニンのシグナルが複合体形成によって顕著な摂動を受けており、GQ-DNA との相互作用に寄与していることが示唆された。アルギニンとリシンは側鎖に正電荷を有しており、DNA 主鎖のリン酸基の負電荷と静電引力によって相互作用していると考えられる。また、セリンとスレオニンは側鎖のヒドロキシル基と、DNA 主鎖のリン酸基との間で水素結合を形成することで結合に寄与していると考えられる。

本研究により、hORC1 による DNA の GQ 構造の認識様式の一端を明らかにすることができた。今後、上記で同定されたアミノ酸残基の変異解析に加え、hORC1⁴¹³⁻⁵¹¹ と GQ-DNA との複合体の構造解析を進め、hORC1 による GQ 構造認識機構の全容を明らかにすることを目指す。

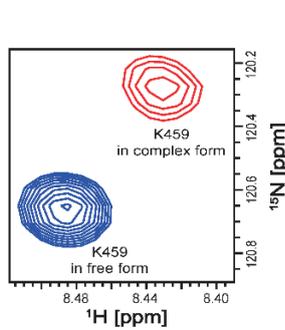


図2 複合体形成によって顕著に摂動を受けたシグナルの一例

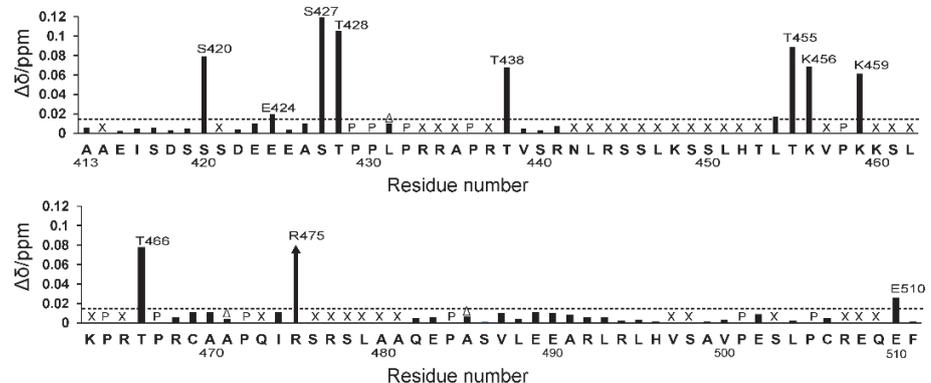


図3 複合体形成による各シグナルの化学シフト値の変化($\Delta\delta$). 図中の点線は全残基の $\Delta\delta$ の平均および標準偏差の和である. 図中の X および P はそれぞれ未帰属の残基およびプロリン残基を意味する. 図中の黒矢印は複合体中では広幅化によってシグナルが消失した残基を意味する.

[参考文献]

1. Shoko Hoshina, Kei Yura, Honami Teranishi, Noriko Kiyasu, Ayumi Tominaga, Haruka Kadoma, Ayaka Nakatsuka, Tomoko Kunichika, Chikashi Obuse, Shou Waga, *J. Biol. Chem.*, 288, 30161, (2013).
2. Afaf Eladl, Yudai Yamaoki, Shoko Hoshina, Haruka Horinouchi, Keiko Kondo, Shou Waga, Takashi Nagata, and Masato Katahira, *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 3481, (2021).

[論文発表リスト]

1. Eladl, A., Yamaoki, Y., Kamba, K., Hoshina, S., Horiouchi, H., Kondo, K., Waga, S., Nagata, T., and Katahira, M. "NMR characterization of the structure of the intrinsically disordered region of human origin recognition complex subunit 1, hORC1, and of the interaction with G-quadruplex DNAs" (under revision).

[口頭発表リスト]

1. S. Waga, K. Kamba, Y. Yamaoki, A. Eladl, S. Hoshina, H. Horinouchi, K. Kondo, T. Nagata, M. Katahira, "Investigation on the structure of the DNA-binding region of human origin recognition complex subunit 1" *The 13th International Symposium of Advanced Energy Science*, (Sep. 5-6, 2022, Hybrid) (Poster presentation).

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, 菊池裕太¹, 宮澤 健¹, 藪内聖皓², 長谷川晃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

核融合炉のプラズマ対向材料として期待されているタングステン (W) は、低温脆性による高い延性脆性遷移温度 (DBTT; 当該温度以下で材料は脆性を示す)、再結晶脆化 (再結晶により脆性温度域が拡大)、中性子照射脆化 (照射欠陥による脆化) などが主な課題である。これらの克服のため、異元素による合金化や、固体粒子やガス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、純 W に比べ優れた耐照射性を実証した。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 合金は、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な合金元素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を見出し、その添加量を最適化することを目的とする。具体的には、W と全率固溶するため照射誘起析出・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) のうち、Ta 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の解明を目標とした。

本報では、W の照射損傷による微細組織発達に及ぼす Ta 添加の影響を明らかにすることを目的とし、1MeV のプロトンまたは 18MeV の自己イオンを用いて 800°C で最大 1dpa まで照射した純 W および W-Ta 合金について、微細組織観察およびビッカース硬さ試験を行った結果について詳述する。

- ① W に Ta を添加することで、ボイドの形成・成長を抑制し、さらに転位の合体による成長を抑制する効果が得られた。ボイドは W-Ta 合金では Ta 量によらず、ほとんどサイズの変化は無かった。また、本研究における照射条件においては、Ta 添加量の違いによるボイド形成への影響は、1%と 3%を比較しても見られなかった。転位組織の形成への Ta の添加量の影響としては、計算によって求めた転位による硬化量が W-3%Ta の方が W-1%Ta よりも大きかったことから、W-3%Ta がより小さく高密度に転位ループを形成させた可能性が考えられ、Ta の添加量が多いほど転位ループの合体による成長を抑制する効果が大きいのではないかと考えられた。Ta による転位ループの成長の抑制の効果により、小さな転位ループが高密度に形成されることで、転位や転位ループによる照射硬化量が大きくなる傾向を示した可能性が考えられる。
- ② 自己イオン照射材はプロトン照射材よりも観察されるボイドが小さい、あるいは、観察可能なボイドは認められない傾向にあった。また、プロトン照射材で観察された転位線は、自己イオン照射材ではそれほど観察されなかった。自己イオン照射材の観察領域が 0.5 μm と浅く、長い転位線は表面シンクによって消滅した可能性が考えられる。
- ③ Re と Ta はともに、1dpa までの照射による W のはじき出し損傷で生じるボイド・転位ループの形成と成長を抑制する効果が得られた。その中で、ボイドの形成・成長の抑制効果は Ta が大きく、転位ループ形成の抑制効果は Re が大きいという知見が得られた。実機でも想定される 800°C 以上の高温での 1dpa 以上の重照射を中性子で行う場合、転位ループが生じない可能性が考えられる。さらに Re が偏析した Re クラスターを形成して硬化をもたらす可能性があるため、照射硬化を抑

制するという観点では、W-Ta 合金は有望な材料である可能性が示された。ボイドの形成・成長への Ta 添加量の影響は 1dpa までは見られなかったため、この条件における照射硬化量については、Ta の添加量が 1%と 3%でそれほど差は生じない可能性が考えられる。また、W-Re 合金を用いる場合は、1%ではボイド形成を抑制する効果が小さく、1dpa 照射した際には純 W と比べてほとんど数密度に差が無かったことから、3%の Re を添加することが適していると考えられる。

本研究ではプロトン照射によって形成される組織は、中性子照射における 250°C程度低温での組織と近いものである可能性が示された。そのため、900°C~1100°Cでのプロトン照射を行い、ボイドの形成・成長の速度が変化する境界温度を調べることで、W の照射損傷による組織発達挙動の理解を深める必要があると考えられる。また、求めた境界温度以上の温度で W-Re 合金、W-Ta 合金のプロトン照射を行い、ボイドが大きく成長する照射環境での Re、Ta 添加の影響を調べることで重要であると考えられる。

最後に、本研究は、下記の論文として公表された。

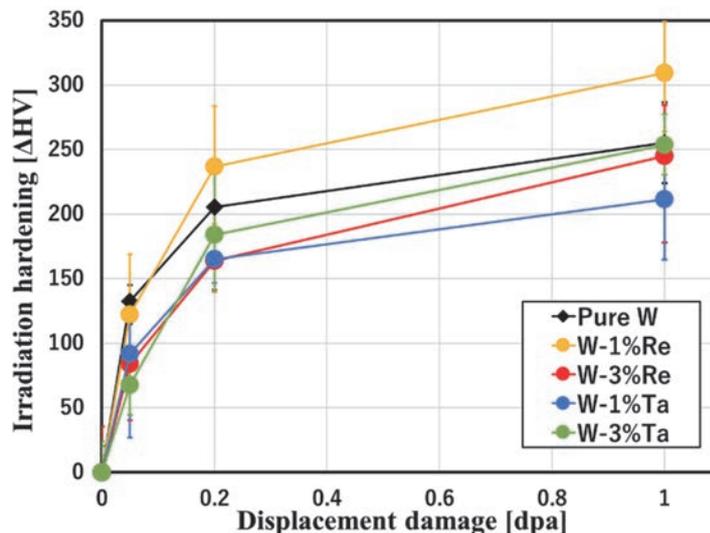


図 1. 各 W 合金のプロトン照射による照射硬化量依存性

関係論文

Takeshi Miyazawa, Yuta Kikuchi, Masami Ando, Ju-Hyeon Yu, Kiyohiro Yabuuchi, Takashi Nozawa, Hiroyasu Tanigawa, Shuhei Nogami, Akira Hasegawa, “Microstructural evolution in tungsten binary alloys under proton and self-ion irradiations at 800°C,” J. Nucl. Mater. 575 (2023) 154239.

軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への遷移現象の解析

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

¹ 京都工芸繊維大学工芸科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所, ³ 中部大学工学部

1. 目的

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

2. 方法

ヘリカル配位RFP、並びにヘリオトロンJのようなヘリカル構造を持った軟X線放射源の三次元分布を計測するために、一方向から三次元輝度分布を計測できるシステムの構築を進めた。

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

MCPと蛍光面を用いてマルチピンホール軟X線カメラを製作し、RELAXにインストールして、高速カメラを用いて計測を行なった。赤道面上にあるICF152ポートに開発したカメラを取り付けた(図2)。

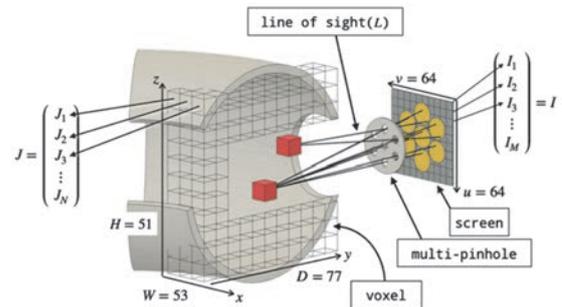


図1 一つの真空ポートからのマルチピンホールによるイメージングの模式図。プラズマの輝度はピンホールを通じてスクリーンに投影されてイメージを形成する。

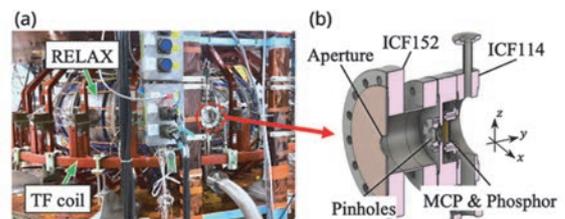


図2 (a)RELAX装置の写真。赤道面にあるICF152ポートに、開発したSXカメラが取り付けられている。(b)開発したSXカメラの断面図。

3. 実験結果

ヘリカル変形が予測される RFP 放電に対して、高速カメラ(Photron SA-4)を用いて 100kfps で時間発展の撮影を行った。図 3(a)は軟 X 線画像の時間発展である。時間の基準は、プラズマ点火時を $t=0\text{ms}$ としている。非対称成分を明らかにするために、連続する 5 コマから移動平均を作り(図 3(b))、(a)から差し引いたのが図 3(c)である。0.87ms の画像では、斜め方向に強度分布を持った像を、異なる視差を持って撮影できていることが分かる。

この画像から再構成を行った結果を図 4 に示す。ここでは、Ridge 回帰および Lasso 回帰の二種類の正則化の結果を示している。カラーが輝度に対応しており、最大値で規格化している。どちらの正則化でも、視野の中には偏った輝度分布が存在することが分かる。この偏在はヘリカル構造に対応している。一方で、視野の外では、Ridge 回帰では輝度分布が弱くなっているが、Lasso 回帰の結果ではトロイダル方向に周期的な構造が現れているのが見て取れる。[これらの実験結果は論文発表リスト[2]に掲載される]

今後は、周辺磁場揺動によるモードスペクトルとの詳細な比較を進め、妥当性の評価を行なう。また、電子密度や電子温度の計測結果と合わせて、閉じ込めの評価やヘリカル遷移現象の解明を進める。

4. 「論文発表リスト」および「学会発表リスト」

[論文発表リスト]

[1] S. Inagaki, A. Sanpei, H. Himura, "Multiple-pinhole camera for monitoring three-dimensional plasma shape", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Vol. 1036, 166857 (2022) DOI : 10.1016/j.nima.2022.166857

[2] S. Inagaki, A. Sanpei, T. Inoue, H. Himura, "Initial experimental results of three-dimensional plasma structure reconstructed from seven independent X-ray images on RELAX", Plasma and Fusion Research (in press).

[受賞]

[1] Best Student Presentation Award, 2022 年 11 月 11 日, S. Inagaki et al., The 31st International Toki Conference on Plasma and Fusion Research.

[学会発表リスト]

[1] S. Inagaki, A. Sanpei, H. Himura et al., "First experimental monitor of the three-dimensional structure of toroidal plasmas by using multiple soft X-ray imaging technique", The 31st International Toki Conference on Plasma and Fusion Research, 2022 年 11 月 11 日 (ポスター発表)

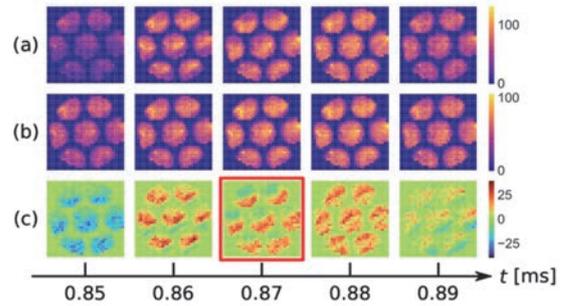


図 3 (a)SX 画像の時間発展。(b) 5 コマ分の移動平均。(c) (a)から(b)を引くことで生成した差分画像。再構成には(c)の 0.87ms の画像を用いた。

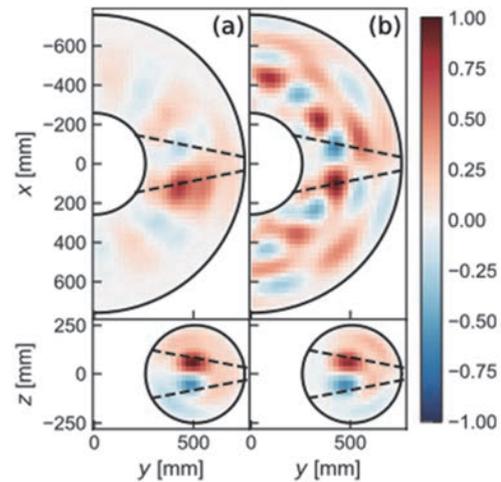


図 4 再構成結果の断面図。点線は視野限界を表している。(a)Ridge 回帰による結果。(b)Lasso 回帰による結果。

イオン照射したタングステンの水素添加による硬さ上昇の 照射温度依存性の解明

佐藤紘一¹, 上野健太郎¹, 藪内聖皓², Diancheng Geng³, 笠田竜太³

¹ 鹿児島大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東北大学金属材料研究所

1. 緒言及び研究の目的

CO₂ ゼロエミッションエネルギーと位置付けられる核融合炉や、加速器駆動未臨界炉は次世代のエネルギー源として有力な候補である。タングステンは核融合炉ではプラズマ対向材料として用いられることが検討されており、加速器駆動未臨界炉（核破砕中性子源）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。本研究グループは電子線照射した多結晶タングステンに水素チャージを行うと硬さが上昇することが報告した。水素が材料の機械的特性を変化させることは一般に水素脆化としてよく知られているため、水素によって機械的特性が変化したとしても、核融合炉実機の構造材料が破壊することなく利用できることが求められる。多結晶材料では粒界の影響を受けて、硬さのばらつきがやや大きかったため、本研究では粒界の影響がない単結晶タングステンを用いた。イオン照射を行い、その後圧力を変えて水素チャージを行うことでタングステンの機械的特性の中でも特に硬さの変化に及ぼす水素の影響を調べることを目的とする。

2. 実験方法

(株) アライドマテリアル製の純度 99.95% の単結晶タングステン (3.5×21×20mm) から直径 3mm、t0.5mm のディスク状の試料をワイヤー放電加工により切り出した。この試験片両面を 9μm、3μm、1μm のダイヤモンドスラリーで機械研磨した。0.08μm のコロイダルシリカを用いて最終仕上げを行った。試料に対する欠陥の導入には京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置 (DuET) を用いた。6.4MeV の Fe³⁺ イオンを 6.59×10¹⁹/m² まで照射した (損傷量は損傷ピーク位置 (表面から約 1.7μm) で 5 dpa)。また、照射温度は 373K、773 K、1023K、1273K であった。照射後に、鹿児島大学において、543K で圧力 0.1、5.8MPa の水素ガスに 100 時間曝して水素チャージを行った。硬さ試験には東北大学金属材料研究所に設置されている NanoIndenter G200 でバーコピッチ圧子を用いて試験を行った。連続剛性測定法 (CSM) を用いて、約 1μm までの硬さと深さのプロファイルを連続的に取得した (12 点)。試験温度は 298K (室温) で、ひずみ速度は 0.05/s であった。

3. 結果及び考察

笠田らは下記の式において、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している。また、笠田らは下記の式において、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している。

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

図 1-4 にそれぞれ 373K、773 K、1023K、1273K で Fe イオンを照射した単結晶タングステンの各深さにおけるバルク相当硬さを示す。573K での照射材では水素チャージした後、深さ 250–400nm の範囲でバルク相当硬さが上昇した。他の照射温度では水素チャージを行った後でも、明確にバルク相当硬

さが上昇することはなかった。573Kでのイオン照射材では、弾き出しカスケード内の集合過程においてボイドが形成すると考えられる。同時に、照射温度が低く、原子空孔の拡散速度も低いため、弾き出しカスケード内での再結合や集合過程を逃れた原子空孔は単独で、あるいは、小さな原子空孔集合体を形成して試料中に残存すると考えられる。それに対して、773K以上の照射温度では、原子空孔の拡散速度が高いため、弾き出しカスケード内での再結合や集合過程を逃れた原子空孔は拡散して、カスケードから形成したボイドやシンクなどに吸収されると考えられる。弾き出しカスケードから直接形成するボイドが水素を捕獲しても、捕獲前に比べて転位運動に対する抵抗は変わらないが、小さな原子空孔集合体が水素を捕獲すると、捕獲前に比べて強く転位運動を阻害したため、373K照射材のみで水素チャージによって硬さが上昇したと考えられる。

[論文発表リスト]

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

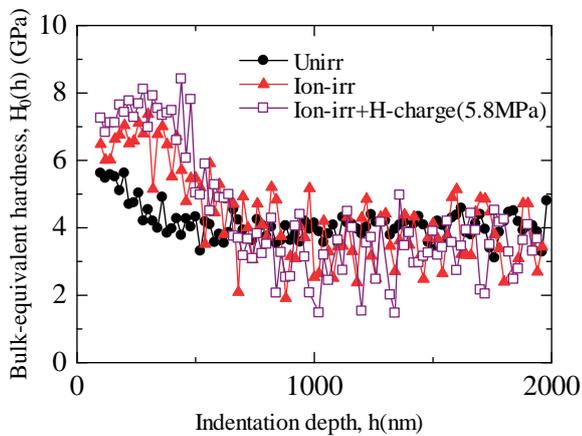


図1 573KでFe照射した単結晶タングステンのバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

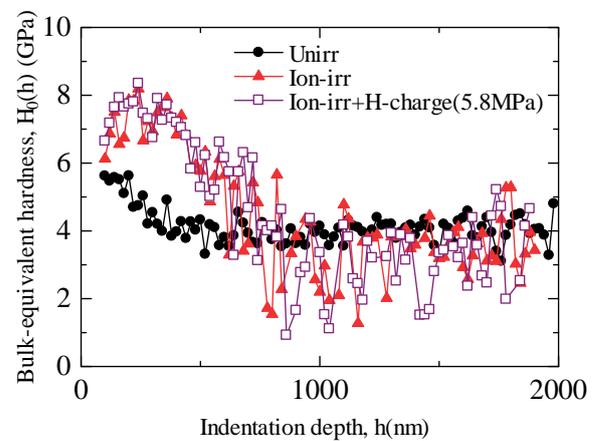


図2 773KでFe照射した単結晶タングステンのバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

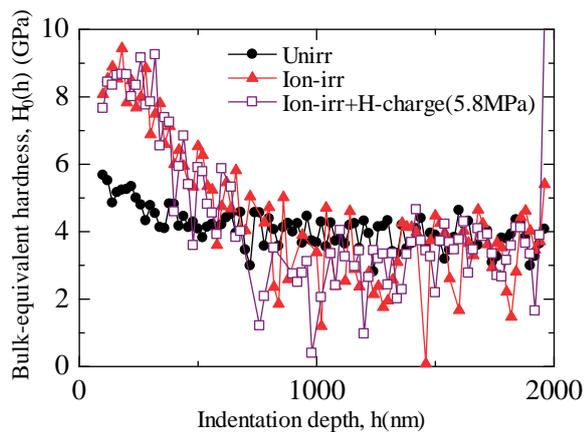


図3 1023KでFe照射した単結晶タングステンのバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

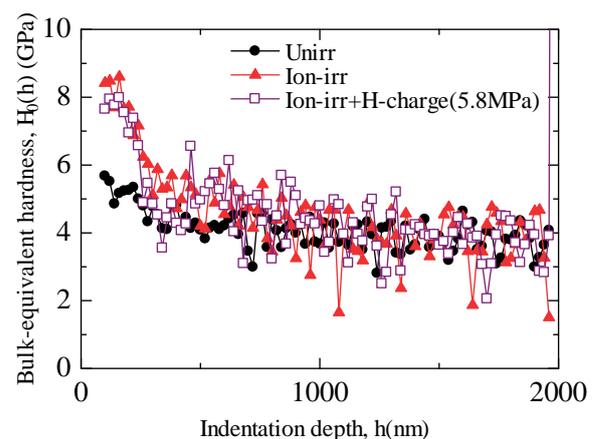


図4 1273KでFe照射した単結晶タングステンのバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

遺伝子発現を調節可能な四重鎖の探索

田中陽一郎¹, 永田 崇², 杉本千佳³, 荻野俊郎¹

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

³ 横浜国立大学大学院工学研究院

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重要な課題である。この課題の達成には、遺伝子組換えを用いたバイオ燃料産生生物によるエネルギー生成の高機能化が非常に効果的である。バイオ燃料産生に使われる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のバイオ技術を利用したエネルギー生成の基盤技術として、新たな遺伝子発現調節法の開発を目指している。

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ている。その方法として、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と四重鎖 DNA の NMR による解析、四重鎖による遺伝子発現調節のレポータープラスミドによる評価を並行して行っている。

2. 方法

・NMR による DNA 分子の四重鎖構造の同定

各 DNA 分子をバッファ(50 mM KCl, 20 mM Na-phosphate(pH6.5))で 50 μ M に溶解し、95°C で 5 分間加熱後、8 時間で 15°C まで徐冷した。600 MHz Bruker AVANCE III HD(極低温高感度プローブ装着)を用いて、10°C で ¹H NMR スペクトルを測定した。

・非変性 PAGE (Polyacrylamide Gel Electrophoresis)

各 DNA 分子をバッファ(50mM KCl, 10 mM MgCl₂, 20 mM HEPES (pH7.0))で 0.5 μ M に溶解し、95°C で 5 分間加熱後、8 時間で 15°C まで徐冷した。14% ポリアクリルアミド TB(Tris-Borate)非変性ゲルにアプライし、70v で 90 分間泳動後に SYBR Gold 染色液で染色した。

・レポータープラスミドによる四重鎖の遺伝子発現調節の評価

GFP をコードしたプロモーターを持たないプラスミド pAcGFP1-1 に、 σ^{70} 依存性プロモーターを導入し、-35 および-10 エレメント間の鎖に 4 重鎖又は 2 本鎖を形成する配列を挿入した。各プラスミドを大腸菌にトランスフェクションし、0~10 mM のクラウンエーテルまたは 0~100mM の LiCl を加えた LB 培地中で 12 時間培養し、ペレットを PBS で懸濁後、大腸菌濃度あたりの蛍光値を測定した。

3. 結果及び考察

本研究では、大腸菌ゲノム上で四重鎖を形成すると予測される DNA オリゴマー (表1)について、これまでに開発した AFM による高速な四重鎖同定法によって解析したところ、MalK と OxyR で明確に四重鎖を形成することを示唆する結果が得られた(昨年度報告済)。実際に四重鎖を形成しているかを確認するため、NMR によってイミノプロトンスペク

表 1. 本研究で使用した DNA オリゴマー

Name	Sequence	Length (nt)	remarks
Cont15(16)	(T)TTGTTTGGTTTGGTTT	15 or 16	single strand
G3T	GGGTGGGTGGGTGGG	15	well-known quadruplex (parallel)
MalK*	CAGGGGGTGGAGGAT	15	expected quadruplex motif (Quad Base)
OxyR*	GGCGATGGAGGATGG	15	expected quadruplex motif (Quad Base)
RpsA*	GGCATGGAGCCAGGTGG	17	expected quadruplex motif (Quad Base)
YhiP*	GGATGGTATTGGAAGG	16	expected quadruplex motif (Quad Base)
TufB*	GGTAAGGGTGAGGTCCG	17	expected quadruplex motif (Quad Base)
GabP*	GGCCGGGTAAGGCCG	15	expected quadruplex motif (Quad Base)

* : DNA の名称は大腸菌ゲノム上で近傍に存在する遺伝子名

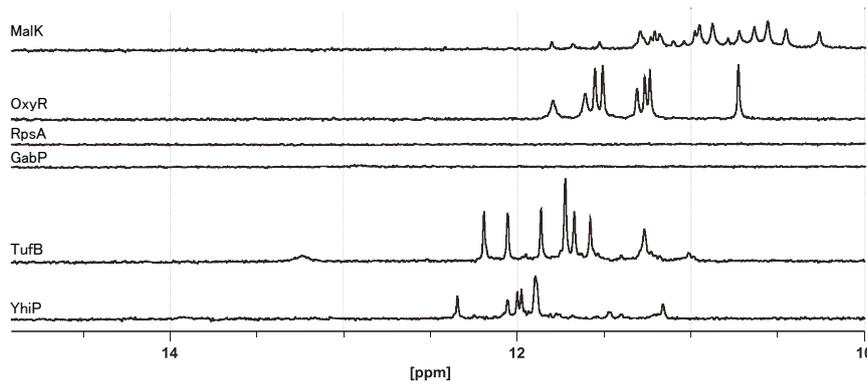


図 1. 四重鎖形成が推定される DNA の 1D イミノプロトンスペクトル

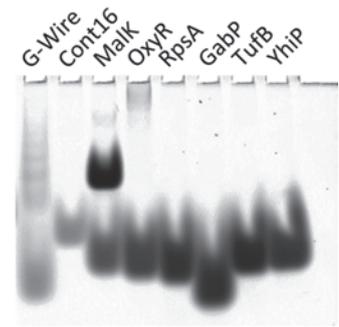


図 2. 非変性 PGE による各 DNA の泳動結果

トルを測定した結果、MalK、OxyRに加えて、TufB、YhiPでも四重鎖に特徴的なシグナルが観察された(図 1)。また、非変性 PAGE によって同様に四重鎖を形成するかどうかを確認したところ、AFMの結果と同様に MalK、OxyR で四重鎖形成を示唆するバンドが見られた(図 2)。AFM 測定は DNA を乾燥した状態で行っていること、非変性 PAGE ではゲル中で長時間四重鎖を形成し続ける場合のみバンドとして現れることから、安定性の低い四重鎖は検出されないと考えられる。このため、すべての方法で四重鎖形成が観察された MalK、OxyR は、TufB、YhiP より安定した四重鎖を形成している可能性がある。

次に、MalK、OxyR をプロモーター部位に導入したレポータープラスミドを大腸菌に導入し、12 時間培養後の RFU/OD₆₀₀ を測定した(図 3)。四重鎖を形成しないコントロール配列(cont15)を導入したベクターと比較し、非常に安定な四重鎖を形成することが知られている G3T を導入したベクターでは、効率的に GFP の発現が抑制された。MalK、OxyR では GFP の発現抑制の効率は高くなかったが、OxyR では、K⁺イオンをトラップして四重鎖を不安定化させるクラウンエーテル(18-Crown-6)を培地中に加えて培養すると、GFP の発現が増加した。また、K⁺イオンと競合して四重鎖を不安定化する LiCl を加えることで、MalK 及び OxyR で同様に GFP の発現が増加した。このため、これらのレポータープラスミドでは、四重鎖の不安定化によって GFP の発現を制御できると考えられる。

今後、MalK、OxyR の配列の改変や新規の大腸菌ゲノム由来の配列の検討、試薬の投与方法を検討する等によって、容易に遺伝子発現をオン/オフ可能な四重鎖を開発する予定である。

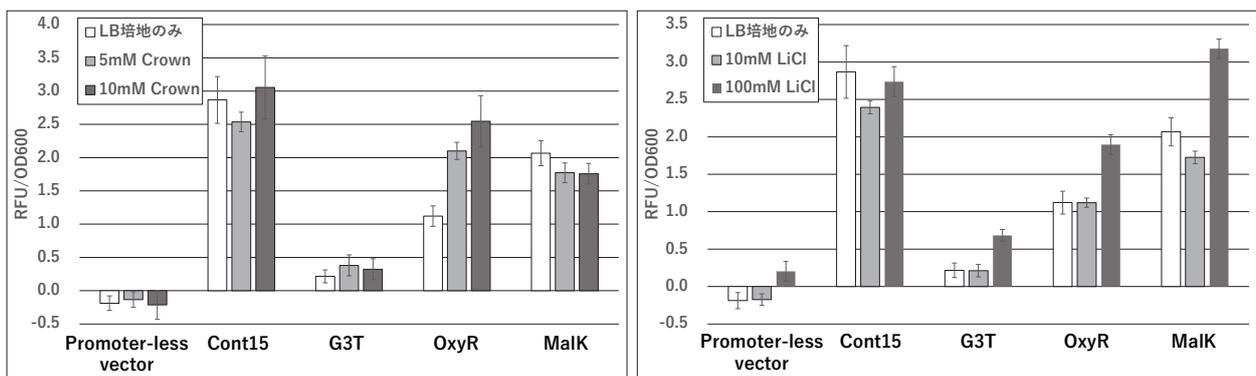


図 3. 四重鎖導入レポータープラスミドのクラウンエーテル(左)及び LiCl(右)による GFP の発現量の変化

4. 口頭発表リスト

- 1) Tanaka Y., Nagata T., Sugimoto, C., Ogino T., "Identification of quadruplexes that can regulate gene expression.", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022 年 9 月 6 日, オンライン, ポスター
- 2) Tanaka Y., Nagata T., Sugimoto, C., Ogino T., "Development of AFM-based G-quadruplex DNA detection method using data science technology", 招待講演, 約 100 名, 15th International Symposium on Nanomedicine (ISNM2022), 2022 年 12 月 7 日, 徳島, ポスター

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

清水正毅¹, 坂口浩司²

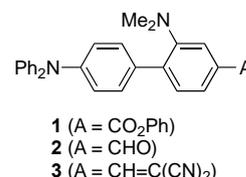
¹ 京都工芸繊維大学 分子化学系

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

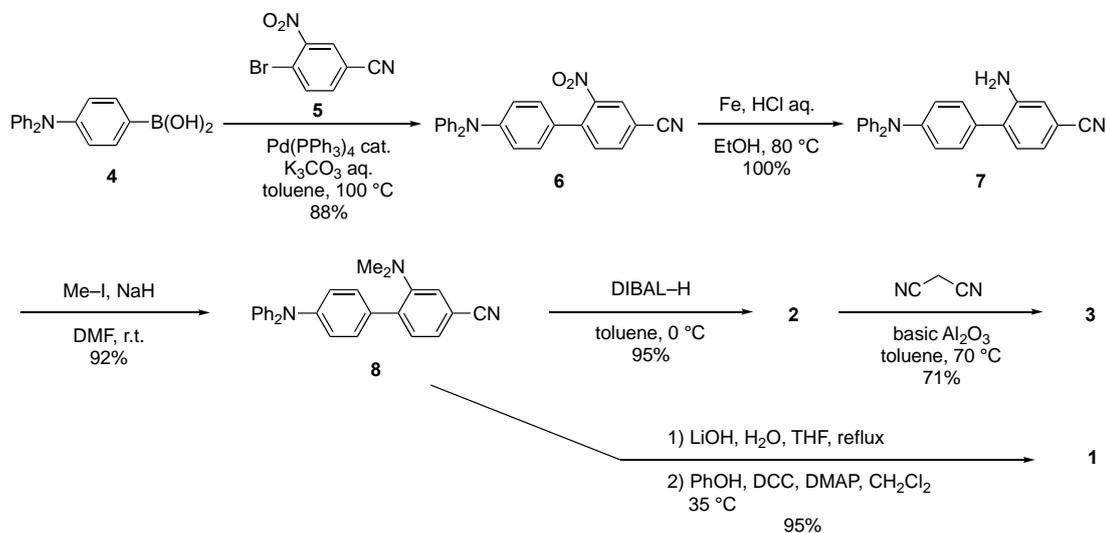
低コスト、低環境負荷、軽量を利点とする太陽光エネルギー変換システムとして近年 luminescent solar concentrator に注目が集まっている¹⁾。luminescent solar concentrator は、太陽光の大部分を吸収し、フォトルミネッセンスプロセスを通じて吸収した光よりも長い波長の光を再放出する発光材料を含む透明高分子材料のプレートとその末端に接合される光電変換セルからなる素子である。屈折率の高い高分子ホストマトリックスを用いることにより、放出された光子は大部分がプレート内に閉じ込められ、全反射を繰り返すことによってプレート末端のセルに導かれて、そこで光電変換される。したがって太陽光を利用したエネルギー光電変換システムの一つである luminescent solar concentrator をより発展させるためには、透明な高分子薄膜中で効率よく発光する分子材料の創製が大変重要である。

本研究では、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜中で効率よく蛍光発光する材料の開発を目的として、側方基を有するドナー-パイ-アクセプター型ビフェニル **1-3** の合成と物性評価を行った。



2. 結果と考察

まず、ビフェニル **1-3** の合成について述べる (スキーム 1)。パラジウム触媒を用いて 4-ジフェニルアミノフェニルボロン酸 (**4**) と 1-ブロモ-4-シアノ-2-ニトロベンゼン (**5**) をカップリングして対応するビフェニル **6** を得た。**6** のニトロ基を鉄で還元してアミノビフェニル **7** に導いたのち、ヨードメタンを用いてアミノ基をジメチル化してジメチルアミノ体 **8** に変換した。**8** を水酸化リチウムで加水分解したのちフェノールと脱水縮合することにより **1** を合成した。また、**8** を DIBAL 還元して **2** を合成し、さらにこれを CH₂(CN)₂ と Knoevenagel 縮合させて **3** を得た。各段階の収率は、スキーム 1 に記載の通りである。



スキーム 1 ドナー-パイ-アクセプター型ビフェニル **1-3** の合成

ビフェニル **1** の単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す。ビフェニル骨格は、ジメチルアミノ基の立体障害により大きく捻れた配置をとって、その二面角は 47° であった。そして、捻れた分子配座のためか、分子どうしは大きく離れており、濃度消光しにくいパッキング様式を採っていることがわかった。実際、**1** の固体状態の蛍光量子収率は 0.71 と良好な値を示した。

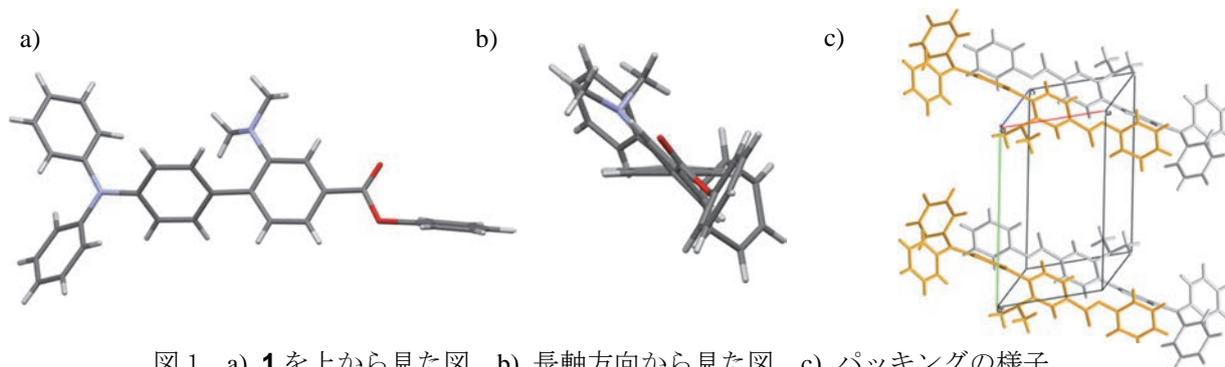


図 1 a) **1** を上から見た図、b) 長軸方向から見た図、c) パッキングの様子

溶媒トルエン中および PMMA 薄膜中におけるビフェニル **1-3** の蛍光特性を表 1 に、蛍光スペクトルを図 2 に示す。ビフェニル **1-3** は、トルエン中および PMMA 薄膜中のいずれにおいても、良好ないし高い量子収率で蛍光発光することがわかり、luminescent solar concentrator 用材料として有望であることが明らかになった。蛍光極大波長は、トルエン中および PMMA 薄膜中でほぼ同様の値を示し、観測した PMMA 薄膜中での発光極大は単分子からの発光であると考えられる。また、ビフェニル骨格は捻れているにも関わらず、アクセプターの電子受容性に応じて長波長化することも確かめられた。

表 1 ビフェニル **1-3** の発光特性

Compound	In toluene		In PMMA film	
	λ_{em} (nm)	Φ	λ_{em} (nm)	Φ
1	458	0.88	458	0.88
2	488	0.68	479	0.60
3	597	0.72	609	0.60

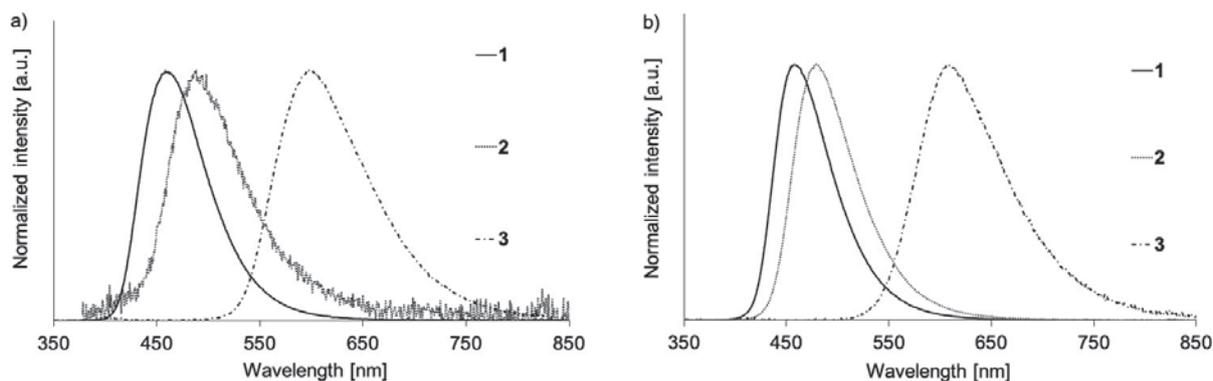


図 2 a) トルエン中での蛍光スペクトル、b) PMMA 薄膜中での蛍光スペクトル

3. 「口頭発表リスト」

Masaki Shimizu, Yui Tosabayashi, Tsuneaki Sakurai, and Hiroshi Sakaguchi, “Development of Solid-State Emitters Applicable to Luminescent Solar Concentrators”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2022.09.06, Kyoto University (poster)

4. 参考文献

1) J. Roncali, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001907; A. Pucci, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 837; A. Renny, C. Yang, R. Anthony, R. R. Lunt, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 1161; F. Meinardi, F. Bruni, S. Brovelli, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17072; B. McKenna, R. C. Evans, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606491.

NMR法を用いた細胞増殖機構を制御する機能性ペプチドの開発に向けた研究

楠 英樹¹, 坂本泰一², 若松 馨³, 浜口 功¹, 永田 崇⁴

¹ 国立感染症研究所 次世代生物学的製剤研究センター

² 千葉工業大学先進工学部

³ 群馬大学大学院理工学府

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

地球温暖化を防止する上で、二酸化炭素の排出を抑えることが重要である。例えば、これまでの化石燃料からクリーンなバイオ燃料への変換がこの解決の糸口になる可能性がある。そこで、バイオ燃料となる植物の成長を制御したり、セルロースを糖化する細菌の増殖を制御する技術は、生態系への影響が少ないクリーンエネルギーとして期待される。また、新規のバイオ技術を利用・開発する上で、核磁気共鳴 (NMR) 法などの精密分析技術の開発も不可欠である。ウイルスや細菌蛋白質は、宿主因子と相互作用して、細胞増殖機構を制御することが知られている。このような分子間相互作用を利用できれば、バイオ燃料となる植物の成長を効率よくコントロールできるバイオ技術開発につながる可能性が高い。B型肝炎ウイルス (HBV) X蛋白質 (HBx) は、そのBH3領域を介して、抗アポトーシス蛋白質 Bcl-x_L と直接相互作用し、HBV複製と細胞死を誘導する。以前、我々は、HBx BH3領域ペプチド (残基 101-136) が Bcl-x_L の疎水性コア領域に直接結合することを NMR法で解明した。一方で、HBx の C 末側 34 残基が欠失した HBx (残基 1-120) では、がん化 (細胞増殖) を引き起こす。この興味深い現象に基づいて、C 末側が欠失した HBx BH3領域ペプチド (残基 101-120) と Bcl-x_L の複合体構造を解明することを目的として、NMR構造解析を実施した。

2. 方法

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

Bruker 社 500 MHz AVANCE III と 600MHz AVANCE III HD (極低温高感度プローブ装着) を用いて、測定温度 35°C で NMR 測定を実施した。NMR 測定用緩衝液は 50 mM リン酸カリウム緩衝液 (pH 6.8)、50 mM NaCl、1 mM DTT、10% D₂O、0.02-0.1 mM DSS とした。HBx(101-120)と Bcl-x_L の複合体構造を決定するため、非標識の Bcl-x_L に ¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120)を 4 当量加えて一連の 3 重共鳴 NMR 測定と分子間 NOE を得るための NMR 測定を実施した。また、複合体構造解析を容易にするため、¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120)-linker-Bcl-x_L 融合蛋白質の一連の 3 重共鳴 NMR 測定を実施した。得られた NMR 情報を用いて、CYANA で構造計算を実施した。

3. 結果および考察

前年度は、Bcl-x_L と HBx(101-120)がどのように相互作用しているかを調べるため、NMR 滴定実験を行い、HBx(101-120)が Bcl-x_L の疎水性コア領域に結合すること、HBx(101-120)の C 末側 10 残基が Bcl-x_L との結合に関与していることを明らかにした。また、HBx(101-120)-linker-Bcl-x_L 融合蛋白質を調製し、2D ¹H-¹⁵N HSQC スペクトル上でこの融合蛋白質のアミドシグナルが良く分離していることを示した。

今年度は、非標識 Bcl-x_L と ¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した HBx(101-120)をサンプルとして、この複合体の NMR 解析を実施した。さらに、¹³C/¹⁵N で安定同位体標識した融合蛋白質の NMR 測定を行った。これらの結果から、Bcl-x_L と HBx(101-120)の分子間 NOE 情報をいくつか獲得し、CYANA で構造計算を実施した。図 1 に 20 個の重ね合わせた複合体構造 (パネル A) とそのリボン図 (パネル B) を示す。この複合体構造から、HBx(101-120)は Bcl-x_L と結合したとき、106 番目のスレオニン (Thr106) から 116 番目のバリン (Val116) で αヘリクックスを形成することが示唆された。また、HBx(101-120)の 6 つの疎水性残基 (Leu108, Phe110, Tyr111, Val116, Phe117, Trp120) が Bcl-x_L の疎水性コアの結合に関与することが示唆された。

現在、HBx(101-120)/Bcl-x_L 複合体構造の精密化を進めている。この複合体構造に基づいて、ウイルス蛋白質 HBx と宿主因子 Bcl-x_L の分子間相互作用による細胞死および細胞増殖機構の一旦を解明できると期待される。本研究成果を応用して、バイオ燃料となる植物の成長を効率良くコントロールするペプチドのデザインに役立てたい。

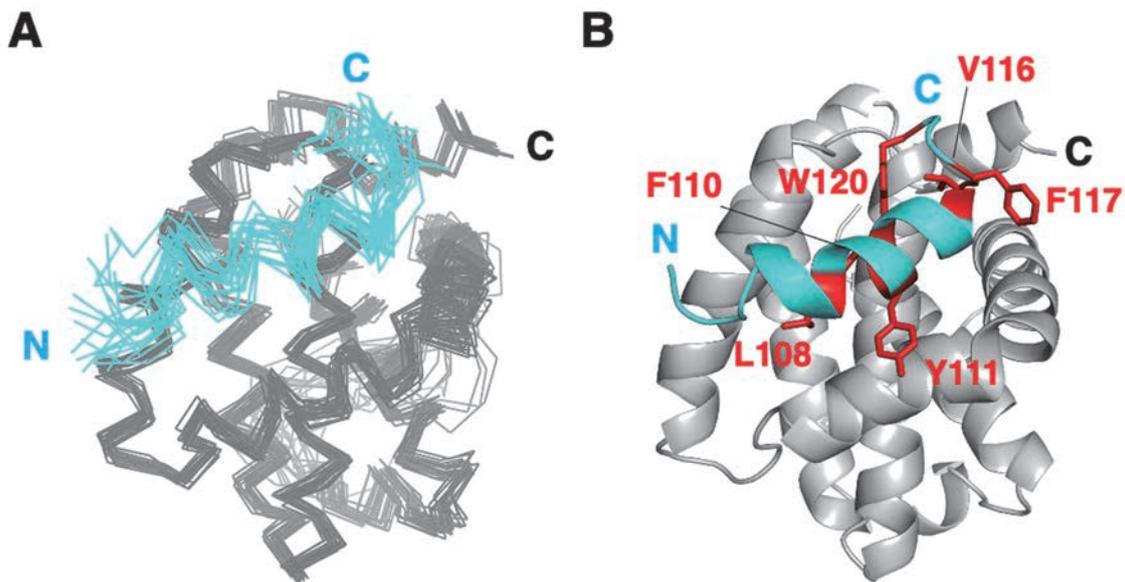


図 1 HBx(101-120)/Bcl-x_L の NMR 複合体構造。(A) CYANA で計算した 20 個の NMR 複合体構造。(B) NMR 複合体構造のリボン図。

4. 「論文発表リスト」

H. Kusunoki, I. Hamaguchi, N. Kobayashi, and T. Nagata (2022) Chemical shift assignments of a fusion protein comprising the C-terminal-deleted hepatitis B virus X protein BH3-like motif peptide and Bcl-x_L, *Biomol NMR Assign* 16, 357-361.

5. 「口頭発表リスト」

H. Kusunoki, T. Sakamoto, K. Wakamatsu, I. Hamaguchi, and T. Nagata “Study for the development of functional peptides controlling cell proliferation mechanism using NMR method” The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, September 6 2022, Institute of Advanced Energy, Kyoto University ポスター

楠英樹、坂本泰一、河野俊之、若松馨、浜口功、永田崇 B 型肝炎ウイルス X 蛋白質 (HBx) の C 末側欠失変異体ペプチドと抗アポトーシス蛋白質 Bcl-x_L の相互作用の NMR 解析 第 61 回 NMR 討論会 2022 年 11 月 高知 ポスター

原子炉を延命させる熱処理条件の導出

松川義孝¹, 渡邊大樹¹, 牟田浩明², 森下和功³, 藪内聖皓³

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

³京都大学エネルギー理工学研究所

一昨年に IEA がカーボンニュートラルの号令を発したことに引き続き、昨年はロシアがウクライナに侵攻したことによって、化石燃料に依存することを多くの人が危惧するようになり、結果的に原子力が再び注目されるようになった。世間が特に注目しているのは、原子炉の寿命問題である。これについては東日本大震災の直後に、運転期間は最長 60 年迄と明確に定められたが、この規制は産業界からの強い要請によって、現在見直されつつある¹⁾。

ルールを考へることや寿命を正確に予測できるようになることは勿論大切であるが、ある意味それ以上に大切なことは、劣化した原子炉を延命させる技術を開発することである。10 年前であれば、このような見解は非現実的であると非難されたかもしれないが、今は状況が変わっている。キッカケは 2019 年にロスアトム社が、圧力容器を丸ごとオンサイトで熱処理するという新技術を実用化したことである^{2,3)}。当該技術の対象となった原子炉はロシア製の軽水炉 (VVER-1000) であるが、これはアメリカ製の PWR とサイズがほぼ同じである。当然ロシア製以外の軽水炉にもこの技術がすぐに波及すると予想されたが⁴⁾、ウクライナ侵攻に対する経済制裁の余波で現在は有耶無耶になっている。

本研究の目的は、熱処理の技法そのものを新たに提案することではなく、熱処理を何℃で行うのが適切であるか、その問題を学術的な観点から掘り下げることである。圧力容器を初期状態まで完全にリセットできるのであれば、寿命を気にせず半永久的に使い続けることが可能になる。融点に近い温度で熱処理すればリセットできることは明白であるが、できるだけ低い温度でそれを達成するためには、最低限何℃まで加熱する必要があるだろうか。鋼鉄製の圧力容器が中性子照射によって脆化する原因は、合金元素 (Ni, Si, Mn) がナノサイズの粒子となって析出することである。本研究では、この析出物をマトリックスに再び固溶させるのに必要な熱処理条件を、実験で導出することを試みる。

圧力容器は大別すると、脆化し難いものとし易いもの——つまり、予測式 JEAC-4201 のトレンドに沿った標準的な挙動を示すものと、トレンドから外れて異常脆化するものの 2 種類あるが、その違いを決める析出物がどのような物質であるか、それを完全に解明することは、分析技術の原理上克服し難い問題があるため容易ではない。

本研究では発想を逆転して、析出する可能性のある物質をまず全てリストアップし、その一つ一つについて熱処理実験を行い、マトリックスに再固溶する条件を導出することを試みる。析出する可能性のある物質は Ni-Si-Mn 三元系の化合物である。状態図には化合物が 10 種類記載されているが、今年度はそのうちのひとつ、G 相 (Ni₁₆Si₇Mn₆) について検討した。G 相を敢えて選んだ理由は第一に、工学的な必然性である。これが圧力容器に析出することはほぼ確実であるということは、現在学会の共通認識になっている⁵⁾。第二の理由は、学術的な興味である。既往研究の知見と照らし合わせて考えると、ロスアトムの熱処理条件では G 相を消せない筈である。1980 年代に行われた研究では、鋼に析出した G 相を消すために必要な熱処理は 750℃100 時間であると報告されている⁶⁾。それに対し、ロスアトムが実施している熱処理の条件は 565℃100 時間である。

この研究テーマにアプローチするのであれば、王道的な実験は、G相を析出させたモデル合金をまず用意し、それに対して熱処理を行い、析出物が消える温度を調査するという手順になるが、析出物の種類をコントロールすることは容易ではないため、現実的なプランとは言い難い。そのため本研究では、実験手法においても独自のアプローチを採用した。G相のインゴットをアーク溶解で作製し、それと鉄の小片を接合させることで、析出物とマトリックスの界面を模擬したモデル試料（いわゆる拡散対）を作製した。これに熱処理を施した後、界面を跨いだ各元素の相互拡散をEPMAで分析することで、析出物が分解してマトリックスに固溶する臨界温度と拡散係数を導出した。

実験の結果、G相が鉄に固溶する臨界温度は、鉄の融点

(1538°C) や G 相の融点 (1200°C⁷⁾) よりもかなり低く、565°C100 時間の熱処理でも (析出物がナノサイズであれば) 確実に消えることが明らかとなった (図 1)。既往研究との食い違いの原因は、G 相の組成の違いである。昔の論文で検討されていた G 相は組成が Ni₁₆Si₇Ti₆ であり、本研究で用いた G 相とは異なる。また、界面近傍における拡散の挙動は、(拡散データベースに記載されている) 通常の拡散とは大きく異なることも判明した。データベースでは拡散係数の大きさが $D_{Ni} < D_{Si} = D_{Mn}$ という順になっているが、界面近傍では $D_{Ni} = D_{Si} = D_{Mn}$ という順であり、大きさも一桁以上大きかった。

さらに、G 相の構成元素 (Ni, Si, Mn) はデータベースの拡散係数とは無関係に、G 相の化学量論組成の比 (Ni:Si:Mn=16:7:6) を保ったまま鉄に溶け出すことも明らかとなった。

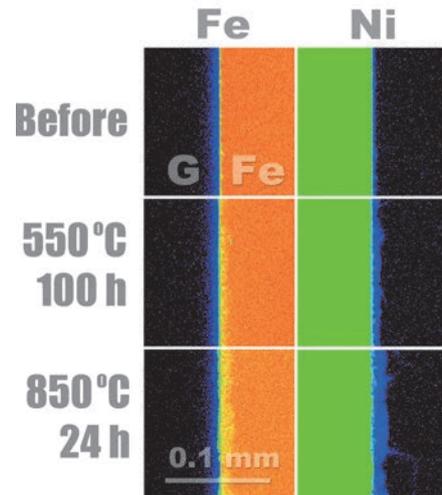


図 1 G 相と鉄の拡散対 (析出物/マトリックス界面模擬材) の元素マップ (Fe と Ni)

[参考文献]

- 1) <https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUA307210Q2A131C2000000/>
- 2) <https://www.neimagazine.com/features/featurer renewal-by-annealing-7171272/>
- 3) https://www.rosatom.ru/en/press-centre/news/rosatom-has-piloted-an-innovative-annealing-technology-enabling-life-extension-of-large-capacity-rea/?sphrase_id=550945
- 4) <https://rosatomnewsletter.com/2021/02/25/taking-care-of-old-plants/>
- 5) N. Almirall et al., Sci. Rept. 9 (2019) 9587.
- 6) J.M. Vitek et al., Metall. Trans. 18A (1987) 1987–1195.
- 7) 本研究で作製した G 相のインゴットを用いて TG-DTA (示差熱分析) で測定した。

4. 本年度 発表リスト

[学会発表リスト]

- 1-2) 日本金属学会 2022 年秋期大会にて 2 件口頭発表
 - ・ G 相と bcc 鉄の相互拡散 / 松川、藪内ら
 - ・ 軽水炉の圧力容器に生じる Ni-Mn-Si 析出物の硬さと脆さの関係 / 荒木 (松川研)、松川、藪内ら
- 3) 原子力学会材料部会 2022 年夏のセミナーにて 1 件口頭発表
 - ・ 電子顕微鏡でできること・できないこと・できることの技術的難易度 / 松川

形状自由度の高い強力超伝導バルク磁石の開発

元木貴則¹, 三輪将也¹, 仙波実怜¹, 下山淳一¹, 紀井俊輝²

¹青山学院大学工学部物理科学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

REBa₂Cu₃O_y (REBCO, RE: 希土類元素) は液体窒素温度(77 K) を超える 90 K 級の高い臨界温度(T_c) を有する高温超伝導体である。磁場中での臨界電流密度(J_c)特性が他の超伝導材料に比べて優れており、高磁場応用に向けた材料開発が盛んに進められている。その中でも、REBCO 溶融凝固バルクは、内部を周回する永久電流により永久磁石よりはるかに強い磁場 (最高で 17.6 T [J. H. Durrell *et al Supercond. Sci. Technol.* (2014)]) を捕捉可能であることから、強力バルク磁石としての様々な応用が期待されている。超伝導バルク磁石の応用には強磁場だけでなく、磁場の高い均質性や様々なバルクの形状が求められる。例えば、アンジュレーター用途には半月状の、卓上型の小型 NMR 装置には中空リング状の均質なバルクが必要である。従来の一般的なバルクは、REBCO ペレット表面中心に小型の種結晶を設置し、溶融状態から徐冷することで種結晶を核としてバルク全体を 2 軸配向させる Top-Seeded Melt Growth (TSMG) 法により育成されてきた。この方法では、円柱状や角柱状といった単純な形状のバルクしか得られない。複雑形状のバルクはこれらバルクを機械的に加工することで成形されるが、クラックの発生といった機械的損傷が課題となっている。また、種結晶を起点とする 3 次元的な結晶成長機構であるため、大型化が困難で再現性、均質性が低いという課題を有する。このような課題に対して、我々は希土類元素の異なる REBCO の部分溶融温度(包晶温度, T_p) の差を利用して大型溶融凝固バルクを種結晶として一方向のみに結晶成長させる一方向溶融成長(Single-Direction Melt Growth, SDMG) 法を開発して報告してきた[T. Motoki *et al., Supercond. Sci. Technol.* (2022)]。この方法は、結晶成長が鉛直一方向のみに進行するためバルク形状の自由度が高いだけでなく、大型化も容易で均質なバルクを再現性良く得ることができる。SDMG 法 REBCO 溶融凝固バルクの捕捉磁場特性はこれまで液体窒素浸漬下(77 K) でのみ評価してきたが、実際の応用が想定される 60 K 以下での中低温における 2 次元的な捕捉磁場特性は評価できる設備が世界的にも限られており実施できていなかった。今回、本共同研究を通じて、強磁場ソレノイドとヘリウム連続フロークライオスタットを活用することで±6T の着磁磁場かつ 10-100 K における捕捉磁場特性の評価を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

日本製鉄社製 EuBCO 溶融凝固バルクを切り出して seed plate とし、その上に円柱状の DyBCO ペレットをのせ SDMG 法により DyBCO 溶融凝固バルクを育成した。DyBCO ペレットには、機械的強度向上と T_p の低下のため 10 wt% の Ag₂O を添加している。直径 30 mm のペレットを用いて育成したバルクの外観を図 1 に示す。育成したバルクは seed plate から切り離し、還元雰囲気での高温後熱処理および純酸素雰囲気における長時間の低温アニールを行うことで Dy/Ba 固溶を抑制し、キャリア量を最適ドープ状態とした。さらに、直径 24.0 mm となるよう研磨し銅製のサンプルホルダに固定し、ヘリウム連続フロークライオスタット内で最大 6 T の磁場中冷却(FCM) にて着磁後、冷却しバルク表面の捕捉磁場分布を評価した。2 次元の捕捉磁場分布は、中心から動径方向に 3 mm 間隔で配置した 5 個のホール素子アレイを 30°刻みで回転することにより調べた。

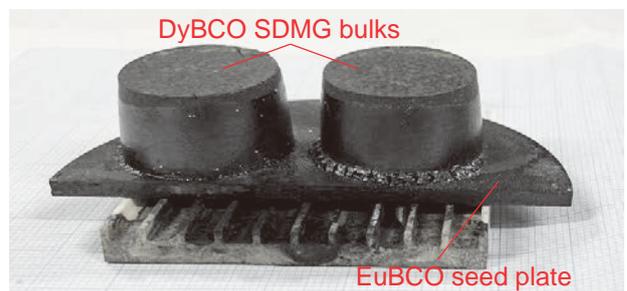


図 1 SDMG 法を用いて EuBCO seed plate 上に育成した DyBCO 溶融凝固バルクの外観

3. 結果と考察

図 2 (a)–(c)に 10 K (6 T 着磁)、40 K (3 T 着磁) および 77 K (3 T 着磁) における seed plate 側表面直上の捕捉磁場分布をそれぞれ示す。2 次元分布の作製にあたって、測定点の間は内挿により推定している。いずれの温度でも高い円形度の捕捉磁場分布を示した。77 K に比べて 40 K ではおよそ 3.5 倍の最大捕捉磁場 (~1.8 T) を示した。10 K では中心付近で ~4 T の最大捕捉磁場を示したが、等磁場線の間隔が中心付近で疎になっていることからより高い捕捉磁場が期待できる。そこで、10 K において外部磁場を印加時と逆向きにオフセットして捕捉磁場の変化を評価した。外部磁場と各ホール素子位置での捕捉磁場の時間変化および対応するサンプル温度を図 3 (a), (b) にそれぞれ示す。外部磁場をオフセットすることで、バルク中心とオフセット磁場の差は最大 ~5.9 T まで増大したが、その後フラックスジャンプとみられる急激な温度上昇と捕捉磁場の低下が観測された。フラックスジャンプ後のサンプルの損傷の有無は今後評価する必要がある。今回実施した中低温での捕捉磁場特性評価によって、捕捉磁場の分布は 77 K での分布とほとんど変化しないこと、最大捕捉磁場は 77 K に比べて 40 K ではおよそ 3.5 倍、10 K では 10 倍以上と予想されることが SDMGM 法バルクにおいて初めて定量的に明らかとなった。今後はリング状バルク等の複雑形状バルク磁石の中低温における捕捉磁場分布の評価を実施したい。

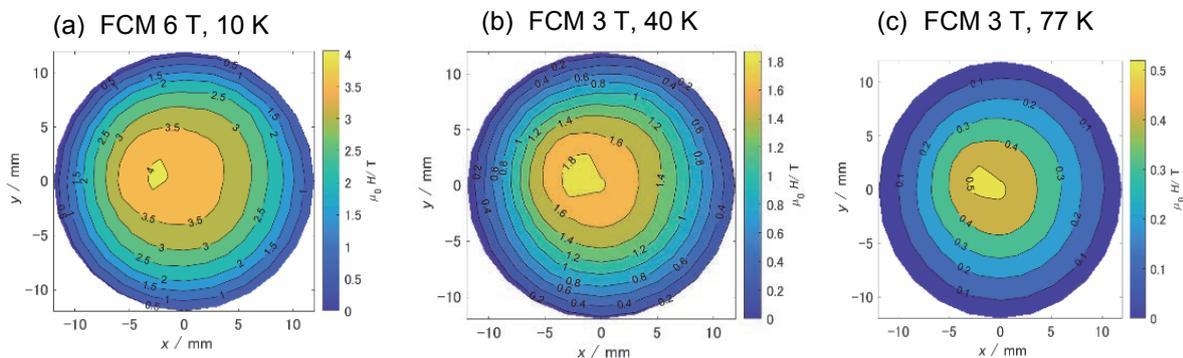


図 2 SDMGM 法 DyBCO 溶融凝固バルクの 6 T 着磁, 10 K (a), 3 T 着磁, 40 K (b) および 3 T 着磁, 77 K (c) における 2 次元捕捉磁場分布

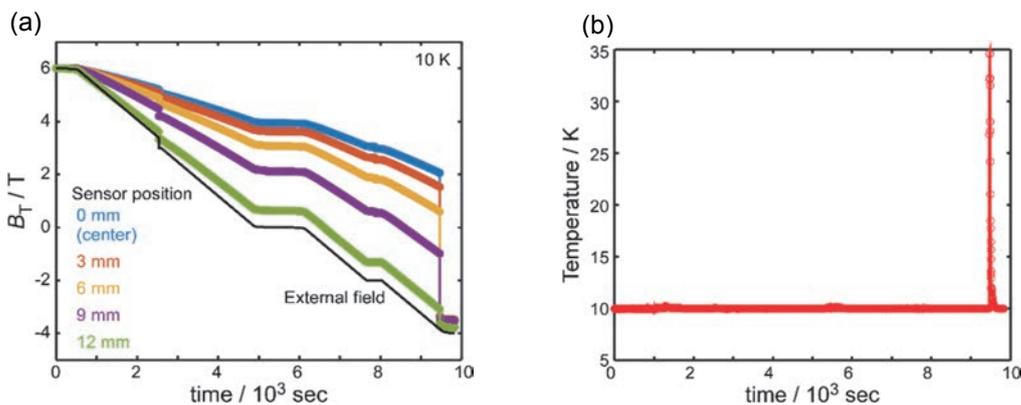


図 3 10 K において外部磁場を 6 T から -4 T まで掃引した際のホール素子位置による捕捉磁場の時間変化 (a) と対応する試料温度の変化 (b)

[口頭発表リスト]

- 元木 貴則, 三輪 将也, 仙波 実怜, 近藤 莉帆, 紀井 俊輝, 下山 淳一, “SDMGM 法 REBCO 溶融凝固バルクの中低温捕捉磁場特性”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 2023 年 3 月 16 日, 東京

赤外自由電子レーザーによる 酵素を使わない糖鎖構造改変研究

本田孝志¹, 川西邦夫², 全 炳俊³, 久野 敦⁴

¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

² 筑波大学医学医療系

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

⁴ 産業技術総合研究所細胞分子工学研究部門

第 3 の生命鎖といわれる糖鎖は生合成時に酵素が必要不可欠となっている。糖鎖末端に位置するシアル酸分子種のうち、N-glycolylneuraminic acid (Neu5Gc) は Neu5Ac を基質として、特異的な酵素である cytidine-5'-monophosphate(CMP)-Neu5Ac hydroxylase(CMAH)により合成される。ヒト CMAH は Neu5Gc を合成することができない一方で、Neu5Ac と Neu5Gc の構造の違いは一水酸基 (-OH) のみであり、糖鎖の組成に与える影響は大きい。Neu5Gc は非常に安定であり、Neu5Ac に変換する酵素は知られていないことから、赤外自由電子レーザー (IR-FEL) による分子解離現象によって Neu5Ac に変換することができるかを検証した。まずは試験的実験として、グリコサミノグリカンの一つであるヘパリンナトリウム塩を対象に IR-FEL 照射し分子解離実験を行った。硫酸基に対する振動励起波長 (8.2、9.6 μm) とグリコシド結合に対する振動励起波長 (10.6 μm) を照射したところ、図 1 に示すように照射前後 (図 1a,b) で色に変色し、また照射波長によっても色が異なる結果となった (図 1c-e)。

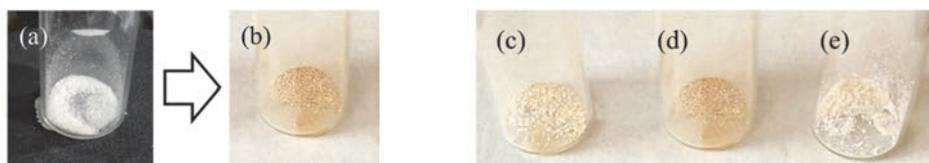


図 1 (a,b) IR-FEL 照射前後。(c)8.2 μm 、(d)9.6 μm 、(e)10.6 μm の IR-FEL の照射後試料。

図 2 に照射後試料を FT-IR で測定した赤外スペクトルを示す。最も顕著な変化を示したのは 9.6 μm 照射後に 10.6 μm を照射した試料であり、①600 cm^{-1} 前後の 2 ピークの強度が入れ替わる、②1150 cm^{-1} の強度が増大するといった変化が観測された。文献[1]の赤外スペクトルを参照すると、これらの振る舞いは脱硫酸を示唆しており、加えて照射時に硫黄臭のガスが発生していることも判明した。脱ガス成分の詳細を観測するため、IR-FEL 照射実験かつ KU-FEL 付設の FT-IR 実験が可能なガス用セルを製作した (図 3)。今年度試験を行い、利用可能であることを確認している。

また、IR-FEL 照射時の粉末試料の攪拌を効率よく自動化するため、シェイカーを組み合わせたシステムを構築し、導入済みである。

シアル酸 Neu5Ac、Neu5Gc に関しては、IR-FEL 照射実験を行い、照射後試料の赤外スペクトル測定を行ったところ、Amide I、II の振動モードに対応するスペクトルが顕著に変化していることが観測された。照射後の生成物に対しては、現在筑波大学において高速液体クロマトグラフィーによる解析を行っている。

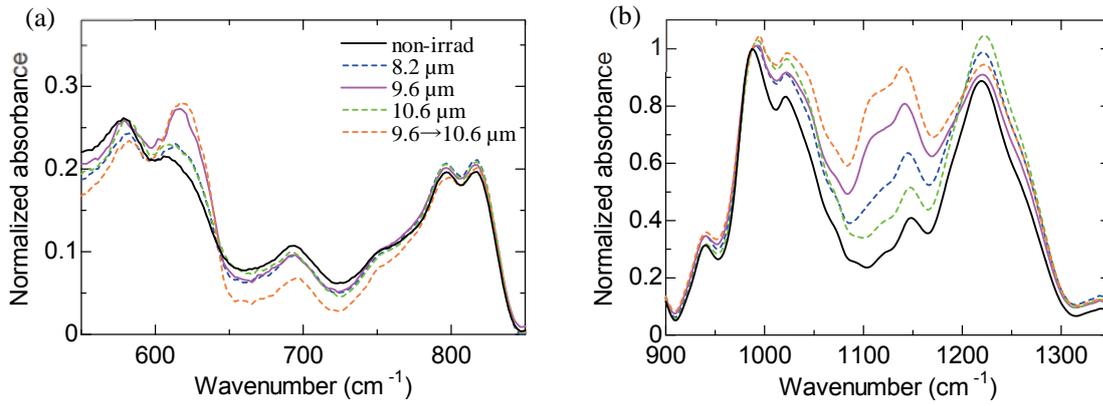


図2 未照射/照射後試料における(a)550-850 cm⁻¹領域と(b)900-1350 cm⁻¹領域の赤外スペクトル。



図3 製作したガス用セル。

参考文献

[1] Y. Ji et al., Carbohydr. Polym. 249, 116824 (2020).

[口頭発表リスト]

T. Honda, K. Kawanishi, H. Zen, T. Kawasaki, A. Kuno, "Research on enzyme-free structural alteration of glycan by infrared free electron laser", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2022年9月5-7日、online、Poster Presentation

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

岸本泰明^{1,2,3}, 松井隆太郎^{1,2}, 橋田昌樹^{4,5}, 升野振一郎⁴, 坂和洋一⁶,
深見一弘⁷, 桧垣慎太郎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 京都大学プラズマ科学ユニット

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

⁴ 京都大学化学研究所

⁵ 東海大学総合科学技術研究所

⁶ 大阪大学レーザー科学研究科

⁷ 京都大学大学院工学研究科

1. 研究背景

次世代のエネルギー源である核融合研究は、プラズマを媒質として、磁場方式と慣性方式が独自に発展し、前者は ITER、後者は NIF において共に燃焼プラズマを実現するレベルに到達した。特に、レーザーで生成した高エネルギー密度プラズマは、従来のプラズマとは質的に異なった多様で豊富な構造やダイナミクスを創出することから、これを利用した様々な学術・応用研究が展開している。しかし、このプラズマのエネルギーの圧力は 10 Gbar にもなり、保持（閉じ込め）時間は慣性時間程度と短いことから、応用研究も対象が限られる。これは、このプラズマを、慣性時間を超えて長時間、閉じ込める（保持する）ことができれば、応用研究の自由度も格段に広がることを意味する。

本研究は、この高エネルギー密度プラズマに“閉じ込め”の概念を導入する新しい試みである。方法として、サブ μm レベルのロッド集合体に高圧ガスを導入した系（構造的媒質）を考案するとともに、これに相対論領域の高強度レーザーを照射すると、生成されたプラズマに数 10 kT オーダの自己磁場が生成されるとともに、生成されたプラズマが慣性時間を上回って閉じ込められることがシミュレーションで見いだされた。これは、水素・ホウ素（PB）核融合反応 ($\text{P}+^{11}\text{B}\rightarrow 3^4\text{He}+8.68\text{MeV}$) を実現できるプラズマであり、核融合エネルギーの実現を目指す本研究所の方針に整合する。この着想が強い動機付けとなり、本拠点において実施した共同研究により、ロッド集合体を電子線リソグラフィとプラズマエッチングを組み合わせた技術により作製することに成功している。さらに、国内のレーザー施設[T6(京大:2019年)、SACLA・XFEL(理研:2019年)、J-KAREN(量研機構:2020年)]において、作製したロッド集合体へのレーザー照射実験を行い、ロッド集合体の特性を反映するデータを取得している。本年度は、閉じ込め状態にある高エネルギー密度プラズマをレーザーとの相互作用時の自己組織化過程まで取り入れて生成するとともに、それにより水素・ホウ素核融合を実現することを目的として、目的に沿ったロッド集合体の設計・作製を行い、これを使用したレーザー照射実験を実施し、生成する高エネルギー密度プラズマの特性を調べた。また、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粒子シミュレーションを実施し、プラズマの保持機能を詳細に解析した。

2. 研究内容と得られた成果

(1) 高強度磁場生成のための高機能シリコンロッド集合体の作製: これまで培った電子線リソグラフィとプラズマエッチング技術の進展を背景に、これまでの $1\mu\text{m}$ 径から 100nm オーダの微小サイズのロッド集合体の生成技術の開発を行うとともに、これまでの格子状の構造から、レーザーとの相互作用過程において高強度の磁場生成に有利な空間充填率に一定に保ったアモルファス状のランダムな構造を有するロッド集合体(図 1.(a)参照)を作製した。また、レーザー光を閉じ込めるメタマテリアルの概念を導入することにより、磁場生成の起源である電流を長時間維持する加速器様の機能を有する構造体(図 1.(b)参照)の作製に成功した。

(2) 構造的媒質とレーザーとの相互作用実験：

上記(1)で作製した構造的媒質を用いて京大化研の T⁶ レーザーシステムを用いたレーザー照射実験を実施した。具体的には、令和3年度に作製した鋭利なくさび型の構造物、および、サイズを正確に設計した円柱・角柱を利用することで、レーザーの集光径 (3-4 μm) および照射位置を正確に調整した。その後、質量が一定でロッド径が異なる3種類のターゲット (直径：1.0, 0.5, 0.25 μm) に対して、集光強度が 2×10^{19} W/cm² の高強度レーザーをロッドの上面方向から照射し、側面方向に電子スペクトルメータ (ESM) を設置して電子温度を計測した。その結果、ロッド径の違いにより異なる電子温度の計測に成功し、ロッド径を変化させることで電子温度 (電子のエネルギースペクトルにおける高エネルギー領域の温度) が制御可能であることを実証した。令和5年度は、京都大学化学研究所所有の ESM に加え、令和3年度に研究代表者のグループが作製した ESM (京大化研の ESM と同一の性能を有する点は確認済) を使用して、レーザー入射角に対して異なった2方向のエネルギー分布を計測するシステムを構築する (図2.(a)参照)。また、レーザーと構造的媒質の相互作用で形成されるプラズマの密度および磁場を計測するためのシャドウグラフシステムと干渉計測システムを開発するとともに、そのシステムを Pump and probe 方式でチャンバー内に導入することを検討する。

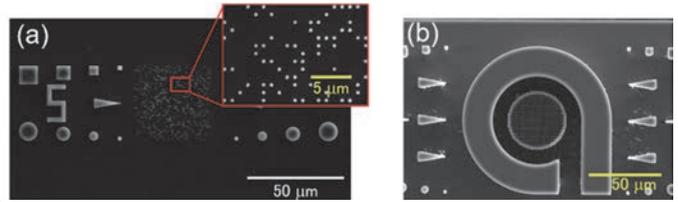


図1.(a)直径0.5mmのロッドがランダムに配置された集合体のSEM画像。空間充填率は0.05。(b)加速器様の機能を有する構造体のSEM画像。

(3) 3次元粒子シミュレーションの実施：集光強度が 10^{17-19} W/cm² 領域の高強度レーザーとロッド集合体との相互作用を模擬する3次元粒子シミュレーションを実施し、ロッド集合体の空間充填率 (~20%) を一定にしてロッド径を変化させた場合の、レーザー場の伝播・吸収過程と電子温度の詳細を調べた。レーザー場は、TM波としてロッド集合体内部を伝播する過程で、ロッド側面の表皮長程度の領域に存在する電子と相互作用する。これにより、レーザーエネルギーのほぼすべてがロッド側面で吸収され、高エネルギーのバルクプラズマが生成する。その結果、図2.(b)に示すように、ロッドイオンは上面(x方向)より側面(y方向)に大きく膨張する。このとき、レーザーと相互作用する電子の数はロッドの側面積に比例することから、側面積の合計が大きい (ロッド径が小さい) ほど、電子1つあたりに付与されるレーザーエネルギーは小さくなり、その結果電子温度 (高温成分) は小さくなる (図2.(c)参照)。すなわち、同一のレーザー照射条件において、質量密度を保ってロッド径を変化させることで、バルクプラズマの電子温度と、個々のロッドの側面方向の膨張速度 (音速) が制御可能であることを明らかにした。

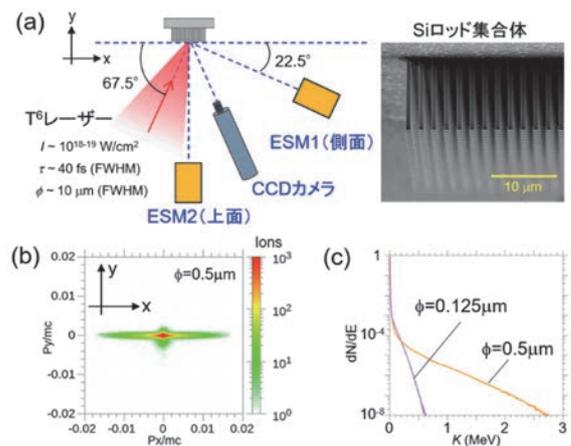


図2.(a)レーザー照射実験の配置図。側面と上面の2方向にESMを配置。(b)(c)ロッド集合体と高強度レーザーとの3次元シミュレーション結果。(b)はイオンの運動量の空間分布図、(c)は電子のエネルギースペクトル。

[口頭発表リスト]

1. 松井隆太郎, 桧垣慎太郎, 岸本泰明, 「相対論プラズマにおける磁化率の相違による H モード様電場の形成と閉じ込め」 (口頭), 第39回プラズマ・核融合学会年会, 2022年11月25日, 富山。
2. 岸本泰明, 松井隆太郎, 林直仁, 石原聖也, 升野振一郎, 井上峻介, 橋田昌樹, 時田茂樹, 阪部周二, 「高強度レーザーと構造的媒質と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 1. 背景理論と実験検証に向けた取り組み」 (口頭), レーザー学会学術講演会第43回年次大会, 2023年1月20日, 名古屋。

生体高分子のはたらきを調節する人工生体高分子の NMR 解析

伊藤愛純¹, 熊谷紀志¹, 阪本知樹², 神庭圭介², 万里², 山崎凌司³, 山岸賢司³,

永田佳代子⁴, 高折晃史⁴, 片平正人², 永田 崇², 坂本泰一¹

¹京都大学エネルギー理工学研究所, ²千葉工業大学先進工学部,

³日本大学工学部, ⁴京都大学大学院医学研究科

1. 背景

近年、人工核酸や人工ペプチドは医薬品として使用されており、それらを開発する技術の進歩は目覚ましい。このような人工の生体高分子を利用する技術は、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。これを、バイオ燃料となる植物の成長を制御したり、セルロースを糖化する細菌の増殖を制御したりすることに応用すれば、安全で有用な技術となる可能性がある。一方で、このような技術の基盤となる物理化学については明らかになっていないことが多く、その基盤を明らかにすることによって、大きな技術革新が期待される。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、生体高分子のはたらきを制御する人工 RNA や人工ペプチドを開発することを目的としている。

中村らのグループにより、ヒト抗体 IgG₁ の定常領域 Fc ドメイン (hFc1) に結合する RNA アプタマーが作製されている。そこで私たちは、NMR による相互作用解析を行い、アプタマーが hFc1 の二つのドメインのヒンジ部分に結合することを明らかにしている。さらに複合体の結晶構造を分解能 2.1 Å で決定することに成功している (図 1)。結晶構造からは、二価のカチオンである Ca²⁺ がアプタマーのリン酸骨格と相互作用して、アプタマーの特徴的な構造の安定化に寄与していることが明らかとなった。また、U6:A18:U9 の base triple を形成し、G7 の塩基がフリップアウトして、そこに C8、U9 と連続的に塩基がスタッキングする特徴的な立体構造を形成することが明らかとなった。また、アプタマーと hFc1 の相互作用界面において、様々な塩基とアミノ酸が相互作用していることが明らかとなった。一方、アプタマーのヌクレアーゼに対する安定化および製造コストの低下を目的として、RNA アプタマーに DNA を導入したキメラアプタマーが開発されている。このキメラアプタマーは、ヒト IgG₁ に対して RNA アプタマーと同等の結合活性を示すことが明らかになっているが、キメラアプタマーが RNA アプタマーと同様にヒト IgG₁ に結合しているかは明らかになっていない。本研究では、キメラアプタマーの結合メカニズムを明らかにすることを試みた。

また、HIV-1 の Virion infectivity factor (Vif) タンパク質を含む複合体 (Vif complex) は、宿主タンパク質である APOBEC3G (A3G) をポリユビキチン化することで、プロテアソームによる分解に誘導し、A3G による抗ウイルス作用を無効化することが知られている。そこで私たちは抗 HIV 活性を持つ人工 RNA を開発するために、進化分子工学的手法によって Vif complex に強く結合する RNA を取得した。そこで本研究では、人工 RNA による Vif complex の認識メカニズムを解明することを試みている。

2. 方法

RNA アプタマーおよびキメラアプタマーについては、ジーンデザイン社より購入した。ヒト IgG₁ については、メルク社より購入した。等温滴定型熱量測定 (ITC) には、マルバーン社の iTC200 を用いた。限外ろ過膜により、溶媒を 20 mM Tris-HCl 緩衝液 (pH 7.5), 145 mM NaCl, 5.4 mM KCl, 7.2 mM CaCl₂, 3.2 mM MgCl₂ に交換した。試料セルを

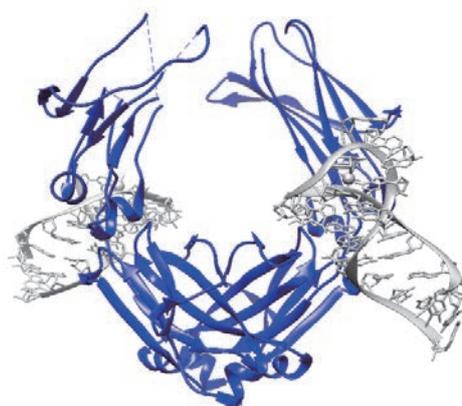


図1 ヒト IgG₁ の定常領域 Fc ドメインと RNA アプタマーの複合体の結晶構造

10 μM IgG₁ とし、滴定シリンジを 100 μM アプタマーとして 298 K で滴定実験をおこなった。

NMR 測定のためには、限外ろ過膜を用いて溶媒を 20 mM リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.5) に交換した。イミノプロトンシグナルを帰属した後、超高感度検出器を備えた核磁気共鳴装置を用い、298 K の条件で band-selective optimized-flip-angle short-transient (SOFAST) 法を用いて、イミノプロトンスペクトルを測定した。さらに NMR により、イミノプロトンと水のプロトンとの交換速度 (CLEANEX-PM 法) および塩基対の開閉速度 (¹H 緩和分散法) の測定を行い、in-house Python プログラムにより各種速度論パラメータを算出した。

Vif complex に結合する人工 RNA の調製については、T7 RNA ポリメラーゼによる *in vitro* 転写系を用いた。Vif complex およびその変異体の調製については、大腸菌を用いた大量発現系を用いた。

3. 結果および考察

ITC 解析の結果から、RNA アプタマーとキメラアプタマーの結合定数は変わらないが、相互作用における熱力学的パラメータが大きく異なることが明らかとなった (図 2)。RNA アプタマーと IgG₁ の相互作用ではエンタルピー変化およびエントロピー変化が小さいのに対し、キメラアプタマーではエンタルピー変化もエントロピー変化も大きかった。さらに、NMR 解析の結果からは、RNA アプタマーに比べてキメラアプタマーの方が、塩基対形成の揺らぎが大きいことが示唆された。従って、RNA アプタマーに比べて揺らぎが大きい DNA アプタマーの方が、IgG₁ と結合した際のエントロピーロスが大きくなることが示唆された。また、構造が柔らかいキメラアプタマーの方が、RNA アプタマーに比べて IgG₁ の表面にフィットしやすいため、キメラアプタマーの結合によるエンタルピー変化が大きくなったと考えられる。

相互作用解析のため、Vif 複合体の調製を試みたが、十分な量を得ることができなかった。今後、Vif 複合体の調製条件を検討し、大量に得ることができたら、相互作用解析を実施する計画である。さらに、Vif 複合体の変異体を調製し、アプタマーが結合する部位を特定する計画である。

4. 口頭発表リスト

- 1) 坂本泰一, 核酸医薬の NMR, 参加者 200 人, よこはま NMR 研究会第 69 回ワークショップ「RNA 構造と NMR」2022 年 7 月 28 日, オンライン
- 2) 熊谷紀志, 鈴木拓也, 関川湧斗, 神庭圭佑, 万里, 永田佳代子, 高折晃史, 片平正人, 永田崇, 坂本泰一, Vif 複合体に結合する RNA アプタマーの開発, 参加者 1000 人, 日本核酸医薬学会第 7 回年会, 2022 年 8 月 1 日, 東京, ポスター
- 3) Ryoji Yamagzaki, Azumi Ito, Tomoki Sakamoto, Masaki Komine, Takeshi Ishikawa, Masato Katahira, Takashi Nagata, Taiichi Sakamoto, Kenji Yamagihi, In silico approach for identification of the thermodynamic profiles of aptamer-IgG binding, 参加者 5000 人, 第 60 回日本生物物理学学会, 2022 年 9 月 28 日, 函館, ポスター

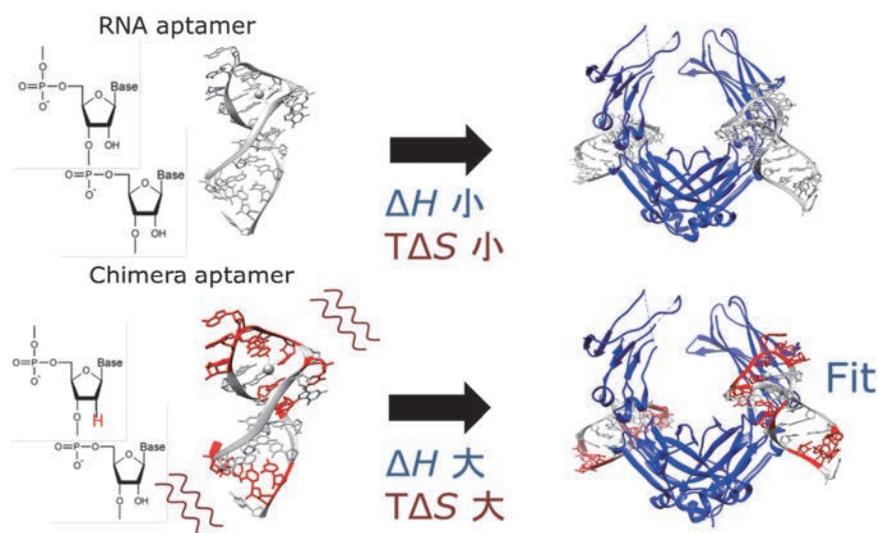


図 2 アプタマーとヒト IgG₁ の相互作用と熱力学的パラメータ
アプタマーの白い部分は RNA, 赤い部分は DNA

熔融塩を用いた水素同位体分離技術の研究

松島永佳¹, 名合虎之介¹, 法川勇太郎², 野平俊之²

¹北海道大学大学院工学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

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

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

2. 実験方法

本研究では LiCl-KCl 熔融塩系で実験を行った。実験前に、LiCl と KCl をそれぞれ 453 K で 72 時間以上乾燥させ、引き続き 723K で 24 時間真空乾燥させた。試薬の混合比率を LiCl:KCl = 58.5:41.5 mol%とし、673 K で溶解させた。電解は三電極方式で行い、作用極には白金黒を析出させた白金板を使った。熔融塩中に LiD を 1 mol%となるよう添加し、白金板に H₂ ガスを一定流量にて吹き付け、白金電極上で起こる同位体交換反応(D⁻ + H₂ → HD + H⁻)を調査した。また、水溶液の実験と比較するため、298 K にて重水 (100 % D₂O) の電解液を用いた。熔融塩の実験と同様に白金黒を担持した白金板を作用極とし、H₂ ガスを液中で吹き付けた。いずれの実験においても、セル出口から排出された水素ガスを四重極質量分析計(QMS)にて分析し、ガス中の組成比(H₂: HD : D₂)を調べた。

3. 結果および考察

Fig.1 には、QMS で測定した熔融塩で行った実験のガス濃度の時間変化を示す。縦軸は、水素ガス中の各成分気体の分圧に相当する。測定開始時点では浴内は Ar ガスで満たされていたため、水素ガス濃度は 6 時間後まで時間経過と共に増加した。排出された水素ガスには D が含まれており、今回の熔融塩では交換反応が起こることが確認できた。D は HD として多く発生し、初期の D 濃度は約 15 %であったが時間と共に低下した。これは D⁻の濃度依存性によるものと考えられる。熔融塩中の D⁻濃度が、実験中の交換反応の消費によって低下したことが原因と思われる。

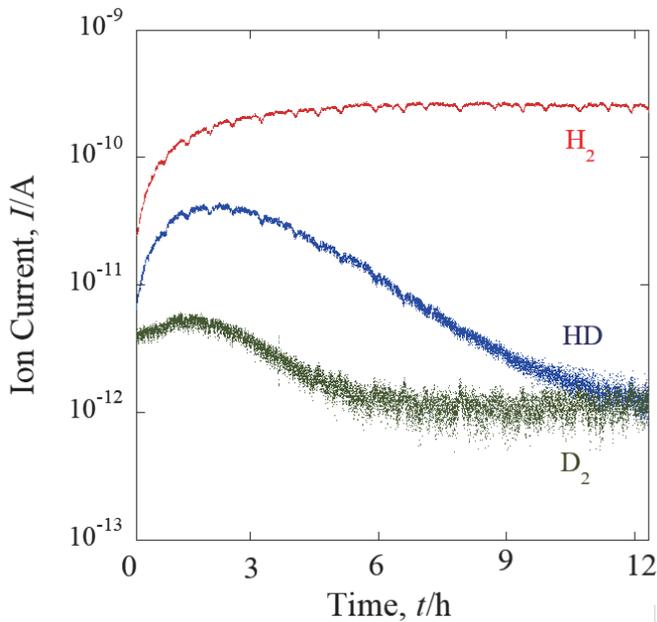


Figure 1 Time variation of ion currents in mass spectrometer for measuring hydrogen gases from the cell with the molten salt.

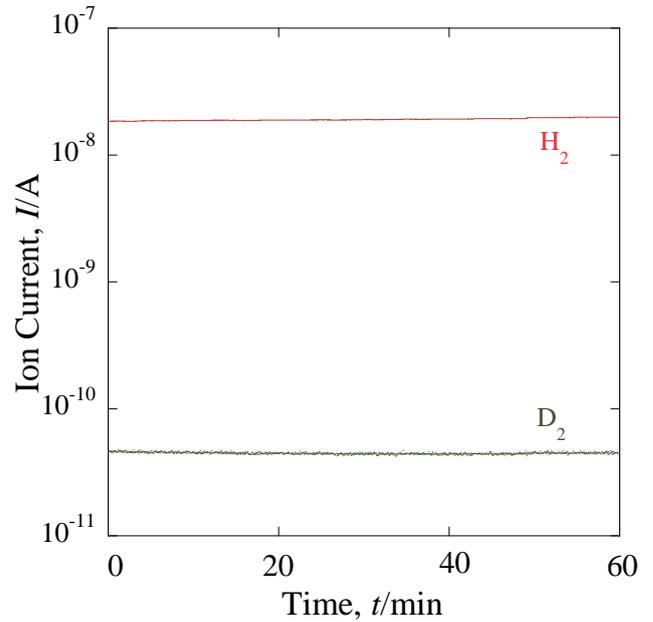


Figure 2 Time variation of ion currents in mass spectrometer for measuring hydrogen gases from the cell with heavy water.

次に重水で行った結果を Fig.2 に示す。Fig.1 と同様に排出ガスには D が含まれており、交換反応が起こったことが分かった。しかし D は HD ガスではなく D₂ ガスのみとして発生し、溶融塩の実験結果とは異なった。これは D 濃度が 1 mol% であった溶融塩系に比べ、白金基板の表面近傍に D⁺ が多く存在しているため、下記のように 2 段階反応が進行したと考えられる。



しかし、排出ガス中の D 濃度は 0.2 % 程度であり、溶融塩での結果の 1/100 であった。この要因として、水溶液では溶融塩と異なるセルを使用しており、バブリングを施した水素ガスと白金板との接触状態が異なることが考えられる。

今後は、水溶液と溶融塩の実験において、同じセルや電極を用いて同位体交換反応を調べる予定である。また、LiD が高濃度である溶融塩を利用し、濃度依存性も調査する。その後、種々の割合の LiH・LiD を LiCl-KCl 溶融塩に添加し、白金黒を析出させた白金板や金電極を作用極として定電位電解を行い、各電極での分離係数を測定する予定である。

4. 「口頭発表リスト」

1. “Study of Hydrogen Isotope Separation Technology by Molten Salt”, Toranosuke Nago, Yutaro Norikawa, Hisayoshi Matsushima, Toshiyuki Nohira, *The 13th International Symposium of Advanced Energy Science - Beyond the Decade of Zero Emission Energy* – (Poster Presentation), Uji, Japan, 5-6 September, 2022.

核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する 照射及び材料条件依存性

山本琢也¹, 藪内聖皓², Yuan Wu¹, Jack Haley³, 吉田健太⁴, Y G. Robert Odette¹, 橋富興宣²

¹University of California Santa Barbara, ²京都大学エネルギー理工学研究所

³University of Oxford, ⁴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、材料破壊靱性の著しい低下やスウェリングが引き起こされ、材料寿命を左右する一因となっている。材料中の He の挙動は、He 生成量・生成速度、照射損傷量、損傷速度、He 対損傷量比、照射温度などの照射環境条件や材料の微細組織に依存して複雑に変化し、その依存性は、未だ十分に解明されていない。設計条件はもとより、位置、時間によって大きく変化する実際の照射環境における材料中の He 挙動の予測には、系統的に変化させた条件下の He 挙動を実験的に把握し、それらの結果を包括的に記述できる予測モデルを開発することが必要不可欠である。そこで、DuET 装置を利用した Fe-He イオン同時照射実験により、広範な変位損傷及び He 注入条件下でのフェライト系構造材料中の組織変化を明らかにし、特に He/損傷量比と損傷速度へのスウェリング量依存性を明らかにすることが、本研究の目的である。

2. 実験方法

核融合炉構造材候補フェライト鋼 F82H の 2 種類のヒート材について、DuET 装置を用いた Fe イオン(6.4MeV)–He イオン(1MeV)同時照射実験を、500℃にて実施した。図 1 に示すように、フェライト系材料中に、各イオンにより、約 1.5 μm と 1.1 μm のそれぞれにピークを持つ変位損傷(dpa)分布と He 注入量分布が得られる。図には、それらの比(He/dpa)を緑点線で示しているが、約 600nm 深さ付近から 1100nm 付近まで、この比がほぼ一定になるように、He 分布が調節されている。この He/dpa が 15、30、45 appm/dpa の各ケースで、600nm での照射量が 80dpa、3700appmHe までの照射実験を行った。その照射後の試料から、FIB 加工により、深さ 0~2 μm 領域に渡るサンプルを切り出して、透過型電子顕微鏡観察を行い、その深さ方向に 100nm 間隔で区切った領域毎に、キャビティ組織のサイズと数密度を求め、そのキャビティの体積分率をスウェリング量とした。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。これまでに蓄積されたキャビティ組織と dpa 及び He 量の関係から、ボイドスウェリング予測式を導出した。

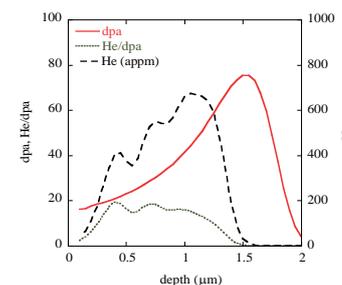


図 1 フェライト鋼中の変位損傷と He 量分布の例

3. 鉄イオン照射に伴う格子間原子注入の効果

鉄イオンの鉄鋼中での飛程は 2 μm 程度で、その位置に過剰な注入自己格子間原子(SIA)濃度を生ずる。ボイドスウェリングは、照射下での原子の弾き出し損傷によって基本的に同数生成する原子空孔(V)と SIA が、特に転位に吸収される際の吸収効率の違い(SIA > V)に起因して、その結果余剰となる V がキャビティ (ボイド) により多く吸収されることにより、不安定に成長し続ける結果であるが、その吸収効率の差 (バイアス) は高々 1% 程度で、鉄イオン注入による過剰 SIA は容易にそのバイアス効果を打ち消して、本来の照射量(dpa/He)におけるボイドスウェリング量の 1/5 程度に抑制されると報告されている。図 2 は二つの He/dpa 比グループ毎にスウェリング量 $f_v(\%)$ を dpa の関数として表しているが、スウェリング量が大きく異なる 2 つのグループに分かれている。その比は上記の報告例に同様に 5~7 : 1 程度となっている。このスウェリング量が高いグループのデ

一タは、注入 SIA の影響を受けるとされる領域外か、或いは、注入された SIA の拡散を妨げるような結晶粒界や大きな炭化物で隔てられた領域で観察されており、注入 SIA の影響を受けないことにより本来のスウェリング量が測定されたと考えられた。

4. スウェリング量の dpa-He 依存性

そこで、高スウェリンググループが本来のスウェリング挙動を反映していると仮定して、ポイドスウェリングの照射量依存性を導いた。図 3a の各 He/dpa 毎の f_v -dpa 関係に示されるように、 f_v の立ち上がる閾線量 dpa_i は He/dpa の増加に対して減少するが高 He/dpa 領域ではほぼ一定値に到達し、さらに、同様に dpa_i 以降のスウェリング速度 f_v も、He/dpa の増加に伴って減少していった位置に達する傾向がある。それらの関係は、図 3b-c にそれぞれ示されている。これらの関係を用いて、測定データを典型的な核融合炉条件の He/dpa=10appm/dpa に規格化したものが図 3d である。この傾向は、その場 He 注入法による中性子照射に比べると大きな閾線量 dpa_i を示しており、損傷速度が数桁高いことの効果であると考えられた。

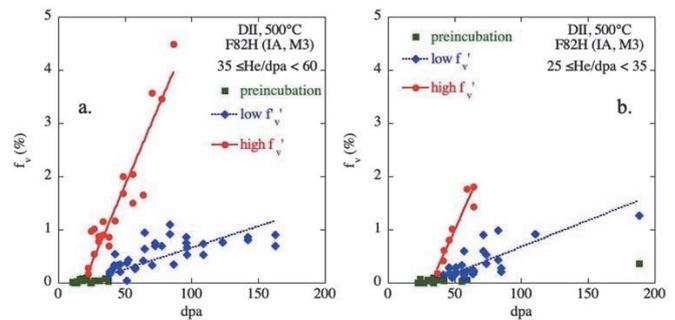


図 2 He/dpa 比(a)35-60 と(b)25-35appmHe/dpa について、スウェリング量 f_v (%) の dpa 依存性。

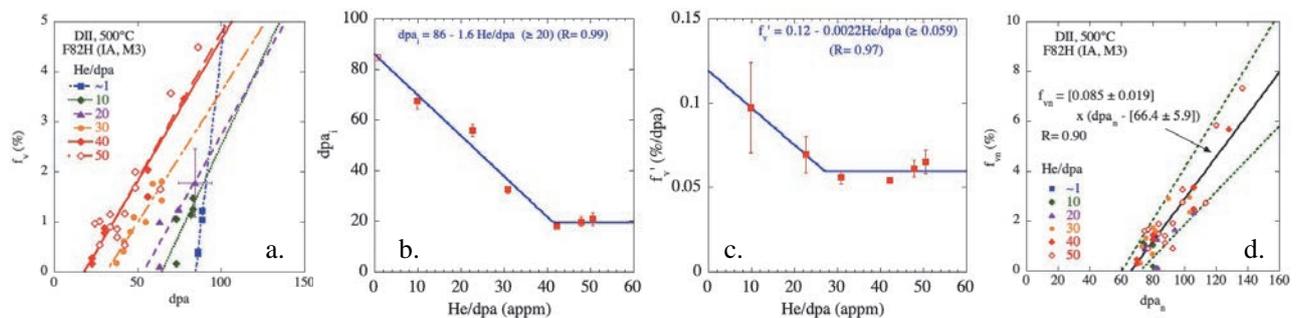


図 3 (a)He/dpa 毎の f_v (%) の dpa 依存性 (b) dpa_i の He/dpa 依存性 (c)スウェリング率 f_v /dpa の He/dpa 依存性 (d)b 及び c の関係に基づいて He/dpa=10appm/dpa に規格化した f_v の dpa 依存性

5. まとめ

これまでに蓄積された DuET 照射された低放射化フェライト鋼 F82H におけるキャビティ微細組織データベースの中で、イオン照射特有の注入格子間原子の影響を受けていないと考えられるデータを利用して、キャビティ発達の照射条件依存性構成式を導き、それを利用して核融合炉条件に対応するスウェリング挙動 f_v -dpa 曲線の評価した。

6. 論文発表

T. Yamamoto, Y. Wu, K. Yabuuchi, J. Haley, K. Yoshida, A. Kimura, G.R. Odette, " Cavity Evolution and Void Swelling in Dual Ion Irradiated Tempered Martensitic Steels," J. Nucl. Mater. (2023) in print, available online <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154201>

核融合炉における先進中性子増倍材の水素吸着脱離挙動の 実験的な検証

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

¹量子科学技術研究開発機構

²東北大学金属材料研究所

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

核融合炉では、増殖ブランケットにてトリチウムの中性子補足反応により燃料のトリチウムを生産する。より効率よく燃料を生産するため、ブランケット内において中性子の数を増やすための機能材料である中性子増倍材が不可欠である。その中性子増倍材の候補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同位体の吸着脱離挙動が極めて重要な課題である。また、トリチウムを含んだパージガスが中性子増倍材微小球の領域を通る際に、吸着しないのであれば、流路の簡略化でき、ブランケットの構造の簡略化にも繋がる。

本研究では、ベリリウムとベリライドに重水素 (D_2) や水素 (H_2) を流しながら、昇温することによって、重量変化や導入ガスの濃度変化を調べることによって、材料の吸蔵・吸着挙動を実験的に検証する。また、第一原理計算によって電子構造計算を行い、価電子構造に起因するベリリウムとベリライドの水素化物における電子構造評価や水素の位置やその固溶エネルギー等を比較する。QSTにて、熱拡散によって重水素(水素)を吸蔵・吸着させた試料を合成し、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 によってその試料の観察・分析を行うことにより、各々の試料における水素吸着脱離挙動を含む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. 第一原理計算による水素固溶シミュレーション

密度汎関数理論に基づく第一原理計算には VASP コードを用い、水素固溶エネルギーを計算した。結晶構造データは NIMS の Atom Work データベースに存在する $Be_{12}X$ ($X = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt, \text{ and } Au; I_4/mmm$) を対象とした。

図 1 の(a-c)に $Be_{12}X$ の水素固溶サイト 3 種類を示す。6 原子に囲まれている格子間位置を i1 サイトとし、4 原子に囲まれている位置を i2,i3 サイトとした。水素固溶エネルギーは以下の式より計算された。

$$E_H = E(Be_nX_mH) - E(Be_nX_m) - 1/2E(H_2) \quad (1)$$

図 1d に水素固溶エネルギーを周期で整理したものを示す。水素固溶エネルギーはすべて正の値であり、吸熱反応であることが示唆された。水素固溶エネルギーは第五周期と第六周期で最小となり、それ以降では増大する傾向が確認された。また、図 1e に占有 p バンド中心と水素固溶エネルギーとの関係を示す。占有 p バンド中心が < -3.5 eV の範囲ではエネルギーがほぼ線形関係を持ち、 > -3.5 eV ではほぼ一定となることが明らかになった。これは水素の結合軌道への電子の充填の度合いに相関を持つことが原因であると考えられる。

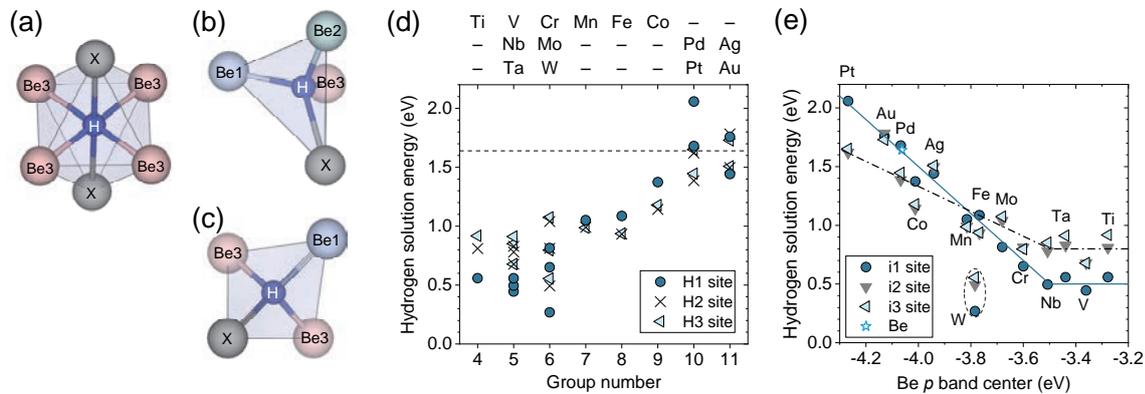


図1 検討した Be₁₂X の水素固溶サイト(a-c)、 (d) 水素固溶エネルギーと元素の関係、 (e) 水素の固溶エネルギーと占有 p バンド中心の関係

3. 実験結果

量子科学技術研究開発機構六ヶ所研究所にてプラズマ焼結で製造された Be₁₂V 試料を用い、水素の吸蔵を行った。重水素ガスで満たした電気炉に試料を設置し、700°Cで24時間保持し、資料への水素の吸蔵を実施した。水素の吸蔵試験後、試料は導電性の樹脂に埋め込み、エネルギー理工学研究所に季節の電子プローブマイクロアナライザーEPMA (JXA-8500F) に搭載された軟 X 線発光分光装置 (JS200N) によって試料の観察・分析を行った。

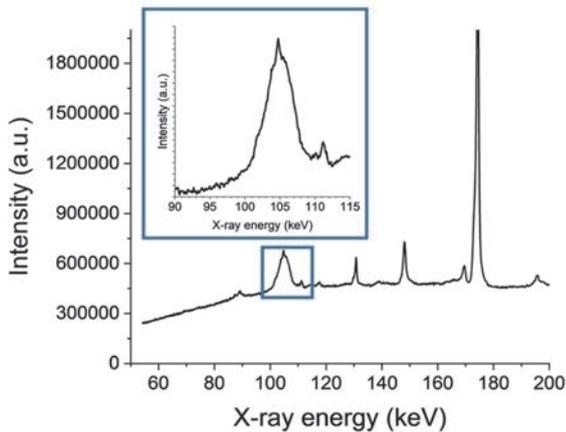


図2 水素吸蔵した Be₁₂V 試料の軟 X 線スペクトル

図2に試料から得られた軟 X 線スペクトルを示す。100~110 eV 付近に Be-K 線の発光ピークが検出された。このピーク形状は Be の水素化物の価電子構造を反映していると考えられる。今後の研究では、第一原理計算の計算結果 (部分状態密度) との比較により、固溶水素の化学状態分析を行い、水素の固溶形態について明らかにする予定である。

[論文発表リスト]

・ Keisuke Mukai, Ryuta Kasada, Jae-Hwan Kim, Masaru Nakamichi Electronic descriptors for vacancy formation and hydrogen solution in Be-rich intermetallics *Acta Materialia* 241 (2022) 118428. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118428

[プレス発表]

・ 軽元素材料の特性を予測する電子的記述子を発見—情報駆動型の材料開発に道筋—

[口頭発表リスト]

- ・ Jae-Hwan Kim, Taehyun Hwang, Yutaka Sugimoto, Keisuke Mukai, Kiyohiro Yabuuchi, Satoshi Konishi, Ryuta Kasada, Masaru Nakamichi, Experimental verification of hydrogen adsorption and desorption behavior of advanced neutron multipliers, 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022/9/6
- ・ 向井 啓祐、笠田 竜太、金 宰煥、中道 勝、「Be 金属間化合物の電子構造解析と化学特性を予測する電子的記述子の探索」日本金属学会 2022 年秋期 (第 171 回) 講演大会 招待講演

赤外自由電子パルスレーザー堆積法を用いた 機能性有機薄膜の創成

中嶋宇史¹, 佐久間杏児¹, 藤岡 隼², 全 炳俊³

¹東京理科大学理学部第一部応用物理学科

²東京理科大学理学研究科化学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

本研究の目的は、赤外自由電子レーザーを光源とした新たなパルスレーザー堆積法を確立することで、有機薄膜の構造を制御する技術を創出することにある。パルスレーザー堆積法に代表される物理蒸着法は高品質な薄膜を得られることが知られているが、有機薄膜においては熱エネルギーによる分解が顕著であり、目的とする薄膜構造を得ることが困難である。赤外自由電子レーザーは波長可変性を有するとともに短パルスでの出力が可能という点で、有機材料の分解を抑制できる可能性を有している。また、格子振動の吸収に対応する光を照射して、特定の格子振動を選択的に誘起することができれば、従来の熱過程とは異なる成膜を実現できる可能性がある。このような背景のもと、代表的な有機圧電材料であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)の薄膜成膜を KU-FEL を光源として行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

実験は窒素ガスならびにターボ分子ポンプによって真空度を任意に調節可能な真空チャンバー内に、FEL 光を導入し、ターゲット試料となる PVDF フィルムに照射を行い、アブレーションによって飛散した分子をシリコン基板上に堆積させた。図 1 はチャンバーの構造ならびにアブレーションによるターゲットの構造変化を示したものである。チャンバー手前に設置されたレンズの位置と真空度によってアブレーション条件を制御するとともに、ターゲットへの照射角とターゲットへの照射時間を変化させながら、最適な堆積条件を探索した。なお、照射時間の制御に関しては、2 軸の電動スライダを用いて、チャンバー位置を定速で変化させ、ターゲットの特定部位にレーザー光が集中しないためのシーケンスを設定した。図 1(c)に示すようなレーザーの照射痕を解析することでアブレーションの有無とターゲットに対するダメージの影響を確認した。

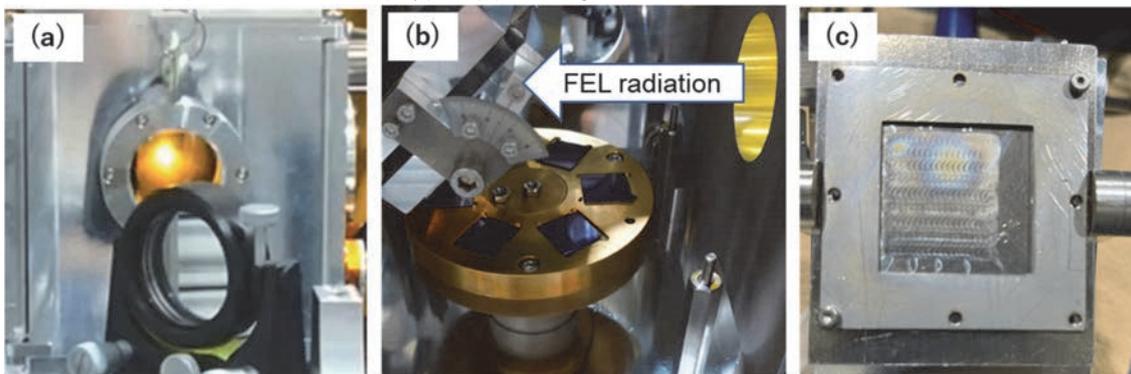


図 1 アブレーションの様子(a)、チャンバーの内部構造(b)、PVDF ターゲットへの照射痕(c)

3. 結果および考察

図 2 はマクロパルスエネルギー15 mJ で PVDF に赤外吸収のある波長 10.7 μm にて 890 秒間照射を行った際に形成された堆積膜の表面形状像ならびに膜厚をまとめたものである。なお、図 2(a)(b)はチャンバーの真空度が 10 Pa、図 2(c)(d)は 100Pa における堆積膜の表面 AFM 像および、特徴的な結晶粒が

みられる箇所を含む段差プロファイルを示している。この結果から、堆積膜は連続膜ではなく、PVDFの結晶粒が孤立もしくは凝集した海島構造を呈していることが明らかになった。図 2(e)は結晶粒の最大高さをチャンバ真空度に対してプロットしたものである。このことから、真空度が 10 Pa を超えたところから、堆積レートが増加し、粒サイズが大きくなっていることが見て取れる。しかしながら、図 2(c)に示されるように、大きな結晶粒の周囲に存在する微結晶のサイズはほぼ均一であることから、この微結晶の集合体が 2 次粒子を形成し、膜内を埋め尽くすような成長をしていることが考えられる。直鎖状の高分子である PVDF は結晶の表面エネルギーを低下させるために、折りたたみ鎖形状であるラメラ結晶となることが知られている。今回観測された微結晶のサイズは面内方向に数十 nm であり、厚みにして 15~20 nm 程度であることから、PVDF おいて観察されているラメラ結晶のサイズと矛盾のない結果となっている。分子鎖形態については更なる評価が必要ではあるが、パルスレーザー堆積法において、有機高分子である PVDF を微結晶単位で堆積可能かつ、その堆積レートを真空度によって制御できることを実証することができたといえる。

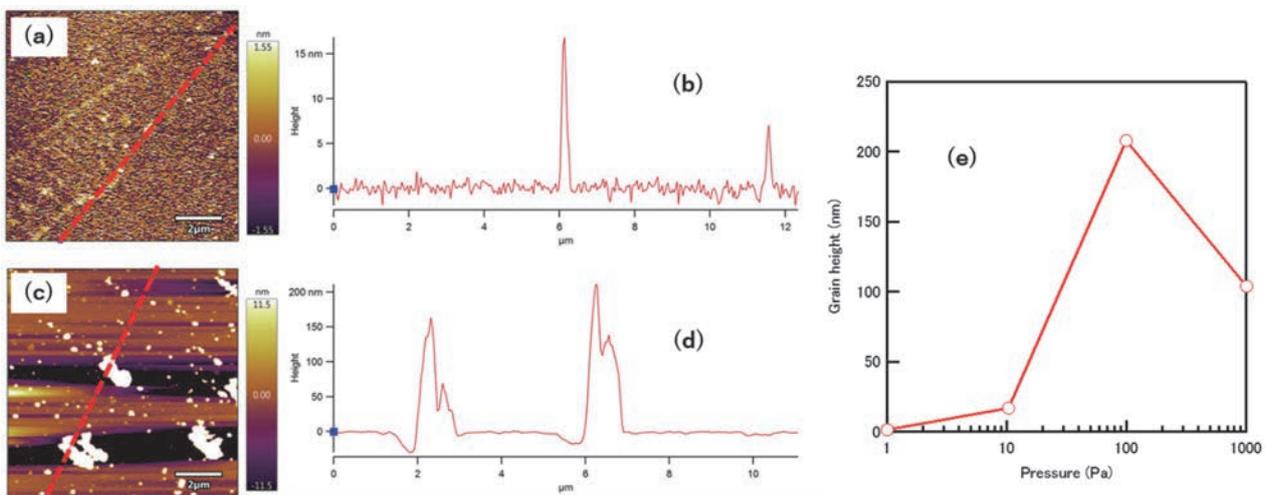


図 2 真空度 10 Pa にて成膜した PVDF 薄膜の表面形状(a)とラインプロファイル(b)、真空度 100 Pa にて成膜した表面形状(c)とラインプロファイル(d)、最大膜厚の成膜真空度依存性 (e)

続いて、成膜された PVDF 膜の XRD 回折測定の結果を図 3 に示す。明瞭な回折ピークがみられ、波長 10.7 μm にて真空度 100 Pa で成膜した PVDF 膜は、分子鎖のコンフォメーションが TGTG をとり、これが反平行パッキングした α 型結晶が主相となっていることが明らかになった。 α 型結晶は PVDF において圧電性を有さない結晶ではあるが、最大の誘電率を示すことが知られている。応用の観点ではこのような結晶構造を選択的に形成することが望ましく、パルスレーザー堆積法の諸条件および基板を変えることで、このような構造制御を任意に実現していくことが今後の課題であるといえる。

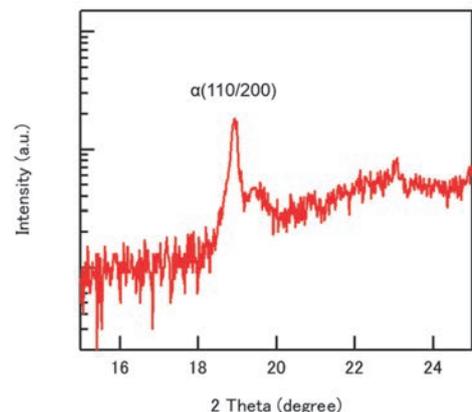


図 3 PVDF 膜の結晶構造評価

4. 成果発表

[口頭発表リスト]

(1) T. Nakajima, A. Sakuma, J. Fujioka, H. Zen, "Fabrication of functional organic thin films using infrared free electron pulsed laser deposition method", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy Network-. Sep 6 (2022), online.

全固体 Li イオン電池における電極/電解質界面の現象解析、 および界面設計に関する研究

高橋伊久磨^{1,2}, 梶 瑛裕¹, 渡邊飛翔¹, 米山麗凜子², 佐々木一哉³, 向井啓祐⁴

¹千葉工業大学大学院工学研究科

²千葉工業大学工学部

³弘前大学大学院理工学研究科

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

再生可能エネルギーである太陽光発電の有効活用においては、高容量、高寿命、高い安全性、低コスト、および電力平準化に向けた高速充放電可能な蓄電デバイスが求められる。これらの要件を満たす蓄電デバイスの候補に、全固体電池が挙げられる。酸化物電解質を用いた全固体電池は、化学的に安定なことから高寿命、高い安全性を示し、かつ大気中で取り扱うことができるため製造工程のコスト低減が期待できる。また、理論上高速充放電が可能である。しかし、容量については従来 Li イオン電池と比較しても同等、もしくは低く高容量化が課題である。そこで本研究では、一般的な正極材料の 2 倍以上の容量を示すリチウム過剰層状酸化物 (Li-rich) 正極を用いた酸化物電解質型の全固体 Li イオン電池を開発する。

Li-rich 正極は、電解液を用いた系では初回充放電時に活物質表面で酸素脱離し、続く充放電サイクル中にその酸素脱離を発端として層状構造から岩塩型構造への結晶構造変化に伴う容量・電圧低下が課題である¹⁾。他方、酸化物電解質は、一般的な正極材料である Li 酸化物正極との界面において、焼結プロセスや充放電サイクルによって Li イオン移動の高抵抗相生成による容量低下が課題である²⁾。そこで本研究では、Li-rich 正極と酸化物電解質を組み合わせ、酸化物電解質の被覆による Li-rich 正極表面からの酸素脱離抑制と高抵抗相生成の抑制を両立させた界面設計を目指す。ここでは、Li-rich/酸化物電解質の焼結時に高抵抗相の生成されにくい電解質を探るため、様々な結晶構造を持つ酸化物電解質の作製方法について検討した内容を報告する。

2. 実験

酸化物電解質に関して、これまでにガーネット型の $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) について作製法を確立し、報告している³⁾。この LLZO と同様の作製方法であるゾルゲル法を用いて、ペロブスカイト型の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (LLTO) と NASICON 型の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) について検討した。有機錯化材としてクエン酸を用い、出発原料は硝酸リチウム、チタンテトライソプロポキシド、硝酸アルミニウム九水和物、リン酸二水素アンモニウムを用いた。なお、焼成による Li 損失を補うために Li 源試薬を 10 wt% の過剰量に仕込み、その他の金属塩試薬は化学量論比通りとした。作製した粉末について、X線回折装置 (XRD) により結晶構造の確認を行なった。また、粉末をペレット成型し、電気化学インピーダンス (EIS) 測定によりイオン移動の抵抗値を求めた。EIS 測定条件は、振幅電圧を 100 mV、測定周波数を 1 MHz ~ 100 mHz とした。

3. 実験結果と考察

図 1 に作製した LLTO、LATP の XRD パターンを示す。LLTO に関しては、Li 源を過剰に仕込んでいにもかかわらず、Li 欠損相の $\text{Li}_{0.125}\text{La}_{0.625}\text{TiO}_3$ のピークが観測され単一相の作製はできなかった。一方、LATP に関しては、不純物相はなく単一相の NASICON 型のパターンが得られた。LLTO、LATP 両者ともに同量の Li 源試薬を過剰量で仕込んだが、LLTO のみひし形マークで示したピークに対応する Li 欠損相の $\text{Li}_{0.125}\text{La}_{0.625}\text{TiO}_3$ が現れた。これは LLTO の焼成温度は 1000 °C に対し、LATP の焼成温度は 950 °C であったことから LLTO の Li 損失量が大きく Li 欠損相が現れたと考えており、LATP の単一相作製に向けては Li 源試薬量の増加が必要と推測する。

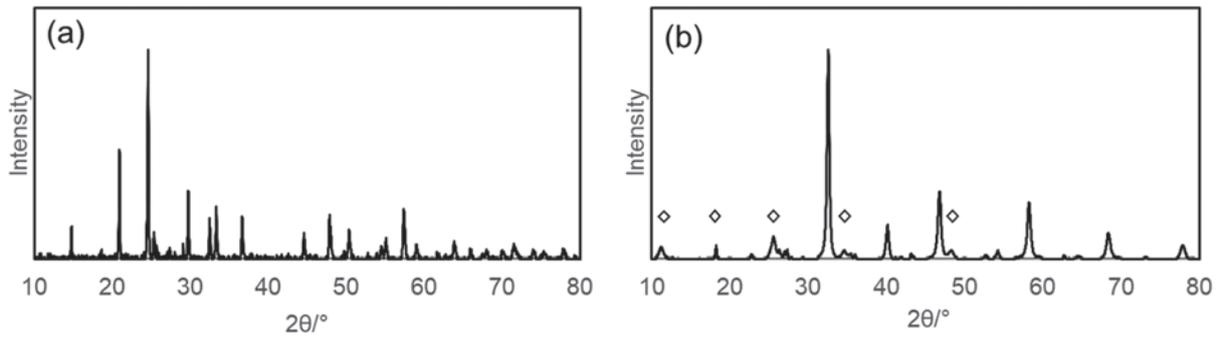


図 1 (a) LLTO、(b) LATP における XRD パターン

次に、図 2 に LLZO と今回作製した LLTO と LATP の EIS 測定で得られたナイキストプロットを示す。それぞれのサンプルの半円から求めたおよその抵抗値は、 $1.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 、 $2.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 、および $2.4 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ であった。この半円に対応する抵抗成分は、バルク内の Li 拡散抵抗と粒界抵抗の混合抵抗を示すことが報告されている⁴⁾。LLTO は不純物相があるために比較できないが、LLZO、LATP においては、これまでに報告されているイオン伝導率と同等の値を示しており、今後 Li-rich 正極との界面を検討するに値する酸化物電解質ができたと考えている。

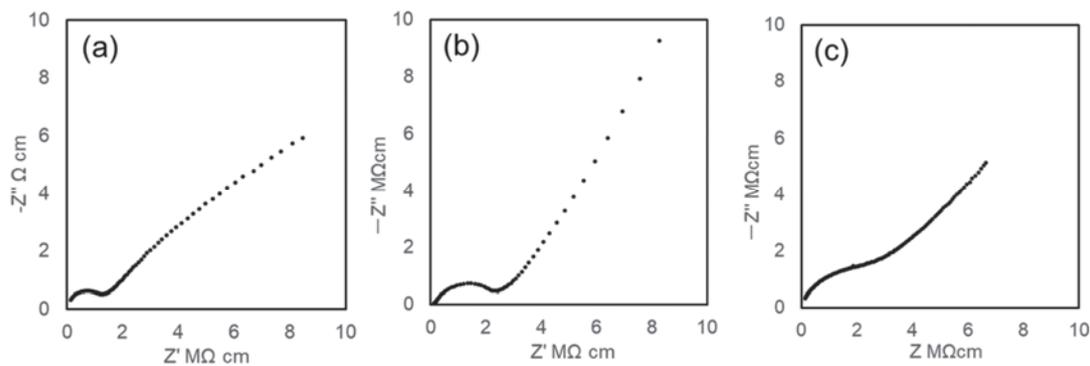


図 2 EIS 測定で得られた (a) LLZO、(b) LLTO、(c) LATP のナイキストプロット

4. まとめ

Li-rich 正極/酸化物電解質の界面形成に向けて、LLZO、LLTO、および LATP の酸化物電解質作製法の検討と EIS 測定による Li イオン移動抵抗を求めた。ゾルゲル法により、LLZO、LATP は目的とする単相が得られたが、LATP では Li 欠損相が現れ、仕込み Li 量を増加させる必要があることがわかった。また、単相の得られた LLZO、LATP の Li イオン移動抵抗値はこれまでの報告例と同等であった。今後は LLTO の作製条件、および Li-rich 正極/LLZO、LATP 界面形成法について検討する。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

- ・ I. Takahashi, E. Kaji, T. Watanabe, R. Yoneyama, K. Sasaki, K. Mukai, “Analysis and Design of Electrode/Electrolyte for All-Solid- State Li ion Battery”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Institute of Advanced Energy Kyoto University, Sept. 6, 2022. Poster

6. References

- 1) Ikuma Takahashi et al, ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 8118–8124
- 2) Younggyu Kim et al, Chem. Mater. 2020, 32, 1928-1943
- 3) 高橋伊久磨ら、2021 年度京都大学エネルギー理工学研究所 ZE 研究拠点 成果報告書 p.86-87
- 4) P. Bron et al., J. Power Sources, 2016, 329, 530-535

好冷菌型ハイブリッド酵素による 結晶性セルロース低温分解システムの開発

堀内正隆¹, 片平正人², 永田 崇²

¹北海道医療大学薬学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景と目的

現代社会における化石燃料の使用は、地球の温暖化を引き起こす要因とされている。また、その供給元の地政学的な不安定性から、社会情勢の変化に伴って生活や産業活動が大きな影響を受けてしまう。そのため、バイオマス由来の代替燃料の国内における生産性の向上が、喫緊の課題となっている。ただし南北に長い日本では、それぞれの地域の地形や平均気温に合わせたバイオマス利用戦略をとる必要がある。とりわけ北海道のように低温期間の長い地域では、既存の高温型バイオマス技術を使って代替燃料を製造しようとした場合、加温が必要なために高コストとなってしまう。そこで本研究では、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、植物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まで高効率に分解する“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している。

具体的には、好冷菌 *Sclerotinia borealis* の3種類の酵素、β-グルコシダーゼ (*sbBGL*)、セロビオヒドラーゼ (*sbCBH2*) および溶解性多糖モノオキシゲナーゼ (*sbLPMO*) をハイブリッド酵素の酵素ユニットとして用いる。これまでに、*sbBGL* および *sbCBH2* について、*S. borealis* から cDNA をクローニングし、大腸菌あるいは昆虫細胞を用いてこれらの組換え酵素を作製することに成功した。今年度は、残る *sbLPMO* についてクローニングおよび発現実験を行ったので、以下にその結果および考察を述べる。

2. 結果および考察

2-1 *sbLPMO* 遺伝子の探索

まず、ロシア型の *S. borealis* F-4128 株のゲノム配列 (GenBank id: AYSA01000000.1) に対して、立体構造既知の *Thermoascus aurantiacus* 由来 LPMO の PDB 配列 (2YET.pdb) と相同性の高い遺伝子を、Domain Enhanced Lookup Time Accelerated BLAST (Delta-Blast) を用いて探索した。その結果、GenBank id ESZ91699、ESZ91697 および ESZ98571 (以下、それぞれ *sbLPMO99*、*sbLPMO97* および *sbLPMO71* と記す) の3種類の LPMO 様配列を同定した。図1に、*sbLPMO97*、遺伝子探索の鋳型として用いた 2YET.pdb およびこれら二者と相同性の高い *Talaromyces verruculosus* LPMO (7A8V.pdb) のアミノ酸配列を示す。*sbLPMO97* には、分泌シグナルが存在し、LPMO の特徴である活性部位で銅を配位する残基 (histidine brace; #の残基) がすべて保存されていることが明らかとなった。

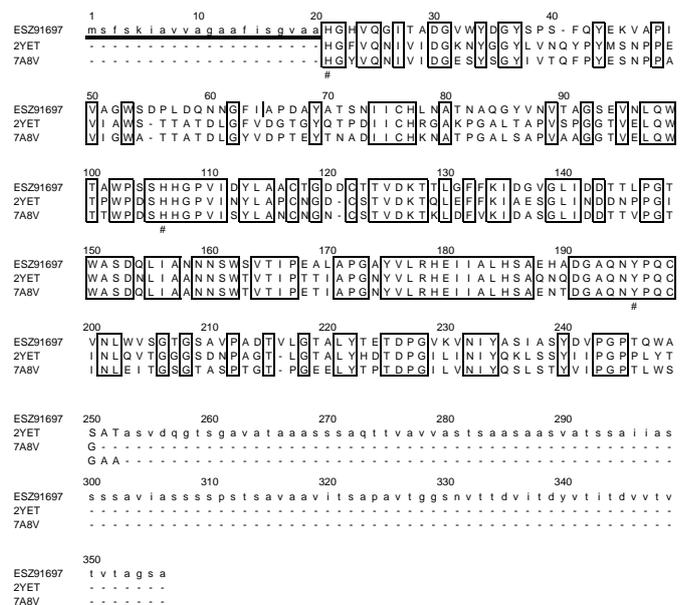


図1 ESZ91697 (*sbLPMO97*) と既知の LPMO の配列比較
囲み部分: 相同性の高い残基、#: Histididine brace を構成する主要なアミノ酸残基、二重下線: 分泌シグナル

2-2 sbLPMO 遺伝子の発現の確認

ゲノム配列中に見出された 3 種類の LPMO が実際に発現しているかどうか確認するために、北海道型 *S. borealis* OR-2 株の total RNA を鋳型として RT-PCR を行った。その際、各遺伝子のアミノ酸のコード領域全長と、酵素ドメイン領域 (末尾に S と表記) のそれぞれについて増幅を試みた。その結果、sbLPMO99、sbLPMO97 および sbLPMO71 のいずれについても、全長および酵素ドメイン領域の増幅が見られたことから、3 種類の sbLPMO 遺伝子が発現していることが明らかとなった (図 2)。sbLPMO97 については、オルタナティブフォームの 2 本のバンドが生じた。これらの各遺伝子の PCR 断片をクローニングし、塩基配列を決定したところ、ロシア型ゲノム配列から予想されるアミノ酸配列とは数残基の違いが認められた。しかし、複数のクローンにおいて同じ変化が認められたことから、ロシア型と北海道型の株の違いによるものと判断した。以降の発現実験には、北海道型の遺伝子を用いることにした。

2-3 組換え sbLPMO タンパク質の生産

sbLPMO タンパク質のキャラクタリゼーションを行うため、RT-PCR によって増幅された cDNA を、*Escherichia coli*、*Brevibacillus choshinensis* および *Pichia pastoris* に導入して組換えタンパク質の発現を試みた。各酵素遺伝子のカルボキシ末端には、Ni キレートアフィニティー精製のヘキサヒスチジンタグ (His-tag) を付加した。*E. coli* を宿主とした場合、組換えタンパク質は菌体内で不溶化しており、低温培養による可溶化やリフォールディングにも成功しなかったため、使用を中止した。宿主に *B. choshinensis* を用いたところ、sbLPMO97 と 99 の酵素ドメインである sbLPMO97S および 99S の培地中へ分泌発現に成功した (図 3)。これらの組換えタンパク質は、Ni キレートビーズにより培地中から直接アフィニティー精製することができた。また、*P. pastoris* を宿主とした場合、*S. borealis* に由来する天然のシグナルペプチドを付加したときだけ、sbLPMO97 および sbLPMO99 の分泌生産を確認することができた。このとき sbLPMO99 は、主に N 型糖鎖による修飾を受けていた。

2-4 組換え sbLPMO タンパク質の酵素活性の確認

B. choshinensis で生産した酵素ドメイン sbLPMO97S について、pH 4~9 における酵素活性を調べた。発色基質には 2,6-dimethoxyphenol (2,6-DMP) を使い、LPMO の酸化活性を簡易的に測定した (図 4)。その結果、sbLPMO97S は pH 6~9 において 2,6-DMP を酸化することが明らかとなった。今後は、他の sbLPMO も含め、詳細なキャラクタリゼーションを進めていく予定である。

3. 口頭発表リスト

M. Horiuchi, S. Kuninaga, I. Saito, M. Katahira, T. Nagata “Development of the crystalline cellulose degradation system consisting of the psychrophilic fungus-type hybrid enzymes.” The 12th International Symposium of Advanced Energy Science, Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, September 6th, 2022, オンライン開催 (ポスター)

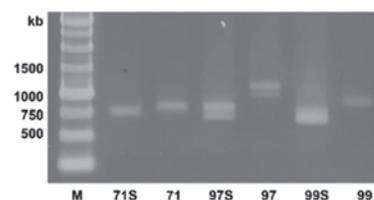


図 2 sbLPMO の RT-PCR による発現の確認

M: 分子量マーカー
71: sbLPMO71 cDNA
97: sbLPMO97 cDNA
99: sbLPMO99 cDNA
末尾の S は酵素ドメイン領域

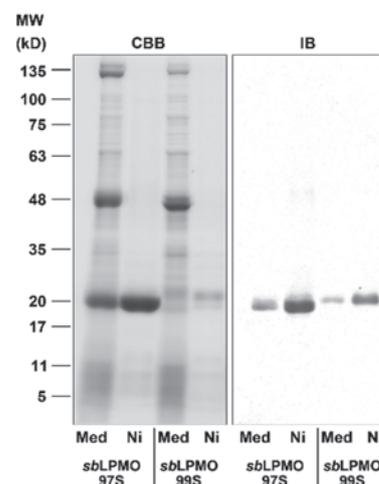


図 3 *Brevibacillus* を用いた sbLPMO の分泌生産

Med: 培地、Ni: Ni ビーズによる精製物、CBB; クマシーブルー染色、IB: 抗 His-tag 抗体によるイムノブロット

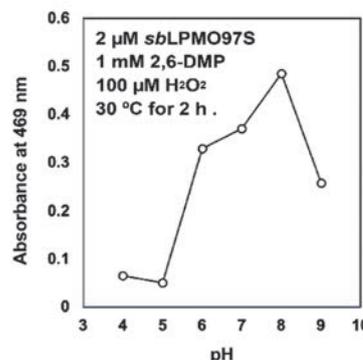


図 4 sbLPMO97S の酵素活性の pH 依存性

赤外自由電子レーザーを用いた 高分子材料加工メカニズム解明

藤岡 隼¹, 中嶋宇史², 築山光一¹, 全 炳俊³

¹東京理科大学大学院理学研究科 (化学専攻)

²東京理科大学理学部第一部応用物理科

³京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

近年, 様々な分野で金属材料に替わり, 軽量化等, 様々なメリットのある樹脂材料の導入が進み, その加工 (アブレーション) にはレーザーが多用される. 軽量化により例えば自動車の燃費は大きく向上することが予測され, 適切な加工法開発は軽量・機能的な材料の普及を促進する為, エネルギーの有効活用へ繋がると思われる. 樹脂材料は 5~20 μm の中赤外領域に構造に起因する複数の分子振動モードが存在し, 光吸収を起こす. しかし, 既存のレーザー加工機に実装される光源の発振領域は紫外・可視領域が殆どで, 中赤外領域に発振する光源は稀である. この為, 光吸収を伴う加工が多くの特長をもつことは既知であるが, 赤外領域におけるレーザー加工技術は未確立である. 樹脂の光吸収は赤外領域に多数存在するが, 炭酸ガスレーザー (10.6 μm) を除いて赤外領域に発振する光源を実装する既製品は皆無であり, 炭酸ガスレーザーを含め発振波長が樹脂の光吸収に合致するケースは極めて少ない. また, 光吸収の波長は樹脂によって異なり, 複数のピークとして出現する為, 全ての波長に対応するレーザーを開発することは現実的ではない. これらの原因の為, 赤外レーザーを用いた切削加工に関する知見は殆ど報告されていない (Sandeep Revi et al, *Procedia Manufacturing* 34 (2019) 316-327) のが現状である. また, 加工時の反応機構も未だ不明な点が多く, この解明はレーザー加工のパラメータ決定に大きな貢献をもたらすと考えられる. 過去 2 年間の共同利用・共同研究において様々な種類の樹脂基板に分子の振動準位に対応する赤外レーザーを照射し, 波長と加工深さの相関やアブレーション時発生気体の同定を進めてきた. また, 前年度はアブレーション時発生気体の同定法構築に成功した. これらの結果を踏まえて, 本年度はアブレーション時の気体発生条件を詳細に追跡し, アブレーション時における化学反応を解明することとした.

【方法】

1, エチレン骨格のハロゲン置換高分子化合物として, ①PE (Poly ethylene), ②PVDF (Poly Vinylidene Fluoride), ③PCTFE (Poly Chloro Tri Fluoro Ethylene), ④PFA (Perfluoroalkoxy alkane) を被照射サンプルとして選定した. これらの樹脂サンプルは予め FT-IR スペクトルを測定し, 吸収ピーク波数を算出した.

2, サンプルをガスセルに封入し, ターボ分子ポンプで 2.0×10^{-2} Pa まで減圧した. ガスセルは 2 軸の対になっている窓から構成されており, 1 軸には KBr 窓が, もう 1 軸には BaF₂ 窓が装着されており, それぞれ照射用, FT-IR 測定用となっている. いくつかの共鳴吸収波長と吸収ピークが存在しない領域の波長の FEL を照射し, 照射後にガスセルを FT-IR 装置内に設置して発生した気体の FT-IR スペクトルを測定した. 通常, FEL の特性として発振波長が異なればパルスエネルギーが異なるので, 照射にあたっては偏光子を光路内に挿入して照射エネルギーが一定となるように配慮した. また, 各サンプルに FEL を 360 パルス照射した.

【結果・考察】

いずれの樹脂においても, 吸収ピークの存在しない領域の波長による光と吸収ピークと共鳴する光を照射した場合とは異なるスペクトルが得られた. PFA と PCTFE において, 吸収を有さない 6.6 μm と吸収ピークに対応する光 (8.7 μm) を照射した後に得られた気体の FT-IR スペクトルを示す (Figs. 1~4). PFA に 8.7 μm (vCF) FEL を照射した後に発生した気体は 1340 cm^{-1} と 1180 cm^{-1} 付近にピークが観測され, C₂F₄ が生成していると考えられる. 一方, PCTFE に 7.8 μm (vCF) の FEL を照射した後は 1327, 1212, 1060 cm^{-1} のピークが認められ, C₂F₃Cl が生成していると考えられる. 吸収ピークの存在しない領域の波長の光を照射した際にはこれらのピーク群は観測されず, 生成物

の収量が著しく低いことがわかる。過去に PTFE でも同様の結果が得られており、ハロゲン原子により置換されている樹脂は対応するモノマー単位に切断され、気体として放出される反応機構が主要な過程であることが裏付けられた (Fig. 5)。また、分子の吸収と共鳴しない可視光 (Nd: YAG レーザー第二高調波 ; 532 nm) の光では気体の発生は認められるが、生成物は上述した赤外光照射の場合と全く異なっていた。これは、分子の吸収に対応した FEL 光が振動励起を惹起するのに対し、可視光では電子励起を惹起していることに起因すると考えられる。分子の双極子モーメント等も関係していると考えられ、反応機構について今後更なる検討を行っていく。

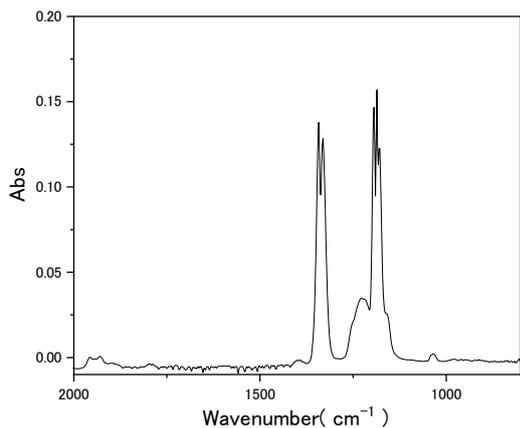


Fig. 1 PFA に 8.7 μm FEL 照射後に得られた気体の FT-IR スペクトル

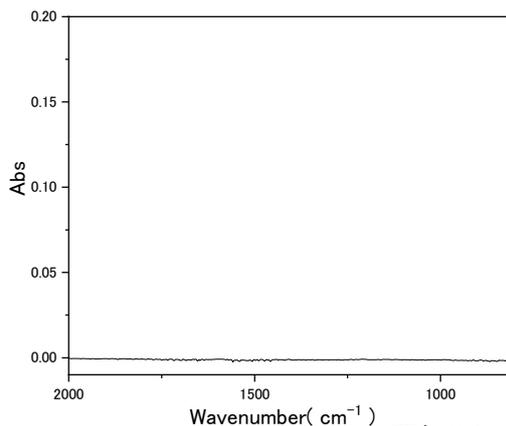


Fig. 2 PFA に 6.6 μm FEL 照射後に得られた気体の FT-IR スペクトル

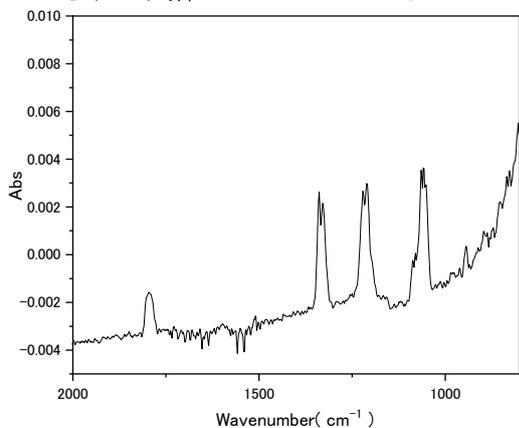


Fig. 3 PCTFE に 7.8 μm FEL 照射後に得られた気体の FT-IR スペクトル

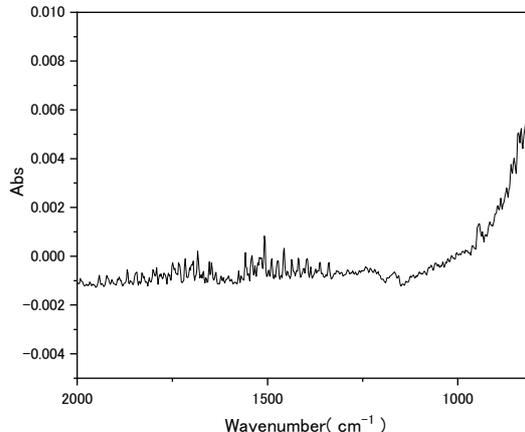


Fig. 4 PFA に 6.6 μm FEL 照射後に得られた気体の FT-IR スペクトル

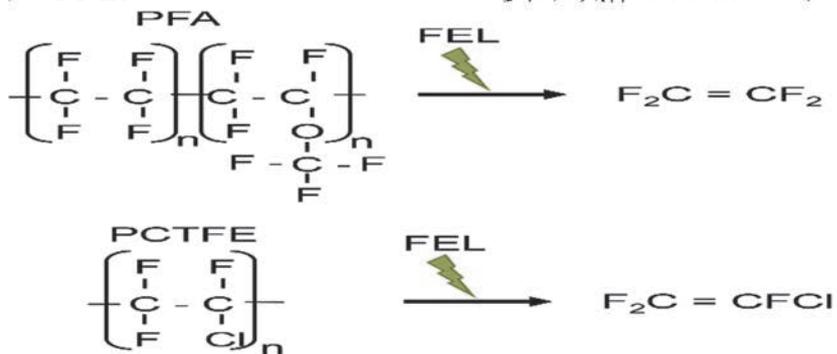


Fig. 5 PFA と PCTFE の FEL 照射時の反応

Study of solvation structure and dynamics of room-temperature ionic liquids using MIR free-electron laser

Sakhorn Rimjaem¹, Monchai Jitevisate², Hideaki Ohgaki³, Heishun Zen³

¹Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University

²School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology

³Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Outline of Research Project

The aim of this project is to study the dynamics of intermolecular interactions formed in ionic liquid/molecular solvent mixtures. The study is based on MIR-FEL polarization selective pump-probe spectroscopy technique. The optics of experimental station has been designed and constructed to fit with the KU-FEL user beamline. The results show the feasibility of the designed setup but some technical adjustment will be required to conduct FEL-based experiment.

2. Introduction

The unique set of properties of room-temperature ionic liquids (RTILs) has made them promising materials for modern electrochemical energy storage devices. One topic that has been under an intense debate is the free-charge carrier density in RTILs, which is one key to improving the efficiency of the devices. This quantity is strongly related to the short-range ion interactions and short-life interaction between ions and the surrounding molecules. Solvation structure, solvation dynamics, and hydrogen bond network are expected to be the key to a better understanding of such physical process, which is usually in the time scale of picosecond to femtosecond. Under the light of the MIR-FEL pump-probe (PP) experiment at KU FEL, the observation of interaction structure, interaction dynamics, and ion relaxation can be expected. Interpretation of experimental results can be done with the support from computational simulations.

3. Methodology

Sample preparation: In this project we aimed to study the interaction lifetime and orientational decay of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ions ([Emim][NTf₂]) when mixed with molecular solvent dimethyl sulfoxide (DMSO). In order to observe the effect of mixing ratio, [Emim][NTf₂] (>98% HPLC, Merck KGaA) and DMSO (>99.9% anhydrous, Merck KGaA) were mixed to form binary mixtures with [Emim][NTf₂] mole fraction $X_{IL} = 1.0, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25,$ and 0.1 (the sample set includes sole DMSO, $X_{IL} = 0$). Both chemicals were used as purchased and the samples were quickly prepared in ambient laboratory environment. The mixtures were kept in tightly closed glass vials and only few hundred μL of liquid sample was taken using a micropipette for each experiment. The sample was sandwiched between two diamond windows of an IR liquid cell with PTFE spacers for pathlength control. The pathlength in this experiment was varied between 50 – 250 μm to obtain optimized signal.

Pump-probe spectroscopy optical design and setup: The polarization selective PP setup was designed as shown in Figure 1. The FEL enters the setup and divided by a ZnSe beam splitter (BS) to form a pump beam and a probe beam. The pump beam is guided by the flat mirrors (M1 & M2) and is focused on the sample by an off-axis parabolic mirror (OAP1). The probe beam is delayed by the optical delay line composed of two flat mirrors in retroreflector (RR) configuration. The computerized translational stage is used for optical path difference adjustment, which is in the range of 3 – 90 mm to cover the required time delay of 10 – 300 ps. The probe beam is then reflected by the mirror (M3) and is focused by the OAP1 to spatially overlap with the pump beam in the sample volume. The transmitted pump beam is focused by OAP2 on the pyroelectric detector to collect as a pump-probe signal. The crossing angle between pump and probe beams at the sample is in the range of $10^\circ - 20^\circ$. Two linear wire-grid polarizers are added for setting the polarization of the pump beam (P1) and for detecting the probe polarization (P2). The polarization angle of the probe beam can be switched between $+45^\circ$ and -45° w.r.t. the probe polarization. Then, the ray optics simulation was carried out to determine all the required optical elements. The simulation was done based on the cloud-based software (3DOptix). An example of the simulation result is shown in Figure 2 (left). The 3D drawing of this setup made with a software FreeCAD is shown in Figure 2 (right). The actual experimental setup at KU-FEL was set based on this drawing. The specifications of the key elements are OAP1 (90° , 3-in dim., 9-in. EFL), OAP2 (90° , 1-in dim., 2-in. EFL), flat mirrors (1-in dim.), and the crossing angle is 16° .

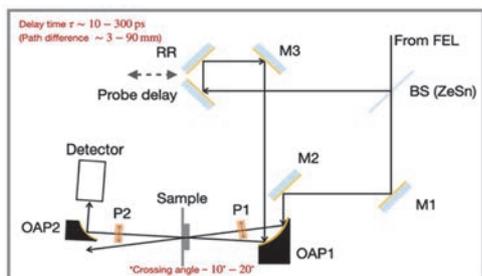


Fig.1. Schematic design of the MIR-FEL polarization selective pump-probe setup.

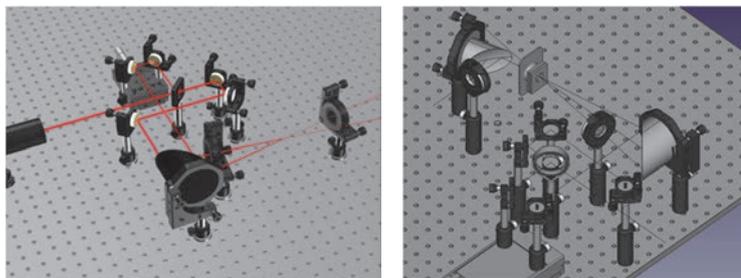


Fig.1. (Left) A ray optics simulation to determine the specification of all optical elements. (Right) The 3D view of the designed setup.

4. Results and Pitfalls

The samples were first studied with FTIR spectroscopy to observe the absorption regions. The spectra show relatively much higher absorption on the fingerprint region ($500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) than on the others. All absorption peaks look similar for all mixture samples and exhibit the combination of the [Emim][NTf₂] and DMSO characters. The absorption of some [Emim][NTf₂] peaks decrease with the mole fraction at wavenumber $\sim 3160 \text{ cm}^{-1}$, which is the C–H stretches of the imidazolium ring alkyl or alkyl side chains. This shift is more pronounced when more DMSO is added. The shift indicates the existence of interaction between added solvent molecules and the cations. By using polarization selective PP spectroscopy with the FEL wavelength tuned to this vibrational mode at KU-FEL, we expect to be able to measure the lifetime of such interaction and probably the orientational decay of the ions.

The KU-FEL generated IR lasers at fundamental wavelength centered at $\sim 6 \mu\text{m}$ ($5.8 - 6.3 \mu\text{m}$ bandwidth). To obtain the desired wavenumber of $\sim 3160 \text{ cm}^{-1}$, the second-harmonic generation (SHG) was applied by passing the FEL through the SHG crystal, which yielded the wavelength of $\sim 3 \mu\text{m}$ ($2.9 - 3.1 \mu\text{m}$ bandwidth). This wavelength corresponds to the required wavenumber of $3460 - 3185 \text{ cm}^{-1}$. The pump pulse energy was measured to be around $0.2 \mu\text{J}$ prior the liquid cell. The pump-probe signal was measured by detecting the probe signal in comparison with the pump signal at varied optical delay path. We began the measurement with the pure [Emim][NTf₂] at $\sim 3160 \text{ cm}^{-1}$ absorption line and there was no decay signal observed. We suspected the absorption at this wavelength is too low as shown by the IR spectrum. Therefore, we decided to try the measurement at higher IR absorption wavelength of $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$. At this wavenumber the pump-probe signal also could not be detected but we observed the gas bubble formation in the sample liquid bulk, which is the indication of thermal dissipation as laser beam heated up the sample. We then tried to measure the response at $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ in the mixture sample with XIL = 0.5, with the hope that the effect of strong absorption will be reduced to some level. Unfortunately, the expected exponential decay of the pump-probe intensity still could not be observed. Our postulate is the change in the probe signal is low since the population of the sample in the low vibrational state is low due to the excitation of the pump pulse. With the FEL repetition rate of about 2856 MHz, the time between the consecutive pulse is about 0.3 ns. This is much shorter than the thermalization time of the liquid sample, meaning that the sample does not have enough time to relax.

5. Conclusion

The experimental study to investigate the dynamics of ion interaction in ionic liquid/solvent mixtures using MIR-FEL polarization selective pump-probe spectroscopy has been proposed. The work includes design and construction of the optical setup in pump-probe configuration. This setup alignment was carried out at KU-FEL to fit the beamline end station and used in the measurement. There was no observable pump-probe signal detected in any of the sample. This difficulty is attributed to the low absorption of the sample at the interested vibrational mode and too high repetition rate of the MIR-FEL. However, there was a positive indication showing that the designed setup is actually functioning. It seems from the current findings that additional optical technique may be required in the future to perform such experiment using the MIR-FEL.

6. List of Research Achievements

List of oral presentations: Monchai Jitevisate *et al.*, The Study of Ion Dynamics in Ionic Liquid Mixtures using IR-FEL Pump-Probe Spectroscopy, International conference, Approximate number of participants, the 15th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2022), December 7-10, 2022, Dusit Thani Pattaya, Chonburi, Thailand (Oral).

高速中性子照射による無機シンチレーターの蛍光応答測定

伏見賢一¹, 向井啓祐², 黒澤俊介³, 折戸玲子¹, 浦野雄介⁴, 川合洋平⁴, 小寺健太⁴, 畑 和実⁵

¹徳島大学大学院社会産業理工学研究部

²京都大学エネルギー理工学研究部

³東北大学 NICHe・金属材料研究所

⁴徳島大学大学院創成科学研究科

⁵東北大学大学院理学研究科

1. 研究背景

宇宙の進化や銀河形成の解明には、宇宙の構成の約 27%を占める暗黒物質(DM)の正体を解明することが必要不可欠である。これまでの観測結果や理論から DM 候補は、電荷を持たず安定に存在し、非相対論的な振る舞いをもつとされるアクシオン¹⁾や原始ブラックホール²⁾、数 GeV～数 TeV 程度の質量をもち重力相互作用と弱い相互作用のみをする粒子 WIMP(s)¹⁾がある。中でも WIMPs は、多くの実験グループで有力視されており、検出器中の標的原子核との弾性散乱による反跳エネルギーを測定することで WIMPs を検出する実験が行われている。

徳島大学が主体の PICOLON(Pure Inorganic Crystal Observatory for LOw-energy Neutr(al)ino)グループは高純度 NaI(Tl)シンチレーターによる WIMPs 探索実験を行っている³⁾。WIMPs による反跳エネルギー E_{nr} は、WIMPs や標的原子核の質量にもよるがそのエネルギーが 100 keV 以下と低いため、低エネルギー領域における検出器の検出効率、エネルギー分解能、粒子識別能力等の応答性能が重要となる。

WIMP による原子核反跳事象の場合、 γ 線による電子反跳事象と比較して、同じ反跳エネルギーに対しての光量が小さくなる。原子核反跳事象と電子反跳事象の同光量のときの反跳エネルギーの比を消光因子(quenching factor: QF)と呼び、電子反跳発光による換算エネルギー E_{ee} と、原子核反跳エネルギー E_{nr} を使って、

$$QF = E_{ee}/E_{nr}$$

のように定義される⁴⁾。QF は先行研究による報告から、低エネルギー側で不定性があり、結晶個体差や系統的誤差の影響も示唆されているため、実際に使用する自前の検出器に対する応答を個別に評価する必要がある。そこで、PICOLON で開発した高純度 NaI(Tl)シンチレーターと応用光研の NaI(Tl)シンチレーターを用いて、QF 測定および QF の結晶個体差の比較を試みた。

2. 実験

本研究では、京都大学エネルギー理工学研究部の放電型核融合中性子源⁵⁾を使用し、DD 核融合反応($D + D \rightarrow {}^3\text{He} + n + 3.27 \text{ MeV}$)による 2.45 MeV 単色中性子を用いて、WIMPs の低エネルギー原子核反跳を模した実験を行なった。

2021 年実験と同じく中性子源から距離 90 cm の位置に配置した、NaI(Tl)シンチレーター(応用光研製)に単色中性子を照射し、NaI(Tl)シンチレーターから散乱した中性子を各中性子散乱角に設置した NaI(Tl)シンチレーターでとらえた(図 1)。

液体シンチレーターは、高速中性子と γ 線バックグラウンド事象を識別する能力を有するものを使用し、波形弁別法(PSD: pulse shape discrimination)によりバックグラウンド事象の低減を図った。また、NaI(Tl)検出器と液体シンチレーターの事象が発生した時間差を計測することによって、粒子飛行時間(TOF: time of flight)により、中性子のバックグラウンド事象を効果的に除去することを試みた。



図 1 実験装置のセットアップ

3. 結果

中性子源の電極交換による γ 線等のバックグラウンド事象が増え中性子レートを下げる必要があったこと、また、光電子増倍管(PMT)や Discriminator など実験装置の度重なる故障により統計量を貯めることができなかった。図2は本実験で得られた TOF 分布を示している。本来であれば、20 ns 付近に中性子の鋭いピークが確認することができるが、バックグラウンドが多く、QF 算出に必要な十分な統計量も得られていない。

本実験の功績として、2021 年度実験で 50 keV にあったピークを制動放射によるものと予想していたが、NaI(Tl)シンチレーター周りに鉛を巻くことで、50 keV ピークが消えたため、予想の確定ができた。

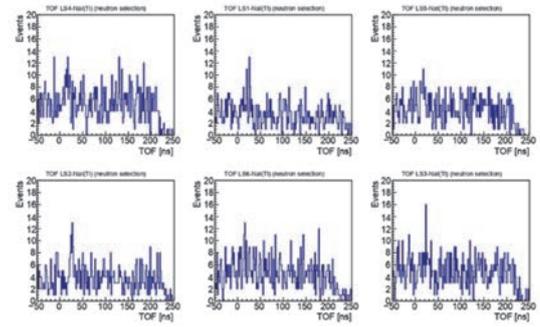
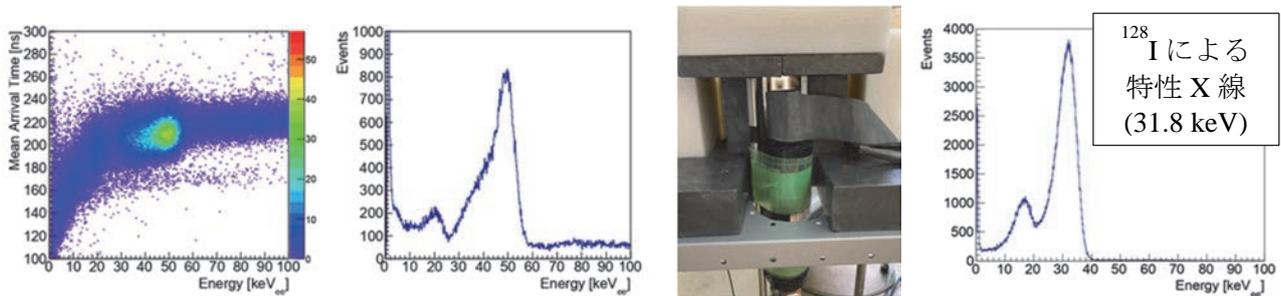


図2 TOF の分布



NaI(Tl)のPSD(左)とエネルギースペクトル(右)(2021年)

鉛設置(左)と NaI(Tl)のスペクトル(右)(2022年)

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

1. "Quenching factor measurement in low-energy nuclear recoil of NaI(Tl) scintillator using monochromatic neutrons for dark matter search" UGAP2022 Unraveling the History of the Universe and Matter Evolution with Underground Physics 2022年6月, Y.Urano, Y.Kawai, K.Fushimi, K.Hata, S.Konishi, S.Kurosawa, K.Mukai, Y.Ogino, R.Orito, T.Sakabe
2. 「PICOLON 宇宙暗黒物質探索:単色中性子を用いた NaI(Tl)の消光因子測定2」 日本物理学会第79回秋季大会 2022年9月, 浦野雄介, 川合洋平, 伏見賢一, 畑和実, 小西哲之, 黒澤俊介, 向井啓祐, 荻野靖之, 折戸玲子, 坂部俊郎
3. 「単色中性子を用いた宇宙暗黒物質探索用 NaI(Tl)の消光因子精密測定」 SMART2022 Scintillator for Medical, Astroparticle and environmental Radiation Technologies 2022年12月, 浦野雄介, 川合洋平, 伏見賢一, 畑和実, 小西哲之, 黒澤俊介, 向井啓祐, 荻野靖之, 折戸玲子, 坂部俊郎

5. 謝辞

本研究実行にあたり、ZE 拠点の皆様には大変お世話になった。この場を借りて心より感謝申し上げる。JSPS 科学研究費基盤研究(A) 19H00688 の助成を受けて実施した。

6. 参考文献

- 1) S. Chatterjee *et al.*, Phys. Rev. D, 100, 115050, 2019
- 2) V. Domcke *et al.*, JCAP, 2017, 048, 2017
- 3) K. Fushimi *et al.*, J Phys. Conf. Ser, 2156, 012045, 2022
- 4) H.W. Joo *et al.*, Astroparticle Physics 108, 50, 2019
- 5) K. Yoshikawa *et al.*, Journal of plasma and fusion research, 83(10), 795, 2007

高効率・高機能エネルギー変換に向けた 量子材料の熱放射の解明

小鍋 哲¹, 西原大志², 宮内雄平²

¹法政大学生命科学部環境応用化学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

量子材料（ワイル半金属などのトポロジカル物質、カーボンナノチューブや二次元原子層物質などのナノ物質）は、トポロジカル電子状態や低次元電子状態に起因した様々な量子効果を示す。量子材料が示す量子効果をうまく利用することができれば、既存の物質には無い全く新しい高効率・新機能エネルギー変換プロセスが得られる。本研究では、従来の物質では困難であったキルヒホッフ則の破れた熱放射（=非相反熱放射）が、Weyl 半金属系物質などのトポロジカルな性質を利用すれば実現できることに注目し、トポロジカル効果による非相反熱放射の物理解明を目指す。

2. 背景

熱放射に関するキルヒホッフ則（=熱平衡にある物体の吸収率と放射率は等しいという法則）は、プランク則に並び熱平衡にある物体が満たすべき最も普遍的な物理法則であり、放射エネルギーの変換効率限界を定める。例えば、今日実用化されている太陽電池には、ショックレー・クワイサー(SQ)限界と呼ばれる電力変換効率の理論上限が存在するが、SQ 限界を与えるエネルギー損失の主要原因の1つが、キルヒホッフ則である。即ち、太陽電池において、吸収率が大きいほど太陽光を多く吸収するため、光電流の増大が期待されるが、一方で、キルヒホッフ則により放射率も同様に大きくなるため、吸収したエネルギーが熱放射によって失われてしまう。したがって、キルヒホッフ則を破ることが可能となれば、太陽電池変換効率の飛躍的な増大につながり、さらには、熱光起電力を利用したエネルギーハーベスティングへの応用など、ゼロエミッションやカーボンネガティブの実現につながる。

これまで、外部磁場下にある物質や自発磁化を有する物質のように誘電率テンソルが非対称になり、ファラデー効果やカー効果に代表される非相反な（=時間反転対称性の破れた）電磁応答が生じる場合、キルヒホッフ則は破れても良いということが理論的に示唆されている[Phys. Rev. B 90, 220301(R) (2014)] (図1)。しかし、従来の物質では、外部磁場が必要であるため、あるいは、磁化の大きさが不十分であるため、実用的では無かった。一方、トポロジカル Weyl 半金属系物質では、物質が本来有する電子状態のトポロジカルな特性として誘電率テンソルが非対称になっており、外部磁場を印加することなく、非常に大きな非相反電磁応答を示すことが知られている[Nat. Commun. 9, 3740 (2018)]。

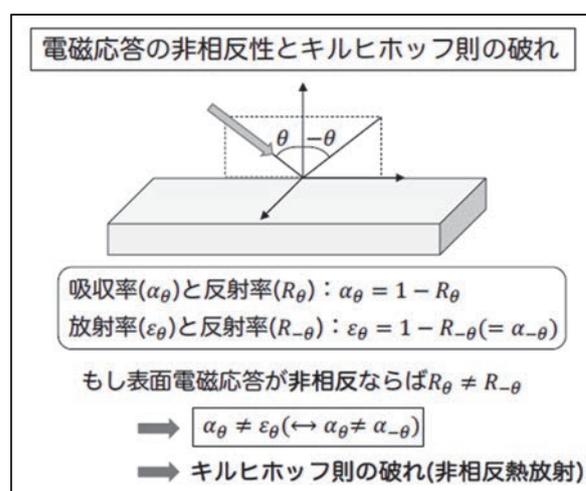


図1

3. 研究進捗

熱放射の非相反性を明らかにするための準備として、トポロジカル物質の電磁応答を記述するアクション電磁気学を用いて、Weyl 半金属系物質における表面電磁応答の非相反性の解明に取り組んだ (図2)。特に、Weyl 半金属のバルク状態による表面プラズモンポラリトンと、Weyl 半金属の表面状態であるフェルミアーク状態によるプラズモン（フェルミアークプラズモン）の分散関係を計算した。その結

果、表面プラズモンポラリトンだけでなく、フェルミアークプラズモンが顕著な非相反電磁応答を示しうることを明らかにした (図 3)。今後は、この結果をもとに Weyl 半金属系物質の反射率を計算し、熱放射の非相反性の大きさを明らかにする。

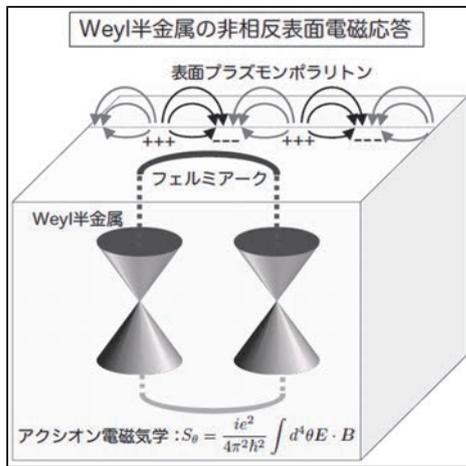


図 2

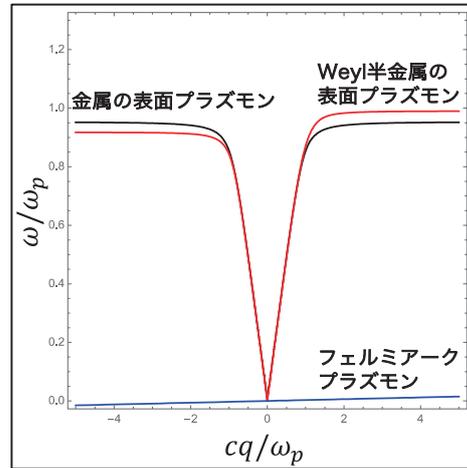


図 3

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

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

¹大阪大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序論

DT 反応を利用する核融合炉は、プラズマからイオンや電子、中性子などが入射し粒子負荷や熱負荷を受ける。そのため、プラズマ対向壁であるダイバータ部には、高温・高密度プラズマの核融合炉環境での耐性に優れた材料を用いること、放射化やトリチウム吸蔵量の低減が求められる。タングステンは低損耗、高融点、中性子による放射化が起こりにくいなどの特徴を持つため、タングステンがダイバータの候補材として考えられている。しかしながら、核融合反応による中性子照射環境下では、W の一部は Re に核変換し、W-Re 合金へと変化する。従って、この合金の混合プラズマ照射影響の評価が重要である。特に、核融合環境下では、中性子重照射により Re 濃度は 10%程度まで上昇すると考えられ、この様な高い Re 濃度の W-Re 合金での研究が必要である。本研究では、さらに Re 影響を明確化するため 25%Re までの W-Re 合金を対象として研究を行う。

2. プラズマ照射実験について

W 試料については、アライドマテリアル製の焼結圧延材を用い、表面を鏡面研磨した後 1273 K で 1 時間熱処理を行い、転移等の欠陥がほぼ消滅しているものを用いている。今年度は、異なったフラックス条件で He プラズマを照射し、ナノ繊維構造の形成に与える影響を調べた。具体的には、米国 UCSD との共同研究で使用した PISCES プラズマ照射装置と、大学の研究室で所有する ECR プラズマ照射装置である。PISCES 装置（アークプラズマ照射装置）では、イオンエネルギー~120 eV、イオンフラックスは $\sim 2.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で、照射フルエンスは、 $\sim 1 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ とした。ECR プラズマ装置では、イオンエネルギー~220 eV、イオンフラックスは $\sim 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で、照射フルエンスは、 $\sim 1 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ である。

3. W-Re 合金のヘリウムプラズマ照射によるナノ繊維構造形成

(3-1) PISCES プラズマ照射による Re 割合依存性の評価

PISCES プラズマ照射によるナノ繊維構造の形成の様子を図 1（照射温度 923 K）と図 2（1123 K）に示す。923 K（図 1）では、全体にナノ繊維構造の形成が観察されるがその密度は 1123 K（図 2）に比べて低い。わずかに Re を添加した W（0.1 %、0.5 %）では、ホールはみられるが明確なナノ構造はあまり成長していない。純 W でもナノ繊維構造に近い構造はみられるが、比較的短い繊維長である。一方で、Re の割合が高くなるとナノ繊維構造が顕著に形成されるようになり（Re25%）、Re の割合依存性がみられる。過去に行った純粋な Re への He プラズマ照射実験より[1]、Re では W に比べて極めてナノ繊維構造の成長が早く、また繊維が細く直線的であることが知られている。923 K でもそのよう

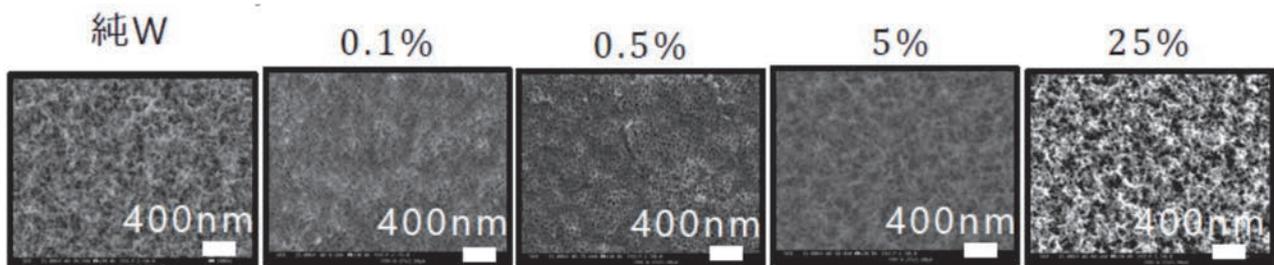


図 1 ナノ繊維構造の Re 割合依存性（923 K）（PISCES プラズマ照射）

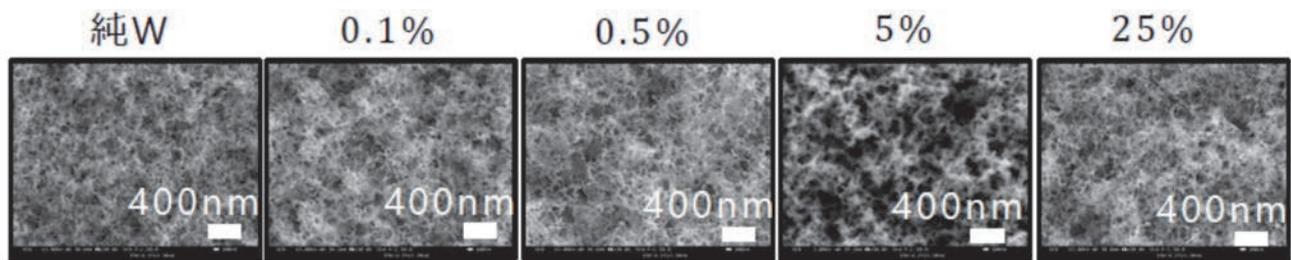


図2 ナノ繊維構造の Re 割合依存性 (1123 K) (PISCES プラズマ照射)

な Re の影響はある程度見て取れる。

一方で、1123 K (図2) の場合はすべての Re 割合でナノ繊維構造が成長している。特に Re 割合が 25% の場合は、細いナノ繊維構造がより成長していることが観測された。ナノ繊維構造の厚みについては、今後試料を切断して調べる予定であるが、表面からの観察においても、25% Re の場合が最もナノ繊維層の厚みが大きいことが想定される。今後は、ナノ繊維構造中の元素組成分析を試みて、合金におけるナノ繊維構造形成メカニズムの解明を試みる。

(3-2) ECR プラズマ照射による Re 割合依存性の評価

ECR プラズマ照射によるナノ繊維構造の Re 割合依存性を図3に示す。照射温度は 973 K である。この場合も Re 割合によらずすべての試料でナノ繊維構造が形成される。ECR プラズマでは、PISCES プラズマに比べてフラックスが低いため、ナノ繊維構造を成長させるためには、イオンの照射エネルギーを高くする必要がある。この実験ではエネルギーは 220 eV である。そのため、わずかであるがスパッタリングが生じており、その影響でナノ構造が一様でない。これはすべての Re 割合で見られる。一方で、この条件下ではナノ繊維構造の太さが純 W と w-25%Re で明確に異なり、Re 添加材のほうがより細い繊維が形成される。こちらの試料についてもより詳細な分析を行う。

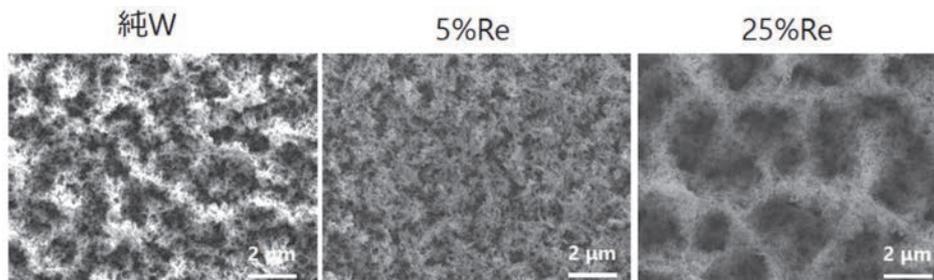


図3 ナノ繊維構造の Re 割合依存性 (973 K) (ECR プラズマ照射)

4. まとめ

W と Re はどちらもナノ繊維構造ができやすい金属であり、それらの合金でもナノ繊維構造が成長することは自然である。今後はさらにこの W-Re 合金でのナノ繊維構造をより詳しく調べるとともに、ナノ繊維構造ができにくい Ta が添加された W についても実験を行い、ナノ繊維構造の形成メカニズムの解明に資する結果を得る予定である。

参考文献

[1] Y. Ueda et al., J. Nucl. Mater. 511 (2018)605.

積層構造制御による原子層ヘテロ系の物性設計

岡田 晋¹, 松田一成², 高 燕林¹, 丸山実那¹

¹筑波大学数理物質系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 新しい2次元炭素ネットワーク物質の物質設計 (文献[1])

分子集積化技術の進展に伴い、種々のネットワーク物質の合成が実現されている。特に金属表面上での炭化水素分子重合により、構造の制御されたナノスケールネットワーク物質の合成が報告されている。ここでは、スピロ[4.4]ノナテトラエンと呼ばれる2個の5員環がその頂点を共有した分子(C₉H₈)を構成単位とし、その重合相の物質設計をおこなった。当該物質は、sp²とsp³炭素が共存する、ナノスケールの凹凸を有する原子層物質である。この構造的な凹凸と蜂の巣状に配置された3配位炭素により、この物質はグラフェンと類似する電子構造をフェルミレベルに有し、かつ、そのバンドの幅が小さいことからスピン分極が発現する。また、分極スピンは強磁性的な秩序を基底状態として有し、そのキュリー温度は422Kであることを予言した。さらに、面鉛直方向の原子配列の非対称性から、面鉛直方向に静電分極を有する。このため、当該系は、磁性と強誘電性の両者を併せ持つユニークな新奇原子層物質の候補である。

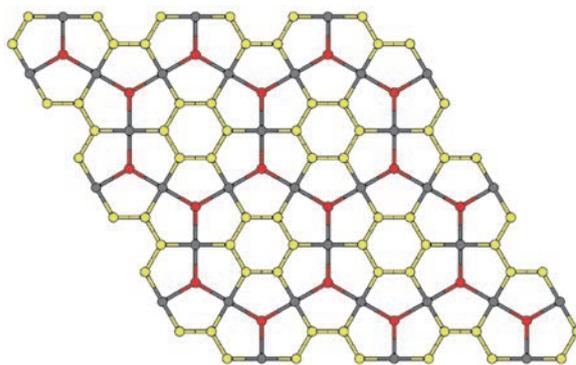


図1: 新しい2次元炭素ネットワーク, 六方晶スピログラフェンの構造。灰色が4配位炭素、赤が紙面に凸な3配位炭素、黄色が紙面に凹な3配位炭素を表す。

2. 分子ドーピングによる原子層物質のフェルミレベル制御 (文献[2])

お椀状の炭化水素分子であるコラニユレンは分子面鉛直方向に静電的な分極を有する。このため、コラニユレン分子の原子層状物質表面への吸着は原子層物質の電子構造、とくにフェルミレベルの、分極に応じたシフトを誘起する。ここでは、コラニユレンが層間に挿入された2層グラフェンに着目し、当該複合系において、上下のグラフェンに、それぞれ電子とホールがドーピングされることを明らかにした。また、上向き配向の分子が挿入された領域と、下向き配向の分子が挿入された領域からなるヘテロ複合系を構築することで、分子配向の入れ替わる境界において、電子ドーピングされたグラフェンとホールドーピングされた

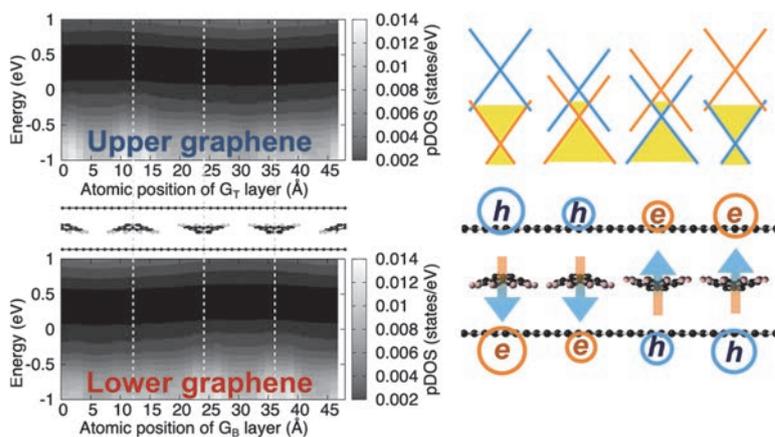


図2: コラニユレンが層間に挿入された2層グラフェンの局所状態密度(左)、フェルミレベル近傍のディラックバンドの空間変調の模式図(右上)、2層グラフェンに形成されるp/nドーピング境界(右下)。

グラフェンの境界を構築することが可能であることを明らかにした。この結果は、コラニユレン等のお椀状炭化水素分子を半導体原子層物質に吸着させることで半導体の伝導特性の制御が可能である。

3. ダイヤモンドナノワイヤの外部電場応答 (文献[3])

ダイヤモンドは炭素間の共有結合に起因する極めて高い構造と電子構造の安定性から、パワー半導体材料として注目されている。ここでは、ダイヤモンドデバイスの微細化を念頭に置いて、ダイヤモンドナノワイヤの外部電界に対する応答特性の表面終端とワイヤ形状依存性の解明を行った。計算の結果、ダイヤモンドナノワイヤの外部電界応答は、表面修飾、ワイヤ形状に強く依存することが明らかになった。清浄表面を有するナノワイヤは、その表面で外部電界を完全に遮蔽するのに対して、水素終端されたナノワイヤでは、ナノワイヤ内に有限の電界が分布し、遮蔽が完全でないことが明らかになった。これは、ナノワイヤの電子構造に起因する現象であり、金属的な電子構造が、清浄表面での電界遮蔽の起源である。また、ナノワイヤの鋭角なコーナにおいて、外部電界の強い集中が生じ、ナノスケール構造物に対しても古典電磁気学と同様の現象が観測されることを明らかにした。すなわち、ダイヤモンドナノワイヤの電界効果半導体デバイス応用においては、ワイヤ表面の処理と形状制御が重要であることを予言した。

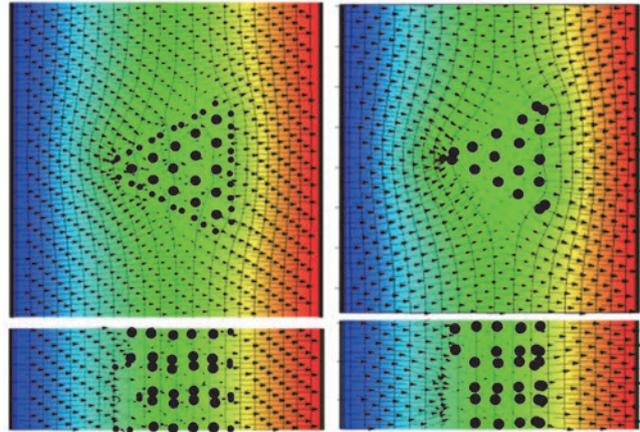


図3: 水素終端表面 (左図) と清浄表面 (右図) を有するダイヤモンドナノワイヤ周辺の等電位面と電気力線。黒丸は原子位置を表す。各図の左右端に平行平板電極が存在する。

[論文発表リスト]

- [1] M. Maruyama, Y. Gao, N. T. Cuong, S. Okada, A two-dimensional magnetic carbon allotrope of hexagonally arranged fused pentagons, *Appl. Phys. Express* **15**, 035001 (2022). (発行済)
- [2] M. Maruyama, S. Okada, All carbon p-n border in bilayer graphene by molecular orientation of intercalated corannulene, *J. Appl. Phys.* **131**, 134303 (2022). (発行済)
- [3] Y. Zhang, H. Kim, W. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, K. Shinokita, K. Matsuda, Magnon Coupled Intralayer Moire Trion in Monolayer Semiconductor and Antiferromagnet Heterostructure, *Adv. Mater.* **34**, 2200301(2022). (発行済)
- [4] Y. Gao, S. Okada, Electronic structure of diamond nanowires under an external electric field, *Diam. Relat. Mater.* **125**, 109029 (2022). (発行済)
- [5] Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, Electrostatic properties of two-dimensional C60 polymer thin films under an external electric field, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 075004 (2022). (発行済)
- [6] Y. Gao, S. Okada, Field induced electron emission from graphene nanostructures, *Nano Express* **3**, 034001 (2022). (発行済)
- [7] Y. Gao, H. Nakajima, M. Maruyama, T. Taniguchi, K. Watanabe, R. Kitaura, S. Okada, Formation of a one-dimensional hole channel in MoS2 by structural corrugation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 015001 (2023). (発行済)

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, 松本あずさ², 道澤大地³, 檜木達也⁴, 藪内聖皓⁵

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富山大学理学部

⁴京都大学オープンイノベーション機構

⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

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

これまでに、5 at.%のレニウム (Re) あるいは0.3at.%のクロム (Cr) を添加した W に対し複合ビーム材料照射装置 DuET を用いて Fe イオンを照射し、500 °C 以上の高温では照射の影響を著しく低減できることを見出した[1,2]。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[1,2]。Suzudo と Hasegawa が行った DFT 計算によると、Re および Cr 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[3,4]。このため、Re および Cr の添加により空孔と W 自己格子間原子の再結合が促進され、空孔形成が抑制されたものと考えられる[1,2]。一方で、W およびこれら二元系合金中に形成される欠陥の水素同位体捕捉力を定量的に評価するには至っていなかった。そこで今年度は、拡散解析コード Tritium Migration Analysis Program (TMAP) [5]を用いて重水素 (D) の昇温脱離スペクトルを解析することで、照射欠陥からの脱捕捉に必要な活性化エネルギー (以下、脱捕捉エネルギー) を調べた。

2. 解析

これまでの研究において、250 °C、500 °C、800 °Cで 6.4 MeV Fe イオンを照射した W 試料を、400 °Cで 0.1 MPa の D₂ ガスに曝露したのち、D の昇温脱離スペクトルを測定してきた [1,2]。この昇温脱離スペクトルを TMAP で再現することを試みた。また、比較のため、同様の手順で測定した W-0.03 at.%Cr 合金試料からの D の昇温脱離スペクトルについても解析を行った。

6.4 MeV Fe イオンの照射で形成される損傷の分布は深さ約 1.2 μm で最大値を取り、この深さまでほぼ均一に D が捕捉されていることがわかっている [1,2]。そこで、TMAP による解析においても、捕捉サイトとなる照射欠陥が深さ 1.2 μm まで均一に分布していると仮定した。TMAP に入力した主なパラメータは以下の通りである。

- i) 何種類のトラップが存在するか(脱捕捉エネルギーが異なるものを異なるトラップ種とみなす)
- ii) 各トラップ種の密度
- iii) 各トラップ種の脱捕捉エネルギー
- iv) D によるトラップ占有率
- v) 正規格子中の D の拡散係数
- vi) 表面再結合係数

ただし、D 脱離量 = $\sum_i (\text{トラップ密度} \times \text{占有率})_i \times \text{深さ} (1.2 \mu\text{m})$ である (i はトラップの種類)。

まず、1種類のトラップのみが存在すると仮定し、Frauenfelderによって報告されている拡散係数 [6] および Anderl らによって報告されている表面再結合係数 [7] の値を用い、フィッティングを試みた。次いで、2種類のトラップが存在すると仮定し計算を行った。

3. 結果および考察

1種類のトラップのみの存在を仮定した場合には、トラップ密度、占有率、脱捕捉エネルギーを変化させるだけでは、実験結果を再現するには至らなかった。また、意図的に拡散係数および表面再結合係数を広範囲に変化させたが、同様に実験結果との一致は得られなかった。

そこで、2種類のトラップの存在を仮定したところ、図1に示すように、実験結果とのよい一致が得られた。図1は、250℃でFeイオンを照射したW試料からのDの昇温脱離スペクトル（実験値）とTMAPによるシミュレーションの結果である。TMAPでは、脱捕捉エネルギーが1.78 eVおよび1.96 eVである2種類のトラップが、それぞれ0.216 at.%、0.081 at.%存在すると仮定した。また、Dによる占有率は前者が0.75、後者が1.00とした。トラップ占有率は、脱離ピークの立ち上がり部の形状に大きな影響を及ぼした。以下、脱捕捉エネルギーが小さなトラップをトラップ1、大きなものをトラップ2と呼ぶ。

上述の各温度でFeイオン照射したW-0.03at.%Cr合金試料ならびに500℃および800℃で照射したW試料について同様のフィッティングを行ったところ、トラップ密度は照射温度の上昇と共に減少したものの、脱捕捉エネルギーには大きな変化は見られなかった。すなわち、全ての試料において、トラップ1からの脱捕捉エネルギーは 1.82 ± 0.04 eV、トラップ2は 2.03 ± 0.07 eVであった。以上のことから、照射温度およびCrの添加によりトラップ密度は変化するものの、水素同位体捕捉力には大きな影響はないことがわかった。

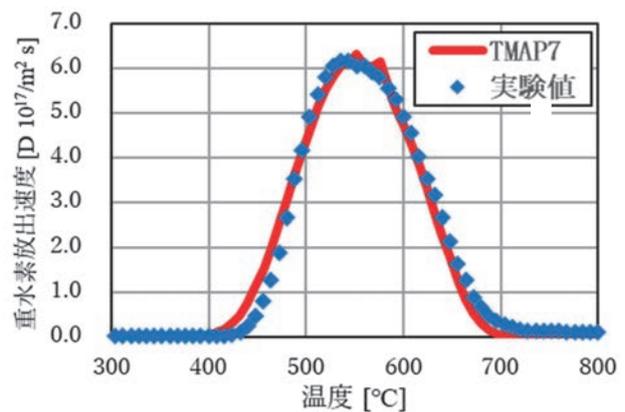


図1 Feイオン照射したW試料からの重水素の昇温脱離スペクトルおよびTMAPによる解析の結果

参考文献

- [1] Y. Hatano et al., Nucl. Mater. Energy, **9**(2016)93-97.
- [2] J. Wang et al., J. Nucl. Mater. **559** (2022) 153449.
- [3] T. Suzudo, A. Hasegawa, Sci. Rep., **6**(2016)36738.
- [4] T. Suzudo, T. Tsuru, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater., **505**(2018)15-21.
- [5] <https://indigitallibrary.inl.gov/sites/STI/STI/4215154.pdf>
- [6] R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. **6**(1969)388.
- [7] R. A. Anderl et al., Fusion Technol. **21**(1992)745.

[口頭発表リスト]

- [1] 波多野雄治, 汪京, 外山健, 鈴木知明, 檜木達也, "波多野雄治, 道澤大地, 松本あずさ, 外山健, 藪内聖皓, 檜木達也, "タングステン二元系合金の照射耐性に及ぼす合金元素の物理化学的特性の影響", 日本放射化学会第66回討論会, 2022年9月15日~9月17日, 東京.
- [2] 波多野雄治, 汪京, 外山健, 檜木達也, 藪内聖皓, "二元系W合金の重イオン照射特性", 日本原子力学会2022年秋の大会, 2022年9月7日(水)~9月9日(金), 日立市.

レーザーパルスの最適制御による 光化学反応の高効率化

大槻幸義¹, 中嶋 隆²

¹東北大学大学院理学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

化合物の代わりに光子試薬・光子触媒を用いることができれば、物質を用いずに光化学反応を高効率化できる。これを目標に、量子最適制御理論に基づき最適なレーザーパルスの数値設計および最適な制御機構の解明を進めてきた。化学反応では原子核の配置が変わる。原子核が置かれるポテンシャル曲面は電子励起状態により変わるため、従来の光化学では反応の促進や選択性向上のためにこの分子固有の性質を利用してきた。レーザーパルスを使い反応に最適なタイミングで振動状態を直接に制御できれば、より高確率・高選択性の実現が期待できる。しかも振動ラマン遷移を利用すれば吸収されるエネルギーを（電子遷移エネルギーと比べて）極めて低く抑えられる。このゴールに向け、本研究では振動ラマン遷移を使った制御の可能性を以下の3つの重要なターゲット、①選択的分布反転②振動波束の整形制御（分布と相対位相の制御）③波束の位相緩和抑制（分布は変えずに相対位相だけを制御）を例に量子最適化法を用いて明らかにした[1]。

一方、近年の量子技術の進展により（誤り訂正を含まない）商用の量子コンピュータが開発されている。量子化学計算は量子コンピュータの代表的な応用例として知られており、極めて小さなエネルギーで大規模な計算が可能となることから、化学反応の高効率化に大きく寄与すると期待されている[2]。現在、実用応用のために量子ビット数の増加が進められており、量子計算を壊してしまうデコヒーレンスの抑制法の開発が急務となっている。本共同研究の2つめの目標は、デコヒーレンス抑制法の一つである動的デカップリング（DD）法の量子最適化法を使った開発である。ダイヤモンドの窒素空孔欠陥（NV センター）における電子・核スピン量子ビット[3]を具体例に、今年度は最適 DD 法の準備評価を行い成果を学術誌に報告した[4]。更に、中嶋隆先生のグループで開発したレーザーアブレーション支援の光拡散板の作成法に対して、機械学習を用いた作成条件の最適化に関する新たな共同研究を開始した。

2. ラマン遷移を使った分子振動状態の最適化 [1]

非共鳴レーザーパルスによる振動波束の位相緩和の抑制として、実験との対応からヨウ素分子の基底 X 、励起 B 状態からなる2電子状態系を考える。まず、ポンプパルスを照射し B 状態に初期振動波束を生成する。この系の利点は、ポンプパルスを変えることで、さまざまな初期状態を正確に準備できる点にある。便宜上、規格化した初期振動波束を $|\chi\rangle$ 、目的の状態を $|f\rangle$ 、時刻 t における B 状態での振動波束を $|\psi(t)\rangle$ で表す。初期時刻においては $|\psi(t=0)\rangle = |\chi\rangle$ である。これらの表記をつかうと、①選択的分布反転、②波束の整形制御、③位相緩和抑制は、目的の時刻 t_f における $|\langle f|\psi(t_f)\rangle|^2$ の最大化問題として定式化できる。ただし、① $|f\rangle$ は目的の振動固有状態、② $|f\rangle$ は目的の振動波束、③ $|f\rangle = |\chi\rangle$ である。なお、時間発展には split operator 法と FFT を、最適化には対称分割アルゴリズムを用いた。

結果の概要を以下にまとめる。①～③すべてに対して、ほぼ振動周期（400 fs～500 fs）ごとに現れるパルスの列が最適解であった。すなわち、照射タイミングの数十フェムト秒程度のズレと各パルス

の強度を調整すれば、高い確率でいずれの制御目的も達成できる。例えば、①においては、パルス間隔を変化させることで強度スペクトル幅を広げ、多数の準位へ遷移を誘起し量子干渉効果を増幅し、結果的により短時間での選択的な分布反転を実現している。②ではパルス列を短くしエネルギー分解能を低下させることで多数の準位を同時に励起する。一方、相対位相に関しては主に自由時間発展を利用して入りこことが分かった。③ $|f\rangle=|\chi\rangle$ に含まれる分布を一定にし相対位相だけを変えて最適制御を行った。相対位相のズレが小さい場合は $\sim 99\%$ の高い確率で位相緩和を抑制できるが、ズレの増加とともに急速に制御確率の低下がみられた。いわゆる瞬間励起近似下の3準位モデルを使って、位相緩和の抑制条件を導くことができた[1]。

3. デコヒーレンス抑制の最適制御 [4]

単一量子ビットモデル系を用いて、デコヒーレンス抑制のための最適な DD パルスを準備評価した。ここでは無次元エネルギー・時間を用いている。ダイヤモンドの NV センターの電子スピン量子ビットを想定し、角振動数 $2\pi \times 2.9$ GHzを単位にエネルギーを測ったとすると、以下の数値結果で用いた無次元制御時間 $t_f = 25$ は約 41 ns の相当する。また、無次元の緩和レート $\gamma^{(d)}$ とすると横緩和時間 $T_2 = 1.7/\gamma^{(d)}$ ns となり、例えば $\gamma^{(d)} \sim 0.05$ は実際の電子スピンにおける緩和よりも約1桁短い T_2 を与える（デコヒーレンスレートが大きい）。これはシミュレーション時間を短縮し、デコヒーレンス、制御外場のフルエンス、制御時間依存性など DD 法に重要な様々なパラメータを系統的に変化させ調べるためである。なお、初期状態は基底状態、指定の制御時間内に 1:1 重ね合わせ状態を時刻 $t \in [5, 20]$ において生成・保持する制御を最適化した。

制御達成度が 100% の場合の理想値を 1 として、図 1 に達成度の緩和レート $\gamma^{(d)}$ 依存性を示す。デコヒーレンスレートの増加に伴い、単調に達成度が低下していることが分かる。更に、各 $\gamma^{(d)}$ に対して、最適な DD パルスのフルエンスを増加してもある値に収束していく様子が見える（達成度の飽和）。この飽和現象の原因を調べるために、系の密度演算子 $\rho(t)$ を用いて、制御終了時における系の純粋度 $\text{Tr}\{\rho^2(t_f)\}$ を計算し図 2 に示す。系が 100% コヒーレンスを保っている場合は純粋度 1、完全にコヒーレンスを失っている場合は純粋度は 0.5 となる。各 $\gamma^{(d)}$ に対して、フルエンス増加とともにデコヒーレンスの度合いが高まっていき 0.5 に近づいていく。すなわちデコヒーレンス抑制の限界のため系のコヒーレンスが消失し、図 1 に見られた飽和が現れる [4]。

4. 参考文献

- [1] R. Ishii, T. Namba, H. Katsuki, K. Ohmori, and Y. Ohtsuki, *submitted*.
- [2] Google AI Quantum and Collaborators, *Science* **369**, 1084 (2020).
- [3] E. D. Herbschleb, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, N. Mizuochi, *Nat. Commun.* **12**, 306 (2021).
- [4] Y. Ohtsuki, S. Mikami, T. Ajikii, and D. J. Tannor, *J. Chin. Chem. Soc.* (Prof. S. H. Lin 追悼号) *in press*.

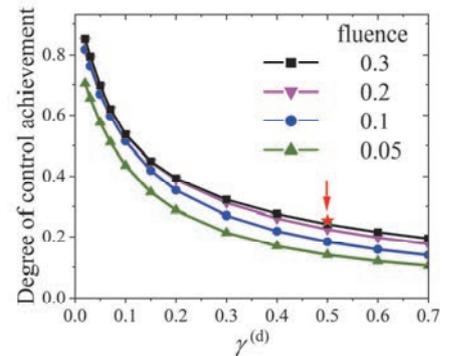


図 1 制御達成度の無次元の緩和レート $\gamma^{(d)}$ 依存性。4通りのフルエンスを仮定している。矢印先の星印はフルエンスに制限を加えない場合の結果をあらわす [4]。

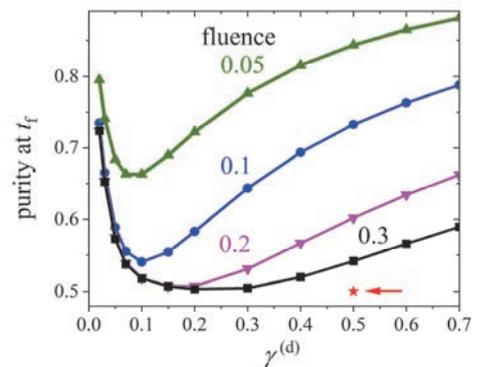


図 2 図 1 に対応した純粋度の $\gamma^{(d)}$ 依存性 [4]。

確率的静電加速を利用した 先進ヘリカルプラズマ運転領域の拡大

吉川正志¹, 小林進二², 中嶋洋輔¹, 小波蔵純子¹, 岡田浩之², 門信一郎², 羅 茂原³,
張 朋飛³, Wang Chenyu³, 宮下 颯³, 伊藤龍志³, 趙 昊宸³, 林 壮哉⁴, 山梨真樹⁴

¹筑波大学プラズマ研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究所

⁴筑波大学数理物質科学研究群

1. 本研究の目的

高性能プラズマの制御手法の確立はプラズマエネルギーの高度利用にとって必須の課題である。ヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置（以下ヘリオトロン装置）では、非共鳴のマイクロ波加熱により予備電離を行い、続く中性粒子ビーム入射（NBI）を適用することで、高密度プラズマが生成されている。この手法の利点は、電子サイクロトロン波加熱のような共鳴層を必要とせず、磁場強度に依らないプラズマ実験が可能である事が挙げられる。本研究課題では、この手法を応用しヘリオトロン装置の運転領域の拡大を目指した研究を行う。今年度は確率的静電加速を用いて生成した予備電離プラズマに NBI を入射した際の NBI プラズマ着火の特性を詳細に調べた¹。

2. 予備電離を活用した NBI プラズマ着火の手順

予備電離プラズマは非共鳴マイクロ波である 2.45GHz のマグネトロンを入射して生成した。図 1 に予備電離プラズマと、続く NBI を用いた主放電の波形を示す。マグネトロン入射中はトロイダル電界が 0 で、トロイダル電界による加速は無い。一方で 70GHz 帯の Radiometer 信号が観測されており、電子密度を考慮するとシンクロトロン放射であることが想定される。シンクロトロン放射スペクトル計測より、2~3MeV 程度の高速電子が存在することがわかっており、加速メカニズムとして統計加速が想定される。マグネトロン入射中は連続的にガス導入を行っており、 $2 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$ 程度の線平均電子密度(\bar{n}_e)

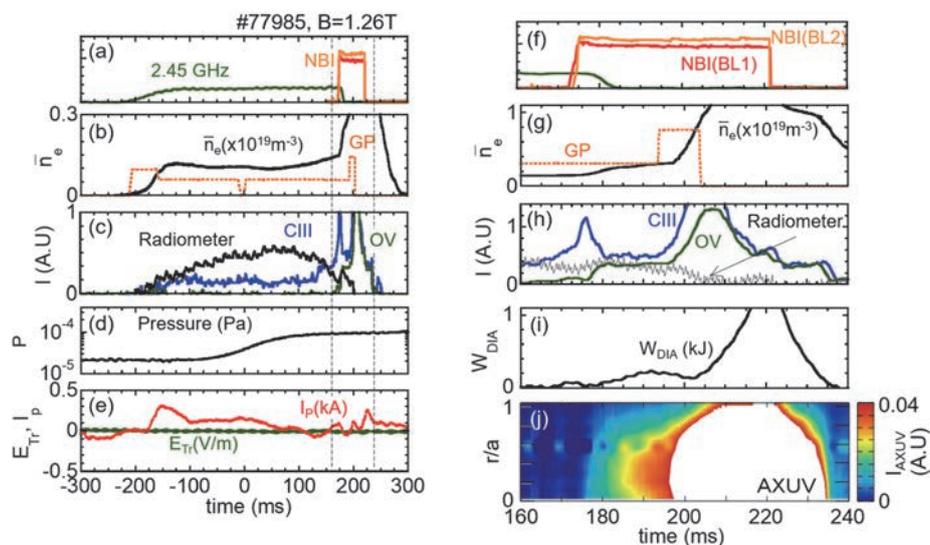


図 1. 非共鳴マイクロ波を用いた予備電離プラズマ生成を利用した NBI プラズマ着火。

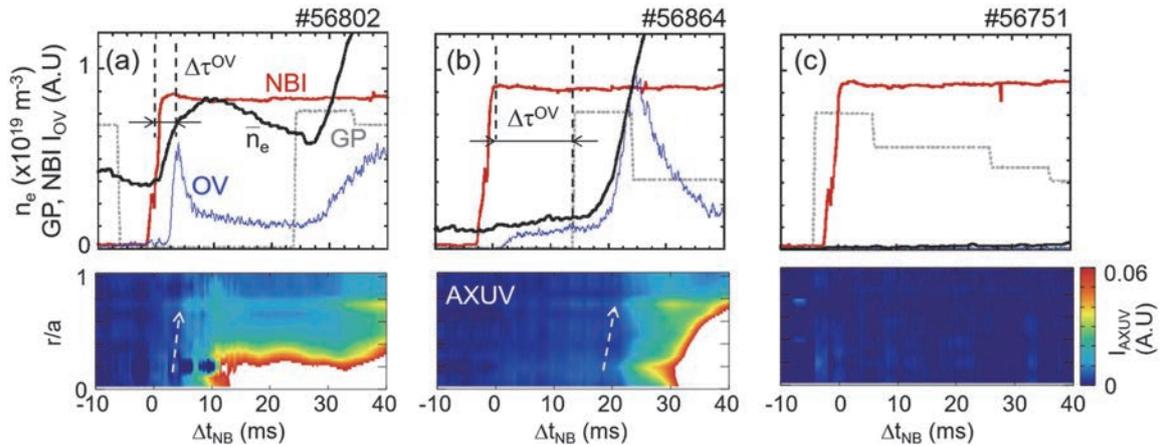


Figure 2. Time evolution of NBI heating, gas fuelling (GP), electron density, OV emission intensity and spatiotemporal profile of AXUV intensity under conditions where initial electron density was (a) $0.35 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, (b) $0.10 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ and (c) $0.01 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. The origin of the horizontal axis is determined at the moment of beam injection.

が維持されている。

その後 NBI 入射に移行すると、プラズマ着火は3つのフェーズ、すなわち 1. NBI 粒子のイオン化による電子加熱促進、2. 電子温度上昇に伴う低 Z 不純物の放射障壁突破、および 3. プラズマ拡張フェーズに分けられる。NBI 入射直後($t = 173\text{ms}$)から電子密度と炭素不純物(CIII)発光強度の増加が見られる。これは NBI 粒子のイオン化による背景ガスイオン化の促進を示唆する。これは炭素不純物(OV)発光強度の小さなピーク($t = 182\text{ms}$)に続く、このピークはプラズマが急速に加熱され電子温度が上昇することで、非常に短い時間(7ms)で放射障壁を突破したことを示す。NBI 入射の 10ms 後から有意な蓄積エネルギー W_{DIA} が観測された。これらの観測事実は予備電離プラズマが NBI 入射直後のビームイオン生成に役立っていることを示している。このときに AXUV 強度が空間的に広がっており、プラズマ拡張フェーズが見られる。

図2に予備電離プラズマ密度と NBI プラズマの着火の関係を示す。予備電離プラズマ密度が十分高い場合には、NBI 入射から OV 発光強度のピークまでの時間 $\Delta\tau_{\text{OV}}$ が短く、密度が低い場合は $\Delta\tau_{\text{OV}}$ が長くなった。これは先ほど述べた、予備電離プラズマが NBI 入射直後のビームイオン生成に有効であることを示している。と同時に、AXUV 発光強度が拡がり始める時間が遅くなっており、放射障壁突破に至るまでの電子加熱により時間がかかっていることを示している。なお、予備電離プラズマがない場合には、ヘリオトロン J の場合は NBI 着火に成功していない。

3. まとめ

ヘリオトロン J において確率的静電加速による予備電離プラズマを用いて NBI 着火の運転シナリオを構築することができた。また NBI 着火スキームを詳細に調べることで、物理プロセスを明らかにした。この手法では $0.6\text{T} \sim 1.4\text{T}$ まで磁場強度を変えて予備電離プラズマが生成されることが確認されており、今後は低磁場・高ベータ運転に向けた運転シナリオ構築が期待される。

4. 成果報告

- [1] S. Kobayashi, et al., “Role of pre-ionization in NBI plasma start-up of Heliotron J using non-resonant microwave heating”, *Nuclear Fusion*. **61** (2021) 116009.
- [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.

陽極酸化による蛍光性ナノポーラスダイヤモンドの創製

深見一弘¹, 林 成浩¹, 全 炳俊², 坂口浩司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

ダイヤモンドは Si、SiC の次の世代を担う半導体材料として注目されている。近年では、ドーパントである窒素(N)と炭素空孔(Vc)が隣接した NV センターから高輝度の発光が得られることが報告され、ダイヤモンドへの期待は益々高まっている。ダイヤモンドを半導体材料として用いる場合、その表面加工は必要不可欠な技術である。しかし、ダイヤモンドは既知物質の中で最もモース硬度が高く、機械的に加工することは不可能である。そこで本研究提案では、電気化学的な表面加工法の一つである陽極酸化を用い、表面の電気化学溶解により高輝度の蛍光性ナノポーラスダイヤモンドの作製に挑戦した。

研究代表者らはこれまでの拠点共同研究において SiC (ダイヤモンド、炭化ホウ素に次ぐモース硬度) の陽極酸化による表面加工に取り組んできた。FEL により SiC の格子振動を選択的に励起することで所望の積層欠陥生成を効率的に誘起したり [1]、DuET による Si(II)イオン照射により SiC 格子内へ点欠陥を導入したりすることで SiC の電気化学活性を大幅に向上させ、陽極酸化による表面のポーラス化が可能であることを報告してきた [2]。これらの知見を活かし、本研究ではダイヤモンドへの DuET による欠陥生成や FEL による格子振動励起によって陽極酸化が可能か検討した。本研究では、汎用的で入手が容易なボロンドープダイヤモンドを開始材料として、表面をナノポーラス化するとともに、ドーパントのボロンを除去し、後処理によって NV センターの生成と発光が実現可能か検討した。DuET による欠陥生成により陽極酸化が可能であった一方で、FEL による格子振動励起ではダイヤモンドの電気化学反応活性は得られなかった。そこで、本報告では DuET によるダイヤモンドの電気化学反応活性について述べる。

2. 実験方法

前処理として BDD へ 5.1 MeV Si²⁺イオンを照射した。イオン照射後の試料を作用極に、対極に Pt を、参照極に Ag/AgCl in sat. KCl aq.電極を用いて 0.2 A cm⁻² の定電流密度で 4 時間の陽極酸化を行なった。電解液には 3 M CH₃COOH + 1 M H₂SO₄ の水溶液を用いた。試料の断面は TEM を用いて観察した。XPS による試料表面の組成分析も行った。ダイヤモンド電極の静電容量は 1 M H₂SO₄ 水溶液中でのサイクリックボルタンメトリにより行った。この際、電荷移動反応を伴わない電位領域として -0.10 V ~ +0.10 V vs. Ag|AgCl sat. KCl を採用し、測定を行った。

3. 図表について

図 1 に未処理の BDD とイオン照射および陽極酸化を実施した BDD の断面 TEM 像を示す。イオン照射と陽極酸化を行った試料の表面は図 1(b)に示すようにナノポアが形成した。XPS により各処理段階における表面の化学状態を分析したところ、図 2(b)に示すようにイオン照射によって未処理の BDD では検出されなかった sp² 混成軌道による炭素結合 (sp² 炭素) の生成が確認された。さらに電解を実施したところ図 2(c)に示すように sp² 炭素のシグナルは消失し、sp³ 混成軌道による炭素結合 (sp³ 炭素) の大部分が C-H 結合へ変化したことが確認された。BDD が水素終端されていること

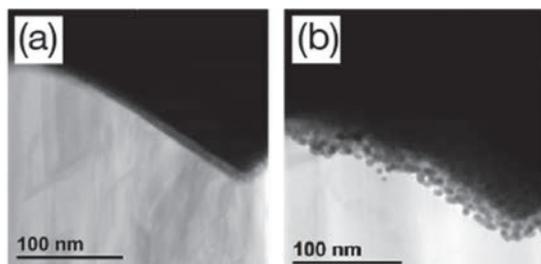


図 1 BDD の断面 TEM 像。(a)は未処理、(b)はイオン照射と陽極酸化を実施した試料を示す。

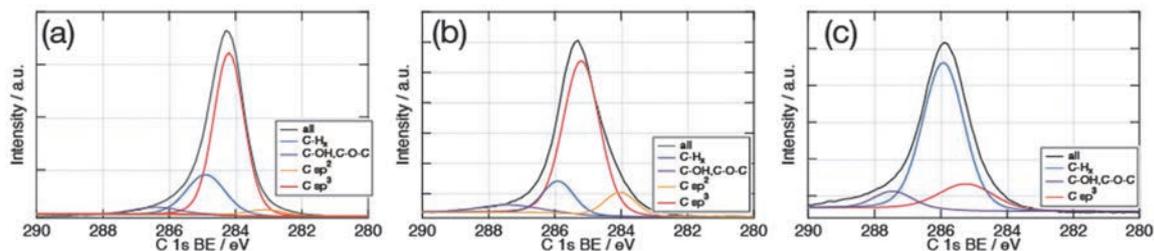


図2 XPS 測定結果。(a)は未処理、(b)はイオン照射のみ、(c)はイオン照射と陽極酸化を実施した試料を示す。

を鑑みると、C-H 結合由来の強いシグナルは表面のナノポーラス化に起因すると考えられる。一般に、酢酸を含む電解液を陽分極するとコルベ電解反応でみられるようにメチルラジカルが生成すること、 sp^2 炭素は sp^3 炭素よりも反応性が高いことから、メチルラジカルが sp^2 炭素と選択的に反応し、BDD の表面がナノポーラス化したと考えられる。

次に、ナノポーラス化ボロンドープダイヤモンドを電極に用い、電気化学的に静電容量の測定を行った。ナノポーラス化したダイヤモンドがボロンドープのまま維持されていれば、電極面積の増大は静電容量の増大として検出できる。しかし、図3からわかるように、電位走査時の電気二重層の充電電流は陽極酸化を実施していないイオン照射のみの試料で最も高く、イオン照射と陽極酸化を組み合わせた電極では電気二重層の充電電流が4時間電解と8時間電解で大きく変化しないうえに、イオン照射のみの試料よりも減少することが分かった。この結果は、ナノポーラスボロンドープダイヤモンドの孔壁は導電性が低下していることを示唆している。

本年度の検討で得られた構造をもとに、今後、ボロンが溶出したと考えられるナノポーラスダイヤモンドの孔壁部分へ NV センターの形成を試み、蛍光性のナノポーラスダイヤモンドの作製を試みる予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Maeda, H. Zen, A. Kitada, K. Murase, K. Fukami, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 2956-2962 (2022).
 [2] Y. Maeda, Á. Muñoz-Noval, E. Suzuki, S. Kondo, A. Kitada, S. Shiki, M. Ohkubo, S. Hayakawa, K. Murase, K. Fukami, *J. Phys. Chem. C* **124**, 11032-11039 (2020).

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]

- Chenghao Lin et al., 準備中

[口頭発表リスト]

- 林 成浩, 前田有輝, 北田 敦, 邑瀬邦明, 深見一弘, “陽極酸化によるホウ素ドープダイヤモンドのナノポーラス化”, 表面技術協会第146回講演大会, 2022年9月6日, 埼玉工業大学
- Kazuhiro Fukami, “Surface Processing by Electrochemical Reactions Toward Energy Applications”, 招待講演 (参加者約200名), e-conversion conference 2022, 2022年10月5日, ヴェネチア国際大学
- 深見一弘, “格子欠陥に起因する電気化学活性制御による SiC の陽極酸化”, 招待講演, ARS 第37回三河コンファレンス, 2022年11月9日, 愛知工科大学

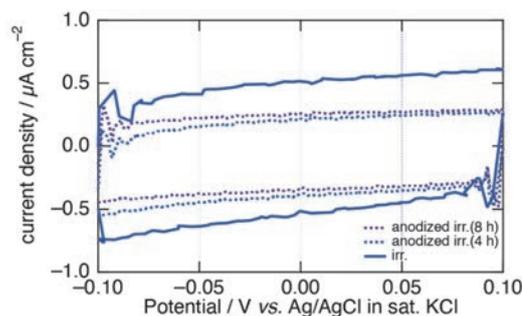


図3 イオン照射のみ、イオン照射と陽極酸化(4hないし8h)を実施したダイヤモンド電極の静電容量測定。イオン照射のみの試料が電気二重層の充電電流が最も高く、容量が高い。

細胞内エネルギー産生・利用を制御する

RNA 編集核酸の開発

福田将虎¹, 緒方悠岐¹, 森井 孝²

¹福岡大学理学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景・目的】

生物の高効率かつクリーンなエネルギー産生・利用システムは、遺伝情報に従って合成される様々なタンパク質の働きで構築されている。細胞は、適切な機能を発揮できるように、これらタンパク質の機能や発現量を転写や翻訳の段階で調節している。すなわち、遺伝子発現の過程でタンパク質機能を自在に改変できれば、細胞内のエネルギー産生・利用を人為的に制御することが可能になる。このような技術は、タンパク質により構築されるエネルギーシステムを理解するための基礎研究はもちろん、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社会実装に応用できる。

我々は、これまでに独自の RNA 編集核酸 (AD-gRNA) を用いて RNA の遺伝情報を改変する技術 (RNA 編集技術) を開発してきた (図 1)。ヒトを含め高等生物には、RNA レベルで塩基配列情報を変換する RNA 編集機構が存在する。A-to-I RNA 編集機構は、内在的に発現している RNA 編集酵素 (二本鎖特異的アデノシンデアミナーゼ (ADAR)) により、転写中もしくは転写後に特定のアデノシン (A) がイノシン (I) に変換される機構である。mRNA 上に生じた I は、タンパク質翻訳の際にグアノシン (G) として認識されるため、A-to-I RNA 編集は RNA レベルの A-to-G 遺伝子変異と等価の意味を持ち、結果としてタンパク質機能が改変される。我々が開発した AD-gRNA は、ADAR の RNA 編集活性を標的 RNA に誘導し、標的部位に A-to-I RNA 編集を導入する核酸である。この AD-gRNA を用いた 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 編集を誘導できる AD-gRNA が必要である。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。

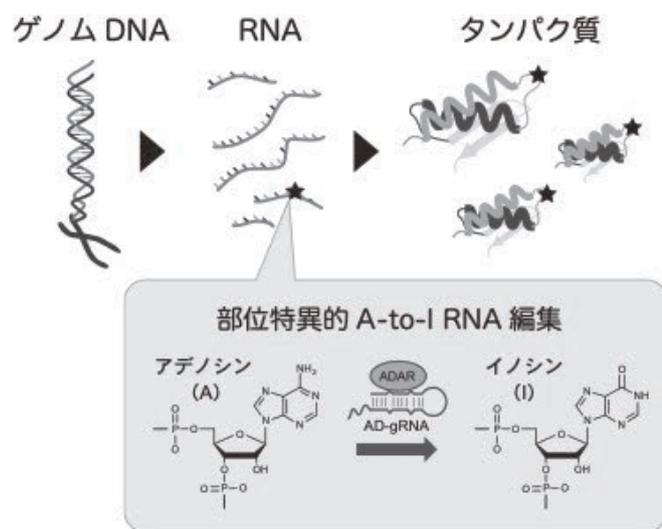


図 1 RNA 編集技術の概要

RNA 編集技術 (部位特異的 A-to-I RNA 編集技術) は、エネルギー産生・利用に関わるタンパク質の機能制御に応用できる。

【実験方法・結果】

・ AD-gRNA の ADAR 誘導領域 (ARR) の構造および長さの検討

AD-gRNA は、相補的な配列で標的 RNA を認識するアンチセンス領域 (ASR) と、編集酵素 ADAR

の編集活性を効率的に誘導するためのステムループ領域（ADAR 誘導領域：ARR）で構成される（図 2a）。従来の AD-gRNA は、ADAR の基質 RNA である GluR2 pre-mRNA の編集部位周辺構造をそのまま抜き出し、ARR として用いていた。そこで本研究では、ARR の構造及びステムの長さが RNA 編集誘導活性に与える影響を明らかにすることで、AD-gRNA の更なる活性向上が可能であるかを検討した。従来の GluR2 を基盤とした ARR (Glu) は、18 bp のステム領域内に 2 つのミスマッチ塩基対が存在する。まず、このミスマッチが編集誘導に与える影響を明らかにするため、ミスマッチ部位が塩基対を形成できるように変異を導入した M1-M3 変異体を合成した（図 2a）。続いて、組換え ADAR2 タンパク質を用いた *in vitro* RNA 編集アッセイにより、各種 AD-gRNA 変異体の RNA 編集誘導活性を評価した（図 2b）。得られた結果は、従来型の Glu のミスマッチ領域は、編集誘導効率に対しては寄与していないことを示しており、完全二本鎖領域で ARR が構成できることを明らかにした。続いて、ARR のステム領域の長さとの関係性を明らかにするため、上で得られた ARR が完全二本鎖で構成される AD-gRNA を基盤として、ステム領域を 12 bp から 24 bp で構成される各種変異体 AD-gRNA を合成した。得られた AD-gRNA の編集誘導活性を評価した結果、12 bp から 20 bp にかけて活性は向上したが、20 bp より長くしても活性には変化はなかった。以上の結果より、本研究では、完全二本鎖を ARR とする新たな AD-gRNA 基本骨格を得ることができた。

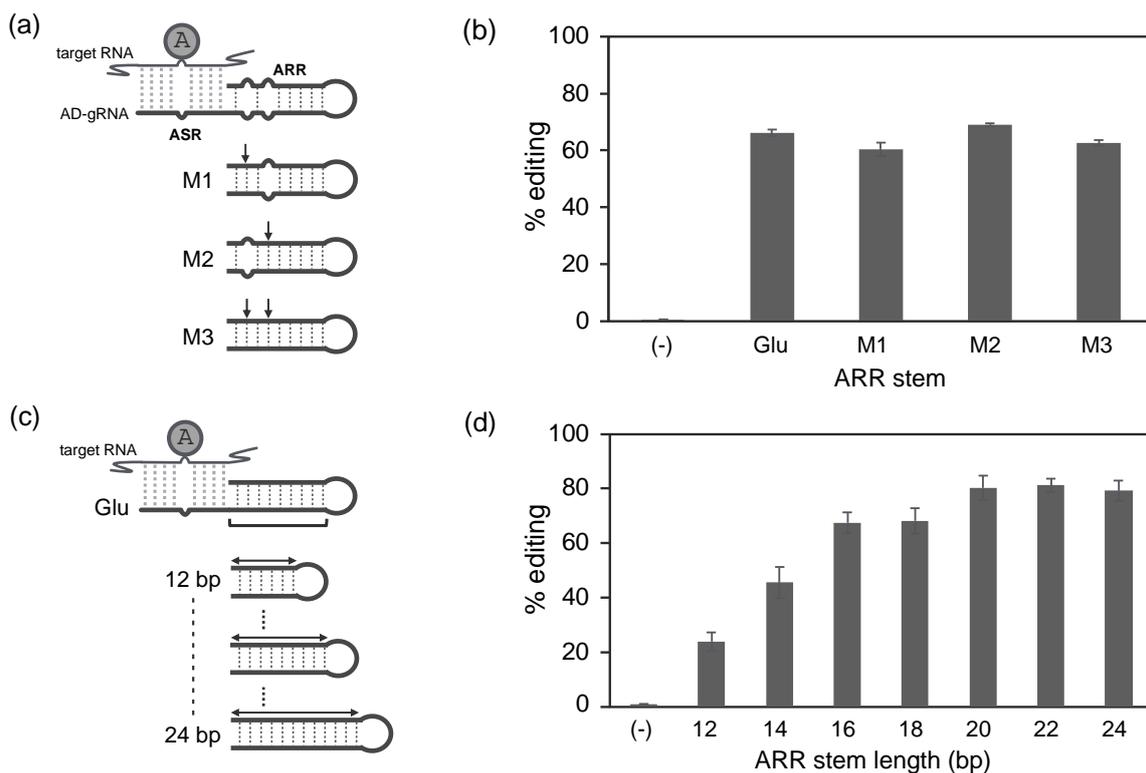


図 2 ARR を改変した変異体 AD-gRNA の設計と活性評価

(a) AD-gRNA の構成要素とミスマッチ変異体の設計。(b) 各種ミスマッチ変異体 (M1-M3) の GFP mRNA A200 に対する *in vitro* における RNA 編集誘導効率。Glu: GluR2 の部分構造を ARR とする AD-gRNA。(c) ARR のステム長の異なる AD-gRNA の設計 (12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 bp) と (d) GFP mRNA A200 に対する *in vitro* における RNA 編集誘導効率。

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 III

柴山環樹¹, 中川祐貴¹, Subing Yang^{1*}, 藪内聖皓², 檜木達也³

¹北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学オープンイノベーション機構

*Present affiliation: Jiangsu University

1. 背景と目的

ワイドギャップ半導体の 4H-SiC は、航空宇宙や原子力等の過酷な環境で動作する電子デバイスとして期待されている。電気的特性を付与するために微量不純物元素をイオン照射によりドーピングする場合、ドーピングした元素の均一な分散や欠陥数密度を低減させるために熱処理がその後の基板表面近傍の回路形成とともに行われるが、それらのサイズを小さくすればするほどイオン照射により導入された基板表面の残留歪みが、配線金属の熱処理中の異常結晶粒成長や基板からの剥離の原因となることから、表面近傍の微小領域における残留弾性歪の評価は重要な課題である。

これまでに、北大の線型加速器で 100keV レンジの He⁺イオン等を(0001)4H-SiC 単結晶基板にカバーを被せて垂直に照射し、表面から比較的浅い領域にイオンが注入される場合の照射領域と見照射領域界面に誘起される残留弾性歪について、ラマン分光と FE-SEM を用いた EBSD/Cross Court3 による非破壊での評価を進めてきた。(ASS, 500(2020), 144051, JAP, 127(2020)175106, Acta Materialia, 211(2021)116845.)

今後、より深いトレンチ構造を有する 3D 積層等に向けて、表面からより深い領域にイオン注入した場合に、表面に誘起される残留弾性歪の評価には、その検出感度や精度もさることながら、深い領域に正確にイオンを注入出来る京大エネ研の DuET (イオン加速器) を利用することが必要不可欠である。そこで、2019 年度に、(0001)4H-SiC 単結晶に、セルフイオンである Si を室温で照射し、評価を進めている。2020 年度は、本共同研究で高エネルギーの He イオンを照射し、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ているが、コロナ禍で施設が閉鎖した期間があり、当初予定より解析が遅れており、2021 年度も継続採択いただき、実験を進めている。しかしながら、2021 年度の照射量も限られていることで、同じフラックス (損傷速度) やスキャナーなどその他の照射条件を統一して 2022 年度も継続して共同研究を計画した。

2. 実験方法

ワイドギャップ半導体は、予め片面鏡面研磨した米国 MTI 社製の n 型の 4H-SiC(0001)単結晶基板 (10(w)×10(l)×0.33(t)(mm))を使用した。今年度のイオン照射は、コロナ禍で成果報告書提出までに終わっていないため、昨年度までに京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を利用した、5.1MeV の Si イオンを照射した試料について、ラマン分光等により評価した結果について報告する。照射量は、 1×10^{15} ions/cm²、 1×10^{16} ions/cm²、 5×10^{16} ions/cm² の 3 条件である。照射量を簡便に設定するために、移動可能な Mo の板で試料表面を遮へいし 3 条件を設定した。照射中は、放射温度計で温度をモニターした。照射前は、室温を示していたが、照射直後に約 100°C まで上昇し、その後約 300°C を示した。放射温度計を用いた測定において、比較的低いこのよう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。2022 年度に計画した照射実験は、DuET の修理に部品入手に時間がかかっていることと、北大

で準備していた SiC 単結晶の準備も装置の修理調整で時間を要し、成果報告書提出締め切りまでに完了できないこととなった。そのため、継続して準備が整い次第今後実施する予定である。

3. 実験結果

DuET で照射した試料を北大に持ち帰り、FE-SEM に附属する EBSD 観察によって得られた IPF マップと IQ マップを評価した。その結果、IPF マップから未照射部ではほとんど単結晶が保たれていることが確認でき、照射部では当初の方位と異なる方位の領域が観察された。つまり、照射欠陥の蓄積によりすべての方位に等方的にひずんでいるのではなく、違方性があることが示唆された。また IQ マップから、照射部の結晶性の悪化が見られた。これにより、照射部では鮮明な EBSD パターンが得られないことによってイメージクオリティーが低下している可能性があると考え、CCD カメラの調整などを照射量によってそれぞれ最適化して行った。各 EBSD データに対して、Cross Court 解析を行い、数値をプロットした結果が下図である。それぞれの図は x 方向、y 方向、z 方向のひずみを表しており、正が引張ひずみ、負は圧縮ひずみが存在していることを表している。また図中の点線が界面であり、左側が未照射部、右側が照射部である。Cross Court は相対的なひずみ評価であるため、観察視野の左下隅にある点を、無ひずみの基準となる領域に設定した。図より、 ϵ_{xx} は界面に圧縮ひずみが見られた。 ϵ_{yy} は界面に引張ひずみ、照射部に圧縮ひずみが見られた。 ϵ_{zz} は界面に圧縮ひずみ、照射部全体に引張ひずみが見られた。また、いずれの方向においても、界面へのひずみの集中が見られました。また、これらすべての領域で同様の傾向が見られました。

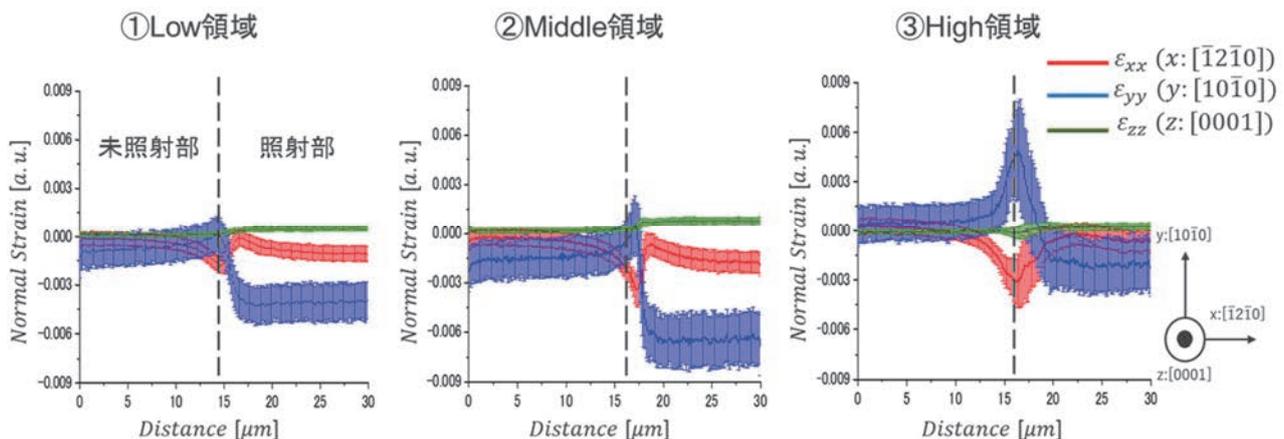


図 1. ①Low 領域、②Middle 領域、③High 領域の EBSD/Cross Court 解析による残留弾性ひずみ分布

昨年度の TEM 組織観察と、今後の異なるイオン種、照射量などを総合的に評価して次報にまとめるとともに 3D 構造構築の指針としたい。

最後に、本研究遂行にあたり、共同研究の関係各位に感謝いたします。また、学位取得後 PD として参加していた Yang Subing は、9 月のシンポジウム後帰国し Jiangsu University の特任講師に着任いたしました。貴重な機会を頂き本人に代わり感謝いたしますとともにお礼申し上げます。

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

投稿中 1 件

[受賞、プレス発表等]

無し

[口頭発表リスト]

1. Yang Subing, Y. Nakagawa, T. Shibayama, Y. Hayahsi, T. Hinoki and K. Yabuuchi, “Nondestructive evaluation of residual elastic strain distribution around the interface between non-irradiated areas and ion irradiated area III”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Uji, Kyoto, Japan, Sep. 6th, 2022.

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, 乃村翔太¹, 中田栄司², 藪内聖皓², 林 慶知³, 檜木達也³

¹ 京都府立大学大学院・生命環境科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 京都大学オープンイノベーション機構

1. 研究背景と研究目的

我々はマイクロフロー空間を反応場とする独自の分子集積システムの開発を行っている。マイクロフロー空間内を流通する溶液はバルク溶液とは異なり、内部には常に粘性応力が作用する。フラスコ内の溶液を攪拌すると局所的にはこうした粘性応力が発生していると考えられるが、溶液を微小化することによりその影響は全ての溶質分子に均質に作用するようになる。粘性応力は流体の運動に伴い発生する溶液内部での一種の摩擦であり、流れというマクロな流体運動を分子会合の駆動力へと変換する作用とみなすことができる(図1)。最近、こうしたマイクロ流体の流れそのものが、分子集積化の基本エネルギーとして利用できることが明らかとなってきた。例えば、1次元分子集積である超分子

重合に適応すれば、重合率の向上や重合分子数(分子量)の制御だけでなく、異種分子との接合を鍵としたブロック構造などの創製が可能となる。溶液を微小化して規則的に動かすだけで、従来の溶液化学では組み合わされることのなかった様々な分子同士の能動的な相互作用の可能性が開かれ、超分子構造体の枠組みが拡張できる可能性を秘めている。

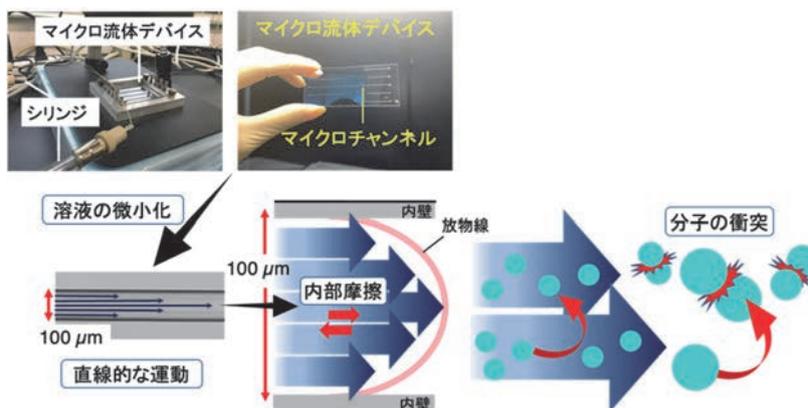


図1: マイクロ流体デバイスと内部における流体運動-分子会合変換機構の模式図

これまでプロトン化を鍵として超分子会合を引き起こす Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS) を用い、マイクロフロー空間内における定常的な溶液の流れが、能動的な分子会合を引き起こす駆動力となることを報告している。本課題では、TPPS の4つのスルホン酸基のうち、対角(trans)に位置する2つをアミノ基で置換した $H_2TPPS_2-NH_2$ 及びエチレングリコール(EG)部位で置換した $H_2TPPS_2-NH-EG$ の設計・合成を行い、これら新規TPPS誘導体のマイクロフロー空間における会合挙動を精査することを目的とした(図2a)。

2. 実験

$TPPS_2-NH_2$ または $H_2TPPS_2-NH-EG$ のメタノール溶液と弱酸性の塩酸水溶液をマイクロフロー空間で混合し、速度論環境下においてプロトン化させた。塩酸水溶液のpHを段階的に変化させて、それぞれの流出溶液を一定量分取した。これらの溶液のUV-Visスペクトル測定を実施した(図2b)。同時に流出溶液を基板にキャストして、原子間力顕微鏡(AFM)観察及び電子顕微鏡(SEM, TEM)観察を実

施した。参照実験として、メタノール溶液と水を混合することにより、中性水溶液中における会合挙動も同様に評価した。また、濃度、pH 及びメタノール/水混合比を同じ値に調整した溶液をバイアル管を用いて調製し、これら溶液についても同様の評価を実施した。

3. 結果と考察

UV-Vis スペクトル測定及び AFM を用いた詳細な解析を行った結果、TPPS₂-NH₂ 誘導体は母体の TPPS 同様にプロトン化を鍵として J 会合体を形成できることが明らかとなった。同様に、メタノール溶液と水を混合することにより、中性水溶液中における会合挙動を評価したところ、ポルフィリンの π 平面が face-to-face に積層した H 会合体を与えることが明らかとなった。2つのスルホン酸基をアミノ基で置き換えたことにより、静電反発が緩和された結果、H 会合体の形成が可能になったと考えられる。さらに、塩酸水溶液の pH を変化させた実験結果より、特定の pH 領域においてのみ、平衡状態にある 2 種類のモノマー分子のランダム共重合が起こることが明らかとなった。この結果は、マイクロフロー空間内における効率的プロトン化と疎水相互作用の促進効果だけでなく、粘性応力による分子の能動的な衝突の結果として解釈できる。実際に、バイアル管を用いて同じ溶液を調製しても、共重合体の形成は確認できなかった。SEM と TEM を用いた観察の結果、創製した共重合体は表面電荷の解消を駆動力としてさらに自発的に会合し、 μm サイズの二重らせん構造へと組織化することが明らかとなった (図 2 c)。一方、TPPS₂-NH₂ のメタノール溶液と水をバイアル管を用いて混合しても、こうしたらせん構造の形成は認められなかった。以上の結果より、TPPS₂-NH₂ がマイクロ流体の粘性応力を駆動力として速度論的に会合することにより、マイクロ領域の階層化がプログラムされた高活性超分子ファイバーが創製できたことを示している。H₂TPPS₂-NH-EG を用いた系についても、同様の会合挙動が確認された。これらの結果を総合的に考察することにより、今後詳細な会合メカニズムの解明を進めていく予定である。

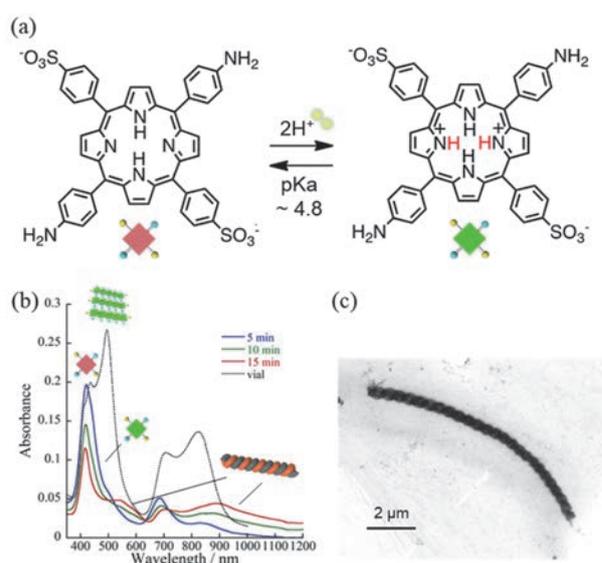


図 2 : (a) TPPS-NH₂ の構造; (b) 時間依存 UV-Vis スペクトル (1 mm cell, r.t.); (c) マイクロフロー空間を用いて創製したらせん構造の走査型電子顕微鏡像。

4. 論文発表リスト

- (1) C. Kanzaki, M. Numata, Charge-dependent self-assembly of a water-soluble porphyrin in a variety of dimensions, *Chem. Lett.* **52**, 37–40 (2023).
- (2) C. Kanzaki, H. Yoneda, S. Nomura, T. Maeda, M. Numata, Ionic supramolecular polymerization of water-soluble porphyrins: Balancing ionic attraction and steric repulsion to govern stacking, *RSC Adv.* **12**, 30670–30681 (2022).

大気圧プラズマ照射による活性酸素ラジカル 生成過程の最適化

松浦寛人¹，トラントラングエン²，ブイスアンニャットソン²，岡本陽太²，

朝田良子¹，古田雅一¹，土戸哲明¹，坂元 仁¹，武村祐一朗³，門信一郎⁴

¹大阪公立大学研究推進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。

本研究課題では、プラズマ照射界面での化学反応を物理的に計測する触媒プローブをプラズマ源の最適化研究に導入する。触媒プローブ法は、大気圧プラズマと固体触媒表面での化学反応を、熱量計測を通して定量化するものであるが、熱量モデリングの共通化にはいたっておらず、特に日本では久しく研究が途絶えている。エネルギー理工学研究所で永年培われたプラズマ分光計測を適用することにより気相中の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。これまでの、本拠点での共同研究で開発した化学プローブは、プラズマ照射された液相中のラジカル研究に有用なツールとなった。本申請の触媒プローブは両者を結びつける知見を与えると期待される。また、熱量計測に関しては、本拠点での研究とは直接の関係がないが、双方共同研究でのダイバータプラズマの熱流計測での知見を流用し、あるいは逆に本研究での知見を逆に波及する可能性がある。

2. 酸素ガス混合の効果

図1は、誘電体バリア放電プラズマジェットを照射したポリビニール・ヨウ化カリウム化学プローブの吸光度スペクトルである。これまでの研究から490 nmのピークが、プラズマによって生成される活性酸素種の量を表すことが分かっている。アルゴンガスから生成されるプラズマに少量の酸素を添付することにより、活性酸素の生成が劇的に増大することを示している。放電ガスへの混合がない場合、酸素はジェット外周から拡散または混合によってのみ供給されるのに対し、酸素ガスを混合すると効率的に放電内部に酸素が送られ、化学反応が促進されるためと考えられる。

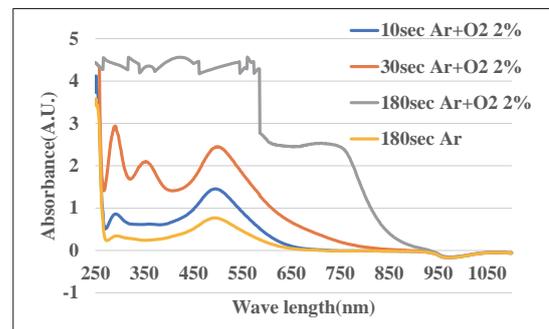


図1 プラズマ照射されたPVA-KIの吸光度ピーク強度に対する酸素ガス添付の効果。

3. 白金板の触媒作用

プラズマジェットで照射された金属板は温度上昇を示す。図2は、同じ放電条件のプラズマを照射したアルミニウムと白金の温度変化を示す。放電停止前後の温度の時間微分値の差から、ターゲット板が受ける熱流束は評価できる。温度変化からは白金ターゲットが実際に余分の熱を受けている様に見えるが、熱流束解析からは、アルミニウム板の体積が大きいいため、明確な白金の触媒作用の確認には至っていない。

今後、プラズマの生成条件や照射条件を見直すとともに、熱容量の近い比較用金属ターゲットを用意して同様のデータを取得することを考えている。特に、ジェットの軸に沿った熱流束の分布データを把握し、白金の持つ触媒作用の確認、表面再結合係数を用いた酸素原子量の定量化を試みる。

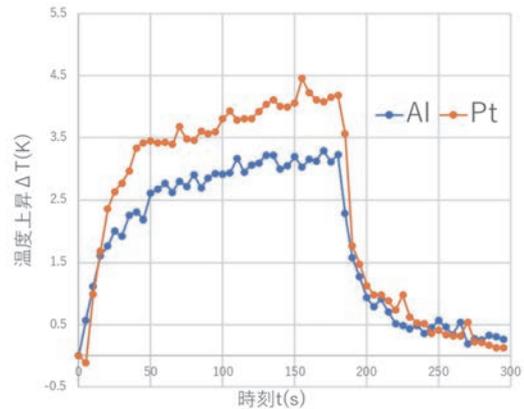


図2 プラズマ照射された金属板の温度変化。

[論文発表リスト]

T.N.Tran, B.Oanthavinsak, J.Sakamoto, H.Matsuura, "Suppression of Plasma Source Temperature for Long Irradiation Using a Plasma Argon Jet", IEEJ Transaction on Fundamentals and Materials, Vol.142(No.2), 37-44, 2022, (発行済) .

T.N.Tran, M.Hu, T.Ogasawara, Y.Iwata, H.Suzuki, J.Sakamoto, M.Akiyoshi, H.Toyoda, H.Matsuura, "Polyvinyl alcohol-potassium iodide gel probe to monitor the distribution of reactive species generation around atmospheric-pressure plasma jet", Plasma Science and Technology, Vol.25, 035404, 2023, (発行済) .

[口頭発表リスト]

松浦寛人, 胡敏, トラントラングエン, 坂元仁, "過酸化水素を用いたラジカル計測用化学プローブの校正の試み", 第39回プラズマプロセッシング研究会, 令和4年1月24日, オンライン.

T.N.Tran, M.Hu, R.Asada, J.Sakamoto, H.Matsuura, "Visualization of Reactive Oxygen Species Distribution around Argon Plasma Jet with Chemical Probe", 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 8, 2022, Nagoya University-online, (ポスター).

T.N.Tran, H.Matsuura, "Visualization of reactive species produced by ethanol/argon plasma jet with a gel-type chemical probe", 15th Asia Pacific Physics Conference, August 22, 2022, Seoul-hybride.

松浦寛人, トラントラングエン, 胡敏, 仲野匠, 岩田悠揮, 鈴木陽香, 豊田浩孝, "化学プローブを用いた長尺大気圧プラズマ生成活性ラジカルの可視化", 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 令和4年9月20日, 東北大.

H.Matsuura, T.N.Tran, H.Min, T.Nakano, "Effect of alcohol addition on radical production", 11th International Conference on Reactive Plasmas/75th Annual Gaseous Electronics Conference, October 4, 2022, Sendai, (ポスター).

H.Matsuura, T.Nakano, T.N.Tran, "Calorimetric measurement of reactive species amount and surface reaction of plasma irradiated target", 43rd International Symposium on Dry Process, November 24, 2022, Osaka-hybrid (ポスター).

H.Matsuura, T.Nakano and B.X.Nhat Son, "Multi-dimensional Temperature Response Of Plasma-irradiated Solid/Liquid Surface", 20th International Congress on Plasma Physics, November 29, 2022, Gyeongju(Korea), (ポスター).

エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発

橋本直幸¹, 岡 弘¹, Bi Peng², 林 重成¹, 磯部繁人¹, 藪内聖皓³

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

²北海道大学大学院工学院材料科学専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

緒言：原子炉および次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、高エネルギー粒子照射環境に十分な耐性を持つ構造材料が必要不可欠であり、従来構造材料として高い信頼性を有する鋼を基礎に開発が行われてきた。昨今の原子炉用材料開発においては、第4世代炉用構造材料として低放射化のCoフリーハイエントロピー合金が注目されている。本研究では、高温水蒸気環境下で耐酸化性を有する材料としてCrCu_{0.3}FeNi₂及びAl_xCrCuFeNi₂合金を選択し、その耐酸化性及び耐照射性を316鋼と比較した。

方法：供試材のCrCu_{0.3}FeNi及びAl_xCrCuFeNi₂をアーク溶解により作製し、適切な条件で均質化熱処理を行った。SEMにて熱処理前後における表面組織を観察するとともに、XRDにて試料の結晶構造を同定した。続いて、500~700°Cで高温水蒸気酸化試験を行った後、各試料の断面をSEM及びEPMAにより観察し、高温酸化に伴う合金元素の濃度分布変化を精査した。さらに、各試料のバルク材に対しFe³⁺イオンを300°Cで8dpa以上照射し、照射前後の硬度変化を精査した。Fig.1にSRIMを用いて計算したAl_{0.4}CrCuFeNi₂中における損傷量(dpa)及びFe³⁺イオン分布を示す。

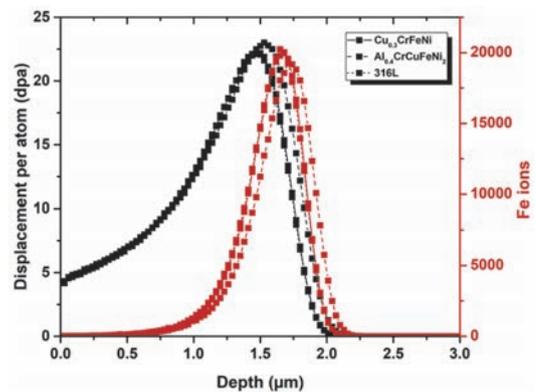


Fig. 1 Displacement damage and Fe distribution in Al_{0.4}CrCuFeNi₂ Fe³⁺ ion-irradiated at 300 °C at 6.4 MeV.

結果と考察：SEMとXRDの結果から、熱処理後のHEAは理想的なFCC構造を有する単相であることを確認した。高温水蒸気酸化実験の結果、Cu系合金はいずれも316SSと比較して良好な耐酸化性を有し、特にCrCu_{0.3}FeNi及びAl_xCrCuFeNi₂は極めて高い耐酸化性を示した。Fig. 2に Al_xCrCuFeNi₂合金の高温水蒸気酸化 (700°C, 100時間)後の元素濃度分布を示す。Al含有量増加に伴う酸化膜厚さの減少が確認され、Al添加が試料表面における酸化物形成挙動に大きな影響を及ぼすことが判明した。また、316SS, Cu_{0.3}FeNiCr, 及びAl_{0.4}CuCrFeNi₂におけるイオン照射前後の硬度変化(Fig. 3)を比較した結果、Al_{0.4}CrCuFeNi₂の照射硬化が最小であった。さらに、各試料の照射損傷組織(Fig. 4)を精査した結果、HEA中に形成したフランクループの数密度は316SSと比較して1/2程度に留まり、原子間力顕微鏡(AFM)観察から得られたスウェリング値(Fig. 5)もHEAの方が低いことが分かった。以上の結果は、Cu系CoフリーFCCハイエントロピー合金の優れた耐酸化性と耐照射性を示しており、今後の次世代エネルギー炉用新規低放射化材料の開発に重要な指針と大きな期待を与えるものである。

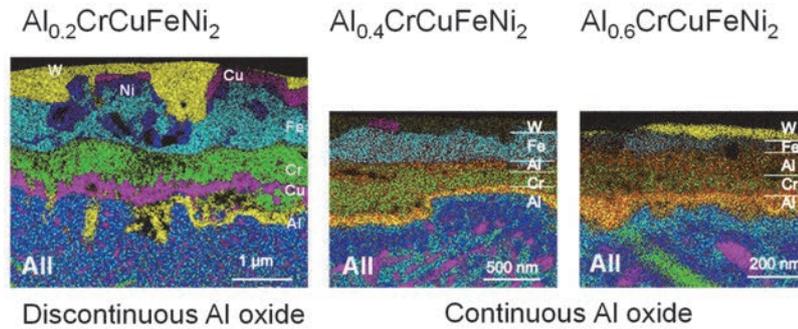


Fig.2 STEM element mapping of the oxidized $Al_xCrCuFeNi_2$ HEAs

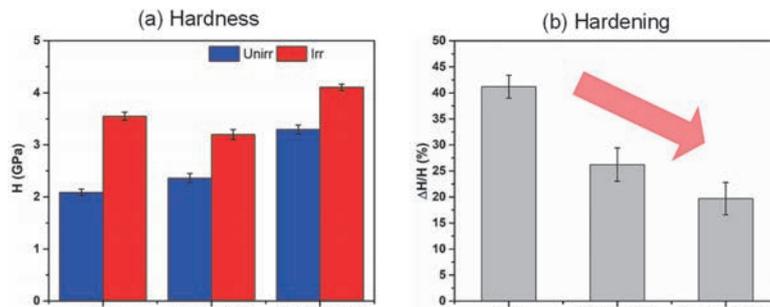


Fig. 3 Nano-indentation hardness of 316L and HEAs (a) H: Hardness, (b) ΔH: Irradiation induced Hardening

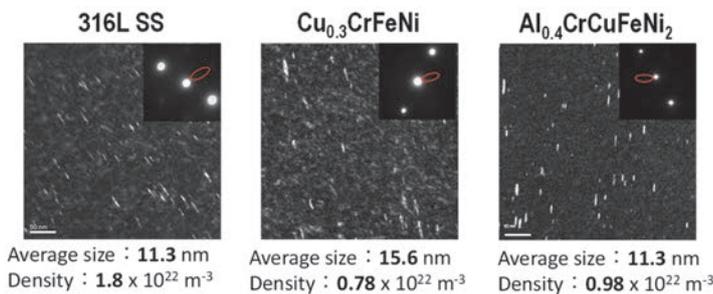


Fig. 4 Microstructure evolution in Fe^{3+} ion-irradiated 316L, $Cu_{0.3}CrFeNi$, and $Al_{0.4}CrCuFeNi_2$.

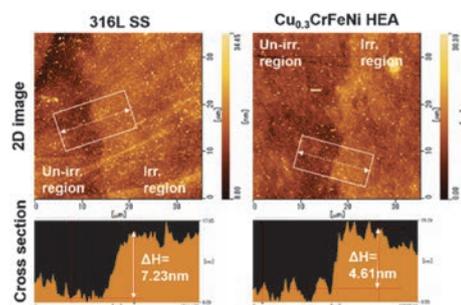


Fig. 5 AFM surface morphology of 316L and $Cu_{0.3}CrFeNi$ HEA after Fe^{3+} ion-irradiation at 300 °C.

[論文発表リスト]

- (1) Peng Bi, N. Hashimoto, S. Hayashi, H. Oka, S. Isobe, "Effect of Al on oxidation behavior of $Al_xCrCuFeNi_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$) high entropy alloys", Corrosion Science 208 (2022) 110697.
- (2) Peng Bi, N. Hashimoto, S. Hayashi, H. Oka, S. Isobe, "Oxidation Behavior of Cu-Containing Concentrated Solid Solution Alloys under Steam Conditions", Materials Transactions 62 (2021) 1716-1723.

[口頭発表リスト]

- (1) Bi Peng, N. Hashimoto, H. Oka, S. Isobe, "Irradiation hardening and damage microstructure of Co-free high entropy alloys and 316L stainless steel at 300 °C", 日本顕微鏡学会北海道支部講演大会, 北海道大学, 2022.11.19.
- (2) Bi Peng, N. Hashimoto, H. Oka, S. Isobe, "Irradiation hardening and damage microstructure of Co-free high entropy alloys and 316L stainless steel at 300 °C", 日本金属学会 2022 年度秋期講演大会, 福岡工業大学, 2022.9.20-23.
- (3) Bi Peng, N. Hashimoto, H. Oka, S. Isobe, "Oxidation behavior and Irradiation effects of Co-free Cu containing high entropy alloys", 日本金属学会 2022 年春期講演大会, リモート開催, 2022.3.15-17.
- (4) Bi Peng, N. Hashimoto, S. Hayashi, H. Oka, S. Isobe, "Oxidation behaviors and irradiation effects of Cu-containing FCC high entropy alloys", The 20th International conference on Fusion Materials (ICFRM-20), online, Granada, Spain, 2021.10.24-29., 他

ヘリオトロンJ装置におけるインコヒーレントデジタルホログラフィを用いた三次元発光分布計測システムの開発

川染勇人¹, 西野信博², 門 信一郎³, 宮崎貴大¹

¹香川高等専門学校情報工学科

²バウヒュッテ

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

磁場閉じ込め核融合の実現のためには、プラズマの閉じ込め安定性を高めることが重要な課題である。プラズマを安定的に閉じ込めるためには、当然ながらプラズマの状態を把握する必要があり、プラズマ計測の精度向上や従来の手法では計測できなかった現象を計測可能とする新技術の開発が、ますます重要となってくる。ヘリオトロンJ装置は、特徴的な立体磁気軸を有しており、その磁場配位による粒子閉じ込め改善の検証が重要な課題の一つとして挙げられる。立体磁気軸配位は3次元構造であり、それに起因する物理特性を計測するには3次元で現象を計測することが、効果的であると考えられる。通常、分光計測は線積分値であり、このような計測において、2次元分布を得るには、計測視線を複数本並べるアレー等を用いて、アーベル変換やCT法を適用する。また、同様に3次元画像は、2次元画像を残された1軸方向にスキャンすることで得られる。しかしながらヘリオトロンJ装置では、2次元分布を得るために必要な視線アレーの確保や観測ポートの制限によりトロイダル方向へのスキャンが困難であり、また、限られた放電回数内でのスキャンは非効率的であり、現実的ではない。そこで、本研究では、インコヒーレントデジタルホログラフィによる3次元発光分布画像の計測の有効性を検証することを目的とする。

2. インコヒーレントデジタルホログラフィ

インコヒーレントデジタルホログラフィ (IDH: Incoherent digital holography) では、観測物体にインコヒーレントな光源を照射して、その反射光を用いて自己干渉を起こすことによりホログラムを記録する。本研究では、プラズマ自体が発光体であることを利用するため、参照光の照射は必要ない。また、位相シフトを行う際に、数回のスキャンが必要であるが、その回数はトロイダル方向へのスキャンのそれに比べると劇的に少なく、現実的な回数である。

干渉縞を生成するには、マイケルソン干渉計を用いる。図1に構築されたマイケルソン干渉計とその

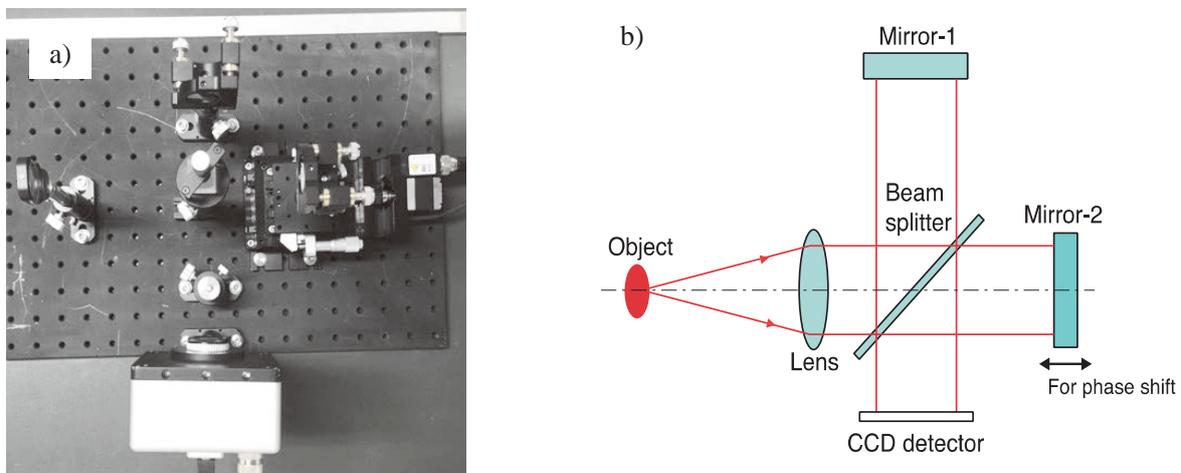


図1 a) 構築したマイケルソン干渉計と、b) マイケルソン干渉計の模式図。

の模式図を示す。図1のa)ではビームスプリッターにキューブ型の物を用いている。検出機には CCD カメラを使用する。また、位相シフトを行うための Mirror-2 の移動は、高分解能光学ステージ(最小移動分解能は 5 nm)により行う。

3. マイケルソン干渉計による干渉縞の計測と像再生

光源を He-Ne レーザーとして、計測された干渉縞の像再生を、位相シフト法により行った。図2の a) に He-Ne レーザーを光源として計測された干渉縞を b) に位相シフト法により再生された像をそれぞれ示す。図2 a)では、同心円状と斜めの干渉縞が観測された。同様の条件で、Mirror-2 を波長の4分

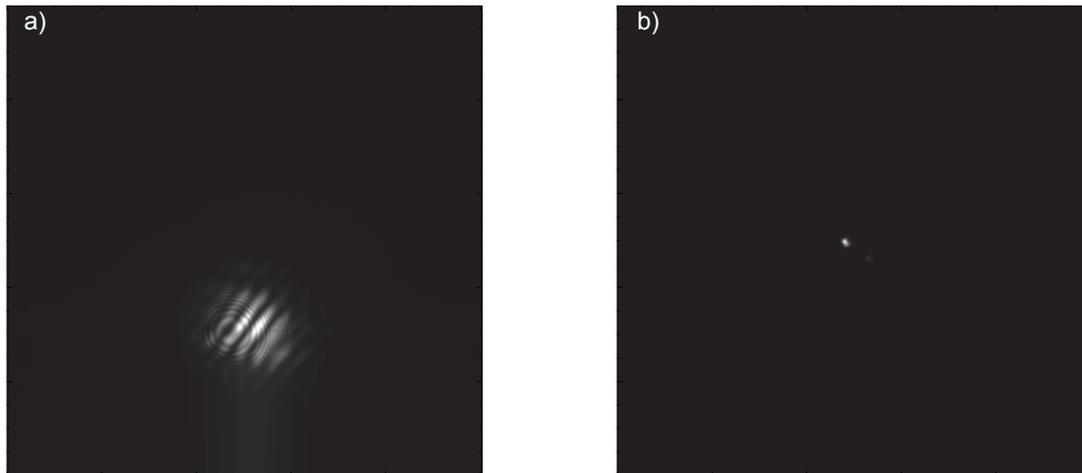


図2 a) He-Ne レーザーを光源して計測された干渉縞。b) 位相シフト法により再生された像。

の1、2分の1および4分の3倍移動させて4枚の干渉縞を計測した。その4枚の画像から CCD 面上でのホログラムを求めて、さらに $Z=93\text{ cm}$ (CCD 面からの距離)の位置での複素振幅を逆伝搬により計算して、イメージとしたものが b) である。He-Ne レーザーは点光源と捉えることができるので、b) に示す結果は妥当であると云える。しかしながら、a) に示される通り、複数の光路に起因する干渉縞が計測されている。これは、レーザー光の強度が強いために、ビームスプリッターやミラーの裏面反射に起因すると考える。また、マイケルソン干渉計の光路のアライメントの甘さも原因として挙げられる。

4. まとめ

インコヒーレントデジタルホログラフィを用いて、ヘリオトロンJ装置において $H\alpha$ 線の発光強度分布を3次元計測することを目標として、He-Ne レーザーを光源とし、マイケルソン干渉計による自己干渉縞の計測とその再生像の取得方法の原理検証を行った。位相シフト法により点光源としてイメージを再生することができた。しかしながら、複数の光路に起因する干渉縞が存在するため鮮明にイメージを再生できていない。今後は、1) ND フィルターの挿入により光量を調整して裏面反射を抑える、2) ビームスプリッター、各ミラーのアライメントを注意深く行い、特にビームスプリッターに再入射して光路が合流する際に生じる誤差を減らすことを念頭に置いて再度、予備実験を行う。その後、インコヒーレント光である水素ランプを光源とした自己干渉縞の計測と像再生を行うことで原理検証を完了して、ヘリオトロンJ装置での計測に向けて、観測ポートの選定や治具の設計製作を行う予定である。

[口頭発表リスト]

H. Kawazome, N. Nishino, S. Kado, and T. Miyazaki, "Development of 3-dimensional radiative distribution measurement system using incoherent digital holography in Heliotron J.," The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Sept. 5-7, 2022, Remote e-conference, ZE2022B-13.

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

橋田昌樹¹, 升野振一郎², 全 炳俊³

¹東海大学総合科学技術研究所, 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. はじめに

本課題ではレーザー誘起微細周期構造 (LIPSS) の中でもこれまで理解がほとんど進んでいなかった微細 LIPSS について、その形成機構説明の手掛かりを得るために形成過程のその場観察を行い、微細 LIPSS 形成中の材料表面の状態を明らかにすることを目標としている。これまで LIPSS 研究に用いられてきたのは Ti:Sapphire レーザーの基本波や二倍高調波などである。これらのレーザーの波長は $1\ \mu\text{m}$ 以下であったため、形成される微細 LIPSS の周期間隔は 100nm 前後であった。この空間スケールのその場観測を可能とするための X 線や電子パルス光源は現在開発中であり、その場観察は今なお非常に困難である。一方で、近年は高強度のテラヘルツ波光源開発が積極的に行われるようになっており、入澤ら⁴は電子シンクロトロン放射を利用した THz 自由電子レーザー (ピーク波長 $82\ \mu\text{m}$) の照射によりシリコン表面に周期間隔 $4\ \mu\text{m}$ の LIPSS を形成することに成功している。この微細 LIPSS の周期間隔は波長比が約 $1/20$ であるにもかかわらず、可視光の波長よりも十分に大きい値であるため観測が可能である。

2. 実験

本研究では、この「LIPSS形成光源の長波長化」に着目することで、可視光で観測可能なほど大きな周期間隔の微細LIPSSを半導体に形成し、その形成過程を世界で初めてその場観察することに成功したので報告する。図にその場観察実験の実験配置を示す。LIPSS形成の光源には長波長赤外 (ピーク波長 $11.4\ \mu\text{m}$) の自由電子レーザーを用いた。レーザービームは焦点距離 $f=50\text{mm}$ のARコート付き非球面ZnSeレンズ (LA7656-G, Thorlabs) で集光し、半導体基板に入射角度 50° で照射した。 E_{macro} のモニターには焦電検出器の信号の積分値を用いた。顕微鏡光学系にはNd:YAGレーザーの2倍高調波 (波長 532nm) を用いた。パルス幅は 5ns 、FELパルスとのタイミングジッターは約 10ns であるが、 $2\ \mu\text{s}$ のマクロパルス中(LIPSS形成のためのレーザー)を分解するには十分な時間分解能である。

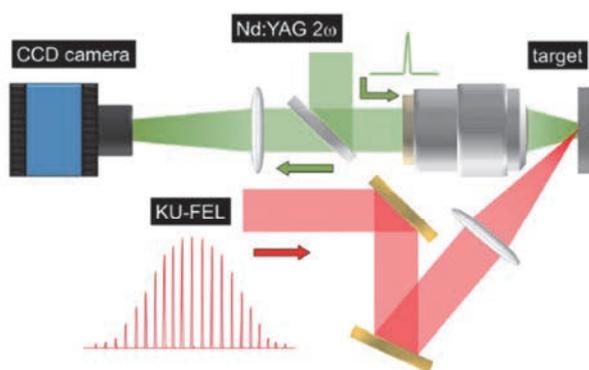


Fig. 1 Experimental set-up for pump-probe measurement of LIPSS.

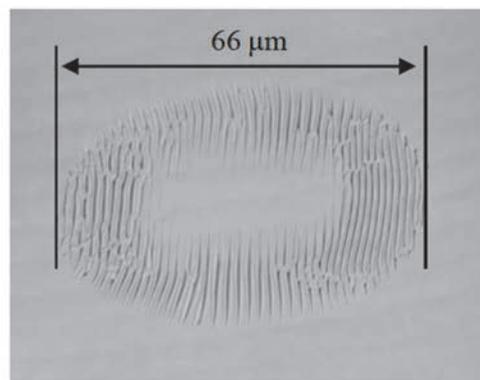


Fig. 2 LIPSS produced by $11.4\ \mu\text{m}$ laser pulses.

図2は「その場計測」した微細LIPSSを示しており、中央部分に形成されないが周囲のフルエンスの低い部分に微細LIPSSが形成されるレーザー条件で照射を行った。パルス列のうち、ピークパルスの照射時刻を0として、観察光源(プローブパルス)の遅延時間を $-2.0\ \mu\text{s}$ から $2.0\ \mu\text{s}$ の範囲で変更して観察した。マイクロプロメータアレイを撮像素子とするカメラを用いて $11.4\ \mu\text{m}$ レーザーのビームプロファイルを観察した。この実験により、パルス列の初期に形成した微細LIPSSはパルス列の後半部分が到達するころには消失したことが分かった。過渡的に微細LIPSSの形成した材料表面が何らかの原因で再度、形状変化していることを示唆していた。

3. 論文発表リスト

[論文発表リスト]

- (1) R. Miyagawa, D. Kamibayashi, H. Nakamura, M. Hashida, H. Zen, T. Somekawa, T. Matsuoka, H. Ogura, D. Sagae, Y. Seto, T. Shobu, A. Tominaga, O. Eryu & N. Ozaki: "Crystallinity in periodic nanostructure surface on Si substrates induced by near- and mid-infrared femtosecond laser irradiation", *Sci. Rep.* **12**(2022)20955.
- (2) 橋田昌樹、古川雄規、井上峻介、升野振一郎 : "レーザー誘起微細周期構造形成機構解明のためのその場計測": 光アライアンス 2022年7月号 (2022)pp.6-9.

[受賞、プレス発表等]

プレスリリース 2023年1月10日 LIPSSの結晶性に関する成果 (Sci. Rep. **12**(2022)20955)
<https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/icr/topics/230110/>

[口頭発表リスト]

- (i) 橋田昌樹: "パルスレーザーアブレーションによる微細構造物形成の基礎と応用"、招待講演、第70回応用物理学会春季学術講演会、2023年3月16日(上智大学四谷キャンパス)
- (ii) 升野振一郎、橋田昌樹、全 炳俊、時田茂樹: "中赤外線自由電子レーザーパルス列を用いた微細周期構造形成のポンププローブ計測"、口頭発表、第70回応用物理学会春季学術講演会、2023年3月17日(上智大学四谷キャンパス)
- (iii) 橋田昌樹: "先端ビームによる微細構造形成解明のためのその場観察"、口頭発表、第9回 高強度レーザーと物質の相互作用に関する研究会、2022年12月8日(核融合科学研究所)
- (iv) 橋田昌樹: "太陽電池性能向上を目指した高品位レーザ加工による表面構造付与" 招待講演、2022年度天田財団助成式典、2022年12月3日(日比谷コンベンションホール)
- (v) 橋田昌樹: "FELによる微細構造形成のその場計測"、福井セミナー(レーザー普及セミナー)、2022年8月10日。
- (vi) M. Hashida, S. Masuno, Y. Tanaka, H. Zen, T. Nagashima, N. Ozaki, H. Sakagami, S. Inoue, S. Yamaguchi and S. Iwamori: "In situ measurement of LIPSS formation with high-spatiotemporal resolution", 21 April(2022) SLPC2022, Pacifico Yokohama,
- (vii) S. Masuno, M. Hashida, H. Zen, T. Nagashima, N. Ozaki, H. Sakagami, S. Yamaguchi, S. Iwamori: "Spatial profile measurement of mid-infrared free electron laser for LIPSS research", 21 April(2022) SLPC2022, Pacifico Yokohama. 10日(リモート開催)

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

佐藤慎一¹, 藤 浩平¹, 中田栄司², 森井 孝²

¹京都大学化学研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景と目的】

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

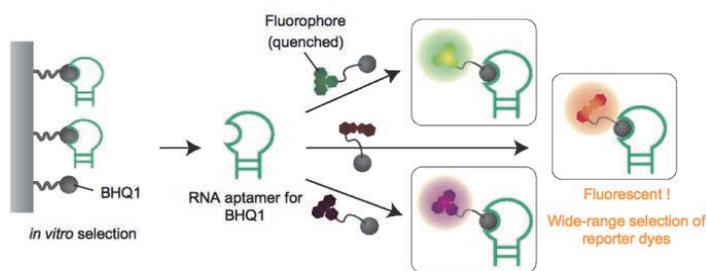


図 1. 蛍光化合物プローブと RNA アプタマーを利用した RNA 蛍光標識法

これまでに申請者は、種々の蛍光波長で標的 RNA を検出可能な小分子蛍光プローブの開発を行ってきた [Chem. Commun. 2011]。このアプローチでは、まず、蛍光クエンチャー-BHQ1 分子に親和性を有する RNA アプタマーを選出する。この RNA アプタマーは、BHQ1 により消光されている「蛍光基-BHQ1 プローブ」の BHQ1 部分に結合し、BHQ1 のクエンチャーとしての機能を無効化することで、プローブの蛍光を回復させる。BHQ1 は幅広い波長領域の蛍光を消光する性質を持つため、様々な「色」の蛍光で標的 RNA アプタマーを蛍光標識することが可能となった(図 1)。また申請者は、この RNA 標識法を哺乳動物細胞内で任意の mRNA を観察可能な方法へと改良した [ACIE 2015, Chem. Commun. 2018] (図 2)。本研究では、BHQ1 認識 RNA アプタマーにタンパク質認識能を付与することで、生細胞内における内在性タンパク質検出法の開発を目指した。

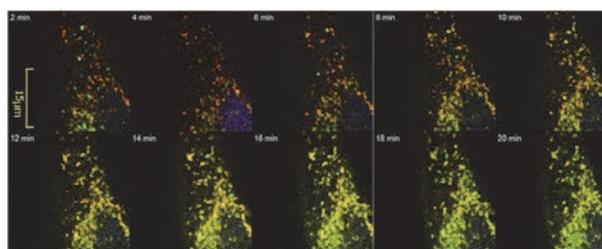


図 2. HeLa 生細胞内 mRNA の顆粒形成過程の可視化 (Chem. Commun. 2018)

【方法と実験結果】

：内在性タンパク質イメージング法の開発：

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

申請者は、RNA 標的アプタマーのアーム領域にランダムな配列を組み込んだ RNA ライブラリーを作製し、 β アクチンタンパク質に対する *In vitro* selection を行った。*In vitro* selection において、 β アクチンタンパク質に結合する RNA アプタマーの溶出は、抗 β アクチン抗体を利用した。得られた RNA アプタマーの配列は、共同利用機器 DNA シーケンサーにより確認した。

：プローブ結合性 RNA アプタマーによる生細胞内タンパク質イメージング：

生細胞内タンパク質検出には、BHQ1 クエンチャーと Cy3 をコンジュゲートしたプローブを利用した (図 3)。蛍光プローブは合成後、HPLC で精製し、共同利

用機器 MALDI-TOF マスによって分子量を測定した。生細胞内の β アクチンタンパク質を本手法で観察するために、*in vitro* selection により得られた RNA アプタマーを、shRNA 発現ベクターである pSuper に組み込み、ヒト HeLa 細胞に形質導入することで細胞内に強発現した。次に、RNA アプタマーを発現した HeLa 細胞を蛍光プローブで処理し、 β アクチンタンパク質の観察を行った。その結果、生細胞内においてタンパク質認識アプタマーを発現している細胞で、固定細胞で観察されたもの (図 3 d) と同様の強い蛍光シグナルを観察することに成功した。その成果は、国際的学術論文に報告した (論文リスト 2)。

：細胞内発現量の少ないタンパク質のイメージングへの適用を検討：

申請者は、方法の有効性を確認するため、KRAS タンパク質に結合する RNA アプタマーを *In vitro* selection による取得し、KRAS タンパク質の生細胞内観察を目指した。*In vitro* selection には抗 β KRAS 抗体を利用した。得られた RNA アプタマーの配列は、共同利用機器 DNA シーケンサーにより確認した。今後、得られた KRAS 結合 RNA アプタマーを利用して、生細胞内の β アクチンタンパク質の観察条件を基に、KRAS タンパク質の生細胞内動態観察を試みる予定である。

「論文発表リスト」

1. Katsuda, Y., **Sato, S.**, Inoue, M., Tsugawa, H., Kamura, T., Kida, T., Matsumoto, R., Asamitsu, S., Shioda, N., Shiroto, S., Oosawatsu, Y., Yatsuzuka, K., Kitamura, Y., Hagihara, M., Ihara, T., Uesugi, M., Small molecule-based detection of non-canonical RNA G-quadruplex structures that modulate protein translation, *Nucleic Acids Res.*, 50(14), 8143-8153, 2022
2. Pe, K. B., Yatsuzuka, K., Hakariya, H., Kida, T., Katsuda, Y., Fukuda, M., **Sato, S.**, RNA-based cooperative protein labeling that permits direct monitoring of the intracellular concentration change of an endogenous protein, *Nucleic Acids Res.*, 49(22), e132, 2021

【受賞、プレス発表等】

該当なし

「口頭発表リスト」

1. 佐藤 慎一, 生細胞内で RNA 機能を操作して生命現象を理解する, 福岡, 日本, 久留米工業高等専門学校, 生物応用化学科セミナー, 2022 年 11 月

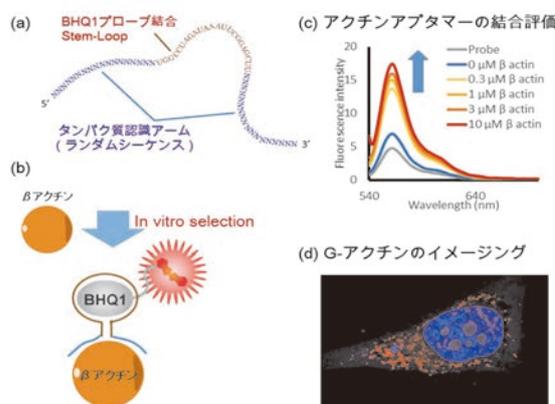


図 3. BHQ1 アプタマーによるタンパク質標識 (a) BHQ1 認識ループとタンパク質認識アームの配置 (b)標的タンパク質の検出モデル (c) *in vitro* 実験におけるアクチンタンパク質蛍光ラベル (d) 固定細胞でのアクチンタンパク質染色 (*Nucleic Acids Res.*, 2021)

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 増幅の時間発展の研究

清 紀弘¹, 全 炳俊², 大垣英明²

¹産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

任意の波長で発振が可能な自由電子レーザー(FEL)は、増幅や飽和の過程について理論が整備され、高出力波長可変光源としてミリ波帯から X 線領域に至るまで装置開発が推進されている。我々は京都大学の赤外自由電子レーザー施設 KU-FEL を使用して FEL 発振直後の電子バンチが発生するコヒーレントエッジ放射(CER)の観測を行い、FEL 相互作用が光共振器の状態に応じて電子バンチの運動方向の形状に影響を与えていることを発見した。FEL パルスが電子バンチと完全同期する条件において、FEL が超放射発振する場合、電子バンチ長が著しく増大することが明らかになっている。この現象の詳細を解明するため、今年度は電子ビームのマイクロパルスが FEL の時間発展によって与えられる変化について観測を実施した。

2. 実験方法

アンジュレータ内にて FEL 相互作用を行った電子バンチは、ビームダンプへと続く下流偏向磁石の直線部端面にて CER を発生する。この CER ビームは光源点から約 0.5 m 離れた位置に設置されたアルミ製中空平面鏡によって FEL ビームから分離される。中空平面鏡には長径 21.2 mm、短径 15 mm 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にて 45 度傾けることで、FEL に対して直径 15 mm のアパーチャーとして機能している。中空平面鏡を格納している真空容器による制限があるため、FEL 光軸に垂直な中空平面鏡の有効面積は $20 \times 20 \text{ mm}^2$ と小さく、FEL 共振器からの CER 取り出し効率は低い。中空平面鏡にて偏向した CER ビームは有効直径 33 mm の結晶石英窓を通過して大気中に取り出される。この窓から 5 cm 下流に有効直径 7 cm・焦点距離 15cm の Tsurupica レンズを配置し、ビームスプリッタ(厚さ 250 μm のルミナー®シート)を使用して集光中の CER ビームを二つに分けた。ビームスプリッタにて表面反射された CER ビームは参照光としてアンテナ付きの D-band ダイオード検波器(Millitech 社、DXP-06)にて検出され、透過した CER ビームは広帯域検波器(TeraSense 社、Ultrafast)にて検出してその直前にバンドパスフィルターを設置した。検波器の時間分解能は 1 ns 以下であり、マクロパルス内における CER の時間発展を十分に測定可能である。

3. 実験結果

電子ビームエネルギー 32.4 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 7.0 μm に設定し、制御室における中空平面鏡使用時の最大 FEL 出力は約 23 mJ であった。共振器損失は約 4% であり、中空平面鏡を使用することで 1 割ほど高くなっていた。KU-FEL としては比較的短い波長にて実験を実施したにもかかわらず中空平面鏡によって回折損失が増大しており、中空穴の径をより大きくすべきであることがわかる。

FEL 共振器の共振器長を調整すると、FEL マクロパルス波形が変化するとともに CER マクロパルス波形も変化した。FEL パルスと電子バンチとが完全同期する共振器長よりも 5 μm 短い場合(黒線)と完全同期条件の場合(赤線)における、FEL マクロパルス (a) および 1THz バンドパスフィルターを使用して測定した CER マクロパルス (b) を図に示す。FEL 出力は下流共振器鏡の結合孔から漏れ出た成分を測定しているため、FEL 発振が終了しても共振器損失に応じた減衰波形を示している。測定に使用した広帯域検波器の感度が不十分であったため測定波形にノイズが目立っているが、共振器長により CER マクロパルスに相違が生じていることが確認できる。FEL パルスと電子バンチとが完全に同期している完全同期条件では、CER 出力が低減することがこれまでの我々の実験から明らかになっ

ていたが、FEL 出力の増大が顕著である時刻 $4 \mu\text{s}$ から CER 出力の減少が始まっていることが新たに解った。一方で参照光を測定した D-band 検波器の出力は、共振器長による変化がほとんどなかった。この測定結果は、FEL ミクロパルスの時間発展に伴って CER の高周波成分が減少していることを示しており、FEL 強度と電子バンチ長との間に正の相関あることを意味している。

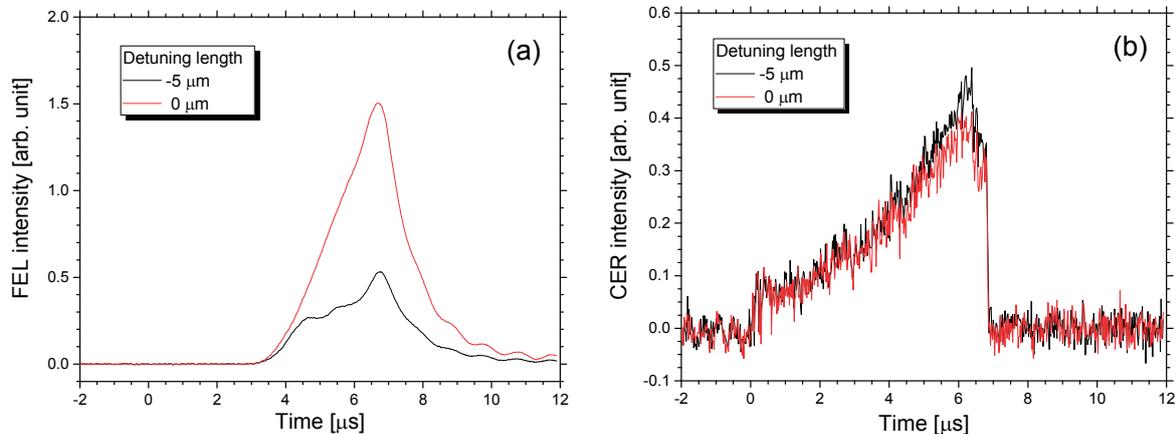


図 (a)FEL マクロパルスおよび(b)1THz バンドパスフィルターを使用した CER マクロパルス。

4. まとめ

FEL 相互作用を行った電子バンチが射出する CER を時間分解能が 1 ns 以下のダイオード検波器を使用して測定し、FEL 発振中の CER ミクロパルスの時間発展を観測した。FEL パルスと電子バンチとが完全同期する共振器長では FEL 出力が最大になるが、CER ミクロパルスの高周波成分は FEL 出力に反して減少していることが明らかになった。従って、FEL 強度と電子バンチ長との間に正の相関あると考えられる。

今年度の実験では共振器から取り出した CER の強度が低かったために CER ミクロパルスの定量的な評価は困難であった。今後は下流偏向磁石真空容器の改造を行うと伴に中空平面鏡を大面積のものに更新し、CER 取り出し効率を高めることで測定ノイズを低減して、より精度の高い CER マクロパルス波形の測定を実施する予定である。

参考文献

1. N. Sei, H. Zen and H. Ohgaki, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **832** (2016) 208.
2. N. Sei *et al.*, Phys. Lett. A **383** (2019) 389.
3. N. Sei, H. Zen and H. Ohgaki, Appl. Sci. **12** (2022) 626.
4. N. Sei, H. Zen and H. Ohgaki, Phys. Scr. **98** (2023) 025510.

発表リスト

[論文発表リスト]

- N. Sei, H. Zen, H. Ohgaki, “Deformation of an electron bunch caused by free-electron lasers”, Phys. Scr. **98** (2023) 025510.

[口頭発表リスト]

- 清 紀弘、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、「自由電子レーザーが誘起するコヒーレントエッジ放射変調の観測」、第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2023/1/10 (ポスター発表)

アンチストークス／ストークスラマン散乱光観測による

選択的格子振動励起時のフォノン数計測

吉田恭平¹, 全 炳俊², 大垣英明², 永岡昭二^{1,3}

¹熊本県産業技術センター材料地域資源室

²京都大学エネルギー理工学研究所

³熊本大学熊本創生推進機構

1. 研究背景

固体の格子振動（フォノン）は、その材料の物理的・電気的性質を決定する重要な因子である。近年は、レーザー技術の発展によりフォノンを共鳴的に励起できる中赤外パルスレーザーが開発されている。フォノンの吸収波長の光を発振する中赤外パルスレーザーにより、光学的、非熱的に特定のフォノンモードの選択励起（Mode-Selective phonon excitation: MSPE）が可能となっている[1-4]。MSPEは、固体材料の金属-絶縁体転移、超伝導、磁性などの物性の光による制御を実現でき、エネルギー材料の開発に重要な技術として注目されている。現在、MSPEは、レーザーのON/OFFによるフォノンの励起、脱励起で定性的に行われている。より緻密に超伝導や金属-絶縁体転移などの物性制御を行うためには、中赤外パルスレーザー照射によって励起される特定のフォノンの定量的な評価、すなわちMSPEで励起されるフォノンの分布の観測が重要となる。本研究では、MSPE時のフォノン分布の定量的観測手法を確立し、中赤外パルスレーザーによるMSPE時のフォノン分布の制御の可能性を検証する。

2. 実験原理

本研究では、MSPE時のフォノンの分布の観測のために、ラマン散乱分光を用いる。図1にラマン散乱分光で観測されるスペクトルの模式図を示す。ラマン散乱分光においては、励起光と同じエネルギーのレイリー散乱光、励起光のエネルギーがフォノンのエネルギーの分だけ増加されたアンチストークスラマン散乱(ASR)光、励起光のエネルギーがフォノンのエネルギー分だけ低下したストークス散乱(SR)光の3種の光が観測される。ここで、ASR光とSR光は、測定対象の温度(T)との間で下記の式で表される関係にある[5]。 ν_R 、 Ω 、 h 、 c 、 k_B 、 $I_{ASR}(\Omega)$ 、 $I_{SR}(\Omega)$ は、励起光（レイリー散乱光）の周波数、フォノンの周波数、プランク定数、光速、ボルツマン定数、ASR光の強度、SR光の強度である。

$$\frac{I_{ASR}(\Omega)}{I_{SR}(\Omega)} = \left(\frac{\nu_R + \Omega}{\nu_R - \Omega} \right)^4 \exp\left(-\frac{hc\Omega}{k_B T}\right) \cdots (1)$$

式(1)に示す様に、ASR光とSR光の強度比は、サンプルの温度に依存していることがわかる。よって、ASR光とSR光の強度が明らかになれば、サンプルの温度（フォノンの分布状態）の定量評価が可能となる。本研究では、サンプルの温度を変化させ、その温度のASR光とSR光の強度比を測定し、検量線を作成する。その後、MSPEを行ったときのASR光とSR光の強度比から、検量線を用いてその強度比に対応する温度を明らかにし、MSPE時のフォノンの分布を明らかにする。

3. 実験装置

構築した光学系を図2に示す。ラマン散乱分光測定用に532nmの波長の光を発振するNd:YVO₄レーザー（プローブレーザー）を用いる。試料とするSiCウエハ(単結晶6H-炭化ケイ素: 6H-SiC)は、温度調節可能なチャンバー内に設置した。チャンバーの窓材として、中赤外パルスレーザーおよびプローブレーザー

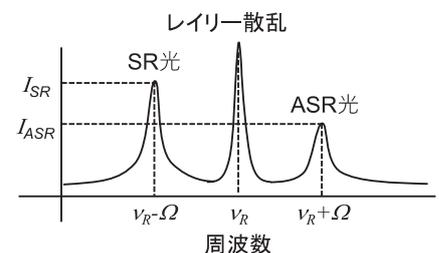


図1 ラマン散乱分光で観測されるスペクトル模式図

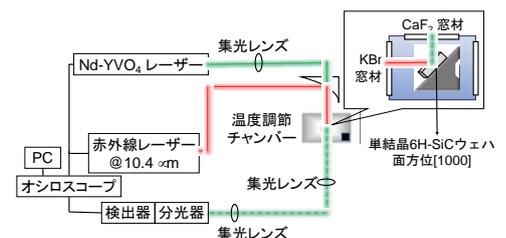


図2 実験装置概要図

を透過する KBr、可視光であるラマン散乱光を透過する CaF₂を用いた。ラマン散乱光をレンズで集光したのち、分光器および検出器 (Intensified CCD 検出器(iCCD)、または光電子増倍管(PMT))によりスペクトル測定を行なった。

4. 結果

図 3 に観測したラマン散乱スペクトルを示す。iCCD と PMT の双方の検出器によるスペクトルの比較を 960 cm⁻¹ のフォノンの ASR 光観測により行った。測定は、最もプローブレーザーの繰り返し周波数を高くできる条件で、30 分間スペクトルのデータを積算した。その結果、図 3 に示すように、iCCD を検出器として用いた方が、明瞭にピークを観測できることがわかった。

PMT は、シングルチャンネルディテクターで、また、本研究で用いるプローブレーザーは、1 ショットごとに強度が ±10% 前後で変化する。PMT は、1 データポイントごとにデータ収集を行うため、それぞれの測定点でのレーザーの強度変動により ASR 光のシグナルにばらつきが生じ、S/N が悪化すると考えられる。それに対して、iCCD を用いた場合、測定範囲内の全データポイントを同時に観測するため、レーザー強度の変動の影響を ASR 光のスペクトルが受けない。さらに、iCCD は、一度の測定でスペクトル中の全ての点のデータを収集できるため、PMT よりも時間当たりスペクトルの積算回数を増やすことができ、ノイズを低減できる。これらの点から、iCCD が検出器として有用であることが示された。次に、iCCD を検出器として検量線の作成を行なった。その結果、図 4 に示すように、ASR/SR と温度が比例関係を示すことが確認された。今後、中赤外パルスレーザーとプローブレーザーを同時照射し、本結果で得られた検量線を用いて MSPE 時の SiC のフォノン分布の定量評価を行う。

[1]Kyohei Yoshida, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 182103 (2013)[2]Muneyuki Kagaya, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 56, 022701 (2017)[3] Oji Sato, et al., Phys. Lett. A, 384, 126223(2020)[4] Rei Akasegawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 60, 102001(2021)[5] Hirotaka Fujimori, et al., Appl. Phys. Lett., 79, 937 (2001)

[1]Kyohei Yoshida, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 182103 (2013)[2]Muneyuki Kagaya, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 56, 022701 (2017)[3] Oji Sato, et al., Phys. Lett. A, 384, 126223(2020)[4] Rei Akasegawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 60, 102001(2021)[5] Hirotaka Fujimori, et al., Appl. Phys. Lett., 79, 937 (2001)

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

(1) Ju Yoon Hnin Bo, H. Zen, R. Akasegawa, K. Hachiya, K. Yoshida, and H. Ohgaki, "Selective excitation of LO3 phonon mode of SrTiO₃", 参加者 780 人 IRMMW-THz 2022、デルフト (オランダ)、2022 年 8 月 29 日 (ポスター)

(2) Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Hideaki Ohgaki, Shoji Nagaoka, "Counting the number of mode-selectively excited phonon by observation of anti-Stokes/Stokes Raman scattering", 第 11 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、京都大学エネルギー理工学研究所 京都 (日本)、2022 年 9 月 15 日 (ポスター)

(3) Ju Yoon Hnin Bo, H. Zen, K. Hachiya, R. Akasegawa, K. Yoshida, H. Ohgaki, "Observation of Multi Photon Sum Frequency Generation in a ZnS Crystal", 参加者 100 人、WIRMS2022, 兵庫 (日本)、2022 年 10 月 7 日

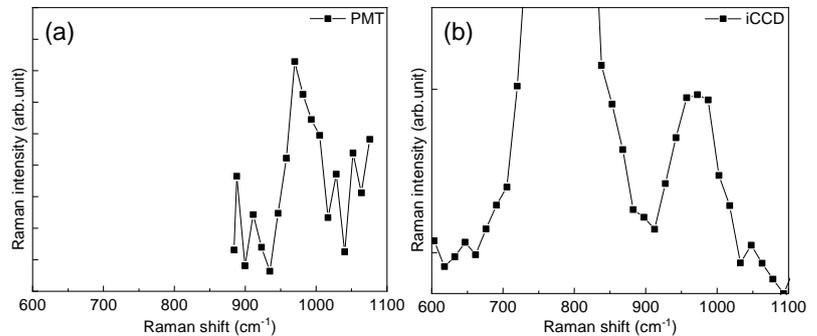


図 3 (a)PMT、(b)iCCD で測定した ASR スペクトル、測定温度 300 K

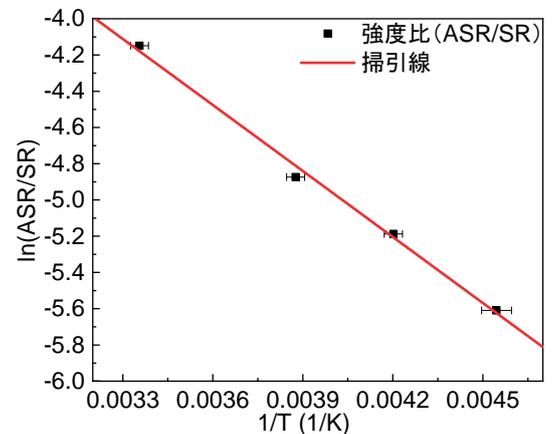


図 3 ASR と SR の強度比の温度依存性

量子物質メタマテリアルによる新たな熱ふく射制御法の展開

鈴木佳那¹, 熊谷希生², 西原大志³, 宮内雄平³, 櫻井 篤¹

¹新潟大学工学部工学科機械システムプログラム

²新潟大学自然科学研究科材料生産システム専攻

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

これまで、新潟大学グループはナノ構造を用いたメタマテリアルによって熱ふく射の波長選択性制御に関する研究を進め、従来の自然材料では実現できないような新しい熱ふく射材料を提案してきた。ところが、熱ふく射は高温になればなるほどエネルギーの価値が高まるのに対して、従来のメタマテリアル構造では、一般的に金や銀などの貴金属が使われることが多いため、耐熱性に問題があり高温場での工学応用が限られてしまうという課題があった。

一方、京都大学の共同研究者である宮内教授グループではカーボンナノチューブ膜（以下 CNT 膜と呼ぶ）に代表される量子物質を用いることで高温場（1000℃以上）でも安定であり、新たな物理現象（熱励起子放射）に基づく熱ふく射材料について研究が進められており、本研究課題では CNT 膜を用いた新たな高温熱ふく射メタマテリアルに関して共同研究を進めている。

具体的な応用例の一つとして、太陽光の熱エネルギーを利用した熱光電力発電システム（Solar-Thermophotovoltaic : STPV）に着目する。このシステムは、熱源、アブソーバー、エミッター、光起電力(PV)セルによって構成されている。太陽光をアブソーバーで吸収して熱エネルギーに変換し、エミッターから PV セルに向けて熱ふく射を放射させることで発電が可能であり、アブソーバーやエミッターの熱ふく射特性を制御することで発電の効率を向上させることができる。太陽エネルギーを効率よく利用するために、本システムのアブソーバーには波長選択性太陽光吸収材料 (Solar Selective Absorber: SSA) が必須である。この材料は、可視光域では吸収率が高く、赤外波長域では放射率を低く保つことで、太陽エネルギーを効果的に熱エネルギーに転換できるものである。従来、メタマテリアル構造を用いた SSA では、耐熱性や構造の複雑性などに課題があったが、その解決策の一つとして CNT 膜を主要要素とした新たな SSA 用のメタマテリアルを提案することを目的とする。

2. 計算方法と計算モデル

本研究では、構造体の数値解析手法に厳密結合波解析(Rigorous Coupled-Wave Analysis : RCWA)法を用いた。RCWA 法では、回折格子を層状に積み上げたものと近似し、各層内の電磁波の一般解を求める。同様に、入射/反射領域と透過領域における一般解も求め、最後に各層の境界条件を課すことで全領域での電磁波の解を得る。RCWA 法は、屈折率変調格子および微細マルチレベル格子の解析に適している。

本研究では、高い熱安定性と反射率を持つタングステン(W)を基板として、その上に誘電体層と CNT 層を重ねた構造を使用する。誘電体層には可視光の反射を抑えて吸収を高める性質を持つ Al_2O_3 を用いて比較する。この構造モデルを図 1 および図 2 に示す。CNT 膜の厚さは 50 nm と固定し、 Al_2O_3 層の厚さ、CNT 膜のストリップ構造における周期、幅を変化させながら、太陽光吸収特性を調査した。

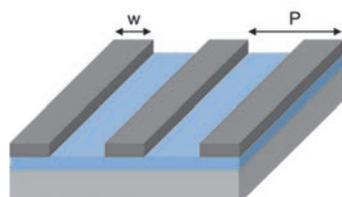


図 1 SSA 用メタマテリアル

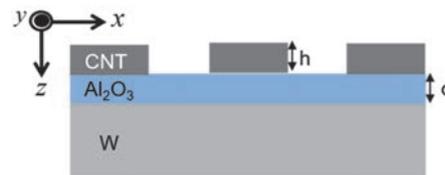


図 2 メタマテリアル断面図

3. 結果と考察

図3に、ストリップ幅 $w = 300 \text{ nm}$ に固定した場合における周期 p の吸収率に対する影響を示す。以下、全てのコンターマップの明暗は吸収率(0~1)を示しており、コンターの図が明るいところは吸収率が高く、暗いところは吸収率が低いことを表す。この結果からストリップ幅と周期が同じ場合、すなわちストリップ構造ではなく、一層のCNT膜が誘電体上にあるような場合に広帯域な太陽光吸収特性を持つことがわかる。図4に、周期 $p = 600 \text{ nm}$ に固定した場合のストリップ幅 w の影響を示しているが、こちらも同様に単一CNT膜が最も広帯域であり、ストリップ構造によっては狭帯域化していることがわかる。波長選択性太陽光吸収材料としては、広帯域性が重要視されることが多いため、この結果から必ずしもストリップ構造にする必要はなく、単一のCNT膜構造が作製のしやすさ、および性能面からも優れている可能性が示唆される。

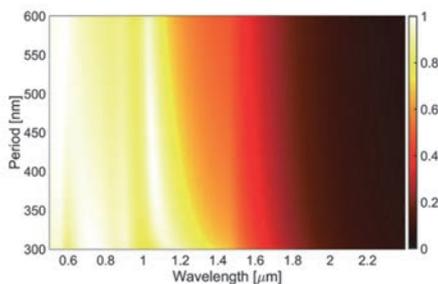


図3 ストリップ幅 $w = 300 \text{ nm}$ に固定した場合における周期 p の影響

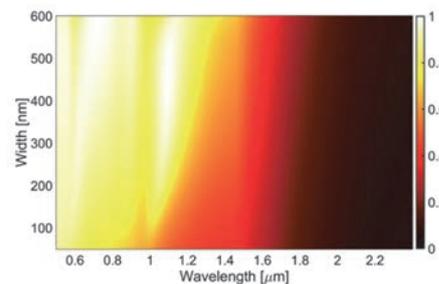


図4 周期 $p = 600 \text{ nm}$ に固定した場合におけるストリップ幅 w の影響

以上の結果を踏まえて、 Al_2O_3 層厚さの影響を図5に示す。この結果から太陽光吸収特性の高い膜厚は 55 nm と判明した。次に、最適化された構造の無偏光全半球太陽光吸収率を図6に示す。横軸は波長、縦軸は入射角を示している。波長が $2.0 \mu\text{m}$ 以下のところでは入射角 80° 付近まで太陽光吸収率が高く、波長が $2.0 \mu\text{m}$ 以上では太陽光吸収率が低い。以上のことから短波長側で対応する入射角が広いため、太陽光吸収材料として優れていると判断することができる。なお、波長 $16 \mu\text{m}$ 付近に存在する吸収帯はブリュースター角に相当するため、浅い入射角の太陽光については若干の吸収があることがわかった。

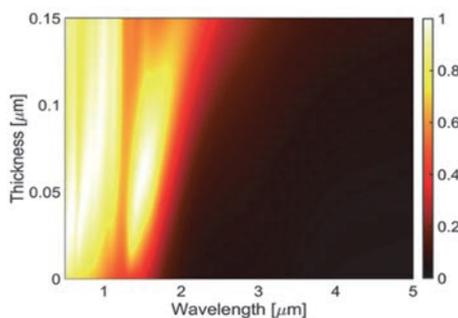


図5 CNT 単一膜構造における誘電体厚さの影響

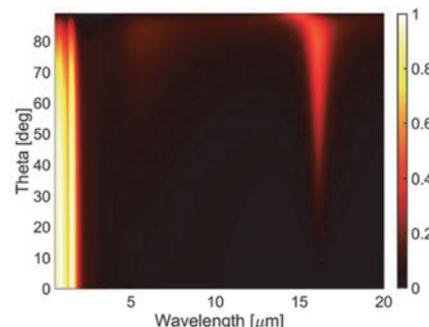


図6 無偏光全半球太陽光吸収率

4. 口頭発表リスト

Kio Kumagai, Hiroto Shibuya, Taishi Nishihara, Akira Takakura, Yuhei Miyauchi and Atsushi Sakurai, "Development of a New Method for Controlling Thermal Radiation by Quantum Metamaterials" 第13回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2022年9月6日, オンライン, ポスター発表.

高強度赤外線による分子性多孔質結晶の水吸脱着制御

山岸 洋¹, 全 炳俊², 池本夕佳³

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, ³高輝度光科学研究センター

1. 研究目的・既知の結果など

本研究では、自由電子レーザー(FEL)を用いた高強度赤外線の照射によって、分子性多孔質結晶における水蒸気の吸脱着を制御することを試みた。

我々が以前報告した分子性多孔質結晶 VPC-1 は、 π 共役系の dendritic 分子が弱い分子間力で結合した分子性結晶であり、側鎖によって形成された多数の細孔をもつ。この材料は周囲の湿度変化に応答して側鎖が回転し、自発的に水分子を吸脱着するとともに、暗赤色と黄色の間で顕著な色変化を示すソルバトクロミズム材料でもある。この水蒸気の放出は、VPC-1 に対する可視光の照射によって誘起されることが、現在進行中の別の研究によって明らかとなった。

本研究では、この材料に特定波長の赤外線を照射することで、側鎖回転に対応する分子内振動を励起し、より効率的な水分の吸脱着を実現できると考えた。これが実現できれば、将来的には微小空間の湿度を素早くコントロールするデバイスの作製につながると期待される。FEL を用いて高強度かつ波長可変な赤外パルスを生成させることで、VPC-1 の吸収帯のピークに合わせてバンド励起を行うことができると考えられる。

2021 年 11 月に行った予備実験では、VPC-1 に FEL による高強度赤外線を照射し、水蒸気の脱着を精密天秤で測定した。VPC-1 から水が放出されること、及び暗赤色から黄色へ色変化することを確認できたものの、環境の変動によって質量変化測定の精度が低い結果となった。我々の先行研究において、吸着量に応じて VPC-1 の拡散反射率が大きく変動することが明らかとなっていることから、今回の実験では質量変化ではなく拡散反射率の変化を測定することで、赤外線照射時の水吸着を評価することとした。測定方法の変更によって、測定の精度を向上させるとともに、その時間分解能も向上させることができる。

2. 実験手法

実験は次のような手順で行った。天面にガラス材をはめ込んだ密閉容器に VPC-1 粉末を 1 mg 程度封入し、一定の温度・湿度に調整された $N_2 \cdot H_2O$ 混合気体を密閉容器内に流し、平衡状態となるよう

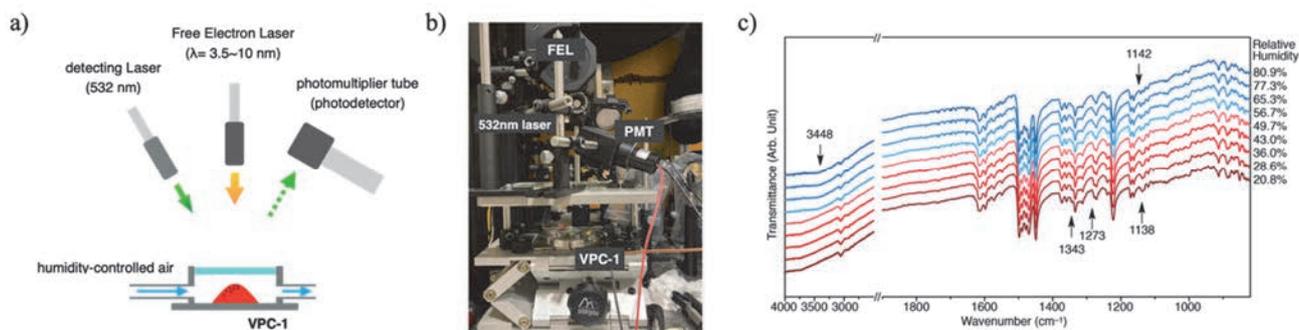


Fig.1 a) Schematic image of experimental setup. b) The picture of experimental setup. c) The transmittance spectrum of VPC-1.

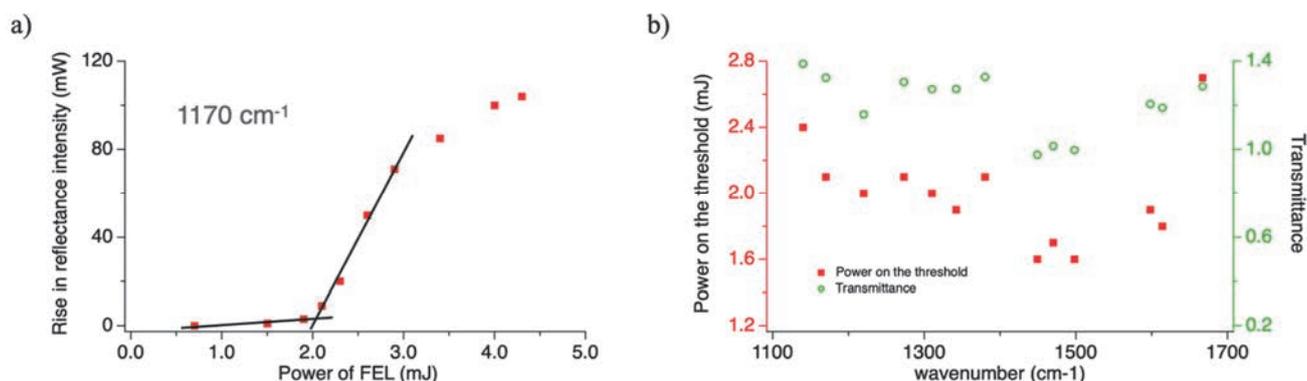


Fig.2 a) Rise in diffuse reflectance intensity in response to the power of FEL on 1170cm⁻¹. b) The relation between the power on the threshold and transmittance on each wavenumber.

にした。平衡状態に達したのち、天面窓を通して FEL を VPC-1 に照射した。パルス時間は 2 μ s、照射間隔は 0.5 s とした。同時に 532 nm レーザーを FEL の照射スポットと同位置に照射し、光電子倍增管を通して FEL 照射前後の拡散反射強度の変化を測定した。(Fig.1a,1b) VPC-1 は近赤外領域に多数の吸収ピークをもつため (Fig.1c)、照射波長を吸収ピークに合わせて順々に変化させ、拡散反射強度の変化と吸収率の対応を観測した。

3. 実験結果

FEL の照射波長を固定し、照射強度を変えながら拡散反射強度を測定したところ、ある照射強度以上で急激に拡散反射強度が増大する現象が確認され、必要な照射強度に閾値が存在することが明らかとなった。(Fig.2a) 閾値の存在は、今回測定した 13 波長の全てにおいて確認されていること、また閾値の大きさが各波長における光吸収の大きさに対応していることから (Fig.2b)、一定以上の光エネルギーが VPC-1 粉末に吸収された際に水蒸気の放出が起こることが示唆された。現在進行中の別の実験において、水蒸気放出が起こる可視光強度の閾値における VPC-1 の温度は、照射波長によらずほぼ一定であるという結果が得られている。これらの結果から、赤外光及び可視光の照射による VPC-1 からの水蒸気放出は、光吸収に伴う光熱効果によるものであると考えられる。すなわち、光吸収に伴う発熱によって粉末の温度が上昇し、それに伴って周囲の相対湿度が低下することによって水蒸気放出が誘起される。

また、FEL 照射時の拡散反射強度の時間変化から、水蒸気の吸脱着に要する時間スケールを検討した。水蒸気の脱着過程では拡散反射強度が時定数 490 マイクロ秒で、吸着過程では 0.47 秒で進行していることが明らかとなった。この結果は、VPC-1 において細孔からのゲスト分子の解離が他の多孔質材料と比較して非常に早く進行している可能性を示唆している。今後、VPC-1 の水蒸気吸脱着における速度定数を測定することで、解離速度及びそのメカニズムを明らかにしたいと考えている。

4. 結論

本実験では、FEL を用いた VPC-1 への高強度赤外線照射によって水蒸気の放出を誘起することに成功した。また、光強度閾値の存在やその波長依存性、及び吸収スペクトルとの関係から、水蒸気脱着のメカニズムの解明につなげることができた。本研究成果は、多孔質材料からのゲスト分子の放出に関する新たな手法及び機構を明らかにし、その応用に貢献する。

熔融塩中のホウ素化合物の溶解挙動および分光学的測定

片所優宇美¹, 法川勇太郎², 大石哲雄¹, 野平俊之²

¹産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景および目的

高純度ホウ素は、太陽電池をはじめとした半導体産業におけるドーパント材として重要な原料であるが、現在は引火性や爆発性が高いジボランを経由する方法で合成されている。熔融塩電解による単体ホウ素の製造は、爆発性の高い気体を扱う必要がなく、単一工程で製造できるという利点がある。最近、著者ら(片所・大石)は、LiCl-KCl-KBF₄浴における単体ホウ素の生成を報告し、熔融塩電解によるホウ素製造の可能性を示した¹。一方、熔融塩中へのホウ素化合物の溶解に関する知見が乏しいため、ホウ素製造に適した熔融塩組成の選定は経験に頼っているのが現状である。そこで本研究では、電解挙動と熔融塩組成との因果関係を明確化すること、そして最終的に、ホウ素電解に最適な熔融塩組成を特定することを目的として、溶解挙動を目視およびマイクロスコプで観察するとともに、ラマン分光測定により B(III)イオンの溶解形態を評価した。本研究で得られる知見は、ホウ素製造プロセスの開発だけでなく、熔融塩を用いたホウ素を含む廃製品(太陽光パネルやネオジム磁石)のリサイクルプロセス開発にも活用することができる。

2. 実験方法

本研究では、ホウ素源としてこれまでの研究¹⁻³で実績のあるテトラフルオロホウ酸カリウム (KBF₄) を用いた。また、以下の実験で用いた LiCl、KCl、KBF₄は、事前に 12 時間以上 453 K で真空乾燥してから使用した。

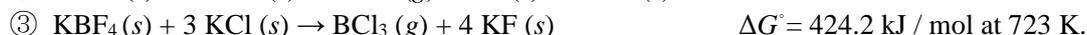
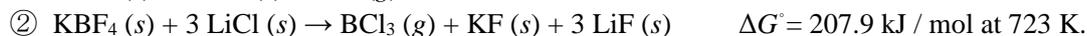
まず、KBF₄の LiCl-KCl 浴に対する溶解挙動を調べた。共晶組成の LiCl-KCl (44:56 wt%) 80 g を石英ガラスのつぼにセットし、窓付き電気炉中で 723 K に昇温した。塩が溶解したことを確認した後、KBF₄を添加し、溶解挙動を観察した。

次に、ラマン分光測定用の熔融塩の調製および採取を行った。共晶組成の LiCl-KCl 20 g をグラッシャーカーボンにセットし、電気炉付きグローブボックス内で 723 K に昇温した。その際、溶解挙動の観察および熔融塩採取時の操作性向上のため、パイレックスガラス製の蓋を採用した。KBF₄を少量ずつ添加し、添加後 1~2 分経過しても残存が目視確認できた時点で、飽和に近くなると判断して、パイレックス管(内径 3 mm× 外径 5 mm)およびピペットポンプを用いて塩を採取した。

採取した塩のうち、一部を蒸留水に溶解させ、ICP-AES 測定(ICPE-9000、島津製作所社製)に、残りをラマン分光測定に使用した。ラマン分光測定では、採取した塩をオープンドライチャンバー内で大きさ約 1~3 mm の粒状に砕いた後、白金パンに充填し、顕微鏡用加熱ステージ(ジャパンハイテック社製)にセットした。この加熱ステージを顕微ラマン分光装置(Nanofinder30、東京インスツルメンツ社製)に取り付け、赤色レーザー(波長 632.8 nm) を使用して、373 K、473 K、773 K の条件下でスペクトル測定を行った。

3. 実験結果

LiCl-KCl 浴に KBF₄を添加した際、気泡の発生が観察された。この気体発生について、推測される化学反応①~③と、それぞれに対する標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を以下に示す。



上記 ΔG° の値は、HSC Chemistry 8 より取得した化合物の標準生成ギブズエネルギー ΔG_f° を用いて導出した。いずれの反応も ΔG° の値が正であることから、すべての化学種の活量が 1 であれば、熱力学計

算上これらの反応は自発的に進行しない。反応①は、反応②および③と比較し、相対的に ΔG° の値が小さいことから、反応①に従って KBF_4 の分解が起きている可能性が比較的高く、その場合、 KF (s) の活量が 1 より小さい条件となり反応が進行したと考えられる。ただし、これまでの研究における塩の ICP-AES 分析結果等から、添加した KBF_4 中のホウ素の大部分は熔融塩中に何等かの形態で溶解していると考えられる。

次に、 LiCl-KCl 浴に KBF_4 を飽和溶解度近くまで溶解させた状態の塩を採取して、ICP-AES 分析を行った。溶液中のホウ素濃度から算出した結果、約 17 mol% の KBF_4 が熔融塩中に溶解していた。同塩を加熱ステージにセットし、顕微ラマン分光装置で測定した。373 K、473 K、773 K におけるラマンスペクトルをそれぞれ図 1(a)、(b)、(c) に示す。373 K では、 357 cm^{-1} 、 476 cm^{-1} 、 772 cm^{-1} 、 2428 cm^{-1} 付近にピークが見られた。加えて、473 K、773 K では、 530 cm^{-1} 付近にもピークが見られた。これらのうち、 357 cm^{-1} 、 530 cm^{-1} 、 772 cm^{-1} のピークについては、それぞれ KBF_4 の ν_2 、 ν_4 、 ν_1 モードに相当すると考えられる⁴。また、 357 cm^{-1} 、 772 cm^{-1} のピークは $[\text{BF}_4]^-$ 構造を持つ化合物でも観察されている⁵。 476 cm^{-1} のピークは、 BCl_3 の ν_1 モードに相当する⁶。 2428 cm^{-1} 付近の振動ピークは不明だが、装置もしくは不純物由来だと考えられる。過去の文献と比較すると、 B-Cl 由来と考えられる 476 cm^{-1} のピークは、 $\text{KF-KBF}_3\text{-KCl}$ のラマン分光測定⁷で報告されていない。本実験系では、 Cl^- イオンの濃度が相対的に高いことから、これが B-Cl 結合の安定性に影響していると考えられる。また、浴組成を比較すると、本実験では Li^+ が存在していることから、 Li^+ が B-Cl 結合の安定性に寄与している可能性がある。以上から、 LiCl-KCl 浴中において、 B(III) イオンは F^- 及び Cl^- が配位した状態で溶解していると考えられるが、今後のより詳細な解析が必要である。

4. まとめと今後の課題

LiCl-KCl 浴への KBF_4 の溶解挙動について、観察および濃度分析結果から、 KBF_4 は一부분解しながらも、 LiCl-KCl 浴に十分に溶解することが分かった。また、 LiCl-KCl-KBF_4 の高温顕微ラマン分光測定の結果、 B-F 結合だけでなく B-Cl 結合由来と考えられるピークの存在も確認された。ただ、今回高温域で得られたスペクトルのノイズが大きいことから、測定方法の改良や、先行研究との比較に必要な Li^+ の影響調査などが今後の課題として挙げられる。

参考文献

1. Y. Katasho, T. Oishi, *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 122503.
2. S. Majumdar, *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 062507.
3. Q. Wang, Y.L. Wang, H.J. Liu, C.L. Zeng, *RSC Adv.*, **6** (2016) 55953–55960.
4. J.B. Bates, A.S. Quist, *Spectrochim. Acta A.*, **31** (1975) 1317–1327.
5. E.A. Goreschnik, Z. Mazej, M.G. Mys'kiv, *J. Organomet. Chem.*, **695** (2010) 2201–2204.
6. R.E. Scruby, J.R. Lacher, J.D. Park, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 386–387.
7. X. Hu, B. Li, J. Yu, Z. Shi, B. Gao, Z. Wang, *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019*, Springer International Publishing, 2019: pp. 371–377.

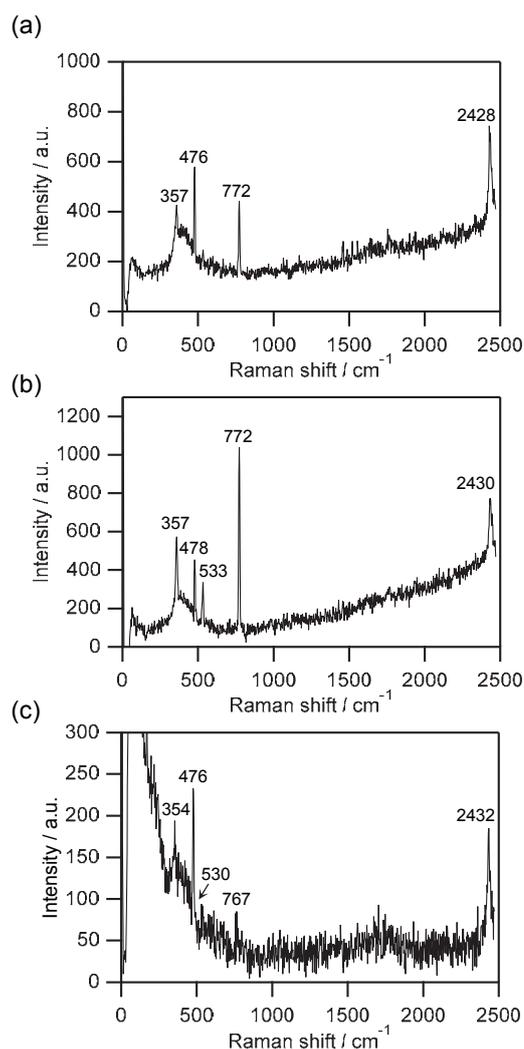


図1 LiCl-KCl-KBF_4 の顕微ラマン分光測定結果(a) 373 K、(b) 473 K、(c) 773 K。

Hydrogen isotope pick-up and retention in He-exposed W-Mo alloys -

Joshua Ahley¹, Yuji Hatano², Kiyohiro Yabuuchi³, Takeshi Toyama⁴,
Masayuki Tokitani⁵, Mitsutaka Miyamoto⁶, Enrique Jimenez-Melero¹

¹Department of Materials, University of Manchester (UK), ²Hydrogen Isotope Research Centre, University of Toyama ³Institute of Advanced Energy, Kyoto University, ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, ⁵National Institute of Fusion Science, ⁶Department of Material Science, Shimane University

1. Main text

Producing materials capable of withstanding fusion reactor thermal loadings, while retaining commercially viable service-life and fuel retention properties, are two major challenges facing the fusion community. Both are a necessity however, if zero-emissions fusion power is to be realized outside of the laboratory.

This project aimed to address both challenges by experimentally investigating W-Mo alloys subject to helium irradiation followed by D and T gas exposure. DFT studies have shown that alloying additions of Mo to W decreases helium mobility in W by orders of magnitude [1], which may have a significant effect on both the formation of He damage structures and their propensity to act as trapping sites for H isotopes (M. Miyamoto et al., 2011).

The intention for this project was to generate He damage structures in reference W material and 3 W-Mo alloys by exposure to He irradiation, at the DuET facility at the University of Kyoto. This would be followed by H isotope (D and T) gas exposure at the Hydrogen Isotope Research Centre at the University of Toyama. Finally, samples would be subject to a range of He damage and H pick-up characterization tests, at the University of Toyama as well as the Institute for Materials Research, Tohoku University.

1.1. Sample Manufacture

Material was produced by sintering and subsequent rolling by A.L.M.T corporation, Japan with a purity of 99.99% or more. A reference high purity W sample was produced, along with 5 alloys of the composition W-xMo, where x = 0.5wt.%, 1.9wt.%, 5.6wt.% 25wt.% and 50wt.%. The final form of the material was sheet of a thickness of ~1mm.

1.2. Sample Preparation

Samples were electric discharge machined into squares of 10.1mm x 10.1mm. They were then mounted and mechanically ground up to a grit of P2000 using resin bonded diamond surface discs manufactured by Struers. Final mechanical polishing was achieved using diamond suspensions of 6-, 3- and 1-micron, followed by electro-mechanical-polishing using 0.25- and 0.04-micron silica suspensions. All samples were polished on both the obverse and reverse surfaces, followed by grinding up to a grit of P2000 on all four edges.

Samples were then recovery heat treated to remove residual stress resulting from manufacture and mechanical grinding. Samples were wrapped in either tantalum or Niobium foil for the purpose of oxygen and carbon getting and then held at a pressure of $<10^{-5}$ Pa. The sample temperature, measure by adjacent thermocouple, was then then increased to 300°C and held for 1 hour to allow outgassing, before being ramped to 900°C for recovery.

1.3. He Irradiation Experimental Set up

He irradiation was undertaken at the DuET facility at the University of Kyoto. A Reference W sample, along with 3 W-xMo alloys (where x = 1.9wt.%, 5.6wt.% and 25wt.%), were loaded into the irradiation chamber. An accelerating voltage of 1MeV was used to implant He ions into the samples which were held at a temperature of 300°C. The accelerating voltage was chosen to ensure that the damage remained close to the surface, where interaction with H gas (during later experiments) would be pronounced. Using SRIM, a Bragg peak position of 1.5 μ m from the surface was calculated using the 'Quick K-P method, lattice and binding energies of 0 (as per Stoller et al. [2]) and a displacement energy of 90eV for W as per ASTM E521-96. The temperature was chosen as the lowest temperature at which small He vacancy structures are known to be formed [3].

The scheduled programme of irradiation was for 4 periods of 1h 15mins, 2h 30mins, 3h 40mins and 5 hours, with four samples of samples of the above composition irradiated simultaneously. It was calculated (using the SRIM settings previously provided) that this would result in displacement per atom values of 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2 respectively.

He irradiation began on the morning of the 24th of November 2022 with the 3h 40min session. After 1.5 hours, the irradiation was stopped owing to a rapidly falling target current, indicating an unknown fault with the DuET He beam line. Further investigations were unable to establish a cause for the diminished beam current, nor a means of achieving the desired current. No more irradiations were able to be performed and at the time of writing there is no estimated date for the He beam to be operational.

Because of this issue, neither the DT work nor the subsequent analysis has been able to go ahead progress. Arrangements have been made for an equivalent irradiation campaign to take place at the UK Ion beam centre at the University of Surrey, however approval is still being awaited for the export license to ship the samples from Japan to the UK. These irradiations will follow a similar programme to the one which was intended at DuET.

1.4. In-situ Irradiation at Shimane University

As well as the replacement He irradiation organized to take place in the UK, in-situ He irradiation has been undertaken with the help of researchers at the University of Shimane. The aim of this experiment was to look for evidence of a variance between the behaviour of He in pure W, as compared to a W-Mo alloy. To maximize the potential for a noticeable difference, the alloy chosen was 5.6wt.%, predicted in the DFT paper [1] to engender the greatest effect on He mobility in W. Samples were Focus Ion Beam milled into lamella using a gallium ion beam. TEM observations and He irradiation were carried out on a JEOL-JEM2010 equipped with an ion gun. Samples were heated to a temperature of 800°C (the minimum temperature at which visible He bubbles may be clearly observed distinguished) and then irradiated with a flux of 1×10^{17} He/s to a maximum fluence of 1×10^{20} . After this, samples were heated in steps of 200°C up to a maximum temperature of 1200°C in order to observe bubble coalescence and growth. Preliminary analysis of the resulting data indicates that there was a significant effect on bubble formation, whereby visible bubble formation was suppressed in the W-Mo alloy until a fluence in excess of an order of magnitude more, when compared to pure W (see section 2).

2. Figures and tables

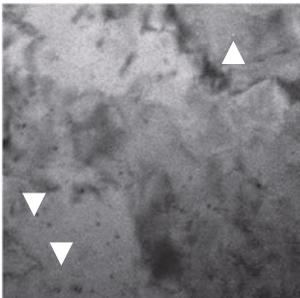


Figure 3: Appearance of bubbles in Pure W at a fluence of 2×10^{18}

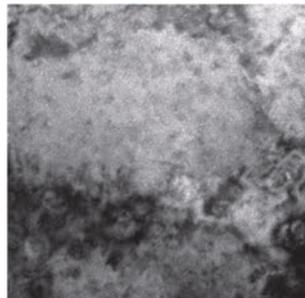


Figure 3: High nano bubble density at final fluence of 1×10^{20} in pure W

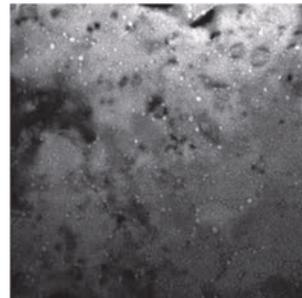


Figure 3: Pure W sample after He Irradiation and heating to 1200C

3. Lists of papers and oral presentations

No papers or presentations have yet been given as a result of this work, since the only results so far obtained are the in-situ irradiation images capture a few weeks prior to the report submission deadline. The current intention is to present the results at the 21st International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM 21).

4. References

- [1] A. J. Samin, "A physics-based machine learning study of the behavior of interstitial helium in single crystal W–Mo binary alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 127, 2020.
- [2] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath and F. A. Garner, "On the use of SRIM for computing radiation damage exposure," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 310, pp. 75-80, 2013.
- [3] S. Das, "Recent advances in characterising irradiation damage in tungsten for fusion power," *SN Applied Sciences*, vol. 1, no. 1614, 2019.

RNA 高次構造変化を誘起する

新規修飾アンチセンス核酸の開発と遺伝子発現制御

萩原正規¹, 森井 孝²

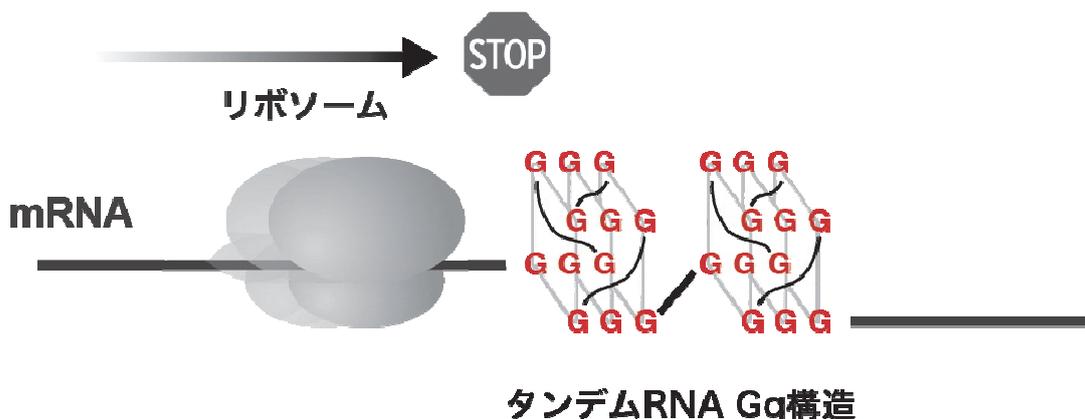
¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

グアニン塩基に富む一本鎖の核酸 (DNA, RNA) は、グアニン塩基間の特異的な Hoogsteen 水素結合により、カリウムイオン存在下で特徴的な四重鎖構造を形成する。例えば、ヒトの染色体末端には、一本鎖の DNA 配列 (5'-(TTAGGG)_n-3') が存在しており、この繰り返し配列が形成するグアニン四重鎖構造が、染色体の安定性や、細胞の癌化など生物学的に重要な機能を果たすことが明らかになってきた。また近年、遺伝子上流に存在するプロモーター領域において形成される DNA グアニン四重鎖構造が、遺伝子の転写過程に重要な役割を有することも明らかとなった。

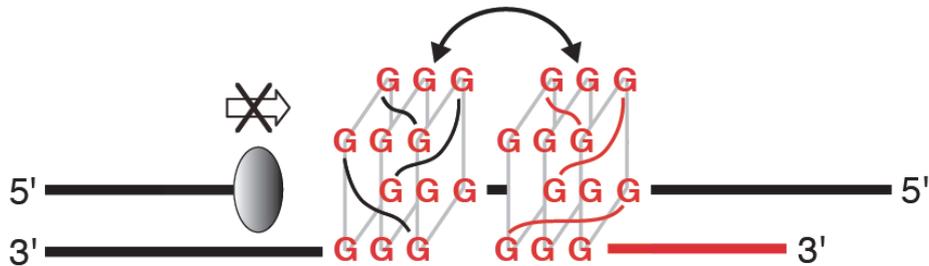
RNA 配列中に存在するグアニン塩基に富んだ領域においても DNA 同様にグアニン四重鎖構造が形成される。mRNA 配列中に形成される四重鎖構造が、リボソームによるタンパク質への翻訳過程を阻害することが近年明らかにされ、グアニン四重鎖構造はタンパク質発現に重要な役割を果たすことが理解されつつあり、RNA グアニン四重鎖結合性人工分子を用いた遺伝子発現制御の試みがなされている。申請者もこれまでに、連続するグアニン塩基を RNA に標的 RNA 配列に相補的なアンチセンスの 5' 末端部に導入したグアニン修飾アンチセンス核酸 (g-AS) は、標的 RNA とワトソニック型水素結合形成による配列特異的な二本鎖形成をすると同時に、RNA 中に存在する連続するグアニン塩基とともに、RNA と DNA のグアニン塩基から形成される RNA-DNA ヘテロ四重鎖高次構造を形成することを逆転写酵素を用いた酵素化学的な方法 (RTase ストップアッセイ法)、UV スペクトル解析、円偏光二色性 (CD) スペクトル解析により明らかにし、遺伝子発現制御へと展開してきた。

また、グアニン塩基に富む一本鎖の DNA あるいは RNA は、四重鎖構造間同士が相互作用により安定化された、タンデム型四重鎖構造を形成する。RNA 中に形成されたタンデム型四重鎖構造は、極めて低濃度の KCl 存在条件下でも安定な構造体を形成し、高い効率でタンパク質への翻訳過程を阻害することがわかった (図 1)。



(図 1) 連続するグアニン連続配列が形成するタンデム RNA グアニン四重鎖構造

本研究では、予め末端にグアニン四重鎖を形成するように設計した新たなアンチセンス核酸を作製し、タンデム型グアニン四重鎖構造体を人工的に模倣した RNA-DNA ヘテロタンデム型四重鎖構造体を設計し（図 2）RNA 中へのタンデム型グアニン四重鎖構造形成能、および、タンデム型四重鎖構造形成が遺伝子発現に及ぼす影響を解析した。



（図 2）グアニン四重鎖導入型アンチセンスによる RNA-DNA タンデム型グアニン四重鎖構造の誘起

アンチセンスに導入したグアニン四重鎖構造の配列により、グアニン四重鎖構造を有する標的 RNA 中に形成されるタンデム型四重鎖構造の安定性が変化することを RTase ストップアッセイ法により明らかにした。アンチセンス領域とグアニン四重鎖配列を単独で混合してもタンデム型グアニン四重鎖構造体形成は認められず、標的 RNA 配列の近傍にグアニン四重鎖構造が存在することが安定な RNA-DNA ヘテロタンデム型四重鎖構造体形成に必要な不可欠であることを明らかにした。

本結果より、グアニン四重鎖構造体修飾アンチセンス核酸は RNA 構造中に安定なタンデム型四重鎖構造を誘起することにより、逆転写の過程を効果的に阻害できることを明らかにした。今後、生物学的な安定性を向上させるために、有効な化学修飾法を開発することにより効率的にタンパク質翻訳過程を制御可能な修飾アンチセンス核酸の開発を行いたい。

参考文献

1. "Inhibition of protein synthesis through RNA-based tandem G-quadruplex formation" *Chemical Communications*, 2021, 57, 8063–8066
Masaki Hagihara*
2. "Small molecule-based detection of non-canonical RNA G-quadruplex structures that modulate protein translation" *Nucleic Acids Research*, 2022, 50, 8143–8153
Yousuke Katsuda, Shin-ichi Sato*, Maimi Inoue, Hisashi Tsugawa, Takuto Kamura, Tomoki Kida, Rio Matsumoto, Sefan Asamitsu, Norifumi Shioda, Shuhei Shiroto, Yoshiki Oosawatsu, Kenji Yatsuzuk, Yusuke Kitamura, Masaki Hagihara*, Toshihiro Ihara and Motonari Uesugi*

[学会発表リスト]

京都大学創立 125 周年記念 第 13 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-
Masaki Hagihara, Takashi Morii
Development of novel guanine-tethered antisense oligonucleotides

長波長赤外強光子場における気体の電離反応の研究

羽島良一¹, 川瀬啓悟¹, 全 炳俊², 大垣英明²

¹量子科学技術研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学の共振器型自由電子レーザー (Free-Electron Laser; FEL) 施設、KU-FEL では、発振に寄与する電子数 (N) の二乗でピーク強度が増大し、 $1/N$ に比例してパルス幅が短くなる超放射発振が実現している。このような発振では、FEL パルスを集光した時の光強度が、原子や分子にトンネル電離を生じる強度 (およそ 10^{13} W/cm²) を超え、これを用いた強光子場科学研究の展開が可能となる。数サイクルの光パルスを用いた強光子場科学研究は、チタンサファイアレーザー (波長 $0.8\ \mu\text{m}$)、Yb レーザー (波長 $1\ \mu\text{m}$)、および、これらレーザーを波長変換して得られる中赤外パルスを用いた実験が行われているが、長波長赤外 ($8\text{-}15\ \mu\text{m}$) の実験は未開拓である。本研究では、超放射領域で動作する共振器型 FEL で発生する数サイクルパルスを利用した長波長赤外領域の強光子場実験の第一歩として、気体の電離実験を行った。

2. 実験結果

アルゴンガスを封入した容器中に ZnSe 窓を通して FEL パルスを入射し、容器中に設置した非球面レンズにて FEL パルスを集光した。集光位置における電離反応に伴う発光について、スペクトル、時間波形の測定を行った。図 1 にアルゴン(圧力 1×10^5 Pa)の発光スペクトルを示し、NIST データベースから得た発光線と比較した。600 nm から 900 nm の波長領域に現れる発光線は中性 Ar 原子の励起準位間 (4s-4p) の遷移に対応することがわかった。

発光の時間波形を図 2 に示す。発光は FEL マクロパルスのピーク前後で生じるが、そのタイミングは一定でない。

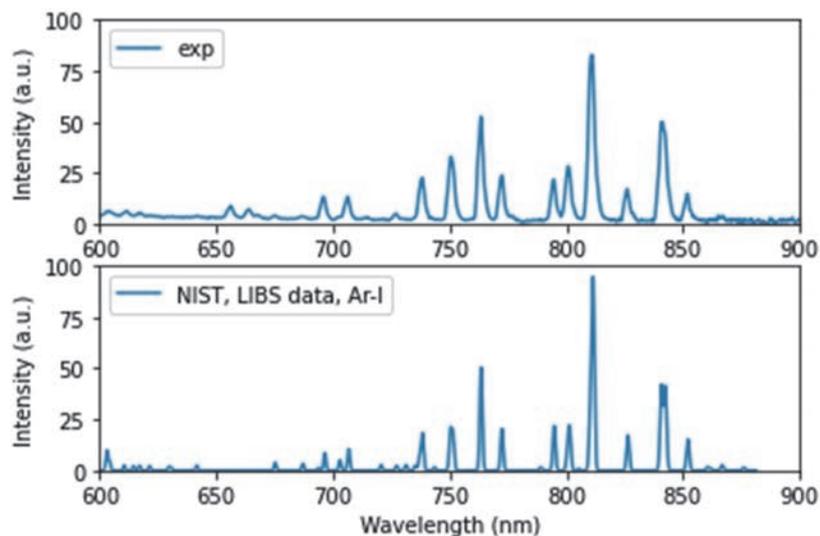


図 1 (上) 測定した Ar の発光スペクトル、(下) NIST LIBS データベースから得た中性 Ar 原子の発光線

3. カスケード電離のシミュレーション

観測された電離発光のメカニズムを調べるため、カスケード電離のシミュレーションを行った。シミュレーションでは、Ar 原子の基底準位、第一イオン化準位に加えて、14 の励起準位を考慮し、逆制動放射による電子加熱、電子衝突励起、電子衝突イオン化、三体再結合、放射脱励起、電子拡散を組み込んだ。

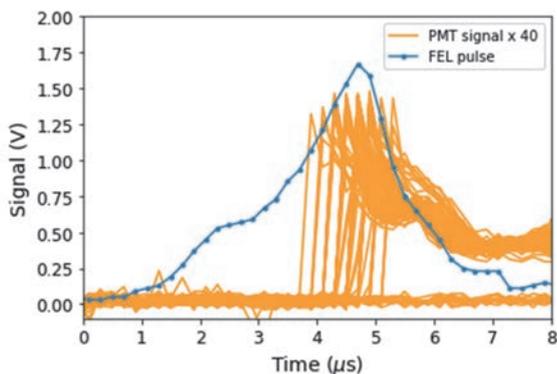


図2 アルゴンガス発光の時間波形 (PMT 信号) と FEL マクロパルス

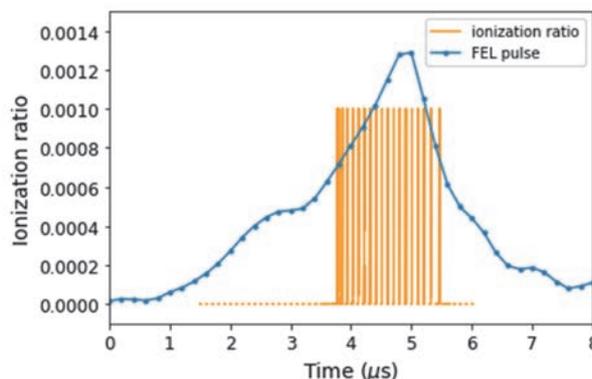


図3 カスケード電離シミュレーション。種電子生成タイミングを変えた時の計算。イオン化率=0.1%を放電と定義した。

図3は、種電子生成タイミングをマクロパルス内で変化させた時のカスケード電離シミュレーションの結果を示したものである。ここでは、Ar 原子の0.1%がイオン化したタイミングを放電と定義した。シミュレーションでは、マイクロパルス (270 fs) における電子増倍がパルス間 (350 ps) における電子減衰を上回る時に、電子数の雪崩的増倍が起こり放電に至る様子が確認された。これらの計算結果から、放電が生じるのはマクロパルスピークの前後のみとなること、光陰極モード (パルス繰り返し 29.75 MHz) では放電発光が起こらないといった実験結果が説明できる。実験では、放電発光の確率が容器の清浄度に依存することも示されたが、これは、容器中のダストやガスの不純物成分が種電子の生成に寄与しているためと考えられる。

[論文発表リスト]

羽島良一, 全炳俊, 大垣英明, “長波長赤外領域における数サイクル FEL パルスによる気体, 固体の発光現象”, Proceedings of the 19th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, pp.771-774, 2022 年, オンライン発行済.

R. Hajima, H. Zen, H. Ohgaki, “Laser-induced gas breakdown at KU-FEL”, Proceedings of the 40th International Free-Electron Laser Conference, 2022 年, 投稿済.

[口頭発表リスト]

羽島良一, 全炳俊, 大垣英明, “長波長赤外領域における数サイクル FEL パルスによる気体, 固体の発光現象”, 第19回日本加速器学会年会, 2022年10月20日, オンライン開催, ポスター

R. Hajima, H. Zen, H. Ohgaki, “Laser-induced gas breakdown at KU-FEL”, The 40th International Free-Electron Laser Conference, 2022年8月22日, Trieste, Italy, ポスター.

羽島良一, 川瀬啓悟, James K. Koga, 全炳俊, 大垣英明, “長波長赤外 FEL パルスによる気体の放電発光”, 第36回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム, 2023年1月9日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

羽島良一, 川瀬啓悟, James K. Koga, 全炳俊, 大垣英明, “長波長赤外 FEL パルス列による気体のカスケード電離”, 日本物理学会 2023 年春季大会, 2023 年 3 月, オンライン開催

トカマク型核融合炉の電子サイクロトロン電流駆動 (ECCD) における非線形効果に関する研究

飛田健次¹, 長崎百伸², 清野智大¹, 福山 淳³, 高橋宏幸¹, 前川 孝³, 柳原洸太⁴

¹東北大学工学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学, ⁴量研機構

1. 研究の背景と目的

電子サイクロトロン波 (EC 波) による電流駆動 (ECCD) は、有力なプラズマ電流駆動法の一つであるが、電流駆動効率の改善が課題とされる。今後の核融合実験で想定される高温プラズマ (電子温度が数 10keV) における数 10-100 MW 規模の高パワーECCD では相対論効果による共鳴周波数のダウンシフトや電子速度分布関数の変形が予想され、その電流駆動特性は未解明であり、電流駆動の高効率化の可能性も残されている。本研究は、数値シミュレーションを通して、将来の核融合炉における ECCD 電流駆動の高効率化の方策について検討することを目的とする。

2. 研究の方法

初年度 (2021 年度) の研究では、プラズマに対して EC 波を水平面外側入射と上部入射に対するプラズマ電流駆動効率をプラズマ統合シミュレーションコード TASK [A. Fukuyama *et al.*, *Plasma Phys. Control. Fusion* **37** (1995) 611-631.] を用いて解析し、入射方向の影響及び入射パワー増大の効果について調べた。この研究により、1) 低 EC パワー入射 (1MW) では、上側入射の場合に水平入射の最大約 1.8 倍の ECCD 電流駆動効率となること、2) EC パワーを 100MW まで増大させると電子速度分布が高エネルギー側で変形し、低パワーと比べ電流駆動効率が 10% 弱上昇することを示した。

上述の1)の結果から、高効率ECCDの最適入射条件探索のためにはECCD効率の入射方向依存性に関する理解が不可欠と考え、今年度 (2022年度) はEC波の入射方向に関して網羅的なパラメータスキャンに焦点を絞った。EC波はOモード, 入射パワー1MW, 周波数は160-260 GHzの間で可変とし、図1に示すように、入射アンテナ位置は外側水平位置、装置上方、装置内側(高磁場側入射)を含む13点とし、それぞれの入射位置からプラズマへの入射角を5°刻みでスキャンした。解析には光線追跡コード TRAVIS [N.B. Marushchenko *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **185** (2014) 165-176.] を用いた。核融合原型炉JA DEMOのプラズマ条件を入力として与え、プラズマの中心電子温度および密度は、それぞれ、34 keV, $1.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ とした。

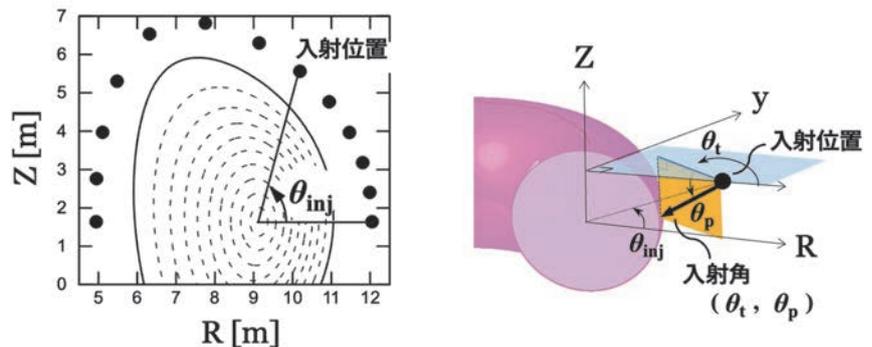


図1 プラズマに対する EC 波の入射位置と入射角

3. 解析結果

電流駆動効率 I_{CD}/P_{abs} (I_{CD} はECCD駆動電流、 P_{abs} はEC波吸収パワー) の入射位置 θ_{inj} とEC波の周波数 f の関係を図2に示す。この解析では、電流駆動率は θ_{inj} , f , θ_t 及び θ_p の関数であるが、入射角 (θ_t, θ_p) をスキャンして得られる最大値を $I_{CD}/P_{abs}(\theta_{inj}, f)$ とし、その値に応じて色分けした。この図から、水平面外側入射 ($\theta_{inj} \sim 0$) から上部入射 ($\theta_{inj} \sim 90^\circ$) までの広い入射位置に渡って電流駆動が

可能であることがわかる。入射条件の違いによって電流駆動効率 I_{CD}/P_{abs} に増減が生ずる理由は、核融合原型炉におけるECCDシミュレーションの先行研究が示すように[K. Yanagihara, *Nucl. Fusion* **62** (2022) 086032]、EC波がプラズマ中を伝播する際に、望ましくない高調波共鳴によるパワー損失が生ずるためと考えられる。そこで、プラズマによるEC波のパワー吸収と駆動電流を基本波と第2高調波に分離して電流駆動効率を図3のように整理した。同図の縦軸には総合的な電流駆動効率 $\eta_{1+2} = |I_1 + I_2| / (P_1 + P_2)$ 、横軸には基本波の共鳴吸収に由来する電流駆動効率 $\eta_1 = |I_1| / P_1$ を選び、計算した入射条件のそれぞれについて、全吸収パワー(P_{abs})に対する第2高調波共鳴による吸収パワーの割合(P_2/P_{abs})を色付きでプロットした。ここで、 P_1, I_1 は基本波共鳴、 P_2, I_2 は第2高調波共鳴による吸収パワーと駆動電流を表す。また図1中の黒実線は $\eta_{1+2} = \eta_1$ を表す。図1中のほとんどの点が黒実線より下側にあり、 P_2/P_{abs} が大きい点ほど黒実線から離れた場所に位置することが見てとれる。このように、総合的な電流駆動効率 η_{1+2} は第2高調波共鳴吸収がゼロ、すなわち、基本波共鳴のみによって駆動される場合が最も高く、当初の予想のとおり先行研究の指摘を幅広いパラメータ領域にわたって支持する結果となっている。第2高調波の共鳴吸収は電流駆動の観点でパワー損失となることから、高い電流駆動効率を実現するためには第2高調波共鳴吸収を避けることが重要であり、EC波の上部入射で電流駆動効率が高いのはこの条件を満たすためであることを明らかにした。

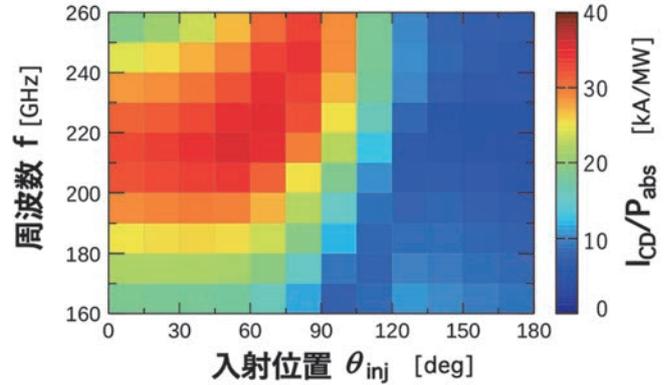


図2 プラズマに対するEC波の入射位置と入射角

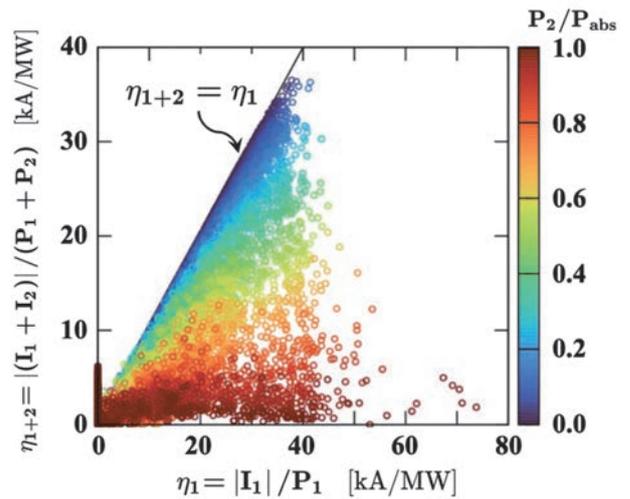


図3 高調波共鳴が電流駆動効率に与える影響

4. 発表リスト

- 1) 清野智大, 高橋宏幸, 飛田健次, 福山淳, 長崎百伸, 前川孝, 柳原洸太, 「上部入射と非線形効果を利用した核融合原型炉における ECCD 電流駆動効率の改善」, 第 14 回核融合エネルギー連合講演会 (オンライン形式), 2022 年 7 月.
- 2) T. Seino, K. Tobita, A. Fukuyama, H. Takahashi, K. Nagasaki, T. Maekawa, and R. Yanagihara, "Impact of nonlinear wave-plasma interaction on electron cyclotron current drive (ECCD) in tokamak fusion reactor", 13th Int. Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University, online, Sep, 2022.
- 3) 清野智大, 柳原洸太, 高橋宏幸, 松山顕之, 飛田健次, 福山淳, 長崎百伸, 前川孝, 「核融合原型炉における ECCD 効率への高次共鳴吸収の影響」, 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン形式), 2023 年 3 月.
- 4) Y. Oda, K. Nagasaki, A. Fukuyama, T. Maekawa, H. Idei, K. Yanagihara, N. Aiba, K. Kajiwara, S. Kubo, T. Seino, K. Tobita, H. Utoh, Y. Sakamoto, "Design Activities of ECH/CD system for JA DEMO," Proc. 24th Topical Conf. on RF Power in Plasma, Annapolis, Maryland, U.S. (2022). (印刷中)

原子炉压力容器モデル合金中の照射硬化に及ぼす

Ni, Si 添加効果の研究

福元謙一¹, 藪内聖皓²

¹ 福井大学附属国際原子力工学研究所, ² 京都大エネルギー理工学研究所

1. 緒言

原子炉压力容器を構成する压力容器鋼は優れた強度と延性を持つが、中性子照射により材料が脆くなる照射脆化が発生することが周知されている。压力容器の照射脆化については多くの研究がなされており、照射によって压力容器鋼内部に形成された溶質原子クラスタとマトリックス損傷等の照射欠陥が主な照射脆化要因とされている。近年の研究により低 Cu 压力容器鋼において Mn-Ni-Si クラスタが形成されることやマトリックス損傷として格子間原子型の転位ループの形成が明らかになっている[1]。しかし Mn-Ni-Si クラスタについては脆化因子とされていた Cu リッチ析出物と比べ知見が少なく、未解明な部分が多い。低 Cu 原子炉压力容器鋼に発生する Mn-Ni-Si クラスタの脆化への寄与を調べることで現在供用中の压力容器の安全性の向上に寄与すると考えられる。本研究では Ni および Si を添加した压力容器鋼モデル合金にイオン照射を実施した。その後、超微小硬さ試験を用いた照射硬化量の測定、アトムプローブ(APT)観察による溶質原子クラスタの観察を実施した。試験の結果から機械的性質と微細組織との関係を把握し Ni, Si をコアとする溶質原子クラスタの照射脆化に対する寄与についての評価を行った。

2. 実験方法

試験片は原子力安全システム研究所から提供された低 Cu 压力容器鋼の化学組成を模したモデル合金計 7 種を用いた。組成は Fe-1.5Mn 合金 1 種, Fe-1.5Mn-xSi (x=0.25,0.5,1.0): Si 添加合金 3 種, Fe-1.5Mn-yNi (y=0.5,1.0,2.0): Ni 添加合金 3 種、計 7 種類である。試験片は長さ 13mm、幅 3mm、厚さ 0.5mm の短冊状に加工した。加工後若狭湾エネルギー研究センターのタンデム加速器および京大エネ理工研 DuET にてイオン照射実験を実施した。照射は照射温度 300°C、入射粒子は Ni³⁺ でエネルギーは 10MeV であった。京大 DuET 照射は Fe³⁺ でエネルギーは 6.4MeV であった。Ni イオン照射のピーク損傷深さは 2500nm で最大飛程は 3000nm であった。照射量は損傷ピーク位置で 0.2dpa と 1.25dpa の 2 条件で行った。超微小硬さ試験の押し込み深さは 300nm に設定した。APT 観察は照射量 1.25dpa の照射材のみ行い、損傷ピーク位置を考慮して試料深さ 1500nm の深さからサンプリングした。アトムプローブ(APT)観察で取得したデータを三次元的に再構築し、モデル合金中に形成された溶質原子クラスタの定量的な観察を実施した。

3. 結果

3.1 超微小硬さ試験

超微小硬さ試験で得られた添加濃度に伴う硬化量の変化を図 1 に示す。非照射材の硬さは概ね添加元素の濃度が高くなるにつれて増加し、固溶硬化が確認された。また 1.25dpa においてはすべての合金で非照射材と比べ硬化が確認された一方で、0.2dpa の照射材においては 0.25Si 添加以外のモデル合金において照射硬化が見られた。照射量が高いほど硬さが増加する傾向が見られ、Ni 添加合金の 0.2dpa 照射材では飽和する傾向が見られた。そのため Si, Ni 添加により形成されるマイクロ組織が異なり、照射依存性も異なることを示した。

3.2 APT(アトムプローブ)観察

APT 観察より Ni 添加合金と Si 添加合金におけるクラスタの直径は濃度依存性を示さなかった。しかし、Ni 添加合金においてはクラスタの直径は $3.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ であったのに対して Si 添加合金において平均直径は $2.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ であり添加元素種により形成されるクラスタの成長に影響を及ぼすことが判明した。

Ni 及び Si 添加合金に形成されたクラスタの体積率を図 2 に示す。Si 添加元素では体積率に濃度依存性を

示さず、クラスタの体積率はすべて1%未満であった。しかし0.25Siモデル合金においてクラスタの体積率の減少が認められ、これは溶質原子クラスタが硬化に寄与すること示した。Ni添加合金における数密度はNi濃度が上がるほど増加する傾向が見られ、2Niモデル合金では約2.4%の体積率であり、Ni添加によりモデル合金中のクラスタの形成が顕著になることが判明した。

4. 考察

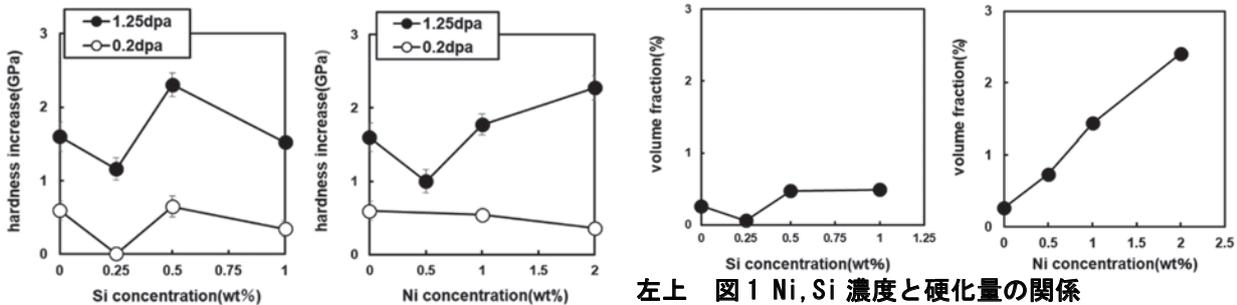
APT分析結果よりSi添加合金においてはSi無添加のモデル合金より、Mnクラスタの形成が抑制されており、クラスタが一様に分布しているのではなく、Si元素が偏析している領域に集中してクラスタが形成されていることがAPT観察により確認されている。その為Si元素が転位ループの形成を促進し、Mn元素が転位ループ周囲に集積したためMnクラスタの形成が抑制されたのではないかと考えられる。Ni添加合金においてはNiの添加によって球状のクラスタの形成が顕著に見られた上に、クラスタの直径及び体積率が増加していることからNiがクラスタのコアとして作用しこれにMnが集積するクラスタの形成機構が考えられる。

クラスタと効果量との関係性においては従来よりクラスタの体積率の平方根と硬化量との関係には相関関係が成り立つという報告がされている[2]。図3にNi, Si添加モデル合金の体積率の平方根と硬化量との関係を示す。Niモデル合金及びSiモデル合金において比較的良い相関が見られた。Siモデル合金では微小なクラスタの体積率でNiモデル合金よりも多くの硬化量が確認された。この結果からNiモデル合金における照射硬化は溶質原子クラスタが大きく寄与していることを示唆した。

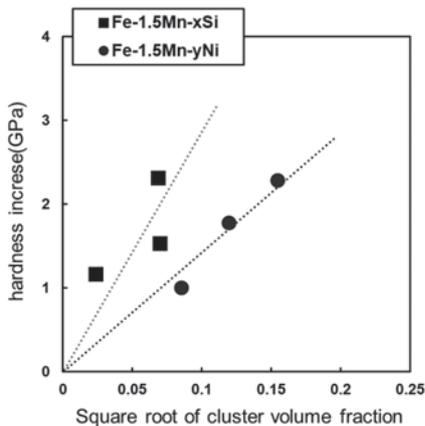
一方、Siモデル合金における硬化量は溶質原子クラスタのみでは説明できず、転位ループが主に硬化に寄与したのではないかと考えられる。

参考文献

[1] K. Fukuya, K. Fujii, "A study of radiation embrittlement using simulation irradiation", proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactor INSS p371,2008
 [2] 曾根田直樹, 土肥謙二, 野本明義, 西田憲二, 石野菜, 電力中央研究所報告 Q6019,2007



左上 図1 Ni, Si 濃度と硬化量の関係



右上 図2 Ni, Si 濃度と溶質原子クラスタ体積率の関係

下 図3 溶質原子クラスタの体積率の平方根と硬さの増加量の関係

低環境負荷を実現する高耐久性フィルム開発を目指した リビングポリマー生成過程の検討

三宅祐輔¹, 岩見崇大¹, 田鍋果歩¹, 小笠原滯¹, 藤森友輔¹, 田嶋邦彦¹, 金折賢二¹, 坂口浩司²

¹京都工芸繊維大学分子化学系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

近年、太陽光を利用した高効率エネルギー発現素子の機能性向上を目指した研究が目覚ましく進展している。実用化の段階に進めるために劣化の防止が必須となり、素子自身、保護剤であるポリマーフィルム、そして、素子と保護フィルムを結合するポリマー粘着剤の、大気中酸素や紫外光に対する耐久性の向上が望まれる。機能性ポリマー生成には原材料であるモノマーの構造が重要であり、リビング重合法による制御が進められているが、劣化をもたらす起点となるポリマー構造欠陥や不純物が生じる反応過程の精査は充分とは言えない。本研究は低環境負荷である重金属を用いない可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)試薬の添加によりリビングラジカル重合を実現する RAFT 重合と、素子の保護剤としてのフィルムや接着剤の作成において典型的に用いられる光硬化剤に着目した。RAFT 重合により機能性を与えられ生成されたリビングポリマーへの光硬化剤を用いたブロック重合を想定し、機能や耐久性の低下をもたらす副反応の可能性の検証を目指した。まず RAFT 剤に対する光硬化剤より生じるラジカル種の構造決定と反応性評価法の確立を、主に電子スピン共鳴(ESR)分光法を用いて試みた。

2. 実験

X-band ESR 装置 (TE-100/300, JEOL)共振器内の定位置に ESR 専用扁平セルを固定し、シリンジとつないだ。流速コントロールが可能なシリンジ用ポンプ (PHD2000, HARVARD)によりシリンジからセル内へのサンプル溶液の一定流速での送液が可能な、流通型 ESR 装置を作成し、反応生成短寿命ラジカル種の観測における信号の強度誤差が 10%程度であることを確認した。光硬化剤として Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TMDPO, 構造および光開裂反応機構は図 1(a))、RAFT 剤として S-(Thiobenzoyl)thioglycolic acid (TBTGA, ラジカルによる付加反応機構は図 1(b))、モノマーとして *n*-Butyl acrylate (BA)を選定し、酢酸エチル溶液を調整し、N₂ バブリングによる酸素脱気処理後、一定速度で流入し、紫外光(355 - 375 nm, LC-8, HAMAMATSU)照射下で ESR 測定を行った。DFT 計算は Gaussian16 /GaussView6(Gaussian Inc.)を用い生成ラジカルの構造最適化、SCAN 法を用い各種ラジカル種と RAFT 剤またはモノマーとの中間体ラジカル生成の活性化エネルギーの算出を行った。

3. 結果と考察

図 2(a)に 50 mM の TMDPO と 3 mM の TBTGA の酢酸エチル溶液を紫外光照射下で流通型 ESR によって測定したスペクトルを示す。大きく 2 本に分裂した信号は TMDPO の光開裂で生じたリン中心ラジカル(Phos·)に由来する信号であり、他の信号との重なりではなく区別して系の条件による強度の変化追跡することが可能となる。一方、中心磁場付近の信号は(b)に示すように複数種のスペクトルの重なりが見られ、解析が困難であった。まず、50 mM TMDPO のみの系において紫外照射下で観測された信号が(f), (g)のシミュレーションスペクトルの足し合わせによって再現が可能であることを確認し、TMDPO の光開裂で生じたベンゾイルラジカル(Bz·)と、Phos· が TMDPO との反応で生じたラジカル種 Phos-TMDPO·^[1]にそれぞれ帰属した。次に 50 mM TMDPO, 50 mM TBTGA の条件で観測される信号は(d), (e)のシミュレーションスペクトルの足し合わせによって再現が可能であることを確認し、分裂パターンの特徴から TMDPO 光開裂で生じた Phos·, Bz· が TBTGA と反応して生じたラジカル種 Phos-TBTGA·, Bz-TBTGA·にそれぞれ帰属した。これは光硬化剤より生じたラジカル種が RAFT 剤そのものの反応性を有することを示しており、既存の RAFT 重合の反応機構とは異なる副反応の可能

性を示唆する。TMDPO と TBTGA の混合比をいずれの値にした場合にも中心部分の複数種の重なりは (d)-(g) の重ね合わせで得られる (c) のようなシミュレーションスペクトルによって再現され、各ラジカル種の検出量の評価が可能となった。TMDPO に対し TBTGA または BA の混合比を変化させ、Phos・および Bz・に由来する信号強度変化の追跡することで、Phos・および Bz・それぞれの反応性の評価を行うことができる。BA に対し Phos・は 2.8×10^7 [$M^{-1} s^{-1}$], Bz・は 6.0×10^5 [$M^{-1} s^{-1}$] の反応速度定数を示すことが報告されているが,^[2] 現在、TBTGA に対する Phos・は BA の場合と同程度、Bz・では BA の数倍にも及ぶ高い反応性を示す結果が得られている。また、量子化学計算による活性化エネルギーは、BA に対し Phos・で 18.3 kJ/mol, Bz・で 28.8 kJ/mol と明らかな差が見られるが、TBTGA に対しては Phos・で 22.7 kJ/mol, Bz・で 23.1 kJ/mol と、同程度であり、モノマーに対する反応性が低い Bz・が RAFT 剤に対しては Phos・と同程度の高い反応性を示す可能性を示唆する。通常の光重合反応において比較的注目度の低いベンゾイルラジカルがリビング重合に対し副反応をもたらすと言える。

4. まとめ

本研究によって光硬化剤より生じるラジカル種が RAFT 剤と直接反応することが明らかとなった。また、流通系と ESR 装置の組み合わせおよび観測スペクトルの精密解析により光硬化剤より生じるラジカル種と RAFT 剤との反応性評価の方法を構築し、モノマーとの反応性の低いベンゾイルラジカルが RAFT 剤に対して高い反応性を示すことを明らかにした。多くの光硬化剤から発生するラジカル種であるベンゾイルラジカルが RAFT 剤と反応性を示す事実は、フィルム開発などのリビングポリマーの実用化に向けて解決すべき重要事項であると言える。今後、構造の異なる RAFT 剤の反応性のデータ収集を重ねた上で、生成ポリマー、フィルムの機能性および物性評価を行って相関性を見出し、副反応の除去および高耐久性フィルムの構築に貢献したい。

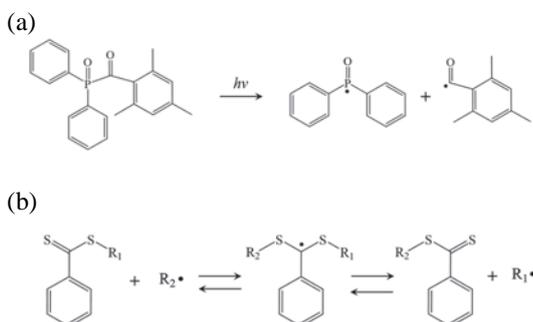


図 1 (a)TMDPO の光開裂および(b)RAFT 剤のラジカル付加の反応機構。

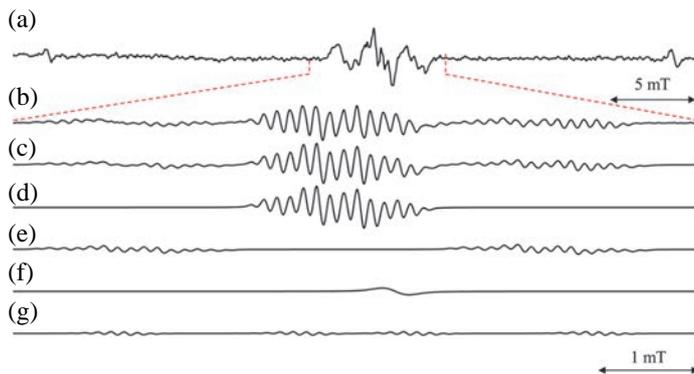


図 2 (a), (b) TMDPO と TBTGA の紫外光照射下で観測した ESR スペクトル。(c) – (g) はシミュレーションスペクトルであり、(c) は (d) – (g) の和。

(参考文献) [1] M. Kamachi, *J. Chem. Soc.* **6**, 963 (1988). [2] S. Jokusch et al. *JACS*, **119**, 11495 (1997).

[発表リスト]

- 1) 三宅祐輔, 岩見崇大, 田鍋果歩, 小笠原濤, 田嶋邦彦, 金折賢二, 坂口浩司, “Dithiobenzoate 型 RAFT 剤と Benzoyl ラジカルとの反応性の評価”, 第 61 回電子スピンスイェンス学会, 2022 年 12 月 2 日, 熊本.
- 2) Y. Miyake, T. Iwami, M. Ogasawara, K. Kanaori, H. Sakaguchi, “Study on Living Production Process toward Development of Highly Durable Film for Lower Environmental Load”, The 13th International symposium of Advanced Energy Science, 7th, Sept. 2022, Web (Poster).
- 3) 三宅祐輔, 藤森友輔, 岩見崇大, 小笠原濤, 田嶋邦彦, 金折賢二, 坂口浩司, “RAFT リビングポリマーへの開始反応が与える影響の流通型 ESR による評価法の探索”, 第 25 回 ESR フォーラム研究会, 2022 年 7 月 22 日, Web.

振動強結合現象を利用した波長変換熱放射特性の検証

福島知宏¹, 西原大志²

¹北海道大学大学院理学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

一般に光と物質の相互作用としてそれらの振動子の間に結合が生じると、元来独立な振動子の間に交差が生じる。光と物質の相互作用である強結合状態においては、位相の異なるエネルギー状態が生じ、励起状態のエネルギー状態分裂が生じる。この光-物質混成状態はポラリトン状態と呼称され、上枝ポラリトンと下枝ポラリトンの間のエネルギー状態の分裂を Rabi 分裂エネルギー(ω_R)と呼称される (Fig. 1)。主に量子光学の分野において光-物質強結合の研究がなされてきたが、近年では分子の有する振動エネルギーとマイクロメートル程度の厚みを有する共振器エネルギーの間で振動強結合状態が生じることが注目されている。振動強結合状態においては化学反応における反応素過程の変調が示唆されている実験事実が提示され、新たな物性制御指針として着目を集めつつある。我々はこれまでに、水分子の OH 伸縮振動を共振器中に導入することで超強結合領域を示すことを提示し、低次光学モードにおける結合状態制御を達成している。さらにはイオンの水和状態の制御により、イオン伝導が最大で 10 倍程度増大するなど結合強度に依存した物性制御を達成している (T. Fukushima *et al.*, J. Phys. Chem. C 2021, J. Am. Chem. Soc. 2022)。また広い波長帯での分光特性 (吸収、反射、放射) 特性に関して知見がある (T. Nishihara *et al.*, Nat. Commun. 2018, Nanophotonics 2022)。熱光学特性のより詳細な議論が可能となる。

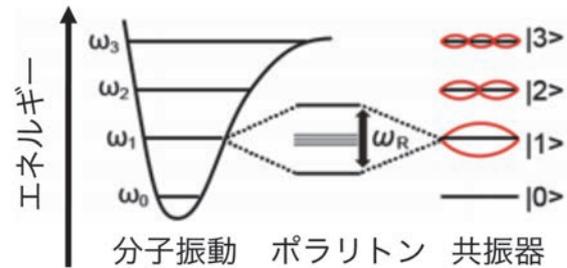


Fig. 1 振動強結合のエネルギースキーム.

室温の物体の熱放射は 10 μm 帯の赤外域であり、その波長域の電磁波吸収特性および放射特性を自在に制御することができれば、物体の温度制御が可能となる。本研究では、このポラリトン状態を利用することによって、物体の吸収特性を変調し、熱放射の制御を可能とする技術の確立を目的とする。

2. 実験

共振器セルとして Fig.2 に示すセットアップを構築した。共振器の厚みが μm の精度で制御可能なセル (Fig. 2a) に加えて、ミラー (Fig. 2b)、角度可変分光計測セットアップ (Fig. 2c)、温度可変装置 (Fig. 2d) をセットアップした。さらに分光計測として赤外分光計測を行い、構造に依存した波長変換特性に関して検討を行った。

3. 結果と考察

共振器セル中に水を導入し、OH 伸縮振動である 3400 cm^{-1} 近傍において、上枝ポラリトンと下枝ポラリトンに帰属されるピークを観測した。また別途共振器ではない構造を利用した基板を作成し、消光特性に関して検討を行った。

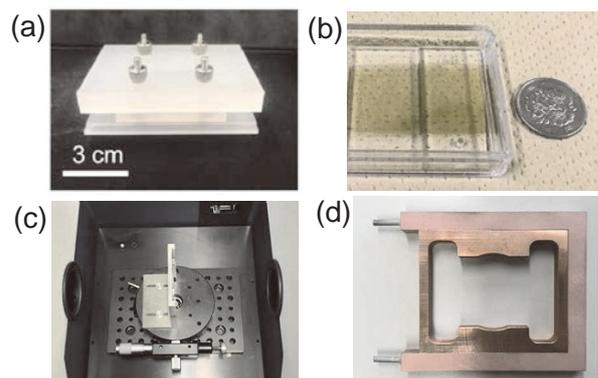


Fig. 2 (a) 共振器セル、(b) ミラー、(c) 角度可変分光計測、(d) 温度制御装置

Fig. 3 にマイクロ構造基板の消光特性を示す。溝間隔に依存した形で消光ピークトップとマイクロ構造基板の間での溝間隔依存性が観測され、共振器以外での共振基板の作製に成功した。

4. 今後の展望

共振器中での振動強結合を観測し、基板での構造に依存した光学モードの生成を確認した。波長変換熱放射特性に関しては、3月に京都大学を訪問し、実際に検証することを検討しており、そこから系としての温度制御機能に関して検討を行う予定である。

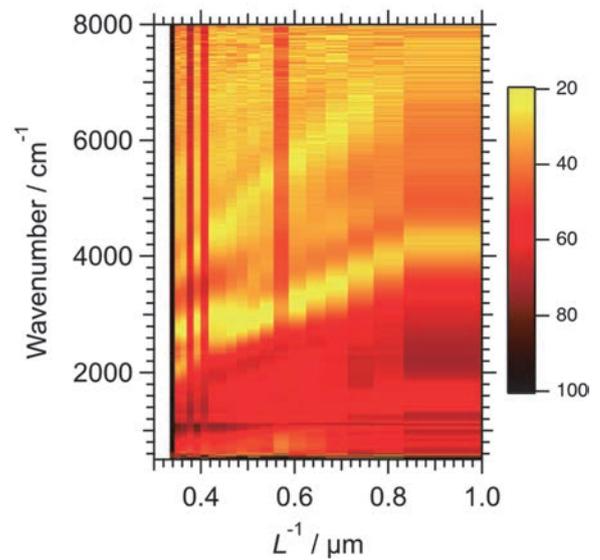


Fig. 3 マイクロ構造基板の溝間隔依存性

[論文発表リスト]

Inherent Promotion of Ionic Conductivity via Coherent Vibrational Strong Coupling of Water

Tomohiro Fukushima, Soushi Yoshimitsu, Kei Murakoshi*

J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 12177-12183.

[受賞、プレス発表等]

第15回(2022年度)分子科学会奨励賞(分子科学会)、2022年9月19日、福島知宏、「強結合に着目した電極触媒およびイオン伝導体の機能創出」

Integrated Nano-Calcium Carbonate Enhanced With Rare Earth Phosphates-Lanthanide in Improving Solar Panel Efficiency

A. Syafiq¹, N.A. Rahim¹, Ohkagi .H², M.S. Ali¹, Omar. A¹, H.S.Che¹, C.K.Tan¹

¹UMPEDAC, Level 4 Wisma R&D University of Malaya, Jalan Pantai Baharu, 59990 Kuala Lumpur, Malaysia.

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan

Abstract

There is about 15% of solar radiation is converted into electric energy because the visible- and infrared light transforms into heat. The project proposes the incorporation of Dysprosium-doped Calcium Boro Phosphate, CBP:Dy powder in the nano-Calcium Carbonate, CaCO₃ for the upconversion phenomena. The emission spectra at the 588nm and 777nm correspond to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ and $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ transition, indicating the energy absorption in the infrared region.

1. Introduction

The rare-earth luminescence materials have high potential to reduce transmission losses of near-infrared (NIR) radiation and thermalization losses from the UV absorption. In a solar cell, the thermalization losses become greater as the difference between the bandgap of the semiconductor and the absorbed photon energy increases (Boccolini, Marques-Hueso et al. 2014). Phosphate materials can capture solar radiation in a wider range, from UV-light region to near-Infrared (NIR) region. In this process, the high UV energy photon is captured and interacts with Phosphate ion, PO³⁻ to generate multiple low energy near-Infrared (NIR) photons. The incorporation of dopants such as cerium (Ce), Europium (Eu), Yttrium (Y) and Ytterbium (Yb) produces the activator ion that excites more low energy photons to conduction band for electron-hole pair recombination. Therein, the internal quantum efficiency (IQE) (unity~ 200%) and conversion efficiency of solar cell increases (Shpaisman, Niitsoo et al. 2008, Boccolini, Marques-Hueso et al. 2014, Satpute, Mehare et al. 2022). Therefore, we are attempted to develop self-cleaning coating with light spectral response by using the best ratio of Phosphate rare-earth materials with current self-cleaning Calcium Carbonate (CaCO₃) coating (Syafiq, Vengadaesvaran et al. 2019, Syafiq, Vengadaesvaran et al. 2020, Syafiq, Vengadaesvaran et al. 2021). The prototype will reduce the temperature of PV panel by 5-10°C by reabsorbing the excessive UV light.

2. Synthesis of nano-Calcium Carbonate/ CBP: Dy powder systems

The Calcium Carbonate nanoparticles, CaCO₃ with the diameter size of 50nm has been purchased from Sigma Aldrich, Malaysia. The Dysprosium-doped Calcium Boro phosphate (CBP: Dy) powder was obtained from the solid stated synthesis method. The 0.5gram of nano-CaCO₃ particles have been mixed up with the CBP: Dy powder at a different weight percentage (wt.%) of 0.2wt.%, 0.4wt.%, 0.6wt.%, and 0.8wt.% namely W0, W1, W2 W3 and W4 system. The powder systems were heated up at 120°C in vacuum furnace for ion diffusion .

3. Characterizations

Figure 1 has showed the photoluminescence analysis of nano-CaCO₃/ CBP:Dy powder system. First, the visible excitation spectra of 325nm received wavelength of W0, W1, W2, W3 and W4 powder in the wavelength range of 450-1000nm were measured. It is found that the emission spectra of W0 in the visible: 777.94nm. The incorporation of CBP:Dy powder phosphor especially in W3 and W4 systems exhibited four groups of emission spectra signal peaks at 588.00nm, 777.00nm, 1100.00nm, and 1146.00nm. The emissions bands of 588nm correspond to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ transition of Dy³⁺ ion, 777nm correspond to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ that is attributed to f-f transitions of Dy³⁺ ion. The emission band at 588nm has occurred in yellow region, meanwhile the emission band at 777nm has occurred in the infrared region. The emission peak increases linearly with increasing the doping of Dy ions because the dopant species (Dy) is a dominant factor for the excitation band of the CBP phosphor materials. The obtained emission has confirmed that the occurrence of upconversion phenomena in which the Dy³⁺ ions replace the Ca²⁺ ion in CaCO₃-CBP system

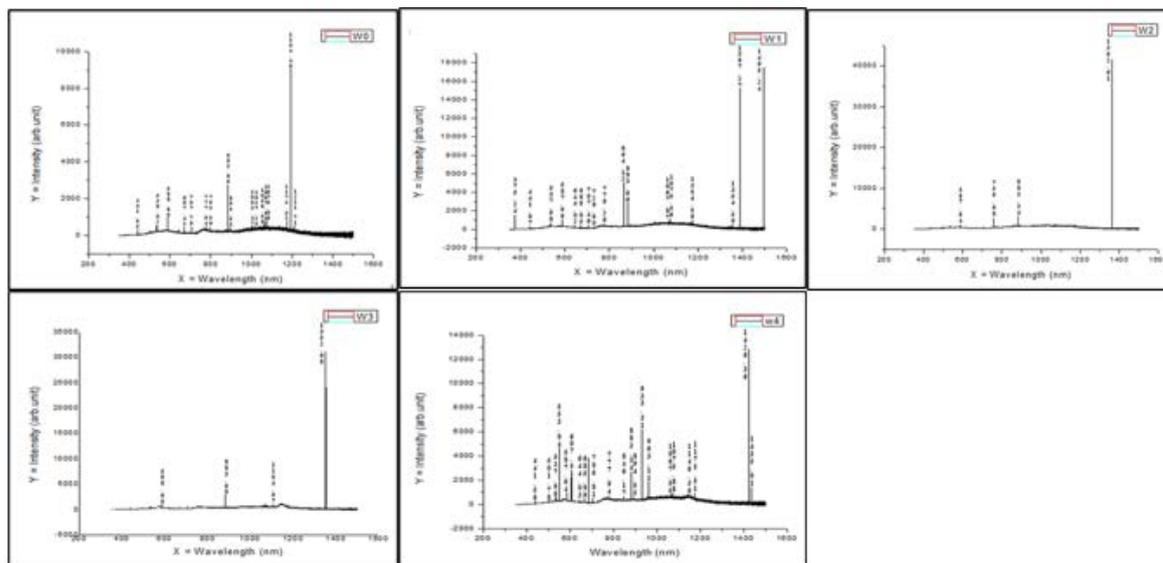


Figure 1: The photoluminescence of nano-CaCO₃/CBP:Dy system

4. Conclusions

In summary, the CBP:Dy powder has showed the emission spectra at the 588nm and 777nm which correspond to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ and $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ transition of Dy³⁺ ion. The replacement of Dy³⁺ ion in the CaCO₃-CBP system creates the cross-relaxation and concentration quenching, that initiates the efficient energy transfer in the infrared region. The incorporation of the small composition of CBP:Dy system namely W1, W2, W3, and W4 has formed the orthophosphate functional group at 937.26 cm⁻¹ due to the presence of phosphate ion (PO₄³⁻).

Acknowledgements

This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (ZE2022B-28).

References

- Boccolini, A., et al. (2014). "Physical performance limitations of luminescent down-conversion layers for photovoltaic applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **122**: 8-14.
- Satpute, N. S., et al. (2022). "Synthesis and Luminescence Characterization of Downconversion and Downshifting Phosphor for Efficiency Enhancement of Solar Cells: Perspectives and Challenges." *ACS Applied Electronic Materials*.
- Shpaisman, H., et al. (2008). "Can up-and down-conversion and multi-exciton generation improve photovoltaics?" *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**(12): 1541-1546.
- Syafiq, A., et al. (2020). "Facile synthesize of transparent hydrophobic nano-CaCO₃ based coatings for self-cleaning and anti-fogging." *Materials Chemistry and Physics* **239**: 121913.
- Syafiq, A., et al. (2021). Synthesis of a Hybrid Self-Cleaning Coating System for Glass. *Composite Materials*, CRC Press: 79-98.
- Syafiq, A., et al. (2019). "Transparent self-cleaning coating of modified polydimethylsiloxane (PDMS) for real outdoor application." *Progress in organic coatings* **131**: 232-239.

[List of oral presentations]

A.Syafiq, Integrated Nano-Calcium Carbonate Enhanced with Rare Earth Phosphates-Lanthanide in Improving Solar Panel Efficiency, Poster Presentation, 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Joint Usage/Research Center for Zero Emission Energy Research, Kyoto University, 5th – 6th September 2022.

生体シグナル応答性付与を指向した マグネシウム合金の表面改質と微細構造制御

藪塚武史¹, 山崎 周¹, 呉 宇唯¹, 船守萌海¹, 林 慶知², 藪内聖皓³

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科,

² 京都大学オープンイノベーション機構, ³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに:

難燃性 Mg 合金は、軽量かつ比強度に優れ、振動減衰性が高く摩擦係数が低いといった長所を有する。従来の鋳造合金よりも耐熱性が高く、近年注目を集める Mg-Zr-Y 系合金のように希土類を含まないためリサイクル性にも優れ、低コストかつ安定供給が可能である点に大きな長所を発揮する。

本研究では、汎用 Mg 合金に Ca を添加した難燃性 Mg 合金にアパタイトの均一な薄膜を成膜するプロセスを確立し、高感度な生体シグナル感受性、導電性、耐腐食性、耐熱性、リサイクル性を具備する、従来にない画期的な低環境負荷バイオセンシングデバイスの要素技術を開拓する (図 1)。

アパタイトは構造に他種イオンを固溶しやすい特性を有しており、イオン交換能が極めて高い。エレクトロニクス領域では、アパタイトに Sb や Mn をドーピングした蛍光材料としての利用が幅広く行われている。さらに、イオン伝導体、静電式振動発電用の発電素子であるエレクトレット、湿度センサーデバイス、圧電材料への応用も積極的に検討されている。アパタイト薄膜を実用金属で最も軽量の Mg と組み合わせる小型デバイスに活用する技術は、SDGs 達成に寄与する地球環境に優しい物質・エネルギー生成プロセスへの新奇な利活用も期待され、次世代セラミックス学理の構築にも大きく貢献する。

これまでの研究から、Mg 合金をリン酸カルシウムの過飽和溶液 (CaP 溶液) に浸漬することで、表面にリン酸八カルシウム (OCP) 被膜が形成されることが判明している[1]。OCP はリン酸カルシウムの一種であり、化学式 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ で表される。骨の無機主成分として知られるヒドロキシアパタイトと同様に高い生体親和性を持つ[2]。また合金を 1M NaOH 水溶液に浸漬した状態で電圧を印加することで、陽極酸化被膜を形成させることができる。陽極酸化処理を施した合金は施さなかった合金と比較して、耐食性が有意に向上することが報告されている[1]。本研究では Ca を含有する Mg 合金表面に OCP 被膜を形成させ、被膜の形状や組成、膜厚や耐食性について評価した。

2. 実験:

Mg 合金 AZX612 (Al 6%、Zn 1%、Ca 2%を含有) を研磨して基板とした。一部の基板は 1M NaOH 水溶液に浸漬した状態で 10 V の電圧を 10 分間印加することで、陽極酸化被膜を形成させた。陽極酸化処理の有無にかかわらず基板を pH 6.00、36.5 °C に調整した CaP 溶液にそれぞれ 2、12、24 時間浸漬した。また同様のサンプルを作製した後、超音波処理を行った。合金表面を電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX)、薄膜 X 線回折装置 (TF-XRD)、X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて観察および分析を行った。また一部の合金については、樹脂で固めた後切断し断面を SEM、EDX で評価・観察した。また研磨のみ、研磨と陽極酸化処理のみ、研磨後 CaP 溶液に浸漬した合金、研磨と陽極酸化後 CaP 溶液に浸漬した合金について超音波処理を行ったサンプルを擬似体液 (SBF) [3] 中に静置し、水素ガスの発生量を測定した。

3. 結果と考察:

陽極酸化処理によって、AZX612 表面には多孔質状の被膜が観察された。また EDX 分析の結果、研磨のみの場合と比較して O のピークが大きくなっていた。この結果より、合金表面に酸化物の被膜を形成したと考えられる。

浸漬後の合金表面を観察した結果、2時間浸漬の段階ではAZX612の表面に鱗片状結晶が、12、24時間浸漬の段階では板状結晶が成長していた (Fig.1 (a))。これらの被膜についてXRD測定を行った結果、いずれにおいてもOCPに帰属する回折ピークが検出された。またこれらの合金を超音波処理後に再度観察した結果、表面に鱗片状結晶が確認された (Fig.1 (b))。またXRD測定を行った結果、超音波処理前と同様にOCPのピークが確認された。この結果より合金上のOCP被膜は鱗片状結晶から成る内層と、板状結晶から成る外層の二層構造を有し、超音波処理後は2時間浸漬の段階で生じていた内層のみ残ると推測された。また陽極酸化処理の有無に関わらず12、24時間浸漬した合金について断面観察を行った結果、合金の組成と浸漬時間に関わらず内層の鱗片状結晶の厚さは約5 μm だった。

超音波洗浄後の耐食性試験の結果について、陽極酸化した後CaP溶液に浸漬したサンプルのうち、12時間浸漬したAZX-612では研磨のみのサンプルと比べて約70%水素ガス発生量が減少した (Fig.2)。この結果より、陽極酸化処理を行った後、合金表面をリン酸カルシウム被膜によって覆うことでMg合金の耐食性を向上させることが可能だと分かった。

一方でXPSを用いてOCP被膜の定量分析を行った結果、Ca/P比が1程度になった。これはOCPの組成から求められるCa/P比1.33と比較して小さな値であった。これはOCP内のCaが一部Mgに置換されたためだと考えられる。

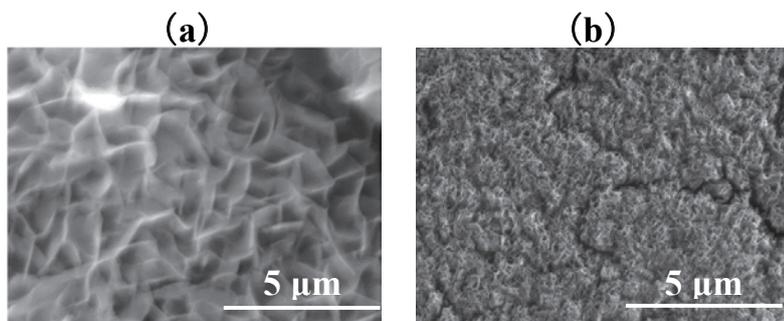


Fig.1 陽極酸化処理後 CaP 溶液に (a) 12 時間浸漬した AZX612 と (b) 12 時間浸漬後、超音波処理を行った AZX612 の SEM 写真。

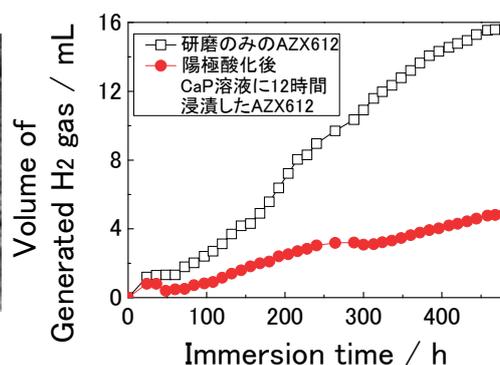


Fig.2 研磨のみの AZX612 及び陽極酸化後 CaP 溶液に浸漬し、超音波処理を行った AZX612 から生じた水素ガス発生量の経時変化。

4. 参考文献

- [1] S.Watanabe et al., Effect of Crystalline Calcium Phosphate Coatings Prepared in an Aqueous Solution on Corrosion Resistance of Bioabsorbable Magnesium Alloy, *Key Eng. Mater.*, 782: 158-164 (2018).
- [2] H. Uoda et al., Preparation and Evaluation of Octacalcium Phosphate Bone Precursor Transformable to Apatite, *Powder Technology*, 48: 600-605 (2011).
- [3] T. Kokubo et al., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27: 2907-2913 (2006).

酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果

坂口徳光¹, M.M. Rahman^{1,2}, 安田和弘³, 吉岡 聡³, 藪内聖皓⁴

¹九州大学工学府, ²Jagannath University, ³九州大学工学研究院,

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

ZrN は NaCl 型構造を有する窒化物であり、高速増殖炉燃料や加速器駆動未臨界炉のターゲット材料として期待されている。ZrN の照射損傷を評価するうえで重要な情報の一つにはじき出しのしきいエネルギー(E_d)がある。これまでに、ZrN の E_d 値として第一原理分子動力学法による値が報告されている (図 1) ⁽¹⁾。Zr 原子および N 原子の E_d 値はそれぞれ異なる方位依存性を示している。また質量の異なる Zr 原子と N 原子では衝突過程において伝達されるエネルギーの違いにより電子エネルギーに依存して軽元素の選択的なはじき出し損傷が誘起されることが示唆されている。図 2 に、McKinley-Feshbach の式⁽²⁾を用いた SMOTT/POLY コードにより計算した[110]方位から電子線を入射した際の ZrN のはじき出し断面積と入射電子エネルギーの関係を示す。 E_d 値は報告値⁽¹⁾に基づき、Zr 原子および N 原子についてそれぞれ 22~30 eV および 16~25 eV と仮定した。図 2 より電子エネルギーが約 100 keV から 600 keV の範囲では N 原子のみに選択的なはじき出し損傷が誘起され、600 keV 以上では N および Zr 両原子にはじき出し損傷が生じると予想される。同様に質量差の大きい蛍石型酸化物の CeO₂ やイットリア添加安定化ジルコニアでは、低エネルギー電子照射下で酸素イオンのみで構成される不定比性転位ループが形成されることが報告されている。しかしながら、ZrN は電子照射下で形成される照射欠陥の性状に関する報告はなく、電子エネルギーに依存して性状の異なる照射欠陥が形成されるか否かも不明である。本研究では、ZrN に透過型電子顕微鏡を用いて低エネルギー電子を照射しながら、照射に伴って形成される照射欠陥形成・成長過程を観察すると共に、その性状に関する解析を行った。

2. 実験方法

本研究では、日本原子力機構の協力により作製された ZrN 焼結体を用いて透過型電子顕微鏡(TEM)観察用の薄膜試料を作製した。照射用試料作製はオイルベースの研磨剤を用いて水と接触しないよう

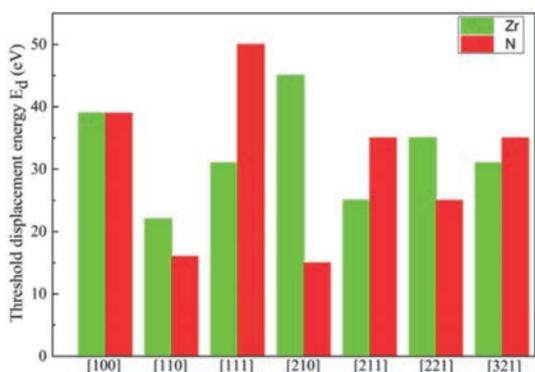


図 1 ZrN の結晶方位ごとのはじき出しエネルギー⁽¹⁾

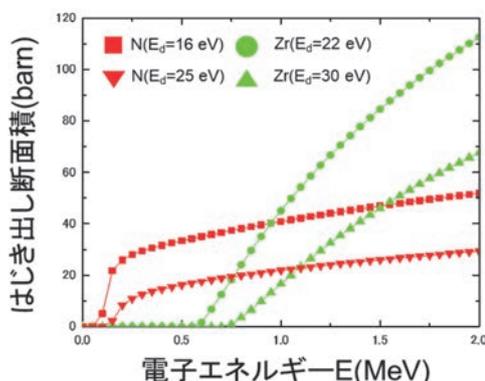


図 2 [110]方位から電子線を入射した際のはじき出し断面積と電子エネルギー依存性。

注意して行った。作製した照射用試料を、九州大学超顕微鏡解析研究センター内の透過型電子顕微鏡 JEM-2100HC を用いて電子を照射しながら照射欠陥過程の「その場」観察を行った。電子線照射温度は 773 K~973 K、照射ならびに観察に用いた電子エネルギーは 100~200 keV の範囲とし、照射電子線束は $4.07 \times 10^{22} \sim 8.13 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、照射時間は最大 2 時間とした。電子線の入射方向は<110>近傍とし、TEM 画像は(200)系列の反射を励起して撮影した。

3. 結果および考察

照射温度 973 K にて、電子線の入射方位を[110]方向から数度試料を傾斜させた条件で 100 keV~180 keV 電子を照射しながら照射欠陥の形成・成長過程を「その場」観察した。しかしながら、この照射条件では照射欠陥と考えられるコントラストの出現は観察されなかった。電子エネルギーを 190 keV および 200 keV とすると、電子照射量の増加に伴って強い歪みコントラストを伴う照射欠陥が形成され、成長していく過程が観察された。これらの照射欠陥は、N 原子のはじき出し損傷に起因するものであり、N 原子のみから構成される不定比性転位ループであると考えられる。図 4 に SMOTT/POLY コードを用いて計算した N 原子のはじき出し断面積と照射電子エネルギーの関係を示す。この際、はじき出しエネルギー値 (E_d 値) を変数として両者の関係を計算した。電子顕微鏡観察結果に基づいて、190 keV から 200 keV の間ではじき出し断面積が有意な値を持つように E_d 値を設定すると、 E_d 値は 35 eV ~ 37 eV の間と評価された。図 1 に示すように、第一原理分子動力学法では、 E_d 値は PKA エネルギーを付与した結晶学的方位に大きく依存し、16 eV ~ 50 eV の範囲で変化している。ZrN のような構成元素の質量が大きく異なる結晶では PKA エネルギーの方向によってエネルギーの伝達過程が大きく異なり、結果として E_d 値も大きく変化すると考察されている。今回評価した値は第一原理分子動力学法で評価した種々の結晶学的方位の平均値に近い値となっている。

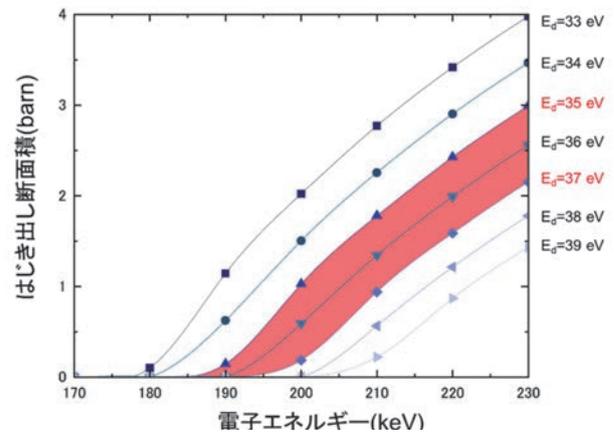


図3 SMOTT/POLY コードを用いた N 原子の E_d 値の評価。 E_d 値を連続的に変化させ、190 keV~200 keV の範囲ではじき出し断面積を有する E_d 値を調べた。

3. 「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]

なし

核融合炉用 CuCrZr/316LN 接合材の重イオン照射とアニール効果 (Heavy-ion irradiation effects in long-range ordered (Fe, Ni)₃V alloy)

Qing Yue¹, Xiaou Yi¹, Diancheng Geng², Wentuo Han¹, Pingping Liu¹,
Kiyohiro Yabuuchi³, Somei Ohnuki¹, Farong Wan¹

¹School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing

²Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University

³Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

(Fe, Ni)₃V type alloy is known for a characteristic long-range ordered structure, a high transition temperature for order-disordering and a handful of desired high-temperature mechanical properties. In this project, we aimed at the investigation of heavy-ion irradiation effects in this material, including cavity swelling and irradiation hardening. The findings in this work are expected to identify the material potential as candidate structural components for next generation fission reactors.

2. Experiment

1) Disordered Fe₃V and long-range ordered (Fe₆₁Ni₃₉)₃V alloys were prepared via arc-melting. Φ 3 mm \times 0.2 mm specimens were obtained following procedures of wire cutting, mechanical polishing and electropolishing.

2) 6.4 MeV Fe³⁺ ion irradiation was carried out at 500°C on the DuET facility, up to 1.11×10^{20} ions/m². The damage profile was assessed by SRIM. The depth range spans over 2 μ m. Peak damage is estimated \sim 10.5 dpa.

3) Post-irradiation analysis involved damage microstructure characterization and evaluation of irradiation hardening effect via nano-indentation tests.

3. Result highlights

1) Damage microstructure

S/TEM characterization of damage microstructure was carried out on Fe₃V and (Fe, Ni)₃V alloys. With increasing Ni content, the long-range ordering increased in the Fe-Ni-V system, and resulted in distinct development of cavities and dislocation structure. Ion irradiation gave rise to line dislocations as well as a large cavity population ($\sim 1.9 \times 10^{21}/\text{m}^3$) and an average diameter of \sim 22 nm in Fe₃V, in correspondence with the peak damage zone.

Fig.1 shows the microstructure of irradiated (Fe, Ni)₃V alloy. Ni distribution was not homogeneous, owing to arc-melting imperfections. A Ni-depleted zone and a Ni-rich zone were identified, featuring Ni contents of \sim 15.1 at.% and \sim 29.4 at.%, respectively. Full long-range ordering was confirmed by select area diffraction in the Ni-rich zone. It also featured a chemical composition comparable to that of the nominal composition of (Fe₆₁Ni₃₉)₃V alloy. Dislocation loops dominated the damage microstructure in this material, while cavity development appeared significantly suppressed after ion irradiation. In the Ni-depleted zone, cavity population dropped by an order of magnitude, compared with that of Fe₃V alloy. Meanwhile, no cavities were observed in the Ni-rich zone.

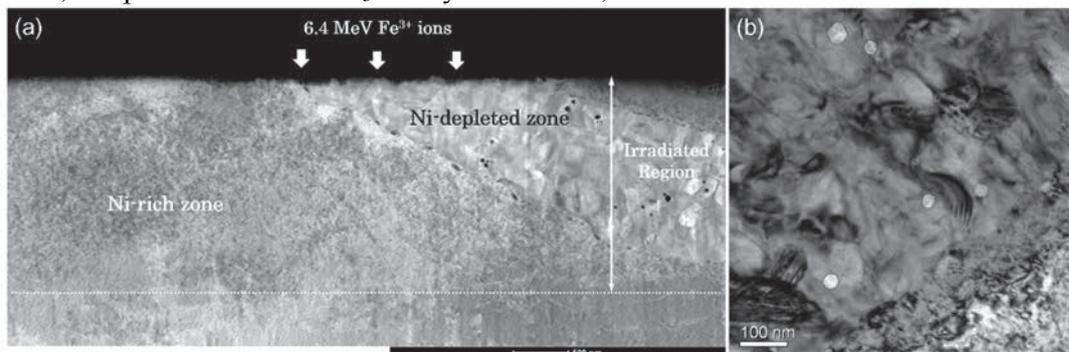


Fig. 1. Damage microstructure in 6.4 MeV Fe³⁺ ion irradiated (Fe, Ni)₃V alloy.

2) Nanoindentation (Irradiation hardening)

Nanoindentation tests were performed at RT in continuous stiffness measurement (CSM) mode, using Berkovich type indent. Nix-Gao model was used to extract the indentation hardness H (GPa). The maximum indentation depth was set to 2 μm . To allow direct evaluation of the influence of long-range ordering, only Ni-rich zones in the $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$ specimen were adopted for nanoindentation analysis. Fig.2 illustrates the results of correlation of $H^2 - 1/h$ in unirradiated and irradiated Fe_3V and $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$. More pronounced effect of irradiation hardening is found in ion irradiated $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$. Table 1 provides a complete summary of the measured indentation hardness. Irradiation hardening (ΔH) was found 0.79 GPa in Fe_3V , and 1.12 GPa in $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$, respectively.

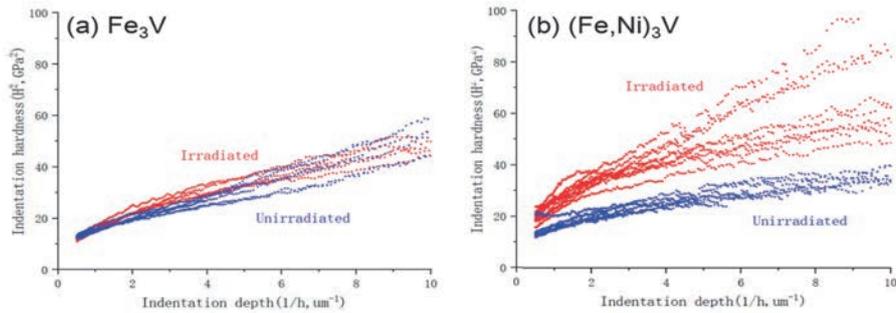


Fig.2. Correlation of H^2 and $1/h$ on the basis of Nix-Gao model in unirradiated and irradiated Fe_3V (a) and $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$ (b).

Table 1 Summary of nano-indentation hardness.

Material	$H_0\text{-irr}$ (GPa)	$H_0\text{-unirr}$ (GPa)	ΔH (GPa)	$H_0^{\text{irr}}/H_0^{\text{unirr}}$
$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$	3.86 ± 0.14	4.98 ± 0.15	1.12	1.29
Fe_3V	3.46 ± 0.06	4.25 ± 0.18	0.79	1.23

3) Indent-affected zone

The plastic zone associated with the nano-indent was characterized combining SEM and TEM. The striking difference of slip steps developed in $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$, before and after irradiation. Slip steps in the ion irradiation were reduced in population and were distributed at more distant locations from the edge of the indent. A FIB lift-out was prepared at a representative location. Shear bands were observed, regular spaced and extended deep into the bulk of the sample. Bundles of super-dislocations were nucleated and have achieved massive scale multiplication in the plastic zone. A systematic investigation is ongoing, to understand the relationship between indentation depth and the character of plastic zone under the indent, for unirradiated and ion irradiated $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$.

Conclusions

The long-range ordered structure of $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$ alloy resulted in pronounced suppression of cavity development after 6.4 MeV Fe^{3+} irradiation at 500°C, along with moderate irradiation hardening effect. The current findings are in support of the investigation of this type of alloy, as an attractive candidate material for structural components in next generation fission power reactors.

Academic output

Published paper: Xiaou Yi*, Yufeng Du, Diancheng Geng, Zihao Li, Wentuo Han, Pingping Liu, Jiming Chen, Kiyohiro Yabuuchi, Kenta Yoshida, Somei Ohnuki, Qian Zhan, Farong Wan, Yasuyoshi Nagai, “Heavy-ion irradiation and post-irradiation annealing effects in explosion-welded CuCrZr/316LN joints for ITER application”, *Materials Characterization*, Vol.178 (2021) 111252.

Poster: Xiaou Yi*, Yihang Li, Diancheng Geng, Somei Ohnuki, Farong Wan et al., “A study of heavy-ion damage effects on explosive welded CuCrZr/316LN joints for ITER applications”, DuET Facility User Meeting 2022, Institute of Advanced Energy, Kyoto University. .

Paper in progress: Qing Yue, Xiaou Yi*, Diancheng Geng, Wentuo Han, Pingping Liu, Kiyohiro Yabuuchi, Somei Ohnuki, Farong Wan, “Heavy-ion irradiation effects in long-range ordered $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{V}$ alloy: Damage microstructure and nanohardness evaluation”, Estimated submission by 2023.06.

低放射化核融合炉材料の重照射効果と その機械的特性に関する研究

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

¹量子科学技術研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学オープンイノベーション機構

1. 背景と目的

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

本共同研究では、前年度に引き続き、このUSTTのひとつである超微小引張試験を用いて、イオン照射されたマイクロサイズ体積のF82H鋼等に対して室温での引張破断強度の比較を行うことで、ヘリウムの有無が破断強度に及ぼす影響について評価することを目的とした。

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施設等にて300~400°Cで鉄イオン照射(6.4MeV Fe^{3+} , $6 \times 10^{-4}\text{dpa/s}$)、及び鉄+ヘリウム同時照射を行った。超微小試験片の形状は図1に示すような平行部中央にノッチを導入した試験片を使用した。ノッチの導入は、塑性拘束による分離状破壊(垂直破壊)を生じさせることを意図しており、各ノッチ内側の部分がF82Hシングルブロック部でのイオン照射領域となるように、集束イオンビーム(FIB)加工装置(FB-2100)にて試験片を作製した。超微小引張試験(真空中・室温)はFIB加工装置付属のマイクロサンプリグシステムに取り付けられているタングステンプローブを利用して試験を実施した。試験手順については前年度の通りである。

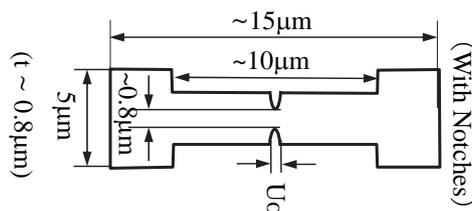


図1 超微小引張試験片の寸法例

3. 結果と考察

図2左に、F82H未照射材及び300°C・~80dpa照射材(ヘリウム無/有~1200appm)のノッチ有試験片より得られた破断時の応力例(μ -FS)を示す。(図2右は昨年度報告した400°C照射材の結果である)ノッチ部で急激な破壊が観察され、未照射材より高い破断応力が得られた。鉄イオン照射材(ヘリウム無)ではほぼ同等の破断応力が得られたのに対し、鉄+He同時照射材(ヘリウム有)では破断応力値にばらつきが生じる傾向にあった。特に300°Cでの鉄+He同時照射材では、大きな照射硬化に加え、破断応力値の大きなばらつきを生じ、鉄イオン照射材に比べ、最大で1.5倍程度であった。一方で、鉄+He同時照射材では鉄イオン照射材に比べて、より低い破断応力も生じていた。このことは鉄+He同

時照射材の変形では、破断応力が不均一になるため十分な材料強度が生じない一因となる可能性を示唆するものである。

また、ヘリウムの有無が、粒界部 (PAG) の破断応力に及ぼす影響について比較を試みたが、いずれの条件 (総 He 量~1000appm) においても顕著な相違は見られなかった。

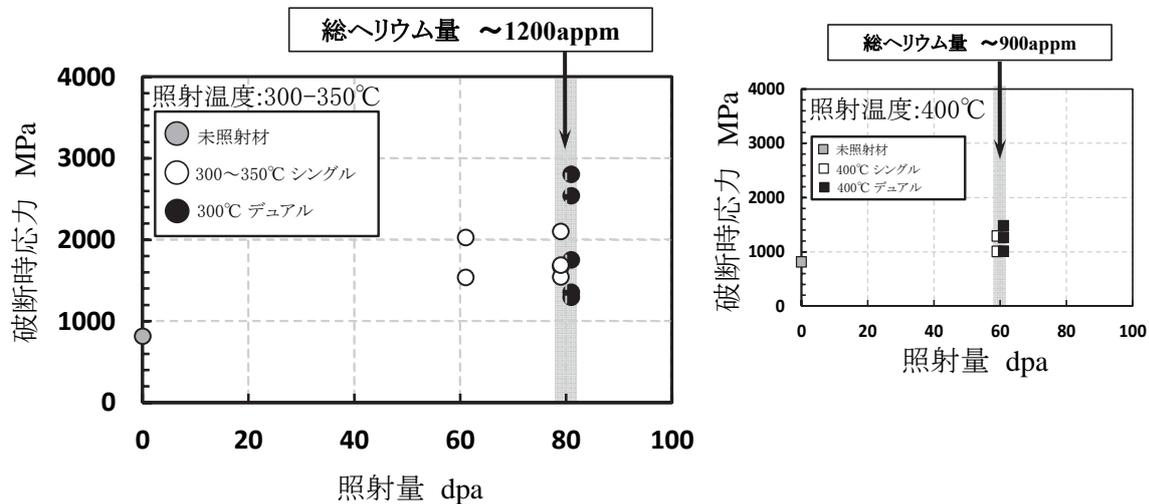


図2 超微小引張試験 (ノッチ有試験片) より得られた破断時応力 (μ -FS) の例

4. まとめ

超微小引張試験を実施することで、従来の微小硬さデータに加えて F82H 鋼のマルテンサイトラス組織を数個程含んだ部分での破断強度評価を行うことが可能となってきた。直接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。これらの結果を指標とし、ヘリウムが及ぼす破壊への影響について評価できる可能性を示すことができた。これまで本共同研究で貴重な照射実験の機会を頂き感謝申し上げます。引き続き、照射済試験片を活用することで、試験データ数を増やすとともに、強度変化と照射欠陥組織との関係や、ヘリウム量の破壊特性への影響について明らかにしていく予定である。

5. 発表リスト

[論文発表リスト]

M. Ando, D. Hamaguchi, Y. Watanabe, T. Nozawa, "Irradiation hardening and void swelling behaviors of F82H IEA by using dual-ion irradiation", Journal of Nuclear Science and Technology, 2023, in press.

[口頭発表リスト]

安堂正己他, "超微小引張試験法によるイオン照射後 F82H 鋼の破壊特性評価", 第 14 回核融合エネルギー連合講演会, 2022 年 7 月.7-7.8, オンライン, ポスター

安堂正己他, "低放射化フェライト鋼 (F82H) の照射特性評価", 材料照射研究会 2022, 2022 年 12 月, 仙台国際センター

糖尿病関連膵機能障害に対するレーザー照射の寄与の検討

中村和裕¹, 全 炳俊²

¹群馬大学大学院保健学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

【背景と目的】糖尿病では膵臓β細胞の機能障害がその病因のひとつであり、ヒト膵島アミロイドポリペプチド (hIAPP) の凝集形成がインスリン非依存性糖尿病の病態に寄与すると言われている。hIAPPはβ細胞内で産生され、一部はインスリンと同時にβ細胞から細胞外に分泌される。細胞外のhIAPPがオリゴマーそしてアミロイドを形成し、β細胞に対して細胞障害を起こすことは過去の研究から判明している。したがって、hIAPPの細胞外での凝集形成は糖尿病治療における重要な標的となりうる。研究代表者は過去の研究において、自由電子レーザー(FEL)発振装置からの6ミクロンの波長の光が脳の病気であるアルツハイマー病とポリグルタミン病の原因凝集体を解離することを発表した。更に、ポリグルタミンペプチド凝集体を導入した神経細胞様の培養細胞に同様の波長の光を照射した時、凝集体による神経様突起退縮が抑制された。したがって、特異的な波長の光は凝集解離とそれがもたらす神経細胞毒性軽減を導くことが、本申請以前の我々の見出した知見であった。本研究ではこれまでの知見を応用し、FEL照射によるhIAPPペプチド凝集体の解離と、その細胞への毒性を調査することを目的とした。

【方法】hIAPPペプチド断片は、FITC標識hIAPP8-20 (ATQRLANFLVHSS)を合成して使用した (GenScript, 中国)。ペプチド粉末をヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解し、10 mg/mlとなるように調製したものをストック溶液とした。ペプチド凝集のためには、ストック溶液 (10 mg/ml) を水で希釈し1 mg/mlとしたものを37度震盪下で7日間インキュベーションさせた。この凝集体について、6ミクロン波長のFEL照射を行った。未照射と照射後の試料を用いて、凝集体の大きさの計測、細胞障害への関与を検討した。

細胞はマウス膵β細胞に由来するβHC-9細胞と、ラット由来の神経様細胞株であるPC12細胞、ヒト肝癌由来細胞株HepG2細胞を用いた。96ウェルプレートに播種し24時間後、最終濃度が10 μg/mlとなるよう照射後または未照射の試料を添加した。24時間後にCCK8 (Cell Counting Kit-8) アッセイを行った。

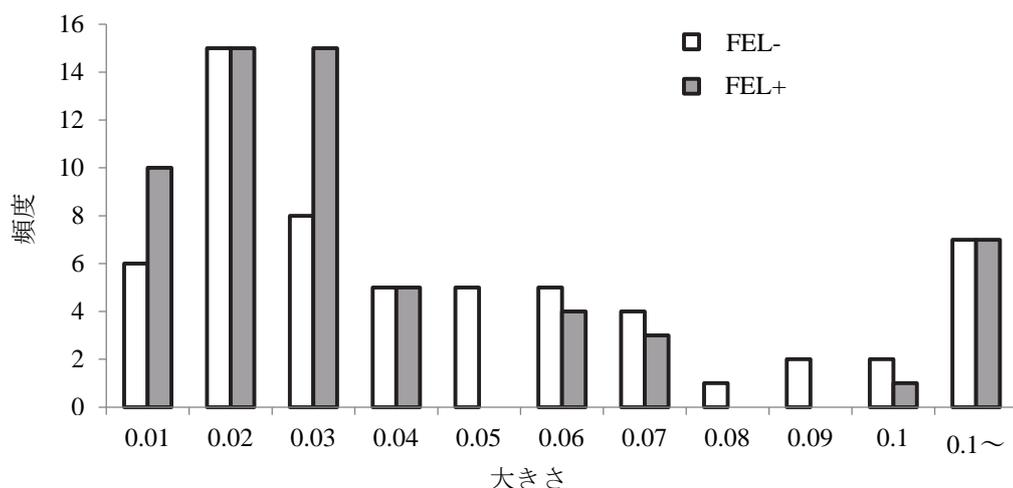


図1 凝集体の大きさのヒストグラム表示；FEL-はFEL未照射、FEL+はFEL照射後のFITC標識hIAPP8-20凝集体を示す。

【結果】FEL 照射後または未照射の試料について、全体の平均値で見た場合、凝集体の大きさに有意差は認められなかった (t-test, $p = 0.77$)。しかし両者で大きさの分布に差がみられた (パートレットテスト, $p < 0.001$) ため、照射後の hIAPP の細胞毒性は軽減している可能性があると考え以下機能解析を行った。

FEL 照射後または未照射の凝集体試料を培養細胞の培地に添加し、細胞に対する毒性の違いについて検討した。βHC-9 細胞を用いた実験において、照射前後で細胞死に有意な変化は見られなかった (図 2)。

この変化が細胞種の違いによるものかどうかを確認するため、PC12 細胞 (図 3) および HepG2 細胞 (図 4) についても同様の実験を行った。しかし、照射前後で細胞死に有意な変化は見られなかった。

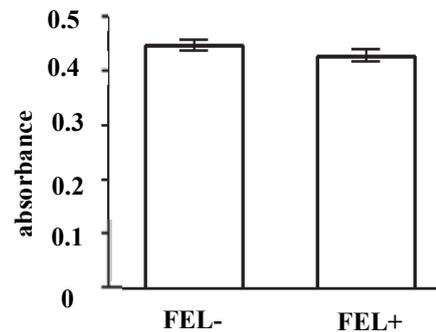


図 2 cck8 アッセイ (βHC-9) ; FEL-は FEL 未照射、FEL +は FEL 照射後の FITC 標識 hIAPP8-20 凝集体をそれぞれ培地に添加。n=8, t-test, $p=0.2467$

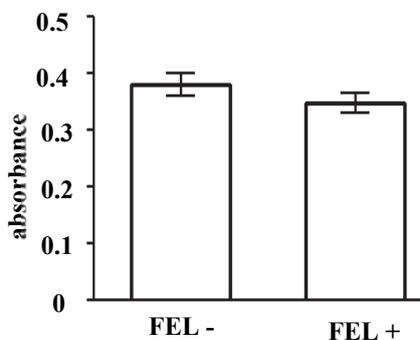


図 3 cck8 アッセイ (PC12 細胞) ; FEL -は FEL 未照射、FEL+は FEL 照射後の FITC 標識 hIAPP8-20 凝集体をそれぞれ培地に添加。n=8, t-test, $p=0.2404$

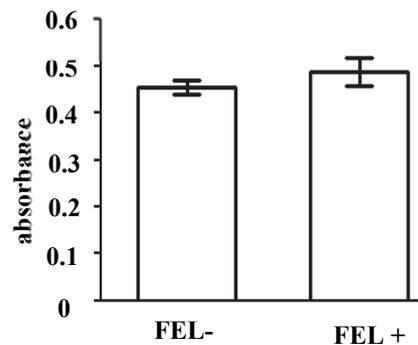


図 4 cck8 アッセイ (HepG2) ; FEL-は FEL 未照射、FEL+は FEL 照射後の FITC 標識 hIAPP8-20 凝集体をそれぞれ培地に添加。n=8, t-test, $p=0.3437$

【考察】6 ミクロンの波長の FEL 照射後または未照射の凝集体試料の大きさを計測したところ全体で有意差はなかった。これは照射後の解離したペプチドが再凝集した可能性が推測される。また、上記細胞機能解析の条件では FEL 照射後の凝集体試料について、機能改善効果は認められなかった。今回凝集の条件を 37 度振盪下 1 週間のインキュベーションとしたが、これは比較的強い凝集を引き起こす条件である。強すぎる凝集体に対しては FEL の効果が見られなかったのかもしれない。弱い凝集の条件の hIAPP に対する FEL 照射も行っているが、まだ解析には至っていない。

また、当初の計画では細胞機能評価としてカルシウム指示薬によるカルシウム流入量定量と ELISA によるインスリン分泌量の定量を行う予定であった。今回は FEL 照射後の実験時間が十分に取れなかったためこれらの検討に至らなかったが、今後の研究課題として検討を進めたい。

[論文発表リスト] [受賞、プレス発表等] [口頭発表リスト] いずれもなし

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

脱炭素社会の実現に向けて、バイオ燃料やバイオ化成品への期待は大きく、その原料資源として草木バイオマスが注目されている。草木バイオマスを利用するためには、従来行われてきた化学的・物理的前処理方法では、有用な構造が壊されてしまうため好ましくない。化学的・物理的にマイルドな前処理方法として、近年酵素法の開発が進められている。酵素の安定性、活性、さらには基質特異性を向上させることが課題である。我々は、酵素に結合させることで酵素に機能向上をもたらす物質の開発を試みている。そのために、アルパカの抗体に着目した。アルパカ抗体は重鎖のみからなり、VHH (the variable regions of the heavy chain of heavy-chain-only antibody) と呼ばれる。ヒト抗体等と抗原に対する特異的認識能と強い結合能は同等とされる。サイズが小さいため、その遺伝子を免疫細胞から単離することで遺伝子情報ライブラリを構築し、*in vitro* でスクリーニングを行うことが出来るのが利点である。各種分解酵素に結合する VHH を取得し、その中から酵素の機能を向上させるものを選別するとともに、VHH に付加機能を装備させることも可能だと考えられる。VHH の小さなサイズを活かして溶液 NMR 法により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考えた。

スクリーニングにより複数の VHH が取得されるので、効率的に立体構造を決定する必要がある。昨年度までに、NMR 測定、NMR スペクトル解析、NMR 構造解析、それぞれについて手法を精査し、また一連の流れをスムーズに行えるように整備を行った。その際に、結晶構造が報告されている VHH 及び in-house で取得した VHH の 2 つを用い、実際に立体構造を決定することで整備が順調であることを示した。本年度は整備した方法が有効であることをさらに示すため、パイロット実験として in-house で取得された VHH 4 種類について立体構造を決定した。

2. 方法

昨年度、ヒトの T 細胞に発現するレセプター X を標的とする VHH、 α X-VHH を多数取得していた。その中から、リコンビナントタンパク質として発現・精製されたレセプター X に強く結合し、ヒト細胞系を用いたレポーターアッセイによりスコアが高いものを 4 種類選別した (α X-VHH-1, -2, -3, -4)。これら 4 種類の α X-VHH について、NMR 実験に必要な [¹³C, ¹⁵N] 二重標識体を大腸菌の系を用いて発現し、精製した。

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

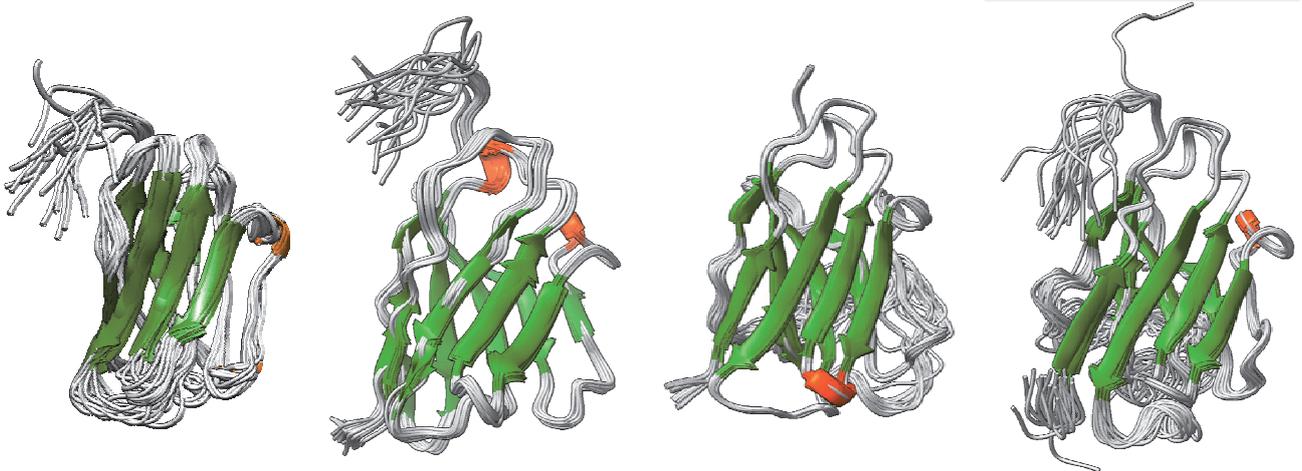


図1. 左から α X-VHH-1, -2, -3, -4 の水溶液における立体構造。スペクトル解析と構造解析は、MagRO/NMRView/FLYA/CYANA 統合システムを用い、スペクトル解析と構造計算を同時かつ半自動的に行った。CYANA による構造計算の結果、エネルギーの低い 20 個のモデルを重ね合わせた。緑： β ストランド、橙： 3_{10} ヘリックス、灰：ループ及び末端

3. 結果・考察

本年度は、我々が整備した NMR 測定、NMR スペクトル解析、NMR 構造解析の一連の流れが有効であることを示すために、パイロット実験として in-house で取得されたヒトの T 細胞に発現するレセプター X を標的とする α X-VHH、4 種類について立体構造を決定した（図 1）。昨年度までに整備した一連の流れでは、性質の良いタンパク質であれば、NMR 測定（10 日～1 週間）、NMR スペクトル解析（主鎖帰属：30 分～2 日、側鎖帰属：1 日～1 週間）、NMR 構造解析（1 日～1 週間（一日平均 8 時間作業したとする））しか必要とせず、従来数ヶ月かかっていたものに比べると格段にスムーズになった。実際に、図 1 に示した立体構造決定には、それぞれ全行程 3～4 週間程度で完了した。

整備した方法の特徴は、スペクトルの質が良い場合、スペクトル解析と構造解析をほぼ自動的に行えることである。一方で、スペクトルの質が悪い場合（シグナルが消失している、シグナルの重なりが激しいなど）は従来行っていたように解析者が行う必要がある。昨年度報告したが、傾向として二次構造領域に該当するシグナルについてはスペクトル解析及び構造解析は困難を伴わないことが多いが、長いループ領域が含まれると特にスペクトル解析が困難になることが多い。そこで、自動解析を解析者が適切に補助することで半自動的に解析を進めることができるシステムティックな解析プロトコルを昨年度整備していた。今回は、ケーススタディを増やす意味においても 4 種類の α X-VHH について立体構造決定を行ったが、そのうち α X-VHH-3 と -4 について、この半自動的解析プロトコルが必要であり、実際に有効性が示された（図 1）。以上まとめると、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 立体構造決定に向けて、NMR スペクトル測定、NMR スペクトル解析、NMR 構造解析の個々の手法の最適化と、一連の流れをスムーズに行うための整備が完了した。

3. 成果発表

- 1) Akifumi Takaori-Kondo and Takashi Nagata, “Research and development of enzymatic activity control using VHH antibody”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022 年 9 月 5 日-7 日, オンライン, ポスター

Study of PV Hybrid Energy Systems for Rural Electrification in Cambodia

Vannak Vai¹, Samphors Eng¹, Koksai Chou¹, Hideaki Ohgaki²

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

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

In Cambodia, electricity supply based on diesel generators and conventional ways such as grid extension is still implemented for rural electrification. Also, electricity must be provided to rural areas in such a way that maximize the technical, economic, and environmental-friendly. Renewable energy use provides a techno-economic and environment practical alternative for reducing greenhouse gas emissions, reducing line losses, and reducing grid extension. The paper focuses on designing low voltage (LV) distribution network topologies with a hybrid PV system considering the minimum power loss, balanced load, and cost of energy. In the first step, the Repeated Phase ABC (RPABC) concept is used to search for a balanced load from the MV/LV transformer to all households. Secondly, the power consumption of a household is measured as the load profile of households in the system. Next, ETAP software is implemented to evaluate the performance of the LV distribution system. Finally, the techno-economic of the PV hybrid system with different electricity tariffs with hybrid optimization software is provided. To confirm the proposed method, a distribution system of 129 buses in a rural village, in Cambodia, is selected as a studied case. The performance indicators from the simulation using commercial software could be options for future stakeholders of electricity in Cambodia.

2. Methodology

This section describes the methodology to study the techno-economic of PV hybrid energy systems for rural electrification planning in Cambodia. The following activities are performed to achieve the proposed research objectives; 1) literature review on existing low voltage distribution systems for the test system purpose, 2) build the low voltage distribution with pole balancing of repeated ABC in ETAP software to perform the system operation, and 3) evaluate the PV hybrid system performance with different electricity tariffs using HOMER software.

3. Simulation Results and Discussion

This section discusses the simulation results of PV hybrid systems with different electricity tariffs using ETAP and HOMER software. To validate the proposed method, the low voltage test system of 129 buses in a rural village,

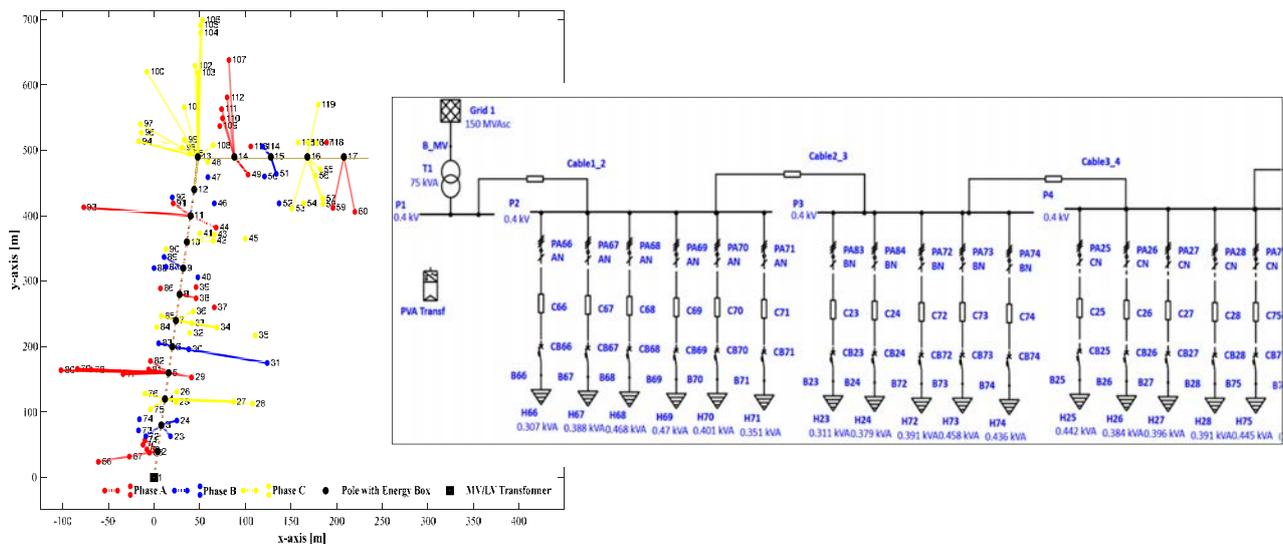


Fig.1. The low voltage distribution and single line diagram of the system

in Cambodia is selected to be a case study¹. For that system, the distribution transformer size is 75kVA with a cable of 70mm² as the main line and 4mm² as the second line. The normalized load cure is taken from a local measurement for simulation purposes². The low voltage distribution system in different colors for phase connection visualization and the single line diagram in ETAP is shown in Fig. 1. The PV hybrid system design and monthly energy production for rural electrification are depicted in Fig. 2. With the help of HOMER software, several indicators over 25 years with different electricity tariffs of the system are provided in table 1. As the result, the 3rd option of grid-connected PV hybrid energy system is the choice with the lowest LCOE of 0.1621 USD/kWh and less CO₂ emission (Mg/year).

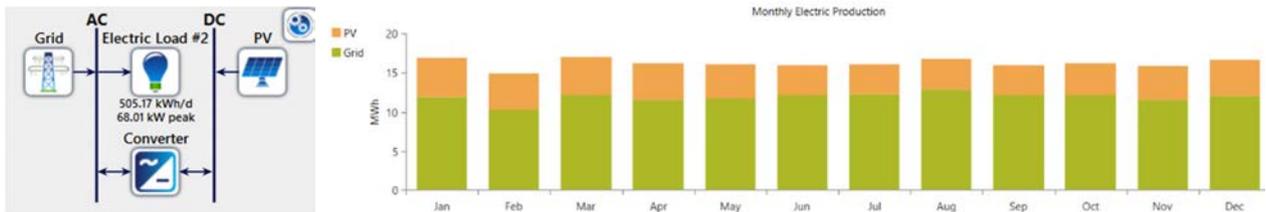


Fig.2. The PV hybrid energy system design in HOMER software and its monthly energy production

Table 1. Several indicators of the test system with different electricity tariffs for consumers

Indicators	Description		
	Option 1: General tariff payment 0.172 USD/kWh	Option 2-Time of Use: Capacity charge of 5.8USD/kW/Month, 0.164USD/kWh during 7am to 9pm, and 0.137USD/kWh during 9pm to 7am	Option 3-PV system: Capacity charge of 5.8USD/kW/Month and tariff of 0.164USD/kWh
PV (kWp) with 600USS/kW and 25 years of lifetime	-	-	33
Inverter (kW) with 300USD/kW with 15 years of lifetime and 95% efficiency	-	-	21
NPC (kUSD)	321.63	329.41	302.62
LCOE(USD/kWh)	0.172	0.176	0.162
Operation cost (kUSD/year)	31.77	32.54	27.32
Initial capital cost (kUSD)	-	-	26.077
Renewable energy fraction (%)	-	-	22.6
CO2 emissions (Mg/year)	116.53	116.53	90.23

4. Conclusion

The operation of the low voltage distribution system with the traditional way of pole balancing improvement using the repeated phase ABC is computed in ETAP software. With different electricity tariff implementation, the economic analysis of PV hybrid system with given sizing based on the regulation in Cambodia are provided. These simulation results could be key indicators for utilities in designing and operating PV hybrid energy systems. Moreover, this proposed method with different case studies and tariff metering policy for future perspective in electrification in Cambodian will be considered in future work.

5. Lists of papers and oral presentations

Vannak Vai, Samphors Eng, Koksai Chou, and Hideaki Ohgaki, Study of PV Hybrid Energy Systems for Rural Electrification in Cambodia, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, September 5-7, 2022, Online, Poster.

¹ L. You *et al.*, "Optimal Topology of LVAC in a Rural Village Using Water Cycle Algorithm," *2022 IEEE International Conference on Power Systems Technology (POWERCON)*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2022

² V. Vai *et al.*, "Optimal Design of LVAC Distribution System Topology for a Rural Village," *2021 9th International Electrical Engineering Congress (iEECON)*, Pattaya, Thailand, 2021.

原子層モアレ超格子のフォノン・熱物性解明

毛利真一郎¹, 兒玉裕典¹, 利根川 舜¹, 河瀬裕太¹, Rong Kaipeng¹,

西原大志², 篠北啓介², 宮内雄平², 松田一成²

¹立命館大学理工学部電気電子工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

グラフェンや MoS₂ に代表される原子層材料は、その高い光吸収特性や電気伝導特性、熱電物性などから次世代のエネルギーハーベスティングに有用な材料と考えられている。また、最近では、その積層集積によって従来にない様々な特異物性が表れることも報告されており注目を集めている。特に、この数年では、積層角度や格子定数の違いによって生じる長周期ポテンシャルである『モアレ超格子』がもたらすユニークな物性に焦点を当てた研究が盛んに進められている^{[1]-[3]}。

一般的に、フォノン物性は、熱エネルギーのマネジメントにおいて重要であるだけでなく、その制御はデバイスの省エネ化や熱電変換、熱-光変換デバイスなどのさまざまな高効率エネルギー利用技術の基礎となる。モアレ超格子系のフォノン物性を理解することは非常に重要な研究テーマといえるが、実験でフォノン物性を調べた例はそう多くない。我々は、モアレ超格子系のフォノン物性解明へ向けた取り組みを進めている。本年度は、その一環としてグラフェンモアレ超格子系を対象に、MBE 装置を利用した Ga ナノ粒子の真空蒸着によるフォノン物性の変調を目指した研究を行った。

2. 実験方法

まず、図 1(a)に示すように、直径 2.5 μm の孔が 5 μm 間隔で周期整列した Si₃N₄ グリッドを用意する。その上に、銅箔上に CVD 法により成長したグラフェン試料(GRAPHENEA 社製、産学連携機構九州社製)を、PMMA (ポリメタクリル酸メチル) を用いたウェットプロセスで 2 回転写することで、架橋 2 層グラフェンを作製した。図 1(b)にその SEM 像を示す。

用いたグラフェンは 10 μm 四方前後の多ドメイン構造を有しているため、場所によって積層角度が異なる。図 1(c)(d)は、それぞれ別の孔に対して TEM 回折パターンを測定したものである。グラフェン構造に由来する 6 回対称の回折パターンが 2 つ重なったものが観測され、それぞれのパターンのずれから 2 枚のグラフェンの積層角度を決定できる。(c)は 3.5° (d)の回転角は 21.4° である。実際に、回転角の異なる試料に対し、ラマン分光測定を行うと、G mode ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)と 2D mode ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$)の強度比が異なることが確認でき、この架橋 2 層グラフェンがモアレ超格子としての特徴を有していることが確認できる^[4]。

続いて、この架橋グラフェンに対して、RF-MBE (分子線エピタキシー) 装置を用いて Ga 粒子を蒸着する実験を行った。基板温度は 700 °C に保ち、5 秒間蒸着を行った。RF-MBE 装置では、 10^{-8} Pa 以下の高真空が保たれており、不純物の混入がほとんどない条件で Ga を蒸着できるという利点がある。図 2(a)に、この方法でモアレ超

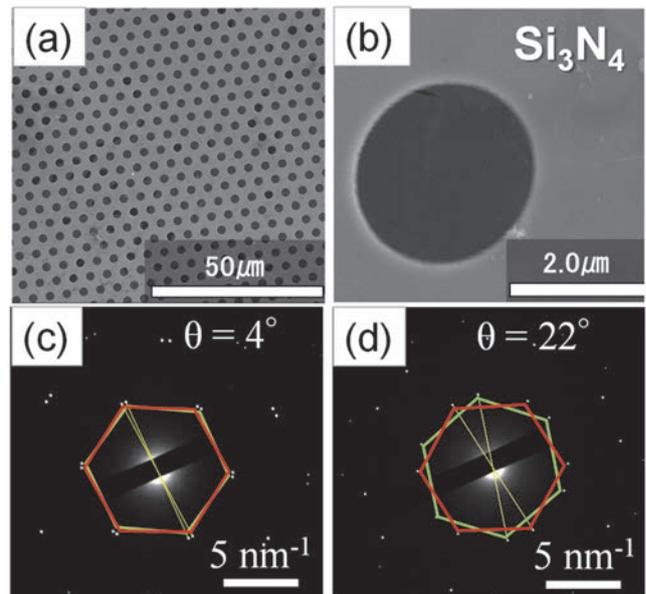


Fig 1 (a) (b)SEM images of a suspended bilayer graphene on Si₃N₄ grid. (c)(d) TEM diffraction pattern of suspended bilayer graphene on different holes.

子上に蒸着された Ga 粒子の SEM 像を示す。蒸着の条件や積層角度によっても違いがあるが 50 nm 前後の Ga ナノ粒子が多数形成されることがわかる。さらに、図 2(b)に示す TEM 像からわかるように、10 nm 以下の Ga ナノ粒子も多数形成されていることがわかる。

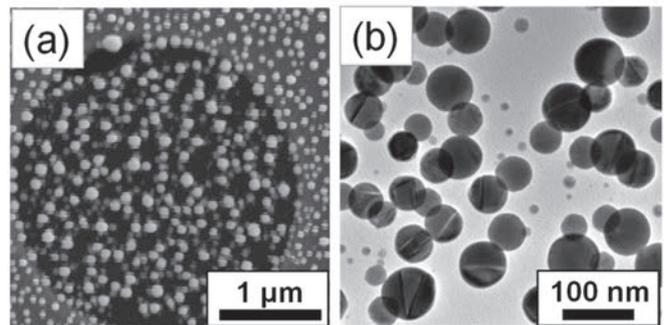


Fig 2 (a) SEM image of Ga particles deposited on a suspended bilayer graphene. (b) TEM image of Ga particles deposited on a suspended bilayer graphene.

3. 実験結果

この Ga ナノ粒子の蒸着によって、モアレ超格子のフォノン物性にどのような影響が表れるのかを明らかにする目的で、顕微ラマン分光を行った。レーザー波長は 532 nm で、スポットの直径は 1 μm 程度であり、孔径より十分に小さい。図

3(a)(b)は、ある孔に対して、蒸着前後でのラマンスペクトルをとったものを比較したものである。(a)は G モード、(b)は 2D モードのピークに対応するラマンスペクトルである。G モードのラマンスペクトルは、蒸着前には 1585 cm⁻¹ 付近に観測されるのに対し、蒸着後には 1575 cm⁻¹ へと低波数側へとシフトする。また、それとともに線幅も 15 cm⁻¹ から 30 cm⁻¹ へと大きく広がっている。2D モードも同様に 2682 cm⁻¹ から 2673 cm⁻¹ と蒸着によって低波数側にシフトし、線幅も広がっている。この G モードと 2D モードのピーク位置を、様々な孔に対してプロットしたものが図 3(c)になる。蒸着前のデータが青プロット、蒸着後のデータが赤プロットになる。図からわかるように、積層角度の違いを反映して、架橋 2 層グラフェン自体のピーク位置の分布にもバラツキがあるが、蒸着後には、それが全体として低波数方向にシフトすることがわかる。さらに図(d)には、2D モードの位置を積層角度の違いを反映する 2D モードと G モードの強度比 (2D/G) に対してプロットしたものを示す。

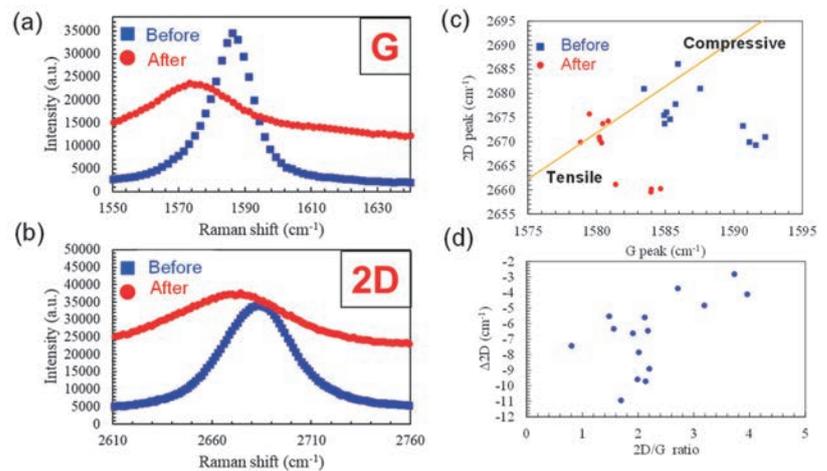


Fig 3 (a)(b) Raman spectrum (G and 2D mode) of a suspended bilayer graphene before and after Ga metal deposition. (c) Plot of peak positions for various suspended bilayer graphene. (d) Peak shift of 2D model plotted for 2D/G ratio after deposition.

4. まとめ

本年度の研究では、金属ナノ粒子の蒸着による、架橋 2 層グラフェンモアレ超格子系のフォノン物性の変化について研究した。ラマン分光の結果、蒸着により引っ張り歪みが増加した影響と考えられるラマンピークの低波数シフトが観測された。今後、積層角度の違い (モアレ格子周期の違い) を詳細に調べるとともに、この変化が熱物性にどのような影響を与えるかを明らかにしたい。

[参考文献]

- [1] Y. Cao, et al., Nature **556**, 43 (2018).
- [2] Y. Cao, et al., Nature **556**, 80 (2018).
- [3] C. Zhang et al. Sci. Adv. **3**, e1601459 (2017).
- [4] D. Yoon et. al., Phys. Rev. Lett. **106**, 155502 (2011).

5. 「口頭発表リスト」

河瀬 裕太、多田村 充、荒木 努、毛利 真一郎「金属ナノ粒子の蒸着による架橋 2 層グラフェンラマンスペクトルの変調」第 83 回応用物理学学会周期学術講演会 22p-B202-10

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電気通信大学情報理工学研究科

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. 研究背景

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

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

前 2021 年度、Musashi1 (Msi1) の RBD1 及び RBD2 が各々認識する RNA 配列 (GUAG と UAG) を一つずつ含み、それらをつなぐリンカー配列の長さが異なる RNA オリゴマーを 10 種類合成した。そして、Msi1 RBD1-RBD2 との結合実験を行い、結合が強く、結合の化学量論比が 1:1 である RNA オリゴマーを 3 種類選別した。さらに、複合体において良好なスペクトルを与える (シグナルの数がより多く、シグナル強度がより均一) RNA オリゴマーを得た。今 2022 年度は、この RNA オリゴマーと Msi1 との複合体を調製し、NMR 構造解析をさらに詳細に行った。

2. 実験

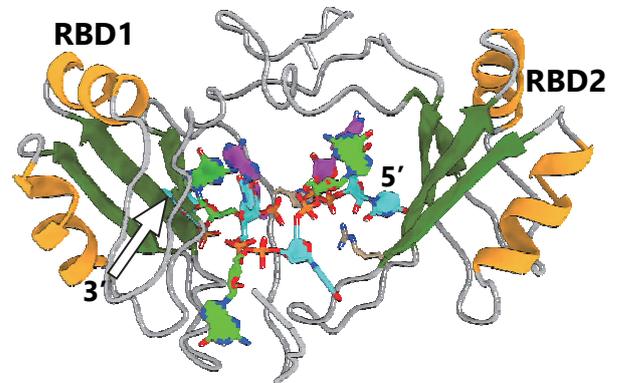
大腸菌タンパク質発現系により、¹³C, ¹⁵N 安定同位体標識した Msi1 RBD1-RBD2 領域を合成し、精製した。前回見出した RNA オリゴマーは化学合成した。これらの分子を 1:1 で混合し、NMR 試料とした。超高感度検出器を装着した BRUKER 600 AVANCE III により NMR スペクトルを 25°C で測定した。タンパク質の主鎖帰属のためには、2 次元 (2D) ¹H-¹⁵N HSQC, 3 次元 (3D) HNCO, 3D HNCA, 3D HN(CO)CA, 3D CBCA(CO)NH, 3D HNCACB, 側鎖帰属のためには、2D ¹H-¹³C HSQC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

また、SUMO タグを融合した Msi1 C 末端領域の蛋白質を大腸菌発現系にて、発現および精製を行い、

尿素存在下における可溶性蛋白質を得た後、TEV プロテアーゼ切断を伴う相分離実験を行った。

3. 結果と考察

成果 1 2022 年度は、Musashi1 蛋白質の 2 つ RNA 結合ドメインである RBD1,RBD2 が、最小必要配列として最適化された RNA4 (rUAGUGUAGU) に対してのそれぞれの RBD の結合部分、立体的位置関係といった結合様式を明らかにすることが出来た (図 1)。前 2021 年度に、RNA-2, 4, 10 の三種を選別し、2022 年度には RNA-4 に特化して構造解析を行ったが、2023 年度においては、他の RNA-2, RNA-10 についても同様の構造解析と、塩強度を増加させた溶液中における RNA-Msi1 RBD1-RBD2 蛋白質の結合耐性実験を行うことを計画している。



(図 1) RBD1-RBD2:RNA4(UAGUGUAGU) 複合体の NMR 構造解析モデル

成果 2 Msi1 の C 末端側領域 (191-362) は、IDR(intrinsically disordered region)として性質スコアが高い。この領域を SUMO 蛋白質タグに繋ぎ、大腸菌において発現させることで可溶性蛋白質を得た。SUMO と Msi1 領域の中間に配置した TEV プロテアーゼサイトをを用いた酵素切断を行うと経時的に Msi1C 末端領域蛋白質が相分離してくることを見出した (図 2)。Msi1 による RNA 翻訳調節が相分離によって ON, OFF の制御を受ける可能性を示唆するものであり、細胞内リン酸化等のシグナル伝達下流で劇的な機能発現スイッチとして機能する可能性を示唆する結果である。

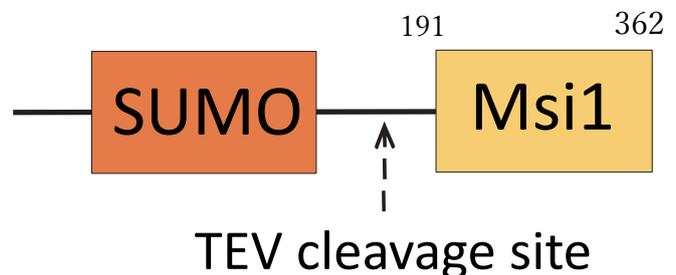
4. 成果発表

- 1). Wei Hsun Tu, Kamba K, Nagata T, Katahira M., Imai T. (下線は発表者)

"NMR analysis of the three-dimensional solution structure of the sequence-specific RNA-binding protein Musashi1 involved in translation control of the downstream target RNA", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Students Poster Session, September 6th, 2022

- 2). Wei Hsun Tu, Kamba K, Nagata T, Katahira M, Imai T. (下線は発表者)

"NMR analysis of the three-dimensional solution structure of the sequence-specific RNA-binding protein Musashi1 involved in translation control of the downstream target RNA", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, ZE Poster Session, September 6th, 2022



(図 2) 液液相分離を起こした Msi1C 末領域の IDR

ゲノムアプローチによるリゾクトニア属真菌の 微生物間競合機能の解明

志波 優¹, 原 富次郎², 高塚由美子², 山岸純一², 横田健治³

¹東京農業大学生命科学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

³東京農業大学応用生物学部

1. 本研究の背景と目的

Rhizoctonia solani D138 株は、イネ、コムギ、ジャガイモなど多くの作物に重要な病害を引き起こす糸状菌 *Rhizoctonia* 属の一種である。特に、D138 株は小麦ふすま培地上で強力な酵母溶菌酵素群を分泌する点が特徴であり、その機構は 1980 年代にエンド型 β -1,3-グルカナーゼやプロテアーゼであると報告された (Totani K et al., *Agric. Biol. Chem.*, 47:1159-62, 1983, Usui T & Oguchi M, *Agric. Biol. Chem.*, 50:535-7, 1986, Totsuka A & Usui T, *Agric. Biol. Chem.*, 50:543-50, 1986)。2019 年に原らは、同じ分泌酵素群に水稲病害性糸状菌として著名なフザリウム属やピリキュラリア属、トリコデルマ属に対する強力な生育阻害活性と分生子形成阻害活性を認め、そのメカニズムにはエキソ型、あるいはエキソ型とエンド型両方の β -1,3-グルカナーゼが関与すると考えられた。微小な電子エネルギー転移に起因する微生物間競合機構の解明にゲノム情報からも迫ることを目指し、本研究では、D138 株の全ゲノム配列をショートリード型とロングリード型の次世代シーケンサーを用いたハイブリッドアセンブリにより取得し、増殖抑制活性に関与する遺伝子の探索とその発現制御機構を明らかにすることを目的とする。

2. ショートリード型シーケンサーによるアセンブル

D138 株のゲノム DNA から MGI Tech 社製 DNBSEQ-G400 シーケンサーにより取得されたショートリードを用いてアセンブルを試みた。200 bp のペアエンド配列を入力として、リードの QC とアダプター配列のトリミングをそれぞれ FastQC と Cutadapt ソフトウェアを用いて行った (図 1)。QC 後に得られたリードの総塩基長は 7.27 Gb であり、推定ゲノムサイズの約 170 倍というアセンブルに十分なデータ量が得られた。続いて SPAdes ソフトウェアによる *de novo* アセンブルを行ったところ、総スキャフールド数が約 6 万配列、スキャフールド N50 長が 10 kb、総塩基長が約 55 Mb のドラフトゲノム配列が得られた (表 1)。スキャフールド長の累積分布から、遺伝子配列予測に使用可能な長さ 1 kb 以上のスキャフールドは約 5000 配列、それらの総塩基長は約 41 Mb であった (表 2)。

3. ロングリードシーケンスに必要な長鎖・高濃度 DNA 抽出条件の検討

ロングリード型シーケンサーでは、ショートリード型よりも長鎖かつ高濃度の DNA が要求される。そこで D138 株からこれらの条件を満たす DNA 抽出の条件検討を行った。複数の DNA 抽出キットを比較検討した結果、ISOPLANT (ニッポン・ジーン社製) の使用により高収量の DNA が得られた。このキットでさらに条件検討を行った結果、最終的に 1.5 g 湿菌重の菌体から DNA 濃度 19 ng/ μ L、DNA 収量約 19 μ g の DNA を得ることができた。しかし、本研究で使用するロングリード型シーケンサーである GridION X5 (Oxford Nanopore Technologies 社) では、PCR を使用しないライブラリー調製手法のため、今回得られた DNA 濃度よりもさらに 10 倍程度の高濃度が必要となる。今後、得られた DNA の鎖長を損なわずに DNA を濃縮する手法を検討する必要がある。

4. 今後の予定

DNA 濃縮によりロングリード型シーケンスに必要な条件を満たす DNA 試料を得た後に、GridION X5 によるロングリードシーケンスを行う。続いて、ショートリードとロングリードを用いたハイブリッドアセンブリによるドラフトゲノム配列を取得後、得られたコンティグ配列から遺伝子領域の予測

とそのアノテーションを行いゲノム情報を構築し、増殖抑制活性に關与する遺伝子の探索とその発現制御機構を明らかにすることを旨す。

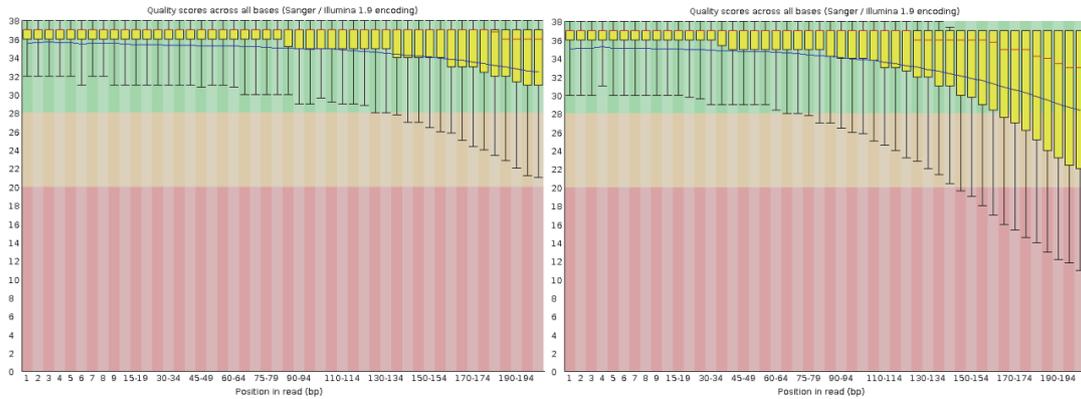


図 1. Per base sequence quality of short reads (FastQC)

表 1. Genome assembly metrics of short read assembly (SPAdes)

Main genome scaffold total:	66,703
Main genome contig total:	70,009
Main genome scaffold sequence total:	55.184 MB
Main genome contig sequence total:	54.862 MB
Main genome scaffold N/L50:	758/10.271 KB
Main genome contig N/L50:	2071/4.381 KB
Main genome scaffold N/L90:	25336/206
Main genome contig N/L90:	28865/204
Max scaffold length:	1.399 MB
Max contig length:	1.237 MB
Number of scaffolds > 50 KB:	102
% main genome in scaffolds > 50 KB:	26.59%

表 2. Cumulative scaffolds/contigs length distribution of short read assembly (SPAdes)

Minimum scaffold length	# of scaffolds	# of contigs	Total scaffold length	Total contig length	Scaffold contig coverage
All	66,703	70,009	55,183,695	54,862,333	99.42%
50	66,703	70,009	55,183,695	54,862,333	99.42%
100	55,417	58,723	54,215,841	53,894,491	99.41%
250	21,269	24,574	48,753,054	48,431,857	99.34%
500	10,217	13,522	44,934,062	44,612,866	99.29%
1 KB	5,263	8,567	41,458,572	41,137,475	99.23%
2.5 KB	2,749	6,046	37,654,902	37,334,491	99.15%
5 KB	1,594	4,712	33,489,136	33,186,120	99.10%
10 KB	777	3,357	27,793,683	27,543,032	99.10%
25 KB	253	1,639	19,852,115	19,717,450	99.32%
50 KB	102	711	14,671,406	14,612,227	99.60%
100 KB	36	181	10,423,230	10,409,127	99.86%
250 KB	14	18	7,132,832	7,132,439	99.99%
500 KB	5	8	3,974,943	3,974,649	99.99%
1 MB	1	2	1,398,567	1,398,469	99.99%

[口頭発表リスト]

Yuh Shiwa, Tomijiro Hara, Yumiko Takatsuka, Junichi Yamagishi, Kenji Yokota. Elucidation of the novel competitive function between microorganisms of genus *Rhizoctonia* by genomic approach. The 13th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2022 年 9 月 5-7 日, オンライン開催 (ポスター)

抗菌性環状リポペプチド fengycin の類縁体間での 抗菌活性の比較

横田健治¹, 原 富次郎², 高塚由美子²

¹ 東京農業大学応用生物学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

Bacillus 属細菌の一部の菌株は、広範な微生物に対して抗菌活性を示す。それら菌株は植物病害の生物防除活性を示すなど、有用微生物として注目されている。*Bacillus* 属細菌の抗菌活性には、環状リポペプチドが主体的な役割を果たすことが知られており、その基本骨格や生合成遺伝子の構造などにより surfactin や iturin、fengycin の 3 つのファミリーに大別される。そして、二次代謝産物であるが故に、脂肪酸部位の構造やペプチド部位のアミノ酸の置換など、各ファミリー内で多種多様な類縁体が生合成されることが知られている。

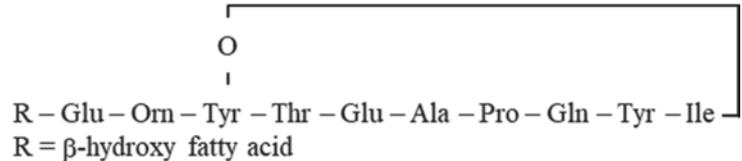


図 1 Fengycin の構造

B. subtilis YAE51 株は、原らにより分離された水稻伝染性病害抑制効果を示す有用菌株である。本菌株が生産する環状リポペプチドには、LC-MS/MS 解析により、fengycin と surfactin が特定され、さらに fengycin 様の化合物が検出された。昨年度までに、fengycin 様化合物の構造解析を行い、LC-MS/MS 解析の開裂パターンから、そのペプチド部位は既知の fengycin と同様であり（図 1）、脂肪酸部位の分子量が 2 相違する、 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た。そこで、精製した fengycin を塩酸加水分解し、得られた遊離脂肪酸を高分解能 LC-MS に供して、得られた精密質量から元素組成を特定したところ、fengycin を構成する β -ヒドロキシ脂肪酸からヒドロキシ基を失った飽和脂肪酸に相当し、fengycin 様化合物をデヒドロキシ fengycin と同定した。

デヒドロキシ fengycin は、エストロゲン合成酵素に対する阻害活性が報告されているが、その抗菌活性を評価した報告例はない。

そこで本研究では、デヒドロキシ fengycin 精製物の抗菌活性を評価し、fengycin と比較した。

2. デヒドロキシ fengycin 及び fengycin の抗菌活性評価

2.1 デヒドロキシ fengycin 及び 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 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。1.2L 容ジャーファーメンターを用いて YAE51 株を 30 °C、4 日間通気攪拌培養した。培養中に培養液表面に生じた泡を回収し、回収した泡を遠心分離により上清を得た。上清を HCl で pH2.0 とし、遠心分離により沈殿を回収した。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 混合精製物とした。

Fengycin 混合精製物を、分取用 ODS カラムを接続した分取 HPLC に供して、0.1 % v/v トリフルオロ酢酸を含む 86% メタノール水溶液で分画した。得られた画分を LC-MS に供して、デヒドロキシ fengycin 及び fengycin を定量した。

2.2 Fengycin 混合精製物の抗菌活性評価

Fusarium 属 5 菌株、*Colletotrichum* 属 1 菌株、*Candida* 属 1 菌株、

Aspergillus 属 1 菌株、*Botrytis* 属 1 菌株の合計 9 菌株の真菌類を被検菌として、前項で得た fengycin 混合精製物の生育阻害活性を評価した。

PDA 平板を用いたウェルディフュージョン法により、 $200 \mu\text{g mL}^{-1}$

fengycin 混合精製物の抗菌活性を評価したところ、*Fusarium* 属 1 菌株と *Botrytis* 属 1 菌株に対して阻止円の形成が認められた (図 2)。環状リポペプチドは細胞膜に膜孔を形成し、抗菌活性を示すことが予想されており、iturin では真菌類に対して広範な

抗菌スペクトルを示すが、fengycin の抗菌スペクトルは狭く、特に

Fusarium 属では 5 菌株中、1 菌株のみに抗菌活性を示したことから、iturin とは異なる抗菌メカニズムをもつことも予想された。

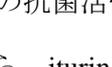
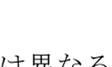
Test organism	control	Fengycin (200 $\mu\text{g/ml}$)	Activity
<i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>lactucae</i> (F9501)			—
<i>F. oxysporum</i> f. sp. <i>lactucae</i> (SB1-1)			—
<i>F. oxysporum</i> f. sp. <i>lycopersici</i> race 1 (CU1)			+
<i>F. oxysporum</i> f. sp. <i>spinaciae</i> (GF1)			—
<i>F. oxysporum</i> f. sp. <i>rapae</i> (JAB)			—
<i>Colletotrichum sccovillei</i> (MAFF24483)			—
<i>Candida albicans</i> (NBRC1594)			—
<i>Aspergillus brasiliensis</i> (NBRC9455)			—
<i>Botrytis cinerea</i> (148)			+

図 2 Fengycin 混合精製物の抗菌活性

2.3 デヒドロキシ fengycin と fengycin の抗菌活性の比較

Fengycin 混合精製物に対して感受性を示した *Fusarium* 菌株を被検菌として、 C_{16} を主体とするデヒドロキシ fengycin と fengycin の各画分の抗菌活性を評価した。両 fengycin の MIC は何れも 50 mg mL^{-1} となり、デヒドロキシ fengycin と fengycin の間には抗菌活性に差異は認められなかった (図 3)。逆相クロマトグラフィーでは、デヒドロキシ fengycin は fengycin よりも遅れて溶出することから、ヒドロキシ基の有無が分子の極性に影響する。しかし、両 fengycin の MIC が同等であるという事実は、fengycin の抗真菌活性は、分子全体の極性よりも、脂肪酸の炭化水素鎖の鎖長などに大きく左右されることが予想された。

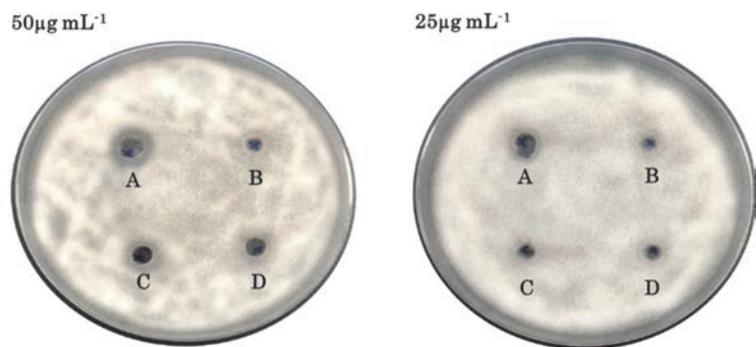


図 3 デヒドロキシ fengycin と fengycin の抗菌活性

A : fengycin 混合精製物、B : SPW、C : fengycin、D : デヒドロキシ fengycin

[口頭発表リスト]

ポスター発表

Yuki Emata, Takahiro Fujimaki, Yumiko Takatsuka, Tomijiro Hara, Kenji Yokota, Comparative study for antimicrobial activities among antimicrobial cyclic lipopeptide fengycin analogs, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, 2022 年 9 月 5~7 日、オンライン開催

Yuki Emata, Takahiro Fujimaki, Yumiko Takatsuka, Tomijiro Hara, Kenji Yokota, Characterization of fengycin, cyclic lipopeptides, derived from *Bacillus subtilis* YAE51, ISSAAS international seminar & congress 2022, 2022 年 11 月 3~5 日、IPB International Convention Center (IICC) Bogor, Indonesia 開催

近接場光学顕微鏡による単原子層物質の光学評価

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

原子層が単層から数層の極めて薄い材料系の研究として、遷移金属ダイカルコゲナイドなどの半導体原子層物質の光学特性が近年注目されている。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や荷電励起子が観察される。通常これらの多くは、熱的効果を排除した極低温領域において観察される。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。しかし、原子層物質のナノスケール領域における励起子の時空間ダイナミクスは未だ十分に理解されていない。さらに、複合原子層においては原子層の面内における空間的な閉じ込め効果が注目されており、ナノスケール分解能の光学測定で得られる新たな知見が求められている。

そこで我々は、光学顕微鏡に比べて 1-2 桁ほど高い空間分解能を有する近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM) を用いることで、 ~ 100 nm の分解能で原子層物質の光学観察を行うことを目指している。SNOM は、走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) と同じプローブ走査型顕微鏡 (SPM) であり、観察材料に適したナノ光プローブを選択することで、高空間分解能かつ高感度な光学観察を実現できる。本研究では、原子層物質のナノスケール観察に向けて前年度に構築した SNOM 測定系を用いて、SNOM 観察を行うことを目的として研究を行った。SNOM を用いたナノスケール観察技術によって、単一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。

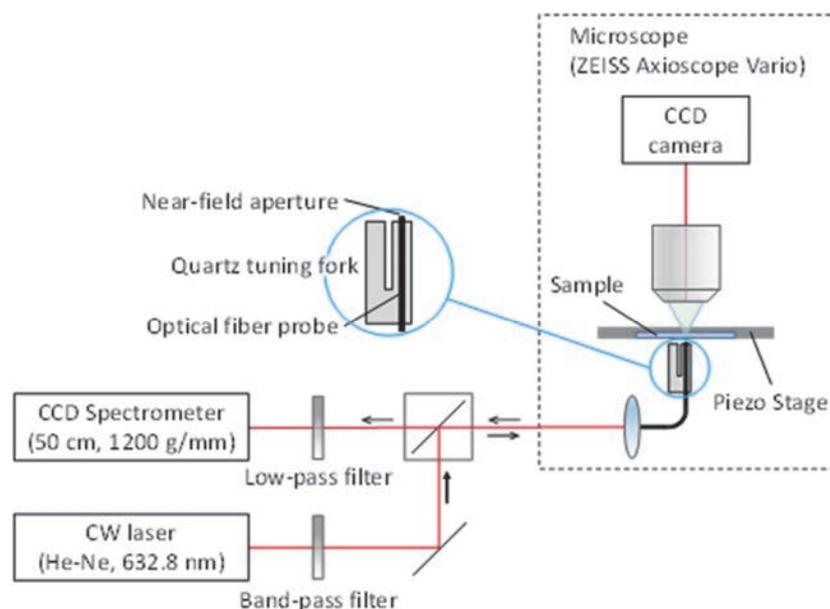


図1 SNOM 測定系の模式図

2. 実験と結果

本研究で用いる測定試料は、遷移金属ダイカルコゲナイドの1つで単層の二セレン化タングステン (WSe_2) である。粘着テープ剥離法により石英基板上に転写された WSe_2 を用いる。SNOM のナノ光プローブを近接させる際の位置合わせを正確に行えるようにするため、本年度から極薄な純粋石英基板 (厚さ約 0.17mm) を用いた。これにより、単原子層領域とナノ光プローブの位置関係を顕微鏡下で透過配置により正確に合わせることが可能となった。

本研究で使用した SNOM 測定系の概略図を図 1 に示す。励起光源には He-Ne レーザー (中心波長:632.8 nm, CW)、検出には冷却 CCD 分光器 (焦点距離:50 cm, グレーティング: 1200 本/mm) を用いた。測定試料は、正立顕微鏡の対物レンズ直下のフラットピエゾスキャナ (Nanonics 社製) にセットされ、顕微鏡によって観察及びナノ光プローブとの位置関係の確認ができる配置となっている。ナノ光プローブには、緩衝弗化水素酸 (BHF) エッチングによって先鋭化した二段テーパ・開口型光ファイバプローブを使用した。二段階エッチングで作成した光ファイバーの先端に Au スパッタリングによって金属膜を成膜した上で、押し付け法により開口を作成する。プローブは、音叉型水晶振動子 (振動数: 32.768 kHz) の片側に接着し、SPM コントローラを用いてシアフォース法により測定試料表面に近接させた。SNOM 測定を行う際は、ナノ光プローブは固定で、測定試料側をピエゾ XYZ ステージにより走査することでスキャン (走査測定) を行う。励起光と発光の両方がナノ光プローブを介する“局所照射集光モード (Illumination-Collection mode; I-C mode)”により測定を行った。

単層 WSe_2 のエッチ部分の SNOM 測定結果を図 2 に示す。測定は 3 μm 四方の領域を 30×30 点で測定した。各点で測定した発光スペクトルより得られた積分強度のマッピングが図 2(左)、中心波長のマッピングが図 2(右)である。エッチ付近では、単層膜の不連続性や基板との密着の不均一性などから、発光分布が均一でなくなることが予想され、それらが SNOM 測定結果において顕著に観察されたと考えられる。今後は、励起子の時空間ダイナミクスの解明へ向けた SNOM 測定を行っていく予定である。

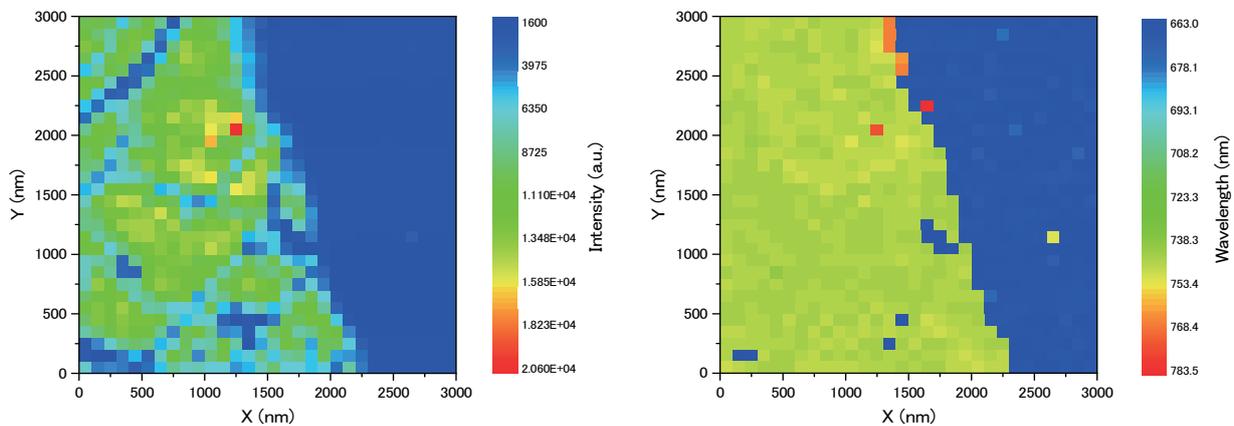


図 2 SNOM 測定で得られた発光の(左)強度分布と(右)中心波長分布

[口頭発表リスト]

- (1) 中山 都嵩, 松田 一成, 酒井 優, “近接場光学顕微鏡による単層 WSe_2 の分光評価”, 2022 年第 83 回応用物理学会秋春季学術講演会 22p-P04-15 (ポスター発表), 2022 年 9 月 20 日 (火) ~ 23 日 (金), 東北大学 川内北キャンパス (宮城県仙台市).

ゼロエミッションエネルギーインフラ構築のための 高度ICT保全技術基盤の研究

吉川榮和¹, 森下和功², 辻倉米蔵³, 新田純也⁴, 藪内聖皓²,

安部正高⁵, 五福明夫⁶, 松岡 猛⁷

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

³ (元) 関西電力、日本原子力研究開発機構

⁴ アルカディア・システムズ(株)

⁵ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

⁶ 岡山大学ヘルスシステム統合科学研究科

⁷ 宇都宮大学地域創成推進機構

1. 研究目的と実施概要

これからのエネルギー技術の研究開発は、国連が目標とする 2050 年カーボンニュートラル達成と整合するゼロエミッションエネルギーインフラ創成に寄与しなければならない。エネルギー利用で益々増大する比率を占める電力分野にはその技術基盤向上のため (A)電力需給システム全体の運用管理の信頼性、効率を向上させるために種々の発電機、送電設備を構成する機器の故障を予測し、原因を診断し、修理修復する機器設備保全のための方法の高度化、(B)日間および月間の電力需給バランスを図るための電源の組み合わせのベストミックスを、自然災害及び人的要因の外乱発生によるリスク要因も考慮して供給信頼性を精度よく予測解析し、評価する方法の高度化が求められる。著者らによる本共同研究はこれら 2 つの研究課題のうち、特に研究課題 (A) に対するもので、種々の発電機、送電設備を構成する機器のメンテナンス技術やリスク解析評価技術の高度 ICT 保全技術基盤の創成をはかろうというものである。

エネルギー理工学研究所を始めとして京大宇治キャンパスにはゼロエミッションエネルギーインフラの構成要素になる計測器、電動機、変圧器、弁、配管、電線ケーブル等の実物装置が多数の実験設備で用いられているので、個々の機器の劣化や故障診断方法の開発試験や検証の場を提供するばかりでなく、無線方式のセンサネットワークを構成して設備全体のシステム信頼性の評価や予測を行うリスク予測解析手法の開発検証が実験的に行える。そこで個々の機器診断とリスク予測解析の手法開発と実験検証を、高度な ICT 保全技術基盤を創成するためにどのように組み立てるか? 筆者らの本年度の共同研究ではその第 1 段階として次の 2 の実施経過に述べるように研究の実施方法を定めて研究を進め、3 に述べる実施結果を得た。4 には結論と今後の課題を述べる。

2. 本年度の実施経過

本年度は、エネルギー理工学研究所の所有する実験施設のうちで計測器、電動機、変圧器、弁、配管、電線ケーブル等の実物装置の構成が比較的の小規模な量子・加速粒子総合工学研究棟の DuET 施設を実験対象とし藪内先生に DuET に機器の劣化・異常診断用装置を持ち込む実験に協力頂いた。DuET はイオン源で生成した鉄イオンおよび He イオンを真空容器に導き容器外から電場及び磁場で加速してターゲット部にセットした微細照射片に注入して照射試験片の組織変化を光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察することにより原子炉や核融合炉の構造材料の放射線損傷挙動の模擬実験するものである。DuET の実験装置本体は真空維持のための真空ポンプ、電磁石、イオン源以外に、部屋の空調、計測制御用回路と電源で構成されるので、これらの電気機器の劣化・故障や、微小試験片をセットするターゲット部や真空容器のひび割れなどが劣化・故障の検知診断対象となる。本研究では DuET に持ち込んで異常や劣化、故障を診断する方法として、A.安部先生による電磁的方法と超音波を応用する 6 つの検出法と、B.新田純也氏のアルカディア社による電気機器の高調波診断法を当初検討対象とした。A については DuET 装置を管理運営する藪内先生より電磁的方法と超音波を応用する 6 つの検出法は巨視的過

ぎて DuET によるイオン照射された微小試験片の組織的な照射損傷との相関性は調べにくいとの指摘があり、DuET 施設での現場実験は B によるものとし、DuET の照射実験時の 2 つのイオン加速部の真空ポンプの電源とイオン軌道を曲げる電磁石コイルの電源に高調波診断システムを適用した実験を 10 月 12-14 日にかけて行った。

この実験結果は 11 月 29 日に開催のグループ会議で新田氏より発表された。その得られた主な結果は 3 に述べる。11 月 29 日のグループ会議では MFM による機能構造のモデリングの応用や GO FLOW による動的信頼性解析の適用性、次年度の計画についても意見の交換を行った。そして会議終了後、宇治キャンパスのヘリオトロン核融合研究施設を見学して上記の A,B の適用可能性を検討した。DuET 施設に比較して実験設備の構成が複雑多岐なためにヘリオトロンのシステム構成基礎知識の習得が必要で、これについては次年度計画で取り組むこととした。

原子力発電所では、最近リスク情報に基づく保全 (risk-informed maintenance) に移行する機運にあると聞く。そこで辻倉氏と森下先生の企画により原子力発電事業におけるリスク情報に基づく保全の指向する方法論をその方面の専門家 2 名を招聘して解説して頂く研究談話会を 12 月 19 日に実施した。この研究談話会の結果の概要は 3 に述べる。

3. 今年度の主要実施結果

(1)DuET 施設への高調波診断システムを適用した結果導出した 2 点を以下に述べる

①2 つのイオン加速部 (He および鉄イオン) の真空ポンプの電源には高調波成分が若干励起されているが余寿命は十分ある。高調波の出る原因はモータの据え付けが固定されていない為である。

②イオン軌道を曲げる電磁石コイルの電源に対しては高調波診断システムによる劣化診断は行っていないが、高調波成分の時間的な変動をモニタすることで実際の運転モードをオンラインで判断できる。

(2)研究談話会の実施結果

我が国の原子力発電事業におけるリスク情報に基づく保全活動の取り組み状況を把握するため、エネルギー理工学研究所ゼロエミッション(Ze)研究拠点との共催で、12 月 19 日(月)に令和 4 年度第 1 回研究談話会を開催(京都大学 宇治キャンパス 5 F 本館会議室 (N571)及びオンライン会議)。当日は専門家 2 名の講演があり、会場参加 10 名、WEB 参加 25 名の合計 35 名が参加した。

講演 1 では「原子力発電所の安全・保全におけるリスク情報活用の経験と今後について」と題し講師の古田 泰 氏(電力中央研究所原子力リスク研究センター 副所長)は、米国の経験を参考にしたリスク情報を活用する原子力発電所の安全性向上への取り組みについて主として福島事故後の我が国の原子力産業界の取り組みと課題を展望された。

講演 2 では「原子力保全と核セキュリティのための技術応用」と題し、講師の出町 和之 氏(東京大学工学系研究科原子力専攻准教授)は、想定を超える脅威への最適対応案を提示するシステムのために強化学習に基づく AI を適用した核セキュリティ脅威検知手法の研究を紹介された。

詳細はシンビオ N&R Vo.13,No.1, 2023 (URL : <http://symbionewsreport.jp.org/>)

4. 結論と今後の課題

京大エネルギー理工学研究所所有の実験施設の各種電気機器に B の高調波診断システムを設置して劣化度や故障を in-situ にオンラインモニタすることは可能なことは確認できた。一方 A の電磁的方法と超音波を応用する 6 つの検出法についてはオンライン、オフラインを含めてどのような使い方をするか事前検討が必要である。一方、今年度は実施しなかった MFM や GO FLOW については研究を進めるためには具体的な対象システムの機能構成のモデリングを行い、最近の AI や機械学習の進展も調査して異常診断や信頼度評価のためのアルゴリズムを如何に構成するかを事前に考察する必要がある。

高速カメラ画像解析の自動化アルゴリズムの開発

西野信博¹, 川染勇人², 大西春香², 宮崎貴大², 岡田浩之³, 門信一郎³

¹ (有) バウヒュッテ

² 香川高等専門学校・情報工学科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

核融合を実現するためには磁場閉じ込めプラズマの閉じ込め性能を制御する事が必要である。この閉じ込め性能を決めている主な要因は、周辺プラズマ揺動とされている。この周辺揺動を理解する上で、周辺プラズマパラメータの測定や揺動挙動の観測が欠かせない。パラメータの測定には、静電プローブ、磁気プローブ、マイクロ波反射計などの周辺測定器が、揺動挙動の観測には、高速カメラなどがある。昨年までは、高速カメラで得られる2次元データを磁場情報を使って3次元化し、揺動挙動を得ることに成功した。但し、これまでの画像処理はまだまだマニュアルの部分が多く、効率的ではない。さらに、結果の誤差評価などができないため、人間の恣意的要素が働く可能性を否定できない。

そこで、本研究では今後も得られるであろう長大な高速カメラの画像データから、周辺揺動を自動的に発見、解析するためのアルゴリズムの開発を目指している。

2. Heliotron Jにおける高速カメラ計測

図1にHeliotron Jの平面図を示す。高速カメラ(SA-5、フォトロン製)は、図中左下側にある#10.5ポートに取り付けている。高速カメラの電源部は磁場に極めて弱いためイメージファイバー(4mmx4mm)を使用して、各種コイルから離し、次期シールド内に置いている。

解析対象とする画像はフィラメント状揺動の観測が容易なプラズマを対象とするため、High Intense Gas Puff 実験 (HIGP) やペレット入射実験の放電を対象とした。これら実験では、強いガスパフやペレットなどの多量の水素をプラズマ内に比較的短時間で入れるため、対象とする時間帯では十分明るいからである。

撮影スピードは通常 100,000~420,000 枚毎秒、解像度は 256x224~192x64 pixels である。撮影速度が上がると画面は小さくなる。揺動の挙動を写す十分な速さはプラズマ密度によって異なるが、HIGP では 80,000 枚毎秒以上あれば経験上よい。

3. 解析手法

高速カメラデータの解析は、もっぱら画像解析手法となる。図2に従来の解析手法の大まかな流れを示す。紙面の都合で矢印を省く。

図に示したように、最初の段階では、高速カメラの生データ画像を直接処理せず、通常、人間が見て何かありそうだと判断した場合に、その時間帯のデータを前処理して見やすくする。例えば、フィラメント状揺動が見えていそうと思われる時間帯のデータを背景光(バックグラウンド)を差し引いて、揺動を見やすくしている。バックグラウンドの取り方でも色々あるが、各画素の時間平均(例えば、前後5枚の画像では合計11フレーム)をとる方法が一般的である。但し、ペレット入射実験のように、ペレットの溶発雲が各フレームで大きく移動している場合は、移動平均をとる必要が出てくる。この時の中心となる画素の座標は、光強度の最も強い重心をとるのが自然と思われる。例として、図3以降に本年9月に発表したペレット入射実験での画像処理結果を示す。

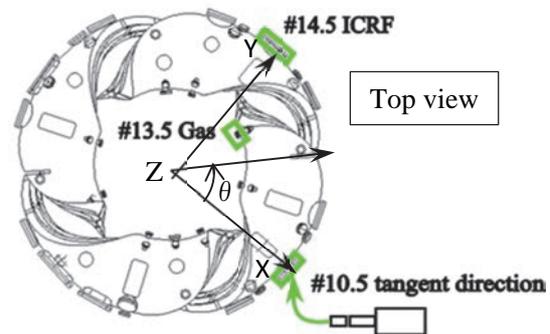


図1 ヘリオトロンJでの高速カメラの配置
高速カメラは#10.5ポートに設置されている。図中の座標系(X,Y,Z,θ)は、磁場計算のNakasuga codeで使用される。

バックグラウンドを差し引いた画像からフィラメント状揺動を抽出するには、領域抽出の技術が使われる。

- ① 連続した静止画像データへの変換 (一連番号の Tif などに変換)
- ② 何らかの現象らしき時間帯を探す (現在、目視での作業→将来は省く)
- ③ その時間帯の静止画像の前処理 (背景光の削除など)
- ④ 静止画像の処理 (ここから本来の画像処理)
- ⑤ 明暗の領域を分ける (明るさの定義は相対的、AI の活用か)
- ⑥ 明るい部分の領域抽出 (例えば、図 3 で使用した SLIC などを使う)
- ⑦ 領域の中心線を算出 (最小二乗規範を用いるのが自然)
- ⑧ 中心線と磁力線射影図との比較 (最小二乗規範を用いるのが自然)
- ⑨ もっとも一致した磁力線の位置を揺動の位置と判断
- ⑩ 次の画像があれば、④に戻る
- ⑪ 無ければ、終了

図 2 高速カメラの画像データの処理の流れ

4. 結言と今後の課題

昨年まで行っていた高速カメラデータの画像解析手法を自動化するためのアルゴリズムを作成した。今後、細かい修正の可能性はあるものの概略この流れでよいと思われる。アルゴリズム中の各プロセスを自動化するためには、個々にPythonでプログラムを書く必要がある。但し、Pythonはライブラリーが豊富であり、いくつかのプロセスは恐らく、ライブラリーを使用することにより省略化が図れるものと期待できる。変数、引数などの名称や属性の変更などの地道な作業なども多くなる。

今後、以上のようなプログラム開発作業が中心となるため、会議などはリモートで行う予定である。それ故、主な支出は現地での最低限の作業や国際シンポ出席などの旅費である。

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]

S. Ohshima, et al., Scientific Reports, "Three-dimensional dynamics of fluctuations appearing during pellet ablation process around a pellet in a fusion plasma experiment", DOI: 10.1038/s41598-022-18239-z

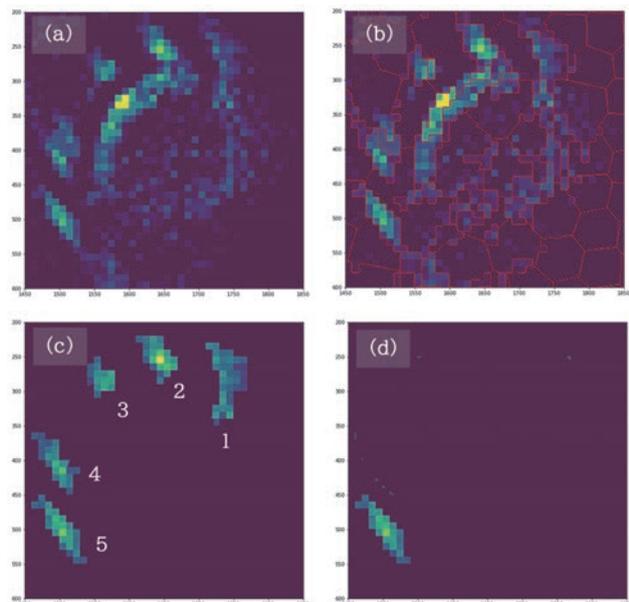


図 3 SLIC(Single Linear Interactive Clustering) を利用したイメージ抽出
(a)オリジナル, (b)スーパーピクセル, (c)抽出結果, (d)5番目のみ抽出

Mechanical property evaluation of solid-state welded ODS alloys

Sumin Lee¹, Sanghoon Noh¹, Kiyohiro Yabuuchi²

¹Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

Oxide dispersion strengthened (ODS) alloy is the most promising candidate for a core structural material for next-generation nuclear systems, because of its superior mechanical properties and irradiation resistance at high temperatures. Finely dispersed nano-oxide particles with a high number density in the homogeneous grain matrix are essential to achieve the superior mechanical properties. To fabricate various structural components, some welding and joining methods have been carefully applied for ODS alloys between similar and/or dissimilar materials. However, the strength of welds significantly deteriorated due to severe coarsening or agglomeration of nano-oxide particles in the alloy matrix, when some fusion welding techniques were employed. Therefore, a sound joining technique should be developed not to accompany with degradation of unique microstructures on ODS alloys. Friction welding (FW) is one of the solid-state processes that does not create a molten zone at the joining area, so the degradation of the featured microstructures may be avoided or minimized. In this study, FW was employed to join between Fe-12Cr-1W ODS alloys and itself. The microstructural features and mechanical properties on the joint region were investigated to evaluate the applicability of the FW on ODS alloys.

2. Experimental procedure

The material used in this study was Fe-12Cr-1W ODS alloy. The FW was conducted using rod shaped specimens with dimensions of 30 mm in length, 10 mm in diameter. Various welding pressures were applied on the rotating specimens during the FW process, 180, 240, and 300 MPa. The joints were mechanically wet ground and polished. The grain morphology was observed by an optical microscopy. To investigate the mechanical property differences between the base material (BM) and welded joints, the Vickers hardness and miniaturized tensile tests were carried out.

3. Result and discussion

Two ODS alloy rod specimens were successfully friction welded under a pressure of 180, 240, and 300 MPa. An optical micrograph of friction welded ODS alloy under 240 MPa on longitudinal cross section is shown in Fig. 1. Three distinct zones can be clearly identified as the welded zone (WZ), mechanically deformed zone (DMZ) and base metal (BM). The welded joint showed quite sound without any inclusion and micro-cracks. The hardness variation usually reflects microstructural changes and a hardness line profile of friction welded ODS alloy on the longitudinal cross-section was shown in Fig. 2. Interestingly, a similar hardness distribution was exhibited through the weld joint under a welding pressure of 240 MPa.

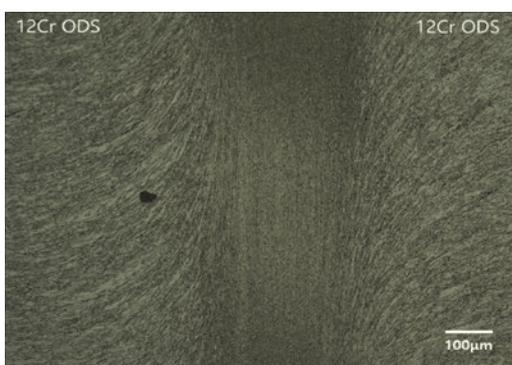


Fig. 1. Optical micrograph of friction welded joint

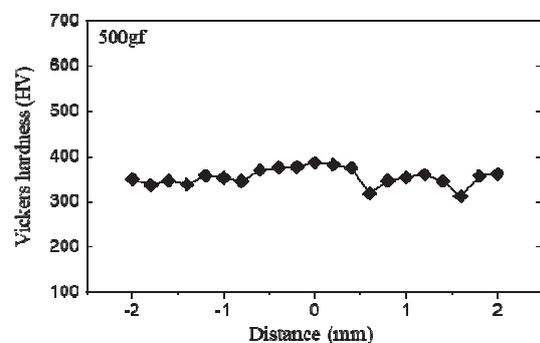


Fig. 2. Distribution of Vickers hardness on friction welded joint

The result of tensile test on the joints and base metals was summarized in Fig. 3. Tensile strengths, YS and UTS of friction welded joints were similar, in spite of increasing the welding pressures. Similar welding between ODS and ODS alloy showed very poor elongation at elevated temp. Additional post welding heat treatment should be applied to improve ductility at elevated temp. Fractures were occurred on a base metal, and this is favorable for welding integrity. Intensive tensile tests on the welded joints at elevated temperatures are undergoing, and it will be very useful to estimate the welding integrity on similar friction welding between ODS alloys.

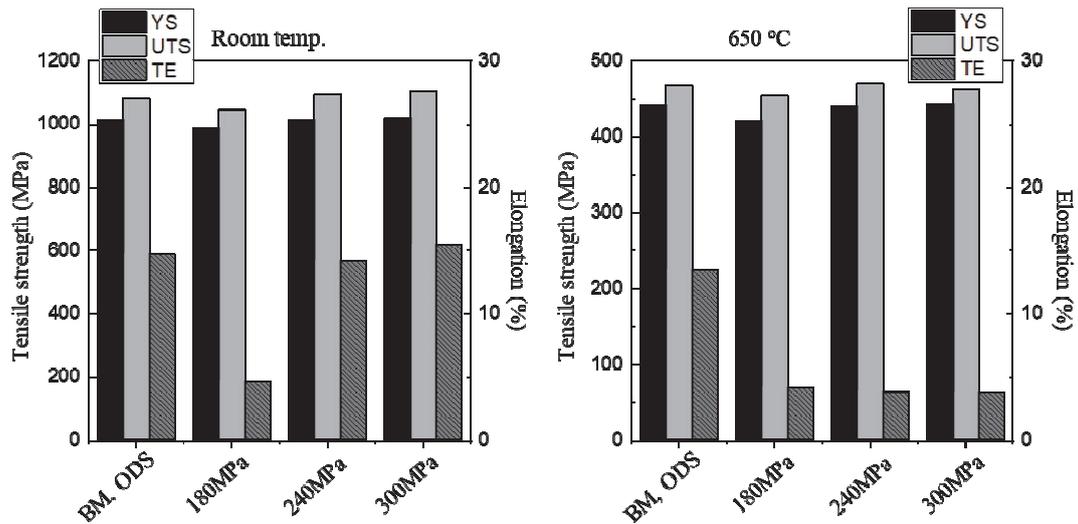


Fig. 3. Tensile properties on friction welded joints

4. Summary

Microstructural observation and tensile test of similar friction welded Fe-12Cr-1W ODS alloy were investigated to develop a potential joining technique for ODS alloys. Under various welding pressures, joints represented sound joints. Favorable hardness distribution and tensile properties for similar joints were also evaluated at room and elevated temperatures. More intensive tensile tests and PWHT effect on the welded joints at elevated temperatures are undergoing.

イオン照射されたジルコニウム合金の水素吸収特性

渡邊英雄¹, 藪内聖皓²

¹九州大学応用力学研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

現在開発が進められている次世代炉の1つとして水冷却高速炉: RBWR(Resource-renewable BWR)がある。RBWRは、現行BWRよりも燃料被覆管の中性子照射量が局所的に増加し、応力・温度分布の非均質が拡大することである。本研究は、相対的に短時間でRBWR実炉心相当の照射量を模擬できるイオン照射試験並びにTDSを用いて、照射により既存析出物の再固溶現象並びに照射欠陥による水素のトラッピング機構の解明を通じ、ジルコニウム合金被覆管適用性の確度を向上させることを目的とする。

2. 研究方法

本研究ではZry2(Zr-1.4Sn-0.15Fe-0.09Cr-0.05Ni)およびZry4(Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.11Cr-0.01Cr)を使用し、実験時の試料表面がc面になるように試料を作製した。STEM-EDS用試料は、板材を厚さ0.15mmまで圧延後、直径3mmに打ち抜いて作製した。TDS用試料は供試材の板材をそれぞれ厚さ約0.5mmに圧延し、5×10mmに切断して作製した。両試料はその後、化学研磨(フッ硝酸)及び熱処理(630℃, 2時間, 真空焼鈍)を施した。また、一部の試料は酸化膜による影響を検討するために、288℃, 8.3MPaの水環境下に500時間浸水させ、試料表面に酸化膜を付与した。重イオン照射には九大応力研所内設置のHVEE社製タンデム型加速器を使用し、3.2 MeVのNi³⁺イオン、照射強度1.0×10⁴ dpa/sとした。軽イオン照射には同所内設置の軽イオン入射装置を使用し、30.0 keVのD₂⁺イオン、照射フルエンス3×10²¹ ions/m²、照射温度は室温とした。

重イオン(照射温度400℃, 照射量0~30dpa)照射後の試料を集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)により薄膜化し、STEM-EDSによる元素マッピングから元素分析を行った。

3. 実験結果

図1にSTEM-EDS解析から得たジルカロイのZr(Fe,Cr)₂系第二相粒子のFe/(Fe+Cr)比の照射量依存性を示す。図1から、ジルカロイ4はジルカロイ2よりも照射による第二相粒子からのFe原子の溶出が起きにくいことが判明した。c成分転位ループの形成には第二相粒子から母相に溶出したFe元素が形成に影響を与えることが報告されており、ジルカロイ4のFe原子溶出傾向が小さいことがc成分転位ループの形成を抑制していると考えられる。また、図2に酸化膜付きジルカロイ2のZr(Fe,Cr)₂系第二相粒子のFe/(Fe+Cr)比の照射量依存性を示す。図2から、酸化膜内の第二相粒子は照射によるFe原子の溶出が生じにくいこと、および母相内の第二相粒子もFeの溶出が抑制されることが判明した。

図3にTDS分析結果から得られたD₂の脱離を示す。(a) Ni³⁺(3 dpa, R.T.)照射後にD₂⁺(30 keV, R.T. 3×10²¹ ions/m²)照射したジルカロイ4 (b) D₂⁺(30 keV, R.T. 3×10²¹ ions/m²)照射した酸化膜付きジルカロイ4, の結果である。これまでに軽イオン照射後の試料ではジルカロイ4のD₂ガス脱離がジルカロイ2より低温側で生じることが判明している。この要因は、内部組織との対応から第二相粒子の数密度の低さに起因していると推測した。また、(a)より重イオン照射後のジルカロイ4では低温側にD₂の脱離ピークが確認された。これはジルカロイ4で行われた先行研究の知見から、重イオン照射により試料に導入された欠陥にトラップされていたD₂の脱離だと考えられる。また、酸化膜はD₂の侵入および拡散を大幅に抑制することが判明した。

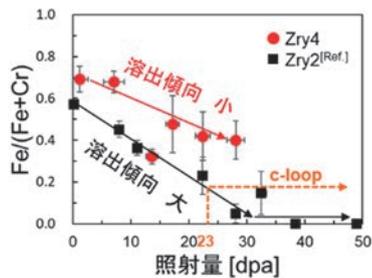


図1 ジルカロイの第二相粒子の Fe 比照射量依存性

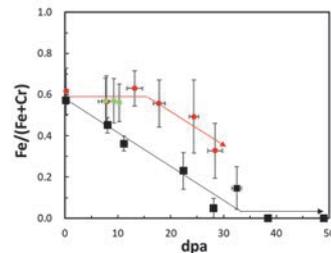
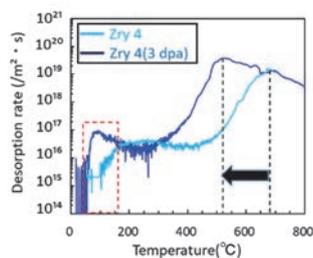
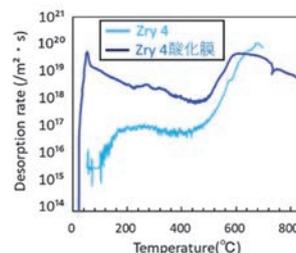


図2 酸化膜付きジルカロイ 2 の 第二相粒子の Fe 比照射量依存性



(a) Ni^{3+} (3 dpa, R.T.)照射後に D_2^+ (30 keV, R.T. 3×10^{21} ions/m²)



(b) D_2^+ (30 keV, R.T. 3×10^{21} ions/m²)

図3 ジルカロイの TDS 分析から得た D_2 ガスの脱離

4. 結論

ジルカロイ 4 は重イオン照射による Fe の溶出が起きにくいことが判明した。このことがジルカロイ 4 で成分転位ループの形成が確認されていない要因である可能性が示唆された。酸化膜付きのジルカロイ 2 の第二相粒子を調査した結果、酸化膜のある試料では第二相粒子が重イオン照射によるはじき出しを受けにくくなることが判明した。 D_2^+ 未照射のジルカロイでは組成の違いによる水素吸収特性の差は生じなかった。

軽イオン照射をしたジルカロイ 4 は高温領域の水素ガスの脱離ピークがジルカロイ 2 より 100 °C 程度、低温側で現れた。重イオン照射をしたジルカロイ 4 からは、先行研究のジルカロイ 2 と同様に、欠陥の導入による低温領域での水素ガスの脱離が確認された。

成果発表

(論文発表及び学会発表)

- 1) K. Takahashi, H. Watanabe et al. Journal of Nuclear Materials, 559 (2022) 153419
- 2) H. Watanabe, K. Takahashi, Y. Wan, Y. Aono, K. Yasunga, "Hydrogen Pickup of Heavy Ion Irradiated Zry 2", Quantum Beam Sci. 2021, 5, 9
- 3) 高橋ら, イオン照射した Zr 合金の酸化膜形成挙動, 日本原子力学会 2022 年春の年会発表予定
- 4) Xue ら, Evaluation of irradiation induced hardness and microstructure of Zry-2 under applied stress (2), 日本原子力学会 2022 年春の年会発表予定

高クロム ODS 鋼の合金粉末中における 酸化物形成過程の評価

岩田憲幸¹, 森園靖浩¹, 木村晃彦², 藪内聖皓²

¹久留米工業高等専門学校材料システム工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

核融合や安全性の確保を前提とした原子力発電は、発電過程で二酸化炭素を排出しないため、国際熱核融合実験炉の建設やエネルギープラントの高効率化を目指す先進原子力システムの開発が世界的に広く進められている。酸化物分散強化 (ODS) 鋼は、高温での強度特性、耐食性および耐照射性能に優れており、先進原子力システム用構造材料の有力候補材料である。ODS 鋼は、通常の鉄鋼材料に直径が数 nm の微細な酸化物粒子を高密度に分散させた合金であり、メカニカルアロイング (MA) を利用した粉末冶金法によって製造される。この鋼の材料性能の主な要因は、母相中に分散したナノ酸化物粒子のサイズと数密度であり、この分散状態は MA 処理や熱間固化成形などの各プロセス条件に依存する。

一方で従来、MA 処理で得られた合金粉末に熱間固化成形を施すことで、固化体中に形成される種々の酸化物粒子の同定に関する研究が広く行われてきたが、酸化物の動的な形成過程、すなわち加熱中に合金粉末から酸化物が形成される現象については十分な理解が得られていない。本研究では、各種金属元素粉末および Y_2O_3 粉末を MA 処理するプレミックス法を用いて、高クロム ODS 鋼合金粉末を作製し、加熱中に粉末内部に形成される酸化物の形成過程を評価することを目的とした。

2. 実験方法

Fe-16Cr-0.1Ti-0.35 Y_2O_3 (wt%) を基本組成として、Ti と Y_2O_3 をともに一定量増大させた合金成分、これに所定量の W を添加した合金成分の計 3 種類の MA 粉末を作製した。高純度 Ar ガスを雰囲気としたグローブボックス内で各種原料粉末を秤量し、遊星型ボールミルを利用して MA 処理を施した。処理条件は、雰囲気を高純度 Ar ガス、ミリング時間を 48h、回転速度を 180rpm、粉砕ボールと粉末の重量比を 15 : 1 とした。また、プレミックス法を用いて作製したこれらの MA 粉末はいずれも、所定温度までの昇温速度を 10°C/min、流量を 200ml/min とし、Ar ガス雰囲気下で熱処理を行った。

MA 粉末サイズは、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。電界放出走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光分析装置 (FE-SEM/EDS) により MA 粉末中の元素分布を調査した。粉末断面試料は、MA 粉末を熱間埋込樹脂に埋設した後、鏡面研磨を施して作製した。さらに、熱重量-示差熱 (TG-DTA) 分析により MA 粉末の加熱変化を調べるとともに、熱処理後の結晶相を $Co-K\alpha$ を線源とした粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行って評価した。

3. 結果と考察

MA 粉末の SEM 観察を行ったところ、基本組成に対して Ti と Y_2O_3 をともに一定量増大させた合金成分の MA 粉末は、基本組成の MA 粉末に比べて顕著に微細化が進行することがわかった。先行研究において、Ti と Y_2O_3 の添加量をそれぞれ単独で、かつ上記とほぼ同量まで増大させた合金成分の MA 粉末を作製し、それらのサイズや粒度分布を評価した結果、 Y_2O_3 添加量を単独で増大させた MA 粉末は、Ti 添加量を単独で増大させた MA 粉末よりも明らかに微細化が促進しやすく、粒度分布も狭くなることが判明している。そのため、これは主として MA 処理による加工硬化の導入に起因しているものと考えられるが、MA 粉末サイズの破碎・微細化には Y_2O_3 添加量の増大効果がより支配的であることを示している。

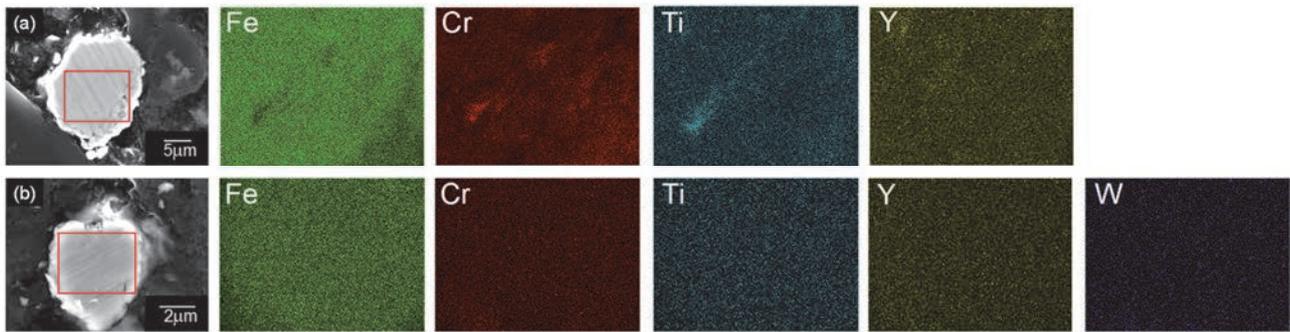


図1 高クロム ODS 鋼合金粉末断面の FE-SEM/EDS 分析結果：(a) 基本組成に対して Ti と Y_2O_3 をともに一定量増大させた合金成分、(b) (a)に所定量の W を添加した合金成分

基本組成をベースとして、Ti と Y_2O_3 をともに一定量増大させた合金成分の MA 粉末断面を FE-SEM/EDS で分析した結果を図 1(a)に示す。各成分元素のマッピング像を比較したところ、この MA 粉末には Cr や Ti が一部偏析して存在している様子が観察される。粉末内部の均質性を改善するために、これに所定量の W を添加した合金成分の MA 粉末を作製し、これを同様に分析・評価したところ、すべての成分元素が粉末内部で均一に分布していることが明らかとなった（図 1(b)）。

Ti と Y_2O_3 をともに一定量増大させ、かつ所定量の W を添加した合金成分の MA 粉末に対して、Ar 雰囲気下で TG-DTA 測定を実施した。その結果、加熱開始直後の室温からおおよそ $900^{\circ}C$ にかけて大きな発熱変化が観測され、それ以上の温度で吸熱反応が起こった後、約 $1050^{\circ}C$ 以上で強い発熱反応が生じた（図 2）。DTA 曲線の基線の変動と XRD 測定結果との対応について検討を行ったところ、 $700^{\circ}C$ 以上で Cr_2O_3 、 $1050^{\circ}C$ 以上で $Y_2Ti_2O_7$ の結晶相の生成が確認された。

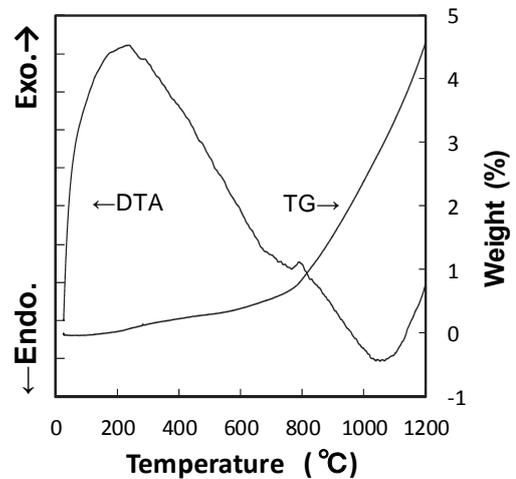


図2 高クロム ODS 鋼合金粉末の加熱変化

4. まとめ

各種金属元素粉末と Y_2O_3 粉末をメカニカルアロイング (MA) 処理するプレミックス法を用いて、3種類の高クロム ODS 鋼合金粉末を作製した。Fe-16Cr-0.1Ti-0.35 Y_2O_3 (wt%) を基本組成として、Ti と Y_2O_3 をともに一定量増大させ、かつ所定量の W を添加した合金成分の MA 粉末を Ar 雰囲気下で加熱したところ、 $1050^{\circ}C$ よりも高温で Y-Ti 複合酸化物が形成されることが判明した。

[口頭発表リスト]

- Noriyuki Y. Iwata, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, “Role of alloying elements on MA powder properties for ODS ferritic steels”, 6th International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems, 2022.9.12-9.15, Idaho National Laboratory, Idaho Falls, ID, USA, ポスター
- Noriyuki Y. Iwata, Yasuhiro Morizono, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, “Evaluation of oxide formation process in alloy powder of high chromium ODS steels”, 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022.9.5-9.7, ハイブリッド開催, ポスター

Bacillus 属細菌胞子によるバナメイエビの 成長促進機構の解明

大平剛¹, 豊田賢治², ヌエン チ バン アン³, 高塚由美子⁴, 原富次郎⁴

¹ 神奈川大学理学部

² 新潟大学佐渡自然共生科学センター臨海実験所

³ VNU University of Science, Vietnam National University_Hanoi

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

バナメイエビはクルマエビ科のエビ類で、東南アジアや中国などの世界各地で盛んに養殖されている。バナメイエビの養殖生産量は約 400 万トンで、エビ類全体の生産量の約 45% を占める。京都大学エネルギー理工学研究所の原、高塚らの研究グループは、特定の *Bacillus* 属細菌胞子を配合飼料に混合し、それをバナメイエビに与えると、生残率が上昇し、成長が促進されることを明らかにした。¹⁾これにより、バナメイエビの養殖生産に必要な多大なエネルギーコストを減ずることに繋がった。

Bacillus 属細菌胞子をバナメイエビに摂餌させることにより生残率が上昇する原因は、アスタキサンチンの合成量が増えるためと考えられている。それにより、免疫に働く複数の酵素活性が上昇することが明らかとなっている。²⁾一方、*Bacillus* 属細菌胞子がバナメイエビの成長を促進させるメカニズムについては明らかとなっていない。本研究では、*Bacillus* 属細菌胞子の給餌試験を行うために必要なバナメイエビの稚エビを安定供給することを目指して、日本国内でバナメイエビの種苗生産技術を確立することを第一の目的とした。また、バナメイエビの近縁種で、日本で養殖生産されているクルマエビにおいても、*Bacillus* 属細菌胞子の給餌により生残率が上昇し、成長が促進されるのかどうかを明らかにすることを第二の目的とした。

2. コロナ禍の影響による研究計画の変更

本研究では、奈良県のバナメイエビ養殖業者がタイから輸入するバナメイエビの稚エビを実験に使う予定であった。しかし、コロナ禍の影響により、バナメイエビの稚エビの値段が高騰したため、養殖生産を行わない期間が長期におよんだ。日本に輸入されるバナメイエビの稚エビは、疾病対策のために国が定める基準を満たす隔離された飼育設備で一定期間飼育する必要がある。神奈川大学にはこの様な飼育施設がないことから、神奈川大学で独自にバナメイエビの稚エビを輸入することは困難であった。また、日本国内でバナメイエビの稚エビを生産している業者を探したが、入手可能なところを見つけないことはできなかった。そこで、2022 年度は当初予定していた「バナメイエビへの *Bacillus* 属細菌胞子の給餌試験」を変更し、以下の実験を行うことにした。

3. バナメイエビの種苗生産技術の確立

奈良県の養殖業者が 2021 年度から飼育していたバナメイエビの中から、体重が 30 g 以上の大型の個体を選抜した。雄と雌を別々の飼育水槽に収容し、ゴカイを給餌して成熟するまで飼育を継続した。卵巣が発達してきた雌を選別し、最終成熟を誘導するために片方の眼柄を切除して、産卵水槽に収容した。産卵水槽には雌:雄 = 1:2 となるように大型の雄を入れて、自然交配させた。2022 年度中に雌のバナメイエビは 10 回以上産卵（同じエビが複数回産卵、同じ日に複数のエビが同時に産卵している

ので正確な産卵回数は記述不能)を行ったが、全て初期の卵割ステージで発生が止まってしまった。これは、雄と雌の交尾行動がうまくいかず未受精卵が産卵されたためか、卵質が低く受精しても発生が正常に進まないことが原因と考えられた。

4. クルマエビへの *Bacillus* 属細菌胞子の給餌試験

クルマエビ用の配合飼料 1 g に対して 5×10^5 CFU の *Bacillus* 属細菌胞子を加えてよく混ぜた後、タラの肝油を飼料に噴霧することで餌の表面に胞子をコーティングした。体長 33.52 mm、体重 0.19 g のクルマエビの稚エビ 20 尾に 0.6 g のバチルス添加飼料と、コントロールのタラの肝油を噴霧しただけの配合飼料を給餌した。その後、4 週間の飼育を行い、稚エビが成長するにつれて給餌量を増やしていった。実験最終日の 28 日目にはバチルス添加飼料とコントロール飼料を 1.1 g ずつ給餌した。実験終了時の生残率は、バチルス添加飼料を給餌したクルマエビが 85%、コントロール飼料を給餌したクルマエビが 100% であった。体長と体重は、バチルス添加飼料を給餌したクルマエビが 49.13 mm と 0.73 g、コントロール飼料を給餌したクルマエビが 49.97 mm と 0.81 g であった。これらの結果より、バナメイエビで観察されたような生残率の上昇や、成長の促進はクルマエビでは観察されないことが明らかとなった。

参考文献

- 1) Nguyen T. T., Nguyen H. T., Pham H. T. T., Nguyen A. H., Phan T. N., Hara T., Takatsuka Y., Nguyen A. T. V. (2020) Cooperative improvement in growth rate, red-colour score and astaxanthin level of white-leg shrimp by *Bacillus* strains originating from shrimp gut. *J. Appl. Microbiol.*, 129:51-62.
- 2) Liu X. H., Wang B. J., Li Y. F., Wang L., Liu J. G. (2018) Effects of dietary botanical and synthetic astaxanthin on E/Z and R/S isomer composition, growth performance, and antioxidant capacity of white shrimp, *Litopenaeus vannamei*, in the nursery phase. *Invertebr. Surviv. J.*, 15:131-140.

5. 「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) 大平剛, 豊田賢治, Nguyen Thi Van Anh, 高塚由美子, 原富次郎“ホワイトレグシュリンプの脱皮抑制ホルモンの探索”, *Science Journal of Kanagawa University*, Vol. 33, 81-84, 2022, 発行済

「口頭発表リスト」

- 1) Ohira T., Toyota K., Nguyen A.T.V., Takatsuka Y., Hara T. “Transcriptomic characterization of molt-inhibiting hormones from the whiteleg shrimp *Litopenaeus vannamei*” The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022 年 9 月 5-6 日, 京都大学、ポスター

超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の 集合構造制御：DNA ナノ構造上への展開

小野田晃¹, 中田栄司², 森井 孝², 林 高史³

¹北海道大学大学院地球環境科学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

³大阪大学工学研究科

バクテリアの細胞分裂において重要な役割を担う FtsZ は、細胞膜上で集合化してリング状の構造体 (Z-リング) を形成する (Figure 1a)。FtsZ は GTP の加水分解に伴い、集合構造の曲率を変化させながら Z-リングの収縮と細胞膜の分断を誘導すると考えられている。さらに Z-リングが起点となって細胞分裂に必要なタンパク質群が集合化し、細胞分裂が進行する。最近では結晶構造や相互作用タンパク質群に関する知見も蓄積されているが (Figure 1b and 1c)、Z-リングにおける FtsZ タンパク質集合構造の動的ダイナミクスとその作用機構については未解明な部分が多い。そこで我々は FtsZ タンパク質集合構造の動的挙動の理解をめざして、超分子的な相互作用を誘起するアダプタータンパク質を添加することで FtsZ タンパク質集合体に外部から摂動を与え、その構造に変化を与える系を構築した。

集合化の起点となる FtsZ タンパク質を DNA ナノ構造体への固定化すれば、タンパク質集合体の構造変化をより詳細な観察が可能になる。DNA 構造体は、サイズと位置を正確に限定した固定点を与えることが可能になる技術であるので、この正確な起点を活用したタンパク質集合体の制御と観察をめざしている。そのための準備段階として、用いている FtsZ タンパク質を精密に DNA や DNA に修飾した分子と連結する手法を確立するが必要となる。これまでに、FtsZ にランダムな化学修飾を施した結果、本来の集合体の機能が失われて、異なる集合体構造を与えることが分かっている。昨年度に引き続き、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 末端への化学修飾を実施した。

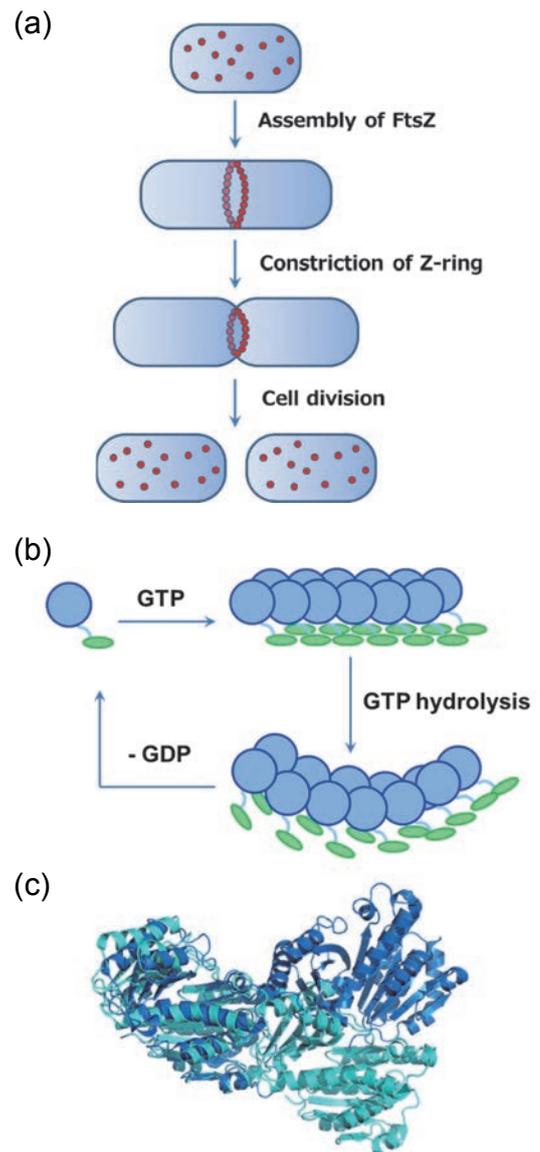


Figure 1. (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change through the GTP hydrolysis.

これまでに位置選択的なタンパク質修飾手法開発に取り組んできており、タンパク質複合材料構築やラベル化あるいは抗体薬剤複合体作製に活用可能なタンパク質 N 末端への位置選択的アジド基導入方法を報告している (Figure 2)。具体的には、N 末端の 2 つのアミノ酸残基とのイミダゾリジノンリジン環形成を介して、アジド基を共有結合的に連結する化学修飾法である。この手法により、ターゲットのペプチドあるいはタンパク質へのアジド基導入、引き続き CuAAC 反応による機能性分子（色素・ビオチン・ポリエチレングリコールなど）や Cu フリーでのヒュスゲン環化付加による修飾も可能であることを実証している。そこで、この手法を用いて FtsZ の N 末端への蛍光色素修飾を施した。

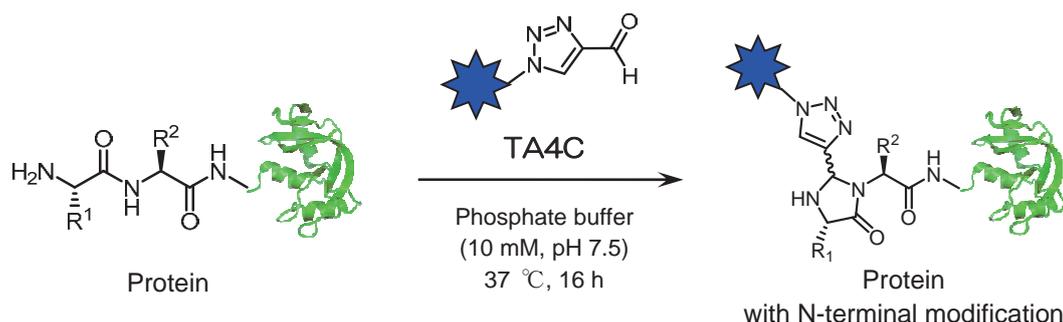


Figure 2. N-terminal modification of proteins using 1H-1,2,3-triazolecarbaldehyde (TA4C)

まず、*E. coli* 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグを融合した Strep-FtsZ を調製した。この FtsZ 遺伝子を導入したベクターで大腸菌 C41 を形質転換した。大量発現した Strep-FtsZ を Strep タグのアフィニティカラムを通して精製し、SDS-PAGE により同定した。精製後の標品と DMSO 溶液中に溶解した N 末端修飾試薬を 37°C で 16 時間反応後、過剰試薬をサイズ排除カラムにて除去した。さらに、修飾後の Strep-FtsZ に対して、蛍光色素を連結したジベンゾシクロオクチンアミンを室温で 2 時間反応することによって、N 末端に蛍光色素を導入後、サイズ排除カラムによる精製をへて、目的標品を調製した。色素導入後の Strep-FtsZ を GTP 存在下において共焦点蛍光顕微鏡で観察したところ、FtsZ 集合体構造と考えられるファイバー状の形態の観察に成功した (Figure 3)。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を確立した。本修飾手法を活用しながら、Strep-FtsZ 構造体を DNA ナノ構造体への固定化を検討している段階である。

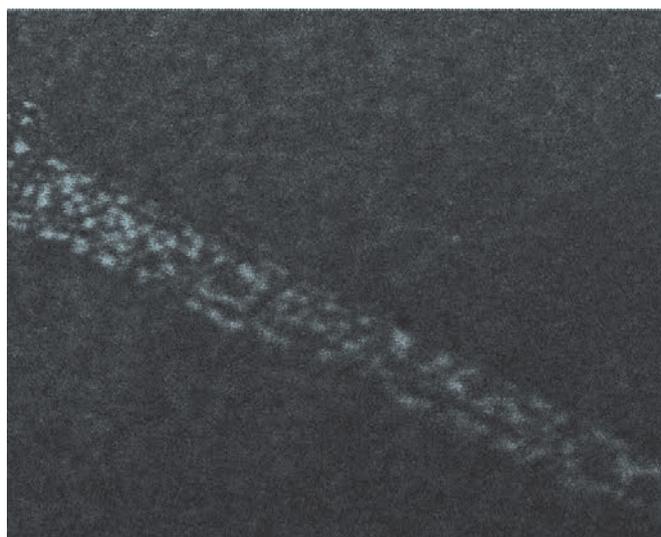


Figure 3. Confocal microscopic images of Strep-FtsZ assembly. Strep-FtsZ is labeled with AlexaFluore488.

カーボンニュートラルを目指した新型半導体 電力制御デバイスの開発

岡本研正¹, 岡本賢一郎², 濱崎悠貴², 森下和功²

¹NPO 法人光半導体デバイス応用技術研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. まえがき

地球温暖化防止のための様々な取り組みや研究が現在、世界的規模で行われている。だがその多くは原子力発電や火力発電の改善、脱炭素を目的とした太陽光や風力の利用など再生エネルギーへの転換やエネルギー発生方式に関わるものである。今回我々は、現在様々な電気機械・機器においてエネルギーの制御に使われているシリコンパワートランジスタに替わりうる新型半導体デバイス「パワーダイスター」の開発研究に着手した。

2. パワーダイスターとは

パワーダイスター (power distar) とは 2012 年に香川大学において開発された図 1 のような発光ダイオード (2~3 個直列) とシリコン太陽電池 1 個をつないで対向近接させただけの超簡易構造からなる新型トランジスタである。写真 2 は 3-LED パワーダイスター (基本ユニット) の一例である。

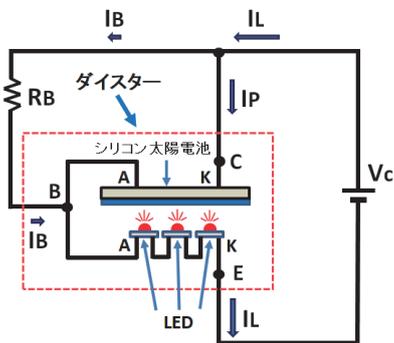


図 1 パワーダイスターの基本構成

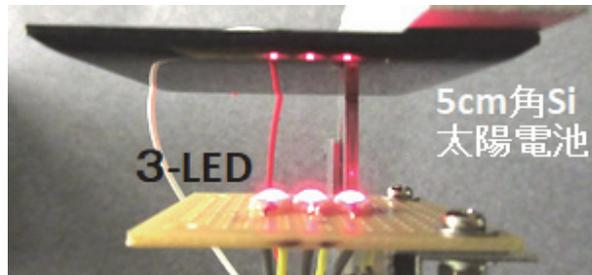


写真 2 3-LED パワーダイスター基本ユニットの一例

3. 研究成果

香川大学において開発されたこのようなパワーダイスターは世界で初めての新型トランジスタであるが、開発における奇抜な発想と従来のトランジスタ理論では説明できない増幅動作やスイッチング動作を示すために、これまで他の大学や研究機関、企業での追認実験は全くなされてこなかった。我々は本研究においてダイスターの動作を実験的に追認するとともに、その有用性と有望性に着目した。

従来のバイポーラ型トランジスタにはない大きな利点がある。それは太陽電池の一端子とLED (発光ダイオード) 群の一端子同士をつないでベース B とすると PNP ダイスターが、+端子同士をつないでベース B とすると NPN ダイスターが簡単に作れることである。図 1 は後者の NPN ダイスターであり、本研究ではこの NPN ダイスターを用いて様々な増幅デバイスを製作した。写真 2 は撮影のため上部の Si 太陽電池と下部の 3-LED の距離 d を離しているが、実際の回路では $d=0\text{mm}\sim 8\text{mm}$ 程度である。間隙 d が小さいとダイスターは Si サイリスタのようなスイッチング動作モードとなり、 d を最適値に設定するとリニアトランジスタの動作モードとなる。 d 値の調整には $0.01\sim 0.1\text{mm}$ の

精度が要求されるが、技術的には決して難しいものではない。

我々は香川大学でオーディオアンプ用として作られながらも使われていなかった緑色 LED を使ったダイスターアンプを譲り受け、コンセント電源周波数 (50Hz、60Hz) のパワー電源用交流アンプとして使えるかどうか調べた。その結果、デスクトップ実験では低周波交流発振器とダイスターアンプ、そして昇圧用の電圧トランスがあれば AC100V の電源が製作できることがわかった。写真 3 は緑色 LED を 3 個直列×5 並列×8 回路とした緑色 LED ダイスターアンプであり、写真 4 はこのアンプを用いた 60Hz 正弦波交流の増幅実験システムである。数 V の入力が入力が数十 V にまで昇圧されているのがわかる。

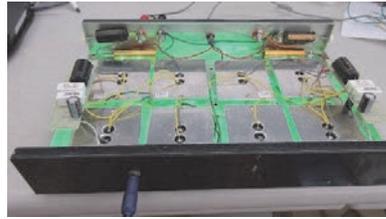
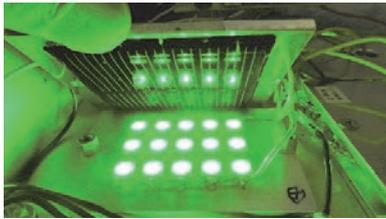


写真 3 (左) LED 3 個直列×5 列からなる緑色 LED ダイスターユニットと 8 ユニットアンプ

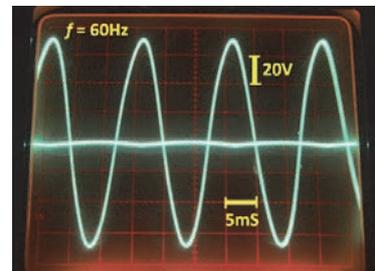
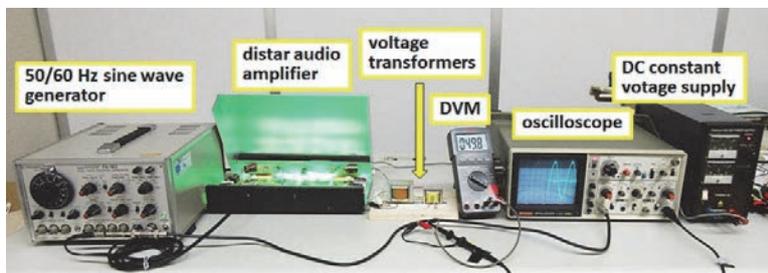


写真 4 商用周波正弦波から 100V 級の AC 電源電圧を作るダイスター電源実験システムとその出力波形

4. 今後の目標

今回の研究においてパワーダイスターを用いて商用周波数の交流電源が製作できることがわかった。我々としてはこの成果を踏まえ、太陽電池からインバータを使わずに直接交流電気を作る電源システムの開発の開発に今後取り組むつもりである。また小型の三相交流発振器を用いた静的 (無回転) 三相交流電源の開発にもチャレンジしたいと考えている。

5. 論文発表リスト

Ken-ichiro Okamoto, Kensho Okamoto, Kazunori Morishita, Atsushi Okuno, "Development of Photoelectric Conversion Transistor Consisting of High-power LED and Si Solar Cell", 2022 International Conference on Electronics Packaging, Invited Paper, May 11, 2022, Sapporo, ieeexplore.ieee.org/document/9795501.

6. 口頭発表リスト

- (1) 岡本賢一郎, 岡本研正, 森下和功, "パワーダイスターを用いた EV 制御と DC/AC 変換", 令和 4 年 (2022 年) 電気学会全国大会 (オンライン) 講演番号 WEB11-C4, 予稿集 3-001, 2022 年 3 月 23 日.
- (2) 岡本賢一郎, 岡本研正, 森下和功, "バイポーラトランジスタの動作に関する新仮説—トランジスタ光動説", 2022 年応用物理学会春季学術講演会予稿集, 23p-E307-9, 3 月 23 日.
- (3) Kensho Okamoto, Ken-ichiro Okamoto, Yuuki Hamasaki, Kazunori Morishita, "Development of New Semiconductor Power Control Devices Aiming for Carbon Neutrality", 2022 年京都大学ゼロエミッション国際シンポジウム, 講演番号 ZE2022B-48, 2022 年 9 月 5 日.
- (4) 岡本賢一郎, 岡本研正, 森下和功, 池上和志, 宮坂力, "ペロブスカイト太陽電池と LED からなる光電パワートランジスタ", 2023 年応用物理学会春季学術講演会, 講演番号 15a-A401-2, 3 月 15 日.

核酸アプタマーの結合モデルに基づく次世代型小分子スクリーニング法の開発

勝田陽介¹, 五木結愛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

1. 研究の背景および目的

タンパク質間相互作用 (Protein-Protein Interactions ; PPIs) は生体内機能に深く関与しており、魅力的な創薬標的である。一方で標的となる PPIs サイトは広い平面構造をとっている場合が多く、PPIs を阻害できる小分子リガンドの取得には莫大な時間やコストがかかるため、PPIs を標的とした創薬は容易ではない。創薬時間を短縮することが期待されている手法の一つとして核酸アプタマーを用いた手法が挙げられる。本手法は *in vitro* selection 法などを駆使することで既存の小分子スクリーニング法と比較して圧倒的に早くリード化合物の取得することが可能である。しかし本手法は細胞膜透過性や生体内での安定性を向上させるために化学修飾を施すとタンパク質と核酸アプタマーの立体構造が変化し標的タンパク質への結合親和性が低下するため、リード化合物の最適化に時間を要することが問題点として挙げられる。

このような背景から我々は RNA アプタマー/標的タンパク質の結合構造情報から高度な計算科学を利用することで、現在開発が困難とされている PPIs の制御が可能な小分子化合物の新規開発に取り組んでいる。本手法はタンパク質間相互作用に必要な最小限のタンパク質ドメインに結合する RNA アプタマーを取得し、RNA アプタマーに変異を加えることで、RNA アプタマーと標的ドメインの結合情報を入手する。その情報を独自開発したプログラムに入力することで化合物構造を導出する方法である (Fig. 1)。本手法は、核酸アプタマーと小分子化合物の利点を掛け合わせることで既存の手法よりも圧倒的に安価でかつ素早い小分子化合物の取得が可能である。さらに本手法は、PPIs を阻害する小分子化合物の探索にも活用でき、未だ謎の多い PPIs を解明する手がかりになることや PPIs 関連の疾患に対する医薬品応用も期待できる。

2. 研究結果

① RNA アプタマー/IgG タンパク質の結合情報の解析

我々は Proof of concept としてヒト免疫グロブリン G (Immunoglobulin G ; IgG) を標的とした小分子リガンドの取得に取り組んだ。本検討における RNA アプタマー / IgG 複合体の構造データは蛋白質構造データベースから取得した。まず水素結合の距離が 2.6 Å ~ 3.2 Å であることを利用し、RNA アプタマー / IgG の複合体形成に関与している水素結合を推定した。その結果、RNA アプタマーの 5' 末端から 7 塩基目のグアノシン並びに 8 塩基目のシトシンにおいて水素結合が多く存在していることを確認した。

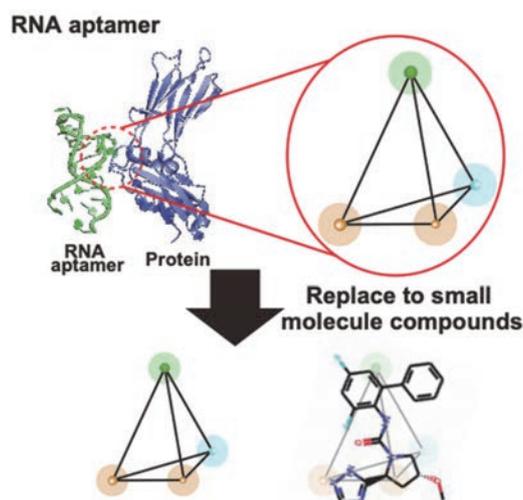


Fig. 1 本研究の概要。計算科学を駆使し得られた RNA アプタマーを利用して化合物構造を取得する。

② 候補小分子リガンドの探索並びに IgG に対する結合親和性評価

次に我々は上記解析結果を利用し、RNA アプタマー / IgG 複合体の水素結合に関与していると考えられている 4 原子を選択し、RNA アプタマーと重ね合わせるができる小分子化合物をライブラリー上から探索した。小分子化合物の探索においては、以下の 2 点の条件を考慮した。

- RNA アプタマー原子の空間的配置が同じ原子であること。
- 候補小分子化合物の原子位置および種類が RNA アプタマー原子と同じであること。

上記条件を満たす小分子化合物を 2 万種の小分子ライブラリーから探索した結果、1 種類の候補小分子化合物を得ることに成功した (Fig. 2)。

最後に我々は本手法によって得られた候補小分子化合物を合成し、IgG に対する分子間相互作用の熱力学的プロファイルの取得を等温滴定型カロリメトリー (ITC) により行なった。本実験の結果、得られた反応熱は非常に小さく希釈熱のみが観測される結果となった (Fig. 3)。そこで現在我々は得られた小分子化合物に芳香環を導入し、HPLC を用いた解析を試みている。

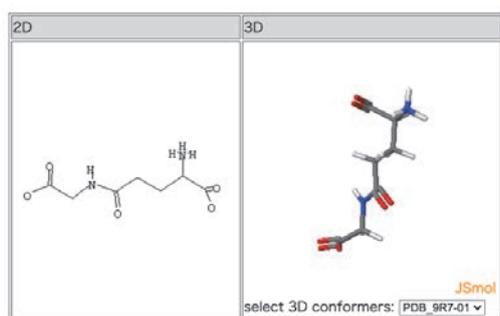


Fig. 2 本手法によって同定された IgG リガンドの候補小分子化合物。

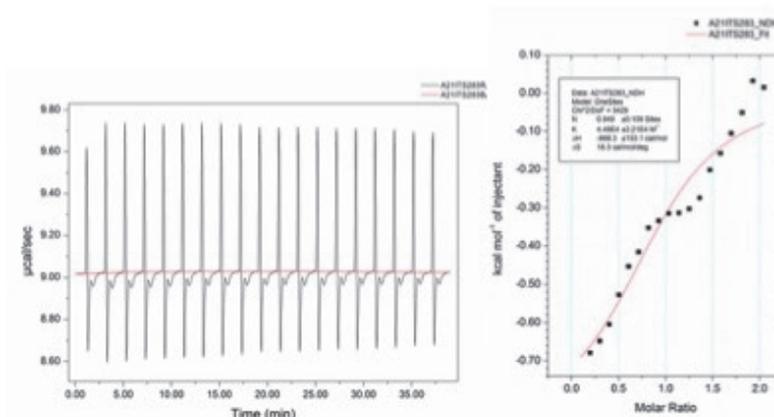


Fig. 3 ITC を用いた標的 IgG に対する解離定数測定の結果。

3. まとめ

本研究は RNA アプタマー/標的タンパク質の結合構造情報を基に計算科学により新規小分子化合物を導き出す手法の開発を目的としている。本研究の確立は創薬標的とすることが難しかった PPIs を標的とすることができ、既存の手法よりも短時間で医薬品化を行うことが期待できる。

本研究では RNA アプタマー / IgG の結晶構造データを高度な計算化学を利用し解析することで IgG リガンドの候補小分子化合物の取得に成功した。しかし ITC を利用して候補小分子化合物の IgG に対する解離定数を測定してみたところ、反応熱が非常に小さく評価することができなかった。そこで現在は候補小分子化合物の最適化を行い、更なる評価を行うことを考えている。

4. 口頭発表リスト

Katsuda, Y., Itsuki, Y., Nakata, E., and Morii, T. "Development of Design Methods for Leading Small Molecules by RNA Aptamers", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022 年 9 月 6 日、京都大学宇治キャンパス、ポスター発表 (オンライン)

超高感度電気化学遺伝子センサーの開発

山名一成¹, 高田忠雄¹, 森井 孝²

¹兵庫県立大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

電気化学バイオセンサーと光化学反応を組み合わせた光電気化学バイオセンサーは、標的分子の高精度な検出をリアルタイムに実現する新しいタイプのバイオセンサーとして注目されている。DNA や RNA のアプタマーは、標的タンパク質や低分子に特異的に結合する能力を持つ核酸分子で、核酸版抗体とみなされており、アプタマーを用いたバイオセンサーの設計に応用されている。本研究では、核酸アプタマーを利用した光電流応答型電気化学バイオセンサーの開発を行った (図 1)。

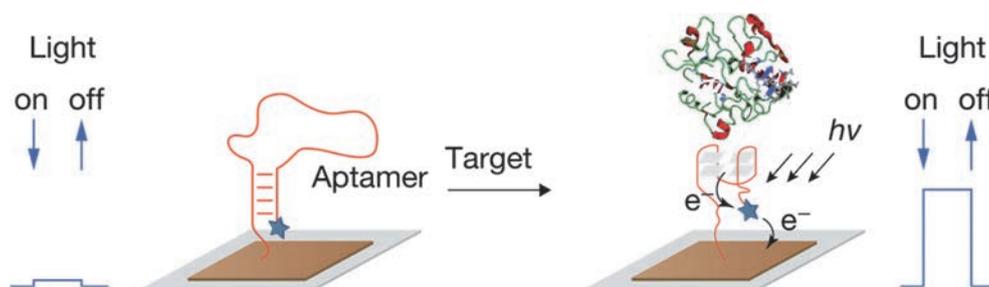


図 1 DNA 光化学バイオセンサーの概略図。標的分子と結合した際のアプタマーの構造変化に応じて光電流シグナルが変化する。電極上の DNA アプタマーには光応答分子が修飾されており、アプタマーのコンフォメーション状態に応じて、光応答分子の環境が変わり、光電流シグナルが変化する。図は、タンパク質が結合したときに予想される光電流強度の変化を示している。

トロンビンのアプタマー配列 (PS1) と 22-mer miRNA の相補配列 (PS2) を持つ DNA の 5'末端に光酸化分子としてナフタルイミド (NI) とアントラキノン (AQ) を、3'末端にチオール (SH) 基を修飾した (図 2)。SH 基の反応による Au-S 結合の形成を通じて、Au 電極表面に DNA の単分子膜を構築した。

NI と AQ は紫外光を吸収して、DNA の核酸塩基との間で電子移動反応を誘起して電荷分離状態を発生する。電子移動反応によって生じた正孔と電子が移動することで、電流が発生すると考えられる。340 nm の紫外線を照射することで発生する光電流を計測し、ターゲット分子 (トロンビン

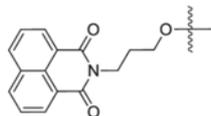
RNA-targeting DNA (PS1)

5' -**X**-AAAAGG-TTT-
CATCAGTCTGATAA-TTT-CCTTTT-C₃-SH-3'

Thrombin-targeting DNA aptamer (PS2)

5' -**X**-AAAAGG-TTT-
TGGTTGGTGTGGTTGG-TTT-CCTTTT-C₃-SH-3'

NI



AQ

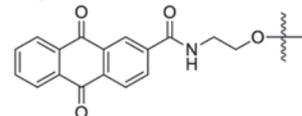


図 2 DNA アプタマーセンサーの配列。DNA を光増感剤であるナフタルイミド (NI)、アントラキノン (AQ) で修飾した。3'末端には電極への固定のため SH 基を導入した。下線部が miRNA、トロンビンに結合する配列領域である。

および RNA) の結合に伴う光電流強度の信号変化を測定し、核酸バイオセンサーとしての性能を評価した。

2. 結果と考察

標的分子の DNA アプタマーへの結合を CD 測定により調べた。トロンビン DNA アプタマー (PS2) はタンパク質のトロンビンと結合して 4 重鎖構造を形成することが知られており、それに対応した CD スペクトルが観測された (図 3a)。光増感分子の酸化還元反応をモニターする DPV 測定により、電極表面の DNA センサーが標的分子 (RNA) と結合することが示された (図 3b)。

NI を有する DNA で修飾した電極表面に 340 nm の光を照射すると、光電流応答が観測された (図 3c, d)。光電流は、標的分子である RNA の存在下で増加し、トロンビンの存在下で減少した。この電流強度変化の違いは、標的分子が結合した際に誘起されるアプタマーのコンフォメーション変化に由来する NI 近傍の塩基配列の変化と電極までの距離の変化に起因すると考えられる。

3. 結論

本研究では、光増感分子を修飾した DNA アプタマーを表面修飾した電極を作製し、紫外光照射によって光電流を生じることを示した。モデル標的分子として用いた miRNA とトロンビンに対して、設計した光応答 DNA アプタマーが結合することを分光測定、電気化学測定より示した。また、標的分子の結合により光電流強度が変化することを明らかにした。サブフェムトモルの量の標的分子に応答を示し、高い感度を有することが分かった。以上の結果から、DNA アプタマーを表面修飾した電極デバイスを用いた光電流応答型バイオセンサーの有用性が示された。

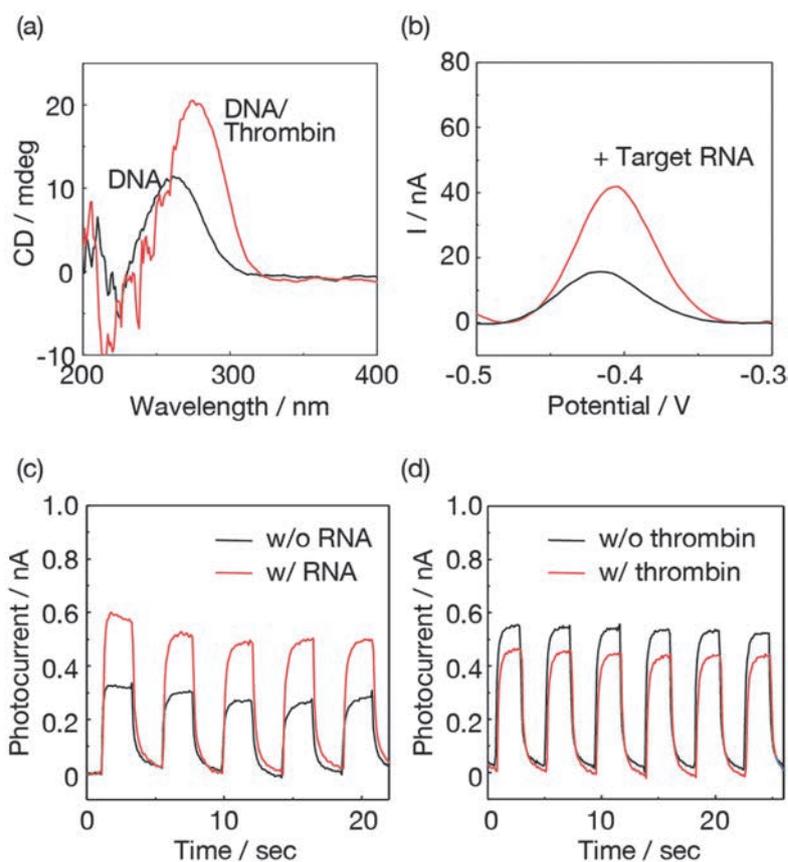


図 3 (a) トロンビンアプタマーの CD スペクトル。(b) AQ で修飾された DNA の DPV。(c, d) RNA とトロンビンに対する PS1 および PS2 (NI) の 340 nm 光照射時の光電流応答。

ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

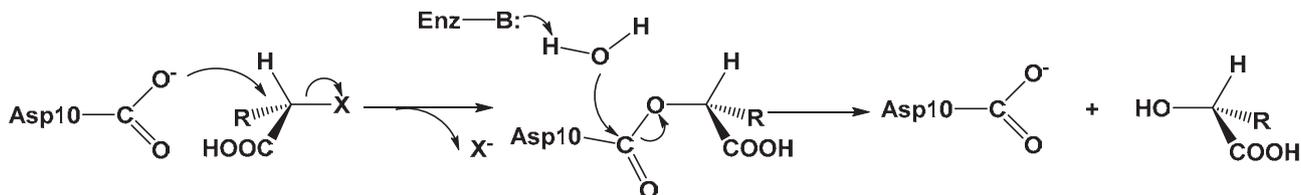
中村 卓¹, 塩田雄大¹, 中田栄司², 森井 孝²

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=CH₃, X=Cl) やモノクロ酢酸 (MCA, R=H, X=Cl) など塩素のついたハロ酸である。一方、フッ素のついたフルオロ酢酸 (MFA, R=H, X=F) については、塩素のついたハロ酸の 1/100 から 1/1000 しか分解できないことが知られている。



Scheme 1. L-DEX YL が触媒する脱ハロゲン化反応の反応機構 B は酵素内の塩基性残基、R は水素又はアルキル基、X はハロゲンを表す。

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) を使って反応性の低い MFA や D-2-CPA 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を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 年から 2019 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。また、L-DEX YL と反応しないと言われている D-2-CPA では反応熱が確認できなかった。一方、L-DEX YL の代表的な基質である L-2-CPA や MCA に対しては、文献値とよく一致する K_m , k_{cat} 値を算出できた。

2022 年度からは特定毒物にも指定されている MFA の酵素反応による分解機構に注目し、L-DEX YL よりも MFA を分解する能力が高い *Burkholderia* sp. FA1 由来のフルオロ酢酸脱ハロゲン化酵素 (MFA-DEX) の K_m , k_{cat} を算出し、L-DEX YL と活性や至適 pH、生成物阻害の違いなどを比較して酵素が MFA を効率よく分解する機構を明らかにすることを目的とした。本研究の成果は、化学的に非常に安定な炭素—フッ素結合を酵素がどのようにして効率よく切断するのかを明らかにするとともに、環境中で非常に安定な有機フッ素化合物の分解技術の開発につながる事が期待される。

(方法)

ITCはSpectris株式会社Malvern事業部のMicroCal™ iTC₂₀₀ Systemを使用した。MFA-DEXの精製や基質溶液(MFA)、バッファー(0.1 M グリシンバッファー pH 9.5)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 グリシンバッファー(pH 9.5)をサンプルセルに入れ、同じバッファーに溶解した基質溶液を滴定シリンジに入れて、基質を酵素に滴定する形で測定した。SIMでは、7.5 μ Mの酵素溶液と5 mMの基質溶液を、MIMでは60 nMの酵素溶液と300 mMの基質溶液を使用した。また、1回の基質添加から次の基質添加までの時間(spacing time)については、SIMの場合、1000 secで測定し、MIMの場合、60 secで測定した。滴定はSIMでは10 μ lを3回、MIMでは1.0から4.0 μ lの滴定を複数回ごとに分けて合計19回行った。データ解析は、測定機に付属のソフトウェアを使用した。

(結果・考察)

MFA-DEXによるMFAの脱フッ素化、加水分解反応に関するSIM測定において、3回の測定結果に大きな熱量の変化はなく、L-DEX YLとMFAとの反応で見られた生成物阻害は確認されなかった(図1a)。この結果より K_m 、 k_{cat} を算出するために必要なエンタルピー変化(ΔH_{app})を-18799 μ cal/molとした。次にMIM測定の結果(図1b)とSIMから得られた ΔH_{app} からpH 9.5、30°Cの条件下でMFA-DEXのMFA分解反応に対する K_m 、 k_{cat} は 10.7 ± 1.0 mM、 20.9 ± 3.6 sec⁻¹ (n=5)となり、比色定量で得られた文献値の K_m (5.1 mM)とほぼ同程度の値となった。この結果を参考値ながらもL-DEX YLの結果(K_m が 32 ± 1.8 mM、 k_{cat} が 0.22 ± 0.034 sec⁻¹ (n=3))と比較すると、 K_m 、 k_{cat} ともにMFA-DEXの方がL-DEX YLよりもMFA分解に対して高い基質親和性と反応性を有していることが明らかになった。

MFA-DEXでは脱離するフッ化物イオンと相互作用するアミノ酸残基が3つあるのに対しL-DEX YLでは1つしかないこと、MFAはL-DEX YLの本来の基質であるL-2-CPAよりも小さな分子でL-DEX YLの活性部位にとっては小さすぎる分子であることが両者のMFAに対する反応性の違いを生み出したのではないかと考えられる。

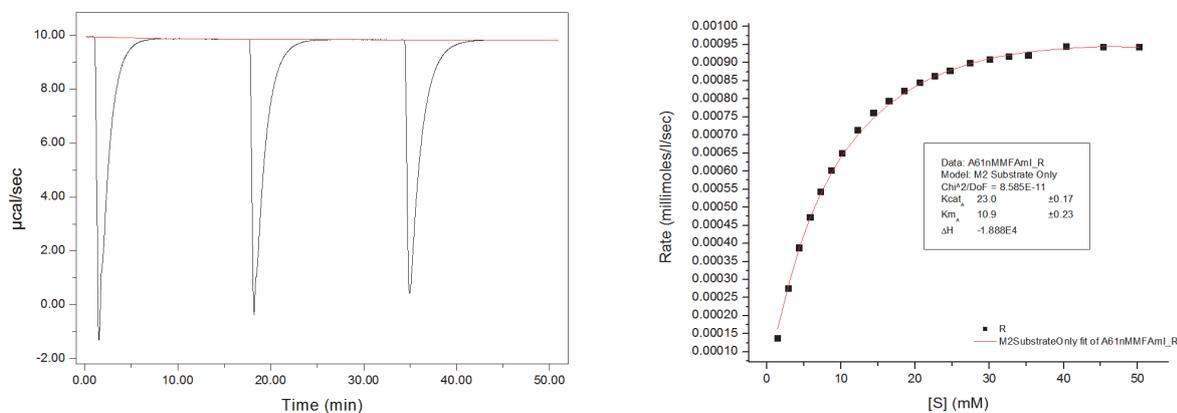


図 1. フルオロ酢酸脱ハロゲン化酵素 MFA-DEX とフルオロ酢酸の pH 9.5 における反応の(a) Single Injection Method, (b) Multi Injection Method の測定結果。等温滴定カロリーメーターに付属の解析ソフトで解析した結果を示している。

(口頭発表リスト)

Nakamura, T., Kozawa, T., Nakano, S., Nakata, E., and Morii, T. “Analysis of reaction mechanism of haloacid dehalogenase”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, 2022年9月6日、オンライン、ポスター発表

中村 卓、塩田 雄大、中田 栄司、森井 孝 “等温滴定カロリーメトリーを用いたフルオロ酢酸デハロゲナーゼによる脱ハロゲン化反応の速度論的パラメータの算出”、日本化学会 第103春季年会、2023年3月23日、東京理科大学、口頭発表(予定)

薬用植物生産における微生物群集構造解析と 生物農薬への応用に関する発展的研究

上野 誠¹, 松本真悟², 原 富次郎³, 高塚由美子³

¹ 島根大学学術研究院環境システム科学系

² 島根大学学術研究院農生命科学系

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景および目的

食糧の生産と消費の間でおこなわれる生物間のエネルギー交換量（エネルギー循環）は驚くほど膨大である。特に、病害などを抑えて生産を安定へ導くことはエネルギー循環における損失を最小限に留めて効率化へ大きく貢献できると考えられる。薬用植物は漢方薬等の原料となるが、国内での生産量は低く、多くを輸入に頼っている。島根県では、薬用植物の1つである朝鮮ニンジン（雲州ニンジン）の栽培が行われているが、高齢化や担い手不足が安定生産の問題の1つである。また、雲州ニンジンの栽培は、収穫までに6年もの期間が必要となるため、期間中に発生する病害虫が収穫量に大きな影響を与えている。薬用ニンジンの土壌病害としては、白色腐敗細菌病 (*Erwinia* sp.)、乾性黒腐病 (*Phoma panacicola*)、菌核病 (*Sclerotinia* sp.)、白紋羽病 (*Rosellinia necatrix*)、フザリウム病 (*Fusarium solani*)、あめ色軟化病（病原菌不明）、軟化病（病原菌不明）が知られているが、情報が古く、病原菌の整理は完全とは言えない。また、微生物には病原菌や有用菌（植物生育促進、窒素固定、リン供給、抗菌）が存在するが、雲州ニンジンにどのような菌が内生・感染しているのかの微生物群集構造は明らかにされていない。これまでに、雲州ニンジンの種子及び地下部に存在する微生物を次世代シーケンサーを用いて、網羅的な解析を実施した。その結果、種子及び地下部に同一の病原菌が存在することが明らかにされた。さらに、雲州ニンジンに存在する病原菌を培地レベルで抑制できる菌株の分離に成功した。これらの結果は、無菌苗の作製と微生物による土壌中の病原菌の抑制が、農薬使用の削減につながることを示した。そこで、本共同研究では、雲州ニンジンのカルス培養による病原菌の除去と存在する微生物の解析を試みた。

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ケンサー（NGS）による解析を行った。カルス培養した雲州ニンジンを採取し、凍結乾燥後に破碎した。破碎サンプルからDNAを抽出した。抽出したDNAはライブラリー調製へ供した。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。比較対象として、2年生苗の雲州ニンジン及び種子を用いて解析したデータを用いた。

3. 実験結果

次世代シーケンサー（NGS）を用いたカルス培養した雲州ニンジンの微生物群集構造の解析：雲州ニンジン種の種や根茎に存在する植物病原菌を除去するために雲州ニンジンカルスを培養し、植物病原菌

除去の有無を NGS により調査した。雲州ニンジンの種や根茎には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。さらになんしゅ病や根腐を引き起こすことが報告されている *Neonectria* 属や *Paraphoma* 属も検出され、*Fusarium solani* は種及び根茎に共通して存在していた。一方、カルス培養した雲州ニンジンでは、糸状菌は検出されず、カルス培養による植物病原菌の除去が確認された。また、カルス培養した雲州ニンジンに存在する細菌は、99.5%が Proteobacteria 門であり、*Bradyrhizobium* 属と *Sphingomonas* 属の 2 属が存在し、*Sphingomonas* 属が優占していた。*Sphingomonas* 属は種や根茎にも存在しており、雲州ニンジンに共生していると考えられた。

表 NGS を用いた雲州ニンジンの微生物群集構造の解析

種		根茎		培養カルス	
Phylum	Relative Frequency(%)	Phylum	Relative Frequency(%)	Phylum	Relative Frequency(%)
Proteobacteria	62.1	Proteobacteria	68.6	Proteobacteria	99.5
Cyanobacteria	30.6	Actinobacteria	13.6	Actinobacteria	0.08
Actinobacteria	2.4	Cyanobacteria	10.1	Cyanobacteria	0.24
Bacteroidetes	1.5	Bacteroidetes	3.4	Bacteroidetes	0.04
Firmicutes	1.4	Planctomycetes	1.7	Firmicutes	0.05
Other	2.0	Other	2.6	Other	0.04

4. まとめ

昨年までの本研究では、雲州ニンジンの種子及び根の微生物群集構造を解析した結果、*Fusarium solani* が病原菌として存在することが明らかになり、収量減少に影響を与えている可能性が示された。また、雲州ニンジンの内生菌や市販の生物防除剤により、植物病原菌を抑制できる可能性も示された。今後、カルス培養により植物病原菌を除去した雲州ニンジンの苗生産や内生菌利用による防除は、従来の CO₂ 排出型農薬（合成農薬など）に頼らない環境調和型の新しい薬用植物栽培法が確立できると考えられる。雲州ニンジンの安定供給は国民の健康増進へ寄与できるとともに、持続可能な開発目標（SDGs）の「3. すべての人に健康と福祉を」、「12. つくる責任つかう責任」や「13. 気候変動に具体的な対策を」にも貢献できると考えられる。

5. 謝辞

本研究はゼロエミッションエネルギー研究拠点（ZE2022B-52）の支援を受けて遂行した。ここに深く感謝の意を表す

[口頭発表リスト]

Makoto Ueno, Masatoshi Ino, Shingo Matsumoto, Tomijiro Hara, Yumiko Takatsuka, “Developmental research on microbial community structure analysis and biopest applications in medicinal plant cultivation”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Beyond the Decade of Zero Emission Energy ~ 2022 年 9 月 6 日, 京都大学, ポスター

Small scale water purifier system for pesticides removal: case study hill tribe at Chang Rai province, Thailand

Pannipha Dokmaingam¹, Navadol Laosiripojana², Hideaki Ohgaki³

¹School of Health Science, Mae Fah Luang University, 333 Moo 1, Thasud, Muang, Chiang Rai 57100, Thailand.

²The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi 126 Prachauthit Rd, Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand.

³Institute of Advanced Energy, Kyoto University Uji, Kyoto 611-0011, Japan

1. Abstract

One of the popular herbicides in Thailand is paraquat that causing carcinogens in humans. The concentration of paraquat in nature water should be lower than 0.5 mg/l. In this project, a pilot nano bubble generator will be developed to remove the paraquat dichloride in the water. The concentration of paraquat dichloride is detected by using the spectrophotometer. Even though the percentage of paraquat dichloride removal fluctuated, the total paraquat dichloride removal is approximately 29.2%.

2. Rational/Problem Statement

In the north of Thailand, there are mainly agricultural areas. Some pesticides and herbicides are used and contaminate the water sources, which are monitored by the Pollution Control Department. Natural Resources and Environment Ministry The highest concentration of paraquat can be found in natural water sources for freshwater at 0.5 milligrams per liter (Angsungnern, 2015). And the Food and Drug Administration, Ministry of Public Health, has announced in the Government Gazette that the maximum concentration of paraquat is in the range of 0.005–2 mg per liter (Supatchaya Thani, 2022) and results in harm to human health. If exposure to chemicals in large quantities and for a long time can cause carcinogenic paraquat. Noted that Paraquat or bipyridyl herbicides, the trade name "Gramoxone" (Gramoxone) is used to kill weeds and grass.

Certainly, water treatment technologies are the filtration method, such as membranes. In addition, filtration is ineffective in handling small pollutants such as pesticides and other dissolved chemical resistances. The limitation is solved by using low buoyancy bubble technology, as the micro bubbles slowly rise to the surface and spend a long time in the water during a long period of residence. Bubble reactors require less operating energy and do not require filter replacement. A pilot bubble reactor will be developed in this project. Analysis of the rate of pesticide removal with synthetic water. The mixture was mixed, and a spectrophotometer was used as a technique to separate the mixture. And the reactor can make bubbles uniformly to capture and treat them effectively. The knowledge gained from the experiment can be used to study pesticide and herbicide removal that is useful for further small-scale ozone nano bubbles technology development in the northern part of Thailand.

3. Methodology

In this project, paraquat dichloride (purity: 81.57% g/g) is used as the sample of herbicide contamination in the water. The nano bubble reactor was operated at 6 bar, volumetric flow rate 1 l/min. A spectrophotometer is used to measure the paraquat dichloride concentration at difference of time after treat with nanobubble. The spectrophotometer is operated at wavelength 396 nm. with pure distilled water as blank reference. The spectrophotometer uses 0.2 % Na₂S₂O₄ in 4% NaOH to make paraquat dichloride in free radical and turn into a blue solution (Pannipha Dokmaingam, 2019). The percentage removal of paraquat dichloride at equilibrium was calculated by using Eq. 1 (Lakhdhar, 2016).

$$\%Remove = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

Where

C_0 - the concentrations of pesticides at initial (mg/L).

C_e - the concentrations of pesticides at final (mg/L).

Furthermore, some related parameters were detected by using pH meter and dissolved oxygen meter. Firstly, the standard stock of paraquat dichloride was prepared by dissolving paraquat dichloride in distilled water, putting it

in a volumetric flask (100 ml), and adjusting the volume with distilled water to 100 ml.

Nanobubbles are usually generated using the reactor. During operation, the gas was injected via the nozzle under the controlled pressure into water through a specially designed nozzle with nanosized pores.

4. Results and Discussion

Firstly, the standard curves for paraquat dichloride concentration at wavelength 396 nm was shown at Fig.1. After that the concentration of paraquat dichloride treated by using nanobubbles is measured and present in Fig.2. Even though the percentage of paraquat dichloride removal fluctuated, the total paraquat dichloride removal is approximately 29.2%.

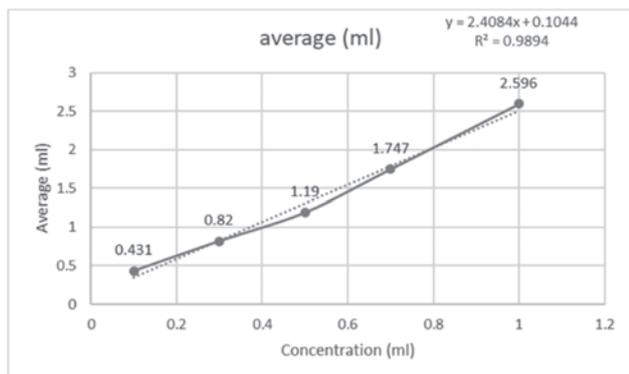


Fig.1 Standard graph paraquat Spectrophotometer

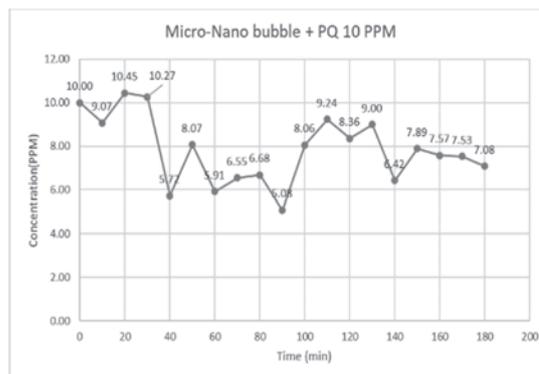


Fig. 2 Paraquat dichloride concentration treated by the nano bubbles.

5. Lists of oral presentations

Pannipha DOKMAINGAM¹, Hideaki OHGAKI², Small scale water purifier system for pesticides removal: case study hill tribe at Chang Rai province Thailand, International lecture, N/A, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, September 5-7th, 2022, the Institute of Advanced Energy, Kyoto University and Joint Usage/Research Center for Zero-Emission Energy Research, Online Poster.

6. References

- Angsungnern, S. (2015). Environmental impact from pesticide utilization. *EAU Heritage Journal: Science and Technology*, 9(1), 50-63.
- Lakhdhar, I. B. (2016). Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(3), 3159-3169.
- Pannipha Dokmaingam, K. P. (2019). The Removal of Paraquat Dichloride from Water by Activated Carbon Adsorption from Coconut Shell. *2019 Conference of the International Society for Environmental Epidemiology and International Society of Exposure Science*. Daegu.
- Supatchaya Thani, P. T. (2022). Effect of Concentrations of Glyphosate, Paraquat and Cypermethrin. *Journal of Science and Technology, Ubon Rachatani University*, 64-71.

核融合炉ダイバータ候補材料界面における熱抵抗評価 ～φ3 微小試験片を用いた高温熱拡散率測定治具の改良～

秋吉優史¹, 藪内聖皓², 檜木達也³

¹大阪公立大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工研究所

³京都大学オープンイノベーション機構

1. 背景

核融合炉ダイバータ材料への中性子照射による熱伝導率の低下はダイバータ全体の健全性に大きく影響を及ぼす。日米協力事業で 2013-2018 年度に実施された PHENIX プロジェクト、及び現在進行中 (2019-2024 年度) の FRONTIER プロジェクトなど、限られたプロジェクト期間内に成果を出す必要があることから、施設で取り扱うことが出来る放射能以下に減衰するのに必要な期間を低減するため、またγ線による試料の加熱を押さえ、限られた体積に多数の資料を入れる必要性などから、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いる。

2. 測定装置、表面処理 (2020 年度までの経緯)

測定は LFA-467HT Hyper Flash 熱定数測定装置 (NETZSCH Japan) によって行った。キセノンランプによるフラッシュにより、最小パルス幅 20 μs という短時間での加熱を可能とし、さらに NETZSCH 独自の zoom optics 技術により φ2.8 mm の範囲の赤外線光学系をフォーカスして測定可能であり、薄く小さな試料での測定が実現可能となった (従来機の LFA-457 ではパルス幅 330μs 固定で、φ10 程度の試料に固定された光学系)。熱拡散率 66mm²/s の未照射タングステン試料の場合、パルス幅 20μs では厚さ 0.31mm の試料まで JIS R1611, ASTM E1461 に準拠した測定が可能である。

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

しかしながら、FRONTIER プロジェクトに於ける 2019 年度の研究により 500°C 以上の高温に於いて測定したフラッシュパルスに伴う試料背面からの赤外線の波形が波打つ oscillation 現象が見られた [2]。これにより著しく測定の信頼性が低下し、900°C 以上での測定は困難であった。昇温時には問題無かった温度でも降温時には正常に測定出来なくなっていたため、塗布したグラフェンナノプレートレットが酸化され CO/CO₂ ガスとなり揮発することでコーティングが失われと考えられた。このため、雰囲気中の残存酸素濃度を下げるために希ガス精製装置 GP-05/-Ar-Ar-02SW (Pureron Japan) および超高純度アルゴン (京都帝酸) を 2020 年度に導入した。

さらに、D3TH (φ3×0.5mm) 及び D10TH (φ10×0.5mm) の純タングステン材 (stress relieved thick plate, A.L.M.T.) に対して、試料背面からの赤外線光学系で絞り込む Detective area をいずれの試料も φ2.8mm として測定を行った。その結果、φ10 の試料は 300°C から 1200°C までの範囲で良好な S/N 比の信号を得ることが出来たが、φ3 の試料は 300°C の時点で S/N が悪く、900°C で oscillation が見られた。試料の厚さは同じで、Detective area も同じであるのにこの差が生じるのは、試料背面の赤外線測定光学系 (zoom optics) と φ3 試料用の治具が干渉しており、赤外線光量が低下しているということが考えられた。このため、図 1 に示すこれまで使用してきた Mo 製の φ3 試料用治具のうち、Rear aperture と

Buffer ring を取り除き、Pre aperture と Specimen holder のみで測定を行った (Pre aperture は NETZSCH の $\phi 10$ 試料用のオリジナルの治具にマウントするために現状では必要)。その結果、D3TH の試料でも 300°C から良好な S/N 比を示し、 1200°C までオシレーションは見られなかった。絶対的な信号量が十分確保されているため外部ノイズに対する S/N 比が向上し、オシレーションを起こさなくなったと考えられる。

本年度は、Buffer ring も廃して、Specimen holder 外周径を 10mm としてホルダーの高さも抑え、ホルダー自体が酸素ゲッターとして機能するようグラファイト製の治具を作成 (自作) した。その結果、 100°C でも十分な S/N 比での測定が可能であったが、工作精度の問題で漏れ光が大きく、さらに高温では再び oscillation の問題が発生した。後者については、漏れ光に合わせて測定 gain が変更されてしまう可能性と、希ガス精製装置が使用限界を迎えて酸素濃度が上昇してしまっている可能性が考えられた。また試料保持部の形状により試料が傾いて設置されてしまう可能性が高いため、今後、旋盤を用いて工作精度を向上させ試料保持部をフラットにし、漏れ光を押さえつつ S/N を高くできるような穴径を調節したグラファイト治具によりこの問題の完全な解決を図る。

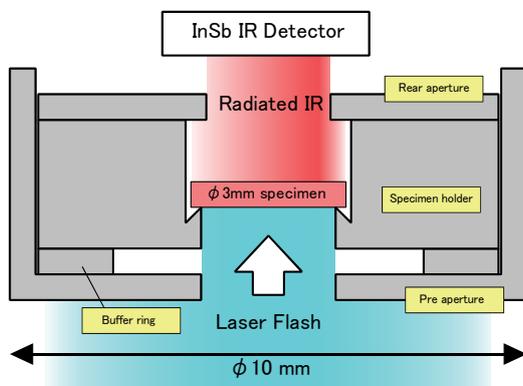


図 1 $\phi 3$ 微小試料用ホルダー

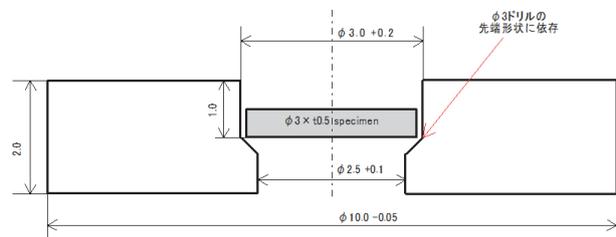


図 2 新しく製作したグラファイト製の $\phi 3$ 微小試験片用ホルダー模式図

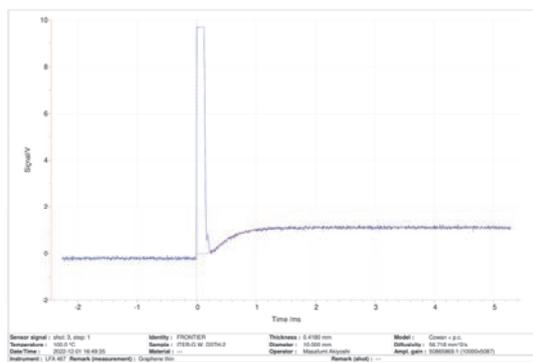


図 3 黒鉛治具を用いて D3TH Pure W 試料を 100°C で測定した際の試料背面温度上昇曲線

[1] M. Akiyoshi, R. Kasada, Y. Ishibashi, L.M. Garrison, J.W. Geringer, W.D. Porter and Y. Katoh, “Validation of miniature test specimens for post-irradiation thermal diffusivity measurement”, Fusion Engineering and Design, 136 Part A (2018) 513-517.

[2] Masafumi Akiyoshi, Lauren M. Garrison, Josina W. Geringer, Hsin Wang, Akira Hasegawa, Shuhei Nogami and Yutai Katoh, “Thermal diffusivity of irradiated tungsten and tungsten-rhenium alloys”, Journal of Nuclear Materials, 543 (2021) 152594_1-7.

一電子入射によるシンチレーション発光素過程の理解、 および、暗黒物質探査用異方性結晶の中性子応答評価

黒澤俊介^{1,2}, 山路晃広^{1,2}, 藤原千隼¹, 全 炳俊³, 小西哲之³, 向井啓祐³, 大垣英明³

¹ 東北大学未来科学技術共同研究センター

² 東北大学金属材料研究所

³ 大阪大学レーザー科学研究所

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解

シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、光検出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されており、高発光量・優れたガンマ線エネルギー分解能 ($\Delta E/E$) を持つシンチレータ材料が多くの応用で求められている。

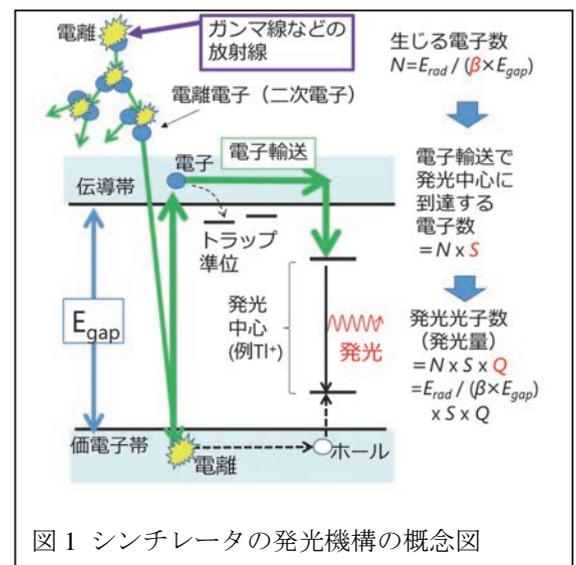
無機物シンチレータでの発光機構は、図 1 のようにバンド構造で説明でき、(a)放射線によって生じた電離電子がさらに多くの電子を電離させ、(b)それらが価電子帯から電子を励起させ、伝導帯を輸送されて発光中心に到達し、(c)脱励起（ホールとの再結合）で発光が生じる。各シンチレータのバンドギャップエネルギー E_{gap} と発光量の関係は、図 2 のようにプロットでき、 E_{rad} 、 S および Q をそれぞれ入射ガンマ線のエネルギー、電子正孔対が発光中心に輸送される効率および発光中心での発光効率（量子収率）とすると、式 1 のように書ける。

$$(\text{発光量}) = \{E_{rad} / (\beta \times E_{gap})\} \times S \times Q \quad <1>$$

ただし、 $0 \leq S \times Q \leq 1$ 、 β は現象論的に 2.3~2.5 程度で、 β は E_{gap} に対する電子・ホール生成エネルギー (w) との比 ($\beta = w/E_{gap}$) と解釈できる。

発光量を向上させるためには、 E_{gap} を小さくすることが有効な手段の一つではあるが、その場合、発光中心である Ce^{3+} の励起準位 (5d 軌道) と伝導帯が被ってしまい、消光してしまう問題がある。そこで、われわれは式 1 の中で、 S や Q を理想値の 1 に近づけるような材料の探索を行っており、その結果、開発した Ce 添加 $(La, Gd)_2Si_2O_7$ (以下、Ce:La-GPS) が該当することが分かっている [1] [2]。

今年度も引き続き Ce:La-GPS と同様に S が大きい材料の探索を実施しており、残念ながら Ce:La-GPS に匹敵するような材料はまだ見つかっていない。そのほかにも、蛍光寿命などの時間的な応答、結晶構造解析、トラップ準位の有無やその準位などの評価も網羅的に実施しているが S との相関関係についても明確になっていない。これらのことから、 S を決める要因としてはいくつかのパラメータから同程度の寄与があることだけは推察されるが、引き続き解析を進めていく。



2. 暗黒物質探査用異方性結晶の電子線応答

宇宙の構成成分の約 23% を占めるとされる仮説上の「物質」である暗黒物質 (ダークマター) の正体を突き止めることは現代物理学の 1 つの大きなテーマであるが、その 1 つの候補となっているのが Weakly interacting massive particles (WIMPs) と呼ばれる質量があり (重力相互作用がある)、弱い相互作用は起こし、電磁相互作用は無視できるほど小さいか 0 である物質である。この WIMPs は銀河に付随していると考えられ、太陽系が天の川銀河内を約 230 km/s の速度で円周運動をしており、地球からみて白鳥座の方向に進んでいるため、あたかも WIMPs の風が白鳥座から吹いているように見えると期待

されている。

暗黒物質がシンチレータ内の構成元素の中の原子核との弱い相互作用によって原子核を散乱させれば、散乱で生じたエネルギーの解放としてシンチレーション発光が見える。さらに、暗黒物質が入射する結晶面ごとの発光量が異なる場合には方向の推定が可能になる。従来、シンチレーション現象での発光量は入射する放射線の到来方向に依存しない、発光現象が起きた時に、その発光は一様等方であるというのが「常識」であった。しかし、 ZnWO_4 をはじめとするいくつかの結晶ではその常識から外れることが、ここ8年程度のアルファ線や陽子線などの再現性実験を経て、言えてきている。

昨年からは KU-FEL の電子源を用いて、入射する放射線の結晶方位ごとに発光量が異なるかを ZnWO_4 に電子を照射させて調査を進めている。電子線は原子核ではなくシンチレータの電子と電磁相互作用を起こして電子線のエネルギーをシンチレータに渡して発光しているため、エネルギー輸送過程が異なる。これまでの結果から、電子線については顕著な発光量と入射面との関係性を見ることができなかった。これは、これまでのアルファ線やガンマ線などとは異なった結果であり、非常に興味深い。当該現象はいままでの「常識」を覆すため、慎重に反例を集める必要があり、今後も結晶のサイズ、組成の異なる結晶、入射電子線のエネルギーなど様々な条件を変えて実証する。

3. シンチレータの中性子応答評価

小型中性子源ではエネルギーが単色の中性子線が使えることから、中性子の散乱現象を使った方向の特定など作業が行いやすい。これらのことを利用して、徳島大学の伏見氏らとともに暗黒物質探査用のシンチレータの応答をテストした。また、東北大学では新しい中性子シンチレータの開発も進めており、これらの特性評価を当該中性子源で実施できた。

なお、今年度（昨年度の報告書後からの差分を含む）の関連受賞、対外発表は以下の通り。

[受賞、プレス発表等]

1. 令和3年度コニカミノルタ画像科学奨励賞 「超高輝度発光体材料の開発と中性子撮像への展開」
2022年3月1日、黒澤俊介
2. 第43回本多記念研究奨励賞 「革新的量子計測の研究：材料と検出器開発、そして実用」2022年5月27日、黒澤俊介
3. 東北大学材料科学世界トップレベル研究拠点賞 「廃炉を加速させる赤色・近赤外発光シンチレータの創製」2022年10月26日、黒澤俊介

[口頭発表リスト]

1. Shunsuke Kurosawa, "Scintillation Counter", The 21th CNS International Summer School (A3F-CNSSS22)
2022年8月20-22日(招待講師)
2. Shunsuke Kurosawa, Optical properties for Red and Infrared Emitting Scintillators
Containing a Novel Emission Center, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) KK
2022, 2022年11月23日(招待講演)

ほか2件

[参考文献]

- [1] S. Kurosawa et al., NIMA **744** 30 - 34 (2014)
- [2] S. Kurosawa et al., IEEE TNS **65(8)** 2136-2139 (2018)

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}, 大和田篤志³, 鳥養祐二³, 林 慶知⁵, 藪内聖皓⁴,

¹核融合科学研究所ヘリカル研究部

²総合研究大学院大学数物科学研究科

³茨城大学理学研究科

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

⁵京都大学オープンイノベーション機構

1. 研究背景

核融合原型炉設計において、定期メンテナンスに向けた炉内トリチウム除染法の確立は急務である。原型炉でメンテナンス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ラスホールへ開放する前の除染となるため、真空下でトリチウム除染を行う必要があることを本研究グループでは指摘してきた。

原型炉ブランケット材料のうち、トリチウム蓄積の観点からプラズマ対向面に被覆されるタングステン材を対象にした水素同位体の除染効果の研究を行っている。原型炉では材料への中性子照射効果の考慮が重要であるが、実際の中性子照射実験および同試料が取り扱い可能な施設は世界的にも限定されている。それ故、本共同研究に基づき中性子照射効果の模擬として複合ビーム材料照射装置 (DuET) を使いタングステン試料に対して鉄イオン照射を実施し、同試料に対するプラズマ照射による重水素滞留およびその後の脱離実験を行った。

2. 実験

本研究で対象とする材料はタングステン (アライドマテリアル社製) である。DuET 装置において、セシウムスパッタリングイオン源を有するタンデム型加速器により Fe ターゲットへのスパッタリングを経て、最終的にターゲット試料が設置される複合ビーム材料照射ステーション (Dualbeam Materials Irradiation Station; DuMIS) にて 6.4MeV Fe³⁺イオンを得、タングステン試料に対して照射を行った。DuMIS の試料背面にある黒鉛ヒーターによって、鉄イオン照射時の温度は 300℃となるよう設定した。またタングステン試料に対する弾き出し損傷量 (dpa: displacement per atom) は DuET 装置を利用した文献の事例を参考にし、十分なはじき出し損傷量として 3dpa とした。

イオン照射後のタングステン試料は、量研機構六ヶ所研究所が有する直線型プラズマ装置にて重水素プラズマ曝露を行った (注: 別共同研究枠による実施)。プラズマ照射後、試料は大気中に取り出し、さらに温度制御による脱離効果実験のために昇温脱離装置への設置を行った。さらに 2022 年度はこれらタングステン試料へのトリチウム曝露およびその後の滞留量に関する深さ情報を得た。

3. 結果およびまとめ

図 1 は 2021 年度の本共同研究にて実施した、非鉄イオン照射タングステン、および鉄イオン照射 (3dpa, 300℃) に対する重水素プラズマ照射後の昇温脱離法によるスペクトルである。非鉄イオン照射タングステンに比べて、鉄イオン照射ありでは重水素脱離量が多く、かつピーク値がより低い温度領域であることが分かる。昇温脱離法 (30K/min) の条件での重水素脱離温度は、質量分析計による測定では 300℃を超えたところで重水素脱離の増加が始まり、400℃以上において図 1 で示すようにより顕著な脱離量が得られている。

2022 年度の研究では、鉄イオン照射を施した試料および鉄イオン照射+重水素プラズマ照射を施した試料に対し、7%トリチウムガス曝露を実施した (注: 富山大学双方向型共同研究にて実施。トリチウムガス曝露やエッチング処理に関する詳細は同共同研究報告書に記述)。その後、残留トリチウムの

深さ方向強度を得るため、タングステンの曝露面に対し化学エッチング処理を行った。その前後の残留表面トリチウム濃度をトリチウムイメージングプレート(TIP)法で測定した結果を図2に示す。エッチング処理前は、未使用材(試料0)以外は高いトリチウム濃度(赤色)を示した。それに対し、エッチング処理後の表面トリチウム濃度は、いずれもエッチング処理前よりも低い値を示し、特にプラズマ照射のみ(19)では検出限界以下であった。これに対し、DuETによる鉄イオン照射を実施した試料(15-18)では、いずれもエッチング処理後もTIPにより残留トリチウムが確認された。事前の予備実験の結果から、今回のエッチング処理で損耗した厚みは約0.5ミクロン程度であるため、プラズマ照射のみの試料(19)はトリチウムが表面のみに滞留しており、0.5ミクロンよりも深い領域での滞留が無視できる程度であったことを示している。また、エッチング処理前のトリチウム濃度は試料15-19ではほぼ同レベルであったことから、エッチング処理前の測定は見かけ上の表面トリチウム濃度であり、深い領域での残留トリチウム量(図2ではエッチング処理後の測定値に相当)が考慮されていないことを実験結果から明らかにした。

DuETによる鉄イオン照射試料では、少なくとも0.5ミクロン以上の深さに至るまでトリチウムが滞留しており、さらに中性子照射では鉄イオン照射よりもさらに深い領域への損傷が生じることが知られている。トリチウム除染の観点からは、このよう深さに対して放電洗浄では直接的な脱離ができず温度制御が重要となる。本報告による水素同位体の深さ方向に関する滞留状況を踏まえた上で、等温脱離による温度制御による追加実験を2023年度に計画している。

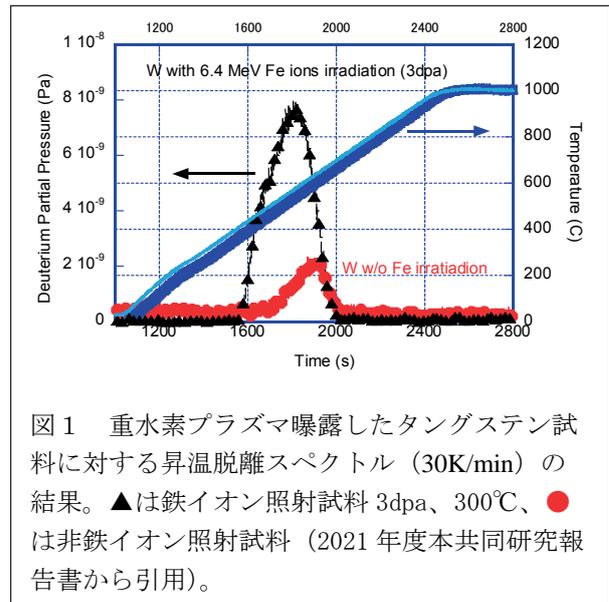


図1 重水素プラズマ曝露したタングステン試料に対する昇温脱離スペクトル(30K/min)の結果。▲は鉄イオン照射試料3dpa、300°C、●は非鉄イオン照射試料(2021年度本共同研究報告書から引用)。

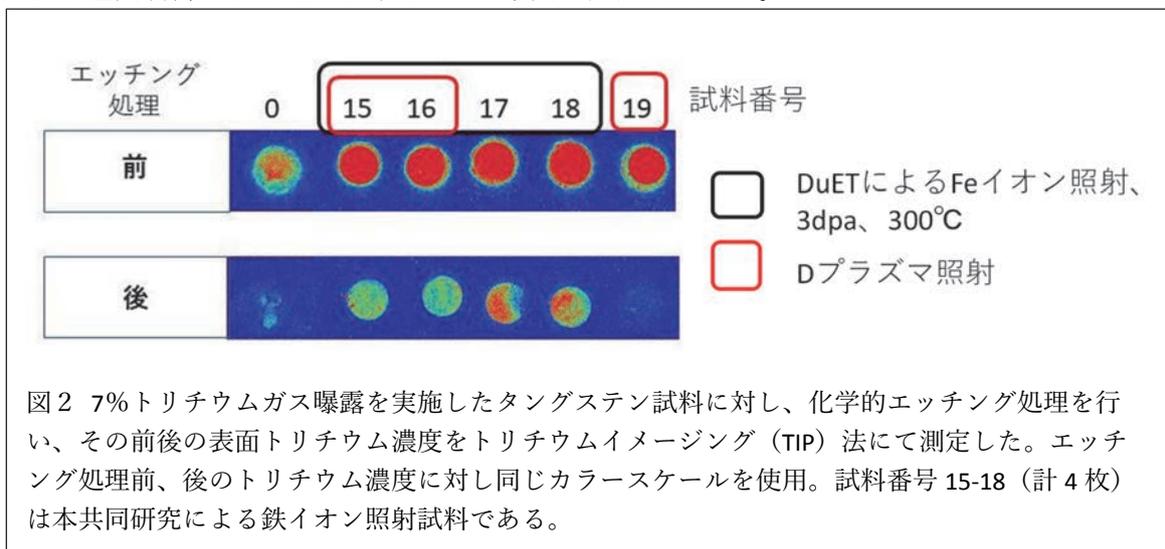


図2 7%トリチウムガス曝露を実施したタングステン試料に対し、化学的エッチング処理を行い、その前後の表面トリチウム濃度をトリチウムイメージング(TIP)法にて測定した。エッチング処理前、後のトリチウム濃度に対し同じカラースケールを使用。試料番号15-18(計4枚)は本共同研究による鉄イオン照射試料である。

「口頭発表リスト」

芦川直子、大和田篤志、鳥養祐二、染谷洋二、中村博文、林慶知、藪内聖皓、田口明、「核融合原型炉プラズマ対向壁からのトリチウム除染法に関する進展」、プラズマ・核融合学会2022年年会、2022年11月24日、富山国際会議場、口頭発表

N.Ashikawa, A.Ohwada, Y.Torikai, Y.Hayashi, K.Yabuuchi, Y.Someya, "Deuterium desorption from heavy ion irradiated tungsten using isothermal desorption method", the 13th International Symposium on Advanced Energy Science, 2022年9月5日、京都大学(リモート)、ポスター

マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発

高山定次¹, 向井啓祐², 八木重郎²

¹自然科学研究機構核融合科学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉用燃料のトリチウムは、自然界にほとんど存在しないため、天然リチウム (Li) 中に約 7.8% しか存在しないリチウム6 (${}^6\text{Li}$) を含むセラミックスの微小球に中性子をあてて、人工的に製造 (増殖) する必要がある。トリチウム増殖材料は、核融合炉のプラズマの周りを覆う、ブランケットと呼ばれる箱の中に装荷され、トリチウム燃料製造を行う。ブランケット内には多くのトリチウム増殖材料を装荷したいが、生成したトリチウムを水素添加したヘリウムガスで回収するため、粉末状では充填できない。そこで、直径 1 mm 程度の微小球状態にて、ブランケット内に装荷する。この微小球は、例えば ITER は 400 秒のパルス運転に対し、核融合原型炉は高温 (最大 900°C)・長時間 (2 年程度) 連続運転と、より過酷な条件に耐える材料が必要である。さらに、高エネルギー中性子の照射を受けた構成部材中の原子核が核反応を起こして水素、重水素、三重水素やヘリウムなどの軽元素が発生し、粒界間などで泡となって現れる。この泡のガス圧によって結晶内の内部圧力が上昇し結晶破壊に至るボイド・スウェリングともいう現象も生じる。

これらの条件でも結晶破壊に至らない工夫が必要となる。そこで、粉末表面にナノカーボンを分散させショックアブソーバーとして機能させることで、熱膨張やボイド・スウェリングなどによる内部圧力を緩和し結晶破壊を防ぐ、製造方法の開発を目的とした。

2. 実験方法について

図 1 にマイクロ波共振器の写真を示す。このマイクロ波共振器は TE_{103} モードの定在波を生成する。定在波は、最大磁場の位置では電場がゼロに、最大電場の位置では磁場がゼロとなるので、試料の挿入位置を変えることで、電場加熱と磁場加熱を選択できる。発振器は、最大出力 150W の半導体発振器を用いた。半導体発振器の場合には、試料を共振器に挿入後に、ベクトルネットワークアナライザーでチューニングすることができ、より再現性が高くなる。今回の実験では、試料が誘電体であるので、電場加熱を試みた。加熱試料は、 Li_2TiO_3 粉末に 10 weight% のポリフッ化ビニリデン (PVdF) を混合し、一軸プレス成型で製作した。

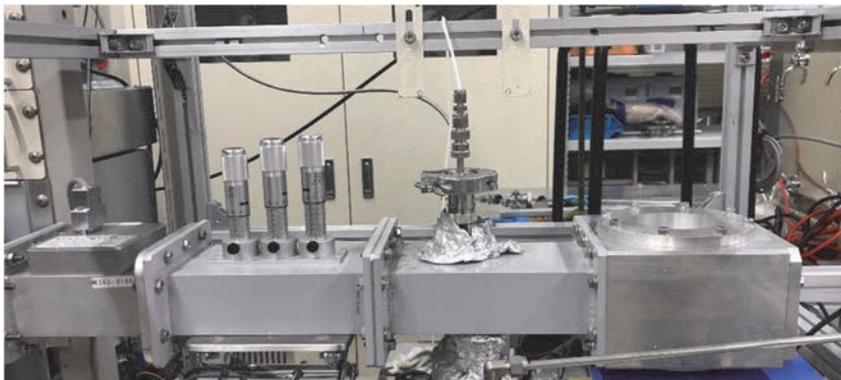


図 1 マイクロ波共振器の写真

3. 実験結果と考察について

図2にマイクロ波電場加熱した時の温度変化を示す。約8分で550℃に達して、30分維持した。加熱後の試料は、期待されたほど黒くなっていないことから、炭化が十分に進行していないことが伺える。今回用いた発振器は、先に述べたように150Wの出力が小さいために、炭化処理に必要な600℃以上に昇温できなかったためだと考えられる。そこで、マイクロ波出力が大きいマグネトロンを用いたマルチモード加熱炉で実験を予定している。

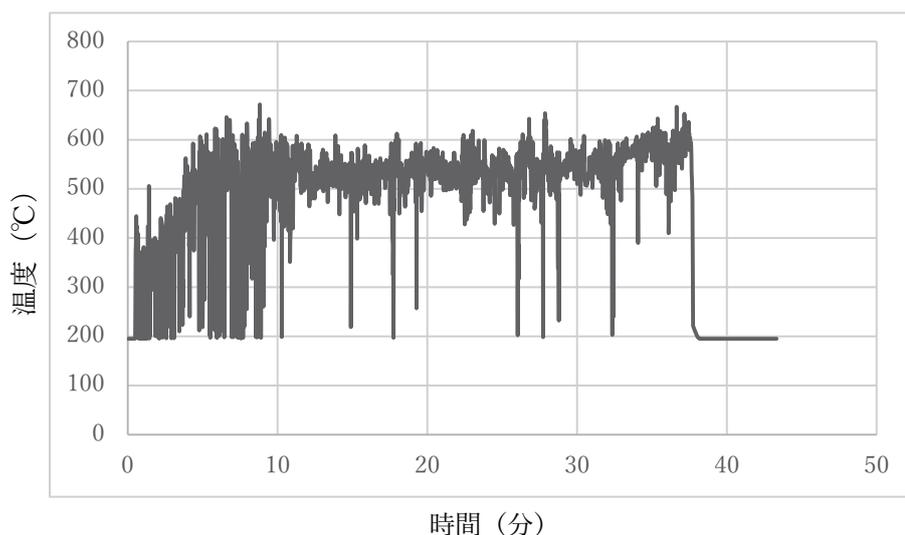


図2 マイクロ波電場加熱の昇温カーブ

図3にPVdFの熱分析の結果を示す。青線の出発原料のPVdF粉末は420℃付近で熔融することが分かる。一方、化学処理を施すと二重結合が切れて、一重結合となり、明確な融点を持たなくなる。未処理の融点を持つPVdFでは、熔融し粘性応力で Li_2TiO_3 粉末表面を覆ってから炭化することが期待できる。一方、未処理の融点を持たないPVdFは、成型時の分散状態が維持されたまま炭化されるので、微細な気孔が形成されて Li_2TiO_3 粉末内部圧力上昇を緩和することが期待できる。本年度は、融点を持つ未処理のPVdFを用いたが、今後両方のPVdF粉末で実験を行い、比較する予定である。

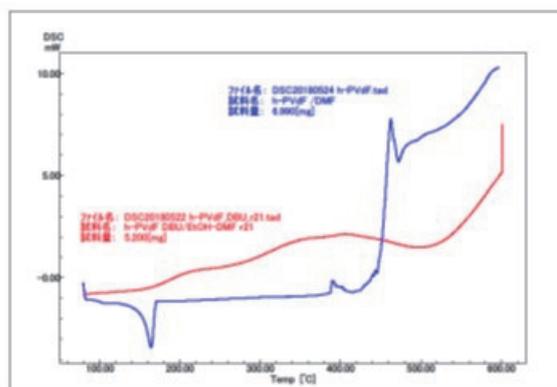


図3 PVdF粉末の熱分析結果

4. 論文発表リストおよび口頭発表リスト

[論文発表リスト]

なし

[受賞、プレス発表等]

なし

[口頭発表リスト]

高山定次、向井啓祐、八木重郎、「マイクロ波照射による Li_2TiO_3 とナノカーボンの複合化手法の開発」、第13回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム、2022年9月6日、オンライン（ポスター）

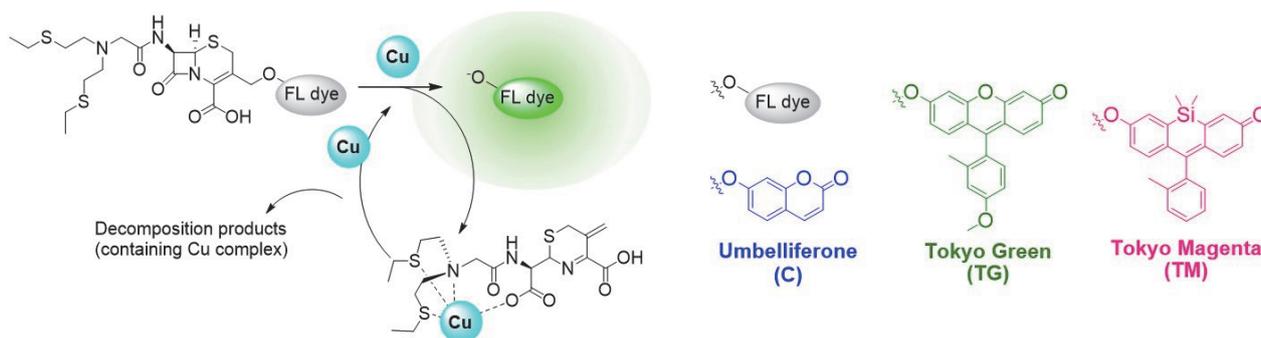
シグナル増強システムを用いた生体内分子 および金属種の検出

高嶋一平¹, 中田栄司², 奥田健介³

¹東北大学多元物質科学研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³神戸薬科大学薬化学研究室

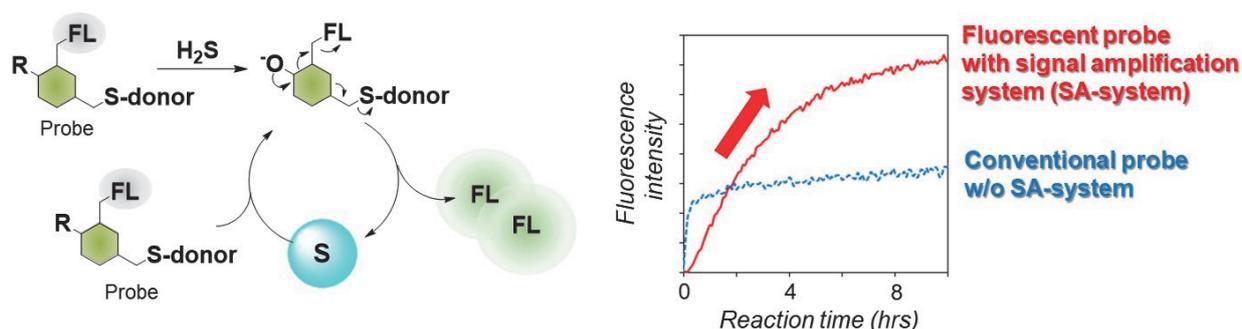
1. シグナル増強システムの銅イメージングへの展開

筆者らは以前に開発したシグナル増強型検出手法を細胞内銅イオン検出へと応用展開した。細胞内銅イオンの挙動解析は銅イオンプールと呼ばれる高濃度に蓄積した顆粒組織に限られており、他の細胞内組織で存在する低濃度域の銅イオンでの解析は未だに達成できていない。従来プローブ分子が銅イオンと1:1で反応する検出機構に対して、シグナル増強型は一つの銅に複数のプローブ分子が反応して数倍のシグナル強度を得る。そこでシグナル増強を用いた高感度化により、低濃度の細胞内銅イオンを検出することを目指した。本研究で、従来の銅プローブ分子を合成し、開発したプローブ分子との比較評価の結果、細胞内での銅イオン検出において有意に感度向上が認められた。現在はデータを取りまとめて論文投稿段階にある。



2. 硫化水素のシグナル増強型検出手法の開発

硫化水素は生体内シグナル分子として着目されているが、高い拡散速度と低い産生量により生細胞内での検出は難しい。そこで筆者は、硫化水素と反応すると硫化水素類似の反応性を持つシグナル分子(下図 S-donor)を脱離するシグナル増強分子を開発した。本プローブ分子は硫化水素と反応すると蛍光色素(下図 FL)と共にシグナル分子を放出し、そのシグナル分子が別のプローブ分子と反応して更に蛍光色素とシグナル分子を放出する。この反応サイクルを介して系中で蛍光色素が蓄積する機構を検討した。第一にはシグナル分子の構造検討を行い、既知の硫化水素応答プローブに対して硫化水素よりも反応性の高いシグナル分子を見出すことに成功した。本分子を用いて下図のとおりシグナル増強型分子を設計・合成したところ、従来のプローブ分子(シグナル増強ユニットのない類似分子)に比べて2倍近く高い蛍光シグナルで硫化水素を検出できることが分かった。一方で、硫化水素の添加から蛍光シグナルが上昇する速度が非常に遅いため(>10時間、下右図)、細胞実験への応用に適さないと判断した。今後は、細胞実験への応用を目指して反応速度の上昇に向けた分子構造の最適化を行う必要がある。ただし、これまでのデータを取りまとめて新たな機構による硫化水素検出法として2023年度を目途に論文投稿を行う。



3. マンガンのシグナル増強型検出手法の開発

マンガンの検出プローブの開発はアーヴィング・ウィリアムス系列での序列が低く、選択的な結合分子を合成困難である点と、常磁性に伴う金属消光効果が強い点によって、蛍光プローブ設計は極めて困難である。よって今までに数種の蛍光プローブが報告されるのみであり[*Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2605; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7876–7879]、他の金属種への応答性の問題から最適な蛍光プローブとはいえない。筆者らは、超好熱菌で産生される MJ0936 が、小サイズ(<20 kDa)であり、他の金属種には応答せず、数 μM のマンガン添加で駆動するホスホジエステラーゼである点に着目した。すなわち、本酵素と蛍光基質を組み合わせるマンガン存在時のみに酵素反応が駆動してシグナル増強型の明るい蛍光を発する検出機構の開発を目指している。第1に基質として、他の酵素に反応しない立体的に嵩高い基質分子を合成した。さらに MJ0936 は通常 dimer 構造であるが monomer 構造に変換すると共に N 末や活性サイト近傍に変異を導入した変異体を合成してきた。合成した基質分子は他の内因性酵素などには応答せずに本変異体へ特異的に反応するように現在検討している。今後は、マンガンの検出能力を評価すると共に細胞内でのマンガン検出に向けた検討を行っていく。

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. K. Okuda, I. Takashima, A. Takagi. “Advances in reaction-based synthetic fluorescent probes for studying the role of zinc and copper ions in living systems”, *J. Clin. Biochem. Nutr.* *72*(1), pp 1-12, 2023.

[受賞、プレス発表等]

特になし

[口頭発表リスト]

1. Ippei Takashima, Yusuke Miura, Chinami Morita, Sakino Yata, Akira Takagi, Eiji Nakata, Kensuke Okuda. “Fluorescent analyses of biomolecules and metals through signal amplification system”, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University(Online), September 5-7th, 2022.

Interaction of LHD divertor plasma and irradiated tungsten

M. Zhao¹, S. Masuzaki^{1,2}, Y. Hayashi³, K. Yabuuchi³

¹National Institute for Fusion Science, National Institutes of Natural Sciences

²Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI

³Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Background and purpose

Tungsten (W) is a leading candidate plasma facing material for fusion reactor in which W will be exposed to plasma and neutron simultaneously. It has been known that neutron irradiation defects distribute uniformly throughout W. Namely, irradiation defects always exist in the plasma wall interaction (PWI) processes in the steady state operation of fusion reactor. The PWI leads to the formation of various structures, such as blisters, pinholes, fuzz and tendrils, on W surface. These structures will further impact the tritium retention and sputtering behaviors of W. This work aims to study the synergetic effects of irradiation defects and plasma on the modification of W surface.

To date, the plasma induced surface modifications have been widely studied by using linear plasma devices. Unlike to the plasma of linear plasma devices, the particle and heat flux impinged on W divertor are strongly non-uniform. The distribution of plasma induced surface structures at the strike point and private region as well as the irradiation defects effect have not been clarified in detail yet. Therefore, the un-irradiated W and pre-irradiated W samples were exposed to the Large Helical Device (LHD) divertor plasma in LHD 23rd and 24th campaigns. The W surface modifications after the plasma exposure were investigated.

2. Experiments

ITER grade W tiles purchased from A.L.M.T. Corp. are used in the plasma exposure experiments. The W sample size is 28 mm in length, 6 mm in width and 1 mm in thickness. One side of the sample is mirror finished and used as iron (Fe) ion irradiation and plasma facing surface in the following experiments. The Fe ions irradiation experiments were conducted at Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology (DuET). The Fe ion irradiation temperature, energy and fluence are room temperature, 6.4 MeV, and 1.23×10^{15} ions/cm², respectively. In the LHD 23rd and 24rd campaign, W samples with and without Fe irradiation were exposed to D, D/He, He plasma by using the retractable material probe of 10.5 low port. The results for the D plasma exposed W are shown in this achievement report. The shot number for D plasma exposure is #175416-#175426. The microstructures of W samples were characterized by SEM and TEM.

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows the depth distribution of displacements per atom (dpa) calculated by Norgett–Robinson–Torrens (NRT) formula [1] and SRIM 2013 full damage cascades results. The displacement threshold energy of 90 eV is used in the SRIM calculation. The cross-section microstructure of Fe ion irradiated W foil sample prepared by focus ion beam (FIB) is shown in Fig (b). The W foil sample was purchased from Nilaco Corporation with thickness 25 μ m. Fig. 1(c) and (d) are the under focus image and the over focus image for the red dot rectangle position in Fig. 1(b). According to Fig. 1, voids are formed on the W surface which corresponding to the damage level ~ 0.2 dpa.

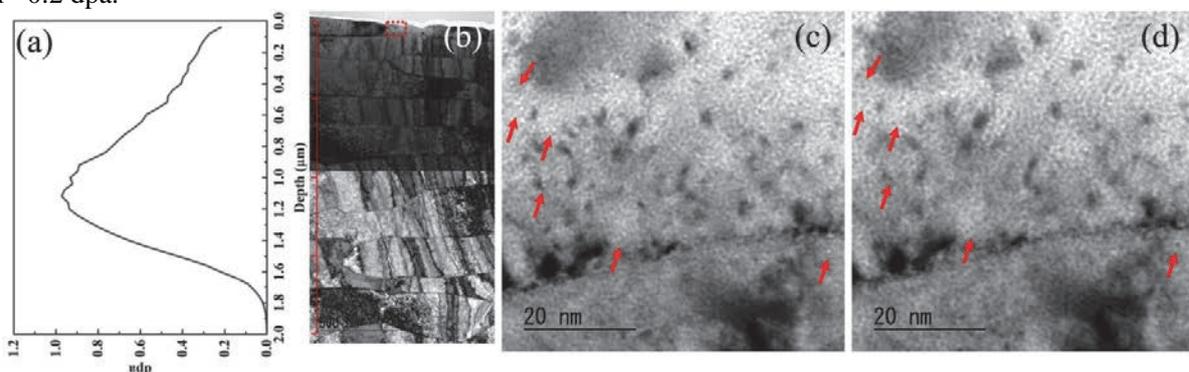


Fig. 1(a) The depth profile of dpa. (b) The cross-section TEM image for W foil sample. (c) Under focus TEM image.

(d) Over focus TEM image.

The distribution of D plasma induced surface structures on ITER W are shown in Fig. 2. The origin of coordinate is the left side of sample. The coordinates of surface morphology are given in the upper right corner of SEM images. According to the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results, the black region at 21-23 mm is the deposition dominant region which consists of the carbon and Fe. With decreasing the coordinate value, erosion gradually dominate the PWI process. D plasma induced blisters are observed at 8 mm and 10 mm for both of un-irradiated W and pre-irradiated W. The blisters on the pre-irradiated W show larger size and lower density than that on the un-irradiated W. For the pre-irradiated W, cracks appear on part of the blister caps. As shown in Fig. 1, Fe ion irradiation leads to the formation of voids in W. It has been known that voids are strong trapping sites for D [2]. The accumulation of D at voids leading to the formation of blisters with larg size and low density. With the continuous accumulation of D, blisters crack after reaching a critical D concentration.

The black dots are observed at the left edge region of un-irradiation W as shown in the SEM image with a coordinate 2 mm. The EDS results for the black dot and its around region are shown in Fig. 3. The oxygen single at black dot is lower than that at its around region. Although no boron peak is observed in Fig. 3(b) because EDX has a relatively poor resolution to boron. The morphology for 2mm in Fig. 2(a) may associate with the boron deposition. Because boron easily traps oxygen [3]. To further understand plasma induced structures, the cross-section microstructure of the D plasma exposed W samples will be analyzed in the future.

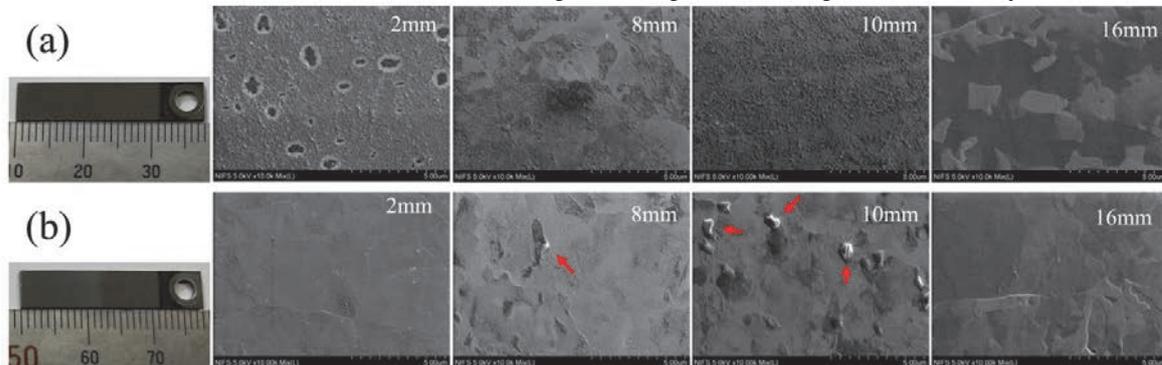


Fig. 2. Surface morphology of ITER W after D plasma exposure. (a) Un-irradiated W. (b) Pre-irradiated W.

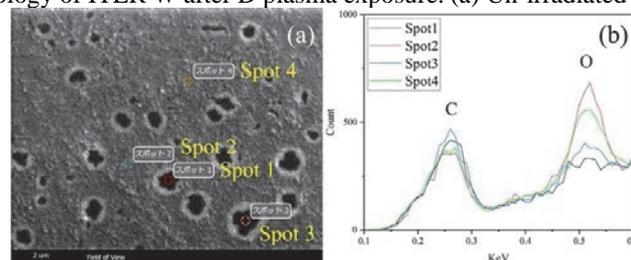


Fig. 3. EDS results at 2 mm of the un-irradiated W.

Reference

- [1] Mingzhong Zhao, Feng Liu, Zhongshi Yang, Qian Xu, Fang Ding, Xiaochun Li, Haishan Zhou, Guang-Nan Luo, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B., 414 (2018) 121-125.
- [2] Mingzhong Zhao, Qilai Zhou, Moeko Nakata, Akihiro Togari, Fei, Sun, Yuji Hatano, Naoaki Yoshida, Yasuhisa Oya, Recent Advances in Technology Research and Education, Springer, 53 (2018) 20-27.
- [3] Kenji Okuno, Sachiko Suzuki, Makoto Kobayashi, Matsuyama Masao, Naoko Ashikawa, Akio Sagara, Yasuhisa Oya, Fusion Engineering and Design, 85 (2020) 2328-2330.

4. Lists of oral presentations

- [1] 趙明忠、矢嶋美幸、林慶知、藪内聖皓、時谷政行、本島巖、増崎貴、LHD 実験グループ、「LHD ダイバータプラズマに曝されたタングステンタイル中の水素同位体蓄積の分布」、日本原子力学会 2022 年春の年会、2022 年 3 月 16 日～18 日、オンライン開催、口頭発表。

トロイダルプラズマ周辺乱流の径方向相関解析と配位間比較

永島芳彦¹, 大島慎介², 藤澤彰英¹, 稲垣 滋²

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の背景と目的

核融合プラズマ研究では、核融合反応を発生させる上で求められる高性能プラズマの実現に向けて、プラズマの乱流輸送の大域的構造とその形成メカニズムの解明が急務である。プラズマの境界から離れたスクレイプオフ層では、ブロップと呼ばれる非拡散的輸送が周辺部のプラズマ分布構造を支配しており、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ている。ブロップの粒子や熱の起源はプラズマ境界の強い乱流揺動と考えられるが、両者を直接結びつける研究は希少である。本研究課題では、究極には境界乱流揺動データの統計解析を通じて、両者の関係性を明らかにすることを目的としている。乱流揺動は主に強く線形不安定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。本研究課題では、モデルとの比較やその活用によって、揺動場に内在する一部の局在構造を捉えることを目標としている。本研究に先立ち、閉じ込めプラズマではないが準乱流状態の大域的揺動駆動粒子・運動量輸送の確率密度関数の非ガウス性特に大偏差統計にかかわる研究を行ってきた[1]。また、統計解析には観測物理量として高時空分解能が求められる、通常観測可能なイオン飽和電流や浮遊電位よりもより輸送の統計量を得るのに必要な電子温度揺動や電子密度揺動を局所的にプローブで取得し[2]、大域観測が可能な発光トモグラフィシステムとプローブ計測を比較しトモグラフィ計測から局所電子温度・電子密度揺動を得る手法の開発[3, 4]など、多角的に研究を行っている。

2. 本研究課題に於ける前年度の研究の進捗

本研究は新規課題であるが、昨年度はヘリオトロン J の新規静電プローブデータの初期解析を行っており、本研究課題に生かされている。静電プローブは文献[5]から大きく改造され、5か所の空間位置で5ピン式トリプルプローブ法によって電子温度・電子密度・空間電位の揺動までの測定が可能である。プラズマ揺動の高次モーメントの径方向依存性を観測し、ブロップのような揺動局在構造と境界プラズマのガウス分布を持つ揺動を網羅するデータであることが確認でき、より高度な解析によってブロップ揺動と境界揺動の関係性を希求する基盤が得られた[6]。

3. 本年度の研究の進捗

本年度はヘリオトロン J の昨年度解析したデータに対し、因果律の向きを特定可能とされている Transfer Entropy 解析[7]を適用した。#79398 の静電プローブの位置の異なる2つのイオン飽和電流データ X と Y を用い、通常の線形スペクトル解析から得られたコヒーレンスと位相データから推定される支配的な波動の伝播方向と、Transfer Entropy 解析から推定される因果律の向きを比較した。

まず通常の線形スペクトル解析では、パワースペクトルに 15 kHz 付近のコヒーレントなピークが観測され、自乗コヒーレンスが ~ 0.9 で位相差が ~ 0.1 [rad/2 π]であり、位相差が小さいことから 15 KHz 付近の揺動は Y から X に伝播していることを示唆していた。

次に、Transfer Entropy とは、2つの時系列データ $X[x_1, x_2, \dots, x_n, \dots]$ と $Y[y_1, y_2, \dots, y_n, \dots]$ に対し、現在のデータに対し $k+1$ の時系列ステップ分だけ過去のデータの条件を指定した条件付確率密度関数を用い、次の式で定義される $T_{Y \rightarrow X}$ (Y から X) もしくは $T_{X \rightarrow Y}$ (X から Y) である。

$$T_{Y \rightarrow X} = \sum p(x_{n+1}, x_{n-k}, y_{n-k}) \log_2 \frac{p(x_{n+1}|x_{n-k}, y_{n-k})}{p(x_{n+1}|x_{n-k})}$$

$$T_{X \rightarrow Y} = \sum p(y_{n+1}, x_{n-k}, y_{n-k}) \log_2 \frac{p(y_{n+1}|x_{n-k}, y_{n-k})}{p(y_{n+1}|y_{n-k})}$$

情報の流れは双方向だが、両者の差から Net Transfer Entropy の向きが判明し、値の正負が情報の向きを決める。用いられた条件付確率は以下のように定義される。

$$p(x_{n+1}|x_{n-k}, x_{n-k}) = \frac{p(x_{n+1}, x_{n-k}, x_{n-k})}{p(x_{n-k}, y_{n-k})}$$

$$p(x_{n+1}|x_{n-k}) = \frac{p(x_{n+1}, x_{n-k})}{p(x_{n-k})}$$

条件付結合確率密度関数は 3 次元となるため、多くの計算機資源を必要とする。また、今回の実験データは 1 ショットのみであるため、有意な確率密度関数を得るために Bin 数が少なく設定され、平均から大きく離れた大偏差部の挙動は十分解析できなかつた。k=0 と 9 で計算すると、それぞれ Net Transfer Entropy はそれぞれ~0.032 および~0.016 となり、いずれも Y から X への情報の流れを支持していた。すなわち、線形スペクトル解析と Transfer Entropy 法のいずれも Y から X への情報の伝播を示唆する結果が得られた[8]。

4. 今後の課題

ヘリオトロン J のトリプルプローブでは、径方向に並べて配置されたプローブデータ間から揺動の径方向相関解析が可能である。特にプラズマの密度や電位揺動の同時取得により、輸送の議論が可能となった。揺動の径方向伝搬が別の揺動のソースになると仮設を立て、今後の解析方針として次の内容を想定している。1. より多くの条件で線形スペクトル解析と Transfer Entropy を比較し、また統計精度を追求する。2. 同一条件下でのデータ量を増大させ条件付結合確率密度関数の分解能を高め、大偏差部の解析も可能とする。3. 過去の本共同研究で行った揺動の 3 次・4 次モーメントを計算し、パラボリックな関係性についてこれまでより高い統計精度で検証する。径方向にプラズマから遠い観測点の揺動はブロッブのような振る舞いに近づくと考えて、本解析によってブロッブの源について理解をすすめる。

5. 参考文献

- [1] Y. Nagashima, et al., Phys. Plasmas 18 (2011) 070701
- [2] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 063501
- [3] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 89 (2020) 093501
- [4] Y. Nagashima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. (2023) accepted for publication
- [5] S. Ohshima, et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016009
- [6] Y. Nagashima, et al., 第 1 2 回エネルギー工学研究所国際シンポジウム 2021年9月7日
- [7] B. P. van Milligen, et al., Nucl. Fusion 58 (2018) 076002
- [8] Y. Nagashima, et al., 第 1 3 回エネルギー工学研究所国際シンポジウム 2022年9月6日

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, 林 慶知², 藪内聖皓²

¹ 京都大学化学研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

目的・共同研究の目的

ITO や IGZO に代表されるヘビードープ半導体は、現代社会においてタッチパネルやディスプレイなど様々な用途に用いられている材料である。坂本は、化学的な湿式合成法を用いて多彩なヘビードープ半導体の合成に成功し、光触媒等への応用を行ってきた。しかしながら、化学合成法にはドーピング可能な元素やドーピング量自体に大きな制限があり、合成可能な材料自体が限られていしまう。これらの問題を解決して新たな材料を開発するために DuET を用いたイオンビームによるドーピングを実施、イオンビームによるナノ粒子の改質効果を評価することを目指す。

イオンビーム照射によるドーピングは化学的手法とは異なるため、従来法で不可能な量のドーピングや今まで開発されていなかった結晶構造のナノ粒子が形成されることが期待される。

今年度は、DUET が不調のため、当初予定していたイオンビーム照射のもたらす影響に関しては実験を十分に行う事が出来なかった。このため、イオンビーム照射を行った CuS 膜の性能評価を主に行った。

実験結果および考察

CuS ナノディスクをPET基板上に塗工することでナノ粒子膜を生成し、イオンビーム照射実験を行った。PET基板の上に、スピンドコートを用いてナノ粒子インクを塗布し、さらにバインダーを含む溶液（バインダーインク）を塗布し、ナノ粒子膜を得た。ナノ粒子インクとバインダーインクの交互積層により膜厚を増加させたナノ粒子膜を得た。

作成されたCuSナノ粒子膜に京都大学エネルギー理工研究所のイオンビーム照射施設DuET (Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology)を用いてHeイオンを照射し、イオンビーム照射ナノ粒子膜を得た。イオンビームビームフラックスは、 3.12×10^9 ion/mm²/sであった。

得られたイオンビーム照射膜の耐摩耗特性を評価するために超微小材料機械変形評価装置を用いた表面の強度の調査を行った。引っかき強度、耐摩耗性の評価を行うために Nano-Indenter ENT-2100 よるナノインデンテーション試験を行い、イオンビーム照射によって 19 GPa までヤング率が向上することを確認した。これは高強度コンクリート (30Gpa) や家具に使用されるチーク材 (13 Gpa) に相当する強度であり、ハードコート剤として市販されているウレタンアクリレート系のハードコート剤と同等もしくは上回る数字であった。

密着性を評価するためにセロハンテープ CT1835-5P を用いて簡易的なプルオフ法を行った。CuS ナノ粒子膜を作成した PET 基板にセロハンテープ CT1835-5P を粘着させて引きはがすことで、ナノ粒子膜の PET 上への密着性を評価した。イオンビーム照射前後でセロハンテープによるナノ粒子膜の剥離は観察されず、イオンビーム照射を行う前からナノ粒子膜は PET 上に強く密着していることが明らかになった。

今後の予定

今後も継続して、イオンビーム照射のナノ粒子に及ぼす影響の調査を行う。特にビーム照射によるナノ材料の結晶構造の変化や、ドーピングによる電子的性質の変化を重点的に評価する予定である。DUET の運用が 2022 年度で終了する見込みのため、今後のイオンビーム照射の実験は学外の施設を利用して行う予定である。

ZE2022C-8

〔口頭発表リスト〕

M. Sakamoto, T. Hinoki, Y. Hayashi, K. Yabuuchi, The effect of ion beam irradiation on the properties of heavily doped nanocrystals, 2022 年度 第 13 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2022/7~2021/9/8、オンライン国際会議、ポスター発表

Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel

Jingjie Shen¹, Kiyohiro Yabuuchi²

¹ National Institute for Fusion Science

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

Abstract

Oxide dispersion strengthened (ODS) steel is considered as a candidate structural material in fusion reactors, where irradiation damages into materials play an important role for mechanical property changes. In the present study, to reveal the stability of nanoscale oxide particles in ODS steel under ion irradiation at elevated temperatures, the effects of dual-beam (Fe^{3+} , He^+) irradiation on microstructure evolution and hardening behavior were investigated.

1. Introduction

Oxide dispersion strengthened (ODS) steels are regarded as a candidate structural material in fusion reactors due to their proper high-temperature strength and good irradiation damage resistance. Nanoscale oxide particles, introduced by mechanical alloying, can act as barriers for dislocation migration during deformation and sinks for irradiation induced defects. This alloy is generally shaped by hot extrusion and/or cold rolling process, which produces elongated fine grains with preferred orientations and high density of dislocations, leading to anisotropic mechanical properties and poor ductility for the ferritic matrix. Aiming at improving the ductility and formability, a novel thermomechanical process, namely, multi-directional cold rolling and subsequent annealing, was developed to obtain recrystallized microstructure that consists of coarse grains with much less dislocations, making easily figure out the response of nanoscale oxide particles under ion irradiation. In the present study, it aims at investigating the microstructural stability of recrystallized ODS steel under high energy helium and iron ion irradiation. The effects of dual-beam (Fe^{3+} , He^+) on the microstructure evolution (e.g., irradiation defects formation, oxide particle changes) and hardening behavior of recrystallized ODS steel will be investigated.

2. Experimental

12Cr ODS steel with nominal composition of Fe-12Cr-2W-0.3Ti-0.25Y₂O₃ (in wt%) were fabricated by powder metallurgy. It was consolidated by hot extrusion at 1423 K, and hot forged at 1423 K. Then, it was annealed at 1373 K for 1 h, cold rolled with a thickness reduction of ~40% and finally annealed at 1323 K for 1 h with air cooling. To obtain recrystallized microstructure for 12Cr ODS steel, the multi-directional cold rolling process and corresponding heat treatment were performed. That is, about 3 mm thick specimens were prepared by cutting through the original normal direction (ND)-transverse direction (TD) section from the as-fabricated plate. Then, specimens were cold rolled on the original ND-TD section with a thickness reduction of 90%, getting final thickness of about 0.3 mm. Specimens were then annealed at 1373 K for 3 h in a vacuum for recrystallization.

3 mm in diameter disks were punched out and mechanically ground by series of SiC abrasive papers. Then, they were electropolished on one-side to remove the deformation surface layer by TenuPol-5 with 5 vol% perchloric acid and acetic acid at room temperature. 6.4 MeV Fe^{3+} and 1 MeV He^+ irradiation experiments were conducted for as-fabricated and recrystallized 12Cr ODS steel at 973 K using dual-ion beam irradiation experimental test facility (DuET). The non-irradiated specimens were mounted on the same holder to experience the same heat treatment with irradiated specimens during the irradiation experiments. After the irradiation experiments, nano-indentation tests were performed on the irradiated surface up to a depth of 200 nm, and the load was parallel to ion implantation direction. An average value was obtained by examining 90 points with a spacing of 20 μm for

each specimen.

3. Results

The cold rolled and recrystallized specimens were irradiated by 2.8 MeV Fe²⁺ ions at RT and 673 K up to 15 displacement per atom (dpa). As for cold rolled specimens, large plastic deformation inducing high density of dislocations and fine grains can suppress the irradiation hardening. Regarding the recrystallized specimens, the diameter of oxide particles was slightly decreased with increasing the nominal irradiation damage dose, which is probably attributed to the ballistic collisions from irradiation damage cascades. Irradiation hardening of recrystallized specimens was characterized after ion irradiation, and irradiation hardening estimated by barrier hardening model from the contribution of dislocation loops was similar to the conversion from the hardness tests, indicating that the hardening was ascribed to the formation of dislocation loops [1].

Fig. 1 shows the depth profile of the irradiation damage dose obtained from the stopping and range of ions in matter (SRIM2008) calculation via 6.4 MeV Fe ion. In this study, regarding the as-fabricated and recrystallized 12Cr ODS steel, the irradiation damage dose at the damage peak position (~1.5 μm) is about 10.5 dpa and the He implantation is about 5800 appm at the depth of 600 nm [2]. TEM observations are undergoing to indicate the microstructure evolution after dual ion beam irradiations.

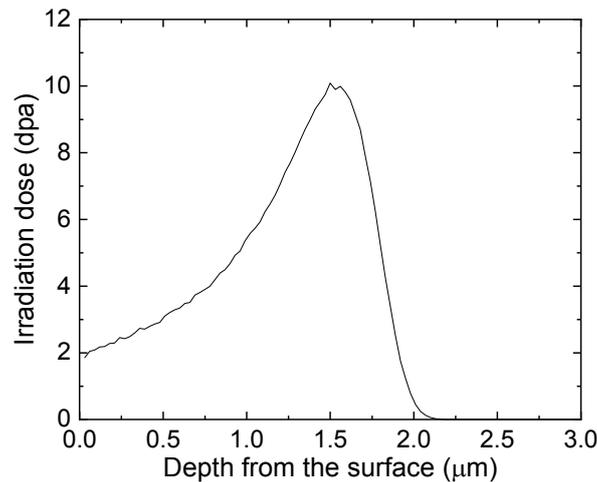


Fig. 1 The irradiation damage as a function of depth based on SRIM calculation.

4. Lists of papers and oral presentations

[1] Jingjie Shen, Takuya Nagasaka, Takeo Muroga, Huilong Yang, Sho Kano, Hiroaki Abe, Ion irradiation response of cold rolled and recrystallized 12Cr ODS steel, The Nuclear Materials Conference (NuMat2022), 24-28 October 2022, Ghent, Belgium.

[2]. Jingjie Shen, Kiyohiro Yabuuchi, Study of ion irradiation effects on oxide dispersion strengthened ferritic steel, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, September 5-7, 2022.

LAGP-LaPO₄ コンポジット系リチウムイオン伝導体の イオン伝導機構の解明

高井茂臣¹, 森井 孝², 薮塚武史¹, 高木穂乃香¹, 奥 瑞帆¹, 八尾 健³

¹京都大学大学院 エネルギー科学研究科, ²京都大学 エネルギー理工学研究所, ³京都大学

1. はじめに

全固体電池の電解質材料として用いられる酸化物系のリチウムイオン伝導体は硫化物系と比べて空気中での動作安定性に優れるものの、 10^{-4} Scm⁻¹ 程度のリチウムイオン伝導率しか持たないことから、さらなるイオン伝導率の向上が期待されている。我々は、NASICON 型構造を持つリチウムイオン伝導体 LATP (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃) および LAGP (Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃) に LaPO₄ 粒子を分散させると、リチウムイオン伝導率が向上することを見出してきた。これは LiI-Al₂O₃ 系で報告されてきたような空間電荷層を介したイオン伝導機構によるものと予想されるが、詳細な機構は明らかではない。そこで本研究では中性子ラジオグラフィによるトレーサー拡散係数測定により平均的なリチウムの移動度が向上することを確かめるとともに、固体 NMR 測定により空間電荷層を経由した高速拡散パスの出現について調べることにした。

現在、パルス中性子による LAGP の拡散測定は完了し、NMR 実験は引き続き行う予定である。本報告では中性子ラジオグラフィによる LAGP のトレーサー拡散係数測定の結果を述べる。

2. 実験

試料の LAGP は ⁷Li 濃縮 Li₂CO₃, γ-Al₂O₃, GeO₂, NH₄H₂PO₄ を出発物質として固相反応法で合成した。化学量論比の出発物質(Li のみ蒸発分を過剰に秤量)を混合し、900°C で 6 時間一次焼成後、得られた試料を角柱状に成形・静水圧プレスを行い、800°C で 4 時間 2 次焼成を行った。端面に同位体トレーサーとして ⁶LiNO₃ を塗布し 300°C ~ 500°C の温度領域で所定の時間拡散アニールを行った。

中性子ラジオグラフィ実験は J-PARC の BL22 RADEN のパルス中性子を用い、コンバーターを介して CCD カメラで透過像を記録した。⁶Li と ⁷Li では中性子の減衰係数が大きく異なることを利用して、中性子の透過像から拡散後の同位体濃度プロファイルを得た。

3. 結果

Fig. 1 に 500°C で 20 分拡散させた LAGP 試料のラジオグラフィ像(挿入図)と、相対透過強度の対数を界面からの距離に対してプロットした図を示す。ラジオグラフィ像は、透過強度の低い領域ほど濃いグレーで表されているため、左側からの濃いグラデーションから中性子の減衰の大きい ⁶Li が拡散していることがわかる。端面からのトレーサー拡散プロファイルは Fick の式の解から、 $c = \frac{M}{\sqrt{4\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$ で表すことができ、透過強度と濃度の関係は Lambert-Beer の式 $\epsilon l c = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ となることから、界面からの距離 x での透過強度は、 $-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{M\epsilon l}{\sqrt{4\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$ となる。測定データにこの式をフィッティングして黒い実線で示した。図のように測定値とよく一致し、これから $D^* t$ を得た。試料は繰り返しアニールすることにより長時間のデータを収集し、フィッティングにより得られた $D^* t$ を Fig. 2 のように実際のアニール時間に対してプロットしたところ、原点を通る直線で表すことができたため、傾きからトレーサー拡散係数を得た。300°C から 500°C において同様の実験を行い、データをまとめると Fig. 3 のような直線的に変化するアレニウスプロットが得られた。活性化エネルギーも電気伝導率の活性化エネルギーとほぼ一致し、室温まで外挿すると Nernst-Einstein の式を用い

て電気伝導率から求めた拡散係数と整合性をもつことがわかった。現在はコンポジットとの比較を行っている。今後は固体 NMR 測定を行い、室温への外挿値と比較し、整合性を調べてゆく予定である。

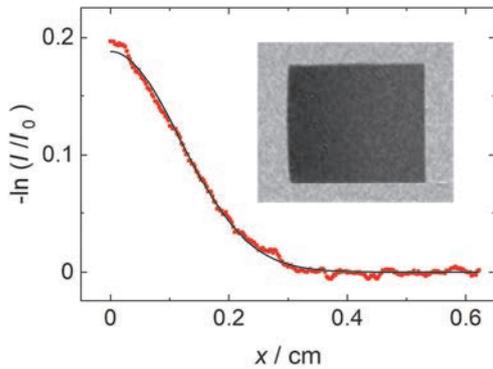


Fig. 1 Measured and fitted diffusion profile for LAGP annealed at 500°C for 20 min. Radiography images are also represented in the inset.

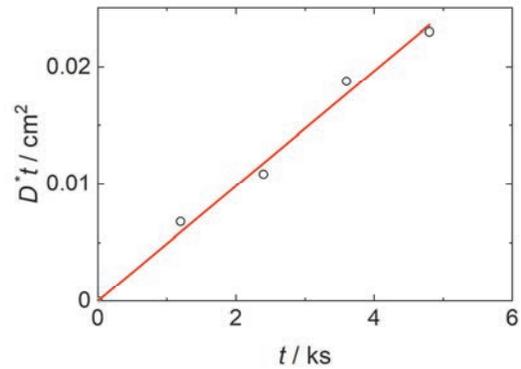


Fig. 2 $D^*t - t$ plot for LAGP sample annealed at 500°C for various diffusion times.

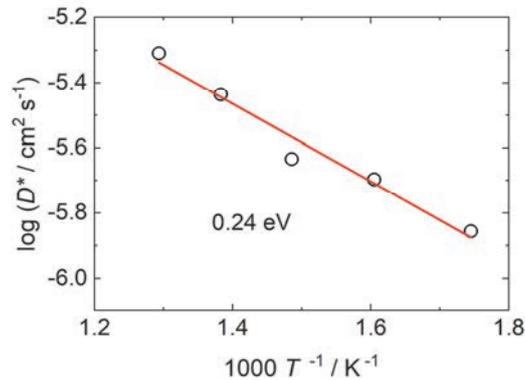


Fig. 3 Arrhenius plot of tracer diffusion coefficients measured in the temperature range between 300°C and 500°C.

4. 口頭発表リスト

S. Takai, T. Morii, T. Yabutsuka, M. Oku, H. Takagi, T. Yao, "Ionic conduction mechanism of lithium ion conductive LAGP-LaPO₄ composite", The 13th International Symposium of Advanced Energy Science, (2022.09.06).

菌体への FEL 照射による炭酸ガス固定化効率の変化

河野哲朗¹, 寒河江登志朗¹, 岡田裕之¹, 境 武志², 早川 建², 早川恭史²,

全 炳俊³, 紀井俊輝³, 大垣英明³

¹ 日本大学松戸歯学部

² 日本大学量子科学研究所

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

レーザーの応用分野はきわめて広く、精密計測、製品加工、光通信、情報処理などの他、臨床医学などでも利用されている。レーザーは従来の光源とは異なり、単色性、指向性、収束性および干渉性など優れた特性を有している。ただし、市販のレーザー機器で発生する光の波長は、波長が限られる欠点がある。そこで、注目されたのが加速器で発生する自由電子を利用する自由電子レーザー (Free Electron Laser: FEL) である。波長を変えることが可能で、遠赤外から軟 X 線領域まで利用可能である¹⁾。

日本大学電子線利用研究施設 (Laboratory for Electron Beam Research and Application; LEBRA) では、高調波への波長変換を含め、波長 400 nm~ 6 μm の範囲で FEL が得られる。一方、京都大学エネルギー理工学研究所 (Kyoto University: KU) では、波長 3.4~ 24 μm の範囲で FEL が得られる。両 FEL 施設を共同利用することにより、中赤外線領域 (3.0~ 30 μm) の主要な波長の照射実験に対応できる環境がある。また、短波長側の中赤外線領域は両施設の FEL は重複波長になるので、実験の追試ならび検証に貴重な波長となっている。そこで、当研究グループでは中赤外線領域の FEL が生物の生理作用にどのような影響をもたらすか、両施設の FEL を照射することで炭酸ガス固定の増進を指標に、先行研究として、貝類にて光生物反応の研究を行ってきた。

今回の研究では実験対象生物に、培養実験が容易かつ石灰化能を有する *Corynebacterium matruchotti* (*C. matruchotti*, ATCC: 14266[®]) を選択した。*C. matruchotti* は成熟した菌垢のプラーク中にみられる corncob の芯の部分の細菌であり、カルシウムやリンの存在下で菌体内に石灰化が起きる。いくつかの動物において歯石は hidroキシアパタイト結晶を成分とする報告がある²⁻⁴⁾。今回 *C. matruchotti* の光依存性を確かめるために、さまざまな波長領域での石灰化物産生能力の多寡を調べることを目的に実験を行った。

2. 方法

Corynebacterium matruchotti (*C.m.*, ATCC : 14266) は Brain Haert Infusion (BHI) +0.5 % Yeast 液体培地にて培養したものを BHI+0.5 % Yeast 寒天培地 (plate) 上に播種したものを用意した。今回は、前回までの研究とは異なり、φ 8.0 cm の plate ではなく、24 well plate (φ 2.0 cm/ well) 上に播種を行った。これにより、より強度の高い FEL 照射を目指した。播種した plate を Fig. 1 に示す。24 well plate は FEL 照射直前まで冷温下にて保存し、細菌の成長を抑制した。実験群は KU-FEL を波長 10.6 μm, 9.6 μm, 8.17 μm, 7.0 μm, 6.45 μm および 5.75 μm で、1 plate あたり 1, 5, 10, および 20 分間照射した。いずれもエネルギー密度は偏光板を介して 4.0 mJ/cm² に設定し行った。対照群は同じ環境下で FEL が照射されない箇所と同じ時間、静置した。照射後、実験群および対照群の Plate はインキュベーションチャンバー (37 °C, 5 % CO₂) 内にてコロニー形成が確認できるまで培養を行った。コロニー形成を確認後、実体顕微鏡下による観察を行い、コンタミネーションが無いことを確認した。24 well plate 上に増殖した *C. matruchotti* をさらに φ 8.0 cm の plate に分離培

養用と増殖培養用にそれぞれ plate 2 枚に播種し、先程と同じ条件でインキュベーションチャンバーにて培養した。

分離培養用の plate からは、独立したコロニー形態を実体顕微鏡にて観察した。石灰化評価セット (PG リサーチ株式会社, 東京, 日本) を用いて石灰化物 (リン酸カルシウム) を染色し, $\lambda = 415 \text{ nm}$ にて吸光度測定を行い。石灰化の評価を行った。また, 増殖培養用の plate からは, 増殖した細菌を全て回収し, 1.5 mL マイクロチューブ中に蒸留水にて懸濁後, 直ちに -80°C にて凍結し, 凍結乾燥器にてフリーズドライ化した。フリーズドライ化した菌体は, 今後, エックス線回析装置 (XRD) にて菌体内の結晶構造や分子構造の変化を測定した。また, 微小部フーリエ変換赤外分光光度計 (micro-FTIR) にて, *C.m* の菌体の組成変化を探索した。

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ーフティー委員会に届出済みである。

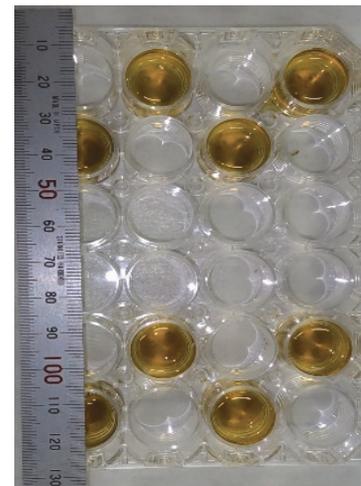


Fig.1 *C. matruchotti* inoculation into 24-well plates

3. 結果および考察

今回の研究では今までよりエネルギー密度を一桁高く, 照射することが可能となった。前回までの研究では, 今回の研究と同じ波長域でエネルギー密度が低い照射が行われた。その結果, 照射波長や照射時間によって菌コロニー形態や菌培地固着性に変化が表れていた。しかし, 今回の結果ではいずれの照射波長また照射時間においても, 対照群と比較し菌コロニー形態の変化に大きな差を見ることは出来なかった。また全ての実験群で菌培地固着性は対照群と比べ低下していた。この差は, エネルギー密度の大幅な増加による可能性が示唆される。これらの結果と従来の結果を踏まえて, FEL 照射前後の XRD と FTIR による解析を進め, 菌体に対する波長とエネルギー依存性をより明らかにしていきたい。

4. 参考文献

- 1). 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構: 自由電子レーザー装置 (08-01-03-15) https://atomica.jaea.go.jp/data/detail/dat_detail_08-01-03-15.html (Accessed 2021-06-01)
- 2). 高添一郎: 菌体内石灰化現象, 日本細菌学雑誌, 28: 489-497, 1973
- 3). Ooi SW, Smillie AC, Kardos TB, et al.: Intracellular mineralization of *Bacterionema matruchotii*. *Can. J. Microbiol*, 27: 267-270, 1981
- 4). Sammons R, Wang A, Thackray A, et al.: Bacterial Calcification: Friend or Foe?. *Nano Biomed*, 2: 71-80, 2010

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

- 1). 河野哲朗, 寒河江登志朗, 境武志, 全炳俊, 大垣英明, 早川恭史, 岡田裕之, 自由電子レーザーの歯科分野での利用—LEBRA-FEL・KU-FEL での研究から—: レーザ加工学会誌, 29 巻 3 号: 166-171, 2022. [口頭発表リスト]
- 1). T. Kono, T. Sakae, H. Okada, Y. Hayakawa, T. Sakai, H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki., Carbon dioxide gas fixation by laser irradiation response to calculus forming bacteria, 京都大学 第 12 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2022 年 9 月 5-7 日, オンライン開催
- 2). 高村 幸恵, 河野 哲朗, 境 武志, 早川 建, 全 炳俊, 齋藤 真規, 渡辺 新, 戸田 みゆき, 玉村 亮, 大垣 英明, 早川恭史, 寒河江 登志朗, 岡田 裕之., 自由電子レーザー照射による菌体の石灰化能の変化, 第 127 回日本解剖学会総会・全国学術集会 2022 年 3 月 27-29 日, 大阪府箕面市, オンライン開催

KU-FEL によるアメリカザリガニ複眼からの 網膜電図の解析—2：速い反応と遅い反応

宍倉文夫¹, 全 炳俊², 早川恭史¹, 境 武志¹, 住友洋介¹, 紀井俊輝², 大垣英明²

¹ 日本大学量子科学研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学エネルギー理工学研究所の赤外線自由電子レーザー (Infrared-Free Electron Laser: IR-FEL) は、中赤外線領域 (Mid-IR: 3~30 μm とする) の主要な波長領域 (3.4~28 μm) を発振できる高出力・単波長パルス並びに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^[1]。他方、日本大学量子科学研究所の FEL (LEBRA-FEL) は、高調波を活用することにより可視から中赤外線領域 (~6 μm) を発振する^[2]。2施設を共同利用することにより、可視から近・中赤外線領域を網羅する光照射実験が可能になる。両施設共に中赤外線波長 4~6 μm を発振可能なため異なる施設の FEL を使用しての追試実験と検証実験が可能となり、世界的にも優れた研究施設である^[3]。

私たちは「MIR-FEL が生物の生理的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 FEL 照射実験を実施している。その結果、アメリカザリガニの視覚器官・複眼は、紫外線領域から中赤外線領域の波長に応答することが明らかになった^[4]。近赤外線から中赤外線に反応する現象は新しい発見である。この反応の生物学的意義を探るために網膜電図 (Electroretinograms: ERGs) を解析したところ、ERGs は 2 相からなり、「速い反応と遅い反応」に区別できる。そのため、反応の生物学的意義を探る先行実験として、昨年度と今年度の 2 年に亘りそれぞれの反応の Spectral Sensitivity ($\lambda \text{ max}$) を同定する KU-FEL 照射実験を実施した：結果は 12~14 μm (速い反応)、10~12 μm (遅い反応) と確定した⁽¹⁻³⁾。同時に、ザリガニ複眼は中赤外線照射に反応する事実 (生物学的意義は未詳であるものの) を確認することができた。以下に遅い反応の Spectral Sensitivity ($\lambda \text{ max}$) を報告したい。なお、速い反応の Spectral Sensitivity ($\lambda \text{ max}$) の概要は昨年度成果報告 (2021C-11) している。

2. ザリガニ複眼への KU-FEL (IR-FEL) 照射実験：「遅い反応」の $\lambda \text{ max}$ の特定

図 1A と表 1A 及び図 1B と表 1B に遅い反応の Spectral Sensitivity の測定結果を示した：中赤外線を照射されたことのない個体 (ナイーブ個体) の複眼を照射パワー 0.25 mJ、1.5 Hz/10 秒間刺激すると波長に応じて発火数が異なる結果が得られる (最大発火数：15)。図 1A と表 1A はそれぞれの波長に

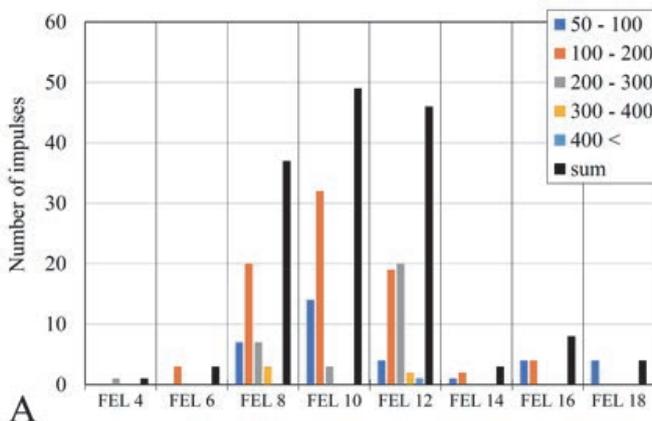


図 1A 中赤外線照射に未経験の個体複眼からの $\lambda \text{ max}$ 。10 (>12) μm が波長極大を示す。

表 1A 発火数のまとめ：中赤外線照射に未経験の個体の複眼を使用する

0.25 mJ	Range, μV					Sum 0.25 mJ
	50-100	100-200	200-300	300-400	>400	
FEL 4	0	0	1	0	0	1
FEL 6	0	3	0	0	0	3
FEL 8	7	20	7	3	0	37
FEL 10	14	32	3	0	0	49
FEL 12	4	19	20	2	1	46
FEL 14	1	2	0	0	0	3
FEL 16	4	4	0	0	0	8
FEL 18	4	0	0	0	0	4

総発火数 (Sum) を 5 グループに区別して示した。

対してサンプル数 (N=8) の実験結果である：ナイーブ個体の λ_{\max} は $10 \mu\text{m}$ ($>12 \mu\text{m}$) となった。

一方、中赤外線照射 (パワー：0.25 mJ) を経験済みの個体 (経験済み個体) の複眼に照射パワー (1.0 mJ) の他は同じ条件で刺激すると中赤外線領域の波長に応じて複眼の λ_{\max} は $12 \mu\text{m}$ ($>10 \mu\text{m}$) となった (図 1B と表 1B)。従って、 λ_{\max} は波長 $10-12 \mu\text{m}$ を境にして、ナイーブ個体は短波長側へ、経験済み個体は長波長側に λ_{\max} は若干移動することが示唆された。このことから中赤外線照射 (実験波長領域：4–18 μm) に対してザリガニの複眼は $10-12 \mu\text{m}$ に強く反応することが示唆されている。なお、当該実験を実施中にザリガニ複眼が中赤外線照射に対する“慣れ”(adaptation) を認めた。そのため遅い反応の Spectral Sensitivity を測定する方法は速い反応のそれとは異なり (速い反応の λ_{\max} 測定法は 2021C-11 の成果報告参照) “慣れ”の影響を排除している。また、複眼サンプル数を増やして実験結果の信憑性を高めている。

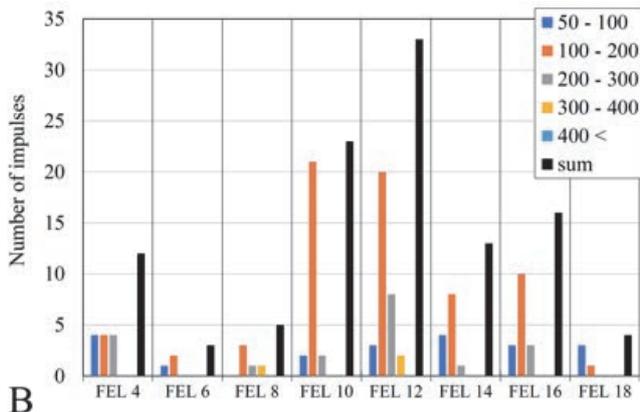


図 1B 中赤外線照射に経験済みの個体複眼からの λ_{\max} 。12 (>10) μm が波長極大を示す。

表 1B 発火数のまとめ：中赤外線照射を経験済みの個体の複眼を使用する

1.0 mJ	Range, μV					Sum 1.0 mJ
	50-100	100-200	200-300	300-400	>400	
FEL 4	4	4	4	0	0	12
FEL 6	1	2	0	0	0	3
FEL 8	0	3	1	1	0	5
FEL 10	2	21	2	0	0	23
FEL 12	3	20	8	2	0	33
FEL 14	4	8	1	0	0	13
FEL 16	3	10	3	0	0	16
FEL 18	3	1	0	0	0	4

総発火数 (Sum) を 5 グループに区分けして示した。

3. 参考文献

- [1] H. Zen, S. Suphakul, T. Kii, et al. Present status and perspectives of long wavelength free electron lasers at Kyoto University. Phys Procedia 2016; 84:47-53.
- [2] K. Hayakawa, T. Tanaka, Y. Hayakawa, et al. The LEBRA 125 MeV electron linac for FEL and PXR generation. Proc LINAC 2004; 90-92.
- [3] P.J. Neyman, W.B. Colson, S.C. Gottshalk, et al. Free electron lasers in 2017. Proc FEL 2017: 204-209.
- [4] F. Shishikura, H. Zen, K. Hayakawa, et al. Mid-infrared free-electron laser-evoked discharge of crayfish compound eyes. J. Nihon Univ Med Ass 2018; 77: 159-164.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

- 1) F. Shishikura, H. Zen, K. Hayakawa, Y. Komatsuzaki, Y. Hayakawa, T. Sakai, K. Nogami, Y. Takahashi, T. Tanaka, T. Kii, H. Ohgaki, “Electroretinograms from Crayfish Compound Eyes Evoked by Mid-Infrared Irradiation: Spectral Sensitivity Measurements of the Fast and Late Reactions”, Journal of Nihon University Medical Association. 81 (1), 2023, in print.

[口頭発表リスト]

- 2) F. Shishikura, H. Zen, Y. Hayakawa, T. Sakai, Y. Sumitomo, T. Kii, H. Ohgaki, “Analyses of electroretinograms from crayfish’s compound eyes evoked by KU-FEL irradiation-2: Fast and Late Reaction”, 京都大学エネルギー理工学研究所第13回国際シンポジウム, 2022年9月6日, 京都大学 (ポスター発表) .
- 3) 宍倉文夫, 全炳俊, 早川建, 小松崎良将, 早川恭史, 境武志, 野上杏子, 田中俊成, 紀井俊輝, 大垣英明, “アメリカザリガニ複眼への中赤外線照射実験：分光感度測定”, 日本動物学会第93回大会, 2022年9月8日, 早稲田大学.

「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」に関する分散型研究集会の開催

岸本泰明^{1,2}, 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: 本提案は、非線形・非平衡をキーワードとして幅広いプラズマ研究を追求する「非線形・非平衡プラズマ科学研究ユニット」が、ゼロエミッションエネルギー概念を中心に据えた「広帯域エネルギー融合科学」を推進する当該拠点の豊富で多様な知見を取り入れて、次世代のプラズマ研究を展開することを目的に、関連分野の国内外の専門家が集い、最新の研究成果や情報を報告・議論する場を設けることを趣旨とする。本年度は、核融合プラズマ領域および光量子・基礎プラズマ領域研究において研究集会を開催、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。令和2年度(第1-7回)・令和3年度(第8-22回)に続いて、本年度は23-27回のセミナーと、国際研究集会1回の計6回の会合(核融合:3回55名, 光量子・基礎:3回/39名)を実施、全94名が議論に参加した。

1) **核融合プラズマ領域:** 本領域では、高温核融合プラズマにおけるECE(電子サイクロトロン放射)計測の世界的権威である Hyeon Park 教授(米国 PPPL 後、韓国 UNIST 教授、韓国 KFE(Korea Institute of Fusion Energy)におけるトカマク実験長を歴任)を令和4年4月に招聘、同教授を囲んで小規模の研究集会(Joint International Open Discussion Seminar)を現地・ONLINE 併用で開催した。7月と10月に合計3回のセミナーを実施した(zoom によるオンライン開催)。量子科学技術研究開発機構(QST)・相羽信行上席研究員より「核融合炉実現に向けたトカマク周辺プラズマ物理研究の現状と課題」(7月)、QST 核融合炉システム研究グループの坂本宜照 GL より「核融合原型炉の概念設計の現状と設計パラメータについて」(10月)のタイトルでご講演いただいた。同じく10月に、前QSTエネルギー部門長の栗原研一文部科学省技術参与(核融合研究開発担当)を招き、「核融合発電を目指した研究開発戦略の一つの私的レビュー」のタイトルで、核融合開発の歴史が紹介されるとともに、核融合発電に最短距離にある磁場閉じ込め方式「トカマク装置」における現状についてレビューいただいた。

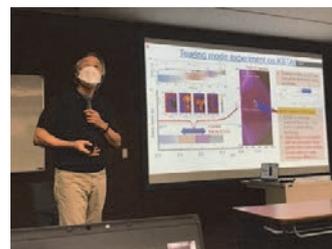


図1: H. Park 教授による講演の様子 (ONLINE 併用)

2) **光量子・基礎プラズマ領域:** QST 関西光科学研究所の佐々木明専門業務員より「次世代半導体リソグラフィの実用化に至る EUV 光源のプラズマ分光、原子過程研究の歩み」(6月)、核融合科学研究所の伊藤篤史准教授より「プラズマ物質相互作用のミクロな視点のシミュレーション」(7月)に関するご講演いただいた。また、7-9月(3ヶ月)、ニコラウス・コペルニクス大学(ポーランド)より Lukasz Syrocki 博士研究員が来日・滞在された(受け入れ研究者:松井隆太郎助教)。Lukasz 氏は原子分光、特に核融合プラズマの周辺領域の原子過程の専門家(理論・シミュレーション)であることから、この機会を用いて9月に「プラズマ原子過程のモデル化に関する研究会」を現地開催した(本学宇治キャンパス)。研究会では、QST 量子生命・医学部門量子生命科学研究所の森林健悟先生、元本学化学研究所の伊藤嘉昭先生、本学化学研究所名誉教授で当ユニット特任教授の阪部周二先生を招いて、プラズマの X 線計測から最新の粒子線がん治療など、幅広い話題で活発な議論がなされた。



図: Lukasz Syrocki 博士研究員の講演の様子。

備考: 分散型多数開催の本研究集会は小まめな情報交換を必要とする部局横断活動を推進する原動力になるとともに、ONLINE 開催とも折り合いが良いことから、今後の分野間連携のモデルケースとなり得る。

文献: <http://plasma-fusion.energy.kyoto-u.ac.jp/UNIT/index.html> 2020・2021年プラズマユニット報告書

閉じ込め磁場配位を利用した宇宙プラズマ模擬実験の検討

永岡賢一¹, 小林進二²

¹核融合科学研究所

¹京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究集会の目的

近年、エネルギー理工学研究所の高温プラズマ実験装置で、閉じ込め磁場中に非共鳴のマイクロ波を入射すると MeV を超える高速電子が生成されることがわかった[1, 2]。この現象の解釈としてマイクロ波の電界と電子との相互作用による統計加速が想定される。統計加速は宇宙・天体プラズマにおける衝撃波加速のモデルとして考えられているが、実験室プラズマでの模擬実験としては高強度レーザー照射による高速荷電粒子加速（レーザー加速）の研究が進められている。

本研究では、「実験室プラズマを利用した宇宙プラズマ模擬」を主題としたワークショップ・研究集会を開催し、磁場閉じ込め核融合プラズマを利用した宇宙プラズマ現象の実験室模擬に関して議論し、新しい研究展開を開拓することを目指す。本年度は、異分野連携を目指して、レーザー加速分野とのワークショップ（令和4年5月）、学会におけるオーガナイズドセッション（令和4年11月）、宇宙・磁気圏分野との情報交換会（令和4年12月）、および研究集会の開催（令和5年3月）を行う。

2. ワークショップの開催

実験室統計加速ミニワークショップを令和4年5月25日にオンラインで開催した（拠点：エネ研）、講演者は小林進二（エネ研）および岩田夏弥（大阪大学・レーザー科学研究所）が行った。参加者は10名であった。小林からは磁場閉じ込め核融合における統計加速現象、岩田からはレーザープラズマにおける統計加速現象が紹介され、議論を行った。トピックとなっている統計加速の特徴である、べき級数型のスペクトル形成に重要となる素過程がどの点にあるのかが議論され、シミュレーション・実験でどのように明らかにするべきかが話し合われた。

3. 学会におけるオーガナイズドセッションの開催

第38回プラズマ・核融合学会（令和4年11月22～25日）においてオーガナイズドセッション「実験室プラズマ・宇宙プラズマ連携セッション」を開催し、招待講演2件、口頭発表12件を編成した。

4. 宇宙・磁気圏分野との情報交換会の開催

磁気圏で観測される超低周波(ULF)波動は、磁気圏放射帯の荷電粒子輸送に重要に関連しており、核融合プラズマにおいても波動粒子相互作用として共通点が多い。磁気圏 ULF 波動と実験室プラズマ研究の情報交換を令和4年12月28日にハイブリッドで開催した（拠点：核融合科学研究所）。

5. ゼロエミッション研究集会の開催

天文・宇宙分野との連携を目指して、ゼロエミッション研究集会を令和4年3月16日に行う。タイトルは「閉じ込め磁場配位を利用した宇宙プラズマ模擬実験の検討」とし、ハイブリッド（拠点：核融合科学研究所）にて行う。

6. 参考文献・成果報告

[1] 永岡, 他, 第152回地球電磁気・地球惑星圏学会総会, 2022/11/3-7, 相模原市, S001-27

[2] 小林, 他, 第152回地球電磁気・地球惑星圏学会総会, 2022/11/3-7, 相模原市, S001-01（招待講演）

カーボンニュートラルに向けての先端エネルギー科学の パブリックアウトリーチ活動

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

先端エネルギー科学研究は、京大エネルギー理工学研究所ゼロエミッション研究拠点において取り組まれている各種の再生可能エネルギーと核融合ばかりでなく、原子力発電と核燃料サイクル技術、水素エネルギー、宇宙発電等ゼロエミッションに貢献するエネルギー、さらには現在の化石燃料の排ガス処理法の改善をも広く含む。地球温暖化を防止するには 2050 年には世界各国全体がカーボンニュートラル (CN) を達成しなければならないとされ、ゼロエミッションの実現は人類存続のために急務になってきた。ゼロエミッションエネルギーの創成を目指す先端エネルギー科学に携わる研究者には、自らの研究の発展、成果の社会への反映および次代の育成の上で一般社会への正しい知識の啓蒙活動、すなわちパブリックアウトリーチ活動が求められる。京大宇治キャンパスにはエネルギー理工学研究所、防災研究所、生存圏研究所、大学院工学研究科、エネルギー科学研究科、農学研究科等の先端エネルギー科学研究に関わる研究者が多く、関連する実験研究設備および大小様々な規模の進んだ遠隔会議施設を有しているので、その専門研究者が進んだ遠隔会議施設を活用して、一般社会へ CN に向けての正しい社会啓蒙のための先端エネルギー科学のパブリックアウトリーチ活動を組織化することは研究者の社会貢献の上からも期待される。

研究代表者と世話人は、コロナ感染蔓延の持続に対処するため京大宇治キャンパスの遠隔会議施設を用いて会場参加者を制限し、オンライン参加を増やしたハイブリッド形式の ZOOM 講演会を、前期と後期にそれぞれ 1 回ずつ開催した。

アウトリーチ活動の対象として特に CN 実現に資する大学発の先端的テーマを取り上げた。

2. 研究集会 2 回の実施結果の概要

(1) 令和 4 年 5 月 11 日 (水) には第 1 回シンビオ講演会を京都大学宇治キャンパス遠隔会議室(宇治キャンパス総合研究実験棟 HW401 及びオンライン会議)で実施した。この講演会ではバイオマス、水素、太陽光等のゼロエミッション・ネガティブエミッション技術に関するイノベーションの創出をテーマに次の 3 つの講演を行った。①バイオマス生産と核融合エネルギーによる CO₂ 固定システムの開発(小西哲之京大名誉教授)、②水素エネルギー技術を利用したカーボンリサイクルシステムの開発(塩路昌弘京大名誉教授)、③宇宙太陽光発電の実証実験(篠原真毅京大生存圏研究所教授)。講演会には会場参加 18 名、WEB 参加 45 名で合計 63 名の参加があった。

(2) 令和 4 年 9 月 30 日(金)には第 2 回シンビオ講演会を第 1 回と同会場で実施した。最近の異常気象災害頻発のみならず、長期化するコロナ感染やロシアのウクライナ侵略に伴う世界的なエネルギー資源問題や経済状況の流動化で、わが国では今冬の電力需給の逼迫事態に始まり、第 6 次エネルギー基本計画の実効性が問題視されている。講演会では、まず石原慶一教授(京大エネルギー科学研究科)による世界的な視点で CN 実現の課題を展望する基調講演に引き続き、森下和功京都大学准教授の司会による総合討論で、わが国のエネルギー政策の現実的な実現性を掘り下げ、理解を深めるため、2 名の講師による話題提供(①再エネの主力電源化に貢献する原子力の持続的活用(堀池寛阪大名誉教授)および②「再生可能エネルギーの課題」(山下紀明環境エネルギー政策研究所主任研究員)の)のち、CN50 達成の実現性、原発の負荷変動運転の意義、原発と再エネの社会的受容性の異同について活発な討論があった。会場参加 19 名、WEB 参加 31 名で合計 50 名の参加があった。

以上の詳細はシンビオ社会研究会ホームページに公開した (<http://sym-bio.jpn.org/homepage.php>)

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
2022年度 共同利用・共同研究
【活動実績】

2022年5月

5月11日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会・第1回シンビオ社会研究会
講演会「カーボンニュートラルに向けての先端エネルギー科学のパブリック
アウトリーチ活動」(研究集会 ZE2022D-3) (参加者数：41名)

2022年6月

6月13日 第23回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2022D-1)
「次世代半導体リソグラフィの実用化に至る EUV 光源の プラズマ分光、
原子過程研究の歩み」(オンライン開催 参加者数：17名)

2022年7月

7月5日 第24回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2022D-1)
「核融合炉実現に向けたトカマク周辺プラズマ物理研究の現状と課題」
(オンライン開催 参加者数：18名)

7月27日 第25回プラズマ科学セミナー (研究集会 ZE2022D-1)
「プラズマ-物質相互作用のミクロな視点のシミュレーション」
(参加者数：16名)

2022年8月

8月4日 生物機能化学セミナー「可視光レドックス触媒反応-光と電子を試薬とする
触媒反応-」(参加者数：13名)

8月8日 講演会「企業における有機合成研究」(参加者数：23名)

2022年9月

9月5日-7日 京都大学125周年記念
第13回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム
Kyoto University 125th Anniversary Commemorative Event,
the 13th International Symposium of Advanced Energy Science
- Research Activities on Zero Emission Energy Network -

方法： ハイブリッド開催 (対面および Zoom、Gather Town)

- ・ オールラウンドセッション：対面 (京都大学宇治キャンパス 北4号棟大会議室)、
および Zoom (参加者数：139名)
- ・ ポスターセッション：.Gather Town (参加者数：約150名)
- ・ サテライトミーティング：対面および Zoom (参加者数：35名)

内容： 9月5日：全体会議 基調講演者1名、招待講演者10名

【基調講演】

- 石原慶一 (京都大学大学院エネルギー科学研究科)

【招待講演】(順不同)

- IL JEON (SKKU Advanced Institute of Nanotechnology(SAINT), Department of Nano Engineering, Sungkyunkwan University(SKKU), Republic of Korea)
- Marco CALVI (Paul Scherrer Institute, Switzerland)
- Reiko ODA (CNRS, University of Bordeaux, France)
- Josefine PROLL (Eindhoven University of Technology, Nederland)
- Ed PICKERING (University of Manchester, UK)
- 清水信 (東北大学大学院工学研究科)
- 富田優 (鉄道総合技術研究所)
- 莊司長三 (名古屋大学大学院理学研究科)
- 千徳靖彦 (大阪大学理学研究科)
- 橋本直幸 (北海道大学工学研究院)



9月6日：ポスターセッション

- 研究課題発表：107件
 - 学生発表：32件
- 審査のうえ、優秀な学生発表に「Best Student Poster Award、Student Poster Award」を授与した。

9月7日：サテライトミーティング 講演者12名

Symposium on Exploring Carbon Negative Energy Science 2022

延べ参加者数：約330名

- 9月21日 プラズマ原子過程のモデル化に関するワークショップ「Workshop for modeling of plasma atomic process」
(研究集会 ZE2022D-1) (参加者数：6名)
- 9月30日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点研究会・第2回シンビオ社会研究会
講演会「我が国の今後のエネルギー基本計画の在り方を考える」
(研究集会 ZE2022D-3) (参加者数：50名)

2022年10月

10月6日 第1回共同利用運営委員会（オンライン会議）

- 議題：
1. 委員の退任について
 2. 2021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. 2022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. 2022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. 2023年度共同利用・共同研究公募について
 6. 2024年度共同利用・共同研究公募について
 7. その他

10月23日 京都大学創立125周年記念 京都大学エネルギー理工学研究所
第27回公開講演会（参加者数：115名）

10月25日 第27回プラズマ科学セミナー「核融合発電を目指した研究開発戦略の
一つの私的レビューA Personal Review of Strategic Planning of Research &
Development toward Fusion Power」
（研究集会 ZE2022D-1）（オンライン開催 参加者数：19名）

10月28日 第1回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「2023年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
（10月31日に確定し、運営委員会に諮る）

10月31日 第2回共同利用運営委員会（メール会議）
「2023年度共同利用・共同研究公募要項書類案確認依頼」
（11月10日に確定し、教授会、協議員会に諮る）

2022年11月

11月15日 経費執行依頼、成果報告会開催のお知らせ

11月28日 成果報告書と研究概要提出依頼

2022年12月

12月2日 2023年度共同利用・共同研究公募開始

12月19日 令和4年度シンビオ社会研究会第1回シンビオ研究談話会
（研究集会 ZE2022D-3）（参加者数：35名）

2023年1月

1月10日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査依頼

1月20日 2023年度共同利用・共同研究公募締切日

1月26日 第2回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「2023年度共同利用・共同研究公募申請書 審査依頼」

2023年2月

2月28日 第3回共同利用・共同研究計画委員会（オンライン会議）
「2023年度共同利用・共同研究課題採否と配分額の前案作成」

2023年3月

- 3月1日 2022年度口頭論文発表リスト・論文発表リストの提出依頼
- 3月1日 2022年度共同利用・共同研究成果報告書発送
同報告書のゼロエミッションエネルギー研究拠点ホームページへの掲載
- 3月8日 令和4年度シンビオ社会研究会第2回シンビオ研究談話会
(研究集会 ZE2022D-3)
- 3月10日 2022年度共同利用・共同研究成果報告会
(オンライン開催)
方法： オンライン開催 (Zoom)
内容： 共同利用・共同研究 研究代表者8名発表 (順不同)
 - 北田 敦 (東京大学大学院工学系研究科)
 - 深見一弘 (京都大学大学院工学研究科)
 - 楠 英樹 (国立感染症研究所)
 - 佐藤慎一 (京都大学化学研究所)
 - 野上修平 (東北大学大学院工学研究科)
 - 坂本雅典 (京都大学化学研究所)
 - 松井隆太郎 (京都大学大学院エネルギー科学研究科)
 - 金 宰煥 (量子科学技術研究開発機構)
- 3月10日 2022年度附属カーボンネガティブ・エネルギー研究センター
成果報告会 (オンライン開催)
- 3月20日 第3回共同利用運営委員会 予定
議題： 1. 2023年度公募型共同利用・共同研究課題採否と配分額の決定
(確定後、教授会、協議員会に諮る)
2. 2022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. 2023年度活動計画
4. 今後の拠点活動に関する意見交換
5. 2023～2024年度運営委員・計画委員について
6. その他
- 3月下旬 2023年度共同利用・共同研究公募課題の採択結果 (内定) の通知

第三部 その他

2023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」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、2023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) 研究集会上に申請できるのは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に関する研究集会の開催

2. 応募資格：

大学および国・公立研究所等の研究機関の研究者、または、これと同等の研究能力を有すると本研究所所長が認める者。原則として、所属機関もしくは公的機関による研究倫理教育を受講していること(※必要に応じて受講証明書を提出していただく場合があります)。

3. 応募方法：

応募期間内に、該当する申請書(世話人確認済)をGoogleフォームより提出してください。

GoogleフォームURL：<https://forms.gle/5PBBhRX2xdmzGreF9>

問合せ先：

メール：ze_shinsei2023@iae.kyoto-u.ac.jp 電話：(0774)38-3413 (ダイヤルイン)

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

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

2023年1月20日(金) 正午 必着

5. 採否：
採否は、運営委員会の議を経て決定されます。なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続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：2023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. 知的財産権の取扱いについて：
京都大学発明規程に定めるところによります。
14. 宿泊施設：
研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。
15. 共同利用機器：
共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。
また、Web上(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/summary/application.html) に随時更新データを掲載します。
16. 応募期限以降の応募：
応募期限以降も応募を受け付ける場合があります。(企画型共同研究を除く)共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。ただしこの場合、審査は年2回(7月初旬および10月初旬を予定)まとめて行いますので、審査に時間を要する場合や研究費・旅費を配分できない場合もあります。可能な限り期間内にご応募ください。また、申請書の「期間外の応募となった理由」の欄に、期間外の応募となった理由を記してください。

17. そ の 他：

共同研究費で購入される物品のうち、消耗品以外の備品や少額資産は京都大学エネルギー理工学研究所で保管することが原則となり、管理は所内世話人が責任を持って行います。また、備品や少額資産は京都大学にて資産登録され、共同研究終了後は京都大学にご返却いただきます。

共同利用機器の複合ビーム・材料実験装置 (DuET) は、2023年度末で運用停止となります。DuETの利用に関する2023年度の拠点共同研究については、世話人が必要かつ実施可能と認めた課題のみ申請を受け付けます。その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

(A) 企画型共同研究公募要項

1. 企画型共同研究：

運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。本年度設定されたテーマは以下の二つです。申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。

テーマ1 「太陽光・レーザー・バイオ等を利用したエネルギーシステムに関する研究」

- A) ゼロエミッションエネルギーシステムの一つである太陽エネルギー変換システムに関して、発電、蓄電、省エネルギーに関わる高機能有機/無機/生体材料の開発や、精密分析に関する革新的技術の創成を目指す研究課題
- B) 超短パルスレーザーや中赤外レーザー、バイオ技術等を利用した環境・エネルギーに関連する精密分析技術の開発や材料創製、エネルギー生成等を目指す研究課題

テーマ2 「先進原子力システムおよびプラズマ利用に関する研究」

- A) 社会基盤となるエネルギー源の開発を目的とした、先進エネルギー材料とプラズマとの相互作用の理解、および、核融合を含めた受動安全性の高い新たな原子力材料の可能性を持つ金属/セラミック材料の創製を目指す研究課題
- B) 核エネルギーの広範囲にわたる応用を目的とした、プラズマ/マイクロ波技術の応用や熱/粒子エネルギーの利用に関する革新的技術の創成を目指す研究課題

2. 研究期間： 1年以内

3. 研究代表者： 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

4. 内容等の説明： 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、60万円を上限とします。

5. 研究報告書： 研究代表者は、2024年1月26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、2024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2024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、2023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、2024年1月26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、2024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2024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、2023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、**2024年1月26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、2024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2024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、2023年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(D) 研究集会公募要項

1. 研究集会：ゼロエミッションエネルギーを指向する研究者間の情報交換と交流を促進し、ゼロエミッションエネルギー研究のためのネットワークの構築に資する研究集会。申請に際しては、所内の教職員と十分協議してください。
2. 開催時期：2023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、**2024年1月26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、2024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2024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、2023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。

FY2023 Institute of Advanced Energy, Kyoto University
“Zero-Emission Energy Research Base”
About the Public Offerings of Joint Usage/Joint Research

Purpose

Our research base provides relevant researchers nationwide with advanced and interdisciplinary knowledge/information and access to research facilities/installations possessed by the Kyoto University Institute of Advanced Energy in an effort to promote energy research on Zero-Emission Energy¹ with the goal of solving global environmental problems. In this spirit, we have the following public offerings for joint usage/joint research in FY 2023. With regard to nuclear fusion research through joint usage/joint research at our research base, we are looking for research themes that are not included in the interactive collaborative research carried out by the National Institute for Fusion Science within the National Institute of Natural Science.

Body

1. Description of Public Offerings:

We publicly invite applications for the following four research areas directed towards Zero-Emission Energy: **(A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, (C) Joint usage of facilities, and (D) Research meetings. For (A) – (C), applicants may apply for one category as either a research representative or a user representative. Additionally, applicants may also apply as a meeting representative for (D).**

NOTE: Applicants may apply to (D) in addition to one of (A) – (C).

(A) Planned Joint Research

The applicant proposes research based on the themes set by the Joint Usage Steering Committee of the Institute (hereinafter abbreviated as "Steering Committee") to promote integrated research among existing fields. Research in this category is conducted in collaboration with researchers of the Institute.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research

The applicant proposes a unique research theme, which is conducted jointly with researchers of the Institute.

(C) Joint Usage of Facilities

The applicant proposes a research plan that utilizes the facilities of the Institute.

(D) Research Meetings

The applicant proposes a research meeting on Zero-Emission Energy research hosted jointly with the Institute.

2. Application Qualifications:

Applicants must be researchers of a research institution (e.g., university or a national/public research institute) or persons approved by the Director of the Institute to possess an equivalent research capability. As a general rule, the applicants are required to have already taken the course of research ethics education offered by either his/her affiliated institution or public agencies. (Depending on the situation, he/she may be required to submit the certificate of course completion.)

¹ Energy system that reduces or eliminates carbon dioxide emissions and harmful substances.

3. Application Submissions:

Applications must be submitted through Google Forms during the application period. (After your Key Person has checked the application)

Google Form URL: <https://forms.gle/5PBBhRX2xdmzGreF9>

Contact Information:

E-mail: ze_shinsei2023@iae.kyoto-u.ac.jp Tel: +81-774-38-3413

4. Application Period:

For (A) – (D), applications are accepted until noon on Friday, January 20, 2023 (JST)

5. Application Results:

The Steering Committee determines and accepts the applications. For themes that span multiple fiscal years, a new application must be submitted each year in accordance to the public offering procedure.

6. Notification of Results:

Successful applicants are notified in late March 2023.

7. Research Expenses:

The Institute provides support within its budget.

8. Travel Expenses:

The Institute provides support within its budget and in accordance to Kyoto University's Travel Expense Regulations.

9. Insurance:

Graduate and undergraduate students, post-doctoral fellows, and industry researchers at the Institute for joint usage/joint research must apply for the Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research (including Incidental Liability Insurance) of the Japan Educational Exchanges and Services or its equivalent. Students (including research students), professors emeritus not belonging to a specific entity, and researchers from abroad whose applied research theme has been adopted, must apply for the "Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research" or its equivalent.

10. Facility Usage:

When using the Institute's facilities, all rules of the Institute and the instructions of the personnel in charge must be followed.

11. Radioactive Isotopes and Radiation Generators:

A person, whose research requires the use of radioactive isotopes or radiation generators, must acquire the qualifications of the Persons Handling Radioactive Isotopes and the Persons Handling X-ray Equipment from his or her home entity prior to coming to the Institute. Additionally, he or she must register compliance with the Institute. Please direct all questions to our faculty or staff.

12. Health and Safety:

All University rules for health and safety must be followed. For details, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

13. Handling of Intellectual Property Rights:

Intellectual property rights are managed as per Kyoto University's Invention Regulations.

14. Accommodations:

Accommodations for researchers are not available. Please use neighboring hotels or the like.

15. Joint use Equipment:

For joint usage facilities and equipment, see Attachments. Additionally, updated information is available on our website.

(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission_e/document/)

16. Applications Submitted after the Application Deadline:

The Institute reserves the right to accept applications after the application deadline. Please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office (except for Planned joint research). Such applications are reviewed twice a year in July and October. It is possible that research and/or travel expenses will not be allocated. To secure funding, please apply during the normal application period. If applying outside the normal period, a justification of why the application cannot be submitted during the normal application period must be written in the "Reason for application outside the normal period " column.

17. Miscellaneous:

Of the items purchased with the joint research funds, equipment other than consumables and small assets are stored at the Institute and the key person in the facility is responsible for management. In addition, equipment and small assets will be registered as assets at Kyoto University and will be returned to Kyoto University after the joint research is complete. The operation of the Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology (DuET) will be discontinued at the end of FY2023. In FY2023, only proposals that are deemed necessary and feasible by the Key Person in advance may be submitted. 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 26, 2024**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2024.

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 2023 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2024. 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 26, 2024**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2024.

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 2023 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2024. 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 26, 2024**.

Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2024.

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 2023 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2024. 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 FY2023.

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:

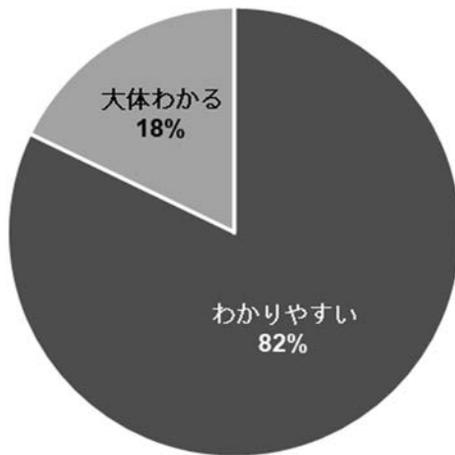
Users must submit a Joint Usage Implementation Result Report (meeting outlines; A4: 1 sheet) to the Director of the Institute by **Friday, January 26, 2024**. Additionally, users may be required to report the implementation result outlines at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2024.

6. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2023 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2024. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

2022年度 京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果

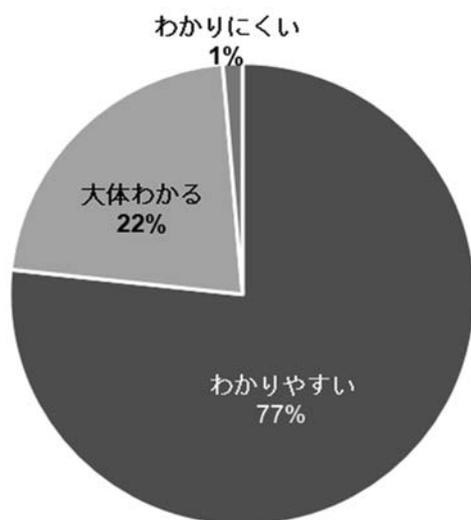
Q1. 共同研究申請書類はわかりやすかったですか？



申請書類に対するご意見・ご要望

- ◆ 申請書の誤植を指摘いただきありがとうございます。
- ◆ 世話人の先生からのコメントが大変ありがたかった。
- ◆ 申請書類が、ExcelではなくWordだと見やすいので嬉しいです。
- ◆ 単年度申請だけでなく、複数年度申請ができると負担が減ります。
- ◆ 時折、Excelだと改行等で困惑する入力方式がある。
- ◆ 満足している。
- ◆ 世話人のチェックをファイルにて行ってもらうのではなく、オンラインで行うようにしてほしい。
- ◆ ファイル形式がエクセルであるのが使いづらいです。
- ◆ 書式はエクセルよりも、文書ファイルのほうがよいかもしれません。
- ◆ 入力字数の制限が書いてあるとよい。
- ◆ エクセルだと少し書きづらいと感ずることがある。同様のフォーマットならWordの方が使いやすい。
- ◆ 申請書がエクセルファイルなのは使いにくいです。

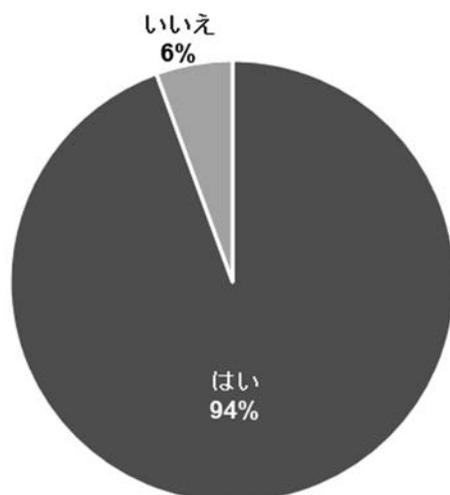
Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですか？



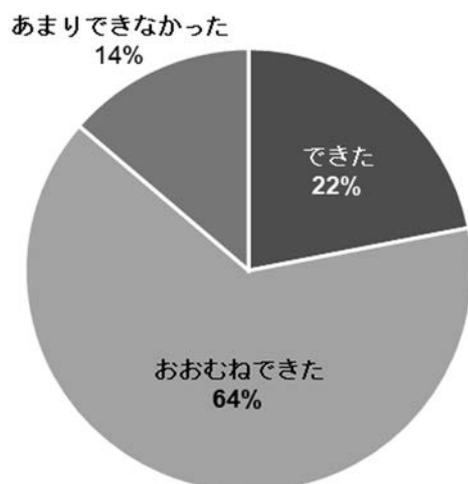
事務手続きに対するご意見・ご要望

- ◆ 引き続き現状の体制を維持していただけますようお願いいたします。
- ◆ 丁寧なご対応で非常にスムーズな手続きであった。
- ◆ (E-mail 等の) レスポンスが素早いため、修正が必要な場合、速やかに対処可能である。
- ◆ なぜ Google 形式を採用しているのですか？
- ◆ 丁寧に対応いただきありがとうございます。

Q3. ゼロエミッションエネルギー研究拠点のホームページに各種書類の様式が掲載されているのはご存知ですか？



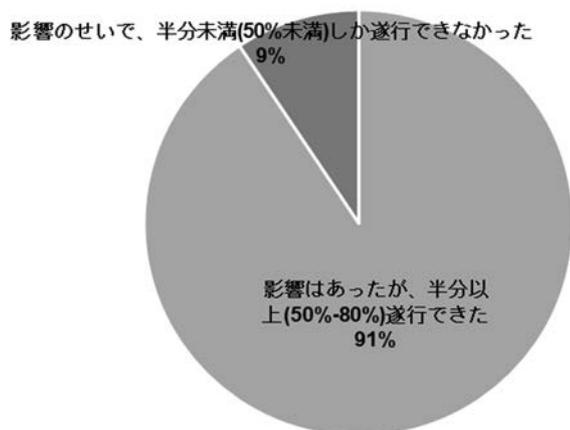
Q4. 今年度の実際の配分額で共同研究を計画通りに行うことができましたか？



Q5. 新型コロナウイルスの影響による研究活動への遅延や影響等

- ◆ 自身や学生がコロナに感染したり、移動での制限も多いなどで研究自体制限されることが多々ありました。
- ◆ 出張を自粛した時期があり、現地での調整実験が十分に行えなかった。
- ◆ 対面での研究打ち合わせがコロナ新規感染者数が少ない時期に制限されてしまった。
- ◆ 新型コロナウイルスに感染しましたので、自宅療養期間中、研究ができなくなりました。
- ◆ 大きな遅延はなかった。
- ◆ 対面で会って議論する機会が減り、少し議論が足りなかったと思います。
- ◆ 活動（出張）時期がコロナ禍の状況によって左右されること。
- ◆ 3年に亘るコロナウイルスのため、それなりに対応可能になった。影響はほとんどない。他の研究者の施設利用とかち合わないよう、世話人から利用研究者の予定表が作られ、事前に配布されていた。
- ◆ 貴研究所で世話人と一緒に X 線回折実験を試みたかったのだが、コロナへの感染を警戒して航空機での移動を躊躇してしまった。
- ◆ いわゆるコロナ禍の閉鎖などはありませんでしたが、所属機関の装置の修理が、部品の供給が悪くてかなり時間がかかりました。やっところらの準備ができたところ、エネ研の装置が故障して修理になり、部品の供給に時間がかかっていること等、海外製品の維持管理に影響が大きかったと感じています。
- ◆ The duration time for import the chemicals is longer than usual during COVID19.
- ◆ 対面のミーティングができなかった。
- ◆ 会合が制約された。
- ◆ 実験研究を分担する学生の体調不良による遅延が生じた。
- ◆ 対面での打ち合わせをなるべく避けるようにしなくてはならなかった

(Q5で「影響があった」と回答された方にお尋ねします) 新型コロナウイルス禍は、共同研究の遂行にどの程度影響しましたか？

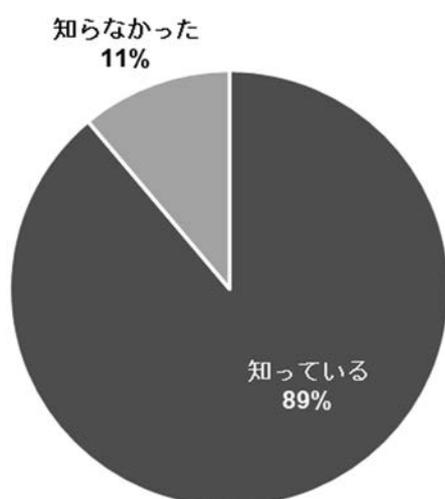


役立ったエネ研（世話人）からのフォロー等をご記入ください。

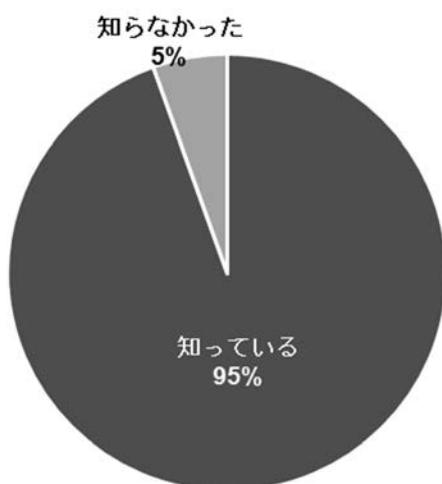
- ◆ 実験を丁寧に支援していただき計画通り遂行できました。
- ◆ 学生にも装置の操作など丁寧に指導していただいた。
- ◆ 対外発表にともなう要旨やスライドなどの添削・助言。
- ◆ いつも通り丁寧にご対応いただきました。
- ◆ 実験時のフォロー、研究内容に関するディスカッションなど全般にわたりご支援いただいた。
- ◆ 紀井先生には長時間の実験立ち合い、ディスカッション等大変お世話になりました。
- ◆ 研究を進める上での助言や、実験の進め方。
- ◆ 対面で議論できないところを ZOOM などのオンラインで丁寧に対応していただいた。
- ◆ マシンの確保、DuET への試料セット、DuET の運転。
- ◆ 実験の準備等、ご対応いただき、ありがとうございました。
- ◆ NMR 測定をしていただき、重要なデータが得られました。
- ◆ 装置運転（データ取得を含む）。
- ◆ 解析用分光器を用意していただいたので予定通り実験することができました。
- ◆ 申請書作成、分析手法のサポートなど。
- ◆ 光学系構築等に対する援助。
- ◆ 大垣英明先生が世話人でしたが、同研究室の全柄俊先生により適切かつ十分なフォローが行われていた。
- ◆ 投稿した論文に対する審査員の辛辣な意見に対する心の持ちよう
- ◆ 貴研究所にて X 線回折実験ができることや、*Pichia* 酵母の実験法について有用な情報をいただいた。
- ◆ 藪内先生がこちらの実験が遅れていることについて辛抱強く待っていただき、その後 DuET の復旧見込について連絡してくれる等、親身に相談にのってくれた。
- ◆ 装置の予約をしていただいた。
- ◆ 研究計画の立案、研究成果のディスカッション、今後の連携などに関するフォロー。

- ◆ 研究計画への有益なアドバイスをいただきました。
- ◆ 予算処理会計処理や会合のための部屋の予約など全部頼っています。
- ◆ 申請書の書き方などのフォローが助かりました。
- ◆ 綿密な打ち合わせ、事前準備のフォロー、次回実験へのアドバイス。
- ◆ 申請書、報告書等の作製、提出で適切なアドバイスを頂きました。
- ◆ 研究所内の分析機器による分析実施を担当いただいた。
- ◆ 森井孝教授から有益なアドバイスを多数頂いた
- ◆ 共同研究で利用させていただいている機器の状態を教えていただくことができるので、計画を考えるのに役立ちます。
- ◆ 実際に訪問してディスカッションしなくても、メールのやりとりでアドバイスを得られた。

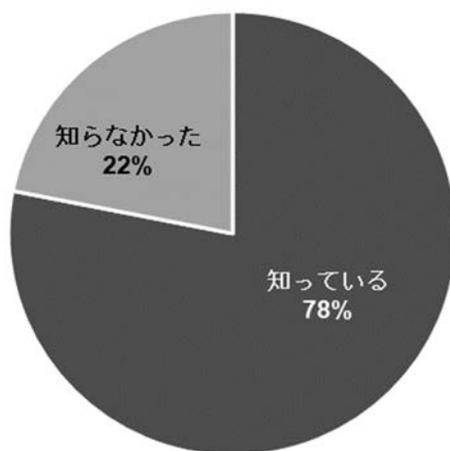
Q6. 物品購入の際に10万円以上の商品は備品として登録される場合があること、10万円未満でも換金性物品は少額資産として登録される場合があることをご存知でしたか？



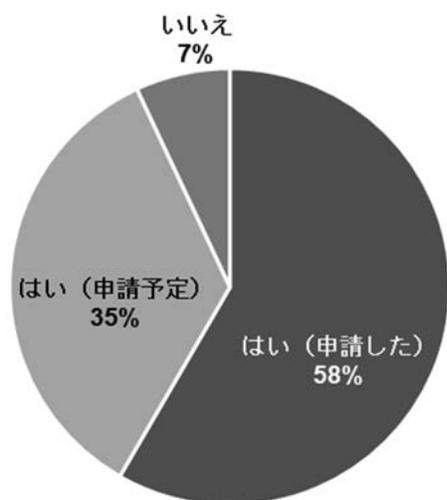
Q7. 共同研究費で購入される物品のうち、消耗品以外の備品や少額資産は京都大学エネルギー工学研究所で保管することが原則となり、管理は所内世話人が責任を持って行うこと、また、備品や少額資産は京都大学にて資産登録され、共同研究終了後は京都大学にご返却いただくことをご存じでしたか？



Q8. 旅費申請した公共交通機関以外での来所はできないことをご存じでしたか？



Q9. 来年度の共同研究公募にも申請を予定されていますか？



その他、今後のゼロエミッションエネルギー研究拠点活動に対するご意見・ご要望がありましたら、ご記入ください。

- ◆ 次年度も申請しますので宜しくお願いいたします。
- ◆ 引き続き研究を推進できればと考えています。よろしくお願いします。
- ◆ DuET の利用については、可能な限り継続或いは他機関への引き継ぎの方向でご検討いただけますと助かります。
- ◆ 物品の購入ですが、業者と直接対応しなければいけなかったため、やや大変でした。(業者や推進室の方が大変そうでした)。
- ◆ 事務局の方のご対応が迅速で、共同研究を進めやすかったと思います。ありがとうございました。
- ◆ 難しいと思うが、予算枠の拡大と報告会等の対面 (ハイブリッド) 開催。
- ◆ 施設利用費用 (旅費、施設機器利用費) に充当させていただき、十分な研究活動を実施できました。また、他機関で共同研究する出張の名目も、お墨付きが付きスムーズに共同研究ができました。今後も持続的にゼロエミッションエネルギー研究活動を継続していただき、外部研究者の施設利用の便宜 (旅費 + 研究費) を図っていただきたい。
- ◆ しばらくこちらの装置の安定運転まで時間がかかりそうなため、一旦共同研究の申請は中断し、改善したら機器利用の申し込みをしたいと思います。DuET は国内で非常に貴重なイオン照射装置のため、今後も引き続き運転していただけることを希望いたします。よろしくお願いします。
- ◆ MuSTER 施設については一部老朽化による故障が始まっており、設備更新の方針について示していただきたい。
- ◆ シンポジウムもぜひ対面で再開してもらいたい。学生発表の旅費はぜひ別枠で確保してほしい。
- ◆ 継続してサポートしていただけることを強く希望します。
- ◆ 事情により、今回で最後となるのですが、実施に当たり多くのご支援をいただきました。皆様に感謝申し上げます。